

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 10 日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/101055 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/105 (2006.01) H01L 45/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052860
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 24 日(24.02.2010)
- (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 2009-051072 2009 年 3 月 4 日(04.03.2009) 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 (TOMINAGA 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). フォンズポール(FONS 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).

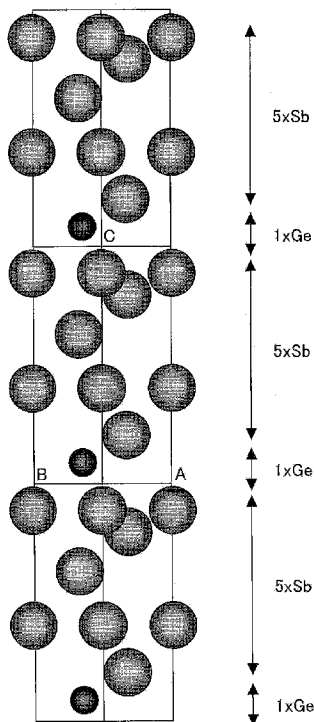
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SOLID MEMORY

(54) 発明の名称: 固体メモリ

[図1]



(57) Abstract: A solid memory in which data recording and erasure necessitate a lower current and data can be repeatedly rewritten a larger number of times. The solid memory is equipped with a recording layer comprising a multilayer structure in which the electrical properties change through phase separation, the multilayer structure being a superlattice structure composed of a film comprising antimony atoms and a film comprising germanium atoms. Phase separation occurs between the film comprising antimony atoms and the film comprising germanium atoms in the multilayer structure, and data can be efficiently recorded and erased based on the phase separation.

(57) 要約: データの記録及び消去に必要な電流値がより低く、より多くの回数データを繰り返し書き換えることができる固体メモリを実現する。本発明の固体メモリは、相分離により電気特性が変化する積層構造を含む記録層を備えており、上記積層構造は、Sb原子を含む膜とGe原子を含む膜とから成る、超格子構造を構成している。上記積層構造では、Sb原子を含む膜とGe原子を含む膜とによる相分離によって、データの記録及び消去を効率よく行うことができる。



(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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 固体メモリ

技術分野

[0001] 本願発明は、電気特性の相違をデータとして記録及び消去する固体メモリに関するものである。

背景技術

[0002] 従来から、超高密度のメモリを実現するため、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との一次相変態と呼ばれる変化で生じる物理的特性変化を利用してデータの記録及び消去を行う相変化RAM (Random Access Memory) (PRAM (phase-change Random Access Memory)) が検討されてきた (例えば、特許文献1、非特許文献1、2参照)。

[0003] 上記相変化RAMに用いる記録材料としては、電極間に、化合物組成からなるターゲットを用いて、スパッタリング等の真空成膜法を利用して形成される、1層からなる合金薄膜が通常用いられていた。このため、上記合金薄膜の厚さは20～50nmとなり、上記合金薄膜は単結晶ではなく、多結晶から構成されていた。

[0004] ここで、Teを含むカルコゲン化合物の結晶構造及びアモルファス構造に関しては、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。しかしながら、Teとその化合物を構成する原子の1つであるSb原子とは、原子番号が隣接しており、電子数が一個しか異ならない。このため、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、詳細な結晶構造については2004年まで不明であった。

[0005] このため、既に商品化されている書き換え型の光ディスクにおいて用いられている、特性が非常に良好であることが実験的に知られていたGeSbTe (225組成) と呼ばれる化合物、及び擬二元組成化合物と類似する化合物 (GeTe-Sb₂Te₃と類似する化合物、225、147、125組成) 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T eが占めるが、残りのC lが占めるサイト（bサイト）をG e又はS bが占め、その配置はランダムであると考えられていた（例えば、非特許文献3参照）。

[0006] しかしながら、放射光軌道装置等を用いてG e S b T e化合物の構造解析が詳細に検討され、T eを含むカルコゲン化合物の構造は、以下の点で従来の構造とは異なっていることが発見された（例えば、非特許文献4参照）。

[0007] 具体的には、（1）結晶相において、G e原子とS b原子とがN a C l型の単純立方格子内でC l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、原子の配列位置が正確に「決定」されており、格子は歪んでいること（図3参照）、（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G e原子が中心位置（わずかにずれて強誘電的である）から0.2 ÅほどT e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こと（図4参照）、（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こと（図5参照）、が発見された。

[0008] 尚、図5中、左側の構造が図3に示す構造に対応しており、右側の構造が図4に示す構造に対応している。

[0009] また、最近ではT eを用いずに、G eとS bとから構成された相変化材料が開発されている（例えば、非特許文献5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2002-203392号公報（2002年7月19日公開）

非特許文献

[0011] 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：N. Yamada & 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

非特許文献5：S. Raoux, G. W. Burr, M. J. Breitwisch, C. T. Rettner, Y. C. Chen, R. M. Shelby, M. Salinga, D. Krebs, S. H. Chen, H. L. Lung, C. H. Lam, IBM J. Res. & Dev. 52, (2008) p465-479

