

(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2007-288171

(P2007-288171A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 29/06 (2006.01)	HO 1 L 29/06 6 O 1 N	4 G 1 4 6
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00	5 F O 8 3
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00	
HO 1 L 27/10 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 5 1	
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 F	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-71067 (P2007-71067)	(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
(22) 出願日	平成19年3月19日 (2007.3.19)	(72) 発明者	中山 知信 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
(31) 優先権主張番号	特願2006-77785 (P2006-77785)	(72) 発明者	中谷 真人 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
(32) 優先日	平成18年3月20日 (2006.3.20)	(72) 発明者	塚本 茂 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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	青野 正和 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】 固体素子構造とそれを使用した電気・電子素子及び電気・電子機器

(57) 【要約】

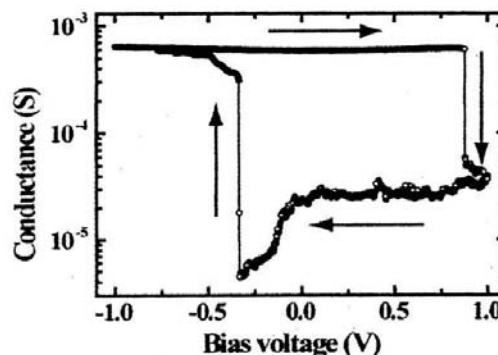
【課題】

フラーレン分子によるナノ構造の電気・電子特性を自在に制御可能とするナノデバイス構造を提供する。

【解決手段】

フラーレン分子層を電極間に配設した固体素子構造を有し、電極への電圧の印加状態によってフラーレン分子層の導電性を制御可能としているフラーレン分子デバイス構造とする。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

介在層を電極間に配置してなる固体素子構造であって、前記介在層は絶縁性層と複数のフラレン分子からなるフラレン層とからなることを特徴とする固体素子構造

【請求項 2】

請求項 1 に記載の固体素子構造において、前記フラレン層を構成するフラレン分子はファンデルワールス力により相互に集合しているものであることを特徴とする固体素子構造

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の固体素子構造において、前記フラレン分子は、 C_{60} フラレン分子からなることを特徴とする固体素子構造

10

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の固体素子構造において、前記フラレン分子は、 C_{60} フラレンよりも高次のフラレンであることを特徴とする固体素子構造

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載の固体素子構造において、フラレン分子は、カーボンフラレンの官能基修飾体であることを特徴とする固体素子構造

【請求項 6】

請求項 1 から 5 に記載の固体素子構造を用いた電気・電子素子であって、そのスイッチング機構又はメモリ構造として、前記固体素子構造が用いられていることを特徴とする固体素子構造

20

【請求項 7】

請求項 1 から 5 に記載の固体素子構造を用いた電気・電子機器であって、そのスイッチング機構又はメモリ機構として、前記固体素子構造が用いられていることを特徴とする固体素子構造

【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれかの固体素子構造を用いた電気・電子素子であって、前記固体素子構造をそのスイッチング構造の少くとも一部としていることを特徴とする電気・電子素子。

【請求項 9】

請求項 1 から 5 のいずれかの固体素子構造を用いた電気・電子機器であって、前記固体素子構造をそのスイッチング構造の少くとも一部としていることを特徴とする電気・電子機器。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、介在層を電極間に配置してなる固体素子構造とそれを使用した電気・電子素子及び電気・電子機器に関し、詳しくは ON - OFF 状態の変換を可逆的に可能としたフラレン分子デバイス構造に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

フラレンを相互に架橋する化学結合の形成についての検討が進められている。たとえば、 C_{60} フラレンについては、これまでに、図 1 (a) (b) (c) に示したような化学結合の形成が報告されている。

図 1 (a) では、 C_{60} フラレンの 2 つの分子が 2 つの炭素間共有結合によって結合しているものであって、照射によって C_{60} 薄膜が硬化する現象が Rao ら (非特許文献 1) によって見出された際に、薄膜が硬化する理由を説明するために示唆されたものであって、その後多くの実験的、理論的研究が行われ、広く支持されている化学結合形態 (重合形態) である。

図 2 (b)、(c) の化学結合は、結合形態がさらに進展して融合状態に到達しているも

50

のであって、電子線の照射（電子のエネルギー $0.1 \sim 2 \text{ keV}$ 程度）によって誘起されるものである（非特許文献 2）。

これらのフラレンの重合薄膜についての電気伝導特性についても報告されており、たとえば、4 探針法による計測を行った結果から、電子線照射によって重合した C_{60} 薄膜の金属的特性（非特許文献 3）が報告され、また、光照射によって重合した C_{60} 薄膜の半導体特性（非特許文献 4）が報告されている。

