

(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
2021 年 5 月 6 日 (06.05.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/083010 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 45/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/122554
- (22) 国际申请日: 2020 年 10 月 21 日 (21.10.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201911033437.4 2019 年 10 月 28 日 (28.10.2019) CN
- (71) 申请人: 华中科技大学(**HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市洪山路喻路 1037 号张帆, Hubei 430074 (CN)。
- (72) 发明人: 程晓敏(**CHENG, Xiaomin**); 中国湖北省武汉市洪山路喻路 1037 号程晓敏, Hubei 430074 (CN)。 冯金龙(**FENG, Jinlong**); 中国湖北省武汉市洪山路喻路 1037 号冯金龙, Hubei 430074 (CN)。 徐明(**XU, Ming**); 中国湖北省武汉市洪山路喻路 1037 号徐明, Hubei 430074 (CN)。 徐

- 萌(**XU, Meng**); 中国湖北省武汉市洪山路喻路 1037 号徐萌, Hubei 430074 (CN)。 缪向水(**MIAO, Xiangshui**); 中国湖北省武汉市洪山路喻路 1037 号缪向水, Hubei 430074 (CN)。
- (74) 代理人: 武汉东喻专利代理事务所 (普通合伙) (**WUHAN DONGYU PATENT AGENCY**); 中国湖北省武汉市东湖高新区佳园路 2 号高科大厦 7 层 7038 张帆, Hubei 430074 (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) **Title:** SUPERLATTICE PHASE-CHANGE THIN FILM WITH LOW DENSITY CHANGE, PHASE-CHANGE MEMORY AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 低密度变化的超晶格相变薄膜、相变存储器及其制备方法

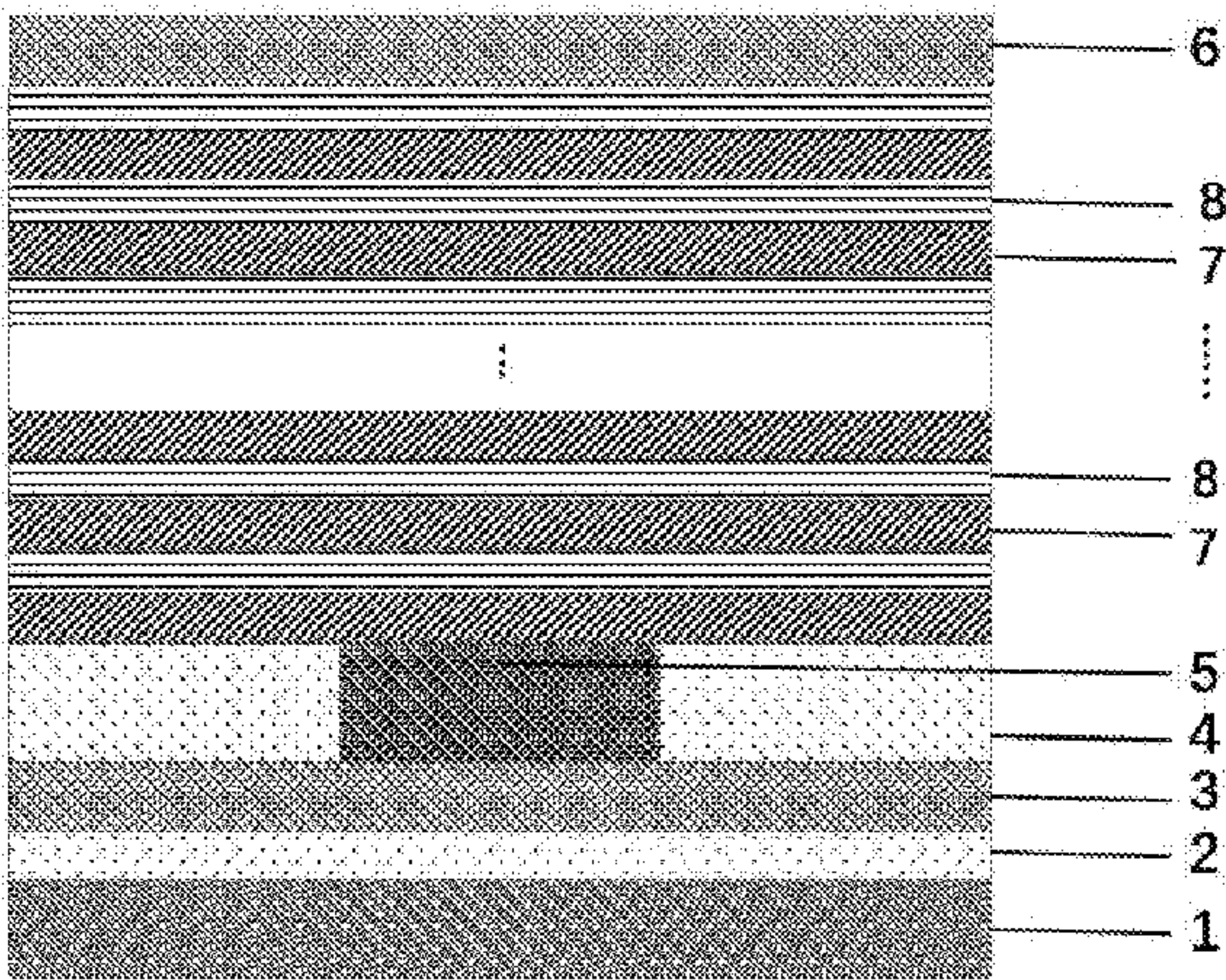


图 7

(57) **Abstract:** A superlattice phase-change thin film with a low density change, a phase-change memory and a preparation method. The superlattice phase-change thin film comprises first phase-change layers (7) and second phase-change layers (8) that are alternately stacked to form a periodic structure; during crystallization, the first phase-change layer (7) has a conventional positive density change, and the second phase-change layer (8) has an abnormal negative density change, therefore, the abnormal density reduction and volume increase of the second phase-change layer (8) during crystallization can be used to offset the volume reduction of the first phase-change layer (7) during crystallization; the superlattice thin film formed by alternately stacking conventional phase-change materials and materials having a negative density change can reduce the volume change of the phase-change storage material during the phase change, thereby reducing voids caused by repeated volume increase and decrease of the phase-change storage material in the cyclic erasing and writing process; applying the superlattice phase-change thin film having a low density or even zero density change to a phase-change memory can significantly increase the stability of cyclic erasing and writing of a phase-change memory

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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))。

device, prolonging the service life of the device.

