

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-23645  
(P2011-23645A)

(43) 公開日 平成23年2月3日(2011.2.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 27/10 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 5 1	5 F 0 8 3
HO 1 L 45/00 (2006.01)	HO 1 L 45/00 Z	
HO 1 L 49/00 (2006.01)	HO 1 L 49/00 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-168839 (P2009-168839)</p> <p>(22) 出願日 平成21年7月17日 (2009.7.17)</p> <p>(出願人による申告) 平成20年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術開発機構の助成事業「遷移金属酸化物を用いた超大容量不揮発性メモリとその極微細加工プロセスに関する研究開発」産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(71) 出願人 000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号</p> <p>(74) 代理人 100114476 弁理士 政木 良文</p> <p>(72) 発明者 粟屋 信義 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内</p> <p>(72) 発明者 玉井 幸夫 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5F083 FZ10 GA10 GA11 JA36 JA37 JA39 JA40 JA60</p>
---	--

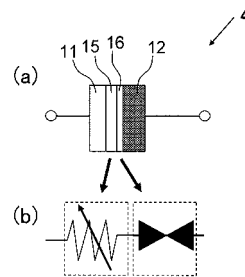
(54) 【発明の名称】 不揮発性可変抵抗素子を用いた半導体記憶装置

(57) 【要約】

【課題】 電流制御性に優れ、大容量で安価な不揮発性可変抵抗素子のメモリセルアレイを実現する。

【解決手段】 第1電極11と、第2電極12と、第1電極と直接、及び第2電極と直接或いは間接に接続する可変抵抗体15を備える不揮発性可変抵抗素子において、可変抵抗体材料として、酸素が欠損したサイトを有し、当該酸素欠損サイトに少なくとも一個の電子が捕獲された第1状態と捕獲されていない第2状態との双方で安定な構造をとることのできる金属酸化物を用いる。更に、可変抵抗体と第2電極の間にトンネル絶縁膜16を介在させることで、第2電極から可変抵抗体へ流れる電流を制限し、不揮発性可変抵抗素子に非線形素子の機能をもたせる。

【選択図】 図9



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 電極と、第 2 電極と、

前記第 1 電極と直接、及び前記第 2 電極と直接或いはトンネル絶縁膜を介して間接に接続する可変抵抗体を備え、

前記第 1 電極と前記第 2 電極間に電圧を印加することにより抵抗状態が二以上の異なる抵抗状態間で遷移し、当該遷移後の一の抵抗状態が不揮発的に保持される不揮発性可変抵抗素子であって、

前記可変抵抗体は、金属酸化物を含む材料からなり、

前記金属酸化物は、酸素が欠損したサイトを有することで、当該酸素欠損サイトに電子が捕獲されることにより、前記酸素欠損サイトに少なくとも一個の電子が捕獲された第 1 状態と捕獲されていない第 2 状態との双方で安定な構造をとる材料であり、

前記第 1 状態から前記第 2 状態への遷移が誘起される化学ポテンシャルの上限で規定される電子捕獲準位を、禁制帯中に有し、

前記第 1 電極の仕事関数と、前記電子捕獲準位の真空準位からのエネルギー深さとは、そのエネルギー差が、前記第 1 電極と前記可変抵抗体との間でオーミック接合が形成される程小さく、

前記第 2 電極の仕事関数と、前記電子捕獲準位の真空準位からのエネルギー深さとは、そのエネルギー差が、前記第 2 電極と前記可変抵抗体とを直接接続させた場合その界面においてショットキー障壁を生じさせる程大きいことを特徴とする不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 2】

前記可変抵抗体は、前記トンネル絶縁膜を介して前記第 2 電極と電氣的に接続することを特徴とする請求項 1 に記載の不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 3】

前記トンネル絶縁膜は、前記酸素欠損サイトを不活性化させるための添加材料が添加された前記金属酸化物で構成されることを特徴とする請求項 2 に記載の不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 4】

前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として  $\text{HfO}_2$  を用い、

前記トンネル絶縁膜が、前記酸素欠損サイトを不活性化させるための窒素原子が添加された  $\text{HfO}_2$  であることを特徴とする請求項 3 に記載の不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 5】

前記可変抵抗体が前記第 2 電極と直接接続する請求項 1 に記載の不揮発性可変抵抗素子に、第 2 のトンネル絶縁膜を第 3 電極及び第 4 電極で挟持した非線形素子が、直列に接続され構成された不揮発性可変抵抗素子であって、

前記第 2 のトンネル絶縁膜は、酸素欠損サイトを不活性化させるための添加材料が添加された酸化膜であることを特徴とする不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 6】

前記第 2 のトンネル絶縁膜は、前記酸素欠損サイトを不活性化させるための添加材料が添加された前記金属酸化物であることを特徴とする請求項 5 に記載の不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 7】

前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として  $\text{HfO}_2$  を用い、

前記第 2 のトンネル絶縁膜が、酸素欠損サイトを不活性化させるための窒素原子が添加された  $\text{HfO}_2$  であることを特徴とする請求項 6 に記載の不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 8】

前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物は、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{La}$  の何れかを含む酸化物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の不揮発性可変抵抗素子。

## 【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として $HfO_2$ を用い、  
前記第1電極として、Ti, Hf, Al, Taの何れかを用いることを特徴とする請求  
項1～8の何れか一項に記載の不揮発性可変抵抗素子。

【請求項10】

前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として $HfO_2$ を用い、  
前記第2電極として、W, Ni, TiN, WN, NiSi, Ta炭化物, Ta炭窒化物  
の何れかを用いることを特徴とする請求項1～9の何れか一項に記載の不揮発性可変抵抗  
素子。

【請求項11】

請求項1～10の何れか一項に記載の不揮発性可変抵抗素子が単位記憶素子として複数  
、マトリクス状に配置され、前記各単位記憶素子の両端子が互いに直交する配線に接続さ  
れていることを特徴とするメモリセルアレイ。

10

【請求項12】

前記単位記憶素子の形状が、環状の前記可変抵抗体の内側と外側に夫々環状の前記第1  
電極と前記第2電極が形成される円筒状の構造であり、前記各単位記憶素子の両端子は、  
前記円筒の軸方向に延伸する円筒状の配線と、前記円筒の軸に対して垂直な平面上に形成  
される層状の配線に接続されていることを特徴とする請求項11に記載のメモリセルアレ  
イ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、第1電極、第2電極、及び当該両電極間に形成される可変抵抗体を有し、両  
電極間への電圧パルスを印加することで、両電極間の電気抵抗で規定される抵抗状態を二  
以上の異なる状態間で可逆的に変化、保持することができる不揮発性可変抵抗素子を用いた半  
導体記憶装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電源オフ時にも記憶したデータを保持することの出来る大容量で安価な不揮発性メモリ  
としてフラッシュメモリが広く使用されている。しかし近年、フラッシュメモリの微細化  
限界が見えてきており、MRAM（磁気抵抗変化メモリ）、PCRAM（相変化メモリ）  
、CBRAM（固体電解質メモリ）、RRAM（抵抗変化メモリ）（登録商標）（特許文  
献1参照）などの不揮発性メモリの開発が盛んに行われている。これらの不揮発性メモリ  
の中でもRRAMは、高速書き換えが可能であり、かつ、材料に単純な二元系の金属酸化  
物が使用可能なため作製が容易で既存のCMOSプロセスとの親和性が高いという利点  
がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2006-4480号公報

【特許文献2】米国特許第6753561号明細書

40

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】初田浩義、外4名、「アモルファスアルミナの電子・原子構造に対する  
酸素欠損の効果：第一原理計算」、第56回応用物理学会連合講演会講演予稿集、200  
9年4月、2aP16-17.

