

由金屬有機高分子還原金奈米粒子之電荷儲存研究

學生:黃裕得

指導教授:許鈺宗 教授

國立交通大學 奈米科技 學系 (研究所) 碩士班



使用金屬奈米粒子當作浮動閘極(Floating Gate)的材料，具有許多優點，其主要優點為具有較高的功函數(High Work function)以及較佳的電荷捕捉能力。在本篇論文中，我們使用購買得來的高分子有機金屬溶液在熱烘烤下還原成金奈米粒子，並且使用UV-Ozone 去除殘餘的有機物，所製作出來的金奈米粒子約為 20 奈米。在我的研究中，將製作出來的金奈米粒子做成金氧半二極體結構，並且成功得到約 2 V 的記憶窗戶(Memory Window)。

從金氧半二極體的元件確認了藉由高分子有機金屬溶液還原得來的金奈米粒子具有捕捉電荷的能力後。接著將金奈米粒子作為浮動閘極的材料，藉由閘極電壓的操控，得到了約 3 V 的遲滯(Hysteresis)大小以及長達 10^4 秒的記憶時間(Retention Time)，並且在次臨限擺幅(Subthreshold Swing)、開關電流比(On/Off Ratio)上都有不錯的表現。

Reduction of Gold Nanoparticles from Metal-organic Polymer as Charge Storage Centers

Student: Yu De Huang

Advisor: Dr. J. T. Sheu

Department (Institute) of Nanotechnology
National Chiao Tung University



Using metal nanoparticles (NPs) as discrete floating gates owns many advantages, like higher workfunction and better charge-trapping ability as compared to semiconductor materials. In my research, I adopted the purchased metal-organic polymer solution to reduce gold nanoparticles by hot baking and then used UV-Ozone to remove the residues of polymer. Then, gold nanoparticles were patterned on the gate area of MOS structure. Memory window about 2 V was obtained using gold nanoparticles as floating gates.

When we sure that the reduced gold nanoparticles have the ability of trapping charge, we put the gold nanoparticles to be the material of floating gate. By the control of metal gate, we get the higher hysteresis (about 3 V) and longer retention time (about 10^4 sec). Besides, we also get the better On/Off ratio and subthreshold swing.

誌謝

感謝我的指導教授許鈺宗老師，在這兩年中所給我的悉心指導與教誨，更在生活與待人處世上給我幫助及啟發，僅在此表達我由衷的感謝。

在這段時間還要感謝許多的人。其中，吳家豪、陳振嘉、黃柏鈞、劉皓恆、王泰瑞、諸位學長，謝謝你們在我實驗上遭遇難題時給予適時的建議與幫助，沒有你們這篇論文是無法順利完成的。同時也感謝一起努力的同學李玠澤、徐振庭、陳宥任、林學宏、戴錫坡以及學弟妹們。另外還要感謝國立交通大學奈米中心、國家奈米元件實驗室及同步輻射中心提供良好的環境設備與熱心的技術人員，使我的研究可以順利進行。

最後，我要感謝我親愛的父母親提供我自由的成長和學習空間，還有姐姐與好友們在這段期間默默給予我精神及生活上的鼓勵與支持，讓我無後顧之憂完成我的學業。

謹以此論文獻給所有關心我、幫助過我的人。

黃裕得 敬上

2007/08/20

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章 緒論	1
1-1 研究背景	1
1-1-1 快閃記憶體.....	1
1-1-2 奈米粒子記憶體.....	2
1-1-3 金奈米粒子的製作方法.....	2
1-2 金氧半二極體電容	3
1-2-1 記憶效應.....	4
1-3 微米線快閃記憶體	5
1-3-1 Fowler-Nordheim (F-N)穿隧效應.....	6
1-4 研究動機	7
第二章 元件製作及量測流程	15
2-1 金奈米粒子金氧半二極體電容	15
2-1-1 RCA Clean.....	15
2-1-2 熱氧化成長穿隧氧化層.....	16
2-1-3 旋塗金屬有機高分子層(含有金奈米粒子)和沉積控制氧化層.....	16
2-1-4 金屬電極製作.....	16
2-1-5 XPS 資料分析.....	16
2-1-6 微結構分析.....	17

