

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-114332

(P2010-114332A)

(43) 公開日 平成22年5月20日(2010.5.20)

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

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-287236 (P2008-287236)  
 (22) 出願日 平成20年11月8日 (2008.11.8)

(71) 出願人 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号  
 (74) 代理人 100108671  
 弁理士 西 義之  
 (72) 発明者 細野 秀雄  
 神奈川県大和市中央林間4-9-13-3  
 O 1  
 (72) 発明者 神谷 利夫  
 神奈川県川崎市高津区溝の口2-23-5  
 モナーク溝の口111207  
 (72) 発明者 平野 正浩  
 東京都世田谷区松原5-5-6

最終頁に続く

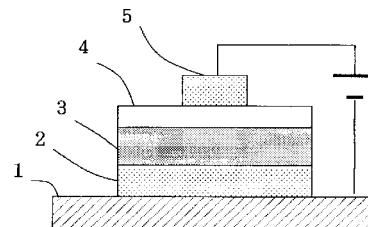
(54) 【発明の名称】 抵抗変化型不揮発性メモリー素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電圧印加により電気抵抗値が変化する抵抗変化材料を利用した不揮発性メモリー装置のメモリー素子及び、メモリー素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 活性層3, 4の両面に電極1, 5を形成した抵抗変化メモリー素子において、活性層3, 4が $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 酸化膜/ $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ の積層構造からなる二層膜である(ここで、「 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ 」は、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 中のフリー酸素イオンの $10^{20} cm^{-3}$ 以上、 $2.3 \times 10^{21} cm^{-3}$ 以下を電子で置換したエレクトライド化合物、「 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 酸化膜」は、「 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ 」の表面を酸化して形成された膜)。エレクトライド化合物3の表面を酸化することにより二層膜を形成することができる。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性層の両面に電極を形成した抵抗変化メモリー素子において、活性層が  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜 /  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : e$  の積層構造からなる二層膜であることを特徴とする不揮発性メモリー素子（ここで、「 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : e$ 」は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  中のフリー酸素イオンの  $10^{20} \text{cm}^{-3}$  以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  以下を電子で置換したエレクトライド化合物、「 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜」は、「 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : e$ 」の表面を酸化して形成された膜）。

## 【請求項 2】

両電極間の電圧印加による  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜 /  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : e$  の積層構造からなる二層膜中のフリー酸素イオンの層間移動による二層膜の抵抗変化を利用したこと特徴とする請求項 1 記載のメモリー素子。

10

## 【請求項 3】

電圧印加による高抵抗状態と低抵抗状態の電気抵抗値の差が  $10^2$  以上であることを特徴とする請求項 1 記載のメモリー素子。

## 【請求項 4】

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜の膜厚が  $20 \sim 100 \text{nm}$  であることを特徴とする請求項 1 記載のメモリー素子。

## 【請求項 5】

Pt 金属膜を電極に用いることを特徴とする請求項 1 記載のメモリー素子。

20

## 【請求項 6】

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : e$  の表面を酸化することにより、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  酸化膜 /  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : e$  の積層構造からなる二層膜を形成することを特徴とする請求項 1 記載のメモリー素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電圧印加により電気抵抗値が変化する抵抗変化材料を利用した不揮発性メモリー装置のメモリー素子及び、当該メモリー素子の製造方法に関する。

## 【0002】

近年、携帯電話などのモバイル機器が広く使われているが、それら機器では、データを保持するために、フラッシュメモリーなど、不揮発性メモリーが必要であり、より高性能の不揮発メモリーの開発が必要となっている。さらに、パソコンなどの機器においても、メモリー素子のさらなる高速処理性、高集積化、大容量化が求められている。

30

## 【0003】

すなわち、今後の高度情報社会（ユビキタス社会）を迎えるうえで、フラッシュメモリー、DRAM、磁気ディスクなど大容量メモリーのさらなる高性能化の必要性が挙げられる。現在、フラッシュメモリーの性能向上がなされ、その結果としての市場規模は、DRAM を凌ぐ勢いであるが、フラッシュメモリーにおいても、素子の微細化が進むにつれ、隣接メモリー間干渉の増大など、フラッシュメモリー特有の問題が生じ始めており、大容量化の障害になりつつある。

