

國立交通大學
材料科學與工程學系

碩士論文

以即時電性量測法探討 AgInSbTe 及其奈米複合薄膜
之相變化動力學研究



**A Study of Phase-change Kinetics of AgInSbTe and Its
Nanocomposite Thin Films by *In-situ* Electrical Property
Measurement**

研究生：鍾子欽 (Tzu-Chin Chung)

指導教授：謝宗雍 博士 (Dr. Tsung-Eong Hsieh)

中華民國 98 年 1 月

以即時電性量測法探討 AgInSbTe 及其奈米複合薄膜
之相變化動力學研究

**A Study of Phase-change Kinetics of AgInSbTe and Its
Nanocomposite Thin Films by *In-situ* Electrical Property
Measurement**

研究生：鍾子欽

Student : Tzu-Chin Chung

指導教授：謝宗雍 博士

Advisor : Dr. Tsung-Eong Hsieh



材料科學與工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

Collage of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 98 年 1 月

以即時電性量測法探討 AgInSbTe 及其奈米複合薄膜

之相變化動力學研究

學生：鍾子欽

指導教授：謝宗雍 博士

國立交通大學 材料科學與工程學系

摘 要

本研究以自組之即時電性量測系統 (*In-situ* Electrical Property Measurement) 探討 AgInSbTe (AIST) 與 AIST-SiO₂ 奈米複合薄膜之相變化動力學。*X* 光繞射分析 (*X-ray* Diffraction, XRD) 顯示初鍍之非晶態 AIST 經加熱至約 200°C 後轉變為結晶態之 Sb₂Te 相。在等升溫實驗中，相變化溫度 (T_c) 隨膜厚與升溫速度之增加而降低，由 Kissinger 分析知相變化活化能 (Activation Energy, E_a) 隨著膜厚的減少而增加，顯示試片維度會抑制晶粒成長；在相同膜厚下，在 AIST-SiO₂ 奈米複合薄膜中摻入 SiO₂ 會增加其活化能，意味著 SiO₂ 抑制了 AIST 再結晶時的晶粒成長，故使 E_a 值上升。在恆溫實驗中，以 Johnson-Mehl-Avami-Kolmogorov (JMAK) 理論探討薄膜之成長模式發現 AIST 之晶粒成長模式介於二維與三維；當 SiO₂ 摻雜量為 15 wt.% 且膜厚為 50 nm 以上時，其成長轉為三維模式；推測其原因應為 SiO₂ 顆粒在薄膜內部提供了許多異質成核 (Heterogeneous Nucleation) 位置，均勻分佈的 SiO₂ 顆粒使相變化過程趨向於三維模式。適當活化能 (Appropriate Activation Energy, ΔH) 之量測顯示 ΔH 值隨著膜厚的增加而增加，與 JMAK 分析所得之三維成長趨勢結果一致。

本研究亦研究加入 Ti 及 GeN 潤濕層對含 AIST 奈米複合記錄層光碟之短 T 訊號品質之影響，但目前之實驗結果尚無法獲得理想的品質改善。

A Study of Phase-change Kinetics of AgInSbTe and Its Nanocomposite Thin Films by Using *In-situ* Electrical Property Measurement

Student: Tzu-Chin Chung

Advisor: Dr. Tsung-Eong Hsieh

Department of Materials Science and Engineering
National Chaio-Tung University

ABSTRACT

In this study, a self-assembly *in-situ* electrical property measurement system was adopted to study the phase-change kinetics of AgInSbTe (AIST) and AIST-SiO₂ nanocomposite thin films. X-Ray diffraction (XRD) showed that the as-deposited amorphous AIST transforms to crystalline Sb₂Te phase when heated to a temperature above 200°C. In the constant-heating-rate experiment, the phase transition temperatures were found to increase with the increase of film thickness and heat rate. The calculation of activation energy (E_a) using Kissinger's analysis indicated that the E_a values of AIST and its nanocomposite layers increase with the decrease of film thickness. This indicated that the sample dimension affects the progress of phase transition. However, in the same thickness condition, the E_a 's increases with the addition of SiO₂ in nanocomposite layers, denoting the embedment of SiO₂ restrains the grain growth of AIST during recrystallization. Isothermal experiment in conjunction with Johnson-Mehl-Avrami-Kolomogrov (JMAK) analysis revealed that the phase transition of AIST occurs in a mode in between two-dimensional to three-dimensional manner. As to the AIST-SiO₂ nanocomposite layers, the phase change mode becomes three-dimensional when the SiO₂ content exceeds 15 wt.% and the film thickness is greater than 50 nm. This is ascribed to the numerous heterogeneous nucleation sites provided by the embedment of SiO₂ so that the grain growth mode of AIST becomes three-dimensional. This is in good agreement with the measurement of appropriate activation energy (ΔH) which shows that the values of ΔH increase with the increasing film thickness.

This work also reports the improvement of short T signals of optical disk containing AIST-SiO₂ nanocomposite recording layer by addition the Ti and GeN wetting layers. Unfortunately, no substantial improvement on the quality of short T signals was found.

誌 謝

首先感謝謝宗雍教授在本論文及實驗上引領及教導，讓學生在這短短的兩年多學習到許多做人處世的道理，在此謝謝您。

感謝實驗室同學兩年來在我實驗上的所有幫助。感謝郁仁、賀昌、小麥、國璋、泐儒、俊傑學長在實驗上助我良多，不辭辛勞的幫助我，使我感恩在心；頌修、明桓、欽宏這些老大哥也在實驗上提供寶貴的意見，且更有著一群實驗室好朋友們：北北、角頭、阿正、謹聰、鴻鐘、凱第、旻鎔、努涵、胤誠及文娟等等好友們，感謝有你們的陪伴使我的生活中充滿歡樂與驚喜。其他實驗室的好友們，曉芬、小琪、阿寬、小馬、韋達等和線上好友淑麗，及工研院的建均及俊興大哥，相信沒有你們的幫忙與支持也不能完成本論文。在我的求學這一段道路上，有無數幫過我忙的朋友們，感謝您們的支持與幫忙，使我能順利畢業，再次感謝您們的大力協助。

最後，謹以此論文獻給摯愛的雙親及兩位姐姐，沒有你們的無私支持，我就沒有今天之成果。

目錄

第一章	緒論	1
第二章	文獻回顧	3
2-1	、記憶體技術	3
2-1-1	、PCRAM 原理	7
2-1-2	、PCRAM 近年研發概況	10
2-2	、光記錄媒體	11
2-3	、AIST 與相變化材料簡介	14
2-4	、相變化薄膜電阻特性與結晶動力學研究	17
2-4-1	、Kissinger 分析	18
2-4-2	、JAMK 分析	19
2-4	、研究動機	26
第三章	實驗方法	27
3-1	、AIST 相變化動力學實驗流程	27
3-1-1	、含 AIST 奈米複合紀錄層光碟之訊號改善實驗流程	27
3-2	、AIST 及奈米複合薄膜製備	28
3-3	、即時電性量測	29
3-4	、XRD 分析	30
3-5	、Kissinger 分析	31
3-6	、JAMK 分析	32
3-7	、TEM 分析	32
3-8	、光碟訊號分析	32
第四章	結果與討論	34

4-1、薄膜結構分析	34
4-1-1、XRD 分析	34
4-1-2、Kissinger 分析.....	36
4-1-3、JMAK 分析	41
4-2、潤濕層對含 AIST 奈米複合記錄層光碟之影響	48
第五章 結論	52
參考文獻	54



圖目錄

圖 2- 1、磁阻式記憶體操作原理圖。	4
圖 2- 2、磁阻式記憶體結構示意圖。	5
圖 2- 3、RRAM 工作說明圖。	5
圖 2- 4、NRAM 原理圖 (a) 為碳管線路緊拉的狀態 (b) 為線路鬆下的狀態。 6	
圖 2- 5、PCRAM 從結晶態轉變到非晶態的加熱和冷卻過程。	7
圖 2- 6、非揮發性記憶體之觀念示意圖。	8
圖 2- 7、(a) 傳統 DRAM 與 (b) PCRAM 構造之比較，圖 (c) 為 PCRAM 中的 三個電極示意圖。	9
圖 2- 8、HD-DVD 與 BD 之光碟結構。	12
圖 2- 9、含奈米複合記錄薄膜碟片結構示意圖。	13
圖 2-10、含奈米複合記錄薄膜光碟 (Type 1) 之 (a) 記錄訊號 TEM 影像與示波 器螢幕顯示之 (b) 11T 與 (c) 4T 訊號波型。	13
圖 2- 11、含奈米複合記錄薄膜光碟 (Type 2) 之 (a) 記錄訊號 TEM 影像與示波 器螢幕顯示之 (b) 11T 與 (c) 4T 訊號波型。	14
圖 2- 12、含奈米複合記錄薄膜光碟 (Type 2) 之任意訊號寫入對應之 Eye Pattern。	14
圖 2- 13、(a) 成長型與 (b) 成核型相變化結晶過程示意圖。	15
圖 2- 14、AIST 四元合金成份組合示意圖。	15
圖 2- 15、Sb 室溫下之原子結構。	16
圖 2- 16、AIST 結晶成長示意圖。	17
圖 2- 17、不同結晶階段對應之電阻值變化示意圖。	17
圖 2- 18、非晶態材料結晶過程中自由能變化示意圖 (Q : 結晶活化能, ΔG : 自 由能變化值)。	18

圖 2- 19、相變化於有限尺寸效應示意圖。	21
圖 2- 20、橢圓型成長示意圖。	22
圖 2- 21、典型 JMAK 圖形。	23
圖 2- 22、孕核時間與溫度之關係圖。	23
圖 2- 23、重新定義起始時間 $\tau=0$ 之 JMAK 圖形。	24
圖 2- 24、結晶分率圖形。	25
圖 2- 25、JMAK 圖形。	25
圖 2- 26、 $\ln k$ 對應 $\frac{1}{T}$ 之關係圖。	25
圖 3- 1、AIST 相變化動力學實驗流程示意圖。	27
圖 3- 2、含 AIST 奈米複合紀錄層光碟之訊號改善實驗流程示意圖。	28
圖 3- 3、六靶濺鍍機之構造圖。	29
圖 3- 4、即時電性量測系統。	29
圖 3- 5、可加熱載具之構造圖。	31
圖 3- 6、由溫度對電阻變化曲線求出 T_c 點的示意圖。	31
圖 3- 7、150 nm 厚之 AIST 在 170°C 持溫之電阻對時間變化圖。	32
圖 3-8、加入潤濕層之光碟膜層構造圖。	33
圖 4- 1、AIST 初鍍膜及其經 150°C 及 250°C 持溫 30 分鐘熱處理之 XRD 圖。	34
圖 4- 2、150 nm 厚之 AIST 薄膜之電阻對溫度之變化。	35
圖 4- 3、AIST 即時熱處理之 XRD 圖。	35
圖 4- 4、(a) AIST 與 (b) 85A15S 之即時變溫 XRD 分析圖。	36
圖 4- 5、電性量測所得之(a)AIST、(b)90A10S 及(c)85A15S 之 Kissinger Plots。	38
圖 4- 6、不同溫升速率下及不同膜厚的 AIST 薄膜之電阻率對溫度曲線。	39
圖 4- 7、不同溫升速率下及不同膜厚的 90A10S 薄膜之電阻率對溫度曲線。	40
圖 4- 8、不同溫升速率下及不同膜厚的 85A15S 薄膜之電阻率對溫度曲線。	40

圖 4- 9、成核理論的四個相變化過程。.....	42
圖 4- 10、不同膜厚之 AIST 薄膜結晶分率隨時間之變化。.....	42
圖 4- 11、不同膜厚之 90A10S 薄膜結晶分率隨時間之變化。.....	43
圖 4- 12、不同膜厚之 85A15S 薄膜結晶分率隨時間之變化。.....	43
圖 4- 13、不同溫度及膜厚的 AIST 薄膜之 $\ln[-\ln(1-x(t))]$ 對 $\ln t$ 圖。.....	44
圖 4- 14、不同溫度及膜厚的 90A10S 薄膜之 $\ln[-\ln(1-x(t))]$ 對 $\ln t$ 圖。.....	44
圖 4- 15、不同溫度及膜厚的 85A15S 薄膜之 $\ln[-\ln(1-x(t))]$ 對 $\ln t$ 圖。.....	45
圖 4- 16、成核理論方法所得之不同厚度(a)AIST、(b)90A10S 和(c)85A15S 薄膜之 $\ln k$ 對 $\frac{1}{T}$ 曲線。.....	46
圖 4- 17、加入潤濕層改善含 AIST 奈米複合記錄層光碟訊號品質之示意圖。..	48
圖 4- 18、熔融之 AIST 滴於 (a) Pt (b) Ag (c) Ti (d) Au (e) Cr (f) CrO (g) GeN (h) AlN (i) SiO ₂ 材料後之反應形貌。.....	49
圖 4- 19、含 Ti 潤濕層之光碟試片中訊號之 TEM 影像及訊號區與非訊號區之 SAED 圖。.....	50
圖 4- 20、含 GeN 潤濕層之光碟試片中訊號之 TEM 影像及訊號區與非訊號區之 SAED 圖。.....	50

表目錄

表 2- 1、不同記憶體技術之特性比較。	4
表 2- 2、BD 與 HD-DVD 規格功能特性比較表。	12
表 2- 3、Avrami 指數與成長幾何形狀的關係。	21
表 4- 1、不同厚度及升溫速率之 AIST、90A10S 及 85A15S 之 T_c 值。	37
表 4- 2、不同膜厚之 AIST、90A10S 及 85A15S 之 E_a 值。	38
表 4- 3、AIST、90A10S 及 85A15S 之 Avrami 指數 (n) *。	45
表 4- 4、AIST、90A10S 及 85A15S 在不同膜厚下所得之 ΔH 值。	47



第一章

緒 論

相變化記憶體 (Phase-change Random Access Memory, PCRAM) 具備高操作速度、高儲存密度和非揮發性 (Non-volatile) 的特徵，其兼具快閃記憶體 (Flash Memory) 及動態隨機記憶體 (Dynamic Random Access Memory, DRAM) 功能，故又被稱為全面性記憶體 (Universal Memory)，可廣泛運用於高效能伺服器及一般消費性電子產品。

目前常用於 PCRAM 之二元材料有：GaSb、InSb、InSe、Sb₂Te₃ 以及近年廣泛研究的 SiSb 等；三元材料有：Ge₂Sb₂Te₅、InSbTe、GaSeTe 及 InSbTe₄ 等；四元材料有：AgInSbTe、(Ge,Sn)SbTe、GeSb(SeTe)、Te₈₁Ge₁₅Sb₂S₂ 等。PCRAM 雖然仍在研發階段，雖有相關之 PCRAM 元件雛型已被開發，但在元件及材料性質的改善，如減小元件的操作電流、高密度元件陣列的製造技術以及元件的穩定性與可靠度等問題也為眾多學者爭先研究。

本實驗探討 AgInSbTe (AIST) 薄膜電阻值與結晶性質之變化，以評估其應用於 PCRAM 製程之可行性；利用實驗室自行組裝之即時電性量測系統 (*In-situ* Electrical Property Measurement System) 量測 AIST 薄膜相變化活化能與 Avrami 指數，該系統可將試片於擇定溫度下進行等升溫或恆溫加熱，同時記錄薄膜電阻隨加熱時間之變化以獲得薄膜電阻值與加熱時間之關係圖。假設電阻與薄膜之結晶比例變化有直接之關聯，將量測所得之結果代入 Kissinger 或 Johnson-Mehl-Avami-Kolmogorov (JMAK) 之理論分析，可計算求得結晶活化能與 Avrami 指數，由其數值可推斷 AIST 薄膜結晶之動力學機制。

此外，本論文內容亦包含對含單層 AIST-SiO₂ 奈米複合記錄薄膜 (AIST-SiO₂ Nanocomposite Recording Films) 之光碟短 T 訊號品質之改善研究，此一新型結構之一次寫入 (Write-once) 光碟在任意訊號寫入測試時遭遇短 T 訊號品質不能

符合光碟規範之困難，研判為記錄層在聚碳酸脂（Polycarbonate，PC）基板上之潤濕能力不佳，故在雷射寫入後，記錄層材料形成分散之顆粒以致訊號區無法提供足夠之反射率（Reflectivity）差異。本實驗在矽基板上鍍成各種金屬與氧化物薄膜，測試熔融 AIST 在其上之潤濕能力，以提供單層 AIST-SiO₂ 奈米複合記錄薄膜之光碟訊號品質改善之建議，唯目前之實驗結果無法獲得具體之短 T 訊號品質改善。



第二章

文獻回顧

2-1、記憶體技術

在目前電子產品中常見記憶體有靜態隨機存取記憶體 (Static Random Access Memory, SRAM)、動態隨機存取記憶體 (Dynamic Random Access Memory, DRAM)、快閃式記憶體 (Fast Memory, FLASH) 等, 近年來, 隨著電子產品之快速化、高功能化及可攜式等需求, 各種新型的記憶體技術也被開發出來, 如相變化記憶體 (Phase Change Random Access Memory, PCRAM)、磁阻式隨機存取記憶體 (Magnetoresistive Random Access Memory, MRAM)、電阻式記憶體 (Resistive Random Access Memory, RRAM)、奈米記憶體 (Nano Random Access Memory, NRAM) 等[1]; 表 2-1 為其技術之特性比較[1-6]。

MRAM 運用與硬碟相同的磁性材料與硬碟讀寫頭相同的巨磁阻效應 (Giant Magnetoresistance, GMR) 特性來記憶。透過電流流向的改變來改變磁性材料的磁偶極距偏轉, 當偏轉都朝一致方向時則視為 1, 反之若無一致方向則為 0, 磁偶極距方向一致則偵測電流容易通過, 反之則不容易通過, 即是透過磁阻性來控制電阻性, 以電阻性的高低來判別記憶內容是 0 還是 1。MRAM 在記憶及存取特性的表現上, 其讀寫速率快速, 可寫入次數極高 (超過 10^{12} 次), 資料保存也極耐久, 且寫入前不需要抹除, 讀取後也不用刷新, 不過 MRAM 有存取操作時較為耗電, 每個位元記憶格的尺寸也較大之缺點。目前磁阻式記憶體多以穿隧磁阻結構為主, 此結構為兩層磁性層, 中間夾一層極薄的絕緣層, 單位元件如圖 2-1 所示, 而其整體記憶體結構如圖 2-2 所示。

表 2- 1、不同記憶體技術之特性比較。

	DRAM	SRAM	FLASH	PCRAM	MRAM	RRAM
Cell Size	Small	Large	Small	Small	Small	Small
Volatile/Nonvolatile	Volatile	Volatile	Nonvolatile	Nonvolatile	Nonvolatile	Nonvolatile
Endurance (read/write)	∞/∞	∞/∞	$1E^6/\infty$	$>1E^{12}/\infty$	$>1E^{12}/\infty$	$>1E^{12}/\infty$
Read	Destructive	Partial Destructive	Non- Destructive	Non- Destructive	Non- Destructive	Non- Destructive
Director Over Write	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Bit/Byte Write/Erase	Yes	Yes	Block	Yes	Yes	Yes
Write/Read/Erase Time	50ns/50ns /50ns	8ns/8ns /8ns	1 μ s/1-100ms /60ns	10ns/50ns /20ns	30ns/30ns /30ns	10ns/20ns /30ns
Read Dynamic Range	100-200mV	100-200mV	Delta Current	10X-100XR	20%~-40%R	?
Transistor	Low Performance	High Performance	High Voltage OK, but require high V	High Performance	High Performance	High Performance
CMOS Logic Compatibility	Bad	Good	OK, but require high V	Good, but require high V	?	OK
New Material	Yes	No	No	Yes	Yes	Yes
Scalibility Limits	Capacitor	6T	Tunnel oxide	Litho	Current Density	?
Multi-bit Storage	No	No	Yes	Yes	No	Yes
Relative Cost per Bit	Low	High	Medium	Low	?	Low

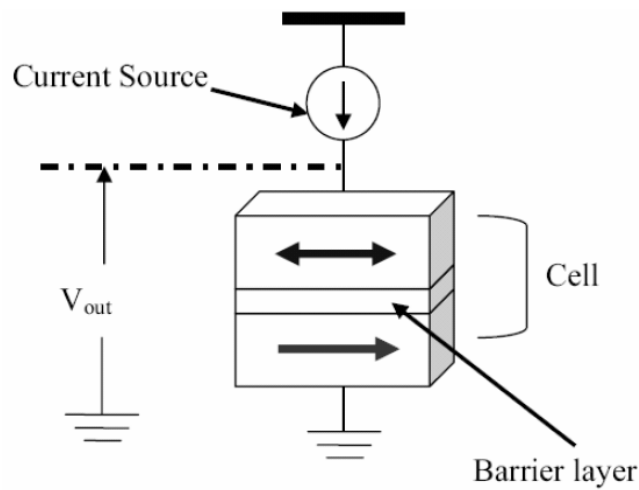


圖 2- 1、磁阻式記憶體操作原理圖[7]。

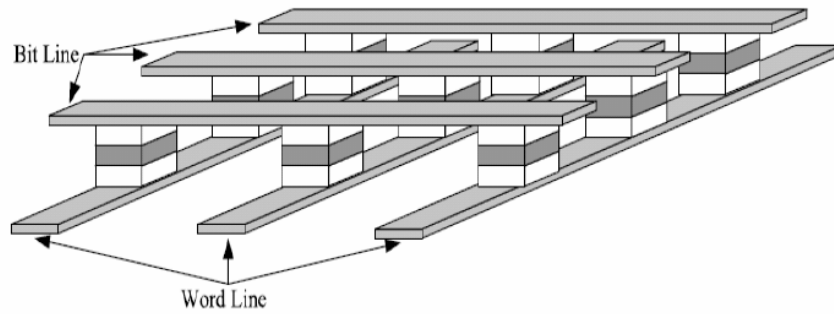


圖 2- 2、磁阻式記憶體結構示意圖[7]。

RRAM 係對材料施壓電壓脈衝後，材料的電阻阻值會發生劇烈改變，使材料成為高電阻值；反之，若從另一個方向施加電壓脈衝則會使材料轉變成低電阻值，運用阻值之高、低的兩種狀態來儲存位元資料。目前 RRAM 之特有材料效應產生的原因尚未全面明瞭，僅只知其可做為儲存記憶。在運用表現上，RRAM 的存取速度與 SRAM 相近，且斷電後資料仍可留存，記憶格密度上接近於 NAND 型 Flash，讀取時為非破壞性讀取，可寫入次數超過 10^{13} 次。不過 RRAM 技術尚未成熟，尚無任何業者將其正式量產銷售；RRAM 工作原理圖如圖 2-3 所示。

