

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 工程學(一)科

第三名

052315

銀離子對於生物性電阻式記憶體影響之研究

學校名稱：天主教聖功學校財團法人臺南市天主教聖
功女子高級中學

作者： 高二 羅珮慈 高二 張閔涵 高二 曾毓晴	指導老師： 方靖淼 吳美琍
---	-----------------------------

關鍵詞：鹿角菜膠、電阻式記憶體

摘要

本研究以生物性材料取代傳統無機材料製作記憶體，期待解決電子廢棄物累積的問題。實驗選用鹿角菜膠作為記憶體絕緣層，透過溶液-凝膠法製備成生物性電阻式記憶體，並探討金屬銀離子的摻雜與否對於電性表現的影響。本研究發現，藉由銀離子參與燈絲組成，可使元件 ON/OFFratio 比提升為 10^3 ，並降低記憶體的開關電壓與提升其可靠度等表現。我們亦透過線性擬合確知本研究製作之電阻式記憶體符合蕭特基輻射模型，判定元件組態切換行為屬於燈絲傳導的可能性。由於摻雜銀離子對於生物性記憶設備的電性表現有明顯提升，離子與天然材料的組合可望成為下個世代記憶存貯產品的有利競爭者，並為未來電子元件發展提供新的方向。

壹、前言

一、研究動機

現今科技發展的速度日漸攀升，半導體已成為我們生活中不可或缺的一部份，許多研究者也爭相發展出更加優秀的半導體元件。在這之中，仍有許多問題而導致半導體產業的發展受到了侷限，其中以電子廢棄物的累積最為嚴峻，且此問題對環境造成重大危害，因此產業正努力尋找替代方案，而生物性材料便是其中一種可能。本次實驗以鹿角菜膠—一種萃取自紅藻的天然物質—來製作電阻式記憶體(RRAM)，但我們發現，單純使用生物性材料作為面板絕緣層，其電性表現無法穩定，且效能與傳統無機材料相差甚遠。閱讀文獻後我們發現，透過摻雜銀離子在絕緣層中能夠提升其電性表現，但文獻中所使用的絕緣層材料為有添加物的鹿角菜膠，因此我們希望透過此次研究探討在純鹿角菜膠絕緣層中摻銀是否也能提升其電性表現。

二、目的

本研究目的為透過在鹿角菜膠製成的絕緣層中摻雜銀離子提高生物性電阻式記憶體之效能與穩定度，藉此增加以生物性材料替代無機材料的可行性。

三、文獻回顧

(一) 電阻式記憶體(RRAM)簡介

電阻式記憶體是一種非揮發性記憶體，相較於揮發性記憶體，非揮發性記憶體(NVM)能長期儲存資料，且斷電後資料不會被抹除。隨著科技發展，元件效能提升與體積縮小的需求增加，在元件微縮的同時保有高效傳輸與低功耗等特性變得更加重要。根據摩爾定律，兩年一周期提高單位面積電晶體數量的規律，在線寬微縮至奈米尺度後變得更加困難。人們除了繼續嘗試突破製程限制以達成更小的線寬外，也開始追求在單一積體電路(IC)晶片中整合更多元件與功能，以拓展更多IC晶片的可能性。電阻式記憶體具有高效率的數據傳輸速度，更有低耗電、低成本、讀寫速度快、易於製造性、上電極-絕緣層-下電極 (MIM) 結構、出色的可擴展性、奈秒級速度、數據保存時間長以及與當前互補式金屬氧化物半導體(CMOS)技術的兼容性^[22]等優點，與其他非揮發性記憶體相比，如：唯讀記憶體(ROM)，RRAM高效能與低功耗的特性使其更有可能成為未來主流的記憶體。因此，業界開始嘗試將非揮發式記憶體中的電阻式記憶體(RRAM)與CMOS結合，期望開發出更高效的产品。

目前RRAM導電機制的主流解釋是燈絲理論(filament theory)，透過絕緣層中導電細絲(燈絲)的形成/斷裂 (ON/OFF) 使記憶體在高低阻態(Resistance state ; RS)間產生切換的開關行為，透過此種開關行為即可達到記憶體資料的寫入與抹除。元件在初始狀態時為高阻態(High Resistance State ; HRS)，需先給予一個較大的外加偏壓(Forming voltage)使絕緣層內部載子遷移，形成導通路徑—也就是燈絲。燈絲形成後，元件從高阻態切換為低阻態(Low Resistance State ; LRS)，此過程稱為“set”；而當形成的導電路徑因為外部影響斷裂時，即代表元件從低阻態切換回高阻態，此過程則稱為“reset”。RRAM影響燈絲並使記憶體發生set及reset的操作方式分為兩種：第一種為單極性偏壓，此種操作方式是以焦耳熱影響燈絲的形成與斷裂，因此單極性偏壓在操作時不需再依賴外部給予的電壓值；第二種則是雙極性偏壓，此種操作方式需要先給予較大偏壓待其發生set，當外置偏壓切換到反向電壓時，原先因偏壓而形成的導電路徑也隨之斷裂，元件從低阻態切換回高阻態，發生reset，因此雙極性偏壓與操作所需的電壓值有密切的關係^[7]。在讀取數據時，reset通常被稱為邏輯值

“0”，set則稱為邏輯值“1”，若要讀取數據，將施加不會干擾元件當前狀態的微小讀取電壓，來判斷不同的電阻值，以分辨儲存在絕緣層的數位訊號。^[22]

依據文獻^[7]，以無機材料作為絕緣層之記憶體需先給予一個較大的外加偏壓以驅動元件，產生額外功耗。從 Kim 的研究中^[4]，以生物性材料置備的鹿角菜膠RRAM不需要先給予外加偏壓，可直接從0.2V開始操作，使記憶體產生開關行為，故引發我們對生物性材料及RRAM的興趣。

生物性材料作為絕緣層的記憶體元件是現今學界積極研究的方向，由於生物性材料在自然界中含量豐富、可再生也可生物分解，目前基於蛋白質或多醣的各種生物聚合物已嘗試應用於記憶體元件中，並展示它們作為絕緣層的材料巨大潛力。多數無機材料可能有毒性會對環境造成負擔且不易生物分解，但生物材料因其取之不盡、用之不竭、環保加工性和機械柔韌性^[5]等特性，因此其有潛力成為化石燃料材料替代品。因此，由生物材料製成的電子產品有助於減少永久性廢物的積累，改善我們的環境。迄今為止，已用於電子產品的可再生材料(來自動植物和細菌)包括果膠、蛋白質、蠶絲、及明膠。

如何降低元件在啟動時所需的電壓，以避免元件失效，是目前生物性電阻式記憶體開發需面對的問題，且低耗能和低操作電壓是未來穿戴式元件應用很重要的要素。目前在絕緣層中摻入金屬離子是常見改善元件特性的方法。

Kim的研究指出，RRAM的燈絲是由銀離子組成，原先因上電極氧化反應所產生的銀離子數量雖足以讓燈絲建立並讓元件運作，但因離子數量較少，形成的燈絲較易斷裂，電性表現會因此而不穩定難以運用到未來的發展中，但若是在絕緣層中摻入銀，在燈絲建立的過程中，絕緣層中摻雜的銀離子可以輔助燈絲的形成，使建構燈絲的銀離子數量增加，能使電性表現更加穩定。^[5]

(二) RRAM與其他非揮發性記憶體之比較

在非揮發性記憶體中，以下四種較為常見，分別為電阻式記憶體(RRAM)、快閃記憶體(Flash)、相變化記憶體(PRAM)、及磁阻式記憶體(MRAM)。從表1-1中可知，MRAM的所需電壓最小，且具有讀取和寫入速度快的優勢，而PRAM具有寫入延遲大的缺點。相較於Flash，RRAM幾乎在各方面都勝過它，所需的供給電壓較低及具有更快的寫入和讀取速度，因此被視為Flash的替代品。^[22]

表1-1非揮發性記憶體的比較

	RRAM	Flash	PRAM	MRAM
電壓	<3V	<10V	<3V	<2V
讀取時間	<10ns	~10 μ s	<10ns	<10ns
寫入時間	<10ns	100 μ s - 1ms	~50ns	<5ns
寫入所需能量 (焦耳/位元)	~0.1pJ	~10fJ	~10pJ	~0.1pJ
保存時間	>10y	>10y	>10y	>10y
耐久性	~ 10 ⁶ - 10 ¹²	>10 ⁴	>10 ⁹	>10 ¹⁵

(三) 鹿角菜膠簡介

鹿角菜膠名稱起源於愛爾蘭，又稱卡拉膠、角叉菜膠等，是從海洋紅藻（包括角叉菜屬、麒麟菜屬、杉藻屬及赤藻屬等）中提煉出來的親水性膠體^[3]。鹿角菜膠，是一種由脫水半乳糖及半乳糖組成的線性硫酸化多醣，依其鏈結型態不同，可分類Iota-、Kappa-、Lambda-鹿角菜膠。Iota-鹿角菜膠（如圖1-1）每兩個糖單元就有兩個硫酸機團，與鈣結合後，質地柔軟、富彈性及熱可逆性為具良好保水效果的凝膠；Kappa-鹿角菜膠（如圖1-2）每兩個糖單元只有一個硫酸機團，與鈣結合後相互形成雙螺旋結構，成為堅硬又易碎的凝膠，與鉀離子結合後，則可成堅硬且彈性的凝膠，其膠凝性作為膠凝劑與增稠劑的最佳人選，常用於食品工業，；Lambda-鹿角菜膠（如圖1-3）每兩個糖單元有三個硫酸機團雖不能成凝膠，但可作為增稠劑^[3,8,20]。

