

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年3月11日(11.03.2010)

PCT

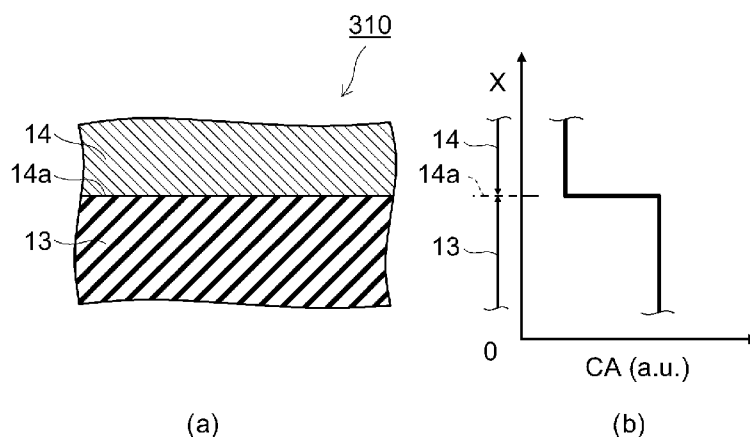
(10) 国際公開番号
WO 2010/026664 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 27/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/066193
- (22) 国際出願日: 2008年9月8日(08.09.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山口 豪 (YAMAGUCHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 鎌田 親義 (KAMATA, Chikayoshi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 日向寺 雅彦 (HYUGAJI, Masahiko); 〒2310015 神奈川県横浜市中区尾上町1丁目4番1号 関内S Tビル Kanagawa (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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: NONVOLATILE MEMORY ELEMENT AND NONVOLATILE MEMORY DEVICE

(54) 発明の名称: 不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置

[図1]



(57) Abstract: This invention provides a nonvolatile memory element characterized by comprising a recording layer and a first layer. The recording layer contains a typical element, a transition element, and oxygen and can record information by reversible transition between a high resistance state and a low resistance state. The first layer is provided adjacent to the recording layer, comprises at least any one of metals, metal oxides, metal nitrides, and metal carbides, contains the typical element at a lower concentration than the concentration of the typical element in the recording layer, and is electrically conductive.

(57) 要約: 典型元素と、遷移元素と、酸素と、を含み、高抵抗状態と低抵抗状態との間を可逆的に遷移することによって情報を記録することが可能な記録層と、前記記録層と隣接して設けられ、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなり、前記記録層における前記典型元素の濃度よりも低い濃度で前記典型元素を含み、導電性を有する第1層と、を備えたことを特徴とする不揮発性記憶素子が提供される。



WO 2010/026664 A1

明 細 書

不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置

技術分野

[0001] 本発明は、不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、小型携帯機器が世界的に普及し、同時に、高速情報伝送網の大幅な進展に伴い、小型大容量不揮発性メモリの需要が急速に拡大してきている。その中でも、NAND型フラッシュメモリ及び小型HDD (hard disk drive) は、特に、急速な記録密度の進化を遂げ、大きな市場を形成するに至っている。

[0003] このような状況の下、記録密度の限界を大幅に超えることを目指した新規メモリのアイデアがいくつか提案されている。

[0004] その中で、低抵抗状態と高抵抗状態とを有する抵抗変化材料を用いたメモリが提案されている。このような、抵抗変化材料に低抵抗状態と高抵抗状態との遷移を繰り返させた際に、低抵抗状態と高抵抗状態の特性が変動することがある。このため、繰り返し動作安定性を向上させることが望まれている。

[0005] なお、特許文献1には、下部金属電極と上部金属電極に可変抵抗膜が挟まれ、その可変抵抗膜には、下部金属電極と上部金属電極を構成する原子がドーピングされ、フォーミングと呼ばれる工程が単純化しようと試みる技術が開示されている。

[0006] 一方、特許文献2には、抵抗変化層が Fe_2O_3 と Fe_3O_4 とを含み、下部電極が抵抗変化層とは組成が異なり、かつ、 Fe_3O_4 を含む鉄酸化物からなる構成が開示されている。

特許文献1:特開2007-288016号公報

特許文献2:米国特許出願公開第2007/0240995A1号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、繰り返し動作安定性の高い不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置を提供する。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一態様によれば、典型元素と、遷移元素と、酸素と、を含み、高抵抗状態と低抵抗状態との間を可逆的に遷移することによって情報を記録することが可能な記録層と、前記記録層と隣接して設けられ、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなり、前記記録層における前記典型元素の濃度よりも低い濃度で前記典型元素を含み、導電性を有する第1層と、を備えたことを特徴とする不揮発性記憶素子が提供される。
- [0009] 本発明の別の態様によれば、上記の不揮発性記憶素子と、前記不揮発性記憶素子の前記記録層への電圧の印加、及び、前記記録層への電流の通電、の少なくともいずれかによって、前記記録層に前記高抵抗状態と前記低抵抗状態との間を遷移させて情報を記録する駆動部と、を備えたことを特徴とする不揮発性記憶装置が提供される。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明の第1の実施形態に係る不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。
- [図2]本発明の第1の実施形態に係る不揮発性記憶素子が応用される不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式図である。
- [図3]第1の比較例の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。
- [図4]第2の比較例の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。
- [図5]本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。
- [図6]本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。
- [図7]本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。
- [図8]本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。
- [図9]本発明の第2の実施形態に係る不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図

である。

[図10]本発明の第2の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

[図11]本発明の第2の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

[図12]本発明の第2の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

[図13]本発明の第2の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

[図14]本発明の第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

[図15]本発明の第4の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

[図16]本発明の第4の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的回路図である。

[図17]本発明の第4の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

[図18]本発明の第4の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

[図19]本発明の第5の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

[図20]本発明の第5の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的平面図である。

[図21]本発明の第6の実施形態に係る不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式的断面図である。

[図22]本発明の第6の実施形態に係る不揮発性記憶装置の動作を例示する模式的断面図である。

[図23]本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部の構成を例示

する模式図である。

[図24]本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

[図25]本発明の第6の実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

[図26]本発明の第6の実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

[図27]本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式図である。

[図28]本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

[図29]本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式図である。

[図30]本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

[図31]本発明の第6の実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

符号の説明

[0011] 12 下部電極(第2層)

12a 第2界面

12b 近傍領域

12c 中間領域

12d 遠隔領域

13 記録層

14 上部電極(第1層)

14a 第1界面

14b 近傍領域

14c 中間領域

14d 遠隔領域

22 記録部

30 基板

31 ワード線ドライバ

32 ビット線ドライバ

33 メモリセル

33B 保護層

34 整流素子

35 ヒータ層

41 半導体基板

41a P型半導体基板

41b N型ウェル領域

41c P型ウェル領域

42 N型拡散層(拡散層)

43 ゲート絶縁層

44 不揮発性記憶素子

45 コントロールゲート電極

47 P型半導体層

210、211、212、250、260、261～266 不揮発性記憶装置

261c NANDセルユニット

264c NORセルユニット

265c 2トラセルユニット

310～314、320～324、330、390、391 不揮発性記憶素子

515 ドライバ

516 XYスキャナ

520 基板

521 電極

523 基板

524 プローブ

525、526 マルチプレクストドライバ

531 データエリア

532 サーボエリア

600 駆動部

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

なお、図面は模式的または概念的なものであり、各部分の厚みと幅との関係、部分間の大きさの比率などは、必ずしも現実のものと同じとは限らない。また、同じ部分を表す場合であっても、図面により互いの寸法や比率が異なって表される場合もある。

なお、本願明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には同一の符号を付して詳細な説明は適宜省略する。

[0013] (第1の実施の形態)

図1は、本発明の第1の実施形態に係る不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は本実施形態に係る不揮発性記憶素子の構成を例示する模式的断面図である。同図(b)は本実施形態に係る不揮発性記憶素子の記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度 CA を表している。

[0014] 図1に表したように、本発明の第1の実施形態に係る不揮発性記憶素子310においては、記録層13と上部電極14(第1層)とを有する。

[0015] 記録層13は、記録層13に印加された電圧、または、記録層13を流れる電流によって、高抵抗状態の相と、低抵抗状態の相と、の相変化を呈する。すなわち、例えば、上部電極14を介して記録層13に印加された電位差、または、上部電極14を介して記録層13に通電された電流によって、記録層13は、抵抗率の異なる複数の状態の相を呈する。

[0016] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子310は、例えば、クロスポイント型、プローブ

メモリ型、及び、各種のフラッシュメモリ型などの不揮発性記憶になどに応用することができる。一例として、不揮発性記憶素子310をクロスポイント型の不揮発性記憶装置に用いた場合の不揮発性記憶素子310の構成について説明する。

[0017] 図2は、本発明の第1の実施形態に係る不揮発性記憶素子が応用される不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は模式的斜視図であり、同図(b)は模式的断面図である。

図2(a)、(b)に表したように、クロスポイント型の不揮発性記憶装置210においては、例えば、ワード線 WL_i とビット線 BL_j との間に、メモリセル33及び整流素子34が設けられる。なお、ワード線 WL_i とビット線 BL_j との上下の配置の関係は任意である。そして、ワード線 WL_i とビット線 BL_j との間における、メモリセル33と整流素子34との配置の関係も任意である。すなわち、図2に例示した具体例では、メモリセル33は整流素子34よりもビット線 BL_j の側に配置されているが、メモリセル33は整流素子34よりもワード線 WL_i の側に配置されても良い。

[0018] そして、図2に表したように、メモリセル33は、記録部22を有する。記録部22は、下部電極12と、上部電極14と、下部電極12と上部電極14との間に設けられた記録層13を有する。このように、メモリセル33の記録部22は、不揮発性記憶素子310を含む。ここで、上部電極14と下部電極12とは、便宜的な名称であり、互いに入れ替えが可能である。

[0019] また、メモリセル33は、記録部22の他に、保護層33Bと、記録部22と保護層33Bとの間に設けられたヒータ層35を有することができる。なお、本具体例では、保護層33Bは、記録部22のビット線 BL_j の側に設けられているが、保護層33Bは、記録部22のワード線 WL_i の側に設けても良く、整流素子34とワード線 WL_i との間に設けても良い。さらに、これらヒータ層35と保護層33Bは必要に応じて設けられ、省略可能である。

[0020] これらワード線 WL_i 、整流素子34、メモリセル33及びビット線 BL_j は、それぞれ複数設けられ、それらの間には、絶縁層が設けられ、互いに絶縁される。

[0021] なお、記録部22の下部電極12及び上部電極14の少なくともいずれかは、記録部22に隣接する例えば、ワード線 WL_i 、整流素子34、ヒータ層35、保護層33B、ビット線 BL_j の少なくともいずれかと兼用されても良い。この場合は、下部電極12及び上部

電極14の少なくともいずれかかと兼用された層が、下部電極12及び上部電極14の少なくともいずれか、と見なされる。

[0022] ここで、図1に戻り、本実施形態に係る不揮発性記憶素子310の記録部22においては、記録層13と上部電極14とが設けられる。

ここで、上記のように、下部電極12を設けることもできるが、以下では、まず、説明を簡単にするために、不揮発性記憶素子310が、記録層13と上部電極14とを備える場合として説明する。そして、上部電極14は、下部電極12と読み替えることができる。

[0023] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子310においては、記録層13は、典型元素A、遷移元素Bと、酸素Oと、を含む。すなわち、記録層13は、 $A_x B_y O_z$ （ここで、xは典型元素のモル比、yは遷移元素のモル比、zは酸素Oのモル比である。）で表される。

[0024] そして、記録層13は、高抵抗状態と低抵抗状態との間を可逆的に遷移することによって情報を記録することが可能である。

[0025] 一方、第1層（上部電極14）が記録層13と隣接して設けられる。上部電極14は、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなり、導電性を有する。

[0026] そして、図1(b)に表したように、上部電極14は、記録層13に含まれる典型元素Aを含む。そして、上部電極14における典型元素Aの濃度 C_A は、記録層13における典型元素Aの濃度 C_A よりも低い。

[0027] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子310においては、記録層13が、 $A_x B_y O_z$ となる酸化物で構成されており、記録層13における高抵抗状態と低抵抗状態との間の遷移が、例えば、以下のように行われる。

[0028] 例えば、記録層13に電圧が印加された場合した時、記録層13に含まれる典型元素Aの一部が、例えば、上部電極14に向けて移動する。

[0029] 上部電極14の側に移動した典型元素Aのイオンは、上部電極14から電子を受け取り、金属として析出して金属層を形成する。従って、上部電極14に近い領域では、典型元素が還元されて金属的に振舞い、電気抵抗が減少する。

[0030] 一方、記録層13の内部においては、典型元素Aの一部が上部電極14の側に移動

したため、記録層13の内部の陽イオンの数が、酸素イオンに対して相対的に減少する。この時、記録層13の内部では、結果的に、記録層13の内部に残された遷移金属Bのイオンの価数を上昇させる。この時、その価数が上昇した時に電気抵抗が減少するように遷移金属Bを選択すると、金属層、及び、記録層13の内部、ともに電気抵抗が減少する。このようにして、記録層13に与えられた電界によって、抵抗値が低下し、低抵抗状態相LRが得られる。この動作をセット動作SOと呼ぶ。

[0031] そして、記録した情報の再生に関しては、例えば電圧パルスを記録層13に印加し、記録層13の抵抗値を検出することにより行う。この時、電圧パルスの大きさは、Aイオンの移動が生じない程度の微小な値とされる。

[0032] 一方、例えば、記録層13に大電流パルス进行印加し、それによるジュール熱によって記録層13を加熱して、記録層13の酸化還元反応を促進させると、典型元素Aは熱的により安定な記録層13の内部へと戻り、初期の高抵抗状態相HRが現れる。また、セット動作SOとは逆極性の電圧パルスを印加し、上部電極14近傍の典型元素Aは上部電極14に電子を与え、イオンとなった後、記録層13内の電位勾配により記録層13の内部に戻すことによって、価数が上昇していた一部の遷移元素Bのイオンは、その価数が初期と同じ値に減少するため、初期の高抵抗状態相HRへと変化する。

[0033] このようにして、本実施形態に係る不揮発性記憶装置210は記録動作、すなわち、セット動作SO及びリセット動作ROを行う。

[0034] そして、既に説明したように、上部電極14は、記録層13に含まれる典型元素Aを含む。そして、上部電極14における典型元素Aの濃度CAは、記録層13における典型元素Aの濃度CAよりも低い。

これにより、上記のセット動作SOにおける典型元素Aが記録層13から上部電極14の側に移動することを容易にすることができる。

[0035] すなわち、セット動作SOにおいて、典型元素Aが記録層13から上部電極14の方向に移動する際に、上部電極14には移動する元素と同じ種類の元素である典型元素Aが含まれている。そして、典型元素Aの濃度CAは、記録層13よりも上部電極14の方が低い。これにより、セット動作SOの際の典型元素Aの記録層13から上部電極14への方向の移動を容易にさせる。

[0036] (第1の比較例)

図3は、第1の比較例の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は第1の比較例の不揮発性記憶素子390の構成を例示する模式的断面図である。同図(b)は第1の比較例の不揮発性記憶素子390の記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度 CA を表している。

[0037] 図3に表したように、第1の比較例の不揮発性記憶素子390においては、上部電極14に典型元素Aが含まれているが、その濃度 CA は、記録層13よりも上部電極14の方が高い。

[0038] この場合、セット動作SOにおいて、典型元素Aが記録層13から上部電極14の方向に移動する際に、上部電極14には移動する元素と同じ種類の元素である典型元素Aが、記録層13よりも高濃度で含まれているので、移動し難い。すなわち、移動すべき典型元素Aが記録層13に存在する方が、濃度の観点で安定となる。すなわち、典型元素Aの濃度の観点と、電界に誘起された移動方向とは相反する方向となる。従って、比較例の不揮発性記憶素子390においては、セット動作SOの際の典型元素Aの記録層13から上部電極14への方向の移動が困難となり、動作が不安定である。動作を繰り返した場合に動作の不安定性の程度が拡大する。すなわち、低抵抗状態相LRと高抵抗状態相HRの少なくともいずれかの状態が変動してしまう。

[0039] これに対して、既に説明したように、本実施形態に係る不揮発性記憶素子390においては、典型元素Aの濃度 CA は、記録層13よりも上部電極14の方が低いので、セット動作SOの際の典型元素Aの記録層13から上部電極14への方向の移動が容易であり、この動作を繰り返しても安定である。

[0040] このように、本実施形態に係る不揮発性記憶素子310によれば、繰り返し動作安定性の高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0041] (第2の比較例)

図4は、第2の比較例の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は第2の比較例の不揮発性記憶素子391の構成を例示する模

式的断面図である。同図(b)は第2の比較例の不揮発性記憶素子391の記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置xを表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度CAを表している。

[0042] 図4に表したように、第2の比較例の不揮発性記憶素子391においては、記録層13に含まれる典型元素Aが上部電極14に含まれていない。

[0043] このような構成の不揮発性記憶素子391において、セット動作SOにおいて、典型元素Aが記録層13から上部電極14の方向に移動する際に、上部電極14には典型元素Aが含まれていないので、上部電極14を移動する際に典型元素Aの移動における抵抗が大きい。すなわち、上部電極14中に典型元素Aが存在することのエネルギーが高く、その結果、上部電極14中を典型元素Aが移動することを困難にする。

[0044] これに対し、既に説明したように、本実施形態に係る不揮発性記憶素子390においては、上部電極14は典型元素Aを、記録層13の濃度よりも低い濃度で含有する。すなわち、上部電極14には予め典型元素Aが、低濃度で含まれている。このため、上部電極14において典型元素Aが存在することのエネルギーが低く、上部電極14を典型元素Aは容易に移動できる。従って、本実施形態に係る不揮発性記憶素子310によれば、繰り返し動作安定性の高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0045] なお、特許文献1に開示されている技術においては、下部金属電極と上部金属電極に可変抵抗膜が挟まれ、その可変抵抗膜には、下部金属電極と上部金属電極を構成する原子がドーピングされているので、本実施形態に係る不揮発性記憶素子310のように、記録層13に含まれる典型元素Aが上部電極14に低濃度で含まれているのではなく、金属電極に含まれる原子が記録層13に含まれる構成である。すなわち、金属電極に含まれるその原子の濃度は、金属電極の方が、可変抵抗膜よりも高い構成である。

[0046] また、特許文献2に開示されている技術においては、抵抗変化層が Fe_2O_3 と Fe_3O_4 とを含み、下部電極が抵抗変化層とは組成が異なり、かつ、 Fe_3O_4 を含む鉄酸化物からなる構成であるので、抵抗変化層が、典型元素と遷移元素と酸素とからなる構成ではない。さらに、もし、この構成において、Feを本実施形態における典型元素Aと

見なした場合においても、抵抗変化層におけるFe濃度よりも下部電極におけるFe濃度の方が高くなる。

[0047] このように、特許文献1及び特許文献2で開示された構成は、第1の比較例で説明したように、記録層13に含まれる典型元素Aの移動を容易化しない。

[0048] 図5は、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子311の構成を例示する模式的断面図である。同図(b)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子311の記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度 CA を表している。

[0049] 図5に表したように、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子311においては、上部電極14における典型元素の濃度 CA が、徐々に変化している。これ以外は、不揮発性記憶素子310と同様とすることができるので説明を省略する。

[0050] 本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子311においては、上部電極14における典型元素Aの濃度 CA は、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い領域の方が、第1界面14aから遠い領域よりも高い。例えば、第1界面14aから上部電極14の中を第1界面14aから離れるように進むに従って、典型元素Aの濃度 CA は連続的に変化している。すなわち、濃度 CA が徐々に低下している。

[0051] このように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子311においては、上部電極14において、典型元素Aの濃度 CA が濃度勾配を有しているので、典型元素Aが記録層13から上部電極14に向かって、そして、第1界面14aから上部電極14の中への方向に移動し易い。

[0052] これにより、本実施形態に係る不揮発性記憶素子311によれば、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0053] 図6は、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子312の構成を例示

する模式的断面図である。同図(b)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子312の記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度 CA を表している。

[0054] 図6に表したように、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子312においては、記録層13における典型元素の濃度 CA が、徐々に変化している。これ以外は、不揮発性記憶素子311と同様とすることができるので説明を省略する。