2-1-7 電性量測.....	17
2-2 金奈米粒子浮動閘極記憶體	18
2-2-1 定義對準鑰匙(Alignment Key).....	18
2-2-2 定義原極(Source)和洩極(Drain)的通道長.....	19
2-2-3 定義工作區(Active region).....	19
2-2-4 定義金奈米粒子旋塗區域.....	19
2-2-5 定義金屬連接線(Contact Hole).....	20
2-2-6 定義金屬外接墊(Metal Pad).....	20
2-2-7 臨限電壓(Threshold Voltage, V_{th})的決定.....	20
2-2-8 次臨限擺幅(Subthreshold Swing, S.S.).....	20
2-2-9 開關電流比(On/Off Ratio).....	21
2-2-10 記憶時間(Retention Time)的決定.....	21
2-2-11 F-N 穿隧(F-N Tunneling)機制.....	22
第三章 元件量測結果和討論	38
3-1 金奈米粒子金氧半二極體電容	38
3-2 金奈米粒子浮動閘極記憶體	38
3-2-1 臨限電壓(Threshold Voltage).....	39
3-2-2 次臨限擺幅(Subthreshold Swing).....	39
3-2-3 開關電流比(On/Off Ratio).....	40
3-2-4 寫入(Write)和清除(Erase)的動作對遲滯大小的影響.....	40
3-2-5 記憶時間(Retention Time).....	41
3-2-6 F-N 穿隧(FN Tunneling)機.....	42
第四章 結論與未來展望	55
4-1 結論	55
4-2 未來展望	55



表目錄

表 3-1 所有元件的臨限電壓的平均和誤差表	46
表 3-2 所有元件的次臨限擺幅的平均和誤差的比較	47
表 3-3 所有元件的開關電流比的平均和誤差的比較	48
表 3-4 金奈米粒子浮動閘極記憶體，寫入電壓所對應的臨限電壓變化量	50
表 3-5 兩種不同狀況的元件在 25 V 下進行寫入(0.5 秒)和消除(1 秒)的動作後所得到的遲滯表	52



圖目錄

圖 1-1 傳統的非揮發性記憶體結構的頗面圖	8
圖 1-2 浮動閘極元件剖面圖	8
圖 1-3 浮動閘極元件的電流電壓曲線	9
圖 1-4 金奈米粒子化學沉積示意圖	9
圖 1-5 金氧半電容結構頗面圖	10
圖 1-6 金氧半二極體電容於不同偏壓下的能帶圖	11
圖 1-7 P 型矽基板的金氧半二極體電容於平帶狀態的能帶圖	12
圖 1-8 P 型矽基板的金氧半二極體電容的高頻電容對閘極電壓的圖形	12
圖 1-9 P 型矽基板的金氧半二極體電容位於臨限狀態的能帶圖	13
圖 1-10 F-N 穿透原理能帶圖	13
圖 1-11 電子侷限在二氧化矽位能井中	14
圖 2-1 金奈米粒子金氧半二極體電容製作流程圖	24
圖 2-2 金屬電極圖形：電極直徑由左而右(大到小)依序為 500、400、300、200、100、50 μm	25
圖 2-3 金奈米粒子金氧半二極體電容頗面圖	25
圖 2-4 利用 SPEM 的儀器量測金奈米粒子層旋塗在熱氧化層的矽晶板的 XPS 訊號，發現在鍵結能(Binding Energy) 80~92eV 附近有金(Au)的 $4f_{5/2}$ 和 $Au4f_{7/2}$ 的特有波段。此 樣品經過 250°C 熱烘烤和 UV-Ozone 處理	26
圖 2-5 為金奈米粒子在 XPS 中所持有的 4f 訊號。金奈米粒子在鍵結能 84 eV 附近會產生 $4f_{7/2}$ 的波段，在鍵結能 88 eV 附近會產生 $4f_{5/2}$ 的波段	27
圖 2-6 金奈米粒子在 250°C 不同烘烤條件下製作的表面形貌，分別為(a)15 分鐘，(b)35 分 鐘，(c)55 分鐘，烘烤完成後放進 UV-Ozone 去除殘餘的有機高分子，並置於 SEM 內拍攝的圖片，密度分別為(a) $4.5 \times 10^{10} \text{ \#}/\text{cm}^2$ ，(b) $8.3 \times 10^{10} \text{ \#}/\text{cm}^2$ ，(c) 1.12×10^{11}	

