



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101878530 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200980101132. 0

代理人 龙淳

(22) 申请日 2009. 09. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2008-256027 2008. 10. 01 JP

H01L 27/10(2006. 01)

H01L 45/00(2006. 01)

H01L 49/00(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/004976 2009. 09. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02010/038423 JA 2010. 04. 08

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 二宫健生 有田浩二 三河巧

藤井觉

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限

公司 11322

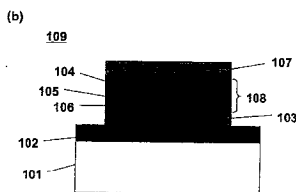
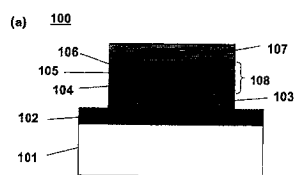
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 8 页

(54) 发明名称

非易失性存储元件和使用该元件的非易失性存储装置

(57) 摘要

一种非易失性存储元件,其包括在基板(101)上形成的第一电极(103)、电阻变化层(108)和第二电极(107),电阻变化层具有多层结构,该多层结构包括第一过渡金属氧化物层(104)、氧浓度高于第一过渡金属氧化物层(104)的第二过渡金属氧化物层(106)、过渡金属氮化物层(105)的至少3层。第二过渡金属氧化物层(106)与第一电极(103)或第二电极(107)中的任一个相接,过渡金属氮化物层(105)存在于第一过渡金属氧化物层(104)和第二过渡金属氧化物层(106)之间。



1. 一种非易失性存储元件,其特征在于,包括:
基板;
形成于所述基板上的第一电极;
形成于所述第一电极上的电阻变化层;和
形成于所述电阻变化层上的第二电极,其中,
所述电阻变化层具有多层结构,该多层结构包括第一过渡金属氧化物层、氧浓度高于所述第一过渡金属氧化物层的第二过渡金属氧化物层和过渡金属氧氮化物层的至少3层,
所述第二过渡金属氧化物层与所述第一电极或所述第二电极中的任一个相接,
所述过渡金属氧氮化物层存在于所述第一过渡金属氧化物层和所述第二过渡金属氧化物层之间。
2. 如权利要求1所述的非易失性存储元件,其特征在于:
所述过渡金属氧氮化物层具有抑制氧从所述第二过渡金属氧化物层向所述第一过渡金属氧化物层扩散的氧扩散阻挡层的作用。
3. 如权利要求1所述的非易失性存储元件,其特征在于:
所述第一过渡金属氧化物层和所述第二过渡金属氧化物层由钽氧化物构成,所述过渡金属氧氮化物层由钽氧氮化物构成。
4. 一种非易失性存储元件的制造方法,其特征在于,包括:
在基板上形成第一电极的工序;
在所述第一电极上形成第一过渡金属氧化物层的工序;
在所述第一过渡金属氧化物层上形成过渡金属氧氮化物层的工序;
在所述过渡金属氧氮化物层上形成氧浓度高于所述第一过渡金属氧化物层的第二过渡金属氧化物层的工序;和
在所述第二过渡金属氧化物层上形成第二电极的工序,其中,
由所述第一过渡金属氧化物层、所述过渡金属氧氮化物层和所述第二过渡金属氧化物层形成电阻变化层。
5. 一种非易失性存储元件的制造方法,其特征在于,包括:
在基板上形成第一电极的工序;
在所述第一电极上形成第二过渡金属氧化物层的工序;
在所述第二过渡金属氧化物层上形成过渡金属氧氮化物层的工序;
在所述过渡金属氧氮化物层上形成氧浓度低于所述第二过渡金属氧化物层的第一过渡金属氧化物层的工序;和
在所述第一过渡金属氧化物层上形成第二电极的工序,其中,
由所述第二过渡金属氧化物层、所述过渡金属氧氮化物层和所述第一过渡金属氧化物层形成电阻变化层。
6. 如权利要求4或5所述的非易失性存储元件的制造方法,其特征在于:
所述过渡金属氧氮化物层,通过将氧气和氮气作为反应性气体、使用过渡金属靶的反应性溅射法形成。
7. 如权利要求4所述的非易失性存储元件的制造方法,其特征在于:
所述过渡金属氧氮化物层,通过在含有氮的氛围下对所述第一过渡金属氧化物层进行

热处理而形成。

8. 如权利要求 4 所述的非易失性存储元件的制造方法,其特征在于:

所述过渡金属氮化物层,通过在氮等离子体氛围下对所述第一过渡金属氧化物层进行等离子体氮化而形成。

9. 一种非易失性半导体装置,其特征在于,具备:

基板;

在所述基板上相互平行地形成的多个下部配线;

在所述多个下部配线的上方,在与所述基板的主面平行的面内,以相互平行且与所述多个下部配线立体交叉的方式形成的多个上部配线;和

具有与所述多个下部配线和所述多个上部配线的立体交叉点对应设置的非易失性存储元件的存储器阵列,其中,

各个所述非易失性存储元件具备上部电极、下部电极和电阻变化层,

所述电阻变化层具有多层结构,该多层结构包括第一过渡金属氧化物层、氧浓度高于所述第一过渡金属氧化物层的第二过渡金属氧化物层和过渡金属氮化物层的至少 3 层,

所述第二过渡金属氧化物层与所述下部电极或所述上部电极中的任一个相接,

所述过渡金属氮化物层存在于所述第一过渡金属氧化物层和所述第二过渡金属氧化物层之间,

并且,所述各个非易失性存储元件具备整流元件,且所述整流元件与所述电阻变化层电连接。

10. 如权利要求 9 所述的非易失性半导体装置,其特征在于:

以所述具有非易失性存储元件的存储器阵列、所述多个上部配线为一个构成单位,进一步叠层 1 层以上的所述构成单位。

非易失性存储元件和使用该元件的非易失性存储装置

技术领域

[0001] 本发明涉及非易失性存储元件,特别是涉及对应于施加的电信号电阻值发生变化的电阻变化型非易失性存储元件及其制造方法、以及使用该非易失性存储元件的非易失性半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着数字技术的发展,便携式信息机器和信息家电等电子机器更进一步高性能化。因此,对非易失性存储元件的大容量化、写入电力的降低、写入/读出时间的高速化和长寿命化的要求更高。

[0003] 对于上述要求,可以说现有的使用浮栅(floating gate)的闪存器的细微化存在界限。另一方面,在使用电阻变化层作为存储部的材料的非易失性存储元件(电阻变化型存储器)的情况下,能够由电阻变化元件构成的单纯结构的存储元件构成,因此能够期待进一步的细微化、高速化和低耗电化。

[0004] 在使用电阻变化层作为存储部的材料的情况下,例如,通过电脉冲的输入等,使其电阻值从高电阻变为低电阻或者从低电阻变为高电阻。在这种情况下,必须明确区别低电阻和高电阻 2 值、并且在低电阻和高电阻之间高速稳定地变化、保持这两个值的非易失性。以这样的存储器特性的稳定和存储元件的微细化为目的,目前,有各种各样的提案。

[0005] 作为这样的提案之一,在专利文献 1 中公开了一种由电阻变化元件构成存储单元的存储元件,该电阻变化原件具备 2 个电极和夹持在这些电极之间的记录层,以该记录层的电阻值能够可逆变化的方式构成。图 13 是表示这样的现有的存储元件的结构截面图。

[0006] 如图 13 所示,该存储元件构成为,构成存储单元的多个电阻变化元件 10 配置为阵列状。电阻变化元件 10 构成为,在下部电极 1 和上部电极 4 之间夹持高电阻膜 2 和离子源层 3。这些高电阻膜 2 和离子源层 3 构成记忆层,通过该记忆层,能够在各存储单元的电阻变化元件 10 中记录信息。

[0007] 此外,各个电阻变化元件 10 配设在半导体基板 11 上形成的 MOS 晶体管 18 的上方。该 MOS 晶体管 18 由源极/漏极区域 13 和栅极电极 14 构成,该源极/漏极区域 13 形成于半导体基板 11 内的由元件分离层 12 分离得到的区域。此外,栅极电极 14 兼用作作为存储元件的一个地址配线的字线。

[0008] MOS 晶体管 18 的源极/漏极区域 13 的一个、和电阻变化元件 10 的下部电极 1 经由插接层 15、金属配线层 16 和插接层 17 电连接。此外, MOS 晶体管 18 的源极/漏极区域 13 的另一个经由插接层 15 与金属配线层 16 连接。该金属配线层 16 与作为存储元件的另一个的地址配线的位线连接。

[0009] 通过向如上所述构成的电阻变化元件 10 的下部电极 1 和上部电极 4 之间施加极性不同的电位,构成记录层的离子源层 3 的离子源向高电阻层 2 移动。或者,使该离子源从高电阻层 2 向上部电极 4 移动。由此,电阻变化元件 10 的电阻值从高电阻状态向低电阻状态迁移、或者从低电阻状态向高电阻状态迁移,记录信息。

[0010] 此外,作为与专利文献1中所示的电阻变化材料不同的材料,报道了使用2元系的过渡金属氧化物的例子。例如,专利文献2中作为电阻变化材料公开了NiO、V₂O₅、ZnO、Nb₂O₅、TiO₂、WO₃、CoO。

[0011] 专利文献1:日本特开2006-40946号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2004-363604号公报

发明内容

[0013] 但是,由于形成电阻变化层后的热预算(thermal budget:负荷的热量的合计)的影响,构成电阻变化层的过渡金属氧化物中的氧发生热扩散。因此,存在形成电阻变化层后电阻变化层的氧浓度分布(profile)发生变化的问题。