40

## 【0004】

これらの現状を踏まえると、既存のメモリー素子とは、全く異なる原理で作動する次世代メモリー素子の開発が望まれている。こうした次世代メモリー素子に課せられた条件は、SRAM 並みの高速アクセス（書き込み/読み出し）、DRAM 並みの高集積化（大容量化）、フラッシュメモリー並の不揮発性、低消費電力などである。

## 【0005】

次世代メモリーの候補として、FeRAM（抵抗変化メモリー；resistive random access memory）、MRAM、PRAM など様々なメモリーが挙げられるが、そうした次世代メモリーの 1 つである ReRAM が注目を浴びている。

50

## 【0006】

このReRAMは、電極で挟んだ活性層(酸化物、固体電解質、又は有機物)に電圧を印加することによって発生する電気抵抗値の可逆かつ不揮発的な変化を利用した抵抗スイッチング型メモリーである。抵抗スイッチングの現象は、1960年代に $Al_2O_3$ 、 $NiO$ などで報告されている(非特許文献1、2)が、これらの材料系では、動作機構に不明な部分が多いこともあり、メモリー素子としての実用化までには至っていない。

## 【0007】

その後、ヒューストン大学の研究グループによってPCMO( $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ )を用いた抵抗変化型不揮発性メモリー(ReRAM)(非特許文献3)及びその素子を用いた集積化メモリー(非特許文献4)が発表され、研究・開発が一気に加速された。

10

## 【0008】

ReRAMは、電圧を印加することによって起こる抵抗値の変化現象をメモリーに応用しているが、このメモリーは、電流(I)-電圧(V)特性から、2つの種類に大別されている。一つは、 $NiO$ などの二元系酸化物で多く報告されているもの(非特許文献5、6、特許文献1、2)で、電圧の極性によらず抵抗状態を変化させるノンポーラ型である。

## 【0009】

もう一方は、ペロブスカイト型やスピネル型の複合酸化物(PCMO, STO, Cr-doped  $SrZnO_3$ ,  $MM'_{2}O_4$ ,  $RMCoO_3$ ,  $A_xA'_{1-x}B_yO_z$ )で多く報告されている(非特許文献1、2、7、8、特許文献3~7)、電圧の極性の違いによって抵抗状態を変化させるバイポーラ型である。

20

## 【0010】

本発明者らは、これまで複合酸化物である $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (以下、「C12A7」と記す)化合物について種々の研究開発を行ってきた。複合酸化物であるC12A7は、マイエナイト型結晶構造を有し、三次元的に連結された、単位格子当たり12個の、直径約0.4nmの空隙(ケージ)から構成される特徴的な構造を持つ。

## 【0011】

ケージを構成する骨格は正電荷を帯びており、ケージの1/6(3個)は、結晶の電気的中性条件を満たすため、酸素イオン( $O^{2-}$ )によって占められているが、この酸素イオンは、骨格を構成する他の酸素イオンとは化学的に異なる特性を持つことから、とくに、「フリー酸素イオン」と呼ばれている。

30

## 【0012】

すなわち、C12A7結晶は化学組成として、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} \cdot 2O^{2-}$ と表記され、非常に電気抵抗の高い、典型的な電気絶縁体である。CaをSrで完全に置換したS12A7もマイエナイト型結晶構造を有し、その電気特性もC12A7と同様である。

## 【0013】

本発明者らは、絶縁体であるC12A7を化学的に還元処理にすることによって、ケージ構造骨格を維持したまま、ケージの中のフリー酸素イオンが電子と置き換わることを見出した。電子置換の結果、C12A7の電気伝導特性は、絶縁体から、半導体、金属、さらには、超電導転移まで変化する(非特許文献9~11、特許文献8~12)。