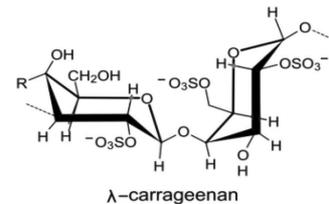
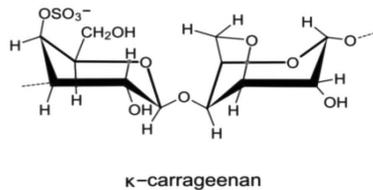
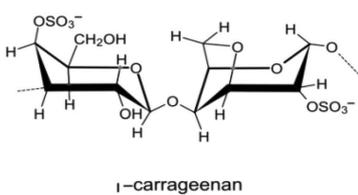


圖1-1 Iota-鹿角菜膠結構圖

圖1-2 Kappa-鹿角菜膠結構圖

圖1-3 Lambda-鹿角菜膠結構圖

鹿角菜膠在生物科技和電子元件領域有出色的表現，其具有獨特的成膜性^[6]、柔韌性、透明性^[5]、導電性、自癒性、可拉伸性^[6]，更有優秀的生物分解性、生物相容性、無毒性^[5]等生物特性，非常適合作為電子元件中的環保材料。據研究顯示，將以鈣離子交聯的鹿角菜膠網絡與聚丙烯酰胺水凝膠結合，可製成雙網絡交聯結構的離子導電聚丙烯酰胺/卡拉膠雙網絡水凝膠，該製品表現了傑出的韌性、自我恢復力、及高導電力，使其運用在傳感器時，能完美展現高靈敏度及優秀的穩定性^[9]。另有一研究顯示，將鹿角菜膠與羧甲基結合用於電阻式記憶體上，可提高其離子電導率和電阻開關行為的穩定性^[5]。

鹿角菜膠由羥基組成，可以與陽離子或質子形成配位鍵，其又具有高質子傳導性，由質子通過其氫鍵網絡遷移引起，通常，純多醣具有相對較低的電導率，所以提高聚合物離子電導率的方法有兩種：第一為提高聚合物鏈的流動性或提高載流子濃度；第二為在鹿角菜膠中引入離子源性官能團，以獲得高度帶負電的膜並提高其離子電導率^[21]。

至今，有許多應用已被發表，包含電池^[5]、氣體感應器^[4]、電容器^[9]、人體穿戴裝置^[6]，且因為鹿角菜膠具有拉伸及彎曲時不影響其電信號的特性能夠取代金屬的低延展性，未來有望在機器人、電子肌膚、健康及動作偵測器有巨大發展，獲得廣泛的應用^[6]。

（四）電流傳輸機制

1./ 歐姆傳導機制（Ohmic Conduction）

歐姆傳導主要以位於導電帶（Conduction Band）的自由電子與價電帶（Valence Band）的電洞當作載子傳輸的機制，指電流通過一個電阻元件時，該元件的電壓和電流之間呈現線性的關係，符合歐姆定律。根據歐姆定律，電流等於電壓除以電阻，這意味著RRAM元件在低電壓下表現出低電阻，而在高電壓下表現出高電阻，在低電壓下，電荷可以在電阻性材料中移動，導致電阻值降低，電流通過時呈現低電阻狀態；在高電壓下，電荷的運動受到限制，電阻值增加，電流通過時呈現高電阻狀態。這種電阻值的改變可以用於存儲數據，而RRAM中的電壓和電流之間呈現線性關係的特性，也就是歐姆傳導，使RRAM元件成為一種可讀寫的記憶體技術，歐姆傳導如圖1-4（ E_f 為電子能階）所示。^[24]

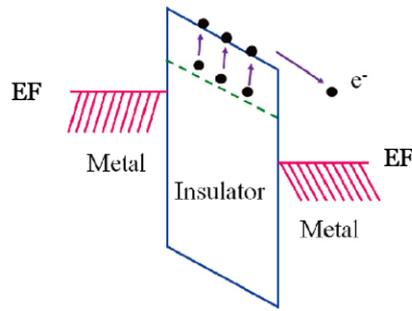


圖1-4 歐姆傳導之能帶圖^[24]

2./ 空間限制電流傳導 (Space Charge Limited Current;SCLC)

SCLC 又稱空間電荷限制電流理論，為採用三明治式的元件結構，於半導體的兩側電極加偏壓來進行測量，透過選擇不同功函數的電極，可決定載子是由電洞亦或電子注入，且此理論所推導出之電流密度公式必須是在元件符合歐姆傳導的情況下，當絕緣體單邊或雙邊形成歐姆傳導時，電極能不間斷地提供載子。當接觸電極將電子注入至絕緣體或半導體的傳導帶時，由於載子注入速率大於複合速率，電荷會在絕緣體內慢慢累積，形成電場，進而影響電流流動，即通過空間電荷區的載子漂移電流要受到相應空間電荷的限制，因此稱這時的電流為空間電荷限制電流，如圖1-5所示。

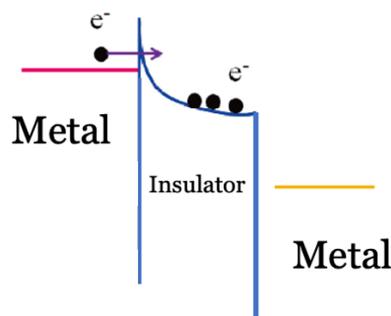


圖1-5 空間限制電流之能帶圖

3./ 蕭特基發射 (Schottky Emission)

蕭特基發射是一種傳導機制，描述在在金屬-絕緣體的界面上電子發射過程，當金屬與絕緣體接觸時，由於能帶結構的差異，會形成一個能障，使得電子難以穿過，能障高度 (Barrier Height) 由金屬的功函數 (work function) 和絕緣體的電子親和力 (electron affinity) 之間的差異所決定。當施加正向偏壓時，電子將受到斥力，無法輕易穿越能障。然而，當施加反向偏壓時，電子通過金屬表面時產生的鏡像電荷，使能障高

度下降，而部分高能電子可以克服這個壘，從金屬逆向地流入絕緣層。電子透過熱激發影響越過能障高度，能在絕緣體的傳導帶上傳遞，而產生電流稱為蕭基發射，如圖1-6所示。^[24]

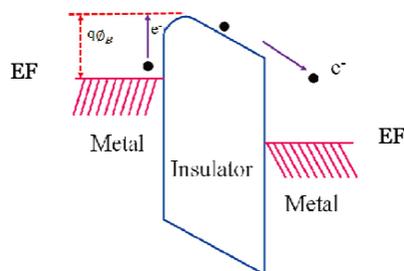


圖1-6 蕭基發射之能帶圖^[24]

4./ 普爾-法蘭克發射(Poole-Frenkel Emission)

普爾-法蘭克發射，主要是在說明電子在絕緣層內部的傳導行為，此傳導機制與蕭特基發射模型有相似之處，兩種傳導行為之影響因素皆由外部電場的改變造成。在外加電場的作用下，記憶體內部電子跳至價電帶或導電帶的能障高度—兩金屬間的能階（ E_f ）高度—降低許多，使受到熱激發的電子因此能夠躍遷，透過導帶的傳遞產生電流，而此種傳遞方式稱為普爾-法蘭克發射，如圖1-7所示。^[24]

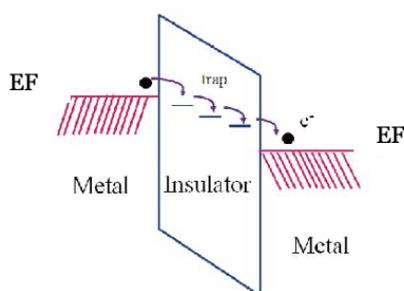


圖1-7 普爾-法蘭克發射能帶圖^[24]

貳、研究設備與器材

一、機台設備

(一) 超音波震盪儀

超音波震盪儀，如圖2-1所示；其規格如表2-1所示。



圖2-1 超音波震盪儀

表2-1 超音波震盪儀規格

電壓	220V
----	------

(二) 電熱循環烘箱

電熱循環烘箱，如圖2-2所示；其規格如表2-2所示。



圖 2-2 電熱循環烘箱

表2-2 電熱循環烘箱規格

型號	101-00B
電壓	220V
尺寸	35*35*35 (cm)

(三) 加熱型磁力攪拌機/攪拌磁石

加熱型磁力攪拌機/攪拌磁石，如圖2-3所示；其規格如表2-3所示。

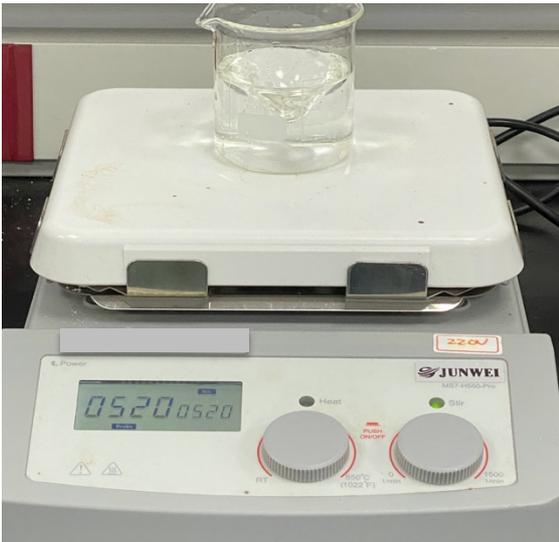


圖2-3 加熱型磁力攪拌機/攪拌磁石

表2-3 加熱型磁力攪拌機規格

型號	MS400
電壓	220V

(四) 旋轉塗佈機

旋轉塗佈機，如圖2-4所示；其規格如表2-4所示。



圖2-4 旋轉塗佈機

表2-4 旋轉塗佈機規格

型號	MXBAOHENG 100-7000RPM
電壓	220V
尺寸	330*255*180 (mm)

