



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104810476 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201510226908. 9

(22) 申请日 2015. 05. 07

(71) 申请人 中国科学院微电子研究所

地址 100029 北京市朝阳区北土城西路 3#

(72) 发明人 瑞塔姆·白纳吉 刘明 刘琦

吕杭炳 孙海涛 张康玮

(74) 专利代理机构 北京蓝智辉煌知识产权代理

事务所(普通合伙) 11345

代理人 陈红

(51) Int. Cl.

H01L 45/00(2006. 01)

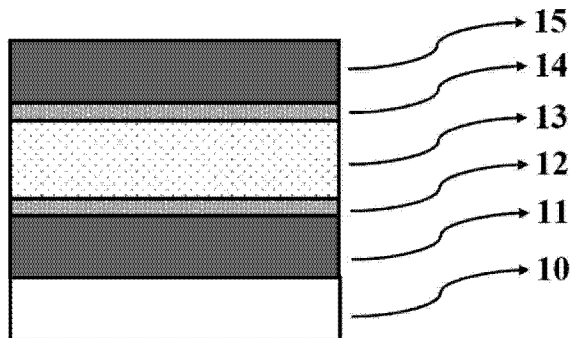
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

非挥发性阻变存储器件及其制备方法

(57) 摘要

一种非挥发性阻变存储器,包括绝缘衬底、下电极、下石墨烯阻挡层、阻变功能层、上石墨烯阻挡层、上电极,其中,在外加电场的的作用下,下和/或上石墨烯阻挡层能够阻止构成上、下电极的金属材料中金属离子/原子扩散进入阻变功能层。依照本发明的非挥发性阻变存储器件及其制造方法,在上下金属电极与阻变功能层之间增加单层或多层石墨烯薄膜作为金属离子/原子阻挡层,这层阻挡层能够阻止阻变器件编程/擦除过程中,金属电极中的金属离子/原子进入到阻变功能层中,从而提高了器件的可靠性。



1. 一种非挥发性阻变存储器,包括绝缘衬底、下电极、下石墨烯阻挡层、阻变功能层、上石墨烯阻挡层、上电极,其中,在外加电场的作用下,下和 / 或上石墨烯阻挡层能够阻止构成上、下电极的金属材料中金属离子 / 原子扩散进入阻变功能层。

2. 如权利要求 1 的非挥发性阻变存储器,其中,下电极和 / 或上电极的材料为金属、所述金属的金属合金、所述金属的导电氧化物、所述金属的导电氮化物、所述金属的导电硅化物;可选地,所述金属选自 Pt、Au、W、Pd、Cu、Ag、Ni、Al、Ti、Ta、Co、Ir、Zn 的任一种或其组合。

3. 如权利要求 1 的非挥发性阻变存储器,其中,下电极和 / 或上电极的厚度为 2nm ~ 500nm;可选地,下电极厚度小于上电极厚度。

4. 如权利要求 1 的非挥发性阻变存储器,其中,阻变功能层的材料为具有电阻转变特性的固态电解液或二元氧化物材料,例如为 CuS、AgS、AgGeSe、CuI_xS_y, ZrO_x、HfO_x、TiO_x、SiO_x、WO_x、NiO、CuO_x、ZnO、TaO_x、YO_x的任意一种或其组合;可选地,其厚度为 2nm ~ 200nm。

5. 如权利要求 1 的非挥发性阻变存储器,其中,下石墨烯阻挡层和 / 或上石墨烯阻挡层为单层或多层;可选地,下石墨烯阻挡层和 / 或上石墨烯阻挡层厚度为 0.5nm ~ 20nm;可选地,下石墨烯阻挡层厚度小于上石墨烯阻挡层厚度。

6. 一种非挥发性阻变存储器制造方法,包括:

在绝缘衬底上形成下电极;

在下电极上形成下石墨烯阻挡层;

在下石墨烯阻挡层上形成阻变功能层;

在阻变功能层上形成上石墨烯阻挡层;

在上石墨烯阻挡层上形成上电极。

7. 如权利要求 6 的非挥发性阻变存储器制造方法,其中,下电极和 / 或上电极的形成工艺为电子束蒸发、化学气相沉积、脉冲激光沉积、原子层沉积或磁控溅射;可选地,下电极和 / 或上电极厚度为 2nm ~ 500nm。

