

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 51/20

H01L 51/30

H01L 51/40

G11C 11/21



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016722.7

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688038A

[22] 申请日 2005.4.18

[21] 申请号 200510016722.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 马东阁 陈江山 林 剑 于顺洋

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

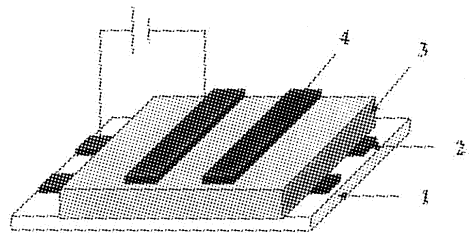
代理人 马守忠

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 6 页

[54] 发明名称 单层有机存储器及其制造方法

[57] 摘要

本发明属于一种有机存储器及其制造方法，涉及一种单层有机存储器及其制造方法。采用夹层结构，把有机薄膜 NPB 或染料掺杂的 NPB 夹在两个交叉的电极之间，其中一个电极为金属 Ag 电极。当在两个电极之间加电压，器件就会从一个状态开关到另一个状态，这样，通过改变电压，存储的信息就能够被读、写和擦掉，这个存储过程与所选有机材料和 Ag 电极密切相关。这种单层有机存储器具有制造工艺简单，成本低，体积小，存储容量大，功耗低，读写快，稳定性好的特点。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种单层有机存储器，其特征在于器件其结构组成为：

- 1) 玻璃或柔性衬底 (1)；
- 2) 电极 (2)；
- 3) 空穴传输材料 NPB 或有机染料掺杂的 NPB 有机层 (3)；
- 4) 电极 (4)。

2、如权利要求 1 所述的单层有机存储器，其特征在于电极采用铟锡氧化物 ITO、Au、Ag、Cu 和 Al，但至少一个电极为 Ag；有机层 (3) 采用空穴传输材料 N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB)，或有机染料掺杂的 NPB，其中染料掺杂剂为 5,6,11,12-四苯基-萘并萘 (rubrene)、2-{2-叔丁基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎗盐烯}-丙二腈 (DCJTB)、2-{2-异丙基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-吡啶并[3,2,1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎗盐烯}-丙二腈 (DCJTI)、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-[对-(二甲基氨基)苯乙烯基]-4H-吡喃 (DCM)、10-(2-苯并噻唑基)-2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-(1)-苯并吡喃酮基-(6,7,8-ij)喹啉-11-酮 (C545T) 和喹吖啶。

3、一种制备单层有机存储器的方法，其特征在于电极 (2) 采用 ITO 时，将 ITO 光刻成细条状的电极，然后清洗，氮气吹干，用氧等离子体处理 2 分钟；然后再在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在电极 (2) 上依次蒸镀有机层 (3) 和电极 (4)，其中电极的厚度为 100-500 纳米，有机层的厚度为 50-500 纳米；有机层中 NPB 的蒸发速率控制在 0.1-0.5 纳米每秒，染料掺杂剂的蒸发速率控制在 0.001-0.05 纳米每秒，电极的蒸发速率控制在 0.5-5 纳米每秒；有机层掺杂时，染料和 NPB 共蒸，掺杂的重量比在 0%-10% 之间。

4、一种制备单层有机存储器的方法，其特征在于电极 (2) 采用金属时，先在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在衬底上蒸镀上细条状的金属电

极；然后再在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在电极（2）上依次蒸镀有机层（3）和电极（4），其中电极的厚度为 100-500 纳米，有机层的厚度为 50-500 纳米；有机层中 NPB 的蒸发速率控制在 0.1-0.5 纳米每秒，染料掺杂剂的蒸发速率控制在 0.001-0.05 纳米每秒，电极的蒸发速率控制在 0.5-5 纳米每秒；有机层掺杂时，染料和 NPB 共蒸，掺杂的重量比在 0%-10% 之间。

单层有机存储器及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种用有机材料制备的存储器及其制造方法。

背景技术

存储器是半导体电子学领域中重要的电子器件,在信息和电子工业等领域有着广阔的应用前景。存储器不但要具有小体积、超高容量和快速读写能力,而且要有低功耗、低成本和高可靠性的特点。目前广泛应用的硅存储器虽然具有快速存储的特点,但昂贵的制造设备、复杂的光刻工艺和周边晶体管驱动电路增加了它的制造成本,并且硅片有限的面积和二维工艺限制了它的存储容量,已经不能满足信息时代大容量信息存储和便携式的要求。

