



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 209747558 U

(45)授权公告日 2019.12.06

(21)申请号 201920491530.9

(22)申请日 2019.04.12

(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 孙艺

(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

(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

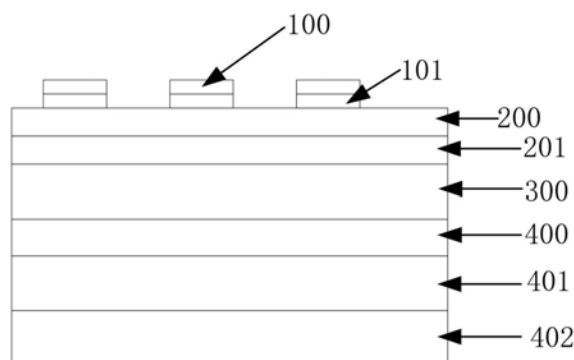
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)实用新型名称

一种双氧化层RRAM

(57)摘要

本实用新型属于电子器件技术领域,具体保护基于金属氧化物的双氧化物层RRAM及其制备方法。双氧化物层RRAM包括由上至下层叠设置的顶电极层,阻变氧化层和基底;所述阻变氧化层为由上至下层叠设置的 In_2O_3 和 Al_2O_3 双层金属氧化层;所述顶电极层包括若干阵列在阻变氧化层上的顶电极,本实用新型所述顶电极在远离阻变氧化层的表面设有保护层;所述基底包括底电极层和绝缘层。本实用新型对两层金属氧化层均采用溶液法工艺制备,实现低成本RRAM的制备,相较于单层金属氧化层的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. 一种双氧化层RRAM, 其特征在于, 包括由上至下层叠设置的顶电极层, 阻变氧化层和基底;

所述顶电极层包括若干阵列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; 所述阻变氧化层为双层金属氧化层; 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。

2. 根据权利要求1所述的一种双氧化层RRAM, 其特征在于, 所述保护层为金属铝薄膜层、金属钛薄膜层或金属钨薄膜层中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的一种双氧化层RRAM, 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30~80nm。

4. 根据权利要求3所述的一种双氧化层RRAM, 其特征在于, 所述阻变氧化层的双层金属氧化层为上层的氧化钪薄膜层和下层的氧化铪薄膜层, 厚度为分别为5~80nm。

5. 根据权利要求1所述的一种双氧化层RRAM, 其特征在于, 所述底电极层为金属铂薄膜层或硅薄膜层, 厚度为50~150nm。

6. 根据权利要求1所述的一种双氧化层RRAM, 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。

一种双氧化层RRAM

技术领域

[0001] 本实用新型涉及微电子技术领域,具体是一种基于金属氧化物的双氧化层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] 随着计算机技术的迅猛发展,人类早已进入了数字科技时代,作为极其重要的基础记忆部件,存储器有着不可替代的地位。存储器可分为三大类:磁盘存储器、光盘存储器和半导体存储器。其中半导体存储器又可分为易失性和非易失性两大类。所谓易失性存储器,就是存储的信息的过程中需要用电来维持,断电后,写入的数据丢失,如静态存储器(SRAM)、动态存储器(DRAM)等。相反,非易失性存储器可以在断电后继续保持信息,如闪存(Flash)、阻变式随机存取存储器(RRAM)等。随着存储器对读取速度和存取容量的要求越来越高,RRAM凭借其优异的性能在众多非易失性存储器中脱颖而出。RRAM利用金属氧化物作为存储介质,通过对施加在金属氧化层(Metal Oxide)上的电压的变化,使得存储器在高低阻态之间来回变化,从而实现数据的擦写、开启或者阻断电流通道以及存储。因为其低压、高速、低功耗、低成本等显著特点,RRAM受到业界的广泛关注。

[0003] 现有的针对RRAM的研究主要集中在存储机理、存储材料筛选、存储材料性能优化及其稳定性的提高等方面。其中,针对阻变氧化层制备工艺的研究至关重要。传统的阻变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,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] 本实用新型针对现有技术RRAM的研究不足,提供一种基于金属氧化物的双氧化层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] 本实用新型是通过以下技术方案实现的:

[0006] 本实用新型的第一方面的双氧化层RRAM,包括由上至下层叠设置的顶电极层,阻变氧化层和基底;所述顶电极层包括若干阵列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;所述阻变氧化层为双层金属氧化层;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。

[0007] 所述保护层为金属铝薄膜层、金属钛薄膜层或金属钨薄膜层中的任意一种。

[0008] 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30~80nm,直径为0.1~0.3mm。

[0009] 所述阻变氧化层的双层金属氧化层为上层的氧化铪HfO₂薄膜层和下层的氧化铟In₂O₃薄膜层,厚度为分别为5~80nm。

[0010] 所述底电极层为金属铂(Pt)薄膜层或硅(Si)薄膜层,厚度为50~150nm。

[0011] 优选地,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/硅(Si)薄膜层。

[0012] 上述双氧化层RRAM的制备方法,包括:

[0013] a) 基底清洗;

[0014] 将基底依次浸入去离子水、无水乙醇、去离子水中,分别进行超声清洗;第三次超声清洗后,用去离子水冲洗基底并用氮气吹干;

[0015] b) 制备阻变氧化层;

[0016] 取硝酸铟水合物 $\text{InN}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 配置成 $0.13 \sim 0.21 \text{ mol/L}$ 的 In_2O_3 前驱体溶液;将配置好的 In_2O_3 前驱体溶液滴加在底电极层上,进行旋涂,完毕后,进行退火至溶液凝固成膜,制得 In_2O_3 薄膜层,

[0017] 取氧氯化铪八水合物 $\text{HfOCl}_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ 溶于乙二醇甲醚($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)中配置成 $0.2 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 的 HfO_2 前驱体溶液;将配置好的 HfO_2 前驱体溶液搅拌均匀,然后静置老化,将老化后的 HfO_2 前驱体溶液滴加 In_2O_3 薄膜层上,进行旋涂,旋涂完毕后,进行退火至溶液凝固成膜,制得 HfO_2 薄膜层;

[0018] c) 制备顶电极层;

[0019] 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,形成上电极层;

[0020] d) 制备保护层;

[0021] 通过蒸发镀膜法将颗粒状的金属保护层材料镀制在上电极层中各上电极远离阻变氧化层的表面上,制得基于铝氧化物的RRAM。

[0022] 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。

[0023] 步骤b)中,所述 In_2O_3 前驱体溶液在 20°C 至 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%。

[0024] 步骤b)中,所述 In_2O_3 前驱体溶液通过聚醚砜树脂材质滤嘴的注射器滴加在底电极层上,优选为 $0.45 \mu\text{m}$ 孔径。

[0025] 步骤b)中,制得 In_2O_3 薄膜层退火温度为 $150 \sim 350^\circ\text{C}$,退火时间不超过1h。

[0026] 步骤b)中,将配置好的 HfO_2 前驱体溶液进行水浴环境搅拌,水浴温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,搅拌时间不超过2.5h。

[0027] 步骤b)中,将搅拌均匀的 HfO_2 前驱体溶液静置进行老化,静置时间不超过3天。

[0028] 步骤b)中,制得 HfO_2 薄膜层时退火温度为 $150 \sim 350^\circ\text{C}$,退火时间不超过1h。

[0029] 步骤c)中,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 $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 的掩模板覆盖于阻变氧化层上,放入电子束蒸发镀膜机中进行蒸发镀膜操作。

[0030] 双氧化层RRAM的制备工艺方法,包括:

[0031] a) 基底清洗;

[0032] 将购买的基底完全浸入盛放去离子水的烧杯中,将所述烧杯置于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二次超声清洗;第二次超声清洗后,用去离子水冲洗基底去除残留的杂质,之后将基底完全浸入盛放去离子水的烧杯中,将所述烧杯置于去离子水