8. 如权利要求 6 的非挥发性阻变存储器制造方法,其中,阻变功能层的形成工艺为电子束蒸发、脉冲激光沉积、磁控溅射或溶胶—凝胶法;可选地,阻变功能层厚度为 2nm ~ 200nm。

9. 如权利要求 6 的非挥发性阻变存储器制造方法,其中,下和 / 或上石墨烯阻挡层制备工艺为薄膜转移;可选地采用胶带剥离或 CVD 沉积;可选地,下和 / 或上石墨烯阻挡层厚度为 0.5 ~ 20nm。

10. 如权利要求 6 的非挥发性阻变存储器制造方法,其中,下电极和 / 或上电极的材料为金属、所述金属的金属合金、所述金属的导电氧化物、所述金属的导电氮化物、所述金属的导电硅化物,可选地,所述金属选自 Pt、Au、W、Pd、Cu、Ag、Ni、Al、Ti、Ta、Co、Ir、Zn 的任一种或其组合;阻变功能层的材料为具有电阻转变特性的固态电解液或二元氧化物材料,例如为 CuS、AgS、AgGeSe、CuI_xS_y, ZrO_x、HfO_x、TiO_x、SiO_x、WO_x、NiO、CuO_x、ZnO、TaO_x、YO_x的任意一种或其组合。

非挥发性阻变存储器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于半导体存储技术领域,尤其涉及一种含有石墨烯阻挡层的非挥发性阻变存储器 (RRAM) 的器件单元结构及制作方法。

背景技术

[0002] 存储器件,主要分为挥发性和非挥发性两大类,被广泛的用于集成电路和电子产品中。到目前为止,非挥发性的 Flash 存储器仍然占据着半导体存储器市场。然而,Flash 存储器技术在尺寸继续缩小的过程中,遇到的困难越来越多,因此一些新型非挥发性存储器受到了重视。

[0003] 基于金属-介质-金属 (M-I-M) 结构的阻变存储器 (RRAM, resistive switching memory) 是一类重要的新型非挥发性存储器。这类存储器件具有高可靠性、高密度、低功耗等优点,因此在便携式电子产品中有着广泛的用途。阻变存储器在外加电压激励下 (编程/擦除),器件能够在高、低阻态之间相互转换,并且在掉电的情况下,高、低阻态都能长时间的保持。另外,RRAM 器件还具有多值阻变特性,可用于多值存储。

[0004] 高的耐久性,好的保持特性已经转变参数的稳定性是 RRAM 是否能够被实际应用的最重要的参数。普遍认为,RRAM 的阻变行为与金属离子或氧空位的扩散主导的导电细丝的生长和破灭相关。然而,额外的金属离子的扩散进入阻变功能层将会造成 RRAM 器件可靠性的恶化 (J. J. Yang, et al., Adv. Mater. 22, 4034, 2010)。例如,金属原子/离子进入惰性材料相当于在惰性电极处也会形成易氧化金属源,造成这类 RRAM 器件在反向擦除的过程中 (导电细丝断裂) 会出现误编程的现象 (反向电压下,形成金属性导电细丝),对器件的可靠性造成显著的影响。

[0005] 因此阻止电极中金属离子向阻变功能层中的扩散对提高器件性能有着非常大的帮助。

发明内容

[0006] 由上所述,本发明的目的在于克服上述技术困难,克服 RRAM 存储器件中由于金属电极材料进入阻变功能层造成器件可靠性恶化的问题,提供了一种金属电极和阻变功能层之间增加单层或多层石墨烯阻挡层的新器件结构,提高了器件的可靠性。

[0007] 为此,本发明提供了一种非挥发性阻变存储器,包括绝缘衬底、下电极、下石墨烯阻挡层、阻变功能层、上石墨烯阻挡层、上电极,其中,在外加电场的作用下,下和/或上石墨烯阻挡层能够阻止构成上、下电极的金属材料中金属离子/原子扩散进入阻变功能层。

[0008] 其中,下电极和/或上电极的材料为金属、所述金属的金属合金、所述金属的导电氧化物、所述金属的导电氮化物、所述金属的导电硅化物;可选地,所述金属选自 Pt、Au、W、Pd、Cu、Ag、Ni、Al、Ti、Ta、Co、Ir、Zn 的任一种或其组合。

