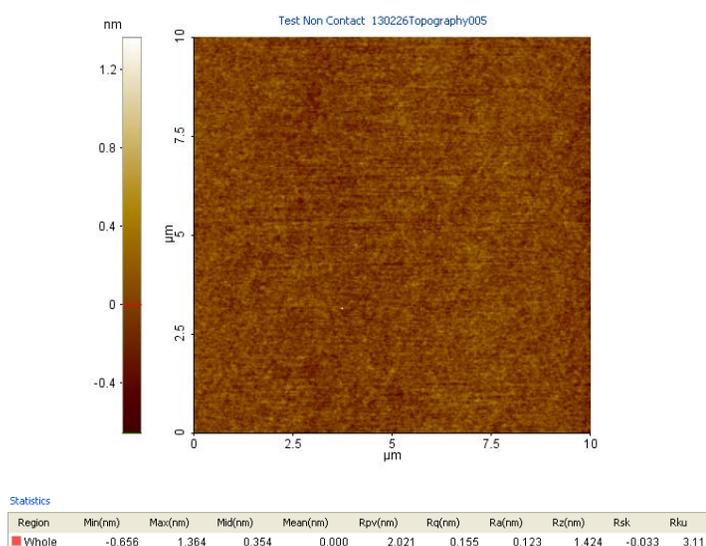


## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง SiO<sub>2</sub>

แผ่นรองรับ SiO<sub>2</sub> บน Si(100) ภายหลังจากการปลูกด้วยวิธี Thermal Oxidation โดยความหนาที่ต้องการมีค่าประมาณ 635 nm เมื่อทำการวิเคราะห์พื้นผิวโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy) เลือกใช้การวัดขนาดที่ 5x5 μm<sup>2</sup> พบว่าพื้นผิวของฟิล์มบาง SiO<sub>2</sub> มีความเรียบมากโดยมีค่าเฉลี่ยของ roughness (Ra) ที่ 0.123 nm ดังรูปที่ 4.1 ความเรียบเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการประดิษฐ์โครงสร้าง โลหะ/ลวดโลหะออกไซด์/โลหะ

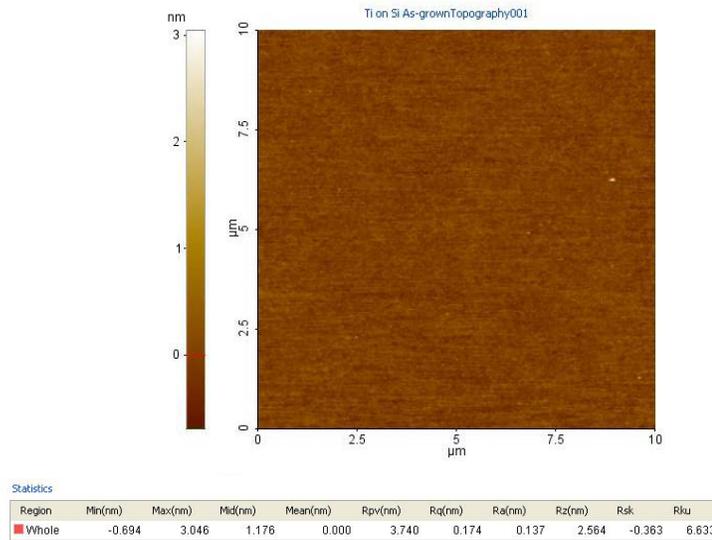


รูปที่ 4.1 ภาพ AFM ของพื้นผิวฟิล์มบาง SiO<sub>2</sub> ที่เตรียมโดยวิธี Thermal Oxidation

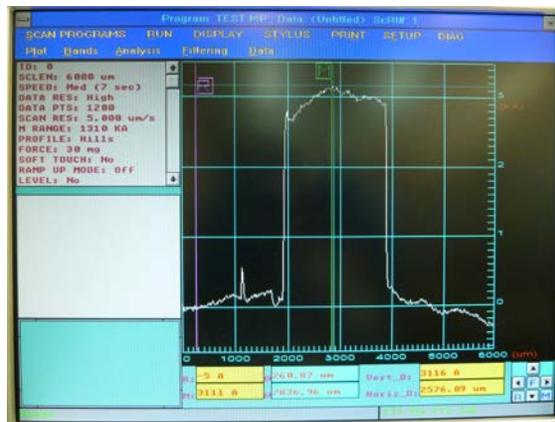
#### 4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบาง Ti ที่เตรียมโดยวิธี DC magnetron sputtering

