

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日

2012 年 1 月 19 日 (19.01.2012)

(10) 国际公布号

W O 2012/006868 A I

- (51) 国际分类号：
H01L 27/112 (2006.01) G11C 17/16 (2006.01)
H01L 21/8246 (2006.01) G11C 17/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号：PCT/CN201 1/001 161
- (22) 国际申请日：2011 年 7 月 14 日 (14.07.2011)
- (25) 申报语言：中文
- (26) 公布语言：中文
- (30) 优先权：
201010226845.4 2010 年 7 月 15 日 (15.07.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国)：复旦大学
(FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN]；中国上海市邯郸路 220 号, Shanghai 200000 (CN)。
- (72) 发明人：及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国)：林殷茵 (LIN, Yinyin)
[CN/CN]；中国上海市浦东新区张衡路 825 号复旦大学张江校区微电子楼 243 室, Shanghai 201203 (CN)。
- (74) 代理人：中国专利代理 (香港) 有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别

行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 号楼, Hong Kong (CN)

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

[见续页]

(54) Title: ONE-TIME PROGRAMMABLE MEMORY CELL, MEMORY, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称：一次可编程存储单元、存储器及其制备方法

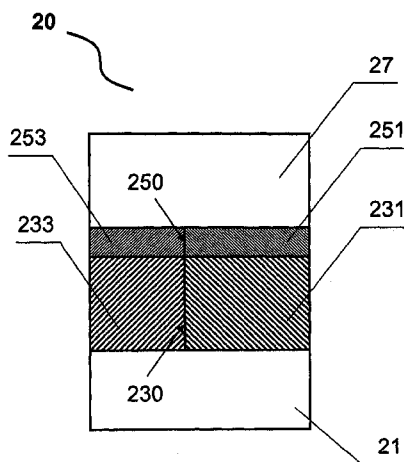


图 2 / Fig. 2

(57) Abstract: Provided is an one-time programmable (OTP) memory cell, memory, and a manufacturing method thereof. The OTP memory cell (20) comprises: a lower electrode (21), an upper electrode (27), and a storage medium layer provided between the upper electrode (27) and the lower electrode (21). The storage medium layer comprises: a first metal oxide layer (251), a second metal oxide layer (253), and an adjacent area for use in programming arranged between the first metal oxide layer (251) and the second metal oxide layer (253). The OTP memory comprises multiple first metal oxide layers arranged in rows and columns. The OTP memory cell (20) and the OTP memory are characterized by having a low programming voltage, a small unit area, an ability to be integrated into an integrated circuit rear end structure, and a high degree of flexibility in technique, while the manufacturing method being relative easy and low cost.

(57) 摘要：

[见续页]



WO 2012/006868 A1



提供一种一次可编程 (OTP) 存储单元、存储器及其制备方法。该 OTP 单元 (20) 包括下电极 (21)、上电极 (27) 以及置于上电极 (27) 和下电极 (21) 之间的存储介质层。该存储介质层包括：第一金属氧化物层 (251) 以及第二金属氧化物层 (253)，第一金属氧化物层 (251) 和第二金属氧化物层 (253) 之间形成用于编程的相邻接区域 (250)。该 OTP 存储器包括按行和列排列的多个一次可编程存储单元。该 OTP 单元 (20) 以及 OTP 存储器具有编程电压低、单元面积小、可集成于集成电路的后端结构中、工艺灵活的特点，并且其制备方法简单、成本低。

一次可编程存储单元、存储器及其制备方法

技术领域

本发明属于一次可编程存储器 (One-Time Programmable Memory ,
5 OTP) 技术领域 , 具体涉及一种利用两种不同的相邻接的金属氧化层
形成存储介质层的一次可编程存储单元 (One-Time Programmable
Memory Unit) 、存储器及其制备方法。

背景技术

10 非挥发存储器在断电时仍能保持所存储的数据 , 这使得非挥发存
储器在各种不同类型的电子设备中有着及其广泛的应用。一次可编程
存储器 (OTP) 是常见的非挥发存储器中的一种 , 它通过字线和位线
交叉的存储单元来存储逻辑信息 , 其中 , 常见的存储单元有熔丝、反
15 熔丝和电荷俘获型器件 (例如浮栅雪崩注入场效应管) 。一次可编程
存储器一般是不可重复编程的。

对于熔丝和反熔丝型 OTP , 需要一个高电压来击穿电容绝缘层 ,
在电击穿过程中会有高功耗的损失。并且由于击穿电压较高 , OTP 的
功耗相对较大。并且随着器件尺寸的等比例缩小 , 基于氧化层 (即绝
缘层) 击穿效应的 OTP 将遭遇软击穿 (由于氧化层厚度变薄 , 发生软
20 击穿的概率越大) 的问题。

图 1 所示为现有技术的分裂结构 (split structure) 的 OTP 单元结
构示意图。该 OTP 单元利用形成于衬底上的栅氧介质层的击穿来实现
OTP 的编程。如图 1 所示 , 栅氧介质层包括厚度为 D1 的第一栅氧介
质层 11 以及厚度为 D2 的第二栅氧介质层 12 , 其中 D2 大于 D1 ; 第
25 一栅氧介质层 11 以及第二栅氧介质层 12 之上均形成栅电极 , 即分别
为栅电极 13 和栅电极 14 。栅电极 13 对应位于第一栅氧介质层 11 之
上 , 栅电极 14 对应位于第二栅氧介质层 12 之上。在该实施例中 , 栅
电极均为多晶硅。由于第一栅氧介质层 11 的厚度 D1 小于第二栅氧介
质层的厚度 D2 , 因此 , 在第一栅氧介质层 11 和第二栅氧介质层 12
30 的相邻接区域 , 也即栅氧分裂的位置 , 在栅电极 13 、 14 上同时偏置
电压时 , 其电力线集中 , 场强局部增大 , 也最容易被击穿。第一栅氧
介质层 11 和第二栅氧介质层 12 的相邻接区域即为该 OTP 的编程区

域，被编程时，在编程区域中将出现击穿点。因此，这种结构能相对有效降低熔丝和反熔丝型 OTP 的编程电压。

但是，图 1 所示 OTP 单元还存在一下问题：

（1）由于是基于栅氧介质层击穿，栅氧介质层相对致密，所以
5 击穿电压不会降低很多；并且，编程电压大小主要还是取决于栅氧介
质层的厚度，该方案还是不能满足低编程电压的要求。

（2）栅氧介质层形成于用于形成有源器件的衬底之上，因此 OTP
单元同样是形成于前端结构中，其一般是与其它有源器件的制造工艺
相集成，从而，栅氧介质层的厚度是受制于其它有源器件的结构设计，
10 OTP 的栅氧介质层的厚度也不能灵活设计。

（3）当集成电路器件发展 32 纳米节点以下时，代替栅氧层的高
k 介质将普遍使用，图 1 所示的 OTP 单元的栅氧层也将由高 k 介质层
替代，而这会导致漏电流增大，增加了 OTP 单元的功耗，

15 发明内容

本发明的目的在于针对上述技术问题，提出一种可集成在集成
电路的后端结构中的、并有效降低编程电压的 OTP。

为实现以上目的或者其它目的，本发明提供以下技术方案。

按照本发明的一方面，提供一种一次可编程存储单元，其包括下
20 电极、上电极以及置于上电极和下电极之间的存储介质层，所述存储
介质层包括：

第一金属氧化物层，其通过对第一金属层和/或第一金属化合物层
氧化形成；以及

第二金属氧化物层，其通过对第二金属层和/或第二金属化合物层
25 氧化形成；

其中，所述第一金属氧化物层和所述第二金属氧化物层之间形成
用于编程的相邻接区域。

按照本发明的一次可编程存储单元的一实施例其中，所述下电极
为所述第一金属层和/或第一金属化合物层以及所述第二金属层和/或
30 第二金属化合物层所组成。

在上述的一次可编程存储单元中，较佳地，所述第一金属氧化物
层的厚度不等于所述第二金属氧化物层的厚度。

按照本发明的一次可编程存储单元的一个优选实施例，其中，所述一次可编程存储单元集成于集成电路的后端结构中。

在上述的一次可编程存储单元中，所述后端结构可以为铜互连后端结构或铝互连后端结构。

5 在上述的一次可编程存储单元中，优选地，所述一次可编程存储单元形成于所述铜互连后端结构的铜引线或通孔之上；所述第一金属层为所述铜引线的扩散阻挡层，所述第二金属层为所述铜引线的铜金属或者铜金属合金，

