

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6356486号
(P6356486)

(45) 発行日 平成30年7月11日(2018.7.11)

(24) 登録日 平成30年6月22日(2018.6.22)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/8239 (2006.01)	HO 1 L 27/105 4 4 8
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 45/00 Z
HO 1 L 45/00 (2006.01)	HO 1 L 49/00 Z
HO 1 L 49/00 (2006.01)	HO 1 L 27/11507
HO 1 L 27/11507 (2017.01)	

請求項の数 1 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2014-105646 (P2014-105646)	(73) 特許権者 504160781 国立大学法人金沢大学 石川県金沢市角間町ヌ7番地
(22) 出願日 平成26年5月21日(2014.5.21)	
(65) 公開番号 特開2015-220445 (P2015-220445A)	(74) 代理人 100121120 弁理士 渡辺 尚
(43) 公開日 平成27年12月7日(2015.12.7)	(74) 代理人 100094145 弁理士 小野 由己男
審査請求日 平成29年5月12日(2017.5.12)	(72) 発明者 森本 章治 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
特許法第30条第2項適用 平成25年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会講演予稿集(平成25年11月22日)第10ページに発表	(72) 発明者 川江 健 石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内
(出願人による申告)平成25年度、独立行政法人科学技術振興機構、「研究成果展開事業 研究成果最速展開支援プログラムフィージビリティスタディステージ探索タイプ」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗変化型メモリ及び抵抗変化型メモリの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

B i F e O ₃ の B i の一部が N d 又は E r によって元素置換された強誘電体により形成された強誘電体層と、

前記強誘電体層中における分極により変化する第1エネルギー障壁を有するように、前記強誘電体層の第1主面上に形成された第1電極層と、

前記強誘電体層中における分極により変化する第2エネルギー障壁を有するように、前記第1主面とは反対側の前記強誘電体層の主面である第2主面上に形成された第2電極層と、

を備え、

前記第1電極層の電位が前記第2電極層の電位よりも高い正方向に前記強誘電体層中において分極反転可能な第1電圧を印加してONデータを書き込み、前記第1電極層の電位が前記第2電極層の電位よりも低い負方向に前記第1電圧を印加してOFFデータを書き込み、前記正方向に前記強誘電体層中において分極反転しない第2電圧を印加してデータを読み出す第1動作モードと、

前記負方向に前記第1電圧を印加してONデータを書き込み、前記正方向に前記第1電圧を印加してOFFデータを書き込み、前記負方向に前記第2電圧を印加してデータを読み出す第2動作モードと、

をメモリ動作モードとして含む、

抵抗変化型メモリ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強誘電体を用いた抵抗変化型メモリに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、電圧を印加して（自発）分極を発生後に印加電圧を下げて（0Vにしても）分極が残る現象（残留分極）が発生する強誘電体材料が知られている。強誘電体材料は、このような電気的特性のため、電子デバイスとして、例えば、抵抗変化型メモリなどの応用が考えられている。

10

【0003】

特に、鉛（Pb）を含まないビスマス系酸化物材料であるビスマスフェライト系（例えば、 BiFeO_3 ）の材料は、その安全性に加えて、良好な強誘電性・圧電性を有しているため、不揮発メモリ、圧電デバイス材料などへの応用が幅広く検討されている。

【0004】

例えば、特許文献1及び非特許文献1には、 BiFeO_3 系材料を用いた抵抗変化型メモリ（Resistive Random Access Memory、ReRAM）が開示されている。上記の抵抗変化型メモリは、第1電極の金属である白金（Pt）に、欠陥があり導電性を有する強誘電体物 $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ を整流接合し、さらに第2電極にオーミック接合して形成される。上記の抵抗変化型メモリにおいては、第1電極と第2電極の間に電圧を印加して、 BiFeO_3 層に電気分極反転を起こさせることにより、安定なメモリ抵抗変化を実現している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-8884号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】鶴巻厚（Atsushi Tsurumaki）、山田浩之（Hiroyuki Yamada）、澤彰仁（Akihito Sawa）、「p型ショットキライクPt/ $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ 界面において観察される強誘電性抵抗スイッチ特性に対するBi欠陥の効果（Impact of Bi Deficiencies on Ferroelectric Resistive Switching Characteristics Observed at p-Type Schottky-Like Pt/ $\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$ Interfaces）」、アドバンスド・ファンクショナル・マテリアルズ（Advanced Functional Materials）、ワイリー（Wiley-VCH Verlag GmbH）（ドイツ）、2012年、第22巻、p.1040-1047

30

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の従来抵抗変化型メモリにおいては、強誘電体物である BiFeO_3 中のBiの一部が失われ、強誘電体物中に欠陥を生じさせることにより、 BiFeO_3 の導電性を向上させている。このように、強誘電体物中の元素の一部が抜けて欠陥が生じると、強誘電体の化学的な安定性が低下する。その結果、強誘電体を用いた抵抗変化型メモリなどの電子デバイスの動作の安定性も低下する。

【0008】

また、従来抵抗変化型メモリにおいては、作製したデバイスを抵抗変化型メモリとして機能させるためには、少なくとも一方の電極と強誘電体との界面において、「界面層（

50

Interfacial Layer)」を形成する必要がある。そのため、上記の抵抗変化型メモリにおいては、電極と強誘電体物との界面においてより多くのBi欠陥を形成させてショットキー障壁を生じさせるために、第1電極又は第2電極として使用可能な材料が非常に限られる。または、第1電極と強誘電体との間、あるいは、第2電極と強誘電体物との間に他の層を形成する必要がある。

【0009】

本発明の課題は、強誘電体を用いた抵抗変化型メモリにおいて、より簡単な構造にて強誘電性に起因した電気特性を発現させ、抵抗変化型メモリをより安定に動作させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

以下に、課題を解決するための手段として複数の態様を説明する。これら態様は、必要に応じて任意に組み合わせることができる。

本発明の一見地に係る抵抗変化型メモリは、強誘電体層と、第1電極層と、第2電極層と、を備える。強誘電体層は、 BiFeO_3 のBiの一部がNd又はErによって元素置換された強誘電体により形成される。第1電極層は、強誘電体層の第1主面上に形成される。また、第1電極層は、第1エネルギー障壁を有するように形成される。第2電極層は、強誘電体層の第2主面上に形成される。第2主面は、強誘電体層の主面のうち、第1主面とは反対側の主面である。また、第2電極層は、第2エネルギー障壁を有するように形成される。さらに、第1エネルギー障壁及び第2エネルギー障壁は、強誘電体層の分極により変化する。

【0011】

上記の抵抗変化型メモリにおいては、強誘電体層に用いられている BiFeO_3 のBiの一部がNd又はErによって元素置換されている。これにより、上記の抵抗変化型メモリにおいては、化学的により安定な強誘電体層を用いて、抵抗変化型メモリの動作をより安定にできる。

【0012】

また、上記の抵抗変化型メモリにおいては、第1電極層は、強誘電体層の第1主面上に、強誘電体層の分極により変化する第1エネルギー障壁を有するよう形成される。一方、第2電極層は、強誘電体層の第2主面上に、強誘電体層の分極により変化する第2エネルギー障壁を有するよう形成される。これにより、上記の抵抗変化型メモリにおいては、界面層を形成することなくより簡単な構造により強誘電体層の強誘電性に起因した電気特性を抵抗変化型メモリにおいて発現できる。

【0013】

上記の抵抗変化型メモリにおいて、強誘電体層は、結晶方位 $[00k]$ が第1主面及び第2主面に対して垂直に配向したペロブスカイト結晶構造を有していてもよい。ここで、上記のkは整数である。これにより、強誘電体層において分極が発生したときに、分極の向きをそろえることができる。すなわち、抵抗変化型メモリにおける分極の効果をより大きくできる。

【0014】

上記の抵抗変化型メモリは、第1動作モードと第2動作モードとをメモリ動作モードとして含んでもよい。

第1動作モードは、第1電極層の電位が第2電極層の電位よりも高い正方向に第1電圧を印加してONデータを書き込み、第1電極層の電位が第2電極層の電位よりも低い負方向に第1電圧を印加してOFFデータを書き込み、正方向に第2電圧を印加してデータを読み出す、メモリ動作モードである。第1電圧は、強誘電体層中において分極反転可能な電圧である。第2電圧は、強誘電体層中において分極反転しない電圧である。

【0015】

第2動作モードは、負方向に第1電圧を印加してONデータを書き込み、正方向に第1電圧を印加してOFFデータを書き込み、負方向に第2電圧を印加してデータを読み出す

10

20

30

40

50

メモリ動作モードである。

【0016】

上記のように2つの動作モードをメモリ動作モードとして含むことにより、抵抗変化型メモリとしての汎用性を高くできる。

【0017】

上記の抵抗変化型メモリにおいて、データの書き込み及び読み出しを行うために第1電極層と第2電極層との間に印加する電圧はパルス電圧であってもよい。これにより、上記の抵抗変化型メモリにおいて、強誘電体層に流れるリーク電流などによる消費電力の増大を抑制できる。

【0018】

本発明の他の見地に係る抵抗変化型メモリの製造方法は、以下のステップを含む。

基材を準備するステップ。

基材の第3主面上に第1電極層を形成するステップ。

第1電極層の第3主面に面する主面とは反対側の主面と第1主面とが接触して第1エネルギー障壁を有するように、強誘電体である BiFeO_3 のBiの一部がNd又はErによって元素置換された強誘電体層を形成するステップ。

第2主面上に接触して第2エネルギー障壁を有するように第2電極層を形成するステップ。

【0019】

上記の抵抗変化型メモリの製造方法においては、基材上に第1電極層と、強誘電体層と、第2電極層とを形成して抵抗変化型メモリが形成される。これにより、上記の3つの層の形成条件をコントロールしつつ抵抗変化型メモリを製造できる。その結果、上記の各層の品質を高めて抵抗変化型メモリの電気特性をより向上できる。

【0020】

強誘電体層を形成するステップは、以下のステップを含んでもよい。

Biと、Feと、Nd又はErと、Oとを少なくとも含む原料ターゲットにパルスレーザーを照射して原料ターゲットから原料を昇華させるステップ。

昇華した原料を基材に堆積して薄膜を形成するステップ。

【0021】

これにより、原料ターゲットにおける元素組成比と、強誘電体層における元素組成比とのずれが小さい強誘電体層を形成できる。すなわち、原料ターゲットの元素組成比を制御することにより、強誘電体層における元素組成比を制御できる。

【発明の効果】

【0022】

強誘電体を用いた抵抗変化型メモリにおいて、より簡単な構造にて強誘電性に起因した電気特性を発現でき、抵抗変化型メモリをより安定に動作できる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】抵抗変化型メモリの構成を示す図。

【図2】抵抗変化型メモリの製造方法を模式的に示す図。

【図3】抵抗変化型メモリのXRD測定結果を示す図。

【図4A】BNFを強誘電体層の材料として用いた場合の分極 - 電界特性を示す図。

【図4B】BFMを強誘電体層の材料として用いた場合の分極 - 電界特性を示す図。

【図4C】BFOを強誘電体層の材料として用いた場合の分極 - 電界特性を示す図。

【図5A】BNFを強誘電体層の材料として用いた場合の、スイッチング電荷量と印加電圧との関係を示す図。

【図5B】BFOを強誘電体層の材料として用いた場合の、スイッチング電荷量と印加電圧との関係を示す図。

【図6A】BNFを強誘電体層の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性を示す図。

【図6B】BFMを強誘電体層の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性を示す図。

10

20

30

40

50

- 【図6C】BFOを強誘電体層の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性を示す図。
 【図7】強誘電体層の材料を異ならせた抵抗変化型メモリの光起電力特性を示す図。
 【図8】強誘電体層中の分極による影響を模式的に示す図。
 【図9】抵抗変化型メモリの導電メカニズムを模式的に示す図。
 【図10】抵抗変化型メモリの駆動回路例を示す図。
 【図11A】抵抗変化型メモリの第1動作モードを示す図。
 【図11B】抵抗変化型メモリの第2動作モードを示す図。
 【図12】疲労特性を測定する際に抵抗変化型メモリに印加するパルス電圧の1サイクル分の波形を示す図。
 【図13】BNFを強誘電体層の材料として用いた抵抗変化型メモリの疲労特性を示す図

