(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2012-188315
(P2012-188315A)
(43)公開日　平成24年10月4日(2012.10.4)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C30B 29/64	(2006.01)	C30B	29/64	4G048
C30B 29/16	(2006.01)	C30B	29/16	4G077
C30B 1/02	(2006.01)	C30B	1/02	
B82B 1/00	(2006.01)	B82B	1/00	
B82Y 30/00	(2011.01)	B82Y	30/00	

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 49 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2011-52950 (P2011-52950)
(22)出願日　平成23年3月10日 (2011.3.10)

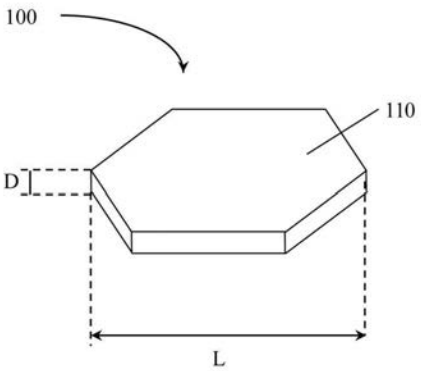
特許法第３０条第１項適用申請有り　平成２２年１１月１６日　インターネットアドレス「ｐｕｂｓ．ａｃｓ．ｏｒｇ／ｃｍ」に発表

（出願人による申告）平成２１年度、科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業委託事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　馬　仁志
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　長田　実
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　胡　林峰
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　佐々木　高義
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属酸化物からなる板状単結晶体、その金属酸化物薄膜、それらの製造方法、および、それらを用いた抵抗変化型素子

(57)【要約】
【課題】　金属酸化物からなる板状単結晶体、それを用いた金属酸化物薄膜、それらの製造方法、および、それらを用いた抵抗変化型素子を提供すること。
【解決手段】　本発明による板状単結晶体は、MOまたはM_3O_4（ここで、Mは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属酸化物からなり、その形状は、六角形状であり、そのアスペクト比は、１０～５００であり、平面方向の面は、（１１１）結晶面である。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属酸化物からなる板状単結晶体であって、
前記金属酸化物は、ＭＯまたはM_3O_4（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表され、
前記金属酸化物からなる板状単結晶体の形状は、六角形状であり、
前記金属酸化物からなる板状単結晶体のアスペクト比は、１０～５００であり、
前記金属酸化物からなる板状単結晶体の平面方向の面は、前記金属酸化物の（１１１）結晶面である、板状単結晶体。
【請求項２】
前記金属酸化物からなる板状単結晶体は、抵抗変化効果を有する、請求項１に記載の板状単結晶体。
【請求項３】
前記金属酸化物からなる板状単結晶体の高抵抗状態における電気抵抗は、$10^9\Omega$～$10^{14}\Omega$の範囲であり、低抵抗状態における電気抵抗は、$10^3\Omega$～$10^7\Omega$の範囲である、請求項１に記載の板状単結晶体。
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の金属酸化物からなる板状単結晶体の製造方法であって、
$M(OH)_2$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱するステップを包含する、方法。
【請求項５】
前記金属水酸化物からなる板状単結晶体の形状は、六角形状であり、
前記金属水酸化物からなる板状単結晶体のアスペクト比は、１０～５００であり、
前記金属水酸化物からなる板状単結晶体の平面方向の面は、前記金属水酸化物の（００１）結晶面である、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記加熱するステップは、真空または不活性ガス雰囲気中、２００℃～８００℃の温度範囲で前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱する、請求項４に記載の方法。
【請求項７】
前記加熱するステップは、大気中、４００℃～７００℃の温度範囲で前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱する、請求項４に記載の方法。
【請求項８】
請求項１～３のいずれかに記載の金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜であって、
前記板状単結晶体は、前記板状単結晶体の平面方向に最密充填様に配列し、
前記金属酸化物薄膜は、［１１１］に配向している、金属酸化物薄膜。
【請求項９】
請求項８に記載の金属酸化物薄膜の製造方法であって、
請求項１～３のいずれかに記載の金属酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、ヘキサンまたはトルエンのいずれかである第１の溶媒を添加し、前記分散液中の水と前記第１の溶媒との界面を形成するステップと、
アルコール類である第２の溶媒をさらに添加し、前記界面に前記金属酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせるステップと、
前記第１の溶媒を除去するステップと、
前記界面にトラップされた前記金属酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加するステップと、
前記第１の溶媒が除去された前記分散液に基材を浸漬させ、前記トラップされた前記金属酸化物からなる板状単結晶体を前記基材に移すステップと

を包含する、方法。
【請求項１０】
前記界面を形成するステップに先立って、
$M(OH)_2$（ここで、Mは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱し、前記金属酸化物からなる板状単結晶体に相転移させるステップをさらに包含する、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
請求項８に記載の金属酸化物薄膜の製造方法であって、
$M(OH)_2$（ここで、Mは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、ヘキサンまたはトルエンのいずれかである第１の溶媒を添加し、前記分散液中の水と前記第１の溶媒との界面を形成するステップと、
アルコール類である第２の溶媒をさらに添加し、前記界面に前記金属水酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせるステップと、
前記第１の溶媒を除去するステップと、
前記界面にトラップされた前記金属水酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加するステップと、
前記第１の溶媒が除去された前記分散液に基材を浸漬させ、前記トラップされた前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を前記基材に移すステップと、
前記基材に移された前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱するステップと
を包含する、方法。
【請求項１２】
第１の電極と、
前記第１の電極上に位置する抵抗体と、
前記抵抗体上に位置する第２の電極と
を含み、
前記抵抗体は、請求項１～３のいずれかに記載の金属酸化物からなる板状単結晶体、または、請求項８に記載の金属酸化物薄膜である、抵抗変化型素子。
【請求項１３】
前記抵抗変化型素子のリセット電流は、１ｍＡ未満である、請求項１２に記載の抵抗変化型素子。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属酸化物からなる板状単結晶体、その金属酸化物薄膜、それらの製造方法、および、それを用いた抵抗変化型素子に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、マイルドな条件下で行われる水溶液系の自己アセンブリ技術が、注目されている。このような技術に用いられるビルディングブロック、あるいは、自己アセンブリした機能性薄膜の研究が、盛んである。
【０００３】
本願発明者らは、ビルディングブロックとなり得る、遷移金属を含有する層状水酸化物の合成に成功している（例えば、特許文献１および非特許文献１～２を参照。）。特許文献１および非特許文献１～２によれば、塩化コバルトを（必要に応じて、塩化鉄または塩化ニッケル）含有する水溶液にヘキサメチレンテトラミンを加え、還流することによって、$Co(OH)_2$、$Co_xFe_{1-x}(OH)_2$、$Co_xNi_{1-x}(OH)_2$（$0<x<1$）で表される良質な六角板状の層状結晶が得られる。このような六角板状の層状結晶は、板状方向に数マイクロメートル、および、厚さ方向に数十ナノメートルの大きさを有

し、高い二次元異方性を有する。
【０００４】
さらに、本願発明者らは、希土類元素を含有する層状水酸化物を用いた機能性薄膜の合成に成功している（例えば、特許文献２を参照。）。特許文献２によれば、式（Ｒ）（ＯＨ）$_{2.5}$Ｚ$_{0.5/m}$・０．１２５ｘＨ$_2$Ｏ（（Ｒ）は機能サイト、Ｚは陰イオン、ｍはＺの価数、６＜ｘ＜８、（Ｒ）には、ＲＥ元素とＲＥ元素とは異なるＭ元素とが固溶されていて、ＲＥ元素は、３価の希土類元素群から選択された１つの元素であり、Ｍ元素は、３価の希土類元素群および３価の金属元素群から選択された元素である）で表わされる層状希土類水酸化物を水に分散させた分散液に、ヘキサンまたはトルエンのいずれかである第１の溶媒を添加し、分散液中の水と第１の溶媒との界面を形成するステップと、アルコール類である第２の溶媒をさらに添加し、界面に層状希土類水酸化物をトラップさせるステップと、第１の溶媒を除去するステップと、第２の溶媒が添加され、第１の溶媒が除去された分散液に基材を浸漬させ、トラップされた層状希土類水酸化物を基材に移すステップとにより、高い結晶性および高い配向性を有する機能性薄膜が得られる。
【０００５】
上述の特許文献１および非特許文献１～２に記載の六角板状の層状結晶の用途の開発が望まれている。また、特許文献２の層状希土類水酸化物以外の材料からなる機能性薄膜の開発が期待される。
【０００６】
一方、水酸化物から酸化物を合成する技術が知られている（例えば、特許文献３を参照。）。特許文献３によれば、配向した水酸化物薄膜を基板上に形成し、脱水反応によって特定の方位に配向した酸化物薄膜を合成できる。詳細には、ＭｇＯ基板上に形成したＣａ（ＯＨ）$_2$膜を８００℃２時間空気中で加熱することによって、（１１１）に強く配向したＣａＯ膜が得られる。また、ＣａＯ膜以外にも、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｎｉ（ＯＨ）$_2$、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$、Ｃｄ（ＯＨ）$_2$の（００１）配向膜の脱水によって、（１１１）配向したＭｇＯ、ＮｉＯ、ＣｏＯ、ＣｄＯ膜が得られる。しかしながら、特許文献３によれば、完全に（１１１）配向した酸化物膜を得ることは難しく、改善が望まれる。
【０００７】
近年、上述の酸化物のうち物理的気相成長法によるＮｉＯおよびＣｏＯの酸化物薄膜において抵抗スイッチング効果（抵抗変化効果）が確認されている（例えば、非特許文献３を参照。）。非特許文献３によれば、Ｐｔ／Ｎｉ－Ｏ／ＰｔおよびＰｔ／Ｃｏ－Ｏ／Ｐｔの三層構造において抵抗スイッチング効果が確認され、抵抗変化型素子として機能し得る。
【０００８】
しかしながら、非特許文献３における物理的気相成長法による酸化物薄膜は粒子の集合体からなり、酸化物薄膜中には粒界が多数存在し、完全配向ではないため、十分な抵抗スイッチング効果が得られないという問題がある。また、抵抗変化型素子の実用化に向けて、１００倍以上の電気抵抗変化率（高抵抗状態と低抵抗状態との比）、数１０μＡ程度の低電流でのスイッチング、ならびに、１０ｎｓ程度の早い動作速度が要求されるが、非特許文献３の酸化物薄膜はこのような要求に応えられない。さらに、酸化物薄膜の製造には、高価な大型真空装置が必要なため、コストが高い、操作が複雑、環境負荷が高いなどの問題点もある。
【０００９】
以上より、特許文献１および非特許文献１～２を出発原料として新規な金属酸化物からなる板状単結晶体が得られれば、材料設計の観点から極めて有利であり、新しい用途が期待できる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
したがって、本発明の課題は、金属酸化物からなる板状単結晶体、それを用いた金属酸

化物薄膜、それらの製造方法、および、それらを用いた抵抗変化型素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

本発明による金属酸化物からなる板状単結晶体は、前記金属酸化物は、ＭＯまたはM_3O_4（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表され、前記金属酸化物からなる板状単結晶体の形状は、六角形状であり、前記金属酸化物からなる板状単結晶体のアスペクト比は、１０～５００であり、前記金属酸化物からなる板状単結晶体の平面方向の面は、前記金属酸化物の（１１１）結晶面であり、これにより上記課題を達成する。

前記金属酸化物からなる板状単結晶体は、抵抗変化効果を有してもよい。

前記金属酸化物からなる板状単結晶体の高抵抗状態における電気抵抗は、$10^9\Omega$～$10^{14}\Omega$の範囲であり、低抵抗状態における電気抵抗は、$10^3\Omega$～$10^7\Omega$の範囲であってもよい。

上記の金属酸化物からなる板状単結晶体の製造方法は、$M(OH)_2$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱するステップを包含し、これにより上記課題を達成する。

前記金属水酸化物からなる板状単結晶体の形状は、六角形状であり、前記金属水酸化物からなる板状単結晶体のアスペクト比は、１０～５００であり、前記金属水酸化物からなる板状単結晶体の平面方向の面は、前記金属水酸化物の（００１）結晶面であってもよい。

前記加熱するステップは、真空または不活性ガス雰囲気中、２００℃～８００℃の温度範囲で前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱してもよい。

前記加熱するステップは、大気中、４００℃～７００℃の温度範囲で前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱してもよい。

本発明による上記の金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜は、前記板状単結晶体は、前記板状単結晶体の平面方向に最密充填様に配列し、前記金属酸化物薄膜は、［１１１］に配向し、これにより上記課題を解決する。

本発明による上記の金属酸化物薄膜の製造方法は、前記金属酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、ヘキサンまたはトルエンのいずれかである第１の溶媒を添加し、前記分散液中の水と前記第１の溶媒との界面を形成するステップと、アルコール類である第２の溶媒をさらに添加し、前記界面に前記金属酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせるステップと、前記第１の溶媒を除去するステップと、前記界面にトラップされた前記金属酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加するステップと、前記第１の溶媒が除去された前記分散液に基材を浸漬させ、前記トラップされた前記金属酸化物からなる板状単結晶体を前記基材に移すステップとを包含し、これにより上記課題を達成する。

前記界面を形成するステップに先立って、$M(OH)_2$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱し、前記金属酸化物からなる板状単結晶体に相転移させるステップをさらに包含してもよい。

本発明による上記の金属酸化物薄膜の製造方法であって、$M(OH)_2$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、ヘキサンまたはトルエンのいずれかである第１の溶媒を添加し、前記分散液中の水と前記第１の溶媒との界面を形成するステップと、アルコール類である第２の溶媒をさらに添加し、前記界面に前記金属水酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせるステップと、前記第１の溶媒を除去するステップと、前記界面にトラップされた前記金属水酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加するステップと、前記第１の溶媒が除去された前記分散液に基材を浸漬させ、前記トラップされた前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を前記基材に

移すステップと、前記基材に移された前記金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱するステップとを包含し、これにより上記課題を達成する。

本発明による抵抗変化型素子は、第１の電極と、前記第１の電極上に位置する抵抗体と、前記抵抗体上に位置する第２の電極とを含み、前記抵抗体は、上記の金属酸化物からなる板状単結晶体、または、金属酸化物薄膜であり、これにより上記課題を達成する。

前記抵抗変化型素子のリセット電流は、１ｍＡ未満であってもよい。

【発明の効果】

【００１２】

本発明による板状単結晶体は、ＭＯまたはM_3O_4（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属酸化物からなり、これらの金属酸化物は、抵抗変化効果を示すので、抵抗変化型素子に適用できる。これらＭ元素は遷移金属元素であるため、遷移金属酸化物とガス（ＣＯ、H_2等）との反応による物性変化（電気抵抗、光学透過率、色）を利用したガスセンサにも適用できる。また、本発明の板状単結晶体の形状は、アスペクト比１０～５００を有する六角形状であり、高い二次元異方性を有するビルディングブロックとして機能するので、精密な配列制御、新規な材料の設計を可能にする。また、本発明による板状単結晶体は、平面方向の面が金属酸化物の（１１１）結晶面であるので、任意の基材の上に容易に配向させることができる。

【００１３】

本発明による上記板状単結晶体の製造方法は、$M(OH)_2$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱するステップを包含する。単に加熱するだけで、$M(OH)_2$を、単結晶状態を保持したままトポタクティックに酸化物に相転移できる。金属水酸化物からなる板状単結晶体は、特許文献１および非特許文献１～２に記載されるように、板状方向に数マイクロメートル、および、厚さ方向に数十ナノメートルの大きさを有し、高い二次元異方性を有するので、得られる酸化物もまたこのような形状的特性を有することができる。好ましくは、加熱するステップにおいて、真空中、２００℃～８００℃の温度範囲で加熱すれば、$M(OH)_2$をＭＯに、大気中、４００℃～７００℃の温度範囲で加熱すれば、$M(OH)_2$をM_3O_4に相変化させることができるので、製造が容易である。

【００１４】

本発明による金属酸化物薄膜は、上述の金属酸化物からなる板状単結晶体からなり、板状単結晶体が、その平面方向に最密充填様に配列する。上述したように高い二次元異方性を有する板状単結晶体により、粒子の集合体のように配向性が不完全になることなく、完全に［１１１］に配向した金属酸化物薄膜を得ることができる。

【００１５】

本発明による金属酸化物薄膜の製造方法は、上述の金属酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、ヘキサンまたはトルエンのいずれかである第１の溶媒を添加し、分散液中の水と第１の溶媒との界面を形成するステップと、アルコール類である第２の溶媒をさらに添加し、界面に金属酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせるステップと、第１の溶媒を除去するステップと、界面にトラップされた金属酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加するステップと、分散液に基材を浸漬させ、トラップされた金属酸化物からなる板状単結晶体を基材に移すステップとを包含する。トラップさせるステップおよび表面圧を印加するステップにより、金属酸化物からなる板状単結晶体は、最密充填様に配列させることができる。また、上述の製造方法によれば、特殊な装置を不要とするので低コストで金属酸化物薄膜を提供でき、その大面積化を可能にする。

【００１６】

本発明による別の金属酸化物薄膜の製造方法は、上述の金属水酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、ヘキサンまたはトルエンのいずれかである第１の溶媒を添加し、分散液中の水と第１の溶媒との界面を形成するステップと、アルコール類である

第２の溶媒をさらに添加し、界面に金属水酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせるステップと、第１の溶媒を除去するステップと、界面にトラップされた金属水酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加するステップと、分散液に基材を浸漬させ、トラップされた金属水酸化物からなる板状単結晶体を基材に移すステップと、基材に移された金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱するステップとを包含する。トラップさせるステップおよび表面圧を印加するステップにより、金属水酸化物からなる板状単結晶体が最密充填様に配列し、これを加熱することにより金属酸化物に相変化させる。このような相変化は、トポタクティックに起こるので、金属酸化物が良好に最密充填様に配列し、［１１１］配向した金属酸化物薄膜が得られる。また、上述の製造方法によれば、特殊な装置を不要とするので低コストで金属酸化物薄膜を提供でき、その大面積化を可能にする。

【００１７】

本発明による抵抗変化型素子は、第１の電極と、第１の電極上に位置する抵抗体と、抵抗体上に位置する第２の電極とを含み、抵抗体は、上述の金属酸化物からなる板状単結晶体、または、金属酸化物薄膜である。上述の板状単結晶体および金属酸化物薄膜は、既存の物理的気相成長法によって得られる金属酸化物とは異なり、高い二次元異方性を有する単一の単結晶、あるいは、その集合体からなるので、既存の物理的気相成長法で得られる金属酸化物に比べて高い抵抗を有し、抵抗変化型素子の要件を満たすことができる。また、単一の板状単結晶を用いた抵抗変化型素子によれば、マイクロまたはナノメートルサイズの小型素子となり得、これを実装すればメモリ全体の超小型化を達成できる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】本発明による金属酸化物からなる板状単結晶体の模式図

