

化学結合の次元が変化するカルコゲナイドの結晶化メカニズムを解明

— 二次元層状薄膜の最先端微細デバイス応用を見据えた製造技術に貢献 —

2021年3月9日

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

国立大学法人 東北大学

■ ポイント ■

- ・ アモルファス薄膜が層状物質へと結晶化する際の原子レベルのメカニズムを世界に先駆けて解明
- ・ 三次元的なアモルファスから二次元的に規則的な層状結晶へと結合の次元が変わることを発見
- ・ 原子レベルの厚さを持つ様々な層状物質の大面积・高品質に作製できる量産技術を産業界へ提供

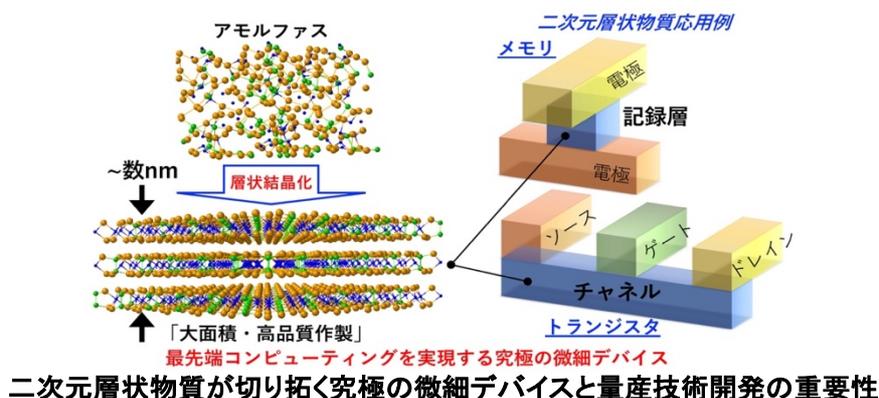
■ 概要 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 石村 和彦】(以下「産総研」という)デバイス技術研究部門【研究部門長 中野 隆志】システムティックマテリアルズデザイングループ 齊藤 雄太 主任研究員は、国立大学法人 東北大学【総長 大野 英男】(以下「東北大」という)工学研究科 知能デバイス材料学専攻の畑山 祥吾 博士研究員、須藤 祐司 教授、慶應義塾大学【塾長 長谷山 彰】理工学部 電気情報工学科のフォンス ポール 教授、ロシア国立ゲルツェン教育大学【学長 Sergey Bogdanov】物理学部 電子物理工学専攻のコロボフ アレクサンダー 教授らと共同で、カルコゲン元素であるTe(テルル)を含む $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ という層状物質において、三次元的にランダムな化学結合を示すアモルファス薄膜が、熱処理をしていく過程で二次元的な層状構造を有する結晶相へと、化学結合の次元の変化を伴いながら結晶化していく現象を解明した。

層状物質は原子層レベルの厚さでも機能が発現することから、素子間ばらつきが小さい信頼性のある不揮発性メモリや極限の薄さでも高移動度を有する電界効果トランジスタといった、究極の微細化を実現する最先端コンピューティングデバイス向け新機能材料として高い注目を集めている。本現象の解明は、これまで産業的に量産が困難であった多様な二次元層状物質の大面积・高品質な作製手法の実現に貢献するものと期待される。

本研究成果は、英国の科学雑誌「Scientific Reports」2021年3月8日版に掲載されました。本研究は、日本学術振興会(JSPS)科学研究費補助金および二国間交流事業の一環として行われました。

_____は【用語の説明】参照



■ 開発の社会的背景 ■

スマートフォンやパソコン、データセンターにおける情報量の爆発的増加により、電子機器の高性能化、低消費電力化が喫緊の課題である。情報の処理や記録を担う電子デバイスは、長年 Si(シリコン)をもとにした技術が培われてきたが、高集積化し微細化することによる性能向上は物理的にも限界を迎えつつある。そこで、全く新しい材料による最先端デバイスの開発が高い注目を集める中で、数 Å(オングストローム)から数 nm という原子一個から数個分の厚みでも機能を発現する二次元層状物質が期待されている。代表的な層状物質は、炭素の一原子層のグラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイドなどであり、電界効果トランジスタや不揮発性メモリ、ガスセンサー、発光・検出デバイスなど多様な応用を目指した研究が進められている。例えば、電界効果トランジスタでは既存の Si に比べて高集積・高移動度が実現できたり、また、極限まで薄い材料であるため折り曲げても性能が落ちないことから、様々なデバイスをフレキシブル化できたりと、その可能性は多岐にわたる。しかし、大面積に高品質な層状物質薄膜を作製する製造方法が確立されていないという大きな問題があった。そのため、既存の半導体デバイスの量産化技術と同様の手法で作製できれば、産業応用上の大きなブレークスルーとなると考えられていた。