ฟิล์มบางไททาเนียมความหนาประมาณ 5-10 nm ถูกเตรียมโดยวิธีดีซีแมกนีตรอนสปัสเตอร์ริงลงบนแผ่นรองรับ SiO<sub>2</sub>/Si (100) เงื่อนไขการเตรียมที่ ความดันต่ำสุดในห้องสุญญากาศ 3.0x10<sup>-6</sup> mbar, กำลังไฟฟ้า: 150W, Ar gas: 5.0x10<sup>-3</sup> 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

ตัวอย่างด้วย surface profiler สามารถคำนวณค่าอัตราการเคลือบฟิล์มบางได้จากความหนารวมทั้งหมดของฟิล์มบางหารด้วยเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการสปัตเตอร์ริง



รูปที่ 4.2 ภาพ AFM ของพื้นผิวฟิล์มบาง Ti ที่เตรียมโดยเทคนิค DC magnetron sputtering

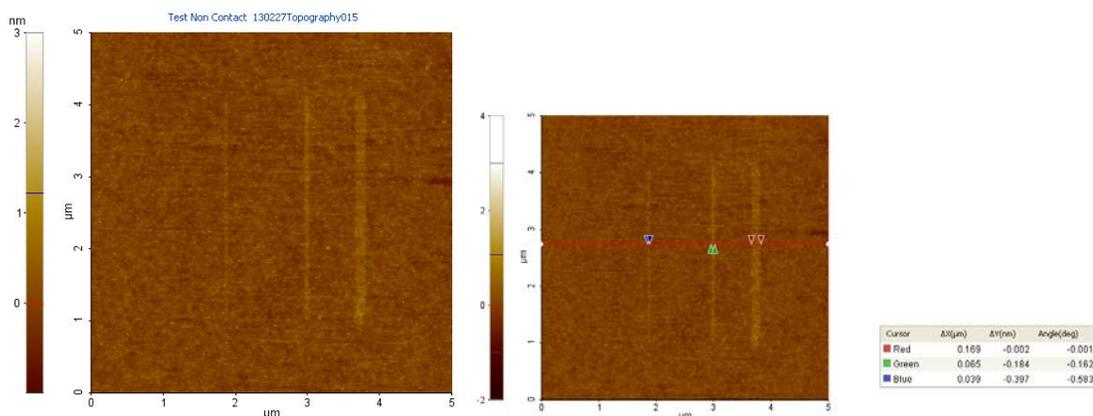


รูปที่ 4.3 ภาพแสดงผลการวัดฟิล์มบางโลหะไททานเนียมด้วยเทคนิค Surface Profiler

#### 4.3 การศึกษาอิทธิพลของกระบวนการสร้างลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM-Nanolithography

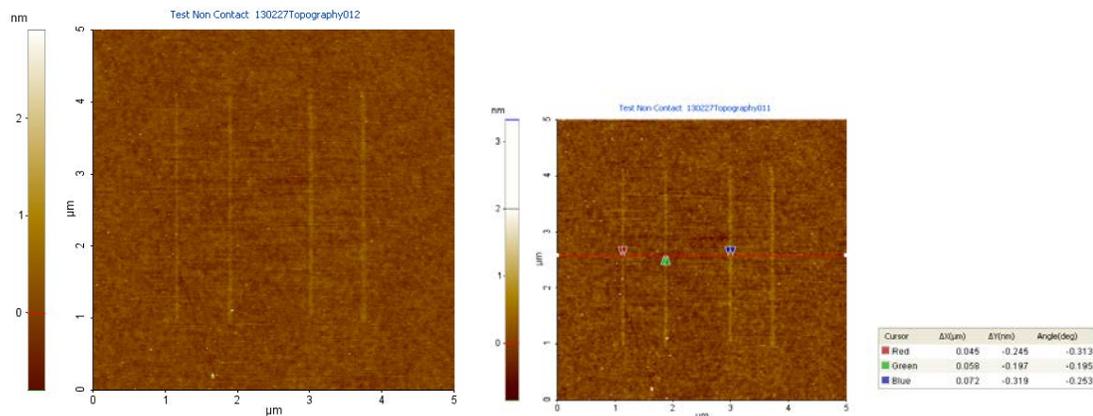
กระบวนการเกิดออกซิเดชันของฟิล์มไททานเนียมโดยเทคนิค AFM-Nanolithography ขึ้นอยู่กับอิทธิพลของตัวแปรที่สำคัญสองประการได้แก่ ค่าความต่างศักย์ไบแอส และ อัตราเร็วของการสแกนของหัวเข็ม AFM ในการศึกษากระบวนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันใช้รูปแบบของเส้น (line pattern)

