



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102810636 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201210300873. 5

(22) 申请日 2012. 08. 22

(71) 申请人 中国科学院上海微系统与信息技术
研究所

地址 200050 上海市长宁区长宁路 865 号

(72) 发明人 吕业刚 宋三年 宋志棠 吴良才
饶峰 刘波

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219
代理人 李仪萍

(51) Int. Cl.

H01L 45/00(2006. 01)

B82Y 10/00(2011. 01)

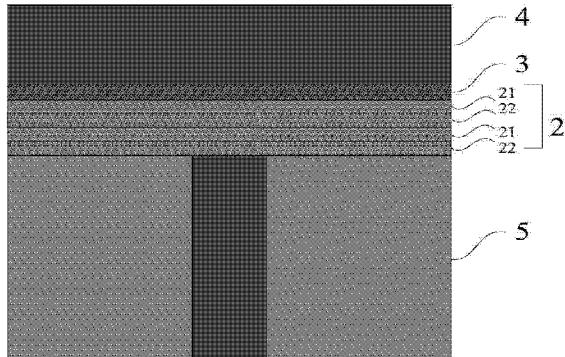
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

具有类超晶格结构的相变存储单元及其制备
方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有类超晶格结构的相变存储单元，其包括相变材料层，所述相变材料层是由单层 GaSb 层与单层相变材料 Sb₂Te₃层在纳米级厚度单层周期交替生长而形成的类超晶格结构。所述单层 GaSb 和单层相变材料 Sb₂Te₃的厚度范围分别为 2 ~ 8nm 和 3 ~ 12nm。本发明的类超晶格材料具有结晶温度可调，热导率低，热稳定性好及相变速度快的特点。将本发明的类超晶格材料应用于相变存储器中，具有数据保持力强，擦写操作速度快及功耗低的特点。特别优选类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜，它在材料及器件性能较其他组分表现出优势。



1. 一种相变存储单元，其包括相变材料层，其特征在于，所述相变材料层是由单层 GaSb 层与单层相变材料 Sb₂Te₃ 层在纳米级厚度单层周期交替生长而形成的类超晶格结构。
2. 如权利要求 1 所述的相变存储单元，其特征在于，所述单层 GaSb 层的厚度范围为 2 ~ 8nm，所述单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的厚度范围为 3 ~ 12nm。
3. 如权利要求 1 所述的相变存储单元，其特征在于，所述单层 GaSb 层的厚度为 4nm，所述单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的厚度为 6nm。
4. 如权利要求 1 所述的相变存储单元，其特征在于，所述类超晶格结构的厚度范围为 50 ~ 150nm。
5. 如权利要求 1 所述的相变存储单元，其特征在于，所述类超晶格结构的结晶温度范围为 150 ~ 300 ° C。
6. 如权利要求 1 所述的相变存储单元，其特征在于，所述类超晶格结构的热导率比所述单层 GaSb 层或单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的热导率小。
7. 如权利要求 1 所述的相变存储单元，其特征在于，所述类超晶格结构在外部电或光脉冲作用下具有可逆相变特性。
8. 如权利要求 1 所述的相变存储单元，其特征在于，所述类超晶格结构在电脉冲作用下至少存在两个及其以上的电阻态。
9. 如权利要求 1 所述的低功耗相变存储单元，其特征在于，所述类超晶格结构在非晶态和晶态的电阻率之比至少为 5。
10. 一种相变存储单元的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：
 - 1) 提供一半导体衬底后沉积第一介质层；
 - 2) 在该第一介质层上制备圆柱体下电极；
 - 3) 沉积第二介质层，然后将下电极上方的第二介质层去除；
 - 4) 依次制备相变材料层、加热层以及上电极；
 - 5) 采用曝光 - 刻蚀工艺得到相变存储单元；其中，制备相变材料层时，采用单层 GaSb 层与单层相变材料 Sb₂Te₃ 层在纳米级厚度周期性交替生长形成类超晶格结构。
11. 如权利要求 10 所述的低功耗相变存储单元的制备方法，其特征在于，所述单层 GaSb 层的厚度范围为 2 ~ 8nm，所述单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的厚度范围为 3 ~ 12nm。
12. 如权利要求 10 所述的低功耗相变存储单元的制备方法，其特征在于，所述单层 GaSb 层的厚度为 4nm，所述单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的厚度为 6nm。

