

(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2008-21685

(P2008-21685A)

(43) 公開日 平成20年1月31日(2008.1.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/30 (2006.01)	HO 1 L 29/28 2 5 0 E	5 F 0 8 3
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00	
HO 1 L 49/00 (2006.01)	HO 1 L 49/00 Z	
HO 1 L 45/00 (2006.01)	HO 1 L 45/00 Z	
HO 1 L 51/05 (2006.01)	HO 1 L 29/28 1 0 0 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-189807 (P2006-189807)  
 (22) 出願日 平成18年7月10日 (2006.7.10)

(71) 出願人 503360115  
 独立行政法人科学技術振興機構  
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号  
 (74) 代理人 100082876  
 弁理士 平山 一幸  
 (72) 発明者 真島 豊  
 神奈川県横浜市栄区上之町53-8  
 (72) 発明者 篠原 久典  
 愛知県名古屋市天白区植田本町3-917  
 (72) 発明者 安武 裕輔  
 東京都大田区北千束3-28-7  
 (72) 発明者 今原 博和  
 東京都大田区北馬込1-1-5-402  
 Fターム(参考) 5F083 FZ07 GA11 JA60

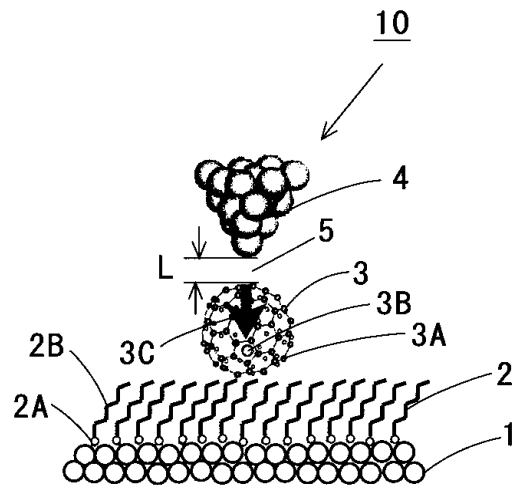
(54) 【発明の名称】 分子素子

(57) 【要約】

【課題】 13 K以上の高温においても、スイッチングの障害要因となる金属内包フラーレンの熱的な回転を回避し、外部から電界を加えることによりスイッチングできる新規な分子素子を提供する。

【解決手段】 分子素子10は、第1の電極1と、第1の電極1上に配置される自己組織化単分子膜2と、自己組織化単分子膜2上に配置される金属内包フラーレン3と、金属内包フラーレン3上に所定の距離を隔てて配置される第2の電極4と、を備え、自己組織化単分子膜の厚みが1.2 nm以下である。自己組織化単分子膜2は、第1の電極1となる金属原子に化学吸着する第1の官能基と第1の官能基に結合する第2の官能基とから成る。この分子素子10は、65.1 Kでスイッチング素子やメモリ素子として動作する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 の電極と、該第 1 の電極上に配置される自己組織化単分子膜と、自己組織化単分子膜上に配置される金属内包フラレンと、該金属内包フラレン上に所定の距離を隔てて配置される第 2 の電極と、を備え、

上記自己組織化単分子膜の厚みが 1 . 2 nm 以下であることを特徴とする、分子素子。

## 【請求項 2】

前記自己組織化単分子膜は、前記第 1 の電極となる金属原子に化学吸着する第 1 の官能基と該第 1 の官能基に結合する第 2 の官能基とから成り、

上記第 1 の官能基が、チオール基、ジチオカルバメート基、キサンテート基の何れかの基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の分子素子。 10

## 【請求項 3】

前記自己組織化単分子膜の第 2 の官能基が、アルカン、アルケン、アルカン又はアルケンの水素分子の一部又は全部をフッ素に置換したものの、アミノ基、ニトロ基、アミド基の何れかの基を有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の分子素子。

## 【請求項 4】

前記分子素子が、スイッチング素子であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の分子素子。

## 【請求項 5】

前記分子素子が、メモリ素子であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の分子素子。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ナノメートル ( nm ) 単位の大きさを有する電子デバイス及び光デバイスに係り、より詳細にはスイッチング素子や記憶素子として有用な分子素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体素子を微細化する技術が伸展しているが、その微細化には物理的な限界がある。この半導体素子の微細化限界を克服するための次世代素子として、所謂、機能性分子を用いた分子素子の研究が進められている。このような分子素子の材料としては、カーボンナノチューブやフラレンが知られている。金属内包フラレンは、炭素からなるフラレン殻の内部に金属原子を内包した機能性分子である。フラレン殻と内包金属原子との電荷交換により分子内に電子状態の偏りと極性、つまり、双極子モーメントを有しているため、金属内包フラレンを用いたスイッチについて多くの研究者がその動作の確認を試みてきた。 30

## 【0003】

本発明者等は、非特許文献 1 において、金属内包フラレンを用いた分子素子のスイッチング現象を世界で最初に報告した。金属内包フラレンを用いた分子素子は、Au ( 1 1 1 ) 上にオクタンチオールからなる自己組織化単分子膜 ( SAM ) を形成し、この膜構造上に金属内包フラレンとして  $Tb@C_{80}$  を配置した素子である。走査トンネル分光 ( STS ) 測定を行った結果、 $Tb@C_{80}$  の双極子モーメントの配向に起因したスイッチング現象が、極低温の 13 K で初めて観測された。観測した電流電圧特性においては、電圧の掃引方向の違いによるヒステリシスや負性微分コンダクタンスも観測された。この非特許文献 1 の金属内包フラレンを用いた新規な分子素子は、ITRS ( International Technology Roadmap for Semiconductors ) 2005 において、半導体素子に代わる新規なロジックデバイスの候補として引用されている。 40

