

1、一种可擦写可读出的薄膜型电阻开关器件，其特征在于该器件结构组成依次为：金属底电极、功能介质层、金属顶电极，这里，金属底电极为铜膜，厚度为 150nm-300nm，金属顶电极为铝膜，厚度为 80nm-150nm；功能介质层为由铜底电极在硫氰溶液中吸附硫氰，然后自然固化形成的聚硫氰薄膜。

2、一种如权利要求 1 所述的可擦写可读出的薄膜型电阻开关器件的制备方法，其特征在于具体步骤为：在平整的绝缘基板上用真空热蒸发法蒸镀铜膜，作底电极，铜膜厚度为 150nm-300nm；在 0°C 以下，配置硫氰的乙醚溶液或者二氯甲烷溶液；在 0°C 以下用乙醇稀释至浓度为 10^{-1} ~ 10^{-5} M；将铜底电极浸入到上述溶液中，浸泡 3 分钟~10 小时；取出铜底电极，用大量乙醇充分淋洗，自然凉干或者用电风吹干；然后在洁净的大气环境中自然固化 2~10 小时，在铜底电极上形成聚硫氰薄膜；最后利用真空热蒸发方法沉积铝膜作为顶电极，铝膜厚度为 80nm-150nm。

技术领域

本发明属于微电子器件和功能薄膜技术领域，具体涉及一种可擦写、可读出的薄膜型电阻开关器件及其制作方法。

技术背景

具有电阻开关特性的电双稳器件由于具有二种不同电阻值的稳定状态，可以作为开关和存储器件来使用，这方面具有广阔的市场前景，已引起学术界和产业界的高度重视。在本领域中，开发出高性能的材料以及简单可行的工艺技术已成为研发人员努力的方向。

硫氰是一种典型的拟卤素，为黄色液体，分子式为： $(\text{SCN})_2$ 。如果以乙醚或者二氯甲烷做溶剂，硫氰溶液在 0°C 以下可以稳定存在。在研究过程中，我们发现硫氰非常容易在铜膜表面吸附成膜，在室温干燥条件下则自发固化成聚合物薄膜。经过细致的探索研究，我们发现这种固化薄膜不仅有很高的稳定性，而且可以作为电子器件的功能介质层来使用。

为此，本发明提出基于硫氰固化薄膜的可擦写、可读出的薄膜型电阻开关器件。我们还发展出一种极端简单的制作方法，这种简单工艺对于实际应用非常有利。此外，由于底电极采用铜，因此可以和微电子技术中的铜互连兼容。

发明内容

本发明的目的在于提出一种可擦写、可读出的薄膜型电阻开关器件及其制作方法。

本发明提出的可擦写、可读出的薄膜型电阻开关器件，采用夹层结构，如图 1 所示。器件的结构依次为：金属底电极 (M_1)、功能介质层、金属顶电极 (M_2)，即金属-功能介质层-金属 (M_1 - Functional layer - M_2) 结构。其中，二端的金属层 (M_1 和 M_2) 作为电极。该器件可通过正向和反向的电压脉冲激发来实现信号的写入和擦除，用小电压脉冲信号读出。

本发明还提出可擦写、可读出的薄膜型电阻开关器件的具体结构：底电极采用铜膜 (Cu)，厚度为 150nm-300nm；顶电极采用铝膜 (Al)，厚度为 80nm-150nm；中间的功能介质层为聚硫氰薄膜，功能介质层聚硫氰 (polythiocyanogen) 薄膜由硫氰膜自然固化形成。即本发明器件为 Cu-polythiocyanogen-Al 结构。

本发明还提出可擦写、可读出的薄膜型电阻开关器件的制备方法：其中的底电极 (Cu)

和顶电极（Al）采用真空热蒸发方法成膜；中间的功能介质层采用铜底电极在硫氰溶液中吸附硫氰成膜，然后经过溶剂清洗，再让吸附膜自然固化形成聚硫氰功能介质层。

本发明提出在制备聚硫氰功能介质层前，需预先配制硫氰溶液，具体如下：在 0°C 以下(0°C—10°C)，将化学合成获得的硫氰液体溶于乙醚或者二氯甲烷中，配成溶液保存备用；在使用前，用乙醚或者乙醇将该溶液稀释至浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{M}$ ，温度维持在 0°C 以下。