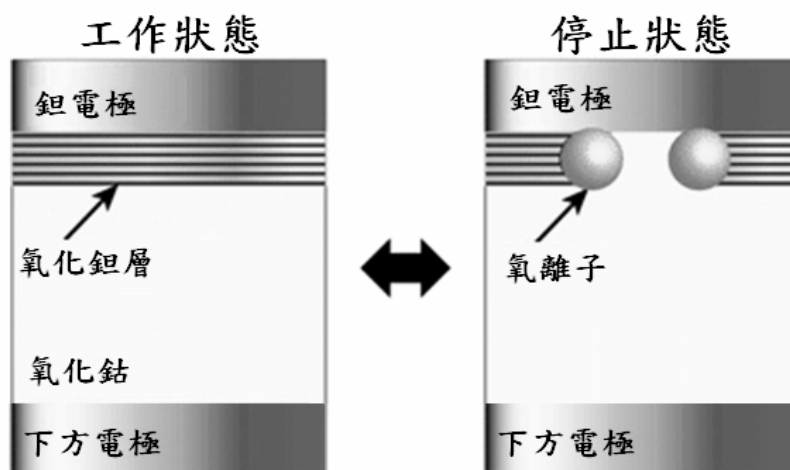


圖 2- 3、RRAM 工作說明圖。(氧化鈷夾在電極中間，在與鈮陽極的接觸面上形成氧化鈮層。儲存器的運轉通過氧化鈷和氧化鈮層之間的氧離子交換進行)[8]。

NRAM 記憶方式如圖 2-4 所示，是在兩個上端電極間設置若干條奈米碳管，碳管下端有較低窪的電極，若兩個上端電極間僅施加低電壓，則碳管會呈現緊拉狀態，不會與下端的低窪電極接觸，如此量測上端電極與下端電極間的電流，將沒有電流通。反過來，若兩上端電極間施加高電壓，碳管將會鬆弛而垂下，與下端電極觸碰，如此再次量測上下端電極間的電流將有電流通，如此碳管的鬆緊狀態即可用來儲存 0、1 資訊。另外，NRAM 的特性也相當理想，擁有 SRAM 般的存取速度、DRAM 般的記憶密度、極高的再寫入次數、相容於標準的 CMOS 製程等。

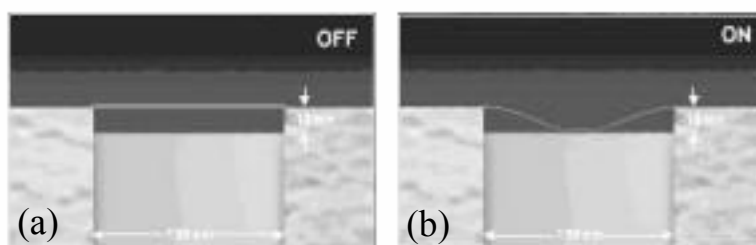


圖 2-4、NRAM 原理圖 (a) 為碳管線路緊拉的狀態 (b) 為線路鬆下的狀態[9]。

新原理及新結構的記憶元件陸續被開發出來，歸納其共同之特性如下：

- (1) 存取速度要快；
- (2) 斷電之後資料依然留存
- (3) 存取功耗要低
- (4) 讀與寫的速度要對稱一致（因為 Flash、EEPROM 等寫入慢、讀取快）
- (5) 寫入前不需要抹除（抹除耗電且拖延存取速度）
- (6) 不需要刷新（刷新容易阻礙效能）
- (7) 可寫入次數盡可能高
- (8) 資料保存年限盡可能久

PCRAM 記憶方式為非揮發性且兼具高速度、低功率、低成本以及有較長的使用壽命等特性，因此為當前熱門的研究題目之一。以下為 PCRAM 之原理與研發概況介紹。

2-1-1、PCRAM 原理

1960 年，ECD 公司 S.R. Ovshinsky 首先發現結晶態 (Crystalline) 與非晶態 (Amorphous) 的硫屬化合物 (Chalcogenide) 之光學性質與導電率有著顯著不同，其可進行可逆快速的相轉換，具有開關 (Switching) 及記憶 (Memory) 的效應，此即為後來的 Ovonic Switch[10]。硫屬化合物已被成功地應用在光記錄媒體中，此一材料由於吸收熱之後結構變化上的可逆性佳、相轉換速度快，亦可應用於記憶體之製作，此即所謂之 PCRAM。PCRAM 雖具備了快閃記憶體及 DRAM 兩種主流記憶體之優點，但目前在應用上仍有些許多障礙待突破，例如，相變化材料之結晶速度不夠快、發熱量以及容量提升跟不上半導體製程等。

PCRAM 跟光記錄媒體一樣是藉由改變材料的結晶狀態來進行存取，而與光記錄媒體最大不同點在於其記錄方式是利用其非晶態與結晶態的電阻差異。PCRAM 利用所施加電流脈衝使材料產生熱量以進行結晶化或非晶化。圖 2-5 所示為 PCRAM 中記憶材料的溫度與時間關係圖。假設 PCRAM 最初為結晶態，為了獲得非晶態，記憶材料被加熱至溫度超過熔點 (T_m)，對許多硫化物來說，其熔點約在 600°C 左右。緊接著 PCRAM 會迅速冷卻，如曲線①所示。

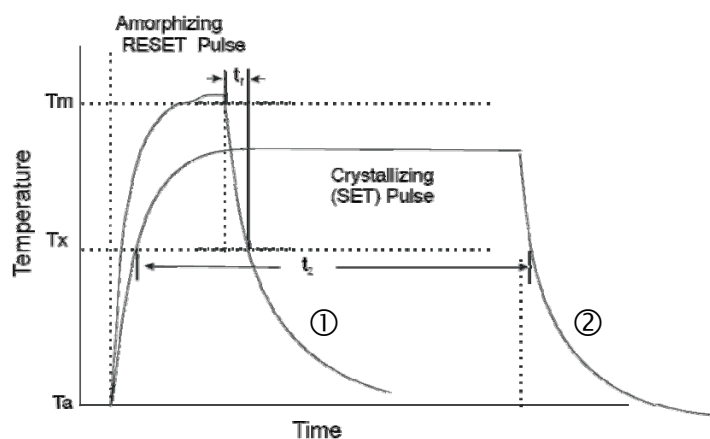


圖 2-5、PCRAM 從結晶態轉變到非晶態的加熱和冷卻過程[11]。

對 PCRAM 而言，這種升溫可透過對元件本身施加電流，或透過緊鄰 PCRAM 元件的加熱器來實現。利用上述處理過程，可把『0』寫入記憶體單元。若要把

『1』寫入記憶體單元，則可把溫度必須提高到記憶材料的結晶溫度 (T_x) 以上，並保持在這一溫度，以利於晶體成核和晶體結構生長，如曲線②所示。相變化材料在非晶態時具有高電阻值，而結晶態具有低電阻值，利用電阻值的變化可達成儲存的目的，如圖 2-6 所示。

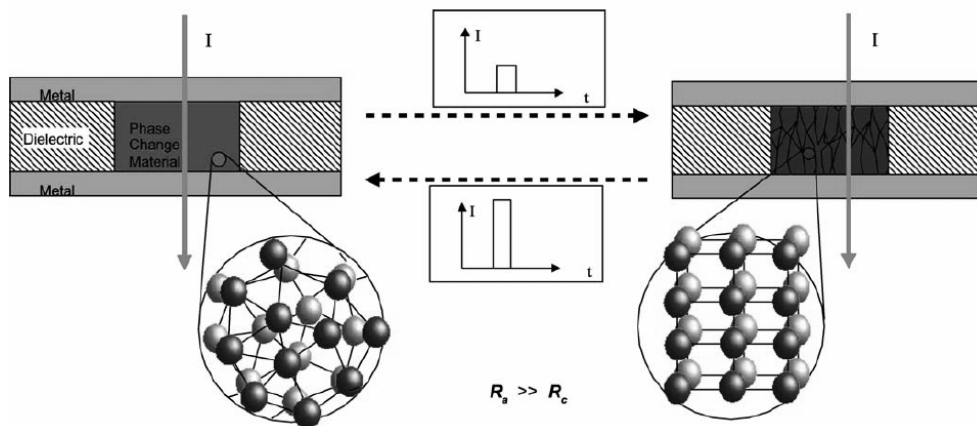


圖 2-6、非揮發性記憶體之觀念示意圖[12]。

PCRAM 所需之相變化材料在擦拭的過程中必須能在很短的時間內完成結晶，且非晶態結構必須有相當的熱穩定，其材料特性需求如下：

- (1) 結晶時間必須小於 50 nsec；
- (2) 結晶活化能必須大於 2 eV；
- (3) 結晶溫度 (升溫速率 10°C/min) 必須大於 150°C；
- (4) 結晶相與非晶相的體積變化要小。

在組成方面，其需求如下：

- (1) 材料組成越接近化合物越好；
- (2) 形成化合物之間的熔點差異要小於 100°C。
- (3) 其熔點要小於 600°C。

理想的 PCRAM 相變化記錄材料必須滿足五大要求，分別為：

- (1) 寫入能力 (Writability)：記錄層的寫入能力對應材料形成玻璃態的能力；
- (2) 資料穩定性 (Archival Storage)：記錄媒體的穩定性為避免記錄區產生自發性結晶的非晶態穩定性，與記錄材料本身的特性有關；
- (3) 擦拭能力 (Erasability)：擦拭能力指的是熱施加在非晶態記錄區使其結晶化，消除結構對比的能力；
- (4) 讀取能力 (Readability)：材料在不同結構狀態時電性能有很大的差異；
- (5) 重複寫擦能力 (Cyclability)：重複寫擦能力指的是記錄層反覆進行非晶與結晶相變化的次數，也是決定一個相變化材料開發是否成功的關鍵，一般而言重複寫擦次數需達 10^6 次以上[13]。

圖 2-7 為 PCRAM 元件與 DRAM 元件之構造示意圖，兩者基本構造近似，不同之處在於 PCRAM 將相變化材料引入於電極連接處，以作為訊號控制之用，而目前用於 PCRAM 材料大多以三元 GeSbTe 為主[14]。

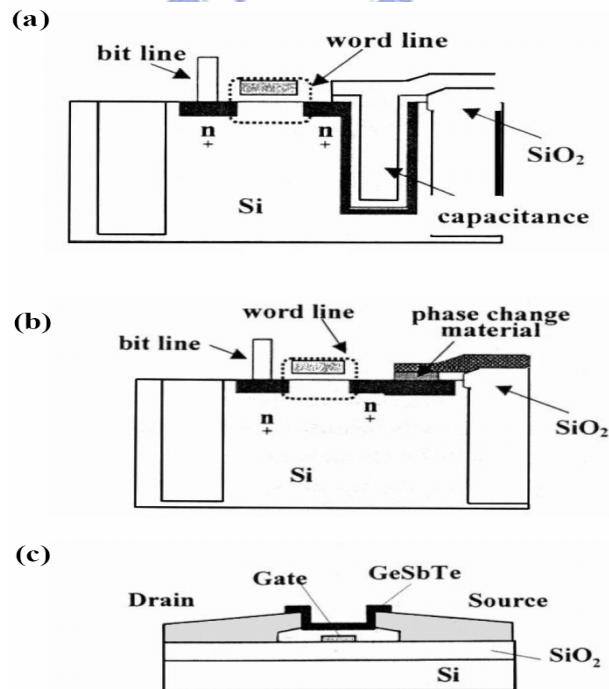


圖 2-7、(a) 傳統 DRAM 與 (b) PCRAM 構造之比較，圖 (c) 為 PCRAM 中的三個電極示意圖[15]。

PCRAM 也不是沒有缺點，在應用上第一個受到質疑的就是溫度。若應用在電子產品上，則在元件焊接組裝時溫度約 200 至 300°C，若預先將程式儲存於元件內部，焊接時的熱將會影響資料的存在。有鑑於此，目前的 PCRAM 雖有不錯的優點及特性，但要在市場上的有一席之地，則需再調整其製程方式，減少熱對 PCRAM 的影響。

2-1-2、PCRAM 近年研發概況

現階段 PCRAM 之使用材料大多以具有良好非晶態之穩定度、高結晶速度及操作週期等優勢三元系 GeSbTe (GST) 合金為主，如 Ge₂Sb₂Te₅[16]、SeSbTe[17]、Ge₂Sb₂Te₅N[18]、Sb₆₅Se₃₅[19]、Si₁₆Sb₈₄[20]等。Ting Zhang 等人研究 SiSb[20-22]，因 SiSb 中不含污染性的 Te 和 Se，且有著較佳資料保存能力，其結晶溫度能夠通過簡單的成分控制進行調節，其中 Si₁₀Sb₉₀ 和 Si₁₆Sb₈₄ 材料在 110°C 時的數據保存時間分別約為 Ge₂Sb₂Te₅ 的 10³ 和 10⁶ 倍；由於材料中沒有易擴散的 Te 元素，使 SiSb 材料更加穩定，相變化材料與電極之間的擴散得到顯著改善；此外 SiSb 材料的元件也具有很好的電特性，是一種很有應用前景的新型相變化材料。

Ting Zhang 等人也發現 Si 代替 Ge₂Sb₂Te₅ 的 Ge 可以得到另一種性能很好的相變材料 Si₂Sb₂Te₅[23]，其具有更好的數據保存和穩定性，數據保存能力則提高 2-3 倍，經過退火後，GST 的晶粒沒有明顯長大，但 Si₂Sb₂Te₅ 中晶粒卻有明顯的成長，說明 Si₂Sb₂Te₅ 的結晶過程更加類似於成長控制型。從高解析電子顯微鏡 (High-resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 觀測結果可以看出，Si₂Sb₂Te₅ 因存在成分偏析而形成兩種材料的複合，從而使其具有更快的相變速度，結晶時間小於 30 nsec。利用 Si₂Sb₂Te₅ 製成的元量測結果顯示該材料具有較低的操作電壓，同樣條件下比 GST 降低 15% 以上，並且成功實現了元件的寫擦次數超到 10⁶ 以上。

Lee 等人研究 Ge₂Sb₂Te₅-SiO_x 奈米複合薄膜應用於 PCRAM 的可行性[24]，其發現加入 SiO_x 可以提高活化能值，也隨著 SiO_x 的加入侷限其電流以及限制了

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶粒大小，這有效的降低 PCRAM 的操作電壓也減少了 Reset 的電流，此顯示相變化材料之奈米複合薄膜在 PCRAM 上的應用優點，敝實驗室曾從事 AgInSbTe (AIST) 奈米複合薄膜於一次寫入光碟之研究，為延伸其應用，遂解本論文實驗研究之。AIST 應用於相變化光碟，因其具有重複讀寫、壽命長以及光學對比佳的等優良特性，且具有較高的結晶溫度(代表非晶相穩定性高)，故亦可應用於 PCRAM，故以即時電性量測法探討 AIST 及其奈米複合薄膜之相變化動力學，以對其應用特性有所了解。

2-2、光記錄媒體

光記錄技術之進步，使得更高的儲存容量及較快傳輸速度的光記錄媒體陸續被開發出來，如 Toshiba 所主導的 HD-DVD(High-definition Digital Versatile Disk) [25-27]與 Sony 主導的 BD (Blu-ray Disk) [28-31]，次世代之光記錄媒體均採用高數值孔徑(Numerical Aperture, NA)與較短波長的藍光讀寫頭(Pick-up Head)，因而有較高的儲存容量。HD-DVD 與 BD 在市場上之競爭猶如當年 VHS 與 BETA 錄影帶之爭，HD-DVD 雖具備可向下相容現行之 DVD 媒體之優點，但 Sony 公司近年來大力收購影音媒體公司的動作使美國重要之電影製片公司如 Disney、FOX 等紛紛轉向採用 BD 最為其影音產品之儲存媒體[32]，2008 年初，Toshiba 終於不敵 Sony 在影音軟體市場的步步進逼，宣稱放棄 HD-DVD 之開發及製造 [33]，BD 成為未來高儲存容量的光記錄媒體之態勢遂大致底定；然而，無論是 BD 或 HD-DVD 產品，可覆寫型 (Rewritable) 與部分一次寫入型產品中之記錄層仍多採用化學劑量比 GeSbTe 合金 (Stoichiometric-ratio GeSbTe Alloys, GST) 或摻雜之共晶 Sb-Te 合金 (Doped Eutectic Sb-Te Alloys) 相變化材料。

光碟之結構與記錄原理

相變化光碟係利用調整雷射光束照射功率的方式，使得相變化材料之晶體結構快速的在結晶態與非結晶態間轉變，由於結晶態造成的反射率遠大於非晶

態，因而產生 0 和 1 的數位資料存取功能。

表 2-2 為 BD 與 HD-DVD 規格功能特性比較圖[34]，兩者之光碟結構如圖 2-8 所示。從表 2-2 可知 HD-DVD 及 BD 皆使用短波長（405 nm）藍光雷射的讀寫頭（Pickup Head）。圖 2-5 為傳統 DVD 與 HD-DVD 及 BD 結構[35]。因藍光波長較短，使得 HD-DVD 與 BD 擁有比使用紅光波長（650nm）讀寫頭的傳統 DVD 有更高的儲存密度，而 BD 的記錄容量又可儲存較密的資料到碟片上，儲存量是一般 DVD 的 3 至 5 倍。

表 2-2、BD 與 HD-DVD 規格功能特性比較表[35]。

	BD	HD-DVD
雷射波長	405 nm	405 nm
透鏡孔徑	0.85	0.65
影像壓縮技術	MPEG/H.264	MPEG4/H.264/WMV
優點	拷貝保護程式、JAVA 程式運用、網路連結互動功能等	相容於 4.7 GB DVD 碟片，可沿用既有生產設備，有助於降低生產成本
缺點	與現有 DVD 規格有差異、成本較高	儲存容量僅 15-30 GB，BD 則已達 50 GB；此外資料保護方線表現亦較 BD 遜色

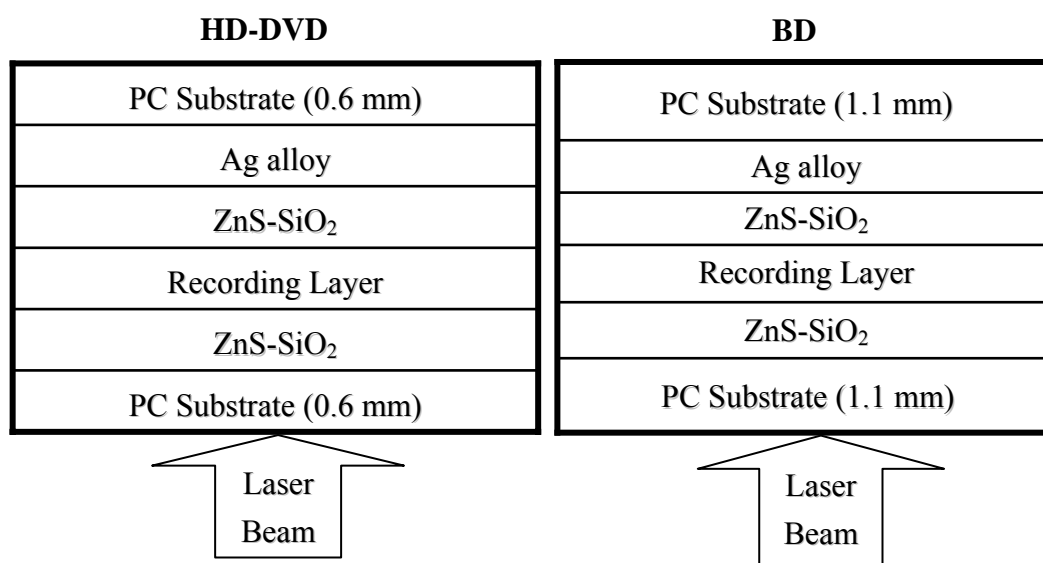


圖 2-8、HD-DVD 與 BD 之光碟結構。

從圖 2-8 可知 HD-DVD 與 BD 皆為多層膜結構，如何簡化其膜層為諸多學者所研究探討。本實驗於 2007 年曾發表了利用奈米複合記錄薄膜取代上介電層/記錄層/下介電層結構之一次寫入 HD-DVD 光碟，其結構如圖 2-9 所示[36]。但在光碟記錄特性研究中發現在單一訊號寫入時，無論訊號之長短，其調變值 (Modulation) 均能符合 HD-DVD 之規範 (見圖 2-10 與 2-11)；但任意訊號寫入時，長 T 訊號之品質雖能符合規範，但在短 T 訊號之品質卻不如預期而無法獲得清晰之 Eye Pattern (見圖 2-12)。研判其原因應是奈米複合記錄層與 PC 基板的潤濕性不足所致，故在本研究中亦探討其改善之方法。

