

走査型プローブ顕微鏡による $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ カルコゲナイド薄膜の電気相変化

学位論文内容の要旨

現在, DVD 光ディスクが, これまでのビデオテープに置き換わるものとして, 広く普及し始めようとしている. ところが, 肝心の DVD の規格が乱立しているため, 市場には多くの種類の光ディスクが混在している. しかし, その多種にわたる光ディスクの中で, 書き換え可能なタイプのものはすべて, 相変化 (結晶 $\leftrightarrow$ アモルファス状態) を記録の原理としている.

カルコゲナイド系アモルファス材料における電気や光パルスによる相変化は, 1970 年頃に Ovshinsky らによって発見された. テルル (Te) を含有したある種のカルコゲナイド膜に対して, レーザー光を照射したり電気パルスを印加したりすると, 光加熱やジュール加熱によって相変化が誘起され, 膜の光反射率や電気抵抗が変化する. 光相変化は, 半導体レーザーの高性能化 (高出力・小型化) と画期的な高速相変化材料 (Ge-Sb-Te 系, Ag-In-Sb-Te 系) の発見などにより, 書き換え可能な光ディスク (DVD-RAM, -RW など) へと応用され, 現在, 大きな産業へと成長している. 電気相変化は, 次世代の不揮発性電気メモリーとして, 大手の半導体メモリー関連企業が研究開発に本腰を入れ始めており, その動向が注目されている. そのような状況のなか, 相変化メモリーの 10 年, 20 年先を占う高密度化技術に関する基礎研究として, 走査型トンネル顕微鏡 (STM) と原子間力顕微鏡 (AFM) によるナノサイズ電気相変化の研究をおこなった.

本研究の結果, 以下の成果が得られた.

- ① STM と AFM による, 相変化膜 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ への初めてのナノサイズ電気結晶化に成功した. アモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜へ, 金属探針からパルス電圧を印加することで, STM では直径 100 nm ϕ , AFM では極限サイズである直径 10 nm ϕ のマーク記録ができた. また, STM と AFM マークのラマン散乱や X 線回折測定により, 電気結晶化を実証した.
- ② STM と AFM による, 相変化膜 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ への初めてのナノサイズ電気アモルファス化に成功した. 結晶 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜へ, 金属探針からパルス電流を印加することで, STM では直径 100 nm ϕ , AFM ではさらに小さい直径 10 nm ϕ のマーク記録ができた. また, STM と AFM マークのラマン散乱測定により, 電気アモルファス化を実証することができた.
- ③ STM と AFM による電気相変化の特性比較から, 熱的な電気記録は AFM の方が優れていることがわかった. 詳細は, 以下のとおりである.

a) マーク記録. STM と AFM, どちらも探針と試料表面の電気接触のもと, 通電加熱によって相変化マークが記録される. STM では, トンネルギャップにパルス電圧が印加されると, 探針と試料表面との間に静電引力 (クーロン 力) が働いて引き寄せあい, 一時的な接触が起きる. この接触は不安定なようで, そのためジュール加熱によって生じる STM マークは再現性がわるい. 一方の AFM では, 柔軟なカンチレバーにより, 探針先端は (光てこ方式により制御された) 応力が加えられた状態で, 膜表面に安定に接触している. そのため, 接触点へ制御された電気パルスを印加することが可能であり, マーク記録の再現性がよい.

b) マーク読み取り. 記録マークは, 相変化に伴う電気的性質の変化を示す. 特に, 電気抵抗率 (ρ) は結晶 ($\rho \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) とアモルファス状態 ($\rho \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) で数桁も異なるため, この大きな変化を有効に検出したい. AFM では, 膜の表面を探針が接触した状態で走査するため, 記録マークの導電性変化を, 直接に大きな電流信号として検出することができた. しかし, STM では, 膜表面のイメージングの際に, バイアス電圧はトンネル空間 (トンネル抵抗 $\sim 30 \text{ G}\Omega$) に印加されるため, 相変化に伴う数桁の抵抗率変化は像に反映されない. その代り, トンネル電流による電流・電圧特性 (STS 測定) により, 結晶とアモルファス状態のバンドギャップ変化 ($\sim 50 \%$) を読み取ることは可能であったが, 測定は煩雑になってしまう.

c) 高密度記録. 実現できた最小の記録サイズは, STM では直径 $\sim 100 \text{ nm}\phi$ であり, AFM ではさらに小さい直径 $\sim 10 \text{ nm}\phi$ である. STM は, 接触による通電加熱を誘発するのに, $\sim 3 \text{ V}$ のパルス電圧印加が必要であったが, これに対して AFM は, 最初から探針は膜表面に接触しているため, 相変化膜のジュール加熱は $\sim 0.5 \text{ V}$ のパルス電圧印加で可能であった. そのため, AFM の方が小さな加熱でマークを記録することができるのだろう (STM では, 過熱のためにマークが大きくなってしまう). マークの高さ方向の形状変化も AFM の方が小さく, 膜に与える熱ダメージが少ない. なお, AFM では ~ 10 回の記録の繰り返しに成功している.

また, 本研究の過程で以下の成果が得られた.

④ 高湿度雰囲気中で直流電圧が印加された STM 探針を走査することにより, Ge-Sb-Te 膜の表面微細加工が可能であることを見出した. 探針に負電圧を印加すると, 陽極酸化現象により膜表面に凸状変形が誘起され, 逆に探針に正電圧を印加すると, 膜表面がエッチングされて凹状変形が現れる. 相変化膜の新奇な現象の発見であった.

