

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4910314号
(P4910314)

(45) 発行日 平成24年4月4日 (2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日 (2012.1.27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/30 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 5 O F

H O 1 L 29/786 (2006.01)

H O 1 L 29/78 6 1 8 B

H O 1 L 51/05 (2006.01)

H O 1 L 29/28 1 0 0 A

H O 1 L 21/336 (2006.01)

H O 1 L 29/28 2 2 0 D

H O 1 L 29/78 6 1 8 A

請求項の数 12 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2005-172629 (P2005-172629)
 (22) 出願日 平成17年6月13日 (2005.6.13)
 (65) 公開番号 特開2006-351623 (P2006-351623A)
 (43) 公開日 平成18年12月28日 (2006.12.28)
 審査請求日 平成20年5月19日 (2008.5.19)

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100120640
 弁理士 森 幸一
 (74) 代理人 100076059
 弁理士 逢坂 宏
 (72) 発明者 松居 恵理子
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 審査官 宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性分子素子及び機能性分子装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

π 電子共役系からなる平面形構造を有する骨格部に側鎖部が結合してなる π 電子共役系分子が、前記側鎖部において電極に吸着されることによって、前記骨格部の前記平面形構造が前記電極に対して平行になるように配置された被吸着分子を形成しており、少なくとも前記被吸着分子と前記電極とからなる構造体が、前記平面形構造に交差する方向に電流を流す機能を有する、機能性分子素子であって、

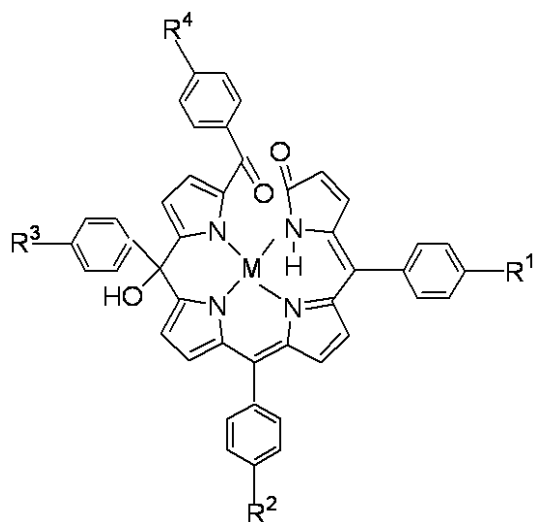
前記構造体として、前記被吸着分子と同種の π 電子共役系分子又は／及び別種の π 電子共役系分子が、前記被吸着分子の前記骨格部に対し、前記骨格部における分子間 π - π スタッキングによって一方向に積み重なった配列構造体が形成されており、この配列構造体の積層方向に電流を流す機能を有し、

少なくとも前記 π 電子共役系分子が、下記一般式で表されるピラジエノン誘導体である、

機能性分子素子。

一般式：

【化 1】



(この一般式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々互いに独立した同一又は異なった、炭素数が3～12のアルキル基であり、Mは中心金属イオンである。)

【請求項 2】

前記被吸着分子と、前記同種の π 電子共役系分子又は／及び前記別種の π 電子共役系分子とによって、前記分子間 π - π スタッキングによるカラム状の配列構造体が対向電極間に形成され、かつ、前記対向電極のいずれに対しても前記被吸着分子が配置されている、請求項1に記載した機能性分子素子。

【請求項 3】

前記 π 電子共役系分子が、前記骨格部と、これと同種の π 電子共役系骨格部又は／及び別種の π 電子共役系骨格部とが、鎖状連結部によって連結された構造を有し、

前記構造体として、前記骨格部は前記側鎖部による前記吸着によって前記電極に対し平行に配置された被吸着骨格部をなし、かつ、前記同種の π 電子共役系骨格部又は／及び前記別種の π 電子共役系骨格部は前記被吸着骨格部に対し一方向に積み重なった配列構造体が形成されている、

請求項1に記載した機能性分子素子。

【請求項 4】

前記 π 電子共役系分子によって、前記骨格部と、前記同種の π 電子共役系骨格部又は／及び前記別種の π 電子共役系骨格部との前記積み重なりによるカラム状の配列構造体が対向電極間に形成され、かつ、前記対向電極のいずれに対しても前記被吸着骨格部が配置されている、請求項3に記載した機能性分子素子。

【請求項 5】

ゲート電界の作用で前記電流が制御される、請求項1～4のいずれか1項に記載した機能性分子素子。

【請求項 6】

前記別種の π 電子共役系分子が、テトラピロール誘導体、フタロシアニン誘導体、或いは環数が3以上の芳香族縮合多環化合物である、請求項1に記載した機能性分子素子。

【請求項 7】

前記別種の π 電子共役系分子が、ポルフィリン誘導体、リニアテトラピロール誘導体、或いはコロネン誘導体である、請求項6に記載した機能性分子素子。

【請求項 8】

前記ポルフィリン誘導体及び前記リニアテトラピロール誘導体が、中心金属を有する錯体である、請求項7に記載した機能性分子素子。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載した機能性分子素子を構成する前記構造体が、対向電極を前記電極として形成されている、機能性分子装置。

【請求項 10】

前記配列構造体が前記対向電極のそれぞれに電氣的に接続されている、請求項 9 に記載した機能性分子装置。

【請求項 11】

前記構造体に電界を作用させて、前記電流を制御するための制御用電極が、前記構造体の積層方向に沿って設けられている、請求項 9 に記載した機能性分子装置。

【請求項 12】

前記制御用電極上にゲート絶縁層が設けられ、この絶縁層上にソース電極とドレイン電極とが前記対向電極として形成され、少なくともこれらのソース電極とドレイン電極との間に前記構造体が配され、絶縁ゲート型電界効果トランジスタとして構成された、請求項 11 に記載した機能性分子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界の作用で導電性が変化する新規な機能性分子素子及びその製造方法、並びに機能性分子装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ナノテクノロジーは、大きさが 1 億分の 1 メートル ($10^{-8}\text{m} = 10\text{nm}$) 程度の微細構造を観察・作製・利用する技術である。

【0003】

1980 年代後半に、走査型トンネル顕微鏡と呼ばれる超高精度の顕微鏡が発明され、原子 1 個、分子 1 個を見ることができるようになった。走査型トンネル顕微鏡を用いれば、原子や分子を観察できるばかりでなく、1 個ずつ操作することができる。

【0004】

例えば、結晶の表面に原子を並べて文字を書いた例等が報告されている。しかし、原子や分子を操作できると言っても、莫大な個数の原子や分子を 1 個ずつ操作して、新材料やデバイスを組み立てるのは実際的ではない。

【0005】

原子や分子やその集団を操作して、ナノメートルサイズの構造体を形成するには、それを可能にする新しい超精密加工技術が必要である。そのようなナノメートル精度の微細加工技術として、大きく分けて 2 つの方式が知られている。

【0006】

1 つは、従来から様々な半導体デバイスの製造に用いられてきた方法で、例えば大きなシリコンウエハを限界まで小さく精密に削り込んで行き、集積回路を作り込むような、所謂トップダウン型の方法である。他の 1 つは、極微の単位である原子や分子を部品として、小さな部品を組み上げて目的のナノ構造体を作製する、所謂ボトムアップ型の方法である。

【0007】

トップダウン方式によって、どの位小さな構造体を作製できるかという限界に関しては、インテルの共同創設者であるゴードン・ムーアが 1965 年に提示した有名なムーアの法則がある。これは、「トランジスタの集積度は 18 ヶ月で 2 倍になる。」という内容である。1965 年以後、半導体産業界は、30 年以上にわたって、ムーアの法則どおりにトランジスタの集積度を高めてきた。

【0008】

米半導体工業会 (SIA) から発表されている今後 15 年間の半導体産業のロードマップ ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor) は、ムーアの法則は引き続き有効であるという見解を示している。

10

20

30

40

50

【0009】

I T R Sは、2005年までの短期ロードマップと、2014年までの長期ロードマップからなる。短期ロードマップは、2005年に半導体チップのプロセスルールは100nmに、マイクロプロセッサのゲート長は65nmになるとしている。長期ロードマップは、2014年のゲート長は20～22nmになるとしている。

【0010】

半導体チップは、微細化するほど高速化し、同時に電力消費を抑えられる。更に、1枚のウェハから得られる製品数が多くなり、生産コストを下げることもできる。マイクロプロセッサのメーカーが、新製品のプロセスルールとトランジスタ集積度を競うのもそのためである。

10

【0011】

1999年11月、米国の研究グループが微細化技術の画期的な研究成果を明らかにした。それは、米国カリフォルニア大学バークレー校でコンピュータサイエンスを担当するチェンミン・フー教授らのグループによって開発された、F i n F E Tと名づけられたF E T（電界効果トランジスタ）上のゲートの設計方法である。この方法は、従来に比べ400倍の個数のトランジスタを半導体チップの上に形成することを可能にする。

【0012】

ゲートは、F E Tのチャンネルにおける電子の流れを制御する電極で、現在の一般的な設計では半導体の表面に平行に置かれ、チャンネルを片側から制御する構造となっている。この構造では、ゲートが一定以上の長さがないと電子の流れを遮断することができないので、そのためのゲート長がトランジスタの微細化を制限する1つの要因になると考えられていた。

20

【0013】

これに対し、F i n F E Tは、ゲートをチャンネルの両側にまたがるフォーク型にして効果的にチャンネルを制御する。F i n F E Tの構造では、従来の構造に比べ、ゲート長とトランジスタをさらに小さくすることが可能となる。

【0014】

同研究グループが製造したプロトタイプのF E Tのゲート長は、18nmで、現在の一般的なゲート長の10分の1であり、これは、I T R Sの長期ロードマップで示された2014年のサイズに匹敵する。さらにこの半分のゲート長も可能だと言われている。フーらは、広く半導体業界で採用されていくことを期待して特許をとらないとしているため、F i n F E Tが製造技術の主流になっていく可能性もある。

30

【0015】

しかしながら、「ムーアの法則」も、いずれは自然法則に基づく限界にぶつかるとも指摘されている。

【0016】

例えば、現在主流になっている半導体技術では、シリコンウェハ上にリソグラフィ技術で回路パターンを焼き付けて、半導体チップを製造する。より微細化するためには解像度を上げねばならず、解像度を上げるためには、より波長の短い光を利用する技術を実用化しなければならない。

40

【0017】

また、集積度の増大によって半導体チップ当たりの発熱量が大きくなりすぎ、高温になった半導体チップが誤動作したり、熱的に破壊されてしまったりする心配もある。

【0018】

更に、専門家の予測によると、半導体業界がこのままチップを小さくしつづければ、設備コストやプロセスコストが膨らみ、歩留まりの悪化もあって、2015年あたりで経済的に成り立たなくなるとも考えられている。

【0019】

最近、さらに大きな問題点として、パターンエッジの微細な凹凸、すなわちラインエッジラフネスの問題が指摘されている。レジストマスク表面の凹凸については、パターンの

50

微細化とともに、レジストを構成している分子の大きさや、化学増幅型フォトリソグレイドにおける酸の拡散距離などが問題になると言われている。パターンエッジの凹凸の周期の大きさとデバイス特性との関係も評価されており、重要な課題となっている。

