

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-18596
(P2015-18596A)

(43) 公開日 平成27年1月29日(2015.1.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 1 1 B 7/243 (2013.01)	G 1 1 B 7/24 5 1 1	2 H 1 1 1
B 4 1 M 5/26 (2006.01)	B 4 1 M 5/26 X	4 K O 2 9
C 2 2 C 30/00 (2006.01)	C 2 2 C 30/00	5 D O 2 9
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/06 L	5 D 1 2 1
C 2 3 C 14/28 (2006.01)	C 2 3 C 14/28	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-146705 (P2014-146705)
 (22) 出願日 平成26年7月17日 (2014. 7. 17)
 (62) 分割の表示 特願2011-525009 (P2011-525009)
 の分割
 原出願日 平成21年8月28日 (2009. 8. 28)
 (31) 優先権主張番号 61/092, 868
 (32) 優先日 平成20年8月29日 (2008. 8. 29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 12/503, 156
 (32) 優先日 平成21年7月15日 (2009. 7. 15)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397068274
 コーニング インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 31 コーニング リヴァーフロント ブ
 ラザ 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 ブルース ジー エイトケン
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
 30 コーニング ビーヴァー ポンド
 レイン 10235

最終頁に続く

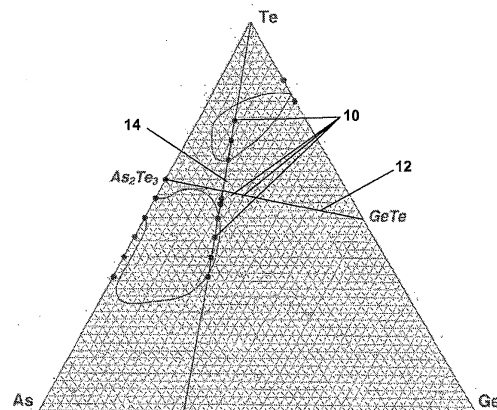
(54) 【発明の名称】 相変化記憶材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】相変化記憶用途に有用なテルル化 Ge As 材料を提供する。

【解決手段】相変化記憶非晶性材料からなる薄膜をパルス・レーザ堆積により基板上に堆積し、相変化記憶非晶性材料を六方晶結晶相に転化させる、各工程を有する。相変化記憶非晶性材料は、原子パーセントで表して、5から45のGe、5から40のAs、またはAsの原子パーセントがSbの原子パーセントよりも大きいAsとSbの組合せ、45から65のTe、および、Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せを含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パルス・レーザ堆積により、相変化記憶非晶性材料からなる薄膜を基板上に堆積し、
該相変化記憶非晶性材料を六方晶結晶相に転化させる、
各工程を有してなり、

前記相変化記憶非晶性材料は、原子パーセントで表して、

5 から 45 の Ge、

5 から 40 の As、または As と Sb の組合せ、ここで、As の原子パーセントは Sb
の原子パーセントよりも大きい、

45 から 65 の Te、および

Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組
合せを含むものである、

方法。

【請求項 2】

パルス・レーザ堆積により、六方晶結晶相を有する相変化記憶材料からなる薄膜を基板
上に堆積し、

該六方晶結晶相を非晶相に転化させる、

各工程を有してなり、

前記相変化記憶材料は、原子パーセントで表して、

5 から 45 の Ge、

5 から 40 の As、または As と Sb の組合せ、ここで、As の原子パーセントは Sb
の原子パーセントよりも大きい、

45 から 65 の Te、および

Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組
合せを含むものである、

方法。

【発明の詳細な説明】

【優先権】

【0001】

本出願は、2008年8月29日に提出された米国仮特許出願第61/092868号
および2009年7月15日に提出された米国特許出願12/503156号に基づく優
先権を主張するものであり、特願2011-525009を原出願とする分割出願である
。

【技術分野】

【0002】

本発明の実施の形態は、相変化記憶材料およびより詳しくは、相変化記憶用途、例えば
、光学データおよび電子データの記憶のために有用なテルル化 GeAs 材料に関する。