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、データの記録及び消去に必要な電流値がより低く、より多くの回数データを繰り返し書き換えることができる固体メモリが望まれている。

[0013] なお、従来の構成における書き換え回数の制限要因としては、記録膜の高温での熱流動と、その後生ずる膜全体の変形が主要なものと考えられている（例えば、非特許文献5参照）。

[0014] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、データの記録及び消去に必要な電流値がより低く、より多くの回数データを繰り返し書き換えることができる固体メモリを実現することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った。具体的には、本発明者らは以下のように考えた。

[0016] 従来の相変化RAMでは、上述したように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データの記録／消去が行われている。その記録薄膜は単結晶ではなく多結晶から構成されていることから、各微結晶間の界面電気抵抗の差異が全体的な電気抵抗値の均一性に影

響を及ぼすことによって、結晶状態の抵抗値にバラツキが生じる。その結果、データの記録及び消去に必要な電流値が高くなってしまうと考えた。

[0017] また、従来の相変化RAMでは、結晶／アモルファス間の一次相変態における相転移の際に発生する体積変化が各微結晶に異なる応力を発生させ、これにより物質流動と膜全体の変形とが生じることによって、書き換え回数が制限されると考えた。

[0018] そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために、Teを含まないGeとSbとからなる相変化材料に注目した。これまで、Teを含まないGeとSbからなる相変化材料については、その相変化の原理が分かっていなかったが、本発明者らは、Ge、Sb、およびTeを主構成元素とする合金のモデルを、Teを含まないGeとSbとを主構成元素とする合金に適応し、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。

[0019] その結果、本発明者らは、Ge、Sb、およびTeを主構成元素とする化合物では、Ge原子が図3または図4に示す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、Teを含まないGeとSbとを主構成元素とする化合物では、Ge層とSb層との間の僅かな層間分離によって、大きな光学特性変化や電気特性変化が発生することを見出した。

[0020] 本発明者らは、この新たに見いだした層間分離によるスイッチング機構を利用して、カルコゲン化合物を含まない化合物についても、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させることができる新規な相分離RAMを完成するに至った。

[0021] すなわち、本発明に係る固体メモリは、データを記録又は消去する記録層を備える固体メモリであって、上記記録層は、相分離により電気特性が変化する積層構造を含んでおり、上記積層構造では、Sb原子を含む層とGe原子を含む層とが超格子構造を構成して積層されていることを特徴としている。

[0022] 上記構成によれば、上記記録層では、Sb原子を含む膜（Sb層）とGe原子を含む膜（Ge層）とが弱い原子結合で結合した構造がとられる。この

構造がとられている際、電気エネルギーを手段として、S b 層と G e 層との層間方向に上記原子結合を切断すると、上記記録層では高い電気抵抗状態が形成かつ固定されて、記録（消去）状態が作り出される。

[0023] また逆に、電気エネルギーを手段として、上記原子結合を元に戻すと、上記記録層では低い電気抵抗状態が復元されて、消去（記録）状態が作り出される。

[0024] すなわち、上記記録層では、電気エネルギーを手段として、S b 層と G e 層との層間分離のスイッチングが行われ、このスイッチングを利用してデータの記録及び消去を行うことができる。

[0025] なお、S b 層と G e 層との層間分離により、上記記録層では、当該記録層を構成する物質の相分離（スピノーダル分離）が生じる。

[0026] 上記構成によれば、S b 層と G e 層とが超格子構造を構成しているため、データの記録及び消去時における層間分離の方向は一方向である。このため、層間結合を切るために投入される電気エネルギーはコヒーレント性を有し、エントロピー的なエネルギー損失は大幅に低減される。よって、多くの入力エネルギーが層間結合の切断のために利用することができ、熱としてのエネルギー放出量を抑制することが可能となる。言い換えれば、より低温で書き換えができるようになる。

[0027] また、入力エネルギーにおけるエントロピー的なエネルギー損失の低減によって、書き換え時に発生する記録層の体積変化を低減でき、組成偏析の生じない安定した繰り返し書き換え動作を実現することができる。

[0028] したがって、上記構成によれば、データの記録及び消去に必要な電流値がより低く、より多くの回数でデータを繰り返し書き換えることができる固体メモリを提供することができる。

[0029] また、本発明に係る固体メモリでは、上記積層構造では、上記 S b 原子を含む層と上記 G e 原子を含む層とが隣接して配置されていることが好ましい。

[0030] 上記構成によれば、データの記録及び消去に必要な電流値がより低い固体

メモリを提供することができる。

[0031] また、本発明に係る固体メモリでは、上記Ge原子を含む膜と上記Sb原子を含む膜との膜厚の比が、1 : 3以上1 : 20以下であることが好ましい。

[0032] 上記構成によれば、繰り返し書き換え回数を大幅に向上することができ、かつ、外部の温度変化に対して記録（消去）状態が安定するように温度耐久性を向上することができる。