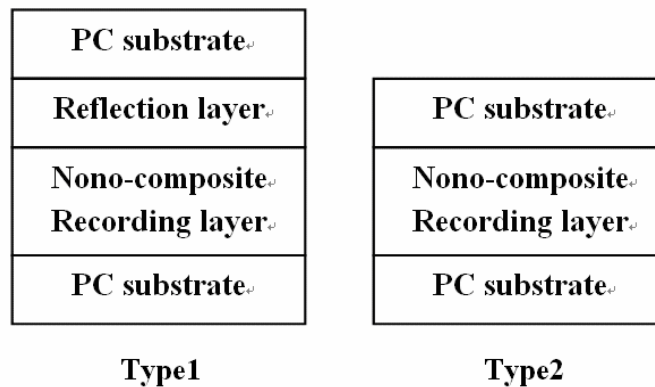


圖 2-9、含奈米複合記錄薄膜碟片結構示意圖[36]。

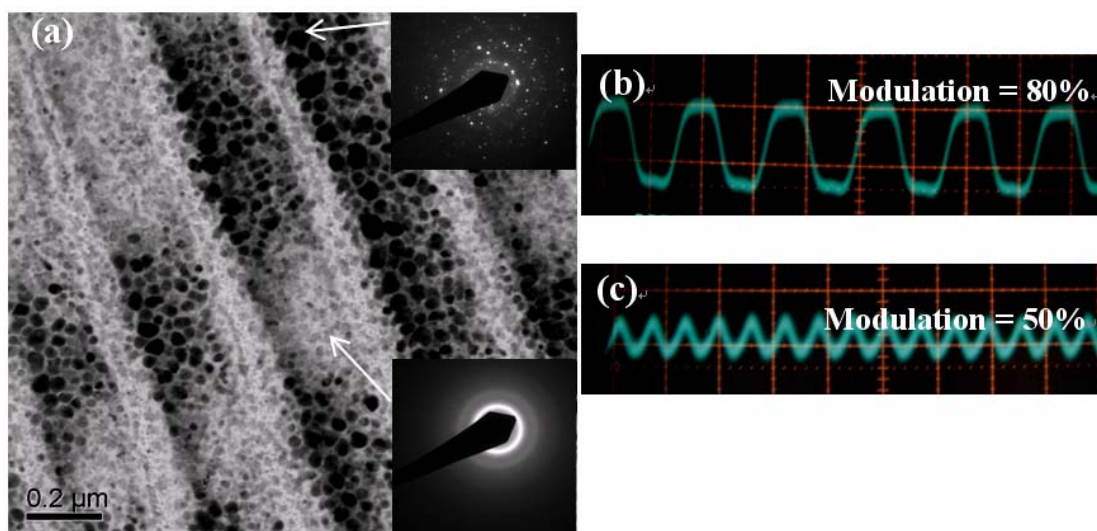


圖 2-10、含奈米複合記錄薄膜光碟 (Type 1) 之 (a) 記錄訊號 TEM 影像與示波器螢幕顯示之 (b) 11T 與 (c) 4T 訊號波型[36]。

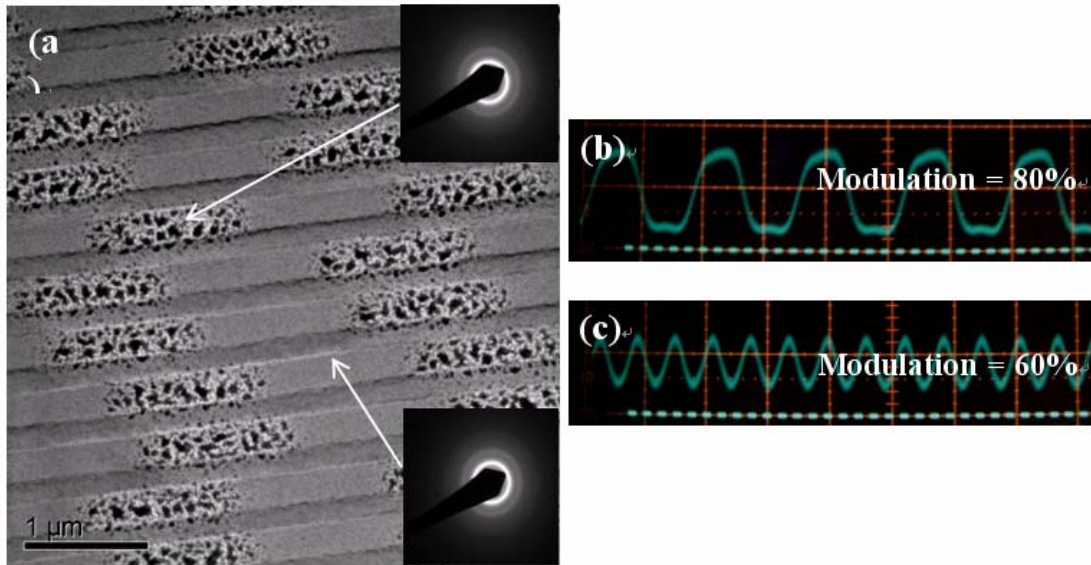


圖 2- 11、含奈米複合記錄薄膜光碟 (Type 2) 之 (a) 記錄訊號 TEM 影像與示波器螢幕顯示之 (b) 11T 與 (c) 4T 訊號波型[36]。

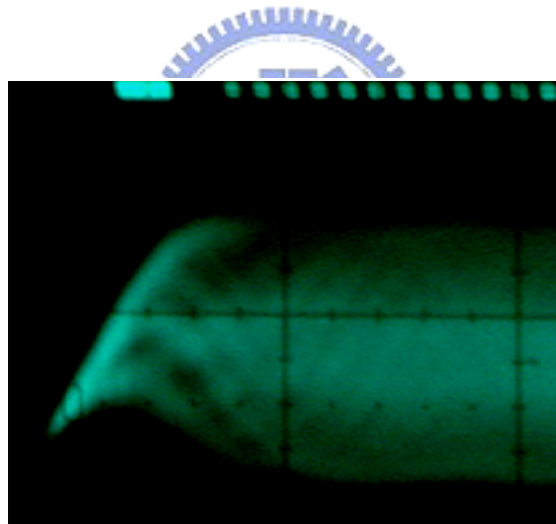


圖 2- 12、含奈米複合記錄薄膜光碟 (Type 2) 之任意訊號寫入對應之 Eye Pattern。

2-3、AIST 與相變化材料簡介

相變化材料可依結晶化機制區分為兩大類，一為成長型材料 (Growth-dominated Materials, GDM)，因其相變化過程中有快速成長的特徵，故也稱之為快速成長型材料 (Fast-growth Materials, FGM)，其代表材料為 AIST。另一則為成核型材料 (Nucleation-dominated Materials, NDM)，其特色為結晶過

程中具備快速成核的優點，其中以 GST 為最被常使用材料，成長型與成核型相變化材料結晶過程如圖 2-13 所示。

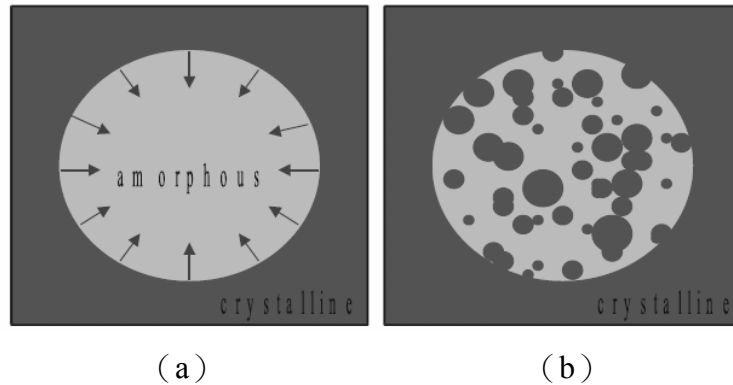


圖 2-13、(a) 成長型與 (b) 成核型相變化結晶過程示意圖[37]。

AIST 相變化薄膜材料由 Ricoh™ 公司在 1992 年率先使用。使用此材料為記錄層之光碟具有完全擦拭 (Complete Erase) 的及高敏感度 (High Sensitivity) 的特性。在 Matsushita 公司研究不同化學劑量比的 AIST 材料，發現當 $\text{Ag} : \text{In} : \text{Sb} : \text{Te} = 9 : 14 : 37 : 40$ 時 (圖 2-14 中 H 點) 具有最好的覆寫次數 ($\text{Cyclability} = 10^6$)；另當 $\text{Ag} : \text{In} : \text{Sb} : \text{Te} = 8 : 8 : 46 : 38$ 時 (圖 2-14 中 L 點) 具有最佳的訊號差異性 (Reflectivity Difference)。造成此性質之差異應為結晶後之組成不同，前者退火後產生 Ag_5Te_3 、Sb 和 AgInSb_2 之混合相；後者退火後，則產生 AgTe 、 InTe 等五種結晶相[38]。

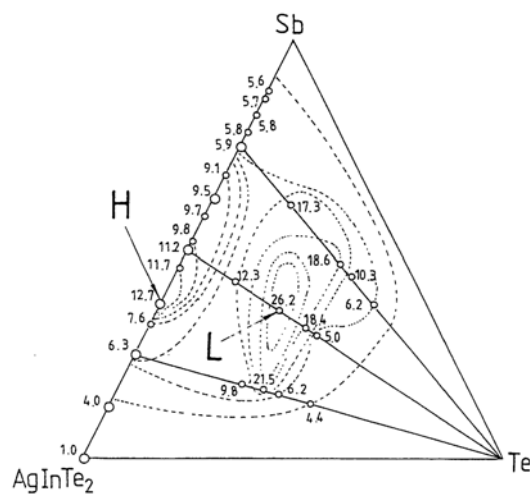


圖 2-14、AIST 四元合金成份組合示意圖[38]。

在 Tominaga 等人之研究中，探討添加 Ti 或 V 於 AIST 中會導致結晶速率變慢，而結晶溫度也隨著 Ti 和 V 添加量的增加而增加。歸納其原因為 V 取代了 Ag 而阻礙 AgInSb_2 的結晶，造成結晶化的延遲；Ti 則取代 In 阻礙了結晶顆粒間相互連結[39]。

Matsunaga[38]等人探討 AIST 的結構，指出 AIST 與 Sb 結構皆屬 A7 結構，如圖 2-15 所示。當 Sb 與 Te 形成置換型固溶體 $\delta\text{-Sb}$ 相後，結構會轉變為與 Sb_2Te_3 的 C33 結構相同，該結構仍然為具三重對稱轉軸的 Rhombohedral 結構[38, 41]。

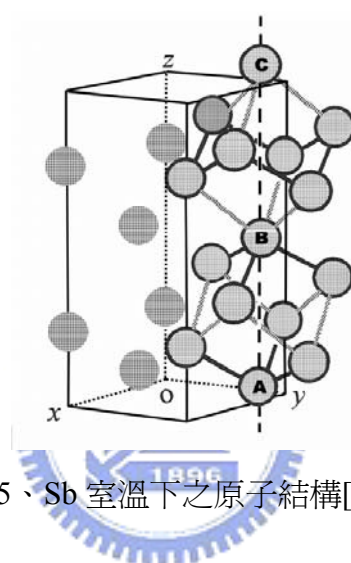
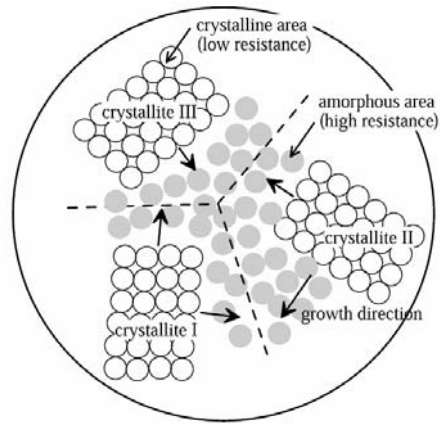


圖 2-15、Sb 室溫下之原子結構[38]。

Iwasaki 等人研究 AIST 的薄膜組織結構[42]，發現其具有 10 至 15 nm 的奈米微粒，而微小的晶粒對於性質之影響有二：一為晶粒小，其熔點就會降低，低熔點可以使得雷射寫入功率降低，此舉亦可增加記錄層的敏感度。另一為晶粒小，當其在雷射照射後，其溫度分佈均勻，也較不會出現偏析的狀況，因而可以提高光碟之壽命。

至於 AIST 電性量測上之研究，近期有 Chou 等人提出高電流通路模型[43]。圖 2-16 所示為結晶初期，大部分基地仍為非晶質，因此整體表現出極高的電阻值。隨著結晶化的進行到過渡期，少部分結晶粒互相接觸而連通，但是電流之傳導仍然受到高電阻區域的阻礙。隨後如圖 2-17 所示，多數的結晶粒間互相接觸形成連通的電流路徑，因而造成電阻值瞬間改變而降低。



$$R_{total} = R_{amorphous} + R_{crystalline}$$

圖 2- 16、AIST 結晶成長示意圖。

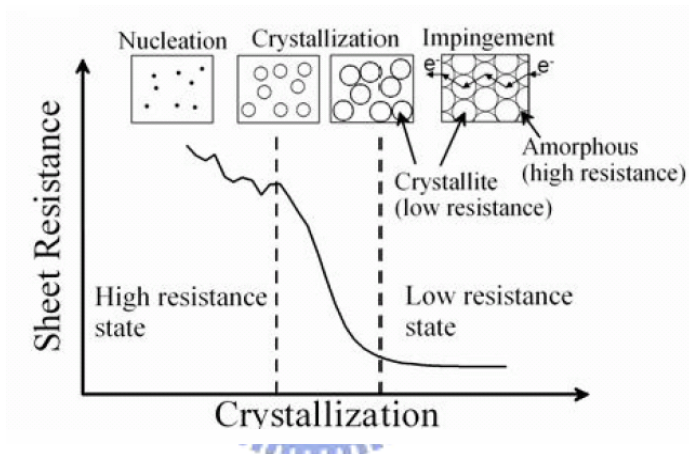


圖 2- 17、不同結晶階段對應之電阻值變化示意圖。

2-4、相變化薄膜電阻特性與結晶動力學研究

初鍍完成之相變化薄膜為具有高電阻值的非晶相，給予能量後，若其能量大於結晶活化能(Q)時，其將從非晶相轉變為具有較低電阻值的結晶相，如圖 2-18 所示：隨著時間與原子擴散的結果，原子會從新排列逐漸轉變為結晶結構。

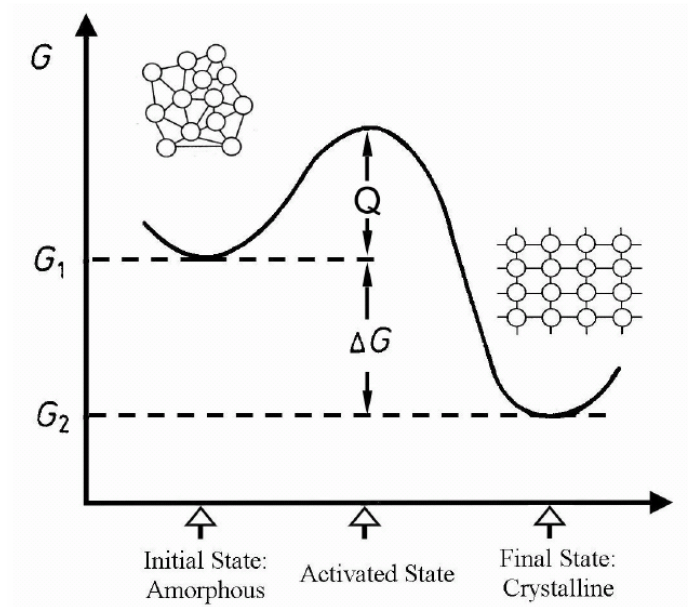


圖 2-18、非晶態材料結晶過程中自由能變化示意圖（ Q ：結晶活化能， ΔG ：自由能變化值）[43]。

2-4-1、Kissinger 分析[44-47]

1965 年，Kissinger 提出了一個簡單的方法計算相變化反應的活化能，在恆溫下，生成物比例隨時間的變化率與反應物比例成正比關係：

$$\frac{d\left(\ln \frac{\Phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{k_B} \quad (2-1)$$

以不同的升溫速率之實驗求得最大反應速率對應之溫度 T_m ，再畫出 $\ln \frac{\Phi}{T_m^2}$ 與 $\frac{1}{T_m}$ 圖形，並將不同升溫速率的數據點作線性回歸，所得斜率為 $-\frac{E_a}{k_B}$ ，便可求得活化能 E_a 。

既往研究[48,49]利用即時電性量測其發現 AIST 結晶溫度介於 160 至 200°C 之間，及活化能則介於 2 至 3 eV 之間，此差異為 AIST 之成份比例不相同所致。

2-4-2、JAMK 分析[44,50-55]

JAMK 理論係由 W.A. Johnson、R.F. Mehl、M. Avrami 與 A.N. Kolmogorov 陸續提出，其為相變化過程中生成物體積比例（Volume Fraction）隨時間變化的表示。JMAK 分析的推導基於下列三點假設：

- (1) 等溫的相轉換過程；
- (2) 均質成核（Homogeneous Nucleation）；
- (3) 成長速率只與溫度有關，與時間無關。

JAMK 理論導出在短暫時間內， α 相中產生 β 相的體積分率 x ($x \ll 1$) 可表示為

$$x = \frac{V_{\beta}}{V} = \frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3 t^4 \quad (2-2)$$

式中 V = 總體積， \dot{N} = 單位體積的成核速率， \dot{G} = 成長速率。

若考慮延伸體積 $V_{\beta e}$ (Extended Volume) 之效應，體積分率 x 可表示為

$$\frac{V_{\beta e}}{V} = x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3 t^4\right) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2-3)$$

(2-3) 式為 JMAK 方程式。 k 為反應速率常數，其與成核與成長速率有關； n 為 Avrami 指數，其與成長維度有關。其中 k 可表示為：

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (2-4)$$

k_0 為 JMAK 參數， k_B 為 Boltzmann 常數， ΔH 為成核與成長的活化能。成核

與成長速率與溫度有關，其關係有如 (2-5) 與 (2-6) 式所示：

$$\dot{N} = N_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (2-5)$$

$$\dot{G} = G_0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2-6)$$

N_0 與 G_0 為成核與成長的參數， E_n 與 E_g 分別為成核與成長的活化能。則

$$\Delta H = E_n + 3E_g \quad (2-7)$$

一般而言，可將成核與成長的活化能表示為

$$\Delta H = E_n + (n - 1)E_g \quad (2-8)$$



表 2-3 為 Avrami 指數與成長幾何形狀的關係彙整。Avrami 指數之範圍與維度之關係為： $1 \leq n \leq 2$ 為一維成長 (One-dimensional Growth)； $2 \leq n \leq 3$ 為二維成長 (Two-dimensional Growth)； $3 \leq n \leq 4$ 為三維成長 (Three-dimensional Growth) [56]。

在 JMAK 中探討著均質成核之等溫的相變化過程，然而，Weinberg[52]等人提出三種延伸情況亦應加入 JMAK 理論中考慮：

- (1) 有限尺寸效應 (Finite Size Effect) 及非均勻成核 (Non-uniform Nucleation)；
- (2) 異向性顆粒形成 (Anisotropic Particle Formation)。
- (3) 過渡成核 (Transient Nucleation)。

表 2- 3、Avrami 指數與成長幾何形狀的關係[54]。

第二相形成機制	幾何形狀	成核速率	Avrami 指數 (n)
介面反應控制 (Interface control)	Plate	Rapid ; depletion	1
	Cylinder	Rapid ; depletion	2
	Sphere	Rapid ; depletion	3
	Sphere	Constant	4
擴散控制 (Diffusion control)	Plate	Rapid ; depletion	1/2
	Cylinder	Rapid ; depletion	1
	Sphere	Rapid ; depletion	3/2
	Sphere	Constant	5/2

在 JMAK 中探討中假設相變化為成長與成核為無限 (Infinite) 的狀態，而在實際上，大部分的相變化發生於有限 (Finite) 的空間，而有著異向性之非均勻成核產生 (見圖 2-19)，以二維空間為例，其一方向可使晶粒無限的延伸成長，但另一方向則受到厚度侷限影響，圖中顯示晶粒於厚度 ζ 之 V_c 區成長，晶粒於 C 區中成核及成長，當其繼續成長時，則必須往 B1 與 B2 區域延伸，而受到厚度 ζ 之有限空間的影響，使相變化速率受到削弱，因此，隨著 ζ 的遞減而使有限尺寸效應增加。

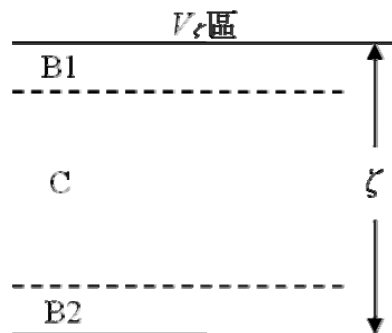


圖 2- 19、相變化於有限尺寸效應示意圖[57]。

Weinberg 等人討論異向顆粒之相變化形成時，提出利用二維成長之成長形狀假設為橢圓作探討，其主軸為快速成長，而次軸為緩慢成長，而有著兩種形式的橢圓圖形，如圖 2-20 所示，A 標記為入侵者 (Aggressor)，其可從原點 (Origin) 隨著時間而成長，而 B 標記為潛在性的阻礙者 (Blocker)，其會阻礙 A 的成長路徑及相變化，此情形會產生屏蔽效應 (Shielding Effect) 使相變化速率降低，當 Avrami 指數低至一維相變化時，則有預成核 (Pre-nucleated) 的情況產生，而使屏蔽效應增加而降低相變化速率。Birnie III 等人指出成長速度快的情況下，會有著屏蔽效應的影響，而成長速度快則否，且亦觀察出形狀對於相變化速度的影響，其相變化快慢依序為矩形、橢圓形及菱形[58]。