【図２】本発明による板状単結晶体の結晶構造モデルを示す図

【図３】本発明による板状単結晶体の製造工程を示すフローチャート

【図４】本発明によるＭＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体の製造工程を示す模式図

【図５】本発明によるM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体の製造工程を示す模式図

【図６】本発明による金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜の模式図

【図７】本発明による金属酸化物薄膜の製造工程を示すフローチャート

【図８】本発明による金属酸化物薄膜の製造工程を示す模式図

【図９】本発明による金属酸化物薄膜の別の製造工程を示すフローチャート

【図１０】本発明による金属酸化物薄膜の別の製造工程を示す模式図

【図１１】本発明による抵抗変化型素子を示す模式図

【図１２】本発明による別の抵抗変化型素子を示す模式図

【図１３】本発明による抵抗変化型素子の動作を示す模式図

【図１４】本発明の抵抗変化型素子のメモリ動作を示す模式図

【図１５】$Co(OH)_2$板状単結晶体を製造する様子を示す図

【図１６】実施例１による$Co(OH)_2$板状単結晶体の外観（Ａ）とＳＥＭ像（Ｂ）とを示す図

【図１７】実施例１による$Co(OH)_2$板状単結晶体のＴＥＭ像（Ａ）と電子回折パターン（Ｂ）とを示す図

【図１８】実施例１による$Co(OH)_2$板状単結晶体のＸ線回折パターンを示す図

【図１９】トラップされた$Co(OH)_2$板状単結晶体の表面圧－表面積（π－Ａ）曲線を示す図

【図２０】実施例１による$Co(OH)_2$膜／Ｓｉの膜の断面のデジタルカメラ画像（Ａ）およびＳＥＭ像（Ｂ）を示す図

【図２１】実施例１による$Co(OH)_2$膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図

【図２２】実施例１による別の$Co(OH)_2$膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図

【図２３】実施例１による$Co(OH)_2$膜／Ｐｔ（ａ）、$Co(OH)_2$膜／Ｓｉ（ｂ

）およびＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英（ｃ）の膜のＸＲＤパターンを示す図
【図２４】実施例１による、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ（ａ）およびＣｏＯ膜／Ｓｉ（ｂ）の膜のＸＲＤパターンを示す図
【図２５】実施例１によるＣｏＯ膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図
【図２６】実施例１によるＣｏＯ膜／石英のＵＶ－ｖｉｓ吸収スペクトルを示す図
【図２７】実施例１によるＣｏＯ膜／石英の光学バンドギャップを示す図
【図２８】実施例２による抵抗変化型素子の模式図
【図２９】実施例２による抵抗変化型素子のＳＥＭ像を示す図
【図３０】実施例２による抵抗変化型素子のスイッチング特性（Ｉ－Ｖ）を示す図
【図３１】実施例２による抵抗変化型素子のセット／リセット動作の繰り返し試験の結果を示す図
【図３２】実施例３によるＣｏＯ膜／ＰｔのＡＦＭ像を示す図
【図３３】実施例３によるＣｏＯ板状単結晶体／ＰｔのＴＥＭ像（Ａ）および電子回折パターン（Ｂ）を示す図
【図３４】実施例３による抵抗変化型素子の模式図
【図３５】実施例３による抵抗変化型素子のスイッチング特性（Ｉ－Ｖ）を示す図
【図３６】実施例４によるＣｏ$_3$Ｏ$_4$膜／石英のＸＲＤパターンを示す図
【図３７】実施例４によるＣｏ$_3$Ｏ$_4$膜／石英のＣｏ２ｐ内殻光電子スペクトルを示す図
【図３８】実施例４によるＣｏ$_3$Ｏ$_4$膜／ＳｉのＴＥＭ像を示す図
【図３９】実施例５による（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図
【図４０】実施例５による（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ（ａ）およびＣｏ$_2$ＮｉＯ$_4$膜／Ｓｉ（ｂ）の膜のＸＲＤパターンを示す図
【図４１】実施例６によるＣｏ$_3$Ｏ$_4$板状単結晶体のＸＲＤパターンを示す図
【図４２】実施例６によるＣｏ$_3$Ｏ$_4$膜／石英の表面のＳＥＭ像を示す図
【図４３】実施例６によるＣｏ$_3$Ｏ$_4$膜／石英のＸＲＤパターンを示す図
【発明を実施するための形態】
【００１９】
以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。
【００２０】
（実施の形態１）
実施の形態１は、本発明の金属酸化物からなる板状単結晶体およびその製造方法について詳述する。
【００２１】
図１は、本発明による金属酸化物からなる板状単結晶体の模式図である。
【００２２】
本発明による板状単結晶体１００は、ＭＯまたはＭ$_3$Ｏ$_4$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属酸化物からなる。なお、Ｍ$_3$Ｏ$_4$のＭとしてＣｕまたはＺｎを選択する場合には、ＣｕおよびＺｎは３価を取り得ないので、Ｃｏ、ＦｅあるいはＮｉと組み合わせて電荷の中性をとるように設定すればよい。Ｍは、例えば、ＣｏとＮｉとの固溶体であってもよいし、ＣｏとＦｅとの固溶体であってもよいし、ＣｏとＮｉとＦｅとの固溶体であってもよく、その固溶比に制限はない。なお、固溶しているか否かは、Ｘ線回折等によって求めた金属酸化物の格子定数がベガード則にしたがっているか否か、または、化学組成分析を確認すればよい。
【００２３】
具体的な金属酸化物ＭＯは、岩塩型構造を有し、ＣｏＯ、ＮｉＯ、ＦｅＯ、ＣｕＯ、ＺｎＯ、（Ｃｏ，Ｎｉ）Ｏ、（Ｃｏ，Ｆｅ）Ｏ、（Ｃｏ，Ｃｕ）Ｏ、（Ｃｏ，Ｚｎ）Ｏ、（Ｎｉ，Ｆｅ）Ｏ、（Ｎｉ，Ｃｕ）Ｏ、（Ｎｉ，Ｚｎ）Ｏ、（Ｆｅ，Ｃｕ）Ｏ、（Ｆｅ，Ｚ

ｎ）Ｏ、（Ｃｕ，Ｚｎ）Ｏ、（Ｃｏ，Ｎｉ，Ｆｅ）Ｏ等であるが、組み合わせはこれらに限定されない。例えば、（Ｃｏ，Ｎｉ）Ｏにおいて、（Ｃｏ，Ｎｉ）とは、$Co_xNi_{1-x}O$（０＜ｘ＜１）と同義であり、ＣｏとＮｉとの固溶比が任意であることを表す。

【００２４】

具体的な金属酸化物M_3O_4は、スピネル型構造を有し、Co_3O_4、Ni_3O_4、Fe_3O_4、$(Co,Ni)_3O_4$、$(Co,Fe)_3O_4$、$(Co,Cu)_3O_4$、$(Co,Zn)_3O_4$、$(Ni,Fe)_3O_4$、$(Ni,Cu)_3O_4$、$(Ni,Zn)_3O_4$、$(Fe,Cu)_3O_4$、$(Fe,Zn)_3O_4$、$(Co,Ni,Fe)_3O_4$等であるが、組み合わせはこれらに限定されない。例えば、$(Co,Ni)_3O_4$において、（Ｃｏ，Ｎｉ）とは、$(Co_xNi_{1-x})_3O_4$（０＜ｘ＜１）と同義であり、ＣｏとＮｉとの固溶比が任意であることを表す。

【００２５】

本発明による板状単結晶体１００の形状は、図１に示されるように、六角形状を有し、全体で単結晶である。このような六角形状は、ＭＯおよびM_3O_4の結晶構造に依存するのではなく、後述する出発原料である$M(OH)_2$の六方晶系の結晶構造を反映している。さらに、板状単結晶体１００のアスペクト比は、１０～５００であり、極めて高い二次元異方性を有する。詳細には、板状単結晶体１００の横サイズＬが２００ｎｍ～１０μｍの範囲であり、厚さサイズＤが２０ｎｍ～１００ｎｍの範囲である。さらに、板状単結晶体１００の平面方向の面（以降では単に板状結晶面と称する）１１０は、（１１１）結晶面である。このように、既存の物理的気相成長法で得られるような粒子の集合体ではなく、二次元異方性の高い完全な単結晶である本発明の板状単結晶体１００は、新規材料のためのビルディングブロックとして機能し得る。

【００２６】

図２は、本発明による板状単結晶体の結晶構造モデルを示す図である。

【００２７】

図２（Ａ）は、ＭＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体の結晶モデルであり、図２（Ｂ）は、M_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体の結晶モデルである。

【００２８】

ＭＯは、岩塩型構造の酸化物であり、面心立方格子を有するが、本発明によるＭＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体１００は、図２（Ａ）に示されるように、CdI_2型構造の$M(OH)_2$の六方晶系（例えば、後述する図４を参照）を反映した六角形状を有する。図２（Ａ）は、ＭＯを［１１１］方向から見た八面体ユニット配列の結晶モデルであり、八面体ユニットの中心にＭ原子が位置する。ここで、ＭＯの（１１１）面において、Ｍイオンは、正八面体の各頂点に位置する６個の酸素原子に囲まれている。

【００２９】

M_3O_4（例えば、$(Co_3O_4(Co^{2+}Co^{3+}{}_2O_4)$、$Ni_3O_4(Ni^{2+}Ni^{3+}{}_2O_4)$等）は、スピネル型構造の酸化物であるが、本発明によるM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体１００は、図２（Ｂ）に示されるように、CdI_2型構造の$M(OH)_2$の六方晶系を反映した六角形状を有する。図２（Ｂ）は、M_3O_4を［１１１］方向から見た八面体および四面体ユニット配列の結晶モデルであり、それぞれの中心にＭ原子が位置する。ここで、M_3O_4の（１１１）面において、Ｍイオンは、八面体ユニット配列の１／２が、M^{3+}で占有され、四面体ユニット配列の１／８が、M^{2+}で占有される。

【００３０】

本発明による板状単結晶体１００を構成するＭＯおよびM_3O_4は、いずれも、抵抗変化効果を示すので、抵抗変化型素子に適用できる。さらに、本発明による板状単結晶体１００は、初期状態（製造直後）および高抵抗状態において$10^9\Omega$～$10^{14}\Omega$の範囲の高い電気抵抗を有する。これは、本発明による板状単結晶体１００は、上述の金属酸化物に加えて、上述のアスペクト比を有する単結晶であるので、既存の物理的気相成長法によ

って得られる粒子からなる金属酸化物薄膜における粒界パス等がないためである。また、本発明による板状単結晶体１００は、低抵抗状態において１０^{3}Ω～１０^{7}Ωの範囲の電気抵抗を有する。このような高い電気抵抗を有する本発明の板状単結晶体１００を抵抗変化型素子に適用すれば、１００倍以上の電気抵抗変化率、および、数１０μＡ程度の低電流でのスイッチングを可能にし得る。また、高抵抗状態と低抵抗状態との間の抵抗のウィンドウが１０^{3}以上あるため、情報を確実に記録できる。

【００３１】

また、本発明による板状単結晶体１００を構成するＭＯおよびＭ$_{3}$Ｏ$_{4}$は、いずれも遷移金属酸化物であるため、ガス（ＣＯ、Ｈ$_{2}$等）と容易に反応し、物性変化（電気抵抗、光学透過率、色）を生じる。本発明による板状単結晶体１００は、このような物性変化を利用したガスセンサにも適用され得る。

【００３２】

次に、上述の板状単結晶体１００の製造方法を説明する。

【００３３】

図３は、本発明による板状単結晶体の製造工程を示すフローチャートである。

図４は、本発明によるＭＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体の製造工程を示す模式図である。

【００３４】

ステップＳ３１０：Ｍ（ＯＨ）$_{2}$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱する。

【００３５】

ここで、金属水酸化物からなる板状単結晶体４００は、六角形状の単結晶体である。また、板状単結晶体のアスペクト比は、１０～５００であり、その平面方向の板状結晶面４１０は、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$の（００１）結晶面を満たす。

【００３６】

ここで、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$で表される金属酸化物からなる板状単結晶体４００は、例えば、特許文献１および非特許文献１～２に記載の方法によって製造され得る。具体的には、上記から選択されたＭの塩、ヘキサメチレンテトラミン（ＨＭＴ）または尿素を含有する水溶液中のＨＭＴまたは尿素を分解し、Ｍの塩を加水分解すればよい。このような分解および加水分解は、水溶液を還流することによって達成できる。このようにして得た金属水酸化物からなる板状単結晶体４００は、上述の形状およびサイズを確実に有する。

【００３７】

加熱するステップＳ３１０は、好ましくは、真空または不活性ガス雰囲気中、２００℃～８００℃の温度範囲で金属水酸化物からなる板状単結晶体４００を加熱する。これにより、図４に示すように、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$は、（１１１）面を有し、かつ、六角形状を有するＭＯに相変化する。すなわち、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$をトポタクティックにＭＯに相転移させる。このステップは脱水反応であるため、２００℃以上であれば確実に脱水が可能である。また、加熱温度が８００℃を超えると高温炉が必要になりコストを要するので好ましくない。真空度は、好ましくは、１０$^{-2}$Ｐａ以下である。不活性ガス雰囲気は、代表的には、Ａｒ、Ｎ$_{2}$であり得る。また、加熱の時間は、例えば、５分～１時間である。真空または不活性ガス雰囲気中で加熱することにより、Ｍ原子を酸化することなく、２００℃～８００℃の温度の加熱により、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$中の水が効率的に脱水され、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$をトポタクティックに確実にＭＯに相転移させることができる。

【００３８】

この脱水反応において、図４を参照すると、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$およびＭＯにおける各Ｍイオンは、八面体ユニットの頂点に位置する６個の酸素原子によって囲まれている（図４）。また、ＭＯの［１１１］方向から見た金属原子の配列および配位は、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$の［００１］方向から見たそれに極めて類似している。すなわち、ＭＯにおける化学結合状態および配位は、Ｍ（ＯＨ）$_{2}$においてすでに存在していることになる。その結果、相転移は

上述のようなトポタクティックであり、$M(OH)_2$のモルフォロジは維持されることになる。

【００３９】

図５は、本発明によるM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体の製造工程を示す模式図である。

【００４０】

ここでも図３および図５を参照し、製造工程を詳述する。

【００４１】

ステップＳ３１０：$M(OH)_2$（ここで、Ｍは、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、ＺｎおよびＣｕからなる群から少なくとも１つ選択される金属元素である）で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱する。ここで、金属水酸化物からなる板状単結晶体４００は、上述したとおりであるため説明を省略する。

【００４２】

加熱するステップＳ３１０は、好ましくは、大気中、４００℃～７００℃の温度範囲で金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱する。これにより、図５に示すように、脱水反応と酸化還元反応とを生じさせ、$M(OH)_2$は、（１１１）面を有し、かつ、六角形状を有するM_3O_4に変化する。すなわち、$M(OH)_2$をトポタクティックにM_3O_4に変化させることができる。詳細には、Ｍ原子は、一部は酸化されることなくM^{2+}であり、一部は酸化されてM^{3+}となる。加熱の時間は、例えば、３０分～２時間である。

【００４３】

この脱水・酸化還元反応において、図５を参照すると、$M(OH)_2$における各Ｍイオンは、６個の酸素原子によって囲まれている八面体ユニットの中心に位置するが、M_3O_4ではＭイオンの一部が４個の酸素原子による四面体ユニットの中心に移動する。しかし、M_3O_4の［１１１］方向から見た金属原子の配列および配位は、$M(OH)_2$の［００１］方向から見たそれに極めて類似している。したがって、$M(OH)_2$からCo_3O_4への相転移には化学的および結晶学的な再構成を要するが、本発明の方法を採用すれば、$M(OH)_2$のモルフォロジを維持したトポタクティックな相転移を可能にする。

【００４４】

図３～図５を参照して詳述したように、本発明によれば、$M(OH)_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を出発原料に用い、所定の条件で加熱するだけで、ＭＯまたはM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体を得ることができる。

【００４５】

（実施の形態２）

実施の形態２は、実施の形態１で説明した板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜およびその製造方法について詳述する。

【００４６】

図６は、本発明による金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜の模式図である。

【００４７】

図６では、基材６１０上に位置する単層の金属酸化物薄膜６００を示す。このように基材６１０上に金属酸化物薄膜６００があれば、取扱が簡便であるため有利である。ここで、基材６１０は、Ｓｉ、ＧａＡｓ等の半導体基板、石英基板、ガラス基板、プラスチック等の有機基板、金属基板等任意の材料の基材であり得る。また、基材６１０は、平板に限らず、表面に曲率あるいは凹凸を有していてもよい。

【００４８】

金属酸化物薄膜６００は、実施の形態１で詳述したＭＯまたはM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体１００からなる。板状単結晶体１００は、上述したとおりであるため、説明を省略する。

【００４９】

図６に示すように、板状単結晶体１００が、その平面方向に最密充填様に配列し、金属

酸化物薄膜６００を構成する。このように、本発明による金属酸化物薄膜６００は、既存の物理的気相成長法で見られるような、粒子の集合体からなる膜ではなく、板状単結晶体１００の集合体からなる膜であるため、粒界の影響を無視でき、単結晶の特性を十分に発揮できる。なお、本明細書において「最密充填様」とは、完全な最密充填、ならびに、一部最密充填ではないが実質的に最密充填であり、デバイスに適用した際に特性を低下させない程度の板状単結晶体１００の充填を意図する。

【００５０】

本発明の金属酸化物薄膜６００は、それを構成する板状単結晶体１００の板状結晶面１１０に起因した高い結晶性および配向性を有する。詳細には、板状単結晶体１００の板状結晶面１１０が（１１１）面であるため、最密充填様の配列により、［１１１］に配向した金属酸化物薄膜６００が得られる。このように、本発明による金属酸化物薄膜６００は、既存の物理的気相成長法で見られるような、粒子の集合体からなる膜ではなく、板状単結晶体１００の集合体からなる膜であるため、完全な［１１１］配向を達成できる。

【００５１】

板状単結晶体１００の厚さが、２０ｎｍ～１００ｎｍの範囲であるため、単層の金属酸化物薄膜６００の厚さもまた、板状単結晶体１００の厚さを反映した、２０ｎｍ～１００ｎｍの範囲である。なお、本発明の金属酸化物薄膜６００の膜厚は、板状単結晶体１００の積層数に応じて制御可能である。

【００５２】

本発明による金属酸化物薄膜６００もまた、板状単結晶体１００と同様の効果を有するため、抵抗変化型素子、ガスセンサ等に適用される。例えば、本発明による金属酸化物薄膜６００は、上述したように、既存の物理的気相成長法と異なり膜中に粒界パス等がないため、板状単結晶体１００の高い電気抵抗（$10^{9}\Omega$～$10^{14}\Omega$）を膜においても発揮できるので、既存の物理的気相成長法による薄膜に代替し得る。

【００５３】

次に、上述の金属酸化物薄膜６００の製造方法を説明する。

【００５４】

図７は、本発明による金属酸化物薄膜の製造工程を示すフローチャートである。

図８は、本発明による金属酸化物薄膜の製造工程を示す模式図である。

【００５５】

ステップＳ７１０：図１を参照して説明した板状単結晶体１００を水８００に分散させた分散液（図８の状態（Ａ））に、第１の溶媒８１０を添加し、これにより、水８００と第１の溶媒８１０との界面８２０を形成する（図８の状態（Ｂ））。例示的な第１の溶媒８１０は、ヘキサン、トルエンである。これらの第１の溶媒８１０の比重は、水のそれよりも軽いため、下層部に水８００、および、上層部に第１の溶媒８１０となるように分液され、この結果、界面８２０が形成される。

【００５６】

ステップＳ７２０：第２の溶媒８３０をさらに添加する。これにより、板状単結晶体１００が、ステップＳ７１０で形成した界面８２０にトラップされる（図８の状態（Ｃ））。第２の溶媒８３０は、アルコール類であれば任意であるが、汎用性および取扱の容易性の観点から、エタノール、プロパノール、ブタノールが好ましい。

【００５７】

板状単結晶体１００は、界面８２０に対してランダムに配向するのではなく、その板状結晶面１１０が界面８２０と平行になるように自己組織化的にトラップされる。これは、板状単結晶体１００がその２次元異方性ゆえ板状結晶面を界面８２０に平行に配列すること、すなわち界面８２０に対して［１１１］配向することがもっとも安定であるからである。また表面張力、結晶表面の電荷反発などの関係から板状単結晶体同士が重なりあうことがなく、自己組織化的にモノレイヤーとして配列する。

【００５８】

ステップＳ７３０：第１の溶媒８１０を除去する。図８の状態（Ｃ）において第１の溶

媒８１０を除去すると、図８の状態（Ｄ）となり、界面８２０にトラップされた金属酸化物からなる板状単結晶体１００が膜状となり残る。

【００５９】

ステップＳ７４０：トラップされた金属酸化物からなる板状単結晶体１００に表面圧８４０を印加する（図８の状態（Ｅ））。これにより、板状単結晶体１００の最密充填様の配列を確実にし得る。印加する表面圧は、好ましくは、５ｍＮｍ$^{-1}$～２５ｍＮｍ$^{-1}$の範囲である。印加する表面圧が５ｍＮｍ$^{-1}$を下回ると、板状単結晶体１００の配列が乱れ、最密充填様の配列に到達せず、得られる金属酸化物薄膜６００において板状単結晶体１００間に隙間が生じ得る場合がある。印加する表面圧が２５ｍＮｍ$^{-1}$を超えると、表面圧が高すぎることにより板状単結晶体１００が一部重なりあい、得られる金属酸化物薄膜６００の結晶性を低下させる場合がある。

【００６０】

ステップＳ７５０：分散液に基材６１０（図６）を浸漬させ、界面８２０にトラップされた板状単結晶体１００を基材６１０に移す（転写する）（図８の状態（Ｅ））。トラップされた板状単結晶体１００は、界面８２０に対して［１１１］優先配向しているが、基材６１０を引上げる際も、板状単結晶体１００は、基材６１０に対して優先配向を維持したまま基材６１０に移される。このようにして基材６１０上に［１１１］配向し、最密充填様に配列した板状単結晶体１００からなる金属酸化物薄膜６００が得られる。なお、ステップＳ７４０およびＳ７５０は同時に行われ得る。

【００６１】

なお、ステップＳ７５０を複数回繰り返すことによって、多層構造の板状単結晶体１００からなる金属酸化物薄膜（図示せず）が得られることは容易に理解され、ステップＳ７５０の回数は、金属酸化物薄膜の所望の膜厚に応じて、任意である。

【００６２】

なお、ステップＳ７１０に先立って、Ｍ（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体４００（図４および図５）を加熱するステップ（図示せず）を行って、ＭＯまたはＭ$_3$Ｏ$_4$で表される金属酸化物からなる板状単結晶体１００（図１）にトポタクティックに相転移させておいてもよい。ここでの加熱の条件は、図３～図５を参照して詳述したとおりであるため、説明を省略する。

【００６３】

以上、図７～図８を参照して説明したように、本発明の金属酸化物薄膜６００は、金属水酸化物４００をトポタクティックに相転移させたＭＯまたはＭ$_3$Ｏ$_4$で表される金属酸化物の板状単結晶体１００の二次元異方性を利用して製造される。本発明の方法は、物理気相成長法または化学気相成長法に代表される、複雑、大規模かつ高価な装置を必要としないので、容易かつ安価に結晶性および配向性に優れた機能薄膜を提供できる。また、本発明の製造方法によれば、大きな容器さえ入手すれば、容易に大面積化も可能であるので、実用化に好適である。

【００６４】

図９は、本発明による金属酸化物薄膜の別の製造工程を示すフローチャートである。

図１０は、本発明による金属酸化物薄膜の別の製造工程を示す模式図である。

【００６５】

ステップＳ９１０：図３～図５を参照して説明したＭ（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体４００（図４および図５）を水８００に分散させた分散液（図１０の状態（Ａ））に第１の溶媒８１０を添加し、これにより、水溶液中の水８００と第１の溶媒８１０との界面８２０を形成する（図１０の状態（Ｂ））。例示的な第１の溶媒８１０は、ヘキサン、トルエンである。これらの第１の溶媒８１０の比重は、水８００のそれよりも軽いため、下層部に水８００、および、上層部に第１の溶媒８１０となるように分液され、これにより界面８２０が形成される。