## 【0004】

金属膜上に形成することができる自己組織化単分子膜として、ジチオカルバメート基及 50

びその誘導体が非特許文献 2 に、 $\beta$ -シクロデキストリンチオール (Thiolated  $\beta$ -cyclodextrins) が非特許文献 3 に、ビオロゲン終端チオール (Viologen-terminated thiol) やフェロセン終端チオール (Ferrocene-terminated thiol) が非特許文献 4 に、N-(2-メルカプトエチル)-4-フェニルアゾベンゼンザミド (N-(2-mercaptoethyl)-4-phenylazobenzamide) が非特許文献 5 に、ジチオ-ビスサクシニミジル終端チオール (Dithio-bis-succinimidyl-terminated thiol) が非特許文献 6 に、4'-メチル-1,1'-ビフェニル-4-ブタン (4'-methyl-1,1'-biphenyl-4-butane) が非特許文献 7 に、メルカプトアルカノール (Mercaptoalkanol) やメルカプトアルカン酸 (Mercaptoalkanoic Acid) が非特許文献 8 に、アミド終端チオール (amide-terminated thiol)、アミノ終端チオール (amino-terminated thiol)、3-アミノチオールフェノール (3-aminothiolphenol) が非特許文献 9 に、メチルキサソテート (methyl xanthate)、エチルキサソテート (ethyl xanthate)、ブチルキサソテート (butyl xanthate) などのキサソテート基を有する自己組織化単分子膜が非特許文献 10 において、それぞれ報告されている。

10

20

30

40

50

【0005】

【非特許文献 1】Y. Yasutake, Z. Shi, T. Okazaki, H. Shinohara, and Y. Majima, "Single Molecular Orientation Switching of an Endohedral Metallofullerene", Nano Letters, 5, pp.1057-1060, 2005

【非特許文献 2】Y. Zhao, 他 3 名, Journal of the American Chemical Society, 127, pp.7328-7329, 2005

【非特許文献 3】J.-Y. Lee, 他 1 名, Journal of Physical Chemistry B, 102, pp.9940-9945, 1998

【非特許文献 4】R. A. Wassel, 他 3 名, Nano Letters 3, pp.1617-1620, 2003

【非特許文献 5】S. Yasuda, 他 3 名, Journal of the American Chemical Society, 125, pp.16430-16433, 2003

【非特許文献 6】P. Wagner, 他 4 名, Biophysical Journal 70, pp.2052-2066, 1996

【非特許文献 7】B. Lussem, 他 5 名, Langmuir, 22, pp.3021-3027, 2006

【非特許文献 8】D. A. Hutt, 他 1 名, Langmuir, 13, pp.2740-2748, 1997

【非特許文献 9】A. E. Hopper, 他 3 名, Surface and Interface Analysis, 31, pp.809-814, 2001

【非特許文献 10】P. Talonen, 他 4 名, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, pp.3361-3666, 1999

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

非特許文献 1 における分子素子は 13 K という極低温でしか動作せず、その原因としては、電極と金属内包フラーレンとの相互作用や金属内包フラーレンへの熱による擾乱、つまり、回転があると推定されている。このように、従来の金属内包フラーレンによる分子素子にあっては、13 K 以上の温度で動作させることができないという課題があった。

【0007】

本発明は上記課題に鑑み、13 K 以上の高温においても、スイッチングの阻害要因となる金属内包フラーレンの熱的な回転を回避し、新規で外部から電界を加えることによりスイッチング動作が可能な分子素子を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は上記分子素子の自己組織化単分子膜に着目して鋭意研究を行なった結果、13 K 以上の高温においても金属内包フラーレンの熱的な回転を回避し、外部から電界を加えることにより、スイッチング動作が可能で新規な分子素子を実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

上記目的を達成するために、本発明の分子素子は、第 1 の電極と、第 1 の電極上に配置

される自己組織化単分子膜と、自己組織化単分子膜上に配置される金属内包フラーレンと、金属内包フラーレン上に所定の距離を隔てて配置される第2の電極と、を備え、自己組織化単分子膜の厚みが1.2nm以下であることを特徴とする。

上記構成において、好ましくは、自己組織化単分子膜は、第1の電極となる金属原子に化学吸着する第1の官能基と第1の官能基に結合する第2の官能基とから成り、第1の官能基が、チオール基、ジチオカルバメート基、キサンテート基の何れかの基である。

自己組織化単分子膜の第2の官能基は、好ましくは、アルカン、アルケン、アルカン又はアルケンの水素分子の一部又は全部をフッ素に置換したもの、アミノ基、ニトロ基、アミド基の何れかの基を有する。分子素子は、好ましくは、スイッチング動作を行い得るスイッチング素子として利用することができる。

10

#### 【0010】

上記構成によれば、13K以上の高温領域において、分子素子の第1及び第2の電極に閾値以上の電圧を印加するとトンネル電流が流れ、スイッチング素子として動作させることができる。本発明の分子素子によれば、電圧を正側の閾値以上の高電圧から負側の閾値以上の高電圧に掃引し、再度、負側の高電圧から正側の高電圧に掃引した場合には、電流電圧特性にヒステリシス及び負性微分コンダクタンスが生じる。

#### 【0011】

上記構成において好ましくは、分子素子はメモリ動作を行い得るメモリ素子として使用することができる。本発明によれば、金属内包フラーレンの双極子モーメントの向きが外部からの電界方向に沿って変化することを利用し、分子素子をメモリ素子として動作させることができる。

20

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、自己組織化単分子膜の厚さを制御することにより、熱的に安定で、スイッチング動作が可能であると共に、記憶ができるメモリ素子として有用な分子素子を提供することができる。

#### 【0013】

本発明の分子素子を用いたメモリ素子によれば、金属内包フラーレンの双極子モーメントの向きにより記憶ができるので、熱的に安定で、かつ、書き込み消去が可能で、読み出し電圧を加えることにより非破壊でデータを読み出すことができる。

30

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

以下、本発明の分子素子について、図面を参照しつつ好ましい実施の形態を説明する。各図において同一又は対応する部材には同一符号を用いる。

図1は本発明の分子素子の構造を模式的に示す図である。図1に示すように、本発明の分子素子10は、下部電極としての第1の電極1と、この第1の電極1上に配置された自己組織化単分子膜2と、自己組織化単分子膜2上に配置される金属を内包したフラーレン3と、金属を内包したフラーレン3から所定の距離5に配置される上部電極としての第2の電極4と、から構成されている。分子素子10は、金属内包フラーレン3と自己組織化単分子膜2を介して下部金属1との間に形成される第1のトンネル接合と、金属内包フラーレン3と隙間5を介して上部金属4との間に形成される第2のトンネル接合とを有している。

40

#### 【0015】

下部電極としての第1の電極（以下、適宜に下部電極とも呼ぶ）1は、金属からなる基板又は単結晶基板上に形成した金属層からなる。この下部電極1は、金（Au）などの単結晶でなることが好ましい。

#### 【0016】

自己組織化単分子膜2は、下部電極1上に形成され、その形成過程において、自己組織化、つまり、ナノ構造が自発的に形成された単分子で成る膜である。自己組織化単分子膜2は、下部電極となる電極層1の金属原子と化学吸着で結合する第1の官能基2Aと、こ

