

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-518665

(P2005-518665A)

(43) 公表日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L 27/10

H01L 45/00

F I

H01L 27/10

448

H01L 27/10

461

H01L 45/00

A

テーマコード (参考)

5F083

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2003-570408 (P2003-570408)  
 (86) (22) 出願日 平成15年2月14日 (2003.2.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年10月20日 (2004.10.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/004385  
 (87) 国際公開番号 W02003/071614  
 (87) 国際公開日 平成15年8月28日 (2003.8.28)  
 (31) 優先権主張番号 10/077,867  
 (32) 優先日 平成14年2月20日 (2002.2.20)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 10/120,521  
 (32) 優先日 平成14年4月12日 (2002.4.12)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503066790  
 マイクロン テクノロジー インコーポレ  
 イテッド  
 アメリカ合衆国 アイダホ州 83707  
 -0006 ボイシ エス フェデラル  
 ウェイ 8000  
 (74) 代理人 100072051  
 弁理士 杉村 興作  
 (74) 代理人 100100125  
 弁理士 高見 和明  
 (74) 代理人 100101096  
 弁理士 徳永 博  
 (74) 代理人 100107227  
 弁理士 藤谷 史朗

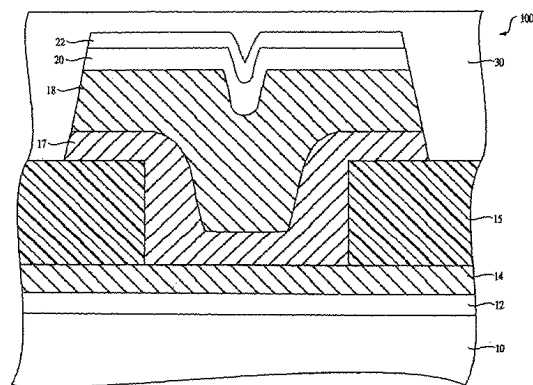
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗変化メモリ用のセレン化銀／カルコゲナイドガラス

(57) 【要約】

【課題】メモリの保持力及びスイッチング特性を改善した抵抗変化メモリ素子を提供する。

【解決手段】本発明は、データ保持力及びスイッチング特性を改善した抵抗変化メモリ素子を提供する方法及び装置に関するものである。本発明の好適例によれば、少なくとも1つのセレン化銀層(18)をガラス層(17、20)間に配置した抵抗変化メモリ素子が提供され、これらのガラス層の少なくとも1つがカルコゲナイドガラスであり、 $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ の組成を有することが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの金属含有層と、  
少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層と、  
少なくとも 1 つの他のガラス層とを具えて、  
前記金属含有層を、前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層と前記少なくとも 1 つの他のガラス層との間に設けたことを特徴とする抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 2】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

10

## 【請求項 3】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、複数のガラス層から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、銀-カルコゲナイドから成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、硫化銀から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

20

## 【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、酸化銀から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、テルル化銀から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 9】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が、化学式  $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$  を有する材料から成り、ここに  $x = 20 \sim 43$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

30

## 【請求項 10】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層の化学量論比が、およそ  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 11】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、第 2 カルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 12】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、 $\text{SiSe}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

40

## 【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、 $\text{AsSe}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 14】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、 $\text{GeS}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 15】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

50

## 【請求項 16】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、約  $100\text{\AA}$  ～ 約  $1000\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 17】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、約  $150\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 18】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が、約  $100\text{\AA}$  ～ 約  $1000\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 19】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が、約  $150\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 20】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が第 1 の厚さを有し、前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が第 2 の厚さを有し、前記第 1 の厚さ対前記第 2 の厚さの比が、約 5 : 1 ～ 約 1 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 21】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が第 1 の厚さを有し、前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が第 2 の厚さを有し、前記第 1 の厚さ対前記第 2 の厚さの比が、約 3 : 1 ～ 約 2 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 22】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、複数の金属含有層の積層から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 23】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、少なくとも 1 つの第 2 カルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 24】

さらに、

前記少なくとも 1 つの第 2 カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも 1 つの第 2 金属含有層と、

前記少なくとも 1 つの第 2 金属含有層に接触している少なくとも 1 つの第 3 カルコゲナイドガラス層とを具備していることを特徴とする請求項 23 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 25】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層のうちの 1 つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 26】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 25 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 27】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が第 1 の厚さを有し、前記少なくとも 1 つの他のガラス層が第 2 の厚さを有し、前記第 1 の厚さ対前記第 2 の厚さの比が、約 5 : 1 ～ 約 1 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 28】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が第 1 の厚さを有し、前記少なくとも 1 つの他のガラス層が第 2 の厚さを有し、前記第 1 の厚さ対前記第 2 の厚さの比が、約 3 : 1 ～ 約 2 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項 29】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層の各々及び前記少なくとも 1 つの他のガラス層の各々の厚さ以上の厚さを有することを特徴

10

20

30

40

50

とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 3 0】

本体と、

第 1 電極及び第 2 電極とを具えた抵抗変化メモリ素子であって、

前記本体が第 1 ガラス層を具えて、前記第 1 ガラス層が少なくとも 1 つの銀-カルコゲナイド層に接触し、前記銀-カルコゲナイド層が第 2 ガラス層に接触して、

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも一方が、カルコゲナイドガラス材料で形成され、

前記第 1 電極及び前記第 2 電極がそれぞれ、前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層に接触していることを特徴とする抵抗変化メモリ素子。

10

【請求項 3 1】

前記少なくとも 1 つの銀-カルコゲナイド層が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 3 2】

前記少なくとも 1 つの銀-カルコゲナイド層が、硫化銀から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 3 3】

前記少なくとも 1 つの銀-カルコゲナイド層が、酸化銀から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 3 4】

前記少なくとも 1 つの銀-カルコゲナイド層が、テルル化銀から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

20

【請求項 3 5】

前記カルコゲナイドガラス材料が、化学式  $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$  を有し、ここに  $x = 20 \sim 43$  であることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 3 6】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層の化学量論比が、およそ  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  であることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 3 7】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層が共に、カルコゲナイドガラス材料から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

30

【請求項 3 8】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも一方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 3 9】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 4 0】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも他方が、 $\text{SiSe}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

40

【請求項 4 1】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも他方が、 $\text{AsSe}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 4 2】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも他方が、 $\text{GeS}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 4 3】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも他方が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 3 0 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 4 4】

50

前記銀－カルコゲナイド層が第１の厚さを有し、前記第２ガラス層が第２の厚さを有し、前記第１の厚さ対前記第２の厚さの比が、約５：１～約１：１であることを特徴とする請求項３０に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項４５】

前記銀－カルコゲナイド層が第１の厚さを有し、前記第２ガラス層が第２の厚さを有し、前記第１の厚さ対前記第２の厚さの比が、約３．３：１～約２：１であることを特徴とする請求項３０に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項４６】

前記銀－カルコゲナイド層が第１の厚さを有し、前記第１ガラス層が第２の厚さを有し、前記第１の厚さ対前記第２の厚さの比が、約５：１～約１：１であることを特徴とする請求項３０に記載の抵抗変化メモリ素子。 10

【請求項４７】

前記銀－カルコゲナイド層が第１の厚さを有し、前記第１ガラス層が第２の厚さを有し、前記第１の厚さ対前記第２の厚さの比が、約３．３：１～約２：１であることを特徴とする請求項３０に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項４８】

前記銀－カルコゲナイド層が、前記第１ガラス層及び前記第２ガラス層の各々の厚さ以上の厚さを有することを特徴とする請求項３０に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項４９】

前記第１ガラス層及び前記第２ガラス層の少なくとも一方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項３０に記載の抵抗変化メモリ素子。 20

【請求項５０】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項３０に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項５１】

第１電極と；

前記第１電極に接触し、 $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ から成り、ここに $x = 20 \sim 43$ である第１ガラス層と；

前記第１ガラス層に接触している第１金属含有層と；

前記第１金属含有層に接触している第２ガラス層と； 30

前記第２ガラス層に接触している第２電極と

を具備していることを特徴とするメモリ素子。

【請求項５２】

前記 $x$ が約４０であることを特徴とする請求項５１に記載のメモリ素子。

【請求項５３】

前記第１金属含有層が、銀－カルコゲナイドから成ることを特徴とする請求項５１に記載のメモリ素子。

【請求項５４】

前記第１金属含有層が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項５１に記載のメモリ素子。 40

【請求項５５】

前記第１金属含有層が、硫化銀から成ることを特徴とする請求項５１に記載のメモリ素子。

【請求項５６】

前記第１金属含有層が、酸化銀から成ることを特徴とする請求項５１に記載のメモリ素子。

【請求項５７】

前記第１金属含有層が、テルル化銀から成ることを特徴とする請求項５１に記載のメモリ素子。

【請求項５８】

前記第 2 ガラス層が、前記第 2 電極からの成分の、前記金属含有層及び前記第 1 ガラス層を通る拡散を制御するための拡散制御層として作用することを特徴とする請求項 5 4 に記載のメモリ素子。

【請求項 5 9】

前記第 2 ガラス層が、SiSeの組成から成ることを特徴とする請求項 5 8 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 0】

前記第 2 ガラス層が、AsSeの組成から成ることを特徴とする請求項 5 8 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 1】

前記第 2 ガラス層が、GeSの組成から成ることを特徴とする請求項 5 8 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 2】

前記第 2 ガラス層が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 5 8 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 3】

