



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102623631 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201110029760. 1

(22) 申请日 2011. 01. 27

(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 号

(72) 发明人 刘琦 刘明 龙世兵 吕杭炳

张森 李颖涛 王艳 连文泰

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 宋焰琴

(51) Int. Cl.

H01L 45/00 (2006. 01)

G11C 11/56 (2006. 01)

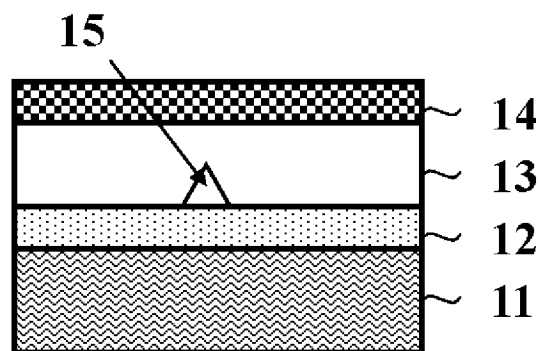
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

阻变型随机存储单元、存储器及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种阻变型随机存储单元、存储器及制备方法。本发明阻变型随机存储单元中，在导电电极表面制备具有圆锥形状的控制电极层，这种突出结构具有增强功能层中的局域电场强度的作用，这种局域集中的强电场效应有利于导电细丝的形成和生长，从而达到控制导电细丝形成的过程，通过控制导电细丝的形成过程可以改善电阻转变型存储器的相关电学特性。



1. 一种阻变型随机存储单元,其特征在于,该存储单元自下至上包括:下导电电极、能够形成金属性导电通道的阻变存储层、上导电电极和控制电极,其中:

该控制电极,为导电材料形成的锥形凸起,形成于下导电电极与所述阻变存储层之间,与所述下导电电极一体成型或紧密结合。

2. 根据权利要求1所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:所述控制电极为圆锥形。

3. 根据权利要求1所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:所述控制电极采用光学曝光和湿法刻蚀的工艺制备。

4. 根据权利要求1所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:所述控制电极的厚度为5nm-100nm,其材料为以下材料中的一种或多种:Ti、W、Cu、Ni或Ru。

5. 根据权利要求4所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:所述控制电极为20nm的Ti材料薄膜层。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:所述下导电电极为5nm~500nm的惰性的金属材料或导电金属化合物;所述上导电电极为1nm~500nm的易氧化金属材料。

7. 根据权利要求6所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:

所述惰性的金属材料为以下材料中的一种或多种:W、Al、Cu、Au、Ag、Pt、Ru、Ti、Ta;

所述惰性的导电金属化合物为以下材料中的一种或多种:TiN、TaN、ITO、IZO;

所述易氧化金属材料为以下材料中的一种或多种:Cu、Ag。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:所述阻变存储层为基于固态电解质材料的薄膜层或基于二元过渡族金属氧化物的薄膜层。

9. 根据权利要求8所述的阻变型随机存储单元,其特征在于:

所述固态电解质材料为:CuS、AgS、CuI_xS_y或AgGeSe;

所述二元过渡族金属氧化物为:ZrO₂、HfO₂、TiO₂、SiO₂、WO_x、NiO、CuO_x、ZnO、TaO_x或Y₂O₃。

10. 一种阻变型随机存储器,其特征在于,该存储器包括:电阻读写单元、地址选择单元和若干权利要求1-9中任一项所述的阻变型随机存储单元;其中:

所述地址选择单元,与所述若干阻变型随机存储单元相连,用于选择进行操作的阻变型随机存储单元;

所述电阻读写单元,与所述地址选择单元和所述若干阻变型随机存储单元相连,用于对所选择的阻变型随机存储单元进行置位、复位或编程操作。

11. 一种阻变型随机存储器的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

在绝缘衬底上淀积下导电电极;

在所述下导电电极上形成锥形控制电极,该锥形控制电极和所述下导电电极紧密结合;

在所述下导电电极和所述锥形控制电极上形成能够形成金属性导电通道的阻变存储层;以及

在所述阻变存储层上形成上导电电极。

12. 根据权利要求11所述的阻变型随机存储器的制备方法,其特征在于,所述控制电极为圆锥形。

13. 根据权利要求11所述的阻变型随机存储器的制备方法,其特征在于,所述在下导

电电极上形成锥形控制电极的步骤包括：

在下导电电极上通过蒸发、溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积或原子层沉积手段中的一种，淀积一层 5nm-100nm 厚的导电薄膜，所述导电薄膜的材料为以下材料中的一种或多种：Ti、W、Cu、Ni 或 Ru；

