

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2540486

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗИСТИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ПАМЯТИ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (Университет ИТМО) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013143780

Приоритет изобретения **27 сентября 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **19 декабря 2014 г.**

Срок действия патента истекает **27 сентября 2033 г.**

Врио руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013143780/28, 27.09.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.09.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2013

(45) Опубликовано: 10.02.2015 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2468471 C1, 27.11.2012. RU 2471264
C2, 27.12.2012. RU 2472254 C1, 10.01.2013. US
8173989 B2, 08.05.2012. US 7846807 B2,
07.12.2010. US 6867064 B2, 15.03.2005. US 2011/
0049463 A1, 03.03.2011. US 2012/0044749 A1,
23.02.2012. US 2013/0064002 A1, 14.03.2013.
WO 2013/050983 A2, 11.04.2013. JP 2004241396
A, 26.08.2004

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49,
Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Вартанян Тигран Арменакович (RU),
Гладских Игорь Аркадьевич (RU),
Леонов Никита Борисович (RU),
Пржибельский Сергей Григорьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский
национальный исследовательский
университет информационных технологий,
механики и оптики" (Университет ИТМО)
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗИСТИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ПАМЯТИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нанотехнологии и может применяться при изготовлении планарных двухэлектродных резистивных элементов запоминающих устройств. Способ получения резистивного элемента памяти включает в себя создание проводящих электродов на непроводящей подложке, напыление в зазор между электродами металлической пленки и последующий термический отжиг пленки. Во время напыления и термического отжига пленки

контролируется ее сопротивление, причем напыление останавливают при уменьшении сопротивления до сотен кОм, а отжиг прекращают при резком увеличении сопротивления более чем в 10^6 раз. Способ обеспечивает четкий контроль готовности изделия во время его изготовления без контроля фактора покрытия, а также позволяет упростить процесс изготовления и увеличить производительность.

4 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 540 486** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

H01L 21/66 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013143780/28, 27.09.2013**

(24) Effective date for property rights:
27.09.2013

Priority:

(22) Date of filing: **27.09.2013**

(45) Date of publication: **10.02.2015** Bull. № 4

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49,
Universitet ITMO, OIS i NTI**

(72) Inventor(s):

**Vartanjan Tigran Armenakovich (RU),
Gladskikh Igor' Arkad'evich (RU),
Leonov Nikita Borisovich (RU),
Przhibel'skij Sergej Grigor'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsional'nyj
issledovatel'skij universitet informatsionnykh
tekhnologij, mekhaniki i optiki" (Universitet
ITMO) (RU)**

(54) **METHOD OF OBTAINMENT OF RESISTANCE STORAGE ELEMENT**

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: method of resistance storage element production includes production of conducting electrodes at nonconducting substrate, deposition of metal film into the gap between electrodes and further thermal annealing of the film. During deposition and thermal annealing of the film its resistance is controlled, at that deposition is stopped when resistance reduces up to

hundreds of kOhm and annealing is stopped when resistance increases sharply more than 106 times.

EFFECT: clear readiness monitoring operation during product manufacturing without control over the coating factor, simplifying manufacturing process and increasing productivity.

4 dwg

R U 2 5 4 0 4 8 6 C 1

R U 2 5 4 0 4 8 6 C 1

Изобретение относится к нанотехнологии и может применяться при изготовлении планарных двухэлектродных резистивных элементов запоминающих устройств.

Запоминающие устройства с резистивными элементами обладают рядом преимуществ перед другими устройствами постоянной памяти, в том числе, высоким быстродействием, 5 низким напряжением переключения и возможностью высокой степени интеграции [А. Mehonic, S. Cueff, M. Wojdak, S. Hudziak, C. Labbe, R. Rizk, A.J Kenyon. Electrically tailored resistance switching in silicon oxide (Электрически настраиваемое переключение сопротивления окиси кремния) // Nanotechnology. 2012. V.23. P.455201]. Действие резистивных элементов памяти основано на различных физических процессах, 10 приводящих к переходу высокоомных материалов в низкоомное состояние под действием напряжения. Известные способы получения материалов для резистивной памяти требуют создания нескольких слоев проводящих материалов и слоя с резистивным переключением расположенного между ними.

