

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3635409号

(P3635409)

(45) 発行日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(24) 登録日 平成17年1月14日(2005.1.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 L 29/66
 HO 1 L 21/8247
 HO 1 L 27/10
 HO 1 L 29/788
 HO 1 L 29/792

HO 1 L 29/66 S
 HO 1 L 27/10 4 5 1
 HO 1 L 29/78 3 7 1

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-534295	(73) 特許権者	591028452
(86) (22) 出願日	平成9年3月25日(1997.3.25)		サムスン エレクトロニクス カンパニー リミテッド
(65) 公表番号	特表平11-500583		SAMSUNG ELECTRONICS COMPANY, LIMITED
(43) 公表日	平成11年1月12日(1999.1.12)		大韓民国, 442-373 キョンキード 、スウォンーシ、ヨントンーグ、マエタン ードン, 416
(86) 国際出願番号	PCT/RU1997/000082	(73) 特許権者	502181724
(87) 国際公開番号	W01997/036333		セルゲイ パブロビッチ グービン ロシア 117071 モスクワ レーニ ンスキーパーク ディー13 ケイヴィ. 145
(87) 国際公開日	平成9年10月2日(1997.10.2)		
審査請求日	平成10年2月23日(1998.2.23)		
審判番号	不服2002-9091(P2002-9091/J1)		
審判請求日	平成14年5月21日(2002.5.21)		
(31) 優先権主張番号	96105544		
(32) 優先日	平成8年3月26日(1996.3.26)		
(33) 優先権主張国	ロシア(RU)		
(31) 優先権主張番号	96112308		
(32) 優先日	平成8年6月21日(1996.6.21)		
(33) 優先権主張国	ロシア(RU)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トンネルデバイスとその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トンネル障壁によって隔てられた入力、出力および2つの制御電極を含むトンネルデバイスにおいて、

トンネル障壁および障壁間の空間がトンネル接合を形成する活性な分子又はクラスタの整列した構造として出現し、前記トンネル接合はデバイス内部で、単一電子による相関電子トンネル現象を行い、各制御電極は、活性な分子又はクラスタからなる整列した構造の領域中に重畳して配置され、

前記整列した構造は、入力、出力及び各制御電極がそれぞれ形成された原子的に平滑な固体基板表面に、ラングミュール・プロジェクト法による単一分子膜又は複数層の単一分子膜として形成した、化学的に不活性な物質のマトリックス中に固定的に組み込まれており、前記固体基板が黒鉛によって作製されている、ことを特徴とするトンネルデバイス。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のトンネルデバイスにおいて、

前記入力、出力および2つの制御電極が金で作製されていることを特徴とするトンネルデバイス。

【請求項 3】

トンネル障壁によって隔てられた入力、出力および2つの制御電極を含み、トンネル障壁および障壁間の空間がトンネル接合を形成する活性な分子又はクラスタの整列した構造として出現し、前記トンネル接合はデバイス内部で、単一電子による相関電子トンネル現象

10

20

を行い、各制御電極は、活性な分子又はクラスタからなる整列した構造の領域中に重畳して配置されるトンネルデバイス、を製造する方法であって、
前記整列した構造を、入力、出力及び各制御電極がそれぞれ形成された原子的に平滑な固体基板表面に、ラングミュール・プロジェクト法によって、単一分子膜又は複数層の単一分子膜として形成した、化学的に不活性な物質のマトリックス中に固定的に組み込む、ことを特徴とするトンネルデバイスの製造方法。

【請求項4】

請求項3に記載のトンネルデバイスの製造方法において、
前記マトリックスの形成のために、ラングミュール・プロジェクト法に用いる群からなる分子を利用することを特徴とするトンネルデバイスの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

<技術分野>

本発明は、ナノエレクトロニクス及び計算機技術用の機能エレメントすなわちトンネルデバイスと、その製造方法に係り、室温で動作する単一電子論理回路、単一電子記憶回路、およびセンサにも利用可能である。

【0002】

<背景技術>

現代の相関電子トンネル現象理論の基礎は、既に数年前から研究されている。この新しい物理技術分野に対する広範な関心により、単一電子現象についてのさらなる研究が深められ、この基礎の上に有望な新しい技術が作りだされた。

20

物理学的な観点からすれば、この現象は、様々にミクロン、ナノミクロン規模における電子の、電気量の相互作用によってひきおこされる電子相関を意味する。他面からみれば、単一電子は、単独の電子による情報コード化に基づく動作原理を使った電子装置実現への道となる。

【0003】

多数担体（キャリア）の自由飛程距離の範囲にあるような物質的サイズのベース部と、ベース部に対して最初の障壁を形成し、その障壁の幅で量子力学トンネル現象を可能にするエミッタ部と、ベース部に対して、最初の障壁よりさらに低い障壁を持ち、その幅は、量子力学トンネル現象を禁止するのに十分で、エミッタ、ベースおよびコレクタ各部とのオーミック接触を有するコレクタ部との組み合わせによる三線式（三電極）半導体装置（USP 42 86275, NPC 357/12, 1981年）が知られている。

30

【0004】

この三線式（三電極）半導体装置は、切り替え時間が約10-12秒で、ダイナミックな負の抵抗を示す。エミッタブロック内に、薄い障壁領域として形成され、エミッタブロックはコレクタブロックのより幅広い障壁部より高い高さの障壁を有し、多数担体の自由飛程距離に匹敵する幅のベース部によって分離されている。この装置の動作の基本は、エミッタ部からベース部への電子伝導の基本的な仕組みとして量子力学トンネル現象に基づいている。

