

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 1 月 2 日 (02.01.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/001328 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 45/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/091747

(22) 国际申请日: 2019 年 6 月 18 日 (18.06.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810662587.0 2018 年 6 月 25 日 (25.06.2018) CN

(71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(72) 发明人: 孙华军(SUN, Hua jun); 中国湖北省武汉洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。王标(WANG, Biao); 中国湖北省武汉洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。李兆男(LI, Zhaonan); 中国湖北省武汉洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(CN)。 缪向水(MIAO, Xiangshui); 中国湖北省武汉洪山珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(74) 代理人: 华中科技大学专利中心 (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PATENT AGENCY CENTER); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学东一楼 340 室, Hubei 430074 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: HIGH PERFORMANCE MEMRISTOR DEVICE BASED ON OXYGEN CONCENTRATION GRADIENT OF METAL OXIDE, AND PREPARATION THEREOF

(54) 发明名称: 基于金属氧化物氧浓度梯度的高性能忆阻器件及其制备

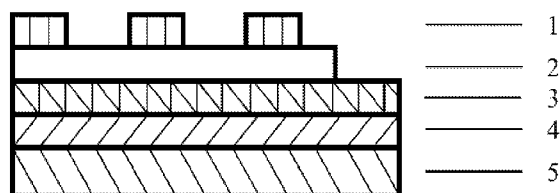


图 1

(57) Abstract: Disclosed in the present invention is a high performance memristor device based on the oxygen concentration gradient of a metal oxide, and the preparation thereof, the units of the memristor device comprising from top to bottom an upper electrode, a functional layer, and a lower electrode, the functional layer being a metal oxide, and the oxygen content of the functional layer changing in a gradient. The present invention, by means of improving the internal composition of the key functional layer in the memristor and the preparation method thereof, and using a metal oxide having an oxygen content changing in a gradient as the functional layer, localises the connection and disconnection of conductive wires in a high oxygen content area and suppresses the random connection and disconnection of the conductive channel, increasing the stability, consistency, and switch speed of the memristor device. The current limit can be reduced whilst increasing the high/low resistance state to reduce power consumption. The functional layer based on an oxygen concentration gradient is easily formed into a tapered conductive channel, the high oxygen content conductive channel cone peak having the characteristics of easy connection and disconnection, and being capable of implementing high-speed variable resistance in

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

low voltage operations.

(57) 摘要: 本发明公开了一种基于金属氧化物氧浓度梯度的高性能忆阻器件及其制备, 其中忆阻器的器件单元自上而下包括上电极、功能层和下电极, 所述功能层为金属氧化物, 该功能层中的氧含量呈梯度变化。本发明通过对该忆阻器中关键的功能层的内部组成及其制备方式等进行改进, 利用氧含量呈梯度变化的金属氧化物作为功能层, 局域化导电丝的通断于高氧含量区, 抑制了导电通道的随机性通断, 可提高忆阻器件的稳定性、一致性和开关速度。能够在降低限流的同时, 提升高/低阻态, 以降低功耗。基于氧浓度梯度的功能层易形成锥形导电通道, 氧含量高的导电通道锥顶具有易通断的特性, 可实现低压操作下的高速阻变。

基于金属氧化物氧浓度梯度的高性能忆阻器件及其制备

【技术领域】

本发明属于微电子器件技术领域，更具体地，涉及一种基于金属氧化物氧浓度梯度的高性能忆阻器件及其制备，该忆阻器可利用 TaO_x、HfO_x、AlO_x、CuO_x 等氧浓度梯度的介质材料为阻变功能层，实现忆阻器的器件功能。

【背景技术】

忆阻器根据其不同的性能特性可分为连续可调的阻值渐变与阻值突变。前者在模拟神经元突触方面被证明具有重大的应用前景，后者可应用与数据存储方面；由于其非易失性、低功耗以及纳秒级别的高开关特性不仅可作为替代 Flash 的下一代存储器，而且在实现计算存储融合方面具有极大潜力。

然而现阶段，基于导电丝理论的忆阻器，具有速度快、阻变窗口大、操作电压低等优势，商用潜力极大，是国内外研究的热点。但是，由于导电丝的通断难以控制，局域化的导电通路通断具有很大的随机性，所以导致开/关电压和高低阻值分布离散，可用于集成化的 crossbar 结构由于电串扰（crosstalk）的问题容易造成误读和漏电流导致的功耗增大，通常需要设计复杂的外围电路来提高识别精度，不仅增加成本且使电路面积增大；为了提高稳定性，可增大其限制电流至 mA 级别以得到较低的阻态，但同时也增大了功耗，这使得器件在集成方面功耗较大难以实现商业化；再者，根据忆阻器开关特性的能量要求，即电压脉宽×电压幅值，当脉宽降到 100ns 甚至 10ns 时，电压幅值则大幅增加，难以实现芯片的低功耗，不利于高速芯片电路的集成以及计算存储的融合。

【发明内容】

针对现有技术的以上缺陷或改进需求，本发明的目的在于提供一种基于金属氧化物氧浓度梯度的高性能忆阻器件及其制备，其中通过对该忆阻器中关键的功能层的内部组成及其制备方式等进行改进，利用氧含量呈梯度变化的金属氧化物作为功能层，局域化导电丝的通断于高氧含量区，抑制了导电通道的随机性通断，可提高忆阻器件的稳定性、一致性和开关速度。能够在降低限流的同时，提升高/低阻态，以降低功耗。基于氧浓度梯度的功能层易形成锥形导电通道，氧含量高的导电通道锥顶具有易通断的特性，可实现低压操作下的高速阻变。本发明中的忆阻器通过局域化导电丝的通断，使得阻态进一步提高，并且表现出了较好的稳定性，在 100ns 以及 50ns 的高速测试下，表现出低于 1V 的电压，并进一步的在 10ns 的脉宽下实现了低于 3.3V 的操作电压。

为实现上述目的，按照本发明的一个方面，提供了一种基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器，其特征在于，该忆阻器的器件单元自上而下包括上电极、功能层和下电极，所述功能层为金属氧化物，该功能层中的氧含量呈梯度变化，沿由所述下电极指向所述上电极的方向该功能层中的氧含量呈递增或递减变化。

作为本发明的进一步优选，所述金属氧化物为 Ta 的氧化物、Hf 的氧化物、Al 的氧化物或 Cu 的氧化物。

作为本发明的进一步优选，所述功能层中氧含量的梯度变化为连续变化。

作为本发明的进一步优选，所述上电极为惰性电极，该惰性电极优选为 Pt、Pd 或 Ir；所述下电极为活性电极，该活性电极优选为 Ta、Hf、Al、Cu、Ti、Ag 中的至少一种。

作为本发明的进一步优选，所述忆阻器包括多个器件单元，这多个器件单元对应多个所述上电极，并共用同一个所述功能层及同一个所述下电

极；任意一个所述上电极在下电极外表面所在平面上投影为正方形；

优选的，所述下电极的厚度为 50nm-200nm，所述功能层的厚度为 10nm-100nm；任意一个所述上电极的厚度为 50nm-500nm。

按照本发明的另一方面，本发明提供了一种制备基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器的方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 在衬底上制备下电极；

