

(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2019-210511
(P2019-210511A)

(43) 公開日 令和1年12月12日(2019. 12. 12)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C23C 14/12 (2006.01)	C23C 14/12	4K029
HO1L 51/30 (2006.01)	HO1L 29/28 220D	
HO1L 51/00 (2006.01)	HO1L 29/28 100Z	
HO1L 51/40 (2006.01)	HO1L 29/28 310D	

審査請求 未請求 請求項の数 11 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願2018-107375 (P2018-107375)
(22) 出願日 平成30年6月5日(2018.6.5)

特許法第30条第2項適用申請有り 1. 国立大学法人千葉大学ニュースリリース(刊行物) 発行日:平成30年1月9日 2. Scientific Reports volume 8, Article number: 353 (2018) (刊行物) 発行日:2018年1月10日

(71) 出願人 304021831
国立大学法人千葉大学
千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号
(72) 発明者 山田 豊和
千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学内
(72) 発明者 稲見 栄一
千葉県千葉市稲毛区弥生町1番33号 国立大学法人千葉大学内
Fターム(参考) 4K029 AA02 AA23 BA62 BC06 BD11 CA01 FA05

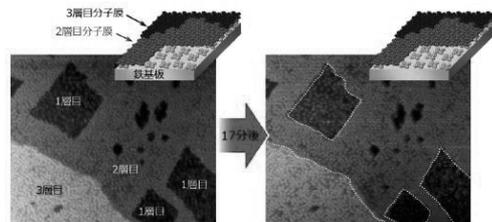
(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法及び記憶素子

(57) 【要約】

【課題】室温環境において、単分子膜のエッジ部分で形状が変化しない薄膜形成方法及び記憶素子を提供する。

【解決手段】d電子軌道を表面に有する磁性材料に、共役分子の薄膜を固定する構成を有するものとした。そして、磁性材料として、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン及びそれらの混合物の少なくともいずれかであると望ましく、共役分子として、フタロシアニン及びポルフィリンの少なくともいずれかであると望ましい。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

d 電子軌道を表面に有する磁性材料に、 共役分子の薄膜を固定する薄膜形成方法。

【請求項 2】

前記磁性材料の表面に d 電子軌道を形成する工程を有することを特徴とする請求項 1 記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】

前記磁性材料が、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン及びそれらの混合物の少なくともいずれかである請求項 1 又は 2 記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】

前記磁性材料の表面の酸化膜又は不純物を除去する工程を有する請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】

真空容器を有し、前記真空容器内で前記薄膜を固定することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】

前記 共役分子が、フタロシアニン及びポルフィリンの少なくともいずれかである請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 7】

前記薄膜を単分子膜又は複数の層で形成する工程を有する請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項 8】

d 電子軌道を表面に有する磁性材料に、スイッチング素子として機能する 共役分子の薄膜を固定した記憶素子。

【請求項 9】

前記磁性材料が、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン及びそれらの混合物の少なくともいずれかである請求項 8 記載の記憶素子。

【請求項 10】

前記 共役分子が、フタロシアニン及びポルフィリンの少なくともいずれかである請求項 8 又は 9 記載の記憶素子。

【請求項 11】

前記薄膜が単分子膜又は複数の層で構成された薄膜であることを特徴とする請求項 8 から請求項 10 のいずれかに記載の記憶素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、薄膜形成方法及び記憶素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

安価で優れた特性・機能をもつ有機分子は、現在、様々なデバイスの主材料であるシリコン、窒化ガリウム、レアメタル等の代替えとして注目されている。有機分子を利用した高機能デバイスの実現には、室温環境でも形状が安定な有機分子の膜を金属の基板上に作成する技術の確立が一つの重要課題である。現在では、真空蒸着法により、金、銀、銅といった貴金属の基板上で有機分子膜を作成する技術が既に確立されている（非特許文献 1）。この手法では、真空中で分子を加熱することで昇華させ、それを基板に堆積（蒸着）させる（図 1（a））。蒸着した分子は、基板上を熱拡散しながら凝集して膜になる。この方法では、環境が真空なので不純物の極めて少ない均一な膜を作成できる。また、分子を昇華させる温度や時間によって、膜厚も精密に制御できる。現在では、真空蒸着法で厚みが分子一個分の有機分子膜（単分子膜）を作成できる（図 1（b））。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】J.Phys.Chem.C114,12166(2010)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