采用湿法腐蚀形成锥形的控制电极。

14. 根据权利要求 11-13 中任一项所述的阻变型随机存储器的制备方法，其特征在于：所述阻变存储层为基于固态电解液材料的薄膜层或基于二元过渡族金属氧化物的薄膜层。

阻变型随机存储单元、存储器及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微电子行业存储器技术领域,尤其涉及一种能够形成金属性导电通道的阻变型随机存储单元和存储器。

背景技术

[0002] 存储器是一类重要的半导体器件,随着便携式电子设备的不断发展,非易失性存储器在整个存储器市场中所占的份额越来越大,其中 90% 以上的份额被闪存 (Flash) 占据。但是,传统 Flash 存储器是基于多晶硅薄膜浮栅结构的硅基非挥发性存储器,而这种结构正面临着如何持续缩小的挑战,有报道预测 Flash 技术的极限在 32nm 左右,这使得基于电阻变化进行数据存储的电阻式非易失随机存取存储器件 (Resistive Random Access Memory, 简称 RRAM) 受到广泛的关注。

[0003] 电阻转变存储技术是以薄膜材料的电阻在电压或电流的激励下可以在两个或多个状态之间实现可逆转换的现象作为其工作基础。目前,报道的具有电阻转变特性的薄膜材料有:(1) 有机材料,如聚酰亚胺 (PI)、聚乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 以及铜的四氰基苯醌对二甲烷 (CuTCNQ) 等;(2) 多元金属氧化物,如磁阻材料 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 等,掺杂的 SrTiO_3 和 SrZrO_3 等;(3) 二元过渡族金属氧化物,如 NiO 、 Nb_2O_5 、 CuO_x 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 等;(4) 固态电解液材料,如 CuS 、 AgS 、 AgGeSe 等。

[0004] 将固态电解液薄膜淀积在惰性金属和易氧化金属之间构成金属-绝缘层-金属 (M-I-M) 的三明治结构,可以形成一类较为重要的电阻式非易失存储器件,通常被称为 PMC (Programmable Metallization Cell Memory) 或 CBRAM (Conductive Bridging Random Access Memory)。这类存储器的电阻转变机理较为清晰,其原理是易氧化的阳极电极 (如 Cu 、 Ag 等) 在电脉冲的作用下生成大量的 Cu^+ 或 Ag^+ , 这些金属离子在电场的驱动下通过固态电解液材料向惰性金属 (如 Pt 、 W 等) 构成的阴极移动,金属离子在阴极附近得到电子形成金属原子,这些金属原子沉积在阴极电极上并向阳极生长,最终形成连接阴极和阳极的金属性导电细丝,使得材料的电阻发生突变。在一次编程操作中,也可能在固态电解液中形成多根导电细丝。最近,有文献报道 ZrO_2 、 HfO_2 、 ZnO 、 TaO_x 、 SiO_2 、 WO_x 等二元氧化物也具有固态电解液的类似性质,因此,也可由电化学反应来形成金属性的导电通道,从而发生电阻转变现象。

[0005] 上述能够形成金属性导电通道的阻变存储器具有低功耗、高速、多值存储等优势,因此受到广泛的关注。图 1 为本发明现有技术基于固态电解液材料体系的阻变型随机存储器中导电细丝形成的示意图。由图 1 可知,由于导电细丝形成过程是一个随机的过程,因此在重复转变过程中,导电细丝很难沿着相同的路径进行生长和破灭,造成了器件的编程电压具有很大的离散性 (Y. C. Yang, F. Pan, Q. Liu, M. Liu, and F. Zeng, Nano Lett. 9, 1636, 2009)。因此,如何对导电细丝的形成过程进行控制是提高器件均匀性和稳定性的关键。

[0006] 在实现本发明的过程中,发明人意识到现有技术能够形成金属性导电通道的阻变型随机存储方式存在如下缺陷:缺乏对导电细丝的控制,造成器件的编程电压具有很大的