[0055] すなわち、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子312においては、上部電極14における典型元素Aの濃度 CA が濃度勾配を有している他に、記録層13における典型元素Aの濃度 CA が濃度勾配を有している。

[0056] すなわち、記録層13においては、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い領域の方が、第1界面14aから遠い領域よりも低い。すなわち、典型元素Aの濃度は、記録層13の第1界面14aから離れた部分が一番高く、そこから、記録層13の第1界面14aに近い部分で低くなる。

さらに、上部電極14の第1界面14aに近い部分で低く、そして、上部電極14において第1界面14aから離れた部分において一番低くなっている。

そして、濃度 CA は、上記の各部分において連続的に変化している。

[0057] このように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子312においては、記録層13及び上部電極14において、記録層13から上部電極14の方向に進むに従って、典型元素Aの濃度 CA が濃度勾配を有しているので、典型元素Aが記録層13から上部電極14に向かって、そして、第1界面14aから上部電極14の中への方向に移動し易い。

[0058] これにより、本実施形態に係る不揮発性記憶素子312によれば、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0059] 図7は、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子313の構成を例示する模式的断面図である。同図(b)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子31

3の記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度CAを表している。

[0060] 図7に表したように、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子313においては、上部電極14における典型元素の濃度CAが、第1界面14aから上部電極14の方向に進むに従って一旦低下し、その後増大している。これ以外は、不揮発性記憶素子311と同様とすることができるので説明を省略する。

[0061] 本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子313においては、上部電極14における典型元素Aの濃度CAは、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い近傍領域14bの方が、第1界面14aから遠い中間領域14cよりも高く、第1界面14aから中間領域14cよりもさらに遠い遠隔領域14dでは、中間領域14cよりも高い。

[0062] 本実施形態においては、記録層13から上部電極14に向かって典型元素Aが移動し、その際の移動を容易化することによって、繰り返し動作安定性を向上させる効果を発揮する。このため、本実施形態に係る不揮発性記憶素子313のように、上部電極14における典型元素Aの濃度CAは、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い近傍領域14bにおいて、第1界面14aから遠い領域、すなわち、ここでは中間領域14c、よりも高い部分があれば良く、中間領域14cを過ぎた遠隔領域14dにおいて、濃度CAが再び高くなっても良い。

[0063] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子313によっても、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0064] 図8は、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子314の構成を例示する模式的断面図である。同図(b)は本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子314の記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度CAを表している。

[0065] 図8に表したように、本発明の第1の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子314に

おいては、記録層13における典型元素の濃度CAが、徐々に変化している。これ以外は、不揮発性記憶素子313と同様とすることができるので説明を省略する。

[0066] すなわち、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子314においては、記録層13における典型元素Aの濃度CAが濃度勾配を有している。そして、上部電極14における典型元素Aの濃度CAは、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い近傍領域14bの方が、第1界面14aから遠い中間領域14cよりも高く、第1界面14aから中間領域14cよりもさらに遠い遠隔領域14dでは、中間領域14cよりも高い。

[0067] すなわち、記録層13においては、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い領域の方が、第1界面14aから遠い領域よりも低い。すなわち、典型元素Aの濃度は、記録層13の第1界面14aから離れた部分が一番高く、そこから、記録層13の第1界面14aに近い部分で低くなる。

さらに、上部電極14における典型元素の濃度CAは、第1界面14aから上部電極14の方向に進むに従って一旦低下し、その後増大している。

そして、濃度CAは、上記の各部分において連続的に変化している。

[0068] このように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子314においては、記録層13及び上部電極14において、記録層13から上部電極14の方向に進むに従って、典型元素Aの濃度CAが濃度勾配を有しているので、典型元素Aが記録層13から上部電極14に向かって、そして、第1界面14aから上部電極14の中への方向に移動し易い。

[0069] そして、本実施形態に係る不揮発性記憶素子314のように、上部電極14における典型元素Aの濃度CAが、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い近傍領域14bにおいて、第1界面14aから遠い領域、すなわち、ここでは中間領域14c、よりも高い部分があれば良く、中間領域14cを過ぎた遠隔領域14dにおいて、濃度CAが再び高くなっても良い。

[0070] これにより、本実施形態に係る不揮発性記憶素子314によっても、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0071] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子310～314において、記録層13に含まれる典型元素Aを、記録層13における濃度よりも低い濃度で、上部電極14に含有させる

方法は任意である。

[0072] 例えば、記録層13となる膜を成膜した後に、上部電極14となる金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかを含むターゲットであって、記録層13に含まれる典型元素Aをも含むターゲットを用いて、上部電極14となる膜を成膜する方法を採用することができる。例えば、不揮発性記憶素子310はこの方法によって作製することができる。

[0073] また、記録層13を成膜した後に、上部電極14となる金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかを含むターゲットを用いて、上部電極13となる膜を成膜し、その後、記録層13となる膜と上部電極14となる膜を加熱することにより、記録層13となる膜に含有される典型元素を、記録層13となる膜から上部電極14となる膜に拡散させる方法を採用することができる。

[0074] なお、上記において、記録層13となる膜の成膜と、上部電極14となる膜の成膜との順序は任意である。

[0075] また、記録層13となる膜及び上部電極14となる膜の上に（上部電極14の記録層13とは反対側の面に）、例えば、既に説明した、ワード線 WL_i 、整流素子34、ヒータ層35、保護層33B、ビット線 BL_j の少なくともいずれかとなる膜が成膜され、その膜が、記録層13に含まれる典型元素Aを含有する場合には、不揮発性記憶素子313、314のように、上部電極14において、典型元素Aの濃度CAが、第1界面14aから離れるに従って、一旦減少し、その後上昇する特性が得られる。

[0076] （第2の実施の形態）

図9は、本発明の第2の実施形態に係る不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は本実施形態に係る不揮発性記憶素子320の構成を例示する模式的断面図である。同図(b)は本実施形態に係る不揮発性記憶素子320の下部電極12、記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は下部電極12、記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置xを表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度CAを表している。

[0077] 図9に表したように、本発明の第2の実施形態に係る不揮発性記憶素子320におい

ては、記録層13と上部電極14(第1層)と下部電極12(第2層)を有する。

[0078] そして、上部電極14は、記録層13に含まれる典型元素Aを含む。そして、上部電極14における典型元素Aの濃度CAは、記録層13における典型元素Aの濃度CAよりも低い。

[0079] さらに、下部電極12は、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなり、記録層13に含まれる典型元素Aを含む。そして、下部電極12における典型元素Aの濃度CAは、記録層13における典型元素Aの濃度CAよりも低い。

[0080] すなわち、不揮発性記憶素子320は、既に説明した不揮発性記憶素子310において、記録層13の上部電極14とは反対の側に隣接して設けられ、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなり、記録層13における典型元素Aの濃度よりも低い濃度で典型元素Aを含む下部電極12をさらに備えている。

[0081] これにより、第1の実施形態で説明したのと同様の効果により、上部電極14及び下部電極12に印加される電圧の極性を反転させた場合、または、上部電極14及び下部電極12の間に通電される電流の向きを反転させた場合に、生じる記録層13から、上部電極14または下部電極12に向かって移動する典型元素Aの移動を容易にさせる。

[0082] すなわち、記録層13に異なる極性の電圧を印加し、または、異なる方向の電流を通電した時において、典型元素Aの移動を容易にすることで、両方の極性の動作において、動作を安定化させることができる。

[0083] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子320においても、第1の実施形態に係る不揮発性記憶素子310と同様に各種の変形が可能である。

[0084] 図10～図13は、本発明の第2の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、図10(a)～図13(a)は、それぞれ、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子321～324の構成を例示する模式的断面図である。図10(b)～図13(b)は、それぞれ、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子321～324の下部電極12、記

録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は下部電極12、記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度 CA を表している。

なお、図10～図13において、上部電極14及び記録層13の特性については、第1の実施形態において既に説明したので、適宜省略する。

[0085] 図10に表したように、本発明の第2の実施形態に係る別の不揮発性記憶素子321においては、上部電極14及び下部電極12における典型元素の濃度 CA が、徐々に変化している。これ以外は、不揮発性記憶素子320と同様とすることができるので説明を省略する。

[0086] 本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子321においては、上部電極14における典型元素Aの濃度 CA は、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い領域の方が、第1界面14aから遠い領域よりも高く、さらに、下部電極12における典型元素Aの濃度 CA は、記録層13と上部電極14との間の第2界面12aに近い領域の方が、第2界面12aから遠い領域よりも高い。

[0087] このように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子321においては、上部電極14及び下部電極12において、典型元素Aの濃度 CA が濃度勾配を有しているので、典型元素Aが、記録層13から上部電極14に向かって、そして、第1界面14aから上部電極14の中へ方向に移動し易く、また、記録層13から下部電極12に向かって、第2界面12aから下部電極12の中へ方向に移動し易い。

[0088] これにより、本実施形態に係る不揮発性記憶素子321によれば、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0089] 図11に表したように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子322においては、記録層13における典型元素の濃度 CA が、第1界面14a及び第2界面12aの近傍において、徐々に変化している。

[0090] すなわち、記録層13においては、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い領域の方が、第1界面14aから遠い領域よりも低く、さらに、記録層13と下部電極12との間の第2界面12aに近い領域の方が、第2界面12aから遠い領域よりも低い。

そして、さらに、濃度CAは、上部電極14においては、上部電極14の第1界面14aに近い部分で低く、そして、上部電極14において第1界面14aから離れた部分において一番低く、下部電極12においては、記録層13と下部電極12との間の第2界面12aに近い領域の方が、第2界面12aから遠い領域よりも低く、なっている。

そして、濃度CAは、上記の各部分において連続的に変化している。

[0091] このように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子322においては、下部電極12、記録層13及び上部電極14において、記録層13から上部電極14の方向に進むに従って、典型元素Aの濃度CAが濃度勾配を有し、記録層13から下部電極12の方向に進むに従って、典型元素Aの濃度CAが濃度勾配を有しているので、典型元素Aは、記録層13から上部電極14に向かって、そして、第1界面14aから上部電極14の中への方向に、または、典型元素Aが記録層13から下部電極12に向かって、そして、第2界面12aから下部電極12の中への方向に、移動し易い。

[0092] これにより、本実施形態に係る不揮発性記憶素子322によれば、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0093] 図12に表したように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子323においては、上部電極14における典型元素の濃度CAが、第1界面14aから上部電極14の方向に進むに従って一旦低下し、その後増大し、さらに、下部電極12における典型元素の濃度CAが、第2界面12aから下部電極12の方向に進むに従って一旦低下し、その後増大している。

[0094] このように、上部電極14における典型元素Aの濃度CAは、記録層13と上部電極14との間の第1界面14aに近い近傍領域14bにおいて、第1界面14aから遠い領域、すなわち、ここでは中間領域14c、よりも高い部分があれば良く、中間領域14cを過ぎた遠隔領域14dにおいて、濃度CAが再び高くなっても良い。そして、下部電極12における典型元素Aの濃度CAは、記録層13と下部電極12との間の第2界面12aに近い近傍領域12bにおいて、第2界面12aから遠い領域、すなわち、ここでは中間領域12c、よりも高い部分があれば良く、中間領域12cを過ぎた遠隔領域12dにおいて、濃度CAが再び高くなっても良い。

[0095] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子323によっても、繰り返し動作安定性のより

高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0096] 図13に表したように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子324においては、記録層13における典型元素の濃度CAが、徐々に変化し、また、上部電極14における典型元素の濃度CAが、第1界面14aから上部電極14の方向に進むに従って一旦低下し、その後増大し、さらに、下部電極12における典型元素の濃度CAが、第2界面12aから下部電極12の方向に進むに従って一旦低下し、その後増大している。

[0097] このように、本実施形態に係る別の不揮発性記憶素子324においては、記録層13及び上部電極14において、記録層13から上部電極14の方向に進むに従って、典型元素Aの濃度CAが濃度勾配を有しているので、典型元素Aが記録層13から上部電極14に向かって、そして、第1界面14aから上部電極14の中への方向に移動し易い。記録層13及び下部電極12において、記録層13から下部電極12の方向に進むに従って、典型元素Aの濃度CAが濃度勾配を有しているので、典型元素Aが記録層13から下部電極12に向かって、そして、第2界面12aから下部電極12の中への方向に移動し易い。

[0098] これにより、本実施形態に係る不揮発性記憶素子324によっても、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

[0099] このように、本実施形態に係る不揮発性記憶装置320～324によって、上部電極14及び下部電極12に印加される電圧の極性を反転させた場合、または、上部電極14及び下部電極12の間に通電される電流の向きを反転させた場合に、生じる記録層13から、上部電極14または下部電極12に向かって移動する典型元素Aの移動を容易にさせる。そして、記録層13に異なる極性の電圧を印加し、または、異なる方向の電流を通電した時において、典型元素Aの移動を容易にすることで、両方の極性の動作において、動作を安定化させることができる。

すなわち、リセット動作ROにおいて、セット動作SOとは逆極性のパルスを印加する方法を採用した場合において、すなわち、両極性の駆動において、動作を安定化させることができる。

[0100] なお、本実施形態に係る不揮発性記憶装置320～324において、片側極性の駆動を行っても良く、その場合にも、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子

が提供できる。

[0101] なお、上記の不揮発性記憶素子320～324においては、記録層13の上部電極14の側の特性及び上部電極14の特性(例えば濃度CAの分布)と、記録層13の下部電極12の側の特性及び下部電極12の特性(例えば濃度CAの分布)と、が、比較的類似している場合として説明したが、本発明はこれには限らない。例えば、不揮発性記憶素子320に例示した上部電極14の特性と、不揮発性記憶素子321～324に例示したいずれかの下部電極12の特性と、を組み合わせても良い。すなわち、上部電極14の特性と、下部電極12の特性と、は互いに独立して、任意に設定することができる。

[0102] また、上部電極14と下部電極12とは、相互に入れ替えが可能なので、第1の実施形態について説明した上部電極14及び上部電極14に関係した記録層13の特性は、下部電極12及び下部電極12に関係した記録層13の特性に適用される。

[0103] また、本実施形態に係る不揮発性記憶素子320～324において、記録層13に含まれる典型元素Aを、記録層13における濃度よりも低い濃度で、上部電極14及び下部電極12の少なくともいずれかに含有させる方法は任意であり、第1の実施形態において、上部電極14に典型元素Aを含有させる方法と類似の方法を下部電極12にも適用できる。

[0104] 上記の第1及び第2の実施形態に係る不揮発性記憶素子310～314、320～324において、上部電極14及び下部電極12の少なくともいずれかにおける典型元素Aの濃度CAは、2原子パーセント(原子百分率)以上、30原子パーセント以下とすることができる。

[0105] 記録層13は、典型元素をAとし、遷移元素をBとした時に、 $A_x B_y O_4$ ($0.1 \leq x \leq 2$, $2, 1.5 \leq y \leq 2$)で表されるスピネル構造、 $A_x B_y O_2$ ($0.1 \leq x \leq 1.1$, $0.9 \leq y \leq 1.1$)で表されるデラフォサイト構造、 $A_x B_y O_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.1$, $0.7 \leq y \leq 1.1$)で表されるウルフラマイト構造、及び $A_x B_y O_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.1$, $0.9 \leq y \leq 1$)で表されるイルメナイト構造のいずれかを有することができる。

[0106] そして、典型元素Aは、Zn、Cd及びHgよりなる群から選択された少なくとも1種とすることができる。

[0107] 遷移元素Bは、Cr及びMnよりなる群から選択された少なくとも1種とすることができる。

[0108] さらに、具体的には、典型元素Aは、Zn、Cd及びHgよりなる群から選択された少なくとも1種であり、かつ、遷移元素Bは、Cr及びMnよりなる群から選択された少なくとも1種とすることができる。

[0109] (第3の実施の形態)

図14は、本発明の第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子の構成を例示する模式図である。

すなわち、同図(a)は本実施形態に係る不揮発性記憶素子330の構成を例示する模式的断面図である。同図(b)は本実施形態に係る不揮発性記憶素子330の下部電極12、記録層13及び上部電極14における典型元素Aの濃度の変化を例示するグラフ図であり、垂直方向の軸は下部電極12、記録層13及び上部電極14中における膜厚方向の位置 x を表し、水平方向の軸は、典型元素Aの濃度 CA を表している。

[0110] 図14に表したように、本発明の第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子330においては、記録層13と上部電極14(第1層)と下部電極12(第2層)を有する。

[0111] すなわち、不揮発性記憶素子330は、第1の実施形態に係る不揮発性記憶素子310において、記録層13の上部電極14とは反対の側に隣接して設けられ、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなる下部電極12をさらに備える。

[0112] そして、上部電極14及び下部電極12のいずれかのうち、低い電位が与えられる方における典型元素Aの濃度 CA は、いずれかのうちの他方よりも高い。

[0113] 本具体例においては、上部電極14及び下部電極12のうち、上部電極14に下部電極12よりも低い電位が与えられる。そして、上部電極14における典型元素Aの濃度 CA が、下部電極12における典型元素Aの濃度 CA よりも高い。すなわち、負側の極となる上部電極14に含まれる典型元素Aの濃度 CA は、記録層13よりも低く、正側の極となる下部電極12よりも高い。

[0114] 本実施形態に係る不揮発性記憶素子330は、例えば、上部電極14及び下部電極12のうち、上部電極14に下部電極12よりも低い電位が与えられる単極性の動作に

において、繰り返し動作安定性を向上させる。

- [0115] 本具体例の不揮発性記憶素子330においては、セット動作SOにおいて、例えば、上部電極14に下部電極12よりも低い電位が与えられ、この時、記録層13に含まれる典型元素Aが記録層13から上部電極14に移動する。そして、第1の実施形態で説明したのと同様の効果によって、上部電極14における典型元素Aの濃度CAを、下部電極12よりも高く設定することによって、典型元素Aが記録層13から上部電極14に向けて移動することを容易化する。すなわち、セット動作SOを容易化し、安定化させる。

これにより、本実施形態に係る不揮発性記憶素子330によって、繰り返し動作安定性のより高い不揮発性記憶素子が提供できる。

- [0116] なお、本実施形態に係る不揮発性記憶素子330の場合において、リセット動作ROの際には、既に説明したジュール熱による方法を用いることができる。

- [0117] なお、本実施形態に係る不揮発性記憶装置330においては、負側の極となる上部電極14に含まれる典型元素Aの濃度CAが、正側の極となる下部電極12よりも高ければ良いので、正側の極となる下部電極12には典型元素Aは含まなくても良い。

- [0118] (第4の実施の形態)

本発明の第4の実施形態に係る不揮発性記憶装置は、クロスポイント型の不揮発性記憶装置であり、上記の第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子を用いた不揮発性記憶装置である。

- [0119] 図15は、本発明の第4の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

図16は、本発明の第4の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的回路図である。

図15及び図16に表したように、本実施形態に係る不揮発性記憶装置210においては、基板30の主面の上に、X軸方向に延在する帯状の第1の配線(ワード線 WL_{i-1} 、 WL_i 、 WL_{i+1})が設けられている。そして、基板30に平行な面内でX軸と直交するY軸方向に延在する帯状の第2の配線(ビット線 BL_{j-1} 、 BL_j 、 BL_{j+1})が、第1の配線(ワード線 WL_{i-1} 、 WL_i 、 WL_{i+1})に対向して設けられている。

なお、上記では、第1の配線と第2の配線とが直交する例であるが、第1の配線と第2の配線とは交差(非平行)であれば良い。

なお、このように、基板30の主面に対して並行な平面をX-Y平面とし、第1の配線の延在する方向をX軸とし、X-Y平面内においてX軸と直交する軸をY軸とし、X軸及びY軸に対して垂直方向をZ軸とする。

[0120] なお、上記において添え字 i 及び添え字 j は任意である。すなわち、図15及び図16においては、第1の配線と第2の配線とは、それぞれ3本ずつ設けられている例が示されているが、これには限らず、第1の配線と第2の配線の本数は任意である。そして、本具体例では、第1の配線がワード線となり、第2の配線がビット線となる。ただし、第1の配線をビット線とし、第2の配線をワード線としても良い。以下では、第1の配線がワード線であり、第2の配線がビット線であるとして説明する。

[0121] そして、図15及び図16に表したように、第1の配線と第2の配線との間にメモリセル33が挟まれている。すなわち、不揮発性記憶装置210においては、ビット配線とワード配線が3次元的に交差して形成される交差部にメモリセル33が設けられている。

