

東海大學物理學系
碩士論文

氧化鎳薄膜之電阻切換特性研究

Properties of resistance switching in NiO thin films

指導教授：簡世森 博士

研究生：吳易達

中華民國 九十九年 七 月

誌謝

首先要感謝我的指導教授簡世森老師在研究所生涯中對我悉心指導與建議，其嚴謹、踏實的行事作風與啟發思考的教授方法，使我獲益匪淺，這兩年來我除了學習到如何去思考問題的邏輯，分析所得到的實驗數據外，也發現許多待人處事應有之態度。且還讓我們在有限的讀書生涯內，參加了許多物理研討會，拓展了我的知識領域與視野；還有得誠摯感謝口試委員張老師以及吳老師，給了我許多有關我研究項目的寶貴意見，還有教導我身為物理系所學生應有的求知慾，凡是打破砂鍋問到底，當然思考方面也學到了不少。

還要感謝實驗室最偉大的博班學長志遠，已畢業的學長冠龍、江董、學妹若華，同學Allen、俊榮及碩一學弟們的幫忙，以及感謝本實驗室的所有成員在實驗室裡研究及生活上的鼓勵與陪伴。大學朋友們的支持，小黑、熊、奇麥以及剛當上爸爸的烏鴉在HOMEWORK上的指導，還有隔壁實驗室的球友，伴我度過難關。

當然最後得感謝父母及家人在研究所學習期間所給予的支持與鼓勵，使我能夠順利完成學業與論文。僅以本文獻給在這段成長歷程中陪伴我與支持我的親朋好友，願他們共同分享這份喜悅。

摘要

近來，許多學者紛紛尋找另一種可以擁有恆久記憶且成本低、效率高等功能性更強的電子記憶體，於是非揮發性記憶體(Non-Volatile Memory)便成為現代人們需求量日趨漸高的電子產品，其最主要的特性是當工作電流關閉後，儲存在記憶體中的資料並不會跟著消失，非揮發性記憶體包含很多種類，其中有使用二元過渡金屬氧化物製程的電阻式記憶體，此種利用外加脈衝電壓來改變電阻值的方式，理論上是可以維持非揮發的特性並作非破壞性的讀取。

本研究利用反應式磁控濺鍍(Reactive magnetron sputtering)，於特定條件下，沉積出NiO薄膜(95 nm)並退火，XRD分析可看出此薄膜為多晶的fcc結構。在巨觀與微觀下從測得的I-V曲線皆可以觀察出有穩定的電阻轉換(Switching)效應。

在巨觀下的電阻切換穩定且能重複多次後，利用ESCA作表面分析，了解薄膜表面在電阻切換後，我們發現其化學鍵結發生了改變，從未切換過的阻態(As-deposited)切換成低電阻態(LRS)時[Forming]，NiO會轉變成Ni和Ni₂O₃；而當低電阻態再切換至高電阻態(HRS)時[Reset]，Ni和Ni₂O₃會轉變成NiO。

而微觀下的CAFM分析證明電阻確實有切換後，再以EFM配合ESCA分析的結果來比較功函數大小和化學鍵結的改變。在前人文獻

中提到在這Forming過程後會有燈絲的形成，其燈絲是為金屬通道，因此我們認為Ni金屬增加之原因是燈絲的生成，故形成LRS，而且NiO變成Ni₂O₃，使得功函數變大；而當Reset過後，因燈絲的破裂造成Ni金屬減少，故會形成HRS，且Ni₂O₃轉變成NiO，使得功函數變小。由EFM表面功函數差分析與ESCA表面分析比對後我們的推測也跟結果一致。



Abstract

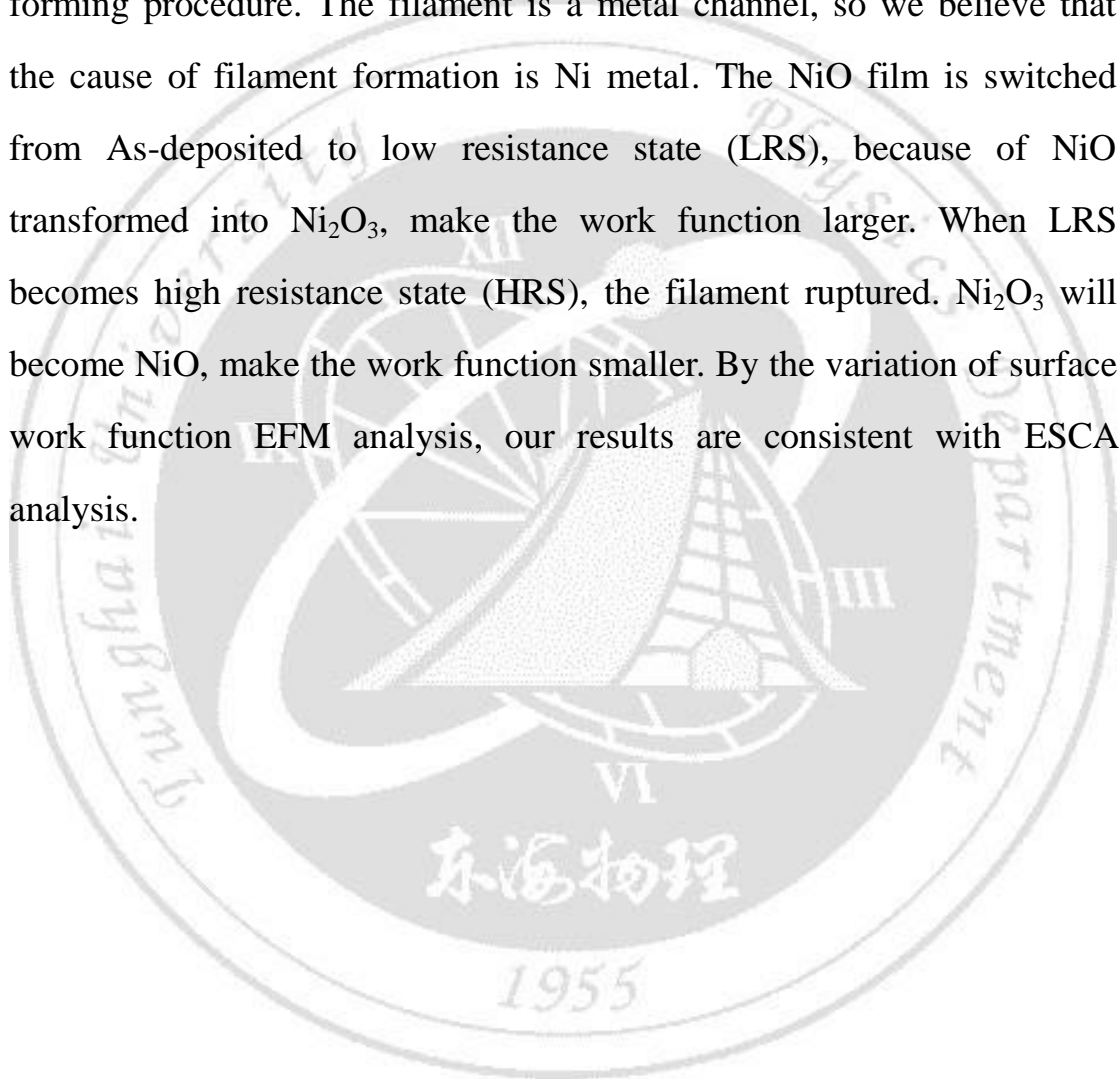
Recently, many scholars are looking for another long-lasting, low-cost, high efficiency and greater functionality of electronic memory. So the non-volatile memory (NVM) has become an increasing demand of electronic products for modern people. Its main characteristic is the data in memory will not fade and disappear when the power is off. Various types of non-volatile memory exist. Including the use of binary transition metal oxide resistive process of memory, such use of applied pulse voltage to alter the resistance means,. In theory, it can maintain the characteristics of non-volatile and do for non-destructive read. It has not to know what the most important reason for resistance switching yet. So we analyze the surface of film by ESCA at which the resistance was switched. The resistance has switched can be proved by CAFM. And research why the change of chemical bonding by EFM with ESCA analysis.

We use reactive magnetron sputtering to deposited NiO thin film (95 nm) and annealing it in certain conditions. XRD analysis could be seen in this film is polycrystalline with fcc structure. In the macro and micro, we could observe the stable resistive switching effect from the I-V measurement.

We can switching stably and repeatedly. After the film switching, we found the chemical bonding changed by ESCA for surface analysis. When non-switching resistance state(As-deposited) switch to low-resistance state (LRS) [Forming], NiO will become Ni and Ni₂O₃; and when the low resistance state switch to high resistance state (HRS)

[Reset], Ni and Ni_2O_3 will become NiO.

The microscopic analysis showed that resistance have switched by CAFM, and then use the results of EFM with ESCA analysis to compare the work function of the size and chemical bonding changes. It was mentioned that the filaments are formed in the previous studies on the forming procedure. The filament is a metal channel, so we believe that the cause of filament formation is Ni metal. The NiO film is switched from As-deposited to low resistance state (LRS), because of NiO transformed into Ni_2O_3 , make the work function larger. When LRS becomes high resistance state (HRS), the filament ruptured. Ni_2O_3 will become NiO, make the work function smaller. By the variation of surface work function EFM analysis, our results are consistent with ESCA analysis.

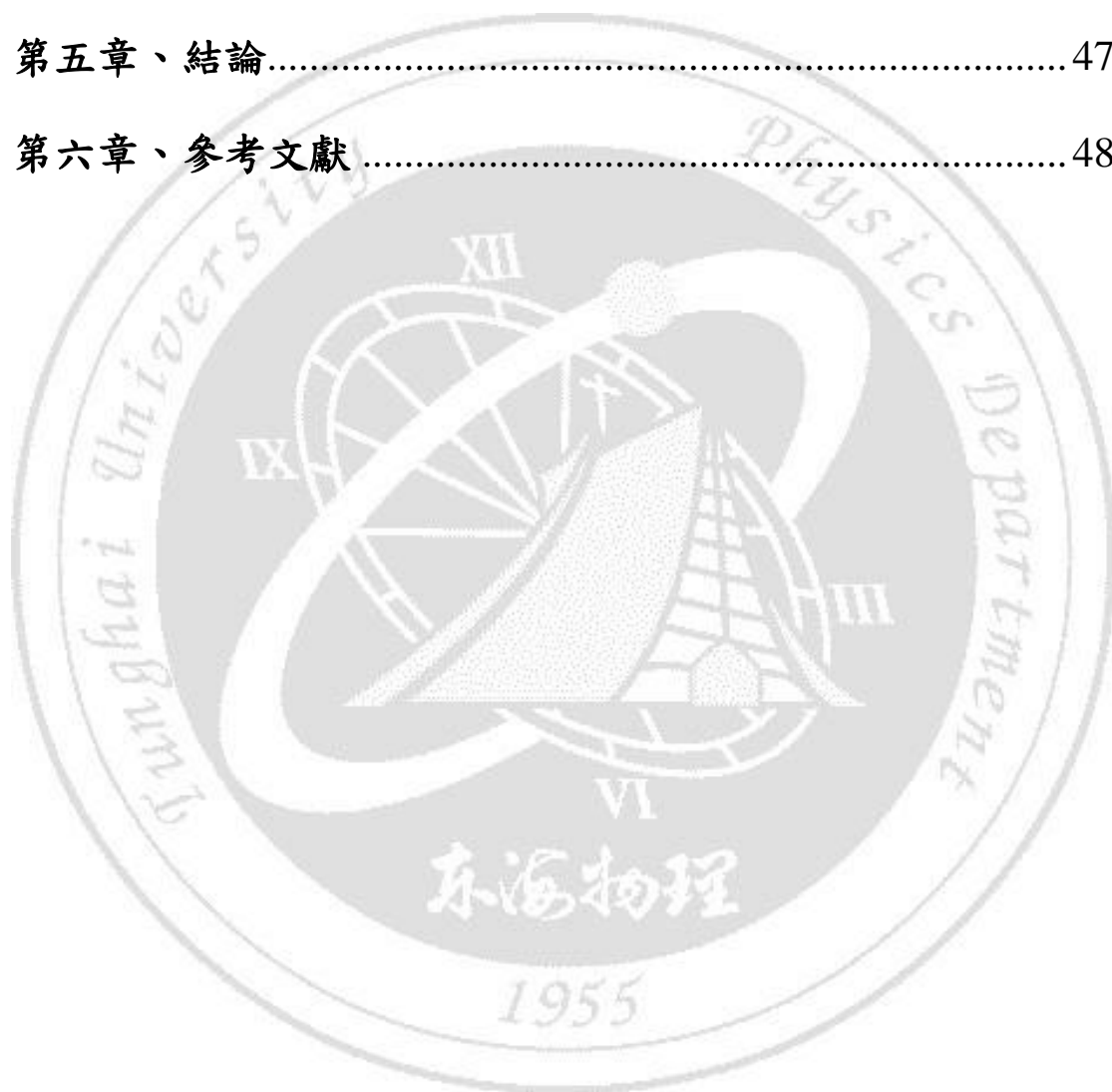


目錄

誌謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iv
目錄.....	vi
表目錄.....	ix
圖目錄.....	x
第一章、緒論.....	1
1-1 非揮發性記憶體 (Non-Volatile Memory, NVM)	1
1-2 電阻切換效應和電阻式記憶體 (Resistive RAM, RRAM)	2
1-3 二元過渡金屬氧化物 (Transition Metal Oxide, TMO) 電阻式記憶體	3
1-4 NiO 薄膜	7
1-5 文獻回顧	8
1-6 研究目的	9
第二章、實驗儀器原理與簡介	10
2-1 濺鍍 (sputtering) 原理	10
(i) 電漿原理	11

(ii) 磁控濺鍍原理	12
(iii) 反應式濺鍍原理	12
2-2 XRD 原理與儀器介紹	13
2-3 XPS 原理與儀器介紹.....	16
2-4 AFM、CAFМ 與 EFM 原理.....	18
AFM 原理.....	19
EFM 原理	20
CAFМ 原理	24
第三章、實驗方法	25
3-1 NiO 薄膜的製程	25
3-2 濺鍍下電極薄膜	26
3-3 NiO 薄膜之濺鍍與參數之關係	27
3-4 Pt 上電極之濺鍍.....	28
3-5 電性量測	29
Pt 上電極之巨觀量測.....	29
NiO 薄膜之微觀電性量測	30
第四章、實驗結果與討論	32
4-1 NiO 薄膜的 X 光繞射分析	32
4-2 EDS 分析.....	33

4-3 NiO 薄膜的電阻切換(巨觀&微觀).....	33
4-4 NiO 薄膜 XPS 分析.....	37
4-5 以 CAFM 量測 NiO 薄膜表面之電性分析	44
4-6 以 EFM 量測 NiO 薄膜表面電性分析.....	45
第五章、結論.....	47
第六章、參考文獻	48



表目錄

表 3-1 Pt 下電極濺鍍之參數.....	27
表 3-2 NiO 薄膜濺鍍之參數.....	28
表 3-3 Pt 上電極濺鍍之參數.....	29



圖目錄

圖 1-1	典型 TMO 電阻切換 I-V 圖	5
圖 1-2	雙穩態 (Bi-stable) 的電阻轉換 I-V 圖	5
圖 1-3	常見 TMO 材料的(a)Set 和 Reset 電流分佈圖 和 ...	6
	(b) Forming 電壓與不同 TMO 厚度關係圖	6
圖 1-4	(a)初鍍後電阻率及 Forming 電壓與 Ni 的氧化程度 關係圖 (b)Set 和 Reset 電流對 Ni 氧化程度的關係圖	6
圖 1-5	面心體立方晶體(fcc)結構	7
圖 1-6	NiO 排列圖示 (a) Ni 原子空缺產生 Ni ³⁺ (b) O 原子 格隙位置插入造成 Ni ³⁺ 增加	8
圖 1-7	NiO 薄膜電流與溫度之高低電阻態分布圖	8
圖 2-1	高真空磁控式濺鍍系統	11
圖 2-2	反應式濺鍍示意圖	13
圖 2-3	布拉格繞射理論 $2d\sin\theta = n\lambda$	14
圖 2-4	X' Pert PRO MRD 多功能繞射儀	15
圖 2-5	ESCA 原理示意圖	17
圖 2-6	ULVAC-PHI, PHI 5000 VersaProbe /Scanning ESCA Microprobe.....	18
圖 2-7	AFM 探針結構圖	20

圖 2-8	探針與表面間的電性作用示意圖	21
圖 2-9	以鎖相放大器獲得電交互作用力訊號	22
圖 2-10	動態 EFM 量測表面電位示意圖 ($E_{\text{signal}} =$ 振幅訊號 A_1)	23
圖 2-11	CAFM 量測原理示意圖	24
圖 3-1	實驗流程簡圖	25
圖 3-2	Pt/NiO/Pt 及 NiO/Pt 元件結構橫切面示意圖	26
圖 3-3	Shadow mask I(unit=mm) &	
圖 3-4	Pt 下電極濺鍍完成圖	27
圖 3-5	NiO 薄膜濺鍍完成圖	28
圖 3-6	Shadow mask II &	
圖 3-7	Pt 上電極濺鍍完成圖	29
圖 3-8	電性量測架構圖	30
圖 3-9	電阻切換量測結構圖	31
圖 3-10	CAFM 電性量測結構圖	31
圖 4-1	NiO 薄膜 XRD 繞射圖	32
圖 4-2	NiO 薄膜 EDS 分析圖	33
圖 4-3a	A1 NiO 薄膜正偏壓之電阻切換 I-V 圖	34
圖 4-3b	A2 NiO 薄膜正偏壓之電阻切換 I-V 圖	35

圖 4-3c	A3 NiO 薄膜正偏壓之電阻切換 I-V 圖	35
圖 4-4	A3 NiO 薄膜負偏壓之電阻切換 I-V 圖	35
圖 4-5	A3 NiO 薄膜正偏壓之微觀電阻切換 I-V 圖	36
圖 4-6	A3 NiO 薄膜負偏壓之微觀電阻切換 I-V 圖	36
圖 4-7	A3 NiO 薄膜電阻切換重複性圖	36
圖 4-8	A3 NiO 薄膜微觀電阻切換重複性圖	37
圖 4-9	用 W 針作電阻切換以便測 ESCA 之準備	39
圖 4-10a	NiO 薄膜之 Ni 2p _{3/2} 未切換前的 XPS 分析(正)..	40
圖 4-10b	NiO 薄膜之 Ni 2p _{3/2} 低電阻態的 XPS 分析(正)..	40
圖 4-10c	NiO 薄膜之 Ni 2p _{3/2} 高電阻態的 XPS 分析(正)..	40
圖 4-11a	NiO 薄膜之 O 1s 未切換前的 XPS 分析(正).....	41
圖 4-11b	NiO 薄膜之 O 1s 低電阻態的 XPS 分析(正)	41
圖 4-11c	NiO 薄膜之 O 1s 高電阻態的 XPS 分析(正).....	41
圖 4-12a	NiO 薄膜之 Ni 2p _{3/2} 未切換前的 XPS 分析(負)..	42
圖 4-12b	NiO 薄膜之 Ni 2p _{3/2} 低電阻態的 XPS 分析(負)..	42
圖 4-12c	NiO 薄膜之 Ni 2p _{3/2} 高電阻態的 XPS 分析(負)..	42
圖 4-13a	NiO 薄膜之 O 1s 未切換前的 XPS 分析(負)	43
圖 4-13b	NiO 薄膜之 O 1s 低電阻態的 XPS 分析(負)	43
圖 4-13c	NiO 薄膜之 O 1s 高電阻態的 XPS 分析(負)	43

圖 4-14 NiO 薄膜切換至 (a) LRS 和 (b) HRS CAFM 圖 44

圖 4-15 NiO 薄膜切換至 broken state 之 CAFM 圖44

圖 4-16 NiO 薄膜切換至 broken state 之
電阻切換重複性圖45

圖 4-17 NiO 薄膜分別使用正負偏壓切換至 LRS 和 HRS 46

圖 4-18 NiO 薄膜切換至 LRS 和 HRS 之
(a) EFM 圖 & (b) 功函數差圖46



第一章、緒論

1-1 非揮發性記憶體 (Non-Volatile Memory, NVM)

電子記憶體主要分為兩大類，一是強調高容量及高速存讀取的揮發性記憶體 (Volatile Memory)，但是此類記憶體具揮發性質，當不再提供工作電流時，此時輸入的記憶資料就會消失。另外一種電子記憶體則是可擁有永久記憶功能的非揮發性記憶體，其最主要的特色就是當外加電流關閉後，儲存在記憶體中的資訊內容並不會因此消失，可以像硬碟一般，當成資料儲存的裝置元件。由於傳統揮發性記憶體的製程逐漸面臨尺寸上的極限，業界許多研究機構早已開始研發新一代記憶體，而最受矚目的新一代記憶體便是非揮發性記憶體，相關的研究不停地增加。近年來，攜帶式的個人電器設備越見普及化，例如：數位相機、MP3隨身聽、Notebook與現代人不可或缺的手機等等，這些日常生活中常使用的電子產品已被人們大量的使用，進而使低耗能且能長時間記憶的需求日漸增高，因此非揮發性記憶體的需求量則會大大地提升。

理想的非揮發性記憶體應具備低功率、操作速度快、非破壞性讀取、記憶時間久、結構簡單化以及耐久性高等條件，因此非揮發性記憶體的開發更變得萬眾矚目。非揮發性記憶體的型式包括磁阻式記憶體(MRAM)、相變化記憶體(PCM)、鐵電記憶體(FeRAM)以及電阻式記憶體(RRAM)等。其中使用二元過渡金屬氧化物製程的電阻式記憶體，由於結構簡單且與當前的CMOS製程相似，故成為較熱門的研究項目。我們現下已知可用來組成電阻式記憶體的二元過渡金屬氧化物材料有：CoO、CuO、

NiO、TiO₂、HfO₂、CrO...等等。電阻式隨機存取記憶體更有著低耗能、讀寫速度快、高耐久性、高密度以及操作電壓低等優點。目前對於電阻式記憶體的研究還有著許多仍須克服的問題，許多研究人員紛紛投入研究二元過渡金屬氧化物組成的電阻式隨機存取記憶體，期望能在原理和應用上有重大的突破。此外，對於電阻切換的工作機制尚未有明確的定論，實驗上還缺乏有力的證據能加以證實。

1-2 電阻切換效應和電阻式記憶體 (Resistive RAM, RRAM)

所謂的電阻式切換效應 (resistive-switching effect) 是指當利用外加脈衝電壓，使其材料之電阻值會立即切換至低電阻態(low resistance state, LRS)或高電阻態(high resistance state, HRS)，來達成寫入或抹除的功能。外加電壓從 0 V 開始掃描，預設電壓上限並設定電流，觀察電流值的變化。隨著電壓逐漸增加，可以發現電流曲線以指數函數的型式向上攀升，並在達到特定電壓時直衝至電流上限。依前人的論文所指稱[1、2]，該特定電壓稱之為 Forming 電壓。完成 Forming 的動作之後，再施加微小電壓，測量到的電流夠大，即代表 NiO 薄膜的電阻態已切換成低電阻態(LRS)。而再來要讓低電阻態切換成高電阻態(HRS)，外加電壓掃描，隨著測量到的電流值視情況變更外加電壓的上限，用以控制電阻態可以完成切換並維持在高電阻態。當電阻態由低至高發生切換時，觀察到的電流曲線呈現垂直下降的驟減行為，此一切換的過程通稱 Reset (LRS → HRS)。而電阻由高電阻態切換至低電阻態的過程通稱 Set (HRS → LRS)。而當讀取資料時，外加一較小的電壓來讀取其電流值，對照已知的

高、低電阻值便可得知當下的記憶狀態。此種利用外加脈衝電壓來改變電阻值的方式，理論上是可以維持非揮發的特性並且作非破壞性的讀取。

電阻式記憶體(RRAM)的記憶元件，主要由一個電晶體及一個電阻器組成。記憶體元件本身為金屬/電阻層/金屬所構成，利用金屬、電阻層、金屬、電阻層、金屬...等連續堆疊的方式，可以進一步節省電阻器所需佔據的相對面積。電阻式記憶體擁有非常優異且深具競爭潛力的特性，如操作電壓低、操作時間快速、耐久性佳、結構簡單化、可多位元記憶、非破壞性讀取及記憶元件面積縮小化容易等等，再加上成本又低，其發展潛力深受市場矚目，可見其對人們的生活便利之重要性。

1-3 二元過渡金屬氧化物 (Transition Metal Oxide, TMO) 電阻式記憶體

應用在RRAM上，包括電極其結構主要為MIM。其中M代表Pt、W、Al等電阻率低的金屬；I為絕緣體層(高介電材料)。此外，仍須討論界面的缺陷機制，和溫度及薄膜製程條件有關。

S. Seo等人[1]利用反應式磁控直流濺鍍法沉積NiO薄膜於Pt/Ti/SiO₂/Si基板上，在量測電性上形成雙穩態 (Bi-stable) 的電阻轉換效應，如圖 1-1 所示。當外加約2 V的電壓時，可觀察到低電流值突然轉變成高電流值，隨後即維持於低電阻態，為NiO薄膜的非揮發性ON狀態。接著外加約1 V的電壓時，則可觀察到高電流值瞬間降到原先的低電流值，亦即由低電阻態切換成高電阻態，此為非揮發性的OFF狀態。擁有此特性的NiO電阻式記憶體，能依靠外加電壓的振幅大小來控制高低電阻態的切換。他

們認為電阻切換的工作機制，主要是NiO薄膜中Ni缺陷的濃度不同所致。具有高Ni缺陷濃度的薄膜較易達到雙穩態切換的ON狀態，而具有低Ni缺陷濃度的薄膜則無法穩定達成ON的狀態。

I. G. Baek 等人[2]表示利用0.18 μm CMOS製程技術製成的TMO電阻式記憶體元件，確認此種記憶體高度相容於傳統的CMOS製程。在適當選擇TMO的材料和上電極，元件操作的電壓可小於3 V而切換的電流約為2 mA。主要是由一層多晶的TMO薄膜和二層金屬電極所組成。初鍍後的TMO薄膜經過所謂的Forming過程後，即可重覆雙穩態的電阻切換。典型的TMO切換特性曲線，如圖 1-2 所示。利用脈衝電壓將低電阻態切換至高電阻態（RESET），再以有電流限制的脈衝電壓切換回低電阻態（SET）。

在I. G. Baek 等人測試過的幾種TMO材料中，歸納出了NiO具有最低的SET電流，RESET電流以及Forming電壓值，如圖 1-3 (a) 所示。這令我們可以量測的時間增加，因為NiO薄膜可進行電阻切換的電流相對較其他的TMO材料還來得小，故耐久度也相對較高，樣品不易毀損，當然也比較方便我們測試。另外Forming電壓大小和薄膜厚度也有一定程度的相關性，如圖 1-3 (b) 所示。

而透過控制Ni的氧化程度，可以將NiO的Forming電壓降至1.6 V左右，如圖 1-4 (a) 所示。同時也可減低RESET所需的最大電流，如圖 1-4 (b) 所示。這可令我們的NiO薄膜更持久，更經得起測試。

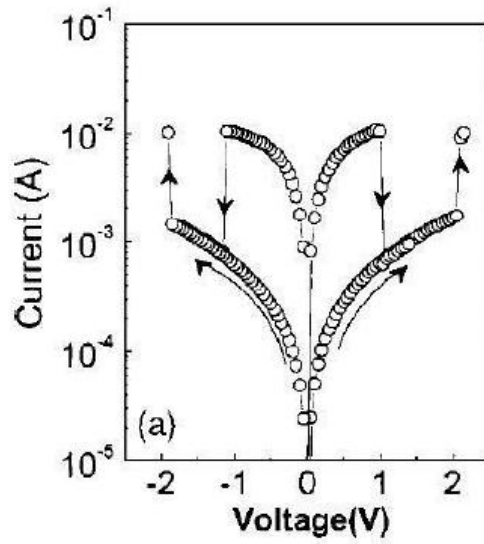


圖 1-1 雙穩態 (Bi-stable) 的電阻轉換 I-V 圖[1]

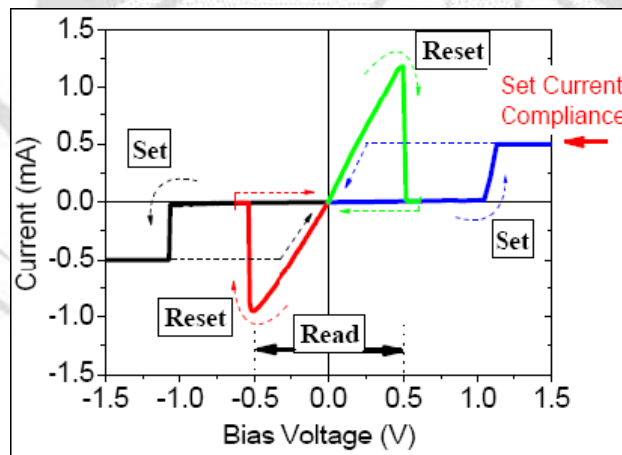


圖 1-2 典型 TMO 電阻切換 I-V 圖[2]

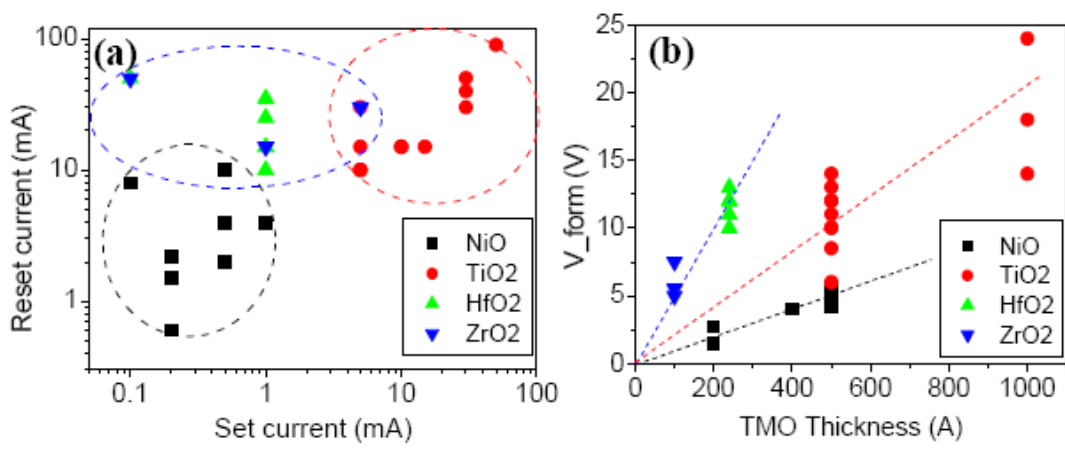


圖 1-3 常見 TMO 材料的(a)Set 和 Reset 電流分佈圖 和 (b) Forming 電壓與不同 TMO 厚度關係圖[2]

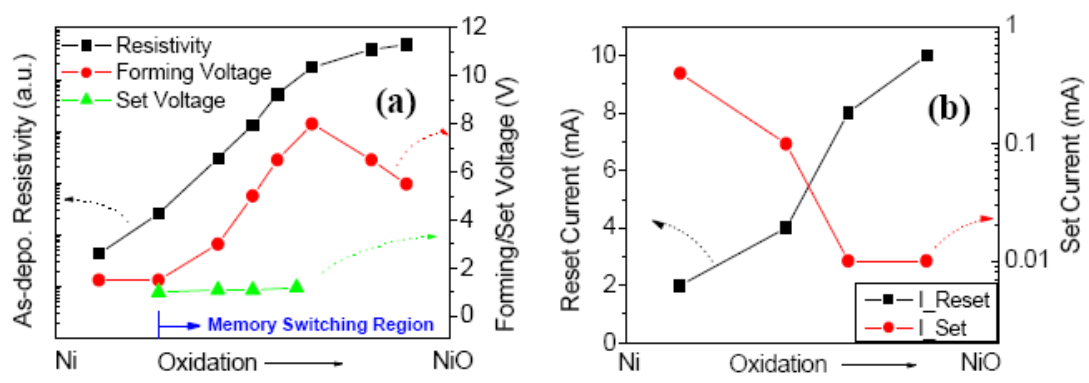


圖 1-4 (a)初鍍後電阻率及 Forming 電壓與 Ni 的氧化程度關係圖 (b)Set 和 Reset 電流對 Ni 氧化程度的關係

圖[2]

1-4 NiO 薄膜

NiO晶體結構分為兩種，當溫度高於247°C時，呈現如NaCl的面心立方晶體(fcc)結構，即屬於Cubic，如圖 1-5 所示。而溫度低於247°C時，結構將朝立方晶體的<111>方向變形，形成rhombohedral，但由於變形量極小，所以文獻中的NiO結構都以Cubic表示。

NiO在化學計量比，即其中的鎳和氧的比例在1:1時，電阻高達 $10^{13} \Omega\text{-cm}$ [3]，被視為高能隙半導體。由於NiO為p-type半導體，一般認為NiO的導電機制有幾種方式，在單純NiO二相元素中可利用晶格中所產生Ni原子空缺，或是O原子插入格隙位置，會使薄膜產生電洞[4]，如圖 1-6 所示。除此之外，尚可添加第三元素，如較低價之陽離子來取代晶格中的 Ni^{2+} ，產生電洞。

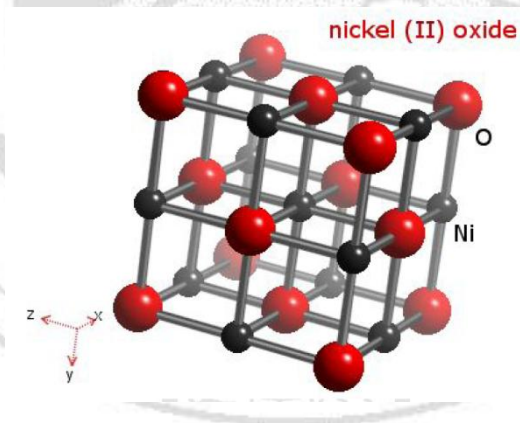
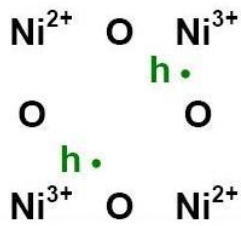


圖 1-5 面心體立方晶體(fcc)結構[3]

(a)

Ni³⁺ formed by Ni vacancy



(b)

Ni³⁺ formed by Interstitial O

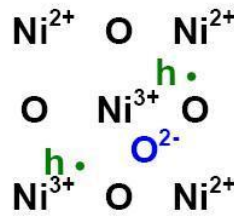


圖 1-6 NiO 排列圖示 (a) Ni 原子空缺產生 Ni³⁺ (b) O 原子格隙位置插入造成 Ni³⁺ 增加[4]

1-5 文獻回顧

如圖 1-7 所示，當forming至低電阻態時，電流的趨勢幾乎與溫度無關[5]；而當Reset至高電阻態時，電流隨著溫度升高而增加，趨勢跟未切換阻態一樣。因此，NiO 薄膜在低電阻態時，導電行為是金屬導體；在高電阻態時，導電行為類似半導體。這暗示著當forming過後，NiO薄膜切換至低電阻態時，燈絲形成Ni之金屬通路；而當Reset後，電阻切換至高阻態，燈絲斷裂了，於是量測到的電性為NiO半導體之導電行為。

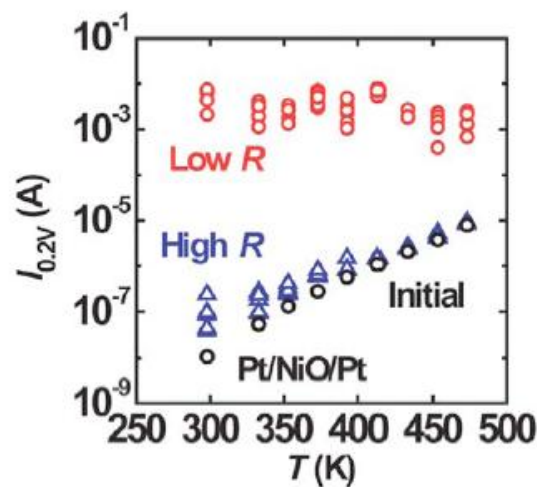


圖 1-7 NiO 薄膜電流與溫度之高低電阻態分布圖[5]

1-6 研究目的

本實驗的研究重點主要是集中在以二元過渡金屬氧化物之氧化鎳 (NiO) 為氧化層的電阻式記憶體，利用反應式磁控濺鍍的方法沉積氧化鎳薄膜於鉑 (Pt) 電極上，探討濺鍍參數對氧化鎳薄膜電阻切換的影響，大多有文獻研究出來是濺鍍時改變氧氣的比率，或是改變濺鍍時的基板溫度來控制薄膜。

文獻上也紛紛提出不同的看法，其中燈絲理論(filaments effect)已經在研究上取得許多的證實，近來也漸漸有文獻指出燈絲主要成份為Ni，故我們利用EDS去證實我們的初鍍之NiO薄膜是否為Ni-rich，並使用切換過電阻的薄膜作XPS表面分析，跟未切換的薄膜比較後，薄膜表面在切換前後的NiO化學計量比有何變化。微觀分析方面，則是利用CAFM分析來看我們的NiO薄膜是否有電阻切換。最後以EFM配合XPS表面分析來得出造成電阻切換效應的原因和切換後薄膜表面功函數的變化與化學鍵結改變是否有關。上述這些微觀分析令我們能夠更確切了解NiO薄膜的特性。

第二章、實驗儀器原理與簡介

2-1 濺鍍 (sputtering) 原理

簡單來說濺鍍是個物理過程，是指固體靶材中的原子被高能量離子撞擊而離開固體進入氣體，再沉積到基板 (substrate) 上面的過程。這些高能量的離子通常來自電漿 (plasma)。濺鍍是屬於物理氣相沉積 (Physical Vapor Deposition, PVD) 的一種。

首先濺鍍(Sputtering)是使用惰性氣體來做反應，因其可避免在濺鍍過程中與靶材 (Target)或薄膜發生化學反應，故通常選用濺擊率大且價格低廉的Ar來做反應，而且氬氣的質量夠大。其原理乃是利用電位梯度將部份離子化的氣體 (Ar^+) 加速並撞擊靶材 (陰極) 並產生靶原子，再經由動量轉換的方式，將原子從材料表面移開，使其具有揮發性而進入電漿裏，然後利用擴散(Diffusion)等原理而飛向基板(陽極)，即所謂的沈積。此現象是由Grove在1852年從陰極放電管中發現的。

濺鍍的種類可分為：直流 (DC)、交流 (AC，通稱RF)、反應式 (reactive)、磁控式 (magnetron)。一般我們使用直流電源的直流濺鍍只適用於金屬靶材；而使用交流電源的射頻(由於交流電壓的頻率達13.56MHz，介於無線電波(Radio Frequency，簡稱RF)的範圍，故稱之為射頻)濺鍍方式，不但適用金屬靶材，也能用來濺鍍絕緣體的靶材。而反應式濺鍍則是利用金屬靶材在混合氬氣和欲反應氣體的環境下，沉積出化合物的薄膜，這也是本實驗中主要使用的方法。

本實驗所使用的設備為高真空磁控式濺鍍系統，如圖 2-1 所示。



圖 2-1 高真空磁控式濺鍍系統

高真空磁控式濺鍍系統包含：濺鍍槍及電源供應系統，高真空抽氣系統，真空壓力計系統，真空腔體，冷卻水系統，高壓氣體設備。高真空抽氣系統分為前級的機械幫浦和後級的擴散幫浦兩大部分，目前真空最低壓力可達 6×10^{-6} Torr。濺鍍槍分為一支僅適用DC power的gun，另二支為DC和RF power通用的US Inc. gun，均使用直徑2英吋的金屬或絕緣體靶材。實驗中用以沉積NiO薄膜的靶材為厚3 mm，純度99.99 %的鎳金屬靶材。DC電源供應器為Advanced Energy公司的MDX 500，最大輸出功率500W，在濺鍍時可以同時監看功率、電壓和電流值。而RF電源供應器為HÜTTINGER的PFG 300 RF，最大輸出功率300 W，操作頻率為 $13.56 \text{ MHz} \pm 0.05\%$ 。濺鍍流程乃是利用高真空抽氣系統在腔體內形成一高真空的環境，接著通入濺鍍所需的氬氣和氧氣以產生電漿，再透過電漿的正、負離子撞擊出靶材表面的原子，被撞擊出的原子就會沉積在基板上生成實驗所需的薄膜。

(i) 電漿原理

電漿是一種遭受部份離子化的氣體，其主要成份包含電子、離子、中性氣體分

子和原子，且總是保持電中性。其產生方式為通入低壓腔體的Ar受高壓電場作用而解離，進而產生電子和帶正電的氬離子，這些電子會在電場中持續和其他氬氣分子撞擊，進行解離(Dissociation)、激發(Excitation)、離子化(Ionization)等反應而生成離子、原子團與更多的電子，如此便形成了電漿，也稱輝光放電(Glow discharge)效應[4]。

電漿一詞最早是由Irving Langmuir在1929年所創造，當時是用來描述離子化氣體在高電流真空管內部的行為。產生在靶材表面附近的電漿，會因為靶材為陰極的緣故，使得帶正電的氬離子衝撞靶材，將靶材表面的原子撞擊出來，沉積在陽極的基板上形成一層薄膜。

(ii) 磁控濺鍍原理

磁控式濺鍍(magnetron sputtering)乃是在濺鍍槍(sputter gun)的內部裝上磁鐵，由於靶面上存在一封閉的環狀磁場，使得反應室裡的粒子運動同時受電場與磁場的作用。其中，二次電子在陰極暗區只受電場作用，而進入負輝光區時只受磁場作用。當電子受電場作用而加速進入負輝光區時，電子於此區域受磁場作用，沿著磁力線以螺旋狀的軌跡運動，進而增加電子與氣體分子碰撞機會而提高氣體分子的解離度，因而使得濺鍍率增加。

(iii) 反應式濺鍍原理[6]

於濺鍍化合物薄膜時，若以化合物作為靶材，通常濺鍍出來的薄膜成份會與靶材成份有所偏差，故一般在濺鍍化合物薄膜時，常將反應氣體混合於放電氣體中，當反應氣體與靶材濺鍍出之元素形成化合物，並沉積在基板上形成化合物薄膜，此種濺鍍方法稱為反應式濺鍍法，如圖 2-2 所示。如果濺射反應系統中的反應氣體在

濺射過程中足夠被濺射原子所吸附，使靶材表面因為系統中存在微量的反應氣體而難以產生化合物時，有利於反應性濺射進行；相反的，如果不能完全地被濺射原子吸附，殘餘的反應氣體將撞擊靶面而在靶面發生反應形成化合物，即一般所稱的靶中毒(Target poisoning)。因此，適當的控制反應氣體分壓可得到最佳的沈積條件。

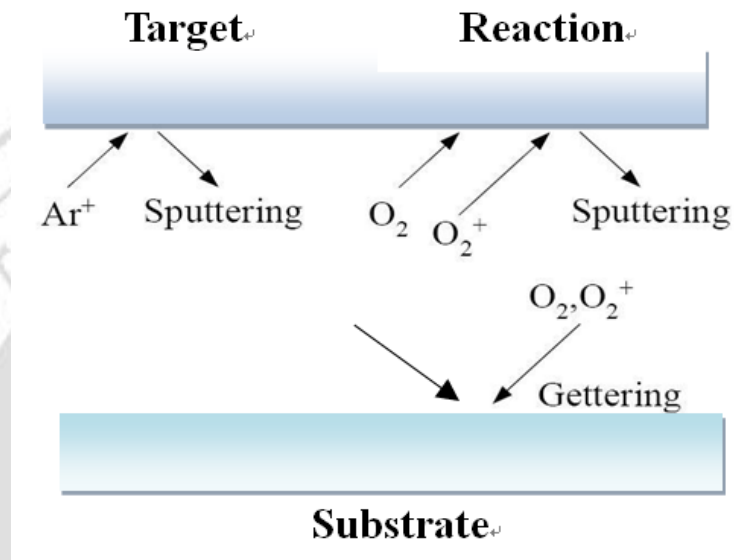


圖 2-2 反應式濺鍍示意圖

2-2 XRD 原理與儀器介紹[7]

X-ray 繞射分析儀

一般分析材料結構的方法，主要可分為兩大類：一種是利用電子顯微鏡；另一種即為 X 光繞射分析法。電子顯微鏡的光源是一道經高壓電場加速的電子束，再經過一系列的電磁透鏡，將電子束聚焦在極小的面積上，用以分析材料上微小區域結晶構造的技术。然而，受限於電子的運動與穿透能力，這些分析必須在一個高真空的環境下進行，而且試樣的厚度必須研磨到很薄才行。如此的條件，使得電子顯微

鏡 sample 的製作較不容易，對於某些會起化學反應或因氧化而腐蝕等所產生的界面層，特別是具有層狀結構，或是其結構強度、界面結合力薄弱的薄層等，更增加試片製作上的困難程度。X 光繞射分析法的光源為 X 光射線，X 光是一種短波長的電磁輻射，其波長約為 0.1nm 左右。因此波長之電磁波是無法以透鏡聚焦，故僅能用來分析一較大區域，而獲得整體平均的結果，然而也因如此，其為提供一非破壞性的分析方式，甚至可在不同的分析條件，如高溫、低溫、真空、高壓...等特殊環境下進行分析工作。如此不但試樣製作容易，也比較能獲得接近其原製造環境或使用狀況下的結果。

X 射線的波長在 10^{-8}cm (1\AA) 附近，穿透力大，空間解析度高。利用此光源可以做各種的分析，小至分子中原子的距離、鍵結型態，大至人體各部位的透視，可廣泛應用於材料結晶構造鑑定、醫學及非破壞檢測實務上。由於在材料晶體中，各結晶面間的距離與 X 光的波長的數量級相當，當 X 光源照射在一組平行結晶面(hkl)上時，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍時，會呈現加乘效應，即符合布拉格公式 (Bragg's law)，如圖 2-3 所示。

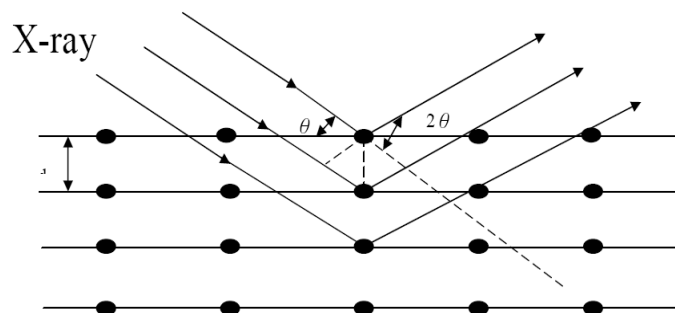


圖 2-3 布拉格繞射理論 $2d\sin\theta = n\lambda$

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

其中， d 為鄰近平行結晶面 (hkl) 兩平行面間的距離， θ 為入射光與平面的夾角， λ 為 X 光源的波長， n 為任意整數。當光程差是 λ 的整數倍時，呈現加成效應；而若光程差非 λ 之整數倍時，視為削減效應。由此，可預期繞射峰另在特定的 θ 產生。為滿足 Bragg 繞射公式，必須滿足下列兩個條件。第一、入射光、繞射光與晶體平行面之法線這三個向量需在同一平面。第二、欲測面的法線平分入射光與繞射光的夾角。

本實驗所使用的儀器為 X'Pert PRO MRD 多功能繞射儀，如圖 2-4 所示。X 光的來源為 Cu 靶，電壓為 45 kV，電流為 40 mA， 2θ 掃描範圍為 20~60 度。主要是利用 X 光在晶體中繞射，是一種光經晶面折射所造成之波幅加成及干涉作用，因此繞射圖譜可做基本晶胞鑑定、晶格常數和殘留應力分析；由繞射強度可做晶體微結構分析、定量分析和非晶材料之結晶度分析；由繞射峰形可做晶粒大小及粒度分布分析、內應力測定。

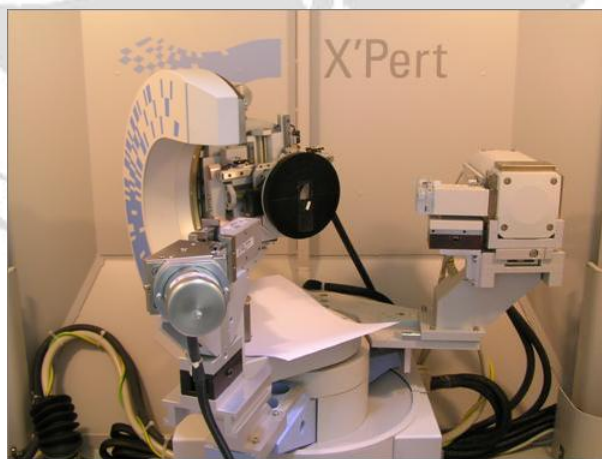


圖 2-4 X'Pert PRO MRD 多功能繞射儀

2-3 XPS 原理與儀器介紹[8]

XPS主要是用來研究固體表面的化學組成及其化學組態。XPS的基本原理很簡單，利用X光束照射固體樣品表面，若X光能量大於原子的內層電子之電子束縛能時，該原子的內層電子可被激發游離成為自由電子 (free electron)，此自由電子即是光電子，如圖 2-5 所示。即愛因斯坦在光電效應理論上指出的，被激發出的光電子動能 E_k 等於入射的能量減去電子的束縛能 E_b ，不過實際上 E_b 是電子從core level躍遷至fermi level所需之能量，並非從core level躍遷至vacuum level所需之能量，故還要減去其功函數：

$$E_b = hv - E_k - W$$

其中(hv =光入射之能量， E_k =光電子動能， E_b =光電子束縛能(binding energy)， W =功函數)。

被游離出的光電子會因其不同的元素組成和化學態具有特定的動能，量測此光電子的動能，計算後便可以得到其束縛能大小，而因為原子本身周圍環境的不同，或其本身氧化態的不同，會導致 E_b 有所改變，稱為化學位移(Chemical Shift)，此化學位移可明顯反應在 X 光光電子能譜，使測到不同的核電子束縛能。因此，XPS 可用來鑑定材料表面的化學反應是否發生及判斷反應生成物的種類。但是由於光電子的逃離深度(Escape Depth)限制，儀器的接受器只能探測到表面的深度 2-3 nm，故 XPS 只能作為表面分析儀。除了能提供材料表面所含之原子的定性資料外，也能知道各種原子之間相對的數目，以及元素的化學鍵結狀態。因此，X 光光電子能譜也常用

來鑑定材料表面的化學反應是否發生，以及反應生成物的種類。可見 XPS 在元件技術研發上有極大的貢獻。

本實驗使用之儀器為 ULVAC-PHI, PHI 5000 VersaProbe / Scanning ESCA Microprobe，如圖 2-6 所示，其位於中興大學材料系。重要功能：ESCA 的基本功能為全能譜分析(survey analysis)、元素線掃描(line scan)、化學成像(chemical imaging)與成分縱深分佈(depth profiling)。成分縱深分佈包括離子濺擊縱深分佈與適用於超薄薄膜之角度解析(angle-resolved)縱深分佈兩種。本設備的特殊功能包括：

(1) 產生掃描式 X 射線激發二次電子影像(scanning X-ray induced (SXI) secondary electron imaging)。

(2) 配備 C⁶⁰ 與 Ar 離子槍。

這些特點使本設備能夠進行：

(1) 微區定位與分析。

(2) 低損害之濺擊，消除濺擊造成之化學位移(chemical shift)。

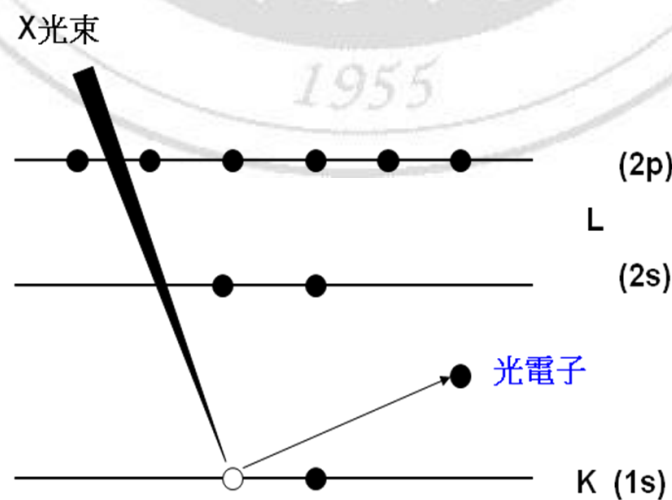


圖 2-5 ESCA 原理示意圖



**圖 2-6 ULVAC-PHI, PHI 5000 VersaProbe /Scanning
ESCA Microprobe**

2-4 AFM、CAFEM 與 EFM 原理

近年來半導體製程技術日益出新，使元件尺寸已縮小至奈米等級，故量測奈米尺度之工具也日趨重要且需求也更多樣化。其中，掃描探針顯微術(Scanning Probe Microscopy, SPM)更是出類拔萃，其量測範圍可從原子等級到數百微米，而且還擁有表面改質的能力，因而讓他成為發展最為迅速且應用廣泛的方法之一。 SPM 的種類繁多，一般常見的是掃描穿隧顯微術 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 與掃描力顯微術(Scanning Force Microscopy, SFM)兩大類。 SFM 是利用探針與樣品表面間的作用力來量測表面特性，對操作環境的要求也少，可在一般大氣環境下甚至在液體中操作。此外，藉由使用適當的探針或方法，即可量測出各種不同的作

用力形式，並獲得許多表面之特性。但由於 SFM 的作用力範圍常遠大於原子尺度，故於空間上的解析度比較差。SFM 是許多掃描力顯微鏡的統稱，其中最常見也最早出現的是原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)，其量測的作用力為探針與表面間的凡得瓦爾力。在實際操作時，通常得保持此一作用力的大小，使探針與表面的間距固定，藉由掃描時探針隨著樣品表面的高低起伏而變化，即可得到表面形貌(topography)。其他常見的掃描力顯微鏡，像是磁力顯微鏡(Magnetic Force Microscope, MFM)、摩擦力顯微鏡(Friction Force Microscope, FFM)、靜電力顯微鏡(Electrostatic Force Microscope, EFM)、壓電反應力顯微鏡(Piezoelectric Force Microscope, PFM)、導電式顯微鏡(Conductive Atomic Force Microscope, CAFM)等等，雖然所量測的作用力都不盡相同，但大都架構在 AFM 的基礎上，因此容易整合在一起，成為分析奈米物性的利器。

AFM 原理

AFM是藉由量測一微小的探針尖端與樣品表面間的交互作用力來量測表面特性，因此探針扮演著關鍵性的角色。一般 SFM 探針的結構如圖 2-7 所示，其探針尖端與懸臂的特性都必須依所欲量測的作用力來謹慎選擇。AFM 探針的主要結構可分為懸臂(cantilever)與尖端(tip)兩部分。當探針尖端與表面產生作用力時，懸臂會些微的彎曲，使打在懸臂背面的雷射光束反射到光偵測器上的位置改變。一般所使用的 Position Sensitive Photo Detector (PSPD) 具有四個象限，可量測雷射光點的橫向與高低位置變化，並分別對應針尖在側向與 z 方向的受力。

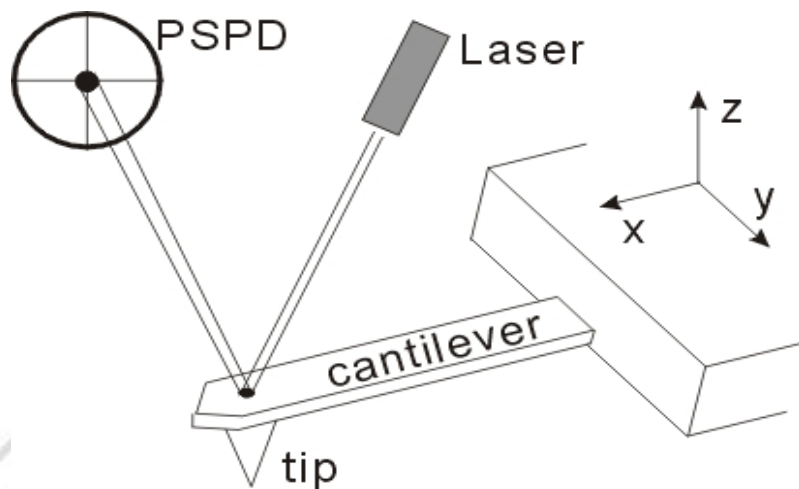


圖 2-7 AFM 探針結構圖[9]

當探針接近至材料表面掃描時，根據作用力區的不同，主要可分為接觸式模式 (contact mode)、非接觸式模式(non-contact mode)。其物理原理，主要是利用探針尖的原子與樣品表面原子間所產生的原子作用力。這一原子作用力可以改變探針的運動狀態，即於接觸模式下，探針尖受力時，微懸臂會產微量的角度偏折；而於輕敲模式下，微懸臂的振幅與相位，也會因受到原子力的作用而改變。此外，依所量測的作用力大小與系統操作方式，也需要選擇適當的探針懸臂力常數 (force constant, κ) 與共振頻率 (resonance frequency, ω_0) 才能得到好的數據。

EFM 原理

1. 探針特性與電交互作用力

藉由AFM系統，我們可以量得探針與樣品間的各種電性之作用力，並由這些作用力獲得物體的各種電性。在此先介紹探針與電荷間的交互作用力[9]。

首先，假設一導體上有一介電薄膜，由於探針與樣品間的電交互作用力可視為

電容力 $F_{capacitance} = -\nabla\left(\frac{1}{2}CV^2\right)$ 與庫倫力 $F_{coulomb} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon^2}$ 兩項。因此電交互作用力可寫成：

$$F_E = \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{V^2}{2} - \frac{q_s q_s^*}{4\pi\epsilon z_1^2} - \frac{q_s CV}{4\pi\epsilon z_2^2} + \frac{q_s^\ddagger q_s^*}{4\pi\epsilon z_3^2} + \frac{q_s^\ddagger CV}{4\pi\epsilon z_4^2} \quad (1)$$

其中 q_s 為一被侷限住的靜電荷，當導電探針靠近 q_s 時， $-q_s^*$ 為探針上的感應電荷， $-q_s^\ddagger$ 則為導電基底上的感應電荷，如圖 2-8 所示。若在樣品上加一偏壓 V_b ，則探針上會產生電容性的感應電荷 $-C_V$ ，其中電壓 $V = V_s + V_b$ ， V_s 為導電基底相對於探針的表面電位， C 為兩者間的有效電容，因此探針上的總電荷為 $q_{tip} = -(q_s^* + C_V)$ ，負值代表探針與樣品間之作用為吸力。

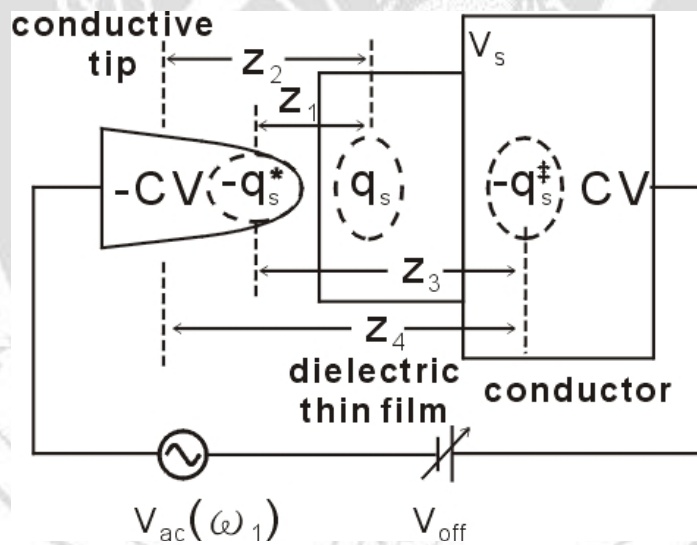


圖 2-8 探針與表面間的電性作用示意圖[9]

若上述中的外加偏壓 V_b 同時含有直流項與交流項，

即 $V_b = V_{off} + V_{ac} \cdot \sin(\omega_1 t)$ ，其中 ω_1 是交流電壓的頻率，(1) 式則可改寫成：

$$\begin{aligned}
F_E = & \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{V_{dc}^2}{2} + \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{V_{ac}^2}{4} - \frac{q_s q_s^*}{4\pi\epsilon z_1^2} + \frac{q_s^\dagger q_s^*}{4\pi\epsilon z_3^2} - \left(\frac{q_s}{4\pi\epsilon z_2^2} + \frac{q_s^\dagger}{4\pi\epsilon z_4^2} \right) C V_{dc} \\
& + \left[\frac{\partial C}{\partial z} V_{dc} - \left(\frac{q_s}{4\pi\epsilon z_2^2} + \frac{q_s^\dagger}{4\pi\epsilon z_4^2} \right) C \right] \cdot V_{ac} \sin(\omega_1 t) \\
& - \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \frac{V_{ac}^2}{4} \cdot \cos(2\omega_1 t)
\end{aligned} \tag{2}$$

其中 $V_{dc} = V_{off} + V_s$ 。

- (2) 式中可明顯區分出 3 項
1. 與頻率 ω_1 無關的 DC 項 A_0
 2. 以頻率 ω_1 振盪的 AC 振幅 A_1
 3. 以頻率 $2\omega_1$ 振盪的 AC 振幅 A_2 。

其中 A_1 又可區分為兩部分，一為與電容梯度相關的項 A_c ，一為與表面靜電荷 q_s 有關的項 A_q 。

$$A_c = \frac{\partial C}{\partial z} V_{dc} \cdot V_{ac} = \frac{\partial C}{\partial z} (V_{off} + V_s) \cdot V_{ac} \tag{3}$$

$$A_q = - \left(\frac{q_s}{4\pi\epsilon z_2^2} + \frac{q_s^\dagger}{4\pi\epsilon z_4^2} \right) C \cdot V_{ac} \tag{4}$$

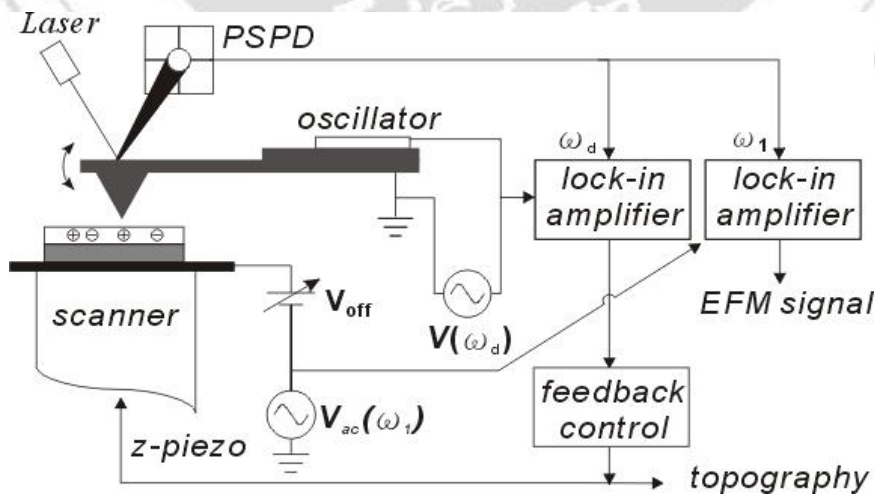


圖 2-9 以鎖相放大器獲得電交互作用力訊號[9]

2. EFM 的運作原理

式 (2) 中，我們擷取 ω_1 的訊號時，在樣品的直流偏壓 V_{off} 剛好抵銷樣品對探針的表面電位 $V_s \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z}(V_o, f^+, V) \cdot V_0$ 此時得到頻率為 ω_1 的振幅

$A_1 = A_q = -\left(\frac{q_s}{4\pi\epsilon z_2^2} + \frac{q_s^+}{4\pi\epsilon z_4^2}\right) C \cdot V_{ac}$ 將主要反映出靜電荷的分佈，此即是 EFM 的運作原

理。為了獲得 A_c 與 A_q 的作用力訊號，可在 AFM 上再外加一鎖相放大器，以取得頻率為 ω_1 或 $2\omega_1$ 的訊號，如圖 2-9 所示。此一系統在以 AFM 掃描表面形

貌的同時亦偵測 A_1 訊號。若表面的介電層為一厚度均勻的薄膜，則探針在表面掃

描時的電容 C 為定值，EFM 所測得的訊號 $A_q \propto \left(\frac{q_s}{4\pi\epsilon z_2^2} + \frac{q_s^+}{4\pi\epsilon z_4^2}\right)$ ，其中 $-q_s^+$ 為

q_s 在導電基底上所產生的感應電荷，因此也是與 q_s 的分佈相關的函數。

上述的 EFM 是在導電基底之電位 V_s 固定時，藉由調整使 $V_{off} = -V_s$ 得到靜電荷分佈。但若表面上沒有靜電荷 q_s 則 A_0 訊號則會消失，而 EFM 的 ω_1 訊號

$A_1 = A_c = \frac{\partial C}{\partial z}(V_{off} + V_s) \cdot V_{ac}$ ，此時若再調整加諸在探針上的 DC 偏壓值使 $V_{off} = V_s$ ，則頻

率為 ω_1 的振幅訊號 $A_1 = 0$ ，從偏壓值 V_{off} 即可知此處的表面電位，如圖 2-10 所示。

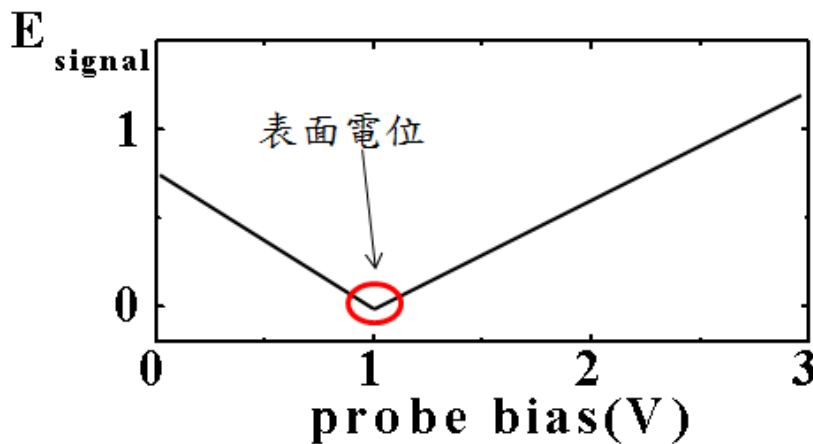


圖 2-10 動態 EFM 量測表面電位示意圖 ($E_{\text{signal}} = \text{振幅訊號} | A_1 |$)

CAFM 原理

CAFM 除了可利用探針與樣品間的凡得瓦爾作用力取得樣品表面型貌外，最主要還是可以施加任意的微小偏電壓於樣品上，然後透過探針與樣品接觸後所反應出之電流訊號，取得材料表面結構與電流之關係圖。CAFM 可準確量測非常小的電流訊號，其解析範圍可從 1pA 至 $1\mu\text{A}$ ，適用於量測要求高解析、微電流與微電壓的奈米元件。

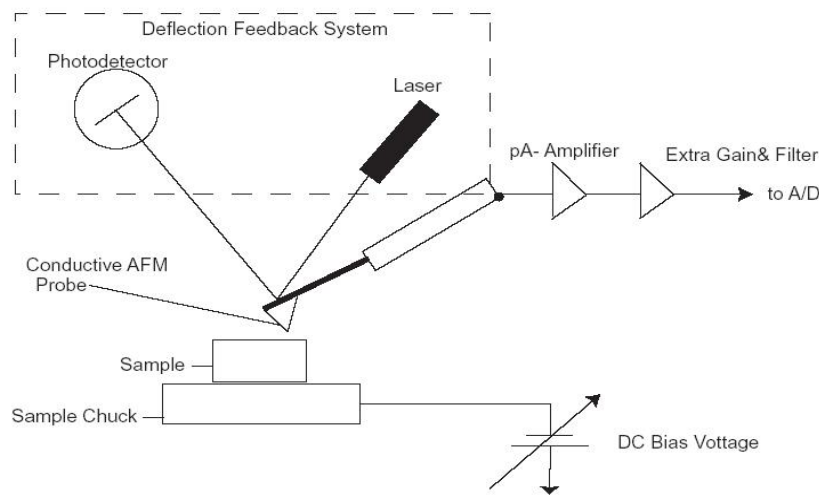


圖 2-11 CAFM 量測原理示意圖[10]

第三章、實驗方法

3-1 NiO 薄膜的製程

實驗內容以簡單的流程圖表示，如圖 3-1 所示。本實驗首先利用高真空磁控式濺鍍系統(Sputter)進行反應式磁控濺鍍來成長出結構為 Pt/NiO/Pt 及 NiO/Pt 的元件，其結構的橫切面如圖 3-2 所示。製程部分結束後，我們對 NiO 薄膜的結構為 Pt/NiO/Pt 進行巨觀的電阻切換量測，同時利用 ESCA 去探討 NiO 表面薄膜在電阻切換後的化學鍵結變化有何不同；以及 NiO 薄膜為 NiO/Pt 結構進行微觀的電性量測，利用 CAFM 作電阻切換後的量測感應電流，同時也可觀察出是否有形成燈絲大小之金屬通道，而以 EFM 分析其 NiO 與 Ni₂O₃ 間轉變之功函數的變化，並與 ESCA 表面分析比對後是否一致。



圖 3-1 實驗流程簡圖



圖 3-2 Pt/NiO/Pt 及 NiO/Pt 元件結構橫切面示意圖

SiO₂/Si 基板的準備

本實驗使用已成長好 $575 \pm 25 \text{ nm}$ 厚度的 SiO₂ 層於矽晶片上的基板。在濺鍍之前必須先清洗基板：先泡丙酮以超音波震洗 10 分鐘，目的是用來去除油脂類的雜質；其次再浸泡乙醇震洗 10 分鐘，主要是要去除基板表面吸附的水分；最後再使用去離子水震洗 10 分鐘。

靶材(target)的準備

a. 鎳靶 (Nickel target)

純度 99.99%，直徑為 2 吋，厚度為 3 mm

b. 鉑靶 (Platinum target)

純度 99.99%，直徑為 2 吋，厚度為 1.5 mm

3-2 濺鍍下電極薄膜

清潔完畢的矽基板放入清潔後的腔體內，先用機械幫浦將腔體抽至 5×10^{-2} Torr，再以擴散幫浦抽至背景壓力為 5×10^{-5} Torr。此時便可通入氬氣並將腔體內壓

力控制在 5×10^{-2} Torr，等壓力穩定後便能使用 DC 磁控濺鍍 Pt 下電極了。不過，為了使 Pt 可以較好的附著在矽基板上，我們先鍍上一層 Ti 之後再鍍 Pt 上去。濺鍍時我們使用 Shadow mask I(圖 3-3) 覆蓋在基板上再進行濺鍍，完成後便會形成圖 3-4 的示意圖。Pt 下電極濺鍍參數見表 3-1。

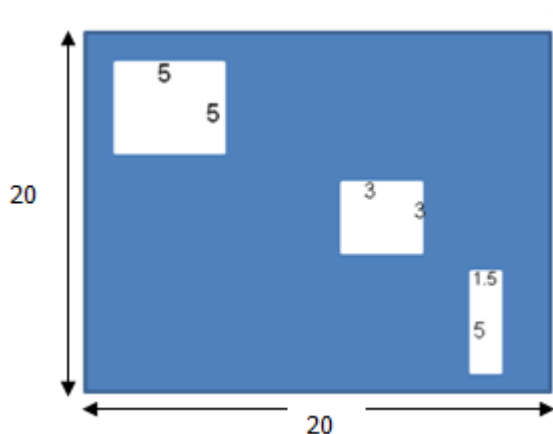


圖 3-3 Shadow mask I(unit=mm)

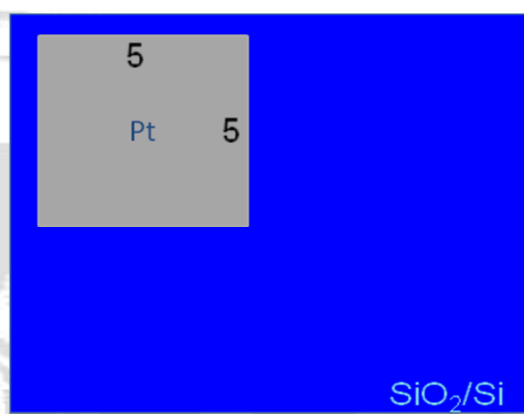


圖 3-4 Pt 下電極濺鍍完成圖

表 3-1 Pt 下電極濺鍍之參數

壓力 (torr)	Ar 流量 (sccm)	功率 (W)	濺鍍時間 (sec)	薄膜厚度 (nm)
5×10^{-2}	80	70	90	180

3-3 NiO 薄膜之濺鍍與參數之關係

在濺鍍完成的 Pt 下電極上覆蓋上 Shadow mask I，一樣是放入腔體內並抽真空至背景壓力 5×10^{-5} Torr，再通入 Ar 和 O₂，再控制欲濺鍍之壓力條件，等壓力穩定後即可使用 DC 電源來進行反應式濺鍍了。NiO 薄膜濺鍍完成圖如圖 3-5 所示，濺鍍參數見表 3-2。濺鍍完成後再退火至 450 度且恆溫 1 小時。

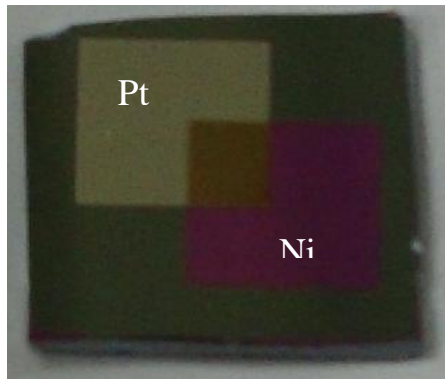


圖 3-5 NiO 薄膜濺鍍完成圖

表 3-2 NiO 薄膜濺鍍之參數

樣品	壓力 (torr)	Ar/O ₂ 流量 (sccm)	功率 (W)	濺鍍時間 (sec)	薄膜厚度 (nm)
A1	2.5×10^{-2}	60/6	70	70	74
A2				80	85
A3				90	95

3-4 Pt 上電極之濺鍍

使用 Shadow mask II(圖 3-6)覆蓋在已鍍好 NiO 薄膜之基板上並濺鍍後，即可形成其大小約在 $50\mu\text{m}^2$ 的小洞。放入腔體內抽至同樣的背景壓力 5×10^{-5} Torr，再通入氬氣並將腔體壓力控制在 5×10^{-2} Torr，壓力穩定後便可開始濺鍍 Pt 上電極。濺鍍完成後如圖 3-7 所示，濺鍍參數見表 3-3。

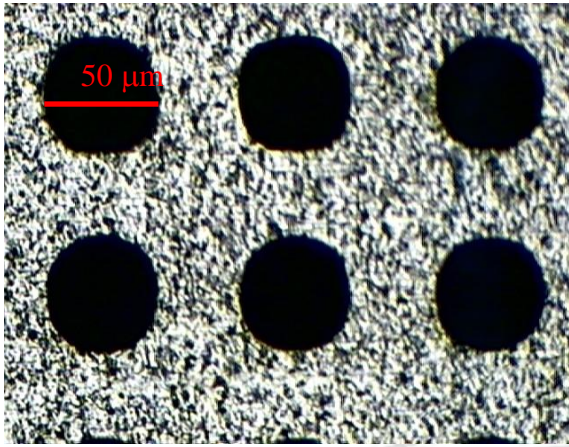


圖 3-6 Shadow mask II

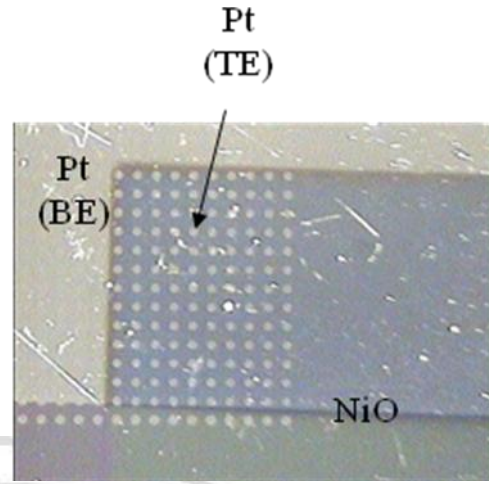


圖 3-7 Pt 上電極濺鍍完成圖

表 3-3 Pt 上電極濺鍍之參數

壓力 (torr)	Ar 流量 (sccm)	功率 (W)	濺鍍時間 (sec)	薄膜厚度 (nm)
4.3×10^{-3}	50	50	10	20

3-5 電性量測

Pt 上電極之巨觀量測

量測使用二點式的探針(W針)分別觸碰在 Pt 上電極和 Pt 下電極處，如圖 3-8 所示，探針經導線連接到Keithley 2400 Source Meter並施加電壓於上電極，藉由觀察電流值的變化來瞭解NiO薄膜的電阻切換現象。

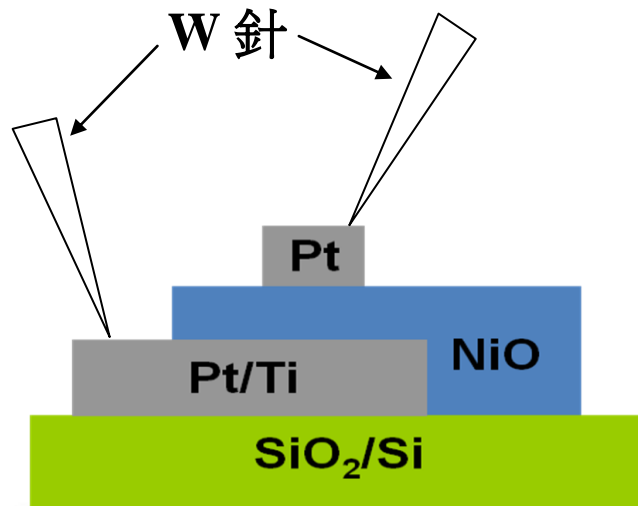


圖 3-8 電性量測架構圖

反覆對 NiO 薄膜作高、低電阻態的切換動作，記錄 Set 和 Reset 發生的電壓值以及切換次數。

NiO 薄膜之微觀電性量測

我們利用AFM探針下至 NiO 薄膜去作微觀的I-V曲線量測，樣品經導線連接到 Keithley 2400 Source Meter並施加電壓於薄膜上，如圖 3-9 所示，再由測得的電流曲線判斷電阻是否有HRS和LRS的切換，最後由EFM的振幅訊號來瞭解切換後的NiO薄膜微觀的電阻切換現象。而同樣的方法也可用在量測CAFMs的電流訊號，如圖 3-10 所示。

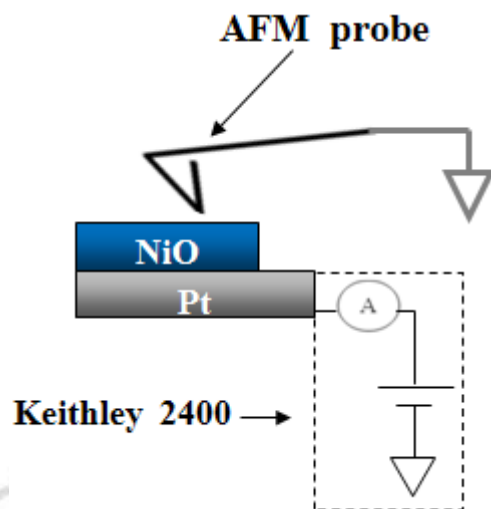


圖 3-9 電阻切換量測結構圖

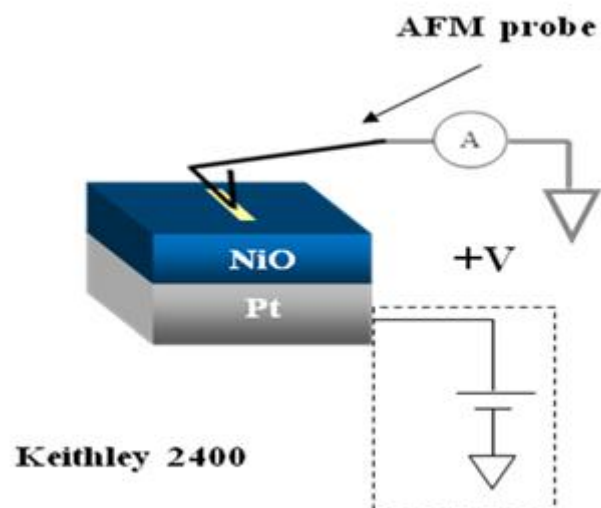


圖 3-10 CAFM 電性量測結構圖

第四章、實驗結果與討論

4-1 NiO 薄膜的 X 光繞射分析

根據多方量測結果，顯示了我們的樣品參數：在濺鍍壓力 2.5×10^{-2} Torr，通入氫氣和氧氣分別為 60 sccm 和 6 sccm，使用 70 W 的濺鍍功率沉積氧化鎳薄膜，可以得到具有穩定電阻切換的氧化鎳薄膜。將樣品利用 XRD 作結構上的分析，其中為了使 XRD 分析可以有更明顯的繞射結果，特別沉積一片濺鍍時間增長為 10 分鐘的氧化鎳薄膜，厚度約為 600 nm。從我們 XRD 的繞射圖 (如圖 4-1 所示) 可以看出，反應式濺鍍沉積的氧化鎳薄膜為多晶的結構，比對氧化鎳繞射峰值的資料庫，得出氧化鎳薄膜屬於 fcc (面心立方晶體) 結構，其所含的晶面有 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)。 [11]

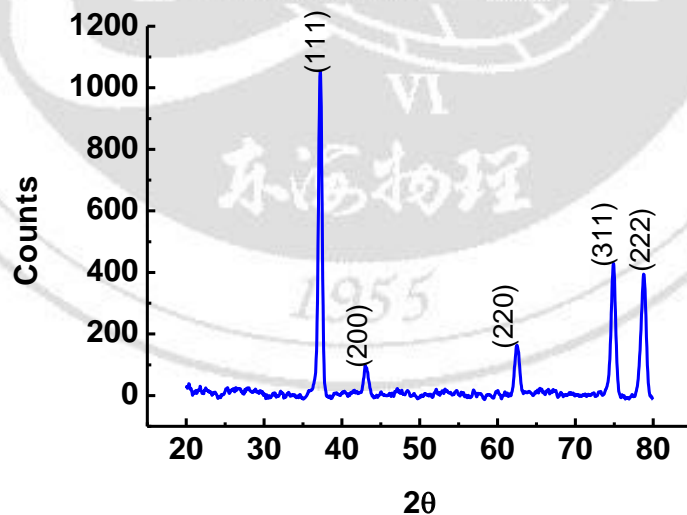


圖 4-1 NiO 薄膜 XRD 繞射圖

4-2 EDS分析

為了不讓 SiO_2 基板所含有的 O 影響判斷 EDS 分析 NiO 薄膜中的 O 成份，我們挑了 Si_3N_4 的基板來成長 Pt/NiO，從 EDS 圖可以發現，未切換前的 NiO 薄膜含有的 Ni 成份居多，是為 Ni-rich 的薄膜，如圖 4-2 所示。

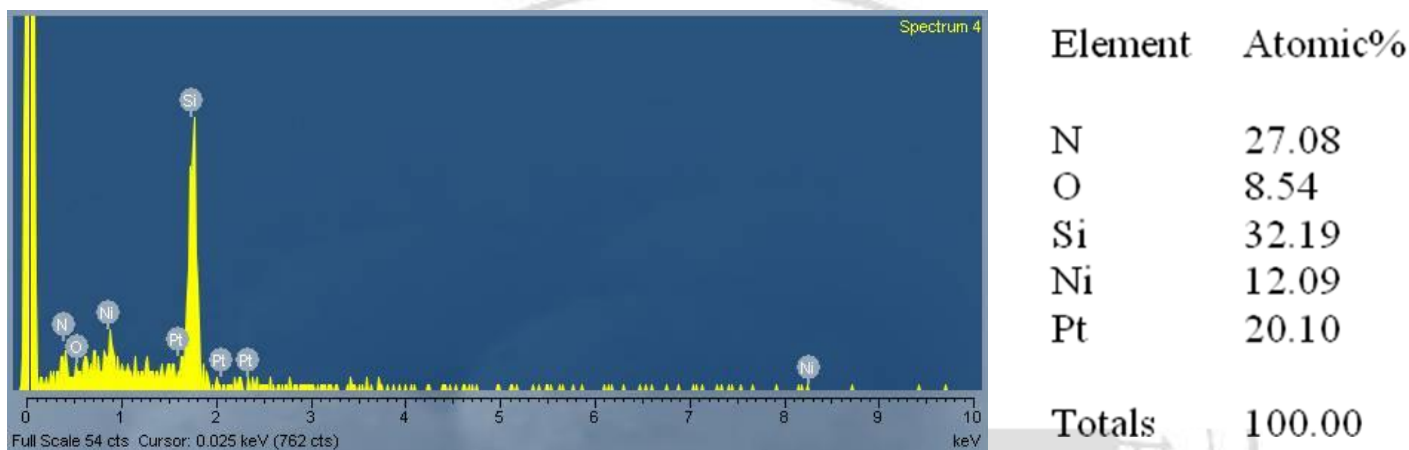


圖 4-2 NiO 薄膜 EDS 分析圖

4-3 NiO 薄膜的電阻切換(巨觀&微觀)

首先我們要先探討不同濺鍍壓力對氧化鎳薄膜沉積的影響，以 S. Seo 較有經驗等人的論文中使用的濺鍍壓力 5.0×10^{-3} Torr 為基礎，當然還要考慮到我們所使用的高真空磁控式濺鍍系統的抽氣速率限制，再以之前學長的多方測試下，濺鍍壓力就以 2.5×10^{-2} Torr 為主。並退火至 450 度且恆溫 1 小時，依據 A3 樣品參數將氧化鎳薄膜濺鍍在 Pt 下電極之上，再進行電性量測確認是否有電阻切換的現象。

本實驗使用反應式磁控濺鍍沉積氧化鎳薄膜。為了沉積出具有電阻切換的氧化鎳薄膜，實驗中改變了一系列的濺鍍參數，包括：濺鍍時的壓力、濺鍍的功率、氬

氣和氧氣的比率、退火溫度。將沉積出的氧化鎳薄膜作電性上的確認，藉以找出適當參數沉積有電阻切換的薄膜。

我們依濺鍍時間的不同，分成A1、A2以及A3三種樣品來進行電性量測，A1樣品在Forming過後，只能停留在低電阻態，切不回高電阻態，而A2樣品Forming完，可以Reset至高電阻態，但卻切不回低電阻態，A3樣品則可以順利的完成Forming、Reset及Set過程，其NiO薄膜在電壓約2.2V時Forming至LRS，而在電壓0.5V左右Reset切至HRS，約0.7V時又Set至LRS(此時我們把電流上限設為1mA)，如圖 4-3 所示。確定利用正偏壓能完好的切換電阻後，便使用負偏壓令NiO薄膜能順利的切換電阻，如圖 4-4 所示。巨觀量測完畢後，同一樣品使用AFM系統去作微觀的正負偏壓之電阻切換量測，其切換如圖 4-5 、 4-6 所示。透過巨觀與微觀電阻切換I-V圖可以發現，結果不管是正負偏壓，Switching的現象不但規律且重複性也高，如圖 4-7 、 4-8 所示。由此可知薄膜的厚度對結果有很大的影響，所以本研究除了定量分析之外，薄膜厚度皆控制在90nm~100nm 之間。

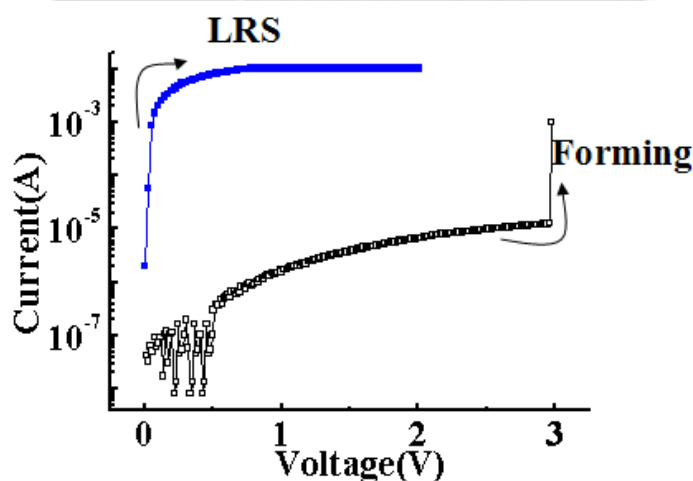


圖 4-3a A1 NiO 薄膜正偏壓之電阻切換 I-V 圖

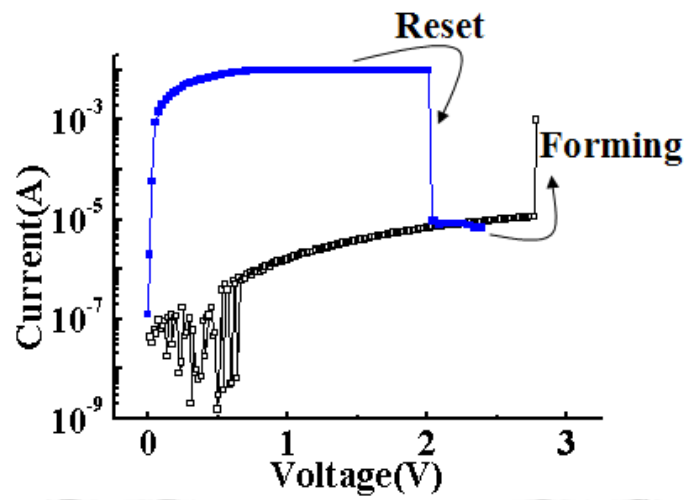


圖 4-3b A2 NiO 薄膜正偏壓之電阻切換 I-V 圖

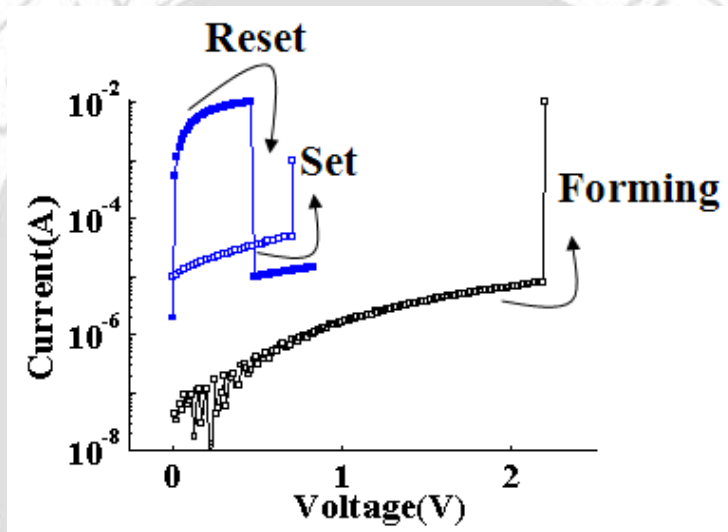


圖 4-3c A3 NiO 薄膜正偏壓之電阻切換 I-V 圖

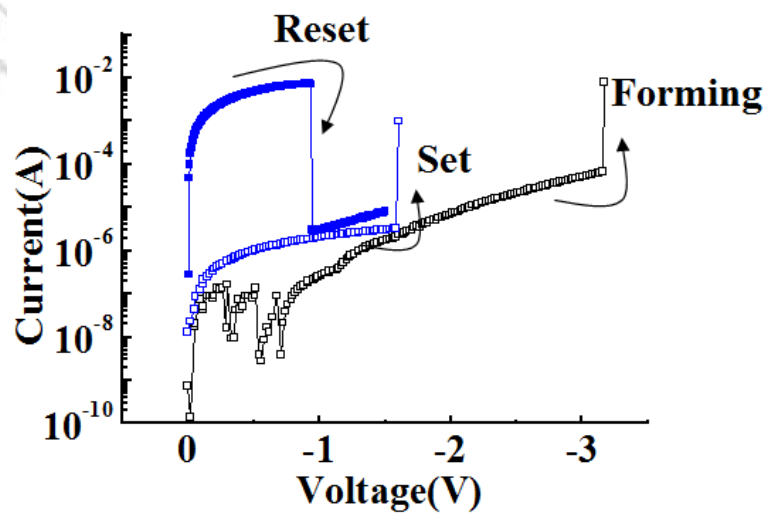


圖 4-4 A3 NiO 薄膜負偏壓之電阻切換 I-V 圖

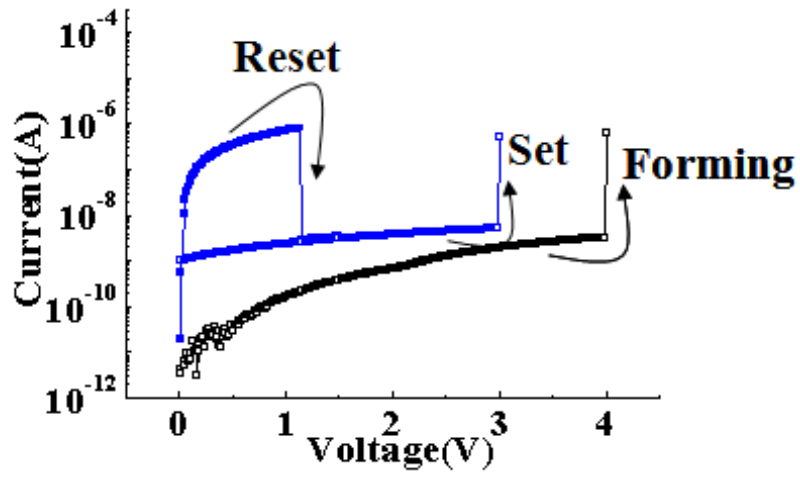


圖 4-5 A3 NiO 薄膜正偏壓之微觀電阻切換 I-V 圖

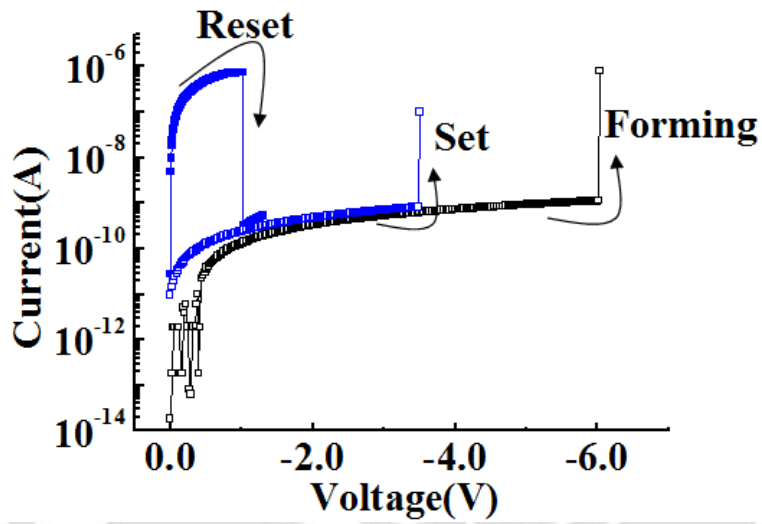


圖 4-6 A3 NiO 薄膜負偏壓之微觀電阻切換 I-V 圖

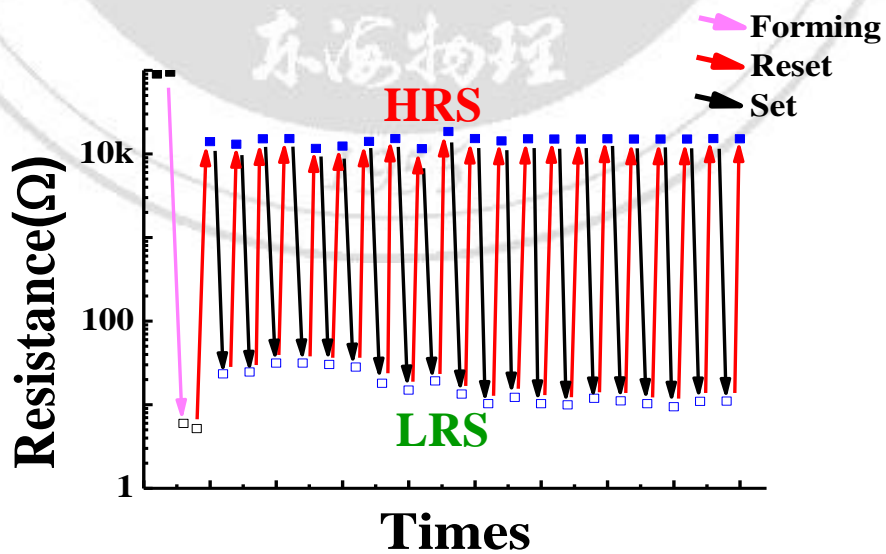


圖 4-7 A3 NiO 薄膜巨觀電阻切換重複性圖

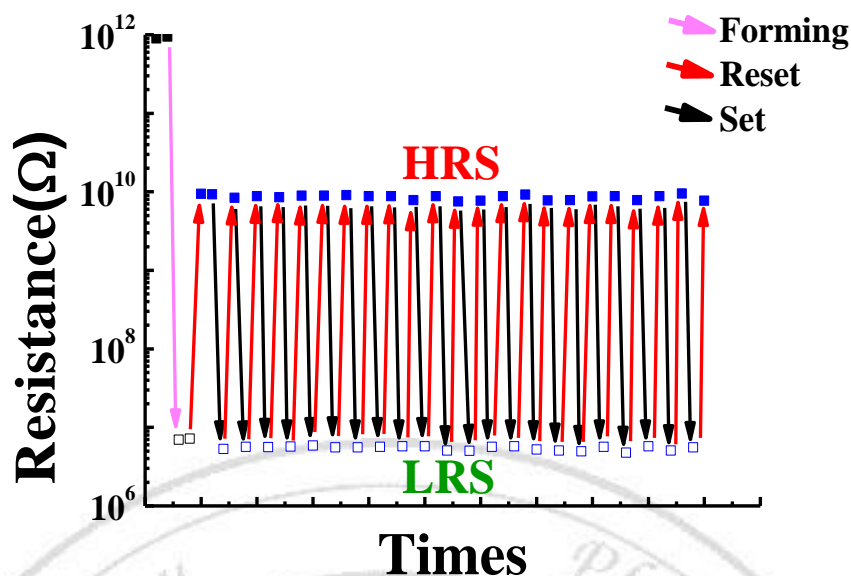


圖 4-8 A3 NiO 薄膜微觀電阻切換重複性圖

4-4 NiO 薄膜 XPS 分析

我們為了瞭解電阻能穩定地切換的NiO薄膜表面中Ni的鍵結是否有些變化，製備了A3參數的樣品進行ESCA的分析量測。分析前先利用二點式的探針（W probe）連接Keithley 2400 Source Meter把樣品上兩個點都切換成低電阻態，再把其中一點切換至高電阻態，如圖 4-9 所示。如此即可對樣品的未切換部份、低電阻態、高電阻態，三個不同的部份作ESCA的量測。最後從ESCA得到的量測結果再使用軟體PeakFitv4.11 版，並針對Ni 2p_{3/2}化學態進行峰值的比對，藉此分析來瞭解鎳在薄膜表面的鍵結狀態。

根據Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy[12]，NiO 的束縛能為854eV~855eV 附近。Hotovy 等人[13]的在 NiO 的 ESCA 研究分析中將Ni 2p^{3/2} 的訊號經過Gaussian deconvolution 分別為 Ni 金屬 (Ni 852.7 eV)、NiO (Ni²⁺ 854.3eV)、Ni(OH)₂ (Ni²⁺ 855.6eV)及Ni₂O₃(Ni³⁺ 857.3eV)；Hotovy 指出由這樣的解析

過程，當氣相的氧氣含量增加 NiO 及 Ni(OH)₂ 的比例會明顯增加，相反的 Ni 金屬及 Ni₂O₃ 隨著氧氣含量的增加而減少，而所有的 NiO 薄膜都含有 Ni²⁺ 及 Ni³⁺ 離子。

由圖 4-10 峰值比對的結果可以看出，在未切換阻態(圖 4-10a)的情況下 NiO 鍵結訊號強度比低電阻態(圖 4-10b)來的大，而相對的 Ni 和 Ni₂O₃ 鍵結的訊號強度則是低電阻態比未切換阻態還要明顯；低電阻態的 Ni 和 Ni₂O₃ 鍵結的訊號強度比高電阻態(圖 4-10c)大，相對的 NiO 鍵結訊號強度則是高電阻態比低電阻態還明顯。而由圖 4-11 O 1s的結果可以明顯看出，在未切換阻態(圖 4-11a)的情況下 NiO 鍵結訊號強度比低電阻態(圖 4-11b)大，而相對的 Ni₂O₃ 鍵結的訊號強度則是低電阻態比未切換阻態還要強；低電阻態的 Ni₂O₃ 鍵結的訊號強度比高電阻態(圖 4-11c)大，相對的 NiO 鍵結訊號強度則是高電阻態比低電阻態還明顯。這表示 NiO 薄膜表面在從未切換阻態切換至低電阻態時，NiO 轉變成了 Ni 金屬和 Ni₂O₃，而當 NiO 薄膜從低電阻態切換至高電阻態，表面的 Ni 金屬和 Ni₂O₃ 轉變為 NiO 鍵結。而使用負偏壓切換過後的 NiO 薄膜其鍵結訊號除了 Ni 金屬在低電阻態佔大多數外，其他鍵結大致上都和使用正偏壓切換的 NiO 薄膜一樣，如圖 4-12、圖 4-13 所示。根據之前的文獻提到之說法[14]，要形成電阻切換之過程時，會在薄膜中先形成一種燈絲效應(filaments effect)，一般認為 NiO 薄膜形成低電阻態(LRS)，主要是因為大多燈絲連接起來(connection)，而形成高電阻態(HRS)的原因為大部分燈絲斷裂(rupture)。故我們可以初步推測出，當 NiO 薄膜表面在從未切換阻態切換至低電阻態時，Ni 金屬燈絲形成了，使得電阻率變低。而當低電阻態切換至高電阻態時，Ni 金屬燈絲斷裂了，進而使電阻率變高。我們的薄膜中含有 NiO 及 Ni₂O₃，且很多

研究認為離子 Ni^{3+} 的存在是 NiO 導電機制中重要的原因之一。[15、16]



圖 4-9 用 W 針作電阻切換以便測 ESCA 之準備

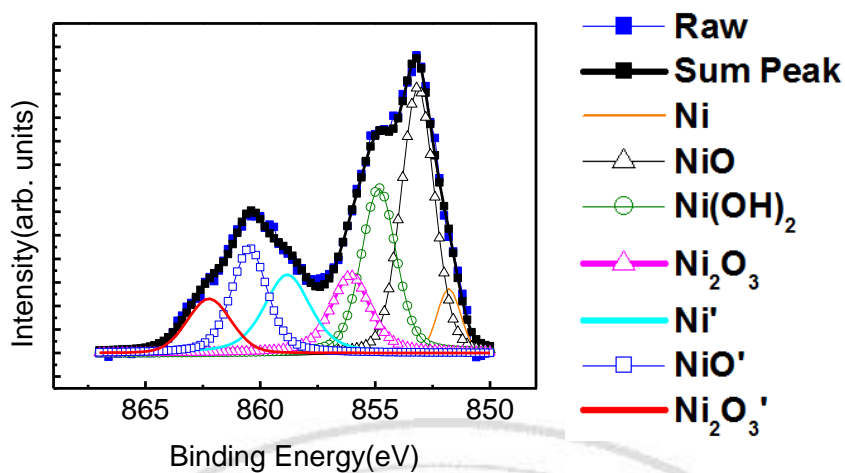


圖 4-10a NiO 薄膜之 Ni 2p_{3/2} 未切換前的 XPS 分析(正)

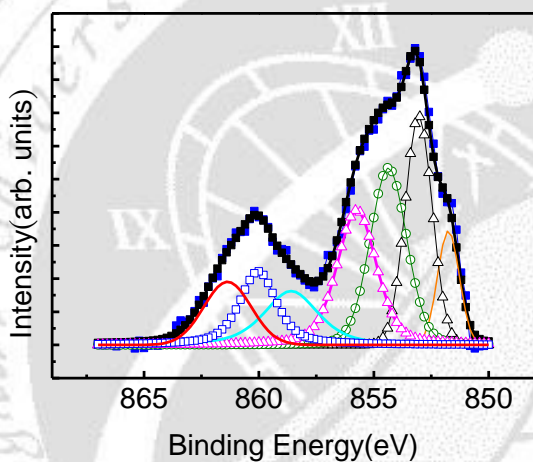


圖 4-10b NiO 薄膜之 Ni 2p_{3/2} 低電阻態的 XPS 分析(正)

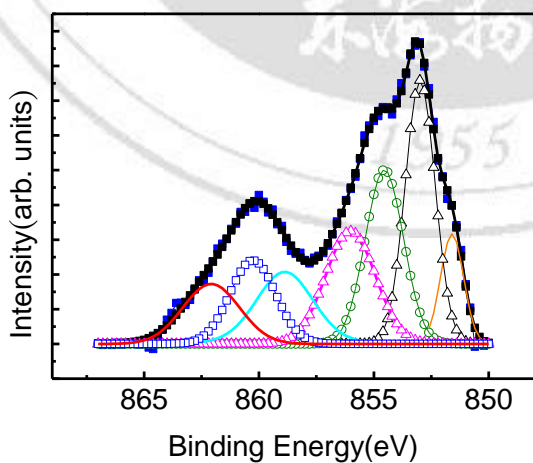


圖 4-10c NiO 薄膜之 Ni 2p_{3/2} 高電阻態的 XPS 分析(正)

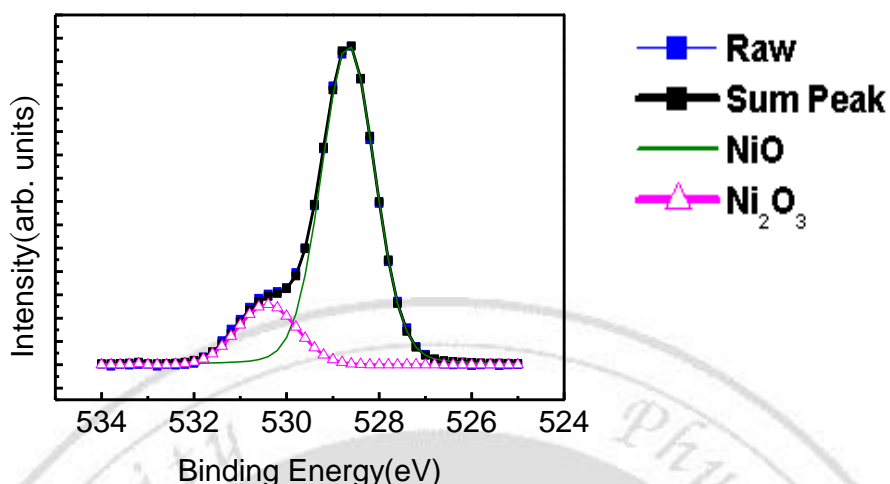


圖 4-11a NiO 薄膜之 O 1s 未切換前的 XPS 分析(正)

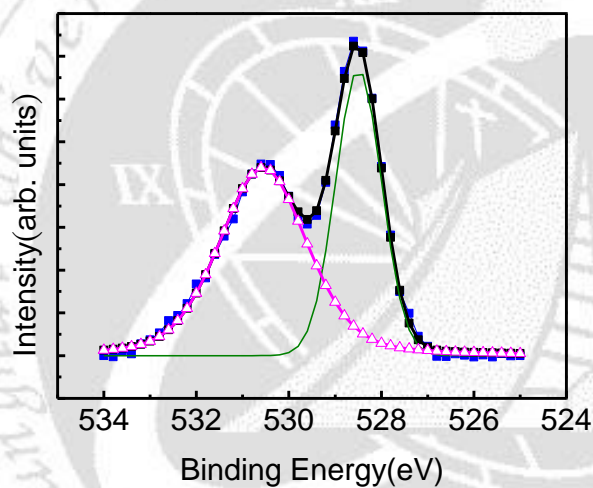


圖 4-11b NiO 薄膜之 O 1s 低電阻態的 XPS 分析(正)

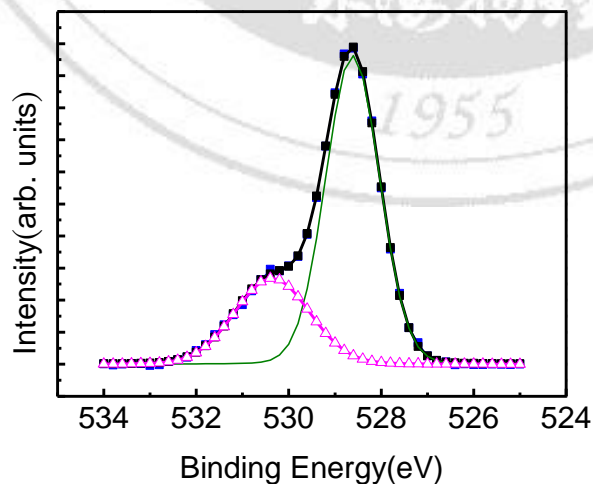


圖 4-11c NiO 薄膜之 O 1s 高電阻態的 XPS 分析(正)

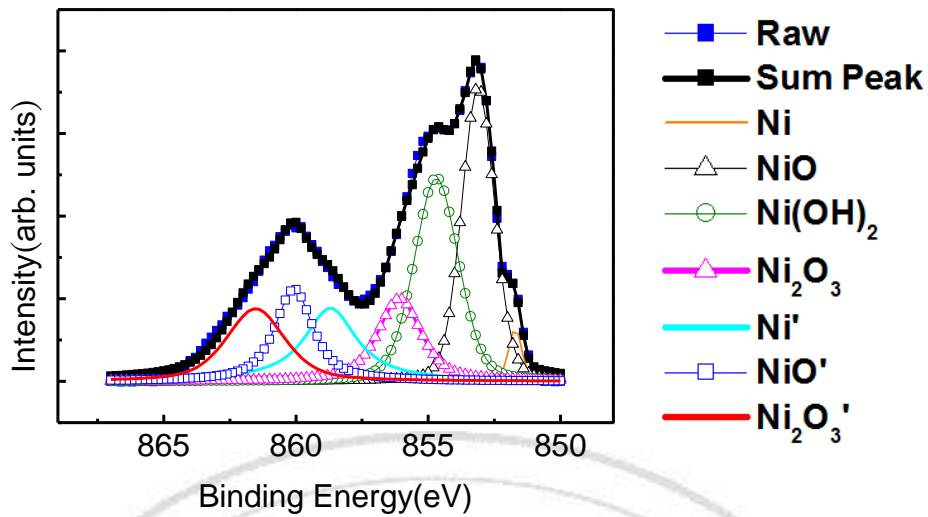


圖 4-12a NiO 薄膜之 Ni 2p_{3/2} 未切換前的 XPS 分析(負)

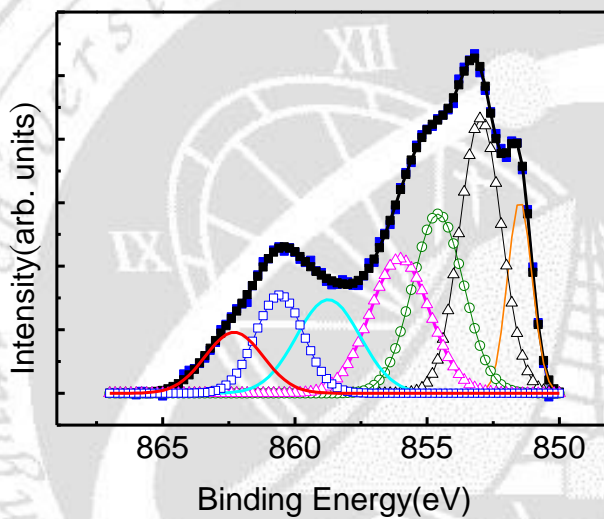


圖 4-12b NiO 薄膜之 Ni 2p_{3/2} 低電阻態的 XPS 分析(負)

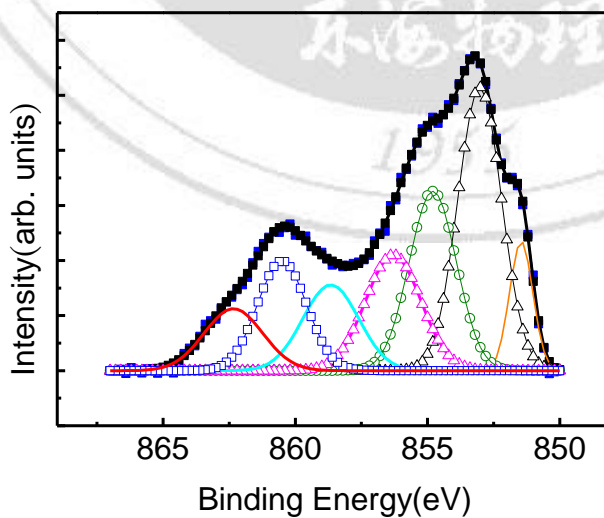


圖 4-12c NiO 薄膜之 Ni 2p_{3/2} 高電阻態的 XPS 分析(負)

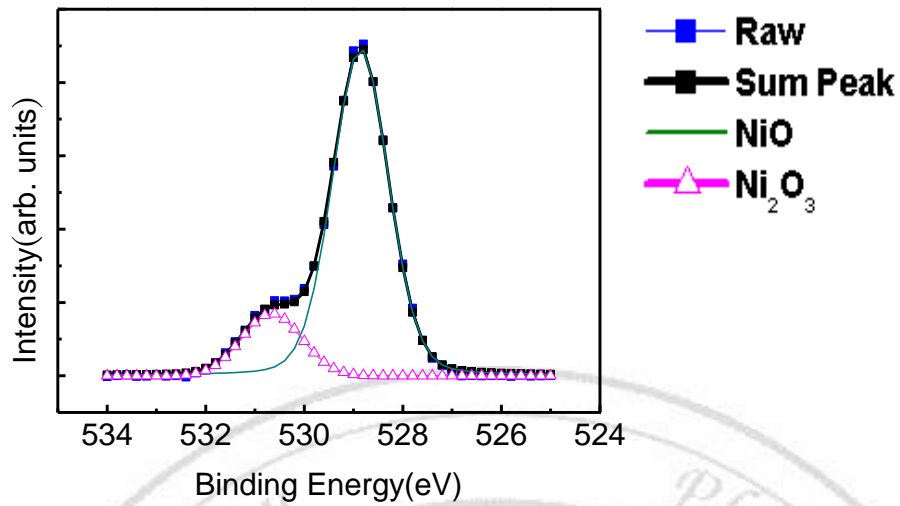


圖 4-13a NiO 薄膜之 O 1s 未切換前的 XPS 分析(負)

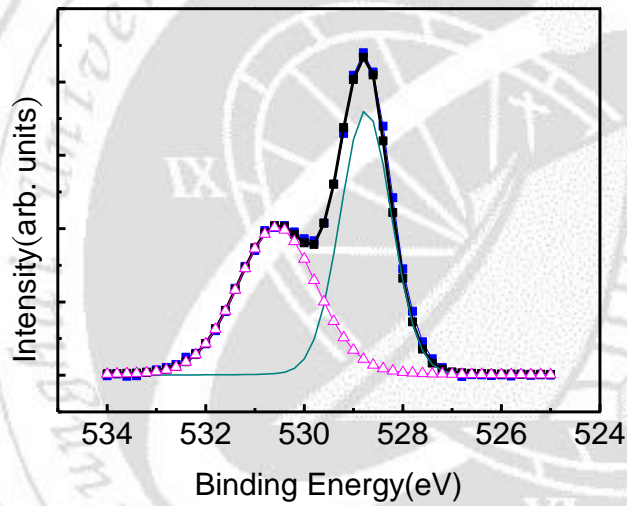


圖 4-13b NiO 薄膜之 O 1s 低電阻態的 XPS 分析(負)

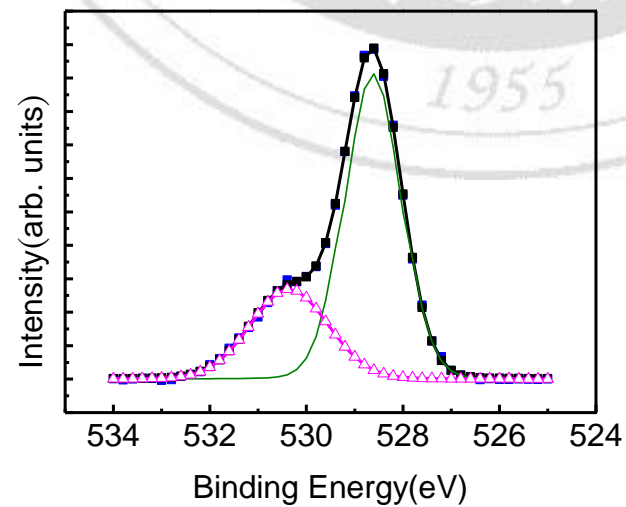


圖 4-13c NiO 薄膜之 O 1s 高電阻態的 XPS 分析(負)

4-5 以 CAFM 量測 NiO 薄膜表面之電性分析

利用導電式顯微鏡量測切換過的薄膜表面，因為是 contact mode，可以發現其感應到的範圍大小大約為 100 nm 左右，如圖 4-14 所示。在低電阻態感應到大約為 20 nA 的電流訊號，高電阻態則大概是 5 nA，這跟掃圖的速度和探針的導電性有關，以我們測量的圖來看，確實是有切換過得痕跡，且範圍大小跟燈絲非常接近[14、17、18]。而電阻重複切換至燈絲範圍過胖的程度，會造成維持在低電阻態，無法正常切換回高電阻態，此時為 broken state，如圖 4-15、圖 4-16 所示。

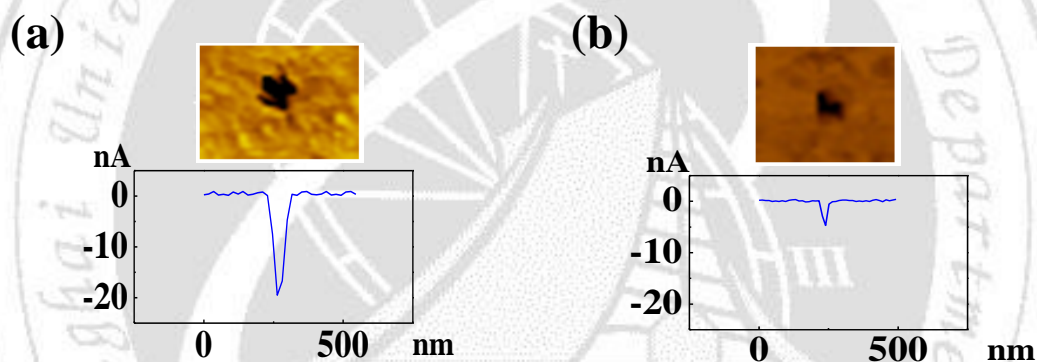


圖 4-14 NiO 薄膜切換至(a) LRS 和 (b) HRS 之 CAFM 圖

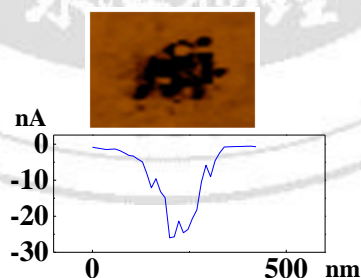


圖 4-15 NiO 薄膜切換至 broken state 之 CAFM 圖

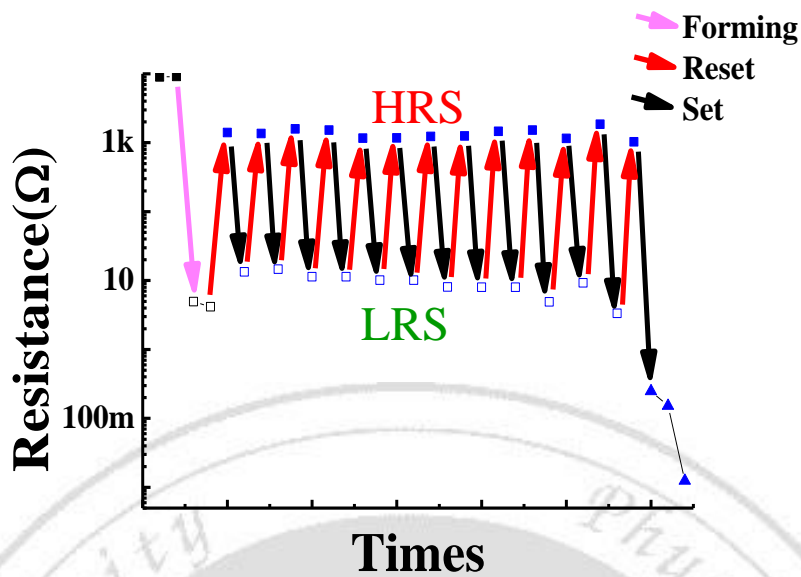


圖 4-16 NiO 薄膜切換至 broken state 之電阻切換重複性圖

4-6 以 EFM 量測 NiO 薄膜表面電性分析

利用動態EFM去量測利用正負偏壓電阻切換分別切換成高電阻態和低電阻態的薄膜表面，如圖 4-17 所示。發現有明顯亮點和暗點，暗的是高電阻態，而亮的是低電阻態，如圖 4-18 (a) 所示。由EFM的振幅訊號來看，無論正負偏壓，低電阻態的功函數比未切換阻態高，而高電阻態的功函數比未切換阻態低，如圖 4-18 (b) 所示。從EFM結果跟ESCA表面分析比較可以得出，當電阻切換至低電阻態時，因為NiO轉變成Ni₂O₃，故功函數跟未切換阻態比起來，相對較大；當電阻切換至高電阻態時，因為Ni₂O₃變成NiO，故功函數比未切換阻態相對要來得小。[19、20]

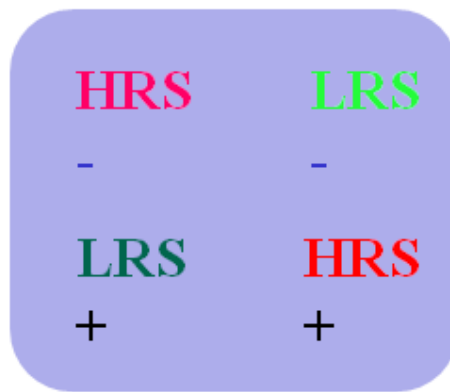


圖 4-17 NiO 薄膜分別使用正負偏壓切換至 LRS 和 HRS

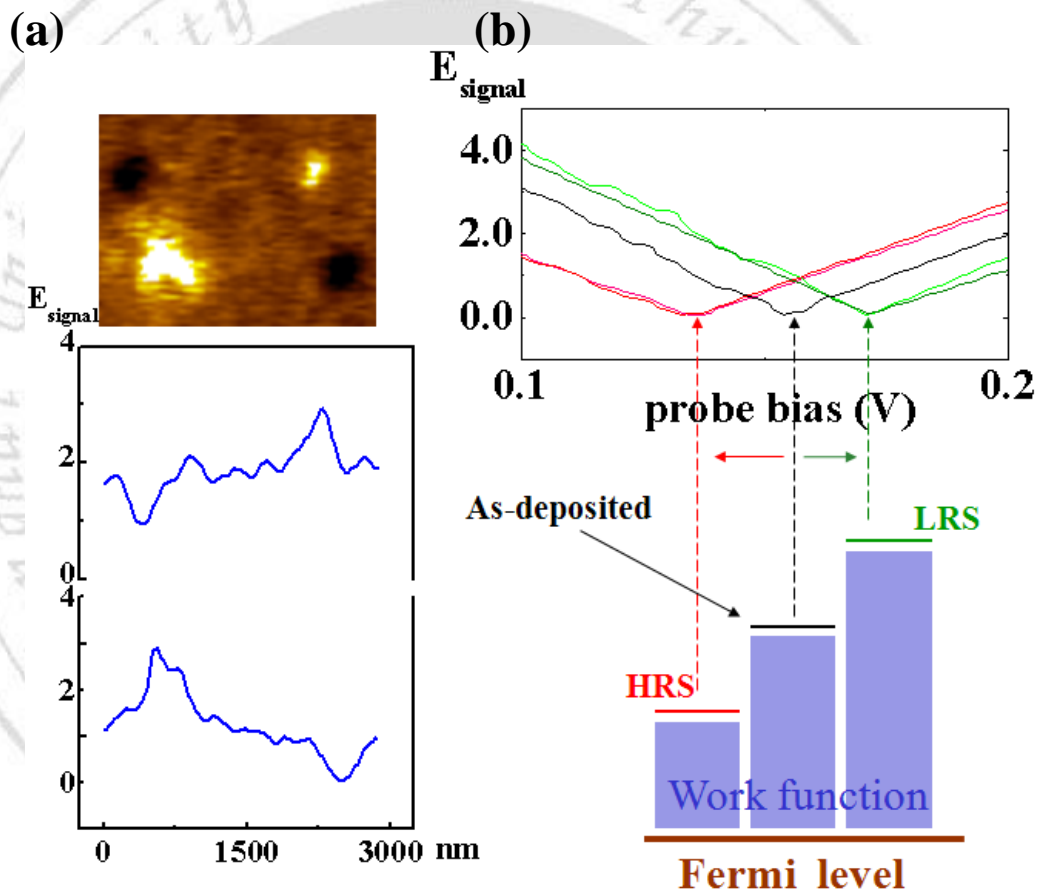


圖 4-18 NiO 薄膜切換至 LRS 和 HRS 之

(a) EFM 圖 & (b) 功函數差圖

第五章、結論

本實驗成功使用磁控反應式濺鍍的方式，於腔體壓力為 2.5×10^{-2} Torr，氬氣和氧氣之流量分別為60 sccm和6 sccm的環境下，使用70 W的直流電源濺鍍金屬鎳靶材，沉積出NiO薄膜。本實驗所成長的 NiO 薄膜經過X光繞射分析儀分析過後，得出為一fcc(面心立方晶體)結構且屬於Bunsenite的多晶結構。EDS分析結果則指出，初鍍好的NiO薄膜是為Ni-rich。我們所成長具有穩定電阻切換的NiO薄膜，不但可以在巨觀和微觀下，使用正負偏壓來穩定的切換電阻，而且重複性也高。

我們將成長好並做好電阻切換動作的Pt/NiO結構作XPS表面分析的結果並作峰值比對後，未切換前的NiO薄膜便有Ni存在，跟EDS相符合，且NiO薄膜的高電阻態與低電阻態和Ni多寡密切相關。由於我們的薄膜為Ni-rich，故燈絲理論提出的Ni燈絲可能就是在forming後於NiO薄膜中形成的，使得電阻變低；而當低電阻態切換至高電阻態時，由於Ni金屬燈絲斷裂了，導致電阻變高。

利用 CAFM 可以發現 NiO 薄膜確實有電阻切換的現象。而 EFM 可以分析出，當電阻切換至低電阻態時，跟未切換阻態比起來，其功函數較大；當電阻切換至高電阻態時，其功函數比未切換阻態要來得小。XPS 配合 EFM 表面分析的結果，由於 NiO 薄膜本身是 p-type 之高能隙半導體，當未切換過的阻態切換成低電阻態時 (forming)，NiO 轉變成 Ni 和 Ni₂O₃，使功函數變大；當低電阻態切換至高電阻態時 (Reset)，Ni₂O₃ 和 Ni 則轉變成 NiO，使功函數變小。

第六章、參考文獻

1. S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi, and B. H. Park, "Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films," Appl. Phys. Lett. **85**, 5655 (2004).
2. I.G. Baek, M.S. Lee, S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo, D.S. Suh, J.C. Park, S.O. Park, H. S. Kim, I.K. Yoo, U.I. Chung, and J.T. Moon, "Highly Scalable Non-volatile Resistive Memory using Simple Binary Oxide Driven by Asymmetric Unipolar Voltage Pulses," IEDM Tech. Dig., p.587 (2004).
3. WebElementsTM, the periodic table on the WWW, URL: <http://www.webelements.com/>, 1993-2001 Mark Winter, The University of Sheffield and WebElements Ltd, UK.
4. 陳啟明, "以磁控濺鍍法製備二氧化鈦薄膜電容器及電性分析," 清華大學電子所碩士論文 (2000)
5. Hisashi Shima, Fumiyoshi Takano, Hiro Akinaga, Yukio Tamai, Isao H. Inoue, and Hide Takagi "Resistance switching in the metal deficient-type oxides NiO and CoO," Appl. Phys. Lett. **91**, 012901 (2007)
6. M.S. Wong, G.Y. Hsiao, S.Y. Yang, Surface and Coatings Technology 160 (2000) p.133-134
7. 許樹恩、吳伯泰, X 光繞射原理與材料結構分析, 中華民國八十五年九月, 民全書局出版
8. 陳俊龍, AES/ESCA 表面分析技術於工業材料上的應用, 84 年 10 月, 工業材料 106 期
9. 曾賢德、果尚志, 奈米電性之掃描探針量測技術, 物理雙月刊(廿五卷五期)2003

年 10 月

10. 葉林秀、李佳謀、徐明豐、吳德和, 磁阻式隨機存取記憶體技術的發展—現在與未來, 物理雙月刊 (廿六卷四期) 2004 年 8 月
11. Zhengjun Zhang, Ye Zhao, and Minmin Zhu, "NiO films consisting of vertically aligned cone-shaped NiO rods," *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033101 (2006)
12. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg(Editor), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Perkin-Elmer, Minnesota, 1979)
13. I Hotovy´, J Huran, J Janı k and A P Kobzev, "Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering," *Vacuum* **51**, 2, p157-160 (1998)
14. J. Y. Son and Y.-H. Shin "Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222106 (2008)
15. 楊謹隆, "金與氧化鎳薄膜應用於 p-型氮化鎵歐姆接觸材料之研究," 成功大學材料科學及工程所博士論文 (2005)
16. 許宗義, "p 型高功函數透明導電陽極應用於有機發光二極體," 成功大學化學工程所碩士論文 (2002)
17. Xin Chen, NaiJuan Wu, John Strozier, and Alex Ignatiev "Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.* **89**, 063507 (2006)
18. Krzysztof Szot, Wolfgang Speier, Gustav Bihlmayer and Rainer Waser "Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃," *Nature materials* **5**, (2006)
19. Q. Xu and J. W. P. Hsu "Electrostatic force microscopy studies of surface defects on GaAs/Ge films," *J. Appl. Phys.* **85**, 5 (1999)

20. H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, *Thin Solid Film* **236**, 27 (1993).