(五) 電子天秤

電子天秤，如圖2-5所示；其規格如表2-5所示。

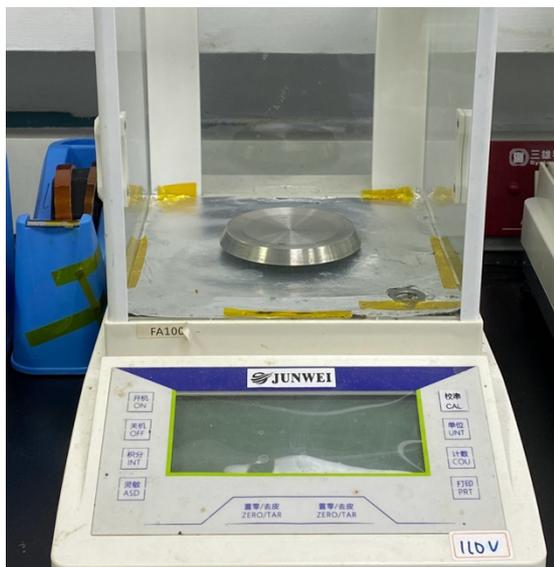


圖2-5 電子天秤

表2-5 電子天秤規格

型號	FA1004
電壓	110V

(六) 光學顯微鏡

光學顯微鏡，如圖2-6所示；其規格如表2-6所示。



圖2-6 光學顯微鏡

表2-6 光學顯微鏡規格

型號	WST-H3800C
電壓	12V-1A

(七) 電源供應器

電源供應器，如圖2-7所示；其規格如表2-7所示。

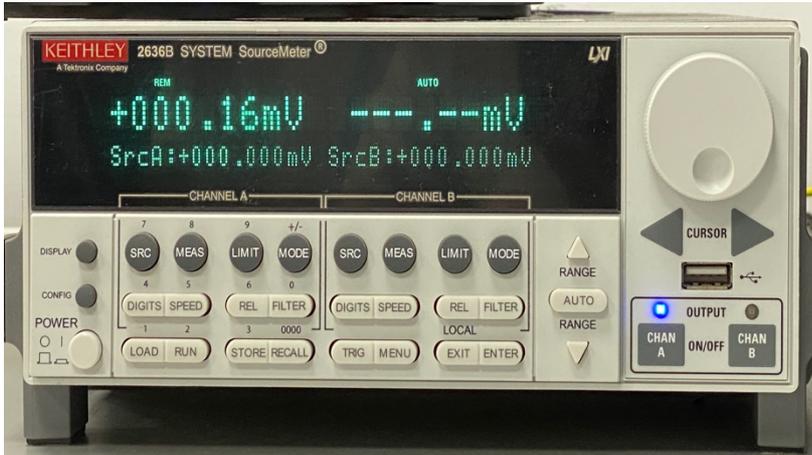


圖2-7 電源供應器

表2-7 電源供應器規格

型號	Keithley 2636B
電壓	200V

(八) 加熱器

加熱器，如圖2-8所示；其規格如表2-8所示。



圖2-8 加熱器

表2-8 加熱器規格

測量範圍	0°C~600°C
長度	2000mm
分度號	K

二、材料與器材

本實驗所用之材料與器材種類及數量，如表2-8及表2-9所示。

表2-8 器材種類及數量

器材	數量
燒杯/玻璃樣品瓶	2
滴管	1
電烙鐵	1
膠帶/耐熱膠帶	1
稱量紙	2

表2-9 材料種類及數量

材料(藥品)	數量(克)	提供廠商
Silver nitrate	0.052	ALORICH
Carrageenan	0.05	ALORICH
Indium(In) ball	適量	ALORICH

參、研究過程與方法

在本研究中，製作了兩種記憶體元件，分別為在鹿角菜膠絕緣層中有摻雜銀離子的實驗組，以及未摻雜銀離子的對照組。在測量自製元件的電性後，我們將元件在LRS狀態下的電流數據與歐姆模型做擬合以確認元件是否能正常運行，之後再整理數據並繪製擬合圖及數據分析圖，藉此分析實驗組元件及對照組元件之特性與效能差異，研究流程如圖3-1。

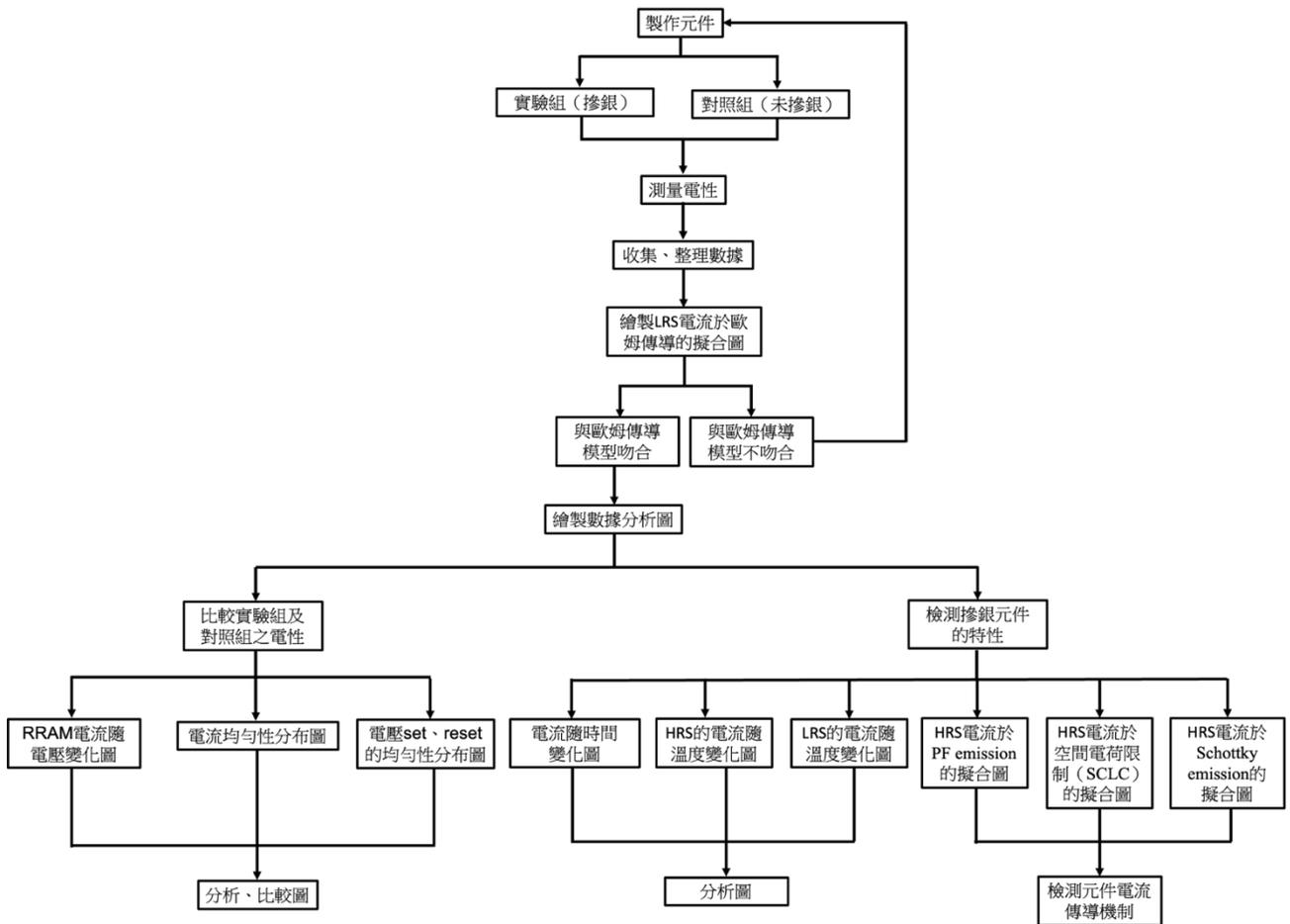


圖3-1 研究流程圖

一、第一階段實驗

(一) 基板前置作業

1./ ITO (氧化銻錫) 基板的表面清潔

- (1) 依序將DI水、丙酮、DI水、甲醇、DI水加入、清洗
- (2) 將(1)的材料覆蓋ITO板後，依次將容器放入震盪器中震盪3分鐘
- (3) 將清洗完的ITO基板放入乾燥機中乾燥，移除剩餘水氣

2./ 保留下電極

- (1) 利用三用電錶確認ITO面朝上
- (2) 將耐熱膠帶覆蓋於欲保留的ITO上以作為下電極

(二) 配置溶液

- 1./ 分別配置重量百分濃度0.5%的鹿角菜膠溶液作為純鹿角菜膠元件 (PC) 的絕緣層與重量百分濃度0.5%的鹿角菜膠溶液摻雜0.3M的硝酸銀作為有摻銀鹿角菜膠元件(AgC)的絕緣層，配置參數如表3-1。

