

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-156038

(P2010-156038A)

(43) 公開日 平成22年7月15日 (2010.7.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 1/00 (2006.01)	C 2 5 D 1/00 3 8 1	4 G O 7 7
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00	
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00	
C 3 0 B 29/62 (2006.01)	C 3 0 B 29/62 V	
C 3 0 B 7/12 (2006.01)	C 3 0 B 7/12	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-214183 (P2009-214183)
 (22) 出願日 平成21年9月16日 (2009.9.16)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0137859
 (32) 優先日 平成20年12月31日 (2008.12.31)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 509260787
 高麗大學校産學協力團
 KOREA UNIVERSITY RE
 SEARCH AND BUSINESS
 FOUNDATION
 大韓民国・ソウル市・城北区・安岩洞 5
 一街 1
 Anam-dong 5-ga 1, Se
 ongbuk-gu, Seoul, 136
 -713, Republic of Ko
 rea
 (74) 代理人 100089266
 弁理士 大島 陽一

最終頁に続く

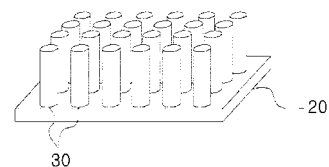
(54) 【発明の名称】 多元系ナノワイヤーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】製造過程が容易であり、製造コストが低廉な多元系ナノワイヤーの製造方法を提供する。

【解決手段】本発明に係る多元系ナノワイヤーの製造方法は、(a)複数の気孔を有する陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを用意するステップと、(b)前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの一側面上に電極層を形成するステップと、(c)前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを所定の多元系溶液に浸漬させ、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを陰極とする電気めっき法によって、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの前記気孔を通じて多元系ナノワイヤーを成長させるステップと、(d)前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを除去するステップとを含むことを特徴とする。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

(a) 複数の気孔を有する陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを準備するステップと、

(b) 前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの一側面上に電極層を形成するステップと、

(c) 前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを所定の多元系溶液に浸漬させ、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを陰極とする電気めっき法によって、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの前記気孔を通じて多元系ナノワイヤーを成長させるステップと、

(d) 前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを除去するステップとを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記気孔の直径が、数十 nm ないし数百 nm であることを特徴とする製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記電極層が、金 (Au) を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記多元系溶液が Ag-Se 系溶液であり、Ag-Se 系ナノワイヤーが製造されることを特徴とする製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記 Ag-Se 系溶液が、前駆体としての Ag 及び Se と、溶媒としての硝酸及びエチルグリセロールとを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記多元系溶液が Ge-Sb-Te 系溶液であり、Ge-Sb-Te 系ナノワイヤーが製造されることを特徴とする製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記 Ge-Sb-Te 系溶液が、前駆体としての GeO_2 、 SbO_2 及び TeO_2 と、溶媒としての塩酸及びエチルグリセロールとを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記 (c) ステップにおいて、陽極として白金電極を使用することを特徴とする製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記 (c) ステップにおいて、前記多元系溶液中の前駆体の混合比率及び前記電気めっき過程における印加電流密度のうちの少なくとも一方に応じて多元系ナノワイヤーの製造を制御するようにしたことを製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の多元系ナノワイヤーの製造方法であって、

前記 (d) ステップにおいて、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを NaOH 溶液を利用して除去することを特徴とする製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ないし請求項 10 のいずれかに記載の方法によって製造された多元系ナノワイ

10

20

30

40

50

ヤー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノワイヤーの製造方法に関し、より詳細にはナノワイヤー構造を有するメモリ素子の実現に使用される多元系ナノワイヤーを、多元系溶液を使用する電気めっき法によって一度に成長させる多元系ナノワイヤーの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

不揮発性メモリのうちの一つである P R A M (Phase Change Random Access Memory) または R e R A M (Resistive Random Access Memory) は、記憶速度の速さと高密度、不揮発性、小さなサイズ、低電力消費、低生産コストなどの長所を有するため、現在メモリの主流をなしている D R A M (Dynamic Random Access Memory) の代替となる次世代メモリとして注目されており、様々な研究が行われている。