【0005】

40

応用の範囲：増幅、切り替え、ダイナミックな抵抗の創造

特徴：コレクタ障壁の幅は、コレクタ経路のトンネル電流が、ごくわずかであるような大きさであること。エミッタ・ベースへ接合；量子力学トンネル現象による主伝導

寸法：ベース 100 Å

エミッタ障壁の幅 80 Å

コレクタ障壁の幅 120~150 Å

この装置は、基本的な仕組みとしてエミッタ部からベース部への電子伝導とベース部からコレクタ部への熱い多数担体の移動という、量子力学トンネル現象に基づいている。

【0006】

MOSトランジスタと似たような機能をする、量子力学的な井戸に基づいた三線式（三電極

50

）半導体装置（USP 4912531, NPC 357/12, 1990年）が知られている。この装置の3つの導線は、一般的な意味で、ソース、通路、ドレインとみなすことができる。出力端子は、各々の井戸が、井戸の中のエネルギーレベルが個別に量子化される程度に十分小さい隣に平行する量子力学的な井戸を持つ回路と、トンネル現象によって通信する。こうしたくぼみ回路では、二番目のくぼみは二番目の導線と結合され、一番目のくぼみは電子的に一番目の導線と結合する。

【0007】

ラングミュール・プロジェクト（USP 5079179, NPC 37/141, 1992年）絶縁分子層を使ったナノエレクトロニクス、計算機技術用電気部品用のガリウム砒素（GaAs）電子部品が知られており、これはGaAs基板と導電接点との間に、ラングミュール・プロジェクト（LB）絶縁膜を形成するものである。

10

層の厚みは、デバイスの特徴的な機能が実現するように調整される。代表的な極用のLB膜分子は、基板として用いるGaAsの、表面を被覆出来るものから選択される。分子の極ヘッドとして、いくつかの好ましい特定の酸、アミノ基が明らかにされている。LB層は、電界効果トランジスタ用の制御障壁の高さを増し、GaAs基板の切断されたボンドや、表面欠陥を被覆し、インバージョンモードでも機能する可能性をもたせてくれることが明らかにされている。この方法はマイクロサイズのデバイス、つまり電界効果トランジスタ及びダイオードの製造にのみ利用可能である。

【0008】

ナノエレクトロニクス用機能部品製造のあらゆる方法のなかで、最も有望なものは有機物質で電子部品を製造するものである。（EP NO.0 469 243 H01L 29/28, 1992年）これによれば、電流が、伝導性の単一分子膜あるいは、複数の単一分子の膜（単一分子累積膜）の中を流れるような電子デバイスを作製することが出来る。

20

有機物質で電子部品を製造する方法は、絶縁性基板表面上、第一及び第二の電極を形成し；この第一、第二電極をマスクとして利用して、絶縁膜をエッチングし；単一分子膜あるいは、複数の単一分子膜（単一分子累積膜）を形成し；基板の表面上に直接、あるいは間接に、第三電極として機能する電解重合可能な基を形成し；この電解重合可能な基を重合化させるために、第一、第二電極への電圧を印加するものである。

【0009】

この、有機電子デバイスの製造方法は、電解重合可能な群（groups）からなる単一分子膜あるいは、複数の単一分子膜（単一分子累積膜）を、ラングミュール・プロジェクト法によって生成するものである。

30

のみならず、電解重合可能な基を含む単一分子膜あるいは、複数の単一分子膜（単一分子累積膜）が有機物質による電子デバイス製造の可能性を有するものである。形成の過程は、シランに基づく表面的に活性的な物質に対し、化学的吸着法によって、少なくとも一層の単一分子膜を生成させる過程、基板表面上に水でない有機溶剤でできた重合可能な不飽和の基を生成させる過程と、その後の、膜の重合化過程とを含んでいる。

【0010】

その際、この電子デバイス製造法では、基板表面上に、電解重合可能な不飽和の基を含む、少なくとも一層の単一分子膜を生成させた後、基の伝導的な結合を通した、第一と第二電極の結合を実現するため、第一と第二電極との間への電圧の印加という方法によって、基の電解重合をさせる。しかも、シランに基づく表面的に活性的な物質は、端にクロロシリル（Chlorosilyl）基を含む化学物質である。

40

その際、この方法では、これを実現するためには、単一分子膜、あるいは、複数の単一分子層（単一分子累積膜）に含まれる伝導性の結合基は、第一と第二電極との間の結びつき（結合）が、ポリチエニレン基によって実現されるべく、ポリチエニレン（polythienylene）基のようなものであることが必須条件である。

【0011】

有機デバイスの製造方法としては、固体基板上に第一と第二電極とを形成し、電解的に重合化された単一分子層（単一分子膜）を上記両電極の間におき、単一分子膜あるいは複数

50

の単一分子層（単一分子累積膜）とに、第一と第二電極と同様に直接あるいは間接的に接続する三番目の制御電極とを形成するものが知られている。第三と第二の電極との間に電圧を印加することにより、第一と第二の電極の間を流れる電流を印加する電圧の変化に依存して変化させる制御を実現する。

以上のことから伝導性の単一分子膜、あるいは、複数の単一分子（単一分子累積膜）の有機膜を通して流れる電子の流れを利用することにより、既知の方法によって、有機物質による電子デバイスの製造が可能であるという結論をだすことができる。

【0012】

電流が流れる部分は、有機物質中の共役結合、具体的には、有機の単一分子膜、あるいは、複数の単一分子層（単一分子累積膜）中での膜の電解重合化によって形成されるものによって形成される。これを用いることにより、高い機能性とデバイスサイズの小型化が達成される。

10

電解重合と、化学的吸着法あるいはLB法とを利用することによって、ポリマの自己組織原理に基づく伝導性共役結合を持った、二つの電極の結合の為のものが高い効率で創造される可能性があり、結果として非常に高度な有機デバイスを実現することが出来る。

【0013】

<発明の開示>

本発明は十分に高い温度（室温）のもとで、単一電子のトンネル現象モードを実現する電子デバイスと、その製造方法を提供することを目的とする。

トンネル接合において、電極間相互コンダクタンスは小さい（トンネル接合自身のコンダクタンスよりもずっと小さい）ことが知られている。一つの電子がトンネルリングすると、ポテンシャルの差は、