(2) 制备功能层：

利用溅射的方法在所述下电极上溅射形成金属氧化物，通过在溅射过程中逐渐增加或减小溅射所处环境气氛中氧气的含量得到氧含量呈梯度分布的金属氧化物，从而得到功能层；

(3) 在所述功能层上制备上电极，从而最终得到基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器。

作为本发明的进一步优选，在所述步骤(2)中，在所述溅射开始前，所述下电极还先通过光刻工艺在该下电极的表面形成对应光刻图形的光刻胶层，从而使该下电极在所述溅射过程中不完全被所述功能层覆盖，而未被所述功能层覆盖的下电极部分区域则供测试使用；

此外，在所述溅射完成后，是先采用丙酮浸泡加超声清洗的方法剥离光刻胶层，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，并用氮气枪干燥后获得所述功能层。

作为本发明的进一步优选，在所述步骤(3)中，在所述制备上电极开始前，所述功能层还先通过光刻工艺在该功能层的表面形成对应光刻图形的光刻胶层，从而使该功能层在所述制备上电极的过程中不完全被所述上电极覆盖；

此外，在所述上电极制备完成后，是先采用丙酮浸泡加超声清洗的方法以剥离光刻胶层，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，并用氮气枪干燥后获得所述忆阻器；

优选的，所述光刻胶层用于形成在所述衬底表面所在平面上投影为正方形的上电极；所述上电极优选为多个。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（2）中，所述溅射所处环境气氛为 O_2 与 Ar 的混合气体；优选的，所述溅射所处环境气氛其气压维持固定；

在溅射过程中逐渐增加溅射所处环境气氛中氧气的含量优选是按 O_2 与 Ar 两者流量比 0/40、2/60、3/60、3/45、6/60 依次增加的；

在溅射过程中逐渐减小溅射所处环境气氛中氧气的含量优选是按 O_2 与 Ar 两者流量比 6/60、3/45、3/60、2/60、0/40 依次减小的。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（1）中，所述衬底为在单面抛光的生长有 SiO_2 绝缘层的 Si 衬底；

所述步骤（1）具体是在所述衬底上利用直流磁控溅射的方法制备所述下电极；

所述步骤（3）具体是利用直流磁控溅射的方法制备所述上电极。

通过本发明所构思的以上技术方案，与现有技术相比，由于采用氧含量呈梯度变化的金属氧化物作为功能层，如氧含量从下电极向上电极逐渐增加的功能层（功能层氧含量可以为渐变即连续变化），上电极可以采用的惰性电极，下电极可以采用活性电极作为蓄氧池（oxygen reservoir），得到的基于金属氧化物氧浓度梯度薄膜的忆阻器这种氧浓度梯度型的忆阻器可抑制导电通道的随机通断，可有效调控纳米导电通路于高氧含量区，可实现稳定的较高的高低阻抗、低压高速操作。本发明中的金属氧化物优选选取 CMOS 工艺兼容的 Ta、Hf、Al、Cu 等的氧化物作为梯度功能阻变层。本发明可采用溅射方法制备功能层，在功能层的溅射制备过程中，通过调整工作气体中氧气的含量以得到氧梯度型的金属氧化物薄膜，例如，可通过调控溅射过程中不同氩气和氧气的比例，制得含有氧浓度梯度的金属氧化物功能层；本发明可以通过逐渐增加功能层溅射过程中工作气体 O_2 与 Ar 的混合气体中 O_2 的含量，可以实现所述功能层中氧的含量从下电极至上

电极逐渐增加。

本发明中忆阻器中的功能层为 Ta 的氧化物、Hf 的氧化物、Al 的氧化物或 Cu 的氧化物等金属氧化物，由上电极至下电极该功能层中的氧含量呈梯度变化，即，Ta 的氧化物 TaO_x 、Hf 的氧化物 HfO_x 、Al 的氧化物 AlO_x 、Cu 的氧化物 CuO_x 中的 x 呈梯度变化，例如， TaO_x 中的 x 可以在 0~2.5 内变化， HfO_x 中的 x 可以在 0~2 内变化， AlO_x 中的 x 可以在 0~1.5 内变化， CuO_x 中的 x 可以在 0~2 内变化。

本发明在制备金属氧化物中氧含量呈梯度分布的忆阻器功能层时，可以采用溅射工艺，并通过在溅射过程中逐渐增加溅射所处环境气氛中氧气的含量最终得到氧含量呈梯度分布的金属氧化物功能层。以溅射所处环境气氛为 O_2 与 Ar 的混合气体为例，在溅射过程中可按 O_2 与 Ar 两者流量比 0/40、2/60、3/60、3/45、6/60 依次增加溅射所处环境气氛中氧气的含量，能够得到氧含量呈渐变梯度变化的功能层。当然，也可以根据实际需要调整溅射所处环境气氛的组成变化，制得氧含量呈突变梯度变化的功能层。

在忆阻器的性能方面，在低于 100uA 低限制电流下，本发明梯度型的忆阻器低阻值提高到 $10^4\Omega$ 以上，并且实现了高阻的进一步增大，从而降低了漏电流，可防止阻变单元间的电串扰，抑制了 set 电压和 reset 电压的离散性；同时基于氧含量浓度梯度的功能层更易于在电场操控下实现多级阻变；在 100ns 与 50ns 的高速脉冲测试下，该类忆阻器表现出了低于 1V 的操作电压，并进一步的在 10ns 的脉宽下实现了低于 3.3V 的操作电压；该阻变功能层为氧梯度的忆阻器单元的综合性能显著优于现有的忆阻器件。本发明可应用于高速、低功耗操作的芯片设计，对于高密度信息存储、神经形态模拟和计算都具有重要的指导意义。

可见，本发明中基于金属氧化物氧梯度型薄膜忆阻器，可应用于替代 Flash 的下一代存储技术；数据存储所需容量大，且要求保持时间较长，具有非易失性，此种忆阻器能够实现稳定的二值阻变，可分别用来存储数值

“1”和“0”（即逻辑真与逻辑假），且相比传统的 Flash 速度更快。并且，该忆阻器可应用于低压逻辑电路的设计中，逻辑计算要求高得计算速度和低的功耗，此种忆阻器由于 set 过程中氧浓度梯度的作用以及 reset 过程中明显的焦耳热效应使得导电细丝的通断在低电场作用下即可实现，从而能够实现高速操作且操作电压低，并且阻态的提高降低了漏电流使得功耗降低。

