發明專利說明書 200307378

（填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫）

※申請案號：91136728 ※IPC分類：H01L51/30，H01L51/40 B81B1/00，B81B3/00

※申請日期：91.12.19

壹、發明名稱

（中文）低正向電壓分子整流器

（英文）A LOW-FORWARD-VOLTAGE MOLECULAR RECTIFIER

貳、發明人（共 4 人）

發明人 1 （如發明人超過一人，請填**說明書發明人續頁**）

姓名：（中文）帕維爾・哥尼洛維奇

（英文）Pavel Kornilovich

住居所地址：（中文）美國俄勒岡州科瓦里斯市西北奧德尼道 2876 號

（英文）2876 NW Audene Dr., Corvallis, OR 97330, USA

國籍：（中文）俄羅斯 （英文）Russian Federation

參、申請人（共 1 人）

姓名或名稱：（中文）美商・惠普公司

（英文）HEWLETT-PACKARD COMPANY

住居所或營業所地址：（中文）美國加州帕羅亞托・哈諾維街 3000 號

（英文）3000 Hanover Street, Palo Alto, CA 94304, USA

國籍：（中文）美 國 （英文）USA

代表人：（中文）安 O. 巴斯金

（英文）Ann O. Baskins

☑ 續發明人或申請人續頁 （發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁）

說明書發明人續

發明人 2

姓名：（中文）張順奇

（英文）Shun-Chi CHANG

住居所地址：（中文）美國加州山景市拉善街 1951 號#1

（英文） 1951 LATHAM ST #1, Mtn. View CA 94040, USA

國籍：（中文） 中華民國 （英文） R.O.C.

發明人 3

姓名：（中文）亞歷山德瑞・布拉可夫斯基

（英文）Alexandre Bratkovski

住居所地址：（中文）美國加州山景市勞瑞爾道 127 號

（英文）127 Laurel Way, Mtn. View, CA 94040, USA

國籍：（中文） 俄羅斯 （英文） Russian Federation

發明人 4

姓名：（中文）R・史坦利・威廉斯

（英文）R. Stanley Williams

住居所地址：（中文）美國加州山景市勞瑞爾道 105 號

（英文）105 Laurel Way, Mt View CA 94040, USA

國籍：（中文） 美國 （英文） USA

發明人 5

姓名：（中文）

（英文）

住居所地址：（中文）

（英文）

國籍：（中文） （英文）

發明人 6

姓名：（中文）

（英文）

住居所地址：（中文）

（英文）

國籍：（中文） （英文）

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期爲：＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號　順序註記】

1.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

2.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

3.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☑ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號　順序註記】

1. 美國；　2002,05,20；　10/151,856＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

2.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

3.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

4.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

5.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

6.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

7.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

8.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

9.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

10.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號　順序註記】

1.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

2.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

3.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐國內微生物　【格式請依：寄存機構；日期；號碼　順序註記】

1.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

2.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

3.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☐國外微生物　【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼　順序註記】

1.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

2.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

3.＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

（發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明）

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明大體上係有關奈米等級之元件，尤其是有關在低正向及高反向電壓下均能運作之單分子整流二極體。

【先前技術】

發明背景

分子電子學之新興領域對電腦記憶體及邏輯電路進一步小型化至奈米尺寸而言持有不錯的前景。於奈米等級之尺寸下，電子電路元件無法利用目前之光微影法製造，此外，當外形縮小至數奈米大小時，許多傳統之傳輸、放大及切換電流的方法將不適用，分子電子學(moletronics)應能提供分子尺寸之替代方案予各種不同的半導體電子元件。

其中一種主要的電子元件乃整流二極體，其係用於類比及數位電子電路之各種不同用途上。先前關於單分子整流二極體之計畫已從Aviram及Ratner(AR)的施體-受體機制角度討論過，例如參看A. Avirm等人於Chemical Physics Letters第29卷第277-283頁(1974)發表之“分子整流器”，以及J.C. Ellenbogen等人於IEEE會議記錄第88卷第3號第386-426頁(2000)發表之“分子電子計算機架構：1.利用分子電子二極體設計之邏輯結構及加法器”。

根據AR機制，分子的兩側係以共價方式連接兩側基，其中一側提供電子，而另一側從分子的中心架構取出電子。於是分子兩個部分中的電子能級朝相反方向，最高填

玖、發明說明

滿分子軌域(HOMO)位於分子其中一個部分中，而最低填滿分子軌域(LUMO)位於分子的另一個部分中，此乃類似於正規半導體的n-及p-摻雜效應。由於施以外偏壓時能級會改變，故HOMO與LUMO於某電壓V_F處對齊，藉以促進整個分子長度上的電子共振傳輸。於此電壓V_F下，電流會劇烈增加，表示二極體朝正向方向開啟；於反方向上，HOMO與LUMO則彼此遠離。因此，當其它不同於HOMO及LUMO之能級對齊時，共振電流會升高。由於其它任何兩個能級之間的能量差小於HOMO-LUMO間隙，故於較高電壓$V_R>V_F$下會朝反方向對齊。因此在電壓區間$V_R>V>V_F$內，分子於正向方向傳送之電流遠大於反方向傳送之電流，亦即分子成了一個整流二極體。

雖然上述機制確實提供了電流整流效果，其仍可能形成這種二極體難以實際應用的兩個嚴重缺點。第一個缺點在於HOMO-LUMO間隙之典型值較大，$E_{HL}>2$ eV。為了使HOMO與LUMO對齊，需要至少兩倍間隙的一個外偏壓，而使正向電壓$V_F>4V$，亦即操作電壓大體上就一個分子二極體而言仍太高，即使分子於此電壓下未燒毀，壓降過大會使數位邏輯電路所需的這種二極體無法串連。第二個缺點起因於實際上能級在施體-受體機制中的變化遠小於E_{HL}，於是反向電壓僅稍大於正向電壓，$(V_R-V_F)/V_F<<1$。同時對記憶體應用而言，須要至少$V_R/V_F>5$的比例。

