C-18

電解メッキ法による酸化亜鉛ナノワイヤーの作製

Fabrication of zinc oxide nanowire by electrolytic plating

○阿久津里奈 [1]，青野孝重 [2]，白井悠馬 [2]，武田康平 [2]，前田穂 [3]，渡辺忠孝 [3]，高野良紀 [3]，高瀬浩一 [3]

*R. Akutsu[1], T. Aono[2], Y. Shirai[2], K. Takeda, M. Maeda[3], T. Watanabe[3], Y. Takano[3], K. Takase[3]

Abstract : We have attempted to control the variation of the switching voltage of the resistive change random access memory (ReRAM) by controlling filament formation area. In this study, we have fabricated a insulating nanowire based ReRAM to confine the filaments into narrow space, which is expected to provide suppression of variation of switching voltages.

1. はじめに

パソコンやスマートフォン等の小型化や情報化社会の進歩にともなって，内蔵されるメモリは小型で高集積，さらに動作速度の速いものが求められている．現在主流の NAND-FLASH メモリは，動作速度があまり速くなく大量のデータの取り扱いには適さない．そこで現在，NAND-FLASH メモリにかわる高速応答メモリが世界的に研究されており，その中でも，消費電力，低コスト，高集積化で優れている抵抗変化メモリ(ReRAM)が注目されている．

抵抗変化メモリは，絶縁体を金属電極で挟んだキャパシタ構造を有しており，通常，この 2 枚の電極に大きな電圧を印加すると絶縁破壊が起き，このキャパシタは二度と絶縁特性を示すことはない．そこで，過剰電流による絶縁体の完全破壊を防ぐために，電流制限を加えると“中途半端”な絶縁破壊が生じ，電圧の昇降によって電流―電圧特性はヒシテリシスを示すようになる．すなわち，電圧の印加と再印加によって絶縁体の抵抗状態を制御することが可能で，抵抗変化メモリは，絶縁体の抵抗状態を記憶するメモリである．

さて，この抵抗変化メモリを実用化するためには，毎回同じ電圧(スイッチング電圧)で絶縁体から金属，金属から絶縁体へと抵抗状態が変化しなければならないが，現実的には，スイッチング電圧の再現性が悪く改善の必要がある．スイッチング電圧のばらつきは絶縁破壊時に Figure1 (a)の絶縁膜中につくられた導電性の異なる多数のフィラメントがスイッチング毎に選択されるために起きると理解される．このモデルに基づくと，スイッチング電圧のばらつき抑制には，フィラメントの数や種類を少なくする必要がある．そこで我々の研究室では，多孔質材料の細孔を用いてフィラメント形成空間の抑制を行い，フィラメントの数や種類を少なくすることに努めてきた(Figure1 (b))．Figure2 は多孔質材料として用いてきた陽極酸化ポーラスアルミナ(APA)の走査型電子顕微鏡(SEM)像である．細孔間ではフィラメント形成空間の抑制ができているが，破線方向には何の制限もできていないことがわかる．本研究では，フィラメント形成空間の完全な抑制を目指して，Figure1 (c)のような絶縁体ナノワイヤーを作製し，フィラメントの閉じ込め効果がスイッチング電圧のばらつきに及ぼす影響を調べることを目的とする．今回は，絶縁体ナノワイヤーを作製したので，その方法とナノワイヤーの特徴について報告する．

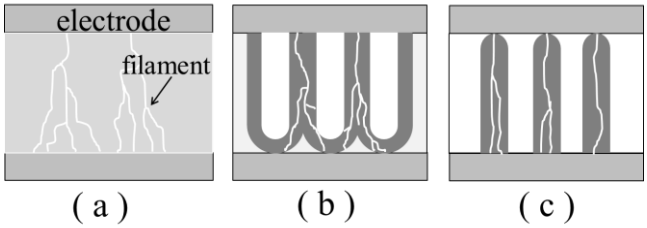

Figure1. Schematic images of filaments in insulators ; usual thin film (a), anodic alumina (b), insulating nanowires (c)

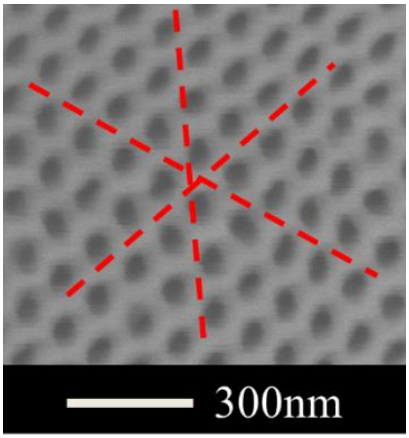

Figure2. SEM image of APA (top view)

1：日大理工・学部・物理　2：日大理工・院（前）・物理　3：日大理工・教員・物理

2. 実験

絶縁体ナノワイヤーは， APA の細孔にパルス電解メッキにより金属を埋め込み作製した金属ナノワイヤーを大気中で酸化することにより作製された． なお， 本研究では埋め込む金属として， メッキが容易な亜鉛を採用し， 酸化亜鉛ナノワイヤーを作製することにした.

