

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 45/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710039648.X

[43] 公开日 2007年10月10日

[11] 公开号 CN 101051670A

[22] 申请日 2007.4.19

[21] 申请号 200710039648.X

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 林殷茵 傅秀峰 陈邦明

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆飞 盛志范

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

以 Cu_xO 为存储介质的 RRAM 避免 forming 现象的制备方法

[57] 摘要

本发明属于微电子技术领域，具体为一种以 Cu_xO 作为存储介质的 RRAM 避免 forming 现象的制备方法，本发明方法是在按常规工艺制备以 Cu_xO 作为存储介质的 RRAM 过程中，在存储介质 Cu_xO 薄膜完成以后，将其与含有羟胺成分的稳定溶液接触，处理 10 ~ 30 分钟，将薄膜中的 CuO 成分还原成 Cu_2O ，从而可以在器件使用前不再需要用一个高于正常操作电压的电压激活过程，即避免了 forming 现象。

1、一种以 Cu_xO 为存储介质的 RRAM 避免 forming 现象的制备方法,其特征在于按常规工艺进行 RRAM 的制备,在存储介质 Cu_xO 薄膜制备完毕后,将该 Cu_xO 薄膜与可还原 CuO 的含羟胺成分的稳定溶液接触,处理 10~30 分钟,将薄膜中含有的 CuO 还原为 Cu_2O ,然后继续按常规工艺进行 RRAM 的后续制备步骤。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述稳定溶液中所用的稳定剂为化合物环己二胺四乙酸,或硫胺的盐酸盐,或其混合物,该化合物的用量以羟胺溶液的重量计是 1~1000 ppm.

3、根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于所述环己二胺四乙酸是反-1,2-环己二胺-N,N,N',N'-四乙酸.

4、根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述稳定溶液中所用的稳定剂为:二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、亚乙基双(氧亚乙基次氨基)四乙酸、1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,4,8,11-四乙酸、4,5-二羟基-1,3-苯二磺酸、4,7-二羟基-1,10-菲咯啉、2-巯基烟酸、胱氨酸、2,3-二羟基苯甲酸或硫代水杨酸,或者为上述化合物的任何混合物,稳定剂加入量为该溶液总重量的 0.005%~0.1%.

5、根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述稳定溶液采用工业界常用的湿法去除刻蚀后残留物的 EKC265 溶液:链烷醇胺、苯磷二酚和羟胺的水溶液.

6、根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述稳定溶液采用湿法去除刻蚀后残留物的溶液,按重量百分比的配比为:30%的羟胺,25%的 2-氨基-2-乙氧基乙醇,5%的 1,2-二氢苯,40%的水。

7、根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于所述稳定溶液采用双大马士革铜互连工艺中湿法去除刻蚀后残留物的溶液:维生素 B 化合物、有机溶剂和羟胺的水溶液。

以 Cu_xO 为存储介质的 RRAM 避免 forming 现象的制备方法

发明领域

本发明属微电子技术领域，具体涉及一种采用 Cu_xO 作为存储介质的 RRAM 的避免 forming 现象的方法。

发明背景

存储器在半导体市场中占有重要的地位，由于便携式电子设备的不断普及，不挥发存储器在整个存储器市场中的份额也越来越大，其中 90% 以上的份额被 FLASH 占据。但是由于存储电荷的要求，FLASH 的浮栅不能随技术发展无限制减薄，有报道预测 FLASH 技术的极限在 32nm 左右，这就迫使人们寻找性能更为优越的下一代不挥发存储器。最近电阻随机可存取存储器件 (RRAM, resistive random access memory) 因为其高密度、低成本、可突破技术发展限制的特点引起高度关注，所使用的材料有相变材料、掺杂的 SrZrO_3 、铁电材料 PbZrTiO_3 、铁磁材料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 、二元金属氧化物材料、有机材料等。其中， Cu_xO ($1 < x \leq 2$) 作为二元金属氧化物中的一种，其存储特性已经为实验所证明。