因此傳統之AR整流機制可於較大V_F絕對值和較小V_R/V_F比例下運作，然而分子電子應用卻要求較小V_F絕對

玖、發明說明

值和較大V_R/V_F比例，所需要的是分子二極體儘可能在越小V_F和越大V_R下運作。

Metzger等人(參看R.M. Metzger等人之Journal of the American Chemical Society第119卷第10455-10466頁(1997)；以及C. Krzeminski等人之Physical Review B第64卷第085405(1-6)頁(2001))討論了相關的分子二極體，在這些實驗中，有一個類似AR之施體-受體分子被接至可促進水面上形成一層Langmiur-Blodgett(LB)薄膜的長脂肪族鏈(例如-$C_{15}H_{31}$)。於測量分子單層之電流-電壓(I-V)特性時，可看出其呈不對稱性。他們注意到電氣整流效應起因於橫跨系統之靜電電位的不對稱輪廓，其等預測會有和Aviram-Ratner機制正好相反之性質：其等在其範例中主張於負臨界電壓(-1.1V)時之電流起點係與具有施體(D+)側電極費米能級的LUMO能級共振一致。然而由於絕緣鏈較長，測量到的電流為每個分子10^{-15}安培，在此較小電流下，主要之傳輸機制最可能為以溫度輔助或以雜質輔助的漂移效果，這種導電性對於二極體而言太低而不實用。

因此，需要導電性較佳與共振穿隧傳輸機制效率更佳的一個分子二極體。

【發明內容】

發明概要

根據本文所發表之實施例，提供了一個具有低正向電壓整流性質之單分子群，分子群係由下列公式表示：

CL－IL—A—IR—CR

玖、發明說明

其中A係一導電部分，IL及IR為不同之絕緣部分，CL為接至第一電極之連接基，而CR為接至第二電極之連接基。

而且根據本文所發表之實施例，提供了一個包含上述接於兩根電極之間的分子群之低正向電壓整流分子二極體、或分子整流器。二極體的主要傳送機制乃電子橫越分子時之彈性共振穿遂作用。

本發明提供了一組設計規則，以建構導電性較佳且於低正向及高反向電壓下均能運作之單分子整流二極體，這種單分子整流二極體在各種不同之奈米等級用途上相當有用。

圖式簡單說明

第1圖繪示了低正向電壓單分子整流二極體實施例的一個概略結構圖；

第2a-2d圖繪示了分子整流二極體之分子整流基本原理，每個圖式係由繪示在能量與距離之座標上面的示意圖所構成，其中第2a圖繪示了介於兩根金屬電極之間的一個分子示意圖，第2b圖繪示了分子於無偏壓下的能態，第2c圖繪示了分子於正向偏壓下的能態，而第2d圖繪示了分子於反向偏壓下的能態；

第3a-3c圖繪示了藉由抑制能態密度中的一個能隙所引起之反向電流而提高二極體的整流性能，每個圖式係由繪示在能量與距離之座標上面的示意圖所構成，其中第3a圖繪示了電極之能態密度中的一個間隙，第3b圖繪示了於正向偏壓下之狀態，而第3c圖繪示了於反向偏壓下之狀態；

玖、發明說明

第4圖乃類似於第1圖之概略結構，但其繪示了分子整流器的另一個實施例；

第5a-5c圖均以能量及距離為座標，繪示了第4圖中所示之分子的能量結構，其中第5a圖繪示了分子整流器於靜止時之能態，第5b圖繪示了分子整流器於正向方向之運作，而第5c圖繪示了分子整流器於反向方向之運作；以及

第6圖係以電流(I)及電壓(V)為座標，繪示了分子整流器之電流-電壓特性，其中$V_R>>V_F$。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

根據本文所述，單分子整流二極體在極低正向電壓與極高反向電壓下均可運作。低正向電壓與較低電阻意指二極體可組成較長之串聯電路，且沿串聯電路之壓降極小，因此，放大或鎖住數位訊號不太需要有效地增加邏輯電路之元件密度與運作速度。高反向電壓意味著若將更多的這類二極體並聯，則反方向之電流將遠少於單顆二極體在正方向之電流，藉此性質可製造出大型的交錯式分子記憶體陣列。

第1圖繪示了本文揭示並申請之整流二極體中使用的分子群結構模型。整流二極體分子10係由一個導電元件或部分12、二個絕緣電橋或部分14及16、以及側面基或部分18及20所組成，以提供分別接至一根左電極22和一根右電極24之化學接點。本文中分子10係表示成

CL－IL—A—IR—CR

玖、發明說明

其中A為導電部分12，IL為絕緣部分14，IR為絕緣部分16，CL為左側連接基18，而CR為右側連接基20。當分子和電極之組合物置於兩根電極之間時，會形成一個整流二極體或分子整流器30。

"導電"一詞係指分子10或分子部分12於其導電狀態下具有較小的HOMO-LUMO間隙，HOMO-LUMO間隙最好介於大約2至6 eV之範圍內。這種小HOMO-LUMO間隙之分子包括多碳化合物及其衍生物、共軛芳香族例如苯、混合芳香族碳環化合物例如萘和蒽這種共軛或混合芳香族之生物、以及包括但不限於聚乙炔之共軛高分子。中心的共軛單元12可能進一步包含不飽和群，例如同系芳香族、含有硫(三"噻"吩terthiophene)或氧之異型芳香族、以及含有或不含-C=C-、-N=C-及-C≡C-間隔基/連接基之吡啶。共軛部分可能包含更複雜之單元，例如四硫氟烯(TTF)及四氰"喹"二甲烷(TCNQ)。

"絕緣"一詞係指分子10或分子部分14、16於其絕緣狀態下具有較大的HOMO-LUMO間隙，HOMO-LUMO間隙最好介於大約6至10 eV之範圍內。這種大HOMO-LUMO間隙之分子包括含環及無環飽和脂肪碳氫化合物$-(CH_2)_n-$及其它用於聚合材料之典型單體單元，包括糖、氨基酸及核酸這類生物性聚合物。藉使IL 14不同於IR 16，可達到整流效果，舉例而言，兩個部分可能為飽和脂肪，但有不同的n值。

本文中編號為14之較短絕緣間隔基可控制能量共振之

玖、發明說明

寬度，因而控制了電流整流比。本文中編號為16之較長絕緣間隔基可控制整流器30的整體電阻/電導。最後，此二絕緣間隔基14、16之長度比可控制兩個阻擋層之間的分壓，因而控制電流-電壓特性之不對稱及整流器30的整流比。

分別將絕緣部分14、16接至電極22、24之連接基18、20可為硫醇(-SH)以助於接至金電極、NC-C-CN以助於接至鋁電極、或為兩性分子基以助於形成Langmuir-Blodgett薄膜。熟知此技術者將輕易瞭解其它用於接至其它電極金屬之連接基。

分子10可終接於連接基18、20，其有助將分子定位或接至電極22、24。分子10可定位於某個Langmuir-Blodgett凹點中，其等可接至一根電極作為自組型單分子層，或以任何能夠形成一層緻密高定向分子層的方式而沈澱，但可能會缺少一個或兩個連接基18、20。