具有类超晶格结构的相变存储单元及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于微电子技术领域,涉及一种微电子技术领域的低功耗相变存储单元及其制备方法,特别是涉及一种具有类超晶格结构的相变存储单元及其制备方法。

背景技术

[0002] 与市场上主流的半导体存储技术相比,相变存储器具有很多优点,诸如高密度、低功耗、操作快、循环寿命长等,特别是在器件特征尺寸的微缩方面的优势尤为突出。因此,相变存储器被认为是下一代非挥发性存储技术的最佳解决方案之一,在高密度、高速、低压、低功耗和嵌入式存储方面具有广阔的商用前景。

[0003] 相变存储器以硫系化合物为存储介质,在电脉冲下产生的焦耳热使材料在晶态(低阻)与非晶态(高阻)之间相互转化实现信息的写入和擦除,信息的读出是通过测量存储器电阻值来实现的。当前相变存储器存在的主要问题是写电流过大。随着器件尺寸的缩小,晶体管的驱动能力也随之较小,难以满足相变存储器的操作电流要求。

[0004] 减小相变存储器的擦写操作电流通常有以下几种方法:一是选用低熔点和低热导率的相变材料。相变材料是相变存储器的核心,选用低熔点和低热导率的相变材料能够显著降低写操作电流。二是采用纳米复合相变材料。将相变材料与介质材料在纳米尺度内复合形成纳米复合材料。介质材料可以充当微加热中心并有效利用热量使相变材料发生相变,并且减少了有效编程体积,有助于减小擦写操作电流。三是采用人工构造类超晶格的多层相变薄膜或纳米线器件。四是优化器件结构减小相变材料与电极的接触面积。然而,在高密度的大前提下,将写电流进一步减小,以便MOS管驱动兼容,仍然是相变存储器发展必须面对的问题。

[0005] 因而,如何提供一种写操作电流小及功耗低的相变存储器是当前技术领域需要解决的问题。

发明内容

[0006] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种具有类超晶格结构的相变存储单元及其制备方法,用于解决现有技术中相变存储单元表现出的热稳定性和数据保持能力差、相变速度慢及操作电流大的问题。

[0007] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明提供一种具有类超晶格结构的相变存储单元及其制备方法。本发明的类超晶格结构具有结晶温度可调,相变速度快的特点。将本发明的类超晶格结构应用于相变存储单元中,具有数据保持力强,擦写操作速度快,功耗低的特点。

[0008] 本发明采用如下技术方案,一种相变存储单元,其包括相变材料层,所述相变材料层是由单层GaSb层与单层相变材料Sb₂Te₃层在纳米级厚度单层周期交替生长而形成的类超晶格结构。