离散性。

发明内容

[0007] (一) 要解决的技术问题

[0008] 为解决上述缺陷,本发明提供了一种阻变型随机存储单元、存储器及制备方法,以提高其对导电细丝的控制,减小器件编程电压的离散性。

[0009] (二) 技术方案

[0010] 根据本发明的一个方面,提供了一种阻变型随机存储单元。该存储单元自下至上包括:下导电电极、能够形成金属性导电通道的阻变存储层、上导电电极和控制电极。其中:该控制电极,为导电材料形成的锥形凸起,形成于下导电电极与阻变存储层之间,与下导电电极一体成型或紧密结合。

[0011] 优选地,本发明阻变型随机存储单元中,控制电极为圆锥形。

[0012] 优选地,本发明阻变型随机存储单元中,控制电极采用光学曝光和湿法刻蚀的工艺制备。

[0013] 优选地,本发明阻变型随机存储单元中,控制电极的厚度为 5nm-100nm,其材料为以下材料中的一种或多种:Ti、W、Cu、Ni 或 Ru。

[0014] 优选地,本发明阻变型随机存储单元中,控制电极为 20nm 的 Ti 材料薄膜层。

[0015] 优选地,本发明阻变型随机存储单元中,下导电电极为 5nm ~ 500nm 的惰性的金属材料或导电金属化合物;上导电电极为 1nm ~ 500nm 的易氧化金属材料。

[0016] 优选地,本发明阻变型随机存储单元中,惰性的金属材料为以下材料中的一种或多种:W、Al、Cu、Au、Ag、Pt、Ru、Ti、Ta;惰性的导电金属化合物为以下材料中的一种或多种:TiN、TaN、ITO、IZO;易氧化金属材料为以下材料中的一种或多种:Cu、Ag。

[0017] 优选地,本发明阻变型随机存储单元中阻变存储层为基于固态电解质材料的薄膜层或基于二元过渡族金属氧化物的薄膜层。

[0018] 根据本发明的另一个方面,提供了一种阻变型随机存储器。该存储器包括:电阻读写单元、地址选择单元和上文中的阻变型随机存储单元;其中:地址选择单元,与若干阻变型随机存储单元相连,用于选择进行操作的阻变型随机存储单元;电阻读写单元,与地址选择单元和若干阻变型随机存储单元相连,用于对所选择的阻变型随机存储单元进行置位、复位或编程操作。

[0019] 根据本发明的另一个方面,提供了一种阻变型随机存储器的制备方法。该方法包括以下步骤:在绝缘衬底上淀积下导电电极;在下导电电极上形成锥形控制电极,该锥形控制电极和下导电电极紧密结合;在下导电电极和锥形控制电极上形成能够形成金属性导电通道的阻变存储层;以及在阻变存储层上形成上导电电极。

[0020] (三) 有益效果

[0021] 从上述技术方案可以看出,本发明具有以下有益效果:

[0022] 1、本发明中,在导电电极表面制备具有圆锥形状的控制电极层,这种突出结构具有增强功能层中的局域电场强度的作用,这种局域集中的强电场效应有利于导电细丝的形成和生长,从而达到控制导电细丝形成的过程,通过控制导电细丝的形成过程可以改善电阻转变型存储器的相关电学特性;

[0023] 2、本发明的器件加工工艺与传统 CMOS 工艺兼容,有利于推广和应用。

附图说明

[0024] 图 1 为本发明现有技术基于固态电解液材料体系的阻变型随机存储器中导电细丝形成的示意图;

[0025] 图 2 为本实施例提供的阻变型随机存储单元中导电细丝形成过程的示意图;

[0026] 图 3 为本发明实施例具有圆锥形控制电极结构的阻变型随机存储单元的结构示意图;

[0027] 图 4 为本发明实施例阻变型随机存储器的制备方法的流程图。

具体实施方式

[0028] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白,以下结合具体实施例,并参照附图,对本发明进一步详细说明。

[0029] 在本发明的一个示例性实施例中,提供了一种阻变型随机存储单元。该存储单元自下至上包括:下导电电极、能够形成金属性导电通道的阻变存储层、上导电电极和控制电极。该控制电极为导电材料形成的锥形凸起,形成于阳极所在的下导电电极或上导电电极与阻变存储层之间,与阳极所在的下导电电极或上导电电极一体成型或紧密结合。为了描述方便,在下文中,以阳极位于下导电电极为例,而阳极位于上导电电极与此类似,不再另行说明,但仍包括在本发明的保护范围之内。

