



# (12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 210866243 U

(45)授权公告日 2020.06.26

(21)申请号 201920491559.7

(22)申请日 2019.04.12

(73)专利权人 西交利物浦大学

地址 215000 江苏省苏州市工业园区仁爱路111号

(72)发明人 方欲晓 赵春 赵策洲 杨莉

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务有限公司 32103

代理人 范晴

(51) Int. Cl.

H01L 51/05(2006.01)

H01L 51/10(2006.01)

H01L 51/30(2006.01)

H01L 51/40(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

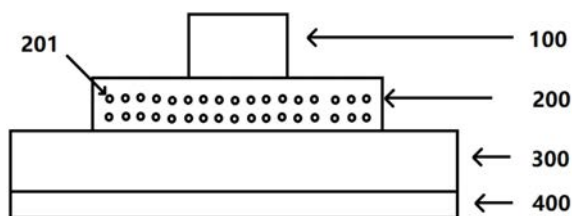
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)实用新型名称

一种CTM存储器

(57)摘要

本实用新型属于电子器件技术领域,公开了氧化锆和硅酸锆纳米颗粒的有机无机混合CTM存储器及其制备方法,CTM存储器包括由下至上层叠设置的下电极,基底,存储层和上电极层;所述存储层为含有氧化锆和硅酸锆纳米颗粒的有机无机材料混合层。本实用新型采用溶液法制备存储层,实现低成本CTM的制备,设备和原料投资较少,可实现大规模工业应用。此外,本实用新型采用的制备方法制备出的存储层同时具有隧穿层,存储层和阻挡层的作用,降低了工艺难度,减少了复杂工艺导致的器件性能的退化。



1. 一种CTM存储器,其特征在于,包括由下至上层叠设置的下电极层,基底,存储层和上电极层;所述存储层为有机材料、无机混合材料的薄膜层,所述有机材料为硅氧烷,无机材料为氧化锆和硅酸锆颗粒;

所述下电极层(400)为金属铝薄膜,厚度为500-600nm,

所述基底为硅片,厚度为280-320 $\mu\text{m}$ ;

所述存储层厚度为500-600nm,纳米颗粒直径为20-25nm;

所述上电极层包括若干阵列在存储层上的柱形上电极,厚度为800-900nm,面积为 $1.4-1.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

2. 根据权利要求1所述的CTM存储器,其特征在于,所述氧化锆和硅酸锆为纳米颗粒,纳米颗粒直径为20-25nm。

3. 根据权利要求1所述的CTM存储器,其特征在于,所述上电极为柱形金属铝薄膜层。

## 一种CTM存储器

### 技术领域

[0001] 本实用新型涉及微电子技术领域,具体是一种基于氧化锆和硅酸锆纳米颗粒的有机无机混合材料的CTM及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 存储器种类繁多,按照存储材料可分为磁表面存储器和半导体存储器,而半导体存储器按照数据保存是否依赖外部电源又可以分为易失性存储器和非易失性存储器。易失性存储器在断电后会丢失所有存储的数据,如动态存储器(DRAM)、静态存储器(SRAM)等。相反,非易失性存储器即使在断电的情况下,也能保持存储的数据,如闪存(Flash),电荷俘获型存储器(CTM)等。CTM具有其低功耗,疲劳特性好,数据保持能力强的特点,是目前使用的主流非易失性存储器之一。通过在存储层上施加不同的电压来控制电荷隧穿进出存储层,从而实现数据的写入,擦除和存储。现有的针对CTM的研究主要集中在存储材料筛选及优化,存储密度提升,器件结构优化以及制备工艺优化。其中,针对器件结构和制备工艺的研究至关重要。传统的CTM结构为“下电极/基底/隧穿层/存储层/阻挡层/上电极”,薄膜层一般通过原子层沉积(ALD),溅射和化学气相沉积等方法制备,但上述方法受限于设备,生产成本过高,无法满足低成本的工业化生产需求。此外,传统的多层结构在复杂的制备过程中会导致器件性能的退化,不利于提高生产效率。

### 实用新型内容

[0003] 本实用新型针对现有技术的不足,提供一种基于氧化锆和硅酸锆纳米颗粒的有机无机混合材料的CTM及其制备方法,能减少复杂制备过程中导致的器件性能退化,同时可以满足低成本生产的工业需求。

[0004] 本实用新型是通过以下技术方案实现的:

[0005] 本实用新型的第一方面提供一种基于氧化锆和硅酸锆纳米颗粒的有机无机混合材料的CTM存储器,包括由下至上层叠设置的下电极层,基底,存储层和上电极层;所述存储层为有机、无机混合材料的薄膜层。