[0014] 图14是表示形成电阻变化层后的后处理温度(post-process temperature:电阻变化层形成后的处理中的最高温度)和电阻变化层的初期电阻的关系的图。如图13所示,在后处理温度上升的同时,电阻变化层的初期电阻下降。

[0015] 并且,后处理温度上升50°C,电阻变化层的初期电阻就下降1个数量级以上,初时电阻对后处理温度的依赖性很大。作为其中的原因之一,可以举出由于形成电阻变化层后的后处理(post-process:电阻变化层形成后的处理),构成上述电阻变化层的过渡金属氧化物中出现氧的热扩散。在现有的半导体处理的配线工序中使用350°C~400°C的温度范围,氧的扩散所引起的初期电阻的降低不可避免。初期电阻的变化会影响电阻变化动作的开始电压,因此,为了实现将电阻变化层作为存储部的材料使用的非易失性存储元件、以及使用该非易失性存储元件的非易失性半导体装置(ReRAM)的稳定动作,构成电阻变化层的过渡金属氧化物的氧浓度分布的控制极其重要。

[0016] 此外,多层交叉点型的ReRAM中,形成多层非易失性存储元件配置为矩阵状的存储器阵列层。通过多层化,赋予电阻变化层的热预算进一步增大。此外,由于赋予的热预算在下层侧的电阻变化层和上层侧的电阻变化层中不同,因此存在多层交叉点型的ReRAM中下层侧和上层侧的氧浓度分布不同的问题。

[0017] 本发明是鉴于上述情况完成的,其目的在于提供一种即使在经过半导体处理后,也具有期望的氧浓度分布的电阻变化层、热耐性高的非易失性存储元件以及具备上述非易失性存储元件的非易失性存储装置。

[0018] 为了解决上述问题,本发明的非易失性存储元件包括:基板;形成于基板上的第一电极;形成于第一电极上的电阻变化层;和形成于电阻变化层上的第二电极。并且,所述电阻变化层具有多层结构,该多层结构包括第一过渡金属氧化物层、氧浓度高于第一过渡金属氧化物层的第二过渡金属氧化物层和过渡金属氧氮化物层的至少3层,第二过渡金属氧化物层与第一电极或第二电极中的任一个相接,过渡金属氧氮化物层存在于第一过渡金属氧化物层和第二过渡金属氧化物层之间。

[0019] 由此,即使在形成电阻变化层后的后处理中受到热预算的影响之后,也能够得到具有目的氧浓度分布的电阻变化层。

[0020] 在上述非易失性存储元件中,过渡金属氧氮化物层具有抑制氧从第二过渡金属氧化物层向第一过渡金属氧化物层扩散的氧扩散阻挡层的作用。

[0021] 在上述非易失性存储元件中,第一过渡金属氧化物层和第二过渡金属氧化物层可

以由钽氧化物构成,过渡金属氧氮化物层可以由钽氧氮化物构成。钽是现有技术的半导体处理中使用的金属种类,因此本发明的非易失性存储元件与半导体处理的亲和性很好。

[0022] 本发明的非易失性存储元件的制造方法的特征在于,包括:在基板上形成第一电极的工序;在第一电极上形成第一过渡金属氧化物层的工序;在第一过渡金属氧化物层上形成过渡金属氧氮化物层的工序;在过渡金属氧氮化物层上形成氧浓度高于第一过渡金属氧化物层的第二过渡金属氧化物层的工序;和在第二过渡金属氧化物层上形成第二电极的工序,其中,由第一过渡金属氧化物层、过渡金属氧氮化物层和第二过渡金属氧化物层形成电阻变化层。

[0023] 本发明的非易失性存储元件的其他制造方法的特征在于,包括:在基板上形成第一电极的工序;在第一电极上形成第二过渡金属氧化物层的工序;在第二过渡金属氧化物层上形成过渡金属氧氮化物层的工序;在过渡金属氧氮化物层上形成氧浓度低于第二过渡金属氧化物层的第一过渡金属氧化物层的工序;和在第一过渡金属氧化物层上形成第二电极的工序,其中,由第二过渡金属氧化物层、过渡金属氧氮化物层和第一过渡金属氧化物层形成电阻变化层。

[0024] 在上述非易失性存储元件的制造方法中,可以通过将氧气和氮气作为反应性气体、使用过渡金属靶的反应性溅射法形成过渡金属氧氮化物层。在通过反应性溅射法形成过渡金属氧氮化物层的方法中,使用真空设备,所以不会受到自然氧化膜的影响,并且能够同时进行氮化和氧化,因此能够很容易地控制过渡金属氧氮化物层的组成。

[0025] 在上述非易失性存储元件的制造方法中,可以通过在含有氮的氛围下对第一过渡金属氧化物层进行热处理,形成过渡金属氧氮化物层。利用反应性溅射法的过渡金属氧氮化物的成膜速度快,达到 1nm/sec 左右,因此很难控制数 nm 的膜厚。通过在含氮的氛围下进行热处理,即使在利用反应性溅射法难以控制的数 nm 的薄膜的情况下,也容易进行过渡金属氧氮化物层的膜厚的控制。

[0026] 在上述非易失性存储元件的制造方法中,通过在氮等离子体氛围下对第一过渡金属氧化物层进行等离子体氮化(plasma nitriding),形成过渡金属氧氮化物层。由此,即使在过渡金属氧氮化物层为利用反应性溅射法(reactive sputtering)难以控制的数 nm 的薄膜的情况下,也容易控制过渡金属氧氮化物层的膜厚。并且,与在含有氮的氛围下进行热处理的情况相比,能够在低温下形成。

[0027] 本发明的非易失性半导体装置的特征在于,具备:基板;在基板上相互平行地形成的多个下部配线;在多个下部配线的上方,在与基板的主面平行的面内,以相互平行且与多个下部配线立体交叉的方式形成的多个上部配线;和具有与多个下部配线和多个上部配线的立体交叉点对应地设置的非易失性存储元件的存储器阵列,其中,各个非易失性存储元件具备上部电极、下部电极和电阻变化层,电阻变化层具有多层结构,该多层结构包括第一过渡金属氧化物层、氧浓度高于第一过渡金属氧化物层的第二过渡金属氧化物层和过渡金属氧氮化物层的至少 3 层,第二过渡金属氧化物层与下部电极或上部电极中的任一个相接,过渡金属氧氮化物层存在于第一过渡金属氧化物层和第二过渡金属氧化物层之间,并且,各个上述非易失性存储元件具备整流元件,且整流元件与电阻变化层电连接。

[0028] 上述非易失性半导体装置,可以以具备非易失性存储元件的存储器阵列、多个上部配线为一个构成单位,进一步叠层 1 层以上的所述构成单位。

[0029] 由此,能够实现记录面密度最大化的非易失性半导体装置。此外,由于过渡金属氧氮化物层具有氧扩散阻挡层的功能,能够抑制由于热预算的影响而造成的氧扩散。并且,通过进一步叠层 1 层以上的上述构成单位,即使在热预算增加的情况下,也能够提供具备具有目的氧浓度分布的电阻变化层的非易失性半导体装置。

[0030] 通过参照附图,根据以下的优选实施方式的详细说明,可以明确本发明的上述目的、其他目的、特征和优点。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,能够得到即使在通过半导体处理施加热预算后,也具备期望的氧浓度分布的电阻变化层、热耐性高的非易失性存储元件和具备该非易失性存储元件的非易失性存储装置。

附图说明

[0033] 图 1 是表示本发明第一实施方式的非易失性存储元件的结构例的截面图。

[0034] 图 2 是表示本发明第一实施方式的非易失性存储元件的制造方法的工序图。

[0035] 图 3 是表示本发明第一实施方式的非易失性存储元件的制造方法的工序图。

[0036] 图 4 是表示没有氧扩散阻挡层时的热处理前后的氧浓度分布的图。

[0037] 图 5 是表示使用电阻率为 $7\text{m}\Omega\text{cm}$ 的钽氧氮化物作为氧扩散阻挡层时的热处理前后的氧和氮的浓度分布的图。

[0038] 图 6 是表示使用电阻率为 $20\text{m}\Omega\text{cm}$ 的钽氧氮化物作为氧扩散阻挡层时的热处理前后的氧和氮的浓度分布的图。

[0039] 图 7 是表示作为氧扩散阻挡层的钽氧氮化物层的膜厚与热处理后的阻挡层的初期电阻的关系的图。

[0040] 图 8 是表示使用电阻率为 $7\text{m}\Omega\text{cm}$ 的钽氧氮化物作为氧扩散阻挡层时的非易失性存储元件 100 的存储元件的动作的图。

[0041] 图 9 是表示使用电阻率为 $20\text{m}\Omega\text{cm}$ 的钽氧氮化物作为氧扩散阻挡层时的非易失性存储元件 100 的存储元件的动作的图。

[0042] 图 10 是表示本发明第二实施方式的多层交叉点型的非易失性半导体装置的经过多层化的存储器阵列的结构立体图。

[0043] 图 11 是表示本发明第二实施方式的非易失性存储装置所具备的非易失性存储元件的结构例的截面图。

[0044] 图 12 是本发明第二实施方式的电阻变化层的截面图。

[0045] 图 13 是表示现有的非易失性存储元件的结构截面图。

[0046] 图 14 是表示没有氧扩散阻挡层时,电阻层的后处理温度与初期电阻的关系的图。

[0047] 符号说明

[0048] 100:非易失性存储元件;101:基板;102:氧化物层;103:第一电极;104:第一过渡金属氧化物层;105:过渡金属氧氮化物层;106:第二过渡金属氧化物层;107:第二电极;108:电阻变化层;109:非易失性存储元件;200:非易失性存储元件;201:下部配线;202:上部配线;203:下部电极;204:整流元件;205:内部电极;206:电阻变化层;207:上部电极;208:第一过渡金属氧化物层;209:过渡金属氧氮化物层;210:第二过渡金属氧化

