(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
2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/114311 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 27/105 (2006.01) *H01L 45/00* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) *H01L 49/00* (2006.01)
H01L 21/316 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050853

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 13 日(13.01.2016)

(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 2015-005464 2015 年 1 月 15 日(15.01.2015) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 生田目 俊秀(NABATAME Toshihide); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 長尾 忠昭(NAGAO Tadaaki); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川２丁目２番２４号 天王洲セントラルタワー 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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

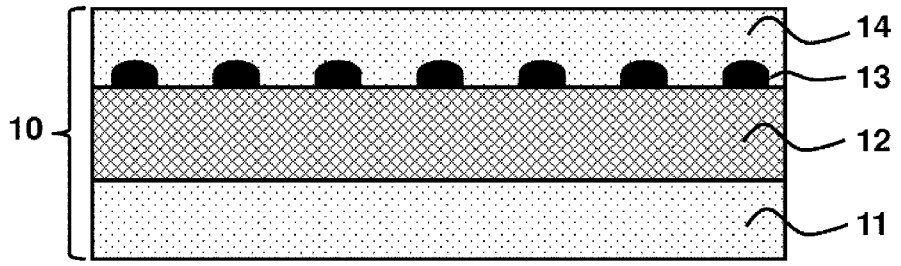
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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**: RESISTANCE CHANGE ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 抵抗変化型素子およびその製造方法



(57) **Abstract**: The forming voltage of a resistance change element used in a non-volatile memory and the like is decreased, and repetition characteristics are improved. In an element structure in which a metal oxide film 12 is sandwiched between a lower electrode 11 and an upper electrode 14, an island/particle-like region of amorphous aluminum oxide or aluminum oxycarbide 13 is formed on the metal oxide film 12. Because an oxide deficiency, serving as the nucleus of a filament for implementing an on/off operation of the resistance change element, is formed from the beginning under the island- or particle-like aluminum oxide or the like, the conventional creation of an oxide deficiency by high-voltage application in the initial period of forming can be eliminated. Such a region can be fabricated using a small number of cycles of an ALD process.

(57) 要約: 非揮発性メモリ等に利用される抵抗変化型素子のフォーミング電圧を低下させ、また繰り返し特性を向上させる。 下部電極１１と上部電極１４との間に金属酸化物膜１２が挟まれた素子構造で、非晶質酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウム１３の島状／粒子状領域を金属酸化物膜１２上に形成する。抵抗変化素子のオン／オフ動作を実現するフィラメントの核となる酸素欠損が、島状または粒子状の酸化アルミニウム等の下に当初より形成されているので、従来のようなフォーミング初期の高電圧印加による酸素欠損生成が不要となる。このような領域はわずかのサイクル数のＡＬＤ処理により作製できる。

WO 2016/114311 A1

明　細　書

発明の名称 ： 抵抗変化型素子およびその製造方法

参照による取り込み

[0001] 本出願は、２０１５年１月１５日に出願された日本特許出願第２０１５－００５４６４号の優先権を主張し、その内容を参照することにより本出願に取り込む。

技術分野

[0002] 本発明は、不揮発性メモリ等に使用できる抵抗変化型素子およびその製造法に関するものである。

背景技術

[0003] 代表的な不揮発性メモリの一つに、電圧を印加することにより上下電極間に設けられた絶縁膜の抵抗変化を利用した抵抗変化型メモリ（Resistive random access memory：ＲｅＲＡＭ）が挙げられ、高性能化、高信頼性および低コスト化の観点から活発に研究・開発されている。

[0004] ＲｅＲＡＭとは単純なＭＩＭ（Metal-insulator-metal）構造であり、しかもプロセス温度も低く、相補性金属酸化膜半導体（Complementary metal-oxide-semiconductor：ＣＭＯＳ）ロジックへの混載にも適している。ＲｅＲＡＭのメモリ動作としては、大きく分けて二つの方法が提案されている。一つは電極材料が電圧印加によって絶縁膜へ拡散して上下電極間で繋がる伝導パス（フィラメント）を形成するメカニズムであり、代表的な電極材料として銅（Ｃｕ）および白金（Ｐｔ）が検討されている。もう一方は、絶縁膜にイオン性金属酸化物を用いて、還元反応によって膜中に酸素欠損が導入されて上下電極間でフィラメントを形成するメカニズムであり、代表的なイオン性金属酸化物として酸化ニッケル（ＮｉＯ）、酸化ハフニウム（HfO_2）、酸化チタン（TiO_2）及び酸化タンタル（TaO_x）が検討されている。電圧の印加方向を変えることで、フィラメントが繋がった低抵抗状態と繋がりがなくなった高抵抗状態を利用してメモリ動作が行われる（たとえば、非特許

文献１および２）。

[0005] ＲｅＲＡＭでは、フィラメントを形成させるための初期動作として、フォーミングと呼ばれる疑似絶縁破壊が必要になる。フィラメントがランダムに形成されることが原因の高いフォーミング電圧を低下させるために、絶縁膜として多結晶酸化物層と、この多結晶酸化物層よりも厚いアモルファス層とを積層化させて、多結晶酸化物層のバウンダリ起因のフィラメントを用いることが開示されている（たとえば、特許文献１）。また、絶縁層に酸素欠損を導入するために、酸素引き抜き物質を電極と絶縁膜との界面に分散配置することが開示されている（たとえば、特許文献２）。

[0006] しかしながら、上記特許文献に記載された多結晶酸化物層のバウンダリ起因のフィラメント形成は、バウンダリの数および物性が多結晶層の形成条件に大きく影響され、フォーミング電圧のばらつきを引き起こさせる問題を含んでいた。また、分散される酸素引き抜きの物質がTiO_xに表されるように酸素欠損の酸化物である必要があり、絶縁膜からの酸素の引き抜き量を決める酸素欠損の量を調整できず、フィラメントの形成を制御しづらい問題があった。

[0007] また、$SrTiO_3$単結晶の最表面のＯ－Ｔｉ結合の酸素と原子層堆積（Atomic layer deposition：ＡＬＤ）法による酸化アルミニウム（Al_2O_3）膜の成膜で用いられるトリメチルアルミニウム（trimethylaluminium：ＴＭＡ、$Al(CH_3)_3$）原料とが反応して、$SrTiO_3$最表面から酸素を除去して酸素欠損を導入し、結果として２次元電子ガスを作製することが報告されている（たとえば、非特許文献３）。しかしながら、上記非特許文献に記載された最表面からの酸素の除去は、単結晶基板によるオーダーリングしたＯ－Ｔｉ結合にのみ触れられており、非晶質および多結晶から構成された酸化チタン(TiO_2)の場合のＴＭＡとＯ－Ｔｉ結合の酸素との反応およびそれに基づく酸素欠損の導入についてはまったく触れられていない問題がある。

[0008] さらに、ＴＭＡ原料を用いたＡＬＤ法による酸化アルミニウム（Al_2O_3）膜の生成段階で、ＧａＡｓ基板上に生成した自然酸化物（例えば、GaO_x

およびＡｓＯ$_x$）の酸素とＴＭＡとが反応して、自然酸化物膜を除去できることが報告されている（たとえば、非特許文献４）。しかしながら、上記非特許文献に記載された自然酸化物は化学量論比から酸素プアーな酸化物であるためにＴＭＡとの酸素の反応はしやすく、化学量論組成比あるいはそれ以上の酸素リッチな酸化物において、酸素との反応およびそれに基づく酸素欠損の導入についてはまったく触れられていない問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第５３０９６１５号

特許文献2：特開２０１４－２２６６０号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：B. J. Choi et al., “Resistive switching mechanism of TiO2 thin films grown by atomic-layer deposition”, J. Appl. Phys. Vol. 98, 033715 (2005).

非特許文献2：S. Seo et al., “Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films”, Appl. Phys. Lett., Vol.85, 5655 (2004).

非特許文献3：S. W. Lee et al., Nano Lett., Vol.12, 4775 (2012).