【非特許文献2】K. Torii、外8名、“Physical model of B  
TI, TDDb and SILC in  $HfO_2$ -based high-k ga  
te dielectrics”、IEDM 2004、p. 129-132.

【非特許文献3】平成17年度調査報告書「次世代半導体材料・プロセス基盤プロジェク  
ト(MIRAI)」(<http://www.tech.nedo.go.jp/PDF/100007431.pdf>)、p. 41-5

50

4 .

【非特許文献4】Hideki Takeuchi、外2名、“Observation of bulk HfO<sub>2</sub> defects by spectroscopic ellipsometry”、J. Vac. Sci. Technol. A 22 (2004), p. 1337 - 1341 .

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

RRAMで利用することのできる抵抗変化材料として、従来から多くの金属酸化物において、パルス電圧の印加による抵抗変化が報告されている。例えば、Pr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub> (PCMO)のような三元型のペロブスカイト材料、或いは、Ni, Co, Ti, Fe, Cu, Ta, Hf, Zr, Nb, Al等の多くの金属酸化物薄膜の両端を金属電極で挟持した構造で抵抗スイッチング素子を形成することができる。これらの材料のうち、どの金属酸化物材料と金属電極を組み合わせた時に最適の特性を得られるかについては、いくつかの経験的知見が蓄積されてきている。例えば、TiやTaの酸化物のようなn型の金属酸化物に対してはPt等の仕事関数の大きい材料を電極として用い、CoやNiの酸化物のようなp型の金属酸化物に対してはTiやTaのような仕事関数の小さい材料を電極として用いることによって良好なスイッチングをすることが知られている。このため、RRAMの抵抗スイッチング動作は金属酸化物と電極の間にショットキー障壁を有する接合界面でできていることが望ましいとの考察がなされている。一方で望ましいスイッチング動作をさせるには、抵抗変化素子と直列に接続した負荷抵抗の値を素子の動作モードごとに適当に制御し、印加電圧を抵抗変化素子と負荷抵抗の間で適切に分配することが重要ということが分かっている。

10

20

【0006】

また、抵抗変化を示す金属酸化物の抵抗変化のメカニズムについては、ペロブスカイト材料やTi酸化物、Ni酸化物においては酸化物中の酸素欠損の発生消滅あるいは電界による移動が抵抗変化の原因であることが実験結果を元に示されている。Al酸化物については、非特許文献1により、酸素欠損サイトへの電子のトラップ、デトラップが抵抗スイッチングの原因であることが第一原理計算の結果から示されている。

【0007】

しかしながら、上記のような知見はあるものの、抵抗変化素子の特性を最適設計するための材料の電子構造と電気特性を結びつける総合的な指針は未だ明確にされていない。

30

【0008】

ところで、RRAMのような2端子を有する抵抗変化素子(不揮発性可変抵抗素子)を使ったメモリにおいて、最も構造が簡単で大容量化に適したセル構造とアレイ構造の組み合わせは、特許文献1に示される1R構造のクロスポイント型メモリセルアレイであるが、当該1R構造のクロスポイント型メモリセルアレイでは、回り込み電流対策が必要となる。このため、回り込み電流の問題を回避するための電流制限素子として、トランジスタ、或いは2端子型の整流素子(ダイオード、バリスタなど)を追加した1T1R、或いは1D1Rと呼ばれるセル構造について開発が進められている。

40

【0009】

1T1R構造は、1R部の不揮発性可変抵抗素子に流れる電流の大きさ、方向の制御が可能であり制御性に優れるが、占有面積が大きく容易に多層構造をとることができないため、メモリ容量は、チップ面積と設計ルールに制限される。これに対し、1D1R構造は、製造プロセスを最適化することで最少面積の単位素子が形成され、多層化も可能であることから、大容量化に適している。

【0010】

しかしながら、1D1R構造の1D部として、整流素子としてのダイオードを利用できるのは、極性が同一の電圧パルスの印加により高抵抗状態から高抵抗状態へ、低抵抗状態から高抵抗状態へと抵抗変化させることができる、所謂ユニポーラスイッチング特性を示

50

す不揮発性可変抵抗素子の場合に限られる。不揮発性可変抵抗素子が所謂バイポーラススイッチング特性を有し、高抵抗状態から高抵抗状態へ、低抵抗状態から高抵抗状態へと抵抗変化させる際に夫々で極性の異なる電圧パルスを印加する必要がある場合には、ダイオードは利用できない。特許文献2に示されているように、絶縁膜(金属酸化膜)を金属電極で挟持したバリスタ型の非線形素子を用いることで、バイポーラススイッチング特性を示す素子の電流制御も可能となるが、最適な構造設計は難しい。何故なら、金属酸化物中の酸素欠損の介在により抵抗変化を示す不揮発性可変抵抗素子と、バリスタ型の非線形素子とを組み合わせる場合、一方の不揮発性可変抵抗素子では、金属酸化膜中の酸素欠損に起因するヒステリシスを持たせつつ、他方の非線形素子では金属酸化膜を絶縁膜として機能させるため、ヒステリシスを持たせてはならないからである。不揮発性可変抵抗素子と非線形素子は直列に接続され、書き込み時には等しい電流が流れるため、二つの酸化物の酸素欠損に異なる性質をもたせることは難しい。

10

#### 【0011】

そこで、本発明の目的は、良好かつ安定な抵抗変化特性を示す不揮発性可変抵抗素子を設計するための総合的な設計指針を提供するとともに、当該設計指針に基づいて、クロスポイント構造のメモリセルアレイを用いるRAMにおいて、回り込み電流を制限するための非線形素子を付加することで、電流制御性に優れ、大容量で安価な不揮発性可変抵抗素子のメモリセルアレイを実現することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、第1電極と、第2電極と、前記第1電極と直接、及び前記第2電極と直接或いはトンネル絶縁膜を介して間接に接続する可変抵抗体を備え、前記第1電極と前記第2電極間に電圧を印加することにより抵抗状態が二以上の異なる抵抗状態間で遷移し、当該遷移後の一の抵抗状態が不揮発的に保持される不揮発性可変抵抗素子であって、前記可変抵抗体は、金属酸化物を含む材料からなり、前記金属酸化物は、酸素が欠損したサイトを有することで、当該酸素欠損サイトに電子が捕獲されることにより、前記酸素欠損サイトに少なくとも一個の電子が捕獲された第1状態と捕獲されていない第2状態との双方で安定な構造をとる材料であり、前記第1状態から前記第2状態への遷移が誘起される化学ポテンシャルの上限で規定される電子捕獲準位を、禁制帯中に有し、前記第1電極の仕事関数と、前記電子捕獲準位の真空準位からのエネルギー深さとは、そのエネルギー差が、前記第1電極と前記可変抵抗体との間でオーミック接合が形成される程小さく、前記第2電極の仕事関数と、前記電子捕獲準位の真空準位からのエネルギー深さとは、そのエネルギー差が、前記第2電極と前記可変抵抗体とを直接接続させた場合その界面においてショットキー障壁を生じさせる程大きいことを第1の特徴とする。

20

30

#### 【0013】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第1の特徴に加えて、前記可変抵抗体は、前記トンネル絶縁膜を介して前記第2電極と電氣的に接続することを第2の特徴とする。

#### 【0014】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第2の特徴に加えて、前記トンネル絶縁膜は、前記酸素欠損サイトを不活性化させるための添加材料が添加された前記金属酸化物で構成されることを第3の特徴とする。