有机存储器是一种全新的电子器件,其研究始于20世纪70年代,由于当时器件性能差而未引起人们的关注。近年来,有机存储器越来越引起了人们的关注,并取得了显著的进展。2002年,加洲大学的Y. Yang组在applied physics letters上发表了开关百万次以上的有机存储器。这种存储器采用的是一种三层夹心结构,即将有机层/纳米金属层/有机层夹在两个交叉的金属电极之间。通过改变两个电极之间的电压就可以使器件从一个状态开关到另一个状态,从而达到对信息的读、写和擦的存储功能。这种夹层结构的器件制造过程要求比较严格,特别是中间的纳米金属层,其薄膜形态厚度对存储性能影响很大。

发明内容

为了解决三层结构有机存储器存在的问题,本发明采取新的工艺方法制造出单层有机存储器。本发明的目的之一是提供一种单层的有机存储器;本发明的另一个目的是提供这种存储器的制造方法。

本发明把单层的有机薄膜夹在两个交叉的电极之间,制成结构如附图1和2所示的单层有机存储器。其中电极采用铟锡氧化物(ITO)、金(Au)、银(Ag)、铜(Cu)和铝(Al),但至少一个电极为Ag;有机薄膜采用空穴传输材料N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺,

以下简称 NPB，或有机染料掺杂的 NPB。其中染料掺杂剂为 5, 6, 11, 12-四苯基-萘并萘(rubrene)、2-{2-叔丁基-6-[2-(1, 1, 7, 7-四甲基-2, 3, 6, 7-四氢-1H, 5H-吡啶并[3, 2, 1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎗盐烯}-丙二腈(DCJT B)、2-{2-异丙基-6-[2-(1, 1, 7, 7-四甲基-2, 3, 6, 7-四氢-1H, 5H-吡啶并[3, 2, 1-ij]喹啉-9-基)-乙烯基]-吡喃-4-内鎗盐烯}-丙二腈(DCJT I)、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-[对-(二甲基氨基)苯乙炔基]-4H-吡喃(DCM)、10-(2-苯并噻唑基)-2, 3, 6, 7-四氢-1, 1, 7, 7-四甲基-1H, 5H, 11H-(1)-苯并吡喃酮基-(6, 7, 8-ij)喹啉-11-酮(C545T)和喹吡啶。在两个电极之间施加电压，器件就会从一个状态开关到另一个状态。这样，通过改变电压，存储的信息就能够实现读、写和擦的过程。

本发明的有机存储器的制备方法是：电极 2 采用 ITO 时，先将 ITO 光刻成细条状的电极，然后清洗，氮气吹干，用氧等离子体处理 2 分钟；电极 2 采用金属时，应在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在衬底上蒸镀上细条状的金属电极，然后再在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，依次将有机层 3、电极 4 蒸镀在电极 2 上。其中两个电极相互交叉，电极的厚度为 100-500 纳米，有机层的厚度为 50-500 纳米。有机层中 NPB 的蒸发速率控制在 0.1-0.5 纳米每秒，染料掺杂剂的蒸发速率控制在 0.001-0.05 纳米每秒，电极的蒸发速率控制在 0.5-5 纳米每秒。有机层掺杂时，染料和 NPB 同时蒸镀，掺杂的重量比在 0%-10% 之间。

本发明的优点是采用单层夹心结构，即把单层有机薄膜夹在两个交叉电极之间，大大简化了存储器的设计与实施工艺，降低了成本。制造的单层有机存储器具有交好的稳定性好，在常温常压下，非封装的器件可开关百万次以上。

此外，单层有机存储器的膜层只有几百个纳米，层层可以作在同一个衬底上，而每个堆积层可以独立地从周边电路或底电路寻址，提供了真正三维存储技术，这种三维方式大大提高了存储容量。并且有机存储器不需要晶体管，这个结构特点使我们可以把周边电路作在存储器列阵的外边或下面，简化了存储器的设计与实施工艺，进一步降低了成本。总之，有机存储器，特别是单层有机存储器，将在信息领域和电子工业中有着广阔的应用前景。

