# 2025年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 100015

參展科別 工程學

作品名稱 柔性明膠電阻式記憶體元件在彎曲下的效能之 研究

> Study on the Performance of Flexible Gelatin Based Resistive Random Access Memory Devices Under Bending Conditions

就讀學校 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

指導教師 方靖淼

張御琦

作者姓名 陳亭君

宋昀庭

李艾臻

關鍵詞 電阻式記憶體、明膠、PET

# 作者簡介

Study on the Performance of the Flexible Gelatin-Based Resistive Random Access Memory Device Under Bending Conditions



我們是來自台南市聖功女中的學生,本研究主題是「柔性明膠電阻式記憶體 在彎曲條件下的研究」。自高一開始,我們便投入記憶體相關的學習與研究,並 於隔年參加南區科展。過程中,我們獲得了來自各方的指導與建議,逐步發現自 身的不足之處,同時在問題解決中累積經驗。未來,我們期望能持續精進,開拓 更多學術與實驗的可能性。

# 2025 年台灣國際科學展覽會

# 研究報告

區別:

科別:工程學科

作品名稱:柔性明膠電阻式記憶體元件在彎曲下的效能之研究

Study on the Performance of Flexible Gelatin-Based

Resistive Random Access Memory Devices Under

Bending Conditions

關鍵詞 3個:電阻式記憶體、明膠、PET

作品編號:

# 目錄

# 作品名稱:柔性明膠電阻式記憶體元件在彎曲下的效能之研究

|    | 摘要      |     |
|----|---------|-----|
| 二、 | 前言      | . 5 |
|    | 研究設備與器材 |     |
| 四、 | 研究過程與方法 | 22  |
| 五、 | 實驗結果與討論 | 26  |
| 六、 | 結論      | 32  |
| 七、 | 參考文獻    | 33  |

# 柔性明膠電阻式記憶體元件在彎曲下的效能之研究

# 摘要

本研究使用柔性 PET 基板,並將 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>沉積於明膠上作為介電層,製作電阻式記憶體-Al/gelatin/ITO-PET 元件(AGI 柔性元件),期望提升基板的可撓性,同時維持元件的基本運作模式。為檢測元件性能,本研究分別在平面及彎曲狀態下測量其電性。透過施加循環電壓於 AGI 元件,測繪其電流變化圖,並分析元件不同操作狀態下(平面、固定彎曲、動態彎曲)的電性穩定度。研究結果顯示,AGI柔性元件在每次循環間電流變化小,且在不同半徑的動態彎曲測試中,電流-電壓(I-V)疊合圖的開關比均呈現穩定。綜上所述,AGI 柔性元件在兩種彎曲狀態下能夠展現低切換電壓與穩定的開關性能,加上明膠的生物相容性和優異性能,表現出其在穿戴式記憶裝置的發展潛力。

#### **Abstract**

This study utilizes a flexible PET substrate, depositing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on gelatin as a dielectric layer to create resistive random memory devices(RRAM)—Al/gelatin/ITO-PET components (AGI flexible devices). This approach aims to enhance the substrate's flexibility while maintaining the device's basic operational mode. To evaluate device performance, electrical measurements were conducted under both planar and bending conditions. By applying cycle voltages to the AGI device, current variation was mapped to analyze electrical stability across different operational states (planar, fixed bending, and dynamic bending). The results indicate that the AGI flexible device exhibits minimal current variation between cycles, and the current-voltage (*I-V*) graph shows stable switching ratios during dynamic bending tests with various radius. In summary, the AGI flexible device demonstrates low switching voltage and stable switching performance under both bending conditions. Combined with the biocompatibility and excellent properties of gelatin, these findings underscore its potential for development in wearable memory devices.

# 壹、 前言

### 一、 研究動機

隨著大數據和人工智慧的迅速發展,資料的儲存與運算需求大幅增加,記憶體的重要性日益凸顯。然而,傳統的 NAND Flash 與 DRAM 等記憶體在存取速度上逐漸難以滿足當前的運算需求。因此,次世代記憶體技術如電阻式記憶體 (RRAM)、相變化記憶體 (PCRAM)、磁阻式記憶體 (MRAM),因其快速存取的優勢,被視為潛在的解決方案。其中,電阻式記憶體 (RRAM) 憑藉結構簡單和低功耗的特性,被認為是最有機會成為下個世代記憶體的選擇。

在先前的研究中,我們基於減少電子廢棄物的目標,結合原子層沉積 技術製作出具備良好電性表現的明膠基電阻式記憶體。本研究旨在進一步 提升記憶體的應用潛力,透過將先前使用的玻璃基板替換為具有柔性特質 的 PET 基板,製作出在彎曲後仍能維持完整電性的電阻式記憶體,加以應 用於可貼合人體或不規則表面的電子裝置,開拓 RRAM 未來在柔性電子領 域中的應用前景。

#### 二、 目的

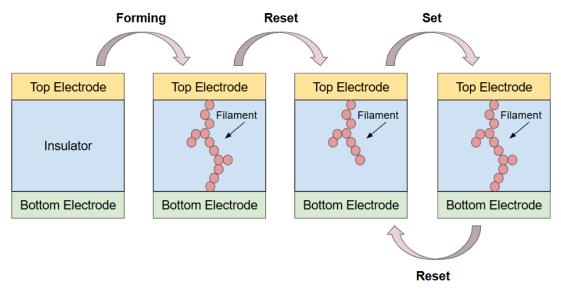
本實驗旨在製成具可撓曲性與良好電性表現之 RRAM,結合先前研究使用的明膠介電層,發展 RRAM 在柔性記憶裝置上的相關應用。

### 三、 文獻回顧

### (一) 電阻式記憶體(RRAM)簡介

記憶體可分為兩種:揮發性記憶體與非揮發性記憶體。顧名思義揮發性記憶體在切斷電源後裡面所儲存的資料就會消失,例如:動態隨機記憶體(DRAM)、靜態隨機記憶體(SRAM),而非揮發性記憶體則能在無電源的狀態下保存資料,如:快閃記憶體(NAND Flash)、MRAM,RRAM···等。在幾種新興的非揮發性記憶體中,RRAM 因為其由簡單的金屬-介電層-金屬(Metal-Insulator-Metal, MIM)結構所組成,有利於製程的微縮,良好的可擴展性、能夠和互補式金屬氧化物半導體(CMOS)兼容、讀寫快速與資料儲存時間長等優勢,被認為是成為下一代主流記憶體的有力競爭者。

電阻式記憶體的切換機制,目前最主流的是以燈絲理論(filament theory)來解釋,元件的初始狀態為高阻態(High Resistance State, HRS),當第一次對元件施加的偏壓大於臨界值時,會使介電層內形成導通的燈絲路徑(filament path),使元件由高阻態轉換至低阻態(Low Resistance State, LRS),此切換過程稱為"Forming";接著對元件施加反向偏壓,生成的燈絲路徑被打斷,使元件由低阻態轉換回高阻態,此切換過程稱為"RESET",而再次對元件施加正向偏壓時,燈絲會再次生成,且會發現元件由高阻態轉換至低阻態的切換電壓比第一次轉換時小,稱為"SET",之後藉由施加正向或反向偏壓,使元件 SET 或 RESET,並在高阻態與低阻態之間轉換,達到儲存資料的目的。