【0003】

このようなフラレン分子間の結合形成と、その電気伝導特性の検討の進展にともなって、フラレン分子間の結合の形成とその解消を可逆的に可能とすることで、フラレン分子を用いた電子デバイスを実現することが期待されている。

10

【0004】

しかしながら、これまでのところ、フラレン分子間の化学結合形成は光照射、電子線照射、高温・高圧印加、アルカリ金属ドーブなどの手法によって実現されており、結合解消には結合分子を加熱するしかなく、上記フラレン分子デバイスの実現のための具体的方策は見出されていない。

【0005】

このような状況において、本発明者らは、STM 探針によって C_{60} フラレン分子を適切にイオン化することでフラレン分子間の結合の形成とその解消を選択的に、かつ局所的に誘起できることを見出し、これを報告してきた（非特許文献 5）。

【非特許文献 1】A. M. Rao et al., Science 259, 955 (1993)

20

【非特許文献 2】T. Hara et al., Jpn. J. Appl. Phys., Part I 39, 1872 (2000)

【非特許文献 3】J. Onoe et al., Appl. Phys., Lett. 82, 595 (2003)

【非特許文献 4】J. Onoe et al., J. Appl. Phys., 96, 443 (2004)

【非特許文献 5】M. Nakaya et al., 13th International Conference on STM/STS and Related Techniques (STM'05), 2005 Sapporo, Japan (2005.7.3-8)

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上のとおりの背景から、本発明者らによる新しい知見を踏まえて、フラレン分子ナノ構造の電気・電子特性を自在に制御するデバイス構造を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を進め、以下のようなこれまでに知られていない知見を得ることで本発明を完成した。

40

【0008】

フラレン分子間結合の無い状態に比べて、結合が存在する状態はエネルギーが低く、安定である。

したがって、従来の常識からの単純な考察からは、結合を解消するという化学反応を 100% の確率で誘起することは困難だと思われる。

しかし、本発明者らは強電界の印加によって化学反応過程を適切に制御し、結合が存在する状態から結合が無い状態に移行させた後に電界を取り除けば、フラレン分子間結合のある状態（エネルギーの低い状態）から結合のない状態（エネルギーの高い状態）へと化学反応を誘導することが可能であることを見出している。

50

【0009】

そしてさらに、本発明者は、金属/絶縁体/フラレン/金属という積層型分子デバイスを作製し、上記の化学反応制御を固体素子構造の中で実現し、フラレン薄膜層の導電性制御に基づくスイッチング素子の動作を確認した。

この分子デバイスのOFF状態では分子同志はファンデルワールス力によって結びつけられており、ON状態では炭素原子間の化学結合によって結びつけられている。

ON状態とOFF状態との間での遷移過程(化学反応)における活性化エネルギーが C_{60} 。フラレンの場合に1~2 eV程度であるため、デバイスを駆動するための電圧印加を行わない限り、それぞれの状態は室温で不揮発的に保持される。

また、FET構造なしで導電性制御が可能である二端子型のフラレン分子デバイスは、ナノデバイスとして超高集積化を行う際の配線の複雑化を防ぐためにも有効である。

10

【0010】

以上の知見に基づいて完成された本発明の固体素子構造及び電気・電子素子並びに電気・電子機器は次の特徴を有している。

【0011】

発明1の固体素子構造は、介在層は絶縁性層と複数のフラレン分子からなるフラレン層とからなることを特徴とする。

【0012】

発明2は、発明1の固体素子構造において、前記フラレン層を構成するフラレン分子はファンデルワールス力により相互に集合しているものであることを特徴とする。

20

【0013】

発明3は、発明1又は2の固体素子構造において、前記フラレン分子は、 C_{60} フラレン分子からなることを特徴とする。

【0014】

発明4は、発明1又は2の固体素子構造において、前記フラレン分子は、 C_{60} フラレンよりも高次のフラレンであることを特徴とする。

【0015】

発明5は、発明3又は4の固体素子構造において、フラレン分子は、カーボンフラレンの官能基修飾体であることを特徴とする。

【0016】

発明6は、発明1から5のいずれかの固体素子構造を用いた電気・電子素子であって、前記固体素子構造をそのスイッチング構造の少くとも一部としていることを特徴とする。

30

【0017】

発明7は、発明1から5のいずれかの固体素子構造を用いた電気・電子機器であって、前記固体素子構造をそのスイッチング構造の少くとも一部としていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

