



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102473454 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201080032370. 3

H01L 27/10(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 09

H01L 27/24(2006. 01)

H01L 45/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/501, 533 2009. 07. 13 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 12

US 2004235247 A1, 2004. 11. 25,

US 2004235247 A1, 2004. 11. 25,

US 2005239262 A1, 2005. 10. 27,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/041545 2010. 07. 09

US 2005239262 A1, 2005. 10. 27,

WO 2005117021 A1, 2005. 12. 08,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/008651 EN 2011. 01. 20

WO 2005117021 A1, 2005. 12. 08,

CN 101075480 A, 2007. 11. 21,

(73) 专利权人 希捷科技有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 刘细金

(72) 发明人 A·罗乐弗斯 M·希格特

V·文努戈帕兰 T·伟 A·扬邱尔

B·穆拉里克瑞什南 H·欧乐

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 钱慰民

(51) Int. Cl.

G11C 13/00(2006. 01)

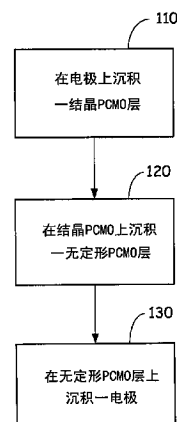
权利要求书2页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

具有改进的切换的 PCMO 非易失阻性存储器

(57) 摘要

一种阻性感测存储器单元,包括结晶的锆钙锰氧化物的层以及沉积在结晶的锆钙锰氧化物的层上的无定形锆钙锰氧化物的层,这两个层构成阻性感测存储器叠层。第一和第二电极由阻性感测存储器叠层所间隔开。该阻性感测存储器单元还包括氧扩散阻挡层,该氧扩散阻挡层将结晶的锆钙锰氧化物的层与无定形锆钙锰氧化物的层间隔开。方法包括:在结晶的锆钙锰氧化物的层上沉积无定形锆钙锰氧化物的层,由此构成阻性感测存储器叠层。



1. 一种阻性感测存储器单元,包括:
结晶的镧钙锰氧化物的层;
沉积在所述结晶的镧钙锰氧化物的层上的无定形镧钙锰氧化物的层,这两个层构成阻性感测存储器叠层;
氧扩散阻挡层,所述氧扩散阻挡层将所述结晶的镧钙锰氧化物的层与所述无定形镧钙锰氧化物的层间隔开;以及
第一和第二电极,由所述阻性感测存储器叠层所间隔开。
2. 如权利要求1所述的阻性感测存储器单元,其特征在于,所述结晶的镧钙锰氧化物的层具有范围从10纳米至75纳米的厚度,而所述无定形镧钙锰氧化物的层具有范围从1纳米至7纳米的厚度。
3. 如权利要求1所述的阻性感测存储器单元,其特征在于,所述第一和第二电极由贵金属所形成。
4. 如权利要求1所述的阻性感测存储器单元,其特征在于,所述氧扩散阻挡层是金属性氧扩散阻挡层。
5. 如权利要求4所述的阻性感测存储器单元,其特征在于,所述氧扩散阻挡层具有范围从1纳米至10纳米的厚度。
6. 如权利要求4所述的阻性感测存储器单元,其特征在于,所述氧扩散阻挡层是铂层。
7. 如权利要求1所述的阻性感测存储器单元,其特征在于,所述镧钙锰氧化物包括 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$,其中X在0.2-0.6的范围内。
8. 如权利要求1所述的阻性感测存储器单元,其特征在于,所述氧扩散阻挡层是导电性氧化物的氧扩散阻挡层。
9. 一种非易失存储器单元,包括:
结晶的镧钙锰氧化物的层;
无定形镧钙锰氧化物的层;
将所述结晶的镧钙锰氧化物的层与所述无定形镧钙锰氧化物的层间隔开的氧扩散阻挡层,这三个层形成阻性感测存储器叠层,其中所述氧扩散阻挡层在具有电偏置时允许氧离子从中通过,但在没有电偏置时抑制氧或氧离子从中通过;以及
第一和第二电极,由所述阻性感测存储器叠层所间隔开。
10. 如权利要求9所述的非易失存储器单元,其特征在于,所述结晶的镧钙锰氧化物的层具有范围从10纳米至75纳米的厚度,而所述无定形镧钙锰氧化物的层具有范围从1纳米至7纳米的厚度。
11. 如权利要求10所述的非易失存储器单元,其特征在于,所述氧扩散阻挡层具有范围从1纳米至10纳米的厚度。
12. 如权利要求9所述的非易失存储器单元,其特征在于,所述第一和第二电极由钨、镍、钼、铂、金、钽、铪以及其合金、混合物或组合物所形成。
13. 如权利要求9所述的非易失存储器单元,其特征在于,所述氧扩散阻挡层是包含铂的金属性氧扩散阻挡层。
14. 如权利要求9所述的非易失存储器单元,其特征在于,所述镧钙锰氧化物包括 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$,其中X在0.2-0.6的范围内。

