



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 037 150 A1** 2006.03.02

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 037 150.4**

(22) Anmeldetag: **30.07.2004**

(43) Offenlegungstag: **02.03.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 51/05** (2006.01)

**G11C 13/00** (2006.01)

**C07C 325/02** (2006.01)

**C07C 255/10** (2006.01)

**C07C 255/34** (2006.01)

**C07C 255/35** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Infineon Technologies AG, 81669 München, DE**

(74) Vertreter:

**Müller - Hoffmann & Partner Patentanwälte, 81667 München**

(72) Erfinder:

**Walter, Andreas, Dr., 91349 Egloffstein, DE; Weitz, Thomas, 67098 Bad Dürkheim, DE; Engl, Reimund, Dr., 90408 Nürnberg, DE; Sezi, Recai, Dr., 91341 Röttenbach, DE; Maltenberger, Anna, 91359 Leutenbach, DE; Schumann, Jörg, Dr., 01109 Dresden, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

**US 57 44 267 A**

**Bandyopadhyay A. et al.: "Large conductance switching and memory organic molecules for data-storage applications". In: Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 8, 24 Febr. 2003, pp. 1215-1217;**

**Ma L.P. et al.: "Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells". In: Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 16, 22 April 2002, pp. 2997-2999;**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Resistiv arbeitender Speicher für Low-Voltage-Anwendungen**

(57) Zusammenfassung: Es werden neue Speicherzellen bereitgestellt, die zwei Elektroden aufweisen und eine dazwischen angeordnete Schicht aus einem aktiven Material, das (a) [1,2]Dithiolo-[4,3-c]-1,2dithiol-3,6-dithion, (b) (2,4,7-Trinitro-9-fluornyliden)malonsäuredinitril; und gegebenenfalls (c) ein Polymer enthält. Des Weiteren wird ein Verfahren zu Herstellung der erfindungsgemäßen Zellen bereitgestellt sowie die neue Verwendung einer Zusammensetzung, die als aktives Material für die Speicherzellen verwendet werden kann.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Halbleiteranordnung mit resistiv arbeitendem Speicher für Low-Voltage-Anwendungen.

**[0002]** Eine der wesentlichen Bestrebungen bei der Weiterentwicklung moderner Speichertechnologien ist die Erhöhung der Integrationsdichte, so dass der Verringerung der Strukturgrößen der den Speichereinrichtungen zugrunde liegenden Speicherzellen eine große Bedeutung zukommt. Die weiteren Bestrebungen bestehen darin, neue Speicherzellen zu entwickeln, die bei niedrigerer Spannung geschaltet werden können.

**[0003]** In den letzten Jahren sind mehrere mikroelektronische Elemente und insbesondere Speicherzellen beschrieben worden, die eine Größe von wenigen Nanometern aufweisen. Ein Konzept für den Aufbau derartiger Speicherzellen besteht darin, zwischen zwei Elektroden eine aktive Schicht anzuordnen, die abhängig von der Spannung gewisse Eigenschaften wie zum Beispiel ferromagnetische Eigenschaften oder elektrischen Widerstand reversibel verändern können. Abhängig von der angelegten Spannung kann die Zelle zwischen zwei Zuständen geschaltet werden, so dass ein Zustand zum Beispiel den Informationszustand "0" und der andere Zustand dem Informationszustand "1" zugeordnet werden kann.

**[0004]** Es sind gemäß dem Stand der Technik verschiedene Speicherzellen mit einer aktiven Schicht beschrieben worden.

**[0005]** Die Zelle, die zwischen zwei Elektroden eine aktive Schicht aufweist, die abhängig von der angelegten Spannung den elektrischen Widerstand ändern kann, weist gegenüber den Zellen, die zwischen zwei Elektroden ein ferroelektrisches Material aufweist, den Vorteil auf, dass sie ein deutlich höheres Signalverhältnis zwischen dem OFF- und ON-Zustand hat und nach dem Lesevorgang nicht neu beschrieben werden muss, da das Auslesen des Zustands nicht destruktiv ist.