【0020】

上記のようなトップダウン方式の技術的な壁を打開する新たな技術として、個々の分子に電子部品としての機能を持たせようとする研究が注目を集めている。単一分子からなる電子デバイス（分子スイッチなど）であり、ボトムアップ方式で作製する。

【0021】

金属やセラミックス、半導体についても、ボトムアップ方式でナノメートルサイズの構造体を作る研究が行われている。しかし、もともと1個1個が独立していて、形の違い、機能の違いなど数100万種類に及ぶ多様性のある分子こそ、それを生かせば、従来とはまったく異なる特徴を持つデバイス（分子デバイス）をボトムアップ方式で設計し、作製することができる。

【0022】

例えば、導電性分子の幅はわずか0.5 nmである。この分子の線材は、現在の集積回路技術で実現されている100 nm程度の線幅に比べて、数千倍の高密度の配線を実現できる。また、例えば、1個の分子を記憶素子として使うと、DVDの1万倍以上の記録が可能となる。

【0023】

分子デバイスは、従来の半導体シリコンとは異なり、化学的工法で合成する。1986年、三菱電機社の肥塚裕至は、ポリチオフェン（高分子）からなる世界初の有機トランジスタを開発した。

【0024】

さらに、米国ヒューレット・パッカード（HP）社とカリフォルニア大学ロサンゼルス校の研究グループは、有機電子デバイスの製造に成功し、1999年7月にScience誌に発表するとともに、特許も出願した（後述の特許文献1及び2参照。）。彼らは、有機分子であるロタキサン数百万個からなる分子膜を使ってスイッチをつくり、この分子スイッチをつなぎ合わせて、基本的な論理回路であるANDゲートを作製した。

【0025】

また、米ライス大学とエール大学の共同研究グループは、電界印加下での電子注入によって分子構造が変化してスイッチング動作を行う分子スイッチを作製することに成功し、1999年11月にScience誌に発表した（後述の特許文献1参照。）。繰り返しオン、オフできる機能は、HP社とカリフォルニア大学ロサンゼルス校のグループでは実現されていなかった機能である。大きさは通常のトランジスタの100万分の1で、小さく高性能のコンピュータを作る基礎となる。

【0026】

合成に成功したJ.Tour教授（ライス大学・化学）は、分子スイッチの生産コストは、通常半導体製造に使われる高価なクリーンルームが不要のため、従来の数千分の1にできるとしている。5～10年以内に分子とシリコンのハイブリッド型コンピュータを作る予定だとしている。

【0027】

1999年にベル研究所（ルーセントテクノロジー社）が、ペンタセン単結晶を用いて有機薄膜トランジスタを作製した。

【0028】

電子部品としての機能を持つ分子デバイスの研究が盛んに行われているといっても、これまでの分子デバイスに関する研究は、ほとんどが、光・熱・プロトン・イオンなどで駆動するものであり（例えば、後述の特許文献2参照。）、電界によって駆動するものは限られていた。

【0029】

前述したラインエッジラフネスの問題に関しては、これらの分子デバイスであっても大

10

20

30

40

50

きな問題であることは同様であり、パターンの微細化とともに顕在化してくると思われる。分子デバイスでは、その回避方法として、分子の末端にチオール基を導入し、金電極と直接結合させる方法が一般的である（例えば、後述の非特許文献3参照。）。分子自体は最小単位がラフネスの問題よりも小さく、再現性がよいのが無機材料と比較して優位である。

【0030】

しかしながら、チオール基と金電極との結合による電氣的接続の問題点は、分子自体がどのように電気特性のよいものであっても、そのチオール基末端と電極との接続部分が大きな電気抵抗をもち、これが分子デバイスの特性の向上を制限してしまうことである（後述の非特許文献4参照。）。 10

【0031】

【特許文献1】米国特許 第6256767B1号明細書

【特許文献2】米国特許特許 第6128214号明細書

【0032】

【非特許文献1】J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett and J. M. Tour, “Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device”, Science, 1999, Vol. 286, 1552-1551

【非特許文献2】Ben L.Feringa編, “Molecular Switches”, WILEY-VCH, Weinheim, 2001

【非特許文献3】M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, “Conductance of a molecular junction”, Science, 1997, Vol. 278, 252-254 20

【非特許文献4】J. M. Wessels, H. G. Nothofer, W. E. Ford, F. von Wrochem, F. Scholz, T. Vossmeier, A. Schroedter, H. Weller and A. Yasuda, “Optical and electrical properties of three-dimensional interlinked gold nanoparticle assemblies”, Journal of the American Chemical Society, 126(10), 3349-3356, Mar, 17, 2004

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0033】

従来の電界で駆動される分子素子は、電界の作用を受けた構成分子が自身の電子状態を変化させることによって、2つ（またはそれ以上）の電極間の導電性を変化させるものが多い。例えば、有機電界効果トランジスタ（有機FET）では、チャンネル領域の有機分子に作用する電界の変化によって、有機分子中のキャリア移動が変調される。この場合、上述したように、構成分子と電極との界面での接触抵抗が非常に大きく、その接触抵抗が分子素子の動作特性に強く影響する。 30

【0034】

また、本発明者の一人は、電界の作用によって分子構造を変化させ、電流をON、OFFする分子スイッチとして機能する、新しい原理に基づく機能性分子素子を提案したが、どのような動作原理からなる分子素子であっても、構成分子と電極との界面での接触抵抗が大きい場合には、その接触抵抗が分子素子の動作特性に影響を与えることは自明である。

【0035】

また、太陽電池のように、電子を流すための分子層が対向電極間に配置されている場合でも、有機分子と電極との界面での接触抵抗をできるだけ小さくすることが求められる。 40

【0036】

本発明の目的は、上記のような実情に鑑み、構成分子と電極との界面での接触抵抗を低減できる新規な構造を有する機能性分子素子及びその製造方法、並びに機能性分子装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0037】

即ち、本発明は、 π 電子共役系からなる平面形又は略平面形構造を有する骨格部に側鎖部が結合してなる π 電子共役系分子が、前記側鎖部において電極に吸着されることによ 50

て、前記骨格部の前記平面形又は前記略平面形構造が前記電極に対してほぼ平行になるように配置された被吸着分子を形成しており、

少なくとも前記被吸着分子と前記電極とからなる構造体が、前記平面形又は前記略平面形構造に交差する方向に電流を流す機能を有する、

機能性分子素子に係わり、また、その製造方法であって、前記 π 電子共役系分子の濃度を調節した前記 π 電子共役系分子の溶液を調製する工程と、前記溶液を前記電極に接触させる工程と、前記溶液から溶媒を蒸発させ、前記濃度に応じた分子積層数で前記 π 電子共役系分子の層を前記電極の表面上に形成する工程とを有する、機能性分子素子の製造方法に係わるものである。

【0038】

10

また、本発明は、前記機能性分子素子を構成する前記構造体が、対向電極を前記電極として形成されている、機能性分子装置に係わるものである。

【発明の効果】

【0039】

本発明の機能性分子素子によれば、前記 π 電子共役系分子が、 π 電子共役系からなる平面形又は略平面形構造を有する骨格部に側鎖部が結合して形成されている。このため、前記被吸着分子では、前記側鎖部が電極に吸着されることによって、前記骨格部の前記平面形又は前記略平面形構造が、前記電極に対してほぼ平行に配置され、前記電極に密着した構造をとることができ、前記 π 電子共役系を形成する π 電子と前記電極との電気的な相互作用が良好になる。

20

【0040】

この結果、本発明の機能性分子素子では、前記被吸着分子と前記電極との界面での接触抵抗が小さく抑えられ、少なくとも前記被吸着分子と前記電極とからなる構造体において、前記骨格部の前記平面形又は前記略平面形構造に交差する方向に効果的に電流を流すことができる。ここで、前記骨格部の、前記電極側とは反対側の面には、別の電極が設けられていてもよいし、前記被吸着分子とともに導電体を形成する別の π 電子共役系分子が積層されていてもよい。

【0041】

また、本発明の機能性分子素子の製造方法によれば、前記 π 電子共役系分子の濃度を調節した前記 π 電子共役系分子の溶液を調製する工程と、前記溶液を前記電極に接触させる工程と、前記溶液から溶媒を蒸発させ、前記濃度に応じた分子積層数で前記 π 電子共役系分子の層を前記電極の表面上に形成する工程とを有するので、前記被吸着分子の上に所定の積層数の前記 π 電子共役系分子層が積層された前記機能性分子素子を確実に得ることができる。

30

【0042】

また、本発明の機能性分子装置は、前記機能性分子素子を構成する前記構造体が、対向電極を前記電極として形成されている。このため、既述した、前記被吸着分子と前記電極との前記界面での接触抵抗が小さく抑えられ、前記被吸着分子骨格部の前記平面形又は前記略平面形構造に交差する方向に効果的に電流を流すことができる前記機能性分子素子の特質を、前記対向電極間で発揮させることができる装置である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

本発明の機能性分子素子において、前記構造体として、前記被吸着分子と同種の π 電子共役系分子又は／及び別種の π 電子共役系分子が、前記被吸着分子の前記骨格部に対し、前記骨格部における分子間 π - π スタッキングによって一方向に積み重なった配列構造体が形成されており、この配列構造体の積層方向に電流を流す機能を有するのがよい。上記のように、前記配列構造体が前記分子間 π - π スタッキングによって形成されていると、 π 電子間の相互作用によって効果的に前記配列構造体の積層方向に電流を流すことができる。

【0044】

50

この際、前記被吸着分子と、前記同種の π 電子共役系分子又は／及び前記別種の π 電子共役系分子とによって、前記分子間 π - π スタッキングによるカラム状の配列構造体が対向電極間に形成され、かつ、前記対向電極のいずれに対しても前記被吸着分子が配置されているのがよい。

【0045】

或いはまた、前記 π 電子共役系分子が、前記骨格部と、これと同種の π 電子共役系骨格部又は／及び別種の π 電子共役系骨格部とが、鎖状連結部によって連結された構造を有し；前記構造体として、前記骨格部は前記側鎖部による前記吸着によって前記電極に対しほぼ平行に配置された被吸着骨格部をなし、かつ、前記同種の π 電子共役系骨格部又は／及び前記別種の π 電子共役系骨格部は前記被吸着骨格部に対し一方向に積み重なった配列構造体が形成され；前記配列構造体の積層方向に電流を流す機能を有するのがよい。上記のように、前記配列構造体が前記骨格部の前記積み重なりによって形成されていると、 π 電子間の相互作用によって効果的に前記配列構造体の積層方向に電流を流すことができる。

10

【0046】

この際、前記 π 電子共役系分子によって、前記骨格部と、前記同種の π 電子共役系骨格部又は／及び前記別種の π 電子共役系骨格部との前記積み重なりによるカラム状の配列構造体が対向電極間に形成され、かつ、前記対向電極のいずれに対しても前記被吸着骨格部が配置されているのがよい。