【００６６】

ステップＳ９２０：第２の溶媒８３０をさらに添加する。これにより、板状単結晶体４

００が、ステップＳ９１０で形成した界面８２０にトラップされる（図１０の状態（Ｃ））。第２の溶媒８３０は、アルコール類であれば任意であるが、汎用性および取扱の容易性の観点から、エタノール、プロパノール、ブタノールが好ましい。板状単結晶体４００は、界面８２０に対してランダムに配向するのではなく、その板状結晶面４１０が界面８２０と平行になるように自己組織化的にトラップされる。これは、板状単結晶体４００がその２次元異方性ゆえ板状結晶面４１０を界面８２０に平行に配列すること、すなわち界面８２０に対して［００１］配向することがもっとも安定であるからである。また表面張力、結晶表面の電荷反発などの関係から板状単結晶体同士が重なりあうことがなく、自己組織化的にモノレイヤーとして配列する。

【００６７】

ステップＳ９３０：第１の溶媒８１０を除去する。図１０の状態（Ｃ）において上層部の第１の溶媒８１０を除去すると、状態（Ｄ）となる。

【００６８】

ステップＳ９４０：トラップされた金属水酸化物からなる板状単結晶体４００に表面圧８４０を印加する。これにより、板状単結晶体４００の最密充填様の配列を確実にし得る。印加する表面圧は、好ましくは、５ｍＮｍ$^{-1}$～２５ｍＮｍ$^{-1}$の範囲である。印加する表面圧が５ｍＮｍ$^{-1}$を下回ると、板状単結晶体４００の最密充填様の配列まで行かず、最終的に得られる金属酸化物薄膜６００において板状単結晶体１００間に隙間が生じ得る場合がある。印加する表面圧が２５ｍＮｍ$^{-1}$を超えると、表面圧が高すぎることにより板状単結晶体４００が一部重なりあい、得られる金属酸化物薄膜６００の結晶性を低下させる場合がある。

【００６９】

ステップＳ９５０：ステップＳ９４０で得られた分散液に基材６１０（図６）を浸漬させ、界面８２０にトラップされた金属水酸化物からなる板状単結晶体層４００を基材６１０に移す（転写する）（図１０の状態（Ｅ））。トラップされた板状単結晶体４００は、界面８２０に対して［００１］配向しているが、基材６１０を引上げる際も、板状単結晶体４００は、基材６１０に対して［００１］配向を維持したまま基材６１０に移される。このようにして基材６１０上に、［００１］配向し、最密充填様に配列した金属水酸化物からなる板状単結晶体４００からなる金属水酸化物膜１０００が得られる。ここで金属水酸化物膜１０００は、図１０（Ｆ）に模式的に示されるように、板状単結晶体４００のそれぞれが［００１］配向しており、金属水酸化物膜１０００全体として、［００１］配向である。

【００７０】

ステップＳ９６０：ステップＳ９５０で得られた板状単結晶体４００からなる金属水酸化物膜１０００（図１５の状態（Ｆ））を加熱する。これにより、金属水酸化物からなる板状単結晶体４００のそれぞれは、金属酸化物からなる板状単結晶体１００にトポタクティックに相転移し、金属水酸化物膜１０００が、板状単結晶体１００からなる金属酸化物薄膜６００となる（図１５の状態（Ｇ））。

【００７１】

ここでの加熱の条件は、図３～図５を参照して詳述した加熱の条件と同様である。すなわち、Ｍ（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体からＭＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体を得る場合の加熱の条件は、真空または不活性ガス雰囲気中、２００℃～８００℃の温度範囲が好ましく、Ｍ（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体からＭ$_3$Ｏ$_4$で表される金属酸化物からなる板状単結晶体を得る場合の加熱の条件は、大気中、４００℃～７００℃の温度範囲が好ましい。

【００７２】

図４および図５を参照して説明したように、金属水酸化物からなる板状単結晶体４００から金属酸化物からなる板状単結晶体１００へのトポタクティックな相転移は、Ｍ原子の配列が基本的に維持される形で進行する。詳細には、板状単結晶体４００は、［００１］配向であったが、加熱によるトポタクティックな相転移により、［１１１］配向した板状

単結晶体１００になる。その結果、金属水酸化物膜１０００は、板状単結晶体１００からなる金属酸化物薄膜６００となり、金属酸化物薄膜６００は、全体として［１１１］に完全配向している。

【００７３】

また、ステップＳ９６０の加熱によるトポタクティックな相転移において、板状単結晶体４００のモルフォロジおよび基材６１０上での配置は、板状単結晶体１００においても維持されるので、板状単結晶体１００が、互いに重なることなく、最密充填様に配列した金属酸化物薄膜６００が得られる。

【００７４】

ステップＳ９６０は、基材６１０とともに加熱するので、トポタクティックな相転移に加えて、基材６１０と金属酸化物薄膜６００との密着性を向上させる効果もある。図９および図１０の製造方法によれば、基材６１０と金属酸化物薄膜６００とを密着させるさらなるアニール等を必要としないので、実用化に向けたプロセスの省略、製造コストの削減ができる。

【００７５】

なお、ステップＳ９５０を複数回繰り返すことによって、板状単結晶体４００が積層された金属水酸化物膜（図示せず）が得られる。このような金属水酸化物膜にステップＳ９６０を行えば、多層構造の金属酸化物薄膜（図示せず）を得ることができる。ステップＳ９５０の回数は、金属酸化物薄膜の所望の膜厚に応じて、任意である。

【００７６】

以上、図９および図１０を参照して説明したように、本発明の金属酸化物薄膜６００は、$M(OH)_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体４００の二次元異方性を利用して製造される。本発明の方法は、物理気相成長法または化学気相成長法に代表される、複雑、大規模かつ高価な装置を必要としないので、容易かつ安価に結晶性および配向性に優れた機能薄膜を提供できる。また、本発明の製造方法によれば、大きな容器さえ入手すれば、容易に大面積化も可能であるので、実用化に好適である。また、本発明の方法によれば、$M(OH)_2$からＭＯまたはM_3O_4へのトポタクティックな相転移のための加熱によって、金属酸化物薄膜６００と基材６１０との密着性が向上するため、さらなるアニールが不要となるため好ましい。

【００７７】

なお、実施の形態２では、ＭＯおよびM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体を、それぞれ単独で用いた金属酸化物薄膜を詳述してきたが、ＭＯおよびM_3O_4を組み合わせても用いてもよい。

【００７８】

（実施の形態３）

実施の形態３は、実施の形態１および２で説明した板状単結晶体１００（図１）および金属酸化物薄膜６００（図６）の用途について詳述する。

【００７９】

図１１は、本発明による抵抗変化型素子を示す模式図である。

【００８０】

抵抗変化型素子１１００は、第１の電極１１１０と、第１の電極１１１０上に位置する抵抗体１１２０と、抵抗体１１２０上に位置する第２の電極１１３０とを含む。図１１では、第１の電極１１１０と第２の電極１１３０とにパルス電圧印加装置等の電源１１４０が接続されている様子を示す。

【００８１】

第１の電極１１１０は、図１１では、基材１１５０と基材１１５０上に位置する電極材料１１６０からなる。基材１１５０は、例えば、シリコン基板、ガラス基板、石英基板、プラスチック基板等であり得る。電極材料１１６０は、Ａｇ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｒｕ、RuO_2、Ｉｒ、IrO_2、ＴｉＯ、ＴｉＮ、ＴｉＡｌＮ、Ｔａ、ＴａＮ、導電性ポリマー等であり得る。図１１のように、第１の電極１１１０が、基材１１５０と電極材料１１６０と

から構成されれば、抵抗変化型素子１１００の取扱が容易となる。なお、基材１１５０が、Ａｇ、Ａｕ、Ｐｔ等の導電性金属材料からなる金属基板、あるいは、導電性ポリマーからなる有機基板である場合には、電極材料１１６０は不要である。

【００８２】

抵抗体１１２０は、実施の形態１で説明したＭＯまたはM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体１００（図１）である。板状単結晶体１００の説明は省略する。

【００８３】

第２の電極１１３０もまた、電極材料１１６０と同様に、Ａｇ、Ａｕ、Ｐｔ、Ｒｕ、RuO_2、Ｉｒ、IrO_2、ＴｉＯ、ＴｉＮ、ＴｉＡｌＮ、Ｔａ、ＴａＮ、導電性ポリマー等であり得る。図１１では、第２の電極１１３０は、抵抗体１１２０上に付与されるように示されるが、第２の電極１１３０として針状の電極材料を抵抗体１１２０と接触させてもよい。

【００８４】

抵抗体１１２０として単一の板状単結晶体１００からなる抵抗変化型素子１１００の製造方法は、例えば、図７および図９の製造方法において、ステップＳ７４０またはステップＳ９４０の表面圧の印加を省略すればよい。これにより、板状単結晶体１００が第１の電極１１００上に最密充填様に配列することなく、ランダムに配列するので、適切に切断することによって、抵抗変化型素子１１００を得ることができる。

【００８５】

図１２は、本発明による別の抵抗変化型素子を示す模式図である。

【００８６】

抵抗変化型素子１２００は、図１１の抵抗変化型素子１１００と同様に、第１の電極１１１０と、第１の電極１１１０上に位置する抵抗体１２１０と、抵抗体１２１０上に位置する第２の電極１１３０とを含む。図１２では、第１の電極１１１０と第２の電極１１３０とにパルス電圧印加装置等の電源１１４０が接続されている様子を示す。

【００８７】

抵抗変化型素子１２００は、図１１の抵抗体１１２０に代えて、実施の形態２で説明したＭＯまたはM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体１００（図１）からなる金属酸化物薄膜６００（図６）を抵抗体１２１０とした以外は、抵抗変化型素子１１００と同様である。

【００８８】

次に、このような構成の抵抗変化型素子１１００および１２００の動作を説明する。

【００８９】

図１３は、本発明による抵抗変化型素子の動作を示す模式図である。

【００９０】

図１３（Ａ）は、本発明による板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００における抵抗状態の変化を模式的に示す。図１３（Ａ）は、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００を電極で挟んだ状態である。図１３（Ａ）の左図に示すように、例えば、初期状態において、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００の電気抵抗（$10^9\Omega$～$10^{14}\Omega$）は極めて高く、絶縁体のような状態である。一方、図１３（Ａ）右図に示すように、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００に所定の電圧を印加すると、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００にフィラメントのような線状の導通パス１３１０が生成され、電気抵抗が小さくなる。

【００９１】

図１３（Ｂ）は、本発明による板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００における電流と電圧との関係を模式的に示す。

【００９２】

プロファイル（１）に示すように、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００の初期状態では電圧を印加しても実質的に電流が流れず、絶縁体のような状態である。しかしながら、電圧が所定の電圧（V_F）に達すると、導通パス１３１０が生成し、板状単結

晶体１００および金属酸化物薄膜６００に急激に電流が流れ、低抵抗状態になる。このプロファイル（１）の動作をフォーミング動作という。

【００９３】

プロファイル（２）に示すように、フォーミング動作後の低抵抗状態にある板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００に電圧を印加すると、電圧が所定の電圧（V_R）に達すると、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００中の導通パス１３１０が破断され、急激に電流が流れなくなり、高抵抗状態に戻る。したがって、高抵抗状態を情報「０」とすると、プロファイル（２）により、情報「０」が板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００に記録されたことになる。一旦板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００が高抵抗状態になると電圧を取り去っても高抵抗状態を維持する。すなわち、書き込まれた情報は不揮発性である。

【００９４】

このプロファイル（２）の動作をリセット動作といい、リセット動作において流れる電流をリセット電流（I_R）という。ここで本発明の板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００を用いた抵抗変化型素子のリセット電流I_Rは、１ｍＡ未満であり、動作速度を向上させるだけでなく、抵抗変化型素子の発熱を抑制できるので有利である。

【００９５】

プロファイル（３）に示すように、リセット動作後の高抵抗状態にある板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００に電圧を印加すると、電圧が所定の電圧（V_S）に達すると、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００に再度導通パス１３１０が生成され、急激に電流が流れだし、低抵抗状態になる。したがって、低抵抗状態を情報「１」とすると、プロファイル（３）により、情報「１」が板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００に記録されたことになる。一旦板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００が低抵抗状態になると電圧を取り去っても低抵抗状態を維持する。すなわち、書き込まれた情報は不揮発性である。このプロファイル（３）の動作をセット動作という。

【００９６】

このように、板状単結晶体１００および金属酸化物薄膜６００は、抵抗変化効果を有し、高抵抗状態と低抵抗状態とを繰り返しメモリ動作を実現する。

【００９７】

図１４は、本発明の抵抗変化型素子のメモリ動作を示す模式図である。

【００９８】

フォーミング動作後、抵抗変化型素子１１００および１２００は低抵抗状態にある。高抵抗状態を情報「０」とし、低抵抗状態を情報「１」とする。この情報「０」および「１」の割り当ては、任意である。

【００９９】

抵抗変化型素子１１００、１２００に情報「０」を記録する場合、電源１１４０により電圧パルスP_R（P_Rの電圧値はV_Rに等しい）を印加する。これにより、抵抗変化型素子１１００、１２００の抵抗体１１２０、１２１０は、低抵抗状態から高抵抗状態へと変化する。この結果、抵抗変化型素子１１００、１２００には情報「０」が記録される（リセット動作）。

【０１００】

抵抗変化型素子１１００、１２００に情報「１」を記録する場合、電源１１４０により電圧パルスP_S（P_Sの電圧値はV_Sに等しい）を印加する。これにより、抵抗変化型素子１１００、１２００の抵抗体１１２０、１２１０は、高抵抗状態から低抵抗状態へと変化する。この結果、抵抗変化型素子１１００、１２００には情報「１」が記録される（セット動作）。

【０１０１】

以降は、リセット動作とセット動作とを繰り返し行うことによってメモリ動作する。ここで、電圧パルスP_RとP_Sとは、異なる方向の電圧であり、本発明の抵抗変化型素子１１００および１２００をバイポーラ型で動作させたが、ユニポーラ型で動作させてもよい

。
【０１０２】
次に、このような抵抗変化型素子１１００、１２００に記録された情報を読み出す場合には、電源１１４０を介して抵抗が変化しない電圧（＜＜V_S、V_R）を抵抗変化型素子１１００、１２００に印加すればよい。その際に抵抗変化型素子１１００、１２００に流れる電流は、抵抗体１１２０、１２１０の状態（高抵抗状態または低抵抗状態）に応じて異なるので、これらの電流値から容易に情報を読み出すことができる。
【０１０３】
さらに、本発明の抵抗変化型素子１１００、１２００は、電源を切っても抵抗体１１２０、１２１０の電気抵抗は変化しないので、不揮発性である。
【０１０４】
次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。
【実施例１】
【０１０５】
実施例１では、ＭがＣｏである$Co(OH)_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体（以降では単に$Co(OH)_2$板状単結晶体と呼ぶ）を出発原料として、図９および図１０の製造方法を用いて、ＣｏＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜（以降では単にＣｏＯ膜と呼ぶ）を製造した。
【０１０６】
実施例１によるＣｏＯ膜の製造に先立って、$Co(OH)_2$板状単結晶体を製造した。
【０１０７】
図１５は、$Co(OH)_2$板状単結晶体を製造する様子を示す図である。
【０１０８】
図１５に示すように、非特許文献１を参照し、$CoCl_2 \cdot 6H_2O$とヘキサメチレンテトラミン（ＨＭＴ）とを含有する水溶液（$CoCl_2 \cdot 6H_2O$濃度は５ｍＭと７．５ｍＭとであった）を還流する均一沈殿法により$Co(OH)_2$板状単結晶体を製造した。
【０１０９】
このようにして得られた生成物が$Co(OH)_2$板状単結晶体であることを観察および構造解析により確認した。具体的には、生成物の外観等を、デジタルカメラ、走査型電子顕微鏡ＳＥＭ（Ｋｅｙｅｎｃｅ　ＶＥ８８００）および透過型電子顕微鏡ＴＥＭ（ＪＥＯＬ　ＪＥＭ－３１００Ｆ）を用いて観察した。また、ＴＥＭを用いた電子回折パターン、および、粉末Ｘ線回折装置（Ｒｉｇａｋｕ　ＲＩＮＴ－２２００、モノクロメータで単色化したＣｕＫα線（λ＝０．１５４０５ｎｍ））を用いたＸ線回折パターンにより、生成物の構造解析をした。これらの結果を図１６～図１８に示す。図１６～図１７は、$CoCl_2 \cdot 6H_2O$濃度が５ｍＭの水溶液から製造された生成物の結果を示す。
【０１１０】
図１６は、実施例１による$Co(OH)_2$板状単結晶体の外観（Ａ）とＳＥＭ像（Ｂ）とを示す図である。
【０１１１】
図１６（Ａ）によれば、均一沈殿法によって得られた生成物は、乳白色を帯びたピンク色であった。図１６（Ｂ）によれば、生成物が六角形状であり、その横サイズＬが約４μｍであることを確認した。厚さサイズは約３０ｎｍであり、アスペクト比が約１１１であった。
【０１１２】
図１７は、実施例１による$Co(OH)_2$板状単結晶体のＴＥＭ像（Ａ）と電子回折パターン（Ｂ）とを示す図である。
【０１１３】
図１７（Ａ）によれば、図１６（Ｂ）と同様に、生成物が六角形状を有することが分かった。図１７（Ｂ）は、完璧な六角形に並ぶ回折スポットを示し、二次元の面内回折とし

て（１００）、（１１０）および（０１０）に指数付けでき、［００１］方向に沿って得られた電子回折パターンであることが分かった。

【０１１４】

図１８は、実施例１によるＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体のＸ線回折パターンを示す図である。

【０１１５】

回折ピークは、いずれも、ブルーサイト型Ｃｏ（ＯＨ）$_2$（空間群Ｐ$^-$３ｍ１）に指数付けされ（ＪＣＰＤＳカードＮｏ．７４－１０５７）、それ以外の回折ピークは見られなかった。

【０１１６】

なお図示しないが、ＣｏＣｌ$_2$・６Ｈ$_2$Ｏ濃度が７．５ｍＭの水溶液から製造されたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体は、横サイズが２μｍであった以外は、図１６～１８と同様であった。

【０１１７】

以上、図１６～図１８より、得られた乳白色を帯びたピンク色の生成物が、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体であることを確認した。

【０１１８】

このようにして得られたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（横サイズ４μｍ、２μｍ）を重力沈降および遠心分離（５００ｒｐｍ、１０分）を７～１０回繰り返し行い、横サイズの単分散性を向上させた。

【０１１９】

次に、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体を用いて、本発明のＣｏＯ膜を基材上に製造した。基材には、（１００）Ｓｉ基板、石英基板および導電性Ｐｔ基板を用いた。Ｓｉ基板および石英基板を、ＨＣｌ／ＣＨ$_3$ＯＨ溶液（１：１）、次いで、濃Ｈ$_2$ＳＯ$_4$にそれぞれ３０分間浸漬させ、洗浄した。Ｐｔ基板は、接着Ｔｉ層を付与した熱酸化Ｓｉ基板上にＰｔを蒸着することによって得た。Ｐｔ基板を、オゾン雰囲気中、ＵＶ光を照射することにより、光化学的に洗浄した。

【０１２０】

下水相として水（ミリＱ水、８０ｃｍ^3）が入ったラングミュアトラフ（Ｆｉｌｇｅｎ、ＬＢ４０－ＫＢＣ）に、単分散性を向上させたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（８０ｍｇ）を分散させ、分散液を得た（図１０（Ａ））。なお、ラングミュアトラフは、テフロン（登録商標）コーティングされており表面圧を測定するためのウィルヘルミーバランスを備えている。ラングミュアトラフの有効トラフ表面積、および、トラフ容積は、それぞれ、２４．３×５ｃｍ^2、および、１００ｃｍ^{3}であった。

【０１２１】

次いで、第１の溶媒としてヘキサン（８ｃｍ^3）を分散液に添加し、水とヘキサン（第１の溶媒）との界面を形成した（図９のステップＳ９１０および図１０（Ｂ））。

【０１２２】

シリンジポンプ（Ｈａｒｖａｒｄ　Ａｐｐａｒａｔｕｓ、ＭＡ１７０－２２８）で操作させたハミルトンシリンジを用いて、第２の溶媒としてブタノール（１．５ｃｍ^3）を、０．１ｃｍ^3／分の速度で界面にゆっくり添加した（図９のステップＳ９２０および図１０（Ｃ））。ブタノール添加前の分散液中のＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体は、界面に対して９０°を下回る接触角を有していたが、ブタノール添加後、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体は、表面エネルギーの変化により界面に対して９０°の接触角を有した。これにより、下水相に分散していたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体が、ただちに、水とヘキサンとの界面にトラップされ、連続する膜（トラップされたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体、または、単にＣｏ（ＯＨ）$_2$膜と呼ぶ）が形成されることを確認した。

【０１２３】

ヘキサン（第１の溶媒）を蒸発により除去した（図９のステップＳ９３０および図１０（Ｄ））。続いて、トラップされたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜）に

表面圧を印加した（図９のステップＳ９４０および図１０（Ｅ））。Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜の表面圧が、１５ｍＮｍ$^{-1}$になるまで３ｍｍ／分で印加された。

【０１２４】

図１９は、トラップされたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の表面圧－表面積（π－Ａ）曲線を示す図である。

【０１２５】

図１９は、１５ｍＮｍ$^{-1}$の一定表面圧下における膜が基材に転写される挙動を示す。図１９の横軸は、表面圧を印加する前かつ膜が基材に転写される前の面積に対する表面の割合を示す。

【０１２６】

次いで、分散液に基材（Ｓｉ基板、石英基板、導電性Ｐｔ基板）を浸漬させ、垂直引上法（引上速度３ｍｍ／分）により、トラップされたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜）を基材に転写した（図９のステップＳ９５０および図１０（Ｅ））。この際、表面圧は１５ｍＮｍ$^{-1}$に維持した。このようにして各基板上にトラップされたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜）を得た。簡単のため、以降では、Ｓｉ基板上のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜、石英基板上のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜、および、Ｐｔ基板上のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜を、それぞれ、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英、および、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｐｔと称する。

