

(43) 国際公開日
2008 年 10 月 16 日 (16.10.2008)

PCT

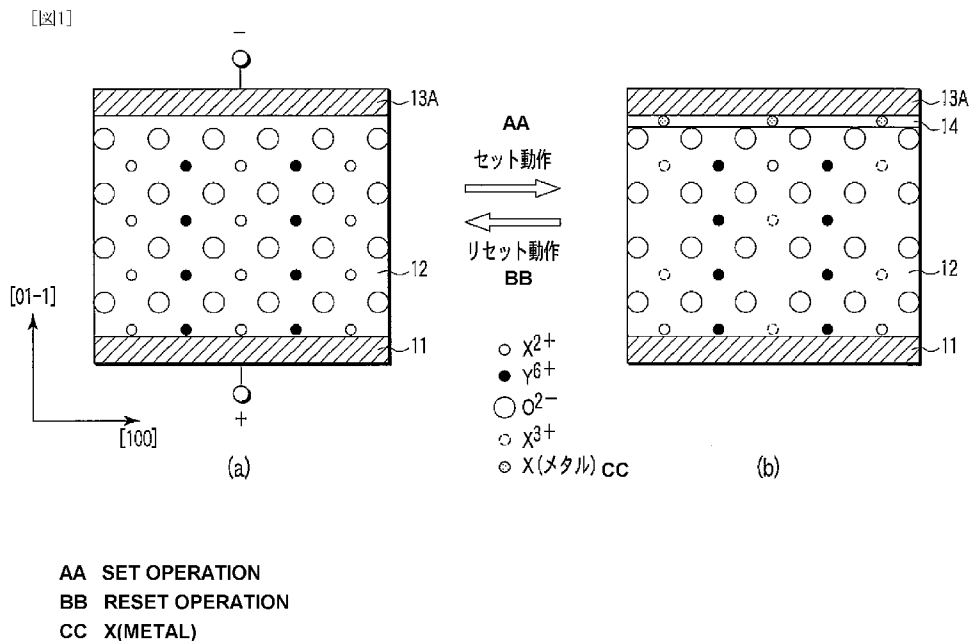
(10) 国際公開番号
WO 2008/123307 A1

- (51) 国際特許分類:
G11B 9/04 (2006.01) *H01L 29/788* (2006.01)
H01L 21/8247 (2006.01) *H01L 29/792* (2006.01)
H01L 27/10 (2006.01) *H01L 45/00* (2006.01)
H01L 27/105 (2006.01) *H01L 49/00* (2006.01)
H01L 27/115 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/055742
- (22) 国際出願日: 2008 年 3 月 26 日 (26.03.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2007-094628 2007 年 3 月 30 日 (30.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚本 隆之 (TSUKAMOTO, Takayuki) [JP/JP]. 久保 光一 (KUBO, Kohichi) [JP/JP]. 鎌田 親義 (KAMATA, Chikayoshi) [JP/JP]. 平井 隆大 (HIRAI, Takahiro) [JP/JP]. 青木 伸也 (AOKI, Shinya) [JP/JP]. 平岡 俊郎 (HIRAOKA, Toshiro) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

[続葉有]

(54) Title: INFORMATION RECORDER/REPRODUCER

(54) 発明の名称: 情報記録再生装置



(57) Abstract: A nonvolatile information recorder/reproducer of low power consumption exhibiting high thermal stability. The information recorder/reproducer comprises a recording layer, and a means for recording information by applying a voltage to the recording layer and generating a phase variation in the recording layer. The recording layer is composed of a material having a Wolframite structure mode or a celite structure mode.

(57) 要約: 低消費電力で、かつ、熱安定性が高い不揮発性の情報記録再生装置を提案する。本発明に係る情報記録再生装置は、記録層と、記録層に電圧を印加して記録層に相変化を発生させて情報を記

[続葉有]



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

情報記録再生装置

技術分野

[0001] 本発明は、高記録密度の情報記録再生装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、小型携帯機器が世界的に普及し、同時に、高速情報伝送網の大幅な進展に伴い、小型大容量不揮発性メモリの需要が急速に拡大してきている。その中でも、NAND型フラッシュメモリ及び小型HDD(hard disk drive)は、特に、急速な記録密度の進化を遂げ、大きな市場を形成するに至っている。

[0003] 一方、記録密度の限界を大幅に超えることを目指した新規メモリのアイデアがいくつか提案されている。

[0004] 例えば、ペロブスカイトなどの遷移金属元素を含む三元系酸化物(例えば、特開2005-317787号公報、及び、特開2006-80259号公報を参照)や、遷移金属の二元系酸化物(例えば、特開2006-140464号公報を参照)などが検討されている。これらの材料を用いた場合、電圧パルスの印加によって、高抵抗状態(オフ)と低抵抗状態(オン)とを繰り返し変化させることができ、この2つの状態を2値データ“0”、“1”に対応させてデータを記録する、という原理を採用する。

[0005] 書き込み／消去に関しては、例えば、低抵抗状態相から高抵抗状態相に変化させるときと、高抵抗状態相から低抵抗状態相に変化させるときとで、逆向きのパルスを印加する方法が三元系酸化物では用いられている。一方、二元系酸化物では、パルス振幅やパルス幅の異なるパルスを印加することにより、書き込み／消去が行われる場合もある。

[0006] 読み出しに関しては、記録材料に書き込み／消去が起こらない程度の小さな読み出し電流を流し、記録材料の電気抵抗を測定することにより行う。一般に高抵抗状態相の抵抗と低抵抗状態相の抵抗との比は 10^3 程度である。

[0007] これらの材料の最大の特長は、素子サイズを10nm程度にまで縮小しても原理的に動作可能であり、この場合には、約10Tbpsi (tera bite par square inch)の記録密度を

実現できるため、高記録密度化への候補の一つとされる。

[0008] このような新規メモリの動作メカニズムとしては、以下のような提案がある。ペロブスカイト材料に関しては、酸素欠損の拡散、界面準位への電荷蓄積などが提案されている。一方、二元系酸化物に関しては、酸素イオンの拡散、モット転移などである。メカニズムの詳細が明らかにされているとは言い難いものの、さまざまな材料系において同様な抵抗変化が観測されているため、高記録密度化への候補の一つとして注目されている。

[0009] これらの他、MEMS(micro electro mechanical systems)技術を使ったMEMSメモリが提案されている。このようなMEMSメモリの最大の特長は、ビットデータを記録する各記録部に配線を設ける必要がないため、記録密度を飛躍的に向上できる点にある。記録媒体および記録原理としてはさまざまなものが提案されており、MEMS技術と新たな記録原理とを組み合わせ、消費電力、記録密度や、動作速度などに関して大きな改善を達成しようという試みがなされている。

[0010] しかしながら、このような新たな記録材料を用いた新規情報記録媒体は実現されていない。その理由のひとつに、消費電力が大きいこと、及び、各抵抗状態の熱安定性が低いことが指摘されている(例えば、S. Seo et al. *Applied Physics Letters*, vol. 85, p. p. 5655-5657, (2004)を参照)。

発明の開示

[0011] 本発明は、低消費電力で、かつ、熱安定性が高い不揮発性の情報記録再生装置を提案する。

[0012] 本発明者らは、酸化物における抵抗変化現象に関して、鋭意研究を重ねた結果、酸化物内における陽イオンの拡散とそれに伴うイオンの価数変化が抵抗変化現象に寄与していることを見出した。

[0013] それによれば、小さな消費電力で抵抗変化を生ぜしめるためには、陽イオンの拡散を容易にすればよい。一方で、各抵抗状態の熱安定性を向上させるためには、陽イオンが拡散した後の状態を安定に維持することが重要である。

[0014] 本発明は、かかる知見に基づいてなされたものであり、小さな消費電力で抵抗変化を生ぜしめるための拡散パスを有し、かつ陽イオンが拡散した後の構造を安定に保

つために、拡散しない陽イオンとして価数の大きなイオンを用いた。

[0015] そのため、本発明に係る情報記録再生装置は、記録層と、前記記録層に電圧を印加して前記記録層に相変化を発生させて情報を記録する手段とを具備し、前記記録層はウルフラナイト構造類様態あるいはシーライト構造類様態を有する第1化合物を含むように構成されることを特徴とする情報記録再生装置である。

[0016] 本発明の例によれば、ウルフラナイト構造類様態あるいはシーライト構造類様態を有する記録層を用いて、陽イオンの拡散を容易にするとともに、母体構造を安定に保持することにより、低消費電力で、かつ、熱安定性が高い不揮発性の情報記録再生装置を実現できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、記録原理を示す図である。

[図2]図2は、記録原理を示す図である。

[図3]図3は、記録原理を示す図である。

[図4]図4は、本発明の例に係るプローブメモリを示す図である。

[図5]図5は、記録媒体を示す図である。

[図6]図6は、プローブメモリの記録時の様子を示す図である。

[図7]図7は、書き込み動作を示す図である。

[図8]図8は、読み出し動作を示す図である。

[図9]図9は、書き込み動作を示す図である。

[図10]図10は、読み出し動作を示す図である。

[図11]図11は、本発明の例に係る半導体メモリを示す図である。

[図12]図12は、メモリセルアレイ構造の例を示す図である。

[図13]図13は、メモリセル構造の例を示す図である。

[図14]図14は、メモリセルアレイ構造の例を示す図である。

[図15]図15は、メモリセルアレイ構造の例を示す図である。

[図16]図16は、フラッシュメモリへの適用例を示す図である。

[図17]図17は、NANDセルユニットを示す回路図である。

[図18]図18は、NANDセルユニットの構造を示す図である。

[図19]図19は、NANDセルユニットの構造を示す図である。

[図20]図20は、NANDセルユニットの構造を示す図である。

[図21]図21は、NORセルを示す回路図である。

[図22]図22は、NORセルの構造を示す図である。

[図23]図23は、2トラセルユニットを示す回路図である。

[図24]図24は、2トラセルユニットの構造を示す図である。

[図25]図25は、2トラセルユニットの構造を示す図である。

[図26]図26は、記録原理を説明する図である。

[図27]図27は、記録原理を説明する図である。

[図28]図28は、メモリセルアレイ構造の例を示す図である。

[図29]図29は、メモリセルアレイ構造の例を示す図である。

[図30]図30は、記録層の変形例を示す図である。

[図31]図31は、記録層の変形例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

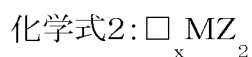
[0018] 1. 概要

(1)本発明の第1例に係る情報記録再生装置は、記録部が、電極層、記録層、電極層(又は保護層)のスタック構造を有する。電極層とは、記録層の上下に設けられ、記録層に対して電氣的接続を与えるものをいうものとする。電極層は、記録層を構成する材料の拡散を防ぐバリア層としての機能を併せ持たせてもよい。

[0019] ウルフラナイト構造類様態あるいはシーライト構造類様態を有する材料を記録層に使用することにより、抵抗変化に必要な消費電力を小さくし、熱安定性を高めることができる。

[0020] (2)本発明の第2例に係る情報記録再生装置は、記録層がウルフラナイト構造類様態あるいはシーライト構造類様態を有する第1化合物、及び、陽イオンを収容できる空隙サイトを有する第2化合物から構成される。

[0021] 第2化合物は、



但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイト、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素、 $0.3 \leq x \leq 1$ である。

[0022] 化学式3: $\square \text{M} \text{Z}_3$
 x

但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイト、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素、 $1 \leq x \leq 2$ である。

[0023] 化学式4: $\square \text{M} \text{Z}_4$
 x

但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイト、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素、 $1 \leq x \leq 2$ である。

[0024] 化学式5: $\square \text{M} \text{P} \text{O}_z$
 x

但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイト、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素、Pは、リン元素、Oは、酸素元素、 $0.3 \leq x \leq 3$ 、 $4 \leq z \leq 6$ である。

[0025] 化学式6: $\square \text{M} \text{Z}_5$
 x

但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイト、Mは、V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素、 $1 \leq x \leq 2$ である。

[0026] のうちの1つから構成される。

[0027] 上記化学式2乃至6において、Aイオンが収容される空隙サイトを $\square$ で表したが、空隙サイトの一部は、第2化合物12Bの製膜を容易にするために、予め他のイオンによって占有されていてもよい。

[0028] また、第2化合物は、以下の結晶構造のうちの1つを採用する。

[0029] ホランダイト構造、ラムスデライト構造、アナターゼ構造、ブルッカイト構造、パイロロース構造、 ReO_3 構造、 $\text{MoO}_{1.5}\text{PO}_4$ 構造、 $\text{TiO}_{0.5}\text{PO}_4$ 構造、 FePO_4 構造、 βMnO_2 構造、 γMnO_2 構造、 λMnO_2 構造。

[0030] また、第1化合物の電子のフェルミ準位は、第2化合物の電子のフェルミ準位よりも低くする。これは、記録層の状態に可逆性を持たせるために必要な条件の一つであ

る。ここで、フェルミ準位については、いずれも真空準位から測定した値とする。

[0031] 尚、第2化合物として、ラムスデライト構造あるいはホランダイト構造を有する材料を用いると、第1化合物と第2化合物の格子定数の一致度が高く、第2化合物を好適に配向させることが可能となるため好ましい。

[0032] 以上のような記録層を使用することで、記録密度に関しては、原理的にはPbpsi級を実現でき、さらに、低消費電力化も達成できる。

[0033] 2. 記録／再生の基本原理

(1) 本発明の第1例に係る情報記録再生装置における情報の記録／再生の基本原理について説明する。

[0034] 図1(a)は、記録部のウルフラマイト構造の断面図を示している。ウルフラマイト構造およびシーライト構造の詳細に関しては、例えば、Y. Abraham et al. Physical Review B, vol. 62, p. p. 1733–1741 (2004)に記載されている。

[0035] 11は電極層、12は記録層、13Aは電極層(又は保護層)である。電極層11、13Aは、上述の定義に従う。

[0036] 大きな白丸はOイオン(酸素イオン)を、小さな黒丸はYイオンを、小さな白丸は X^{2+} イオンを、そして破線の小さな白丸は X^{3+} イオンを示す。図1(a)に示すように、Oイオン、Yイオン、Xイオンはすべて層状に位置しているので、外部電場によりXイオンが容易に拡散できるように、原子種を選定することが可能となる。

[0037] 記録層12に電圧を印加し、記録層12内に電位勾配を発生させると、Xイオンの一部が結晶中を移動する。そこで、本発明では、記録層12の初期状態を絶縁体(高抵抗状態)相とし、電位勾配により記録層12を相変化させ、記録層12に導電性を持たせる(低抵抗状態相)ことにより情報の記録を行う。

[0038] まず、例えば、電極層13Aの電位が電極層11の電位よりも相対的に低い状態を作る。電極層11を固定電位(例えば、接地電位)とすれば、電極層13Aに負の電位を与えればよい。

[0039] この時、記録層12内のXイオンの一部が電極層(陰極)13A側に移動し、記録層(結晶)12内のXイオンがOイオンに対して相対的に減少する。電極層13A側に移動したXイオンは、電極層13Aから電子を受け取り、メタルであるX原子として析出して

メタル層14を形成する。従って、電極層13Aに近い領域では、Xイオンが還元されてメタル的に振舞うので、その電気抵抗が大きく減少する。

[0040] 記録層12の内部では、Oイオンが過剰となり、結果的に、図1(b)に小さな白丸(点線)で示した拡散せずに残されたXイオンの価数を上昇させる。このとき、その価数があがったときに電気抵抗が減少するようにXイオンを選択すると、メタル層14、記録層12内ともにXイオンの移動により電気抵抗が減少するので、記録層全体として低抵抗状態相へと相変化する。つまり、情報記録(セット動作)が完了する。

[0041] 情報再生に関しては、電圧パルスを記録層12に印加し、記録層12の抵抗値を検出することにより容易に行える。但し、電圧パルスの振幅は、Xイオンの移動が生じない程度の微小な値であることが必要である。

[0042] 以上の過程は、一種の電気分解であり、電極層(陽極)11側では電気化学的酸化により酸化剤が生じ、電極層(陰極)13A側では電気化学的還元により還元剤が生じた、と考えることができる。

[0043] このため、低抵抗状態相を高抵抗状態相に戻すには、例えば、記録層12を大電流パルスによりジュール加熱して、記録層12の酸化還元反応を促進させればよい。即ち、大電流パルスによるジュール熱のため、Xイオンは熱的に安定な結晶構造12内へと戻り、初期の高抵抗状態相が現れる(リセット動作)。

[0044] あるいは、セット動作時とは逆向きの電圧パルスを印加してもリセット動作を行うことができる。つまり、セット時と同様に電極層11を固定電位とすれば、電極層13Aに正の電位を与えればよい。すると、電極層13A近傍のX原子は電極層13Aに電子を与えXイオンとなった後、記録層12内の電位勾配により結晶構造12内に戻っていく。これにより、価数が上昇していた一部のXイオンは、その価数が初期と同じ値に減少するため、初期の高抵抗状態相へと変化する。

[0045] 但し、この動作原理を実用化するには、室温でリセット動作が生じないこと(十分に長いリテンション時間の確保)と、リセット動作の消費電力が十分に小さいことを確認しなければならない。

[0046] 前者に対しては、Xイオンの価数を2価以上にすることで対応できる。これにより室温で、かつ電位勾配がない状態でのXイオンの移動を妨げることができる。しかし、X

イオンが3価以上の元素であると、セット動作に必要とされる電圧が大きくなるため、最悪の場合には、結晶の崩壊を引き起こしかねない。このため、Xイオンの価数は2価であることが好ましい。

[0047] また、後者に対しては、結晶破壊を引き起こすことなく、記録層(結晶)12内を移動するXイオンの拡散パスを見つけ出すことにより対応できる。既に述べたように、ウルフラマイト構造ではXイオン、Yイオン、Oイオンが層状に位置しているので、層内のイオンの拡散が生じやすく、そのような記録層12として用いるのに適している。

[0048] さらに、Xイオンがすべて拡散してしまうと、YイオンとOイオンのみでは電荷の中性条件を満たすことができない。従って、ある程度の割合のXイオンが拡散した後、さらにXイオンが拡散しようとする、クーロン力によって拡散が妨げられる。つまり、Xイオンの拡散量には上限があり、低抵抗化に寄与する X^{3+} イオンの数に上限があるため、低抵抗状態の抵抗が比較的大きな値となる。前述のリセット過程のように、記録層に熱を加えてXイオンを母体構造12内に戻す場合には、低抵抗状態の抵抗が大きい方が、熱が効率的に発生し、低消費電力化が可能となるため好ましい。このためには、Yイオンは6A族の元素の場合には6価、5A族の元素の場合には5価というように、最外核軌道に電子を含まず、より価数の高いイオンにはなりにくい状態であることが好ましい。

[0049] 特に、ウルフラマイト構造を有する材料を記録層として用いた場合には、Xイオン、Yイオン、Oイオンが層状に存在し、Xイオンの拡散パスが直線状であるので、Xイオンの拡散が容易に生じるという長所を有する。

[0050] 続いてXイオンが拡散した後の、母体構造の安定性に関して説明する。図1のXイオンの拡散とそれに伴う抵抗変化現象において、XイオンとYイオンが異なる場合には、XイオンとYイオンが同時に拡散してしまうことを抑制することができ、結晶内で連続する領域の陽イオンが拡散してしまうことを抑制することができる。従って、XイオンとYイオンは異なる原子種から選択されることが望ましい。これに対し、NiOなどの単分子の酸化物を用いた場合には、連続する領域からNiイオンが拡散してしまう可能性があり、連続してイオンの欠損が生じた領域において、元の結晶構造を安定に保持することが難しくなる。従って、拡散したイオンを元の位置に戻すためには、結晶

構造の大きな変化を伴うため、大きな消費電力を必要とする。

[0051] さらに、Yイオンの価数が大きい場合には、Yイオンのわずかな結晶格子からのずれに対して、より大きなクーロン反発力が働くため、Yイオン位置が結晶格子からずれにくい。従って、Yイオンの価数が大きい場合には、拡散せずに母体構造内に残されたXイオンが、その価数を増加させるとともに、全体の電気特性を中和させるように移動し、Yイオンが位置を変えずに存在することにより、母体構造が安定に存在しやすい。つまり、ウルフラマイト構造では、Yイオンの価数が大きく、母体構造が安定に存在しやすい。このため、Yは6価の陽イオンとなるMo、あるいはWであることが好ましい。さらには、図1において説明したように、Xイオンが拡散した後、Xイオンがその価数を変化させて電荷の中性条件を満たす場合には、抵抗変化に伴ってYイオンの価数変化を生じることがない。一般に、価数が変化した場合には、酸素との結合距離が変化してしまうため、Yイオンの移動が生じやすい。従って、母体構造を安定に保持するためには、抵抗変化によるYイオンの価数変化がないことが好ましく、その点でもYがMoあるいはWであることが好ましい。

[0052] さらに、Yイオンの質量が大きい方が、Yイオンの安定性は増すので、YはWであることがより好ましい。

[0053] 続いて、Xイオンに関して説明する。前述のように、XイオンはXイオンの拡散の前後でその価数が変化する必要がある。従って、Xは、様々な価数を安定にとることができる、電子が不完全に満たされたd軌道を有する遷移元素を含む必要がある。ここで、電子が不完全に満たされたd軌道を有する遷移元素とは、4A族、5A族、6A族、7A族、および8族元素である。