【0047】

また、ゲート電界の作用によって前記電流が制御されるのがよい。この場合、前記機能性分子素子を電界を検知するセンサとして利用したり、作用させる前記ゲート電界を変えることによって前記構造体の導電性を制御して、絶縁ゲート型電界効果トランジスタなどを構成したりすることができる。

20

【0048】

また、前記 π 電子共役系分子の前記側鎖部がフレキシブルな構造を有しているのがよい。このようであれば、前記側鎖部が前記電極上に吸着されやすくなる。

【0049】

また、前記 π 電子共役系分子、及び／又は前記別種の π 電子共役系分子が、テトラピロール誘導体、フタロシアニン誘導体、又は環数が3以上の芳香族縮合多環化合物であるのがよく、より望ましくは、ポルフィリン誘導体、リニアテトラピロール誘導体、又はコロネン誘導体であるのがよく、より具体的には、ビラジエノン誘導体、ビリベルジン誘導体、ピラン誘導体、ビレン誘導体、フロリン誘導体、又はクロリン誘導体であるのがよい。

30

【0050】

また、前記ポルフィリン誘導体及び前記リニアテトラピロール誘導体が、中心金属イオンを有する錯体であるのがよい。とくに、亜鉛イオンを中心金属イオンとする錯体からなる前記配列構造体は、作用される電界の有無によって電導性が良好なONとOFFのスイッチング特性を示すのでトランジスタなどを作製することができる。前記中心金属イオンとしては、亜鉛イオン以外に銅イオンやニッケルイオンなどの遷移元素や典型元素の金属イオンを用いることができる。

【0051】

また、前記側鎖部が、アルキル基、アルコキシ基、シラニル基、或いはアルキル基、アルコキシ基、又はシラニル基が結合した芳香族環からなるのがよい。

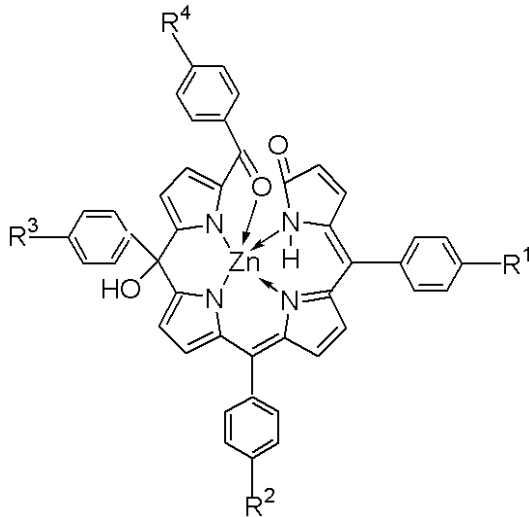
40

【0052】

また、少なくとも前記 π 電子共役系分子が、下記一般式(1)で表されるビラジエノン誘導体であるのがよい。

一般式(1)：

【化 1】



10

(この一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、各々互いに独立した同一又は異なった、炭素数が 3 ～ 12 のアルキル基である。)

【0053】

この際、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としては、炭素原子数 3 ～ 12 であればよく、例えば $-C_{10}H_{21}$ 、 $-C_{12}H_{25}$ が挙げられる。このような炭素原子数を有する側鎖であれば、前記 π 電子共役系分子が結晶化することなしに電極上に良好に配向した状態で固定されると共に、合成も容易である。一方、炭素原子数が 1 又は 2 であると、前記 π 電子共役系分子が結晶化しやすくなり、液晶的な物性を示さなくなると配向不良を生じ易くなる。また、炭素原子数が 13 以上になると、かえって配向し難くなり、合成も困難となる。

20

【0054】

本発明の機能性分子素子の製造方法において、前記 π 電子共役系分子の溶液と、前記同種の π 電子共役系分子の溶液又は／及び前記別種の π 電子共役系分子の溶液とを別々に若しくは同時に塗布し、溶媒を蒸発させ、前記 π 電子共役系分子の層に、前記同種の π 電子共役系分子の層又は／及び前記別種の π 電子共役系分子の層を積層するのがよい。この際、必要なら、形成された前記 π 電子共役系分子の層のうちの余分な層を、溶媒で洗浄除去することもできる。また、前記同種の π 電子共役系分子の層又は／及び前記別種の π 電子共役系分子の層が、前記 π 電子共役系分子の層の上に自己組織化的に形成されるのがよい。

30

【0055】

また、前記溶媒を蒸発させた後に、 90°C 以下でアニール処理を施すのがよい。後に実施例 1 に基づいて説明するように、 90°C 以下の温度でアニール処理を施すと、前記電極上に吸着されている前記側鎖部のアルキル鎖のうちで、flat-on all-trans configuration で吸着されているアルキル鎖の割合を増加させることができ、ひいては、前記骨格部の前記平面形又は前記略平面形構造が前記電極に対してほぼ平行に配置された構造をとる前記被吸着分子の割合を増加させることができる。

40

【0056】

本発明の機能性分子装置において、前記配列構造体が前記対向電極のそれぞれに電氣的に接続されているのがよい。前記配列構造体では、前記 π 電子共役系分子が、前記側鎖部が電極に吸着されることによって、前記骨格部の前記平面形又は前記略平面形構造が、前記電極に対してほぼ平行に配置され、密着した構造をとる。このため、前記 π 電子共役系を形成する π 電子と前記電極との接触が良好になり、前記 π 電子共役系分子と前記電極との接触抵抗が小さく抑えられる。

【0057】

また、前記構造体に電界を作用させて、前記電流を制御するための制御用電極が、前記構造体の積層方向に沿って設けられているのがよい。

50

【0058】

そして、前記制御用電極上にゲート絶縁層が設けられ、この絶縁層上にソース電極とドレイン電極とが前記対向電極として形成され、少なくともこれらのソース電極とドレイン電極との間に前記配列構造体が配され、絶縁ゲート型電界効果トランジスタとして構成されているのがよい。

【0059】

但し、本発明の機能性分子素子はこのような能動素子に限られるものではなく、例えば、抵抗や配線として用いられる抵抗素子や配線素子などの受動素子であってもよい。

【0060】

次に、本発明の好ましい実施の形態を図面参照下に具体的に説明する。

10

【0061】

実施の形態1

実施の形態1では、主として請求項1～3に対応する機能性分子素子の例を説明する。

【0062】

図1は、実施の形態1に基づく機能性分子素子10の説明図(a)、不都合な比較例の説明図(b)、および、機能性分子素子10を構成する配列構造体4の第1層の分子層における π 電子共役系分子1(電極表面に吸着された前記被吸着分子である被吸着分子9)の配向構造を示す説明図(c)である。図2は、配列構造体4を構成する π 電子共役系分子1の分子構造を示す構造式である。

【0063】

20

図2に示すように、 π 電子共役系分子1の骨格部2は、ピラジエノン(詳しくは、4,9-ピラジエン-1-オン)を基本構造としている。ピラジエノンは、開環したポルフィリン環に相当する構造を有するリニアテトラピロールの1種である。 π 電子共役系分子1は、この骨格部2にp-アルキルフェニル基からなる側鎖部3が結合して形成されている。骨格部2は、 π 電子共役系によってリジッドな略平面形構造(ポルフィリン様の略円盤状構造)を形成し、側鎖部3は、C-C軸まわりの分子内回転によってフレキシブルな鎖状構造を形成している。

【0064】

ポルフィリン様の略円盤状構造の中心部にあるMは亜鉛イオンなどの金属イオンである。Mは、必ず必要というわけではないが、後に実施例2を用いて説明するように、機能性分子素子がスイッチング特性を示すためには有用である。

30

【0065】

図1(a)は、略円盤状の骨格部2を有する π 電子共役系分子1が、ナノスケールのギャップをもつ、例えば金からなる2つの電極5および6の間に、その円盤面を電極5および6の表面に平行に配向させて一方向に配列し、カラム状配列構造体4を形成した機能性分子素子10をモデル化して図示した概略図である。

【0066】

従来から、 π 電子共役系分子1のように、リジッドな円盤または略円盤状の骨格部を有する π 電子共役系分子を用いて配列構造体を形成すると、各分子の円盤または略円盤状の骨格部は π - π 電子相互作用によって互いに平行にface-to-faceに対向するようにスタックし、 π 電子はスタックした骨格部の間に非局在化することが知られている。特に、長鎖(炭素数6以上)のアルキル基側鎖を有する分子(ディスコティック液晶など)の場合には、 π 電子共役系分子はカラム状に積層され、積層方向に高い導電性を示すことができる(Yo Shimizu, T. Higashiyama and T. Fuchita, "Photoconduction of a mesogenic long-chain tetraphenylporphyrin in a symmetrical sandwich-type cell", Thin Solid Films, 331 (1998), 279-284参照。))。

40

【0067】

また、円盤または略円盤状の骨格部の中心付近に金属イオンを配位させていてもよいとされている(Yo Shimizu, "Photoconductivity of Discotic Liquid Crystals: a Mesogenic Long-Chain Tetraphenylporphyrin and Its Metal Complexes", Molecular Crystal

50

s and Liquid Crystals, 370 (2001), 83-91、S.T.Trzaska, H-F.Hsu and T.M.Swager, “Cooperative Chiralith in Columnar Liquid Crystals:Studies of Fluxional Octahedral Metallomesogens”, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999), 4518-4519、及び、清水 洋, “カラムナー液晶 その多様な分子構造と分子間相互作用”, 液晶, 6 (2002), 147-159参照。)。

【0068】

上記のように、ポルフィリンなどの円盤または略円盤状の π 電子共役系分子が π - π スタッキングして形成された配列構造体の機能の一例として、積層方向に電子の流れを通すパイプ(channel chain)としての機能が考えられる。通常の導電性鎖状分子に比べて、電流通路の径が大きく、電流を多く流すことが可能であり、太陽電池の電子チャンネルとして利用するような研究が活発である。

10

【0069】

ただし、上記の配列構造体を導電体として用いる場合、図1(a)に示すように、電流を流そうとする方向(電極5と電極6とを結ぶ方向)に配列構造体4の積層方向を一致させ、かつ、電極5および6における接触抵抗が小さくなるように、配列構造体4の端部が電極5および6の表面に密着するように配置することが必要である。

【0070】

しかしながら、配列構造体を構成する π 電子共役系分子として側鎖のない分子を用いると、電極表面上での吸着状態を制御して、円盤面を選択的に電極表面に平行に配向させる作用を有する基が存在しないため、電極表面に対する π 電子共役系分子の配向や分子の積層方向を制御することができない。このため、例えば図1(b)に示すように、電流を流そうとする方向に配列構造体の導電方向を制御できないか、または保持し続けることが困難であり、配列構造体自体は高い導電性をもっていても、それを活用することができないという問題が生じる。また、配列構造体の端部の π 電子共役系分子の円盤面と電極面との距離が、0.34~0.36nm以下でないと、この界面における電子の非局在性が得られず、界面における小さな接触抵抗を実現できないという問題もある。