[0033] また、本発明に係る固体メモリでは、上記記録層の上側および下側に各々配置された電極を備えており、上記電極から上記記録層に電氣的パルスを与えて、当該記録層を5%以下の変化率で上下方向に体積変化させることによって、データを記録又は消去することが好ましい。

[0034] 上記体積変化率は、第一原理計算により求められる値である。

[0035] 従来の固体メモリでは、結晶／アモルファス間の一次相変態における相転移の際に、記録材料が10%程度の変化率で体積変化する。また、従来の固体メモリでは、体積変化の方向が定まっていない。

[0036] これに対し、本発明に係る固体メモリでは、5%以下という従来に比して確実に低い変化率で、記録層を体積変化させることによって、データを記録又は消去する。また、上記記録層の体積変化の方向は、当該記録層の上下方向となる1軸方向のみである。したがって、上記構成によれば、より組成偏析の生じない安定した繰り返し書き換え動作を実現することができる。

[0037] また、本発明に係る固体メモリでは、上記Ge原子を含む層は、Ge原子が5原子以下の原子層からなり、上記Sb原子を含む層は、Sb原子が奇数の原子層からなることが好ましい。

[0038] 仮に、Ge原子が5以上の原子層からGe層が構成されると、Ge層とSb層とが構成する超格子構造が六方晶を安定に維持できなくなり、可能な繰り返し記録消去回数が減少してしまう。また、Sb原子が偶数の原子層からSb層が構成されると、相分離前後の電気抵抗値の差が小さくなったり、あるいは抵抗値の値の逆転現象が生じたりする可能性があるため、メモリの機

能として好ましくない。

- [0039] したがって、上記構成によれば、繰り返し書き換え回数をより向上することができ、データの記録及び消去を安定して行うことのできる固体メモリを提供することができる。

発明の効果

- [0040] 本発明に係る固体メモリは、相分離により電気特性が変化する積層構造を含む記録層を備えており、上記積層構造は、超格子構造を構成する、S b 原子を含む膜とG e 原子を含む膜とから成るため、データの記録及び消去に必要な電流値がより低く、より多くの回数でデータを繰り返し書き換えることができる効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0041] [図1]本発明の一実施形態に係るG e / S b₅から構成される超格子構造の相分離前の構造を示す図である。
- [図2]本発明の一実施形態に係るG e / S b₅から構成される超格子構造の相分離後の構造を示す図である。
- [図3]従来の固体メモリにおけるG e - S b - T e 合金結晶構造の一例を模式的に示す平面図である。
- [図4]従来の固体メモリにおけるG e - S b - T e 合金アモルファス構造の一例を模式的に示す平面図である。
- [図5]従来の固体メモリにおけるG e - S b - T e 合金における高速スイッチングを模式的に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

- [0042] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。
- [0043] 本発明の形態に係る固体メモリは、データを記録又は消去する記録層を備える固体メモリであって、上記記録層は、相分離により電気特性が変化する積層構造を含んでおり、上記積層構造では、S b 原子を含む層とG e 原子を含む層とが超格子構造を構成して積層されている。
- [0044] ここで、「超格子」とは、複数の種類の結晶格子の重ね合わせにより、基

本単位格子より長い周期構造を有する結晶格子であり、「超格子構造」とは、このような結晶格子の構造を意味する。

[0045] 「相分離」とは、化合物が化学結合を切ることによって二元以上の混合物相に変化することを意味する。

[0046] 「記録層」は、データの記録及び再生材料から構成されており、当該記録層では、S b原子を含む層とG e原子を含む層とが積層されて超格子構造を構成している。

[0047] この積層については、S b原子を含む層とG e原子を含む層とが隣接して積層されていればよく、例えばG e 1原子からなる原子層とS b 5原子からなる原子層が交互に積層された構造を超格子と呼んでもよい。また、S b原子を含む層とG e原子を含む層とを組み合わせた3層がセットになったものが繰り返し積層されてもよい。

[0048] 「S b原子を含む層」は、95%以上のS bを含む化合物から成ることが好ましく、「G e原子を含む層」は、95%以上のG eを含む化合物から成ることが好ましい。

[0049] 具体的には、「S b原子を含む層」とは、S b単体膜であってもよいし、S b原子を含む合金膜であってもよい。同様に、「G e原子を含む層」とは、G e単体膜であってもよいし、G e原子を含む合金膜であってもよい。

[0050] 例えば、G e原子を含む層は、G e原子が5以下の原子層であり、S b原子を含む層は、S b原子が奇数の原子層であることが好ましい。これによって、上記超格子構造が六方晶を安定に維持できるため、繰り返し記録消去回数が向上する。また、相分離前後の電気抵抗値の差を適正に確保することができるため、データの記録及び消去を安定的に行うことができる。

[0051] また、S b原子を含む合金膜には、S b T i、S b B i、S b A s等のS bを含む化合物を用いることができる。S b原子を含む合金膜は、T e原子を含んでもよいし、含まなくてもよい。一方、G e原子を含む合金膜には、G e T i、G e S i、G e C、およびG e A l等のG eを含む化合物を用いることができる。なお、G e原子を含む合金膜は、T e原子を含まないもの