上記のとおりの本発明によれば、フラレン分子によるナノ構造の固体素子として、電気・電子特性を自在に制御可能としたナノデバイス構造が実現される。

スイッチング素子、メモリー素子等として有用なものとなる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0020】

本発明の分子デバイス構造においては、フラレン分子層を電極間に配設した固体素子構造を有しているが、この場合のフラレン分子層は、フラレン分子が集合、もしくは凝集して形成される固体状態の層である。

ここで、フラレン分子とは、 C_{60} フラレンあるいはさらに高次のフラレンとして知られている籠状構造をもつ閉じた分子である。

50

また、本発明においては、フラレン分子は、アルキル基やアリール基等の炭化水素基、水素原子、酸素原子、含酸素基、含窒素基等の官能基を結合している修飾体であってもよく、デバイスの特性は用いる分子によって大きく変化する。

【0021】

これらのフラレン分子の1種もしくは2種以上のものをもって構成される本発明のフラレン分子層では、上記電極間への電圧の印加状態によって導電性が制御可能とされている。

すなわち、電圧印加の状態によって、隣接するフラレン分子間に形成される化学結合を誘起することによってフラレン固体の電気伝導特性が絶縁性から導電性へと変換される。

10

また、既に分子間結合が誘起されている場合には、その化学結合を解消することによって、フラレン固体の電気伝導特性が導電性から絶縁性へと変換される。

【0022】

本発明のフラレン分子デバイス構造によれば、フラレン分子層を積層型固体デバイスの中に組み込み、フラレン分子層が導電性である場合をon状態、絶縁性である場合をoff状態と呼ぶ場合、たとえば実際に製作した分子デバイスにおいて、on-off比(off抵抗をon抵抗で除した数)が 10^4 から 10^6 の良好な特性を得ている。

また、on-offの繰り返し動作(スイッチング動作)においては、40MHzでの動作が可能であることも確認している。

フラレン分子デバイスでは、エネルギー的に安定な二つの状態(on状態とoff状態)を外から印加する電圧・電流信号によって選択するため、on状態(あるいはoff状態)の保持性が高く、不揮発性の高いスイッチング素子やメモリー素子として利用することができる。

20

また動作に必要な電圧がたとえば1~4V程度と低く、小さな素子になればなるほど電流を流さずにすむため、デバイスの微細化に応じた省エネルギー効果が見込まれる。

なお、このデバイスに於けるフラレン分子層の最小単位は、フラレン分子2分子であるが、その場合でも動作安定性は変化せず、微細化による不安定性という問題を抱える従来の半導体デバイスとは本質的に異なる。

【0023】

さらに具体的には本発明のフラレン分子デバイス構造は、たとえば金属等の電極/絶縁層/フラレン分子層/金属等の電極の構成として実現される。

30

たとえばBi/CaF₂絶縁層/C₆₀フラレン分子層/Auのヘテロ構造である。

この場合のCaF₂絶縁層は厚みは10nm以下、たとえば1~3nmであり、C₆₀フラレン分子層の厚みは100nm以下、たとえば30~80nmである。

もちろん以上の例示に限定されることはない。

たとえば、金属電極としてAl、Cu、Ag等や、絶縁層としてAl₂O₃等の適宜なものが考慮される。

【0024】

本発明のフラレン分子層とその固体素子構造については各種の方法によって製造することができる。

40

たとえば真空蒸着による気相成膜の方法である。

フラレンそのものの製造も従来公知の方法をはじめとして各種であってよい。

【0025】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。

もちろん以下の例により発明が限定されることはない。

【実施例】

【0026】

試作デバイスには、図2のようなクロスバー構造の、図3に示したアーキテクチャーを採用し、以下の手順で作製した。

まず、室温に保持したガラス基板上へBiを真空蒸着することで下部電極を形成し、その

50

後、厚さ1 - 2 nmのCaF₂薄膜を真空蒸着によって形成し絶縁層とした。

蒸着速度は形成した薄膜表面が平坦になるように調整する。

本実施例では平坦性を原子間力顕微鏡によって検査した。

さらに、厚さ70 nmのC₆₀薄膜、Au電極を順に形成した。

最下部のBiおよび最上部のAu電極は、互いに直交するワイヤ形状となるようにシャドウマスクを利用して作成した。

したがって全体構造は、クロスパー型となり、図3に示したように2種類の金属電極の交差点にBi / CaF₂ / C₆₀ / Auのヘテロ構造が形成されている。

【0027】

Au電極へ印加した電圧値に対するヘテロ構造のコンダクタンスを図4に示した。

10

この図4より、ヘテロ構造にはコンダクタンスの高い状態および低い状態が存在し、正負の適切な電圧値を印加することで相互の状態間を不連続的に遷移する。

コンダクタンスを遷移させるための電圧未満の領域を利用する限り、本デバイスのON - OFF状態を変えずに電流を流すことができるので、例えば本デバイスをメモリセルとして利用した際には不揮発性メモリセルとなることがわかる。