(57) 摘要: 一种低密度变化的超晶格相变薄膜、相变存储器及制备方法, 该超晶格相变薄膜包括交替堆叠形成周期性结构的第一相变层(7)和第二相变层(8); 在晶化的过程中, 第一相变层(7)具有常规的正密度变化, 而第二相变层(8)具有反常的负密度变化, 因此它在晶化过程中的密度反常减小、体积增大, 可用来抵消第一相变层(7)在晶化过程中的体积减小现象; 将常规相变材料与负密度变化的材料交替堆叠形成的超晶格薄膜可以减小相变存储材料在相变过程中的体积变化, 进而减少相变存储材料在循环擦写过程中由于体积反复增大和减小造成的空洞; 将该低密度甚至零密度变化的超晶格相变薄膜应用于相变存储器中, 可以显著增加相变存储器件循环擦写的稳定性, 提高器件的使用寿命。

低密度变化的超晶格相变薄膜、相变存储器及其制备方法

【技术领域】

本发明属于微电子器件及存储器技术领域，更具体地，涉及一种低密度变化的超晶格相变薄膜、相变存储器及制备方法。

【背景技术】

相变存储材料由于其可以通过施加电或者光脉冲快速的在晶态（低阻态）和非晶态（高阻态）之间实现可逆的变换而备受人们关注，由高阻态转变为低阻态的过程称为 SET 过程，其逆过程称为 RESET 过程。基于相变材料的存储技术被人们认为是下一代存储技术的有力竞争者之一。

相变材料的两态具有不同的质量密度，一般来讲，其晶态由于原子有序化排列其密度更高，体积更小。而其非晶态由于原子杂乱的无序堆积导致其密度更低，体积更大。我们将这种在晶化（非晶态到晶态）的过程中其密度由低（非晶态）到高（晶态）变化的相变材料称为正密度变化的材料，这种正密度变化的相变材料在所有相变材料中最为常见。质量一定的相变材料在两态转变的擦写过程中其体积反复增大减小，一定的擦写次数之后，相变存储器中有效相变区域的周围便会产生空间上的“空洞”（Njoroge W K, Wöltgens H W, Wuttig M. Density changes upon crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.04}\text{Te}_{4.74}$ films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2002, 20(1): 230-233.）。这些“空洞”导致相变材料与周围材料不再接触，导电通路被断开，器件失效。如果能够减小相变材料两态之间的密度变化率，则能够防止“空洞”产生，有利于提高器件的循环擦写次数。

另一方面，目前所使用的相变存储材料主要以 GeTe 、 Sb_2Te_3 及两者以一定的比例组成的匀质化合物合金材料 $\text{Ge}_x\text{Sb}_{2y}\text{Te}_{x+3y}$ （ x 及 y 均为整数）为主。但一系列的研究表明，以超晶格相变材料作为功能材料的界面相变存储器（iPCM）在 SET 速度、RESET 功耗以及循环擦写稳定性等方面均远超过使用传统功能材料的相变存储器（Simpson R E, Fons P, Kolobov A V, et al. Interfacial phase-change memory[J]. Nature nanotechnology, 2011, 6(8): 501.）。超晶格相变材料是两种不同组元的相变材料以几个纳米到十几个纳米的薄层交替生长并保持严格周期性的多层膜，事实上是特定形式的层状精细复合相变材料。由于超晶格相变存储材料是一种由两种相变材料交替堆叠而成的人工复合材料，与普通相变材料相比，其特性更易被人编辑、调控。目前，超晶格相变材料中的两种相

变层材料同样具有两态密度变化大的特点，导致反复擦写过程中产生“空洞”，因此超晶格相变材料仍然存在多次循环擦写后器件失效的问题。

相变存储器件的循环擦写次数是其电学特性的一个重要指标，具有高循环擦写次数的低密度变化超晶格相变存储器适用于需要频繁交换数据的应用场景，其有望于取代计算机中的 DRAM，从而深刻改变计算机目前的架构。

【发明内容】

针对现有技术的至少一个缺陷或改进需求，本发明提供了一种低密度变化的超晶格相变薄膜、相变存储器及制备方法，由分别具有正、负密度变化的两种相变组分材料层交替堆叠构成的超晶格相变薄膜在相变过程具有低密度甚至零密度的变化，从而解决相变存储器件在反复擦写的过程中所产生的结构上的“空洞”的问题，其目的在于解决现有的超晶格相变存储器件存在的两态密度变化大、多次循环擦写后器件失效的问题。

为实现上述目的，按照本发明的第一个方面，提供了一种低密度变化的超晶格相变薄膜，包括在晶化过程中具有正密度变化的第一相变层以及在晶化过程中具有负密度变化的第二相变层；

所述第一、第二相变层交替堆叠形成周期性结构，该第二相变层采用铬锗碲三元合金材料。

优选的，上述超晶格相变薄膜，所述第二相变层与第一相变层的厚度之比为两者在相变过程中密度变化之比的倒数的绝对值。此时，第一、第二相变层交替堆叠成的超晶格相变薄膜在相变过程中的总体密度变化为零。

优选的，上述超晶格相变薄膜，所述第一相变层采用 Sb 单质、Ge-Te 二元化合物、Ge-Sb 二元化合物、Sb-Te 二元化合物、Bi-Te 二元化合物、In-Se 二元化合物、Ge-Sb-Te 三元化合物、Ge-Bi-Te 三元化合物、Ge-Sb-Bi-Te 四元化合物或者它们经元素掺杂形成的化合物中的任意一种；

掺杂的元素为 C、Cu、N、O、Si、Sc、Ti、Ag、In 中的至少一种。

优选的，上述超晶格相变薄膜，所述第二相变层为 CrGeTe_3 ；

第一相变层为 GeTe 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Te_3 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 中的任意一种。