[0009] 优选地,单层GaSb层的厚度范围为2~8nm,单层相变材料Sb₂Te₃层的厚度范围

为 3 ~ 12nm。

- [0010] 优选地，单层 GaSb 层的厚度为 4nm，单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的厚度为 6nm。
- [0011] 优选地，所述类超晶格结构的厚度范围为 50 ~ 150nm。
- [0012] 优选地，所述类超晶格结构的结晶温度范围为 150 ~ 300° C。
- [0013] 优选地，所述类超晶格结构的热导率比单层 GaSb 或 Sb₂Te₃ 的热导率小。
- [0014] 优选地，所述类超晶格结构在外部电或光脉冲作用下具有可逆相变特性。
- [0015] 优选地，所述类超晶格结构在电脉冲作用下至少存在两个及其以上的稳定电阻态。
- [0016] 优选地，所述类超晶格结构在非晶态和晶态的电阻率之比至少为 5。
- [0017] 本发明还提供一种相变存储单元的制备方法，该方法包括以下步骤：
 - [0018] 1) 提供一半导体衬底后沉积第一介质层；
 - [0019] 2) 在该第一介质层上制备圆柱体下电极；
 - [0020] 3) 沉积第二介质层，然后将下电极上方的第二介质层去除；
 - [0021] 4) 依次制备相变材料层、加热层以及上电极；
 - [0022] 6) 采用曝光 - 刻蚀工艺得到相变存储单元；
- [0023] 其中，制备相变材料层时，采用单层 GaSb 与单层相变材料 Sb₂Te₃ 在纳米级厚度周期性交替生长形成类超晶格结构。
- [0024] 本发明的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜应用于相变存储器具有以下特点：
 - [0025] 首先，所述的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的结晶温度简单可调，通过增加 GaSb 单层厚度，或者提高 GaSb 与 Sb₂Te₃ 的单层厚度比可以增加类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的结晶温度，提高稳定性。类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的最大结晶温度可以提高至 300° C。
 - [0026] 其次，所述的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜因为界面效应使得它的热导率较小，这样就减小了向周围的热扩散，提高了加热效率，有利于降低“写”电流和功耗。
 - [0027] 再次，GaSb 的结晶速度很快，在几个纳秒内结晶成核，可以诱导相变材料 Sb₂Te₃ 结晶，便于提高类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的结晶速度。因此，与传统的材料 GST 相比，所述的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜拥有更快的结晶速度，提高了相变存储器的“写”速度。
 - [0028] 最后，GaSb 在非晶和晶态的电阻率比较适中，可以提高 Sb₂Te₃ 在晶态下过低的电阻率，或降低 Sb₂Te₃ 在非晶态下过高的电阻率，使得所述的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜有一个合适的高低阻态，有助于提升器件操作的稳定性。
 - [0029] 本发明提供的所述类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的制备方法，工艺简单，便于精确控制类超晶格结构和后续工艺，有利于成分稳定和缩短存储器制作周期，节约成本。
 - [0030] 本发明的类超晶格材料利用 GaSb 与相变材料 Sb₂Te₃ 在纳米级厚度周期交替层状生长而成。本发明的类超晶格材料具有结晶温度可调，热导率低，热稳定性好及相变速度快的特点。将本发明的类超晶格材料应用于相变存储器中，具有数据保持力强，擦写操作速度快及功耗低的特点。特别优选类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜，它在材料及器件性能较其他组分表现出优势。

附图说明

- [0031] 图 1 为本发明的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜应用于相变存储单元的示意图；

- [0032] 图 2 为本发明的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的电阻温度关系曲线；
- [0033] 图 3 为本发明的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的热导率与 Sb₂Te₃ 所占厚度百分比关系曲线；
- [0034] 图 4 为本发明的类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜横截面透射电镜图；
- [0035] 图 5a-5b 为本发明的类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜的 X 射线反射图；
- [0036] 图 6 为本发明的类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 器件单元的电阻电压关系曲线；
- [0037] 图 7 为本发明的类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 器件单元的循环次数测试结果。
- [0038] 元件标号说明
- [0039] 1 下电极
- [0040] 5 介质层
- [0041] 2 相变材料层
- [0042] 3 加热层
- [0043] 4 上电极
- [0044] 21 单层 GaSb 层
- [0045] 22 单层相变材料 Sb₂Te₃ 层

具体实施方式

[0046] 下面以 GaSb 与 Sb₂Te₃ 形成类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜为例来阐述本发明，但本发明绝非仅局限于实施例。

[0047] 实施例 1

[0048] 请参阅图 1 所示，一种相变存储单元，其包括下电极 1，包裹下电极 1 的介质层 5、位于介质层 5 上的相变材料层 2、位于该相变材料层 2 上加热层 3 以及位于该加热层 3 上的电极 4。所述相变材料层是由单层 GaSb 与单层相变材料 Sb₂Te₃ 在纳米级厚度单层周期交替生长而形成的类超晶格结构。所述相变材料层 2 (即类超晶格结构包括单层 GaSb 层 21、位于单层 GaSb 层 21 上的单层相变材料 Sb₂Te₃ 层 22、位于单层相变材料 Sb₂Te₃ 层 22 上的单层 GaSb 层 21……以此类推，可以周期性重复该结构，直至符合需要的相变材料层厚度) 中单层 GaSb 层的厚度范围为 2 ~ 8nm，单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的厚度范围为 3 ~ 12nm。优选地，单层 GaSb 层的厚度为 4nm，单层相变材料 Sb₂Te₃ 层的厚度为 6nm。优选地，所述类超晶格结构的厚度范围为 50 ~ 150nm。