Известен элемент резистивной памяти с использованием нанопроводов оксидов 15 металлов в качестве слоя, обладающего резистивным переключением, расположенных в пористой матрице между двумя электродами. Элемент памяти состоит из двух проводящих слоев (электродов) и слоя оксида металла с резистивным переключением между ними. Способ получения элемента памяти согласно патенту US 8278642 B2, МПК H01L 47/00, опубликован 02.10.2012:

- 20 1 - формирование нанопроводов оксида металла внутри микропор массива пористого шаблона путем электроосаждения, чтобы сформировать массив ячеек;
- 2 - формирование первого электрода на верхней части массива ячеек;
- 3 - формирование второго электрода на нижнюю часть массива ячеек.

Известен элемент энергонезависимой памяти с использованием оксидов переходных 25 металлов в качестве слоя, обладающего резистивным переключением, расположенного между двумя электродами. Элемент памяти состоит из двух электродов, буферного изоляционного слоя и слоя, обладающего резистивным переключением. Буферный изоляционный слой и слой, обладающий резистивным переключением, изготавливают из бинарных оксидов низкотемпературными (менее 350°C) методами вакуумного 30 напыления. В качестве материала слоя, обладающего резистивным переключением, используют нестехиометричные бинарные оксиды переходных металлов или их легированные соединения. В качестве материала буферного слоя используют оксиды с высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве материала электродов используют металлы или полупроводники с низким удельным сопротивлением.

Способ получения энергонезависимого элемента памяти согласно патенту RU 2468471 C1, МПК H01L 21/8239, опубликован 21.11.2012.

1. На подложку методами вакуумного напыления наносится нижний электрод, состоящий из металла или полупроводника с низким удельным сопротивлением.

2. На нижние электроды наносится буферный слой, состоящий из оксидов с высокой 40 диэлектрической проницаемостью.

3. Далее наносится слой, обладающий резистивным переключением, состоящий из нестехиометричных бинарных оксидов переходных металлов или их легированных соединений.

4. На слой, обладающий резистивным переключением, наносится верхний электрод.

Известен элемент резистивной памяти с использованием органического слоя. 45 Органическое устройство памяти переключается между высокоимпедансным состоянием и состоянием с низким импедансом и состоит из двух органических слоев, двух диэлектрических слоев, проводящего слоя и двух электродов.

Способ изготовления органических ячеек бистабильной памяти, согласно патенту US 20050274943 A1, МПК G11C 11/36, H01L 27/10, G11C 13/02, опубликован 15.12.2005, включает стадии:

- 1 - формирование первого электрода;
- 2 - формирование первого органического слоя над первым электродом;
- 3 - формирования первого слоя диэлектрика над первым органическим слоем, проводящего слоя и второго слоя диэлектрика;
- 4 - формирование второго органического слоя над вторым слоем диэлектрика;
- 5 - формирование второго электрода над вторым органическим слоем.

Основным недостатком данных способов создания многослойных элементов резистивной памяти является сложный многоступенчатый технологический процесс, требующий большого затрата времени при производстве.

Наиболее близким к предлагаемому способу и принятым за прототип является способ получения материала с переключением сопротивления в полимерных пленках с включенными в нее наночастицами серебра, с возможностью использования такой структуры в качестве ячейки резистивной памяти [A. Kiesow, J.E. Morris, C. Radehaus, A. Heilmann, Switching behavior of plasma polymer films containing silver nanoparticles (Поведение переключения сопротивления полимерных пленок, полученные методом плазменной полимеризации и содержащих серебряные наночастицы,), JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, VOLUME 94, NUMBER 10, 15 NOVEMBER 2003]. Способ заключается в одновременном напылении пленок серебра и плазменной полимеризации мономеров в виде многослойной структуры на кварцевую подложку с заранее приготовленными платиновыми электродами. В плазменном реакторе производилась плазменная полимеризация, использовались гексаметилдисилазан (HMDSN) и бензол. Серебряные пленки напылялись с различным фактором покрытия поверхности f_a от 0,39 до 0,89.