表3-1 溶液配置參數

元件種類/藥品種類	DI水	鹿角菜膠粉	硝酸銀
PC	10ml	0.05g	0M
AgC	10ml	0.05g	0.3M

2./ 依照表一稱量藥品並置於燒杯中，利用磁石攪拌機配置溶液，攪拌參數如下:

(1) 溫度：90°C

(2) 轉速：650rpm

(三) 製作元件

1./ 製作電阻層

(1) 將ITO板放在旋塗機的真空吸盤上

(2) 將所製作的溶液滴滿ITO表面，依序以500 rpm 10 s、3000 rpm 30 s、5000 rpm 30 s 之參數旋塗

(3) 旋塗完畢後，將ITO板放入循環烘箱，設定60°C乾燥半小時

2./ 在元件上焊上電極(solder iron)

將銻 (Indium) 切成小塊分散焊接在元件上

(四) 測量電性

1./ 將元件放在光學顯微鏡上

2./ 將兩根針分別接觸上下電極並利用電流電壓測試軟體 (TSP Express) 測量電性

3./ 開啟電源供應器並來回供給依序從3至0、0至-3、-3至0及0至3的電壓 (double sweep)

4./ 使用TSP Express將測量結果自動繪成電流隨電壓變化圖

(五) 將電性測量結果繪製成數據分析圖

1./ 運用繪圖軟體 (OriginPro 8.5) 將實驗數據的電流輸入到X軸，電壓輸入到Y軸再繪製成RRAM電流隨電壓變化圖 (圖3-2) 並計算ON/OFF Ratio (以0.1 V作為讀取電壓，再

將 I_{LRS}/I_{HRS} ），藉此觀測元件的電性有無依照給予的電壓進行相對應的表現。

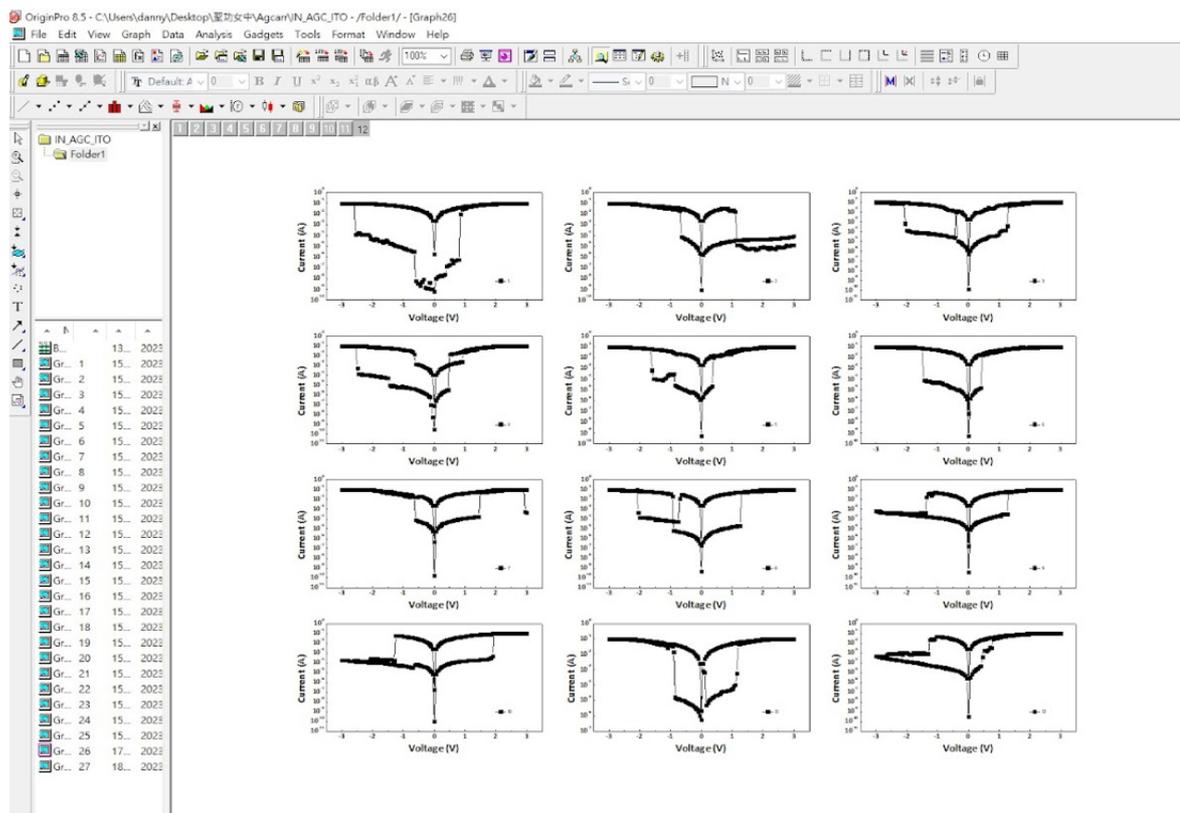


圖3-2 RRAM電流隨電壓變化圖

- 2/ 將0.1V定為讀取電壓，分別記錄低阻態及高阻態的電流值，並整理得出未摻銀的記憶體元件(PC)及有摻銀的記憶體元件(AgC)各自LRS、HRS的Cumulative Probability(累積概率，為概率密度函數的積分，能完整描述一個隨機變量X的概率分佈)並計算其CV值(標準差與平均數相除所得之百分比值)後，繪製成電流均勻性分布圖。兩條線的筆直程度即代表CV值，可藉其得知電流均勻度，CV值愈小，電流均勻度愈佳，元件愈穩定。
- 3/ 取發生set及reset事件的前一個電壓值，並計算所有電壓數值的平均值及set、reset發生於各電壓的次數，繪製成電壓set、reset的均勻性分布圖(圖4-8)、(圖4-9)，線條分布範圍越集中即代表元件的電性表現更穩定。
- 4/ 取LRS狀態下的電壓及電流數據，與歐姆傳導模型做擬合(圖4-1)。
- 5/ 取HRS狀態下的電壓及電流數據，與空間電荷限制電流(SCLC)^[2]、Poole-Frenkel (PF) emission^[3]、Schottky emission^[4]模型繪製擬合圖(圖4-2至4-4)。

二、第二階段實驗

重複第一階段實驗步驟製作一批AgC元件並測量其相關電性數據，並繪製成電流隨時間變化圖（圖4-5），以得知元件的穩定狀態。接著，在進行元件變溫處理後，再次測量其電性數據，並繪製成電流隨電壓變化圖（圖4-6及4-7），以得知溫度變化下的元件電流數據。

（一）在高低阻態下分別的穩定度

1. 測量元件電性數據且使用電流電壓圖來判斷元件處於何種狀態，當元件發生Reset後按暫停量測
2. 更改測量的設定數據，先給予0.1V的固定電壓，並設定每一秒收集一次數據，總共測量1000秒
3. 重複上述兩步驟收集電流數據
4. 繪製電流隨時間變化圖（圖4-5）

（二）元件變溫

1. 利用加熱器加熱測量平台
2. 從起始溫度30°~70°，每個溫度各測量9張圖，並收集電流電壓數據繪製成電流隨溫度變化圖（圖4-6及4-7）

肆、研究結果

本研究結果有：

- 一、由LRS狀態下的電流及電壓數據與歐姆模型做擬合，得到LRS電流對歐姆傳導的擬合圖（圖4-1），從圖可看出LRS狀態下的電流電壓曲線表現出斜率趨近於1的直線，確認本研究自製的元件符合歐姆傳導行為。

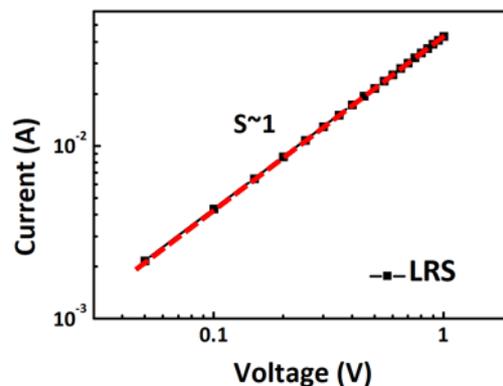


圖4-1 LRS電流對歐姆傳導的擬合圖

二、由HRS狀態下的電流電壓數據，與三種傳導模型（分別為Schottky emission^[17]、Poole-Frenkel(PF) emission^[16]、及SCLC^[15]）重新繪製擬合繪圖後可得圖4-2至4-4。如圖所示，在這三個重新繪製的曲線中， $\ln I$ vs. $V^{1/2}$ 曲線（Schottky emission）的擬合度最高，得知元件電流傳導方式為Schottky emission。