[0006] 优选的,所述基底为硅薄膜层,厚度为280-320nm。

[0007] 优选的,所述上电极层包括若干阵列在存储层上的上电极。

[0008] 所述上电极为柱形金属铝薄膜层,厚度为800-900nm,面积为 $1.4-1.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

[0009] 优选的,所述有机材料为硅氧烷,无机材料为氧化锆和硅酸锆颗粒。

[0010] 优选的,氧化锆和硅酸锆为纳米颗粒,纳米颗粒直径为20-25nm,薄膜厚度为500-600nm。

[0011] 上述CTM存储器的制备工艺方法,包括制备存储层的步骤,具体包括如下:

[0012] (1) 制备存储层前驱体溶液

[0013] 同时,将正丙醇锆,甲基丙烯酸和正丙醇溶液按照摩尔比例1:1:1混合并搅拌得到溶液A;将稀盐酸加入3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷溶液中并搅拌得到溶液B;将配

置好的A液加入B液中,二者体积比例为0.5-2,搅拌均匀后加入1-羟基环己基苯基甲酮溶液;最后加入正丙醇得到前驱体溶液;

[0014] (2) 制备存储层

[0015] 将基底浸泡在前述的前驱体溶液中并缓慢提拉,再将基底置于热板上预退火直至溶液凝固成膜,然后用UV灯照射形成的薄膜,最后将基底置于热板上退火,在基底上制得存储层。

[0016] 优选的,步骤(2)中,然后将基底至于热板上进行预退火至溶液凝固成膜,预退火温度为100-120℃,时间为25-35min。

[0017] 优选的,步骤(2)中,步骤(2)中,UV灯对预退火形成的薄膜进行照射,UV灯功率为10-20mW,UV灯照射时间为5-8min。

[0018] 优选的,步骤(2)中,退火温度为150-250℃,时间为2-5小时,制得存储层。

[0019] 优选的,所述基底先经过氢氟酸水溶液清洗。优选的,电极材料为金属铝。

[0020] 优选的,在步骤(2)后,通过丝网印刷法将液体状的电极材料分别涂在存储层和基底上,形成上电极和下电极,上电极和下电极厚度均为800-900nm。

[0021] 技术效果

[0022] 与现有技术相比,本实用新型具有如下技术效果:

[0023] 1) 本实用新型CTM存储器的存储层具有均匀分布的氧化锆和硅酸锆纳米颗粒,使得包裹纳米颗粒硅氧烷同时具有隧穿层和阻挡层的作用,相比于传统工艺多次制备薄膜层的复杂流程,减少了制备过程隧穿层和阻挡层过程中导致的器件退化。

[0024] 2) 本实用新型采用纯溶液法制备存储层,操作简单方便,实现了低成本的CTM制备,设备和原料投资较少可用于大面积CTM器件的制备,实现大规模工业应用。

[0025] 3) 本实用新型使用单质金属或单质金属化合物材料作为上电极,替代了传统的氧化物材料上电极,进一步降低了成本和优化了制备工艺。

## 附图说明

[0026] 图1为实施例1制备的CTM器件的结构示意图;

[0027] 图2为实施例1在170-200℃范围内的存储窗口特性变化图;其中,上电极100、存储层200、氧化锆和硅酸锆纳米颗粒201、基底300、下电极层400;

[0028] 图3为实施例1制备的CTM器件的存储窗口测试结果。

## 具体实施方式

[0029] 以下结合附图描述本实用新型具体实施方式。

[0030] 实施例1

[0031] 如图1所示,本实例涉及一种基于氧化锆和硅酸锆纳米颗粒的有机无机混合材料的CTM,包括由下至上层叠设置的下电极400,基底300,存储层200和上电极层100;

[0032] 所述上电极层包括若干阵列在存储层200上的柱形上电极100,厚度为800-900nm,面积为 $1.4-1.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ,优选的,厚度为830nm,面积为 $1.6 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ ;

[0033] 所述存储层200为含有氧化锆和硅酸锆纳米颗粒201的有机无机材料混合层,材料为硅氧烷,厚度为500-600nm,纳米颗粒直径为20-25nm,优选的,厚度为560nm,半径为22nm;

[0034] 所述基底300为硅片,厚度为280-320 $\mu\text{m}$ ,优选的,厚度为300 $\mu\text{m}$ ;

[0035] 所述下电极层400为金属铝薄膜,厚度为500-600nm,优选的,厚度为530nm。

[0036] 本实例涉及上述CTM的制备工艺方法,包括:

[0037] a) 基底300清洗;

[0038] 将基底300完全浸入盛放含有4%氢氟酸(HfO<sub>2</sub>)的水溶液中,浸泡60秒后,用去离子水冲洗基底300去除残留的杂质并用氮气吹干。

[0039] b) 制备前驱体溶液;

[0040] 将5mL浓度为0.2M的稀盐酸(HCl)加入10-20mL的浓度为2M的3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷溶液(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane)中并搅拌30分钟;同时,将正丙醇锆(Zr(OPri)<sub>4</sub>),甲基丙烯酸(methacrylic acid)和正丙醇(1-propanol)溶液按照摩尔比例1:1:1混合并搅拌30分钟。搅拌完毕后将配置好的正丙醇锆(Zr(OPri)<sub>4</sub>)溶液加入配置好的3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷溶液(3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane)溶液中,二者比例为0.5-2,然后加入5-10mL的去离子水并搅拌24小时。搅拌完毕后加入3-6mL浓度为0.5M的1-羟基环己基苯基甲酮溶液(1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone);最后加入2-5mL的正丙醇溶液(1-propanol)并搅拌30分钟制得前驱体溶液。

[0041] c) 制备存储层200;

[0042] 将基底300完全浸泡在配置好的前驱体溶液中并进行提拉,提拉速度不超过100mm/min,提拉时间为25-35s。提拉完毕后,将基底300至于热板上进行预退火至溶液凝固成膜,预退火温度为100-120 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为25-35min。预退火完毕后,用UV灯对预退火形成的薄膜进行照射,UV灯功率为10-20mW,UV灯照射时间为5-8min。照射完毕后,将基底300至于热板上进行退火,退火温度为150-250 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为2-5小时,制得存储层200。

[0043] d) 制备上电极100和下电极层400;

[0044] 通过丝网印刷法将液体状的上电极材料涂在存储层和基底上,形成上电极100和下电极400,材料为金属铝,上电极厚度为800-900nm,面积为 $1.4-1.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2$ 。

[0045] 如图2所示为本实例存储层的SEM图片,从图中可以看出氧化锆和硅酸锆纳米颗粒均匀分布在硅氧烷中,其平均直径为20-25nm。

[0046] 如图3所示为本实例CTM器件的存储窗口测试结果,随着施加电压的逐渐增大( $\pm 5$ 至 $\pm 10\text{V}$ ),存储窗口有明显的增大,最大可至11V,体现出良好的存储特性。

[0047] 以上显示和描述了本实用新型的基本原理、主要特征和本实用新型的优点。本行业的技术人员应该了解,本实用新型不受上述实例的限制,上述实例和说明书中描述的只是说明本实用新型的原理,在不脱离本实用新型精神和范围的前提下本实用新型还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本实用新型范围内。本实用新型要求保护范围由所附的权利要求书及其等同物界定。