若為了某種理由而不需在分子10與電極22、24之間形成共價鍵，則將缺少連接基，在此情況下，分子10將透過較弱之凡得瓦、氫或離子(庫侖)鍵與電極22、24結合，電子則從電極22、24跨越一個真空間隙而直接抵達絕緣部分14、16。

本文中揭示並申請之分子整流器30的工作原則係基於兩種不對稱性：(1)空間不對稱性及(2)能量不對稱性。

空間不對稱性意指可視為奈米尺寸量子點之分子10導電部分12係從分子中間移往其中一根電極，此處編號為22。如第1圖中所示，此乃藉將其中一個編號為16之絕緣部

玖、發明說明

分做成比另一個編號為14之絕緣部分較長而達成。於是，大部分之壓降將發生於絕緣部分16上，導電部分12之化學電位則維持幾乎不變，並等於最接近之電極(第1圖中的左電極22)的費米能量。

能量不對稱性意指電極22、24之平衡費米能量26乃較接近分子LUMO而非HOMO，關於此點，可參看第2a圖(根據導電部分之定義，LUMO及HOMO兩者均位於導電部分12上面)。原則上，費米能級26反而較接近HOMO，但此情況實際上不可能會發生。E_F(電極功函數)及E_{LUMO}(分子親和力)之典型值均介於大約2至5 eV的相同能量範圍內，而E_{HOMO}(分子之電離能)之典型值較大，約為7至9 eV。能量不對稱性可藉由改變電極材料(具不同功函數之金屬)及摻雜等級(對半導體電極而言)與藉由改變分子整流器30之導電部分12的成分而加以控制，舉例而言，較大之導電部分12(例如蒽)比較小之導電部分(例如苯基)具有較小的HOMO-LUMO間隙和較大的E_{LUMO}絕對值。使用雜環化合物更能對LUMO能量進行微調，舉例而言，六元環中一個氮可使LUMO調降大約0.2 eV，二個氮則大約0.4 eV等。

第2a-2d圖係以能量圖繪示分子二極體之基本整流原理，第2a圖以圖解方式繪示了介於兩根金屬電極22、24之間的一個分子10，第2b-2d繪示了費米能級上之偏壓效應，其中W乃金屬之功函數而AFFINITY為分子10的電子親和力。第2b圖繪示了AFFINITY小於W的一個分子10，且其不同長度之絕緣阻擋層14、16係分別接至兩根金屬導線

玖、發明說明

22、24。第2c圖繪示了在正向偏壓V_F下，當右邊的費米能級26b對齊導電分子能級(LUMO)時電流會增高，第2d圖繪示了在反向偏壓V_R下，當左邊的費米能級26a對齊導電分子能級(LUMO)時電流會增高。由於大部分之總電壓係於右側絕緣阻擋層16上面降低，因此$V_R>V_F$。應該注意的是，由於連接部分18、20即使存在，對前述分析之影響亦極小，故省略之。

本文中使用之術語“功函數”及“費米能級”本質上可互換，兩者均用於金屬及退化(高濃度雜質)之半導體中。金屬與半導體之間唯一的差異在於半導體情況中，親和力為已知而費米能級之位置可藉由摻雜質加以控制，而在金屬情況中，費米能量/功函數為固定且無法控制。

應該注意的是，絕緣單元14及16會以不同方式影響分子整流器30之電子性質。如上所述，本文中編號為14之較短單元決定了導電單元12與電極22、24之(二者之中)最大耦合，因此決定了能量共振之銳度。共振愈尖銳，則靠近共振處之電流上升愈陡峭且整流器愈佳。而且如上所述，本文中編號為16之較長單元決定了兩個能量阻擋層之間的分壓及分子整流器30之總電阻/電導。較長之單元16可降低V_F並增加V_R/V_F，故整流效果較佳，然而過長之單元16卻會降低總電流並增加元件30的RC時間常數。實際上，分子整流器30之設計必須能在元件的整流比和時間常數之間達到最佳平衡。

若與能態密度中具有能隙之半導體電極一起使用，則

玖、發明說明

本發明之分子整流器30將獲得附加性能。

第3a-3c圖繪示了藉由抑制能態密度中的一個能隙所引起之反向電流而提高整流器30的整流性能，而且省略了連接部分18、20。第3a圖繪示了電極22、24之能態密度中的一個間隙，於某電壓V_g下，間隙之底部和導電分子軌函數(LUMO)對齊。於較高電壓$V>V_g$下，由於缺少有效之最終電子能態而無法進行共振穿隧，因此於$V=V_g$下，電流必須降至零。若V_g位於V_F與V_R之間，則在$V_F<V<V_g$區間(第3b圖)會產生若干可觀的正向電流，但無任何反向電流(第3c圖)。亦即在正向偏壓(第3c圖)下，當右邊的費米能級26b對齊LUMO時，左側電極22中仍會產生有效能態，且電流會流通。另一方面，於反向偏壓(第3c圖)下，當左邊的費米能級26a對齊LUMO時，左側電極24中並無任何有效能態，且電流會受阻。

這種分子整流器30在正偏壓下會呈現相當大的負微分電阻，關於此點，其性能乃與傳統之半導體穿隧二極體類似，然而於負偏壓下，其性能卻差異甚大。雖然穿隧二極體於反向偏壓下導電性甚佳，本文中發表之分子整流器30卻幾乎不導電。

決定正向開啟電壓的一個重要參數在於電極22、24之費米能量與整流器30之LUMO間的能量差，其取決於金屬之功函數及分子之中心共軛片段的親和力。為使整流器30及內部使用整流器之電路的整體效能達到最佳化，此能量差可藉由數種不同之方法進行調整：(1)使用具有不同功函

玖、發明說明

數的各種電極材料(若電極具有半導體特性，可藉摻入雜質決定費米能量位置)，及(2)利用不同之A基調整HOMO-LUMO間隙或電子親和力。應該注意的是，HOMO與LUMO兩者可能在A組成部分上，但HOMO與LUMO亦可能分屬於電極22、24之連接基18、20。藉由改變連接基18、20，可調整HOMO-LUMO間隙，而與A之性質或整流器30的絕緣成分14、16無關。

在一項較佳實施例中，電極20、22兩者均為半導體，且於靠近分子整流器30之導電能級的能態密度中具有若干間隙，能態密度中的間隙最好能阻止共振電流通過分子整流器30。最後，整流器30若能呈現顯著的負微分電阻效應則最佳。