40

#### 【0015】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第3の特徴に加えて、前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として $\text{HfO}_2$ を用い、前記トンネル絶縁膜が、前記酸素欠損サイトを不活性化させるための窒素原子が添加された $\text{HfO}_2$ であることを第4の特徴とする。

#### 【0016】

また、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、前記可変抵抗体が前記第2電極と直接接続する上記第1の特徴の不揮発性可変抵抗素子に、第2のトンネル絶縁膜を第3電極及び

50

第4電極で挟持した非線形素子が、直列に接続され構成された不揮発性可変抵抗素子であって、前記第2のトンネル絶縁膜は、酸素欠損サイトを不活性化させるための添加材料が添加された酸化膜であることを第5の特徴とする。

【0017】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第5の特徴に加えて、前記第2のトンネル絶縁膜は、前記酸素欠損サイトを不活性化させるための添加材料が添加された前記金属酸化物であることを第6の特徴とする。

【0018】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第6の特徴に加えて、前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として $\text{HfO}_2$ を用い、前記第2のトンネル絶縁膜が、酸素欠損サイトを不活性化させるための窒素原子が添加された $\text{HfO}_2$ であることを第7の特徴とする。

10

【0019】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第1乃至第7の何れかの特徴に加えて、前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物は、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{La}$ の何れかを含む酸化物であることを第8の特徴とする。

【0020】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第1乃至第8の何れかの特徴に加えて、前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として $\text{HfO}_2$ を用い、前記第1電極として、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ta}$ の何れかをを用いることを第9の特徴とする。

20

【0021】

更に、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子は、上記第1乃至第9の何れかの特徴に加えて、前記可変抵抗体を構成する前記金属酸化物として $\text{HfO}_2$ を用い、前記第2電極として、 $\text{W}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{WN}$ 、 $\text{NiSi}$ 、 $\text{Ta}$ 炭化物、 $\text{Ta}$ 炭窒化物の何れかをを用いることを第10の特徴とする。

【0022】

本発明に係るメモリセルアレイは、上記第1乃至第10の何れかの特徴を有する不揮発性可変抵抗素子が単位記憶素子として複数、マトリクス状に配置され、前記各単位記憶素子の両端子が互いに直交する配線に接続されていることを第1の特徴とする。

【0023】

更に、本発明に係るメモリセルアレイは、上記第1の特徴に加えて、前記単位記憶素子の形状が、環状の前記可変抵抗体の内側と外側に夫々環状の前記第1電極と前記第2電極が形成される円筒状の構造であり、前記各単位記憶素子の両端子は、前記円筒の軸方向に延伸する円筒状の配線と、前記円筒の軸に対して垂直な平面上に形成される層状の配線に接続されていることを第2の特徴とする。

30

【発明の効果】

【0024】

先ず、本発明では、酸素欠損サイトを有する金属酸化物であって、当該酸素欠損サイトに電子が捕獲された状態（第1状態）と捕獲されていない状態（第2状態）の双方で安定な構造をとることのできる材料を抵抗変化材料（可変抵抗体）として用いて、不揮発性可変抵抗素子を構成する。

40

【0025】

例えば、 $\text{Al}$ の酸化物については、非特許文献1において、アモルファスアルミナにおける酸素欠損サイトに電子が捕獲された状態と捕獲されていない空の状態の夫々が、構造緩和により安定化され、このことがアモルファスアルミナに電圧を印加したときの抵抗スイッチングの原因になっていると説明している。

【0026】

また、同様に酸素欠損サイトに電子が捕獲されることで原子配置の構造緩和が引き起こされることが知られているのが $\text{HfO}_2$ である。当該電子捕獲による構造緩和は、非特許文献2において、 $\text{HfO}_2$ をMOSトランジスタのゲート絶縁膜に使用した場合のストレ

50

ス印加によるリーク電流発生 (Stress-Induced Leakage Current, SILC) の原理として論じられている。HfO<sub>2</sub> に酸素欠損サイトがある場合、酸素欠損サイトに電子が捕獲された状態と、電子が捕獲されていない空の状態の夫々が、構造緩和により安定化する。酸素欠損サイトに電子が捕獲されていない場合、当該酸素欠損サイトは正に帯電し、電子捕獲準位は伝導帯付近 (伝導帯の底から 0.3 eV 程度下方) に存在するのに対し、電子が一個、又は二個捕獲された状態では、電子捕獲準位は伝導帯の底から夫々 1.3 eV、及び 1.6 eV 程度の深さの禁制帯中に存在することが第一原理計算により示されている。同様に、非特許文献 3 において (特に、図 4-1-7 を参照)、原子配置の構造緩和の結果、酸素欠損サイトに電子が捕獲された状態と、電子が捕獲されていない空の状態の双方が安定な状態であることが示され、電子の化学ポテンシャルを制御することで両状態の間を遷移させることが可能なことが酸素欠損の形成エネルギーの計算により示されている。またこのような電子捕獲準位の存在は非特許文献 4 において実験的にも観察されている。

10

## 【0027】

上記酸素欠損サイトの電子捕獲による構造緩和は、周期表で Hf と同一の列にあり、電子構造と電気的性質が似ている Zr 酸化物、或いは電気的性質が似ている La の酸化物でも起こっていると考えられ、Zr 酸化物、La 酸化物の抵抗スイッチングについても、酸素欠損サイトの電子捕獲・電子放出により引き起こされていると考えられる。

## 【0028】

以下に、酸素欠損サイトの電子捕獲・電子放出により引き起こされる抵抗スイッチングの原理について、図 15 を参照して説明する。図 15 は、酸素欠損サイトの荷電状態を  $Q$ 、電子の化学ポテンシャルを  $\mu_e$ 、電子状態のエネルギーを  $E$  とし、酸素欠損サイトに電子が捕獲された状態、捕獲されていない空の状態の各荷電状態について、酸素欠損の形成エネルギー  $F = E + Q\mu_e$  の変化を、電子が捕獲されていない場合の原子配置 (図 15 (a))、及び、電子が捕獲された場合の原子配置 (図 15 (b))、夫々につき示す図である。図 15 (a) 及び (b) は、酸素欠損サイトは、電子が捕獲されていない ( $Q = +2$ ) 空の状態 ( $++$ )、電子が 1 個捕獲された ( $Q = +1$ ) 状態 ( $+$ )、2 個捕獲された ( $Q = 0$ ) 状態 ( $0$ ) を、夫々、電子の化学ポテンシャル  $\mu_e$  の値に応じてとることができることを示している。ここでは、電子が捕獲されていない空の状態 ( $++$ ) と電子が 1 個捕獲された状態 ( $+$ ) 間の遷移を例として、抵抗スイッチングの原理について概念的に説明する。

20

30

## 【0029】

図 15 (a) において、酸素欠損サイトに電子が一個も捕獲されていない空の状態 ( $++$ ) にある場合、化学ポテンシャル  $\mu_e$  が、( $+$ ) 状態の形成エネルギーを示す直線と ( $++$ ) 状態の形成エネルギーを示す直線の交点 A で表される電子捕獲準位  $E_2$  よりも大きくなると、( $++$ ) 状態よりも ( $+$ ) 状態の方が安定となり、酸素欠損サイトに電子が捕獲され、酸素欠損サイトは ( $++$ ) 状態から ( $+$ ) 状態に遷移する。このとき、原子配置が構造緩和することで安定化し、酸素欠損の形成エネルギーと化学ポテンシャル  $\mu_e$  との関係が、図 15 (a) から図 15 (b) で示されるように変化する。

