(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-527121
(P2005-527121A)
(43)公表日　平成17年9月8日(2005.9.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01L 51/00	H01L	29/28	
H01L 29/861	H01L	29/91	G

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 18 頁）

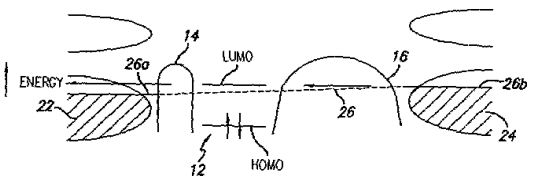
(21)出願番号	特願2004-508424 (P2004-508424)
(86)(22)出願日	平成15年5月16日 (2003.5.16)
(85)翻訳文提出日	平成17年1月13日 (2005.1.13)
(86)国際出願番号	PCT/US2003/015512
(87)国際公開番号	WO2003/100878
(87)国際公開日	平成15年12月4日 (2003.12.4)
(31)優先権主張番号	10/151,856
(32)優先日	平成14年5月20日 (2002.5.20)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　503003854
ヒューレット－パッカード　デベロップメント　カンパニー　エル．ピー．
アメリカ合衆国　テキサス州　７７０７０　ヒューストン　２０５５５　ステイト　ハイウェイ　２４９
(74)代理人　100075513
弁理士　後藤　政喜
(74)代理人　100084537
弁理士　松田　嘉夫
(72)発明者　コーニロビッチ、パーベル
アメリカ合衆国　オレゴン　９７３３０　コーバリス　エヌダブリュー・オーデン・ドライブ　２８７６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低順方向電圧の分子整流器

(57)【要約】
低順方向電圧の整流特性を有する単分子種が提供される。その分子種は化学式（ａ）によって表され、ただしＡは「導電性」成分であり（相対的に狭いＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有する）、ＩＬおよびＩＲはそれぞれ、「絶縁性」成分であり（相対的に広いＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有する）、ＣＬは第１の電極に結合するための接続基であり、ＣＲは第２の電極に結合するための接続基である。また低順方向電圧の整流用分子整流器も提供され、それは２つの電極間に結合される分子種を含む。本教示は、低い順方向電圧、および高い逆方向電圧で動作する単分子整流用ダイオードを構成するための１組のデザインルールを提供する。そのような単分子整流用ダイオードは、種々のナノスケールの応用形態において有用である。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
低順方向電圧の整流特性を有する単分子種であって、該単分子種は、以下の化学式によって表され、
ＣＬ－ＩＬ－Ａ－ＩＲ－ＣＲ
ただしＡは導電性成分であり、ＩＬは第１の絶縁性成分であり、ＩＲはＩＬとは異なる第２の絶縁性成分であり、ＣＬは第１の電極に結合するための第１の接続基であり、ＣＲは第２の電極に結合するための第２の接続基であることを特徴とする、低順方向電圧の整流特性を有する単分子種。
【請求項２】
前記単分子種は以下の化学式によって表され、
ＣＬ－Ａ－Ｉ－ＣＲ
ただしＩは絶縁性成分であることを特徴とする、請求項１に記載の単分子種。
【請求項３】
ＡはＩＬおよびＩＲと比べて相対的に小さなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを特徴とする、請求項１に記載の単分子種。
【請求項４】
Ａは約２ないし６ｅＶの範囲内のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを特徴とする、請求項３に記載の単分子種。
【請求項５】
Ａは低い空状態（ＬＵＭＯ）か、大きな電子親和力かのいずれかを含むことを特徴とする、請求項３に記載の単分子種。
【請求項６】
Ａは、共役単素環式芳香族化合物、複素環式芳香族化合物、共役炭化水素鎖およびフラーレンからなるグループから選択されることを特徴とする、請求項５に記載の単分子種。
【請求項７】
ＩＬおよびＩＲはそれぞれ約６ないし１０ｅＶの範囲内のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを特徴とする、請求項３に記載の単分子種。
【請求項８】
ＩＬおよびＩＲは、飽和環式炭化水素、飽和非環式炭化水素、糖、アミノ酸、核酸および前記相対的に大きなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有する高分子化合物の単量体からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項３に記載の単分子種。
【請求項９】
前記接続子ＣＬ、ＣＲは、概ねチオール、チオール末端アルケンおよび－ＣＯＯＨ末端鎖あるいは基からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項１に記載の単分子種。
【請求項１０】
前記接続子ＣＬ、ＣＲのうちの少なくとも１つは存在しないことを特徴とする、請求項１に記載の単分子種。
【請求項１１】
前記電極は同じか、あるいは異なり、金属あるいは半導体のいずれかであることを特徴とする、請求項１に記載の単分子種。
【請求項１２】
低順方向電圧の整流特性を有する単分子種を含む低順方向電圧の分子整流器であって、前記単分子種は２つの電極間に結合され、以下の化学式によって表され、
ＣＬ－ＩＬ－Ａ－ＩＲ－ＣＲ
ただしＡは導電性成分であり、ＩＬは第１の絶縁性成分であり、ＩＲはＩＬとは異なる第２の絶縁性成分であり、ＣＬは第１の前記電極に結合するための第１の接続基であり、ＣＲは第２の前記電極に結合するための第２の接続基であることを特徴とする、低順方向電圧の整流特性を有する単分子種を含む低順方向電圧の分子整流器。

