



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104425712 B

(45)授权公告日 2018.06.15

(21)申请号 201310403536.3

(56)对比文件

(22)申请日 2013.09.06

CN 101643890 A, 2010.02.10, 说明书第2页第11行-第2页倒数第25行及附图2.

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101643890 A, 2010.02.10, 说明书第2页第11行-第2页倒数第25行及附图2.

申请公布号 CN 104425712 A

CN 102751437 A, 2012.10.24, 7-10.

(43)申请公布日 2015.03.18

US 2006/0189084 A, 2006.08.24, 全文.

(73)专利权人 北京有色金属研究总院

CN 101649443 A, 2010.02.17, 全文.

地址 100088 北京市西城区新街口外大街2号

审查员 王朝政

(72)发明人 赵鸿滨 屠海令 魏峰 杜军

(74)专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 刘秀青 熊国裕

(51)Int.Cl.

H01L 45/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

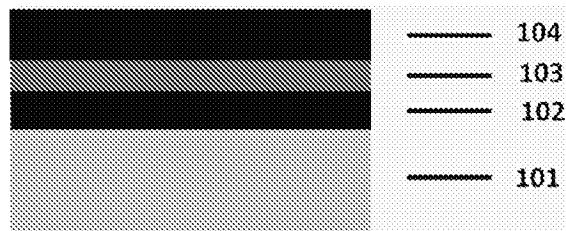
G11C 13/00(2006.01)

(54)发明名称

一种稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器及其制作方法

(57)摘要

一种稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器，包括底电极、顶电极以及位于底电极和顶电极之间的阻变存储层材料，所述阻变存储层材料由一层稀土氧化物薄膜构成，在可见光区具有接近100%的透过率。其制作方法包括以下步骤：(1)透明衬底的清洗；(2)在透明衬底上制作底电极；(3)利用物理气相沉积技术在底电极上沉积稀土氧化物薄膜；(4)利用光学曝光技术形成顶电极图形，制作顶电极。本发明的全透明阻变存储器具有高透光率、存储密度高、存储稳定好、免电激活等优点，在透明电子的非易失性存储领域具有非常好的应用前景；其制作方法简单、成本低。



1. 一种稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器，包括底电极、顶电极以及位于底电极和顶电极之间的阻变存储层材料，其特征在于：所述阻变存储层材料由一层稀土氧化物薄膜构成，在可见光区具有接近100%的透过率；所述底电极材料为氧化铟锡或石墨烯，所述顶电极材料为石墨烯；或者所述底电极材料为石墨烯，所述顶电极材料为氧化铟锡；所述稀土氧化物为Gd₂O₃、La₂O₃、Dy₂O₃或Lu₂O₃。

2. 根据权利要求1所述的稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器，其特征在于：当电极材料为氧化铟锡时，构成电极的氧化铟锡薄膜的厚度为100~300 nm。

3. 根据权利要求1所述的稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器，其特征在于：所述稀土氧化物薄膜的厚度为30~200 nm。

4. 权利要求1~3中任一项所述的稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器的制作方法，其特征在于：包括以下步骤：

- (1) 透明衬底的清洗；
- (2) 在透明衬底上制作底电极；
- (3) 利用物理气相沉积技术在底电极上沉积稀土氧化物薄膜；
- (4) 利用光学曝光技术形成顶电极图形，制作顶电极。

5. 根据权利要求4所述的稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器的制作方法，其特征在于：当底电极材料选择氧化铟锡时，利用物理气相沉积技术在透明衬底上沉积氧化铟锡底电极，厚度为100~300 nm；当底电极材料选择石墨烯时，利用化学气相沉积技术在铜箔上面生长石墨烯，然后转移到透明衬底上形成底电极，石墨烯底电极由1~10层单层石墨烯叠加而成。

6. 根据权利要求4所述的稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器的制作方法，其特征在于：当顶电极材料选择氧化铟锡时，利用光学曝光技术在稀土氧化物薄膜上做出顶电极图形，然后利用物理气相沉积技术沉积氧化铟锡顶电极，厚度为100~300nm；当顶电极材料选择石墨烯时，利用化学气相沉积技术在铜箔上面生长石墨烯，然后将石墨烯转移到稀土氧化物薄膜上，利用光学曝光技术做出顶电极图形，再用氧气刻蚀掉无光刻胶覆盖的石墨烯，去胶得到石墨烯顶电极，石墨烯顶电极由1~10层单层石墨烯叠加而成。

7. 根据权利要求4所述的稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器的制作方法，其特征在于：所述的透明衬底为石英玻璃。

