

(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
2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/038152 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/105 (2006.01) H01L 49/00 (2006.01)
H01L 45/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005044
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 27 日(27.08.2013)
- (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 2012-194823 2012 年 9 月 5 日(05.09.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社アルバック (ULVAC, INC.)
[JP/JP]; 〒2538543 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0
0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 福田 夏樹(FUKUDA, Natsuki); 〒4101231
静岡県裾野市須山 1 2 2 0-1 株式会社アル
バック 半導体電子技術研究所内 Shizuoka (JP).
福寿 和紀(FUKUJU, Kazunori); 〒4101231 静岡県
裾野市須山 1 2 2 0-1 株式会社アルバック
半導体電子技術研究所内 Shizuoka (JP). 西岡 浩
(NISHIOKA, Yutaka); 〒4101231 静岡県裾野市須山
1 2 2 0-1 株式会社アルバック 半導体電

子技術研究所内 Shizuoka (JP). 鄒 弘綱(SUU,
Koukou); 〒4101231 静岡県裾野市須山 1 2 2 0-
1 株式会社アルバック 半導体電子技術研究
所内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 大森 純一(OMORI, Junichi); 〒1070052
東京都港区赤坂 7-5-4 7 U&M 赤坂ビル
2 F 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,
IS, JP, KE, KG, 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, 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.

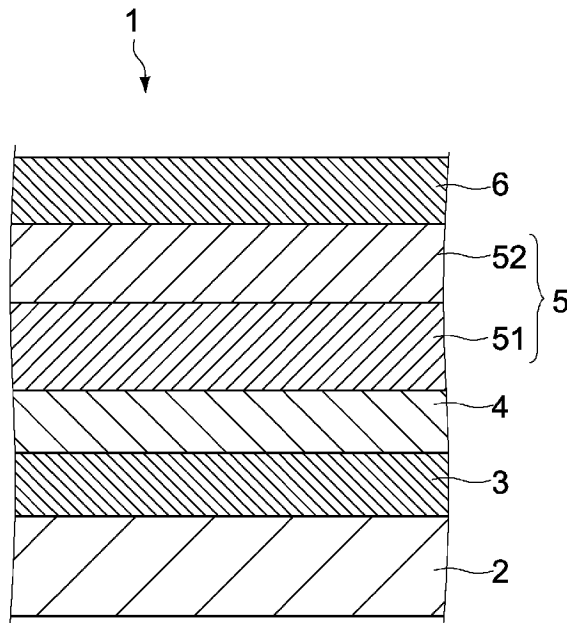
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: VARIABLE RESISTANCE ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 抵抗変化素子及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a variable resistance ele-
ment (1) equipped with: a first electrode (3); a second
electrode (6); a first metal oxide layer (51) disposed
between the first electrode and the second electrode
and having a first resistivity; a second metal oxide lay-
er (52) disposed between the first metal oxide layer and
the second electrode and having a second resistivity
higher than the first resistivity; and a current limiting
layer (4) disposed between the first electrode and the
first metal oxide layer and having a third resistivity
higher than the first resistivity and lower than the
second resistivity.

(57) 要約: 第 1 の電極 (3) と、第 2 の電極
(6) と、前記第 1 の電極と前記第 2 の電
極との間に配置され、第 1 の抵抗率を有す
る第 1 の金属酸化物層 (51) と、前記第
1 の金属酸化物層と前記第 2 の電極との間
に配置され、前記第 1 の抵抗率よりも高い
第 2 の抵抗率を有する第 2 の金属酸化物層
(52) と、前記第 1 の電極と前記第 1 の
金属酸化物層との間に配置され、前記第 1
の抵抗率よりも高く前記第 2 の抵抗率より
も低い第 3 の抵抗率を有する電流制限層
(4) とを具備する抵抗変化素子 (1) を
提供する。



(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))

明 細 書

発明の名称：抵抗変化素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば不揮発性メモリとして使用される抵抗変化素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体メモリには、D R A M (Dynamic Random Access Memory) などの揮発性メモリとフラッシュメモリなどの不揮発性メモリがある。不揮発性メモリとして、N A N D型のフラッシュメモリ等が知られているが、さらに微細化が可能なデバイスとして、抵抗変化素子 (R e R A M : Resistance RAM) が注目されている。

[0003] 抵抗変化素子は、電圧によって抵抗率が可逆的に変化する可変抵抗体を有し、その高抵抗状態と低抵抗状態とに対応したデータを不揮発的に記憶することが可能である。抵抗変化素子は、高速動作、低消費電力という特長を有する。

[0004] 一方、抵抗変化素子においては、スイッチング動作（例えば高抵抗状態から低抵抗状態への状態遷移）の際、過大電流が発生することがあり、これが原因で素子破壊が生じたり、素子の信頼性が低下したりするおそれがある。これを防止するため、スイッチング回路に外部抵抗を挿入し、過大電流が素子に流れることを阻止する技術が知られている。例えば下記特許文献1には、ダイオードを含む電流制限回路を備えた抵抗変化型不揮発性記憶装置が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4643767号公報（段落[0231]、図21）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、スイッチング回路に外部抵抗を設置すると、素子サイズが大型化するという問題がある。また配線長の増加による時間的ロスが生じ、スイッチングの書き換え時間が長くなるという問題がある。

[0007] 以上のような事情に鑑み、本発明の目的は、素子サイズの大型化を招くことなく過大電流から素子を保護することができる抵抗変化素子及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するため、本発明の一形態に係る抵抗変化素子は、第1の電極と、第2の電極と、第1の金属酸化物層と、第2の金属酸化物層と、電流制限層とを具備する。