15. 如权利要求 9 所述的非易失存储器单元,其特征在于,所述氧扩散阻挡层是导电性氧化物的氧扩散阻挡层,包括 IrO、RuO、SrRuO₃、镧钙锰氧化物或其组合。

16. 一种用于形成阻性感测存储器单元的方法,包括:

在第一电极上沉积结晶的镧钙锰氧化物的层;

在所述结晶的镧钙锰氧化物的层上沉积氧扩散阻挡层;

在所述氧扩散阻挡层上沉积无定形镧钙锰氧化物的层;以及

在所述无定形镧钙锰氧化物的层上沉积第二电极,由此形成阻性感测存储器单元。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述结晶的镧钙锰氧化物在至少 400℃ 的温度下被沉积。

18. 如权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述无定形镧钙锰氧化物在低于 400℃ 的温度下被沉积。

具有改进的切换的 PCMO 非易失阻性存储器

[0001] 背景

[0002] 普及性的计算和手持 / 通信产业的快速发展已引起对大容量非易失固态数据存储设备的爆炸性需求。类似闪存之类的利用电子从中隧穿的浮栅的当前技术具有若干缺点,例如:低存取速度、有限的寿命和集成难度。闪存 (NAND 或 NOR) 还面临极大的比例缩放问题。

[0003] 阻性感测存储器通过将数据位存储为高阻状态或低阻状态,是用于未来的非易失和通用存储器的有前途的候选项。一种这样的存储器 (阻性 RAM (RRAM)) 具有可变电阻层,该可变电阻层能通过电流或电压的施加而在高阻态和低阻态之间切换 (例如不存在或存在导电细丝或界面效应变化)。

[0004] 然而,在阻性感测存储器进入生产阶段前,必须克服许多产量极限因素,包括更好的切换电流特性。

发明内容

[0005] 本公开涉及非易失阻性感测存储器,该非易失阻性感测存储器包括钙掺杂的亚锰酸锆或下文中表示为 PCMO 的锆钙锰氧化物的双层。尤其,本公开涉及阻性存储器单元,该阻性存储器单元包括结晶 PCMO 层和沉积在结晶 PCMO 层上的无定形 PCMO 层,这两个层构成阻性感测存储器叠层。在一些实施例中,阻性感测存储器叠层包括氧扩散阻挡层,该氧扩散阻挡层将结晶 PCMO 层与无定形 PCMO 层间隔开。

[0006] 在一个示例性实施例中,阻性感测存储器单元包括结晶 PCMO 层和沉积在结晶 PCMO 层上的无定形 PCMO 层,这两个层构成阻性感测存储器叠层。第一和第二电极由阻性感测存储器叠层间隔开。阻性感测存储器单元可进一步包括将结晶 PCMO 层与无定形 PCMO 层间隔开的氧扩散阻挡层。