[0122] 図16に表したように、例えば、ワード線 WL_{i-1} 、 WL_i 、 WL_{i+1} の一端は、選択スイッチとしてのMOSTランジスタRSWを経由して、デコーダ機能を有するワード線ドライバ31に接続され、ビット線 BL_{j-1} 、 BL_j 、 BL_{j+1} の一端は、選択スイッチとしてのMOSTランジスタCSWを経由して、デコーダ及び読み出し機能を有するビット線ドライバ32に接続される。

[0123] MOSTランジスタRSWのゲートには、1本のワード線(ロウ)を選択するための選択信号 R_{i-1} 、 R_i 、 R_{i+1} が入力され、MOSTランジスタCSWのゲートには、1本のビット線(カラム)を選択するための選択信号 C_{i-1} 、 C_i 、 C_{i+1} が入力される。

[0124] メモリセル33は、ワード線 WL_{i-1} 、 WL_i 、 WL_{i+1} と、ビット線 BL_{j-1} 、 BL_j 、 BL_{j+1} と、の交差部に配置される。いわゆるクロスポイント型セルアレイ構造である。

[0125] メモリセル33には、記録／再生時における回り込み電流(sneak current)を防止するための整流素子34を付加することができる。

[0126] なお、このようなクロスポイント型セルアレイ構造の特長は、メモリセル33に個別にMOSTランジスタを接続する必要がないため、高集積化に有利な点にある。

- [0127] 既に図2によって説明したように、ワード線 WL_i とビット線 BL_j との間には、メモリセル33及び整流素子34が設けられる。なお、ワード線 WL_i とビット線 BL_j との上下の配置の関係は任意である。そして、ワード線 WL_i とビット線 BL_j との間における、メモリセル33と整流素子34との配置の関係も任意である。
- [0128] そして、既に説明したように、メモリセル33として、第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子のいずれかを用いることができる。すなわち、メモリセル33の記録部22として、第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子のいずれかを用いることができる。
- [0129] 記録部22は、下部電極12と、上部電極14と、下部電極12と上部電極14との間に設けられた記録層13を有する。
- ここで、記録層13、下部電極12及び上部電極14には、第1～第3の実施形態で説明した記録層13、下部電極12及び上部電極14のそれぞれを用いることができる。
- [0130] このような構成を有する本実施形態に係る不揮発性記憶装置210において、駆動部となるワード線ドライバ31及びビット線ドライバ32は、ワード線 WL_i 及びビット線 BL_j を介して、メモリセル33の不揮発性記憶素子の記録層13への電圧の印加、及び、前記記録層13への電流の通電、の少なくともいずれかを行う。これにより、駆動部は、記録層13に高抵抗状態と低抵抗状態との間を遷移させて情報を記録する。なお、駆動部は、記録層13に記録された情報を読み出すことができる。
- [0131] すなわち、本実施形態に係る不揮発性記憶装置210は、第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子のいずれかと、前記不揮発性記憶素子の記録層13への電圧の印加、及び、記録層13への電流の通電、の少なくともいずれかによって、記録層13に高抵抗状態と低抵抗状態との間を遷移させて情報を記録する駆動部と、を備える。
- [0132] 不揮発性記憶装置210は、不揮発性記憶素子を挟むようにして設けられたワード線 WL_i 及びビット線 BL_j をさらに備え、前記駆動部は、ワード線 WL_i 及びビット線 BL_j を介して、記録層13への電圧の印加、及び、前記記録層への電流の通電、の少なくともいずれかを行う。
- [0133] このような構成を有する本実施形態に係る不揮発性記憶装置210によって、繰り返

し動作安定性の高い不揮発性記憶装置が提供できる。

[0134] 図17は、本発明の第4の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

図18は、本発明の第4の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

図17に表したように、ワード線、ビット線、及び、それらに挟まれたメモリセル33からなる積層構造体を2層積み重ねて、3次元構造の不揮発性記憶装置211を構成することもできる。

さらに、図18に表したように、ワード線、ビット線、及び、それらに挟まれたメモリセル33からなる積層構造体を3層積み重ねて、3次元構造の不揮発性記憶装置212を構成することもできる。

[0135] このように、ワード線、ビット線、及び、それらに挟まれたメモリセル33からなる積層構造体を複数層積み重ねて、3次元構造の不揮発性記憶装置を構成することもでき、積み重ねる積層数は任意である。

[0136] (第5の実施の形態)

本発明の第5の実施の形態は、プローブメモリ型の不揮発性記憶装置である。

図19は、本発明の第5の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的斜視図である。

図20は、本発明の第5の実施形態に係る不揮発性記憶装置の構成を例示する模式的平面図である。

図19及び図20に表したように、本発明の第5の実施形態に係る不揮発性記憶装置250では、XYスキャナ516の上には、電極521の上に設けられた記録層13が配置されている。そして、この記録層13に対向する形で、プローブアレイが配置される。

[0137] プローブアレイは、基板523と、基板523の一面側にアレイ状に配置される複数のプローブ(ヘッド)524と、を有する。複数のプローブ524の各々は、例えば、カンチレバーから構成され、マルチプレクスドライバ525、526により駆動される。

複数のプローブ524は、それぞれ、基板523内のマイクロアクチュエータを用いて個別に動作可能であるが、全てをまとめて同じ動作をさせて記憶媒体(記録層13)の

データエリア531に対してアクセスを行うこともできる。

- [0138] まず、マルチプレクスドライバ525、526を用いて、全てのプローブ524をX方向に一定周期で往復動作させ、記憶媒体(記録層13)のサーボエリア532からY方向の位置情報を読み出す。Y方向の位置情報は、ドライバ515に転送される。

ドライバ515は、この位置情報に基づいてXYスキャナ516を駆動し、記憶媒体(記録層13)をY方向に移動させ、記憶媒体(記録層13)とプローブとの位置決めを行う。

。

両者の位置決めが完了したら、データエリア531上のプローブ524の全てに対して、同時、かつ、連続的に、データの読み出しまたは書き込みを行う。

データの読み出し及び書き込みは、プローブ524がX方向に往復動作していることから連続的に行われる。また、データの読み出し及び書き込みは、記録層13のY方向の位置を順次変えることにより、データエリア531に対して、一行ずつ、実施される。

。

なお、記録層13をX方向に一定周期で往復運動させて記憶媒体(記録層13)から位置情報を読み出し、プローブ524をY方向に移動させるようにしても良い。

- [0139] 記録層13は、例えば、基板520に設けられた電極521の上に設けられる。

記録層13は、複数のデータエリア531、並びに、複数のデータエリア531のX方向の両端にそれぞれ配置されるサーボエリア532を有する。複数のデータエリア531は、記録層13の主要部を占める。

- [0140] サーボエリア532内には、サーボバースト信号が記憶される。サーボバースト信号は、データエリア531内のY方向の位置情報を示している。

- [0141] 記録層13内には、これらの情報の他に、さらに、アドレスデータが記憶されるアドレスエリア及び同期をとるためのプリアンプルエリアが配置される。

データ及びサーボバースト信号は、記憶ビット(電気抵抗変動)として記録層13に記憶される。記憶ビットの“1”及び“0”情報は、記録層13の電気抵抗を検出することにより読み出す。

- [0142] 本具体例では、1つのデータエリア531に対応して1つのプローブ(ヘッド)が設けられ、1つのサーボエリア532に対して1つのプローブが設けられる。

データエリア531は、複数のトラックから構成される。アドレスエリアから読み出されるアドレス信号によりデータエリア531のトラックが特定される。また、サーボエリア532から読み出されるサーボバースト信号は、プローブ524をトラックの中心に移動させ、記憶ビットの読み取り誤差をなくするためのものである。

ここで、X方向をダウントラック方向、Y方向をトラック方向に対応させることにより、例えば、HDDのヘッド位置制御技術を利用することが可能になる。

[0143] そして、各プローブ524は、例えばマルチプレクスドライバ525、526を介して、駆動部600に接続される。駆動部600は、それぞれのプローブ524に、情報記録のための、電圧及び電流の少なくともいずれかを供給する。そして、記録層13は、プローブ524を介して与えられた電圧及び電流によって、高抵抗状態と低抵抗状態との間を遷移する。また、駆動部600は、記録層13に記録された高抵抗状態と低抵抗状態とを検出し、記録された情報を読み出す。

[0144] このような構成の不揮発性記憶装置250においては、記録層13として、第1～第3の実施形態で説明した不揮発性記憶素子のいずれかの記録層13を用いることができる。また、電極521として、第1～第3の実施形態で説明した不揮発性記憶素子のいずれかの上部電極14または下部電極12を用いることができる。すなわち、記録層13及び電極521として、第1～第3の実施形態で説明した不揮発性記憶素子のいずれかを用いることができる。

[0145] すなわち、本実施形態に係る不揮発性記憶装置250は、第1～第3の実施形態で説明した不揮発性記憶素子のいずれかと、前記不揮発性記憶素子の記録層13への電圧の印加、及び、記録層13への電流の通電、の少なくともいずれかによって、記録層13に高抵抗状態と低抵抗状態との間を遷移させて情報を記録する駆動部600と、を備える。

[0146] そして、不揮発性記憶装置250は、記録層13及び電極521を含む不揮発性記憶素子に併設されたプローブ524をさらに備え、駆動部600は、プローブ524を介して、不揮発性記憶素子の記録層13の記録単位に対して前記電圧の印加及び前記電流の通電の少なくともいずれかを行う。

[0147] なお、駆動部600は、上記のドライバ515及びXYスキャナ516を含むこともでき、

逆に、駆動部は、上記のドライバ515及びXYスキャナ516に含まれても良い。

[0148] これにより、本実施形態に係るプローブメモリ型の不揮発性記憶装置250においても、既に説明した第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子に関して説明した効果により、繰り返し動作安定性の高い不揮発性記憶装置が提供できる。

[0149] (第6の実施の形態)

本発明の第6の実施の形態は、フラッシュメモリ型の不揮発性記憶装置である。

図21は、本発明の第6の実施形態に係る不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式的断面図である。

図22は、本発明の第6の実施形態に係る不揮発性記憶装置の動作を例示する模式的断面図である。

図21に表したように、本実施形態に係る不揮発性記憶装置260においては、フラッシュメモリ型のメモリセルを有し、このメモリセルは、MIS(metal-insulator-semiconductor)トランジスタから構成される。

[0150] すなわち、半導体基板41の表面領域には、拡散層42が形成される。拡散層42の間のチャンネル領域上には、ゲート絶縁層43が形成される。ゲート絶縁層43上には、本発明の実施形態に係る不揮発性記憶素子44が形成される。不揮発性記憶素子44の上には、コントロールゲート電極45が形成される。

[0151] ここで、不揮発性記憶素子44には、第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子のいずれかを用いることができる。

すなわち、図21では図示しないが、不揮発性記憶素子44は、第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子において説明した記録層13と上部電極14とを有する。さらに、不揮発性記憶素子44は、第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子において説明した下部電極12をさらに有することができる。

[0152] すなわち、本実施形態に係る不揮発性記憶装置260は、第1～第3の実施形態で説明した不揮発性記憶素子の少なくともいずれかと、前記不揮発性記憶素子の記録層13に電圧を印加し、または、電流を通電して、記録層13に前記高抵抗状態と前記低抵抗状態との間を遷移させて情報を記録する駆動部(図示しない)と、を備える。

この場合の駆動部は、コントロールゲート電極45に接続され、駆動部は、コントロー

ルゲート電極45を介して、記録層13への電圧の印加、及び、記録層13への電流の通電、の少なくともいずれかを行う。

[0153] すなわち、本実施形態に係る不揮発性記憶装置260は、ゲート電極(コントロールゲート電極45)とゲート絶縁膜(ゲート絶縁層43)とを有するMISTランジスタをさらに備える。不揮発性記憶素子44は、前記MISTランジスタの前記ゲート電極と前記ゲート絶縁層との間に設けられる。

[0154] なお、上記において、不揮発性記憶素子44の上部電極14及び下部電極12のいずれかは、例えばコントロールゲート電極45と兼用されても良い。

[0155] 半導体基板41は、ウェル領域でも良く、また、半導体基板41と拡散層42とは、互いに逆の導電型を有する。コントロールゲート電極45は、ワード線となり、例えば、導電性ポリシリコンから構成される。

[0156] 図22に表したように、セット(書き込み)動作SOでは、コントロールゲート電極45に電位V1を与え、半導体基板41に電位V2を与える。

電位V1及び電位V2の差は、不揮発性記憶素子44の記録層13が高抵抗状態と低抵抗状態を遷移するのに十分な大きさである。ただし、電位の差の極性は、特に、限定されない。すなわち、 $V1 > V2$ 、及び、 $V1 < V2$ のいずれでも良い。

[0157] 例えば、初期状態(リセット状態)において、記録層13が高抵抗状態相HRであると仮定すると、実質的にゲート絶縁層43が厚くなったことになるため、メモリセル(MISTランジスタ)の閾値は、高くなる。

[0158] この状態から電位V1、V2を与えて記録層13を低抵抗状態相LRに変化させると、実質的にゲート絶縁層43が薄くなったことになるため、メモリセル(MISTランジスタ)の閾値は、低くなる。

[0159] なお、電位V2は、半導体基板41に与えたが、これに代えて、メモリセルのチャネル領域に拡散層42から電位V2を転送するようにしても良い。

なお、同図において、矢印Aeは電子の移動を表し、矢印Aiはイオンの移動を表している。

[0160] 一方、リセット(消去)動作ROでは、コントロールゲート電極45に電位V1'を与え、拡散層42の一方に電位V3を与え、拡散層42の他方に電位V4($< V3$)を与える。

電位 $V1'$ は、セット状態のメモリセルの閾値を越える値にする。

[0161] この時、メモリセルは、オンになり、電子が拡散層42の他方から一方に向かって流れると共に、ホットエレクトロンが発生する。このホットエレクトロンは、ゲート絶縁層43を介して記録層13に注入されるため、記録層13の温度が上昇する。

[0162] これにより、記録層13は、低抵抗状態相LRから高抵抗状態相に変化するため、実質的にゲート絶縁層43が厚くなったことになり、メモリセル(MISTランジスタ)の閾値は、高くなる。

[0163] このように、フラッシュメモリと類似した原理により、メモリセルの閾値を変えることができ、不揮発性記憶装置として利用できる。

この時、本実施形態に係る不揮発性記憶装置260においては、不揮発性記憶素子44として第1～第3の実施形態で説明した不揮発性記憶素子のいずれかを用いているので、繰り返し安定動作可能な不揮発性の不揮発性記憶装置を提供できる。

[0164] 図23は、本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式図である。

図24は、本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

すなわち、本実施形態に係る別の不揮発性記憶装置261は、NAND型フラッシュメモリであり、図23は、NANDセルユニット261c及びそれに接続された駆動部600を例示しており、図24は、NANDセルユニット261cの構造を例示している。

[0165] 図23及び図24に表したように、P型半導体基板41a内には、N型ウェル領域41b及びP型ウェル領域41cが形成される。P型ウェル領域41c内に、NANDセルユニット261cが形成される。

NANDセルユニット261cは、直列接続される複数のメモリセルMCからなるNANDストリングと、その両端に1つずつ接続される合計2つのセレクトゲートランジスタSTとから構成される。

[0166] メモリセルMC及びセレクトゲートランジスタSTは、同じ構造を有する。具体的には、これらは、N型拡散層42と、N型拡散層42の間のチャネル領域上のゲート絶縁層43と、ゲート絶縁層43上の不揮発性記憶素子44と、不揮発性記憶素子44の上のコ

ントロールゲート電極45(CG)とから構成される。

[0167] そして、各コントロールゲート電極45(CG)は、駆動部600に電氣的に接続される。なお、駆動部600は、NANDセルユニット261cが設けられる基板に設けられても良く、それとは別の基板に設けられても良い。

[0168] そして、不揮発性記憶素子44には、第1～第3の実施形態に係る不揮発性記憶素子の少なくともいずれかが用いられる。すなわち、これらの図には図示しないが、不揮発性記憶素子44には、第1～第3の実施形態で説明した記録層13、及び、上部電極14及び下部電極の少なくともいずれか、が設けられている。

[0169] メモリセルMCである不揮発性記憶素子44の記録層13の状態(高抵抗状態相HR及び低抵抗状態相LR)は、上述の基本動作により変化させることが可能である。これに対し、セレクトゲートトランジスタSTの記録層13は、セット状態、すなわち、低抵抗状態相LRに固定される。

[0170] セレクトゲートトランジスタSTの1つは、ソース線SLに接続され、他の1つは、ビット線BLに接続される。

セット(書き込み)動作SOの前には、NANDセルユニット261c内の全てのメモリセルは、リセット状態(抵抗大)になっているものとする。

セット(書き込み)動作SOにおいては、ソース線SL側のメモリセルMCからビット線BL側のメモリセルに向かって1つずつ順番に行われる。

選択されたワード線(コントロールゲート電極)WLに書き込み電位として V_1 (正電位)を与え、非選択のワード線WLに転送電位(メモリセルMCがオンになる電位)として V_{pass} を与える。

ソース線SL側のセレクトゲートトランジスタSTをオフ、ビット線BL側のセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、ビット線BLから選択されたメモリセルMCのチャネル領域にプログラムデータを転送する。

[0171] 例えば、プログラムデータが“1”の時は、選択されたメモリセルMCのチャネル領域に書き込み禁止電位(例えば、 V_1 と同じ程度の電位)を転送し、選択されたメモリセルMCの記録層13の抵抗値が高い状態から低い状態に変化しないようにする。

[0172] また、プログラムデータが“0”の時は、選択されたメモリセルMCのチャネル領域に

V2(<V1)を転送し、選択されたメモリセルMCの記録層13の抵抗値を高い状態から低い状態に変化させる。

[0173] 一方、リセット(消去)動作ROでは、例えば、全てのワード線(コントロールゲート電極)WLにV1'を与え、NANDセルユニット261c内の全てのメモリセルMCをオンにする。また、2つのセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、ビット線BLにV3を与え、ソース線SLにV4(<V3)を与える。

[0174] この時、ホットエレクトロンがNANDセルユニット261c内の全てのメモリセルMCの記録層13に注入されるため、NANDセルユニット261c内の全てのメモリセルMCに対して一括してリセット動作が実行される。

[0175] 読み出し動作は、選択されたワード線(コントロールゲート電極)WLに読み出し電位(正電位)を与え、非選択のワード線(コントロールゲート電極)WLには、メモリセルMCがデータ“0”、“1”によらず必ずオンになる電位を与える。

また、2つのセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、NANDストリングに読み出し電流を供給する。

選択されたメモリセルMCは、読み出し電位が印加されると、それに記憶されたデータの値に応じてオンまたはオフになるため、例えば、読み出し電流の変化を検出することにより、データを読み出すことができる。

[0176] なお、図24に例示した構造では、セレクトゲートトランジスタSTは、メモリセルMCと同じ構造を有しているが、以下のように変形しても良い。

図25は、本発明の第6の実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

図25に表したように、本実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置262では、セレクトゲートトランジスタSTについては、記録層を形成せずに、通常のMISトランジスタとすることも可能である。

[0177] 図26は、本発明の第6の実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

図26に表したように、本実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置263では、NANDストリングを構成する複数のメモリセルMCのゲート絶縁層がP型半導体層47

に置き換えられている。

- [0178] 高集積化が進み、メモリセルMCが微細化されると、電圧を与えていない状態で、P型半導体層47は、空乏層で満たされることになる。

セット(書き込み)動作SOにおいては、選択されたメモリセルMCのコントロールゲート電極45に正の書き込み電位(例えば、3.5V)を与え、かつ、非選択のメモリセルMCのコントロールゲート電極45に正の転送電位(例えば、1V)を与える。

この時、NANDストリング内の複数のメモリセルMCのP型ウェル領域41cの表面がP型からN型に反転し、チャンネルが形成される。

- [0179] そこで、上述したように、ビット線BL側のセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、ビット線BLから選択されたメモリセルMCのチャンネル領域にプログラムデータ“0”を転送すれば、セット動作を行うことができる。