【0003】

P R A M は、基本的に一般的な半導体メモリとは異なる原理に基づいて動作し、カルコゲニド系化合物ベースの相変化物質の状態が電気スイッチングにより変化することを利用してデータを記憶する。

【0004】

P R A M において、非常に小さなサイズのメモリ素子を実現するためには、薄膜の代わりにナノワイヤーをメモリ層として使用することが代案として提示されている。

【0005】

従来のナノワイヤーの製造方法としては、エピタキシー (Epitaxy) 法によりナノワイヤーを成長させる V L S (Vapor-Liquid-Solid) 方式、C V D (Chemical Vapor Deposition) または P V D (Physical Vapor Deposition) によりナノワイヤーを製造する方式、及び、一元系の水溶液を複数使用して複数の段階にわたって製造する方式などがあった。

【0006】

このような従来のナノワイヤーの製造方法は、ナノワイヤー製造に使用される装備の価格が高価であるため、及び工程が長時間かつ複雑であるため、製造コストが高いという問題があった。

【0007】

また、従来のその他のナノワイヤーの製造方法としては、主にスパッタリングや電子ビーム蒸着法などがある。しかし、これら方法は、高価な装備を使用するのみならず、高温、真空の状態で蒸着が行うため工程が複雑であるため、製造コストが高いという問題があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前述した問題点を解決すべく、本発明は、製造過程が容易であり、製造コストが低廉な多元系ナノワイヤーの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る多元系ナノワイヤーの製造方法は、(a) 複数の気孔を有する陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを用意するステップと、(b) 前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの一側面上に電極層を形成するステップと、(c) 前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを所定の多元系溶液に浸漬させ、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを陰極とする電気めっき法によって、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの前記気孔を通じて多元系ナノワイヤーを成長させるステップと、(d) 前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートを除去するステップとを含むことを特徴とする。

【0010】

前記気孔の直径は、数十nmないし数百nmであり得る。

【0011】

前記電極層は、金（Au）を含み得る。

【0012】

前記多元系溶液がAg-Se系溶液である場合、Ag-Se系ナノワイヤーを製造することができる。

【0013】

前記Ag-Se系溶液は、前駆体としてのAg及びSeと、溶媒としての硝酸及びエチルグリセロールとを含むことができる。

【0014】

前記多元系溶液がGe-Sb-Te系溶液である場合、Ge-Sb-Te系ナノワイヤーを製造することができる。

【0015】

前記Ge-Sb-Te系溶液は、前駆体としてのGeO₂、SbO₂及びTeO₂と、溶媒としての塩酸及びエチルグリセロールとを含むことができる。

【0016】

前記（c）ステップにおいて、陽極として白金電極を使用することができる。

【0017】

前記（c）ステップにおいて、前記多元系溶液中の前駆体の混合比率及び前記電気めっき過程での印加電流密度のうちの少なくとも一方に応じて多元系ナノワイヤーの製造が制御することができる。

【0018】

前記（d）ステップにおいて、前記陽極酸化アルミニウムナノテンプレートはNaOH溶液を利用して除去することができる。

【0019】

また、本発明に係る多元系ナノワイヤーは、前述した方法を行うことによって製造することを特徴とする。

【発明の効果】

【0020】

前述のように構成した本発明によれば、多元系溶液を使用して、複数の気孔を有するナノテンプレートに電気めっきによって多元系ナノワイヤーを製造することによって、ナノワイヤー製造工程を簡素化することができ、これによって製作コストが節減する効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施形態に係る多元系ナノワイヤーの製造方法を説明するための図面である。