[0007] 通过阅读以下详细描述,这些以及各个其他特征和优点将是显而易见的。

[0008] 附图简述

[0009] 考虑以下结合附图对本公开的各个实施例的详细描述,可更完整地理解本公开,在附图中:

[0010] 图 1 是示例性非易失阻性感测存储器单元的示意性侧视图;

[0011] 图 2 是另一示例性非易失阻性感测存储器单元的示意性侧视图;

[0012] 图 3 是包括半导体晶体管的示例性的非易失阻性感测存储器单元的示意图。

[0013] 图 4 是示例性的非易失阻性感测存储器阵列的示意图;

[0014] 图 5 是形成非易失阻性感测存储器单元的示例性方法的流程图;

[0015] 图 6A-6C 是在各个制造阶段下的非易失阻性感测存储器单元的示意性横截面图。

[0016] 图 7 是形成非易失阻性感测存储器单元的示例性方法的流程图;以及

[0017] 图 8A-8D 是在各个制造阶段下的另一非易失阻性感测存储器单元的示意性横截面图。

[0018] 这些附图不一定按比例示出。附图中所使用的相同数字表示相同组件。然而,应

当理解,在给定附图中使用数字表示组件并不旨在限制在另一附图中用相同数字标记的组件。

具体实施方式

[0019] 在以下描述中,参考形成本说明书一部分的一组附图,其中通过解说示出了若干具体实施例。应当理解,可构想并可作出其他实施例而不背离本公开的范围或精神。因此,以下详细描述不具有限制性含义。

[0020] 除非另外指示,否则在说明书和权利要求书中使用的表示特征大小、数量和物理性质的所有数字应当被理解为在任何情况下均由术语“大约”来修饰。因此,除非相反地指出,否则在上述说明书和所附权利要求中阐述的数值参数是近似值,这些近似值可利用本文中所公开的教导由本领域技术人员所寻求获得的期望性质而变化。

[0021] 如本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一”、“一个”和“该”涵盖具有复数引用对象的实施例,除非该内容另外明确地指出。如本说明书和所附权利要求书中所使用的,术语“或”一般以包括“和 / 或”的含义来使用,除非该内容另外明确地指出。

[0022] 空间相关的术语,包括但不限于“较低”、“较高”、“在下面”、“之下”“之上”和“在顶端”,如果在本文中使用,则用于便于说明以描述一个元件与另一元件的空间关系。这些空间相关的术语涵盖在使用或操作中的设备的除附图中所示的和本文中所描述的特定方向之外的不同方向。例如,如果在图中所描述的单元被调转或翻转,先前描述的在其他元件之方或下面的部分而后将会在此类其他元件的上方。

[0023] 如本文中所使用的,例如当元件、组件或层被描述为“在其上”、“连接至”、“耦合”或“接触”另一元件、部件或层时,其可直接在其上、直接连接到、直接耦合、直接接触,或者居间元件、部件或层可在其上、连接、耦合或接触特定元件、组件或层。例如当元件、组件或层被称为开始“直接在其上”、“直接连接到”、“直接耦合”、或“直接接触”另一元件时,则不存在居间元件、组件或层。

[0024] 本公开涉及非易失阻性感测存储器,该非易失阻性感测存储器包括钙掺杂的亚锰酸锶或锶钙锰氧化物或 PCMO (例如 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) 的双层。尤其,本公开涉及阻性存储器单元,该阻性存储器单元包括结晶 PCMO 层和沉积在结晶 PCMO 层上的无定形 PCMO 层,这两个层构成阻性感测存储器叠层。在一些实施例中,阻性感测存储器叠层包括氧扩散阻挡层,该氧扩散阻挡层将结晶 PCMO 层与无定形 PCMO 层间隔开。这些器件已被图示为在较低电压(以伏特为量级或 1 伏特)或电流下切换,并提供比其它单层 PCMO 器件更对称的切换特性。另外,已经示出了对氧扩散阻挡层的引入,以改善存储器单元的数据状态保持性。尽管本公开不限于此,但通过讨论以下所提供的示例将获得对本公开的各个方面的理解。

