

### 抵抗変化メモリを作るためのニッケルナノワイヤーの作製

#### Fabrication of nickel nanowires for evaluation of switching property of resistive change memory using insulating nanowires.

○森田康太郎<sup>1</sup>, 阿久津里奈<sup>2</sup>, 青野孝重<sup>2</sup>, 渡辺忠孝<sup>3</sup>, 高野良紀<sup>3</sup>, 高瀬浩一<sup>3</sup>  
 ○K.Morita<sup>1</sup>, R.Akutsu<sup>2</sup>, T.Aono<sup>2</sup>, T.Watanabe<sup>3</sup>, Y.Takano<sup>3</sup>, K.Takase<sup>3</sup>

Abstract : We have attempted to suppress variation in switching voltage of resistive change random access memory (ReRAM) by using insulator nanowires. In this study, we tried to prepare nickel nanowires with various thicknesses and evaluate the switching voltage distribution.

#### 1.はじめに

近年、パソコンやスマートフォンの小型化、大容量データの取り扱いが増加し、それに伴って内蔵されるメモリも小型で動作速度の速いものが求められている。現在主流である NAND-FLASH メモリでは動作速度があまり速くなく大容量データの取り扱いに適していない。そこで現在、NAND-FLASH メモリにかわる次世代メモリとして抵抗変化メモリ (Resistive switching random memory:ReRAM)が注目され世界的に研究が行われている。抵抗変化メモリとは、絶縁体薄膜を電極で挟んだ簡単な構造を持ち、絶縁体への電圧印加により低抵抗状態と高抵抗状態が可逆変化することで機能するメモリである。また不揮発性、低消費電力、高速応答などの特徴を有し次世代のメモリとして期待されている。

抵抗変化メモリの  $I-V$  特性を Fig. 1 に示す。初期状態が高抵抗状態の抵抗変化メモリに電圧を印加する (①)。このとき過電流による完全な絶縁破壊を防ぐため、電流を制限するコンプライアンス ( $I_c$ )を設定しておく。すると、ある閾値電圧 ( $V_{SET}$ )で中途半端な絶縁破壊(ソフトブレイクダウン)を起こし、低抵抗状態へとスイッチングする(②、③)。ここで一度電圧を 0 V に戻し(④)、コンプライアンスを外して再び電圧を印加すると電流はオームの法則に従って増大していく(⑤)。この時、流れている電流の絶対値が高抵抗状態時と比べて増加していることから低抵抗状態が維持されていることがわかる。さらに電圧を印加していくと、ある閾値電圧 ( $V_{RESET}$ )で瞬時に低抵抗状態から高抵抗状態へとスイッチング(RESET)する(⑥)。その後、再び 0 V に戻す(⑦)。抵抗変化メモリはこの“高抵抗状態→低抵抗状態→高抵抗状態”を1サイクルとして機能するメモリである。

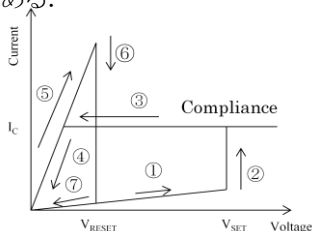


Figure 1.  $I-V$  characteristic of ReRAM

抵抗変化メモリの  $I-V$  特性を測ると電圧の閾値にばらつきが生じる。これはフィラメントモデルに基づく絶縁体の絶縁破壊時、フィラメントが広がりをもって形成されているため、毎回ランダムに多数の異なるフィラメントの中から1つのフィラメントが選択されることによって閾値電圧にばらつきが生じていると考えられている。この様な原因から、いまだ製品化には致っていない。

我々の研究室では、絶縁体ナノワイヤーを用いてフィラメントの広がり抑制を試みている。今回は、様々な太さのニッケルナノワイヤーの作製を目的とする。

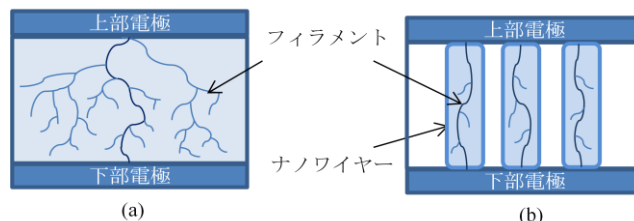


Figure 2. Schematic figure of conductive filaments in an insulating film (a) and nanowires (b)

ナノワイヤーの作製を多孔質材料である陽極酸化ポラスアルミナ (APA) をテンプレートに用いて行った (Fig. 3 (a)). 今回、メッキで埋め込む金属には、メッキが容易なニッケルを選択し、電解メッキ法により APA のナノホール中へニッケルの埋め込みを行った (Fig. 3 (b)). その後、周りの APA を化学処理によって除去することで、アルミニウム基板上に自立したニッケルナノワイヤーを作製することができる (Fig. 3 (c)).