非特許文献4：H. D. Lee et al., Appl. Phys. Lett., Vol.94, 222108 (2009).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、上記の問題の酸素欠損の量を酸化物に均一分散させたＲｅＲＡＭ等の抵抗変化型素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一側面によれば、第１の電極と第２の電極との間に設けられた金属酸化物膜を有する抵抗変化型素子であって、前記第１の電極と前記金属酸

化物膜の間に非晶質な酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムの島状または粒子状物が分散されている抵抗変化型素子が与えられる。

[0013] ここで、前記島状または粒子状物の平均粒径は、０．１ｎｍ以上０．６ｎｍ以下であってよい。

また、前記金属酸化物を構成する少なくとも１つの元素の酸化物生成自由エネルギーが、０℃から４００℃の温度範囲内の少なくとも一部の範囲内で酸化アルミニウムの酸化物生成自由エネルギーより大きいものであってよい。

[0014] また、前記金属酸化物は、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ニオビウム（Ｎｂ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、およびハフニウム（Ｈｆ）からなる群から選択された少なくとも一つを含んでよい。

[0015] 本発明の他の側面によれば、前記島状または粒子状物は、前記金属酸化物上に酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムから成り、堆積の初期に前記金属酸化物上に互いに孤立して形成された酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムの領域が堆積の継続により横方向に延び、連結して連続した膜状になる前に堆積を停止することにより形成する、抵抗変化型素子の製造方法が与えられる。

[0016] ここで、前記堆積は原子層堆積（ＡＬＤ）法により行ってよい。

また、前記ＡＬＤ法による堆積におけるＡＬＤサイクルは３サイクル以下であってよい。

また、前記ＡＬＤ法による堆積はトリメチルアルミニウムを使用して行われてよい。

また、前記ＡＬＤ法による堆積は０℃以上４００℃以下で行われてよい。

また、前記ＡＬＤ法による堆積は２２℃以上３００℃以下で行われてよい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、低くしかも安定したフォーミング電圧を有するとともに、抵抗変化特性に優れたＲｅＲＡＭ等の抵抗変化型素子を提供することがで

きる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施形態に係る抵抗変化型素子の概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る１Ｔ－１Ｒ型の抵抗変化型素子の概略断面図である。

[図3]本発明の実施形態に係る抵抗変化型素子の作製工程図である。

[図4]本発明の実施例に係るＡＬＤ法の成膜温度に対するTiO_2膜の比抵抗の変化の結果を示す図。

[図5]本発明の実施例に係るＡＬＤサイクルに対するTiO_2膜の比抵抗の変化の結果を示す図である。

[図6]本発明の実施形態に係るＡＬＤ法の３サイクル以内の場合と４サイクル以上の場合との酸素欠損および電子生成のメカニズムの違いを説明する模式図である。

[図7]本発明の実施形態に係る非晶質な酸化アルミニウムによるフィラメント形成の模式図である。

[図8]本発明の実施例に係るフォーミング電圧の素子間のばらつき特性を示す図である。

[図9]本発明の実施例に係る非晶質な酸化アルミニウム無しの抵抗変化型メモリの電圧サイクル数に対する抵抗変化の信頼性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図を参照しながら、本発明の実施形態に係る抵抗変化型素子および抵抗変化型素子の製造方法について説明する。なお、以下の全ての図面においては、図面を見やすくするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせてある。また、以下の説明では抵抗変化型素子の代表的な用途である抵抗変化型メモリについてもっぱら説明するが、当然ながら他の用途でも一般性を失うものではない。

[0020] 図１は、本発明の実施形態に係る抵抗変化型メモリ１０の概略構成図である。前記抵抗変化型メモリ１０は、上部電極１４と下部電極１１との間に設

けられた金属酸化物膜１２を含む。前記上部電極１４と前記金属酸化物膜１２の間に、平均粒径が０．１ｎｍ以上０．６ｎｍ以下の非晶質な酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウム１３が島状または粒子状に分散されている。

[0021] また、図２は本実施形態に係る１Ｔ－１Ｒ型の抵抗変化型メモリ１０の断面模式図である。素子分離１６で分割されたシリコン基板１５上へ、通常のＣＭＯＳプロセスでソース（Ｓ）およびドレイン（Ｄ）を有するトランジスタ１７が形成されている。前記Ｓ上に層間絶縁膜１８に形成されたコンタクトプラグ１９上に接地線２０が形成され、前記Ｄ上に層間絶縁膜１８に形成されたコンタクトプラグ１９上に中継配線２１が形成される。前記中継配線２１上に層間絶縁膜２２に形成されたコンタクトプラグ２３上に、抵抗変化型メモリ１０の下部電極１１が形成される。前述のように形成した抵抗変化型メモリ１０の上部電極１４上に層間絶縁膜２４を貫通してコンタクトプラグ２５が形成され、前記コンタクトプラグ２５上へビット線２６が形成される。

[0022] 図３は抵抗型変化メモリの製造工程図である。図３のＡにおいて、層間絶縁膜２２に形成されたコンタクトプラグ２３上へ下部電極１１を形成する。下部電極１１は密着層／導電層の積層構造で構成され、Ｔｉおよびクロム（Ｃｒ）などの密着層が用いられ、導電層には通常知られた材料で形成されたものを用いることができる。これらの導電層の形成材料としては、例えば、アルミニウム（Ａｌ）、Ｐｔ、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、Ｃｕ、ニッケル（Ｎｉ）、モリブデン（Ｍｏ）、Ｔａ、タングステン（Ｗ）などの金属材料やこれらの合金、インジウムスズ酸化物（Indium Tin Oxide、ＩＴＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）などの導電性酸化物を挙げることができる。また、これらの導電層は、例えば表面を金属材料でめっきすることにより２層以上の積層構造を形成していてもよい。

[0023] 次に、図３のＢに示すように、金属酸化物膜１２を形成する。金属酸化物膜１２は、構成する少なくとも１つの元素の酸化物生成自由エネルギーが、

０℃から４００℃の温度範囲内の少なくとも一部の部分温度範囲内でＡｌ$_2$Ｏ$_3$の酸化物生成自由エネルギーより大きい材料を用いて形成する（表１）。なお、当然のことではあるが、フォーミングは上記大小関係、すなわち

［金属酸化物生成自由エネルギー（金属酸化物膜１２中の少なくとも一つの元素）］＞［金属酸化物生成自由エネルギー（Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）］

が成立する（つまり、金属酸化物膜１２上に酸素欠損が生成される）温度範囲内でフォーミングを行う。

[0024] 金属酸化物膜１２は、Ｔｉ、Ｔａ、Ｎｂ、Ｚｒ、およびＨｆからなる群から選択された少なくとも一つを含んだ材料で形成してもよい。これらの金属酸化物膜１２は作製条件によっては優れた絶縁性の特性を示すために容易に酸素欠損を形成しづらく、酸素欠損に起因したフォーミングを形成するには高いフォーミング電圧を印加する必要があった。また、フォーミング形成する個所はランダムにしかもメモリ毎に大きなばらつきを生じた。

[0025] 本願発明者らはこの問題を解決すべく検討を重ねた結果、ガラス基板へ形成した膜厚が１０ｎｍのルチル構造のＴｉＯ$_2$膜上にＴＭＡ原料とＨ$_2$Ｏガスを用いたＡＬＤ法によってアルミニウム酸化物膜を堆積させていくと、堆積の比較的初期段階でこのＴｉＯ$_2$膜が絶縁体から導体へ変わることを見出した。図４は、ＡＬＤ法の成膜温度に対するルチル構造のＴｉＯ$_2$膜の比抵抗の変化を示す。ＡＬＤサイクルは５０サイクル一定とした。比抵抗はホール測定によって求めた。全ての温度領域で、比抵抗値は１０$^{-2}$から１０$^{-1}$Ωｃｍオーダーと小さくなり、ＴｉＯ$_2$膜が絶縁体から導体へ変わることが分かった。また、ＡＬＤ成膜温度を３００℃一定として、ＡＬＤサイクルに対するＴｉＯ$_2$膜の比抵抗の変化を図５に示す。ＡＬＤサイクルが３サイクルまでは、比抵抗値が測定限界の絶縁性を示したが、４サイクルで急激に比抵抗値が１０$^{-1}$Ωｃｍまで低下して導体へ変わったことが分かった。４サイクル以上は１０$^{-2}$から１０$^{-1}$Ωｃｍオーダーであり、導体を維持していることが分かった。