[0009] 其中,下电极和/或上电极的厚度为 2nm ~ 500nm;可选地,下电极厚度小于上电极厚度。

[0010] 其中,阻变功能层的材料为具有电阻转变特性的固态电解质或二元氧化物材料,例如为 CuS 、 AgS 、 AgGeSe 、 CuI_xS_y 、 ZrO_x 、 HfO_x 、 TiO_x 、 SiO_x 、 WO_x 、 NiO 、 CuO_x 、 ZnO 、 TaO_x 、 YO_x 的任意一种或其组合;可选地,其厚度为 $2\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。

[0011] 其中,下石墨烯阻挡层和 / 或上石墨烯阻挡层为单层或多层;可选地,下石墨烯阻挡层和 / 或上石墨烯阻挡层厚度为 $0.5\text{nm} \sim 20\text{nm}$;可选地,下石墨烯阻挡层厚度小于上石墨烯阻挡层厚度。

[0012] 本发明还提供了一种非挥发性阻变存储器制造方法,包括:在绝缘衬底上形成下电极;在下电极上形成下石墨烯阻挡层;在下石墨烯阻挡层上形成阻变功能层;在阻变功能层上形成上石墨烯阻挡层;在上石墨烯阻挡层上形成上电极。

[0013] 其中,下电极和 / 或上电极的形成工艺为电子束蒸发、化学气相沉积、脉冲激光沉积、原子层沉积或磁控溅射;可选地,下电极和 / 或上电极厚度为 $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

[0014] 其中,阻变功能层的形成工艺为电子束蒸发、脉冲激光沉积、磁控溅射或溶胶-凝胶法;可选地,阻变功能层厚度为 $2\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 。

[0015] 其中,下和 / 或上石墨烯阻挡层制备工艺为薄膜转移;可选地采用胶带剥离或 CVD 沉积;可选地,下和 / 或上石墨烯阻挡层厚度为 $0.5 \sim 20\text{nm}$ 。

[0016] 其中,下电极和 / 或上电极的材料为金属、所述金属的金属合金、所述金属的导电氧化物、所述金属的导电氮化物、所述金属的导电硅化物,可选地,所述金属选自 Pt、Au、W、Pd、Cu、Ag、Ni、Al、Ti、Ta、Co、Ir、Zn 的任一种或其组合;阻变功能层的材料为具有电阻转变特性的固态电解质或二元氧化物材料,例如为 CuS 、 AgS 、 AgGeSe 、 CuI_xS_y 、 ZrO_x 、 HfO_x 、 TiO_x 、 SiO_x 、 WO_x 、 NiO 、 CuO_x 、 ZnO 、 TaO_x 、 YO_x 的任意一种或其组合。

[0017] 其中,在下电极表面形成周期性结构;可选的,将多晶的上电极转变为单晶或者增大晶畴。

[0018] 依照本发明的非挥发性阻变存储器件及其制造方法,在上下金属电极与阻变功能层之间增加单层或多层石墨烯薄膜作为金属离子 / 原子阻挡层,这层阻挡层能够阻止阻变器件编程 / 擦除过程中,金属电极中的金属离子 / 原子进入到阻变功能层中,从而提高了器件的可靠性。

附图说明

[0019] 以下参照附图来详细说明本发明的技术方案,其中:

[0020] 图 1 为依照本发明的非挥发性阻变存储器件的剖视图;以及

[0021] 图 2 为依照本发明的非挥发性阻变存储器件制造方法的剖视图。

具体实施方式

[0022] 以下参照附图并结合示意性的实施例来详细说明本发明技术方案的特征及其技术效果,公开了含有石墨烯阻挡层以防止金属离子进入阻变功能层导致误编程现象的非挥发性阻变存储器件及其制造方法。需要指出的是,类似的附图标记表示类似的结构,本申请中所用的术语“第一”、“第二”、“上”、“下”等等可用于修饰各种器件结构或制造工序。这些修饰除非特别说明并非暗示所修饰器件结构或制造工序的空间、次序或层级关系。

[0023] 如图 1 所示,为依照本发明的非挥发性阻变存储器件的剖视图,其包括绝缘衬底

10、下导电电极 11、(第一或下)石墨烯阻挡层 12、阻变功能层 13、(第二或上)石墨烯阻挡层 14、以及上导电电极 15。其中,下导电电极 11 和 / 或上导电电极 15 为导电的金属单质(例如 Pt、Au、W、Pd、Cu、Ag、Ni、Al、Ti、Ta、Co、Ir、Zn 等)、这些金属单质的导电金属合金(前述金属单质组成的合金)、这些金属单质的导电金属氧化物(IrO_x 、ITO、IZO、IGZO、AZO 等)、这些金属单质的导电金属氮化物(TiN、TaN、WN 等)、这些金属单质的导电金属硅化物(NiSi、PtSi、TiSi、WSi、CoSi 等)。优选地,下导电电极 11 厚度小于上导电电极 15 以便通过增厚上电极减小引出的串联电阻。

