

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102725874 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201180007403. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 01. 10

H01L 45/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/702, 406 2010. 02. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/020628 2011. 01. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02011/100079 EN 2011. 08. 18

(71) 申请人 国际商业机器公司

地址 美国纽约阿芒克

(72) 发明人 L. H. 张 S. M. 罗斯纳杰尔

A. G. 施罗特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 邸万奎

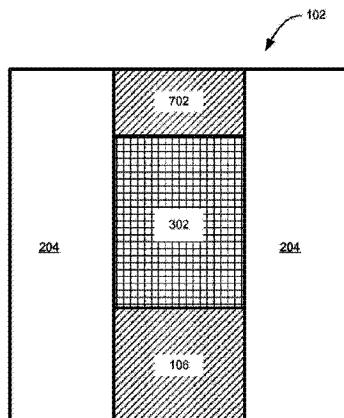
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 12 页

(54) 发明名称

用于结晶相变材料的再生的沉积后方法

(57) 摘要

用于形成相变存储器单元的技术。示例方法包括在衬底内形成底电极。所述方法包括在所述底电极上形成相变层。所述方法包括形成覆盖层和绝缘层。所述方法包括使所述相变层中的所述相变材料结晶，使得所述相变层无空隙。所述方法还包括从所述底电极开始加热所述相变层中的所述相变材料，并且导致所述相变层从下到上结晶。在一个实施例中，应用快速热退火(RTA)用于使所述相变材料结晶。



1. 一种用于形成存储器单元的方法,所述方法包括:
在电介质衬底中形成底电极,所述底电极是导热体;
至少在所述底电极上形成相变材料的层;
在所述相变材料上形成绝热层,其中所述绝热层具有比所述底电极更低的导热性;以及
退火所述相变材料,使得所述相变材料至少在转换区域内从所述底电极开始逐步结晶。
2. 如权利要求1所述的方法,其中所述相变材料在结晶相和非晶相之间是可设计的。
3. 如权利要求1所述的方法,还包括:在退火所述相变材料之后移除所述绝热层。
4. 如权利要求1所述的方法,其中退火所述相变材料包括:加热所述相变材料,使得所述底电极上的至少一些所述相变材料变得熔化。
5. 如权利要求4所述的方法,其中加热所述相变材料包括:将快速热退火RTA工艺应用于所述衬底。
6. 如权利要求5所述的方法,其中所述RTA工艺包括:
将所述相变材料加热到700°C至750°C之间约一秒;以及
将所述相变材料冷却至少四秒。
7. 如权利要求4所述的方法,其中加热所述相变材料包括:应用至少一个激光脉冲直射到所述底电极上。
8. 如权利要求1所述的方法,还包括:在所述相变材料和所述绝缘层之间形成覆盖层,所述覆盖层包括与所述相变材料不发生化学反应的材料。
9. 如权利要求8所述的方法,还包括:在所述相变材料结晶之后移除所述覆盖层。
10. 如权利要求1所述的方法,还包括:
在所述底电极上形成通孔,其中所述底电极形成所述通孔的底部;以及
其中形成所述相变材料的层包括用所述相变材料填充所述通孔。
11. 如权利要求1所述的方法,还包括:在所述相变材料结晶之后,移除所述相变材料的顶部的空隙。
12. 如权利要求11所述的方法,其中移除所述空隙包括:对所述相变材料执行化学机械抛光CMP。
13. 如权利要求1所述的方法,其中所述绝热层包括80%的硫化锌ZnS和20%的二氧化硅SiO₂。
14. 如权利要求1所述的方法,还包括在所述相变材料上形成顶电极。
15. 一种存储器单元,包括:
衬底;
由所述衬底承载的底电极,所述底电极是导热体;
包括相变材料的相变层,当所述相变材料处于结晶相时,所述相变层在转换区域内无空隙;以及
所述相变层上的顶电极。
16. 如权利要求15所述的存储器单元,其中所述相变材料在所述结晶相和非晶相之间是可设计的。

17. 一种用于形成存储器单元的装置,包括:

衬底;

由所述衬底承载的底电极,所述底电极是导热体;

包括相变材料的相变层;

所述相变层上的绝缘层,所述绝缘层是绝热体;以及

加热器,配置为暂时熔化所述相变材料,使得所述相变材料在熔化之后在转换区域内无空隙地结晶。

18. 如权利要求 17 所述的装置,其中所述相变材料在结晶相和非晶相之间是可设计的。

19. 如权利要求 17 所述的装置,还包括所述相变层和所述绝缘层之间的覆盖层,所述覆盖层被配置为不与所述相变层和所述绝缘层发生反应。

20. 如权利要求 17 所述的装置,其中所述绝缘层包括 80% 的硫化锌 ZnS 和 20% 的二氧化硅 SiO₂。

21. 如权利要求 17 所述的装置,其中所述加热器是激光器,其配置为应用至少一个激光脉冲到所述底电极上。

22. 如权利要求 17 所述的装置,其中所述加热器进一步配置为执行快速热退火 RTA。

23. 如权利要求 22 所述的装置,其中所述加热器配置为:

将所述相变层加热到 700°C 至 750°C 之间约一秒;以及

将所述相变层冷却至少四秒。

24. 如权利要求 17 所述的装置,还包括抛光器,配置为在所述相变材料结晶之后对所述相变层执行化学机械抛光 CMP。

用于结晶相变材料的再生的沉积后方法

技术领域

[0001] 本发明涉及计算机存储器,更具体地涉及在相变存储器单元(cell)中形成基本上无空隙(void free)的结晶相变材料。

背景技术

[0002] 计算机存储器主要有两类:非易失性存储器和易失性存储器。在非易失性存储器中不必为了保持信息而恒定输入能量,但这在易失性存储器中是需要的。非易失性存储器设备的示例是只读存储器(ROM)、闪存电可擦除只读存储器、铁电随机存取存储器、磁随机存取存储器(MRAM)、以及相变存储器(PCM);非易失性存储器设备是存储器元件的状态可以无需功耗地保持几天到几十年的存储器。易失性存储器设备的示例包括动态随机存取存储器(DRAM)和静态随机存取存储器(SRAM);其中 DRAM 需要不断刷新存储元件,而 SRAM 需要恒定供应能量以维持存储器元件的状态。

[0003] 本发明针对相变存储器。在相变存储器中,信息存储在可以被操纵成为不同相(phase)的材料中。这些相的每一个展现出可以用于存储信息的不同电学属性。因为非晶和结晶相具有可检测的电阻差,所以它们是用于位存储的(1 和 0 的)两种典型相。具体地,非晶相比结晶相具有更高的电阻。

[0004] 硫化物是通常用作相变材料的一类材料。这类材料包括硫族元素(元素周期表族16/VIA)和其它元素。硒(Se)和碲(Te)是当创建相变存储器单元时用于产生硫化物半导体的族中的两种最常见的元素。其示例将是 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)、 SbTe 和 In_2Se_3 。