[0026] この３サイクルと４サイクル以上との違いについて、図６を用いて説明する。ＡＬＤ法では、ＴＭＡ原料とＨ$_2$Ｏガスを交互に供給するサイクル数を変

えることで、Al_2O_3膜の膜厚を制御できる。成膜速度は、０．０８～０．１５ｎｍ／ｃｙｃｌｅであり、図６のＡに示すように３サイクルまでは島状および粒子状に分散形成するが、図６のＢに示すように４サイクル以上になると膜状に変わる。しかし、島状および粒子状の場合にでも、TiO_2膜に酸素欠損が導入されて、電子が生成する。このメカニズムは以下のとおりであると考えられる。ＴＭＡ原料が、TiO_2膜の表面に付着すると、TiO_2膜の最表面の酸素とＴＭＡ原料のＡｌ元素およびCH_3基とが反応して、Al_2O_3およびCO_2ガスが生成する。この生成に伴って、TiO_2膜に酸素欠損が生成する。この反応をまとめたのが式１である。この反応は、非特許文献３でも示されている。

[0027] ［式１］

$$2Al(CH_3)_3+10TiO_2 \rightarrow Al_2O_3+5Ti_2O_3+3CH_4(g)+C_2H_4(g)+CO_2(g)+H_2(g)$$

[0028] ３サイクルまでは隣接する酸素欠損の間の距離が離れているために電子は流れないが、４サイクル以上になると酸素欠損同士の距離が電子が流れる範囲内まで近づくために、電子が流れる。ここで、上記の式１は、２種類の金属酸化物が接した場合の酸化物生成自由エネルギーの差による酸素の移動によく類似している。よって、ＡＬＤの成膜温度の０℃から４００℃の温度域、例えば２２℃で、Al_2O_3の酸化物生成自由エネルギーは－１０６０ｋＪ／ｍｏｌであり、ルチル構造のTiO_2の酸化物生成自由エネルギー－８８８ｋＪ／ｍｏｌに比べて小さな値であるために、TiO_2の酸素をうばいやすい。金属酸化物の酸化物生成自由エネルギーをまとめた表１に示すように、他に、酸化ハフニウム（HfO_2）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化ニオビウム（ＮｂＯ）、酸化タンタル（Ta_2O_5）をＡＬＤ法で成膜した場合でも、酸素欠損の生成についてはTiO_2膜の場合と同じ現象が起こる。

[0029]

[表1]

酸化物	温度 （℃）	酸化物生成自由エネルギー (kJ/mol)
Al_2O_3	0	-1065
	22	-1060
	300	-999
	400	-977
HfO_2	0	-1014
	22	-1010
	300	-962
	400	-946
ZrO_2	0	-975
	22	-1039
	300	-989
	400	-971
TiO_2	0	-892
(Rutile)	22	-888
	300	-838
	400	-820
NbO	0	-779
	22	-775
	300	-728
	400	-670
Ta_2O_5	0	-764
	22	-760
	300	-713
	400	-696

[0030] また、０℃～４００℃の温度範囲でＡＬＤ法により作製したAl_2O_3の構造は非晶質であった。なお、結晶化には９００℃以上での熱処理が必要なことは当業者にとっては技術常識である。特に、２２℃～３００℃のＡＬＤ成膜温度範囲が低欠陥で高品質なAl_2O_3を安定して形成できてよい。この条件を外れた場合には、不純物を含んだ酸化アルミニウムになることもある。さらに、H_2Oガスの供給が不十分な場合や無い場合には、非晶質な酸炭化アルミニウムが同じく３サイクルまでは島状または粒子状に形成された。

[0031] また、非晶質な酸化アルミニウムおよび酸炭化アルミニウムの平均粒径は、０．１ｎｍ以上０．６ｎｍ以下であることが好ましい。ラフネスが大きすぎると上部電極とのコンタクトが不十分になりやすい。

[0032] 抵抗変化型メモリでは、その動作原理上、下部電極１１と上部電極１４との間に挟まれた酸化物膜１２は絶縁体である必要があるため、導体化した金属酸化物膜をここに使用することはできない。しかし、上述したように、酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムの堆積の初期段階では酸素欠陥が堆積物の下に存在するにもかかわらず金属酸化物膜は絶縁性を維持することを利用すれば、上述したところの酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムの下に形成される酸素欠損をフォーミングの際のフィラメント成長の核として利用できる抵抗変化型メモリが実現可能である。本発明者らはこのような着想に基づいて本発明を完成させるに至ったものである。

[0033] 上述の着想に基づいて、図３のＣに示すように、金属酸化物膜１２の上に、上記条件を満足するように島状または粒子状の酸化アルミニウム１３を３サイクル以下のＡＬＤ法によって形成する。次に、図３Ｄに示すように、上部電極１４を形成する。上部電極１４には通常知られた材料で形成されたものを用いることができる。これらの電極の形成材料としては、例えば、Ａｌ、Ｐｔ、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｔａ、Ｗなどの金属材料やこれらの合金、ＩＴＯ、ＺｎＯなどの導電性酸化物を挙げることができる。また、これらの電極は、例えば表面を金属材料でめっきすることにより２層以上の積層構造を形成していてもよい。

[0034] 次に、図３のＥに示すように、通常のフォトリソグラフィプロセスによって、メモリのサイズに合わせたレジストパターン２７を形成する。続いて、エッチングプロセスで下部電極１１まで加工した後に、レジスト膜を剥離して、図３のＦに示すように、抵抗変化型メモリを作製する。

[0035] 図７は、非晶質な酸化アルミニウムの有り（Ａ）および無し（Ｂ）の場合の、酸素欠損のフィラメント形成を示す断面模式図である。Ｂの場合、大きなフォーミング電圧を印加することで酸素欠損を導入するために、ランダムに酸素欠損が生成して、この酸素欠損を起因としたフィラメント形成のために、結果としてメモリ毎のばらつきが大きくなる。すなわち、この構成Ｂでフォーミング電圧が高くなるのは、フォーミング過程の最初でフィラメントの核となる酸素欠損を酸化物層表面に形成するために必要な電圧が高く、またこの酸素欠損の形成のために必要な電圧が、この表面の膜質、ひいてはその製造条件のわずかな違いに大きく左右されるのでチップ間のばらつきが大きくなるからである。一方、Ａの場合、酸化アルミニウムの面するＴｉＯ$_2$膜の表面に酸素欠損を分散して形成できているために、低いフォーミング電圧でよく、しかもメモリ毎のばらつきも小さくなることを見出した。言い換えれば、本発明のＡの構成では酸化アルミニウムを酸化物層表面に形成した時には既に酸素欠損が形成されているので、フォーミング過程の当初に従来必要だった高い電圧が不要になり、またフォーミング電圧への膜質の影響が排除されるためにばらつきも減少するのである。

[0036] なお、上述した島状または粒子状の酸化アルミニウム、または酸炭化アルミニウムを実現する方法としてＡＬＤ法を挙げたが、この実現方法は必ずしもＡＬＤ法に限定されるわけではない。形成された酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムの島状または粒子状領域が横方向に延びて連結することにより連続した膜状になる前に成長プロセスを停止できるように制御可能な方法であれば採用できる。例えば、ＴＭＡガスを供給しながらＭＯＣＶＤ法により上述した成長制御を行なうことも可能である。

実施例

[0037] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本発明の精神と添付の請求の範囲の範囲内で種々の変更および修正をすることができることは当業者に明らかである。

[0038] 本実施例においては、図１に示した抵抗変化型メモリ１０と同様の構成を酸化シリコン（SiO_2）（１００ｎｍ）上に形成した。

[0039] 実施例の抵抗型変化メモリは、Ｓｉ基板を用い、表面を酸化することでSiO_2層を１００ｎｍ形成した後、密着層としてのＴｉ膜を、ＤＣスパッタリング法を用いて、室温、Ａｒガス０．１Ｐａ、スパッタリングパワー２００Ｗの条件で膜厚１０ｎｍ形成した。続いて、Ｔｉ膜上へ導電膜としてＰｔ膜を、ＤＣスパッタリング法を用いて、室温、Ａｒガス０．１Ｐａ、スパッタリングパワー２００Ｗの条件で膜厚１００ｎｍ形成して、下部電極１１を作製した。