采用一般生长工艺获得的 Cu_xO 薄膜中一般都会含有 CuO 成分，这使得器件电阻第一次发生转变的时候 (从高阻到低阻)，需要采用一个高于存储器正常操作电压的电压进行激活，然后才可以进入正常的存储工作状态，这过程称为 forming 现象。

发明内容

本发明的目的在于提出一种以 Cu_xO 作为存储介质的 RRAM 可以避免 forming 现象的制备方法。

本发明方法的步骤是，按常规工艺进行 RRAM 的制备，在存储介质 Cu_xO 薄膜制备完毕后，将其与可还原 CuO 的含羟胺成分的稳定溶液接触，例如浸没在溶液中或将溶液喷涂在薄膜表面，处理时间 10~30 分钟，将薄膜中含有的成分 CuO 还原为 Cu_2O ，或者说将 Cu_2^+ 还原为 Cu^+ ，然后继续按照常规工艺进行 RRAM 的后续制备步骤。

这里所说的溶液是含有羟胺成份的溶液，它可以选择性的还原 CuO 为 Cu_2O ，而不对 Cu_2O 产生影响，其反应式为：



上述溶液中羟胺以游离碱形式存在于溶液中。可用任何常规的方法制备羟胺水溶液，例如可将碱 (如氢氧化钠或者氢氧化钾水) 溶液加入羟胺盐 (如硫酸羟胺或者盐酸羟胺)，得到中性或者碱性的羟胺溶液。

羟胺溶液由于其固有的不稳定性，本发明在羟胺溶液中加入稳定剂使之稳定。

本发明中稳定剂可以是化合物环己二胺四乙酸,或硫胺的盐酸盐,或其混合物^[1]。环己二胺四乙酸和硫胺的盐酸盐都可以有效地稳定羟胺水溶液,结合使用是极好的羟胺稳定剂。该化合物的用量以羟胺溶液的重量计是 1~1000 ppm。

本发明中羟胺溶液也可以采用其他稳定剂,稳定剂可以选自二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、亚乙基双(氧亚乙基次氨基)四乙酸、1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,4,8,11-四乙酸、4,5-二羟基-1,3-苯二磺酸、4,7-二羟基-1,10-菲咯啉、2-巯基烟酸、胱氨酸、2,3-二羟基苯甲酸或硫代水杨酸,或者上述化合物的任何混合物^[2],可以选定以上至少一种稳定剂加入羟胺的水溶液,得到稳定的羟胺溶液。这种稳定剂在该溶液中的加入量该溶液为总重量的 0.005%~0.1%。

本发明中羟胺溶液也可以用工业界常用的湿法去除刻蚀后残留物的溶液 EKC265:链烷醇胺、苯磷二酚和羟胺的水溶液^[3],也可以采用其他湿法去除刻蚀后残留物的溶液,如: 30%重量比的羟胺, 25%重量比的 2-氨基-2-乙氧基乙醇, 5%重量比 1,2-二氢苯, 40%重量比的水^[4]。也可以采用双大马士革铜互连工艺中湿法去除刻蚀后残留物的溶液,其配方为:维生素 B 化合物,有机溶剂和羟胺的水溶液^[5]。

本发明中 Cu_xO 进行处理的方法可与 RRAM 工艺集成,存储介质 Cu_xO 位于通孔正下部的情况可与双大马士革工艺集成, Cu_xO 位于通孔上方的情况可与大马士革工艺集成。 Cu_xO 采用等离子氧化技术制备。即在 Cu_xO 存储介质制备完成后,将晶圆与还原溶液接触,例如将晶圆浸没在溶液中或将溶液喷涂在晶圆表面;还原过程结束后,再进一步进行以下的 RRAM 制备步骤。

由本发明制备的 RRAM 器件,由于 CuO 还原为 Cu_2O ,经验证不需要采用高于存储器正常操作电压的电压激活过程,即可进入正常的存储器工作状态,即避免了 forming 现象。