我們常聽到電腦是以"0"與"1"來儲存資料,而 RRAM 就是利用 SET 和 RESET 控制元件切換成高或低阻態,當需要資料時,只要對元件施加一個微小的讀取電壓,由電流值的大小,即可分辨兩個阻態。因此,開關比(ON/OFF Ratio)是 RRAM 經常被討論的特性之一,它代表了元件在高阻態與低阻態的電流值比例,開關比越大表示元件在被讀取時越不容易出錯。除此之外我們還會蒐集 RRAM 多次切換的數據,將當中的 SET 電壓(Vset)與 RESET 電壓(Vreset)進行標準差與變異係數的計算,來檢視元件每次切換之間的一致性,每次的切換電壓如果越集中,未來在控制元件方面會越精準,另外,元件的高阻態電流(Ihrs)與低阻態電流(Ihrs)也是觀察重點之一,同樣是利用多次切換的數據進行統計分析,越集中表示元件每次切換後,燈絲的形成越均勻。

#### (二) RRAM 與其他非揮發性記憶體之比較

#### 1. NAND Flash

NAND Flash 為快閃記憶體(Flash Memory)的其中一個子類型,具備高密度、低成本的優勢,因能在無電狀態保存資料而被廣泛應用。目前遭遇到操作電壓高、耐久性不足的問題。且在微縮元件後讀寫速度過慢、穩定性降低,在現今製程微縮的發展上遭遇瓶頸。

### 2. 磁阻式記憶體(MRAM)

磁阻式記憶體利用施加外在電壓,以翻轉的磁場改變鐵磁層的磁化方向,進而使其裝置在 LRS/HRS 狀態下重複切換。MRAM 的優勢在於其極高的耐久度,可達到讀寫次數  $10^{15}$ 次,如表 1-1 所示。然而,其電阻值只有 0 和 1 兩個狀態,因此無法像 PCRAM 或是 RRAM 一樣進行多層次的儲存,此外,當 MRAM 小於 10nm 時,會導致超順磁現象而失去鐵磁性特性。因此將在製程微縮的趨勢下將失去發展上的優勢。

### 3. 相變化記憶體(PCRAM)

相變化記憶體利用電或光加熱改變材料的結晶狀態,展現出不同的電阻值與儲存狀態。其元件具備高於 MRAM 的密度,以及  $10^3$ 以上的電阻值差異,具備高密度儲存元件所需的性能。然而 PCRAM 的材料在半導體製程中未被廣泛使用,因為其製程可能造成環境的汙染,意味著在製造過程中需要花費更多心力於防治汙染風險。此外,由於 PCRAM 的電阻態受到其材料結晶狀態所影響,因此在開關過程若遭受熱擾動,將會改變結晶狀態,進而對其記憶行為造成干擾。

# 4. 電阻式記憶體(RRAM)

電阻式記憶體(RRAM)利用介電層在不同電壓下的導電狀態,進行重複性的開關行為。RRAM 的優勢有製程簡單、在半導體製程中的相容度高,且與 PCRAM 一樣具備高記憶體密度、 $10^3$ 以上的電阻值變化和足夠的穩定性。和同為新式非揮發性記憶體的 MRAM 與 PCRAM 相比,RRAM 具有尺寸小、低電壓和低功耗的優勢,在非揮發性記憶體領域中被公認為最有優勢取代 Flash Memory 的新式記憶體元件。

# 5. RRAM 與其他記憶體之比較

表 1-1 非揮發性記憶體性能比較

|      | RRAM                  | MRAM             | PCRAM                 | NAND Flash            |
|------|-----------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| 元件尺寸 | $4 	ext{ } 	ext{F}^2$ | 9 F <sup>2</sup> | $4 	ext{ } 	ext{F}^2$ | $4 	ext{ } 	ext{F}^2$ |
| 寫入時間 | <10 ns                | <10 ns           | 50 ns                 | 0.1~1 ms              |
| 寫入電壓 | <3 V                  | <2 V             | <3 V                  | <18 V                 |
| 寫入耗能 | 低                     | 低                | 高(需高電流)               | 低(需高電壓)               |
| 耐久性  | $10^{5} \sim 10^{10}$ | $10^{15}$        | $10^{9}$              | $10^6$                |
| 開關比  | 大                     | 小                | 大                     | 大                     |

### (三)原子層沉積技術(ALD)簡介

ALD 技術有緩慢沉積、高階梯覆蓋率、低溫製程及精準的薄膜厚度控制的特性,能突破傳統製程的困境,因此在現今的半導體工業相當受到重視,常用於成長多晶與非晶的薄膜。相較於傳統的薄膜製程技術如:化學氣相沉積(CVD)、濺鍍(sputtering)、有機金屬化學氣相沉積(MOCVD), ALD 薄膜的成長是將原子層層堆疊,過程中利用前驅物的飽和化學吸附(staurated chemisorption)和自我限制(self-limiting)的化學反應進行。

### 1. ALD 之原子技術

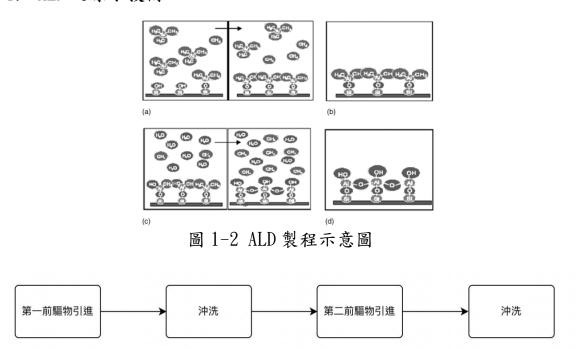


圖 1-3 ALD 製作流程圖

(圖 1-2、1-3 資料來源:宋家豪, 陳志蓉, & 彭智倫. (2007). 原子層沉積系統原理及其應用 The Principles and Applications of Atomic Layer Deposition. 科儀新知, (159), 33-43.)