【図2】本発明の一実施形態に係る多元系ナノワイヤーの製造方法を説明するための図面である。

【図3】本発明の一実施形態に係る多元系ナノワイヤーの製造方法を説明するための図面である。

【図4】本発明の一実施形態に係る多元系ナノワイヤーの製造方法を説明するための図面である。

【図5】走査電子顕微鏡を使用してシルバーセレナイドナノワイヤーを撮影した写真である。

【図6】透過電子顕微鏡を使用してシルバーセレナイドナノワイヤーを撮影した写真である。

【図7】シルバーセレナイドナノワイヤーのエネルギー分散X線分光分析の結果を示すグラフである。

【図8】走査電子顕微鏡を使用してシルバーセレナイド薄膜を撮影した写真である。

10

20

30

40

50

【図 9】 シルバーセレナイド薄膜の X 線回折に対する分析結果を示すグラフである。

【図 10】 走査電子顕微鏡を使用して G S T ナノワイヤーを撮影した写真及び G S T ナノワイヤーのエネルギー分散 X 線分光分析の結果を示す図面である。

【図 11】 透過電子顕微鏡を使用して G S T ナノワイヤーを撮影した図面である。

【図 12】 シルバーセレナイドナノワイヤーの電流変化 (I-V) を示すグラフである。

【図 13】 シルバーセレナイド薄膜の電流変化 (I-V) を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を実施できる特定実施形態を例示として示す添付図面を参照して本発明について詳細に説明する。後述するこれらの実施形態は当業者が本発明を十分に実施できるように詳細に説明する。本発明の多様な実施形態は互いに異なるが、相互排他的である必要はないと理解しなければならない。例えば、ここに記載されている特定形状、構造及び特性は一実施形態に関連して本発明の技術的思想及びその範囲から逸脱せずに他の実施形態として具現することができる。また、ここに開示したそれぞれの実施形態のうち、個別構成要素の位置または配置は、本発明の技術的思想及びその範囲から逸脱せずに変更できることを理解するべきである。したがって、後述する詳細な説明は限定的な意味で扱うものでなく、本発明の技術的範囲は、適切に説明されるならば、その請求項に記載された本発明と均等な全ての技術的範囲と共に添付した特許請求範囲によって定められる。

【0023】

図 1 ないし図 4 は、本発明の一実施形態に係る多元系ナノワイヤーの製造方法を説明するための図面である。

【0024】

まず、陽極酸化アルミニウム (anodized aluminum oxide) 製のナノテンプレート 10 を準備する。

【0025】

複数の気孔 12 が形成された陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 は、次のようにして製造することができる。

【0026】

まず、純度 99.999% のアルミニウムに電気化学的エッチングを施して、表面を平坦化する。その後、エッチングしたアルミニウムを、電圧 40 V 及び温度 4 °C の条件で、シュウ酸を利用して陽極酸化させる。

【0027】

1 回の陽極酸化では気孔の均一性は低いので、気孔の均一性を向上させるために、陽極酸化を 2 回行うことが好ましい。そのためには、最初に形成された陽極酸化アルミニウム層を温度 65 °C でクロム酸を利用して除去した後、初回と同一の条件で 2 回目の陽極酸化を行う。

【0028】

次に、2 回の陽極酸化により形成された陽極酸化アルミニウム層だけを残すために、硝酸銀水溶液を使用してアルミニウムを除去する。

【0029】

最後に、リン酸水溶液を使用して気孔を拡張することによって、陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの障壁層と気孔の均一性を向上させ、最終的に陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 の準備が完了する (図 1 参照)。

【0030】

上記の過程において、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 に形成される気孔の直径は、数十 nm ないし数百 nm であることが好ましい。

【0031】

次に、電極層 20 を、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 の一側面上に形成する。

【0032】

10

20

30

40

50

電極層 20 は、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 の製造が完了した後、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 の一側面上に電子ビーム蒸着法を使用して 300 ~ 400 nm の厚さに形成することが好ましい（図 2 参照）。このとき、電極層 20 の材質は、金（Au）を含むことができる。

【0033】

続いて、電気めっき法によって、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 の気孔 12 を通じて多元系ナノワイヤー 30 を成長させる（図 3 参照）。

【0034】

すなわち、複数の気孔 12 を有する陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 を多元系溶液に浸漬させた後、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 を陰極として電気めっきを行う。

【0035】

このとき、使用される多元系溶液の一例は、PRAM のメモリ層をなす Ag-Se 系ナノワイヤー及び Ge-Sb-Te 系ナノワイヤーを成長させるための Ag-Se 系溶液及び Ge-Sb-Te 系溶液である。