10 在上述的一次可编程存储单元中，优选地，所述一次可编程存储单元形成于所述铜互连后端结构或铝互连后端结构的钨栓塞之上，所述第一金属层为所述钨栓塞的扩散阻挡层，所述第二金属层为所述钨栓塞的钨金属或者钨金属合金。

优选地，所述扩散阻挡层为 TaN/Ta、TiN/Ti 或 Ru/TaN 的复合层，所述第二金属氧化物层为 Ta_2O_5 、TiOx 或者 RuO_x，其中， $1 < x \leq 3$ 。

15 在上述的一次可编程存储单元中，优选地，所述一次可编程存储单元形成于所述铜互连后端结构的不同层的铜引线之上。

在又一实例中，所述一次可编程存储单元形成于所述铝互连后端结构的钨栓塞之上；所述第一金属或金属化合物层为所述钨栓塞的扩散阻挡层，所述第二金属或金属化合物层为所述钨栓塞的钨金属或者
20 钨金属合金，

在上述的一次可编程存储单元中，优选地，所述第一金属氧化物层和第二金属氧化物层基本位于同一层。

按照本发明的又一方面，提供制备上述一次可编程存储单元的方法，该方法中，通过氧化位于同一层的第一金属或金属化合物层以及第二金属或金属化合物层，将所述第一金属或金属化合物层部分地
25 或全部地氧化形成第一金属氧化物层，将所述第二金属或金属化合物层部分地或全部地氟化形成第二金属氟化物层；

其中，所述第一金属氧化物层和所述第二金属氧化物层之间形成用于编程的相邻接区域，

30 按照本发明的再一方面，提供制备上述一次可编程存储单元的方法，其包括以下步骤：

构图形成第一金属层和/或第一金属化合物层以及第二金属层和/

或第二金属化合物层；

在所述第一金属层和/或第一金属化合物层以及所述第二金属层和/或第二金属化合物层上覆盖介质层；

5 构图打开所述介质层以同时暴露所述第一金属层和/或第一金属化合物层以及所述第二金属层和/或第二金属化合物层；

氧化所述第一金属层和/或第一金属化合物层以及所述第二金属层和/或第二金属化合物层以分别形成相邻接的第一金属氧化层和第二金属氧化层；以及

在所述第一金属氧化层和第二金属氧化层上形成上电极。

10 按照本发明的制备方法的一个优选实施例，其中，所述方法集成于铜互连后端结构的制备工艺过程中，所述第一金属层和/或第一金属化合物层以及第二金属层和/或第二金属化合物层形成所述一次可编程存储单元的下电极。

15 优选地，所述氧化步骤中，所述第一金属层和/或第一金属化合物层以及所述第二金属层和/或第二金属化合物层在同一氧化条件下同时氧化。

按照本发明的还一方面，提供一种一次可编程存储器，其包括：一次可编程存储单元阵列，所述一次可编程存储单元阵列包括按行和列排列的多个以上所述的任一种一次可编程存储单元。

20 按照本发明提供的一次可编程存储器的一个实施例，其中，还包括：

与所述一次可编程存储单元阵列相连接的行译码器；

与所述一次可编程存储单元阵列相连接的列译码器；

地址锁存模块；

25 写驱动模块；

灵敏放大器；

输入/输出缓冲器；以及

逻辑控制模块。

30 本发明的技术效果是，该发明提供的 OPT 单元中，其存储介质层是两种金属氧化物层组成，并且这两种金属氧化物层通过对相邻接的不同金属层氧化形成，因此两种金属氧化物的差异会导致在相邻接区域容易被击穿编程，从而，其可有效降低其编程电压。另外，基于金

属氧化物层是基于金属或金属化合物氧化形成，其可以形成于集成电路的后端结构中，完全不同于传统的存储介质层形成于集成电路的前端结构中的 OTP；因此，作为存储介质层的第一金属氧化物层和第二金属氧化物层的厚度可以灵活设计氧化条件（例如氧化时间）而确定，其工艺灵活性强，其单元面积也可以设计更小。同时，其制备方法相对简单、成本低。

附图说明

从结合附图的以下详细说明中，将会使本发明的上述和其它目的及优点更加完全清楚，其中，相同或相似的要素采用相同的标号表示。

图 1 是现有技术的分裂结构的 OTP 单元的结构示意图；

图 2 是按照本发明提供的第一实施例的 OTP 单元结构示意图；

图 3 是按照本发明提供的第二实施例的 OTP 单元结构示意图；

图 4 是按照本发明提供的第三实施例的 OTP 单元结构示意图；

图 5 是本发明图 4 所示实施例的 OTP 单元集成于铜互连后端结构的铜引线上的结构示意图；

图 6 是本发明图 4 所示实施例的 OTP 单元集成于铝互连后端结构的钨栓塞上的结构示意图；

图 7 至图 10 是制备图 4 所示 OTP 单元的方法过程中的结构变化示意图；

图 11 是按照本发明提供的 OTP 实施例的结构示意图。

具体实施方式

在下文中结合图示在参考实施例中更完全地描述本发明，本发明提供优选实施例，俾不应该被认为仅限于在此阐述的实施例，在图中，为了清楚放大了层和区域的厚度，但作为示意图不应该被认为严格反映了几何尺寸的比例关系。

在此参考图是本发明的理想化实施例的示意图，本发明所示的实施例不应该被认为仅限于图中所示的区域的特定形状，而是包括所得到的形状，比如制造引起的偏差。例如干法刻蚀得到的曲线通常具有弯曲或圆润的特点，但在本发明实施例图示中，均以矩形表示，图中的表示是示意性的，但这不应该被认为限制本发明的范围。

图 2 所示为按照本发明提供的第一实施例的 OTP 单元结构示意图。在该实施例中，以简单的 MIM（金属-介质-金属）结构示意图说明了 OTP 单元的基本结构，但是，本领域技术人员应当理解，OTP 单元不仅仅包括图 2 中所示的基本结构部分。如图 2 所示，OTP 单元 5 20 同样包括下电极 21 和上电极 27，在该实施例中，在下电极 21 的上表面上同时形成第一金属层 231 和第二金属层 233，显然地，第一金属层 231 和第二金属层 233 在同一层上并相邻接，因此，形成如图所示的相邻接区域 230。通过对第一金属层 231 氧化，形成具有介质特性的第一金属氧化物层 251；通过对第二金属层 233 氧化，形成具有介质特性的第二金属氧化物层 253。因此，第一金属氧化物层 251 10 形成于第一金属层 231 之上，第二金属氧化物层 253 形成于第二金属层 233 之上。第一金属层 231 和第二金属层 233 可以在同一氧化条件下分别形成第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253，在该实施例中，可能由于氧化的速率相当，因此，第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253 的厚度基本相等。第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253 的厚度范围可以为 1-20 纳米。由于基于氧化的材料的差异（即第一金属层 231 不同于第二金属层 233），必然也会在本 15 基本同一层的第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253 之间的相邻接区域 250 中存在相对明显的交接界面，也即形成相邻接区域 250，自然地，该相邻接区域 250 会存在晶格不匹配、界面态较多的现象，因此，在上电极 27 和下电极 21 之间偏置一定的编程电压时，容易以较低电压首先击穿该相邻接区域 250，上电极 27 和下电极 21 之间实现低阻导通，因此，第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253 可以用作 OTP 单元 20 的存储介质层，相邻接区域 250 可用于 20 击穿形式的编程，其也为存储介质层的编程区域。

在第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253 之上，形成 OTP 单元的上电极 27，上电极 27 为导电材料，其上电极 27 可以为 Pd、Ta、Ti、TaN、TiN、Cu、Al、Pt、W、Ni、Ru、Ru-Ta 合金、Pt-Ti 合金、Ni-Ta 合金之一，或者可以为 Pd、Ta、Ti、TaN、TiN、Cu、 30 Al、Pt、W、Ni、Ru、Ru-Ta 合金、Pt-Ti 合金、Ni-Ta 合金中任意两者组成的复合层材料。并且，上电极材料的选择，不受本发明实施例限制。