【請求項１３】
前記単分子種は以下の化学式によって表され、
ＣＬ－Ａ－Ｉ－ＣＲ
ただしＩは絶縁性成分であることを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項１４】
ＡはＩＬおよびＩＲと比べて相対的に小さなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項１５】
Ａは約２ないし６ｅＶの範囲内のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを特徴とする、請求項１４に記載の分子整流器。
【請求項１６】
Ａは低い空状態（ＬＵＭＯ）か、大きな電子親和力かのいずれかを含むことを特徴とする、請求項１４に記載の分子整流器。
【請求項１７】
Ａは、共役単素環式芳香族化合物、複素環式芳香族化合物、共役炭化水素鎖およびフラーレンからなるグループから選択されることを特徴とする、請求項１６に記載の分子整流器。
【請求項１８】
ＩＬおよびＩＲはそれぞれ約６ないし１０ｅＶの範囲内のＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを特徴とする、請求項１４に記載の分子整流器。
【請求項１９】
ＩＬおよびＩＲは、飽和環式炭化水素、飽和非環式炭化水素、糖、アミノ酸、核酸および前記相対的に大きなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有する高分子化合物の単量体からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項１４に記載の分子整流器。
【請求項２０】
前記接続子ＣＬ、ＣＲは、概ねチオール、チオール末端アルケンおよび－ＣＯＯＨ末端鎖あるいは基からなるグループから選択されることを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項２１】
前記接続子ＣＬ、ＣＲのうちの少なくとも１つは存在しないことを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項２２】
前記電極は同じか、あるいは異なり、金属あるいは半導体のいずれかであることを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項２３】
（ａ）前記電極は金属であり、各金属電極は、あるフェルミエネルギ準位およびある仕事関数を有し、（ｂ）該分子整流器は、あるギャップによって分離されるＨＯＭＯおよびＬＵＭＯを有し、（ｃ）前記Ａ成分はある電子親和力を有し、該分子整流器の順方向ターンオン電圧を決定するパラメータは、前記金属電極の前記フェルミエネルギと、該分子整流器の前記ＬＵＭＯとの間のエネルギ差であり、該エネルギ差は前記金属の前記仕事関数および前記Ａ成分の前記親和力に依存することを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項２４】
前記エネルギ差は、（ａ）前記電極が金属である場合には異なる仕事関数を、あるいは（ｂ）前記電極が半導電性である場合にはドーピングによって決定されるフェルミエネルギ位置を有する種々の電極材料を利用することにより調整され、それにより、該分子整流器および該分子整流器が用いられる回路の全体性能が最適化されることを特徴とする、請求項２３に記載の分子整流器。
【請求項２５】
前記エネルギ差は、適当なＡ成分を選択し、前記ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップあるいは

前記電子親和力を調整することにより調整されることを特徴とする、請求項２３に記載の分子整流器。
【請求項２６】
前記ＨＯＭＯおよびＬＵＭＯはいずれも前記Ａ成分上に存在することを特徴とする、請求項２５に記載の分子整流器。
【請求項２７】
前記ＨＯＭＯは前記電極に結合される前記接続基のうちの１つの上に存在することを特徴とする、請求項２５に記載の分子整流器。
【請求項２８】
少なくとも１つの前記接続基は、該分子整流器の前記Ａ成分あるいは前記絶縁性成分とは無関係に、前記ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを調整するために選択されることを特徴とする、請求項２７に記載の分子整流器。
【請求項２９】
輸送機構が、前記Ａ成分上に位置する導電分子軌道による前記電極間の電子の共鳴トンネル現象であることを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項３０】
前記絶縁性成分のうちの一方は他方よりも短く、該短い方の絶縁性成分はエネルギ共鳴の幅を、それゆえ整流比を制御することを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項３１】
前記絶縁性成分のうちの一方は他方よりも長く、該長い方の絶縁性成分は該分子整流器の全抵抗／コンダクタンスを制御することを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項３２】
前記２つの絶縁性成分の長さの比は、前記２つの絶縁性成分によって形成される２つのエネルギ障壁間の分圧を、それゆえ該分子整流器の電流－電圧特性および整流比の非対称性を制御することを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項３３】
前記電極は半導体であり、状態密度内のギャップが該分子整流器の導通レベルの近くに位置することを特徴とする、請求項１２に記載の分子整流器。
【請求項３４】
前記状態密度内に前記ギャップがある結果として、該分子整流器の中に共鳴電流が流れないようにすることを特徴とする、請求項３３に記載の分子整流器。
【請求項３５】
強い負性微分抵抗効果を示すことを特徴とする、請求項３４に記載の分子整流器。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は包括的にはナノスケールデバイスに関し、より詳細には、低い順方向電圧および高い逆方向電圧で動作する単分子整流用ダイオードに関する。
【背景技術】
【０００２】
分子エレクトロニクスの先端分野は、コンピュータメモリおよび論理回路をナノメートルサイズまで小型化できる可能性を持っている。ナノスケールの寸法では、現在のフォトリソグラフィ法によって電子回路素子を製造することはできない。さらに、電流を輸送し、増幅し、切り替える従来の方法の多くは、機構サイズが数ナノメートルまで小さくなるときには当てはまらないであろう。分子エレクトロニクス（モレトロニクス）は、半導体電子回路の種々の素子の代わりに用いられる分子サイズの素子を提供することができるはずである。
【０００３】
主な電子素子の１つに整流用ダイオードがあり、それはアナログおよびデジタル電子回

路において種々の目的を果たすために用いられる。単分子の整流用ダイオードのための種々の提案が、アビラム(Aviram)およびラトナー(Ratner)（ＡＲ）のドナー－アクセプタ機構に関して主に議論されてきた。A. Aviram等による「Molecular Rectifiers」（Chemical Physics Letters, Vol. 29, pp.227-283 (1974)）およびJ. C. Ellenbogen等による「Architectures for molecular electronic computers: 1. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes」（Proceedings of the IEEE, Vol. 88, No.3, pp.386-426 (2000)）を参照されたい。

【０００４】

ＡＲ機構によれば、分子の２つの部分が、一方が分子の中央の主鎖に電子を供与し、他方が主鎖から電子を吸引する２つの側基に共有結合される。結果として、分子の２つの部分の電子エネルギレベルが逆の方向にシフトする。最高被占分子軌道（ＨＯＭＯ）は分子内の１つの部分に位置するようになり、一方、最低空分子軌道（ＬＵＭＯ）は分子内の別の部分に位置するようになる。これは、通常の半導体のｎ－およびｐ－ドーピングに類似である。そのレベルは外部からバイアスがかけられるとシフトするので、ＨＯＭＯおよびＬＵＭＯは、ある電圧V_Fにおいて一致し、それにより分子の全長を通して、共鳴によって電子を輸送するのが容易になる。この電圧V_Fでは、電流が急激に増加し、ダイオードが順方向における導通開始を示す。逆方向では、ＨＯＭＯおよびＬＵＭＯが互いから離隔するようにシフトする。それゆえ、ＨＯＭＯおよびＬＵＭＯとは異なる他のレベルが一致するときに、共鳴電流が流れ始める。任意の他の２つのレベル間のエネルギ差は、ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップよりも小さいので、逆方向における一致は、さらに高い電圧$V_R > V_F$において生じる。それゆえ、電圧区間$V_R > V > V_F$では、その分子は、順方向において、逆方向の電流よりもはるかに大きな電流を流す。すなわち、その分子は整流用ダイオードになる。

