

## (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  
2012 年 6 月 7 日 (07.06.2012)



(10) 国际公布号  
**WO 2012/071892 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*H01L 27/115* (2006.01) *H01L 45/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/076637
- (22) 国际申请日: 2011 年 6 月 30 日 (30.06.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201010574007.6 2010 年 11 月 30 日 (30.11.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院微电子研究所 (INSTITUTE OF MICROELECTRONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城西路 3 号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 霍宗亮 (HUO, Zongliang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城西路 3 号, Beijing 100029 (CN)。 刘明 (LIU, Ming) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城西路 3 号, Beijing 100029 (CN)。 刘璟 (LIU, Jing) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城西路 3 号, Beijing 100029 (CN)。

- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区王庄路 1 号清华同方科技大厦 B 座 25 层, Beijing 100083 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: RESISTANCE CONVERSION MEMORY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 发明名称: 电阻转变存储器及其制备方法

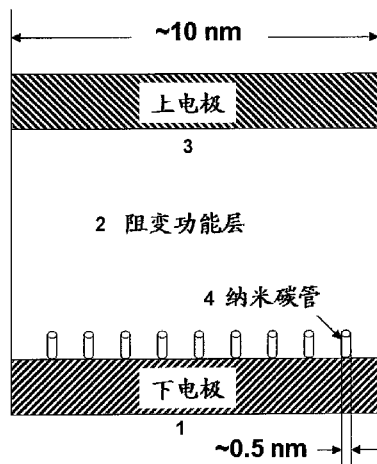


图 4 / Fig. 4

- 1 LOWER ELECTRODE  
2 RESISTANCE CONVERSION FUNCTION LAYER  
3 UPPER ELECTRODE  
4 CARBON NANO-TUBES

(57) Abstract: A resistance conversion memory and a method for manufacturing the same are provided. The resistance conversion memory includes a lower electrode (1), a resistance conversion function layer (2) and an upper electrode (3) in turn from bottom to top, wherein carbon nano-tubes (4) are embedded in the resistance conversion function layer (2), and under an applied bias the enhance effect of local electric field of the carbon nano-tubes (4) promote and control conductive filament growth in the resistance conversion function layer (2), to improve performance and stability of device.

[见续页]

WO 2012/071892 A1



---

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

---

**(57) 摘要:**

提供一种电阻转变存储器及其制备方法。该电阻转变存储器自下而上依次包括下电极(1)、阻变功能层(2)和上电极(3)，其中该阻变功能层(2)中嵌入有纳米碳管(4)，在外加偏置条件下，通过该纳米碳管(4)的局部电场增强效应，促进和控制该阻变功能层(2)中导电细丝的生长，提高器件性能和稳定性。

# 电阻转变存储器及其制备方法

## 技术领域

本发明涉及微电子器件及存储器技术领域，尤其涉及一种电阻转变存储器及其制备方法。

5

## 发明背景

当前市场上的非易失性存储器以闪存(Flash)为主流，但是在器件尺寸不断缩小的过程中，闪存呈现操作电压过大、操作速度慢、耐久力不够好以及由于过薄的隧穿氧化层将导致记忆时间不够长等缺点。理想的非挥发性存储器应具备操作电压低、结构简单、非破坏性读取、操作速度快、记忆时间(Retention)长、器件面积小、疲劳特性(Endurance)好等条件。

目前已经对许多新型材料和器件进行了研究，试图来达到上述的目标，其中有相当部分的新型存储器器件都采用电阻值的改变来作为记忆的方式。其中电阻转变型存储器(RRAM)主要是基于固态氧化物薄膜材料的电阻可变特性的，其器件结构如图 1 所示，由上电极、阻变功能层和下电极三层依次堆叠形成。在适当的外加偏压的作用下，该阻变功能层薄膜中可以形成导电细丝，或者断裂，因此其电阻值可以具有两种不同的状态，这两种电阻状态在外加电场的作用下相互转换，从而实现“0”“1”两种状态的存储，如图 2 所示。

RRAM 具有在 32nm 节点及以下取代现有主流 FLASH 存储器的潜力，因而成为目前新型存储器器件的一个重要研究方向。目前 RRAM 的材料体系包括：复杂的氧化物，例如  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ，钙钛矿材料  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{SrZrO}_3$  等。简单的二元过渡族金属氧化物，包括 Cu、Ti、Ni、Ta、Hf、Nb 等过渡族金属元素的氧化物。相比较其它的复杂材料，二元过渡族金属氧化物具有结构简单，制造容易，以及和现有 CMOS 工艺兼容

25

的优点。

但是，阻碍 RRAM 器件走向实际应用的一大瓶颈是，器件性能的稳定性较难控制，目前尚不能满足大规模集成的要求。为了进一步提高 RRAM 器件的性能和产率，通常在阻变材料中引入纳米晶颗粒，通过纳米晶具有的局部场增强效应，并且通过控制纳米晶颗粒的尺寸和分布以控制阻变功能层中导电细丝生长，增强器件性能的均匀性和稳定性，进而成为推动阻变技术走向实用的一种有效的技术手段，如图 3 所示。在阻变层中嵌入纳米晶颗粒的实施手段为，采用 CVD 或者 PVD 等工艺淀积纳米晶材料薄膜，加以适当的热处理形成纳米晶颗粒。