## 【0030】

図 15 (b) において、化学ポテンシャル  $\mu_e$  が、( $+$ ) 状態の形成エネルギーを示す直線と ( $++$ ) 状態の形成エネルギーを示す直線の交点 B で表される電子捕獲準位  $E_1$  よりも大きく、( $+$ ) 状態の形成エネルギーを示す直線と ( $0$ ) 状態の形成エネルギーを示す直線の交点 C で表される電子捕獲準位よりも小さい場合は電子が 1 個捕獲された ( $+$ ) 状態が最も安定であり、遷移は起こらない。化学ポテンシャル  $\mu_e$  が電子捕獲準位  $E_1$  よりも小さくなると、( $+$ ) 状態よりも ( $++$ ) 状態の方が安定となり、酸素欠損サイトから電子が放出され、酸素欠損サイトは ( $+$ ) 状態から ( $++$ ) 状態に遷移する。

40

## 【0031】

注目すべき点は、通常、欠陥サイトに電子が捕獲されると、電子間の斥力により、電子を捕獲した電子状態のエネルギー  $E$  が上昇するのに対し、上記 Al 酸化物、Hf 酸化物に

50

みられる酸素欠損サイトにおいては、原子配置が構造緩和することにより電子間の斥力によるエネルギー上昇が緩和され、電子を捕獲した状態が安定化し、結果、図15(a)及び(b)において電子捕獲準位E1の方が電子捕獲準位E2よりも小さくなる点である。

#### 【0032】

上記特性を有する金属酸化物に電極を接触させ、金属酸化物と電極の界面にショットキー障壁が形成されると、当該界面の金属酸化物側において、金属酸化物の酸素欠損サイトは電子が捕獲されていない空の状態に遷移することで、絶縁層が形成される。電圧の印加により化学ポテンシャル $\mu_e$ を制御することにより、金属酸化物と電極の界面における酸素欠損サイトの電子状態間の遷移が誘起され、絶縁層の厚さが変化し、以て抵抗値を変化させることが可能になる。

10

#### 【0033】

本発明では、上記酸素欠損サイトを有する金属酸化物を可変抵抗体として用い、当該可変抵抗体と第1電極とを直接、及び、当該可変抵抗体と第2電極とを直接或いはトンネル絶縁膜を介して間接に接続して、第1電極と第2電極間に電圧を印加することで、当該可変抵抗体中の酸素欠損サイトの荷電状態を変化させて情報を記憶する不揮発性可変抵抗素子として用いる。更に、第1電極と可変抵抗体間の接合が電子捕獲準位E1を介したオーミック接合となるように第1電極の材料を選択し、可変抵抗体と第2電極を直接接続すると第2電極と可変抵抗体間の接合がショットキー接合となるように第2電極の材料を選択する。これにより当該可変抵抗体の第2電極側の界面において、酸素欠損サイトに電子が捕獲された状態と、電子が捕獲されていない空の状態の双方で安定状態をとることができ、電圧の印加により両状態間を遷移させることができる。一方、第1電極と可変抵抗体間の接合は電子捕獲準位E1を介したオーミック接合であるため、可変抵抗体の第1電極側の界面においては双安定状態をとることができず、抵抗状態の変化が第2電極側の界面でのみ起こることにより不揮発性可変抵抗素子としての制御性を良くすることができる。

20

#### 【0034】

更に、本発明の不揮発性可変抵抗素子は、可変抵抗体と第2電極の間にトンネル絶縁膜を挟むことにより、可変抵抗体が第2電極と直接接続する場合と同様、第1電極と前記第2電極間に電圧を印加することで可変抵抗体側のトンネル絶縁膜との接合界面における酸素欠損サイトの電子捕獲状態が変化して抵抗変化が制御されるとともに、当該トンネル絶縁膜により第2電極から可変抵抗体へ流れる電流が制限され、以て可変抵抗体に印加される電圧を制御するための非線形素子としても機能させることができる。

30

#### 【0035】

更に、本発明の不揮発性可変抵抗素子では、上記可変抵抗体を構成する金属酸化物中の酸素欠損サイトは、添加材料の添加により不活性化されることで、当該金属酸化物の禁制帯中に存在した電子捕獲準位を消滅させることができる。これにより、トンネル絶縁膜を可変抵抗体と同じ金属酸化物で構成することができる。特に、可変抵抗体として $\text{HfO}_2$ を採用する場合は、非特許文献3等において知られているように、 $\text{HfO}_2$ に窒素原子を添加することにより、酸素欠損サイトに起因する電子捕獲準位への電子捕獲を抑制することができるので好ましい。

40

#### 【0036】

また、上記可変抵抗体を第1及び第2電極で挟持した不揮発性可変抵抗素子と、トンネル絶縁膜を第3及び第4電極で挟持した非線形素子が直列に接続することで、素子を構成しても良い。このとき、当該トンネル絶縁膜は、酸化膜中の酸素欠損サイトを添加材料の添加により不活性化して、酸化膜の禁制帯中に存在した電子捕獲準位を消滅させることで形成されることで、容易に電流制御性に優れた不揮発性可変抵抗素子を実現できる。更に、当該トンネル絶縁膜は可変抵抗体と同じ金属酸化物で構成することが好ましい。特に、可変抵抗体として $\text{HfO}_2$ を採用する場合は、非特許文献3等において知られているように、 $\text{HfO}_2$ に窒素原子を添加することにより、酸素欠損サイトに起因する電子捕獲準位への電子捕獲を抑制することができるので好ましい。

#### 【0037】

50



従って、本発明に依れば、上記特性をもつ酸素欠損サイトを有する金属酸化物を可変抵抗抗体として用いて不揮発性可変抵抗素子を設計し、クロスポイント構造のメモリセルアレイを構成することで、大容量で安価な不揮発性可変抵抗素子のメモリセルアレイを実現することができる。更に、回り込み電流を制限するための非線形素子を付加することで、電流制御性に優れ、大容量で安価な不揮発性可変抵抗素子のメモリセルアレイを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明の不揮発性可変抵抗素子で用いる第1電極、第2電極、及び金属酸化物が孤立して存在している場合の夫々の電子状態を示す図。

10

【図2】本発明の不揮発性可変抵抗素子で用いる第1電極、第2電極、及び金属酸化物を接触させた場合の夫々の電子状態を示す図。

【図3】本発明の不揮発性可変抵抗素子に逆バイアスを印加した場合の第2電極及び金属酸化物夫々の電子状態を示す図。

【図4】本発明の不揮発性可変抵抗素子に順バイアスを印加した場合の第2電極及び金属酸化物夫々の電子状態を示す図。

【図5】本発明の不揮発性可変抵抗素子の抵抗変化特性を示す図。

【図6】本発明の第2の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子の等価回路図。

【図7】非線形素子の電圧電流特性を示す図。

【図8】本発明の第2の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子の模式的構造図。

20

【図9】本発明の第3の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子の模式的構造図。

【図10】本発明の第2の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子を用いたメモリセルアレイの模式的構造図。

【図11】本発明の第2の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子を用いたメモリセルアレイの等価回路図。

【図12】本発明の第3の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子を用いたメモリセルアレイの構造断面図。

【図13】本発明の第3の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子を用いたメモリセルアレイの構造断面図。

【図14】本発明の第3の実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子を用いたメモリセルアレイの模式的構造図。