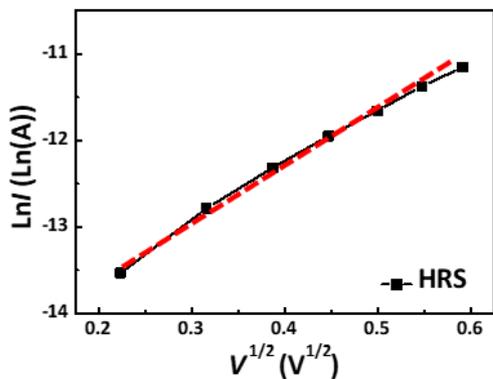


圖4-2 HRS電流於Schottky emission的擬合圖

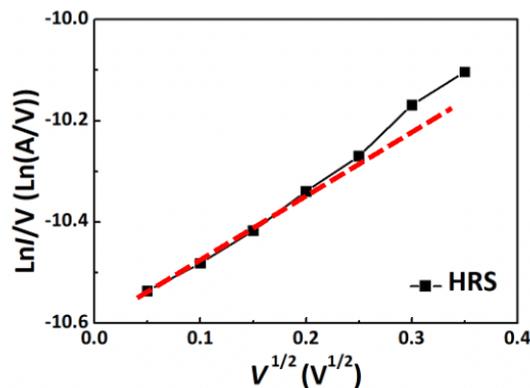


圖4-3 HRS電流於PF emission的擬合圖

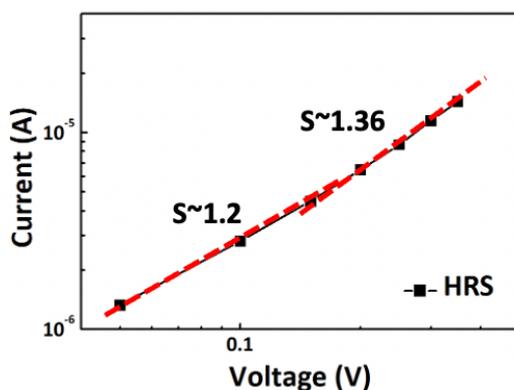


圖4-4 HRS電流於SCLC的擬合圖

三、由AgC元件在LRS及HRS狀態下電流數據在1000秒時距內的變化，得到電流隨時間變化圖（圖4-5），得知元件在1000秒間穩定運作，且LRS及HRS之間的ON/OFF Ratio比大於 10^2 。

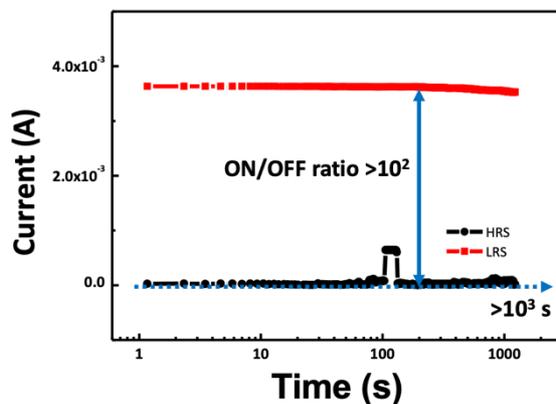


圖4-5 電流隨時間變化圖

四、由AgC元件在LRS及HRS狀態下的電流數據去做溫度變化，得到LRS的電流隨溫度變化圖（圖4-6）及HRS的電流隨溫度變化圖（圖4-7），可得知30°C-70°C的電流數據呈下降趨勢，且30°C時電流數據皆最大。

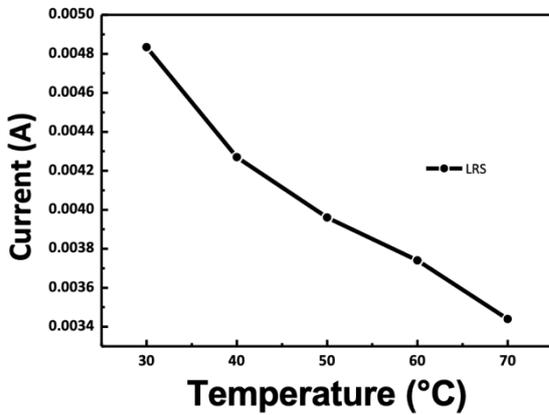


圖4-6 LRS的電流隨溫度變化圖

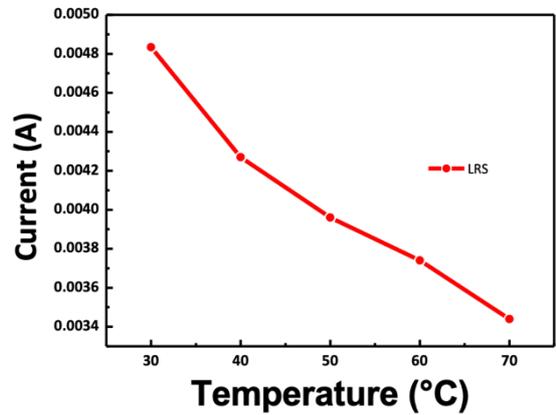


圖4-7 HRS的電流隨溫度變化圖

五、由PC元件的電流電壓數據繪製出電流隨電壓變化圖（圖4-8），可得知PC元件的reset發生在電壓為-1.8V時，set發生在電壓為0.75V時，其ON/OFF Ratio比為 2.19×10^2 ；AgC元件也使用同種方法繪製出電流隨電壓變化圖（圖4-9），可得知AgC元件reset發生於電壓為-1.55V時，set發生於電壓為0.4V時，其ON/OFF Ratio比為 1.63×10^3 。

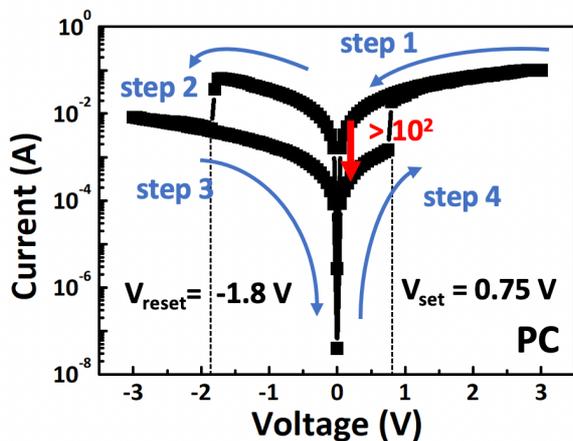


圖4-8 PC元件的電流隨電壓變化圖

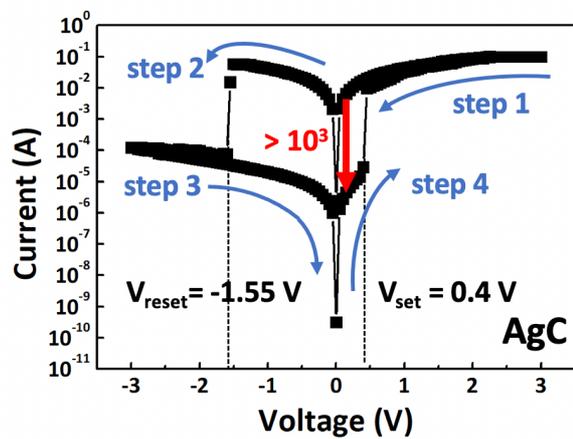


圖4-9 AgC元件的電流隨電壓變化圖

六、由PC元件在LRS及HRS狀態下之電流數據繪製出PC元件的電流均勻性分布圖（圖4-10），可知LRS的CV值為18.05%、HRS的CV值為111.56%；AgC元件也使用相同方法繪出AgC元件的電流均勻性分布圖（圖4-11），其LRS的CV值為8.89%、HRS的CV值為87.05%。

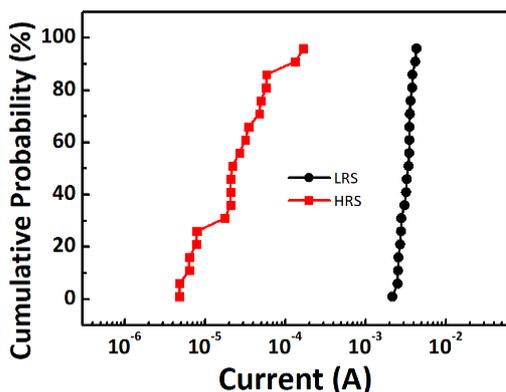


圖4-10 PC元件的電流均勻性分布圖

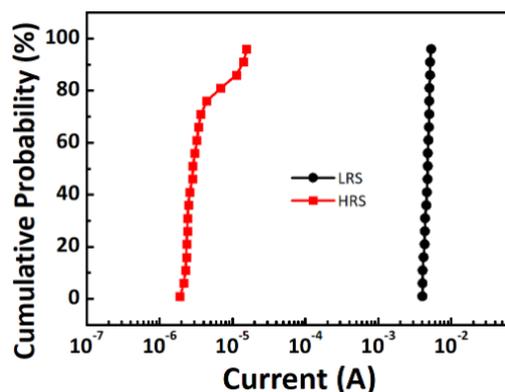


圖4-11 AgC元件的電流均勻性分布圖

七、由PC元件發生set及reset時的電壓數據繪製出均勻性分佈圖（圖4-12），可知set範圍在0.5~1.9V，reset在-0.5~-2.56V，平均值分別為0.9V及-1.8V；AgC元件也使用相同方法得到電壓均勻性分佈圖（圖4-13），其set範圍則在0.35~0.65V、reset在 -0.12~-2.3V，平均值分別為0.5V及-1.7V。

