



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201222829 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099141058

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 11 月 26 日

(51)Int. Cl. :

H01L29/861 (2006.01)

H01L21/329 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：侯拓宏 HOU, TUO HUNG (TW) ; 黃俊嘉 HUANG, JIUN JIA (TW)

(74)代理人：林坤成；謝金原

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 24 頁

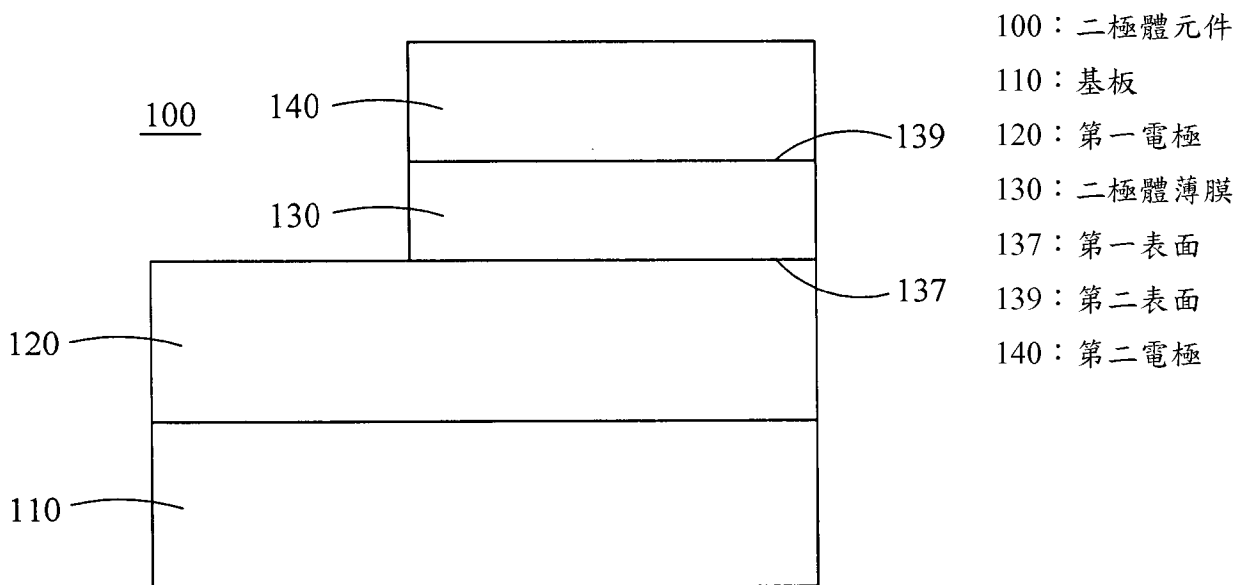
(54)名稱

二極體元件及其製作方法

DIODE DEVICE AND THE FABRICATION METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明揭示一種二極體元件，其包括：一二極體薄膜，其具有一第一表面及一第二表面，且包括：一第一導電區域，提供電流密度均勻的電流傳導，且該第一導電區域的成份包含一第一氧化物；及一第二導電區域，其包含複數個電流通路，提供電流密度不均勻的電流傳導，且該電流通路的成份包含一第二氧化物；其中，該第一氧化物不同於該第二氧化物；當一電流傳導於該第一表面與該第二表面之間時，該第二導電區域所流過的直流電流密度大於該第一導電區域的 10 倍以上；一第一電極，其係形成於該第一表面上；及一第二電極，其係形成於該第二表面上。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： pp141058 H01L 29/861 (2006.01)

※ 申請日： **99.11.26** ※IPC 分類： H01L 21/329 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

二極體元件及其製作方法

Diode Device and the Fabrication Method Thereof

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種二極體元件，其包括：一二極體薄膜，其具有一第一表面及一第二表面，且包括：一第一導電區域，提供電流密度均勻的電流傳導，且該第一導電區域的成份包含一第一氧化物；及一第二導電區域，其包含複數個電流通路，提供電流密度不均勻的電流傳導，且該電流通路的成份包含一第二氧化物；其中，該第一氧化物不同於該第二氧化物；當一電流傳導於該第一表面與該第二表面之間時，該第二導電區域所流過的直流電流密度大於該第一導電區域的 10 倍以上；一第一電極，其係形成於該第一表面上；及一第二電極，其係形成於該第二表面上。

三、英文發明摘要：

The invention discloses a diode device and the fabrication method thereof, the diode device includes: a diode layer with a first and a second surfaces comprising: a first conduction area formed of a first oxide and conducting an electrical current of uniform current density; and a second conduction area comprising a plurality of conduction paths,

the conduction paths formed of a second oxide and each conducting an electrical current of non-uniform current density; wherein the first oxide is different from the second one, and the DC current density through the second conduction area is more than ten times of the one through the first conduction area, when a current flows between the first and second surfaces; a first electrode formed on the first surface; and a second electrode formed on the second surface.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100 二極體元件

110 基板

120 第一電極

130 二極體薄膜

137 第一表面

139 第二表面

140 第二電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種二極體元件及其製作技術，特別是指一種以氧化物薄膜為基礎的二極體元件結構及其製法。