30

【図15】酸素欠損サイトの荷電状態毎の形成エネルギーと電子の化学ポテンシャルとの関係を示す模式図。

【発明を実施するための形態】

【0039】

以下において、本発明に係る不揮発性可変抵抗素子及び当該不揮発性可変抵抗素子を用いたメモリセルアレイにつき、図面を参照して説明する。尚、以降に示す図面では、適宜、要部が強調して示されており、図面上の寸法比と実際の寸法比とは必ずしも一致するものではない。

【0040】

40

第1実施形態

図1及び図2は本発明の一実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子1に用いられる第1電極11、第2電極12、及び金属酸化物(可変抵抗抗体)15の電子状態を示す図である。ここで、金属酸化物は酸素欠損サイト、及び当該酸素欠損サイトに起因する電子捕獲準位を禁制帯中に有しており、酸素欠損サイトに電子が捕獲されている状態、電子が捕獲されていない空の状態、夫々の構造緩和後の電子捕獲準位をE1、E2とする。尚、酸素欠損サイトは、実際にはその電子捕獲数に応じ、電子が2個捕獲されている状態、電子が1個だけ捕獲されている状態、空の状態の3つの状態をとりえるため、対応する電子捕獲準位も3つ有する場合がありえるが、ここでは概念的に、電子が捕獲されている状態と電子が捕獲されていない空の状態の2つの状態を例として説明する。また、ここでは具体的に、

50

金属酸化物の一例としての  $\text{HfO}_2$  を可変抵抗体材料として用いる場合について述べる。

【0041】

第1電極11、第2電極12、及び金属酸化物15が夫々、孤立して存在している場合において、第1電極及び第2電極夫々のフェルミ準位  $E_{F1}$ 、 $E_{F2}$  と金属酸化物の電子捕獲準位  $E_1$ 、 $E_2$  との位置関係は図1に示されるようになっている。

【0042】

第1電極11は、当該第1電極の仕事関数  $\phi_1$  と、金属酸化物15の電子捕獲準位  $E_1$  の真空準位からのエネルギー深さがほぼ同じである電極材料の中から選択されている。当該第1電極のフェルミ準位  $E_{F1}$  は電子捕獲準位  $E_1$  とエネルギー的に近い位置にあるため、第1電極11と金属酸化物15を接触させると、第1電極11と金属酸化物15間の接合はオーミック接合となり、電子捕獲準位  $E_1$  を介して金属酸化物15と第1電極間11で電流が容易に流れる。

10

【0043】

一方、第2電極12は、当該第2電極の仕事関数  $\phi_2$  が、金属酸化物の電子捕獲準位  $E_1$  の真空準位からのエネルギー深さと比べると十分大きい電極材料の中から選択されている。当該第2電極のフェルミ準位  $E_{F2}$  は電子捕獲準位  $E_1$  とはエネルギー的に  $V_2$  だけ下方に離れた位置に存在するため、第2電極12と金属酸化物15を接触させると、第2電極12と金属酸化物15の間にショットキー障壁が発生する。

【0044】

例えば、 $\text{HfO}_2$  を可変抵抗体材料として用いた場合、非特許文献2を参照すると、酸素欠損を有する  $\text{HfO}_2$  において、電子捕獲準位  $E_1$  は導電帯の底から約  $1.3 \text{ eV}$  下方の禁制帯中に存在するため、真空準位から電子捕獲準位  $E_1$  までのエネルギー深さは約  $3.7 \text{ eV}$  となる。第2電極12が電子捕獲準位  $E_1$  との間で、ショットキー障壁を形成するには、第2電極のフェルミ準位が電子捕獲準位  $E_1$  よりも  $0.8 \text{ eV}$  以上、下方に位置していることが望ましい。即ち、第2電極12の仕事関数と、金属酸化物15の真空準位から電子捕獲準位  $E_1$  までのエネルギー深さとのエネルギー差が  $0.8 \text{ eV}$  以上あることが望ましく、第2電極の仕事関数は  $4.5 \text{ eV}$  以上あることが望ましい。上記条件を満足する金属のうち半導体プロセスで使用できる電極材料として、 $\text{W}$  ( $4.5 \text{ eV}$ )、 $\text{Ni}$  ( $5 \text{ eV}$ )、 $\text{TiN}$  ( $4.7 \text{ eV}$ )、 $\text{WN}$  ( $5 \text{ eV}$ )、 $\text{NiSi}$  ( $4.9 \text{ eV}$ )、 $\text{TaCxNy}$  ( $4.4 \sim 4.8 \text{ eV}$ ) 等が挙げられる。尚、括弧内に各金属の仕事関数値を示した。また、 $\text{Ta}$  炭化物 ( $\text{TaCx}$ )、 $\text{Ta}$  炭窒化物 ( $\text{TaCxNy}$ ) は、炭素及び窒素の化学量論比を変化することにより仕事関数の値を  $\text{TaC}$  の  $4.4 \text{ eV}$  から  $4.8 \text{ eV}$  の間で調整することができるため、第2電極として用いることができる。

20

30

【0045】

一方、第1電極11と金属酸化物15との間でオーミック接合が形成されるためには、第1電極のフェルミ準位が電子捕獲準位  $E_1$  よりも  $0.5 \text{ eV}$  以上、上方及び下方に位置していないことが望ましい。即ち、第1電極11の仕事関数と、金属酸化物15の真空準位から電子捕獲準位  $E_1$  までのエネルギー深さとのエネルギー差が  $0.5 \text{ eV}$  以下であることが望ましく、金属酸化物が  $\text{HfO}_2$  の場合、第1電極の仕事関数は  $4.2 \text{ eV}$  以下であることが望ましい。上記条件を満足する金属のうち半導体プロセスで使用できる電極材料として、 $\text{Ti}$  ( $4.2 \text{ eV}$ )、 $\text{Hf}$  ( $3.9 \text{ eV}$ )、 $\text{Al}$  ( $4.1 \text{ eV}$ )、 $\text{Ta}$  ( $4.2 \text{ eV}$ ) 等が挙げられる。尚、括弧内に各金属の仕事関数値を示した。

40

【0046】

上述のように、金属酸化物の電子捕獲準位  $E_1$  の真空準位からの位置に基づいて、最適な仕事関数を有する第1及び第2電極を選択することにより、良好な特性を有する不揮発性可変抵抗素子を設計することが可能になる。

【0047】

図1の第1電極11、第2電極12、及び金属酸化物(可変抵抗体)15を接触させた場合の第1電極11、第2電極12及び金属酸化物15の電子状態を図2に示す。第2電極12の仕事関数  $\phi_2$  は、電子捕獲準位  $E_1$  の真空準位からのエネルギー深さと比べると

50

$V_2$  だけ大きいため、第 2 電極と金属酸化物を接触させた第 2 電極界面において、障壁高さ  $V_2$  のショットキー障壁が形成されている。当該第 2 電極界面においては、電子が捕獲されていない空の状態の方が安定のため、酸素欠損サイトに捕獲されていた電子は第 2 電極側に移動し、酸素欠損サイトは電子が捕獲されていない空の状態である。このため、第 2 電極界面において、空の電子捕獲準位  $E_2$  が伝導帯の底付近に存在し、第 2 電極界面において、絶縁層が形成されている。

#### 【0048】

図 2 において、第 1 電極に対して第 2 電極に逆バイアスを印加すると、第 2 電極 1 2 と金属酸化物 1 5 の界面の電子状態は図 3 に示されるように変化する。第 2 電極 1 2 から電子が界面のショットキー障壁を越えて金属酸化物 1 5 に注入され (図 3 の矢印 S 1)、空の電子捕獲準位  $E_2$  に捕獲される。電子が捕獲されると金属酸化物の構造緩和により電子捕獲後の電子捕獲準位は  $E_1$  に下がる (図 3 の矢印 S 2)。この結果、絶縁層の厚さが薄くなり、不揮発性可変抵抗素子 1 は低抵抗化する。