【０１２７】

Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉについて膜の断面および表面をデジタルカメラおよびＳＥＭで観察した。観察結果を図２０～図２２に示す。Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英、および、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／ＰｔについてＸ線回折パターンを測定した。測定結果を図２３に示す。

【０１２８】

Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英、および、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｐｔを、赤外線イメージ炉（ＭＩＬＡ－３０００）を用いて真空中、６００℃、１０分加熱し、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$をＣｏＯに相転移させた（図９のステップＳ９６０、図３のステップＳ３１０）。

【０１２９】

加熱後のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉについて、Ｘ線回折パターンを測定し、ＳＥＭによる表面観察を行った。結果を図２４および図２５に示す。加熱後のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英について、分光光度計（Ｈｉｔａｃｈｉ、Ｕ－４１００）を用いてＵＶ－ｖｉｓ吸収スペクトルを測定した。測定結果を図２６に示す。また、ＵＶ－ｖｉｓ吸収スペクトルから光学的バンドギャップを算出した。結果を図２７に示す。

【０１３０】

図２０～図２７の結果について詳述する。

【０１３１】

図２０は、実施例１によるＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉの膜の断面のデジタルカメラ画像（Ａ）およびＳＥＭ像（Ｂ）を示す図である。

【０１３２】

図２０の試料は、横サイズ４μｍのＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体を用いたＣｏ（ＯＨ）$_2$膜である。図２０（Ａ）および（Ｂ）によれば、Ｓｉ基板上にＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体からなる連続した膜が得られたことが分かった。その膜厚は、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の厚さサイズを反映し、約３０ｎｍであった。図示しないが、横サイズ４μｍのＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体を用いた場合も同様の結果であった。

【０１３３】

図２１は、実施例１によるＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図である。

図２２は、実施例１による別のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図である。

【０１３４】
図２１および図２２の試料は、それぞれ、横サイズ４μｍおよび２μｍのＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体を用いたＣｏ（ＯＨ）$_2$膜である。図２１および図２２によれば、いずれも、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の横サイズに関わらず、六角形状のＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体は、その平面がＳｉ基板の表面と平行になるように位置していた。詳細には、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体のエッジ同士が接触するように、すなわち、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の平面方向に最密充填様に配列していることが分かった。
【０１３５】
図２３は、実施例１によるＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｐｔ（ａ）、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ（ｂ）およびＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英（ｃ）の膜のＸＲＤパターンを示す図である。
【０１３６】
図２３（ａ）～（ｃ）のいずれも、基板からの回折ピーク（Ｐｔ（１１１）およびＳｉ（４００））を除くすべての回折ピークが、ブルーサイトＣｏ（ＯＨ）$_2$（ＪＣＰＤＳ７４－１０５７）に指数付けされる底面反射系列００ｌ（ｌ＝１、２、３）に一致した。面間隔は４．６Åであった。図１７で示すＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の粉末Ｘ線回折パターンに見られた、面内反射（例えば、（１００）、（１１０））は、図２３（ａ）～（ｃ）のＸＲＤパターンには一切見られなかった。
【０１３７】
ブルーサイト型水酸化物において、６個のヒドロキシル基が配位したＣｏイオンからなる八面体ユニットは、稜を共有し、無限に広がった電荷中性層を形成する。
【０１３８】
以上の図２０～図２３より、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の横サイズあるいは基材の種類に関わらず、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体が平面方向に最密充填様に配列し、かつ、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体のそれぞれが［００１］方向に配向した、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜（膜は［００１］に完全に配向している）が得られたことが確認された。
【０１３９】
図２４は、実施例１による、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ（ａ）およびＣｏＯ膜／Ｓｉ（ｂ）の膜のＸＲＤパターンを示す図である。
【０１４０】
図２４（ａ）は、図２３（ｂ）と同一である。図２４（ａ）と（ｂ）とを比較すると、真空中、６００℃、１０分の加熱により、ＸＲＤパターンは劇的な変化をした。図２４（ｂ）のＸＲＤパターンによれば、図２４（ａ）の回折ピークはすべて消失し、異なる位置に２つの回折ピークのみを示した。
【０１４１】
これら２つの回折ピークは、岩塩型コバルト酸化物Ｉ（ＣｏＯ、ＪＣＰＤＳ７５－０４１８）の（１１１）および（２２２）反射に指数付されることが分かった。この結果は、［００１］配向したＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉが、上記加熱により、［１１１］完全配向したＣｏＯ膜／Ｓｉに相転移したことを示す。なお、図示しないが、加熱したＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英およびＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｐｔにおいても、同様のＸＲＤパターンが得られた。
【０１４２】
図２５は、実施例１によるＣｏＯ膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図である。
【０１４３】
図２５の試料は、横サイズ２μｍのＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体を用いたＣｏ（ＯＨ）$_2$膜を加熱した試料である。図２５によれば、横サイズ２μｍおよび厚さ３０ｎｍである六角形状の板状単結晶体の平面がＳｉ基板の表面と平行になるように位置していた。図２４より試料全体がＣｏＯであることが分かっているので、この六角形状の板状単結晶体はＣｏＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体（ＣｏＯ板状単結晶体と呼ぶ）である。図２５によれば、加熱したＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉは、Ｓｉ基板上に、ＣｏＯ板状単結晶体のエッジ同士が接触するように、すなわち、ＣｏＯ板状単結晶体がその平面方向に最

密充填様に配列していることが分かった。

【０１４４】

図２１と図２５とを比較すると、上記加熱によっても、出発原料に用いたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体のサイズ、モルフォロジ、ならびに、その最密充填様の配列が維持されることが確認された。なお、図示しないが、加熱したＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英およびＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｐｔにおいても、同様であった。

【０１４５】

簡単のため、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英、および、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｐｔを加熱して相転移した試料を、それぞれ、ＣｏＯ膜／Ｓｉ、ＣｏＯ膜／石英、および、ＣｏＯ膜／Ｐｔと称する。

【０１４６】

以上図２４および図２５より、図３のステップＳ３１０および図９のステップＳ９６０の加熱により、Ｍ（ＯＨ）$_2$がＭＯにトポタクティックに相転移されることが示された。また、図９の製造方法を用いれば、ＭＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体が、その平面方向に最密充填様に配列し、［１１１］完全配向した金属酸化物薄膜が得られることが示された。

【０１４７】

図２６は、実施例１によるＣｏＯ膜／石英のＵＶ－ｖｉｓ吸収スペクトルを示す図である。

図２７は、実施例１によるＣｏＯ膜／石英の光学バンドギャップを示す図である。

【０１４８】

バンドギャップＥｇは次式から算出できる。

$\alpha h\nu = A(h\nu - Eg)^n$

ここで、αは吸収係数であり、ｈνは光子エネルギーであり、Ａは材料固有の定数であり、ｎは２（間接遷移の場合）または１／２（許容直接遷移の場合）である。$(\alpha h\nu)^{1/n}$をｈν（ｅＶ）に対してプロットすると、図２７に示されるように、直線部分が得られる。

【０１４９】

図２７に示されるように、ｎ＝１／２の場合にもっともよく直線部分にフィットした。したがって、ＣｏＯ膜が許容直接遷移であることが分かった。直線部分を$(\alpha h\nu)^2 = 0$まで掃引することにより、ＣｏＯ膜の光学バンドギャップは２．６ｅＶと算出された。この値は、モット型絶縁体として報告されているＣｏＯのそれ（約２．５±０．３ｅＶ）によく一致した。

【０１５０】

以上、図２６および図２７より、図３のステップＳ３１０および図９のステップＳ９６０の加熱により得られたＭＯは、初期状態において絶縁体であることが示された。また、図９の製造方法を用いれば、ＭＯで表される金属酸化物からなる板状単結晶体が、その平面方向に最密充填様に配列し、［１１１］完全配向し、絶縁性に優れた金属酸化物薄膜が得られることが示された。

【実施例２】

【０１５１】

実施例２では、実施例１で得たＣｏＯ膜／Ｐｔ基板を用いて、抵抗変化型素子を製造した。抵抗変化型素子の模式図を図２８に示す。

【０１５２】

図２８は、実施例２による抵抗変化型素子の模式図である。

【０１５３】

抵抗変化型素子２８００は、第１の電極１１１０と、第１の電極１１１０上に置する抵抗体１２１０と、抵抗体１２１０上に位置する第２の電極１１３０とを含む。ここで、第１の電極１１１０は、接着Ｔｉ層を付与した熱酸化Ｓｉ基板上にＰｔを蒸着することによって得た、上述のＰｔ基板である。抵抗体１２１０は、図９の製造方法を用いてＰｔ基板

上に製造したＣｏＯ膜（出発原料に用いたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の横サイズは２μｍであった）である。抵抗体１２１０上に第２の電極１１３０としてＴａまたはＰｔ金属を、シャドウマスク（Φ＝１００μｍ）を用いて蒸着した。このような抵抗変化型素子２８００を電源１１４０としてパルス電圧印加装置に接続した。

【０１５４】

抵抗変化型素子２８００をＳＥＭで観察し、パルスジェネレータを備えた半導体パラメータアナライザ（Ｋｅｉｔｈｌｅｙ、４２００－ＳＣＳ）を用いて電気特性を測定した。結果を図２９～図３１に示す。

【０１５５】

図２９は、実施例２による抵抗変化型素子のＳＥＭ像を示す図である。

【０１５６】

図２９においてコントラストが明るく示される円形部分が、第２の電極１１３０として蒸着したＴａ（Ｐｔ）金属であることを確認した。なお、第２の電極１１３０の径Φが１００μｍであることから、第２の電極１１３０は、ＣｏＯ膜中の数百個のＣｏＯ板状単結晶体を覆っていることになる。

【０１５７】

図３０は、実施例２による抵抗変化型素子のスイッチング特性（Ｉ－Ｖ）を示す図である。

【０１５８】

第１の電極１１１０と第２の電極１１３０との間に電源１１４０を接続し、Ｗプローブを用いて、電気特性（Ｉ－Ｖ）を測定した。抵抗変化型素子２８００に０Ｖから５Ｖまで電圧を印加し（プロファイルａ）、次いで、０Ｖから１．５Ｖまで電圧を印加し（プロファイルｂ）、再度、０Ｖから３Ｖまで電圧を印加した（プロファイルｃ）際の電流変化を調べた。

【０１５９】

図３０において、ＣｏＯ膜は、初期状態（プロファイルａの低電圧側）において10^{13}Ω以上の高抵抗を有することが分かった。ＣｏＯ膜がこのような高抵抗を有することから、ＣｏＯ膜には、ＣｏＯ板状単結晶体の配列に起因した明確なリークパスは存在せず、膜全体に均一な特性を有することが分かった。プロファイルａによれば、０Ｖから約４．５Ｖまで電圧を増大すると、抵抗変化型素子２８００は、高抵抗状態から低抵抗状態に突然抵抗変化を示した。低抵抗状態におけるＣｏＯ膜の電気抵抗は、約1×10^{7}Ωであった。この挙動からプロファイルａがフォーミング動作であることを確認した。

【０１６０】

プロファイルｂによれば、０Ｖから１．０Ｖまで電圧を増大すると、抵抗変化型素子２８００は、低抵抗状態から高抵抗状態に再度抵抗変化を示した。この挙動からプロファイルｂがリセット動作であることを確認した。ここでリセット電流は、数10^{-4}Ａであり１ｍＡ未満であった。このような低いリセット電流は、抵抗変化型素子の動作速度を向上させるだけでなく、抵抗変化型素子の発熱を抑制できるので有利である。

【０１６１】

プロファイルｃによれば、０Ｖから約２Ｖまで電圧を増大すると、抵抗変化型素子２８００は、高抵抗状態から低抵抗状態に再度抵抗変化を示した。この挙動からプロファイルｃがセット動作であることを確認した。

【０１６２】

高抵抗状態と低抵抗状態との間の抵抗のウィンドウ（R_{HRS}／R_{LRS}）は、約1×10^{3}であり、既存の物理的気相成長法で製造したＣｏＯ膜を用いたそれを超える、あるいは、匹敵する性能を持つことが分かった。したがって、本発明の製造方法によって得られたＭＯ膜を抵抗変化型素子に適用すれば、広いウィンドウにより情報（「１」または「０」）を確実に区別できる。

【０１６３】

以上のプロファイルａ～ｃにより、本発明によるＭＯで表される金属酸化物薄膜は、フ

ォーミング動作またはセット動作により金属酸化物薄膜中に局所的な導電性フィラメントが形成され、リセット動作により形成された導電性フィラメントが破断される、既存の二元系酸化物と同じメカニズムの抵抗変化効果を有することが分かった。しかしながら、本発明の金属酸化物薄膜は、ＭＯで表される金属酸化物の板状単結晶体が所定の配列をした薄膜であるため、既存物理的気相成長法で得られる二元系酸化物と異なり、極めて低いリセット電流（１＜ｍＡ）でリセット可能であり、まったく新しい特性を発揮することが確認された。

【０１６４】

図３１は、実施例２による抵抗変化型素子のセット／リセット動作の繰り返し試験の結果を示す図である。

【０１６５】

抵抗変化型素子２８００にセット動作の２．８Ｖ／２０ｎｓの電圧と、リセット動作の－３．０Ｖ／２０ｎｓの電圧とを５０回まで繰り返し印加した。リセット動作が生じない微小電圧（０．１Ｖ）を用いて、繰り返しの間の抵抗変化型素子２８００の抵抗状態を読み出した。

【０１６６】

図３１に示されるように、セット動作およびリセット動作を繰り返しても、高抵抗状態および低抵抗状態を安定して示すことが分かった。このことから、本発明の抵抗変化型素子は、動作の安定性に優れ、低電圧駆動の不揮発性のメモリとなり得ることが示された。

【実施例３】

【０１６７】

実施例３では、実施例１で得た単一のＣｏＯ板状単結晶体（出発原料に用いたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の横サイズは４μｍであった）を用いた抵抗変化型素子を製造した。実施例３は、実施例１と同じＰｔ基板を用い、図９のステップＳ９４０（表面圧の印加）を省略した以外は、実施例１と同様の手順であった。

【０１６８】

実施例３は、表面圧を印加することなくＰｔ基板に転写された、界面にトラップされたＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体が、その板状結晶面がＰｔ基板の平面と平行になるように位置するが、その平面方向に最密充填様に配列せず、ランダムかつ隙間を有して配列している点が、実施例１と異なる。このようにして得たＰｔ基板上のＣｏＯ膜の表面を原子間力顕微鏡ＡＦＭ（ＳＩＩナノテクノロジー、Ｅ－Ｓｗｅｅｐ）により観察した。観察には、導電性Ｐｔ／ＩｒでコートされたＳｉカンチレバーを用いた。観察結果を図３２に示す。

【０１６９】

図３２は、実施例３によるＣｏＯ膜／ＰｔのＡＦＭ像を示す図である。

【０１７０】

図３２によれば、ＣｏＯ膜は、ＣｏＯ板状単結晶体の最密充填様の配列ではなくＣｏＯ板状単結晶体間に隙間を有するランダムな配列からなっていることが分かった。このことから、表面圧の印加（図７のステップＳ７４０あるいは図９のステップＳ９４０）は、板状単結晶体を最密充填様に配列させるに好適であることが示された。

【０１７１】

次に、得られたＣｏＯ膜／Ｐｔを適切に切断等することにより個々のＣｏＯ板状単結晶体を用いた抵抗変化型素子を製造した。切断後のＰｔ基板上のＣｏＯ板状単結晶体をＴＥＭで観察した。観察結果を図３３に示す。

【０１７２】

図３３は、実施例３によるＣｏＯ板状単結晶体／ＰｔのＴＥＭ像（Ａ）および電子回折パターン（Ｂ）を示す図である。

【０１７３】

図３３（Ａ）によれば、図１７（Ａ）と同様に、ＣｏＯ板状単結晶体が、六角形状を有することが分かった。図３３（Ｂ）は、完璧な六角形に並ぶ回折スポットを示し、二次元の面内回折として（１０１¯）、（２１¯１¯）および（１１¯０）に指数付けでき、［

１１１］方向に沿って得られた電子回折パターンであることが分かった。なお、記号「¯」は、直前の数字の上に付されていることを意味する。

【０１７４】

単一のＣｏＯ板状単結晶体を用いた抵抗変化型素子の電気特性を測定した。測定には、ＡＦＭを用いた。抵抗変化型素子の構成を図３４に示し、電気特性を図３５に示す。

【０１７５】

図３４は、実施例３による抵抗変化型素子の模式図である。

【０１７６】

抵抗変化型素子３４００は、第１の電極１１１０と、第１の電極１１１０上に置する抵抗体１１２０と、抵抗体１１２０上に位置する第２の電極１１３０とを含む。ここで、第１の電極１１１０は、接着Ｔｉ層を付与した熱酸化Ｓｉ基板上にＰｔを蒸着することによって得た、上述のＰｔ基板である。抵抗体１１２０は、図９の製造方法（ただしステップＳ９４０を除く）を用いてＰｔ基板上に製造したＣｏＯ板状単結晶体である。抵抗体１１２０上に第２の電極１１３０として導電性のＰｔ／ＩｒコートされたＳｉカンチレバーを用いた。このような抵抗変化型素子３４００を電源（図示せず）に接続した。

【０１７７】

図３５は、実施例３による抵抗変化型素子のスイッチング特性（Ｉ－Ｖ）を示す図である。

【０１７８】

第１の電極１１１０と第２の電極１１３０との間に直流電圧掃引装置（図示せず）を接続し、電気特性（Ｉ－Ｖ）を測定した。抵抗変化型素子３４００に０Ｖから５Ｖまで電圧を印加し（プロファイルａ）、次いで、０Ｖから１．０Ｖまで電圧を印加し（プロファイルｂ）、０Ｖから－３Ｖまで電圧を印加し（プロファイルｃ）、－３Ｖから３Ｖまで電圧を印加した（プロファイルｄ）際の電流変化を調べた。

【０１７９】

図３５において、ＣｏＯ板状単結晶体は、初期状態（プロファイルａの低電圧側）において10^{12}Ωの高抵抗を有することが分かった。ＣｏＯ板状単結晶体がこのような高抵抗を有することから、モット型絶縁体の性質に良好に一致する。プロファイルａによれば、０Ｖから約３Ｖまで電圧を増大すると、抵抗変化型素子３４００は、高抵抗状態から低抵抗状態に突然抵抗変化を示した。低抵抗状態において抵抗変化型素子３４００は１００ｎＡを示し、この値がコンプライアンス電流となる。低抵抗状態におけるＣｏＯ膜の抵抗は、約1×10^{7}Ωであった。この挙動からプロファイルａがフォーミング動作であることを確認した。

【０１８０】

プロファイルｂによれば、０Ｖから１．０Ｖまで電圧を増大しても、抵抗変化型素子３４００は低抵抗状態を維持した。すなわち、フォーミング動作後、１．０Ｖ以下の電圧であれば、一定のコンプライアンス電流を達成するので、情報を不揮発性に保存できる。

【０１８１】

プロファイルｃによれば、０Ｖから－３．０Ｖまで電圧を増大すると、抵抗変化型素子３４００は、印加電圧が－２．８Ｖにおいて低抵抗状態から高抵抗状態に再度抵抗変化を示した。この挙動からプロファイルｃがリセット動作であることを確認した。ここでリセット電流は、１００ｎＡであり、１ｍＡ未満であった。このような低いリセット電流は、抵抗変化型素子の動作速度を向上させるだけでなく、抵抗変化型素子の発熱を抑制できるので有利である。

【０１８２】

プロファイルｄによれば、－３．０Ｖから約３．０Ｖまで電圧を増大すると、抵抗変化型素子３４００は、高抵抗状態から低抵抗状態に再度抵抗変化を示した。この挙動からプロファイルｄがセット動作であることを確認した。

【０１８３】

このように、実施例３によれば、単一のＣｏＯ板状単結晶体であっても、高抵抗状態（

すなわち、情報「０」またはオフ）と低抵抗状態（情報「１」またはオン）との間の遷移を外部電界によって誘起することができることが確認された。以上より、本発明の単一のＭＯ板状単結晶体は、抵抗変化型素子に適用でき、不揮発性メモリとして機能し得る。

【実施例４】

【０１８４】

実施例４では、ＭがＣｏであるＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（横サイズは４μｍであった）を出発原料として、図９および図１０の製造方法を用いて、Co_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜（以降では単にCo_3O_4膜と呼ぶ）を製造した。

【０１８５】

実施例４は、実施例１における赤外線イメージ炉を用いた加熱条件（真空中、６００℃、１０分）を、マッフル炉を用いた大気中、８００℃、２時間に変更した以外は同様であった。加熱後のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英について、Ｘ線回折パターンを測定し、ＴＥＭにより観察した。結果を図３６および図３８に示す。また、加熱後のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英について、ＳＰｒｉｎｇ－８（ＢＬ１５ＸＵ、ｈν＝５．９５ｅＶ@３００Ｋ）にて硬Ｘ線光電子分光法を行った。結合エネルギーを金薄膜のフェルミ準位を用いて算出した。

【０１８６】

図３６は、実施例４によるCo_3O_4膜／石英のＸＲＤパターンを示す図である。

【０１８７】

図３６（ａ）のＸＲＤパターンは、加熱前のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英のＸＲＤパターンであり、図３６（ｂ）のＸＲＤパターンは、加熱後のＣｏ（ＯＨ）$_2$膜／石英のＸＲＤパターンである。図３６（ａ）のＸＲＤパターンは、図２３（ａ）のそれと同様に、（００１）、（００２）、（００３）の回折ピークを示し、［００１］配向したＣｏ（ＯＨ）$_2$膜であることを確認した。