- [0180] 一方、リセット(消去)動作ROにおいては、例えば、全てのコントロールゲート電極45に負の消去電位(例えば、-3.5V)を与え、P型ウェル領域41c及びP型半導体層47に接地電位(0V)を与えれば、NANDストリングを構成する全てのメモリセルMCに対して一括して行うことができる。

- [0181] 読み出し時には、選択されたメモリセルMCのコントロールゲート電極45に正の読み出し電位(例えば、0.5V)を与え、かつ、非選択のメモリセルMCのコントロールゲート電極45に、メモリセルMCがデータ“0”、“1”によらず必ずオンになる転送電位(例えば、1V)を与える。

ただし、“1”状態のメモリセルMCの閾値電圧 $V_{th}“1”$ については、 $0V < V_{th}“1” < 0.5V$ の範囲内にあるものとし、“0”状態のメモリセルMCの閾値電圧 $V_{th}“0”$ は、 $0.5V < V_{th}“0” < 1V$ の範囲内にあるものとする。

また、2つのセレクトゲートトランジスタSTをオンにし、NANDストリングに読み出し電流を供給する。

このような状態にすれば、選択されたメモリセルMCに記憶されたデータの値に応じてNANDストリングに流れる電流量が変わるため、この変化を検出することにより、データを読み出すことができる。

- [0182] なお、この変形例においては、P型半導体層47のホールドープ量がP型ウェル領

域41cのそれよりも多く、かつ、P型半導体層47のフェルミレベルがP型ウェル領域41cのそれよりも0.5V程度深くなっていることが望ましい。

これは、コントロールゲート電極45に正の電位を与えた時に、N型拡散層42間のP型ウェル領域41cの表面部分からP型からN型への反転が開始し、チャンネルが形成されるようにするためである。

このようにすることで、例えば、書き込み時には、非選択のメモリセルMCのチャンネルは、P型ウェル領域41cとP型半導体層47の界面のみに形成され、読み出し時には、NANDストリング内の複数のメモリセルMCのチャンネルは、P型ウェル領域41cとP型半導体層47の界面のみに形成される。

つまり、メモリセルMCに用いられる不揮発性記憶素子44の記録層13が低抵抗状態相LRであっても、拡散層42とコントロールゲート電極45とが短絡することはない。

[0183] 図27は、本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式図である。

図28は、本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

すなわち、本実施形態に係る別の不揮発性記憶装置264は、NOR型フラッシュメモリであり、図27は、NORセルユニット264c及びそれに接続された駆動部600を例示しており、図28は、NORセルユニット264cの構造を例示している。

[0184] 図27及び図28に表したように、P型半導体基板41a内には、N型ウェル領域41b及びP型ウェル領域41cが形成される。P型ウェル領域41c内に、NORセルが形成される。

NORセルは、ビット線BLとソース線SLとの間に接続される1つのメモリセル(MISトランジスタ)MCから構成される。

メモリセルMCは、N型拡散層42と、N型拡散層42の間のチャンネル領域上のゲート絶縁層43と、ゲート絶縁層43上の不揮発性記憶素子44と、不揮発性記憶素子44の上のコントロールゲート電極45とから構成される。

[0185] そして、各コントロールゲート電極45(CG)は、駆動部600に電氣的に接続される。なお、駆動部600は、NORセルユニット264cが設けられる基板に設けられても良く、

それとは別の基板に設けられても良い。

[0186] メモリセルMCに用いられる不揮発性記憶素子44の記録層13の状態(高抵抗状態相HR及び低抵抗状態相LR)は、上述の基本動作により変化させることが可能である。

[0187] 図29は、本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部の構成を例示する模式図である。

図30は、本発明の第6の実施形態に係る別の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

すなわち、本実施形態に係る別の不揮発性記憶装置265は、2トラ型フラッシュメモリであり、図29は、2トラセルユニット265c及びそれに接続された駆動部600を例示しており、図30は、2トラセルユニット265cの構造を例示している。

[0188] 図29及び図30に表したように、2トラセルユニット265cは、NANDセルユニットの特徴とNORセルの特徴とを併せ持ったセル構造である。

[0189] P型半導体基板41a内には、N型ウェル領域41b及びP型ウェル領域41cが形成される。P型ウェル領域41c内に、2トラセルユニット265cが形成される。

[0190] 2トラセルユニット265cは、直列接続される1つのメモリセルMCと1つのセレクトゲートトランジスタSTとから構成される。

メモリセルMC及びセレクトゲートトランジスタSTは、同じ構造を有する。具体的には、これらは、N型拡散層42と、N型拡散層42の間のチャネル領域上のゲート絶縁層43と、ゲート絶縁層43上の不揮発性記憶素子44と、不揮発性記憶素子44の上のコントロールゲート電極45とから構成される。

[0191] そして、各コントロールゲート電極45(CG)は、駆動部600に電氣的に接続される。なお、駆動部600は、2トラセルユニット265cが設けられる基板に設けられても良く、それとは別の基板に設けられても良い。

[0192] メモリセルMCに用いられる不揮発性記憶素子44の記録層13の状態(高抵抗状態相HR及び低抵抗状態相LR)は、上述の基本動作により変化させることが可能である。これに対し、セレクトゲートトランジスタSTの記録層13は、セット状態、すなわち、低抵抗状態相LRに固定される。

[0193] セレクトゲートトランジスタSTは、ソース線SLに接続され、メモリセルMCは、ビット線BLに接続される。

[0194] メモリセルMCに用いられる不揮発性記憶素子44の記録層13状態(高抵抗状態相HR及び低抵抗状態相LR)は、上述の基本動作により変化させることが可能である。

[0195] なお、図30に例示した構造では、セレクトゲートトランジスタSTは、メモリセルMCと同じ構造を有しているが、以下のように変形しても良い。

図31は、本発明の第6の実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置の要部を例示する模式的断面図である。

図31に表したように、本実施形態に係る変形例の不揮発性記憶装置266では、セレクトゲートトランジスタSTについては、不揮発性記憶素子44を形成せずに、通常MISトランジスタとすることも可能である。

[0196] 以上、具体例を参照しつつ、本発明の実施の形態について説明した。しかし、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。例えば、不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置を構成する各要素の具体的な構成に関しては、当業者が公知の範囲から適宜選択することにより本発明を同様に実施し、同様の効果を得ることができる限り、本発明の範囲に包含される。

また、各具体例のいずれか2つ以上の要素を技術的に可能な範囲で組み合わせたものも、本発明の要旨を包含する限り本発明の範囲に含まれる。

[0197] その他、本発明の実施の形態として上述した不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置を基にして、当業者が適宜設計変更して実施し得る全ての不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置も、本発明の要旨を包含する限り、本発明の範囲に属する。

[0198] その他、本発明の思想の範疇において、当業者であれば、各種の変更例及び修正例に想到し得るものであり、それら変更例及び修正例についても本発明の範囲に属するものと了解される。

産業上の利用可能性

[0199] 本発明によれば、繰り返し動作安定性の高い不揮発性記憶素子及び不揮発性記憶装置が提供される。

請求の範囲

- [1] 典型元素と、
遷移元素と、
酸素と、
を含み、高抵抗状態と低抵抗状態との間を可逆的に遷移することによって情報を記録することが可能な記録層と、
前記記録層と隣接して設けられ、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなり、前記記録層における前記典型元素の濃度よりも低い濃度で前記典型元素を含み、導電性を有する第1層と、
を備えたことを特徴とする不揮発性記憶素子。
- [2] 前記第1層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第1層との間の第1界面に近い領域の方が、前記第1界面から遠い領域よりも高いことを特徴とする請求項1記載の不揮発性記憶素子。
- [3] 前記第1層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第1層との間の第1界面に近い近傍領域の方が、前記第1界面から遠い中間領域よりも高く、前記第1界面から前記中間領域よりもさらに遠い遠隔領域では、前記中間領域よりも高いことを特徴とする請求項1記載の不揮発性記憶素子。
- [4] 前記第1層における前記典型元素の濃度は、2原子百分率以上、30原子百分率以下であることを特徴とする請求項1記載の不揮発性記憶素子。
- [5] 前記記録層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第1層との間の第1界面に近い部分の方が、前記第1界面から遠い部分よりも低いことを特徴とする請求項1記載の不揮発性記憶素子。
- [6] 前記第1層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第1層との間の第1界面に近い領域の方が、前記第1界面から遠い領域よりも高いことを特徴とする請求項5記載の不揮発性記憶素子。
- [7] 前記第1層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第1層との間の第1界面に近い近傍領域の方が、前記第1界面から遠い中間領域よりも高く、前記第1界面から前記中間領域よりもさらに遠い遠隔領域では、前記中間領域よりも高いこと

を特徴とする請求項5記載の不揮発性記憶素子。

- [8] 前記記録層の前記第1層とは反対の側に隣接して設けられ、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなり、前記記録層における前記典型元素の濃度よりも低い濃度で前記典型元素を含む第2層をさらに備えたことを特徴とする請求項1記載の不揮発性記憶素子。
- [9] 前記第2層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第2層との間の第2界面に近い領域の方が、前記第2界面から遠い領域よりも高いことを特徴とする請求項8記載の不揮発性記憶素子。
- [10] 前記第2層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第2層との間の第2界面に近い近傍領域の方が、前記第2界面から遠い中間領域よりも高く、前記第2界面から前記中間領域よりもさらに遠い遠隔領域では、前記中間領域よりも高いことを特徴とする請求項8記載の不揮発性記憶素子。
- [11] 前記記録層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第2層との間の第2界面に近い部分の方が、前記第2界面から遠い部分よりも低いことを特徴とする請求項8記載の不揮発性記憶素子。
- [12] 前記第1層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第1層との間の第1界面に近い領域の方が、前記第1界面から遠い領域よりも高いことを特徴とする請求項11記載の不揮発性記憶素子。
- [13] 前記第1層における前記典型元素の濃度は、前記記録層と前記第1層との間の第1界面に近い近傍領域の方が、前記第1界面から遠い中間領域よりも高く、前記第1界面から前記中間領域よりもさらに遠い遠隔領域では、前記中間領域よりも高いことを特徴とする請求項11記載の不揮発性記憶素子。
- [14] 前記記録層の前記第1層とは反対の側に隣接して設けられ、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物の少なくともいずれかからなる第2層をさらに備え、
前記第1層と前記第2層のいずれかのうち、低い電位が与えられる方における前記典型元素の濃度は、前記いずれかのうちの他方よりも高いことを特徴とする請求項1記載の不揮発性記憶素子。
- [15] 前記記録層は、前記典型元素をAとし、前記遷移元素をBとした時に、 $A_x B_y O_4$ (0.

$1 \leq x \leq 2.2, 1.5 \leq y \leq 2$) で表されるスピネル構造、 $A_x B_y O_2$ ($0.1 \leq x \leq 1.1, 0.9 \leq y \leq 1.1$) で表されるデラフォサイト構造、 $A_x B_y O_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.1, 0.7 \leq y \leq 1.1$) で表されるウルフラマイト構造、及び $A_x B_y O_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.1, 0.9 \leq y \leq 1$) で表されるイルメナイト構造のいずれかを有することを特徴とする請求項1記載の不揮発性記憶素子。

[16] 前記典型元素は、Zn、Cd及びHgよりなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項15記載の不揮発性記憶素子。

[17] 前記遷移元素は、Cr及びMnよりなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項15記載の不揮発性記憶素子。

[18] 前記遷移元素は、Cr及びMnよりなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項16記載の不揮発性記憶素子。

[19] 請求項1記載の不揮発性記憶素子と、

前記不揮発性記憶素子の前記記録層への電圧の印加、及び、前記記録層への電流の通電、の少なくともいずれかによって、前記記録層に前記高抵抗状態と前記低抵抗状態との間を遷移させて情報を記録する駆動部と、

を備えたことを特徴とする不揮発性記憶装置。

[20] 前記不揮発性記憶素子を挟むようにして設けられたワード線及びビット線をさらに備え、

前記駆動部は、前記ワード線及び前記ビット線を介して、前記不揮発性記憶素子の前記記録層への電圧の印加、及び、前記記録層への電流の通電、の少なくともいずれかを行うことを特徴とする請求項19記載の不揮発性記憶装置。

[21] 前記不揮発性記憶素子に併設されたプローブをさらに備え、

前記駆動部は、前記プローブを介して、前記不揮発性記憶素子の前記記録層の記録単位に対して前記電圧の印加及び前記電流の通電の少なくともいずれかを行うことを特徴とする請求項19記載の不揮発性記憶装置。

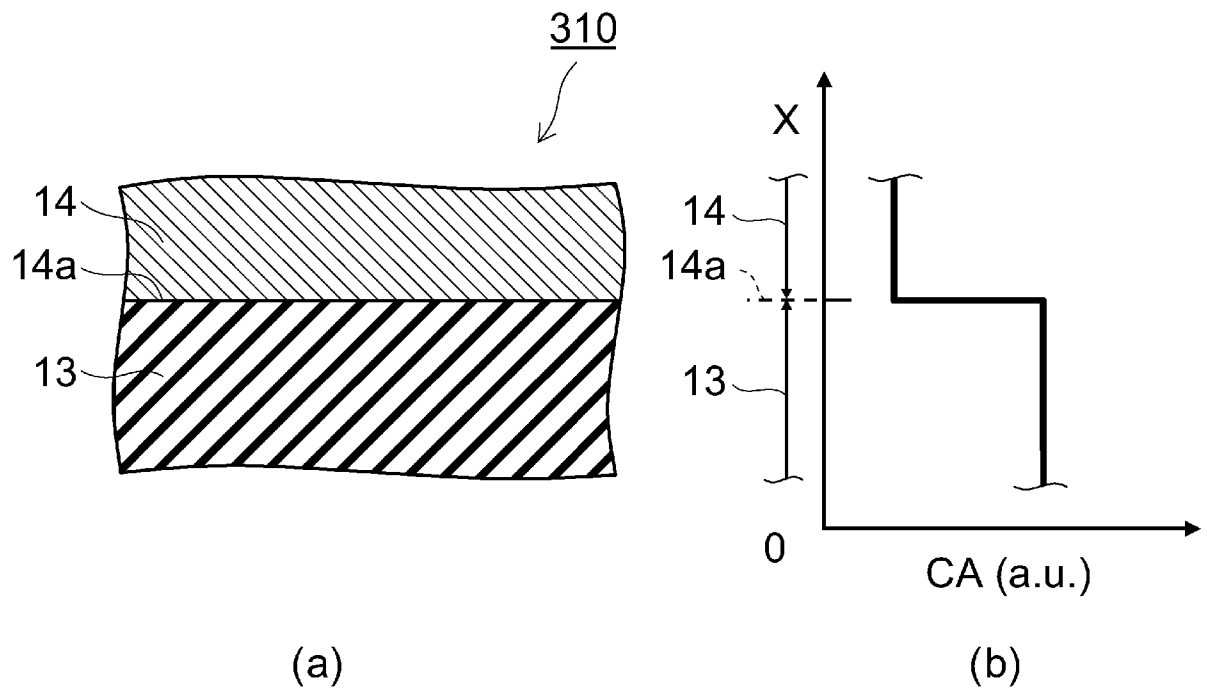
[22] 前記不揮発性記憶素子を挟むゲート電極とゲート絶縁層とを含むMISトランジスタをさらに備え、

前記駆動部は、前記ゲート電極を介して、前記不揮発性記憶素子の前記記録層

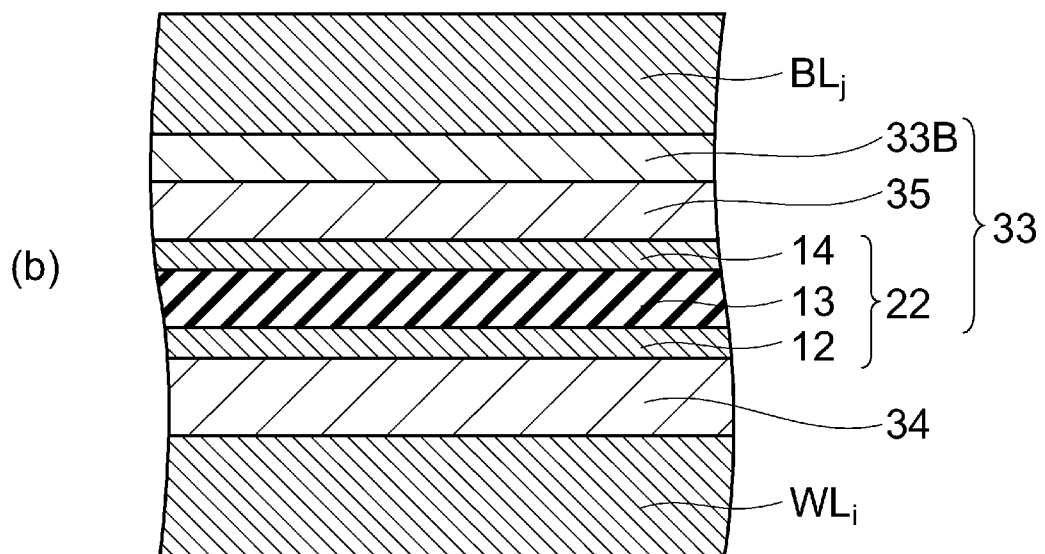
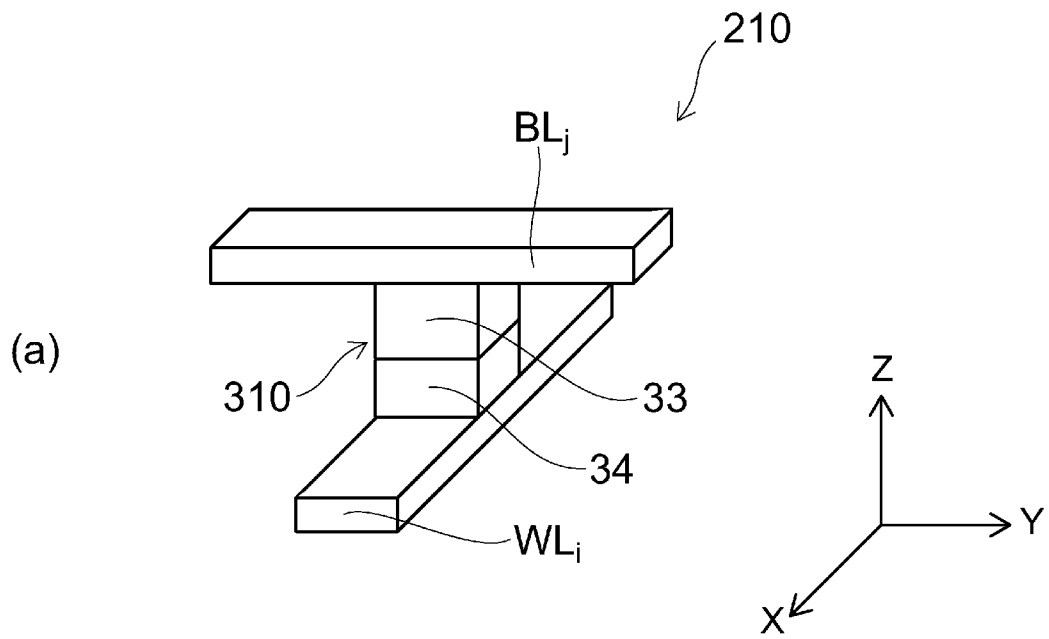
への電圧の印加、及び、前記記録層への電流の通電、の少なくともいずれかを行うことを特徴とする請求項19記載の不揮発性記憶装置。

- [23] 第1導電型半導体基板内に設けられた第1及び第2の第2導電型半導体領域と、
前記第1及び第2の第2導電型半導体領域の間の第1導電型半導体領域と、
前記第1及び第2の第2導電型半導体領域間における導通／非導通を制御するゲート電極と、
をさらに備え、
前記不揮発性記憶素子は、前記ゲート電極と前記第1導電型半導体領域との間に配置され、
前記駆動部は、前記ゲート電極を介して、前記不揮発性記憶素子の前記記録層への電圧の印加、及び、前記記録層への電流の通電、の少なくともいずれかを行うことを特徴とする請求項19記載の不揮発性記憶装置。