【先前技術】

傳統 PN 形式的二極體因為高溫摻雜製程的必要性，難以適用於需要低製程溫度的立體堆疊式積體電路及軟性電子等應用。另外，習知的氧化物薄膜二極體雖具有低溫製程的優勢，但其電性特徵如：順向電流密度及導通電壓等，則受限於材料選擇的限制，亦尚無法滿足產業所需。例如，對於金屬/N 型氧化物/P 型氧化物/金屬的 MIIM (Metal/Insulator/Insulator/Metal) 結構，其中兩層氧化物薄膜的組合有相當的特定性；對於金屬/氧化物/金屬的 MIM (Metal/Insulator/Metal) 結構，其中金屬與氧化物的組合亦要求相當特定的材料，方足以提供合理的整流特性。因此，現階段的氧化物二極體仍未臻成熟，其製程複雜且元件特性尚待提升等技術課題乃亟待發展，以期實現高性能的低溫製程之氧化物薄膜二極體。

【發明內容】

有鑑於此，在本發明的一方面，第一實施例提供一種二極體元件，其包括：一二極體薄膜，其具有一第一表面及一第二表面，且包括：一第一導電區域，提供電流密度

均勻的電流傳導，且該第一導電區域的成份包含一第一氧化物；及一第二導電區域，其包含複數個電流通道，提供電流密度不均勻的電流傳導，且該電流通道的成份包含一第二氧化物；其中，該第一氧化物不同於該第二氧化物；當一電流傳導於該第一表面與該第二表面之間時，該第二導電區域所流過的直流電流密度大於該第一導電區域的10倍以上；一第一電極，其係形成於該第一表面上；及一第二電極，其係形成於該第二表面上。

在本發明的另一方面，第二實施例提供一種二極體元件的製作方法，其包含下列步驟：提供一二極體結構，其包括：一二極體薄膜，其係由一第一氧化物所組成且具有一第一表面及一第二表面；一第一電極形成於該第一表面上；及一第二電極形成於該第二表面上；及藉由該第一與第二電極，施加一電氣應力於該二極體薄膜，以形成複數個電流通道於該二極體薄膜中；其中，該電流通道的成份包含一第二氧化物，且該第二氧化物不同於該第一氧化物。

在本發明的又另一方面，第三實施例提供一種二極體元件的製作方法，其包含下列步驟：提供一二極體薄膜，其係為一第一氧化物形成於一第一電極上；施加一熱退火製程於該二極體薄膜，以形成複數個電流通道於該二極體薄膜中；及形成一第二電極於該二極體薄膜上；其中，該電流通道的成份包含一第二氧化物，且該第二氧化物不同於該第一氧化物。

【實施方式】

以下將參照隨附之圖式詳細描述及說明本發明之特徵、目的、功能，及其達成所使用的技術手段；但所列舉之實施例僅為輔助說明，以利對本發明有更進一步的認知與瞭解，並不因此限制本發明的範圍及技術手段。在該等實施例的說明中，各層（膜）、區域、圖案或結構形成於基板、各層（膜）、區域、墊片或圖案之「上（on）」或「下（under）」的描述，該「上」及「下」係包括所有直接（directly）或間接（indirectly）被形成物。另外，對於各層之上或下，將以圖式為基準來進行說明。而為了說明上的便利和明確，圖式中各層的厚度或尺寸，係以概略的、誇張的、或簡要的方式表示，且各構成要素的尺寸並未完全為其實際尺寸。

請參照圖 1，為根據本發明第一實施例之二極體元件的結構示意圖。本實施例的二極體元件 100 包含：一基板 110，一第一電極 120，一第二電極 140，及一二極體薄膜 130；其中，該二極體薄膜 130 主要係由氧化物所組成，其特徵在於：該二極體薄膜 130 的橫截面上所傳導的電流面密度不均勻，其可以分成為不同的導電區域，或大致以所傳導電流面密度的均勻與否歸類為：第一導電區域 131，提供電流密度均勻的電流傳導，及第二導電區域 132/133/134 提供電流密度不均勻的電流傳導，如圖 2 所示。

該基板 110 通常為適用於半導體製程的矽晶片，本實施例則選用沉積或磊晶氧化矽 (SiO_2) 為絕緣層的矽晶片作為基板 110，使得本實施例的二極體元件可藉由矽製半導體製程來製作；但不以此為限，該基板 110 亦可以選用玻

璃或軟性基板，端視實際的需求或後續的元件製程而定。

該第一電極 120 及第二電極 140 係形成於該二極體薄膜 130 的兩側，用以在本實施例的後續製程藉以提供電氣應力(Stress)於該二極體薄膜 130，或作為本二極體元件 100 的電氣信號外接點。本實施例的第一電極 120 的成份為鉑(Pt)，第二電極 140 的成份為鈦(Ti)，以提供良好的導電及薄膜特性；但不以此為限，該第一及第二電極的成份亦可以選用鉑、金(Au)、銀(Ag)、鉛(Pd)、鈦(Ru)、銱(Ir)、氧化鈦(RuO_x)、氧化銱(IrO_x)、釔(Y)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鈦、鉭(Ta)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、鎢(W)、鉻(Cr)、氧化銱錫(ITO)、氧化銱鋅(IZO)、氧化鋁錫(ATO)、及氧化鋁鋅(AZO)，或其他導電材料，端視實際的狀況而定。

