



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 210272426 U

(45)授权公告日 2020.04.07

(21)申请号 201920971159.6

(22)申请日 2019.06.26

(73)专利权人 西交利物浦大学

地址 215000 江苏省苏州市工业园区仁爱路111号

(72)发明人 沈棕杰 赵春 赵策洲 杨莉
罗天 张艺 黄彦博

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 范晴 吴音

(51)Int.Cl.

H01L 45/00(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

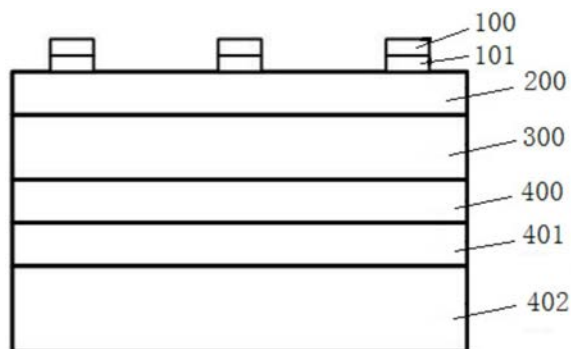
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)实用新型名称

一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器

(57)摘要

本实用新型公开了一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器,包括由上至下设置的顶电极层,阻变氧化层和基底;所述顶电极层包括若干个设置在阻变氧化层上的顶电极;所述阻变氧化层为掺杂金属氧化物。本案中的金属氧化物以及掺杂粉末均采用溶液法工艺制备,实现低成本RRAM的制备,相较于单层或双层纯金属氧化层的RRAM器件,掺杂RRAM器件阻变特性更好,且设备和原料投资较少,可实现大规模工业应用。



1. 一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器,其特征在于:包括由上至下设置的顶电极层,阻变氧化层和基底;

所述顶电极层包括若干个设置在阻变氧化层上的顶电极,所述顶电极在远离阻变氧化层的表面设有保护层;所述阻变氧化层为掺杂金属氧化层;所述基底包括层叠设置的上层的底电极层和下层的绝缘层;所述阻变氧化层为掺杂氧化镓粉末的氧化铟层。

2. 根据权利要求1所述的一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器,其特征在于:所述保护层为金属铝薄膜层或金属钨薄膜层中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器,其特征在于:所述顶电极为圆柱形金属镍薄膜层或氮化钛薄膜层,厚度为20~60nm。

4. 根据权利要求1所述的一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器,其特征在于:所述底电极层为金属铂薄膜层或氧化铟锡薄膜层,厚度为50 ~ 150nm。

5. 根据权利要求1所述的一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器,其特征在于:所述绝缘层采用层叠设置的三层结构,包括由上至下设置的钛薄膜层、二氧化硅薄膜层、硅薄膜层叠层或透明玻璃层叠层。

一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种微电子技术领域,具体是一种金属氧化物粉末掺杂的RRAM (Resistive random access memory,阻变式随机存取存储器)及其制备方法。

背景技术

[0002] 作为最具有潜力的非易失性存储器之一的阻变式随机存取存储器(RRAM),因其优异的性能已经收到越来越广泛的关注于研究。利用金属氧化物作为阻变层的RRAM通过施加电压对器件的影响,从而是存储器在高低组态之间来回变化,实现数据的擦写和电流通道的阻断的操作,其低压、告诉、低功耗的特点使得RRAM器件极具研究价值。

[0003] 传统的阻变金属氧化层薄膜可以通过溅射、化学气相淀积(CVD)、原子层淀积(ALD)等方法实现,但上述方法受限于设备或者环境影响,生产成本低,无法满足大批量低成本的工业化生产需求。

实用新型内容

[0004] 本实用新型目的是:提供一种针对现有技术RRAM的研究不足,提供一种基于金属氧化物粉末掺杂的金属氧化层的RRAM及其制备方法,能满足大批量低成本的工业化生产需求。

[0005] 本实用新型的技术方案是:一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器,包括由上至下设置的顶电极层,阻变氧化层和基底;所述顶电极层包括若干个设置在阻变氧化层上的顶电极,所述顶电极在远离阻变氧化层的表面设有保护层;所述阻变氧化层为掺杂金属氧化层;所述基底包括层叠设置的上层的底电极层和下层的绝缘层;所述阻变氧化层为掺杂氧化镓粉末的氧化铟层,厚度为为15 ~ 90nm。