前記第 1 金属含有層が、互いに直列的に接触している複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項 5 1 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 4】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも一方が、互いに直列的に接触している複数のガラス層から成ることを特徴とする請求項 5 1 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 5】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の少なくとも一方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 5 1 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 6】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 6 5 に記載のメモリ素子。

【請求項 6 7】

カルコゲナイドガラス層と；

前記カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも 1 つの金属含有層と；

前記金属含有層に接触し、要素が前記カルコゲナイドガラス層内に入る拡散を制御するための拡散制御層と  
を具備していることを特徴とするカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 6 8】

前記拡散制御層が第 2 ガラス層であることを特徴とする請求項 6 7 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 6 9】

さらに、前記拡散制御層に接触している金属含有電極を具備して、前記拡散制御層が、前記電極からの金属が前記カルコゲナイドガラス層に入るマイグレーションを遅くすることを特徴とする請求項 6 7 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 7 0】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、銀－カルコゲナイドから成ることを特徴とする請求項 6 7 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 7 1】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項 6 7 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 7 2】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、硫化銀から成ることを特徴とする請求項 6 7 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 7 3】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、酸化銀から成ることを特徴とする請求項 6 7 に記

10

20

30

40

50

載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 7 4】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、テルル化銀から成ることを特徴とする請求項 6 7 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 7 5】

前記カルコゲナイドガラス層及び前記拡散制御層の少なくとも一方、あるいは両方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 6 7 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項 7 6】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 7 5 に記載のカルコゲナイドガラス積層。

10

【請求項 7 7】

第 1 電極と；

前記第 1 電極に接触している少なくとも 1 つの第 1 カルコゲナイドガラス層と；

前記少なくとも 1 つの第 1 カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも 1 つの第 1 金属含有層と；

前記少なくとも 1 つの金属含有層に接触している少なくとも 1 つの第 2 カルコゲナイドガラス層と；

前記少なくとも 1 つの第 2 カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも 1 つの第 2 金属含有層と；

前記少なくとも 1 つの第 2 金属含有層に接触している少なくとも 1 つの第 3 カルコゲナイドガラス層と；

20

前記少なくとも 1 つの第 3 カルコゲナイドガラス層に接触している第 2 電極とを具備していることを特徴とするメモリ素子。

【請求項 7 8】

前記金属含有層が、1 つ以上のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項 7 7 に記載のメモリ素子。

【請求項 7 9】

前記カルコゲナイドガラス層のうちの 1 つ以上が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項 7 7 に記載のメモリ素子。

【請求項 8 0】

前記金属含有層のうちの 1 つ以上が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項 7 7 に記載のメモリ素子。

30

【請求項 8 1】

前記カルコゲナイドガラス層のうちの 1 つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 7 7 に記載のメモリ素子。

【請求項 8 2】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 8 1 に記載のメモリ素子。

【請求項 8 3】

第 1 電極を形成するステップと；

前記第 1 電極に接触している第 1 カルコゲナイドガラス層を形成するステップと；

40

前記第 1 カルコゲナイドガラス層に接触している第 1 金属含有層を形成するステップと；

；

前記第 1 金属含有層に接触している第 2 カルコゲナイドガラス層を形成するステップと；

；

前記第 2 カルコゲナイドガラス層に接触している第 2 金属含有層を形成するステップと；

；

前記第 2 金属含有層に接触している第 3 カルコゲナイドガラス層を形成するステップと；

；

前記第 3 カルコゲナイドガラス層に接触している第 2 電極を形成するステップとを具備していることを特徴とする抵抗変化メモリ素子の形成方法。

50

## 【請求項 8 4】

前記カルコゲナイドガラス層が、化学式  $\text{Ge}_x \text{Se}_{100-x}$  を有する材料から成り、ここに  $x$  が約 20 ～ 約 43 であることを特徴とする請求項 8 3 に記載の方法。

## 【請求項 8 5】

前記カルコゲナイドガラス層が、およそ  $\text{Ge}_{40} \text{Se}_{60}$  の化学量論比を有することを特徴とする請求項 8 4 に記載の方法。

## 【請求項 8 6】

前記カルコゲナイドガラス層が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項 8 3 に記載の方法。

## 【請求項 8 7】

前記金属含有層が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項 8 3 に記載の方法。

## 【請求項 8 8】

前記カルコゲナイドガラス層のうちの 1 つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 8 3 に記載の方法。

## 【請求項 8 9】

前記金属含有層のうちの 1 つ以上が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項 8 3 に記載の方法。

## 【請求項 9 0】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 8 8 に記載の方法。

## 【請求項 9 1】

前記金属含有層が、前記カルコゲナイドガラス層の各々の厚さ以上の厚さを有することを特徴とする請求項 8 3 に記載の方法。

## 【請求項 9 2】

前記金属含有層の各々が第 1 の厚さを有して、前記カルコゲナイドガラス層の各々が第 2 の厚さを有して、前記第 1 の厚さ対前記第 2 の厚さの比が、約 5 : 1 ～ 約 1 : 1 であることを特徴とする請求項 8 3 に記載の方法。

## 【請求項 9 3】

さらに、前記第 1 の厚さ対前記第 2 の厚さの比が、約 3 : 1 ～ 約 2 : 1 であることを特徴とする請求項 9 2 に記載の方法。

## 【請求項 9 4】

第 1 ガラス層を形成するステップと；  
前記第 1 ガラス層に接触しているセレン化銀層を形成するステップと；  
前記セレン化銀層に接触している第 2 ガラス層を形成するステップとを具えて、  
前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の一方を、カルコゲナイドガラス材料で形成することを特徴とする抵抗変化メモリ素子の形成方法。

## 【請求項 9 5】

前記カルコゲナイドガラス材料が、およそ  $\text{Ge}_{40} \text{Se}_{60}$  の化学量論的組成を有することを特徴とする請求項 9 4 に記載の方法。

## 【請求項 9 6】

前記ガラス層の少なくとも一方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 9 4 に記載の方法。

## 【請求項 9 7】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 9 6 に記載の方法。

## 【請求項 9 8】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層が共に、カルコゲナイドガラス材料から成ることを特徴とする請求項 9 4 に記載の方法。

## 【請求項 9 9】

さらに、前記カルコゲナイドガラス材料の層と前記セレン化銀層とを交互にした層を形成するステップを具えていることを特徴とする請求項 9 8 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 0 0】

前記カルコゲナイド材料で形成した層がさらに、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 9 4 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 1】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 1 0 0 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 2】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の他方が、電極からの金属イオンが前記メモリ素子を通る拡散を制御することを特徴とする請求項 9 4 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 3】

前記他方のガラス層が、SiSeの組成から成ることを特徴とする請求項 1 0 2 に記載の方法。 10

## 【請求項 1 0 4】

前記他方のガラス層が、AsSeの組成から成ることを特徴とする請求項 1 0 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 5】

前記他方のガラス層が、GeSの組成から成ることを特徴とする請求項 1 0 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 6】

前記他方のガラス層が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 1 0 2 に記載の方法。 20

## 【請求項 1 0 7】

前記金属含有層が、前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の各々の厚さ以上の厚さを有することを特徴とする請求項 9 4 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 8】

前記金属含有層が、互いに直列的に接触している複数のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項 9 4 に記載の方法。

## 【請求項 1 0 9】

プロセッサと；

前記プロセッサに接続したメモリ回路とを具えたプロセッサベースシステムであって、前記メモリ回路が抵抗変化メモリ素子を含み、 30

前記抵抗変化メモリ素子が、

少なくとも 1 つの金属含有層と、

少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層と、

少なくとも 1 つの他のガラス層とを具えて、

前記金属含有層を、前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層と前記少なくとも 1 つの他のガラス層との間に設けたことを特徴とするプロセッサベースシステム。

## 【請求項 1 1 0】

前記カルコゲナイドガラス層が、化学式  $\text{Ge}_x\text{Se}_{10.0-x}$  を有する材料から成り、ここに  $x = 2.0 \sim 4.3$  であることを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。

## 【請求項 1 1 1】

前記カルコゲナイドガラス層の化学量論比が、およそ  $\text{Ge}_{4.0}\text{Se}_{6.0}$  であることを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。 40

## 【請求項 1 1 2】

前記ガラス層の少なくとも一方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。

## 【請求項 1 1 3】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 1 1 2 に記載のシステム。

## 【請求項 1 1 4】

前記他のガラス層が、第 2 カルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。 50

## 【請求項 1 1 5】

さらに、前記少なくとも 1 つの第 2 カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも 1 つの第 2 金属含有層、及び前記少なくとも 1 つの第 2 金属含有層に接触している少なくとも 1 つの第 3 カルコゲナイドガラス層を具備していることを特徴とする請求項 1 1 4 に記載のシステム。

## 【請求項 1 1 6】

前記カルコゲナイドガラス層が、複数のカルコゲナイドガラス層の積層から成ることを特徴とする請求項 1 1 4 に記載のシステム。

## 【請求項 1 1 7】

前記金属含有層が、複数の金属含有層の積層から成ることを特徴とする請求項 1 1 4 に記載のシステム。 10

## 【請求項 1 1 8】

前記カルコゲナイドガラス層のうちの少なくとも 1 つが、金属ドーパントを具備していることを特徴とする請求項 1 1 5 に記載のシステム。

## 【請求項 1 1 9】

前記金属含有層が、セレン化銀層から成ることを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。

## 【請求項 1 2 0】

前記他のガラス層が、SiSeの組成から成ることを特徴とする請求項 1 1 9 に記載のシステム。 20

## 【請求項 1 2 1】

前記他のガラス層が、GeSの組成から成ることを特徴とする請求項 1 1 9 に記載のシステム。

## 【請求項 1 2 2】

前記他のガラス層が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。

## 【請求項 1 2 3】

前記他のガラス層が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。

## 【請求項 1 2 4】

前記他のガラス層が、このガラス層に接続した電極からの金属イオンのマイグレーションを遅くするための拡散制御層であることを特徴とする請求項 1 0 9 に記載のシステム。 30

