

(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  
2024 年 12 月 26 日 (26.12.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/259767 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**H10N 70/00** (2023.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/107806

(22) 国际申请日: 2023 年 7 月 18 日 (18.07.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202310750409.4 2023年6月21日 (21.06.2023) CN

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

(72) 发明人: 程晓敏(**CHENG, Xiaomin**); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。靳杰(**JIN, Jie**); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。曾运韬(**ZENG, Yuntao**); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。缪向水(**MIAO, Xiangshui**); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(74) 代理人: 武汉华之喻知识产权代理有限公司(**WUHAN HUAZHIYU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.**); 中国湖北省武汉市东湖高新区佳园路 2 号高科大厦 7028 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** PHASE CHANGE MATERIAL, PHASE CHANGE MEMORY BASED ON PHASE CHANGE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 一种相变材料及基于其的相变存储器和制备方法

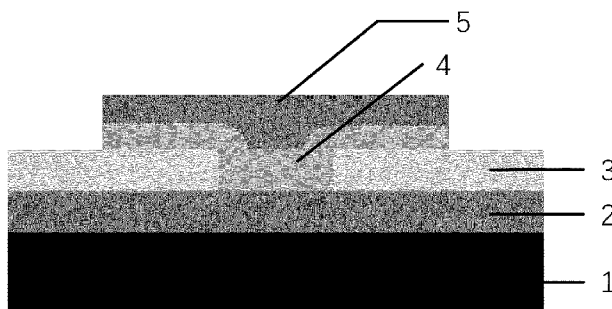


图 4

(57) **Abstract:** The present invention relates to the technical field of memories in micro-nano electronics, and provides a phase change material, a phase change memory based on the phase change material, and a preparation method. The phase change material is  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ , wherein  $2\% < x < 40\%$ . A magnetron sputtering method, an electron beam evaporation method, a chemical vapor deposition method or an atomic layer deposition method is used to prepare the phase change material. The phase change memory comprises a bottom electrode, an insulating layer, a phase change material functional layer and an upper electrode. Compared with an Sb-Te system material, the phase change material of the present invention has an obviously improved crystallization temperature, the crystallization temperature rises along with the increase of the content of the element In, and the amorphous thermal stability of the material is effectively improved. The material is applied to a phase change memory, the SET speed is further increased while the amorphous thermal stability is improved, the write delay of the device is reduced, and the phase change memory device has excellent cycle characteristics.

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))。

(57) 摘要: 本发明提供了一种相变材料及基于其的相变存储器和制备方法, 属于微纳米电子中的存储器技术领域, 相变材料为  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ ,  $2\% < x < 40\%$ , 采用磁控溅射法、电子束蒸发法、化学气相沉积法或原子层沉积法制备; 相变存储器包括底电极、绝缘层、相变材料功能层和上电极。本发明与 **Sb-Te** 体系材料相比, 该相变材料的结晶温度明显提高, 结晶温度随着 **In** 元素含量的增加而升高, 材料非晶热稳定性得到有效提升。将该材料应用于相变存储器, 在提升非晶热稳定性的同时, 进一步提升 **SET** 速度, 降低器件写入时延, 并且相变存储器件具有优异的循环特性。

## 一种相变材料及基于其的相变存储器和制备方法

### 【技术领域】

本发明属于微纳米电子中的存储器技术领域，更具体地，涉及一种相变材料及基于其的相变存储器和制备方法。

### 【背景技术】

如今科学技术不断发展，个人电脑和智能手机等数码产品逐步普及，5G、物联网和大数据等通信技术深入生活，信息数据的爆炸式增长对传统存储设备提出了更快、更高可靠性等要求。相变存储器(Phase Change Memory, PCM)凭借其微缩性能好、非易失性、擦写速度快、循环寿命长等优点被认为是最有可能弥补动态随机存储器、闪存之间性能鸿沟的存储级内存(Storage Class Memory, SCM)存储器之一。

相变存储器PCM利用相变材料在晶态和非晶态巨大的阻值差异以存储数据。当相变材料处于晶态时，材料为低阻态，表示二进制存储数据“1”；当相变处于非晶态时，材料为高阻态，表示二进制存储数据“0”。对存储器件施加电流或电压脉冲，利用局部焦耳热效应改变相变材料层的温度，从而实现相变材料晶态与非晶态之间的可逆转变。对初始态为晶态的相变材料施加幅度大、持续时间短的脉冲信号，使晶态相变材料温度高于熔化温度并快速冷却，从而变成非晶态；反之，对初始态为非晶态的相变材料施加幅度中等、持续时间长的脉冲信号，使相变材料温度介于结晶温度与熔化温度之间，并在充足的时间内冷却转化为晶态。作为存储级内存，相变存储器需要有接近动态随机存储器的性能，意味着相变存储器的写入时延要接近 10ns，同时具备较高的循环耐久性。

相变材料是相变存储器的核心。Sb-Te 体系相变材料的结晶过程以生长型

为主导，在小尺寸环境下具有很快的相变速度，同时材料熔点较低，基于该材料体系的器件 Reset 过程中功耗相应较低。但是 Sb-Te 体系结晶温度低，非晶热稳定性较差，导致器件在非晶存储态“0”的数据保持能力较差。目前研究者主要通过元素掺杂的手段对 Sb-Te 体系进行性能改良，研究表明不同种类的元素掺入后形成强键合，能够有效提高 Sb-Te 体系的非晶热稳定性，但其中大部分掺杂元素会牺牲 Sb-Te 体系的快速结晶优势，增加了器件的 SET 时延。同时现有 Sb-Te 体系相变存储材料在晶态和非晶态之间存在较大的密度差异，硫系材料 Te 元素的孤对电子会导致空位形成，多次擦写后最终在材料中形成空隙分布，Sb-Te 体系相变存储器件的循环耐久性不理想。因此，开发一种具有高热稳定性、快速结晶、高可靠性的新型掺杂 Sb-Te 材料体系及其相变存储器具有重要意义。

### 【发明内容】

针对现有技术的缺陷，本发明的目的在于提供一种相变材料及基于其的相变存储器和制备方法，旨在解决现有的 Sb-Te 体系相变存储器非晶稳定性和 Set 速度不能兼容，而且相变存储的可靠性较差的问题。

为实现上述目的，第一方面，本发明提供了一种相变材料，化学通式为  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ ，将 In 元素掺入 Sb-Te 体系相变材料中得到， $x$  代表 In 元素的原子百分比；其中， $2\% < x < 40\%$ ；所述相变材料作为相变存储器的相变材料功能层。

进一步优选地，Sb-Te 体系相变材料为 SbTe、 $\text{Sb}_2\text{Te}$ 、 $\text{Sb}_4\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的一种或者多种。