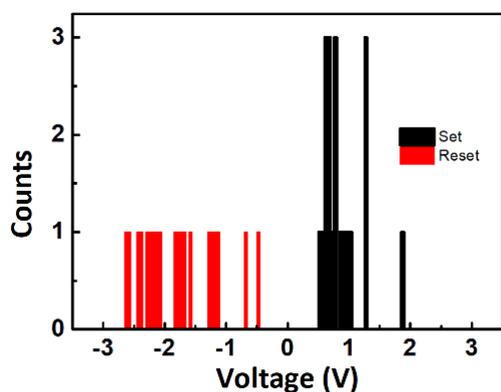


圖4-12 PC元件的電壓set、reset均勻性分布圖

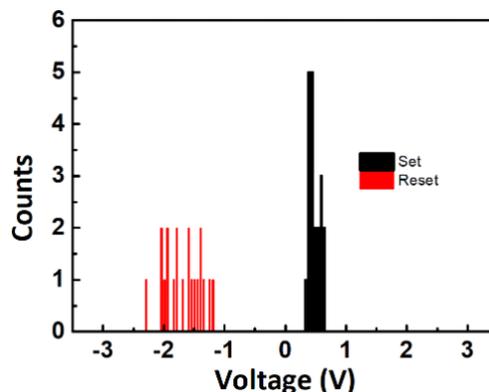


圖4-13 AgC元件的電壓set、reset均勻性分布圖

伍、討論

本研究欲討論在鹿角菜膠絕緣層中摻銀是否能提升其電性表現，本研究討論如下：

- 一、根據歐姆定律，電流及電壓必須呈現一條通過原點的斜直線。在本研究中，由自製半導體元件所做出的LRS電流對歐姆傳導的擬合圖（圖4-1），明確呈現為通過原點斜直線的線性關係，由此可確定本研究的元件符合歐姆傳導定律，並且，從文獻中可知，符合歐姆傳導定律即被認為元件在導電過程中有燈絲形成^[14]，燈絲的形成則代表元件成功建立傳遞訊號，確認元件能正常運作且儲存資料。
- 二、由於燈絲傳導理論可以由空間電荷限制電流(SCLC)^[15]、Poole-Frenkel (PF) emission^[16]、Schottky emission^[17]等機制解釋，因此我們繪製出了圖4-2至4-4，從結果可知元件最符合的傳導機制為Schottky emission，從公式來看，如圖5-1（ e 是電子電荷、 ϵ_r 是相對介電常數、 ϵ_0 是自由空間的介電常數、 d 是薄膜厚度、 k 是玻茲曼常數、 T 是溫度^[18]），我們從決定係數（COD）值來判斷元件與模型之間的符合程度，透過計算，此研究元件的COD值大約為0.999，而COD值越接近1，即代表越符合Schottky emission，從數據可知我們的元件最符合Schottky emission此傳導機制。

$$(\text{Schottky}) \ln I \propto \frac{e\sqrt{(eV)/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0d)}}{kT},$$

圖5-1 Schottky emission公式^[5]

- 三、從電流隨時間變化圖（圖4-5）中可看到LRS狀態下的電流數據在1000秒的時間內都維持穩定，HRS狀態下的電流亦是，穩定運作的電流數據即代表記憶體在進行資料的寫入及抹除時不會發生突然的變化導致資料儲存上的問題，因此我們得知此記憶體的資料保存能力佳。
- 四、由元件的電流隨溫度變化圖（圖4-6）與（圖4-7），可以判斷出記憶體在LRS及HRS狀態下分別的最適合運作溫度，從研究結果得到的圖中發現在LRS及HRS狀態下隨著溫度的上升，元件的電流數值越來越小，因此得知溫度的改變會影響記憶體的效能，且30°（接近室溫）為最適合我們元件運作的溫度。
- 五、從電壓隨電流變化圖（圖4-8）與（圖4-9）可知，發生set時，AgC元件所需使用到的電壓小於PC元件，顯示出通電後建構燈絲的離子數量增加，因此不必再耗費與未摻銀時相同的電壓，銀離子的加入能夠讓燈絲形成時多了銀離子的輔助，也因此燈絲形成所需耗費的電壓降低，並且AgC的ON/OFF ratio值大於PC元件的數值，因此AgC元件的高低阻態

比起PC元件更容易分辨，而AgC元件擁有較大的ON/OFF ratio值也代表此記憶體具有多位運用能力^[7]。

六、由元件的電流均勻性分佈圖（圖4-10）與（圖4-11）來看，PC元件的電流值在LRS及HRS狀態下CV值皆大於AgC元件，而CV值越小代表電流均勻度越高，因此從數據可知AgC元件有較好的電流均勻度，電流均勻度較大驗證了元件在運作時，不會因電壓的細微改變而影響整體電流表現，能夠穩定運作也因此具有高可靠度。

七、由電壓set、reset的均勻性分佈圖（圖4-12）與（圖4-13）可得知，AgC元件的電壓分布較PC元件集中，集中的好處即是當我們想要透過給予的電壓值判斷元件處於何種狀態的話，能夠清楚地知道元件在什麼電壓值時狀態已改變，且AgC元件在set及reset狀態下，所需電壓皆小於PC元件，較集中且較小的電壓對於未來運用在裝置上也能夠更安全且穩定。

陸、結論

本研究透過測量電性數據來探討在鹿角菜膠絕緣層中摻銀與否對RRAM電性表現的影響，在了解到RRAM的特性後，我們希望使用生物性材料作為絕緣層並利用摻銀試圖使它的電性表現提升。從研究結果可確認元件傳導機制符合蕭特基發射模型，由AgC元件在set及reset時所需使用的電壓皆小於PC元件及AgC元件的電流均勻度較高可知，AgC元件未來應用在各種領域時能夠更加可靠且安全，並且AgC元件的ON/OFF比提升為 10^3 及電壓集中度較高，則有助於未來透過電壓值判斷元件狀態的難易度，從結果中可得到銀離子摻雜在以鹿角菜膠作為絕緣層的記憶體中，的確能夠提升其效能之結論，而我們也期許這樣的結果能使生物性材料作為絕緣層的記憶體未來更廣泛地被使用，以解決電子廢棄物問題。

柒、參考文獻資料

- 1./ Chang, Yu-Chi, and Yeong-Her Wang. "Resistive switching behavior in gelatin thin films for non volatile memory application." *ACS applied materials & interfaces* 6.8 (2014): 5413-5421.
- 2./ Mao, Shuangshuo, et al. "Applications of biomemristors in next generation wearable electronics." *Nanoscale Horizons* 7.8 (2022): 822-848.
- 3./ Pacheco-Quito, Edison-Mauricio, Roberto Ruiz-Caro, and María-Dolores Veiga. "Carrageenan: drug delivery systems and other biomedical applications." *Marine Drugs* 18.11 (2020): 583.

- 4./ Wu, Jin, et al. "Extremely deformable, transparent, and high-performance gas sensor based on ionic conductive hydrogel." *ACS applied materials & interfaces* 11.2 (2018): 2364-2373.
- 5./ Kim, Min-Kyu, and Jang-Sik Lee. "Ultralow power consumption flexible biomemristors." *ACS applied materials & interfaces* 10.12 (2018): 10280-10286.
- 6./ Liu, Sijun, and Lin Li. "Ultrastretchable and self-healing double-network hydrogel for 3D printing and strain sensor." *ACS applied materials & interfaces* 9.31 (2017): 26429-26437.
- 7./ Chang, Ting-Chang, et al. "Resistance random access memory." *Materials Today* 19.5 (2016): 254-264.
- 8./ Martín-del-Campo, Angelina, et al. "Improved extraction of carrageenan from red seaweed (*Chondracanthus canaliculatus*) using ultrasound-assisted methods and evaluation of the yield, physicochemical properties and functional groups." *Food Science and Biotechnology* 30 (2021): 901-910.
- 9./ 范子文。卡拉膠強韌水凝膠應變傳感器的製備及性能研究。MS thesis。長春工業大學, 2021。
- 10./Park, Sung Pyo, et al. "Analysis of the bipolar resistive switching behavior of a biocompatible glucose film for resistive random access memory." *Advanced Materials* 30.26 (2018): 1800722.
- 11./Huang, Yong, et al. "Amorphous ZnO based resistive random access memory." *RSC advances* 6.22 (2016): 17867-17872.
- 12./Huang, Yong, et al. "Amorphous ZnO based resistive random access memory." *RSC advances* 6.22 (2016): 17867-17872.
- 13./Jung, Kyun-Ho, et al. "Observation of AlO_x material in electrical resistive switching for nonvolatile random access memory application." *Journal of the Korean Physical Society* 70 (2017): 489-493.
- 14./Rananavare, Anuja P., et al. "Organic non-volatile memory device based on cellulose fibers." *Materials Letters* 232 (2018): 99-102.
- 15./Lampert, Murray A. "Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps." *Physical Review* 103.6 (1956): 1648.
- 16./Yeagan, J. R., and H. L. Taylor. "The Poole-Frenkel effect with compensation present." *Journal of Applied Physics* 39.12 (1968): 5600-5604.
- 17./Emtage, P. R., and W. Tantraporn. "Schottky emission through thin insulating films." *Physical Review Letters* 8.7 (1962): 267.