10

【発明を実施するための形態】

【0024】

1. 第1実施形態

(1) 抵抗変化型メモリの構成

まず、本実施形態に係る抵抗変化型メモリ100の構成について、図1を用いて説明する。図1は、抵抗変化型メモリの構成を示す図である。

抵抗変化型メモリ100は、強誘電体層1と、第1電極層3と、第2電極層5と、基材7と、を備える。強誘電体層1は、第1主面 P_1 と第2主面 P_2 とを有する強誘電体の薄膜である。本実施形態において、強誘電体層1は、 BiFeO_3 のBiの一部が希土類金属を用いて元素置換された強誘電体により形成されている。また、本実施形態においては、Biの一部を元素置換する希土類金属は、Nd（ネオジム）又はEr（エルビウム）のいずれかである。

20

【0025】

上記のように、強誘電体層1を、 BiFeO_3 のBiの一部がNd又はErなどの希土類金属により元素置換された強誘電体により形成することにより、Bi欠陥が存在する BiFeO_3 と比較して、化学的により安定した強誘電体層1を形成できる。その結果、後述するように、抵抗変化型メモリ100の動作をより安定にできる。

【0026】

また、Nd及びErのイオン半径は、Biのイオン半径に近い（Biのイオン半径：0.96（オングストローム）、Ndのイオン半径：1.00、Erのイオン半径：0.88）。そのため、 BiFeO_3 においてNd又はErがBiを置換しても、結晶構造のひずみなど、強誘電体層1中の強誘電体を化学的に不安定にする要因が生じにくくなる。従って、 BiFeO_3 のBiの一部をNd又はErにより置換することにより、強誘電体層1を化学的により安定化できる。その結果、抵抗変化型メモリ100の動作をより安定化できる。

30

【0027】

さらに、Nd及びErは、Biと同じ価数（3価）を有している。このため、価数の異なる他の元素によりBiを置換する場合と比較して、強誘電体を化学的により安定化できる。なぜなら、Biと異なる価数の元素にてBiを置換した場合、Bi置換された箇所には共有電子の過不足が生じ、共有電子に過不足が生じたBi置換された箇所は化学的に不安定であるからである。

40

【0028】

また、後述するように、本実施形態において、上記の強誘電体層1の導電キャリアは電子である。一般的に、物質中の電子の移動度は正孔の移動度よりも高い。従って、移動度の速い電子を導電キャリアとすることにより、抵抗変化型メモリ100の動作をより高速化できる。

【0029】

さらに、後述するように、強誘電体層1は、ミラー指数により表現される結晶方位 $[00k]$ （ k ：整数）が第1主面及び第2主面に対して垂直になるように配向したペロブス

50

カイト結晶構造を有している。これにより、強誘電体層 1 において分極が発生したときに、分極の向きをそろえることができる。すなわち、抵抗変化型メモリ 100 における分極の効果をより大きくできる。

【0030】

第 1 電極層 3 は、基材 7 (後述) の第 3 主面 P_3 上に形成されている。また、第 1 電極層 3 の上記の第 3 主面 P_3 とは反対側の主面上に、上記の強誘電体層 1 が、当該第 3 主面 P_3 とは反対側の主面が強誘電体層 1 の第 1 主面 P_1 と接触するように形成されている。すなわち、強誘電体層 1 を基準とした場合、第 1 電極層 3 は、強誘電体層 1 の第 1 主面 P_1 上に形成されている。

【0031】

また、強誘電体層 1 の第 1 主面 P_1 上に第 1 電極層 3 が形成 (接触) されることにより、第 1 電極層 3 と強誘電体層 1 との界面において、第 1 エネルギー障壁 (強誘電体層 1 に分極が生じていない場合のエネルギー障壁は、 E_1) が形成される。

第 1 エネルギー障壁は、第 1 電極層 3 のフェルミ準位と強誘電体層 1 の伝導帯のエネルギー準位との差に対応する大きさのエネルギー障壁であり、導電キャリア (電子) が第 1 電極層 3 から強誘電体層 1 に注入される確率を決定する。

【0032】

具体的には、導電キャリアは、熱的エネルギーを得てエネルギー障壁を越える。このとき、上記のエネルギー障壁が低いと、導電キャリアが上記のエネルギー障壁を乗り越える確率が高くなる。その結果、エネルギー障壁が低いと、キャリアが注入されやすくなる (電流が流れやすくなる)。

また、強誘電体層 1 に印加される電界 (電圧) が大きくなると、エネルギー障壁の厚さが小さくなる場合があり、導電キャリアは、エネルギー障壁を乗り越えるだけのエネルギーよりも低いエネルギーを持っている場合でも、障壁の厚さが小さくなったエネルギー障壁を「通り抜ける」ことができる (「トンネリング」と呼ばれることもある)。この場合であっても、エネルギー障壁が低くなると、エネルギー障壁を通り抜ける確率が高くなる。

【0033】

また、上記の第 1 エネルギー障壁は、後述するように、強誘電体層 1 において発生する分極によってもエネルギー障壁の大きさが変化する。これにより、後述するように、強誘電体層 1 における分極の向きにより、同じ印加電圧に対して、第 1 電極層 3 から強誘電体層 1 に注入される導電キャリア (例えば、電子) 量が変化する。

【0034】

上記の第 1 電極層 3 としては、例えば、導電キャリアが多い導電性の材料が選択される。従って、第 1 電極層 3 としては、例えば、金属材料又は酸化物半導体などを用いることができる。金属材料としては、例えば、白金 (Pt)、金 (Au)、アルミニウム (Al) の薄膜などを第 1 電極層 3 として用いることができる。また、Pt は、シリコン (Si) 基板上に結晶を配向させて形成してもよい。この場合、強誘電体層 1 を第 1 電極層 3 上に形成する際に、Pt の結晶の配向を用いて強誘電体層 1 の結晶を配向できる。

【0035】

一方、酸化物半導体としては、例えば、インジウム・スズ酸化物 (Indium Tin Oxide、ITO)、ストロンチウム・ルテニウム酸化物 ($SrRuO_3$)、ランタン・ストロンチウム・銅酸化物 ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 、LSCO) などを第 1 電極層 3 として用いることができる。

【0036】

本実施形態においては、ストロンチウム・ルテニウム酸化物を第 1 電極層 3 の材料として用いる。ストロンチウム・ルテニウム酸化物は、強誘電体層 1 の材料として用いられている Nd 又は Er により Bi の一部を元素置換した $BiFeO_3$ と同じペロブスカイト結晶構造を有しており、格子定数も上記の強誘電体層 1 の材料の格子定数に比較的近い (後述)。そのため、特に第 1 電極層 3 と強誘電体層 1 との界面において発生する結晶のひず

10

20

30

40

50

みが少なくなる。その結果、抵抗変化型メモリ100の化学的な安定性、従って、電気的な安定性を向上できる。

【0037】

また、後述するように、本実施形態の第1電極層3のストロンチウム・ルテニウム酸化物は、ミラー指数にて $[00k]$ と表現される結晶方位が前記第1主面 P_1 に対して垂直になるように配向している。これにより、第1電極層3上に強誘電体層1を形成する際に、ミラー指数にて $[00k]$ と表現される結晶方位が第1主面 P_1 及び第2主面 P_2 に対して垂直になるように配向した強誘電体層1を形成しやすくなる。

【0038】

第2電極層5は、強誘電体層1の第2主面 P_2 上に形成されている。また、強誘電体層1の第2主面 P_2 上に第2電極層5が形成（接触）されることにより、第2電極層5と強誘電体層1との界面において、第2エネルギー障壁が形成される。

10

【0039】

上記の第1エネルギー障壁と同様に、強誘電体層1において発生する分極によって、第2エネルギー障壁のエネルギー障壁高さも変化する。これにより、後述するように、強誘電体層1における分極の向きにより、同じ電圧に対して、第2電極層5から強誘電体層1に注入される導電キャリア（電子）量が変化する。

【0040】

後述するように、第1電極層3と強誘電体層1との界面に第1エネルギー障壁が形成され、第2電極層5と強誘電体層1との界面に第2エネルギー障壁が形成され、これらのエネルギー障壁が強誘電体層1の分極の向きにより変化する事により、抵抗変化型メモリ100における整流作用のスイッチングが起こる。また、後述するように、抵抗変化型メモリ100においては、印加電圧が正方向（後述）であっても負方向（後述）であっても、電流ヒステリシスが見られる。この整流作用のスイッチングと、印加電圧の印加方向に関わらず電流ヒステリシスが見られることにより、抵抗変化型メモリにおいて2つのメモリ動作モードを有することが可能となる。

20

【0041】

上記の第2電極層5としては、第1電極層3と同様、例えば、白金（Pt）、金（Au）、アルミニウム（Al）などの金属材料や、インジウム・スズ酸化物（Indium Tin Oxide、ITO）、ストロンチウム・ルテニウム酸化物（ $SrRuO_3$ ）、ランタン・ストロンチウム・銅酸化物（ $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 、LSCO）などの酸化物半導体などを用いることができる。特に、第2電極層5として透明電極（例えば、インジウム・スズ酸化物）を用いると、強誘電体層1に対して光を照射し、強誘電体層1において分極を発生できる。本実施形態においては、第2電極層5の材料として、Au薄膜を用いる。

30

【0042】

基材7は、主に、本実施形態の抵抗変化型メモリ100を形成するための基材として用いられる。基材7などの基板上に抵抗変化型メモリ100を形成する場合、例えば基材7の温度や基材7の抵抗変化型メモリ100を形成する主面（第3主面）の状態（結晶構造など）を制御することにより、抵抗変化型メモリ100の各層を形成する際の条件を制御しつつ抵抗変化型メモリ100を製造できる。その結果、第1電極層3、強誘電体層1、及び第2電極層5の各層の品質を高めて、抵抗変化型メモリ100の電気特性をより向上できる。

40

【0043】

本実施形態において、基材7は、Nb（ニオブ）を添加したストロンチウム・チタン酸化物（ $SrTiO_3$ ）の平面基板である。また、本実施形態において、基材7の結晶構造は、ストロンチウム・チタン酸化物のペロブスカイト結晶構造を有する。さらに、第1電極層3を形成する第3主面 P_3 は、ペロブスカイト結晶構造の結晶方位 $[00k]$ （ k ：整数）が垂直に配向するように切り出されている。これにより、基材7の第3主面 P_3 上に第1電極層3を形成する際に、エピタキシャル成長により、ペロブスカイト結晶構造を

50

有するストロンチウム・ルテニウム酸化物の結晶方位 [0 0 k] が、強誘電体層 1 の第 1 主面 P₁ (基材 7 の第 3 主面 P₃) に対して垂直に配向した第 1 電極層 3 を形成しやすくなる。その結果、第 1 電極層 3 上に、結晶方位 [0 0 k] が第 1 主面 P₁ 及び第 2 主面 P₂ に対して垂直になるように配向したペロブスカイト結晶構造を有する強誘電体層 1 を形成しやすくなる。

【 0 0 4 4 】

(2) 抵抗変化型メモリの製造方法

次に、本実施形態の抵抗変化型メモリ 1 0 0 の製造方法について、図 2 を用いて説明する。図 2 は、抵抗変化型メモリの製造方法を模式的に示す図である。

抵抗変化型メモリ 1 0 0 の製造においては、まず、抵抗変化型メモリ 1 0 0 を形成するための基材 7 を準備する (図 2 の (1)) 。具体的には、例えば、基材 7 として使用する Nb を添加 (添加量は、例えば、0 . 0 5 重量 % (w t %)) した SrTiO₃ (1 0 0) 基板表面を、強酸などを用いて洗浄して基材 7 とする。上記の Nb 添加 SrTiO₃ 基板を洗浄するための強酸としては、例えば、バッファードフッ酸溶液 (BHF 溶液) を用いることができる。BHF 溶液は、フッ酸 (HF) とフッ化アンモニウムの混合溶液である。なお、BHF 溶液による洗浄後、SrTiO₃ である基材 7 は、高温処理 (例えば、1 0 0 0 ° C にて 6 0 分間アニール処理) されてもよい。

【 0 0 4 5 】

また、本実施形態において、基材 7 は、SrTiO₃ のペロブスカイト結晶構造の結晶方位 [0 0 k] (ミラー指数表現) が垂直に配向する (結晶) 面が第 3 主面 P₃ となるように切り出されている。

【 0 0 4 6 】

基材 7 を準備後、第 1 電極層 3 が基材 7 の第 3 主面 P₃ 上に形成される (図 2 の (2)) 。本実施形態のように、第 1 電極層 3 の材料として SrRuO₃ を用いる場合、第 1 電極層 3 は、例えば、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法を用いて薄膜として形成される。PLD 法は、パルス状に発生したレーザー光を原料となるターゲットなどに照射して原料を昇華させ、昇華した原料を基板上などに堆積して薄膜を形成する薄膜形成方法である。