本发明提出薄膜型电阻开关器件的制作步骤如下：在平整的绝缘基板上蒸镀一层较厚的铜膜作为底电极（厚度 150~300 纳米）；然后在 0°C 以下将底电极浸入到经过稀释的硫氰溶液中（硫氰溶液浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-5} \text{M}$ ），浸泡 3 分钟~10 小时（溶液浓度大，浸泡时间短；溶液稀，需要相对较长的浸泡时间），取出铜底电极，用大量溶剂洗涤，自然凉干或者用电风吹干，在洁净的大气环境中放置 2~10 小时；在底电极上形成聚硫氰薄膜；然后在聚硫氰薄膜上蒸镀铝层作为顶电极（厚度 80~150 纳米）。每个器件的大小可以根据具体的掩膜来确定。铜底电极和铝顶电极的交叉重叠部分为一个面积为 $0.2 \sim 0.3 \text{mm}^2$ 薄膜器件的尺寸。

本发明的电阻开关器基本结构与通常的一致，即底电极为横向条状，均匀排列，顶电极为纵向条状，均匀排列，底电极与顶电极的纵横交叉点组成一个开关器件，面积为 $0.2 \sim 0.3$ 平方毫米（ mm^2 ）。所有的底电极和顶电极交叉点组成一个开关器件阵列。

本发明提出的薄膜型电阻开关器件具有二种不同的电阻态（高电阻态和低电阻态），高电阻态和低电阻态之间用外加电压信号来驱动可逆转换，用很低的电压信号来读出。在铜电极接外加信号源的正极，铝电极接地的情况下，正向电压脉冲信号激发后，器件处于低电阻状态，相当于写入状态，即“1”态；反向电压脉冲信号激发后，器件处于高电阻状态，相当于擦除状态，即“0”态；二种状态的可逆转换通过交替施加正反向电压脉冲来实现。二种电阻状态用较低的电压信号读出。正向写入电压采用采用 1.5~2.5 伏，反向擦除电压采用 -1.5 ~ -3.0 伏；读取电压较低，通常采用 0.1~0.3 伏。

本发明提出的薄膜型电阻开关器件稳定性好，二种电阻状态的阻值比为 $10^3 \sim 10^6$ ；“写-读-擦-读”操作可以多次重复，通常可达到数千次以上。这种薄膜器件可作为开关元件和电存储器件在信息处理和运算领域中的应用。特别是，由于结构和工艺简单，成本极低，在移动电话和 MP3 技术领域有实用价值。

附图说明

图 1 薄膜型电阻开关器件的结构示意图。

图 2 为实施例 1 的薄膜器件的电流-电压特性曲线。

图 3 为实施例 1 的薄膜器件的“写-读-擦-读”循环操作(2 伏写, -2.5 伏擦, 0.1 伏读)。

图 4 为实施例 1 的薄膜器件二种状态在 0.1 伏读取电压作用下的持续读出特性。

图 5 实施例 2 的薄膜器件的电流-电压特性曲线。

图 6 实施例 2 的薄膜器件的“写-读-擦-读”循环操作(1.5 伏写, -2.0 伏擦, 0.1 伏读)。

图 7 实施例 2 的薄膜器件二种状态在 0.1 伏读取电压作用下的持续读出特性。

图 8 实施例 3 的薄膜器件的电流-电压特性曲线。

图 9 实施例 3 的薄膜器件的“写-读-擦-读”循环操作(1.5 伏写, -1.5 伏擦, 0.1 伏读)。

图 10 实施例 3 的薄膜器件二种状态在 0.1 伏读取电压作用下的持续读出特性。

图 11 实施例 4 的薄膜器件的电流-电压特性曲线(只能写入, 不能擦除)。

图中标号: 1 为基底; 2 为铜底电极; 3 为聚硫氰功能介质层; 4 为铝顶电极

具体实施方式

下面通过实施例, 进一步描述本发明提出的 **Cu-polythiocyanogen-Al** 器件

底电极的制备:

以清洁的载波片为基底, 在 10^{-3} Pa 量级的压强下用真空热蒸发的方法蒸镀厚度为 200 纳米的铜膜作为底电极, 铜底电极的形状由掩膜确定。(为了增加铜底电极与绝缘玻璃基底的附着力, 可以在蒸镀铜以前先蒸镀一薄层铬。)

实施例 1

在 0°C 以下, 用乙醇将备用的硫氰溶液稀释至 2.2×10^{-2} mol/L, 取 10 毫升该溶液置于称量瓶中, 将铜底电极浸没在该溶液中。6 分钟后取出底电极样品, 用大量乙醇洗涤, 在清洁的大气环境中自然凉干, 室温放置 2 小时。然后置于真空镀膜机中, 蒸镀 100 纳米厚的铝膜作为顶电极, 顶电极的形状由掩膜控制。铜底电极和铝顶电极交叉重叠部分的面积约为 0.2~0.3 平方毫米。(Raman 谱表征已证实硫氰在铜电极表面吸附成膜。)

在铜电极接外加信号源的正极, 铝电极接地的情况下, 器件的电流电压特性曲线(I-V)如图 2 所示, 说明该器件具有典型的可逆电双稳特性。

器件的“写-读-擦-读”特性用外加脉冲电压信号来实现, 脉冲电压信号由电脑控制的 HP33120 函数发生器产生, 用 Keithley2400 采集器件的电流信号。如图 3 所示, 该器件可以用 2 伏脉冲电压信号写入, 用 -2.5 伏脉冲电压信号读出, 二种状态用 0.1 伏小电压信号读出。这种“写-读-擦-读”循环可以多次连续重复, 稳定性非常好。

我们还测试了写入状态和擦除状态的稳定性, 分别用 0.1 伏小电压持续作用 4000 秒时间, 相当于持续读 4000 秒时间, 二种状态各自保持不变, 如图 4 所示; 过几天后再分别读这二种状态仍然保持不变, 说明这类器件的二种状态非常稳定。

实施例 2

用于浸泡铜底电极的溶液采用 10 毫升 2.1×10^{-4} mol/L 的硫氰溶液，浸泡时间采用 1 小时。工艺步骤和测量方法与实施例 1 中类似。制得的薄膜器件同样具有稳定的可逆电阻开关特性，电流-电压特性曲线的基本特征与实施例 1 中类似，但是细节上有细微变化，如图 5 所示。“写-读-擦-读”循环也可以多次连续重复，如图 6 所示。器件的高电阻态和低电阻态在读取电压作用下仍然能保持稳定，如图 7 所示。

实施例 3

用于浸泡铜底电极的溶液采用 10 毫升 2.1×10^{-4} mol/L 的硫氰溶液，但是浸泡时间改为 5 小时。工艺步骤和测量方法与实施例 1 和 2 中类似。电流-电压特性曲线如图 8 所示。“写-读-擦-读”循环也可以多次连续重复，如图 9 所示。器件的二种状态在读取电压作用下仍然保持稳定，如图 10 所示。

实施例 4

用于浸泡铜底电极的溶液采用 10 毫升 2.1×10^{-4} mol/L 的硫氰溶液，但是浸泡时间改为 10 分钟。工艺步骤和测量方法与前述实施例类似。实验证明这种器件可以用正向电压信号写入，但是很难用反向电压信号擦除，如图 11 所示。器件的性能与前述几个实施例不同。