【０００５】

上記の機構は確かに整流を実現するが、２つの深刻な問題を抱えており、そのようなダイオードを実際に適用するのは、不可能ではないにしても非常に困難である。第１の問題点は、ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップの典型値が大きく、$E_{HL} > 2eV$になることである。ＨＯＭＯをＬＵＭＯと一致させるには、そのギャップの少なくとも２倍の外部からのバイアスが必要とされる。それにより、順方向電圧は$V_F > 4V$になる。それは一般的には、分子ダイオードの動作電圧としては高すぎる。そのような電圧をかけると、分子が焼損しなくても、電圧降下が大きくなるので、デジタルロジックの場合に必要とされる、そのようなダイオードの直列接続が不可能になるであろう。第２の問題点は、実際問題として、ドナー－アクセプタ機構内のエネルギレベルシフトがE_{HL}よりもはるかに小さいという事実に由来する。結果として、逆方向電圧が、順方向電圧よりも少ししか大きくならない。すなわち、$(V_R - V_F) / V_F \ll 1$である。これと同時に、メモリの応用形態の場合、少なくとも$V_R / V_F > 5$の比が望ましい。

【０００６】

したがって、従来のＡＲ整流機構は、大きな絶対値のV_Fおよび小さな比のV_R / V_Fで動作するのに対して、モレトロニクスの応用形態は、小さな絶対値のV_Fおよび大きな比のV_R / V_Fを必要とする。できる限り小さなV_Fで、かつできる限り大きなV_Rで動作する分子ダイオードが必要とされている。

【０００７】

関連する分子ダイオードが、Metzger等によって議論された（R. M. Metzger等著、Journal of the American Chemical Society, Vol. 119, pp. 10455-10466 (1997) およびC. Krzeminski等著、Physical Review B, Vol. 64, pp. 085405 (1-6) (2001) を参照されたい）。それらの実験では、ＡＲに類似のドナー－アクセプタ分子が長い脂肪鎖（たとえば－$C_{15}H_{31}$）に結合され、水の表面上にラングミュアーブロジェット（ＬＢ）膜を形成するのを容易にした。単分子膜の電流－電圧（Ｉ－Ｖ）特性を測定すると、非対称性が観察された。彼らは、システムにわたる静電ポテンシャルの非対称なプロファイルから電気的な整流が生じることに注目した。彼らは、アビラム－ラトナー機構とは正反対の挙動を予

測した。彼らは、その事例において、負の閾値（－１．１Ｖ）において電流が流れ始めるのが、ＬＵＭＯレベルがドナー（Ｄ＋）側電極のフェルミ準位と共鳴することに対応するものと主張している。しかしながら、長い絶縁鎖のために、測定された電流は概ね10^{-15}アンペア／分子であった。そのような小さな電流では、支配的な輸送機構が、温度によって補助されるか、あるいは不純物によって補助されるホッピングである可能性が最も高い。そのような導電率は、そのダイオードが実用的な価値を持つには小さ過ぎる。

【０００８】

それゆえ、より導電率が高く、より実効的な共鳴トンネル輸送機構に基づく分子ダイオードが必要とされる。

【０００９】

［発明の開示］

本明細書に開示される実施形態によれば、低順方向電圧の整流特性を有する単分子種が提供される。その分子種は以下の化学式によって表される。

【００１０】

ＣＬ－ＩＬ－Ａ－ＩＲ－ＣＲ

ただし、Ａは導電性成分であり、ＩＬおよびＩＲは異なる絶縁性成分であり、ＣＬは第１の電極に結合するための接続基であり、ＣＲは第２の電極に結合するための接続基である。

【００１１】

また本明細書に開示される実施形態によれば、２つの電極間に結合される上記の分子種を含む、低順方向電圧の整流用分子ダイオードが提供される。そのダイオードの支配的な輸送機構は、分子にわたる電子の弾性共鳴トンネル現象である。

【００１２】

この教示は、相対的に導電性であり、低い順方向電圧および高い逆方向電圧で動作する単分子整流用ダイオードを構成するための１組のデザインルールを提供する。そのような単分子整流用ダイオードは種々のナノスケールの応用形態において有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

本明細書の教示によれば、非常に低い順方向電圧および高い逆方向電圧で動作する単分子整流用ダイオードが達成できるようになる。順方向電圧が低く、かつ抵抗が比較的小さいことは、そのダイオードを長く直列接続することができ、その直列接続に沿った電圧降下が最小になることを意味する。結果として、デジタル信号の増幅あるいはラッチを必要とする頻度が小さくなり、論理回路の素子密度および演算速度が実効的に高められるであろう。逆方向電圧が高いことは、多くのそのようなダイオードを並列に接続する場合でも、それらのダイオードにおいて逆方向に流れる電流が、１つのダイオードにおいて順方向に流れる電流よりも著しく小さくなることを意味する。この特性によって、大規模なクロスバー分子メモリアレイを製造できるようになる。

【００１４】

本明細書に開示され、特許請求の範囲に記載される整流用ダイオードにおいて用いられる分子種の構造形態が図１に示される。その整流用ダイオード分子１０は、１つの導電性部分、すなわち成分１２と、２つの絶縁性ブリッジ、すなわち成分１４および１６と、それぞれ左電極２２および右電極２４への化学結合を可能にする側基、すなわち成分１８および２０からなる。分子１０は本明細書において以下のように表される。

【００１５】

ＣＬ－ＩＬ－Ａ－ＩＲ－ＣＲ

ただし、Ａは導電性成分１２であり、ＩＬは絶縁性成分１４であり、ＩＲは絶縁性成分１６であり、ＣＬは左側接続基１８であり、ＣＲは右側接続基２０である。２つの電極間に配置されるとき、その分子のおよび電極の組み合わせが、整流用ダイオード、すなわち分子整流器３０を形成する。