試料評価として， 形状観察のために SEM 観察， 材料の同定のために X 線回折測定， フォトルミネッセンス(PL)測定を行った.

3.結果

メッキした試料の断面 SEM 像を Figure3 (a), 酸化処理後の断面 SEM 像を Figure3 (b)に示す. Figure3 (a)の SEM 像から直径約 40 nm , 長さ約 100 nm 程度の金属亜鉛のナノワイヤーが成長しているのが確認できる. 酸化処理後は Figure3 (b)に示すように, ナノワイヤーの体積が膨張していることがわかる. メッキした試料の XRD 測定と酸化処理後の XRD 測定の結果, および亜鉛, 酸化亜鉛のシミュレーション結果を Figure4 に示す. Figure4 のシンボルで示したピークは, 酸化処理によって APA が結晶化したため現れたアルミナのピークである. メッキした試料の XRD 測定の結果は, 亜鉛のシミュレーションとほぼ一致し, 埋め込まれたのが金属亜鉛ということがわかる. 酸化処理後, 亜鉛のピークは消えたが, 酸化亜鉛のピークは観測されていない. また, 今回は添付しないが, PL 測定において 390 nm 付近で見られる酸化亜鉛特有のピークは見られなかった. これらのことから, 酸化処理は施したが, 酸化亜鉛は結晶化していないと推察される.

4.考察

今回， 酸化亜鉛ナノワイヤーの作製を試みた． 金属亜鉛ナノワイヤーの作製には成功したが， 酸化亜鉛結晶を得るには致らなかった． これは， 大気中で酸化処理を行ったためである考えられる． 酸素雰囲気中での酸化処理によって， 酸化亜鉛ナノワイヤーの作製が期待できる． 今後， より長いナノワイヤーの作製および， 酸化処理の最適条件を見出すことで, 酸化亜鉛ナノワイヤーの作製を目指す.

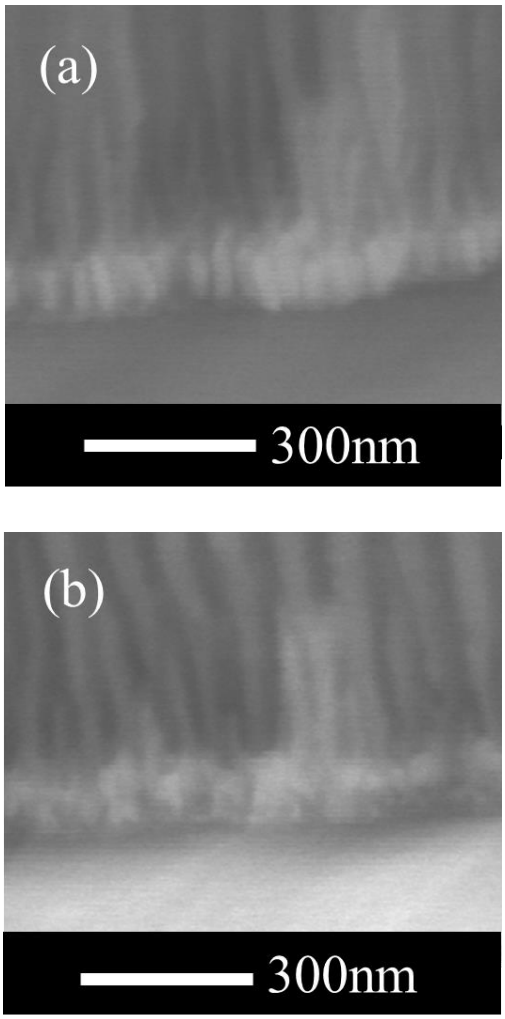

Figure3. Cross-sectional SEM image of APA after Zinc electroplating (a), and oxidation (b)

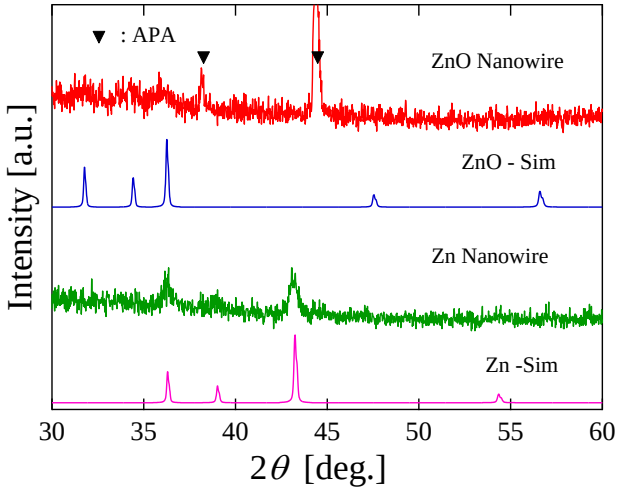

Figure4. XRD profiles of Zn nanowire and ZnO nanowire