[0054] さらに、前述のように、Xイオンが2価であると、Xイオンの拡散と、熱安定性が同時に満たされるので、Xイオンは2価であることが好ましい。さらに、質量が軽い方が簡単に拡散するので、Xとしては、Ti、V、Mn、Fe、Co、Niを用いることが好ましい。

[0055] 2価のXイオンが1個拡散すると、図1(b)に示すように、その周囲に残されたXイオン2つが3価になる必要がある。ここで、Xイオンが4価をとりうると、Xイオン1つが4価になることによっても電荷の中性条件を満たしうるが、この場合には、2価の場合とのイオン半径の差が大きくなりすぎ、Yイオンが安定に存在するように選定してもなお、

Xイオンが拡散した後の構造を安定に保つことが難しくなる。従って、Xイオンは4価をとらないものであることがより好ましく、Xは、Fe、Co、Niであることがこのましい。一般に2価のイオンから3価になるために必要なエネルギーは、3価から4価になるために必要なエネルギーよりも小さいため、全イオン化エネルギーという観点からも、2個のXイオンが3価となることが好ましい。

[0056] さらに、ウルフラマイト構造においては、2価のXイオンは4配位で存在しているので、Xは、4配位の状態を安定にとることができる、Fe、Niがより好ましい。XとしてFeを、YとしてWを用いた場合には、ウルフラマイト構造の類様態であるフェルベライト構造を有する場合もある。しかし、両者の違いは、結晶軸間の角度が1度ほど異なるだけであるので、図1を用いて説明したのと同様のメカニズムが成り立つ。この場合にも低消費電力と熱安定性を同時に満たしうる。同様に、フブネライト構造もウルフラマイト構造の類様態である。従って、ウルフラマイト構造類様態とは、ウルフラマイト構造、フェルベライト構造、フブネライト構造を示す。

[0057] あるいは、Xイオンが価数を上げるときに要するエネルギー（第3イオン化エネルギー）が小さいという点では、XはTiあるいはVであることが好ましい。これらの元素をXとして用いた場合には、イオン半径が大きいため大きな拡散パスを有するという点でも拡散が容易となる。

[0058] 図1では、十分に大きな結晶が得られている場合について説明したが、図26に示したように結晶が膜厚方向に分断された配置となっている場合にも、本発明で説明したメカニズムでXイオンの移動とそれに伴う抵抗変化が生じうる。

[0059] つまり、電極層11を接地した状態で電極層13に負の電圧を加えると、記録層12内に電位勾配が生じ、Xイオンは輸送される。Xイオンが結晶界面まで移動すると、電極層13Aに近い領域から徐々に電子を受け取り、メタル的に振舞う。その結果、結晶界面近傍にメタル層14が形成される。

[0060] また、記録層12内部では、残されたXイオンの価数が上昇するため、その導電性が上昇する。このような場合、結晶界面に沿ったメタル層の導電パスが形成されるので、電極層11と電極層13の間の抵抗は減少し、素子は低抵抗状態相に変化する。

[0061] この場合にも、大電流パルスによるジュール加熱や、逆向き電圧パルス印加によっ

て結晶界面のXイオンを結晶構造内に引き戻すことにより、高抵抗状態相に変化させることが可能である。

[0062] しかしながら、図1に示したようなXイオンのインターカレーション／ディインターカレーションが印加電圧に対して効率的に生じるためには、Xイオンが拡散する方向と電場が加えられている方向が一致していることが好ましい。図1に示したとおり、記録層のa軸が記録層の膜面に対して水平に配向していると、Xイオンの拡散パスが電極間を結ぶ方向に配置するので、記録層のa軸は膜面に対して水平に配向していることが好ましい。記録層のa軸が記録層の膜面に対して水平から45度以内の範囲に配向している場合にも、Xイオンの拡散方向に沿った電場成分が生じるため、同様の効果を得ることができる。

[0063] さらに、記録層が(01-1)配向している場合には、Xイオンの拡散パスが電場方向と平行に配置するので、Xイオンの拡散が容易となる。従って、低消費電力化が可能となるため、さらに好ましい。

[0064] また、結晶構造内部と結晶粒の周縁部では、イオンの移動しやすさが異なるので、結晶構造内での拡散イオンの移動を利用し、異なる位置での記録消去特性を均一にするためには、記録層は多結晶状態、あるいは単結晶状態からなることが好ましい。記録層が多結晶状態にあるときには、製膜のしやすさを考慮すると、結晶粒の記録膜断面方向のサイズは単一のピークをもつ分布に従い、その平均は3nm以上であることが好ましい。結晶粒サイズの平均が5nm以上であると、製膜がより容易であるためさらに好ましく、10nm以上であると異なる位置での記録消去特性をさらに均一化させることができるので、より好ましい。

[0065] 最後に各原子の混合比の最適値について説明する。図1で説明したように、Xイオンが抜けた状態でも結晶構造が安定に存在するので、各状態の抵抗、あるいはXイオンの拡散係数が最適値になるように、Xイオンの混合比を最適化することが可能である。Xイオンの混合比が小さすぎると、結晶構造を安定に製造および保持することが困難になり、Xイオンの混合比が大きすぎるとイオンの拡散が困難になる。従ってXイオンの混合比は $0.5 \leq a \leq 1.1$ であることが好ましい。製造ムラを抑制するためには、Xイオンの混合比は $0.7 \leq a \leq 1.0$ であることがより好ましい。

- [0066] Yイオンも、ある程度の欠陥があっても結晶構造が安定に存在しうるので、Yイオンの混合比は $0.7 \leq b \leq 1.1$ であることが好ましい。さらに、製造ムラを抑制するためには、 $0.9 \leq b \leq 1$ であることがより好ましい。ここで、Yイオンの上限は、酸素欠損がある場合には、Yイオンの相対量が多くなることを考慮して1.1とした。しかし、YイオンがXイオンの拡散パスに存在する場合には、Xイオンの拡散が困難になるため、酸素欠損が無視できる場合には、Yイオンの上限は1.0であることが好ましい。
- [0067] 図27(a)は、記録部のシーライト構造の断面図を示している。11は電極層、12は記録層、13Aは電極層(又は保護層)である。電極層11、13Aは、上述の定義に従う。大きな白丸はOイオン(酸素イオン)を、小さな黒丸はYイオンを、小さな白丸は X^{2+} イオンを、そして破線の小さな白丸は X^{3+} イオンを示す。図27(a)において、OイオンはXイオンおよびYイオンとは別の平面に存在しているので、外部電場によりXイオンが点線に沿って拡散できるように、原子種を選定することが可能となる。
- [0068] 記録層12に電圧を印加し、記録層12内に電位勾配を発生させると、Xイオンの一部が結晶中を移動する。そこで、本発明では、記録層12の初期状態を絶縁体(高抵抗状態)相とし、電位勾配により記録層12を相変化させ、記録層12に導電性を持たせる(低抵抗状態相)ことにより情報の記録を行う。
- [0069] まず、例えば、電極層13Aの電位が電極層11の電位よりも相対的に低い状態を作る。電極層11を固定電位(例えば、接地電位)とすれば、電極層13Aに負の電位を与えればよい。
- [0070] この時、記録層12内のXイオンの一部が電極層(陰極)13A側に移動し、記録層(結晶)12内のXイオンがOイオンに対して相対的に減少する。電極層13A側に移動したXイオンは、電極層13Aから電子を受け取り、メタルであるX原子として析出してメタル層14を形成する。従って、電極層13Aに近い領域では、Xイオンが還元されてメタル的に振舞うので、その電気抵抗が大きく減少する。
- [0071] 記録層12の内部では、Oイオンが過剰となり、結果的に、図27(b)に小さな白丸(点線)で示した拡散せずに残されたXイオンの価数を上昇させる。このとき、その価数があがったときに電気抵抗が減少するようにXイオンを選択すると、メタル層14、記録層12内ともにXイオンの移動により電気抵抗が減少するので、記録層全体として低

抵抗状態相へと相変化する。つまり、情報記録(セット動作)が完了する。

[0072] 情報再生に関しては、電圧パルスを記録層12に印加し、記録層12の抵抗値を検出することにより容易に行える。但し、電圧パルスの振幅は、Xイオンの移動が生じない程度の微小な値であることが必要である。

[0073] 以上の過程は、一種の電気分解であり、電極層(陽極)11側では電気化学的酸化により酸化剤が生じ、電極層(陰極)13A側では電気化学的還元により還元剤が生じた、と考えることができる。

[0074] このため、低抵抗状態相を高抵抗状態相に戻すには、例えば、記録層12を大電流パルスによりジュール加熱して、記録層12の酸化還元反応を促進させればよい。即ち、大電流パルスによるジュール熱のため、Xイオンは熱的に安定な結晶構造12内へと戻り、初期の高抵抗状態相が現れる(リセット動作)。

[0075] あるいは、セット動作時とは逆向きの電圧パルスを印加してもリセット動作を行うことができる。つまり、セット時と同様に電極層11を固定電位とすれば、電極層13Aに正の電位を与えればよい。すると、電極層13A近傍のX原子は電極層13Aに電子を与えXイオンとなった後、記録層12内の電位勾配により結晶構造12内に戻っていく。これにより、価数が上昇していた一部のXイオンは、その価数が初期と同じ値に減少するため、初期の高抵抗状態相へと変化する。

[0076] 但し、この動作原理を実用化するには、室温でリセット動作が生じないこと(十分に長いリテンション時間の確保)と、リセット動作の消費電力が十分に小さいことを確認しなければならない。

[0077] 前者に対しては、Xイオンの価数を2価以上にすることで対応できる。これにより室温で、かつ電位勾配がない状態でのXイオンの移動を妨げることができる。しかし、Xイオンが3価以上の元素であると、セット動作に必要とされる電圧が大きくなるため、最悪の場合には、結晶の崩壊を引き起こしかねない。このため、Xイオンの価数は2価であることが好ましい。

[0078] また、後者に対しては、結晶破壊を引き起こすことなく、記録層(結晶)12内を移動するXイオンの拡散パスを見つけ出すことにより対応できる。既に述べたように、シーライト構造では点線に沿ったXイオンの拡散パスが存在するので、層内でのイオンの

拡散が生じやすく、そのような記録層12として用いるのに適している。

[0079] さらに、Xイオンがすべて拡散してしまうと、YイオンとOイオンのみでは電荷の中性条件を満たすことができない。従って、ある程度の割合のXイオンが拡散した後、さらにXイオンが拡散しようとする、クーロン力によって拡散が妨げられる。つまり、Xイオンの拡散量には上限があり、低抵抗化に寄与する X^{3+} イオンの数に上限があるため、低抵抗状態の抵抗が比較的大きな値となる。前述のリセット過程のように、記録層に熱を加えてXイオンを母体構造12内に戻す場合には、低抵抗状態の抵抗が大きい方が、熱が効率的に発生し、低消費電力化が可能となるため好ましい。

[0080] 続いてXイオンが拡散した後の、母体構造の安定性に関して説明する。図1のXイオンの拡散とそれに伴う抵抗変化現象において、Yイオンの価数が大きい場合には、Yイオンのわずかな結晶格子からのずれに対して、より大きなクーロン反発力が働くため、Yイオン位置が結晶格子からずれにくい。従って、Yイオンの価数が大きい場合には、拡散せずに母体構造内に残されたXイオンが、その価数を増加させるとともに、全体の電気特性を中和させるように移動し、Yイオンが位置を変えずに存在することにより、母体構造が安定に存在しやすい。シーライト構造では、Yイオンの価数が大きく、母体構造が安定に存在しやすい。このため、Yイオンは6価の陽イオンとなるMo、あるいはWであることが好ましい。さらには、図27において説明したように、Xイオンが拡散した後、Xイオンがその価数を変化させて電荷の中性条件を満たす場合には、抵抗変化に伴ってYイオンの価数変化を生じることがない。一般に、価数が変化した場合には、酸素との結合距離が変化してしまうため、Yイオンの移動が生じやすい。従って、母体構造を安定に保持するためには、抵抗変化によるYイオンの価数変化がないことが好ましく、その点でもYがMoあるいはWであることが好ましい。

[0081] さらに、Yイオンの質量が大きい方が、Yイオンの安定性は増すので、YイオンはWであることがより好ましい。

[0082] 続いて、Xイオンに関して説明する。前述のように、XイオンはXイオンの拡散の前後でその価数が変化する必要がある。従って、Xは、様々な価数を安定にとることができる、電子が不完全に満たされたd軌道を有する遷移元素を含む必要がある。ここで、電子が不完全に満たされたd軌道を有する遷移元素とは、4A族、5A族、6A族、

7A族、および8族元素である。

[0083] さらに、前述のように、Xイオンが2価であると、Xイオンの拡散と、熱安定性が同時に満たされるので、Xイオンは2価であることが好ましい。さらに、質量が軽い方が簡単に拡散するので、Xとしては、Ti、V、Mn、Fe、Co、Niを用いることが好ましい。

[0084] 2価のXイオンが1個拡散すると、図27(b)に示すように、その周囲に残されたXイオン2つが3価になる必要がある。ここで、Xイオンが4価をとりうると、Xイオン1つが4価になることによっても電荷の中性条件を満たしうるが、この場合には、2価の場合とのイオン半径の差が大きくなりすぎ、Yイオンが安定に存在するように選定してもなお、Xイオンが拡散した後の構造を安定に保つことが難しくなる。従って、Xイオンは4価をとらないものであることがより好ましく、Xは、Fe、Co、Niであることがこのましい。一般に2価から3価のイオンになるために必要なエネルギーは、3価から4価になるために必要なエネルギーよりも小さいため、全イオン化エネルギーという観点からも、2個のXイオンが3価となることが好ましい。

[0085] Xイオンの拡散パスが非直線状に存在するシーライト構造では、Xイオンの拡散しやすさが結晶軸の方向によって大きく変わらない。従って、製造時に結晶軸の方向を十分に制御できていない場合にも、場所による特性ムラが長じにくいという長所を有する。

[0086] また、シーライト構造では、Xイオンの拡散パスが非直線状であるため、Xイオンの拡散量が過大になりにくく、低抵抗化に寄与する X^{3+} の数が過大になりにくいいため、低抵抗状態の抵抗を比較的大きな値とすることができる。従って、リセット時に、抵抗による発熱が生じやすく、リセット時の低消費電力化が期待できる。

[0087] 最後に各原子の混合比の最適値について説明する。図1で説明したように、Xイオンが抜けた状態でも結晶構造が安定に存在しうるので、各状態の抵抗、あるいはXイオンの拡散係数が最適値になるように、Xイオンの混合比を最適化することが可能である。Xイオンの混合比が小さすぎると、結晶構造を安定に製造および保持することが困難になり、Xイオンの混合比が大きすぎるとイオンの拡散が困難になる。従ってXイオンの混合比は $0.5 \leq a \leq 1.1$ であることが好ましい。製造ムラを抑制するためには、Xイオンの混合比は $0.7 \leq a \leq 1.0$ であることがより好ましい。

[0088] Yイオンも、ある程度の欠陥があっても結晶構造が安定に存在しうるので、Yイオンの混合比は $0.7 \leq b \leq 1.1$ であることが好ましい。さらに、製造ムラを抑制するためには、 $0.9 \leq b \leq 1$ であることがより好ましい。ここで、Yイオンの上限は、酸素欠損がある場合には、Yイオンの相対量が多くなることを考慮して1.1とした。しかし、YイオンがXイオンの拡散パスに存在する場合には、Xイオンの拡散が困難になるため、酸素欠損が無視できる場合には、Yイオンの上限は1.0であることが好ましい。

[0089] シーライト構造の類様態としては、シーライト構造の他に、ストルツァイト構造、ウルフエナイト構造などがあげられる。

[0090] ところで、図1で示したウルフラマイト類様態の場合にも、図27で示したシーライト類様態の場合にも、セット動作後の電極層(陽極)11側には酸化剤が生じるため、電極層11は、酸化され難い材料(例えば、電気伝導性窒化物、電気伝導性酸化物など)から構成されることが好ましい。また、このような材料としては、イオン伝導性を有しないものがよい。その主旨は、イオン伝導性を有する材料を除くことにある。例えば、イオン伝導性を有する材料としては、Ag, Cuなどが広く知られているが、これら元素を電極材料として用いた場合には、これら元素が記録層内に拡散することにより抵抗変化が生じることが知られているからである。尚、記録層内へのAg, Cuの拡散現象は、EDX (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer: エネルギー分散型蛍光X線)分析などの分析方法によって確認することができる。

[0091] そのような材料としては、以下に示されるものがあり、その中でも、電気伝導率の良さなどを加味した総合的性能の点から、 LaNiO_3 は、最も好ましい材料といえることができる。

[0092] ・ MN

Mは、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W のグループから選択される少なくとも1種類の元素である。Nは、窒素である。

[0093] ・ MO_x

Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Ir, Os, Pt のグループから選択される少なくとも1種類の元素である。モル比xは、 $1 \leq x \leq 4$ を満たすものとする。

[0094] ・ AMO_3

Aは、La, K, Ca, Sr, Ba, Ln(Lanthanide) のグループから選択される少なくとも1種類の元素である。

[0095] Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Ir, Os, Pt のグループから選択される少なくとも1種類の元素である。

[0096] Oは、酸素である。

[0097] ・ A_2MO_4

Aは、K, Ca, Sr, Ba, Ln(Lanthanide) のグループから選択される少なくとも1種類の元素である。

[0098] Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Ir, Os, Pt のグループから選択される少なくとも1種類の元素である。

[0099] Oは、酸素である。

[0100] あるいは、記録層と電極層11との間に、記録層の配向を制御するためのバッファ層を設けてもよい。バッファ層として好適に用いられうる材料としては、IrあるいはRuの酸化物、Si、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Wの窒化物などが挙げられる。さらに、バッファ層は、記録層を所望の方向に配向させたときの格子定数と整数倍の関係になるように配向していることがより好ましい。好適な例としては、(100)配向したTi、V、W、Zr、Hfの窒化物などが挙げられる。

[0101] また、セット動作後の保護層(陰極)13側には還元剤が生じるため、保護層13としては、記録層12が大気と反応することを防止する機能を持っていることが好ましい。

[0102] そのような材料としては、例えば、アモルファスカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、 SnO_2 などの半導体がある。

[0103] 電極層13Aは、記録層12を保護する保護層として機能させてもよいし、電極層13Aの代わりに保護層を設けてもよい。この場合、保護層は、絶縁体でもよいし、導電体でもよい。

[0104] また、リセット動作において記録層12の加熱を効率よく行うために、陰極側、ここでは、電極層13A側に、ヒータ層(抵抗率が約 $10^{-5} \Omega \text{cm}$ 以上の材料)を設けてもよい。

[0105] (2) 本発明の第2例に係る情報記録再生装置における情報の記録／消去／再生

の基本原理について説明する。

[0106] 図2は、記録部の構造を示している。

11は、電極層、12は、記録層、13Aは、電極層（又は保護層）である。電極層11、13Aは、上述の定義に従う。

[0107] 記録層12は、電極層11側に配置され、ウルフラマイト類様態あるいはシーライト構造類様態を有する第1化合物12Aと、電極層13A側に配置され、陽イオン元素を収容できる空隙サイトを有する第2化合物12Bとから構成される。

[0108] 第1化合物12A内の大きな白丸はOイオン（酸素イオン）を、小さな黒丸はYイオンを、小さな白丸は X^{2+} イオンを、そして破線の小さな白丸は X^{3+} イオンを示す。さらに、第2化合物12B内の小さな白丸はXイオンを、太線の白丸はMイオンを、そして、ドットで塗りつぶした大きな白丸はZイオンを示す。

[0109] 尚、図3に示すように、記録部12を構成する第1及び第2化合物12A、12Bは、それぞれ、2層以上の複数層にスタックしてもよい。

[0110] このような記録部において、第1化合物12Aが陽極側、第2化合物12Bが陰極側になるように電極層11、13Aに電位を与え、記録層12内に電位勾配を発生させると、第1化合物12A内の X^{2+} イオンの一部が結晶中を移動し、陰極側の第2化合物12B内に進入する。

[0111] 第2化合物12Bの結晶中には、Xイオンを収容できる空隙サイトがあるため、第1化合物12Aから移動してきたXイオンは、この空隙サイトに収まることになる。

[0112] 従って、第1化合物12A内では、Xイオンの一部の価数が上昇して X^{3+} イオンとなり、第2化合物12B内では、Mイオンの価数が減少する。従って、Mイオンは遷移元素からなるイオンであることが好ましい。さらに、電子構造の制御しやすさを考慮すると、Mとしては、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素を用いることが好ましい。さらには、製膜の容易さから、ZとしてはO（酸素）を用いることが好ましい。

[0113] つまり、初期状態（リセット状態）において、第1及び第2化合物12A、12Bが高抵抗状態（絶縁体）であると仮定すれば、第1化合物12A内のXイオンの一部が第2化合物12B内に移動することにより、第1及び第2化合物12A、12Bの結晶中に電導キ

キャリアが発生し、両者は、共に、電気伝導性を有するようになる。

[0114] このように、電流／電圧パルスを記録層12に与えることにより、記録層12の電気抵抗値が小さくなるため、セット動作(記録)が実現される。

[0115] この時、同時に、第1化合物12Aから第2化合物12Bに向かって電子も移動するが、第2化合物12Bの電子のフェルミ準位は、第1化合物12Aの電子のフェルミ準位よりも高いため、記録層12のトータルエネルギーとしては、上昇する。

