

(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
2011年3月17日(17.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/030916 A1

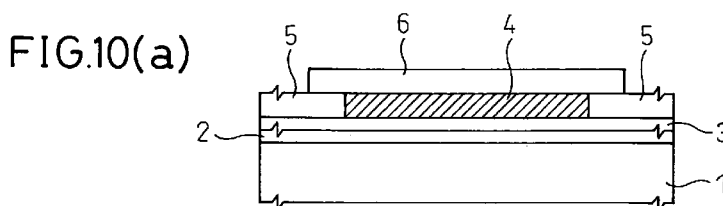
- (51) 国際特許分類:
H01L 45/00 (2006.01) H01L 27/105 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065991
- (22) 国際出願日: 2010年9月9日(09.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-210881 2009年9月11日(11.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須藤 祐司 (SUTOU, Yuji) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 小池 淳一 (KOIKE, Junichi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 齊藤 雄太 (SAITO, Yuta) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 鎌田 俊哉 (KAMADA, Toshiya) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, 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, 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, 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.
- (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, LR, 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 (AL, 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))

(54) Title: PHASE CHANGE MATERIAL AND PHASE CHANGE MEMORY ELEMENT

(54) 発明の名称: 相変化材料および相変化型メモリ素子



(57) Abstract: The disclosed phase change material has a high crystallization temperature and excellent thermal stability in an amorphous phase, and has a composition represented by the general chemical formula $Ge_xM_yTe_{100-x-y}$, wherein M represents one element selected from the group consisting of Al, Si, Cu, In, and Sn, and x is in the range 5.0-50.0 (at. %) and y is in the range 4.0-45.0 (at. %), which are selected so that $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y \leq 60 \text{ (at. \%)}$. As an additive element (L), this phase change material further contains at least one element (L) selected from the group consisting of N, O, Al, Si, P, Cu, In, and Sn such that $Ge_xM_yL_zTe_{100-x-y-z}$, wherein z is selected so that $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y + z \leq 60 \text{ (at. \%)}$.

(57) 要約: 高結晶化温度を有し且つアモルファス相の熱的安定性に優れた相変化材料は、一般化学式、 $Ge_xM_yTe_{100-x-y}$ で示される組成を有し、式中、Mは、Al、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素を示し、xは5.0~50.0(at.%)、yは4.0~45.0(at.%)の範囲内で、 $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y \leq 60 \text{ (at. \%)}$ となるように選択されている。この相変化材料は、さらに、追加元素Lとして、N、O、Al、Si、P、Cu、InおよびSnからなる群から選択した少なくとも1種類の元素Lを、 $Ge_xM_yL_zTe_{100-x-y-z}$ の形で含み、ここでzは、 $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y + z \leq 60 \text{ (at. \%)}$ となるように選択されている。



WO 2011/030916 A1

明 細 書

発明の名称

相変化材料および相変化型メモリ素子

技術分野

(0001)

本発明は、相変化型メモリ素子に適した相変化材料、およびその材料を用いた相変化型メモリ素子に関する。

背景技術

(0002)

近年、携帯電話等のモバイル型電子機器の急速な市場拡大に伴い、Flashメモリに代わる次世代不揮発性メモリとして磁気抵抗メモリ(MRAM: Magnetoresistive Random Access Memory)、強誘電体メモリ(FERAM: Ferroelectric Random Access Memory)、相変化型メモリ(PCRAM: Phase Change Random Access Memory)などが盛んに研究開発されている。その中でPCRAMのメモリセルは単純構造を有するため、製造コストの他、集積度の面においても他のメモリに比し優れている。

(0003)

PCRAMの情報記録層には相変化材料が用いられており、相変化材料のアモルファス相(高抵抗)と結晶相(低抵抗)間の相変化に伴う電気抵抗変化を利用して、情報を記録する。

(0004)

アモルファス相と結晶相間の電気抵抗比は、データ読み取り精度を上げるため、 10^2 以上必要とされる。

(0005)

アモルファス相状態の相変化材料は、結晶化温度 T_c 以上へ加熱することにより結晶相状態へ変化し、また、結晶相状態の相変化材料は、結晶化温度 T_c よりも高い融点 T_m 以上へ加熱後、急冷することによりアモルファス相状態へ変化する。

(0006)

相変化材料のアモルファス相と結晶相間の相変化には、電流・電圧印加によるジュール熱を利用し、例えば、融点 T_m 以上にジュール加熱して高抵抗状態のアモルファス相とすることによりリセット状態〔0〕とし、結晶化温度 T_c 以上かつ融点 T_m 未満にジュール加熱して低抵抗状態の結晶相とすることによりセット状態〔1〕として情報を記録する。

(0007)

現在、PCRAM用相変化材料としては、DVD-RAMに用いられている $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) が広く検討されている（例えば非特許文献1、2参照）。

(0008)

一方、デバイスの高性能化に伴い、相変化材料の更なる熱的安定性が求められている。特に、2011年以降は、PCRAMデバイスの作動保証温度は、 125°C で10年とされている（非特許文献3参照）。アモルファス相状態である相変化材料を長期間放置すると結晶相に変化する場合があります、この変化によりデータの保持特性が損なわれる。従って、前述のような作動保証温度を達成するためには、相変化材料の結晶化温度 T_c を高くすると共に、アモルファス相が結晶化する際の活性化エネルギーを大きくして、アモルファ

ス相の熱的安定性を高める必要がある。一方で、相変化材料の融点が高いと、結晶相からアモルファス相への変化に要するエネルギー（電力）が大きくなる問題が生じるため、融点に関しては低い方が好ましい。

(0009)

特許文献1では、GeSbTe化合物を相変化材料として用いた不揮発性メモリが開示されている。しかしながら、GeSbTe化合物の融点 T_m は620℃程度と比較的高いにもかかわらず、結晶化温度 T_c は約160℃程度と相対的に低い（例えば特許文献2）。また、GeSbTe化合物アモルファス相の結晶化の活性化エネルギーは、1.5～2.2 eV程度であり（例えば非特許文献4）、そのため、アモルファス相の熱的安定性が低く、データ保持特性が脆弱でありうる。

(0010)

特許文献2では、結晶化温度を高く、融点を低く、熱的及び構造的に安定した相変化物質層を提供することを目的として、インジウムを含む4成分化合物層であって、特に、 $In_aGe_bSb_cTe_d$ （ここで、 $15 \text{ (at. \%)} \leq a \leq 20 \text{ (at. \%)}$ 、 $10 \text{ (at. \%)} \leq b \leq 15 \text{ (at. \%)}$ 、 $20 \text{ (at. \%)} \leq c \leq 25 \text{ (at. \%)}$ 、 $40 \text{ (at. \%)} \leq d \leq 55 \text{ (at. \%)}$ ）相変化物質層が開示されている。すなわち特許文献2には、GeSbTeよりも結晶化温度が高い相変化物質層が開示されているが、アモルファス相の熱的安定性を示す結晶化の活性化エネルギーについての記述はなく、また、結晶化温度の測定には、反射率測定が用いられており、アモルファス相と結晶相との電気抵抗比についての記載はなく、アモルファス相の熱的安定性およびデータ読み取り精度は不明である。

(0 0 1 1)

高結晶化温度を有し、また高い活性化エネルギーを有する相変化材料として、特許文献3にはSbとTeを主成分とし、追加元素として少なくとも1種類の元素を追加した相変化材料が開示されており、追加元素として、B、C、N、Ag、In、PおよびGeが記述されている。すなわち特許文献3には、SbとTeを主成分とし、追加元素として少なくとも1種の元素を追加した相変化材料において、160℃以上の結晶化温度および2.5eV以上の結晶化の活性化エネルギーが得られることが開示されている。特許文献3の実施例には、 $Sb_{75}Te_{25}$ 合金に追加元素としてN、Ge、B、PおよびAgを含有した相変化材料が記述されている。しかしながら、特許文献3に記載の相変化材料は、光記録媒体用の相変化記録材料として発明されたものであり、アモルファス相と結晶相との電気抵抗比に関する記述については一切ない。また、Teは半導体であるのに対し、主成分であるSbは半金属であるため相変化記録材料の電気抵抗が低く、PCRAMメモリ素子として用いた場合、素子抵抗が低く、結晶化およびアモルファス化のための駆動電流が大きくなりやすい欠点がある（例えば非特許文献5を参照）。

(0 0 1 2)

特許文献4には、Te、Se、Ge、Sb、Bi、Pb、Sn、As、S、Si、P、O及びそれらの混合物又は合金からなる群から選択される一つ又はそれ以上の元素を含有する相変化記憶素子が開示されている。すなわち特許文献4では、Te、Ge、Sbの成分割合が $Te_aGe_bSb_{100-(a+b)}$ ($a < 70$ (at. %)、 $b > 5$ (at. %)) の他に、 $(Te_aGe_bSb_{100-(a+b)})_cTM_{100-c}$ ($a < 70$ (at. %)、 $b > 5$ (at. %)、 90 (at. %) $< c < 99.99$ (at. %)、TMは一つ以上の遷移金属) お

よび $(Te_a Ge_b Sb_{100-(a+b)})_c TM_d Se_{100-(c+d)}$ ($a < 70$ (at. %), $b > 5$ (at. %), 90 (at. %) $< c < 99.5$ (at. %), 0.01 (at. %) $< d < 10.0$ (at. %), TMは一つ以上の遷移金属) で表される相変化材料が記載されている。しかしながら、結晶化温度、アモルファス相の結晶化の活性化エネルギーについての記述はなく、相変化材料の熱的安定性についての記載はない。また、アモルファス相と結晶相との電気抵抗比に関する記述についても一切ない。

(0013)

また、非特許文献6には、Ge-Bi-Te相変化材料が記述されている。非特許文献6によれば、Ge-Bi-Teからなる相変化材料において、240℃以上の結晶化温度が得られることが記載されている。しかしながら、アモルファス相の結晶化の活性化エネルギー、熱的安定性についての記載はなく、また、アモルファス相と結晶相との電気抵抗比に関する記述についても一切ない。