如圖 1-2、圖 1-3 所示,一般常見的 ALD 的製程由四個步驟組成,又稱為一次循環(cycle): 首先將第一前驅物引進基材表面,使兩者進行反應後導入大量鈍氣,如氮氣( $N_2$ )、氫氣(Ar),沖洗過多的第一前驅物和副產物;接著導入第二前驅物,並生成所需的薄膜,直至反應完成再注入大量鈍氣,如氮氣( $N_2$ )、氫氣(Ar),將剩餘的化學氣體移除。上述四個步驟中的第一前驅物和第二前驅物在製程中不會互相接觸,且每次反應僅約形成一個原子厚度的薄膜,故而有其高覆蓋率、精確薄膜厚度控制等優勢。

# 2. ALD之儀器設備

普遍而言,原子層沉積系統(ALD)可區分為兩大類:加熱式原子層沉積系統(thermo-ALD)、電漿式原子層沉積系統(plasma enhanced-ALD, PE-ALD),依能量提供方式作為分類指標。

#### (1) 加熱式原子層沉積系統(thermo-ALD)

此系統以石英管為腔體,經過兩階段的改善:由只有石英管為腔體發展為有一金屬外腔體和石英內腔體,是為了解決耗費過 多的電力資源和提升腔體整潔度。

# (2) 電漿式原子層沉積系統(plasma enhanced-ALD, PE-ALD)

此系統以射頻(radio frequency, RF)電源產生電漿,因此不需高溫傳遞所需的活化能,但是也造成其高寬比的階梯覆蓋率不如加熱式原子層沉積系統。

ALD 技術除了對環境依賴度低外,有良好的階梯覆蓋率,甚至在具高深比的結構中亦然,還有高均勻性、高精確薄膜;另外,ALD 技術能在低溫下製程的特性也突破了前驅物需耐高溫的要求;由於該技術的表面飽和機制,也不需要控制前驅物流量。雖然 ALD 有沉積速度緩慢的缺點以及對前驅物有不易分解、不易發生氣相反應、不和剛沉積的薄膜發生蝕刻或溶解等等的要求,但是隨著積體電路微小化、超薄薄膜製程的需要,緩慢的製程技術不再是問題,也讓 ALD 系統受到重視,是未來半導體技術中不可或缺的一環。

# (四) 基板之材料比較

製作電阻式記憶體時,需要具備絕緣且能夠支撐整個結構的基板,表1-2為各材料的性能比較,其中可看出聚萘二甲酸乙二酯(PEN)和聚對苯二甲酸乙二酯(PET)在撓曲性和成本上都略勝一籌,其中PET不論是在實物應用層面或是製程都十分純熟可靠。

表1-2 下基板材料之比較

|                                      | • •    |      |               |       |    |
|--------------------------------------|--------|------|---------------|-------|----|
| 材料                                   | 耐受温度   | 可撓區性 | 製成            | 應用方向  | 成本 |
| 二氧化矽(SiO <sub>2</sub> )              | 1200°C | 不可撓曲 | 熱氧化、沉積        | 半導體器件 | 中  |
| 氧化鋁(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 1000°C | 不可撓曲 | 薄膜沉積(PVD、ALD) | 高溫器件  | 高  |
| 玻璃                                   | 500°C  | 不可撓曲 | 熱處理           | 光學器件  | 低  |
| 不鏽鋼                                  | 800°C  | 低撓曲性 | 濺鍍、薄膜沉積       | 高強度器件 | 中  |
| 聚醚砜(PES)                             | 180°C  | 高撓曲性 | 低溫印刷技術        | 柔性電子  | 中  |
| 聚萘二甲酸乙二                              | 150°C  | 高撓曲性 | 低溫印刷技術        | 柔性電子、 | 低  |
| 酯(PEN)                               |        |      |               | 顯示技術  |    |
| 聚對苯二甲酸乙                              | 150°C  | 高撓曲性 | 低溫製成          | 柔性顯示、 | 低  |
| 二酯(PET)                              |        |      |               | 包裝    |    |

# (五) 明膠介電層的相關發展與環保性

#### 1. 在魚皮和豬皮上的明膠介電層之性能比較

根據 Liu 的研究,將來自於魚皮和豬皮上的明膠進行一次循環疊圖比較和分別進行多次循環疊圖分析,如圖 1-4 指出,以豬皮明膠進行一次循環的  $V_{\text{SET}}$  的數值為+0.9~V、ON/OFF Ratio 的數值高達  $10^5$ ;如圖 1-5 指出,豬皮明膠經過 100 次循環後仍有高準確性、高重複性,相較之下,魚皮明膠降解快且在超過 10 次後就無法觀察到電性表現。

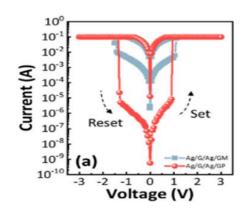


圖 1-4 魚皮與豬皮明膠的 I-V疊合圖

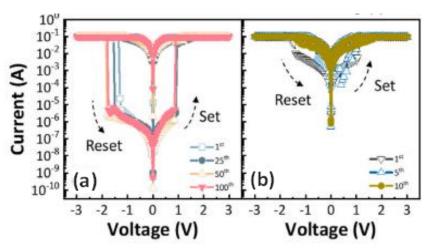


圖 1-5 (a) 豬皮循環 100 次的 *I-V* 疊合圖 (b) 魚皮 10 次的 *I-V* 疊合圖

(圖 1-4、1-5 資料來源: Liu, H.-J., Chen, Z.-C., Liang, Y.-Y., & Chang, Y.-C. (2024). Design of biodegradable gelatin resistive memory with remarkable performance. Organic Electronics, 125, 106979.)

# 2. 明膠的良好分解性

根據 Huang 的研究,結構為 Al / gelatin / Ag / BC 的裝置的分解情形,如圖 1-6 所示,整個 RRAM 裝置五天後可以在土壤中完全被降解。圖 1-7 也指出,此裝置也呈現了良好的電性表現。

綜上所述,明膠相較其他生物性材料發展得更為純熟,另外,其容易取得、不易腐敗、安全可靠和擁有的環保性能都使其成為 RRAM 介電層有利的材料,而其中豬皮的性能又更為優異和耐久。

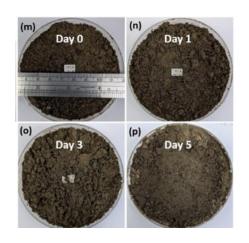


圖 1-6 Al / gelatin / Ag / BC 裝置在土壤內分解示意圖

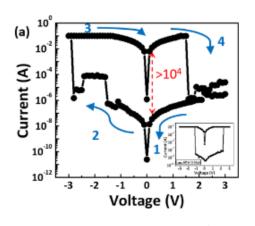


圖 1-7 Al / gelatin / Ag / BC 裝置 I-V圖

(圖 1-6、1-7 資料來源: Huang, W.-Y., Chang, Y.-C., Sie, Y.-F., Yu, C.-R., Wu, C.-Y., & Hsu, Y.-L. (2021). Bio-cellulose substrate for fabricating fully biodegradable resistive random access devices. ACS Applied Polymer Materials, 3(3), 4478-4484.)