[0116] また、セット動作が完了した後も、このような高いエネルギー状態が継続されるため、記録層12は、自然に、セット状態(低抵抗状態)からリセット状態(高抵抗状態)に戻ってしまう可能性がある。

[0117] しかし、本発明の例に係る記録層12を用いれば、このような懸念は回避される。即ち、セット状態を維持し続けることができる。

[0118] これは、いわゆるイオンの移動抵抗が働いているためである。

[0119] この働きを担っているのが第1化合物12A内のXイオンの価数である。この価数が2価であるということが非常に重要な意味を持っている。

[0120] 仮に、XイオンがLiイオンのような1価の元素であると、セット状態において十分なイオンの移動抵抗が得られず、即座に、Xイオンは、第2化合物12Bから第1化合物12Aに戻ってしまう。言い換えれば、十分に長いリテンション時間が得られないということになる。

[0121] また、Xイオンが3価以上の元素であると、セット動作に必要とされる電圧が大きくなるため、最悪の場合には、結晶の崩壊を引き起こしかねない。

[0122] 従って、Xイオンの価数を2価にすることが、情報記録再生装置としては好ましいことになる。

[0123] ところで、セット動作が完了した後には、陽極側に酸化剤が生成されるため、この場合にも、電極層11としては、酸化され難く、イオン伝導性を有しない材料(例えば、電気伝導性酸化物)を用いることが好ましい。このような材料を用いる主旨及びその好適な例については前述の通りである。

[0124] リセット動作(消去)は、記録層12を加熱して、上述の第2化合物12Bの空隙サイト内に収納されたXイオンが第1化合物12A内に戻る、という現象を促進してやればよ

い。

- [0125] 具体的には、記録層12に大電流パルスを与えることにより発生するジュール熱とその残留熱とを利用すれば、容易に、記録層12を元の高抵抗状態(絶縁体)に戻すことができる。
- [0126] このように、大電流パルスを記録層12に与えることにより、記録層12の電気抵抗値が大きくなるため、リセット動作(消去)が実現される。あるいは、セット時とは逆向きの電場を印加することによってもリセット動作は可能である。
- [0127] ここで、低消費電力を実現するには、結晶破壊を引き起こすことなく、結晶内をXイオンが移動できるように、Xイオンのイオン半径を最適化し、拡散パスが存在する構造を用いることが重要になる。
- [0128] 概要の項目で述べた材料及び結晶構造を第2化合物12Bとして用いた場合には、このような条件を満たし、低消費電力を実現するのに有効である。特に、V、Ti、Wなどの酸化物は、陽イオンの拡散とそれに伴う導電性の変化が広く知られているので、これらの酸化物は第2化合物として好適に用いられる。
- [0129] また、ウルフライト構造類様態あるいはシーライト構造類様態を有する第1化合物内では、陽イオンの移動が容易に生じるので、第1化合物として用いるのに好適である。
- [0130] 第2化合物の膜厚の好適な範囲について説明する。
- [0131] 空隙サイトによるXイオン収納の効果を得るためには、第2化合物の膜厚は、1nm以上の膜厚であることが好ましい。
- [0132] 一方、第2化合物の空隙サイトが第1化合物内のXイオン数よりも大きくなってしまうと、第2化合物の抵抗変化効果が小さくなってしまうので、第2化合物内の空隙サイト数は、同じ断面積内にある第1化合物内のXイオン数と同じかそれより少ないことが好ましい。
- [0133] 第1化合物内のXイオンの密度と第2化合物内の空隙サイトの密度は、概ね同じなので、第2化合物の膜厚は、第1化合物の膜厚と同程度か、それより小さいことが好ましい。
- [0134] 陰極側には、一般に、リセット動作をさらに促進するためのヒータ層(抵抗率約 10^{-5}

Ωcm以上の材料)を設けてもよい。

[0135] プローブメモリでは、陰極側に還元性の材料が析出するため、大気との反応を防ぐために、表面保護層を設けることが好ましい。

[0136] ヒータ層と表面保護層を、両方の機能を持つ1つの材料で構成することも可能である。例えば、アモルファスカーボン、ダイヤモンドライクカーボン、 SnO_2 などの半導体は、ヒータ機能と表面保護機能とを併せ持っている。

[0137] 再生に関しては、電流パルスを記録層12に流し、記録層12の抵抗値を検出することにより容易に行える。

[0138] 但し、電流パルスは、記録層12を構成する材料が抵抗変化を起こさない程度の微小な値であることが必要である。

[0139] 3. 実施の形態

次に、最良と思われるいくつかの実施の形態について説明する。

以下では、本発明の例を、プローブメモリに適用した場合、および半導体メモリに適用した場合の2つについて説明する。

[0140] (1) プローブメモリ

A. 構造

図4及び図5は、本発明の例に係るプローブメモリを示している。

[0141] XYスキャナー14上には、記録媒体が配置される。この記録媒体に対向する形でプローブアレイが配置される。

[0142] プローブアレイは、基板23と、基板23の一面側にアレイ状に配置される複数のプローブ(ヘッド)24とを有する。複数のプローブ24の各々は、例えば、カンチレバーから構成され、マルチプレクスドライバ25、26により駆動される。

[0143] 複数のプローブ24は、それぞれ、基板23内のマイクロアクチュエータを用いて個別に動作可能であるが、ここでは、全てをまとめて同じ動作をさせて記録媒体のデータエリアに対するアクセスを行う例を説明する。

[0144] まず、マルチプレクスドライバ25、26を用いて、全てのプローブ24をX方向に一定周期で往復動作させ、記録媒体のサーボエリアからY方向の位置情報を読み出す。Y方向の位置情報は、ドライバ15に転送される。

- [0145] ドライバ15は、この位置情報に基づいてXYスキャナー14を駆動し、記録媒体をY方向に移動させ、記録媒体とプローブとの位置決めを行う。
- [0146] 両者の位置決めが完了したら、データエリア上のプローブ24の全てに対して、同時、かつ、連続的に、データの読み出し又は書き込みを行う。
- [0147] データの読み出し及び書き込みは、プローブ24がX方向に往復動作していることから連続的に行われる。また、データの読み出し及び書き込みは、記録媒体のY方向の位置を順次変えることにより、データエリアに対して、一行ずつ、実施される。
- [0148] 尚、記録媒体をX方向に一定周期で往復運動させて記録媒体から位置情報を読み出し、プローブ24をY方向に移動させるようにしてもよい。
- [0149] 記録媒体は、例えば、基板20と、基板20上の電極層21と、電極層21上の記録層22とから構成される。
- [0150] 記録層22は、複数のデータエリア、並びに、複数のデータエリアのX方向の両端にそれぞれ配置されるサーボエリアを有する。複数のデータエリアは、記録層22の主要部を占める。
- [0151] サーボエリア内には、サーボバースト信号が記録される。サーボバースト信号は、データエリア内のY方向の位置情報を示している。
- [0152] 記録層22内には、これらの情報の他に、さらに、アドレスデータが記録されるアドレスエリア及び同期をとるためのプリアンプルエリアが配置される。
- [0153] データ及びサーボバースト信号は、記録ビット(電気抵抗変動)として記録層22に記録される。記録ビットの“1”，“0”情報は、記録層22の電気抵抗を検出することにより読み出す。
- [0154] 本例では、1つのデータエリアに対応して1つのプローブ(ヘッド)が設けられ、1つのサーボエリアに対して1つのプローブが設けられる。
- [0155] データエリアは、複数のトラックから構成される。アドレスエリアから読み出されるアドレス信号によりデータエリアのトラックが特定される。また、サーボエリアから読み出されるサーボバースト信号は、プローブ24をトラックの中心に移動させ、記録ビットの読み取り誤差をなくすためのものである。
- [0156] ここで、X方向をダウントラック方向、Y方向をトラック方向に対応させることにより、H

DDのヘッド位置制御技術を利用することが可能になる。

[0157] B. 記録／再生動作

図4及び図5のプローブメモリの記録／再生動作について説明する。

[0158] 図6は、記録(セット動作)時の状態について示している。

記録媒体は、基板(例えば、半導体チップ)20上の電極層21と、電極層21上の記録層22と、記録層22上の保護層13Bとから構成されるものとする。保護層13Bは、例えば、薄い絶縁体から構成される。

[0159] 記録動作は、記録層22の記録ビット27表面に電圧を印加し、記録ビット27の内部に電位勾配を発生させることにより行う。具体的には、電流／電圧パルスを記録ビット27に与えればよい。

[0160] ・ 第1例

第1例は、記録層に図1の材料を用いた場合である。

[0161] まず、図7に示すように、プローブ24の電位が電極層21の電位よりも相対的に低い状態を作る。電極層21を固定電位(例えば、接地電位)とすれば、プローブ24に負の電位を与えればよい。

[0162] 電流パルスは、例えば、電子発生源又はホットエレクトロン源を使用し、プローブ24から電極層21に向かって電子を放出することにより発生させる。あるいは、プローブ24を記録ビット27表面に接触させて電圧パルスを印加してもよい。

[0163] この時、例えば、記録層22の記録ビット27では、Xイオンの一部がプローブ(陰極)24側に移動し、結晶内のXイオンがOイオンに対して相対的に減少する。また、プローブ24側に移動したXイオンは、プローブ24から電子を受け取ってメタルとして析出する。

[0164] 記録ビット27では、Oイオンが過剰となり、結果的に、記録ビット27におけるXイオンの価数を上昇させる。つまり、記録ビット27は、相変化によるキャリアの注入により電子伝導性を有するようになるため、膜厚方向への抵抗が減少し、記録(セット動作)が完了する。

[0165] 尚、記録のための電流パルスは、プローブ24の電位が電極層21の電位よりも相対的に高い状態を作ることにより発生させることもできる。

[0166] 図8は、再生について示している。

再生に関しては、電流パルスを記録層22の記録ビット27に流し、記録ビット27の抵抗値を検出することにより行う。但し、電流パルスは、記録層22の記録ビット27を構成する材料が抵抗変化を起こさない程度の微小な値とする。

[0167] 例えば、センスアンプS/Aにより発生した読み出し電流(電流パルス)をプローブ24から記録ビット27に流し、センスアンプS/Aにより記録ビット27の抵抗値を測定する。

[0168] 本発明の例に係る材料を使用すれば、セット/リセット状態の抵抗値の差は、 10^3 以上を確保できる。

[0169] 尚、再生では、記録媒体上をプローブ24により走査(スキャン)することで、連続再生が可能となる。

[0170] 消去(リセット)動作に関しては、記録層22の記録ビット27を大電流パルスによりジュール加熱して、記録ビット27における酸化還元反応を促進させることにより行う。あるいは、セット動作時とは逆向きの電位差を与えるパルスを印加してもよい。

[0171] 消去動作は、記録ビット27ごとに行うこともできるし、複数の記録ビット27又はブロック単位で行うこともできる。

[0172] ・ 第2例

第2例は、記録層に図2の材料を用いた場合である。

[0173] まず、図9に示すように、プローブ24の電位が電極層21の電位よりも相対的に低い状態を作る。電極層21を固定電位(例えば、接地電位)とすれば、プローブ24に負の電位を与えればよい。

[0174] この時、記録層22の第1化合物(陽極側)12A内のXイオンの一部は、結晶中を移動し、第2化合物(陰極側)12Bの空隙サイトに収まる。これに伴い、第1化合物12A内のXイオンの価数が上昇し、第2化合物内12BのMイオンの価数が減少する。その結果、第1及び第2化合物12A, 12Bの結晶中に電導キャリアが発生し、両者は、共に、電気伝導性を有するようになる。

[0175] これにより、セット動作(記録)が完了する。

[0176] 尚、記録動作に関して、第1及び第2化合物12A, 12Bの位置関係を逆にすれば、

プローブ24の電位を電極層21の電位よりも相対的に高い状態にしてセット動作を実行することもできる。

[0177] 図10は、再生時の状態について示している。

再生動作は、電流パルス記録ビット27に流し、記録ビット27の抵抗値を検出することにより行う。但し、電流パルスは、記録ビット27を構成する材料が抵抗変化を起こさない程度の微小な値とする。

[0178] 例えば、センスアンプS/Aにより発生した読み出し電流(電流パルス)をプローブ24から記録層(記録ビット)22に流し、センスアンプS/Aにより記録ビットの抵抗値を測定する。既に説明した新材料を採用すると、セット/リセット状態の抵抗値の差は、 10^3 以上を確保できる。

[0179] 尚、再生動作は、プローブ24を走査(スキャン)させることで、連続的に行うことができる。

[0180] リセット(消去)動作は、記録層(記録ビット)22に大電流パルスを流すことにより発生するジュール熱及びその残留熱を利用して、Xイオンが第2化合物12B内の空隙サイトから第1化合物12A内に戻ろうとする作用を促進してやればよい。あるいは、セット動作時とは逆向きの電位差を与えるパルスを印加してもよい。

[0181] 消去動作は、記録ビット27ごとに行うこともできるし、複数の記録ビット27又はブロック単位で行うこともできる。

[0182] C. 実験例

サンプルとしては、図7に示す構造を有する記録媒体を使用し、評価は、先端の径が10nm以下に先鋭化されたプローブ対を使用すればよい。

[0183] 電極層21は、例えば、半導体基板上に形成されたPt膜とする。半導体基板と下部電極との接着性を高めるために、5nm程度のTiを接着層として用いてもよい。記録層22は、所望の組成比が得られるように成分を調整したターゲットを用い、ディスクの温度を600°C程度の高温に保持したまま、アルゴンと酸素の混合ガス中でRFマグネトロンスパッタを行うことにより、得ることができる。さらに、保護層として、例えば、ダイヤモンドカーボンを、CVD法により形成してもよい。各層の膜厚は、低抵抗状態と高抵抗状態の抵抗比、スイッチングに要するエネルギー、スイッチング速度などを最適

化するように設計できる。例えばスパッタ時間を調整することで、所望の膜厚を得ることができる。

- [0184] プローブ対の一方を保護層13Bに接触させ接地し、プローブ対の他方を下部電極層に接触させ、書き込み／消去を実行する。例えば、書き込みは、記録層22に、例えば、50nsec幅で、1Vの電圧パルスを印加することにより行う。一方で、例えば、消去は、記録層22に、例えば、200nsec幅で、0.2Vの電圧パルスを印加することにより行うことができる。
- [0185] また、書き込み／消去の合間に、プローブ対を用いて読み出しを実行する。読み出しは、記録層22に、10nsec幅で、0.1Vの電圧パルスを印加し、記録層(記録ビット)22の抵抗値を測定することにより行うことができる。
- [0186] 例えば、ウルフラマイト構造を有する NiWO_4 を記録層として用いた場合には、Niイオン、Wイオン、Oイオンが層状に存在するため、直線状のNiイオンの拡散パスがあり、Niイオンの拡散が効率的に生じる。また、Niイオンが拡散した後は、記録層内に残されたNiイオンの価数が3価に上昇し、記録層の低抵抗化を実現できる。このとき、6価で原子量の大きなWイオンは、Niイオンの有無にかかわらず、価数が変わらず、Oイオンとの結合長が変わらないため、Niイオンが拡散した後も結晶構造が安定に保持されやすい。また、電荷の中性条件を満たすためには、Niイオンがすべて拡散することはできないので、低抵抗状態での抵抗が過小になることはなく、Niイオンの拡散が容易に生じることとあいまって、スイッチングに要する電力を小さくすることができる。さらに、2価のNiイオンは4配位の構造をとりやすいので、容易にウルフラマイト構造を有する NiWO_4 を得ることができる。
- [0187] ウルフラマイト構造を有する NiWO_4 層に、例えば、ホランダイト構造を有する TiO_2 を第2化合物として積層して図9のような構造としてもよい。この場合には、前述の NiWO_4 単体としての長所に加えて、メタル状態のNiを電極界面に析出させる代わりに、Niイオンが TiO_2 の欠陥サイトに収納される。これに伴い、Tiの価数が減少することにより、第2化合物層の抵抗が高抵抗状態から、低抵抗状態へと変化する。従って、第1化合物と第2化合物を積層した場合にも、記録層全体として高抵抗状態と低抵抗状態間を相変化させることが可能である。

[0188] ・ 実験例1

ZrNをバッファ層として用い、第1化合物としてNiWO₄を用いた例を示す。

[0189] ZrNの製膜はn型(001)Si基板上に、Zrターゲット(径100mm)を用いて行った。製膜の前には予め、自然酸化膜は除去した。RFパワー60W、アルゴンガス97%、N₂ガス3%、全ガス圧0.3Pa、基板温度500℃にて、RFマグネトロンスパッタを行った結果、(100)配向したZrNが得られた。ZrNの膜厚は50nmとした。

[0190] 第1化合物としてNiWO₄を製膜した。ターゲットは製膜時に定比組成となるようにその混合比が調整されたターゲットを用いて、Ar(アルゴン)95%、O₂(酸素)5%の雰囲気中で、RFマグネトロンスパッタを行った。RFパワーは100W、全ガス圧は1.0Pa、基板温度は600℃とし、第1化合物NiWO₄の膜厚は10nmとした。このとき、NiWO₄の配向は主にac面配向であった。

[0191] 最後に保護膜13BとしてSnO₂を2nm製膜して、図6に示す構造を有する記録媒体をえた。

[0192] 評価は、先端の径が10nm以下に先鋭化されたプローブ対を使用して行った。

[0193] [評価方法1]

プローブの一方(プローブ1)を保護層13Bに接触させて接地させ、プローブの他方(プローブ2)をZrN膜に接触させて電圧を印加した。書き込みは、プローブ2に、例えば、10nsec幅で、0.8Vの電圧パルスを実加することにより行う。消去は、プローブ2に、例えば、100nsec幅で、0.2Vの電圧パルスを実加することにより行う。このように本実験例では、ZrNの導電率が高いため、ZrNを下部電極として機能させることが可能である。

[0194] 書き込み／消去の合間に、読み出しを実行した。読み出しは、プローブ2に、10nsec幅で、0.1Vの電圧パルスを実加し、記録層(記録ビット)22の抵抗値を測定することにより行った。

[0195] その結果、高抵抗状態の抵抗は10⁶Ω台、低抵抗状態の抵抗は10⁴Ω台であった。

[0196] [評価方法2]

続いて、パルス消去による評価を行う。この場合、書き込みは、プローブ2に、例えば、10nsec幅で、1.5 Vの電圧パルスを実加することにより行う。消去は、プローブ2に

、例えば、10nsec幅で、-1.5 Vの電圧パルスを印加することにより行う。

[0197] 書き込み／消去の合間に、読み出しを実行した。読み出しは、プローブ2に、10nsec幅で、0.1Vの電圧パルスを印加し、記録層(記録ビット)22の抵抗値を測定することにより行う。

[0198] その結果、高抵抗状態の抵抗は $10^6 \Omega$ 台、低抵抗状態の抵抗は $10^4 \Omega$ 台であった。

[0199] ・ 実験例2

実験例1と同様の方法により、n型(001)Si基板上に、(100)配向したZrNをバッファ層としてac面配向した10nm厚の NiWO_4 膜を製膜した。

[0200] さらに、Tiターゲット(径100mm)を用いて、Ar(アルゴン)95%、 O_2 (酸素)5%の雰囲気中で、RFマグネトロンスパッタを行い、 TiO_2 膜をえた。RFパワーは50W、全ガス圧は1.0Pa、基板温度は600°Cとし、第2化合物 TiO_2 の膜厚は3nmとした。この TiO_2 を解析した結果、ホランダイト構造をしており、c軸配向に近かった。

[0201] さらに、保護膜13Bとして SnO_2 を2nm製膜して、図9に示す構造を有する記録媒体をえた。

[0202] 実験例1の評価方法1と同様の方法で評価した結果、高抵抗状態の抵抗は $10^{10} \Omega$ 台、低抵抗状態の抵抗は $10^5 \Omega$ 台であった。

[0203] 同じく実験例1の評価方法2と同様の方法で評価した結果、高抵抗状態の抵抗は $10^{10} \Omega$ 台、低抵抗状態の抵抗は $10^5 \Omega$ 台であった。

[0204] ・ 比較例

比較例では、記録層の第1化合物をNiOとした点を除き、第1実験例のサンプルと同じものを使用する。NiOは(100)配向させたVN膜上に、NiOターゲット(径100mm)を用いて、Ar(アルゴン)95%、 O_2 (酸素)5%の雰囲気中で、RFマグネトロンスパッタを行い、製膜した。RFパワーは100W、全ガス圧は1.0Pa、基板温度は400°Cとし、第1化合物NiOの膜厚は10nmとした。このとき、NiOの配向は主に(100)配向であった。

[0205] 本比較例では、第1実験例と同様に10ns、1.5Vのパルスを印加した場合には書き込み／消去を行うことができなかったため、以下の条件にて書き込み／消去を行った。

[0206] [評価方法1']

書き込みは、プローブ2に、10nsec幅で、8Vの電圧パルスを印加することにより行う。消去は、プローブ2に、1 μ sec幅で、2Vの電圧パルスを印加することにより行う。

[0207] 書き込み／消去の合間に、読み出しを実行した。読み出しは、プローブ2に、10nsec幅で、0.1Vの電圧パルスを印加し、記録層(記録ビット)22の抵抗値を測定することにより行った。

