

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成26年1月9日(2014.1.9)

【公開番号】特開2011-187925(P2011-187925A)

【公開日】平成23年9月22日(2011.9.22)

【年通号数】公開・登録公報2011-038

【出願番号】特願2010-261517(P2010-261517)

【国際特許分類】

H 01 L 27/105 (2006.01)

H 01 L 45/00 (2006.01)

H 01 L 49/00 (2006.01)

【F I】

H 01 L 27/10 4 4 8

H 01 L 45/00 Z

H 01 L 49/00 Z

【手続補正書】

【提出日】平成25年11月15日(2013.11.15)

【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】

第1電極、記憶層および第2電極をこの順に有し、

前記記憶層は、

テルル(Te)、硫黄(S)およびセレン(Se)のうち少なくとも1種のカルコゲン元素と共にアルミニウム(Al)を含むイオン源層と、

前記イオン源層と前記第1電極との間に設けられ、アルミニウム酸化物と、前記アルミニウム酸化物よりも抵抗の低い遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物のうち少なくとも一方とを含有する抵抗変化層と

を備えた記憶素子。

【請求項2】

前記抵抗変化層は、前記第1電極の側から順に、前記遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物のうち少なくとも一方よりなる第1層と、前記アルミニウム酸化物を主成分とする第2層とが積層された構成を有する

請求項1記載の記憶素子。

【請求項3】

前記第1層は、1nm以上かつ前記第2層の抵抗値よりも低抵抗となる厚みを有する

請求項2記載の記憶素子。

【請求項4】

前記抵抗変化層は、前記アルミニウム酸化物と、前記遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物のうち少なくとも一方とを混在した状態で含有する

請求項1記載の記憶素子。

【請求項5】

前記遷移金属酸化物または遷移金属酸窒化物は、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)およびタンクスチタン(W)からなる遷移金属の群のうち

少なくとも 1 種の酸化物または酸窒化物である

請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の記憶素子。

【請求項 6】

前記イオン源層は、

アルミニウム (A1) と共に、テルル (Te)、硫黄 (S) およびセレン (Se) のうち少なくとも 1 種のカルコゲン元素を含む中間層と、

アルミニウム (A1) および前記カルコゲン元素と共に、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo) およびタンクスチタン (W) からなる金属元素の群のうちの少なくとも 1 種を含むイオン供給層と

を有する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の記憶素子。

【請求項 7】

前記中間層におけるカルコゲン元素含有量に対するアルミニウム含有量の比は、前記イオン供給層におけるカルコゲン元素含有量に対するアルミニウム含有量の比よりも小さい請求項 6 記載の記憶素子。

【請求項 8】

前記中間層は、前記イオン供給層よりも高い抵抗を有する

請求項 6 または 7 記載の記憶素子。

【請求項 9】

前記中間層は、ジルコニウム (Zr)、銅 (Cu)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、チタン (Ti) およびハフニウム (Hf) からなる遷移金属の群のうち少なくとも 1 種を含む

請求項 6 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の記憶素子。

【請求項 10】

前記中間層および前記イオン供給層のうち少なくとも一方が、酸素 (O) を含む請求項 6 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の記憶素子。

【請求項 11】

前記中間層は、酸素 (O) と、銅 (Cu)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、Cr (クロム) および Mn (マンガン) からなる遷移金属の群のうち少なくとも 1 種とを含む

請求項 6 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の記憶素子。

【請求項 12】

前記第 1 電極および前記第 2 電極への電圧印加による前記アルミニウム酸化物の酸化還元と前記イオン源層に含まれる金属元素のイオンの移動とのうち少なくとも一方による前記記憶層の電気特性の変化により情報を記憶する

請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項に記載の記憶素子。

【請求項 13】

前記イオン源層に含まれる金属元素は、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb)、タンタル (Ta)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo) およびタンクスチタン (W) からなる群のうちの少なくとも 1 種である

請求項 12 記載の記憶素子。

【請求項 14】

前記アルミニウム酸化物は、前記イオン源層に含まれるアルミニウム (A1) イオンの移動あるいは拡散、または前記第 1 電極および前記第 2 電極への電圧印加による、前記第 1 電極側での酸化反応により形成されたものである

請求項 12 または 13 記載の記憶素子。

【請求項 15】

前記第1電極は、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)およびタンクスチル(W)からなる遷移金属の群のうちの少なくとも1種の単体または窒化物により構成され、

前記遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物のうち少なくとも一方は、前記第1電極の表面を酸化することにより形成されたものである

請求項1ないし14のいずれか1項に記載の記憶素子。

【請求項16】

前記遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物のうち少なくとも一方は、前記第1電極の上面にチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)およびタンクスチル(W)からなる遷移金属の群のうちの少なくとも1種の単体または窒化物よりも遷移金属材料膜を形成し、前記遷移金属材料膜と前記第1電極の表面とのうち少なくとも前記遷移金属材料膜を酸化することにより形成されたものである