【0036】

陰極として使用される陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 の反対電極、すなわち陽極としては白金電極を使用することができる。白金の純度は、99.99% であることが好ましい。

【0037】

多元系溶液が Ag-Se 系溶液である場合、前駆体としては Ag 及び Se を含むことができ、溶媒としては硝酸及びエチルグリセロールを含むことができる。本実施形態において、総量 500 ml の Ag-Se 系溶液を製造する場合には、0.1 モルの Ag、0.05 モルの Se、硝酸 10 ml、及びエチルグリセロール 100 ml を使用した。

【0038】

多元系溶液が Ge-Sb-Te 系溶液である場合、前駆体としては GeO_2 、 SbO_2 及び TeO_2 を含むことができ、溶媒としては塩酸及びエチルグリセロールを含むことができる。本実施形態において、総量 500 ml の Ge-Sb-Te 系溶液を製造する場合には、0.0428 モルの GeO_2 、0.0028 モルの SbO_2 、0.007 モルの TeO_2 、塩酸 10 ml 及びエチルグリセロール 100 ml を使用した。

【0039】

多元系ナノワイヤーを成長させるための電気めっき過程において、多元系溶液内の前駆体の混合比率、及び印加電流密度のうちの少なくとも一方を変更することによって多元系ナノワイヤーの製造を制御することができる。

【0040】

本実施形態において、多元系溶液が Ag-Se 系溶液である場合、印加電流密度が 2 mA/cm^2 であることが好ましい。また、多元系溶液が Ge-Sb-Te 系溶液である場合、印加電流密度が 1 mA/cm^2 であることが好ましい。

【0041】

最後に、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 を除去して、最終的な多元系ナノワイヤー 30 を得ることができる（図 4 参照）。このとき、陽極酸化アルミニウムナノテンプレート 10 は、NaOH 溶液を使用して除去することが好ましい。その後、多元系ナノワイヤー 30 を、超純水とエタノールを使用して洗浄することが好ましい。

【0042】

図 5 は、走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscopy：SEM）を使用してシルバーセレナイド（ Ag_2Se ）ナノワイヤーを撮影した写真であり、シルバーセレナイドナノワイヤーが陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの中で均一に成長していることを確認することができる。

【0043】

図 6 は、透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy：TEM）を使用してシ

10

20

30

40

50

ルバーセレナイドナノワイヤーを撮影した写真であり、やはりシルバーセレナイドナノワイヤーが陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの中で均一に成長していることを確認することができる。

【0044】

図7は、シルバーセレナイドナノワイヤーのエネルギー分散X線分光分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy；EDS）の結果を示すグラフであり、最終的に成長させたシルバーセレナイドナノワイヤーを構成するAgとSeの比率が、多元系溶液内の前駆体の混合比率と同一の2：1になることを確認することができる。

【0045】

図8及び図9は、図5ないし図7の比較例として、図5ないし図7のシルバーセレナイドナノワイヤーを成長させた多元系溶液と同一環境下で、電気めっき法によってシリコンウェハー上に形成したシルバーセレナイド薄膜の特性を分析した図面である。シルバーセレナイド薄膜は、電子ビーム蒸着法を用いて、シリコンウェハー上に金（Au）を300～400nmの厚さに蒸着することにより形成した。

【0046】

図8は、走査電子顕微鏡でシルバーセレナイド薄膜を撮影した写真であり、図9は、シルバーセレナイド薄膜のX線回折の分析結果を示すグラフである。

【0047】

図9において、上側のピックは、本実施形態において電気めっき法を用いて成長させたシルバーセレナイド薄膜のX線回折ピックであり、下側のピックは、一般的なシルバーセレナイドのX線回折ピックを示す。図に示すように、上下のピックが一致する点を見ると、本実施形態において電気めっき法を用いて成長させたAg-Se系ナノワイヤーの成分比率は、多元系溶液中の前駆体であるAgとSeの混合比率の2：1と一致することを確認することができる。このことから、本発明の多元系ナノワイヤーの製造方法は、多元系溶液中の前駆体の混合比率によって最終的な多元系ナノワイヤーの成分比率を制御することができる。