[0208] その結果、高抵抗状態の抵抗は $10^7 \Omega$ 台、低抵抗状態の抵抗は $10^4 \Omega$ 台であった。

[0209] [評価方法2']

続いて、パルス消去による評価を行う。この場合、書き込みは、プローブ2に、例えば、10nsec幅で、5 Vの電圧パルスを印加することにより行う。消去は、プローブ2に、例えば、10nsec幅で、-5 Vの電圧パルスを印加することにより行う。

[0210] 書き込み／消去の合間に、読み出しを実行した。読み出しは、プローブ2に、10nsec幅で、0.1Vの電圧パルスを印加し、記録層(記録ビット)22の抵抗値を測定することにより行う。

[0211] その結果、高抵抗状態の抵抗は $10^7 \Omega$ 台、低抵抗状態の抵抗は $10^4 \Omega$ 台であった。

[0212] このように、記録層としてNaCl構造を有するNiOを用いた場合には、陽イオンの拡散が生じにくいため、書き込み／消去に大きな電圧を要するという欠点がある。D. まとめ

このようなプローブメモリによれば、現在のハードディスクやフラッシュメモリよりも高記録密度及び低消費電力を実現できる。

[0213] (2) 半導体メモリ

A. 構造

図11は、本発明の例に係るクロスポイント型半導体メモリを示している。

[0214] ワード線 $WLi-1$, WLi , $WLi+1$ は、X方向に延び、ビット線 $BLj-1$, BLj , $BLj+1$ は、Y方向に延びる。

[0215] ワード線 $WLi-1$, WLi , $WLi+1$ の一端は、選択スイッチとしてのMOSTランジスタRSWを経由してワード線ドライバ&デコーダ31に接続され、ビット線 $BLj-1$, BLj , $BLj+1$ の一端は、選択スイッチとしてのMOSTランジスタCSWを経由してビット線ドライバ&デコーダ&読み出し回路32に接続される。

- [0216] MOSトランジスタRSWのゲートには、1本のワード線(ロウ)を選択するための選択信号 $Ri-1$, Ri , $Ri+1$ が入力され、MOSトランジスタCSWのゲートには、1本のビット線(カラム)を選択するための選択信号 $Ci-1$, Ci , $Ci+1$ が入力される。
- [0217] メモリセル33は、ワード線 $WLi-1$, WLi , $WLi+1$ とビット線 $BLj-1$, BLj , $BLj+1$ との交差部に配置される。いわゆるクロスポイント型セルアレイ構造である。
- [0218] メモリセル33には、記録／再生時における回り込み電流(sneak current)を防止するためのダイオード34が付加される。
- [0219] 図12は、図11の半導体メモリのメモリセルアレイ部の構造を示している。
- [0220] 半導体チップ30上には、ワード線 $WLi-1$, WLi , $WLi+1$ とビット線 $BLj-1$, BLj , $BLj+1$ が配置され、これら配線の交差部にメモリセル33及びダイオード34が配置される。
- [0221] このようなクロスポイント型セルアレイ構造の特長は、メモリセル33に個別にMOSトランジスタを接続する必要がないため、高集積化に有利な点にある。例えば、図14及び図15に示すように、メモリセル33を積み重ねて、メモリセルアレイを3次元構造にすることも可能である。
- [0222] メモリセル33は、例えば、図13に示すように、記録層22、保護層13B及びヒータ層35のスタック構造から構成される。1つのメモリセル33により1ビットデータを記憶する。また、ダイオード34は、ワード線 WLi とメモリセル33との間に配置される。ここで、バッファ層をワード線 WLi とダイオード34との間に配置してもよい。また、バッファ層をビット線 BLj と保護層13Bとの間に配置してもよい。
- [0223] B. 記録／再生動作
- 図11乃至図13を用いて記録／再生動作を説明する。
- ここでは、点線Aで囲んだメモリセル33を選択し、これについて記録／再生動作を実行するものとする。
- [0224] ・ 第1例
- 第1例は、記録層に図1の材料を用いた場合である。
- [0225] 記録(セット動作)は、選択されたメモリセル33に電圧を印加し、そのメモリセル33内に電位勾配を発生させて電流パルスを流せばよい。例えば、ワード線 WLi の

電位がビット線BLjの電位よりも相対的に低い状態を作る。ビット線BLjを固定電位（例えば、接地電位）とすれば、ワード線WLiに負の電位を与えればよい。

[0226] この時、点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33では、Xイオンの一部がワード線（陰極）WLi側に移動し、結晶内のXイオンがOイオンに対して相対的に減少する。また、ワード線WLi側に移動したXイオンは、ワード線WLiから電子を受け取ってメタルとして析出する。

[0227] 点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33では、Oイオンが過剰となり、結果的に、結晶内におけるXイオンの価数を上昇させる。つまり、点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33は、相変化によるキャリアの注入により電子伝導性を有するようになるため、記録（セット動作）が完了する。

[0228] 尚、記録時には、非選択のワード線WLi-1, WLi+1及び非選択のビット線BLj-1, BLj+1については、全て同電位にバイアスしておくことが好ましい。

[0229] また、記録前のスタンバイ時には、全てのワード線WLi-1, WLi, WLi+1及び全てのビット線BLj-1, BLj, BLj+1をプリチャージしておくことが好ましい。

[0230] また、記録のための電流パルスは、ワード線WLiの電位がビット線BLjの電位よりも相対的に高い状態を作ることにより発生させてもよい。

[0231] 再生に関しては、電流パルスを点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33に流し、そのメモリセル33の抵抗値を検出することにより行う。但し、電流パルスは、メモリセル33を構成する材料が抵抗変化を起こさない程度の微小な値とすることが必要である。

[0232] 例えば、読み出し回路により発生した読み出し電流（電流パルス）をビット線BLjから点線Aで囲まれたメモリセル33に流し、読み出し回路によりそのメモリセル33の抵抗値を測定する。既に説明した新材料を採用すれば、セット／リセット状態の抵抗値の差は、 10^3 以上を確保できる。

[0233] 消去（リセット）動作に関しては、点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33を大電流パルスによりジュール加熱して、そのメモリセル33における酸化還元反応を促進させることにより行う。

[0234] ・ 第2例

第2例は、記録層に図2の材料を用いた場合である。

- [0235] 記録動作(セット動作)は、選択されたメモリセル33に電圧を印加し、そのメモリセル33内に電位勾配を発生させて電流パルスを流せばよい。例えば、ワード線WLiの電位をビット線BLjの電位よりも相対的に低くする。ビット線BLjを固定電位(例えば、接地電位)とすれば、ワード線WLiに負の電位を与えればよい。
- [0236] この時、点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33では、第1化合物内のXイオンの一部が第2化合物の空隙サイトに移動する。このため、第1化合物内のXイオンの価数が上昇し、第2化合物内のMイオンの価数が減少する。その結果、第1及び第2化合物の結晶中に電導キャリアが発生し、両者は、共に、電気伝導性を有するようになる。
- [0237] これにより、セット動作(記録)が完了する。
- [0238] 尚、記録時には、非選択のワード線WLi-1, WLi+1及び非選択のビット線BLj-1, BLj+1については、全て同電位にバイアスしておくことが好ましい。
- [0239] また、記録前のスタンバイ時には、全てのワード線WLi-1, WLi, WLi+1及び全てのビット線BLj-1, BLj, BLj+1をプリチャージしておくことが好ましい。
- [0240] 電流パルスは、ワード線WLiの電位がビット線BLjの電位よりも相対的に高い状態を作ることにより発生させてもよい。
- [0241] 再生動作は、電流パルスを点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33に流し、そのメモリセル33の抵抗値を検出することにより行う。但し、電流パルスは、メモリセル33を構成する材料が抵抗変化を起こさない程度の微小な値とすることが必要である。
- [0242] 例えば、読み出し回路により発生した読み出し電流(電流パルス)をビット線BLjから点線Aで囲まれたメモリセル33に流し、読み出し回路によりそのメモリセル33の抵抗値を測定する。既に説明した新材料を採用すれば、セット/リセット状態の抵抗値の差は、 10^3 以上を確保できる。
- [0243] リセット(消去)動作は、点線Aで囲まれた選択されたメモリセル33に大電流パルスを流すことにより発生するジュール熱及びその残留熱を利用して、Xイオン元素が第2化合物内の空隙サイトから第1化合物内に戻ろうとする作用を促進してやればよい。

- [0244] ここで、ワード線WLiおよびビット線BLjの交差部に形成された記録層22内が、多結晶状態あるいは単結晶状態で存在すると、結晶内で拡散イオンの移動が容易に生じるので好ましい。しかし、このような場合でも、各交差部で結晶粒の大きさが大幅に異なると、各交差部における記録層の特性がばらつく可能性がある。従って、各交差部において、結晶粒の大きさは、ほぼ単一であることが好ましく、その分布は単一のピークを有する分布に従うことが好ましい。ただし、各交差部の境界で切断された結晶粒の大きさは分布を得る際に考慮しないものとする。結晶構造内での拡散イオンの移動を利用するためには、結晶粒の記録膜断面方向のサイズは3nm以上が好ましく、5nm以上であることがより好ましい。交差部のサイズを20nm程度より小さくなるとすると、各交差部に含まれる結晶粒の数は10以下であることが好ましい。さらに、結晶粒数は4以下であることがより好ましい。
- [0245] 次に、結晶粒の膜厚方向のサイズを考える。結晶構造内での拡散により効率的に抵抗変化を生ぜしめるためには、結晶粒の膜厚方向のサイズは膜厚と同程度以上であることが好ましい。しかし、第2化合物を積層していないときには、記録層には、第1化合物の結晶部と上下してわずかなアモルファス部があってもよい。これを図30及び図31を用いて説明する。図1を用いて説明したとおり、Aイオンは拡散パスを經由して拡散した後、記録層内部にA金属として析出する。このとき、Aイオンが第1化合物の結晶粒の端部まで拡散し、アモルファス状態にある第1化合物との境界部に析出すると、Aイオンが占める空隙があるという点で、好ましい。しかるに、アモルファス状態にある層の膜厚 t_1 が厚くなりすぎると、記録層全体が効率的に抵抗変化しない。一般にアモルファス部の抵抗は第1化合物が絶縁状態にある場合と導体状態にある場合の抵抗の間の値をとる。Aイオンの移動によるアモルファス層の抵抗変化は大きくないので、記録膜の抵抗変化を1桁程度とするためには、アモルファス層の膜厚 t_1 は t_2 の $1/10$ 以下であることが好ましい。
- [0246] このようなアモルファス層は、第1化合物の上部にあっても下部にあってもよいが、第1化合物を所望の方向に配向するためには、一般に第1化合物と格子定数の一致する下部層を用いて配向制御するため、アモルファス部は第1化合物の上部にあることが好ましい。

[0247] また、アモルファス層は、記録層に接した次の層を製膜するときにもよい。このような場合には、アモルファス層の組成は、第1化合物内の組成とは異なり、記録層に接した次の層の材料を一部含むことになり、記録膜材料と次の層との接着性を高める効果を有する。この場合、アモルファス層の膜厚 t_1 は10nm以下となる。 t_1 は3nm以下であることがより好ましい。

[0248] 続いて、各交差部の境界に関して考察する。記録層を一様に製膜した後、記録層をワード線と同じ形状に加工する、というプロセスを経ると、記録層の加工面の特性が結晶内部の特性と異なる可能性がある。この影響を回避する方法としては、製膜時に絶縁体となる記録層を用い、一様な記録層を加工することなく用いる方法がある。この場合、図28に示すように、ワード線間を予め絶縁性材料で埋め込んでいる場合には、記録層をワード線上と絶縁性材料上に製膜すればよい。あるいは、記録膜材料がワード線間の絶縁性材料として機能する場合には、図29に示すように記録層をワード線上と基板上に製膜すればよい。記録層を製膜する前に任意の膜を製膜することができ、図28および図29では、記録層を製膜する前に、記録層材料の拡散を抑制するバッファ層を製膜した例を示した。バッファ層が絶縁性材料からなる場合、予めバッファ層を記録層材料の下部全体に設けてもよい。図28および図29では、記録膜が一様な場合を示したが、記録層がビット線、あるいはワード線の方にのみ加工されている場合、各交差部よりも大きく加工されている場合などは、同様に加工面の影響を軽減させることができる。

[0249] C. まとめ

このような半導体メモリによれば、現在のハードディスクやフラッシュメモリよりも高記録密度及び低消費電力を実現できる。

[0250] 4. フラッシュメモリへの適用

(1) 構造

本発明の例は、フラッシュメモリに適用することも可能である。

[0251] 図16は、フラッシュメモリのメモリセルを示している。

[0252] フラッシュメモリのメモリセルは、MIS(metal-insulator-semiconductor)トランジスタから構成される。

[0253] 半導体基板41の表面領域には、拡散層42が形成される。拡散層42の間のチャンネル領域上には、ゲート絶縁層43が形成される。ゲート絶縁層43上には、本発明の例に係る記録層(ReRAM: Resistive RAM)44が形成される。記録層44上には、コントロールゲート電極45が形成される。

[0254] 半導体基板41は、ウェル領域でもよく、また、半導体基板41と拡散層42とは、互いに逆の導電性を有する。コントロールゲート電極45は、ワード線となり、例えば、導電性ポリシリコンから構成される。

[0255] 記録層44は、図1、図2又は図3に示す材料から構成される。

[0256] (2) 基本動作

図16を用いて基本動作について説明する。

セット(書き込み)動作は、コントロールゲート電極45に電位V1を与え、半導体基板41に電位V2を与えることにより実行する。

[0257] 電位V1, V2の差は、記録層44が相変化又は抵抗変化するのに十分な大きさであることが必要であるが、その向きについては、特に、限定されない。

[0258] 即ち、 $V1 > V2$ および $V1 < V2$ のいずれでもよい。

[0259] 例えば、初期状態(リセット状態)において、記録層44が絶縁体(抵抗大)であると仮定すると、実質的にゲート絶縁層43が厚くなったことになるため、メモリセル(MISトランジスタ)の閾値は、高くなる。

[0260] この状態から電位V1, V2を与えて記録層44を導電体(抵抗小)に変化させると、実質的にゲート絶縁層43が薄くなったことになるため、メモリセル(MISトランジスタ)の閾値は、低くなる。

[0261] 尚、電位V2は、半導体基板41に与えたが、これに代えて、メモリセルのチャンネル領域に拡散層42から電位V2を転送するようにしてもよい。

[0262] リセット(消去)動作は、コントロールゲート電極45に電位V1'を与え、拡散層42の一方に電位V3を与え、拡散層42の他方に電位V4($< V3$)を与えることにより実行する。

[0263] 電位V1'は、セット状態のメモリセルの閾値を越える値にする。

[0264] この時、メモリセルは、オンになり、電子が拡散層42の他方から一方に向かって流

れると共に、ホットエレクトロンが発生する。このホットエレクトロンは、ゲート絶縁層43を介して記録層44に注入されるため、記録層44の温度が上昇する。

[0265] これにより、記録層44は、導電体(抵抗小)から絶縁体(抵抗大)に変化するため、実質的にゲート絶縁層43が厚くなったことになり、メモリセル(MISTランジスタ)の閾値は、高くなる。

[0266] このように、フラッシュメモリと類似した原理により、メモリセルの閾値を変えることができるため、フラッシュメモリの技術を利用して、本発明の例に係る情報記録再生装置を実用化できる。

[0267] (3) NAND型フラッシュメモリ

図17は、NANDセルユニットの回路図を示している。図18は、本発明の例に係るNANDセルユニットの構造を示している。

[0268] P型半導体基板41a内には、N型ウェル領域41b及びP型ウェル領域41cが形成される。P型ウェル領域41c内に、本発明の例に係るNANDセルユニットが形成される。

[0269] NANDセルユニットは、直列接続される複数のメモリセルMCからなるNANDストリングと、その両端に1つずつ接続される合計2つのセレクトゲートランジスタSTとから構成される。

[0270] メモリセルMC及びセレクトゲートランジスタSTは、同じ構造を有する。具体的には、これらは、N型拡散層42と、N型拡散層42の間のチャネル領域上のゲート絶縁層43と、ゲート絶縁層43上の記録層(ReRAM)44と、記録層44上のコントロールゲート電極45とから構成される。

[0271] メモリセルMCの記録層44の状態(絶縁体／導電体)は、上述の基本動作により変化させることが可能である。これに対し、セレクトゲートランジスタSTの記録層44は、セット状態、即ち、導電体(抵抗小)に固定される。

[0272] セレクトゲートランジスタSTの1つは、ソース線SLに接続され、他の1つは、ビット線BLに接続される。

[0273] セット(書き込み)動作前には、NANDセルユニット内の全てのメモリセルは、リセット状態(抵抗大)になっているものとする。

- [0274] セット(書き込み)動作は、ソース線SL側のメモリセルMCからビット線BL側のメモリセルに向かって1つずつ順番に行われる。
- [0275] 選択されたワード線(コントロールゲート電極)WLに書き込み電位としてV1(プラス電位)を与え、非選択のワード線WLに転送電位(メモリセルMCがオンになる電位)としてVpassを与える。
- [0276] ソース線SL側のセレクトゲートトランジスタSTをオフ、ビット線BL側のセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、ビット線BLから選択されたメモリセルMCのチャネル領域にプログラムデータを転送する。
- [0277] 例えば、プログラムデータが“1”のときは、選択されたメモリセルMCのチャネル領域に書き込み禁止電位(例えば、V1と同じ程度の電位)を転送し、選択されたメモリセルMCの記録層44の抵抗値が高い状態から低い状態に変化しないようにする。
- [0278] また、プログラムデータが“0”のときは、選択されたメモリセルMCのチャネル領域にV2(<V1)を転送し、選択されたメモリセルMCの記録層44の抵抗値を高い状態から低い状態に変化させる。
- [0279] リセット(消去)動作では、例えば、全てのワード線(コントロールゲート電極)WLにV1'を与え、NANDセルユニット内の全てのメモリセルMCをオンにする。また、2つのセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、ビット線BLにV3を与え、ソース線SLにV4(<V3)を与える。
- [0280] この時、ホットエレクトロンがNANDセルユニット内の全てのメモリセルMCの記録層44に注入されるため、NANDセルユニット内の全てのメモリセルMCに対して一括してリセット動作が実行される。
- [0281] 読み出し動作は、選択されたワード線(コントロールゲート電極)WLに読み出し電位(プラス電位)を与え、非選択のワード線(コントロールゲート電極)WLには、メモリセルMCがデータ“0”、“1”によらず必ずオンになる電位を与える。
- [0282] また、2つのセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、NANDストリングに読み出し電流を供給する。
- [0283] 選択されたメモリセルMCは、読み出し電位が印加されると、それに記憶されたデータの値に応じてオン又はオフになるため、例えば、読み出し電流の変化を検出するこ

とにより、データを読み出すことができる。

- [0284] 尚、図18の構造では、セレクトゲートトランジスタSTは、メモリセルMCと同じ構造を有しているが、例えば、図19に示すように、セレクトゲートトランジスタSTについては、記録層を形成せずに、通常のMISトランジスタとすることも可能である。
- [0285] 図20は、NAND型フラッシュメモリの変形例である。
- [0286] この変形例は、NANDストリングを構成する複数のメモリセルMCのゲート絶縁層がP型半導体層47に置き換えられている点に特徴を有する。
- [0287] 高集積化が進み、メモリセルMCが微細化されると、電圧を与えていない状態で、P型半導体層47は、空乏層で満たされることになる。
- [0288] セット(書き込み)時には、選択されたメモリセルMCのコントロールゲート電極45にプラスの書き込み電位(例えば、3.5V)を与え、かつ、非選択のメモリセルMCのコントロールゲート電極45にプラスの転送電位(例えば、1V)を与える。
- [0289] この時、NANDストリング内の複数のメモリセルMCのP型ウェル領域41cの表面がP型からN型に反転し、チャンネルが形成される。
- [0290] そこで、上述したように、ビット線BL側のセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、ビット線BLから選択されたメモリセルMCのチャンネル領域にプログラムデータ“0”を転送すれば、セット動作を行うことができる。
- [0291] リセット(消去)は、例えば、全てのコントロールゲート電極45にマイナスの消去電位(例えば、-3.5V)を与え、P型ウェル領域41c及びP型半導体層47に接地電位(0V)を与えれば、NANDストリングを構成する全てのメモリセルMCに対して一括して行うことができる。
- [0292] 読み出し時には、選択されたメモリセルMCのコントロールゲート電極45にプラスの読み出し電位(例えば、0.5V)を与え、かつ、非選択のメモリセルMCのコントロールゲート電極45に、メモリセルMCがデータ“0”、“1”によらず必ずオンになる転送電位(例えば、1V)を与える。
- [0293] 但し、“1”状態のメモリセルMCの閾値電圧 V_{th}^1 は、 $0V < V_{th}^1 < 0.5V$ の範囲内にあるものとし、“0”状態のメモリセルMCの閾値電圧 V_{th}^0 は、 $0.5V < V_{th}^0 < 1V$ の範囲内にあるものとする。