[0005] 改变相变材料的状态通常要求将材料加热到熔点,接着将材料冷却到一个可能的状态。通过相变材料的电流产生欧姆加热(ohmic heating)并导致相变材料熔化。欧姆加热和热流之间的平衡产生熔化区域(这里也称为“转换区域”),其最小横截面通过底电极的直径来限定。随后,相变材料的熔化和逐渐冷却下来允许相变材料形成结晶状态的时间,而相变材料的熔化和突然冷却使相变材料淬火成为非晶状态。

[0006] 相变存储器的问题在于,空隙可能分散在结晶相变材料中。因为相变材料在结晶相中收缩并在非晶相中扩展,所以在单元构造期间随着相变材料结晶,空隙可以遍布相变材料而形成。结果,相变材料的诸如电阻和一致性的属性变得不稳定。

发明内容

[0007] 本发明的一个示例方面是用于形成存储器单元的第一方法。所述方法包括在衬底中形成底电极,其中所述底电极是导热体。所述第一方法还包括形成相变材料层。所述第一方法还包括在所述相变材料上形成绝热层。所述第一方法还包括退火所述底电极上的所述相变层,使得所述相变材料从所述底电极开始沿所述通孔向上逐步结晶。

[0008] 本发明的另一个示例方面是用于形成存储器单元的第二方法。所述第二方法包括在衬底中形成底电极,其中所述底电极是导热体。所述第二方法还包括在所述底电极上形成通孔,并用相变材料填充所述通孔。所述第二方法还包括在所述相变材料上形成绝热层。

所述绝热层具有比所述底电极更低的导热性。所述第二方法还包括退火所述通孔中的所述相变材料，使得所述相变材料从所述底电极开始沿所述通孔向上逐步结晶。

[0009] 本发明的另一个示例方面是一种存储器单元。所述存储器单元包括衬底。所述存储器单元包括由所述衬底承载的底电极。所述底电极包括导热体。所述存储器单元包括包含相变材料的相变层。所述存储器单元还包括相变层内的无空隙的转换区域。所述存储器单元还包括所述相变层上的顶电极。

[0010] 本发明的再一个示例方面是用于形成存储器单元的装置。所述装置包括衬底。所述装置包括由所述衬底承载的底电极。所述底电极包括导热体。所述装置包括包含相变材料的相变层。所述装置包括所述相变层上的绝缘层，其中所述绝缘层是绝热体。所述装置还包括配置为暂时熔化所述相变材料使得所述相变材料在熔化后无空隙地结晶的加热器。

附图说明

[0011] 被认为是本发明的主题在本发明的权利要求中特别指出并明确要求权利。本发明的上述和其它目的、特征和优点从结合附图所进行的下列详细描述而显而易见，所述附图中：

[0012] 图 1A 示出由本发明的实施例设想的初制晶片(starting wafer)的部分。所述初制晶片包括衬底和底电极。

[0013] 图 1B 示出所述衬底部分的顶部上的相变材料层和绝热层。

[0014] 图 1C 示出在所述相变材料和所述绝热层之间形成的覆盖层。

[0015] 图 2 示出在所述衬底中以及所述底电极上形成的通孔。

[0016] 图 3 示出至少部分地用相变材料填充的所述通孔。

[0017] 图 4A 示出用于退火所述相变材料的加热器。

[0018] 图 4B 示出所述相变材料上的绝热层和覆盖层。

[0019] 图 5 示出在所述相变材料和所述绝热层之间形成的空隙。

[0020] 图 6 示出所述相变材料退火之后执行的化学机械抛光。

[0021] 图 7 示出有顶电极和底电极、以及无空隙相变材料的存储器单元。

[0022] 图 8-11 示出如本发明设想的用于形成存储器单元的各种方法。

具体实施方式

[0023] 参考本发明的实施例描述本发明。贯穿本发明的描述，参考图 1-11。

[0024] 在相变存储器单元的构造期间，因为材料通常加热超过 250°C，所以相变材料通常变成结晶。如下详细描述，当前发明的实施例是用于在存储器单元中再结晶相变材料的方法。在该结晶期间，移除了相变材料的转换区域中的空隙，使得相变材料基本上无空隙。相变材料的再结晶可以用快速热退火(RTA)执行。快速热退火加热相变材料，使得其在短时间段内(例如，在一至五秒之间)熔化。从底电极起冷却相变材料，导致相变材料中的空隙从相变层的转换区域转移走，而不是遍布分散。结果，用化学机械抛光(CMP)或用本领域技术人员已知的其它抛光工艺容易地移除空隙。

[0025] 在图 1A 中，示出示例初制晶片 102 的部分。初制晶片 102 包括衬底 104 和底电极 106。衬底 104 可以包括电介质(诸如氧化硅、氮化硅或其组合)。底电极 106 包括导热和导

电材料。本领域技术人员将认识到，底电极可以使用各种材料，诸如氮化钛(TiN)和钨(W)，但不限于此。

[0026] 在图 1B 中，在衬底和电极上沉积相变材料层 112，随后是相变材料 112 上形成的绝热层 114。绝热层 114 具有比底电极 106 更低的导热性。绝热层 114 主要用于贮热并导致从下到上加热和冷却相变材料(如下所述)。在一个实施例中，绝热层 114 包括 80% 的 ZnS (硫化锌) 和 20% 的 SiO₂ (二氧化硅)。

[0027] 图 1C 示出替代性中间步骤。在这个具体实施例中，在相变材料 112 和绝热层 114 之间形成覆盖层 116。覆盖层 116 包括不与相变材料 112 发生化学反应的材料。另外，覆盖层 116 可以是绝热材料。覆盖层 116 可以使用各种材料，诸如氮化锗(GeN_x)、氮化锗铬(GeCrN_x) 或氮化硅(SiN_x)，但不限于此。

[0028] 在图 2 中示出的本发明的另一个替代性实施例中，在延伸的电介质 204 中和底电极 106 上形成通孔 202。通孔 202 可以通过使用晶片掩模蚀刻衬底而形成。本领域技术人员将意识到，可以将各种其它技术用于创建通孔 202。在一个实施例中，底电极 106 形成通孔 202 的底部。

[0029] 在图 3 中，用相变材料 302 至少部分地填充通孔 202。如前面所讨论的，相变材料 302 在非晶相和结晶相之间是可设计的(programmable)。在本发明的一个实施例中，在通孔 202 中沉积的相变材料 302 是非晶相的。随着相变材料 302 在单元构造期间从非晶相变成结晶相，相变材料 302 收缩。该收缩可以导致相变材料 302 中出现不想要的空隙。相变材料 302 可以包括例如 Ge₂Sb₂Te₅ (GST)、SbTe 以及 In₂Se₃。如本领域技术人员所知，可以使用各种其它材料以形成相变材料 302。