附图说明

图 1 是有机存储器的结构示意图。图中 1-玻璃或柔性衬底, 2-电极, 3-有机层, 4-电极。图 1 也是说明书摘要附图。

图 2 是图 1 的剖面示意图。

图 3 是有机存储器实施例 1 的电压-电流双稳特性曲线, 即在同一电压下, 器件存在两个不同的电导状态, 扫描的起始电压为-12 伏。

图 4 是有机存储器实施例 2 的电压-电流双稳特性曲线, 扫描的起始电压为-12 伏。

图 5 是有机存储器实施例 1 的“写-读-擦-读”循环。其中写、读和擦的电压分别为-12、8 和 20 伏。经过一个写电压到读电压后, 存储器处于高电导状态, 再经过一个擦电压到读电压后, 存储器处于低电导状态。高电导和低电导状态分别指示存储器的开和关。

图 6 是有机存储器实施例 1 中开/关电流随“写-读-擦-读”循环次数的变化曲线。在常温常压下, 非封装的器件开关百万次电流没有明显变化。

具体实施方式

实施例 1:

先将 ITO 玻璃上的 ITO 光刻成 4 毫米宽、30 毫米长的电极, 然后清洗, 氮气吹干, 用氧等离子体处理 2 分钟。在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中, 在处理好的 ITO 电极上蒸镀 200 纳米厚的 NPB, 再在 NPB 上蒸镀与 ITO 交叉的宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 200 纳米的金属 Ag 电极, 制备成结构为 ITO/NPB/Ag 的有机存储器。存储器的有效面积为 16 平方毫米。NPB 的蒸发速率控制在 0.2 纳米每秒, Ag 电极的蒸发速率控制在 1 纳米每秒。附图 3 给出了以 Ag 为正极, ITO 为负极的电压-电流双稳特性曲线, 扫描的起始电压为-12 伏。附图 5 给出了有机存储器的写-读-擦-读循环。其中写、读和擦电压分别为-12、8 和 20 伏。经过一个写电压到读电压后, 存储器处于高电导状态, 再经过一个擦电压到读电压后, 存储器处于低电导状态。高电导和低电导状态分别指示存储器的开和关, 其开关电流比为 20。在常温常压下, 非封装的存储器开关百万次电流没有明显的变化, 这可以从附图 6 得以认证。

实施例 2:

先将 ITO 玻璃上的 ITO 光刻成 4 毫米宽、30 毫米长的电极，然后清洗，氮气吹干，用氧等离子体处理 2 分钟。在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在处理好的 ITO 电极上，将有机染料 rubrene 以共蒸的方式掺杂到 NPB 中组成有机层。NPB 和 rubrene 的重量比为 100: 5，掺杂有机层的厚度为 200 纳米。最后在掺杂的有机层上蒸镀与 ITO 交叉的宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 200 纳米的金属 Ag 电极，制备成结构为 ITO/NPB: rubrene/Ag 的有机存储器。存储器的有效面积为 16 平方毫米。NPB 的蒸发速率控制在 0.2 纳米每秒，rubrene 的蒸发速率控制在 0.01 纳米每秒，Ag 电极的蒸发速率控制在 1 纳米每秒。附图 4 给出了以 Ag 为正极，ITO 为负极的电压-电流双稳特性曲线，扫描的起始电压为-12 伏。器件在写、读和擦电压分别为-12、8 和 20 伏时存储器的开关电流比为 60。在常温常压下，非封装的存储器开关百万次电流没有明显的变化。

实施例 3:

在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在玻璃衬底上蒸镀一层宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 300 纳米的 Ag 电极，将有机染料 rubrene 以共蒸的方式掺杂到 NPB 中组成有机层。NPB 和 rubrene 的重量比为 100: 5，掺杂有机层的厚度为 200 纳米。最后在掺杂的有机层上蒸镀与原 Ag 电极交叉的宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 200 纳米的金属 Ag 电极，制备成结构为 Ag/NPB: rubrene/Ag 的有机存储器。存储器的有效面积为 16 平方毫米。NPB 的蒸发速率控制在 0.2 纳米每秒，rubrene 的蒸发速率控制在 0.01 纳米每秒，Ag 电极的蒸发速率控制在 1 纳米每秒。在写、读和擦的电压分别为-10、4 和 12 伏时存储器的开关电流比为 100。在常温常压下，非封装的存储器开关百万次电流没有明显的变化。