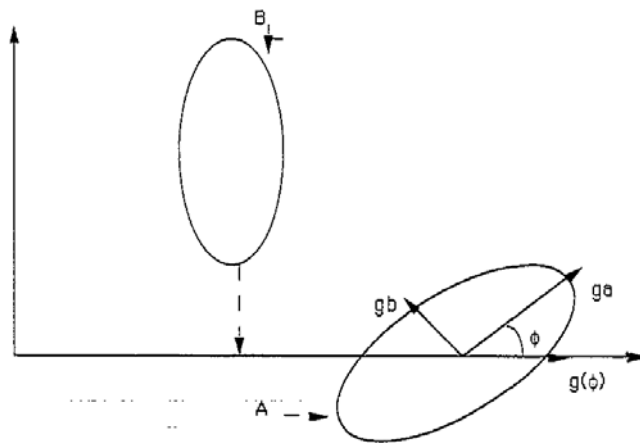


圖 2-20、橢圓型成長示意圖[57]。

Weidenhof[55]等人提出利用光反射率變化求取 Avrami 指數，利用 (2-9) 式求得結晶分率，將結晶分率對時間轉化為 $\ln\{-\ln[1 - x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 之關係圖，圖中之斜率為 Avrami 指數，而 Y 軸的截距為 $\ln k$ 。在不同溫度下退火之試片，利用 (2-4) 式求得 ΔH 。

$$x(t) = \frac{R(t) - R_a}{R_c - R_a} \quad (2-9)$$

(2-9) 式中之 $x(t)$ 為表示結晶分率， $R(t)$ 表示為隨時間變化的反射率， R_a 為完全非晶相之反射率， R_c 為完全結晶相反射率。圖 2-21 為典型 JAMK 圖形，在此圖中發現有兩階段的變化，起初之非線性區域定義為孕核期，此段斜率對 Y 軸之截距不固定，其表示 k 不是定值，亦代表著成核速率不固定。當時間經過 τ 後，曲線呈現為線性， k 不再隨時間變化，代表成核速率穩定，故定義 τ 為孕核時間，其會隨著溫度愈低而增加，如圖 2-22 所示。

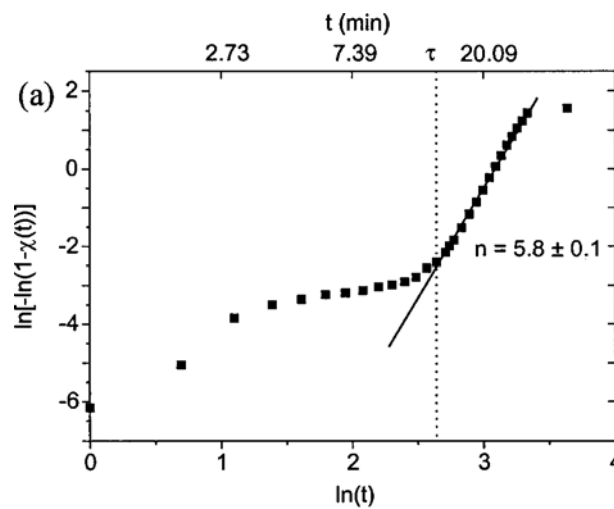


圖 2- 21、典型 JMAK 圖形[59]。

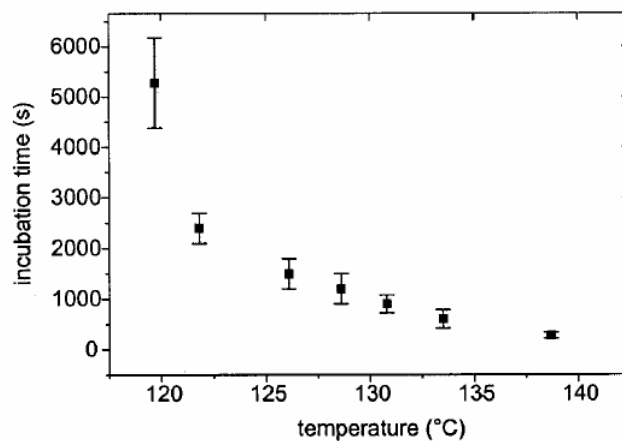


圖 2- 22、孕核時間與溫度之關係圖[59]。

圖 2-21 中所求得之斜率為 Avrami 指數值，Weidenhof 等人就此現象，而提出了兩種 JMAK 圖形之時間定義的見解：

- (1) 定義相變化之起始點時間為 $t = 0$ ，此點為試片即時達到所需溫度的時間。
- (2) 忽略小部份材料在 $t < \tau$ 時之結晶，而定義 τ 為相變化的開始。

將 $\tau = 0$ 定義為相轉化的起始點，即孕核時期後的階段，其成核速率穩定；經過重新定義起始時間點後，使原本較高 Avrami 指數值明顯的下降，如圖 2-23 所示。

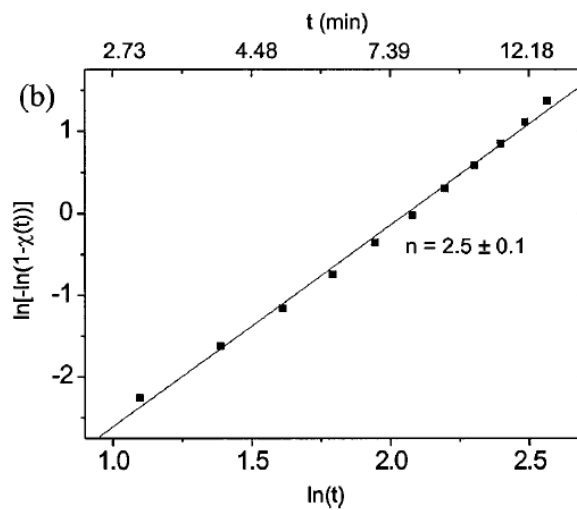


圖 2-23、重新定義起始時間 $\tau = 0$ 之 JMAK 圖形[59]。

Kalu[60]等人利用微硬度測試探討 JMAK 分析，其在不同恆溫溫度中，量測微硬度變化，而將其轉化為結晶分率圖形（見圖 2-24），再利用結晶分率對時間轉化為 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 之關係圖，如圖 2-25 所示，圖中顯示三個區域線段，其孕核期間之線段歸納為回復（Recovery）階段，較陡的線段區域為再結晶（Recrystallization）階段，則趨於完全相變化區域則歸納為晶粒成長（Grain Growth），並利用（2-4）式轉化表示為

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta H}{k_b T} \quad (2-10)$$

而繪製 $\ln k$ 對應 $\frac{1}{T}$ 之關係圖，即所得斜率為適當活化能（Apparent Activation Energy），如圖 2-26 所示。

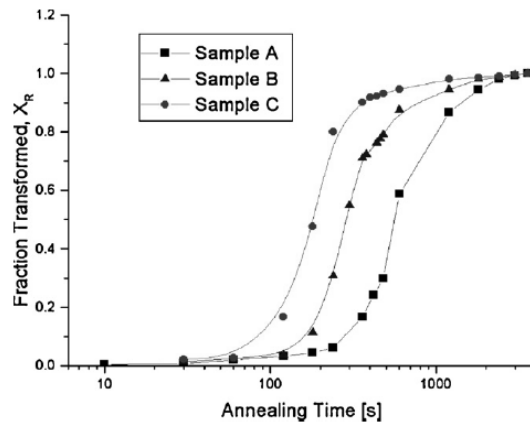


圖 2- 24、結晶分率圖形[60]。

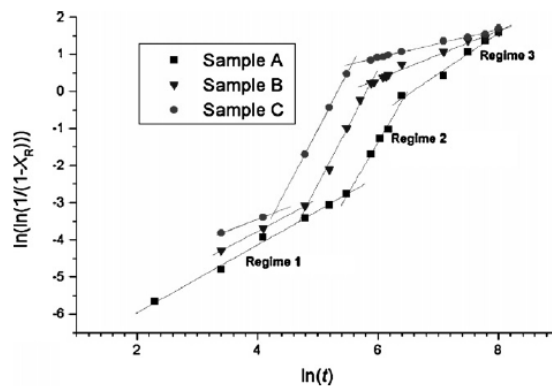


圖 2- 25、JMAK 圖形[60]。

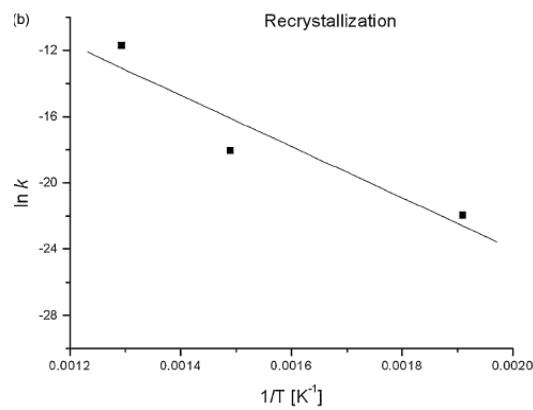


圖 2- 26、 $\ln k$ 對應 $\frac{1}{T}$ 之關係圖[60]。

2-4、研究動機

光碟構造一般為多層薄膜之結構，然而製程繁瑣且複雜；在這個講求輕、薄、短、小的科技潮流中，簡化其結構為光碟研究之重要題目之一。奈米複合薄膜為本實驗室重要之研究主題之一，2007 年曾發表了利用奈米複合記錄薄膜取代上介電層/記錄層/下介電層結構之一次寫入 HD-DVD 光碟[36]，但此一光碟在任意訊號寫入測試時遭遇短 T 訊號品質不能符合光碟規範之困難，研判為記錄層在聚碳酸脂 (Polycarbonate, PC) 基板上之潤濕能力不佳，故在雷射寫入後，記錄層材料形成分散之顆粒以致訊號區無法提供足夠之反射率 (Reflectivity) 差異。本實驗在矽基板上鍍成各種金屬與氧化物薄膜，測試熔融 AIST 在其上之潤濕能力，以提供單層 AIST-SiO₂ 奈米複合記錄薄膜之光碟訊號品質改善之建議。

AIST 之材料擁有著儲存容量大及快速擦拭的優點，其應用在 PCRAM 之可行性也為諸多學者所探討，故本研究亦以所自組之即時電性量測系統量測不同組成的 AIST 之奈米複合薄膜的之電阻特性隨溫度之變化，帶入 JMAK 理論中分析其在不同膜厚下相變化過程之結晶成長機制。

第三章 實驗方法

3-1、AIST 相變化動力學實驗流程

AIST 相變化動力學部份之實驗流程如圖 3-1 所示。

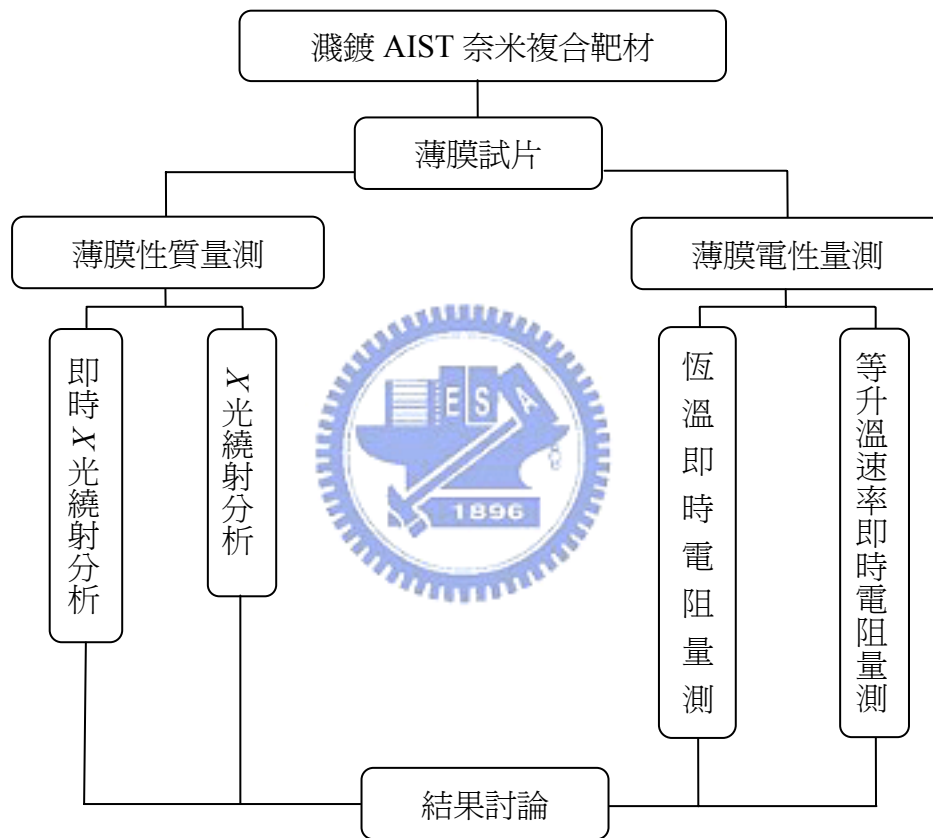


圖 3-1、AIST 相變化動力學實驗流程示意圖。

3-1-1、含 AIST 奈米複合紀錄層光碟之訊號改善實驗流程

含 AIST 奈米複合紀錄層光碟之訊號改善之實驗流程如圖 3-2 所示。潤濕層材料包括：銀 (Ag)、鈦 (Ti)、金 (Au)、鉻 (Cr)、鉑 (Pt)、氧化鉻 (CrO)、氮化鍺 (GeN)、氮化鋁 (AlN)、氧化矽 (SiO₂)、等。

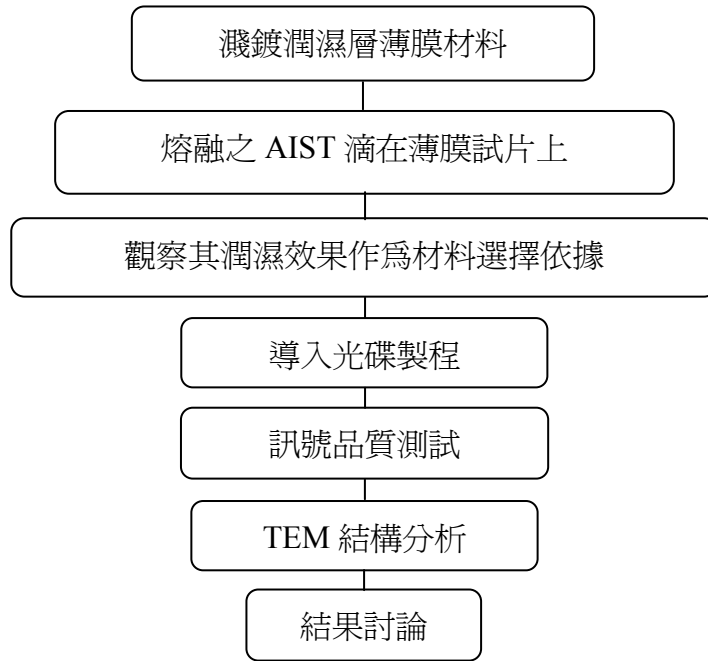


圖 3-2、含 AIST 奈米複合紀錄層光碟之訊號改善實驗流程示意圖。

3-2、AIST 及奈米複合薄膜製備

本實驗濺鍍製程製備純 AIST 及兩種不同組成之 AIST-SiO₂ 奈米複合薄膜，90 wt.%AIST + 10 wt.%SiO₂ (以下簡稱為 90A10S) 與 85 wt.%AIST + 15 wt.%SiO₂ (以下簡稱為 85A15S)，以供實驗之用，濺鍍製程方法如下所述。

將 *n*-type 之矽基板 (100) 以濕氧化法 (Wet Oxidation) 在其表面生長一層約為 500 nm 氧化層，目的為抑制矽擴散至所沈積的薄膜而影響實驗結果；將已氧化之矽晶圓切割成面積為 1.5×1.5 cm² 做為薄膜沈積之基板，並以六靶濺鍍機進行沈積薄膜，其鍍膜條件為：背景壓力為 8×10⁻⁶ torr、工作壓力為 4 mtorr，濺鍍功率為 50 W，薄膜厚度為 30、50、100 與 150 nm。六靶濺鍍機之構造如圖 3-3 所示。

AIST 靶材與 AIST-SiO₂ 複合靶材 (AIST-SiO₂ Composite Target) 係由光洋科技公司提供，其分別為：純 AIST 靶 (Ag : In : Sb : Te = 2 : 7 : 64 : 27)、90A10S 複合靶與 85A15S 複合靶。

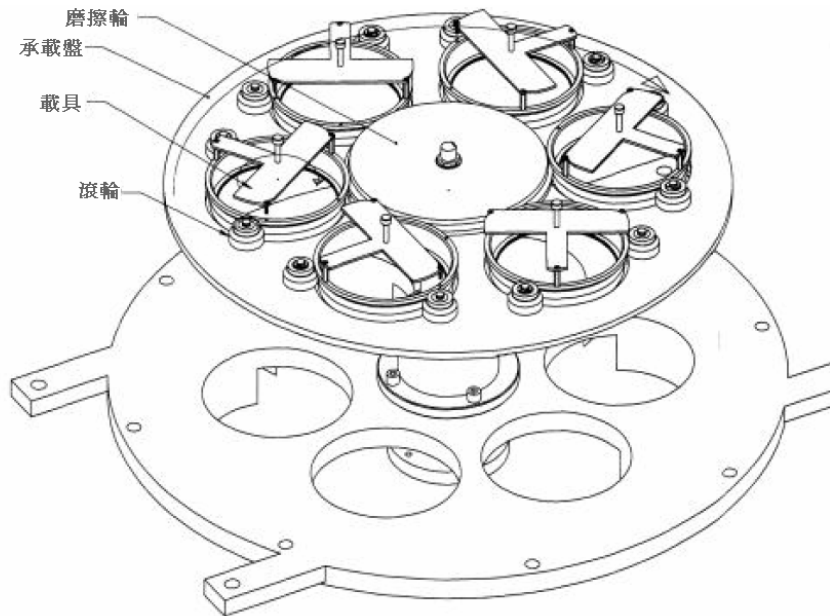


圖 3-3、六靶濺鍍機之構造圖。

3-3、即時電性量測

薄膜鍍製完成之後，即置入自組的即時電性量測系統做升溫或恆溫實驗。系統構造圖如圖 3-4 所示。

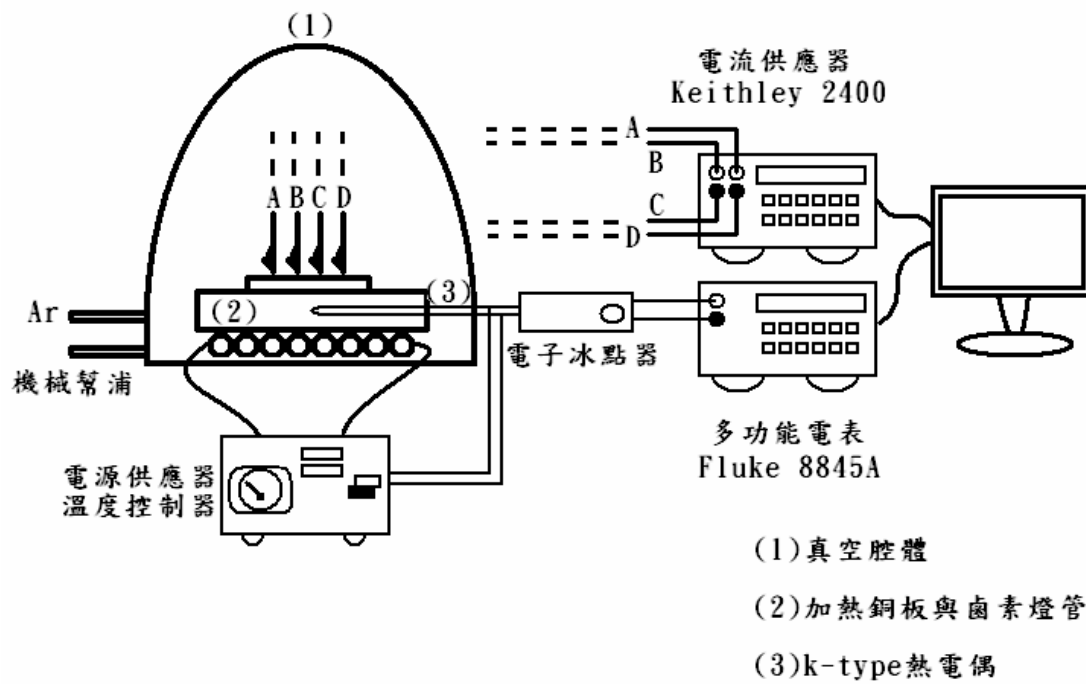


圖 3-4、即時電性量測系統。

電性量測於真空環境中進行。使用機械幫浦將真空腔體（1）抽至約 60-70 mtorr，再通入氬氣（Ar），如此重覆 3-4 次，再抽氣，以確保腔體內部的氧氣存量低到不足以氧化試片。