背景技術で作成した単分子膜には、「室温環境での安定性」に問題がある。図2に、貴金属基板上に作成した単分子膜(ポルフィリン分子)を走査型トンネル顕微鏡で観察した結果を示す。低温(-196)環境では、単分子膜の形状が安定に保たれる(図2(a))が、室温になると、単分子膜のエッジ部分で形状が時間と共に変化してしまう(図2(b))。一般に、電化製品に内蔵される様々なデバイスは、室温以上の環境で動作させるので、このような「不安定な単分子膜」はデバイスとして利用できない。

10

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、室温環境において、単分子膜のエッジ部分で形状が変化しない薄膜形成方法及び記憶素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一つの手段によれば、上記課題を解決するために、薄膜形成方法として、d電子軌道を表面に有する磁性材料に、共役分子の薄膜を固定したものである。

【0007】

さらに、磁性材料の表面にd電子軌道を形成する工程を有すると望ましい。

20

【0008】

さらに、磁性材料が、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン及びそれらの混合物の少なくともいずれかであると望ましい。

【0009】

さらに、磁性材料の表面の酸化膜又は不純物を除去する工程を有すると望ましい。

【0010】

さらに、真空容器を有し、真空容器内で薄膜を固定すると望ましい。

【0011】

さらに、共役分子が、フタロシアニン及びポルフィリンの少なくともいずれかであると望ましい。

30

【0012】

さらに、薄膜を単分子膜又は複数の層で形成する工程を有すると望ましい。

【0013】

また、本発明の他の観点によれば、記憶素子の構成として、d電子軌道を表面に有する磁性材料と、スイッチング素子として機能する共役分子の薄膜を積層することが望ましい。

【0014】

さらに、磁性材料が、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、マンガン及びそれらの混合物の少なくともいずれかであると望ましい。

40

【0015】

さらに、共役分子が、フタロシアニン及びポルフィリンの少なくともいずれかであると望ましい。

【0016】

さらに、薄膜が単分子膜又は複数の層で構成された薄膜であると望ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、室温環境において、単分子膜のエッジ部分で形状が変化しない薄膜形成方法及び記憶素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0018】

【図1】図1 aは、従来の真空蒸着法の原理を示す図であり、図1 bは、真空蒸着法で作成した単分子膜の走査トンネル顕微鏡画像を示す図である。

【図2】図2は、走査トンネル顕微鏡でポルフィリン単分子膜の時間変化を観察した図であり、図2 aは、低温環境で観察した図、図2 bは、室温環境で観察した図である。

【図3】図3 aは、鉄基板の上に作成したフタロシアニン単分子膜を室温で観察した走査トンネル顕微鏡画像を示す図であり、図3 bは、各顕微鏡画像の模式図を示す図である。

【図4】室温における鉄基板に作成したフタロシアニン単分子膜の一部を走査トンネル顕微鏡で時間変化を観察した図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0019】

以下、本発明の実施形態例及び実施例を説明するが、本発明の実施形態は以下に説明する実施形態例及び実施例に限定されない。

【0020】

室温で単分子膜が不安定になる一つの理由は、単分子膜と貴金属基板の間に、ファンデルワールス力という弱い力しか働かないためである。このため、室温では分子が基板に十分に固定されず、熱拡散してしまう。その結果、膜のエッジ部分では、動き回る分子が吸着・脱離を絶えず繰り返し、形状が不安定になる。安定な単分子膜を作るには、分子と基板の間に作用する力を強くする必要がある。本発明では、この問題を解決するために、基板として、原子レベルで平坦かつ清浄な鉄表面を利用している。鉄表面のd電子軌道と有機分子の電子軌道は強い結合を作るため、単分子膜の形状は室温でも安定に保たれる。

