

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4621897号  
(P4621897)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月12日(2010.11.12)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 L 27/105 (2006.01) HO 1 L 27/10 4 4 8  
 HO 1 L 45/00 (2006.01) HO 1 L 45/00 A

請求項の数 5 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-226022 (P2007-226022)                  (22) 出願日 平成19年8月31日 (2007. 8. 31)                  (65) 公開番号 特開2009-59902 (P2009-59902A)                  (43) 公開日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)                  審査請求日 平成21年12月4日 (2009. 12. 4)</p>	<p>(73) 特許権者 301021533                  独立行政法人産業技術総合研究所                  東京都千代田区霞が関1-3-1                  (72) 発明者 富永 淳二                  茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内                  (72) 発明者 ポール・フォンズ                  茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内                  (72) 発明者 アレキサンダー・コロボフ                  茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内                  審査官 小森 重樹</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体メモリ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テルル (Te) を主成分とする固体メモリであって、相変態に起因して電気特性が変化するものであり、

データを記録及び再生する材料が、該相変態を生じる、ゲルマニウム (Ge) とテルル (Te) から形成される薄膜及びアンチモン (Sb) とテルル (Te) から形成される薄膜の人工的な超格子構造の積層構造によって構成され、電気エネルギー手段により記録又は消去されることを特徴とする固体メモリ。

【請求項 2】

前記積層構造は、GeTe層とSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>層の積層構造であることを特徴とする請求項 1 記載の固体メモリ。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の固体メモリにおいて、前記薄膜の膜厚は、0.3 nm 以上 2 nm 以下であることを特徴とする固体メモリ。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の固体メモリにおいて、前記ゲルマニウム (Ge) とテルル (Te) から形成される薄膜から前記アンチモン (Sb) とテルル (Te) から形成される薄膜との界面に向かってゲルマニウム (Ge) 原子を異方性拡散させることによってデータを記録することを特徴とする固体メモリ。

【請求項 5】

10

20

請求項 1 に記載の固体メモリにおいて、前記ゲルマニウム (Ge) とテルル (Te) から形成される薄膜と前記アンチモン (Sb) とテルル (Te) から形成される薄膜との界面に蓄積したゲルマニウム (Ge) 原子を、前記ゲルマニウム (Ge) とテルル (Te) から形成される薄膜に向かって異方性拡散させることによってデータを消去することを特徴とする固体メモリ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、Te を主成分とするカルコゲン化合物の相変態を利用して、その結晶とアモルファス間に生じる電気抵抗又は光学的特性の相違をデータとして記録・消去する固体メモリ (相変化RAM又はPRAM) に関する。

10

【背景技術】

【0002】

相変化RAMにおけるデータの記録および消去は、これまで、その記録材料であるTeを含むカルコゲン化合物の結晶状態とアモルファス状態の一次相変態と呼ばれる変化で生じる物理的特性変化によって行なわれているとされ、この基本原理に基づいて相変化RAMが設計されてきた (例えば、下記特許文献1参照)。

【0003】

相変化RAMの記録消去を司る記録材料は、一般に、スパッタリング等の真空成膜法を利用して電極間に形成されるが、通常は化合物組成からなるターゲットを用いて一層からなる合金薄膜を用いている。

20

【0004】

このため、20~50nmの厚さからなる記録薄膜は、単結晶ではなく、多結晶から構成されている。

【0005】

この各微結晶間の界面電気抵抗の差異が全体としての相変化RAMの電気抵抗値の均一性に影響を及ぼし、結晶状態の抵抗値をある平均値からのバラツキを生じさせる原因となっている (下記「非特許文献1」参照)。

【0006】

また、結晶/アモルファス間の相転移の際に発生する10%程度の体積変化がそれぞれの微結晶に異なる応力を発生させ、物質流動と膜全体の变形が記録読み出し回数を制限するものと考えられてきた (下記「非特許文献2」参照)。

30

【特許文献1】特開2002-203392号公報

【非特許文献1】奥田昌宏監修、「次世代光記録技術と材料」、シーエムシー出版、2004年1月31日発行、p114

【非特許文献2】角田義人監修、「光ディスクストレージの基礎と応用」、電子情報通信学会編、平成13年6月1日初版第3刷発行、p209

【非特許文献3】Y. Yamanda & T. Matsunaga, Journal of Applied Physics, 88, (2000) p7020-7028

40

【非特許文献4】A. Kolobov et al. Nature Materials 3 (2004) p703

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

Teを含むカルコゲン化合物の結晶構造およびアモルファス構造に関して、1980年後半頃から、その構造解析がエックス線等を用いて調べられてきたが、Teとその化合物をなすSb原子の原子番号が隣接しており、電子数が一個しか異なるため、エックス線回折や電子線回折では、その区別がほとんどつかず、詳細な結晶構造が如何なるものであるかが2004年まで不明であった。