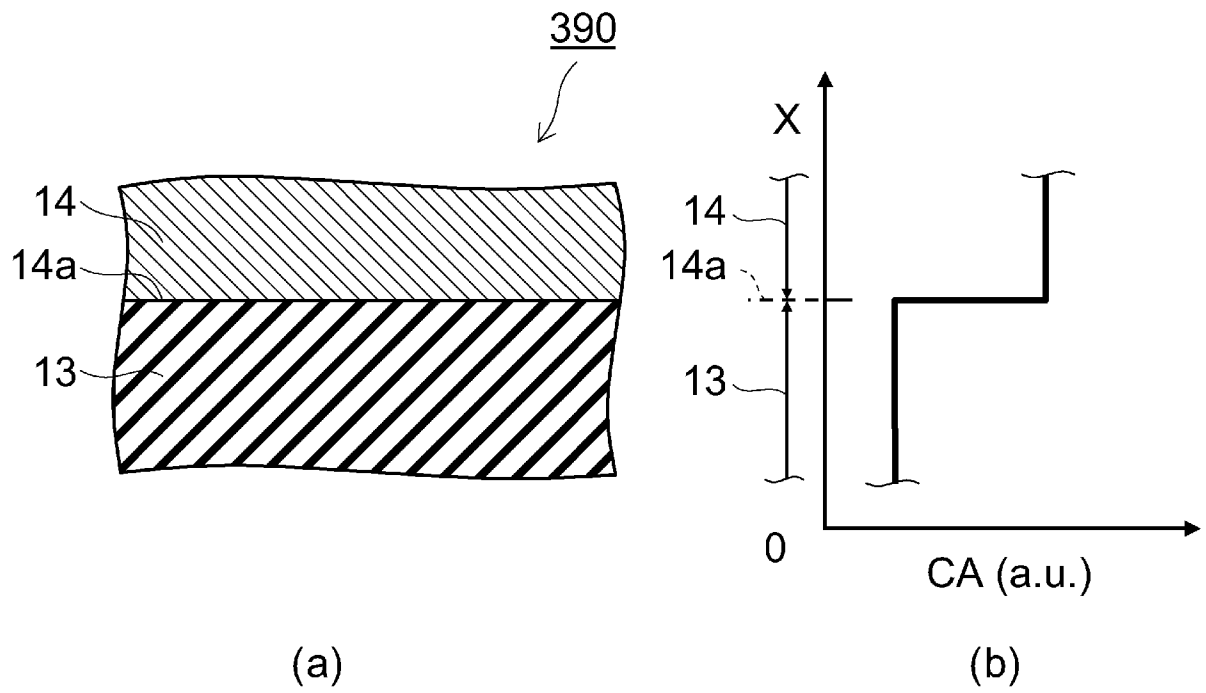
[図1]



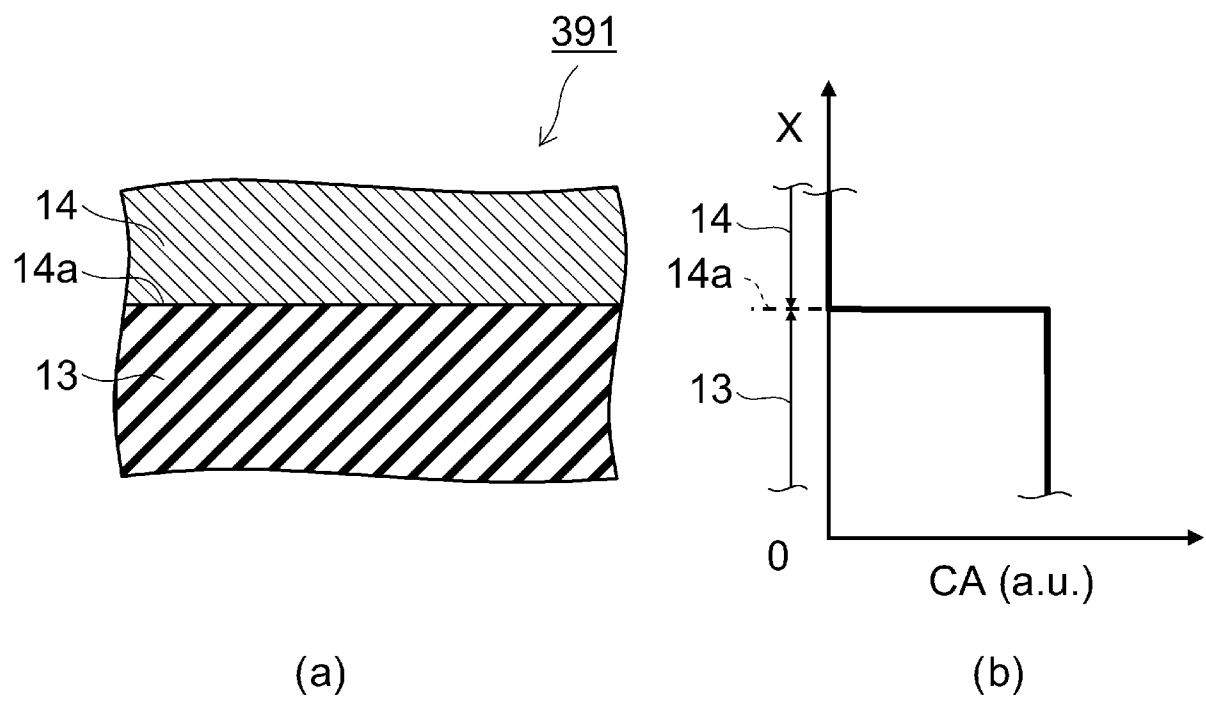
[図2]



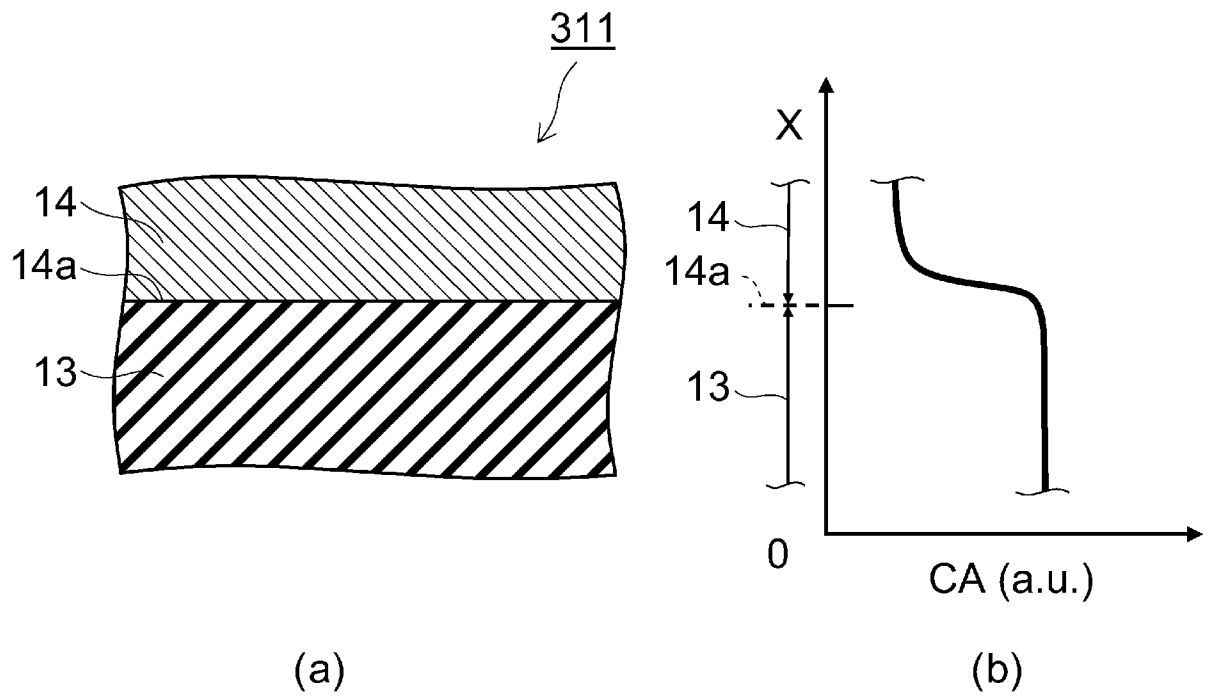
[[図3]]



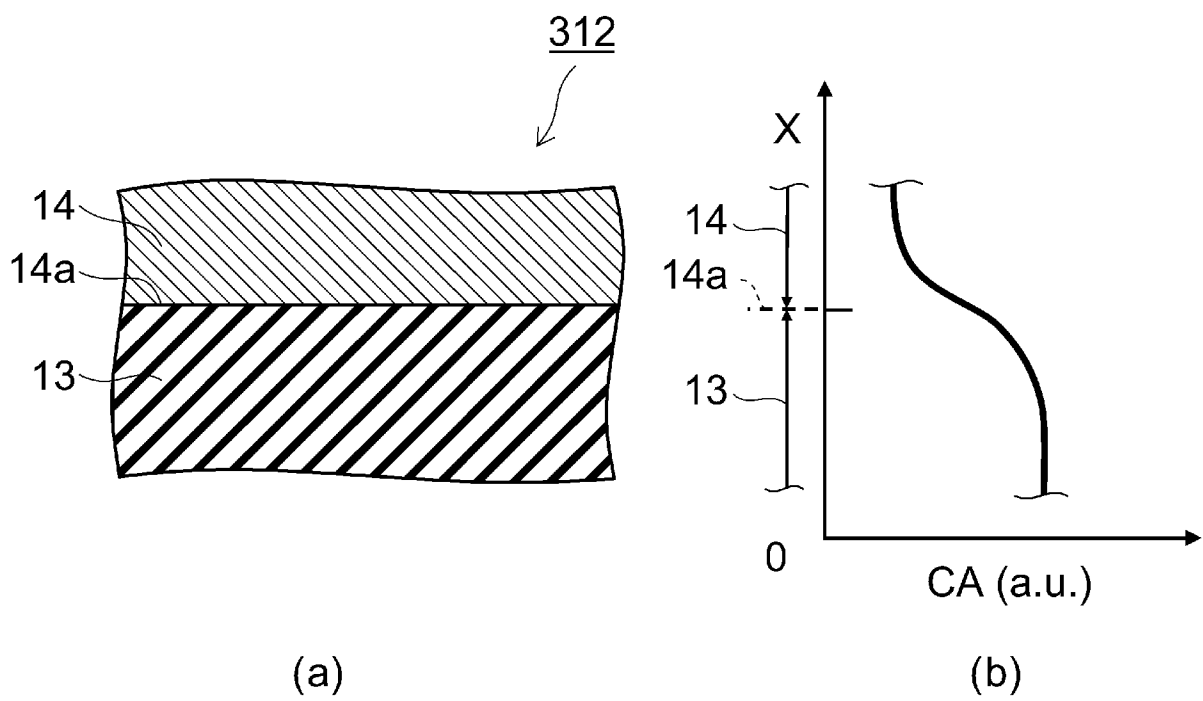
[[図4]]



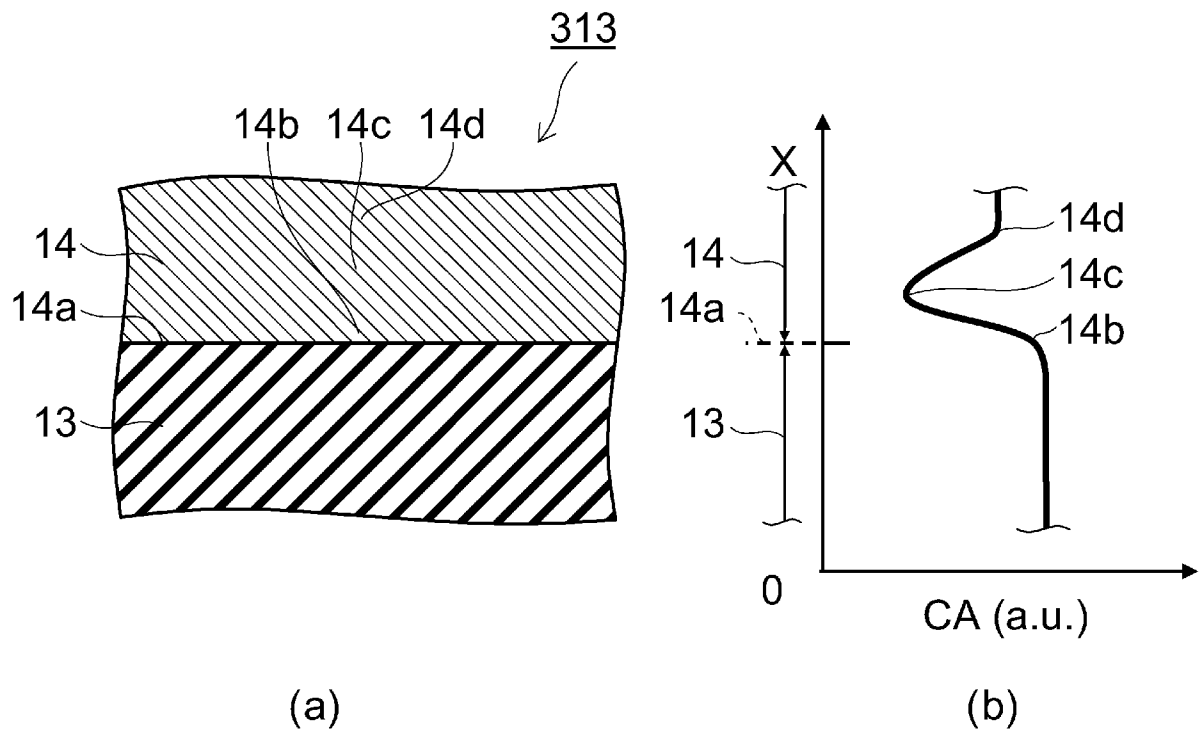
[[図5]]



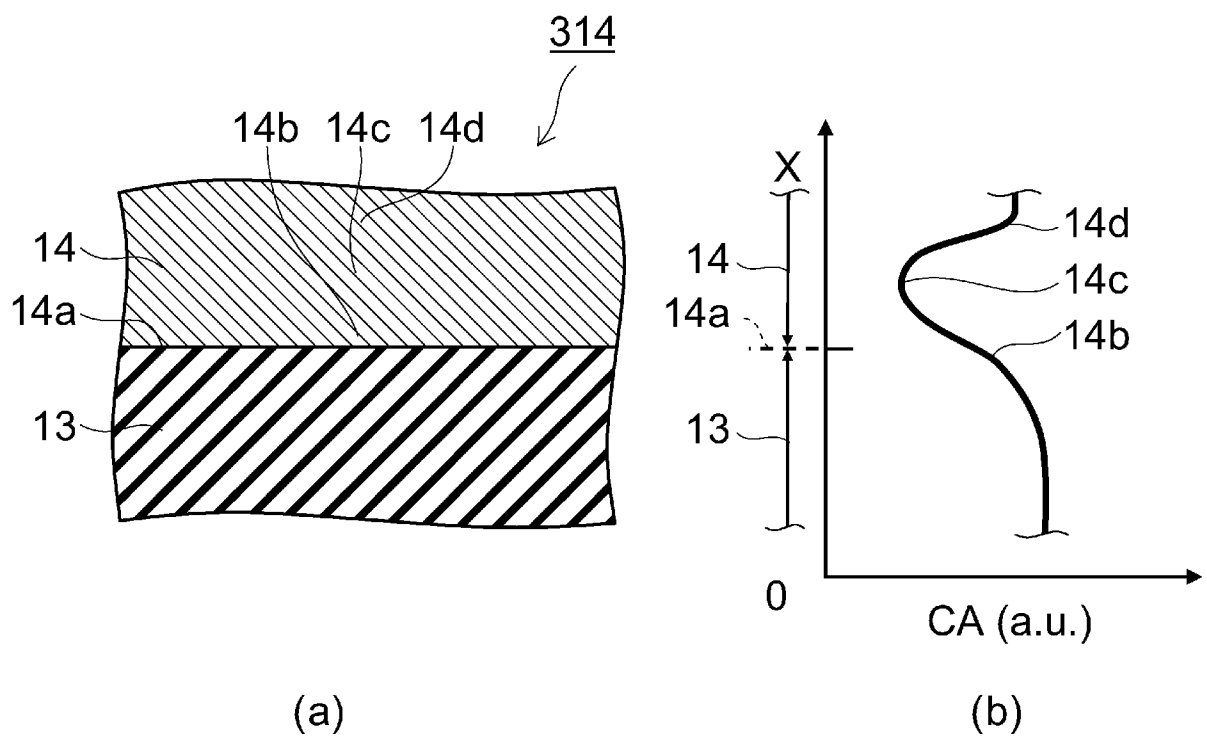
[[図6]]



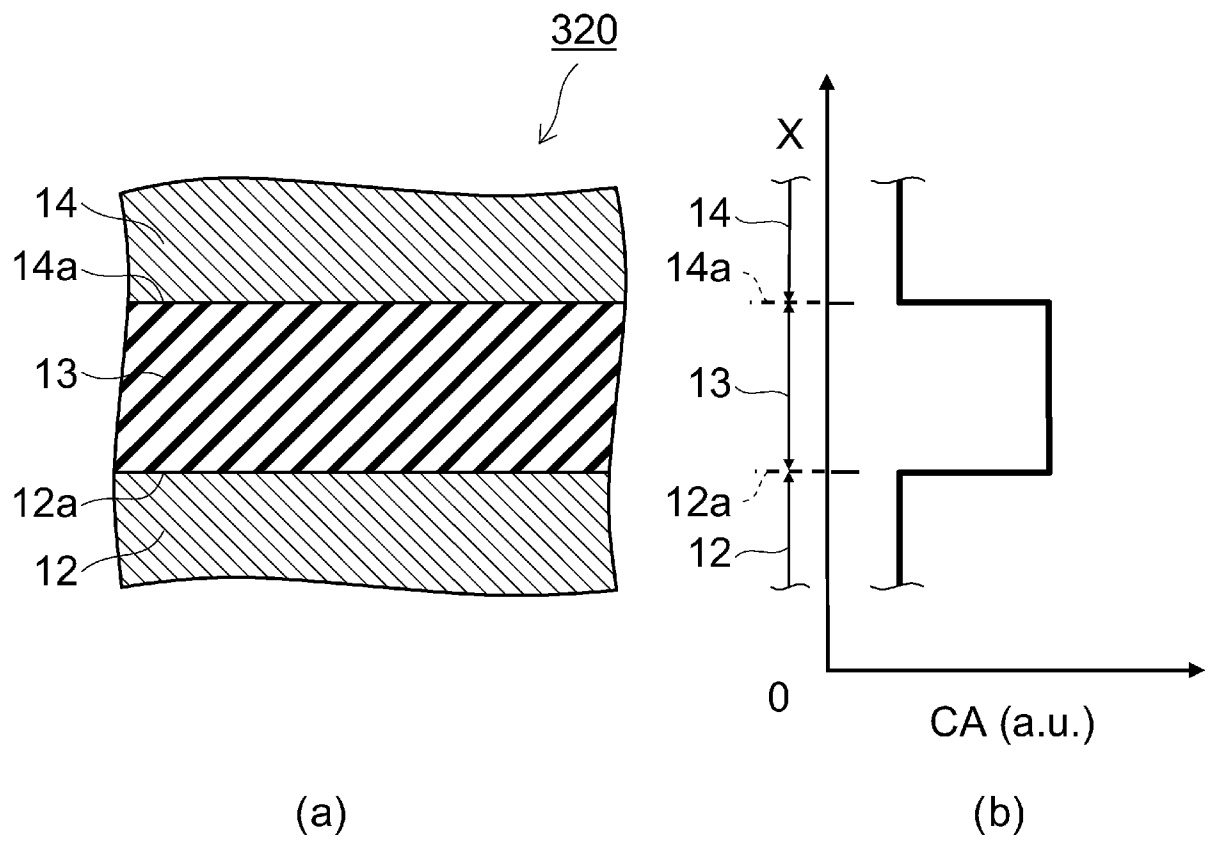
[図7]