【００１６】

「導電性」は、その導電状態において、分子１０、すなわち分子成分１２が相対的に小さなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを意味する。そのＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップは約２～６ｅＶの範囲内にあることが好ましい。そのような小さなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップ分子は、フラーレンおよびそれらの誘導体、ベンゼンのような共役芳香族化合物、ナフタレンおよびアントラセンのような縮合炭素環式芳香族化合物、そのような共役あるいは縮合芳香族化合物の誘導体、および限定はしないが、ポリアセチレンを含む共役高分子化合物を含む。中央の共役ユニット１２はさらに、単素環式芳香族化合物、Ｓ（ターチオフェン）あるいはＯを含む複素環式芳香族化合物および、－Ｃ＝Ｃ－、－Ｎ＝Ｃ－および－Ｃ≡Ｃ－スペーサ／リンカーを含むか、あるいは含まないピリジンのような不飽和基を含むことができる。共役部分は、テトラチアフルバレン（ＴＴＦ）およびテトラシアノキノジメタン（ＴＣＮＱ）のような、さらに複雑なユニットを含むことができる。

【００１７】

「絶縁性」は、その絶縁状態において、分子１０、すなわち分子成分１４、１６が相対的に大きなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを有することを意味する。そのＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップは約６～１０ｅＶの範囲内にあることが好ましい。そのような大きなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップ分子は、環式および非環式両方の飽和脂肪族炭化水素－（CH_2）$_n$－、および糖、アミノ酸および核酸のような生体高分子化合物を含む、高分子材料のために用いられる他の典型的な単量体ユニットを含む。整流作用は、ＩＬ１４をＩＲ１６とは別のものとすることを確保して達成される。たとえば、両成分とも飽和脂肪族化合物とすることも可能で、ｎの値を異なるものとすればよい。

【００１８】

短い方の絶縁性スペーサ、すなわちここでは１４はエネルギ共鳴の幅を、それゆえ電流整流比を制御する。長い方の絶縁性スペーサ、すなわちここでは１６は、整流器３０の全抵抗／コンダクタンスを制御する。最後に、２つの絶縁性スペーサ１４、１６の長さの比は２つの障壁間の分圧、それゆえ電流－電圧特性の非対称性および整流器３０の整流比を制御する。

【００１９】

絶縁性成分１４、１６をそれぞれ電極２２、２４に連結する接続基１８、２０には、金電極との結合を容易にするためにチオール（－ＳＨ）を、アルミニウム電極との結合を容易にするためにＮＣ－Ｃ－ＣＮを、および／またはラングミュアーブロジェット膜の形成を容易にするために両親媒性（amphiphlic/amphiphobic）基を用いることができる。他の電極金属に接続するための他の接続基は当業者には容易に明らかになるであろう。

【００２０】

分子１０は接続基１８、２０によって終端されることができ、接続基は分子を電極２２、２４に配向し、あるいは結合するのを助ける。分子１０はラングミュアーブロジェットトラフ内に配向されることができるか、自己組織化単層膜として電極に結合されることができるか、あるいは高密度で、高度に配向された単層膜（単分子層）を形成することになる任意の態様で堆積されることができる。１つあるいは両方の接続基１８、２０が存在しない場合もある。

【００２１】

ある理由のために分子１０と電極２２、２４との間に共有結合を形成する必要がない場合には、接続基は存在しないであろう。この場合には、分子１０は、より弱いファンデルワールス結合、水素結合あるいはイオン（クーロン）結合によって、電極２２、２４に結合されるであろう。電子は、真空ギャップを越えて、電極２２、２４から絶縁性成分１４、１６に直に移動するであろう。

【００２２】

本明細書に開示され、特許請求の範囲に記載される分子整流器２０の動作原理は、２つの非対称性、すなわち（１）空間的な非対称性および（２）エネルギの非対称性に基づく。

【００２３】

空間的な非対称性は、ナノメートルサイズの量子ドットと見なされることができる分子１０の導電性部分１２が電極のうちの１つ、ここでは２２に向かって分子の中央からシフトされることを意味する。これは、図１に示されるように、一方の絶縁性部分、ここでは１６を、他方の絶縁性部分、ここでは１４よりも長くすることにより達成される。結果として、電圧降下の大部分が絶縁性成分１６において生じるであろう。導電性成分１２の化学ポテンシャルは概ね変更されないままであり、最も近い電極（図１の左電極２２）のフェルミエネルギに等しい。

【００２４】

エネルギの非対称性は、電極２２、２４の平衡フェルミエネルギ２６が、分子のＨＯＭＯに対してよりも、ＬＵＭＯに対してはるかに近接して存在することを意味する。これに関しては、図２ａを参照されたい（導電性部分の名が示すとおり、ＬＵＭＯおよびＨＯＭＯはいずれも導電性成分１２上に配置される）。原理的には、フェルミ準位２６は、ＨＯＭＯにより近接して存在することも可能だが、そのような状態が実際に生じる可能性は低い。E_F（電極仕事関数）およびE_{LUMO}（分子親和力）の典型値はいずれも同じエネルギ範囲にあり、約２～５ｅＶであるのに対して、E_{HOMO}（分子のイオン化エネルギ）の典型値はそれよりも大きく、約７～９ｅＶである。エネルギの非対称性は、電極材料（異なる仕事関数を有する金属）およびドーピングレベル（半導体電極の場合）を変更することによって、かつ分子整流器３０の導電性部分１２の組成を変更することによって操作されることができる。たとえば、より大きな導電性成分１２、たとえばアントラセンは、より小さな導電性成分、たとえばフェニルよりも小さなＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップと、大きなE_{LUMO}の絶対値とを有する。複素環を用いることにより、ＬＵＭＯエネルギをさらに細かく調整できるようになる。たとえば、六員環内の１つの窒素は約０．２ｅＶだけＬＵＭＯを下方にシフトし、２つの窒素では約０．４ｅＶであり、３つ以上でも同じようにシフトする。