【附图说明】

图 1 是本发明金属氧化物氧浓度梯度忆阻器单元的结构示意图。

图 2 中（a）是初始薄膜的 HRTEM 图，（b）是对应的 O 元素的 EDS 线扫示意图。

图 3 是 100uA 限流下忆阻器的 100 次 I/V 直流特性曲线扫描图。

图 4 是 100ns 下的高速脉冲测试。

图 5 是 50ns 下的高速脉冲测试。

图 6 是 10ns 下的高速脉冲测试。

图 7 是不同限流下的多值调制。

图 8 是 80ns 下不同 reset 电压幅值下的多值调制。

图 9 是对比例 1 中均匀氧化物薄膜的忆阻器 100 次 I/V 直流特性曲线扫描图。

图 1 中各附图标记的含义如下：1 为上电极，2 为功能层，3 为下电极，4 为衬底中的 SiO₂ 层，5 为衬底中的单晶硅层。

【具体实施方式】

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

本发明中基于金属氧化物氧浓度梯度的高性能忆阻器件可以是三层 pad 结构的忆阻器单元，其结构示意图如图 1 所示，自上而下主要包括上电极、功能层及下电极，功能层置于上电极与下电极之间可形成三明治结构。

其制备方法概括来说，具体可以通过溅射制备出下电极，在下电极上通过光刻、溅射、剥离制备出功能层，在功能层上通过光刻、溅射、剥离制备出上电极，从而形成三层结构的忆阻器器件；其中，在溅射制备功能层时，需要通过在溅射过程中调节 Ar 与 O₂ 的比例来实现氧浓度梯度功能层。例如，可包括以下步骤：

(1) 制备下电极；

通过磁控溅射的方法，在单面抛光生长有 SiO₂ 的单晶硅衬底上生长一层金属下电极，得到的下电极薄膜可覆盖整个衬底表面，总厚度可以为 50nm-200nm；

(2) 制备功能层；

可以先通过光刻工艺先在下电极的表面上制备光刻图形，再利用溅射工艺制备金属氧化物功能层；例如，可以将光刻胶遮盖下电极边缘的一部分用以暴露出下电极以供后续测试；

(2.1) 光刻：通过光刻工艺下电极上制备光刻图形，使得剥离后下电极露出一部分，其中光刻的步骤包括匀胶、前烘、前曝、后烘、后曝、显影；

(2.2) 溅射：调节溅射工作气体中 Ar 与 O₂ 的比例（Ar 也可以用其他惰性气体替换），在光刻得到的图形上溅射功能层；

溅射过程中，逐渐增加工作气体中氧气的含量以实现所述功能层中氧的含量从下电极至上电极逐渐增加，总厚度可保持在 10nm-100nm；

(2.3) 剥离：使用丙酮浸泡步骤 (2.2) 所制备出的薄膜样品，其间辅助以超声清洗，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，最后用氮气枪干燥；

(3) 制备上电极；

(3.1) 光刻：通过光刻工艺在步骤(2)所得到的功能层样品上制备正方形的光刻图形，光刻步骤同(2.1)；

(3.2) 溅射：通过磁控溅射的方法在正方形的光刻图形上生长上电极，溅射气压可以为 0.5Pa，直流功率可以为 35W，总厚度为 50nm-500nm；

(3.3) 剥离：使用丙酮浸泡步骤(3.2)所制备出的薄膜样品，其间辅助以超声清洗，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，最后用氮气枪干燥；

经过以上工艺步骤即可获得三层结构的忆阻器单元。在忆阻器中，下电极可覆盖整个衬底表面，功能层面积小于下电极但可以同样连接一起为整个一层，上电极可以为单个的正方形结构。

而对上述所制备出的器件单元的测试方法可以采用以下具体步骤：

(a) 对初始的单元首先进行初始化操作，将其下电极接地，上电极施加负向电压，其目的是先形成连接上下电极的导电通路，以便后续阻变过程的进行；

(b) 对步骤(a)中初始化后的单元施加多次双向直流 I/V 电压扫描，直至该单元表现出稳定的阻变特性且其低阻值得到一定的提高；

(c) 对该忆阻器进行脉冲下的开关特性测试，首先以步骤(b)中所得到的低阻态为基准，调节脉冲的脉宽与幅值的大小来得到 10 倍左右的阻变窗口的高阻值；再以此高阻值为基准，调节脉冲的脉宽与幅值的大小使得器件阻变回原来的低阻值；

(d) 在直流 I-V 扫描模式下，调节不同的限流值得到不同的多值阻态；

(e) 在一定的纳秒脉宽下，调节 reset 电压幅值，调节不同的中间阻态，得到多值，从而可实现多值存储特性；

以下为具体实施例：

实施例 1

以钽基忆阻器件为例，相应制备方法可以包括以下步骤：

(1) 制备下电极；

实验中选用 Ta 作为下电极，通过磁控溅射的方法，在单面抛光生长有 SiO₂ 的单晶硅衬底上生长一层下电极。

(1.1) 衬底清洗：先使用丙酮在超声环境下清洗 10 分钟，之后再用酒精在超声环境下清洗 10 分钟，最后用去离子水超声清洗 10 分钟，超声功率为 60W；

(1.2) 溅射：在 100W 的直流溅射功率下，0.5Pa 的 Ar 气氛中溅射 370s 生长 100nm 的 Ta 底电极；

(2) 制备功能层；

功能层采用 TaO_x 材料，通过控制溅射工作气体中氧气的含量来得到氧浓度梯度的 TaO_x 材料；

(2.1) 光刻：通过光刻工艺下电极上制备光刻图形，使得剥离后下电极暴露出一部分，其中光刻的步骤包括匀胶、前烘、前曝、后烘、后曝、显影；

(2.2) 溅射：调节溅射工作气体中 Ar 与 O₂ 的比例，在光刻得到的图形上溅射功能层；

溅射工作气体环境中逐渐提高氧气的含量以实现所述功能层中氧的含量从下电极至上电极逐渐增加，实验中 O₂ 与 Ar 的流量比例可以按例如 0/40,2/60,3/60,3/45,6/60 依次增加（Ar 与 O₂ 的总溅射气压可以维持一定，流量单位可以为 sccm），采用 TaO_x 靶溅射（TaO_x 靶中的 x 可以为 1.5），总厚度保持在 15nm，即相当于每种工作气氛溅射的厚度为 3nm，通过不同组分之间界面的扩散以形成渐变的浓度梯度，如图 2 所示；从图 2 中的 (b) 可见，由 a 位置到 b 位置之间，O 元素含量呈递增变化（其中在靠近 b 位置附近的 O 元素含量有个非预期的下降，这一下降是由于测试抖动造成的，功能层中氧含量实际仍是递增变化的）；

溅射的工艺条件为：溅射气压为 0.5pa，功率为 120W；

(2.3) 剥离：使用丙酮浸泡步骤 (2.2) 所制备出的薄膜样品，其间辅

助以超声清洗，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，最后用氮气枪干燥；

(3) 制备上电极；

(3.1) 光刻：通过光刻工艺在步骤(2)所得到的功能层样品上制备正方形的图形，光刻步骤同(2.1)；

(3.2) 溅射：实验使用金属 Pt 靶，在 35W 的溅射功率下，0.5Pa 的 Ar 气氛中溅射 700s 生长 100nm 的上电极；

(3.3) 剥离：使用丙酮浸泡步骤(3.2)所制备出的薄膜样品，其间辅助以超声清洗，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，最后用氮气枪干燥；得到最终的忆阻器样品。