10 但是，随着器件尺寸的缩小，此技术方案将面临严峻挑战，主要原因是纳米晶颗粒的尺寸（5-15nm）的已经很难持续缩小，且很难达到大面积的均匀性。当 RRAM 器件特征尺寸缩小至 15-20nm，纳米晶尺寸已经和整体器件尺寸相仿，无法保证纳米晶颗粒在阵列中不同 RRAM 器件中的分布或者存在，即失去对器件性能的调控作用。因此，迫切需要改进的技术方案。

15

## 发明内容

针对上述现有电阻转变存储技术方案在进一步变比能力上存在的不足，本发明的主要目的在于提供一种制造工艺简单、制造成本低、具有更高变比能力的电阻转变存储器及其制备方法。

20

为达到上述目的，本发明提供了一种电阻转变存储器，该电阻转变存储器自下而上依次包括下电极、阻变功能层和上电极，其中该阻变功能层中嵌入有纳米碳管，在外加偏置条件下，通过该纳米碳管的局部电场增强效应，促进和控制该阻变功能层中导电细丝的生长，提高器件性能和稳定性。

25

上述方案中，所述阻变功能层是由一种阻变材料构成的单层阻变层，或者是由多种阻变材料依次堆垛而构成的复合阻变层。所述阻变材料为复杂氧化物、钙钛矿材料或二元过渡金属氧化物。所述复杂氧化物

为  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 。所述钙钛矿材料为  $\text{SrTiO}_3$  或  $\text{SrZrO}_3$ 。所述二元过渡金属氧化物为  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{CuO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$ 。

上述方案中，所述纳米碳管嵌入于该阻变功能层中的任意位置，包括：阻变功能层与上电极界面处紧邻器件上电极的位置、阻变功能层与  
5 下电极界面处紧邻器件下电极的位置、以及在阻变功能层中间任意位置。

上述方案中，所述下电极或上电极采用的材料均为掺杂硅薄膜材料，或者金属电极材料，或者金属氮化物材料，或者金属硅化物材料。所述下电极采用的金属电极材料为 Ag、Au、Cu、W、Ti、Pt、TiN、  
10 WN 或 TaN。所述上电极采用的金属电极材料为 Ag、Au、Cu、W、Ti 或 Pt。

为达到上述目的，本发明还提供了一种制备电阻转变存储器的方法，包括：

在基底材料上制备下电极；  
15 在下电极表面淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；  
在触媒材料表面生长隔离介质层；  
刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构；  
在刻蚀后的隔离介质层上生长纳米碳管；  
在纳米碳管上淀积阻变功能层薄膜；  
20 对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化；以及  
在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极。

上述方案中，所述在基底材料上制备下电极采用电子束蒸发的方法。

上述方案中，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co。

25 上述方案中，所述在触媒材料表面生长隔离介质层采用 CVD、蒸发或溅射，所述隔离介质为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  或 BPSG。

上述方案中，所述在刻蚀后的隔离介质层上生长纳米碳管采用 CVD 法或者化学旋涂法。

上述方案中，所述在纳米碳管上淀积阻变功能层薄膜采用电子束蒸

发方法。

上述方案中，所述对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化采用化学机械抛光。

上述方案中，所述在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极采用  
5 电子束蒸发的方法。

为达到上述目的，本发明还提供了一种制备电阻转变存储器的方法，包括：

在基底材料上制备下电极；

在下电极表面生长隔离介质层；

10 刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构，该刻蚀止于下电极表面；

在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料；

在阻变功能层材料上淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；

在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管；

再在纳米碳管上淀积阻变功能层材料，直至完全填充该通孔结构；

15 对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化；以及

在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极。

上述方案中，所述在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料的步骤中，淀积的阻变功能层材料不能完全填满该通孔结构，该阻变功能层材料在通孔结构中的高度决定纳米碳管在阻变功能层中的位置。

20 上述方案中，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co，所述在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管采用 CVD 法或者化学旋涂法。

为达到上述目的，本发明还提供了一种制备电阻转变存储器的方法，包括：

在基底材料上制备下电极；

25 在下电极表面生长隔离介质层；

刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构，该刻蚀止于下电极表面；

在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料，直至完全填充该通孔结构；

对该通孔结构中的阻变功能层材料进行刻蚀；

在剩余的阻变功能层材料上淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；  
在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管；以及  
在纳米碳管上淀积上电极。

上述方案中，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co，所述在该触媒材料上  
5 生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管采用 CVD 法或者化学旋涂法。

从上述技术方案可以看出，本发明具有以下有益效果：

1、本发明提供的电阻转变存储器及其制备方法，采用纳米碳管取代纳米晶颗粒以提高 RRAM 器件的性能，纳米碳管尺寸很小（直径约 0.5nm），其制备工艺也易于在小尺寸器件中获实现较好的均匀性分布，  
10 因而采用本发明电阻转变存储器的 RRAM 器件具有很好的变比能力。