进一步优选地，相变材料为薄膜状，薄膜材料厚度为 5nm~300nm。

第二方面，基于上述提供的相变材料，本发明提供了相应的相变存储器，包括：底电极、绝缘层、相变材料功能层和上电极；绝缘层置于底电极上方，且所述绝缘层设置于相变材料功能层的四周；底电极和上电极用于为相变材

料功能层导电；绝缘层用于限制相变材料功能层的空间尺寸；相变材料功能层用于实现相变存储功能。

进一步优选地，相变材料功能层为限制型结构、蘑菇型结构或纳米线结构。

进一步优选地，上电极和底电极的材料为 Al、Ag、Cu、 $\text{Ti}_3\text{W}_7$ 、Pt、Au、W、Ti 或 TiN。

进一步优选地，绝缘层的材料为  $\text{SiO}_2$ 、SiC 或  $(\text{ZnS})_y(\text{SiO}_2)_{100-y}$ ，其中， $y$  为大于 0 小于 100 的整数。

进一步优选地，底电极和上电极的厚度为  $2\text{nm} \sim 300\text{nm}$ ，功能层的厚度为  $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$ ，绝缘层的厚度为  $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$ ，绝缘层通孔尺寸为  $10\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

第三方面，基于提供的相变材料，本发明提供了相应的制备方法，采用磁控溅射法、电子束蒸发法、化学气相沉积法或原子层沉积法制备  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ 。

总体而言，通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比，具有以下有益效果：

本发明提供了一种相变材料，将 In 元素掺入 Sb-Te 体系相变材料中得到，通过掺杂元素 In 原子与 Te 原子形成更强的化学键，提高 Sb-Te 体系相变材料的非晶稳定性，对比未掺杂 Sb-Te 体系相变薄膜，相变薄膜结晶温度明显提高，非晶稳定性明显提升，有效解决当前 Sb-Te 体系非晶稳定性不足的现状。

本发明提供了一种基于相变材料的相变存储器，其中，相变材料的化学通式为  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ ，由于 In 原子的原子半径与 Sb 和 Te 相差较小，In 原子掺入后与 Te 成键，不会对 Sb-Te 材料的晶格产生大的影响，同时，本发明的晶粒尺寸明显减小，缩短了晶粒生长所需时间，对比未掺杂 Sb-Te 体系相变存储器件，本发明相变存储器在不牺牲 Set 速度的前提下提升了非晶稳定性，甚至能进一步提高 Set 速度。

本发明提供了一种基于相变材料的制备方法，其中，相变材料的化学通式为  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ ，通过掺杂元素 In 原子与 Sb-Te 体系材料中的未成键 Te 结合

后，材料中的孤对电子减少，材料中的空隙分布降低，晶态和非晶态间的密度差异减小，对比未掺杂 Sb-Te 体系相变存储器件，本发明相变存储器件的循环特性显著提升。

### 【附图说明】

图 1 是本发明实施例提供的所测  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ 、 $\text{In}_{11.48}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{88.52}$ 、 $\text{In}_{19.74}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{80.26}$  和  $\text{In}_{26.46}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{73.54}$  相变薄膜的 R-T 曲线；

图 2 (a) 是本发明实施例提供的所测  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ 、 $\text{In}_{11.48}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{88.52}$ 、 $\text{In}_{19.74}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{80.26}$  相变薄膜的 X 射线衍射图；

图 2 (b) 是本发明实施例提供的所测  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ 、 $\text{In}_{11.48}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{88.52}$ 、 $\text{In}_{19.74}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{80.26}$  相变薄膜的晶粒尺寸；

图 3 是本发明实施例提供的所测  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ 、 $\text{In}_{11.48}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{88.52}$  相变薄膜的 X 射线光电子能谱图；

图 4 是本发明实施例提供的相变单元结构示意图；

图 5 是本发明实施例提供的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  和  $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  相变存储器的 SET 性能测试图；

图 6 (a) 是本发明实施例提供的  $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  相变存储器循环特性测试图；其中，SET、RESET 电压脉冲宽度均为 5ns；

图 6 (b) 是本发明实施例中  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变存储器循环特性测试图；其中，SET、RESET 电压脉冲宽度均为 50ns；

图 7 是本发明实施例中  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_5(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95}$ 、 $\text{In}_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{90}$  三种非晶材料的空隙浓度；

附图标记的含义如下：1-衬底（如表面有  $\text{SiO}_2$  的单晶硅衬底）；2-底电极（如 Pt）；3-绝缘层（如  $\text{SiO}_2$ ）；4-相变材料功能层；5-上电极（如 Pt）。

### 【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。

第一方面，本发明提供了一种相变材料  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ ，In 元素掺入 Sb-Te 体系相变材料后，与 Te 原子形成更强的化学键，提高 Sb-Te 体系相变材料的非晶热稳定性；In 的原子半径与 Sb、Te 相差较小，In 原子 Te 成键后不会破坏 Sb-Te 材料的晶格；本发明提供的相变材料的晶粒尺寸明显减小，缩短了晶粒生长所需时间，提高相变存储器件的 SET 速度，实现非晶稳定性和结晶速度的同步提升；同时，In 原子与 Sb-Te 体系相变材料中的未成键 Te 结合后，减少了材料中的孤对电子和空隙分布，减小了材料晶态和非晶态间的密度差异，提升了相变存储器件的循环特性。

更为具体地，相变材料的化学通式为  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ ，将 In 元素掺入 Sb-Te 体系相变材料中得到， $x$  代表 In 元素的原子百分比；其中， $2\% < x < 40\%$ ；所述相变材料作为相变存储器的相变材料功能层。

进一步优选地，Sb-Te 体系相变材料为 SbTe、 $\text{Sb}_2\text{Te}$ 、 $\text{Sb}_4\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的一种或者多种。

进一步优选地，相变材料为薄膜状，薄膜材料厚度为 5nm~300nm。

第二方面，基于上述提供的相变材料，本发明提供了相应的相变存储器，包括：底电极、绝缘层、相变材料功能层和上电极；绝缘层置于底电极上方，且所述绝缘层设置于相变材料功能层的四周；底电极和上电极用于为相变材料功能层导电；绝缘层用于限制相变材料功能层的空间尺寸；相变材料功能层用于实现相变存储功能。

进一步优选地，相变材料功能层为限制型结构、蘑菇型结构或纳米线结构。

进一步优选地，上电极和底电极的材料为 Al、Ag、Cu、 $\text{Ti}_3\text{W}_7$ 、Pt、Au、W、Ti 或 TiN。

进一步优选地，绝缘层的材料为  $\text{SiO}_2$ 、SiC 或  $(\text{ZnS})_y(\text{SiO}_2)_{100-y}$ ，其中， $y$  为