【００２５】

図２ａ～図２ｄは、エネルギ図を用いて、分子ダイオードの整流の基本原理を図解する。図２ａは、２つの金属電極２２と２４との間にある分子１０を概略的に図解する。図２ｂ～図２ｄは、フェルミ準位２６へのバイアスの影響を示しており、ただしＷは金属の仕事関数であり、分子１０の電子親和力はＡＦＦＩＮＩＴＹである。図２ｂは、ＡＦＦＩＮＩＴＹがＷよりも小さく、異なる長さの絶縁性障壁１４、１６が２つの金属リード線２２、２４にそれぞれ接続されている分子１０を図解する。図２ｃは、順方向バイアスV_Fをかけて、右フェルミ準位２６ｂが導電性分子レベル（ＬＵＭＯ）と一致するときに、電流が生じることを図解する。図２ｄは、逆方向バイアスV_Rをかけて、左フェルミ準位２６ａが導電性分子レベル（ＬＵＭＯ）と一致するときに、電流が生じることを図解する。全電圧の大部分は右絶縁性障壁１６において降下するので、$V_R > V_F$である。接続成分１８、２０が存在しても、上記の解析に与える影響は、もしあってもわずかであるので、それらの成分は省略されることに留意されたい。

【００２６】

本明細書において用いられるときに、用語「仕事関数」および「フェルミエネルギ準位」は、金属および縮退（高濃度にドープされた）半導体の両方の場合に、基本的には入れ替えることができる。金属と半導体との間の唯一の差は、半導体の場合に、親和力が与えられ、フェルミ準位の位置がドーピングによって制御されることができるのに対して、金属では、フェルミエネルギ／仕事関数が一定であり、制御されることができないことである。

【００２７】

絶縁性ユニット１４および１６は、種々の態様で、分子整流器３０の電気的特性に影響を及ぼすことに留意されたい。短い方のユニット、ここでは１４は、上記のように、導電性ユニット１２と電極２２、２４との（２つの結合のうちの）最も大きな結合を、それゆえエネルギ共鳴の鋭さを決定する。共鳴が鋭くなると、共鳴の近くの電流上昇がより急勾配になり、整流器の特性が改善される。長い方のユニット、ここでは１６は、同じく上記

のように、２つの障壁間の分圧および分子整流器３０の全抵抗／コンダクタンスを決定する。長い方のユニット１６はV_Fを低減し、V_R／V_Fを高め、結果として整流特性を改善する。しかしながら、ユニット１６が長すぎると、デバイス３０の全電流が減少し、ＲＣ時定数が増加する。実用的には、分子整流器３０は、デバイスの整流比と時定数との間の最適な妥協を達成するように設計されなければならない。

【００２８】

本発明による分子整流器３０は、その状態密度内にエネルギギャップを有する半導体電極とともに用いられる場合には、さらに別の特性を獲得する。

【００２９】

図３ａ～図３ｃは、状態密度内のエネルギギャップによって逆方向に電流が流れるのを防ぐことにより、整流器３０の整流特性を高めることを図解する。再び、接続成分１８、２０は省略される。図３ａは、電極２２、２４の状態密度内のギャップを示す。ある電圧V_gにおいて、そのギャップの底が導電分子軌道（ＬＵＭＯ）と一致する。それよりも高い電圧$V > V_g$では、利用することができる最終的な電子状態がないことに起因して、共鳴トンネル現象が不可能になる。したがって、電流は$V = V_g$において０まで降下しなければならない。V_gがV_FとV_Rとの間に存在する場合には、区間$V_F < V < V_g$において、順方向にある大きな電流が流れるが（図３ｂ）、逆方向には全く電流は流れない（図３ｃ）。すなわち、順方向バイアスをかけて（図３ｃ）、右フェルミ準位２６ｂがＬＵＭＯと一致するとき、依然として左電極２２において利用可能な状態が存在し、電流が流れる。一方、逆方向バイアスをかけて（図３ｃ）、左フェルミ準位２６ａがＬＵＭＯと一致するまでには、右電極２４において利用可能な状態がなくなり、電流が遮断される。

【００３０】

そのような分子整流器３０は、正のバイアスをかけられると、大きな負性微分抵抗を示すであろう。この点で、それらの整流器は、従来の半導電性トンネルダイオードと同じように挙動する。しかしながら、負のバイアスをかけられると、その挙動は全く異なる。トンネルダイオードは逆方向バイアスをかけられても非常に良好に導通するが、本明細書に開示される分子整流器３０はほとんど導通しない。

【００３１】

順方向ターンオン電圧を決定する１つの重要なパラメータは、電極２２、２４のフェルミエネルギと整流器３０のＬＵＭＯとの間のエネルギ差であり、それは、その分子の中央の共役部分の金属の仕事関数および親和力に依存する。このエネルギ差は、整流器３０およびその整流器が用いられる回路の全体性能を最適にするために、いくつかの異なる手順、すなわち（１）異なる仕事関数（あるいはその電極が半導電性である場合にはドーピングによって決定されるフェルミエネルギ位置）を有する種々の電極材料を利用すること、および（２）ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップあるいは電子親和力を調整するために種々のＡ基を利用することによって、調整されることができる。ＨＯＭＯおよびＬＵＭＯはいずれもＡ成分上に存在するが、ＨＯＭＯは電極２２、２４へのそれぞれの接続基１８、２０に属することもできることに留意されたい。接続基１８、２０を変更することにより、整流器３０のＡあるいは絶縁性成分１４、１６の特性によらずに、ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップを調整することができる。

【００３２】

１つの好ましい実施形態では、電極２０、２２はいずれも半導体であり、その状態密度内のギャップが、分子整流器３０の導通レベルの近くに存在する。状態密度内にギャップある結果として、共鳴電流が分子整流器３０の中を流れないようにすることが好ましい。最後に、整流器３０は強い負性微分抵抗効果を示すことが最も好ましい。

【００３３】

別の好ましい実施形態では、主な輸送機構は、Ａ上に配置される導電分子軌道による電極２２と２４との間の電子の共鳴トンネル現象である。

【００３４】

上記の整流用ダイオード分子１０の特殊な事例として、図４には変更された整流分子１

１０が示される。この場合、絶縁性成分のうちの１つ、ここでは１４が省略される。その分子整流器デバイスが１３０で示される。

【００３５】

ここで、電極２２、電極２４と、その間にある整流分子１１０とを含むデバイス１３０の動作について考えてみる。バイアスをかけられない場合のデバイス１３０のエネルギ構造が図５ａに示される。