■ 研究の経緯 ■

本研究グループでは、層状物質の大面積作製を実現するために、原子配置がランダムなアモルファス膜を、半導体製造プロセスでも用いられているスパッタ法によって作製し、それを熱処理・結晶化することで層状物質へと変化させる手法を開発してきた。その一例として $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜に注目した。 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ は最も薄い磁石になる材料として知られているだけでなく、最近では不揮発性メモリである相変化メモリ(PCRAM)用の材料としても期待されている層状物質である。

産総研の本グループは、相変化材料と呼ばれる Ge-Sb-Te 合金を用いた書き換え可能光ディスクのアモルファス-結晶相変化のメカニズム解明や(2004年9月29日産総研プレス発表)、光照射による超高速メカニズムの解明(2015年9月25日産総研プレス発表)を行ってきた。特に、兵庫県にある大型放射光施設(SPring-8)と、コンピュータを用いた理論計算を駆使した材料の局所構造評価に関する手法は、当該研究分野において世界に先駆けて報告してきた。このような原子レベルでの相変化現象のメカニズム解明は、材料の実用化にとって欠かすことができないものであり、実際、これまで光ディスクや相変化メモリの開発を大きく後押ししてきた。

なお、本研究開発は、独立行政法人日本学術振興会の科学研究費補助金「19H02619、アモルファス由来ファンデルワールス層状物質の結晶化機構の解明(2019~2021年度)、18H02053、次世代不揮発性メモリに向けた d 電子系相変化カルコゲナイドの開拓(2018~2020年度)、17J02967、Cr-Ge-Te系層状物質の高速相変化機構の解明及び不揮発性メモリへの応用(2017~2019年度)」、および独立行政法人日本学術振興会の二国間交流事業「JPJSBP120204815、次世代デバイスに向けた二次元カルコゲナイドアモルファスの結晶化機構の解明(2020~2021年度)」による支援を受けて行ったものである。

■ 研究の内容 ■

アモルファス状態の $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜をスパッタ法にて Si 基板上に作製し、様々な温度で熱処理することで原子配列秩序が異なる試料を作り出した。分析には、XRD と XAS を用いた。図1に室温成膜ままの試料、290°C、380°C熱処理試料の XRD および XAS を解析した EXAFS の結果を示した。この結果、室温の試料は原子の配列が短い範囲でしか規則的でなく、ランダムな構造、つまりアモルファスであること

がわった。380°Cの試料を見ると、XRD も EXAFS の結果も長距離的に規則正しい原子配列をしていることを示しており、結晶状態になっていることがわかる。なお、XRD の詳細な分析により、本手法によって作製した $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜は、膜全体にわたって基板に平行に層状構造をしていることが確認でき、層状物質の大面积作製への展開の可能性が期待される。

一方で、290°Cで熱処理した場合、XRD は長範囲の秩序がある(=結晶)ことを示しているが、EXAFS では依然としてアモルファス同様、短範囲の秩序しか持たないがわかった。このように、異なる分析手法が異なる原子配列の秩序を示すという、これまでの固体の化学結合の常識を覆す原子配置を示すことがわかった。理論計算シミュレーションでもこのような擬似的な層状構造を示すことがわかり、実験結果を支持する結果となった。このような分析結果の解釈は、実際の製造ラインにおける品質検査の基準を提供するものであり、産業応用上その有用性は高い。

