

Nd₂O₃電阻式薄膜記憶體最佳退火特性與最穩定電流電壓值之研究

李堅誌 鄭建民 楊汎緯
南臺科技大學 南臺科技大學 南臺科技大學
電子工程系研究生 電子工程系教授 電子工程系副教授
you6110179@hotmail.com ccm523@gmail.com fwyang@mail.stust.edu.tw

(NSC 101-2632-E-218-001-MY3)

摘要

利用RF射頻磁控濺鍍法在ITO/Glass基板上沉積Nd₂O₃薄膜。並且在Nd₂O₃薄膜上蒸鍍鋁做為電極，因此形成一個金屬/絕緣層/金屬(MIM)電阻式記憶體。從XRD和SEM結果得知，在450°C退火RRAM具有更好結晶性和均勻的顆粒。此外，從I-V量測結果得知，最佳的開關比為4，並且操作電流為0.02 A時，Nd₂O₃記憶體可以操作200次以上。

關鍵字: Nd₂O₃、電阻式記憶體、漏電流、退火。

Abstract

By the RF sputtering technique, Nd₂O₃ thin films were deposited on the ITO/Glass substrates. And the Aluminum top electrode then also was deposited on the thin film to form a Metal/Insulator/Metal Resistive Random Access Memory. From the XRD and SEM results, 450°C-annealing RRAM revealed better crystalline and uniform grains. Furthermore, from the I-V results, the optimum On/Off ratio was 4, and as the operating current was 0.02 A, the RRAM can operate more than 200 times.

Keywords: NdO, Resistive Random Access Memory, Leakage Current, Annealing.

I. 前言

這幾年電子產業發展不斷更新替換，記憶體在電子產品上是人們不可或缺的商品。目前需要讓記憶體的體積變得更小，耐久性提高、容量變大之外，個人認為可以再把它做成透明化，這樣就可以隱藏效果或者做的更小變成隨身攜帶裝飾

品。記憶體可分別揮發性(volatile)與非揮發性(non-volatile)記憶體。其中揮發性記憶體有動態隨機存取記憶體(Dynamic Random Access Memory)與靜態隨機存取記憶體(Static Random Access Memory)具有較快的讀與寫速度，但需要不斷的供電才能保持記憶，所以常拿來作為作業系統或者是其他在執行中程式的臨時資料做為存取。而具有非揮發性記憶體如快閃記憶體(Flash Memory)雖然速度不快，但儲存的資料不會因斷電而造成資料流失，往後會有更大發展空間。

新型態記憶體可分為：相變化式記憶體(Phase-change Random Access Memory, PCRAM)、鐵電式記憶體(Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM)、磁阻式記憶體(Magnetoresistive Random Access Memory, MRAM)與電阻式記憶體(Resistive Random Access Memory, RRAM)，則相變化式記憶體操作電流過高，鐵電式記憶體寫入電壓高而且時間太長，磁阻式記憶體高成本、消耗功率高，其中電阻式記憶雖然普遍耐久性不高，但在本實驗上將積極改善其問題。電阻式記憶有結構簡單、寫入電壓與寫入能量低、消耗功率低，讀/寫速度快(約10¹~10³ ns)，高操作週期(>10¹³)及非揮發性等優點，因此這幾年來電阻式記憶體受到產業界的重視，將有可能成為這記憶體當中的主要硬體[1]。

II. 實驗步驟

本實驗使用射頻磁控濺鍍系統來沉積Nd₂O₃薄膜，濺鍍的靶材是Nd₂O₃粉末，將粉末以壓模機壓製出三吋Nd₂O₃粉靶，壓製壓力控制在750 Pa。基板則是採用ITO/Glass基板，而ITO/Glass基板潔淨度與薄膜品質是之清潔方面則使用丙酮、異丙醇和超音波震洗器，以確保ITO/Glass基板潔淨度，因為清潔度與成品品質是有很大的關係。接

著以氮氣將基板吹乾，放入80 °C烤盤烘烤10~15分鐘去除基板上的水氣。再以射頻磁控濺鍍系統沉積Nd₂O₃薄膜，濺鍍好的薄膜再經過退火使它再結晶。最後用真空熱蒸鍍的方式蒸鍍鋁(Al)做為上電極，最後如圖1.所示形成Al/Nd₂O₃/ITO/Glass (MIM)之結構。而電性量測則使用HP4156C半導體參數分析儀來量測Nd₂O₃薄膜的電流對電壓(I-V)特性。物性方面則使用X光繞射(XRD)與掃描式電子顯微鏡(SEM)來分析Nd₂O₃薄膜結晶性、晶相強度、表面粗糙與均勻度等等。

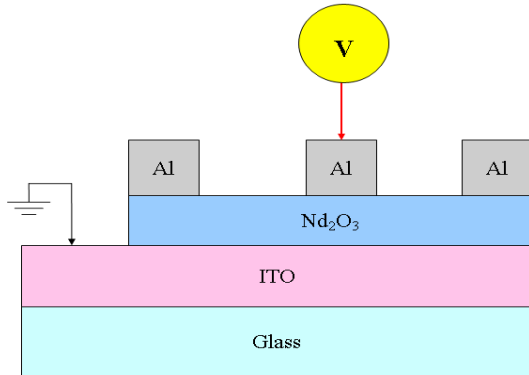


圖1. Al/Nd₂O₃/ITO/Glass (MIM)結構圖

III. 結果與討論

圖2.為Nd₂O₃薄膜之電壓與電流曲線圖，一般可分為單極性與雙極性二種[2]，而本文採用雙極性量測。由於本實驗在之前已發表過在退火溫度400 °C時並未達到Nd₂O₃薄膜之最佳特性，也因此本文將提高其退火溫度以改善其特性。於500 °C退火時因為溫度太高會造成ITO與Nd₂O₃溶解在一起，而使高阻態跟低阻態無法分辨。由於適當的退火有益幫助薄膜提高延展性以及韌性可以提升Al/Nd₂O₃/ITO的記憶空間跟耐久度，圖2(a)為退火溫度450°C電流設定0.1安培的Al/Nd₂O₃/ITO薄膜，操作電壓範圍SET約2.2 V、RESET約1 V。圖2(b)為退火溫度450°C電流設定0.02安培的Al/Nd₂O₃/ITO薄膜。由於電流大小會影響薄膜的電阻絲傳導，所以必須找出在不破壞元件下並且可驅動記憶體的最佳電流值，本實驗的最佳電流值約為0.02安培，並且可達到10²以上的操作。操作電壓範圍SET約2.2 V、RESET約1 V，本實驗也會在SEM與XRD再次提出溫度變化的差異。

圖3.為掃描式電子顯微鏡(SEM)微結構。在退火溫度400 °C與450 °C可以看到表面結構非常完整，但是在退火到500°C的時候由於溫度太高導致ITO與Nd₂O₃些許溶解在一起。退火溫度到550 °C

時由上面500°C實驗得知可以看到在SEM這邊ITO與Nd₂O₃已經溶解在一起而導致電性方面的電壓與電流無法量測。所以可以看到顆粒大小有些微的不同其實是沒有太大的差別。

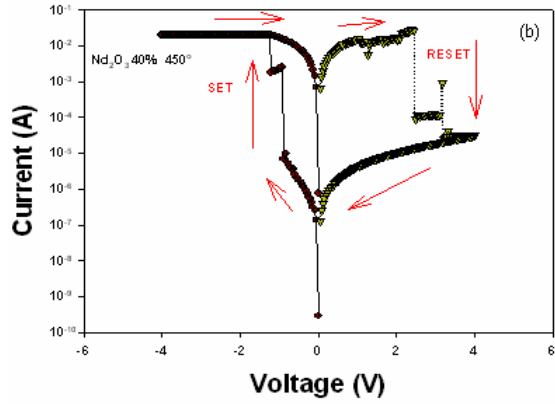
圖4.為高阻態與低阻態多次操作量測圖。在圖4中我們可以看到在連續操作下高阻態(High)與低阻態(Low)切換非常穩定，不過切換數十次以上由於電流太大導致電阻絲變大，造成不能分辨高阻態與低阻態。圖5將會解說其原理。

圖5.為電流10~40 mA之Ln(I)-Ln(V)圖。圖中可看出較大的電流可以提高On/Off ratio的最大值，不過相較之下在過大的電流會導致原件損壞，可看到在40 mA的範圍On/Off ratio會明顯提高，當達到100 mA則會大幅提高On/Off ratio不過將會影響元件的耐久性，以及電流過大使得無法分辨On/Off ratio。影響方面將會在圖6解說。

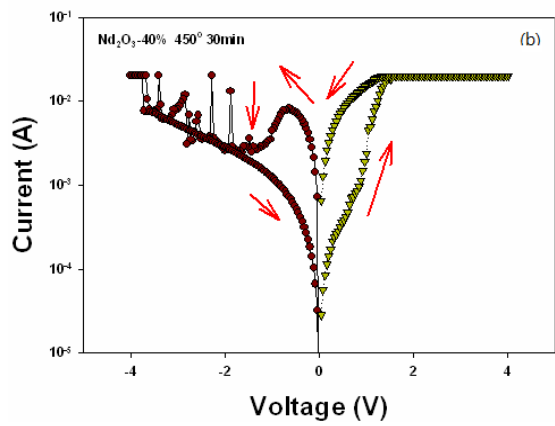
圖6.為電流20 mA連續On/Off ratio曲線圖。本實驗在電流50 mA以上操作次數將達不到25次以上，而到40 mA操作次數可達到40次以上，所以繼續往更低電流操作以觀察，電流限制在20 mA量測200次以上並未出現元件燒毀或者電阻絲過大導致高阻態與低阻態分辨不出來之現象，電流限制在0.01 mA時由於On/Off ratio略小，不容易分辨，所以本實驗最佳電流參數為20 mA。

圖7.為退火溫度450 °C之XRD晶向圖。在圖中我們可以看到在溫度400 °C到550 °C下並不會對Nd₂O₃晶向(101)和(103)產生明顯的改變，晶向角度大約在31、52度左右[2, 3]。

圖8.為電壓與電流曲線Ln(I)-Ln(V)圖。圖8(a)為退火溫度450 °C電流0.1安培圖，SET的線性曲度在高阻態斜率為1.164、低阻態斜率為0.973，符合歐姆傳導，在RESET高阻態斜率為1.081，低阻態為0.979符合歐姆傳導。圖8(b)為退火溫度450°C圖電流0.02安培圖。SET在高阻態斜率1.047與2.105低阻態斜率為0.987，符合歐姆傳導與空間電荷，RESET高阻態斜率1.139、低阻態斜率為0.941都符合歐姆傳導[4, 5, 6, 8, 9]。

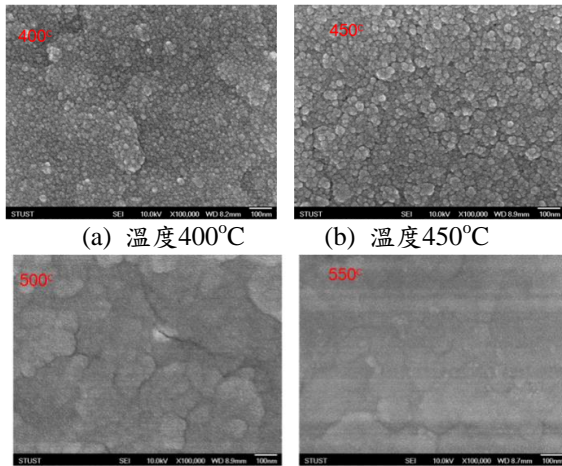


(a) 電流0.1安培



(b) 電流0.02安培

圖2. 退火溫度450°C之Al/Nd₂O₃/ITO/Glass電壓與電流曲線圖。



(c) 溫度500°C (d) 溫度550°C

圖3. SEM微結構(放大率10萬倍圖)。

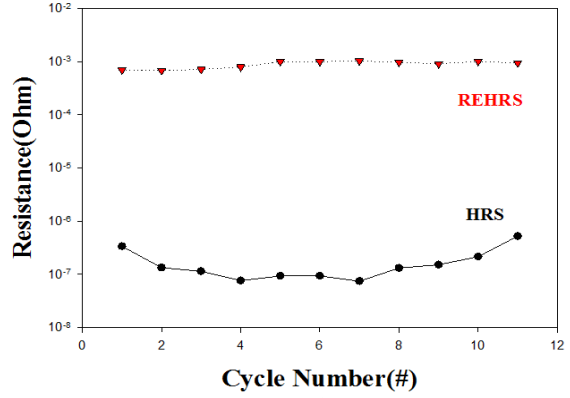


圖4. 高阻態與低阻態多次操作量測圖。

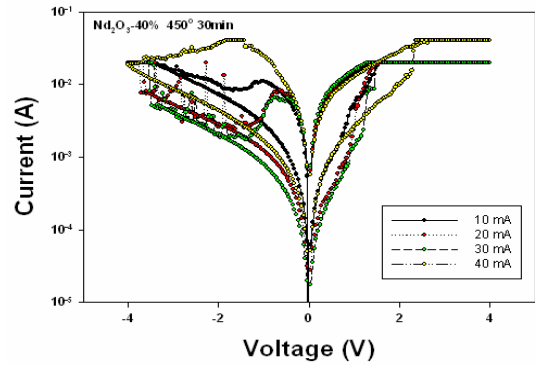


圖5. 電流10mA~40mA之Ln(I)-Ln(V)圖。

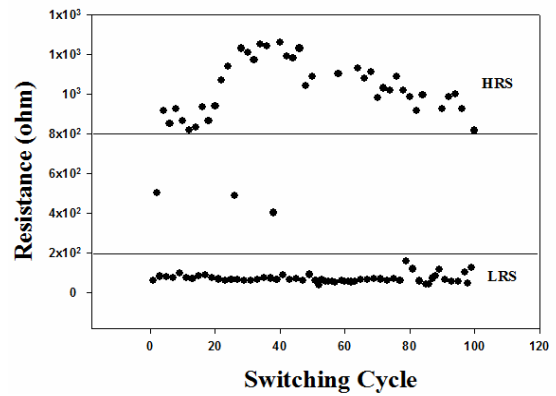


圖6. 電流20 mA連續On/Off ratio曲線圖。

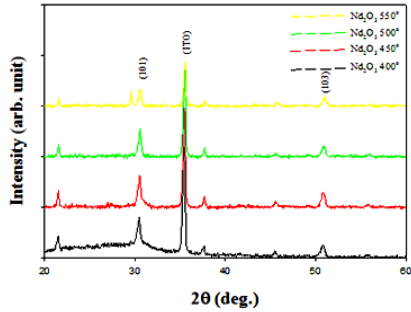


圖7. 退火溫度400°C、450°C、500°C、550°C之XRD圖。

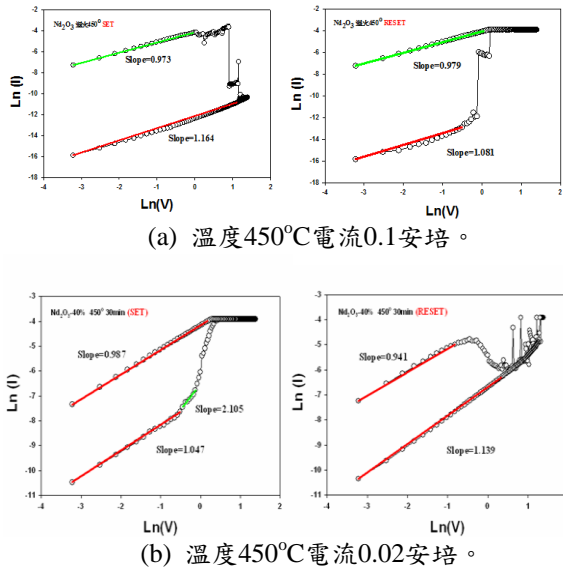


圖8. $\ln(I)$ - $\ln(V)$ 電壓與電流曲線圖。

IV. 結論

本實驗利用射頻磁控濺鍍法在ITO/Glass基板上沉積 Nd_2O_3 薄膜，利用不同退火溫度變化來進行電特性分析與SEM和XRD物性分析。電性分析方面，在450°C時 Nd_2O_3 薄膜呈現出最佳穩定電特性。而由SEM我們可以看到400°C與450°C是具有較為完整的結晶性，而當退火溫度達到500°C時將會導致ITO與 Nd_2O_3 溶在一起所以最適當的退火溫度在450°C左右。退火溫度450°C且量測電流為0.02 mA時可以進行多次的高低阻態量測(200次以上)且薄膜呈現出之最佳On/Off ratio約為4，操作電壓範圍RESET約1 V且SET約2.2 V， $\ln(I)$ - $\ln(V)$ 機制則符合歐姆傳導機制與空間電荷限制電流(SCLC)。最後，Al/ Nd_2O_3 /ITO電阻式記憶體MIM結構在經過適當的退火後可以有效提高耐久度以及電特性。

致謝

感謝國科會(科技部)計畫編號(NSC 101-2632-E-218-001-MY3)協助相關實驗經費，使的本研究更加順利進行。

參考文獻

- [1] Chun Chieh Lin, Chih Yang Lin, Meng Han Lin, Chen Hsi Lin, "Voltage-polarity-independent and high-speed resistive switching properties of v-doped SrZrO_3 thin films", Transactions on electron devices, vol. 54, no. 12, pp. 3146-3149, (2007).
- [2] Ren Jian-Hua, Zhao Tong-Gang, Liu Jian-Hua, Kong Juan, He Jia-Xin, and Guo Lin, "Synthesis and photoluminescence properties of Nd_2O_3 nanoparticles modified by sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate", Chin. Phys. Soc., vol. 17, no. 12, pp. 4669-4671, (2008).
- [3] Fareed Majeed Mohammad, Abdulhadi Mirdan Ghaleb, Sahariya Jagrati, Babu Lal Ahuja, Kailash Chandra Bhamu "Investigation of electronic structure of Nd_2O_3 : experiment and theory", Natural Science, vol. 4, no. 10, pp. 797-802, (2012).
- [4] Chia-Jen Li, Shyankay Jou, and Wei-Ling Chen, "Effect of pt and al electrodes on resistive switching properties of sputter-deposited cu-doped SiO_2 Film", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 50, pp. 01BG08-1- 01BG08-4, (2011).
- [5] Chih-Yi Liu, Jing-Ming Hsu, "Dispersion improvement of unipolar resistive switching $\text{Ni/Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ device by bipolar operation method", Microelectron. Eng., vol. 87, pp. 2504- 2507, (2010).
- [6] Chang Hwa Jung, Seong Ihl Woo, Yun Seok Kim, Kwang Soo No, "Reproducible resistance switching for BaTiO_3 thin films fabricated by RF-magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol. 519, pp. 3291-3294, (2010).
- [7] Chih Yi Liu, Tseung Yuen Tseng, "Resistance switching properties of sol-gel derived SrZrO_3 based memory thin films", Iop Publishing., vol. 40, pp. 2157-2161, (2007).
- [8] 鄭建民, 陳開煌, "二氧化鈦電阻式記憶體之特性", 南台學報第36卷第1期2011年4月, pp. 25-34.
- [9] 鄭建民, 蘇峯毅, 陳開煌, " V_2O_5 薄膜電阻式記憶體之研究", 會議論文, 2011年台灣真空學會。