【００３６】

第一近似として、全電圧がより長い絶縁性部分１６において降下するもとの仮定することができる。これは、２つの要因によって生じる。第１に、絶縁性部分１６は物理的に導電性部分１２よりも長い。第２に、絶縁性部分１６は、低い誘電率を、それゆえ高い電界を有する。したがって、図５ｂを参照すると、ＬＵＭＯは左フェルミ準位２６ａに対して一定のままであるが、右フェルミ準位２６ｂに対して移動する。したがって、順方向バイアスをかけられた場合、導電ＬＵＭＯを通って流れるかなり大きな電流を生成するために、右フェルミ準位２６ｂは小さなエネルギ距離$E_{LUMO}-E_F$しか横切る必要がない。一方、逆方向バイアスをかけられた場合、図５ｃに示されるように、右フェルミ準位２６ｂは、導電ＨＯＭＯを通って流れるかなり大きな電流を生成するために、大きなエネルギ差E_F-E_{HOMO}を横切らなければならない。結果として、全電流－電圧特性が大きく非対称になり、図６に示されるような所望の整流効果が生み出されるであろう。

【００３７】

導電性成分１２の構成分子を操作することにより、E_{LUMO}を概ね任意に調整できるようになることが再び強調されるべきである。異なる仕事関数を有する電極２２、２４を用いることにより、さらに進んだ調整能力が提供される。たとえば、$E_F=-5.6eV$を有するプラチナ（Ｐｔ）および$E_F=-4.2eV$を有するアルミニウム（Ａｌ）について考えてみる。分子ＬＵＭＯが$E_{LUMO}=-5.0eV$の場合、２つともＰｔ電極を用いると、約０．６Ｖというあまりにも大きな順方向バイアスになるであろう。それに対して、２つともＡｌ電極を用いる結果として、ＬＵＭＯがE_F未満になるであろう。これにより、分子１１０が帯電し、デバイス１３０全体が破断するであろう。

【００３８】

しかしながら、一方にＰｔ電極（左電極２２）およびもう一方にＡｌ電極（右電極２４）を用いることにより内部電界が生成され、１．４ｅＶのわずかな仕事関数差だけＬＵＭＯが引き下げられるであろう。結果として、ＬＵＭＯがE_Fにさらに近くなり、それにより順方向バイアスが減少し、整流器３０の性能が改善される。したがって、ＬＵＭＯが電極２２、２４の予め指定されたフェルミエネルギ２６にかなり近くなるように設計されることができ、その結果として、$V_F \ll E_{HL}$の絶対値が小さくなる。V_Fが小さくなると、整流器１３０がさらに効率的になる。それに対して、ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップは分子１１０の内部特性であり、常に$E_{HL}>2eV$に制限される。結果として、$V_R \quad E_{HL}$であり、かつ$V_R/V_F \gg 1$である。

【００３９】

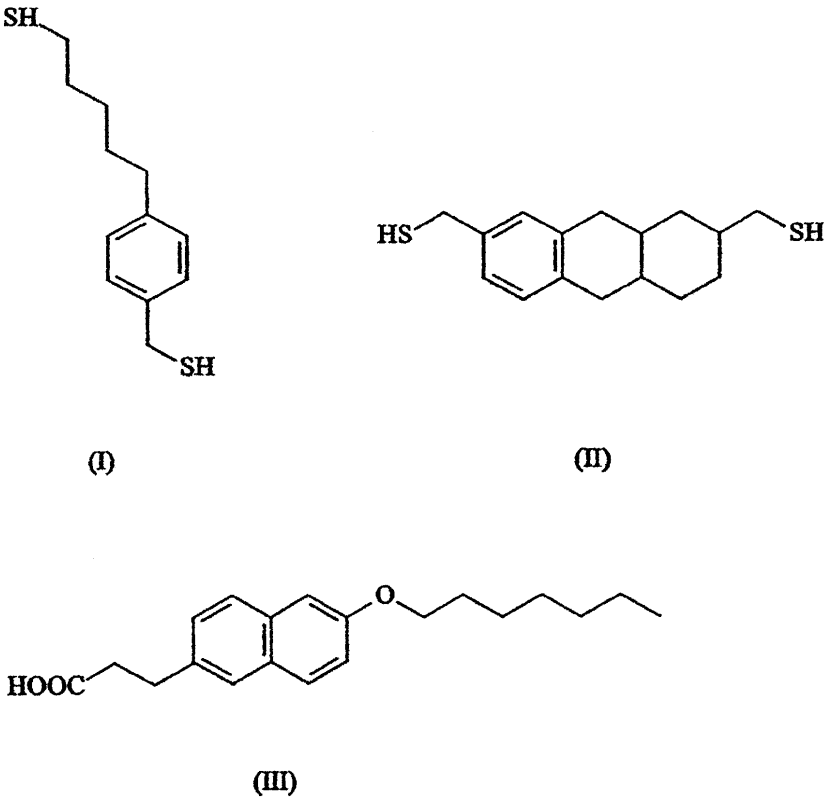
本発明による機構は、種々の論理およびメモリモレトロニクスに適用することができる、精度の高い特性を有する分子整流器３０、１３０を提供する。

【００４０】

分子整流器３０、１３０として用いるのに適した単分子１０、１１０の３つの具体的な例が以下に示される（ただし電極は含まない）。対応する電極は、V_Fの最も小さな取り得る値を有するために、エネルギ差$E_{LUMO}-E_F$を最小限に抑えるように選択されなければならない。

【００４１】

【化１】



【００４２】

化学式（Ｉ）では、導電性成分１２はベンゼン環であり、接続基１８、２０は－ＳＨである。絶縁性成分１４は－（CH_2）－基によって与えられ、一方、絶縁性成分１６は－（CH_2）$_4$－基によって与えられる。化学式（ＩＩ）では、導線性成分１２は同じくベンゼン環によって与えられ、接続基１８、２０も－ＳＨである。絶縁性成分１４は－（CH_2）－基によって与えられ、一方、絶縁性成分１６はメチル置換２縮合シクロヘキサン環（methyl-substituted two fused cyclohexane rings)（メチル－デカヒドロナフタレン）によって与えられる。化学式（ＩＩＩ）では、導電性成分１２は２ナフタレノール基である。絶縁性基１４は－（CH_2）$_2$－基によって与えられ、一方、絶縁性成分１６は－Ｏ－（CH_2）$_6$－CH_3基によって与えられる。接続成分１８は－ＣＯＯＨ基によって与えられる。接続成分２０はこの化学式では存在しない。