上記第1の金属酸化物層は、上記第1の電極と上記第2の電極との間に配置され、第1の抵抗率を有する。

上記第2の金属酸化物層は、上記第1の金属酸化物層と上記第2の電極との間に配置され、上記第1の抵抗率よりも高い第2の抵抗率を有する。

上記電流制限層は、上記第1の電極と上記第1の金属酸化物層との間に配置され、上記第1の抵抗率よりも高く上記第2の抵抗率よりも低い第3の抵抗率を有する。

[0009] 本発明の一形態に係る抵抗変化素子の製造方法は、第1の電極を形成することを含む。

上記第1の電極の上に、第1の抵抗率よりも高く第2の抵抗率よりも低い第3の抵抗率を有する金属酸化物で構成された電流制限層が形成される。

上記電流制限層の上に、上記第1の抵抗率を有する第1の金属酸化物層が形成される。

上記第1の金属酸化物層の上に、上記第2の抵抗率を有する第2の金属酸化物層が形成される。

上記第2の金属酸化物層の上に、第2の電極が形成される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る抵抗変化素子の構成を示す概略側断面図であ

る。

[図2]第1の比較例に係る抵抗変化素子の構成を示す概略側断面図である。

[図3](A)は第1の比較例に係る抵抗変化素子のスイッチング特性、(B)は本発明の一実施形態において用いられる電流制限層の電流－電圧特性、(C)は当該電流制限層を備えた抵抗変化素子のスイッチング特性をそれぞれ示す一実験結果である。

[図4]上記電流制限層の電流－電圧特性の評価に用いたサンプル構成図である。

[図5]第1の比較例に係る抵抗変化素子の層間のポテンシャル特性を示す概念図である。

[図6]第2の比較例に係る抵抗変化素子の構成を示す概略側断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一実施形態に係る抵抗変化素子は、第1の電極と、第2の電極と、第1の金属酸化物層と、第2の金属酸化物層と、電流制限層とを具備する。

上記第1の金属酸化物層は、上記第1の電極と上記第2の電極との間に配置され、第1の抵抗率を有する。

上記第2の金属酸化物層は、上記第1の金属酸化物層と上記第2の電極との間に配置され、上記第1の抵抗率よりも高い第2の抵抗率を有する。

上記電流制限層は、上記第1の電極と上記第1の金属酸化物層との間に配置され、上記第1の抵抗率よりも高く上記第2の抵抗率よりも低い第3の抵抗率を有する。

[0012] 上記抵抗変化素子においては、第1の電極と第2の電極との間に電流制限層が設けられているため、素子サイズを大きくすることなく、スイッチング動作時に発生し得る過大電流から素子を保護することができる。

[0013] また上記抵抗変化素子においては、第1の電極と第1の金属酸化物層との間に電流制限層が設けられているため、第2の電極と第2の金属酸化物層との間に電流制限層を設ける場合と比較して、スイッチング動作の信頼性を確

保することができる。

[0014] 上記電流制限層は、金属酸化物で構成されてもよい。

これにより第1及び第2の金属酸化物層と同様の成膜装置で電流制限層を形成することができ、生産性の低下を抑制することができる。

[0015] 上記電流制限層の抵抗率は、第1及び第2の金属酸化物層の抵抗率、第1及び第2の電極間に印加される電圧の大きさ等に応じて適宜設定可能であり、例えば、素子全体が10kΩ以上50kΩ以下となるような抵抗率に設定される。これにより、例えば高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチング動作時に生じ得る過大なりセット電流から素子を効果的に保護することができる。

[0016] 上記電流制限層は、酸素欠損した金属酸化物で構成されてもよい。これにより酸化度を調整することで所望とする抵抗率を有する電流制限層を形成することができる。

また上記電流制限層は、上記第1の電極に対してオーミック接合されることで、高抵抗状態と低抵抗状態との間の安定した状態遷移、すなわちスイッチング動作を確保することができる。

[0017] 上記第1の金属酸化物層は、酸素欠損した金属酸化物で構成されてもよい。この場合、上記第2の金属酸化物層は、化学量論組成の金属酸化物で構成されてもよい。

これにより抵抗率の異なる第1及び第2の金属酸化物層を容易に形成することができる。

[0018] 本発明の一実施形態に係る抵抗変化素子の製造方法は、第1の電極を形成することを含む。

上記第1の電極の上に、第1の抵抗率よりも高く第2の抵抗率よりも低い第3の抵抗率を有する金属酸化物で構成された電流制限層が形成される。

上記電流制限層の上に、上記第1の抵抗率を有する第1の金属酸化物層が形成される。

上記第1の金属酸化物層の上に、上記第2の抵抗率を有する第2の金属酸

化物層が形成される。

上記第2の金属酸化物層の上に、第2の電極が形成される。

[0019] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。

[0020] 図1は本発明の一実施形態に係る抵抗変化素子の一構成例を示す概略側断面図である。

[0021] 本実施形態の抵抗変化素子1は、基板2と、下部電極層3（第1の電極）と、電流制限層4と、酸化物半導体層5と、上部電極層6（第2の電極）とを有する。

[0022] 基板2は、例えばシリコン基板で構成されるが、これに限られず、ガラス基板等の他の基板材料で構成されてもよい。

[0023] 下部電極層3は、基板2上に配置され、本実施形態では白金（Pt）で形成される。なお材料はこれに限定されず、例えば、Hf、Zr、Ti、Al、Fe、Co、Mn、Sn、Zn、Cr、V、W等の遷移金属、あるいはこれらの合金（TaSi、WSi、TiSiなどのシリコン合金、TaN、WN、TiN、TiAlNなどの窒素化合物、TaCなどの炭素合金等）等を用いることができる。