一种稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器及其制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器及其制作方法，属于半导体非易失性存储器技术领域。

背景技术

[0002] 对可见光全透过的电子元器件由于具有广阔的技术和市场前景而引发广泛的关注。宽禁带材料用于透明晶体管的制作已经取得了很大的进展。然而，为了实现集成电路的全透明化，还需要将集成电路中的存储器件实现全透明化。尽管目前可将基于晶体管结构的电荷存储器件实现全透明化，但是由于基于电荷存储的存储器面临等比例缩小所带来的电荷泄露的物理瓶颈以及存储速度存储密度已经不能满足未来嵌入式存储在移动终端的应用。

[0003] 这一系列问题使得更多的研究者将目光转向利用高低电阻态区分逻辑“0”(高阻态)、“1”(低阻态)的阻变存储器。这种阻变存储器具有结构简单，存储密度高，读写速度快，功耗低，并且与目前制作集成电路的CMOS工艺兼容等优点。其器件结构为电极(金属或导电氧化物以及其他导电材料)-存储层(绝缘体/半导体)-电极(金属或导电氧化物以及其他导电材料)结构，在用于透明存储器件中，只需实现其电极与存储层透明就可以实现整个存储器件的全透明。

[0004] 为了实现这种阻变存储对可见光的全透过并且不影响其存储能力和存储密度，对于存储功能层材料的要求是其光学带隙大于3.1eV。稀土氧化物材料由于其在微电子领域的高介电常数介质材料中的潜在应用而获得广泛的研究。研究表明，稀土氧化物具有较好的化学与热力学稳定性，其较大的禁带宽度适用于作为透明薄膜材料，并且研究发现，其作为阻变存储的阻变功能层材料具有优异的电学性能表现。

[0005] 石墨烯是由sp²杂化碳原子相互连接构成的，是一种具有六方点阵蜂窝状结构的新型的二维材料，其高的载流子迁移率和光透过率以及可以预见的碳材料的低成本，使得其在透明电子领域具有非常好的应用前景。氧化铟锡是目前主流的用于透明电极的材料。将氧化铟锡与石墨烯用作电极材料以及稀土氧化物用作存储材料的阻变存储器将是一种非常优秀的透明存储器件。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种稀土氧化物作为存储层的透明阻变存储器，是一种基于电极-存储层-电极结构的阻变存储器。该阻变存储器整体透明，电阻转变稳定，能适用于透明集成电路中的存储部件。

[0007] 本发明的另一目的在于提供一种所述透明阻变存储器的制作方法。

[0008] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

[0009] 一种稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器，包括底电极、顶电极以及位于

底电极和顶电极之间的阻变存储层材料，所述阻变存储层材料由一层稀土氧化物薄膜构成，在可见光区具有接近100%的透过率。

[0010] 所述底电极材料为氧化铟锡(ITO)或者石墨烯(graphene)。

[0011] 所述顶电极材料为氧化铟锡(ITO)或者石墨烯(graphene)。

[0012] 当底电极或顶电极的材料为氧化铟锡时，构成电极的氧化铟锡薄膜的厚度为100~300nm。

[0013] 所述稀土氧化物为氧化钆(Gd₂O₃)、氧化镧(La₂O₃)、氧化镝(Dy₂O₃)或氧化镥(Lu₂O₃)，该些稀土氧化物均具有较宽的禁带宽度，其中氧化钆的禁带宽度为5.3eV，氧化镧的禁带宽度为6eV，氧化镝的禁带宽度为4.8eV，氧化镥的禁带宽度为5.5eV。

[0014] 所述稀土氧化物薄膜的厚度为30~200nm。

[0015] 一种所述的稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器的制作方法，包括以下步骤：

[0016] (1) 透明衬底的清洗；

[0017] (2) 在透明衬底上制作底电极；

[0018] (3) 利用物理气相沉积技术在底电极上沉积稀土氧化物薄膜；

[0019] (4) 利用光学曝光技术形成顶电极图形，制作顶电极。

[0020] 当底电极材料选择氧化铟锡时，利用物理气相沉积技术在透明衬底上沉积氧化铟锡底电极，厚度为100~300nm；当底电极材料选择石墨烯时，利用化学气相沉积技术在铜箔上面生长石墨烯，然后转移到透明衬底上形成底电极，石墨烯底电极由1~10层单层石墨烯叠加而成。

