

※ 解禁日時 テレビ・ラジオ・インターネット：12月6日午後11時から【現地時間：6日午前9時】  
新聞：12月7日（月）朝刊から

平成21年11月30日  
筑波大学

## 次世代メモリの書き込み・消去のメカニズムを原子レベルで解明

### 概要

1. 筑波大学大学院数理物質研究科の村上浩一研究科長を中心に進めている「つくばナノエレクトロニクス産学独連携教育システム構築プロジェクト」の一貫として、次世代メモリの研究を進めておりました筑波大学・計算科学研究センターの白石賢二教授のグループは、将来メモリとして期待されております MONOS (Metal Oxide Nitride Oxide Silicon) 型メモリに対して量子力学に基づく研究を行いその動作原理を解明致しました。MONOS 型メモリにデータの書き込み・消去が行われる際にメモリを構成する原子ひとつひとつに何が起きているのかを、世界で初めて量子力学に基づく理論計算によって詳細に明らかに致しました。さらにこの研究成果に基づいて、最も長寿命となる MONOS 型メモリの原子レベルの構造を理論的に提案し、将来のメモリ開発に有力な指針を与えることに成功しました。
2. 現在、書き換え可能な EEPROM (Electrically Erasable Programmable ROM) 等に組み込まれております MONOS (Metal Oxide Nitride Oxide Silicon) 型メモリは、次世代のメモリとして注目を集めていますがその詳細な動作原理はまだ不明のままでした。
3. 現在のメモリの主流であるフラッシュメモリにおきましては、データの書き込み・消去を浮遊ゲート全体で行っておりますため、その小型化・高速化が大きな課題となっていました。
4. これをブレークスルーために、これまでの Si 浮遊ゲートに電荷を注入することでデータの書き込みを行うフラッシュメモリに代わり、窒化シリコン膜等の中に存在する原子レベルの欠陥に電荷を注入することでデータの書き込みを行う MONOS 型メモリが小型化・高速化において注目を集めていますが、電荷の受け取り手である欠陥がデータの書き込み・消去に対してどのような振る舞いをするのかが全く未解明でしたので、時間のかかる試行錯誤的な研究開発を進めざるを得ない状況にありました。
5. 今回の研究により、ヤン・テラー効果による構造変化を利用した MONOS 型メモリはデータの書き込み・消去に対して耐性が強い、長寿命のメモリとして期待できることを明らかに致しました。

今回の研究成果により、膜中の欠陥に電荷を注入することでデータの書き込みを行うメモリ（チャージ・トラップメモリ）全般に対する設計指針を獲得することに成功しました。

## 研究の背景

電荷の有無によってデータを記憶するメモリには大きく分けて浮遊ゲートと呼ばれる伝導体全体に電荷（データ）を充電する「フローティング・ゲートメモリ」（用語解説）（図1）と窒化シリコン膜等の個々の欠陥に電荷（データ）を充電する「チャージ・トラップメモリ」の二つがあります（図2）。

フラッシュメモリにおいて最も一般的な構造である「フローティング・ゲートメモリ」ではSi から構成される浮遊ゲートに電荷を充電することによって、「0」（電荷が浮遊ゲートにない状態）と「1」（電荷が浮遊ゲートに存在する状態）を区別してメモリ機能を持たせています（図1）。これに対し、「チャージ・トラップメモリ」の一種であるMONOS（Metal Oxide Nitride Oxide Silicon）型メモリ（用語解説）では、窒化シリコン等の膜中に存在する個々の欠陥準位に電荷（データ）を充電することによって「0」と「1」を区別してメモリ機能を実現しています（図2）。

MONOS型メモリでは、原子レベルの空間である窒化シリコン膜中の欠陥に電荷を注入することによってメモリ機能を発現させているため、その小型化・高速化が可能となることから、次世代メモリの候補として期待されています。しかし、原子レベルの欠陥に電荷（データ）を充電（放電）してデータの書き込み（消去）を行う際に窒化シリコン膜中の欠陥がどのような振る舞いをするかは全く不明のままでしたので、時間のかかる試行錯誤的な研究開発を進めざるを得ない状況でした。

以上の背景のもと、電荷（データ）の書き込み（消去）の際に欠陥自体が原子レベルでどのように振る舞うかという知見が待ち望まれていました。この知見は性能の良いMONOS型メモリの今後の開発指針となるからです。