上述实施例可采用以下方法进行测试：

(a) 对初始的单元首先进行初始化操作，将其下电极接地，上电极施加 0V~-7V 的负向电压，限制电流设为 10uA，其目的是先形成连接上下电极的导电通路，以便后续阻变过程的进行；

(b) 对步骤(a)中初始化后的单元施加多次双向直流 I/V 电压扫描，电压扫描范围为-2~2.2V，限制电流设为 100 uA，得到 10kΩ 的低阻值。直至该单元表现出稳定的阻变特性；

(c) 对该忆阻器进行脉冲下的开关特性测试，首先以步骤(b)中所得到的低阻态为基准，调节脉宽分别为 100ns、50ns、10ns，再分别调节对应的 reset 电压幅值至 0.96V、0.98V、3.2V，使得单元 reset 到 100kΩ 左右，分别调节对应的 set 电压幅值至-0.64V、-0.67V、-2.3V，使得单元 set 到 10kΩ 左右；

(d) 调节能流值 30uA-200uA，扫描电压范围固定在-2V-2.2V，测得不同限流下的多值阻态，如图 7 所示；

(e) 调节脉宽为 80ns，set 电压至-0.57V，固定低阻在 2kΩ 左右，调节 reset 电压幅值分别为 0.7、0.8、0.85、0.94V，分别得到 5kΩ、10kΩ、20kΩ、50kΩ 的多种阻态，如图 8 所示。

通过上述测试结果表明，忆阻器在 100 μ A 的限流下低阻值提高到了 10⁴ Ω 以上，并表现出良好的稳定性，高阻态下漏电流进一步被抑制，阻态提高；高速脉冲测试表明通过精确调节电压与幅值的匹配来实现导电细丝的精准调控可得到稳定的低阻值和一定的窗口值，纳秒数量级的脉冲调制实现了器件的高速操作，100ns 与 50ns 的脉宽下得到的小于 1V 的幅值及 10ns 下小于 3.3V 的幅值实现了低操作电压；成功验证了本发明确实能够通过氧含量的梯度变化调控局域化导电丝的通断于氧含量高的区域，实现在低限流下，得到稳定的较高的阻态，从而降低漏电流，并实现高速脉冲操作下的低功耗忆阻特性操作。

对比例 1

以钽基忆阻器件为例，相应制备方法可以包括以下步骤：

(1) 制备下电极；

实验中选用 Ta 作为下电极，通过磁控溅射的方法，在单面抛光生长有 SiO₂ 的单晶硅衬底上生长一层下电极。

(1.1) 衬底清洗：先使用丙酮在超声环境下清洗 10 分钟，之后再用酒精在超声环境下清洗 10 分钟，最后用去离子水超声清洗 10 分钟，超声功率为 60W；

(1.2) 溅射：在 100W 的直流溅射功率下，0.5Pa 的 Ar 气氛中溅射 370s 生长 100nm 的 Ta 底电极；

(2) 制备功能层；

功能层采用 TaOx 材料，通过控制溅射工作气体中氧气的含量来得到氧浓度梯度的 TaOx 材料；

(2.1) 光刻：通过光刻工艺下电极上制备光刻图形，使得剥离后下电极暴露出一部分，其中光刻的步骤包括匀胶、前烘、前曝、后烘、后曝、显影；

(2.2) 溅射：在纯 Ar 气氛下溅射，在光刻得到的图形上溅射功能层；

溅射过程总溅射气压可以维持一定，采用 TaOx 靶溅射（TaOx 靶中的 x 可以为 1.5），总厚度保持在 15nm；

溅射的工艺条件为：溅射气压为 0.5pa，功率为 120W；

（2.3）剥离：使用丙酮浸泡步骤（2.2）所制备出的薄膜样品，其间辅助以超声清洗，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，最后用氮气枪干燥；

（3）制备上电极；

（3.1）光刻：通过光刻工艺在步骤（2）所得到的功能层样品上制备正方形的图形，光刻步骤同（2.1）；

（3.2）溅射：实验使用金属 Pt 靶，在 35W 的溅射功率下，0.5Pa 的 Ar 气氛中溅射 700s 生长 100nm 的上电极；

（3.3）剥离：使用丙酮浸泡步骤（3.2）所制备出的薄膜样品，其间辅助以超声清洗，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，最后用氮气枪干燥；得到最终的忆阻器样品。

上述对比例 1 可采用以下方法进行测试：

（a）对初始的单元首先进行初始化操作，将其下电极接地，上电极施加 0V~-7V 的负向电压，限制电流设为 10uA，其目的是先形成连接上下电极的导电通路，以便后续阻变过程的进行；

（b）对步骤（a）中初始化后的单元施加多次双向直流 I/V 电压扫描，电压扫描范围为-2~2.2V，限制电流设为 100 uA，测试结果如图 9 所示；

在本发明实施例和对比例中，均采用 Agilent B1500 对忆阻器单元进行直流下的 I/V 扫描与脉冲下的高速开关特性测试。

除了上述钽基忆阻器件外，根据实际需求，基于本发明中的制备方法还可以制备出铅基、铝基及铜基的忆阻器件，例如只需要将上述制备方法中出现的钽基材料（如功能层所采用的 TaOx 材料）替换成相应铅基材料、铝基材料或铜基材料即可，功能层溅射过程中气氛的变换方式可保持不变（当然，由于下电极和功能层的金属材质可以不一样，实施例 1 中下电极

所采用的 Ta 单质既可以灵活调整，也可以保持不变）。

本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1、一种基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器，其特征在于，该忆阻器的器件单元自上而下包括上电极、功能层和下电极，所述功能层为金属氧化物，该功能层中的氧含量呈梯度变化，沿由所述下电极指向所述上电极的方向该功能层中的氧含量呈递增或递减变化。

2、如权利要求1所述基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器，其特征在于，所述金属氧化物为Ta的氧化物、Hf的氧化物、Al的氧化物或Cu的氧化物。

3、如权利要求1所述基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器，其特征在于，所述功能层中氧含量的梯度变化为连续变化。

4、如权利要求1所述基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器，其特征在于，所述上电极为惰性电极，该惰性电极优选为Pt、Pd或Ir；所述下电极为活性电极，该活性电极优选为Ta、Hf、Al、Cu、Ti、Ag中的至少一种。

5、如权利要求1所述基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器，其特征在于，所述忆阻器包括多个器件单元，这多个器件单元对应多个所述上电极，并共用同一个所述功能层及同一个所述下电极；任意一个所述上电极在下电极外表面所在平面上投影为正方形；

优选的，所述下电极的厚度为50nm-200nm，所述功能层的厚度为10nm-100nm；任意一个所述上电极的厚度为50nm-500nm。

6、一种制备基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器的方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 在衬底上制备下电极；