試片置於真空腔體中的銅製加熱平台（2）上，下方以溫控器控制鹵素燈管加熱，並在銅製平台之腹部置入一 K-type 熱電偶（3），以確保實驗溫度之準確性。片電組之量測是由並排且等距的四根探針所量測，最外側的 A 和 D 探針由 Keithley 2400 電源供應器供應固定的電流，而 B 和 C 探針量測此兩點間的電位差。利用電阻率與電流、電位差的關係式：

$$\rho = \frac{Vd\pi}{In2} \quad (3-1)$$

計算出電阻率並記錄電阻率又時間的關係，(3-1) 式中 ρ 為電阻率， V 為電位差， I 為電流， d 為膜厚， π 為圓周率[61]。



3-4、XRD 分析

本實驗將薄膜沈積於矽基板上，並以升溫速度 10°C/min 升溫至不同退火溫度下做結構變化比較，其退火溫度為 250 及 150°C 退火 30 分鐘，使用 X 光繞射儀分析 (X-ray Diffraction, M18XHF, Material Analysis and Characterization SRA) 做結構分析。X 光光源為 Cu-K α 輻射光，工作電流與電壓分別為 200 mA 及 50 kV，入射角度為 1°，掃描角度範圍為 5 至 80°，掃描速度為 2°/分鐘，並以 Joint Committee on Power Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫分析試片之晶體結構。即時變溫 XRD 量測係在國家同步輻射中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC) 量測，X 光光束線為 Wiggler 17A (4 至 15 keV)，入射之光子是利用兩片平行的 Si(111) 的單晶進行能量之選取，其光子數可達 10¹⁰ photon/sec。圖 3-5 為量測所使用之可加熱載具之構造外觀圖，為了準確量測到

實驗之溫度我們將溫度感測器置於試片正下方。

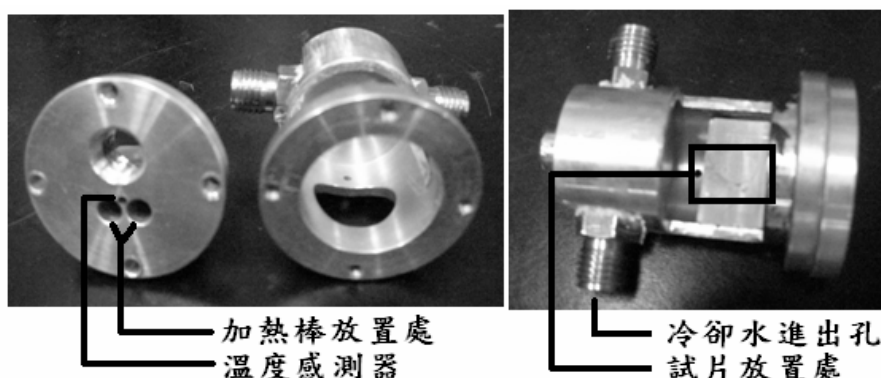


圖 3- 5、可加熱載具之構造圖。

3-5、Kissinger 分析

將同一膜厚的試片以六個不同的升溫速率（1、2.5、5、7.5、10 及 16°C/min）加熱，記錄時間對溫度、時間對電阻的關係，並將此兩組記錄轉換成溫度對電阻的關係。取得 $\rho-T$ 曲線後，利用微分的方式求得 $\frac{d\rho}{dT}-T$ 曲線，得到電阻率最大的溫度，也就是 Kissinger 方程式中反應速率最大的溫度，此溫度定義為結晶溫度 T_m ，再利用 Kissinger 方程式求得活化能 E_a ，如圖 3-6 所示。

本實驗取 30、50、100 跟 150 nm 等四個不同膜厚試片進行實驗，從中求出四個不同膜厚試片的活化能。

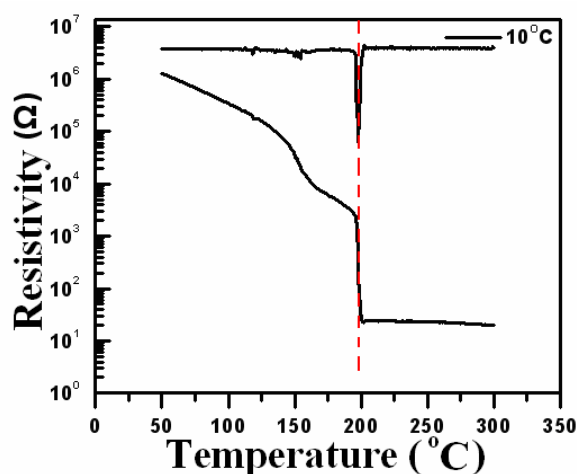


圖 3- 6、由溫度對電阻變化曲線求出 T_c 點的示意圖。

3-6、JAMK 分析

結晶分率的計算方法是將試片以恆溫退火，記錄電阻率隨時間的變化，再將之轉換為結晶分率。恆溫溫度係挑選 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 時的 T_c 點度往下 10°C 做為恆溫退火的溫度。將試片以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升溫到所設定的溫度，再持溫觀察至其曲線呈持平狀態，如圖 3-7 所示。利用 Percolation 公式將電阻率轉換成結晶分率（即 (2-9) 式），代入 JMAK 理論計算 Avrami 指數。

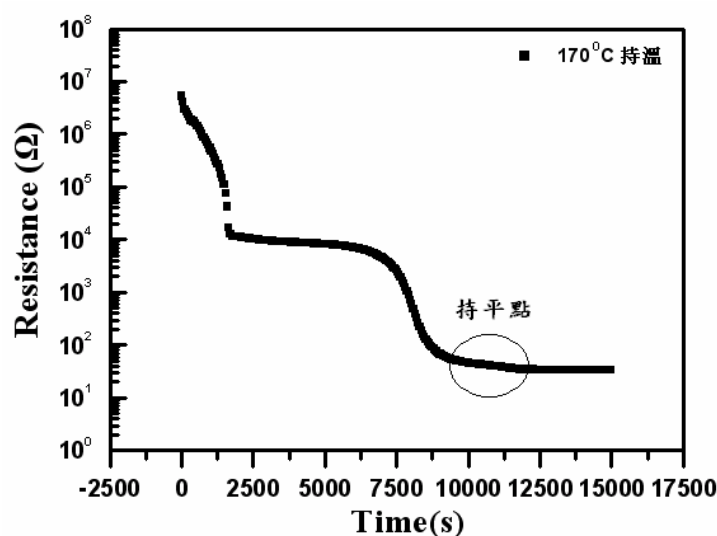


圖 3-7、150 nm 厚之 AIST 在 170°C 持溫之電阻對時間變化圖。

3-7、TEM 分析

利用分析式穿透式電子顯微鏡 (Analytical Transmission Electron Microscope 日本 JEOL, JEM-2010) 來觀察 AIST 記錄層在潤濕層 (Ti 及 GeN) 上的光碟試片之記錄跡形貌，藉此分析潤濕層是否達到預期上的潤濕的效果。

3-8、光碟訊號測試

本實驗利用動態測試儀 (ODU-1000, Plustec)，其具備波長為 405 nm，數值孔徑 0.65 之藍光雷射二極體讀寫頭進行動態測試。測試之條件為：Clock Frequency = 64.8 MHz、Linear Speed = 6.61 m/s、Equalizer = 6.0 dB、Track Pitch = 0.4 μm 及 Read Power (P_r) = 0.4 mW。在奈米複合膜層之上或下加入約 5 nm 之潤濕層 (如圖

3-8 所示)並利用動態測試分析其是否能夠達到商用規格。但在實驗中發現其不管潤濕層加上或下，皆對訊號品質無太大之差異，甚至將記錄層夾於兩層潤濕層之中時其結果最差，故本實驗採用 Type2 之膜層結構進行光碟訊號品質測試。

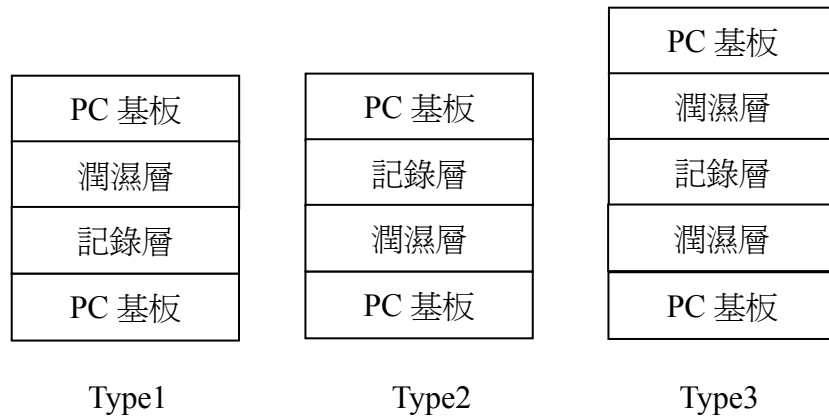


圖 3-8、加入潤濕層之光碟膜層構造圖。



第四章

結果與討論

4-1、薄膜結構分析

4-1-1、XRD 分析

圖 4-1 為初鍍之 AIST 薄膜在 150°C 及 250°C 持溫 30 分鐘 XRD 圖譜。由圖中可知在 150°C 持溫 30 分鐘時仍為非結晶相，250°C 之熱處理後轉為結晶相，由 JCPDS 資料庫 (80-1722) 比對得知其為六方 (Hexagonal) 結構之 Sb_2Te 相。

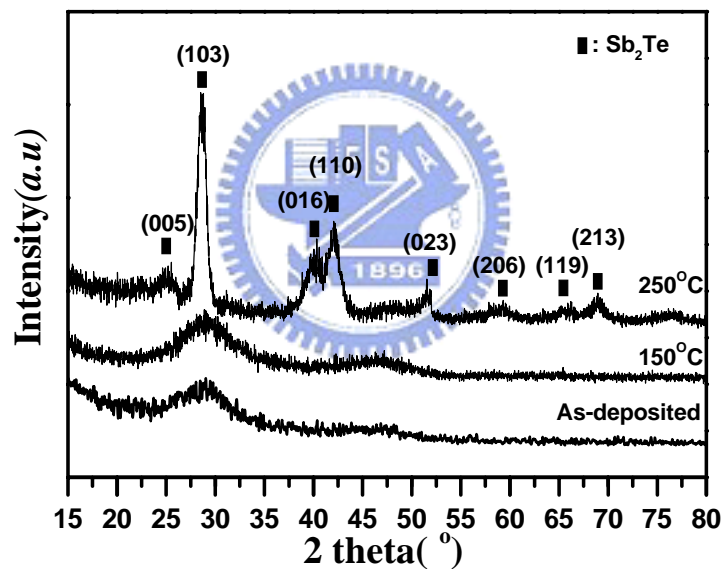


圖 4-1、AIST 初鍍膜及其經 150°C 及 250°C 持溫 30 分鐘熱處理之 XRD 圖。

圖 4-2 為 150 nm 厚之 AIST 薄膜在 5°C/min 升溫速度下量測所得之電阻對溫度之變化，在加熱初期初鍍膜之電阻值高達 $10^6 \Omega$ ，隨著溫度升高電阻值也隨之下降，約在 200°C 時其電阻值急劇下降至 10Ω 以下，此變化應為 AIST 快速結晶化之特性所致，電阻變化之程度已符合 PCRAM 之所需（應用於 PCRAM 至少需 10^4 電阻變化幅度）。

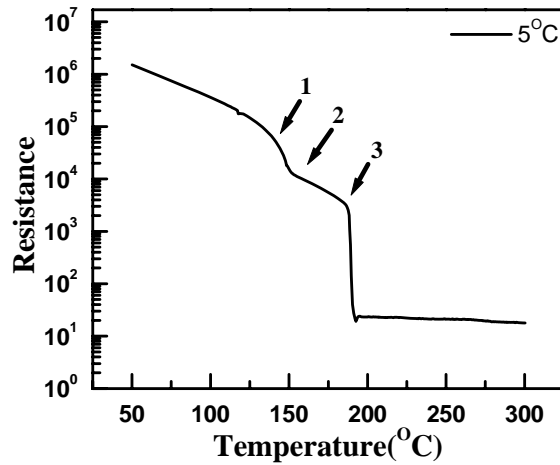


圖 4- 2、150 nm 厚之 AIST 薄膜之電阻對溫度之變化。(升溫速度 = 5°C/min)

從圖 4-2 中可以發現除了在約 200°C 電阻有明顯變化之外，在約 150°C 似乎也有著另一階段的變化，這在既往研究中並無報導[48，49]，針對圖 4-2 之結果選擇 150°C 附近的 3 個溫度對 AIST 試片進行熱處理後再做 XRD 分析，以判定是否在初期 AIST 有未知的新相產生，其結果如圖 4-3 所示。經第 1 點溫度（約 140°C）熱處理之試片仍維持非晶態，經第 2 點溫度（約 160°C）熱處理之試片，XRD 分析顯示已有 Sb_2Te 相產生，第 3 點溫度（約 190°C）熱處理之試片 XRD 分析結果與經第 2 點溫度熱處理之試片大致相同，僅繞射峰的強度略為提昇。

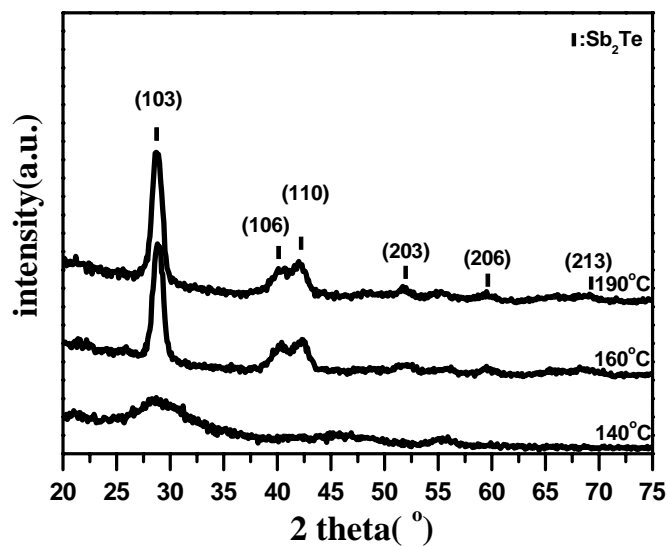


圖 4- 3、AIST 即時熱處理之 XRD 圖。

以上之實驗無法判定出第一階段的變化是否有前所未知的結構變化，故利用 NSRRC 光源做即時變溫 XRD 分析。圖 4-4(a)與 4-4(b)分別為 AIST 與 85A15S 以 3°C/min 升溫至 250°C 之即時變溫 XRD 分析結果。從圖可知在 AIST 試片在 168.5°C 以前仍維持非晶態，超過 175°C 後 Sb_2Te 相逐漸出現，200°C 後 Sb_2Te 相已明顯可見。此說明加熱至 150°C 之階段可能僅是再結晶之初期原子重組與晶體缺陷之消弭造成電阻值降低，並非新相之產生，故仍須加熱到 200°C 始形成 Sb_2Te 相。以上之實驗結果僅在電性量測中觀察到；敝實驗室亦曾利用即時光學量測法分析 AIST 之相變化行爲，但在 150°C 並觀察到類似之現象，推測其原因為結構之重組雖發生，但在初期並無法造成足夠的反射率差異，故光學量測無法偵測出其變化[62]。

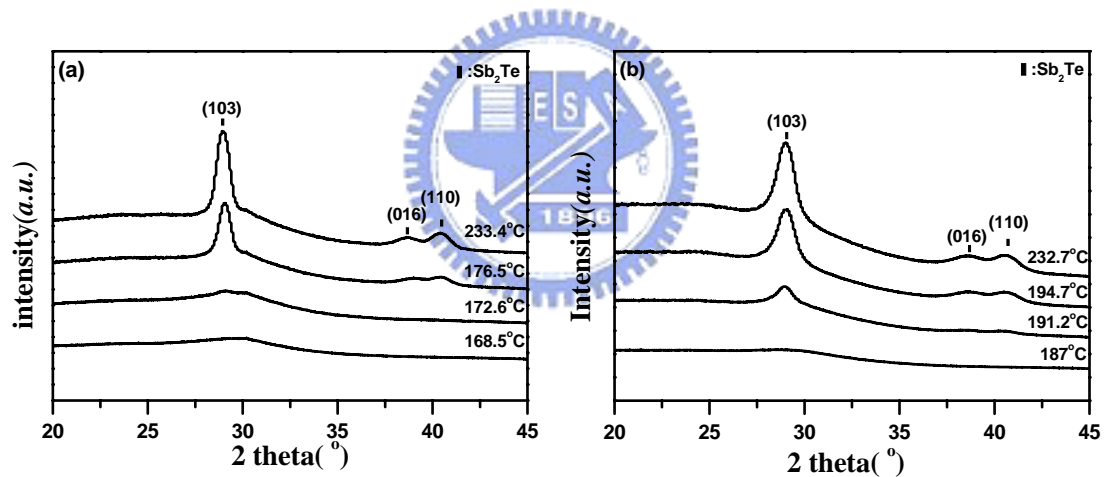


圖 4-4、(a) AIST 與 (b) 85A15S 之即時變溫 XRD 分析圖。

4-1-2、Kissinger 分析

利用微分法求出電阻值變化最快的位置，將此處對應之溫度定義為 T_c ；表 4-1 則彙整 AIST、90A10S 及 85A15S 之厚度及升溫速率對 T_c 之關係。從表中可觀察出，隨著升溫速率的增加 T_c 也隨之增加，厚度增加時， T_c 則隨之降低；表中亦可觀察出 SiO_2 的加入，也使得結晶溫度得以提升。

代入 Kissinger 方程式做 $\ln\left(\frac{\Phi}{T_c^2}\right)$ 對 $\frac{1}{T}$ 圖 (即 Kissinger Plot, 如圖 4-5 (a) 至

4-5 (c) 所示) 計算出活化能 E_a , 其結果如表 4-2 所列。

表 4-1、不同厚度及升溫速率之 AIST、90A10S 及 85A15S 之 T_c 值。

膜厚 (nm)	加熱速率 (°C/min)	T_c (°C)		
		AIST	90A10S	85A15S
30	1	182.95	190.63	238.67
	2.5	189.08	196.38	247.76
	5	194.06	198.51	253.4
	7.5	196.96	206.48	255.67
	10	199.6	208.07	257.7
	16	204.37	210.66	257.9
50	1	182.18	188.63	223.43
	2.5	187.19	198.2	236.03
	5	193.82	202.72	236.76
	7.5	194.65	208.4	244.38
	10	200.34	209.66	250.9
	16	200.92	210.92	249.67
100	1	181.43	185.66	220.16
	2.5	190.18	192.25	225.52
	5	195.18	199.38	233.66
	7.5	198.83	207.04	239.41
	10	200.22	205.04	240.63
	16	204.73	209.48	247.67
150	1	180.9	191.41	214.41
	2.5	185.3	198.42	222.65
	5	189.7	203.16	226.16
	7.5	197.4	209.95	232.49
	10	198.9	210.98	237.02
	16	200.3	219.64	239.86

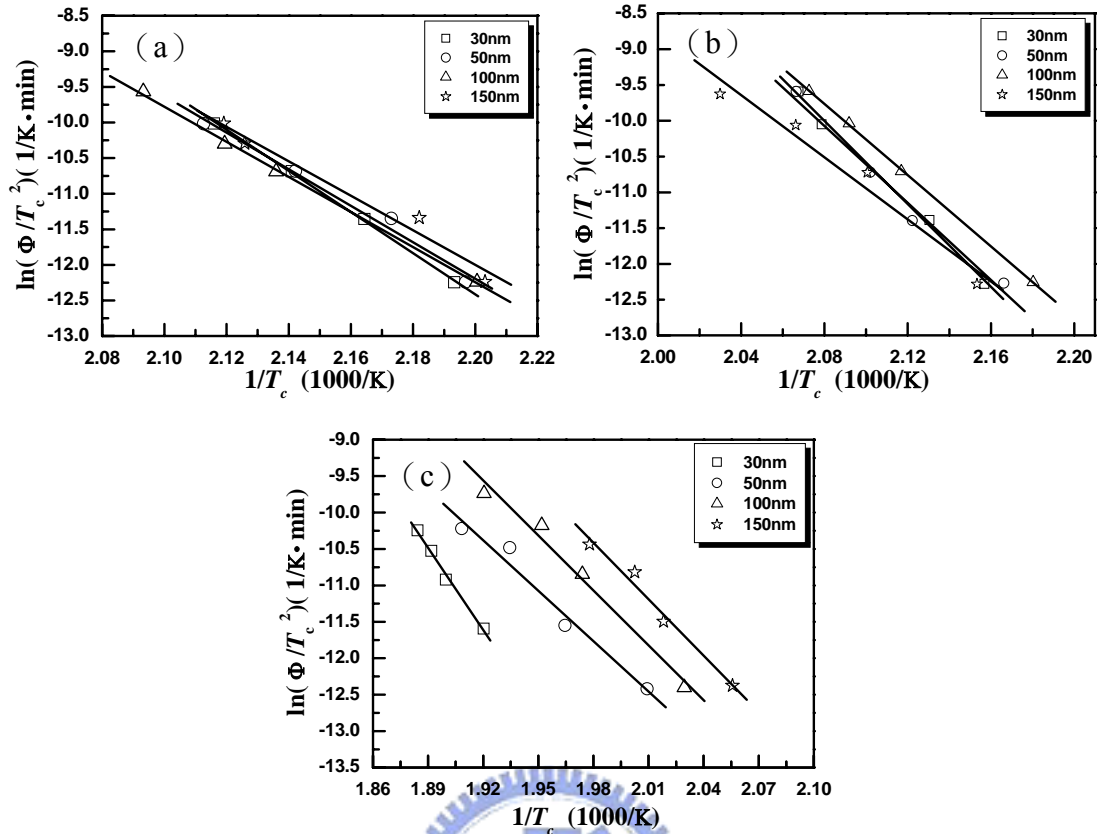


圖 4- 5、電性量測所得之(a)AIST、(b)90A10S 及(c)85A15S 之 Kissinger Plots。

表 4- 2、不同膜厚之 AIST、90A10S 及 85A15S 之 E_a 值。

試片種類	AIST	90A10S	85A15S
膜厚 (nm)			
30	2.49	2.5	3.24
50	2.21	2.32	2.18
100	2.13	2.15	2.14
150	2.09	2.08	2.15