- 18./Huang, Yong, et al. "Amorphous ZnO based resistive random access memory." RSC advances 6. 22 (2016): 17867-17872.
- 19./Jung, Kyun-Ho, et al. "Observation of AlO_x material in electrical resistive switching for nonvolatile random access memory application."
- 20./Madruca, L. Y.C. (2020). Carboxymethyl-kappa-carrageenan: A study of biocompatibility, antioxidant and antibacterial activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152(0141-8130), 483-491. Retrieved 2020, from
- 21./Liew, J. W. Y., Loh, K. S., Ahmad, A., Lim, K. L., & Wan Daud, W. R. (2017). Synthesis and characterization of modified κ -carrageenan for enhanced proton conductivity as polymer electrolyte membrane. *PloS one*, 12(9), e0185313.
- 22./Zahoor, F., Azni Zulkifli, T. Z., & Khanday, F. A. (2020). Resistive random access memory (RRAM): an overview of materials, switching mechanism, performance, multilevel cell (MLC) storage, modeling, and applications. *Nanoscale research letters*, 15(1), 1-26.
- 23./陳柏倫, 孟心飛, & 洪勝富. (2003). 共軛高分子中非均向性電洞遷移率之研究 (Doctoral dissertation).
- 24./TechNews科技新報, 2022.04.25

【評語】 052315

1. 本研究以生物性材料製作記憶體，可適度解決電子廢棄物累積的問題。實驗選用鹿角菜膠作為記憶體絕緣層，透過溶液-凝膠法製備成生物性電阻式記憶體，並探討以金屬銀離子的摻雜提升記憶體效能的可行性。
2. 作品包含文獻回顧、研究過程與方法、研究結果、討論及結論，內容充實，架構完整。
3. 作者可以多探討製作元件的實際用途，適用範圍，及微型化的可能性。

作品海報



銀離子對於



生物性電阻式記憶體影響之研究



摘要

本研究以生物性材料取代傳統無機材料製作記憶體，期待解決電子廢棄物累積的問題。實驗選用鹿角菜膠作為記憶體絕緣層，透過溶液-凝膠法製備成生物性電阻式記憶體，並藉由線性擬合確知本研究製作之電阻式記憶體符合蕭特基輻射模型，判定元件組態切換行為屬於燈絲傳導的可能性。本研究欲探討金屬銀離子的摻雜與否對於電性表現的影響，發現藉由銀離子參與燈絲組成可使元件ON/OFF ratio比提升為 10^3 ，並降低記憶體運行與未運行所需電壓與提升其可靠度等表現。由於摻雜銀離子對於生物性記憶設備的電性表現有明顯提升，離子與天然材料的組合可望成為下個世代記憶存貯產品的有利競爭者，並為未來電子元件發展提供新的方向。



研究動機

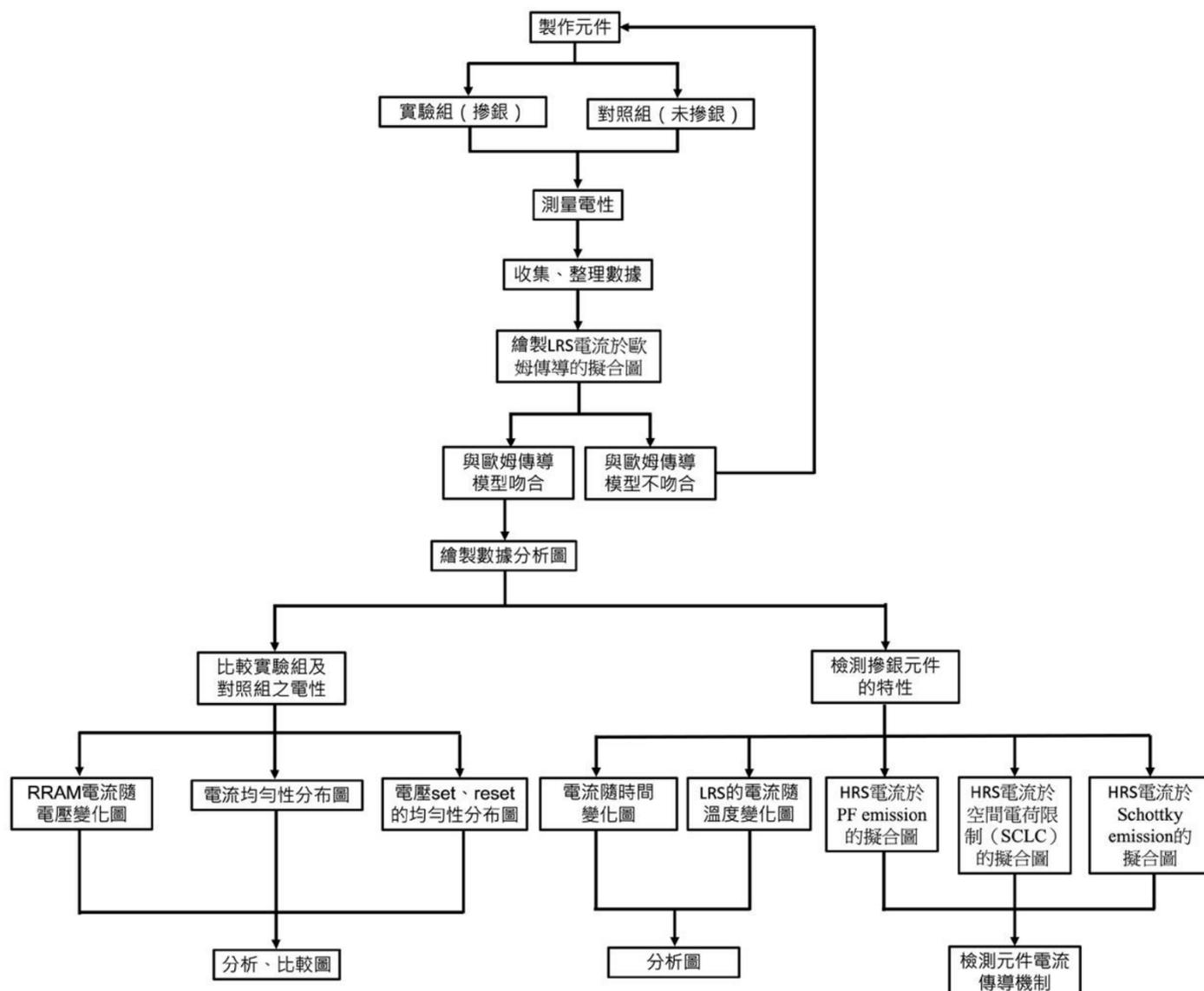
現今科技發展的速度日漸攀升，半導體已成為我們生活中不可或缺的一部份，許多研究者也爭相發展出更加優秀的半導體元件。在這之中，仍有許多問題導致半導體產業的發展受到侷限，其中以電子廢棄物的累積最為嚴峻，且此問題對環境造成重大危害，因此產業正努力尋找替代方案，而生物性材料便是其中一種可能。本次實驗以鹿角菜膠——一種萃取自紅藻的天然物質——來製作電阻式記憶體(RRAM)，但我們發現單純使用生物性材料作為面板絕緣層，其電性表現無法穩定，且效能與傳統無機材料相差甚遠。閱讀文獻後我們發現，透過摻雜銀離子在絕緣層中能夠提升其電性表現，但文獻中所使用的絕緣層材料為有添加物的鹿角菜膠，因此我們希望透過此次研究，探討在純鹿角菜膠絕緣層中摻銀是否也能提升其電性表現。