- [0294] また、2つのセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、NANDストリングに読み出し電流を供給する。
- [0295] このような状態にすれば、選択されたメモリセルMCに記憶されたデータの値に応じてNANDストリングに流れる電流量が変わるため、この変化を検出することにより、データを読み出すことができる。
- [0296] 尚、この変形例においては、P型半導体層47のホールドープ量がP型ウェル領域41cのそれよりも多く、かつ、P型半導体層47のフェルミレベルがP型ウェル領域41cのそれよりも0.5V程度深くなっていることが望ましい。
- [0297] これは、コントロールゲート電極45にプラスの電位を与えたときに、N型拡散層42間のP型ウェル領域41cの表面部分からP型からN型への反転が開始し、チャンネルが形成されるようにするためである。
- [0298] このようにすることで、例えば、書き込み時には、非選択のメモリセルMCのチャンネルは、P型ウェル領域41cとP型半導体層47の界面のみに形成され、読み出し時には、NANDストリング内の複数のメモリセルMCのチャンネルは、P型ウェル領域41cとP型半導体層47の界面のみに形成される。
- [0299] つまり、メモリセルMCの記録層44が導電体(セット状態)であっても、拡散層42とコントロールゲート電極45とが短絡することはない。
- [0300] (4) NOR型フラッシュメモリ
- 図21は、NORセルユニットの回路図を示している。図22は、本発明の例に係るNORセルユニットの構造を示している。
- [0301] P型半導体基板41a内には、N型ウェル領域41b及びP型ウェル領域41cが形成される。P型ウェル領域41c内に、本発明の例に係るNORセルが形成される。
- [0302] NORセルは、ビット線BLとソース線SLとの間に接続される1つのメモリセル(MISトランジスタ)MCから構成される。
- [0303] メモリセルMCは、N型拡散層42と、N型拡散層42の間のチャンネル領域上のゲート絶縁層43と、ゲート絶縁層43上の記録層(ReRAM)44と、記録層44上のコントロールゲート電極45とから構成される。
- [0304] メモリセルMCの記録層44の状態(絶縁体／導電体)は、上述の基本動作により変

化させることが可能である。

[0305] (5) 2トラ型フラッシュメモリ

図23は、2トラセルユニットの回路図を示している。図24は、本発明の例に係る2トラセルユニットの構造を示している。

[0306] 2トラセルユニットは、NANDセルユニットの特徴とNORセルの特徴とを併せ持った新たなセル構造として最近開発されたものである。

[0307] P型半導体基板41a内には、N型ウェル領域41b及びP型ウェル領域41cが形成される。P型ウェル領域41c内に、本発明の例に係る2トラセルユニットが形成される。

[0308] 2トラセルユニットは、直列接続される1つのメモリセルMCと1つのセレクトゲートトランジスタSTとから構成される。

[0309] メモリセルMC及びセレクトゲートトランジスタSTは、同じ構造を有する。具体的には、これらは、N型拡散層42と、N型拡散層42の間のチャネル領域上のゲート絶縁層43と、ゲート絶縁層43上の記録層(ReRAM)44と、記録層44上のコントロールゲート電極45とから構成される。

[0310] メモリセルMCの記録層44の状態(絶縁体／導電体)は、上述の基本動作により変化させることが可能である。これに対し、セレクトゲートトランジスタSTの記録層44は、セット状態、即ち、導電体(抵抗小)に固定される。

[0311] セレクトゲートトランジスタSTは、ソース線SLに接続され、メモリセルMCは、ビット線BLに接続される。

[0312] メモリセルMCの記録層44の状態(絶縁体／導電体)は、上述の基本動作により変化させることが可能である。

[0313] 図24の構造では、セレクトゲートトランジスタSTは、メモリセルMCと同じ構造を有しているが、例えば、図25に示すように、セレクトゲートトランジスタSTについては、記録層を形成せずに、通常のMISTランジスタとすることも可能である。

5. その他

本発明の例によれば、情報記録(書き込み)は、電場が印加された部位(記録単位)のみで行われるため、極めて微細な領域に、極めて小さな消費電力で情報を記録できる。

[0314] また、消去は、熱を印加することにより行うが、本発明の例で提案する材料を用いれば酸化物の構造変化がほとんど生じないため、小さな消費電力で消去が可能となる。あるいは、消去は記録時と逆向きの電場を印加して行うこともできる。この場合には、熱の拡散というエネルギーロスが少ないため、より小さな消費電力で消去が可能となる。

[0315] また、価数の大きな陽イオンを用いて母体構造を構成することにより、陽イオンの拡散により母体構造が変化を受けにくく、かつ、熱的に安定な母体構造とした。

[0316] このように、本発明の例によれば、極めて単純な仕組みであるにもかかわらず、従来技術では到達することのできない記録密度による情報記録を可能とする。従って、本発明の例は、現在の不揮発性メモリの記録密度の壁を打ち破る次世代技術として産業上のメリットは多大である。

[0317] 本発明の例は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、各構成要素を変形して具体化できる。また、上述の実施の形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより種々の発明を構成できる。例えば、上述の実施の形態に開示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよいし、異なる実施の形態の構成要素を適宜組み合わせてもよい。

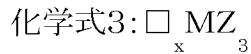
産業上の利用可能性

[0318] 本発明は、高記録密度の次世代情報記録再生装置に有用である。

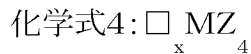
請求の範囲

- [1] 記録層と、前記記録層に電圧を印加して前記記録層に相変化を発生させて情報を記録する手段とを具備し、前記記録層は少なくともウルフライト構造類様態あるいはシーライト構造類様態を有する第1化合物を含むように構成されることを特徴とする情報記録再生装置。
- [2] 前記第1化合物は、少なくとも化学式1: $X_a Y_b O_4$ ($0.5 \leq a \leq 1.1$, $0.7 \leq b \leq 1.1$) で表される材料から構成され、
Xは、少なくとも1種の、電子が不完全に満たされたd軌道を有する遷移元素を含むことを特徴とする請求項1に記載の情報記録再生装置。
- [3] 前記Yは、Mo、Wのグループから選択される少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする請求項2に記載の情報記録再生装置。
- [4] 前記Yは、少なくともWを含むことを特徴とする請求項2に記載の情報記録再生装置。
- [5] 前記Xは、Ti、V、Mn、Fe、Co、Niのグループから選択される少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする請求項2に記載の情報記録再生装置。
- [6] 前記Xは、Fe、Co、Niのいずれかから選択される少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする請求項2に記載の情報記録再生装置。
- [7] 前記Xは、FeあるいはNiのいずれかから選択される少なくとも1種類の元素を含むことを特徴とする請求項2に記載の情報記録再生装置。
- [8] 前記第1化合物がウルフライト構造を有し、前記記録層のa軸は、膜面に対して水平或いは水平から45度以内の範囲に配向していることを特徴とする請求項1に記載の情報記録再生装置。
- [9] 前記第1化合物に接して、陽イオンを収容できる空隙サイトを有する第2化合物を有することを特徴とする請求項1に記載の情報記録再生装置。
- [10] 前記第2化合物は、
化学式2: $\square_x MZ_2$
但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイトであり、Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Ta、Mo、W、Re、Ru、Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ

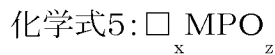
含み、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、 $0.3 \leq x \leq 1$ である。



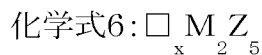
但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイトであり、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、 $1 \leq x \leq 2$ である。



但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイトであり、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、 $1 \leq x \leq 2$ である。



但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイトであり、Mは、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、Pは、リン元素であり、Oは、酸素元素であり、 $0.3 \leq x \leq 3$ 、 $4 \leq z \leq 6$ である。



但し、 $\square$ は、前記Xイオンが収容される空隙サイトであり、Mは、V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Rhから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、Zは、O, S, Se, N, Cl, Br, Iから選ばれる少なくとも1種類の元素をそれぞれ含み、 $1 \leq x \leq 2$ である。

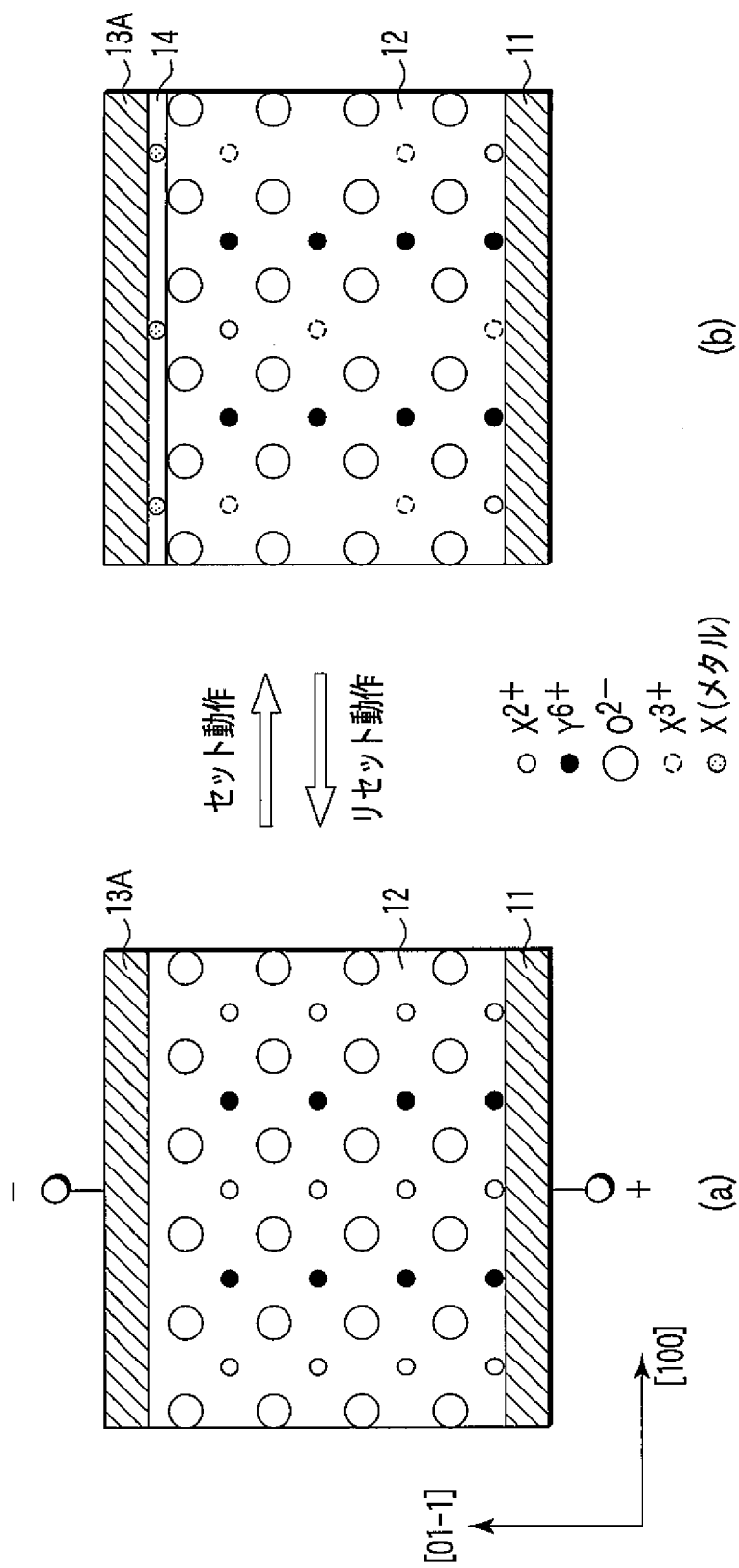
のうちの1つであることを特徴とする請求項9に記載の情報記録再生装置。

- [11] 前記第2化合物は、ホランダイト構造、ラムスデライト構造、アナターゼ構造、ブルッカイト構造、パイロルース構造、 ReO_3 構造、 $\text{MoO}_{1.5}\text{PO}_4$ 構造、 $\text{TiO}_{0.5}\text{PO}_4$ 構造及び FePO_4 構造、 β MnO_2 構造、 γ MnO_2 構造、 λ MnO_2 構造のうちの1つを有していることを特徴とする請求項9に記載の情報記録再生装置。

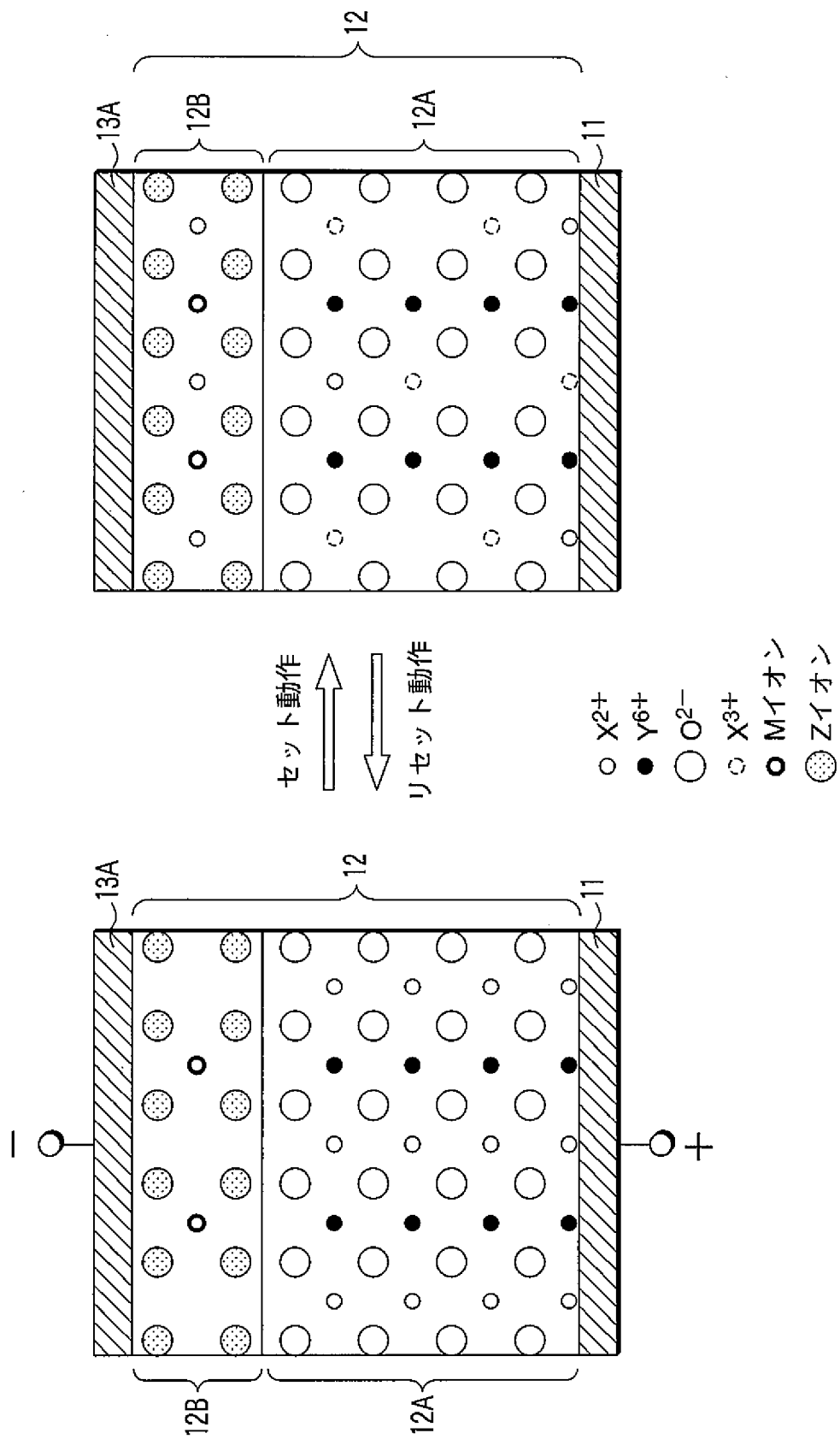
- [12] 前記第2化合物は、ラムスデライト構造、ホランダイト構造のうちの1つを有していることを特徴とする請求項9に記載の情報記録再生装置。

- [13] 前記第1化合物の電子のフェルミ準位は、前記第2化合物の電子のフェルミ準位よりも低いことを特徴とする請求項9に記載の情報記録再生装置。
- [14] 前記手段は、前記記録層の記録単位に対して前記電圧を局所的に印加するためのプローブを含むことを特徴とする請求項1に記載の情報記録再生装置。
- [15] 前記手段は、前記記録層を挟み込むワード線及びビット線を含むことを特徴とする請求項1に記載の情報記録再生装置。
- [16] 前記手段は、MISTランジスタを含み、前記記録層は、前記MISTランジスタのゲート電極とゲート絶縁層との間に配置されることを特徴とする請求項1に記載の情報記録再生装置。
- [17] 前記手段は、第1導電型半導体基板内の2つの第2導電型拡散層と、前記2つの第2導電型拡散層の間の前記第1導電型半導体基板上の第1導電型半導体層と、前記2つの第2導電型拡散層間における導通／非導通を制御するゲート電極とを含み、前記記録層は、前記ゲート電極と前記第1導電型半導体層との間に配置されることを特徴とする請求項1に記載の情報記録再生装置。

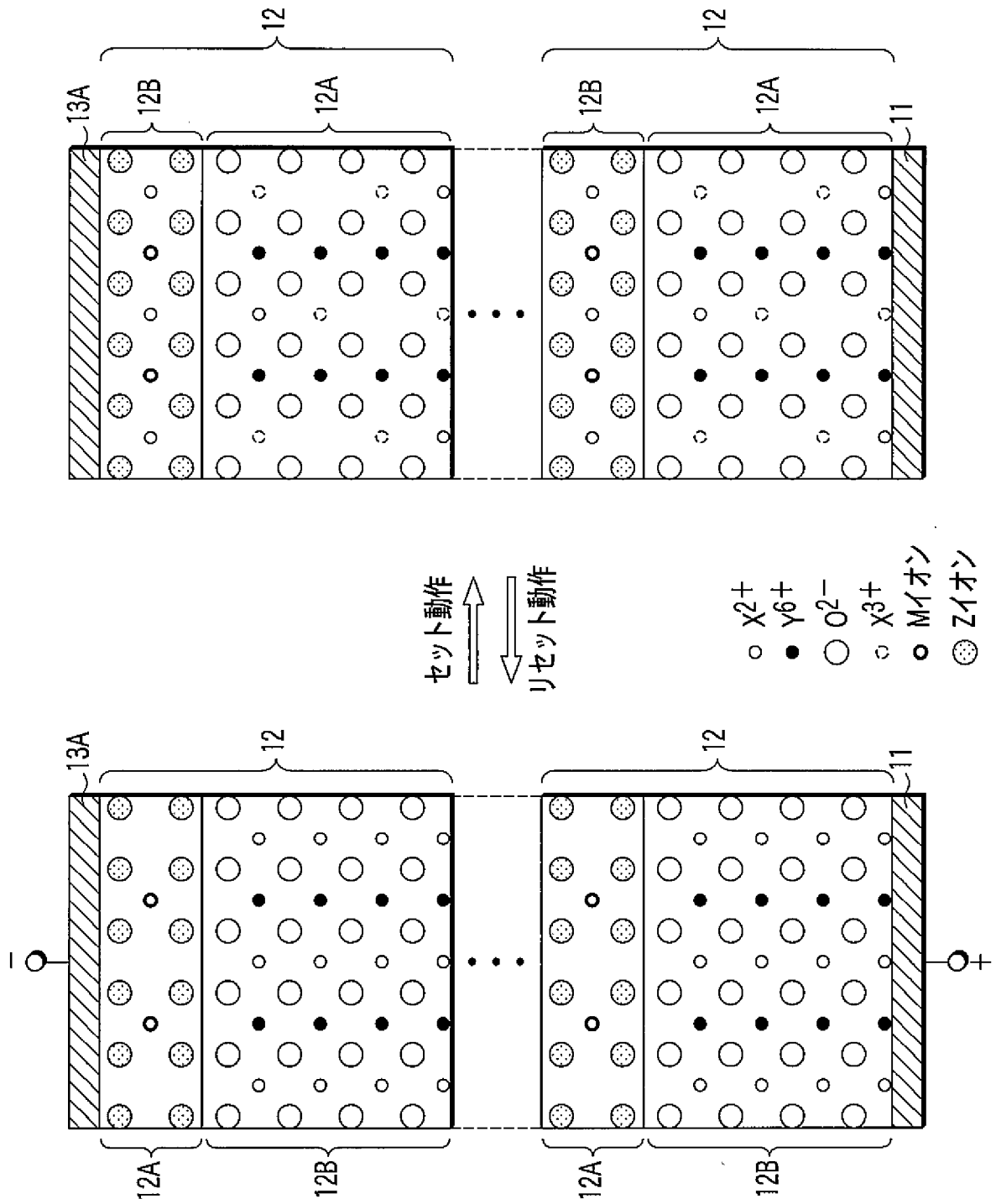
[図1]