40

## 【0014】

すなわち、置換電子濃度により、C12A7の電気抵抗は、8桁以上変化することを見出した。C12A7中の電子濃度は、光吸収スペクトルの2.4eV付近にピークを有する吸収バンドの強度から求めることができる(非特許文献12)。フリー酸素を電子で置換したC12A7はエレクトライド化合物とみなすことができる。このC12A7エレクトライド膜の下面にPtなどの金属をコーティングするとC12A7エレクトライドと該金属を電極とするオーミック接触が得られる(非特許文献13)。

## 【0015】

【特許文献1】特開2004-363604号公報

【特許文献2】特開2006-140489号公報

50

- 【特許文献3】特表2002-537627号公報
- 【特許文献4】WO2006/028117
- 【特許文献5】WO2006/030814
- 【特許文献6】特開2007-293969号公報
- 【特許文献7】特開2008-034641号公報
- 【特許文献8】WO2005/000741
- 【特許文献9】WO2005/077859
- 【特許文献10】特開2008-266105号公報
- 【特許文献11】特開2008-195582号公報
- 【特許文献12】特開2008-195583号公報 10
- 【非特許文献1】T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. 33(1962) 2669
- 【非特許文献2】J. Gibbons and W. E. Beadle, Solid-State Electron. 7 (1964) 785
- 【非特許文献3】S. Q. Liu, N. J. Wu and A. Ignat'iev: Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2749
- 【非特許文献4】W. W. Zhang, W. Pan, B. D. Ulrich, J. J. Lee, L. Stecker, A. Burmaster, D. R. Evans, S. T. Hsu, M. Tajiri, A. Shimaoka, K. Inoue, T. Naka, N. Awaaya, K. Sakiyama, Y. Wang, S. Q. Liu, N. J. Wu and A. Ignat'iev, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet., San Francisco, 2002, p.193.
- 【非特許文献5】S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D. S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5655. 20
- 【非特許文献6】K. Kinoshita, T. Tamura, M. Aoki, Y. Sugiyama, and H. Tanaka, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 103509.
- 【非特許文献7】K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer and R. Waser, Nat. Mater. 5 (2006) 312
- 【非特許文献8】A. Beck, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, Appl. Phys. Lett. 77(2000) 139.
- 【非特許文献9】S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, Science 301 (2003) 626.
- 【非特許文献10】S. W. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Nano Lett. 7 (2007) 1138. 30
- 【非特許文献11】M. Miyakawa, S.W. Kim, M. Hirano, Y. Kohama, H. Kawaji, T. Atake, H. Ikegami, K. Kono, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc.; (Communication), 129, 7270-7271, (2007).
- 【非特許文献12】K. Kurashige, Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Cryst. Growth Des. 6 (2006) 1602.
- 【非特許文献13】T. Kamiya, S. Aiba, M. Miyakawa, K. Nomura, S. Matsuishi, K. Hayashi, K. Ueda, M. Hirano and H. Hosono, Chem. Mater. 17 (2005) 6311
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0016】 40
- ReRAMは、活性層を電極で挟んだ単純なキャパシター構造素子から構成されているために、記憶装置の高密度化が期待され、さらに高抵抗値と低抵抗値との間の電気抵抗値の差、すなわちon/off比を大きくできれば、印加電圧のパルス間隔を非常に短時間にすることができ、高速のメモリー書き込み・消去が可能となる。
- 【0017】
- ReRAMは、高集積・大容量メモリー素子として、将来性の大きなメモリー素子ではあるが、これまで、その動作機構が完全には解明されていないなどのために、実用化に適した素子構造の作製及び特性の設計・制御が難しく、素子の最適化ができないという問題点がある。また、従来から用いられてきたメモリー材料に代えて、化学的に安定で、高抵抗値と低抵抗値との間の電気抵抗値の差が大きく、抵抗スイッチ特性の再現性に優れた新 50