50

## 【 0 0 0 8 】

特に、すでに書き換え型の光ディスクにおいて商品化されている、GeSbTe (225組成) と呼ばれる化合物、および擬二元組成化合物線上にある組成 (GeTe - Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> のライン上にある化合物、225、147、125組成) は、特性が非常に良好であることが実験的にわかっていたが、その結晶構造に関しては、岩塩構造をとり、そのNaが占めるサイト (これをaサイト) をTeが占めるが、残りのClが占めるサイト (bサイト) をGeまたはSbが占めるが、その入り方はランダムであるとされてきた (上記「非特許文献3」参照)。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

放射光軌道装置等を用いてGeSbTe化合物の構造解析を詳細に検討すると、以下の点で従来の構造とは異なる様相をTeを含むカルコゲン化合物がとることを発見した (上記「非特許文献4」参照)。

## 【 0 0 1 0 】

1. 結晶相において、Ge原子とSb原子がNaCl型の単純立方格子内でClの位置 ((b) サイト) を占める配列は、これまで考えられていたような「ランダム」状態ではなく、原子の配列位置がきちんと「決定」されている。また、格子は歪んでいる (図1参照)。

## 【 0 0 1 1 】

2. アモルファス状態は、完全なランダムではなく、結晶格子内部のGe原子が中心位置 (わずかにずれて強誘電的であるが) から2ÅほどTe原子側に移動した配置をとり、そのユニットを維持したままでねじ曲がった構造をもつ (図2参照)。

## 【 0 0 1 2 】

3. このねじ曲がったユニットが復元することで高速スイッチングが安定に繰り返される (図3参照)。

## 【 0 0 1 3 】

上記新しい書き込み読み出し原理から、以下の手法でTeを含むカルコゲン化合物を構成すれば、微結晶間の界面電気抵抗を極力低減し、かつ繰り返し書き換え回数を大幅に向上可能な新規相変化RAMを提供できることに気づいた。

## 【 0 0 1 4 】

すなわち、GeSbTeからなる化合物を、GeTeの薄膜とSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜から構成される超格子を形成し、GeTe層内にあるGe原子をSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>層との界面にメモリに入力される電気エネルギーを手段として拡散させることにより結晶状態と同様の構造を、「異方性をもった結晶」として形成させること (消去 (記録) 状態)、また、逆に界面に蓄積されたGe原子を元々のGeTe層内に電気エネルギーを手段として戻すことで、従来、アモルファスと呼ばれてきたランダム構造と同等の電気抵抗値をもつ「アモルファスに類似した構造」に還元すること (記録 (消去) 状態) で、これまでの相変化RAMの特性を大幅に改善できる新しい相変化RAMを提供できことがわかった。

## 【 0 0 1 5 】

図4に、この構成の基本構造を示すが、GeTe層の厚さは、約0.4nm、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>層の厚さは、約0.5nmである。一般的には、各層の厚みは、0.3nmから2nm程度が好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

たとえば、スパッタリング法を用いて本特許の構造を構成する場合、GeTeあるいはSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>から構成された化合物ターゲットを用いて (あるいは単体のターゲットを用いて)、予め時間当りの膜形成速度をスパッタリングのための投入電力パワーに対して測定しておけば、成膜時間とを管理するだけで簡単にこれらの膜からなる超格子構造を構成することが出来る。

## 【 0 0 1 7 】

GeSbTeのある組成からなる化合物ターゲットを用いて一層の記録膜として構成し

10

20

30

40

50

た場合においてでは、構成される微結晶内でのGe原子の動きは微結晶毎にランダムであり、Ge原子を移動させるための投入される電気エネルギーはコヒーレント性をもたないため、熱力学的に多くの熱エネルギーを系に対して放出しなければならないのに対して、本発明の超格子構造においては、Geの原子の動きは、記録膜中では図4に示すように一方向であり(つまり、コヒーレント性をもつ)、仕事としてのエネルギーに多くの入力エネルギーが利用でき、熱としてのエネルギー放出量を押さえることが可能となる。つまり、相変態を行なうためのエネルギー効率が向上する。

【0018】

また、書き換えに対して発生する体積変化(結晶-アモルファス間の体積変化)は、アモルファス類似構造を用いることで低減でき、かつ、一軸方向にのみ発生させることで、組成偏析の生じない安定した繰り返し書き換え動作を提供できる。

10

【発明の効果】

【0019】

本願発明の構成によりTeを含むカルコゲン化合物を構成すれば、微結晶間の界面電気抵抗を極力低減し、従来の相変化RAMのデータ記録時の電流値を十分の一以下にすることができ、かつ繰り返し書き換え回数をこれまでより2~3桁以上向上させることが可能な新規相変化RAMを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に、発明を実施するための最良の形態を説明する。