とする。

[0052] 以下、特段の断りがない限り、S b 原子を含む層をS b 層と称し、G e 原子を含む層をG e 層と称する。

[0053] 本実施の形態に係る固体メモリの記録層のスイッチ機構について、G e₁S b₅の組成を有する記録層を例として、図1および図2を参照して説明する。図1は、G e / S b₅から構成される超格子構造の相分離前の構造を示す図であり、図2は、G e / S b₅から構成される超格子構造の相分離後の構造を示す図である。なお、図1および図2については、第1原理計算によって、相分離前後の構造を六方晶モデルに基づいて計算して示しており、図中、六方晶のc軸を紙面縦方向としている。

[0054] 図1では、S b 層が5 × S b の矢印で示された範囲に存在し、G e 層が1 × G e の矢印で示された範囲に存在する。

[0055] 図2では、G e 層が図1に示す位置よりも下側に移動しており、G e 層とその下側に位置するS b 層とは、G e S b₅の矢印で示された範囲に存在する。

[0056] 図1に示す構造では、S b 層とG e 層とは隣接して交互に積層されており、G e 層が上下のS b 層と弱い原子結合をしている。ここで、固体メモリに入力される電気エネルギーによって、G e 原子が上下方向（六方晶のc軸方向）に移動し、G e 層とS b 層との層間方向にのみ上記結合が切断される。これによって、図1に示す構造が図2に示す構造へと変化する。すなわち、S b 原子層とその片側にあるG e 原子層との界面が僅かに広がり、層間分離が生じる。図2に示す構造では、高い電気抵抗状態が形成かつ固定され、消去（記録）状態が形成される。

[0057] また、図2に示す構造では、固体メモリに入力される電気エネルギーによって、G e 原子が上下方向（六方晶のc軸方向）に移動し、上記結合が復元される。これによって、G e 層とS b 層とが層間結合し、図2に示す構造は図1に示す構造へと還元される。図1に示す構造では、高い電気抵抗状態から低い電気抵抗状態に還元されて、記録（消去）状態が形成される。

[0058] なお、S b 層とG e 層との層間分離により、G e₁S b₅の組成の相分離（スピノーダル分離）が生じている。

[0059] ここで、G e 層とS b 層とは超格子構造を構成しているため、上記2つの状態間における層間分離の方向は一方向に揃えられる。このため、入力される電気エネルギーはコヒーレント性を有し、エントロピー的なエネルギー損失が大幅に低減される。これによって、仕事（G e 原子を上下に移動する仕事）としてのエネルギーに多くの入力エネルギーを利用することができ、熱としてのエネルギー放出量を抑えることが可能になる。したがって、スイッチ動作を行うためのエネルギー効率が向上し、これまでの相変化RAMの特性を大幅に改善することができる。

[0060] また、上述のエントロピー的なエネルギー損失の低減により、G e 層とS b 層とによる積層構造の体積膨張率を5%以下に抑えたままG e 原子の移動を達成することができるため、繰り返し記録回数の大幅な向上が期待できる。

[0061] なお、G e とS b とのある組成比（たとえばG e₁S b₅のような組成）からなる化合物ターゲットを用いて1層の記録膜を作製した場合には、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。このため、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。また、このエントロピー的な熱損失に起因して、記録膜に注入するエネルギーが大きくなり、記録膜の温度が必要以上に上昇するため、記録膜全体の体積は5%以上に達してしまうことになる。

[0062] 次に、本実施の形態に係る固体メモリの記録層におけるS b 層とG e 層との膜厚について説明する。

[0063] 図1に示す構成では、S b 層の膜厚が約1.22nmであり、G e 層の厚さが約0.16nmである。なお、記録層における全体的な超格子膜の膜厚は100nm以下である。

[0064] ここで、仮に、G e 層とS b 層との膜厚比率が1:3を下回る場合、繰り返し

返しの記録消去の動作によってG e層がS b層を超えて拡散しやすくなり、繰り返しの記録消去回数が大幅に低下してしまう。

[0065] 一方、G e層とS b層との膜厚比が1 : 20より大きい場合、S b層のみの効果が大きくなり過ぎる。すなわち、膜全体に占めるG e層の数が減るため、スイッチング動作に欠かせないG e層とS b層の界面数が減り、S b層自身の特性が如実に現れる。これによって、相分離前後における膜全体の抵抗値の差が減少してしまう。仮にノイズが高い場合に抵抗値の差が小さいと、その状態を読み出すとき、高抵抗のOFF状態なのか低抵抗のON状態なのか判別できない、あるいは読み間違える等のエラーが増加してしまう。例えば、相変化メモリでは通常抵抗値の差を2桁から3桁として動作させている。

[0066] また、G e層とS b層との膜厚比が1 : 20より大きいと、100℃程度の比較的低温によっても、分離していた層が互いに結合しやすくなるため、データの記録（保存）状態を保つことができなくなり、温度耐久性が悪くなってしまう。