本实施例说明，如果所用的溶液很稀，浸泡时间必须足够长才行。当溶液浓度较大的时候，浸泡时间可以很短，比如实施例 1 中采用 6 分钟即可，甚至可以更短。

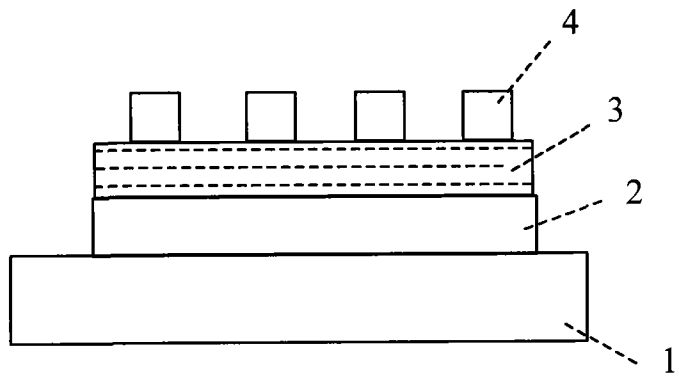


图 1

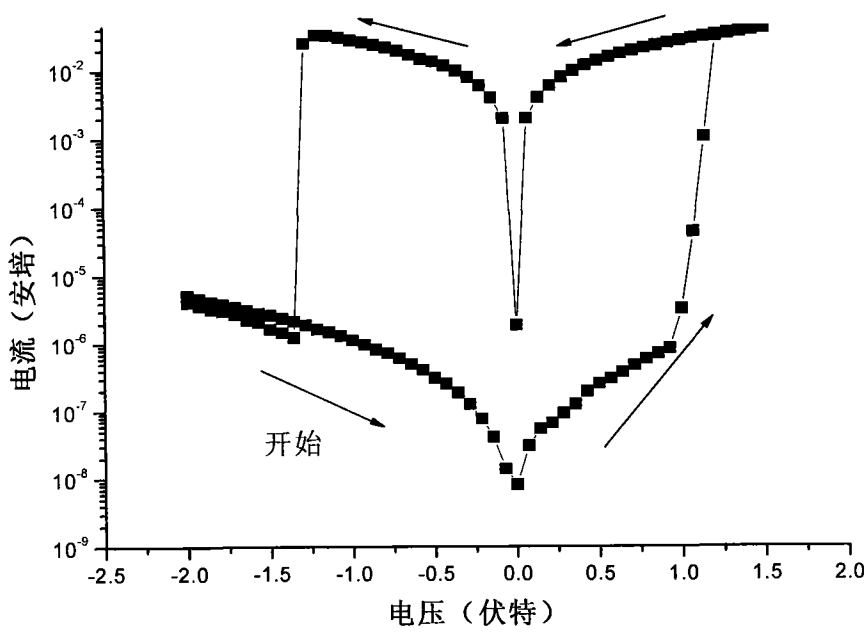


图 2

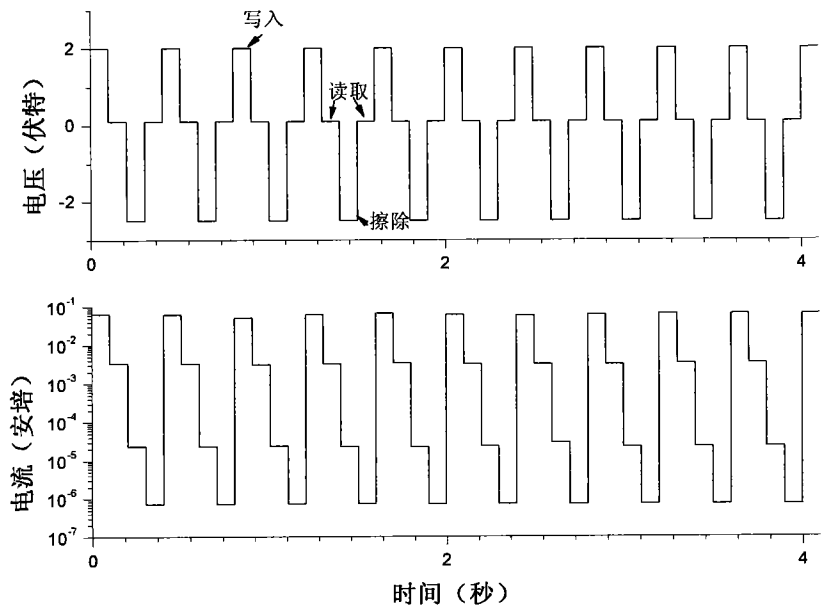


图 3

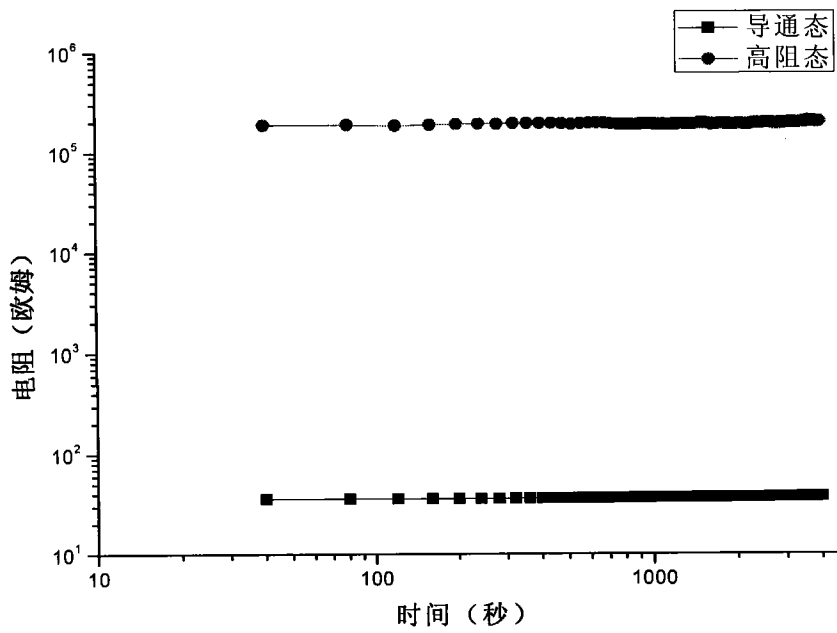