[0030] 本实施例中,控制电极与下导电电极一体成型或分别成型。当控制电极与下导电电极一体成型时,控制电极有两种形成方法:1) 在形成下导电电极时,通过控制沉积条件,在下导电电极上形成锥状凸起;2) 在形成下导电电极之后,通过光刻刻蚀,在下导电电极上形成锥状凸起。当控制电极与下导电电极分别成型时,控制电极的形成方法为:首先沉积一层控制电极薄膜,而后通过曝光和刻蚀的方法,在下导电电极上形成锥状凸起。

[0031] 图 2 为本实施例提供的阻变型随机存储单元中导电细丝形成过程的示意图。由固态电解液理论可知,金属离子最先在阴极电场强度最大的区域沉积,因而可通过控制下电极局部地区电场强度来达到控制导电细丝的形成位置。当下电极表面存在突出的圆锥形控制电极结构时,该结构的局部区域的电场强度高于其它区域,因而,导电细丝更容易在圆锥形控制电极上形成。因此,通过控制导电细丝的形成过程可以改善电阻转变型存储器的相关电学特性。

[0032] 在本发明优选的实施例中,该控制电极为圆锥形。因工艺条件的限制,形成良好的圆锥形是非常困难的。只要是控制电极与阻变存储层接触面的表面积小于控制电极与下导电电极的表面积,均可以称之为控制电极为锥形,都在本发明的保护范围之内。如上,为控制控制电极的形状,优选采用光学曝光+湿法刻蚀的工艺制备控制电极。同时,控制电极的厚度为 1nm-100nm,其材料为以下材料中的一种或多种:Ti、W、Cu、Ni 或 Ru。最优地,控制电极为 20nm 的 Ti 材料薄膜层。

[0033] 在本发明中,下导电电极为 5nm~500nm 的惰性的金属材料或导电金属化合物;上导电电极为 1nm~500nm 的易氧化金属材料。其中,惰性的金属材料为以下材料中的一种或多种:W、Al、Cu、Au、Ag、Pt、Ru、Ti、Ta。惰性的导电金属化合物为以下材料中的一种或多

种:TiN、TaN、ITO、IZO。易氧化金属材料为以下材料中的一种或多种:Cu、Ag。

[0034] 在本发明中,阻变存储层为基于固态电解液材料的薄膜层或基于二元过渡族金属氧化物的薄膜层。其中,固态电解液材料为:CuS、AgS、CuI_xS_y或AgGeSe;二元过渡族金属氧化物为:ZrO₂、HfO₂、TiO₂、SiO₂、WO_x、NiO、CuO_x、ZnO、TaO_x或Y₂O₃。阳极所在的下导电电极或上导电电极为金属材料或导电金属化合物。金属材料为以下材料中的一种或多种:W、Al、Cu、Au、Ag、Pt、Ru、Ti、Ta。导电金属化合物为以下材料中的一种或多种:TiN、TaN、ITO、IZO。

[0035] 根据本发明的另一个方面,还提供了一种阻变型随机存储器。该存储器包括:电阻读写单元、地址选择单元和上述的阻变型随机存储单元。其中,电阻读写单元和地址选择单元与现有技术中的相关器件结构和功能没有任何差别,此处不再赘述。

[0036] 根据本发明的另一个方面,还提供了一种阻变型随机存储器的制备方法,该方法包括以下步骤:在绝缘衬底上淀积下导电电极;在下导电电极上形成锥形控制电极,该锥形控制电极和下导电电极紧密结合;在下导电电极和锥形控制电极上形成能够形成金属性导电通道的阻变存储层;在阻变存储层上形成上导电电极。

[0037] 优选地,上述制备方法中,在下导电电极上形成锥形控制电极的步骤包括:在下导电电极上通过蒸发、溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积或原子层沉积手段中的一种,淀积一层5nm-100nm厚的导电薄膜,导电薄膜的材料为以下材料中的一种或多种:Ti、W、Cu、Ni或Ru;采用湿法腐蚀或其它工艺手段形成锥形的控制电极。

[0038] 在下文中,将以具体实施例对本发明进行说明。需要说明的是,以下的说明仅用于理解本发明,并不构成对本发明的限制。此外,不管技术特征在何种实施例中描述,该技术特征将同时适用于产品实施例和方法实施例,而不再另行赘述。