50

の官能基 2 A に化学結合する第 2 の官能基 2 B とを有している。

【0017】

下部電極 1 の金属原子と化学吸着で結合する第 1 の官能基 2 A としては、チオール基 (thiol)、ジチオカルバメート基 (dithiocarbamate)、キサント基 (xanthate) の何れかを挙げることができる。

【0018】

第 1 の官能基 2 A に化学結合する第 2 の官能基 2 B としては、アルカン、アルケン、アルカン及びアルケンの水素分子の一部又は全部をフッ素に置換したもの、アミノ基、ニトロ基、アミド基の何れかの基とすることができる。

【0019】

自己組織化単分子膜 2 の厚さは、分子素子に流れるトンネル電流を大きくするためには、ヘキサチオールの厚みである 1.2 nm 以下であることが望ましく、1 nm 以下であることがより好適である。この厚みが 1.2 nm よりも厚いと、13 K 以上の温度において、分子素子 10 がスイッチング動作を行なわない。

【0020】

自己組織化単分子膜 2 としては、ジエチルジチオカルバメート (diethyldithiocarbamate) を用いることができる。図 2 は、ジエチルジチオカルバメートの分子構造を示す図である。図 2 に示すように、ジエチルジチオカルバメートの下部の官能基 2 A、即ち、二つのチオール基が金属電極層と化学吸着により結合 (化学結合) していることが分かる。

【0021】

図 3 ~ 図 15 は、本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

図 3 は、本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造として、(A) がジチオカルバメート基の一般式を示し、(B) ~ (N) がその誘導体を示す図である。図 3 (A) に示すジチオカルバメート基において、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ異なるアルキル基である。図 3 (B) はジメチルジチオカルバメート (Dimethyldithiocarbamate) を、図 3 (C) はジエチルジチオカルバメート (Diethyldithiocarbamate) を、図 3 (D) はジブチルジチオカルバメート (Dibutyldithiocarbamate) を、図 3 (E) はジイソプロピルジチオカルバメート (Diisopropyldithiocarbamate) を、図 3 (F) はピペリジンジチオカルバメート (Piperidine-dithiocarbamate) を、図 3 (G) はモルフォリンジチオカルバメート (Morpholinedithiocarbamate) を、図 3 (H) はビス-2-ピリジルメチルジチオカルバメート (Bis(2-pyridylmethyl)dithiocarbamate) を、図 3 (I) はメタフェタジチオカルバメート (Methamphetdithiocarbamate) を、それぞれ示している。

図 3 (J) ~ 図 3 (N) は、用いることができる  $R_1$  又は  $R_2$  のアルキル基を示し、それぞれ、(J) が tert-ブチル (tert-butyl) を、(K) がイソブチル (isobutyl) を、(L) が sec-ブチル (sec-butyl) を、(M) が neo-ペンチル (neopentyl) を、(N) がイソペンチル (isopentyl) を示している。

【0022】

図 4 は  $\alpha$ -シクロデキストリンチオール (Thiolated  $\alpha$ -cyclodextrins) を示しており、構造式中のアルキレン基 (-CH<sub>2</sub>-) の数 n は 6 又は 7 とすることができる。図 5 はビオロジン終端チオール (Viologen-terminated thiol) を示しており、アルキレン基数 n は、1 ~ 11 とすることができる。図 6 はフェロセン終端チオール (Ferrocene terminated thiol) を示しており、アルキレン基数 n は 1 ~ 11 とすることができる。

【0023】

図 7 は N-2-メルカプトエチル-4-フェニルアゾベンゼンザミド (N-(2-mercaptoethyl)-4-phenylazobenzamide) を示しており、トランス及びシスの異性体を用いることができる。図 8 はジチオ-ビスサクシニミジル終端チオール (Dithio-bis(succinimidylundecanoate)) を示しており、アルキレン基数 n は 1 ~ 11 とすることができる。図 9 は 4'-メチル-1,1'-ビフェニル-4-ブタン (4'-methyl-1,1'-biphenyl-4-butane

10

20

30

40

50

)を示している。

【0024】

図10はメルカプトアルカノール (Mercaptoalkanol) を示しており、アルキレン基数  $n$  は1~11とすることができる。図11はメルカプトアルカン酸 (Mercaptoalkanoic Acid) を示しており、アルキレン基数  $n$  は1~11とすることができる。

【0025】

図12~14は、アミド基、アミノ基及びニトロ基を含む自己組織化単分子膜の例であり、それぞれ、アミド末端チオール、アミン末端チオール、3-アミノチオールフェノールを示しており、アルキレン基数  $n$  は1~11とすることができる。

【0026】

図15は、本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造として、(A)がキサンテートを示し、(B)~(E)がその具体例を示す図である。図15(A)に示すキサンテートにおいて、 $R_1$ はアルキル基である。図15(B)~(E)は、それぞれメチルキサンテート、エチルキサンテート、プロピルキサンテート、ブチルキサンテートを示している。アルキル基  $R_1$  としては、図3(I)~(M)に示すtert-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、neo-ペンチル、イソペンチルとすることもできる。

【0027】

本発明の分子素子10においては、自己組織化単分子膜の第1の官能基2Aと金属内包フラレン3とが結合している。金属内包フラレン3(以下、適宜に、金属内包フラレンと呼ぶ)は、炭素元素からなるフラレン3Aの内部に1個の金属原子3Bが挿入されている。この金属内包フラレン3を $M@C_n$ と表記することにする。ここで、Mは、フラレンに内包される金属原子であり、 $C_n$ はフラレンである。 $n$ は炭素原子数であり、 $n=60, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94$ とすることができる。

【0028】

金属Mとしては、3価の金属原子が好ましく、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)やランタノイドの何れかを用いることができる。ランタノイドとしては、La(ランタン)、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジウム)、Nd(ネオジウム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユウロピウム)、Gd(ガドリニウム)、Tb(テルビウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)、Lu(ルテチウム)が挙げられる。このような金属内包フラレンとしては、 $Lu@C_{82}$ 、 $Er@C_{82}$ や $Tb@C_{82}$ などを用いることができる。