於另一較佳實施例中，主要傳送機制為電極22、24之間的電子穿過位於A上面之導電分子軌域的共振穿隧作用。

於前述整流二極體分子10的一個特例中，第4圖中繪示了一個經過變更之整流分子110，在此例中，省略了其中一個絕緣部分，亦即編號14。分子整流器元件係以130表示。

現在考慮內含電極22、電極24及整流分子110之元件130的運作，第5a圖中繪示了無任何偏壓下元件130之能量結構。

於第一種近似法中，吾人可假設總電壓係於較長絕緣部分16處下降，其發生原因有二：首先，絕緣部分16實體上比導電部分12長；其次，絕緣部分16具有較低的一個介

玖、發明說明

電常數，故具有較強之電場。因此參看第5b圖，LUMO相對左邊費米能級26a而言係維持固定，但相對右邊費米能級26b而移動。故於正向偏壓下，為了產生相當大的電流通過導電LUMO，則右邊費米能級26b僅需越過較小之能量距離E_{LUMO}-E_F即可。另一方面，如第5c圖中所示，於反向偏壓下，右邊費米能級26b必須越過較大的能量差E_F-E_{LUMO}，以產生相當大的電流通過導電HOMO。於是如第6圖中所示，滿電流電壓特性呈高度不對稱，而產生預期之整流效果。

應再次強調的是，以導電部分12之組成元素進行控制，幾乎可任意地調整E_{LUMO}。利用具有不同功數之電極22、24，可提供額外的調整能力，例如考慮E_F=-5.6 eV之鉑(Pt)和E_F=-4.2 eV之鋁(Al)。對E_{LUMO}=-5.0 eV之分子LUMO而言，若兩者均使用鉑電極，會產生約0.6 V之過大正向偏壓，同時，若兩者均使用鋁電極，則會導致LUMO逐漸地低於E_F，此將造成分子110進行充電並使整個元件130斷電。

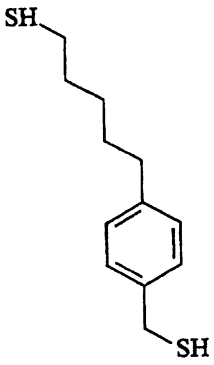
然而，使用一根鉑電極(左電極22)與一根第二鋁電極(右電極24)會產生一個內電場，而使LUMO下降1.4 eV之少量功函數差。於是，LUMO將更接近E_F，藉以減低正向偏壓並提升整流器130之效能。因此，可將LUMO設計成相當接近電極22,24之前述費米能級26，藉以產生較小的一個絕對值V_F<<E_{HL}，V_F愈小則整流器130效能愈佳。同時，HOMO-LUMO間隙乃分子110的內部特性，且其大小始終

玖、發明說明

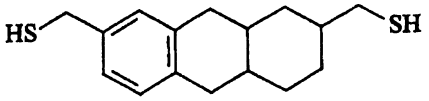
有限，E_{HL}>2 eV，因此$V_R \approx E_{HL}$且$V_R/V_F >> 1$。

此機制確實提供了具有各種不同邏輯與記憶體分子電子學用途之特性的分子整流器30、130。

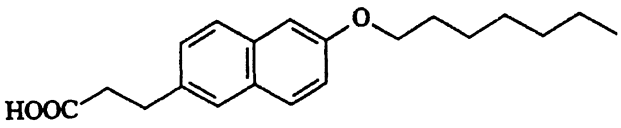
下文繪示了適合作為分子整流器30、130之單分子10、110的三個特例(不含電極)。為使V_F具有最低的可能值，必須選擇相應之電極使能量差E_{LUMO}-E_F減到最小。



(I)



(II)



(III)

於公式(I)中，導電部分12為苯環而連接基18、20為-SH。絕緣部分14係以-(CH_2)-基表示，而絕緣部分16以-$(CH_2)_4$-基表示。於公式(II)中，導電部分12再次以苯環表示，而連接基18、20亦為-SH。絕緣部分14係以-(CH_2)-基表示，而絕緣部分16以甲基-代用二稠環己烷環(甲基-十氫萘)表示。於公式(III)中，導電部分12為2-萘基。絕緣基14係以-$(CH_2)_2$-基表示，而絕緣部分16以-O-$(CH_2)_6$-CH_3基表

玖、發明說明

示。連接部分18以-COOH基表示，此公式中並無連接部分20。

本文中揭示並申請之用於形成分子整流器的技術可用以執行各種不同功能，並形成各種有用之微型甚至奈米等級的運算裝置及電路。舉例而言，其用途包括用於信號定向及通信之分子導線交錯式互連電路(MWCI)、分子導線交錯式記憶體(美國專利第6,128,214號)、使用可編程邏輯陣列之分子導線交錯式邏輯電路(MWCL)、用於分子導線交錯式網路之解多工器、分子導線電晶體、以及用於顯示器之像素陣列。

產業適用性

上文已經發表了一種單分子群，其可作為奈米等級元件應用之低正向電壓整流分子二極體。

【圖式簡單說明】

第1圖繪示了低正向電壓單分子整流二極體實施例的一個概略結構圖；

第2a-2d圖繪示了分子整流二極體之分子整流基本原理，每個圖式係由繪示在能量與距離之座標上面的示意圖所構成，其中第2a圖繪示了介於兩根金屬電極之間的一個分子示意圖，第2b圖繪示了分子於無偏壓下的能態，第2c圖繪示了分子於正向偏壓下的能態，而第2d圖繪示了分子於反向偏壓下的能態；

第3a-3c圖繪示了藉由抑制能態密度中的一個能隙所引起之反向電流而提高二極體的整流性能，每個圖式係由繪

玖、發明說明

示在能量與距離之座標上面的示意圖所構成，其中第3a圖繪示了電極之能態密度中的一個間隙，第3b圖繪示了於正向偏壓下之狀態，而第3c圖繪示了於反向偏壓下之狀態；

第4圖乃類似於第1圖之概略結構，但其繪示了分子整流器的另一個實施例；

第5a-5c圖均以能量及距離為座標，繪示了第4圖中所示之分子的能量結構，其中第5a圖繪示了分子整流器於靜止時之能態，第5b圖繪示了分子整流器於正向方向之運作，而第5c圖繪示了分子整流器於反向方向之運作；以及