圖 4-6 至 4-8 分別為不同溫升速率下，四種不同膜厚(30、50、100 和 150 nm) 的 AIST、90A10S 與 85A15S 薄膜之電阻值對溫度變化曲線。既往研究[48，49，63，64]所報導的 AIST 之 E_a 值大約在 2.4 至 3.0 eV 左右，與表 4-1 所列者差異不大，故本實驗量測所得有其可信度。從表中得知隨著膜厚的減少與 SiO_2 的摻入， E_a 值有增加的趨勢，此與 Lee 等人之報導相同[24]；以 AIST 為例，在 150 nm

厚之試片 E_a 值為 2.09 eV，30 nm 厚之試片 E_a 值則為 2.49 eV。膜厚之效應應來自於試片維度之影響，試片愈薄，對垂直試片厚度方向之再結晶過程之抑制效應愈大，因而造成 E_a 值之增加；SiO₂ 的摻入則造成晶粒成長之阻礙，因而提高再結晶之活化能[62]。

圖 4-6 至 4-8 的另一特徵為，AIST 具有上述之兩階段電阻值變化，奈米複合薄膜則呈現一階段電阻變化之行爲，推測其原因應為 SiO₂ 的摻雜雖然形成再結晶之阻礙，但其亦提供試片內部許多異相成核之位置，成長之距離亦縮短，這也縮短了再結晶初期原子重組與晶體缺陷消弭等效應發生的時間，有助再結晶之提前發生，故奈米複合薄膜僅呈現一階段電阻變化之行爲。

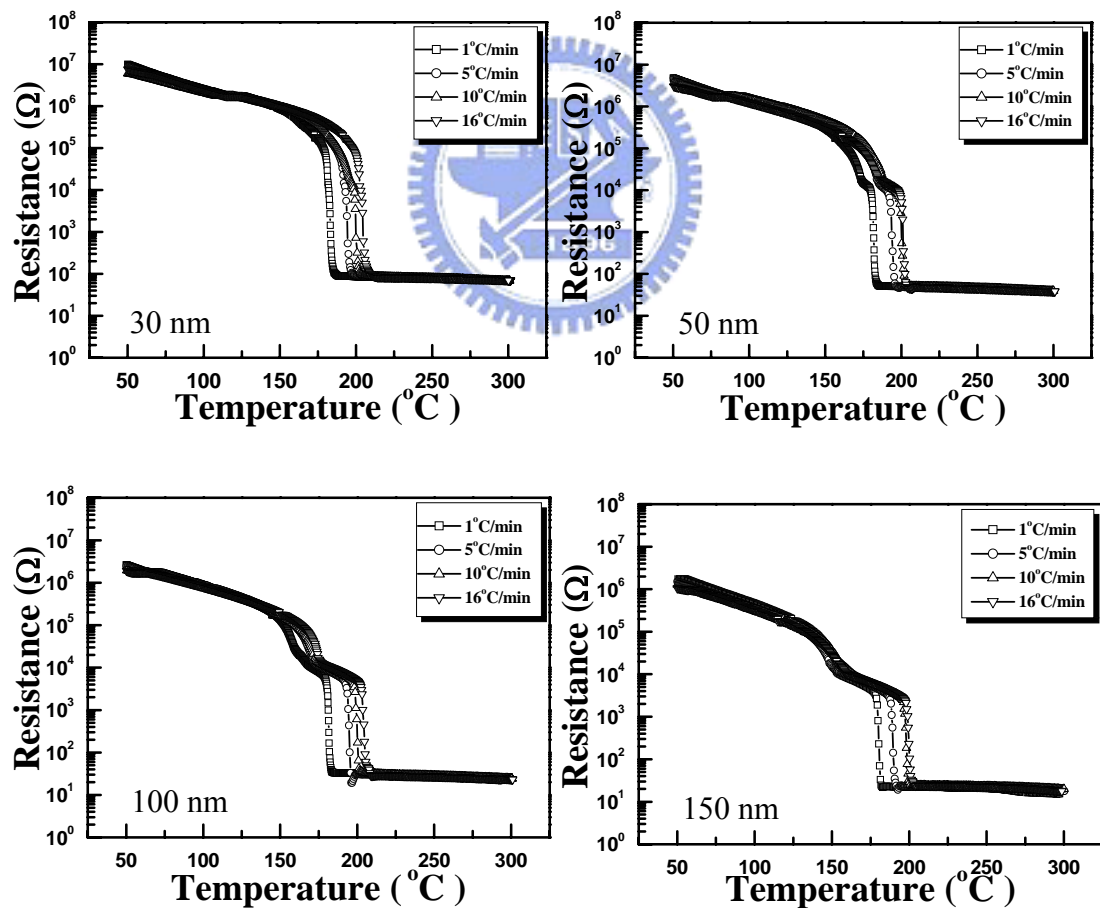


圖 4-6、不同溫升速率下及不同膜厚的 AIST 薄膜之電阻率對溫度曲線。

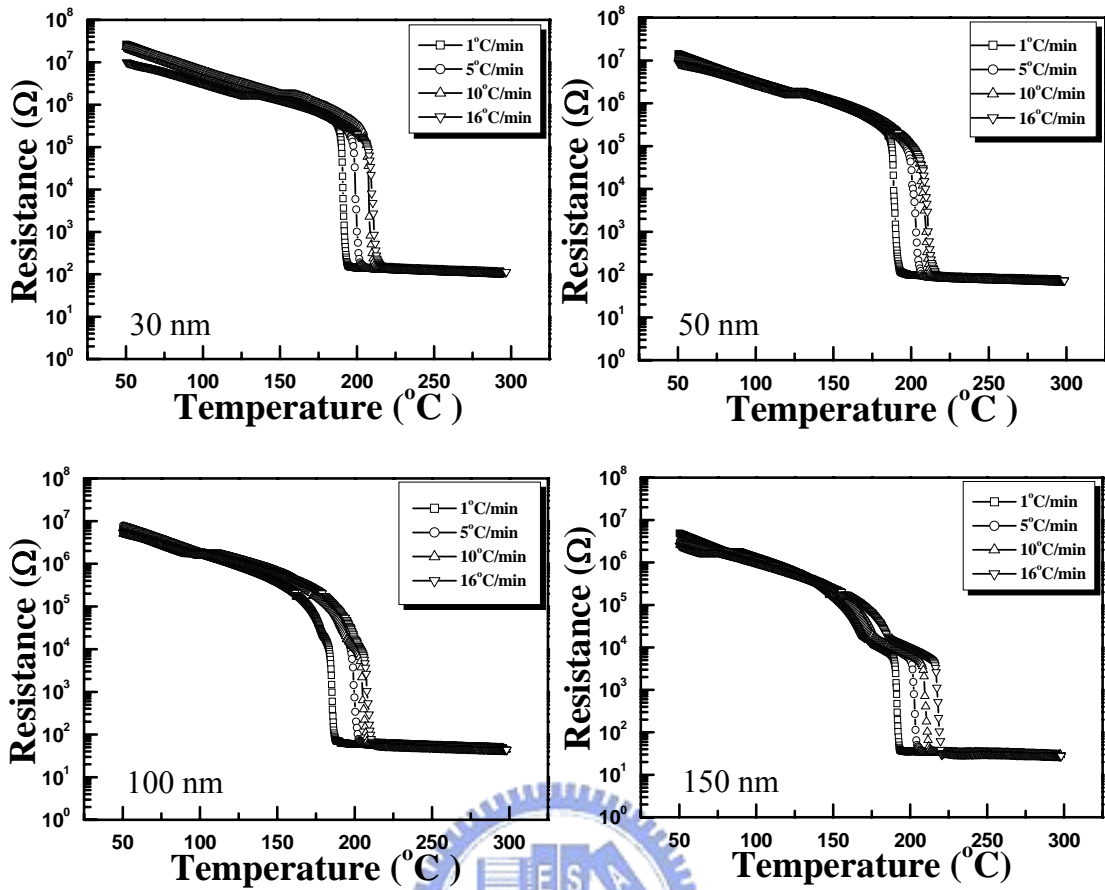


圖 4-7、不同溫升速率下及不同膜厚的 90A10S 薄膜之電阻率對溫度曲線。

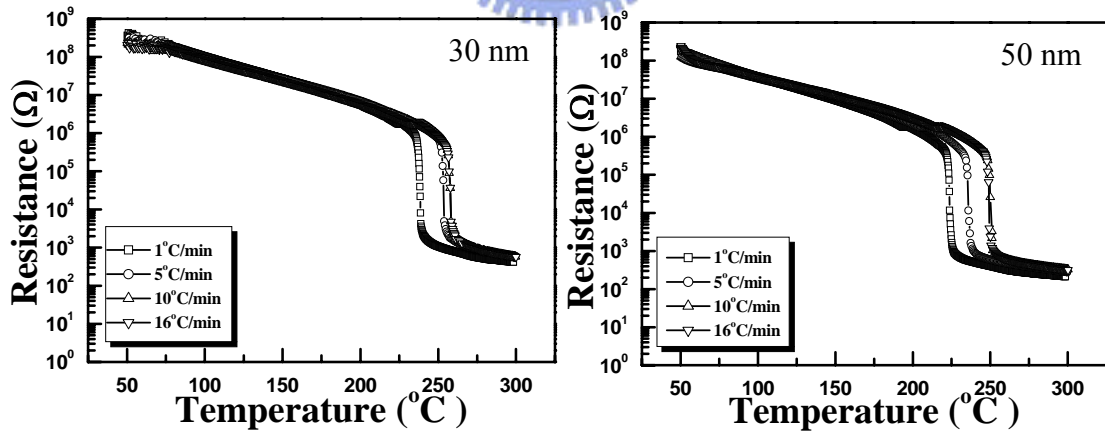


圖 4-8、不同溫升速率下及不同膜厚的 85A15S 薄膜之電阻率對溫度曲線。(下

頁續)

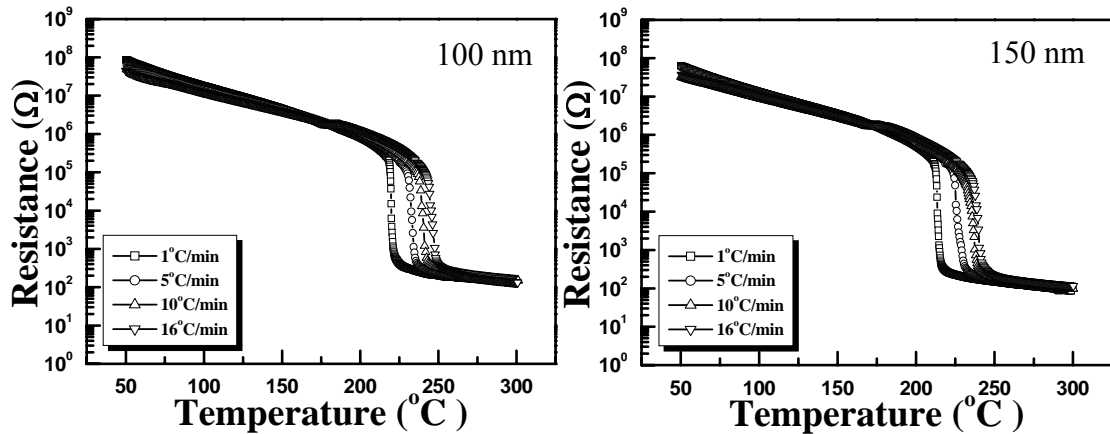


圖 4-8、不同溫升速率下及不同膜厚的 85A15S 薄膜之電阻率對溫度曲線。(續上頁)

4-1-3、JMAK 分析

如圖 4-9 所示，相變化的過程包含了潛伏期 (Incubation Period)、穩定成核期 (Steady-state Nucleation)、成長 (Growth) 與粗化 (Coarsening) 四個階段，既往的研究[62]發現，JMAK 分析之時間起點 τ 應選擇為穩定成核期發生之始，而非置入試片之時；Weidenhof 等人之研究[59]以試片達到恆溫實驗設定之溫度時為時間起始點，所得之 n 值遠大於 JMAK 理論之預期範圍，所得之活化能也違背了相變化之理論數值；歸咎其因為潛伏期成核速度為時間函數所致。在 JMAK 理論推導之結晶分率表示式 (即 (2-3) 式, $x = 1 - \exp(-kt^n)$) 中, $k = \frac{4\pi}{3} \dot{N} \dot{G}^3$, 若 k 為時間的函數 (即 \dot{N} 或 \dot{G} 是時間的函數), 則繪製 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖時, 其截距 (即 $\ln k$) 將隨時間而變, 此亦影響斜率 (即 Avrami 指數 n) 之計算。故進行 JMAK 分析時, 時間的起點應選擇相變化進入穩定成核期之時, 如此 $\ln\{-\ln[1-x(t)]\}$ 對應 $\ln t$ 圖之截距與斜率均為定值, Avrami 指數與相變化之活化能才能正確地求出, 故 τ 值之選擇在實驗中扮演著重要的角色。

圖 4-10 至 4-12 為不同厚度之 AIST、90A10S、85A15S 在不同恆溫溫度量測所得之電性量測所得利用 (2-4) 式轉換成結晶分率-時間的關係圖, 由圖中可觀察出隨著恆溫溫度的降低, 材料完全相變化的時間也隨之增加。利用圖 4-10 至

4-12 求出 τ 值，繪出不同膜厚之 AIST、90A10S 及 85A15S 薄膜的 $\ln[-\ln(1-x(t))]$ 對 $\ln t$ 圖（見圖 4-13 至 4-15），計算 Avrami 指數得知其 n 值如表 4-2 所列。