在该实施例中，第一金属层 231 和第二金属层 233 的厚度范围可以为 1-100 纳米，但是其厚度不受本发明实施例限制，例如，在第一金属层 231 和第二金属层 233 较薄时，可能全部被氧化分别形成了第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253，因而 OPT 单元中不再包括有第一金属层 231 和第二金属层 233；在另一种情况下，当在第一金属层 231 和第二金属层 233 较厚时，被氧化后所剩下的在第一金属层 231 和第二金属层 233 可同时被用作下电极，替代实现下电极 21 的功能，因而 OPT 单元可以不再包括单独的下电极 21，在该实施例中，第一金属层 231 和第二金属层 233 是两种不同的金属材料形成，其具体材料不受本发明实施例限制，因此第一金属氧化物层 251 与第二金属氧化物层 253 的材料也不相同，其具体材料也不受本发明实施例限制。例如，第一金属层 231 为 Ti 时，氧化形成的第一金属氧化物层 251 可以为 TiO_x ($K < x \leq 3$)；第二金属层 233 为 Ta 时，氧化形成的第二金属氧化物层 253 可以为 Ta_2O_5 。

需要说明的是，由于除金属层以外的金属化合物层同样可被氧化形成相应的金属氧化物层，因此，也可以用第一金属化合物层替代第一金属层、用第二金属化合物层替代第二金属层，第一金属化合物层在材料方面不同于第二金属化合物层即可。例如，用金属化合物 TiN 替代 Ti 的第一金属层 231，用金属化合物 TaN 代替 Ta 的第二金属层 233。同样，第一金属化合物层和第二金属化合物层具体材料不受本发明实施例限制，第一金属化合物层和第二金属化合物层的具体厚度也不是限制性的，二者厚度基本相等即可，

更需要说明的是，也可以选择第一金属层和第二金属层中的两者中的一个被选择替代为金属化合物层。例如，第一金属层 231 为 Ti，Ta 的第二金属层 233 被替换为第二金属化合物层 TaN。当然，Ta 的第二金属层 233 也可被替换为 TiN，在该具体实施例中，基于 Ti 和 TiN 同时氧化所分别形成的金属氧化物是有所差异的，同样会在氧化物二者之间的相邻接区域容易被击穿编程。因此，第一金属氧化物层 251 和第二金属氧化物层 253 的“不同”，不仅是指所氧化的金属元素的差异，更是指金属氧化物之间的材料结构差异。两种金属氧化物的结构差异也可导致其相邻接区域易由于晶格不匹配、界面态增多等原因而易于击穿即可。

因此，图 2 所示实施例的 OTP 单元中，其存储介质层是基于两种金属氧化物形成，并且两种金属氧化物的差异导致在相邻接区域容易被击穿编程，从而，其可有效降低其编程电压。并且金属氧化物层是基于金属或金属化合物氧化形成，其可以形成于集成电路的后端结构中，完全不同于传统的存储介质层形成于集成电路的前端结构中的 OTP。因此，作为存储介质层的第一金属氧化物层和第二金属氧化物层的厚度可以灵活设计氧化条件（例如氧化时间）或氧化方法而确定，其工艺灵活性强，

图 3 所示为按照本发明提供的第二实施例的 OTP 单元结构示意图。同样地，该 OTP 单元 30 包括下电极 21、第一金属层 331、第二金属层 333、第一金属氧化物层 351、第二金属氧化物层 353 以及上电极 37。第一金属层 331 和第二金属层 333 之间存在相邻接区域 330，第一金属氧化物层 351 和第二金属氧化物层 353 之间存在相邻接区域 350。相比于图 2 所示的 OTP 单元 20，其主要区别在于，基本位于同一层的第一金属氧化物层 351 和第二金属氧化物层 353 的厚度不相等，例如，在该实施例中，第二金属氧化层 353 的厚度小于第一金属氧化物层 351 的厚度，其具体的厚度差异范围可以为 2-20nm，例如 5nm，但这不是限制性的。这是由于第一金属层 331 和第二金属层 333 的材料不同，在同一氧化条件下，有可能导致氧化的速率不同，从而所形成的金属氧化物层的厚度也不相等。如果第二金属层 353 的氧化速率大于第一金属层 351 的氧化速率，那么第二金属氧化层 353 的厚度可以大于第一金属氧化物层 351 的厚度。在第一金属氧化层 351 和第二金属氧化层 353 的厚度不相等的情况下，在第一金属氧化层 351 和第二金属氧化层 353 的相邻接区 350 与上电极的接触点处，电力线会集中，场强局部增大，因此更容易被击穿。因此，相比于图 2 所示的 OTP 单元 20，其更容易击穿，能进一步降低编程电压。OTP 单元 30 和图 2 所示的 OTP 单元 20 的其它部分基本相同，在此不再赘述。

图 4 所示为按照本发明提供的第三实施例的 OTP 单元结构示意图。正如之前所述，由于该发明的 OTP 单元是基于金属氧化物的，因此，其可以形成于集成电路的后端结构中，图 4 所示实施例的 OTP 单元 40 即为集成于后端结构中的 OTP 单元。如图 4 所示，OTP 单元 40 同样包括第一金属层 431、第二金属层 433、第一金属氧化物层 451、

第二金属氧化物层 453 以及上电极 47。第一金属层 431 和第二金属层 433 之间存在相邻接区域 430，第一金属氧化物层 451 和第二金属氧化物层 453 之间存在相邻接区域 450。在该实施例中，第一金属层 431 和第二金属层 433 为后端结构中的导线，第一金属层 431 和第二金属层 433 同时又用作 OTP 单元 40 的下电极。由于在互连结构中，导线通常由不同部分组成；例如，对于铜引线，其一般由扩散阻挡层和铜金属（或铜金属合金）组成，对于钨栓塞，其一般由扩散阻挡层和钨金属（或钨金属合金）组成；因此，其可以在此用作第一金属层 431 和第二金属层 433（第二金属层 433 也可能为金属化合物层）。OTP 单元 40 还包括用于构图形成第一金属层 431 和第二金属层 433 的第一介质层 493 和用于构图形成第一金属氧化物层 451 和第二金属氧化物层 453 的第二介质层 495。通过在第二介质层 495 上开孔同时暴露部分第一金属 431 和第二金属层 433，从而便于在同一条件下氧化生成第一金属氧化物层 451 和第二金属氧化物层 453。上电极 47 可以为互连结构中通孔（Via）中的金属，也可以为另外单独形成上电极，例如，沉积金属在第二介质层 495 的孔洞中，然后通过化学机械研磨（CMP）工艺步骤形成上电极 47。

具体地，OTP 单元 40 形成于铜互连后端结构的铜引线上时，第一金属层 431 为用于形成铜引线的铜金属或者铜金属合金，其可以为电镀形成的铜金属；第二金属层 433 为扩散阻挡层，其一般用于防止铜金属向第一介质层 493 中扩散，其具体可以为 TaN/Ta、TiN/Ti、Ru/TaN 等复合层材料。当扩散阻挡层和铜金属在同一氧化条件下氧化时，分别被氟化形成第二金属氧化物层 453 和第一金属氧化物层 451。在该实施例中，由于氧化速率的差异，第二金属氧化物层 453 和第一金属氧化物层 451 的厚度是不相同的，例如，扩散阻挡层所氧化形成的第二金属氧化物层 453 可以为 Ta_2O_5 、 TiO_x （ $K < x \leq 3$ ）、RuO 等，也或者为以上氧化物材料的混合物，其厚度例如可以为 5nm，铜金属氧化形成的第一金属氧化物层可以为 Cu_xO （ $K < x < 2$ ），其厚度例如可以为 8nm。因此，在二者的相邻接区域 450 易被击穿，有效降低了编程电压，并将 OTP 单元 40 集成在铜互连后端结构中。该 OTP 单元的制备工艺也基本与铜互连后端制备工艺兼容，因此，OTP 单元的制备成本也低。同时，OTP 单元 40 也可以形成于不同层的铜引线

上，从而易于实现 OTP 单元的三维堆叠制造，有利于实现高密度化。

另外，OTP 单元 40 形成于铜互连后端结构的铜引线上时，第一介质层 493 为互连介质层，第二介质层 495 为盖帽层层。

具体地，OTP 单元 40 还可以形成于铜互连后端结构的钨栓塞上。
5 此时，第一金属层 431 为钨金属，其可以为溅射形成的钨金属；第二金属层 433 为扩散阻挡层，其一般用于增强钨金属和第一介质层 493 的粘附性，其具体可以为 TaN/Ta、TiN/Ti、Ru/TaN 等复合层材料。
OTP 单元 40 形成于铜互连后端结构的钨栓塞上时，第一介质层 493 为 PMD 层，互第二介质层 495 为盖帽层。同样地，当扩散阻挡层和
10 钨金属在同一氧化条件下氧化时，分别被氧化形成第二金属氧化物层 453 和第一金属氧化物层 451。