## 【請求項 1 2 5】

プロセッサと；

前記プロセッサに接続したメモリ回路とを具備したプロセッサベースのシステムであって、

前記メモリ回路が、

第 1 電極と；

前記第 1 電極に接触している少なくとも 1 つの第 1 カルコゲナイドガラス層と；

前記少なくとも 1 つの第 1 カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも 1 つの第 1 金属含有層と； 40

前記少なくとも 1 つの第 1 金属含有層に接触している少なくとも 1 つの第 2 カルコゲナイドガラス層と；

前記少なくとも 1 つの第 2 カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも 1 つの第 2 金属含有層と；

前記少なくとも 1 つの第 2 金属含有層に接触している少なくとも 1 つの第 3 カルコゲナイドガラス層と；

前記少なくとも 1 つの第 3 カルコゲナイドガラス層に接触している第 2 電極とを具備していることを特徴とするプロセッサベースのシステム。

## 【請求項 1 2 6】

前記金属含有層が、1つ以上のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項125に記載のシステム。

【請求項127】

前記カルコゲナイドガラス層のうちの1つ以上が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項125に記載のシステム。

【請求項128】

前記金属含有層のうちの1つ以上が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項125に記載のシステム。

【請求項129】

前記カルコゲナイドガラス層のうちの1つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項125に記載のシステム。 10

【請求項130】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項129に記載のシステム。

【請求項131】

第1電極と；

第2電極と；

前記第1電極と前記第2電極との間に配置した複数のカルコゲナイド層及び複数の金属含有層とを具えて、

前記カルコゲナイドガラス層と前記金属含有層とが交互に配置され、

前記カルコゲナイドガラス層の1つが前記第1電極に接触して、前記カルコゲナイドガラス層の他の1つが前記第2電極に接触していることを特徴とするメモリ素子。 20

【請求項132】

前記複数の金属含有層が、1つ以上のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項131に記載のメモリ素子。

【請求項133】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの1つ以上が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項131に記載のメモリ素子。

【請求項134】

前記複数の金属含有層のうちの1つ以上が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項131に記載のメモリ素子。 30

【請求項135】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの1つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項131に記載のメモリ素子。

【請求項136】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項135に記載のメモリ素子。

【請求項137】

第1電極を形成するステップと；

第2電極を形成するステップと；

前記第1電極と前記第2電極との間に、複数のカルコゲナイドガラス層及び複数の金属含有層を形成するステップとを具えて、 40

前記複数のカルコゲナイドガラス層と前記複数の金属含有層とを交互に配置して、

前記カルコゲナイドガラス層の1つを前記第1電極に接触させて、前記カルコゲナイドガラス層の他の1つを前記第2電極に接触させることを特徴とする抵抗変化メモリ素子の形成方法。

【請求項138】

前記複数の金属含有層が、1つ以上のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項137に記載の方法。

【請求項139】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの1つ以上が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項137に記載の方法。 50

## 【請求項 1 4 0】

前記複数の金属含有層のうちの 1 つ以上が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項 1 3 7 に記載の方法。

## 【請求項 1 4 1】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの 1 つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 1 3 7 に記載の方法。

## 【請求項 1 4 2】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 1 4 1 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0 0 0 1】

(発明の分野)

本発明は、抵抗変化材料を用いて形成したランダムアクセスメモリ (R A M) デバイスに関するものであり、特に、カルコゲナイド (カルコゲニド) ガラスを用いて形成した抵抗変化メモリ素子に関するものである。

## 【0 0 0 2】

(発明の背景)

周知の半導体部品は、ランダムアクセスメモリ (R A M) のような半導体メモリである。R A M は、メモリ素子上での反復的な読出し及び書込み動作を可能にする。一般に、R A M デバイスは、一旦電源を切断するか、あるいは取り除くと、記憶しているデータが失われるという点で揮発性である。R A M デバイスの非限定的な例は、ダイナミック・ランダムアクセスメモリ (D R A M)、同期ダイナミック・ランダムアクセスメモリ (S D R A M)、及びスタティック・ランダムアクセスメモリ (S R A M) を含む。これに加えて、D R A M 及び S D R A M も一般に、キャパシタにデータを記憶し、これらのキャパシタは、記憶しているデータを維持するために周期的にリフレッシュする必要がある。

20

## 【0 0 0 3】

近年、メモリ素子内のメモリ素子の数及び密度が増加しつつある。従って、各素子のサイズは縮小され、D R A M の場合は、このことが素子のデータ保持時間も短くする。一般に、D R A M メモリデバイスは、データ記憶を素子容量に頼り、そして従来の標準化されたサイクルで、約 100mS 毎に、リフレッシュコマンドを受信する。しかし、素子の数及び密度が増加すると共に、リフレッシュ期間内に少なくとも 1 回ですべてのメモリ素子をリフレッシュすることが、ますます困難になっている。これに加えて、リフレッシュ動作は電力を消費する。

30

## 【0 0 0 4】

【特許文献 1】 米国特許 5,761,115

【特許文献 2】 米国特許 5,896,312

【特許文献 3】 米国特許 5,914,893

【特許文献 4】 米国特許 6,084,796 近年、プログラマブル (プログラム可能な) 導体メモリ素子を含む抵抗変化メモリ素子が、半揮発性及び不揮発性のランダムアクセスメモリとして研究されてきている。Kozicki 他が、米国特許 5,761,115、5,896,312、5,914,893、6,084,796 で、2 つの電極間に堆積させたカルコゲナイドガラスで形成した絶縁材料を含むプログラマブル半導体メモリ素子を開示している。銀のような導電材料を、絶縁材料中に混合する。この絶縁材料の抵抗は、高抵抗状態と低抵抗状態との間で変化させることができる。プログラマブル導体メモリ素子は通常、休止中は高抵抗状態である。低抵抗状態に至る書込み動作は、前記 2 つの電極間に電圧を印加することによって実行する。素子の抵抗を変化させるメカニズムは十分に理解されていない。Kozicki 他によって提起された 1 つの理論では、導電性のドーピングを行った絶縁材料に、特定の印加電圧で構造変化が生じて、前記電極間に導電性のデンドライトまたはフィラメントが成長して、これら 2 つの電極を効果的に相互接続して、メモリ素子を低抵抗状態に設定する。デンドライトは、抵抗変化材料中の抵抗が最小の径路を通して成長する。

40

50

## 【0005】

この低抵抗状態は、前記電圧を除去した後の何日間、あるいは何週間かは、不変のままである。こうした材料は、前記電極間に、素子に書き込んで低抵抗状態にするために使用した電圧と、少なくとも同程度の大きさの逆電圧を印加することによって、高抵抗状態に戻ることができる。ここでも、一旦電圧を除去しても、高抵抗状態が維持される。このようにして、こうしたデバイスは、例えば2つの抵抗状態を有する抵抗変化メモリ素子として機能することができ、このメモリ素子は2つの論理状態を規定することができる。

## 【0006】

1つの好適な抵抗変化材料は、カルコゲナイドガラスから成る。特定例は、銀（Ag）を含むセレン化ゲルマニウム（ $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ ）である。セレン化ゲルマニウムの組成に銀を設ける1つの方法は、最初にセレン化ゲルマニウムを形成して、次に銀の薄い層をガラス上に堆積させて、この体積は、例えばスパッタリング、物理蒸着法、あるいは現在技術において既知の他の技法によって行う。この銀の層を、好適には600nm以下の波長の電磁エネルギーで照射して、これにより、このエネルギーが銀を通して銀／ガラスの境界面に達して、カルコゲナイド材料のカルコゲナイド結合を破壊して、これにより、ガラスが銀ドーピングあるいは光（フォト）ドーピングされる。銀－セレン化ゲルマニウムガラスの場合のように、ガラスを銀で処理することによっても、ガラスに銀を設けることができる。ガラスに金属を設ける他の方法は、セレン化ゲルマニウムガラス上にセレン化銀の層を設けることである。

## 【0007】

現状の、銀をガラス中に混合する方法によれば、メモリ素子のカルコゲナイド材料の結晶性の程度及び性質が、このメモリ素子のプログラム特性に直接関係する。従って、銀を混合する現状のプロセス（処理工程）は、ガラスを不適正にドーピングして、カルコゲナイド材料の結晶性を不適切に変更しないために、 $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ ガラス及び銀の量の精密な制御を必要とする。現状のプロセスは、銀河ガラス中に取り込まれる間にガラスのバックボーンがガラス形成領域中に残ることを保証するために、ガラスの的確な化学量論比（化学量論的組成、ストイキオメトリー）を慎重に選択する必要もある。

## 【0008】

さらに、半導体プロセス中、及び／またはメモリ素子を内蔵した製造後の原構造を封止（パッケージ）する間に、素子が熱サイクル及び熱処理を受ける。熱処理は、メモリ素子中への制御不能な相当量の銀（シルバー）マイグレーションを生じさせ得る。メモリ素子中に銀が過剰に取り込まれることは、速い劣化、即ち短い寿命をもたらし、ついにはデバイスの故障を生じさせ得る。