[0024] 阻变功能层 13 为具有电阻转变特性的固态电解质或二元氧化物材料,例如 CuS、AgS、AgGeSe、 CuI_xS_y 、 ZrO_x 、 HfO_x 、 TiO_x 、 SiO_x 、 WO_x 、NiO、 CuO_x 、ZnO、 TaO_x 、 YO_x 的任意一种或其组合(包括混合、层叠、掺杂改性等多种形式)。

[0025] 本申请人发现,石墨烯是碳原子通过 SP2 轨道杂化形成的周期排布的层状结构,具有较好的热稳定性及较好的导电性。石墨烯作为一种六边形网格的二维结构,其六边形的空洞直径为 65pm,远远小于大部分原子的原子尺寸或离子尺寸,因此是一种非常有效的原子扩散阻挡层材料。因此,本申请人在阻变功能层 13 与上下电极 11/15 之间插入了至少两个石墨烯阻挡层 12/14(至少为单层,也可以为多层),编程 / 擦除过程中,石墨烯阻挡层将阻止上、下电极层中的金属离子 / 原子扩散进入阻变功能层中,从而达到改善器件可靠性的目的。优选地,为了进一步增强阻断金属离子 / 原子扩散,石墨烯阻挡层 12 和 / 或 14 为多层石墨烯分子的叠层,其厚度从单层的 0.5nm 至多层的 50nm(例如 100 层,优选范围上限至 40 层、20nm) 不等。

[0026] 如图 2 所示,为依照本发明的阻变存储器件制造方法的各个步骤对应的剖视图。

[0027] 具体地,在绝缘衬底 20 上形成下导电电极 21。提供绝缘衬底 20,其可以为 Si 衬底上的氧化硅、SOI 衬底的埋氧层、蓝宝石(氧化铝)、氮化铝、玻璃、石英等硬质衬底,还可以是树脂、塑料等柔性衬底。采用电子束蒸发、化学气相沉积(包括 PECVD、HDPCVD、MOCVD 等)、脉冲激光沉积、原子层沉积(ALD) 或磁控溅射方法,在绝缘衬底 20 上沉积下导电电极 21。电极 21 的材料导电的金属单质(例如 Pt、Au、W、Pd、Cu、Ag、Ni、Al、Ti、Ta、Co 等)、这些金属单质的导电金属合金(前述金属单质组成的合金)、这些金属单质的导电金属氧化物(IrO_x 、ITO、IZO、IGZO、AZO 等)、这些金属单质的导电金属氮化物(TiN、TaN、WN 等)、这些金属单质的导电金属硅化物(NiSi、PtSi、TiSi、WSi、CoSi 等),其厚度为 2nm ~ 500nm、优选为 2 ~ 300nm 并最佳 3 ~ 100nm,例如 50nm。优选地,采用掩模板或者周期性控制沉积工艺参数、或者沉积之后刻蚀,在下电极 21 的表面形成周期性图形(未示出),以增大下电极 21 与其上的石墨烯阻挡层以及阻变功能层之间的接触面积,从而提高编程、擦除效率。

[0028] 随后,在下电极 21 上形成石墨烯阻挡层 22。石墨烯层的制备工艺例如为薄膜转移,如通过胶带剥离,或者是先 CVD 沉积、溶胶 - 凝胶法沉积在临时衬底(未示出)上,然后与包含下电极 21 的衬底 20 接合,机械、热或激光剥离临时衬底,仅在下电极 21 上留下石墨烯阻挡层 22。此外,也可以采用 PECVD、HDPCVD 等 CVD 方法直接在下电极 21 上沉积石墨烯。石墨烯层 22 的厚度例如为 0.5nm ~ 50nm,优选 1nm ~ 40nm,更优选 5nm ~ 20nm,最佳 10nm。

[0029] 接着,在石墨烯阻挡层 22 上形成阻变功能层 23。阻变功能层 23 也可以称作阻变存储介质层,在上下电极 21/25 之间起到绝缘隔离作用。阻变功能层 23 的形成工艺为电子