[0049] 所述类超晶格结构的结晶温度范围为 150 ~ 300° C。所述类超晶格结构的热导率比单层 GaSb 或 Sb₂Te₃ 的热导率小。所述类超晶格结构在外部电或光脉冲作用下具有可逆相变特性。所述类超晶格结构在电脉冲作用下至少存在两个及其以上的稳定的电阻态。所述类超晶格结构在非晶态和晶态的电阻率之比至少为 5。

[0050] 本实施例中，上述类超晶格结构是应用于垂直结构的相变存储单元。本发明所提供的类超晶格结构 2 做为存储介质，是该相变存储单元内的核心。下电极 1 和上电极 4 可以用 Al, Ti, W, 石墨, TiN, Cu, TiW 或其他导电材料。加热层 3 可以为 TiN 或 TaN，厚度约为 20 纳米。绝缘层 5 可以为 SiO₂, Si₃N₄ 材料。

[0051] 上述结构的制备方法如下：

[0052] 步骤 1 :依次用丙酮和酒精超声 Si (100)/SiO₂ 衬底，并在 80° C 烘箱中烘干，在硅衬底上制备金属电极 (W)，作为下电极，厚度为 600nm。

[0053] 步骤 2 :利用曝光 - 刻蚀工艺在多层电极上刻蚀出直径为 260nm，高为 500nm 的圆柱形下电极，然后再沉积厚度为 600nm 的介质层(绝缘层)SiO₂，利用抛光工艺将圆柱形电极上面的绝缘层去除。

[0054] 步骤 3 :将步骤二获得的结构送入磁控溅射仪，待本底真空低于 3×10^{-4} 帕斯卡，准备溅射。

[0055] 步骤 4 :将 GaSb 合金靶对应的射频功率设为 25 瓦，Ar 流量设为 20SCCM，待本底真空低于 3×10^{-4} 帕斯卡，开启射频电源，打开 Ar 进气阀门，打开 GaSb 合金靶靶盖并计时，溅射 40 秒后，关闭 GaSb 合金靶射频电源和靶盖，这次溅射的单层 GaSb 厚度为 2nm。

[0056] 步骤 5 :将 Sb₂Te₃ 合金靶对应的射频功率设为 20 瓦，Ar 流量设为 20SCCM，待本底真空低于 3×10^{-4} 帕斯卡，开启射频电源，打开 Ar 进气阀门，打开 Sb₂Te₃ 合金靶靶盖并计时，溅射 30 秒后，关闭 GaSb 合金靶射频电源和靶盖，这次溅射的单层 Sb₂Te₃ 厚度为 3nm。

[0057] 步骤 6 :重复步骤 4 至 5，直至类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的总厚度在 120nm，停止溅射。

[0058] 步骤 7 :在上述步骤后获得的结构上沉积厚度约为 20nm 的 TiN 或 TaN 作为加热层，利用曝光 - 刻蚀工艺得到平面尺寸为 $1000 \times 1000\text{nm}^2$ 的器件单元，再沉积 Al 电极，作为上电极，得到如图 1 所示的结构。下电极 1 和上电极 4 可以用 Al, Ti, W, 石墨, TiN, Cu, TiW 或其他导电材料。

[0059] 步骤 8 :利用曝光 - 刻蚀工艺，去除相邻器件单元之间的 Al，得到可测试的相变存储单元。

[0060] 实施例 2

[0061] 在本实施例中，步骤 1 和步骤 3 与实施例 1 相同。还包括以下步骤：

[0062] 步骤 4 :将 GaSb 合金靶对应的射频功率设为 25 瓦，Ar 流量设为 20SCCM，待本底真空低于 3×10^{-4} 帕斯卡，开启射频电源，打开 Ar 进气阀门，打开 GaSb 合金靶靶盖并计时，溅射 80 秒后，关闭 GaSb 合金靶射频电源和靶盖，这次溅射的单层 GaSb 厚度为 4nm。

[0063] 步骤 5 :将 Sb₂Te₃ 合金靶对应的射频功率设为 20 瓦，Ar 流量设为 20SCCM，待本底真空低于 3×10^{-4} 帕斯卡，开启射频电源，打开 Ar 进气阀门，打开 Sb₂Te₃ 合金靶靶盖并计时，溅射 60 秒后，关闭 GaSb 合金靶射频电源和靶盖，这次溅射的单层 Sb₂Te₃ 厚度为 6nm。