[0040] 次に、金属酸化物膜１２としてのTiO_2膜を、Ｐｔ膜上へ、ＡＬＤ装置を用い、テトラキシジメチルアミドチタニウム（Tetrakis-dimethlamido-titanium：ＴＤＭＡＴ）原料→Ａｒパージガス→H_2O酸化ガス→Ａｒパージガスの供給を１サイクルとしたシーケンスで、ＴＤＭＡＴ原料容器の温度１００℃、H_2O容器の温度２０℃、真空度１０Ｐａ、成長温度３００℃、２００サイクルで約１０ｎｍ形成した。このTiO_2膜は非晶質構造であった。アナターゼおよびルチル構造は、この非晶質構造の膜を各々酸素雰囲気で５００℃および窒素雰囲気で８００℃で熱処理することで作製した。以下では、ルチル構造のTiO_2膜を用いた例を示す。

[0041] 次に、非晶質な酸化アルミニウム１３を、ルチル構造のTiO_2膜上へ、ＡＬＤ装置を用い、ＴＭＡ原料→Ａｒパージガス→H_2O酸化ガス→Ａｒパージガスの供給を１サイクルとしたシーケンスで、ＴＭＡ原料容器の温度０～２０℃、H_2O容器の温度０～２０℃、真空度１０Ｐａ、成長温度０～４００℃およびサイクル数を１～１００と変えて成膜した。以下では、成膜温度３００℃、３サイクルで成膜した例を示す。

[0042] 次に、上部電極１４としては、直径１００μｍの孔の開いたステンシルマ

スクを通して、Ｐｔ膜を、ＤＣスパッタリング法を用いて、室温、Ａｒガス０．１Ｐａ、スパッタリングパワー２００Wの条件で膜厚１００ｎｍ形成したものを使用した。

[0043] このようにして作製した抵抗変化型メモリ１０の特性を、評価環境を２５℃、暗所、真空中で測定した。図８および図９は抵抗変化型メモリ１０の特性を測定した結果を示すグラフであり、図８はフォーミング電圧の素子間のばらつき特性、図９は信頼性の特性を示す。

[0044] 図８はフォーミング電圧の素子間のばらつき特性を示し、比較的小さなチェス盤状のパターンを持つ棒グラフで表される、本実施例の抵抗変化型メモリ１０の測定結果に加えて、比較として、非晶質な酸化アルミニウム無しのデータ（細かな点を分散させたパターンの棒グラフ）もプロットされている。非晶質な酸化アルミニウム無しの抵抗変化型メモリのフォーミング電圧の分布範囲は１．８～４．５Ｖと幅広く分散しているので、素子を確実にフォーミングするためには高電圧領域までフォーミング電圧を印加する必要がある。一方、本実施例の非晶質な酸化アルミニウム有りの抵抗変化型メモリは、約７５％のメモリが２．５Ｖのフォーミング電圧に集中しており、また分布の広がりも比較のデータに比べて非常に狭い。すなわち本実施例は、フォーミング電圧のばらつきを小さくできる効果を示している。

[0045] 図９は、フォーミング後の非晶質な酸化アルミニウム有りの抵抗変化型メモリの電圧サイクル数に対する抵抗変化の信頼性の特性である。絶対値が０．３Ｖでその極性を１０ｍｓｅｃごとに反転させた矩形波電圧を１００サイクル印加した。当該繰り返し試験の最初から１００サイクルの繰り返しが終了するまで、低抵抗領域は１Ｅ＋３オーダーで、高抵抗領域は１Ｅ＋８オーダーと、重要な特性である抵抗差（高抵抗と低抵抗との比の値）は５桁の良好な特性であった。また、この５桁は１００サイクル後でも維持し、信頼性も高いことが分かった。一方、図８に示した従来の酸化アルミニウム無しのキャパシタは、上と同じサイクル試験を行ったところ、サイクル数が６０回を超えると、低抵抗値が徐々に大きくなり、高抵抗と低抵抗の比の値が５桁

よりも減少する傾向を示した。また、キャパシタによっては、高抵抗値と低抵抗値が同じになるキャパシタの破壊も認められた。

[0046] 以上の結果から、本発明の抵抗変化型メモリの動作確認ができ、本発明の有用性が確かめられた。

産業上の利用可能性

[0047] 以上説明したように、本発明によれば、抵抗変化型メモリに代表される抵抗変化型素子の性能向上に大いに貢献することが可能である。

符号の説明

[0048] １０ 抵抗変化型メモリ

１１ 下部電極

１２ 金属酸化物膜

１３ 非晶質な酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウム

１４ 上部電極

１５ シリコン基板

１６ 素子分離

１７ トランジスタ

１８、２２、２４ 層間絶縁膜

１９、２３、２５ コンタクトプラグ

２０ 接地線

２１ 中継配線

２６ ビット線

請求の範囲

[請求項1] 第１の電極と第２の電極との間に設けられた金属酸化物膜を有する抵抗変化型素子であって、

前記第１の電極と前記金属酸化物膜の間に非晶質な酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムの島状または粒子状物が分散されている抵抗変化型素子。

[請求項2] 前記島状または粒子状物の平均粒径は、０．１ｎｍ以上０．６ｎｍ以下である、請求項１に記載の抵抗変化型素子。

[請求項3] 前記金属酸化物を構成する少なくとも１つの元素の酸化物生成自由エネルギーの絶対値が、０℃から４００℃の温度範囲内の少なくとも一部の範囲内で、酸化アルミニウムの酸化物生成自由エネルギーの絶対値より小さい、請求項１または２に記載の抵抗変化型素子。

[請求項4] 前記金属酸化物は、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ニオビウム（Ｎｂ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、およびハフニウム（Ｈｆ）からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項１から３の何れかに記載の抵抗変化型素子。

[請求項5] 第１の電極を作製する工程と、

前記第１の電極上に金属酸化物の層を作製する工程と、

前記金属酸化物の層の上に島状または粒子状の非晶質な酸化アルミニウムまたは酸炭化アルミニウムを形成する工程であって、前記島状または粒子状物は、堆積の初期に前記金属酸化物上に互いに孤立して形成された領域が、堆積の継続により横方向に延び連結して連続した膜状になる前に堆積を停止することにより形成する工程と、

前記金属酸化物の層、および前記島状または粒子状物の上に第２の電極を作製する工程と

を含む抵抗変化型素子の製造方法。

[請求項6] 前記堆積は原子層堆積（ＡＬＤ）法により行う、請求項５に記載の抵抗変化型素子の製造方法。

[請求項7] 前記ＡＬＤ法による堆積におけるＡＬＤサイクルは３サイクル以下である、請求項６に記載の抵抗変化型素子の製造方法。

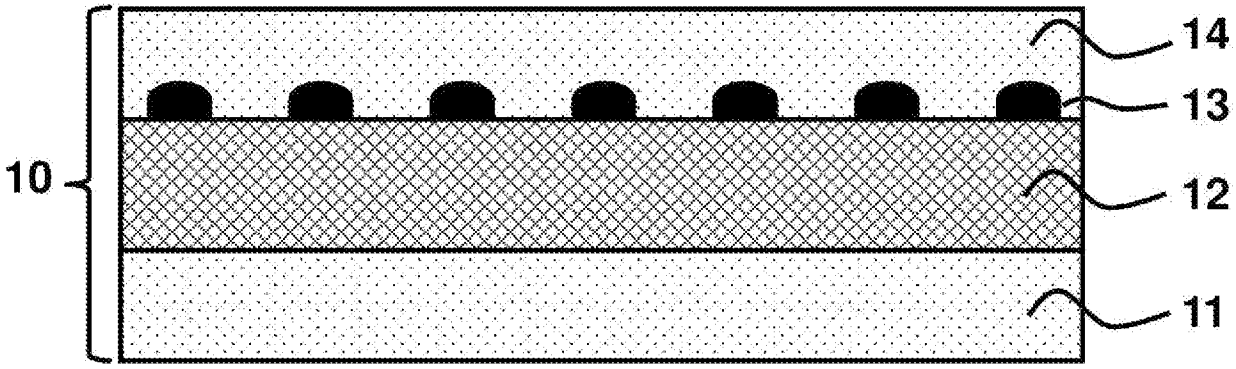
[請求項8] 前記ＡＬＤ法による堆積はトリメチルアルミニウムを使用して行われる、請求項６または７に記載の抵抗変化型素子の製造方法。