大于 0 小于 100 的整数。

进一步优选地，底电极和上电极的厚度为 2nm~300nm，功能层的厚度为 2nm~500nm，绝缘层的厚度为 2nm~500nm，绝缘层通孔尺寸为 10nm~500nm。

第三方面，基于提供的相变材料，本发明提供了相应的制备方法，采用磁控溅射法、电子束蒸发法、化学气相沉积法或原子层沉积法制备  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ 。

为了进一步详细说明本发明相变材料、相变存储器以及制备方法，下面以具体的实施例予以详细说明。

### 实施例 1

本实施例提供了一种 In 掺杂 Sb-Te 高热稳定性、低时延、高可靠性相变存储薄膜材料的制备方法，化学通式为  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ ， $x$  的取值范围由 In 靶溅射功率进行调节；

更为具体地，在本实施例中， $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$  相变材料的化学通式为  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ ，相变存储薄膜材料采用磁控溅射法制备，具体工艺流程如下：

S1：选取晶向为（100）的硅片衬底，硅片表面有约 1 $\mu\text{m}$  厚的  $\text{SiO}_2$ ，用硅片刀切出尺寸 2 cm×2 cm 的衬底；

S2：将切好的衬底放入丙酮溶液中，超声清洗 5-10 分钟以去除衬底表面灰尘颗粒和污渍；

S3：再将衬底转移到适量无水乙醇中，同样功率下清洗 3-5 分钟；用去离子水清洗衬底，接着用氮气枪吹掉去离子水，得到干燥洁净的硅片衬底；

S4：将打磨好的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  靶和 In 靶分别装入交流溅射靶位和直流溅射靶位，用高温双面胶将衬底固定在托盘上，并放入进样室；

S5：关闭腔体和进样室，打开机械泵和真空计，待腔体真空度到  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ，开启分子泵，腔体真空度抽至  $8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ；

S6：将气流量设置为 80 sccm，氩气压强为 0.5 Pa；将  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  靶材交流溅射功率设置为 30 W，In 靶直流溅射功率为 4 W，溅射时间为 500 s，托盘转速

20 r/min;

S7: 溅射流程结束后, 开进样室取片, 重新放入一批衬底, 更改 In 靶直流溅射功率, 其余参数不变, 重复上述流程得到掺杂浓度为 6.76%、11.48%、19.74%和 26.49%的相变薄膜样品。

#### 对比例 1

对比例采用磁控溅射法制备  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜, 该对比例中,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜的制备方法与实施例 1 中的步骤相同, 不同之处在于,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  靶材交流溅射功率设置为 30 W, In 靶直流溅射功率为 0W。

#### 实施例 2

为进一步说明本发明  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  相变材料, 对实施例 1 和对比例 1 中的  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜进行结晶温度测试, 具体流程如下:

D1: 用硅片刀从薄膜样品中切出 8 mm×5 mm 的样片, 放置在温控探针台上, 将两个探针扎在样品中央, 间距约 5 mm;

D2: 盖上温控探测台的盖子, 并用螺丝密封, 之后通入高纯氮气, 避免相变材料在加热过程中氧化;

D3: 设置自动升温程序, 温控探测台以 12 °C/min 的速率从室温升至 300 °C, 4200 半导体测试仪从 50 °C开始跟踪测量相变材料阻值, 对薄膜施加的测试电压为 0.1V, 采样间隔为 0.1 s。

通过上述步骤得到相变薄膜电阻随温度的变化, 如图 1 所示。纯 ST 相变薄膜的结晶温度约为 110 °C, In 掺杂浓度 6.76at.%、11.48at.%、19.74 at.%和 26.46 at.%时, 相变薄膜对应的结晶温度分别约为 170.8°C、194.7°C、224.4°C 和 241.5°C, 结果说明 In 原子掺入后, 相变薄膜的结晶温度得到大幅提升, 非晶热稳定性也大幅提高, 而且结晶温度和非晶热稳定性随着掺杂浓度的增加而提升。

#### 实施例 3

为进一步说明本发明  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  相变材料, 对实施例 1 和对比例 1 中的  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜进行 X 射线衍射测试。具体流程如下:

用硅片刀从薄膜样品中切出  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的样片, 放置在真空退火炉中;

盖上退火炉的盖子抽真空, 将样片在  $300^\circ\text{C}$  下恒温加热 20 分钟;

退火完成的样品置于 X 射线衍射仪的载物台中, 将射线扫描范围设置为  $10-60^\circ$ , 每步收集时长为 0.1 s。

通过上述步骤得到相变薄膜 X 射线衍射图谱, 如图 2 (a) 所示; 从整体上看, 在  $300^\circ\text{C}$  温度下, 随着 In 掺杂浓度增加, 材料衍射图谱的衍射峰强度降低, 分布变宽, 说明材料薄膜的结晶程度降低, 非晶热稳定性提高; 图 2 (b) 中, 利用谢乐公式, 计算得到  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ 、 $\text{In}_{11.48}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{88.52}$ 、 $\text{In}_{19.74}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{80.26}$  相变薄膜的晶粒尺寸分别是 31.7 nm、24.7 nm、18.5 nm、13.5 nm,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  薄膜中晶粒尺寸最大, 随着 In 掺杂浓度的增加, 晶粒尺寸随之减小。晶粒尺寸的减小有利于缩短结晶过程中的生长时间, 提高相变存储器的 Set 速度。同时, 晶粒尺寸减小后, 材料中的界面增加, 界面效应会阻挡原子迁移, 有利于提高相变存储器件的循环特性。

#### 实施例 4

为进一步说明本发明  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  相变材料, 对上述实施例 1 中的  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  和对比例 1 中的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变薄膜进行 X 射线光电子能谱测试。图 3 展示了  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ 、 $\text{In}_{11.48}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{88.52}$  三种薄膜样品中 Te 原子的测试结果。X 射线光致电离使原子内层电子光致电离产生空位, 当 Te 原子的同价壳层有未成对的自旋电子时, 内层空位将与之发生耦合, 形成不同终态的离子, 最终在 XPS 谱图上呈现出谱线分裂。Te 元素的分裂谱主要是 d 轨道的  $3d_{3/2}$  和  $3d_{5/2}$ 。在 ST 薄膜中, Te 主要与 Sb 成键, Te  $3d_{3/2}$  和 Te  $3d_{5/2}$  电子轨道的结合能分别是 583.1 eV、572.7 eV。当 In 掺杂含量达到 6.76at.%, Te  $3d_{3/2}$  和 Te  $3d_{5/2}$  电子轨道的结合能减少到 582.9 eV、572.5 eV, 随着 In 掺杂含量增