优选的，上述超晶格相变薄膜，所述第一相变层的厚度为 1-10 nm；第一、第二相变层构成的超晶格结构的周期数为 5-100。

按照本发明的第二个方面，还提供了一种相变存储器，其包括上述任一项所述的超晶格相变薄膜，还包括上电极和下电极，所述超晶格相变薄膜设置于上电极、下电极之

间。

优选的，上述相变存储器，还包括衬底层、绝缘层和加热层；

所述衬底层和绝缘层之间设置下电极，所述绝缘层的内部开设有用于填充加热层的通孔；所述加热层用于连通所述下电极和超晶格相变薄膜中的相变材料层。

优选的，上述相变存储器，所述上电极、下电极的材料选自 Al、W、Ag、Cu、Au、Pt、 Ti_3W_7 中的任意一种；

所述绝缘层的材料选自 SiO_2 、SiC、 $(\text{ZnS})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ 中的任意一种；其中，x 为大于 0 小于 100 的整数；

所述加热层的材料选自 W、TiN、 Ti_3W_7 中的任意一种。

按照本发明的第三个方面，还提供了一种相变存储器的制备方法，包括以下步骤：
在衬底层表面依次沉积下电极和绝缘层；

在所述绝缘层内部刻蚀通孔且所述通孔贯穿绝缘层与所述下电极表面接触，在所述通孔内部沉积加热层；

在所述加热层和绝缘层表面交替沉积第一相变层和第二相变层，形成低密度变化的超晶格相变薄膜；所述第一相变层在晶化过程中具有正密度变化；所述第二相变层采用在晶化过程中具有负密度变化的铬锗碲三元合金材料；

在所述超晶格相变薄膜的表面沉积上电极。

优选的，上述制备方法，所述第二相变层与第一相变层的厚度之比为两者在相变过程中密度变化之比的倒数的绝对值。

优选的，上述制备方法，所述第一相变层采用 Sb 单质、Ge-Te 二元化合物、Ge-Sb 二元化合物、Sb-Te 二元化合物、Bi-Te 二元化合物、In-Se 二元化合物、Ge-Sb-Te 三元化合物、Ge-Bi-Te 三元化合物、Ge-Sb-Bi-Te 四元化合物或者它们经元素掺杂形成的化合物中的任意一种；

掺杂的元素为 C、Cu、N、O、Si、Sc、Ti、Ag、In 中的至少一种。

优选的，上述制备方法，所述第二相变存储材料为 CrGeTe_3 ；

所述第一相变层为 GeTe、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Te_3 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 中的任意一种。

优选的，上述制备方法，所述第一相变层的厚度为 1-10 nm；第一、第二相变层构成的超晶格结构的周期数为 5-100。

优选的，上述制备方法，所述上电极、下电极的材料选自 Al、W、Ag、Cu、Au、Pt、 Ti_3W_7 中的任意一种；

绝缘层的材料选自 SiO_2 、 SiC 、 $(\text{ZnS})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (x 为大于 0 小于 100 的整数) 中的任意一种;

加热层的材料选自 W 、 TiN 、 Ti_3W_7 中的任意一种。

总体而言, 通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比, 能够取得下列有益效果:

(1) 本发明提供一种低密度变化的超晶格相变薄膜、相变存储器及制备方法, 超晶格相变薄膜中的其中一种相变组分选用具有反常负密度变化的相变材料, 通过适当的调控具有反常的负密度变化的相变材料和具有常规正密度变化的相变材料的厚度比例, 可以实现超晶格相变存储材料在相变过程中的低密度甚至零密度变化, 进而解决相变存储器件在反复擦写的过程中因为密度变化所产生的结构上的“空洞”的问题。

(2) 本发明提供一种二维材料改良的超晶格相变薄膜、相变存储器及制备方法, 将具有低密度甚至零密度变化的超晶格相变薄膜应用于相变存储器中, 可以显著增加相变存储器件循环擦写的稳定性, 提高器件的使用寿命; 而具有高循环擦写次数的超晶格相变存储器适用于需要频繁交换数据的应用场景, 其有望于取代计算机中的 **DRAM**, 从而深刻改变计算机目前的架构。

(3) 本发明提供一种二维材料改良的超晶格相变薄膜、相变存储器及制备方法, 所使用的制备工艺与现有的 **CMOS** 加工工艺兼容, 工艺成熟, 过程简便易行。

【附图说明】

图 1 是本发明实施例提供的具有低密度变化的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的阶段示意图之一;

图 2 是本发明实施例提供的具有低密度变化的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的阶段示意图之二;

图 3 是本发明实施例提供的具有低密度变化的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的阶段示意图之三;

图 4 是本发明实施例提供的具有低密度变化的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的阶段示意图之四;

图 5 是本发明实施例提供的具有低密度变化的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的阶段示意图之五;

图 6 是本发明实施例提供的具有低密度变化的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的阶段示意图之六;

图7是本发明实施例提供的具有低密度变化的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的阶段示意图之七；

在所有附图中，同样的附图标记表示相同的技术特征，具体为：1-衬底，2-衬底热生长层；3-下电极层；4-绝缘层；5-加热层；6-上电极层；7-第一相变层；8-第二相变层。

【具体实施方式】

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

相变存储器在循环擦写的过程中失效的主要原因之一为该过程中形成的“空洞”将相变材料的有效相变区域与周围的相变材料相隔绝，器件中的电流通路被断开；而这些“空洞”形成的原因为：相变存储材料的晶态和非晶态具有不同的密度，即同样质量的相变存储材料在晶态和非晶态下具有不同的体积，当其在晶态和非晶态之间反复变换时其体积不断的膨胀、收缩，这一过程会在相变存储器件中形成空间上的“空洞”。如果能够实现一种在循环擦写过程中具有低密度甚至零密度变化的超晶格相变存储材料及器件，则有望大幅度地提高相变存储器的循环擦写稳定性，提高器件的使用寿命。

本发明实施例提供了一种低密度变化的超晶格相变薄膜，包括第一相变层和第二相变层；在晶化过程中，第一相变层具有常规的正密度变化，而第二相变层具有反常的负密度变化；第一相变层、第二相变层具有的相反的密度变化特性使它们在晶化过程中的体积变化互补，从而有效减小了超晶格相变薄膜在晶态变化过程中的密度、体积变化，实现低密度变化，防止“空洞”产生；

第一、第二相变层交替堆叠形成周期性结构，该第二相变层采用铬锗碲三元合金材料。铬锗碲三元合金的非晶态由于铬-铬键的存在具有比晶态更高的原子堆叠密度，因此从非晶态转换为晶态时出现负密度变化；而常规的相变材料，如 GeTe、Sb₂Te₃ 等均是在晶态时具有更高的堆叠密度，因此从非晶态转换为晶态时出现正密度变化。