該二極體薄膜 130 係由氧化物所組成，本實施例基本上選用二氧化鈦(TiO_2)製作該二極體薄膜 130；就二極體電性上的考量，該二極體薄膜 130 的較佳厚度介於 1 nm 至 1 μm 之間，而本實施例所實際製作的薄膜平均厚度介於 10 nm 至 50 nm 之間。值得注意的是，該二極體薄膜 120 的成份並不限於二氧化鈦，亦可以是氧化鈦(TiO_x)、氧化鉭(TaO_x)、氧化物(VO_x)、氧化鈮(NbO_x)、氧化鎢(WO_x)、氧化鋅(ZnO_x)、氧化鎘(CdO_x)、氧化鈦(HfO_x)、氧化鋯(ZrO_x)、氧化鎳(NiO_x)、氧化銅(CuO_x)、氧化鋅銱(InZn_xO_y)、及其他類似氧化物材料的至少一種，端視實際的狀況或元件特性的需求而定，其中 x 及 y 代表原子百分比。

如上所述，該二極體薄膜 130 所傳導的電流在整個橫截面上是不均勻的，依此並參照圖 2 而歸類為：第一導電

區域 131，提供電流密度均勻的低電流傳導區，及第二導電區域 132/133/134 提供電流密度不均勻的高電流傳導區。該二極體薄膜 130 具有一第一表面 137 及一第二表面 139，當施加一電壓於該第一電極 120 及第二電極 140，則傳導於該第一表面 137 與該第二表面 139 之間的電流面密度，該第二導電區域所流過的直流電流密度大於該第一導電區域的 10 倍以上，同時亦展現出二極體的元件電氣特性。值得注意的是，該第二導電區域 132/133/134 可能包含複數個成份不同於原先的二氧化鈦或氧化物的電流通道，而造成傳導電流的密度不均勻。例如，該第一導電區域 131 的成份為原先形成該二極體薄膜 130 的二氧化鈦或氧化物(稱之為第一氧化物)，而該第二導電區域 132/133/134 所包含的電流通道的成份則為不同於該第一氧化物的氧化鈦或氧化物(稱之為第二氧化物)。該第二氧化物也可能是在該二極體薄膜 130 的製作或加工過程中，所造成該第一氧化物中的氧含量逸失，而形成與該第一氧化物具有相同的化學組成元素，但不同氧含量原子百分比的類似材質。此外，該二極體薄膜並不限於單層薄膜的結構，其亦可以是多層的氧化物薄膜，或是多加一層氧化物薄膜於該二極體薄膜 130 與該第二電極 120 之間。

圖 3 為該電流通道結構的剖面示意圖。如圖 3 所示，該電流通道的結構可能為基本上垂直於該第一或第二表面 137/139 的細長柱形通道，並具有不同的樣態，例如：電流通道 160 貫穿該二極體薄膜 120、電流通道 161/162/163 則未完全貫穿該二極體薄膜 120；但電流通道 160/161/162/163

內的氧化物成份可能不同於電流通道外的二極體薄膜 120 的成分。

以下的實施例說明本發明二極體元件的製造方法。請參照圖 4，為根據本發明第二實施例之製作方法的流程示意圖。請同時參照圖 1，本實施例之製作方法 200 包含下列步驟：步驟 210，提供一二極體結構包括：一二極體薄膜 130，其係由一第一氧化物所組成且具有一第一表面 137 及一第二表面 139；一第一電極 120 形成於該第一表面 137 上；及一第二電極 140 形成於該第二表面 139 上。步驟 220，藉由該第一與第二電極 120/140，施加一電氣應力(Stress)於該二極體薄膜 130，以形成複數個電流通道於該二極體薄膜 130 中。其中，該電流通道的成份包含一第二氧化物，且該第二氧化物不同於該第一氧化物；或該第一及第二氧化物具有相同的化學組成元素，但不同的氧含量原子百分比。有關該第一電極 120，該第二電極 140，該二極體薄膜 130，及該電流通道的相關技術特徵已於上文第一實施例的說明中描述，在此不再贅述。

對於步驟 220 的施加電氣應力，可選自直流定偏電壓(Constant DC Voltage Bias)、直流電壓掃描(DC Voltage Sweep)、直流定偏電流(Constant DC Current Bias)、直流電流掃描(DC Current Sweep)、及交流電壓脈衝(AC Voltage Pulse)等方式，皆可達成本實施例二極體元件的製作。舉一實際製作的實驗做為例子，本第二實施例採用直流定偏電壓的方式，施加 3V 的直流電壓於該第一及第二電極 120/140 約 5 秒；但上述電壓及施加時間的選用並不以此為