环境中进行第三次超声清洗；第三次超声清洗后，用去离子水冲洗基底并用氮气吹干；

[0033] b) 制备阻变氧化层；

[0034] 取硝酸铟水合物 ($\text{InN}309 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)，用去离子水配置成 $0.13 \sim 0.21 \text{ mol/L}$ 的 In203 前驱体溶液；将配置好的 In203 前驱体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 $2500 \sim 3500 \text{ rpm}$ ；旋涂完毕后，进行退火至溶液凝固成膜，制得 In203 薄膜层，退火温度为 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ ，退火时间不超过 1h。取氧氯化铪八水合物 ($\text{HfOCl}_{12.8}(\text{H}_2\text{O})$) 溶于乙二醇甲醚 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) 中配置成 $0.2 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 的 HfO2 前驱体溶液；将配置好的 HfO2 前驱体溶液进行水浴环境搅拌，水浴温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ ，搅拌时间不超过 2.5h；将搅拌均匀的 HfO2 前驱体溶液静置进行老化，静置时间不超过 3 天；将老化后的 HfO2 前驱体溶液滴加 In203 薄膜层上，进行旋涂，旋涂时间不超过 40s，转速为 $2500 \sim 3500 \text{ rpm}$ ；旋涂完毕后，进行退火至溶液凝固成膜，制得 HfO2 薄膜层，退火温度为 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ ，退火时间不超过 1h；

[0035] c) 制备顶电极层；

[0036] 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，形成上电极层；

[0037] d) 制备保护层；

[0038] 通过蒸发镀膜法将颗粒状的金属保护层材料镀制在上电极层中各上电极远离阻变氧化层的表面上，制得基于铝氧化物的 RRAM。

[0039] 技术效果

[0040] 与现有技术相比，本实用新型具有如下技术效果：

[0041] 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；

[0042] 2) 相比于传统工艺制作单层阻变氧化层的 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，其绝对值在 $1 \sim 2 \text{ V}$ 之间，双层阻变氧化层使得器件的耐受性和稳定性也有所提高；

[0043] 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

[0044] 图1为实施例1的结构示意图；

[0045] 图2为实施例1在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内的阻变特性变化图；

[0046] 图中：金属保护层100、顶电极101、第二阻变氧化层200、第一阻变氧化层201、底电极层300、钛薄膜层400、二氧化硅薄膜层401、硅薄膜层402。

具体实施方式

[0047] 以下结合附图描述本实用新型具体实施方式。

[0048] 实施例1

[0049] 如图1所示，本实施例涉及一种基于金属氧化物的双氧化层 RRAM，包括由上至下层叠设置的顶电极层，阻变氧化层和基底，所述上电极层包括若干阵列在阻变氧化层200上的上电极101，所述上电极101在远离阻变氧化层200的表面设有金属保护层100；