【0029】

金属内包フラレン3から所定の距離Lに配置される上部の第2電極4(以下、適宜に上部電極と呼ぶ)は、例えば、nmオーダーの寸法を有する針からなる電極とすることができる。この距離Lは、分子素子10に流れるトンネル電流を大きくするためには、0.3~1.5nm程度にすればよい。上記の所定の距離を隔てる空間5は真空や自己組織化単分子膜からなる層とすることができる。

【0030】

分子素子10において、下部電極となる電極層1としては(111)面を有するAu結晶、自己組織化単分子膜3としてジエチルジチオカルバメート、金属内包フラレン4として $Lu@C_{82}$ 、 $Er@C_{82}$ や $Tb@C_{82}$ を用いて構成することができる。

【0031】

次に、本発明の分子素子の動作について説明する。

図16は、本発明の分子素子10の電流電圧特性を模式的に示す図である。図16において、縦軸は分子素子10に流れるトンネル電流(任意目盛)を示し、横軸は分子素子10への印加電圧(任意目盛)を示している。電圧は、上部電極4と下部電極1との間に印加される。正側が上部電極4を正極にし、下部電極1を負極にした場合である。図には、金属内包フラレン3を $Lu@C_{82}$ として、その双極子モーメント3Cを矢印で示して

10

20

30

40

50

いる。

図 1 6 に示すように、電圧は、正側から負側に変化させたときを実線で示し、負側から正側に変化させたときを点線で示しているが、電圧の印加方向が異なると電流電圧特性が異なる、つまり、ヒステリシス特性が得られる。電圧が十分に高い正電圧及び負電圧の閾値電圧 ( $V_{th}$ ) 以上では、分子素子 1 0 にトンネル電流が流れる。したがって、本発明の分子素子 1 0 によれば、電圧を印加しない状態から  $\pm V_{th}$  上の電圧を印加することで、オフからオン状態に遷移させることができる。オン状態からは、 $\pm V_{th}$  以下の電圧、例えば 0 V にすれば再びオフ状態に遷移させることができる。

#### 【 0 0 3 2 】

このとき分子素子 1 0 に印加される外部電界の向きは、上部電極 4 が正電圧の場合には紙面上部から紙面下部への向きとなり (図 1 6 の下向き矢印 ( ) 参照)、上部電極 4 が負電圧の場合には紙面下部から紙面上部への向きとなる (図 1 6 の下向き矢印 ( ) 参照)。Lu@C<sub>82</sub> は、内包金属原子である Lu がプラス 3 価に帯電し、フラーレン殻 3 A がマイナス 3 価に帯電しており、フラーレン殻 3 A 内の Lu 原子 3 B の位置は中心からずれた位置に固定されているため、外観は対称であるが電気的には非対称な構造となり、双極子モーメント 3 C を有している。したがって、金属内包フラーレン 3 の向きによって電気的な性質は異なる。

10

#### 【 0 0 3 3 】

図 1 6 ( a ) に示すように、電圧が正の高電圧側及び 0 V から  $-V_{th}$  以内の領域 (図 1 6 の ( b ) 参照) においては、金属内包フラーレン 3 の双極子モーメント 3 C の向きは上部電極 4 から下部電極 1 への向き、つまり、下向き矢印 ( ) の方向である。電圧が  $-V_{th}$  以上 (図 1 6 の ( c ) 参照)、負の高電圧側 (図 1 6 の ( d ) 参照)、0 V から正側電圧の領域 (図 1 6 の ( e ) 参照) では、双極子モーメント 3 C の向きは電界方向が逆向きとなるので下部電極 1 から上部電極 4 への向き、つまり、上向き矢印 ( ) の方向である。電圧がさらに正側に大きくなり閾値  $V_{th}$  近傍で、金属内包フラーレン 3 の双極子モーメント 3 C の向きは再び上部電極から下部電極の向き、つまり、下向き矢印 ( ) の方向となり、電流が流れ始める。

20

#### 【 0 0 3 4 】

電圧を負側から 0 V を経て正側高電圧にする場合に、 $V_{th}$  の直前においては、負性微分コンダクタンスが生じる。つまり、電圧の増大に伴い電流が減少する領域 (図 4 の点線で囲んだ領域参照)、即ち、 $dI/dV < 0$  となる。負性微分コンダクタンスは、負側の電圧でも生じる場合がある。これらの負性微分コンダクタンスは、金属内包フラーレン 3 内の双極子モーメント 3 C の向きが逆転することに起因していると推定される。

30

#### 【 0 0 3 5 】

本発明の分子素子 1 0 によれば、金属内包フラーレン 3 と自己組織化単分子膜 2 を介して下部金属 1 との間に形成される第 1 のトンネル接合と、金属内包フラーレン 3 と隙間 5 を介して上部金属 4 との間に形成される第 2 のトンネル接合とにより、金属内包フラーレン 3 の熱的な回転を回避し、外部から電界を加えることにより、電流が流れやすい状態から流れにくい状態へと切り替わるか、あるいは、電流が流れにくい状態から流れやすい状態へと切り替わる、スイッチング素子として動作させることができる。

40

#### 【 0 0 3 6 】

本発明の分子素子 1 0 は、第 1 のトンネル接合における自己組織化単分子膜 2 の厚さを 1 . 2 nm 以下とし、1 0 K 以上の高温、例えば 6 0 K 以上の温度で動作させることができる。自己組織化単分子膜 2 がジチオカルバメートのように、下部電極 1 と化学結合する第 1 の官能基 2 A が 2 つのチオール基であれば、下部電極 1 としての Au ( 1 1 1 ) 基板などの表面で最密構造を形成するので、自己組織化単分子膜として同じ鎖長を有するアルカンチオールを用いた場合よりも、流れるトンネル電流を増大させることができる。つまり、分子素子 1 0 のコンダクタンスを大きくでき、トンネル電流量を増大させることが可能となり、より強い電界を金属内包フラーレン 3 に加えることができるため、従来よりも高温での分子配向制御が実現できる。

50

## 【 0 0 3 7 】

図 1 7 は、本発明の分子素子 1 0 を用いたメモリ素子の動作を模式的に示すタイムチャートであり、それぞれ、( A ) が印加電圧を、( B ) が読み出し電流を示す図である。図 1 7 の各横軸は時間を示し、図 1 7 ( A ) の縦軸は電圧パルス列を示し、図 1 7 ( B ) の縦軸は電流パルス列を示している。