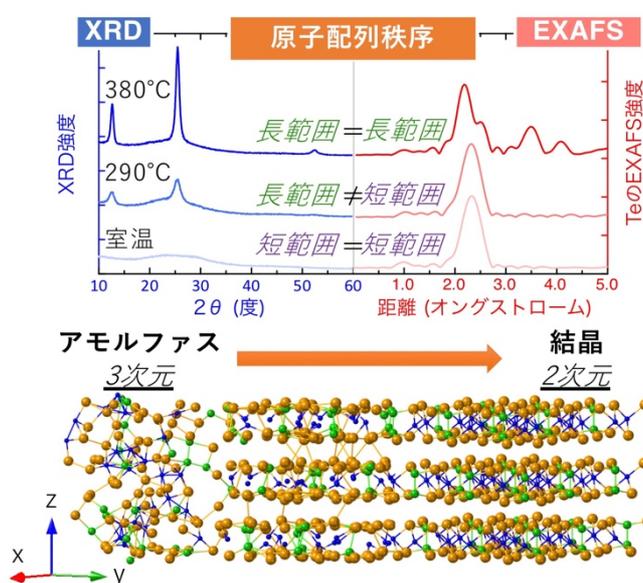


図 1 (上) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 薄膜の XRD と EXAFS 結果。

(下)次元の変化を伴いながら擬似的な層状構造を介して進行する結晶化現象。

層状物質は、単結晶の塊から剥離する方法や、化学気相蒸着法(CVD)で直接薄膜を得る方法などが代表的な作り方であるが、産業的にはまだどの方法も確立されていないのが現状である。今回は、半導体製造プロセスでも使用されているが、層状物質の作製としては注目されてこなかったスパッタ法を用いて、その結晶化メカニズムを解明した。実用化の障壁が低い作製手法でも、産業化の際には多くの技術的困難が存在する。本研究による現象の理解は、そのような産業上の技術的な課題克服の橋渡的存在であり、新たな大面积製造方法としての可能性に目処をつけたものである。今後、優れた特性を有しながらも、産業的に実用化できていなかった様々な二次元層状物質の大面积・高品質作製手法の確立へ貢献すると期待される(図 2)。

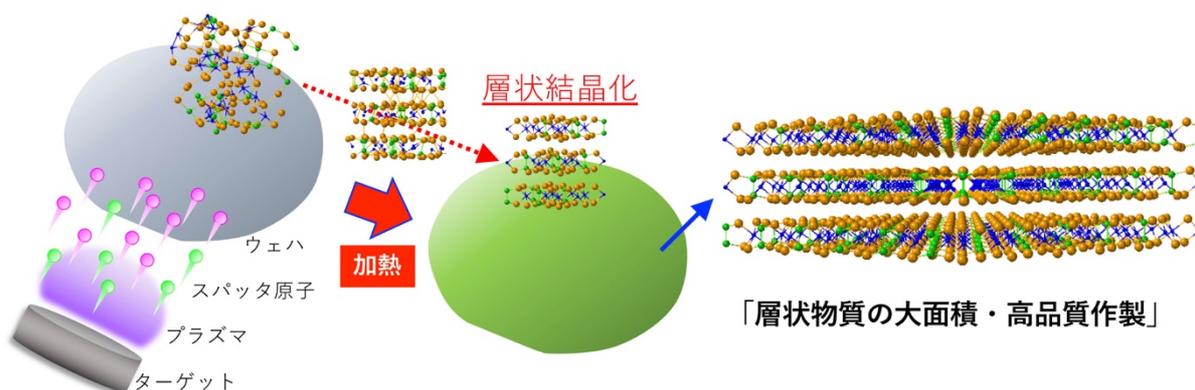


図2 スパッタ法によるアモルファス膜の形成と熱処理による層状結晶化現象。
 様々な層状物質の大面积・高品質量産化技術として産業化へのかけはしが期待される。

■ 今後の予定 ■

今回の研究では、“ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ”材料を層状物質の一例として実験・解析することで層状結晶化メカニズムを世界に先駆けて解明し、大面积に層状物質を作製する新手法として提案した。実際、本手法による層状結晶化が、他の異なる層状物質においてもすでに確認されており、提案するメカニズムの適用範囲の広さが証明されつつある。今後、様々な最先端デバイス応用を見据えながら、多様な二次元層状物質のアモルファスの層状結晶化を実現し、極限の薄さを持つ超微細デバイスの実現に発展する技術を開発する予定である。

■ 論文情報 ■

タイトル: Dimensional transformation of chemical bonding during crystallization in a layered chalcogenide material

著者: Yuta Saito, Shogo Hatayama, Yi Shuang, Paul Fons, Alexander V. Kolobov, and Yuji Sutou

掲載誌: Scientific Reports

URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-80301-5#citeas>

■ 本件問い合わせ先 ■

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

デバイス技術研究部門 システムティックマテリアルズデザイングループ

主任研究員 齊藤 雄太 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2

TEL:029-861-8013

E-mail:yuta-saito@aist.go.jp

【用語の説明】

◆カルコゲン元素

原子周期表の第 16 族にある、酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)、テルル(Te)をカルコゲン元素と呼び、これらを含む化合物をカルコゲナイドと呼ぶ。

◆層状物質

原子と原子の結合が、同じ層の中では強く結ばれていて、層間は弱いファンデルワールス力で結合している物質。代表的な層状物質は、鉛筆の芯などに使われるグラファイトで、これは C(炭素)の層が無数に重なった層状構造をしている。層と層の間の力が弱いため、簡単に剥離することができる。数 Å(オングストローム)から数 nm という極限の薄さにおいても高い移動度や発光効率を示すことから、現代社会に不可欠な多様な電子デバイス向けの夢の材料として世界中で注目されている。ただ、その製造方法の困難さゆえ、量産化するのが難しいという難点もある。