⑤ 直流スパッター装置による, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜の成膜方法を確立した. スパッター装置内でのヒーター加熱 (RT から 300°C の間) により, アモルファス膜と結晶膜を *in situ* で成膜できるようにした. 独自のノウハウに基づいた改良の積み重ねの産物である.

⑥ 電気相変化のための大電流・短パルス対応した STM への改良をおこなった. 100 K のジュール加熱をナノ秒で実現するためには, 既製品の STM 装置を改造する必要がある, これまでにはないと思われる工夫を施した.

本論文は全 8 章からなり, 第 1 章では, 本研究の背景と目的を述べた. STM と AFM によるナノサイズ電気相変化の実証と, その特性理解を目指して研究をおこなった. 第 2 章では, 相変化研究の途中で発見した STM による Ge-Sb-Te 相変化膜の表面変形現象について述べた. 第 3 章では, 相変化材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の成膜と物性について述べた. 第 4 章では, STM と AFM の電気相変化回路を中心に, 実験装置の説明をした. 第 5 章と第 6 章では, それぞれ STM

と AFM による電気相変化について実験結果を示した。第 7 章では、STM と AFM による電気相変化の特性比較をおこなった。第 8 章では、本論文を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 田 中 啓 司

副 査 教 授 山 谷 和 彦

副 査 教 授 福 井 孝 志

学 位 論 文 題 名

走査型プローブ顕微鏡による

Ge₂Sb₂Te₅カルコゲナイド薄膜の電気相変化

近年、記録装置として DVD (digital video/versatile disk) が商品化され、家庭用などとして普及しつつあるが、一方では、さらなる高性能化が研究開発されている。このような記録装置の性能でもっとも重要なのは、記録容量と動作（書き込み、消去、読み取り）速度の二つであろう。本研究は、書換え可能型ディスクとして普及しつつある相変化型 DVD の記録容量に着目し、極限的な記録容量の解明とその物理的解釈を目指したものである。

現在用いられている DVD の原理は、1970 年頃に米国の Ovshinsky グループによって発見されたものである。そこでは、いわゆる「光相変化」を利用する。たとえば、Ge₂Sb₂Te₅ 結晶膜にレーザー光パルス照射して瞬間的に加熱冷却することにより、微小なアモルファス相のマークを作る。このマークを弱い光を反射させることにより読み取ることで、1 ビットの電気信号が得られる。このような原理から明らかなように、記録容量はマークを小さくすることで、大きく出来る。ちなみに現在商品化されている機種での最小マーク直径は、150nm 程度である。しかし、この大きさはレーザー光のスポット径（回折限界）で支配されており、Ge₂Sb₂Te₅ 膜自体はもっと小さなマークを記録することが出来そうに思える。ただし、それを実証するには、相変化記録の方法自体から再検討する必要がある、本研究以前には未開の領域だった。

本研究では、光ではなく、電気相変化を用いて極限サイズのマークを作ることを試行している。ジュール熱を利用する電気相変化を使えば、マーク径は電極を小さくすることで、小さく出来ると考えたからである。しかし実際には、ナノスケール電極を作ることは、容易ではない。この問題の解決のために、本研究では、走査型プローブ顕微鏡（走査型トンネル顕微鏡と原子間力顕微鏡）の探針をナノスケール電極として使うことを着想している。

本研究の成果は、三つに大別出来るよう。

第一は、走査型プローブ顕微鏡の改造、探針試作、Ge₂Sb₂Te₅ 膜の製造、Ge₂Sb₂Te₅ 膜

の物性測定などの基礎的部分である。たとえば、走査型プローブ顕微鏡は通常は低周波信号を処理するものであるが、5ns 幅のパルスを印加できるように改造している。また、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜は直流スパッター法で作っているが、そのスパッター装置の改造や最適製膜条件の割り出しには多大の努力を払っているようである。実際、最適条件下で、表面粗さが 0.5nm 程度のアモルファス $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜を作るのに成功している。

第二は、極限マークの作製に関する本研究の核心部分である。その中でも特筆すべき結果は、「走査型トンネル顕微鏡では最小で 100nm、原子間力顕微鏡では 10nm の相変化マークを作り得ること」を実証したことである。10nm というサイズは、室温での熱力学的限界サイズに匹敵するものであり、このサイズを DVD 容量に単純に外挿すると、テラバイト級の記録が可能となることが示唆されている。走査型トンネル顕微鏡では 100nm となって原子間力顕微鏡の結果に及ばないが、この原因はトンネルギャップの存在にあるとしている。つまり、パルス電圧を印加した瞬間には、電圧の大半はトンネルギャップにかかり、そのためクーロン力で探針が伸びて $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜に接触し、過大電力が膜に加えられるためである、としている。原子間力顕微鏡の場合には、初めから探針が膜に接触しているから、このようなことは起こらない。常識的には、走査型トンネル顕微鏡の方が原子間力顕微鏡より高い空間分解能を有すると考えられているが、パルス動作ではむしろ逆の結果になっており、非常に興味深い知見と言える。なお相変化は、電気抵抗のようなマクロな物性だけでなく、X線回折やラマン散乱でも確認している。

第三は、実験過程で偶然に発見した新現象である。走査型トンネル顕微鏡の探針に 10V 程度の直流電圧を印加して $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 膜を走査すると、電気化学反応が生じて、膜面上に微細パターンを書くことが出来る、というものである。類似の薄膜のナノスケール加工にも応用出来るかもしれない。

これを要するに、著者は、相変化記録に関してプローブ顕微鏡を用いて極限サイズのマークを記録しその動作機構を解析したものであり、固体物理学およびナノ工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。