**Stand der Technik**

**[0006]** Bandyopadhyay et al.: Applied Physics Letters, Vol. 82, Seiten 1215 – 1217 "Large conductance switching memory effects in organic molecules for data-storage applications" beschreiben eine zwischen zwei Elektroden angeordnete aktive Schicht bestehend aus Bengalrosa (4,5,6,7-Tetrachlor-2',4',5',7'-tetraiodfluorescein) mit einem Polyallylaminhydrochloridpolymer. Die Elektrode besteht aus Indium-Zinn-Oxid auf Glas. Die Herstellung der aktiven Schicht ist aber sehr umständlich und verlangt eine mehrstündige Ofenbehandlung im Vakuum. Darüber hinaus ist die aktive Schicht auf die Indium-Zinn-Oxid-Elektrode beschränkt.

**[0007]** Eine weitere Speicherzelle mit einem aktiven Material, das ein schaltbares Verhalten aufweist, ist in Yang et al.: "Applied Physics Letters, Vol. 80, 2002, Seiten 2997 – 2999 "Organic Electrical Bistable Devices and Rewritable Memory Cells" beschrieben. Das aktive Material besteht aus 2-Amino-4,5-imidazoldicarbonitril (AIDCN). Die Speicherzelle gemäß diesem Stand der Technik besteht aus mehreren Schichten, die wie folgt aufgebaut sind: eine auf Glas abgeschiedene Aluminiumanode, eine darauf angeordnete AIDCN-Schicht, eine Metallschicht, eine weitere AIDCN-Schicht und eine Kathode. Dieses System erfordert für die Schaltbarkeit die oben beschriebenen fünf Lagen, was die Herstellung sehr komplex macht. Ein weiterer Nachteil der Zellen gemäß diesem Stand der Technik ist, dass die Zellen nur mit Aluminiumelektroden schaltbar sind und dass die aktive Schicht nur mittels Vakuumbedampfung aufgebracht werden kann.

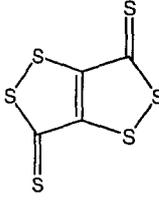
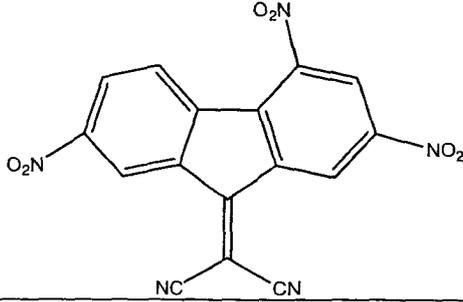
**Aufgabenstellung**

**[0008]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, weitere Speicherzellen mit einer zwischen zwei Elektroden angeordneten aktiven Schicht vorzuschlagen, wobei die Speicherzellen eine hohe Integrationsdichte ermöglichen, zwischen zwei stabilen Zuständen von unterschiedlichem elektrischem Widerstand schaltbar sind, durch gängige Verfahren in der Mikroelektronik einfach zu verarbeiten sind und die Verwendung der in der Mikroelektronik gängigen Elektroden erlauben.

**[0009]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, Speicherzellen vorzuschlagen, die bei sehr geringer Spannung schaltbar sind.

**[0010]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, neue aktive Materialien vorzuschlagen, die in den Speicherzellen verwendet werden können.

**[0011]** Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine Speicherzelle mit zwei Elektroden und einer dazwischen angeordneten aktiven Schicht gelöst, wobei die aktive Schicht (a) [1,2]Dithiolo[4,3-c]-1,2dithiol-3,6-dithion, (b) (2,4,7-Trinitro-9-fluoronyliden)malonsäuredinitril und gegebenenfalls (c) ein Polymer.