(0014)

以上のように、既に提案されている相変化材料には、PCRAMメモリ素子の材料として要求される、1) アモルファス相の熱的安定性が高くデータの保持能力が高いこと、さらに好ましくは、2) 融点が低く結晶相からアモルファス相への変化に要するエネルギー(駆動電力)が小さいこと、を満足する、十分に実用化に耐える材料は存在しない。

(先行技術文献)

(特許文献)

(0015)

(特許文献1) 特許第3896576号公報

(特許文献2) 特開2008-177570号公報

(特許文献3) 特開2000-343830号公報

(特許文献4) 特表2002-512439号公報

(非特許文献)

(0016)

(非特許文献1) 次世代光記録技術と材料 監修：奥田昌宏
シーエムシー出版 2004年

(非特許文献2) 次世代半導体メモリの最新技術 監修：小柳
光正 シーエムシー出版 2009年

(非特許文献3) International Technology Roadmap for Semiconductors 2007 Edition Front End Processes

(非特許文献4) N. Yamada et al. J. Appl. Phys. 69(5) (1991) p2849

(非特許文献5) 寺尾元康 相変化メモリ-(PRAM) 応用物理 第75巻 第9号(2006) p1098

(非特許文献6) CW. Sun et al. J. Phys. : Condens. Matter 19(2007) 446004

発明の概要

発明が解決しようとする課題

(0017)

本発明は、上述した従来相変化材料の問題点を改善する目的でなされたものであり、実用性に優れた相変化型メモリ素子を得るために適した新規な組成を有する相変化材料、およびその材料を用い

た相変化型メモリ素子を提供することを課題とする。

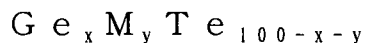
課題を解決するための手段

(0018)

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、GeとTeを含み、さらにAl、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素を含有する材料においてアモルファス相が得られ、高い結晶化温度が得られるとの知見を得た。

(0019)

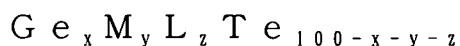
この知見に基づき、本発明の一態様では、一般化学式、



で示される組成を有し、式中、Mは、Al、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素を示し、xは5.0～50.0(at.%)、yは4.0～45.0(at.%)の範囲内で、 $40(\text{at.}\%) \leq x + y \leq 60(\text{at.}\%)$ となるように選択されている、相変化材料を提供する。

(0020)

前記相変化材料は、追加元素Lとして、さらにN、O、Al、Si、P、Cu、InおよびSnからなる群から選択した少なくとも1種類の元素Lを、



の形で含み、ここでzを、 $40(\text{at.}\%) \leq x + y + z \leq 60(\text{at.}\%)$ となるように選択してもよい。

(0021)

さらに、前記選択した1種類の元素MがCuである場合、前記yを、4.0～38.0(at.%)としても良い。

(0022)

前記選択した1種類の元素MがAlである場合、前記yを、4.0～15.0 (at. %)としても良い。

(0023)

前記選択した1種類の元素MがSiである場合、前記yを、4.0～15.0 (at. %)としても良い。

(0024)

前記選択した1種類の元素MがCuであり、前記追加元素LがSiである場合、前記yを10.0～38.0 (at. %)、前記zを0.5～30 (at. %)としても良い。

(0025)

前記選択した1種類の元素MがInである場合、前記yを20.0～40.0 (at. %)としても良い。

(0026)

前記選択した1種類の元素MがSnである場合、前記yを4.0～15.0 (at. %)としても良い。

(0027)

本発明の第二の態様では、基板と、前記基板上に第一の態様の相変化材料で形成されたメモリ層と、前記メモリ層に通電するための第1、第2の電極を備える、相変化型メモリ素子が提供される。

(0028)

第二の態様の相変化型メモリ素子において、前記第1、第2の電極は前記基板上で前記メモリ層の両端に接して形成されるようにしても良い。

(0029)

また、前記第1の電極は前記基板上に形成した下部電極層と発熱性電極層とで形成され、前記第2の電極は前記メモリ層上に形成されるようにしても良い。

(0 0 3 0)

また、前記メモリ層と少なくとも前記基板間に拡散バリア層を形成するようにしても良い。

発明の効果

(0 0 3 1)

本発明に係る相変化材料では、アモルファス相と結晶相間の電気抵抗比が 10^2 以上であり、結晶化温度が 190°C 以上と高く、かつ、アモルファス相の結晶化の活性化エネルギーが 3.0 eV 以上である。従って、この材料のアモルファス相熱的安定性は極めて高くなる。また、これらの材料の融点は比較的 low、結晶相からアモルファス相へ変化させるために必要なエネルギーが小さくなる。その結果、この材料を用いて実用性の高い相変化型メモリ素子を構成することが可能となる。

図面の簡単な説明

(0 0 3 2)

図1(a)は、本発明の種々の実施形態に係る相変化材料の組成とその物理特性を表にして示す図である。

図1(b)は、本発明の更なる実施形態に係る相変化材料と比較例の組成とその物理特性を表にして示す図である。

図2(a)は、本発明の種々の実施形態に係る相変化材料薄膜の電気抵抗の温度依存性を示すグラフである。

図2(b)は、本発明の種々の実施形態に係る相変化材料薄膜の電気抵抗の温度依存性を示すグラフである。

図3は、図1に示す実施例28の等温保持における電気抵抗変化を示すグラフである。

図4は、図3のグラフから求めた故障時間 t_f と温度との関係を示すグラフである。

図5は、本発明の一実施形態である $Ge_{1.7}Cu_{3.0}Te_{5.1}$ 薄膜試料の、電気抵抗の温度依存性を示すグラフである。

図6は、図5の試料の等温保持における電気抵抗変化を示すグラフである。

図7は、図6のグラフから求めた故障時間 t_f と温度との関係を示すグラフである。

図8は、図1に示す比較例2の等温保持における電気抵抗変化を示すグラフである。

図9は、図8のグラフから求めた故障時間 t_f と温度との関係を示すグラフである。

図10(a)は、本発明の一実施形態に係る相変化型メモリ素子の概略断面図である。

図10(b)は、図10(a)に示す素子の平面図である。

図11は、本発明の他の実施形態に係る相変化型メモリ素子の概略構造を示す断面図である。

発明を実施するための形態

(0033)

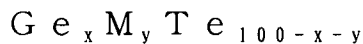
本発明者等は、GeTe系の相変化材料においてSbを含まず、しかも高い結晶化温度が得られ、結晶化に伴う活性化エネルギーが大きい材料を追求すべく、種々の実験を行った結果、以下に示す特徴を有する材料において、本発明の目的を達成することができることを見出した。本発明者等が行った実験結果の一部を、後段で説明する図1に示している。なお、以下に示す実施形態では、相変化材

料の結晶化温度 T_c が 190°C 以上でかつアモルファス相の結晶化の活性化エネルギーが 3.0 eV 以上である材料を、本発明の目的を達成する相変化材料であるとした。

(0034)

本発明の相変化材料は、GeとTeを含有し、さらにAl、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素を含有する材料であって、GeとTeを合計濃度で50 (at. %) 以上を含有することを特徴とする。特に、下記化学式で表現される相変化材料において高い結晶化温度が得られ、結晶化に伴う活性化エネルギーが大きい。

化学式1



M: Al、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素。

x、yは原子濃度 (at. %) であり、xは $5.0 \sim 50.0$ 、yは $4.0 \sim 45.0$ の範囲で、且つ、 $40\text{ (at. \%)} \leq x + y \leq 60\text{ (at. \%)}$ となる様に選択される。

(0035)

Geを $5.0\text{ (at. \%)} \sim 50.0\text{ (at. \%)}$ とする理由は、 5.0 (at. \%) 未満では、結晶化温度、結晶化の活性化エネルギーが低く、十分なアモルファス相の熱的安定性が得られず、 50.0 (at. \%) を超えると、アモルファス化が困難となるからである。Al、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素を $4.0\text{ (at. \%)} \sim 45.0\text{ (at. \%)}$ とする理由は、 4.0 (at. \%) 未満では、結晶化温度が低く、 45.0 (at. \%) を超えると、金属、半金属元素であるAl、Cu、In、Snの場合は電気抵抗が低くなるからであり、半導体元素で

あるSiの場合は 10^2 以上の抵抗変化が得られなくなるからである。

(0036)

さらに、化学式 $Ge_xCu_yTe_{100-x-y}$ において、 $5.0 \leq x \leq 45.0$ 、 $4.0 \leq y \leq 38.0$ であることが望ましい。これにより、高い結晶化温度かつ 600°C 以下の融点を得られる。

(0037)

さらに、化学式 $Ge_xAl_yTe_{100-x-y}$ において、 $35.0 \leq x \leq 48.0$ 、 $4.0 \leq y \leq 15.0$ であることがより望ましい。これにより、結晶化温度をより高くすることができる。

(0038)

さらに、化学式 $Ge_xSi_yTe_{100-x-y}$ において、 $35.0 \leq x \leq 48.0$ 、 $4.0 \leq y \leq 15.0$ であることがより望ましい。これにより、電気抵抗率が高い結晶相が得られる。

(0039)

さらに、化学式 $Ge_xIn_yTe_{100-x-y}$ において、 $12.0 \leq x \leq 30.0$ 、 $20.0 \leq y \leq 40.0$ であることが望ましい。これにより、融点をより低くすることができる。

(0040)

さらに、化学式 $Ge_xSn_yTe_{100-x-y}$ において、 $35.0 \leq x \leq 48.0$ 、 $4.0 \leq y \leq 15.0$ であることが望ましい。これにより、結晶化温度をより高くすることができる。

(0041)