实施例 4:

先将 ITO 玻璃上的 ITO 光刻成 4 毫米宽、30 毫米长的电极，然后清洗，氮气吹干，用氧等离子体处理 2 分钟。在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在处理好的 ITO 电极上，将有机染料 DCJTb 以共蒸的方式掺杂到 NPB 中组成有机层。NPB 和 DCJTb 的重量比为 100: 5，掺杂有机层的厚度为 200

纳米。最后在掺杂的有机层上蒸镀与 ITO 交叉的宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 200 纳米的金属 Ag 电极，制备成结构为 ITO/NPB: DCJTb/Ag 的有机存储器。存储器的有效面积为 16 平方毫米。NPB 的蒸发速率控制在 0.2 纳米每秒，DCJTb 的蒸发速率控制在 0.01 纳米每秒，Ag 电极的蒸发速率控制在 1 纳米每秒。器件在写、读和擦电压分别为-12、8 和 20 伏时存储器的开关电流比为 40。在常温常压下，非封装的存储器开关百万次电流没有明显的变化。

实施例 5:

先将 ITO 玻璃上的 ITO 光刻成 4 毫米宽、30 毫米长的电极，然后清洗，氮气吹干，用氧等离子体处理 2 分钟。在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在处理好的 ITO 电极上，将有机染料 DCM 以共蒸的方式掺杂到 NPB 中组成有机层。NPB 和 DCM 的重量比为 100: 5，掺杂有机层的厚度为 200 纳米。最后在掺杂的有机层上蒸镀与 ITO 交叉的宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 200 纳米的金属 Ag 电极，制备成结构为 ITO/NPB: DCM/Ag 的有机存储器。存储器的有效面积为 16 平方毫米。NPB 的蒸发速率控制在 0.2 纳米每秒，DCM 的蒸发速率控制在 0.01 纳米每秒，Ag 电极的蒸发速率控制在 1 纳米每秒。器件在写、读和擦电压分别为-12、8 和 20 伏时存储器的开关电流比为 40。在常温常压下，非封装的存储器开关百万次电流没有明显的变化。

实施例 6:

先将 ITO 玻璃上的 ITO 光刻成 4 毫米宽、30 毫米长的电极，然后清洗，氮气吹干，用氧等离子体处理 2 分钟。在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在处理好的 ITO 电极上，将有机染料 C545T 以共蒸的方式掺杂到 NPB 中组成有机层。NPB 和 C545T 的重量比为 100: 5，掺杂有机层的厚度为 200 纳米。最后在掺杂的有机层上蒸镀与 ITO 交叉的宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 200 纳米的金属 Ag 电极，制备成结构为 ITO/NPB: C545T/Ag 的有机存储器。存储器的有效面积为 16 平方毫米。NPB 的蒸发速率控制在 0.2 纳米每秒，C545T 的蒸发速率控制在 0.01 纳米每秒，Ag 电极的蒸发速率控制在 1 纳米每秒。器件在写、读和擦电压分别为-12、8 和 20 伏时存储器的开关电流比为 30。在常温常压下，非封装的存储器开关百万次电流没有明显的变化。

实施例 7:

在真空度为 $1-5 \times 10^{-4}$ 帕的镀膜设备中，在柔性衬底聚酯（PET）上蒸镀一层宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 300 纳米的 Ag 电极，将有机染料 rubrene 以共蒸的方式掺杂到 NPB 中组成有机层。NPB 和 rubrene 的重量比为 100:5，掺杂有机层的厚度为 200 纳米。最后在掺杂的有机层上蒸镀与原 Ag 电极交叉的宽 4 毫米、长 30 毫米、厚 200 纳米的金属 Ag 电极，制备成结构为 Ag/NPB: rubrene/Ag 的有机存储器。存储器的有效面积为 16 平方毫米。NPB 的蒸发速率控制在 0.2 纳米每秒，rubrene 的蒸发速率控制在 0.01 纳米每秒，Ag 电极的蒸发速率控制在 1 纳米每秒。在写、读和擦的电压分别为 -10、4 和 12 伏时存储器的开关电流比为 100。在常温常压下，非封装的存储器开关百万次电流没有明显的变化。