[0030] 在图 4A 中，示出在相变材料 302 上形成绝热层 402。绝热层 402 具有比底电极 106 更低的导热性。绝热层 402 主要用于贮热并导致从下到上冷却相变材料(如下所述)。在一个实施例中，绝热层 402 包括 80% 的 ZnS (硫化锌) 和 20% 的 SiO₂ (二氧化硅)。

[0031] 图 4B 示出替代性中间步骤。在这个具体实施例中，在相变材料 302 和绝缘层 402 之间形成覆盖层 408。覆盖层 408 包括不与相变材料 302 发生化学反应的材料。另外，覆盖层 408 可以是绝热材料。覆盖层 206 可以采用各种材料，诸如氮化锗(GeN_x)、氮化锗铬(GeCrN_x) 或氮化硅(SiN_x)，但不限于此。

[0032] 回到图 1C 和 4A，示出配置为暂时加热晶片 102 使得相变材料 112 和 302 无空隙的加热器 404。放置加热器 404，使得由加热器 404 产生的热 406 至少导向底电极 106。由于在相变材料 302 上形成绝热层 114 和 402，因此由加热器 404 产生的热 406 加热相变材料，导致相变材料 302 熔化。因为熔化物由于毛细作用力而流动，所以通常遍布材料分散的空隙聚集在相变材料 302 顶部。如下进一步讨论的，由于至少某些相变材料 302 的再结晶而形成无空隙相变层。本领域技术人员将认识到，可以采用各种工艺或加热器以从下到上加热相变层。

[0033] 在晶片 102 冷却后，进一步的制造步骤包括移除覆盖层 116、408 和绝热层 114、402，经由相变材料的反应离子蚀刻(RIE) 限定每个单元，并用电介质包围相变材料和形成顶电极。本领域技术人员已知这样的制造技术。参考图 6 和图 7 更详细地讨论这些步骤。应该注意的是，也可以用此处讨论的其它发明实施例执行这些步骤。

[0034] 在可以应用于图中所示的各种布置的本发明的一个实施例中，加热器 404 是激光

器。将激光器配置为将至少一个激光脉冲应用于底电极 106 上的区域。本领域技术人员将认识到,激光脉冲的强度和波长将至少取决于相变材料 302、覆盖层 406 以及绝缘层 402 所采用的厚度和材料。

[0035] 在优选地应用于包括通孔的单元构造的具体实施例中,将加热器 404 配置为应用快速热退火(RTA)。在该实施例中,将加热器 404 配置为将晶片 102 加热到 400°C 至 450°C 的稳定水平。接着将加热器 404 配置为将晶片 102 快速加热到 700°C 至 750°C 约一秒。由于 GST 的结晶温度是 600°C,因此初始加热器温度就足够熔化相变材料 302。接着将加热器 404 配置为将晶片 102 冷却至少四秒。这允许相变材料 302 冷却成为结晶相的充分的时间。

[0036] 加热工艺导致相变材料 302 在通孔 202 中退火,使得相变材料从底电极开始沿通孔向上逐步结晶。这是因为底电极 106 是导热的,因此导致在通孔 202 底部的相变材料比在通孔 202 顶部的相变材料冷却得更快。相反地,绝热层 402 导致在通孔 202 顶部的相变材料比在通孔底部的相变材料冷却得更慢。

[0037] 由于相变材料 302 从通孔 202 底部到通孔 202 顶部结晶,因此在初始结晶期间在相变材料 302 中形成的空隙传播到通孔 202 顶部。这在图 5 中示出,其中在相变材料 302 和绝热层 402 之间形成空隙 502。

[0038] 在图 6 中,在相变材料 302 退火之后执行化学机械抛光(CMP)。CMP 移除绝热层、覆盖层(如果使用了)、以及在相变材料顶部出现的任何空隙。当相变材料处于结晶相时,这如所期望的那样留下无空隙的相变层。在本发明的一个实施例中,抛光器 602 用于从相变材料 302 顶部抛光空隙。

[0039] 在图 7 中,示出执行 CMP 之后在相变材料 302 上形成的顶电极 702。顶电极 702 可以包含例如氮化钛(TiN)或钨(W)。因而,形成的存储器单元包括在顶电极 702 和底电极 106 之间的、处于结晶相的无空隙的相变材料 302。

[0040] 图 8 示出通过用于形成存储器单元的本发明设想的方法的实施例。工艺流程开始于成形操作 802。在成形操作 802 期间,在底电极上和在衬底上形成相变层。如上所述,在衬底内形成底电极。如上所述,相变层可以是结晶形式,并且可以使用各种材料,只要使用的相变材料可以设计为结晶相或非晶相。本领域技术人员将认识到,可以采用各种工艺在底电极上的通孔中沉积相变材料,所述各种工艺包括原子层沉积(ALD)和化学气相沉积(CVD),但不限于此。在完成成形操作 802 之后,控制转到成形操作 804。

[0041] 在成形操作 804 期间,在相变层上形成覆盖层。如上所述,覆盖层包括不与相变层发生反应的材料,并且其不应该是强导热体。同样,覆盖层可以采用各种材料。在完成成形操作 804 之后,控制转到成形操作 806。

[0042] 在成形操作 806 期间,在覆盖层上形成绝缘层。绝缘层包括绝热材料。如本领域技术人员所知,绝缘层可以采用各种绝热材料。在完成成形操作 806 后,控制转到退火操作 808。

[0043] 在退火操作 808 期间,相变层结晶,使得通常遍布相变层分散的空隙聚集在转换区域外,并且导致转换区域内的相变无空隙。底电极充当散热器,使得相变材料从底部开始结晶。结果,空隙从转换区域移开。在图 1A-1C 中所示的单元构造中,转换区域 810 可以不包括层中的所有相变材料。在使用通孔的单元构造方法中,通孔的底部由底电极构成,导致

转换区域到达单元的侧边界。在退火操作 808 之后方法结束。

[0044] 转到图 9, 示出所述方法的替代性实施例。在所述方法的此实施例中, 退火操作 808 包括应用操作 902。在应用操作 902 期间, 将激光脉冲应用于底电极上。激光加热并熔化相变层, 导致相变材料结晶以形成无空隙相变层。

[0045] 图 10 示出由本发明设想的用于形成存储器单元的方法的另一个实施例。在优选地应用于包括通孔的单元构造的这个实施例中, 退火操作 808 包括应用操作 1002。在应用操作 1002 期间, 采用快速热退火来使相变层结晶。在该方法的一个实施例中, 应用操作 1002 包括加热操作和冷却操作。

[0046] 在加热操作期间, 快速热退火将相变层加热到 400℃至 450℃的稳定水平。在完成加热操作之后, 控制转到加热操作。在加热操作期间, 快速热退火将相变层快速加热到 700℃至 750℃。将相变层中的相变材料加热到 700℃至 750℃仅约一秒。在完成加热操作之后, 控制转到冷却操作。

