



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์โครงสร้างของโลหะ/ลวดโลหะออกไซด์นาโน/โลหะ สำหรับอุปกรณ์

หน่วยความจำเข้าถึงโดยสุ่มแบบความต้านทาน

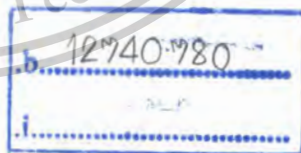
Fabrication of Metal/Metal-oxide nanowire/Metal Structure for Resistive

Random Access Memory Application

ดร.ราชศักดิ์ ตักตานุภาพ

RCH
ศ 424 ก
2555

สาขา.....
เลขทะเบียน 140729
รับเดือนปี 24 ก.พ. 2559



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2555

วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	V
สารบัญภาพ.....	VI
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 กรอบแนวความคิดในการวิจัย.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
3.1 การเตรียมตัวอย่าง.....	18
3.2 การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ.....	24
บทที่ 4 ผลการวิจัย	
4.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม SiO ₂	29
4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม Ti.....	29
4.3 การศึกษาอิทธิพลของกระบวนการสร้างลวดโลหะออกไซด์.....	30
4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ TiO ₂	33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	35
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง.....	36
ประวัตินักวิจัย.....	37



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 การเปรียบเทียบความแตกต่างของวิธี Force-assisted AFM nanolithography และ วิธี Bias-assisted AFM nanolithography.....	25



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของโลหะ Ti (hexagonal closed-packed) และฉนวน TiO_2 ของ Rutile.....	6
2.2 จำนวนบทความวิจัยที่ตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับสวิตช์ความต้านทาน.....	7
2.3 แผนภาพโครงสร้างหน่วยย่อยของ RRAM ที่มีโครงสร้างแบบตัวเก็บประจุประกอบไปด้วย.....	8
2.4 แบบจำลองโครงสร้าง crossbar memory สำหรับ RRAM โดยจุดตัดระหว่าง Word line และ Bit line.....	8
2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของสวิตช์ความต้านทานแบบ unipolar และ bipolar.....	10
2.6 กระบวนการเกิดเส้นทางนำไฟฟ้าของ RRAM.....	14
2.7 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิแบบ R_{LRS} และ R_{HRS} ของ โครงสร้างหน่วย.....	17
2.8 สเปกตรัม Energy Dispersive X-ray ของ โครงสร้างหน่วยความจำ Ag/ZnO:Mn/Pt.....	16
2.9 ความสัมพันธ์ของค่ากระแสกับความต่างศักย์ของ Pt/HfO ₂ /Au MIM RRAM.....	17
2.10 ประสิทธิภาพความทนทานของอุปกรณ์ Ti/ZrO ₂ /Pt จากการวัด sweeping dc voltage bias.....	18
2.11 แสดงความสัมพันธ์ I-V characteristics ของ Ag/GZO/ZnO/Pt memory devices.....	18
2.12 ภาพ SEM ของโครงสร้าง โลหะ/CuO/โลหะ ภายหลังจากการใส่ความต่างศักย์.....	19
2.13 แสดง I-V characteristics ของ Pt/cobalt oxide nanowire/Pt device.....	20
3.1 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง SiO ₂ ลงบน Si wafer โดยวิธี thermal oxidation.....	22
3.2 ภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริง.....	23
3.3 แผนภาพหลักการทำงานของเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบสปัตเตอร์ริง.....	24
3.4 แผนภาพหลักการทำงานของวิธี Force-assisted AFM nanolithography (a); bias-assisted AFM.....	26
3.5 แผนภาพขั้นตอนการสร้างลวดลายโดยเทคนิค photo-lithography.....	27
3.6 หน้ากาก (mask) ที่ใช้ในการสร้างลวดลายโดยเทคนิค photo-lithography.....	27
3.7 เครื่อง AFM (Parks systems model XE100) และแผนภาพหลักการทำงานของเครื่อง AFM.....	29
3.8 แผนภาพการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากเทคนิค Raman Spectroscopy.....	30
3.9 แผนภาพหลักการทำงานของเครื่อง Auger Electron Spectroscopy.....	31
3.10 เครื่องวัดค่าความสัมพันธ์ของกระแสและความต่างศักย์ของโครงสร้างที่ประดิษฐ์ขึ้น.....	32
4.1 ภาพ AFM ของพื้นผิวฟิล์มบาง SiO ₂ ที่เตรียมโดยวิธี Thermal Oxidation.....	33
4.2 ภาพ AFM ของพื้นผิวฟิล์มบาง Ti ที่เตรียมโดยเทคนิค DC magnetron sputtering.....	34
4.3 ภาพแสดงผลการวัดฟิล์มบางโลหะไททาเนียมด้วยเทคนิค Surface Profiler.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

4.4 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้น โดยเปลี่ยนแปลงค่า voltage bias.....	35
4.5 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้น โดยเปลี่ยนแปลงค่าความเร็วในการสแกน.....	36
4.6 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นจากการหาเงื่อนไขที่เหมาะสม.....	36
4.7 ภาพ AFM ของโครงสร้างโลหะ/ลวดโลหะออกไซด์/โลหะ.....	37
4.8 แผนภาพแสดงการกระบวนการเกิด TiO ₂ จากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี.....	38



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)// การประดิษฐ์โครงสร้างของโลหะ/ลวดโลหะออกไซด์นาโน/โลหะ
สำหรับอุปกรณ์หน่วยความจำเข้าถึงโดยสุ่มแบบความต้านทาน.....
แหล่งเงิน// โครงการวิจัยเงินรายได้ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล.....
ประจำปีงบประมาณ..... 2555..... จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน..... 150,000..... บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย..... 1..... ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2554 ถึง 30 กันยายน 2555.....
ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด
นายราชศักดิ์ สักดานภาพ (หัวหน้าโครงการ) สังกัดวิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.....

บทคัดย่อ

โครงสร้างโลหะ/ฉนวน/โลหะ (MIM) ได้รับการคาดหวังว่าจะนำมาประยุกต์ใช้เป็นสวิตซ์ความต้านทาน
สำหรับหน่วยความจำเข้าถึงโดยสุ่มแบบความต้านทาน (RRAM) ซึ่งมีจุดเด่นกว่าหน่วยความจำแบบไม่ลบ
เลือนชนิดอื่น ๆ เช่น กินไฟต่ำ, ความเร็วสูง และค่าความจุต่อพื้นที่มาก โดยทั่วไปโครงสร้างแบบ MIM จะ
ประดิษฐ์ขึ้นโดยการปลูกฟิล์มบางโลหะและฉนวนซ้อนเรียงทับกันเป็นชั้น ๆ หรือที่เรียกว่าวิธี bottom-up ใน
งานวิจัยนี้ได้นำเสนอวิธีการประดิษฐ์โครงสร้าง MIM แบบใหม่โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ซึ่ง
เป็นวิธีการที่มีศักยภาพมากในการสร้างโครงสร้างระดับนาโนเมตร รอยต่อ Ti/TiO_x/Ti ถูกประดิษฐ์ขึ้นบน
แผ่นรองรับ SiO₂/Si wafer โดยการเคลือบฟิล์มบางโลหะไททาเนียมด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงและ
ตามด้วยการสร้างลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM อุปกรณ์ถูกตรวจสอบพื้นผิว สมบัติทางเคมี และสมบัติทาง
ไฟฟ้า โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM), Auger Electron Spectroscopy (AES) และ การวัด
ความสัมพันธ์ของกระแส-ความต่างศักย์ไฟฟ้า ผลการทดลองพบว่า ลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นมีขนาด
ความกว้างในช่วง 50-200 nm ซึ่งสัมพันธ์กับค่าไบแอสความต่างศักย์ (-1 ถึง -10 V) และอัตราในการสแกน (1
- 0.1 μm/sec) ของโพรบ AFM สเปกตรัม AES พบสัดส่วนของ O_{KLL} ต่อ Ti peak ของลวดโลหะออกไซด์สูง
กว่าสัดส่วนบนฟิล์ม Ti ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดโครงสร้างออกไซด์ จากความสัมพันธ์ของกระแส-ความต่าง
ศักย์พบการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของอุปกรณ์เมื่อเปลี่ยนค่าไบแอสความต่างศักย์ ซึ่งชี้ให้เห็นถึงความ
เป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสวิตซ์ความต้านทาน

คำสำคัญ: สวิตซ์ความต้านทาน, กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม, ปฏิริยาออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

Research Title: Fabrication of Metal/Metal-oxide nanowire/Metal Structure for Resistive Random

Access Memory

Researcher: Mr.Rachsak Sakdanuphab

College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

Metal/Metal-oxide (Insulator)/Metal (MIM) structures are promising to be a resistive switching device for a resistive random access memory (RRAM). It has been shown the advantages of low power consumption, high speed operation, and high density integration. In general, MIM structures are fabricated by growing metal and insulating films into the stack layers (bottom-up approach). In this work, we demonstrate the planar-type MIM junction using the Atomic Force Microscopy (AFM) in the growth of insulating layer or channel. Planar-type Ti/TiO₂/Ti junction were fabricated on SiO₂/Si wafer by sputtering of Ti thin films, and following with the local oxidation on Ti film by AFM. The devices were investigated for their morphological, chemical and electrical properties via AFM, AES and I-V measurements. The morphology shows the insulating channel width in order of 50-200 nm corresponding with the increase of negative tip bias (-1 to -10 V) and the decrease of scanning rate (1 to 0.1 μm/sec). The AES spectra show that the ratio of O_{1s} to Ti peak is larger than that of the Ti film substrate. This result confirms the formation of oxidizing Ti channel. The current-voltage curve shows the change of resistance with the bias voltages. This result suggests that this device structure has the feasibility for the resistive switching device.

Keywords : Resistive switching, Atomic Force Microscopy, and local oxidation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อภินันท์ ธนชยานนท์ คณบดีวิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการ
ข้อมูล ที่เห็นถึงความสำคัญและให้การสนับสนุนโครงการวิจัยนี้ และความเอาใจใส่ของผู้ช่วย
ศาสตราจารย์ ดร.ศิริเดช บุญแสง ที่ให้คำแนะนำและปรึกษาปัญหาเรื่องงานวิจัยมาโดยตลอด ตลอดจน
ขอขอบคุณบุคลากรของวิทยาลัยฯ ทุกคนที่คอยช่วยเหลือ และสุดท้ายขอขอบคุณ ดร.อาภาภรณ์ สกฤตภา
ระเวก ที่อยู่เคียงข้าง เข้าใจและเป็นกำลังใจในการทำงาน การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินรายได้ วิทยาลัยนวัตกรรมการ
จัดการข้อมูลประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555



นายราชศักดิ์ สักดานภาพ
(.....)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล นายราชศักดิ์ สักคานูภาพ

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วทบ.	ฟิสิกส์ (เกียรตินิยมฯ 1)	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	2545
วทม.	ฟิสิกส์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2548
วทด.	ฟิสิกส์	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2553

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) วัสดุศาสตร์, ฟิสิกส์ของฟิล์มบาง

รางวัลด้านวิชาการ/ด้านวิจัย/งานสร้างสรรค์ (ด้านศิลปะ หรืออื่นๆ) ที่ได้รับ

ปี พ.ศ.	ชื่อรางวัล	สถาบันที่ให้
2553	Best paper award in materials for energy session, MSAT 6, 2010	MTEC & WD

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ).....

Chiang Mai University Journal of Natural Sciences, accepted.....

การเสนอผลงานวิชาการ

The 8th Annual Conference of the Thai Physics Society, March 21-23 2013, Chiang Mai, Thailand.....

ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)

อื่นๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมีการพัฒนาแรม (RAM) แบบ non-volatile ซึ่งสามารถเก็บรักษาข้อมูลได้ถึงแม้ว่าไม่มีไฟเลี้ยงก็ตาม เช่น FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) [1], MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory) [2], PCM (Phase Change Memory) [3] และ RRAM (Resistive Random Access Memory) หรือที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Memristor [4] เพื่อมาใช้แทน DRAM (Dynamic Random Access Memory) ซึ่งกำลังจะถึงขีดจำกัดด้านเทคโนโลยีในเวลาไม่ช้านี้ เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของแรมชนิดต่าง ๆ แล้วจะพบว่า RRAM เป็นแรมที่ได้รับความสนใจมากที่สุด เนื่องจากเหตุผลหลายประการเช่น มีโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อนซึ่งประกอบไปด้วยชั้นรอยต่อของ โลหะ/ฉนวน/โลหะ, กินไฟน้อย, scalability, ทำงานได้รวดเร็วและเข้ากันได้ดีกับเทคโนโลยี Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) [5] โดยในปี 2008 HP ได้สร้างต้นแบบ Memristor ในห้องปฏิบัติการหลักการทำงานของ RRAM ใช้คุณสมบัติของสวิตช์ความต้านทาน (Resistive Switching) โดยการใช้ความต่างศักย์เข้าไปที่ขั้วโลหะของรอยต่อ เพื่อเปลี่ยนค่าความต้านทานของชั้นฉนวนซึ่งเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกเพื่อกำหนดสถานะในการเก็บข้อมูล (Reset: High resistance และ Set: Low resistance) ชั้นที่เป็นตัวแปรสำคัญในการควบคุมคุณลักษณะของสวิตช์ความต้านทาน คือ ชั้นฉนวนซึ่งมีสมบัติเป็นไดอิเล็กทริกซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบโลหะออกไซด์ (metal oxide) เช่น ZnO, ZrO₂, TiO₂, NiO, Al₂O₃, SrZrO₃, BaTiO₃, และ HfO_x โดยในงานวิจัยส่วนใหญ่ที่ผ่านมาจะมุ่งเน้นศึกษาสารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงๆ ซึ่งจะสามารถเก็บข้อมูลได้เสถียรมากกว่าและการศึกษาวัสดุที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า เช่น Ti, Pt, Au และ TiN เป็นต้น ที่เหมาะสมกับวัสดุไดอิเล็กทริกแต่ละชนิด รวมทั้งศึกษากลไกการเกิดคุณสมบัติ Resistive Switching โดยทั่วไปการประดิษฐ์รอยต่อจะใช้ลักษณะของการสร้างเป็นแบบชั้น ๆ คล้ายกับตัวเก็บประจุโดยใช้เทคโนโลยีของฟิล์มบาง อีกเทคนิคหนึ่งที่กำลังพัฒนาในปัจจุบันคือ การใช้นาโนเทคโนโลยีในการสร้างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และอุปกรณ์บันทึกข้อมูล โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านการจัดเก็บข้อมูลซึ่งต้องการความจุต่อพื้นที่ (areal density) ที่มากขึ้นเรื่อยๆ โครงการนี้จึงได้นำเสนอวิธีการสร้างสวิตช์ความต้านทาน จากลวดโลหะออกไซด์นาโนที่เตรียมโดยวิธี Atomic Force Microscopy (AFM) Nanolithography [6] สำหรับใช้เป็นชั้นฉนวน (insulating channel) ในโครงสร้างของสวิตช์ความต้านทาน ซึ่งเป็นวิธีที่มีศักยภาพในการสร้างโครงสร้างระดับนาโนและการทำซ้ำรวมไปถึงเป็นเทคนิคที่มีราคาถูกลง ไม่จำเป็นต้องทำในระบบสุญญากาศ โดยงานนี้มุ่งเน้นศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

คุณสมบัติด้านวัสดุศาสตร์ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้น จากนั้นทำการศึกษาคุณสมบัติทางไฟฟ้า เพื่อที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็น Resistive Switching เพื่อบอกความเป็นไปได้สำหรับใช้ในอุปกรณ์ RRAM การวิจัยและพัฒนาอุปกรณ์หน่วยความจำถือเป็นสิ่งที่สำคัญและจำเป็นของประเทศ นอกจากนี้ยังมีส่วนช่วยในการพัฒนาบุคลากรและเป็นการสร้างองค์ความรู้ใหม่ด้านการจัดการข้อมูลจาก RRAM ให้กับประเทศอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อประดิษฐ์โครงสร้างของ โลหะ/ลวดโลหะออกไซด์นาโน/โลหะ สำหรับอุปกรณ์หน่วยความจำเข้าถึงโดยสุ่มแบบความต้านทาน (RRAM)
2. เพื่อศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ด้านวัสดุนาโนของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้น โดยวิธี AFM Nanolithography
3. เพื่อศึกษากลไกการเกิดสวิตช์ความต้านทานของรอยต่อ โลหะ/ลวดโลหะออกไซด์นาโน/โลหะ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

การประดิษฐ์โครงสร้างของ โลหะ/ลวดโลหะออกไซด์นาโน/โลหะ ลงบนบนแผ่นรองรับ SiO_2/Si (100) wafer

1. สร้างลวดโลหะออกไซด์นาโนโดยวิธี AFM Nanolithography จากฟิล์มโลหะที่เตรียมขึ้นโดยการสปัตเตอร์ริง ร่วมกับกระบวนการ etching ทางเคมี และวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติของพื้นผิวของลวดโลหะออกไซด์นาโน
2. สร้างชั้นโลหะสำหรับขั้วไฟฟ้าโดยวิธี Physical Vapor Deposition (PVD) ร่วมกับวิธี lithography ในการออกแบบลายวงจรขนาดเล็ก
3. วัดความสัมพันธ์ของค่ากระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ (I-V measurement) ของโครงสร้าง โลหะ/ลวดโลหะออกไซด์นาโน/โลหะ เพื่อบอกคุณสมบัติของ Resistive Switching

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

วิธีดำเนินการวิจัยแบ่งออกออกได้เป็น 3 ส่วน ได้แก่

1. การเตรียมตัวอย่าง (Sample Preparation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

- การเตรียมแผ่นรองรับ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (Thermal Oxidation)
- การเคลือบฟิล์มบาง Ti ลงบนแผ่นรองรับโดยวิธี DC magnetron sputtering
- การสร้างลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM-Nanolithography
- การออกแบบโครงสร้างโลหะ/โลหะออกไซด์/โลหะ โดยวิธี Photo-lithography

2. การตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของตัวอย่าง (Sample Characterization)

- สมบัติด้านพื้นผิวของวัสดุ วิเคราะห์โดยเทคนิค Atomic Force Microscope
- สมบัติเชิงโครงสร้างของตัวอย่าง วิเคราะห์โดยเทคนิค Micro Raman Spectroscopy
- สมบัติด้านองค์ประกอบทางเคมี วิเคราะห์โดยเทคนิค Auger electron spectroscopy
- สมบัติทางไฟฟ้าของโครงสร้าง โลหะ/ลวดโลหะออกไซด์/โลหะ (I-V characteristic)

3. สรุปและรายงานผลการทดลอง

1.5 กรอบแนวคิดการวิจัย

นาโนเทคโนโลยีมีความสำคัญและจำเป็นในการก้าวต่อไปของ integrated circuits, memory devices, display units, biochips และ biosensors ความก้าวหน้าของนาโนเทคโนโลยีเกี่ยวข้องกับความสามารถในการควบคุมและการสร้างโครงสร้างในระดับนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพ กระบวนการในการสร้างสิ่งประดิษฐ์ระดับนาโน คือ การสร้างหน่วยย่อยในขนาดที่น้อยกว่า 100 nm ซึ่งมีวิธีการสร้างสิ่งประดิษฐ์ระดับนาโนอยู่ด้วยกันอยู่สองวิธี ได้แก่ วิธี Top-down และวิธี bottom-up เทคนิคที่นิยมใช้สำหรับการสร้างสิ่งประดิษฐ์ระดับนาโนโดยวิธีการพิมพ์ (lithography) แบบ top-down มีหลายวิธี ได้แก่ photolithography, electron beam lithography และ focused ion beam lithography อย่างไรก็ตามเทคนิคเหล่านี้ถูกจำกัดด้วยต้นทุนเครื่องที่สูง ค่าดำเนินการที่แพง มีกระบวนการหลายขั้นตอนและยากที่จะเข้าถึงไม่กี่ปีที่ผ่านมาได้มีวิธีการใหม่เกิดขึ้นในการประดิษฐ์โครงสร้างระดับนาโนมาแทนที่ ได้แก่ วิธี nano-imprint lithography (NIL), soft lithography, และ atomic force microscopy (AFM) nanolithography [1-6] ซึ่งเป็นวิธีที่มีศักยภาพในการสร้างโครงสร้างระดับนาโนและการทำซ้ำรวมไปถึงเป็นเทคนิคที่มีราคาถูก ในหมู่เทคนิคใหม่ วิธี AFM nanolithography ถือว่าเป็นวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการสร้างโครงสร้างและรูปแบบในระดับนาโนได้อย่างถูกต้องแม่นยำ สามารถทำซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพและไม่จำเป็นต้องทำในระบบสุญญากาศ โดยเทคนิค AFM nanolithography สามารถที่จะใช้หัววัด (AFM tip) ในการสร้างรูปแบบและโครงสร้างในระดับนาโนได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

หลากหลาย เช่น การขูดเขียนเชิงกลศาสตร์บนพื้นผิวเพื่อให้เกิดแบบรูปแบบตามที่ต้องการหรือจัดการกับโมเลกุล nanotube บนพื้นผิวของวัสดุโดยการสลัก การดัน และการหมุนของหัววัด นอกจากนี้ยังสามารถนำสารเคมีลงไปยังพื้นผิว, สามารถใส่ความต่างศักย์ที่หัววัดเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่พื้นผิวดังกล่าว เพื่อทำให้เกิดโครงสร้างออกไซด์บนพื้นผิวดังกล่าวได้อีกด้วย และยังสามารถที่จะสร้างรูปแบบการพิมพ์บนวัสดุที่หลากหลาย เช่น สารกึ่งตัวนำ โลหะ โพลีเมอร์ และ ซิวโมเลกุล ทั้งหมดนี้จึงกล่าวได้ว่า วิธี AFM nanolithography เป็นวิธีการใหม่ที่มีศักยภาพอย่างมากในการสร้างรูปแบบและโครงสร้างในระดับนาโนที่น่าสนใจซึ่งอยู่ในกระแสของงานวิจัยต่าง ๆ ในขณะนี้

กรอบแนวคิดแรก คือ การสร้างโครงสร้างนาโนของ Metal Oxide โดยวิธี Bias-assisted AFM nanolithography เพื่อหาความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการสร้างและสมบัติของโครงสร้างนาโนออกไซด์ที่ได้จากการเตรียม เกี่ยวข้องกับการควบคุมปฏิกิริยาทางเคมีในระหว่างการไบแอสด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างฟิล์มโลหะและหัววัด, อัตราเร็วในการสแกนของหัวเข็ม, ความสมบูรณ์ของฟิล์มบางโลหะที่ใช้เป็นแผ่นรองรับ ล้วนแล้วแต่เป็นองค์ความรู้ที่สำคัญที่จะนำไปสู่การออกแบบและทรานซิสเตอร์ชนิดฟิล์มบางที่ต้องการความแม่นยำและมีคุณภาพสูง

กรอบแนวคิดอีกประการ คือ การวิเคราะห์สมบัติโครงสร้างนาโนของวัสดุชั้นสูง ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธี Micro Raman Spectroscopy ในการศึกษาโครงสร้างของโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ โดยตำแหน่งของความยาวคลื่นและรูปร่างของ peak จะเป็นตัวบอกเฟสและความสมบูรณ์ของโครงสร้างโลหะออกไซด์ ส่วนการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีเลือกใช้วิธี Auger electron spectroscopy วัดองค์ประกอบทางเคมีและสิ่งเจือปนในโลหะออกไซด์ ซึ่งเป็นอีกปัจจัยที่เป็นตัวบ่งชี้ถึงคุณภาพของฟิล์ม ส่วนของพื้นผิวใช้เทคนิค AFM ในการตรวจสอบความสูงต่ำและลึกลงในระดับไม่กี่นาโนเมตรของปฏิกิริยาออกซิเดชันในชั้นฟิล์ม และตรวจสอบคุณสมบัติการนำไฟฟ้าของโลหะออกไซด์ ในระดับนาโนซึ่งต้องอาศัยการออกแบบและสร้างขั้วไฟฟ้าต่อเชื่อมกับโครงสร้างนาโน โดยใช้เทคนิค Photolithography เพื่อให้สามารถวัดความสัมพันธ์ของกระแสและความต่างศักย์ ทั้งสองแนวคิดนี้ล้วนแล้วแต่เป็นองค์ความรู้ที่สำคัญของการพัฒนาอุปกรณ์นาโนเทคโนโลยี

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 สร้างองค์ความรู้ใหม่ด้านวัสดุนาโนออกไซด์และอุปกรณ์ Resistive switching สำหรับใช้ใน RRAM
- 1.6.2 พัฒนางานวิจัยด้านนาโนเทคโนโลยีให้กับประเทศ
- 1.6.3 พัฒนาบุคลากรและผลิตภัณฑ์ในระดับปริญญาโท/เอก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการวิจัย

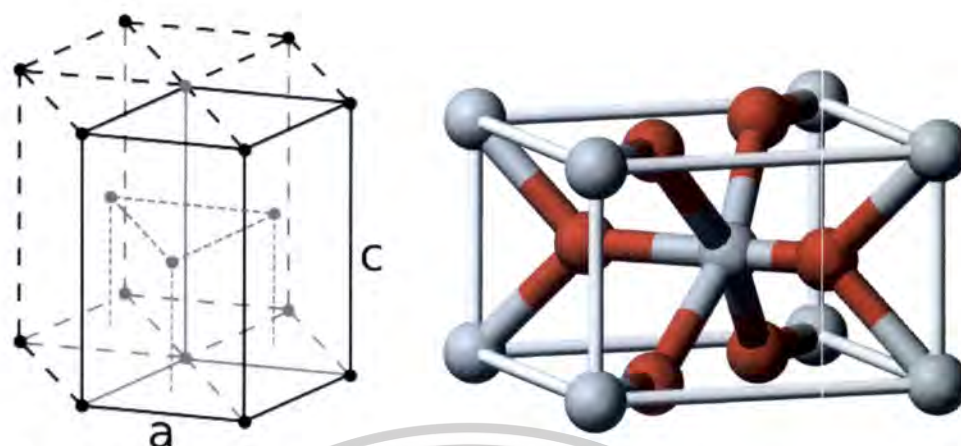
2.1.1 สมบัติพื้นฐานของวัสดุ (Ti & TiO₂ thin films)

ไททาเนียมเป็นธาตุที่ 22 ในตารางธาตุ มีสมบัติเด่น คือ ค่าความหนาแน่นต่ำ แข็งแรง งาววาว และทนต่อการกัดกร่อนได้ดี โดยมีสัดส่วนค่าความแข็งต่อน้ำหนักที่สูง และมีจุดหลอมเหลวสูงถึง 1,650 °C แต่มีค่าการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนที่ต่ำ โดยโครงสร้างของไททาเนียมเป็นแบบ hexagonal closed-packed ดังรูปที่ 2.1 โดยปกติพื้นผิวของไททาเนียมจะถูกออกซิไดซ์ทันทีเมื่อเปิดออกสู่อากาศ ซึ่งจะทาปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศที่ 1,200 °C และในบรรยากาศของออกซิเจนที่ 610 °C เกิดเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดช้ามากในอากาศหรือน้ำเนื่องจาก ชั้นฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นเองจะเป็นตัวป้องกันปฏิกิริยาอยู่แล้ว โดยปกติมีค่าความหนาของชั้น TiO₂ อยู่ที่ประมาณ 1-2 นาโนเมตรและเกิดขึ้นช้ามาก ๆ โดยใช้ระยะเวลาถึง 4 ปี กว่าที่จะเกิดความหนาถึง 25 nm [Columbia Encyclopedia (6th ed.). New York: Columbia University Press. 2000–2006. ISBN 0-7876-5015-3.] TiO₂ ที่พบมากในธรรมชาติประกอบด้วยเฟส anatase, brookite, และ rutile มีสมบัติที่สำคัญคือ มีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา ป้องกันแสง UV เนื่องจากมีค่า energy gap ที่สูง และค่าดัชนีหักเหของแสงสูงปัจจุบัน TiO₂ นำไปประยุกต์ใช้เป็น air purifier เมื่อ TiO₂ โดนแสง UV และความชื้นในอากาศ จะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox) ทำให้เกิด hydroxyl radical ดังนั้นจึงทำให้สามารถฟอกอากาศได้และทำให้กระจกสะอาดอยู่เสมอ นอกจากนี้ ยังมีสมบัติเด่นที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงถึง Dielectric Constant (1MHz) 85 และค่า Resistivity (25°C) 1012 ohm.cm ซึ่งสามารถไปประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น ตัวเก็บประจุ, ส่วนประกอบในอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์รวมถึงหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนอีกด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของโลหะ Ti (hexagonal closed-packed) และคณวน TiO_2 ของ Rutile (อะตอมของ Oxygen แทนสีแดง และอะตอม titanium แทนด้วยสีน้ำตาล) [Wiki]

2.1.2 สวิตช์ความต้านทานแบบไม่ลบเลือน (Nonvolatile resistive switching memory)

ปัจจุบันมีความต้องการหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน (nonvolatile memory) ที่ความเร็วสูง ความจุมากขึ้น และกินไฟต่ำสำหรับอุตสาหกรรมอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำ ตลาดของหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนเติบโตอย่างรวดเร็วในตลาดของอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำในช่วงเวลาไม่กี่ปีที่ผ่านมา หน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนดั้งเดิมที่ใช้สำหรับอุปกรณ์เก็บข้อมูลแบบพกพา คือ Flash memory ซึ่งมีความจุมาก และมีต้นทุนในการผลิตต่ำ แต่อย่างไรก็ตาม Flash memory ก็ยังมีข้อเสียหลายอย่าง เช่น ความทนทานต่ำ ความเร็วต่ำ และใช้ความดันศักย์สูงในการดำเนินการเขียน อีกทั้งยังเข้าใกล้ข้อจำกัดในเรื่องการเพิ่มความจุต่อพื้นที่ (physical scaling limit) ดังนั้นจึงต้องมีวัสดุใหม่และสถาปัตยกรรมของอุปกรณ์ใหม่ที่จะเข้ามาแก้ปัญหา

ในปัจจุบันมีการแข่งขันการหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนสำหรับพัฒนาในยุคต่อไป ได้แก่ magnetic random access memory (MRAM) และ ferroelectric random access memory (FRAM) ซึ่งใช้หลักการของ magnetic tunnel junction และการผันกลับของโพลาไรเซชันของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกตามลำดับ ซึ่งได้รับความสนใจและพัฒนากันเป็นอย่างมากจากนักวิทยาศาสตร์และการวิจัยในอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามทั้ง MRAM และ FRAM ต่างก็พบข้อจำกัดในเรื่องของการลดขนาดให้เล็กลง จากข้อจำกัดนี้จึงได้การนำเสนอหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนแบบใหม่ คือ resistance switching random access memory (RRAM) ซึ่งตามทฤษฎีแต่ละเซลล์หน่วยความจำมีขนาดพื้นที่เล็กที่สุดได้เท่ากับ $4F^2$ โดยที่ F คือ feature size ของกระบวนการที่ใช้ผลิต

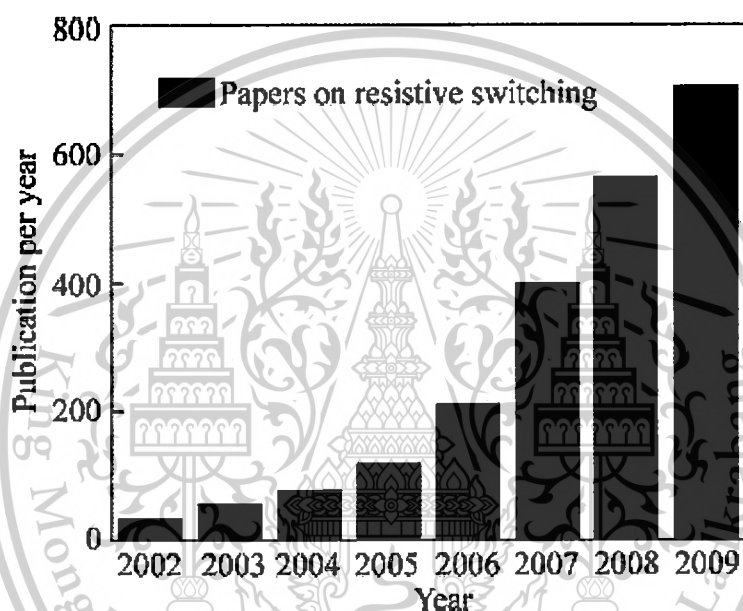
ปรากฏการณ์สวิตช์ความต้านทาน (resistive switching) ถูกค้นพบโดย Hickmott ในปี 1962 จากวัสดุที่เป็น binary oxides ได้มีการค้นพบพฤติกรรม hysteretic resistive switching ภายใต้การจ่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สนามไฟฟ้ากับวัสดุต่าง ๆ มากมาย ดังนั้นในช่วงแรกในปี 1970s ถึง 1980s งานวิจัยส่วนใหญ่ได้มุ่งเป้าไปยังการอธิบายกลไกเกิดปรากฏการณ์สวิตช์ความต้านทาน ต่อมาเมื่อมีการพัฒนาเทคโนโลยีกระบวนการผลิตไมโครอิเล็กทรอนิกส์ นักวิจัยจึงพบว่าพฤติกรรมสวิตช์ความต้านทานน่าจะมีศักยภาพในการนำมาใช้ประโยชน์เป็นหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือนในช่วงปลายปี 1990s และได้นำไปสู่การวิจัยที่เพิ่มมากขึ้นอีกครั้ง รูปที่ 2.2 แสดงจำนวนงานตีพิมพ์ด้าน RRAM ซึ่งเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่ปี 2002-2009 ซึ่งแสดงให้เห็นว่างานวิจัยด้านนี้กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากสมบัติ scaling, operating และ processing



รูปที่ 2.2 จำนวนบทความวิจัยที่ตีพิมพ์ที่เกี่ยวข้องกับสวิตช์ความต้านทาน ที่มา

<http://apps.isiknowledge.com>

ในเวลาต่อมาได้มีการค้นพบวัสดุต่าง ๆ ที่แสดงพฤติกรรมของสวิตช์ความต้านทานประกอบไปด้วย binary oxide เช่น NiO, TiO₂, ZnO, solid electrolytes เช่น Ag₂S, GeSe, perovskites, organic materials, amorphous silicon (α -Si) และ nitrides ซึ่งเซลล์หรือโครงสร้างส่วนใหญ่ของ RRAM มีลักษณะเหมือนกับตัวเก็บประจุ MIM ดังรูป 2.3 ซึ่ง M แทนด้วยโลหะขั้วไฟฟ้า และ I แทนด้วยฉนวน (Insulator) หรือชั้นของสารกึ่งตัวนำที่ประกบด้วยขั้วไฟฟ้า เนื่องจากลักษณะของโครงสร้างที่ไม่ซับซ้อนจึงได้มีการนำเสนอสถาปัตยกรรมที่เรียกว่า crossbar memory ซึ่งให้ความหนาแน่นสูงสุดและง่ายต่อการเชื่อมต่อกันระหว่างเซลล์ ดังรูปที่ 2.4 แต่ละจุดระหว่าง Word line และ Bit line คือเซลล์ที่ใช้เก็บข้อมูล ดังนั้นขนาดของเซลล์สำหรับหน่วยความจำสามารถลดลงได้ถึงในระดับนาโนสเกลโดยใช้เส้นใยนาโนเป็น crossbar รวมทั้งลักษณะของโครงสร้างนี้ยังมีศักยภาพในการสร้างหน่วยความจำแบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สามมิติโดยใช้ multilevel stack ของ Word line และ Bit line ถึงแม้ว่า RRAM ได้รับความสนใจจากนักวิจัยและตลาดจะเห็นได้จากจำนวนงานวิจัยที่มากมาย แต่ความเข้าใจในกลไกของการเกิดพฤติกรรมการเปลี่ยนสถานะความต้านทาน (resistive switching) ยังคงเป็นที่ถกเถียงกัน พฤติกรรมการเปลี่ยนสถานะความต้านทานที่แตกต่างกัน เช่น unipolar และ bipolar, แบบจำลองการเปลี่ยนสถานะ เช่น filament model, trap controlled model, interface barrier model และ Mott transition ล้วนแล้วแต่เกี่ยวข้องกับการวิจัย RRAM ทั้งสิ้น

รูปที่ 2.3 แผนภาพโครงสร้างหน่วยย่อยของ RRAM ที่มีโครงสร้างแบบตัวเก็บประจุประกอบไปด้วยชั้นโลหะ/ฉนวน/โลหะ (MIM)



รูปที่ 2.4 แบบจำลองโครงสร้าง crossbar memory สำหรับ RRAM โดยจุดตัดระหว่าง Word line และ Bit line คือเซลล์ที่ใช้เก็บข้อมูล

2.1.3 ประเภทของสวิตช์ความต้านทาน (Classification of resistive switching)

สวิตช์ความต้านทานแบบ Unipolar และ bipolar

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

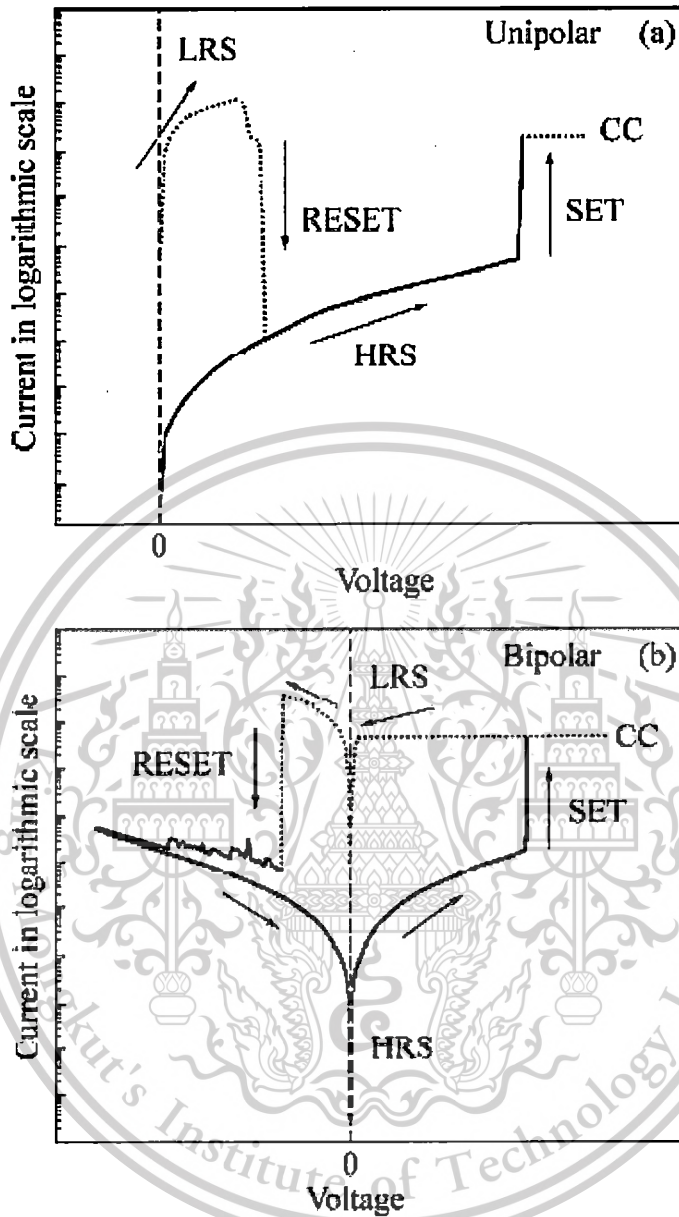
ลักษณะพื้นฐานของ RRAM จะประกอบไปด้วยสถานะความต้านทานที่แตกต่างกันสองสถานะได้แก่ สถานะความต้านทานสูง (high resistance state: HRS) และสถานะความต้านทานต่ำ (low resistance state: LRS) ซึ่งสามารถเปลี่ยนสถานะกลับไปมาได้โดยการกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้า โดยปกติกระบวนการเปลี่ยนความต้านทานของ RRAM จากสถานะ HRS ไปเป็นสถานะ LRS เราเรียกว่า “SET” process ส่วนกระบวนการเปลี่ยนกลับจากสถานะ LRS ไปยังสถานะ HRS เราเรียกว่า “RESET” โดยจะสามารถคงสถานะความต้านทานอยู่ได้ภายหลังจากการหยุดจ่ายกระแสไฟฟ้า ทำให้เกิดลักษณะการไม่ลบเลือนของสถานะใน RRAM ค่าความต้านทานของสถานะ HRS และ LRS สามารถอ่านได้ด้วยความต่างศักย์เพียงเล็กน้อยและไม่มีผลกับสถานะความต้านทาน เนื่องจากความสัมพันธ์ของเชิงขั้วทางไฟฟ้า (electrical polarity) ระหว่างกระบวนการ SET และ RESET ทำให้สามารถแบ่งพฤติกรรมของสวิตช์ความต้านทานได้เป็นสองประเภท ได้แก่ แบบ unipolar และแบบ bipolar ซึ่งมีความสัมพันธ์ของกระแสและความต่างศักย์ (I-V characteristic) ที่แตกต่างกันดังรูป 2.5



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ของสวิตช์ความต้านทานแบบ unipolar และแบบ bipolar บนกราฟ semilogarithmic scale (ศักย์ไฟฟ้าที่ใช้อยู่ในช่วงหลัก โวลต์ และ กระแส compliance (CC) ทำหน้าที่ป้องกันการ breakdown ของ dielectric)

สำหรับ RRAM แบบ unipolar ลักษณะการเกิดสวิตช์ความต้านทานไม่ขึ้นอยู่กับทิศทางการใส่ความต่างศักย์ดังรูปที่ 2.5(a) ซึ่งแสดง I-V curve ของสวิตช์ความต้านทานแบบ unipolar ใน logarithmic scale จะเห็นว่าอุปกรณ์จะเปลี่ยนสถานะจาก HRS ไปยัง LRS ที่ความต่างศักย์สูง (V_{SET}) ต่อมาระบบจะกลับสู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

สถานะความต้านทานสูง (HRS) ที่ความต่างศักย์ (V_{RESET}) ซึ่งต่ำกว่าความต่างศักย์ V_{SET} ในกระบวนการ SET กระแส compliance (CC) จะใช้เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิด breakdown ขณะที่ในกระบวนการ RESET ไม่จำเป็นต้องใส่กระแส CC ลักษณะของ I-V curve แบบ unipolar ดังรูปที่ 2.5(b) จะเกิดกับโครงสร้างที่สามารถของอุปกรณ์ความหมายก็คือ วัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าด้านบนและล่างเป็นวัสดุชนิดเดียวกันกับ binary oxides เช่น Pt/TiO₂/Pt, Pt/ZnO/Pt, Pt/NiO/Pt และ Al/ZrO₂/Al กลไกการเกิดสวิตช์ของ RRAM แบบ unipolar อธิบายได้ด้วยการเกิดเส้นทางการนำไฟฟ้า (conducting filament) ภายใต้อิทธิพลของความต่างศักย์ของอุปกรณ์ไปยังสถานะ LRS และผลกระทบของ Joule heating ที่ทำให้เส้นทางการนำไฟฟ้ากลับไปเป็นสถานะ HRS เนื่องจากผลกระทบของ Joule heating ไม่ได้ขึ้นอยู่กับทิศทางของกระแสไฟฟ้า ดังนั้นอุปกรณ์จึงแสดงลักษณะของสวิตช์แบบ unipolar โดย Chang และคณะได้ทดลองศึกษาลักษณะของสวิตช์ความต้านทานในฟิล์ม NiO ที่อุณหภูมิต่าง ๆ และได้อธิบายกลไกการควบคุมผลกระทบจาก Joule heating และเสถียรภาพของเส้นทางการนำไฟฟ้าโดยปัจจัยการแข่งขันกันของ Joule heating และ thermal dissipation

ในทางตรงกันข้าม ทิศทางการเปลี่ยนสถานะความต้านทานของ RRAM แบบ bipolar จะขึ้นอยู่กับทิศทางของการใส่ศักย์ไฟฟ้าในอุปกรณ์ดังรูปที่ 2.5(b) โดยทิศทางของศักย์ไฟฟ้า V_{RESET} จะตรงข้ามกับทิศทางของศักย์ไฟฟ้า V_{SET} และสถานะ LRS (HRS) จะไม่ได้รับผลกระทบจากการเปลี่ยนทิศทางของกระแสไฟฟ้า โครงสร้างของอุปกรณ์ RRAM ประเภทนี้โดยปกติเป็นโครงสร้างที่ไม่สมมาตร เช่นวัสดุที่ใช้ทำขั้วไฟฟ้าคนละชนิดกัน ปัญหาใหญ่สำหรับสวิตช์ความต้านทานแบบ unipolar ที่มีจะพบคือ V_{SET} จะซ้อนทับกับ V_{RESET} เนื่องจากทิศทางของการจ่ายศักย์ไฟฟ้า (V_{SET} และ V_{RESET}) ให้เปลี่ยนสถานะมีทิศเดียวกัน เห็นได้ชัดเจนว่าปัญหานี้จะไม่เกิดขึ้นกับ RRAM แบบ bipolar เนื่องจากใช้ศักย์ไฟฟ้าต่างทิศทางในการควบคุมกระบวนการ SET และ RESET งานวิจัย RRAM แบบ bipolar ได้มีการศึกษาอย่างมากโดยมีวัตถุประสงค์เพื่อสร้างเป็นสวิตช์แบบไม่ลบเลือนในวงจรร IC ขนาดใหญ่ (LSIs) ในสวิตช์ความต้านทานแบบ bipolar มีกลไกในการเปลี่ยนสถานะที่แตกต่างกันนำไปสู่ลักษณะ I-V curve ดังกล่าว DO และคณะได้สังเกตทิศทางของการสวิตช์แบบทวนเข็มนาฬิกาและตามเข็มนาฬิกาของฟิล์ม TiO₂ พบว่ามีความสัมพันธ์กับความหนาของขั้วไฟฟ้า Al และกระบวนการ electroforming ซึ่งมีความจำเป็นในการกระตุ้นอุปกรณ์ในฟิล์ม stoichiometric ขณะที่บางระบบเป็นแบบ electroforming-free ซึ่งจากงานวิจัยทั้งหมดสามารถอนุมานได้ว่า กลไกการเกิดสวิตช์ความต้านทานขึ้นอยู่กับสมบัติความเป็นผลึกของวัสดุ, และ โครงสร้างของอุปกรณ์ การค้นหาความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยต่าง ๆ และสมบัติของอุปกรณ์ถือเป็นเรื่องที่สำคัญในการพัฒนาไปสู่การสร้างอุปกรณ์ RRAM ที่ดีและใช้งานได้จริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

2.1.4 กลไกการเกิดชนิดของเส้นทางนำไฟฟ้า (filaments-type)

Filament-type and interface-type mechanisms in resistive switching

กลไกของการเกิดลักษณะสวิตช์ความต้านทานสามารถแบ่งได้ตามวิธีการนำไฟฟ้าในสถานะความต้านทานต่ำ (LRS) ที่ขึ้นอยู่กับชนิดของเส้นทางนำไฟฟ้า (filaments-type) และชนิดของรอยต่อ (interface-type) ที่เกิดขึ้น สำหรับในสถานะความต้านทานต่ำ (LRS) กระแสจะเดินทางผ่านเส้นทางนำไฟฟ้าเฉพาะที่เกิดขึ้นในตัวกลางของชั้นฉนวน ขณะที่ในสถานะความต้านทานสูง (HRS) กระแสจะเดินทางสม่ำเสมอในชั้นฟิล์มฉนวน ถึงแม้ว่าจะได้มีการแสดงให้เห็นถึงการเกิดเส้นทางนำไฟฟ้าของระบบสวิตช์ความต้านทาน แต่เส้นทางนำไฟฟ้ามีความแตกต่างกันมากในแต่ละระบบที่ทดลอง ได้มีการนำเสนอรูปแบบของเส้นทางนำไฟฟ้าสำหรับสวิตช์ความต้านทาน ได้แก่ การเกิดสะพานโลหะระดับนาโน Metallic nano-bridge, ช่องทางนำไฟฟ้าจาก oxygen vacancies (V_o^{2+}), การย้ายตำแหน่งของอะตอม (dislocation) และการเกิด metallic island สิ่งที่แตกต่างกันของชนิดเส้นทางนำไฟฟ้า คือ ค่าความต้านทานในสถานะ LRS จะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของพื้นที่ของอุปกรณ์ ขณะที่ค่าความต้านทานของสถานะ HRS จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของเซลล์มีค่าลดลง ซึ่งกลไกการเกิดของเส้นทางนำไฟฟ้าเป็นตัวอย่าง scale limit ของการสร้างอุปกรณ์โดยบ่งบอกด้วยขนาดของเส้นทางนำไฟฟ้า โดยอุปกรณ์จะต้องมีขนาดอย่างน้อยสองเท่าของขนาดเส้นทางนำไฟฟ้า จากรายงานของ SZOT ได้ศึกษาผลงานการศึกษาสวิตช์ความต้านทานของผลึกเดี่ยว $SrTiO_3$ เนื่องจาก dislocation แสดงให้เห็นขนาดของ dislocation ในระดับนาโน

แบบจำลองอีกแบบหนึ่งของสวิตช์ความต้านทานอธิบายถึงชนิดของรอยต่อระหว่างชั้น middle semiconductor และขั้วไฟฟ้าโดยพิจารณาจากค่า barrier height ที่บริเวณรอยต่อ ซึ่งค่า barrier height สามารถเปลี่ยนแปลงได้จากการกระตุ้นด้วยไฟฟ้าและนำไปสู่การเกิดสถานะความต้านทานที่แตกต่างกัน โดยพบลักษณะสวิตช์ความต้านทานแบบนี้ในโครงสร้างของ complex perovskite oxides และ binary oxide จากงานวิจัยของ YANG และคณะได้ศึกษาสวิตช์ความต้านทานของโครงสร้าง $Ti/TiO_2/Pt$ พบว่า TiO_2/Ti เป็น Ohmic contact และรอยต่อของ TiO_2/Pt เป็นแบบ Schottky การจ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าลบเข้าไปที่ขั้วไฟฟ้า Pt จะทำให้ค่า V_0 เพิ่มขึ้นส่งผลถึงชั้นรอยต่อของ TiO_2/Pt ทำให้ barrier height ลดลงส่งผลถึงการเกิดสวิตช์ความต้านทานของการเปลี่ยนสถานะจาก HRS ไปเป็น LRS ในส่วนของสาร perovskite กลไกที่เกิดขึ้นอธิบายด้วยผลการเก็บสะสมประจุ (charging effect) ที่บริเวณรอยต่อ การกระจายตัวของประจุที่ถูกสะสมไว้จะเปลี่ยนแปลงตามทิศทางของความต่างศักย์ที่จ่ายให้กับอุปกรณ์ เป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลง band lineup หรือเพิ่มโอกาสในการ tunneling ผ่าน interface barrier ซึ่งทั้งสองรูปแบบจะได้อธิบายอย่างละเอียดในหัวข้อถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

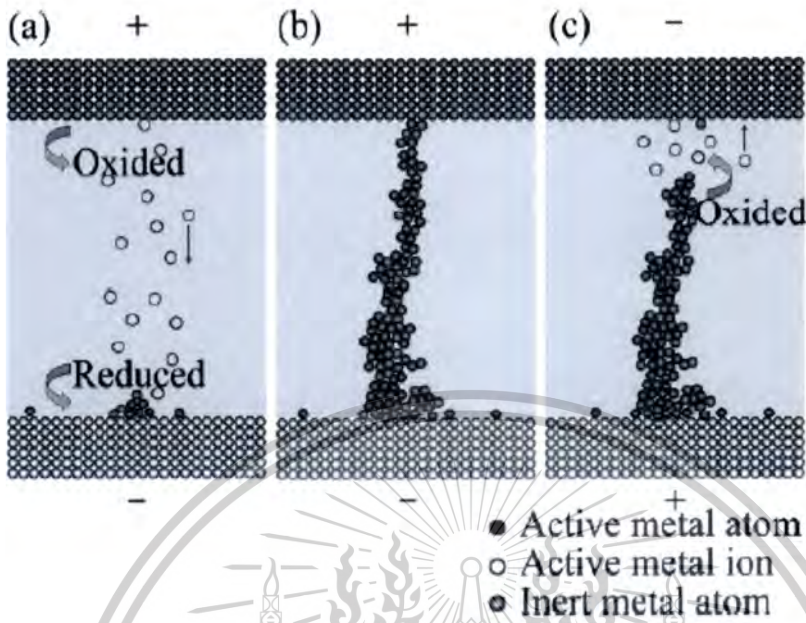
Filament based systems

ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดจากการเหนี่ยวนำของสนามไฟฟ้า (Redox reaction induced by applied electric field) กระบวนการเกิดเส้นทางนำไฟฟ้าของ RRAM มีสองรูปแบบ ได้แก่การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์เหนี่ยวนำให้เกิดเส้นทางโลหะ (metallic filament) และการเกิดความบกพร่องของที่ว่างออกซิเจน V_O^{2+} ในเส้นทางนำไฟฟ้า เส้นทางนำไฟฟ้าที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ มีชื่อเรียกต่าง ๆ กัน เช่น electrochemical metallization (ECM) cell และเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เซลล์สะพานนำไฟฟ้า (conductive bridging: CB) หรือ programmable metallization cell (PMC) EMC cell ประกอบไปด้วย ฟิล์มบางของ solid electrolyte, ขั้วไฟฟ้าที่ตอบสนองต่อปฏิกิริยา electrochemical เช่น Ag, Cu, Ni และ ขั้วโลหะที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา electrochemical เช่น Pt, Au, W หรือ Ir เป็นต้น รูปที่ 2.6 อธิบายถึงปฏิกิริยารีดอกซ์ภายใต้การใส่ความต่างศักย์ไฟฟ้าใน EMC cell โลหะที่ขั้วไฟฟ้าที่ไวต่อการเกิด electrochemical ถูกออกซิไดซ์ที่บริเวณผิวของรอยต่อเมื่อถูกไบแอสด้วยความต่างศักย์บวกเข้าไปสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ โดย M^{z+} แทนด้วยไอออนบวกของโลหะ เรียกว่า active metal ion จากนั้นไอออนของโลหะ M^{z+} จะเคลื่อนที่ผ่านชั้น solid electrolyte ไปยังขั้วไฟฟ้า แคโทด (อีกด้านหนึ่งที่เฉื่อยต่อการเกิด electrochemical และจะจับกับอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้านี้ตามสมการ $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$ เกิดเป็นอะตอมโลหะค่อย ๆ ก่อตัวที่ขั้วไฟฟ้าแคโทดและต่อกันเป็นสายของอะตอมโลหะ เมื่ออะตอมของโลหะต่อจนมาถึงขั้วไฟฟ้าแอโนดจึงเกิดเป็นเส้นทางนำไฟฟ้า จึงเกิดเป็นสถานะ ความต้านทานต่ำ (LSR) ดังรูป b ในทางกลับกันเมื่อขั้วไฟฟ้าที่ไวต่อการเกิด electrochemical ถูกไบแอสด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้านลบ เส้นทางนำไฟฟ้าของอะตอมโลหะจะถูกออกซิไดซ์กลับไปเป็น active metal ion ก่อนที่จะรวมตัวกับอิเล็กตรอนเป็นโลหะแล้วไปจับที่ขั้วไฟฟ้าเหมือนเดิม เกิดเป็นสถานะ HRS ดังรูป c กระบวนการผันกลับไปมาระหว่างสถานะ HRS และ LRS ทำให้เกิดเป็นสวิตช์ความต้านทาน ระบบ EMC ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในวัสดุจำพวก selenide, sulfide, และ oxide ต่างๆ เมื่อเปรียบเทียบกับแบบจำลองอื่น ๆ ในการอธิบาย RRAM แบบจำลอง ECM เป็นทฤษฎีได้รับการยอมรับมากที่สุด จากงานวิจัยของ KUND และคณะ ได้ศึกษาฟิล์ม GeSe ในโครงสร้างขนาด 20 nm พบว่ากระแสที่ใช้ในการเขียนอยู่ที่ 10 pA และความเร็วในการเขียนที่ 5ns ได้ทดสอบใน SiO_2 และ ZnO แต่อย่างไรก็ตาม ก็คงยังมีคำถามในรายละเอียดกลไกของกระบวนการ RESET ที่ไม่ชัดเจน ในเรื่องของจลนศาสตร์ของการก่อตัวและการหายไปของเส้นทางนำไฟฟ้า รวมถึงกระบวนการในการทำซ้ำ ทั้งหมดเป็นสิ่งที่สำคัญในการควบคุมกระบวนการเกิดเส้นทางนำไฟฟ้าที่จะนำไปใช้ในอุปกรณ์จริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 2.6 กระบวนการเกิดเส้นทางนำไฟฟ้าของ RRAM

2.1.5 การวิเคราะห์ที่เส้นทางนำไฟฟ้า

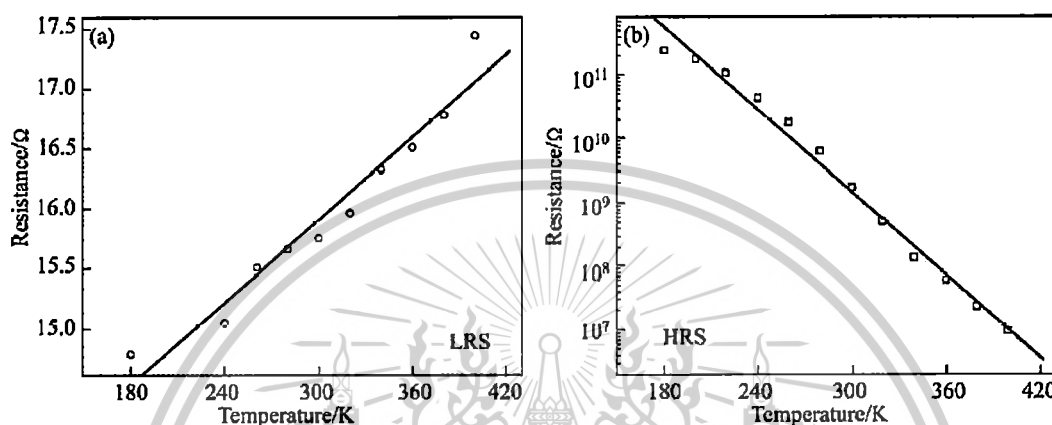
ในการหาหลักฐานเพื่อสนับสนุนแบบจำลองการเกิดเส้นทางนำไฟฟ้า ได้มีการตรวจสอบองค์ประกอบและรูปร่างลักษณะของเส้นทางนำไฟฟ้าในตัวอย่างจำนวนกันอย่างกว้างขวาง ซึ่งวิธีการที่มีประสิทธิภาพคือการหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทาน R_{LRS} ที่เปลี่ยนไปกับอุณหภูมิ รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ R_{LRS} และ R_{HRS} ที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิ ในโครงสร้างของ Ag/ZnO:Mn/Pt จะเห็นว่าค่า R_{LRS} เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมที่เพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงความเป็นสมบัติการนำไฟฟ้าของโลหะ โดยการนำไฟฟ้าเกี่ยวข้องกับการกระเจิงของโฟนอน (phonon scattering (เป็นลักษณะเด่นของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโลหะ) electronic transport ในทางตรงกันข้าม ความต้านทาน (R_{HRS} มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมเพิ่มสูงขึ้นแบบ exponential กับส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1/T$) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเป็นพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำ จากรายงานวิจัยของ JUNG และคณะได้ศึกษาการเปลี่ยนสภาพความต้านทานในฟิล์ม NiO ที่สถานะ R_{HRS} ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 180K พบว่าค่าการนำไฟฟ้ามีค่าไม่แตกต่างจากสถานะ RESET LRS ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งทำให้เส้นทางกรนำไฟฟ้าหายไปไม่สมบูรณ์ โดยมีโลหะหลงเหลือเป็นจุดบกพร่องในชั้นของฉนวนทำให้การนำไฟฟ้ายังคงลักษณะของโลหะ งานวิจัยหาความสัมพันธ์ของค่าความต้านทาน R_{LRS} และ R_{HRS} ที่เปลี่ยนตามอุณหภูมิถือเป็นข้อมูลที่สำคัญที่ใช้เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

หลักฐานในการก่อตัวของเส้นทางการนำไฟฟ้าในชั้นฉนวน อีกวิธีการหนึ่งในการหาคุณลักษณะของเส้นทางการนำไฟฟ้าได้มีการใช้ Conductive atomic force microscopy (CAFM) ช่วยในการวิเคราะห์ให้เห็นภาพชัดเจนของเส้นทางการนำไฟฟ้า (conducting path) ถึงแม้ว่าวิธี CAFM จะมีประสิทธิภาพในการตรวจสอบหาเส้นทางการนำไฟฟ้าได้อย่างละเอียดแต่



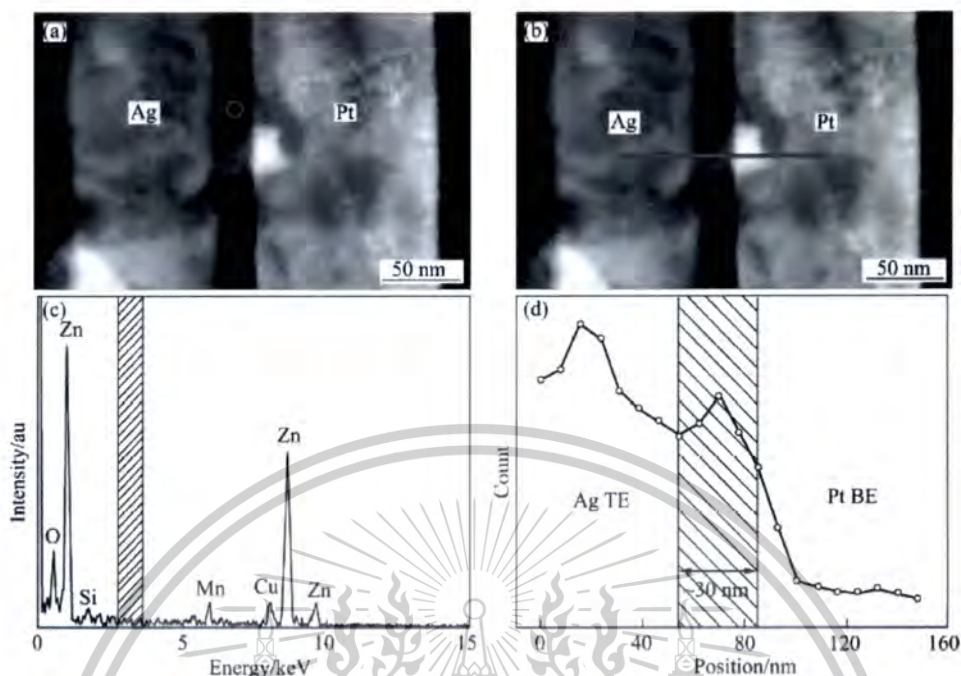
รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิแบบ R_{LRS} และ R_{HRS} ของโครงสร้างหน่วยความจำ Ag/ZnO:Mn/Pt

ก็ยังคงไม่สามารถหาค่าประกอบทางเคมีได้ จึงได้มีการทดลองใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนร่วมกับ photoemission electron microscopy (PEEM) ในการตรวจสอบลักษณะรูปร่างและองค์ประกอบทางเคมีของเส้นทางการนำไฟฟ้าในชั้นฟิล์ม CuO แต่วิธีการนี้ใช้ได้กับโครงสร้างขนาดใหญ่เท่านั้น ไม่สามารถวิเคราะห์ในระดับของนาโนเมตรได้ ต่อมาจึงได้มีการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของวัสดุในระดับของนาโนเมตร จากงานวิจัยของ YANG และคณะได้แสดงให้เห็นเส้นทางการนำไฟฟ้าของโลหะเงิน Ag ที่ยื่นเข้าไปยังชั้นของ ZnO:Mn และได้มีการศึกษาเส้นทางการนำไฟฟ้าในชั้นของ ZnO ด้วยเครื่อง Scanning transmission electron microscopy (STEM) ร่วมกับ high-resolution energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ดังรูปที่ 2.8 สเปกตรัม EDX ที่บริเวณเส้นทางการนำไฟฟ้าพบตำแหน่งของ Ag peak ที่ชัดเจนส่วนบริเวณอื่นไม่พบสัญญาณของ Ag peak จาก profile intensity ของ Ag ตามเส้นทางการนำไฟฟ้าพบว่า Ag ไม่เพียงอยู่ที่เส้นทางการนำไฟฟ้าเท่านั้นแต่ยังพบ Ag ที่ขั้วไฟฟ้า Pt อีกด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการทะลุผ่านชั้น ZnO ไปยังขั้วไฟฟ้าอีกด้าน โดยผลการทดลองนี้มีบทบาทสำคัญในการสนับสนุนแบบจำลองเส้นทางการนำไฟฟ้า (filament model) และแบบจำลองนี้เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 2.8 สเปกตรัม Energy Dispersive X-ray ของ โครงสร้างหน่วยความจำ Ag/ZnO:Mn/Pt

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง/การทบทวนวรรณกรรม (Literature review)

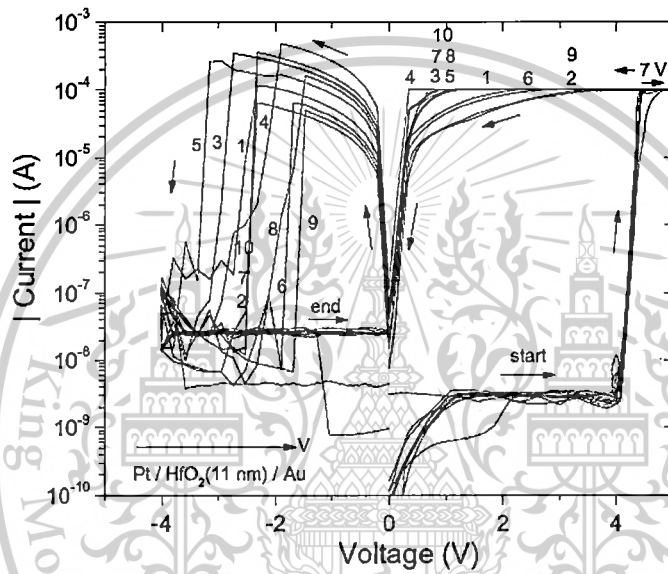
จากที่ได้กล่าวไว้แล้วว่าคุณลักษณะของสวิตช์ความต้านทาน (Resistive switching characteristic) เป็นสิ่งที่สำคัญ ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยสองส่วน คือ ชั้นฉนวนซึ่งมีสมบัติเป็น ไดอิเล็กทริกประกอบไปด้วยโลหะออกไซด์ เช่น ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , NiO , Al_2O_3 , $SrZrO_3$, $BaTiO_3$, และ HfO_2 โดยในงานวิจัยส่วนใหญ่ที่ผ่านมามุ่งเน้นศึกษาสารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง ๆ ซึ่งจะสามารถเก็บข้อมูลได้เสถียรมากกว่า (ผลต่างของค่าความต้านทานของสองสถานะ) ส่วนที่สองการศึกษาวัดค่าที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้า เช่น Ti, Pt, Au และ TiN เป็นต้น ที่เหมาะสมกับวัสดุไดอิเล็กทริกแต่ละชนิด รวมทั้งศึกษากลไกการเกิดคุณสมบัติ Resistive Switching จากงานวิจัยของ C. Vallée et al. [7] ได้ทำการศึกษาวรรณรอยต่อระหว่างชั้นโลหะกับฉนวนโลหะออกไซด์ที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง สำหรับอุปกรณ์ RRAM พบว่า ความบกพร่องแบบ oxygen vacancies ในโครงสร้างโลหะออกไซด์มีส่วนสำคัญอย่างมากในเรื่อง linearity ของอุปกรณ์และกลไกของ SET/RESET และพบว่า Pt เป็นขั้วไฟฟ้าน่าสนใจที่ดีกว่า TiN สำหรับ HfO_2 ที่เตรียมโดยวิธี atomic layer deposition (ALD) ใน RRAM และทำการวัดลักษณะ Resistive Switching จากการวัดกระแสกับความต่างศักย์ดังรูปที่ 2.9 รวมถึงแนะนำวิธีการเลือกขั้วไฟฟ้าที่ดีที่ต้องมีค่า work function ที่สูง และไม่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (low oxygen affinity) กับชั้นโลหะออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ของโครงสร้างอุปกรณ์ Ti/ZrO₂/Pt ที่เตรียมชั้น ZrO₂ โดยวิธีสปีเตอร์ริงลงบนแผ่นรองรับ Pt/Ti/SiO₂/Si wafer พบว่าอุปกรณ์ที่สร้างขึ้นสามารถทำงานได้มากถึง 10,000 รอบโดยมีเสถียรภาพที่ความต่างศักย์ 0.3 V และทดสอบสมบัติการเขียนและการลบของอุปกรณ์ โดยใส่พัลความต่างศักย์ ที่ +6V, 10ns และที่ความต่างศักย์ -3V, 10ns จะพบข้อผิดพลาดขึ้นหลังจากดำเนินการไปได้ 10,000 รอบดังแสดงในรูปที่ 2.10

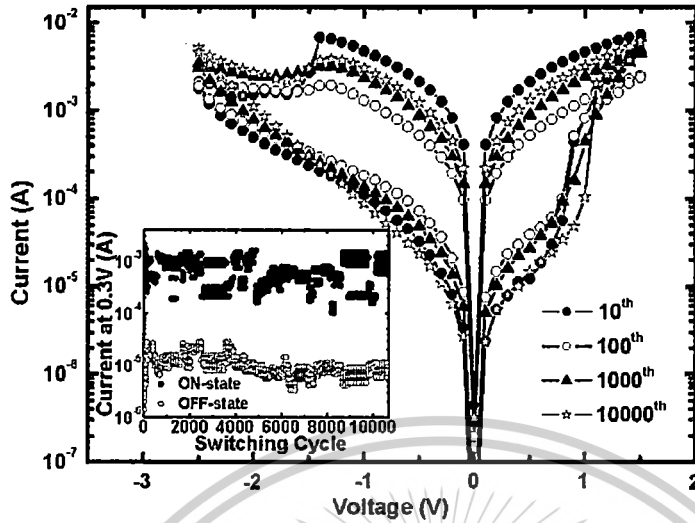


รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ของค่ากระแสกับความต่างศักย์ของ Pt/HfO₂/Au MIM RRAM ในการวัด 10 รอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

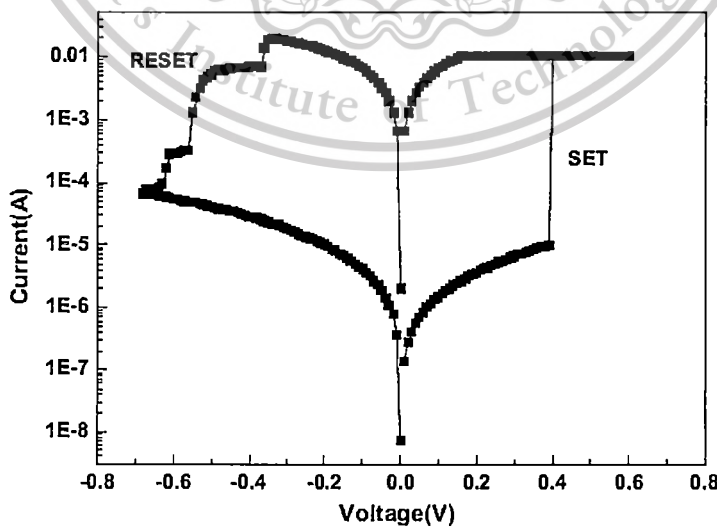
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 2.10 ประสิทธิภาพความทนทานของอุปกรณ์ Ti/ZrO₂/Pt จากการวัด sweeping dc voltage bias และค่ากระแสของสถานะ ON OFF ในระหว่างการวัด 10,000 ครั้ง

จากงานวิจัยของ Jian-Wei Zhao et al. [9] ทำการศึกษาโครงสร้างของ Ag/GZO/ZnO/Pt เพื่อทำเป็น resistive switching โดยเพิ่มชั้นของ ZnO เป็นชั้น buffer ก่อนชั้นของ ZnO:Ga (GZO) ซึ่งเตรียมโดยวิธีการสปัตเตอร์ลงบน SiO₂/Si เพื่อเพิ่มคุณภาพของชั้นฟิล์มบาง GZO และเสถียรภาพของ Resistive Switching Characteristic พบว่าค่าความต้านทานของอุปกรณ์ในสถานะความต้านทานสูงมีค่าสูง (high resistance state) ถึง 2000 เท่า เมื่อเทียบกับสถานะความต้านทานต่ำ (low resistance state) และค่า operation voltage ที่ 0.4 V (ON-state) และ ที่ -0.35/-0.55 (OFF state) ดังแสดงในรูปที่ 2.11

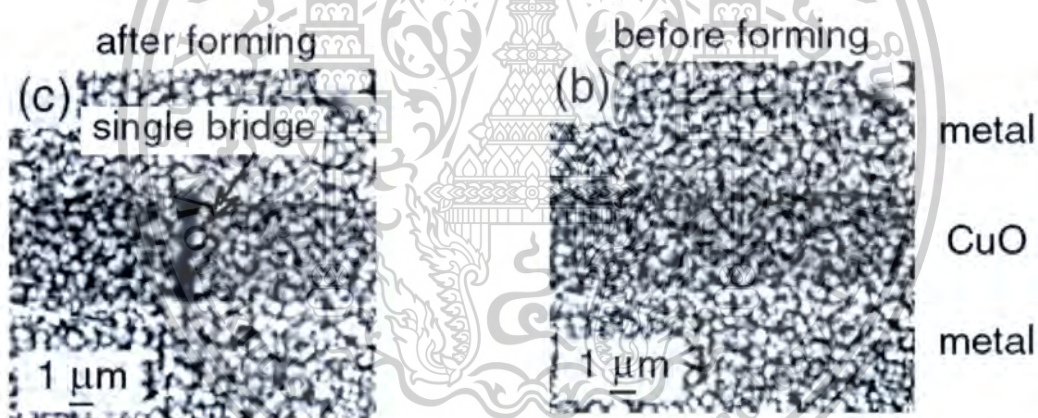


รูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ I-V characteristics ของ Ag/GZO/ZnO/Pt memory devices

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากงานวิจัยของ Kohei Fujiwara et al. ได้ศึกษา Resistance Switching ของโครงสร้าง โลหะ/CuO/โลหะ โดยใช้ Pt กับ Ni เป็นขั้วโลหะและศึกษากลไกการเกิด Conductive Bridge ภายหลังจากการใส่สนามไฟฟ้าครั้งแรกซึ่งทำให้เกิดสถานะความต้านทานต่ำ ดังรูปที่ 2.12 โดยศึกษาพบ Cu metal filament network ผังตัวใน CuO_x bridge ซึ่งเป็นตัวกลางที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในสถานะความต้านทานต่ำ

จากงานวิจัยของ Kazuki Nagashima et al. ได้สร้าง memristor switching โดยใช้ลวดนาโนออกไซด์ที่มี MgO เป็นแกนกลางและ Cobaltoxide ล้อมรอบ ที่เตรียมโดยวิธี vapor-liquid-solid (VLS) growth ลงบนแผ่นรองรับ SiO₂/Si wafer และใช้ Pt เป็นขั้วไฟฟ้า พบว่าได้ค่า compliance current ที่ 10 nA โดยช่องว่างระหว่างขั้วไฟฟ้าอยู่ที่ประมาณ 250 nm ดังรูปที่ 2.13 และได้ศึกษากลไกการทำงานของ resistive switching ของลวดนาโน cobalt oxide เกิดจากปรากฏการณ์รีดออกซ์ที่บริเวณขั้วไฟฟ้าแคโทด ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type conduction path) ซึ่งแตกต่างจากแบบจำลองเดิมที่คิดว่าเป็นผลมาจาก ความบกพร่องจากที่ว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy)

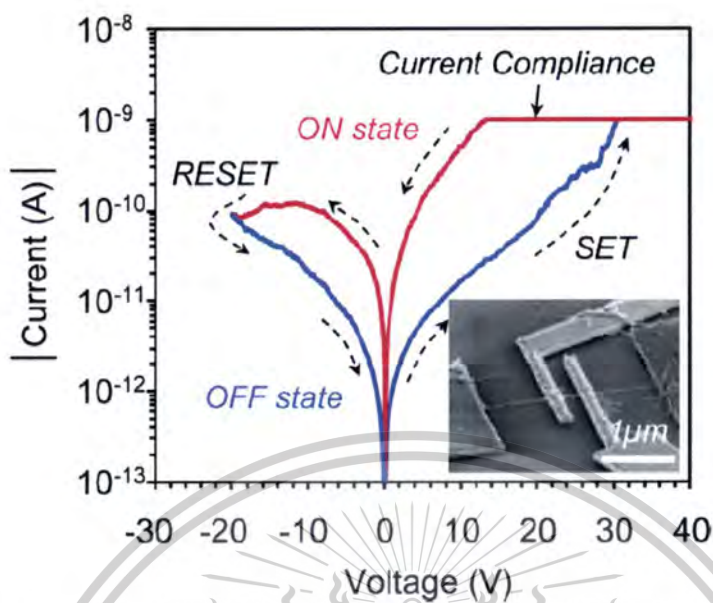


รูปที่ 2.12 ภาพ SEM ของโครงสร้าง โลหะ/CuO/โลหะ ภายหลังจากการใส่ความต่างศักย์

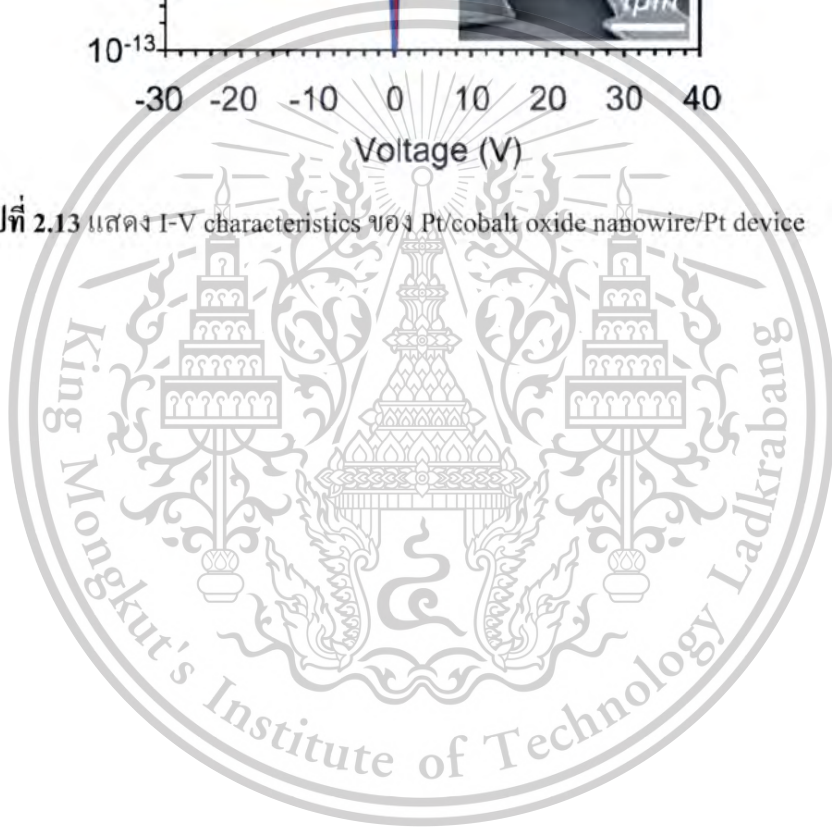
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 2.13 แสดง I-V characteristics ของ Pt/cobalt oxide nanowire/Pt device



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การเตรียมตัวอย่าง (Sample Preparation)

ขั้นตอนแรกที่สำคัญสำหรับการสร้างลวดโลหะออกไซด์ คือ กระบวนการในการเตรียมตัวอย่าง โดยเริ่มต้นจาก การเตรียมชั้นฟิล์มบาง SiO_2 ลงบนแผ่นรองรับ Si(100) wafer ซึ่งได้รับความร่วมมือจาก ศูนย์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์แห่งชาติ (TMEC) ในกระบวนการเตรียมตัวอย่างก่อนที่จะเข้าสู่กระบวนการเตรียมลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM Nanolithography ต่อไป

3.1.1 การเตรียมแผ่นรองรับ SiO_2 ลงบน Si(100) โดยวิธี Thermal Oxidation

แผ่นรองรับ Si-wafer หนา (100) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นิ้ว เกรดระดับห้องปฏิบัติการ ผ่านกระบวนการล้างโดยวิธี RCA clean (Iscoff, 1993) ประกอบไปด้วยขั้นตอนต่อไปนี

- 1) SPM solution (1:1 hydrogen peroxide และ sulfuric acid)
- 2) แช่ในสารละลาย SPM เป็นเวลา 12 นาที
- 3) ล้างด้วยน้ำ DI เป็นเวลา 12 นาที

การกำจัดสิ่งเจือปนพวกสารอินทรีย์และโลหะวิธีมาตรฐาน SC1

- 1) SC1 solution (5:1:1 DI water, ammonium hydroxide, hydrogen peroxide)
- 2) แช่ในสารละลาย SC1 เป็นเวลา 12 นาที
- 3) ล้างด้วยน้ำ DI เป็นเวลา 12 นาที

การกำจัดออกไซด์สารละลาย Buffered Oxide Etch (BOE)

- 1) จุ่มในสารละลาย BOE (6:1 ของ 40% NH_4F : 49% HF) เป็นเวลา 45 วินาที
- 2) ล้างด้วยน้ำ DI เป็นเวลา 5 นาที

การกำจัด atomic or ionic component

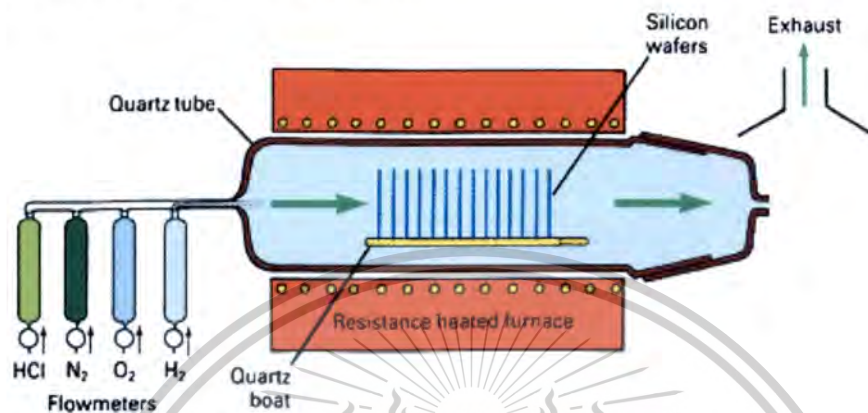
- 1) สารละลาย SC2 (6:1:1 DI water, hydrochloric acid, และ hydrogen peroxide)
- 2) จุ่มลงในสารละลาย SC2 ที่อุณหภูมิ 80 °C
- 3) ล้างด้วยน้ำ DI เป็นเวลา 12 นาที
- 4) เป่าแห้งด้วยลมไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

จากนั้นจึงนำแผ่นรองรับเข้าเตาเพื่อเตรียมชั้นฟิล์ม SiO_2 โดยวิธี Thermal Oxidation ที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ฟิล์มบาง SiO_2 ปลูกลงบนแผ่นรองรับ Si-wafer มีค่าความหนาประมาณ 625 nm ดังรูปที่ 3.1 แสดงกระบวนการเตรียมฟิล์มโดยวิธี thermal oxidation



รูปที่ 3.1 กระบวนการเคลือบฟิล์มบาง SiO_2 ลงบน Si wafer โดยวิธี thermal oxidation

(http://web.eng.gla.ac.uk/groups/sim_centre/courses/oxidation/sigrowth_1.html)

3.1.2 การเคลือบฟิล์มบาง Ti ลงบนแผ่นรองรับ โดยวิธี DC magnetron sputtering

ฟิล์มบางไททาเนียมความหนาประมาณ 5 nm ถูกเตรียมโดยวิธีดีซี แมกนีตรอนสปัสเตอร์ริงลงบนแผ่นรองรับ SiO_2/Si (100) วิธีดีซีแมกนีตรอนสปัสเตอร์ริงเป็นวิธีหนึ่งในการเคลือบฟิล์มบางแบบ physical vapor deposition ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมซึ่งวิธีการที่ถูกให้อัตราในการเคลือบฟิล์มที่สูงและมีความสม่ำเสมอบนพื้นที่ขนาดใหญ่ ใช้หลักการระดมยิงด้วยไอออนของก๊าซลงไปบนเป้าวัสดุ ทำให้อะตอมของเป้าวัสดุหลุดออกมาและไปเกาะยังแผ่นรองรับโดยจับพันธะกัน ในระดับอะตอมเกิดเป็นฟิล์มบางนอกจากนี้ยังใช้หลักการของสนามแม่เหล็ก (magnetron) ช่วยให้สามารถควบคุมทิศทางของไอออนที่พุ่งชนเป้าวัสดุทำให้เกิดปริมาณการชนที่มากขึ้น ก๊าซที่นิยมใช้ให้เกิดการแตกตัวเป็นพลาสมา คือ ก๊าซอาร์กอน ซึ่งจะใช้ High voltage DC power supply ทำให้ก๊าซอาร์กอนเกิดการแตกตัวเป็นไอออนที่มีพลังงานสูง จากนั้น Ar^+ ไอออนจะวิ่งพุ่งชนกับเป้าวัสดุ (แคโทด) แรงเนื่องจากการชนของไอออนจะทำให้อะตอมของวัสดุหลุดออกมาจากเป้าเคลือบและไปจับกันบนแผ่นรองรับ

ส่วนประกอบที่สำคัญสำหรับระบบสปัสเตอร์ริงได้แก่ ห้องสุญญากาศ (vacuum chamber) ที่มีระดับความดันต่ำสุดในช่วง 10^{-6} mbar ซึ่งใช้ rotary pump (RP) และ turbomolecular pump (TMP) ทำหน้าที่ดูดอากาศออก โดยสามารถอ่านค่าความดันได้จาก pressure gauge ส่วนที่สองคือ ปืนแมกนีตรอนทำ

หน้าที่เป็นอุปกรณ์สำหรับใส่วัสดุที่ต้องการจะเคลือบ โดยระบบที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 นิ้ว

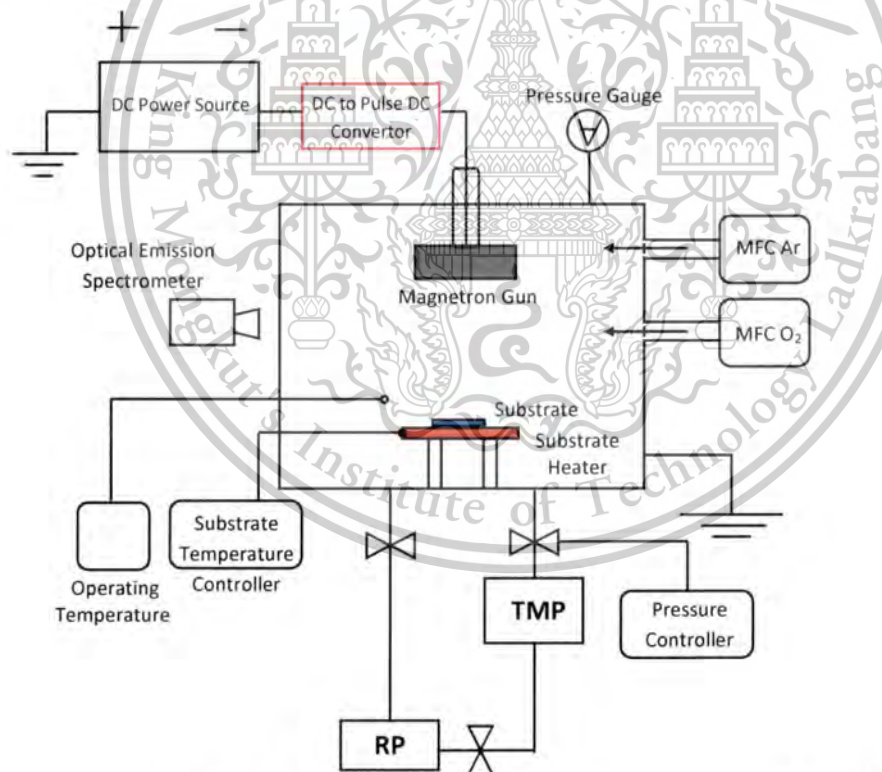
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ส่วนที่สาม คือระบบควบคุมปริมาณก๊าซอาร์กอนในขณะที่ทำการเคลือบ โดยควบคุมผ่านทาง mass flow controller ซึ่งปริมาณก๊าซอาร์กอนในเชิงระดับของความดันส่งผลสำคัญต่อคุณภาพของฟิล์มบางที่เตรียมได้ ส่วนสุดท้ายคือระบบควบคุมต่าง ๆ ของเครื่อง ประกอบไปด้วย ระบบควบคุมอุณหภูมิของแผ่นรองรับ ระบบควบคุมความดันในระบบสุญญากาศ และระบบตรวจสอบสถานะพลาสมาจาก optical emission spectroscopy ซึ่งจะทำหน้าที่ตรวจสอบปริมาณของไอออนต่าง ๆ ในขณะที่ทำการเคลือบฟิล์ม

เงื่อนไขการเตรียมดังนี้ ความดันในห้องสุญญากาศ 3.0×10^{-6} mbar, กำลังไฟฟ้า: 150W, Ar gas: 5.0×10^{-3} mbar, เวลา: 30 วินาที, ระยะห่างระหว่างเป้าโลหะ 12 cm เป้าไททาเนียมมีความบริสุทธิ์ 99.95% หัวอัตราในการเคลือบฟิล์มบางจากการวัด surface profiler จากตัวอย่างซึ่งผ่านกระบวนการกัดทางเคมีเพื่อให้เกิดช่องว่างของฟิล์มและหัวอัตราในการเคลือบฟิล์มบางจากเงื่อนไขที่ใช้เตรียมฟิล์ม และวัดค่าความเรียบจากเครื่อง AFM จากนั้นจึงนำตัวอย่างออกเพื่อสร้างสวดโลหะออกไซด์ต่อไป

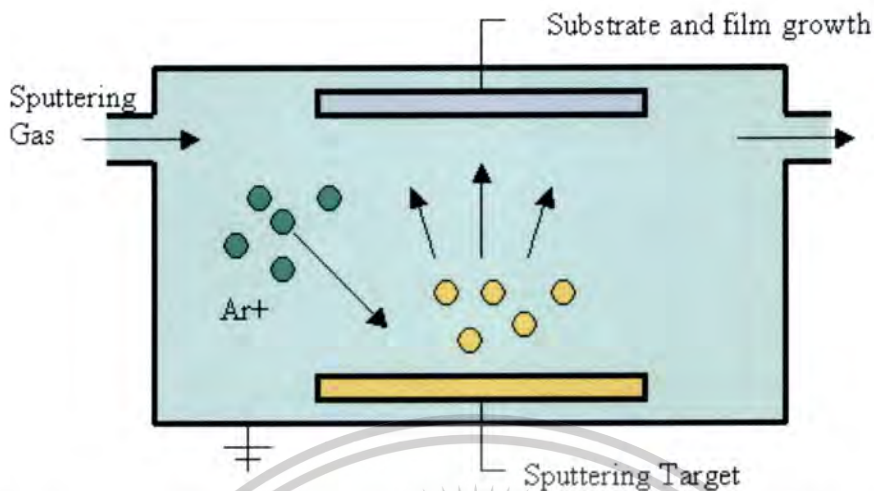


รูปที่ 3.2 ภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องแมกนีตรอนสปัตเตอริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 3.3 แผนภาพหลักการทำงานของเทคนิคการเคลือบฟิล์มบางแบบสปัตเตอร์ริง (wiki)

3.1.3 การสร้างลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM-Nanolithography

เทคนิค AFM nanolithography ได้มีการพัฒนามาในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมา โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มตามหลักการทำงาน ได้แก่ (1) Force-assisted AFM nanolithography และ (2) Bias-assisted AFM nanolithography [7] สำหรับเทคนิค Force-assisted AFM nanolithography จะใช้แรงปริมาณมากใส่เข้าไปที่หัววัดซึ่งมากกว่าแรงที่ใช้ในการลากเพื่อสร้างภาพ (image mode) เพื่อสร้างรูปแบบลวดลายตามที่ต้องการ โดยปฏิริยาส่วนใหญ่ระหว่างหัววัดและพื้นผิวจะเป็นแบบกลศาสตร์ เช่น การขูด การดึง หรือการผลักคั่นอะตอมหรือโมเลกุลด้วยหัววัด ซึ่งสามารถแยกออกเป็นหมวดหมู่ได้ดังนี้ mechanical indentation และ plowing, thermomechanical writing, nanomanipulation และ dip-pen nanolithography (DPN) โดยวิธี DPN จะมีความพิเศษ แทนที่จะใช้แรงกระทำกับโมเลกุลบนพื้นผิว แต่หัววัดจะถูกใช้เป็นปากกานาโนสเกลซึ่งจะนำพาวาสค์ (ink material) ที่ต้องการลงบนแผ่นรองรับที่ถูกกำหนดโครงสร้างเอาไว้แล้ว สำหรับวิธี Bias-assisted AFM nanolithography เป็นวิธีที่นิยมสำหรับการสร้างวัสดุนาโนออกไซด์ หัววัด AFM จะถูกไบแอสด้วยสนามไฟฟ้าที่สร้างขึ้นแบบวงจำกัดในช่วง 108 V/m ถึง 1010 V/m และหัววัดทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับรับส่งกระแสไฟฟ้า ภายใต้สนามไฟฟ้าที่สูงจึงทำให้เกิดกระบวนการไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic), ไฟฟ้าเคมี (electrochemical), การปลดปล่อยสนาม (field emission), dielectric breakdown และ การแตกตัวของก๊าซ (explosive gas discharge) นำไปสู่การเกิดโครงสร้างในระดับนาโนผ่านทางปฏิริยานาโนออกซิเดชัน (nanooxidation), electrochemical deposition, electrostatic attraction, nanoscale explosion และ shock wave propagation สำหรับในกระบวนการออกซิเดชัน หัววัด (tip) จะถูกไบแอสความต่างศักย์แบบ negative สนามไฟฟ้าที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

เกิดขึ้นจะเหนี่ยวนำให้เกิด ionic dissociation ของน้ำที่ผิวของวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นสะพานไฟฟ้าเชื่อมต่อระหว่าง หัววัดและพื้นผิวดตัวอย่าง โมเลกุลของน้ำจะแตกตัวเนื่องจากสนามไฟฟ้าให้อิออน O⁻ และ OH⁻ และทำปฏิกิริยากับแผ่นรองรับที่ต้องการจะสร้างออกไซด์ ณ ตำแหน่งที่เฉพาะเจาะจงเกิดเป็นโครงสร้างออกไซด์ในระดับนาโนขึ้น กลไกการเกิดนาโนออกไซด์ชั้นมีการอธิบายกันหลายแบบจำลอง ซึ่งล้วนแล้วแต่สัมพันธ์กับ electrical field, surface stress, water meniscus formation, และ OH⁻ diffusion ระหว่างหัววัดกับพื้นผิวดตัวอย่างเทคนิค AFM nanolithography ได้มีการพัฒนามาในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมา โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มตามหลักการทำงาน ได้แก่ (i) force-assisted AFM nanolithography; (ii) bias-assisted AFM nanolithography ตารางที่ 3.1 [14]

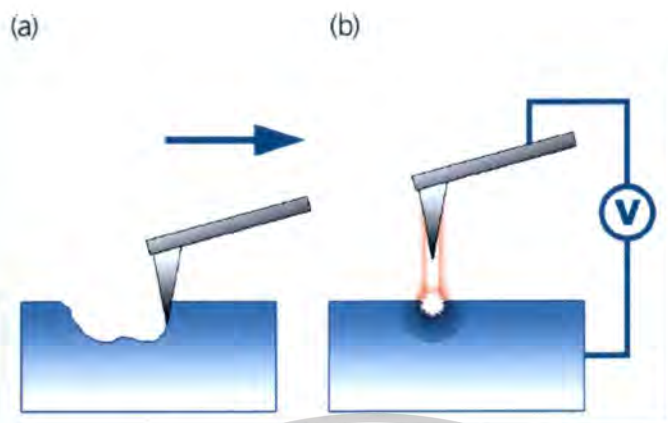
ตารางที่ 3.1 การเปรียบเทียบความแตกต่างของวิธี Force-assisted AFM nanolithography และ วิธี Bias-assisted AFM nanolithography

	Force-assisted AFM nanolithography	Bias-assisted AFM nanolithography
Operational principle	Large force applied to tip	Bias applied to tip create
Tip-surface interaction	Largely mechanical	Tip acts as nanoscale electrode and induce physical and/or chemical processes
Pattern formation modes	Patterns are formed by mechanically scratching, pulling or pushing the surface atoms and molecules with the probe	Under high field, electrostatic, electrochemical, field emission, dielectric breakdown and explosive gas discharge processes can be initiated to facilitate pattern formation
Typical examples	Thermomechanical writing and Dip-pen nanolithography (DPN)	AFM nanooxidation and electrostatic attraction

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 3.4 แผนภาพหลักการของวิธี Force-assisted AFM nanolithography (a); bias-assisted AFM nanolithography (b)

ลวดโลหะออกไซด์ (ไททาเนียมออกไซด์) ถูกเตรียมโดยวิธี AFM-Nanolithography โดยใช้การไบแอสด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วง -10V ถึง 10V และความเร็วในการสแกนของ cantilever ในช่วง $0.25 - 1\ \mu\text{m}/\text{sec}$ จากเครื่อง AFM รุ่น Park Systems XE-100 ที่อุณหภูมิห้อง $20-25\ ^\circ\text{C}$ ความชื้น $50-60\% \text{RH}$ ใช้อัตราในการสแกน $0.1-1\ \mu\text{m}/\text{sec}$ ก่อนและหลังการสร้างลวดโลหะออกไซด์จะทำการวิเคราะห์เบื้องต้นด้วย เครื่อง AFM ใน contact mode และ lateral force mode เพื่อศึกษา topology และ ความต่างเฟสระหว่างลวดโลหะออกไซด์กับฟิล์มโลหะที่เป็นแผ่นรองรับ จากนั้นจะทำการหาค่าความลึกของปฏิกิริยาโดยใช้การกัดด้วยสารละลายผสมระหว่าง $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ แล้วทำการสแกนด้วยเครื่อง AFM อีกครั้งหนึ่งทำการศึกษาอิทธิพลของค่าความต่างศักย์และอัตราในการสแกนที่ส่งผลถึงการเกิดลวดโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติแตกต่างกัน

3.1.4 การออกแบบโครงสร้างโลหะ/โลหะออกไซด์/โลหะ โดยวิธี Photo-lithography

โครงสร้าง โลหะ/โลหะออกไซด์/โลหะ (MIM) เป็นโครงสร้างที่ใช้ในการสร้างหน่วยความจำเข้าถึงแบบสุ่มชนิดความต้านทาน (RRAM) ในการออกแบบโครงสร้างขนาดเล็กจำเป็นต้องใช้เทคนิค Photo-lithography โดยใช้แสง UV ฉายผ่านหน้ากาก (mask) ซึ่งออกแบบลวดลายตามที่ต้องการ กระบวนการนี้ได้รับความร่วมมือจากศูนย์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์แห่งชาติ (TMEC)

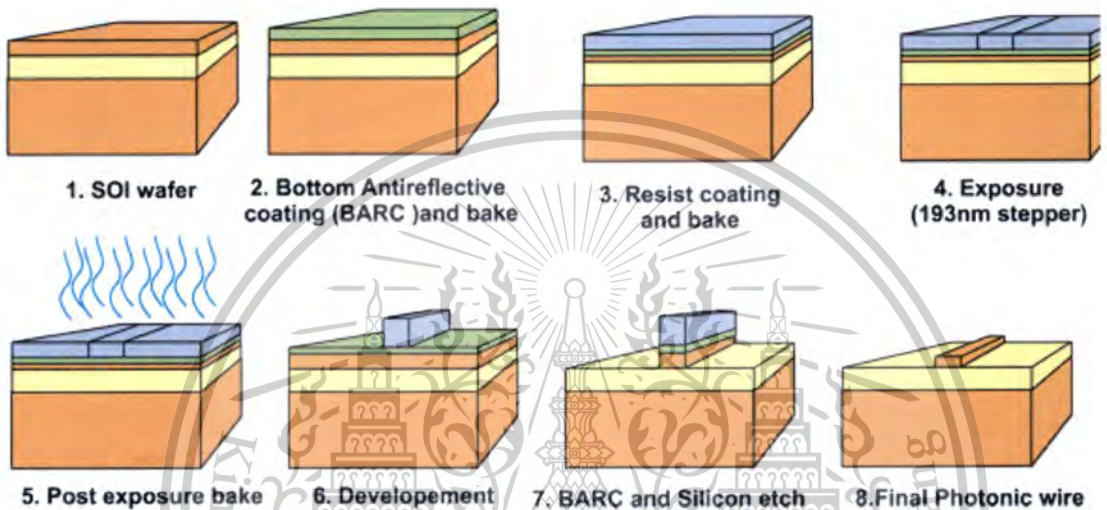
1. ตัวอย่าง $\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ wafer
2. เคลือบด้วยชั้น antireflective coating และทำการอบ
3. เคลือบชั้น resist และทำการอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

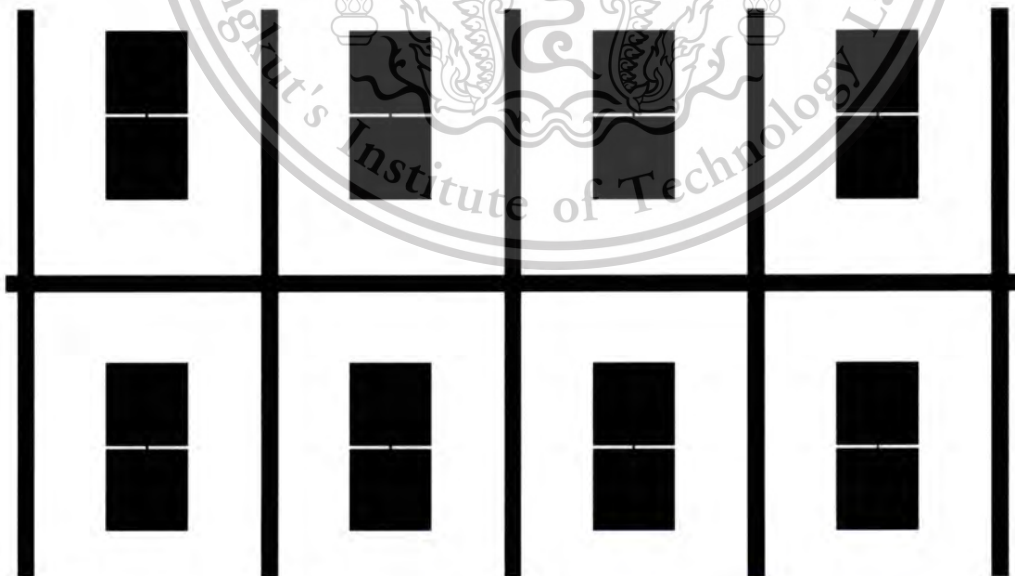
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

4. ฉายด้วยแสง UV เพื่อสร้างลวดลายตามที่ต้องการ
5. อบตัวอย่างอีกครั้งเพื่อให้ส่วนที่โดนฉายแสง UV เกิดปฏิกิริยา
6. ล้างด้วยน้ำยา developer
7. ทำการกัดชั้นฟิล์ม antireflection และ ฟิล์ม Ti บางส่วนที่ไม่มี resist ออกไป
8. กำจัด resist ออกอีกครั้งให้ได้ลวดลายตามที่ต้องการ



รูปที่ 3.5 แผนภาพขั้นตอนการสร้างลวดลายโดยเทคนิค photo-lithography



รูปที่ 3.6 หน้ากาก (mask) ที่ใช้ในการสร้างลวดลายโดยเทคนิค photo-lithography

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

3.2 การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของตัวอย่าง (Sample Characterization)

3.2.1 Surface Morphology (Atomic Force Microscope) รุ่น Park systems model XE100

การตรวจสอบสภาพพื้นผิวของตัวอย่างเริ่มต้นตั้งแต่การเตรียมชั้น SiO_2 ชั้นฟิล์ม Ti ลวดโลหะ TiO_x ที่สร้างขึ้นโดยวิธี AFM lithography กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope : AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกในลักษณะของภาพพื้นผิว Atomic Force Microscope (AFM) เป็นเครื่องมือที่ใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโนโดยเฉพาะเช่นเดียวกัน กับ STM แต่เครื่อง AFM ถูกพัฒนาขึ้นมาหลังจากเครื่อง STM และสร้างขึ้นมาด้วยหลักการพื้นฐานเดียวกันกับเครื่อง STM โดยเครื่อง AFM จะสามารถทำงานได้โดยการใช้อุปกรณ์ตรวจหรือโพรบ (probe) ที่มีปลายแหลมเล็ก (เหมือนกันกับเครื่อง STM) ซึ่งติดอยู่กับคานยื่น (cantilever) ที่สามารถโก่งงอตัวได้เคลื่อนที่สัมผัสไปบนพื้นผิวของวัตถุ (ซึ่งสามารถที่จะวัด แรงกระทำที่ปลายแหลมของโพรบได้แม้ว่าจะมีขนาดน้อยมากในระดับนาโนก็ตาม) และคุณสมบัติของเครื่อง AFM ที่มีมากกว่าเครื่อง STM ก็คือ สามารถที่จะตรวจวัดพื้นผิวที่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ เช่น พื้นผิวโพลีเมอร์, เซรามิก, คอมโพสิต, กระจกหรือแก้ว หรือแม้แต่โมเลกุลทางชีวภาพต่าง ๆ ก็สามารถที่จะวัดได้

หลักการการทำงานของเครื่อง AFM การผ่านแสงเลเซอร์ไปที่กับส่วนปลายแหลม (tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระดกในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิว ของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่าน โครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ (ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้) ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะ เชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอนิเตอร์เช่นเดียวกับเครื่อง STM (และโดยหลักการเดียวกันนี้ก็สามารถที่ใช้ปลายแหลมของคานนี้ในการสร้างแรงผลัด เพื่อเคลื่อนย้ายอะตอมแต่ละตัวของโครงสร้างวัสดุได้เช่นเดียวกันอีกด้วย)

วิธีการทำงานของเครื่อง AFM ที่นำมาใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนาโน สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่

1. เป็นการสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายแหลมไปบนพื้นผิวนั้นๆ ตลอดเวลา ข้อเสียของวิธีนี้คือ จะทำให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวขึ้น อันอาจทำให้คานของโพร

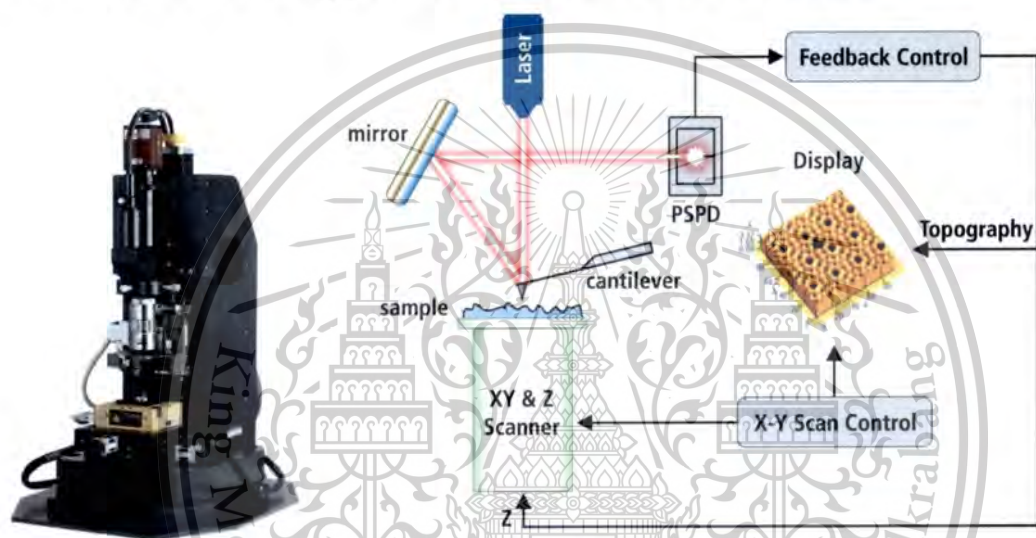
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

รบบที่ไววัดเกิดการโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มีได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากแรงในแนวตั้งฉากเพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง

2. เป็นการสัมผัสพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว (คล้ายกับการใช้ปลายนิ้วเคาะโต๊ะเป็นจังหวะๆ นั่นเอง) ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คง ที่หรือไม่แม่นยำได้



รูปที่ 3.7 เครื่อง AFM (Parks systems model XE100) และแผนภาพหลักการทำงานเครื่อง AFM

3.2.2 Structural Property (Micro Raman Spectroscopy)

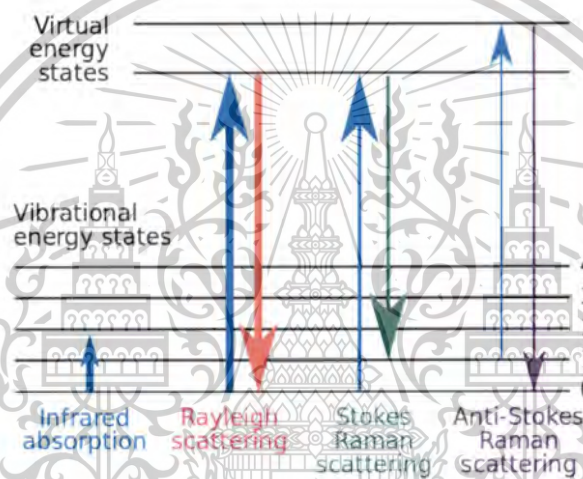
สมบัติเชิงโครงสร้างของลวดโลหะออกไซด์ (TiO_x) ที่สร้างขึ้นผ่านการตรวจสอบโดยใช้เครื่อง Raman Spectroscopy เพื่อศึกษาเฟสที่เกิดขึ้น เทคนิครามานสเปกโตรสโคปีเป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์โมเลกุลของวัสดุสารซึ่งเป็นเทคนิคที่คล้ายกับการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีแต่มีข้อดีนั่นคือ ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างไม่ยุ่งยาก หลักการของเทคนิคนี้ เมื่อแสงตกกระทบกับวัสดุจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการดูดกลืน การส่งผ่านและการกระเจิงของแสงขึ้นซึ่งเกี่ยวข้องกับ โครงสร้างของวัสดุสารนั้น อาศัยหลักการชนแบบไม่ยืดหยุ่นระหว่างโฟตอนกับโมเลกุลของสาร จากนั้นพลังงานบางส่วนจะถูกถ่ายเทไปยังโมเลกุลทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุลแล้วเกิดกระเจิงออกไป เทคนิคนี้ใช้การตรวจวัดการกระเจิงของแสงจากแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ที่ทราบโพลาไรเซชันและมีความยาวคลื่นค่าเดียวโดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

จะพิจารณาการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของแสงที่กระเจิงออกมา สามารถแบ่งออกได้เป็นสามแบบ ได้แก่ การกระเจิงแบบที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่น (Rayleigh scattering), การกระเจิงที่ทำให้แสงสูญเสียพลังงาน (ค่าความยาวคลื่นมากขึ้น) เราเรียกว่า Stoke radiation, และการกระเจิงให้แสงที่มีพลังงานมากขึ้น (ค่าความยาวคลื่นลดลง) เราเรียกว่า Anti-stoke radiation การเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นเป็นผลจากการสั่นของโมเลกุลของสาร โดยสเปกตรัมในช่วง Stoke radiation จะมีความเข้มสูงซึ่งเป็นช่วงที่สนใจมาใช้ในการวิเคราะห์โมเลกุลของสาร สารหรือวัสดุแต่ละตัวจะมีข้อมูลสเปกตรัมเฉพาะซึ่งสามารถใช้ระบุชนิดของสารได้



รูปที่ 3.8 แผนภาพการเปลี่ยนสถานะพลังงานจากเทคนิค Raman Spectroscopy

3.2.3 Chemical Composition (Auger electron spectroscopy) รุ่น Ulvac Phi-700

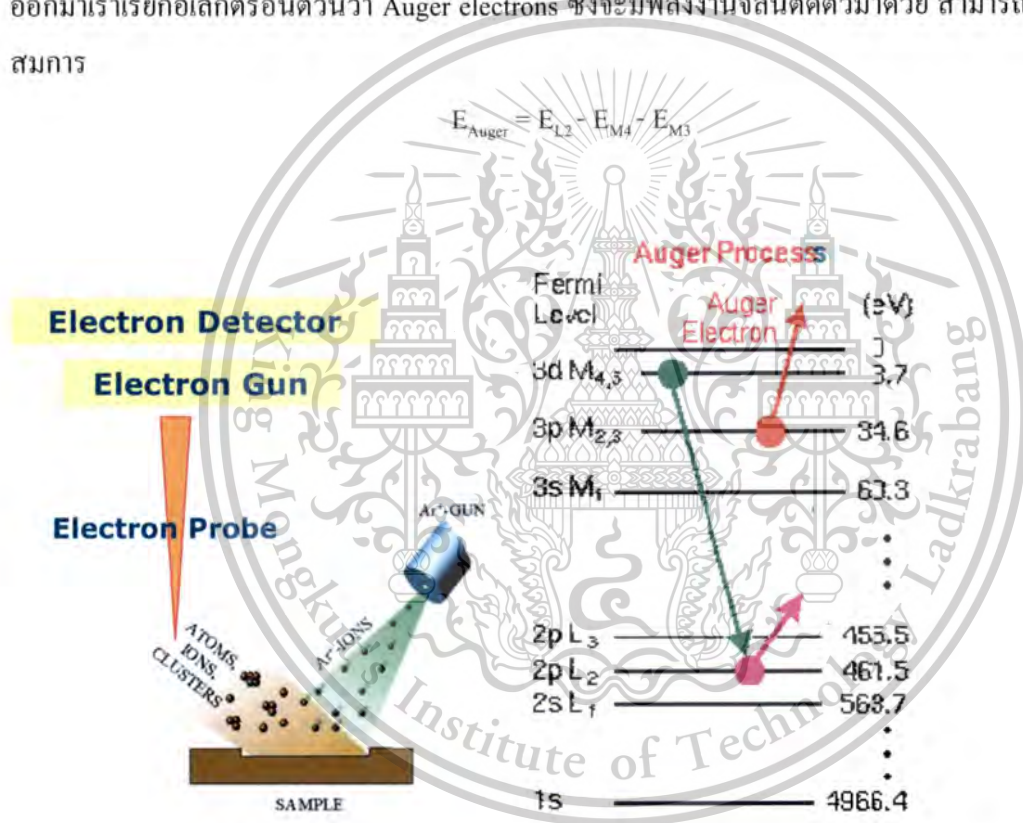
องค์ประกอบทางเคมีและสิ่งเจือปนต่าง ๆ ภายในลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี Auger Electron Spectroscopy เทคนิค AES เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเช่นเดียวกับเทคนิค Energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) และ Secondary ion mass spectrometry (SIMS) โดยใช้หลักการวัดค่าพลังงานของ Auger electrons เนื่องจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนในวงโคจรซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละอะตอมดังรูปที่ 3.9(a) ซึ่งประกอบไปด้วย ปืนอิเล็กตรอน (electron gun), ตัวตรวจจับอิเล็กตรอน (electron detector) และ Ar⁺ gun โดยลำอิเล็กตรอนจากปืนอิเล็กตรอนพุ่งเข้าไปชนที่ผิวของฟิล์มทำให้เกิดอันตรกิริยาขึ้นซึ่งจะทำการตรวจจับค่าพลังงานของ Auger electron เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์พื้นผิวที่มีความลึกต่ำกว่า 15 Å อีกทั้งยังสามารถหาอัตราการเปลี่ยนแปลงอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ตามความลึก (depth profile) ได้โดยใช้ sputter etching จาก Ar gun โดยอัตราที่ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ด้วยแผนภาพ electronic structure ของอะตอมที่ถูกกระตุ้นได้ดังรูป 3.9(b) อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะอยู่ในชั้นของระดับพลังงานต่าง ๆ ออกได้เป็นชั้น K, L, M,... ตามลำดับและสัมพันธ์กับการจัดเรียงของอิเล็กตรอน 1s, 2s, 2p, 3s, ... เมื่อลำอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนอะตอมจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมหลุดออกไปทำให้เกิดที่ว่างขึ้น จากนั้นอิเล็กตรอนที่ระดับชั้นพลังงานที่สูงกว่าจะวิ่งลงมาแทนที่ตำแหน่งที่ว่างเนื่องจากเสถียรกว่า การเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานของโฟตอนขึ้นมา พลังงานของโฟตอนจะไปทำให้อิเล็กตรอนอีกตัวหนึ่งหลุดออกมาเราเรียกอิเล็กตรอนตัวนี้ว่า Auger electrons ซึ่งจะมีพลังงานจลน์ติดตัวมาด้วย สามารถหาได้จากสมการ



รูปที่ 3.9 แผนภาพหลักการทำงานของเครื่อง Auger Electron Spectroscopy

3.2.4 Electrical Property (I-V characteristic) Keithley voltage-current source

เป็นการหาสมบัติ resistive switching ของโครงสร้าง โลหะ/โลหะออกไซด์/โลหะ สำหรับประยุกต์ใช้เป็นหน่วยความจำแบบความต้านทาน สมบัติทางไฟฟ้าเป็นสมบัติที่สำคัญสำหรับใช้เป็นหน่วยความจำหรือที่เรียกว่า resistive switching และเสถียรภาพในการเปลี่ยนสถานะจากความต้านทานสูงไปเป็นความต้านทานต่ำที่ส่งผลต่อการนำไปใช้งานจริง โดยสามารถหาสมบัติดังกล่าวได้จากการวัด Current-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

voltage characteristic โดยการไบแอสความต่างศักย์และวัดค่าของกระแสที่ไหลผ่านอุปกรณ์ โดยลักษณะของความสัมพันธ์อธิบายดังรายละเอียดในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 3.10 เครื่องวัดค่าความสัมพันธ์ของกระแสและความต่างศักย์ของโครงสร้างที่ประดิษฐ์ขึ้น (Keithley 238)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

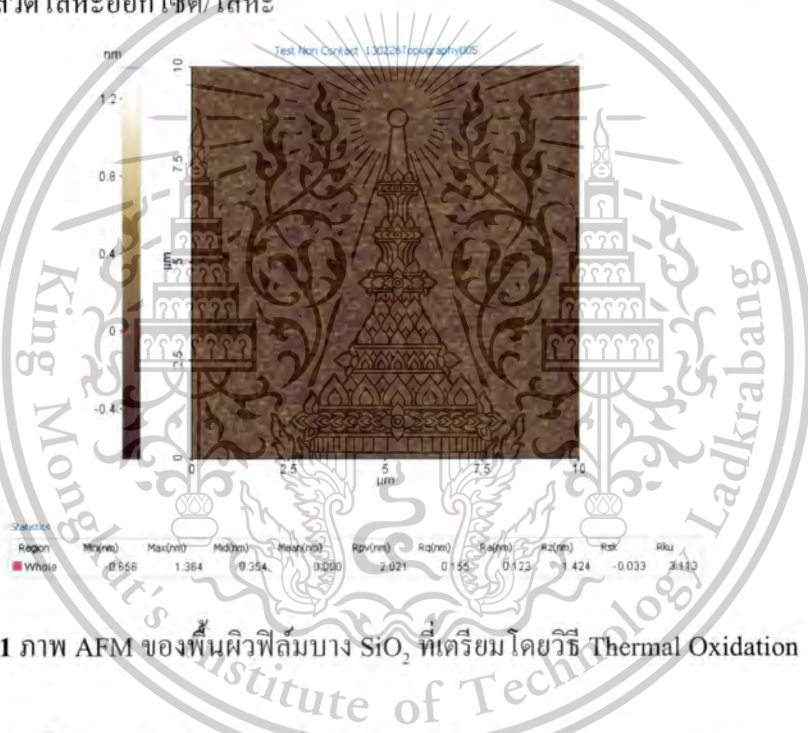
Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง SiO_2

แผ่นรองรับ SiO_2 บน Si(100) ภายหลังจากการปลูกด้วยวิธี Thermal Oxidation โดยความหนาที่ต้องการมีค่าประมาณ 635 nm เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy) เลือกใช้การวัดขนาดที่ $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบาง SiO_2 มีความเรียบมากโดยมีค่าเฉลี่ยของ roughness (Ra) ที่ 0.123 nm ดังรูปที่ 4.1 ความเรียบเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการประดิษฐ์โครงสร้าง โลหะ/ลวดโลหะออกไซด์/โลหะ



รูปที่ 4.1 ภาพ AFM ของพื้นผิวฟิล์มบาง SiO_2 ที่เตรียมโดยวิธี Thermal Oxidation

4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง Ti ที่เตรียมโดยวิธี DC magnetron sputtering

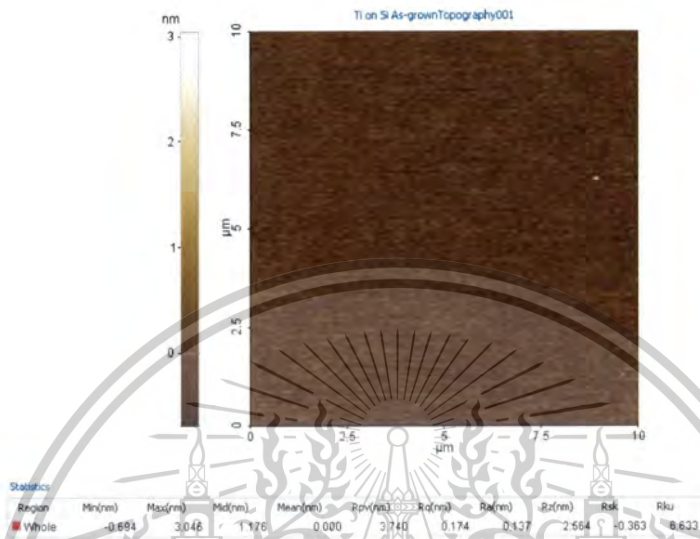
ฟิล์มบางไททาเนียมความหนาประมาณ 5-10 nm ถูกเตรียมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัตเตอริงลงบนแผ่นรองรับ SiO_2/Si (100) เงื่อนไขการเตรียมที่ ความดันต่ำสุดในห้องสุญญากาศ 3.0×10^{-6} mbar, กำลังไฟฟ้า: 150W, Ar gas: 5.0×10^{-3} mbar, เวลา: 30 วินาที, ระยะห่างระหว่างเป้าโลหะ 12 cm และเป้าไททาเนียมมีความบริสุทธิ์ 99.95% พบว่าฟิล์มไททาเนียมยังคงมีความเรียบโดยมีค่าเฉลี่ยของ roughness (Ra) ที่ 0.137 nm ดังรูปที่ 4.2 ซึ่งมีความขรุขระเพิ่มขึ้นเล็กน้อยประมาณ 0.01 nm โดยหาอัตราในการเคลือบฟิล์มบางจากการวัด surface profiler จากตัวอย่างซึ่งผ่านกระบวนการกัดทางเคมีเพื่อให้เกิดช่องว่างของฟิล์มและหาอัตราในการเคลือบฟิล์มบางจากเงื่อนไขที่ใช้เตรียมฟิล์ม รูปที่ 4.3 แสดงผลจากการวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

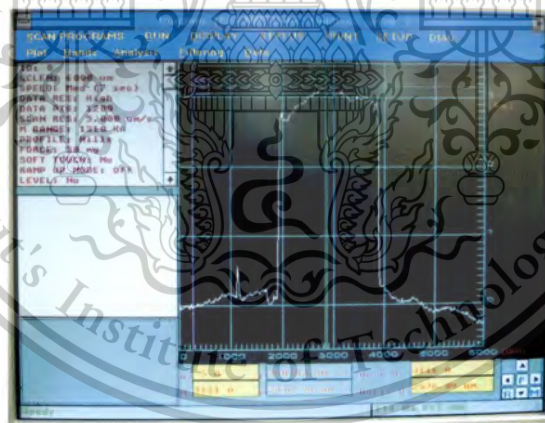
This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ตัวอย่างด้วย surface profiler สามารถคำนวณค่าอัตราการเคลือบฟิล์มบางได้จากความหนารวมทั้งหมดของฟิล์มบางหารด้วยเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการสปัสเตอร์ริง



รูปที่ 4.2 ภาพ AFM ของพื้นผิวฟิล์มบาง Ti ที่เตรียมโดยเทคนิค DC magnetron sputtering



รูปที่ 4.3 ภาพแสดงผลการวัดฟิล์มบางโลหะไททานเนียมด้วยเทคนิค Surface Profiler

4.3 การศึกษาอิทธิพลของกระบวนการสร้างลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM-Nanolithography

กระบวนการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มไททานเนียมโดยเทคนิค AFM-Nanolithography ขึ้นอยู่กับอิทธิพลของตัวแปรที่สำคัญสองประการได้แก่ ค่าความต่างศักย์ไบแอส และ อัตราเร็วของการสแกนของหัวเข็ม AFM ในการศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันใช้รูปแบบของเส้น (line pattern)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

ในการพิจารณาความสมบูรณ์ของเส้นที่เงื่อนไขการเตรียมที่แตกต่างกัน รูปที่ 5 แสดงลวด TiO_x ซึ่งเตรียมด้วยเงื่อนไขความเร็วในการสแกนที่ $0.5 \mu\text{m}/\text{sec}$ โดยเปลี่ยนแปลงค่าของความต่างศักย์ไบแอสที่ -4, -6, -8, -10V ตามลำดับจากซ้ายไปขวา พบว่าความกว้างของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นอยู่ในช่วง 40-170 nm โดยมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าไบแอสที่จ่ายให้ดังรูปที่ 4.4 และพบว่าถ้าอัตราในการไบแอสต่ำกว่า -4V จะไม่สามารถทำให้เกิดลวด TiO_x ได้ ซึ่งน่าจะเกิดจากสนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นต่ำเกินไปจนไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับฟิล์มบาง Ti ได้ จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าค่าความต่างศักย์ไบแอสมีความสำคัญมากในการก่อเกิดของสารประกอบออกไซด์



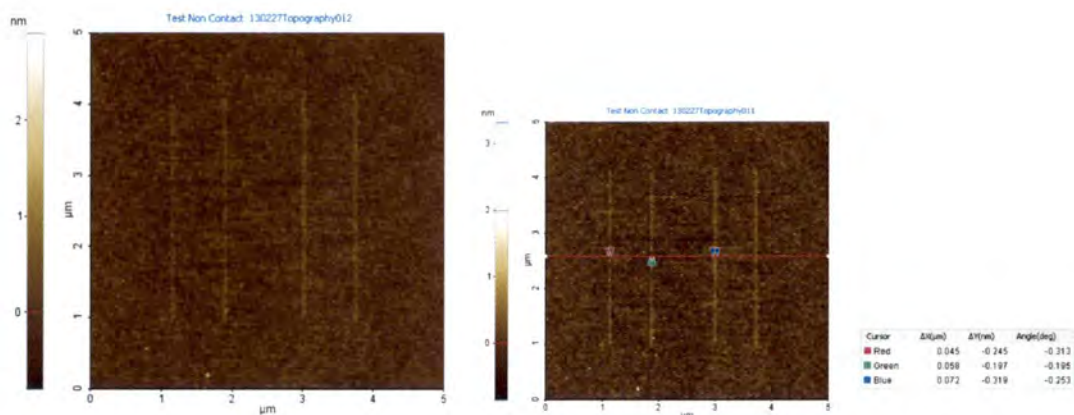
รูปที่ 4.4 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้น โดยเปลี่ยนแปลงค่า voltage bias

อีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญเช่นกันในกระบวนการเกิดออกซิเดชันคือ อัตราเร็วในการสแกนของเข็ม AFM ซึ่งสามารถอธิบายได้จากผลการทดลองรูปที่ 4.5 ลวดโลหะออกไซด์ TiO_x ถูกเตรียมขึ้นด้วยเงื่อนไขความต่างศักย์ไบแอสคงที่ -8V และเปลี่ยนอัตราเร็วในการสแกนที่ 1, 0.75, 0.5, 0.25 $\mu\text{m}/\text{sec}$ ตามลำดับจากซ้ายไปขวา พบว่าความกว้างของลวดโลหะออกไซด์มีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในช่วง 50-100 nm โดยเปลี่ยนตามกับอัตราเร็วในการสแกนที่ลดลงจนค่อยๆ เริ่มถึงจุดอิ่มตัวของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ค่าอัตราเร็วประมาณ $0.5-0.25 \mu\text{m}/\text{sec}$ ถ้าอัตราเร็วมีผลต่อเวลาที่ใช้ในการประดิษฐ์ลวดโลหะออกไซด์ เมื่อค่าอัตราเร็วมากขึ้นจะส่งผลให้สามารถประดิษฐ์ลวดโลหะออกไซด์ได้เร็วขึ้นด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้พยายามหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับประดิษฐ์ลวดโลหะออกไซด์ โดยพิจารณาถึงความสมบูรณ์ของลวดโลหะออกไซด์และเวลาที่ใช้จากค่าความต่างศักย์ไบแอสซึ่งต้องการให้มีความน้อยและอัตราเร็วในการสแกนซึ่งต้องการความรวดเร็ว จากผลการทดลองพบว่าที่เงื่อนไขค่าความต่างศักย์ไบแอส -8V และอัตราเร็วในการสแกน $0.5 \mu\text{m}/\text{sec}$ เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด โดยมีความกว้างและความสูงของลวดโลหะออกไซด์เท่ากับ 120 nm และ 2.5 nm ตามลำดับ

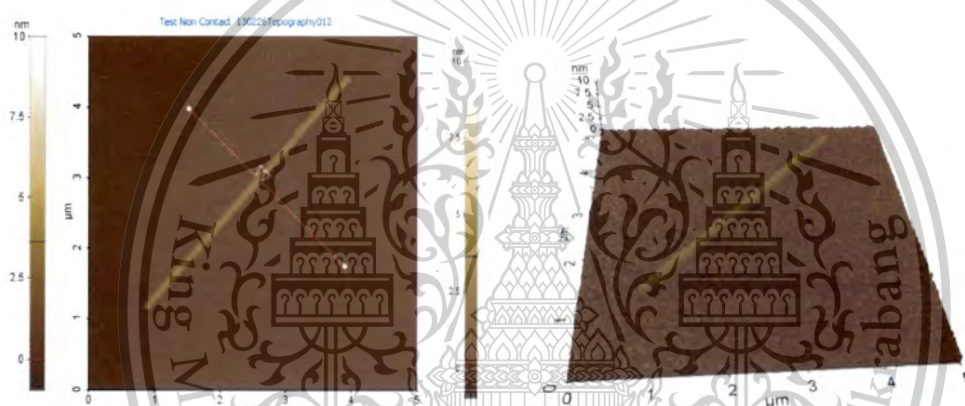
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 4.5 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นโดยเปลี่ยนแปลงค่าความเร็วในการสแกน



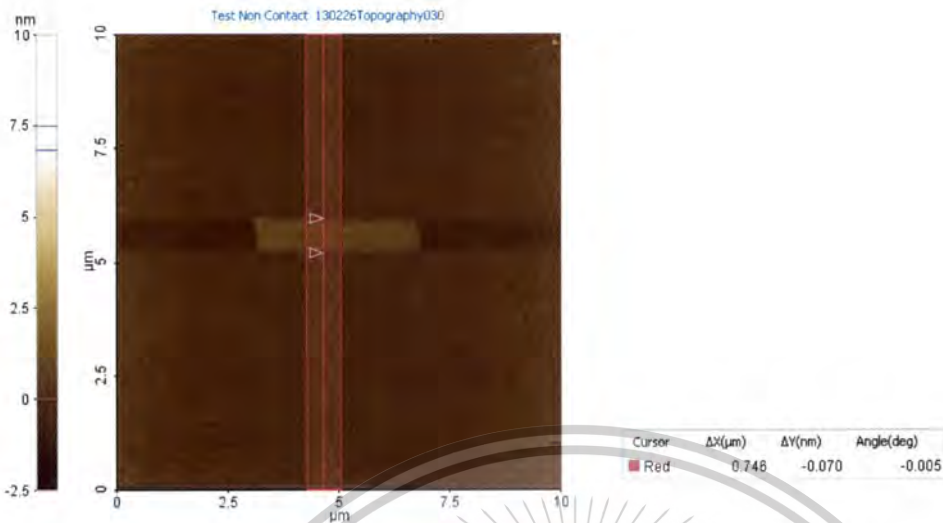
รูปที่ 4.6 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นจากการหาเงื่อนไขที่เหมาะสม

หลังจากนั้นเมื่อเราทราบเงื่อนไขของการเตรียมลวดโลหะออกไซด์แล้วจึงได้มีการออกแบบโครงสร้างโลหะ/โลหะออกไซด์/โลหะ ขึ้นโดยให้มีขนาดของชั้นโลหะออกไซด์เท่ากับ $0.75 \times 5 \mu\text{m}^2$ ใช้เวลาในการประดิษฐ์ประมาณ 30 นาที ด้วยเครื่อง AFM ดังรูปที่ 4.7 ส่วนของพื้นที่สีสว่างแสดงชั้นของโลหะออกไซด์ซึ่งวัดค่าความกว้างได้เท่ากับ $0.746 \mu\text{m}$ โดยมีค่าแตกต่างจากที่ออกแบบไว้เล็กน้อย และจะสังเกตเห็นลักษณะของขอบที่ไม่ตั้งฉากซึ่งผิดพลาดจากที่ได้ออกแบบไว้ ซึ่งสันนิษฐานว่าน่าจะเกิดจาก piezoelectric scanner ของ stage ทำงานไม่เป็นปกติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.



รูปที่ 4.7 ภาพ AFM ของโครงสร้างโลหะ/สวดโลหะออกไซด์/โลหะ

4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ TiO₂

กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟิล์มบางไททานเนียมสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 4 ซึ่งปรับปรุงจากแบบจำลองของการเกิดออกซิเดชันบน GaAs นำเสนอโดย Huang WP และคณะ ปฏิกิริยาเริ่มเกิดขึ้นเมื่อหัวเข็ม AFM เข้าใกล้พื้นผิวของฟิล์มบางไททานเนียม แรงแคปิลลารี (capillary force) จะทำให้เกิดสะพานน้ำรอบบหัวเข็มของ AFM และที่ผิวฟิล์มของฟิล์ม หัวเข็ม AFM จะทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดขณะที่พื้นผิวฟิล์มทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด เนื่องจากทิศทางของการไบแอสความต่างศักย์ที่ให้กับขั้วไฟฟ้า สนามไฟฟ้าพลังงานสูงจะทำให้เกิดการแตกตัวออกเป็นไอออนของ H⁺, OH⁻ และ charge ions โดยกลไกของการเกิดไททานเนียมออกไซด์สามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ตามลำดับดังนี้

- ปฏิกิริยาที่พื้นผิวของไททานเนียม:
Reaction at the Ti surface

$$\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} + 4h_{\text{hole}}^+ \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+$$

$$2\text{H}_2\text{O} + 4h_{\text{hole}}^+ \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$$
- ปฏิกิริยาที่หัวเข็ม AFM:
Reaction at an AFM probe

$$4\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2 \uparrow + 4\text{OH}^-$$
- ปฏิกิริยาที่เกิดกับน้ำ:
Reaction in water

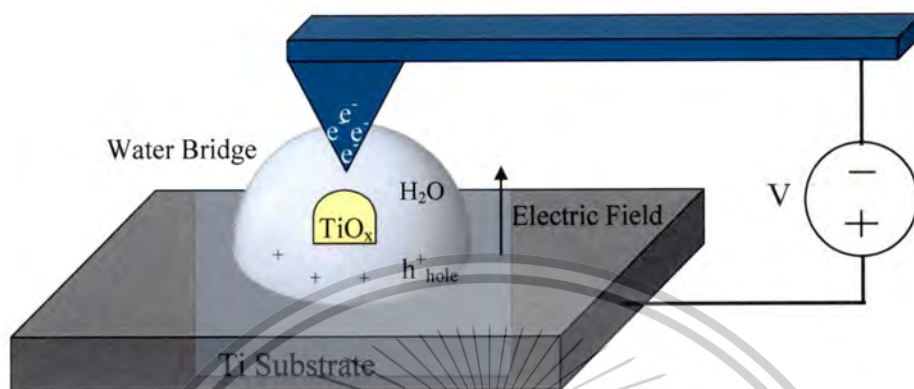
$$4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

โดยที่ h^+_{hole} คือ โฮล (positive charge) บนพื้นผิวของไททาเนียม นอกจากนี้ก๊าซ H_2 และ O_2 ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะปลดปล่อยไปยังสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงการกระบวนการเกิด TiO_2 จากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการสร้างโครงสร้างโลหะ/ฉนวน/โลหะ (MIM) ซึ่งได้รับการคาดหวังว่าจะนำมาประยุกต์ใช้เป็นสวิตช์ความต้านทานสำหรับหน่วยความจำเข้าถึงโดยสุ่มแบบความต้านทาน (RRAM) โดยมีจุดเด่นกว่าหน่วยความจำแบบไม่ลบเลือน (Non volatile memory) ชนิดอื่น ๆ เช่น กิโนไฟต์, ความเร็วสูง และค่าความจุต่อพื้นที่มาก โดยทั่วไปโครงสร้างแบบ MIM จะประดิษฐ์ขึ้นโดยการปลูกฟิล์มบางโลหะและฉนวนซ้อนเรียงทับกันเป็นชั้น ๆ หรือที่เรียกว่าวิธี bottom-up ในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอวิธีการประดิษฐ์โครงสร้าง MIM แบบใหม่โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM) ซึ่งเป็นวิธีการที่มีศักยภาพมากในการสร้างโครงสร้างระดับนาโนเมตร รอยต่อ Ti/TiO_x/Ti ถูกประดิษฐ์ขึ้นบนแผ่นรองรับ SiO₂/Si wafer โดยการเคลือบฟิล์มบางโลหะไททาเนียมด้วยวิธี ดีซี แมกเน็ตรอนสปีดเตอร์ริงและตามด้วยการสร้างลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM อุปกรณ์ถูกตรวจสอบพื้นผิวสมบัติทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM), Auger Electron Spectroscopy (AES) และ การวัดความสัมพันธ์ของกระแส-ความต่างศักย์ไฟฟ้า ผลการทดลองพบว่า ลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นมีขนาดความกว้างในช่วง 50-200 nm ซึ่งสัมพันธ์กับค่าไบแอสความต่างศักย์ (-1 ถึง -10 V) และอัตราในการสแกน (1 - 0.1 μm/sec) ของโพรบ AFM สเปกตรัม AES พบสัดส่วนของ OK_{LL} ต่อ Ti peak ของลวดโลหะออกไซด์สูงกว่าสัดส่วนบนฟิล์ม Ti ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดโครงสร้างออกไซด์ จากความสัมพันธ์ของกระแส-ความต่างศักย์พบการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของอุปกรณ์เมื่อเปลี่ยนค่าไบแอสความต่างศักย์ ซึ่งชี้ให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสวิตช์ความต้านทาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

บรรณานุกรมเอกสารอ้างอิง/

- [1] D. Bucknall, *Nanolithography and Patterning Techniques in Microelectronic*, Woodhead Publishing Ltd. (2005)
- [2] M. S. M. Saifullah, K. R. V Subramanian, E. Tapley, D. J. Kang, M. E. Welland, and M. Butler, *Nano Lett.* 3, 1587 (2004).
- [3] P. Hudek, and D. Beyer, *Microelectronic Eng.* 83, 780 (2006).
- [4] C. Enkrich, F. Pérez-Willard, D. Gerthsen, J. Zhou, T. Koschny, C. M. Soukoulis, M. Wegener, and S. Linden, *Adv. Mater.* 17, 2547 (2005).
- [5] J. Taniguchi, K. Koga, Y. Kogo, and I. Miyamoto, *Microelectronic Eng.* 83, 940 (2006).
- [6] E. S. Snow, and P. M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* 64, 1932 (1994).
- [7] X. N. Xie, H. J. Chung, C. H. Sow, and A. T. S. Wee, *Mater. Sci. Eng. R.* 54, 1 (2006).
- [8] F. M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, T. Sugihara, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Koinuma, H. Ohno, M. Kawasaki, *Physica E* 21, 911 (2004).
- [9] B.J. Norris, J. Anderson, J.F. Wager, D.A. Keszler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, L105(2003).
- [10] H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, and D. A. Keszler, *Appl. Phys. Lett.* 86, 13503-1 (2005).
- [11] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosano, *Nature London* 432, 488 (2004).
- [12] E. Fortunato, A. Pimental, L. Pereira, A. Goncalves, G. Lavareda, H. Aguas, I. Ferreira, C. N. Carvalho, and R. Martins, *J. Non-Cryst. Solids* 338-340, 806 (2004).
- [13] P. M. Campbell, E. S. Snow, and P. J. McMarr, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1388 (1995).
- [14] E. S. Snow, P. M. Campbell, *Science*, 270, 1639 (1995).
- [15] H.-N. Lin, Y.-H. Chang, J.-H. Yen, J.-H. Hsu, I.-C. Leu, and M.-H. Hon, *Chem. Phys. Lett.* 399, 422 (2004).
- [16] M. Rolandi, C. F. Quate, and H. Dai, *Adv. Mater.* 14, 191 (2002).
- [17] P. F. Carcia, R. S. McLean, and M. H. Reilly, *Appl. Phys. Lett.* 88, 123509 (2006).
- [18] Jeff T.H. Tsai, Ben H. B. Lee, and Ming S. Yang, *Phys. Rev. B* 80, 245215 (2009)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

Fabrication of Planar-Type Ti/TiO_x/Ti Junction by SPM Local Oxidation for a Resistive Switching Device

R. Sakdanuphab^{1*} and A. Sakulalavek²

¹College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,

²Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
1 Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

*Corresponding author. E-mail: rachsak.s@gmail.com

Metal/Insulator/Metal (MIM) junctions are promising to be a resistive switching device for a nonvolatile memory (NVM). It has been shown to offer the advantages of low power consumption, high speed operation, and high density integration. In general, MIM structures are fabricated by growing metal and insulating films into the stack layers (bottom-up approach). In this work, we demonstrate the planar-type MIM junction using a novel nanofabrication, known as Scanning Probe Microscopy (SPM). Planar-type Ti/TiO_x/Ti junctions were fabricated on SiO₂/Si wafer by sputtering of Ti thin films, and following with the local oxidation on Ti film by SPM. The growth of TiO_x was investigated for morphological property by atomic force microscopy (AFM). The morphology shows that the insulating channel width are in order of 50-200 nm corresponding with the applied tip bias (-1 to -10 V) and the scanning rate (1 to 0.1 μm/sec). We introduce the growth mechanism to explain the TiO_x formation based on the model of Huang.

Keywords: Resistive switching, scanning probe microscopy, and local oxidation.

1. INTRODUCTION

Resistive random access memory (RRAM) is one of the most promising next generation nonvolatile memories (NVM) [1]. RRAM has attracted research attention due to the advantages of low power consumption, high speed operation, and excellent scalability. The simple structure of resistive switching device consists of metal insulator metal (MIM) junction. The device changes the resistance under the applied electrical voltage or current. Thus the bias-voltage is used to control states of low resistance (SET) and high resistance (RESET). Recently, researchers are extensively focused to explain the resistive switching characteristics of many insulating materials with high-k dielectric such as ZrO₂, TiO₂, Al₂O₃, and HfO_x [2,3]. Various mechanisms have proposed such as the formation/rupture of conductive filament in metal oxide layer and the interface barrier model of difference electrodes [1]. However, the origin of switching mechanism is not fully understood in RRAM research.

Generally, MIM structures are fabricated by growing metal electrode and metal-oxide insulator into the stack layers (bottom-up approach). However, this structure is difficult to analyze the conducting path and interface phenomena because of the very thin insulator layer. Therefore, we introduce a planar-type MIM structure using nanofabrication method called scanning probe microscopy for the growth of metal-oxide insulator. The difference between stack-type and planar-type structures is shown in Fig. 1. Scanning Probe Microscopy (SPM) is a

well known technique in surface characterization i.e. scanning tunneling microscopy (STM), atomic force microscopy (AFM), and magnetic force microscopy (MFM). Owing to the development of SPM, local oxidation nanolithography by atomic force microscope is recently interested for metal-oxide nanofabrication. The local oxidation reaction performed by a biased tip of AFM on metal substrate, employ the formation of the metal-oxide. The mechanism of local oxidation process has been reported by Garcia et al. [5] due to the field-induced oxidation, that need larger local electric field than the critical electric field to dissolve the water molecules to H⁺ and OH⁻ ions (typical about 1 V/nm) in water bridge formed around the tip and the sample surface. Then, OH⁻ ions are transported by electric field created applied bias to metal surface and form the metal-oxide structures. The reaction is performed in atomic scale in the sample surface. In this work, the planar-type Ti/TiO_x/Ti junctions were demonstrated and studied the mechanism of TiO_x formation by SPM technique.

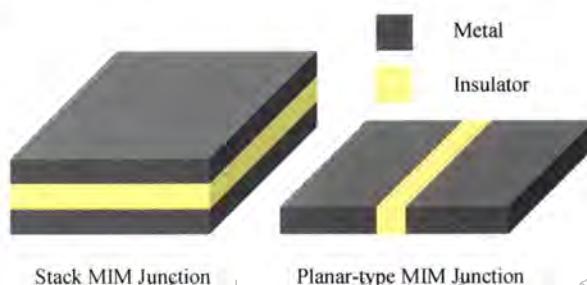


FIGURE 1. Metal insulator metal junction: Stack-type and Planar-type structures.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ขออนุญาต
*R. Sakdanuphab. Tel: +6623298271
Fax: +6623298263 ; E-mail: rachsak.s@gmail.com

2. EXPERIMENT

Planar-type MIM junctions were fabricated on SiO₂/Si(100) substrates. The substrates were cleaned using piranha solution (H₂SO₄:H₂O₂, 3:1) for removing organic residue off substrates. Then, the substrates were rinsed with deionized (DI) water and ultrasonic cleaned for 15 minutes. Finally, the substrates were dried with compressed nitrogen gas and immediately loaded into the vacuum chamber. Titanium thin films were deposited by DC magnetron sputtering from 3 inch Ti target (purity 99.995%). The sputtering power was used at 80 W with the Ar gas pressure at 4.0x10⁻³ mbar for one minute. The substrate bias was applied at 60V during the sputtering. With these parameters we have obtained the film thickness about 5 nm with a roughness of 0.15 nm.

A commercial AFM (Park systems model XE100) was used to perform local oxidation in contact mode AFM. A Si cantilever (NSC36 series, Mikromasch) having a diameter of approximately 200 nm with the angle <40° was used to perform the oxidation as shown in Fig.2. Local oxidation parameters were investigated on Ti surface by various conditions such as tip bias: -4V to -10V, tip scanning speed: 0.25µm/sec to 1 µm/sec and a constant applied force at 12.59 nN. Figure 3 illustrates the local oxidation on metal film by tip bias AFM. The humidity was control in standard acoustic enclosure about 60 %RH. Topological images of oxidized Ti surface were observed by contact mode AFM after the local oxidization. The parameter was optimized before used in the fabrication of the MIM junction. The planar MIM structure was designed with a dimension of 10x10 µm² using AFM software (XEL). The insulator has a rectangular size of 0.75x5 µm². After the oxidation patterning, the as-grown samples were characterized the topology by AFM in non-contact mode.

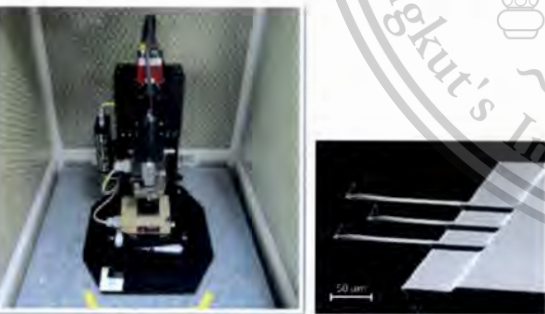


FIGURE 2. AFM equipment for the growth metal-oxide and SEM image of the cantilever using in this work

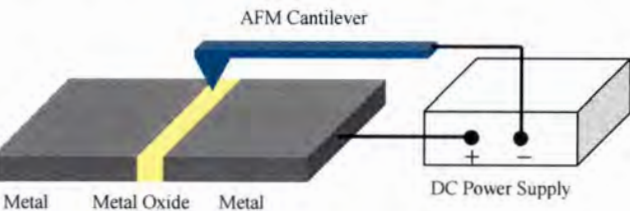


FIGURE 3. Illustration of the local oxidation on metal film by tip bias AFM.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Local Oxidation Mechanism

Mechanism of local oxidation on Ti surface can be described in Fig. 4 which is modified from the model of GaAs oxidation proposed by Huang WP [6,7]. When an AFM probe is nearly to a Ti surface, the capillary force enhances a water bridge around the AFM tip and sample surface. AFM tip acts as a cathode while sample surface performs anode due to the polarity of the applied bias on electrodes. A high electric field dissociates the water into H⁺, OH⁻ and charge ions. The formation of titanium oxide produces by electrochemical reaction as follows:

- Reactions at the Ti surface:
 $Ti + 2H_2O + 4h_{hole}^+ \rightarrow TiO_2 + 4H^+$
 $2H_2O + 4h_{hole}^+ \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+$
- Reaction at an AFM probe:
 $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 \uparrow + 4OH^-$
- Reaction in water:
 $4H^+ + 4OH^- \rightarrow 2H_2O$

where, h_{hole}⁺ is a positively charged hole on the Ti surface. In addition, H₂ and O₂ gases from the reaction expose to environment.

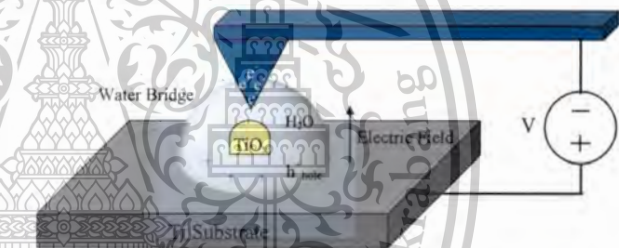


FIGURE 4. Schematic of local oxidation mechanism of TiO_x on Ti Surface.

3.2 Topological information

AFM local oxidation results of Ti film as a function of the applied bias voltage and tip scan speed are presented in this section. A line pattern is used to perform the local oxidation on various test conditions. Fig. 5(a) shows the TiO_x line pattern performed by tip scanning speed of 0.5 µm/sec and various tip bias -4, -6, -8, -10V from the left to the right hand side, respectively. The line width of TiO_x is in the range of 40-170 nm with the increase of negative bias voltage. At bias voltage below -4 V, the oxide height cannot observe by AFM image. It may due to the low electric field and very low oxide formation. This result shows that bias voltage is very important for the oxide formation.

The scanning speed is an important parameter for performing oxidation time. Figure 5(b) presents TiO_x line pattern performed by tip bias -8V and various tip scanning speed of 1, 0.75, 0.5, 0.25 µm/sec from the left to the right hand side, respectively. The line width of TiO_x slightly increases in the range of 50-100 nm depending on decreasing of scanning speed. This result shows the saturation of oxidation reaction with scanning speed. Both parameters are optimized by considering the homogeneous of TiO_x with the shortest time. Figure 6 shows the optimize

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปนอกระยะที่เห็นค่า และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่ใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

TiO_x line performed by bias AFM tip bias -8V scan rate 0.5 μm/sec. The line width and height are 120 nm and 2.5 nm, respectively.

The optimized condition was used to fabricate TiO_x insulating layer for MIM junction. The metal-oxide layer was designed with the dimension of 0.75 x 5 μm².

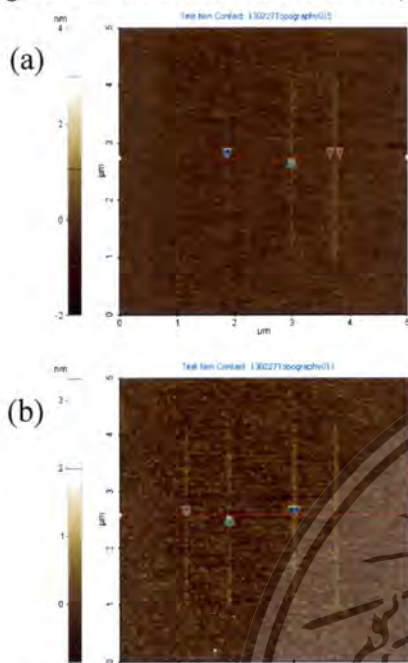


FIGURE 5. (a) TiO_x line pattern performed by tip scanning speed of 0.5 μm/sec and various tip bias -4, -6, -8, -10V (b) TiO_x line pattern performed by tip bias of -8V and various tip scanning speed of 1, 0.75, 0.5, 0.25 μm/sec from the left to the right hand side, respectively.



FIGURE 6. Optimum TiO_x line for fabrication of MIM junction (a pair of red cursor indicates the line width about 120 nm)

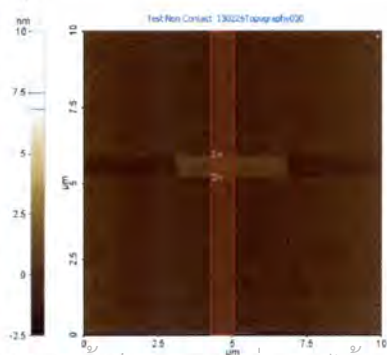


FIGURE 7. TiO_x insulating rectangular pattern for MIM junction with a device dimension of 0.75 x 5 μm²

The fabrication time is about 30 minutes. Figure 7 shows the TiO_x insulating rectangular pattern for MIM junction (bright color). The as-grown TiO_x pattern is nearly the same with the designed pattern whereas the edge of rectangular is not perpendicular. A pair of red cursor indicates a rectangular width of 0.746 μm. We suggest that the problem may depend on the piezoelectric scanner of sample stage.

4. CONCLUSION

In conclusion, planar-type MIM junctions were fabricated by SPM local oxidation on Ti thin film. The TiO_x formation can be explained by electrochemical reaction of Ti with water bridge (H₂O) based on the model of Huang. Both tip bias and tip scanning speed are important parameters in the fabrication. In this study, we found that the optimize condition is bias voltage of -8V and tip scanning speed of 0.5 μm/sec. The optimize condition were used to fabricate the MIM junction which shows the feasibility of fabrication planar-type Ti/TiO_x/Ti junction for a resistive switching device.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to acknowledge financial supports from College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). We would like to thank Thai Microelectronics Center (TMEC) for allowing us to access their facility.

1. Pan, F., Chen, C., Wang, Z., Yang, Y., Yang, J., and Zeng, F., Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges, Progress in Natural Science: Materials International Vol. 20, pp. 1, 2010
2. Wang, S. Y., Tsai, C. H., Lee, D. Y., Lin, C. Y., Lin, C. C., and Tseng, T. Y., Improved resistive switching properties of Ti/ZrO₂/Pt memory devices for RRAM application, Microelectronic Engineering, Vol. 88, pp. 1682, 2011
3. Gao, B., Liu, L., Liu, X., and Kang, J., Resistive switching characteristics in HfO_x layer by using current sweep mode, Microelectronic Engineering 2012, doi:10.1016/j.mee.2011.12.016.
4. Vallee, C., Gonon, P., Jorel, C., Kamel, F. E., Mougnot, M. and Jousseume, V. High k for MIM and RRAM application: Impact of the metallic electrode and oxygen vacancies, Microelectronic Engineering, Vol. 86, pp. 1774, 2009
5. Garcia, R., Calleja, M., and Rohrer, H., Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: field-induced formation of nanometer-size water bridges, Journal Applied Physics, Vol. 86, pp. 1898, 1999
6. J. J. Ahn, J. J., Moon, K. S., and Koo, S. M., Nano-structure fabrication of GaAs using AFM tip-induced local oxidation method: different doping types and plane orientations, Nanoscale Research Letters, Vol. 6, pp. 550, 2011
7. Huang, W. P., Cheng, H. H., Jian, S. R., Chuu, D. S., Hsieh, J. Y., Lin, C. M., and Chiang, M. S., Localized electrochemical oxidation of p-GaAs(100) using atomic force microscopy with a carbon nanotube probe, Nanotechnology, Vol. 17, pp. 3838, 2006

ขอสงวนลิขสิทธิ์ในเอกสารนี้ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม้วารณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

SPC-2013 Reviewer's Report

Thank you for accepting to review this manuscript submitted for consideration to be included in the SPC-2013 Proceedings (Chiang Mai University Journal of Natural Sciences). Please kindly return this report to the secretariat as soon as possible. Thank you very much once again for your kind help.

Article information

Article Title: CMU_Fabrication of Planar-Type TiTiOxTi Junction by SPM Local oxidation for a resistive switching device

Corresponding author: R. Sakdanuphab

Reviewer's Recommendation

Accepted As Is...X.. Minor Revision..... Major Revision..... Rejected.....

Please place an X in the relevant answer.

A – Is paper worthy for publication? (Please choose one option)

1. Paper is acceptable in its present form, YES...X.. NO.....
2. Paper is acceptable with minor corrections, YES..... NO.....
3. Paper requires major corrections and second review, YES.....NO.....
4. Paper is not acceptable under any conditions, YES..... NO.....

B – Is title satisfactory? YES...X.. NO.....

If NO what title do you suggest?

[Put title here]:

C – Does abstract cover pertinent points? YESX..... NO.....

If No please explain:

D – Is the experimental procedure correctly conducted and described? YES...X.. NO.....

If NO please explain:

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

E – Are discussion and conclusions based in sufficient data? YES...X.. NO.....

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.

If NO please explain:

F – Can the text be abridged or amended, and/or part or the illustrations and tables be eliminated without altering the technical content? YES..... NO...X..

If YES please explain:

G – English presentation (grammar and style)

Adequate YES...X.. NO.....

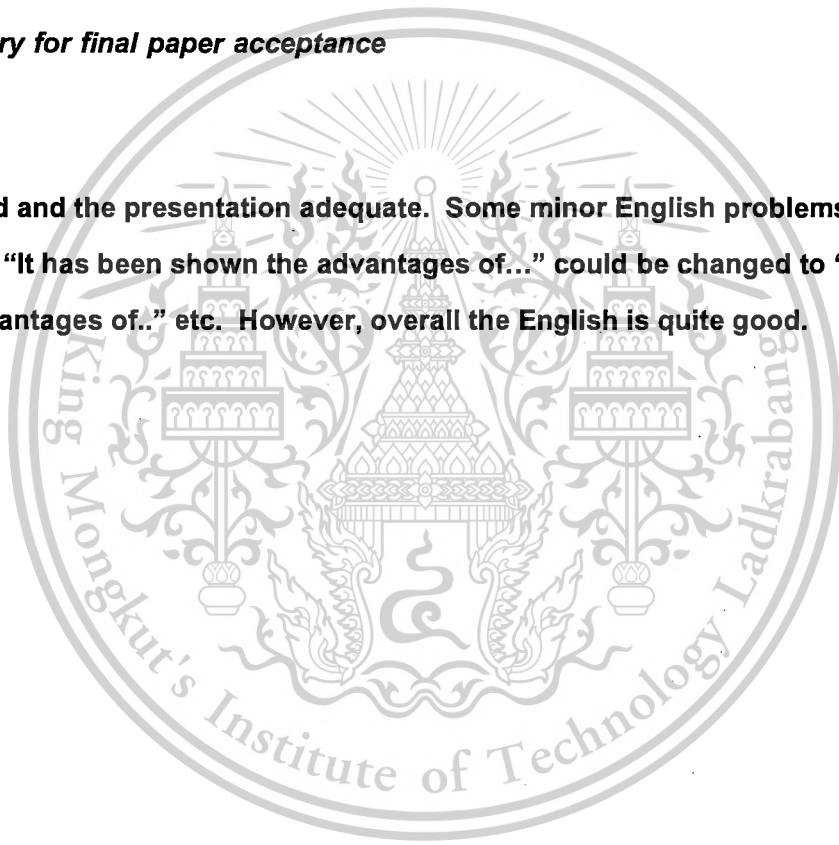
Minor grammar corrections required* YES...X.. NO.....

Major grammar and style corrections required* YES..... NO.....

***mandatory for final paper acceptance**

Comments to Authors:

Overall, the work is good and the presentation adequate. Some minor English problems – for example, in the abstract “It has been shown the advantages of...” could be changed to “It has been shown to offer advantages of..” etc. However, overall the English is quite good.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This material is reserved for educational use only, not allowed for commercial use.

Forbidden to modify the content, and cite the document when use.