【 0 0 4 7 】

具体的には、第 1 電極層 3 は、(i) SrRuO₃ の原料となるターゲット T 1 にパルスレーザー L を照射して、当該ターゲット T 1 から原料を昇華させ、(i i) ターゲット T 1 から昇華した原料を基材 7 に堆積して薄膜を形成する、ことにより基材 7 上に形成される。

【 0 0 4 8 】

本実施形態において、第 1 電極層 3 の原料となるターゲット T 1 として、SrRuO₃ の焼結体を用いる。焼結体は、例えば、原料となる粉末などを焼き固める (焼結する) ことにより製造できる。また、第 1 電極層 3 の原料を昇華させるためにターゲットに照射するパルスレーザー L の光源として、KrF エキシマレーザー (波長 : 2 4 8 n m) を用いる。第 1 電極層 3 を作製するための条件の一例については、以下の表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

【表 1】

レーザーエネルギー (mJ)	レーザー周波数 (Hz)	基板温度 (°C)	堆積時間 (分)	酸素圧力 (形成時) (Pa)	酸素圧力 (冷却時) (Pa)
120	2	700	90	13.3	1330

【 0 0 5 0 】

上記の表 1 において、レーザーエネルギーは照射するレーザー光の光量である。レーザー周波

10

20

30

40

50

数は、1秒間にターゲットに照射する光パルスの数である。上記の表1に示す例においては、1秒間に2(回)の光パルスをターゲットに照射したことを意味する。基板温度は、第1電極層3を形成する際の基材7の温度である。堆積時間は、昇華した原料を基材7上に堆積する時間である。酸素圧力(形成時)は、第1電極層3を形成する際の酸素圧力である。酸素圧力(冷却時)は、第1電極層3を形成後に基材7及び第1電極層3を、例えば室温近辺まで冷却するときの酸素圧力である。

【0051】

上記の表1に示す条件にて第1電極層3を形成することによって、膜厚が約100nmの薄膜状の $SrRuO_3$ が第1電極層3として形成される。

【0052】

上記のように、基材7の第3主面 P_3 上に形成される第1電極層3は、エピタキシャル成長により、 $SrRuO_3$ のペロブスカイト結晶構造の結晶方位 $[00k]$ が垂直に配向している面が主面(強誘電体層1の第1主面 P_1 と接触する面)となるように形成される。

【0053】

第1電極層3を基材7上に形成後、強誘電体層1が形成される(図2の(3))。本実施形態においては、強誘電体層1は、上記のPLD法により薄膜として形成される。具体的には、強誘電体層1は、(i)Biと、Feと、Nd又はErと、Oとを少なくとも含む原料ターゲットT2にパルスレーザーを照射して、原料ターゲットT2から原料を昇華させ、(ii)原料ターゲットT2から昇華した原料を基材7に堆積して薄膜を形成する、ことにより、第3主面 P_3 とは反対側の第1電極層3の主面上に形成される。

【0054】

本実施形態においては、強誘電体層1を形成するために用いる原料ターゲットT2は、 $BiFeO_3$ とNd酸化物(Nd_2O_3)との焼結体(NdによりBiの一部が元素置換された $BiFeO_3$ を強誘電体層1の材料とする場合)であるか、又は、 $BiFeO_3$ とEr酸化物(Er_2O_3)との焼結体(NdによりBiの一部が元素置換された $BiFeO_3$ を強誘電体層1の材料とする場合)である。

これにより、原料ターゲットT2を、複雑な合金形成工程などを用いることなくより簡単に形成(作製)できる。

【0055】

また、本実施形態において、原料ターゲットT2中の $BiFeO_3$ と上記の希土類金属の酸化物の組成比は、Biと希土類金属を原子数比にて1:0.03にて含むように調整されている。これにより、化学的に安定で安定な電気的特性を有する強誘電体層1を形成できる。

【0056】

一般的に、PLD法により薄膜を形成した場合、PLD法に用いるターゲットの組成比と薄膜中の材料の組成比とのずれは少ない。従って、強誘電体層1をPLD法により形成することにより、原料ターゲットT2における元素組成比と、強誘電体層1における元素組成比とのずれが小さい強誘電体層を形成できる。すなわち、原料ターゲットT2の元素組成比を制御することにより、強誘電体層1における元素組成比を制御できる。

【0057】

ただし、PLD法にて形成後の強誘電体層1中のBiと上記の希土類金属の組成比を元素分析したところ、Biと希土類金属の元素比は、原料ターゲットにおける元素比に比べて、Biの比率が低くなっていることが確認された。

【0058】

これは、Biが比較的蒸気圧の高い(すなわち、低温でも蒸発しやすい)元素であり、PLD法により強誘電体層1の薄膜を形成中にBiの一部が強誘電体層1の形成に使用されないためである。従って、PLD法により強誘電体層1を形成する際は、原料ターゲットT2中のBiの元素比を、強誘電体層1中のBi元素比よりも高くしておく。

【0059】

10

20

30

40

50

以下の表 2 に、強誘電体層 1 を形成する際に用いた形成条件を示す。なお、比較例として、 BiFeO_3 （「BFO」と呼ぶことにする）を強誘電体層 1 の材料とした場合の形成条件と、 BiFeO_3 の Fe の一部を Mn（マンガン）にて元素置換した強誘電体材料（「BFM」と呼ぶことにする）を強誘電体層 1 の材料とした場合の形成条件も表 2 に示しておく。また、以下に示す表 2 において、Bi の一部が Nd により元素置換された強誘電体を BNF、Bi の一部が Er により元素置換された強誘電体を「Er : BFO」と名付けている。また、以後においても上記の略称を用いる。

【0060】

【表 2】

	レーザーエネルギー (mJ)	レーザー周波数 (Hz)	基板温度 (°C)	堆積時間 (分)	酸素圧力 (形成時) (Pa)	酸素圧力 (冷却時) (Pa)
BNF	100	5	575	60	13.3	1330
Er : BFO	100	5	575	60	13.3	1330
BFO (比較例)	100	5	575	60	13.3	1330
BFM (比較例)	100	5	575	60	13.3	2660

10

20

【0061】

上記の表 2 に示した条件により強誘電体層 1 を形成することにより、例えば、BNF を強誘電体層 1 の材料として用いた場合には、膜厚が約 170 nm の薄膜である強誘電体層 1 が第 1 電極層 3 上に形成される。

【0062】

また、上記に示したように、基材 7 のペロブスカイト結晶構造の結晶方位 [00k] が第 3 主面 P_3 に対して垂直に配向することにより、第 1 電極層 3 のペロブスカイト結晶構造の結晶方位 [00k] も第 1 電極層 3 の主面に対して垂直に配向している。そのため、後述するように、ペロブスカイト結晶構造を有する上記の強誘電体により構成されている強誘電体層 1 も、エピタキシャル成長により、ペロブスカイト結晶構造の結晶方位 [00k] が強誘電体層 1 の主面（第 1 主面 P_1 及び第 2 主面 P_2 ）に対して垂直に配向するように形成される。

30

【0063】

上記のように、第 1 電極層 3 及び / 又は基材 7 の所定の結晶方位を所定の方向に配向させることにより、強誘電体層 1 のエピタキシャル成長により、強誘電体層 1 の所定の結晶方位を所定の方向に配向させやすくなる。

【0064】

強誘電体層 1 を第 1 電極層 3 上に形成後、第 2 電極層 5 を強誘電体層 1 の第 1 主面とは反対側の第 2 主面 P_2 上に形成する（図 2 の（4））。第 2 電極層 5 を金属材料とする場合には、例えば、真空蒸着法などにより第 2 電極層 5 を第 2 主面 P_2 上に形成できる。

40

【0065】

真空蒸着法により第 2 電極層 5 を形成する場合、図 2 の（4）に示すように、強誘電体層 1 の第 2 主面 P_2 を、第 2 電極層 5 の原料の発生源（例えば、原料となる金属を加熱するなどの方法により昇華させた場合には、当該金属昇華させている箇所）に向けて、上記原料の発生源から発生した原料を堆積して第 2 電極層 5 を形成する。

【0066】

なお、第 2 電極層 5 を真空蒸着法などにより形成する場合、必要に応じて、第 2 主面 P_2 と上記の発生源との間に第 2 電極層 5 の形状に対応するように穴を開けたシャドーマス

50

ク（図示せず）を設けてもよい。また、第2電極層5を形成するときのみに限られず、第1電極層3や強誘電体層1を形成する際にも、これらの層の平面形状に対応したシャドーマスクを設けてもよい。これにより、所定の形状を有した抵抗変化型メモリ100を製造できる。

【0067】

上記の抵抗変化型メモリ100の製造方法においては、基材7上に抵抗変化型メモリ100が形成されるため、抵抗変化型メモリ100の各層の形成条件を精度よくコントロールしつつ、高品質の強誘電体層1、第1電極層3、及び第2電極層5を製造できる。その結果、抵抗変化型メモリ100の電気特性をより向上できる。

【0068】

(3) 抵抗変化型メモリの特性評価

次に、上記において説明した製造方法により製造した抵抗変化型メモリ100の特性評価を行った結果について説明する。本実施形態においては、抵抗変化型メモリ100の各層の材料特性と、抵抗変化型メモリ100の電気的特性とを評価した。

抵抗変化型メモリ100の材料特性としては、X線回折(X-ray Diffraction、XRD)測定により、抵抗変化型メモリ100の各層の結晶構造解析を行った。また、電気的特性としては、抵抗変化型メモリ100の分極-電界特性(P-E特性)、電流-電圧特性(I-V特性)、及び、光起電力特性を測定した。さらに、抵抗変化型メモリ100の抵抗変化型メモリとしての特性を調べた。また、得られた抵抗変化型メモリ100の電気的特性に基づいて、抵抗変化型メモリ100における導電メカニズムについて考察した。

【0069】

I. 抵抗変化型メモリの材料特性

まず、抵抗変化型メモリ100の各層の結晶構造解析を行った結果について、図3を用いて説明する。図3は、抵抗変化型メモリのXRD測定結果を示す図である。図3に示すXRD測定結果は、X線源としてCuK₁+CuK₂を用い、 2θ 法にて測定した結果である。

図3に示すように、 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 、 $40^\circ \sim 50^\circ$ 、 $70^\circ \sim 80^\circ$ 、及び $90^\circ \sim 110^\circ$ 近辺に回折ピークが見られている。これらの 2θ 角度における回折ピークは、それぞれ、ペロブスカイト結晶構造の結晶方位[001]、[002]、[003]、及び[004]からの回折に対応するピークである。

【0070】

また、図3に示すXRD測定結果において、ペロブスカイト結晶構造の他の結晶方位に対応するピークが見られていない（又は、見られていてもきわめて小さい）。このことから、ペロブスカイト結晶構造は抵抗変化型メモリ100の主面（第1主面P₁、第2主面P₂、及び第3主面P₃）に対して垂直に配向していることが分かる。すなわち、基材7（Nb添加したSrTiO₃、図3においては「 \square 」にて示したピークに対応）、第1電極層3（SrRuO₃、図3においては「 \square 」にて示したピークに対応）、及び強誘電体層1（BNF、図3においては「BFO」にて示したピークに対応）のペロブスカイト結晶構造の結晶方位[00k]（k：整数）は、抵抗変化型メモリ100の主面（第1主面P₁、第2主面P₂、及び第3主面P₃）に対して垂直に配向している。

【0071】

また、強誘電体層1、第1電極層3、及び基材7の結晶方位が同じであるX線回折のピークは、比較的近い 2θ 角度に集中している。このことは、強誘電体層1、第1電極層3、及び基材7の結晶構造の格子定数が近い値であることを示している。よって、本実施形態の抵抗変化型メモリ100においては、強誘電体層1、第1電極層3、及び基材7のそれぞれの界面において、格子定数の違いに起因するひずみの発生が少ないといえる。その結果、格子定数の違いに起因して抵抗変化型メモリ100が化学的に不安定になり、抵抗変化型メモリ100の各層の剥離などが発生することを抑制できる。