2、本发明提供的电阻转变存储器其制备方法，通过控制阻变功能层中纳米碳管的长度及位置可以有效调节器件的操作电压和阻值状态。

3、本发明提供的电阻转变存储器其制备方法，可以通过对碳管长度的控制实现对器件操作电压的调制，提高器件性能的稳定性。

15 4、本发明提供的制备电阻转变存储器其制备方法，其制造工艺简单，成本低，上述优势都有利于本发明的广泛推广和应用。

## 附图简要说明

图 1 为现有电阻转变型非易失性存储器件基本结构示意图；

20 图 2 为现有 RRAM 器件基本结构及存储原理示意图；

图 3 为当前采用纳米晶场增强效应技术方案的示意图；

图 4 为本发明实施例提供的具有高变比能力的电阻转变存储器的示意图；

图 5-1 至图 5-7 为依照本发明实施例制备具有高变比能力的电阻转变  
25 变存储器的流程图；

图 6 为依照本发明实施例在 RRAM 器件原型基础上实现的 1D1R 存储阵列的示意图。

## 实施本发明的方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，并参照附图，对本发明进一步详细说明。

如图 4 所示，图 4 为本发明实施例提供的具有高变比能力的电阻转变存储器的示意图，该电阻转变存储器自下而上依次包括下电极、阻变功能层和上电极。其中，该阻变功能层中嵌入有纳米碳管，在外加偏置条件下，通过该纳米碳管的局部电场增强效应，促进和控制该阻变功能层中导电细丝的生长，提高器件性能和稳定性。

本发明提供的电阻转变存储器，采用纳米碳管取代纳米晶颗粒以提高 RRAM 器件的性能，由于纳米碳管尺寸很小（直径约 0.5nm），其制备工艺也易于在小尺寸器件中获实现较好的均匀性分布，因而采用本发明电阻转变存储器的 RRAM 器件具有很好的变比能力。

在本发明的一个实施例中，阻变功能层是由一种阻变材料构成的单层阻变层，或者是由多种阻变材料依次堆垛而构成的复合阻变层。纳米碳管可以嵌入于该阻变功能层中的任意位置，如：紧邻器件上电极（即阻变功能层和上电极界面）、紧邻器件下电极（即阻变功能层和下电极界面）、以及在阻变功能层中间任意位置。纳米碳管嵌入于该阻变功能层中的过程，可以是先生长一阻变功能层，然后在阻变功能层上生长淀积纳米碳管生长所需的触媒材料，接着在该触媒材料表面生长纳米碳管，最后再在纳米碳管上生长阻变功能层，实现纳米碳管的嵌入。

另外，纳米碳管的长度及密度由工艺调节控制，并通过对纳米碳管长度的控制实现对器件操作电压和阻值状态的调制，即通过增加纳米碳管长度可以降低器件操作电压和阻值，通过调节碳管的长度获得合适的操作电压和阻值量级。其中纳米碳管的密度由触媒材料密度决定，纳米碳管的长度由纳米碳管生长时间决定。

在本发明的一个实施例中，阻变功能层采用的材料可以为复杂氧化物、钙钛矿材料或二元过渡金属氧化物等。其中，复杂氧化物一般为  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ，钙钛矿材料一般为  $\text{SrTiO}_3$  或  $\text{SrZrO}_3$  等，二元过渡金属氧化物一般为  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{CuO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  等。

在本发明的一个实施例中，下电极或上电极采用的材料均可以为掺杂硅薄膜材料、金属电极材料、金属氮化物材料或者金属硅化物材料。当下电极或上电极均采用金属电极材料时，下电极采用的金属电极材料为 Ag、Au、Cu、W、Ti、Pt、TiN、WN 或 TaN 等，上电极采用的金属电极材料为 Ag、Au、Cu、W、Ti 或 Pt 等。

基于上述本发明实施例提供的具有高变比能力的电阻转变存储器，本发明实施例还提供了一种具有高变比能力的电阻转变存储器的制备方法，该方法包括以下步骤：

步骤 1：在基底材料上制备下电极；

10 步骤 2：在下电极表面淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；

步骤 3：在触媒材料表面生长隔离介质层；

步骤 4：刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构；

步骤 5：在刻蚀隔离介质层后形成的通孔结构中生长纳米碳管；

步骤 6：在纳米碳管上淀积阻变功能层薄膜；

15 步骤 7：对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化；以及

步骤 8：在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极。

上述实施例中，步骤 1 中所述在基底材料上制备下电极和步骤 8 中所述在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极均可以采用电子束蒸发的方法。步骤 2 中所述在下电极表面淀积纳米碳管生长所需的触媒材料可以为 Ni、Fe 或 Co 等金属薄层，其生长方法也可采用电子束蒸发的方法。步骤 3 中所述在触媒材料表面生长隔离介质层可以采用 CVD、蒸发或溅射等方法，该隔离介质为一般采用 SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 或 BPSG 等。步骤 5 中所述在刻蚀隔离介质层后形成的通孔结构中生长纳米碳管一般采用 CVD 法或者化学旋涂法等。

25 采用 CVD 方法生长纳米碳管时，通过改变 CVD 工艺的温度、气压、功率等条件可以获得不同密度的纳米碳管，通过对 CVD 生长时间的控制调节纳米碳管的长度。采用化学旋涂法生长纳米碳管时，通过对含有纳米碳管的旋涂溶胶液的摩尔数选择和旋涂离心机转速的控制，可以实现不同密度的纳米碳管制备。