【０１８８】

図３６（ｂ）によれば、３つの回折ピークを示したが、これら３つの回折ピークは、スピネル型コバルト酸化物（Co_3O_4、ＪＣＰＤＳ７４－２１２０）の（１１１）、（２２２）および（３３３）反射に指数付されることが分かった。このことから、加熱後のＣｏ（ＯＨ）$_2$はCo_3O_4であり、［１１１］完全配向したCo_3O_4膜／石英が得られることが確認された。

【０１８９】

図３７は、実施例４によるCo_3O_4膜／石英のＣｏ２ｐ内殻光電子スペクトルを示す図である。

【０１９０】

図３７（ａ）および（ｂ）は、それぞれ、実施例１によるＣｏＯ膜／石英および実施例４によるCo_3O_4膜／石英の内殻光電子スペクトルである。図３７（ａ）によれば、メインピークの結合エネルギーは７８０．１ｅＶであり、Ｃｏが２価の状態であることを示した。一方、図３７（ｂ）によれば、メインピークは、図３７（ａ）のそれと比べて、低エネルギー側にシフトし、７７８．６ｅＶの結合エネルギーを有した。このことからも、Ｃｏの一部が３価の状態にあることを示し、上記加熱により、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$がCo_3O_4に相転移したことが示された。

【０１９１】

図３８は、実施例４によるCo_3O_4膜／ＳｉのＴＥＭ像を示す図である。

【０１９２】

図３８によれば、実施例４で得たCo_3O_4膜もまた、六角形状を有するCo_3O_4板状単結晶体からなることが分かった。図示しないが、ＳＥＭによる観察により、実施例４で得たCo_3O_4膜もまた、六角形状を有するCo_3O_4板状単結晶体が最密充填様に配列していることを確認した。しかしながら、Co_3O_4板状単結晶体は、実施例１のＣｏＯ板状単結晶体と異なり、表面が荒れており、ポーラスであった。これは、図２および図５を参照して説明したように、Co_3O_4は、一部Co^{2+}からCo^{3+}へ酸化する必要

があり、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$からＣｏ$_3$Ｏ$_4$への相転移には化学的および結晶学的な再構成が生じるためである。しかしながら、このような再構成が生じたにもかかわらず、本発明の加熱条件（図３および図５）を採用すれば、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体の六角形状を維持したまま、Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$板状単結晶体を得ることができることが示された。

【実施例５】

【０１９３】

実施例５では、ＭがＣｏおよびＮｉであるＣｏ$_{0.67}$Ｎｉ$_{0.33}$（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体（以降では単に（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$板状単結晶体と呼ぶ）を出発原料として、図９および図１０の製造方法を用いて、Ｃｏ$_2$ＮｉＯ$_4$で表される金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜（以降では単にＣｏ$_2$ＮｉＯ$_4$膜と呼ぶ）を製造した。

【０１９４】

Ｃｏ$_{0.67}$Ｎｉ$_{0.33}$（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物（（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$）の板状単結晶体は、ＣｏＣｌ$_2$・６Ｈ$_2$Ｏに加えて、ＮｉＣｌ$_2$・６Ｈ$_2$Ｏを加えた以外は、実施例１と同様の手順で製造された。このようにして得た（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（横サイズは２μｍであった）を出発原料として、実施例４と同様の手順でＣｏ$_2$ＮｉＯ$_4$膜をＳｉ基板およびガラス基板上に製造した。

【０１９５】

界面にトラップされた（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$板状単結晶体を基材としてＳｉ基板に移した試料（（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ）をＳＥＭで観察し、Ｘ線回折パターンを測定した。結果を図３９および図４０に示す。

【０１９６】

（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉを、マッフル炉を用い、大気中、８００℃、２時間加熱した試料（Ｃｏ$_2$ＮｉＯ$_4$膜／Ｓｉ）のＸ線回折パターンを測定した。結果を図４０に示す。

【０１９７】

図３９は、実施例５による（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉの膜の表面のＳＥＭ像を示す図である。

【０１９８】

図３９によれば、横サイズ２μｍおよび厚さ３０ｎｍを有し、六角形状の（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$板状単結晶体が、その平面がＳｉ基板の表面と平行になるように位置していた。詳細には、（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$板状単結晶体のエッジ同士が接触するように、すなわち、（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$板状単結晶体は、その平面方向に最密充填様に配列していることが分かった。

【０１９９】

図４０は、実施例５による（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ（ａ）およびＣｏ$_2$ＮｉＯ$_4$膜／Ｓｉ（ｂ）の膜のＸＲＤパターンを示す図である。

【０２００】

図４０（ａ）によれば、すべての回折ピークが、ブルーサイトＣｏ（ＯＨ）$_2$（ＪＣＰＤＳ７４－１０５７）に指数付けされる底面反射系列００ｌ（ｌ＝１、２、３）に一致した。回折ピークの位置は、図２３（ｂ）（Ｃｏ（ＯＨ）$_2$膜／Ｓｉ）に示される回折ピークの位置からわずかにシフトしていた。これは、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$のＣｏサイトにＮｉが固溶したためである。図示しないが、（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜から得られる格子定数が、Ｎｉ（ＯＨ）$_2$膜のＸＲＤパターンから得られる格子定数と、図２３（ｂ）のＸＲＤパターンから得られる格子定数とによるベガード則にしたがっていることを確認した。

【０２０１】

図４０（ｂ）によれば、３つの回折ピークを示したが、これら３つの回折ピークは、スピネル型コバルト酸化物（Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$、ＪＣＰＤＳ７４－２１２０）の（１１１）、（２２２）および（３３３）反射に指数付されることが分かった。回折ピークの位置は、図３６（ｂ）（Ｃｏ$_3$Ｏ$_4$膜／石英）に示される回折ピークの位置からわずかにシフトしてい

た。これは、Co_3O_4のＣｏサイトにＮｉが固溶したためである。図示しないが、加熱後の（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜から得られる格子定数が、Ni_3O_4膜のＸＲＤパターンから得られる格子定数と、図３６（ｂ）のＸＲＤパターンから得られる格子定数とによるベガード則にしたがっており、加熱後の（Ｃｏ，Ｎｉ）（ＯＨ）$_2$膜がCo_2NiO_4膜であることを確認した。

【０２０２】

以上、図３９および図４０によれば、Ｍが２種以上の固溶系であるＭ（ＯＨ）$_2$で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を出発原料として、図９および図１０の製造方法を用い、所定の加熱条件を採用することによって、Ｍが２種以上の固溶系であるM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜を製造できることが確認された。

【実施例６】

【０２０３】

実施例６では、実施例１と同様にＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体（横サイズ２μｍ）を出発原料として、図７および図８の製造方法を用いて、Co_3O_4膜を製造した。

【０２０４】

実施例１と同様の手順で製造したＣｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体を、マッフル炉を用い、大気中、８００℃、２時間加熱した。加熱後の試料（Co_3O_4板状単結晶体）のＸ線回折パターンを測定した。結果を図４１に示す。

【０２０５】

図４１は、実施例６によるCo_3O_4板状単結晶体のＸＲＤパターンを示す図である。

【０２０６】

図４１によれば、すべての回折ピークは、スピネル型コバルト酸化物（Co_3O_4、ＪＣＰＤＳ７４－２１２０）の（１１１）、（２２０）、（２１１）、（２２２）、（４００）、（４２２）、（５１１）および（４４０）反射に指数付されることが分かった。図示しないが、加熱後のCo_3O_4板状単結晶体のＳＥＭによる観察により、横サイズ２μｍおよび厚さ３０ｎｍを有し、六角形状である板状単結晶体を確認した。したがって、上記加熱によって、Ｃｏ（ＯＨ）$_2$板状単結晶体は、トポタクティックにCo_3O_4板状単結晶体に相変化することが示された。

【０２０７】

次に、このようにして得られたCo_3O_4板状単結晶体を用いて、本発明の金属酸化物薄膜を基材（石英基板）上に製造した。石英基板を、ＨＣｌ／CH_3OH溶液（１：１）、次いで、濃H_2SO_4にそれぞれ３０分間浸漬させ、洗浄した。

【０２０８】

下水相として水（ミリＱ水、８０ｃｍ^3）が入ったラングミュアトラフに、単分散性を向上させたCo_3O_4板状単結晶体（８０ｍｇ）を分散させ、分散液を得た（図８（Ａ））。

【０２０９】

次いで、第１の溶媒としてヘキサン（８ｃｍ^3）を分散液に添加し、水とヘキサン（第１の溶媒）との界面を形成した（図７のステップＳ７１０および図９（Ｂ））。

【０２１０】

シリンジポンプで操作させたハミルトンシリンジを用いて、第２の溶媒としてブタノール（１．５ｃｍ^3）を、０．１ｃｍ^3／分の速度で界面にゆっくり添加した（図７のステップＳ７２０および図９（Ｃ））。ブタノール添加前の分散液中のCo_3O_4板状単結晶体は、界面に対して９０°を下回る接触角を有していたが、ブタノール添加後、Co_3O_4板状単結晶体は、表面エネルギーの変化により界面に対して９０°の接触角を有した。これにより、下水相に分散していたCo_3O_4板状単結晶体が、ただちに、水とヘキサンとの界面にトラップされ、連続する膜（トラップされたCo_3O_4板状単結晶体またはCo_3O_4膜）が形成されることを確認した。

【０２１１】

ヘキサン（第１の溶媒）を蒸発により除去した（図７のステップＳ７３０および図８（Ｄ））。続いて、トラップされたCo_3O_4板状単結晶体（Co_3O_4膜）に表面圧を印加した（図７のステップＳ７４０および図８（Ｅ））。Co_3O_4膜の表面圧が、１５ｍＮｍ$^{-1}$になるまで３ｍｍ／分で印加された。

【０２１２】

次いで、分散液に石英基板を浸漬させ、垂直引上法（引上速度３ｍｍ／分）により、トラップされたCo_3O_4板状単結晶体（Co_3O_4膜）を石英基板に移した（図７のステップＳ７５０および図８（Ｅ））。この際、表面圧は１５ｍＮｍ$^{-1}$に維持した。このようにして石英基板上にトラップされたCo_3O_4板状単結晶体（Co_3O_4膜）（Co_3O_4膜／石英）を得た。Co_3O_4膜／石英をＳＥＭで観察し、Ｘ線回折パターンを測定した。結果を図４２および図４３に示す。

【０２１３】

図４２は、実施例６によるCo_3O_4膜／石英の表面のＳＥＭ像を示す図である。

【０２１４】

図４２によれば、横サイズ２μｍである六角形状のCo_3O_4板状単結晶体が、その平面が石英基板の表面と平行になるように位置していた。また、一部配列の乱れが見られるものの、Co_3O_4板状単結晶体のエッジ同士が接触するように、すなわち、Co_3O_4板状単結晶体の平面方向に最密充填様に配列していることが分かった。

【０２１５】

図４３は、実施例６によるCo_3O_4膜／石英のＸＲＤパターンを示す図である。

【０２１６】

図４３（ａ）のＸＲＤパターンは、図４１のＸＲＤパターンと同一であり、図４３（ｂ）のＸＲＤパターンは、Co_3O_4膜／石英のＸＲＤパターンである。図４３（ｂ）のＸＲＤパターンは、図４３（ａ）のＸＲＤパターンと異なり、２つの回折ピークのみを示した。これら２つの回折ピークは、スピネル型コバルト酸化物（Co_3O_4、ＪＣＰＤＳ７４－２１２０）の（１１１）および（２２２）反射に指数付され、［１１１］完全配向したCo_3O_4膜／石英であることが分かった。

【０２１７】

以上、図４２および図４３によれば、M_3O_4で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を出発原料として、図７および図８の製造方法を用いることによって、M_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体からなる金属酸化物薄膜を製造できることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【０２１８】

本発明による板状単結晶体は、ビルディングブロック、超小型抵抗変化型素子、センサに適用される。本発明の金属酸化物薄膜は、抵抗変化型素子およびセンサに適用される。

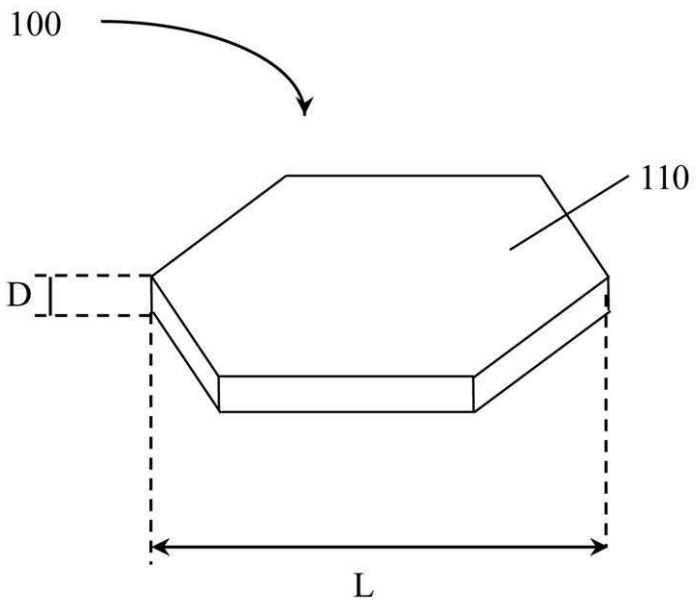
【符号の説明】

【０２１９】

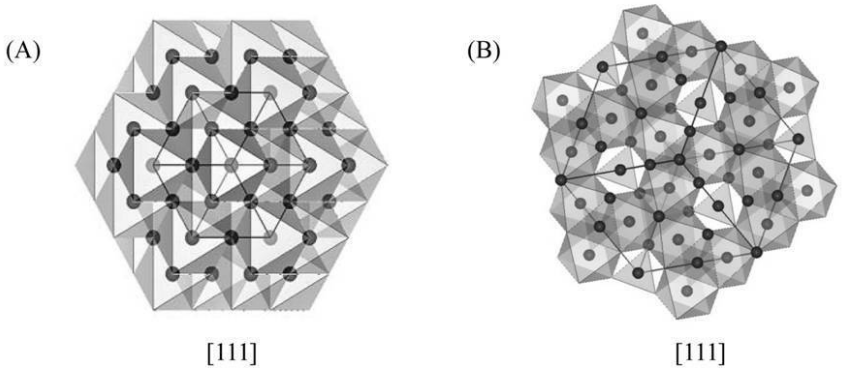
１００　金属酸化物からなる板状単結晶体
１１０、４１０　板状結晶面
４００　金属水酸化物からなる板状単結晶体
６００　金属酸化物薄膜
６１０　基材
８００　水
８１０　第１の溶媒
８２０　界面
８３０　第２の溶媒
８４０　表面圧
１０００　金属水酸化物膜
１１００、１２００、２８００、３４００　抵抗変化型素子

１１１０　第１の電極
１１２０、１２１０　抵抗体
１１３０　第２の電極
１１４０　電源
１３１０　導通パス
【先行技術文献】
【特許文献】
【０２２０】
【特許文献１】特開２００８－２９０９１３号公報
【特許文献２】特開２０１０－２２９００７号公報
【特許文献３】特開平６－２５６９５９号公報
【非特許文献】
【０２２１】
【非特許文献１】Ｌｉｕら，　Ｊ．　Ａｍ．　Ｃｈｅｍ．　Ｓｏｃ．　２００５，　１２７，　１３８６９
【非特許文献２】Ｌｉａｎｇら，　Ｃｈｅｍ．　Ｍａｔｅｒ．　２０１０，　２２，　３７１
【非特許文献３】Ｓｈｉｍａら，　Ａｐｐｌ．　Ｐｈｙｓ．　Ｌｅｔｔ．　２００８，　９３，　１１３５０４

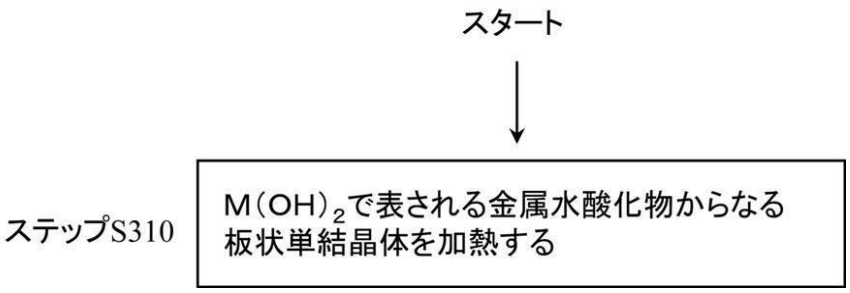
【図１】



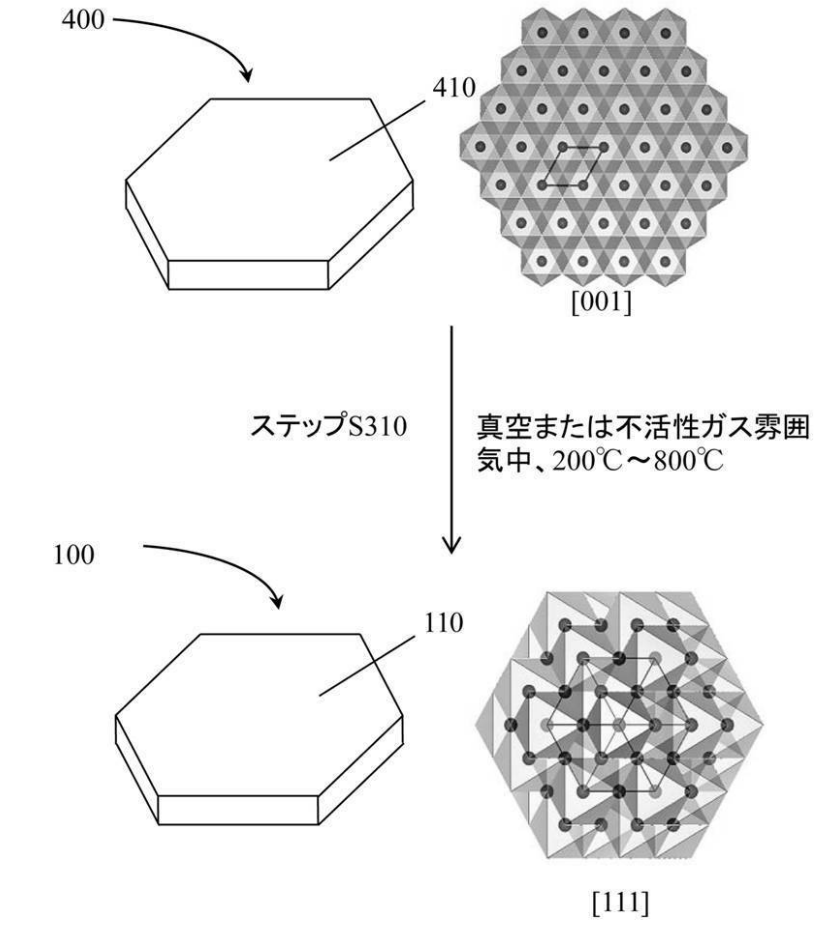
【図２】


(A)
(B)
[111]
[111]

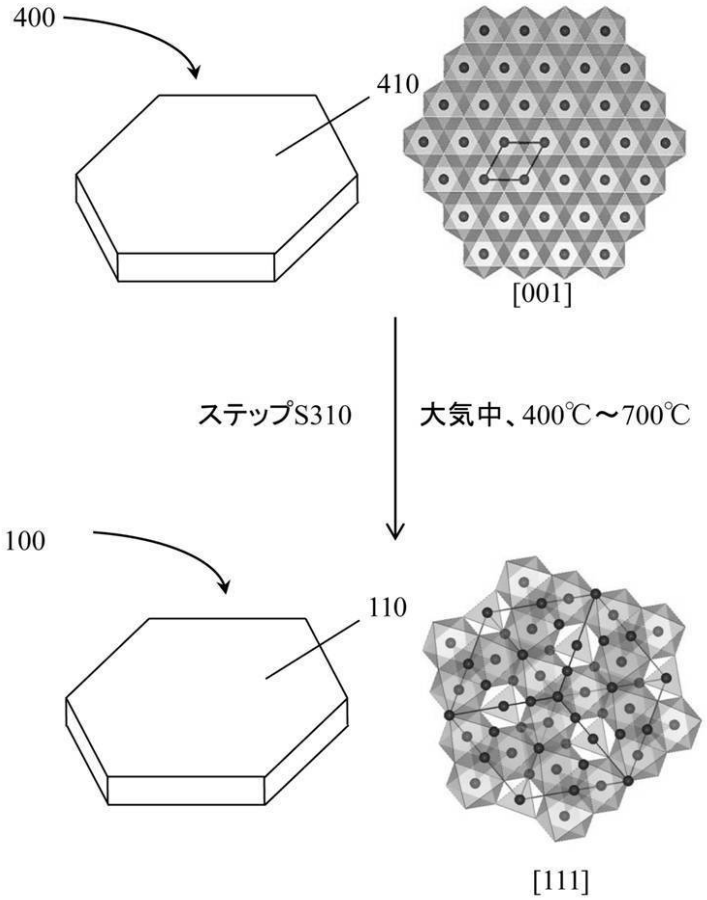
【図３】


スタート
ステップS310
M(OH)2で表される金属水酸化物からなる
板状単結晶体を加熱する

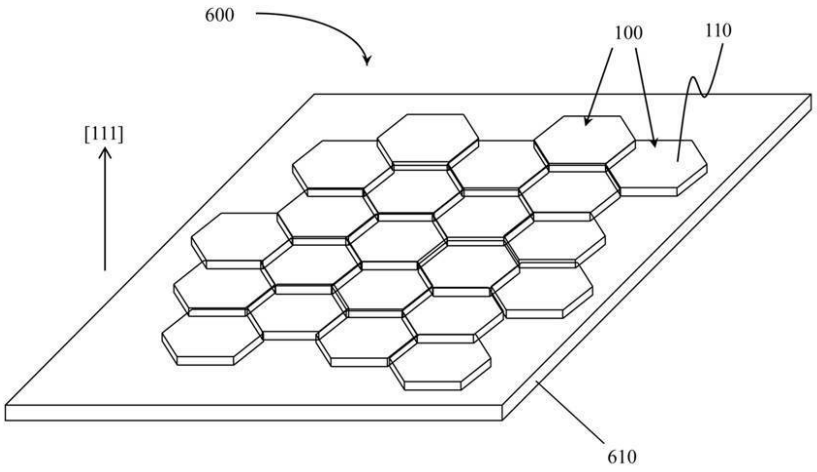
【図４】


400
410
[001]
ステップS310
真空または不活性ガス雰囲
気中、200℃～800℃
100
110
[111]