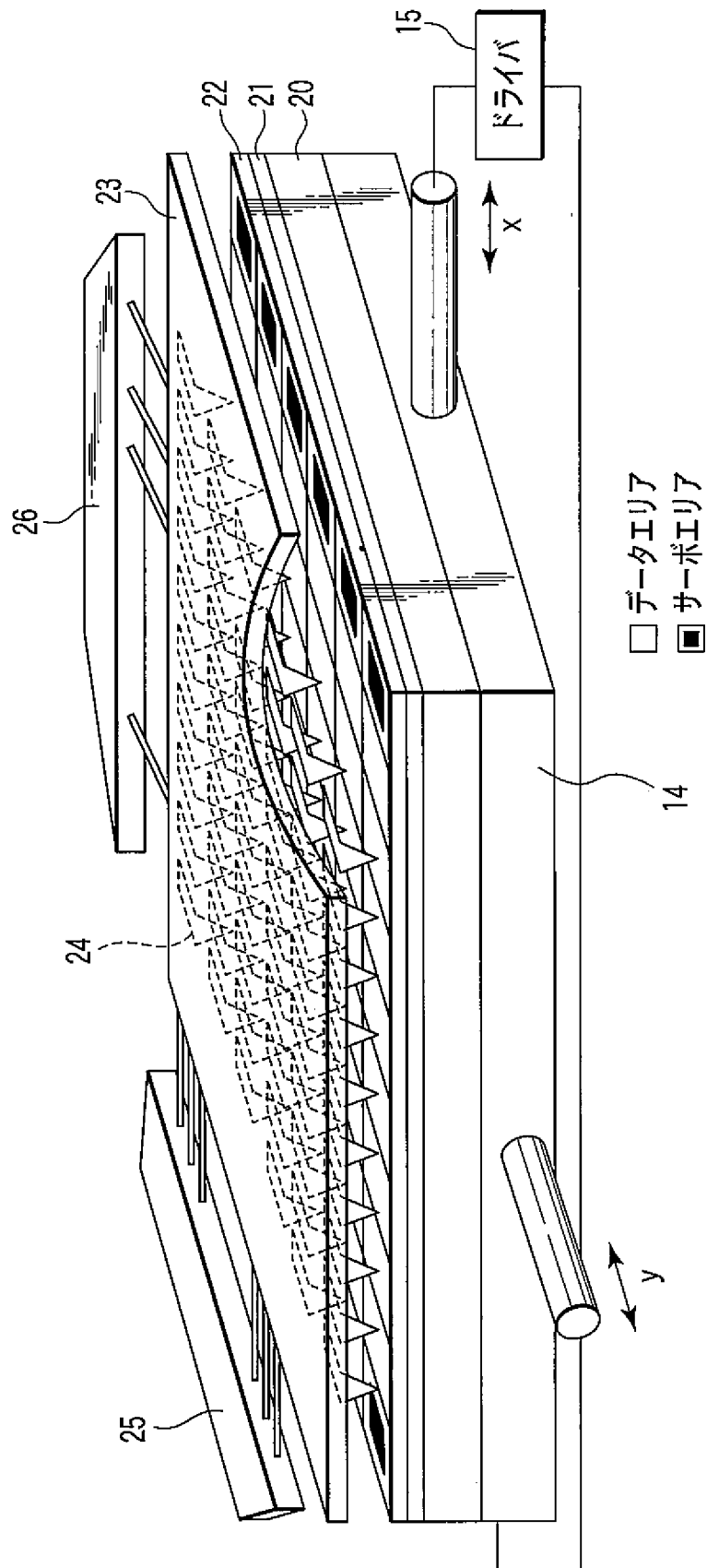
[図2]



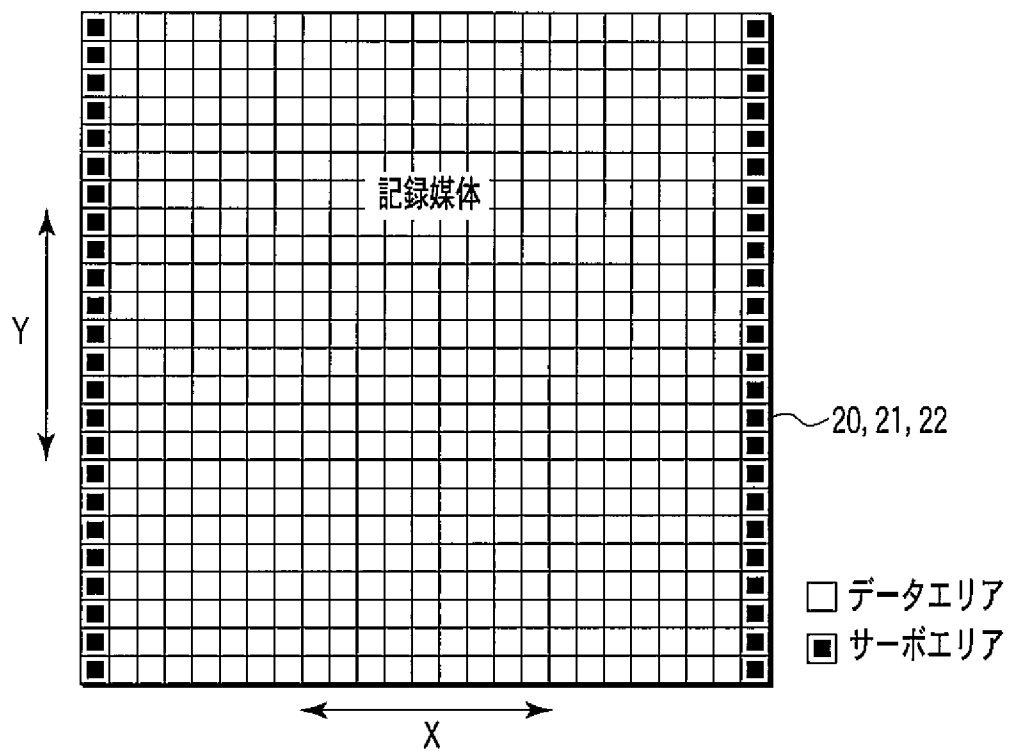
[図3]



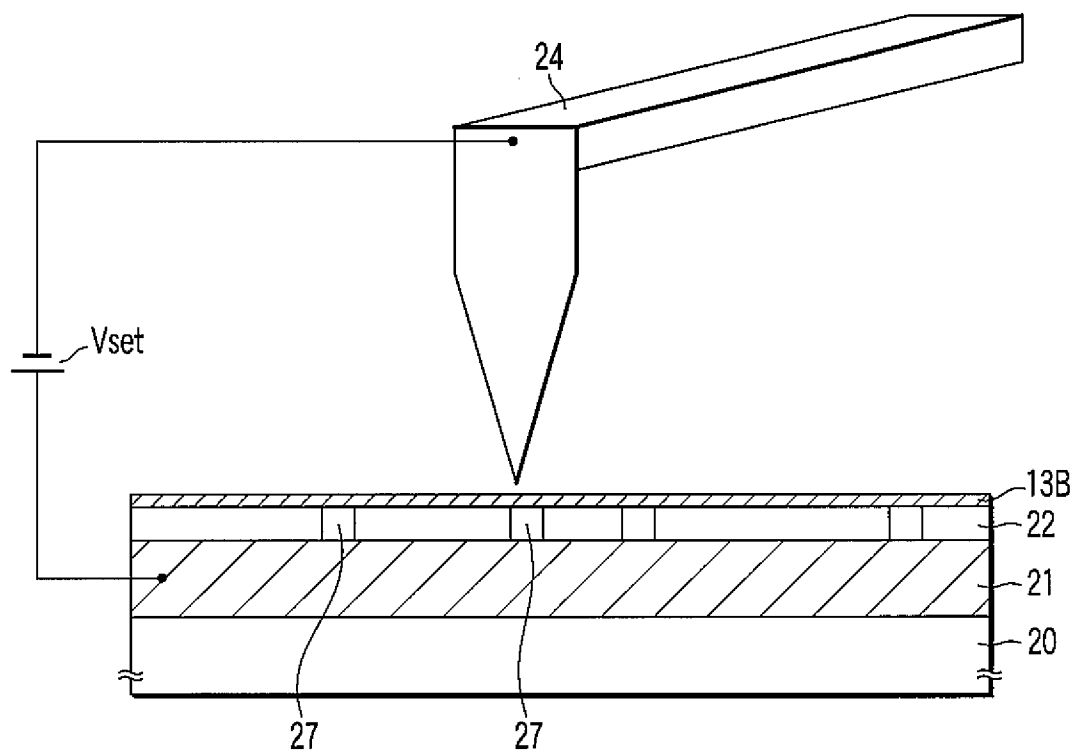
[図4]



[図5]

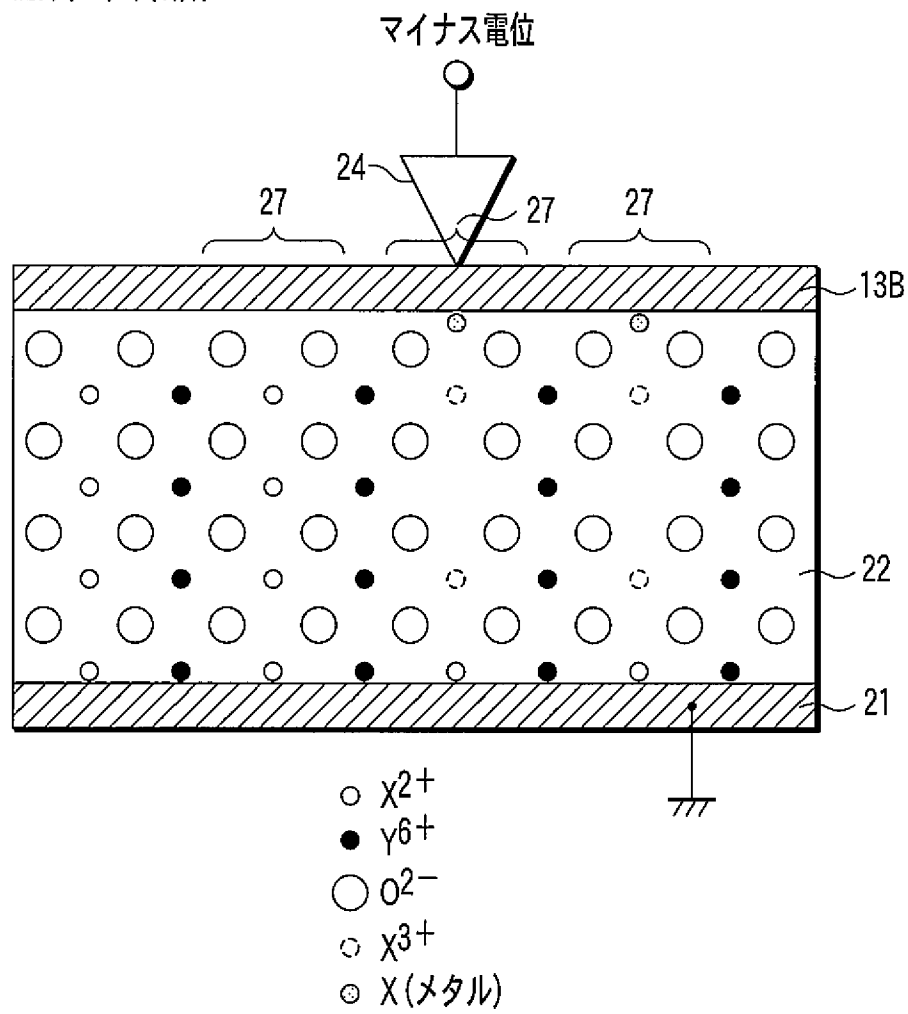


[図6]

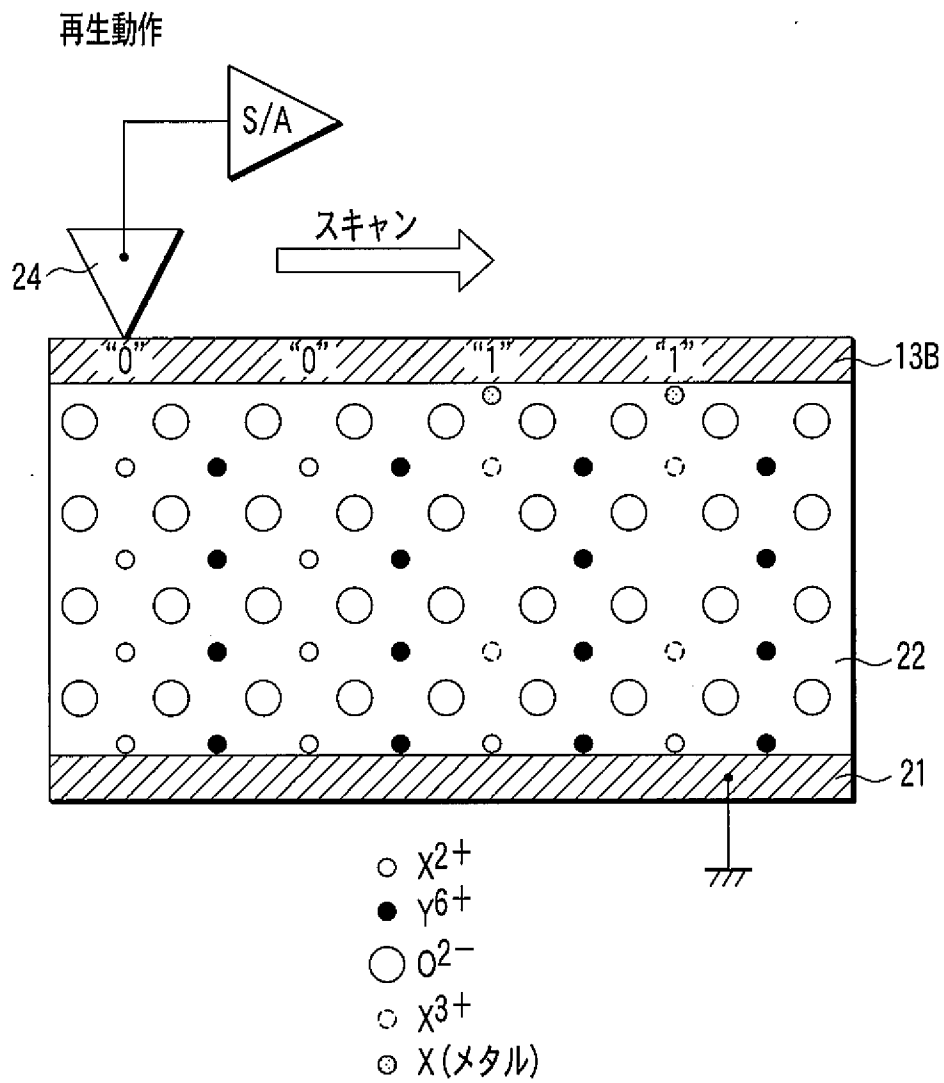


[図7]

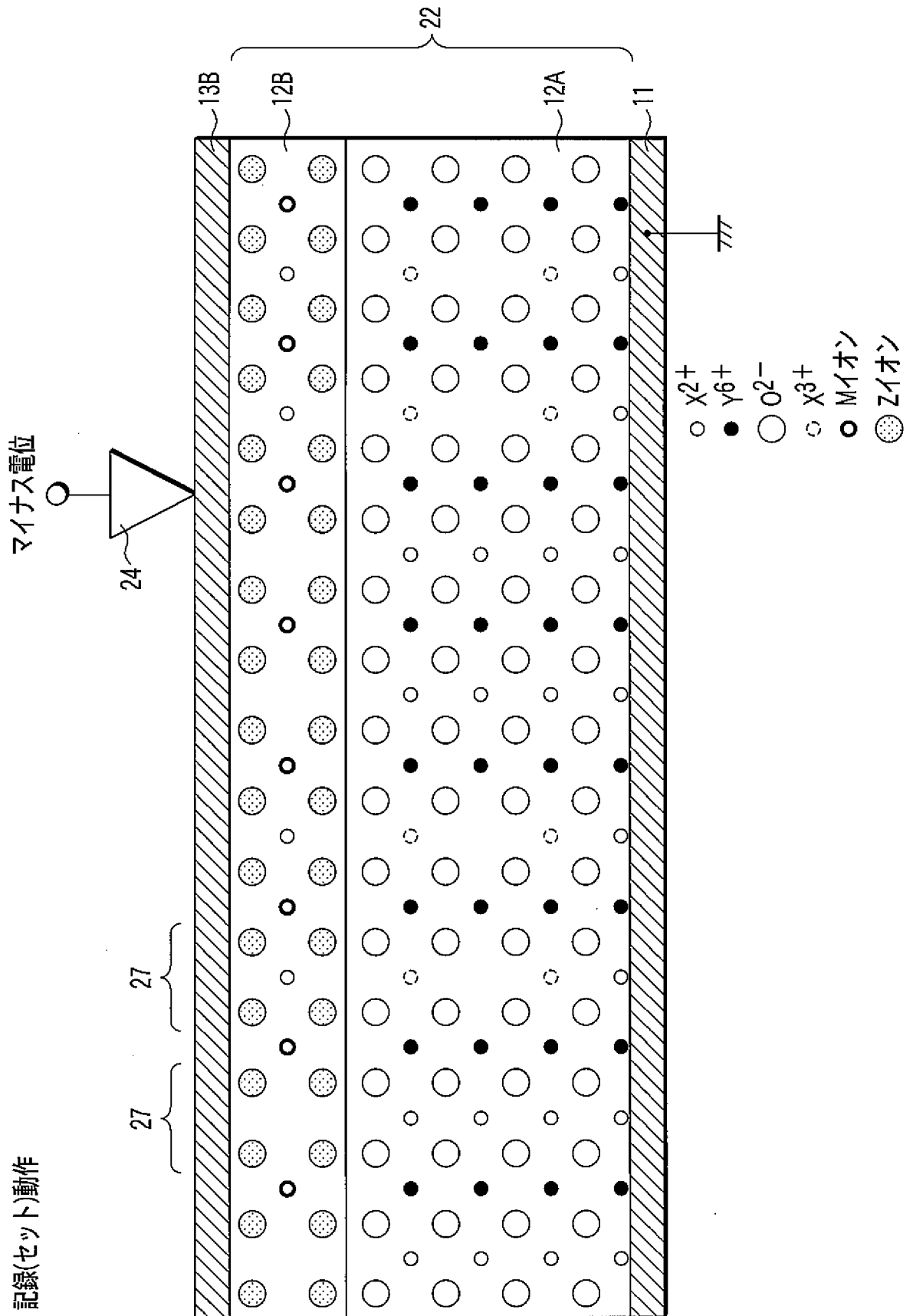
記録(セット)動作



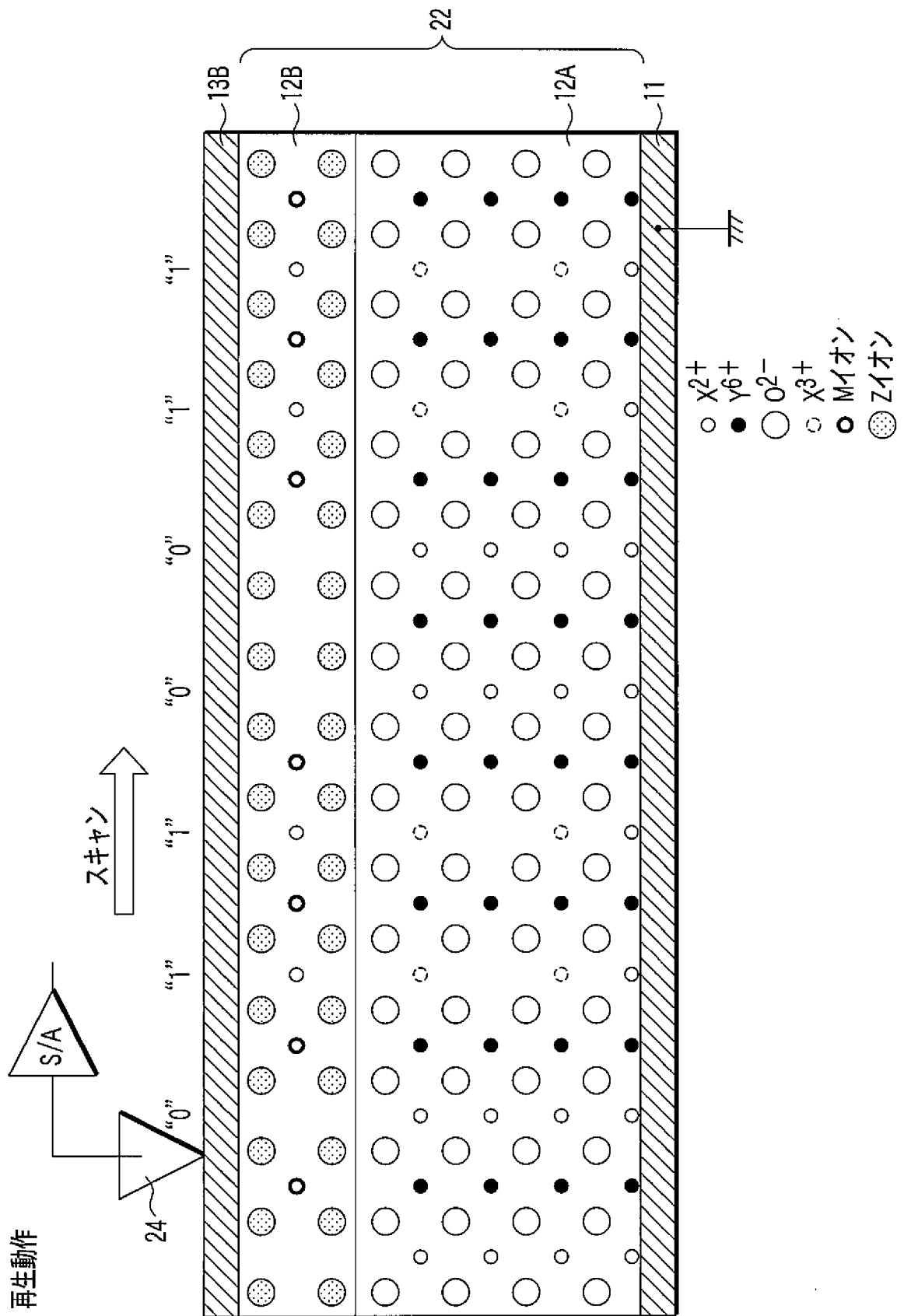
[図8]