Несмотря на то, что структура является многослойной, частицы серебра находятся в одной плоскости в поперечном сечении. Было определено три различных типа структуры серебряных пленок в зависимости от их электрических свойств при различных факторов покрытия поверхности f_a : металлическая ($f_a \geq 0,83$), диэлектрическая ($f_a \leq 0,75$) и на пороге перколяции ($f_a = 0,78$). Обнаружено, что при факторе покрытия $f_a = 0,78$, при подаче порогового напряжения (около 1 В) сопротивление пленки уменьшается на 6 порядков. При уменьшении напряжения до 0,4 В структура переходит обратно в высокоомное состояние. Недостатками этого способа являются: сложный процесс изготовления, включающий плазменную полимеризацию и требующий дорогостоящего оборудования; сложность контроля фактора покрытия поверхности для получения нужной структуры металлических пленок.

Задачей предлагаемого изобретения является создание поверхностных наноструктур, обладающих резистивным переключением без буферных слоев других материалов.

Поставленная задача решается достижением технического результата, заключающегося в реализации контроля готовности изделия во время его изготовления без измерения фактора покрытия поверхности, что позволяет упростить изготовление резистивного элемента памяти и увеличить производительность.

Данный технический результат достигается тем, что в способе получения резистивного элемента памяти, заключающемся в создании проводящих электродов на непроводящей подложке и напылении в вакууме в зазор между электродами металлической пленки, согласно изобретению напыление производится с одновременным контролем сопротивления пленки, причем напыление останавливают при уменьшении

сопротивления до $10 \div 500$ кОм, а затем производят термический отжиг пленки при температуре $90 \div 200^\circ\text{C}$ с одновременным контролем ее сопротивления при напряжении не более 1 В, причем отжиг прекращают при резком увеличении сопротивления более чем в 10^6 раз.

Основным отличием от прототипа является простота получения материала для резистивной ячейки памяти, а также возможность изменения параметров переключения сопротивления не только за счет изменения толщины пленки (количества материала), но также и за счет изменения температуры и/или времени термической обработки благодаря контролю сопротивления пленки.

Данный способ основан на принципе самоорганизации тонких металлических пленок при напылении и последующем термическом воздействии. При вакуумном напылении металлических пленок на диэлектрические подложки вначале, обычно, образуются гранулированные пленки, которые по мере накопления материала на поверхности превращаются в сплошные. Появление непрерывного металлического пути между электродами, отстоящими друг от друга на макроскопическое расстояние, происходит задолго до формирования сплошной пленки и называется перколяционным переходом. После перколяционного перехода электрические свойства пленки становятся подобными свойствам сплошного металла с характерным сопротивлением от нескольких десятков Ом до нескольких сотен кОм. При отжиге таких пленок из-за диффузии атомов происходит перераспределение металла по поверхности подложки с возникновением отдельных металлических наночастиц. Если остановить отжиг, когда расстояние между частицами еще очень мало по сравнению с их размерами, то металлическая пленка приобретает следующие электрические свойства: проводимость отожженной пленки значительно меньше изначальной пленки и может отличаться на $9 \div 12$ порядков, в зависимости от расстояния между наночастицами, которое увеличивается со временем прогрева; воздействие электрического поля вызывает скапливание заряда в наночастицах в местах разрыва пленки, и, как следствие, возникают поля, способные деформировать частицы, что приводит к их слипанию. Это проявляется как резкое падение сопротивления. При снятии электрического поля структура либо возвращается в высокоомное состояние, либо остается в низкоомном, в зависимости от толщины пленки.

Пример конкретной реализации способа.

Сущность способа поясняется фигурами.

На фиг.1 представлена возможная схема устройства элемента резистивной памяти, состоящего из сапфировой подложки 1, на которую напыляются в вакууме через маску серебряные электроды 2 шириной 20 мкм и расстоянием между электродами 4 мкм. Гранулированная пленка серебра 3 напыляется в зазор между электродами в вакууме. Во время напыления контролируются скорость напыления, толщина пленки и ее сопротивление. После напыления пленка подвергается термической обработке с одновременным контролем сопротивления, причем термическую обработку прекращают при резком скачке сопротивления.

На фиг.2 представлена зависимость изменения сопротивления во времени пленки толщиной $115 \text{ \AA}$, напыленной со скоростью $0,6 \text{ \AA/s}$ при термическом отжиге при температуре 120°C .