图 4

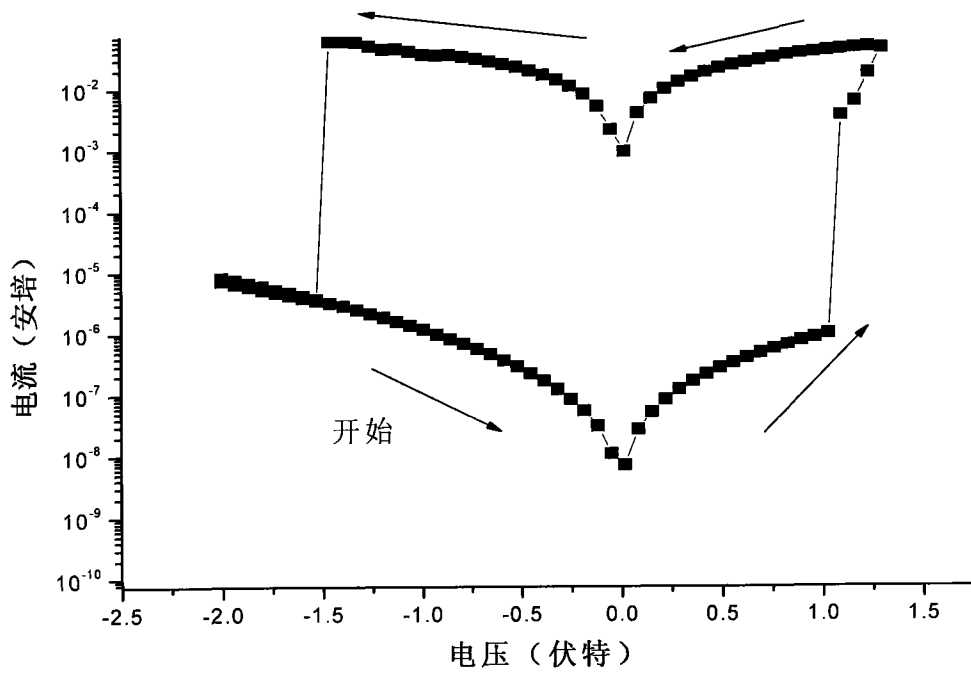


图 5

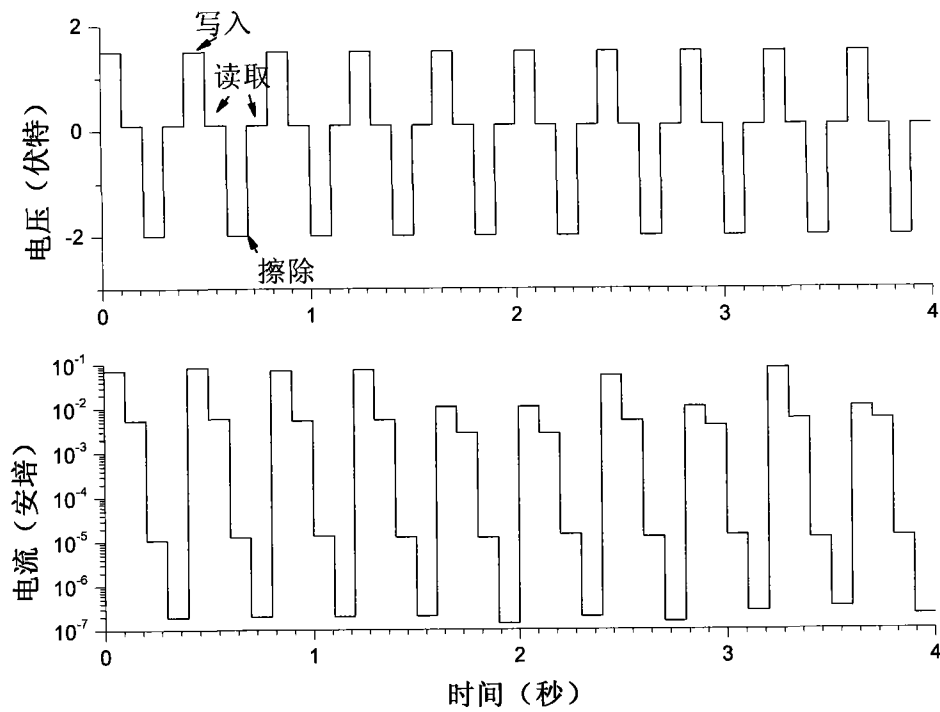


图 6

