

(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

特開平6-132517

(43)公開日 平成6年(1994)5月13日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 29/28

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平3-160184

(22)出願日

平成3年(1991)4月8日

(71)出願人 591142116

日野 太郎

神奈川県横浜市港北区篠原西町37番18号

(72)発明者

日野 太郎

神奈川県横浜市港北区篠原西町37番18号

(54)【発明の名称】 誘電体ヘテロ構造による導電膜と絶縁膜

(57)【要約】 (修正有)

【目的】誘電体と云う本来絶縁物質であるものによって導体から絶縁体を実現するもので、従来技術には全く見られない新素材を生み出す技術に関係している。

【構成】誘電体であるラングミュア・プロジェクト(Langmuir-Blodgett、LB)膜の有極性膜(Z形膜)と無極性膜(Y形膜)とを重ねて累積した誘電体ヘテロ膜において、累積の順序を互いに逆にした[無極性膜/有極性膜]と[有極性膜/無極正膜]のヘテロ膜の抵抗が大きく変化することに関するものである。すなわち前者では極めて良い導電膜となるが後者は絶縁性を示し、導電率で言えば前者は後者の $10^6 \sim 10^9$ 倍にもなる。

## 【特許請求の範囲】

(1) 有極性と無極性の誘電体膜或いは分極方向の異なる二つの有極性膜を重ねたヘテロ膜で作られる金属と同じ程度或いはそれ以上の導電率を持つ導電膜と電気絶縁に使用出来る絶縁膜。

(2) 上記の誘電体ヘテロ構造を持つ膜の中の少なくとも片方の有極性の誘電体膜がラングミュア・プロジェクト(Langmuir-Blodgett, LB)膜であることを特徴とする導電膜と絶縁膜。

(3) 上記(1)及び(2)項の誘電体ヘテロ膜を面方向の抵抗の大きい金属膜で挟んだ構造を特徴とする導電膜と絶縁膜。

## 【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明の誘電体ヘテロ構造による導電膜と絶縁膜(以後これを誘電体ヘテロ膜と云う)は有極性と無極性の誘電体膜或いは異なった有極性の誘電体膜を重ねた構造を持ち、これらの膜を重ねる順序を変えるだけで、金属に匹敵する高い導電率を持つ導電膜と十分絶縁に利用出来る絶縁膜とを作製出来るもので、この両膜を併用すれば電子回路の構成が可能になる。ことに将来の分子エレクトロニクスには有用な新素材であると考えられる。

従来の技術

電動機、発電機、変圧器などの電力機器或いはIC、LSI等の電子素子など総ての電気製品において、現在まで導体には導電性物質である金属が、絶縁体には絶縁物質である高分子物質や金属酸化物が用いられて来た。本発明は誘電体と云う本来絶縁物質であるものによって導体から絶縁体を実現するもので、従来の技術には全く見られない新素材を生み出す技術に関係している。

発明が解決しようとする問題点

次世代の技術と見られる分子エレクトロニクスでは、有機分子の多彩な機能と素子の極微細化が目目されているが、この中で機能素子の構築と平行して極微細導線による回路の作製が必要になって来る。分子導線とも云うべきこの導線はやはり分子オーダーの大きさで作る必要があり、本発明の様に数十の超薄膜で導電性と絶縁性が得られる膜は将来分子エレクトロニクスに利用出来る。

問題を解決する手段

分子の大きさ程度に極めて薄い膜は、現在ではラングミュア・プロジェクト(LB)膜で作製出来るだけである。そして実施例に示す様に、この膜に依れば上述のように極めて薄い導電膜と絶縁膜を自由に作製することが可能である。

実施例

次に本発明の誘電体ヘテロ膜による導電膜と絶縁膜の実施例について図面を参照して説明する。図1は本発明の誘電体ヘテロ膜の導電膜を示す実施例の概略図である。シリコン基板(1)の上のSiO<sub>2</sub>絶縁膜(2)の上に、薄いAl蒸着膜(3)が付着され、その上に無極性

