

【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 0 1 L 27/105 (2006.01)

H 0 1 L 45/00 (2006.01)

H 0 1 L 49/00 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 27/10 4 4 8

H 0 1 L 45/00 Z

H 0 1 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、1 nm 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) およびタングステン (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（Ａｌ）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（Ａｌ）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）およびタングステン（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）およびタングステン（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（Ａｌ）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) およびタングステン (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) およびタングステン (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なる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パ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、導電パ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 (T e) 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 T e 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。