具体地，OTP 单元 40 还可以形成于铜互连后端结构的通孔上。
此时，第一金属层 431 为用于形成通孔的铜金属，其可以为电镀形成的铜金属；第二金属层 433 为扩散阻挡层，其一般用于防止铜金属向
15 第一介质层 493 中扩散，其具体可以为 TaN/Ta、TiN/Ti、Ru/TaN 等复合层材料。同样地，当扩散阻挡层和铜金属在同一氧化条件下氧化时，分别被氧化形成第二金属氧化物层 453 和第一金属氧化物层 451。

具体地，OTP 单元 40 还可以形成于铝互连后端结构的钨栓塞上，
在此，各种具体情况不再一一详细列举，本领域技术人员在了解本发
20 明的思想后，将可能利用各种互连结构中两种金属材料的差异特性来氧化形成第一金属氧化物层和第二金属氧化物层。

图 5 所示为本发明图 4 所示实施例的 OTP 单元集成于铜互连后端结构的铜引线上的结构示意图。如图 5 所示，该图中示意性地给出了
25 将 OTP 单元 40 集成于第一层铜引线上，通过对第一层铜引线的扩散阻挡层 433 和铜金属层 431 同时氧化，形成用作存储介质的金属氧化物层 453 和 451，同样，金属氧化物层 451 和 453 之间的相邻接区域 450 为编程区域。需要说明的是，图 5 中示意了部分铜引线上形成了 OTP 单元、部分铜引线上未形成 OTP 单元的情形。

图 6 所示为本发明图 4 所示实施例的 OTP 单元集成于铝互连后端结构的钨栓塞上的结构示意图。如图 6 所示，该图中示意性地给出了
30 将 OTP 单元 40 集成于钨栓塞上、第一层铝引线之下的情形，通过对钨栓塞的扩散阻挡层 433 和钨金属层 431 同时氧化，形成用作存储介

质的金属氧化层 451 和 453，同样，金属氧化层 451 和 453 之间的相邻接区域 450 为编程区域。需要说明的是，图 6 中示意了部分钨栓塞上形成了 OTP 单元、部分钨栓塞上未形成 OTP 单元的情形。

5 以下对该发明的 OTP 单元的制备方法作说明。在该实施例中，以图 4 所示实施例的 OTP 单元的制备方法进行说明。

图 7 至图 10 所示为制备图 4 所示 OTP 单元的方法过程中的结构变化示意图。以 OTP 单元 40 集成于铜互连后端结构的铜引线上为例，结合图 7 至图 10 说明 OTP 单元 40 的基本制备过程。

步骤 1，构图形成铜互连后端结构的某一层铜引线。

10 在该步骤中，如图 7 所示，通过 CMP、并沉积覆盖盖帽层 495（也即第二介质层）后，铜引线已经形成，需要说明的是，该实施例中，只是示意性地给出了铜互连后端结构的局部示意图。具体的，铜引线所在的层数不是限制性的。铜引线的扩散阻挡层为第二金属层 433、铜金属层为第一金属层 431，铜引线同时还用作 OTP 单元的下电极，
15 因此，该步骤中，可以理解为形成了 OTP 单元的下电极。

进一步，步骤 2，构图打开铜引线上的盖帽层以同时暴露第一金属层和第二金属层。具体地，可以将第一金属层 431、第二金属层 433 部分暴露，也可以将第一金属层 431、第二金属层 433 全部暴露，本实施例中采用部分暴露。

20 在该步骤中，如图 8 所示，通过光刻工艺构图，刻蚀盖帽层 495，在盖帽层 495 上形成孔 4951，孔 4951 暴露了部分第一金属层 431 和第二金属层 433；为同时氧化第一金属层 431 和第二金属层 433 做好准备。在该步骤中，可以设计孔 4951 的尺寸及形状，以决定 OTP 单元的尺寸及形状。在该实施例中，孔 4951 暴露了图 8 中所示铜引线的左边的局部区域，但是这不是限制性，也可以同时暴露图 8 铜引线
25 左边和右边的区域。只要同时暴露了第一金属层 431 和第二金属层 433 即可。

进一步，步骤 3，对第一金属层和第二金属层同时氧化以形成第一金属氧化层和第二金属氧化层，

30 在该步骤中，如图 9 所示，铜引线中的扩散阻挡层（第二金属层 433）和铜金属层（第一金属层 431）在同一氧化条件下氧化，在该实施例中，同一氧化条件例如可以为：热氧化、等离子氧化等，但是具

体氧化条件不是限制性的，本领域技术人员可以根据第一金属层和第二金属层的材料性质、需要形成的氧化层的厚度等因素来选择氧化条件。在该实施例中，所形成的第一金属氧化层 451 和第二金属氧化层 453 分别为 Cu_xO ($1 < x < 2$) 和 $TaO_x/TaON$ ($K \chi \leq 3$)，第一金属氧化层 451 和第二金属氧化层 453 的相邻接区域 450 即为编程区。第一金属氧化层 451 或第二金属氧化层 453 的厚度尽量小于盖帽层的厚度，这样孔中还可以填充金属材料以形成上电极。

进一步，步骤 4，构图形成上电极。

在该步骤中，如图 10 所示，沉积上电极金属材料，然后 CMP 平坦化，从而在孔 495 1 中形成了上电极 47。或者也可以利用光刻刻蚀的方法，形成上电极 47。

至此，图 4 所示的 OTP 单元已经形成，在铜引线上形成 OTP 单元后可以继续进行铜互连后端的其它工艺，

本发明进一步提供了包括以上所述的 OTP 单元的 OTP 存储器。

图 11 所示为按照本发明提供的 OTP 实施例的结构示意图。图 11 中只是示意性地说明了 OTP 的主要组成部分，该 OTP 还可以包括其它许多公知的元件，例如灵敏放大器、行译码器、列译码器等等。如图 11 所示，OTP 600 包括 OTP 单元阵列 601、列译码器 602、行译码器 603、地址锁存器 604、控制逻辑 605、读出放大器 606、写驱动电路 607 和输入/输出缓冲器 608。其中，OTP 单元阵列 601 是由若干个以上所述的 OTP 单元按行和列的形式排列形成，每个 OTP 单元形成在字线和位线的交叉点之间，例如，OTP 单元的下电极与字线相连接、OTP 的上电极与位线相连接，当然，也可以为 OTP 单元的下电极与位线相连接、OTP 的上电极与字线相连接。

在读写 OTP 600 时，外界输入的地址信号锁存在地址锁存器 604 中，行地址信号输入到与地址锁存器 604 相连接的行译码器 603 中，列地址信号输入到与地址锁存器 604 相连接的列译码器 602 中，列译码器 602 和行译码器 603 的输出分别选中 OTP 单元阵列 601 中相应的一行和一列。在进行写入存储器操作时，外界的数据信号通过输入/输出缓冲器 608 输入到写驱动电路 607 中，写驱动电路 607 根据输入的数据生成相应的写电压或写电流（即图 2 所示的编程电信号）到 OTP 单元阵列 601 中，进行写入操作（即 Reset 操作）；在进行读取

- 操作时，灵敏放大器 606 施加一定的读信号到 OTP 单元阵列 601 中，根据存储单元不同的状态读出相应的数据信号，数据信号通过输入输出缓冲器 608 输出至外界。控制逻辑 605 控制着列译码器 602、行译码器 603、地址锁存器 604、灵敏放大器 606、写驱动电路 607 和输入输出缓冲器 608 这些模块的时序，从而使得整个存储器 600 正常工作。需要指出的是存储器 600 只是说明性的，因为必要时可能使用许多其它本领域技术人员所公知技术来对存储阵列进行寻址、将数据输入或输出存储阵列提供存储阵列所需要的各种工作电压等，

