

第10回青葉工学振興会賞



相変態制御による形状記憶・情報記録材料の高性能化に関する研究

東北大学大学院工学研究科
 知能デバイス材料学専攻
 准教授 須藤 祐司

材料は、様々な相変態に付随して特異な機能を発現する。我々は、特に、形を記憶する形状記憶合金や情報を記録する相変化メモリ材料について、新規材料開発やその相変態メカニズムについて研究を行ってきた。本稿では、最近、我々が見出した形状記憶マグネシウム合金、並びに、次世代の不揮発性半導体メモリ用相変化材料について紹介する。

形状記憶特性は、1930年代にAu-Cd合金において発見されて以来、Ti-Ni系、Cu系、Fe系、Ni系、Co系、Ti系など、様々な合金系において見出されてきた。形状記憶特性には大きく分けて、加熱により形が元に戻る「形状記憶効果」とゴムの様に力の負荷除荷で形が元に戻る「超弾性効果」の二つがある。それら形状記憶合金は、家電・住宅分野（混合水栓やエアコン風向きセンサなど（特に形状記憶効果）、電子機器分野（携帯電話用アンテナ、小型アクチュエータなど（特に超弾性効果）、装身具分野（眼鏡フレーム、プレスレットなど（特に超弾性効果））に利用されており、現在では、医療機器分野（ガイドワイヤー、ステント、歯列矯正ワイヤなど（特に超弾性効果））で大活躍している。上述のように、これまで様々な合金系において形状記憶特性は見出されてきたが、Mg合金やAl合金といった軽量合金では、この特異な機能性は見出されていなかった。我々は、これまで、Mg合金の延性を改善すべく、体心立方構造（bcc）型Mg合金の研究開発を行ってきた。Mg合金の低延性の主原因は、その結晶構造（最密六方構造：hcp）に由来する。それ故、Mgリッチ組成側にbcc相を有するMg-Sc二元系に着目し研究を行ってきたところ、-150℃という低温であるが、本合金が超弾性効果を示す事を見出した（図1(a)）[1]。X線回折や透過電子顕微鏡観察から、この合金においても、従来の形状記憶合金と同様に、マルテンサイト変態に付随して超弾性効果が得られる事が分かった。また、超弾性効果と共に形状記憶効果も確認している。本形状記憶Mg合金の密度は約2g/cm³と、従来の形状記憶合金に比して1/3程度と軽い。それ故、航空宇宙産業などの自己拡張フレームや制振フレームなどへの応用が期待できる。更に、Mgがもつ生体分解性を利用した生体分解性超弾性ステントの可能性も広がっており、現在、医療分野への研究展開を進めている。

続いて、相変化メモリ材料について述べる。近年、電子機器の更なる高性能化の要求に伴い、不揮発性メモリの高速度化、大容量化が強く期待されており、フラッシュメモリに代わる次世代不揮発性メモリの研究開発が世界中で行われている。中でも、アモルファス/結晶間の電気抵抗差を利用した相変化メモリ（PCRAM）が注目されている。

PCRAMは相変化材料にパルス電流を与え、ジュール加熱によりアモルファス化（高抵抗）してリセット、結晶化（低抵抗）によりセットとして情報を記録する。それ故、PCRAMは、他の不揮発性メモリに比して製造コスト・集積度の面で有利であり、既に一部実用されている。現在、相変化材料として光ディスクで実績のあるGe-Sb-Te系化合物（GST）が使われている。GSTは相変化速度が速く、高速動作性に優れるが、その融点は約630℃と高く、一方、結晶化温度は約160℃と相対的に低い。それ故、リセット化に大きな消費電力を必要とするばかりでなく、アモルファス相の熱的安定性が低く、将来の微細メモリにおいて、隣接メモリへの熱擾乱を無視できない。それ故、新しい相変化材料の開発が急務となっている。そのような背景の下、我々は、アモルファス/結晶相間の熱力学的相安定性の観点から様々な新規材料を検討し、特にGeCu₂Te₃（GCT）を提案している。GCTは、ジュール加熱により四配位アモルファスから四配位カルコパイライト型構造へと結晶化し（図1(b)）、数十nsオーダーの可逆的高速相変化を示す一方で、そのアモルファス⇒結晶化に伴う反射率変化や密度変化は既存材料と全く逆である事が分かった。従来、四配位結晶はその高い構造安定性よりアモルファス/結晶間の可逆相変化が困難であるとされてきたが、GCTはこれまでの常識を覆す材料であり、この特異な挙動は、遷移金属Cuの3d電子の振る舞いに起因していると考えられる。最近では、アモルファス相よりも結晶相の方が電気抵抗が高い、新しいタイプの遷移金属含有カルコゲナイドを見出しており、メモリ回路・構造の専門家と共同で、それら新規材料のPCRAM動作性能について研究を進めている。

[1] Y. Ogawa et al., Science, 353 (2016) 368.

[2] Y. Sutou et al., Acta Mater., 60 (2012) 872.

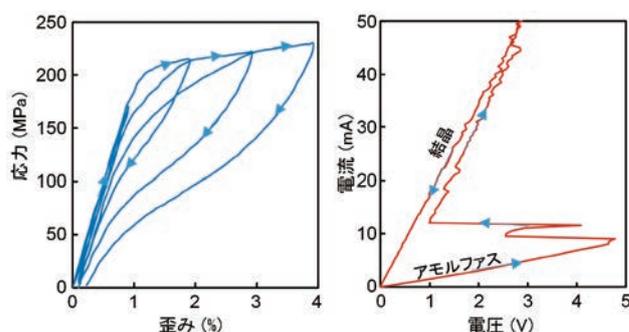


図1 (a) Mg-Sc合金の超弾性効果（試験温度:-150℃）。(b) GCT相変化材料を用いたメモリデバイスのI-V特性。