步骤 6 中所述在纳米碳管上淀积阻变功能层薄膜一般采用电子束蒸发方法。步骤 7 中所述对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化采用化学机械抛光的方法。

在本发明的一个实施例中，采用 Au 作为器件下电极，ZrO<sub>2</sub> 作为器件阻变层材料，Pt 作为器件的上电极，则具体的制备工艺流程如图 5-1 至图 5-7 所示，具体以下步骤：在基底上采用电子束蒸发淀积 Au 薄膜，作为器件的金属下电极；在 Au 薄膜淀积表面淀积 Co 金属薄层，作为生长纳米碳管的触媒材料；采用 CVD 方法淀积 SiO<sub>2</sub> 隔离介质层，然后刻蚀 SiO<sub>2</sub> 隔离介质层，形成通孔结构；在刻蚀形成的通孔结构中采用 CVD 生长纳米碳管，并采用电子束蒸发工艺在纳米碳管上淀积 ZrO<sub>2</sub> 阻变功能层；采用化学机械抛光对淀积的 ZrO<sub>2</sub> 阻变功能层进行平坦化；最后，在平坦化后的 ZrO<sub>2</sub> 阻变功能层上电子束蒸发淀积 Ti、Pt 上电极，完成器件制备。

对应于上述实施例，图 5-1 至图 5-7 为依照本发明实施例制备具有高变比能力的电阻转变存储器的流程图，其中，图 5-1 是在基底材料上制备 Au 下电极的示意图；图 5-2 是在 Au 下电极表面淀积纳米碳管生长所需的触媒材料 Ni 的示意图；图 5-3 是在触媒材料 Ni 表面 CVD 淀积 SiO<sub>2</sub> 隔离介质层的示意图；图 5-4 是对 SiO<sub>2</sub> 隔离介质层进行刻蚀形成通孔的示意图，该刻蚀止于触媒材料 Ni 表面；图 5-5 是形成的通孔结构中露出的触媒材料 Ni 表面淀积纳米碳管触媒材料 Ni，形成纳米碳管的示意图；图 5-6 是采用电子束蒸发工艺在纳米碳管上淀积 ZrO<sub>2</sub> 阻变功能层的示意图；图 5-7 是平坦化，并电子束蒸发淀积 Ti、Pt 上电极的示意图。通过图 5-1 至图 5-7，完成了具有高变比能力的电阻转变存储器的制备。

在上述实施例中，纳米碳管被嵌入于阻变功能层和下电极界面（即紧邻器件下电极）的位置，在实际应用中，纳米碳管可被嵌入于该阻变功能层中的任意位置，如：紧邻器件上电极（即阻变功能层和上电极界面）和在阻变功能层中间任意位置。

在具体实现时，如果需要将纳米碳管可被嵌入于阻变功能层中间的任意位置，则其具体步骤如下：在基底材料上制备下电极；在下电极表

面生长隔离介质层；刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构，该刻蚀止于下电极表面；在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料，淀积的阻变功能层材料不能完全填满该通孔结构，该阻变功能层材料在通孔结构中的高度决定纳米碳管在阻变功能层中的位置；然后在阻变功能层材料上淀积  
5 纳米碳管生长所需的触媒材料；在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管；再在纳米碳管上淀积阻变功能层材料，直至完全填充该通孔结构；对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化；以及在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极。其中，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co，所述在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管采用 CVD 法或者化学旋涂法。  
10

在具体实现时，如果需要将纳米碳管可被嵌入于紧邻器件上电极的任意位置，则其具体步骤如下：在基底材料上制备下电极；在下电极表面生长隔离介质层；刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构，该刻蚀止于下电极表面；在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料，直至完全填充该  
15 通孔结构；对该通孔结构中的阻变功能层材料进行刻蚀，其刻蚀深度满足在剩余的阻变功能层材料上生长纳米碳管的要求；然后在剩余的阻变功能层材料上淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管；再在纳米碳管上淀积上电极。其中，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co，所述在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管采用 CVD 法或者化学旋涂法。  
20

在本发明的实施例中，所述非易失性存储器件具有很好的进一步变比能力，同时通过控制阻变功能层中纳米碳管的长度及位置可以有效调节器件的操作电压和阻值状态。本发明提供的非易失性存储器件，其制备工艺简单、制造成本低、与传统的硅平面 CMOS 工艺的兼容性非常好，  
25 便于工业应用和推广。

以上所述的具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

## 权利要求书

1、一种电阻转变存储器，其特征在于，该电阻转变存储器自下而上依次包括下电极、阻变功能层和上电极，其中该阻变功能层中嵌入有纳米碳管，在外加偏置条件下，通过该纳米碳管的局部电场增强效应，  
5 促进和控制该阻变功能层中导电细丝的生长，提高器件性能和稳定性。

2、根据权利要求 1 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述阻变功能层是由一种阻变材料构成的单层阻变层，或者是由多种阻变材料依次堆垛而构成的复合阻变层。

3、根据权利要求 2 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述阻  
10 变材料为复杂氧化物、钙钛矿材料或二元过渡金属氧化物。

4、根据权利要求 3 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述复杂氧化物为  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 。

5、根据权利要求 3 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述钙钛矿材料为  $\text{SrTiO}_3$  或  $\text{SrZrO}_3$ 。

15 6、根据权利要求 3 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述二元过渡金属氧化物为  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{CuO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$ 。