このようなスイッチング現象は1 MHzの高周波電圧を印加した場合においても観測された。

【0028】

図5は、10 KHzと1 MHzの場合のスイッチング動作を例示した図であり、図6は

、1 MHzの場合のスイッチングスピードを例示した図である。

20

ここで計測されているスイッチングスピードは、2つの金属電極間の静電容量効果によって制限されているので、デバイスの微細化は動作の高速化に直結する。

【0029】

これらより、フラーレン分子デバイス構造が顕著な電気・電子特性の制御を可能としたナノ構造体であることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】C₆₀フラーレン分子の結合形成について示した概要図である。

【図2】実施例のクロスパー構造の概要図である。

【図3】クロスパーアーキテクチャを示した平面図である。

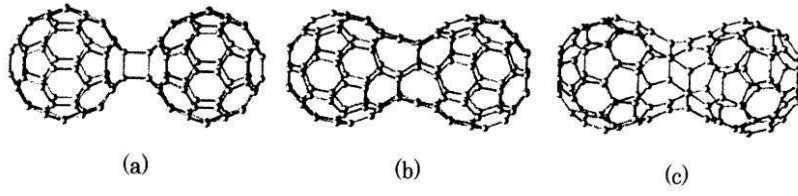
30

【図4】実施例構造の電圧値に対するコンダクタンスの変化を例示した図である。

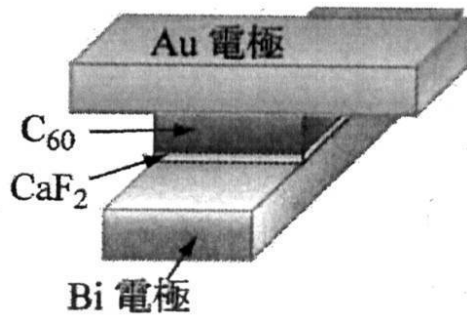
【図5】実施例構造のスイッチング動作の結果を例示した図である。

【図6】実施例構造のスイッチングスピードをレジした図である。

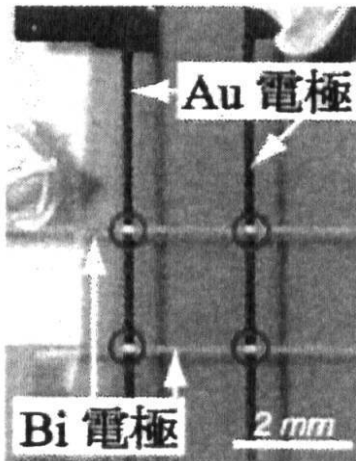
【 図 1 】



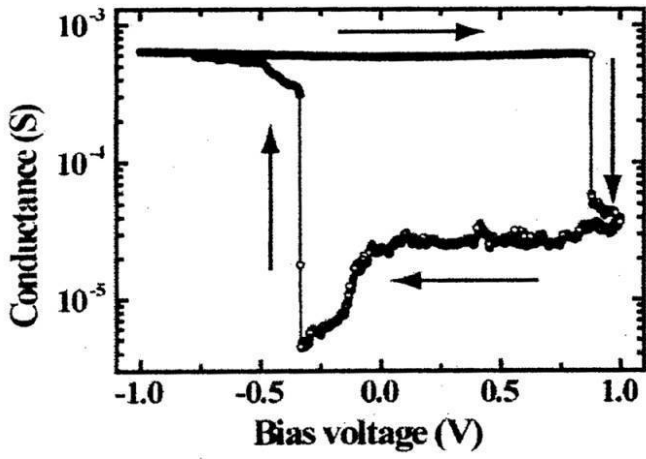
【 図 2 】



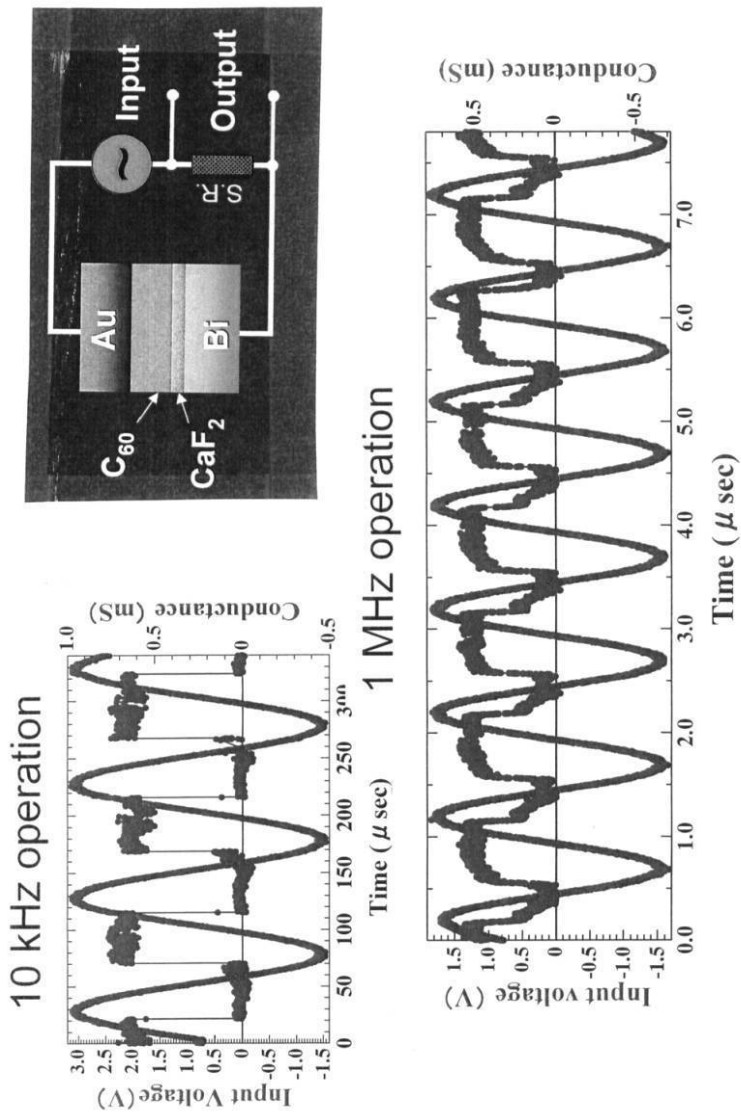
【 図 3 】



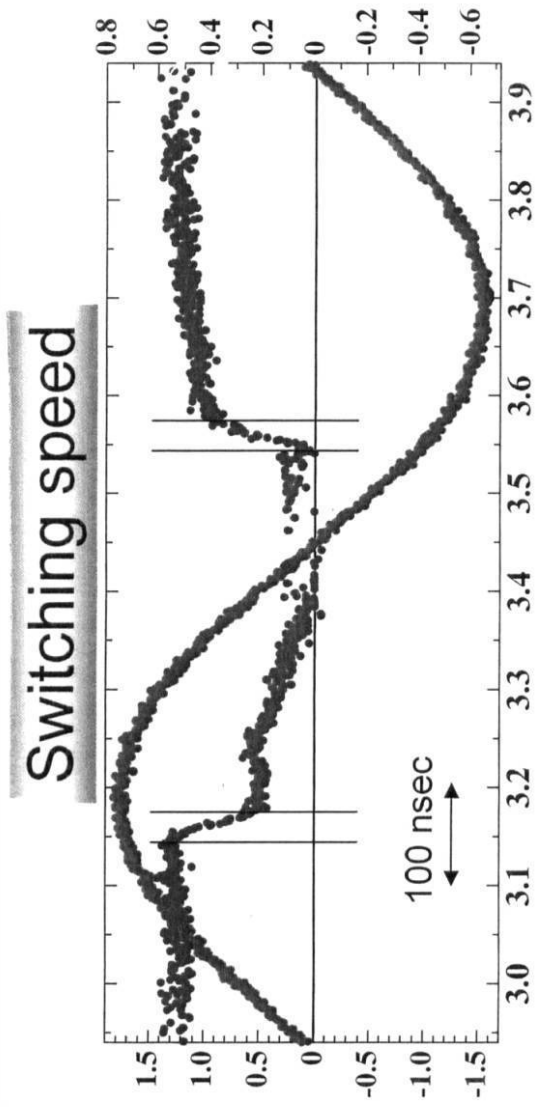
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA09 AA10 AB07 AD28
5F083 FZ10 JA02 JA20 JA38 JA60