物层。

具体实施方式

[0049] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。其中,图中相同或相当部分使用了相同的符号,有时省略其说明。

[0050] (第一实施方式)

[0051] [非易失性存储元件的结构]

[0052] 图1是说明本发明第一实施方式的非易失性存储元件的结构例的截面图。

[0053] 如图1(a)所示,非易失性存储元件100具备基板101、和在该基板上形成的氧化物层102,并且在该氧化物层102上,形成由第一电极层103、第一过渡金属氧化物层104、过渡金属氧氮化物层105、第二过渡金属氧化物层106、第二电极107构成的叠层结构。在此,第二过渡金属氧化物层106的氧浓度高于第一过渡金属氧化物层104。电阻变化层108由第一过渡金属氧化物层104、过渡金属氧氮化物层105和第二过渡金属氧化物层106构成。

[0054] 过渡金属氧氮化物层105作为由第二过渡金属氧化物层106向第一过渡金属氧化物层104的氧扩散阻挡层发挥作用。由此,能够得到即使在受到形成电阻变化层108后的工序中的热预算的影响后,也具有目的氧浓度分布的电阻变化层108。

[0055] 此外,本发明的非易失性存储元件,图1(a)所示的电阻变化层108的叠层结构上下反转的结构,即图1(b)所示的非易失性存储元件109的结构也能够得到同样的效果。

[0056] 第一过渡金属氧化物层104和第二过渡金属氧化物层106优选含有过渡金属的氧化物,使得在施加电压时电阻值发生变化。更优选第一过渡金属氧化物层104和第二过渡金属氧化物层106由过渡金属的氧化物构成。进一步优选第一过渡金属氧化物层104和第二过渡金属氧化物层106由过渡金属的氧不足型氧化物(从化学计量组成的观点出发,含氧率不足的氧化物,例如, TaO_x 中 $0 < x < 2.5$ 的钽氧化物)构成。

[0057] 在此,作为第一过渡金属氧化物层104,能够使用具有例如满足 $0.8 \leq x \leq 1.9$ 的 TaO_x 所示组成的钽氧化物。此外,作为第二过渡金属氧化物层106,能够使用具有例如满足 $2.1 \leq y < 2.5$ 的 TaO_y 所示组成的钽氧化物。这样的结构,在对电阻变化元件施加电压的情况下,能够选择性地第一过渡金属氧化物层104和第二过渡金属氧化物层106之间发生氧化-还原反应,稳定地实现电阻变化。

[0058] 再者,作为过渡金属氧氮化物层105(氧扩散阻挡层),优选抑制 500°C 以下的热带来的氧移动(热扩散, thermal diffusion)、施加电压引起电阻变化动作时通过氧的物质。作为具有这样特性的过渡金属氧氮化物层105,适宜使用非定比组成的钽氧氮化物。在此,所谓定比组成的钽氧氮化物,是钽为5价、氧为2价、氮为3价的 $TaON$ 。由此,作为过渡金属氧氮化物层105的非定比组成的钽氧氮化物的组成以 $TaO_x N_z$ 表示时,优选 $2x' + 3z < 5$ 。氧和氮的比没有限定。

[0059] 其中,作为第一过渡金属氧化物层104、第二过渡金属氧化物层106和过渡金属氧氮化物层105的例子,可以列举钽氧化物、钽氧氮化物,但并不限于此。在使用钽以外的过渡金属的情况下,例如,铪、锆,也能够得到同样的抑制氧浓度分布的效果。

[0060] 在使用铪氧化物作为第一金属氧化物层和第二过渡金属氧化物层的情况下,第一金属氧化物层和第二金属氧化物层的组成分别以 HfO_x 、 HfO_y 表示时,优选满足 $1.8 < x$

$< 2.0, 0.9 \leq y \leq 1.6$ 。此外,作为过渡金属氧氮化物层 105,优选非定比组成的钪氧氮化物。即,作为过渡金属氧氮化物层 105 的钪氧氮化物的组成以 $\text{HfO}_x \text{N}_z$ 表示时,优选 $2x' + 3z < 4$ 。

[0061] 此外,在使用锆氧化物作为第一金属氧化物层和第二过渡金属氧化物层的情况下,第一金属氧化物层和第二金属氧化物层的组成分别以 ZrO_x 、 ZrO_y 表示时,优选满足 $1.9 < x < 2.0, 0.9 \leq y \leq 1.4$ 。此外,作为过渡金属氧氮化物层 105,优选非定比组成的锆氧氮化物。即,作为过渡金属氧氮化物层 105 的锆氧氮化物的组成以 $\text{ZrO}_x \text{N}_z$ 表示时,优选 $2x' + 3z < 4$ 。

[0062] 在此,上述组成使用卢瑟福背散射技术 (RBS :RutherfordBackscattering Spectrometry) 测定。

[0063] 过渡金属氧氮化物层阻碍氧的热扩散是因为氮原子补偿氧离子空孔,并且与侵入性氧离子成对,使得氧离子的扩散速度显著降低、引起氧离子的不动化 (passivation) 的缘故。因此,原理上,即使使用钽氧氮化物以外的过渡金属氧氮化物,也能够得到与本实施方式同样的抑制氧的热扩散的效果。

[0064] [非易失性存储元件的制造方法]

[0065] 接着,使用图 2,说明图 1(a) 所示的非易失性存储元件 100 的制造方法。

[0066] 首先,如图 2(a) 所示,通过 CVD 法,在作为单晶硅的 101 上形成作为氧化物层 102 的硅氧化膜。然后,通过使用金属钽作为靶、使用氩和氮作为溅射气体的反应性溅射法,形成 50nm 的钽氮化物作为第一电极层 103。

[0067] 接着,如图 2(b) 所示,在第一电极层 103 上,形成作为第一过渡金属氧化物层 104 的钽氧化物。通过使用金属钽作为靶、使用氩和氧作为溅射气体的反应性溅射法,形成钽氧化物。靶径为 300mm、靶-基板间的距离为 160mm、DC 输出为 1600W。将氩和氧作为溅射气体,氧的流量为 10 ~ 20sccm,并调整氩的流量使得成膜室的压力为 0.17Pa。形成的钽氧化物是氧不足型的导电性氧化物,调节氧流量,使得其电阻率为 $0.2\text{m}\Omega\text{cm}$ 以上 $100\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下。电阻率的导出,首先使用 KLA-TENCOR 公司生产的 Omnimap75c,用 4 端子测定测定作为测定对象膜的片电阻值 (sheet resistance),由得到的片电阻值和其他方法导出的测定对象膜的膜厚计算电阻率。此外,调整溅射时间,使得第一过渡金属氧化物层 104 的膜厚为 25nm 以上 45nm 以下。第一过渡金属氧化物层 104 的膜厚使用 KLA-TENCOR 公司生产的 UV1250SE 通过分光偏振光分析测定法 (spectroscopic ellipsometry) 求得。接着,如图 2(c) 所示,在第一过渡金属氧化物层 104 上形成作为过渡金属氧氮化物层 105 的钽氧氮化物。钽氧氮化物层通过以氩、氧和氮为溅射气体的反应性溅射法形成。溅射装置的 DC 输出为 1600W,氧流量为 5.5、6.5sccm,氮流量为 7.5sccm,调节氩流量使得成膜室的压力为 0.17Pa。得到的钽氧氮化物是导电性的氧氮化物,其电阻率相对于上述氧流量,分别为 $7\text{m}\Omega\text{cm}$ 、 $20\text{m}\Omega\text{cm}$ 。过渡金属氧氮化物层 105 的膜厚为 3nm 以上 5nm 以下。膜厚 3 ~ 5nm 的过渡金属氧氮化物层 105 的形成中,膜厚的控制通过控制溅射的持续时间进行。具体而言,通过截面 SEM,测定以与过渡金属氧氮化物层 105 相同的成膜方法形成的膜厚 30nm 以上的过渡金属氧氮化物薄膜的膜厚,由截面 SEM 得到的过渡金属氧氮化物薄膜的膜厚和溅射的持续时间,求得溅射的成膜速度。由得到的溅射的成膜速度,导出形成 3nm、5nm 的过渡金属氧氮化物层 105 所需要的时间。

[0068] 此外,过渡金属氧氮化物层 105,也可以在形成第二过渡金属氧化物层 104 之后,通过在含氮的氛围下对过渡金属氧氮化物层 104 进行热处理的方法形成,或者通过利用氮等离子体的等离子体氮化的方法形成。

[0069] 在通过反应性溅射法形成过渡金属氧氮化物层 105 的情况下,具有容易控制过渡金属氧氮化物层 105 的氧和氮的组成的优点。此外,在含氮的氛围下通过热处理或者通过等离子体氮化形成过渡金属氧氮化物层 105 的情况下,具有容易控制厚度为数 nm 的过渡金属氧氮化物层 105 的膜厚的优点。并且,在进行等离子体氮化的情况下,与在含氮的氛围下进行热处理而形成过渡金属氧氮化物层 105 的情况相比,能够在低温下形成。