[0039] 图3为本发明实施例具有圆锥形控制电极结构的阻变型随机存储单元的结构示意图。如图3所示,该存储单元包括:绝缘介质衬底11,下导电电极12,具有电阻转变特性的功能层13,上导电电极14,圆锥形状的控制电极15。其中,下电极为Pt、W、Ru、TiN等惰性金属电极,圆锥形控制电极层通过湿法腐蚀或其它工艺手段生长在下电极上表面,阻变存储层为具有电阻转变特性的固态电解液或二元氧化物材料,上电极层为Cu、Ag等易氧化金属。编程过程中,圆锥形控制电极层将增强阻变存储层中的局域电场强度,达到加速和控制金属导电细丝形成的过程,从而实现减小编程电压、提高器件均匀性的目的。

[0040] 图4为本发明实施例阻变型随机存储器的制备方法的流程图。如图4所示,在本实施例包括以下步骤:

[0041] 步骤S402,利用电子束蒸发工艺,在带有100nm厚SiO₂的绝缘层的Si衬底上,顺序蒸发20和80nm的Ti/Pt薄膜作为下导电电极层。其中,Ti作为Pt和SiO₂之间的粘附层;

[0042] 步骤S404,采用溅射的方法,淀积一层20nm的Ti薄层;

[0043] 步骤S406,旋涂光刻胶;

[0044] 步骤S408,曝光,形成图2中所示的光刻胶图形;

[0045] 步骤S410,接着采用HNO₃/H₂O₂/HF的混合溶液进行湿法腐蚀,通过控制腐蚀时间得到圆锥形的控制电极层;

[0046] 步骤S412,利用电子束蒸发工艺,生长50nm厚的ZrO₂薄膜作为阻变存储层;

[0047] 步骤S414,淀积Cu作为上电极材料完成整个器件的基本结构,如图3所示。

[0048] 本发明中,通过对比不含 Ti 圆锥形的控制电极层的相同工艺条件下生长的电阻转变型存储器件的电学特性,发现增加这层 Ti 圆锥形的控制电极层可以明显的降低编程电压,同时减小了编程电压的离散性。