[0024] 酸化物半導体層5は、第1の金属酸化物層51と、第2の金属酸化物層52とを有する。第1の金属酸化物層51及び第2の金属酸化物層52は、それぞれ同種の金属からなる酸化物材料で構成されているが、異種の金属からなる酸化物材料で構成されてもよい。

[0025] 第1の金属酸化物層51及び第2の金属酸化物層52のうち一方は、化学量論組成又はこれに近い酸化物材料（以下「化学量論組成材料」ともいう。）で構成され、他方は、酸素欠損を多数含む酸化物材料（以下「酸素欠損材料」ともいう。）で構成される。本実施形態では、第1の金属酸化物層51が酸素欠損材料で構成され、第2の金属酸化物層52が化学量論組成材料で構成される。したがって第2の金属酸化物層52は、第1の金属酸化物層51よりも高い抵抗率を有する。

[0026] 第1の金属酸化物層51は、電流制限層4の上に配置され、本実施形態では酸化タンタル（TaO_x）で形成されている。第1の金属酸化物層51を構成

するタンタル酸化物は酸素欠損材料で形成され、例えば、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ より大きく、 $1 \times 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率を有する。第1の金属酸化物層51の厚みは特に限定されず、所望とする抵抗値が得られる大きさに適宜設定され、本実施形態では例えば40 nmである。

[0027] 第1の金属酸化物層51を構成する材料は上記に限られず、例えば、酸化ジルコニウム (ZrO_x)、酸化ハフニウム (HfO_x)、酸化チタン (TiO_x)、酸化アルミニウム (AlO_x)、酸化シリコン (SiO_x)、酸化鉄 (FeO_x)、酸化ニッケル (NiO_x)、酸化コバルト (CoO_x)、酸化マンガン (MnO_x)、酸化錫 (SnO_x)、酸化亜鉛 (ZnO_x)、酸化バナジウム (VO_x)、酸化タングステン (WO_x)、酸化銅 (CuO_x)、 $\text{Pr}(\text{Ca}, \text{Mn})\text{O}_3$ 、 LaAlO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{La}(\text{Sr}, \text{Mn})\text{O}_3$ 等の二元系あるいは三元系以上の金属酸化物材料が用いられる。

[0028] 第2の金属酸化物層52は、第1の金属酸化物層51の上に配置され、本実施形態では酸化タンタル (TaO_x) で形成されている。第2の金属酸化物層52に用いられる酸化タンタルは化学量論組成材料で構成され、第1の金属酸化物層51を形成する酸化タンタルよりも高い抵抗率を有し、その値は、例えば $3 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$ より大きい、 $3 \times 10^9\ \Omega \cdot \text{cm}$ より大きく、 $3 \times 10^{11}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率を有するのがさらに好ましい。

[0029] 第2の金属酸化物層52の厚みは特に限定されず、所望とする抵抗値が得られる大きさに適宜設定され、本実施形態では例えば40 nmである。第2の金属酸化物層52を構成する材料はこれに限られず、上述したような二元系あるいは三元系以上の金属酸化物材料が適用可能である。

[0030] 電流制限層4は、下部電極層3と第1の金属酸化物層51との間に配置され、本実施形態では、酸化タンタル (TaO_x) で形成されている。電流制限層4は、第1の金属酸化物層51の抵抗率（第1の抵抗率）よりも大きく、第2の金属酸化物層52の抵抗率（第2の抵抗率）よりも小さい抵抗率（第3の抵抗率）を有する。

[0031] 電流制限層4を構成するタンタル酸化物は酸素欠損材料で形成され、例えば、 $1 \times 10^5\ \Omega \cdot \text{cm}$ より大きく、 $3 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率、より好まし

くは、 $3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ より大きく、 $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率を有する。電流制限層4の厚みは特に限定されず、所望とする抵抗値が得られる大きさに適宜設定され、本実施形態では例えば5 nmである。

[0032] 電流制限層4は、下部電極層3に対してオーミック接合されるのが好ましい。これにより電流制限層4と下部電極層3との間の電位障壁を低くすることができるため、抵抗変化素子1の低電圧駆動が可能となる。また、高抵抗状態と低抵抗状態との間の安定した状態遷移、すなわちスイッチング動作を確保することができる。

[0033] オーミック接合を実現する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

(1) 金属酸化物ターゲットとArなどの不活性ガスを用いた高周波スパッタ法により、金属酸化物層を形成する。

(2) Pt, Ir, Ru, Pd, TiN, TiAlN, TaNなどの酸化耐性がある電極上にALD法、CVD法、酸化ガスによる反応性スパッタ法などにより、金属酸化物を多層積層する。

(3) IrO_x , RuO_x , SrRuO_3 , LaNiO_3 , ITOなどの酸化物電気伝導体上にALD法、CVD法、酸化ガスによる反応性スパッタ法などにより、金属酸化物を堆積させる。

(4) TaC, WSi, WGeのようなSi, C, Geなどの還元力の強い元素が含まれる電気伝導体上にALD法、CVD法、酸化ガスによる反応性スパッタ法などにより、金属酸化物を堆積させる。

(5) 電位障壁を形成しない金属材料と酸化物材料を組み合わせる。

[0034] また、電流制限層4は、抵抗変化素子1が $10 \text{ k}\Omega$ 以上 $50 \text{ k}\Omega$ 以下となるような抵抗率に設定される。これにより、例えば高抵抗状態から低抵抗状態へのスイッチング動作時に生じ得る過大なりセット電流から素子を効果的に保護することができる。