附图说明

图 1 是本发明中的基于 Cu_xO 存储介质的 RRAM 器件存储单元结构,作为存储介质的 Cu_xO 位于通孔正下部。

图 2 也是本发明中的基于 Cu_xO 存储介质的 RRAM 器件存储单元结构,作为存储介质的 Cu_xO 位于通孔上方。

图中标号: 191a 为下介质层, 191b 为绝缘介质层, 191c 为另一绝缘介质层, 199 为扩散阻挡层, 193+为容纳上层铜引线的沟槽, 193-为容纳下层铜引线的沟槽, 197 为通孔, 304 为 Cu_xO 存储介质, 195a 为盖帽层, 195b 为刻蚀终止层, 198 为下栓塞。

具体实施方式

图 1 和图 2 是根据本发明的一个实施例的剖面图。图 1 是 Cu_xO 存储介质 304 在通孔 197 的正下方，图 2 是 Cu_xO 存储介质 304 在通孔 197 的正上方。其中下介质层 191a 在半导体衬底(以下简称衬底)上形成，下栓塞 198 是通过在 191a 上构图然后刻蚀直至贯穿 191a、暴露出衬底的预定区域，下介质层 191a 可以是掺杂的氧化硅层，例如掺杂磷或硼的氧化硅 (BPSG) 或是掺磷的氧化硅 (PSG)。

下栓塞 198 可以是导电材料，例如 W，重掺杂的多晶硅，含 N 的导电材料，如 TiN。

在下层铜引线上方的平面上自下而上依次覆盖了盖帽层 195a、绝缘介质层 191b、刻蚀终止层 195b、绝缘介质层 191c。通孔 197 贯通盖帽层 195a、绝缘介质层 191b、刻蚀终止层 195b，容纳上层铜引线的沟槽 193+贯通绝缘介质层 191c。

在通孔 197 的正下方或正上方是 Cu_xO 存储介质 304。

在通孔 197 和沟槽 193+的侧壁上覆盖了扩散阻挡层 199。

Cu_xO 存储介质 304 经过本发明中含有羟胺的溶液处理后,表面的 CuO 层被还原为 Cu_2O , 从而使得器件不需要 forming 过程。

扩散阻挡层 199 是对 Cu 向介质层的扩散有阻挡作用的导电材料，可以是 TaN、Ta/TaN 复合层或是 Ti/TiN 复合层。

接下来，将解释本发明的某些实施例中具体的工艺过程。

参考图 1，在衬底上形成下介质层 191a，191a 可以是掺杂的氧化硅层，例如掺杂磷或硼的氧化硅 (BPSG) 或是掺磷的氧化硅 (PSG)，可以采用化学气相沉积并配合表面平坦化的方法制备。在形成下介质层 191a 之前，可以在衬底的预定区域形成杂质扩散区。在下介质层的预定区域构图，以形成可以暴露出衬底预定区域的通孔的图形，采用常规的各向异性刻蚀工艺贯通下介质层形成通孔，暴露出衬底的预定区域。然后在通孔中形成下栓塞 198。在绝缘介质层 191a 的预定区域构图，形成容纳下层铜引线的沟槽的图形，然后采用刻蚀工艺形成沟槽 193-。

接下来在沟槽 193-侧壁上沉积扩散阻挡层，扩散阻挡层可以是 TaN、Ta/TaN 复合层或是 Ti/TiN 复合层,接下来在沟槽中沉积 Cu 形成下层铜引线。首先采用物理溅射沉积的方法在扩散阻挡层上沉积一层铜薄作为籽晶，然后采用电化学沉积(ECP)的方法在沟槽中填充铜，然后退火使铜的晶粒充分长大。然后采用化学机械抛光的方法磨除表面上多余的铜和阻挡层材料，形成下层铜引线。然后在表面上沉积盖帽层 195a，在盖帽层 195a 上方依次形成绝缘介质层 191b、刻蚀终止层 195b、绝缘介质层 191c,然后贯通刻蚀形成通孔 197 的图形，接下来再次在表面预定区域构图，形成沟槽 193+的图形，贯通刻蚀形成沟槽 193+。贯通采用常规的各向异性干法刻蚀。