(2) 制备功能层：

利用溅射的方法在所述下电极上溅射形成金属氧化物，通过在溅射过程中逐渐增加或减小溅射所处环境气氛中氧气的含量得到氧含量呈梯度分

布的金属氧化物，从而得到功能层；

(3) 在所述功能层上制备上电极，从而最终得到基于金属氧化物氧浓度梯度的忆阻器。

7、如权利要求 6 所述制备方法，其特征在于，在所述步骤(2)中，在所述溅射开始前，所述下电极还先通过光刻工艺在该下电极的表面形成对应光刻图形的光刻胶层，从而使该下电极在所述溅射过程中不完全被所述功能层覆盖，而未被所述功能层覆盖的下电极部分区域则供测试使用；

此外，在所述溅射完成后，是先采用丙酮浸泡加超声清洗的方法剥离光刻胶层，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，并用氮气枪干燥后获得所述功能层。

8、如权利要求 6 所述制备方法，其特征在于，在所述步骤(3)中，在所述制备上电极开始前，所述功能层还先通过光刻工艺在该功能层的表面形成对应光刻图形的光刻胶层，从而使该功能层在所述制备上电极的过程中不完全被所述上电极覆盖；

此外，在所述上电极制备完成后，是先采用丙酮浸泡加超声清洗的方法以剥离光刻胶层，再依次用无水乙醇和去离子水清洗，并用氮气枪干燥后获得所述忆阻器；

优选的，所述光刻胶层用于形成在所述衬底表面所在平面上投影为正方形的上电极；所述上电极优选为多个。

9、如权利要求 6 所述制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中，所述溅射所处环境气氛为 O_2 与 Ar 的混合气体；优选的，所述溅射所处环境气氛其气压维持固定；

在溅射过程中逐渐增加溅射所处环境气氛中氧气的含量优选是按 O_2 与 Ar 两者流量比 0/40、2/60、3/60、3/45、6/60 依次增加的；

在溅射过程中逐渐减小溅射所处环境气氛中氧气的含量优选是按 O_2 与 Ar 两者流量比 6/60、3/45、3/60、2/60、0/40 依次减小的。

10、如权利要求 6 所述制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中，所述衬底为在单面抛光的生长有 SiO_2 绝缘层的 Si 衬底；

所述步骤（1）具体是在所述衬底上利用直流磁控溅射的方法制备所述下电极；

所述步骤（3）具体是利用直流磁控溅射的方法制备所述上电极。

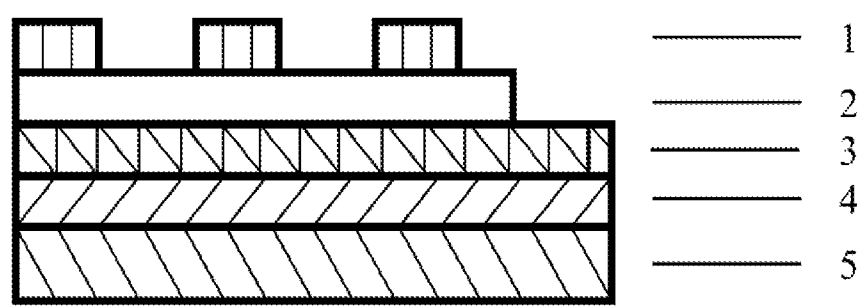
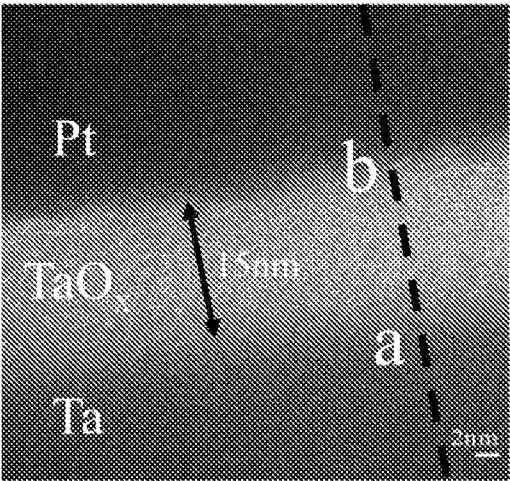


图 1

(a)



(b)