【0072】

10

20

30

40

50

II . 抵抗変化型メモリの電気特性

(i) 分極 - 電界特性

次に、本実施形態の抵抗変化型メモリ100の電気特性の測定結果について説明する。まず、分極 - 電界 (P - E) 特性を測定した測定結果について、図4A ~ 図4Cを用いて説明する。図4Aは、BNFを強誘電体層の材料として用いた場合の分極 - 電界特性を示す図である。図4Bは、BFMを強誘電体層の材料として用いた場合の分極 - 電界特性を示す図である。図4Cは、BFOを強誘電体層の材料として用いた場合の分極 - 電界特性を示す図である。

【0073】

図4A ~ 図4Cに示す分極 - 電界特性は、第1電極層3と第2電極層5との間に時間的に変化 (本実施形態においては20kHz) する電圧 (例えば、三角波電圧) を印加し、当該時間的に変化する電圧の印加時の各電圧値において抵抗変化型メモリ100に蓄積される電荷 (強誘電体層1の表面電荷) を測定することにより得られる。なお、電界 (電圧) の向きは、第1電極層3の電位が第2電極層5の電位よりも高くなった場合を「正方向」とする。

10

【0074】

図4Aに示すように、Biの一部をNdにて元素置換したBiFeO₃ (BNF) を用いた強誘電体層1においては、電界の正負 (電圧の正負) に対して対称的なヒステリシス特性が見られている。すなわち、BNFを強誘電体層1に用いた場合には、印加する電界 (電圧) を0としても分極が残り (残留分極) 、印加する電界 (電圧) の向きにより分極の方向が変化 (分極反転) する強誘電体特性を有することが分かる。

20

図4Bに示すように、比較例として、Feの一部をMnにて元素置換したBiFeO₃ (BFM) を強誘電体層1の材料として用いた場合においても、上記の電界の正負に対して対称的なヒステリシス特性が見られている。

【0075】

一方、比較例として、元素置換していないBiFeO₃ (BFO) を強誘電体層1の材料として用いた場合には、図4Cに示すように、BNFを強誘電体層1の材料として用いた場合のヒステリシス、及び、BFMを強誘電体層1の材料として用いた場合のヒステリシスと形状は異なるものの、上記と同様の特性が見られている。

【0076】

30

図4A ~ 図4Cに示す分極 - 電界特性においては、一般的に、強誘電体層1を流れる電流成分 (リーク電流と呼ばれる) が含まれているため、強誘電体層1の分極量を正確に測定できない。従って、PUND (Positive Up Negative Down) 法というリーク電流と分極とを分離して測定可能な方法により、分極量 (スイッチング電荷量) を測定した。

【0077】

PUND法は、(i) 強誘電体層1の分極の方向を反転するパルス電圧を抵抗変化型メモリ100に印加し、その後、(ii) (i) と同じ方向のパルス電圧を抵抗変化型メモリ100に印加し、上記(i) のときの電荷の変化量と、上記(ii) ときの電荷の変化量との差分 (スイッチング電荷量) を測定する方法である。スイッチング電荷量は、強誘電体の残留分極量に対応する測定量である。

40

【0078】

図5Aに示すように、BNFを強誘電体層1の材料として用いた場合、スイッチング電荷量 (残留分極) は、パルス電圧の電圧値の絶対値が4V以上となった時に、スイッチング電荷量が急激に増加する。すなわち、第1電極層3と第2電極層5との間に、絶対値が4V以上の電圧を印加することにより、多くの分極を反転 (保持) できる。このように、抵抗変化型メモリ100においては、電圧印加というより簡単な方法により強誘電体層1中に分極を保持できる。図5Aは、BNFを強誘電体層の材料として用いた場合の、スイッチング電荷量と印加電圧との関係を示す図である。

【0079】

50

また、図5Aに示すように、第1電極層3と第2電極層5との間に正方向に電圧を印加したときのスイッチング電荷量の絶対値(図5Aにおいては、「 $+Q_{sw}$ 」にて示したグラフ)と、第1電極層3と第2電極層5との間に負方向に電圧を印加したときのスイッチング電荷量の絶対値(図5Aにおいては、「 $-Q_{sw}$ 」にて示したグラフ)とは、ほぼ一致している。このことは、例えば、データを書き込む電圧を負電圧としても正電圧としても、抵抗変化型メモリ100は、ほとんど同じように動作できることを示している。すなわち、抵抗変化型メモリ100は、2つの動作モードを有する抵抗変化型メモリとして用いることができる。

【0080】

一方、BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合、図5Bに示すように、印加電圧を正電圧とした場合のスイッチング電荷量と、負電圧とした場合のスイッチング電荷量とは異なっている。従って、BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合、抵抗変化型メモリの動作モードとしては、正又は負の方向により動作が非対称となり使用しにくい。図5Bは、BFOを強誘電体層の材料として用いた場合の、スイッチング電荷量と印加電圧との関係を示す図である。

【0081】

また、BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合、特に、負方向の印加電圧において、スイッチング電荷量が減少する現象が見られている。

【0082】

(ii) 電流 - 電圧特性

次に、上記の抵抗変化型メモリ100の電流 - 電圧($I - V$)特性を測定した測定結果について、図6A~図6Cを用いて説明する。図6Aは、BNFを強誘電体層の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性を示す図である。図6Bは、BFMを強誘電体層の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性を示す図である。図6Cは、BFOを強誘電体層の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性を示す図である。

【0083】

図6A~図6Cに示す電流 - 電圧特性は、抵抗変化型メモリ100の第1電極層3と第2電極層5との間に、所定の電圧範囲(図6Aの場合は $-7V \sim +7V$ 、図6B及び図6Cの場合は $-6V \sim +6V$)の間で電圧を繰り返し増減しながら印加し、各電圧値における電流を測定することにより得られる。また、図6A~図6Cに示す電流 - 電圧特性は、電流のための縦軸を対数とした片対数グラフとなっている。

【0084】

図6Aに示すように、BNFを強誘電体層1の材料として用いた場合、印加電圧を繰り返し増減しても、電流値は同一の電圧値に対して常に一定となっている。すなわち、BNFを強誘電体層1の材料として用いた抵抗変化型メモリ100は、電圧の繰り返しの変化に対して耐久性を有する抵抗変化型メモリである。

【0085】

一方、図6B及び図6Cに示すように、BFM又はBFOを強誘電体層1の材料として用いた場合、印加電圧の増減の繰り返しにより、同一電圧値に対する電流値が変動している。すなわち、BFM又はBFOを強誘電体層1の材料として用いた抵抗変化型メモリは、上記のBNFを用いた場合と比較して、電圧の繰り返しの変化に対する耐久性が低い。

【0086】

上記の結果は、 $BiFeO_3$ を強誘電体材料として用いる抵抗変化型メモリ100においては、 $BiFeO_3$ のBiを主にNdやErといった希土類金属により元素置換することにより、強誘電体材料の化学的な安定性が増加することに起因している。

【0087】

Biを元素置換しないBFO及びBFMにおいては、強誘電体層1に電圧を印加して電流が強誘電体層1中を流れる際に、導電キャリアがBi欠陥部分にトラップされて強誘電体層1中を移動できなくなったり、又は、Bi欠陥部分から導電キャリアが解放されて移動できたりすることがランダムに発生する(又は、欠陥により生じる導電キャリア数がラ

10

20

30

40

50

ンダムに増減する)のために、抵抗変化型メモリ100中に流れる電流が不安定になる。また、強誘電体層1中に欠陥が存在すると、強誘電体層1に電圧(電界)を繰り返し印加することにより、強誘電体層1の結晶構造の状態が変化しやすくなり、その結果、抵抗変化型メモリ100の電気的特性が変化しやすくなる。

【0088】

一方、強誘電体層1中のBiを希土類金属により元素置換することにより、導電キャリアのトラップとなり得る欠陥が減少し、また、電圧を繰り返し印加することによる強誘電体層1の結晶構造の変化が抑制される。その結果、BiFeO₃のBiを元素置換した強誘電体材料を強誘電体層1に用いることにより、抵抗変化型メモリ100の電気特性(動作)の安定性を向上できる。

10

【0089】

また、特に、BiFeO₃のBiを元素置換する元素として、Biと同じ価数であり、かつ、Biのイオン半径に近いイオン半径を有する元素であるNd又はErを用いることにより、他の元素により置換する場合と比較して、強誘電体層1の化学的な安定性(すなわち、抵抗変化型メモリ100の動作の安定性)をさらに向上できる。

【0090】

また、図6Aに示す、BNFを強誘電体材料として用いた抵抗変化型メモリ100においては、抵抗変化型メモリ100に印加する電圧が正方向の場合(1V~3Vの範囲)と、負方向の場合(-0.5V~-3Vの範囲)の両方の電圧範囲(図6Aにおいて、色付けした電圧範囲)において、電流値のヒステリシスが見られている。

20

【0091】

上記の電流値のヒステリシスは、同一の電圧値において、強誘電体層1中の(残留)分極の方向が異なることにより生じるものであり、抵抗変化型メモリ100を抵抗変化型メモリとして応用可能であることを示す特性である。すなわち、抵抗変化型メモリ100においては、強誘電体層1における分極の方向を制御することにより、同じ電圧値における抵抗変化型メモリ100の抵抗値(電流値)を制御できる。

【0092】

また、図6Aに示すように、BNFを強誘電体材料として用いた抵抗変化型メモリ100においては、印加する電圧の向きが正方向であっても負方向であっても、電流値のヒステリシスが見られていることから、BNFを強誘電体材料として用いた抵抗変化型メモリ100は、負方向の印加電圧をデータの読出信号(後述)とする動作モードと、正方向の印加電圧をデータの読出信号とする動作モードの2つのメモリ動作モードを有する抵抗変化型メモリとして動作できる。

30

上記のように2つの動作モードをメモリ動作モードとして含むことにより、抵抗変化型メモリの設計の自由度をより高くできる。

【0093】

(iii)抵抗変化型メモリの光起電力特性

次に、本実施形態の抵抗変化型メモリ100の光起電力特性について、図7を用いて説明する。図7は、強誘電体層の材料を異ならせた抵抗変化型メモリの光起電力特性を示す図である。図7に示す光起電力特性は、まず、抵抗変化型メモリ100に分極反転(分極を保持)可能な正電圧(+10V、又は+16V)を印加して分極反転(保持)後、光(Arイオンレーザ(波長:488nm))を照射しつつ電圧を(正電圧から負電圧へ)減少しながら各電圧値における電流値を測定することにより得られる。

40

【0094】

図7に示すように、BNF及びEr:BF₂O₃を強誘電体層1の材料として用いた場合、他の強誘電体材料(BFO、BFM)を用いた場合と比較して、より大きな光起電力特性を示している。特に、印加電圧が0Vのときの電流(短絡電流)値が、他の強誘電体材料を用いた場合と比較して大きくなっている。

本実施形態の抵抗変化型メモリ100においては、光照射により強誘電体層1中に生じた導電キャリア(電子)が、強誘電体層1の分極により生じた内部電界により移動するこ

50

とにより光起電力が発生する（分極誘起光起電力効果）。従って、図7に示す光起電力特性より、特に、BNFとEr: BFOを強誘電体層1の材料として用いたにおいては、安定して分極が生じていることが分かる。

【0095】

また、BNFを強誘電体層1の材料として用いた場合と、Er: BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合にて、光起電力特性において同じような傾向（安定した分極）が得られていることから、Er: BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性は、BNFを強誘電体層1の材料として用いた場合の電流 - 電圧特性と同様に、印加電圧の繰り返しの増減に対する耐久性を有する。従って、Er: BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合でも、抵抗変化型メモリ100の動作の安定性を向上できる。

10

【0096】

(iv) 抵抗変化型メモリの導電メカニズム

次に、上記にて説明した抵抗変化型メモリ100の電気特性に基づいて、抵抗変化型メモリ100における導電メカニズムについて説明する。まず、抵抗変化型メモリ100に電圧印加することにより強誘電体層1中において生じる（残留）分極が抵抗変化型メモリ100に及ぼす影響について、図8を用いて説明する。図8は、強誘電体層中の分極による影響を模式的に示す図である。なお、以下に説明においては、第2電極層5と第1電極層3との間に正方向の電圧（第1電極層3の電位が第2電極層5の電位より高くなる電圧）を印加する場合について説明する。また、第2電極層5と第1電極層3との間に負方向の電圧を印加する場合についても以下と同様に説明できる。