[0006] 优选的,所述保护层为金属铝薄膜层或金属钨薄膜层中的任意一种。

[0007] 优选的,所述顶电极为圆柱形金属镍薄膜层或氮化钛薄膜层,厚度为20~60nm,直径为0.1~0.4mm。

[0008] 优选的,所述底电极层为金属铂(Pt)薄膜层或氧化铟锡(ITO)薄膜层,厚度为50 ~ 150nm。

[0009] 优选的,所述绝缘层采用层叠设置的三层结构,包括由上至下设置的钛薄膜层、二氧化硅薄膜层、硅薄膜层叠层或透明玻璃层叠层。

[0010] 一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器的制备方法,制备具体步骤包括:

[0011] a) 基底清洗;

[0012] 将购买的基底完全浸入盛放无水乙醇的烧杯中,将所述烧杯放入去离子水环境中进行第一次超声清洗;第一次超声清洗后,将基底完全浸入盛放丙酮的烧杯中,将所述烧杯置于去离子水环境中进行第二次超声清洗;第二次超声清洗后,用去离子水冲洗基底并用氮气吹干;

[0013] b) 制备阻变氧化层;

[0014] 取硝酸铟水合物,用去离子水配置成0.13~0.21mol/L的 In_2O_3 前驱体溶液;取硝酸镓水合物溶于去离子水中配置成0.2~0.5mol/L的 Ga_2O_3 前驱体溶液;将配置好的 Ga_2O_3 前驱体溶液静置进行老化,静置时间不超过1天;将老化后的 Ga_2O_3 前驱体溶液进行退火,时间不超过24h,退火后得到 Ga_2O_3 粉末;将 Ga_2O_3 粉末和 In_2O_3 前驱体溶液进行1:4~6.5的比例进行掺杂得到掺杂 Ga_2O_3 粉末的 In_2O_3 前驱体溶液,将溶液静置3~5小时;将静置的溶液滴加在底电极层上,进行旋涂,旋涂时间不超过60s,转速为3500~5000rpm;旋涂完毕后,进行退火至溶液凝固成膜,制得掺杂后的 In_2O_3 薄膜层,退火温度为150~350°C,退火时间不超过1.5h;

[0015] c) 制备顶电极层;

[0016] 通过蒸发镀膜法将颗粒或粉末状的上电极材料镀制在阻变氧化层上,形成顶电极层;

[0017] d) 制备保护层;

[0018] 通过蒸发镀膜法将颗粒状或粉末状的金属保护层材料镀制在各层顶电极层远离阻变氧化层的表面上,制得掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器。

[0019] 优选的,步骤a)中,在进行超声清洗后于真空环境下再对基底进行表面等离子清洗,以增强底电极层的亲水性,改善阻变氧化层的成膜性能;所述表面等离子清洗过程时间需持续至少35min,完成表面等离子清洗后10min内进行阻变氧化层制备。

[0020] 优选的,步骤b)中,所述 In_2O_3 前驱体溶液和 Ga_2O_3 前驱体溶液在20°C~30°C环境下进行配置,匀速搅拌至澄清,搅拌完毕后需在室温环境下静置5~10min,其中, $\text{InN}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶质的纯度为99.99%。

[0021] 优选的,所述蒸发镀膜法将颗粒状的顶电极层材料或金属保护层材料放置于坩埚中,将孔径为0.1~0.4mm的掩模板覆盖于阻变氧化层上或顶电极层上,放入电子束蒸发镀膜机中进行蒸发镀膜操作。

[0022] 本实用新型的优点是:

[0023] 1) 采用纯溶液法制备阻变氧化层,操作简单方便,实现了低成本的RRAM制备,设备和原料投资较少可用于大面积RRAM器件的制备,实现大规模工业应用;

[0024] 2) 相比于传统工艺制作单层或叠层纯金属氧化层的RRAM器件,阻变效果更好,针对置位 (SET) 和复位 (RESET) 过程所需要的电压较小,其绝对值小于2 V,掺杂金属氧化层使得器件的耐受性和稳定性也有所提高;

[0025] 3) 使用单质金属或单质金属化合物材料作为顶电极,替代了传统的氧化物材料上电极,进一步降低了成本和优化了制备工艺。

附图说明

[0026] 下面结合附图及实施例对本实用新型作进一步描述:

[0027] 图1为一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器的结构示意图;

[0028] 图2为一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器在200~300°C范围内的阻变特性变化图;