[0021] 当顶电极材料选择氧化铟锡时，利用光学曝光技术在稀土氧化物薄膜上做出顶电极图形，然后利用物理气相沉积技术沉积氧化铟锡顶电极，厚度为100~300nm；当顶电极材料选择石墨烯时，利用化学气相沉积技术在铜箔上面生长石墨烯，然后将石墨烯转移到稀土氧化物薄膜上，利用光学曝光技术做出顶电极图形，再用氧气刻蚀掉无光刻胶覆盖的石墨烯，去胶得到石墨烯顶电极，石墨烯顶电极由1~10层单层石墨烯叠加而成。

[0022] 所述的透明衬底为石英玻璃，主要起到支撑整个器件的作用并且不影响器件的透光率。

[0023] 在本发明全透明阻变存储器的制作方法中，所利用的物理气相沉积技术优选为磁控溅射或脉冲激光沉积技术。

[0024] 本发明的优点在于：

[0025] 本发明的全透明阻变存储器在透明底电极氧化铟锡或者石墨烯上面之间沉积一种稀土氧化物薄膜材料，然后在稀土氧化物薄膜上面做出氧化铟锡或者石墨烯顶电极，由于稀土氧化物薄膜具有高的可见光透过率和免激活特性，所以制造出的透明存储器件具有免电激活、透光率高、存储密度高、存储稳定好、高的耐久性、低的操作电压、好的数据保持等优点，在透明电子的非易失性存储领域具有非常好的应用前景。

[0026] 本发明的全透明阻变存储器具有制作方法简单、成本低并且与传统的CMOS工艺兼容相兼容等优点。

附图说明

- [0027] 图1为本发明的全透明阻变存储器的基本结构示意图。
- [0028] 图2为本发明的石墨烯顶电极的全透明阻变存储器的制作流程示意图。
- [0029] 图3为本发明的全透明阻变存储器的制作流程示意图。
- [0030] 图4为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的光学透射率曲线。
- [0031] 图5为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的开关特性测试曲线。
- [0032] 图6为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的耐久性测试曲线。
- [0033] 图7为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的数据保持能力测试曲线。

具体实施方式

- [0034] 以下用实施例对本发明的方法及其应用作进一步说明。
- [0035] 如图1所示,本发明的全透明阻变存储器是一种基于稀土氧化物作为存储层薄膜材料的非易失性阻变存储器,其最下端是衬底101,衬底101用于支撑整个阻变存储器结构;在衬底101上沉积底电极102;在底电极102上面沉积一层稀土氧化物薄膜103,在稀土氧化物薄膜104上面沉积顶电极104。
- [0036] 如图2所示,为本发明以石墨烯为顶电极的阻变存储器的制作流程示意图,包括:
- [0037] 步骤201:在透明衬底上面利用物理气相沉积技术沉积ITO底电极或者转移化学气相沉积法制作的石墨烯底电极;
- [0038] 步骤202:利用物理气相沉积技术在底电极上沉积稀土氧化物薄膜作为阻变存储层薄膜材料;
- [0039] 步骤203:在稀土氧化物薄膜上转移化学气相沉积技术制作的石墨烯;
- [0040] 步骤204:利用光学曝光技术在石墨烯上做出顶电极图形。
- [0041] 步骤205:利用刻蚀技术,将未被光刻胶遮盖住的石墨烯刻掉。
- [0042] 步骤206:去除光刻胶,获得具有需要图形的石墨烯顶电极。
- [0043] 如图3所示,为本发明具有稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器的制作流程示意图,包括:
 - [0044] 步骤301:衬底清洗,衬底可以为石英玻璃等透明衬底,主要起到支撑整个器件的作用;
 - [0045] 步骤302:利用物理气相沉积技术在衬底上沉积ITO底电极;或者利用化学气相沉积技术在铜箔上面生长石墨烯,将沉积的石墨烯转移到透明衬底上。
 - [0046] 步骤303:利用物理气相沉积技术在底电极上沉积稀土氧化物薄膜作为阻变存储层材料;
 - [0047] 步骤304:利用物理气相沉积技术在稀土氧化物薄膜上沉积ITO顶电极;或者利用化学气相沉积技术以及光学曝光技术,将沉积的石墨烯转移到稀土氧化物薄膜上。
- [0048] 实施例1
- [0049] 按照图3中所示的制作流程制作一种稀土氧化物作为存储层的全透明阻变存储器

具体包括如下步骤：

[0050] 步骤301：衬底清洗，衬底为石英玻璃，主要起到对可见光透明并且支撑整个器件的作用。

[0051] 步骤302：利用磁控溅射技术在衬底上沉积ITO，形成底电极，厚度为200nm。

[0052] 步骤303：利用磁控溅射技术在底电极上面沉积稀土氧化物Dy₂O₃阻变功能层材料，沉积前，腔室真空度在 5×10^{-5} Pa；沉积过程中，腔室气压保持在3Pa，氧分压(0:Ar+O)控制在0.1%~5%，稀土氧化物阻变功能层材料的沉积厚度为50nm。