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

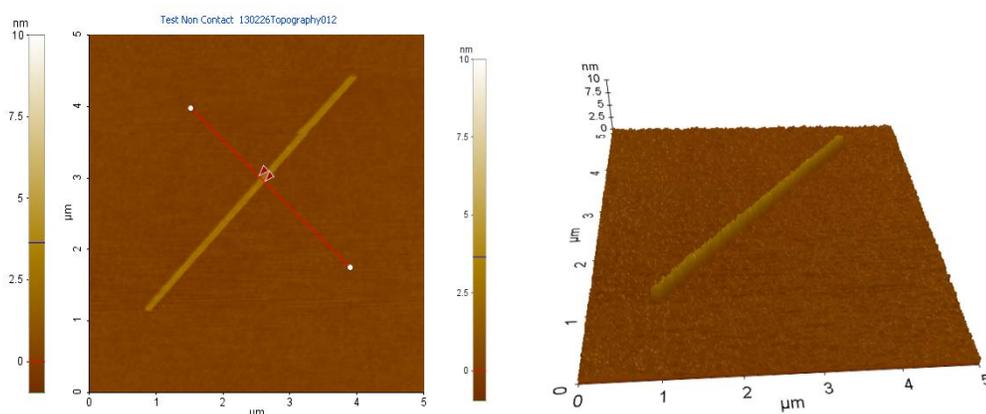


รูปที่ 4.4 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นโดยเปลี่ยนแปลงค่า voltage bias

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

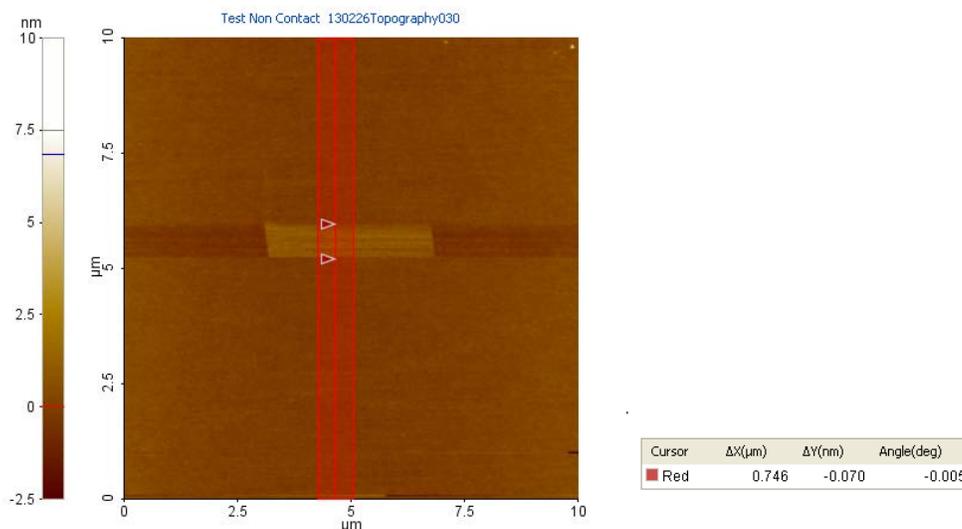


รูปที่ 4.5 ภาพ AFM ของลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นโดยเปลี่ยนแปลงค่าความเร็วในการสแกน