## 【0009】

従って、メモリの保持力及びスイッチング特性を改善した抵抗変化メモリ素子が必要とされる。また、熱処理中の銀マイグレーションに対する耐性のあるカルコゲナイドガラス・メモリ素子も必要とされる。

## 【0010】

（発明の概要）

第1の好適例では、本発明は、第1カルコゲナイドガラス層と第2ガラス層との間に金属含有層を形成した抵抗変化メモリ素子、及びこの抵抗変化メモリ素子を形成する方法を提供する。一方あるいは両方のガラス層を金属ドーピングして、1つ以上の金属含有層をこれらのガラス層間に設けることができる。

## 【0011】

第1の好適例のより狭い態様では、本発明は、少なくとも1つのセレン化銀の層を前記第1カルコゲナイドガラス層と前記第2ガラス層との間に形成したメモリ素子、及びこのメモリ素子を形成する方法を提供する。この第2ガラス層も、カルコゲナイドガラス層とすることができる。第1カルコゲナイドガラス層、セレン化銀層、及び第2ガラス層から成る積層が、2つの導電層あるいは電極の間に形成される。本発明の第1の好適例の変形例では、この積層が、前記カルコゲナイドガラス層と前記第2ガラス層と間に2つ以上の

10

20

30

40

50

セレン化銀層を含むことができる。この第1の好適例の他の変形例では、前記第1カルコゲナイドガラス層が、複数のカルコゲナイドガラス層を含み、前記第2ガラス層が複数のガラス層を含むことができる。従って、この積層は、多層のカルコゲナイドガラス層と多層の第2ガラス層との間に形成された、互いに直列的に接触している1つ以上のセレン化銀層を含むことができる。前記第1の好適例のさらに他の変形例では、前記第1カルコゲナイド層の各々、及び前記第2ガラス層の各々のうちの1つ以上が、金属ドーパント、例えば銀ドーパントを含むことができる。

#### 【0012】

第2の好適例によれば、本発明は、複数のカルコゲナイドガラス層及び金属含有層を交互に具えたメモリ素子、及びこのメモリ素子を形成する方法を提供し、これらの層は、第1カルコゲナイドガラス層で始まり、最後のカルコゲナイドガラス層で終わり、最初のカルコゲナイドガラス層が第1電極に接触し、最後のカルコゲナイドガラス層が第2電極に接触する。従って、これらの複数のカルコゲナイドガラス層と金属含有層との交互層が、2つの電極間に積層される。これらの金属含有層は、セレン化銀のような銀-カルコゲナイドから成ることが好ましい。この第2の好適例の変形例では、前記金属含有層の各々が、複数の金属含有層を含むことができる。この第2の好適例の他の変形例では、前記カルコゲナイドガラス層の各々が、複数のカルコゲナイドガラス層を含むことができる。この好適例のさらに他の変形例では、1つ以上のカルコゲナイドガラス層が、金属ドーパント、例えば銀ドーパントを含むことができる。

#### 【0013】

本発明のこれら及び他の特徴及び利点は、以下の図面を参照した実施例の詳細な説明より、さらに良く理解することができる。

#### 【0014】

(実施例の詳細な説明)

以下の実施例の詳細な説明では、本発明の種々の特定実施例を参照する。これらの実施例は、当業者が本発明を実施できるように、十分詳細に説明する。他の実施例を採用することもでき、そして本発明の範囲を逸脱することなしに、種々の構造的、論理的、及び電氣的な変更を行うことができることは明らかである。

#### 【0015】

以下の説明で用いる「基板」とは、これに限定されないが、露出した基板面を有する半導体基板を含めたあらゆる支持構造を含む。なお、半導体基板とは、シリコン-オン-インシュレータ(SOI:シリコン基板上に絶縁膜を形成した構造)、シリコン-オン-サファイア(SOS:サファイア基板上にシリコン膜を形成した構造)、ドーピング及び非ドーピングの半導体、ベース半導体の基礎によって支持されるシリコンのエピタキシャル層、及び他の半導体構造を含む。以下の説明において、半導体基板またはウェハーを参照する際には、それより前のプロセスステップ(処理段階)を利用して、領域あるいは接合が、ベース半導体または基礎中、あるいはこれらの上に形成されていることがある。

#### 【0016】

「銀」とは、元素の銀だけでなく、他の微量金属を有する銀、あるいは半導体産業で既知の他の金属との種々の合金を含み、但し、こうした銀の合金は導電性であり、かつ銀の物理的及び電氣的特性が不変のままであるものに限られる。

#### 【0017】

「セレン化銀」とは、例えば $\text{Ag}_2\text{Se}$ 、 $\text{Ag}_{2+x}\text{Se}$ 、及び $\text{Ag}_{2-x}\text{Se}$ のような、銀がやや過剰または不足である一部の種類を含めた種々のセレン化銀を含む。

#### 【0018】

「半揮発性メモリ」とは、デバイスから電源を外した後に長期間メモリ状態を維持することが可能な、あらゆるメモリデバイスまたはメモリ素子を含む。従って、半揮発性メモリデバイスは、電源を切断あるいは除去した後に、記憶しているデータを保持することができる。従って、「半揮発性メモリ」とは、半揮発性メモリデバイスだけでなく、不揮発性メモリデバイスも含む。

10

20

30

40

50

## 【0019】

「抵抗変化材料」とは、カルコゲナイドガラス、及び銀のような金属を含むカルコゲナイドガラスを含む。例えば、「抵抗変化材料」とは、銀ドーピングしたカルコゲナイドガラス、銀－セレン化ゲルマニウム－ガラス、及びセレン化銀層を具えたカルコゲナイドガラスを含む。

## 【0020】

「抵抗変化メモリ素子」とは、プログラマブル導体メモリ素子、半揮発性メモリ素子、及び不揮発性メモリ素子を含めた、印加電圧に応答して抵抗変化を示すあらゆるメモリ素子を含む。

## 【0021】

「カルコゲナイドガラス」とは、周期表のVIb群（または16群）にある元素を具えたガラスを含む。VIb群の元素はカルコゲンとも称し、硫黄（S）、セレン（セレンウム）（Se）、テルル（Te）、ポロニウム（Po）、及び酸素（O）を含む。

## 【0022】

ここで、図1～10を参照して本発明を説明し、これらの図は、本発明による抵抗変化メモリ素子100の好適な実施例を示す。図1に、半導体基板10、例えばシリコン基板上に形成した絶縁層12の一部を示す。なお、抵抗変化メモリ素子は、シリコンのような半導体基板だけでなく、種々の基板材料上に形成することができる。例えば、絶縁層12はプラスチック基板上に形成することができる。絶縁層12は、化学気相成長法（化学蒸着法、CVD）、プラズマCVD（プラズマエンハンスドCVD、PECVD）、あるいは物理蒸着法（PVD）によるスパッタリングのような、既知のいずれの堆積方法によっても形成することができる。絶縁層12は、とりわけ酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）、窒化シリコン（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）、あるいは低誘電率の接点材料のような従来の絶縁酸化物で形成することができる。

## 【0023】

次に、図1に示すように、第1電極14を絶縁層12上に形成する。第1電極14は、あらゆる導電材料、とりわけ例えばタングステン、ニッケル、タンタル、アルミニウム、プラチナで構成することができる。次に、第1絶縁層15を第1電極14上に形成する。第1絶縁層15は、絶縁層12について上述したのと同じ材料、あるいは異なる材料で構成することができる。

## 【0024】

ここで図2を参照して説明する。第1電極14まで延びる開口13を第1絶縁層15内に形成する。開口13は、現在技術で既知の方法、従来のパターン化及びエッチングプロセスによって形成することができる。次に、図3に示すように、第1カルコゲナイドガラス層17を第1絶縁層15上に形成して、開口13を充填する。

## 【0025】

本発明の第1実施例によれば、カルコゲナイドガラス層17が、 $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ の化学量論比を有するセレン化ゲルマニウムガラスである。好適な化学量論比の範囲は、およそ $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80} \sim \text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ である。第1カルコゲナイドガラス層17は、約100Å～約1000Åの厚さを有することが好ましく、150Åがより好ましい。

## 【0026】

第1カルコゲナイドガラス層は、セレン化銀層のような金属含有層を上直接堆積させることのできるガラスバックボーンとして作用する。カルコゲナイドガラス層と接触するセレン化銀層のような金属含有層の使用は、金属（銀）ドーピングしたカルコゲナイドガラスを設けることを不要にして、カルコゲナイドガラスの金属ドーピングは、基板を紫外線放射で光（フォト）ドーピングすることを必要とする。しかし、オプション的な変形例として、セレン化銀層に接触しているカルコゲナイドガラス層を金属（銀）ドーピングすることも可能である。

## 【0027】

本発明による化学量論比の組成を有する第1カルコゲナイドガラス層17の形成は、い

10

20

30

40

50

ずれの適切な方法によっても達成することができる。例えば、所望の化学量論比のセレン化ゲルマニウム・フィルムを生じさせる、蒸着、適切な比率のゲルマニウムとセレンとのコスパッタリング、所望の化学量論比を有するセレン化ゲルマニウムのターゲットを用いたスパッタリング、あるいは  $\text{GeH}_4$  ガス及び  $\text{SeH}_2$  ガス（またはこれらのガスの種々の組成）の化学量論比での化学気相成長法が、を第1カルコゲナイド電極を形成するために使用できる方法の例である。