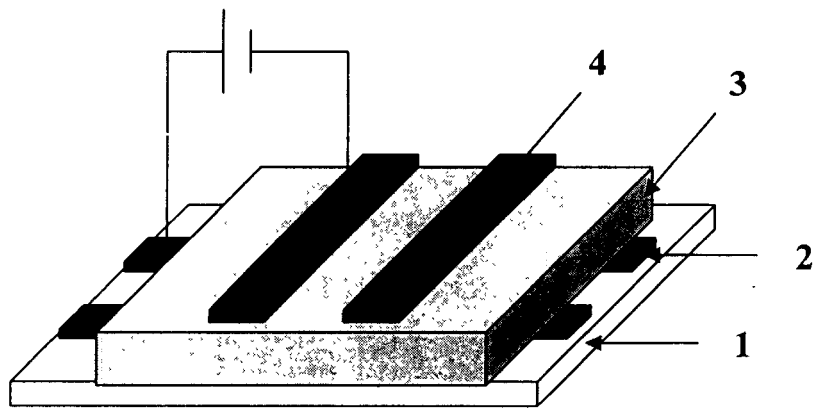


图 1

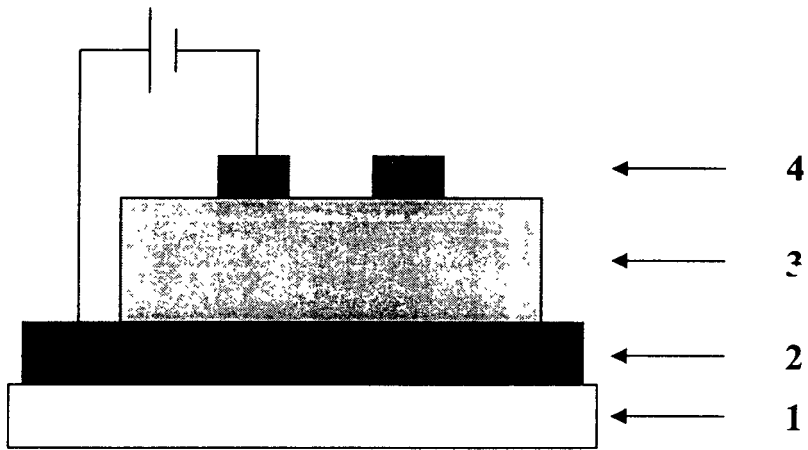


图 2