[0029] 图中:100、保护层;101、顶电极层;200、阻变氧化层;300、底电极层;400、钛薄膜层;401、二氧化硅薄膜层;402、硅薄膜层。

具体实施方式

[0030] 实施例：

[0031] 如附图1-2所示，一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器，包括由上至下设置的顶电极层，阻变氧化层200和基底；所述顶电极层包括若干个设置在阻变氧化层200上的顶电极层101，所述顶电极层在远离阻变氧化层200的表面设有保护层100；所述阻变氧化层200为掺杂金属氧化层；所述基底包括设置的上层的底电极层300和下层的绝缘层；所述绝缘层采用层叠设置的三层结构，包括由上至下设置的钛(Ti)薄膜层、二氧化硅(SiO₂)薄膜层和硅(Si)薄膜层；所述底电极层为金属铂(Pt)薄膜层，厚度为100nm；所述保护层100为金属铝(Al)薄膜层；所述顶电极层中顶电极101为圆柱形金属化合物镍(Ni)薄膜层，厚度为40nm，直径为0.1mm；所述阻变氧化层200为掺杂Ga₂O₃粉末的In₂O₃薄膜层。

[0032] 一种掺杂金属氧化物的阻变式随机存取存储器的制备方法，制备具体步骤包括：

[0033] a) 基底清洗；

[0034] 将基底完全浸入盛放无水乙醇的烧杯中，将所述烧杯置于去离子水环境中进行第一次10min超声清洗；

[0035] 第一次超声清洗后，用去离子水冲洗基底去除残留的乙醇杂质，之后将基底完全浸入盛放丙酮的烧杯中，将所述烧杯置于去离子水环境中进行第二次10min超声清洗；

[0036] 第二次超声清洗后，用去离子水冲洗基底并用氮气吹干；

[0037] 将上述经超声清洗并干燥处理的基底放入表面等离子清洗机的真空腔内，进行表面等离子清洗以增强底电极层300的亲水性；所述表面等离子清洗过程时间持续20min；

[0038] b) 制备阻变氧化层；

[0039] 在室温(优选25℃)条件下，取硝酸铟水合物(InN₃O₉·xH₂O)，用去离子水配置成In₂O₃前驱体溶液；取0.9g、纯度为99.99%的InN₃O₉·xH₂O置于烧杯中，并向烧杯中加入20ml去离子水，配置成0.15 mol/L的In₂O₃前驱体溶液；匀速搅拌至溶液澄清，之后静置30min；

[0040] 在室温((优选25℃)条件下，取硝酸镓水合物(Ga(NO₃)₃·xH₂O)溶于去离子水中配置成Ga₂O₃前驱体溶液；取2.21g、纯度为99.99%的Ga(NO₃)₃·xH₂O置于烧杯中，并向烧杯中加入20ml去离子水，配置成0.3 mol/L的Ga₂O₃前驱体溶液；将配置好的Ga₂O₃前驱体溶液静置进行老化，静置时间为16 h；

[0041] 将静置老化完全的Ga₂O₃前驱体溶液进行退火，退火温度为250℃的，退火时间为20 h，退火后得到Ga₂O₃粉末；

[0042] 将Ga₂O₃粉末与In₂O₃前驱体溶液按照1:5.2的比例进行掺杂；

[0043] 在完成表面等离子清洗后10min内，将掺杂完毕的In₂O₃前驱体溶液通过0.45μm孔径、PES材质滤嘴的注射器滴加在底电极层300上，旋涂45s，转速为3500rpm；旋涂完毕后，置于250℃的加热板上退火1h，In₂O₃前驱体溶液在底电极层300上凝固成膜，制得阻变氧化层200；

[0044] c) 制备顶电极层；

[0045] 将颗粒状金属化合物材料Ni放置于电子束蒸发镀膜机的坩埚中，将孔径为0.1mm的掩模板覆盖于阻变氧化层200上，掩模板向下放入镀膜机腔体中的吸板上，关闭腔体进行蒸发镀膜操作，将金属化合物材料Ni镀制在阻变氧化层200上，形成具有顶电极101的半成品；

[0046] d) 制备保护层;

[0047] 顶电极101制作完成后,将颗粒状金属材料A1放置于电子束蒸发镀膜机的坩埚中,将孔径为0.1mm的掩膜板覆盖于顶电极101上,掩膜板向下放入镀膜机腔体中的吸板上,关闭腔体进行二次蒸发镀膜操作,在顶电极101上镀制形成金属A1保护层100。

[0048] 如图2所示为本实施例RRAM器件的阻变效应测试结果,以横坐标0点为分界线,正轴为SET(置位)过程,负轴为RESET(复位)过程,其电压偏置绝对值都在2V以下,且阻变效应均保持在一定范围内,RESET过程中出现一定概率的渐变现象,掺杂金属氧化层使得器件的耐受性和稳定性也有所提高。