[0047] 在冷却操作期间, 将相变层冷却至少四秒。这允许相变层中的相变材料结晶的时间。在完成冷却操作之后, 快速热退火完成。

[0048] 转到图 11, 示出所述方法的再一个实施例。在本发明的这个实施例中, 在完成退火操作 808 之后, 控制转到移除操作 1102。在移除操作 1102 期间, 移除绝缘层和覆盖层。本领域技术人员将认识到, 可以采用各种工艺来移除覆盖层和绝缘层, 所述工艺诸如反应离子蚀刻(RIE)、或诸如稀氢氟酸(DHF)的湿法蚀刻, 但不限于此。在本发明的一个实施例中, 移除操作 1102 包括抛光操作 1104。

[0049] 在抛光操作 1104 期间, 将抛光应用于相变层以移除已经聚集在相变层顶部的空隙。这仅在底电极上留下无空隙相变层。本领域技术人员将认识到, 抛光操作 1104 可以采用包括化学机械抛光的各种抛光。在完成抛光操作 1104 之后, 移除操作 1102 完成, 并且控制转到成形操作 1106。

[0050] 在成形操作 1106 期间, 在无空隙相变层上形成顶电极。本领域技术人员将认识到, 可以采用包括金属溅射的各种工艺形成顶电极。在成形操作 1106 完成之后, 工艺结束。

[0051] 此处使用的术语仅为描述具体实施例的目的, 并且不意图限定本发明。如此处所使用的, 单数形式“一个”、“这个”意图也包括复数形式, 除非上下文明确指出并非如此。将进一步理解到, 在本说明书中使用的术语“包含”和 / 或“包括”指定所述的特征、整数、步骤、操作、元素、和 / 或元件的存在, 但不排除一个或多个其它特征、整数、步骤、操作、元素、元件、和 / 或其组合的存在或增加。

[0052] 与权利要求中的所有部件或步骤加功能元素相对应的结构、材料、行为及等价物意图包括具体要求权利的、用于执行与其它要求权利的元素相结合的功能的任何结构、材料或行为。本发明的描述已经为了示例和描述的目的而呈现, 但不意图详尽的或将本发明限定为所公开的形式。不偏离本发明的精神和范围的许多修改和变化对于本领域普通技术人员将是显而易见的。选择和描述实施例以便最好地解释本发明的原理和实际应用, 并使本领域普通技术人员针对适合于所预期的特定用途的各种修改的各种实施例而理解本发明。