	
<p>[1,2]Dithiolo-[4,3-c]- 1,2dithiol-3,6-dithion</p>	<p>(2,4,7-Trinitro-9- fluoronyli- den)malonsäuredinitril</p>

**[0012]** Die Vorteile des erfindungsgemäßen Zellenaufbaus sind reversible Schaltbarkeit, ein Verhältnis zwischen den ON- und OFF-Widerständen von 10 oder höher, nicht destruktives Lesen, da keine Notwendigkeit des Wiederbeschreibens nach dem Lesen besteht, nichtflüchtige Informationsspeicherung, Funktionalität bis herunter zu Filmstärken von ca. 20 nm, eine hohe thermische Stabilität, Schaltbarkeit in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit, einfacher und kostengünstiger Aufbau der Zelle und die Eignung der Speicherzelle für die Herstellung in mehreren Lagen, wie zum Beispiel in der Kupferdamascenetechnik.

#### Ausführungsbeispiel

**[0013]** Das Verhältnis der Komponente (a) zu (b) kann in breiten Bereichen variiert werden. In einer besonderen Ausführungsform ist das Verhältnis von (a) zu (b) im Bereich von 1:4 bis 4:1.

**[0014]** Der Gewichtsanteil des Polymers an der Gesamtmenge des aktiven Materials bewegt sich im Bereich von 0 bis 70 Gew.-%.

**[0015]** In einer besonderen Ausführungsform liegt der Gewichtsanteil des Polymers an der Gesamtmenge des aktiven Materials im Bereich von 25 bis 60 Gew.-%.

**[0016]** Das gegebenenfalls verwendete Polymer dient vorzugsweise als filmbindendes Trägermaterial und ist für die Aktivität des aktiven Materials nicht von entscheidender Bedeutung. Im Allgemeinen kann jedes Polymer verwendet werden, das elektronisch isolierende Eigenschaften hat und mit den Komponenten (a) und (b) kompatibel ist.

**[0017]** Besonders bevorzugte Polymere sind zum Beispiel Polyether, Polyacrylate, Polyethersulfon, Polyethersulfid, Polyetherketon, Polychinoline, Polychinoxaline sowie Polybenzoxazole, Polybenzimidazole oder Polyimide bzw. deren Vorstufen.

**[0018]** Das Polymer kann entweder als Homopolymer oder als Copolymer mit weiteren polymerisierbaren Wiederholungseinheiten ausgebildet sein. Das Polymer kann alleine oder als Mischung von verschiedenen Polymeren vorliegen.

**[0019]** Das Substrat auf dem die Elektroden aufgebracht worden sind bzw. in dem die Elektroden eingearbeitet wurden, kann Silizium, Germanium, Galliumarsenid, Galliumnitrid sein oder ein beliebiges Material, das eine beliebige Verbindung von Silizium, Germanium oder Gallium enthält. Des Weiteren kann das Substrat auch ein Polymer sein, das heißt Kunststoff, der gefüllt oder ungefüllt ist oder als Formteil oder Folie vorliegt, sowie Keramik, Glas oder Metall sein. Das Substrat kann auch ein bereits prozessiertes Material sein und ein bis mehrere Lagen aus Kontakten, Leiterbahnen, Isolierschichten und weiteren mikroelektronischen Bauteilen enthalten.

**[0020]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat Silizium, das bereits entsprechend Front-End-Off-Line (FEOL) prozessiert ist, das heißt bereits elektrische Bauteile wie Transistoren, Kondensa-

toren etc. – gefertigt und Siliziumtechnik – enthält. Zwischen dem Substrat und der nächsten Elektrode befindet sich vorzugsweise eine Isolierschicht, insbesondere dann, wenn das Substrat elektrisch leitend ist. Jedoch können auch zwischen dem Substrat und der nächsten Elektrode mehrere Schichten vorhanden sein.

