

(43) 国際公開日  
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/028249 A1

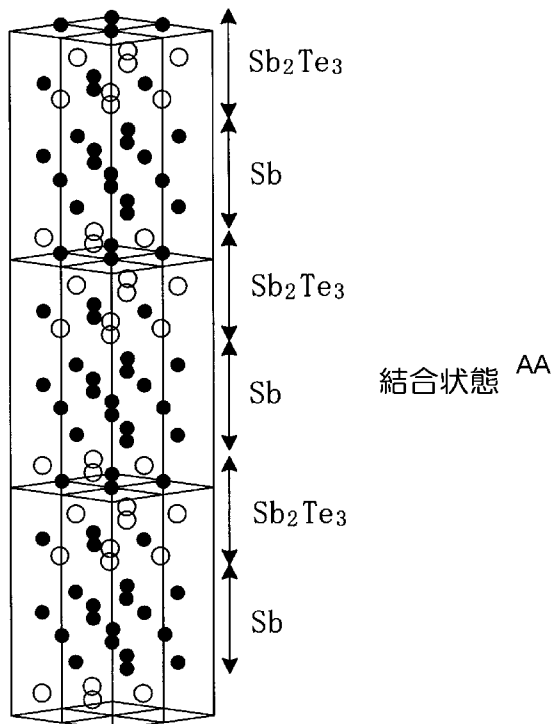
- (51) 国際特許分類:  
*H01L 27/105* (2006.01)    *H01L 29/15* (2006.01)  
*G11B 7/24* (2006.01)    *H01L 45/00* (2006.01)  
*G11B 7/243* (2006.01)    *H01L 49/00* (2006.01)  
*H01L 29/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060856
- (22) 国際出願日: 2008年6月13日 (13.06.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願2007-225978 2007年8月31日 (31.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 富永 淳二 (TOM-INAGA, Junji) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1中央第4独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). フォンス ジェームズ ポール (FONS, James Paul) [US/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1中央第4独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). コロボフ アレキサンダー (KOLOBOV, Alexander) [RU/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1中央第4独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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, 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, NO,

[続葉有]

(54) Title: SOLID MEMORY

(54) 発明の名称: 固体メモリ

[図4]



AA BOUND STATE

(57) Abstract: Recording and erasing of data in PRAM have hitherto been performed based on a change in physical characteristics caused by primary phase transformation of a crystallized state and an amorphous state of a recording material which is a Te-containing chalcogen compound. Since, however, a recording thin film is formed of a polycrystalline but not a single crystal, a variation in resistance values occurs and a change in volume caused upon phase transition has placed a limit on the number of times of readout of the record. The above problem has been solved by preparing a solid memory having a superlattice structure with a thin film containing Sb and a thin film containing Te. The solid memory can realize a number of times of repeated recording and erasing of  $10^{15}$ .

(57) 要約: PRAMにおけるデータの記録/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により生じる物理的特性変化に基づいて行われてきたが、記録薄膜は、単結晶ではなく、多結晶から構成されているので、抵抗値にバラツキがあり、相転移の際に発生する体積変化により、記録読み出し回数に制限があった。本願発明は、Sbを含む薄膜とTeを含む薄膜を超格子構造により固体メモリを作成し、上記課題を解決し、繰り返し記録消去回数を  $10^{15}$  回とした。

WO 2009/028249 A1



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

固体メモリ

技術分野

[0001] 本願発明は、相変化の一形態であるカルコゲン化合物の相分離(スピノーダル分離)を利用して、該分離により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・消去する相分離型固体メモリに関する。但し、相分離も相変化の一形態であるので、その意味で相変化固体メモリ(相変化RAM、PRAM)と呼ぶこともできる。

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おり、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。

[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、結晶状態の抵抗値に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変形が記録読み出し回数を制限するものと考えられている(下記「非特許文献2」参照)。

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

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らないため、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。

[0008] 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( $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 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