20

【0071】

上記の問題を解決するために、本実施の形態では、まず、図2に示したフレキシブルな側鎖部3を有する π 電子共役系分子1を用い、実施例1で後述するように、 π 電子共役系分子1の濃度を調節した π 電子共役系分子1の溶液を調製し、この溶液をキャスト法などの塗布法などで電極5または6に被着させ、溶液から溶媒を蒸発させた後、必要ならアニール処理を施し、電極5または6の表面に密着した分子層を単層で形成し、電極5または6の表面に前記被吸着分子である被吸着分子9を配置する。次に、この被吸着分子9の上に、 π - π スタッキングによって π 電子共役系分子を積み重ね、配列構造体4を形成する。ここで積層する π 電子共役系分子は、 π 電子共役系分子1に対して π - π スタッキングを形成できる分子であること以外に特に制限はない。本実施の形態では π 電子共役系分子1と同種の分子を積層する例を示すが、前記別種の π 電子共役系分子を積層してもよい。

30

【0072】

この際、図1(c)に示すように、配列構造体4の第1層の分子層を形成する π 電子共役系分子1(被吸着分子9)は、フレキシブルな側鎖部3が電極5(または6)の表面に吸着され、この結果、骨格部2の略円盤面が電極5(または6)の表面に平行に密着するように固定される。このため、骨格部2の π 電子が電極上に非局在化することができ、配列構造体4と電極5(または6)との界面での接触抵抗が小さく抑えられる。

40

【0073】

また、配列構造体4の第2層以後の分子層の積層方向は、電極面に平行に配置された、被吸着分子9の骨格部2の略円盤面を基準として、下層分子層の骨格部の略円盤面の上に、上層分子層の骨格部の略円盤面が平行に重なるように、 π - π 相互作用によって制御される。配列構造体4は、 π 電子間の相互作用によって効果的に積層方向に電流を流すことができる。

【0074】

50

以上のようにして、電極との界面での接触抵抗が非常に小さく、配列構造体 4 の積層方向（電流を流す方向）が制御された、堅牢な機能性分子素子 10 を得ることができる。

【0075】

実施の形態 2

実施の形態 2 では、主として請求項 1～3 および請求項 17～20 に対応する機能性分子装置の例として、実施の形態 1 で説明した機能性分子素子 10 が対向電極間に形成され、絶縁ゲート型電界効果トランジスタとして構成された機能性分子装置について説明する。図 3 は、本実施の形態に基づく絶縁ゲート型電界効果トランジスタ 20 の構造を説明する断面図である。

【0076】

図 3 に示すように、絶縁ゲート型電界効果トランジスタ 20 では、ドーピングされたシリコン基板 11 が前記制御用電極であるゲート電極 13 を兼ねている。シリコン基板 11 の表面にはゲート絶縁膜 12 として酸化シリコン層が形成され、その上に、例えば金からなるソース電極 14 とドレイン電極 15 とが前記対向電極として形成され、これらの電極間に、実施の形態 1 で説明した配列構造体 4 が配置されている。

【0077】

配列構造体 4 を構成する π 電子共役系分子 1 のうち、ソース電極 14 およびドレイン電極 15 のそれぞれに最も近い位置にあり、前記第 1 層の分子層の分子に相当する π 電子共役系分子 1 は、前述した被吸着分子 9 として各電極上に固定されている。すなわち、図 1 (c) を用いて説明したように、被吸着分子 9 は、フレキシブルな側鎖部 3 が電極 14 または 15 の表面に吸着され、その結果、骨格部 2 の略円盤面が電極 14 または 15 の表面に平行に密着するように固定される。このため、骨格部 2 の π 電子が電極上に非局在化することができ、配列構造体 4 と電極 14 または 15 との界面での接触抵抗が小さく抑えられる。

【0078】

また、配列構造体 4 の第 2 層以後の分子層の積層方向は、電極面に平行に配置された、被吸着分子 9 の骨格部 2 の略円盤面を基準として、下層分子層の骨格部の略円盤面の上に、上層分子層の骨格部の略円盤面が平行に重なるように、 π - π 相互作用によって制御される。

【0079】

以上のようにして、ソース電極 14 およびドレイン電極 15 からなる対向電極の間に、電極との界面での接触抵抗が非常に小さく、積層方向（電流を流す方向）が制御された、堅牢な配列構造体 4 が配置されている。

【0080】

そして、前記制御用電極であるゲート電極 13 は、配列構造体 4 の導電方向である積層方向に沿って設けられていて、ゲート電極 13 に印加される電圧によって配列構造体 4 の導電方向に直交する方向に電界が作用し、配列構造体 4 の導電性が制御される。

【0081】

ゲート長に相当するソース電極 14 とドレイン電極 15 との間の間隔（ギャップ）は、約 10 nm（分子層数にして 10 層程度）である。

【0082】

本実施の機能性分子装置は、機能性分子素子 10 を構成する配列構造体 4 が対向電極間に配置されて形成されているので、機能性分子素子 10 について説明した、 π 電子共役系分子 1 とソース電極 14 およびドレイン電極 15 との界面での接触抵抗が小さく抑えられ、かつ、配列構造体 4 の積層方向に効果的に電流を流すことができる特質をソース電極 14 - ドレイン電極 15 間で発揮させることができ、電気的特性の優れたナノサイズの絶縁ゲート型電界効果トランジスタ 20 を得ることができる。

【0083】

実施の形態 3

実施の形態 3 では、主として請求項 1、4 および 5 に対応する機能性分子素子の例と、

10

20

30

40

50

請求項 17～20 に対応する、絶縁ゲート型電界効果トランジスタとして構成された機能性分子装置の例について説明する。

【0084】

図 4 は、実施の形態 1 および実施の形態 3 に基づく機能性分子素子をそれぞれ形成する π 電子共役系分子 1 および 31 の、分子構造を比較して示す模式図である。

【0085】

図 4 (a) の左図は、図 2 に示した π 電子共役系分子 1 の、主として略円盤状骨格部 2 の立体構造を示すための模式図である。図中、骨格部 2 を形成している炭素原子、窒素原子、酸素原子および金属イオン M は、球として示されており、水素原子は図示省略され、側鎖部 3 はごく簡単に示されている。 π 電子共役系分子 1 では、開環したポルフィリン環の開裂部に 2 つのカルボニル基 (C=O 基) が形成され、対向し合っているため、骨格部 2 は平面形から少しねじれた略円盤状の形状になっている。

【0086】

図 4 (a) の右図は、ねじれた略円盤状の骨格部 2 をさらに模式化して、開裂した帯状の円環で表し、 π 電子共役系分子 1 が電極 5 (または 6) の上に吸着されている状態を示した模式図である。なお、この骨格部 2 をさらに簡略化して円盤で示したのが、図 1 (c) に示した模式図である。

【0087】

π 電子共役系分子 1 では、1 分子中に略円盤状骨格部 2 は 1 個しかないので、配列構造体 4 を形成するためには、分子間 π - π スタッキングによって複数個の π 電子共役系分子 1 を積層する必要がある。

【0088】

これに対し、実施の形態 3 で用いる π 電子共役系分子 31 は、略円盤状骨格部 2 と、これと同種又は別種の π 電子共役系骨格部とが、鎖状連結部によって連結された構造を有する分子であり、例えば、複数個の π 電子共役系分子 1 がカルボニル基の位置で鎖状連結部 32 によって連結された構造を有する分子である。図 4 (b) には、図 4 (a) と同様の表示方法で、2 分子の π 電子共役系分子 1 を連結した例を示した。連結する分子数に制限はないが、多くなりすぎると合成が困難になる。

【0089】

鎖状連結部 32 は、安定性からは共有結合で形成されるのが好ましいが、これに制限されるものではなく、略円盤状骨格部 2 を連結できるものであれば、どのような結合で形成されるものであってもよい。

【0090】

図 4 (b) の右図は、このような π 電子共役系分子 31 が電極 5 (または 6) の上に吸着されている状態を示した模式図である。この図を図 4 (a) の右図と比べれば、 π 電子共役系分子 31 は、 π 電子共役系分子 1 と同様の方法で電極に固定し、電極上で配向させることができることが明らかである。すなわち、 π 電子共役系分子 31 の濃度を調節した π 電子共役系分子 31 の溶液を調製し、この溶液をキャスト法などの塗布法などで電極 5 (または 6) に被着させ、溶液から溶媒を蒸発させた後、必要ならアニール処理を施して、電極表面に密着した分子層を単層で形成する。

【0091】

この際、 π 電子共役系分子 31 に含まれる複数の略円盤状骨格部 2 のうち、端部に位置する骨格部 2 に結合しているフレキシブルな側鎖部 3 が電極 5 (または 6) の表面に吸着され、この端部の略円盤状骨格部 2 が、 π 電子共役系分子 1 の骨格部 2 と同様に、電極表面に平行に密着するように固定され、被吸着骨格部 33 を形成する。他の略円盤状骨格部 2 は、この被吸着骨格部 33 に鎖状連結部 32 で連結されているので、容易に下層骨格部の略円盤面の上に上層骨格部の略円盤面が積み重なり、配列構造体 34 を形成する。配列構造体 34 における骨格部 2 の積層方向は、電極面に平行に配置された被吸着骨格部 33 の略円盤面を基準として制御される。配列構造体 34 は、 π 電子間の相互作用によって効果的に積層方向に電流を流すことができる。

10

20

30

40

50

【0092】

以上のように構成すれば、電極との界面での接触抵抗が非常に小さく、配列構造体34の積層方向（電流を流す方向）が制御された、堅牢な機能性分子素子30を得ることができる。

【0093】

図5は、実施の形態3に基づく絶縁ゲート型電界効果トランジスタ40の断面図である。絶縁ゲート型電界効果トランジスタ40では、絶縁ゲート型電界効果トランジスタ20で用いられた複数の分子層からなる配列構造体4の代わりに、例えば6個の略円盤状骨格部2を連結した π 電子共役系分子31の単層からなる配列構造体34を用いた例である。

【0094】

その他は絶縁ゲート型電界効果トランジスタ20と全く同じであるので説明は省略するが、絶縁ゲート型電界効果トランジスタ20と同様、 π 電子共役系分子31とソース電極14およびドレイン電極15との界面での接触抵抗が小さく抑えられ、かつ、配列構造体34の積層方向に効果的に電流を流すことができる特質をソース電極14ードレイン電極15間で発揮させることができ、電気的特性の優れたナノサイズの絶縁ゲート型電界効果トランジスタ40を得ることができる。

【0095】

また、6個の略円盤状骨格部2を連結した π 電子共役系分子31の単層からなる配列構造体34の代わりに、3個の略円盤状骨格部2を連結した π 電子共役系分子の単層をソース電極14およびドレイン電極15のそれぞれに形成し、これらの2層からなる配列構造体を用いることもできる。