束蒸发、脉冲激光沉积、磁控溅射或溶胶—凝胶法。阻变功能层 23 为具有电阻转变特性的固态电解质或二元氧化物材料,具体为 CuS 、 AgS 、 AgGeSe 、 CuI_xS_y 、 ZrO_x 、 HfO_x 、 TiO_x 、 SiO_x 、 WO_x 、 NiO 、 CuO_x 、 ZnO 、 TaO_x 、 YO_x 的任意一种或其组合(包括混合、层叠、掺杂改性等多种形式),厚度为 $2\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 、优选 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 、最佳 $10\text{nm} \sim 60\text{nm}$,最佳 40nm 。优选地,阻变功能层 23 具有平坦的顶表面。

[0030] 随后,在阻变功能层 23 上形成另一个石墨烯阻挡层 24。石墨烯阻挡层 24 工艺、材料与石墨烯阻挡层 22 相同或类似,其厚度范围也相同或类似。优选地,鉴于未来的上电极厚度将大于下电极厚度,为了防止较厚的电极沉积过程中因为金属离子/原子的数目或动能过多进而穿透石墨烯阻挡层 24,也即为了提高对于较厚金属电极的防护性能,本发明一个优选实施例中调整贴近上电极 25 的上石墨烯阻挡层 24 的厚度大于下石墨烯阻挡层 22 的厚度。例如,如果上电极 25 的厚度为下电极 21 厚度的 n 倍,例如 n 大于等于 1,例如为 $1.5 \sim 8$ 、例如 $2 \sim 6$ 、例如 $3 \sim 5$ 、例如 4);则上石墨烯阻挡层 24 的厚度为下石墨烯阻挡层 22 厚度的 m 倍,其中 m 大于等于 n ,例如 m 大于等于 2、 $3 \sim 10$ 、 $4 \sim 8$ 、例如 5。

[0031] 最后,在石墨烯阻挡层 24 上形成上导电电极 25。采用电子束蒸发、化学气相沉积、脉冲激光沉积、原子层沉积或磁控溅射方法,形成由惰性金属材料构成的上导电电极 25,材料与下电极 21 相同或相似。其厚度例如 $5\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 、优选为 $10 \sim 300\text{nm}$ 并最佳 $50 \sim 100\text{nm}$,例如 80nm 。优选地,控制沉积、溅射工艺温度,或者形成电极 25 之后执行额外的快速退火 (RTA) 或激光退火(退火温度、时间不超过阻变功能层 23 的承受温度),将多晶结构(受制于阻变存储器中阻变功能层的温度敏感性,通常电极 25 为多晶)的电极 25 转变为单晶或者增大晶畴。在此过程中,由于石墨烯阻挡层 24/22 的良好散热性,进一步起到了隔离保护的作用,减小了传导至阻变功能层的热量或者激光能量,由此能够使得在不改变阻变功能层固态电解质特性的前提下减小了电极 25 表面的缝隙缺陷,进一步避免了在大电场下从上下电极 21/25 穿过石墨烯离子阻挡层 22/24 进入阻变材料 23 中,完全避免了误编程,显著提高了器件可靠性。

[0032] 在本发明的一个实施例中,首先,利用电子束蒸发工艺,在带有 200nm 厚 SiO_2 的绝缘层的 Si 衬底上,磁控溅射 70nm 的 W 薄膜作为下导电电极层;然后,采用溶液转移的方法,将石墨烯薄膜转移到下电极层上,然后利用磁控溅射沉积的方法,淀积一层 20nm 的 HfO_2 阻变功能层;然后,再次采用溶液转移的方法,将石墨烯薄膜转移到 HfO_2 薄膜上,最后电子束蒸发 100nm 的 Ti 作为上导电电极层,完成整个器件的基本结构。图 2 给出了该实施例的工艺流程示意图。通过对比不含石墨烯阻挡层的相同工艺条件下生长的非易失性阻变存储器件的电学特性,发现增加这层石墨烯阻挡层能够显著提高器件的耐久性、数据保持特性,改善了器件的可靠性。

[0033] 依照本发明的非挥发性阻变存储器件及其制造方法,在上下金属电极与阻变功能层之间增加单层或多层石墨烯薄膜作为金属离子/原子阻挡层,这层阻挡层能够阻止阻变器件编程/擦除过程中,金属电极中的金属离子/原子进入到阻变功能层中,从而提高了器件的可靠性。