- 以上例子主要说明了本发明的 OTP 单元、其制备方法以及 OTP。
- 10 尽管只对其中一些本发明的实施方式进行了描述，但是本领域普通技术人员应当了解，本发明可以在不偏离其主旨与范围内以许多其它的形式实施。因此，所展示的例子与实施方式被视为示意性的而非限制性的，在不脱离如所附各权利要求所定义的本发明精神及范围的情况下，本发明可能涵盖各种的修改与替换。

权 利 要 求

1. 一种一次可编程存储单元，包括下电极、上电极以及置于上电极和下电极之间的存储介质层，其特征在于，所述存储介质层包括：
5 第一金属氧化物层，其通过对第一金属或金属化合物层氧化形成；以及
第二金属氧化物层，其通过对第二金属或金属化合物层氧化形成；
10 其中，所述第一金属氧化物层和所述第二金属氧化物层之间形成用于编程的相邻接区域。
2. 如权利要求 1 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述下电极为所述第一金属或金属化合物层与所述第二金属或金属化合物层所组成。
- 15 3. 如权利要求 1 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述第一金属氧化物层的厚度不等于所述第二金属氧化物层的厚度。
4. 如权利要求 1 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述一次可编程存储单元集成于集成电路的后端结构中。
5. 如权利要求 4 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述
20 后端结构为铜互连后端结构或铝互连后端结构。
6. 如权利要求 5 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述一次可编程存储单元形成于所述铜互连后端结构的铜引线或通孔之上；所述第一金属或金属化合物层为所述铜引线的扩散阻挡层，所述第二金属或金属化合物层为所述铜引线的铜金属或者铜金属合金，
- 25 7. 如权利要求 5 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述一次可编程存储单元形成于所述铜互连后端结构或铝互连后端结构的钨栓塞之上，所述第一金属或金属化合物层为所述钨栓塞的扩散阻挡层，所述第二金属或金属化合物层为所述钨栓塞的钨金属或者钨金属合金。
- 30 8. 如权利要求 6 或 7 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述扩散阻挡层为 TaN/Ta、TiN/Ti 或 Ru/TaN 的复合层，所述第二金属氧化物层为 Ta_2O_5 、TiOx 或者 RuO_x，其中， $1 < x < 3$ 。

9. 如权利要求 6 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述一次可编程存储单元形成于所述铜互连后端结构的不同层的铜引线之上。

5 10. 如权利要求 5 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述一次可编程存储单元形成于所述铝互连后端结构的钨栓塞之上；所述第一金属或金属化合物层为所述钨栓塞的扩散阻挡层，所述第二金属或金属化合物层为所述钨栓塞的钨金属或者钨金属合金。

11. 如权利要求 1 所述的一次可编程存储单元，其特征在于，所述第一金属氧化物层和第二金属氧化物层基本位于同一层。

10 12. 一种制备如权利要求 1 所述一次可编程存储单元的方法，其特征在于，通过氧化位于同一层的第一金属或金属化合物层以及第二金属或金属化合物层，将所述第一金属或金属化合物层部分地或全部地氧化形成第一金属氧化物层，将所述第二金属或金属化合物层部分地或全部地氧化形成第二金属氧化物层；

15 其中，所述第一金属氧化物层和所述第二金属氧化物层之间形成用于编程的相邻接区域，

13. 一种制备如权利要求 1 所述一次可编程存储单元的方法，其特征在于，包括以下步骤：

20 构图形成第一金属或金属化合物层以及第二金属或金属化合物层；

在所迷第一金属或金属化合物层以及所述第二金属或金属化合物层上覆盖介质层；

构图打开所述介质层以同时暴露所述迷第一金属或金属化合物层以及所述第二金属或金属化合物层；

25 氧化所述第一金属或金属化合物层以及所述第二金属或金属化合物层以分别形成相邻接的第一金属氧化层和第二金属氧化层；以及在所述第一金属氧化层和第二金属氧化层上形成上电极。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述方法集成于铜互连后端结构的制备工艺过程中，所述第一金属或金属化合物层以及
30 第二金属或金属化合物层形成所述一次可编程存储单元的下电极，

15. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述氧化步骤中，所述迷第一金属或金属化合物层以及所述第二金属或金属化合物层在