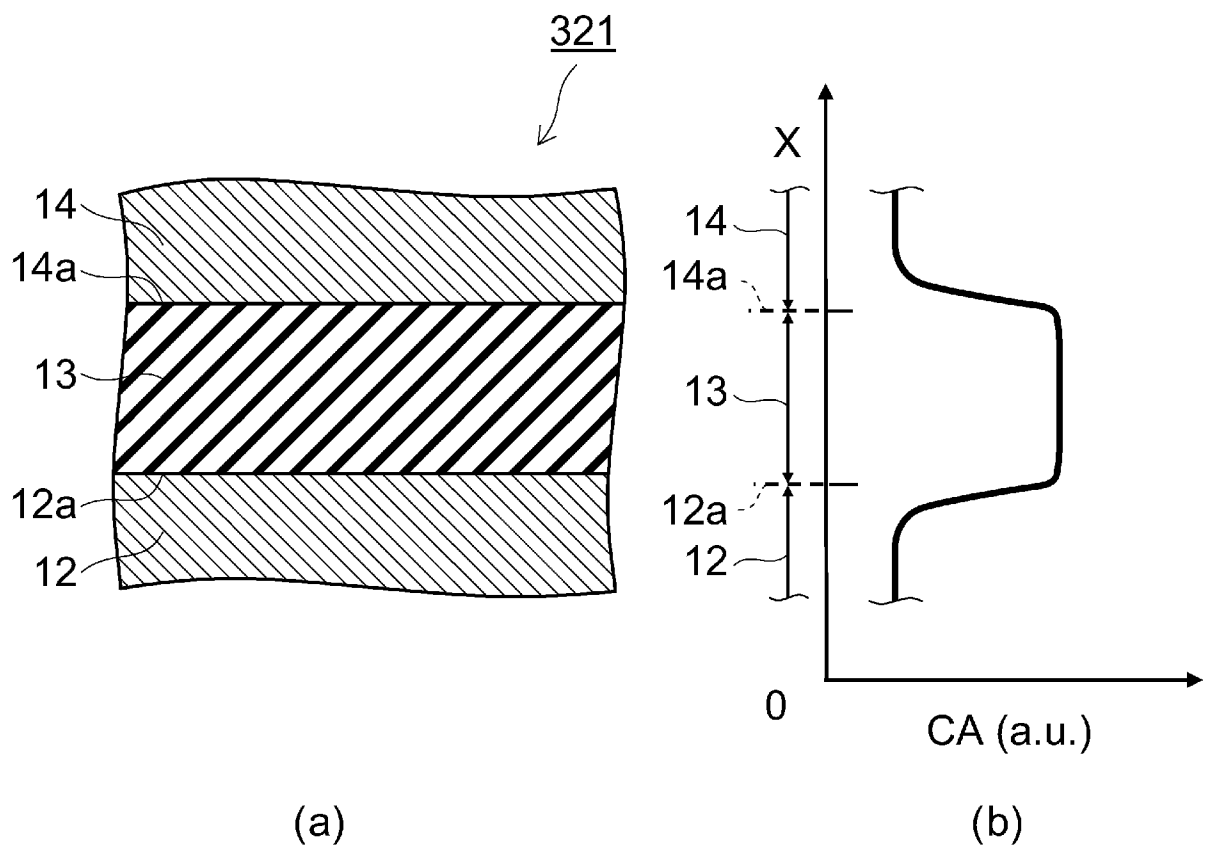
[図8]



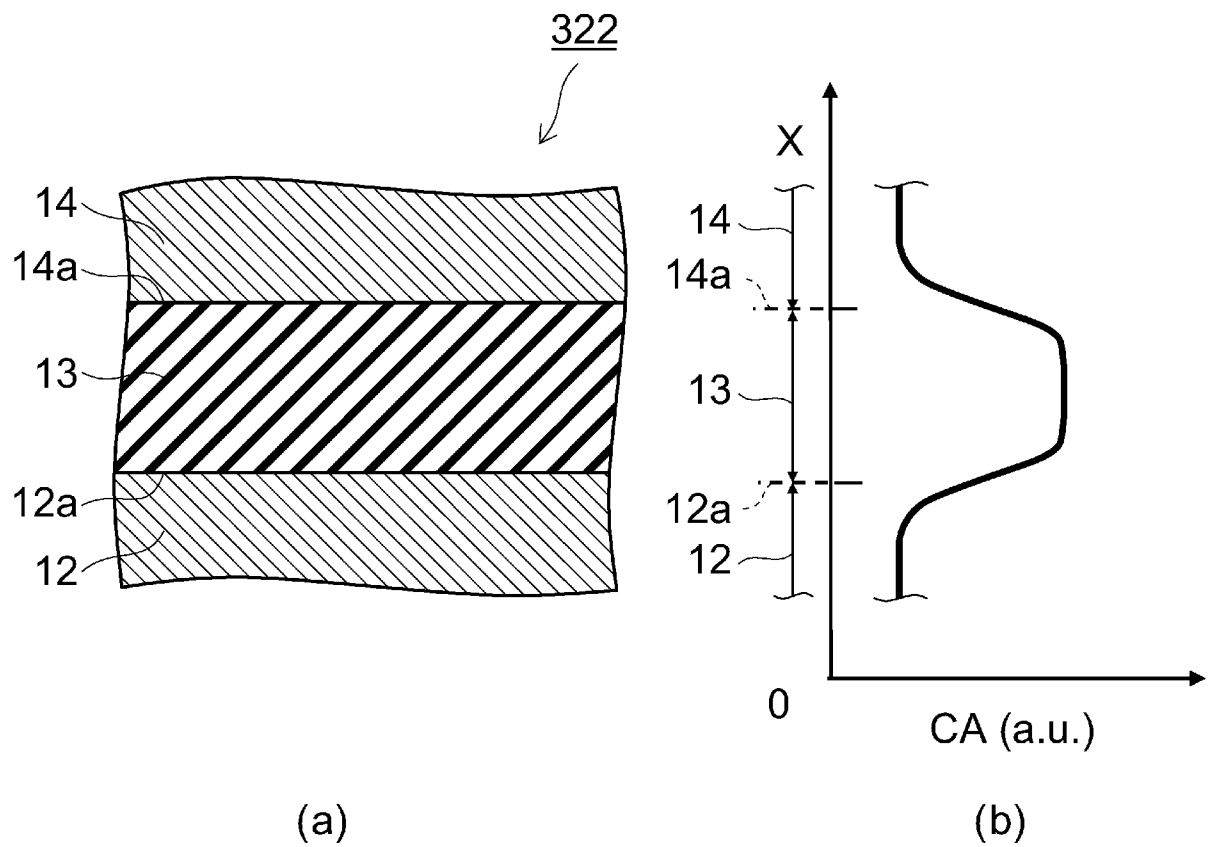
[図9]



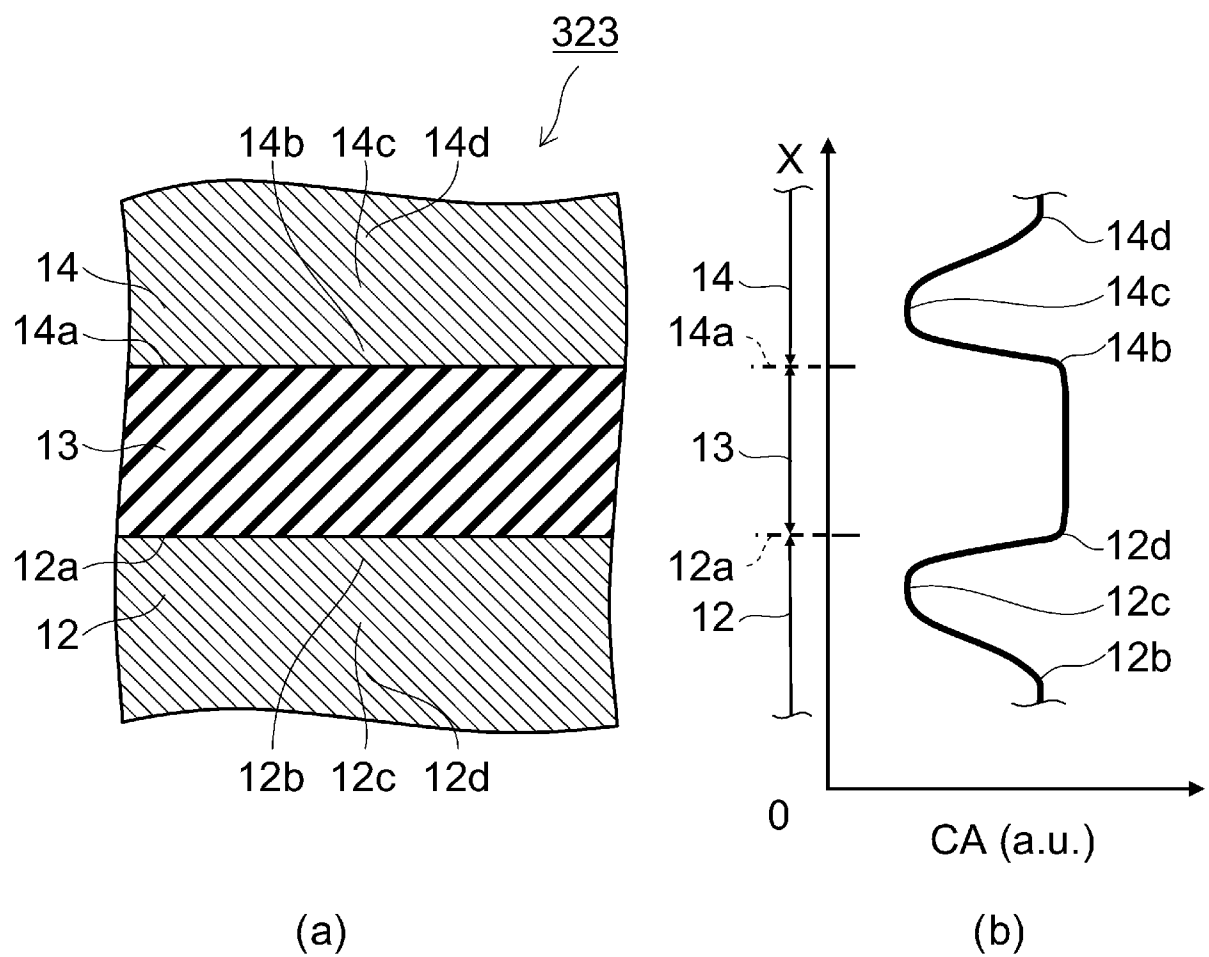
[図10]



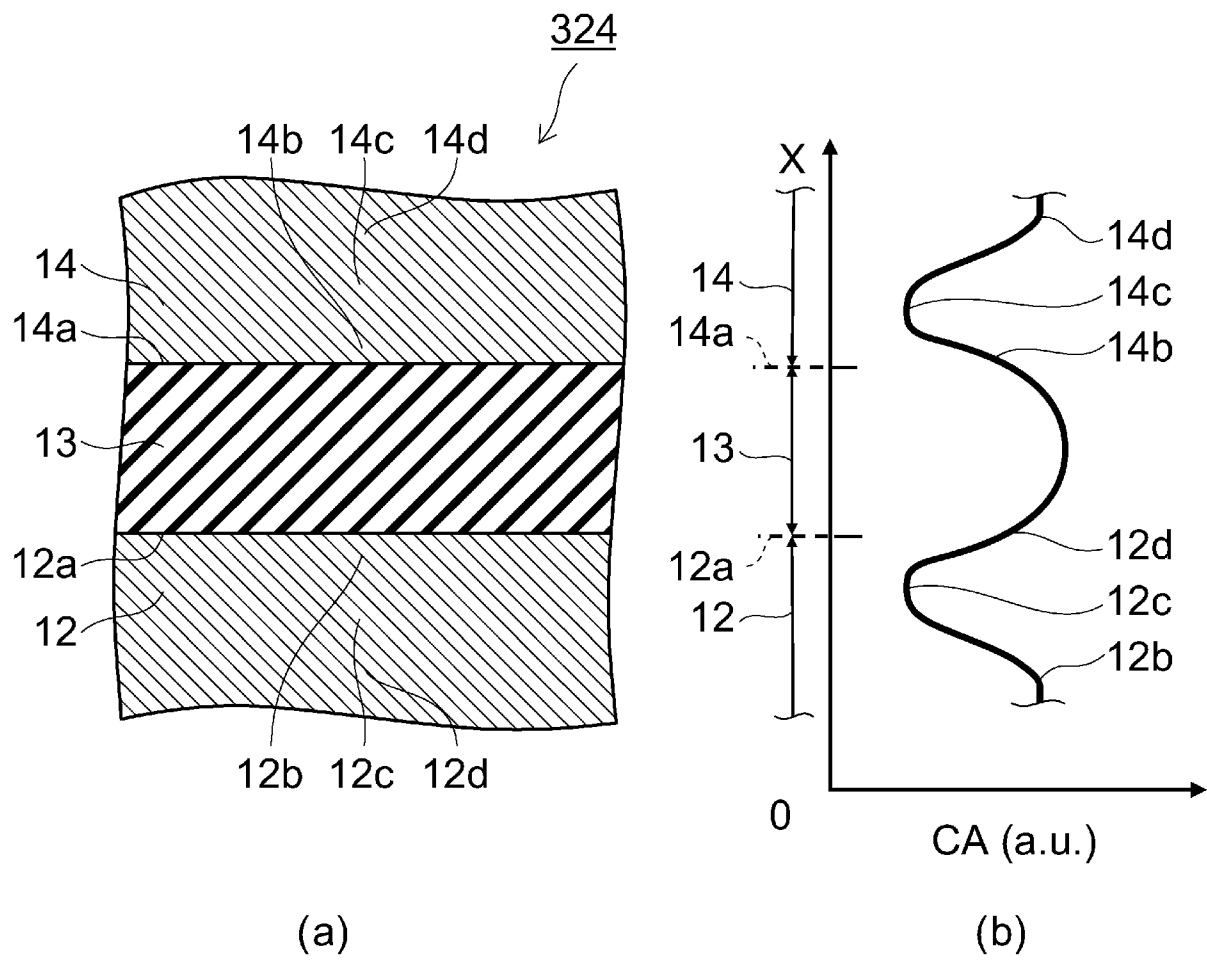
[図11]



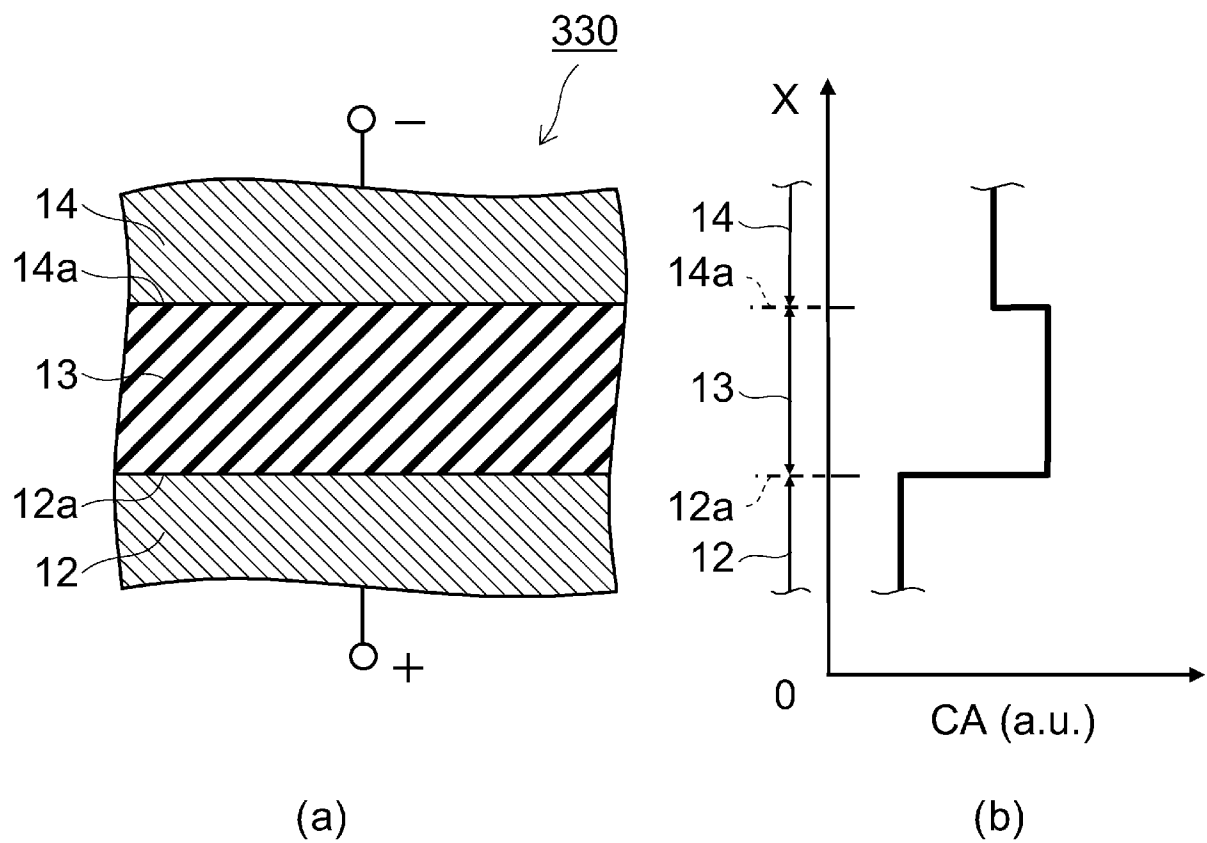
[図12]



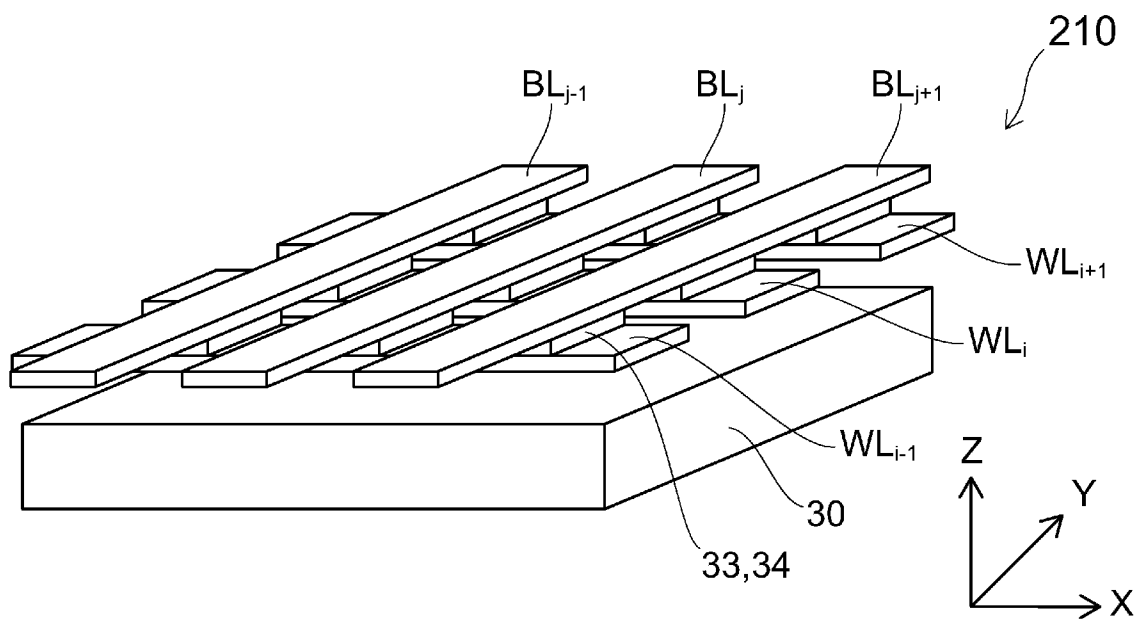
[図13]