20

【実施例1】

【0021】

鉄基板上に作成した単分子膜の形状を、室温において、走査型トンネル顕微鏡で評価した結果を図3 aに示す。図3 bは、その模式図である。はじめに、化学気相成長により作成した鉄ウィスカに対して超高真空中(10^{-7} Pa)で電子衝撃加熱、イオン衝撃を繰り返し施し、原子レベルで平坦かつ清浄な鉄表面を作成した。作成した鉄表面上に、共役フタロシアニン分子を蒸着し、形成される分子膜を走査型トンネル顕微鏡で観察した。実験では、鉄表面の作成から分子膜の観察までを全て超高真空(8×10^{-8} Pa)・室温の環境で行った。分子の蒸着量が少ない場合には、図3に示すように、すべての分子が鉄表面の上に吸着する。この場合、分子と鉄原子とのd結合が強すぎるため、分子は基板に吸着後、熱拡散しない。つまり、膜形成に必要な凝集が起こらない。そのため、分子は膜ではなくバラバラに孤立した状態で基板上に存在する。さらに分子の蒸着量を増やすと、鉄表面の80%以上が分子で埋め尽くされ、その上(2層目以上)に、分子が秩序的に配列した単分子膜が形成される。この方法では、環境が超高真空なので不純物の極めて少ない均一な膜を作成できる。図4は、室温における単分子膜の安定性を評価した結果を示している。単分子膜の形状は時間が経過しても変化せず安定であることが確認できる。つまり本発明では、鉄基板を用いることで、単分子膜が室温で成長・崩壊してしまう問題を解決できる。

30

【0022】

40

なお、鉄基板を採用したが、鉄以外のコバルト、ニッケル、クロム、マンガン及びそれらの混合物の少なくともいずれかでもよく、d電子軌道を表面に有する磁性材料を用いれば、分子膜が室温で成長・崩壊してしまう問題を解決できる。

【0023】

また、共役分子としてフタロシアニンを採用したが、ポルフィリンでもよく、電子軌道を有する共役分子ならば、他の分子でもよい。

【0024】

また、単分子膜について説明したが、複数の層で構成された膜でも室温で成長・崩壊してしまう問題を解決でき、安定な膜を構成できる。

【0025】

50

本実施例 1 の効果は、次のとおりである。

(1) 次世代デバイスの材料である分子膜の厚みを分子一個分 (単分子膜) にまで薄くできる。これにより、デバイスの軽量化、材料に用いる分子の量の節約 (省資源化)、さらに膜を機能させるための電力の節約 (省エネルギー化) が可能になる。

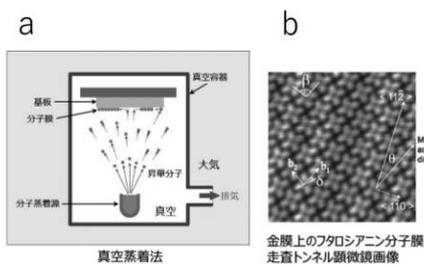
(2) 磁性基板上では、フタロシアニン 1 分子がスイッチング素子として機能することが明らかにされている [Nature Nanotechnology,6,185(2011)]。本技術により、室温で安定な単分子膜を作成し、その膜を構成するひとつひとつの分子 (サイズは 1 ~ 2 ナノメートル) をスイッチング制御すれば、現在の 1 0 0 0 倍以上の情報を記録できる安価で超省エネルギーなハードディスクが実現する。また、分子膜を複数の層で構成された膜構造にすることで、記憶容量をさらに増加させることができる。この新しい記録デバイスは、情報のクラウド化やビックデータ時代の到来に伴う諸問題 (デバイスの消費電力増大、発熱による動作不良など) の解決につながる。

【産業上の利用可能性】

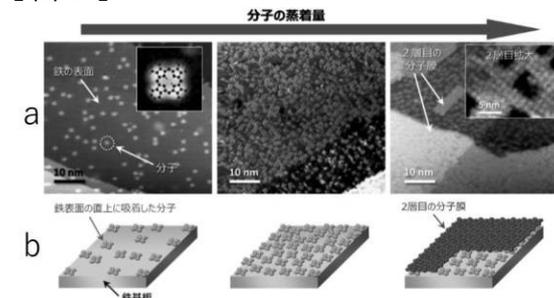
【 0 0 2 6 】

本発明は、薄膜形成方法及び記憶素子として産業上利用可能である。

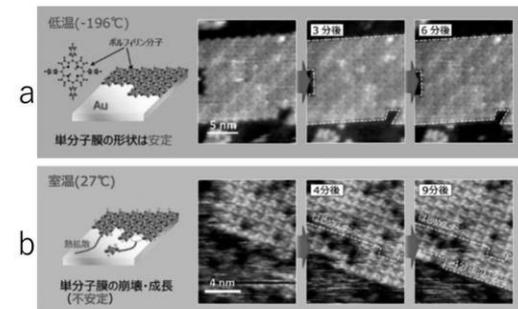
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】