20

e/C ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ F、Cは、接合の容量)

の値で変化する。

【0014】

それに応じて、システムの静電エネルギー中の特性範囲の変化は、一つの電子のトンネル現象の後、

$e^2/2C$

となる。

このようなシステムの静電エネルギーは、

30

$$E = Q^2/2C; Q = Q_0 + ne \quad (e > 0) \quad (1.1)$$

となる。ここで Q_0 は、電極の仕事関数の差（ ψ ）に応じた定数で、

$$Q_0 = C (\psi_1 - \psi_2) / e \quad (1.2)$$

n は接合を通して流れる電子の数である。

【0015】

個々の電子のトンネル現象効果を実現するには、次の二つの基本的な条件を満たす必要がある。

1. 接合の静電エネルギーに対する、温度変動の最小条件：

$$e^2/2C \gg kT \quad (1.3)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は温度を示す。

40

2. 外的世界から対象物がほとんど完全に絶縁されているという条件：

この場合、トンネル障壁を通じたわずかな電子の交換は許容される。絶縁条件には、単純な量的な意味がある。接合によって得られるトンネル抵抗の値は、いわゆる量子抵抗よりもずっと大きなものであることが必要である。

$$R_Q = h/4e^2 \sim 65k\Omega \quad (1.4)$$

ここで h はプランク定数を示す。

【0016】

式(1.4)が満たされれば、温度雑音が完全に抑制される零度においてすらも、接合を通して生じる電子のランダム運動によって発生する量子雑音を禁止する効果がある。この場合、電子は物体に局在化し、その電荷は一意的に定まる。

50

このようにして、式(1.3)で表わされる熱と、式(1.4)で表わされる量子の電荷変動が、トンネル現象時のシステムの再充電のエネルギーと比較して小さな場合には、単独の電子のトンネル現象効果を観察することができる。

もし、接合電荷 Q が、 $-e/2 < Q < e/2$ の範囲にあるとすれば、このシステムにとってトンネル現象は好都合ではない。というのは、これでは、自由エネルギーが増大してしまうためである。このように、もし接合にたいして電位差が印加されない、あるいは小さいとすると、トンネル現象は生じない。この現象は、クーロンブロッキングと称されている。

【0017】

今、例えば Q が接合に接続された何らかの電流源の影響で次のように変化すると仮定する。

$$Q = I(t)$$

ここで Q が、クーロンブロッキング領域のどちらかの限界を越えて、たとえば $e/2$ よりわずかに大きくなったとする。この場合、エネルギー上、電子のトンネル現象に都合の良い動きが生じ、その結果として接合の電荷が変化し、 $-e/2$ よりわずかに大きくなる。すなわち、再度、クーロンブロッキング領域内に入る。それゆえに、次の電子のトンネル現象は、接合の外部再充電が、再びエネルギー上、新規のトンネル現象にとって好都合になるまで、つまり、 e における接合の全電荷が増大する瞬間までは生じないことになる。

このようにして、接合での単一電子の電荷 Q と電圧 $V = Q/C$ の変動は、周波数 $f = I/e$ で起こる。ここで、 I は、接合の間を流れる電流の平均値である。ここで、単独トンネル接合での電子のトンネル現象は時間に相関する。

【0018】

複数の接合を含むより複雑なシステムでは、様々な接合において、トンネル現象について、厳密な空間的な相関関係があり得る。直列に接続された二つの接合があるとして、その一つを通った電子トンネルリングによって電圧が増加する。すると、もう一方を経るトンネル現象の確率が増大する。そのような空間的な相関は、二つの接合の抵抗の違いと、同様に、それらトンネル現象時間の違い $[I]$ が大きい場合に特に強く現れる。システムを流れる平均トンネル電流は低い方の抵抗接合によって定まる。両接合間の電子トンネル現象の条件は外部から中央の電極の電荷を変化させる即ち、量子抵抗を越える高抵抗を介して誘導又は注入により変化する。つまり、これによって、単一電子トランジスタが得られる。固定された値 V における、電流 I_t と制御電圧 V_g との関係は、システムの信号特性と呼ばれる。この関係は、基準電荷に対する周期と等しい周期で現われる。即ち、 $I(Q + e) = I(Q)$ が成立する。

【0019】

単一電子の相関トンネル現象の理論は、特に、エネルギースペクトラムが断続していると考えられる、比較的大きな寸法の電極を持つ接合について最も適合する。非常に興味深いのは、トンネル接合の特性が、その接合がエネルギースペクトラムの空間量子化が十分となる程減少したとき、どのように変化するかという点にある。非常に小さな金属物体(例えば金属粒)あるいは、分子(クラスタ)を通る単一電子の相関トンネル現象について、エネルギースペクトラムの不連続性による影響を述べる厳密な理論は、今の所存在しない。しかしながら、行われている評価[4]によれば、対象物に十分な量の電子がある場合には、エネルギースペクトラムの不連続性の影響は、電圧-電流特性(BAX)においては、定められた条件で、微少構造の存在は電子エネルギーの空間的量子化における寸法の効果によって規定されるということに帰結する。

本出願による発明の基礎には、電子の相関トンネル現象の利用がある。

研究された方法のおかげで、室温において、人工的に作りだされた安定した分子構造中で、単一電子のトンネル現象モードを実現する独自の電子デバイスが製造可能となる。

【0020】

<図面の簡単な説明>

図1は、本発明の方法によって作られたトンネルデバイスの回路構造を示すもので、(A)は平面図、(B)は側面図をそれぞれ示す。

10

20

30

40

50

ここで

- 1－基板（サブストレート）
- 2－単一あるいは複数の単一分子マトリックスに組み込まれたクラスタと分子
- 3－入力電極
- 4－出力電極
- 5－N個の制御電極