进一步地，第二相变层与第一相变层的厚度之比为两种相变材料在相变过程中密度变化之比的倒数的绝对值；此时，第一、第二相变层交替堆叠成的超晶格相变薄膜在相变过程中的总体密度变化为零，即超晶格相变薄膜具有零密度变化。而在实际的应用场景中，需要兼顾超晶格相变材料的密度变化和电学特性的平衡，第二相变层与第一相变

层的厚度之比可以进行适当的调整以获得低密度变化、但电学特性更加优异的超晶格相变薄膜材料。

本实施例提供的超晶格相变薄膜的超晶格结构为 $[A_mB_n]_z$ ，其中，A、B 分别代表第一相变层的相变材料、具有负密度变化的第二相变层的相变材料，m、n 分别代表第一、第二相变层的厚度，单位默认为纳米，z 为超晶格的周期数；本实施例中， $1 < m < 10$ ，且 n 与 m 的比值等于第二相变层与第一相变层对应的相变材料的密度变化率比值的倒数的绝对值， $5 < z < 100$ ，m、n 为实数，z 为整数。

本实施例优选采用 CrGeTe_3 作为第二相变层； CrGeTe_3 在晶化的过程中具有负的密度变化率，其密度变化率为-0.4%。

第一相变层采用的相变材料为本征的单质材料或化合物材料，也可以是元素掺杂的单质材料或化合物材料；其中，单质材料可选用 Sb 单质；化合物材料选自 Ge、Te 二元合金，Ge 与 Sb 二元合金，Sb 与 Te 二元合金，Bi 与 Te 二元合金，In 与 Se 二元合金，以及 Ge、Sb、Te 三元合金，Ge、Bi、Te 三元合金，Ge、Sb、Bi、Te 四元合金中的任意一种；进一步优选为 GeTe 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Te_3 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 中的任意一种。掺杂的元素可以是 C、Cu、N、O、Si、Sc、Ti、Ag、In 中的至少一种；适量掺杂可以提高超晶格相变单元循环擦写的稳定性、SET 速度，降低 RESET 功耗。

第一、二相变层的制备方法可以采用磁控溅射法、原子层沉积法、分子束外延法、脉冲激光沉积法、物理气相沉积、化学气相沉积方法、热蒸发法或电化学生长方法中的任意一种。

本实施例还提供了一种相变存储器，该相变存储器包括上述超晶格相变薄膜，还包括上电极和下电极，超晶格相变薄膜设于上电极、下电极之间，包括交替堆叠的第一、二相变层，且第二相变层在晶化过程中具有反常的负密度变化率。该负密度变化层在晶化和非晶化的过程中，其体积变化与普通相变材料层相比具有相反的趋势。因此将两者堆叠形成的超晶格相变薄膜在相变过程中具有低密度甚至零密度的变化。利用该低密度变化的超晶格相变存储材料形成的相变存储器由于抑制了相变过程中相变材料体积变化导致的“空洞”而具有更高的循环擦写稳定性。

进一步地，本实施例提供的相变存储器为 T 型结构相变存储单元，还包括衬底层、绝缘层和加热层；在衬底层和绝缘层之间设置下电极，绝缘层的内部开设有用于填充加热层的通孔；该加热层用于连通下电极和超晶格相变薄膜。其中，上电极、下电极的材料选自 Al、W、Ag、Cu、Au、Pt、 Ti_3W_7 中的任意一种；绝缘层的材料选自 SiO_2 、SiC、

$(\text{ZnS})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (x 为大于 0 小于 100 的整数) 中的任意一种; 加热层的材料选自 W、TiN、 Ti_3W_7 中的任意一种。衬底层包括单晶硅衬底以及在该单晶硅衬底上形成的 SiO_2 热生长层; 热生长层的主要作用是隔离单晶硅衬底和下电极。

本实施例还提供了上述相变存储器的制备方法, 包括以下步骤:

S1: 在衬底层表面依次沉积下电极和绝缘层;

S2: 在绝缘层内部刻蚀通孔且通孔贯穿绝缘层与下电极表面接触, 在通孔内部沉积加热层;

S3: 在加热层和绝缘层表面交替沉积第一相变层、第二相变层形成超晶格相变薄膜; 在晶化过程中, 第一相变层具有常规的正密度变化, 而第二相变层具有反常的负密度变化; 本实施例中第二相变材料为 CrGeTe_3 ;

S4: 在超晶格相变薄膜的表面沉积上电极。

本实施例提供的相变存储器的制备方法与现有的 CMOS 工艺兼容, 工艺成熟, 过程简便易行。相变存储器中的超晶格相变薄膜具有相变前后密度变化小、循环擦写稳定性好的优点。

下面结合具体实施例和附图对本发明提供的相变存储器的结构和制备过程进行详细说明。

图1-7是本发明实施例提供的具有零密度变化特性的超晶格相变薄膜的相变存储器的制备过程的分阶段示意图; 本实施例中制备的超晶格薄膜相变存储单元为相变存储器中常用的“蘑菇型”结构。在本实施例中, 第一相变层采用的相变材料A为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, 其晶化过程中的密度变化率为7%, 厚度为1 nm; 第二相变层采用的相变材料B为 CrGeTe_3 , 其晶化过程中的密度变化率为-0.4%, 其厚度与A层厚度的比值为两者密度变化率比值的倒数的绝对值 ($7\%/0.4\%=17.5$), 所以第二相变层的厚度取为17.5 nm; 超晶格周期数为12; 具体制备过程如下:

(1) 参见图 1, 首先选取 $500\ \mu\text{m}$ 厚、(100)取向的硅片作为衬底 1, 在硅衬底 1 表面通过热生长方法形成 $1\ \mu\text{m}$ 厚的 SiO_2 薄膜层, 即为衬底热生长层 2。将硅片切割成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 大小放入烧杯中, 注入适量丙酮, 超声清洗 10 分钟; 清洗完毕后采用无水乙醇清洗 10 分钟, 再使用去离子水清洗十分钟, 并用氮气枪吹干; 清洗可以去除衬底表面的杂质, 有利于提高器件的稳定性。然后用磁控溅射的方法在热生长层 2 上形成 Al 下电极层 3。