[0009] 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)。

[0010] 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)。

[0011] 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)。

- [0012] 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)。
- [0013] しかしながらGeを含まない書き換え型の光ディスクも商品化されている。DVD-RWやDVD+RWでは、Sbを主成分としTeをそれに添加した材料が使われており、特に $\text{Sb}_2\text{Te}$ からなる組成が中心に用いられている。
- [0014] 上記したGeを含むGeSbTe合金のモデルを、SbとTeからなる合金に適応し、実験およびコンピューターによるシミュレーションによって詳細に解析した結果、Geを含むカルコゲン化合物では、Ge原子が図1または図2のように位置を換えることで記録または消去状態を形成するのに対して、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 層とSb層との僅かな層間分離によって大きな光学特性変化や電気抵抗変化を発生させていることを見出した。
- [0015] この新たに見いだされた層間分離スイッチング原理から、以下の手法によりGeを含まない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な相分離化RAMを提供できることに気づいた。
- [0016] すなわち、SbとTeからなるカルコゲン化合物を、Sbの薄膜と $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 薄膜から構成される超格子として人工的に形成し、Sb層と $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 層を弱い原子結合で結合させ、電気エネルギーを手段としてその層間方向にのみ結合を切り、高い電気抵抗状態を形成・固定させること(記録(消去)状態)、また、逆に電気エネルギーを手段として結合を戻すことで低い電気抵抗状態に復元すること(消去(記録)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分離化RAMを提供できことがわかった。
- [0017] この構成の基本構造を図4に示すが、例えば、 $\text{Sb}_2\text{Te}$ の場合、Sb層の厚さは約0.9ナノメートル、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 層の厚さは約0.8ナノメートルである。一般的には、各層の厚みは、0.3nmから2nmが好ましい。
- [0018] このような人工的な超格子は、スパッタリング法を用いて構成する場合、Sbあるいは $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 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。

[0019] SbとTe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た場合には、構成される微結晶内での層間分離の方向は微結晶毎にランダムであり、層間結合を切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では層間結合によるスイッチ動作は、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なる。

[0020] つまり、層間結合によるスイッチ動作を行なうためのエネルギー効率が向上する。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)を層間のみの一軸方向だけに発生させることで、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。

#### 発明の効果

[0021] 本発明を用いれば、Geを含まないカルコゲン化合物の複数の組成からなる超格子構造を形成することで、Geを含むカルコゲン化合物からなる相変化RAMの特性を大幅に向上することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]Ge－Sb－Te合金結晶構造 なお、○はTe、▲はGe、●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

[図4] $\text{Sb/Sb}_2\text{Te}_3$  から構成される超格子構造(結合状態)

[図5] $\text{Sb/Sb}_2\text{Te}_3$  から構成される超格子構造(分離状態)

#### 発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下に、本願発明を実施するための最良の形態について説明する。

#### 実施例 1

[0024] 一般的な自己抵抗加熱型の基本構成によりで相分離化RAMを作成した。すなわ

ち、電極にはTiNを使用した。記録膜には $[\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{Te}_3]$ の超格子を20層積層した。セルの大きさは $100 \times 100 \text{ nm}^2$ である。

[0025] 図4と図5を比較すると、図5においては、Sb原子とその下にあるTe原子との界面が図4に比べて僅かに広がっている。この僅かな差が大きな電気伝導度の差を発生させている。

[0026] 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0.35mAでパルス時間5ns、消去時の電流値は0.08mA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 $10^{14}$ 回であった。

[0027] <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で相変化RAMを作成した。記録膜には $\text{Sb}_2\text{Te}$ の一層膜を20ナノメートル形成した。セルと呼ばれる大きさは $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 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。

[0028] その結果、記録時の電流値は1.3mA、消去時の電流値は0.65mA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 $10^{11}$ 回であった。