# (六) 沉積 Al2O3於明膠基電阻式記憶體的製程與效能之研究

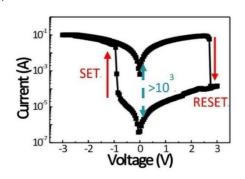


圖 1-8 AGI 非柔性元件的 *I-V* curve 圖 (資料來源:作者自行繪製)

再將不同生物性基板的電阻式記憶體性能進行比較,可以看出 AGI 非柔性元件具有最高的開關電流比值,表示其在儲存訊息方面的效能良好。另外,低電壓需求與不輸無機介電層的 CV 值也使其在不同電阻式元件中脫穎而出。

表 1-3 各生物基記憶體與無機記憶體的比較

|                    | 明膠(先前研究)             | 雞蛋                | 荷葉粉末 | 橘子皮粉末  | Au-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
|--------------------|----------------------|-------------------|------|--------|-----------------------------------|
| ON/OFF Ratio       | 2. 9x10 <sup>3</sup> | 10 <sup>3</sup>   | 40   | 450    | 40                                |
| Vset               | -0.85V               | -0.6V             | 5V   | 3. 3V  | 0.7~1.3V                          |
| Vreset             | +2. 7V               | 2. 2V             | -3V  | -4. 5V | -0.64~<br>-0.46 V                 |
| CV of Vset/Vreset  | 6%/5%                |                   |      |        | 14% / 7%                          |
| STD of Vset/Vreset | 0. 025V/0. 1V        | 0. 18V/<br>0. 65V |      |        |                                   |

由數據分析可判斷,製作完成的 AGI 元件在 LRS/HRS 狀態具有顯著的開關電流比,且具備多次切換下 ON/OFF Ratio 與 Vset/Vreset 的穩定性。與不同介電層材料進行對比,可看出明膠基記憶體可在低電壓下操作,具有低功耗性能,且開關比高於其他生物基記憶體。

因此,若將本實驗所採用的 ALD 技術結合已知的 PET/明膠構造,製作柔性電阻式記憶體,便可提升元件可塑性,發展更加便於攜帶與使用的穿戴式裝置。

# (七)柔性電阻式記憶體彎曲下可能受到的損傷

元件在經過彎曲後,會造成一定程度的損傷,根據 Tang 等人的研究,如圖 1-9 所示,元件將會受到以下三種類型的毀損:

- 裂縫:彎曲過程中,電極和介電層產生裂縫,使元件作為通路的導電 細絲難以形成和斷裂。
- 2. 脫層:元件的上電極材料可能會因為長時間的彎曲造成其跑位到了其 他層,使元件的結構發生變化。
- 3. 熱效應:重複的彎曲和不斷施加電壓進行掃描,可能會導致元件內部 累積過多熱能,使內部細絲溶解。

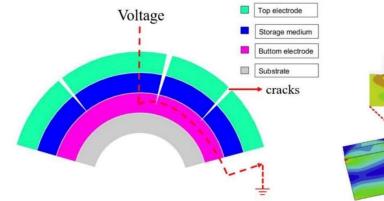


圖 1-10 poly(N-vinylcarbazole)-

圖 1-9 RRAM 在彎曲下的裂縫產生示意圖

圖 1-10 poly(N-vinylcarbazole)-TiO<sub>2</sub>/Cu/PET 在彎曲下的有限元 素分析圖

(圖 1-9 資料來源: Tang, P., Chen, J., Qiu, T., Ning, H., Fu, X., Li, M., Xu, Z., Luo, D., Yao, R., & Peng, J. (2022). Recent advances in flexible resistive random access memory. Applied System Innovation, 5(5), 91.)

(圖 1-10 資料來源: Li, J.-c.; Zhang, C.; Shao, S.-J. Effect of bottom electrode materials on resistive switching of flexible poly(N-vinylcarbazole) film embedded with TiO2 nanoparticles. Thin Solid Films 2018, 664, 136-142.)

綜觀上述內容可知,對元件進行彎曲可能會影響整體的性能和穩定度。而由 Li 等人在研究中所掃描出來的圖片,如圖 1-10 所示,可以清楚看到彎曲下元件各類損傷的情況。

# 貳、 研究設備與器材

# 一、 機台設備

# (一) 超音波震盪機

利用聲波產生微小的氣泡以帶走物體表面的微粒與髒汙,用來清潔 ITO 玻璃基板,如圖 2-1 所示,規格如表 2-1 所示。



表 2-1 超音波震盪機規格

|--|

圖 2-1 超音波震盪機(資料來源:作者自行拍攝)

# (二) 電子天秤

實驗用之高精度天秤,用來秤量粉末重量,如圖 2-2 所示,規格如表 2-2 所示。



表 2-2 電子天秤規格

| 型號   | FA2204   |
|------|----------|
| 解析度  | 0.0001 g |
| 最大重量 | 220 g    |
| 穩定時間 | < 3 sec  |

圖 2-2 電子天秤(資料來源:作者自行拍攝)

# (三) 加熱型磁石攪拌機

具有加熱與磁石攪拌功能,可以在特定溫度下攪拌溶液,如圖 2-3 所示,規格如表 2-3 所示。



表 2-3 加熱型磁石攪拌機規格

| 型號 | MS7-H550-Pro |
|----|--------------|
| 電壓 | 220 V        |
| 轉速 | 100~1500 rpm |
| 溫度 | 室溫~550 ℃     |

圖 2-3 加熱型磁石攪拌機(資料來源:作者自行拍攝)

# (四) 循環烘箱

可以升溫至特定溫度並恆溫之設備,內建風扇使內部溫度均勻,可去除材料中所含之水氣,如圖 2-4 所示,規格如表 2-4 所示。



表 2-4 循環烘箱規格

| 型號   | 101-00B                                  |
|------|--|
| 電壓   | 220 V                                    |
| 工作溫度 | 10~300 °C                                |
| 容積   | $35 \times 35 \times 35$ cm <sup>3</sup> |

圖 2-4 循環烘箱(資料來源:作者自行拍攝)

# (五) 抽氣幫浦

連接至旋轉塗佈機,利用氣壓原理使元件固定於旋轉平台上,如圖 2-5 所示,規格如表 2-5 所示。



表 2-5 抽氣幫浦規格

| 電壓 | 220 V    |
|----|----------|
| 真空 | 80 Kpa   |
| 流量 | 23 L/min |

圖 2-5 抽氣幫浦(資料來源:作者自行拍攝)

# (六) 旋轉塗佈機

以抽氣幫浦將元件固定於旋轉平台上,利用高速旋轉的離心力使溶 液均勻覆蓋於基板上,如圖 2-6 所示,規格如表 2-6 所示。



表 2-6 旋轉塗佈機

| 型號     | EZ4       |
|--------|-----------|
| 最大轉速   | 10000 rpm |
| 最大旋轉時間 | 3000 sec  |

圖 2-6 旋轉塗佈機(資料來源:作者自行拍攝)

# (七) 電源供應器

可以輸出所設定的電壓與電流至元件上,進行電性的量測,如圖 2-7 所示,規格如表 2-7 所示。



表 2-7 電源供應器規格

| 型號         | Keithley      |
|------------|---------------|
|            | 2636B         |
| 最大/小電<br>壓 | 200 V / 100 V |

圖 2-7 電源供應器(資料來源:作者自行拍攝)