限，亦可以是介於 0.5V 至 50V 之間的直流電壓施加小於 10 秒的時間，端視該二極體薄膜 130 的材料及實際厚度而定。

請參照圖 5，為根據本發明第三實施例之製作方法的流程示意圖。請同時參照圖 1，本實施例之製作方法 300 包含下列步驟：步驟 310，提供一二極體薄膜 130，其係為一第一氧化物形成於一第一電極 120 上；步驟 320，施加一熱退火(Thermal annealing)製程於該二極體薄膜 130，以形成複數個電流通道於該二極體薄膜 130 中；及步驟 330，形成一第二電極 140 於該二極體薄膜 130 上；其中，該電流通道的成份包含一第二氧化物，且該第二氧化物不同於該第一氧化物；或該第一及第二氧化物具有相同的化學組成元素，但不同的氧含量原子百分比。對於步驟 320 的熱退火製程，可選自快速熱退火或多階段熱退火等習知的製程，皆可達成本實施例二極體元件的製作。選用的熱退火溫度以低於 800°C 為佳，並不以此為限，熱退火所需的溫度、階段、及施用時間視該二極體薄膜 130 的材料及實際厚度而定。有關該第一電極 120，該第二電極 140，該二極體薄膜 130，及該電流通道的相關技術特徵已於上文第一實施例的說明中描述，在此不再贅述。

該二極體薄膜 130 在經過電氣應力或熱退火製程的前後，其電流-電壓特性產生相當的差異，這可由圖 6 的電流-電壓曲線(I-V curve)實驗量測圖得知：該二極體薄膜在經過電氣應力或熱退火製程後的順向電流 610 及逆向電流 620 大於其未受該電氣應力或熱退火製程前的順向電流

630 及逆向電流 640，且該電流-電壓曲線具有二極體的元件電氣特性。

另請再次參照圖 2 及圖 3 並請注意，第二導電區域 132/133/134 及其內部的電流通道 161/162/163 的形成係由製作程序中的電氣應力或熱退火所造成，該第二導電區域 132/133/134 及其內部的電流通道 161/162/163 的形成並沒有特定且固定的數量、形狀、或位置，端視製作當時的實際情況而定，惟實質上皆能藉此實現二極體元件的電氣特性。另外，藉由導電式原子力顯微鏡(Conductive AFM)量測二極體薄膜的表面導電性，有助於探知該第二導電區域 132/133/134 及其內部的電流通道 161/162/163 的形成狀況；圖 7 為根據本發明第二實施例所製作的二極體元件樣本的表面導電性量測圖，其中電流密度較高(或色度較淺)的區域可視為是第二導電區域，且亦呈現不規則的分布樣態。

唯以上所述者，包含：特徵、結構、及其它類似的效果，僅為本發明之較佳實施例，當不能以之限制本發明的範圍。此外，上述各實施例所展示的特徵、結構、及其它類似的效果，亦可為該領域所屬的技藝人士在依本發明申請專利範圍進行均等變化及修飾，仍將不失本發明之要義所在，亦不脫離本發明之精神和範圍，故都應視為本發明的進一步實施狀況。

此外，上述各實施例所描述者只能算是實施範例，並不能因此限制本發明的範圍。例如，各實施例所使用的元件或單元，可為該領域所屬的技藝人士進行修改及實現，

201222829

仍將不失本發明之要義。

【圖式簡單說明】

圖 1 根據本發明第一實施例之二極體元件的結構示意圖。

圖 2 二極體薄膜橫截面上的導電區域示意圖。

圖 3 電流通道結構的剖面示意圖。

圖 4 根據本發明第二實施例之製作方法的流程示意圖。

圖 5 根據本發明第三實施例之製作方法的流程示意圖。

圖 6 本實施例二極體元件樣本的電流-電壓曲線實驗量測圖。

圖 7 本實施例二極體元件樣本的表面導電性量測圖。

【主要元件符號說明】

100 二極體元件

110 基板

120 第一電極

130 二極體薄膜

131 第一導電區域

132/133/134 第二導電區域

137 第一表面

139 第二表面

140 第二電極

160/161/162/163 電流通道

200 製作方法

210/220 步驟

300 製作方法

310/320/330 步驟

610 經過電氣應力或熱退火後二極體薄膜的順向電流曲線

620 經過電氣應力或熱退火後二極體薄膜的逆向電流曲線

630 未受電氣應力或熱退火前的二極體薄膜順向電流曲線

640 未受電氣應力或熱退火前的二極體薄膜逆向電流曲線

七、申請專利範圍：

1. 一種二極體元件，其包括：

一二極體薄膜，其具有一第一表面及一第二表面，且包括：

- 一第一導電區域，提供電流密度均勻的電流傳導，且該第一導電區域的成份包含一第一氧化物；及
- 一第二導電區域，其包含複數個電流通路，提供電流密度不均勻的電流傳導，且該電流通路的成份包含一第二氧化物；