[0049] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

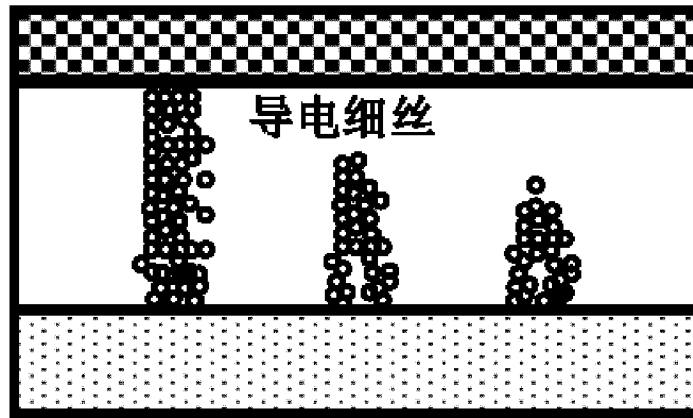


图 1

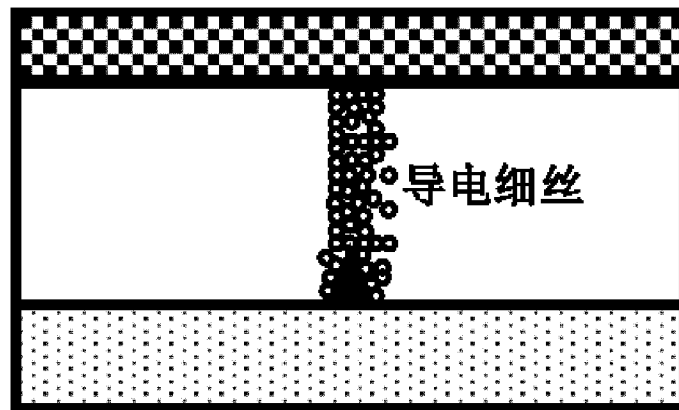


图 2

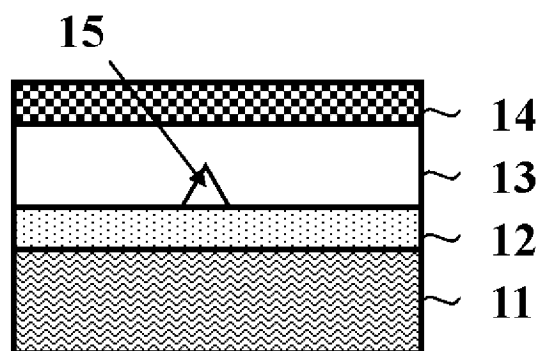


图 3

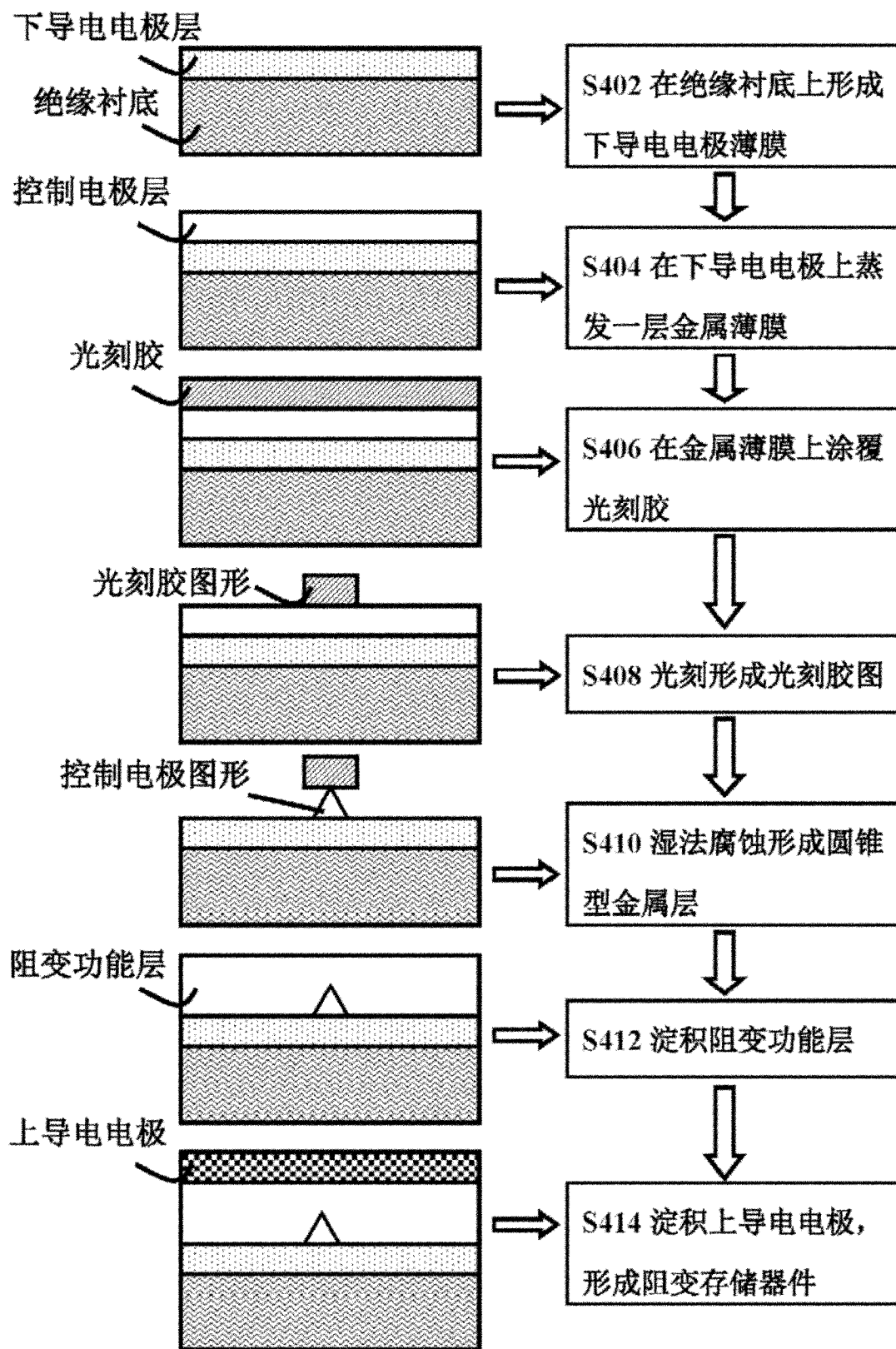


图 4