[0025] 图 1 是非易失阻性感测存储器单元 10 的示意性侧视图。该阻性感测存储器单元 10 包括结晶 PCMO 层 16、设置在结晶 PCMO 层 16 上的无定形 PCMO 层 15,这两个层构成阻性感测存储器叠层 18。第一电极 12 和第二电极 14 由阻性感测存储器叠层 18 间隔开。

[0026] 术语 PCMO 表示 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (其中 x 在一些实施例中处于 0.2-0.6 的范围内)。沉积在贵金属或氧化物电极之间的这种材料是一种用于阻性感测存储器材料的有前途的候选物。相对于细丝成形 RRAM,这种材料提供界面效应 RRAM。界面效应 RRAM 材料是复合金属氧化物,该复合金属氧化物包含两种或更多种材料并且相对于细丝成形 RRAM 而言不需

要这些材料的原始成形。沿一个方向使电流通过该材料而使该材料处于高阻态。沿相反方向使电流通过该材料而使该材料处于低阻态。然而,这种材料表现出具有许多缺陷。这种材料需要 3 伏 -5 伏范围内的相对高的切换电压,其次,这种材料在当沿一个方向的切换电压比相反方向的切换电压高上 50%时会表现出拥有非对称的切换性。另外,该材料显然表现出低的数据状态持久性。本文描述的阻性感测存储器单元结构显然能克服这些缺陷。

[0027] 当在高于 400℃ 的温度下沉积这种 PCMO 材料时,该 PCMO 材料形成晶体结构。晶体结构提高了 PCMO 材料的导电性。当在低于 400℃ 或低于 375℃ 或低于 350℃ 的温度下沉积 PCMO 材料时,PCMO 材料是无定形的。无定形 PCMO 材料是比结晶 PCMO 材料更好的电绝缘体。

[0028] 结晶 PCMO 材料充当氧化物导体,该氧化物导体额外地充当无定形 PCMO 材料的氧供给源。无定形 PCMO 材料形成隧穿阻挡层,其中隧穿阻挡层的高度和厚度受无定形 PCMO 材料的氧浓度的控制。在许多实施例中,无定形 PCMO 具有范围从 1 纳米至 10 纳米或从 1 纳米至 7 纳米或从 1 纳米至 5 纳米的厚度,而结晶 PCMO 材料具有范围从 10 纳米至 100 纳米或从 10 纳米至 75 纳米或从 20 纳米至 50 纳米的厚度。诸 PCMO 层之间的氧离子迁移允许存储器单元在高阻数据状态和低阻数据状态之间切换。

[0029] 电极 12、14 可由任何有用的惰性和导电材料来形成。在许多实施例中,电极 12、14 由诸如钨 (W)、镍 (Ni)、钼 (Mo)、铂 (Pt)、金 (Au)、钯 (Pd) 和铑 (Rh) 的贵金属或惰性金属以及其合金、混合物或组合物所形成。第一电极 12 可以,但不一定形成在衬底上。如果采用衬底,则衬底可包括硅、硅和锗的混合物以及其它类似材料,图 1 和图 2 未示出可选的衬底。

[0030] 图 2 是另一示例性的非易失阻性感测存储器单元 10 的示意性侧视图。该阻性感测存储器单元或非易失存储器单元 10 包括结晶层 PCMO 16、无定形 PCMO 层 15 以及将结晶 PCMO 层 16 与无定形 PCMO 层 15 间隔开的氧扩散阻挡层 17,这三个层构成阻性感测存储器叠层 18。第一电极 12 和第二电极 14 由阻性感测存储器叠层 18 间隔开。