加到 11.48at.%, 两者的结合能再次减少 0.1 eV。电子轨道的结合能发生变化, 说明材料内部的成键情况也出现了变化。Te 原子获得电子而带负电, 随着 In 原子的掺入和含量的增加, 外层 Te 3d 电子轨道的结合能降低说明 Te 原子周围聚集更多电子。同时 In 原子电负性 (1.78) 小于 Sb (2.05), X 射线光电子能谱测试的结果表明 In 掺入后与 Te 结合成更高键能的 In-Te 键。

### 实施例 5

本实施例提供一种基于 In 掺杂 Sb-Te 高热稳定性、低时延、高可靠性相变存储材料的相变存储器的制备方法; 相变存储器制备于衬底, 包括用于施加电信号的底电极和上电极, 用于实现相变存储的功能层和用于绝缘隔离的绝缘层。

更为具体地, 底电极和上电极相互分离, 并与功能层相连, 隔离层紧密包裹功能层, 图 4 为相变存储器的结构示意图; 其中, 1 为衬底, 2 为底电极, 3 为绝缘层, 4 为相变材料功能层, 5 为上电极; 本实施例中, 衬底采用硅材料, 上电极和底电极采用 Pt 材料, 绝缘层为  $\text{SiO}_2$ , 相变层为 In 掺杂  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  或纯  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 。

更为具体地, 在本实施例中, In 掺杂  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变材料功能层的化学式为  $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ , 相变存储材料采用磁控溅射法制备, 具体工艺流程如下:

步骤一: 选取晶向为 (100) 的硅片衬底, 硅片表面有约  $1\mu\text{m}$  厚的  $\text{SiO}_2$ ; 用硅片刀切出尺寸  $3\text{ cm}\times 3\text{ cm}$  的衬底; 将切好的衬底放入丙酮溶液, 超声清洗 5 分钟以去除衬底表面灰尘颗粒和污渍; 再将衬底转移到适量无水乙醇中, 超声清洗 3-5 分钟; 用去离子水清洗衬底, 接着用氮气枪吹掉去离子水, 得到干燥洁净的硅片衬底。

步骤二: 使用磁控溅射在衬底上分别沉积约 100 nm 的 Pt, 完成底电极的制备; 其中, 本底真空  $1\times 10^{-4}\text{ Pa}$ , 氩气压力 0.5 Pa, Pt 靶直流溅射功率 40 W, 溅射时间 800s;

步骤三：使用等离子体增强化学气相沉积法在底电极上沉积约 100 nm 的  $\text{SiO}_2$  介质层，反应温度为  $300^\circ\text{C}$ ，完成绝缘层的制备；

步骤四：用匀胶机在  $\text{SiO}_2$  绝缘层上均匀旋涂一层电子束光刻胶，利用电子束曝光和显影工艺在  $\text{SiO}_2$  绝缘层上形成带小孔的光刻胶掩膜，小孔为圆形，直径 250 nm；

步骤五：使用等离子刻蚀工艺对  $\text{SiO}_2$  介质层进行刻蚀，最终形成直径 250 nm、深 100 nm 的通孔；

步骤六：将刻蚀完成的样品置入去胶液中，静置 8 小时，确保电子束光刻胶完全去除；

步骤七：用匀胶机在  $\text{SiO}_2$  绝缘层上均匀旋涂一层紫外光刻胶，利用紫外曝光和显影工艺在  $\text{SiO}_2$  绝缘层上形成带正方形孔的光刻胶掩膜；每个正方形孔边长 100  $\mu\text{m}$ ，中心位置与小孔中心对齐；

步骤八：使用磁控溅射法沉积约 100nm 相变材料  $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$ ；其中，腔体真空度抽至  $8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ，氩气流量设置为 80 sccm，氩气压强为 0.5 Pa； $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  靶材交流溅射功率设置为 30 W，In 靶直流溅射功率为 4 W，溅射时间为 500 s，托盘转速 20 r/min；

步骤九：使用磁控溅射在衬底上分别沉积约 100 nm 的 Pt，完成上电极的制备；其中，本底真空  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ，氩气压力 0.5 Pa，Pt 靶直流溅射功率 40 W，溅射时间 800s；

步骤十：将样品置于适量丙酮溶液，完全去除紫外光刻胶完全溶解后，得到相变存储器件的制备。

## 对比例 2

本对比例制备基于未掺杂  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变存储材料的相变存储器；该对比例中，基于  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变材料的相变存储器的制备方法与实施例 5 中的步骤相同，不同之处在于， $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  靶材交流溅射功率设置为 30 W，In 靶直流溅射功率为

0W;

### 实施例 6

为进一步说明本发明所述基于  $\text{In}_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  相变材料的相变存储器，将上述实施例 5 的基于  $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  相变材料的相变存储器和对比例 2 中的基于  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变存储器件进行电学特性测试，测试结果分别如图 5 和图 6。

图 5 是本发明实施例 5 中基于  $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  相变材料的相变存储器和对比例 2 中的基于未掺杂  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变材料的相变存储器的 SET 速度性能测试图，从图 5 可知，对于未掺杂  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变存储器，脉宽为 200 ns、100 ns、50 ns 时，器件单元能够完成 SET 过程，对应的 SET 电压分别是 0.55 V、0.72 V、1.5 V，当脉宽减少到 40 ns 时，电压幅值持续增加到 5 V，器件单元也无法完成 SET 过程。 $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  器件单元的 SET 性能大幅提升，能够实现 40 ns、16 ns、10 ns、5 ns 的 SET 过程，且对应的 SET 电压较小，分别是 0.4 V、0.88 V、1.1 V 和 1.55 V。由此可见， $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  器件的 SET 速度更快，SET 操作功耗更低。

图 6 (a) 是本发明实施例 5 中基于  $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  相变材料的相变存储器循环性能测试图。在 5 ns 的 SET 和 RESET 脉宽下， $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  器件单元能够实现  $3.6 \times 10^8$  次循环，具有优异的循环特性和可靠性。图 6 (b) 是本发明对比例 2 中基于  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变材料的相变存储器循环性能测试图，在 50 ns 的 SET 和 RESET 脉宽下， $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  器件单元只能够实现  $1 \times 10^4$  次循环。相比于未掺杂  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  器件， $\text{In}_{6.76}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{93.24}$  器件单元的循环次数高出 4 个数量级，且 SET、RESET 的脉宽只有 5 ns，性能非常接近 DRAM。结果说明 In 掺入  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  后能够有效提升器件单元的循环特性。

### 实施例 7

本实施例提供一种基于 In 掺杂 Sb-Te 相变存储材料空隙分布的模拟计算方法。利用 Materials Studio 软件对 In 元素掺入浓度分别为 0%、5% 和 10%