【背景技術】

【0003】

従来の相変化記憶装置では、別個の性質を有する二相の間で変化できる材料を利用して
いる。それらの材料は典型的に非晶相から結晶相に変化でき、それらの相は、著しく異なる
性質、例えば、異なる抵抗率、導電率および/または反射率を有し得る。

【0004】

非晶相から結晶相への相変化は、非晶性材料を、核生成、結晶の形成、次いで、結晶化
を促進する温度まで加熱することによって行うことができる。非晶性に戻る相変化は、結
晶相を溶融温度より高い温度まで加熱することによって行うことができる。

【0005】

カルコゲナイド材料、例えば、Ge, Sb および Te 合金が、書き込み可能ディスクに
情報を記憶させるためなどの相変化記憶用途に現在使用されている。

【0006】

10

20

30

40

50

これまで確認されているいくつかの相変化記憶材料が、松下/パナソニックおよびIBMの研究者によって開発されてきた。代表的な材料としては、GeTe-Sb₂Te₃接合(join)、特にGe₂Sb₂Te₅(GST)、およびAu, In添加テルル化Sb(AIST)が挙げられる。これらの材料は、レーザ加熱または電流パルスの下で、高導電率、高反射率の結晶相と低導電率、低反射率の非晶相との間で約10nsの時間スケールで循環させることができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

GSTおよびAISTなどのいくつかの従来材料は、不揮発性記憶用途にとって良好な性質を有するが、より速い相転移および/またはより長い書き込み/書き換え可能性を有する相変化記憶材料を有することが都合よいであろう。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の実施の形態は、標準的なGeSbTe系の範囲から外れた、相変化記憶用途のためのGeAsTe系組成物である。さらに、特定のGeAsTe組成物はバルクガラスに製造できるので、GeAsTe非晶相の安定性は、バルクガラスの形成が可能ではないGeSbTe類似物のものよりも大きい傾向にある。この特徴により、導電率/反射率の対比の劣化がなく、書き込み/書き換え周期が増加し、データ保持がより長くなるであろう。

20

【0009】

本発明の1つの実施の形態は、少なくとも1つの六方晶相を有する組成物からなる結晶化薄膜、または結晶化形態で少なくとも1つの六方晶相を有することのできる結晶化可能な組成物を備えた物品である。

【0010】

本発明の別の実施の形態は、相変化記憶非晶性材料からなる薄膜を提供し、この相変化記憶非晶性材料を六方晶結晶相に転化させる各工程を有してなる方法である。

【0011】

本発明のさらに別の実施の形態は、六方晶結晶相を有する相変化記憶材料からなる薄膜を提供し、この六方晶結晶相を非晶相に転化させる各工程を有してなる方法である。

30

【0012】

本発明の追加の特徴および利点は、以下の詳細な説明に述べられており、一部は、その説明から当業者には容易に明白であるか、または本発明に記載された説明およびその特許請求の範囲、並びに添付の図面に説明されたように実施することによって認識されるであろう。

【0013】

先の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方とも、本発明の単なる例示であり、特許請求の範囲に記載された本発明の性質および特徴を理解するための概要または構成を提供することが意図されている。

【0014】

添付の図面は、本発明をさらに理解するために含まれており、本明細書に包含され、その一部を構成する。それらの図面は、本発明の1つ以上の実施の形態を図解しており、説明と共に、本発明の原理および動作を説明するように働く。

40

【0015】

本発明は、単独で、または添付の図面と共に、以下の詳細な説明から理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】GeAsTe材料の組成図

【図2】1つの実施の形態による材料に関する反射率データのグラフ

50

【図3】1つの実施の形態による材料に関する反射率データのグラフ

【図4】従来の相変化記憶材料に関するX線回折データのグラフ

【図5】従来の相変化記憶材料に関するX線回折データのグラフ

【図6】本発明による相変化記憶材料に関するX線回折データのグラフ

【図7】本発明による相変化記憶材料に関するX線回折データのグラフ

【発明を実施するための形態】

【0017】

ここで、本発明の様々な実施の形態を詳しく参照する。可能な限り、同じまたは同様の特徴を称するために、図面全体に亘り、同じ参照番号が使用される。

【0018】

本発明の1つの実施の形態は、少なくとも1つの六方晶相を有する組成物からなる結晶化薄膜、または結晶化形態で少なくとも1つの六方晶相を有することのできる結晶化可能な組成物を備えた物品である。