図 1 7 において、 $\pm 3$  V 程度のパルス電圧を分子素子 1 0 に加え、金属内包フラーレン 3 の初期状態の配向、つまり、双極子モーメント 3 C の向きを制御することで、書き込みや消去を行なう。例えば、+ 3 V の電圧の場合に、金属内包フラーレン 3 の双極子モーメント 3 C の向きは下向き矢印 ( ) であり、- 3 V の電圧の場合には上向き矢印 ( ) の方向となるので、これらをそれぞれ、「0」、「1」に対応させれば、デジタル記憶が可能である。この書き込み状態は、スイッチングが起こる前後の電圧を読み出しに使用し、負性微分コンダクタンスやヒステリシスの起こる電圧値を用いて電流の変化を観察することで、金属内包フラーレン 3 の双極子モーメント 3 C の向きを検出することができる。図 1 7 ( B ) に示すように、消去及び書き込み状態における読み出し電流の大きさが、それぞれ、小電流及び大電流と異なることを利用して、消去状態又は書き込み状態の判別をすることができる。上記のスイッチングが起こる前後の読み出し電圧では、金属内包フラーレン 3 内の双極子モーメント 3 C の向きが変化しないので、非破壊でデータを読み出すことができる。

## 【 0 0 3 8 】

次に、本発明の分子素子 1 0 の製造方法について説明する。

下部電極 1 となる金属結晶は、結晶からなる基板の上に金属材料などを蒸着して形成することができる。このような蒸着法としては、所謂、化学蒸着堆積法 ( C V D ) や物理蒸着堆積法 ( P V D ) を用いることができる。結晶面の配向性を増すためには金属膜を形成した後で熱処理を施してもよい。下部電極 1 上に形成する自己組織化単分子膜 2 は、非特許文献 2 ~ 1 0 などの公知方法により形成することができる。

金属内包フラーレン 3 は、内包させたい金属を混練したグラファイトロッドを用いて直流アーク放電を行ない、得られたススを精製、分離することで得られる。この精製及び分離工程には、液体クロマトグラフィーを使用することができる。このようにして製造した金属内包フラーレン 3 を、物理蒸着堆積法により、自己組織化単分子膜 2 上に蒸着する。最後に、金属内包フラーレン 3 上に所定の距離を隔てて上部電極 4 を配置する。この上部電極 4 としては、先端を n m オーダーにした金属線の針を用いることができる。

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 3 9 】

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例 1 の分子素子は、以下のように製作した。

最初に、真空中において、劈開した雲母を 5 0 0 で 2 時間熱処理して清浄な面とし、次に雲母を 4 5 0 に加熱しながら A u を蒸着法により堆積した。金を蒸着した雲母基板を 4 5 0 で 8 時間熱処理して ( 1 1 1 ) 面を有する金層を得た。

次に、金からなる電極 1 上に自己組織化単分子膜 2 として、厚さが 0 . 9 n m のジエチルジチオカルバメート膜を形成した。ジエチルジチオカルバメート膜は、ジエチルジチオカルバメート ( アルドリッチ社製 ) をエタノールに溶解した混合液 ( 濃度が 1 0 m モル / リットル ) 1 0 ミリリットル ( c m <sup>-3</sup> ) に、電極 1 を 4 8 時間浸漬して形成した。

金属内包フラーレン 3 としては、真空アーク放電法で作製し液体クロマトグラフィーで精製した L u @ C <sub>8</sub> <sub>2</sub> を用い、1 2 0 で 1 2 時間の脱ガスを真空中で行なった後で、ジエチルジチオカルバメート膜上に 5 5 0 で昇華させることで、単分子層以下の膜厚となるようにした。上部電極 4 としては、機械的な研磨によりその先端をナノオーダーに尖らせた P t I r 線を用い、実施例 1 の分子素子 1 0 を製作した。

## 【 0 0 4 0 】

次に、比較例について述べる。

( 比較例 1 )



金属内包フラレン3を設けないことを除いては、実施例1の分子素子と同様にして分子素子を製作した。

【0041】

次に、実施例1の分子素子10の測定結果について説明する。

図18は、実施例1の分子素子10の走査型トンネル顕微鏡で観察した平面図であり、(A)は走査型トンネル顕微鏡像を示す図、(B)はその説明図である。観察面積は40nm角である。測定においては、走査型トンネル顕微鏡の探針としては、上部電極4を用いた。図18から明らかなように、金属内包フラレン3である $\text{Lu}@C_{82}$ の1分子は白丸として観察されることが分かる。

【0042】

図19は、比較例1の分子素子の走査型トンネル顕微鏡像を示す図である。観察面積は30nm角である。図19から明らかなように、比較例1の分子素子においては図18に示した実施例1の場合に観察された $\text{Lu}@C_{82}$ が存在しないことが分かる。なお、図中の黒い角形状の領域は下部電極1のAu上に生じており、エッチピットと呼ばれているAu単原子層の欠陥である。

【0043】

図20は、実施例1の分子素子10の65.1Kにおける電流電圧特性を示す図である。図20において、横軸は印加電圧(V)を示し、縦軸は分子素子10に流れる電流(pA)を示している。図中の実線が3V~-3Vまでの電圧掃引を示し、点線が-3V~+3Vまでの電圧掃引を示している。

図20から明らかなように、+1.7V以上及び-1.2V以上ではトンネル電流が流れ、スイッチングすることが分かる。3V~-3Vまでの電圧掃引においては、負電圧側において負性微分コンダクタンスが生じることが分かる(図20の矢印A及びB参照)。-3V~+0Vまでの電圧掃引においては、0V~-3Vでの電圧掃引とは異なる電流電圧特性、即ちヒステリシス特性が得られることが判明した(図20の矢印D及びE参照)。0V~+3Vまでの電圧掃引においては、 $V_{th}$ よりも低い電圧において、負性微分コンダクタンスが生じることが分かる(図20の矢印F参照)。

【0044】

図21は比較例1に示す分子素子の65.1Kにおける電流電圧特性を示す図である。図21の横軸及び縦軸は図20と同じであり、図中の実線が3V~-3Vまでの電圧掃引を示し、点線が-3V~+3Vまでの電圧掃引を示している。図21から明らかなように、比較例1の分子素子は、下部電極1と自己組織化単分子膜2と上部電極4とからなる一つのトンネル接合を有しているので、正側及び負側において電流が流れるが、ヒステリシスは正側の電圧印加で生じることが分かった。しかしながら、実施例1で観測された負性微分コンダクタンスは全く生じないことが判明した。