[0064] 步骤 6 :重复步骤 3 和 4，直至类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的总厚度在 120nm，停止溅射。

[0065] 步骤 7 至步骤 8 与实施例 1 相同。在此不再赘述。

[0066] 对制备的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜及其应用于相变存储器的器件单元进行了测试，以评估相变存储材料的相变特性，包括结晶温度和热稳定性，相变前后的电阻率和体积变化，以及相变存储器的性能。

[0067] 图 2 为不同周期厚度的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的电阻与温度关系曲线，测试的升温速率为 20° C/min。从图上可以看出，类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的结晶温度随着 GaSb 与 Sb₂Te₃ 的单层厚度比变化而变化，只要改变它们的厚度比就可以优化本发明所述的类超晶格薄膜的热稳定性。实施例中制备的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的结晶温度范围为 160 ~

300° C, 都比常用 GST 的结晶温度(约 140° C)高。也就是说, 类超晶格薄膜的热稳定性比 GST 好, 因此数据保持力比 GST 强。如果需要获得更好热稳定性的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜, 可以通过增加单层 GaSb 的厚度, 或者增加界面数量的方法来实现。

[0068] 图 3 为本发明的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的热导率与 Sb₂Te₃ 所占厚度百分比关系曲线图。从图上可以看出, 类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 薄膜的热导率明显比单层 GaSb 或 Sb₂Te₃ 薄膜的热导率小。热导率小有助于减小热量向电极或介质材料扩散, 提高了加热效率, 因而可以降低擦写操作电流, 进而降低功耗。

[0069] 图 4(a) 和 (b) 分别为类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜结晶前后的 X 射线反射图谱。由图可以看出, 结晶后, 峰的位置向入射角大的方向移动, 也就说薄膜厚度减小, 密度增加了。通过计算得到类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜结晶前后的平均周期厚度分别为 9.85 和 9.41nm。结晶前后的厚度变化百分比为 4.5%, 小于 GST 结晶前后厚度变化的 8.2%。已有研究表明薄膜厚度变化的值接近结晶前后密度变化的值。因此, 类超晶格薄膜结晶前后的密度变化比常用的 GST 小, 这有利于类超晶格薄膜与电极的界面稳定性, 进而有助于器件操作的可靠性。

[0070] 图 5a 是沉积态类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜的横截面透射电镜图。白色条形衬度对应单层 GaSb, 黑色条形衬度对应单层 Sb₂Te₃。由图可以看出, GaSb 与 Sb₂Te₃ 形成的界面清晰平滑。

[0071] 图 5b 是类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜在 400° C 退火 5min 下的横截面透射电镜图。GaSb 与 Sb₂Te₃ 的界面依然清晰可见, 这说明界面具有较好的稳定性。图 6 是将类超晶格 GaSb(4nm)/Sb₂Te₃(6nm) 薄膜制作成相变存储器后测试的电阻电压关系。相变存储器能够在 100ns 下实现“擦”“写”操作, 因而操作速度比相同条件下制作的 GST 器件(500ns) 快。另外, 100ns 脉冲下的最小“擦”“写”操作电压分别为 1.8 和 2.9V, 这都分别小于 GST 器件的 2.8 和 3.5V(500ns 脉冲)。这说明类超晶格薄膜具有更低的功耗, 这主要是由于界面效应引起热导率较低的缘故。

[0072] 图 7 为本发明的类超晶格 GaSb/Sb₂Te₃ 器件单元的循环次数测试结果。“擦”“写”操作选用的电脉冲分别为 2.2V-100ns 和 3.6V-50ns。一次循环定义为一次“擦”和一次“写”操作。由图可以看出, 测试单元可以无疲劳实现 1.4×10^4 次循环。综上所述, 本发明的类超晶格薄膜具有结晶温度可调, 热导率低, 热稳定性好及相变速度快的特点。将本发明的类超晶格材料应用于相变存储器中, 具有数据保持力强, 擦写操作速度快及功耗低的特点。