[0031] 氧扩散阻挡层 17 提高了存储器单元的热稳定性。氧扩散阻挡层 17 可由在存在电偏置时允许氧离子移动从中通过但在不存在电偏置时抑制氧或氧离子从中通过的任何有用材料来形成。有用的氧扩散阻挡层 17 材料的示例包括金属或导电氧化物。金属性氧扩散阻挡层材料包括例如铂。导电性氧化物氧扩散阻挡层材料包括:例如 IrO₃、RuO₃、SrRuO₃、镧钙锰氧化物 (即 LCMO) 以及类似物。氧扩散阻挡层 17 可以具有任何有益的厚度。在许多实施例中,氧扩散阻挡层 17 具有范围从 1 至 10 纳米或从 2 至 10 纳米的厚度。

[0032] 当沿第一方向跨阻性感测存储器叠层 18 施加电势时,氧离子从结晶 PCMO 层 16 通过氧扩散阻挡层 17 被驱至无定形 PCMO 层 15。该过程是场驱动的。通过氧扩散阻挡层 17 的扩散是结晶 PCMO 层 16 和无定形 PCMO 层 15 的相邻表面之间的氧离子的浓度梯度所驱使的。当撤去电压时,此时无定形 PCMO 层 15 中的氧不被驱使通过氧扩散阻挡层 17 并且没有氧梯度存在。这减少了通过氧扩散阻挡层 17 的氧扩散,并提高了非易失阻性感测存储器单元 10 的存储器保持性。

[0033] 图 3 是包含半导体晶体管 22 的示例性非易失阻性感测存储器单元 20 的示意图。存储器单元或单位 20 包括阻性感测存储器单元 10,如本文所述,其经由导电元件 24 电耦合于半导体晶体管 22。晶体管 22 包括半导体衬底 21,该半导体衬底 21 具有诸个掺杂区 (例

如图示为 n 掺杂区) 以及在诸个掺杂区之间的沟道区 (例如图示为 p 掺杂的沟道区)。晶体管 22 包括栅极 26, 该栅极 26 电耦合于字线 WL 以允许选择并使电流从位线 BL 流至存储器单元 10。阻性感测存储器单元 20 的阵列可利用半导体制造技术被形成在半导体衬底上。

[0034] 图 4 是示例性非易失阻性感测阵列 30 的示意图。存储器阵列 30 包括形成交叉点阵列的多个字线 WL 和多个位线 BL。在每个交叉点, 如本文所描述的阻性感测存储器单元 10 电耦合于字线 WL 和位线 BL。选择器件 (未示出) 可位于各交叉点或位于各字线 WL 和位线 BL 处。

[0035] 图 5 是形成非易失阻性感测存储器单元的示例性方法的流程图。图 6A-6C 是在各个制造阶段下非易失阻性感测存储器单元的示意性横截面图。

[0036] 见图 6A, 在图 5 的方框 110 将结晶 PCMO 层 16 沉积在第一电极 12 上。结晶 PCMO 层 16 在足以在 PCMO 层 16 中形成晶体结构的温度下被沉积。在许多实施例中, 沉积温度高于 400°C。结晶 PCMO 层 16 和第一电极 12 均可通过物理汽相沉积、化学汽相沉积、电化学沉积、分子束外延生长和原子层沉积来形成。尽管未示出, 但第一电极 12 可被沉积在衬底上。衬底包括但不限于, 硅、硅和锗的混合物以及其他类似材料。

[0037] 见图 6B, 在图 5 的方框 120 将无定形 PCMO 层 15 沉积在结晶 PCMO 层 16 上。无定形 PCMO 层 15 在足以形成无定形或非结晶 PCMO 层 15 的温度下被沉积。在许多实施例中, 沉积温度低于 400°C 或低于 375°C 或低于 350°C。

[0038] 见图 6C, 在图 5 的方框 130 将第二电极 14 沉积在无定形 PCMO 层 15 上。第二电极 14 可使用前述的沉积方法来形成。可将额外的金属接触层形成在第二电极 14 上。