同一氧化条件下同时氧化。

16. 一种一次可编程存储器，其特征在于，包括：一次可编程存储单元阵列，所述一次可编程存储单元阵列包括按行和列排列的多个如权利要求 1 所述的可编程存储单元。

5 17. 如权利要求 16 所述的一次可编程存储器，其特征在于，还包括：

与所述一次可编程存储单元阵列相连接的行译码器；

与所述一次可编程存储单元阵列相连接的列译码器；

地址锁存模块；

10 写驱动模块；

灵敏放大器；

输入/输出缓冲器；以及

逻辑控制模块。

1/8

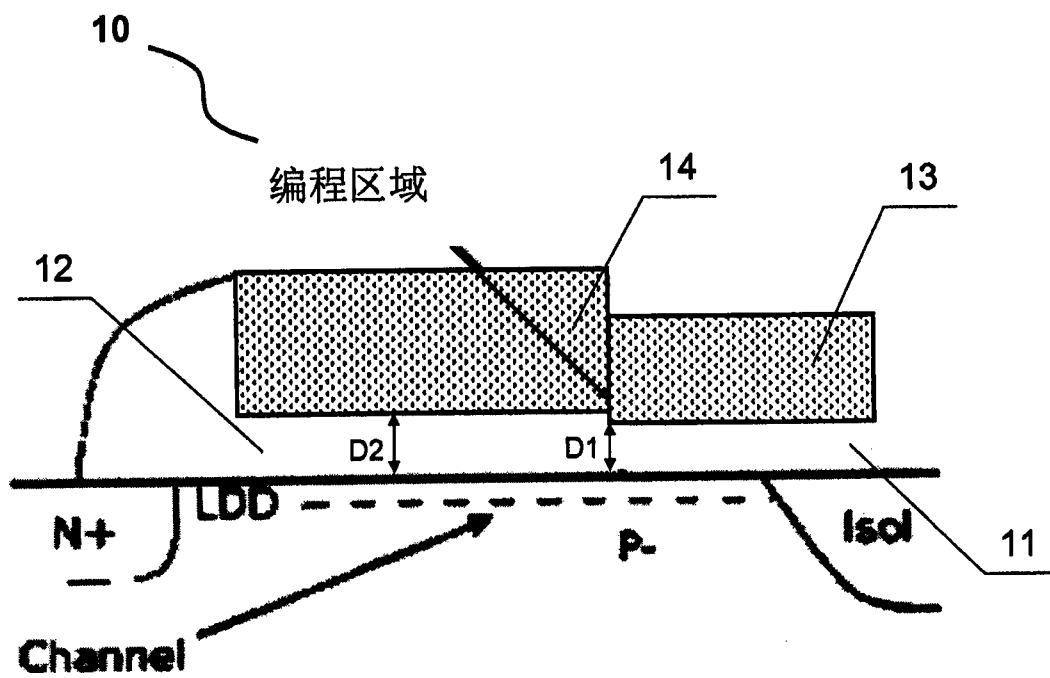


图 1

2/8

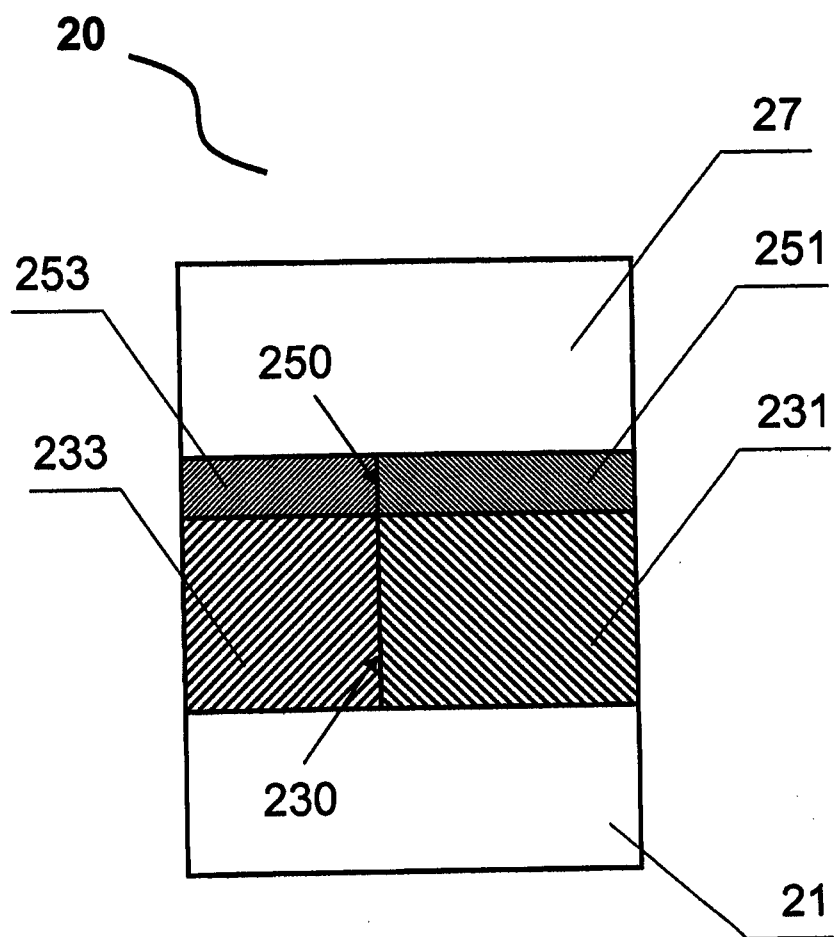


图 2

3/8

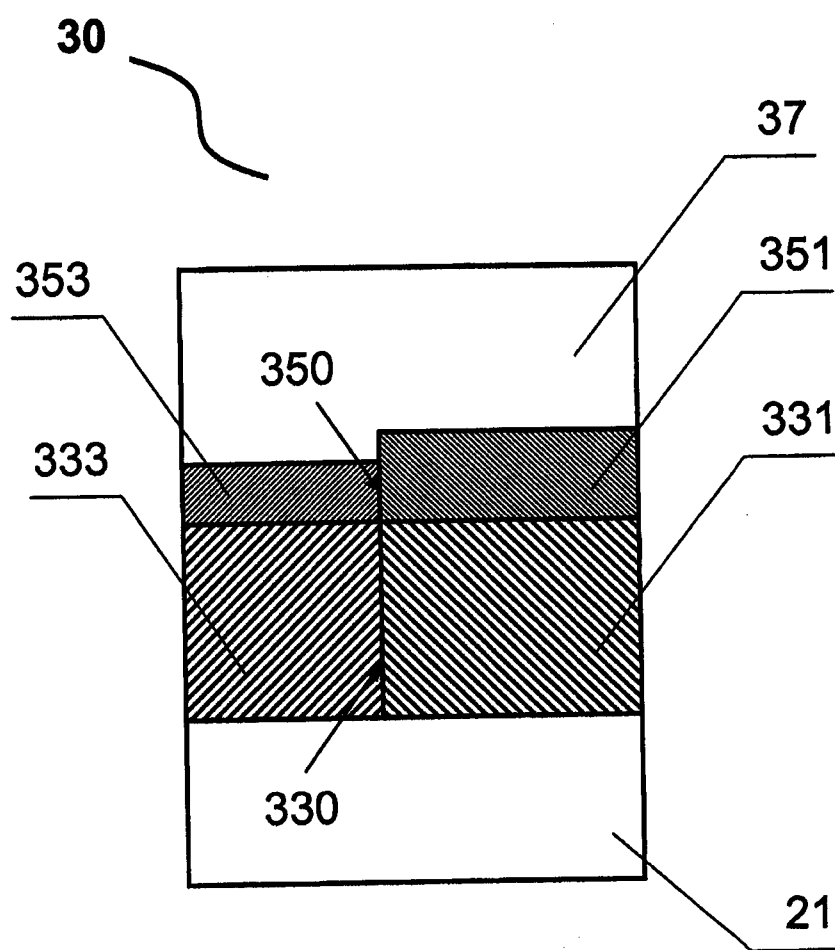


图 3

4/8

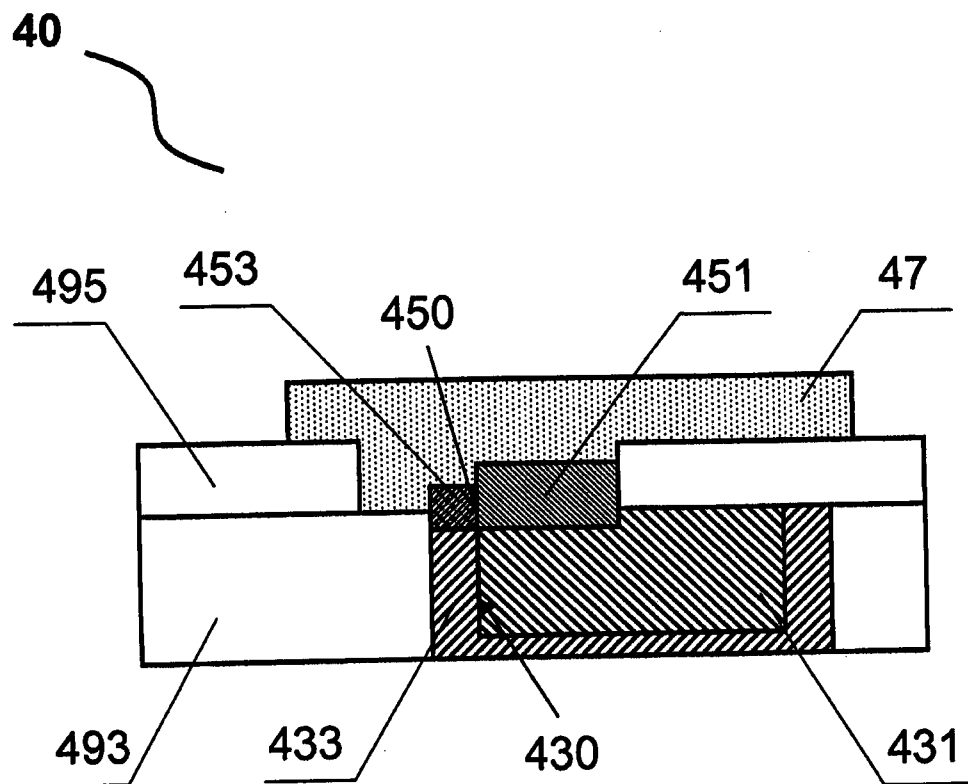


图 4

5/8

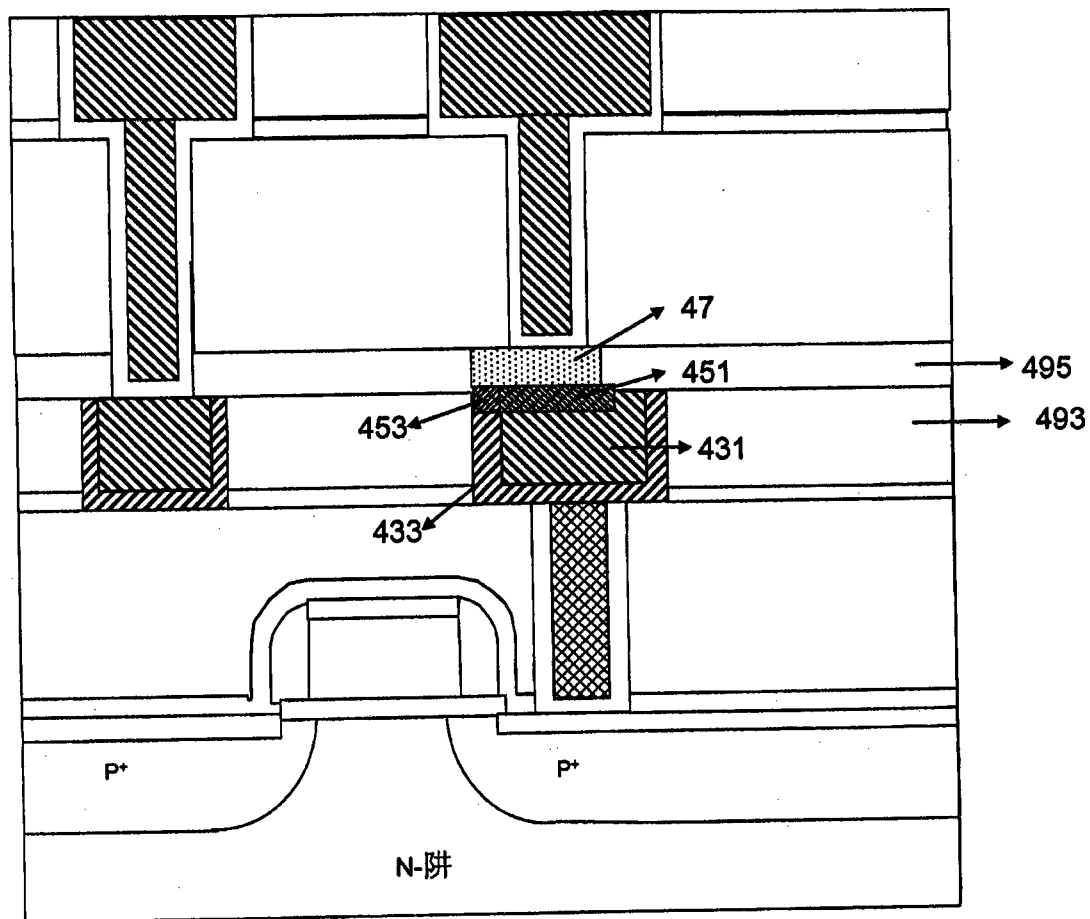


图 5

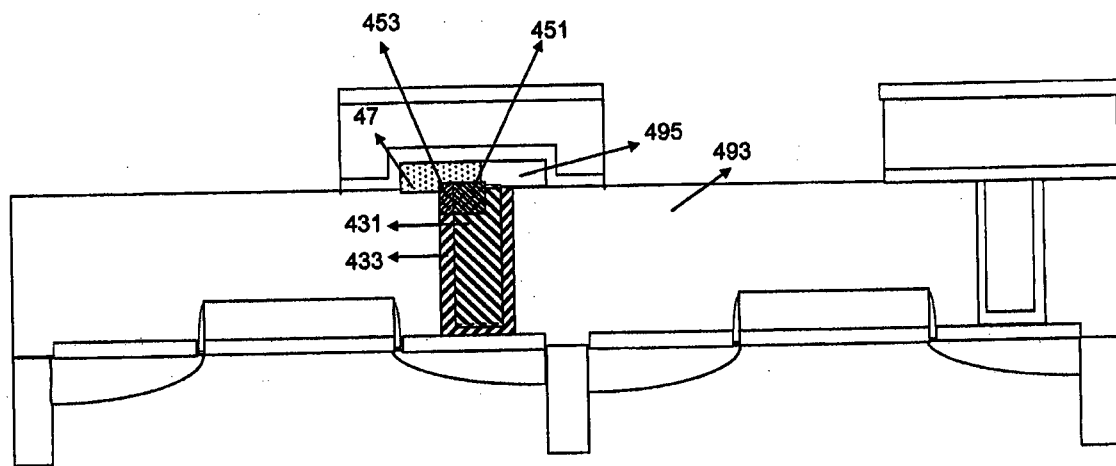


图 6

6/8

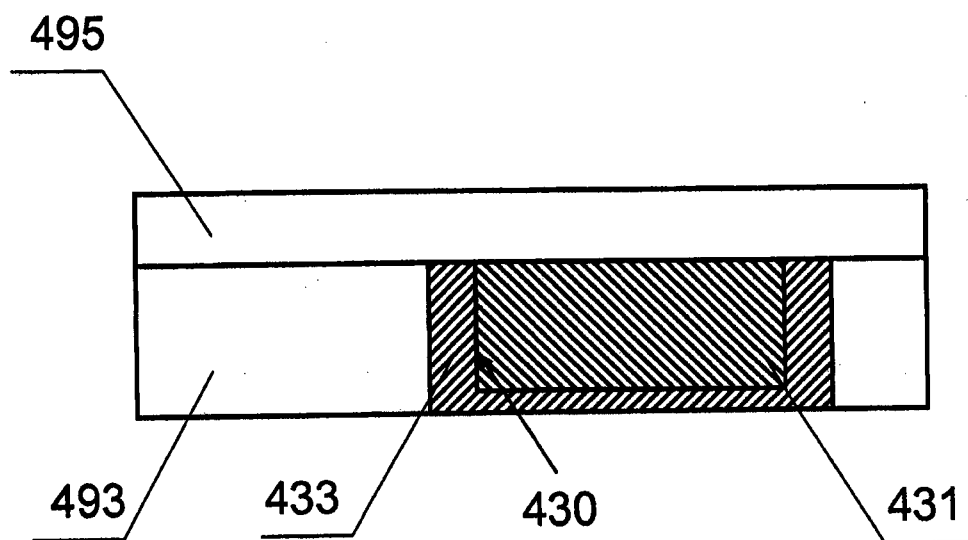


图 7

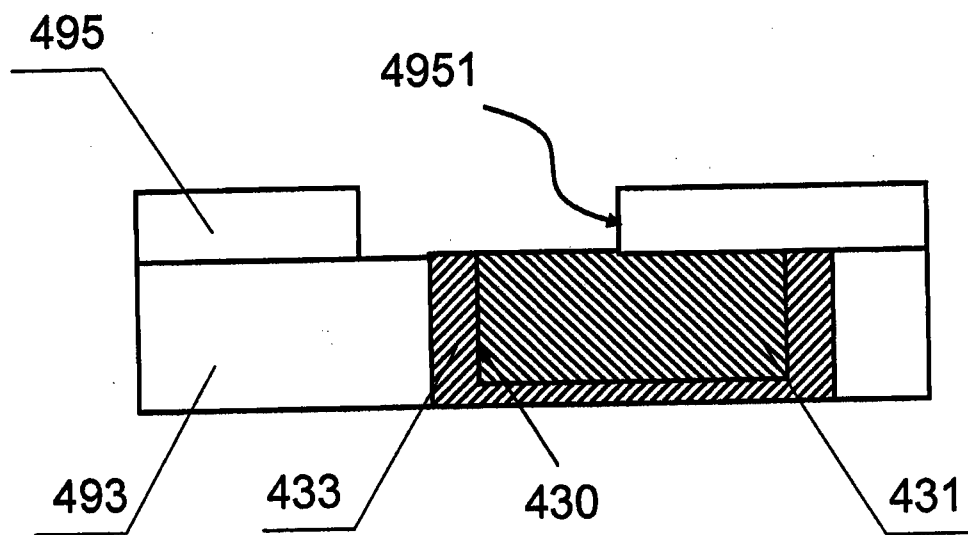


图 8

7/8

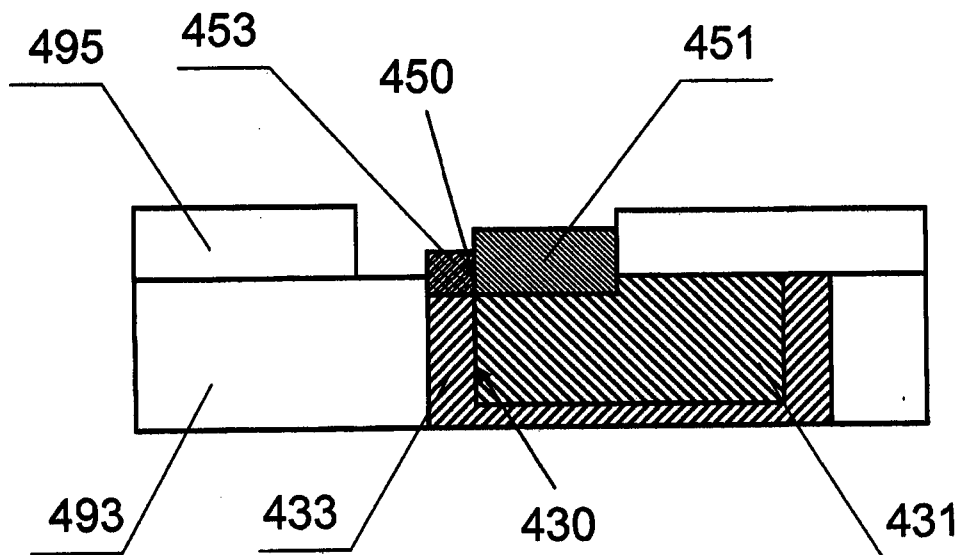


图 9

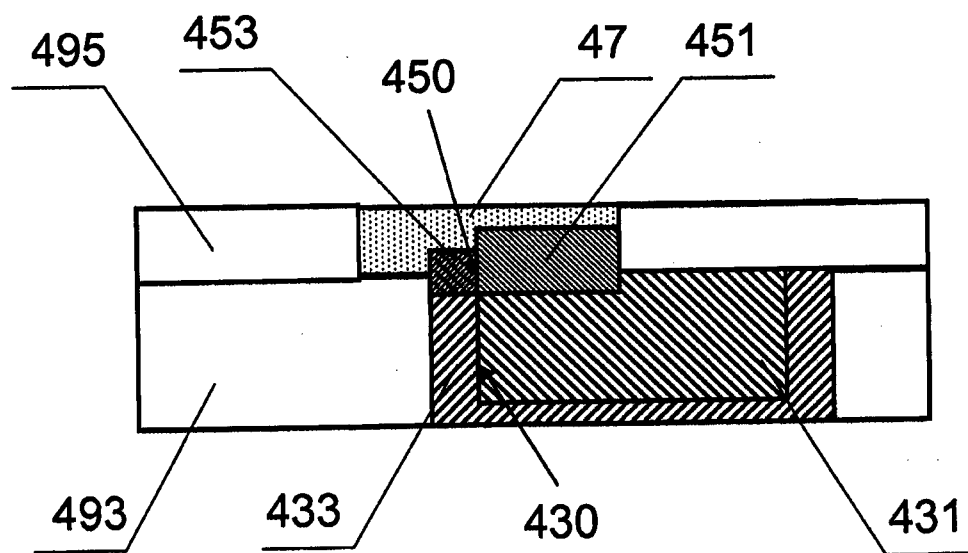


图 10

8/8

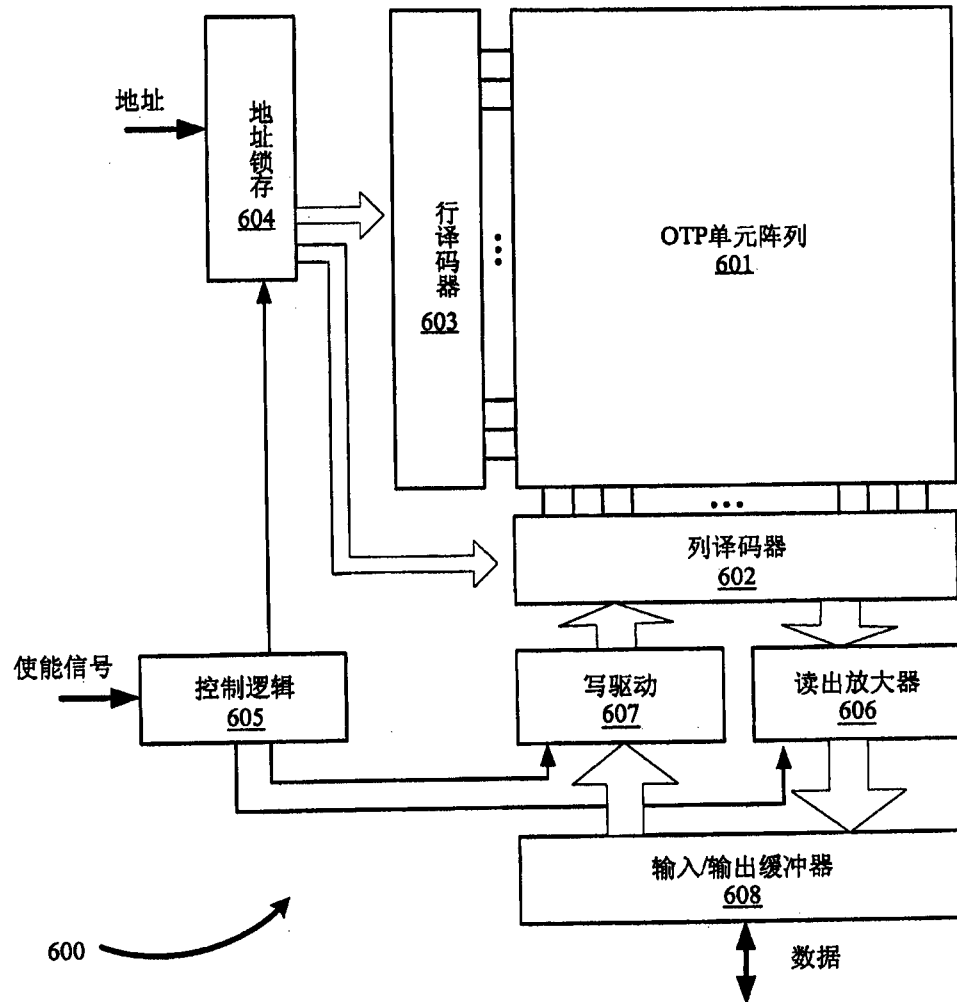


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application Number

PCT/CN2011/001161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01L, G11C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CNPAT: one time programmable, non volatile, electrode, upper, lower, top, bottom, metal oxide, storage medium, OTP.

c. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claims
Y	CN101231970A (PUD AN UNIVERSITY) 30 July 2008 (30.07.2008) Line 15 of Page 4 to Line 13 of Page 9 in the description and Figures 4 to 19	1,3-5,16-17
Y	US2004/0108539A1(KIM) 10 June 2004 (10.06.2004) Paragraph (0022) to Paragraph (0050) in the description and Figures 2 to 7B	1,3-5,16-17