[請求項9] 前記ＡＬＤ法による堆積は０℃以上４００℃以下で行われる、請求項８に記載の抵抗変化型素子の製造方法。

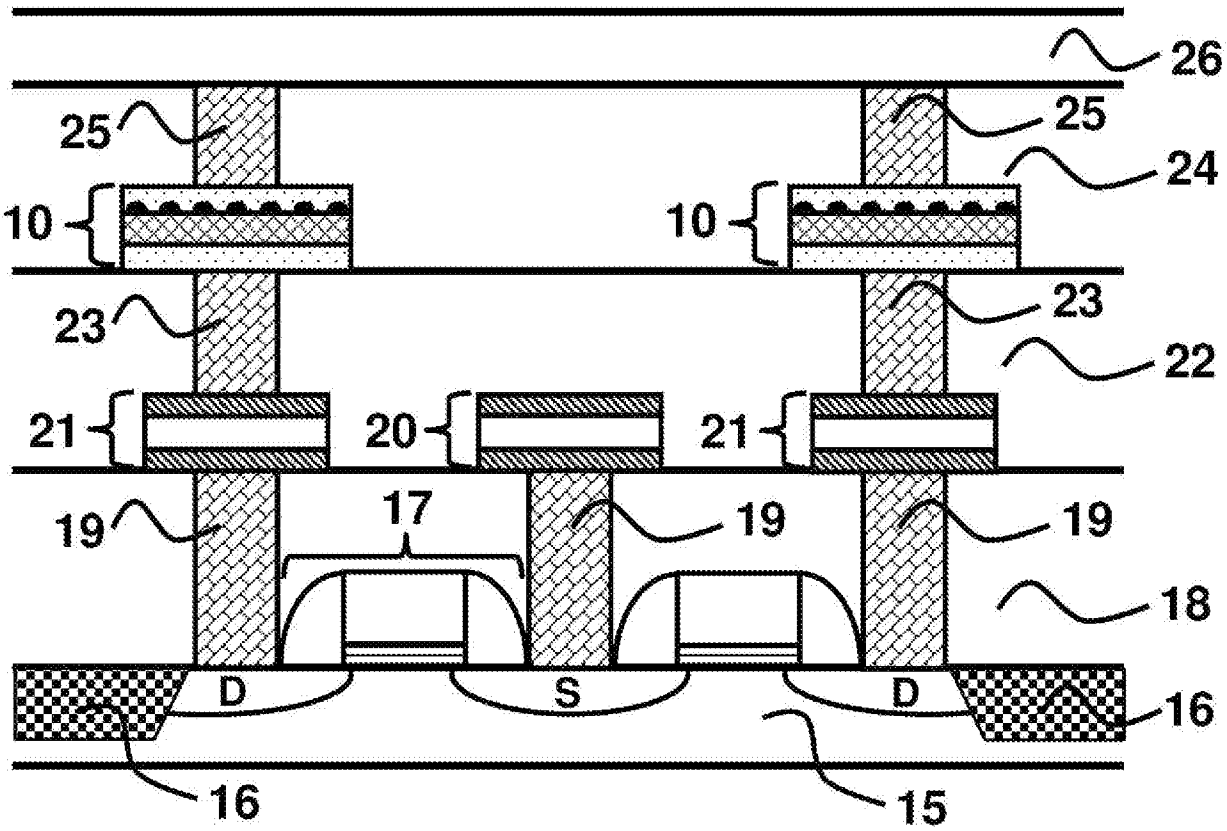
[請求項10] 前記ＡＬＤ法による堆積は２２℃以上３００℃以下で行われる、請求項９に記載の抵抗変化型素子の製造方法。

[請求項11] 前記金属酸化物が、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、ニオビウム（Ｎｂ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、およびハフニウム（Ｈｆ）からなる群から選択された少なくとも一つを含む、請求項５から１０の何れかに記載の抵抗変化型素子の製造方法。

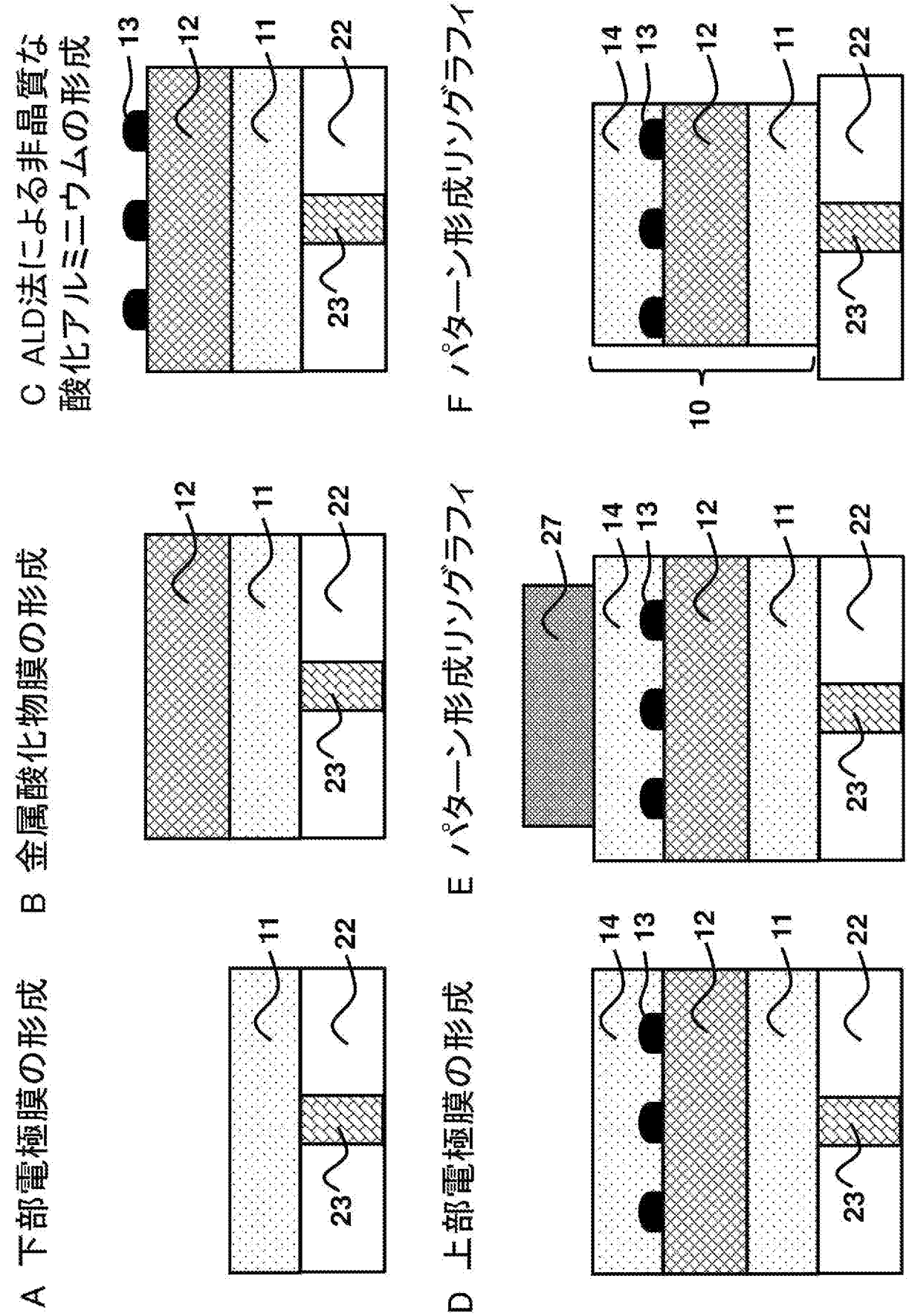
[図1]