[0070] 接着,如图 3(a) 所示,在过渡金属氧氮化物层 105 上形成作为第二过渡金属氧化物层 106 的钽氧化物。为了形成第二过渡金属氧化物层 106,通过 RF 磁控溅射法 (magnetron sputtering) 形成,该方法中使用具有 Ta₂O₅ 所示组成的 6 英寸直径的钽氧化物靶,RF 输出为 300W、成膜时的成膜室压力为 3.0Pa,做为溅射气体只使用氩。第二过渡金属氧化物层 106 的膜厚为 3nm 以上 5nm 以下。其中,第二过渡金属氧化物层 106 的膜厚使用 KLA-TENCOR 公司生产的 UV1250SE 通过分光偏振光分析测定法求得。

[0071] 由第一过渡金属氧化物层 104、过渡金属氧氮化物层 105、第二过渡金属氧化物层 106 构成的电阻变化层 108 的膜厚为 30nm 到 100nm。

[0072] 接着,如图 3(b) 所示,在第二过渡金属氧化物层 106 上,通过溅射法形成 50nm 的铂作为第二电极层 107。

[0073] 最后,如图 3(c) 所示,相对于第一电极 103、电阻变化层 108、第二电极 107,通过光刻 (photo lithography) 形成图案,通过干蚀刻的形状加工,实施加工,使得第一电极 103、电阻变化层 108、第二电极 107 的直径为 0.5 μm 到 2 μm。

[0074] 其中,上述图 1(b) 所示的非易失性存储元件 100 的制造方法,与上述图 1(a) 所示的非易失性存储元件 100 的制造方法 (图 1(a) ~ (c)、图 2(a) ~ (c)) 相同,过渡金属氧氮化物层 105 的形成方法优选反应性溅射法。这是因为,第二过渡金属氧化物层 106 的氧浓度高,采用在含氮气氛下对第二过渡金属氧化物层 106 进行热处理或者等离子体氮化的方法,很难形成过渡金属氧氮化物层 105。

[0075] [非易失性存储元件中的氧扩散 (没有阻挡层)]

[0076] 接着,说明本实施方式中电阻变化层 108 中的从第二过渡金属氧化物层 106 向第一过渡金属氧化物层 104 的氧的热扩散。

[0077] 图 4 表示在没有作为氧扩散阻挡层的过渡金属氧氮化物层 105 的情况下,电阻变化层 108 的热处理前后的膜厚方向的氧的浓度分布。氧的浓度分布的测定使用俄歇分光法 (Auger spectroscopy)。横轴为溅射时间,对应于膜厚,纵轴的俄歇电子强度对应于各元素的浓度。作为俄歇测定的条件,加速电压 5kV、电子束电流 10nA、试样角度 30°,溅射离子使用氩,溅射电压为 0.5kV 或 1kV。热处理在 400°C 的氮氛围下进行 10 分钟。

[0078] 如图 4 所示,确认电阻变化层 108 中具有氧浓度不同的 2 个区域 301、302,氧浓度高的区域 301 表示上述第二过渡金属氧化物层 106,氧浓度低的区域表示第一过渡金属氧化物层 104。

[0079] 比较热处理前后的氧浓度分布观察到,通过热处理,氧浓度高的区域 301 (对应于第二过渡金属氧化物层 106) 中的氧的峰强度降低,氧浓度低的区域 302 (对应于第一过渡

金属氧化物层 104) 的氧的峰强度升高。这是表示通过热处理第二过渡金属氧化物层 106 的氧扩散到了第一过渡金属氧化物层 104。

[0080] [非易失性存储元件中的氧扩散(有阻挡层)]

[0081] 图 5 是表示在使用电阻率为 $7\text{m}\Omega\text{cm}$ 的钽氧氮化物作为过渡金属氧氮化物层 105 的情况下,热处理前后的氧和氮在膜厚方向的浓度分布的图。同样,图 6 是表示在使用电阻率为 $20\text{m}\Omega\text{cm}$ 的钽氧氮化物作为过渡金属氧氮化物层 105 的情况下,热处理前后的氧和氮在膜厚方向的浓度分布的图。过渡金属氧氮化物层 105 的厚度分别为 5nm 。热处理在 400°C 的氮气氛下进行 10 分钟。如图 5 和图 6 所示,在第一过渡金属氧化物层 104 和第二过渡金属氧化物层 106 之间存在有作为氧扩散阻挡层的过渡金属氧氮化物层 105 的情况下,热处理所引起的氧和氮的峰强度几乎没有变化。

[0082] 如上,由图 5 和图 6 的结果可知确认,在使用电阻率为 $7\text{m}\Omega\text{cm}$ 和 $20\text{m}\Omega\text{cm}$ 的钽氧氮化物作为过渡金属氧氮化物层 105 的情况下,均具有作为氧扩散阻挡层的功能。因此,作为氧扩散阻挡层的功能并不与过渡金属氧氮化物层 105 的组成显著相关,过渡金属氧氮化物层 105 的形成并不要求高的处理控制性(process controllability)。

[0083] 此外,在使用钪氧化物和钪氧氮化物、或者锆氧化物和锆氧氮化物的情况下,也与钽的情况相同,能够通过使用过渡金属靶和在氩气中混有氧或氮的溅射气体的反应性溅射法形成。此外,电阻率和膜厚的测定,也与钽的情况使用同样的方法进行。

[0084] [热处理后的电阻变化元件的初期电阻]

[0085] 图 7 表示使用作为氧扩散阻挡层的过渡金属氧氮化物层 105 时的、热处理后的电阻变化层 108 的初期电阻。在此,过渡金属氧氮化物层的膜厚为 3nm 或 5nm 。图 7 中,同时以过渡金属氧氮化物层 105 的膜厚为 0nm 表示不使用过渡金属氧氮化物层 105 时的热处理后的电阻变化层 108 的初期电阻。图 7 中所示的虚线是不使用作为氧扩散阻挡层的过渡金属氧氮化物层 105 时的、热处理前的电阻变化层 108 的初期电阻。

[0086] 如图 7 所示可知,经过热处理工序,电阻变化层 108 的初期电阻下降。但是,与没有过渡金属氧氮化物层 105 时的初期电阻相比,具有过渡金属氧氮化物层 105 的初期电阻的由于热处理带来的降低得到抑制。并且,随着过渡金属氧氮化物层 105 膜厚增厚,电阻变化层 108 的初期电阻增高。

[0087] 作为经过热处理工序所引起的电阻值减少的理由,可以认为是以下原因:除了从第二过渡金属氧化物层 106 向第一过渡金属氧化物层 104 的氧的扩散以外,还有向作为第二电极使用的铂的氧扩散等。由于铂是比较容易通过氧的金属,因此第二过渡金属氧化物层 106 中的氧的一部分向铂一侧移动,使得电阻变化层 108 的电阻值降低。

[0088] 但是,热处理后的电阻值,并不是仅由从第二过渡金属氧化物层 106 向第一过渡金属氧化物层 104 的氧的扩散决定,通过增加过渡金属氧氮化物层 105 的膜厚,从第二过渡金属氧化物层 106 向第一过渡金属氧化物层 104 的氧扩散的抑制效果提高,能够降低电阻变化层 108 的热处理后的初期电阻的减少率。即,通过过渡金属氧氮化物层 105 的氧阻挡效果,抑制来自第二过渡金属氧化物层 106 的氧的热扩散,从而抑制热处理带来的电阻值的减少率。

[0089] [非易失性存储元件的电阻变化动作]

[0090] 图 8 表示使用电阻率为 $7\text{m}\Omega\text{cm}$ 、膜厚为 3nm 的钽氧氮化物作为过渡金属氧氮化物

层 105, 通过图 2(a) ~ (c) 和图 3(a) ~ (c) 的制法制造的图 1(a) 所示结构的非易失性存储元件 100, 作为存储元件的动作例。以第一电极 103 为基准, 向第二电极 107 施加正电压时的电压为正电压。此时, 施加 100nsec 的 2.0V 的正电压脉冲, 使得从低电阻状态变为高电阻状态, 接着, 施加 100nsec 的 1.1V 的负电压脉冲, 使得从高电阻状态变为低电阻状态, 之后交替施加正负电压, 将进行电阻变化动作直至 30 次的结果示于图 8。

[0091] 同样, 图 9 表示使用电阻率为 $7\text{m}\Omega\text{cm}$ 、膜厚为 5nm 的钽氧氮化物作为过渡金属氧氮化物层 105, 通过图 2(a) ~ (c) 和图 3(a) ~ (c) 的制法制造的图 1(a) 所示结构的非易失性存储元件 100, 作为存储元件的动作例。以第一电极 103 为基准, 向第二电极 107 施加正电压时的电压为正电压。此时, 施加 100nsec 的 2.0V 的正电压脉冲, 使得从低电阻状态变为高电阻状态, 接着, 施加 100nsec 的 1.5V 的负电压脉冲, 使得从高电阻状态变为低电阻状态。之后, 与钽氧氮化物层的膜厚为 3nm 的情况相同, 交替施加正负电压, 将进行电阻变化动作直至 30 次的结果示于图 9。

[0092] 由该图 8、图 9 的结果显示, 作为过渡金属氧氮化物层 105 的钽氧氮化物层的膜厚为 3nm、5nm 的情况下, 均能够连续地实现从低电阻状态与高电阻状态之间约 1 个数量级的电阻变化, 能够作为存储元件使用。此外, 为了使非易失性存储元件 100 作为存储元件动作, 大多需要初期施加大电压带来“平均”动作的所谓的“成型 (forming)”, 但是根据本实施方式的结构, 该成型也没有必要。即, 本发明的非易失性存储元件 100, 即使构成非易失性存储元件 100 的电阻变化层 108 中包含过渡金属氧氮化物层 105, 也能够无需成型地进行电阻变化动作。

