

報告番号	甲 第 12798 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 シリコン窒化膜を用いた高性能不揮発性メモリに向けた第一原理計算による設計指針の提案
(Design guidelines based on first principle calculations for high performance nonvolatile memories using silicon nitride film)

氏 名 山口 慶太

論 文 内 容 の 要 旨

インターネットや光通信・無線通信技術の発達により、世界中どこにいても、大容量の情報をやり取りすることが可能になった。その中において、情報を格納するデータストレージの重要性は日々増加し、生活の様々な場所で活躍している。特に、パーソナルコンピュータ(PC)やスマートホン、サーバなどの情報機器では、そのデータを保持し続けることが非常に重要な機能となる。データを保持するメモリは揮発性メモリと不揮発性メモリの2種類に分類できる。

揮発性メモリは電圧を印可し続けるなど、データ保持に電源を常に必要とするメモリである。その代表例である Dynamic random access memories (DRAM)や Static Random Access Memory (SRAM)は高速な書き込みや読み込みが可能であり、かつSiで作製されるCPUなどの半導体素子と同じ製造プロセスで作製可能であるためにそれらのデバイスとの親和性が高い。これらのメモリは、Si半導体デバイスの微細加工技術の進歩に支えられ、その集積度や書き込み、および読み込み速度を大きく向上させてきた。

これに対し、不揮発性メモリの特徴は電源がなくとも書き込まれた情報が保持され続ける点にある。不揮発性メモリの中でも特に、Si-CMOS等の製造プロセスと親和性の高いSi系材料を使用したメモリは近年社会に広く普及し、その活躍の幅を広げている。Si-CMOS

技術と親和性が高い材料の一つがシリコン窒化物 (SiN) である。SiN は MOS トランジスタの絶縁膜やパッシベーション膜として、Si デバイスで広く活用され、これによる新世代メモリの研究開発が進んでいる。その代表例が MONOS (Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor) 型メモリであり、フローティングゲート型メモリと同様に電荷を蓄積することでデータを保存することができる。このメモリでは、電荷蓄積層に絶縁膜である SiN を採用することで、蓄積した電荷の流出を抑制することが可能であり、車載メモリなどの高い信頼性が求められる領域での活用が進んでいる。また、SiN を用いた他の不揮発性メモリとして、抵抗変化型メモリ (ReRAM) がある。ReRAM はメモリ層の抵抗値を変化させることでメモリ状態を保存するメモリであり、次世代の不揮発性メモリとして注目を集めている。この ReRAM のメモリ層に SiN を使用することで、Si デバイスとの親和性が高く、その微細加工技術を使用可能なメモリの実現が期待される。本研究では不揮発性メモリ、特に SiN を用いた半導体メモリについて、その高性能化への道筋を密度汎関数法による第一原理計算に基づいて示した。特に SiN 層中の欠陥に電荷をトラップすることで情報を保存する MONOS 型メモリと SiN 層の抵抗値を変化させることで情報を保存する SiN ベース ReRAM のメモリ状態の保持機構について詳細に調査した。MONOS 型メモリは、半導体メモリの積極的な微細化に向けて注目を集めている。MONOS 型メモリのメリットの 1 つは、電荷トラップ層である SiN の原子構造欠陥という非常に小さな原子領域内に電荷をトラップできることにある。これにより、フラッシュメモリ等で広く一般的に使用されているフローティングゲート型メモリと比較して電荷の流出が起こりにくく、データ保持に対する信頼性が高い。MONOS 型メモリの製造プロセスで SiN 層への H および O 原子の混入が発生し、これらに起因した欠陥がこのメモリの電荷トラップサイトとなる。これは、微細化に有利に働く特徴である。しかしながら、微小領域での電荷トラップにより構造変化が誘発され、電気特性の変化およびメモリ特性の劣化を引き起こす傾向がある。MONOS 型メモリにおける電荷トラップの起源とそのメモリ特性との関係について、多くの実験的および理論的な報告がなされているが、電荷トラップの構造変化の原子的メカニズムは、いまだ明らかにされていない。

そこで本研究では、高品質な MONOS 型メモリの実現に向け、H および O 原子の混入を考慮した SiN 層内欠陥の構造変化を第一原理計算により調べた。その結果、SiN/SiO₂ 界面近傍の O 原子含有欠陥が不可逆的な構造変化を起こすことが判明した。この不可逆な変化は書き込み/消去 (P/E) 動作に対する SiN 層中欠陥の構造変化が、共有結合ネットワークの再構成を伴う事で発生する。この構造変化経路には、初期構造から約 1.7 eV の活性化障壁を有する準安定構造が存在しており、この高い活性化障壁は強固な Si-O 結合の切断を伴うことに起因している。さらに、このような O 原子混入欠陥は、SiN 層の局所的に構造を大きく変化し、MONOS 型メモリのメモリ劣化につながるということが計算結果から明らかになった。初期構造から出発し、P/E 動作および熱活性化により、様々な準安定構造に移りうるということが分かった。ここで大きな問題となるのは、SiN 層の局所的な崩壊をもたらす変化が存

在することである。この崩壊は、P/E 動作と低いエネルギー障壁（約 0.1eV）を超える熱活性化によって引き起こされ、この崩壊後の構造では、初期状態とは異なるメモリ特性を示す。これらの結果は、SiN 層への O 原子混入が同層の原子構造の崩壊をもたらし、 V_T シフトなどのメモリ特性の劣化を引き起こすことを示唆している。したがって、P/E サイクル耐性の高い MONOS 型メモリを実現するためには、このような O 原子の混入を抑制することが不可欠である。