#/cm ⁻²	28
圖 2-7 使用高溫爐管成長犧牲氧化層，成長的厚度約為 200 Å，製作後元件的剖面示意圖 如上	30
圖 2-8 使用黃光微影製程定義源極和汲極的通道長度，並且對用光阻定義出來的源極和 汲極做離子佈值的動作。離子佈值參數為 N ⁺ (P31)，5x10 ¹⁵ cm ⁻² ，15 keV，(a)元件 的剖面示意圖，(b)元件的俯視示意圖	31
圖 2-9 使用活性離子蝕刻系統(RIE)定義出工作區，並且放進高溫爐管進行穿隧氧化的成 長。穿隧氧化層的成長參數為 950°C，8 分鐘，成長的厚度約為 80 Å，(a)元件的剖 面示意圖，(b)元件的俯視示意圖	32
圖 2-10 用黃光微影製程定義金奈米粒子層旋塗區域。金奈米粒子旋塗參數為第一段轉數 1000 rpm 20 秒，第二段轉數 4000 rpm 40 秒，烘烤溫度為 250°C 35 分鐘，UV-Ozone 10 分鐘，(a)元件的剖面示意圖，(b)元件的俯視示意圖	33
圖 2-11 使用 PECVD 去成長控制氧化層，成長的厚度約為 350 Å，(a)元件的剖面示意圖， (b)元件的俯視示意圖	34
圖 2-12 使用黃光微影製程定義出金屬連接線(Contact Hole)的位置，並用 BOE 蝕刻出金屬 連接線，(a)元件的剖面示意圖，(b)元件的俯視示意圖	35
圖 2-13 使用熱蒸鍍系統鍍上鋁(Al)電極，並且用黃光微影製程定義出金屬外接墊(Metal Pad)的位置，(a)元件的剖面示意圖，(b)元件的俯視示意圖	36
圖 2-14 金奈米粒子浮動閘極記憶體的閘極、源極、汲極位置圖	37
圖 3-1 兩種不同狀況的金氧半二極體電容的電容-電壓(C-V)曲線圖。(a)金奈米粒子金氧半 二極體電容。(b)控制組	44
圖 3-2 伍個不同控制組閘極電壓對汲極電流的曲線	45
圖 3-3 伍個不同浮動閘極為金奈米粒子的閘極電壓對汲極電流曲線	45
圖 3-4 所有元件的臨限電壓的平均誤差圖	46
圖 3-5 所有元件的次臨限擺幅的平均和誤差圖	47

圖 3-6 所有元件開關電流比的平均和誤差圖	48
圖 3-7 金奈米粒子浮動閘極記憶體的不同閘極電壓對應不同臨限電壓偏移	49
圖 3-8 金奈米粒子浮動閘極記憶體在不同偏壓下操作所得到的臨限電壓變化和閘極電壓的關係	51
圖 3-9 兩種不同的元件在 ± 25 V 下進行寫入(0.5 秒)和消除(1 秒)的動作後所得到的遲滯比較長條圖	52
圖 3-10 金奈米粒子浮動閘極記憶體的記憶時間(Retention Time)	53
圖 3-11 金奈米粒子浮動閘極記憶體，在不同溫度下， $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$ 和 $\frac{1}{E}$ 的關係	54