## 研究成果の内容

今回、上述の問題を解決するために、最先端の計算科学（第一原理計算）を用いて原子レベルでMONOS型メモリにおける窒化シリコン中の欠陥がデータの書き込み・消去（電荷の充電と放電）に対してどのように振る舞うかを世界ではじめて原子レベルで詳細に明らかにしました。（図3、図4参照）

今回得られた研究結果は欠陥の種類によってデータの書き込み・消去に対する振る舞いが全く異なることです。①窒化シリコン中に酸素が混入することによって生じた欠陥はデータの書き込み・消去によって構造が元に戻らなくなる傾向があること（不可逆的構造変化を起こす傾向があること）を示しました（図3）。②一方、窒化シリコン中の窒素空孔を起因とする欠陥はデータの書き込み・消去を行っても構造が元に戻ることを明らかにしました（図4）。これらの研究結果は、①酸素混入欠陥はメモリ機能の劣

化を引き起こしますのに対し、②窒素空孔欠陥はメモリ機能の劣化を引き起こさないことを意味します。さらに、窒素空孔欠陥がデータの書き込み・消去によって引き起こす構造変化はヤン・テラー効果（用語解説）と呼ばれる自発的対称性の破れによって支配されているため、この構造変化は原理的に可逆的であることを明らかにしました。

これらの結果からヤン・テラー効果を利用した電荷トラップ型メモリはデータの書き込み・消去に対して耐性が強く、長寿命のメモリが構成できることがわかりました。本原理はMONOS型メモリだけでなく、「チャージ・トラップメモリ」全般に適用できる一般的な指針となります。

このようにデータの書き込み消去に対する欠陥の詳細な振る舞いが原子レベルで予言することに成功致しましたことにより、今後のMONOS型メモリに代表される「チャージ・トラップメモリ」全般に対して設計指針を与えることが可能となりました。これにより今後、次世代新型メモリの研究開発が一気に促進され、日本の半導体産業へ大きく貢献することと期待されます。

## 波及効果と今後の展開

今後の極微細集積回路や将来のナノテクノロジーでは原子レベルの空間への電子の出し入れがその基本動作となると考えられます。

本研究で得られました結果は、原子レベルの空間への電子の出し入れを行うデバイス応用全般に適用可能となります。本研究成果を皮切りに、今後ナノサイズの素子開発、例えば、MRAM（用語説明）やRRAM（用語説明）、ZnO、GaNを使った素子等にも大きく寄与することが予想されます。

本成果は、米国ボルチモアで開催される2009 IEEE International Electron Devices Meeting (2009.12.7-9, Baltimore)において12月8日の午前10時45分（現地時間）から発表します。

問い合わせ先：

〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

筑波大学広報室 TEL：029-853-2040

発表者：

1) 筑波大学大学院数理工学物質科学研究科（計算科学研究センター兼務）

白石 賢二 教授

## 【用語解説】

### フローティングゲート型メモリ：

フローティングゲート型メモリでは、トランジスタのゲート絶縁膜の上に浮遊ゲートと呼ばれる Si の島を形成し、浮遊ゲート全体にデータ（電荷）を貯えることによってメモリとして用いられています。（図1参照）

### MONOS 型メモリ (MONOS (Metal Oxide Nitride Oxide Silicon) 型メモリ)：

MONOS 型メモリでは、トランジスタのゲート絶縁膜に酸化シリコン膜と窒化シリコン膜の積層構造を形成し、窒化シリコン膜中のトラップ準位にデータ（電荷）を貯えることによってメモリとして用いられています。（図2参照）

### ヤン・テラー効果：

対称性によって縮退していたエネルギー準位に電子が占有されると、自発的対称性の破れが生じ、縮退していた 1 本のエネルギー準位が低エネルギー側にシフトして電子エネルギーの利得が生じる現象。