[0053] 已经参照本发明实施例详细描述了本申请的发明, 显而易见, 可以进行修改和变化而不脱离由权利要求所限定的本发明的范围。

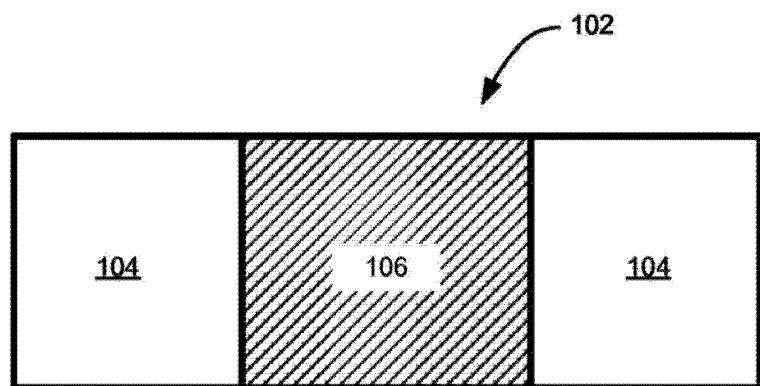


图 1A

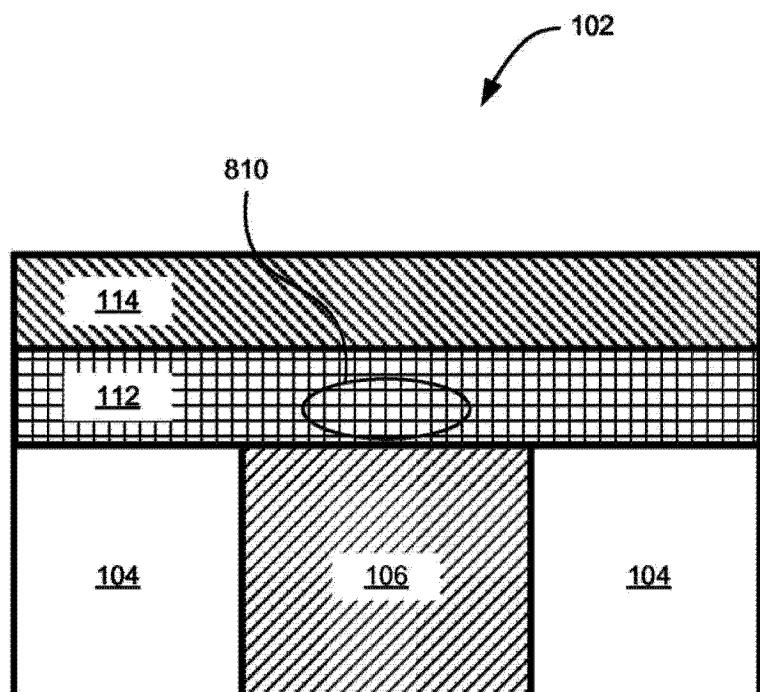


图 1B