的  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  相变存储材料进行建模，利用第一性原理分子动力学计算对三个模型进行熔化、淬火过程的模拟仿真得到非晶材料模型，并分别计算  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_5(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95}$ 、 $\text{In}_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{90}$  非晶材料中的低电子密度分布，将低电子密度值小于 0.22 的区域定义为空隙分布区域。对非晶模型中空隙分布浓度进行统计，结果如图 7 所示， $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{In}_5(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{95}$ 、 $\text{In}_{10}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{90}$  三种非晶材料的空隙浓度分别约为 10.02%、7.80%和 5.23%。显然掺入 In 元素有效降低了 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 中的空隙浓度，有利于降低相变材料晶态和非晶态的密度差异，降低材料内部应力，增加器件的循环使用寿命。

综上所述，本发明实施例中制备的  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$  材料是一种高热稳定性、低时延、高可靠性相变存储材料。其中， $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$  相变材料和 Sb-Te 相变材料的结晶温度测试结果说明 In 原子的掺入可以有效提高 Sb-Te 相变材料的结晶温度，提升材料的非晶热稳定性；而且  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$  相变存储器和 Sb-Te 相变存储器的电学特性测试结果说明 In 原子的掺入在提高 Sb-Te 材料非晶热稳定性的同时，进一步提高器件的 SET 速度，与此同时  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$  相变存储器件具有优异的循环特性和高可靠性，具有成为存储级内存的巨大潜力。

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

- 1.一种相变材料,其特征在于,化学通式为  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ , 将 In 元素掺入 Sb-Te 体系相变材料中得到,  $x$  代表 In 元素的原子百分比; 其中,  $2\% < x < 40\%$ ;
- 5 所述相变材料作为相变存储器的相变材料功能层。
- 2.根据权利要求 1 所述的相变材料, 其特征在于, Sb-Te 体系相变材料为  $\text{SbTe}$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}$ 、 $\text{Sb}_4\text{Te}$  和  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的一种或者多种。
- 3.根据权利要求 1 所述的相变材料, 其特征在于, 相变材料为薄膜状, 薄膜材料厚度为  $5\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 。
- 10 4.一种基于权利要求 1 至 3 所述的相变材料的相变存储器, 其特征在于, 包括: 底电极、绝缘层、相变材料功能层和上电极; 所述绝缘层置于底电极上方, 且所述绝缘层设置于所述相变材料功能层的四周; 所述底电极和上电极用于为相变材料功能层导电; 所述绝缘层用于限制相变材料功能层的空间尺寸; 所述相变材料功能层用于实现相变存储功能。
- 15 5.根据权利要求 4 所述的相变存储器, 其特征在于, 所述相变材料功能层为限制型结构、蘑菇型结构或纳米线结构。
- 6.根据权利要求 4 所述的相变存储器, 其特征在于, 所述上电极和底电极的材料为 Al、Ag、Cu、 $\text{Ti}_3\text{W}_7$ 、Pt、Au、W、Ti 或 TiN。
- 7.根据权利要求 4 所述的相变存储器, 其特征在于, 所述绝缘层的材料为  $\text{SiO}_2$ 、SiC 或  $(\text{ZnS})_y(\text{SiO}_2)_{100-y}$ , 其中,  $y$  为大于 0 小于 100 的整数。
- 20 8.根据权利要求 4 所述的相变存储器, 其特征在于, 所述底电极和上电极的厚度为  $2\text{nm} \sim 300\text{nm}$ , 所述功能层的厚度为  $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$ , 所述绝缘层的厚度为  $2\text{nm} \sim 500\text{nm}$ , 所述绝缘层通孔尺寸为  $10\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。
- 9.一种基于权利要求 1 至 3 任一所述的相变材料的制备方法, 其特征在于,
- 25 采用磁控溅射法、电子束蒸发法、化学气相沉积法或原子层沉积法制备  $\text{In}_x(\text{Sb-Te})_{1-x}$ 。