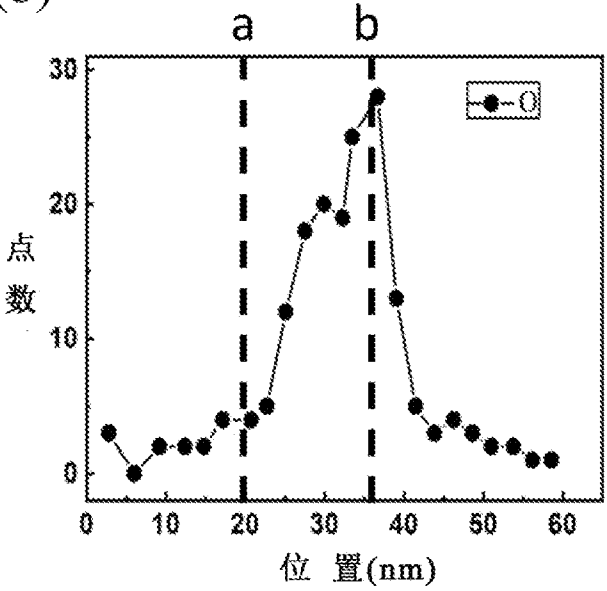


图 2

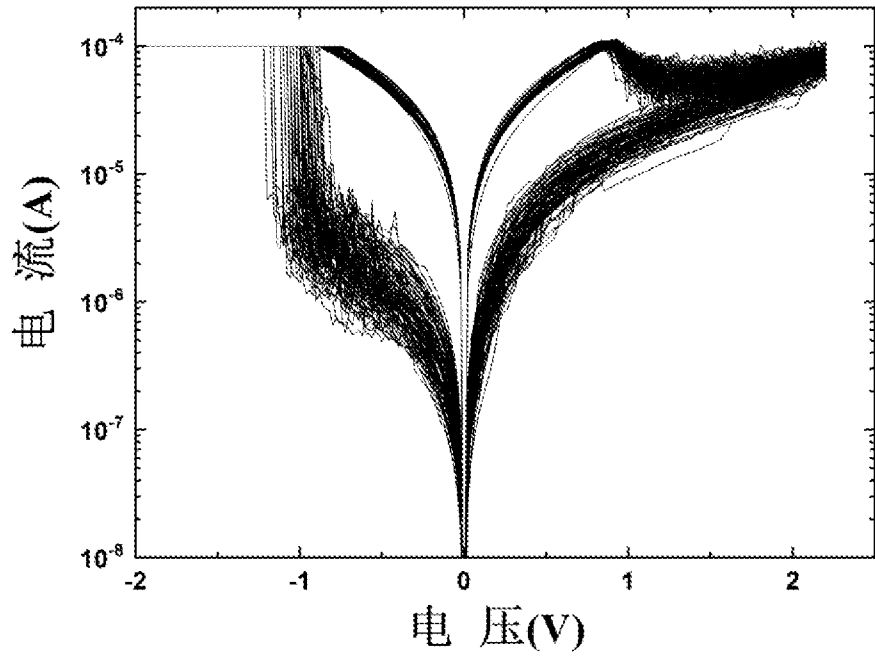


图 3

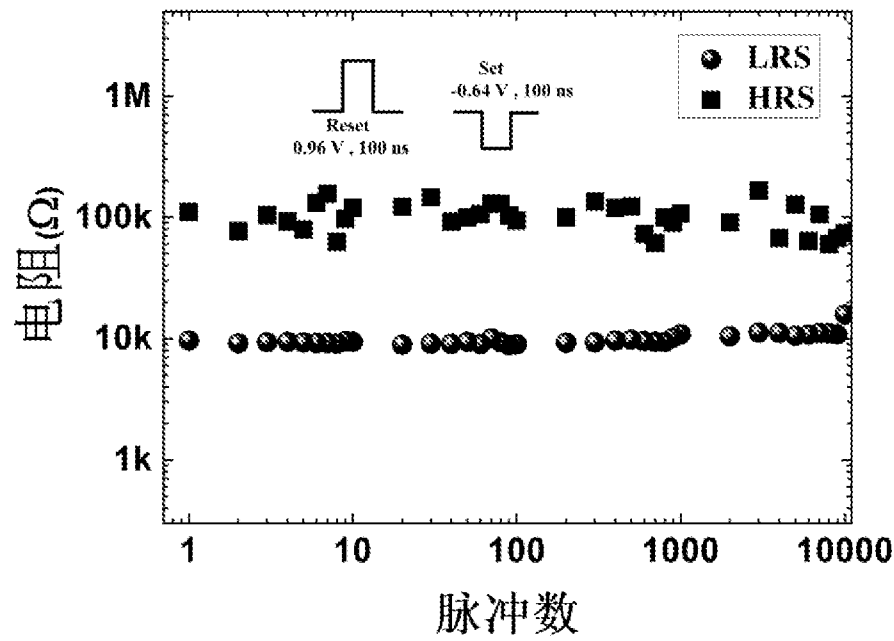


图 4

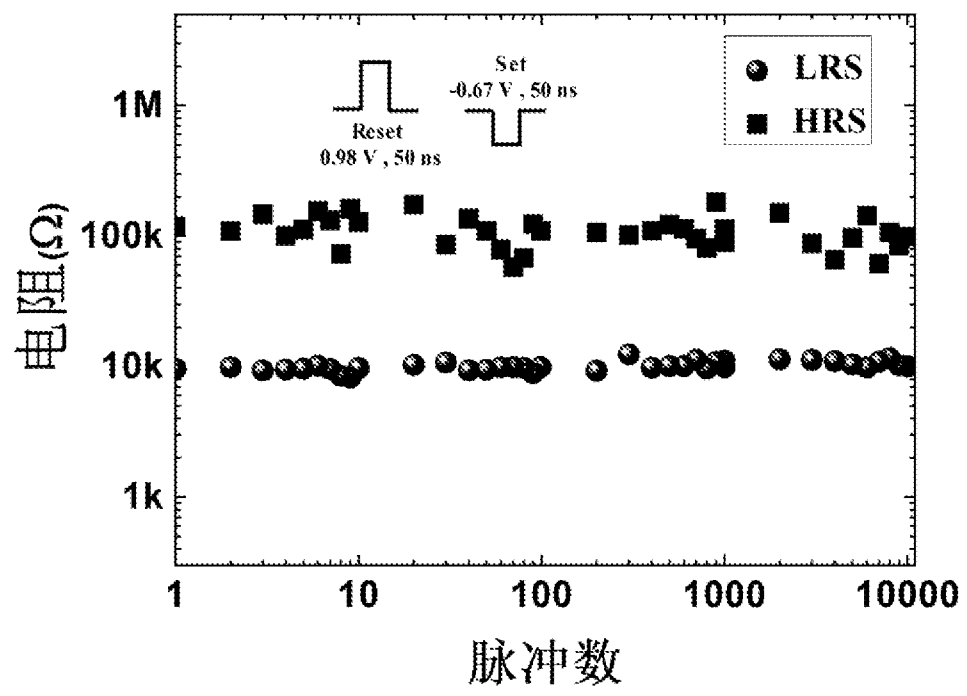


图 5

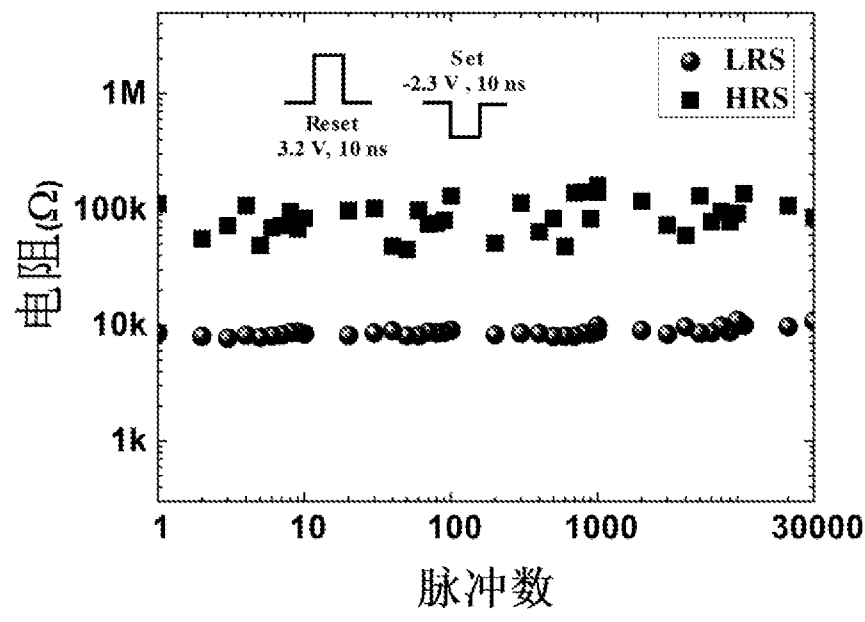


图 6

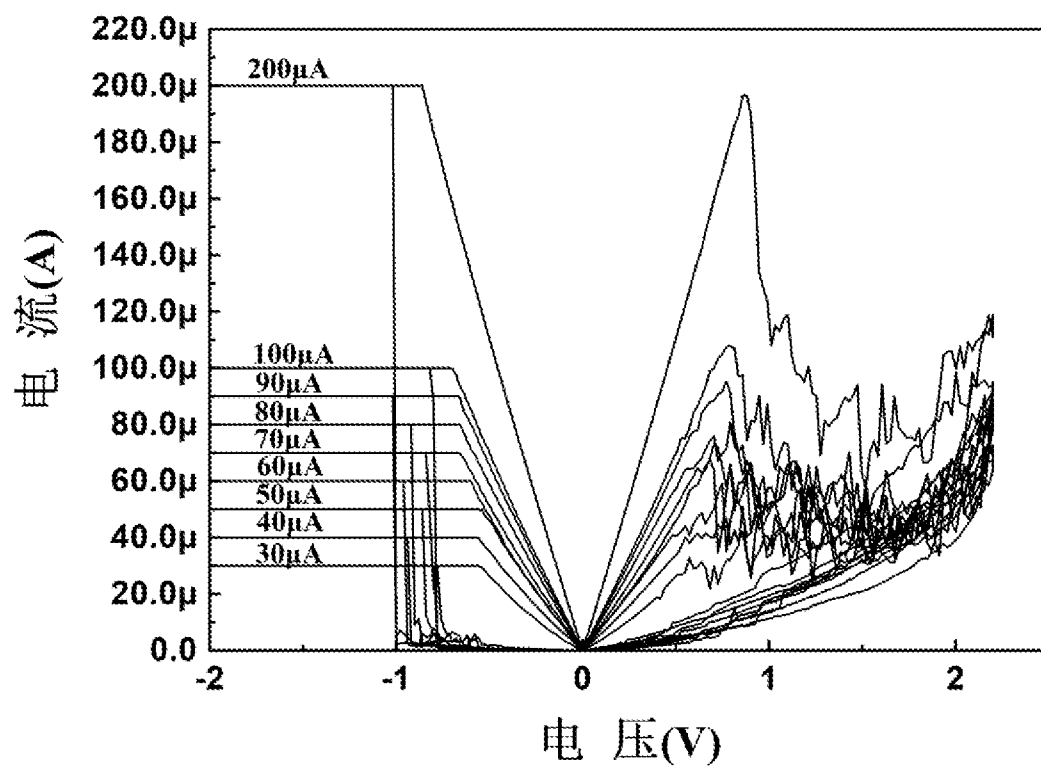


图 7

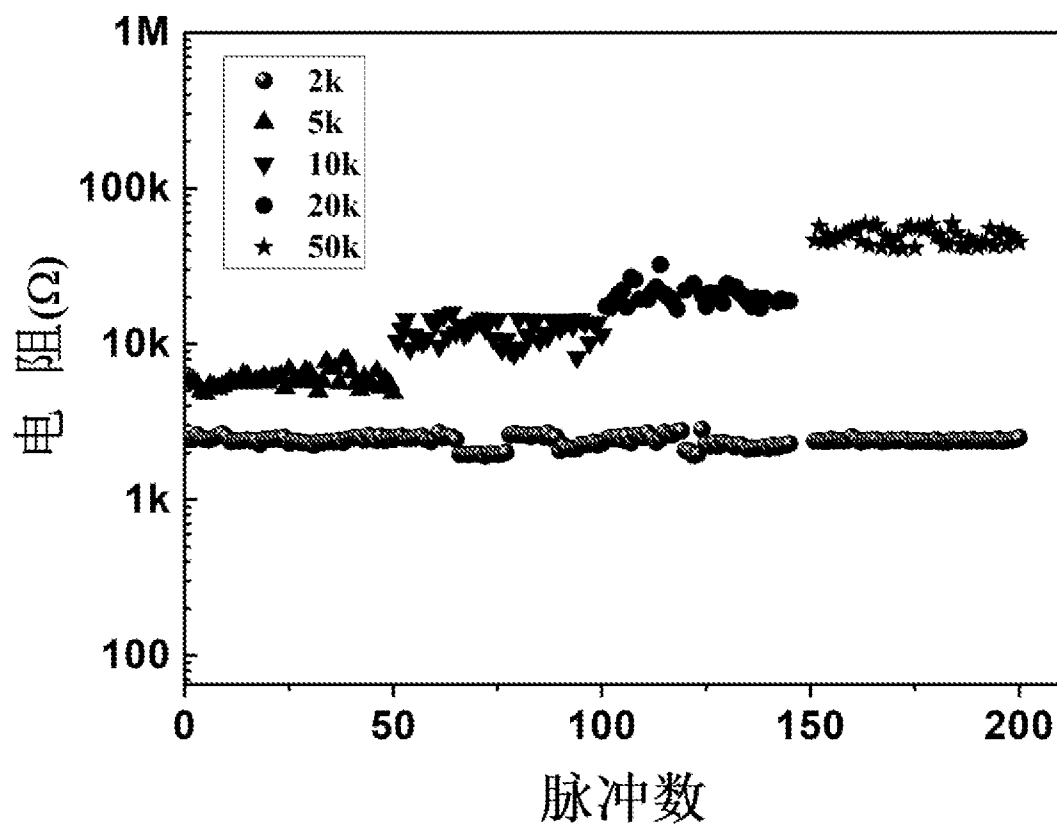


图 8

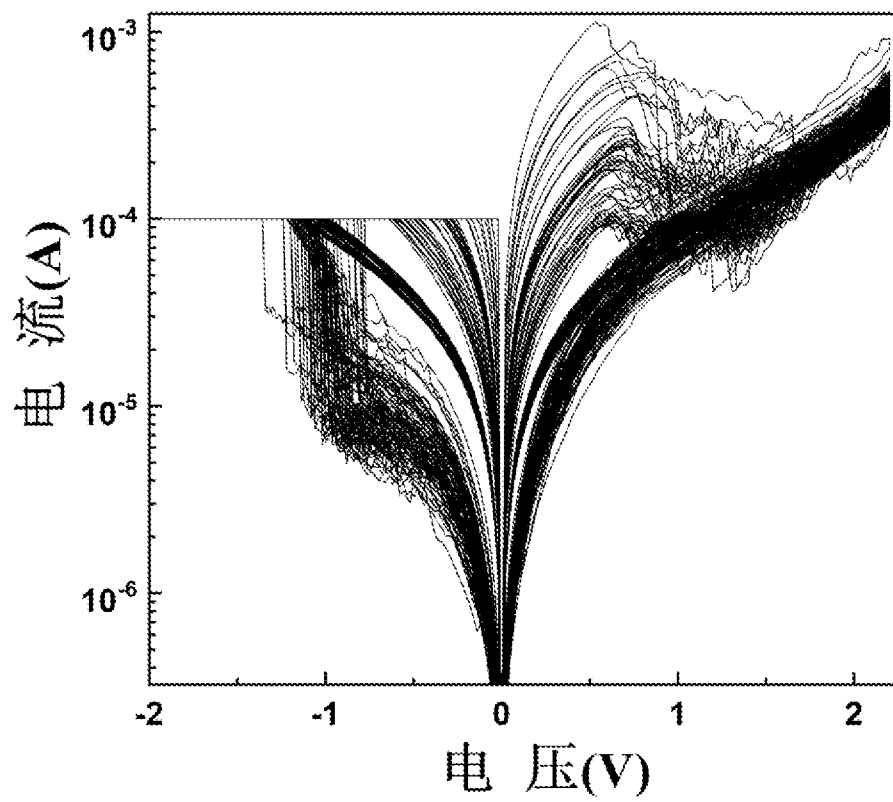


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 45/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; SIPOABS; DWPI; CNKI: 浓度, 含量, 分压, 氧压, 梯度, 氧, O₂, RRAM, 递升, 电容, 存储器, 忆阻器, 递减, 渐变, 递增, 递降, memory, resist, oxygen, pressure, concentration, content, decrease, increase, grade, gradual**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 108807668 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 13 November 2018 (2018-11-13) entire document	1-10
X	CN 101621114 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 06 January 2010 (2010-01-06) description, page 2, paragraph 2 to page 7, paragraph 2, and figures 1-4	1-5
Y	CN 101621114 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 06 January 2010 (2010-01-06) description, page 2, paragraph 2 to page 7, paragraph 2, and figures 1-4	6-10
Y	CN 107293642 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 24 October 2017 (2017-10-24) description, paragraphs [0004]-[0123], and figure 1	6-10
X	CN 101577309 A (MACRONIX INTERNATIONAL CO., LTD.) 11 November 2009 (2009-11-11) description, page 6, paragraph 2 to page 7, paragraph 6, and figures 1-3D	1-5
X	CN 101989644 A (FUDAN UNIVERSITY) 23 March 2011 (2011-03-23) description, paragraphs [0023]-[0027], and figures 1-5	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 2019

Date of mailing of the international search report

02 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091747

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105552219 A (SHANGHAI JIAOTONG UNIVERSITY) 04 May 2016 (2016-05-04) description, paragraphs [0031]-[0051], and figure 1	1-5
X	CN 103606625 A (PEKING UNIVERSITY) 26 February 2014 (2014-02-26) description, paragraphs [0030]-[0052], and figures 1-13	1-5