【0048】

図10は、走査電子顕微鏡を使用してGSTナノワイヤーを撮影した写真及びGSTナノワイヤーのエネルギー分散X線分光分析の結果を示す図面であり、Ge-Sb-Te系ナノワイヤーが陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの中で均一に成長していることを確認することができる。また、Ge-Sb-Te系ナノワイヤーの成分比率は、Ge：Sb：Teが1：6：6.5になることが分かる。このことから、本発明の多元系ナノワイヤーの製造方法によれば、多元系溶液内の前駆体の種類が3種類以上の場合でも、それらを全て含む多元系ナノワイヤーを製造することができる。

【0049】

図11は、透過電子顕微鏡を使用してGSTナノワイヤーを撮影した図面であり、これもやはりGe-Sb-Te系ナノワイヤーが陽極酸化アルミニウムナノテンプレートの中で均一に成長していることを確認することができる。

【0050】

図12及び図13は、シルバーセレナイドナノワイヤー及び薄膜の電流変化（I-V）を示すグラフであり、それぞれ導電性原子間力顕微鏡（Conductive Atomic Force Microscopy：CAFM）と4プローブステーション（4-probe station）を使用して測定した結果である。

【0051】

図に示すように、シルバーセレナイドナノワイヤー及び薄膜のいずれも一定の電圧で急激な抵抗変化が起きるので、本実施形態に係る電気めっき法を用いて成長させたシルバーセレナイドナノワイヤーは、ナノワイヤー基板のPRAM素子に十分に適用できることを示す。

【0052】

前述のように構成した本発明によれば、多元系溶液を使用して複数の気孔を有するナノ

10

20

30

40

50

テンプレートに電気めっき法を用いて多元系ナノワイヤーを製造できるようにすることによって、ナノワイヤー製造工程を簡素化することができ、これによって製作コストが節減する効果がある。

【0053】

一方、本発明に係る多元系ナノワイヤーの製造方法は、P R A M素子に適用可能なA g－S e系ナノワイヤー及びG e－S b－T e系ナノワイヤーについて説明したが、必ずしもこれらに限定されるものではなく、A g－S e系ナノワイヤー及びG e－S b－T e系ナノワイヤー基板のR e R A M素子や、I n－S e系ナノワイヤー、T e－S e系ナノワイヤー及びI n－A g－S e系ナノワイヤー基板のP R A M素子及びR e R A M素子にも適用させることができる。

10

【0054】

また、本発明に係る多元系ナノワイヤーの製造方法は、P R A M及びR e R A Mを含むメモリ素子の以外にも、ナノバイオセンサー、燃料電池及び生体細胞分離などの分野にも活用することができる。

【0055】

以上、本発明の詳細な説明では具体的な実施形態について説明したが、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で多様に変形できる。よって、本発明の権利範囲は、上述の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載及びこれと均等なものに基づいて定められるべきである。