【実施例2】

【0045】

次に、実施例1の分子素子10によるメモリ素子について説明する。

図22は、本発明の分子素子10を用いたメモリ素子の動作を測定したタイムチャートであり、それぞれ、(A)が印加パルス電圧を示し、(B)が分子素子10に流れるトンネルパルス電流を示している。図22の横軸は時間(秒、s)を示し、図22(A)の縦軸は電圧(V)を、図22(B)の縦軸はトンネル電流(pA)を示している。図20で観察した実施例1の分子素子10の電流電圧特性に基づき、±3Vのパルス電圧を書き込み及び消去の電圧として印加し、+1.3Vの負性微分コンダクタンスを示す+1.3Vを読み出し電圧として利用した。

図22の(1)の領域(書き込み 読み出し)に示すように、-3Vのパルスを印加して、次に+1.3Vの電圧パルスを印加すると、負性微分コンダクタンスによる電流が観測される。

一方、図22の(2)に示す領域(消去 読み出し)のように、+3Vのパルス電圧を印加すると、大きなプラス側の電流が流れ、分子素子10内の金属内包フラレン3の双

10

20

30

40

50

極子モーメント 3 C を、 - 3 V 側における向きに対して反転させることができる。これにより、 - 3 V で書き込んだ情報を消去することができる。この消去状態は、次に + 1 . 3 V のパルス電圧を読み出し電圧として印加した場合には、負性微分コンダクタンスが生じない。したがって、消去状態の読み出し電流は、書き込み電圧を読み出した場合の負性微分コンダクタンスに基づく大きな電流とは、容易に判別することができる。これにより、本発明の分子素子 1 0 はメモリ素子として動作することが分かる。

【 0 0 4 6 】

本発明は上記実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいうまでもない。

【 産業上の利用可能性 】

10

【 0 0 4 7 】

本発明の分子素子 1 0 は、将来需要が高まると考えられる n m スケールのメモリ・論理回路への展開が期待され、分子ナノエレクトロニクス分野において重要な役割を果たすことが期待される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 8 】

【 図 1 】 本発明の分子素子の構造を模式的に示す図である。

【 図 2 】 本発明の分子素子において、自己組織化単分子膜として用いることができるジエチルジチオカルバメートの分子構造を示す図である。

【 図 3 】 ( A ) ~ ( N ) は、本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

20

【 図 4 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 5 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 6 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 7 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 8 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 9 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 1 0 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 1 1 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 1 2 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

30

【 図 1 3 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 1 4 】 本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 1 5 】 ( A ) ~ ( E ) は、本発明に用いることができる自己組織化単分子膜の化学構造を示す図である。

【 図 1 6 】 本発明の分子素子の電流電圧特性を模式的に示す図である。

【 図 1 7 】 本発明の分子素子を用いたメモリ素子の動作を模式的に示すタイムチャートであり、それぞれ、( A ) は印加電圧を、( B ) は読み出し電流を示す図である。

【 図 1 8 】 実施例 1 の分子素子の走査型トンネル顕微鏡で観察した平面図であり、( A ) は走査型トンネル顕微鏡像を示し、( B ) はその説明図である。

【 図 1 9 】 比較例 1 の分子素子の走査型トンネル顕微鏡像を示す図である。

40

【 図 2 0 】 実施例 1 の分子素子における 6 5 . 1 K における電流電圧特性を示す図である。

【 図 2 1 】 比較例 1 の分子素子における 6 5 . 1 K における電流電圧特性を示す図である。

【 図 2 2 】 本発明の分子素子を用いたメモリ素子の動作を測定したタイムチャートであり、それぞれ、( A ) は印加パルス電圧を、( B ) は分子素子に流れるトンネルパルス電流を示す図である。

【 符号の説明 】

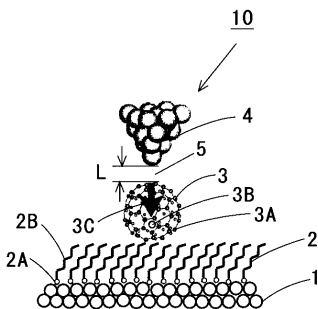
【 0 0 4 9 】

1 : 第 1 の電極 ( 下部電極 )

50

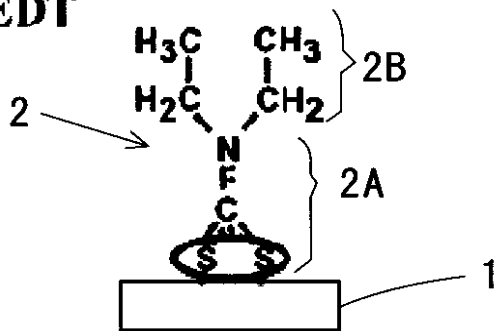
- 2 : 自己組織化単分子膜
- 2 A : 第 1 の官能基
- 2 B : 第 2 の官能基
- 3 : 金属を内包したフラレン
- 3 A : フラレン
- 3 B : 金属原子
- 3 C : 双極子モーメント
- 4 : 第 2 の電極 (上部電極)
- 5 : 隙間 (自己組織化単分子膜)
- 1 0 : 分子素子