[0035] 上部電極層6は、第2の金属酸化物層52上に配置され、本実施形態では白金(Pt)で形成される。なお材料はこれに限定されず、例えば、Hf, Zr, T

i, Al, Fe, Co, Mn, Sn, Zn, Cr, V, W等の遷移金属、あるいはこれらの合金 (TaSi, WSi, TiSiなどのシリコン合金、TaN, WN, TiN, TiAlNなどの窒素化合物、TaCなどの炭素合金等) 等を用いることができる。

[0036] 電流制限層 4、第 1 の金属酸化物層 5 1 及び第 2 の金属酸化物層 5 2 は、例えば、プロセスガスとしてアルゴン (Ar) と酸素 (O_2) を用いたの反応性スパッタリング法によって形成される。スパッタ方式は特に限定されず、例えば高周波スパッタ法、DCスパッタ法等が採用可能である。本実施形態では、酸素が導入された真空チャンバにおいて金属 (Ta) ターゲットのDCパルススパッタ法によって、酸化タンタルからなる電流制限層 4 及び金属酸化物層 5 1, 5 2 が基板 2 (電流制限層 4) 上に順次形成される。電流制限層 4 及び各金属酸化物層 5 1, 5 2 の酸化度は、真空チャンバに導入される酸素の流量 (分圧) によって制御される。

[0037] 抵抗変化素子 1 の第 2 の金属酸化物層 5 2 は、第 1 の金属酸化物層 5 1 よりも酸化度が高いため、第 1 の金属酸化物層 5 1 よりも高い抵抗率を有する。ここで、上部電極層 6 に負電圧、下部電極層 3 に正電圧をそれぞれ加えると、高抵抗である第 2 の金属酸化物層 5 2 中の酸素イオン (O^{2-}) が低抵抗である第 1 の金属酸化物層 5 1 中に拡散し、第 2 の金属酸化物層 5 2 の抵抗が低下する (低抵抗状態)。一方、下部電極層 3 に負電圧、上部電極層 6 に正電圧をそれぞれ加えると、第 1 の金属酸化物層 5 1 から第 2 の金属酸化物層 5 2 へ酸素イオンが拡散し、再び第 2 の金属酸化物層 5 2 の酸化度が高まり、抵抗が高くなる (高抵抗状態)。

[0038] 上述のように下部電極層 3 と上部電極層 6 との間の電圧を制御することにより、第 2 の金属酸化物層 5 2 は、高抵抗状態と低抵抗状態とを可逆的にスイッチングする。さらに、両電極層 3, 6 間に電圧が印加されていなくても上記低抵抗状態及び高抵抗状態は保持されるため、高抵抗状態でデータの書き込み、低抵抗状態でデータの読み出しというように、抵抗変化素子 1 は不揮発性メモリ素子として利用可能となる。

[0039] その一方で、一般に図 2 に示す抵抗変化素子は、スイッチング動作の際 (

例えば高抵抗状態から低抵抗状態へ遷移する際）に一時的に過大な電流が発生し得る。このときその過大電流によって素子が破壊され、あるいは信頼性（例えば繰り返し書き換え耐性）が低下するおそれがあった。

[0040] 図2は第1の比較例に係る抵抗変化素子11の構成を示す概略側断面図であり、基板2上に、下部電極層3、第1の金属酸化物層51、第2の金属酸化物層52、上部電極層6が順に積層された構造を有する。第1の比較例に係る抵抗変化素子11のスイッチング特性を評価したところ、図3（A）に示す電流－電圧特性が得られた。なお図2において図1と対応する部分については同一の符号を付し、その説明は省略する。また各層3、5、6の接触面積はそれぞれ $100\mu\text{m}^2$ とした。

[0041] 図3（A）に示すように、データ書き込み時には、抵抗変化素子11に約－1Vの電圧を印加することで、抵抗変化素子11は高抵抗状態から低抵抗状態へ変化する。一方、データ消去時には、書き込み時と逆極性の電圧を印加することで、抵抗変化素子11は低抵抗状態から高抵抗状態へ変化する。

[0042] 上記の例において、データの書き込み時においては、高抵抗状態において素子を流れる電流が微弱であるにもかかわらず、低抵抗状態への変化と同時に $100\mu\text{A}$ （絶対値）を越える過大なりセット電流が素子を流れることになる。リセット電流の大きさは金属酸化物層51、52の抵抗率によって変化するものの、素子設計によっては素子の破壊を招いたり、繰り返し書き込み耐性に悪影響を及ぼしたりするほどの大きな電流値になるおそれがある。

[0043] そこで本実施形態の抵抗変化素子1は、下部電極層3と上部電極層6との間に上記構成の電流制限層4を設けることで、上記過大電流から素子を保護するようにしている。図3（B）は、電流制限層4の電流－電圧特性の一例を示している。図4は、その評価に用いたサンプル構成図であり、図1と対応する部分については同一の符号を付している。抵抗率が約 $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ のTaO_x層をTaターゲットの酸素リアクティブスパッタ法により、5nmの厚みで成膜し、上下のPt電極層3、6との接触面積がそれぞれ $100\mu\text{m}^2$ となるように形成した。