【実施例】

【0096】

次に、本発明を実施例について更に詳細に説明する。

【0097】

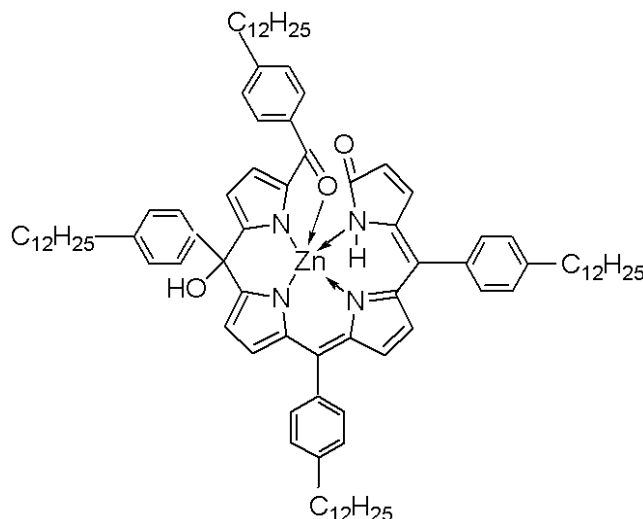
実施例1

<機能性分子素子の作製>

本実施例で機能性分子素子の作製に用いた、略円盤状の骨格部2を有する π 電子共役系分子7（上述の π 電子共役系分子1に相当。）の構造式を下記に示す。 π 電子共役系分子7は、フレキシブルな側鎖部3として、フェニル基のパラ位に結合したドデシル基-C₁₂H₂₅を有するピラジエノン誘導体の亜鉛錯体である。

【0098】

【化2】



【0099】

機能性分子素子は、下記のようにキャスト法によって作製した。

【0100】

まず、ガラス基板（大きさ30mm×30mm、厚さ1.1mm）の上にスパッタ法によってクロム層（厚さ15nm）を形成し、その上に金の多結晶薄膜（厚さ200nm）を積層して金電極を形成し、この基板を紫外光オゾンクリーニング装置で15分間洗浄した。

【0101】

次に、上記ガラス基板の金電極上にキャスト法によって π 電子共役系分子7からなるキャスト膜を作製した。詳しくは、 π 電子共役系分子7をTHF（テトラヒドロフラン）に溶かした溶液を用い、THFの飽和蒸気圧下において72時間かけてTHFを蒸発させて、キャスト膜を作製した。

【0102】

図6は、キャスト膜の作製に用いる溶液の濃度と、キャスト膜において積層される分子層の層数との関係の計算結果を示すグラフである。計算は、MOPAC2002分子軌道計算を用いて構造最適化した分子サイズを用い、 π 電子共役系分子7がedge-onで配列した場合とface-onで配列した場合について、それぞれ計算した。実験では、図6のグラフに基づいて、キャスト膜における分子層数がおおよそ0.2～数十層になる溶液の濃度を決め、これらの濃度の溶液を用いてキャスト膜を作製した。

【0103】

図7は、 π 電子共役系分子7が金電極表面に対しedge-onで吸着されている構造とface-onで吸着されている構造とを示す概略図である。図7（a-1）に示すように、骨格部2の略円盤面8が金電極表面に対し立っている場合をedge-onで吸着されていると言い、（a-2）に示すように、略円盤面8が金電極表面に対し平行に対向している場合をface-onで吸着されていると言う。広義には、図7（b）に示すように、略円盤面8が基準面に対して、45°以上立っているときはedge-onしていると言い、45°以下のときはface-onしていると言う。後述の検討から、本実施例の π 電子共役系分子7は、金電極表面に対し、図7（a-2）に示したface-onで吸着されていることが判明した。

【0104】

このようにして作製されたキャスト膜をアニール処理しないものと、120℃で15分間アニール処理したものとに分け、両者を下記の実験で比較した。

【0105】

<高感度赤外反射吸収分光法による配向構造の検討>

まず、高感度赤外反射吸収分光法を用いて、キャスト膜における分子の配向構造がどのようになっているのかを調べた。高感度赤外反射吸収分光法によれば、表面選択律により、基板（金電極）面に垂直な方向に双極子モーメントが変化する振動モードのみを強い強度で観測できる。従って、赤外反射吸収スペクトル（IRAスペクトル）を通常バルクにおける透過吸収スペクトルと比較し、どの振動モードのスペクトルが観測されるか調べることによって、分子配向についての知見を得ることができる。

【0106】

キャスト膜の各サンプルのIRAスペクトルは、Harrick社製のRASアクセサリ（入射角75°）検知器を用い、検知器としてMCT（mercury cadmium telluride：水銀カドミウムテルル検知器）を用いて、分解能 2 cm^{-1} 、積算回数2000～4000回にて測定した。

【0107】

<アルキル鎖の配向構造>

解析は、初め、アルキル鎖による高波数領域の吸収スペクトルに着目して行った。

【0108】

図8は、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度と、キャスト膜の高波数領域におけるIRAスペクトルとの関係を示すグラフである。

【0109】

最も低濃度である $15.6\text{ }\mu\text{mol/L}$ の溶液を用いて作製したキャスト膜は、 2906 cm^{-1} にしか吸収ピークを示さない。この吸収ピークは CH_2 逆対称伸縮振動バンドに

10

20

30

40

50

帰属されるが、トランスコンフォーメーションにおける CH_2 逆対称伸縮振動の吸収ピークよりもさらに 10 cm^{-1} も低波数側にシフトしている。また CH_2 対称伸縮振動バンドは観測されていない。

【0110】

図9は、金電極上に吸着されたアルキル鎖の配向構造の例として、(a) flat-on all-trans configuration と、(b) gauche configuration とを示す側面図と斜視図である。図9(a)に示す flat-on all-trans configuration では、炭素鎖にそって隣り合うメチレン基同士が互いにトランスの配置をとり、メチレン基の1つの水素が必ず基板表面に吸着され、メチレン基が一定の方向に配向している。このため、各炭素原子は基板面からほぼ同じ高さに配置され、炭素骨格が基板に平行な1つの面にほぼ含まれる flat-on 10
構造が形成される。これに対し、図9(b)に示す gauche configuration は、バルクで最も多く現れる構造であるが、flat-on all-trans configuration と異なってメチレン基の配向に規則性はない。

【0111】

図10は、アルキル鎖が flat-on all-trans configuration をとった場合のメチレン基の配向、および振動モードと双極子モーメントの変化方向との関係を示す説明図である。図10に示すように、メチレン基は2個の水素原子が基板面に垂直な方向で上下に重なるように配向している。このため、図10(a)に示した CH_2 逆対称伸縮振動では、双極子モーメントが基板面に垂直な方向に変化するのに対し、図10(b)および(c)に示した CH_2 対称伸縮振動では、双極子モーメントが基板面に平行な方向に変化する。な 20
お、図10において、基板面に垂直な方向に変化する双極子モーメントを白抜き矢印で示し、基板面に平行な方向に変化する双極子モーメントを黒塗りの矢印で示した(以下、同様。)

【0112】

先述したように、高感度赤外反射吸収分光法では、基板面に垂直な方向に双極子モーメントが変化する振動モードのみが強い強度で観測されるので、アルキル鎖が flat-on all-trans configuration をとっていると、 CH_2 逆対称伸縮振動に起因する吸収のみが観測され、 CH_2 対称伸縮振動に起因する吸収は観測されない。これに対し、アルキル鎖が gauche configuration のようにメチレン基の配向に規則性のない構造をとっていると、そのような選択性はなく、 CH_2 逆対称伸縮振動に起因する吸収と、 CH_2 対称伸縮振動に起因する吸収とが同じように観測される。 30

【0113】

以上のことから、濃度 $15.6\text{ }\mu\text{mol/L}$ の溶液を用いて作製したキャスト膜で対称伸縮振動に起因する吸収が観測されなかったのは、アルキル鎖が flat-on all-trans configuration をとって基板面に吸着されていたためと考えられる。また、flat-on all-trans configuration における逆対称伸縮振動バンドのピークが 2906 cm^{-1} に現れ、gauche configuration における逆対称伸縮振動バンドのピーク波長 2928 cm^{-1} に比べて低波数側へシフトして観測された理由は、水素原子が基板面に吸着され、基板を構成する金原子と相互作用しているためと考えられる(M. Yamamoto et. al., J. Phys. Chem. B, 104, 7363 (2000) 参照。)。 40

【0114】

また、図8に示したように、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度が高く、多くの分子層が積層しているキャスト膜では、 CH_3 逆対称伸縮振動、 CH_2 逆対称伸縮振動および CH_2 対称伸縮振動バンドのすべてが、それぞれ 2960 、 2927 および 2856 cm^{-1} に観測された。このことから、多くの分子層が積層しているキャスト膜では、バルクと同じ gauche configuration が主の構造に変化していることが明らかになった(R. G. Snyder, H. L. Strauss and C. A. Elliger, J. Phys. Chem., 86, 5145 (1982) 参照。)。 50

【0115】

図11は、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度と、 120°C でアニール処理したキャスト膜のIRAスペクトルとの関係を、図8と同じ高波数領域において示すグラフである

。図11を図8と比べると、用いた溶液の濃度によるIRAスペクトルの変化が乏しく、濃度15.6 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を用いて作製したキャスト膜においても2906 cm^{-1} における CH_2 逆対称伸縮振動の吸収ピークが小さい。これらのことから、アニール処理を行ったキャスト膜では、濃度15.6 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を用いて作製した膜でもメチル鎖は gauche configurationをとっており、アルキル鎖の吸着構造がアニール処理によって変化したことがわかった。

【0116】

図12は、flat-on all-trans configurationを示す2906 cm^{-1} における逆対称伸縮振動バンドの吸収強度 I_{2906} と、gauche configurationを示す2928 cm^{-1} における逆対称伸縮振動バンドの吸収強度 I_{2928} との比(I_{2906}/I_{2928})と、作製に用いた溶液の濃度およびアニール処理の有無との関係を示すグラフである。図中、黒点がアニール処理前の値を示し、クロスがアニール処理後の値を示している。なお、図12に横方向の実線で示した数値はバルクにおける透過吸収スペクトルでの値であり、縦方向の点線で示した数値は金電極上に分子層が1層だけ形成されると思われる濃度の上限値である。

【0117】

図12から、アニール処理していないキャスト膜の、金電極上に吸着されている第1層の分子層では、flat-on all-trans configurationをとるメチレン基が多いが、第2層より上の分子層ではバルクと同様で、gauche configurationが主の構造をとることがわかる。また、アニール処理したキャスト膜では、第1層からバルクと同様の gauche configurationが主の構造をとることがわかる。

【0118】

図13は、基板に吸着されていたアルキル鎖がどの温度で脱着するのかを知るために、125 $\mu\text{mol/L}$ の溶液を用いて作製された膜(分子層の層数が1層強の膜)について、アニール処理温度の違いによるキャスト膜のIRAスペクトルの変化を示すグラフである。また、図14は、図13のスペクトルにおける2906 cm^{-1} と2928 cm^{-1} での吸収強度の比(I_{2906}/I_{2928})と、アニール処理温度との関係を示すグラフである。