図2は本発明によるBAXトンネルデバイスの電圧－電流特性図である。

図3はひとつの制御電極を持ったトンネルデバイス（分子単一電子トランジスタ）の温度300Kでの信号（制御）特性図である。

【0021】

10

<発明を実施するための最良の形態>

本発明によるトンネルデバイスの製造方法では、基板上の平面金属（あるいは半導体）電極のシステム中に、特別な分子やクラスタの混合によって整列した分子構造を形成し、そのデバイス内で、トンネル接合と単一電子の相関電子トンネル現象とを実現し、単なる不活性な分子の単一層ではなく、誘電体層、つまりトンネル障壁を形成する。

【0022】

著名なラングミュール法を使って、そのような分子とクラスタとを固定し、アンフィフィリックな分子、あるいはクラスタによって、水の表面に、複数成分の混合分子層を生成する。これは単一電子トンネル接合を形成するものであり、その後形成された複数成分による単分子層を水の表面から基板上に移しかえる。

20

単一電子の相関電子トンネル現象の為の条件を満足する分子の整列した構造を作る方法は、下記の通りである。

【0023】

まず、事前に準備された金属製電極3,4,5がついた基板1上に、化学的吸着法あるいはラングミュール・ブロッジェット法によって分子とクラスタとの混合層2を被着する。有機金属のクラスタは、相関トンネル伝送用の分子単一電子回路を作るためのいくつかの特徴を備えている。

即ち、ほんのわずかな金属原子からなるクラスタの核は、該クラスタの原子構造に影響しない程度の可変数の追加電子の存在を許す電子構造を有している。

【0024】

30

クラスタの核としては、すぐ近くに自由電子のレベルがあり、相対的に高い温度のもとで、（クラスタの核上で、電子のトンネル現象の平均時間より短い時間の間に）あるレベルからほかのレベルへと迅速に転移し、電子のトンネル現象を可能にするような特徴をもつ。その結果、次の電子のトンネル現象の配置に対する、量子上の限界がない。これは、原理的に、共振トンネル現象の場合と異なり、単一電子トンネル理論で研究されているシステムに固有のものである。

【0025】

クラスタには、核にすでにいくつか金属の原子があり、核の電子構造のレベルでの重大な電子の量子化効果が生じる温度は、本質的に単一電子デバイスの動作温度より低いことを強調しておく必要がある。

40

クラスタの有機的な上皮（シェル）は、固定されたトンネル障壁であり、その特性はトンネル電子の存在に依存しない。クラスタ上皮特有の寸法によって、高いトンネル浸透性と、また同様に、トンネル現象時間の短さが実現される。ここで障壁のトンネル抵抗は、本質的に量子化のものより高いが（ $\sim 6.5k\Omega$ ）、これは単一電子トンネル現象理論による基本的な要件である。

【0026】

有機金属クラスタの種類には豊富な選択肢があって、それらは各種上皮と核との様々な組み合わせにその特徴があり、このため、トンネル構造のパラメータ（例えば有効容量とコンダクタンス）とクラスタ上皮の化学的特性との両方を変化させることが可能になっていて、そのシステムすなわちトンネル効果デバイスでの物理化学的な固着のためには重要な

50

ことである。そのうえ、単一電子相関トンネル現象モードの実現は、適切な物理化学的特性を持った他の活性のある分子およびクラスタのシステムの中でも可能であり（これは有機金属に限らず）、これらは例えばカルボランやフレン等であって、デバイスの製造に同様に利用可能なものである。

【0027】

単一電子トンネル現象が可能なデバイスを開発するには、まず次の2つの重要課題を解決することが不可欠である。

(i) 単一電子による電子の移動を実現するような特性を持った、十分に安定した活性な分子あるいはクラスタの選択。

(ii) 基板上での、そのような分子とクラスタとによる整列した構造の形成。

現時点で既知のあらゆるものの中から、カルボランクラスタが、特にその安定性ゆえに選択されている。カルボランクラスタは、約15Åという特徴的なサイズであり、従ってこれを載せるべき基板は、15Åよりもずっと小さな表面凹凸度のものでなければならない。

【0028】

クラスタが、基板上にしっかりと固定されることも不可欠である。それだけでなく、基板は電導性のものであることが必要である。これら要件は、高度な方向性を持ったピロリティック黒鉛によって満たされる。これは、十分に大きな電導性をもち、表面凹凸度も、約1Åという特徴的なものである。（黒鉛の格子の間隔は2.46Å）

【0029】

信頼性の高い分子の基板への固定には、ラングミュール・ブロッジェット法を用いた。ラングミュール・ブロッジェット膜は、實際上、固い基板上にアンフィフィリン分子によって形成された単一層あるいは複数層の被覆膜である。

これは、一つの単分子層から別の単分子層へと、単一層で表面を覆われた液相の中を通すという方法によって得られる。

【0030】

本発明に係るデバイスの分子コンポーネントの構造は下記の通りである。ステアリン酸とそれに併合されたカルボランクラスタの結合膜は、前記したラングミュール・ブロッジェット法（LB技法）を使用して、熱分解黒鉛の原子的に平滑な表面に適用され、前記表面の膜は、前記ステアリン酸のマトリックスを有し、基板上に固定されたクラスタの分子特性を有するものである。

【0031】

ナノエレクトロニクス回路製造のために、単一電子相関トンネル現象効果を利用するという観点からは、こうした二重接合構造の中で、独立信号を用いたトンネル電流制御の可能性の問題が非常に重要である。

単一電子トランジスタを実現するため、下記のパターンを選択した。

基板上のクラスタは、基板から絶縁された制御電極の近くに配置した。この制御電極は、電界効果により、クラスタに電荷を作り出す。このような電極とクラスタとの相互容量の数値的な評価によって、“単一電子トランジスタ”の実現に必要な数値は、もし電極とクラスタとの距離が100nmを越えない場合には達成可能であることが分かっている。数ボルト程度の電圧が、この場合、電極に印加される。