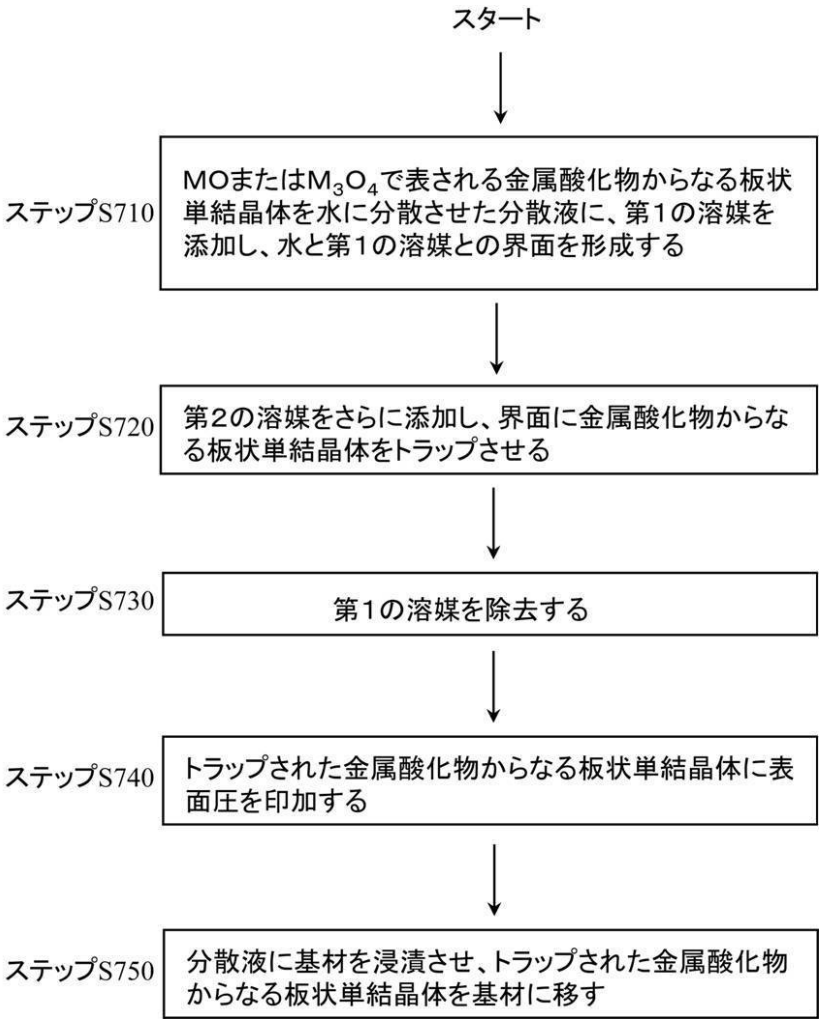
【図５】


400
410
[001]
ステップS310
大気中、400℃～700℃
100
110
[111]

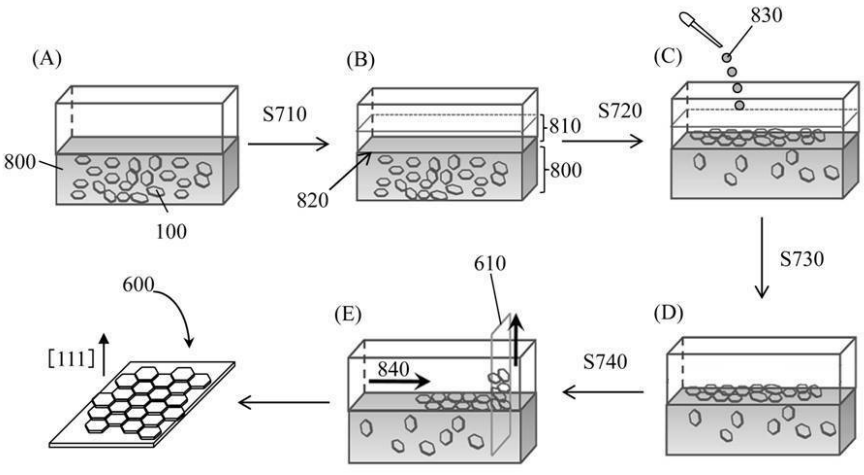
【図６】


600
100
110
[111]
610

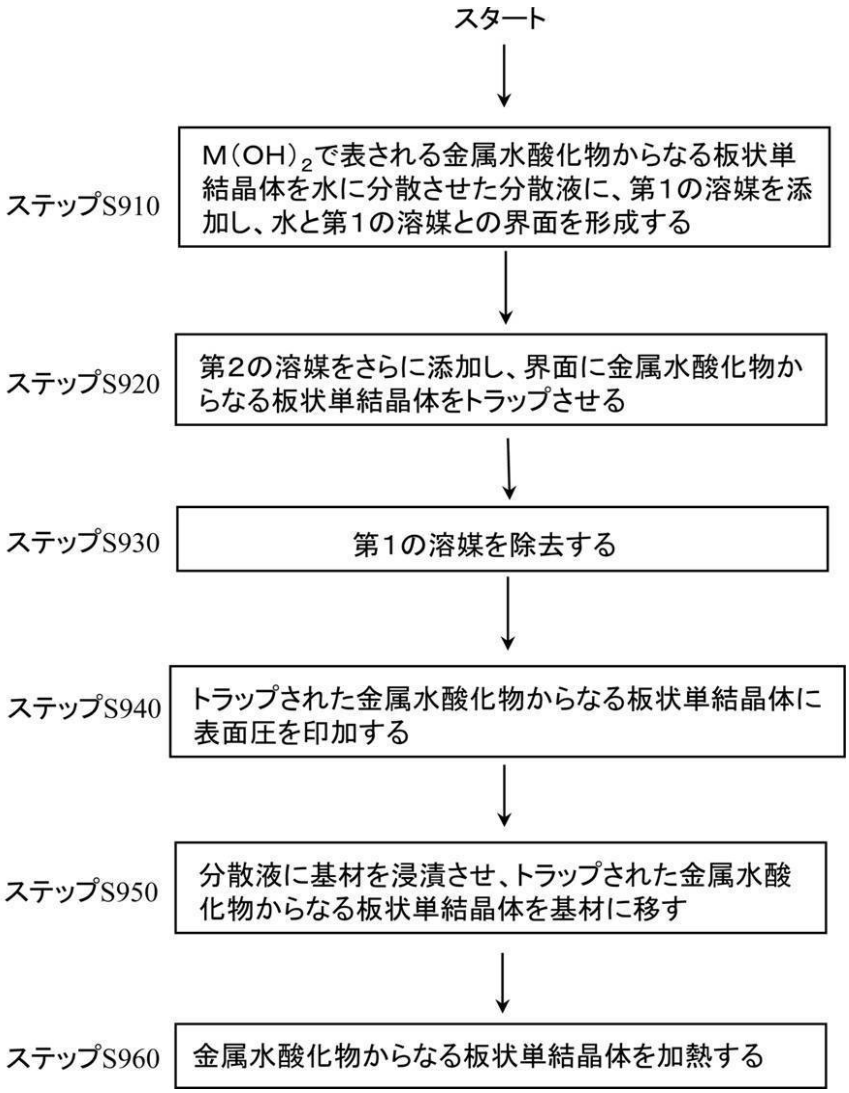
【図７】


スタート
ステップS710
MOまたはM_3O_4で表される金属酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、第1の溶媒を添加し、水と第1の溶媒との界面を形成する
ステップS720
第2の溶媒をさらに添加し、界面に金属酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせる
ステップS730
第1の溶媒を除去する
ステップS740
トラップされた金属酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加する
ステップS750
分散液に基材を浸漬させ、トラップされた金属酸化物からなる板状単結晶体を基材に移す

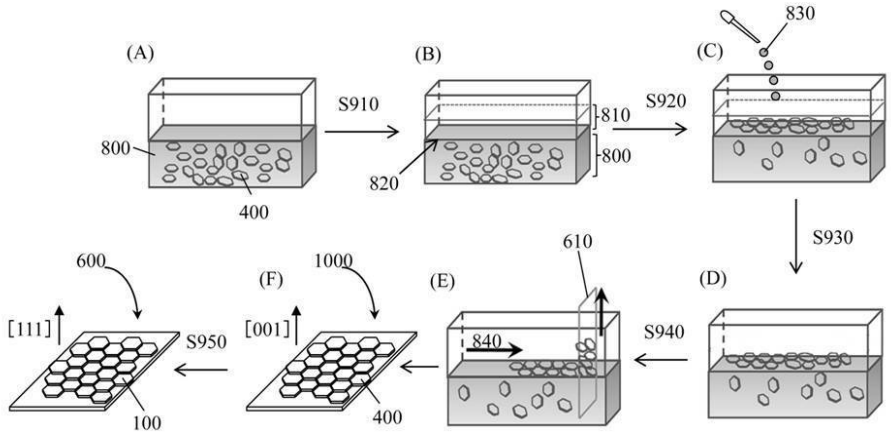
【図８】


(A)
(B)
(C)
(D)
(E)
S710
S720
S730
S740
800
100
820
810
800
830
610
840
600
[111]

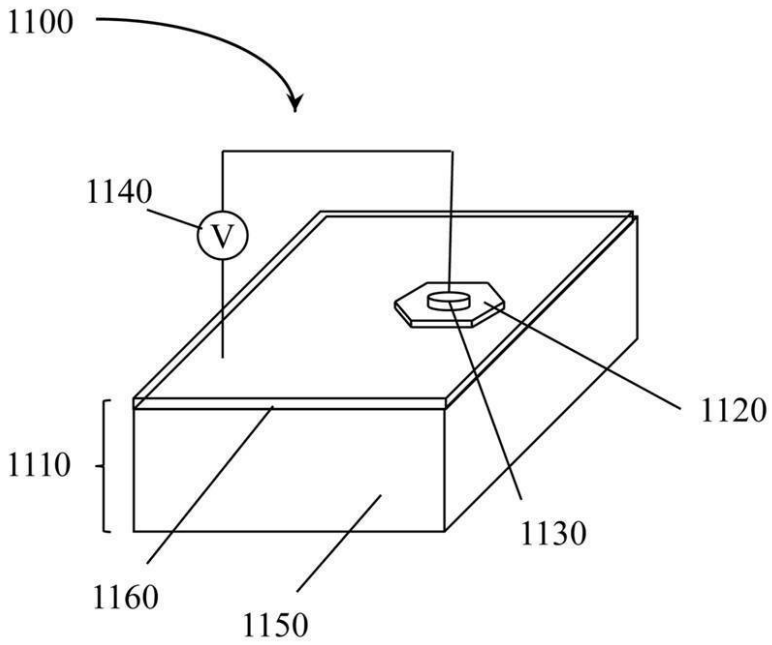
【図９】


スタート
ステップS910
M(OH)2で表される金属水酸化物からなる板状単結晶体を水に分散させた分散液に、第1の溶媒を添加し、水と第1の溶媒との界面を形成する
ステップS920
第2の溶媒をさらに添加し、界面に金属水酸化物からなる板状単結晶体をトラップさせる
ステップS930
第1の溶媒を除去する
ステップS940
トラップされた金属水酸化物からなる板状単結晶体に表面圧を印加する
ステップS950
分散液に基材を浸漬させ、トラップされた金属水酸化物からなる板状単結晶体を基材に移す
ステップS960
金属水酸化物からなる板状単結晶体を加熱する