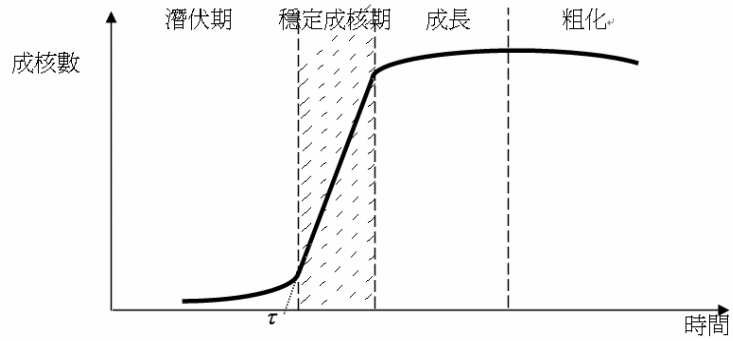


圖 4-9、成核理論的四個相變化過程。

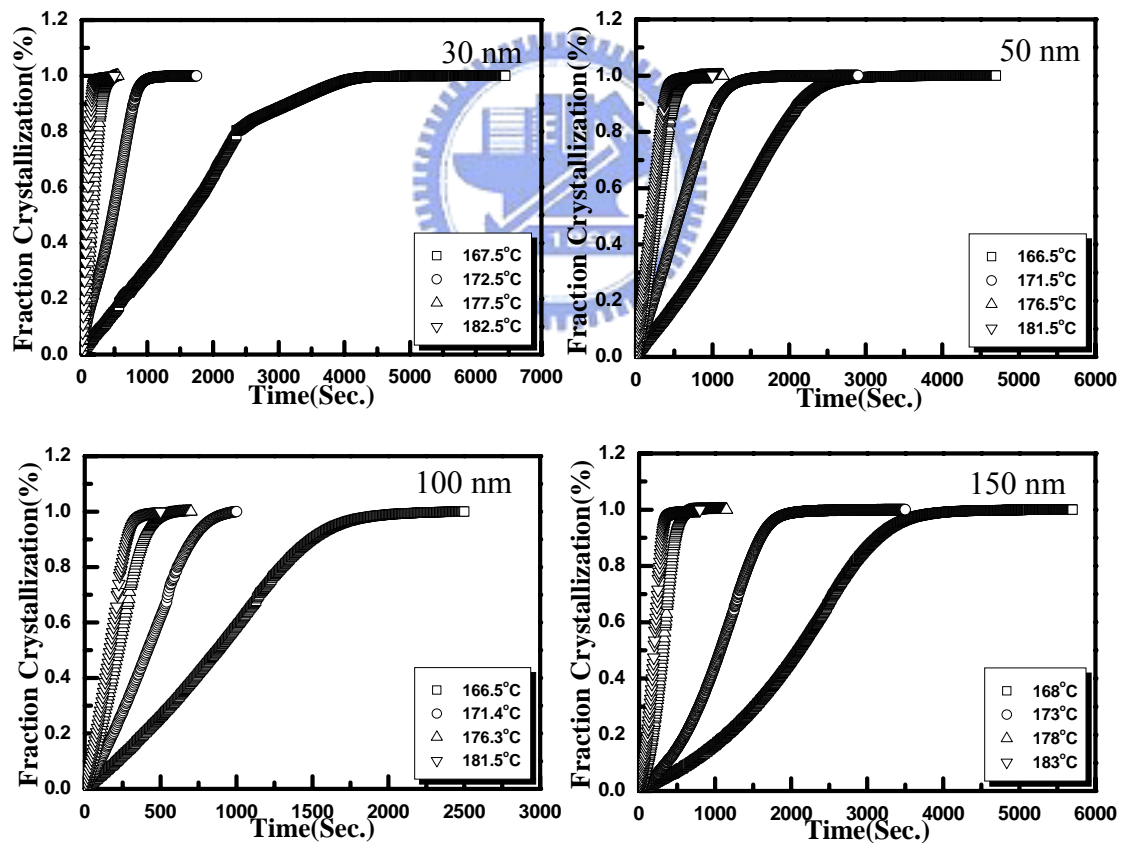


圖 4-10、不同膜厚之 AIST 薄膜結晶分率隨時間之變化。

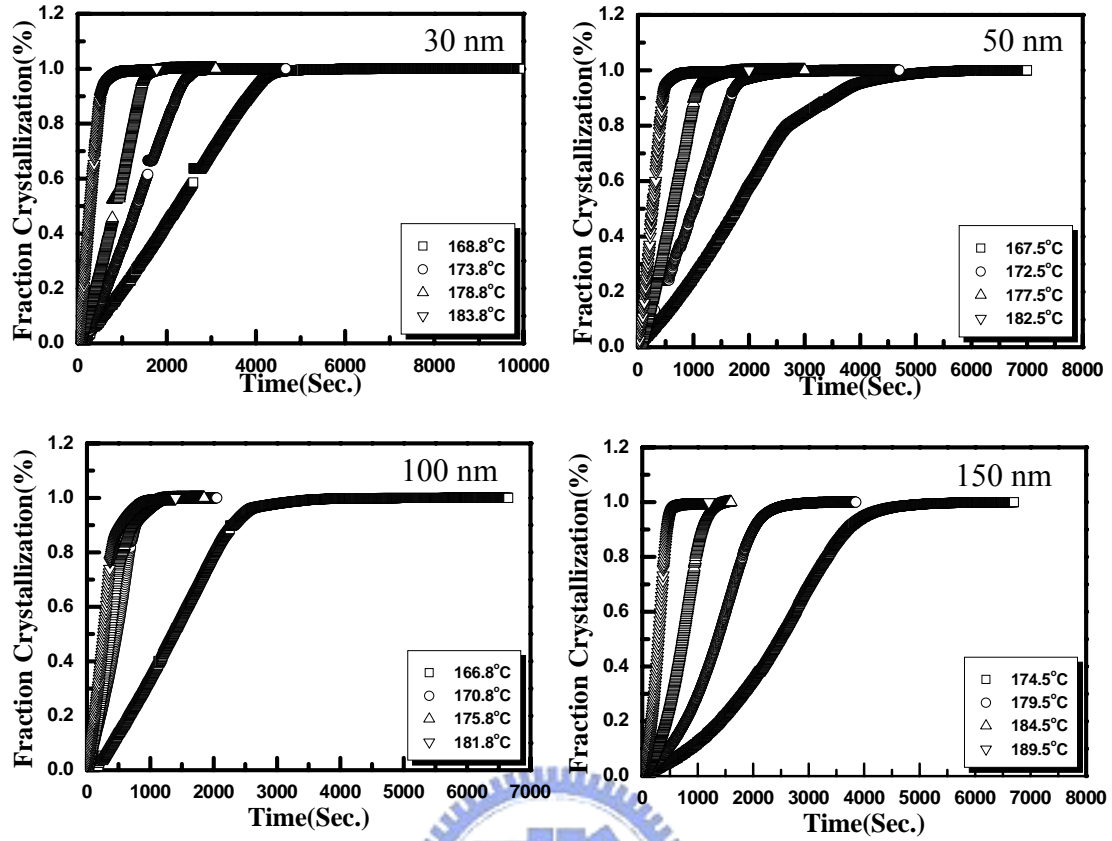


圖 4- 11、不同膜厚之 90A10S 薄膜結晶分率隨時間之變化。

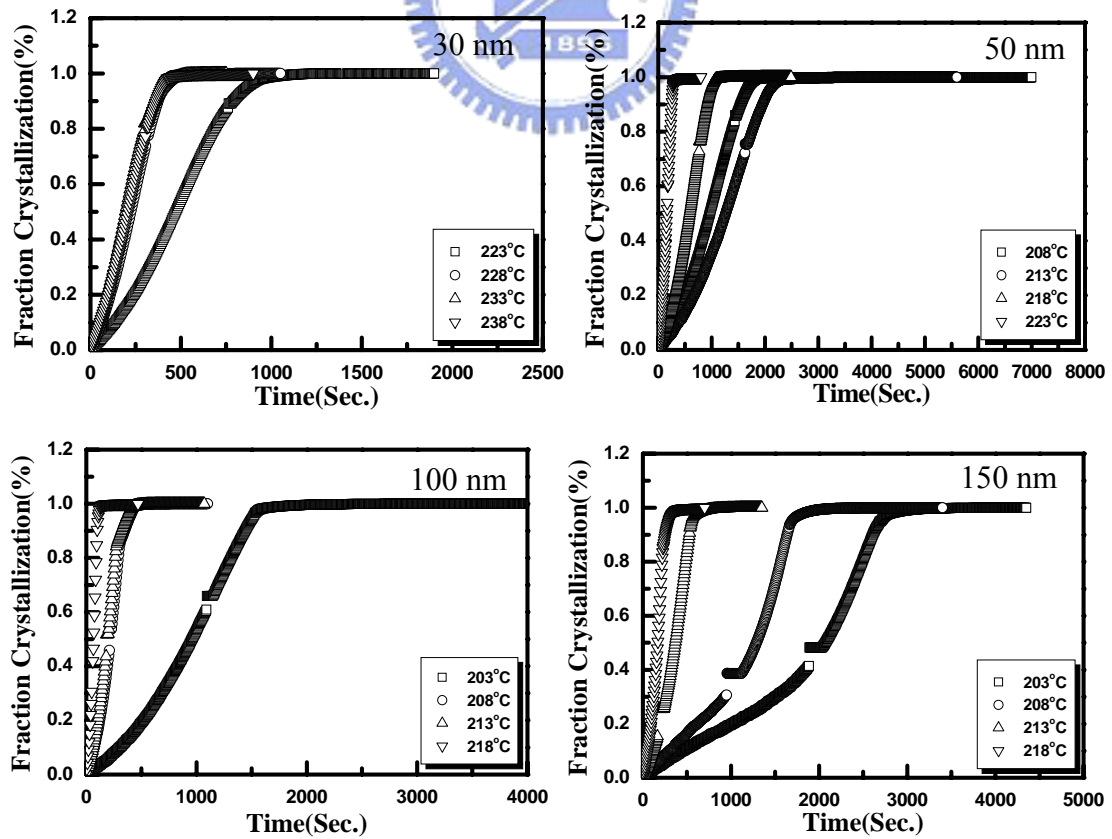


圖 4- 12、不同膜厚之 85A15S 薄膜結晶分率隨時間之變化。

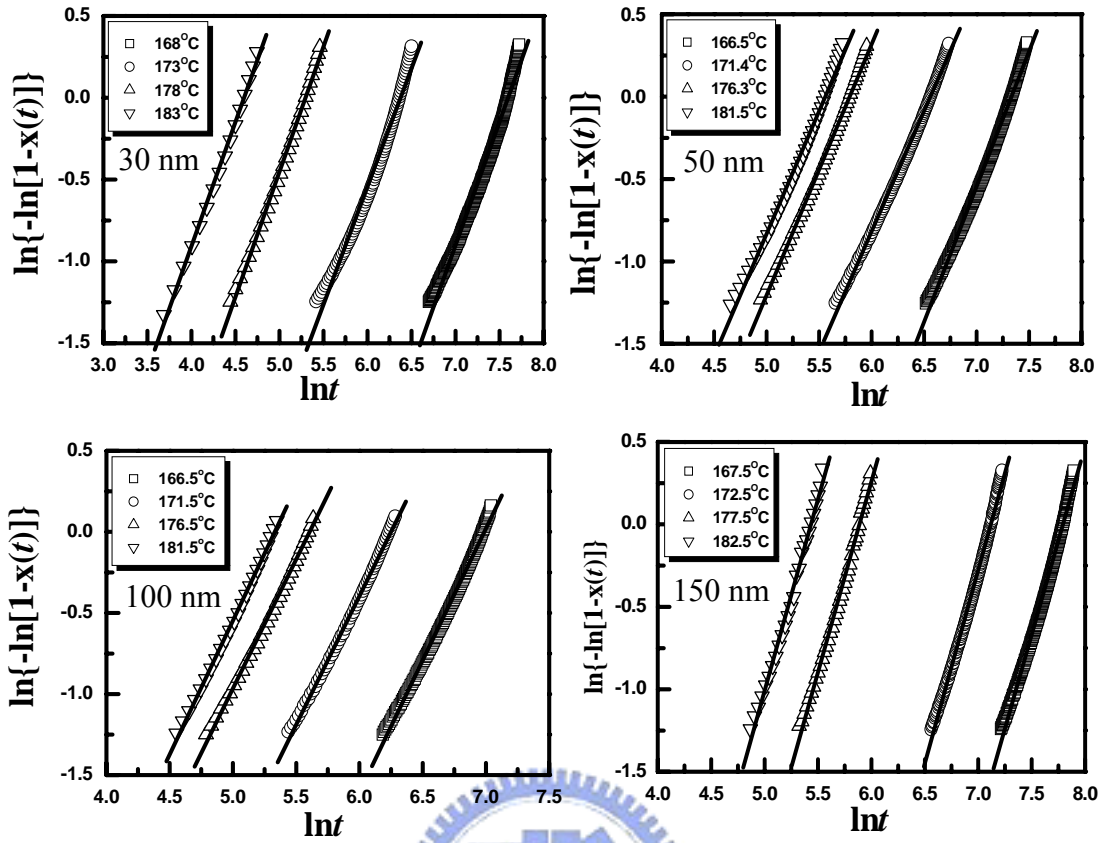


圖 4-13、不同溫度及膜厚的 AIST 薄膜之 $\ln[-\ln(1-x(t))]$ 對 $\ln t$ 圖。

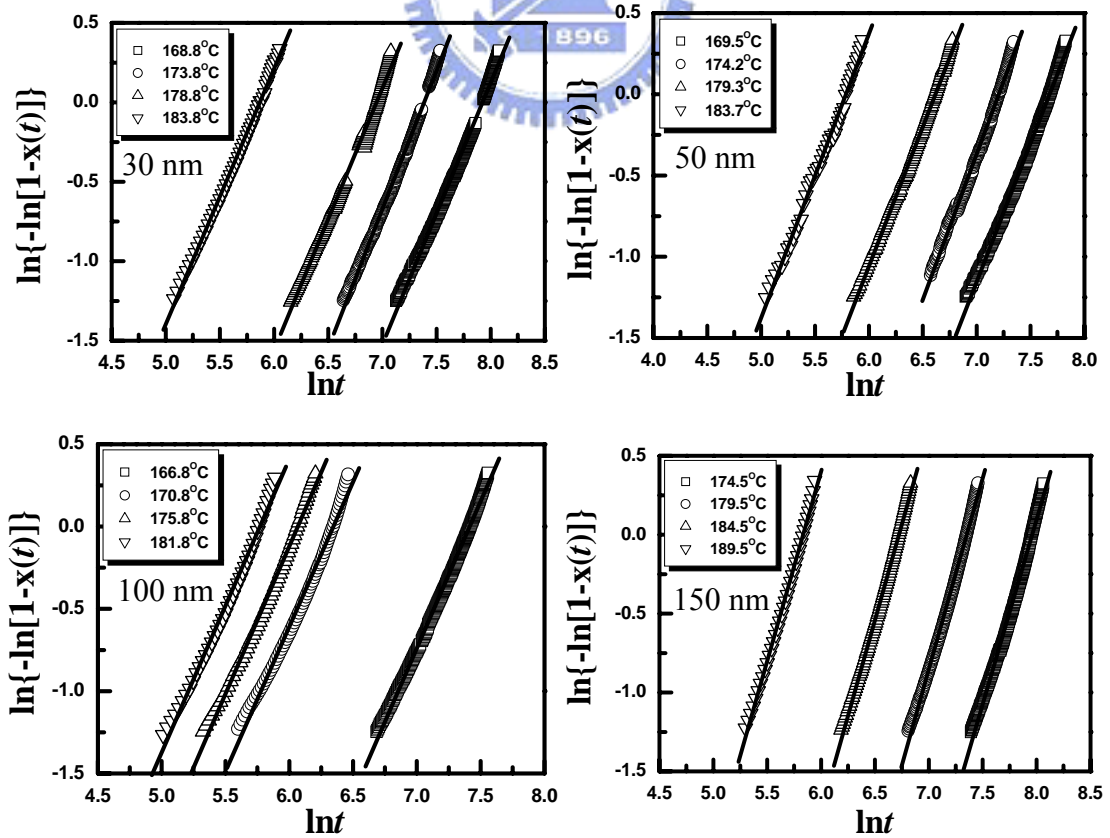


圖 4-14、不同溫度及膜厚的 90A10S 薄膜之 $\ln[-\ln(1-x(t))]$ 對 $\ln t$ 圖。

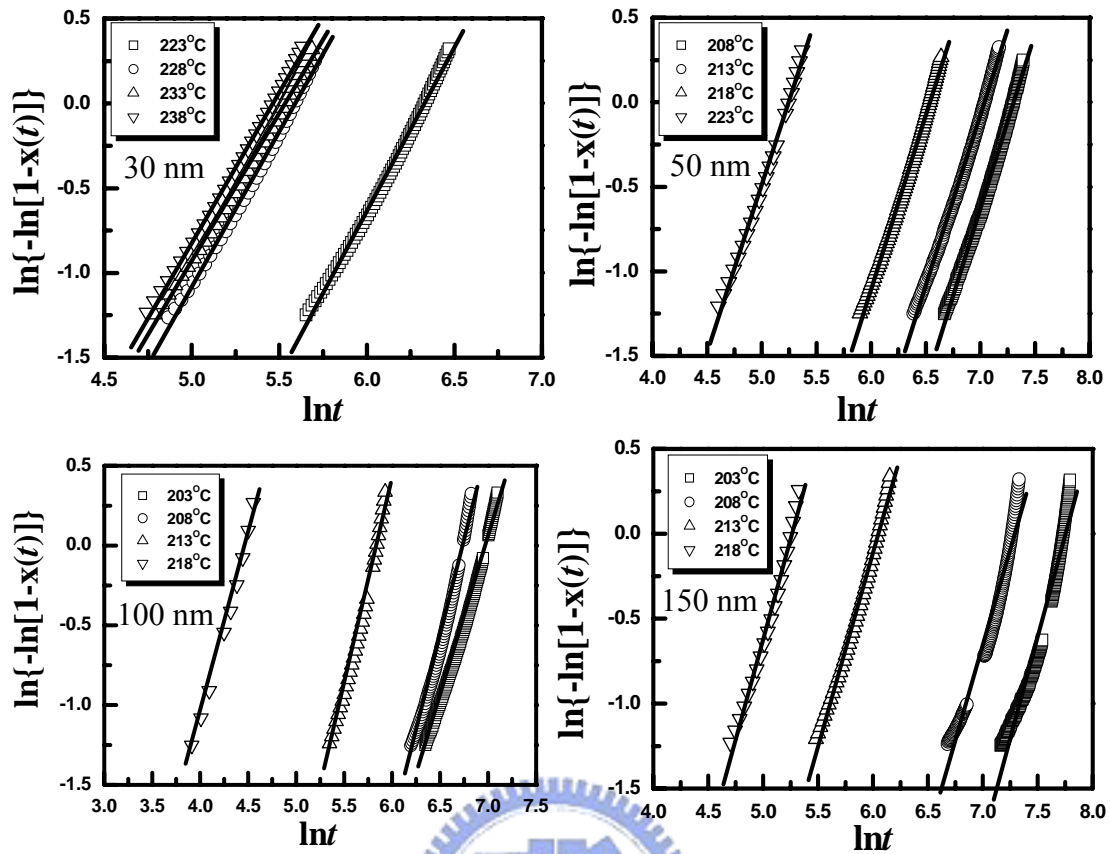


圖 4-15、不同溫度及膜厚的 85A15S 薄膜之 $\ln[-\ln(1-x(t))]$ 對 $\ln t$ 圖。

表 4-3、AIST、90A10S 及 85A15S 之 Arami 指數 (n) *。

膜厚 (nm)	試片種類		
	AIST	90A10S	85A15S
30	2.5	2.62	2.82
50	2.52	2.71	3.00
100	2.62	2.78	3.23
150	3.32	3.4	3.32

* n 值已依 J.W. Christian 之討論[51]：薄膜試片所得之 Avrami 指數值須加 1 以弭補維度效應。

由表 4-3 得知 30 至 100 nm 厚之 AIST 及 90A10S 之成長應屬於二維成長，而當膜厚為 150 nm 則為三維成長；在 SiO_2 摻雜較多的 85A15S，在膜厚為 50 nm

以上其成長模式為三維成長。推測原因應為 SiO_2 顆粒在薄膜內部提供了許多異質成核位置，受到分佈均勻的 SiO_2 之影響，相變化過程會趨向於三維成長。

圖 4-16 為不同膜厚 AIST、90A10S 及 85A15S 之 $\ln k$ 對 $1/T$ 曲線，而表 4-4 所列為依圖 4-16 所得之 ΔH 值。從表中可以看出，隨著膜厚的遞增， ΔH 值也隨之增加，此與 Avrami 指數有著相同趨勢。

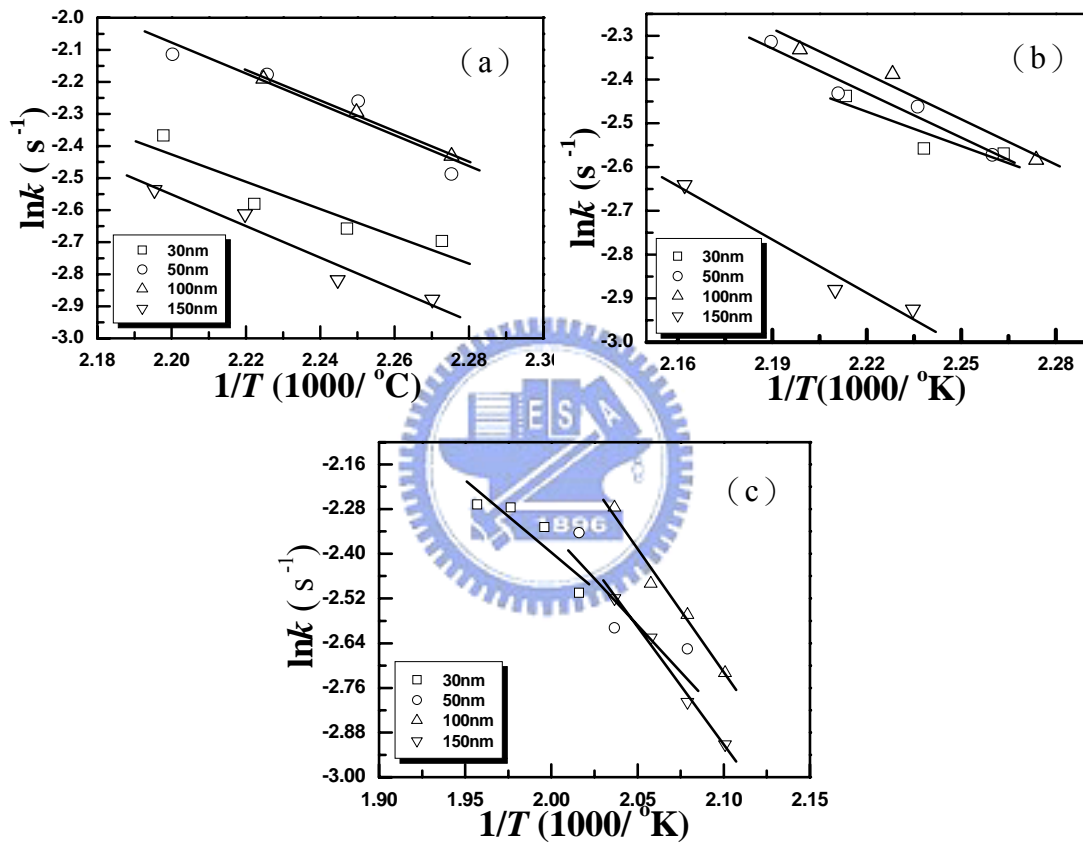


圖 4- 16、成核理論方法所得之不同厚度(a)AIST、(b)90A10S 和(c)85A15S 薄膜之

$\ln k$ 對 $1/T$ 曲線。

表 4- 4、AIST、90A10S 及 85A15S 在不同膜厚下所得之 ΔH 值。

膜厚(nm)	材料種類		
	AIST	90A10S	85A15S
30	4.25	2.62	3.89
50	4.82	3.39	4.42
100	4.77	3.45	6.62
150	4.94	4.07	6.32

與上述之利用 Kissinger Plot 所得之 E_a 值比較，利用 JMAK 所得 ΔH 值偏高，歸納其原因，Kissinger 為在升溫的電性量測中，代表的是材料在結晶的過程中晶粒成長需克服之活化能[62]；而利用 JMAK 所得 ΔH 值則代表著成長及成核的活化能值之總和，兩者所代表之物理意義不同。

上述之結果可以得知 Arami 指數與 ΔH 有相同的趨勢，可利用 (2-8) 式 ($\Delta H = E_n + (n - 1)E_g$) 解釋之，(2-8) 式顯示 ΔH 會隨 Arami 指數之增加而增加；Arami 指數之增加代表成長之維度數目越高，系統必須給予更多之能量以提供晶粒成長往多維度方向成長，故 ΔH 值亦隨之增加；反之，當膜厚減小時，試片之維度效應受到限制，故 ΔH 會隨 Arami 指數減小而降低。

4-2、潤濕層對含 AIST 奈米複合記錄層光碟之影響

本實驗室對含 AIST 奈米複合記錄層光碟記錄特性研究中發現在長 T 訊號寫入時，其品質與一般光碟片並無太大的差異，但在短 T 訊號之品質卻不如預期 [36]。研判其原因應是奈米複合記錄層與 PC 基板的潤濕性不足，故本實驗故探討在記錄層上或下加入一潤濕層，藉此改善記錄跡之形貌進而改善其訊號品質，如圖 4-17 所示。

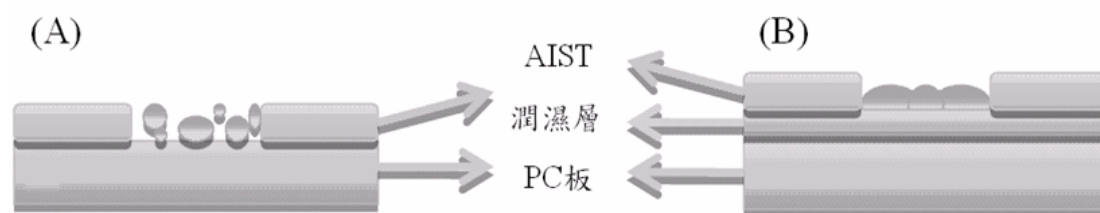


圖 4-17、加入潤濕層改善含 AIST 奈米複合記錄層光碟訊號品質之示意圖。

潤濕層材料除選擇氧化物，如氧化鉻 (CrO)、氮化鎢 (GeN)、氮化鋁 (AlN) 與氧化矽 (SiO₂) 之外，我們還挑選幾種高溫金屬，如鉑 (Pt)、銀 (Ag)、鈦 (Ti)、金 (Au)、鉻 (Cr) 等 [65]，而材料的選擇條件為具有較高的熔點可在雷射寫入時不會因溫度過高而導致潤濕層熔解，並希望此材料能同時具備有散熱及反射的功能。

圖 4-18 為在熔融之 AIST 滴於不同潤濕層上後之形貌，實驗結果發現只有在 Ti 上有沾黏些許的 AIST，其餘材料上之 AIST 均掉落或剝落。而 GeN 雖然在此實驗中並無有沾黏之現象但在文獻 [66] 上發現有其可做為促進成之界面層；因此採取 Ti 與 GeN 做為光碟試片中之潤濕層。

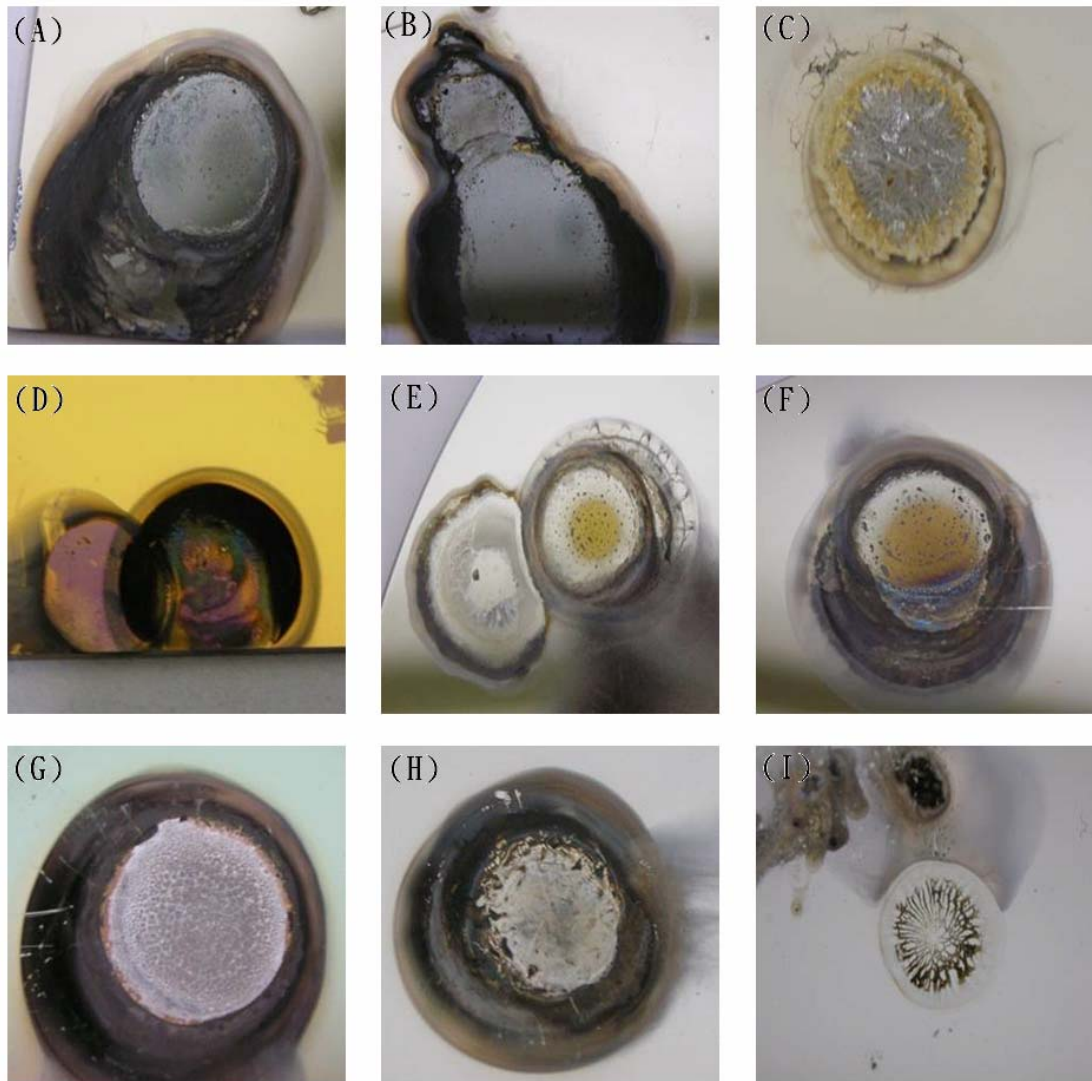


圖 4- 18、熔融之 AIST 滴於 (a) Pt (b) Ag (c) Ti (d) Au (e) Cr (f) CrO (g) GeN (h) AlN (i) SiO₂ 材料後之反應形貌。