[0067] したがって、G e層とS b層との膜厚比率は、1 : 3以上1 : 20以下であることが好ましい。G e層とS b層との膜厚比率が上記範囲にあることによって、繰り返しの記録消去回数を向上し、かつ、温度耐久性が良好である固体メモリを実現することができる。

[0068] また、本実施の形態に係る固体メモリでは、S b層とG e層とによる超格子構造を、スパッタリング法など従来公知の方法を用いて、人工的に形成することができる。例えばスパッタリング法を用いて形成する場合、S bおよびG eの二種類の単体ターゲットを用いて、予め時間当た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、製膜時間を管理するだけで簡単にS bおよびG eの層からなる超格子構造を構成することができる。

[0069] 本実施の形態では、固体メモリの記録層について主に説明したが、例えば、電極や、データをメモリに読み書きする構成等の、記録層以外の固体メモ

りに必要な他の構成については、従来技術（例えば、特許文献 1 等）と同様の構成を採用することができ、従来技術と同様の方法により製造することができる。

[0070] 例えば、基板上に、下部電極をスパッタリング等により積層させ、その後、上述した記録層を積層させ、続いて、上部電極をスパッタリング等により積層させることにより、基板／下部電極／記録層／上部電極から構成される固体メモリを製造することができる。なお、上記電極（上部電極、下部電極）を構成する材料としては、TiN、W等が挙げられる。また、基板を構成する材料としては、Siが挙げられる。

[0071] 本実施形態に係る固体メモリでは、各電極から記録層に電気的パルスを与えることによって、該記録層へ電気エネルギーが供給される。電気的パルスが与えられた記録層では、5%以下の変化率で、Ge層とSb層と層間方向にのみ体積変化が生じることによって、情報が書き換えられる。

[0072] 一方、従来の固体メモリでは、結晶／アモルファス間の相転移の際に10%程度の変化率の体積変化が生じる。また、その体積変化の方向は定まっていない。

[0073] なお、上記体積変化率は、第一原理計算により求められる値である。

[0074] したがって、本実施形態に係る固体メモリでは、従来の固体メモリよりも記録層の変形が抑えられるため、記録読み出し回数を向上することができる。さらに、上記積層構造の体積変化は一方向にのみに限られるため、組成偏析の生じない安定した繰り返し記録動作を提供することができる。

実施例

[0075] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0076] 〔実施例 1〕

一般的な自己抵抗加熱型の基本構成により、シリコン基板上に相分離RAMを作製した。

[0077] 相分離RAMの各層を作製するためには、ヘリコンスパッタリング装置を

もちいた。この装置には2インチ径の三つのターゲットを装着することができ、Ge、SbおよびTiNのそれぞれのターゲットを装着した。

[0078] まず、下部電極としてTiNを40nm形成した。下部電極上には、記録膜として[Ge/Sb]の超格子を20層積層した。

[0079] 電極および記録膜の作製方法について具体的には、ヘリコンスパッタリング装置に高純度のアルゴンガスを0.4GPaの圧力を保つように導入した後、Ge、Sb、TiNそれぞれのターゲットに30W、13W、150Wの高周波電力を13.56MHzで投入した。予め測定した成膜時間と膜厚の関係式（一次式）を元にそれぞれの膜厚形成時間を算出し、各ターゲット直上に設けたシャッターと、成膜基板を固定したホルダー上に設置したシャッターとを、交互に開閉することで下部電極膜および超格子膜を作製した。なお、成膜温度は250℃とした。

[0080] 各層の時間当たりの膜厚変化をステッププロファイル計測器で測定し、一秒当たりの膜厚増加量を計算することによって、作製した超格子全体の膜厚は21.50nmと推定された。セルの大きさは100×100nm²であった。作製した超格子の上に、真空を破らずにTiNターゲットを用いて上部電極を40nm作製した。相分離RAMの測定セルは通常のリソグラフィーを用いて作製した。

[0081] 作製したデバイスに、電圧をプログラムの与えて、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1.8mAでパルス時間5nsであり、消去時の電流値は0.3mAでパルス時間30ns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10⁸回であった。

[0082] また、第一原理計算により、六方晶モデルを基にして相分離前後の構造を計算した。その結果、相分離前に比較して、相分離後では、Sb原子層とその片側にあるGe原子層との界面が僅かに広がり、C軸方向に2%の変化率で体積変化していることが分かった。

[0083] [参考例1]

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 を作製した。記録膜には GeSb_5 の 1 層膜を、Ge と Sb のターゲットを複数同時に用いて成膜した。膜厚は 20.00 nm 形成した。セルと呼ばれる大きさは実施例と同じ $100 \times 100 \text{ nm}^2$ である。上下の電極等はすべて実施例と同じくして比較サンプルを作製した。

[0084] 参考例 1 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。なお、パルスの照射時間は実施例 1 と同じとした。その結果、記録時の電流値は 8.6 mA であり、消去時の電流値は 6.5 mA 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 10^5 回であった。