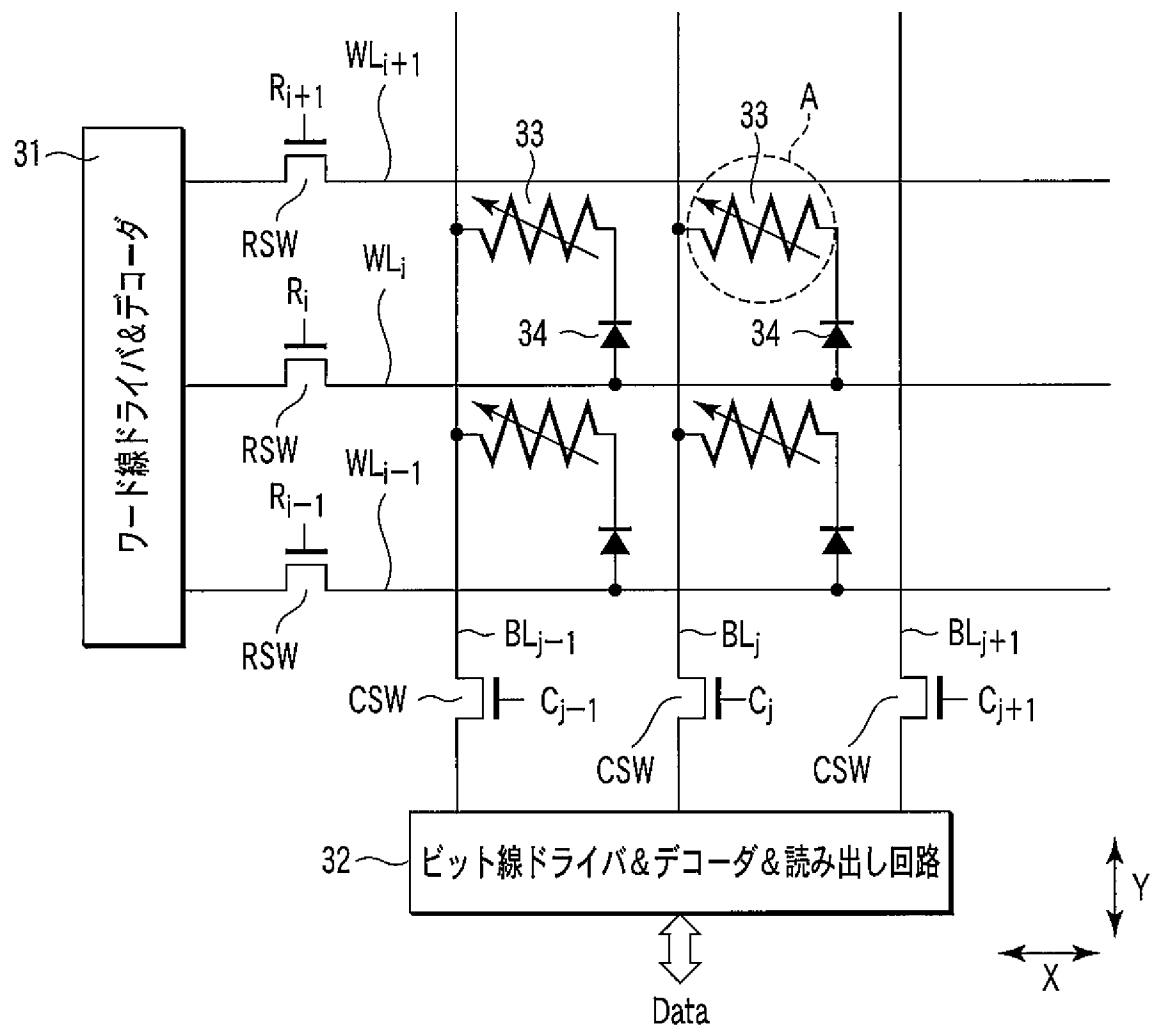
[図9]



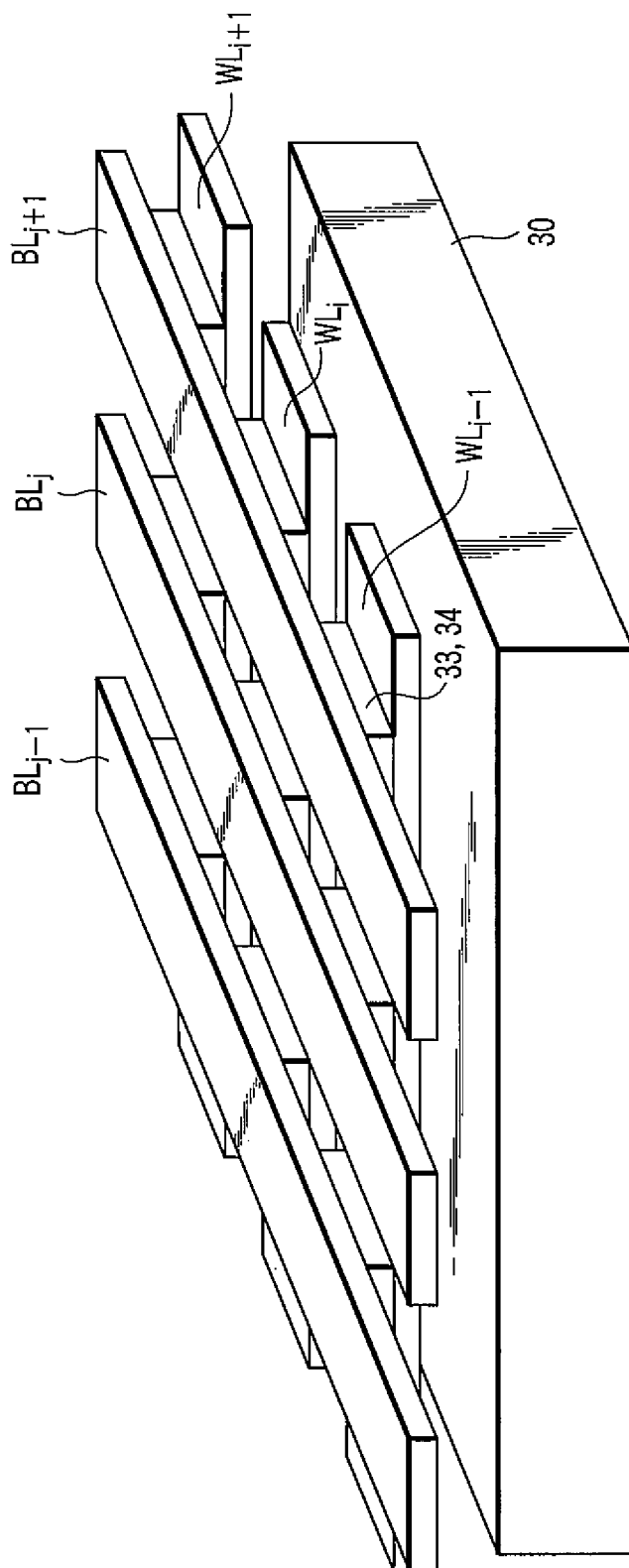
[図10]



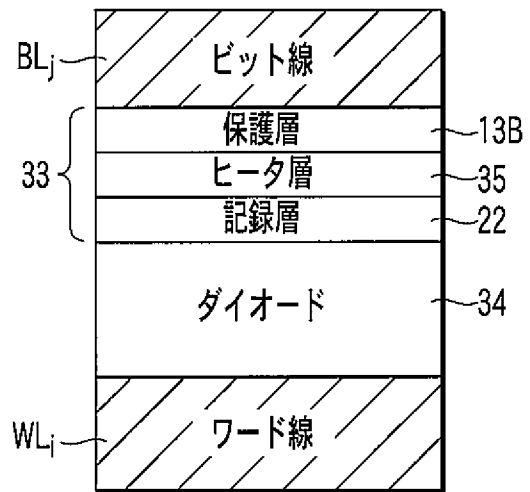
[図11]



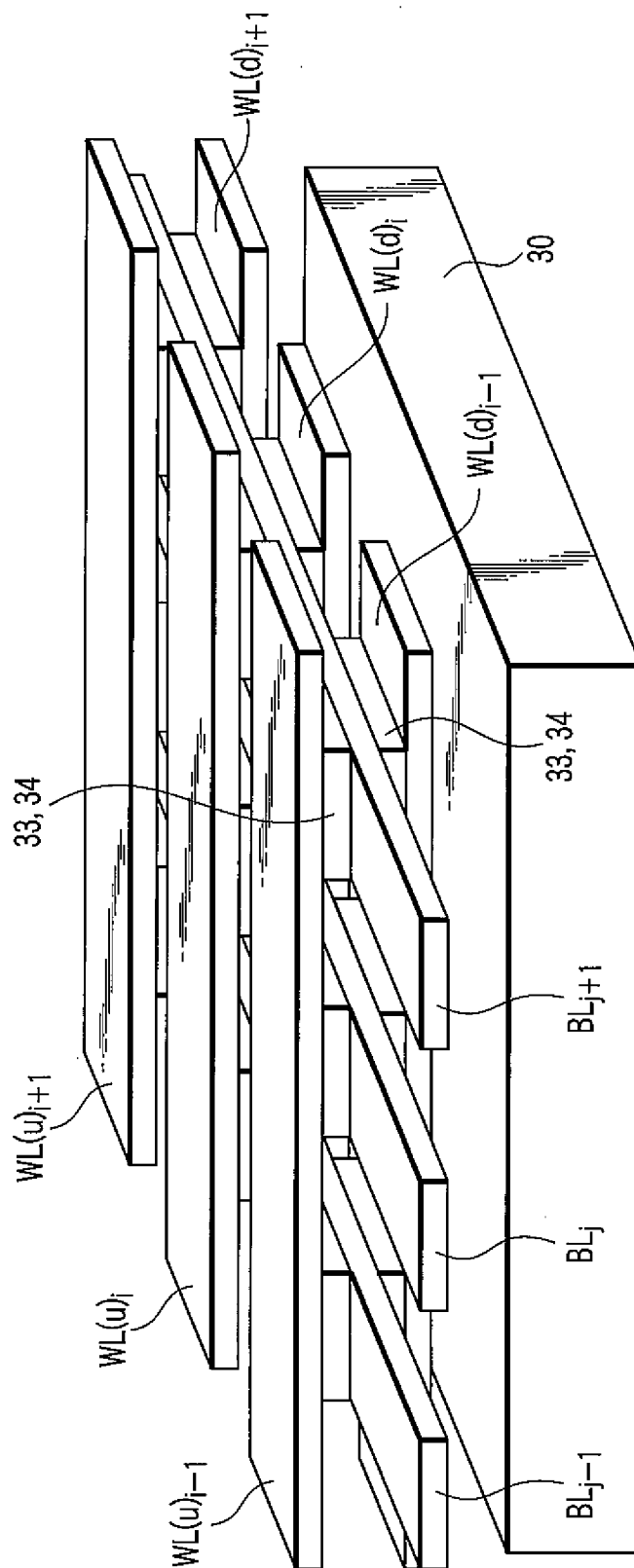
[図12]



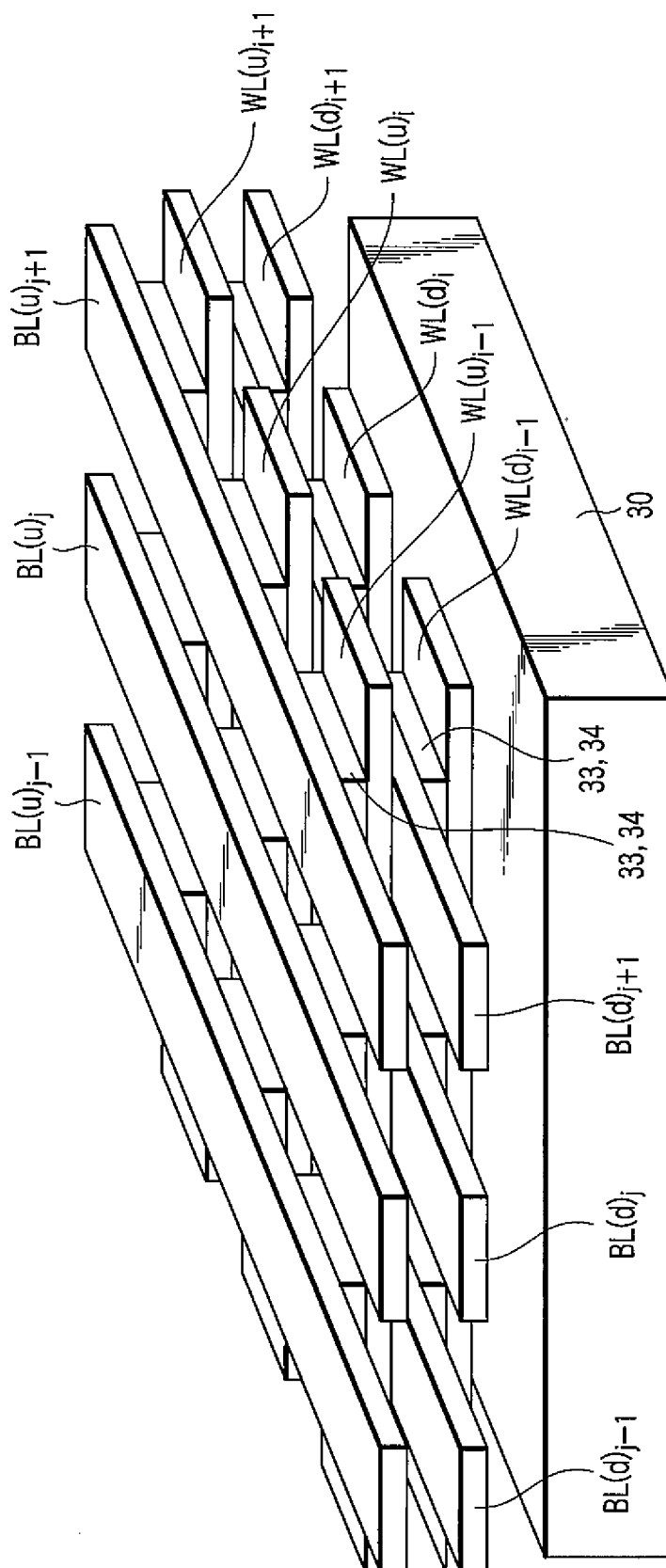
[図13]



[図14]

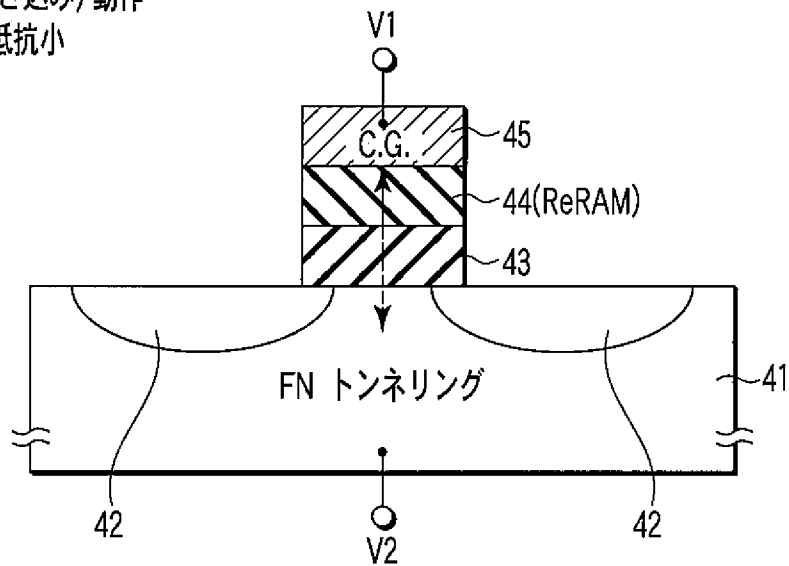


[図15]



[図16]