第6圖係以電流(I)及電壓(V)為座標，繪示了分子整流器之電流-電壓特性，其中$V_R >> V_F$。

【圖式之主要元件代表符號表】

10、110…分子

12…導電部分、分子部分、導電單元

14、16…絕緣電橋、絕緣部分、分子部分、絕緣阻擋層、絕緣單元

18、20…側面基連接基、連接部分

22、24…電極

26、26a、26b…費米能量、費米能級

30、130…分子整流器

肆、中文發明摘要

本發明提供了一種具有低正向電壓整流性質之單分子群，分子群係由下列公式表示：

CL－IL—A—IR—CR

其中A係一“導電”部分(具有較窄的一個HOMO-LUMO間隙)，IL及IR均為“絕緣”部分(具有較寬的一個HOMO-LUMO間隙)，CL為用於接至第一電極之連接基，而CR為用於接至第二電極之連接基。本發明亦提供了一個低正向電壓整流分子整流器，其包括了連接於兩根電極之間的分子群。本文提供了一組設計規則，以建立於低正向與高反向電壓下均能運作之單分子整流二極體，這種單分子整流二極體在各種不同奈米等級用途上相當有用。

伍、英文發明摘要

A single molecular species having a low-forward-voltage rectifying property is provided. The molecular species is represented by the formula:

CL — IL— A— IR—CR

where A is a "conducting" moiety (with a relatively narrow HOMO-LUMO gap), IL and IR are each an "insulating" moiety (with a relatively wide HOMO-LUMO gap), CL is a connecting group for attachment to a first electrode, and CR is a connecting group for attachment to a second electrode. Also, a low-forward-voltage rectifying molecular rectifier is provided, comprising the molecular species attached between the two electrodes. The present teachings provide a set of design rules to build single-molecule rectifying diodes that operate at low forward and large reverse voltages. Such single-molecule rectifying diodes are useful in a variety of nano-scale applications.

拾、申請專利範圍

1. 一種具低正向電壓整流性質之單分子群，該分子群係由下列公式表示：

CL－IL—A—IR—CR

其中A係一導電部分，IL為第一絕緣部分，IR為不同於IL之第二絕緣部分，CL為用於接至第一電極之第一連接基，而CR為用於接至第二電極之第二連接基。

2. 如申請專利範圍第1項之分子群，其中該分子群係由下列公式表示：

CL－A—I—CR

其中I係一絕緣部分。

3. 如申請專利範圍第1項之分子群，其中A具有一個較IL及IR為小的HOMO-LUMO間隙。

4. 如申請專利範圍第3項之分子群，其中A之HOMO-LUMO間隙介於大約2至6 eV的一個範圍內。

5. 如申請專利範圍第3項之分子群，其中A不是包含低空乏狀態(LUMO)就是高電子親和力。

6. 如申請專利範圍第5項之分子群，其中A係選自含有共軛同素環狀芳香族、雜環芳香族、共軛碳氫化合物鏈、以及多碳化合物之化學基。

7. 如申請專利範圍第3項之分子群，其中IL及IR均具有一個範圍介於大約6至10 eV的HOMO-LUMO間隙。

8. 如申請專利範圍第3項之分子群，其中IL及IR係選自含有飽和環狀碳氫化合物、飽和無環碳氫化合物、糖、氨基酸、核酸、以及具有該較大HOMO-LUMO間隙之

拾、申請專利範圍

聚合單體的化學基。

9. 如申請專利範圍第1項之分子群，其中該連接物CL、CR係選自本質上含有硫醇、硫端基烯(thiol-terminated alkenes)、以及-COOH-端鏈或基之化學基。

10. 如申請專利範圍第1項之分子群，其中缺少了至少一個該連接物CL、CR。

11. 如申請專利範圍第1項之分子群，其中該電極乃相同或不相同，且不是金屬就是半導體。

12. 一種低正向電壓分子整流器，其包括有一個具低正向電壓整流性質之單分子群，該分子群係接於兩根電極之間，且由下列公式表示：

CL－IL—A—IR—CR

其中A係一導電部分，IL為第一絕緣部分，IR為不同於IL之第二絕緣部分，CL為用於接至該第一電極之第一連接基，而CR為用於接至該第二電極之第二連接基。

13. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中該分子群係由下列公式表示：

CL－A—I—CR

其中I係一絕緣部分。

14. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中A具有一個較IL及IR為小的HOMO-LUMO間隙。

15. 如申請專利範圍第14項之分子整流器，其中A之HOMO-LUMO間隙介於大約2至6 eV的一個範圍內。

16. 如申請專利範圍第14項之分子整流器，其中A不是包含

拾、申請專利範圍

低空乏狀態(LUMO)就是高電子親和力。

17. 如申請專利範圍第16項之分子整流器，其中A係選自含有共軛同素環狀芳香族、雜環芳香族、共軛碳氫化合物鏈、以及多碳化合物之化學基。

18. 如申請專利範圍第14項之分子整流器，其中IL及IR均具有一個範圍介於大約6至10 eV的HOMO-LUMO間隙。

19. 如申請專利範圍第14項之分子整流器，其中IL及IR係選自含有飽和環狀碳氫化合物、飽和無環碳氫化合物、糖、氨基酸、核酸、以及具有該較大HOMO-LUMO間隙之聚合單體的化學基。

20. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中該連接物CL、CR係選自本質上含有硫醇、硫端基烯(thiol-terminated alkenes)、以及-COOH-端鏈或基之化學基。

21. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中缺少了至少一個該連接物CL、CR。

22. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中該電極乃相同或不相同，且不是金屬就是半導體。

23. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中(a)該電極為金屬，每個金屬電極均具有一個費米能級和一個功函數，(b)該整流器具有一HOMO及一LUMO，由一個間隙所分開，且(c)該A部分具有一個電子親和力，且其中決定該整流器之正向開啟電壓的一個參數在於該金屬電極之費米能量與該整流器之LUMO間的能量差，其取決於該金屬之功函數及該A部分之親和力。

拾、申請專利範圍

24. 如申請專利範圍第23項之分子整流器，其中該能量差之調整係利用(a)具有不同功函數之不同電極材料，其中該電極為金屬，或(b)藉由摻入雜質決定費米能量位置，其中該電極為半導體，藉使其所用之該整流器及電路的整體效能達到最佳化。

25. 如申請專利範圍第23項之分子整流器，其中該能量差之調整係藉由選擇適當的一個A部分而調整該HOMO-LUMO間隙或該親和力。

26. 如申請專利範圍第25項之分子整流器，其中該HOMO及LUMO兩者均位於該A部分上。

27. 如申請專利範圍第25項之分子整流器，其中該HOMO乃位於其中一個接至該電極之連接基上。

28. 如申請專利範圍第27項之分子整流器，其中選擇至少一個該連接基，以調整該HOMO-LUMO間隙，而與該整流器之A部分或絕緣部分無關。

29. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中傳輸機制乃該電極之間的電子穿過位於A部分上之導電分子軌域的共振穿遂效應。

30. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中該絕緣部分之中某一個比另一個短，且該較短之絕緣部分控制了能量共振寬度，因此控制了電流整流比。

31. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中該絕緣部分之中某一個比另一個長，且該較長之絕緣部分控制了該整流器的整個電阻/電導。

拾、申請專利範圍

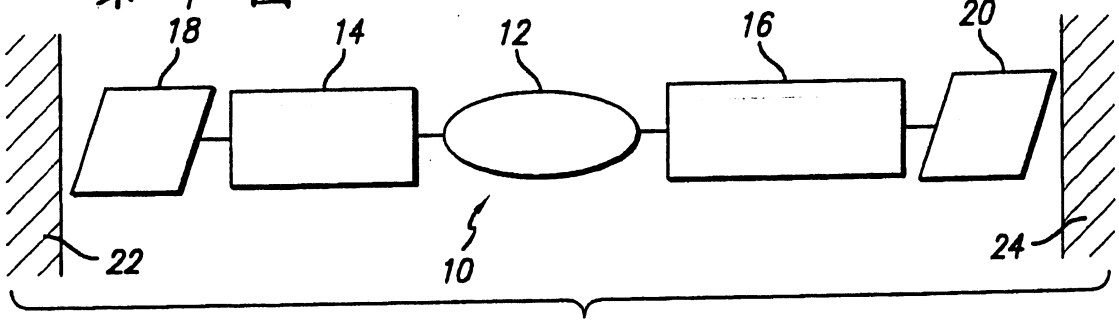
32. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中該兩個絕緣部分之長度比例控制了由該兩個絕緣部分所形成的兩層能障間之分壓，因此控制了電流-電壓特性之不對稱及該整流器之整流比。

33. 如申請專利範圍第12項之分子整流器，其中該電極乃半導體，並於靠近該整流器之導電能級的一個能態密度中具有若干間隙。

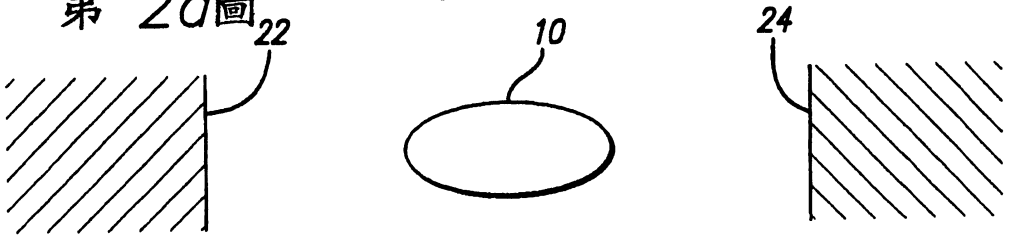
34. 如申請專利範圍第33項之分子整流器，其中該能態密度中的間隙會阻斷通過該整流器之共振電流。