[0073] 上述实施例仅列示性说明本发明的原理及功效, 而非用于限制本发明。任何熟悉此项技术的人员均可在不违背本发明的精神及范围下, 对上述实施例进行修改。因此, 本发明的权利保护范围, 应如权利要求书所列。

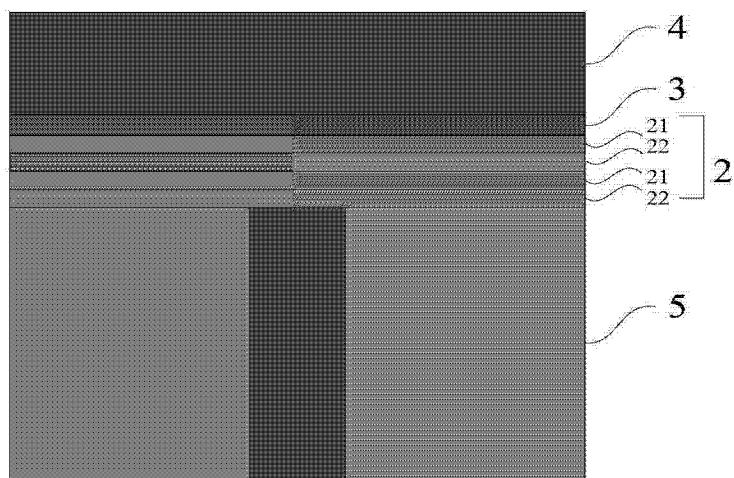


图 1

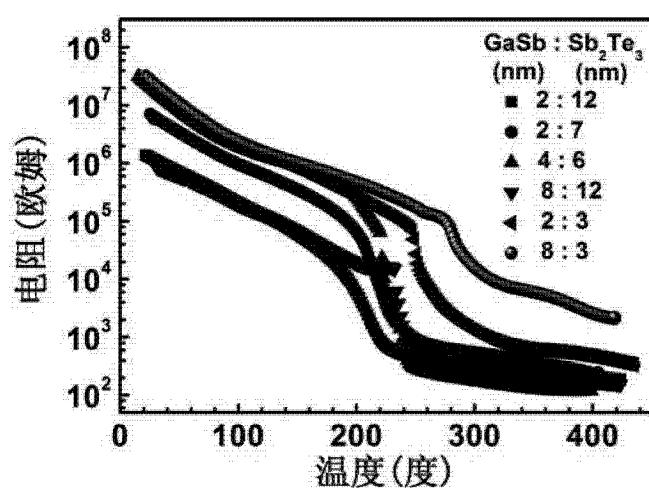


图 2

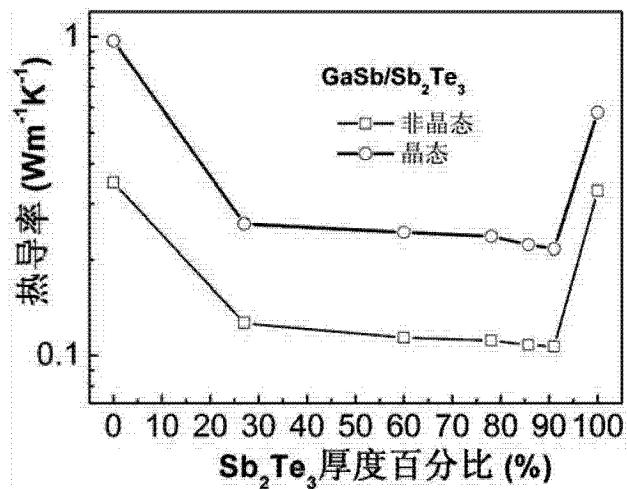