本発明の相変化材料は、必要に応じて、さらにN、O、Al、Si、P、Cu、InおよびSnからなる群から選択した1種又は2種以上の元素L（追加元素）を含有させることができる。この場合、追加元素Lは、化学式 $Ge_xM_yL_zTe_{100-x-y-z}$ の

形で含まれ、 z の範囲は、 $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y + z \leq 60 \text{ (at. \%)}$ となる様に選択され、特に、 $N: 0.1 \sim 5.0 \text{ (at. \%)}$ 、 $O: 0.1 \sim 5.0 \text{ (at. \%)}$ 、 Al 、 P 、 Cu 、 In および $Sn: 0.1 \sim 10.0 \text{ (at. \%)}$ である事がより望ましい。Siについては、元素MとしてCuを選択した場合、元素Lとして追加するSi量は、 $0.5 \text{ (at. \%)} \sim 30 \text{ (at. \%)}$ の範囲が適切である。追加した元素の効果を高めるための、より望ましい各成分の数値限定の理由は、次の通りである。

(0042)

Nについては、 $0.1 \sim 5.0 \text{ (at. \%)}$ とする理由は、 0.1 (at. \%) 未満では結晶化温度を高める追加効果が小さく、また 5.0 (at. \%) を超えると融点が高くなってしまうからである。また、Oについては、 $0.1 \sim 5.0 \text{ (at. \%)}$ とする理由は、 0.1 (at. \%) 未満では結晶化温度を高める効果が小さく、 5.0 (at. \%) を超えると酸化物の形成により相変化しなくなってしまふからである。更に、 Al 、 P 、 Cu 、 In 及び Sn 追加については、アモルファス相を安定にするため結晶化温度を上昇させるのに有効である。それを $0.1 \sim 10.0 \text{ (at. \%)}$ の範囲とするのは 0.1 (at. \%) 未満であると追加した効果がなく、 10.0 (at. \%) を超えると融点が高くなってしまふという問題があるので、上限を 10.0 (at. \%) とする。

(0043)

さらに、Si追加については、 z の範囲は、 $0.5 \text{ (at. \%)} \sim 30.0 \text{ (at. \%)}$ である事がより望ましい。Siの追加は、結晶化温度を上昇させると共に、アモルファス相と結晶相の電気抵抗比を大きくするのに有効である。それを $0.5 \text{ (at. \%)} \sim 30 \text{ (at. \%)}$ の範囲に設定する理由は、 0.5 (at. \%) 未満

であると追加した効果がなく、30 (at. %) を超えると Si_2Te_3 相などの生成により、アモルファス相と結晶相の電気抵抗比が小さくなってしまふという問題があるので、上限を30.0 (at. %) とする。

(0044)

本発明相変化材料を基板上に形成することにより、相変化型不揮発性メモリ素子が得られる。特に、前記不揮発性メモリ素子は、絶縁層と、絶縁層上に形成された相変化材料層を有し、該相変化材料層の両端に形成された電極層を含み、該相変化材料層の露出部が絶縁層により覆われていることが望ましい。電極層として、W、TiN、Al、Cuなどが挙げられる。

(0045)

さらに、基板上に形成された下部電極層と、該下部電極層上に形成された相変化材料層を有し、該相変化材料層上に形成された上部電極層とを含み、該相変化材料層の露出部を絶縁層により覆う事により、相変化型不揮発性メモリ素子を得られる。また、下部電極層と相変化材料層との間に、発熱性電極層があることがより望ましい。該発熱電極層として、W、TiW、TiNなどの窒化物や酸化物などが挙げられる。

(0046)

さらに、相変化材料層と少なくとも絶縁層との間に、拡散バリア層を形成することができる。これにより、絶縁層と相変化材料層間の相互拡散を抑制することができ、誤動作を無くすることができる。拡散バリア層としては、各種窒化物、酸化物などが挙げられるが、特に、Mn酸化物層が望ましい。

(0047)

本発明材料の製造方法としては、GeとTeを合計で50.0 (

a t. %) 以上含有し、さらにAl、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素からなる組成範囲内で各種ターゲットを用いた物理蒸着法（スパッタリング等）により各種基板上に成膜する。ターゲットには、純Ge、純Teおよび純元素M（Al、Si、Cu、In及びSn）あるいは各2元合金（Ge-M、Te-M、Ge-Te合金）を用いた多元スパッタリングにより成膜出力を変化させ濃度を調整し成膜する、あるいは予め成分調整した3元合金ターゲット（Ge-M-Te合金）を用いて成膜する。また、必要に応じて、Al、Si、P、Cu、In及びSnから選択した1種又は2種以上の各種純ターゲットを用いた多元スパッタリング、あるいは予め成分調整した合金ターゲットを用いて、適宜成膜出力を調整することにより成分調整し成膜する。また、NおよびOの追加については、N₂ガス、O₂ガスあるいはN₂/O₂混合ガス流量を調節しながら反応性物理蒸着を行い成膜する事ができる。ここで、成膜時における基板温度は必要に応じて室温～500℃まで変える事ができる。基板温度が作製する材料の結晶化温度よりも低い場合は、材料はアモルファス相を呈し、基板温度が結晶化温度よりも高い場合は、材料は結晶相を呈する。

（実施例）

（0048）

図1は、本発明の種々の実施例に係る相変化材料の組成とその物理特性の実測値を表にして示す図である。以下に、図1を参照しながら本発明をさらに詳細に説明する。なお、図1では、本発明の理解を容易にするために、本発明の範囲とは異なる組成を有する比較例1～5を示してある。図の実施例1～32に示す材料は、基本的に、 $Ge_x M_y Te_{100-x-y}$ の組成を有する。Mは、Al、

Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素を示す。ここで、 $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y \leq 60 \text{ (at. \%)}$ である。図1の表では、Teの原子濃度を示しているが、この中には、成膜原料中に不可避免的に含まれる不純物も含まれている。通常、このような不可避免の不純物は数ppmから数十ppmのオーダーであり、従って成膜後の相変化材料の物理的特性に対して大きな影響を与えるものではない。実施例1～32のうちの幾つかは、さらに、N、O、Al、Si、P、Cu、InおよびSnからなる群から選択した1種又は2種以上の元素Lが追加されている。この追加元素Lは、 $\text{Ge}_x \text{M}_y \text{L}_z \text{Te}_{100-x-y-z}$ の形で相変化材料中に組み込まれる。zの値は、 $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y + z \leq 60 \text{ (at. \%)}$ となる様に選択され、 $0.1 \sim 30.0 \text{ (at. \%)}$ の範囲である。

(0049)

物理特性を測定する試料は、実施例1～32、比較例1～5の組成を有する薄膜を、RFスパッタリング装置を用いて基板上に200nm成膜して形成した。尚、実施例1～21では、測定実験において成膜した元素の SiO_2 への拡散を防ぐ目的で、 SiO_2/Si 基板上に拡散バリア層としてMn酸化物を化学気相成長(CVD)により成膜した基板を用いた。ターゲットは純元素M、GeTe合金、純Teおよび必要に応じて各種純元素ターゲットを用い、各ターゲットの成膜出力を変え、各種種類の組成のアモルファス相試料を作製した。また、実施例8、13、14および16の試料については、 O_2 あるいは N_2 ガスをチャンバー内に流しながら、反応性スパッタを行い作製した。さらに、実施例18の試料については、CuPターゲットを用いて作製した。

(0050)

実施例 2 2 ~ 3 2 については、元素 M として Cu を、元素 L として Si を選択した場合を示す。実施例 2 2 ~ 3 2 の材料も、実施例 1 ~ 2 1 と同様に RF スパッタリング装置を用いて基板上に 200 nm 成膜して形成したが、基板には、SiO₂ / Si 基板を用いた。ターゲットには必要に応じて Ge₁ Cu₂ Te₃ 合金ターゲット、Si₂ Te₃ 合金ターゲット、Si₁ Cu₂ Te₃ 合金ターゲット及び純 Si ターゲットを用い、同時スパッタリングにより各種組成を有するアモルファス相薄膜を形成した。

(0051)

図 1 に、各組成を有する材料の、結晶化温度 T_c (°C)、融点 T_m (°C)、アモルファス相の結晶化の活性化エネルギー (eV)、アモルファス相と結晶相の電気抵抗比 ΔR を示した。ここで、結晶化温度およびアモルファス相と結晶相の電気抵抗比は、2 端子法を用いた昇温過程における電気抵抗測定 (昇温速度: 9.2 °C/分) により、また融点は示差走査熱量計 (10 °C/分) を用いて測定した。

(0052)

また、実施例 1 ~ 実施例 3 2 および比較例 1 ~ 5 について、アモルファスが結晶化する際の活性化エネルギーを、2 から 50 °C/分の間で昇温速度を変化させて測定した結晶化温度から、次式に示すキッシンジャープロット法により求めた。

$$\ln(\alpha / (T_c)^2) = -E_a / k T_c + \text{Const.}$$

ここで α : 昇温速度、T_c : 結晶化温度、E_a : 活性化エネルギー、k : ボルツマン定数である。

(0053)

図 2 (a) の曲線 A ~ C に、実施例 1 0、1 2 および比較例 2 の試料について、2 端子法にて得られた昇温時における電気抵抗変化

を示した。図2(a)から分るように、アモルファス相では高い電気抵抗を示し、結晶化に伴い急激に抵抗が減少した。ここで、結晶化温度 T_c は、電気抵抗が急激な低下を開始する温度(図に矢印で示す)とした。また、実施例12については、降温時の電気抵抗変化曲線Rも示したが、いずれの試料においても、実施例12と同様、結晶化後の降温過程において電気抵抗は殆ど変化しない事が分かった。それ故、各試料の電気抵抗比は、「アモルファス相の室温での電気抵抗」と「結晶化温度よりも50℃高い温度における結晶相の電気抵抗」との比とした。

(0054)