### MRAM:Magnetic Random Access Memory：

2 つの磁性体の間に極薄膜の絶縁体をいれて構成される次世代メモリ。電流の抵抗が磁性の方向でかわることを利用して記録のある、なしを判断するメモリ。

### RRAM: Resistivity Random access Memory

特殊な酸化物が電圧を加えると抵抗の変化を示すことを利用したメモリ。MRAM と並んで次世代メモリとして期待されています。

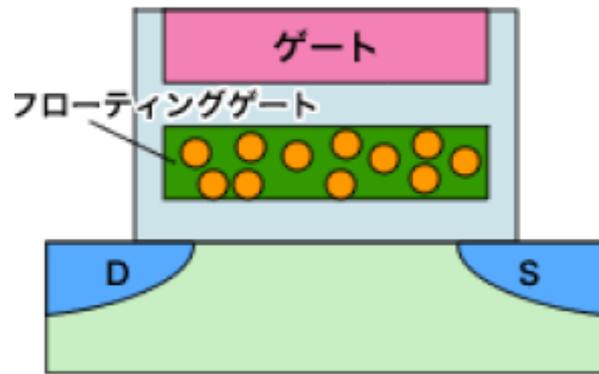


図1：フロートゲート型メモリ。書き込みによってフロートゲート全体に電荷が充電されます。

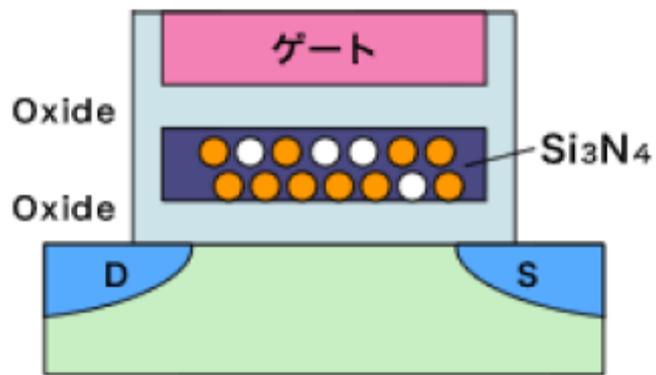


図2：チャージ・トラップ型メモリ。書き込みによって窒化シリコン中の個々の欠陥に電荷が充電されます。

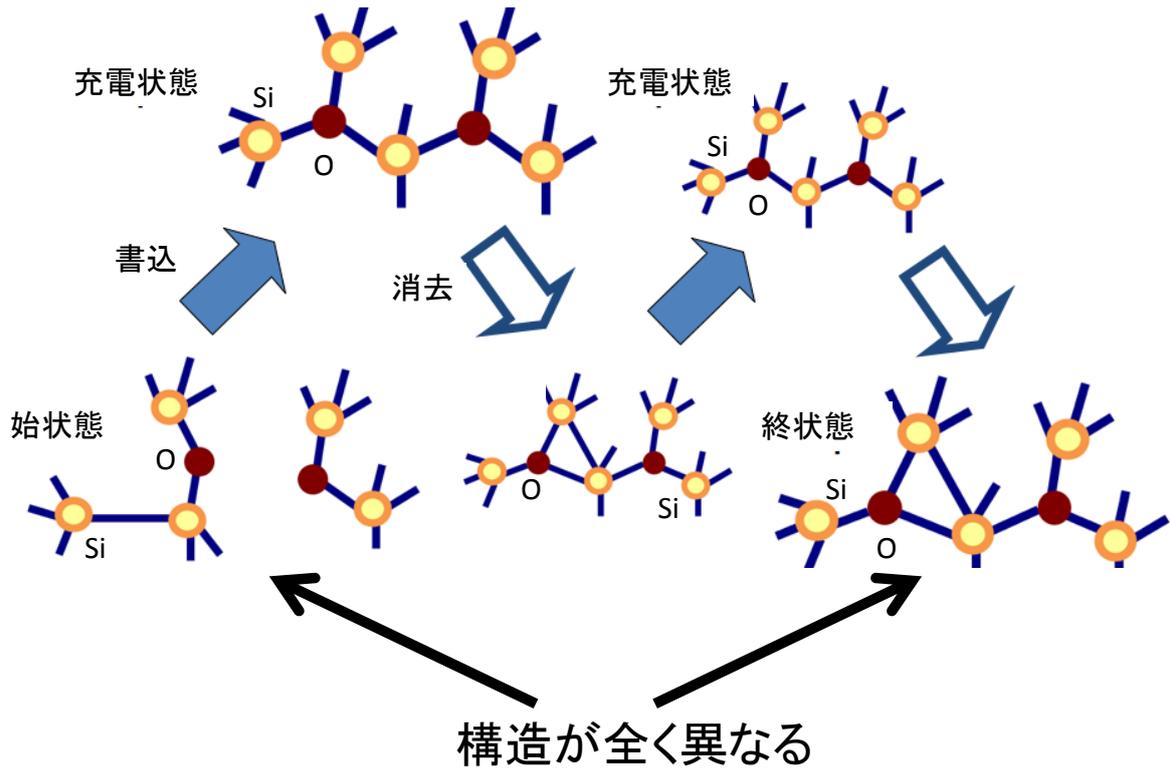