其中，該第一氧化物不同於該第二氧化物；當一電流傳導於該第一表面與該第二表面之間時，該第二導電區域所流過的直流電流密度大於該第一導電區域的 10 倍以上；

一第一電極，其係形成於該第一表面上；及

一第二電極，其係形成於該第二表面上。

2. 如請求項 1 之二極體元件，其中該第一及第二氧化物具有相同的化學組成元素，但不同的氧含量原子百分比。

3. 如請求項 1 之二極體元件，更包括一氧化物薄膜，其係形成於該第二表面與該第二電極之間。

4. 如請求項 1 之二極體元件，其中該二極體薄膜的厚度介於 1 nm 至 1 μ m 之間。

5. 如請求項 1 之二極體元件，其中該第一及第二氧化物至少包含下列氧化物的其中一種：氧化鈦(TiO_x)、氧化鉭(TaO_x)、氧化物(VO_x)、氧化鈮(NbO_x)、氧化鎢(WO_x)、氧化鋅(ZnO_x)、氧化鎘(CdO_x)、氧化鈣(HfO_x)、氧化鋇

- (ZrO_x)、氧化鎳(NiO_x)、氧化銅(CuO_x)、氧化鋅錫($InZn_xO_y$)、及其類似物；其中 x 及 y 代表原子百分比。
6. 如請求項 1 之二極體元件，其中該第一及第二電極的成份至少包含下列導體材料的其中一種：鉑(Pt)、金(Au)、銀(Ag)、鉛(Pd)、鈦(Ru)、銱(Ir)、氧化鈦(RuO_x)、氧化銱(IrO_x)、釔(Y)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鈦(Ti)、鉭(Ta)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、鎢(W)、鉻(Cr)、氧化錫(ITO)、氧化鋅錫(IZO)、氧化鋁錫(ATO)、及氧化鋁鋅(AZO)。
 7. 一種二極體元件的製作方法，其包括：

提供一二極體結構，其包括：一二極體薄膜，其係由一第一氧化物所組成且具有一第一表面及一第二表面；一第一電極形成於該第一表面上；及一第二電極形成於該第二表面上；及

藉由該第一與第二電極，施加一電氣應力於該二極體薄膜，以形成複數個電流通道於該二極體薄膜中；

其中，該電流通道的成份包含一第二氧化物，且該第二氧化物不同於該第一氧化物。
 8. 如請求項 7 之製作方法，其中該第一及第二氧化物具有相同的化學組成元素，但不同的氧含量原子百分比。
 9. 如請求項 7 之製作方法，其中該施加電氣應力的方式選自直流定偏電壓、直流電壓掃描、直流定偏電流、直流電流掃描、及交流電壓脈衝。
 10. 如請求項 8 之製作方法，其中該直流定偏電壓係介於 0.5V 至 50V 之間，且施加的時間小於 10 秒。
 11. 如請求項 7 之製作方法，其中受該電氣應力的該二極體

薄膜的順向及逆向電流大於其未受該電氣應力前的順向及逆向電流。

12. 如請求項 7 之製作方法，其中該二極體薄膜厚度介於 1 nm 至 1 μ m 之間。
13. 如請求項 7 之製作方法，其中該第一及第二氧化物至少包含下列氧化物的其中一種：氧化鈦(TiO_x)、氧化鉭(TaO_x)、氧化物(VO_x)、氧化鈮(NbO_x)、氧化鎢(WO_x)、氧化鋅(ZnO_x)、氧化鎘(CdO_x)、氧化鈺(HfO_x)、氧化鋯(ZrO_x)、氧化鎳(NiO_x)、氧化銅(CuO_x)、氧化鋅銦(InZn_xO_y)、及其類似物；其中 x 及 y 代表原子百分比。
14. 如請求項 7 之製作方法，其中該第一及第二電極的成份至少包含下列導體材料的其中一種：鉑(Pt)、金(Au)、銀(Ag)、鉛(Pd)、鈦(Ru)、銱(Ir)、氧化鈦(RuO_x)、氧化銱(IrO_x)、鈮(Y)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鈦(Ti)、鉭(Ta)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈺(Hf)、鎢(W)、鉻(Cr)、氧化銦錫(ITO)、氧化銦鋅(IZO)、氧化鋁錫(ATO)、及氧化鋁鋅(AZO)。
15. 一種製作二極體元件的方法，其包括：
 - 提供一二極體薄膜，其係為一第一氧化物形成於一第一電極上；
 - 施加一熱退火製程於該二極體薄膜，以形成複數個電流通道於該二極體薄膜中；及
 - 形成一第二電極於該二極體薄膜上；
 其中，該電流通道的成份包含一第二氧化物，且該第二氧化物不同於該第一氧化物。
16. 如請求項 15 之製作方法，其中該第一及第二氧化物具

有相同的化學組成元素，但不同的氧含量原子百分比。

17. 如請求項 15 之製作方法，其中該熱退火製程的溫度低於 800°C 。

18. 如請求項 15 之製作方法，其中受該熱退火製程的該二極體薄膜的順向及逆向電流大於其未受該熱退火製程前的順向及逆向電流。

19. 如請求項 15 之製作方法，其中該二極體薄膜厚度介於 1 nm 至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 之間。