【 図 1 】

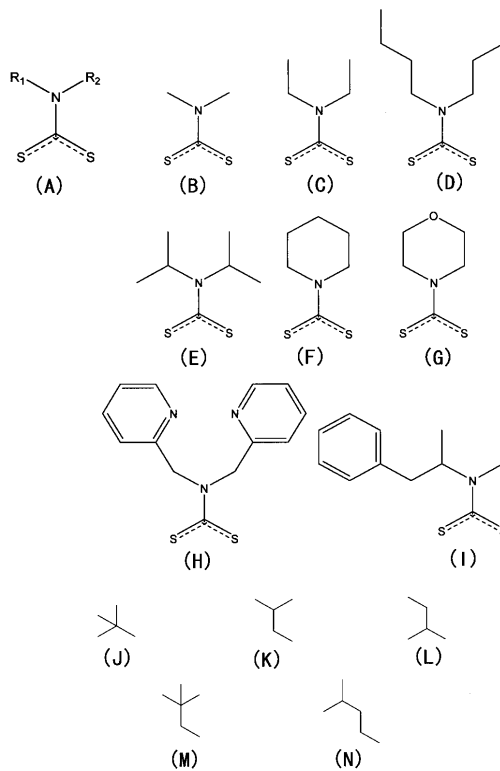


【 図 2 】

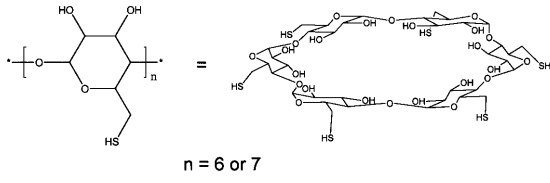
**DEDT**



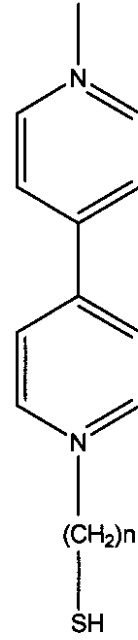
【 図 3 】



【 図 4 】

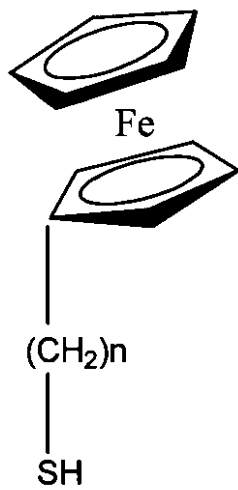


【 図 5 】



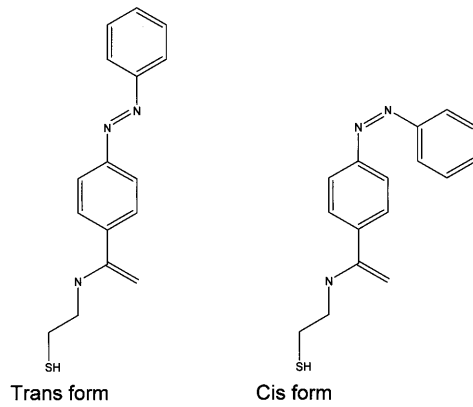
$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$

【 図 6 】

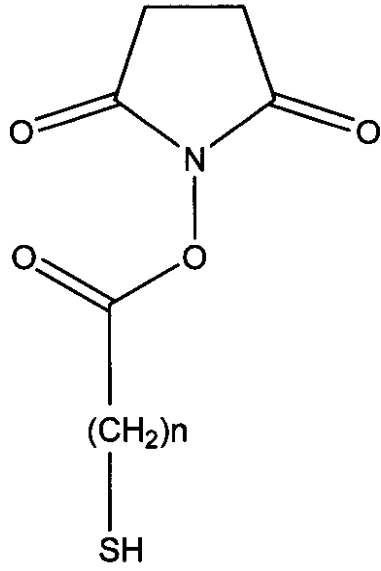


$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$

【 図 7 】

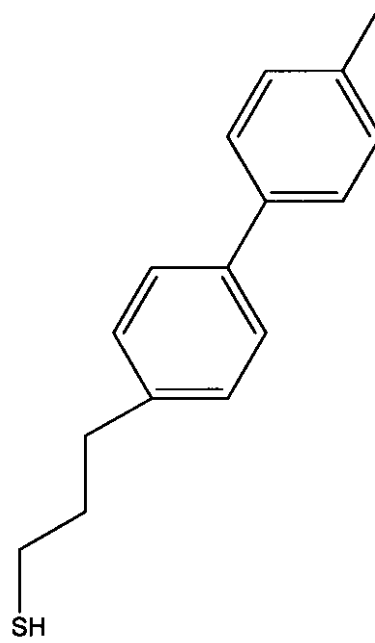


【 図 8 】

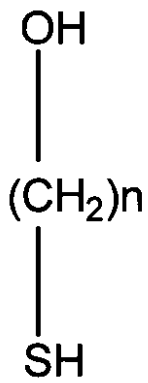


$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$

【 図 9 】

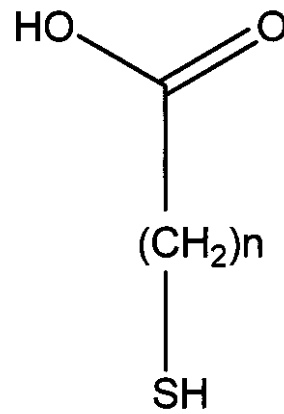


【 図 10 】



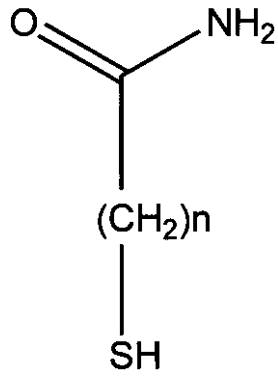
$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$

【 図 11 】



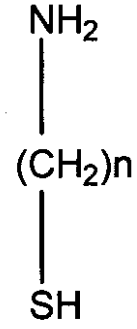
$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$

【 図 1 2 】



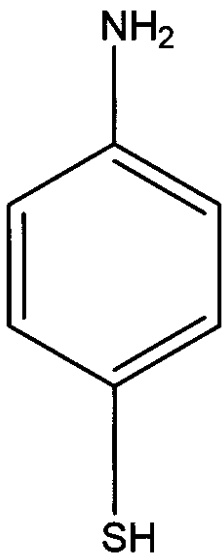
$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$

【 図 1 3 】

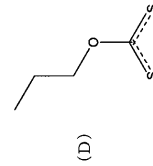
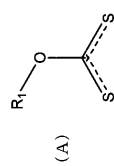
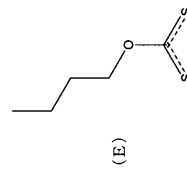
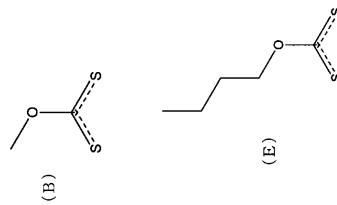
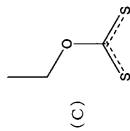