膜(4-1)と有極性膜(4-2)で作られた[無極性/有極性]の誘電体ヘテロ膜(4)が形成される。そしてその上に薄いAu蒸着膜(5)が付着される。更にAu蒸着膜(5)の上に1-9のAu電極が蒸着される。Al蒸着膜の抵抗は膜面方向に幅10mmの電極一对を30mm離して取り付けて測定し約1.5[K]であり、Au蒸着膜の値は10<sup>7</sup>[ ]以上であって、両方の蒸着膜とも抵抗値は大きい。又、AlとAuの蒸着膜は図の様一端で接触している。なお、有極性膜(4-2)を先にAl蒸着膜(3)に着け、次に無極性膜(4-1)付着させた[有極性/無極性]構造を作ると、この誘電体ヘテロ膜は絶縁膜になる。表1には本発明の誘電体ヘテロ膜の実施例とその構造を示す。無極性膜としてはY形のアラキジン酸(arachidic acid, C<sub>20</sub>)のLB膜有極性膜としてはZ形のC<sub>15</sub>・TCNQ(2-pentadecyl-7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane, TCNQ)のLB膜プロトポルフィリン(protoporphyrin dimethylester, PPDM)のLB膜メソポルフィリン(mesoporphyrin dimethylester, MPDM)のLB膜ポリアミド(polyamic acid alkylamine salt, PAAS)のLB膜などが用いられ、これらの誘電体ヘテロ膜の実施例のAl蒸着膜とAu蒸着膜の抵抗値もあげられている。図1には三端子測定法の回路も併記してあるのでこれを説明する。先ず接地電極pを任意に選んで電極1-p間に電圧Vを印加し、電極p-1、p-2、p-3、---、p-9間の電圧を測定するのが三端子測定法である。ここには図示していないが、両側の電極1-9間に電圧Vを印加して電流を流しておき、任意の電極間の電圧(電圧降下)を測定してその間の抵抗値を求めるのが四端子測定法である。図2には本発明の実施例である導電膜と絶縁膜の四端子測定による結果を示す。LB膜によって構成された表1に示す[無極性/有極性]及び[有極性/無極性]の構造の4種の誘電体ヘテロ膜について、各電極の電圧降下が示されている。[無極性/有極性]構造の

C<sub>20</sub>/C<sub>15</sub>・TCNQ と C<sub>20</sub>/PPDMの試料では、両端の電流が流出入する電極1と9を除く区間の電極2-8間では電圧降下が小さくなり、特にC<sub>20</sub>/C<sub>15</sub>・TCNQではこれらが極めて小さく、電流と電圧降下の値から求められる隣接電極間の抵抗は約10<sup>-2</sup>[ ]であり、表1に示すAlやAuの蒸着膜の抵抗より十分小さい。従って、電流は誘電体であるLBヘテロ膜の面内を流れていると考えられ、LB膜の断面積{10(mm)×300( )}から計算して、抵抗率は10<sup>-8</sup>[・cm]程度であり、この値は金属の抵抗率である10<sup>-5</sup>~10<sup>-6</sup>[・cm]に比べ

てはるかに低い超低抵抗率である。C<sub>20</sub>/PPDMの抵抗率は最も低い電極間で金属の抵抗率程度である。これに対して、無極性LB膜と有極性LB膜とを逆の順序に重ねた[有極性/無極性]構造の

C<sub>15</sub>・TCNQ/C<sub>20</sub>とPPDM/C<sub>20</sub>の試料では、電極間の電圧降下はほぼ均一で抵抗も大きく(電流が小さく)、その値はほぼAu蒸着膜の抵抗値に等しくなった。図3は[無極性/有極性]構造のC<sub>15</sub>/TCNQの試料についての三端子測定結果の実施例を示す。接地電極pを種々変えて測定されているが、電極2-(p-1)間では電圧降下が極めて小さい。これは図2の同試料についての四端子測定結果と同様に、上記電極間の抵抗が極めて小さいことを示している。又この試料では、電極p-n間(n>p)でも十分な電圧が発生している。このことは図5で説明する様に、電流が試料の表面のAu蒸着膜を通ることなく、膜の内部の層に入って流れていることを示している。図4は図3と同じ有極性と無極性のLB膜C<sub>15</sub>・TCNQとC<sub>20</sub>を逆順序に重ねた[有極性/無極性]構造のTCNQ/C<sub>20</sub>の試料についての三端子測定の結果である。図に見られる様に、電流は10<sup>-8</sup>[A]と非常に小さく、これは丁度Au蒸着膜中を電流が流れているときの値である。又、電極1-p間の電圧降下はほぼ均一で、やはり試料表面のAu蒸着膜を電流が通っていることを示している。更に電極p-n間には電圧が発生していない。このことも図5で説明する様に、電流がAu蒸着膜を通過していることを示す。図5は図1に示した誘電体ヘテロ膜試料に等価な抵抗回路を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はAu蒸着膜(5)、誘電体ヘテロ膜(4)、Al蒸着膜(3)及びシリコン基板(1)の隣接電極間の膜面方向抵抗を示し、r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>及びr<sub>3</sub>はAu蒸着膜と誘電体ヘテロ膜の間に生じる障壁I I(7)、該障壁とAl蒸着膜との間に出来る障壁I(6)及びSiO<sub>2</sub>膜(2)などをこれらの膜面に垂直に電流が通過するときの抵抗を示す。電流がI<sub>2</sub>で図示する様に誘電体ヘテロ膜中を流れるときは、電極p点と点p<sub>1</sub>との間に電圧降下v<sub>so</sub>