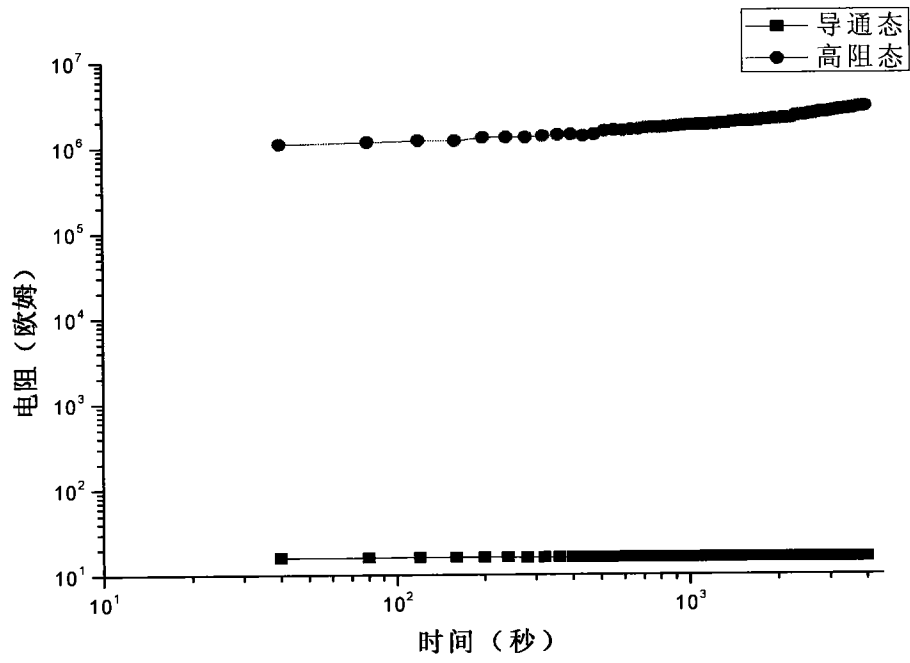


图 7

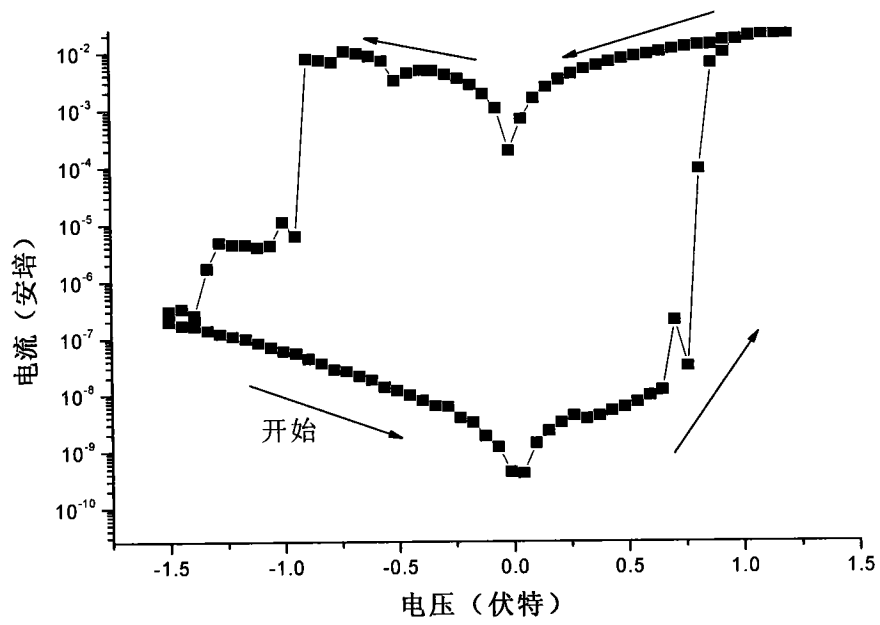


图 8

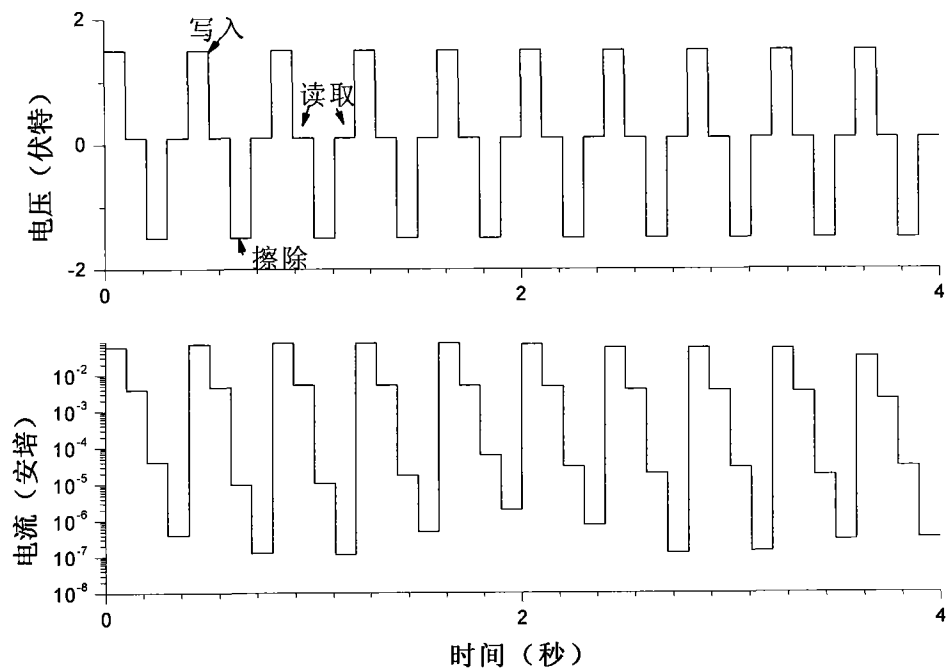