図3：窒化シリコン中に酸素が混入することで生じた欠陥。書き込み／消去で構造が全く異なります。

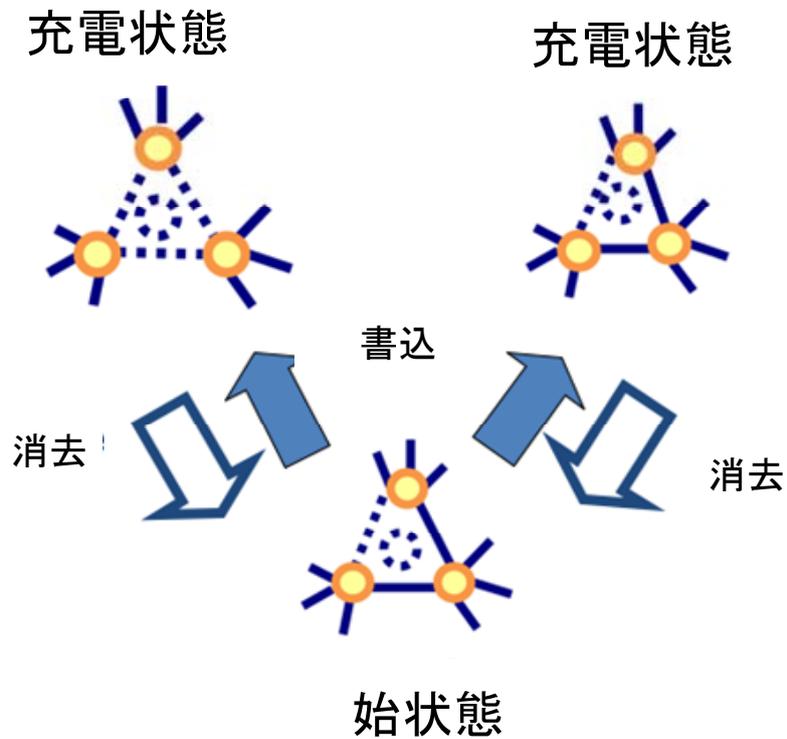


図4：窒化シリコン中の窒素空孔欠陥。書き込み／消去で構造変化は可逆的になります。

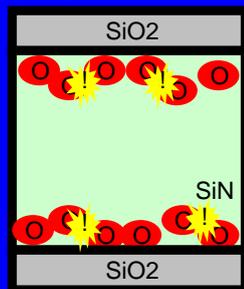
# 次世代メモリの書き込み・消去の メカニズムを原子レベルで解明

白石賢二

筑波大学大学院数理物質科学研究科  
物質創成先端科学専攻  
計算科学研究センター兼務

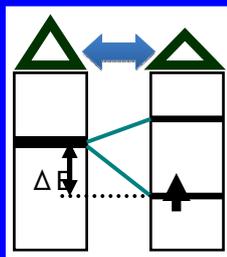
1

## 概要



次世代MONOS型メモリにおいて書込／消去の際にメモリを構成する原子ひとつひとつに何が起きているかを量子論に基づいて世界ではじめて詳細に解明しました。