【0119】

図13から90℃と120℃との間でスペクトルの大きな変化があることがわかる。図14によれば、90℃までは flat-on all-trans configurationを示す2906 cm^{-1} での吸収強度 I_{2906} が増加していくが、90℃と120℃の間では急に減少している。この90℃までの傾向は、炭素鎖の基板への吸着はアニール処理によって向上するという報告と一致する(前述の M. Yamamoto et. al., J. Phys. Chem. B, 104, 7363 (2000)参照)。また、アルキル鎖は、90℃と120℃との間の温度で脱着し始めるか、若しくは、少なくとも flat-on all-trans configurationの配向構造が別の配向構造へ変化し始めることが判明した。従って、アニール処理は90℃以下の温度で行うのがよい。

【0120】

次に、中間の波数領域の吸収スペクトルに着目して、ほぼ円盤状のリニアテトラピロール構造を有する骨格部の配向の解析を行った。

【0121】

図15は、 π 電子共役系分子7の骨格部の立体構造と、骨格部の配向方向を示す振動モードとを説明する説明図である。図15の上部に示すように、ラクタムの $\text{C}=\text{O}$ 結合および芳香族ケトンの $\text{C}=\text{O}$ 結合の伸縮振動は、それぞれ、骨格部の円盤面に対して垂直および平行な方向で双極子モーメントが変化する。また、図15の下部に示すように、ピロール環の $\text{C}-\text{C}$ 結合と $\text{C}-\text{N}$ 結合との伸縮振動および $\text{C}-\text{H}$ 結合の面外変角振動は、それぞれ、骨格部の円盤面に対して平行および垂直な方向で双極子モーメントが変化する。

【0122】

図16(a)～(c)は、中間波数領域におけるキャスト膜のIRAスペクトルの、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度による変化を示すものであり、それぞれ、250 $\mu\text{mol/L}$ 、1 mmol/L および4 mmol/L の溶液を用いて作製したキャスト膜のIRAスペクトルである。図17は、 π 電子共役系分子7のバルクでの中間波数領域にお

る赤外透過吸収スペクトルである。

【0123】

ラクタム環AのC=O結合のバンド(a)は、膜厚が薄くなると高波数側へシフトしており、ラクタムの自由度が増加していると考えられる。膜厚が薄くなると、芳香族ケトンのC=O結合の分子内会合バンド(b)はバルクよりも高波数側へシフトしており、分子間会合バンド(c)は低波数側へシフトしていることから、膜厚が薄くなると π 電子共役系分子7の分子会合が減少していることがわかる。バンド(a)とバンド(b)との吸収強度面積比がバルクでは1:6であるのに対し、4 mmol/Lの溶液を用いて作製したキャスト膜では1:3、1 mmol/Lの溶液を用いて作製したキャスト膜では1:1、250 μ mol/Lの溶液を用いて作製したキャスト膜では1:0.5とラクタム環のC=O結合の強度が薄膜になるほど増加している。このことは骨格部の円盤面が基板に平行にface-onしている可能性が大きい。また、先述したように、膜厚が薄くなるとラクタムのC=O結合の自由度が増加していることからC=O結合のOの向きは電極面とは逆側に立ち上がっていると考えられる。

10

【0124】

ピロール環のC-C結合のバンド(e)とC-N結合のバンド(f)は、薄膜ではバルクよりも高波数側へシフトしている。これはピロール環のエネルギーが増加しているということであり、環がゆがんでいる可能性がある。またピロール環C-H結合のoopバンド(g)は、バルクでは観測できず、薄膜ほど強度が強くなっている。これらのことはすべて、 π 電子共役系分子7は円盤面を基板面にface-onしていることを示している。また π 電子共役系分子7のフェニル環は、円盤面と垂直に交わっており、face-onするためには立体障害が起きるはずで、ピロール環に歪み構造が生じるのではないかと解釈される。

20

【0125】

次に、15位の炭素原子に結合しているヒドロキシル基-OHと、ラクタム環Aを構成する21位の窒素原子が形成しているアミノ基-NHに着目する。

【0126】

図18(a)~(c)は、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度による、最も高い波数領域におけるキャスト膜のIRAスペクトルの変化を示すグラフであり、それぞれ、250 μ mol/L、1 mmol/Lおよび4 mmol/Lの溶液を用いて作製したキャスト膜のIRAスペクトルである。図19は π 電子共役系分子7のバルクでの最も高い波数領域における赤外透過吸収スペクトルである。

30

【0127】

バルクの透過スペクトルには、ラクタム環のN-H伸縮振動バンドと、O-H伸縮振動バンドとが混在して観測されている。4 mmol/Lの溶液を用いて作製したキャスト膜では、バルクと同程度のN-H伸縮振動バンドが観測され、ラクタム環Aがいろいろな方向を向いていることがわかる。また、O-H伸縮振動バンドが高波数側へシフトしていることから分子間会合が減少していることがわかる。1 mmol/Lの溶液を用いて作製したキャスト膜では、N-H伸縮振動バンドがバルクのスペクトルと比較して減少しており、ラクタム環Aが特定の向きに配向している可能性がある。OH基の会合はますます減少し、自由OH基も発生し始めている。250 μ mol/Lの溶液を用いて作製したキャスト膜では、OH基の会合解離がますます進むが強度的に判別が難しくなっている。以上のことから、ラクタム環Aの面は基板である金電極に垂直方向であり、OH基は基板側ではないかと考えられる。

40

【0128】

一般的に、ディスコティック液晶のような構造、すなわち、円盤状の中心部とアルキル基の側鎖とを有する構造の場合、基板に対してedge-onして配向することが知られている。ただし、今回のような金基板上である場合に特異的にface-onするという報告例がある(L. Scudiero et. al., J. Phys. Chem. B, 104, 11899 (2000)、L. Scudiero et. al., J. Phys. Chem. B, 106, 996 (2002) 参照。)。

【0129】

50

金表面での分子配向は、 π 電子共役系分子 7 のアルキル鎖が all-trans configuration で flat-on して吸着されており、中心部分は円盤面を face-on し、その際、ラクタムの C=O と OH 基は基板とは逆方向に向いて配向していることが明らかとなった。

【0130】

以上の解析により、円盤状に近い有機分子がアルキル側鎖を有しない場合には電極と電子のやりとりがないことをも示している（円盤状分子自体が電極と電子のやり取りをした場合には、赤外吸収バンドに大きなシフトが観測されることが報告されている。J. O. Alben, S. S. Choi, A. D. Adler and W. S. Caughey, Annals. N. Y. Acad. Sci., Vol. 206, 278 (1973) 参照。）。 10

【0131】

本実施例では電極材料として金を用いたが、アルキル鎖の吸着性を考慮すれば、電極材料として銀や銅を用いることもできる。

【0132】

実施例 2

本実施例は、図 20 に示した π 電子共役系分子 7～9 を前記 π 電子共役系分子として用いて、図 3 に示した絶縁ゲート型電界効果トランジスタを作製し、ON、OFF 特性を測定した例である。また、比較例として 4-ペンチル-4'-シアノビフェニル（以下、5CB と略記することもある。）を用いて同様に絶縁ゲート型電界効果トランジスタ 20 を作製し、ON、OFF 特性を測定した。ただし、本実施例では、ソース電極 14 とドレイン電極 15 との間の間隔（ギャップ）は、約 250 nm（配列構造体 4 の分子層数にして 200～300 層程度）である。配列構造体 4 の両端部の両電極との界面の第 1 層の分子層における π 電子共役系分子 7～9 の配向は、実施例 1 の分子層の第 1 層における π 電子共役系分子 7 の配向と同様と考えられる。また、両端部以外の中間部における π 電子共役系分子 7～9 の骨格部 2 の配向は、実施例 1 の分子層の第 2 層以降における π 電子共役系分子 7 の骨格部 2 の配向と同様と考えられる。 π 電子共役系分子 7～9 は、ディスコティック液晶によく似た形態をとるので、両端部における骨格部 2 の配向の影響を、 π - π スタッキング効果によって数百分子層程度まで保つことができる。 20

【0133】

図 20 は、5CB および π 電子共役系分子 7～9 の構造を示す構造式である。 π 電子共役系分子 7 は実施例 1 で用いたビラジエノン誘導体の亜鉛錯体であり、 π 電子共役系分子 8 は、 π 電子共役系分子 7 と同じビラジエノン誘導体であるが、亜鉛イオンのない分子であり、 π 電子共役系分子 9 は、亜鉛イオンを有するものの、側鎖部 3 にフェニル基のみがあり、フレキシブルなアルキル鎖をもたない錯体である。 30

【0134】

図 21 は、ゲート電極 13 にゲート電圧を印加して絶縁ゲート型電界効果トランジスタ 20 を ON、OFF したときの、ソースドレイン間の電流 I_{DS} の変化を測定し、その結果を図示したものであり、図 21 (a) は周波数 0.01 Hz の場合の結果であり、図 21 (b) は周波数 0.1 Hz の場合の結果である。図中、黒点がゲート電圧を印加していない状態での I_{DS} を示し、クロスがゲート電圧を印加した状態での I_{DS} を示している。 40

【0135】

図 21 に示されているように、本発明の実施例 2 による絶縁ゲート型電界効果トランジスタでは、ゲート電圧を印加していないときにソースドレイン間電流 I_{DS} が最大になっており、ゲート電圧を印加するとソースドレイン間電流 I_{DS} は減少する。

【0136】

π 電子共役系分子 7 による結果と π 電子共役系分子 8 による結果とを比べると、亜鉛イオンの効果を知ることができる。すなわち、亜鉛イオンがある場合には、ゲート電圧無印加時のソースドレイン間電流 I_{DS} が大きく、機能性分子素子 10 の電流を流す能力が高いことを示している。また、ゲート電圧の無印加時と印加時のソースドレイン間電流 I_{DS} の変化も大きく、良好なスイッチング特性を示す。亜鉛イオンがない場合には、機能性分子素子 10 の電流を流す能力が低く、また、ゲート電圧を ON、OFF してもスイッチ 50

ング動作が見られない。

【0137】

π 電子共役系分子7による結果と π 電子共役系分子9による結果とを比べると、側鎖部3のアルキル鎖の効果を知ることができる。すなわち、アルキル鎖がある場合には、上述したように、機能性分子素子10は、電流を流す能力が高く、かつ、良好なスイッチング特性を示す。それに対し、アルキル鎖がない場合には、機能性分子素子10の電流を流す能力が低下し、また、ゲート電圧の無印加時と印加時のソースドレイン間電流 I_{DS} の変化も小さくなることがわかる。

【0138】

以上に述べた本発明の実施の形態および実施例によれば、カラム状配列構造体を形成する円盤状又は略円盤状の π 電子共役系分子のアルキル側鎖を電極表面に吸着させることにより、 π 電子共役系分子と電極との界面の接触抵抗を下げた機能性分子素子及び機能性分子装置を提供することができる。

10

【0139】

以上、本発明を実施の形態及び実施例に基づいて説明したが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではなく、発明の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能であることは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0140】

本発明の、構成分子と電極との界面での接触抵抗を低減できる新規な構造を有する機能性分子素子及びその製造方法、並びに機能性分子装置は、スイッチ、トランジスタ、メモリ、ロジック回路などさまざまな電子デバイス分野に応用が可能であり、マクロサイズからナノサイズの素子まで、同一の材料と原理で作製可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【0141】