图 3

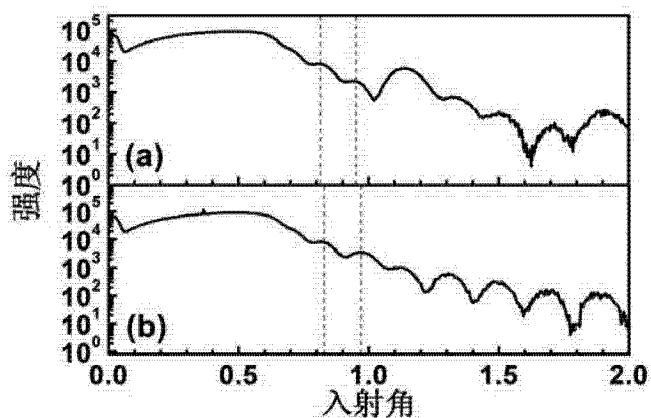


图 4

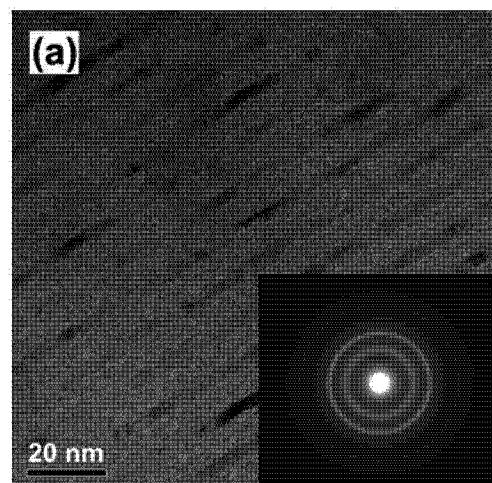


图 5a

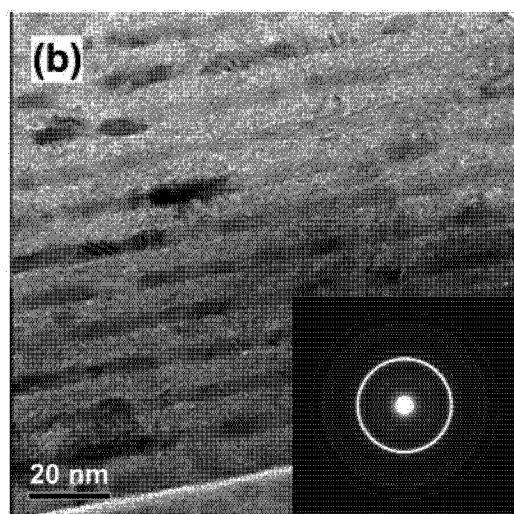


图 5b

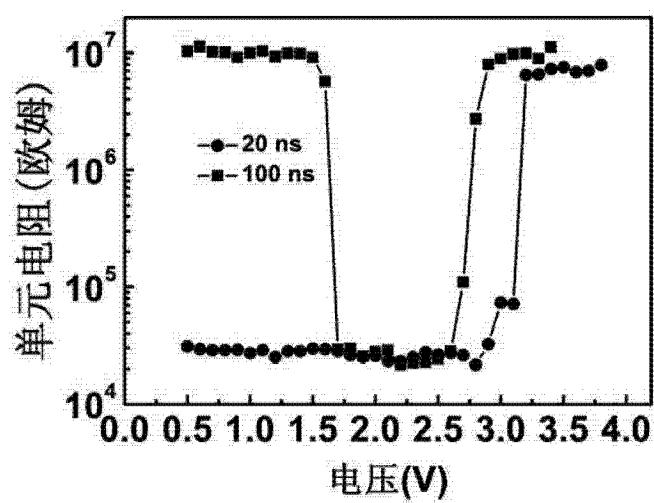


图 6

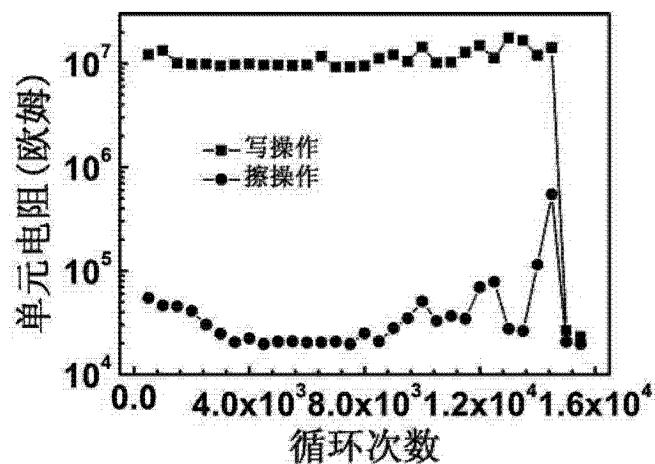


图 7