[0034] 尽管已参照一个或多个示例性实施例说明本发明,本领域技术人员可以知晓无需脱离本发明范围而对器件结构或方法流程做出各种合适的改变和等价方式。此外,由所公开的教导可做出许多可能适于特定情形或材料的修改而不脱离本发明范围。因此,本发明

的目的不在于限定在作为用于实现本发明的最佳实施方式而公开的特定实施例,而所公开的器件结构及其制造方法将包括落入本发明范围内的所有实施例。

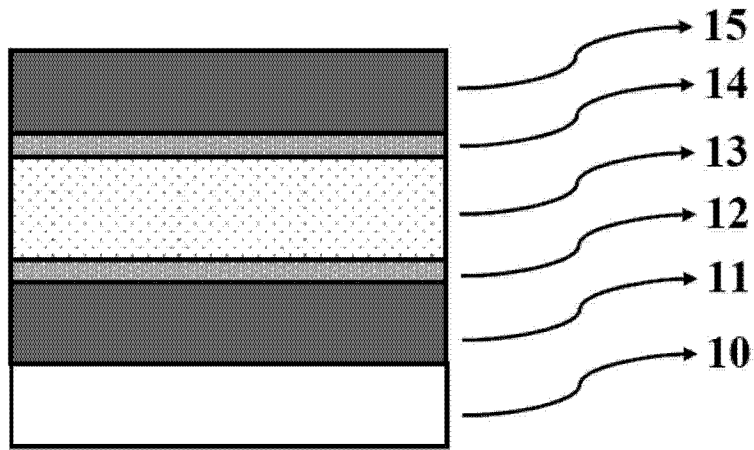


图 1

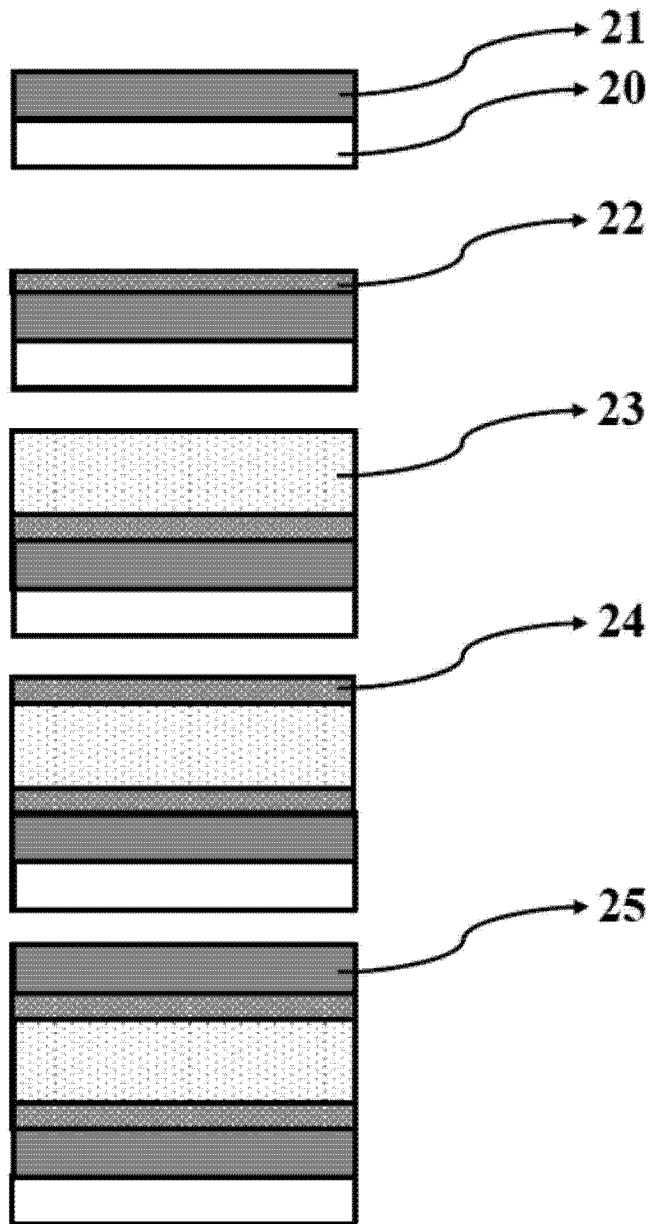


图 2