これに対し、SiN 層中の N 原子空孔は、P/E サイクルに対して可逆構造変化を起こすことが計算結果から示された。この欠陥の P/E 動作に対する構造変化では共有結合ネットワークの再構成を伴わず、Jahn-Teller 型の対称性の変化のみに留まる。また、この欠陥では H 原子および O 原子が周辺に混入しても、高い P/E サイクル耐性が維持されることが判明した。H 原子混入に注目すると、N 原子空孔への H 原子の混入数は 1 原子がエネルギー的に安定であるのに対し、周囲に O 原子の混入があると H 原子混入は不安定となるとの計算結果を得た。これらの結果は H 原子および O 原子の混入が避けられない現実的な製造プロセス条件が、SiN 層中の N 空孔を電荷トラップとする MONOS 型メモリのメモリ特性に影響しないことを示している。

計算結果に基づき、高スケーラビリティかつ P/E サイクル耐性の高い MONOS 型メモリを実現する指針として、P/E 動作に対して可逆的な構造変化を示す SiN 層中の N 原子空孔を主要な電荷トラップとして活用すること、およびメモリ特性の劣化を引き起こす O 原子混入欠陥の形成を防ぐために界面 μ_0 を制御することを提案した。第一の提案については SiN 層中での N 原子空孔増加が鍵となるが、Si-rich SiN 層の採用が有効な手段の一つと言える。第二の提案は、 μ_0 を下げることによる O 原子混入の抑制である。本研究では、O 混入欠陥が、 μ_0 が $1/2\mu_{O_2}$ に近い従来のプロセス条件（例えば、 O_2 雰囲気下）で安定であることを示した。これに対して、 μ_0 が Si/SiO₂ 界面でのそれに近い状態では、全ての O 原子混入欠陥が不安定になる。これらの結果は、SiN 層を形成する際に μ_0 を低下させることが O 原子混入を抑制するために有効であることを示している。このような環境をつくるため、SiN/SiO₂ 界面における O 原子の化学ポテンシャルを下げる効果を持つ Si 薄膜層を SiO₂ 層に挿入することを提案する。この手法は、高品質な境界を持つ酸化物界面の製造を不可欠とする多くのナノスケールデバイスに適用することが可能である。上記のような指針に則ることで、SiN 層の O 原子混入の抑制と N 原子空孔の増加により、P/E サイクル耐性が高く V_T シフトの少ない高性能な MONOS 型メモリを実現することができる。

上記 MONOS 型メモリのような電荷を保持することで動作するメモリに対し、ReRAM はメモリ層の抵抗値を電圧印可による P/E 動作で変化させることにより、情報を保存することができる。コンピュータの CPU 等で現在広く使用されているのが Si 材料の半導体デバイスであるため、製造プロセスの親和性などからこの種のメモリにおいても Si 系材料を使用することが好ましい。SiN をメモリ層に使用した ReRAM は、Si-CMOS プロセスと親和性も高く、また SiO をメモリ層に使用する場合に比べて低電圧で駆動することが可能であ

るという長所を持つ。

本メモリにおける SiN 層の抵抗変化は、同層中の Si ダングリングボンドを終端する H 原子の着脱に起因していることが報告されている。また、SiN 層が Si₃N₄に近い組成を持つときに高い P/E サイクル耐性を有することが分かっている。しかしながら、ダングリングボンドの P/E 動作に対する挙動の詳細なメカニズムは解明されておらず、ダングリングボンドの種類によるメモリ特性への影響も不明であった。本研究では、ダングリングボンドを有する SiN 中の欠陥として N 原子空孔を挙げ、同欠陥内での H 原子の安定性を第一原理計算で調べることにより、P/E 動作のメカニズム解明を試みた。

計算の結果から、N 原子空孔は P/E サイクルに対して安定して動作することが示された。同欠陥中の H 原子は、中性荷電状態では Si-H ボンドを形成して安定に存在する。それに対し、正および負の荷電状態では H 原子は不安定になり、Si-H ボンドは切られることが分かった。これらの結果は、P/E 動作における電子/ホール注入により N 原子空孔中の H 原子の安定性が変化し、H 原子および Si-H ボンド着脱が可逆的に発生することを示している。また、N 原子空孔では、H 原子の有無により電気特性に変化が発生する。各安定構造で DOS を計算した結果、H 原子の無い構造では Si バンドギャップ付近に欠陥準位を形成することが分かった。このような欠陥準位は SiN ベース ReRAM では電極とメモリ層である SiN の間にバルク Si が存在する 경우가多く、その際にはコンダクションパスとなるために同層の抵抗値を下げる働きをする。このような欠陥状態は LRS に相当すると言える。一方、H 原子が排除された欠陥構造では、前述の欠陥準位は SiN のコンダクションバンドおよびバレンスバンド付近までシフトすることでコンダクションパスとして機能しなくなる。そのため、この欠陥状態は HRS に対応している。これらの計算結果は SiN 層中の N 原子空孔では、P/E 動作に伴う電子/ホール注入により H 原子を捕獲/排除することで HRS と LRS 間を可逆的に遷移することを示している。このような欠陥をメモリサイトとして活用することにより、SiN ベース ReRAM における P/E サイクル耐性の向上が実現できる。