20

【0097】

強誘電体層1中に分極が生じておらず、かつ、抵抗変化型メモリ100に電圧が印加されていない場合、図8の(1)に示すように、強誘電体層1と第1電極層3との界面において、第1電極層3のフェルミ準位 E_F （図中において、一点鎖線にて示されたエネルギー準位）と強誘電体層1の伝導帯(C.B.)との間に、第1エネルギー障壁 E_1 が形成されている。一方、強誘電体層1と第2電極層5との界面において、第2電極層5のフェルミ準位 E_F と強誘電体層1の伝導帯(C.B.)との間に、第2エネルギー障壁 E_2 が形成されている。

【0098】

なお、図8の(1)においては、説明を分かりやすくするため、第1エネルギー障壁 E_1 と第2エネルギー障壁 E_2 とが同じであるとしているが、これに限られない。第1電極層3の材料と第2電極層5の材料との組み合わせを異ならせて、第1エネルギー障壁 E_1 と第2エネルギー障壁 E_2 とを異ならせてもよい。上記2つのエネルギー障壁 E_1 、 E_2 が異なっても、以下の説明は成立する。

30

【0099】

図8の(1)に示すような場合において、第1電極層3と第2電極層5との間に、分極反転（保持）が可能な所定の値（例えば、4V）以上の正方向の第1電圧 V_1 を印加した場合、強誘電体層1中においては、第2電極層5の側が正(+)、第1電極層3の側が負(-)の向きとなる分極が生じる（図8の(2)）。

【0100】

分極反転が可能な電圧値以上の第1電圧 V_1 を印加後、印加電圧を0に戻しても、強誘電体層1中の分極は残留する（例えば、図4A参照）。その結果、強誘電体層1中に、内部電界が発生する。図8の(3)において、強誘電体層1の伝導帯(C.B.)及び価電子帯(V.B.)が抵抗変化型メモリ100への印加電圧が0であってもエネルギー傾斜を有していることが、強誘電体層1中に内部電界が生じていることを示している。残留分極により内部電界が発生していることは、分極誘起光起電力特性（図7を参照）が見られていることから分かる。

40

【0101】

強誘電体層1において分極が残留している場合、強誘電体層1中における内部電界により、第1電極層3と強誘電体層1との界面において形成される第1エネルギー障壁は、分

50

極していないときのエネルギー障壁 E_1 よりも大きなエネルギー障壁 E_1' となる。

一方、第2電極層5と強誘電体層1との界面に形成される第2エネルギー障壁は、分極していないときのエネルギー障壁 E_2 よりも小さなエネルギー障壁 E_2' となる。(図8の(3))。

【0102】

上記のように、抵抗変化型メモリ100に第1電圧 V_1 を印加して強誘電体層1の分極反転(保持)することにより、第1電極層3と強誘電体層1との界面における第1エネルギー障壁、及び、第2電極層5と強誘電体層1との界面における第2エネルギー障壁の障壁高さを変化できる。

なお、第1電極層3と第2電極層5との間に負方向の第1電圧 V_1 を印加した場合は、第2エネルギー障壁の障壁高さが E_2 よりも高くなり、第1エネルギー障壁の障壁高さが E_1 よりも低くなる。

【0103】

次に、抵抗変化型メモリ100の導電メカニズムを、図9を用いて説明する。図9は、抵抗変化型メモリの導電メカニズムを模式的に示す図である。図9を用いた導電メカニズムの説明においては、図6Aに示した抵抗変化型メモリ100の電流-電圧特性を例として用いる。

【0104】

今、抵抗変化型メモリ100に正方向の第1電圧 V_1 を印加して分極を反転(保持)させた時点(図9の(1))から、印加する電圧値を下げて負方向の第1電圧 V_1 ($-V_1$) を印加し、再び印加する電圧値を増加させる過程における導電メカニズムについて説明する。

【0105】

まず、印加電圧を第1電圧 V_1 (例えば、+7V)から、分極反転(保持)が発生しない程度の第2電圧 V_2 (例えば、+2V)まで減少したときの導電キャリアである電子の移動を考える。正方向の第2電圧 V_2 が抵抗変化型メモリ100に印加されているとき、電子は、第2電極層5から強誘電体層1を通り、第1電極層3へと移動する(図9の(2))。

このとき、第2エネルギー障壁 E_2' をエネルギー的に超える電子が、第1電極層3から強誘電体層1へと移動できる。上記の分極により生じた内部電界により、第2エネルギー障壁 E_2' は、内部電極がない場合の第2エネルギー障壁 E_2 と比較して小さくなっている。従って、強誘電体層1中に分極(内部電界)が存在していない場合と比較して、第2電極層5から強誘電体層1へと電子が移動できる(注入される)確率は大きくなっている。すなわち、分極が存在していない場合と比較して、第2電極層5から強誘電体層1へは電子が移動しやすくなっている(第1電極層3から第2電極層5へは電流が流れやすくなっている)。

【0106】

次に、印加電圧をさらに減少して、負方向に分極反転が発生しない程度の第2電圧 V_2 (例えば、-2V)が印加された場合を考える(図9の(3))。このとき、電子は第1電極層3から強誘電体層1を通り、第2電極層5へと移動する(電流は、第2電極層5から第1電極層3へ流れる)。

このとき、第1エネルギー障壁 E_1' をエネルギー的に超える電子が、第1電極層3から強誘電体層1へと移動できる。上記の分極により生じた内部電界により、第1エネルギー障壁 E_1' は、内部電極がない場合の第1エネルギー障壁 E_1 と比較して大きくなっている。従って、強誘電体層1中に分極(内部電界)が存在していない場合と比較して、第1電極層3から強誘電体層1へと電子が移動できる(注入される)確率は小さくなっている。すなわち、分極が存在していない場合と比較して、第1電極層3から強誘電体層1へは電子が移動しにくくなっている(第2電極層5から第1電極層3へは電流が流れにくくなっている)。

【0107】

10

20

30

40

50

上記のように、抵抗変化型メモリ100に分極反転（保持）が可能な正方向の第1電圧 $+V_1$ を印加後、正方向の第2電圧 $+V_2$ から負方向の第2電圧 $-V_2$ まで電圧を減少したとき、正方向の第2電圧 $+V_2$ が印加されたときには電流が流れやすく、負方向の第2電圧 $-V_2$ が印加されたときには電流が流れにくくなっている。すなわち、抵抗変化型メモリ100において整流作用（ダイオード特性）が発生している。

【0108】

次に、さらに負方向へ印加電圧を減少していき、負方向に分極反転（保持）可能な第1電圧 V_1 （例えば、 $-7V$ ）が印加された場合を考える（図9の（4））。このとき、強誘電体層1中の分極の向きが、上記の（1）～（3）の場合とは反転する。その結果、分極が反転した後の第1エネルギー障壁 E_1' は、分極が発生していない場合のエネルギー障壁 E_1 よりも小さくなり、分極が反転した後の第2エネルギー障壁 E_2' は、分極が発生していない場合のエネルギー障壁 E_2 よりも大きくなる。

10

【0109】

分極を反転（保持）後、抵抗変化型メモリ100の印加電圧を増加して、負方向に第2電圧 V_2 （例えば、 $-2V$ ）が印加された場合を考える（図9の（5））。

このとき、第1エネルギー障壁 E_1' は、エネルギー障壁 E_1 と比較して小さくなっている。従って、強誘電体層1中に分極（内部電界）が存在していない場合と比較して、第1電極層3から強誘電体層1へと電子が移動できる（注入される）確率は大きくなっている。すなわち、分極が存在していない場合と比較して、第1電極層3から強誘電体層1へは電子が移動しやすくなっている（第2電極層5から第1電極層3へは電流が流れやすくなっている）。

20

【0110】

上記のように、同じ負方向に第2電圧 V_2 （ $-2V$ ）を印加した場合に、強誘電体層1中の分極を反転する前の電流は強誘電体層1に分極が保持されていない場合よりも流れにくくなる一方（図9の（3））、分極を反転した後は分極が保持されていない場合と比較して電流が流れやすくなっている。このように、強誘電体層1中の分極の向きにより、同じ電圧値に対して電流の流れやすさが変化している。すなわち、分極の向きにより第1電極層3と強誘電体層1との界面におけるエネルギー障壁が変化し、同じ電圧値における抵抗値が変化する。この特性により、抵抗変化型メモリ100を、抵抗変化型メモリとして用いることができる。

30

【0111】

印加電圧をさらに増加して、正方向に第2電圧 V_2 （ $+2V$ ）が印加された場合を考える（図9の（6））。

このとき、第2エネルギー障壁 E_2' は、内部電界がない場合の第2エネルギー障壁 E_2 と比較して大きくなっている。従って、強誘電体層1中に分極（内部電界）が存在していない場合と比較して、第2電極層5から強誘電体層1へと電子が移動できる（注入される）確率は小さくなっている。すなわち、分極が存在していない場合と比較して、第2電極層5から強誘電体層1へは電子が移動しにくくなっている（第1電極層3から第2電極層5へは電流が流れにくくなっている）。

【0112】

上記のように、同じ正方向に第2電圧 V_2 （ $+2V$ ）を印加した場合に、強誘電体層1中の分極を反転する前の電流は強誘電体層1に分極が保持されていない場合よりも流れやすくなる一方（図9の（2））、分極を反転した後は分極が保持されていない場合と比較して電流が流れにくくなっている。このように、強誘電体層1中の分極の向きにより、正方向の同じ電圧値に対しても、電流の流れやすさが変化している。

40

【0113】

上記のように、抵抗変化型メモリ100に負方向の第1電圧 V_1 （ $-7V$ ）を印加後、負方向の第2電圧 V_2 （ $-2V$ ）から正方向の第2電圧 V_2 （ $+2V$ ）まで電圧を増加したとき、負方向の第2電圧 V_2 が印加されたときには電流が流れやすく、正方向の第2電圧 V_2 が印加されたときには電流が流れにくくなっている。すなわち、整流作用（ダイオ

50

ード特性)が発生している。ただし、整流作用の向きは、正方向に第1電圧 V_1 (+7V)を印加した場合とは逆になっている。このことは、分極の向きにより、整流作用の向きが変化すること(スイッチング可能なダイオード特性)を示している。

【0114】

このように、上記にて説明した導電メカニズムにより、図6Aに示した抵抗変化型メモリ100の電流-電圧特性が説明できていることから、本実施形態の抵抗変化型メモリ100において、第1電極層3と強誘電体層1との界面に分極により変化する第1エネルギー障壁(E_1 、 E_1' 、 E_1'')が、第2電極層5と強誘電体層1との界面に分極により変化する第2エネルギー障壁(E_2 、 E_2' 、 E_2'')が形成されているといえる。また、本実施形態の抵抗変化型メモリ100においては、導電キャリアが電子(本実施形態の強誘電体層1はn型)であるといえる。

10

【0115】

上記の導電メカニズムに基づくと、強誘電体層1と電極(第1電極層3、第2電極層5)との界面にエネルギー障壁を形成するような材料を、抵抗変化型メモリ100の電極材料として選択することにより、電極と強誘電体層1との界面に界面層を配置する(例えば、電極と強誘電体との界面に欠陥の多い領域を形成したり、他の層を設けたりすることなく、より簡単な構造により強誘電体層1の強誘電体性に起因した電気特性を抵抗変化型メモリ100において発現できる。

【0116】

III. 抵抗変化型メモリとしての特性

20

(i) メモリ制御装置の構成

次に、本実施形態の抵抗変化型メモリ100の抵抗変化型メモリとしての特性について説明する。抵抗変化型メモリ100は、抵抗変化型メモリ100と、図10に示すようなメモリ制御装置9とを接続することにより、抵抗変化型メモリとして機能する。図10は、抵抗変化型メモリの駆動回路例を示す図である。

上記のメモリ制御装置9は、書込信号出力部91と、読出信号出力部93と、データ電流計測部95と、切替部97と、を有する。

【0117】

書込信号出力部91は、抵抗変化型メモリ100の強誘電体層1において分極反転(保持)を発生させる信号を出力する。そのため、書込信号出力部91は、電圧値が第1電圧 V_1 である書込信号を出力する。また、書込信号出力部91は、書込信号として第1電圧 V_1 を有するパルス電圧を出力する。これにより、抵抗変化型メモリ100において、強誘電体層1に流れるリーク電流などによる消費電力の増大を抑制できる。

30

【0118】

読出信号出力部93は、データ読出電流(後述)を発生させるための信号(読出信号)を出力する。データ読出電流は、抵抗変化型メモリ100の強誘電体層1中の分極の向きを検知するための電流である。本実施形態のメモリ制御装置9においては、抵抗変化型メモリ100の第1電極層3と第2電極層5との間に分極反転しない電圧を印加した場合に、同じ電圧値における電流が、強誘電体層1中に保持された分極の向きによって異なることを利用して、抵抗変化型メモリ100の強誘電体層1中の分極の向きを検知する。