【0019】

いくつかの実施の形態による組成物は、原子パーセントで表して、

5から45のGe、

5から40のAs、またはAsとSbの組合せ、ここで、Asの原子パーセントはSbの原子パーセントよりも大きい、および

45から65のTe、

を含む。

【0020】

いくつかの実施の形態による組成物は、原子パーセントで表して、

10から30のGe、

15から30のAs、またはAsとSbの組合せ、ここで、Asの原子パーセントはSbの原子パーセントよりも大きい、および

50から60のTe、

を含む。

【0021】

この組成物は、Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せをさらに含んでも差し支えない。Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せの原子パーセントは、ある実施の形態において、20パーセント以下である。Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せの原子パーセントは、ある実施の形態において、15パーセント以下である。

【0022】

1つの実施の形態によれば、前記薄膜は基板の上に配置される。この薄膜は、ある実施の形態によれば、基板の上に配置することができる。その基板は、ある実施の形態において、ガラス、ガラスセラミック、セラミック、高分子、金属、またはそれらの組合せからなる。

【0023】

GeAsTeガラスおよびそれらの結晶性類似物は、GSTおよびAISTなどの従来の相変化材料のものよりも安定であり得るガラス状態により特徴付けられる相変化材料である可能性を有する。本発明による幅広い範囲のGeAsTeガラスは、加熱により、上述した従来の材料よりも反射性である結晶相に転化できる。Te-GeAs₂接合線上のガラスに関して、45から65原子パーセントのTeを含有する組成物について、この現象が示された。これらの材料の多くは、結晶化されたときに、少なくとも2つの相：2つの結晶相か、または1つの結晶相と残りのガラス相いずれかからなる。

【0024】

しかしながら、As₂Te₃-GeTe接合線上の組成を有するガラスは、単相に結晶化でき、従って、ガラス状態と結晶状態との間で最大の導電率/反射率の対比を示すことが

10

20

30

40

50

できる。そのようなガラスに、加熱状態において第二相を形成せずに、Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せなどの、結晶相と相溶性の成分を添加しても差し支えない。

【0025】

【表1】

	GeAs ₂ Te ₄	Ge ₂ As ₂ Te ₅	Ge ₃ As ₂ Te ₆	GeAs _{1.2} Sb _{0.8} Te ₄	GeAs _{1.4} Sb _{0.6} Te ₄	GeAs _{1.9} Bi _{0.1} Te ₄
Ge	14.3	22.2	27.3	14.3	14.3	14.3
As	28.6	22.2	18.2	17.1	20	27.1
Sb	-	-	-	11.4	8.57	-
Bi	-	-	-	-	-	1.43
Te	57.1	55.6	54.5	57.1	57.1	57.1
Si						
Ga						
In						
P						

表 1.

【0026】

【表2】

	Ge _{0.9} Si _{0.1} As ₂ Te ₄	Ge _{0.9} Ga _{0.05} P _{0.05} As ₂ Te ₄	Ge _{0.9} In _{0.05} P _{0.05} As ₂ Te ₄
Ge	13.21	13.21	13.21
As	28.57	28.57	28.57
Sb	-	-	-
Bi	-	-	-
Te	57.14	57.14	57.14
Si	1.07	-	-
Ga	-	0.54	-
In	-	-	0.54
P	-	0.54	0.54

表 2.