以 Ti 為潤濕層之光碟試片經測試後發現在短 T 訊號並沒有獲得相當的提昇，寫入的功率大約在 10-12 mW（商用規格要求在 10 mW 以下），Sber 值大約 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ （商用規格約在 5×10^{-5} ），且不論 Ti 在 AIST 記錄層之上或下，其訊號特性均沒有多大的差別，甚至將 AIST 記錄層夾於兩層 Ti 之中時其結果最差。圖 4-19 為 AIST 記錄層在 Ti 層之上的光碟試片之記錄跡 TEM 形貌，事實上訊號跡相當模糊，比未加入 Ti 層的光碟的完整程度更差，故 Ti 層並沒有發揮預期的潤濕的行為。

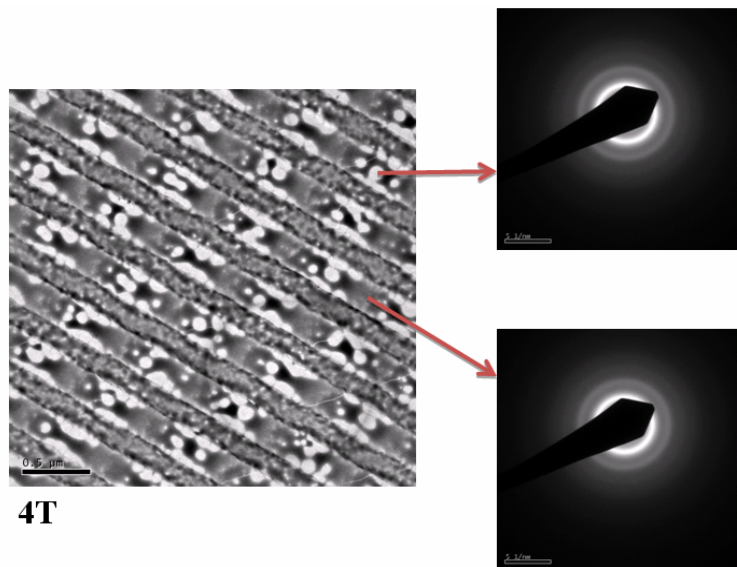


圖 4- 19、含 Ti 潤濕層之光碟試片中訊號之 TEM 影像及訊號區與非訊號區之 SAED 圖。

若以 GeN 為潤濕層，在短 T 的表現也沒有很明顯的改善。而寫入的雷射功率大約在 11-12 mW，Sber 值也高於商用規格，約 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 。而在鍍 GeN 過程中不管通入的 N_2 量為何，對其寫入功率及 Sber 值均無重大的影響，甚至對 power 及 Sber 值變大變差。圖 4-20 為 AIST 記錄層在 GeN 上的光碟試片之記錄跡 TEM 形貌，由圖中可知 GeN 也沒有達到預期上的潤濕的效果。

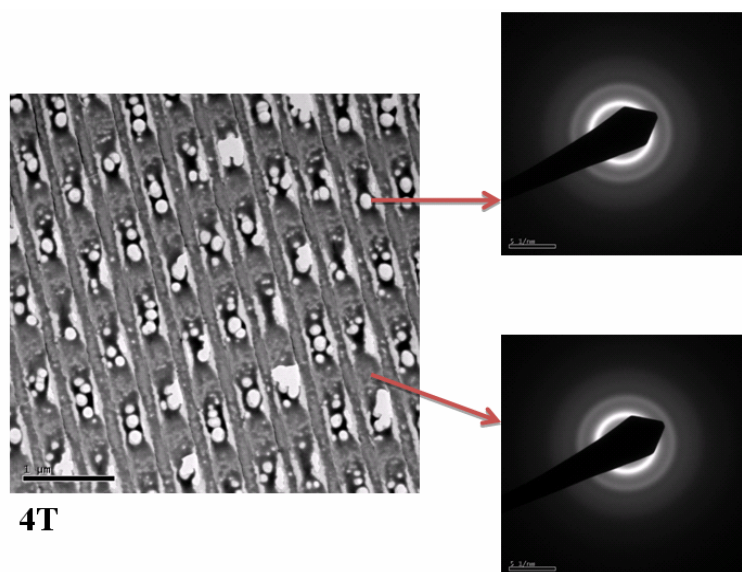


圖 4- 20、含 GeN 潤濕層之光碟試片中訊號之 TEM 影像及訊號區與非訊號區之 SAED 圖。

綜合以上之結果，歸納其成效不佳的原因有二：

- (1) 本實驗利用既有之靶材製作，故材料的選擇上有限。
- (2) 潤濕層太厚所得之測試結果均比未加潤濕層之測試結果差，太薄卻往往有雷射寫入時被高熱能量一併熔掉的問題而導致其無法發揮潤濕作用。此顯示光碟膜層結構影響整體之光與熱性質；當膜層結構調整時，其光與熱性質隨之改變，以上之研究或許應結合模擬實驗，確認結構與性質變化之對應關係，再配合實驗驗證，或許可找出符合所求之光碟膜層結構。



第五章

結 論

- (1) XRD 分析顯示 AIST 經 250°C 退火後，由 JCPDS 資料庫 (80-1722) 比對得知非晶態初鍍膜將轉變成為六方 (Hexagonal) 結構之 Sb_2Te 相。
- (2) 即時電性量測顯示 AIST 之薄膜之電阻呈現兩階段的變化，即時 XRD 分析顯示第一階段之變化應是再結晶之初期原子重組與晶體缺陷之消弭造成電阻值降低，並非新相之產生；奈米複合薄膜則呈現一階段電阻變化之行爲，推測其原因應為 SiO_2 的摻雜提供試片內部許多異相成核之位置，成長之距離亦縮短，此縮短了再結晶初期原子重組與晶體缺陷消弭等效應發生的時間，有助再結晶之提前發生，故奈米複合薄膜僅呈現一階段電阻變化之行爲。
- (3) 以 Kissinger 理論分析等升溫速率實驗之結果顯示，伴隨膜厚減少及 SiO_2 摻雜量的增加，AIST 之再結晶活化能 (E_a) 也隨之增加，AIST、90A10S 及 85A15S 之 E_a 值分別為 2.49 至 2.09 eV、2.5 至 2.08 eV 及 3.24 至 2.15 eV，其原因為膜厚對 AIST 成長維度侷限效應及 SiO_2 之摻雜形成 AIST 再結晶之障礙所致。
- (4) 以 JMAK 理論對恆溫實驗之數據分析顯示，30、50、100 與 150 nm 厚之 AIST、90A10S 及 85A15S 之 Avrami 指數 (n) 分別為：AIST：2.5、2.52、2.62 及 3.32；90A10S：2.62、2.71、2.78 及 3.4；85A15S：2.82、3.00、3.23 及 3.32。膜厚小於 100 nm 之 AIST 與 90A10S 之成長應屬於二維模式，當膜厚大於 100 nm 時則轉換為三維模式；在高 SiO_2 摻雜的 85A15S，膜厚 50 nm 以上其成長模式為三維。其原因為 SiO_2 顆粒在薄膜內部提供了許多異質成核位置，且受到分佈均勻的 SiO_2 之影響，故相變化過程趨向於三維模式。

- (5) 在 ΔH 的量測部分，30、50、100 與 150 nm 厚之 AIST、90A10S 與 85A15S 分別為 4.25、4.85、4.77 及 4.94 eV；2.62、3.39、4.07 及 3.4 eV；3.89、4.42、6.62 及 6.32 eV，其變化隨著膜厚及 SiO_2 的增加而增加。 ΔH 會隨 Avrami 指數之增加而增加；Avrami 指數之增加代表成長之維度數目越高，系統必須給予更多之能量以提供晶粒成長往更多維度方向成長，故 ΔH 值亦隨之增加；反之，當膜厚減小時，試片之維度效應受到限制，故 ΔH 會隨 Avrami 指數減小而降低。
- (6) 改善含 AIST 奈米複合紀錄層光碟之短 T 訊號品質之實驗顯示，加入 Ti 及 GeN 潤濕層均無法達到符合規範之結果。未來應結合模擬實驗，以確認結構與性質變化之對應關係，再配合實驗驗證，或可找出符合所求之光碟膜層結構。



參考文獻

- [1] 雷宇宏，新興記憶體之技術動態探析，*EEDESIGN- 電子設計資源網*，2007/10/29。
- [2] Stefan Lai and Tyler Lowery, “OUM–A 180 nm Nonvolatile Memory Cell Element Technology for Stand Alone and Embedded Applications”, *IEDM'01 Tech, Dig.*, (2001), p.803.
- [3] 簡昭欣、呂正傑、陳志遠、張茂男、許世祿、趙天生, “先進記憶體簡介”, *國研科技創刊號*。
- [4] http://en.wikipedia.org/wiki/Random_access_memory.
- [5] <http://electronics.howstuffworks.com/flash-memory.htm>.
- [6] 劉志益，曾俊元，”電阻式非揮發記憶體之近期發展”。
- [7] 葉林秀,李佳謀,徐明豐，磁阻式隨機存取記憶體技術的發展-現在與未來，*物理雙月刊*，廿六卷四期(2004)。
- [8] 小笠原 陽介 (記者)，產綜研和夏普開發出耗電低且速度高的 ReRAM，*日經BP 社報導*，(2008/10/6)。
- [9] NanterO 官方網站。
- [10] S. Ovshinsky, “Rversible electrical switching phenomena in disodered structure”, *Phy. Rev. Lett.*, **20**(1968), p.1450-1453.
- [11] Technology presentation, <http://www.ovonyx.com/>.
- [12] M. Wuttig and C. Steimer Phase Change materials, “From material science to navel storage devices”, *Appl. Phys.*, **A 87**(2007), p.411-417.
- [13] 鍾朝安，淺談相變化記憶體技術專文 2，*電子報* (2002/12)。
- [14] J. Kramer, *Z. Phys.* 106(1937)639-641.
- [15] S. Hosaka, K. Miyauchi, T. Tamura, Y. Yin and H. Sone, “Proposal of memory transistor using a phase change and nona-size effects of high density memory array”, *Proc. 15th Symp. on Phase Change Optical Information Storage, ed. by*

T. Ide, The Society of Phase Change Recording, (2003), p.52-55.

- [16] Dae-Hwan Kang, Dong-Ho Ahn, Ki-Bum Kim, J. F. Webb and Kyung-Woo Yi, “One-dimensional heat conduction model for an electrical phase change random access memory device with an $8F^2$ memory cell ($F = 0.15 \mu\text{m}$)”, *J. Appl. Phys.*, **94**(2003), p. 3536.
- [17] Kazuya Nakayama, Kazuhiko Kojima, Yutaka Imai, Toshihiko Kasai, Sanae Fukushima, Akio Kitagawa, Minoru Kumeda, Yoshio Kakimoto and Masakuni Suzuki, “Nonvolatile Memory Based on Phase Change in Se–Sb–Te Glass”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003), p. 404-408.
- [18] Bo Liu, Ting Zhang, Jilin Xia, Zhitang Song, Songlin Feng and Bomy Chen, “Nitrogen-implanted $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film used as multilevel storage media for phase change random access memory”, *Semicond. Sci. Technol.*, **19**(2004), p.L61-L64.
- [19] Sung-Min Yoon, Nam-Yeal Lee, Sang-Ouk Ryu, Kyu-Jeong Choi, Y.-S. Park, Seung-Yun Lee, Byoung-Gon Yu, Myung-Jin Kang, Se-Young Choi and M. Wuttig, “Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations”, *IEEE Electron Device Letters*, **27**(2006), p.445-447.
- [20] Ting Zhang, Zhitang Song, Feng Wang, Bo Liu and Songlin Feng, “Advantages of SiSb phase-change material and its applications in phase-change memory”, *Appl. Phys. Lett.*, **91**(2007), p.222102.
- [21] Ting Zhang, Zhitang Song, Bo Liu and Songlin Feng, “Investigation of environmental friendly Te-free SiSb material for applications of phase-change memory”, *Semicond. Sci. Technol.*, **23**(2008), p.055010.
- [22] Ting Zhang, Zhitang Song, Feng Wang, Bo Liu, Songlin Feng, and Bomy Chen, “Te-Free SiSb Phase Change Material for High Data Retention Phase Change Memory Application”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(25)(2007), p.L602-L604.
- [23] Ting Zhang, Zhitang Song, Bo Liu, Songlin Feng and Bomy Chen, “Investigation

of phase change $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ material and its application in chalcogenide random access memory”, *Solid State Electronics*, **51**(6)(2007), p.950-954.

- [24] Lee Tae-Yon, Yim Sung-Soo, Lee Dongbok, Lee Min-Hyun, Ahn Dong-Ho, and Kim Ki-Bum, “Separate domain formation in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-SiO}_x$ mixed layer”, *Appl. Phys. Lett.*, **89**(2006), p.163503.
- [25] Tsukasa Nakai, Keiichiro Yusu, Yasuhiro Satoh and Sumio Ashida, “High-Speed Deposition of New Low-Refractive-Index Dielectric Film “SiOC” for Rewritable HD DVD Media”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.1447-1451.
- [26] Noritake Ohmachi, Naoki Morishota, Keiichiro Yusu, Naomasa Nakamura, Tsukasa Nakai and Sumio Ashida, “High-Speed Recording Media for HD DVD Rewritable System”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), p.1210-1212.
- [27] Noritake Ohmachi, Sumio Ashida, Keiichiro Yusu, Tsukasa Nakai, Katsutaro Ichihara and Naomasa Nahamura, “Media Technologies of 20 GB Single-Layer Rewritable Phase-Change Disc for HD DVD System”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**(2004), p.4978-4982.
- [28] Masaru Sakai, Shuji Mononobe, Keiichiro Yusu, Toshiyasu Tadokoro and Toshiharu Saiki, “Observation of Amorphous Recording Marks Using Reflection-Mode Near-Field Scanning Optical Microscope Supported by Optical Interference Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005), p.6855-6858.
- [29] Yasuo Hosoda, Takanobu Higuchi, Noriyoshi Shida, Tetsuya Imai, Tetsuya Iida, Kazumi Kuriyama and Fumihiko Yokogawa, “BD-Type Write-Once Disk with Pollutant-Free Material and Starch Substrate”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005), p.3587-3590.
- [30] Jochen Hellmig, Andrei V. Mijiritskii, Herman J. Borgi, Katerina Musialkova and Piet Vromans, “Dual-Layer Blu-ray Disc Based on Fast-Growth Phase-Change Materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(2003), p.848-851.

- [31] Wook Yeon Hwang, Kyung Geun Lee, Chang Jin Yang and In Sik Park, “Optimized Write Strategy for 4×Speed BD-RE”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**(2005), p.3440-3441.
- [32] http://www.blu-ray.com/faq/#bluray_developers.
- [33] http://www.toshiba.co.jp/about/press/2008_02/pr1903.htm.
- [34] 許金池、柯博偉，*IEK 電子時報整理製表*，2005/1。
- [35] 錐德科技，<http://www.ritek.com.tw/>
- [36] Hung-Chuan Mai and Tsung-Eong Hsieh, “The Nanocomposite Thin Film Applied to High-Density Write-Once Optical Data Storage”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(2007), p.5834-5837.
- [37] M. Wuttig and C. Steimer, “Phase Change materials: from material science to navel storage devices”, *Appl. Phys. A*, **87**(2007), p.411-417.
- [38] T. Matsushita, A. Suzuki, T. Hishiguchi, K. Shibata and M. Okuda, “Phase-Change optical recording films with AgInTe₂-Sb-Te system“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1995), p. 519-520.
- [39] J. Tominaga, T. Handa, S. Haratani and S. Takayama, “V and Ti doping effect on In-Ag-Te-Sb optical phase change rewritable disc”, *Jap. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), p.1980-1982.
- [40] Tatsunaga and N. Tamada, “Thermal properties on the structures of AgInSbTe and GeSbTe compounds, high-speed phase-change materials”, *Proc. 15th Symp. on Phase Change Optical Information Storage*, ed. by T. Ide, The Society of Phase Change Recording, (2003), p.7-12.
- [41] G. Ghosh, “The Sb-Te system”, *J. Phase Equilib.*, **15**(1994), p.349-335.
- [42] H. Iwasaki, “CD-Rewritable and Future Disc Technology”, *Digest of Technical Papers Proceeding of the 1997 Optical Data Storage Topical Meeting*,(1997),p. 9-10.

- [43] Chien-Chih Chou, Fei-Yi Hung and Truan-Sheng Lui, "Role of crystallized phase in sheet resistance of amorphous AgInSbTe chalcogenide film" *Scripta Materialia*, **56**(2007), p.1107-1110.
- [44] 陳沿洲, "鍺銻碲相變化薄膜的電氣性值與相變化行爲之研究", *國立交通大學材料科學與工程學系碩士論文*, (2007)。
- [45] Homer E. Kissinger, "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis", *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**(1956), p.217-221.
- [46] Homer E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", *Anal. Chem.*, **29**(1957), p.1702-1706.
- [47] Michael E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, London, (1988), p.127.
- [48] Walter K. Njoroge and Matthias Wuttig, "Crystallization Kinetics of Sputter-deposited Amorphous AgInSbTe Films", *J. Appl. Phys.*, **90**(2001), p.3816-3821.
- [49] Walter K. Njoroge, Henning Dieker and Matthias Wuttig, "Influence of Dielectric Capping Layers on The Crystallization Kinetics of $\text{Ag}_5\text{In}_6\text{Sb}_{59}\text{Te}_{30}$ Films", *J. Appl. Phys.*, **96**(2004), p.2624-2627.
- [50] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I", *J. Chem. Phys.*, **7**(1939), p.1103-1112.
- [51] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change II", *J. Chem. Phys.*, **8**(1940), p.212-224.
- [52] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change III", *J. Chem. Phys.*, **9**(1941), p.177-184.
- [53] G. Kostorz, *Phase Transformation in Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, (2001), p.243.
- [54] R.H. Doremus, *Rate of Phase Transformation*, Academic Press, Orlando, (1985), p.24.
- [55] D. A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1st ed., Chapman and Hall, London, (1981), p.289.

- [56] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, PART I, “Equilibrium and General Kinetic Theory”, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, (1975), p.12-20 ; *ibid*, p.542.
- [57] Michael C. Weinberg, Dunbar P. Birnie III and Vitaly A. Shneidman, “Crystallization Kinetics and JMAK Equation”, *J. Non-Cryst. Solids*, **219**(1997), p.89-99.
- [58] Dunbar P. Birnie III and Michael C. Weinberg, “Shielding Effects in 1-D Transformation Kinetics”, *Phys. A*, **223**(1996), p.337-347.
- [59] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, and M. Wuttig, “Laser Induced Crystallization of Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ Films”, *J. Appl. Phys.*, **89**(2001), p.3168-3176.
- [60] P. N. Kalu and D. R. Waryoba, “A JMAK-microhardness Model for Quantifying the Kinetics of Restoration Mechanisms in Inhomogeneous microstructure.”, *Mate. Sci. and Eng. A*, **464**(2007), p.68-75.
- [61] L. B. Vald, “Resistance Measurements on Germanium for Transistors”, *Proc I.R.E.*, **42**(1954), p.420
- [62] 張鴻鐘, “AgInSbTe 薄膜與 AgInSbTe-SiO₂ 奈米複合薄膜之相變化動力學研究”, *國立交通大學工學院半導體材料與製程產業研發碩士論文*, (2008)。
- [63] M. L. Lee, L. P. Shi, Y. T. Tian, C. L. Gan, and X. S. Miao, “Crystallization behavior of Sb₇₀Te₃₀ and Ag₃In₅Sb₆₀Te₃₂ chalcogenide materials for optical media applications”, *Phy. Stat. Sol. (a)*, **205**(2)(2008), p.340-344.
- [64] J. Li, and F. Gan, “Optical properties of Ag₈In₁₄Sb₅₅Te₂₃ phase-change films”, *Thin Solid Films*, **402**(2002), p.232–236.
- [65] N. Ohshima: “Crystallization of germanium-antimony-tellurium amorphous thin film sandwiched between various dielectric protective films”, *J. Appl. Phys.*, **79**(11)(1996), p.8357-8363.

- [66] P. K. Tan, L. P. Shi, X. S. Miao, H. Meng, K. P. Wong, K. G. Lim and T. C. Chong, “Substrate Deformation Studies on Direct Overwriting of Phase-Change Rewritable Optical Disc with Germanium Nitride Interface Layers”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part1, **43**(7B)(2004), p.5024-5028.