A	CN101097778A (PUD AN UNIVERSITY) 2 January 2008 (02.01.2008). See the whole document.	1-17
A	CN101621035A (SEMICONDUCTOR MANUFACTURING INTERNATIONAL CORPORATION (Shanghai)) 6 January 2010 (06.01.2010). See the whole document.	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ , X See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the prior art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2011 (26.09.2011)

Date of mailing of the international search report

20 October 2011 (20.10.2011)

Name and mailing address of the ISA

The State Intellectual Property Office, the P.R. China
6 Xitucheng Rd, Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088

Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer

WANG, Lei

Telephone No. (86-10)62411577

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application Number

Information on patent family members

PCT/CN2011 161

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101231970A	30.07.2008	None	
US2004/0108539A1	10.06.2004	JP2004 193606 A	08.07.2004
		KR20040049495A	12.06.2004
		KR100481870B	11.04.2005
		US7084452B2	01.08.2006
		JP4642344B2	02.03.2011
CN10 1097778 A	02.01.2008	None	
CN101621035A	06.01.2010	US20 1000 1270 A I	07.01.2010
		US7892904B2	22.02.2011

Continuation of Page 2 : A . CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L27/112(2006.01)i

H01L21/8246(2006.01)i

G I IC17/16(2006.01)i

G I IC17/18(2006.01)i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01L , G 11C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))

WPI,EPODOC,CNKI,CNPAT: 一次可编程,非易失,电极,上,下,顶,底,金属氧化物,存储介质

OTP, one time programmable,non volatile,electrode,upper,lower,top,bottom,metal oxide, storage medium

C. 相关文件

类 型 *	引用文件,必要时,指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101231970A (复旦大学)30.7 月 2008(30.07.2008) 说明书第 4 页第 15 行-第 9 页第 13 行,附图 4-19	1,3-5, 16-17
Y	US2004/0108539A1(KIM)10.6 月 2004(10.06.2004) 说明书第 (0022) 段-第 (0050) 段,附图 2-7B	1,3-5,16-17
A	CN101097778A (复旦大学)02.1 月 2008(02.01 .2008)全文	1-17
A	CN101621035A (中芯国际集成电路制造(上海)有限公司) 06.1 月 2010(06.0 1.20 10)全文	1-17



其余文件在 C 栏的续页中列出。

b3

见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的 3/4 或 3/4 后公布的 E 先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件,或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

26.9 月 2011(26.09.2011)

国际检索报告邮寄日期

20.10 月 2011 (20.10.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

王 幕

电话号码: (86-10) 62411577

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/001161

检索报告中引用的 专利文件	公布 日期	同族 专利	公布 日期
CN10123 1970A	30.07.2008	无	
US2004/0108539A1	10.06.2004	JP2004193606A	08.07.2004
		KR20040049495A	12.06.2004
		KR10048 1870B	11.04.2005
		US7084452B2	01.08.2006
		JP4642344B2	02.03.201 1
CN101097778A	02.01.2008	无	
CN101621035A	06.01.2010	US2010001270A1	07.01.2010
		US7892904B2	22.02.201 1

续第 2 页 A.主题 的分类

H01L27/1 12(2006.01)i

H01L21/8246(2006.01)i

G I IC17/16(2006.01)i

G I IC17/18(2006.01)i