35. 如申請專利範圍第34項之分子整流器，其中該整流器展現了明顯的一個負微分電阻效應。

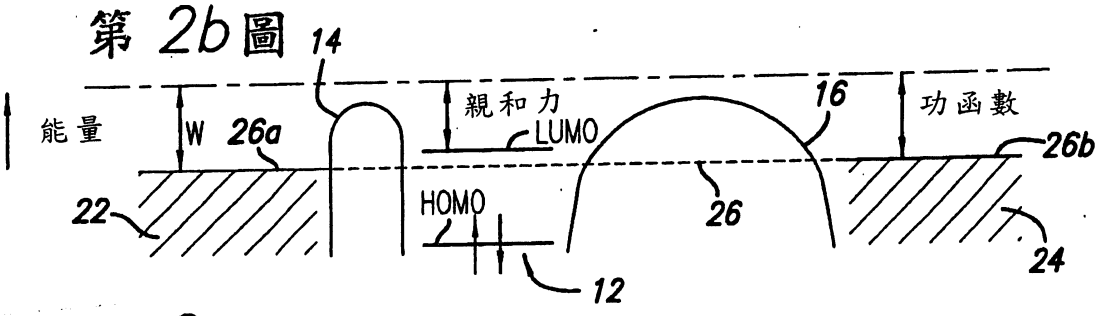
第 1 圖



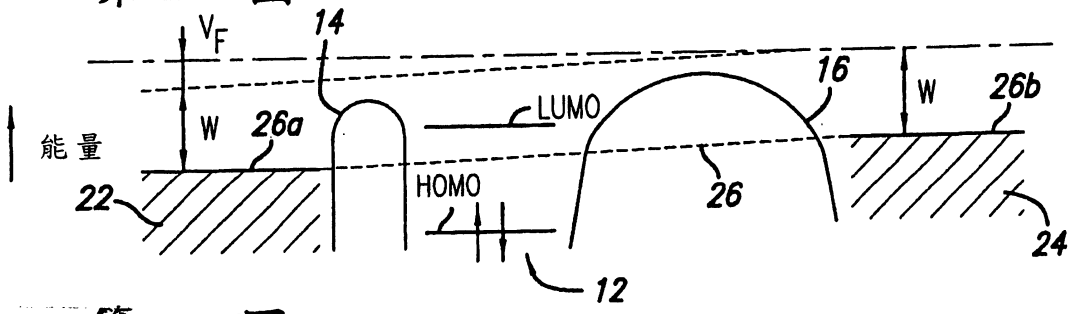
第 2a圖



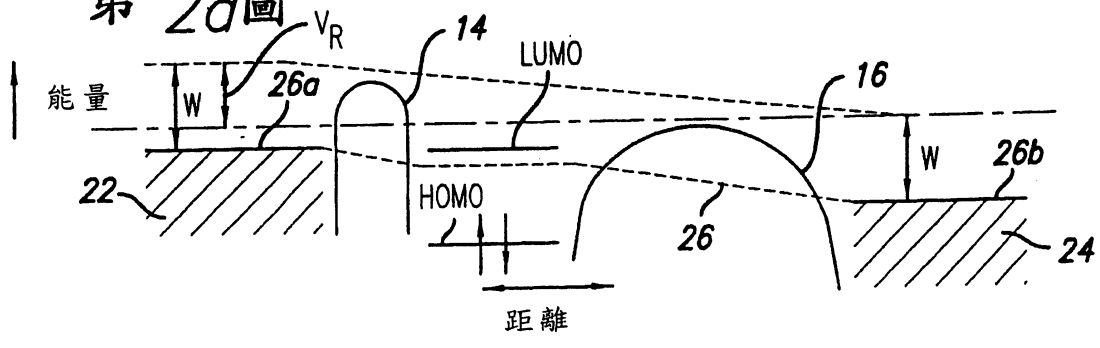
第 2b 圖



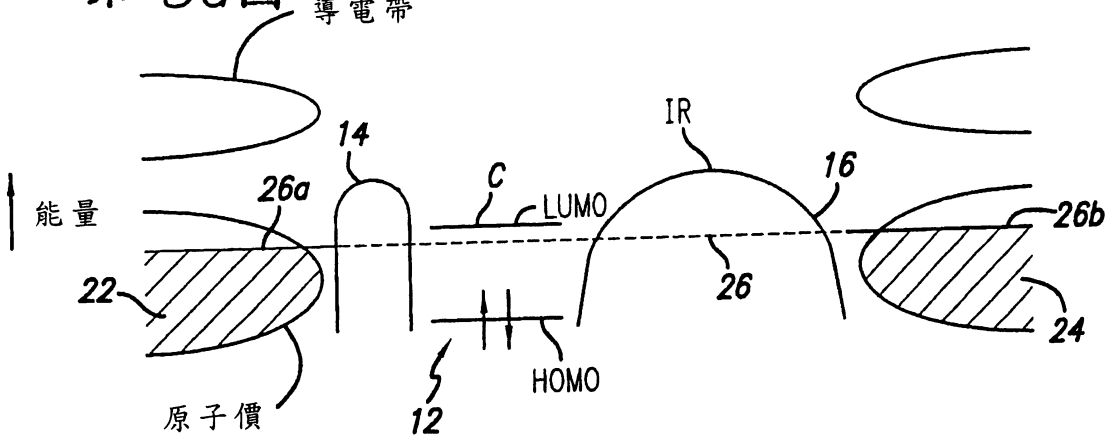
第 2c 圖



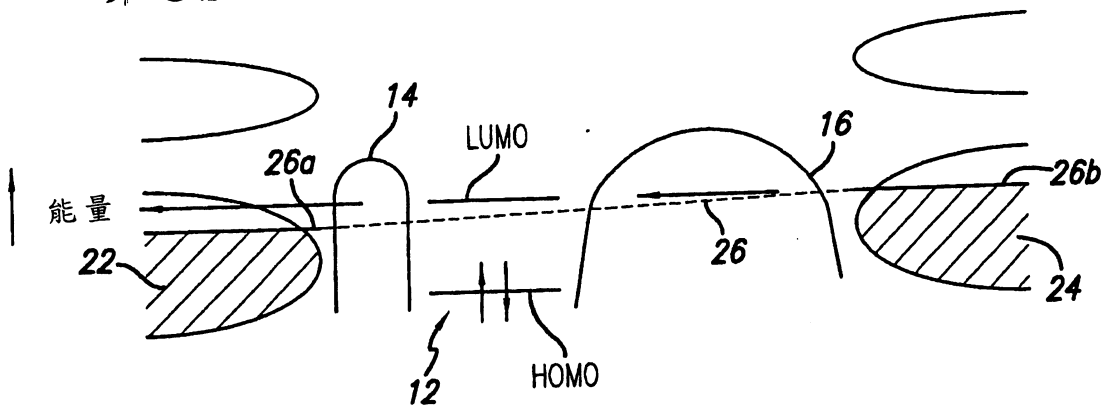
第 2d圖



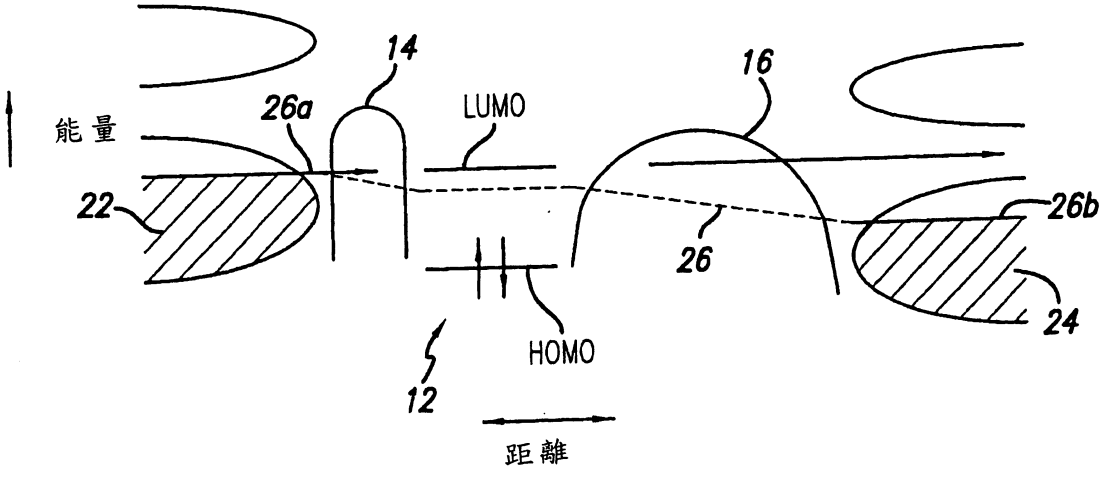
第 3a圖



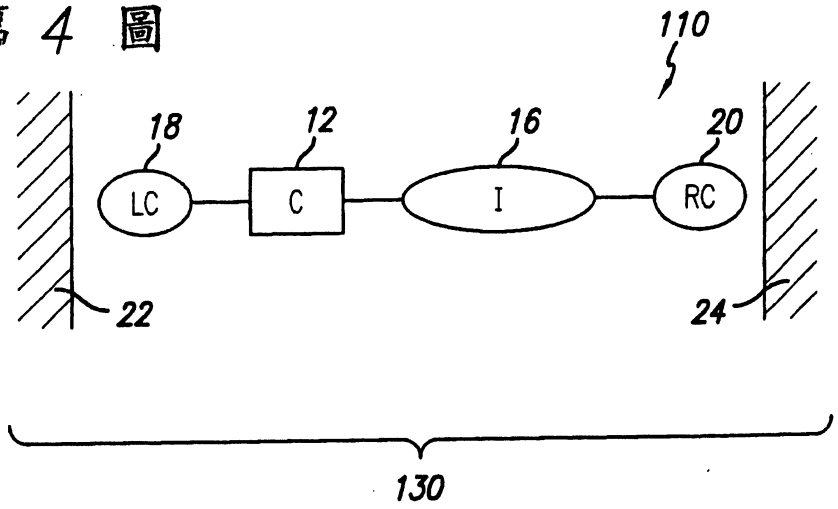
第 3b 圖



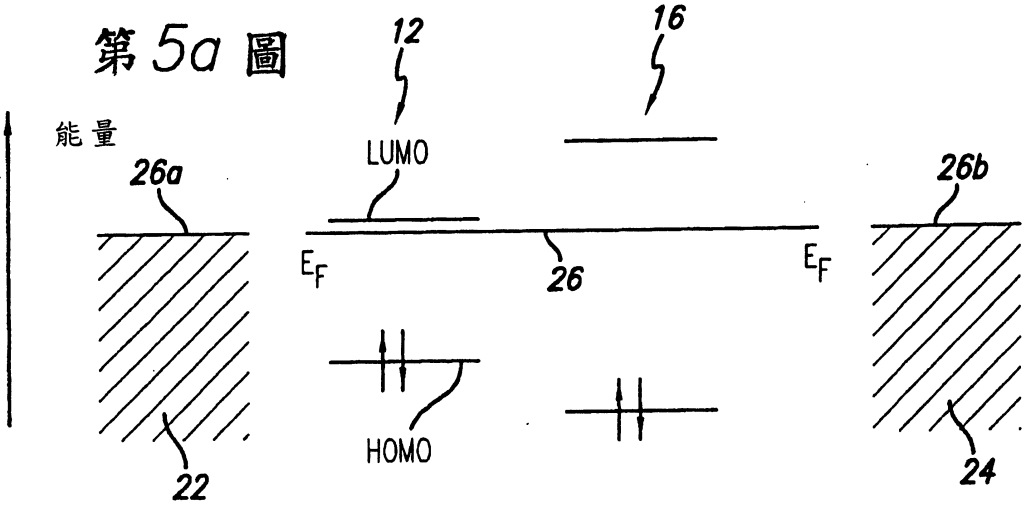
第 3c 圖