**MONOS型メモリ: SiO<sub>2</sub>/SiN/SiO<sub>2</sub>という積層構造において中央のSiN層中の欠陥に電荷を充電することでメモリ機能を発現する次世代メモリ**

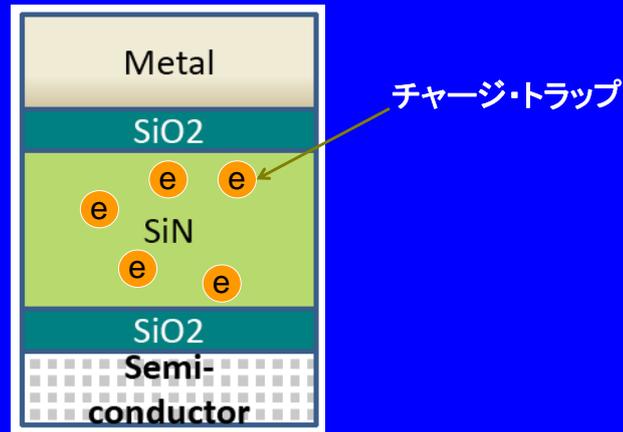


- ヤン・テラー効果に基づく電荷充電に伴う自発的対称性の破れの現象を用いたMONOS型メモリは原理的に長寿命になることを明らかにしました。

2

## 研究の目的

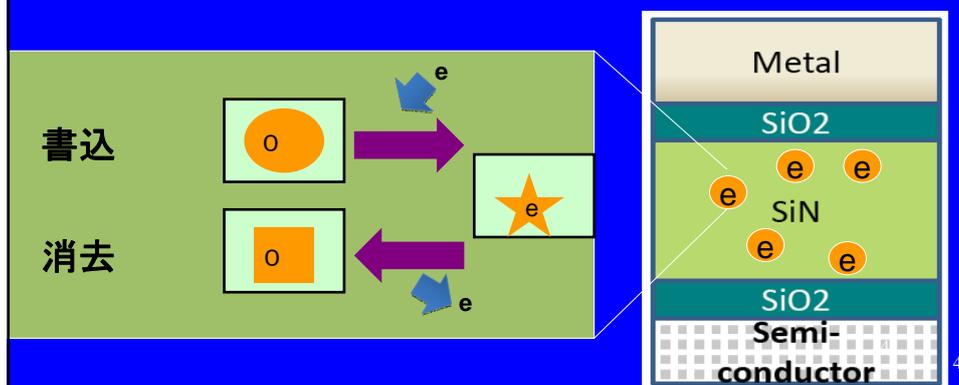
次世代MONOS型メモリにおける電荷充電に最も最適な欠陥を量子論に基づいて提案し、将来のチャージ・トラップ型メモリの設計指針を確立する。



3

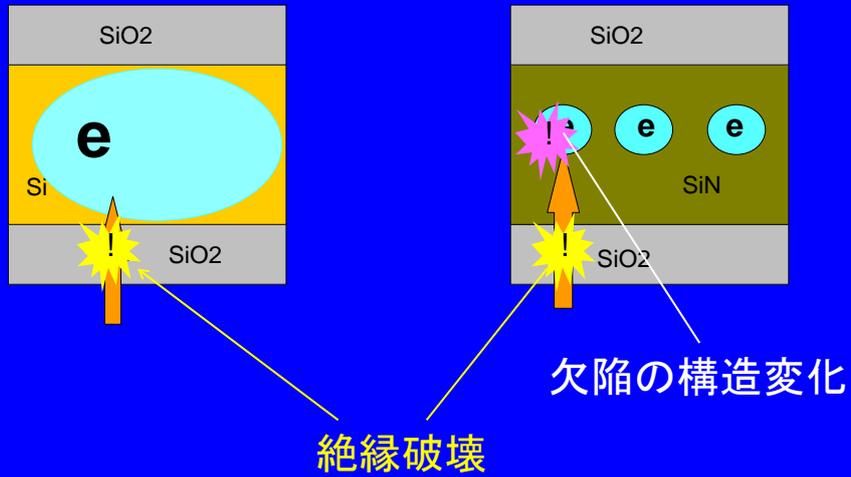
## 研究の方法

MONOS型メモリ中のSiN膜層への書込(電荷の充電)と消去(電荷の放電)の際にSiN膜中の原子ひとつひとつに起こっていることを最先端の計算科学である第一原理計算によって考察する。