【0027】

本発明による例示の組成物が表1と表2に列記されている。

【0028】

本発明の別の実施の形態は、相変化記憶非晶性材料からなる薄膜を提供し、この相変化記憶非晶性材料を六方晶結晶相に転化する各工程を有してなる方法である。

【0029】

非晶相から六方晶結晶相への相変化は、その非晶性材料を、核生成、結晶の形成、および次いで結晶化を促進させる温度に加熱することによって行うことができる。

【0030】

この相変化記憶非晶性材料の六方晶結晶相への転化は、加熱する工程を含み得る。その薄膜を加熱して相変化を誘発させるために、等温加熱、例えば、抵抗加熱および/または誘導加熱を使用した電氣的加熱；レーザ加熱；などを使用することができる。

【0031】

ある実施の形態によれば、相変化記憶非晶性材料は、原子パーセントで表して、

5から45のGe、

5から40のAs、またはAsとSbの組合せ、ここで、Asの原子パーセントはSbの原子パーセントよりも大きい、および

45から65のTe、

10

20

30

40

50

を含む。

【0032】

いくつかの実施の形態による相変化記憶非晶性材料は、原子パーセントで表して、
10から30のGe、
15から30のAs、またはAsとSbの組合せ、ここで、Asの原子パーセントはSbの原子パーセントよりも大きい、および
50から60のTe、

を含む。

【0033】

この相変化記憶非晶性材料は、Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せをさらに含んでも差し支えない。Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せの原子パーセントは、ある実施の形態において、20パーセント以下である。Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せの原子パーセントは、15パーセント以下である。

10

【0034】

本発明のさらに別の実施の形態は、六方晶結晶相を有する相変化記憶材料からなる薄膜を提供し、この六方晶結晶相を非晶相に転化させる各工程を有してなる方法である。

【0035】

非晶相へのこの相変化は、結晶相を相変化記憶材料の溶融温度より高い温度まで加熱することによって行うことができる。

20

【0036】

ある実施の形態において、六方晶結晶相を有する相変化記憶材料の非晶相への転化は、加熱する工程を含む。その薄膜を加熱して相変化を誘発させるために、等温加熱、例えば、抵抗加熱および/または誘導加熱を使用した電氣的加熱；レーザ加熱；などを使用することができる。

【0037】

ある実施の形態によれば、相変化記憶材料は、原子パーセントで表して、
5から45のGe、
5から40のAs、またはAsとSbの組合せ、ここで、Asの原子パーセントはSbの原子パーセントよりも大きい、および
45から65のTe、

30

を含む。

【0038】

いくつかの実施の形態による相変化記憶材料は、原子パーセントで表して、
10から30のGe、
15から30のAs、またはAsとSbの組合せ、ここで、Asの原子パーセントはSbの原子パーセントよりも大きい、および
50から60のTe、

40

を含む。

【0039】

この相変化記憶材料は、Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せをさらに含んでも差し支えない。Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せの原子パーセントは、ある実施の形態において、20パーセント以下である。Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せの原子パーセントは、15パーセント以下である。

【0040】

図1の黒塗りの丸10により示されたものなどのバルクGeAsTeガラスを熱により結晶化させて、高反射性の相または相集成体を生成することができる。As₂Te₃-Ge

50

Te 接合線 1 2 上の組成を有するガラスの場合、この相は、n が整数である式： $As_2Te_3(GeTe)_n$ により表すことができる同族の混合層化合物の内の 1 つである。例えば、G : As の比が 1 : 2 である、丸 1 4 により表される材料について、この相は、 $GeAs_2Te_4$ であり、すなわち、 $n = 1$ である。これらのバルクガラスは、アンブル溶融(ampoule melting)のカルコゲナイドガラス加工技法を使用して調製することができる。

【0041】

固体メモリの用途について、これらの材料は薄膜形式で使用される。薄膜は、様々な技法、例えば、マグネトロン・スパッタリング、熱蒸発およびパルス・レーザ堆積により製造できる。これらの薄膜は、基板上に堆積させることができ、相変化記憶装置に利用できる。

10

【0042】

ある実施の形態によれば、薄膜は、厚さが 2 マイクロメートル以下、例えば、1 マイクロメートル以下、例えば、0.5 マイクロメートル以下である。ある実施の形態において、薄膜の厚さは 20 ナノメートルから 1 マイクロメートル、例えば、40 ナノメートルから 1 マイクロメートル、例えば、50 ナノメートルから 1 マイクロメートルに及ぶ。特定の範囲が示されているが、他の実施の形態において、その厚さは、小数を含む範囲内のどのような数値であってもよい。