40

【0119】

そのため、本実施形態において、読出信号は、第2電圧 V_2 を電圧値として有するパルス電圧である。読出信号をパルス電圧とすることにより、データ読出電流が流れる時間を短縮できる。その結果、抵抗変化型メモリ100における消費電力の増大を抑制できる。

【0120】

上記の書込信号出力部91と読出信号出力部93としては、例えば、パルス電圧信号発生器などを用いることができる。データ電流計測部95は、上記のデータ読出電流の電流値を測定する。そのため、データ電流計測部95としては、例えば電流計を用いることができる。

【0121】

50

切替部 97 は、3つの端子 a、b、及び c を有している。端子 a は抵抗変化型メモリ 100 の第 2 電極層 5 と接続され、端子 b は書込信号出力部 91 と接続され、端子 c はデータ電流計測部 95 を介して読出信号出力部 93 と接続されている。

切替部 97 においては、抵抗変化型メモリ 100 に分極反転を発生させたい場合には、端子 a と端子 b とが接続されて、第 1 電圧 V_1 を有するパルス電圧が、端子 a から抵抗変化型メモリ 100 に出力される。一方、抵抗変化型メモリ 100 の強誘電体層 1 中の分極の向きを検出したい場合には、端子 a と端子 c とが接続されて、第 2 電圧 V_2 を有するパルス電圧（とデータ読出電流）が端子 a から抵抗変化型メモリ 100 に出力される。

【0122】

抵抗変化型メモリ 100 に上記のメモリ制御装置 9 を接続して動作させることにより、書込信号出力部 91 が第 1 電圧 V_1 を有するパルス信号を書込信号として印加して、強誘電体層 1 に分極を発生させてデータを書き込み、読出信号出力部 93 が強誘電体層 1 において分極反転を発生させない第 2 電圧 V_2 を有するパルス信号を読出信号として印加して、データ電流計測部 95 が、読出信号を印加したときの電流をデータ読出電流として計測することが可能となる。その結果、抵抗変化型メモリ 100 を抵抗変化型メモリとして動作できる。

なお、特に抵抗変化型メモリ 100 が集積回路として形成された場合には、上記の書き込み信号出力部 91、読出信号出力部 93、データ電流計測部 95、及び切替部 97 は、上記集積回路において、同様の機能を有する電子回路として形成されていてもよい。これにより、集積化された抵抗変化型メモリを形成できる。

【0123】

また、図 6A に示したように、BNF を強誘電体層 1 の材料として用いた場合、第 1 電極層 3 と第 2 電極層 5 との間に印加する電圧が負方向（第 1 電極層 3 の電位が第 2 電極層 5 の電位よりも低くなる方向）の場合であっても、正方向の場合であっても電流にヒステリシスが見られていた。従って、本実施形態の抵抗変化型メモリ 100 を用いて抵抗変化型メモリは、2つの動作モード（第 1 動作モードと第 2 動作モード）をメモリ動作モードとして有することが可能である。

【0124】

第 1 動作モードにおいては、図 11A に示すように、第 1 電極層 3 の電位が第 2 電極層 5 の電位よりも高い正方向に分極反転可能な第 1 電圧 V_1 （例えば、+7V）を印加して ON データを書き込み、第 1 電極層 3 の電位が第 2 電極層の電位よりも低い負方向に分極反転可能な第 1 電圧 V_1 （例えば、-7V）を印加して OFF データを書き込み、正方向に分極反転しない第 2 電圧 V_2 （例えば、+1.8V）を印加してデータを読み出す。図 11A は、抵抗変化型メモリの第 1 動作モードを示す図である。

【0125】

一方、第 2 動作モードにおいては、図 11B に示すように、第 1 電極層 3 の電位が第 2 電極層 5 の電位よりも低い負方向に第 1 電圧 V_1 （例えば、-7V）を印加して ON データを書き込み、正方向に第 1 電圧 V_1 （例えば、+7V）を印加して OFF データを書き込み、負方向に第 2 電圧 V_2 （例えば、-1.8V）を印加してデータを読み出す。図 11B は、抵抗変化型メモリの第 2 動作モードを示す図である。

【0126】

上記の第 1 動作モード及び第 2 動作モードを、データを読み出す電圧（読出信号）を基準として書き直すと、読出信号と同一方向の第 1 電圧 V_1 を書込信号とした場合には On データが書き込まれ、読出信号と逆方向の第 1 電圧 V_1 を書込信号とした場合には Off データが書き込まれる。上記の場合、第 1 動作モードは、読出信号が正方向の第 2 電圧 V_2 を有するモードであり、第 2 動作モードは、読出信号が負方向の第 2 電圧 V_2 を有するモードである。よって、図 6A に示すように、On データを読み出した場合のデータ読出電流は、Off データを読み出した場合のデータ読出電流よりも大きくなる。

【0127】

上記のように 2つの動作モードをメモリ動作モードとして含むことにより、抵抗変化型

10

20

30

40

50

メモリ100は、例えば、負電圧信号により動作する電子回路などにおいても、正電圧信号により動作する電子回路などにおいても、電圧変換回路などを必要とすることなく抵抗変化型メモリとして動作できる。すなわち、抵抗変化型メモリとしての汎用性を高くできる。

【0128】

(ii) On/Off比

次に、抵抗変化型メモリ100のOn/Off比について説明する。On/Off比は、抵抗変化型メモリにOnデータ(後述)を書き込んだときのデータ読出電流と、Offデータ(後述)を書き込んだときのデータ読出電流との比である。

【0129】

以下の表3に、本実施形態の抵抗変化型メモリ100のOn/Off比を、Onデータ(後述)を書き込んだときのデータ読出電流と、Offデータ(後述)を書き込んだときのデータ読出電流とともに示す。また、比較例として、BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合のOn/Off値、BFMを強誘電体層1の材料として用いた場合のOn/Off値も示す。以下の例においては、図6A~図6Cに示した電流-電圧特性において、負方向の第1電圧V₁(-7V)から印加電圧を正方向に変化して負方向の第2電圧V₂(-1.8V)となったときに抵抗変化型メモリ100に流れる電流値をOnデータ読み出し時のデータ読出電流としている。一方、Offデータ読み出し時のデータ読出電流は、正方向の第1電圧V₁(+7V)から印加電圧を負方向に変化して負方向の第2電圧V₂(-1.8V)となったときに抵抗変化型メモリ100に流れる電流値である。

10

20

【0130】

【表3】

	BNF	BFO (比較例)	BFM (比較例)
データ読出電流 (Onデータ読出) (A/cm ²)	7.5×10^{-4}	1.5×10^{-1}	5.2×10^{-3}
データ読出電流 (Offデータ読出) (A/cm ²)	8.5×10^{-7}	1.1×10^{-4}	8.6×10^{-4}
On/Off比	882	1364	6

30

【0131】

上記の表3に示すように、BNFを強誘電体層1の材料として用いた場合、On/Off比は大きく、データ読出電流の大きさを測定することにより、抵抗変化型メモリ100の強誘電体層1中の分極の向きをOnデータ又はOffデータとして区別して読み出すことができる。

【0132】

一方、BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合、On/Off比は大きいですが、リーク電流が大きいためデータ読出電流が大きくなっている。ただし、上記のように、特に正方向の印加電圧に対する電気特性が不安定である。そのため、BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合には、正又は負の方向により動作が非対称となることもあり、上記2つの動作モードの両方にて安定に動作させにくい。

40

【0133】

また、BFMを強誘電体層1の材料として用いた場合、On/Off値は小さく、図6Bに示すように電流ヒステリシスは不安定である。そのため、BFMを強誘電体層1の材料として用いた抵抗変化型メモリ100は、他の強誘電体材料を用いた場合と比較して、抵抗変化型メモリとしては低い性能を有しているといえる。

【0134】

(iii) 疲労特性

50

次に、本実施形態の抵抗変化型メモリ100において、何回データの書き込みと読み込みが可能であるかを調べた(疲労特性)。

本実施形態の抵抗変化型メモリ100の疲労特性は、以下のようにして測定した。本実施形態においては、メモリ動作モードの第2動作モードを用いて疲労特性を測定した。

図12に示すように、まず、切替部97において端子aと端子bが接続されて、書込信号出力部91が、抵抗変化型メモリ100に負方向に第1電圧 V_1 (-7V)を有するパルス電圧(パルス幅:100 μ s)を印加する。この結果、強誘電体層1において分極反転が発生し、抵抗変化型メモリ100にはOnデータが書き込まれる。次に、切替部97において端子aと端子cが接続されて、読出信号出力部93が、抵抗変化型メモリ100に負方向に第2電圧 V_2 (-1.8V)を有するパルス電圧(パルス幅:300ms)を印加する。このとき、データ電流計測部95がデータ読出電流を計測する(Onデータ読み出し)。

10

【0135】

さらに、切替部97において再び端子aと端子bが接続されて、書込信号出力部91が正方向に第1電圧 V_1 (+7V)を有するパルス電圧を印加する。この結果、強誘電体層1において分極反転が発生し、抵抗変化型メモリ100にOffデータが書き込まれる。その後、切替部97において再び端子aと端子cが接続されて、読出信号出力部93が、負方向に第2電圧(-1.8V)を有するパルス電圧を印加する。このとき、データ電流計測部95が、データ読出電流を計測する(Offデータ読み出し)。図12は、疲労特性を測定する際に抵抗変化型メモリに印加するパルス電圧の1サイクル分の波形を示す図である。

20

【0136】

上記の(i)Onデータ書き込み、(ii)Onデータ読み出し、(iii)Offデータ書き込み、(iv)Offデータ読み出し、という1サイクルを繰り返し実行し、各サイクルにおけるOnデータ読み出し時及びOffデータ読み出し時のデータ読出電流を測定し、各サイクルにおけるOn/Off比の変化により疲労特性を評価した。

【0137】

BNFを強誘電体層1の材料として用いた抵抗変化型メモリ100の疲労特性において、図13に示すように、10万回(10⁵回)程度上記のサイクルを繰り返しても、On/Off比がほとんど変化しない。この結果は、BNFを強誘電体層1の材料として用いた抵抗変化型メモリ100は、抵抗変化型メモリとして安定して動作可能であることを示している。図13は、BNFを強誘電体層の材料として用いた抵抗変化型メモリの疲労特性を示す図である。

30

【0138】

また、以下の表4に、BNFを強誘電体層1の材料として用いた抵抗変化型メモリ100の疲労特性と、BFOを強誘電体層1の材料として用いた抵抗変化型メモリ100の疲労特性との比較結果を示す。

【0139】

【表4】

サイクル回数	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
On/Off比 (BNF)	145	104	189	181	114	19
On/Off比 (BFO(比較例))	64	65	117	26		

40

【0140】

上記の表4に示すように、BNFを強誘電体層1の材料として用いた場合、上記のサイクルを1万回(10⁴回)以上繰り返してもOn/Off比が変化しない一方、BFOを強誘電体層1の材料として用いた場合、上記のサイクルを1000回(10³回)程度繰り返すと、On/Off比が急激に減少していることが分かる。このように、BNFを強

50

誘電体層 1 の材料として用いる（すなわち、 BiFeO_3 の Bi の一部を Nd などの希土類金属により置換する）ことにより、強誘電体層 1 の化学的な安定性を向上して、抵抗変化型メモリ 100 の電気特性の安定性を向上できる。

【0141】

(4) 第 1 実施形態の効果

第 1 実施形態の効果は、以下のように記載できる。

第 1 実施形態の抵抗変化型メモリ 100（抵抗変化型メモリの一例）は、強誘電体層 1（強誘電体層の一例）と、第 1 電極層 3（第 1 電極層の一例）と、第 2 電極層 5（第 2 電極層の一例）と、を備える。強誘電体層 1 は、 BiFeO_3 の Bi の一部が Nd 又は Er により元素置換された強誘電体により形成される。第 1 電極層 3 は、強誘電体層 1 の第 1 主面 P_1 （第 1 主面の一例）上に形成される。また、第 1 電極層 3 は、第 1 エネルギー障壁 E_1 、 E_1' 、 E_1'' （第 1 エネルギー障壁の一例）を有するように形成される。第 2 電極層 5 は、強誘電体層 1 の第 2 主面 P_2 （第 2 種面の一例）上に形成される。第 2 主面 P_2 は、強誘電体層 1 の主面のうち、第 1 主面 P_1 とは反対側の主面である。また、第 2 電極層 5 は、第 2 エネルギー障壁 E_2 、 E_2' 、 E_2'' （第 2 エネルギー障壁の一例）を有するように形成されている。さらに、第 1 エネルギー障壁 E_1 、 E_1' 、 E_1'' 、及び、第 2 エネルギー障壁 E_2 、 E_2' 、 E_2'' は、強誘電体層 1 の分極により変化する。