材料を開発する必要もある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記のように、ReRAMは、次世代の高度情報化社会に必要な大容量メモリーデバイスを実現するポテンシャルを有する有望なメモリー素子であるが、これまでの材料系では、化学的安定性に乏しく、また、動作原理が明確でなく、素子の最適設計がし難い、などの課題があった。

【0019】

こうした課題を解決するために、鋭意研究開発を重ねた結果、発明者らは、空气中で化学的变化が生じ難い、すなわち化学的に安定な複合酸化物である $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ を活性層として用い、酸素イオン伝導を原理とした、電気抵抗の可逆的かつ不揮発性（電圧を除いても抵抗変化が維持される。）変化を見出した。よって、本発明は、新しい原理に基づく抵抗変化型不揮発性メモリー素子とその製造方法を提供する。

10

【0020】

すなわち、本発明は、活性層の両面に電極を形成した抵抗変化メモリー素子において、活性層が $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 酸化膜/ $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ の積層構造からなる二層膜であることを特徴とする不揮発性メモリー素子である。ここで、「 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ 」は、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 中のフリー酸素イオンの $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下を電子で置換したエレクトライド化合物、「 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 酸化膜」は、「 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ 」の表面を酸化して形成された膜を意味する。

20

【0021】

また、本発明は、両電極間の電圧印加による $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 酸化膜/ $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ の積層構造からなる二層膜中のフリー酸素イオンの層間移動による二層膜の抵抗変化を利用したこと特徴とする表記のメモリー素子である。

【0022】

また、本発明は、電圧印加による高抵抗状態と低抵抗状態の電気抵抗値の差が $10^2$ 以上であることを特徴とする上記のメモリー素子である。

【0023】

また、本発明は、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 酸化膜の膜厚が $20 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする上記のメモリー素子である。

30

【0024】

また、本発明は、Pt金属膜を電極に用いることを特徴とする上記のメモリー素子である。

【0025】

また、本発明は、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ の表面を酸化することにより、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 酸化膜/ $12CaO \cdot 7Al_2O_3 : e$ の積層構造からなる二層膜を形成することを特徴とする上記のメモリー素子の製造方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

電気抵抗値が変化する抵抗変化材料を利用した不揮発性メモリー装置のメモリー素子は、基板上に形成された下部電極、抵抗変化層、上部電極にて構成されている。本発明は、抵抗変化層として複合酸化物であるC12A7を用いる。電極材料としては、Pt、Au、Ir、Os、Ru、Os、Rh、Pd、Cu、Al、Ag、Ti、Ta、Co、Wなどの金属やこれらを主成分とする合金、導電性酸化物が挙げられる。

40

【0027】

C12A7は、単結晶、多結晶、又は薄膜でもよい。C12A7エレクトライドは、上述の特許文献や非特許文献で開示されている公知の方法を用い、C12A7を高温（例えば、 $600 \sim 1200$ ）で還元処理することにより得ることができる。単結晶及び多結晶の時は、Ti、Caなどの還元性の強い金属単体と、真空中で、高温処理をすればよい。

50

薄膜の場合は、化学当量組成に比較して、2%程度酸素含有量の少ないアモルファスC12A7薄膜をC12A7薄膜の上に堆積し、高温（例えば、700～900程度）処理すればよい。

【0028】

C12A7中の電子は、高温、酸素雰囲気中では不安定で、高温熱処理をすると、電子と酸素イオンの置換が起こる。この特性を利用して、C12A7エレクトライドの単結晶、多結晶のバルク、又は薄膜の表面部のみの電子が酸素イオンと置換するようにC12A7エレクトライドを酸素雰囲気中で高温に保つことで、C12A7エレクトライドの表面にC12A7からなる酸化膜を作成することができる。すなわち、C12A7酸化膜（絶縁体）/C12A7エレクトライド（導電体）の積層構造の二層膜を形成することができる。