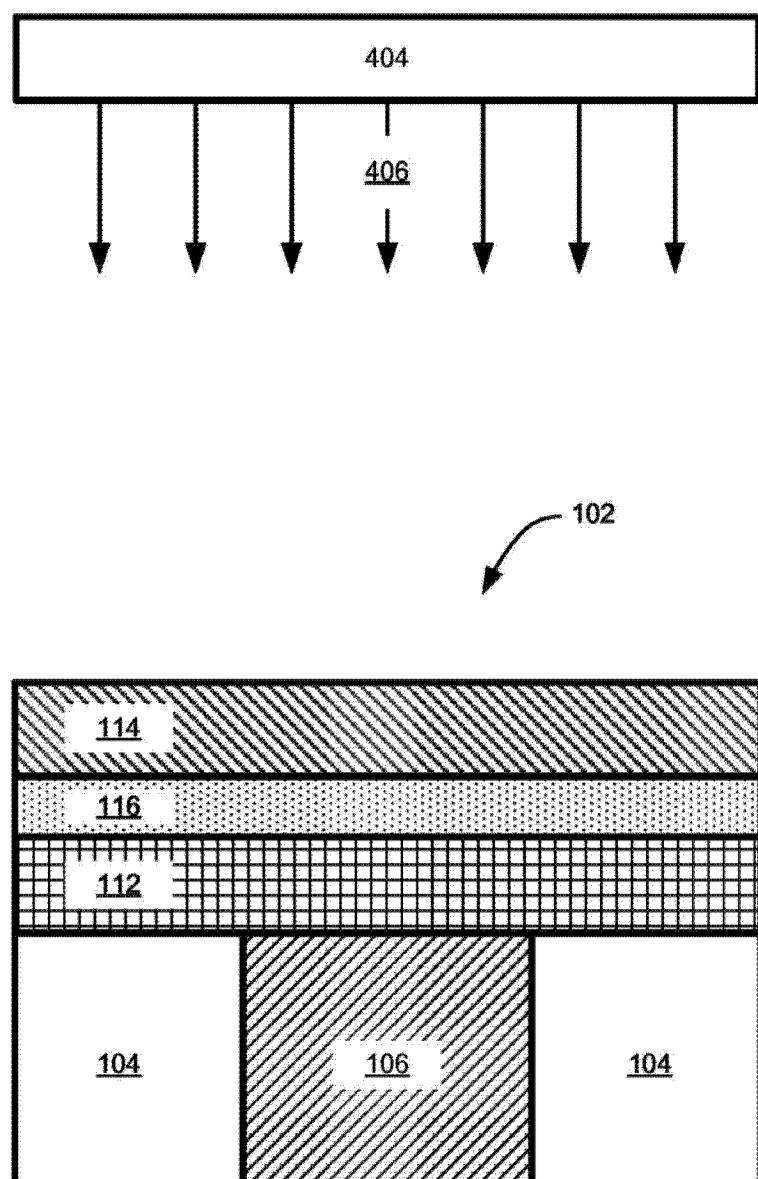


图 1C

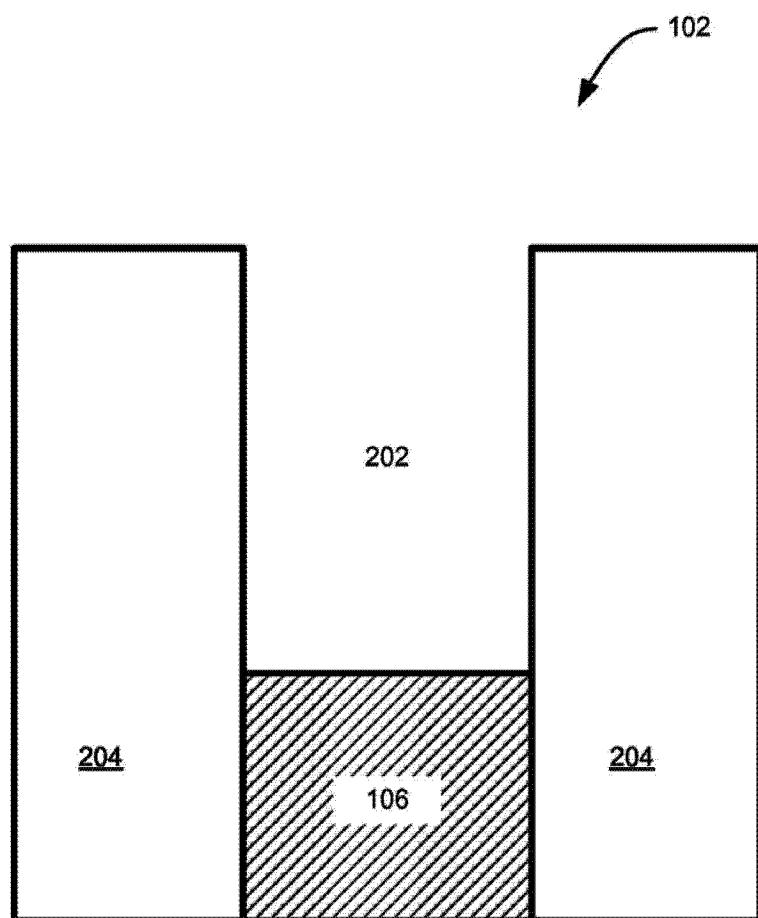


图 2

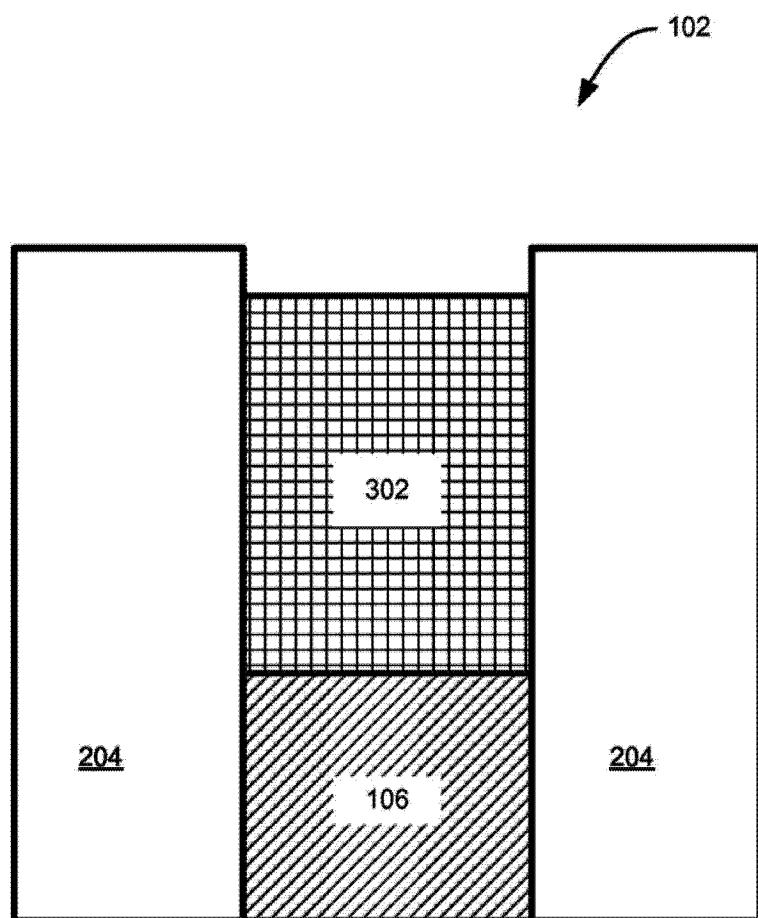


图 3

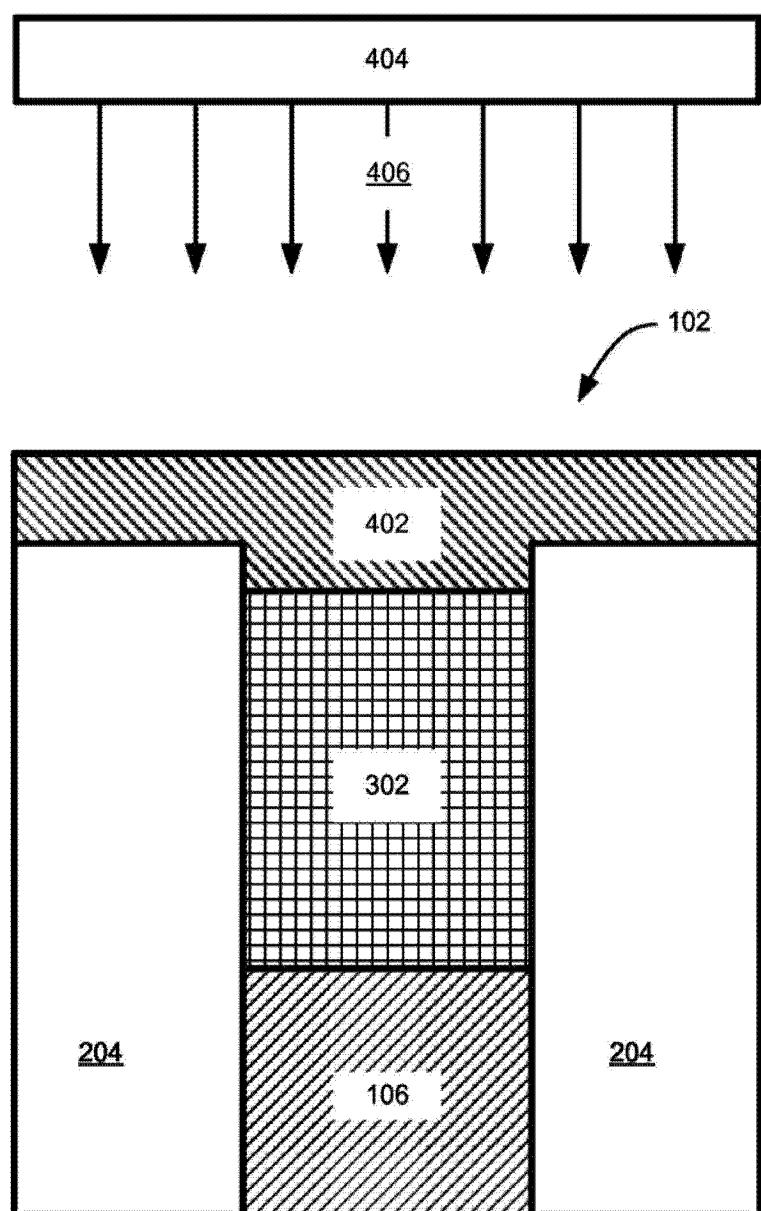


图 4A