20

【実施例1】

【0021】

一般的な自己抵抗加熱型の基本構成により相変化RAMを作成した。電極にはTiNを使用し、記録膜には[GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>]の超格子を20層積層した。超格子からなる記録膜全体の厚さは10nmであった。セルの大きさは、100×100nm<sup>2</sup>である。

【0022】

このデバイスに、電圧をプログラムの的に与えて、記録及び消去時の電流値を測定した。その結果、記録時の電流値は0.2mAでパルス時間5ns、消去時の電流値は0.05mAでパルス時間60nsであった。この電流値での繰り返し記録消去回数を測定したところ、その値は10<sup>15</sup>回であった。

30

【0023】

<参考例>

実施例1と同様に一般的な自己抵抗加熱型の基本構成により相変化RAMを作成した。記録膜にはGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>の単層膜を20nm形成した。セルの大きさは、100×100nm<sup>2</sup>である。このデバイスに、電圧をプログラムの的に与えて、記録及び消去時の電流値を測定した。その結果、記録時の電流値は、1.0mA、消去時の電流値は0.4mAであった。なお、パルスの照射時間は、実施例1と同じとした。この電流値での繰り返し記録消去回数を測定したところ、その値は10<sup>12</sup>回であった。

40

【産業上の利用可能性】

【0024】

本願発明の構成によりTeを含むカルコゲン化合物を構成すれば、微結晶間の界面電気抵抗を極力低減し、かつ繰り返し書き換え回数を大幅に向上可能な新規相変化RAMを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】Ge-Sb-Te合金結晶構造 四角形はTe、三角形はGe、丸印はSbを表す。

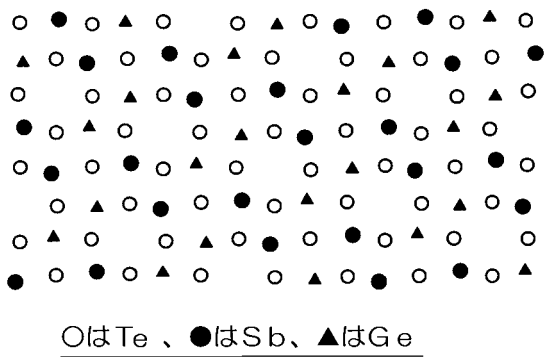
【図2】Ge-Sb-Te合金アモルファス構造(短距離構造)

【図3】相変化RAMスイッチングための基本セル

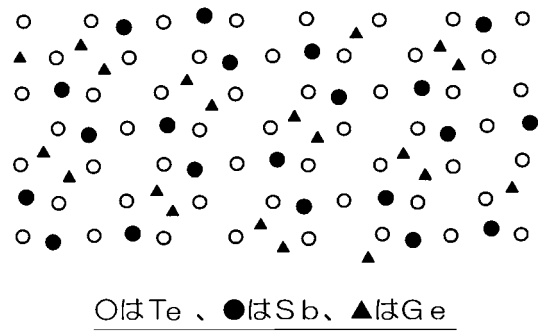
50

【図4】 GeTe / Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> から構成される超格子構造

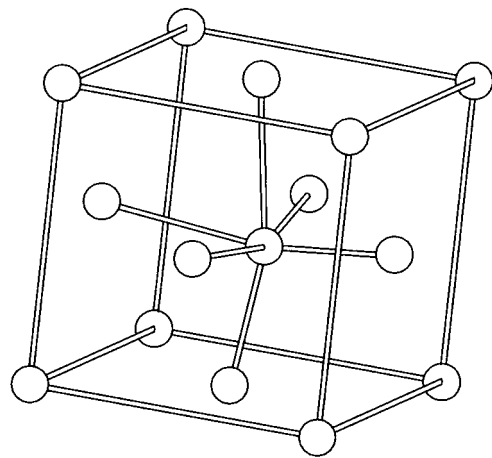
【図1】



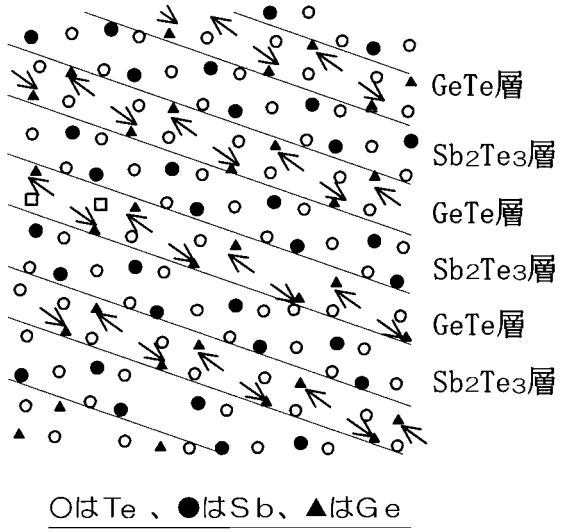
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2006/083481(WO, A2)

特表2001-502848(JP, A)

特開2008-182227(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 27/105

H01L 45/00