**[0021]** Das Substrat kann als Trägermaterial dienen oder aber eine elektrische Funktion (Auswertung, Steuerung) erfüllen. Für den letztgenannten Fall gibt es elektrische Kontakte zwischen dem Substrat und den Elektroden, die auf das Substrat aufgebracht werden. Diese elektrischen Kontakte sind beispielsweise mit einem elektrischen Leiter gefüllte Kontaktlöcher (Vias). Es ist jedoch möglich, dass die Kontakte von unten in die oberen Lagen, durch Metallisierung in den Randbereichen des Substrats bzw. der Chips erfolgen.

**[0022]** Die erfindungsgemäße aktive Schicht ist kompatibel mit einer Vielzahl der in der Mikroelektronik herkömmlich verwendeten Elektroden. Die Elektroden bestehen vorzugsweise aus Cu, Al, AlCu, AlSiCu, Ti, TiN, Ta, TaN, W, TiW, TaW, WN, WCN sowie gängige Kombinationen dieser Elektroden. Weiterhin können, in Kombination mit den oben genannten Schichten bzw. Materialien auch dünne Schichten aus Silizium, Titansiliziumnitrid, Siliziumoxynitrid, Siliziumoxid, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbonitrid vorhanden sein.

**[0023]** Die Abkürzungen, wie zum Beispiel TiN geben keine exakten stöchiometrischen Verhältnisse wieder, da das Verhältnis der Komponenten in möglichen Grenzen beliebig geändert werden kann.

**[0024]** Zur Abscheidung der oben genannten Elektrodenschichten sind verschiedene Verfahren geeignet. Diese können zum Beispiel PVD, CVD, PECVD, Aufdampfen, Electro-Plating, Electroless-Plating oder Atomic Layer Deposition (ALCVD) sein. Jedoch sind die Methoden nicht auf diese beschränkt und alle in der Mikroelektronik verwendeten Verfahren zur Herstellung von Elektroden können prinzipiell verwendet werden.

**[0025]** Die Abscheidung der Elektrode kann aus der Gasphase oder aus Lösung erfolgen.

**[0026]** Die Elektroden können mittels verschiedenen gängigen Techniken strukturiert werden. Die Strukturierung kann zum Beispiel mittels Lochmasken, Drucktechniken oder Lithografie erfolgen. Als Drucktechniken sind insbesondere Siebdruck, Mikrokontaktdrucken oder Nanoimprinting besonders bevorzugt.

**[0027]** Die Elektroden können aber auch zum Beispiel mittels der so genannten Damascene-Technik strukturiert werden. Hierzu wird beispielsweise eine über dem Substrat liegende Isolierschicht (vorzugsweise aus Siliziumoxid) durch Lithografie und Ätzung strukturiert. Nach dem Strippen des Fotolacks wird die Elektrodenschicht abgeschieden, so dass sie während der Strukturierung entstandenen Gräben oder Löcher in der Isolierschicht vollständig mit den Elektrodenmaterialien gefüllt sind. Anschließend wird ein Teil dieser Materialien, der oberhalb der Oberfläche der Isolierschicht steht, zurückgeschliffen. Der Schleifprozess kann mittels der so genannten CMP-Technik erfolgen (chemisch-mechanische Planarisierung). Es entstehen dabei beispielsweise Leiterbahnen und/oder Kontaktlöcher, die mit den Elektrodenmaterialien gefüllt und in die Isolierschicht eingebettet sind, so dass sie die gleiche Höhe haben wie die Isolierschicht.

**[0028]** Nachdem das aktive Material auf die Elektrode abgeschieden wird, kann die obere Elektrode genauso wie die untere erzeugt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die oberen Leiterbahnen quer zu den unteren Leiterbahnen angeordnet. Somit entsteht an jedem Kreuzpunkt der oberen Elektrode mit der unteren Elektrode eine so genannte Crosspoint-Zelle, die aus drei Schichten, nämlich untere Elektrode, aktives Material und obere Elektrode besteht.