X	CN 104067391 A (MICRON TECHNOLOGY, INC.) 24 September 2014 (2014-09-24) description, paragraphs [0013]-[0038], and figures 1-7	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/091747

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108807668	A	13 November 2018	None			
CN	101621114	A	06 January 2010	None			
CN	107293642	A	24 October 2017	None			
CN	101577309	A	11 November 2009	TW	I422025	B	01 January 2014
				US	8134865	B2	13 March 2012
				CN	101577309	B	14 May 2014
				US	2009279343	A1	12 November 2009
				TW	200947698	A	16 November 2009
CN	101989644	A	23 March 2011	None			
CN	105552219	A	04 May 2016	CN	105552219	B	01 February 2019
CN	103606625	A	26 February 2014	US	9525133	B2	20 December 2016
				DE	112014002344	T5	21 January 2016
				WO	2015078120	A1	04 June 2015
				CN	103606625	B	06 April 2016
				US	2016225987	A1	04 August 2016
CN	104067391	A	24 September 2014	KR	20140119076	A	08 October 2014
				CN	104067391	B	22 February 2017
				EP	2805350	B1	01 February 2017
				US	2013187117	A1	25 July 2013
				KR	101533942	B1	03 July 2015
				JP	2015508226	A	16 March 2015
				US	8581224	B2	12 November 2013
				US	9142766	B2	22 September 2015
				US	2014051208	A1	20 February 2014
				WO	2013109386	A1	25 July 2013
				JP	6002783	B2	05 October 2016
				EP	2805350	A1	26 November 2014
				US	8962387	B2	24 February 2015
				US	2015137065	A1	21 May 2015
				EP	2805350	A4	12 August 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/091747

A. 主题的分类

H01L 45/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;SIPOABS;DWPI;CNKI:浓度, 含量, 分压, 氧压, 梯度, 氧, O₂, RRAM, 递升, 电容, 存储器, 忆阻器, 递减, 渐变, 递增, 递降, memory, resist, oxygen, pressure, concentration, content, decrease, increase, grade, gradual

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 108807668 A (华中科技大学) 2018年 11月 13日 (2018 - 11 - 13) 全文	1-10
X	CN 101621114 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2010年 1月 6日 (2010 - 01 - 06) 说明书第2页第2段至第7页第2段, 附图1-4	1-5