14
13
12
11
10

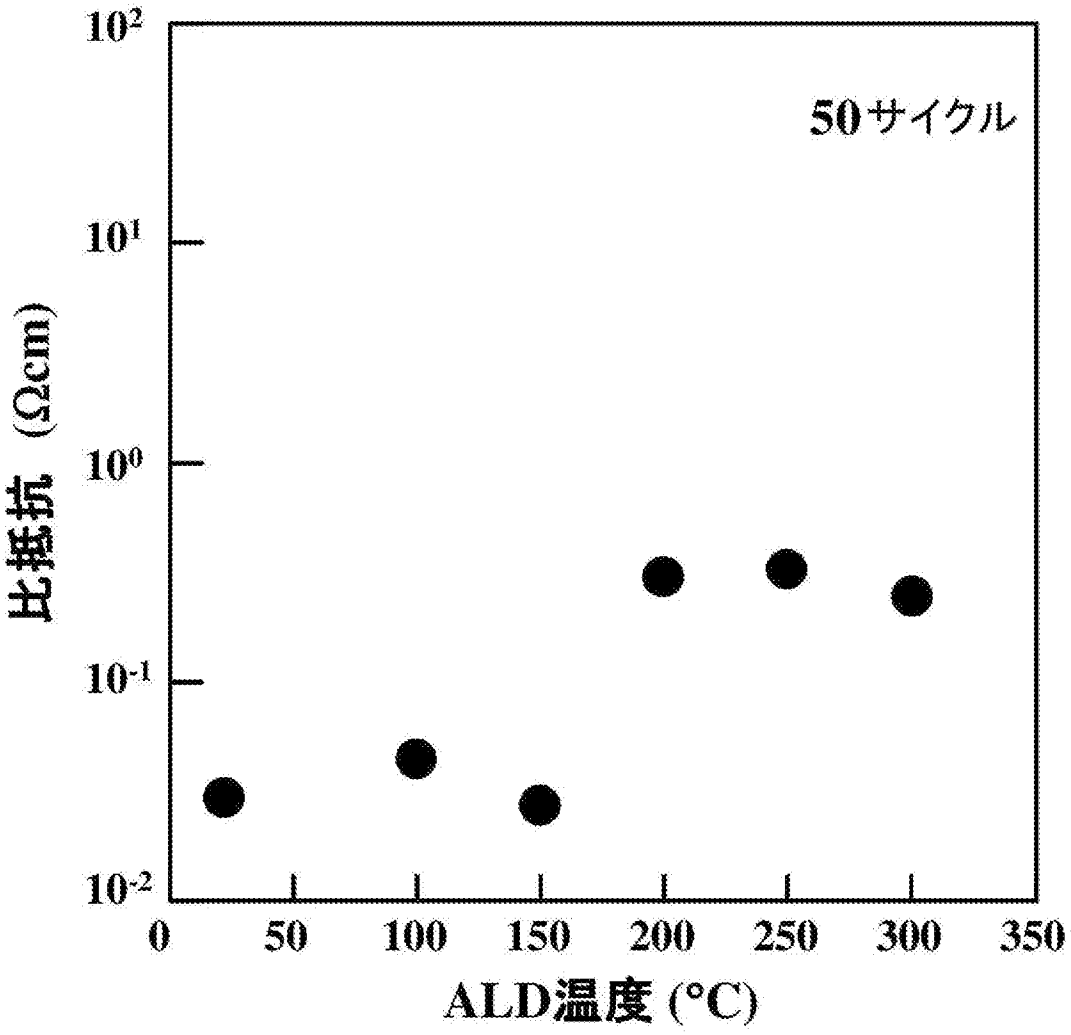
[図2]


26
25
25
24
10
10
23
23
22
21
20
21
19
17
19
19
18
D
S
D
16
16
15

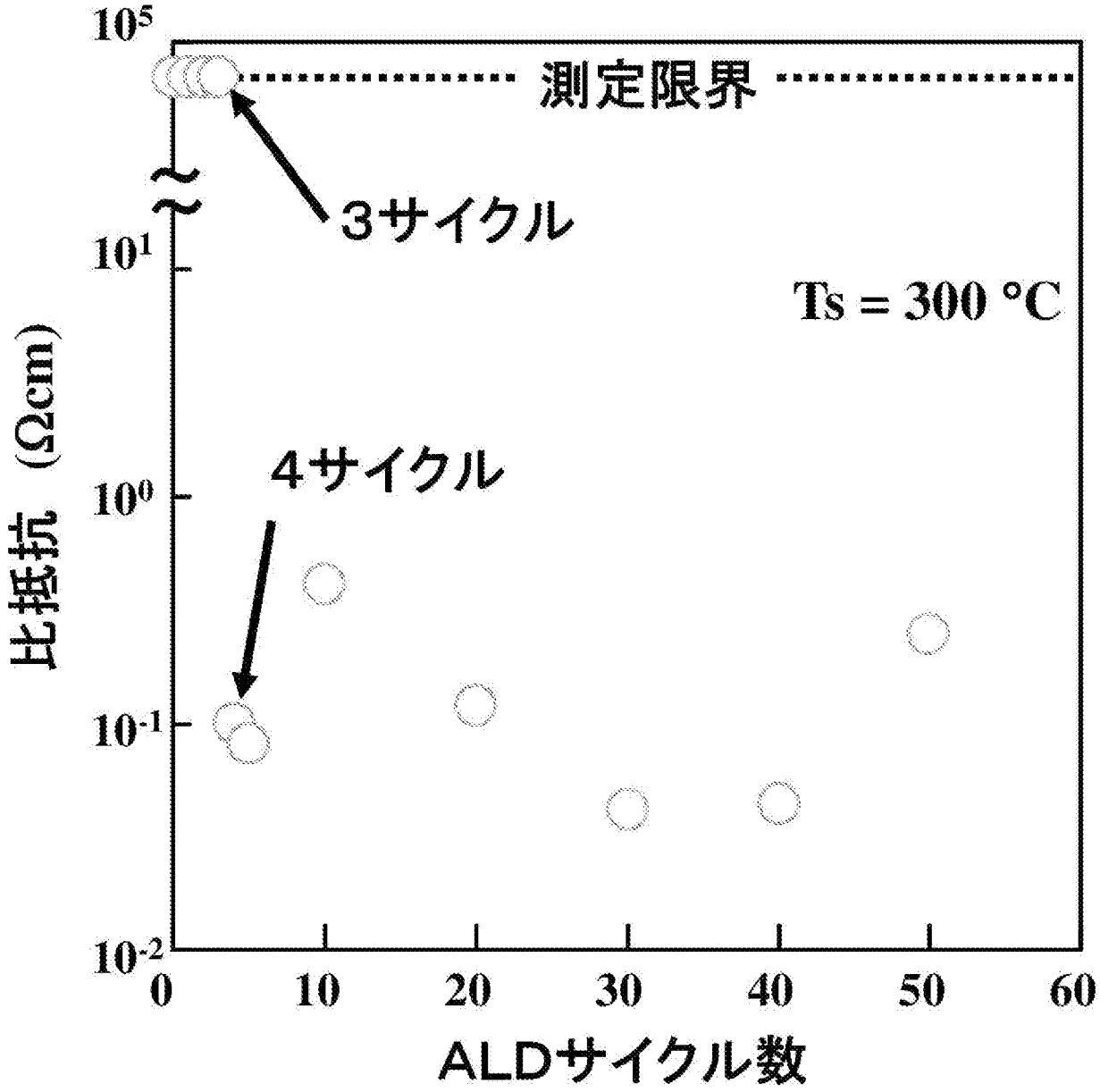
[図3]


A 下部電極膜の形成
B 金属酸化物膜の形成
C ALD法による非晶質な酸化アルミニウムの形成
D 上部電極膜の形成
E パターン形成リソグラフィ
F パターン形成リソグラフィ
10
11
12
13
14
22
23
27