【実施例】

【0043】

パルス・レーザ堆積を使用して、 $GeAs_2Te_4$ 、この実施例においては $Ge_{14.3}As_{28.6}Te_{57.1}$ の薄膜を、248 - nm のエキシマ源および高真空 (10^{-6} トール) 堆積チャンバにより Eagle EG (商標) ガラス基板上に堆積させた。実質的に連続的な薄膜を調製するための標的からのアブレーションは、9000 から 36000 パルスで行った。この薄膜物品の部分は、その後、10 から 180 分間に及ぶ時間に亘り空気中において 250 °C で加熱した (熱処理温度は、10 °C / 分の加熱速度での示差走査熱量計により測定したバルクガラスのピーク結晶化温度と一致するように選択した)。

20

【0044】

加熱物品の目視検査は、反射率の増加を示した。この観察は、図 2 に示されるように、加熱時間が 10 分を過ぎて増加するにつれて、500 ~ 700 nm で約 40 % から約 60 % までの反射率の増加を示す量的データにより実証された。増加した反射率は、それぞれ、線 20、24、および 22 により示される、30 分間、60 分間、および 180 分間に亘り加熱された物品に対する、それぞれ、線 16 および線 18 により示される、堆積されたままの物品および 10 分間に亘り加熱された物品から明白であった。

30

【0045】

グレーズ角 X 線回折により、30 分間またはそれより長く加熱されたサンプルの反射率の増加は $GeAs_2Te_4$ の結晶化によるものであることが確認された。

【0046】

従来相変化記憶材料である $GeSb_2Te_4$ および $GeAsSbTe_4$ に関する X 線回折データが、それぞれ、図 4 および図 5 に示されている。これらの膜の結晶化したものにおける相は立方晶系である。これは、3.5、3.1、2.1 および 1.7 Å 近くの格子面間隔 (d-spacing) 値でのたった 4 つのピークの存在から推論される。これは、いわゆる「岩塩」または NaCl 構造の特徴を示している。

40

【0047】

本発明による材料である $GeAs_2Te_4$ および $GeAs_{1.9}Bi_{0.1}Te_4$ に関する X 線回折データが、それぞれ、図 6 および図 7 に示されている。立方晶材料と比べて増加したピーク数は、本発明による材料が六方晶結晶相を含むことを示している。表 1 に示された追加の組成物の X 線回折データが、六方晶結晶相と一致するピークを有することが分かった。

【0048】

さらなる $Ge_{14.3}As_{28.6}Te_{57.1}$ 薄膜物品を 1 から 10 分間に及ぶ時間に亘り空気中

50

において350 で加熱した。これらの物品に関する反射率データが図3に示されている。増加した反射率が、それぞれ、線28、30、および32により示される、1分間、5分間、および10分間に亘り加熱された物品に対する、線26により示される堆積されたままの物品から明白であった。

【0049】

この方法を、表1に記載された組成物について繰り返し、同様の結果が得られた。As₂Te₃-GeTe接合線上の組成を有するサンプル由来の他の薄膜、並びに、原子パーセントで表される以下の近似組成範囲：5～45%のGe、5～40%のAs、および5～65%のTeの範囲内の他のGeAsTeガラス、およびAl, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せをさらに含む組成物について

10

【0050】

本発明の精神すなわち範囲から逸脱せずに本発明に様々な改変および変更を行えることが当業者には明白であろう。それゆえ、本発明は、本発明の改変および変更を、それらが添付の特許請求の範囲およびそれらの同等物の範囲に含まれるという条件で包含することが意図されている。