[0049] 以上显示和描述了本实用新型的基本原理、主要特征和本实用新型的优点。本行业的技术人员应该了解,本实用新型不受上述实例的限制,上述实例和说明书中描述的只是说明本实用新型的原理,在不脱离本实用新型精神和范围的前提下本实用新型还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本实用新型范围内。本实用新型要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

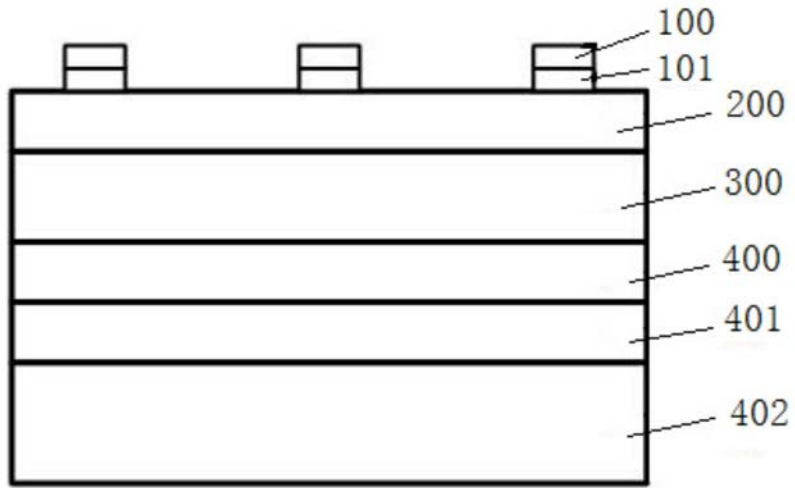


图1

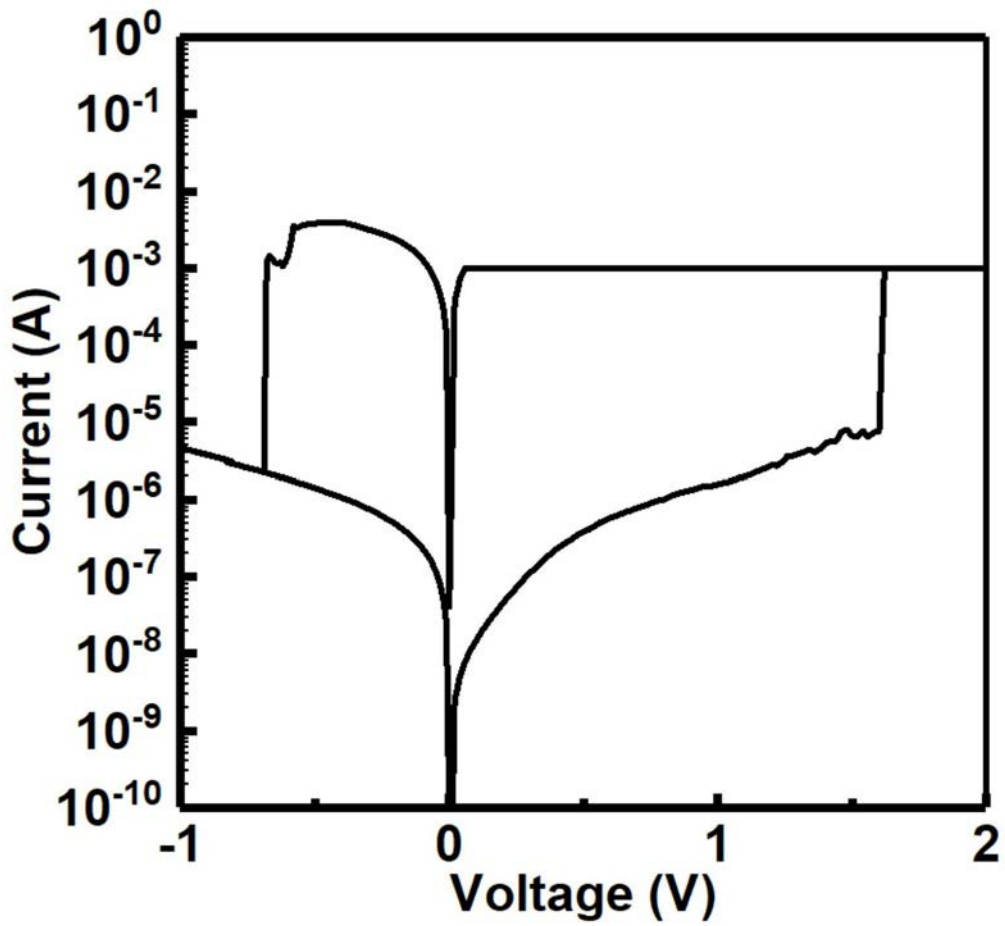


图2