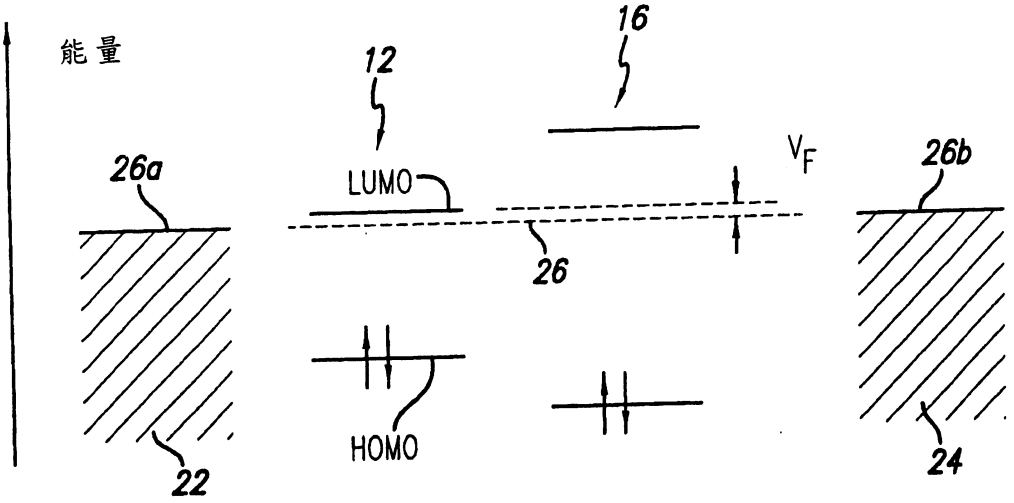
第 4 圖


110
18
12
16
20
LC
C
I
RC
22
24
130

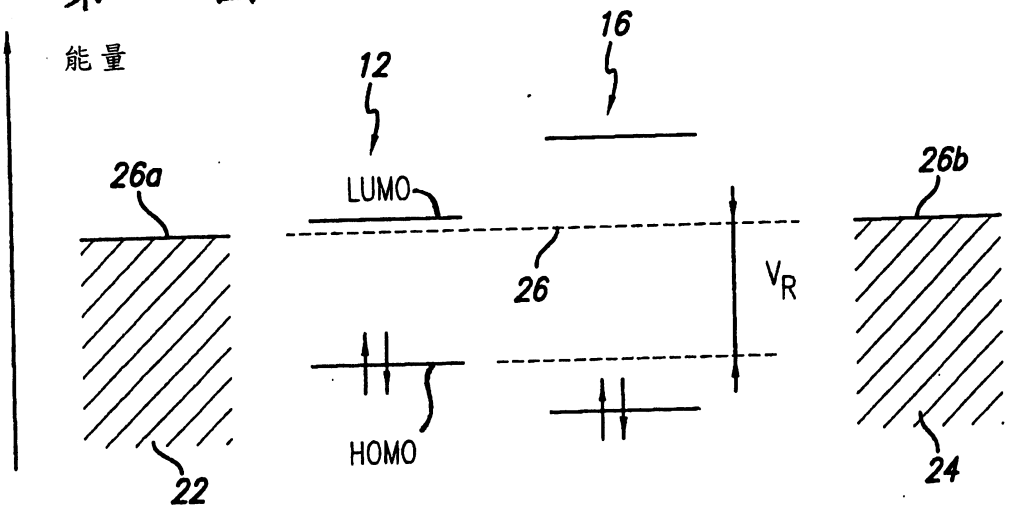
第 5a 圖


12
16
能量
LUMO
26a
26b
E_F
26
E_F
HOMO
22
24

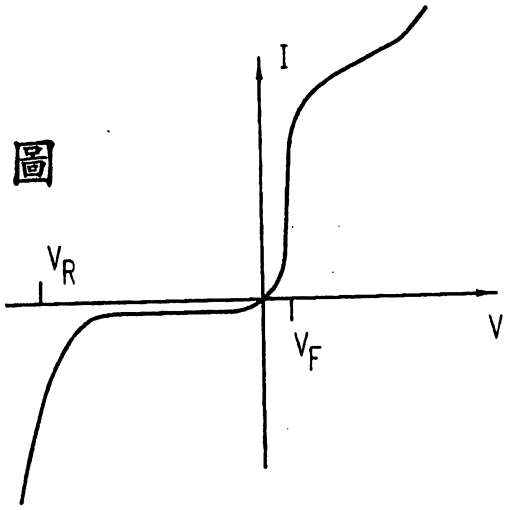
第5b圖



第5c圖



第6圖



陸、(一)、本案指定代表圖爲：第__1__圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

10…分子

12…導電部分、分子部分、導電單元

14、16…絕緣電橋、絕緣部分、分子部分、絕緣阻擋層、絕緣單元

18、20…側面基連接基、連接部分

22、24…電極

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：