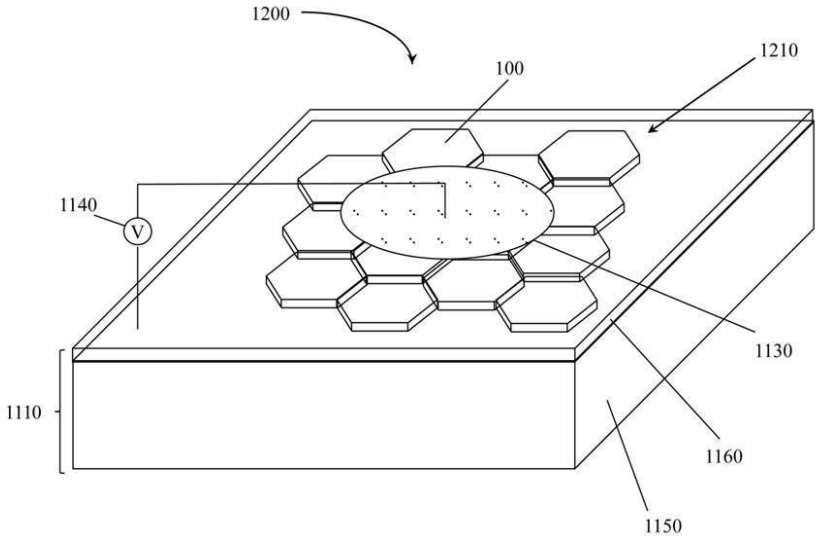
【図１０】


(A)
(B)
(C)
(D)
(E)
(F)
S910
S920
S930
S940
S950
800
400
820
810
830
610
840
600
1000
[111]
[001]
100

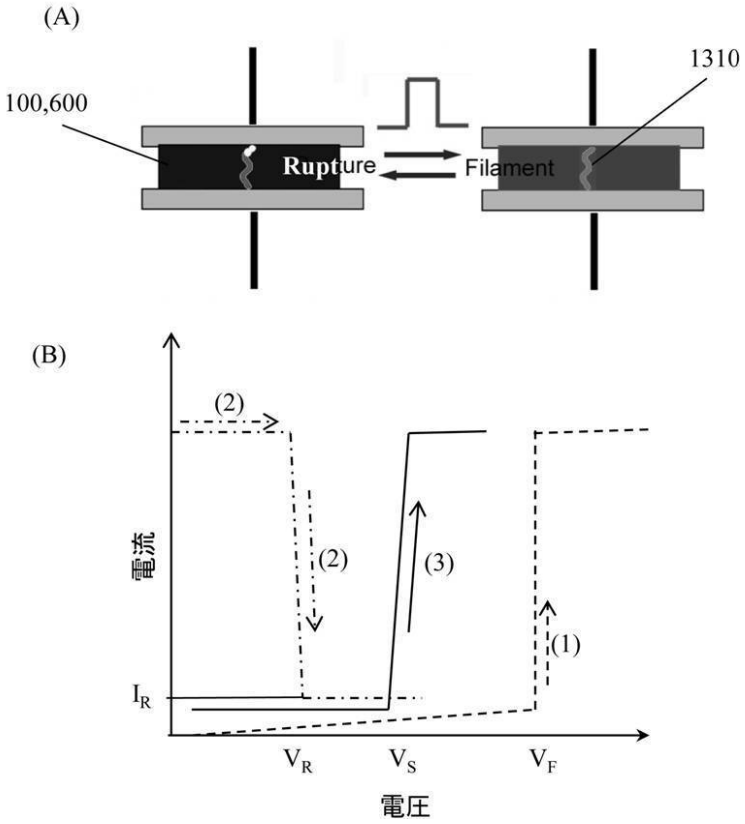
【図１１】


1100
1140
V
1120
1110
1130
1160
1150

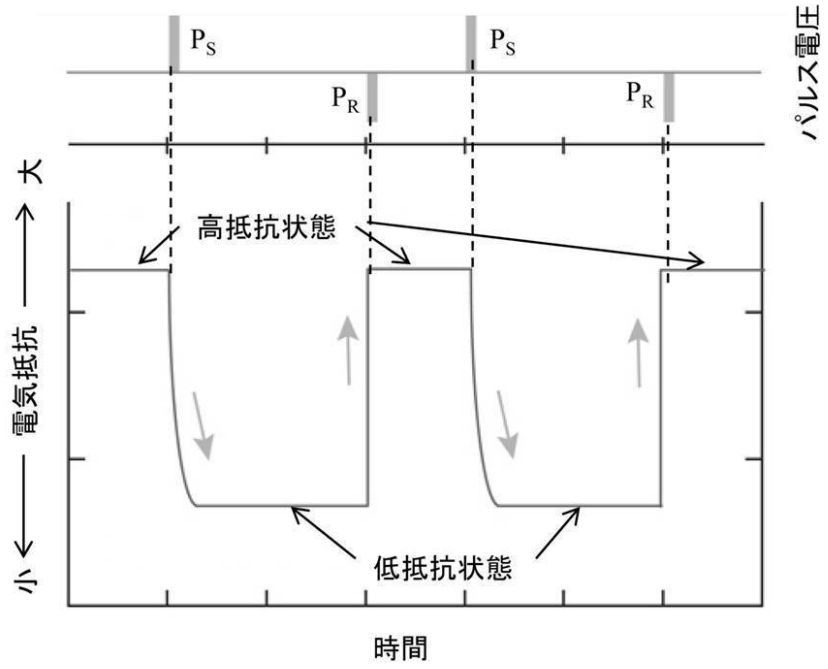
【図１２】


1200
1210
100
1140
V
1130
1110
1160
1150

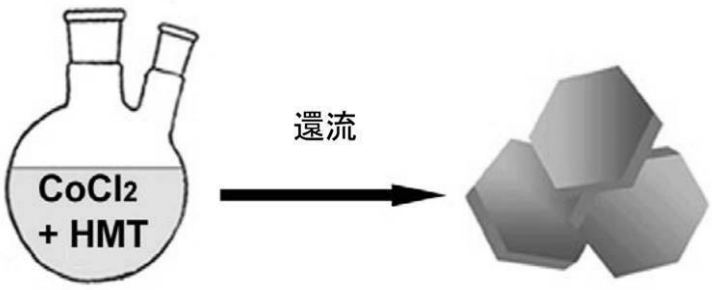
【図１３】


(A)
100,600
Rupture
Filament
1310
(B)
(2)
(2)
(3)
(1)
電流
I_R
V_R
V_S
V_F
電圧

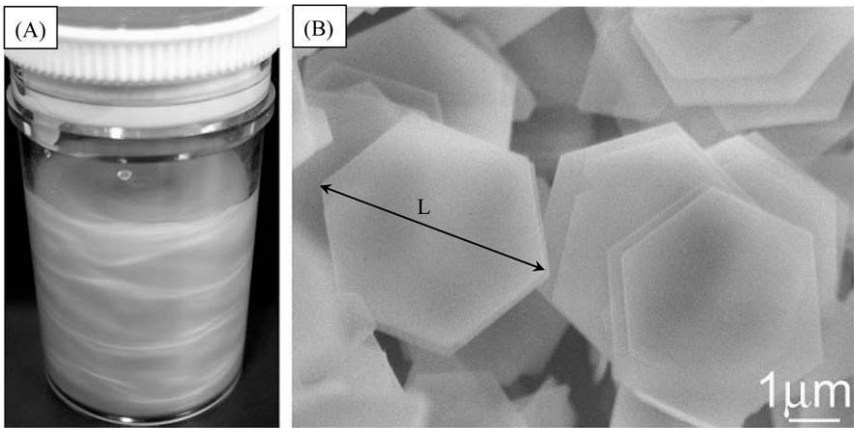
【図１４】


P_S
P_S
P_R
P_R
パルス電圧
大
電気抵抗
小
高抵抗状態
低抵抗状態
時間

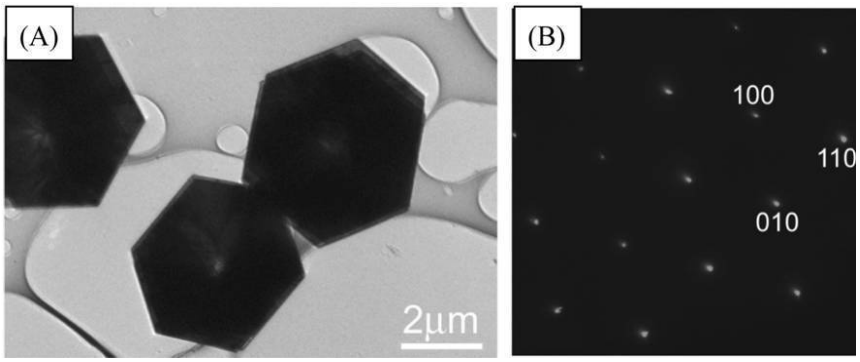
【図１５】



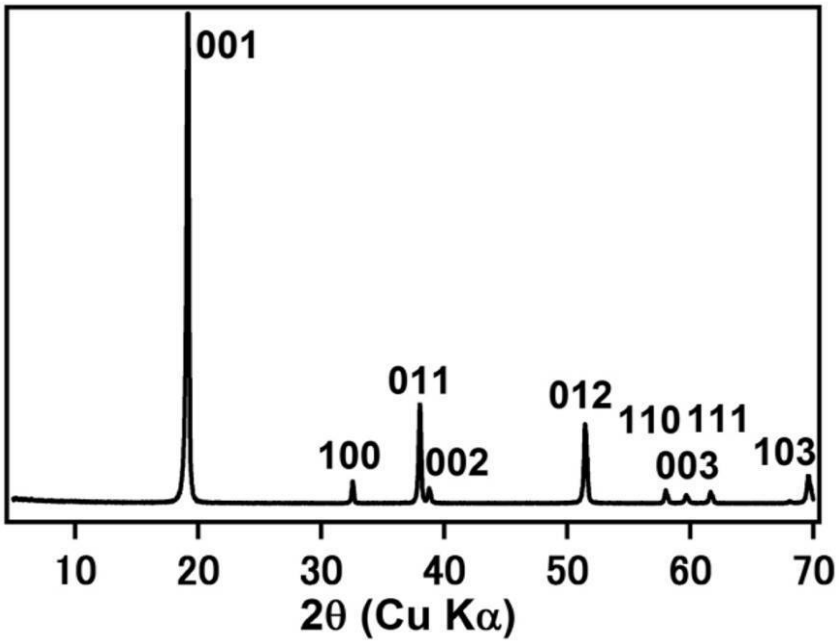
【図１６】



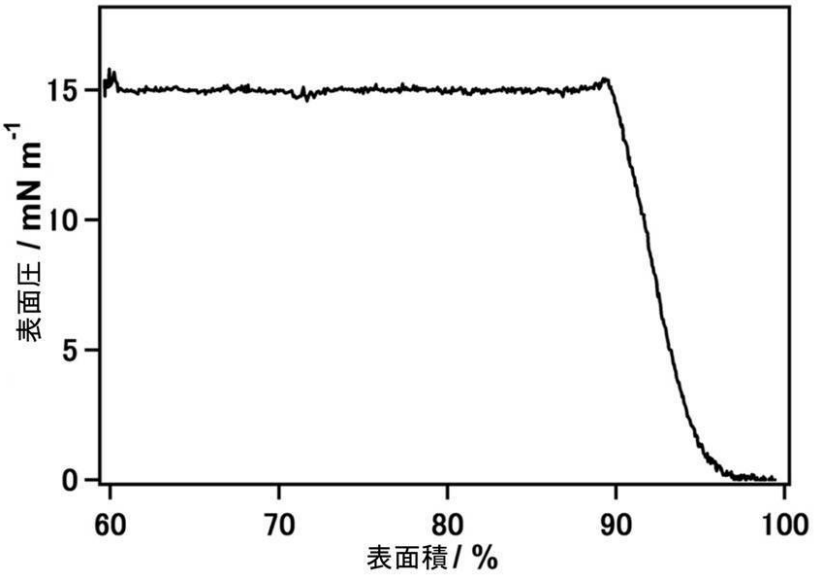
【図１７】



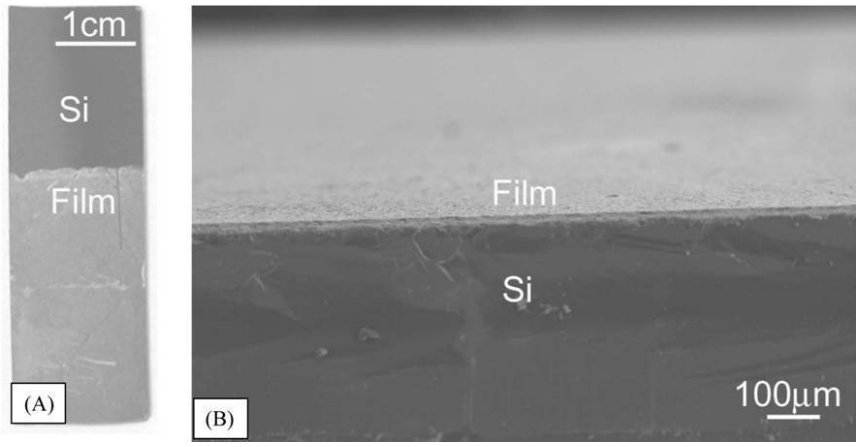
【図１８】


001
011
012
110
111
100
002
003
103
10
20
30
40
50
60
70
2θ (Cu Kα)

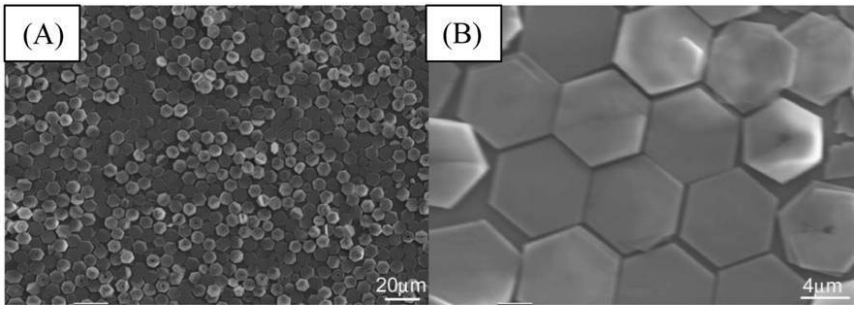
【図１９】


15
10
5
0
表面圧 / mN m-1
60
70
80
90
100
表面積 / %

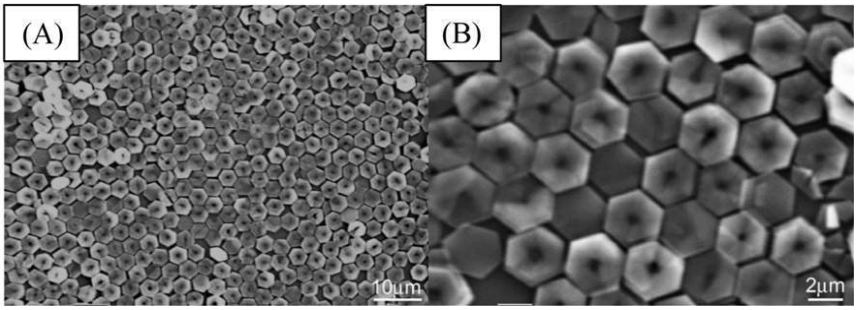
【図２０】


1cm
Si
Film
(A)
Film
Si
100μm
(B)

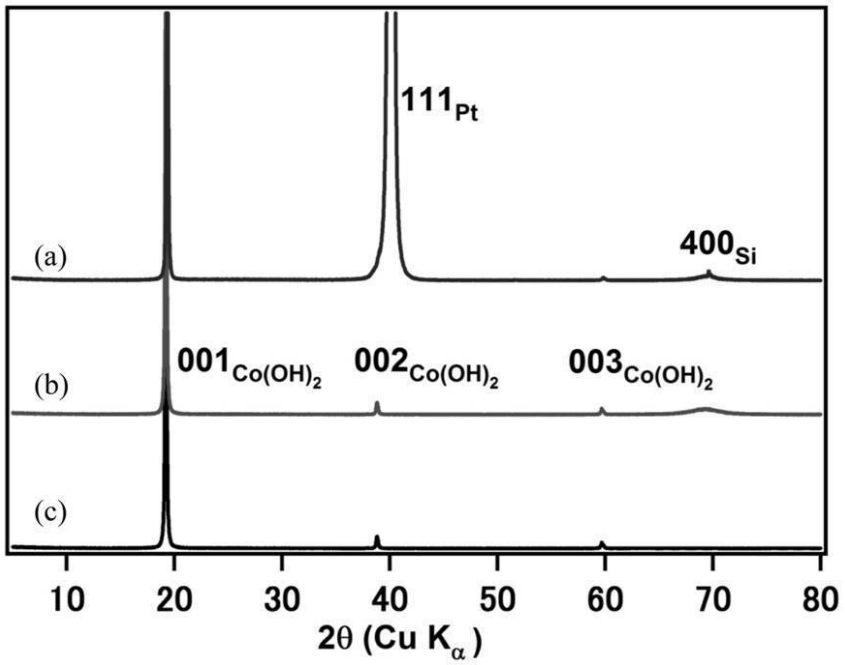
【図２１】


(A)
(B)
20μm
4μm

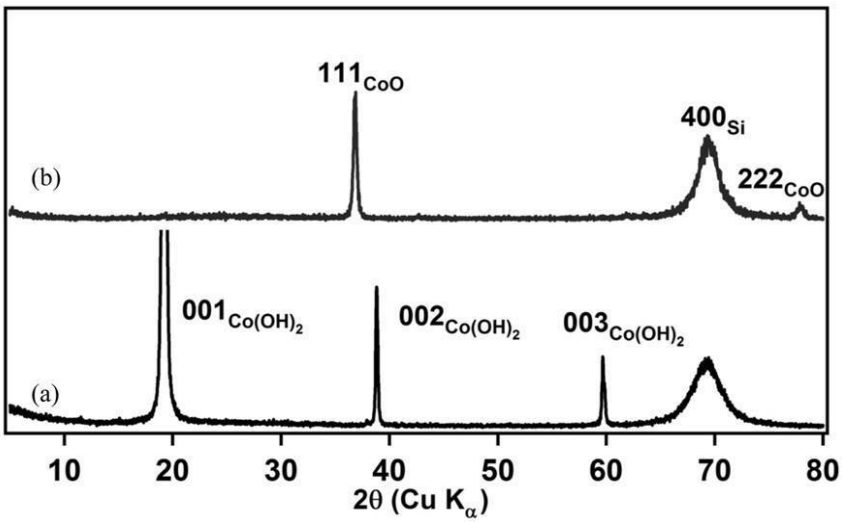
【図２２】


(A)
(B)
10μm
2μm

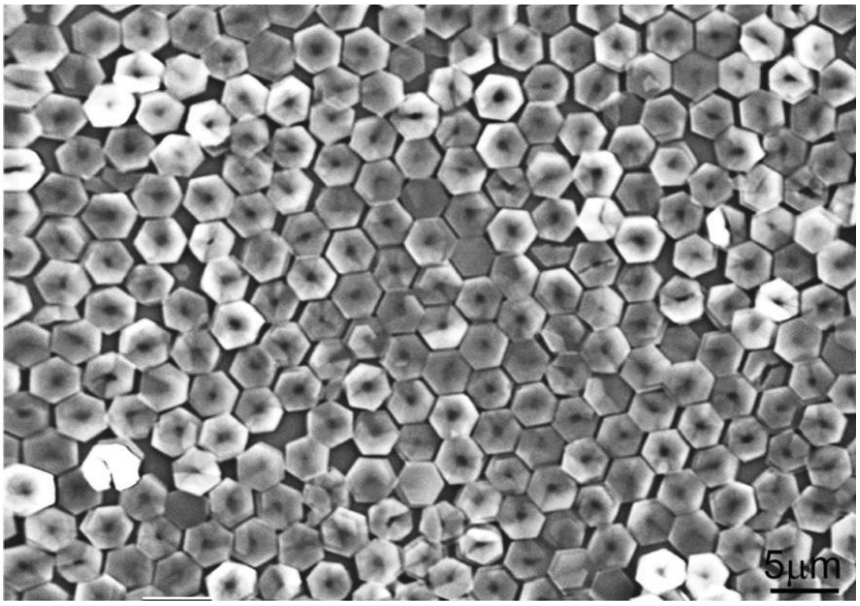
【図２３】


111Pt
400Si
(a)
001Co(OH)2
002Co(OH)2
003Co(OH)2
(b)
(c)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Cu Kα)

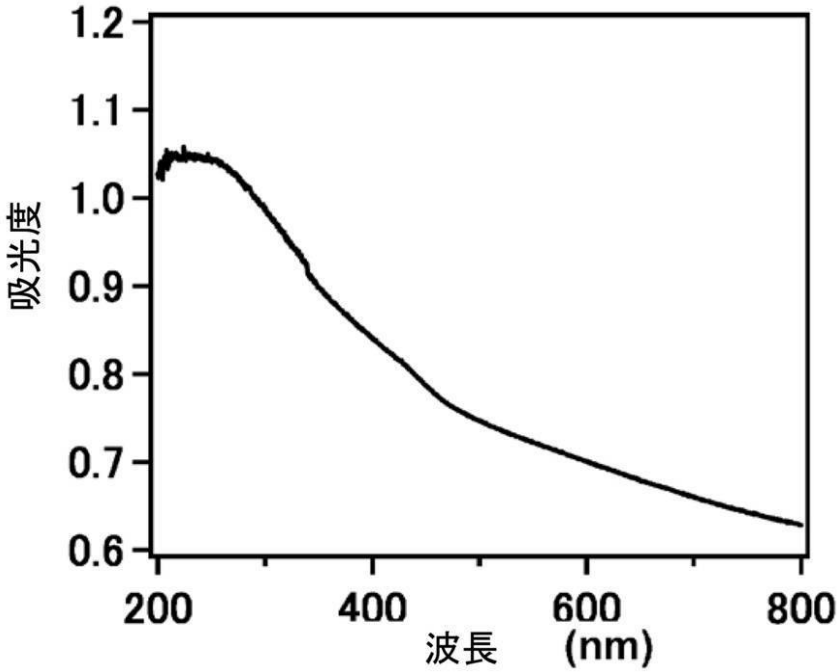
【図２４】


111CoO
400Si
222CoO
(b)
001Co(OH)2
002Co(OH)2
003Co(OH)2
(a)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Cu Kα)

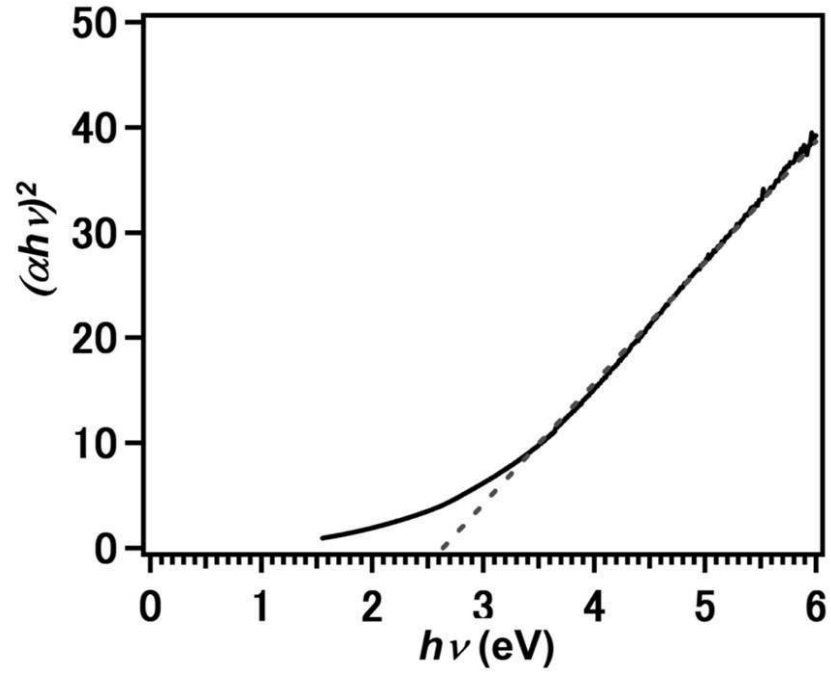
【図２５】


5μm

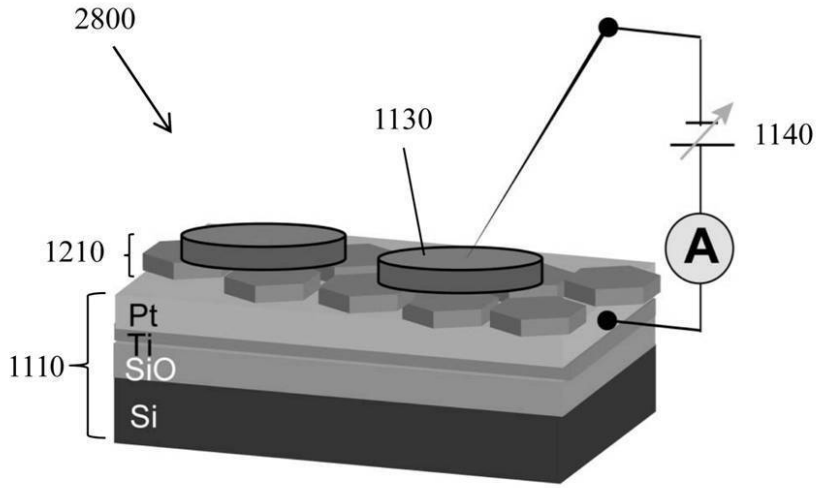
【図２６】


1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
吸光度
200
400
600
800
波長 (nm)

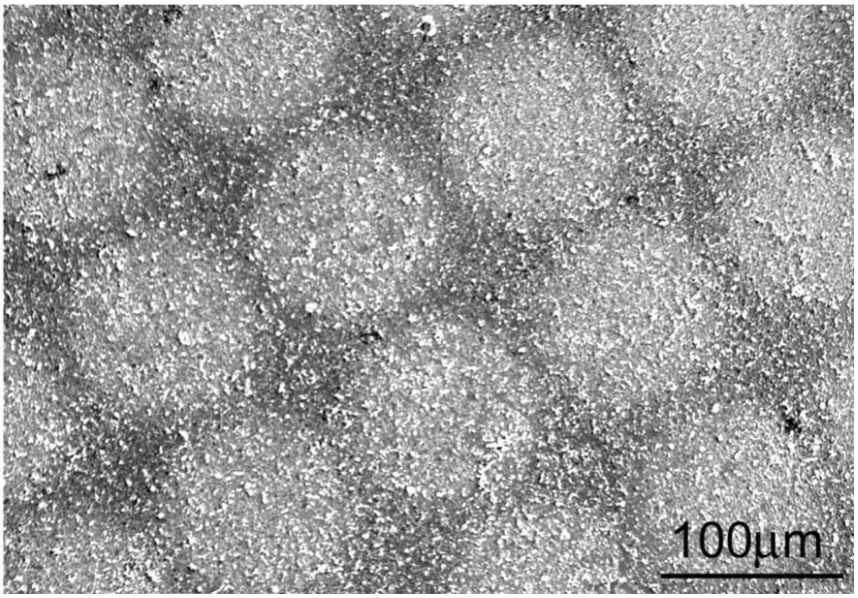
【図２７】


50
40
30
20
10
0
(αhν)²
0
1
2
3
4
5
6
hν (eV)

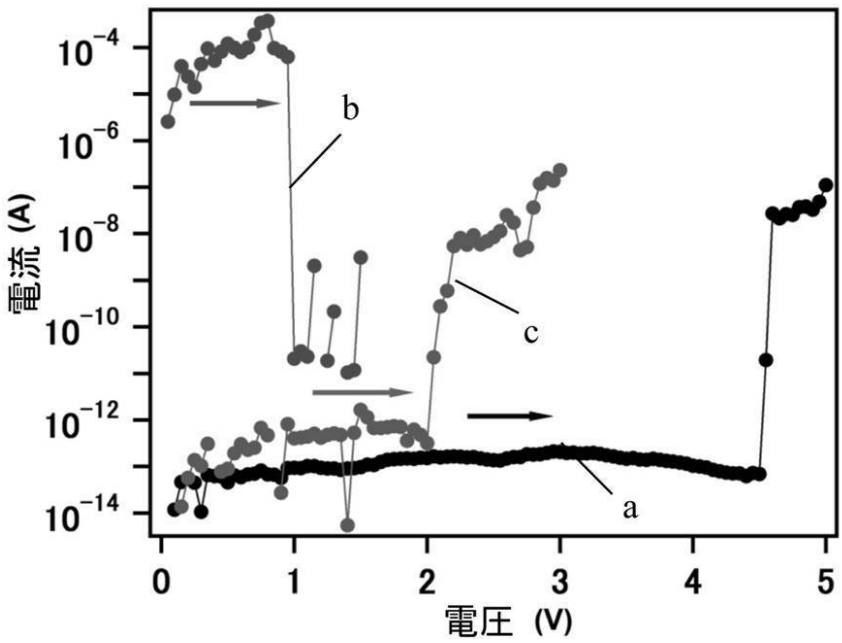
【図２８】


2800
1130
1140
A
1210
Pt
Ti
SiO
Si
1110

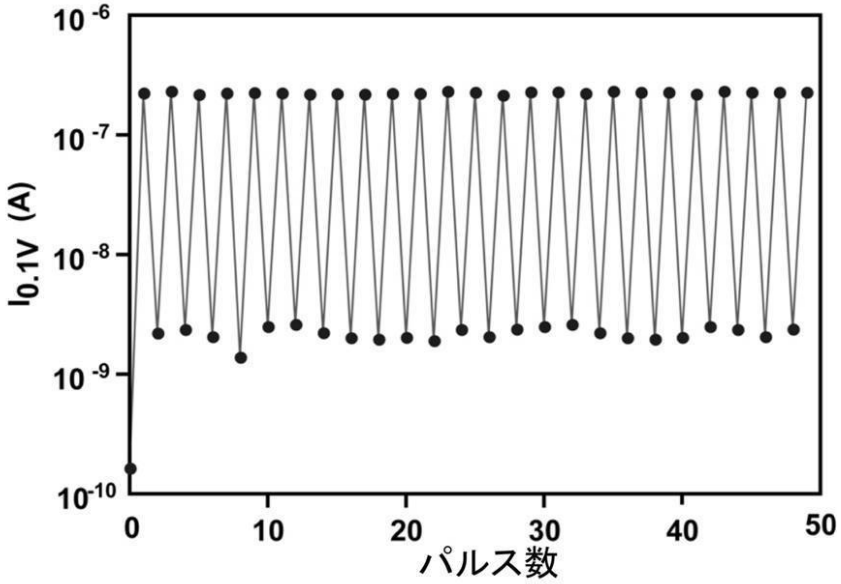
【図２９】


100μm

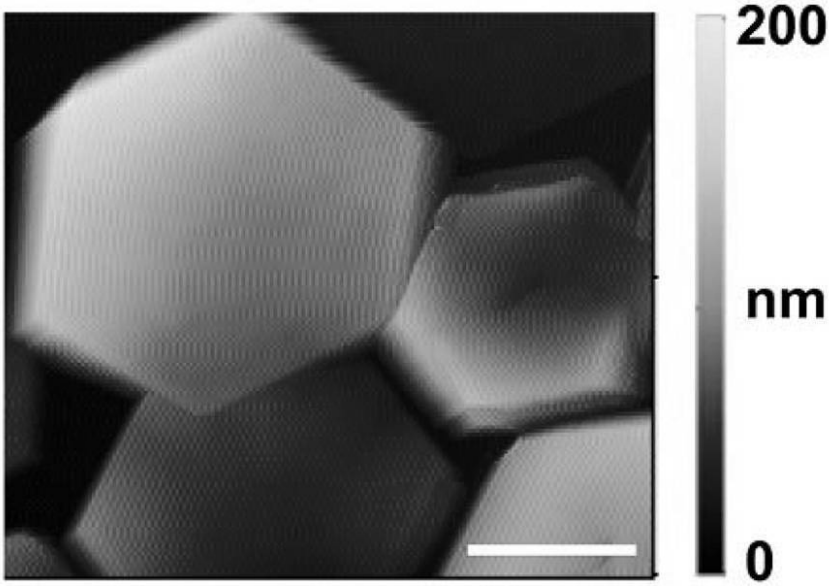
【図３０】


10^-4
10^-6
10^-8
10^-10
10^-12
10^-14
電流 (A)
b
c
a
0
1
2
3
4
5
電圧 (V)