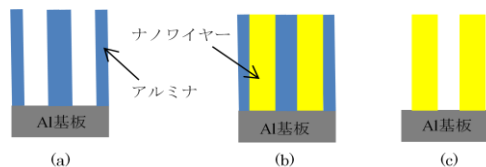


Figure 3. Fabrication processes of Ni nanowires ; anodic porous alumina (a), embedded Ni nanowires in APA (b), self-sustained Ni nanowires after removing APA (c)

## 2. 実験方法

陽極酸化ポーラスアルミナの作製には 2 step 陽極酸化法を用いた。アルミニウム基板をアセトンで脱脂処理後、過塩素酸( $\text{HClO}_4$ )とエタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )の混合溶液である電解研磨溶液を用いて電解研磨を行った。このアルミニウム基板に対してシュウ酸 (0.3 M), 印加電圧 40 V, 陽極酸化時間 20 h の条件で 1st step 陽極酸化を行い APA を生成する。1st step 陽極酸化によってできた酸化膜を、クロム酸( $\text{CrO}_3$ )とリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )の混合溶液を用いてエッチングすると表面に規則的な凹凸を有するアルミニウムの表面が露出する。このアルミニウムに 1st step 陽極酸化と同じ条件で再度 3 h 陽極酸化を行い、規則的なナノホールを持つ APA を得ることが出来る。APA の底部にはバリア層があるため (Fig. 4), 電解メッキ法によりニッケルナノワイヤーを作製することはできない。そこで, 2nd step 陽極酸化後, 電圧降下処理を行いバリア層に亀裂を入れる。さらにリン酸溶液を用いて 8 min 以上ポアワイドニング (PW)処理を行うことでバリア層の除去を行った。作製した APA のナノホール内に, パルス電解メッキ法によりニッケルの埋め込みを行った。

試料評価として, 形状観察のために走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)を用いて SEM 観察を行った。

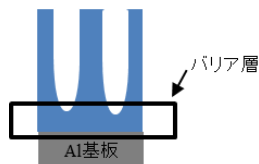


Figure 4. Structure of porous alumina.

## 3. 実験結果

Fig. 5 (a)~(c)に PW 処理を 8, 10, 12 min 行い, メッキを施した APA 断面の SEM 像を示す。ナノホール中にニッケルが埋め込まれナノワイヤーができているのが確認できる。ナノワイヤーの直径はそれぞれ, 約 35 nm, 52 nm, 60 nm. 長さはそれぞれ約 80 nm, 533 nm, 700 nm であった。

以上のように PW 処理によりナノワイヤーの直径を変えることには成功した。

当日の発表では, 酸化膜を除去し自立したニッケルナノワイヤーを酸化して得られた酸化ニッケル絶縁体ナノワイヤーの電流-電圧特性について報告する予定である。

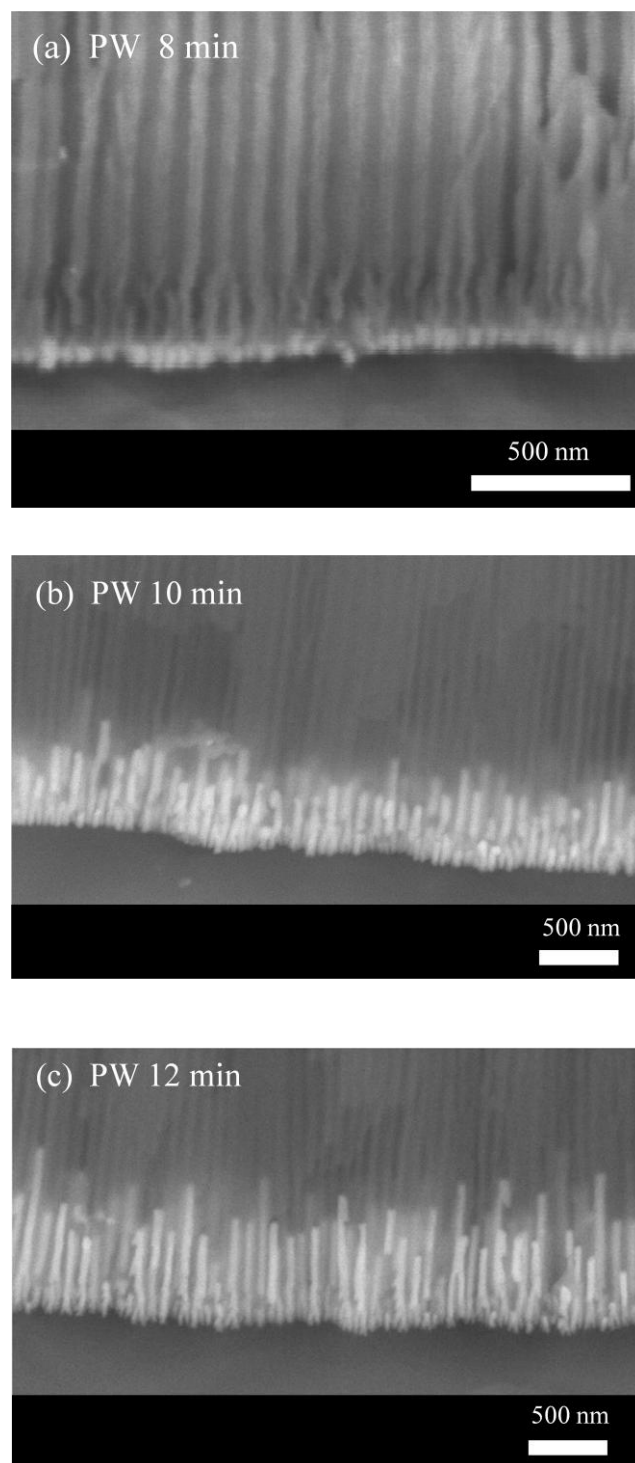


Figure 5. Cross – sectional view of SEM image of Ni nanowires using APA. (PW time = 8 min (a), 10 min (b), 12min (c) )