【００４３】

分子整流器を形成するための、本明細書に開示され、特許請求の範囲に記載される技術を用いて、マイクロスケール、さらにはナノスケールにおける計算を実施するための種々の機能を実行することができ、かつ種々の有用なデバイスおよび回路を形成することができる。たとえば、その応用形態には、信号のルーティングおよび通信のための分子ワイヤクロスバー相互接続（ＭＷＣＩ）、分子ワイヤクロスバーメモリ（米国特許第６，１２８，２１４号）、プログラマブルロジックアレイを利用する分子ワイヤクロスバーロジック（ＭＷＣＬ）、分子ワイヤクロスバーネットワークのためのデマルチプレクサ、分子ワイヤトランジスタおよびディスプレイのためのピクセルアレイが含まれる。

【産業上の利用可能性】

【００４４】

ナノメートルスケールのデバイスに適用するための低順方向の整流用分子ダイオードとして機能する単分子種を開示した。

【図面の簡単な説明】

【００４５】

【図１】低順方向電圧の単分子整流用ダイオードの一実施形態を図解する概略的な構造図である。

【図２ａ】エネルギおよび距離の座標上にプロットされた概略的な表現を含み、分子整流用ダイオードの分子整流の基本原理を図解する図であって、２つの金属電極間にある１つの分子を概略的に図解する図である。

【図２ｂ】エネルギおよび距離の座標上にプロットされた概略的な表現を含み、分子整流用ダイオードの分子整流の基本原理を図解する図であって、バイアスをかけられていない分子のエネルギ状態を図解する図である。

【図２ｃ】エネルギおよび距離の座標上にプロットされた概略的な表現を含み、分子整流用ダイオードの分子整流の基本原理を図解する図であって、順方向バイアスをかけられた分子のエネルギ状態を図解する図である。

【図２ｄ】エネルギおよび距離の座標上にプロットされた概略的な表現を含み、分子整流用ダイオードの分子整流の基本原理を図解する図であって、逆方向バイアスをかけられた分子のエネルギ状態を図解する図である。

【図３ａ】エネルギおよび距離の座標上にプロットされた概略的な表現を含み、状態密度内のエネルギギャップによって逆方向に電流が流れるのを防ぐことにより、ダイオードの整流特性を高めることを図解する図であって、電極の状態密度内のギャップを図解する図である。

【図３ｂ】エネルギおよび距離の座標上にプロットされた概略的な表現を含み、状態密度内のエネルギギャップによって逆方向に電流が流れるのを防ぐことにより、ダイオードの整流特性を高めることを図解する図であって、順方向バイアスをかけられた状態を図解する図である。

【図３ｃ】エネルギおよび距離の座標上にプロットされた概略的な表現を含み、状態密度内のエネルギギャップによって逆方向に電流が流れるのを防ぐことにより、ダイオードの整流特性を高めることを図解する図であって、逆方向バイアスをかけられた状態を図解する図である。

【図４】図１に類似であるが、分子整流器の代替の実施形態を図解する概略的な構造図である。

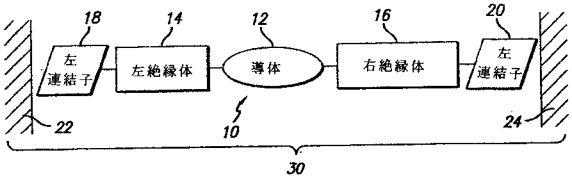
【図５ａ】エネルギおよび距離の座標上で、図４に示される分子のエネルギ構造を図解する図であって、動作していない状態の分子整流器のエネルギ状態を図解する図である。

【図５ｂ】エネルギおよび距離の座標上で、図４に示される分子のエネルギ構造を図解する図であって、分子整流器の順方向の動作を図解する図である。

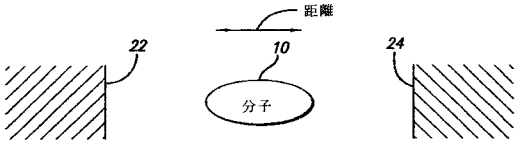
【図５ｃ】エネルギおよび距離の座標上で、図４に示される分子のエネルギ構造を図解する図であって、分子整流器の逆方向の動作を図解する図である。