図2(b)の曲線D~Fは、図1に示す実施例24、28及び32の試料について、図2(a)の場合と同様に、2端子法にて得られた昇温時及び降温時における電気抵抗変化を示したものである。図2(a)の場合と同様に、各曲線において、電気抵抗が急激な低下を開始する温度を結晶化温度 T_c としている。

(0055)

図1に示すように、実施例1~実施例32の相変化材料は、いずれも190℃以上の結晶化温度を有し、また結晶化の活性化エネルギーは、いずれの材料においても3.0eV以上と高く、アモルファス相の熱的安定性に極めて優れた材料であることが理解される。さらにこれらの材料は、全て、結晶化に伴い 10^2 以上の電気抵抗比(ΔR)を示す。また、融点 T_m についても、いずれも700℃台かそれ以下であり、十分に低いことがわかる。

(0056)

特に、元素MとしてCuを含む実施例9~18、22~32については、低い融点かつ比較的高い結晶化温度 T_c (200℃以上)と大きな活性化エネルギー(3eV以上)を有している。従って、

これらの材料が、相変化型不揮発性メモリ素子の材料として大きな可能性を有していることがわかる。また、元素MとしてSiを含む実施例5～8は、極めて高い結晶化温度 T_c を有することが分かる。

(0057)

さらに、実施例28については、融点が500℃程度と極めて低いにも関わらず、200℃以上の結晶化温度 T_c 及び 10^4 以上の電気抵抗比(ΔR)を有し、従って、相変化型不揮発性メモリ素子の材料として大きな可能性を有していることがわかる。そこで、実施例28の試料について、結晶化温度 T_c 以下の幾つかの温度を選択し、その温度について等温保持試験を行い、アモルファス相の熱的安定性を評価した。

(0058)

図3は、実施例28の試料について行った等温保持試験の結果を示すグラフである。図示するように、結晶化温度 T_c よりも低い184.7℃、188℃、191℃及び199℃の4種類の温度を選択し、試料をそれぞれの温度にて等温保持した時の、時間経過に伴う電気抵抗の変化を見た。何れの温度の場合も、時間経過と共に、アモルファス相の結晶化に伴う急激な電気抵抗値の減少が観察された。

(0059)

通常、アモルファス相は、結晶化温度 T_c 以下においても、長時間等温保持することにより結晶化する。相変化材料における結晶化温度 T_c 以下でのアモルファス相の結晶化は、PCRAMデバイスの故障を意味する。背景技術の項でも述べたように、2011年以降は、PCRAMデバイスの作動保証温度は、125℃で10年とされている。そこで、図3における各等温保持試験において、電気

抵抗が最も急激に減少する時間を故障時間 t_F と定義し、10年間アモルファス相が安定に存在する最高の温度である作動保証温度を見積もることを試みた。具体的には、曲線の傾斜の微分値が負の最大値を取る点の時間を故障時間 t_F としている。

(0060)

図4は、図3で検出された故障時間 t_F を、温度の関数 $1/kT$ に対してプロットしたものである。図4において、縦軸は故障時間 t_F 、横軸は $1/kT$ を示している。ここで、 k はボルツマン定数、 T は保持温度である。この図より、各保持温度でのデータ点を10年まで外挿し、その時の温度を見積もる事で、作動保証温度を評価することができる。本結果より、実施例28の試料は、157.4℃の作動保証温度を有することが分かる。この温度は、2011年以降の作動保証温度の要求値である、125℃で10年という値を超えており、本試料が熱的安定性にも優れている事が分かる。

(0061)

図5は、 $Ge_{2.4}Cu_{3.3}Te_{4.3}$ 合金ターゲットにより作製した $Ge_{1.74}Cu_{3.07}Te_{5.19}$ 薄膜 ($Ge:Cu:Te := 1:1.76:2.98$) の、電気抵抗値の温度依存性を表すグラフである。ここで、基板は、 SiO_2/Si とした。図5のグラフから結晶化温度 T_c は245℃と高いことが分かる。

(0062)

図6は、図5の試料に対して、結晶化温度245℃以下の4種類の温度、即ち、235℃、237℃、239.5℃及び242℃を選択して等温保持試験を行った結果を示す。図6において、縦軸は電気抵抗値を、横軸は時間を表している。この結果から、実施例28の試料の場合と同様にして、10年間の作動保証温度を見積もった。その結果、図7に示す様に、本試料の作動保証温度を170.

1℃であると見積もることができた。この温度は、2011年以降の作動保証温度の要求値である、125℃で10年という値を超えており、本試料が熱的安定性にも優れている事が分かる。なお、図5乃至7の試料は、Ge、Cu、Teの原子濃度の比で約1：2：3であり、図1の実施例12の原子濃度比とほぼ同じである。従って、図7の結果から実施例12の試料も熱的安定性に優れている事が推測される。

(0063)

一方、比較例1～5について見ると、 10^2 以上の電気抵抗比を有するものの、結晶化温度が190℃以下と低く、融点も高いことから、これらの材料が相変化型メモリ素子材料としてあまり適していないことがわかる。さらに、比較例3を参照することによって、Geの濃度xが例えば3.0 (at. %)と低い場合には、結晶化温度 T_c が低く、相変化材料としては適していないことがわかる。

(0064)

図8及び図9は、比較例2の試料に対して、実施例28の場合と同様にして等温保持試験を行い、10年間の作動保証温度を見積もった結果を示している。即ち、図8は、比較例2に対して139.6℃、143℃、148.8℃及び153.5℃の4種類の温度を選択して等温保持試験を行った結果を示す。図9は、この試験によって得られた各温度についての故障時間 t_F を、 $1/kT$ に対してプロットした結果を示す。図9のグラフに基づいて、10年後の作動保証温度を見積もると、92.8℃となる。この温度は、2011年以降の作動保証温度の要求値である、125℃、10年という基準を大きく下回っており、本試料がPCRAMデバイス材料として適していないことが分かる。

(0065)

実施例 1 2 に示す組成試料を用い、パルス電圧印加による結晶相⇒アモルファス相化を調査した。図 1 0 (a)、(b) に、本実験にて用いた相変化形不揮発性メモリセル構造の断面図および上面図を示す。2 端子法による電気抵抗測定と同様、基板にはM n 酸化物 / S i O₂ / S i 基板を用いた。図において、1 は S i 半導体基板を、2 は S i O₂ 絶縁層を、3 は M n 酸化物拡散バリア層を示す。このような構造を有する基板の上に、先ず、第 1、第 2 の電極 5、5 をフォトリソグラフィ法およびスパッタリングにより作製した。電極材料は W (タングステン) を用いた。その後、フォトリソグラフィ法およびスパッタリングにより相変化材料を 2 0 0 n m 成膜してメモリ層 4 を形成した。最後に相変化材料部と電極の一部を S i O₂ 層 6 で覆いメモリセルとした。

(0 0 6 6)

作製した相変化材料の初期電気抵抗 (結晶状態) は、 $3.2 \times 10^2 \Omega$ であった。パルス幅 1 0 m s のパルス電圧 1 0 V を印加した所、アモルファス化が生じ、電気抵抗が $5.3 \times 10^4 \Omega$ へと上昇した事から、本発明相変化材料のジュール熱を利用した情報の書込み・消去が可能である事が確認された。

(0 0 6 7)

なお、図 1 0 (a)、(b) に示すメモリセル構造は、メモリ層 4 の両端に第 1、第 2 の電極 5、5 を形成しているが、図 1 1 に示すように、メモリ層 1 4 の上下に第 1、第 2 の電極層 1 1、1 5 を設ける構造としても良い。図 1 1 の実施例において、1 0 は絶縁体 (半導体) を、1 1 は W 等を材料とする下部電極層を、1 2 は発熱性電極層を、1 3 は S i O₂ で構成される絶縁層を示す。図示はしていないが、メモリ層 1 4 と絶縁層 1 3 および発熱電極層 1 2 の間に M n 酸化物の拡散バリア層を形成しても良い。

産業上の利用可能性

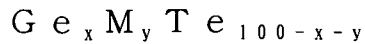
(0068)

本発明の相変化材料は、高い結晶化温度を有し、結晶化に伴い大きな電気抵抗変化が得られるという効果を有する。従って、該相変化材料を用いた不揮発性半導体メモリに利用することができる。また、半導体メモリのみならず、GSTと同様、結晶相およびアモルファス相におけるレーザー光の反射率を利用したDVD-RAM等の光記録媒体などに使用する事ができる。本発明は、前記の実施例によってなんら限定されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲における他の例、態様等を当然含むものである。

請 求 の 範 囲

請求項 1

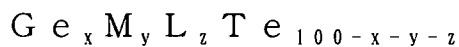
一般化学式、



で示される組成を有し、式中、Mは、Al、Si、Cu、In及びSnからなる群から選択した1種類の元素を示し、xは5.0～50.0 (at.%)、yは4.0～45.0 (at.%)の範囲内で、 $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y \leq 60 \text{ (at. \%)}$ となるように選択されている、相変化材料。

請求項 2

追加元素Lとして、さらにN、O、Al、Si、P、Cu、InおよびSnからなる群から選択した少なくとも1種類の元素Lを、



の形で含み、ここでzは、 $40 \text{ (at. \%)} \leq x + y + z \leq 60 \text{ (at. \%)}$ となるように選択されている、請求項1に記載の相変化材料。

請求項 3

前記選択した1種類の元素MがCuである場合、前記yは、4.0～38.0 (at.%)であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の相変化材料。

請求項 4

前記選択した1種類の元素MがAlである場合、前記yは、4.0～15.0 (at.%)であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の相変化材料。

請求項 5

前記選択した1種類の元素MがSiである場合、前記yは、4.