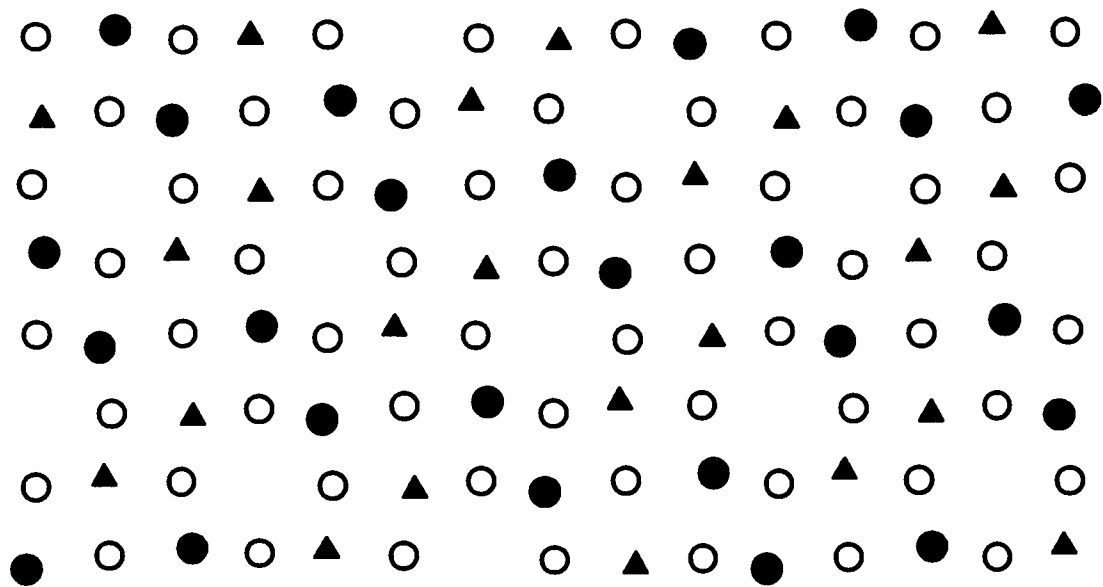
産業上の利用可能性

[0029] 本発明を利用すれば、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、さらにデータの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となり、産業上の大きな貢献をなすことができる。

### 請求の範囲

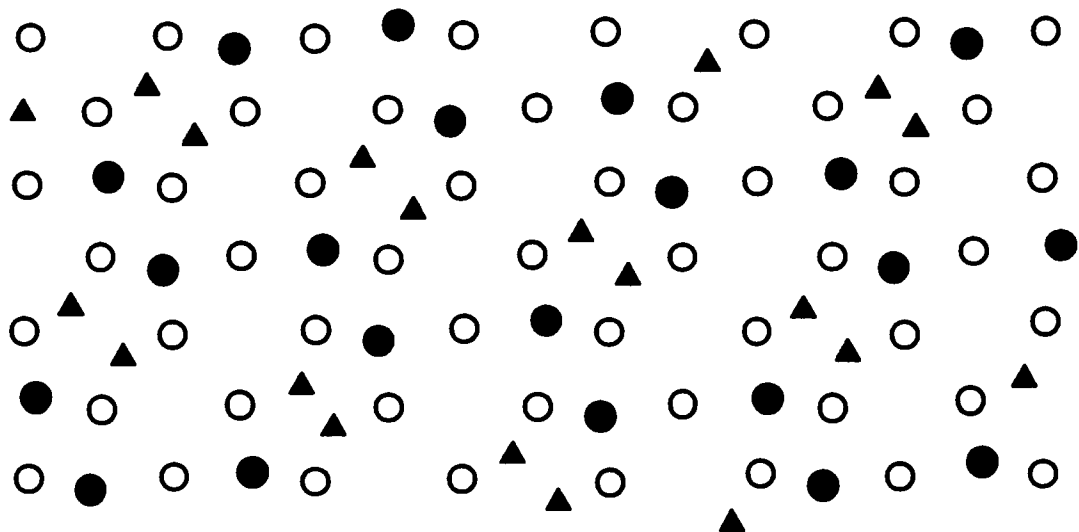
- [1] 固体メモリであって、物質の相分離に起因して電気特性が変化するものであり、データの記録及び再生材料が該相分離により該電気特性に変化が発生する人工的な超格子の積層構造により構成されていることを特徴とする固体メモリ。
- [2] 請求項1に記載の固体メモリにおいて、前記積層構造は、アンチモン(Sb)原子を含む合金薄膜とテルル(Te)原子を含む合金薄膜とから構成されることを特徴とする固体メモリ。
- [3] 請求項1又は2に記載の固体メモリにおいて、前記薄膜の膜厚は、0.3nm以上2nm以下であることを特徴とする固体メモリ。
- [4] 請求項2に記載の固体メモリにおいて、前記アンチモン(Sb)原子を含む合金薄膜と前記テルル(Te)を含む合金薄膜との界面で一次元的な異方性分離状態を形成することによりデータを記録することを特徴とする固体メモリ
- [5] 請求項2に記載の固体メモリにおいて、前記アンチモン(Sb)原子を含む合金薄膜と前記テルル(Te)を含む合金薄膜との界面で一次元的な異方性分離した状態を再結合させてデータを消去することを特徴とする固体メモリ。