- [0044] 図3 (B) より、読み出し電圧 (1 V) 時の電流制限層4の抵抗値は19 k Ω であった。−1.5 Vから1.5 Vの電圧を印加したところ、電流値は最大でも約100 μ Aであった。
- [0045] 図3 (C) は、図3 (B) に示す電流−電圧特性を有する電流制限層4を用いて図1に示した本実施形態の抵抗変化素子1を作製したときのスイッチング特性を示している。各層3, 4, 5, 6の接触面積はそれぞれ100 μ m²とした。その結果、−1 V印加時のリセット電流は、最大でも約52 μ Aであった。
- [0046] 以上のように、本実施形態においてはリセット電流に対して電流制限層4が抵抗成分となることで、抵抗変化素子1が過大電流から保護される。これにより当該過大電流から素子の破壊や繰り返し書き込み耐性の低下を防止することができる。
- [0047] 本実施形態によれば、電流制限層4が素子内部に組み込まれているため、電流制限回路を素子の外部に設ける場合と比較して配線長を短くでき、これによりスイッチングの書き換え時間が長くなることを防止することができる。また素子サイズを大型化することなく、スイッチング動作時に発生し得る過大電流から素子を保護することができる。
- [0048] さらに本実施形態に係る抵抗変化素子1においては、下部電極層3と低抵抗の第1の金属酸化物層51との間に電流制限層4が設けられているため、上部電極層6と高抵抗の第2の金属酸化物層52との間に電流制限層を設ける場合 (図6参照) と比較して、以下に説明するようにスイッチング動作の信頼性を確保することができる。
- [0049] 図5は、図2に示した第1の比較例に係る抵抗変化素子11の層間のポテンシャル特性を示す概念図である。一方、図6は、第2の比較例に係る抵抗変化素子13の構成を示しており、この抵抗変化素子13は、基板2上に、下部電極層3、第1の金属酸化物層51、第2の金属酸化物層52、電流制限層40、上部電極層6が順に積層された構造を有する。図5において図1と対応する部分については同一の符号を付している。また電流制限層40は

、図 1 に示す電流制限層 4 と同様の構成を有しているため、その説明は省略する。

[0050] 抵抗変化素子 1 1 が高抵抗状態のとき、図 5 に示すように上部電極層 6 (Te-Pt) と第 2 の金属酸化物層 5 2 (TaO_x) の界面におけるショットキー障壁は、図 5 において符号 b 1 で示すように高く、これにより抵抗変化素子 1 1 は高い抵抗値を示す。一方、図 6 に示すように上部電極層 6 と第 2 の金属酸化物層 5 2 との間に電流制限層 4 0 をオーミック接合で挿入した場合、上記のショットキー障壁は、図 5 において符号 b 2 で示すように低くなる。この場合、図 6 に示す抵抗変化素子 1 3 は、高抵抗状態における抵抗値が低くなり、安定した高抵抗状態を維持することが困難となる。

[0051] また、図 6 に示す抵抗変化素子 1 3 においては、データ書き込みのため上部電極層 6 に負電圧を印加した場合、電流制限層 4 0 や第 2 の金属酸化物層 5 2 の中の酸素イオンが第 1 の金属酸化物層 5 1 側へ移動する。この場合、電流制限層 4 0 がある分、抵抗変化させるのに必要な酸素イオンの量が多くなり、大きな電圧を印加しないと抵抗変化を示さなくなる。逆に、例えばデータ消去のため上部電極層 6 に正電圧を印加した場合、第 2 の金属酸化物層 5 2 の酸素イオンが電流制限層 4 0 に移動してしまい、正常なスイッチング動作では起こらない余計な動作が起こり、スイッチングの信頼性が低下する。

[0052] これに対して本実施形態の抵抗変化素子 1 においては、下部電極層 3 (BE-Pt) と第 1 の金属酸化物層 5 1 (TaO_x) との間に電流制限層 4 が挿入されているため、上部電極層 6 と第 2 の金属酸化物層 5 2 との間の高い電位障壁が確保される。これにより高抵抗状態を安定に維持することができるとともに、信頼性の高いスイッチング動作を確保することができる。

[0053] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上述の実施形態にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。

[0054] 例えば以上の実施形態では電流制限層 4 が金属酸化物層で構成される例を

説明したが、電流制限層 4 は他の材料で構成されてもよく、例えば、下部電極層 3 の酸化膜で構成されてもよい。これにより上述の第 1 の実施形態と同様の作用効果を得ることができる。

[0055] また以上の実施形態では、第 1 の金属酸化物層 5 1 よりも抵抗率が高い第 2 の金属酸化物層 5 2 を上部電極層 6 に接合したが、これに代えて、当該第 2 の金属酸化物層 5 2 を下部電極層 3 に接合してもよい。この場合、電流制限層 4 は、第 1 の金属酸化物層 5 1 と上部電極層 6 との間に配置される。

符号の説明

- [0056] 1…抵抗変化素子
 2…基板
 3…下部電極層
 4…電流制限層
 5…酸化物半導体層
 6…上部電極層
 5 1…第 1 の金属酸化物層
 5 2…第 2 の金属酸化物層

請求の範囲

- [請求項1] 第1の電極と、
第2の電極と、
前記第1の電極と前記第2の電極との間に配置され、第1の抵抗率を有する第1の金属酸化物層と、
前記第1の金属酸化物層と前記第2の電極との間に配置され、前記第1の抵抗率よりも高い第2の抵抗率を有する第2の金属酸化物層と、
前記第1の電極と前記第1の金属酸化物層との間に配置され、前記第1の抵抗率よりも高く前記第2の抵抗率よりも低い第3の抵抗率を有する電流制限層と
を具備する抵抗変化素子。
- [請求項2] 請求項1に記載の抵抗変化素子であって、
前記電流制限層は、金属酸化物で構成される
抵抗変化素子。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の抵抗変化素子であって、
前記電流制限層は、酸素欠損した金属酸化物で構成され、前記第1の電極に対してオーミック接合される
抵抗変化素子。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか1項に記載の抵抗変化素子であって、
前記第1の金属酸化物層は、酸素欠損した金属酸化物で構成され、
前記第2の金属酸化物層は、化学量論組成の金属酸化物で構成される
抵抗変化素子。
- [請求項5] 第1の電極を形成し、
前記第1の電極の上に、第1の抵抗率よりも高く第2の抵抗率よりも低い第3の抵抗率を有する金属酸化物で構成された電流制限層を形成し、