#### 【0028】

ここで、図4を参照して説明する。第1金属含有層18は、セレン化銀が好ましく、第1カルコゲナイドガラス層17上に堆積させる。あらゆる適切な金属含有層を用いることができる。例えば、適切な金属含有層は銀-カルコゲナイド層を含む。硫化銀、酸化銀、及びテルル化銀のすべてが、あらゆる適切なカルコゲナイドガラス層と組み合わせて用いることのできる銀-カルコゲナイドに適している。種々のプロセスを用いて、セレン化銀層18を形成することができる。例えば、蒸着堆積及びスパッタリングのような物理蒸着技術を用いることができる。セレン化銀を形成するためには、化学気相成長法、共蒸着、あるいはセレン層をことのような他のプロセスを用いることもできる。

10

#### 【0029】

これらの層はあらゆる適切な厚さにすることができる。これらの層の厚さは、スイッチングのメカニズムに依存する。これらの層の厚さは、金属含有層の厚さが第1カルコゲナイドガラス層の厚さよりも大きくなるようにする。また金属含有層は第2ガラス層よりも厚く、これについては以下で説明する。これらの層の厚さは、セレン化銀層の厚さと第1カルコゲナイドガラス層の厚さとの比を、約5:1~約1:1の間にすることが、より好ましい。換言すれば、セレン化銀層の厚さを、第1カルコゲナイドガラス層の厚さの約1~5倍にする。セレン化銀層の厚さと第1カルコゲナイドガラス層の厚さの比が、約3.1:1~約2:1であることが、より一層好ましい。

20

#### 【0030】

ここで図5を参照して説明する。第2ガラス層20を第1セレン化銀層18上に形成する。銀はセレン化銀上に直接堆積させることができないので、第2ガラス層は、セレン化銀層上に銀を堆積させることを可能にする。また、第2ガラス層は、銀のような金属が電極から素子内に侵入（マイグレーション）することを、防止または規制することができると考えられている。従って、第2ガラス層が金属のマイグレーションを規制または防止できる厳密なメカニズムは明確にわかっていないが、第2ガラス層は銀拡散制御層として作用することができる。拡散制御層用には、これに限らないがカルコゲナイドガラスを含めたあらゆる適切なガラスを用いることができる。第2カルコゲナイドガラス層は、第1カルコゲナイドガラス層と同じ化学量論比の組成、例えば  $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$  にすることができるが、そうである必要性はない。従って、第2ガラス層20は、第1カルコゲナイドガラス層17とは異なる材料、異なる化学量論比にすることができ、かつ／あるいは第1カルコゲナイドガラス層17よりも剛性を高くすることができる。

30

#### 【0031】

第2ガラス層20は、拡散制御層として使用する際には、一般に、SiGe及びGaAsを除いたあらゆる適切なガラス材料で構成することができる。第2ガラス層20に適したガラス材料の組成は、SiSe（セレン化シリコン）、AsSe（ $\text{As}_3\text{Se}_2$ のようなセレン化ヒ素）、GeS（硫化ゲルマニウム）、及びGe、As、Seの化合物である。適切なガラス材料のいずれもが、さらに、窒化物、金属、及び周期表の13~16群の他の元素を含む低濃度、即ち約3%未満のドーパントを具えることができる。

40

#### 【0032】

前記の層の厚さは、セレン化銀層の厚さが第2ガラス層の厚さよりも大きくなるようにする。セレン化銀層の厚さと第2ガラス層の厚さの比は、約5:1~約1:1であることが好ましい。セレン化銀層の厚さと第2ガラス層の厚さの比は、セレン化銀層の厚さ対カルコゲナイドガラス層の厚さが約3.3:1~約2:1であることが、より好ましい。第2ガラス層20は、約100Å~約1000Åの厚さを有することが好ましく、150Åであること

50

がより好ましい。

#### 【0033】

第2ガラス層20の形成は、いずれの適切な方法によっても達成することができる。例えば、化学気相成長法、蒸着、コスパッタリング、あるいは所望の化学量論比を有するターゲットを用いたスパッタリングが利用可能である。

#### 【0034】

ここで図6を参照して説明する。第2導電電極材料22を第2ガラス層20上に形成する。第2導電電極材料は、あらゆる導電材料、とりわけ、例えばタングステン、タンタル、チタニウム、あるいは銀を含むことができる。一般に、第2導電電極材料22は銀を含む。従って、第2ガラス層20は、銀のような導電材料が、抵抗変化メモリ素子100を通るマイグレーションを大幅に遅くするか、あるいは防止するように選定することができる。

10

#### 【0035】

ここで図7を参照して説明する。1つ以上の追加的な絶縁層を第2電極22及び第1絶縁層15上に形成して、抵抗変化メモリ素子100を、基板10上の他の加工構造から絶縁することができる。そして従来のプロセスステップを実行して、第2電極22をメモリアレイの種々の回路に電氣的に結合することができる。

#### 【0036】

本発明の第1実施例の変形例によれば、セレン化銀のような金属含有材料の1つ以上の層を第1カルコゲナイドガラス層17上に堆積させる。任意数のセレン化銀層を用いることができる。図8に示すように、図4に示すプロセスステップに続いて、オプションの第2セレン化銀層19を第1セレン化銀層18上に堆積させることができる。

20

#### 【0037】

これらの層の厚さは、金属含有層、例えばセレン化銀層を組み合わせた合計の厚さが、第1カルコゲナイドガラス層の厚さに等しいか、より大きくなるようにする。また、金属含有層を組み合わせた合計の厚さは、第2ガラス層の厚さよりも大きくする。金属含有層を組み合わせた合計の厚さが、第1カルコゲナイドガラス層の厚さの約1～5倍であり、従って、第2ガラス層の厚さの約1～5倍であることが好ましい。金属含有層を組み合わせた合計の厚さが、第1カルコゲナイドガラス層及び第2ガラス層の約2～約3.3倍であることが、より一層好ましい。

30

#### 【0038】

本発明のさらに他の変形例では、第1カルコゲナイドガラス層を、セレン化ゲルマニウムのようなカルコゲナイドガラス材料の1つ以上の層で構成することができる。第2ガラス層は、ガラス材料の1つ以上の層で構成することもできる。あらゆる適切な数の層を用いて、第1カルコゲナイドガラス層及び第2ガラス層を構成することができる。しかし、金属含有層の合計の厚さは、前記1つ以上のカルコゲナイドガラス層の合計の厚さよりも厚くすべきであり、これに加えて、金属含有層の合計の厚さは、前記1つ以上の第2ガラス層の合計の厚さよりも厚くすべきである。金属含有層の合計の厚さと前記1つ以上のカルコゲナイドガラス層の合計の厚さとの比が、約5：1～約1：1であることが好ましい。また、金属含有層の合計の厚さと前記1つ以上の第2ガラス層の合計の厚さの比も、約5：1～約1：1であることが好ましい。金属含有層の合計の厚さが、前記1つ以上のカルコゲナイドガラス層を組み合わせた合計の厚さ、及び前記1つ以上の第2ガラス層の合計の厚さの約2～約3.3倍であることが、より一層好ましい。

40

#### 【0039】

本発明のさらに他の変形例によれば、カルコゲナイドガラス層及び第2ガラス層の1つ以上を、金属、好適には銀でドーピングすることもできる。

#### 【0040】

ここで図9を参照して説明し、図9に、図4に示すプロセスステップに続く、本発明のメモリ素子の第2実施例を示す。第1電極と第2電極との間に形成した積層が、カルコゲナイドガラス層と、セレン化銀層のような金属含有層とを交互に含むことができる。図9

50

に示すように、第1のカルコゲナイドガラス層17を第1電極14上に積層させて、第1セレン化銀層18をこの第1カルコゲナイドガラス層17上に積層させて、第2カルコゲナイドガラス層117を第1金属含有層18上に積層させて、第2金属含有層118を第2カルコゲナイドガラス層117上に積層させて、第3カルコゲナイドガラス層217を第2金属含有層118上に積層させて、第3金属含有層218を第3カルコゲナイドガラス層217上に積層させて、第4カルコゲナイドガラス層317を第3金属含有層218上に積層させる。そして第2導電電極22を、第4カルコゲナイドガラス層317上に積層させる。

#### 【0041】

第2実施例によれば、この積層は、少なくとも2つの金属含有層及び少なくとも3つのカルコゲナイドガラス層を具えている。しかし、この積層は、多数のカルコゲナイドガラス層と金属含有層とを交互に具えることができ、但しこれらの交互の層は第1カルコゲナイドガラス層で始まり、最後のカルコゲナイドガラス層で終わり、第1カルコゲナイドガラス層が第1電極に接触し、最後のカルコゲナイドガラス層が第2電極に接触する。これらのセレン化銀層とカルコゲナイドガラス層との交互の層の厚さ及び比率は、セレン化銀層が、これをつなぐカルコゲナイドガラス層よりも厚く、その比率は、セレン化銀層対これをつなぐカルコゲナイドガラス層が約5:1~約1:1であることが好ましく、約3:3:1~約2:1であることがより好ましいという点で、上述したものと同様である。

#### 【0042】

第2実施例の変形例では、セレン化銀のような金属含有材料の1つ以上の層を、カルコゲナイドガラス層間に堆積させる。任意数のセレン化銀層を用いることができる。図10に示すように、図4に示すプロセスステップに続くプロセスステップでは、追加的なセレン化銀層418を第1セレン化銀層18上に堆積させて、追加的なセレン化銀層518を第3セレン化銀層218上に堆積させることができる。