10

#### 【0049】

一方、図 2 において、第 1 電極に対して第 2 電極に順バイアスを印加すると、第 2 電極 1 2 と金属酸化物 1 5 の界面の電子状態は図 4 に示されるように変化する。順バイアスを印加することで界面の電子の化学ポテンシャルが低下し、電子が捕獲されていない空の状態の方がエネルギー的に安定となる。このため、捕獲されていた電子は放出され第 2 電極側に移動し (図 4 の矢印 S 3)、障壁を越えて第 2 電極 1 2 に流れ込む (図 4 の矢印 S 4)。この結果、絶縁層の厚さは厚くなり、不揮発性可変抵抗素子 1 は高抵抗化する。

20

#### 【0050】

上記の電子が捕獲されている状態と電子が捕獲されていない空の状態は、夫々、原子配置が構造緩和することにより、エネルギー的に安定化しているため、外部からの電圧印加によりエネルギーを与えて状態遷移を誘起させない限り、不揮発性可変抵抗素子 1 は現在の状態を保持し、データの揮発性が維持される。

#### 【0051】

上述の設計指針に従い、第 1 電極 1 1 として Ta を 20 nm、可変抵抗体 1 5 として  $HfO_2$  を 5 nm、第 2 電極 1 2 として TiN を 20 nm の厚さで成膜した、サイズが  $0.4 \mu m \times 0.4 \mu m$  の不揮発性可変抵抗素子 1 を作製した。当該不揮発性可変低億素子 1 の抵抗変化特性を図 5 に示す。図 5 に示されるように、不揮発性可変抵抗素子 1 は、その電圧電流特性にヒステリシスを有し、第 1 電極である Ta を接地し、第 2 電極である TiN の電極電圧が約 1.2 V の順バイアスの印加により低抵抗状態から高抵抗状態に遷移し、約 -0.9 V の逆バイアス電圧の印加により高抵抗状態から低抵抗状態に遷移した。

30

#### 【0052】

##### 第 2 実施形態

上述の通り設計された不揮発性可変抵抗素子 1 に、更に非線形素子を直列に接続することで、回り込み電流が抑制された、電流制御性に優れる素子を提供可能になる。本発明の一実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子 2 の等価回路図を図 6 に示す。当該不揮発性可変抵抗素子 2 は、図 5 に示される抵抗変化特性を有する不揮発性可変抵抗素子 1 に、図 7 に示される電圧電流特性を有する非線形素子 3 を直列に接続した構成となっている。

40

#### 【0053】

不揮発性可変抵抗素子 1 は、第 1 実施形態と同様、第 1 電極として Ta を 20 nm、可変抵抗体として  $HfO_2$  を 5 nm、第 2 電極として TiN を 20 nm の厚さで成膜した、サイズが  $0.4 \mu m \times 0.4 \mu m$  程度の素子であり、第 1 電極と第 2 電極間に閾値以上の電圧を印加することにより、 $HfO_2$  内の酸素欠損サイトに起因する電子状態が、第 2 電極との界面において、電子が捕獲されている状態と電子が捕獲されていない空の状態間で遷移し、絶縁層の厚さが変化することにより、第 1 電極と第 2 電極間の電圧電流特性で表されるその抵抗状態が遷移する。

#### 【0054】

非線形素子 3 は、酸化膜で構成された絶縁膜の両端を電極で挟持した構造になっており

50

、両電極間に閾値以上の電圧が印加されることで、絶縁膜中をトンネル電流が流れる構造になっている。トンネル膜の障壁高さが適当な大きさであると、電圧の印加により障壁は三角ポテンシャルとなり、トンネル障壁を越えて電流が流れる。このため、非線形素子3の電圧電流特性は図7に示されるように非線形となる。図7は、電極としてTaを用い、トンネル絶縁膜としてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を3nm形成した、素子サイズが0.4μm×0.4μmで、0.4eV程度のトンネル障壁を有する素子である。

#### 【0055】

上述の通り、不揮発性可変抵抗素子2を安定に動作させるためには、不揮発性可変抵抗素子1において酸素欠損サイトに起因する捕獲準位への電子の捕獲と脱離に伴う抵抗変化を利用する一方、非線形素子3ではこのような電子の捕獲、脱離が起きないことが肝要である。このため、非線形素子3の絶縁膜には不揮発性可変抵抗素子1のようなヒステリシスがあることは好ましくなく、酸素欠損サイトに起因する捕獲準位のない膜が好ましい。

10

#### 【0056】

可変抵抗体、及び酸化膜としてHfO<sub>2</sub>を利用した不揮発性可変抵抗素子2の模式的構造図を一例として図8に示す。HfO<sub>2</sub>の場合窒素を添加することで、酸素欠損サイトに起因する準位への電子の捕獲を抑制させることが可能なことが非特許文献3等で知られている。このため、同じHfO<sub>2</sub>で窒素を添加しない膜を可変抵抗体として用いることで、図5に示される抵抗変化特性を示す不揮発性可変抵抗素子1を構成することができ、更に、窒素を添加したHfO<sub>2</sub>膜をトンネル絶縁膜として用いることで、図7に示される電圧電流特性を示す非線形素子3を構成することができる。

20

#### 【0057】

第1電極11はTaで構成され、可変抵抗体であるHfO<sub>2</sub>とオーミック接合をしている。HfO<sub>2</sub>の膜中には酸素欠損サイトに起因する電子捕獲準位が禁制帯中に存在している。第2電極12としてTiNが、可変抵抗体であるHfO<sub>2</sub>とショットキー接合し、HfO<sub>2</sub>の電子捕獲準位との間でショットキー障壁が形成されている。これにより不揮発性可変抵抗素子1が、可変抵抗体15を第1電極11と第2電極12の間に挟持して形成されている。

#### 【0058】

一方、トンネル絶縁膜16として窒素を添加したHfO<sub>2</sub>（以降、適宜「HfON」と称す）が、第3電極13と第4電極14に挟持されることで非線形素子3が形成されている。当該HfON中においては、HfO<sub>2</sub>に存在していた酸素欠損サイトに起因する禁制帯中の捕獲準位は、窒素の添加により消滅している。第3電極13、及び第4電極14は共にTiNで構成されており、不揮発性可変抵抗素子1の第2電極12と非線形素子3の第3電極13とは電氣的に接続して、不揮発性可変抵抗素子2が形成されている。尚、第2電極12と第3電極13は共に同一材料のTiNで構成されるため、本実施形態では第2電極と第3電極は一体形成されている。

30

#### 【0059】

尚、当該HfO<sub>2</sub>膜、HfON膜、各第1～第4電極膜は、スパッタリング法により、或いはALD(Atomic Layer Deposition)法により成膜することができる。尚、HfO<sub>2</sub>膜の成膜においては、通常のHfO<sub>2</sub>ターゲットのスパッタリングで、スパッタ雰囲気中のArとO<sub>2</sub>ガスの比率を調整することにより、或いは、HfCl<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>Oを用いるALDでは温度及びガス分圧を調整することにより、或いは成膜後の真空アニールにより、成膜後のHfO<sub>2</sub>膜の酸素欠損濃度を制御することができる。HfO<sub>2</sub>膜における窒素の添加(HfONの成膜)は、HfN、HfO<sub>2</sub>をターゲットとするスパッタリングにより、或いは、窒素ガスを含むガス雰囲気中でのスパッタリングにより、或いは、HfO<sub>2</sub>膜をALDにより成膜後、NH<sub>3</sub>雰囲気中での熱処理により行うことができる。