前記電流制限層の上に、前記第 1 の抵抗率を有する第 1 の金属酸化物層を形成し、

前記第 1 の金属酸化物層の上に、前記第 2 の抵抗率を有する第 2 の金属酸化物層を形成し、

前記第 2 の金属酸化物層の上に、第 2 の電極を形成する抵抗変化素子の製造方法。

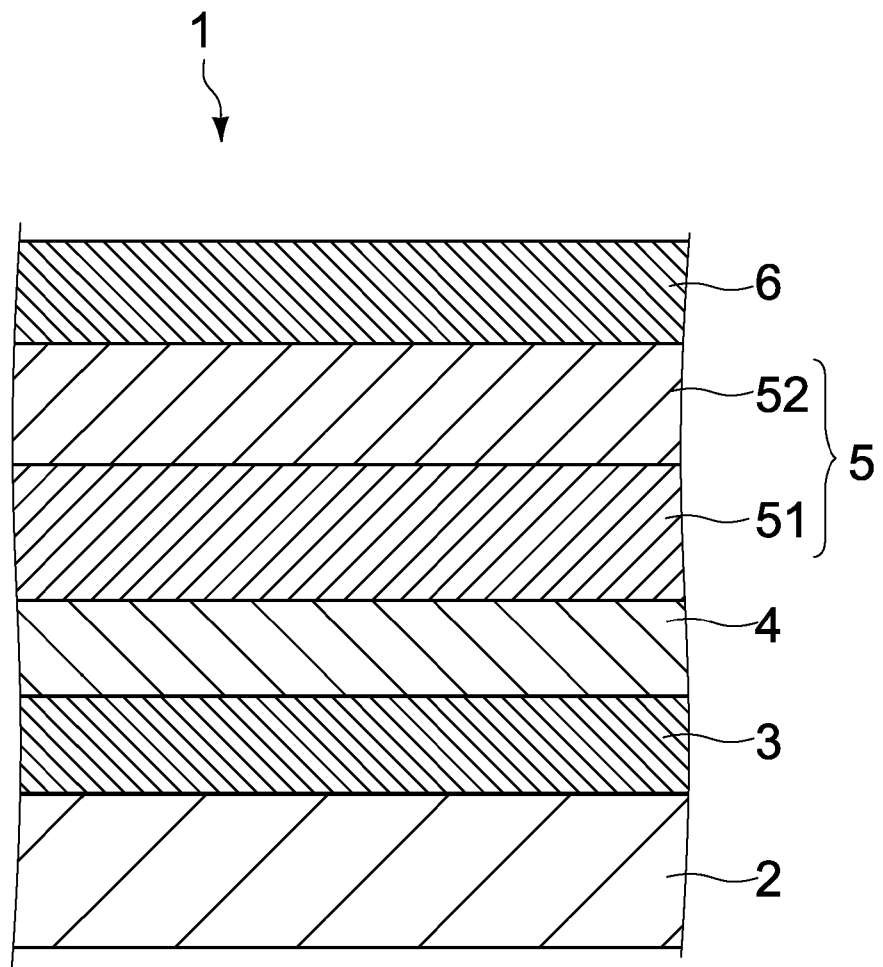
[請求項6]

請求項 5 に記載の抵抗変化素子の製造方法であって、

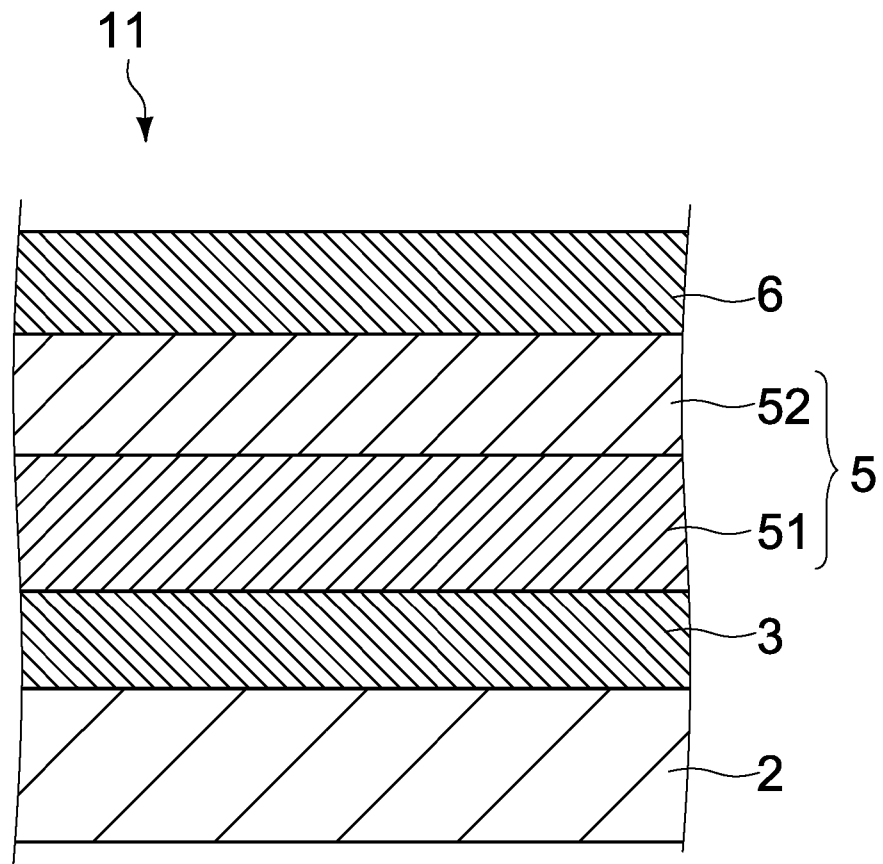
前記電流制限層、前記第 1 の金属酸化物層及び前記第 2 の金属酸化物層は、酸素雰囲気中での反応性スパッタリング法によって形成される