[0085] 以上のように、本実施の形態に係る固体メモリは、データ記録時および消去時の電流を従来の相変化 RAM よりも大幅に低下することができ、特にデータ消去時の電流値を、従来の 10 分の 1 以下にすることができる。さらに、繰り返し書き換え回数を、従来の相変化 RAM よりも $2 \sim 3$ 桁以上向上させることができる。

[0086] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

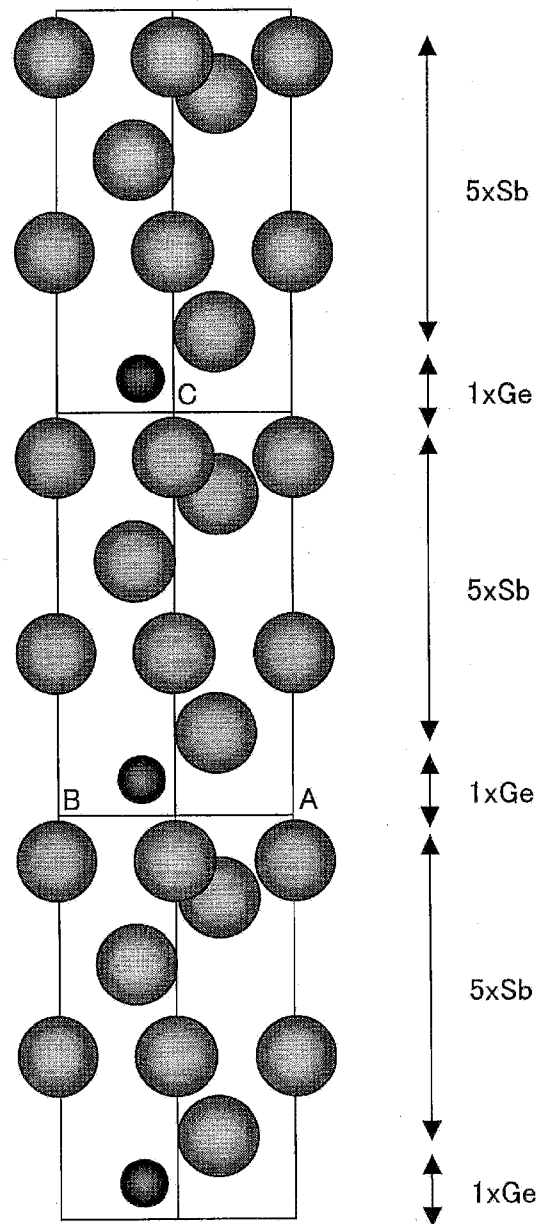
産業上の利用可能性

[0087] 本発明の固体メモリは、データの記録及び消去に必要な電流値がより低く、より多くの回数で繰り返し書き換えることができる固体メモリとして、好適に利用できる。