【0051】

以下、本願発明に係る物品の実施態様を記載する。

【0052】

20

実施態様1

a. 少なくとも1つの六方晶結晶相を有する組成物からなる結晶化薄膜、または
b. 結晶化形態で少なくとも1つの六方晶相を有することのできる結晶化可能な組成物、

を備えた物品であって、

前記組成物が、原子パーセントで表して、

5から45のGe、

5から40のAs、またはAsとSbの組合せ、ここで、Asの原子パーセントはSbの原子パーセントよりも大きい、

45から65のTe、および

30

Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せを含むものである、物品。

【0053】

実施態様2

前記Al, Si, Ga, Se, In, Sn, Tl, Pb, Bi, P, S, またはそれらの組合せの原子パーセントが20パーセント以下であることを特徴とする実施態様1記載の物品。

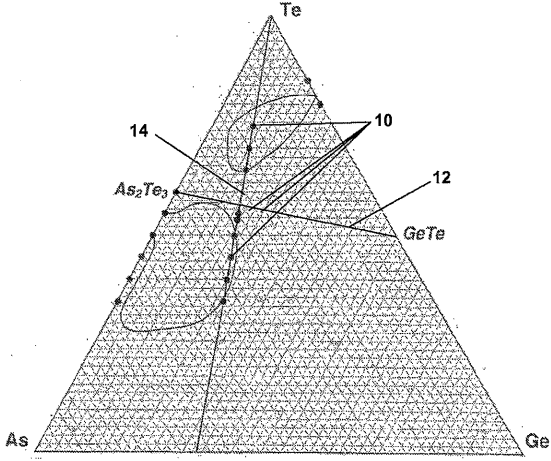
【0054】

実施態様3

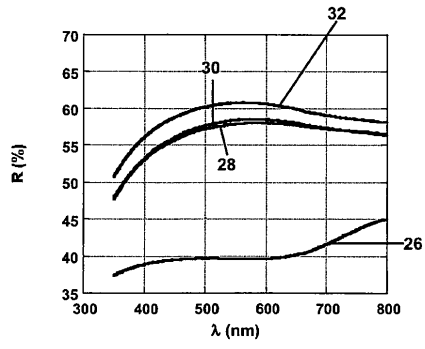
前記薄膜が基板上に配置されることを特徴とする実施態様1または2記載の物品。

40

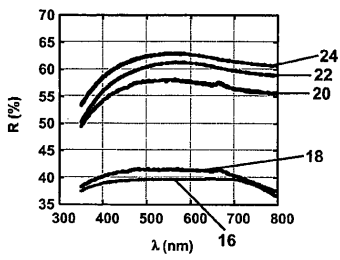
【 図 1 】