10

【0142】

抵抗変化型メモリ 100 においては、強誘電体層 1 に用いられている BiFeO_3 の Bi の一部が Nd 又は Er により元素置換されている。これにより、抵抗変化型メモリ 100 においては、化学的により安定な強誘電体層 1 を用いて、抵抗変化型メモリ 100 の動作をより安定にできる。

20

【0143】

また、抵抗変化型メモリ 100 においては、第 1 電極層 3 は、強誘電体層 1 の第 1 主面 P_1 上に、強誘電体層 1 の分極により変化する第 1 エネルギー障壁 E_1 、 E_1' 、 E_1'' を有するよう形成される。一方、第 2 電極層 5 は、強誘電体層 1 の第 2 主面 P_2 上に、強誘電体層 1 の分極により変化する第 2 エネルギー障壁 E_2 、 E_2' 、 E_2'' を有するよう形成される。これにより、抵抗変化型メモリ 100 においては、界面層を形成することなくより簡単な構造により強誘電体層 1 の強誘電性に起因した電気特性を抵抗変化型メモリ 100 において発現できる。

30

【0144】

抵抗変化型メモリ 100 において、強誘電体層 1 は、結晶方位 $[00k]$ が第 1 主面 P_1 及び第 2 主面 P_2 に対して垂直に配向したペロブスカイト結晶構造を有している。これにより、強誘電体層 1 において分極が発生したときに、分極の向きをそろえることができる。すなわち、抵抗変化型メモリ 100 における分極の効果をより大きくできる。

【0145】

抵抗変化型メモリ 100 において、第 1 動作モードと第 2 動作モードとをメモリ動作モードとして含んでもよい。

第 1 動作モードは、第 1 電極層 3 の電位が第 2 電極層 5 の電位よりも高い正方向に第 1 電圧 V_1 （第 1 電圧の一例）を印加して ON データを書き込み、第 1 電極層 3 の電位が第 2 電極層 5 の電位よりも低い負方向に第 1 電圧 V_1 を印加して OFF データを書き込み、正方向に第 2 電圧 V_2 （第 2 電圧の一例）を印加してデータを読み出す、メモリ動作モードである。第 1 電圧 V_1 は、強誘電体層 1 中において分極反転可能な電圧である。第 2 電圧は、強誘電体中において分極反転しない電圧である。

40

【0146】

第 2 動作モードは、負方向に第 1 電圧 V_1 を印加して ON データを書き込み、正方向に第 1 電圧 V_1 を印加して OFF データを書き込み、負方向に第 2 電圧 V_2 を印加してデータを読み出すメモリ動作モードである。

【0147】

50

上記のように2つの動作モードをメモリ動作モードとして含むことにより、抵抗変化型メモリとしての汎用性を高くできる。

【0148】

抵抗変化型メモリ100の製造方法は、以下のステップを含む。

基材7（基材の一例）を準備するステップ。

基材7の第3主面 P_3 （第3主面の一例）上に第1電極層3を形成するステップ。

第1電極層3の第3主面 P_3 に面する主面とは反対側の主面と第1主面 P_1 とが接触して第1エネルギー障壁 E_1 を有するように、強誘電体である $BiFeO_3$ の Bi の一部が Nd 又は Er によって元素置換された強誘電体層1を形成するステップ。

第2主面 P_2 上に接触して第2エネルギー障壁 E_2 を有するように第2電極層5を形成するステップ。

10

【0149】

上記の抵抗変化型メモリ100の製造方法においては、基材7上に第1電極層3と、強誘電体層1と、第2電極層5とを形成して抵抗変化型メモリ100が形成される。これにより、上記の3つの層の形成条件をコントロールしつつ抵抗変化型メモリ100を製造できる。その結果、上記の各層の品質を高めて抵抗変化型メモリ100の電気特性をより向上できる。

【0150】

本実施形態において、強誘電体層1を形成するステップは、以下のステップを含んでいる。

20

Bi と、 Fe と、 Nd 又は Er と、 O とを少なくとも含む原料ターゲットT2（原料ターゲットの一例）にパルスレーザーL（パルスレーザーの一例）を照射して原料ターゲットT2から原料を昇華させるステップ。

昇華した原料を基材7に堆積して薄膜を形成するステップ。

【0151】

これにより、原料ターゲットT2における元素組成比と、強誘電体層1における元素組成比とのずれが小さい強誘電体層1を形成できる。すなわち、原料ターゲットの元素組成比を制御することにより、強誘電体層1における元素組成比を制御できる。

【0152】

2. 他の実施形態

30

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。特に、本明細書に書かれた複数の実施形態及び変形例は必要に応じて任意に組み合わせ可能である。

【0153】

（A）強誘電体層の他の実施形態

上記の第1実施形態においては、強誘電体層1に用いられる $BiFeO_3$ の Bi の一部を希土類金属により元素置換した強誘電体材料において、当該強誘電体材料のペロブスカイト結晶構造の結晶方位 $[00k]$ が、強誘電体層1の第1主面 P_1 及び第2主面 P_2 に対して垂直に配向していた。しかし、これに限られず、十分な強誘電体特性を得られれば、上記の強誘電体材料の結晶方位は、強誘電体層1中においてランダムであってもよい。

40

強誘電体層1中の結晶方位をランダムとすることにより、抵抗変化型メモリ100をより安価に簡単な方法により大量生産できる。

【0154】

（B）抵抗変化型メモリの応用についての他の実施形態

第1実施形態においては、抵抗変化型メモリ100を抵抗変化型メモリとして用いた場合について主に説明した。しかし、これに限られない。図7に示すように、本実施形態の抵抗変化型メモリ100は、光起電力特性についてもよい特性が得られていることから、抵抗変化型メモリ100を太陽電池や光センサとして用いることもできる。