接下来清洗去除刻蚀残余物,然后用干法刻蚀的方法轻柔地打开盖帽层 195a,暴露出下层铜引线。

本发明的进一步实施,用等离子氧化技术形成 Cu_xO 存储介质 304。采用氧气,或是采用氧气与其它气体的混合气体,例如氧气与氩气、或氮气混合,或是采用其它含氧元素的气体作为气源,以一定流速流入等离子产生设备的样品室,产生 O 等离子体, O 等离子体与暴露出的下层铜引线中的铜反应形成 Cu_xO 存储介质。

本发明的进一步实施,用含有羟胺成分的稳定溶液(如含有羟胺和以环己二胺四乙酸或者硫胺的盐酸盐或者其混合物为稳定剂溶液)处理 Cu_xO 存储介质 304 表面, Cu_xO 存储介质 304 与可还原 CuO 的上述溶液接触,例如浸没在溶液中或将溶液喷涂在薄膜表面,处理 10-30 分钟将 CuO 还原为 Cu_2O ,或者说将 Cu_2^+ 还原为 Cu^+ 。

该稳定溶液呈中性或者碱性,化合物的用量以羟胺溶液的重量计是 1~1000 ppm。因为高温下羟胺易分解,故通常在室温下使用。

本发明中该羟胺稳定溶液也可以是羟胺水溶液和以下稳定剂的混合物,稳定剂可以选自:二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、亚乙基双(氧亚乙基次氨基)四乙酸、1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,4,8,11-四乙酸、4,5-二羟基-1,3-苯二磺酸、4,7-二羟基-1,10-菲咯啉、2-巯基烟酸、胱氨酸、2,3-二羟基苯甲酸或硫代水杨酸,或者上述化合物的任何混合物。其中所述稳定剂的加入量为该溶液的总重量的 0.005%-0.1%。

本发明中该羟胺稳定溶液也可以采用工业界常用的湿法去除刻蚀后残留物的 EKC265 溶液:链烷醇胺、苯磷二酚和羟胺的水溶液。

本发明中该羟胺稳定溶液也可以采用其他湿法去除刻蚀后残留物的配方,如: 30%重量比的羟胺, 25%重量比的 2-氨基-2-乙氧基乙醇, 5%重量比 1,2-二氢苯, 40%重量比的水。也可以采用双大马士革铜互连工艺中湿法去除刻蚀后残留物的配方: 维生素 B 化合物、有机溶剂和羟胺的水溶液。

应当注意,本发明中稳定的含有羟胺成分溶液的具体配方可以变化,不是对本发明的限制。

本发明的进一步实施,采用物理溅射方法在沟槽 193+和通孔 197 的侧壁上形成扩散阻挡层 199 和籽晶铜,然后采用电化学沉积方法将铜一次性填入通孔和沟槽形成铜栓塞和上层铜引线。扩散阻挡层 199 与 Cu_xO 存储介质 304 的顶表面接触。扩散阻挡层 199 是对 Cu 向介质层的扩散有阻挡作用的导电材料,可以是 TaN、Ta/TaN 复合层或是 Ti/TiN 复合层。

本发明的进一步实施,采用化学机械抛光的方法磨除表面多余的铜、阻挡层材料。然后在表面形成盖帽层材料形成图 1 所示的存储器。

图 2 是 Cu_xO 存储介质 304 在通孔 197 的正上方的情况。具体的工艺步骤和图 1 的类似。只是图 1 中形成通孔 197 和沟槽 193+是采用双大马士革工艺，而图 2 中形成通孔 197 和沟槽 193+是采用单大马士革工艺，即在贯通刻蚀形成通孔 197 的图形后，直接淀积扩散阻挡层 199 和 Cu ，化学机械抛光磨除表面多余的铜后，再用等离子氧化技术形成 Cu_xO 存储介质 304，再将 Cu_xO 存储介质 304 与可还原 CuO 的羟胺溶液接触，将 CuO 还原为 Cu_2O 。然后再形成刻蚀终止层 195b、绝缘介质层 191c，刻蚀形成沟槽 193+的图形，再用物理溅射方法在沟槽 193+形成扩散阻挡层 199 和籽晶铜，然后电化学沉积方法将铜填入沟槽 193+。采用化学机械抛光的方法磨除表面多余的铜、阻挡层材料，然后在表面形成盖帽层材料形成图 2 所示的存储器。