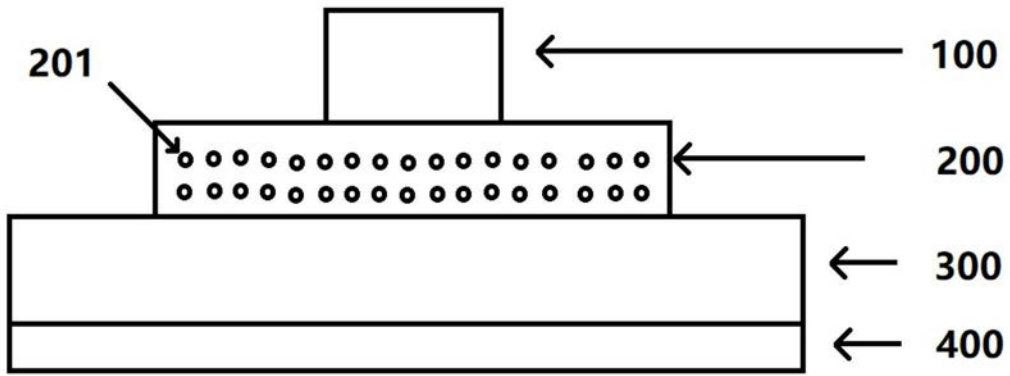


图1

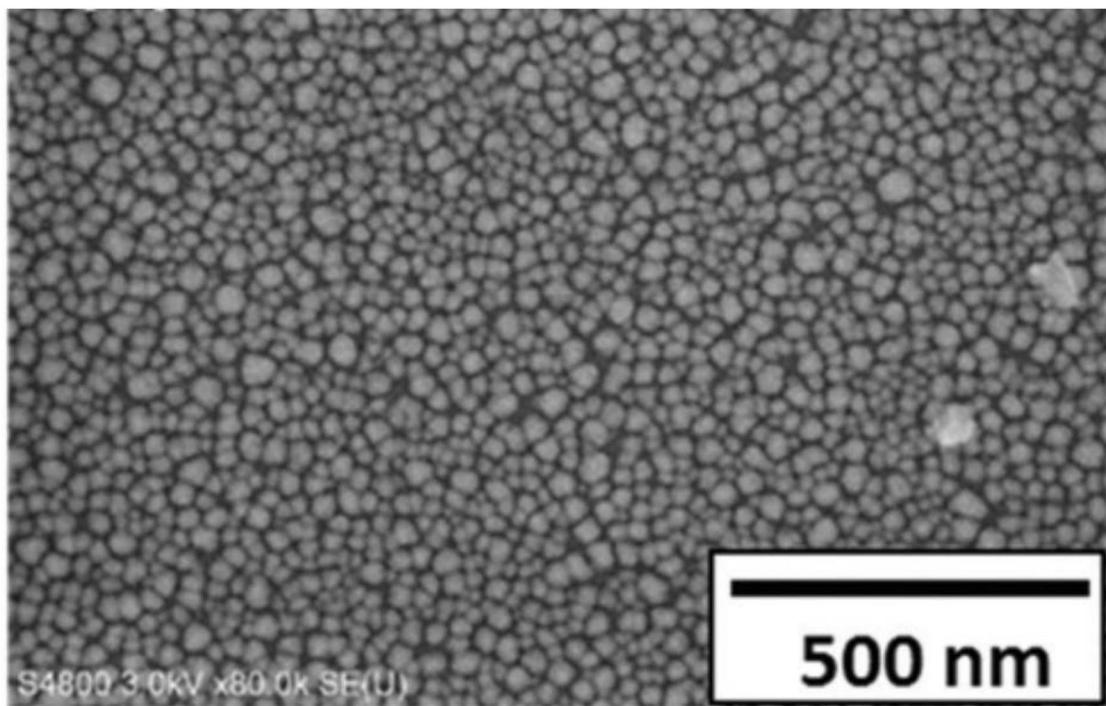


图2

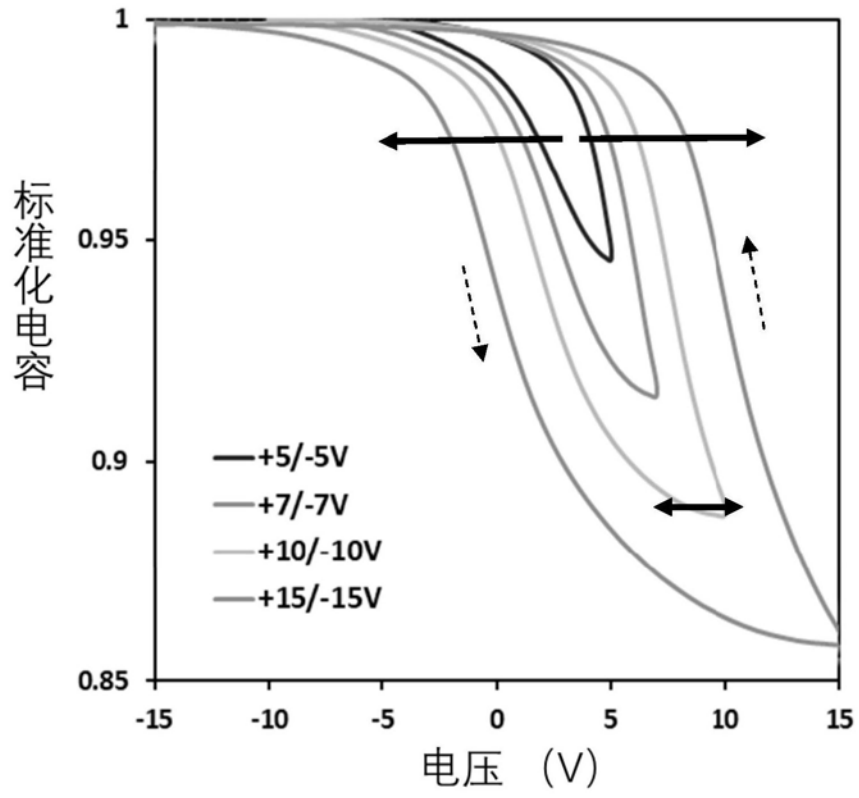


图3