また、上記のように、抵抗変化型メモリ100においては、強誘電体層1中の分極の向きにより、整流作用を制御できる（特に、整流作用の向きを制御できる）。従って、抵抗変

50

化型メモリ100は、整流の向きをスイッチング可能な整流素子として用いることができる。

【0155】

(C) 抵抗変化型メモリの製造方法についての他の実施形態

第1実施形態において説明した抵抗変化型メモリ100の製造方法において、第1実施形態に示した各条件は、製造装置の特性などに応じて適宜変更できる。

【産業上の利用可能性】

【0156】

本発明は、強誘電体を用いた抵抗変化型メモリに広く適用できる。

【符号の説明】

10

【0157】

100 抵抗変化型メモリ

1 強誘電体層

3 第1電極層

5 第2電極層

7 基材

9 メモリ制御装置

91 書込信号出力部

93 読出信号出力部

95 データ電流計測部

20

97 切替部

E_1 、 E_1' 、 E_1'' 第1エネルギー障壁

E_2 、 E_2' 、 E_2'' 第2エネルギー障壁

E_F フェルミ準位

L パルスレーザ

P_1 第1主面

P_2 第2主面

P_3 第3主面

T1 ターゲット

T2 原料ターゲット

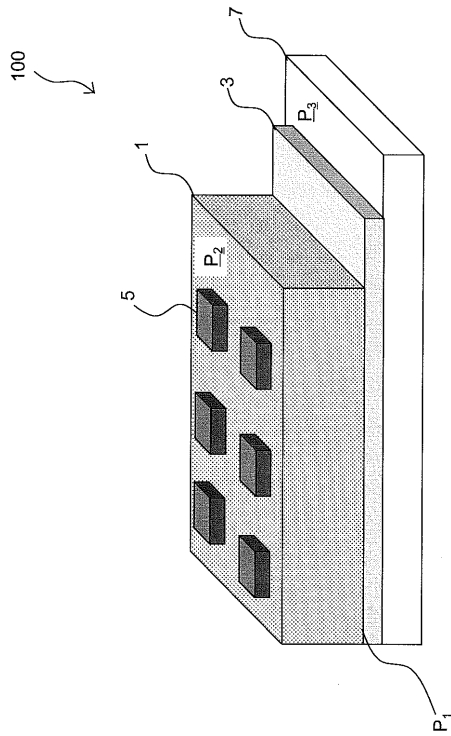
30

V_1 第1電圧

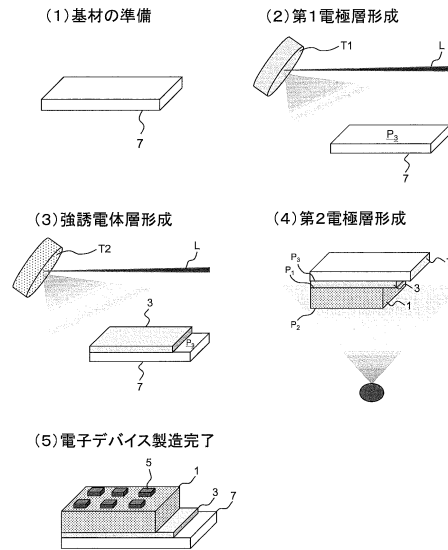
V_2 第2電圧

a、b、c 端子

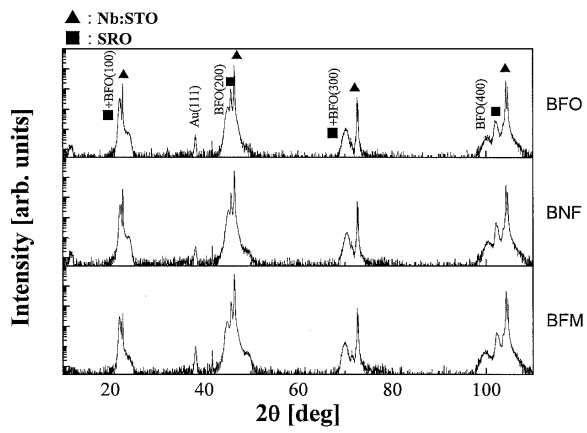
【図1】



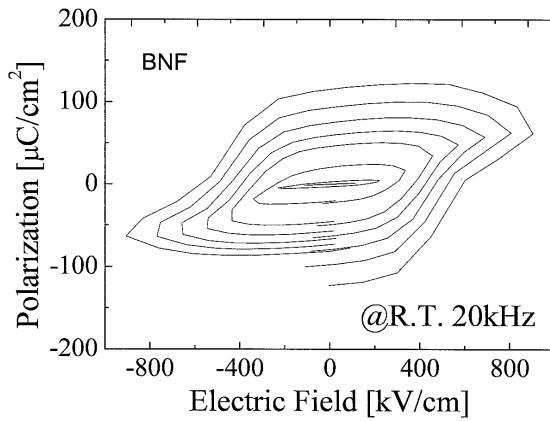
【図2】



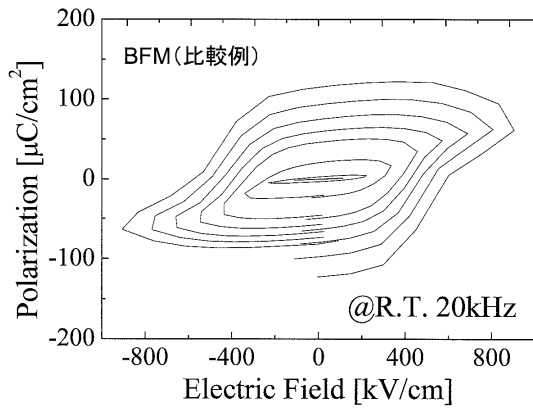
【図3】



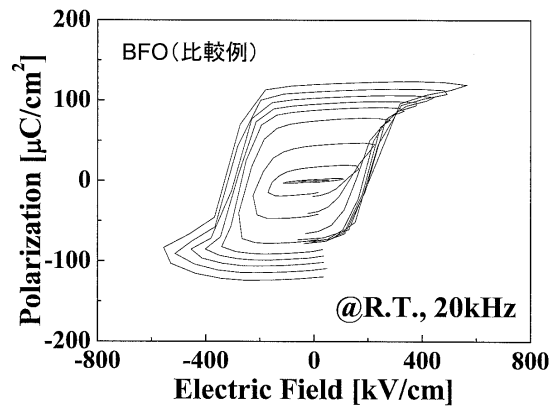
【図4A】



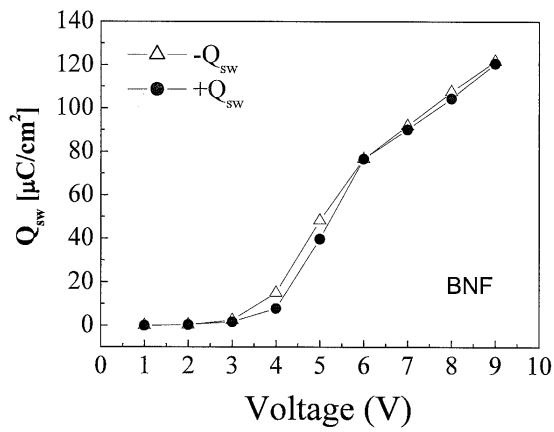
【 図 4 B 】



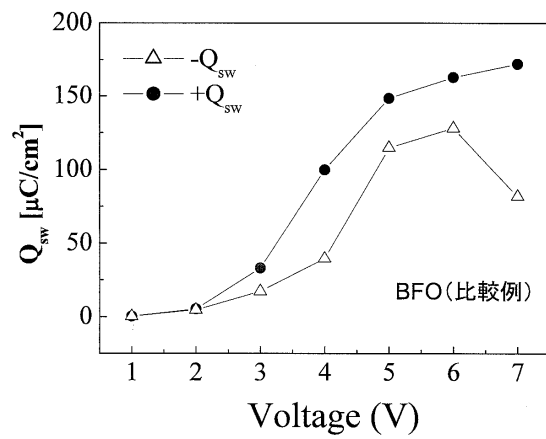
【 図 4 C 】



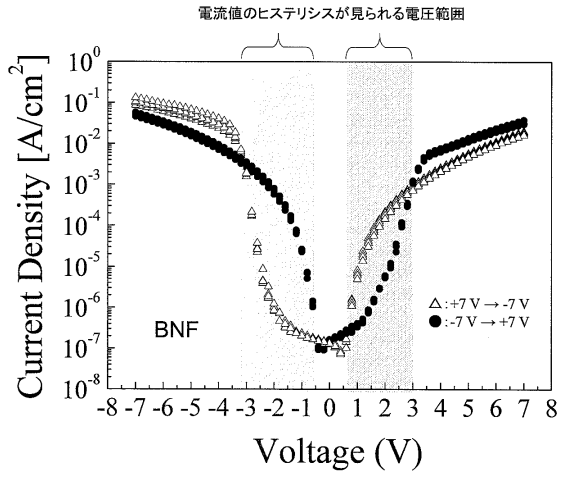
【 図 5 A 】



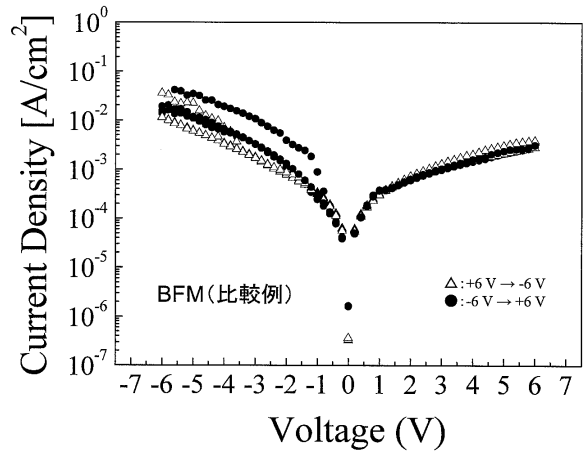
【 図 5 B 】



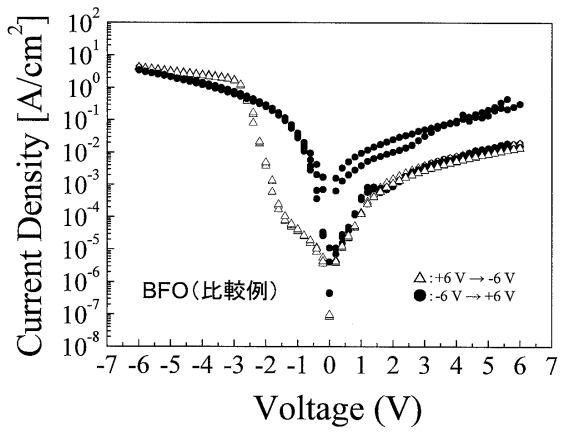
【図 6 A】



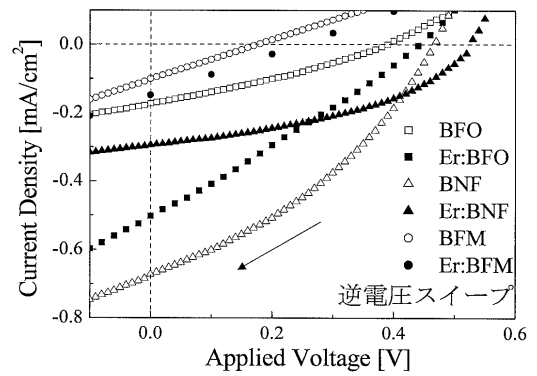
【図 6 B】



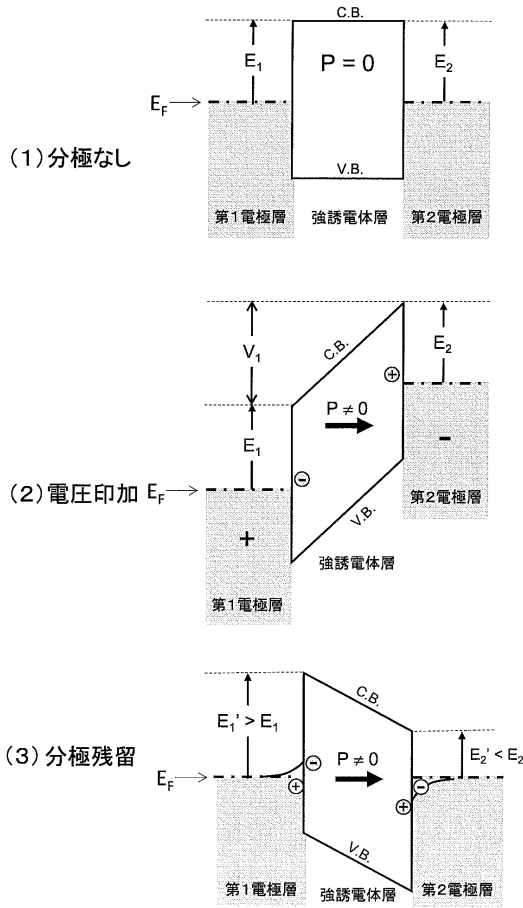
【図 6 C】



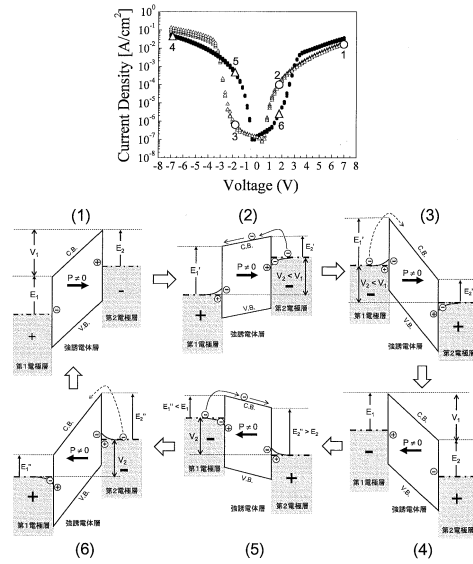
【図 7】



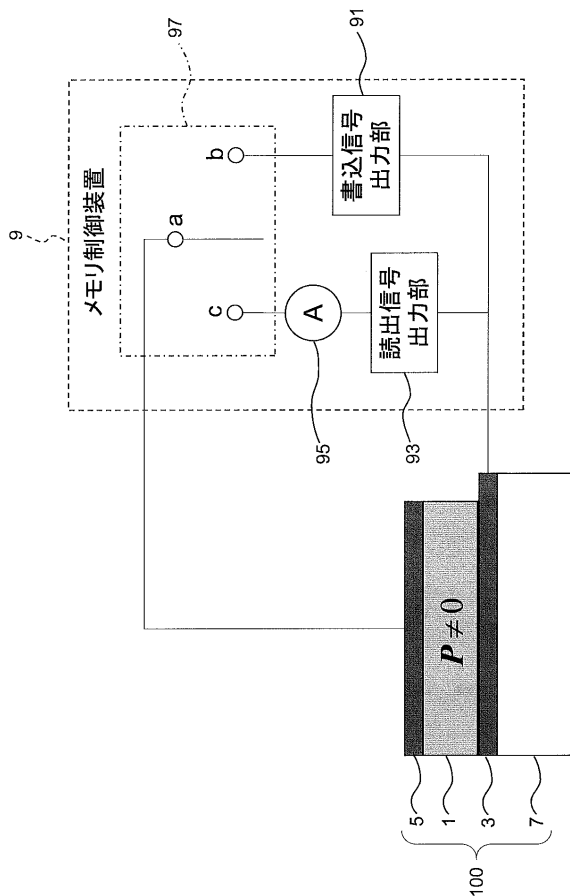
【図8】



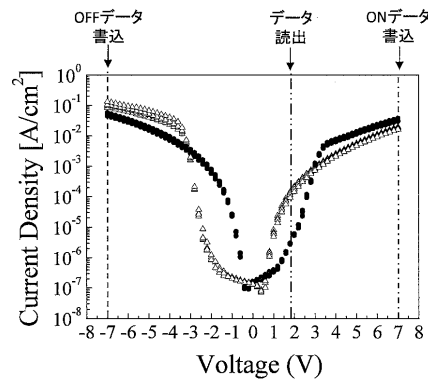
【図9】



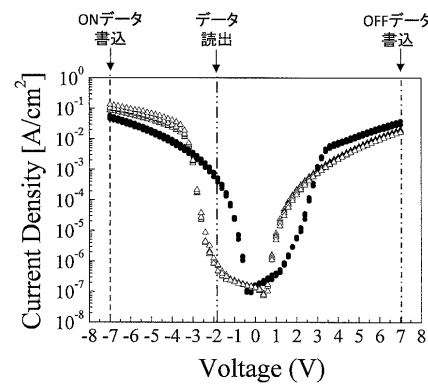
【図10】



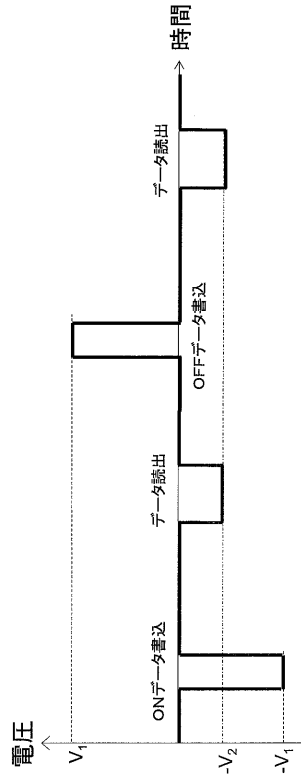
【図11A】



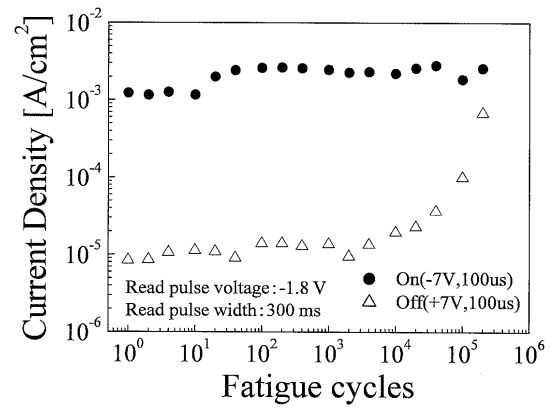
【図11B】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 山岸 謙太
石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内
- (72)発明者 山崎 修平
石川県金沢市角間町又7番地 国立大学法人金沢大学内

審査官 加藤 俊哉

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0037092 (US, A1)
特開2011-114191 (JP, A)
特開2009-231482 (JP, A)
特開平07-202139 (JP, A)
国際公開第2010/095296 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|----------|
| H01L | 21/8239 |
| H01L | 27/105 |
| H01L | 27/11507 |
| H01L | 45/00 |
| H01L | 49/00 |