На фиг.3 представлен график, иллюстрирующий характеристики изменения сопротивления пленки толщиной $115 \text{ \AA}$, напыленной со скоростью $0,6 \text{ \AA/s}$ и прогретой в течение 60 минут при температуре 120°C , при увеличении и уменьшении напряжения.

На фиг.4 представлен график, иллюстрирующий характеристики изменения

сопротивления пленки толщиной 50 Å, напыленной со скоростью 1 Å/с и прогретой в течение 100 минут при температуре 90°C, при увеличении и уменьшении напряжения.

В качестве примеров рассмотрим формирование энергонезависимого резистивного элемента памяти и резистивного элемента памяти, требующего постоянного питания.

Для формирования энергонезависимого резистивного элемента памяти подложку из сапфира с заранее подготовленными серебряными электродами, напыленными в вакууме через маску, помещают в вакуумную камеру с источником атомов серебра. В вакуумной камере путем откачки создают разрежение не хуже $5 \cdot 10^{-7}$ торр. Источник атомов серебра ориентируют в сторону сапфировой подложки. В процессе напыления контролируются скорость напыления серебра, толщина пленки и электрические свойства (сопротивление) пленки. Скорость напыления выбирают равной 0,6 Å/с. Напыление останавливают при уменьшении сопротивления до 200 кОм, при этом количество напыленного материала соответствует сплошной пленке толщиной 115 Å. При данных параметрах напыления образуется гранулированная пленка, обладающая металлическим типом проводимости. После напыления сопротивление пленки продолжает изменяться и через 24 часа составляет 150 Ом. Затем пленка подвергается термическому отжигу при температуре 120°C с одновременным контролем ее сопротивления при напряжении 1 В. Отжиг останавливают при резком увеличении сопротивления более чем в 10^6 раз (Фиг.2). Экспериментальные результаты показывают, что время термической обработки можно уменьшить при больших температурах.

После прогрева пленка приобретает свойство резистивного переключения (Фиг.3) и ее можно использовать как энергонезависимую ячейку памяти. При напряжениях ниже порогового сопротивление пленки составляет $10^{12} \div 10^{13}$ Ом. При подаче порогового напряжения 7 В сопротивление пленки резко уменьшается до значений 140 кОм. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к незначительному падению сопротивления. При понижении напряжения вольт-амперная характеристика системы имеет омический характер с сопротивлением 24 кОм. После снятия напряжения пленка остается в низкоомном состоянии, ее можно перевести в высокоомное состояние тепловым воздействием, например кратковременным прогревом в течение 5÷15 минут при 100°C или лазерным облучением.

Для формирования резистивного элемента памяти, требующего постоянного питания, подложку из сапфира с заранее подготовленными серебряными электродами, напыленными в вакууме через маску, помещают в вакуумную камеру с источником атомов серебра. В вакуумной камере путем откачки создают разрежение не хуже $5 \cdot 10^{-7}$ торр. Источник атомов серебра ориентируют в сторону сапфировой подложки. В процессе напыления контролируются скорость напыления серебра, толщина пленки и электрические свойства (сопротивление) пленки. Скорость напыления выбирают равной 1 Å/с. Напыление останавливают при уменьшении сопротивления до 500 кОм, при этом количество напыленного материала соответствует сплошной пленке толщиной 50 Å. При данных параметрах напыления образуется гранулированная пленка, обладающая металлическим типом проводимости. Через 24 часа после напыления сопротивление пленки составляет 20 Ом. Затем пленка подвергается термическому отжигу при температуре 90°C с одновременным контролем ее сопротивления при напряжении 1 В. Отжиг останавливают при резком увеличении сопротивления более чем в 10^6 раз (Фиг.2). Экспериментальные результаты показывают, что время термической обработки можно уменьшить при больших температурах.

После прогрева пленка приобретает свойство резистивного переключения (Фиг.4)

и ее можно использовать как ячейку памяти, требующую постоянного питания. При напряжении ниже порогового пленка имеет высокое сопротивление $1,5 \cdot 10^{12}$ Ом. При подаче порогового напряжения 7 В сопротивление пленки резко уменьшается до значений 160 кОм. Дальнейшее увеличение напряжения незначительно уменьшает сопротивление пленки. При понижении напряжения вольт-амперная характеристика пленки имеет омический характер с сопротивлением 16 кОм. При напряжении 0,1 В пленка возвращается в исходное высокоомное состояние.