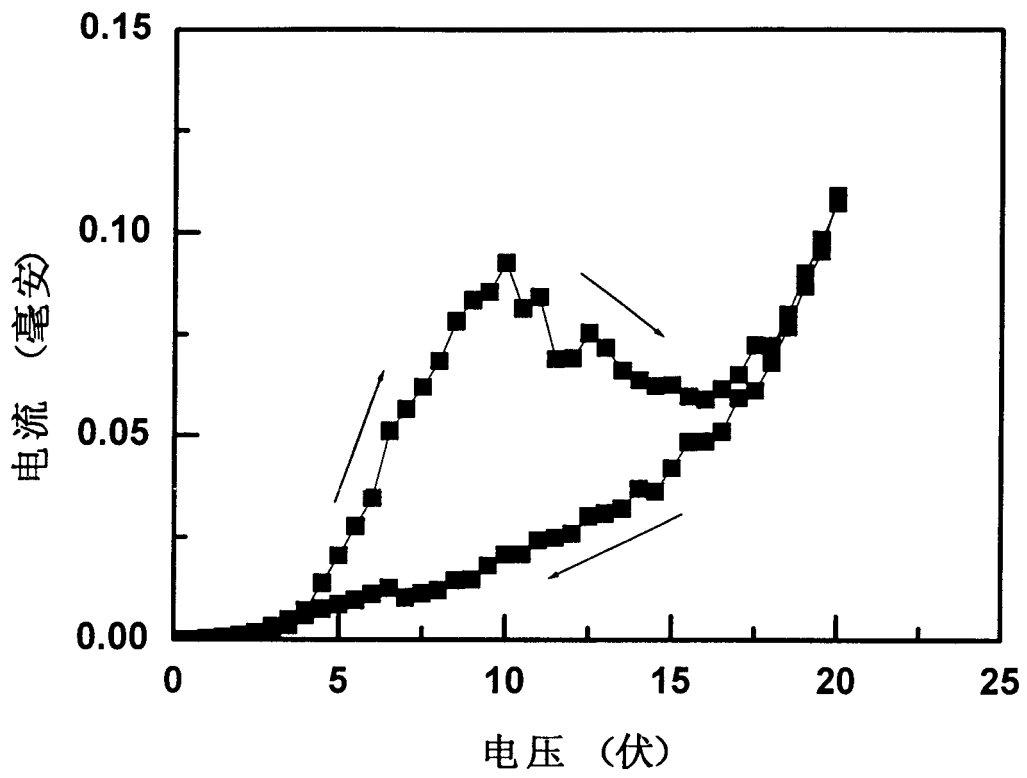


图 3

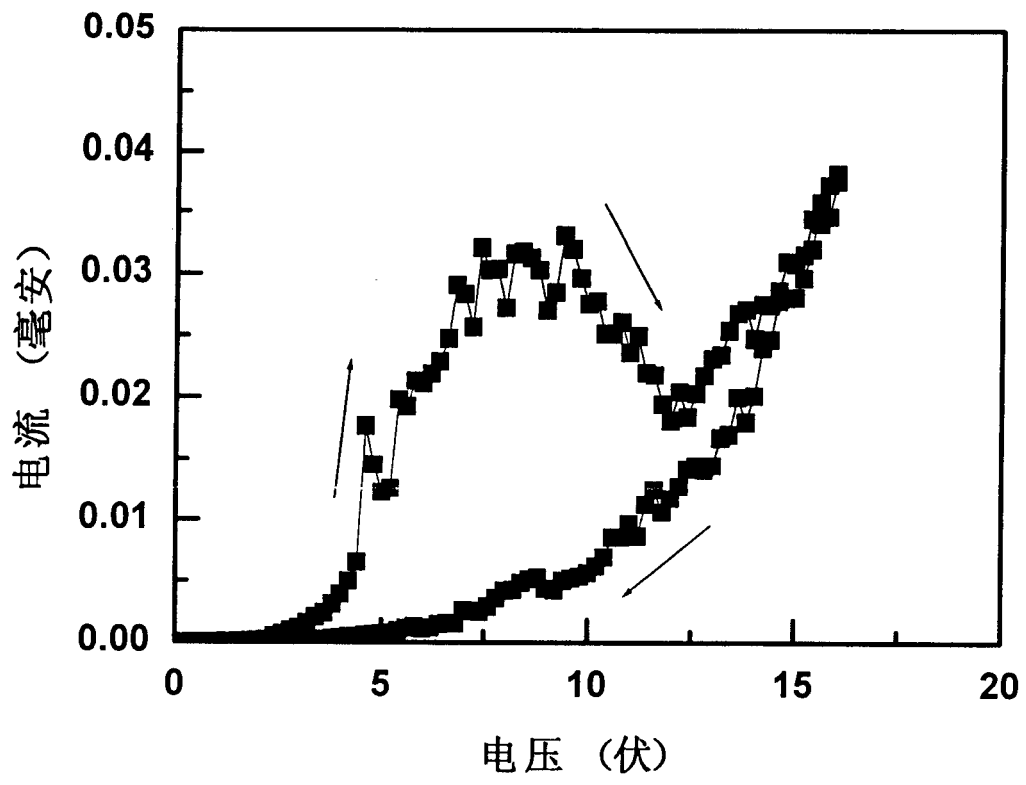


图 4