0～15.0 (at.%)であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の相変化材料。

請求項6

前記選択した1種類の元素MがCuであり、前記追加元素LがSiである場合、前記yは10.0～38.0 (at.%)、前記zは0.5～30 (at.%)であることを特徴とする、請求項2に記載の相変化材料。

請求項7

前記選択した1種類の元素MがInである場合、前記yは20.0～40.0 (at.%)であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の相変化材料。

請求項8

前記選択した1種類の元素MがSnである場合、前記yは4.0～15.0 (at.%)であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の相変化材料。

請求項9

基板と、前記基板の上部に請求項1乃至9の何れか1項に記載の相変化材料で形成したメモリ層と、前記メモリ層に通電するための第1、第2の電極と、を備える、相変化型メモリ素子。

請求項10

前記第1、第2の電極は前記基板上で前記メモリ層の両端に接して形成されていることを特徴とする、請求項10に記載の相変化型メモリ素子。

請求項11

前記第1の電極は前記基板上に形成した下部電極層と発熱性電極層とで形成され、前記第2の電極は前記メモリ層上に形成されていることを特徴とする、請求項10に記載の相変化メモリ素子。

請求項 1 2

前記メモリ層と少なくとも前記基板間に拡散バリア層が形成されていることを特徴とする、請求項 1 0 または 1 1 に記載の相変化型メモリ素子。

FIG.1(a)

	Te (at.%)	Ge (at.%)	元素M (at.%)	追加元素L (at.%)	結晶化温度 T _c (°C)	活性化 エネルギー (eV)	融点 T _m (°C)	電気抵抗比 ΔR
実施例1	47.5	47.5	Al: 5.0	0.0	222	3.1	690	7 × 10 ⁶
実施例2	44.0	45.0	Al: 11.0	0.0	262	3.3	705	7 × 10 ⁵
実施例3	47.0	46.0	Al: 6.0	Sn: 1.0	230	3.6	695	5 × 10 ⁶
実施例4	45.1	44.2	Al: 10.2	In: 0.5	270	3.3	708	6 × 10 ⁵
実施例5	54.0	41.9	Si: 4.1	0.0	201	3.3	720	7 × 10 ⁵
実施例6	44.6	45.2	Si: 10.2	0.0	291	3.5	690	9 × 10 ³
実施例7	49.1	37.7	Si: 13.2	0.0	290	3.5	700	1 × 10 ⁴
実施例8	45.2	44.2	Si: 10.1	O: 0.5	298	3.7	700	1 × 10 ³
実施例9	51.5	40.5	Cu: 8.0	0.0	230	3.3	570	2 × 10 ⁶
実施例10	59.1	23.8	Cu: 17.1	0.0	202	3.3	512	4 × 10 ⁵
実施例11	50.5	20.4	Cu: 29.1	0.0	208	3.4	541	2 × 10 ³
実施例12	50.0	16.7	Cu: 33.3	0.0	200	3.4	542	3 × 10 ²
実施例13	50.5	16.5	Cu: 32.0	N: 1.0	225	3.5	580	4 × 10 ²
実施例14	51.5	18.0	Cu: 30.0	O: 0.5	220	3.5	595	5 × 10 ²
実施例15	49.8	17.2	Cu: 28.5	Al: 4.5	220	3.6	560	2 × 10 ³
実施例16	48.0	22.0	Cu: 27.5	Al: 2.0 N: 0.5	213	3.8	573	3 × 10 ²
実施例17	47.3	12.0	Cu: 33.2	Si: 7.5	226	3.9	595	2 × 10 ³
実施例18	49.0	18.0	Cu: 31.0	P: 2.0	230	3.3	578	2 × 10 ²
実施例19	50.5	25.5	In: 24.0	0.0	210	3.2	755	3 × 10 ⁴

FIG. 1(b)

	Te (at.%)	Ge (at.%)	元素M (at.%)	追加元素L (at.%)	結晶化温度 T _c (°C)	活性化 エネルギー (eV)	融点 T _m (°C)	電気抵抗比 ΔR
実施例20	48.5	16.8	In: 34.2	Cu: 0.5	201	3.4	660	3×10^3
実施例21	45.3	44.5	Sn: 10.2	0.0	200	3.6	705	3×10^4
実施例22	49.6	16.5	Cu: 33.0	Si: 0.86	205	3.3	550	7×10^2
実施例23	47.0	15.6	Cu: 31.2	Si: 6.19	225	3.3	605	4×10^2
実施例24	44.5	14.8	Cu: 29.6	Si: 11.1	243	3.4	650	2×10^2
実施例25	43.2	14.4	Cu: 28.8	Si: 13.6	230	3.6	685	2×10^2
実施例26	41.7	13.7	Cu: 27.4	Si: 17.2	220	3.6	720	1×10^2
実施例27	56.1	6.4	Cu: 12.8	Si: 24.7	250	5.2	522	7×10^3
実施例28	54.4	9.2	Cu: 18.5	Si: 17.9	215	6.0	504	3×10^4
実施例29	52.9	11.8	Cu: 23.8	Si: 11.5	220	5.3	560	1×10^4
実施例30	50.0	5.6	Cu: 33.3	Si: 11.1	190	3.5	650	1×10^2
実施例31	50.0	8.3	Cu: 33.4	Si: 8.3	215	3.8	610	9×10^2
実施例32	50.0	11.1	Cu: 33.3	Si: 5.6	213	3.7	560	2×10^3
比較例1	50.0	50.0	0.0	0.0	185	2.9	724	2×10^6
比較例2	55.6	22.2	0.0	Sb: 22.2	159	2.3	640	3×10^4
比較例3	94.0	3.0	Cu: 3.0	0.0	103	2.9	440	3×10^3
比較例4	70.0	7.0	Si: 23.0	0.0	185	2.9	1010	1×10^3
比較例5	48.0	5.0	Si: 47.0	0.0	205	-	-	1×10^1

FIG.2(a)

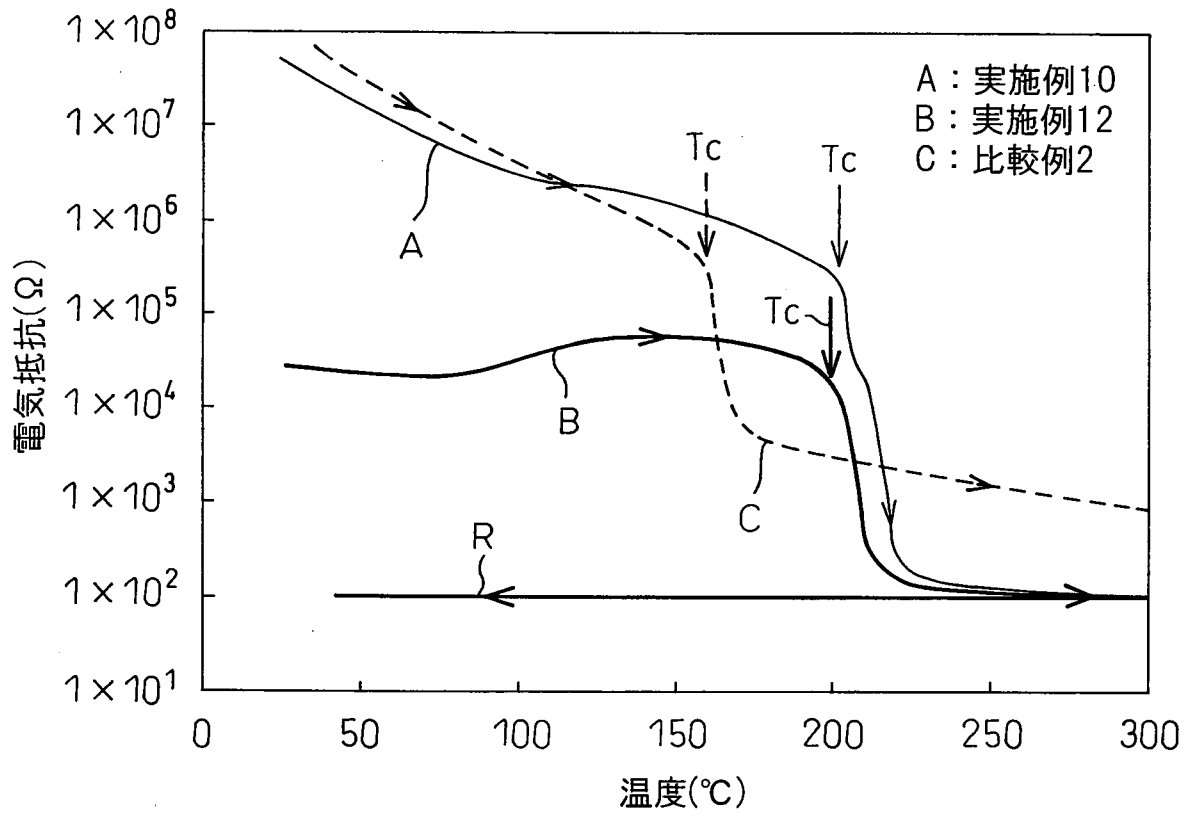


FIG. 2(b)