[0093] 此外, 如上所述的图 1(a) 所示的非易失性存储元件的电阻变化特性, 在图 1(b) 所示的第一过渡金属氧化物层 104 和第二过渡金属氧化物层 106 的上下关系反转的结构中同样也可以得到。

[0094] [电阻变化动作的说明]

[0095] 如图 1 所示, 本实施方式的非易失性存储元件 100 的电阻变化层 108, 电阻变化层 108 由第一过渡金属氧化物层 104、过渡金属氧氮化物层 105 和第二过渡金属氧化物层 106 的叠层结构构成。并且, 第二过渡金属氧化物层 106 的含氧率比第一过渡金属氧化物层 104 的含氧率高, 因此, 第二过渡金属氧化物层 106 的电阻值也比第一过渡金属氧化物层 104 高。

[0096] 通过形成这样的结构, 在向非易失性存储元件 100 施加电压的情况下, 在第二过渡金属氧化物层 106 和第一过渡金属氧化物层 104 之间, 经由过渡金属氧氮化物层 105 (氧扩散阻挡层) 进行氧离子的授受。例如, 在向非易失性存储元件 100 施加负电压脉冲的情况下, 氧从第二金属氧化物层 106 向第一金属氧化物层 104 过渡, 其结果, 高电阻的第二过渡金属氧化物层 106 的含氧率下降, 第二过渡金属氧化物层 106 的电阻值下降, 因此非易失性存储元件 100 成为低电阻状态。

[0097] [氧扩散阻挡层的电阻变化动作时的影响]

[0098] 如图 4、图 5 所示, 过渡金属氧氮化物层 105 作为在 400°C 的气氛下、抑制氧从第二过渡金属氧化物层 106 向第一过渡金属氧化物层 104 扩散的氧扩散阻挡层发挥作用。电阻变化动作时向电阻变化层 108 施加的电压为 1V 以上, 因此赋予电阻变化层 108 的能量为 1eV 以上。另一方面, 在 400°C 赋予的热能为 0.06eV 左右 (热能为波尔兹曼常数与绝对温

度之积)。这样一来,作为供于氧移动的能量,与形成电阻变化层 108 后施加的热能相比,电阻变化动作时的电能较大。通过在电阻变化动作时施加比后处理 (post-process:电阻变化层形成后的处理) 提供的热能 (热预算) 大的电能,由此本实施方式的过渡金属氧氮化物层 105 中通过氧,能够进行非易失性存储元件 100 的电阻变化动作。

[0099] (第二实施方式)

[0100] 上述第一实施方式的非易失性存储元件能够适用于所谓的多层交叉点型的非易失性半导体装置,该多层交叉点型的非易失性半导体装置,具有多个下部配线、与上述下部配线交叉的多个上部配线、在上述上部配线和上述下部配线的交点具有上述非易失性存储元件的存储器阵列,并且三维地堆叠上述存储器阵列形成多层化。以下,进行说明。

[0101] [多层交叉点型的 ReRAM 说明]

[0102] 图 10 是表示上述多层交叉点型的非易失性半导体装置所具备的存储器阵列的结构体的立体图。在该图中,为了简化说明,表示在同图中所示的 X 方向和 Y 方向,将 2 元件 × 2 元件的存储元件 (存储器单元) 4 层叠层的例子。如图 10 所示,该非易失性半导体装置具备多个存储器阵列叠层形成的多层化存储器阵列,该存储器阵列具备:在未图示的半导体基板上相互平行地形成的多个下部配线 201;在这些多个下部配线 201 的上方,在与该半导体基板的主面平行的面内相互平行并且与多个下部配线 201 立体交叉而形成的多个上部配线 202;对应于这些多个下部配线 201 与多个上部配线 202 的立体交叉点、设置为矩形状的多个非易失性存储元件 200。

[0103] 此外,在图 9 所示的例中,配线层为 5 层,在该立体交叉点配置的非易失性存储元件为 4 层的结构,根据需要,可以增减它们的层数。此外,在 X 方向、Y 方向配置的存储元件数也可以根据需要适当变更。

[0104] [第二实施方式的非易失性半导体装置所具备的非易失性存储元件的结构]

[0105] 图 11 是本发明第二实施方式的非易失性存储元件的一个结构例的截面图。其中,图 11 中表示图 10 的 A 部的结构。

[0106] 如图 11 所示,本实施方式的非易失性半导体装置所具备的非易失性存储元件,存在于作为铜配线的下部配线 201、和同样作为铜配线的上部配线 202 之间,依次叠层下部电极 203、整流元件 204、内部电极 205、电阻变化层 206 和上部电极 207 而构成。

[0107] 为了向电阻变化层 206 施加极性不同的电压,由下部电极 203、整流元件 204 和内部电极 205 构成的二极管,必需为相对于不同极性的电压施加具有整流性的双向二极管。因此,由下部电极 203、整流元件 204 和内部电极 205 构成的二极管,整流元件 204 可以是作为半导体的 MSM 二极管,或者整流元件 204 也可以是作为绝缘体的 MIM 二极管。通过这样的结构,读入时或者写入时,相对于读入或写入对象的存储器单元 (选择存储器单元) 流过足够的电流,并且能够防止来自该存储器单元以外的非选择存储器单元的泄漏电流的交叉串扰 (cross talk),能够得到电阻变化特性的再现性优异、并且具有高可靠性的非易失性存储元件。

[0108] 在此,内部电极 205、电阻变化层 206 和上部电极 207 分别相当于图 1 所示的实施方式 1 中的非易失性存储元件 100 的第一电极层 103、电阻变化层 108 和第二电极层 107。

[0109] 第二实施方式的电阻变化层 206 的截面结构如图 12 所示。电阻变化层 206 由氧不足型的第一过渡金属氧化物层 208、在第一过渡金属氧化物层 208 上形成的过渡金属氧

氮化物层 209、在过渡金属氧氮化物层 209 上形成的第二过渡金属氧化物层 210 构成。在此,具有第二过渡金属氧化物层 210 的氧浓度高于第一过渡金属氧化物层 208 的特征。与第一实施方式所示的同样,过渡金属氧氮化物层 209 作为抑制氧从第二过渡金属氧化物层 210 向第一过渡金属氧化物层 208 扩散的氧扩散阻挡层起作用。

[0110] 在半导体处理中,每形成 1 层存储器阵列和配线层,在形成配线层的工序中需要升温到 350℃ 以上、在形成下部配线和上部配线之间的层间绝缘膜的工序中需要升温到 400℃ 左右。因此,在多层交叉点型非易失性半导体装置中,向下层侧的非易失性存储元件和上层侧的非易失性存储元件施加的热预算不同。由于氧的平均扩散距离与施加的热预算具有相关关系,因此在多层交叉点型的非易失性半导体装置中,存在下层侧和上层侧的电阻变化层 206 的氧浓度分布出现差异的问题。

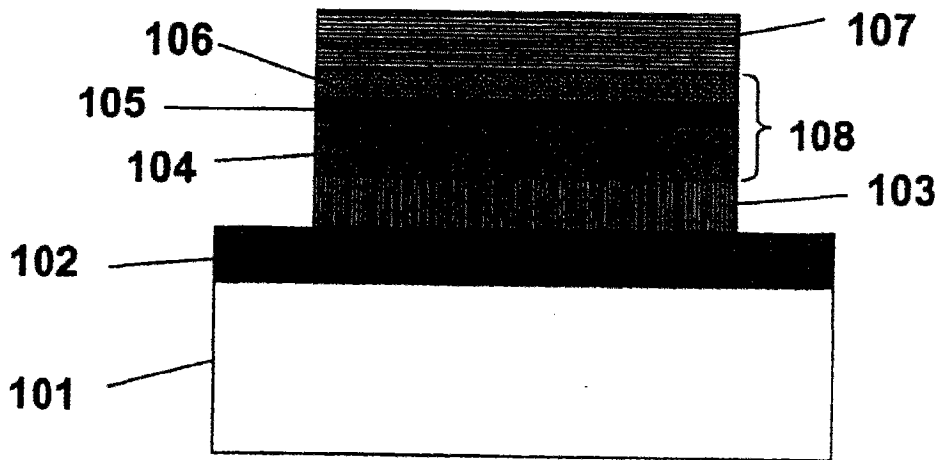
[0111] 但是,采用具有本实施方式结构的非易失性半导体装置,在具有过渡金属氧氮化物层 209 的电阻变化层 206 中,由第一实施方式中的说明可知,过渡金属氧氮化物层 209 作为氧扩散阻挡层起作用,因此能够抑制氧的热扩散。因此,即使在形成多层交叉点型的非易失性半导体装置的情况下,在所有的非易失性存储元件中,都能够形成具有设计的氧浓度分布的电阻变化层。

[0112] 根据上述说明,本领域技术人员可知本发明的多种改良和其他的实施方式。因此,上述说明只是作为示例的解释,目的在于向本领域技术人员教示实施本发明的最佳方式。不脱离本发明的精神,其结构和功能的详细情形可以进行实质性变更。

[0113] 产业上的可利用性

[0114] 本发明的非易失性存储元件和非易失性存储装置作为热耐性高的非易失性存储元件和具备该非易失性存储元件的非易失性存储装置有用,该非易失性存储元件即使在施加了半导体处理带来的热预算后,也具备期望的氧浓度分布的电阻变化层。