(2) 参见图2, 取步骤 (1) 中已经形成Al电极层3的衬底一片, 利用化学气相沉积

的方法在Al下电极层3上生长一层SiO₂作为绝缘层4。

(3) 参见图3，利用光刻加刻蚀的工艺在SiO₂绝缘层4上刻蚀通孔，该通孔贯穿绝缘层4与下电极层3相接触，本实施例中通孔的直径为130 nm。

(4) 参见图4，利用磁控溅射法在步骤(3)得到的通孔内部沉积TiN作为加热层5；沉积过程中，SiO₂绝缘层4表面上不可避免会形成多余的TiN加热层5。

(5) 参见图5，利用化学机械抛光法(CMP)将SiO₂绝缘层4表面上多余的TiN加热层5去除掉，SiO₂绝缘层4通孔内的TiN加热层5予以保留。

(6) 参见图6，利用化学气相沉积的方法交替沉积第一相变层7和第二相变层8，第一相变层7的材料为Ge₂Sb₂Te₅，第二相变层8的材料为CrGeTe₃，在化学气相沉积法中可以通过控制通入气源的时间来控制第一相变层7和第二相变层8的厚度。沉积的具体过程为：先通入沉积第一相变层7所需的气体源Ge₂Sb₂Te₅，待气体通入时间达到设定值之后停止通入相应气体源。利用氮气吹扫腔内气体，改为通入第二相变层8所需的气体源CrGeTe₃，待气体通入时间达到设定值之后停止通入相应气体源，利用氮气将腔体内残留的气体吹扫干净。循环进行沉积第一相变层7、第二相变层8的过程，直至第一相变层7和第二相变层8交替生长的周期数达到设定值12。

(7) 参见图7，利用磁控溅射沉积技术在步骤(6)形成的超晶格相变薄膜的表面形成Al上电极层6。

在上电极层6和下电极层3之间施加电信号即可实现零密度变化的超晶格相变存储单元的SET和RESET操作。

本实施例还提供了一种相变存储器，包括由多个上述低密度变化的超晶格相变薄膜组成的存储阵列，还包括控制电路、字线译码器、位线译码器和其它外围电路；其中，字线译码器与沿着存储阵列的行方向排列的多条字线电连接；位线译码器与沿着存储阵列的列方向排列的多条位线电连接；控制电路可采用通用处理器或本领域常用的逻辑电路实现；其它外围电路包括但不限于电源电路、感测电路等。

与传统的相变存储材料相比，本发明提供了一种低密度变化的超晶格相变薄膜、相变存储器及制备方法，将传统的正密度变化的相变存储材料与反常的负密度变化的相变材料交替生长形成超晶格相变薄膜。相比普通相变存储材料，负密度变化的相变材料在相变的过程中具有符号相反的体积变化。因此将负密度变化的相变材料与正密度变化的常规相变材料交替堆叠形成超晶格相变材料的密度变化较小，可以有效地防止相变存储器件在反复电操作过程中由于体积变化所形成的“空洞”。本发明所述低密度变化的超

晶格相变存储器件有望大幅度地提高相变存储器的循环擦写稳定性，提高器件的使用寿命。

本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求

1. 一种低密度变化的超晶格相变薄膜，其特征在于，包括在晶化过程中具有正密度变化的第一相变层以及在晶化过程中具有负密度变化的第二相变层；

所述第一、第二相变层交替堆叠形成周期性结构，该第二相变层采用铬锗碲三元合金材料。

2. 如权利要求 1 所述的超晶格相变薄膜，其特征在于，所述第二相变层与第一相变层的厚度之比为两者在相变过程中密度变化之比的倒数的绝对值。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的超晶格相变薄膜，其特征在于，所述第一相变层采用 Sb 单质、Ge-Te 二元化合物、Ge-Sb 二元化合物、Sb-Te 二元化合物、Bi-Te 二元化合物、In-Se 二元化合物、Ge-Sb-Te 三元化合物、Ge-Bi-Te 三元化合物、Ge-Sb-Bi-Te 四元化合物或者它们经元素掺杂形成的化合物中的任意一种；

掺杂的元素为 C、Cu、N、O、Si、Sc、Ti、Ag、In 中的至少一种。

4. 如权利要求 3 所述的超晶格相变薄膜，其特征在于，所述第二相变层采用 CrGeTe_3 ；第一相变层采用 GeTe 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Te_3 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 中的任意一种。

5. 一种相变存储器，其特征在于，包括权利要求 1-4 任一项所述的超晶格相变薄膜，还包括上电极和下电极，所述超晶格相变薄膜设置于上电极、下电极之间。

6. 如权利要求 5 所述的相变存储器，其特征在于，还包括衬底层、绝缘层和加热层；

所述衬底层和绝缘层之间设置下电极，所述绝缘层的内部开设有用于填充加热层的通孔；所述加热层用于连通所述下电极和超晶格相变薄膜中的相变材料层。

7. 如权利要求 6 所述的相变存储器，其特征在于，所述上电极、下电极的材料选自 Al、W、Ag、Cu、Au、Pt、 Ti_3W_7 中的任意一种；

所述绝缘层的材料选自 SiO_2 、 SiC 、 $(\text{ZnS})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ 中的任意一种；其中，x 为大于 0 小于 100 的整数；

所述加热层的材料选自 W、TiN、 Ti_3W_7 中的任意一种。

8. 一种相变存储器的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

在衬底层表面依次沉积下电极和绝缘层；

在所述绝缘层内部刻蚀通孔且所述通孔贯穿绝缘层与所述下电极表面接触，在所述通孔内部沉积加热层；

在所述加热层和绝缘层表面交替沉积第一相变层和第二相变层，形成低密度变化的

超晶格相变薄膜；所述第一相变层在晶化过程中具有正密度变化，所述第二相变层采用在晶化过程中具有负密度变化的铬锗碲三元合金材料；

在所述超晶格相变薄膜的表面沉积上电极。

9. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述第二相变层与第一相变层的厚度之比为两者在相变过程中密度变化之比的倒数的绝对值。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的制备方法，其特征在于，所述第二相变层采用 CrGeTe_3 ；所述第一相变层采用 GeTe 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Te_3 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 中的任意一种。