【0032】

実際には、こうした構造は、基板上に蒸着された細い帯の二層（誘電体－導体）システムである。基板には、高度な方向性を持ったピロリティック黒鉛を使うが、この表面の平滑度は、結晶黒鉛の一つの核の寸法（2.46Å）に等しい数百nmというレベルである。誘電体には、Al₂O₃を、導体には金（Au）を選択した。

このような電極のシステムは、現代のナノリソグラフィ技術を用いて製造された。電極のコンフィギュレーションには、多数の（百のオーダの）長く、細い帯からなる“櫛形”を選んだ。それぞれの帯の間の距離は、クラスタ実現の可能性が、帯の近辺では大きくなるよう十分に狭いことが必要である。

【0033】

逆の面から、帯の間の距離は十分に大きく（数百nmというオーダーで）、STM（スキヤントネル顕微鏡）の針（ニードル）を、表面でスキャンできる必要がある。こうした部分の妥協と、一連の技術的条件のもとで、隣接する電極間距離として、400nmを実現した。ここで電極の幅も同じである。

【0034】

本発明による単一電子トンネルデバイスの製造方法では、固体基板表面にクラスタと分子とを高い信頼性で固定するため、入念に準備された技術を利用している。この技術の要点は、トンネル活性のあるクラスタと分子とを、アンフィフィリン物質（たとえば、ステアリン酸）を基本とするラングミュール膜のマトリックスの中に組み込んだことにある。本発明の技術によって、クラスタ分子の単一層構造が実現される。この技術は、ナノ粒子を含む多様な成分によるラングミュール膜の物理、化学的な物質の研究に基づいている。重合アンフィフィリン物質によるラングミュール単一層のマトリックスは、活性のクラスタと分子とをしっかりと固定し、電極の電界の動作のもとでの移動の可能性を排除する。活性のあるクラスタと分子とをしっかりと固定するためには、これらを、例えば、ステアリン酸のようなアンフィフィリン物質とおのおののクラスタと分子とが完全にステアリン酸の分子で覆われるような比率で混合することが必要である。

【0035】

現時点では、事実上これほど小さなサイズの単独構造の電気的な特性を記録する唯一の方法は、原子の分解能で、対象物の観測と研究とを行なう走査形トンネル顕微鏡と分光学としかない。

本発明のトンネルデバイスの動作の可能性のデモをするために、走査形トンネル顕微鏡と、分光学（STS）とを利用した。走査形トンネル顕微鏡を使うと、単一電子システムの特性を任意の微小寸法（原子にいたるまで）で測定できる。

走査形トンネル顕微鏡（STM）では、表面レリーフ反射の三次元図が得られ、また、希望される対象物とニードル基板回路とを接続することもできる。

【0036】

測定には、直流モードを利用した。このモードでは、直流トンネル電流が保持され、この位置に合わせて、表面上のニードル（針）はフィードバック回路を用いて固定された。

トンネルデバイスの実現には、金属を含んだカルボランのクラスタで、大きさおよそ20Åのものを選んだ。活性エレメントとしてクラスタを利用することによって、液体窒素温度（77K）および室温300K（図2）での単一電子現象の観測が可能になった。

【0037】

単一電子トランジスタで実現される、STMに基づくトンネル接合は、“ニードル（針）－クラスタ核”と、“クラスタ核－基板”の接合である。電極3（図1）に対する電圧供給により電界効果によってクラスタ上に誘起された電荷 Q_0 は、システム上の電流の流れの条件を変化させ、制御の役割を果たす。

クラスタとクラスタ分子とは、それがコンパクトな重い核で構成されており、通常、球状の対称で、軽い原子、あるいは最も簡単な分子による殻（リガンドシェル）によって包まれている点で、他の有機および無機分子とは異なっている。クラスタ分子の電子構造特性は、隣接して配列された上部の中身の充填された分子の軌道関数と、これに対応する下方の空の分子の軌道関数（通常、関係が弱い）の存在が、一方で、クラスタ中に多数の単一電子の可逆的な接合をひきおこし、もう一方では、クラスタ分子が、電子を追加、あるいは電子を除去した後に、十分な安定性を実現することにある。

【0038】

本発明は、トンネル効果デバイスの活性エレメントとして採用されることを提案し、これは内部に、トンネル障壁と、障壁間の空間（トンネル電子が局所化される部分）とを形成し、分子とクラスタ（とりわけ、金属を含有する分子のクラスタ）とに一致し、（100Å以下の）サイズを必要とし、そのような分子とクラスタ（ここで、そうした分子とクラスタに対する、電子のエネルギースペクトラムについては、いかなる取り決められた限界もおかない）とによる整列した構造の中で、トンネル電子のクーロンブロック効果の出現を可

10

20

30

40

50

能とするようなものである。このような分子とクラスタ（分子が一つの特別な場合もある）とは、トンネル電子の局所化において、金属製（あるいは半導体）の入力、出力、および制御電極の間で、空間に整列した形で配置される（図1）。ここで、トンネル電流は入力電極3から、出力電極4に流れ、制御電極5は効果的なトンネル電流の制御を可能にする。（図3）また、単調な電圧変化において、制御電極5では、単調ではないトンネル電流の周期的な変化が記録される。

【0039】

このデバイスを、様々なセンサとして用いるにあたって、トンネル電流は、外部の要因（例えば、電磁界、外部環境のコンポーネントとデバイスの活性領域（単一電子トンネル接合）との間の相互作用）によって変化させることができる。活性のある分子の空間的に整列された安定性は、そこで電子のトンネル現象が局所化され、供給されるが、それは、化学的に不活性な物質のマトリックスに前記分子が規則的に配置することによるか、あるいは、デバイスの構成要素と化学的に接続することによっている。