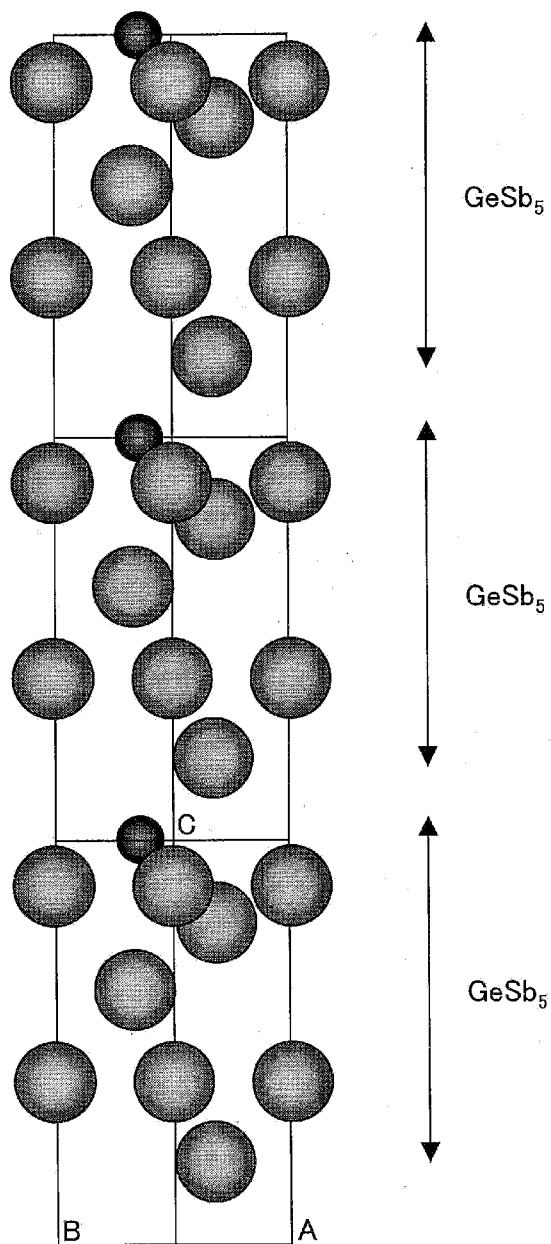
請求の範囲

- [請求項1] データを記録又は消去する記録層を備える固体メモリであって、
 上記記録層は、相分離により電気特性が変化する積層構造を含んで
 おり、
 上記積層構造では、S b 原子を含む層とG e 原子を含む層とが超格
 子構造を構成して積層されていることを特徴とする固体メモリ。
- [請求項2] 上記積層構造では、上記S b 原子を含む層と上記G e 原子を含む層
 とが隣接して配置されていることを特徴とする請求項1に記載の固体
 メモリ。
- [請求項3] 上記G e 原子を含む層と上記S b 原子を含む層との層厚の比が、1
 : 3以上1 : 20以下であることを特徴とする請求項1または2に記
 載の固体メモリ。
- [請求項4] 上記記録層の上下に各々配置された電極を備えており、
 上記電極から上記記録層に電氣的パルスを与えて、当該記録層を5
 %以下の体積変化率で上下方向に体積変化させることによって、デー
 タを記録又は消去することを特徴とする請求項1から3のいずれか1
 項に記載の固体メモリ。
- [請求項5] 上記G e 原子を含む層は、G e 原子が5原子以下の原子層からなり
 、
 上記S b 原子を含む層は、S b 原子が奇数の原子層からなることを
 特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の固体メモリ。

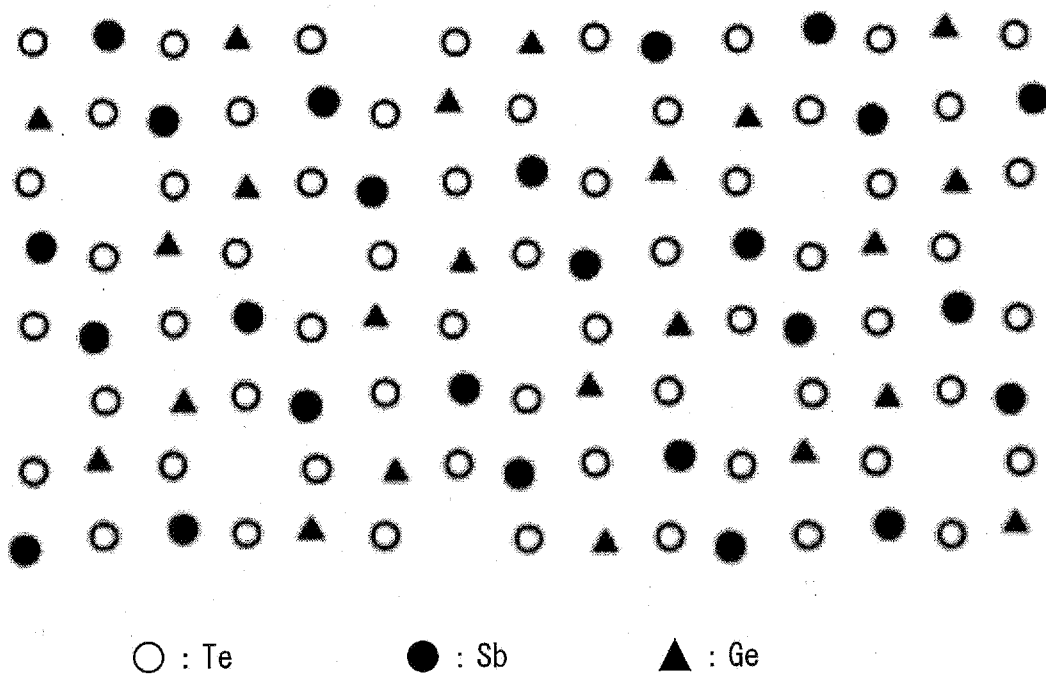
[図1]



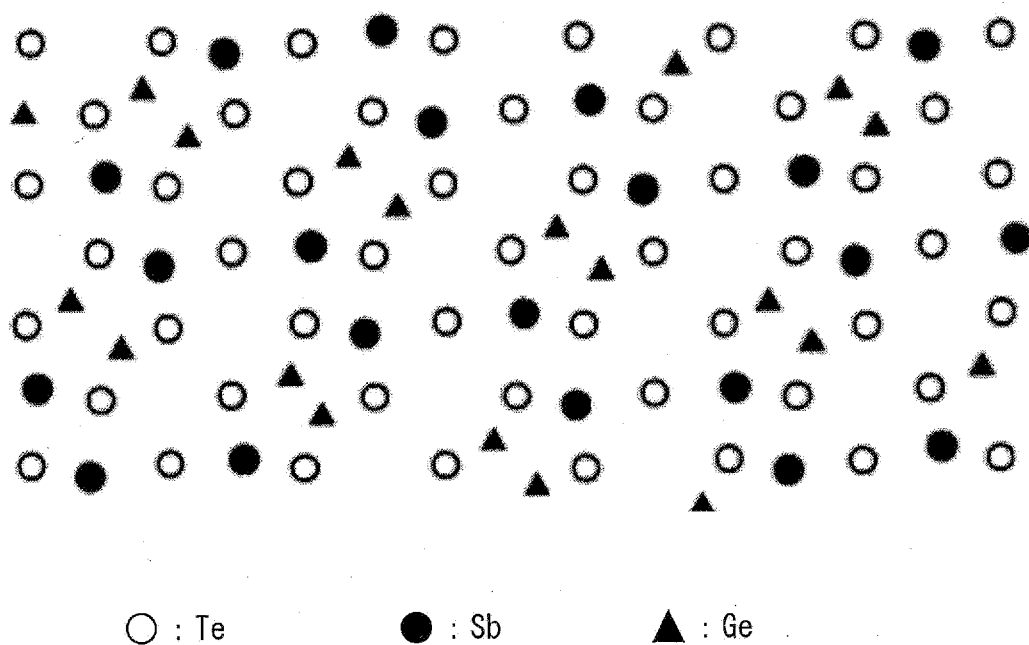
[図2]