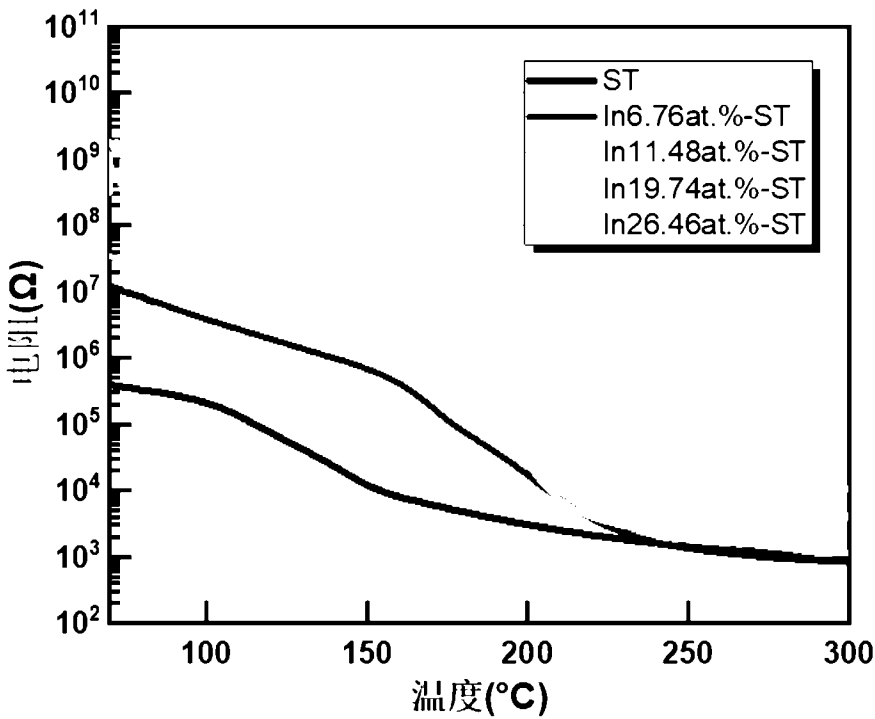


图 1

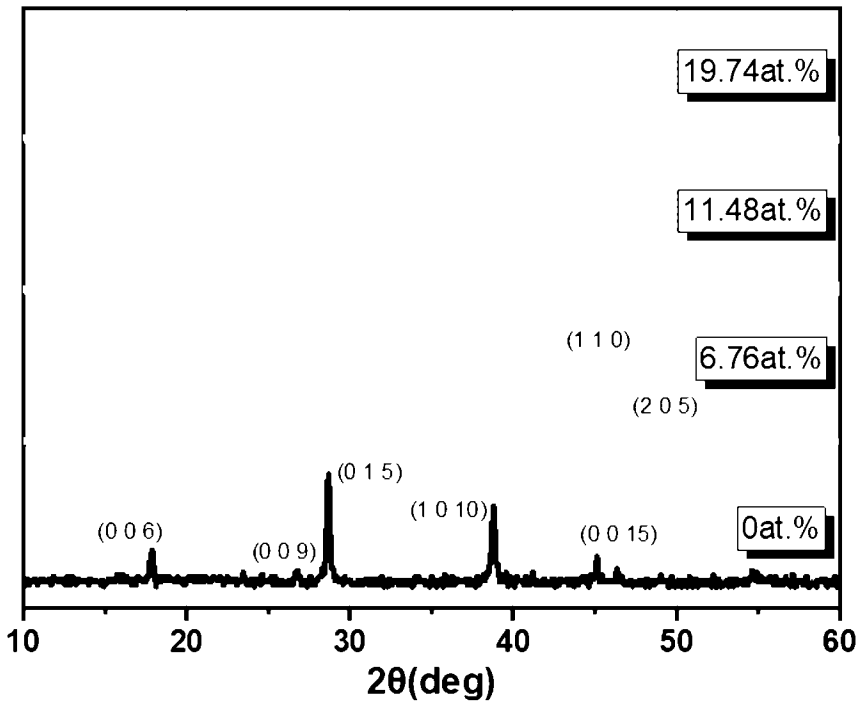


图 2 (a)

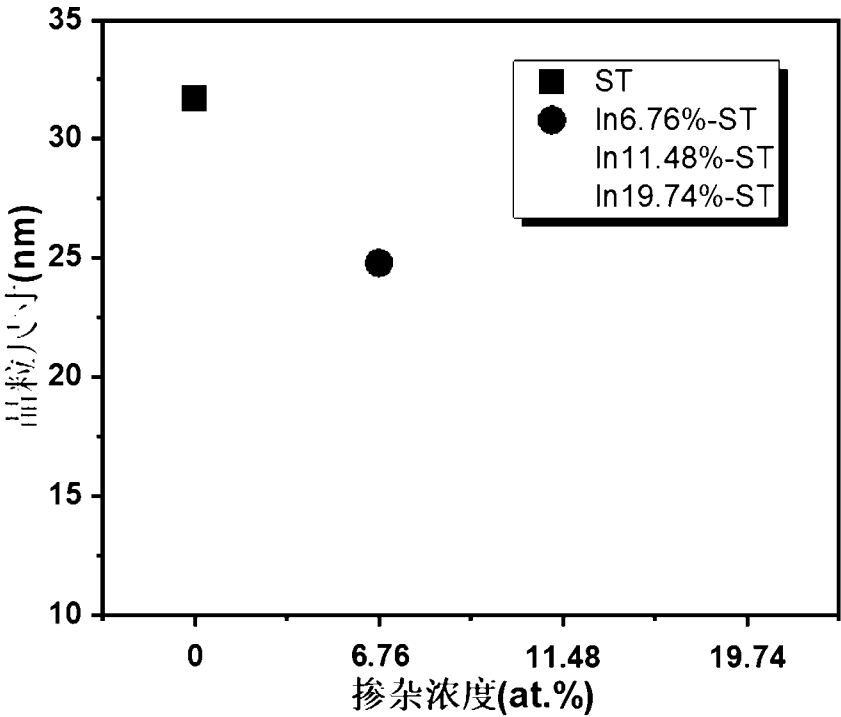


图 2 (b)