[0039] 图 7 是形成非易失阻性感测存储器单元的另一示例性方法的流程图。图 8A-8D 是在各个制造阶段下的另一非易失阻性感测存储器单元的示意性横截面图。

[0040] 见图 8A, 在图 7 的方框 210 将结晶 PCMO 层 16 沉积在第一电极 12 上。如前所述, 结晶 PCMO 层 16 在足以在 PCMO 层 16 中形成晶体结构的温度下被沉积。尽管未示出, 但可将第一电极 12 沉积在衬底上。衬底包括但不限于, 硅、硅和锗的混合物以及其他类似材料。

[0041] 见图 8B, 在图 7 的方框 220 将氧扩散阻挡层 17 沉积在结晶 PCMO 层 16 上。氧扩散阻挡层 17 可使用前面描述的沉积方法来形成。

[0042] 见图 8C, 在图 7 的方框 230 将无定形 PCMO 层 15 沉积在氧扩散阻挡层 17 上。如前所述, 无定形 PCMO 层 15 在足以形成无定形或非结晶 PCMO 层 15 的温度下沉积。

[0043] 见图 8D, 在图 7 的方框 240 将第二电极 14 沉积在无定形 PCMO 层 15 上。第二电极 14 可使用前述的沉积方法来形成。可将额外的金属接触层形成在第二电极 14 上。

[0044] 由此, 披露了具有改进切换的非易失阻性感测存储器的实施例。上述实现及其他实现在以下权利要求书的范围内。本领域技术人员应当理解, 本公开可用除所披露的实施例以外的实施例来实施。出于说明而非限制目的给出了所公开的实施例, 且本发明仅受限于所附的权利要求书。