【0040】

本発明の方法は、以下のようにして実現される。

不活性分子マトリックスに固着された単独クラスタの単一分子層を得るために、ラングミュール・ブロッジェットの技術が使われた。ラングミュール・ブロッジェットの技術は、液相の表面に、一定のクラスの物質の単一分子膜を作り、さらに、これを固い基板に移すものである。

【0041】

カルボランクラスタとステアリン酸とを含んだ混合ラングミュール単層を得るために、クラスタ溶液と、テトラヒドロフラン中で濃度10–3Mのステアリン酸液とを調製した。この二種の溶液から、ステアリン酸とカルボランクラスタとを以下の比率で含む溶液を調製した。

1:32, 1:20, 1:16, 1:12, 1:8, 1:4, 1:1, 2:1, 4:1, 8:1, 12:1, 16:1, 20:1, 32:1

水状サブフェーズ（pH=5.6）の表面に単層を形成するために、ステアリン酸、および／または、カルボランクラスタ溶液を、濃度 4×10^{-4} M（ステアリン酸とクラスタとの総量の計算による）のテトラヒドロフランに載せた。溶媒の蒸発のために、および、単層のP–A等圧線を得るために、 $3 \text{ \AA}^2/\text{分子}/\text{分}$ の速度で5分間圧縮した。

【0042】

単層を水の表面から黒鉛サブストレートの上に移す前に、単層は可動の壁によって、25mH/cmまでの圧力を加えられ、作られたばかりの黒鉛片の表面に、シェッフエル法により、0.5mm/min.の速度で移された。表面圧力の25mH/cmは、サブストレート上に単層を移す間、常に保たれた。疎水性の後尾が外側に向いた単層を得るには、水の表面に、単層が載るまで基板を沈める。疎水性の後尾が外側に向いた単層を載せるプロセスは、図示されていない。基板を水に完全に沈めた後、単層は分子分解まで最大限に圧縮され、続いて水ポンプによる単層吸引と、水槽の面積を最大限まで拡大し、その後、基板を水から取り出す。

【0043】

ステアリン酸をベースとするラングミュール単層中に、カルボランクラスタを組み込む可能性と、特性を明らかにするために、我々は非イオン化水（pH5.6）表面におけるステアリン酸+カルボランクラスタ混合単層の圧縮等圧線を検討した。

ステアリング酸の分子を加えないカルボランクラスタは、安定したラングミュール単層を水面上に形成しない。表面の圧力は、カルボラン“単層”を押しつけた場合、3mH/m以上には上がらない。ステアリン酸の分子を加えた場合、カルボランクラスタ（比率 $k = \text{ステアリン酸} / \text{クラスタ}$; $0.6 < k < 12$ ）は、協調的な特性を鮮明に表わす安定したアンフィフィリン単層を形成する。表面圧力の値 P_{max} は、70mH/mとなり、この時、ステアリン酸とカルボランクラスタとのそれぞれ自身の P_{max} は、それぞれ55mH/m、3mH/mである。

【0044】

古典的なラングミュール単層ステアリン酸に、非アンフィフィリン分子、つまりカルボランクラスタを含ませる方法によって協調的な特徴を鮮明に示す安定した混合ラングミュール

10

20

30

40

50

ル単層が得られた。

ここで、活性のある分子とクラスタとだけでは、LB膜を形成しない可能性がある。従って、十分に研究された、クラスタ分子を組み込んで、適用に便利な脂肪酸である混合LB膜を利用した。これによって、単一電子回路に適したクラスタの種類を選択するという問題と、選ばれたクラスタを基板に固着するという問題とを切り離して解決することが可能になった。

【0045】

本発明の新規性は、脂肪酸とクラスタとの混合膜を水の表面に生成し、続いて、基板上に移しかえることである。LB膜中のクラスタ分子の濃度を一定に制御すると、それは、固有の整列構造を形成する。

クラスタを含んだステアリン酸の単一分子層の電圧－電流特性とスペクトラム（電圧による電圧－電流特性のアナログ的なズレ）との測定において、STMを利用すると、温度300Kで、電圧－電流特性上にいくつかの特異点が現われた。これは既存の単一電子のトンネル現象の理論のデータと一致する。

【0046】

得られた実験的な証拠によって、安定した、再現可能な、人工的に作られた安定した分子構造の中での、単一電子モードのトンネル現象が実現可能であることがわかった。

室温で行われた測定では、検討対象のトランジスタの“STM針（ニードル）－クラスター基板”分子トンネル構造を通る電流は、固定された作業ポイントにおいて、単調ではなく、それどころか、制御電極における単調な電圧変化に依存して周期的である。トンネル電流と制御電圧との関係は実験結果に一致する。すなわち、分子の単一電子トランジスタの信号特性は、理論的に、単一電子の理論から得られるものに整合している。

【0047】

信号特性の各周期は、単一電子の“正統派”理論に従って、一つの電子に対するクラスタ電荷の変化として説明される。

一方での、信号特性の対称性と、他方での電圧－電流特性における、段階の存在とは、“STM針－クラスター基板”二重接合システムでは、“STM針－クラスター”の接合と、“クラスター基板”の接合とには、同一容量値があるが、抵抗値はかなりことなっているということによって説明される。

【0048】

トンネルデバイスを形成する方法に従って、整列した分子構造を基板上的プレナ金属（あるいは半導体）電極のシステム内に、活性のある分子とクラスタとを固定することにより形成する。これによって、トンネル接合とデバイス内での単一電子相関電子トンネル現象との形成がなされる。

活性のある分子とクラスタとは、誘電体中間層、即ち、トンネル障壁を形成する不活性分子の異なる単一層ではない。

【0049】

したがって、そのような分子とクラスタとを、既知のラングミュールの技術によって固定させる場合には、水の表面に多数成分を混合した、不活性アンフィフィリン分子と活性な分子とクラスタとによって形成され、単一電子相関電子トンネル接合を形成する単一分子層を作り、その後、形成された多数成分による単一分子層を、水の表面から形成される基板表面に移しかえる。