# (八) 光學顯微鏡

與電源供應器搭配使用,架於電源供應器之探針上方,用以觀察探針擺放位置,進行量測時探針的微調,如圖 2-8 所示,規格如表 2-8 所示。



表 2-8 光學顯微鏡規格

| 型號 | WST-H3800C |
|----|------------|
| 畫素 | 3600 萬     |
| 電壓 | 12 V       |
| 輸出 | HDMI + USB |

圖 2-8 光學顯微鏡(資料來源:作者自行拍攝)

# (九) ALD 製程機台

沉積  $A1_20_3$  薄膜的 ALD 機台,將試片放入載台後,以觸控面板操控,將 腔體抽至真空,並依序開始所設定的製程,如圖 2-9 所示,規格如表 2-9 所示。



表 2-9 ALD 機台規格

| 類型 ThermalALD |
|---------------|
|---------------|

圖 2-9 ALD 機台(資料來源:作者自行拍攝)

# 二、 器材與材料

本研究在製作 RRAM 元件時,所需之器材與材料如表 2-9 和表 2-10 所示。

表 2-9 器材種類與數量

| 山日  |
|-----|
| 數量  |
| 1個  |
| 1個  |
| 1 顆 |
| 1 支 |
| 1個  |
| 1 張 |
| 1個  |
| 1 組 |
| 1支  |
| 1 片 |
| 1個  |
| 1個  |
| 1個  |
|     |

# 表 2-10 材料種類與數量

| 材料         | 數量          |  |  |
|------------|-------------|--|--|
| 明膠粉末       | 0.408 g(一份) |  |  |
| 超純水        | 適量          |  |  |
| ITO 玻璃基板   | 3 片         |  |  |
| ITO PET 基板 | 8 片         |  |  |

# 參、 研究過程與方法

在本研究中,我們以 gelatin(明膠)作為 RRAM 的介電層,結合以 ALD 技術沉積的  $Al_2O_3$ 作為插入層,製作出整體結構為  $Al/Al_2O_3$ /明膠/ITO/玻璃的記憶體元件(AGI 非柔性元件),而後進一步將基板材質更換為可撓曲材質,製作  $Al/Al_2O_3$ /明膠/ITO/PET 的記憶體元件(AGI 柔性元件)。為了測試元件的電性表現,我們對裝置施以  $3V \rightarrow 0 \rightarrow -3V \rightarrow 0 \rightarrow 3V$  的循環掃描電壓,檢視元件的切換特性,如開關比(ON/OFF Ratio)、循環切換次數(Switching cycles)與切換電壓的變異係數…等,並繪製成圖表,對 PET 基板在明膠電阻式記憶體上的應用,進行可行性與實用效能評估。

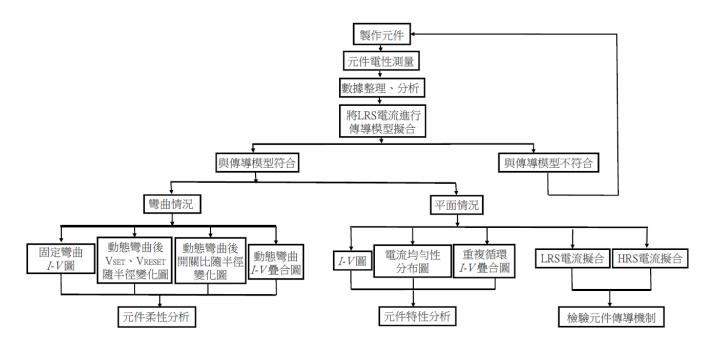


圖 3-1 研究流程圖(資料來源:作者自行繪製)

### 一、 AGI 元件製作

- (一) ITO(氧化銦錫)玻璃基板、ITO PET 基板清洗
  - 1. 將 ITO 玻璃基板和 ITO PET 基板依序浸泡至 DI 水、丙酮(Acetone)、 DI 水、甲醇(Methanol)、DI 水。
  - 2. 以上述順序,分別放入超音波震盪機中震盪五分鐘。
  - 3. 將清洗完畢之 ITO 玻璃基板和 ITO PET 基板取出,並以氣槍將基板上水分吹除。將 ITO 基板浸泡至甲醇(Methanol)中,同樣震盪五分鐘。

### (二) 以耐熱膠帶留出下電極位置

- 1. 因玻璃基板一面為 ITO(導電),一面為玻璃(不導電); ITO PET 基板 一面為 ITO(導電),一面為 PET(不導電),故以三用電表確認 ITO 面 朝上。
- 2. 將耐熱膠帶裁成適當大小後,黏貼至 ITO 玻璃基板、ITO PET 基板其中一側之邊緣,阻隔後續沉積物,以保留出下電極裸露處,作為之後量測時的探針連接處。

#### (三) 明膠溶液配置

- 1. 將明膠粉末和 DI 水混和成重量百分濃度 2%的明膠溶液,並用磁石攪拌器在 60℃的溫度下攪拌至均勻混合。
- 2. 將配置完成之明膠溶液放入 60℃的循環烘箱中進行消泡。

#### (四) 明膠溶液旋塗

- 1. 以抽氣幫浦所產生的真空原理,將 ITO 玻璃基板、ITO PET 基板固定 於旋轉塗佈機上。
- 2. 以滴管吸取明膠溶液,均匀的滴覆於 ITO 玻璃基板、ITO PET 基板表面。
- 3. 啟動旋轉塗佈機,以依序以 500rpm、3000rpm、5000rpm 之參數進行旋塗。
- 将旋塗完成之元件放入 60℃的循環烘箱中,烘烤 30 分鐘,以去除溶液中的水分。

# (五) ALD 沉積 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 1. 將明膠懸浮基的 ITO 玻璃基板、ITO PET 基板置於電漿輔助設備的載台上,以膠帶固定。
- 2. 将載台放入機台腔體,抽至真空。
- 3. 設定製作參數,如表 3-1 所示。

表 3-1 參數設定數值

| MFC01 | MFC02   | MFC03   | MFC04  | TMA   | H <sub>2</sub> O | 基板    | 總     |
|-------|---------|---------|--------|-------|------------------|-------|-------|
| (Ar)  | (Ar)    | $(0_2)$ | (Ar)   |       |                  | 溫度    | cycle |
| 5sccm | 500sccm | 0sccm   | 25sccm | 0.02s | 0.04s            | 150°C | 80    |

#### 4. 進行 ALD 沉積

- (1) 將前驅物三甲基鋁 A1<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>通入腔體,附著於玻璃基板、PET 基板表面。
- (2) 以氫氣(Ar)吹掃表面多餘的前驅物。
- (3) 通入第二前驅物 H<sub>2</sub>O,與 Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)6產生反應。
- (4) 再次以 Ar 吹掃表面殘留物。
- (5) 重複上述步驟(1)~(4) 80 次, 沉積 3nm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