#### 【0043】

本発明のさらに他の変形例によれば、カルコゲナイドガラス層の各々が、セレン化ゲルマニウムのような1つ以上のより薄いカルコゲナイドガラス材料の層から成る。これらのカルコゲナイドガラス層は、いずれの適切な数の層を用いて構成することもできる。

#### 【0044】

本発明の第2実施例のさらに他の変形例では、1つ以上のカルコゲナイドガラス層を、好適には銀を含む金属でドーピングすることもできる。

#### 【0045】

本発明の第1実施例により構成したデバイス、特に2つのカルコゲナイドガラス層間にセレン化銀層を配置したデバイスは、従来のメモリデバイスよりも改善されたメモリ保持力及び書込み／消去性能を示す。これらのデバイスは、室温で、1200時間よりも良好な低抵抗のメモリ保持力もしめしている。これらのデバイスは2nS未満のパルス幅でスイッチングし、これに比べて従来のドーピングした可変抵抗メモリデバイスは約100nSでスイッチングを行う。

#### 【0046】

上述した実施例は1つの抵抗変化メモリ素子100のみの構成を参照して説明してきたが、本発明は、任意数のこうした抵抗変化メモリ素子の構成を意図したものであり、これらのメモリ素子はメモリアレイの形に製造して、メモリ素子アクセス回路で動作させることができることは明らかである。

#### 【0047】

図10に、一般的なプロセッサベースのシステム400を示し、これは、メモリ回路448、例えばプログラマブル導体RAMを含み、メモリ回路448は、本発明により製造した抵抗可変メモリ素子を含む。コンピュータシステムのようなプロセッサシステムは一般に、中央処理装置(CPU)444、これは例えばマイクロプロセッサ、ディジタル信号プロセッサ、あるいは他のプログラム可能な(プログラマブル)ディジタル論理デバイスであり、これらはバス452上で入力／出力デバイス446と通信する。メモリ448

は、バス 4 5 2 上で、一般にメモリコントローラを通してシステムと通信する。

【0048】

コンピュータシステムの場合は、プロセッサシステムが、フロッピー（登録商標）ディスクドライブ（駆動装置）4 5 4 及びコンパクトディスク（CD）ROMドライブ4 5 6 を含むことができ、これらのドライブもバス4 5 2 上でCPU 4 4 4 と通信する。メモリ 4 4 8 を集積回路として構成して、この集積回路が1つ以上の抵抗変化メモリ素子1 0 0 を含むことが好ましい。所望すれば、メモリ4 4 8 をプロセッサ、例えばCPU 4 4 4 と組み合わせて、単一の集積回路にすることができる。

【0049】

以上の説明及び図面は、本発明の特徴及び利点を達成する好適な実施例を例示したものに過ぎない。本発明の範囲から外れることなしに、特定の処理条件及び構造に対する変形及び代替を行うことができる。従って、本発明は、以上の説明及び図面によって限定されるものではなく、特許請求の範囲のみによって限定されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明の第1実施例により製造したメモリ素子の、最初のプロセスステップの断面図である。

【図2】図1のメモリ素子の、図1に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図3】図1のメモリ素子の、図2に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図4】図1のメモリ素子の、図3に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図5】図1のメモリ素子の、図4に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図6】図1のメモリ素子の、図5に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図7】図1のメモリ素子の、図6に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図8】本発明の第1実施例の変形例によるメモリ素子の、図4に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図9】本発明のメモリ素子の第2実施例の、図4に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図10】本発明のメモリ素子の第2実施例の変形例の、図4に示すプロセスステップに続くプロセスステップの断面図である。

【図11】本発明により形成したメモリ素子を有するコンピュータシステムを示す図である。

【図 1】



FIG. 1

【図 2】

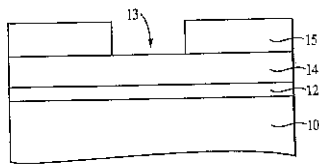


FIG. 2

【図 3】

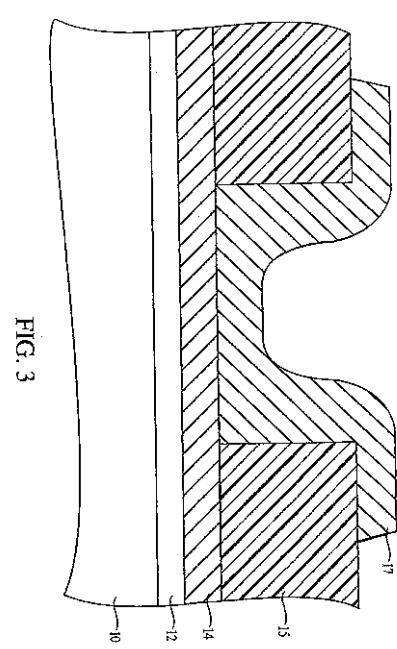


FIG. 3

【図 4】

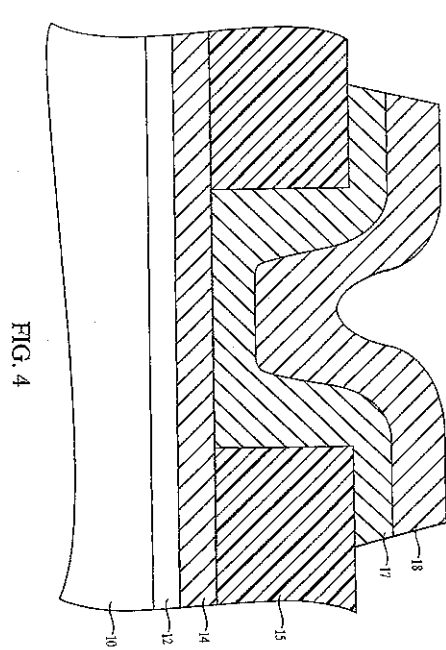


FIG. 4

【図 5】

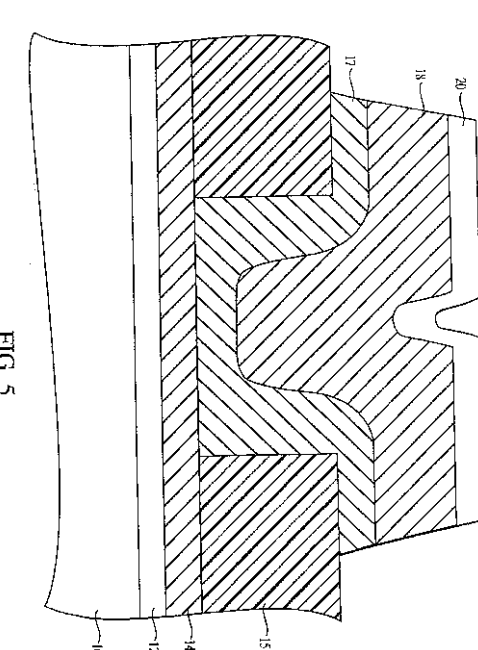
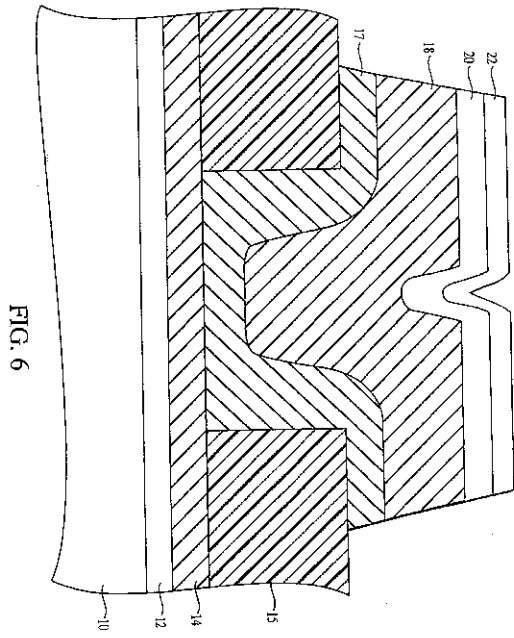
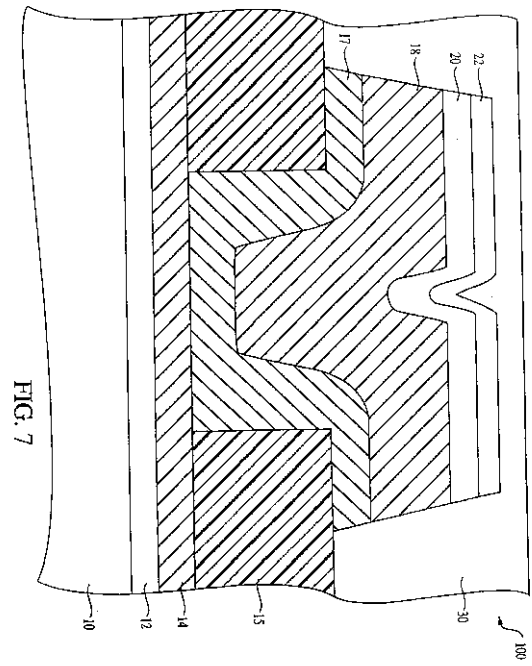