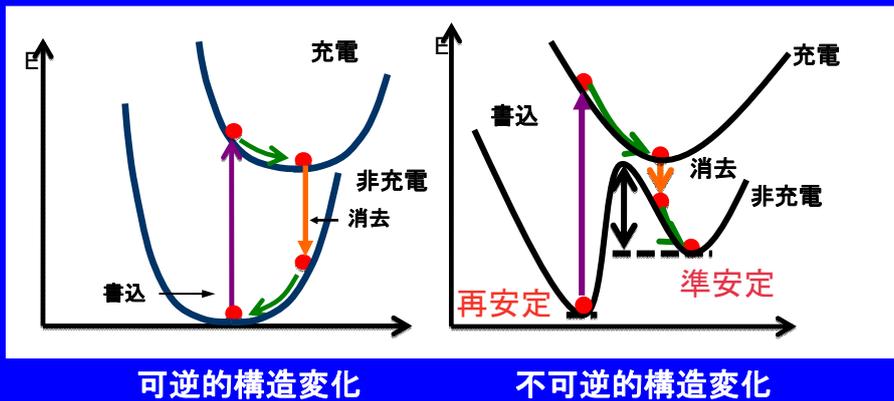
4

## フローティングゲートメモリとチャージ・トラップメモリの相違



5

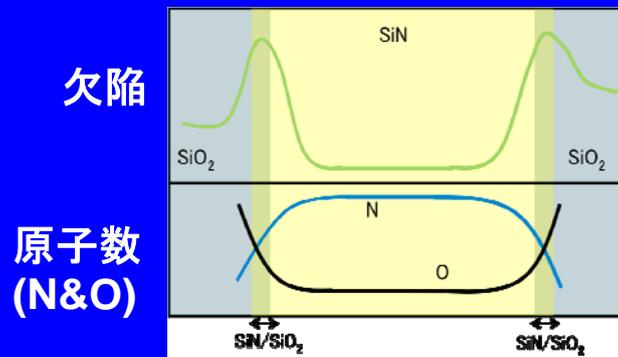
## 書込・消去に伴う2種類の構造変化



第一原理量子論によって2種類の書込・消去に伴う構造変化があることを明らかにした。

6

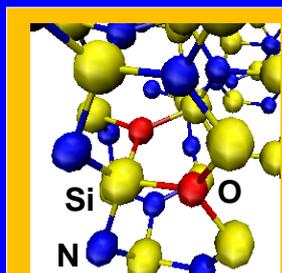
## MONOS型メモリに関するこれまでの知見



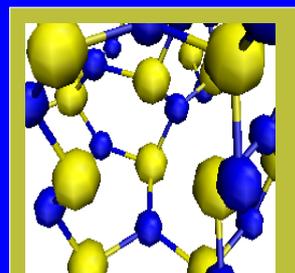
- ・欠陥はSiO<sub>2</sub>/SiN界面に多く存在
- ・界面付近のSiN中には酸素(O)が多く混入している

7

## 第一原理計算で検討する2つの欠陥モデル



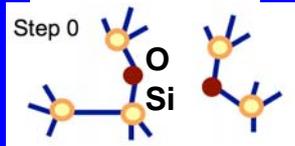
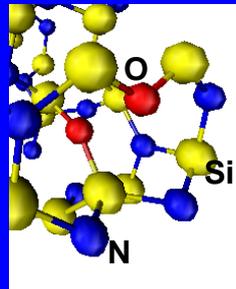
界面付近の酸素混入に対応する欠陥モデル



上記欠陥に対して、書込／消去特性を考察

8

## 酸素混入欠陥の構造変化

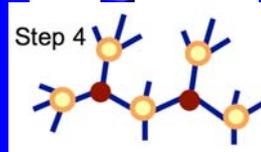
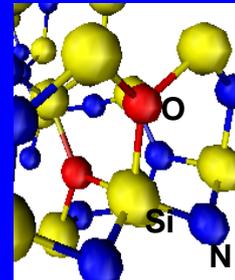


電荷充電前  
(書込前)

電荷  
(正孔)



書込



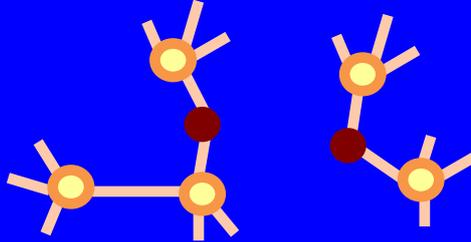
電荷充電後  
(書込後)