# (六) 鍍上Al 上電極

將金屬光罩貼於元件上,上電極 Al 會依光罩上之圖案(裸空處),將電極沉積至基板上,完成 AGI 元件的製作。

# 二、 實驗數據測量

#### (一) 電性測量

- 1. 將元件放置於量測平台。
- 2. 將兩根探針分別與元件之上、下電極連接。
- 3. 以電流電壓測試軟體(TSP Express)測量元件電性。
- 4. 以TSP Express 將量測結果輸出。

### (二) 數據分析

- 1. 以繪圖軟體(OriginPro 8.5)將量測結果繪製成電流隨電壓變化圖,電壓為 X 軸,電流為 Y 軸,繪製出 *I-V* 圖。
- 2. 取 0.1V 讀取電壓下之電流,繪製成電流累積機率分佈圖,並計算變異係數(CV 值), CV 值越小表示 AGI 元件之電流分佈越均勻。
- 3. 取元件產生 SET 和 RESET 切換之電壓,繪製成電壓累積機率分佈圖,觀察元件切換電壓之分佈狀況,並計算 CV 值, CV 值越小表示 AGI 元件多次循環中的切換電壓越集中。
- 4. 將 AGI 元件的多次電壓掃描結果進行疊圖分析,繪製 Switching cycles 圖,觀察元件在多次切換之後,是否仍然與第一次切換之特性相似,檢驗 AGI 元件對反覆循環切換之耐受性。

#### (三) 電流電壓變化圖之對數擬合

1. 將先前量測之 *I-V*圖之 X 軸與 Y 軸分別取對數,並利用 OriginPro 8.5 軟體進行數值擬合,依據擬合出來的結果,歸類出元件的傳導機制。

# 肆、 實驗結果與討論

一、 以電壓由  $3 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow -3 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow 3 \text{ V}$  掃描 AGI 元件,AGI 元件產生如圖  $4-1 \cdot 4-2$  的 I-V圖,由圖可看出,隨著掃描電壓由  $0 \rightarrow -3 \text{ V}$  時,元件的電流突然上升,元件由 HRS 切換至 LRS,表示元件成功 SET,當掃描電壓由  $0 \rightarrow 3 \text{ V}$ ,電流突然下降,元件由 LRS 切換至 HRS,產生 RESET,完成一個完整的切換循環。

其中 AGI 非柔性元件的切換特性為  $V_{\text{SET}}$ :  $-0.85V \cdot V_{\text{RESET}}$ :  $+2.7 \cdot V \cdot ON/OFF$  Ratio:  $2.9 \times 10^3$  (開關比, $I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$ ),如圖 4-1; AGI 柔性元件的切換特性為  $V_{\text{SET}}$ :  $-0.5V \cdot V_{\text{RESET}}$ :  $+2.3 \cdot V \cdot ON/OFF$  Ratio:  $2.7 \times 10^3$  (開關比, $I_{\text{LRS}}/I_{\text{HRS}}$ ),如圖 4-2。由上述數據可知,即使將下基板改為柔性材料,AGI 柔性元件依然保有良好的性能。

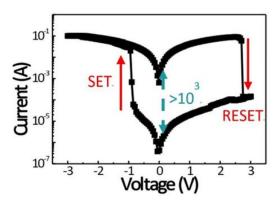


圖 4-1 AGI 非柔性元件的 *I-V* curve 圖 (資料來源:作者自行繪製)

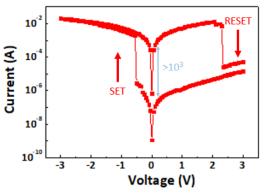


圖 4-2 AGI 柔性元件的 *I-V* curve 圖(資料來源:作者自行繪製)

二、 將元件進行多次電流隨電壓變化的測量與繪圖,其中 AGI 柔性元件於平面 狀態下測量所得圖形取第 1、50、100 次進行疊圖分析,結果如圖 4-3 所 示。由圖中可看出,AGI 柔性元件在進行 100 次的開關循環後,元件的 ON/OFF Ratio 數值未明顯下降,顯示此元件具有多次循環切換的耐久性與穩定度。

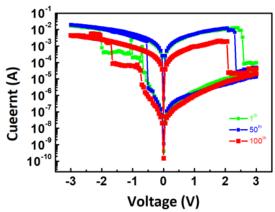


圖 4-3 AGI 柔性元件在平面下重複循環的 *I-V* 疊合圖 (資料來源:作者自行繪製)

三、為了測試 AGI 柔性元件經過彎曲後的性能,分別以半徑 1.5cm、1.25cm、1cm 的圓柱下(曲率約 0.67、0.8、1)對其進行 1 次、10 次、20 次的動態彎曲測試並分別量測,如圖 4-4(a)、(b)、(c),個別從圖中可看出,隨著彎曲次數的增加,元件的 *I-V* 曲線仍然保持穩定,且即使經過多次的彎曲,元件依然能順利運行,這顯示出元件良好的耐用性和可靠性;另外,綜觀三張圖的整體變化表明隨著半徑減少,ON/OFF Ratio 值和 Vset 、Vreset 以及整體圖形會有較大幅度的改變,故推測為是由於應力問題導致上下電極或介電層破裂導致。

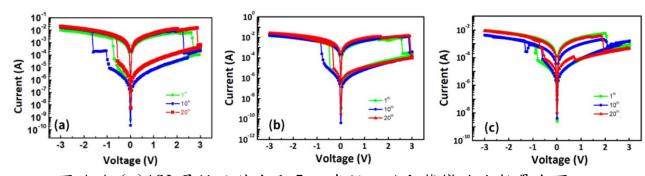


圖 4-4 (a)AGI 柔性元件在 1.5cm 半徑下的動態彎曲次數疊合圖 (b)AGI 柔性元件在 1.25cm 半徑下的動態彎曲次數疊合圖 (c)AGI 柔性元件在 1cm 半徑下的動態彎曲次數疊合圖 (資料來源:作者自行繪製)

四、為了比較 AGI 柔性元件元件分別在半徑 1.5cm、1.25cm、1cm 圓柱下(曲率約0.67、0.8、1)動態彎曲 20 次後的性能變化,本研究將其 *I-V* curve 圖進行疊合,如圖 4-5 所示。由圖中可以看出,隨著半徑增加,元件所需的設置與覆位電壓上升;另外,隨著半徑增加,元件的 ON/OFF Ratio 值下降。但是整體而言,圖形沒有大幅度的改變,並且仍能夠進行完整的一次循環切換,使元件順利運行。

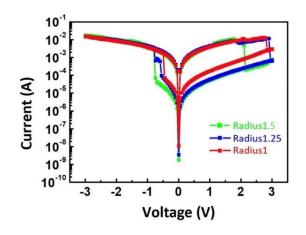


圖 4-5 AGI 柔性元件在不同半徑下動態彎曲測試的 *I-V* 疊合圖 (資料來源:作者自行繪製)