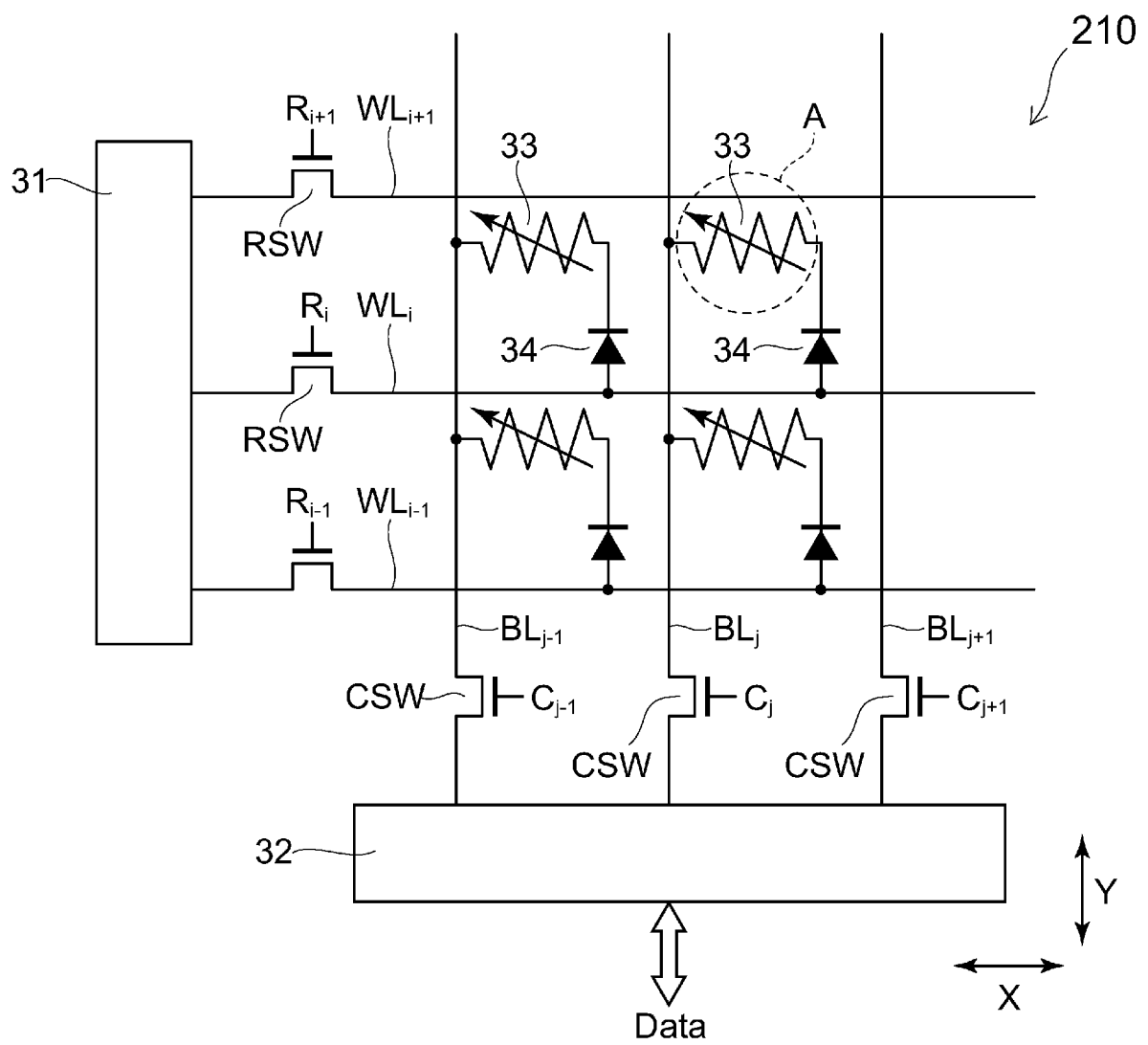
[図14]



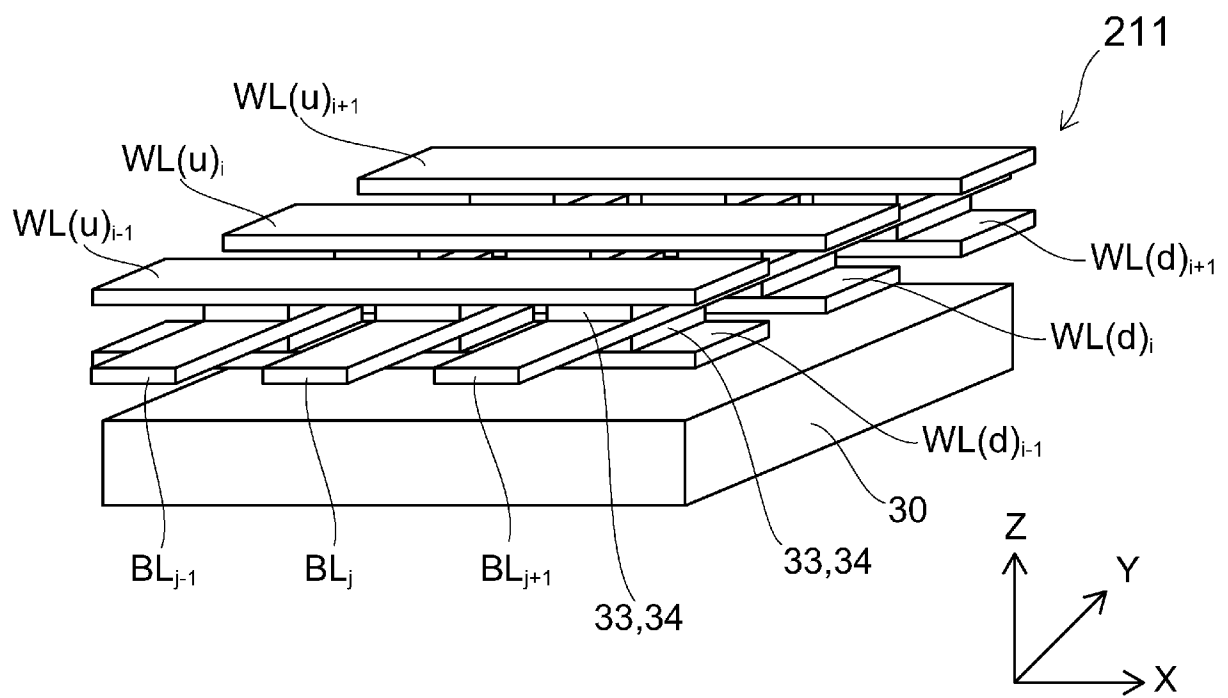
[図15]



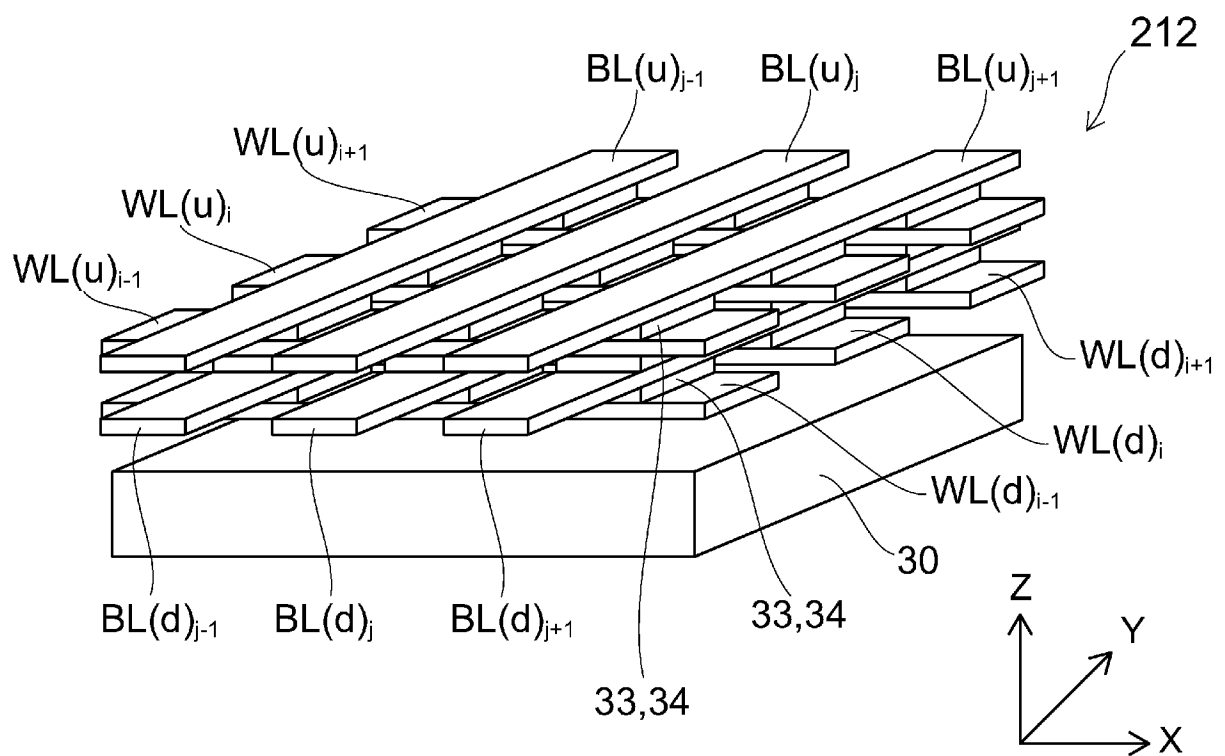
[図16]



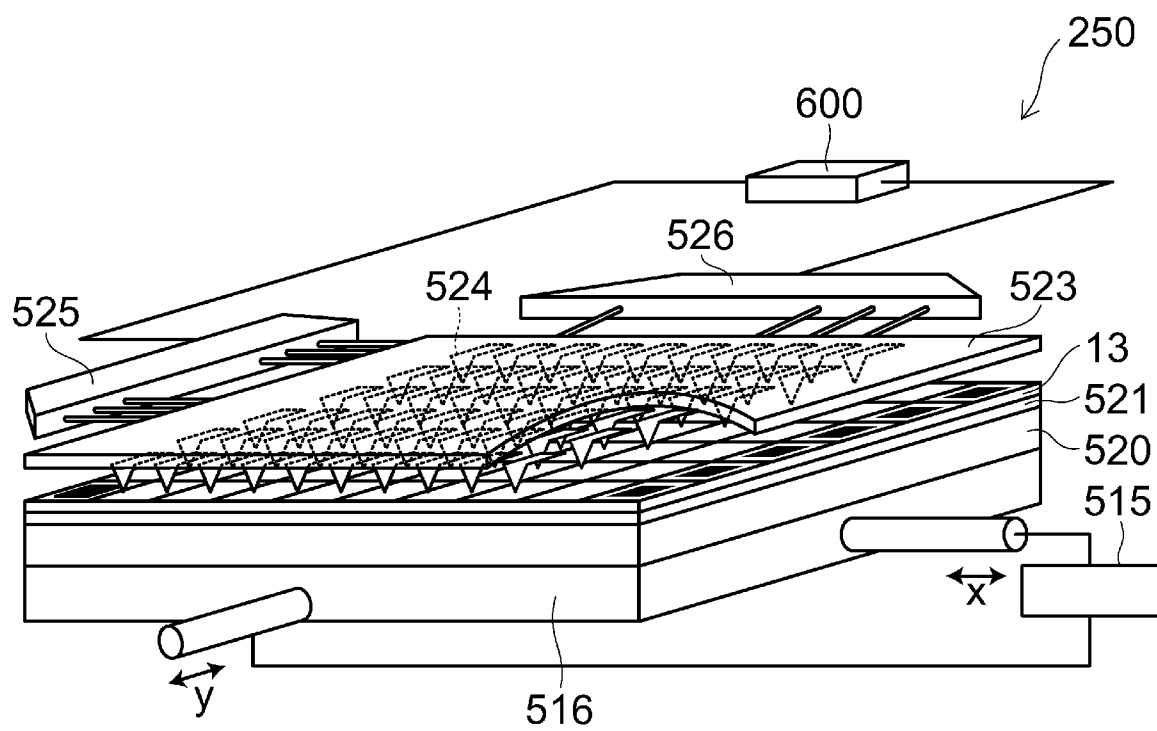
[図17]



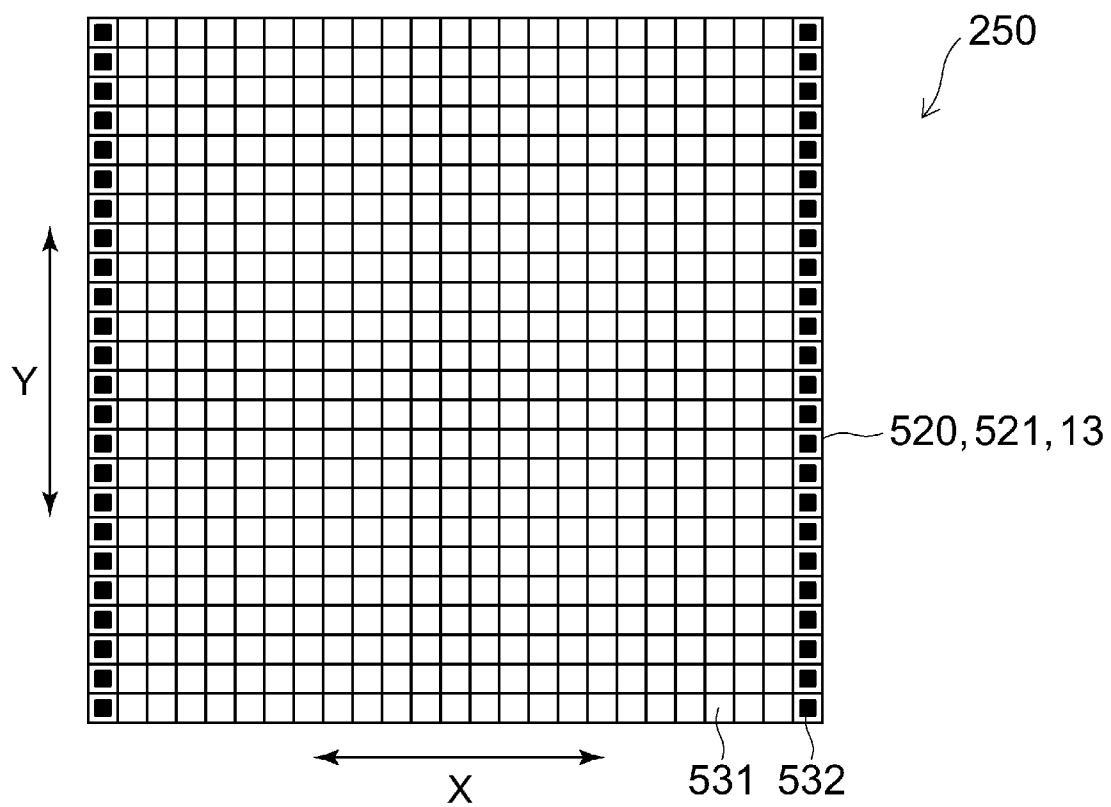
[図18]



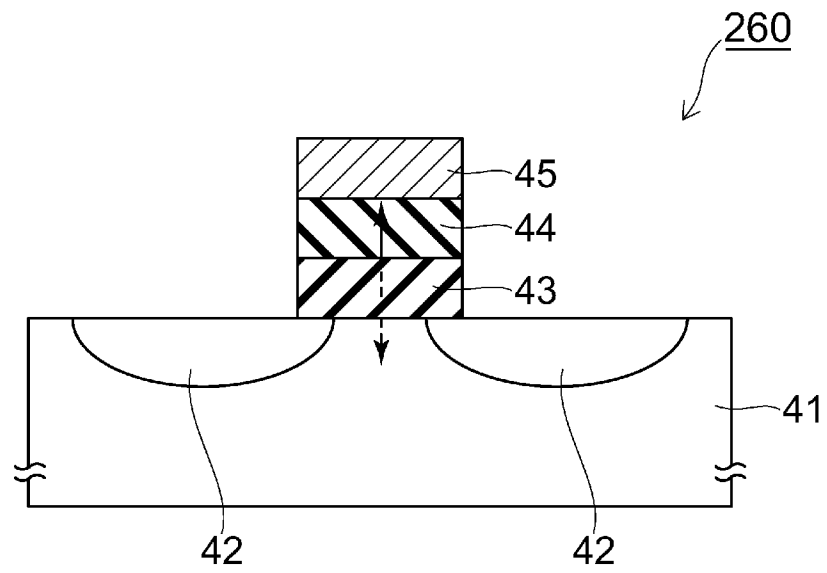
[図19]



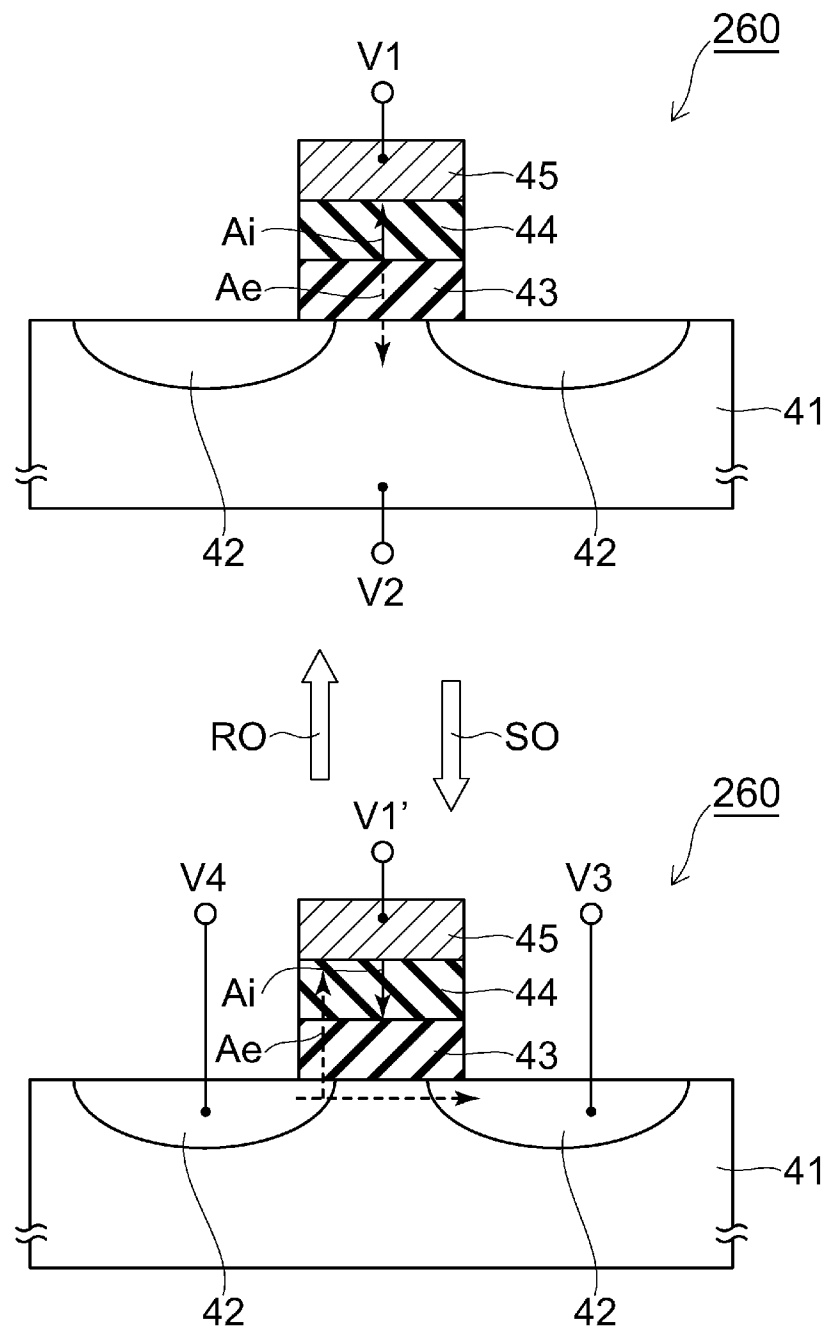
[図20]