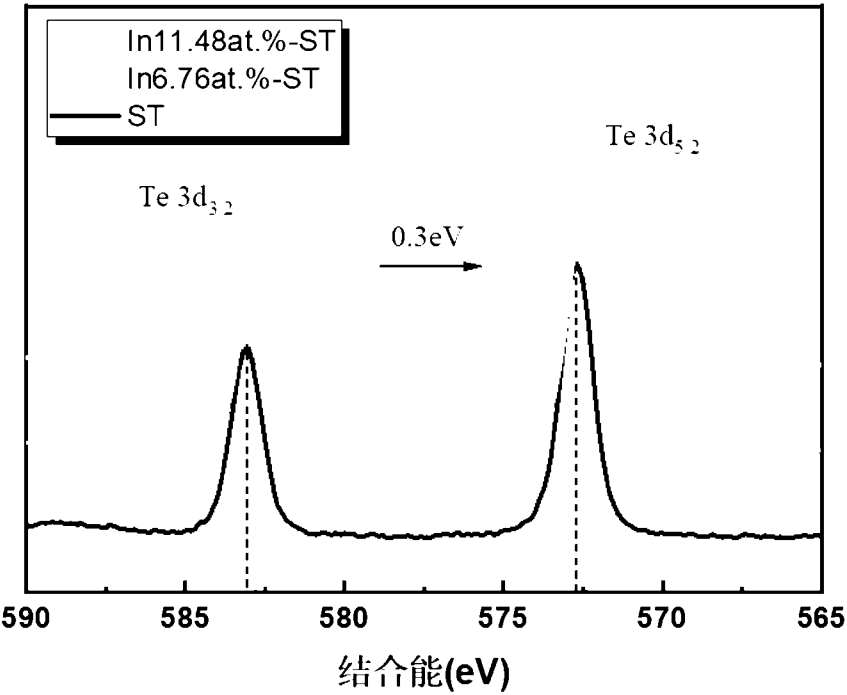


图 3

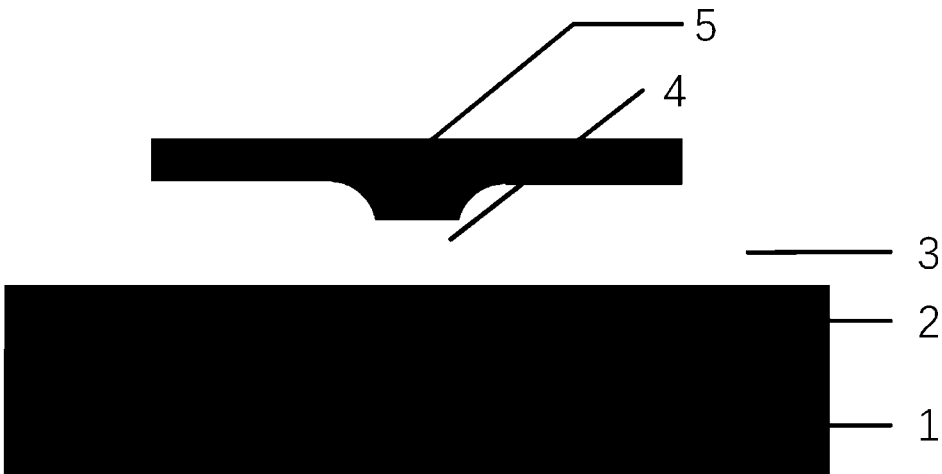


图 4

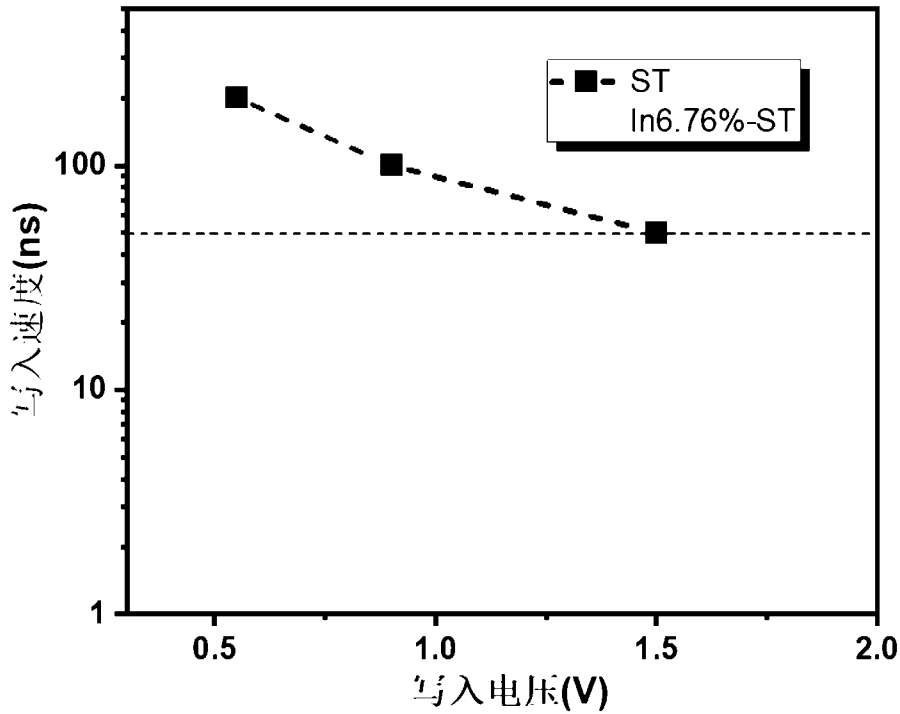


图 5

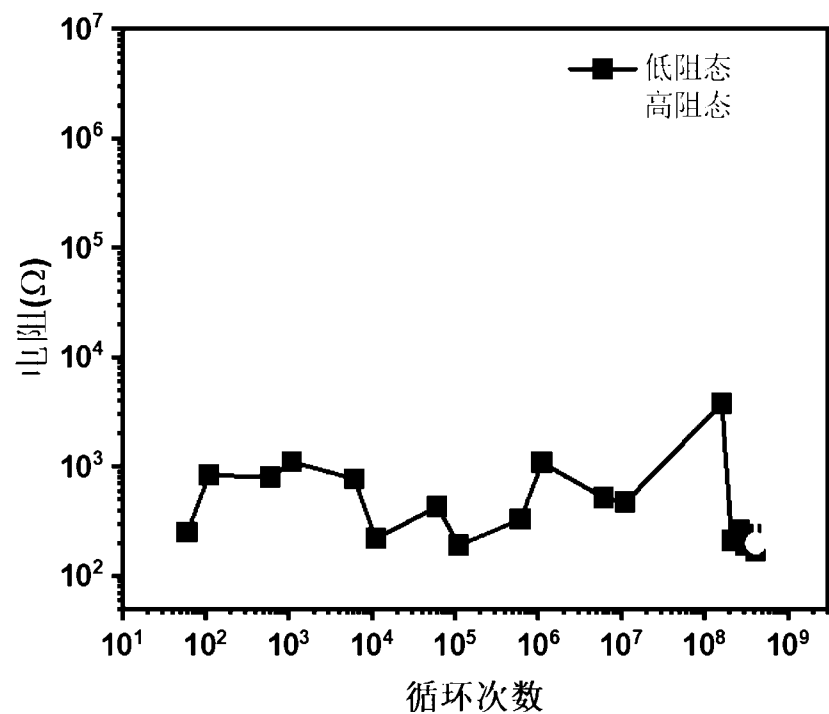


图 6 (a)

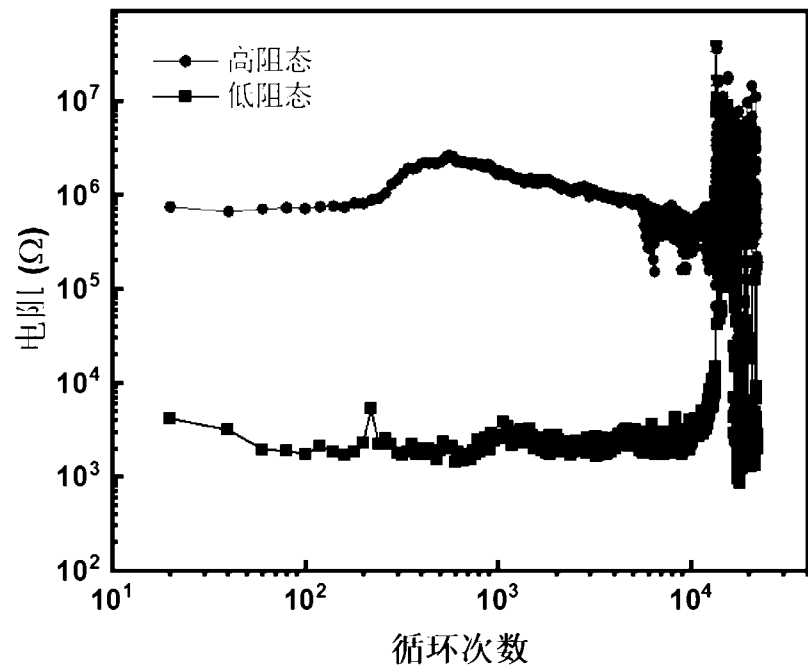


图 6 (b)