【図1】本発明の実施の形態1に基づく機能性分子素子10の説明図(a)、不都合な比較例の説明図(b)、および、配列構造体の第1層の分子層における π 電子共役系分子(被吸着分子)の配向構造を示す説明図(c)である。

【図2】同、配列構造体を構成する π 電子共役系分子の分子構造を示す構造式である。

【図3】本発明の実施の形態2に基づく絶縁ゲート型電界効果トランジスタの断面図である。

30

【図4】本発明の実施の形態1および3に基づく機能性分子素子を構成する π 電子共役系分子の、分子構造を比較して示す模式図である。

【図5】本発明の実施の形態3に基づく絶縁ゲート型電界効果トランジスタの断面図である。

【図6】本発明の実施例1による、キャスト膜の作製に用いる溶液の濃度と、キャスト膜において積層される分子層の層数との関係の計算結果を示すグラフである。

【図7】 π 電子共役系分子7が金電極表面に対しedge-onで吸着されている構造とface-onで吸着されている構造とを示す概略図である。

【図8】同、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度と、キャスト膜の高波数領域におけるIRASスペクトルとの関係を示すグラフである。

40

【図9】同、金電極に吸着されたアルキル鎖の配向構造の例として、(b) flat-on all-trans configuration と、(b) gauche configuration とを示した側面図と斜視図である。

【図10】同、アルキル鎖が flat-on all-trans configuration をとった場合のメチレン基の配向、および振動モードと双極子モーメントの変化方向との関係を示す説明図である。

【図11】同、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度と、120℃でアニール処理したキャスト膜の、図8と同じ領域におけるIRASスペクトルとの関係を示すグラフである。

【図12】同、2906 cm^{-1} と2928 cm^{-1} における吸収強度の比(I_{2906}/I_{2928})

50

28) と、作製に用いた溶液の濃度およびアニール処理の有無との関係を示すグラフである。

【図 1 3】同、アニール処理温度の違いによるキャスト膜の I R A スペクトルの変化を示すグラフである。

【図 1 4】同、 2906 cm^{-1} と 2928 cm^{-1} における吸収強度の比 (I_{2906}/I_{2928}) と、アニール処理温度との関係を示すグラフである。

【図 1 5】同、 π 電子共役系分子 7 の立体構造とその特徴的な振動モードとを示す説明図である。

【図 1 6】同、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度による、中間波数領域におけるキャスト膜の I R A スペクトルの変化を示すグラフを示すグラフである。

10

【図 1 7】同、 π 電子共役系分子 7 のバルクでの中間波数領域における赤外透過吸収スペクトルである。

【図 1 8】同、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度による、最も高い波数領域におけるキャスト膜の I R A スペクトルの変化を示すグラフである。

【図 1 9】同、 π 電子共役系分子 7 のバルクでの最も高い波数領域における赤外透過吸収スペクトルである。

【図 2 0】本発明の実施例 2 とその比較例で、絶縁ゲート型電界効果トランジスタの作製に用いた分子の構造を示す構造式である。

【図 2 1】同、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのソースドレイン間電流特性を示すグラフである。

20

【符号の説明】

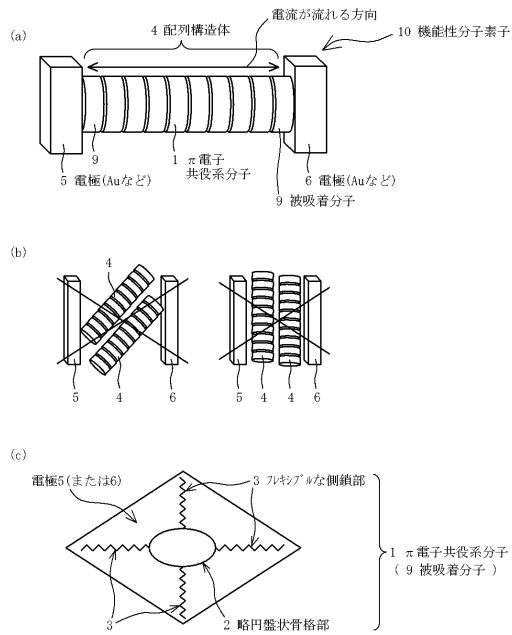
【0 1 4 2】

1… π 電子共役系分子、2…略円盤状骨格部、3…フレキシブルな側鎖部、
 4…配列構造体、5、6…電極、7… π 電子共役系分子、
 8… π 電子共役系分子 7 の骨格部の略円盤面、9…被吸着分子、
 10…機能性分子素子、11…高濃度にドーピングされたシリコン基板、
 12…ゲート絶縁膜（酸化シリコン層）、13…ゲート電極、14…ソース電極、
 15…ドレイン電極、16…ゲート端子、17…ソース端子、18…ドレイン端子、
 20…絶縁ゲート型電界効果トランジスタ、30…機能性分子素子、
 31… π 電子共役系分子、32…鎖状連結部、33…被吸着骨格部、34…配列構造体、
 40…絶縁ゲート型電界効果トランジスタ

30

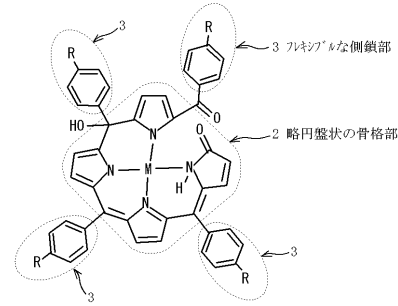
【図 1】

本発明の実施の形態 1 に基づく機能性分子素子の説明図 (a)、不都合な比較例の説明図 (b) および、配列構造体の第 1 層の分子層における π 電子共役系分子 (被吸着分子) の配向構造を示す説明図 (c)



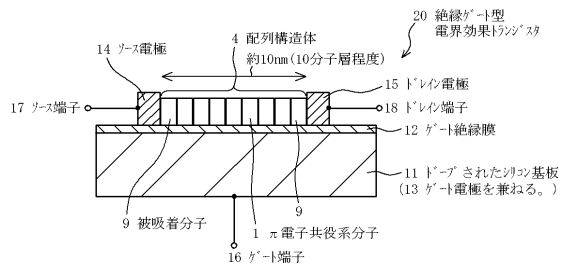
【図 2】

本発明の実施の形態 1 に基づく配列構造体を構成する π 結合共役系分子 1 の分子構造を示す構造式



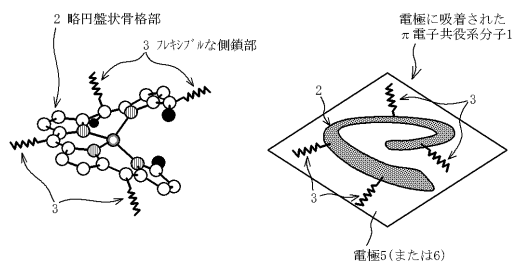
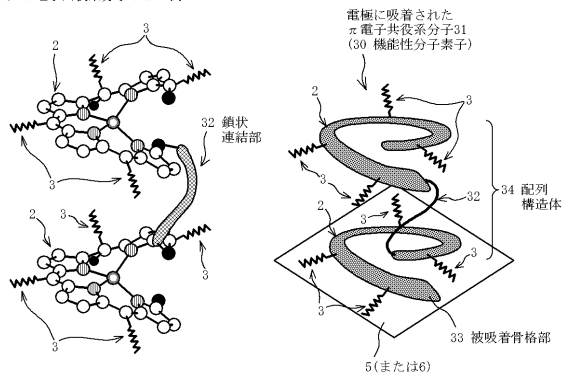
【図 3】

本発明の実施の形態 2 に基づく絶縁ゲート型電界効果トランジスタの断面図



【図 4】

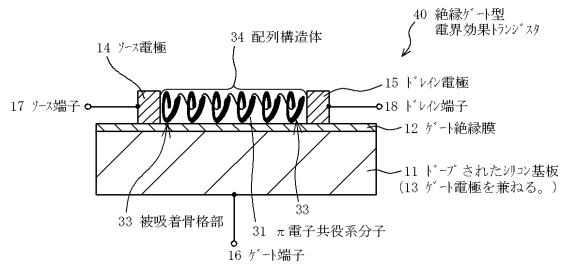
本発明の実施の形態 1 および 3 に基づく機能性分子素子を構成する π 結合共役系分子の、分子構造を比較して示す模式図

(a) π 電子共役系分子 1(b) π 電子共役系分子 31 の例

(ただし、○ は炭素原子、● は窒素原子、● は酸素原子、● は金属イオン M を表す。)