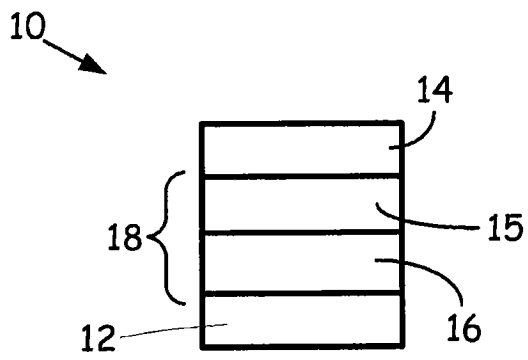


图 1

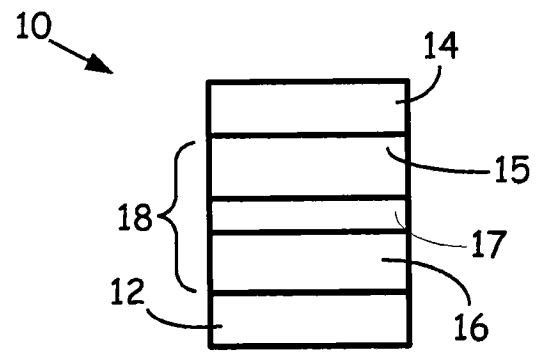


图 2

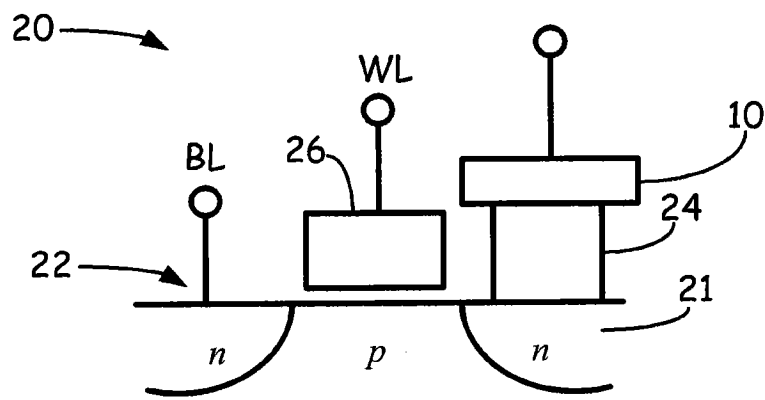


图 3

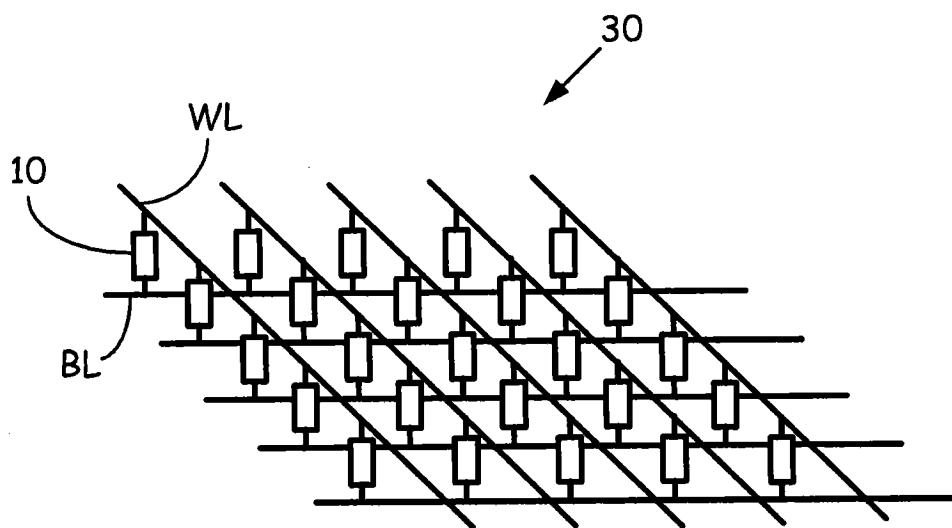


图 4

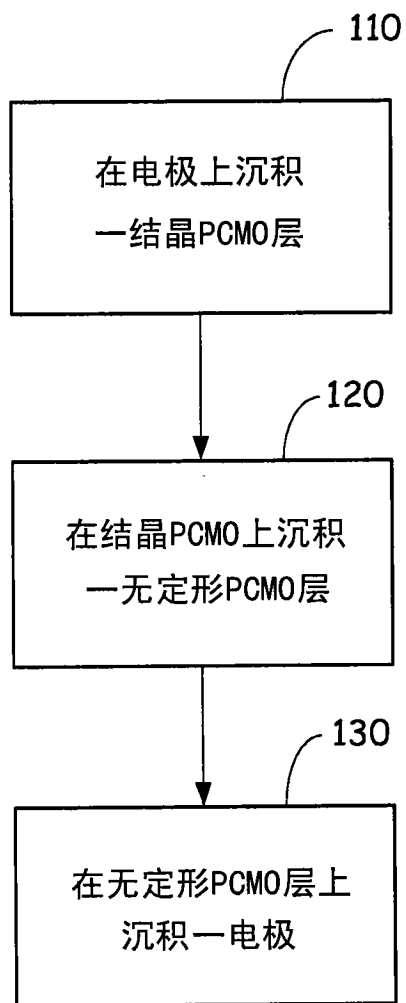


图 5

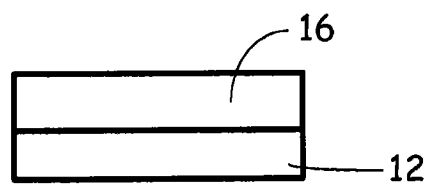


图 6A

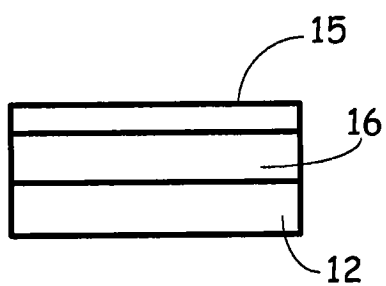