【0050】

基板表面への分子の化学的吸着法を、単一電子トンネル接合システムの形成に利用する場合には、活性な分子とクラスタとは、基板の表面へのその固着を可能にするしかるべき化学群（chemical groups）を含んでいることが必要である。更に、該分子とクラスタとを基板へ結合するための化学反応を行う。活性な分子とクラスタとを、すでに形成された不活性分子の分子層に組み込むことも可能である。

【0051】

ラングミュール・プロジェクト法または、化学的吸着法によって、単層あるいは多層の分

10

20

30

40

50

子構造を形成したのち、その安定性と、外部の影響に対しての耐性とを大幅に増大する目的で、ここで得られた分子構造の重合化を行う。

分子として、固体基板の表面に整列した分子構造を持つものを、単一電子トンネル接合を形成するプレナ電極、活性な分子とクラスタとのシステムに使うことによって、つくられるデバイスで、新しい、便利な特性、つまり単一電子相関電子トンネル現象に基づく機能を得ることが可能になる。

【0052】

本発明によるトンネルデバイスの長所は下記の通りである。本発明のデバイスの活性エレメント（分子とクラスタ）は、厳密に固定された、一様な構成（原子が成分）、構造で、従って一様なサイズである。これによって、デバイスの活性エレメントの一様さが保証され、従ってその機能パラメータの再現性、および定められた作用に対する反応の一定性が保証される。

10

【0053】

＜産業上の利用可能性＞

本発明のトンネルデバイスは、伝統的な回路構成の原理と、情報の担体は単独の電子であるという全く新しい情報コード化の原理とに基づく、デジタルおよびアナログ装置の開発を可能にする。

デバイスの活性エレメント（活性な分子と活性なクラスタ）は、きわめて小さなサイズが特徴で（例えば、カルボランクラスタ分子で約20Å）あり、これにより単一電子デバイスに利用して作られるものの大幅な小形化が可能となる。

20

【0054】

デバイスの活性エレメントとして、ナノメータサイズの分子とクラスタとを利用することによって、デバイスの活性部分（単一電子トンネル接合）の特性的なサイズは十分に小さくなり、相対的に高い温度（室温）で、制御可能な単一電子の相関電子トンネル現象を実現し、この温度のもとで、デバイスの活性エレメント上の電荷の変化

(約 $10^{-5} \text{ e}/\sqrt{\text{Hz}}$)

に対して、きわめて高い感度をも実現可能となる。

【0055】

すでに知られている、共振トンネル効果によって機能するトンネルデバイスとは異なり、本発明のトンネルデバイスは、不連続のエネルギーレベルをもった量子、機械的なウェル間の共振トンネルではなく、任意の電子エネルギースペクトラムをもった、分子あるいはクラスタシステムにおける制御可能な単一電子の相関電子トンネル現象によって機能する。

30

【0056】

従って、本発明のデバイスは、単一電子トンネル接合をそのなかに形成する、分子あるいはクラスタシステムにおける、電子のエネルギースペクトラムの構造に、いかなる明確な限定も設定するものではない。本発明のデバイスの動作速度は、共振トンネル効果によるプロトタイプデバイスより、悪くはない。デバイス内の電子トンネル現象におけるエネルギー放出量は、既に知られているトンネルデバイスより低い。本発明のデバイスでは、（トンネル過程と、出力電極における測定可能な電流に直接の接続がないプロトタイプとはことなり）直接トンネル電流が記録される。

40

本発明のデバイスの活性エレメントとしては、（金属含有物も含む）分子あるいはクラスタを利用しており、プロトタイプにおけるような、島状の半導体ではない。

【0057】

トンネルデバイスは、制御可能な単一電子の相関電子トンネル現象の原理に基づいている。単一電子の相関電子トンネル現象は、理論的に予見され、述べられてきており、さらに実験的に実際にデモでやってみることも出来る。トンネル電流制御実現の可能性によって、単一電子トンネル接合に基づいた様々な電子回路の構成、従って、単一電子によるアナログ、デジタル装置の可能性がもたらされる。こうした装置の開発は、このような装置が、情報の担体が単独の電子であるという、情報コード化の新しい原理を実現するという点で、マイクロエレクトロニクス技術の発展のため、きわめて有望かつ、重要である。この

50

ような装置は、十分に大きな動作速度を特性とする。

【0058】

理論的な評価では、本発明のデバイスのパラメータに対応するもので、約 3×10^{-14} 秒という数値を示しており、また、単一電子接合過程におけるエネルギー放出量は、 10^{-24} ジュールである。

アナログおよびデジタル装置の回路の構成の基本原理は、制御可能な単一電子のトンネル現象に基づいている。これは現時点では、理論的に研究されているが、實際上、伝統的な単一電子の固体プラナ技術の枠内で実現しうるのは、わずかに超低温 < 1 K においてのみである。理論的には、単一電子装置を室温で機能させるためには、アクティブ部分（単一電子トンネル接合）の寸法を $100 \text{ \AA}$ 以下にすることが不可欠である。

10

【0059】

現在（および、あるいは予見しうる将来）知られている固体技術には、そのような装置を再生産的に実現するものは存在しない。

アクティブな部分の寸法が 100 nm 以下のトンネルデバイスを製造する方法により、新しいクラス、すなわちナノエレクトロニクスクラスのデバイス開発の始まりをもたらした。トンネルデバイスによって実現される、室温のもとでの、トンネル障壁を通り抜ける単独電流での、不連続な単一電子トンネル現象効果は、単一電子トランジスタにも、また単一電子論理回路の構成にも利用することができる。この論理回路では、論理的な“1”と“0”とは、電子の有り／無しと同一となる。

【0060】

20

本発明の方法で製造されるトンネルデバイスによって実現される不連続な単一電子トンネル現象効果は、きわめて高い特性を持った様々な集積度のアナログおよびデジタル装置のシリーズの製造を可能にする。