[図1]



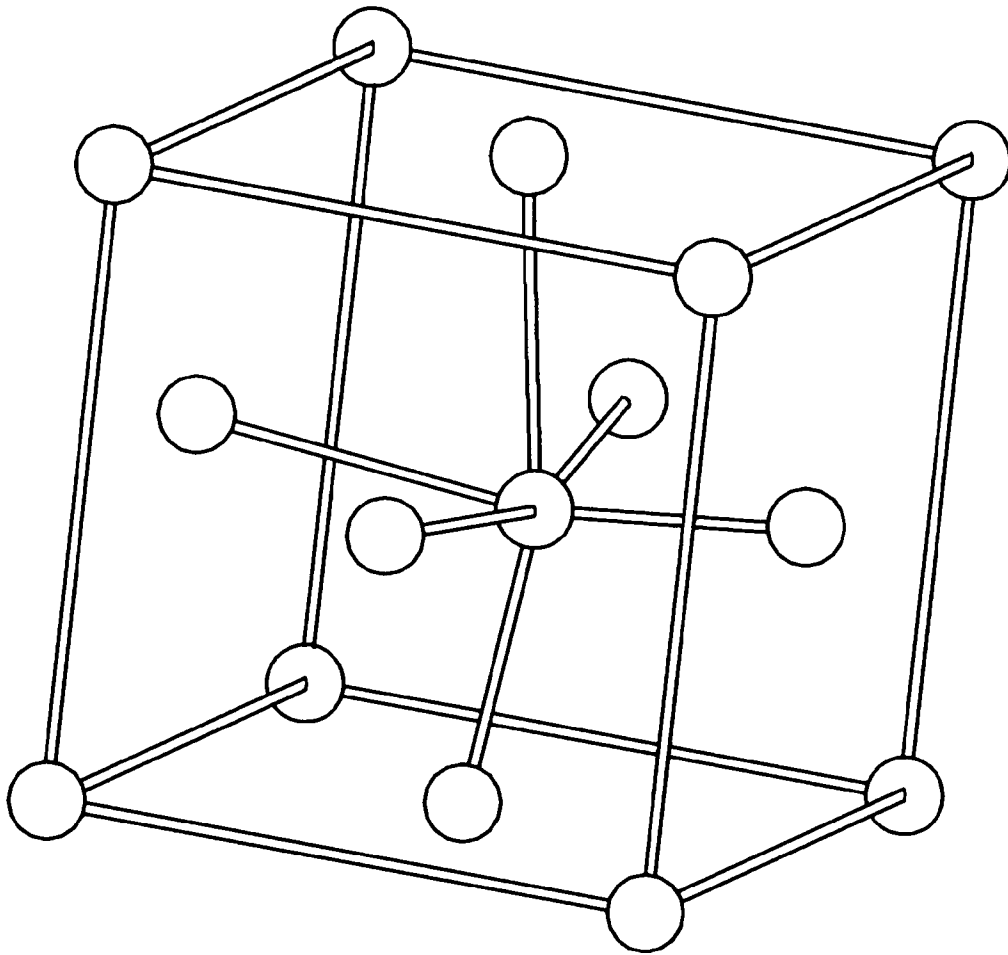
○はTe 、 ●はSb、 ▲はGe

[図2]