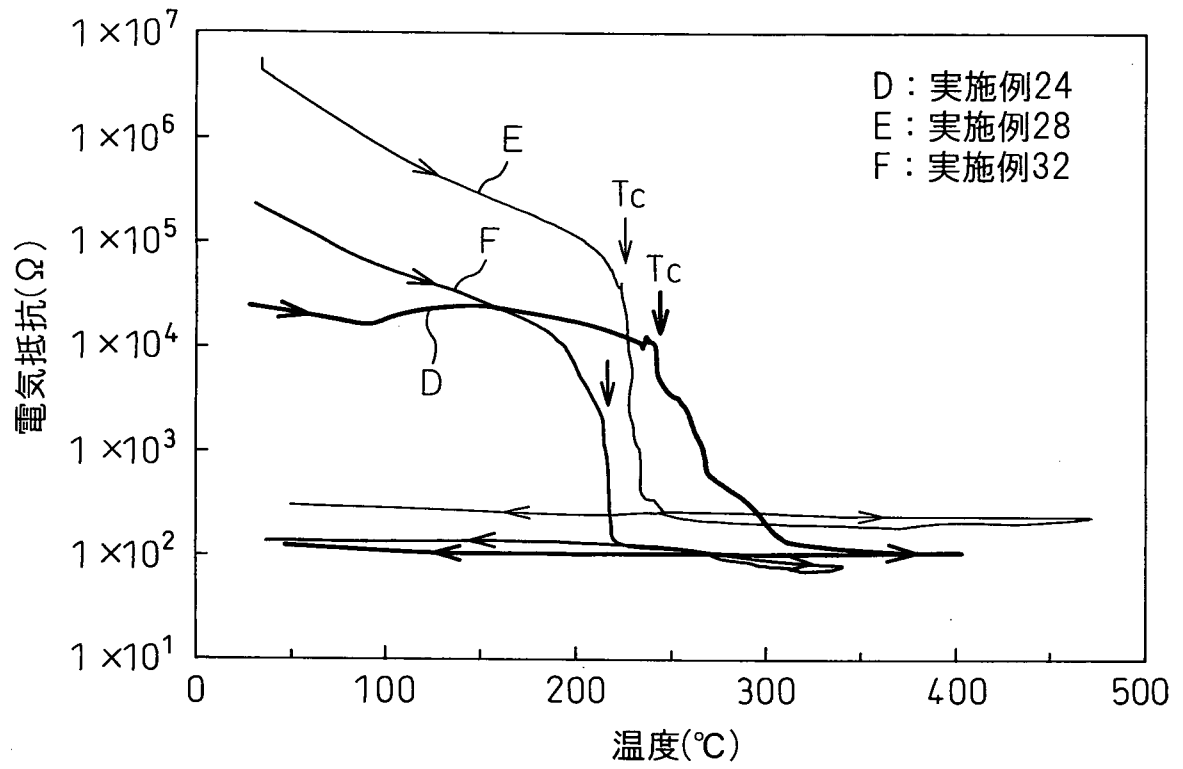


FIG. 3

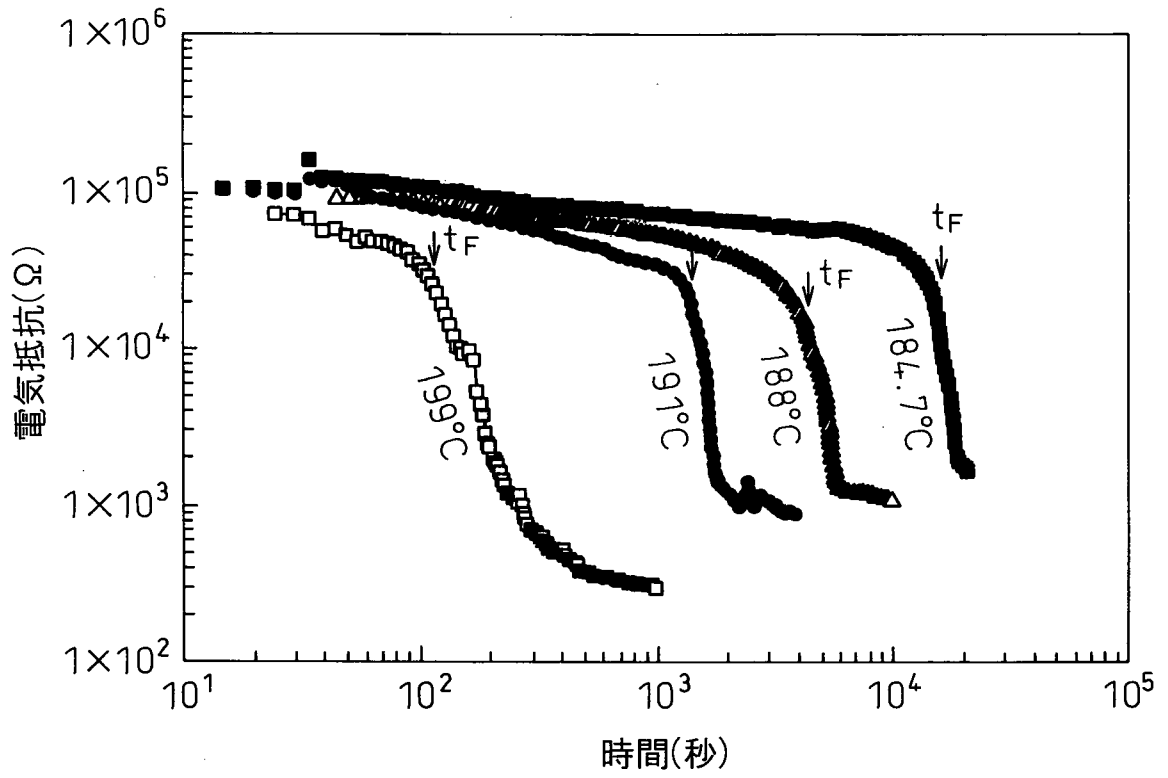


FIG. 4

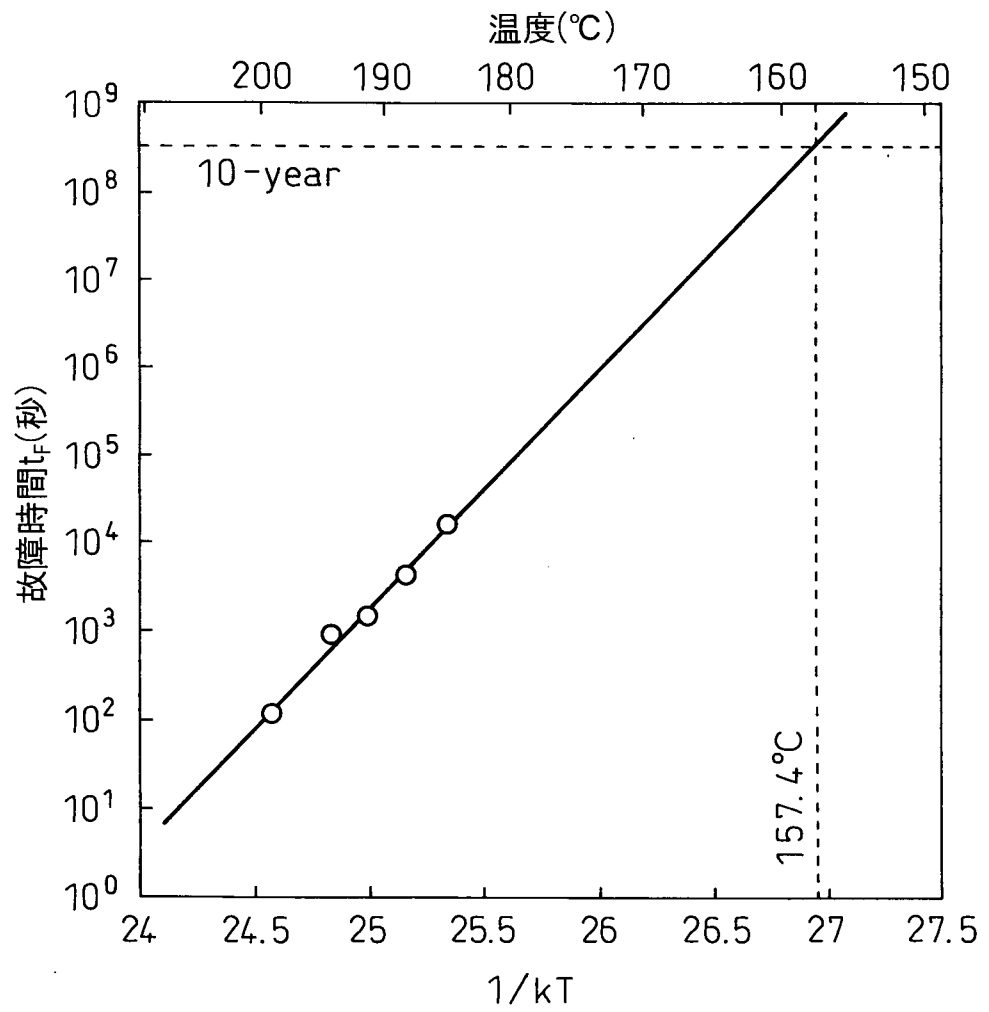


FIG. 5

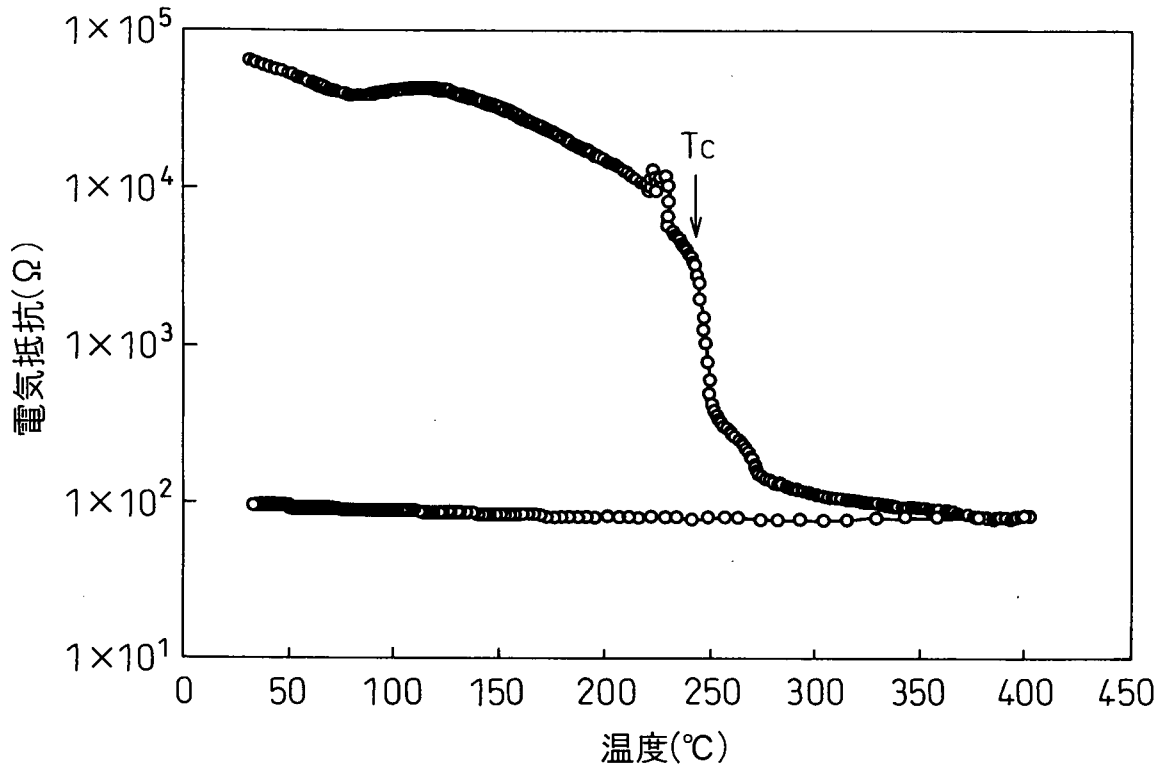


FIG. 6

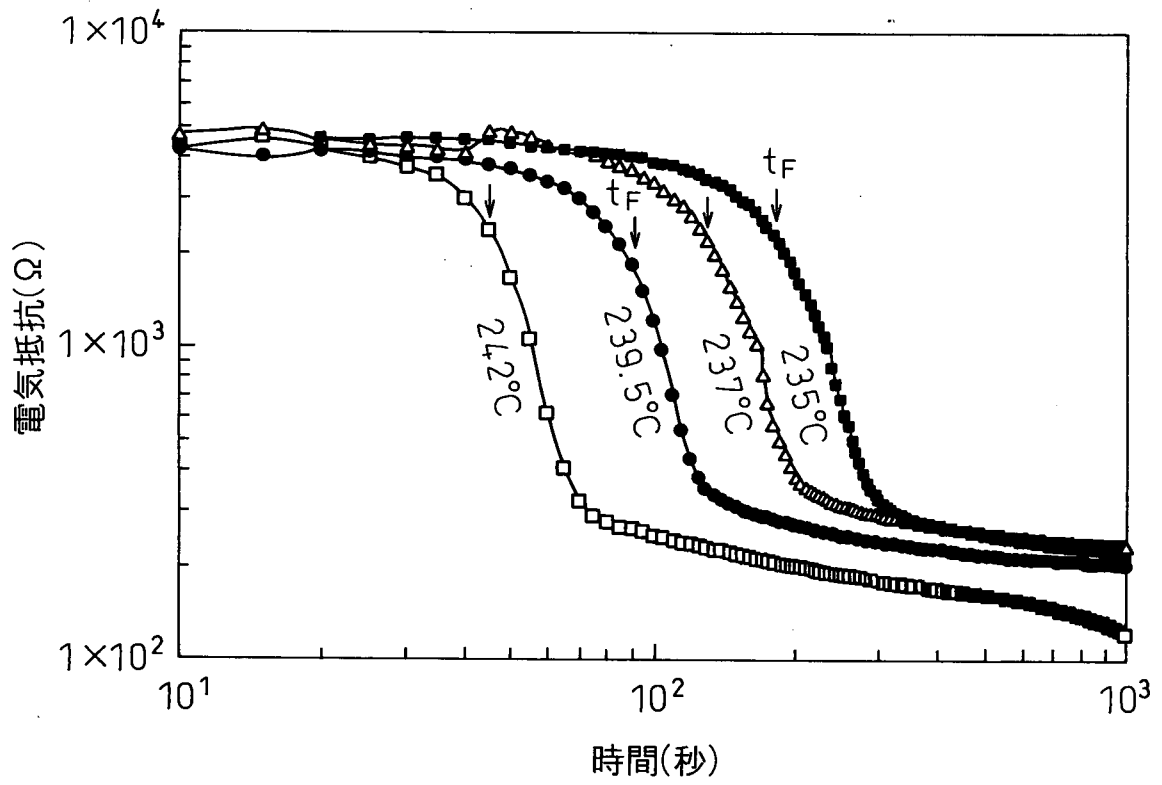


FIG. 7

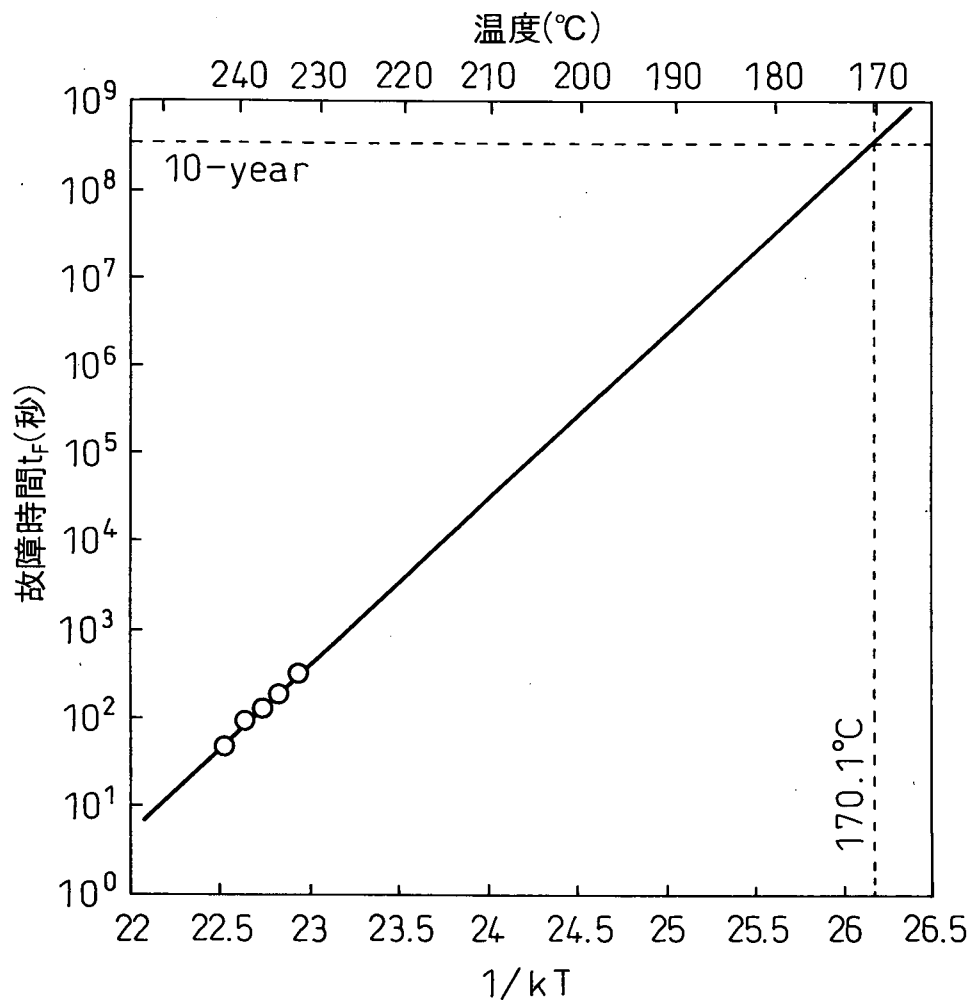


FIG. 8

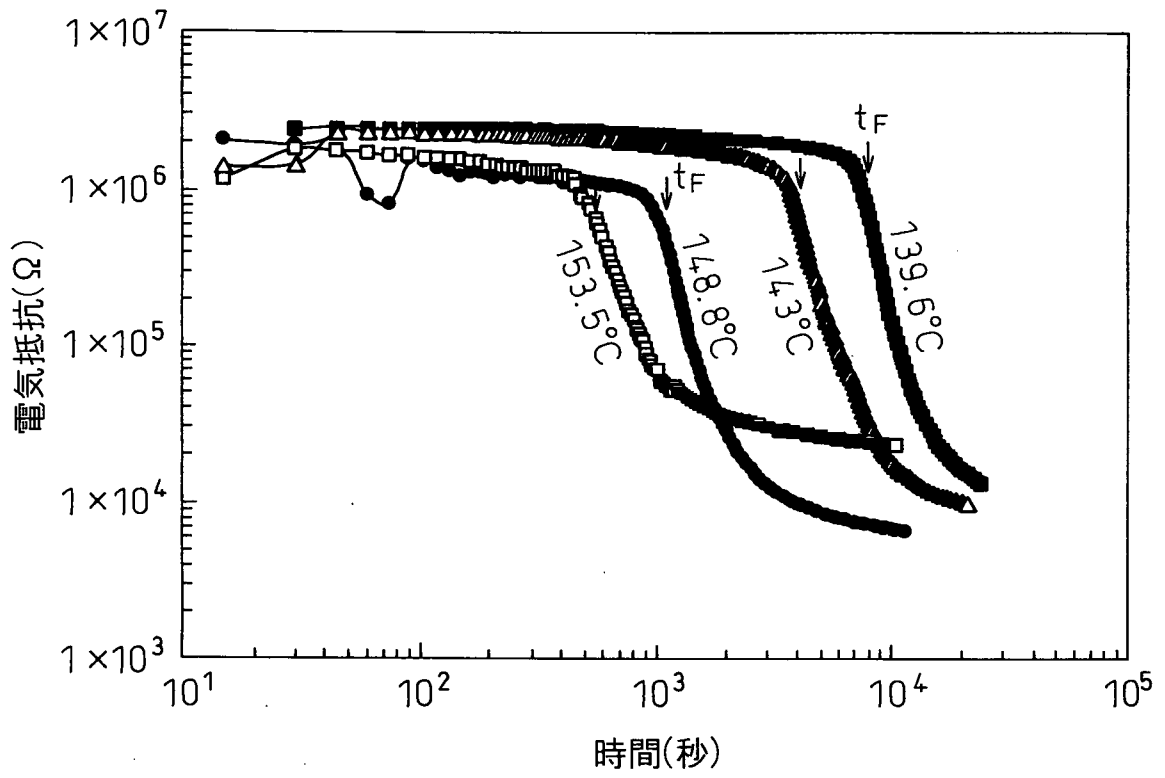


FIG. 9

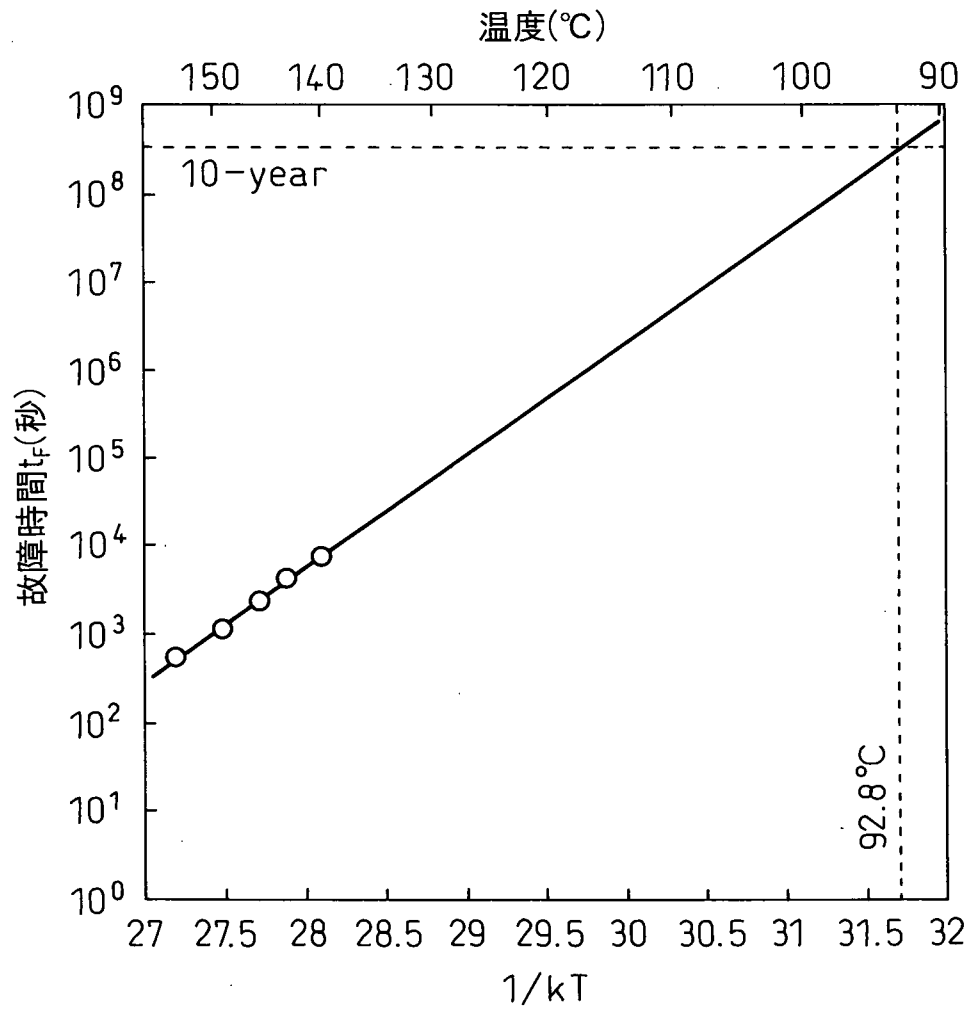


FIG.10(a)

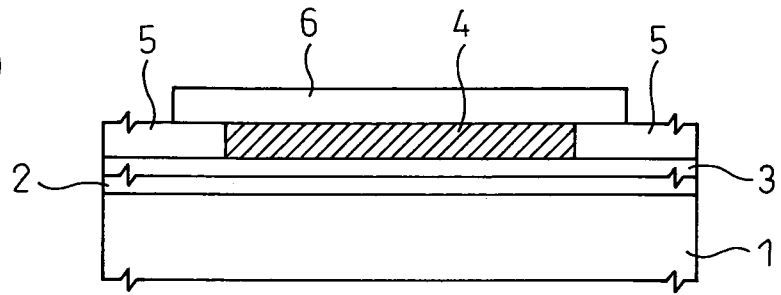


FIG.10(b)

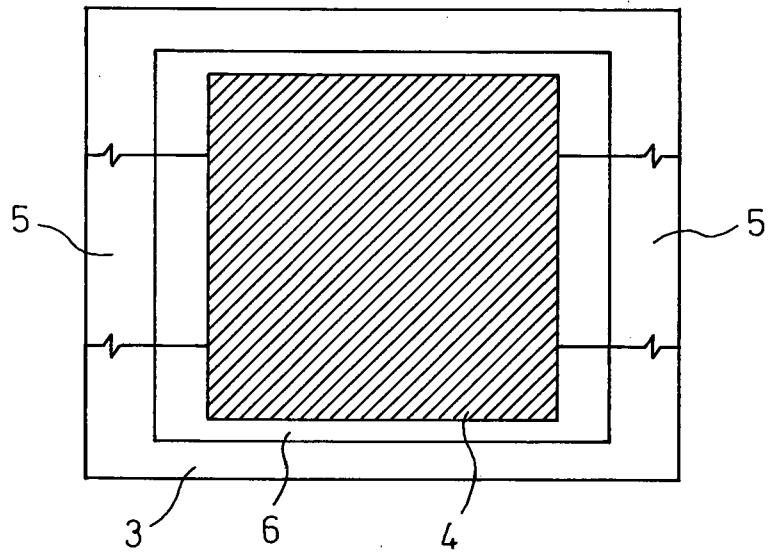
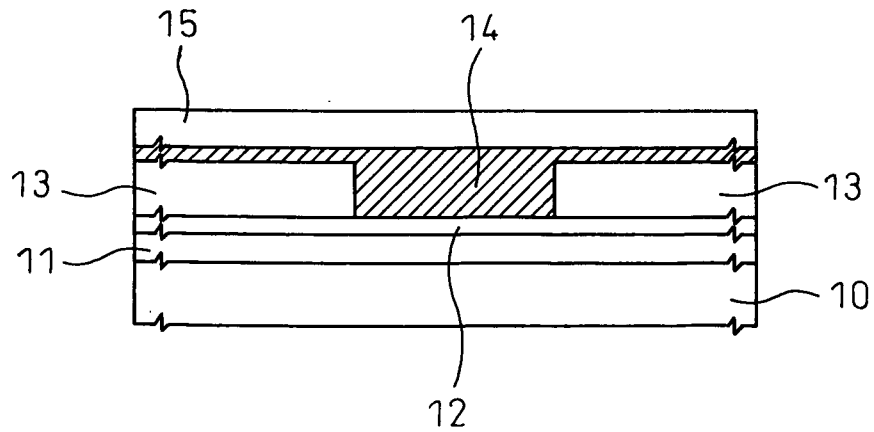


FIG.11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

H01L45/00, H01L27/105

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.
X Y A	WO 2003/050872 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 June 2003 (19.06.2003), page 3, line 26 to page 5, line 9 & JP 3603188 B & US 2004/0001374 A1 & US 2005/0045864 A1 & CN 1602550 A & AU 2002354082 A	1, 8, 9, 10 11, 12 3-7
Y	JP 2009-037703 A (Toshiba Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), paragraphs [0049] to [0062] & US 2009/0034320 A1	11