(a) 100



(b)

109

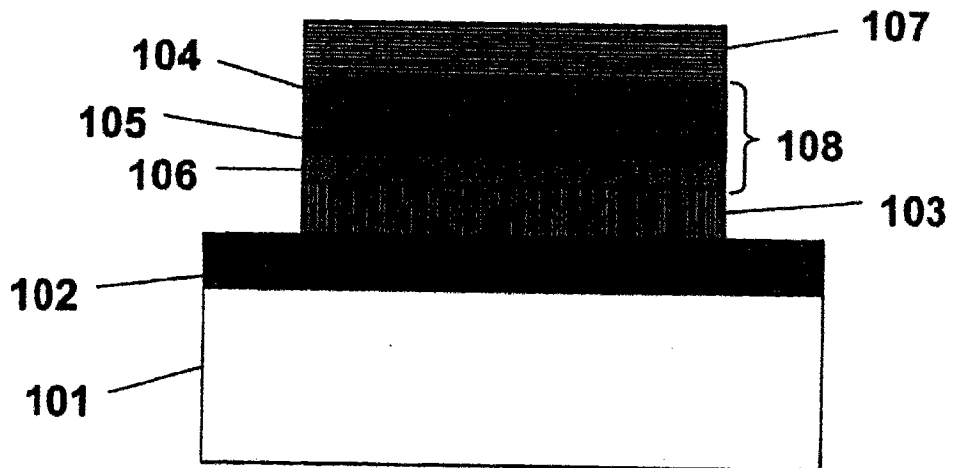


图 1

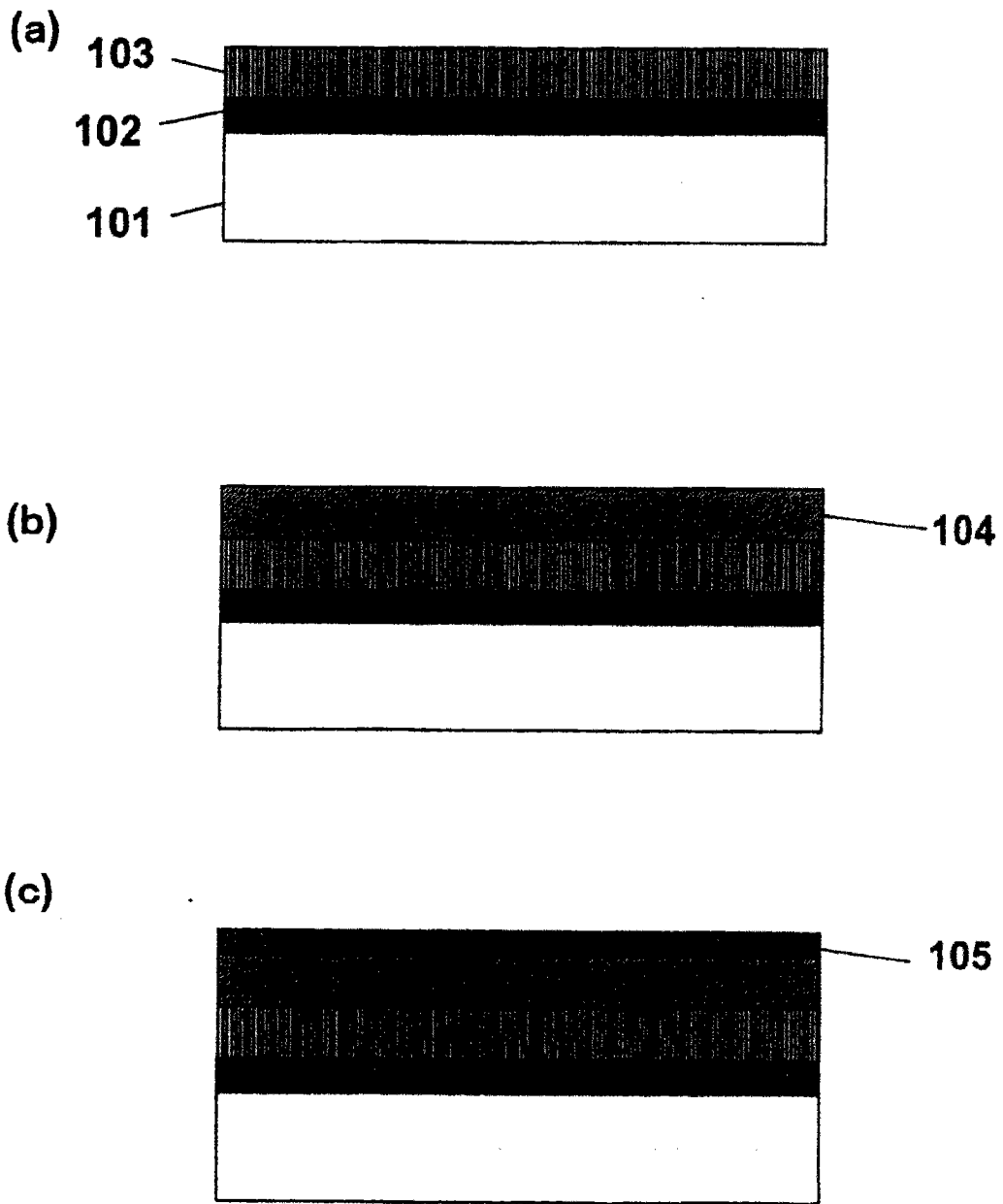


图 2

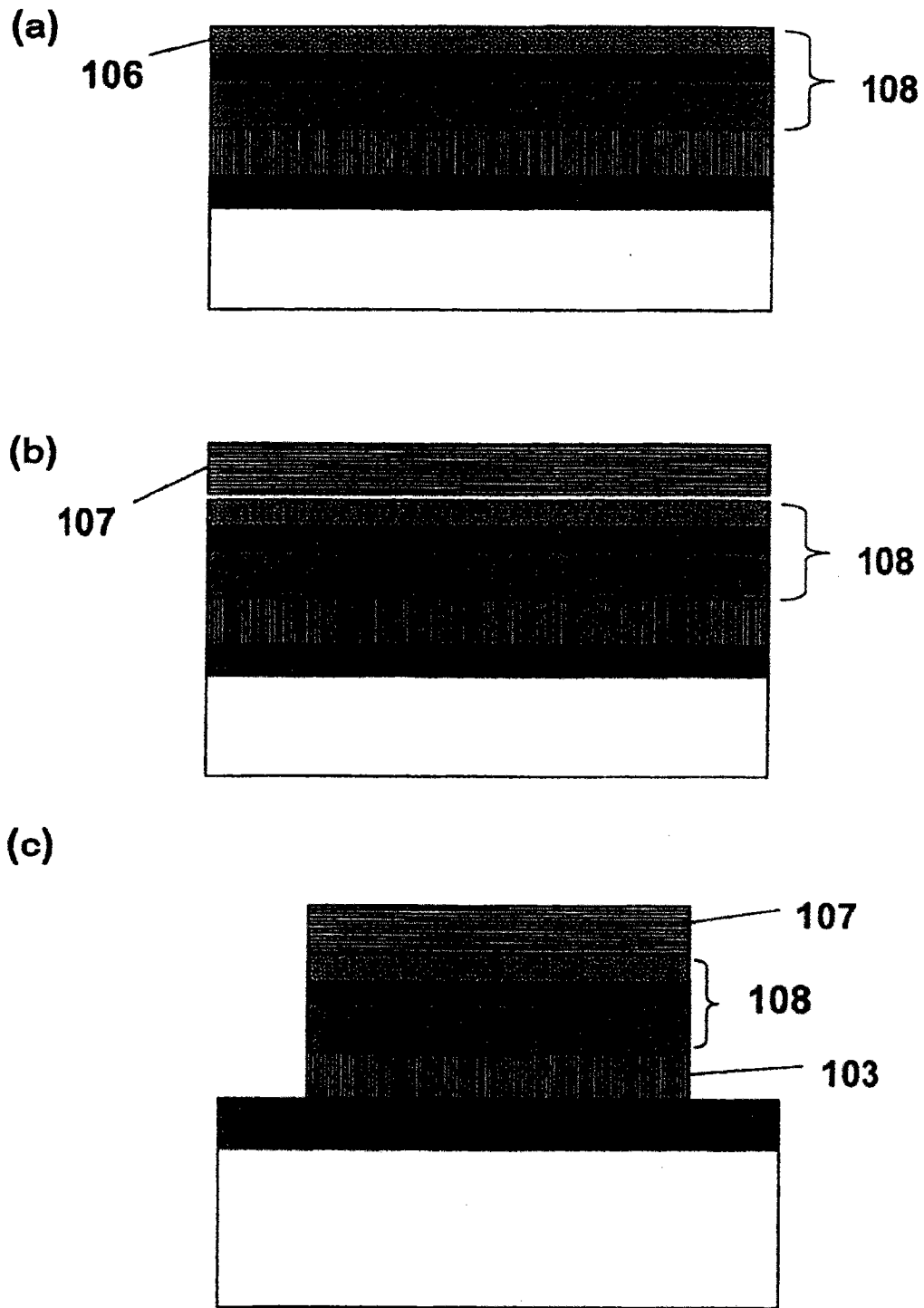


图 3

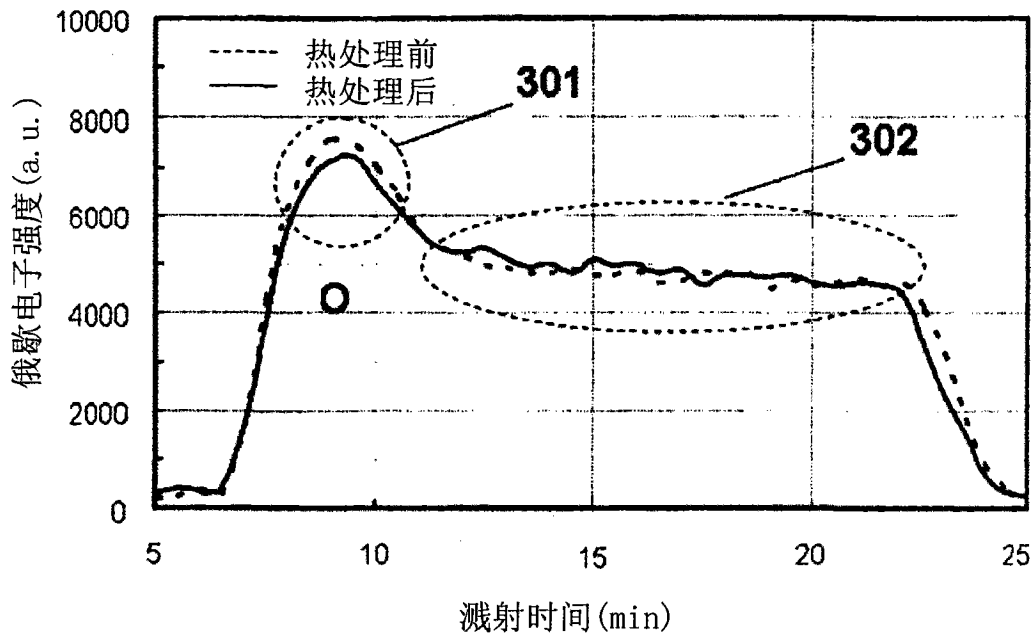


图 4