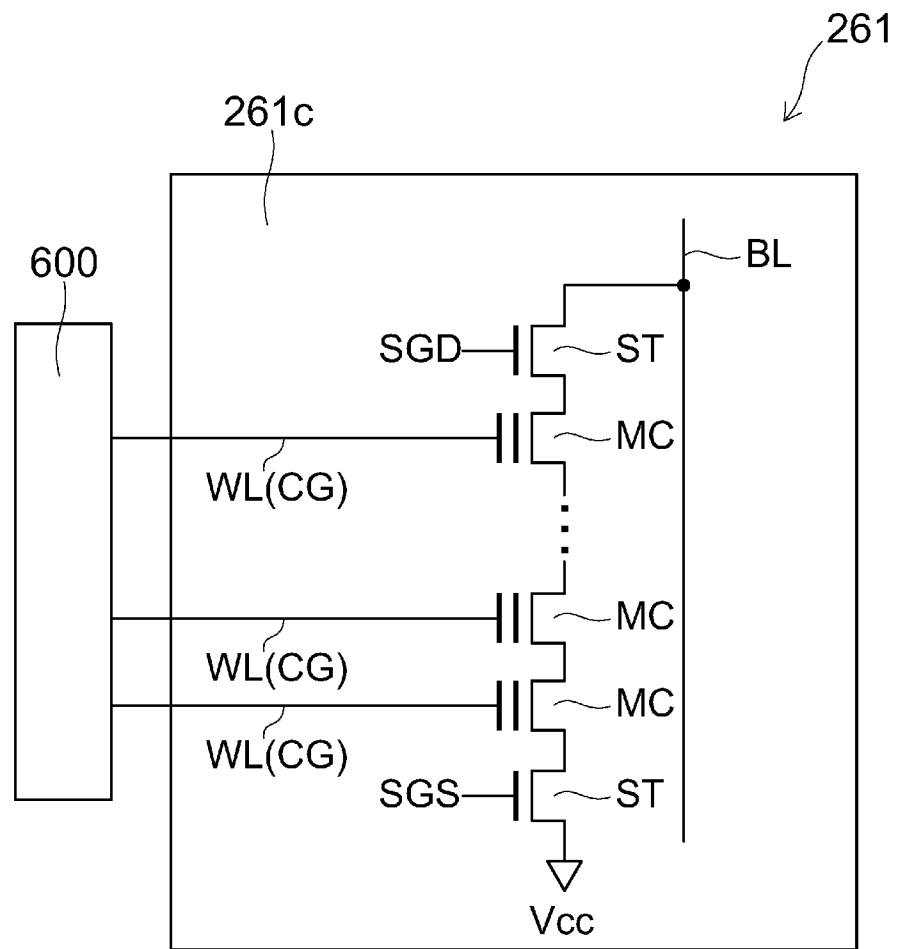
[図21]



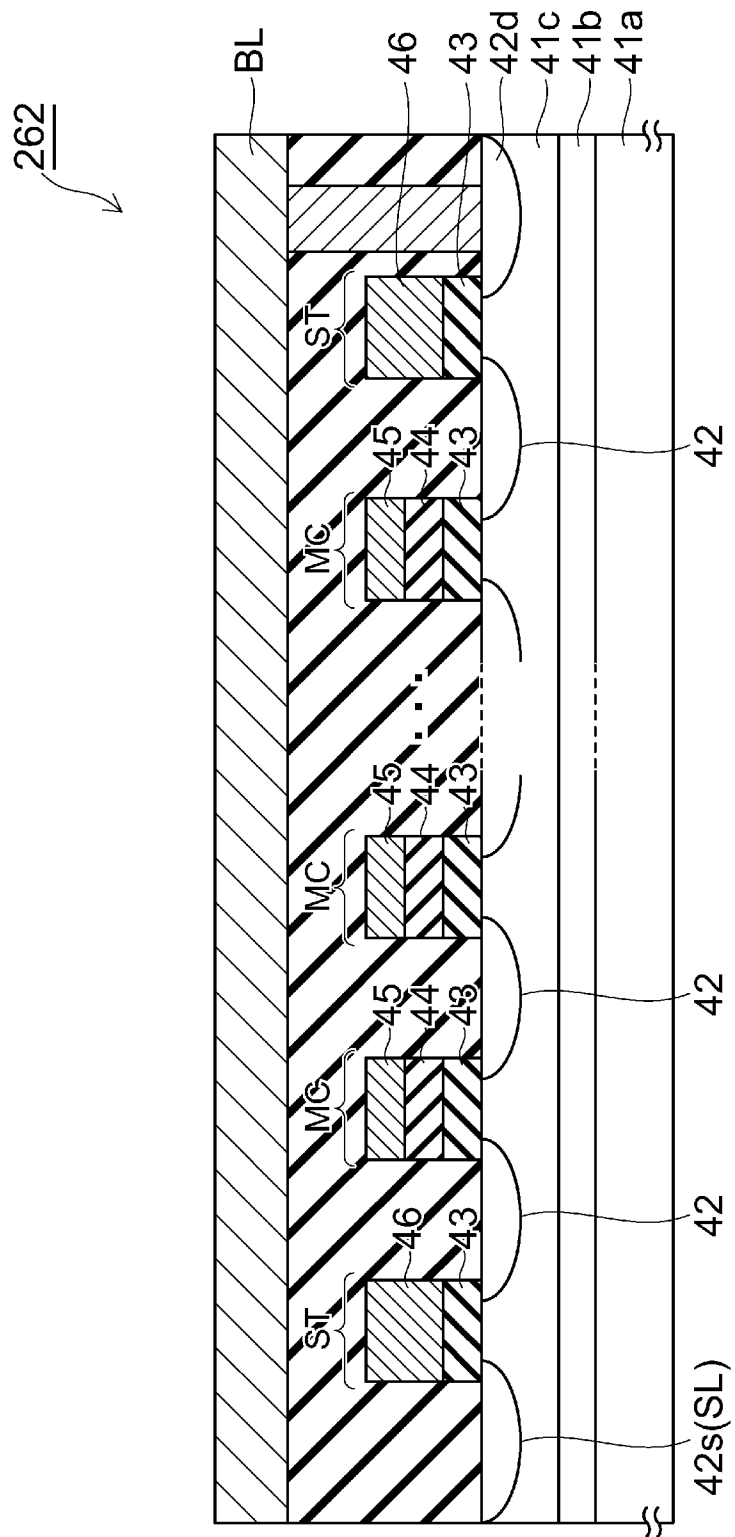
[図22]



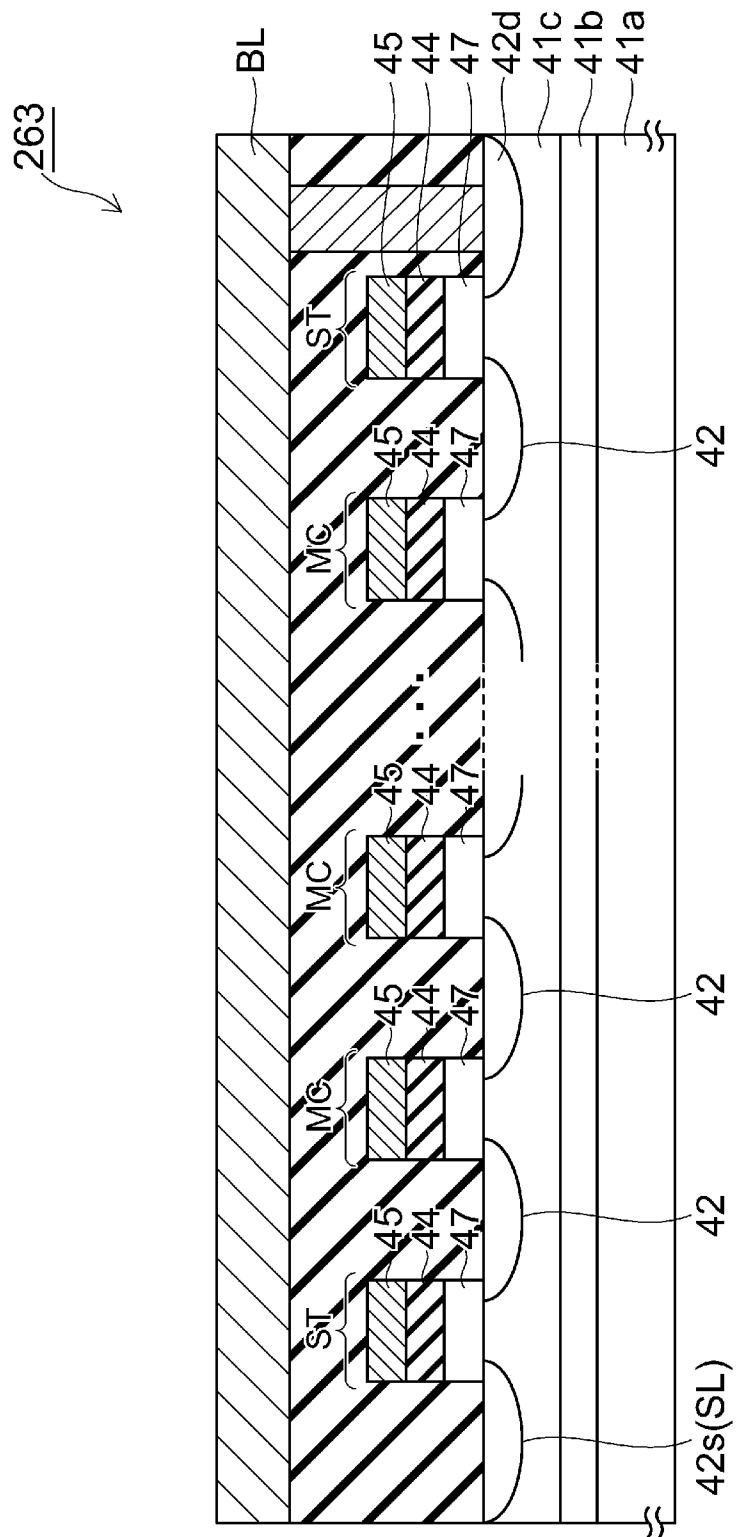
[図23]



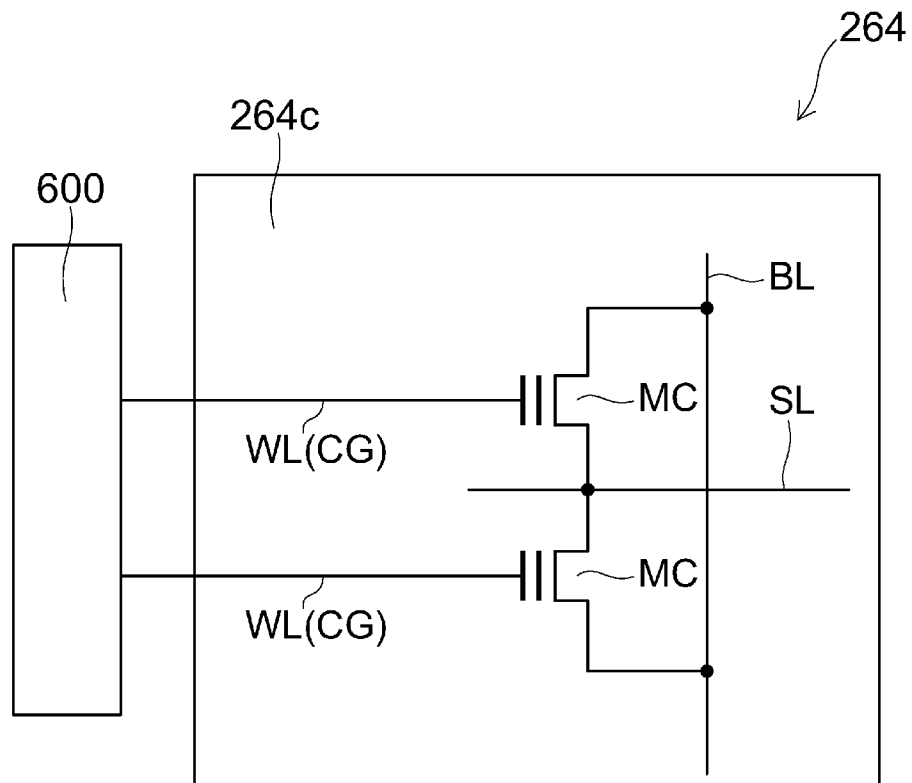
[図25]



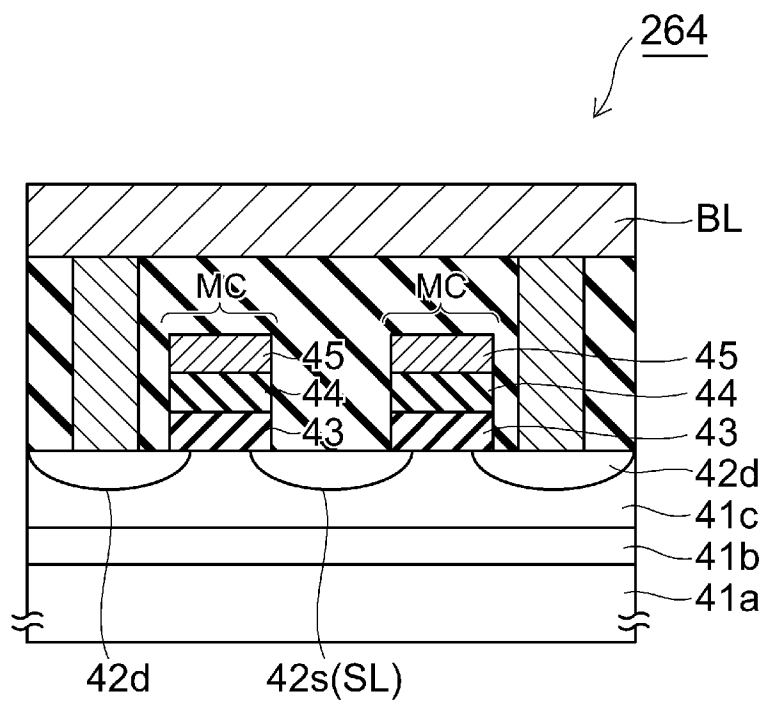
[図26]



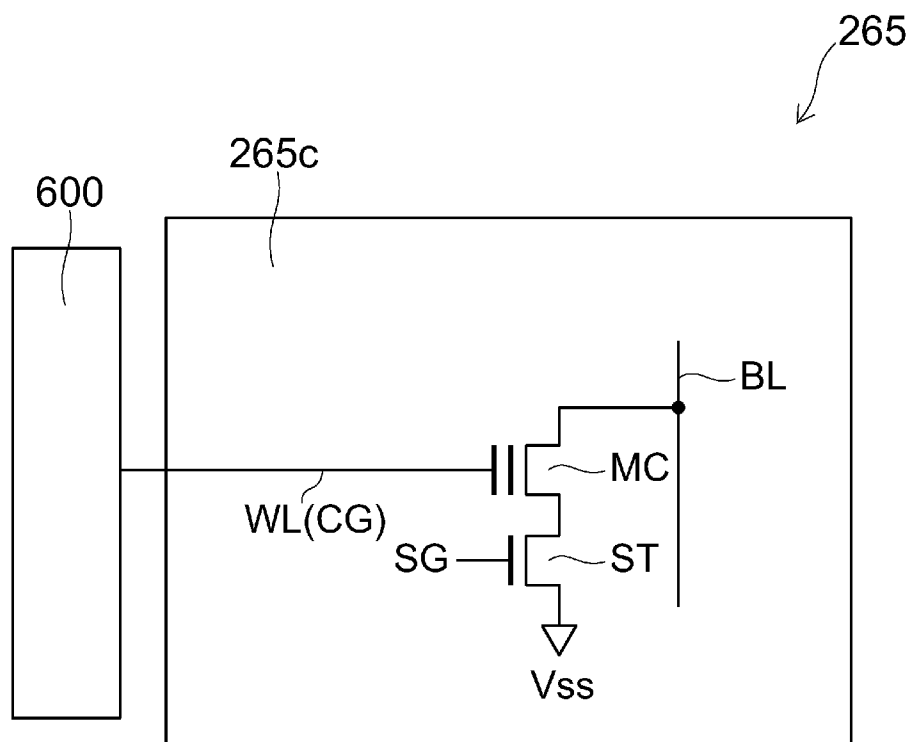
[図27]



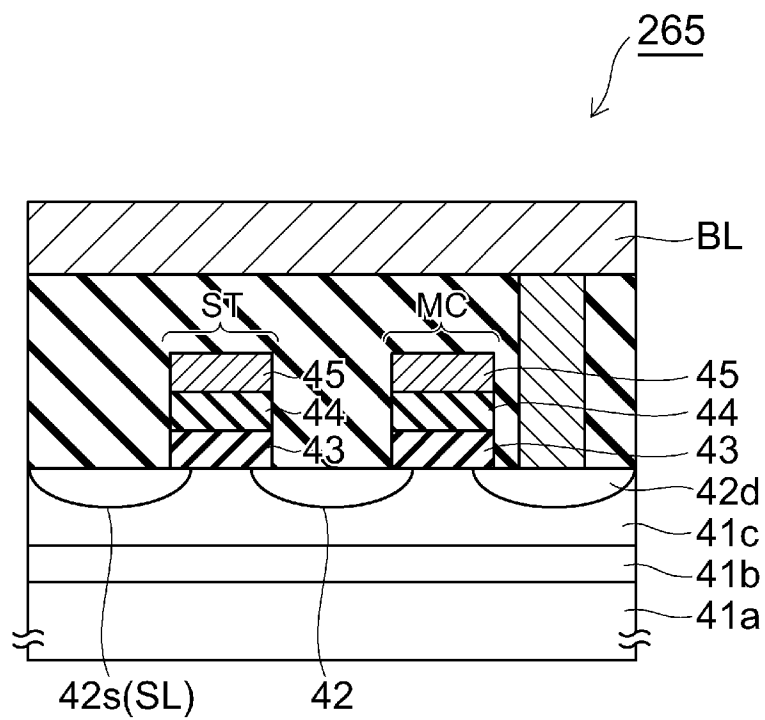
[図28]



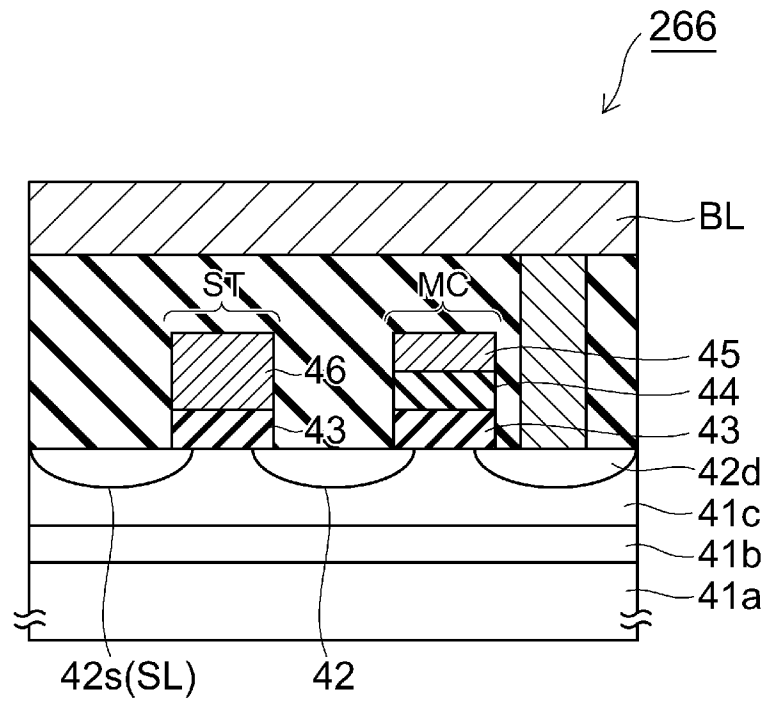
[図29]



[図30]



[図31]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/10(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)

H01L27/10

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	JP 2008-084512 A (Toshiba Corp.), 10 April, 2008 (10.04.08), Full text; all drawings & US 2007/0133358 A1 & CN 001983619 A & KR 10-2007-0062937 A	1-23
A	JP 2007-273548 A (Toshiba Corp.), 18 October, 2007 (18.10.07), Full text; all drawings (Family: none)	1-23
A	JP 2006-080259 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-23

☒ 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
28 November, 2008 (28.11.08)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2008 (09.12.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066193

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/028117 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 March, 2006 (16.03.06), Full text; all drawings & US 2006/0120205 A1 & CN 001898798 A	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L27/10(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. H01L27/10

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
A	JP 2008-084512 A (株式会社東芝) 2008.04.10, 全文全図 & US 2007/0133358 A1 & CN 001983619 A & KR 10-2007-0062937 A	1-23
A	JP 2007-273548 A (株式会社東芝) 2007.10.18, 全文全図 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2006-080259 A (松下電器産業株式会社) 2006.03.23, 全文全図 (ファミリーなし)	1-23

☒ 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

28.11.2008

国際調査報告の発送日

09.12.2008

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)

小川 将之

4M

3840

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

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 請求の範囲の番号
A	WO 2006/028117 A1 (松下電器産業株式会社) 2006.03.16, 全文全図 & US 2006/0120205 A1 & CN 001898798 A	1-23