抵抗変化素子の製造方法。

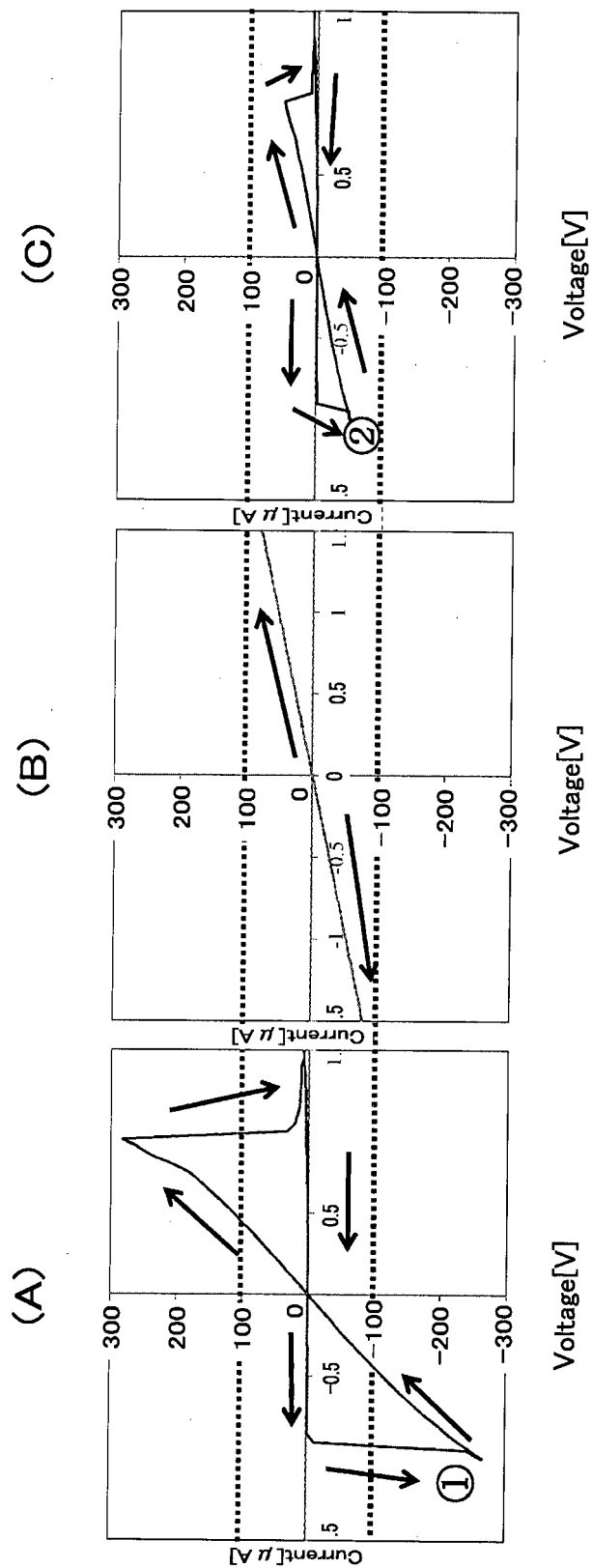
[図1]



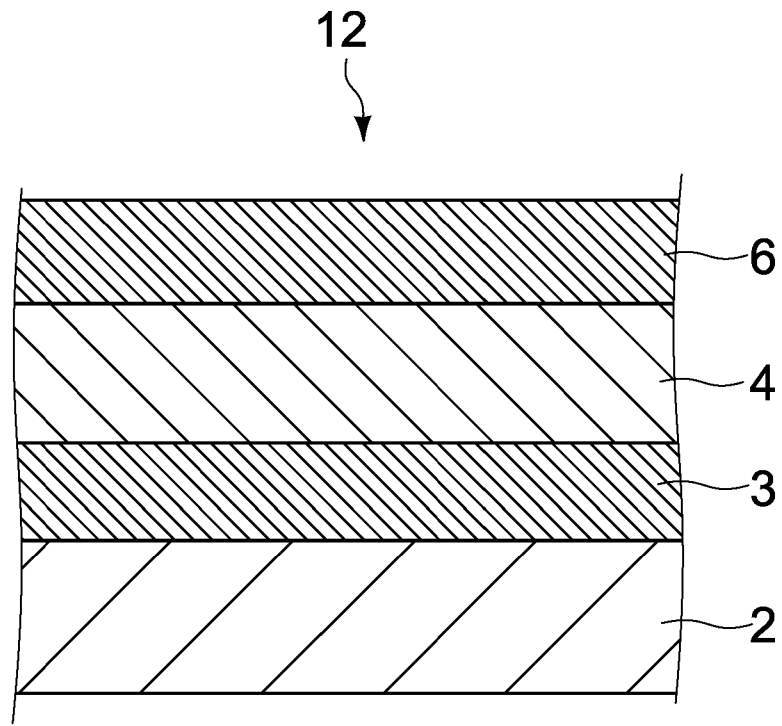
[図2]