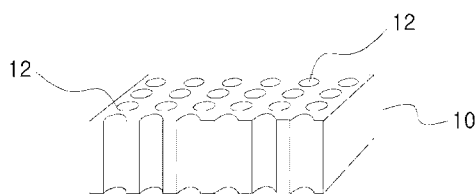
【符号の説明】

20

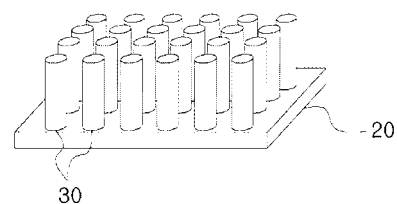
【0056】

- 10 陽極酸化アルミニウムナノテンプレート
- 12 気孔
- 20 電極層
- 30 ナノワイヤー

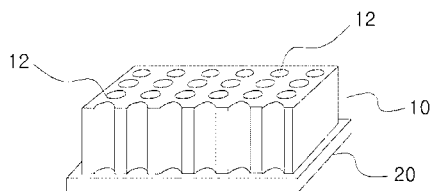
【図1】



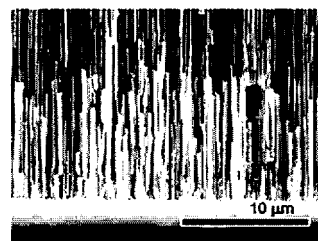
【図4】



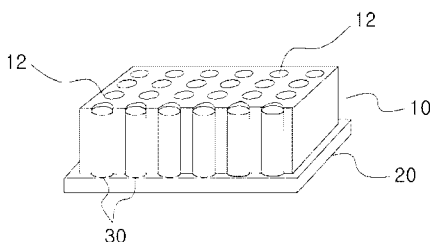
【図2】



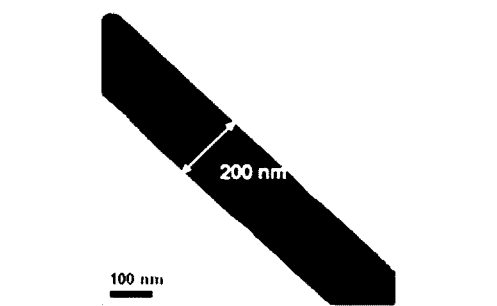
【図5】



【図3】



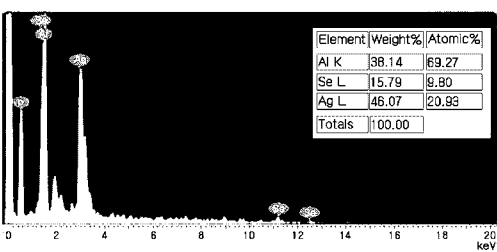
【図 6】



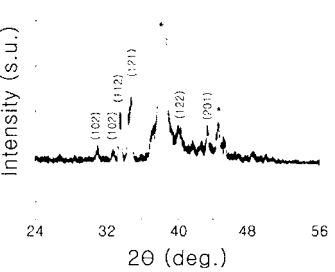
【図 8】



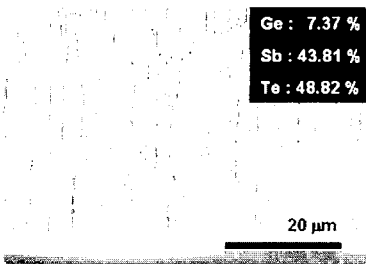
【図 7】



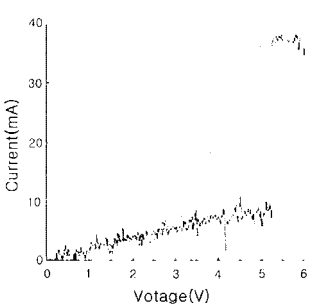
【図 9】



【図 10】



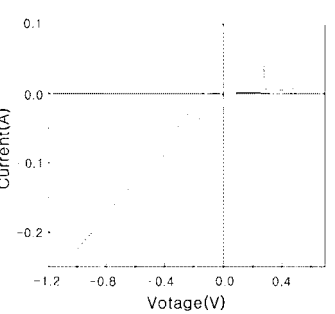
【図 12】



【図 11】



【図 13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 2 5 D 1/10 (2006.01) C 2 5 D 1/10

(72)発明者 金永根
大韓民国・ソウル市・江南区・アックジョンドン・528・漢陽 アパートメント ナンバー72-1109

(72)発明者 池恵▲みん▼
大韓民国・京畿道・水原市・霊通区・霊通洞・チョンミョンマウル・碧山 アパートメント ナンバー334-402

(72)発明者 安富▲げん▼
大韓民国・京畿道・高陽市・徳陽区・碧蹄洞 29-8

(72)発明者 趙問圭
大韓民国・ソウル市・麻浦区・倉前洞・韓進 ハモロ アパートメント ナンバー107-702

(72)発明者 関智玄
大韓民国・ソウル市・冠岳区・三成洞・国際 アパートメント ナンバー106-1401

Fターム(参考) 4G077 AA04 AB09 BA07 BE26 CB04 CB05 EC07 EE06 EE07 EG25
EH06 FG06 FG18 HA06 HA12