五、為了測試 AGI 柔性元件在固定彎曲下的性能,以半徑 1.5cm 的圓柱(曲率 0.67)對其進行測量,其切換特性為 Vset:-0.5V、Vreset:+1.75V、ON/OFF Ratio: 4.3×10 (開關比,ILRS/IHRS),如圖 4-6,從上述數據可知,經過彎曲後的元件性能並沒有如同未彎曲時的性能好,不過元件依然具備完整開關性能,能夠順利運行。

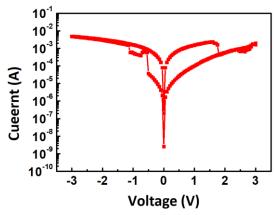


圖 4-6 AGI 柔性元件在半徑 1.5cm 固定彎曲下的 I-V curve 圖 (資料來源:作者自行繪製)

六、將AGI 柔性元件放置在半徑為1cm、1.25cm、1.5cm下進行10次動態彎曲測試後開關比隨半徑變化圖以及Vset、Vreset 隨半徑變化圖,如圖4-7和圖4-8所示。圖4-7中顯示隨著半徑變大,ON/OFF Ratio 值也隨之增加,這是因為當元件彎曲情形愈劇烈,不論是上、下電極或是介電層皆會因應力問題而導致損壞,顯示當半徑越大,元件損傷越小;而圖4-8則可以看出,即使彎曲曲率增加,Vset、Vreset 皆無明顯改變,說明AGI 柔性元件在不同曲率的彎曲下仍維持良好的穩定性。

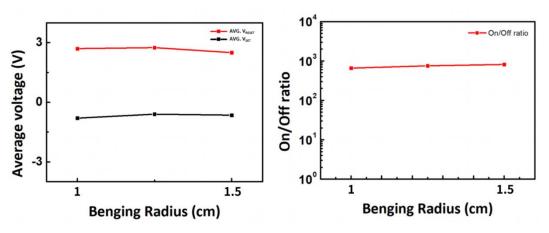


圖 4-7 10 次彎曲後 ON/OFF Ratio 值隨半徑變化圖 (資料來源:作者自行繪製)

圖 4-8 10 次彎曲後 VSET、VRESET 隨半徑變化圖 (資料來源:作者自行繪製)

七、對 AGI 柔性元件進行反覆的電壓掃描,將測得之 HRS 電流 (Ims) 與 LRS 電流 (Ims) 繪製成累積機率分佈圖,如圖 4-9 所示。圖中顯示元件每次切換至 LRS 狀態下電流值相當穩定,其變異係數 (CV 值)為 1.80%;在 HRS 狀態下之電流的 CV 值為 16.89%,由此可知 AGI 柔性元件在每次循環切換之間的電流差異不大,顯示出元件的電流值均勻性。其中,將 AGI 柔性元件與 AGI 非柔性元件,如圖 4-10,進行 CV 圖的比對,在低電阻狀態下,柔性元件更加穩定。由此可知即使將基板由玻璃改為 PET,柔性元件依舊具備高穩定性。

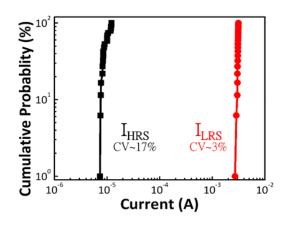


圖 4-9 AGI 非柔性元件電流 均勻性分布圖 (資料來源:作者自行繪製)

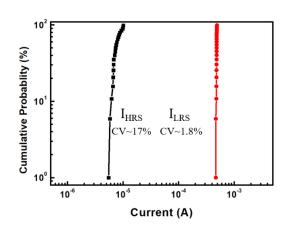


圖 4-10 AGI 柔性元件電流 均勻性分布圖 (資料來源:作者自行繪製)

八、為了驗證元件的切換機制,分別將 AGI 非柔性元件和 AGI 柔性元件的 HRS 與 LRS 狀態下之電流與電壓關係進行對數擬合。如圖 4-11、4-12、4-13、4-14 所示,AGI 非柔性元件在 LRS 狀態下,擬合結果斜率為 1,代表了歐姆傳導,而 HRS 狀態之擬合結果可以分為三個區域,在一開始的低電壓區,斜率為 1,代表歐姆傳導,接下來斜率急遽上升至 2 與 5.6,這三段斜率可對應至 SCLC 傳導模型;AGI 柔性元件在 LRS 狀態下,擬合結果斜率為 1,同樣代表歐姆傳導,HRS 狀態之擬合結果分為三個區域,在一開始的低電壓區,斜率為 1,代表歐姆傳導,接下來斜率急遽上升至 2 與 2.2,這三段斜率也可對應至 SCLC 傳導模型,結合 LRS 的歐姆傳導與 HRS 的 SCLC 模型。綜上所述結果可以知道 AGI 非柔性元件和 AGI 柔性元件的切換機制皆為燈絲傳導。

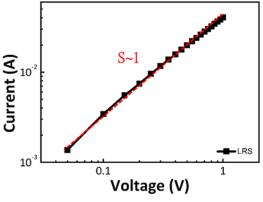


圖 4-11 AGI 非柔性元件 LRS 狀態 的對數擬合結果 (資料來源:作者自行繪製)

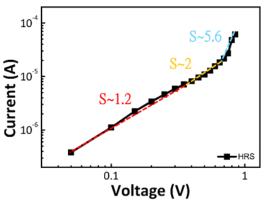


圖 4-12 AGI 非柔性元件 HRS 狀態 的對數擬合結果 (資料來源:作者自行繪製)

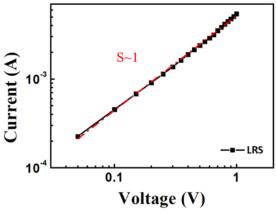


圖 4-13 AGI 柔性元件 LRS 狀態 的對數擬合結果 (資料來源:作者自行繪製)

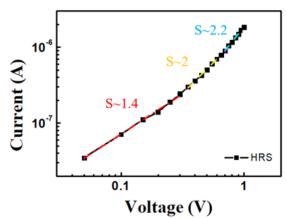


圖 4-14 AGI 柔性元件 HRS 狀態 的對數擬合結果 (資料來源:作者自行繪製)

### 伍、 結論

本研究以柔性 PET 基板與先前研究所使用的非柔性玻璃基板進行比較,保留沉積 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之明膠基介電層製作電阻式記憶體元件,並以循環電壓測量其在平面、彎曲狀態的運作效能。由電性分析結果顯示,AGI 柔性元件在平面與彎曲狀態均具有顯著的開關比。平面狀態下,經過多次循環後的 AGI 柔性元件表現出穩定性能。彎曲狀態下,AGI 柔性元件在多次動態彎曲後,具備良好的耐用性與應對能力;而固定彎曲狀態下,仍有完整的運作性能。綜上所述,AGI 柔性元件在平面與多種彎曲條件下均展現出穩定的開關比、耐用性和可靠的操作性能。