◆アモルファス

固体であるが、結晶のように原子が周期的に配列したわけではなく、液体のように長距離的な原子配列の秩序を持たない物質の状態。非晶質などとも呼ばれ、ガラスも類似の物質である。

◆化学結合の次元

世の中の物質はすべて原子によって構成されており、原子が化学結合によって他の原子と結びつくことで分子や固体を形成している。その中でも固体では、化学結合が三次元的に空間に広がっているものが一般であるが、最近、二次元方向にのみ結合を形成するような層状物質(次項目参照)が注目されている。本研究では、この化学結合が三次元から二次元へと変わっていく様子を観察した。

◆不揮発性メモリ

0 と 1 という情報をもとに、デジタル情報を保管する素子。電源を切っても情報を保持(=揮発しない)ため、データの保管に用いられる。代表的な不揮発性メモリは、フラッシュメモリ。

◆電界効果トランジスタ

半導体中を流れる電流を制御することで、スイッチングや増幅を行うことができる素子。代表的な半導体は Si(シリコン)であり、最近、代替材料の研究開発が世界的に活発に行われている。

◆グラフェン

C(炭素)の原子一層分のシート状の物質。従来の材料にはない特異的な物性を示すことから、2010 年に発見者はノーベル物理学賞を受賞した。

◆遷移金属ダイカルコゲナイド

遷移金属である Mo(モリブデン)や W(タングステン)とカルコゲン元素(S, Se, Te)の二元化合物で、化学式 MX_2 (M が遷移金属、X がカルコゲン)と表示される。元素の組み合わせによって電気の流れる金属的

になったり、絶縁体となったり、また、超伝導を示したりと、様々な物性を示す。

◆スパッタ法

薄膜を作製する手法の一つで、半導体製造ラインでも用いられている。物理蒸着法(PVD : Physical Vapor Deposition)の一種。真空状態にした密閉装置内にターゲットとなる材料を置き、そこに Ar(アルゴン)ガスなどのプラズマを発生させ、そのプラズマによってたたき出されたターゲット材料を基板上に堆積する方法。

◆相変化メモリ(PCARM)

アモルファス相と結晶相の電気抵抗の違いで 0 と 1 を記録する不揮発性メモリの一種。デバイスの構造がシンプルで、バランスの優れた特性を示すことから、近年量産化が始まった。

◆相変化材料

アモルファス相と結晶相を可逆的に相変化することができる材料。代表的な材料は Ge-Sb-Te のカルコゲナイド合金。相の違いによって物理的特性が異なるため、光ディスクや不揮発性メモリに用いられている。

◆書き換え可能光ディスク

CD や DVD、Blu-ray といった光ディスクの中で、映像や写真、音楽といったデータを書き換えることができるもの。他に、一度だけ書き込めるものや、読み取り専用のディスクなどがある。

◆大型放射光施設(SPring-8)

兵庫県佐用町にある施設で、電子を加速し、その際に発生する放射光を利用するための実験施設。通常の実験室では得られない X 線を発生させることができ、様々な分析に用いられる。

◆XRD

X 線回折法(XRD : X-Ray Diffraction)。材料に X 線を入射したとき、周期的に並んだ原子から散乱され、干渉することで起こる回折現象を利用した分析手法。物質の結晶構造を評価する代表的な方法であり、原子が長い範囲にわたって規則正しく並んでいる試料の分析が得意。

◆XAS

X 線吸収分光法(XAS : X-ray Absorption Spectroscopy)。入射した X 線が物質にどのように吸収されるかを測定することで、物質の電子状態や局所構造が解析できる。入射する X 線には、測定対象とする元素固有のエネルギーを用いる。

◆EXAFS

X 線吸収微細構造(EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure)と呼ばれる X 線吸収スペクトルの中でも高エネルギー領域に見られる構造。物質内におけるオングストローム(Å)スケールの局所構造を分析できる。原子の短い距離での構造分析が得意。

◆**単結晶**

一つの結晶のどの場所においても結晶の方位、すなわち原子配列が全く同じもの。単結晶が集合したものが多結晶。

◆**化学気相蒸着法(CVD)**

CVD : Chemical Vapor Deposition。スパッタ法などの PVD と異なり、原料となるガスを流し、化学反応によって目的の膜を堆積する方法。こちらも半導体製造に用いられている。