图 9

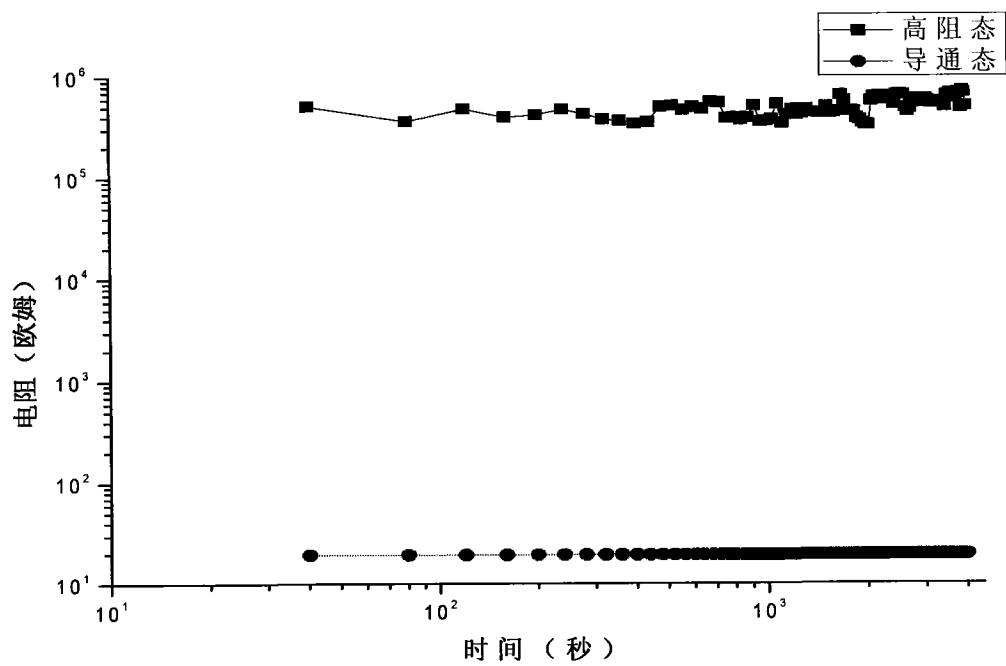


图 10

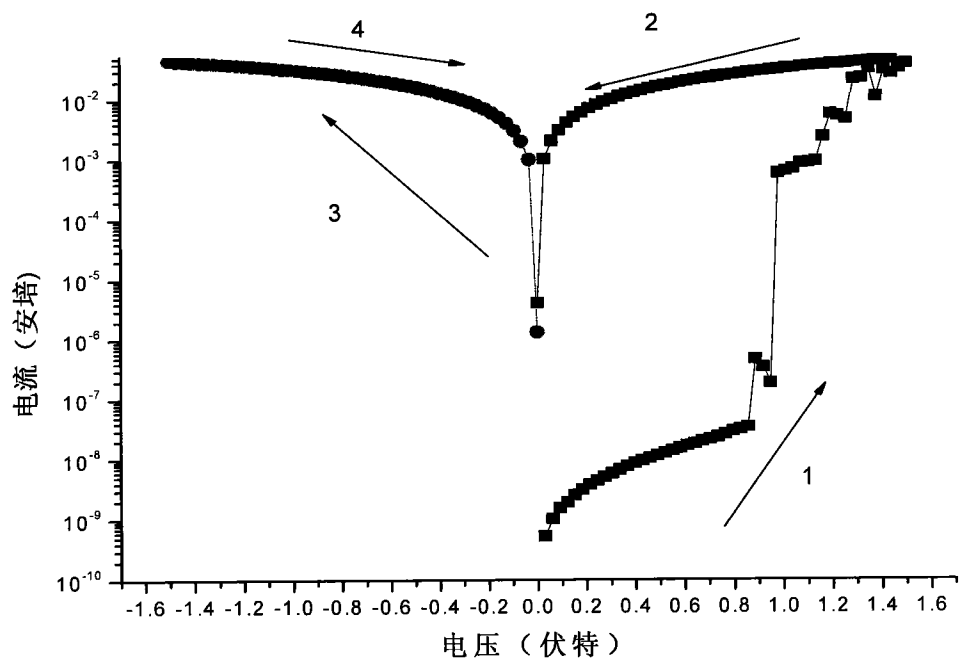


图 11