10

【0029】

C12A7エレクトライドの好ましい厚みは、バルク結晶または多結晶を用いるときは、2mm～0.1mm程度でよい。厚みが小さいほど抵抗変化を大きくできるが、0.1mm以下では、薄すぎて素子が物理的に保持できない。また、2mm以上になると電気抵抗値が大きくなるが、高抵抗状態と低抵抗状態の間の抵抗値の変化比が小さくなる。薄膜の場合は、基板上に堆積するために、0.5mm～0.1mm程度でよい。薄すぎると、酸化膜との二層構造が作成できない。厚すぎると、堆積して薄膜を形成するのに長時間を要することになる。

【0030】

C12A7酸化膜の厚さは、加熱雰囲気の酸素濃度が大きいほど、温度が高いほど、及び該温度における保持時間とともに増加するが、純酸素をフローした雰囲気中で、250に6時間保持すると、C12A7酸化膜は50nm程度の膜厚となる。C12A7酸化膜の膜厚は、表面反射スペクトルを、2層モデルを適用し、誘電関数フィティングすることで求めることができる。

20

【0031】

C12A7酸化膜の膜厚が厚くなることにより、電気抵抗スイッチが生じる電圧が増加し、C12A7酸化膜の膜厚が20～100nmのとき、該電圧が1～10Vとなり、メモリー素子として望ましい。したがって、高温に加熱する条件は、このような膜厚が得られる条件を適宜選択して実施する。

【0032】

図2にデバイス構造を模式的に示すように、金属基板1上に電極膜2を形成し、その上にC12A7エレクトライド層3を形成し、該エレクトライド層3の表面を酸化したC12A7酸化膜層4を形成し、さらに電極膜5を形成する。C12A7酸化膜/C12A7エレクトライドの積層構造からなる二層膜を電極2と電極5で挟んで、電極5側をプラス、電極2側をマイナスにして、二層膜に膜面に垂直方向に負電圧を印加すると、C12A7酸化膜中のフリー酸素イオンが、C12A7エレクトライド中に両者の界面からイオン拡散し、電子と置換してC12A7エレクトライド中の電子濃度が減少するために、二層膜の電気抵抗が増加する。

30

【0033】

一方、二層膜に膜面に垂直方向に正電圧を印加した時は、逆に、C12A7エレクトライド中に拡散していたフリー酸素イオンがC12A7酸化膜中に再拡散し、C12A7エレクトライドの電気抵抗が減少する。すなわち、正負の電圧印加によるC12A7酸化膜/C12A7エレクトライドの積層構造からなる二層膜中のフリー酸素イオンの層間移動によるC12A7エレクトライド化合物の抵抗変化が生じることになり、この抵抗変化を利用したメモリー素子を製造できる。

40

【0034】

C12A7エレクトライドの電気抵抗は、C12A7エレクトライド中の電子濃度が高いときには、正電圧の印加により雪崩的に減少するので、電圧変化により、抵抗値の急激なスイッチ（遷移）が生じる。また、印加した電圧を除去すると、電子及び酸素イオンの拡散は抑制されるので、抵抗値の変化は起こらない。さらに、電圧の印加による電流 - 電圧

50

カーブには、ヒステリシスが見られる。以上の電流 - 電圧特性を利用して、C 1 2 A 7 酸化膜 / C 1 2 A 7 エレクトライドの積層構造からなる二層膜を活性層として、電気抵抗変化型不揮発メモリーを構成することができる。

#### 【実施例 1】

##### 【0035】

[ C 1 2 A 7 エレクトライドの調製 ]

まず、下記のとおり C 1 2 A 7 エレクトライドを製造した。

チョクラスキー法 (C Z 法) により作製した C 1 2 A 7 単結晶を 5 mm × 5 mm × 0 . 5 mm の大きさの薄片に切り出し、5 g の T i 片とともに石英ガラス中に真空封管し、電気炉内で 1 1 0 0 に加熱した。