20. 如請求項 15 之製作方法，其中該第一及第二氧化物至少包含下列氧化物的其中一種：氧化鈦(TiO_x)、氧化鉭(TaO_x)、氧化物(VO_x)、氧化鈮(NbO_x)、氧化鎢(WO_x)、氧化鋅(ZnO_x)、氧化鎘(CdO_x)、氧化鈣(HfO_x)、氧化鋯(ZrO_x)、氧化鎳(NiO_x)、氧化銅(CuO_x)、氧化鋅銻(InZn_xO_y)、及其類似物；其中 x 及 y 代表原子百分比。

八、圖式：

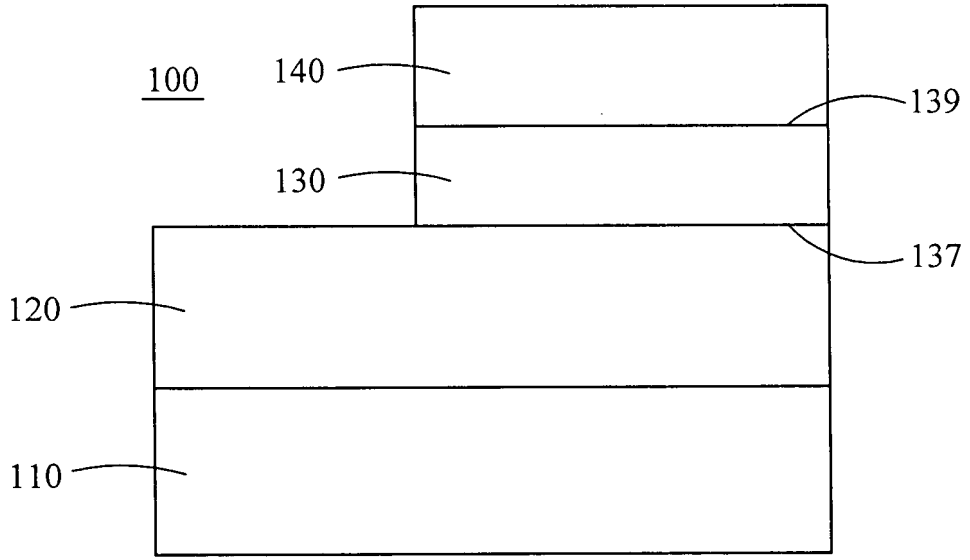


圖 一

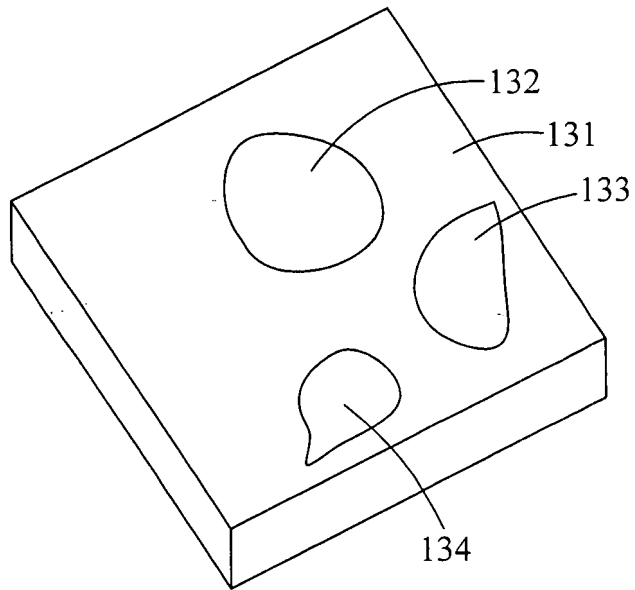


圖 二

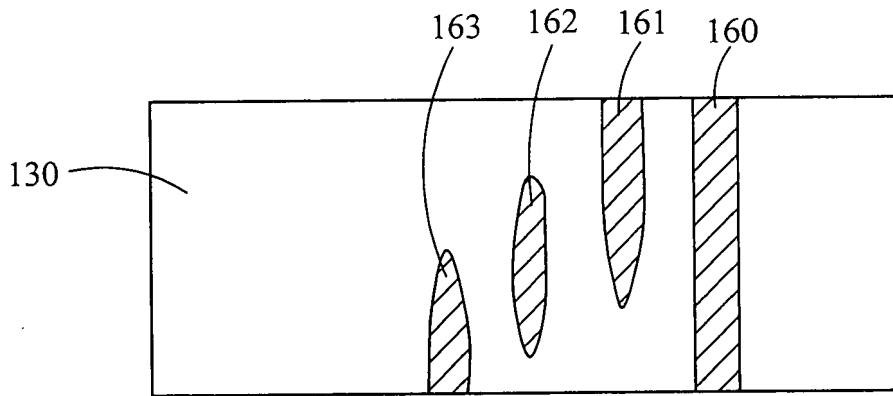


圖 三

200

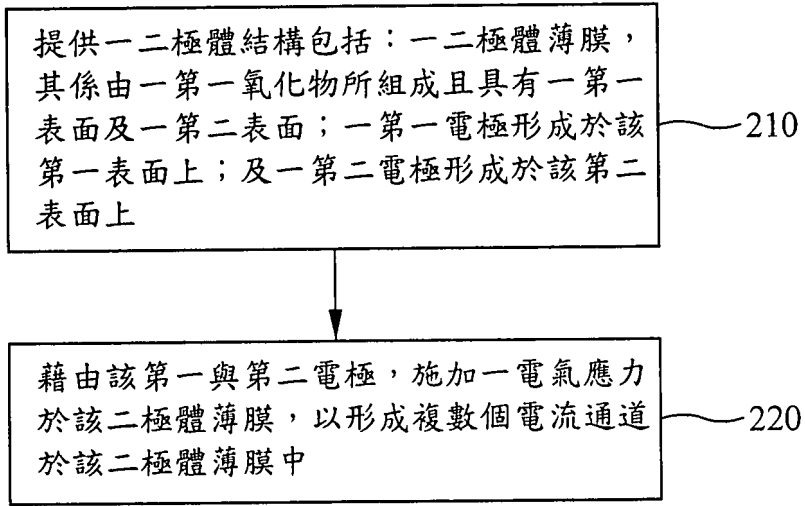


圖 四

300

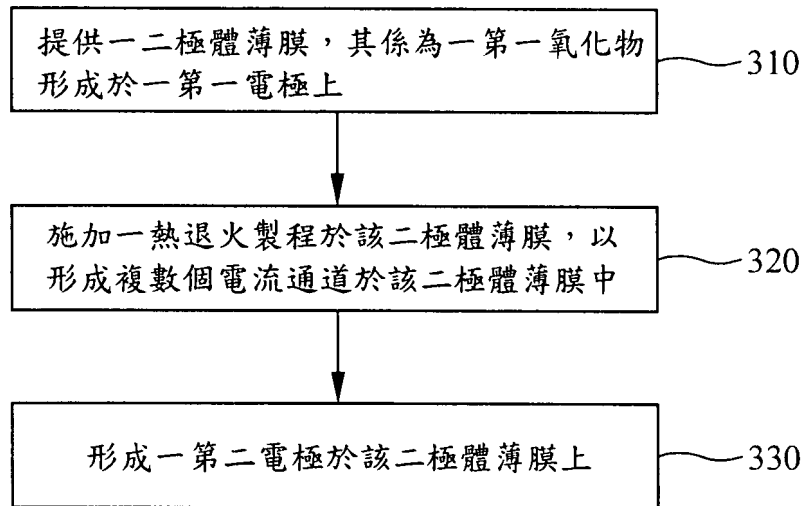
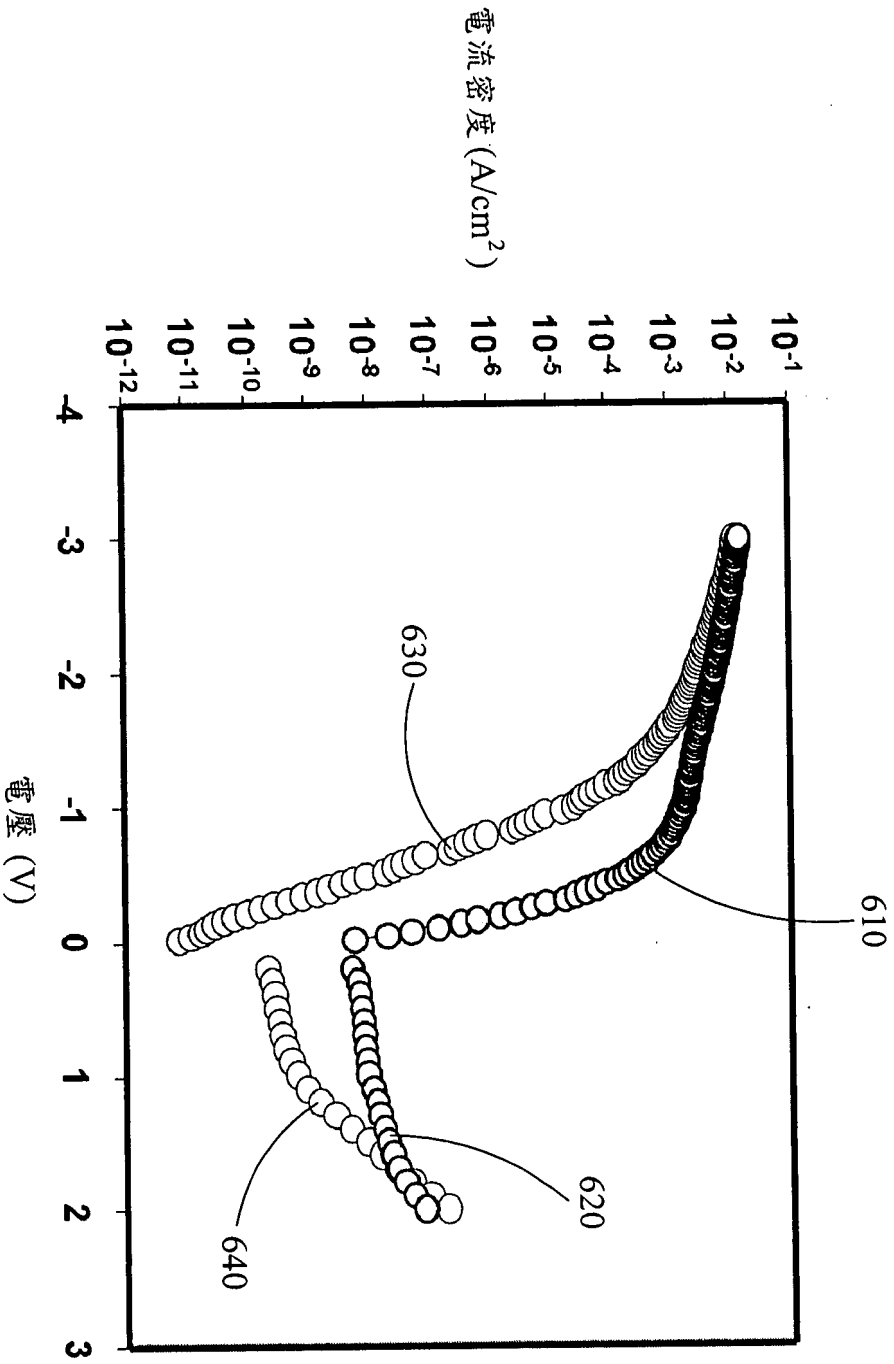
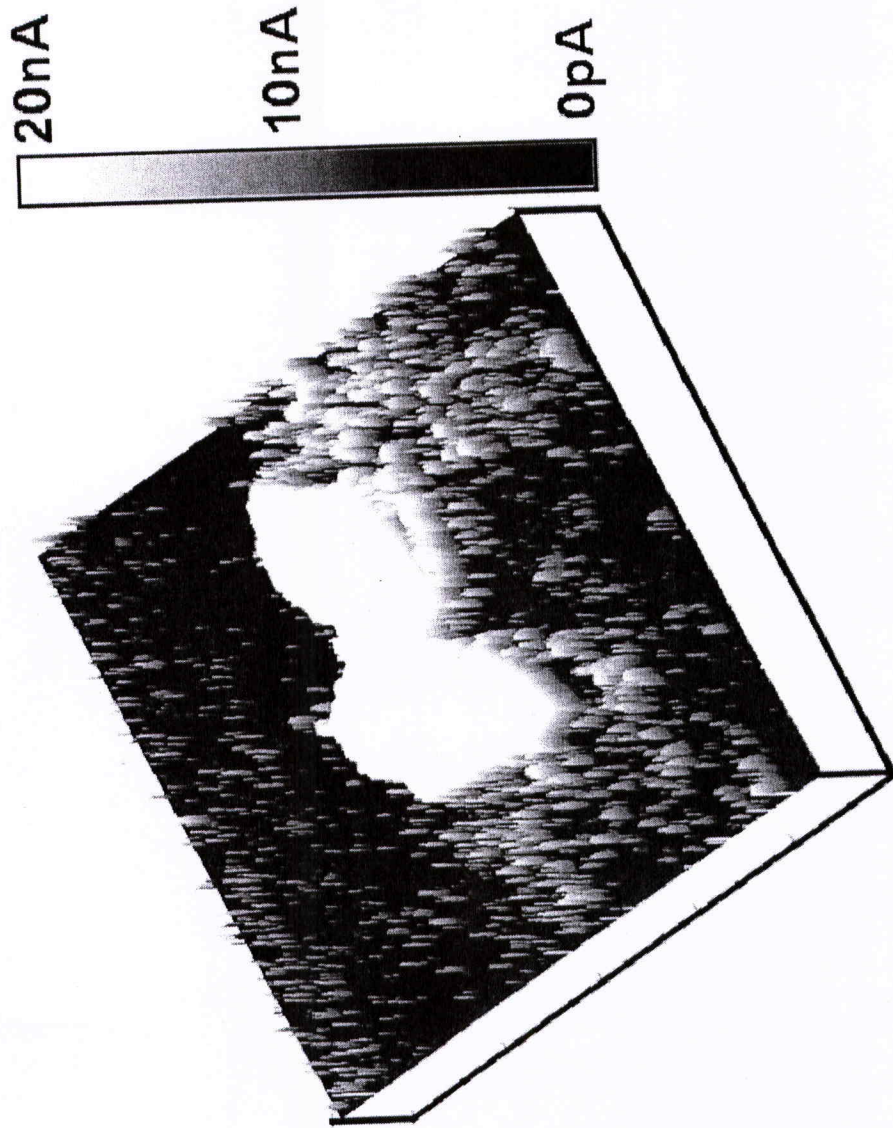


圖 五



電壓 (V)
圖 六



圖七