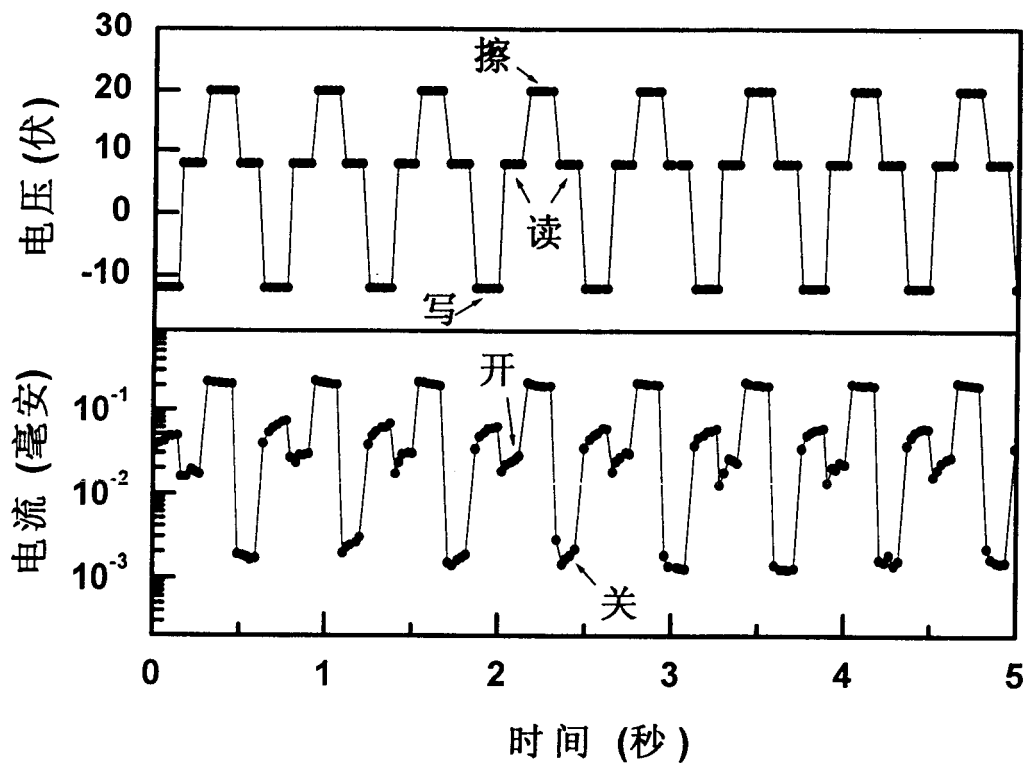


图 5

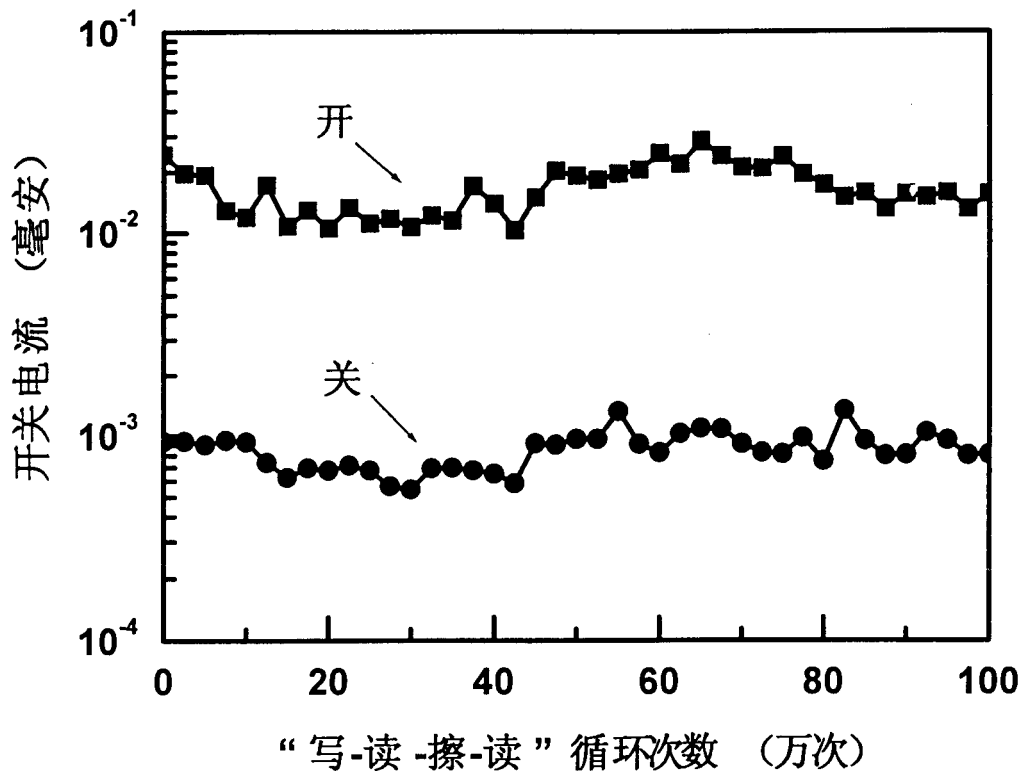


图 6