FIG. 5

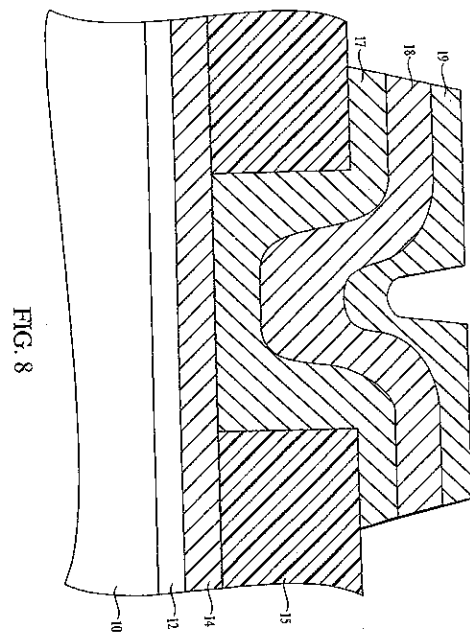
【図 6】



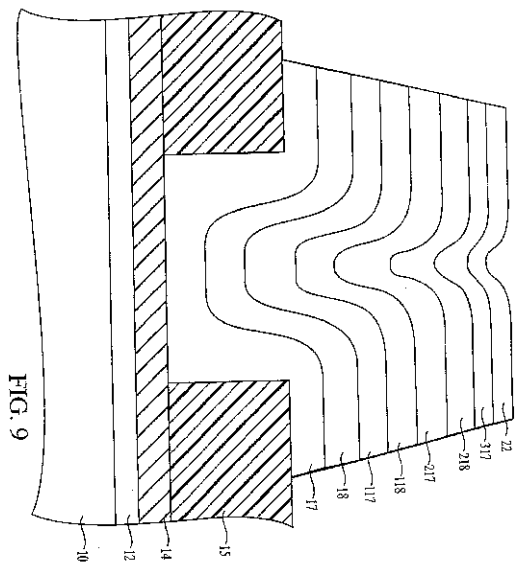
【図 7】



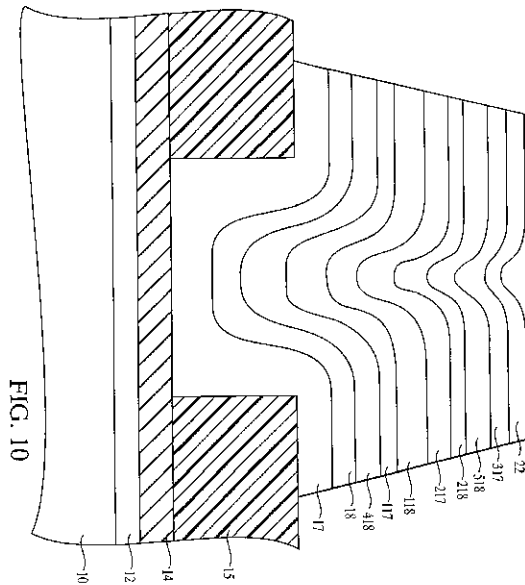
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

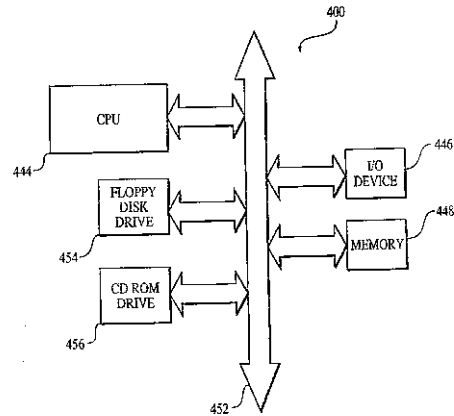


FIG. 11

## 【手続補正書】

【提出日】平成16年10月21日(2004.10.21)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも1つの金属含有層と、  
 少なくとも1つのカルコゲナイドガラス層と、  
 少なくとも1つの他のガラス層とを具えて、  
 前記金属含有層を、前記少なくとも1つのカルコゲナイドガラス層と前記少なくとも1つの他のガラス層との間に設けたことを特徴とする抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項2】

前記少なくとも1つのカルコゲナイドガラス層が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項3】

前記少なくとも1つの他のガラス層が、複数のガラス層から成ることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項4】

前記少なくとも1つの金属含有層が、銀-カルコゲナイドから成ることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

## 【請求項5】

前記少なくとも1つの金属含有層が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項1に

記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、硫化銀から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、酸化銀から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が、テルル化銀から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が、化学式  $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$  を有する材料から成り、ここに  $x = 20 \sim 43$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層の化学量論比が、およそ  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、第 2 カルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、 $\text{SiSe}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、 $\text{AsSe}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 14】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、 $\text{GeS}$  の組成から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 15】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 16】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、約  $100\text{\AA}$  ～ 約  $1000\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 17】

前記少なくとも 1 つの他のガラス層が、約  $150\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 18】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が、約  $100\text{\AA}$  ～ 約  $1000\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 19】

前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が、約  $150\text{\AA}$  の厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 20】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が第 1 の厚さを有し、前記少なくとも 1 つのカルコゲナイドガラス層が第 2 の厚さを有し、前記第 1 の厚さ対前記第 2 の厚さの比が、約  $5 : 1$  ～ 約  $1 : 1$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項 21】

前記少なくとも 1 つの金属含有層が第 1 の厚さを有し、前記少なくとも 1 つのカルコゲ

ナイドガラス層が第2の厚さを有し、前記第1の厚さ対前記第2の厚さの比が、約3.3 : 1 ~ 約2 : 1であることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項22】

前記少なくとも1つの金属含有層が、複数の金属含有層の積層から成ることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項23】

前記少なくとも1つの他のガラス層が、少なくとも1つの第2カルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項24】

さらに、

前記少なくとも1つの第2カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも1つの第2金属含有層と、

前記少なくとも1つの第2金属含有層に接触している少なくとも1つの第3カルコゲナイドガラス層と

を具備していることを特徴とする請求項23に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項25】

前記少なくとも1つのカルコゲナイドガラス層のうちの1つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項26】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項25に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項27】

前記少なくとも1つの金属含有層が第1の厚さを有し、前記少なくとも1つの他のガラス層が第2の厚さを有し、前記第1の厚さ対前記第2の厚さの比が、約5 : 1 ~ 約1 : 1であることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項28】

前記少なくとも1つの金属含有層が第1の厚さを有し、前記少なくとも1つの他のガラス層が第2の厚さを有し、前記第1の厚さ対前記第2の厚さの比が、約3.3 : 1 ~ 約2 : 1であることを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項29】

前記少なくとも1つの金属含有層が、前記少なくとも1つのカルコゲナイドガラス層の各々及び前記少なくとも1つの他のガラス層の各々の厚さ以上の厚さを有することを特徴とする請求項1に記載の抵抗変化メモリ素子。

【請求項30】

カルコゲナイドガラス層と；

前記カルコゲナイドガラス層に接触している少なくとも1つの金属含有層と；

前記金属含有層に接触し、要素が前記カルコゲナイドガラス層内に入る拡散を制御するための拡散制御層と

を具備していることを特徴とするカルコゲナイドガラス積層。

【請求項31】

前記拡散制御層が第2ガラス層であることを特徴とする請求項30に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項32】

さらに、前記拡散制御層に接触している金属含有電極を具備して、前記拡散制御層が、前記電極からの金属が前記カルコゲナイドガラス層に入るマイグレーションを遅くすることを特徴とする請求項30に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項33】

前記少なくとも1つの金属含有層が、銀-カルコゲナイドから成ることを特徴とする請求項30に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項34】

前記少なくとも１つの金属含有層が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項３０に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項３５】

前記カルコゲナイドガラス層及び前記拡散制御層の少なくとも一方、あるいは両方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項３０に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項３６】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項３５に記載のカルコゲナイドガラス積層。

【請求項３７】

第１電極を形成するステップと；

前記第１電極に接触している第１カルコゲナイドガラス層を形成するステップと；

前記第１カルコゲナイドガラス層に接触している第１金属含有層を形成するステップと

；

前記第１金属含有層に接触している第２カルコゲナイドガラス層を形成するステップと

；

前記第２カルコゲナイドガラス層に接触している第２金属含有層を形成するステップと

；

前記第２金属含有層に接触している第３カルコゲナイドガラス層を形成するステップと

；

前記第３カルコゲナイドガラス層に接触している第２電極を形成するステップとを具備していることを特徴とする抵抗変化メモリ素子の形成方法。

【請求項３８】

前記カルコゲナイドガラス層が、化学式  $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$  を有する材料から成り、ここに  $x$  が約 20～約 43であることを特徴とする請求項３７に記載の方法。

【請求項３９】

前記カルコゲナイドガラス層が、およそ  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  の化学量論比を有することを特徴とする請求項３８に記載の方法。

【請求項４０】

前記カルコゲナイドガラス層が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項３７に記載の方法。

【請求項４１】

前記金属含有層が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項３７に記載の方法。

【請求項４２】

前記カルコゲナイドガラス層のうちの１つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項３７に記載の方法。

【請求項４３】

前記金属含有層のうちの１つ以上が、セレン化銀から成ることを特徴とする請求項３７に記載の方法。

【請求項４４】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項４２に記載の方法。

【請求項４５】

前記金属含有層が、前記カルコゲナイドガラス層の各々の厚さ以上の厚さを有することを特徴とする請求項３７に記載の方法。

【請求項４６】

前記金属含有層の各々が第１の厚さを有して、前記カルコゲナイドガラス層の各々が第２の厚さを有して、前記第１の厚さ対前記第２の厚さの比が、約 5：１～約 1：１であることを特徴とする請求項３７に記載の方法。

【請求項４７】

さらに、前記第１の厚さ対前記第２の厚さの比が、約 3.3：１～約 2：１であること

を特徴とする請求項 46 に記載の方法。

【請求項 48】

第 1 ガラス層を形成するステップと；

前記第 1 ガラス層に接触しているセレン化銀層を形成するステップと；

前記セレン化銀層に接触している第 2 ガラス層を形成するステップとを具えて、

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の一方を、カルコゲナイドガラス材料で形成することを特徴とする抵抗変化メモリ素子の形成方法。