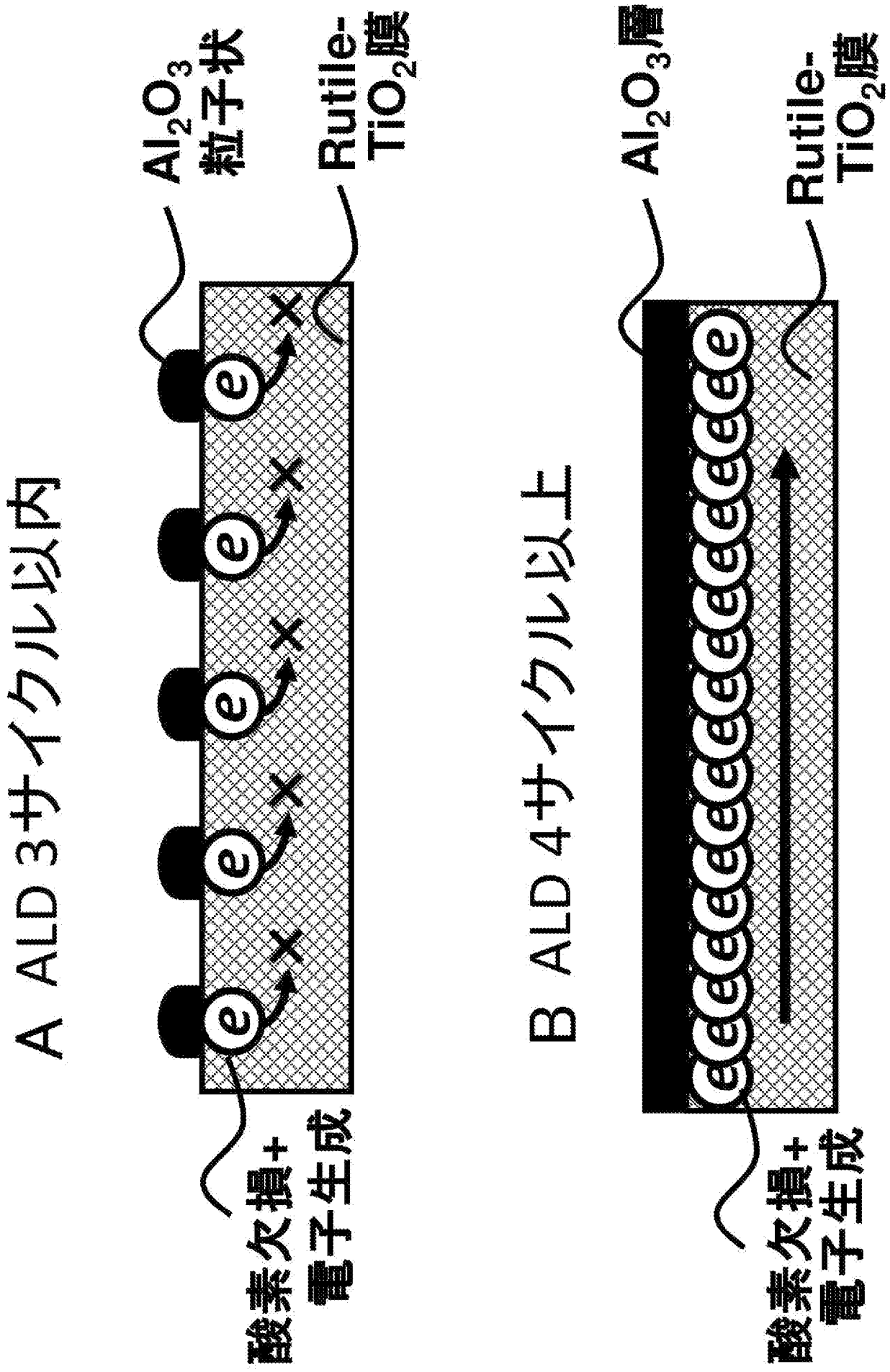
[図4]


50サイクル
比抵抗 (Ωcm)
10^{2}
10^{1}
10^{0}
10^{-1}
10^{-2}
0
50
100
150
200
250
300
350
ALD温度 (°C)

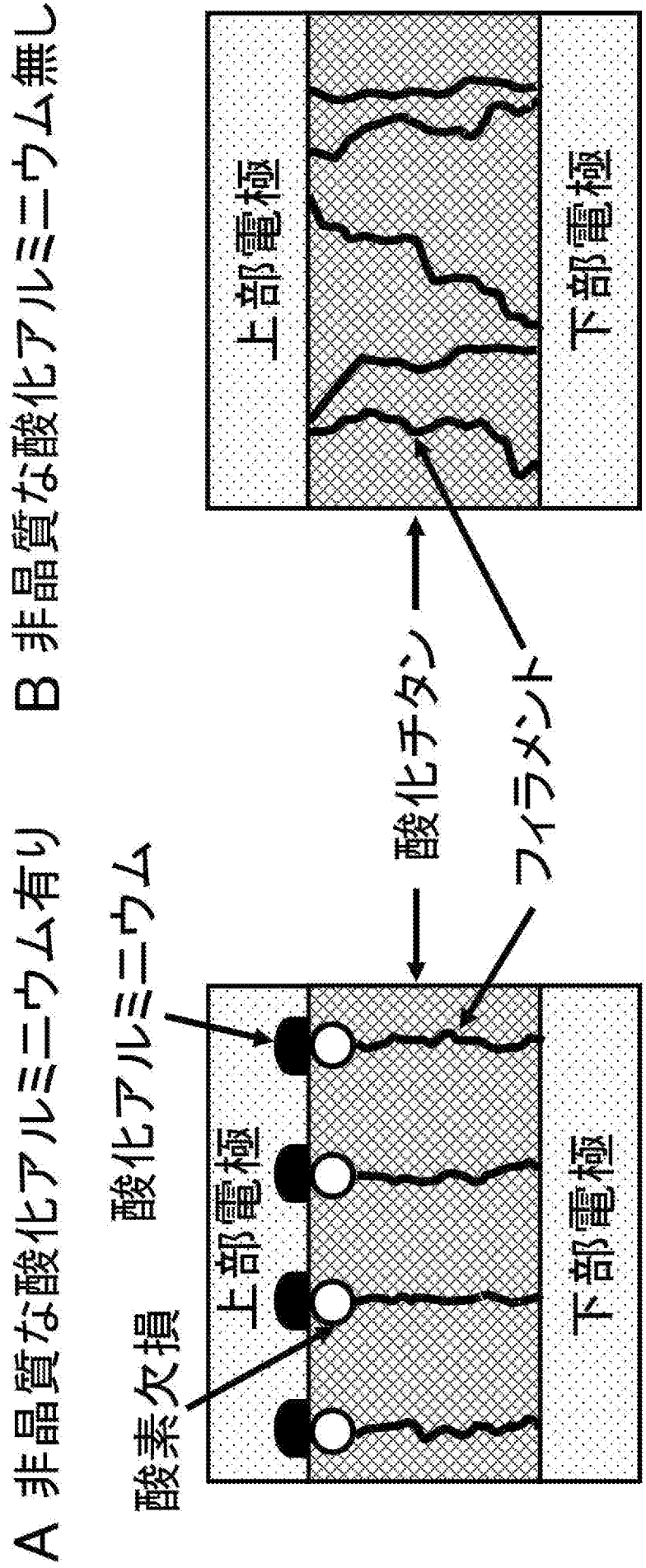
[図5]


測定限界
3サイクル
4サイクル
Ts = 300 °C
比抵抗 (Ωcm)
ALDサイクル数
10^5
10^1
10^0
10^-1
10^-2
0
10
20
30
40
50
60

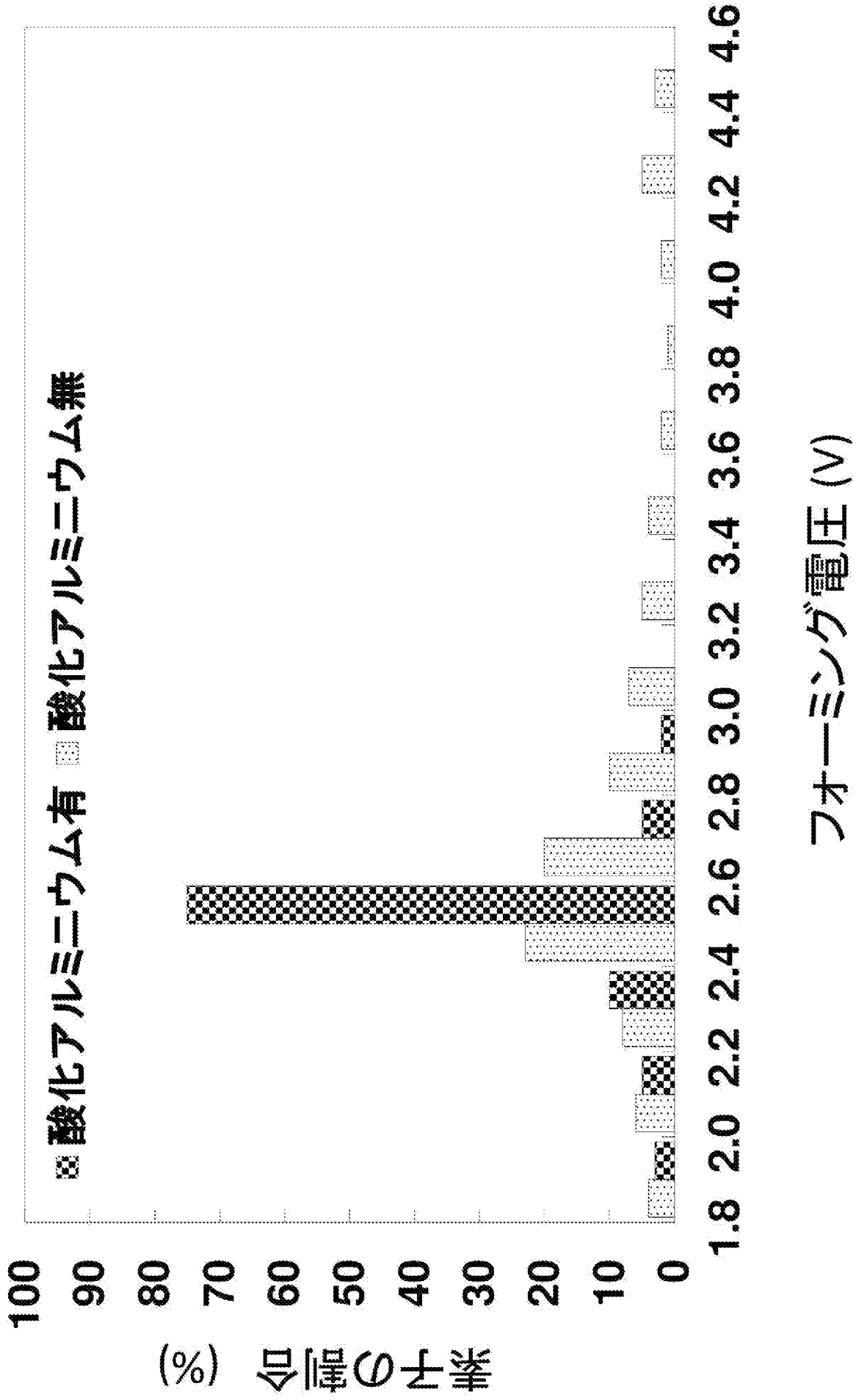
[図6]