40

#### 【0060】

また、ここでは非線形素子3に使用しているトンネル絶縁膜16の電子捕獲準位を添加物の導入により消滅させる例としてHfO<sub>2</sub>中の窒素添加の例を挙げたが、同様の効果は

50

他の金属酸化物、例えば、 $ZrO_2$  等でも可能である。

【0061】

上記不揮発性可変抵抗素子2を単位記憶素子として複数マトリクス状に配置することで、非線形素子3を有することにより、回り込み電流が大幅に低減されたクロスポイント構造のメモリセルアレイを実現できる。

【0062】

第3実施形態

本発明の一実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子4は、上記第2実施形態に係る不揮発性可変抵抗素子2において、不揮発性可変抵抗素子1と非線形素子3を接続する電極(第2電極及び第3電極)を省略し、可変抵抗体とトンネル絶縁膜とが直接接続する構成の素子である。或いは、別の見方をすると、不揮発性可変抵抗素子1において、可変抵抗体と第2電極の間にトンネル絶縁膜を介在させることで、不揮発性可変抵抗素子2と同様の効果を実現した素子とすることができる。

10

【0063】

可変抵抗体として $HfO_2$ を、及びトンネル絶縁膜として $HfON$ を用いる不揮発性可変抵抗素子4の模式的構造図を一例として図9(a)に、その等価回路図を図9(b)に示す。第1電極11としてTa膜(厚さ20nm)を、可変抵抗体15として $HfO_2$ 膜(厚さ5nm)を、第2電極12としてTiN膜(厚さ20nm)を積層して形成された不揮発性可変抵抗素子の可変抵抗体15と第2電極12の間に、窒素が添加された $HfO_2$ 膜( $HfON$ 膜)16が挿入されている。当該 $HfON$ 膜の厚さは、 $HfO_2$ の電子捕獲準位に捕獲された電子が第2電極12へトンネリングで移動できる厚さで、1nm程度が望ましい。尚、素子のサイズは、 $0.4\mu m \times 0.4\mu m$ である。

20

【0064】

$HfON$ 膜16中においては酸素欠損サイトに起因する電子捕獲準位は存在しないため、抵抗変化が起こる領域は電子捕獲準位を有する $HfO_2$ 領域15のみであり、 $HfON$ 膜16は第2電極12と $HfO_2$ 膜15との間のトンネル絶縁膜として作用する。このため、低抵抗状態であっても抵抗変化素子は低電圧側で非線形的なIV特性を有することになり、第2実施形態と同様、上記不揮発性可変抵抗素子4を単位記憶素子として複数マトリクス状に配置することで、回り込み電流が大幅に低減されたクロスポイント構造のメモリセルアレイを実現できる。

30

【0065】

尚、ここでは可変抵抗体15として $HfO_2$ を、トンネル絶縁膜16として $HfON$ を用いる構成を例示したが、同様の効果は、例えばHfをZrに置き換えても可能である。また、 $HfO_2$ と $HfON$ は同一の成膜装置の中で、窒素添加ガスの切り換えをして連続的に成膜することが望ましい。例えばALDにより $HfO_2$ を堆積し、第2電極との境界面近傍のみ窒素を添加することで実現できる。また、上記実施形態のように、可変抵抗体を構成する金属酸化物( $HfO_2$ )と主材料が同一の材料を用いて、これに添加材料を添加し酸素欠損サイトを不活性化させることによりトンネル絶縁膜を形成することが製造工程が簡単であり望ましいが、例えば、トンネル絶縁膜のみをアルミナのような別材料で形成しても同様の効果を得ることができる。また、酸素欠損サイトを不活性化させるために望ましい添加材料は酸素欠損サイトを有する金属酸化物に依存し、窒素に限られるものではない。

40

【0066】

第4実施形態

上述の不揮発性可変抵抗素子2を単位記憶素子(メモリセル)として複数マトリクス状に配置し、当該不揮発性可変抵抗素子2の両端子を夫々、互いに直交する配線(ビット線BL1~BL4、及び、ワード線WL1~WL4)に接続してクロスポイント構造のメモリセルアレイ5を構成した例を図10に示す。図10(a)に俯瞰図を示す。直交するワード線とビット線の交差部にメモリセルが配置されている。図10(b)にメモリセルの断面図を示す。また、メモリセルアレイ5の等価回路図を図11に示す。ワード線とピッ

50

ト線は、通常のLSIの配線材料でよく、TiN、W、Al、Cu等で形成可能である。尚、図10(b)で示したメモリセルは、図8の模式的構造図に示される不揮発性可変抵抗素子2と同様の構造であるが、図9(a)の模式的構造図に示される不揮発性可変抵抗素子4と同様の構造であってもよい。

#### 【0067】

このとき、当該メモリセルアレイ内の特定の不揮発性可変抵抗素子2の書き換えを行うため、例えば、図11に示されているように、選択ワード線と選択ビット線間に書き換え電圧Vを印加し、非選択のワード線及び非選択のビット線に中間電圧であるV/2を印加すると(V/2ルール)、図11で半選択素子として示された素子(選択ビット線と非選択ワード線に、或いは非選択ビット線と選択ワード線に接続している素子)にも選択素子の1/2の書き換え電圧が印加されることになる。

10

#### 【0068】

非線形素子3を有することにより、半選択の不揮発性可変抵抗素子2に印加される電圧V/2のうち殆どの電圧が非線形素子3に印加され、不揮発性可変抵抗素子1に印加される電圧は僅かであるので、不揮発性可変抵抗素子1が低抵抗状態にある場合であっても、不揮発性可変抵抗素子1に流れる電流は僅かであり、半選択素子に流れる電流量を大幅に抑えることが可能となり、回り込み電流が大幅に低減されたクロスポイント構造のメモリセルアレイが実現される。

#### 【0069】

##### 第5実施形態

また、上述の不揮発性可変抵抗素子4を単位記憶素子(メモリセル)として用いた別のメモリセルアレイ6の構成例を図12~図14に示す。図12は断面図、図13は上方から見た断面図、図14は俯瞰図である。本構造では、電極材料12と層間絶縁膜17を交互に積層した積層膜内に、当該積層膜17を貫通する複数の深い穴部(プラグ)を形成し、当該プラグの側壁上に環状のトンネル絶縁膜16を、その内側に可変抵抗体15を成膜し、更にその内側に電極材料11を成膜することで3次元のメモリセルアレイを形成する。即ち、各メモリセルは、環状の可変抵抗体15の内側と外側に夫々環状の第1電極11と第2電極12が形成される円筒状の構造をしており、同一プラグ上に複数のメモリセルが、夫々、層間絶縁膜17を介してプラグの軸方向に分離され形成されている。

20

#### 【0070】

第1電極11としてはTaが用いられ、同一プラグに属するメモリセルの第1電極同士は互いに接続し、共通の円筒の軸方向に延伸する配線(行選択線)となって行選択デコーダ(図示せず)に接続している。可変抵抗体としてはHfO<sub>2</sub>が用いられている。第2電極12としてはTiNが用いられ、同一面に属するメモリセルの第2電極同士は互いに接続し、共通の円筒の軸に対して垂直な平面上に形成される層状の配線12(列選択線)となって列選択デコーダ(図示せず)に接続している。当該層状の配線は層間絶縁膜のSiO<sub>2</sub>を介して多段に積層されており、夫々が列選択デコーダに接続している。可変抵抗体15と第2電極12の間にはHfO<sub>2</sub>に窒素を添加したHfONが環状のトンネル絶縁膜16として介在している。また、メモリセルアレイの等価回路図は、列選択線をワード線、行選択線をビット線と夫々読み替えると、図11と同様となる。尚、図12~14で示したメモリセルは、図9の模式的構造図に示される不揮発性可変抵抗素子4と同様の構造であるが、トンネル絶縁膜16を形成しないことで、図8の模式的構造図に示される不揮発性可変抵抗素子2と同様の構造としてもよい。