[0053] 步骤304：将利用化学气相沉积技术沉积的单层石墨烯通过光学曝光，刻蚀，转移到稀土氧化物薄膜上。单层石墨烯转移5次获得5层的多层石墨烯顶电极。

[0054] 分别测定得到的透明阻变存储器件的光学透射率、开关特性、耐久性、数据保持能力等特性，数据如图4~7所示。

[0055] 图4为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的光学透射率曲线。由图可以看出在可见光波长范围内(380~780nm)，器件的光学透过率大于80%。整个器件表现出了较高的光学透过率，完全满足透明器件的需求。

[0056] 图5为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的开关特性测试曲线。其中X轴为电压，Y轴为电流。如图所示，当对顶电极从0V开始施加电压时，存储单元表现为低阻态，当电压达到0.2V左右时，电流显著下降，从低阻态转变为高阻态。当再次对顶电极从0V开始施加电压时，存储单元表现为高阻态，这说明此存储单元为非挥发性，当电压达到0.42V左右时，电流显著增加，从高阻态转变为低阻态。本器件单元还可以用加载大小不同的脉冲电压来擦写该存储器，并且本器件单元的转变电压电流都较低，是一种低功耗的存储器件。

[0057] 图6为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的耐久性测试曲线。从图中可以看出，在经过了200次的擦写后，器件单元高低电阻状态并无明显的变化，说明该阻变存储器单元具有良好的抗疲劳特性。

[0058] 图7为实施例1所制作的Graphene (5layers) /Dy₂O₃ (50nm) /ITO (200nm) 原型阻变存储器器件的数据保持能力测试曲线。从图中可以看出，在室温条件下，给器件单元一个在0.01V的读取电压，其高低电阻状态分别在10000s的时间下无明显的衰退，表现出了优异的非挥发性存储状态。