10

##### 【0036】

この加熱還元処理により、C 1 2 A 7 単結晶の表面に堆積した T i 金属と C 1 2 A 7 単結晶中のフリー酸素イオンが反応し、C 1 2 A 7 単結晶の表面に T i O x が形成され、ケージ中の酸素がはき出され、C 1 2 A 7 単結晶の結晶構造のケージ中に電子が残った。すなわち、上記、高温還元処理により、結晶構造のケージ中のフリー酸素が電子に置換された。電子置換量は、1 1 0 0 に保持する時間とともに増加する。高温保持時間を 2 4 時間とし、電子濃度  $2 \times 10^{21} / \text{cm}^3$  を含む C 1 2 A 7 単結晶エレクトライド試料を得た。電子濃度は、光吸収スペクトルの 2 . 4 e V 付近にピークを有する吸収バンドの強度から求めた。

20

##### 【0037】

[ メモリー素子の製造 ]

上記により得られた、電子を高濃度を含む表面に付着した T i O x をメカノケミカル研磨で除去した後、C 1 2 A 7 エレクトライドの薄片の下面に電極として P t を電子ビーム蒸着によりコーティングし、真空チャンバー内 (約  $10^{-5}$  Pa) で、5 0 0 に加熱し、1 時間保持した。この処理により、C 1 2 A 7 エレクトライドと P t 電極間に、オーミック接触が得られた。

##### 【0038】

さらに、C 1 2 A 7 エレクトライドの薄片の上面を、ダイヤモンドペースト (9 μm, 3 μm, 1 μm) 及びアルミナ (50nm) を用いて機械研磨 (MA-150, ムサシノ電子) し、鏡面に仕上げた。

30

##### 【0039】

鏡面研磨した C 1 2 A 7 エレクトライドの薄片の上面を酸素フロー (500ml/min) 中で、2 5 0 に加熱し 6 時間保持して、その表面に C 1 2 A 7 酸化膜を作製した。C 1 2 A 7 酸化膜は、エレクトライドではない C 1 2 A 7 であるので、C 1 2 A 7 酸化膜 / C 1 2 A 7 エレクトライドの二層構造が形成された。

##### 【0040】

C 1 2 A 7 酸化膜の厚さは、分光エリプソメーター (UVISEL, Jobin Yvon) を用いて測定した反射スペクトルに、C 1 2 A 7 酸化膜 / C 1 2 A 7 エレクトライドの積層構造からなる二層モデルを適用し、誘電関数のフィッティングを行い、決定した。図 1 に、酸化処理後の酸化膜のフィッティング結果を示す (実線は測定結果、黒丸・赤四角はフィッティング値)。該二層膜では、C 1 2 A 7 酸化膜の膜厚は、約 5 0 nm であった。

40

##### 【0041】

C 1 2 A 7 酸化膜 / C 1 2 A 7 エレクトライドの積層構造からなる二層膜の上面に、電子ビーム蒸着 (E B) によって、P t を 1 5 0 nm 蒸着し上部電極を作成し、図 2 に示すように、P t / C 1 2 A 7 酸化膜 // C 1 2 A 7 エレクトライド / P t のデバイス構造を作製した。C 1 2 A 7 エレクトライドの厚さは、1 mm であった。

##### 【0042】

上記の手順で得られた P t / C 1 2 A 7 酸化膜 // C 1 2 A 7 エレクトライド / P t の素子の I - V カーブを、電流計 (Keithley 4200) を用いて測定した。図 2 に示すように上部電極をプラスとし、下部電極をマイナスとした場合、図 3 に示すように、両電極間に、0 V か

50

ら負の電圧を印加すると、電流はほとんど流れないが、約 - 3 V で電流値の大きなジャンプがみられ、電流は、- 3 mA となり、その後、電圧を増加しても、電流はほとんど変化しない。電流が一定値を保つ理由は、電圧リミット回路のためで、C 1 2 A 7 材料の特性ではない。