7、根据权利要求 1 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述纳米碳管嵌入于该阻变功能层中的任意位置，包括：阻变功能层与上电极界面处紧邻器件上电极的位置、阻变功能层与下电极界面处紧邻器件下  
20 电极的位置、以及在阻变功能层中间任意位置。

8、根据权利要求 1 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述下电极或上电极采用的材料均为掺杂硅薄膜材料，或者金属电极材料，或者金属氮化物材料，或者金属硅化物材料。

9、根据权利要求 8 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述下  
25 电极采用的金属电极材料为 Ag、Au、Cu、W、Ti、Pt、TiN、WN 或 TaN。

10、根据权利要求 8 所述的电阻转变存储器，其特征在于，所述上电极采用的金属电极材料为 Ag、Au、Cu、W、Ti 或 Pt。

11、一种制备电阻转变存储器的方法，其特征在于，包括：

在基底材料上制备下电极；  
在下电极表面淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；  
在触媒材料表面生长隔离介质层；  
刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构；  
5 在刻蚀后的隔离介质层上生长纳米碳管；  
在纳米碳管上淀积阻变功能层薄膜；  
对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化；以及  
在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极。

12、根据权利要求 11 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征  
10 在于，所述在基底材料上制备下电极采用电子束蒸发的方法。

13、根据权利要求 11 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征  
在于，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co。

14、根据权利要求 11 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征  
在于，所述在触媒材料表面生长隔离介质层采用 CVD、蒸发或溅射，所  
15 述隔离介质为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  或 BPSG。

15、根据权利要求 11 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征  
在于，所述在刻蚀后的隔离介质层上生长纳米碳管采用 CVD 法或者化  
学旋涂法。

16、根据权利要求 11 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征  
20 在于，所述在纳米碳管上淀积阻变功能层薄膜采用电子束蒸发方法。

17、根据权利要求 11 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征  
在于，所述对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化采用化学机械抛光。

18、根据权利要求 11 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征  
在于，所述在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极采用电子束蒸发  
25 的方法。

19、一种制备电阻转变存储器的方法，其特征在于，包括：  
在基底材料上制备下电极；  
在下电极表面生长隔离介质层；  
刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构，该刻蚀止于下电极表面；

在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料；  
在阻变功能层材料上淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；  
在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管；  
再在纳米碳管上淀积阻变功能层材料，直至完全填充该通孔结构；  
5 对淀积的阻变功能层薄膜进行平坦化；以及  
在平坦化后的阻变功能层薄膜上淀积上电极。

20、根据权利要求 19 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征在于，所述在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料的步骤中，淀积的阻变功能层材料不能完全填满该通孔结构，该阻变功能层材料在通孔结  
10 构中的高度决定纳米碳管在阻变功能层中的位置。

21、根据权利要求 19 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征在于，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co，所述在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管采用 CVD 法或者化学旋涂法。

22、一种制备电阻转变存储器的方法，其特征在于，包括：  
15 在基底材料上制备下电极；  
在下电极表面生长隔离介质层；  
刻蚀该隔离介质层，形成通孔结构，该刻蚀止于下电极表面；  
在形成的通孔结构中淀积阻变功能层材料，直至完全填充该通孔结构；  
20 对该通孔结构中的阻变功能层材料进行刻蚀；  
在剩余的阻变功能层材料上淀积纳米碳管生长所需的触媒材料；  
在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管；以及  
在纳米碳管上淀积上电极。

23、根据权利要求 22 所述的制备电阻转变存储器的方法，其特征在于，所述触媒材料为 Ni、Fe 或 Co，所述在该触媒材料上生长纳米碳管触媒材料形成纳米碳管采用 CVD 法或者化学旋涂法。  
25