【請求項 49】

前記カルコゲナイドガラス材料が、およそ  $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$  の化学量論的組成を有することを特徴とする請求項 48 に記載の方法。

【請求項 50】

前記ガラス層の少なくとも一方が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 48 に記載の方法。

【請求項 51】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 50 に記載の方法。

【請求項 52】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層が共に、カルコゲナイドガラス材料から成ることを特徴とする請求項 48 に記載の方法。

【請求項 53】

さらに、前記カルコゲナイドガラス材料の層と前記セレン化銀層とを交互にした層を形成するステップを具えていることを特徴とする請求項 52 に記載の方法。

【請求項 54】

前記カルコゲナイド材料で形成した層がさらに、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項 48 に記載の方法。

【請求項 55】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項 54 に記載の方法。

【請求項 56】

前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の他方が、電極からの金属イオンが前記メモリ素子を通る拡散を制御することを特徴とする請求項 48 に記載の方法。

【請求項 57】

前記他方のガラス層が、ゲルマニウム、銀、及びセレンの化合物から成ることを特徴とする請求項 56 に記載の方法。

【請求項 58】

前記金属含有層が、前記第 1 ガラス層及び前記第 2 ガラス層の各々の厚さ以上の厚さを有することを特徴とする請求項 48 に記載の方法。

【請求項 59】

前記金属含有層が、互いに直列的に接触している複数のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項 48 に記載の方法。

【請求項 60】

第 1 電極と；

第 2 電極と；

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配置した複数のカルコゲナイド層及び複数の金属含有層とを具えて、

前記カルコゲナイドガラス層と前記金属含有層とが交互に配置され、

前記カルコゲナイドガラス層の 1 つが前記第 1 電極に接触して、前記カルコゲナイドガラス層の他の 1 つが前記第 2 電極に接触していることを特徴とするメモリ素子。

【請求項 61】

前記複数の金属含有層が、1 つ以上のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項 60 に記載のメモリ素子。

【請求項 62】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの１つ以上が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項６０に記載のメモリ素子。

【請求項６３】

前記複数の金属含有層のうちの１つ以上が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項６０に記載のメモリ素子。

【請求項６４】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの１つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項６０に記載のメモリ素子。

【請求項６５】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項６４に記載のメモリ素子。

【請求項６６】

第１電極を形成するステップと；

第２電極を形成するステップと；

前記第１電極と前記第２電極との間に、複数のカルコゲナイドガラス層及び複数の金属含有層を形成するステップとを具えて、

前記複数のカルコゲナイドガラス層と前記複数の金属含有層とを交互に配置して、

前記カルコゲナイドガラス層の１つを前記第１電極に接触させて、前記カルコゲナイドガラス層の他の１つを前記第２電極に接触させることを特徴とする抵抗変化メモリ素子の形成方法。

【請求項６７】

前記複数の金属含有層が、１つ以上のセレン化銀層から成ることを特徴とする請求項６６に記載の方法。

【請求項６８】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの１つ以上が、複数のカルコゲナイドガラス層から成ることを特徴とする請求項６６に記載の方法。

【請求項６９】

前記複数の金属含有層のうちの１つ以上が、複数の金属含有層から成ることを特徴とする請求項６６に記載の方法。

【請求項７０】

前記複数のカルコゲナイドガラス層のうちの１つ以上が、金属ドーパントを含むことを特徴とする請求項６６に記載の方法。

【請求項７１】

前記金属ドーパントが銀から成ることを特徴とする請求項７０に記載の方法。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                             | International Application No.<br>PCT/US 03/04385                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 7 H01L45/00 G11C11/34 H01L27/24                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                             |                                                                  |
| 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)<br>IPC 7 H01L G11C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                             |                                                                  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                             |                                                                  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                             |                                                                  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                             |                                                                  |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                          | Relevant to claim No.                                            |
| P, X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | EP 1 202 285 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 2 May 2002 (2002-05-02)<br>page 7, line 10-40<br>---<br>-/- | 1                                                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                             |                                                                  |
| * Special categories of cited documents :<br>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>*E* earlier document but published on or after the international filing date<br>*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)<br>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>*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<br>*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<br>*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.<br>*&* document member of the same patent family |                                                                                                             |                                                                  |
| Date of the actual completion of the international search<br>22 January 2004                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                             | Date of mailing of the international search report<br>30/01/2004 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                             | Authorized officer<br>Gols, J                                    |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/US 03/04385

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                               |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Category *                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No.                         |
| X                                                    | US 5 825 046 A (KLETSY PATRICK ET AL)<br>20 October 1998 (1998-10-20)<br><br>column 4, line 40-62<br>column 5, line 36-57<br>column 7, line 1-64<br>column 8, line 10-15<br>column 8, line 44-59<br>column 9, line 10-52<br>column 10, line 19 -column 11, line 54 | 1-4, 11,<br>23, 30,<br>37, 67-70              |
| A                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                    | 5-10,<br>24-29,<br>31-36,<br>38-66,<br>71-142 |
| X                                                    | US 5 363 329 A (TROYAN EUGENIY)<br>8 November 1994 (1994-11-08)<br>column 2, line 48 -column 3, line 19<br>column 5, line 5-12<br>column 5, line 44 -column 6, line 33                                                                                             | 1                                             |
| A                                                    | US 3 753 110 A (IKEDA H ET AL)<br>14 August 1973 (1973-08-14)<br>abstract<br>column 4, line 6-27                                                                                                                                                                   | 1, 4, 30                                      |
| A                                                    | US 4 115 872 A (BLUHM VERNON A)<br>19 September 1978 (1978-09-19)<br>column 3, line 48 -column 4, line 58                                                                                                                                                          | 1                                             |
| A                                                    | US 4 203 123 A (SHANKS ROY R)<br>13 May 1980 (1980-05-13)<br>column 2, line 59 -column 3, line 30<br>column 4, line 25 -column 5, line 62                                                                                                                          | 1                                             |
| A                                                    | US 5 920 788 A (REINBERG ALAN R)<br>6 July 1999 (1999-07-06)<br>column 3, line 17 -column 5, line 41                                                                                                                                                               | 1                                             |
| A                                                    | US 5 952 671 A (ZAHORIK RUSSELL C ET AL)<br>14 September 1999 (1999-09-14)<br>column 7, line 36 -column 9, line 40                                                                                                                                                 | 1                                             |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.  
 PCT/US 03/04385

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                                                                                                            | Publication<br>date                                                                                                                                                                |
|-------------------------------------------|---|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EP 1202285                                | A | 02-05-2002          | CN 1351379 A<br>EP 1202285 A2<br>JP 2002203392 A<br>US 2002131309 A1                                                                                                                                                  | 29-05-2002<br>02-05-2002<br>19-07-2002<br>19-09-2002                                                                                                                               |
| US 5825046                                | A | 20-10-1998          | AU 4827197 A<br>CA 2269856 A1<br>EP 0947005 A1<br>JP 2001502848 T<br>KR 2000052840 A<br>US 6087674 A<br>WO 9819350 A1                                                                                                 | 22-05-1998<br>07-05-1998<br>06-10-1999<br>27-02-2001<br>25-08-2000<br>11-07-2000<br>07-05-1998                                                                                     |
| US 5363329                                | A | 08-11-1994          | NONE                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    |
| US 3753110                                | A | 14-08-1973          | JP 48056470 A<br>JP 50007463 B<br>JP 50007464 B<br>DE 2164470 A1<br>FR 2126990 A1<br>GB 1343629 A                                                                                                                     | 08-08-1973<br>26-03-1975<br>26-03-1975<br>29-06-1972<br>13-10-1972<br>16-01-1974                                                                                                   |
| US 4115872                                | A | 19-09-1978          | BE 862625 A1<br>BR 7803207 A<br>CA 1124857 A1<br>DE 2822264 A1<br>FR 2393398 A1<br>GB 1599075 A<br>IT 1096139 B<br>JP 1489160 C<br>JP 53148933 A<br>JP 63031955 B<br>NL 7804961 A , B,<br>SE 423654 B<br>SE 7805554 A | 02-05-1978<br>13-03-1979<br>01-06-1982<br>14-12-1978<br>29-12-1978<br>30-09-1981<br>17-08-1985<br>23-03-1989<br>26-12-1978<br>27-06-1988<br>04-12-1978<br>17-05-1982<br>01-12-1978 |
| US 4203123                                | A | 13-05-1980          | NONE                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                    |
| US 5920788                                | A | 06-07-1999          | US 5789758 A                                                                                                                                                                                                          | 04-08-1998                                                                                                                                                                         |
| US 5952671                                | A | 14-09-1999          | US 6189582 B1<br>US 2001002046 A1                                                                                                                                                                                     | 20-02-2001<br>31-05-2001                                                                                                                                                           |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN, GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC, EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100114292

弁理士 来間 清志

(74)代理人 100119530

弁理士 富田 和幸

(72)発明者 クリスティー エイ キャンベル

アメリカ合衆国 アイダホ州 83709 ボイシ ダブリュー モッシー カップ ストリート  
9845

(72)発明者 ジョン ムーア

アメリカ合衆国 アイダホ州 83713 メリディアン ダブリュー レクサス コート 12  
530

Fターム(参考) 5F083 FZ10 GA21 HA02 JA38 JA39 ZA13