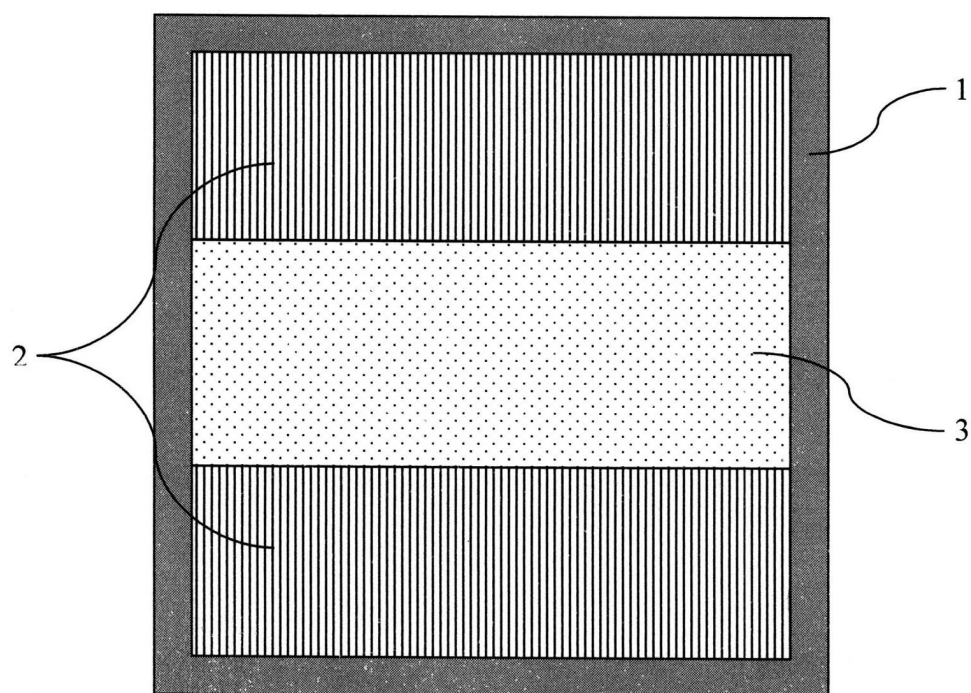
Реализация способа для данных резистивных элементов памяти осуществляется при применении следующего оборудования:

1 - вакуумная напылительная камера Kurt J. Lesker company - PVD 75, с возможностью контроля скорости напыления, толщины пленки, температуры нагрева подложки и электрических свойств пленки непосредственно во время напыления и нагрева;

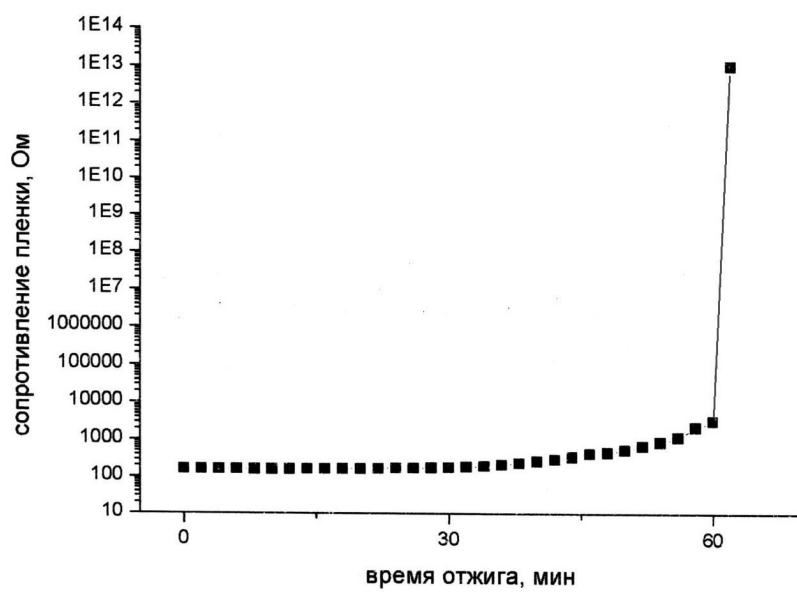
2 - пикоамперметр и источник постоянного тока Keithley - 6487 Picoammeter Voltage Source с разрешением измеряемого тока 10 фА в области напряжений от 0,002 В до 505 В.