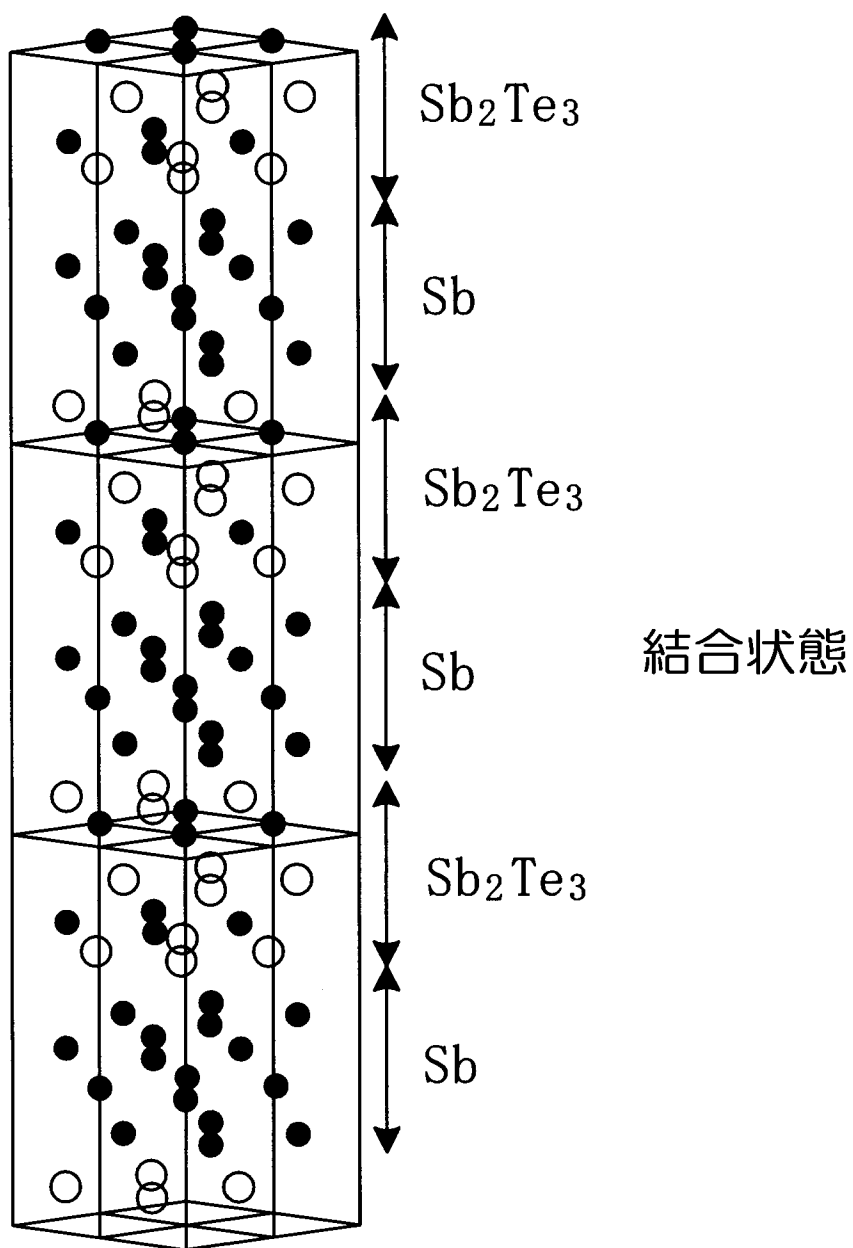


○はTe 、 ●はSb、 ▲はGe

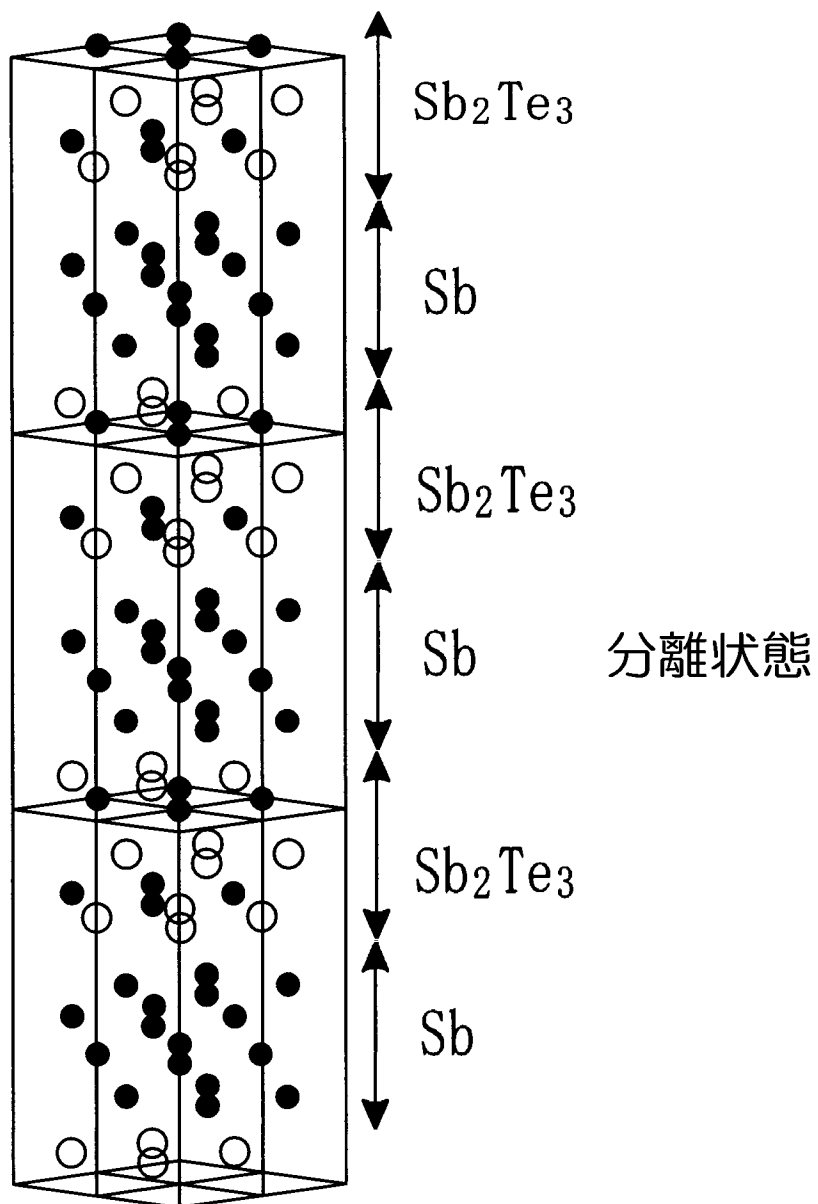
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060856

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/105(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/243(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L29/15(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)

H01L27/105, G11B7/24, G11B7/243, H01L29/06, H01L29/15, 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. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2002-246561 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>30 August, 2002 (30.08.02),<br>Par. Nos. [0026] to [0044]; Fig. 3<br>(Family: none) | 1-5                   |
| E, A      | JP 2008-182227 A (Samsung Electronics Co., Ltd.),<br>07 August, 2008 (07.08.08),<br>Par. Nos. [0047] to [0052]<br>(Family: none)        | 1-5                   |

☐ 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  
26 August, 2008 (26.08.08)

Date of mailing of the international search report  
09 September, 2008 (09.09.08)

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. H01L27/105(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/243(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L29/15(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. H01L27/105, G11B7/24, G11B7/243, H01L29/06, H01L29/15, 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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------|
| A               | JP 2002-246561 A（大日本印刷株式会社）2002.08.30,<br>段落【0026】－【0044】、図3（ファミリーなし） | 1-5              |
| E, A            | JP 2008-182227 A（三星電子株式会社）2008.08.07,<br>段落【0047】－【0052】（ファミリーなし）     | 1-5              |

☐ 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

2 6 . 0 8 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 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100-8915

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）

正山 旭

4 M

4 1 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3462