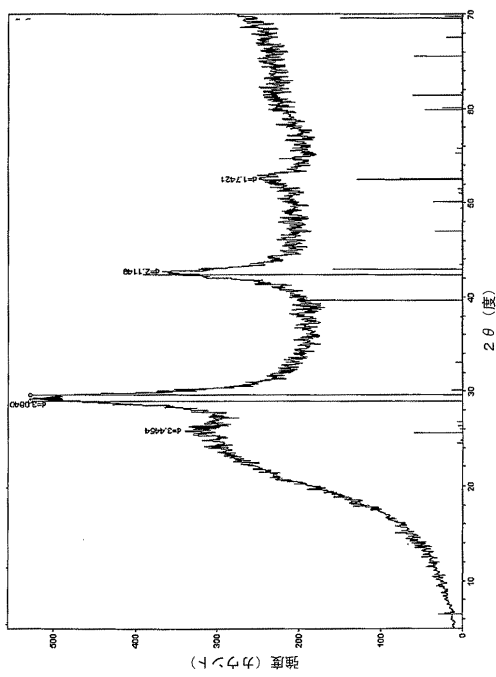
【 図 3 】



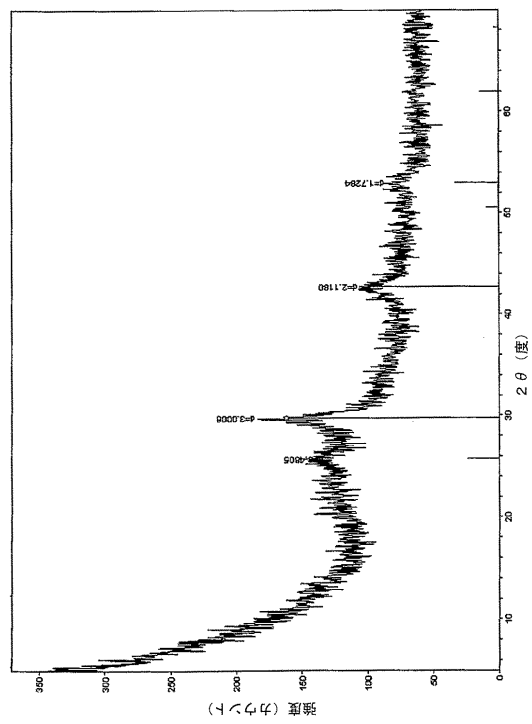
【 図 2 】



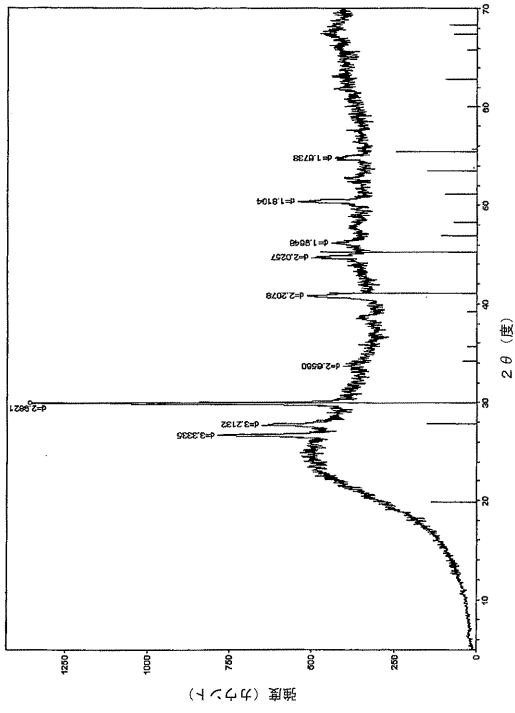
【 図 4 】



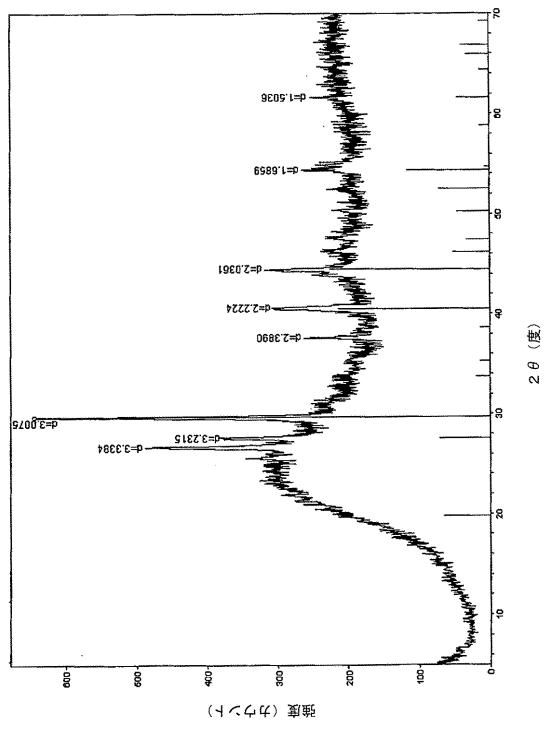
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 1 1 B 7/24035 (2013.01)	G 1 1 B 7/24	5 2 2 A
G 1 1 B 7/26 (2006.01)	G 1 1 B 7/26	5 3 1

(72)発明者 シャーリーン エム スミス

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ワトーガ アヴェニュー 2 2 2

Fターム(参考) 2H111 EA04 EA23 FB04 FB05 FB06 FB07 FB08 FB09 FB10 FB12

FB21 FB30 GA01

4K029 AA09 AA24 BA41 BB07 BB10 BD00 CA01 DB20 GA01

5D029 JA01 JC09

5D121 AA01 EE02 EE08 EE24 GG08