書込によって大きな構造変化が起こる

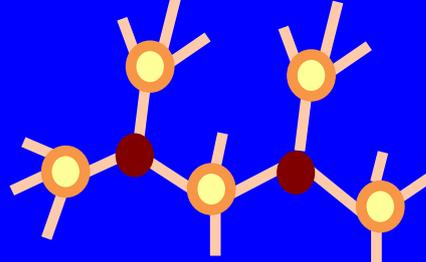
9

## 電荷充電による構造変化の模式図

初期構造



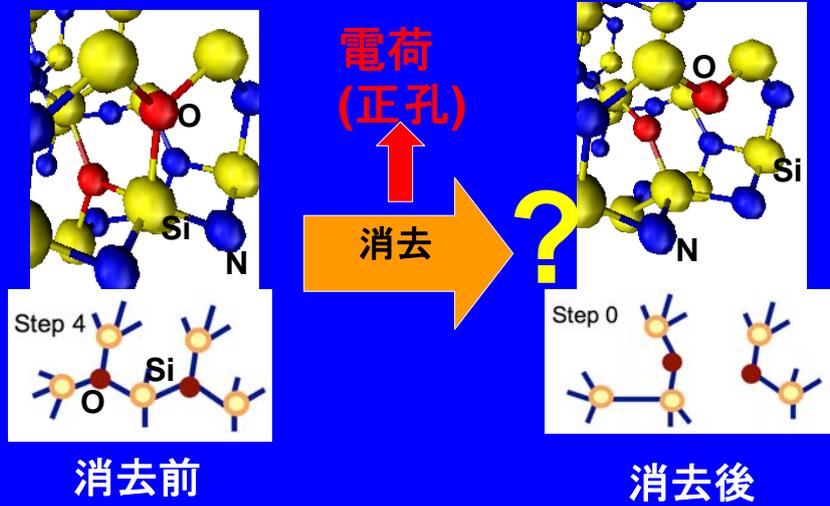
電荷充電後



極めて大きな構造変化

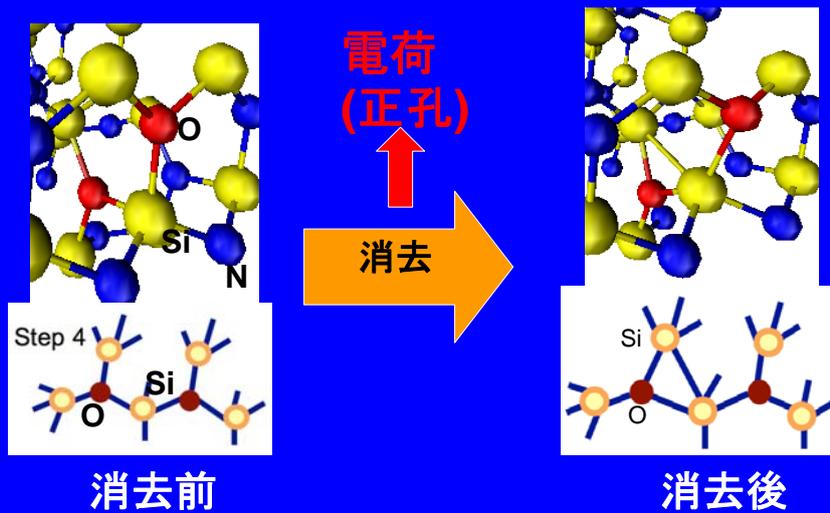
10

## 消去で構造は回復するのか？



11

## 消去によっても構造は回復しない！！

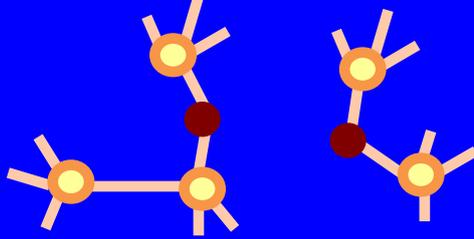


酸素混入欠陥は不可逆的構造変化

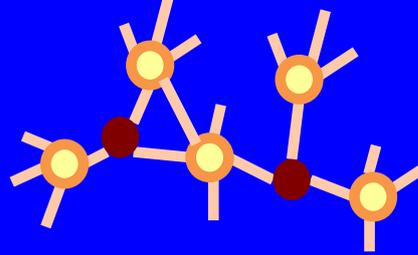
12

## 書込・消去によって起こる大きな構造変化

初期構造



書込・消去後



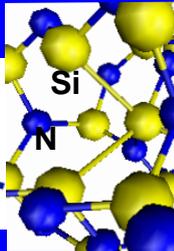
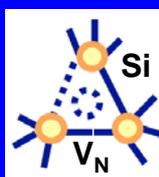
大きな不可逆的構造変化