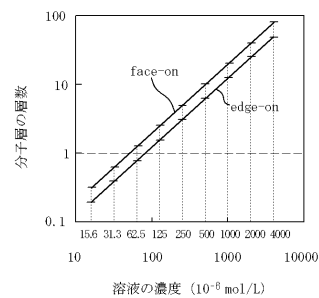
【図 5】

本発明の実施の形態 3 に基づく絶縁ゲート型電界効果トランジスタの断面図



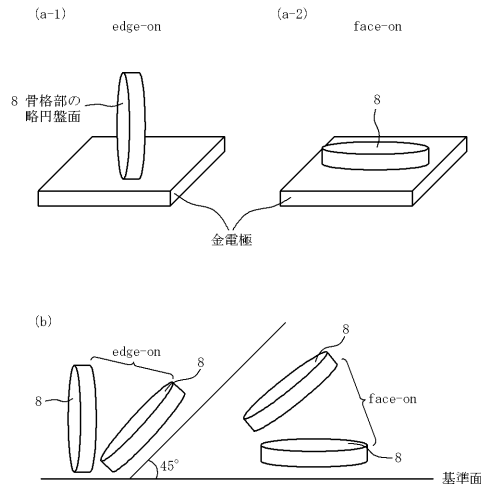
【図 6】

本発明の実施例 1 による、キャスト膜の作製に用いる溶液の濃度と、キャスト膜において積層される分子層の層数との関係



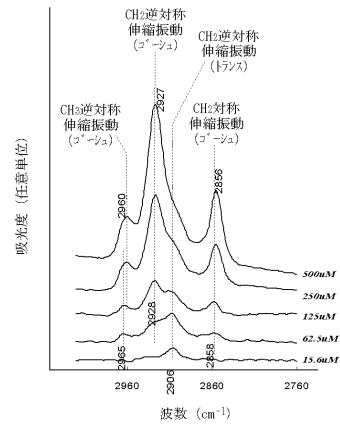
【図 7】

本発明の実施例 1 による、 π 電子共役系分子 7 が金電極表面に edge-on で吸着されている構造と face-on で吸着されている構造



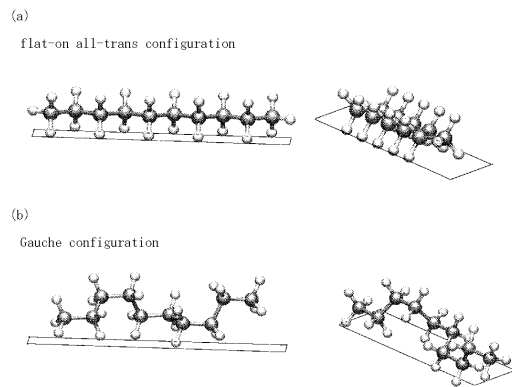
【図 8】

本発明の実施例 1 による、キャスト膜の作製に用いた溶液の濃度と、高波数領域におけるキャスト膜の I R A スペクトルとの関係



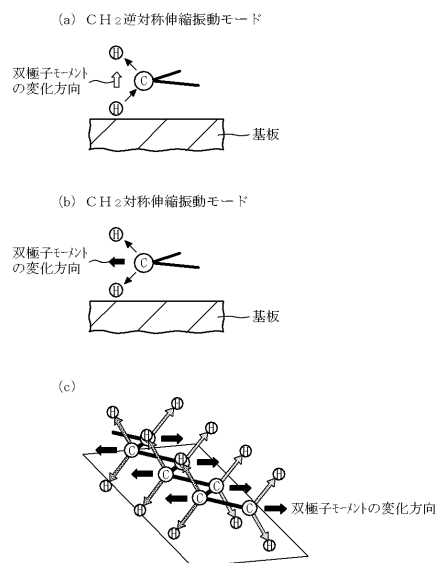
【図 9】

本発明の実施例 1 による、金電極上に吸着されたアルキル基の配向構造の例を示す断面図と斜視図



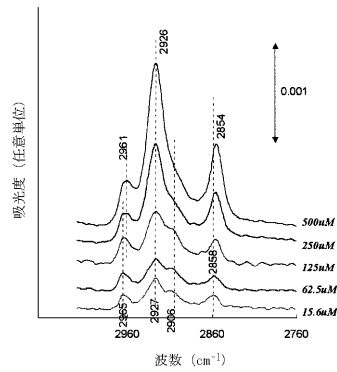
【図 10】

本発明の実施例 1 による、アルキル基が flat-on all-trans configuration をとった場合のメチレン基の配向、および振動モードと双極子モーメントの変化方向との関係を示す説明図



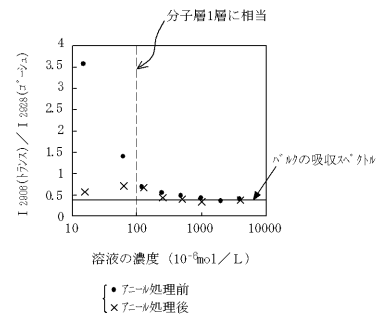
【図 1 1】

本発明の実施例 1 による、作製に用いた溶液の濃度と、120℃でアニール処理したキャスト膜の、図 6 と同じ領域における I R A スペクトルとの関係



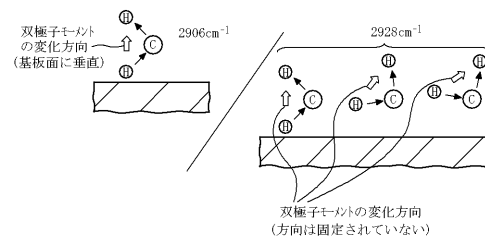
【図 1 2】

本発明の実施例 1 による、2906 cm^{-1} と 2928 cm^{-1} における吸収強度の比 (I_{2906}/I_{2928}) と、作製に用いた溶液の濃度およびアニール処理の有無との関係



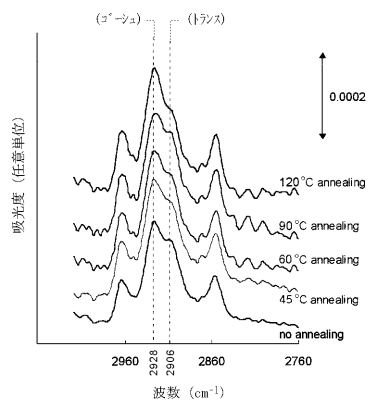
(トランス)

(ゴーシュ)



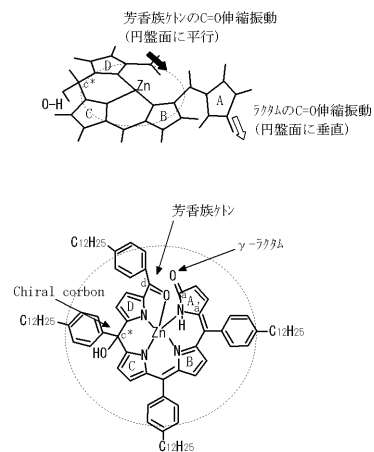
【図 1 3】

本発明の実施例 1 による、アニール処理温度の違いによるキャスト膜の I R A スペクトルの変化



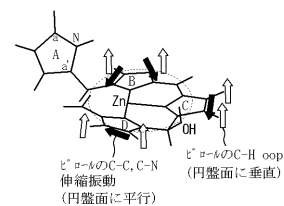
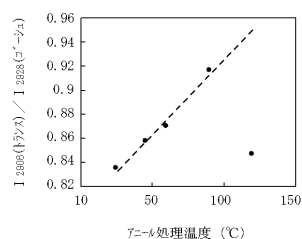
【図 1 5】

本発明の実施例 1 による、 π 電子共役系分子 7 の立体構造と、その特徴的な振動モード



【図 1 4】

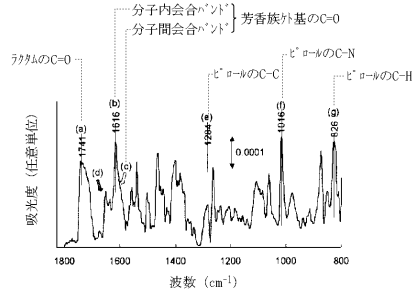
本発明の実施例 1 による吸収強度の比 (I_{2906}/I_{2928}) と、アニール処理温度との関係



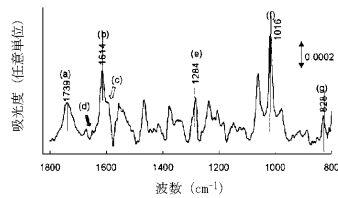
【図 16】

本発明の実施例 1 による、作製に用いた溶液の濃度と、キャスト膜の中間波数領域における I R A スペクトルとの関係

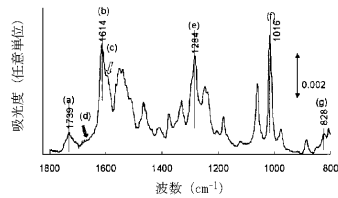
(a) 250 $\mu\text{mol/L}$



(b) 1 mmol/L



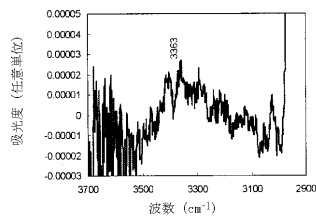
(c) 4 mmol/L



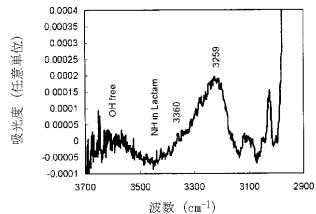
【図 18】

本発明の実施例 1 による、作製に用いた溶液の濃度と、キャスト膜の最も高波数領域における I R A スペクトル

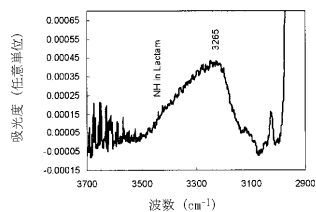
(a) 250 $\mu\text{mol/L}$



(b) 1 mmol/L

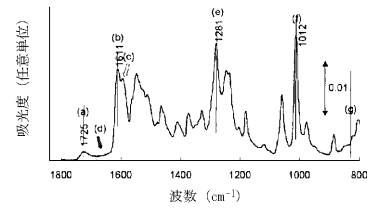


(c) 4 mmol/L



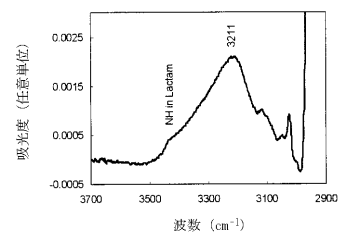
【図 17】

本発明の実施例 1 による、 π 電子共役系分子 7 のバルクでの中間波数領域における赤外透過吸収スペクトル



【図 19】

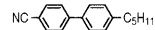
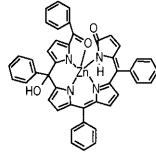
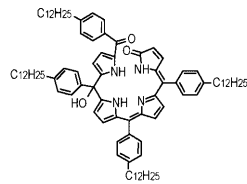
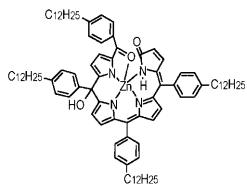
本発明の実施例 1 による、機能性分子 1 のバルクでの最も高波数領域における赤外透過吸収スペクトル



【図 20】

本発明の実施例 2 とその比較例とで、絶縁ゲート型電界効果トランジスタの作製に用いた分子の構造式

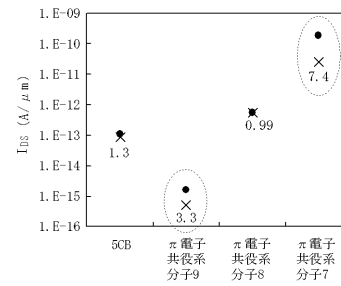
(a) 5CB

(b) π 電子共役系分子 9(c) π 電子共役系分子 8(d) π 電子共役系分子 7

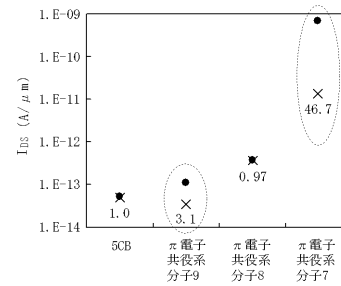
【図 21】

本発明の実施例 2 とその比較例による絶縁ゲート型トランジスタのソースドレイン間電流 I_{DS} の ON-OFF 特性を示すグラフ

(a) 0.01Hz の場合



(b) 0.1Hz の場合



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-343572 (JP, A)

特開2005-072569 (JP, A)

T. Yamauchi, et al., A facile and versatile preparation of bilindiones and biladienones from tetraarylporphyrins, Chemical Communications, 英国, The Royal Society of Chemistry, 2005年 1月21日, Pages 1309-1311

Y. Shimizu, et al., Photoconduction of a mesogenic long-chain tetraphenylporphyrin in a symmetrical sandwich-type cell, Thin Solid Films, 英国, Elsevier B.V., 1998年10月15日, Vol. 331, Pages 279-284

D. A. Van Galen, et al., Irreversible Self- Assembly of Monomolecular Layers of a Cobalt(II) Hexadecyltetrapyrrolylporphyrin Amphiphile at Gold Electrodes and Its Catalysis of Oxygen Reduction, Analytical Chemistry, 米国, American Chemical Society, 1988年8月, Vol. 60, Pages 1549-1553

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/336

H01L 29/786

H01L 51/05-30

CAPLUS (STN)

REGISTRY (STN)