- [0050] 所述金属保护层100为金属钨(W)薄膜层。
- [0051] 所述顶电极层中顶电极101为圆柱形金属化合物氮化钛(TiN)薄膜层,厚度为30~80nm、直径为0.1~0.3mm,优选地,厚度为60nm,直径为0.1mm。
- [0052] 所述第二阻变氧化层200为HfO₂薄膜层,所述第一阻变氧化层201为In₂O₃薄膜层。
- [0053] 所述基底包括底电极层300和绝缘层;
- [0054] 所述底电极层为金属铂(Pt)薄膜层,厚度为50~150nm,优选地,厚度为100nm。
- [0055] 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/硅(Si)薄膜层。
- [0056] 本实施例涉及上述RRAM的制备工艺方法,包括:
- [0057] a) 基底清洗;
- [0058] 将基底完全浸入盛放去离子水的烧杯中,将所述烧杯置于去离子水环境中进行第一次15min超声清洗;
- [0059] 第一次超声清洗后,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二次15min超声清洗;
- [0060] 第二次超声清洗后,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去离子水的烧杯中,将所述烧杯置于去离子水环境中进行第三次15min超声清洗;
- [0061] 第三次超声清洗后,用去离子水冲洗基底并用氮气吹干;
- [0062] 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45min;
- [0063] b) 制备阻变氧化层;
- [0064] 在室温(25℃)条件下,取硝酸铟水合物(InN₃O₉·xH₂O),用去离子水配置成0.13~0.21mol/L的In₂O₃前驱体溶液;优选地,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0.15mol/L的In₂O₃前驱体溶液;匀速搅拌至溶液澄清,之后静置25min;
- [0065] 在完成表面等离子清洗后10min内,将配置好的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2500~3500rpm;旋涂完毕后,置于200℃~300℃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201;
- [0066] 在室温(25℃)条件下,取氧氯化铪八水合物(HfOCl₂·8(H₂O))溶于乙二醇甲醚(HOCH₂CH₂OCH₃)中配置成0.2~0.5mol/L的HfO₂前驱体溶液;优选地,取2.46g、纯度为99.99%的HfOCl₂·8(H₂O)置于烧杯中,并向烧杯中加入20ml乙二醇甲醚溶剂,配置成0.3mol/L的HfO₂前驱体溶液;将配置好的HfO₂前驱体溶液进行水浴环境搅拌,水浴温度为50~80℃,搅拌时间不超过2.5h;优选地,水浴温度为70度,搅拌时间为2h;将搅拌均匀的HfO₂前驱体溶液静置进行老化,静置时间不超过3天;优选地,静置时间为2天;
- [0067] 将配置完全的HfO₂前驱体溶液通过0.22μm孔径、PTFE材质滤嘴的注射器滴加在阻变氧化层201上,旋涂30s,转速为2500~3500rpm;旋涂完毕后,置于200℃~300℃的加热板上退火1h,HfO₂前驱体溶液在阻变氧化层201上凝固成膜,制得阻变氧化层200;
- [0068] c) 制备顶电极层;
- [0069] 将颗粒状金属化合物材料TiN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TiN镀制在阻变氧化层200上,形成具有顶电极101的半成品;

[0070] d) 制备保护层;

[0071] 顶电极101制作完成后,将颗粒状金属材料W放置于电子束蒸发镀膜机的坩埚中,将孔径为0.1mm的掩模板覆盖于顶电极101上,掩模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W保护层100。

[0072] 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4V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。