在未來的展望方面,本研究成果可進一步應用於提升 AGI 柔性元件在更多 彎曲條件下的穩定性,並探討其在不同溫度、濕度環境中的耐受能力。此外,隨 著柔性電子產品需求的增加,AGI 元件的優異開關性能與生物相容性顯示出作為 穿戴性記憶裝置的巨大潛力。未來可考慮優化材料組成與製程技術,以降低製作 成本並提升元件性能,推動其在生物醫療、環境感測及柔性電子領域中的廣泛應 用。

# 陸、 參考文獻資料

- 1. Tang, P., Chen, J., Qiu, T., Ning, H., Fu, X., Li, M., Xu, Z., Luo, D., Yao, R., & Peng, J. (2022). Recent advances in flexible resistive random access memory. *Applied System Innovation*, 5(5), 91.
- 張鼎張, 施志承, 陳柏勳. (2018). 次世代電阻式記憶體發展. In 自然科學簡訊. 30(1).
- 3. Liu, H.-J., Chen, Z.-C., Liang, Y.-Y., & Chang, Y.-C. (2024). Design of biodegradable gelatin resistive memory with remarkable performance. *Organic Electronics*, 125, 106979.
- 4. Mao, S., Sun, B., Zhou, G., Guo, T., Wang, J., & Zhao, Y. (2022). Applications of biomemristors in next generation wearable electronics. *Nanoscale Horizons*, 7(7), 822-848.
- 5. Wang, H., & Yan, X. (2019). Overview of resistive random access memory (RRAM): Materials, filament mechanisms, performance optimization, and prospects. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters*, 13(9), 1900073. doi:10.1002/pssr.20190007
- 6. 李明道. (2014). Development and Challenges of the New Non-volatile Memory. *NANO COMMUNICATION*, 21, 3.
- 7. Yung-Huang Chang, Chih Chen, Chih-Lung Peng. (2007). The Principles and Applications of Atomic Layer Deposition. 科儀新知, 29 (1), 96.8.
- 8. Chi-Chung Kei, Shiou-Fen Lin, Chien-Nan Hsiao. (2007). Design Concept and Applications of Atomic Layer Deposition System. 科儀新

- 知, 29 (1), 96.8.
- 9. Ying-Chih Chen, Hsin-Chieh Yu, Chun-Yuan Huang, Wen-Lin Chung, San-Lein Wu & Yan-Kuin Sul. (2015). Nonvolatile Bio-Memristor Fabricated with Egg Albumen Film. *Scientific Reports*, 10:1038.
- 10. Bai Sun, Xin Zhang, Guangdong Zhou, Pingyuan Li, Yong Zhang, Hongyan Wang, Yudong Xia, Yong Zhao. (2017). An organic nonvolatile resistive switching memory device fabricated with natural pectin from fruit peel. *Organic Electronics*, 42:81e186.
- 11. Chuangye Yaoa, Muhammad Ismailb, Aize Haoa, Santhosh Kumar Thatikondaa, Wenhua Huanga, Ni Qina, Dinghua Baoa. (2020). Au nanoparticles introduced to spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films: Switching enhancement and magnetization modulation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 493:165702.
- 12. Yiming Qia, Bai Suna, Guoqiang Fuc, Tengteng Lib, Shouhui Zhua, Liang Zhengb, Shuangsuo Maoa, Xiang Kanb, Ming Leib, Yuanzheng Chena. (2019). A nonvolatile organic resistive switching memory based on lotus leaves. *Chemical Physics*, 516:168-174.
- 13. Ying-Chih Chen, Hsin-ChiehYu, Chun-Yuan Huang, Wen-Lin Chung, San-Lein Wu, Yan-Kuin Su. (2014). Nonvolatile Bio-Memristor Fabricated with Egg Albumen Film. *Scientific Reports*, 10.1038/srep10022.
- 14. Perkins, D. N., Drisse, M. N. B., Nxele, T., & Sly, P. D. (2014).
  E-waste: a global hazard. Annals of global health, 80(4), 286-295.
  doi:10.1016/j.aogh.2014.10.001.

- 15. Chen, A. (2016). A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications. *Solid-State Electronics*, 125, 25-38. doi: 10.1016/j.sse.2016.07.006.
- 16. Huang, C. Y., Jieng, J. H., Jang, W. Y., Lin, C. H., & Tseng, T. Y. (2013). Improved resistive switching characteristics by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers inclusion in HfO<sub>2</sub>-based RRAM devices. *ECS Solid State Letters*, 2(8), P63. doi:10.1149/2.006308ssl.
- 17. Khwa, W. S., Lu, D., Dou, C. M., & Chang, M. F. (2019). Emerging NVM circuit techniques and implementations for energy-efficient systems. *Beyond-CMOS Technologies for Next Generation Computer Design*, 85-132. doi:10.1007/978-3-319-90385-94.
- 18. Yu, S. (2016). Resistive random access memory (RRAM). *Morgan & Claypool Publishers.* doi: 10.1007/978-3-031-02030-8.
- 19. Cheong, K. Y., Tayeb, I. A., Zhao, F., & Abdullah, J. M. (2021). Review on resistive switching mechanisms of bio-organic thin film for non-volatile memory application. *Nanotechnology Reviews*, 10(1), 680-709. doi:10.1515/ntrev-2021-0047.
- Zhao, J. W., Sun, J., Huang, H. Q., Liu, F. J., Hu, Z. F., & Zhang, X. Q. (2012). Effects of ZnO buffer layer on GZO RRAM devices. Applied surface science, 258(10), 4588-4591. doi:10.1016/j.apsusc.2012.01.034.
- 21. Wang, L., Zhang, Y., Zhang, P., & Wen, D. (2022). Physically transient, flexible, and resistive random access memory based on silver ions and egg albumen composites. *Nanomaterials*, 12(17), 3061.

- 22. Huang, W.-Y., Chang, Y.-C., Sie, Y.-F., Yu, C.-R., Wu, C.-Y., & Hsu, Y.-L. (2021). Bio-cellulose substrate for fabricating fully biodegradable resistive random access devices. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(9), 4478-4484.
- 23. 翁得期, 彭逸軒, & 王亮棠. (2010). 第三波顯示器革命—軟性顯示器產業的機會. *電子與材料雜誌*, 26(59), 59-63.
- 24. Zahoor, F., Zulkifli, T. Z. A., & 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, 90.

# 【評語】100015

- 1. 本研究使用柔性 PET 基板,並將 A12 03 沉積於明膠上作為介電層,製作電阻式記憶體-A1/gelatin/ITO-PET 元件(AGI 柔性元件),期望提升基板的可撓性,同時維持元件的基本運作模式。值得鼓勵!
- 2. 建議應進一步說明基板的可撓性之應用需求與達成程度。
- 3. 建議應進一步說明基板的可撓性之應用下,電路穩定性之需求與 達成程度。
- 4. 建議應衡量達成應用需求的改善方案,避免局部特性改善。
- 5. 建議要檢視反向彎折的影響。
- 6. 建議可以封裝材料,或許可以抑制彎曲時裂開的情況。
- 7. 若要證明彎曲破裂,應可使用 SEM 觀察。