【図６】電流（Ｉ）および電圧（Ｖ）の座標上で、分子整流器の電流－電圧特性、すなわち$V_R \gg V_F$を図解する図である。

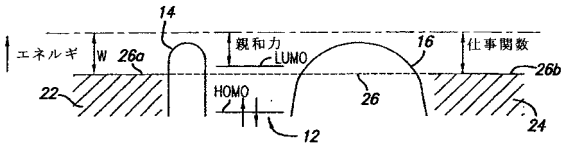
【図１】



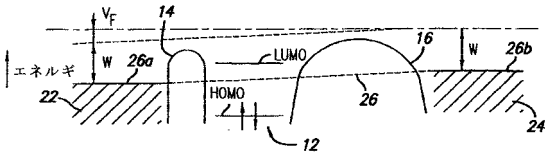
【図２ａ】



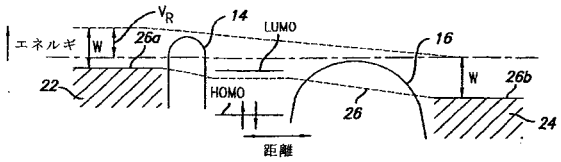
【図２ｂ】



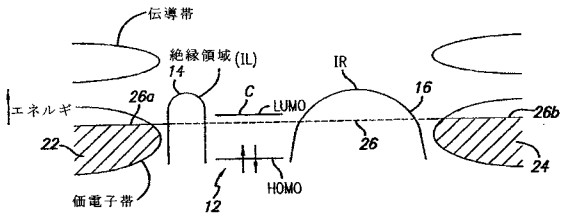
【図２ｃ】



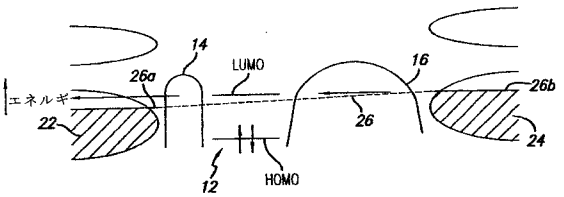
【図２ｄ】



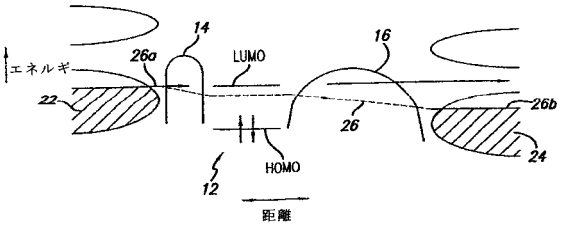
【図３ａ】



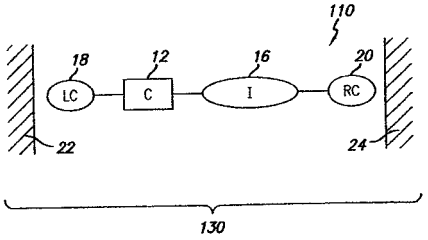
【図３ｂ】



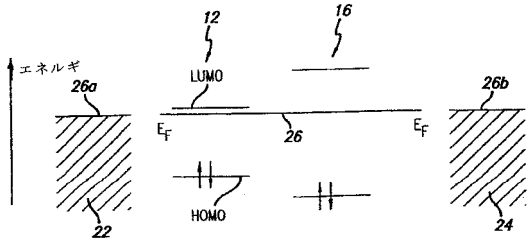
【図３ｃ】



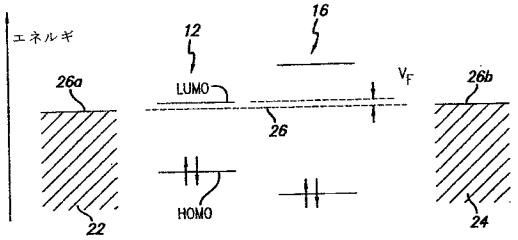
【図４】



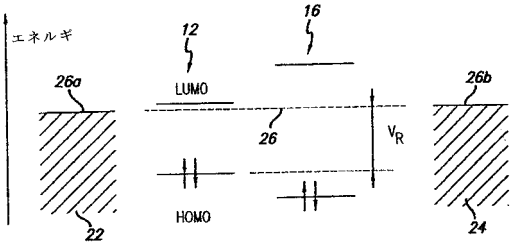
【図５ａ】



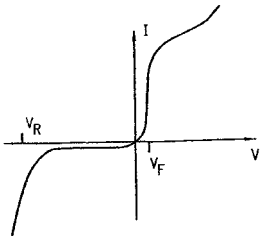
【図５ｂ】



【図５ｃ】



【図６】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/15512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L51/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, INSPEC, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	METZGER R M: "DEMONSTRATION OF UNIMOLECULAR ELECTRICAL RECTIFICATION IN HEXADECYLQUINOLINIUM TRICYANOQUINODIMETHANIDE" ADVANCED MATERIALS FOR OPTICS AND ELECTRONICS, WILEY AND SONS LTD, CHICHESTER, GB, vol. 8, no. 5, 1 September 1998 (1998-09-01), pages 229-245, XP000786703 ISSN: 1057-9257 the whole document ---	1,2
X	WO 93 25003 A (UNIV SOUTH CAROLINA ;REED MARK A (US); UNIV YALE (US); TOUR JAMES) 9 December 1993 (1993-12-09) figure 2B ---	1
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 January 2004	30/01/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Königstein, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/15512

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ELLENBOGEN J C ET AL: "ARCHITECTURES FOR MOLECULAR ELECTRONIC COMPUTERS: 1. LOGIC STRUCTURES AND AN ADDER DESIGNED FROM MOLECULAR ELECTRONIC DIODES" PROCEEDINGS OF THE IEEE, IEEE. NEW YORK, US, vol. 88, no. 3, March 2000 (2000-03), pages 383-426, XP000966283 ISSN: 0018-9219 figure 1 ---	
A	DE 100 13 013 A (HEWLETT PACKARD CO) 26 October 2000 (2000-10-26) figures 1-4 ---	
A	GITTINS D I ET AL: "REDOX-CONNECTED MULTILAYERS OF DISCRETE GOLD PARTICLES: A NOVEL ELECTROACTIVE NANOMATERIAL" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 9, 5 July 1999 (1999-07-05), pages 737-740, XP000851833 ISSN: 0935-9648 the whole document ---	
P,X	KORNILOVITCH P E ET AL: "Current rectification by molecules with asymmetric tunneling barriers" PHYSICAL REVIEW B (CONDENSED MATTER AND MATERIALS PHYSICS), 15 OCT. 2002, APS THROUGH AIP, USA, vol. 66, no. 16, pages 165436-1-11, XP002267620 ISSN: 0163-1829 the whole document -----	1-35

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/15512

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9325003 A	09-12-1993	US 5475341 A	12-12-1995
		AT 251361 T	15-10-2003
		AU 4400093 A	30-12-1993
		CA 2134755 A1	09-12-1993
		DE 69333226 D1	06-11-2003
		EP 0643883 A1	22-03-1995
		JP 8501411 T	13-02-1996
		WO 9325003 A1	09-12-1993
		US 6320200 B1	20-11-2001
		US 2003058697 A1	27-03-2003
		US 2002175326 A1	28-11-2002
		US 5589692 A	31-12-1996
DE 10013013 A	26-10-2000	US 6459095 B1	01-10-2002
		DE 10013013 A1	26-10-2000
		US 2001054709 A1	27-12-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 チャン、シュン―チャイ
アメリカ合衆国 カリフォルニア ９４０４０ マウンテン・ビュー ラザム・ストリート・＃１１９５１
(72)発明者 ブラトコフスキー、アレクサンダー、エム.
アメリカ合衆国 カリフォルニア ９４０４０ マウンテン・ビュー ローレル・ウェイ １２７
(72)発明者 ウィリアムズ、アール. 、スタンレイ
アメリカ合衆国 カリフォルニア ９４０６２ レッドウッド・シティー エッジウッド・ロード・エスイー １５１２