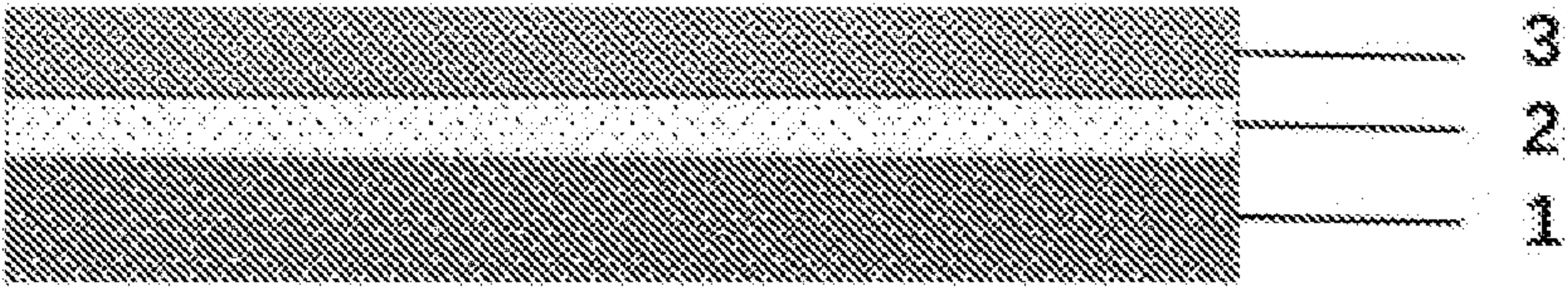


图 1

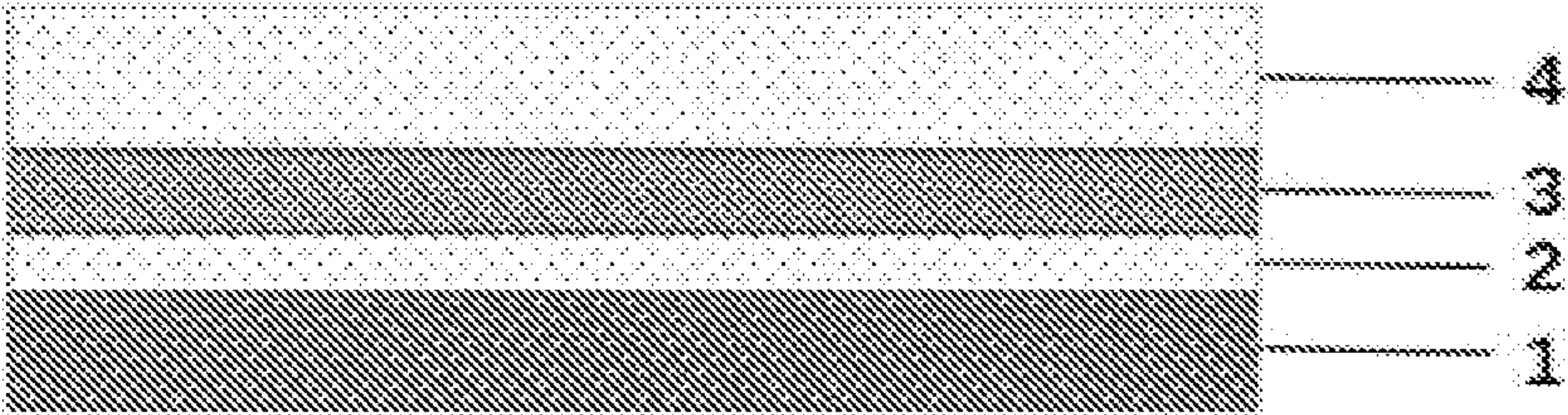


图 2

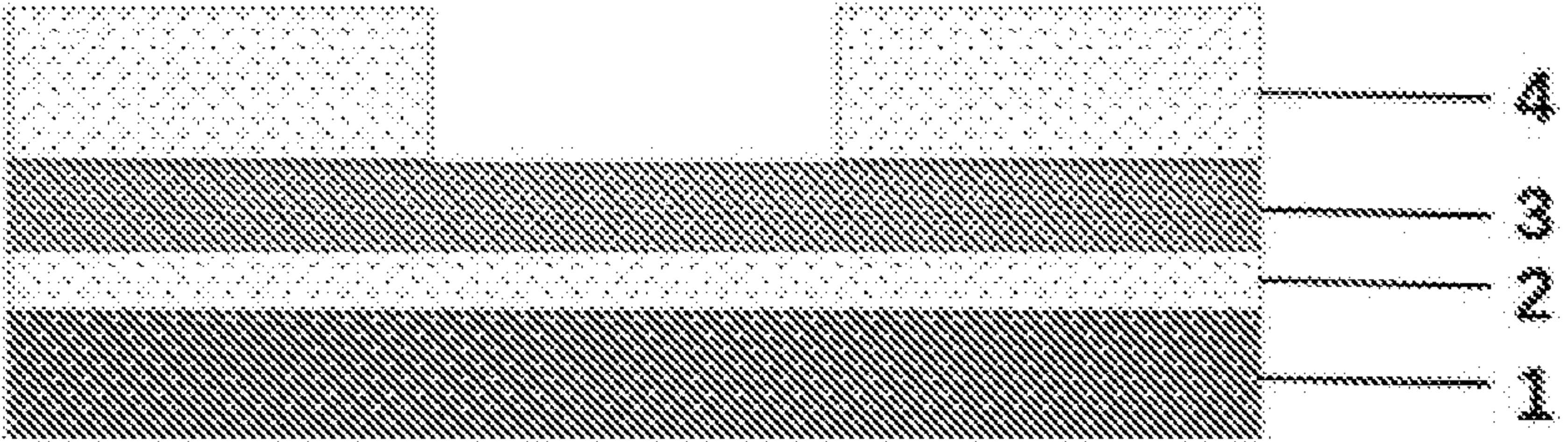


图 3

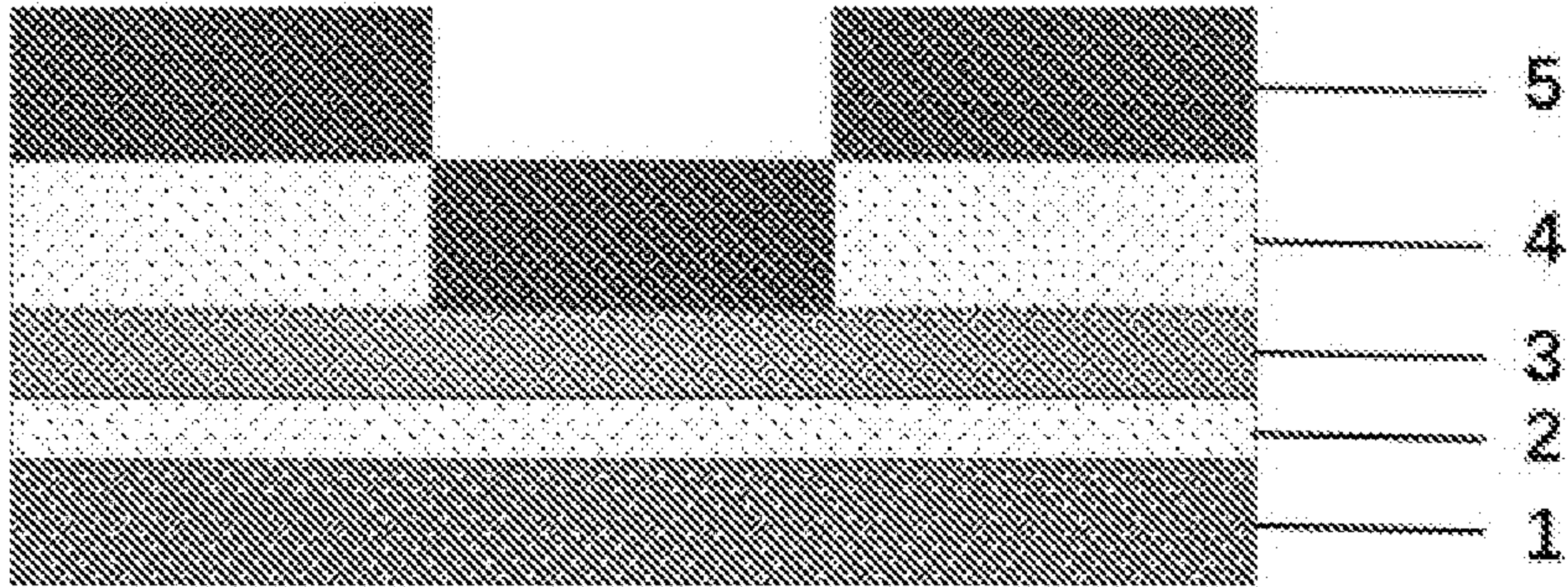


图 4

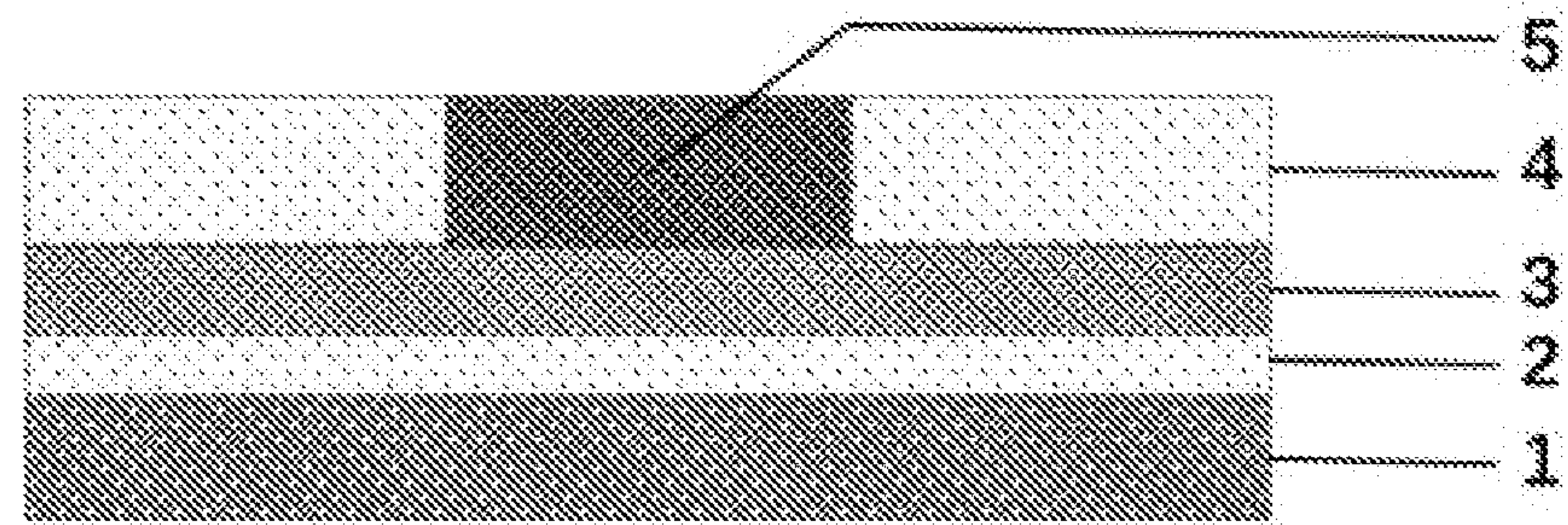


图 5



图 6

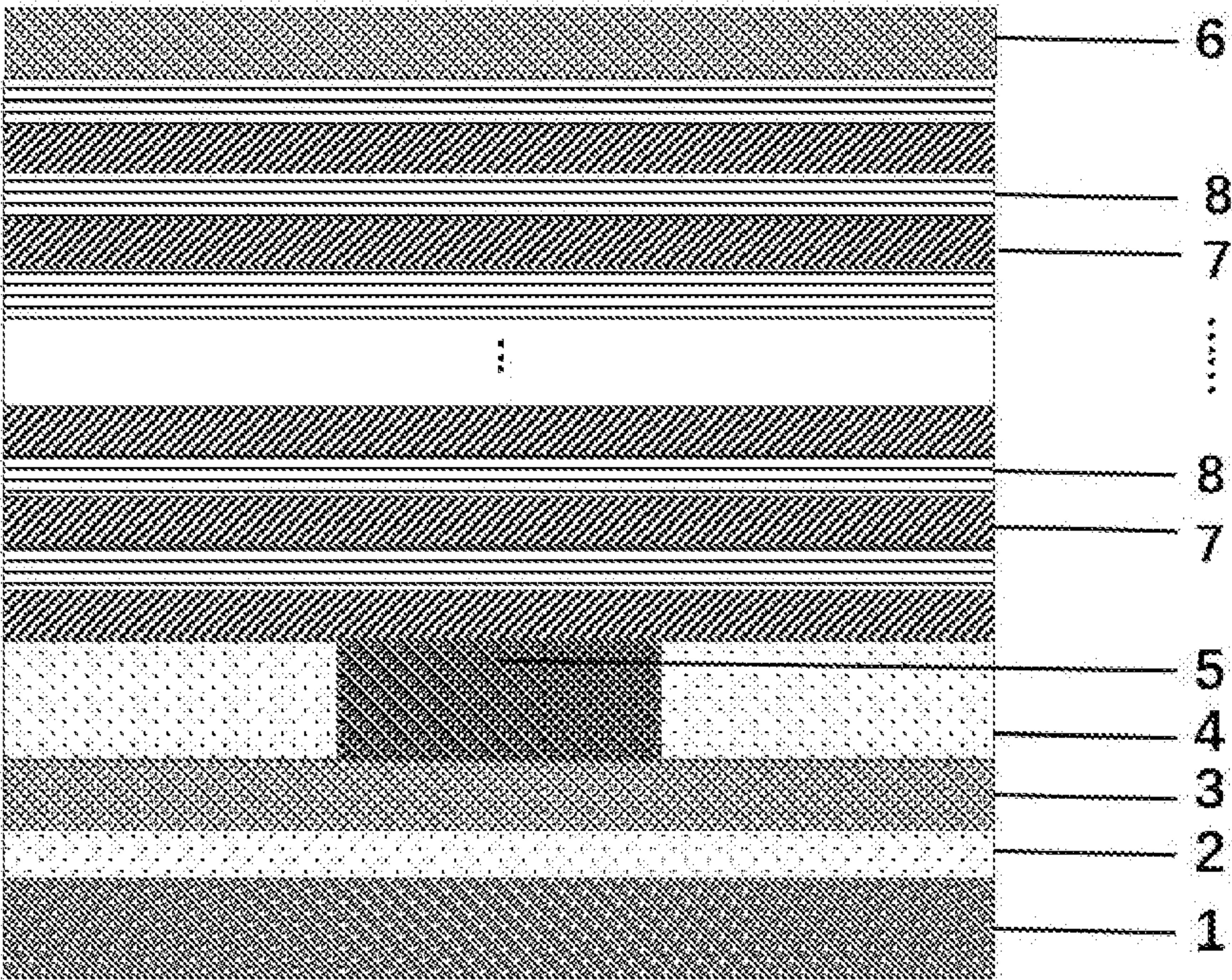


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/122554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 45/00(2006.01)i

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)

H01L; G11C

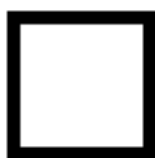
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, IEEE: 相变, 超晶格, 交替, 周期, 堆叠, 层叠, 密度, 变化, 体积, 厚度, 高度, 减小, 增大, phase change, superlattice, super lattice, alternate, periodic, stack, density, volume, height, thickness, vary, decrease, increase

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110931635 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 March 2020 (2020-03-27) description, paragraphs [0006]-[0075], and figures 1-7	1-10
X	CN 109935688 A (SHANGHAI INSTITUTE OF MICROSYSTEM AND INFORMATION TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 June 2019 (2019-06-25) description, paragraphs [0003]-[0118], and figures 1-12	1, 3-7
A	CN 102832340 A (SHANGHAI INSTITUTE OF MICROSYSTEM AND INFORMATION TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 December 2012 (2012-12-19) description, paragraphs [0078]-[0086], figures 1(a)-1(f)	1-10