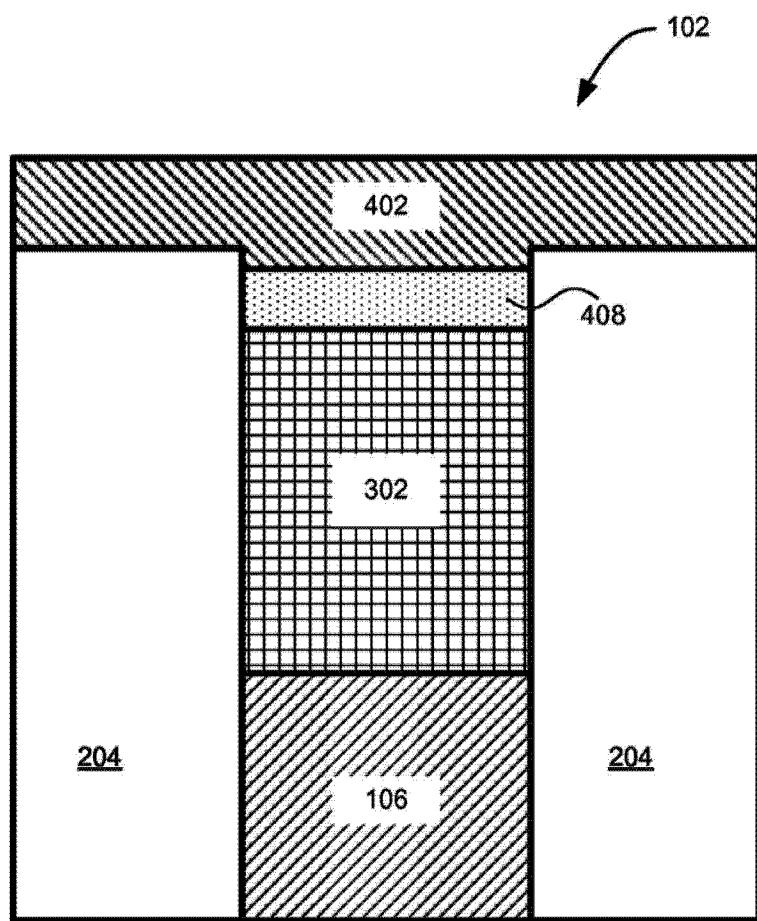


图 4B

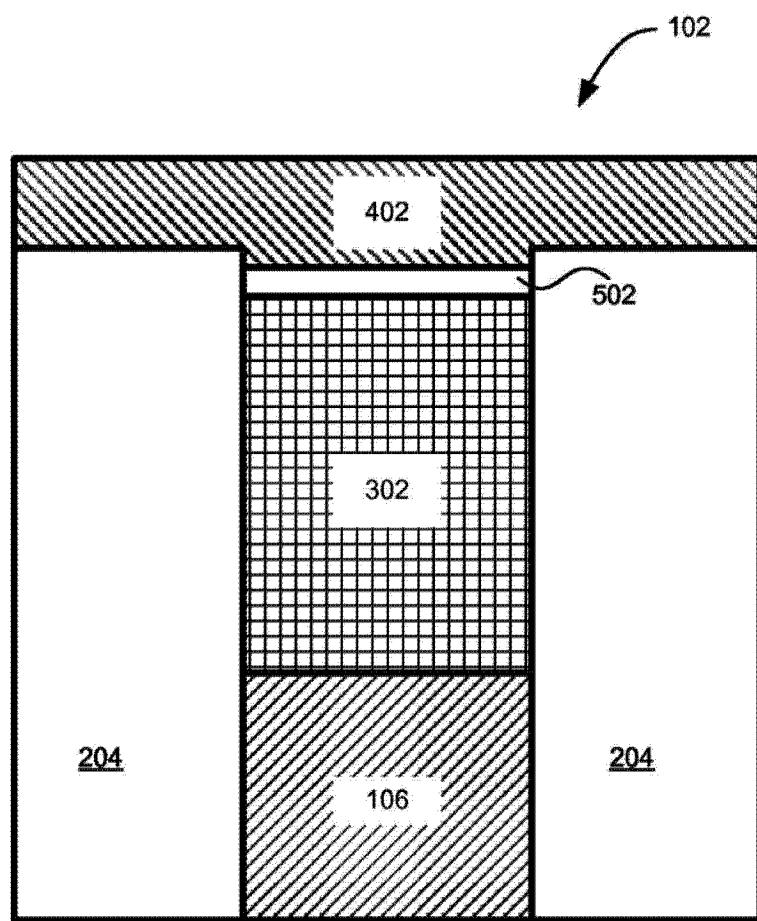


图 5

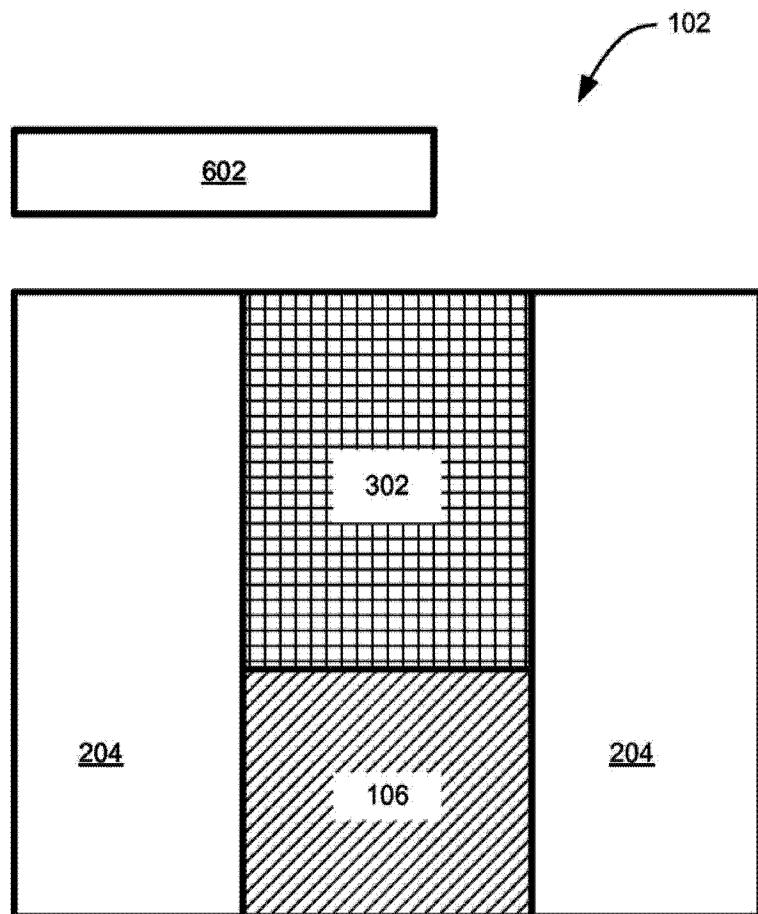


图 6

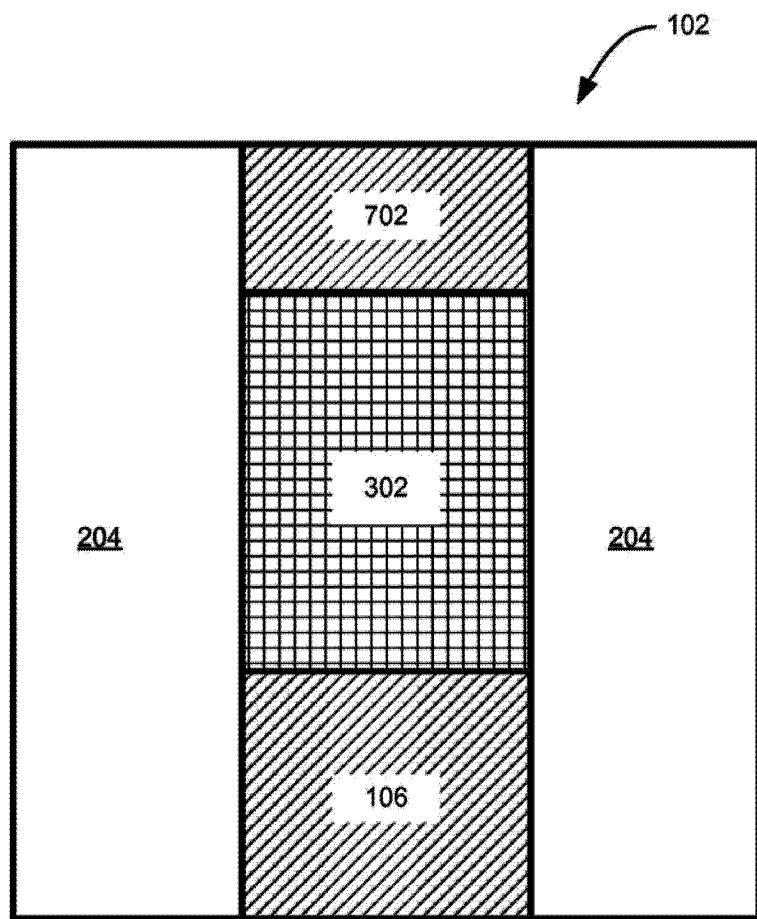


图 7