**[0029]** Die laterale Geometrie der Zelle ist nicht auf die oben genannte Crosspoint-Anordnung beschränkt, da aber die Crosspoint-Anordnung eine sehr hohe Integrationsdichte ermöglicht, ist sie für die vorliegende Erfindung bevorzugt.

**[0030]** Die oben beschriebenen Sandwichstrukturen der Speicherzellen bestehend aus zwei Elektroden und der dazwischen liegenden Schicht aus dem aktiven Material, kann nicht nur einmal sondern auch mehrere Male in übereinander gestapelter Form auf das Substrat aufgebracht werden. Dabei entstehen mehrere Ebenen für die Speicherzellen, wobei jede Ebene aus zwei Elektroden und der dazwischen liegenden Schicht aus dem aktiven Material besteht. Natürlich können auch mehrere Zellen in einer Ebene sein (cell array). Die verschiedenen Ebenen können mit einem Isolator voneinander getrennt sind oder es ist auch möglich, dass für zwei übereinander liegende Ebenen nicht vier, sondern nur drei Elektroden verwendet werden, da sie (mittlere Elektrode) als obere Elektrode für die untere Ebene und als untere Elektrode für die obere Ebene dienen kann.

**[0031]** Das aktive Material kann zum Beispiel durch Herstellung einer Lösung, die die Komponenten (a) und

(b) enthält und gegebenenfalls ein Polymer auf die Elektrode aufgebracht werden. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise n-Methylpyrrolidon,  $\gamma$ -Butanolacton, Methoxypropylacetat, Ethoxyethylacetat, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Ether des Ethylenglykols wie Diethylenglykoldiethylether, Ethoxyethylpropionat, oder Ethyllactat. Als Lösungsmittel kann auch eine Mischung der oben genannten Lösungsmittel mit gegebenenfalls weiteren Lösungsmitteln verwendet werden. Die Formulierung kann auch Additive wie zum Beispiel Haftvermittler (zum Beispiel Silane) enthalten.

**[0032]** Das aktive Material kann aber auch mittels Vakuumbedampfung erfolgen. Hierzu werden gleichzeitig die Komponenten (a) und (b) (Coverdampfung) auf die Elektrode abgeschieden oder die Komponenten werden direkt hintereinander aufgebracht und bilden somit die aktive Schicht ohne Polymer.

**[0033]** Nach Spincoating oder Vakuumbedampfung erfolgt jeweils ein Temperschritt, zum Beispiel auf einer Heizplatte (hot plate) oder in einem Ofen, um den Film zu trocknen oder gegebenenfalls die Reaktion zu vervollständigen, insbesondere dann, wenn die Komponenten (a) und (b) auf die Elektrode mittels Vakuumbedampfung abgeschieden werden. Im Falle der Vakuumbedampfung kann die Temperaturbehandlung aber auch in der Vakuumkammer durchgeführt werden oder gar ausgelassen werden.

**[0034]** Die Stärke der Schicht, die das aktive Material enthält, bewegt sich im Bereich von vorzugsweise zwischen 20 und 2000 nm, wobei der Bereich zwischen 20 und 200 nm besonders bevorzugt ist.

**[0035]** Die Vorteile der erfindungsgemäßen Zelle sind, dass die Schicht mit sehr kleinen Spannungen, die vorzugsweise weniger als ein Volt betragen, schaltbar ist, was mit den zukünftigen Speicherdesigns kompatibel ist und nur einen geringen Energieverbrauch ermöglicht.

**[0036]** Der weitere Vorteil ist, dass der Aufbau der Zelle sehr einfach ist, so dass die Herstellung kostengünstig erfolgen kann. Die Zelle weist eine reversible, reproduzierbare Schaltbarkeit unter verschiedenen Bedingungen wie zum Beispiel in Gegenwart von Luft und Feuchte und in einem breiten Temperaturbereich auf.