A	CN 108346739 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 July 2018 (2018-07-31) entire document	1-10
A	CN 101101965 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY et al.) 09 January 2008 (2008-01-09) entire document	1-10
A	JP 2015201519 A (HITACHI LTD.) 12 November 2015 (2015-11-12) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search

04 January 2021

Date of mailing of the international search report

20 January 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/122554

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110931635	A	27 March 2020	None			
CN	109935688	A	25 June 2019	None			
CN	102832340	A	19 December 2012	CN	102832340	B	13 May 2015
CN	108346739	A	31 July 2018	CN	108346739	B	13 September 2019
CN	101101965	A	09 January 2008	CN	100477318	C	08 April 2009
JP	2015201519	A	12 November 2015	JP	6270600	B2	31 January 2018

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2020/122554
A. 主题的分类 H01L 45/00(2006.01)i 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) H01L; G11C 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)) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, IEEE: 相变, 超晶格, 交替, 周期, 堆叠, 层叠, 密度, 变化, 体积, 厚度, 高度, 减小, 增大, phase change, superlattice, super lattice, alternate, periodic, stack, density, volume, height, thickness, vary, decrease, increase		
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
PX	CN 110931635 A (华中科技大学) 2020年 3月 27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第[0006]-[0075]段, 附图1-7	1-10
X	CN 109935688 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2019年 6月 25日 (2019 - 06 - 25) 说明书第[0003]-[0118]段, 附图1-12	1, 3-7
A	CN 102832340 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 说明书第[0078]-[0086]段, 附图1(a)-1(f)	1-10
A	CN 108346739 A (华中科技大学) 2018年 7月 31日 (2018 - 07 - 31) 全文	1-10
A	CN 101101965 A (上海交通大学 等) 2008年 1月 9日 (2008 - 01 - 09) 全文	1-10
A	JP 2015201519 A (HITACHI LTD.) 2015年 11月 12日 (2015 - 11 - 12) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 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” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “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 2021年 1月 4日		国际检索报告邮寄日期 2021年 1月 20日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 黄万国 电话号码 86-10-53961457

国际申请号
PCT/CN2020/122554

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)	
CN	110931635	A	2020年 3月 27日	无		
CN	109935688	A	2019年 6月 25日	无		
CN	102832340	A	2012年 12月 19日	CN	102832340 B	2015年 5月 13日
CN	108346739	A	2018年 7月 31日	CN	108346739 B	2019年 9月 13日
CN	101101965	A	2008年 1月 9日	CN	100477318 C	2009年 4月 8日
JP	2015201519	A	2015年 11月 12日	JP	6270600 B2	2018年 1月 31日