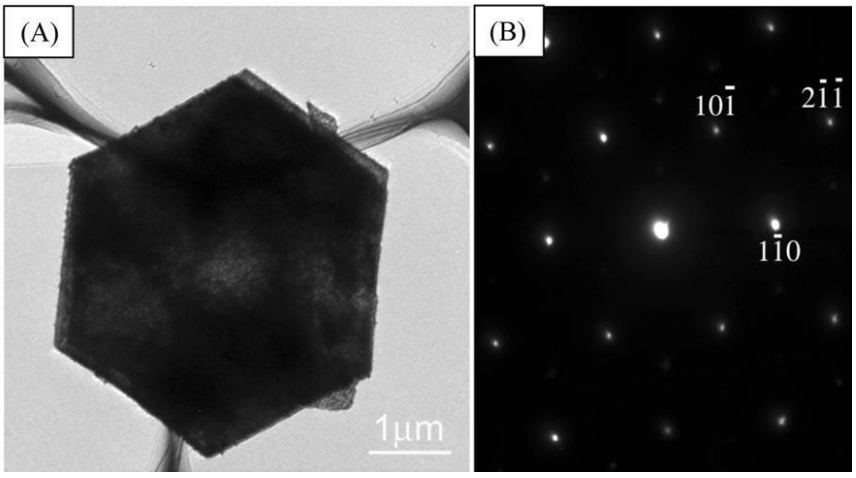
【図３１】


10 -6
10 -7
10 -8
10 -9
10-10
I0.1V (A)
0
10
20
30
40
50
パルス数

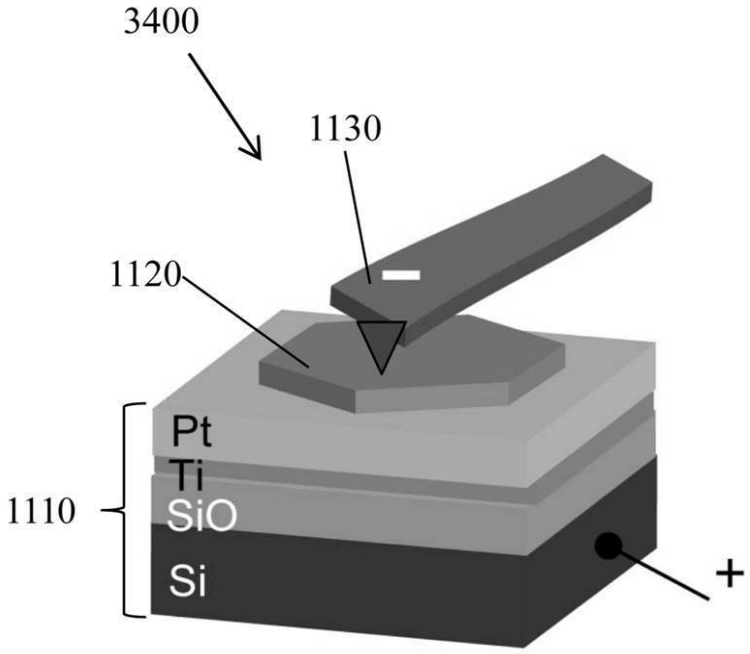
【図３２】


200
nm
0

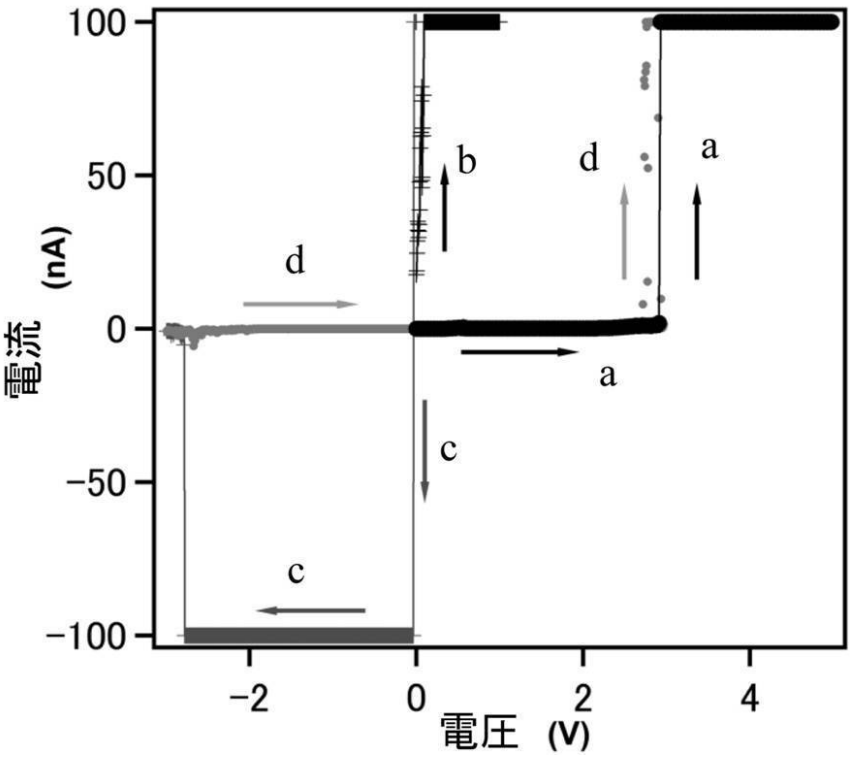
【図３３】


(A)
1μm
(B)
10$\bar{1}$
2$\bar{1}\bar{1}$
1$\bar{1}$0

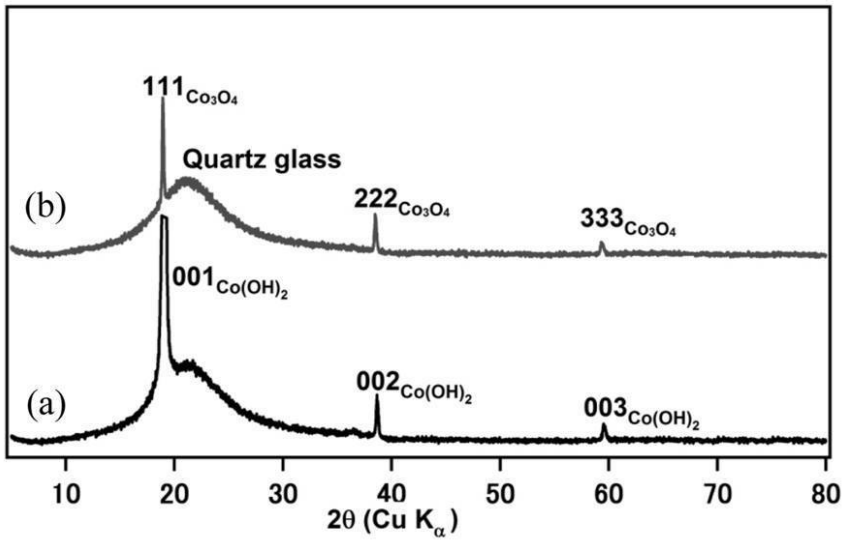
【図３４】


3400
1130
1120
1110
Pt
Ti
SiO
Si
−
+

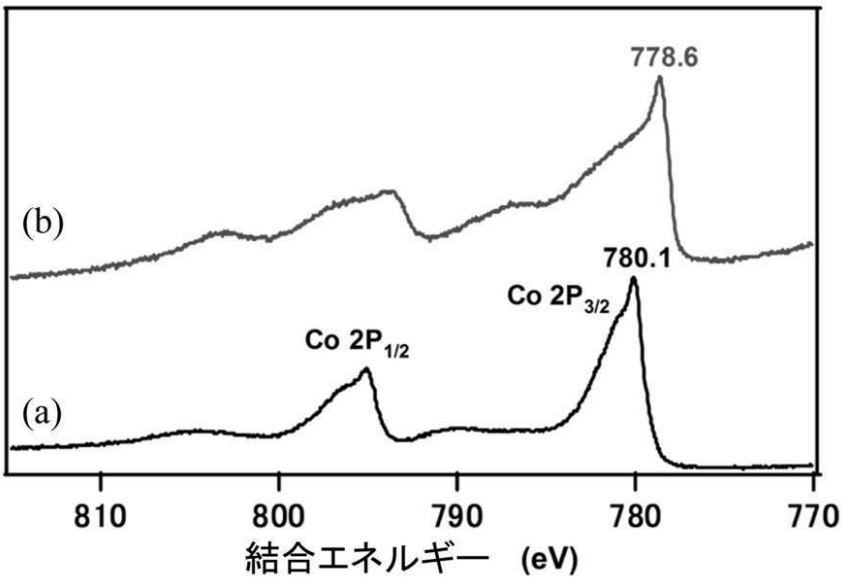
【図３５】


100
50
0
−50
−100
−2
0
2
4
電流 (nA)
電圧 (V)
a
b
c
d

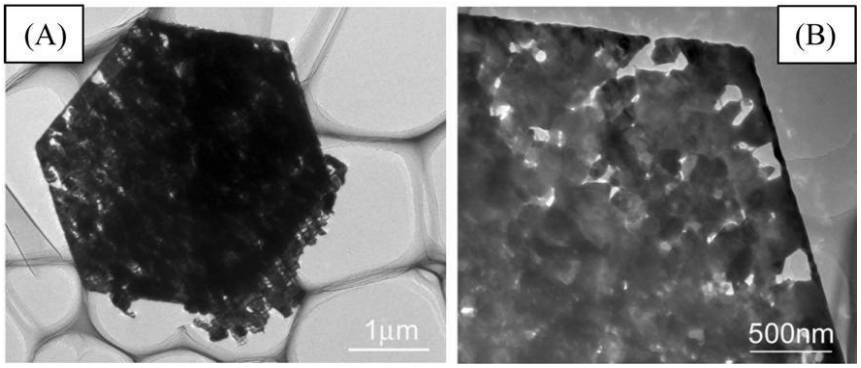
【図３６】


111Co3O4
Quartz glass
(b)
222Co3O4
333Co3O4
001Co(OH)2
(a)
002Co(OH)2
003Co(OH)2
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Cu Kα)

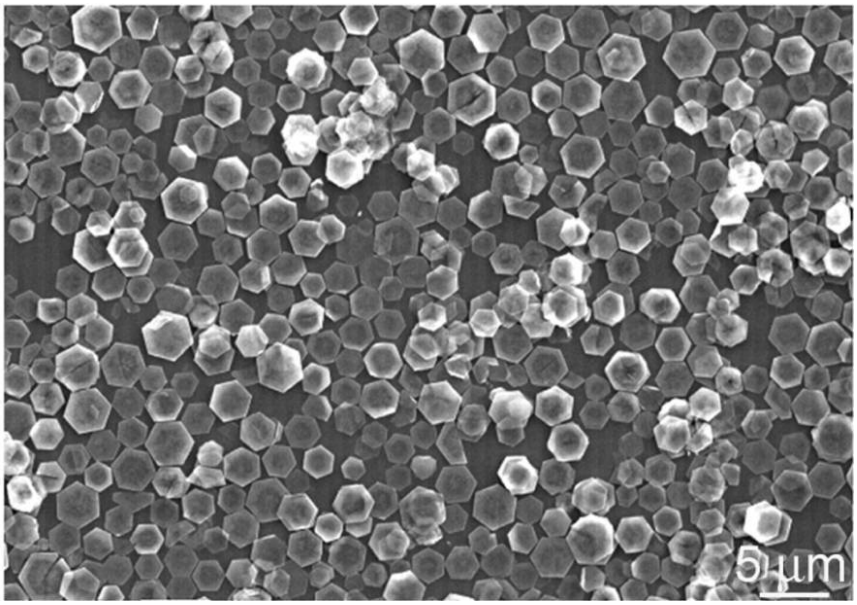
【図３７】


778.6
(b)
780.1
Co 2P3/2
Co 2P1/2
(a)
810
800
790
780
770
結合エネルギー (eV)

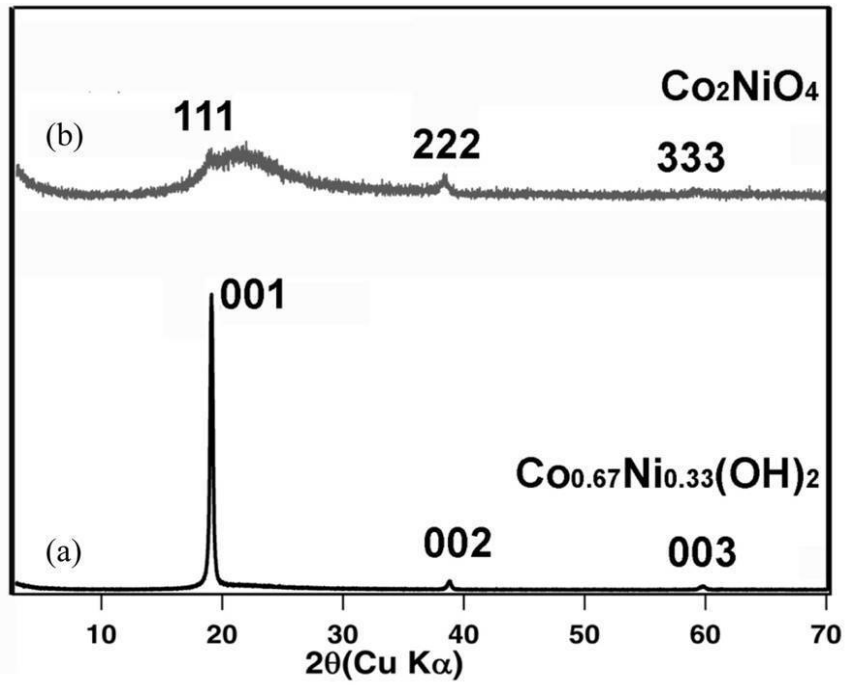
【図３８】


(A)
1μm
(B)
500nm

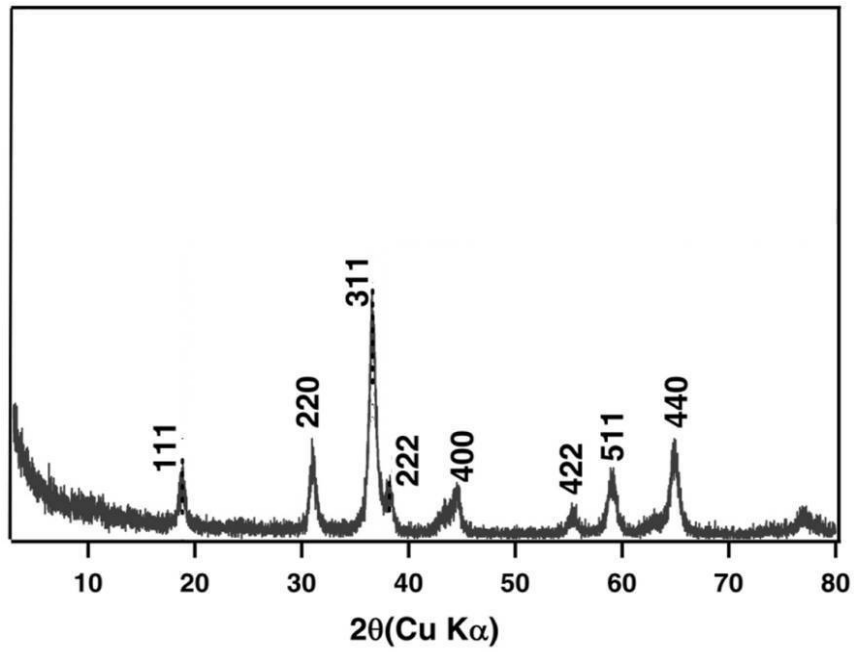
【図３９】


5 μm

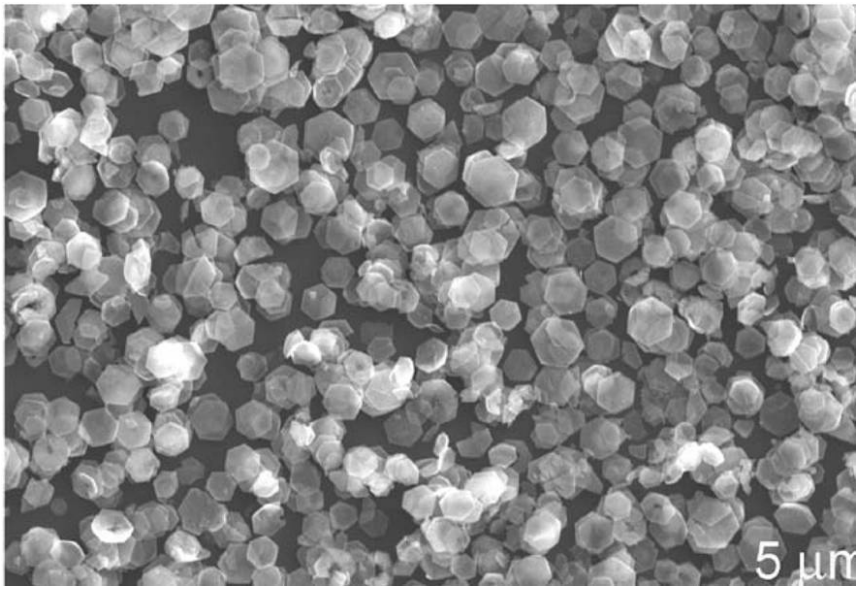
【図４０】


Co2NiO4
(b)
111
222
333
001
Co0.67Ni0.33(OH)2
(a)
002
003
10
20
30
40
50
60
70
2θ(Cu Kα)

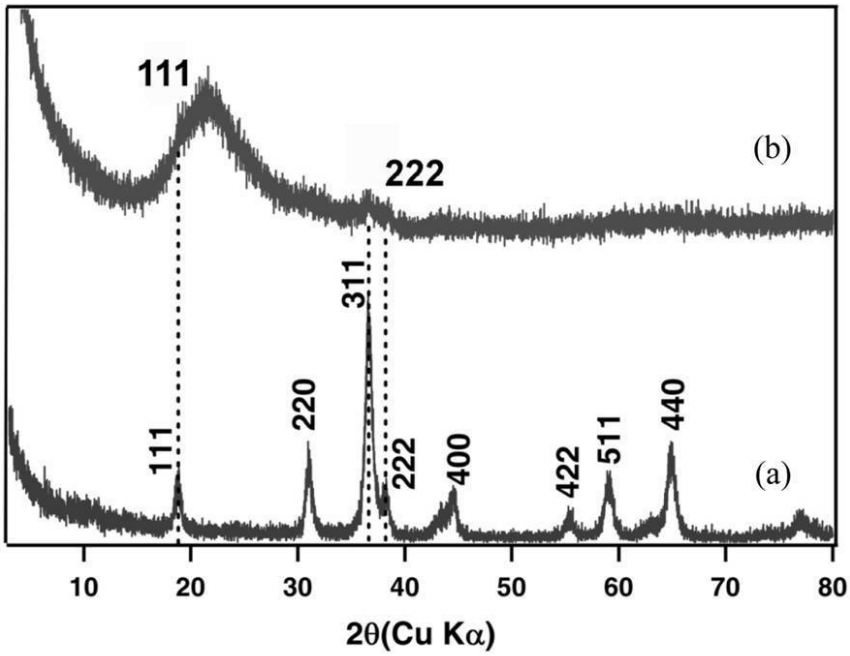
【図４１】



【図４２】



【図４３】


111
222
(b)
311
111
220
222
400
422
511
440
(a)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ(Cu Kα)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
Ｂ８２Ｙ 40/00	*(2011.01)*	Ｂ８２Ｙ 40/00		
Ｃ０１Ｇ 51/04	*(2006.01)*	Ｃ０１Ｇ 51/04		
Ｃ０１Ｇ 53/00	*(2006.01)*	Ｃ０１Ｇ 53/00	Ａ	

Ｆターム(参考) 4G048 AA02 AA03 AB02 AC08 AD02 AD04 AE06
4G077 AA03 AB02 AB06 AB10 BB05 BB07 BB10 CA03 EA02 EA06
EA07 EC01 EC04 HA05 JA01 JB02 JB06