**[0037]** Die Haftung der Schicht auf den Elektroden ist hervorragend und das Verhältnis des Zustands mit höherem Widerstand zum Zustand des niedrigeren Widerstands höher als 10. Die Herstellung kann mittels gängigen lithografischen Prozessen erfolgen, da die aktive Schicht mit einer Vielzahl von Prozessen kompatibel ist. Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Zelle ist es, dass die aktive Schicht mit gängigen Elektroden kompatibel ist. Die aktive Schicht ist mit den Elektroden und Elektrodenkombinationen, die in der Mikroelektronik eingesetzt werden, schaltbar und es ist hervorzuheben, dass die Schaltbarkeit insbesondere mit Kupfer sehr zuverlässig ist. Das ist deswegen wichtig, da Kupfer im Vergleich zu den anderen elektrischen Leitern, die standardmäßig in der Elektronik verwendet werden, den geringsten elektrischen Widerstand aufweist. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zelle wird anhand von Beispielen näher erörtert.

### Patentansprüche

1. Speicherzelle mit einer ersten Elektrode und einer zweiten Elektrode und einer aktiven Schicht, die zwischen der ersten und der zweiten Elektrode angeordnet ist, wobei die aktive Schicht folgende Komponenten aufweist:

(a) [1,2]Dithiolo-[4,3-c]-1,2dithiol-3,6-dithion

(b) (2,4,7-Trinitro-9-fluorenylidene)malonsäuredinitril; und gegebenenfalls

(c) ein Polymer aufweist.

2. Speicherzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Komponenten (a) : Komponente (b) von 1:4 bis 4:1 beträgt.

3. Speicherzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des Polymers an der Gesamtmenge des aktiven Materials im Bereich zwischen 0 bis 70 Gew.-% beträgt.

4. Speicherzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein filmbildendes Trägermaterial ist.

5. Speicherzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyether, Polyethersulfon, Polysulfon, Polyethersulfid, Polyetherketon, Polychinolin, Polychinoxalin, Polybenzoxazol, Polybenzimidazol oder Polyimid.

6. Speicherzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherzelle auf ein Substrat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silizium, Germanium, Galliumarsenid, Galliumnitrid, eine beliebige Verbindung von Silizium, Germanium oder Gallium, ein Polymer, Keramik, Glas oder Metall aufgebracht ist.

7. Speicherzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des aktiven Materials zwischen 20 und 2000 nm beträgt.

8. Speicherzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke des aktiven Materials zwischen 20 und 200 nm liegt.

9. Speicherzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und/oder zweite Elektrode aus Kupfer, Aluminium, Aluminiumkupfer, Aluminiumsiliziumkupfer, Titan, Tantal, Wolfram, Titanitrid, TiW, TaW, WN, WCN oder Tantalnitrid sowie deren Kombinationen besteht.

10. Speicherzelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Elektrode um 40° bis 140°, bevorzugt 90°, in Bezug auf die zweite Elektrode verdreht ist.

11. Verfahren zur Herstellung einer Speicherzelle, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Bereitstellen eines Substrats;
- Strukturieren einer ersten Elektrode;
- Abscheiden einer Schicht, enthaltend die Komponente
  - (a) [1,2]Dithiolo-[4,3-c]-1,2dithiol-3,6-dithion
  - (b) (2,4,7-Trinitro-9-fluorenyliden)malonsäuredinitril; und gegebenenfalls
  - (c) ein Polymer; und
- Abscheiden einer zweiten Elektrode auf das aktive Material.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung von Komponenten (a) und (b) mittels Vakuumverdampfung erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung des aktiven Materials durch Spincoating einer Lösung enthaltend Komponente (a), (b) und (c) erfolgt.

14. Verwendung einer Zusammensetzung, die folgende Komponenten aufweist:

- (a) [1,2]Dithiolo-[4,3-c]-1,2dithiol-3,6-dithion
- (b) (2,4,7-Trinitro-9-fluorenyliden)malonsäuredinitril; und gegebenenfalls
- (c) ein Polymer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen