國立中山大學材料與光電科學學系

博士論文

Department of Materials and Optoelectronic Science

National Sun Yat-sen University

Doctoral Dissertation

電阻式記憶體物理機制與超臨界流體技術應用於半導體元件之研究

Study on Physical Mechanism of Resistive Random Access Memory Device and Supercritical Fluid Technique for Semiconductor Device

研究生：林俊曲

Chun-Chu Lin

指導教授：蔡宗鳴 博士

Dr. Tsung-Ming Tsai

中華民國112年1月

January 2023

國立中山大學
材料與光電科學學系
博士論文
電阻式記憶體物理機制與超臨界流體技術應用於半導體元件之研究
研究生：林俊曲
111學年度

國立中山大學材料與光電科學學系

博士論文

Department of Materials and Optoelectronic Science

National Sun Yat-sen University

Doctoral Dissertation

電阻式記憶體物理機制與超臨界流體技術應用於半導體元件之研究

Study on Physical Mechanism of Resistive Random Access Memory Device and Supercritical Fluid Technique for Semiconductor Device

研究生：林俊曲

Chun-Chu Lin

指導教授：蔡宗鳴 博士

Dr. Tsung-Ming Tsai

中華民國112年1月

January 2023

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校材料與光電科學學系博士班

研究生林俊曲（學號：D053100012）所提論文

電阻式記憶體物理機制與超臨界流體技術應用於半導體元件之研究
Study on Physical Mechanism of Resistive Random Access Memory Device and Supercritical Fluid Technique for Semiconductor Device

於中華民國 111 年 12 月 11 日經本委員會審查並舉行口試，符合博士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 莫亦先＿＿＿＿　委　員 蔡宗鳴＿＿＿＿

委　員 張鼎張＿＿＿＿　委　員 陳柏勳＿＿＿＿

委　員 陳紀文＿＿＿＿　委　員 ＿＿＿＿

委　員 ＿＿＿＿　委　員 ＿＿＿＿

委　員 ＿＿＿＿　委　員 ＿＿＿＿

指導教授(蔡宗鳴) ＿＿＿＿＿＿(簽名)

致謝

時光匆匆，轉眼間博士班的學習旅程也即將邁向終點，我自認為自己非常的幸運能夠加入實驗室這個大家庭，與同儕之間共同討論、歡鬧和奮鬥雖然已漸漸成為日常，卻也為博士班的學習生涯注入了靈魂。

我最想感謝的是指導教授，張鼎張老師，在專業知識方面，老師總能用簡單生動的生活比喻將複雜難懂的元件物理解釋清楚，帶領我跨過知識的障礙，快速了解元件性能並且有能力去閱讀更多相關的文獻。在儀器實作方面，老師不僅讓我們熟悉並擔任製程機台的儀器負責人，更提供了最完善的電性量測平台，在製備元件時能有更多元的選擇，快速的測量數據並發表國際期刊。透過實驗室開發的新穎超臨界流體技術，使我有機會能與公司共同執行產學合作，老師也全力支持我開發超臨界的改質、鍍膜技術，協助並解決業界所面臨的問題。此外，我也非常感謝材料系的指導教授，蔡宗鳴老師，在實驗方向與研究內容上的指導，使我能順利完成博士論文。

感謝口試委員海軍官校陳柏勳老師、台積電莫亦先主管及陳紀文教授撥空審閱，並在口試時適時給予指正與教導，特此感謝。

在博士班生涯中，感謝實驗室每位同學的協助與支持。特別感謝我的指導學長楊智程，在研究與實驗上耐心的指導;也謝謝施志承學長在超臨界流體技術的開發對我的指導與啟蒙;非常謝謝陳柏勳學長在撰寫方面給予指導與協助;謝謝敏甄學姐在公共事務上給予相當大的幫助。非常感謝天健學長、致宏學長、信儒學長、柏瑋學長及孝承學長對低年級的我不吝指導並作為優秀的榜樣；謝謝惠君學姊在 TEM 分析上的協助；也謝謝我碩士班時期的好夥伴，郁碩。感謝實驗室的夥伴們，志陽、懿霆、政憲、建佑、馨平、宏誌、俞慶、茂洲、福源、皓軒、穩仲、宇哲、豐閔、揚豪、妤珊，謝謝各位在實驗及公共事務上的協助;非常感謝實驗室的學弟妹，建傑、珮瑜、娟

瑋、聖堯、偉傑、沛君、昱安在超臨界實驗上的協助，未來要由各位將實驗室的超臨界技術發展應用於不同領域。特別感謝建傑、珮瑜、仕鎧、娟瑋及聖堯在計畫執行上的協助，共同順利完成產學合作計畫。

最後我要感謝我的家人，父親林順泰先生、母親辜淑梅女士、哥哥林俊宏及姊姊林怡璟，感謝你們在我就讀期間不斷的支持與鼓勵，在我受挫時搭建了避風港，在我被國際期刊接受時分享喜悅，有家人無時無刻的陪伴我才能順利完成博士論文。在此也特別感謝國防工業發展基金會提供獎學金，分擔在博士班就讀期間生活開銷上的經濟壓力。最後感謝在博士班期間幫助過我的老師及實驗室的每一位同學，每一份支持與每一份協助都是不可或缺的拼圖，包含課業上交流、研究上的分享、計畫上的合作與人際關係的溝通都讓我受益無窮，未來我會懷抱這些點滴的成長，朝人生的下一階段邁進。

林俊曲 謹識

摘要

隨著科技的發展及進步，人們的日常生於與周遭環境中的電子 3C 產品將密不可分，因此物聯網(IoT)的概念將逐漸的受到重視，其中記憶元件的革新將主導著物聯網的發展，在許多新世代記憶元件蓬勃發展中，具有低功耗與高性能特點的電阻式記憶體(RRAM)非常有潛力成為新世代的主流記憶體。

此外，本研究開發新穎性的超臨界流體製程技術，可在低溫(RT~250℃)下改質電子元件與降低材料缺陷，大幅提升元件性能與可靠度。本研究將此技術應用於電致變色性能優化及增加酒精氣體感測器選擇比與抗水氣特性。

在第三章中，利用在銦錫氧化薄膜中共鍍了不同功率的釓實現透明電阻切換層，利用材料分析確認薄膜透明度與表面平整度，利用此薄膜作為電阻式記憶體元件的切換層，使記憶體有穩定的電阻切換特性。具有非常低的操作電壓與功耗。同時證明具有在透明元件上進行數據儲存的潛力。最後結合材料分析提出相關物理機制模型。

在第四章中，利用不同的機台限流使電阻式記憶體形成不同厚度的導通阻絲，同時實現單一元件具備單極操作與雙極操作之電阻切換特性，利用電性量測確認元件可靠度，最後結合材料分析提出相關物理機制模型。

在第五章中，利用高壓二氧化碳處理顯著提高電致變色元件性能和可靠性。中間層鋰鉭氧電解質在處理後形成結晶路徑，有效提升著色速率和退色透明度。利用高壓二氧化碳處理增加電致變色元件的持色能力與切換可靠度。利用高解析度穿透式電子顯微鏡證明結晶相形成。最後提出相關物理機制模型。

在第六章中，透過超臨界流體技術，改質氧化錫薄膜，藉由超臨界流體的高穿透性及高溶解性，將硫元素帶入形成鍵結。增加感測靈敏度，阻擋水氣影響，最後結合材料分析提出相關物理機制模型。

關鍵字：電阻式記憶體、銦錫氧化物、氧化鎳、超臨界流體技術、電致變色、氣體感測器

Abstract

With the fast development of technology, there have been so many electronic products in our daily lives. The concept of the Internet of things (IoT) get more and more attention because of the requirement of applications. The evolution of memory devices dominates the advancement, and among the next-generation memory devices, resistive random access memory (RRAM) has the most potential because of its advantages of low power-consumption and high performance.

In addition, this research develops a novel supercritical fluid (SCF) technology, which can modify electronic devices and reduce material defects at low temperatures (RT~250°C), greatly improving the performance and the reliability of electronic devices. In this study, this technology is applied to optimize the electrochromic performance and increase the selectivity and the moisture resistance of alcohol gas sensors.

In Chapter 3, the transparent resistive switching layer is realized by co-sputtering different powers of gadolinium on indium tin oxide thin film. Film transparency and surface flatness are verified by utilizing material analyses. Using this thin film as the switching layer of the RRAM enables the memory to have stable resistance switching characteristics and very low operating voltages and power consumption. Such RRAM also demonstrates the potential for data storage on transparent devices. Finally, a physical model is suggested on the basis of material analyses.

In Chapter 4, varying current compliances are utilized to control the thickness of conduction filaments in the RRAM, while also the resistance switching properties of a single RRAM device with both unipolar and bipolar operations is realized. The reliability of the device is confirmed by electrical measurements. Finally, a physical model is suggested on the basis of material analyses.

In Chapter 5, with the high-pressure carbon dioxide treatment, electrochromic element performance and dependability are significantly increased. After the treatment, the middle layer's lithium tantalum oxygen electrolyte crystallizes, which significantly boosts the bleaching transparency and the coloring rate. Electrochromic devices are treated with high pressure carbon dioxide to improve color retention and switching stability. High-resolution transmission electron microscopy is used to show how crystalline phase development occurs.

In Chapter 6, the supercritical-fluid (SCF) technique is used for changing the Tin oxide film. Sulfur element is drawn in to form bonds due to the high solubility and the penetration of supercritical fluid. Boost sensing sensitivity is enhanced, moisture influence is eliminated, and then suggest a model of the linked physical mechanism based on material analyses is proposed.

Keywords: Resistive Random Access Memory, Indium-Tin-Oxide, Nickel Oxide, Supercritical Fluid Technique, Eelectrochromic, Gas Sensor

Contents

Figure Captions

Chapter 6

Table Captions