【0043】

すなわち、3 V の印加電圧で、高抵抗状態から低抵抗状態への変化が起こる。印加電圧を減少させると、低抵抗状態が維持され、オーミックな特性が観測された。すなわち、電流は電圧とともに減少する。電圧の印加による電流 - 電圧カーブには、ヒステリシスが見られた。電圧を負電圧から正電圧に増加させると、1 V までは低抵抗状態が維持され、1 V 付近で、高抵抗状態へ遷移する。なお、遷移がなだらかに見えるのは、試料の欠陥によると考えられる。低抵抗領域と高抵抗領域の電気抵抗値の比、すなわち、on/off比は、約  $10^2$  以上であった。

10

【0044】

また、該素子を抵抗変化型不揮発性メモリーとして、作動させたが、図 4 に示すように、抵抗値の繰り返し測定結果から分かるように、繰り返し安定した動作が確認できた。測定電圧は、+ - 2 V であり、電流リミット回路を除いて測定した。

【産業上の利用可能性】

【0045】

上記のとおり、C 1 2 A 7 酸化膜 / C 1 2 A 7 エレクトライド積層構造からなる二層膜を活性層としたダイオード (二電極デバイス) において、バイポーラ型の抵抗変化が実現し、該二層膜を用いて、抵抗変化型不揮発性メモリー素子を製造できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図 1】酸化処理後の酸化膜のフィッティング結果を示す (実線は測定結果、黒丸・赤四角はフィッティング値) グラフである。

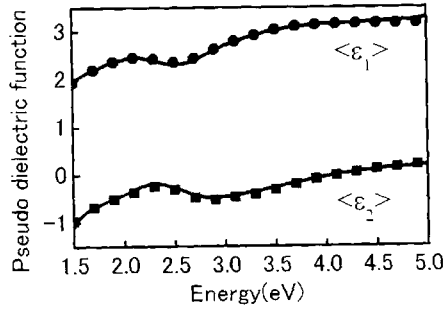
【図 2】実施例 1 のデバイス構造の模式図である。

【図 3】実施例 1 のデバイス構造の電圧 - 電流特性を示すグラフである。

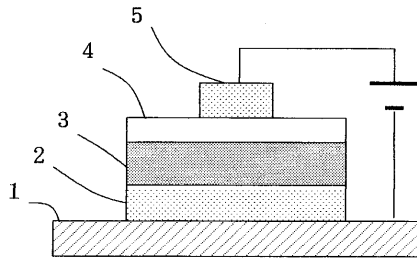
【図 4】実施例 1 のデバイス構造を抵抗変化型不揮発性メモリーとして、作動させた場合のグラフである。



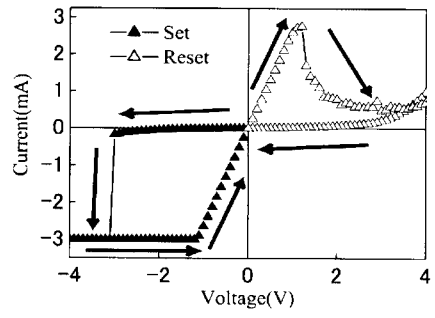
【 図 1 】



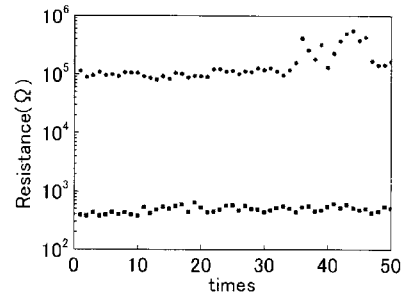
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

特許法第30条第1項適用申請有り (1)掲載日;2008年5月10日 掲載アドレス;<http://stac.ceram.titech.ac.jp/> (2)研究集会名;Joint Conference of The 2nd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics(STAC2) And The 1st International Conference on Science and Technology of Solid Surface and Interface(STSI1) 主催者名;東京工業大学 開催日;2008年5月30~6月1日

(72)発明者 金 聖雄

神奈川県大和市中央林間3-17-7-106

(72)発明者 足立 泰

埼玉県さいたま市浦和区岸町4-26-1-2305

Fターム(参考) 5F083 FZ10 GA11 GA27 JA36 JA37 JA38 JA39 JA43 JA60 PR22  
PR33