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
14 December, 2010 (14.12.10)

Date of mailing of the international search report
21 December, 2010 (21.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065991

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-235863 A (Qimonda North America Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008), paragraph [0070] & US 2008/0149909 A1 & EP 1936710 A2 & KR 10-2008-0058271 A & CN 101232075 A	12
A	JP 2008-135659 A (Sony Corp.), 12 June 2008 (12.06.2008), paragraphs [0049] to [0075] (Family: none)	2
P,A	JP 2009-289962 A (Toshiba Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraph [0114] (Family: none)	1, 11, 12
E,A	JP 2010-232229 A (Toshiba Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraph [0022] (Family: none)	1
P,A	JP 2010-103302 A (Toshiba Corp.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraphs [0059] to [0065] & US 2010/0103718 A & US 2010/0103718 A1	1, 11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L45/00(2006.01)i, H01L27/105(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 (IPC))
 Int.Cl. H01L45/00, H01L27/105

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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
X Y A	WO 2003/050872 A1 (松下電器産業株式会社) 2003.06.19, 第3頁2 6行~第5頁9行 & JP 3603188 B & US 2004/0001374 A1 & US 2005/0045864 A1 & CN 1602550 A & AU 2002354082 A	1, 8, 9, 10 11, 12 3-7
Y	JP 2009-037703 A (株式会社東芝) 2009.02.19, 段落【0049】 ~【0062】 & US 2009/0034320 A1	11
Y	JP 2008-235863 A (キモンダ ノース アメリカ コーポレイショ ン) 2008.10.02, 段落【0070】 & US 2008/0149909 A1 & EP 1936710	12

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 14.12.2010	国際調査報告の発送日 21.12.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 池淵 立 電話番号 03-3581-1101 内線 3462

4M 8831

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
	A2 & KR 10-2008-0058271 A & CN 101232075 A	
A	JP 2008-135659 A (ソニー株式会社) 2008.06.12, 段落【0049】 ～【0075】 (ファミリーなし)	2
PA	JP 2009-289962 A (株式会社東芝) 2009.12.10, 段落【0114】 (フ ァミリーなし)	1, 11, 12
EA	JP 2010-232229 A (株式会社東芝) 2010.10.14, 段落【0022】 (フ ァミリーなし)	1
PA	JP 2010-103302 A (株式会社東芝) 2010.05.06, 段落【0059】 ～【0065】 & US 2010/0103718 A & US 2010/0103718 A1	1, 11