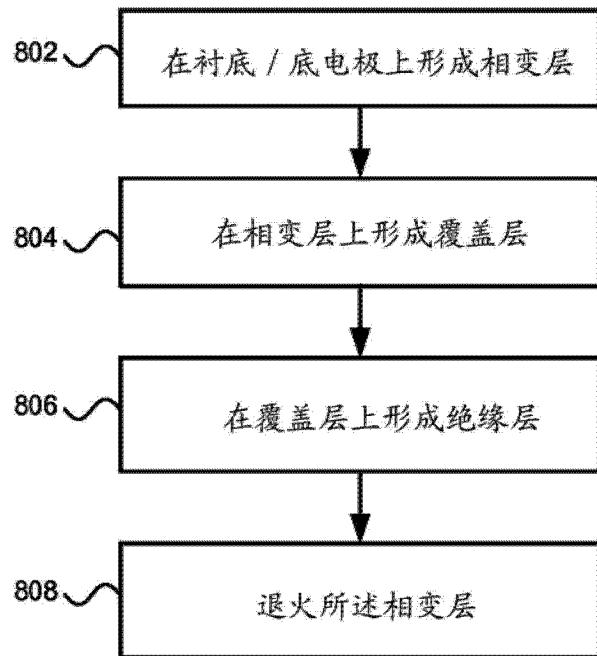


图 8

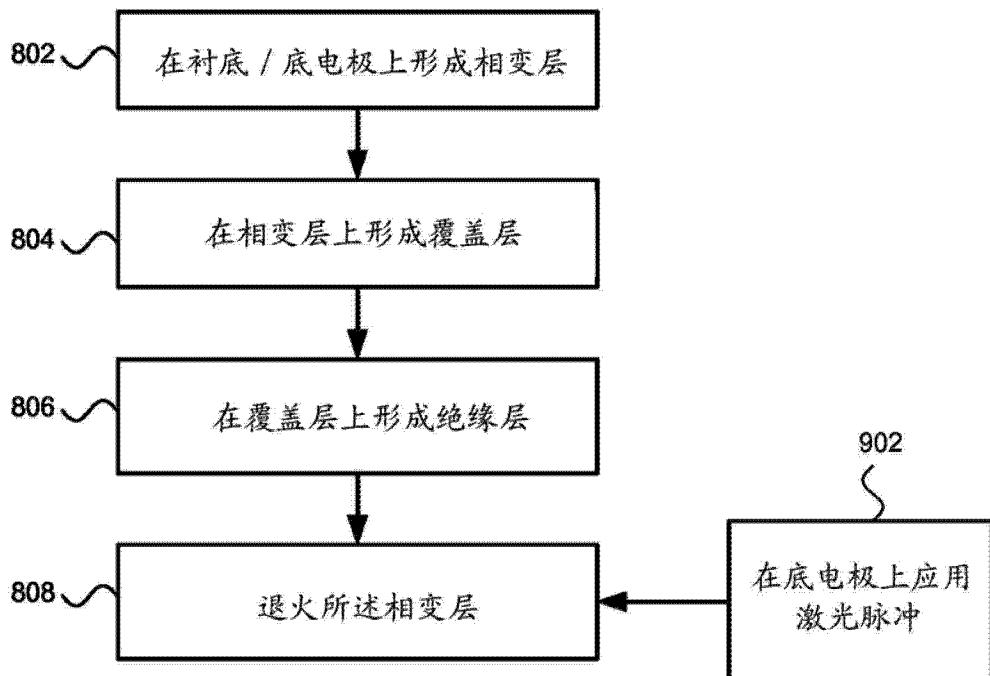


图 9

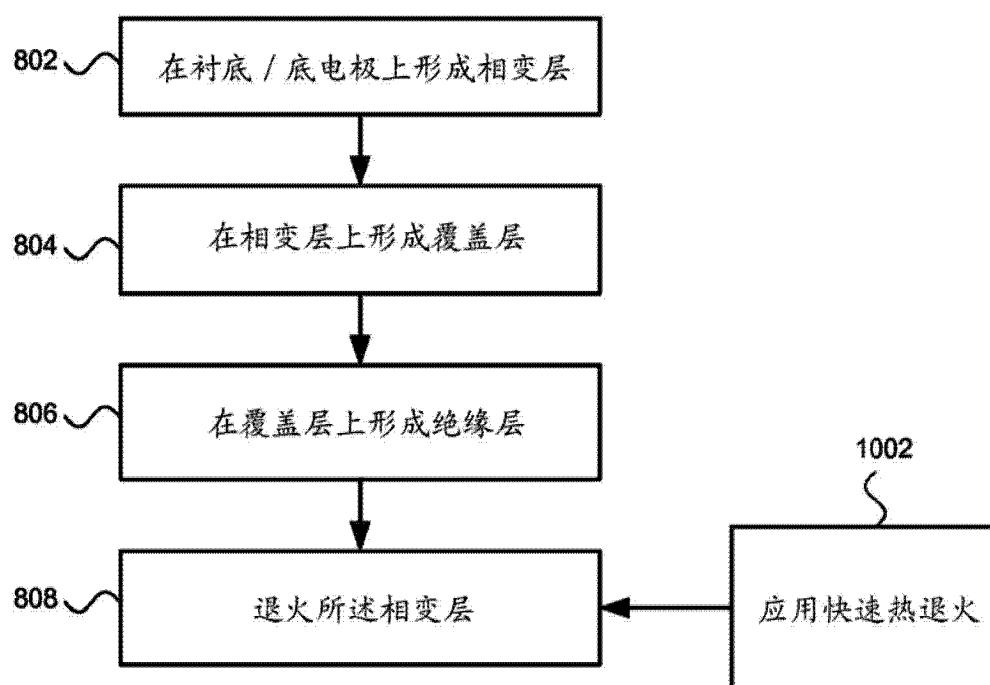


图 10

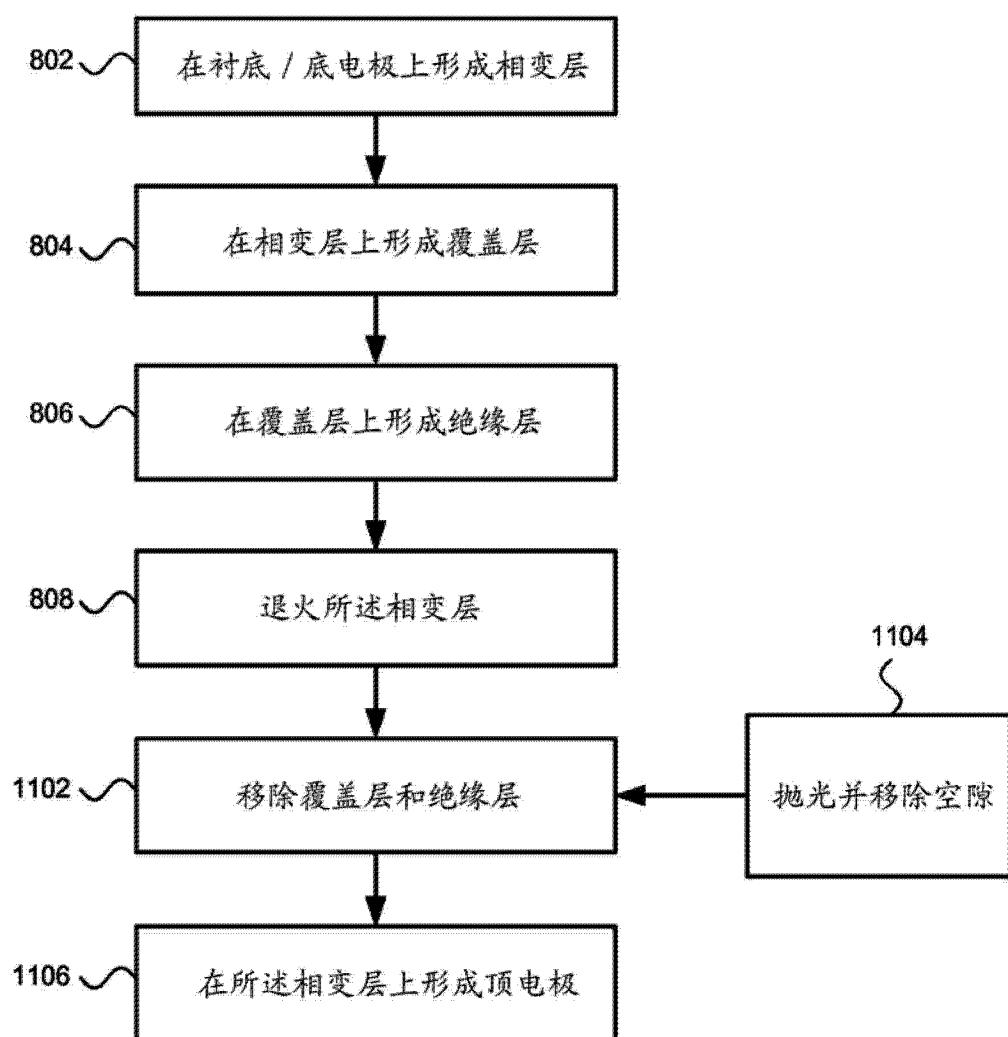


图 11