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



รูปที่ 4.7 ภาพ AFM ของโครงสร้างโลหะ/ลวดโลหะออกไซด์/โลหะ

#### 4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ $\text{TiO}_2$

กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของฟิล์มบางไททานเนียมสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 4 ซึ่งปรับปรุงจากแบบจำลองของการเกิดออกซิเดชันบน GaAs นำเสนอโดย Huang WP และคณะ ปฏิกิริยาเริ่มเกิดขึ้นเมื่อหัวเข็ม AFM เข้าใกล้พื้นผิวของฟิล์มบางไททานเนียม แรงแคปิลลารี (capillary force) จะทำให้เกิดสะพานน้ำรอบหัวเข็มของ AFM และที่ผิวฟิล์มของฟิล์ม หัวเข็ม AFM จะทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดขณะที่พื้นผิวฟิล์มทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนด เนื่องจากทิศทางของการไบแอสความต่างศักย์ที่ให้กับขั้วไฟฟ้า สนามไฟฟ้าพลังงานสูงจะทำให้เกิดการแตกตัวออกเป็นไอออนของ  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  และ charge ions โดยกลไกของการเกิดไททานเนียมออกไซด์สามารถอธิบายด้วยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีได้ตามลำดับดังนี้

- ปฏิกิริยาที่พื้นผิวของไททานเนียม:  
Reaction at the Ti surface  

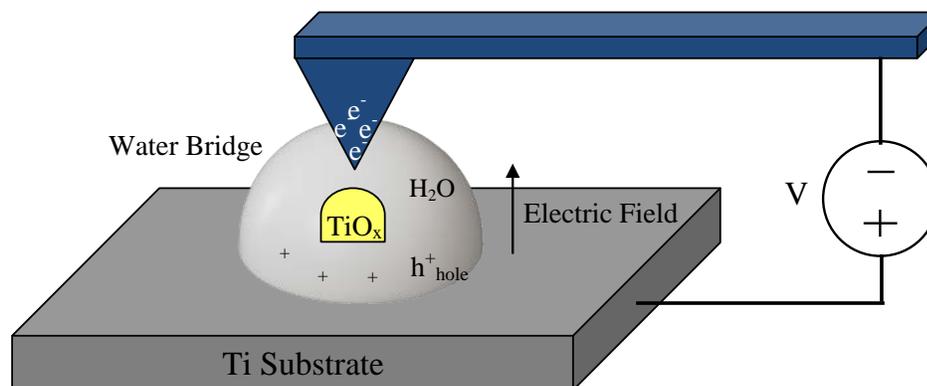
$$\text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}_{\text{hole}}^+ \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+$$

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

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

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

โดยที่  $h^+_{\text{hole}}$  คือ โฮล (positive charge) บนพื้นผิวของไททานเนียม นอกจากนี้ก๊าซ  $H_2$  และ  $O_2$  ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะปลดปล่อยไปยังสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงการกระบวนการเกิด  $TiO_2$  จากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี

## 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<sub>x</sub>/Ti ถูกประดิษฐ์ขึ้นบนแผ่นรองรับ SiO<sub>2</sub>/Si wafer โดยการเคลือบฟิล์มบางโลหะไททานเนียมด้วยวิธี ดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริงและตามด้วยการสร้างลวดโลหะออกไซด์โดยวิธี AFM อุปกรณ์ถูกตรวจสอบพื้นผิว สมบัติทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (AFM), Auger Electron Spectroscopy (AES) และ การวัดความสัมพัทธ์ของกระแส-ความต่างศักย์ไฟฟ้า ผลการทดลองพบว่า ลวดโลหะออกไซด์ที่สร้างขึ้นมีขนาดความกว้างในช่วง 50-200 nm ซึ่งสัมพันธ์กับค่าไบแอสความต่างศักย์ (-1 ถึง -10 V) และอัตราในการสแกน (1 - 0.1 μm/sec) ของโพรบ AFM สเปกตรัม AES พบสัดส่วนของ OK<sub>LL</sub> ต่อ Ti peak ของลวดโลหะออกไซด์สูงกว่าสัดส่วนบนฟิล์ม Ti ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดโครงสร้างออกไซด์ จากความสัมพันธ์ของกระแส-ความต่างศักย์พบการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของอุปกรณ์เมื่อเปลี่ยนค่าไบแอสความต่างศักย์ ซึ่งชี้ให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสวิตช์ความต้านทาน

**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)