30

40

#### 【0071】

上記第4実施形態及び第5実施形態に係るメモリセルアレイでは、各メモリセルに複雑な整流素子を挿入しなくても、単純な構造で回り込みの電流を低減したクロスポイント構造のメモリセルアレイを実現できる。

#### 【0072】

上述の実施形態は本発明の好適な実施形態の一例である。本発明の実施形態はこれに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の変形実施が可能

50

である。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明は、不揮発性半導体記憶装置に利用可能であり、特に電圧印加によって抵抗状態が遷移し、当該遷移後の抵抗状態が不揮発的に保持される不揮発性可変抵抗素子を備えてなる不揮発性半導体記憶装置に利用可能である。

【符号の説明】

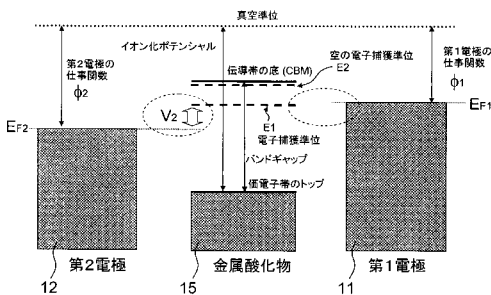
【0074】

- 1、2、4： 本発明に係る不揮発性可変抵抗素子（メモリセル）
- 3： 非線形素子
- 5、6： 本発明に係るメモリセルアレイ
- 11： 第1電極
- 12： 第2電極
- 13： 第3電極
- 14： 第4電極
- 15： 金属酸化物（可変抵抗体）
- 16： トンネル絶縁膜
- 17： 層間絶縁膜
- E1, E2： 電子捕獲準位
- $E_{F1}, E_{F2}$ ： フェルミ準位
- $\mu_e$ ： 電子の化学ポテンシャル
- 1, 2： 電極の仕事関数

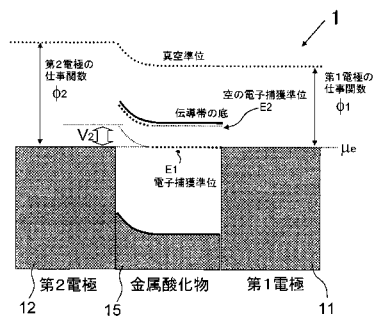
10

20

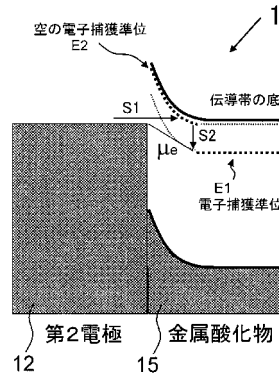
【図1】



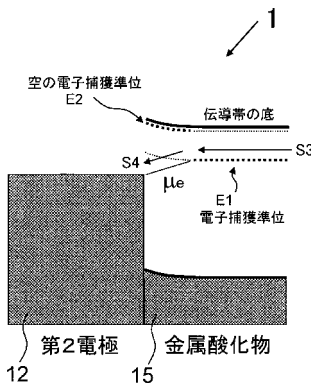
【図2】



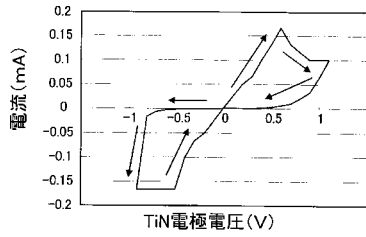
【図3】



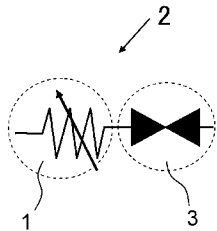
【図4】



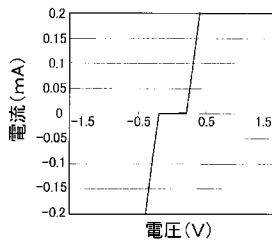
【 図 5 】



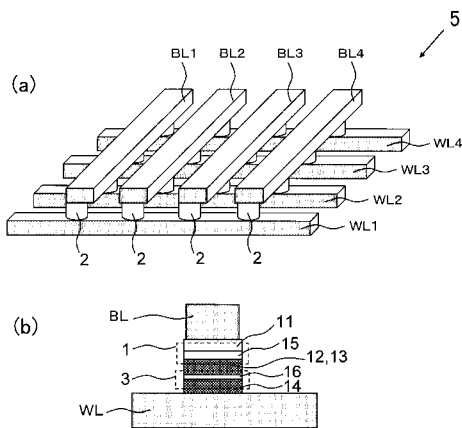
【 図 6 】



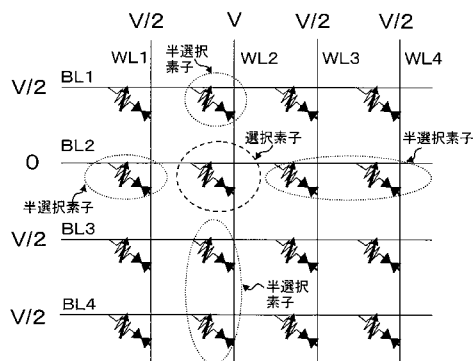
【 図 7 】



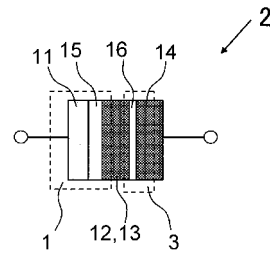
【 図 1 0 】



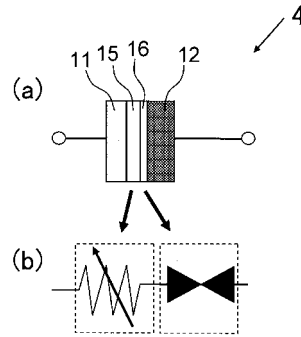
【 図 1 1 】



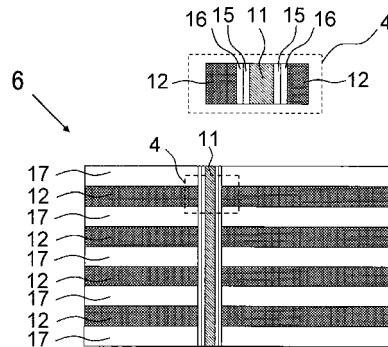
【 図 8 】



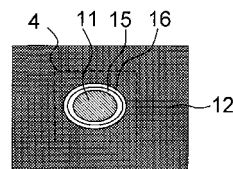
【 図 9 】



【 図 1 2 】

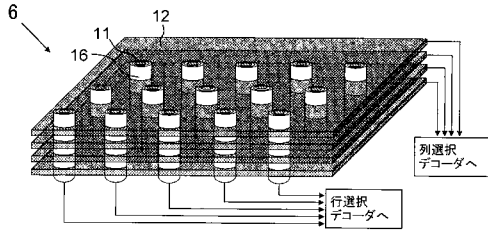


【 図 1 3 】





【 図 1 4 】



【 図 1 5 】