Y	CN 101621114 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2010年 1月 6日 (2010 - 01 - 06) 说明书第2页第2段至第7页第2段, 附图1-4	6-10
Y	CN 107293642 A (华中科技大学) 2017年 10月 24日 (2017 - 10 - 24) 说明书第4-123段, 附图1	6-10
X	CN 101577309 A (旺宏电子股份有限公司) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 说明书第6页第2段至第7页第6段, 附图1-3D	1-5
X	CN 101989644 A (复旦大学) 2011年 3月 23日 (2011 - 03 - 23) 说明书第23-27段, 附图1-5	1-5
X	CN 105552219 A (上海交通大学) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 说明书第31-51段, 附图1	1-5

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 8月 21日

国际检索报告邮寄日期

2019年 9月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

王丹

电话号码 62411811

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 103606625 A (北京大学) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 说明书第30-52段，附图1-13	1-5
X	CN 104067391 A (美光科技公司) 2014年 9月 24日 (2014 - 09 - 24) 说明书第13-38段，附图1-7	1-5

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/091747

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	108807668	A	2018年 11月 13日	无			
CN	101621114	A	2010年 1月 6日	无			
CN	107293642	A	2017年 10月 24日	无			
CN	101577309	A	2009年 11月 11日	TW	I422025	B	2014年 1月 1日
				US	8134865	B2	2012年 3月 13日
				CN	101577309	B	2014年 5月 14日
				US	2009279343	A1	2009年 11月 12日
				TW	200947698	A	2009年 11月 16日
CN	101989644	A	2011年 3月 23日	无			
CN	105552219	A	2016年 5月 4日	CN	105552219	B	2019年 2月 1日
CN	103606625	A	2014年 2月 26日	US	9525133	B2	2016年 12月 20日
				DE	112014002344	T5	2016年 1月 21日
				WO	2015078120	A1	2015年 6月 4日
				CN	103606625	B	2016年 4月 6日
				US	2016225987	A1	2016年 8月 4日
CN	104067391	A	2014年 9月 24日	KR	20140119076	A	2014年 10月 8日
				CN	104067391	B	2017年 2月 22日
				EP	2805350	B1	2017年 2月 1日
				US	2013187117	A1	2013年 7月 25日
				KR	101533942	B1	2015年 7月 3日
				JP	2015508226	A	2015年 3月 16日
				US	8581224	B2	2013年 11月 12日
				US	9142766	B2	2015年 9月 22日
				US	2014051208	A1	2014年 2月 20日
				WO	2013109386	A1	2013年 7月 25日
				JP	6002783	B2	2016年 10月 5日
				EP	2805350	A1	2014年 11月 26日
				US	8962387	B2	2015年 2月 24日
				US	2015137065	A1	2015年 5月 21日
				EP	2805350	A4	2015年 8月 12日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)