经验证，由本发明方法制备的 RRAM，完全避免了 forming 现象。

参考文献

- [1] C·H·常; A·E·范蒂尔; Z·钱, 稳定的羟胺溶液, 中国专利, CN 98804564.8
- [2] R·J·威廉斯, 稳定化的羟胺溶液, 中国专利, CN 02819687.2
- [3] US patent 07049275;
Ind. Eng. Chem. Res. 2003,42,6096-6103
- [4] Lee; Wai Mun, EKC Technology, Inc, Cleaning compositions for removing etching residue and method of using, US patent 6000411
- [5] EKC Technology, Inc, Post etch cleaning composition and process for dual damascene system, US patent 6417112。

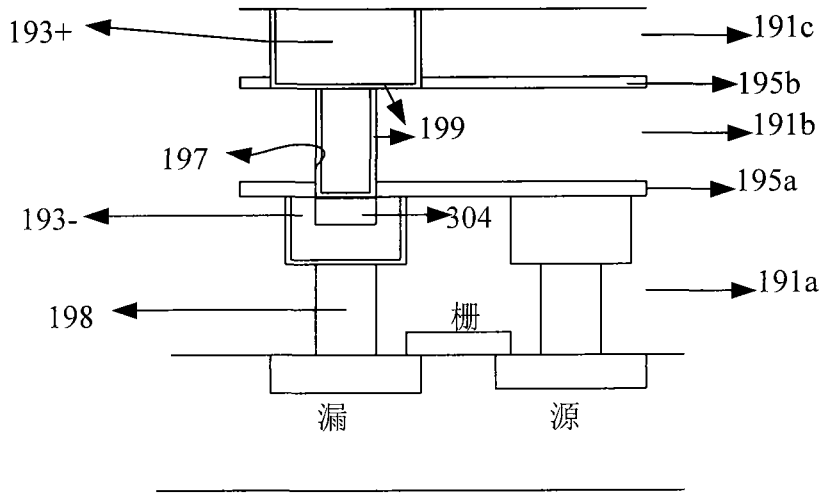


图 1

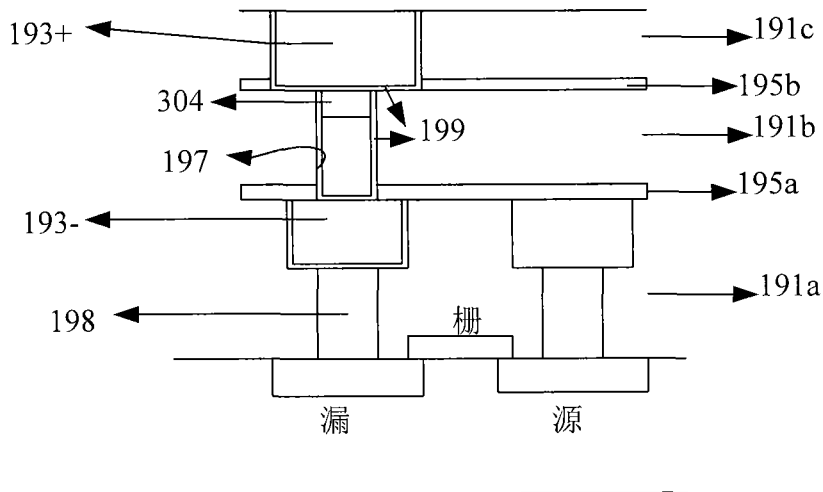


图 2