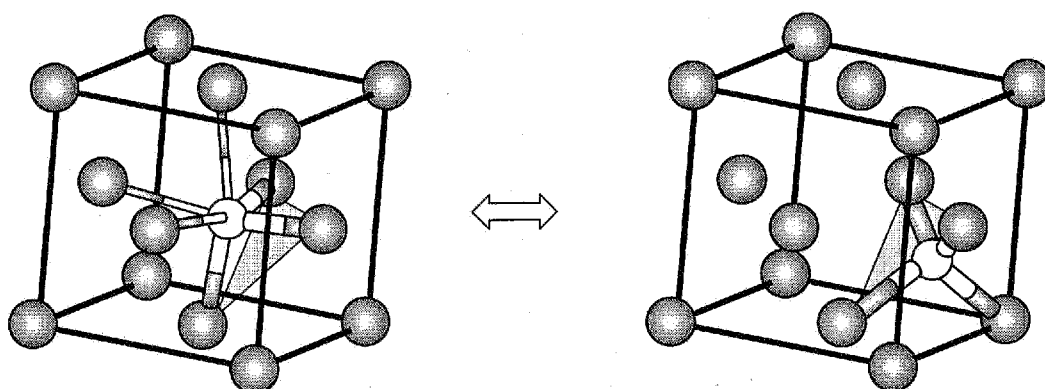
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/105(2006.01)i, H01L45/00(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, H01L45/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	C.Cabral, Jr., et al, Direct evidence for abrupt postcrystallization germanium precipitation in thin phase-change films of Sb-15 at.% Ge, Applied Physics Letters, 2008.08.22, Vol.93, 071906	1-5
A	Kolobov, A.V., et al, Laser-induced Ge Atom Switching as aKey to Understanding Phase-change Optical Media, CLEO/Pacific Rim 2005.Pacific Rim conference on Lasers and Electro-Optics, 2005., 2005.08, p.102-103	1-5
A	J.Siegel, et al, Dynamics of ultrafast reversible phase transitions in GeSb films triggered by picosecond laser pulses, Applied Physics Letters, 1999.11.15, Vol.75, No.20, p.3102-3104	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
18 May, 2010 (18.05.10)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2010 (01.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	T.C.Chong, et al, Superlattice-like structure for phase change optical recording, Journal of Applied Physics, 2002.04.01, Vol.91, No.7, p.3981-39	1-5
E,A	WO 2009/28249 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 March 2009 (05.03.2009), entire text; all drawings & JP 2009-59421 A	1-5
E,A	WO 2009/28250 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 March 2009 (05.03.2009), entire text; all drawings & JP 2009-59902 A	1-5
E,A	WO 2010/50117 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 May 2010 (06.05.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
E,A	WO 2010/50118 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 May 2010 (06.05.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

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, H01L45/00 (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, H01L45/00

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 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
A	C.Cabral,Jr.,et al, Direct evidence for abrupt postcrystallization germanium precipitation in thin phase-change films of Sb-15 at.% Ge, Applied Physics Letters, 2008.08.22, Vol.93, 071906	1-5
A	Kolobov,A.V.,et al, Laser-induced Ge Atom Switching as aKey to Understanding Phase-change Optical Media, CLEO/Pacific Rim 2005.Pacific Rim conference on Lasers and Electro-Optics, 2005., 2005.08, p.102-103	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

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 6 . 2 0 1 0

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）

井原 純

4 M

9 3 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

C (続き) . 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 請求項の番号
A	J.Siegel, et al, Dynamics of ultrafast reversible phase transitions in GeSb films triggered by picosecond laser pulses, Applied Physics Letters, 1999.11.15, Vol.75, No. 20, p. 3102-3104	1-5
A	T.C.Chong, et al, Superlattice-like structure for phase change optical recording, Journal of Applied Physics, 2002.04.01, Vol.91, No. 7, p. 3981-39	1-5
E, A	W0 2009/28249 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.03.05, 全文, 全図 & JP 2009-59421 A	1-5
E, A	W0 2009/28250 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2009.03.05, 全文, 全図 & JP 2009-59902 A	1-5
E, A	W0 2010/50117 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.05.06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5
E, A	W0 2010/50118 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.05.06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-5