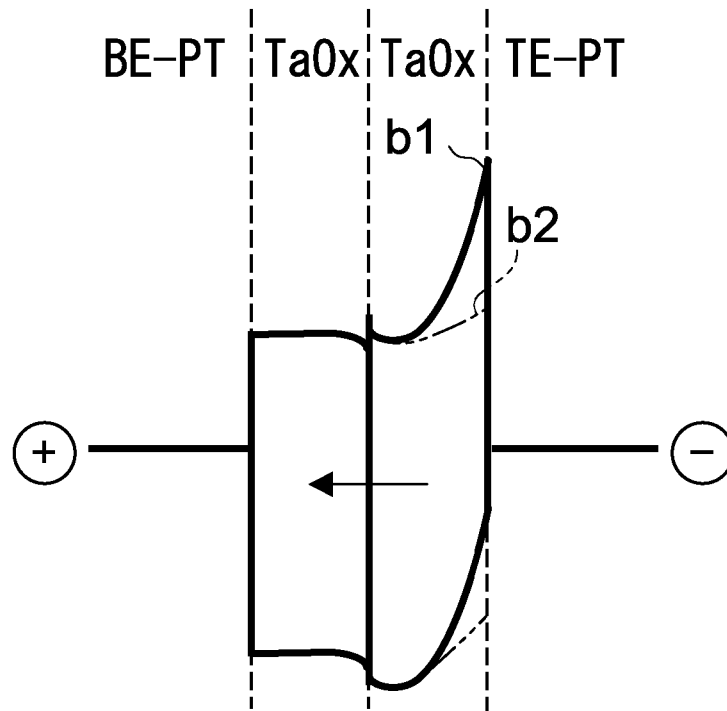
[図3]



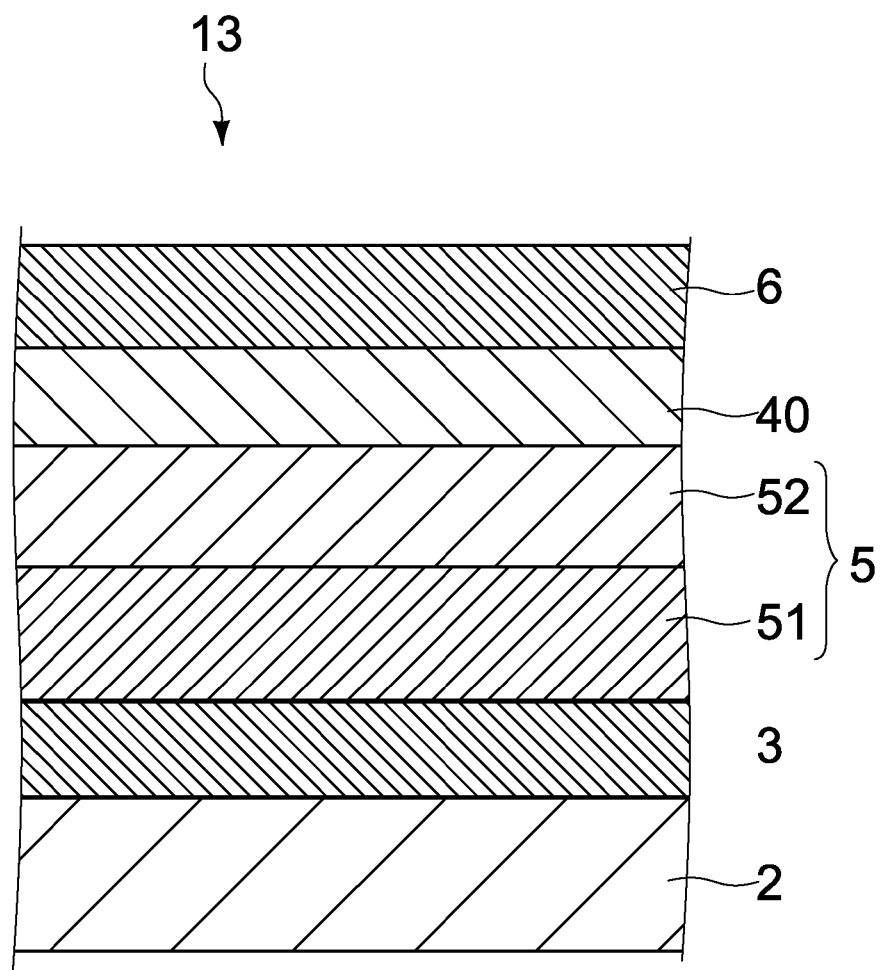
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/105(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, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2009/125777 A1 (NEC Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), entire text; all drawings & US 2011/0001110 A1	1-6
A	WO 2012/046454 A1 (Panasonic Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text; all drawings & US 2013/0119344 A1 & EP 2626902 A & CN 103222055 A & CN 202308073 U	1-6
A	US 2010/0038791 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text; all drawings & US 2013/0105758 A1 & US 2013/0119343 A1 & TW 201007939 A	1-6

☒ 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
23 October, 2013 (23.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2012/169195 A1 (Ulvac, Inc.), 13 December 2012 (13.12.2012), entire text; all drawings & TW 201310659 A	1-6

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, 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, 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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	WO 2009/125777 A1（日本電気株式会社）2009.10.15, 全文, 全図 & US 2011/0001110 A1	1-6
A	WO 2012/046454 A1（パナソニック株式会社）2012.04.12, 全文, 全図 & US 2013/0119344 A1 & EP 2626902 A & CN 103222055 A & CN 202308073 U	1-6

☒ 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 3 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

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）

上田 智志

5 F

3 6 6 4

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

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	US 2010/0038791 A1 (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2010.02.18, 全文, 全図 & US 2013/0105758 A1 & US 2013/0119343 A1 & TW 201007939 A	1-6
P, A	WO 2012/169195 A1 (株式会社アルバック) 2012.12.13, 全文, 全図 & TW 201310659 A	1-6