[0073] 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。

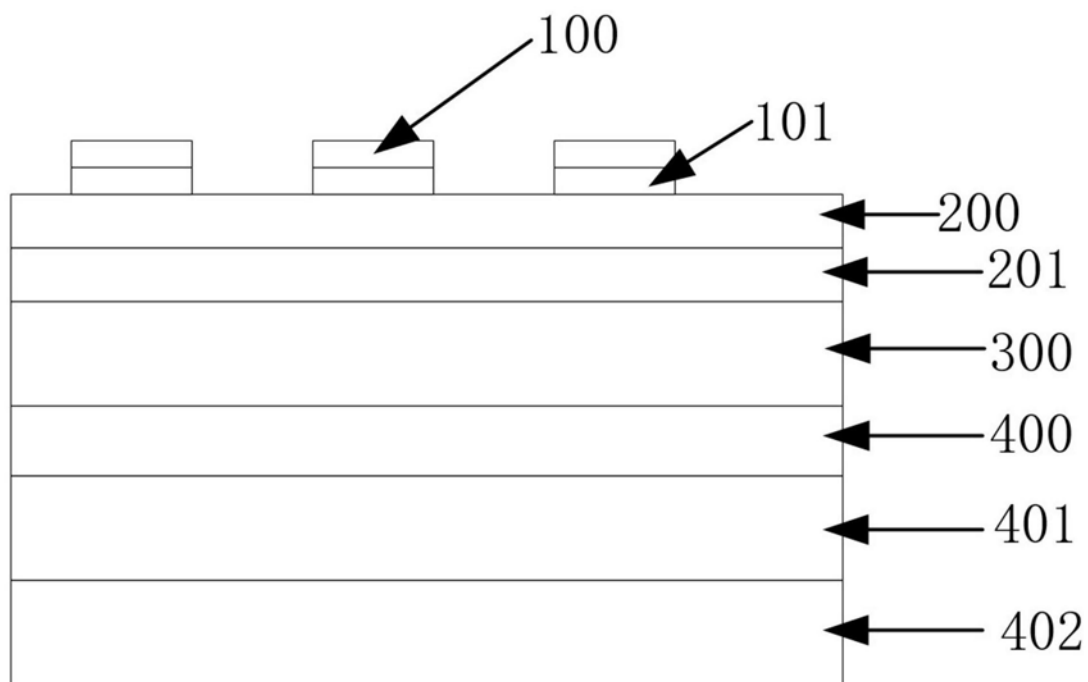


图1

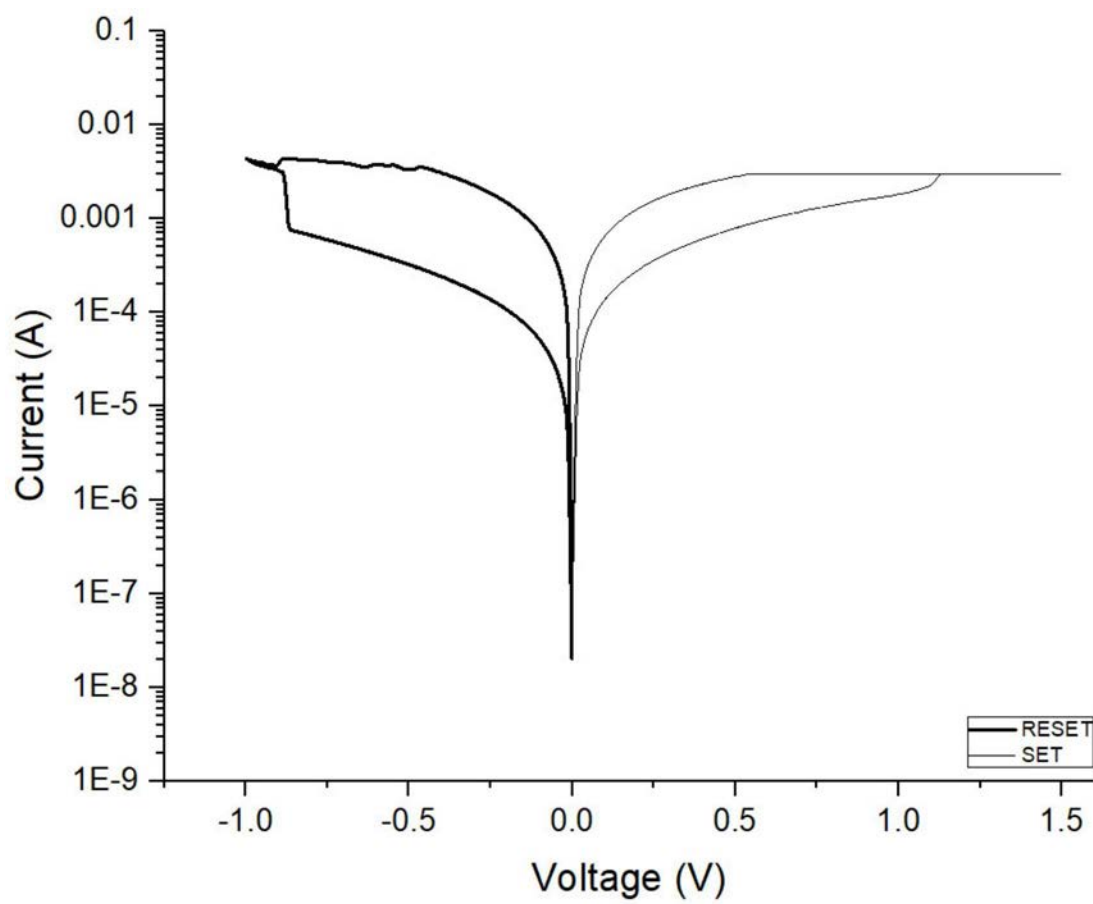


图2