图 6B

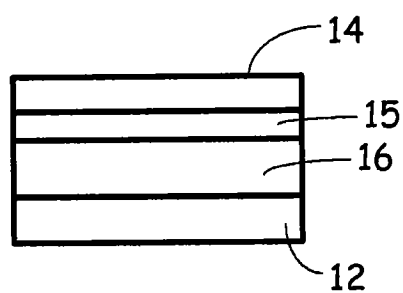


图 6C

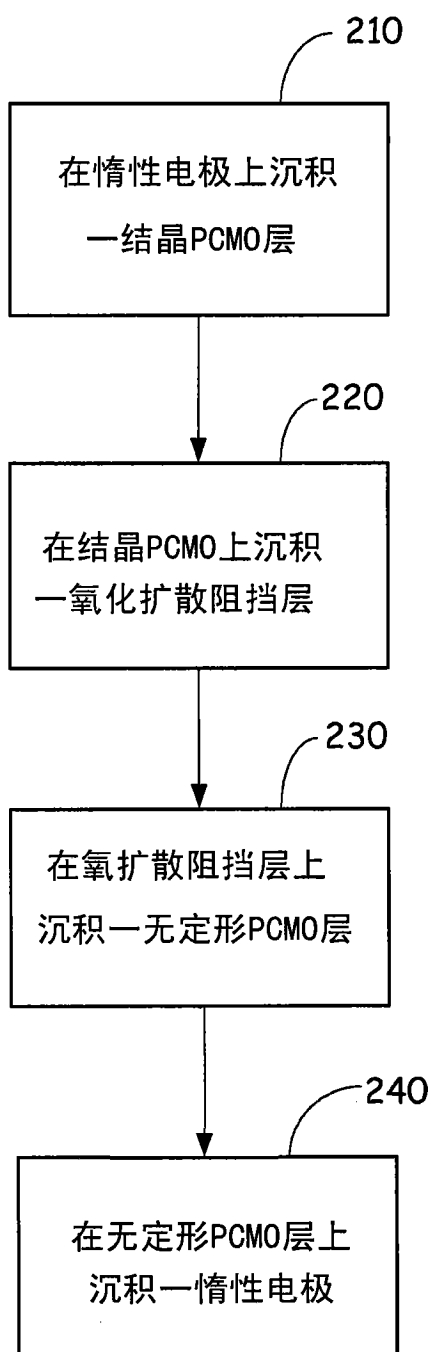


图 7

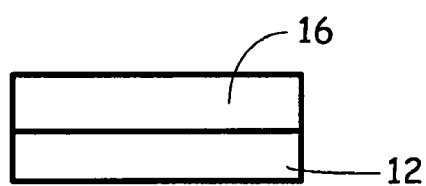


图 8A

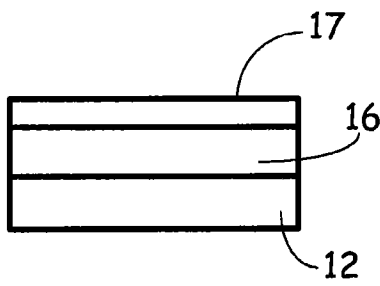


图 8B

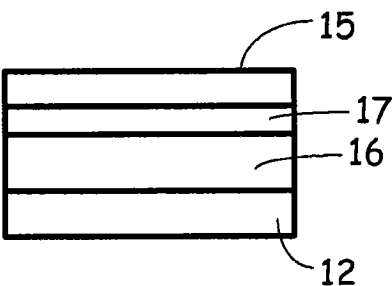


图 8C

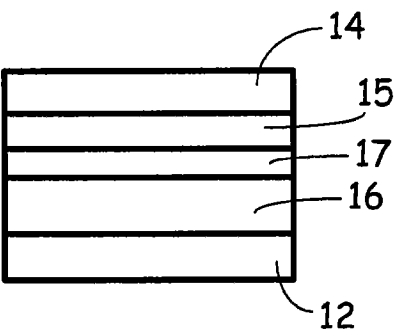


图 8D