A ALD 3サイクル以内
Al_2O_3 粒子状
Rutile-TiO_2膜
酸素欠損+電子生成
B ALD 4サイクル以上
Al_2O_3層
Rutile-TiO_2膜
酸素欠損+電子生成

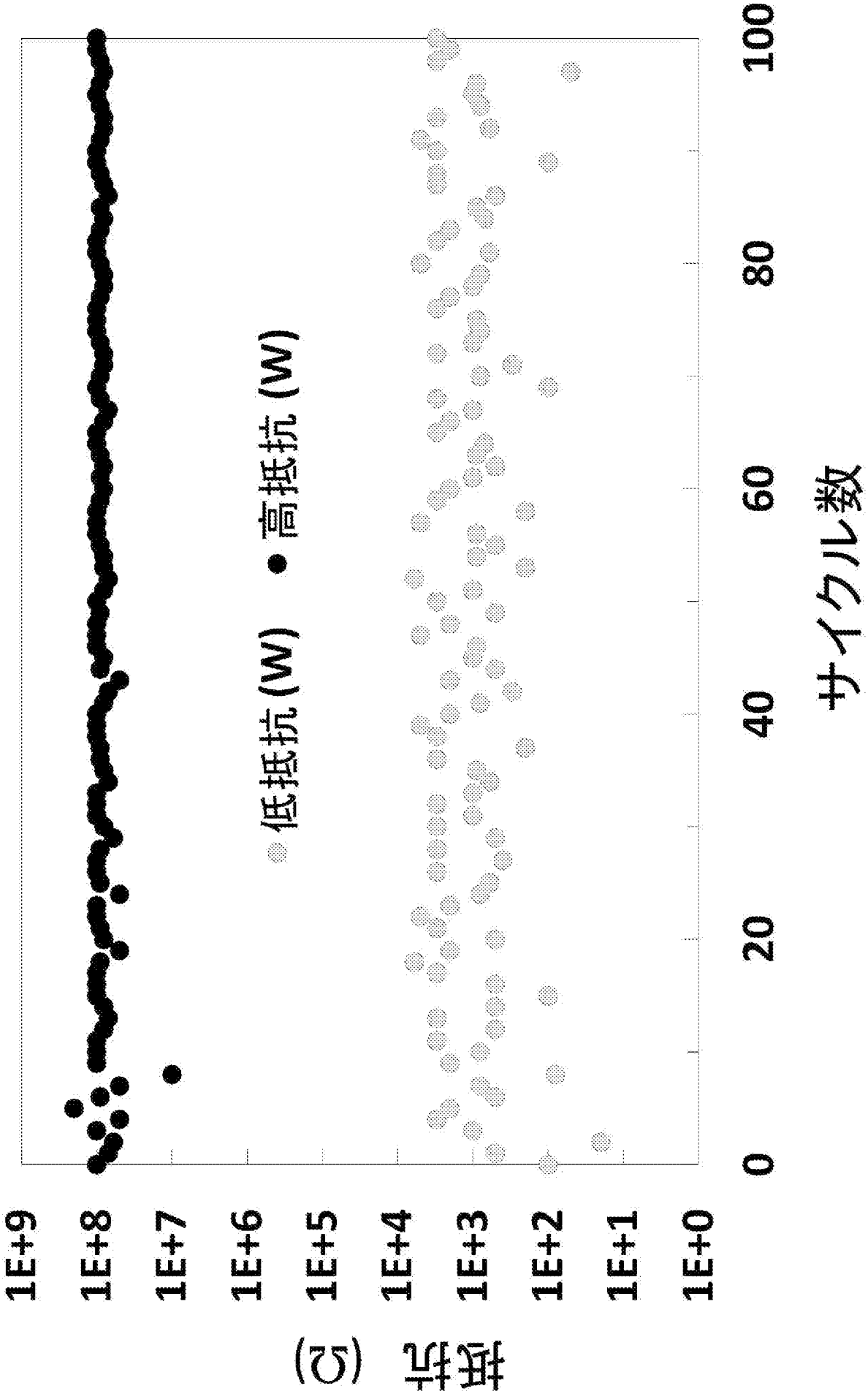
[図7]


A 非晶質な酸化アルミニウム有り
B 非晶質な酸化アルミニウム無し
酸化アルミニウム
酸素欠損
上部電極
下部電極
酸化チタン
フィラメント
上部電極
下部電極

[図8]


酸化アルミニウム有
酸化アルミニウム無
素子の割合 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
4.2
4.4
4.6
フォーミング電圧 (V)

[図9]


抵抗 (Ω)
1E+9
1E+8
1E+7
1E+6
1E+5
1E+4
1E+3
1E+2
1E+1
1E+0
0
20
40
60
80
100
サイクル数
低抵抗 (W)
高抵抗 (W)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/050853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L27/105(2006.01)i, *C23C16/40*(2006.01)i, *H01L21/316*(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, C23C16/40, H01L21/316, 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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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	JP 2014-22660 A (Sharp Corp.), 03 February 2014 (03.02.2014), paragraphs [0031] to [0048], [0051]; fig. 1 to 11 (Family: none)	1-5,11 6-10
A	US 2013/0299763 A1 (MOON et al.), 14 November 2013 (14.11.2013), paragraphs [0036] to [0043]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-11
A	WO 2012/073471 A1 (Canon Anelva Corp.), 07 June 2012 (07.06.2012), paragraph [0024]; fig. 1 to 16 & US 2013/0256623 A1 paragraph [0050]; fig. 1 to 16	1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
17 March 2016 (17.03.16)	29 March 2016 (29.03.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/050853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-89740 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 13 May 2013 (13.05.2013), paragraphs [0017] to [0024]; fig. 1 to 12 (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５０８５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L27/105(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, H01L21/316(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L27/105, C23C16/40, H01L21/316, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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 A	JP 2014-22660 A（シャープ株式会社）2014.02.03, 段落 0031-0048,0051, 図 1-11（ファミリーなし）	1-5,11 6-10
A	US 2013/0299763 A1 (MOON et al.) 2013.11.14, 段落 0036-0043, 図 1-4（ファミリーなし）	1-11
A	WO 2012/073471 A1（キヤノンアネルバ株式会社）2012.06.07, 段落 0024, 図 1-16 & US 2013/0256623 A1, 段落 0050, 図 1-16	1-11

☑　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	国際調査報告の発送日
１７．０３．２０１６	２９．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　５Ｆ　９４５８
小山　満
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６

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	JP 2013-89740 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2013.05.13, 段落 0017-0024, 図 1-12（ファミリーなし）	1-11