$n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$

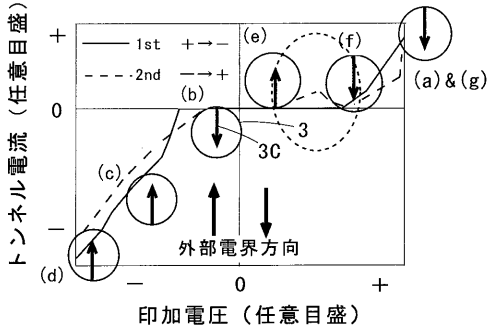
【 図 1 4 】



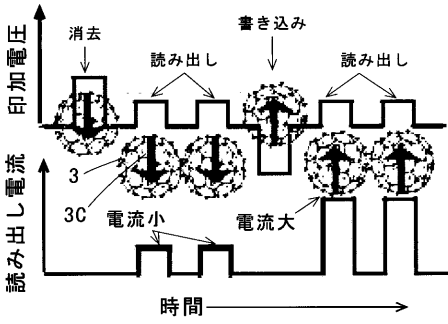
【 図 1 5 】



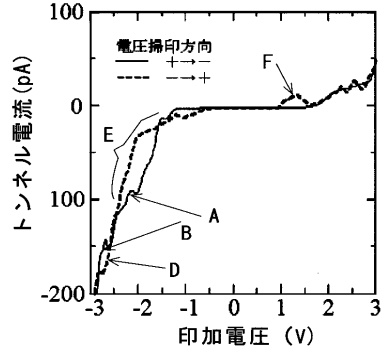
【 図 1 6 】



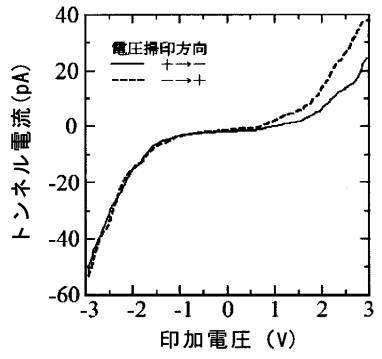
【 図 1 7 】



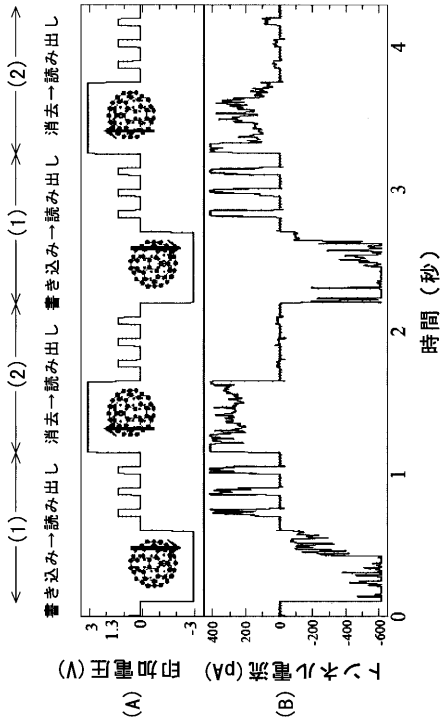
【 図 2 0 】



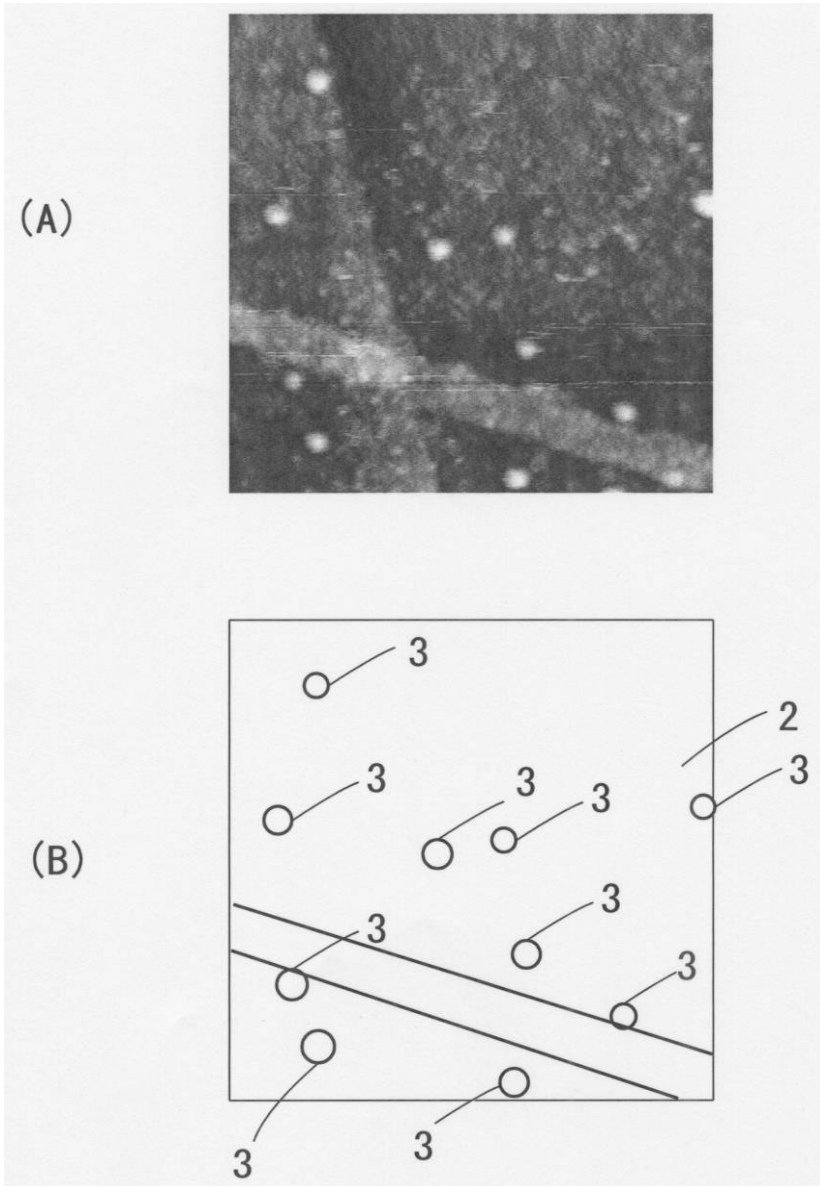
【 図 2 1 】



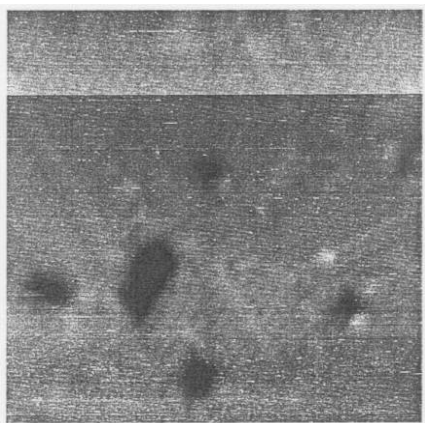
【 図 2 2 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】





## フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>H 0 1 L 51/40</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L	29/28	3 1 0 E
<i>H 0 1 L 27/10</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L	27/10	4 5 1