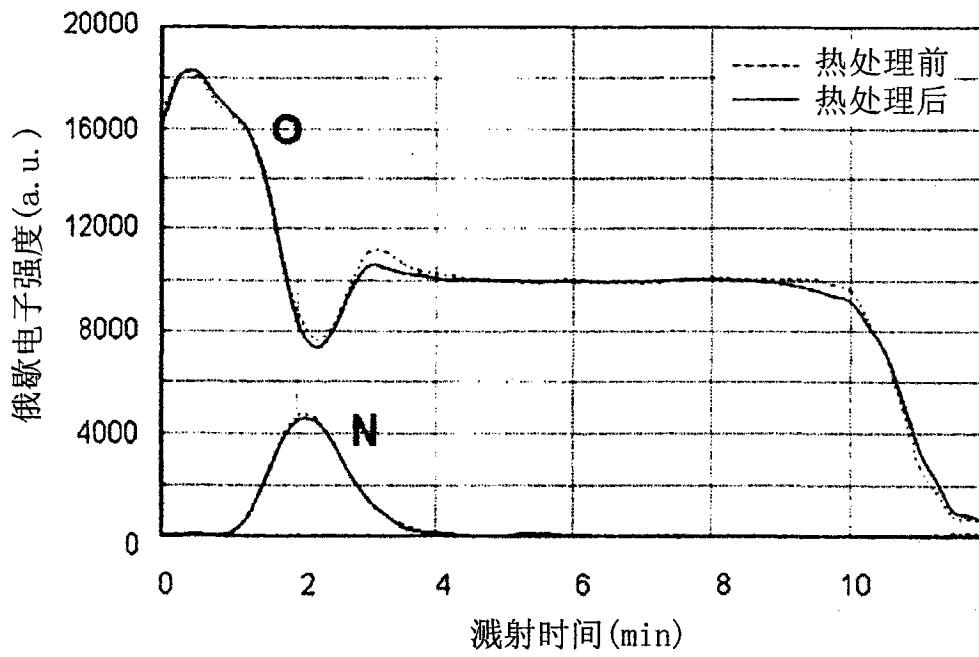


图 5

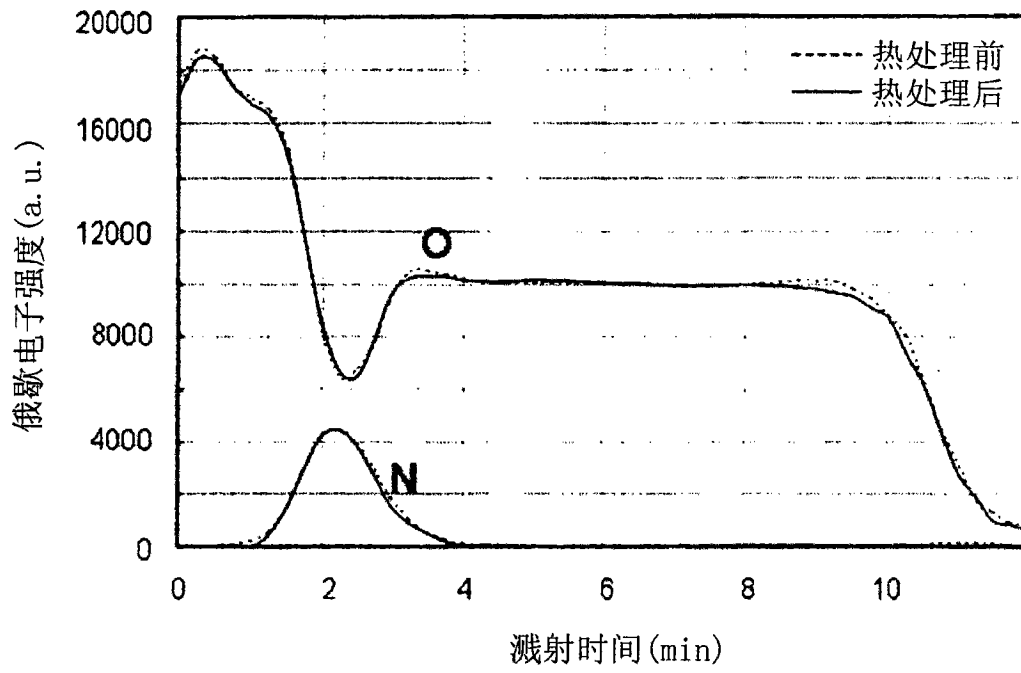


图 6

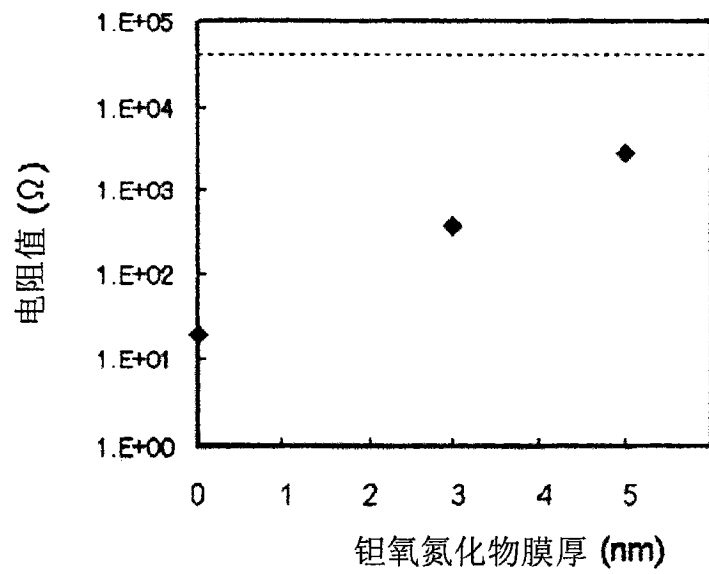


图 7

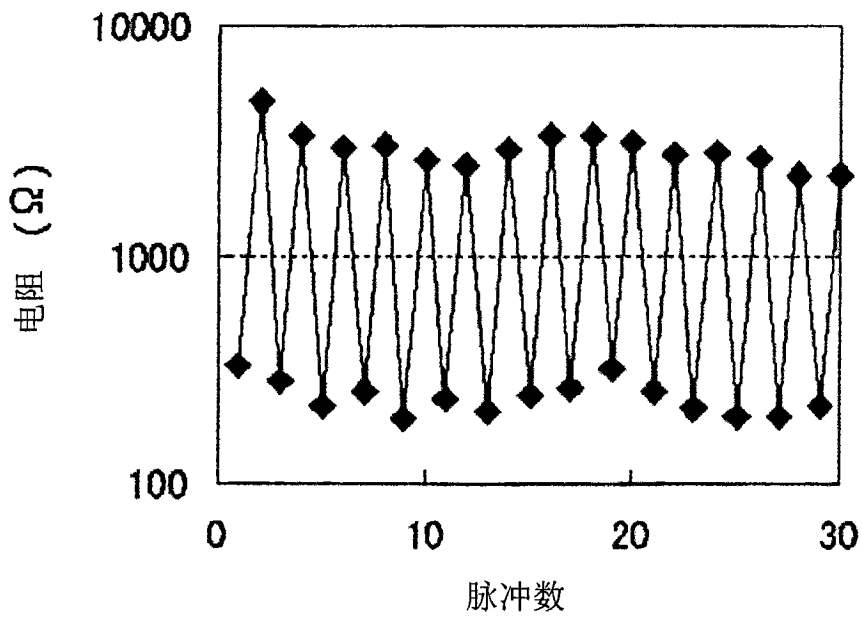


图 8

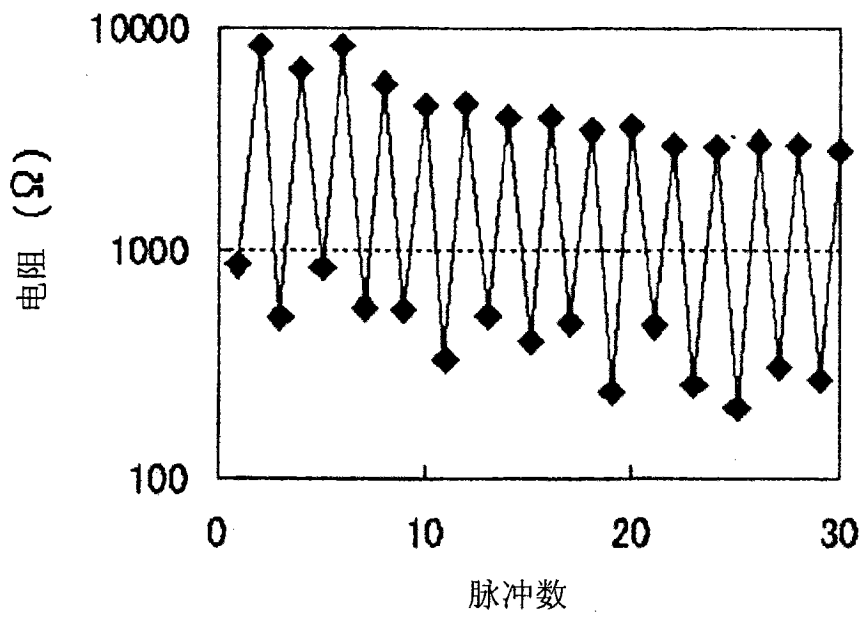