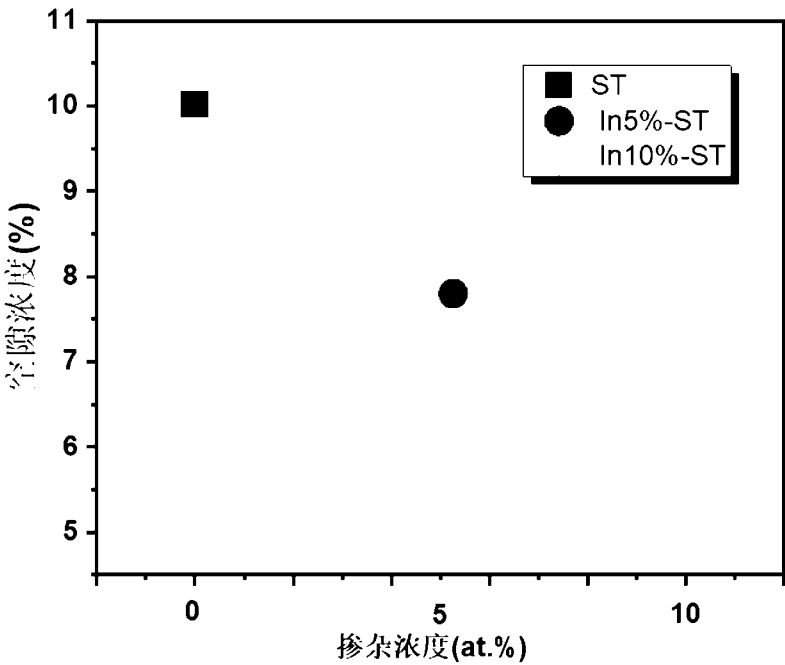


图 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/107806

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>H10N70/00(2023.01)i<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                |                                                                               |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC: H10N<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 光, 电, 芯片, 管芯, 封装, 互连, PIC, EIC, photonic, electronic, chip, die, package, interconnect                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                |                                                                               |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 27 February 2002 (2002-02-27)<br/>description, paragraphs [0001]-[0031], and figures 1-5</td> <td>1-3, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 27 February 2002 (2002-02-27)<br/>description, paragraphs [0001]-[0031], and figures 1-5</td> <td>4-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115084370 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.)<br/>20 September 2022 (2022-09-20)<br/>description, paragraphs [0005]-[0078], and figure 6</td> <td>4-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2011049457 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03 March 2011 (2011-03-03)<br/>description, paragraphs [0004]-[0068], and figures 1-7</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115589771 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 10 January 2023 (2023-01-10)<br/>entire document</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                |                                                                               | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 27 February 2002 (2002-02-27)<br>description, paragraphs [0001]-[0031], and figures 1-5 | 1-3, 9 | Y | EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 27 February 2002 (2002-02-27)<br>description, paragraphs [0001]-[0031], and figures 1-5 | 4-8 | Y | CN 115084370 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.)<br>20 September 2022 (2022-09-20)<br>description, paragraphs [0005]-[0078], and figure 6 | 4-8 | X | US 2011049457 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03 March 2011 (2011-03-03)<br>description, paragraphs [0004]-[0068], and figures 1-7 | 1-9 | A | CN 115589771 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 10 January 2023 (2023-01-10)<br>entire document | 1-9 |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                             | Relevant to claim No.                                                         |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 27 February 2002 (2002-02-27)<br>description, paragraphs [0001]-[0031], and figures 1-5                                  | 1-3, 9                                                                        |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 27 February 2002 (2002-02-27)<br>description, paragraphs [0001]-[0031], and figures 1-5                                  | 4-8                                                                           |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CN 115084370 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.)<br>20 September 2022 (2022-09-20)<br>description, paragraphs [0005]-[0078], and figure 6 | 4-8                                                                           |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | US 2011049457 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 03 March 2011 (2011-03-03)<br>description, paragraphs [0004]-[0068], and figures 1-7                          | 1-9                                                                           |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CN 115589771 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 10 January 2023 (2023-01-10)<br>entire document                                                                 | 1-9                                                                           |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                |                                                                               |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                                                                |                                                                               |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>01 February 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                | Date of mailing of the international search report<br><b>18 February 2024</b> |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |
| Name and mailing address of the ISA/CN<br><b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)</b><br><b>China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                | Authorized officer<br><br><br><br>Telephone No.                               |           |                                                                                    |                       |   |                                                                                                                               |        |   |                                                                                                                               |     |   |                                                                                                                                                                |     |   |                                                                                                                                       |     |   |                                                                                                |     |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2023/107806**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |             |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-------------|----|--------------------------------------|
| EP                                        | 1182654    | A2 | 27 February 2002                     | EP                      | 1182654     | A3 | 15 May 2002                          |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2002123973  | A  | 26 April 2002                        |
| -----                                     |            |    |                                      | -----                   |             |    |                                      |
| CN                                        | 115084370  | A  | 20 September 2022                    | None                    |             |    |                                      |
| -----                                     |            |    |                                      | -----                   |             |    |                                      |
| US                                        | 2011049457 | A1 | 03 March 2011                        | KR                      | 20110024101 | A  | 09 March 2011                        |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 101653569   | B1 | 02 September 2016                    |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 8237141     | B2 | 07 August 2012                       |
| -----                                     |            |    |                                      | -----                   |             |    |                                      |
| CN                                        | 115589771  | A  | 10 January 2023                      | None                    |             |    |                                      |
| -----                                     |            |    |                                      | -----                   |             |    |                                      |

A. 主题的分类

H10N70/00(2023.01)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)

IPC: H10N

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))

VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 光, 电, 芯片, 管芯, 封装, 互连, PIC, EIC, photo-  
tonic, electronic, chip, die, package, interconnect

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    | EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 2002年2月27日 (2002 - 02 - 27)<br>说明书第[0001]–[0031]段, 附图1–5           | 1–3、9   |
| Y    | EP 1182654 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 2002年2月27日 (2002 - 02 - 27)<br>说明书第[0001]–[0031]段, 附图1–5           | 4–8     |
| Y    | CN 115084370 A (华中科技大学 等) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20)<br>说明书第[0005]–[0078]段, 附图6                         | 4–8     |
| X    | US 2011049457 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2011年3月3日 (2011 - 03 - 03)<br>说明书第[0004]–[0068]段, 附图1–7 | 1–9     |
| A    | CN 115589771 A (华为技术有限公司) 2023年1月10日 (2023 - 01 - 10)<br>全文                                              | 1–9     |

☐ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年2月1日

国际检索报告邮寄日期

2024年2月18日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

程凯芳

电话号码 (+86) 010-53961459

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2023/107806

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利             | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------------------|----------------|
| EP          | 1182654    | A2 | 2002年2月27日     | EP 1182654 A3    | 2002年5月15日     |
|             |            |    |                | JP 2002123973 A  | 2002年4月26日     |
| CN          | 115084370  | A  | 2022年9月20日     | 无                |                |
| US          | 2011049457 | A1 | 2011年3月3日      | KR 20110024101 A | 2011年3月9日      |
|             |            |    |                | KR 101653569 B1  | 2016年9月2日      |
|             |            |    |                | US 8237141 B2    | 2012年8月7日      |
| CN          | 115589771  | A  | 2023年1月10日     | 无                |                |