この装置が、超高速作動でのきわめてわずかなエネルギー放散と、エレメントそのもののごく小さな寸法の組み合わせを実現する、超LSI開発の分野、あるいはまた新しい高感度センサ開発の分野では、特に大きな可能性が開かれている。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法によって作られたトンネルデバイスの回路構造を示す図で、（A）は平面図、（B）は側面図をそれぞれ示す。

【図2】 本発明によるBAXトンネルデバイスの電圧－電流特性図である。

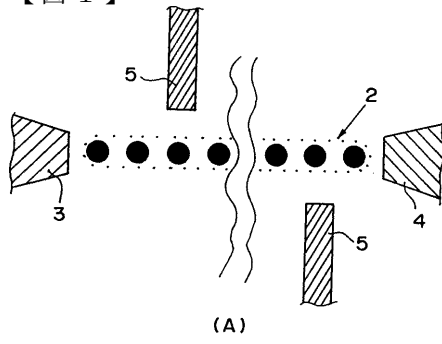
30

【図3】 ひとつの制御電極を持ったトンネルデバイス（分子単一電子トランジスタ）の温度 300 K での信号（制御）特性図である。

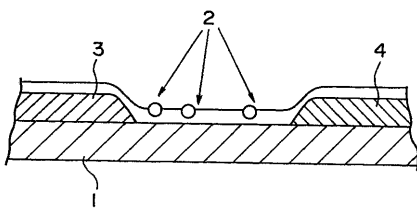
【符号の説明】

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1 | 基板（サブストレート） |
| 2 | 単一あるいは複数の単一分子マトリックスに組み込まれたクラスタと分子、 |
| 3 | 入力電極 |
| 4 | 出力電極 |
| 5 | N 個の制御電極 |

【図 1】

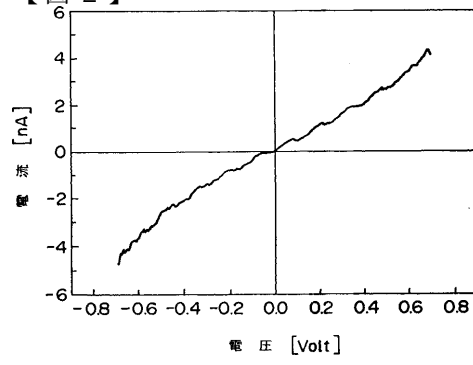


(A)

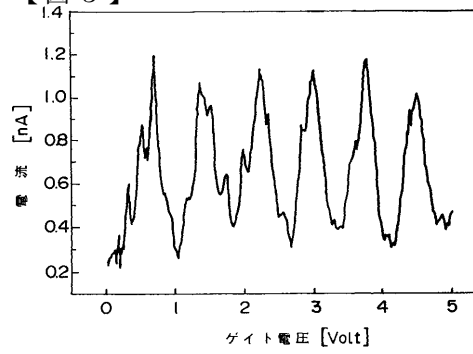


(B)

【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(73)特許権者 502181735

ウラジミール ウラジミールビッチ コレソフ

ロシア 117334 モスクワ レーニンスキーパーク ディー32 ケイヴィ. 296

(73)特許権者 502181746

アルテム セルゲービッチ トリフォーノフ

ロシア 121309 モスクワ ユーエル. ビー. フィレブスカヤ ディー27 コープ1 ケイヴィ. 2

(73)特許権者 502181757

エフゲニー セルゲービッチ サルダートフ

ロシア 117593 モスクワ ソロビニーパーカーディー ディー4 コープ1 ケイヴィ. 136

(73)特許権者 502181768

ウラジミール ヴィクトロビッチ ハニン

ロシア 121309 ジー ポスチノ モスコブスカヤ オービーエル ミクロルーエヌ エイビー ディー21 ケイヴィ7

(73)特許権者 502181779

ゲンナジー ポリゾビッチ ホムートフ

ロシア 117393 モスクワ ユーエル ピルギナ ディー12 コープ1 ケイヴィ251

(73)特許権者 502181780

セルゲイアレクサンドロビッチ ヤコベンコ

ロシア 115446 モスクワ ユーエル アカド ミリオンズチコバ ディー16 ケイヴィ149

(74)代理人 100086368

弁理士 萩原 誠

(72)発明者 セルゲイ パブロビッチ グービン

ロシア 117071 モスクワ レーニンスキーパーク ディー13 ケイヴィ. 145

(72)発明者 ウラジミール ウラジミールビッチ コレソフ

ロシア 117334 モスクワ レーニンスキーパーク ディー32 ケイヴィ. 296

(72)発明者 アルテム セルゲービッチ トリフォーノフ

ロシア 121309 モスクワ ユーエル. ビー. フィレブスカヤ ディー27 コープ1 ケイヴィ. 2

(72)発明者 エフゲニー セルゲービッチ サルダートフ

ロシア 117593 モスクワ ソロビニーパーカーディー ディー4 コープ1 ケイヴィ. 136

(72)発明者 ウラジミール ヴィクトロビッチ ハニン

ロシア 121309 ジー ポスチノ モスコブスカヤ オービーエル ミクロルーエヌ エイビー ディー21 ケイヴィ7

(72)発明者 ゲンナジー ポリゾビッチ ホムートフ

ロシア 117393 モスクワ ユーエル ピルギナ ディー12 コープ1 ケイヴィ251

(72)発明者 セルゲイアレクサンドロビッチ ヤコベンコ

ロシア 115446 モスクワ ユーエル アカド ミリオンズチコバ ディー16 ケイヴィ149

合議体

審判長 松本 邦夫

審判官 今井 淳一

審判官 岡 和久

- (56)参考文献 特開平5-283759 (JP, A)
特開昭62-262867 (JP, A)
特開平6-53524 (JP, A)
Colloid Polym Sci. VOL.273, No.3, (1995), pp.202-218