請求項1ないし14のいずれか1項に記載の記憶素子。

【請求項17】

第1電極、記憶層および第2電極をこの順に有する複数の記憶素子と、前記複数の記憶素子に対して選択的に電圧または電流のパルスを印加するパルス印加手段とを備え、

前記記憶層は、

テルル(Te)、硫黄(S)およびセレン(Se)のうち少なくとも1種のカルコゲン元素と共にアルミニウム(Al)を含むイオン源層と、

前記イオン源層と前記第1電極との間に設けられ、アルミニウム酸化物と、前記アルミニウム酸化物よりも抵抗の低い遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物のうち少なくとも一方とを含有する抵抗変化層と

を備えた記憶装置。

【請求項18】

隣接する前記複数の記憶素子において、前記記憶素子を構成する少なくとも一部の層が同一層により共通に設けられている

請求項17記載の記憶装置。

【請求項19】

前記複数の記憶素子における共通の層は、前記抵抗変化層、前記イオン源層および前記第2電極であり、前記第1電極は素子毎に個別に設けられている

請求項18記載の記憶装置。

【請求項20】

第1電極、記憶層および第2電極をこの順に有する複数の記憶素子と、前記複数の記憶素子に対して選択的に電圧または電流のパルスを印加するパルス印加手段とを備え、前記記憶層は、テルル(Te)、硫黄(S)およびセレン(Se)のうち少なくとも1種のカルコゲン元素と共にアルミニウム(Al)およびアルミニウム(Al)とは異なる金属元素を含むイオン源層と、前記イオン源層と前記第1電極との間に設けられ、アルミニウム酸化物と、前記アルミニウム酸化物よりも抵抗の低い遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物のうち少なくとも一方とを含有する抵抗変化層とを備えた記憶装置の動作方法であって、

前記第1電極および前記第2電極の間に電圧を印加することにより、前記イオン源層中ではアルミニウム(Al)イオンおよび前記イオン源層に含まれる金属元素のイオンが前記第1電極側に移動すると共に、前記抵抗変化層ではアルミニウム酸化物または前記金属元素のイオンの還元反応により導電パスが生じて低抵抗化し、

前記第1電極および前記第2電極の間に逆極性の電圧を印加することにより、前記イオン源層中ではアルミニウム(Al)イオンおよび前記イオン源層に含まれる金属元素のイオンが前記第2電極側へ移動すると共に、前記抵抗変化層ではアルミニウム(Al)イオンが酸化反応によりアルミニウム酸化物を形成して高抵抗化するか、または前記還元され

た金属元素がイオン化して前記イオン源層に移動することにより前記導電バスが消失して高抵抗化する

記憶装置の動作方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0085

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0085】

(変形例2)

また、上記実施の形態では、イオン源層21が中間層21Aとイオン供給層21Bとの2層構造を有する場合について説明したが、イオン源層21は必ずしも中間層21Aを有する必要はなく、図4に示したように、イオン供給層21Bのみの単層構造を有していてもよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

なお、変形例1ないし変形例3は、第2の実施の形態にも適用可能である。すなわち、抵抗変化層22は、図3に示したように、アルミニウム酸化物および遷移金属酸窒化物を混在した状態で含有する単層構造であってもよい。また、イオン源層21は必ずしも中間層21Aを有する必要はなく、図4に示したように、イオン供給層21Bのみの単層構造を有していてもよい。更に、図5に示したように、抵抗変化層22がアルミニウム酸化物および遷移金属酸窒化物を混在した状態で含有する単層であると共に、イオン源層21がイオン供給層21Bのみの単層であってもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

なお、変形例1ないし変形例3は、本変形例4にも適用可能である。すなわち、抵抗変化層22は、図3に示したように、アルミニウム酸化物、遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物を混在した状態で含有する単層構造であってもよい。また、イオン源層21は必ずしも中間層21Aを有する必要はなく、図4に示したように、イオン供給層21Bのみの単層構造を有していてもよい。更に、図5に示したように、抵抗変化層22がアルミニウム酸化物、遷移金属酸化物および遷移金属酸窒化物を混在した状態で含有する単層である

と共に、イオン源層21がイオン供給層21Bのみの単層であってもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0103】

一方、中間層21Aが酸素(O)を添加元素として含むことにより、中間層21Aの抵抗率が高くなる。よって、消去動作時に中間層21Aにかかる電圧が大きくなり、金属イオンがイオン供給層21Bに戻りやすくなる。それと共に、導電バスの金属元素はイオン

化し、イオン源層 2 1 に溶解、もしくはテルル (Te) 等と結合して、より高抵抗な状態へと変化する反応が進みやすくなる。従って、消去特性が向上する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 4 3】

この結果から分かるように、比較例 4 の中間層である Te と比較して、実施例 1 8, 1 9 の中間層は抵抗が高くなっていた。これにより、イオン供給層 2 1 B の抵抗に比較して中間層 2 1 A の抵抗がより高くなるので、書き込み・消去バイアス電圧が印加された際により効果的に中間層 2 1 A に電界が印加され、A 1 を主とするイオン種により強い電界がかかることにより、イオンが移動しやすくなり、実施例 1 8, 1 9 では書き込み・消去共に動作が安定したものと考えられる。