Формула изобретения

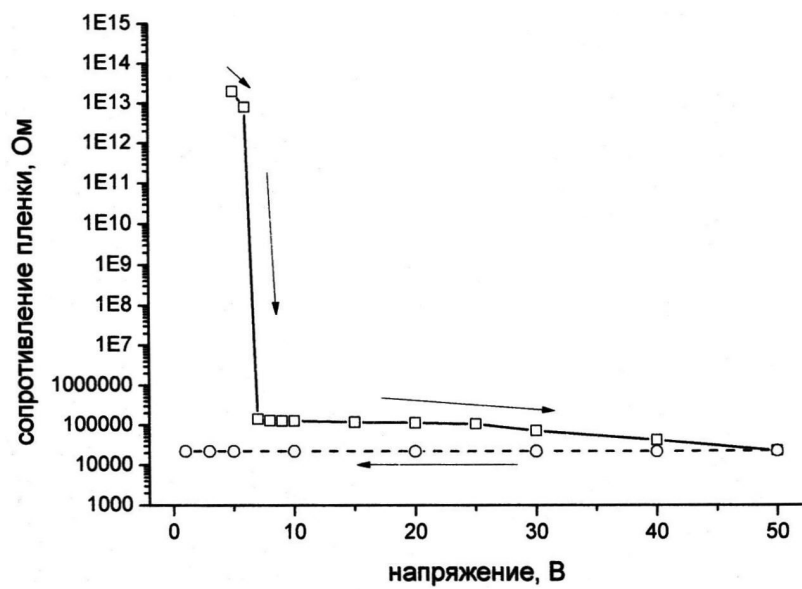
Способ получения резистивного элемента памяти, заключающийся в создании проводящих электродов на непроводящей подложке и напылении в вакууме в зазор между электродами металлической пленки, отличающийся тем, что напыление производится с одновременным контролем сопротивления пленки, причем напыление останавливают при уменьшении сопротивления до $100 \div 500$ кОм, затем производится термический отжиг пленки при температуре $90 \div 200^\circ\text{C}$ с одновременным контролем ее сопротивления при напряжении не более 1 В, причем отжиг прекращают при резком увеличении сопротивления более чем в 10^6 раз.



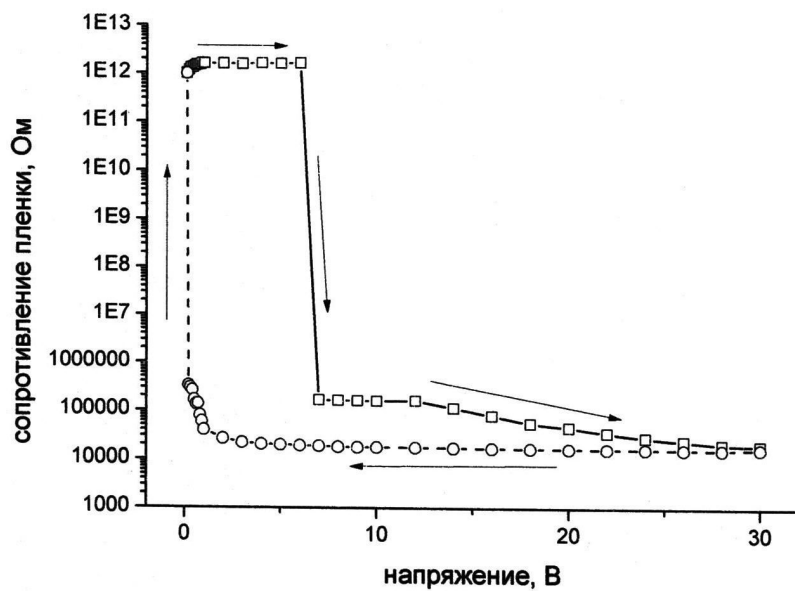
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4