1/12

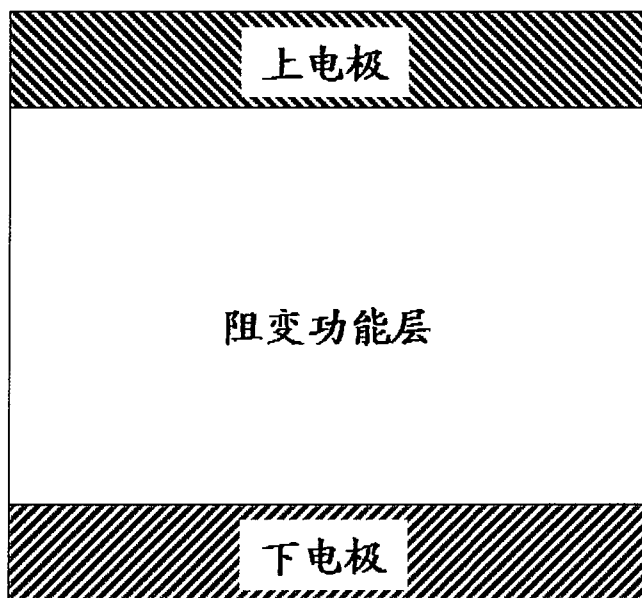


图 1

2/12

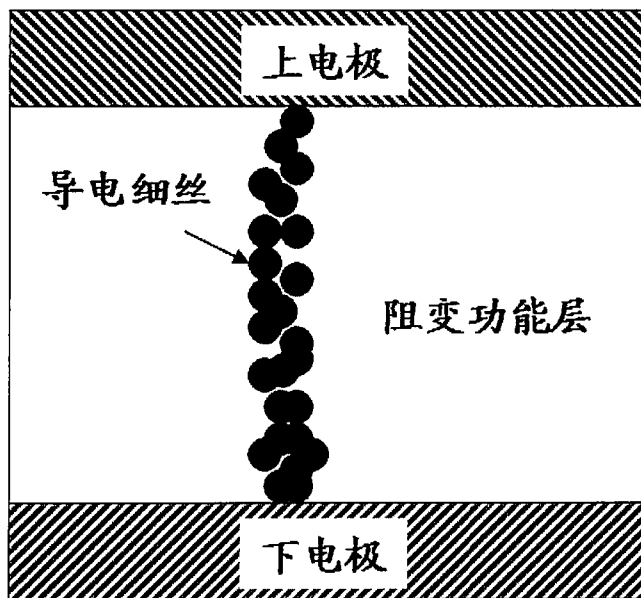


图 2

3/12

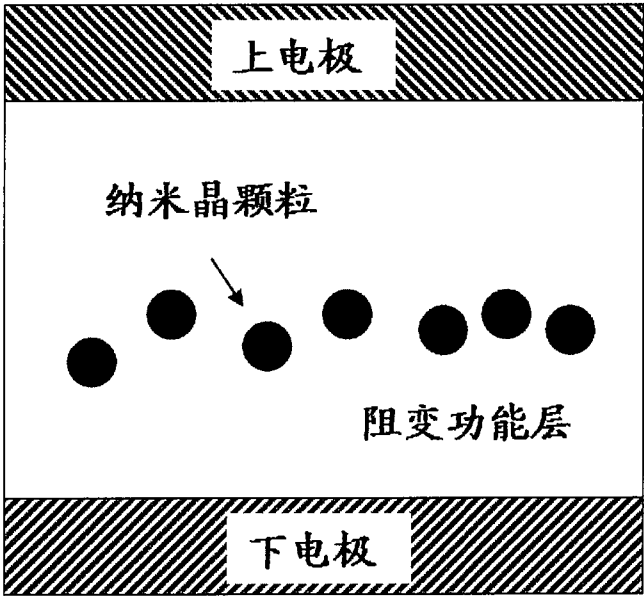


图 3

4/12

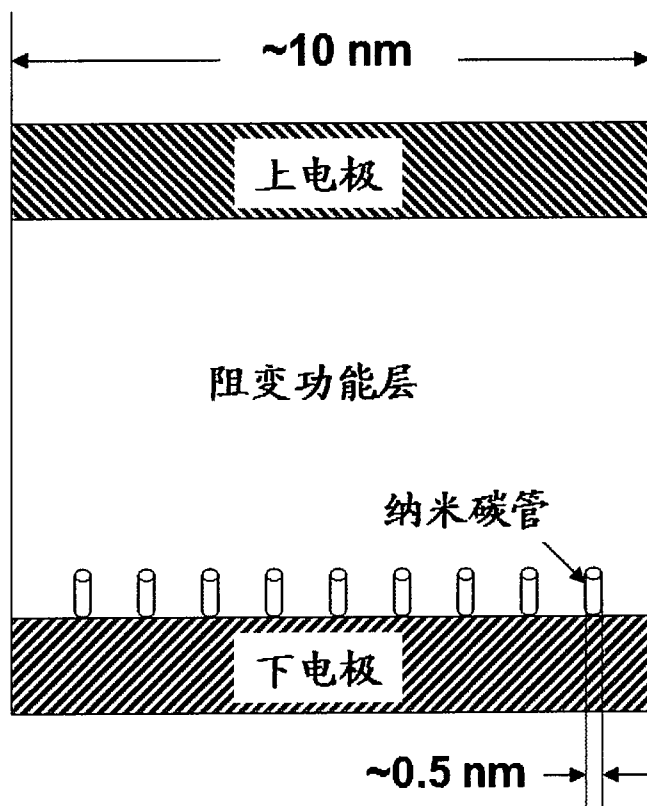


图 4

5/12

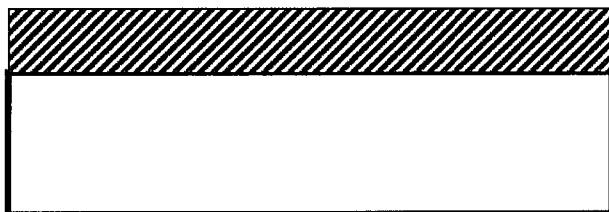


图 5-1

6/12

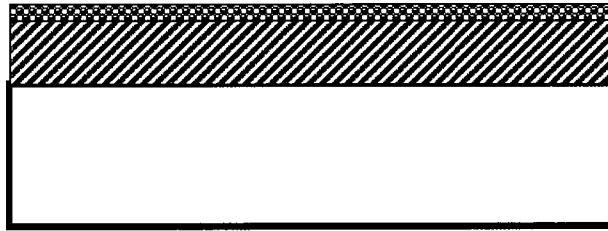


图 5-2

7/12

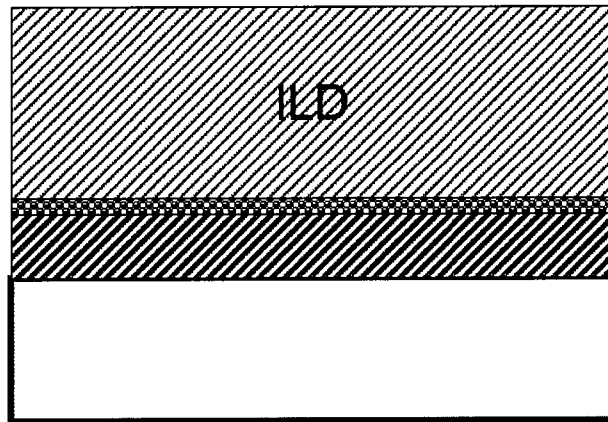


图 5-3

8/12

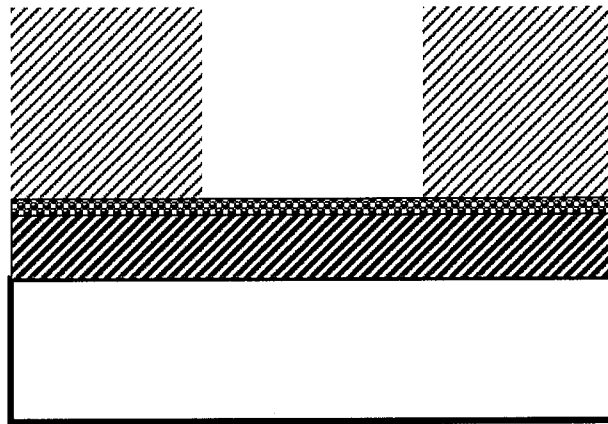


图 5-4

9/12

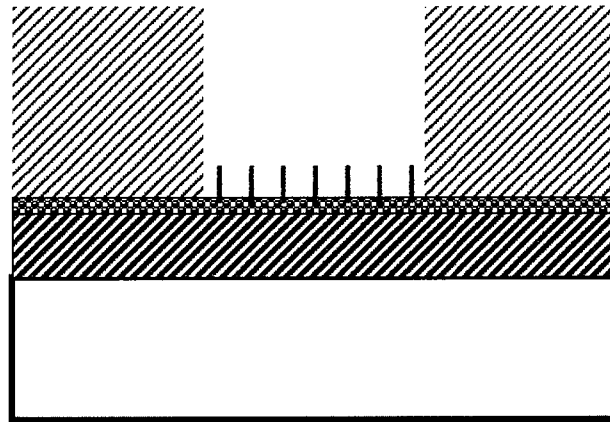


图 5-5

10/12

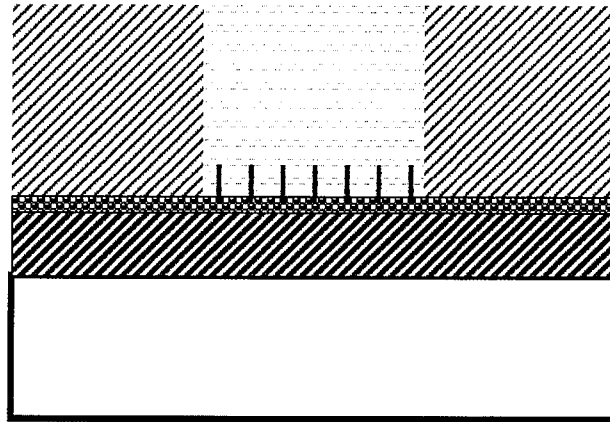


图 5-6

11/12

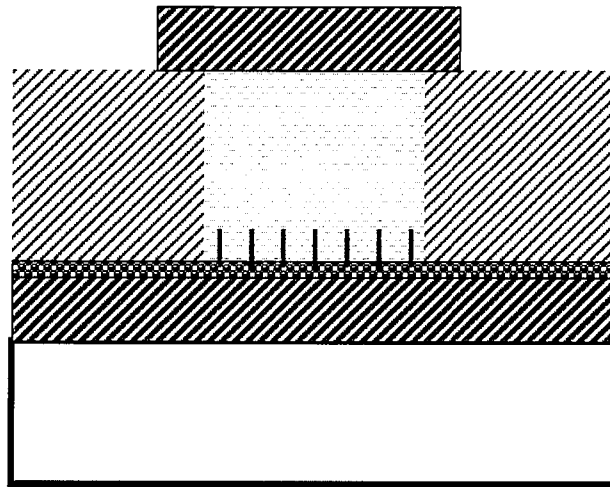


图 5-7

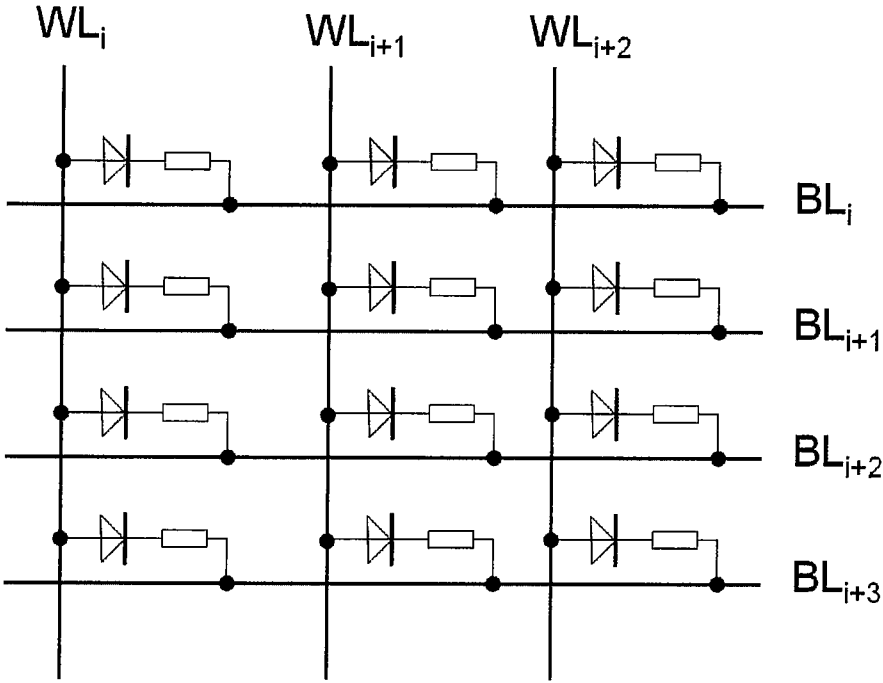


图 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/076637

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

IPC:H01L

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: resistance, memory, RRAM, carbon, tube

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US2009166609A1 (SCHRICKER et al.) 02 Jul.2009 (02.07.2009)                         | 1-10                  |
| A         | paragraphs [0024]-[0039] of description, figs. 2A-2D                               | 11-23                 |
| A         | CN101587937A (INST MICROELECTRONICS CHINESE ACAD SCI)                              | 1-23                  |
|           | 25 Nov. 2009 (25.11.2009) the whole document                                       |                       |
| A         | CN2751412Y (CHINESE ACAD SCI PHYSICS INS) 11 Jan.2006 (11.01.2006)                 | 1-23                  |
|           | the whole document                                                                 |                       |