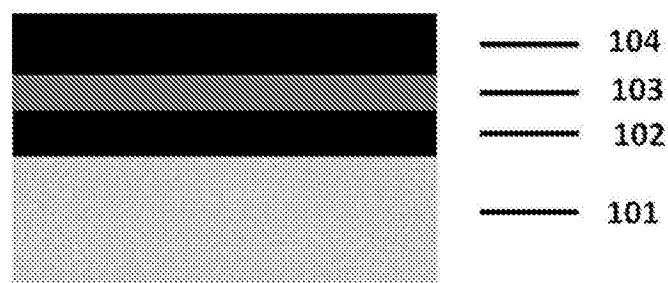


图1

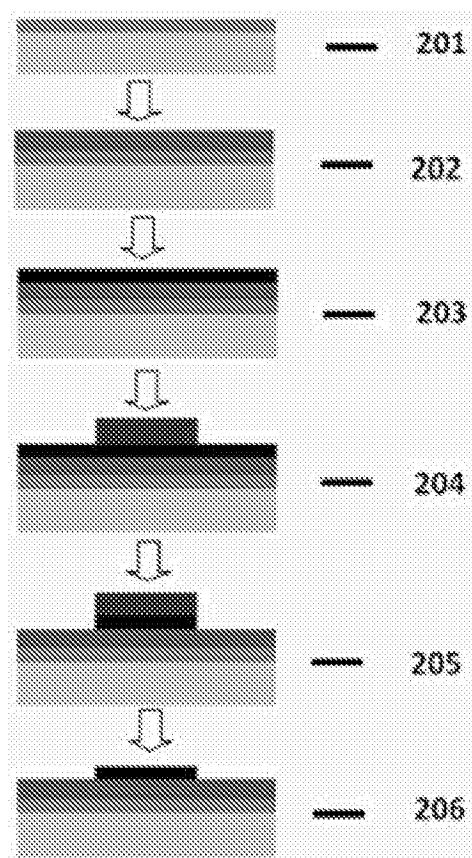


图2

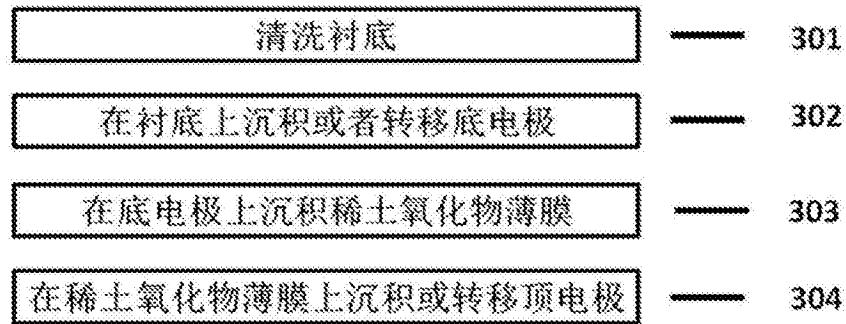


图3

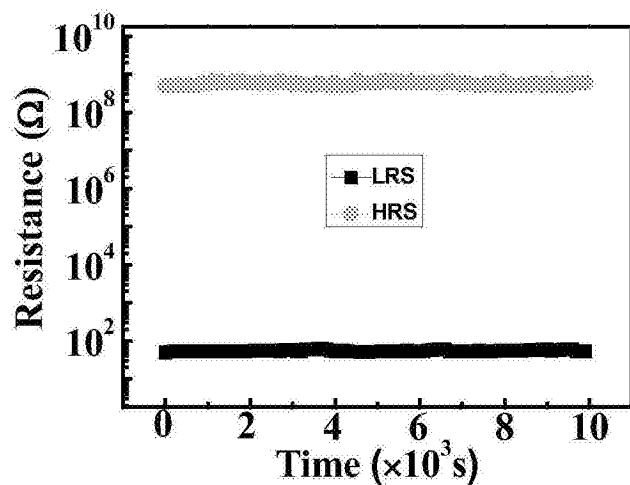


图4

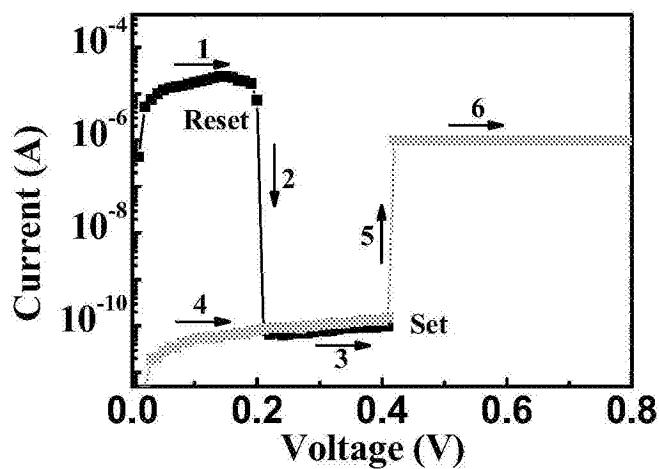


图5

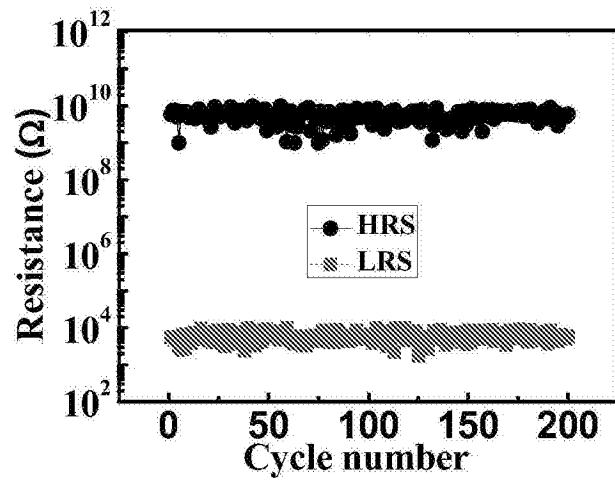


图6

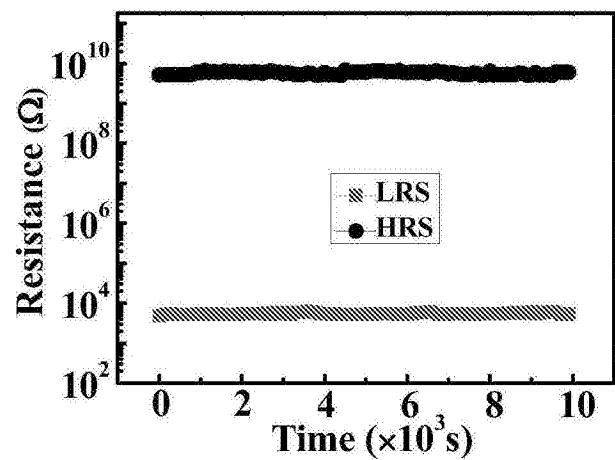


图7