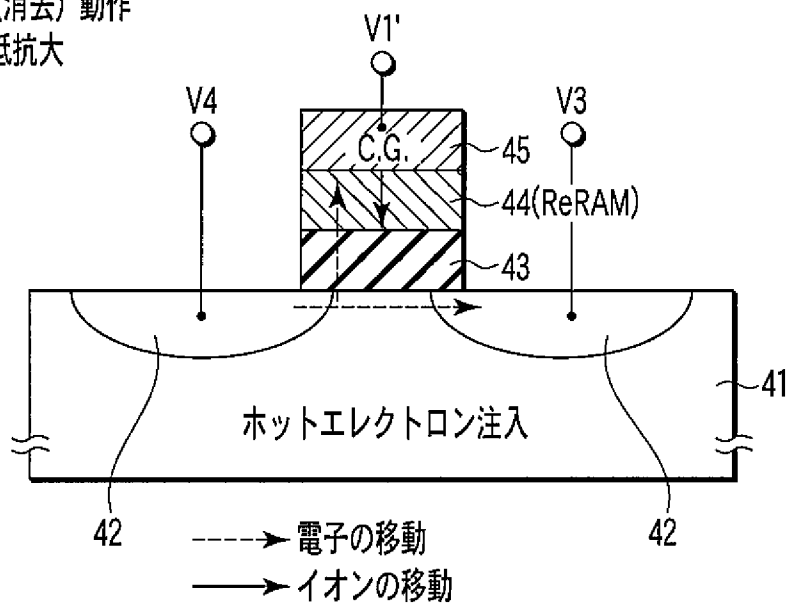
セット (書き込み) 動作
抵抗大 → 抵抗小



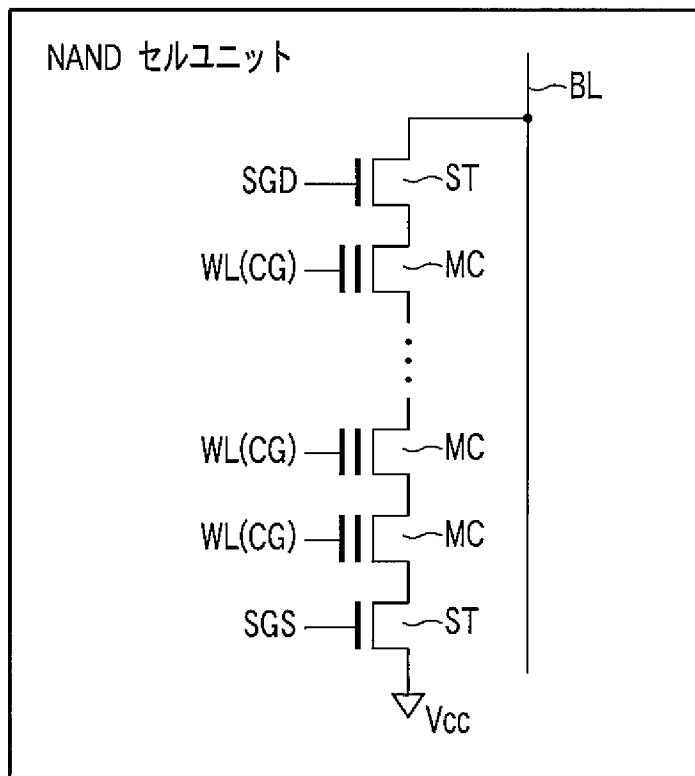
リセット動作

セット動作

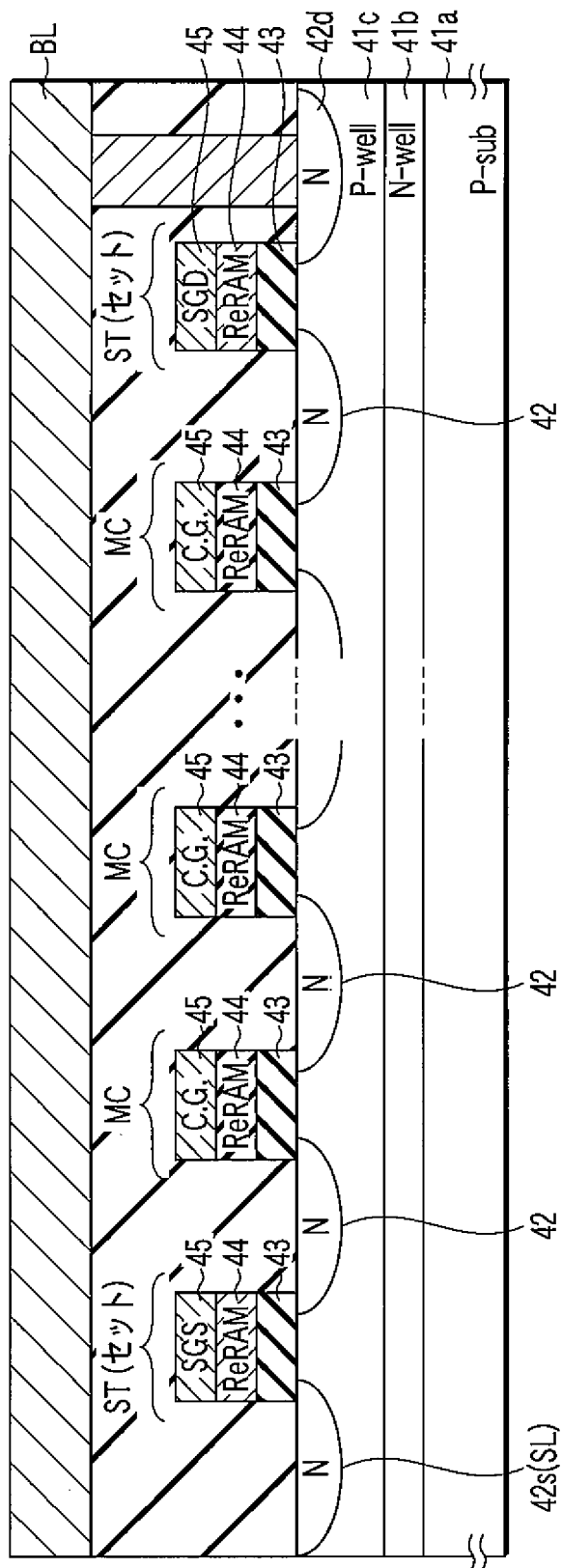
リセット (消去) 動作
抵抗小 → 抵抗大



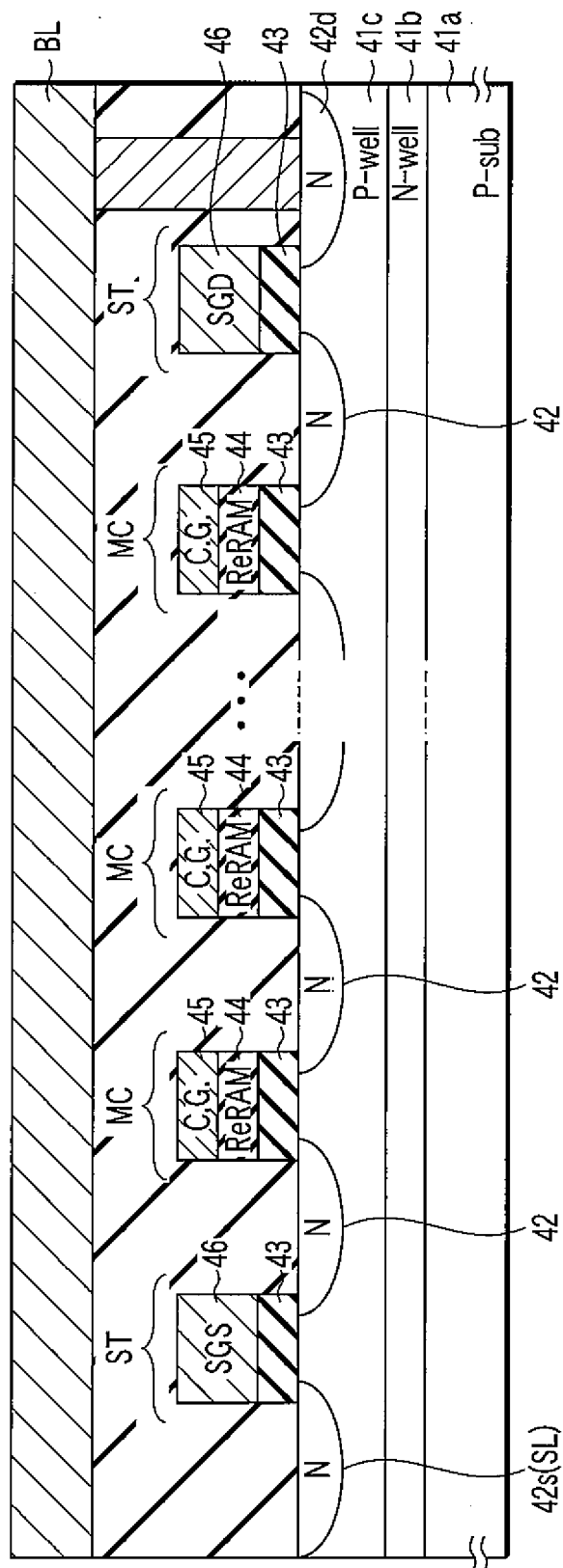
[図17]



[図18]



[図19]

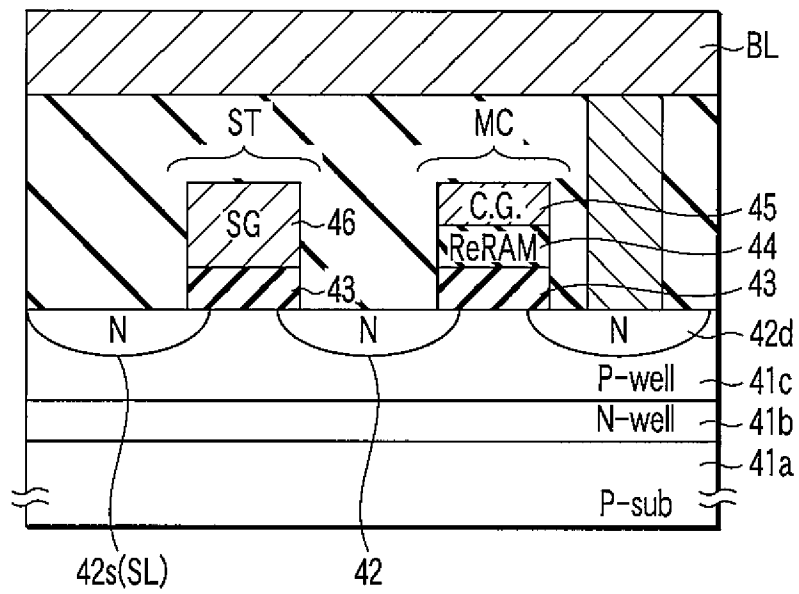


NOR セル

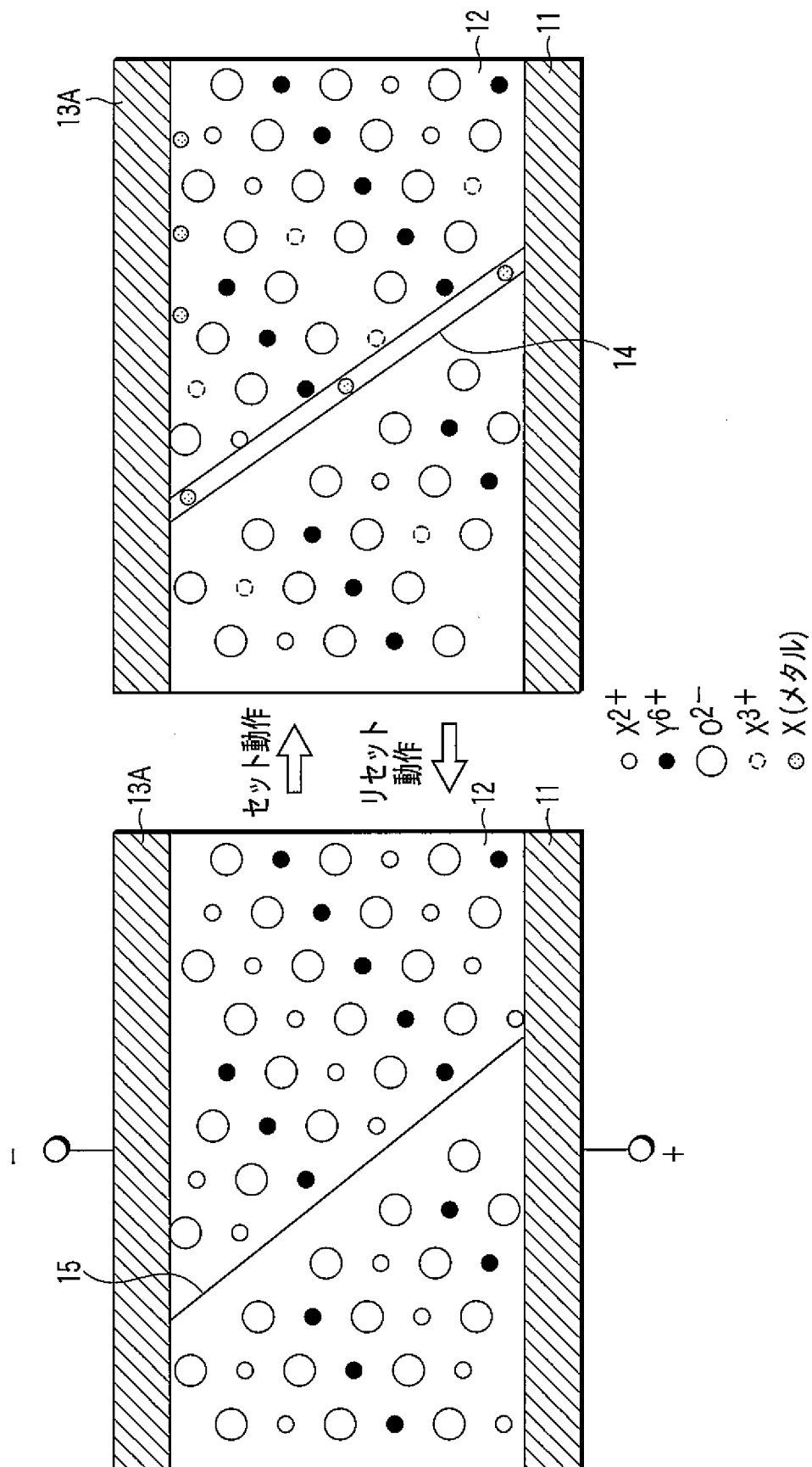
[illegible]

2トラセルユニット

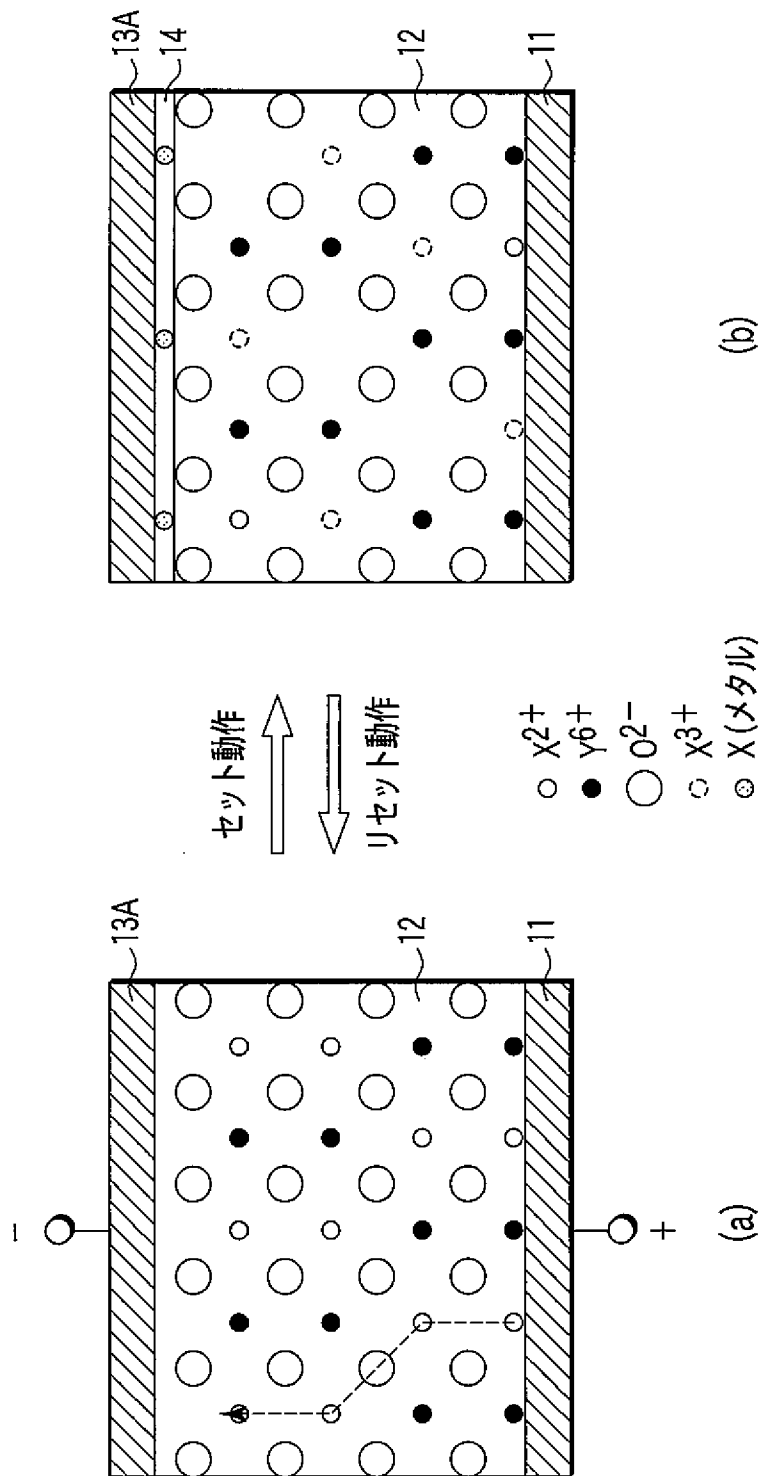
[図25]



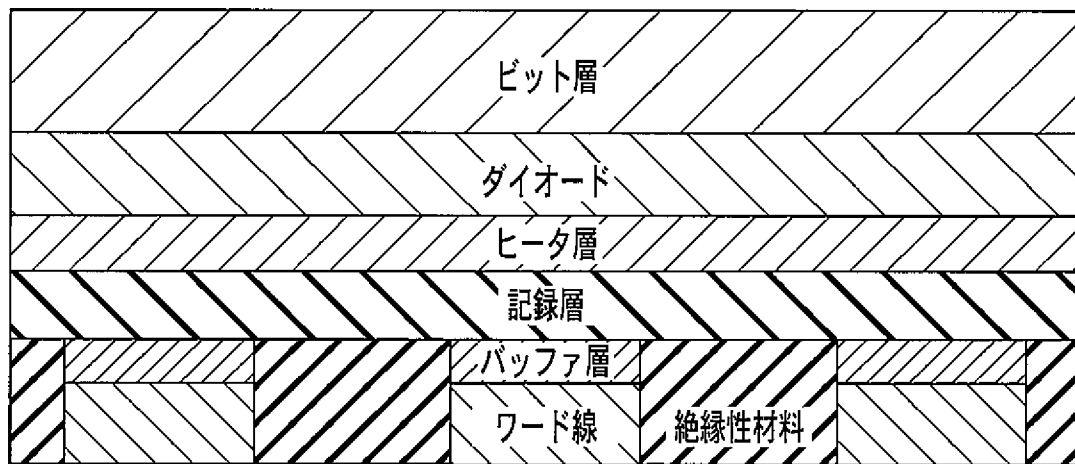
[図26]



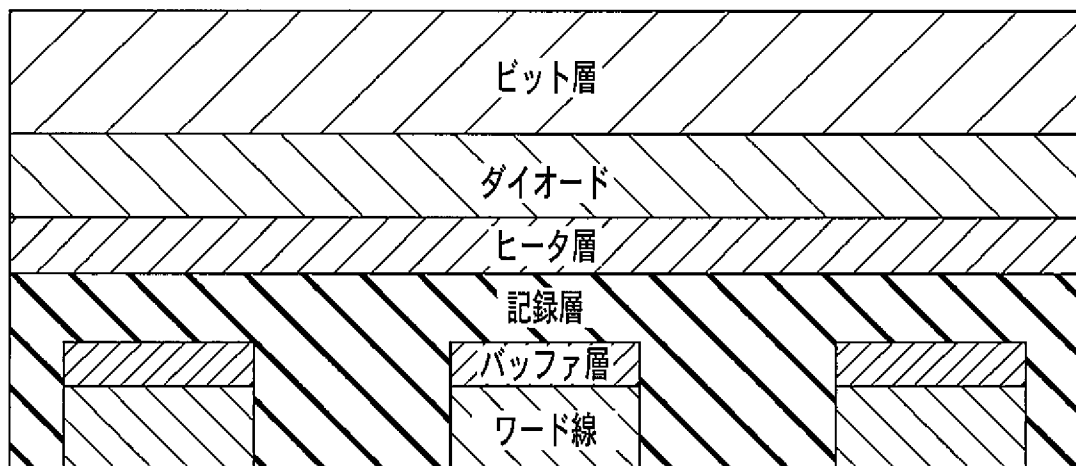
[図27]



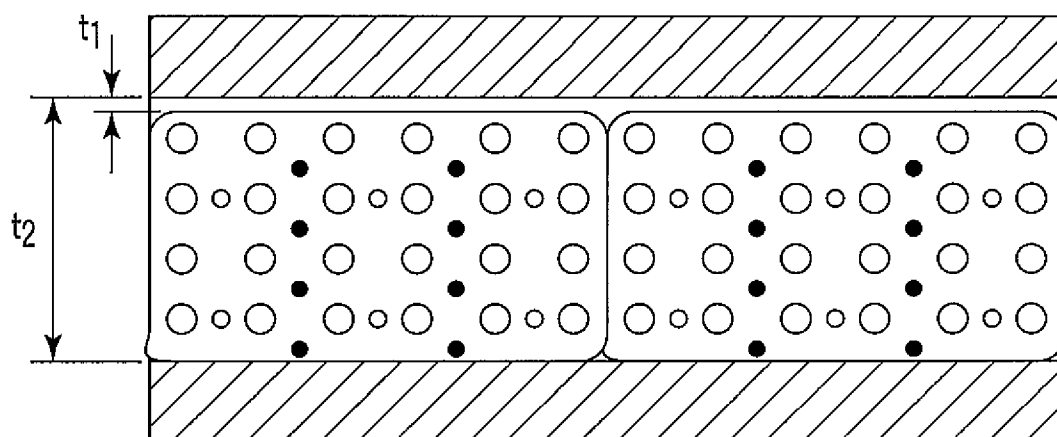
[図28]



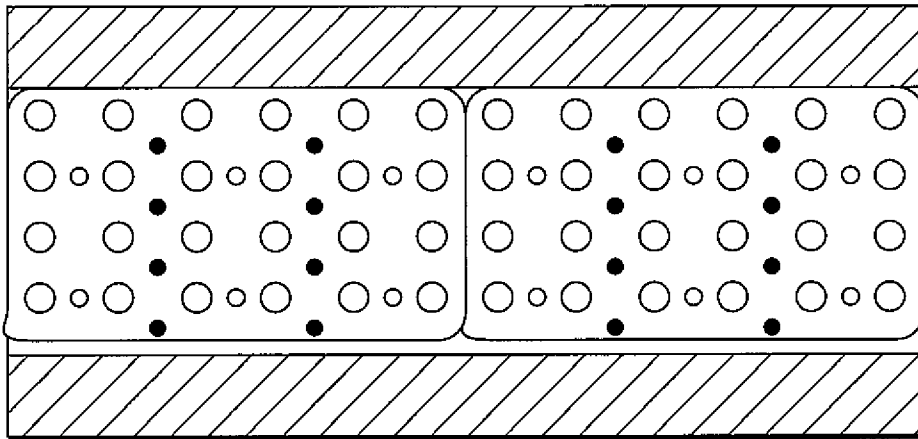
[図29]



[図30]



[図31]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/055742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G11B9/04(2006.01)i, H01L21/8247(2006.01)i, H01L27/10(2006.01)i,
H01L27/105(2006.01)i, H01L27/115(2006.01)i, H01L29/788(2006.01)i,
H01L29/792(2006.01)i, H01L45/00(2006.01)i, H01L49/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G11B9/04, H01L21/8247, H01L27/10, H01L27/105, H01L27/115, H01L29/788,
H01L29/792, H01L45/00, H01L49/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Toshikazu SAKAMOTO et al., "Kotai Denkaishitsu Memory", Oyo Butsuri, 2006, Vol.75, No.9, pages 1126 to 1130	1-8, 14-17 9-13
A	JP 2002-526362 A (Capteur Sensors and Analysers Ltd.), 20 August, 2002 (20.08.02), Par. No. [0003] & WO 2000/017106 A1 & EP 1115660 A	1-8, 14-17
A	JP 2002-362923 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Par. No. [0052] (Family: none)	1-8, 14-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June, 2008 (09.06.08)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2008 (17.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G11B9/04(2006.01)i, H01L21/8247(2006.01)i, H01L27/10(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L27/115(2006.01)i, H01L29/788(2006.01)i, H01L29/792(2006.01)i, H01L45/00(2006.01)i, H01L49/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G11B9/04, H01L21/8247, H01L27/10, H01L27/105, H01L27/115, H01L29/788, H01L29/792, H01L45/00, H01L49/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	阪本利司, 外 3 名, 固体電解質メモリー, 応用物理, 2006, 第 75 巻, 第 9 号, p.1126-1130	1-8, 14-17 9-13
A	JP 2002-526362 A (キャプチャー センサース アンド アナライザーズ リミテッド) 2002.08.20, 段落 0003 & WO 2000/017106 A1 & EP 1115660 A	1-8, 14-17
A	JP 2002-362923 A (株式会社日本触媒) 2002.12.18, 段落 0052 (ファミリーなし)	1-8, 14-17

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

ゆずりは 広行

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

5 D

3 0 4 6