☐ 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<br>06 Sep.2011 (06.09.2011)                                                                                                                        | Date of mailing of the international search report<br><b>20 Oct. 2011 (20.10.2011)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br>The State Intellectual Property Office, the P.R.China<br>6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China<br>100088<br>Facsimile No. 86-10-62019451 | Authorized officer<br><b>SHANG,Jinan</b><br>Telephone No. (86-10)62411019              |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2011/076637

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family  | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|----------------|------------------|
| US2009166609A1                             | 02.07.2009       | WO2009088889A1 | 16.07.2009       |
|                                            |                  | TW200943488A   | 16.10.2009       |
|                                            |                  | EP2227827A1    | 15.09.2010       |
|                                            |                  | KR20100105635A | 29.09.2010       |
|                                            |                  | CN101919056A   | 15.12.2010       |
|                                            |                  | JP2011508979T  | 17.03.2011       |
| CN101587937A                               | 25.11.2009       | None           |                  |
| CN2751412Y                                 | 11.01.2006       | None           |                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/076637

Continuous: **A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L 27/115 (2006.01) i

H01L 45/00 (2006.01) i

# 国际检索报告

国际申请号  
**PCT/CN2011/076637**

## A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC:H01L

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))

WPI, EPODOC: resistance, memory, RRAM, carbon, tube

CNPAT, CNKI: 电阻转变存储器, 阻变存储器, 碳纳米管, 纳米碳管, RRAM

## 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 |
|------|-------------------------------------------------------|---------|
| X    | US2009166609A1 (SCHRICKER 等) 02.7 月 2009 (02.07.2009) | 1-10    |
| A    | 说明书第【0024】段至第【0039】段, 图 2A-2D                         | 11-23   |
| A    | CN101587937A (中国科学院微电子研究所) 25.11 月 2009 (25.11.2009)  | 1-23    |
|      | 说明书全文                                                 |         |
| A    | CN2751412Y (中国科学院物理研究所) 11.1 月 2006 (11.01.2006)      | 1-23    |
|      | 说明书全文                                                 |         |

☐ 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, 但为了理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  
06.9 月 2011 (06.09.2011)

国际检索报告邮寄日期  
**20.10 月 2011 (20.10.2011)**

ISA/CN 的名称和邮寄地址:  
中华人民共和国国家知识产权局  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088  
传真号: (86-10)62019451

受权官员  
  
**商纪楠**  
电话号码: (86-10) **62411019**

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2011/076637**

| 检索报告中引用的<br>专利文件 | 公布日期       | 同族专利           | 公布日期       |
|------------------|------------|----------------|------------|
| US2009166609A1   | 02.07.2009 | WO2009088889A1 | 16.07.2009 |
|                  |            | TW200943488A   | 16.10.2009 |
|                  |            | EP2227827A1    | 15.09.2010 |
|                  |            | KR20100105635A | 29.09.2010 |
|                  |            | CN101919056A   | 15.12.2010 |
|                  |            | JP2011508979T  | 17.03.2011 |
| CN101587937A     | 25.11.2009 | 无              |            |
| CN2751412Y       | 11.01.2006 | 无              |            |

续: A. 主题的分类

H01L 27/115 (2006.01) i

H01L 45/00 (2006.01) i