研究過程與方法

本研究的實驗過程分為以下三部分：

- 一、製作元件並測量電性
- 二、將電性數據繪製成圖
- 三、透過圖分析比較元件電性表現並檢驗特性

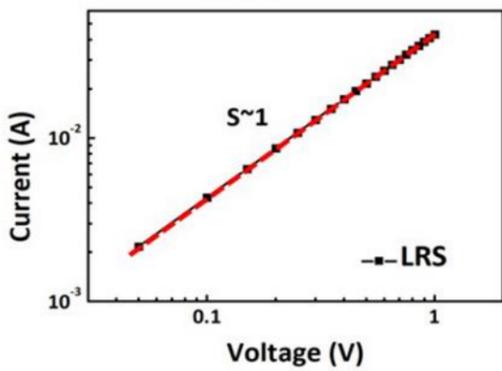




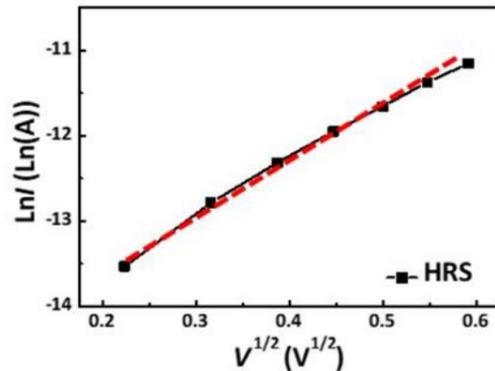
研究結果

一、本研究自製的元件符合歐姆傳導行為，如圖一。

二、由高阻態(HRS)狀態下的電流電壓數據，與三種傳導模型重新繪製擬合繪圖後可知元件電流傳導方式為Schottky emission，如圖二。



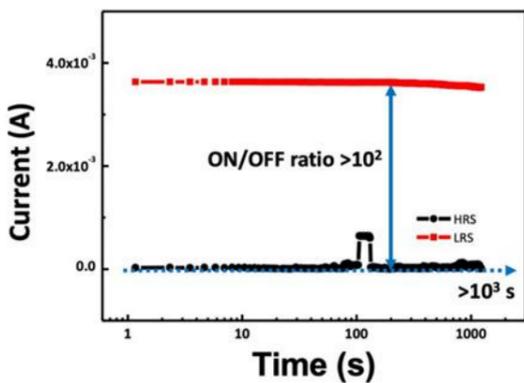
圖一 LRS電流於歐姆傳導的擬合圖



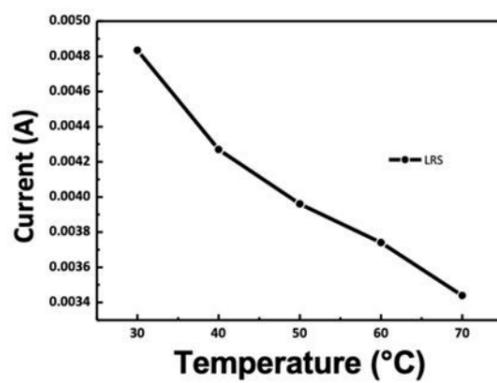
圖二 HRS電流於Schottky emission的擬合圖

三、AgC元件在1000秒間穩定運作，且低阻態(LRS)及高阻態(HRS)間的ON/OFF Ratio比大於 10^2 ，如圖三。

四、AgC元件 30°C - 70°C 的電流數據呈下降趨勢，且 30°C 時電流數據皆最大，如圖四、圖五。

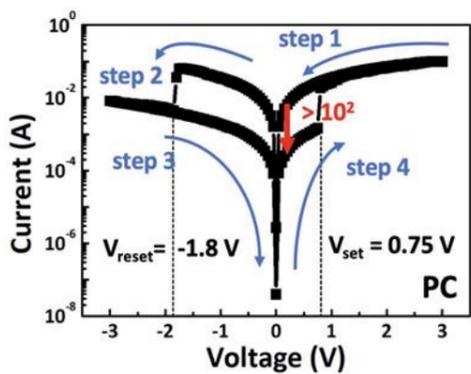


圖三 電流隨時間變化圖

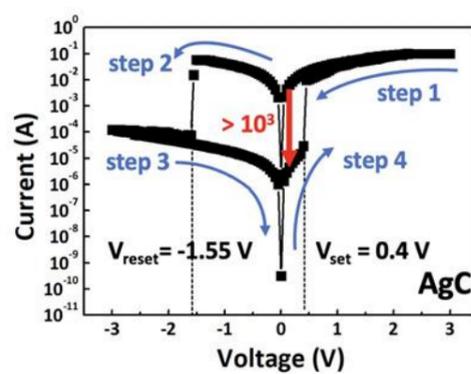


圖四 LRS的電流隨溫度變化圖

五、PC元件的狀態由低阻態(LRS)變為高阻態(HRS)，reset發生在電壓為-1.8V時，set發生在電壓為0.75V時，其ON/OFF Ratio比為 2.19×10^2 ；AgC元件狀態同樣從低阻態變為高阻態，reset則發生於電壓為-1.55V時，set發生於電壓為0.4V時，其ON/OFF Ratio比為 1.63×10^3 ，如圖五、圖六。

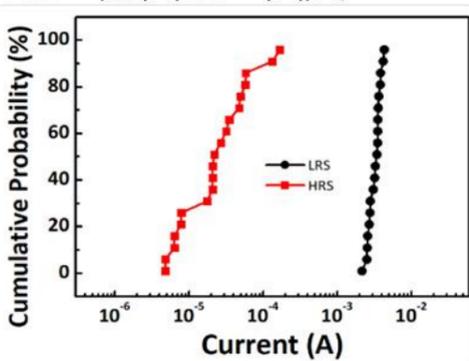


圖五 PC之RRAM電流隨電壓變化圖

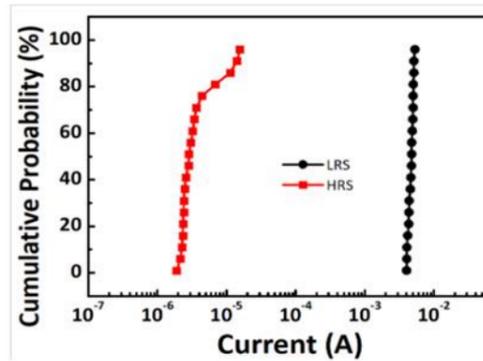


圖六 AgC之RRAM電流隨電壓變化圖

六、可知LRS的CV值為18.05%、HRS的CV值為111.56%；AgC元件LRS的CV值為8.89%、HRS的CV值為87.05%，如圖七、圖八。

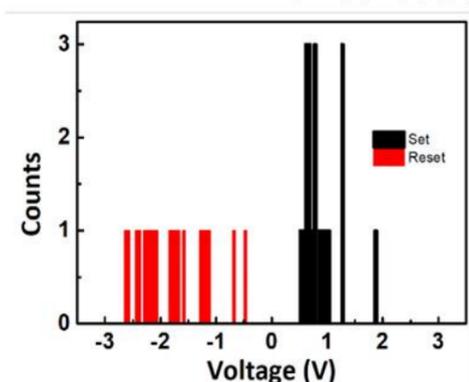


圖七 銅/鹿角菜膠/氧化銅錫/玻璃的電流均勻性分布圖

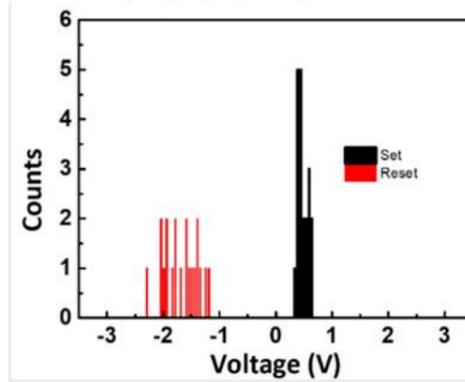


圖八 銅/鹿角菜膠(有摻銀)/氧化銅錫/玻璃的電流均勻性分布圖

七、set範圍在0.55~1.9V，reset在-0.5~-2.56V，平均值分別為0.9V及-1.8V；AgC元件set範圍則在0.35~0.65V、reset在-0.12~-2.3V，平均值分別為0.5V及-1.7V，如圖九、十。



圖九 PC之電壓set、reset的均勻性分布圖



圖十 AgC之電壓set、reset的均勻性分布圖



討論

一、電流傳導機制：

根據歐姆定律，電流隨電壓變化圖必須呈現一條通過原點的斜直線。本研究中由自製半導體元件所做出的LRS電流對歐姆傳導的擬合圖（圖一），可確定本研究的元件符合歐姆傳導定律。而在HRS狀態下，燈絲傳導理論可以由空間電荷限制電流(SCLC)^[15]、Poole-Frenkel (PF) emission^[16]、Schottky emission^[17]等機制解釋，從圖二可知本研究自製之元件最符合的傳導機制為Schottky emission，在符合歐姆傳導後，我們藉由決定係數（COD）值來判斷元件與各傳導機制模型間的符合程度，透過計算，此研究元件的COD值大約為0.999，而COD值越接近1，即代表越符合Schottky emission。

二、元件的運作特性：

從電流隨時間變化圖（圖三）中可知，穩定運作的電流數據即代表記憶體在進行資料寫入及抹除時不會發生突然的變化導致資料儲存上的問題，因此可知此記憶體的資料保存能力佳。而從元件的電流隨溫度變化圖（圖四）發現在LRS狀態下隨著溫度的上升，元件的電流數值漸小，因此得知溫度的改變會影響記憶體的效能，且30°（接近室溫）為最適合我們元件運作的溫度。

三、元件的電流隨電壓變化：

從電流隨電壓變化圖（圖五）與（圖六）可知，發生set時，AgC元件所需使用的電壓小於PC元件的，顯示出銀離子的加入能夠讓燈絲形成時多了輔助，因此不必再耗費與未摻銀時相同的電壓，且AgC的ON/OFF ratio值大於PC元件的，故AgC元件的高低阻態比起PC元件更容易分辨，而擁有較大的ON/OFF ratio值也代表此記憶體具有多位運用能力。

四、元件的電流均勻性分佈：

由元件的電流均勻性分佈圖（圖七）與（圖八）來看，PC元件的電流值在LRS及HRS狀態下CV值皆大於AgC元件，CV值越小代表電流均勻度越高，因此可知AgC元件有較好的電流均勻度，電流均勻度較大代表元件在運作時，不會因電壓的細微改變而影響整體電流表現。

五、元件的電壓set、reset均勻性分佈：

由電壓set、reset的均勻性分佈圖（圖九）與（圖十）可得知，AgC元件的電壓分布較PC元件集中，集中的好處即是當我們想要透過給予的電壓值判斷元件處於何種狀態的話，能夠清楚地知道元件在什麼電壓值時狀態已改變，且AgC元件在set及reset狀態下，所需電壓皆小於PC元件，較小的電壓對於未來運用在裝置上也能夠更安全且穩定。



結論

本研究透過測量電性所得數據來探討元件在鹿角菜膠絕緣層中摻銀與否對RRAM電性表現的影響，在了解到RRAM的特性後，我們選擇使用有機材料作為絕緣層材料並利用摻銀使RRAM的燈絲電性表現更穩定。從數據分析可得到絕緣層摻銀有助於RRAM電性表現之結論，其中可看出AgC元件開始運作所需的電壓小於PC元件，且AgC的電流均勻度也較PC高。AgC元件整體的高穩定性和低操作電壓，使其未來應用在各種領域時能夠更加可靠且安全。



參考文獻

1. Chang, Ting-Chang, et al. "Resistance random access memory." *Materials Today* 19.5 (2016): 254-264.
2. Liu, Sijun, and Lin Li. "Ultrastretchable and self-healing double-network hydrogel for 3D printing and strain sensor." *ACS applied materials & interfaces* 9.31 (2017): 26429-26437.
3. Rananavare, Anuja P., et al. "Organic non-volatile memory device based on cellulose fibers." *Materials Letters* 232 (2018): 99-102.
4. Huang, Yong, et al. "Amorphous ZnO based resistive random access memory." *RSC advances* 6.22 (2016): 17867-17872.
5. Jung, Kyun-Ho, et al. "Observation of AlO_x material in electrical resistive switching for nonvolatile random access memory application."