メモリ特性の劣化につながる

13

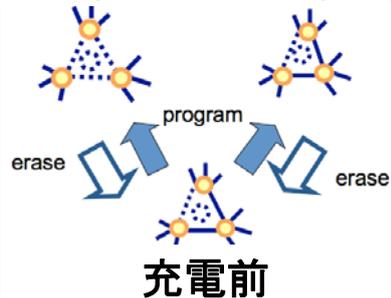
## 窒素空孔型欠陥はどうか？

充電前



充電後(正孔)

充電後(電子)

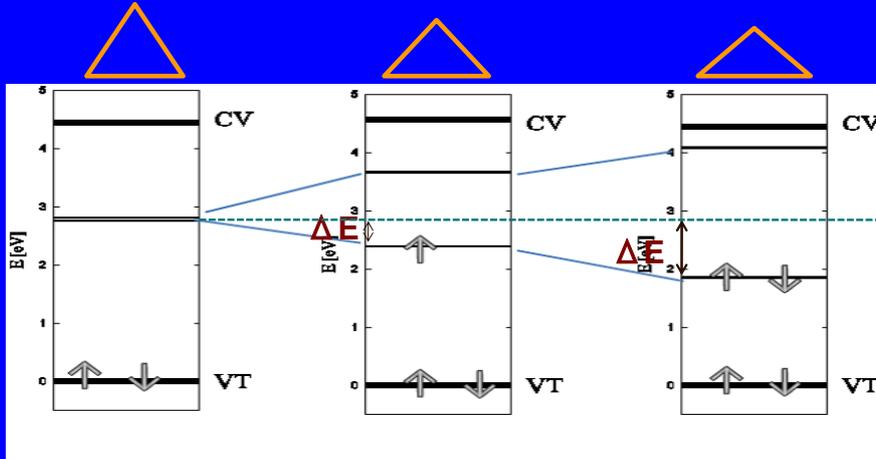


書込・消去に伴う構造変化は可逆的

↑ ヤン・テラー 効果

14

# ヤン・テラー効果とは??



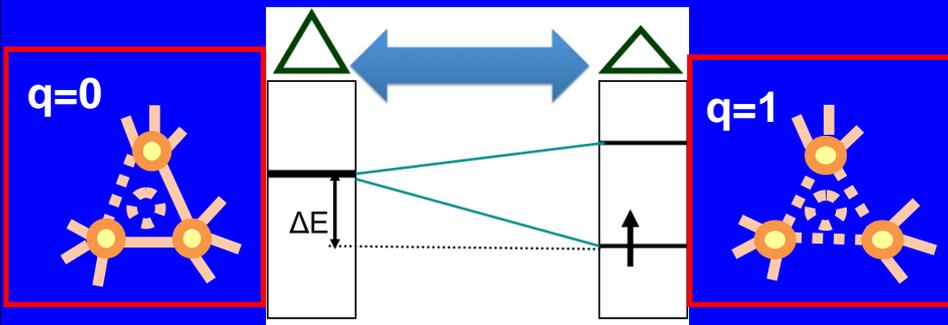
正孔充電後

初期構造

電子充電後

電荷の充放電に伴う自発的対称性の破れ

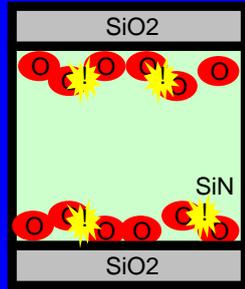
窒素空孔型欠陥は理想的なメモリ用欠陥である。



書込・消去に対する耐性が強い

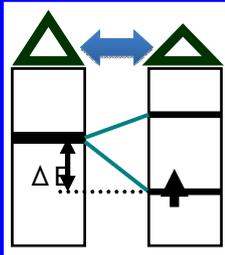
長寿命のメモリ構成が可能

## 結論



次世代MONOS型メモリにおいて書込／消去の際にメモリを構成する原子ひとつひとつに何が起きているかを量子論に基づいて世界ではじめて詳細に解明しました。

**MONOS型メモリ: SiO<sub>2</sub>/SiN/SiO<sub>2</sub>という積層構造において中央のSiN層中の欠陥に電荷を充電することでメモリ機能を発現する次世代メモリ**



- ヤン・テラー効果に基づく電荷充電に伴う自発的対称性の破れの現象を用いたMONOS型メモリは原理的に長寿命になることを明らかにしました。