图 9

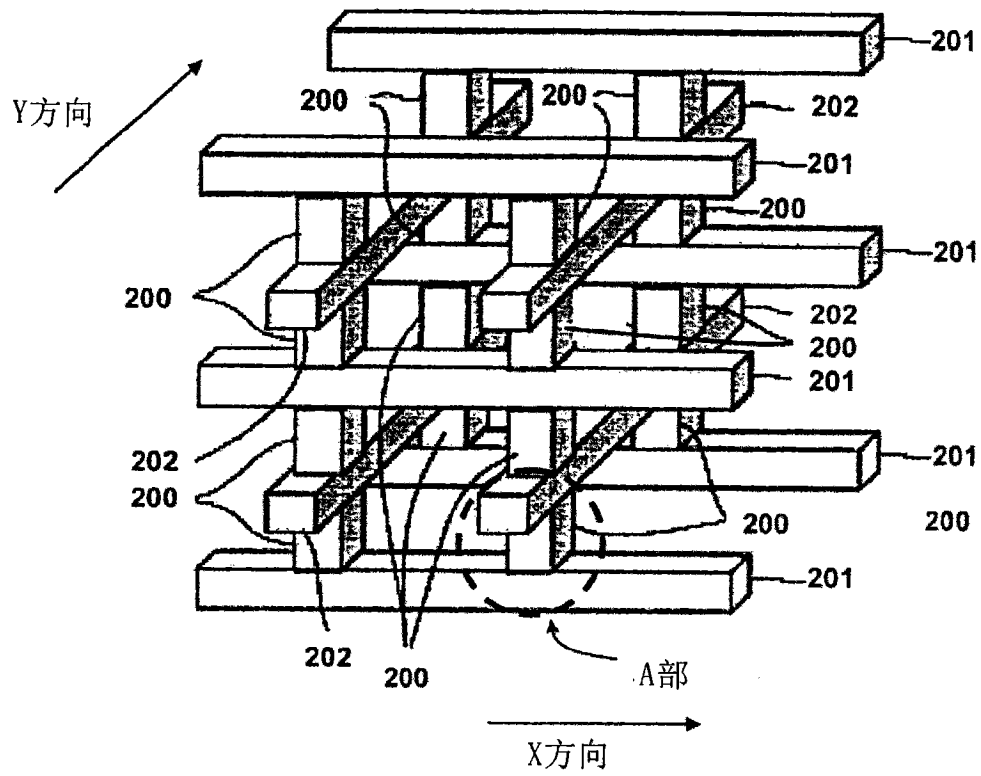


图 10

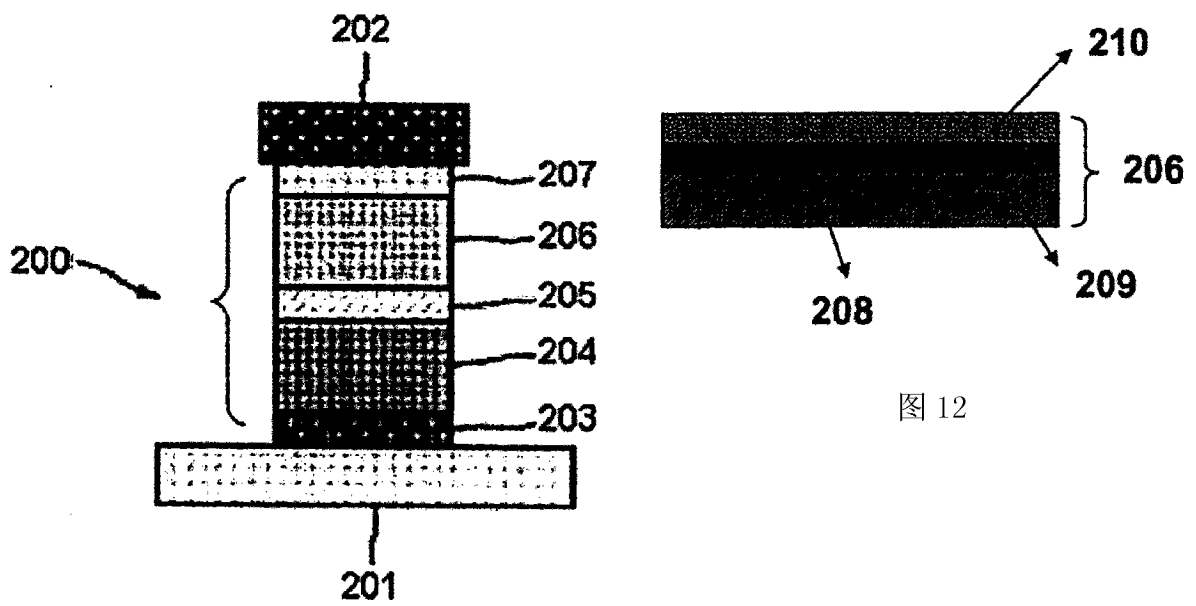


图 12

图 11

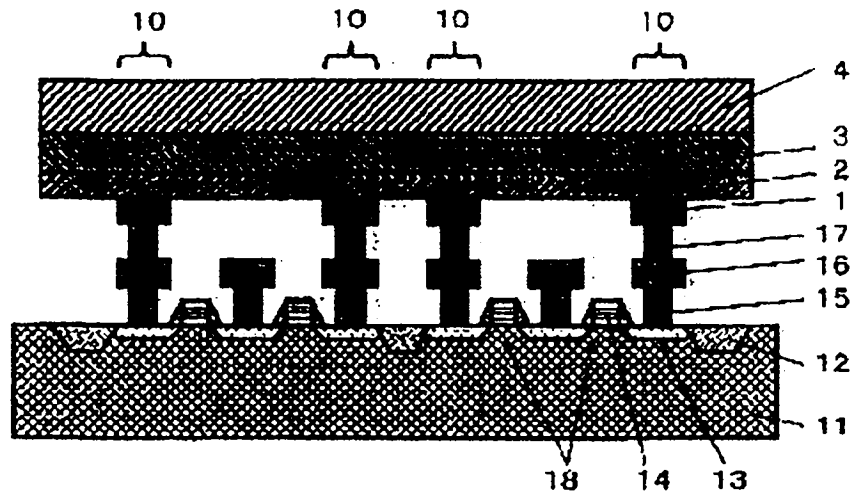


图 13

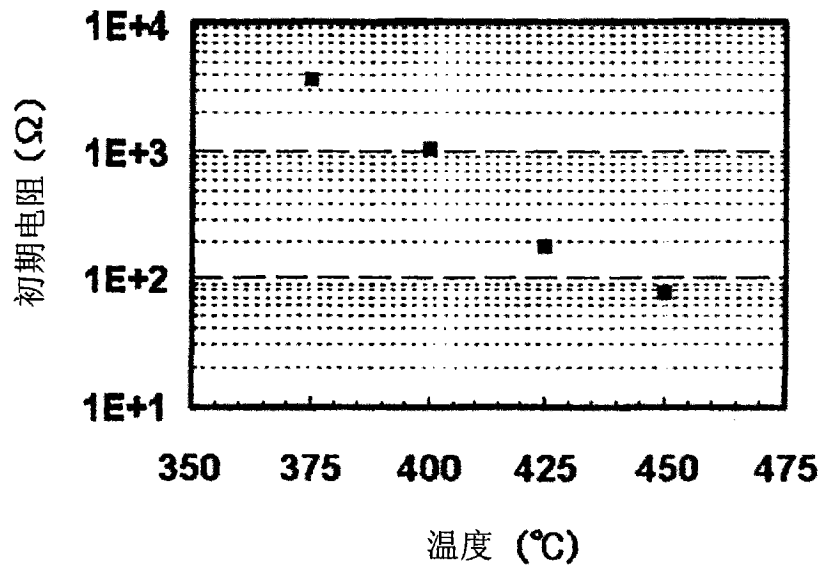


图 14