$$v_{so} = r_1 I_2 \quad (1)$$

が発生する。Au蒸着膜の抵抗R<sub>1</sub>は表1に挙げた様に10<sup>7</sup>[ ]以上と大きく、誘電体ヘテロ膜の抵抗R<sub>2</sub>と障壁I Iの抵抗r<sub>1</sub>はR<sub>1</sub>に対して小さく

$$R_1 \gg R_2, \quad R_1 \gg r_1 \quad (2)$$

が成立すれば、電極p-n間に発生する電圧v<sub>s</sub>は

$$v_s \approx v_{so} = r_1 I_2 \quad (3)$$

となり、nがどの電極であってもp>nである限り、電極p-n間の電圧は等しくなる。以上の関係は図2のC<sub>20</sub>/TCNQの試料に見られる。又、電流がI<sub>1</sub>で示す様に、試料表面のAu蒸着膜を通過していれば、電極1-p間の電圧降下はAu蒸着膜の抵抗R<sub>1</sub>によるもので、どの電極区間でもほぼ均一になるであろう。又、R

<sub>1</sub>が大きいので電流は非常に小さくなる。更に、電極p-n間に電圧は発生しない。このことは図4の[有極性/無極性]構造のTCNQ/C<sub>20</sub>試料の測定結果に現われている。図6は[無極性/有極性]または[有極性/無極性]の試料の膜面に垂直な断面のポテンシャルを示す図である。図の(a)において、誘電体ヘテロ膜(4)の両側にあるAlとAuの蒸着膜(3)と(5)を同電位(短絡)にすると、有極性膜の分極電荷±PによってAlとAuの蒸着膜に±Qの電荷が誘起され、無極性膜には±qの分極電荷が発生する。又、有極性膜自体にも±p'の分極電荷が誘起される。これらの電荷によって、誘電体ヘテロ膜を形成している無極性膜(4-1)と有極性膜(4-2)の中に電界E<sub>1</sub>とE<sub>2</sub>生じ、誘電体ヘテロ膜の中には図の様に深さHのポテンシャル井戸が出来る。この井戸はAl蒸着膜と無極性膜との間又はAu蒸着膜と有極性膜との間の障壁の高さよりも十分大きくなり、従って井戸はAlとAuのフェルミ準位より深くなって井戸には電子ガスが充満して、紙面に垂直方向の井戸の抵抗はたいへん低くなる。この結果、電極からAu蒸着膜を通して井戸へ電流が流れるときの障壁抵抗r<sub>1</sub>は非常に小さくなる。すなわち[無極性/有極性]構造の試料では式(2)の関係が成立し、電流は誘電体ヘテロ膜中に発生する深いポテンシャル井戸の中を流れ超低抵抗の導電膜が出来る。これに対し、図の(b)の[有極性/無極性]構造の試料では、図の(a)に示した試料とは有極性膜と無極性膜を重ねる順序が逆になり、結果として電界E<sub>1</sub>とE<sub>2</sub>の方向が共に正負逆転し、ポテンシャル井戸が発生せず、誘電体ヘテロ膜のポテンシャル障壁はかえって高くなる。従って誘電体ヘテロ膜は絶縁性を高め、電流はAu蒸着膜からヘテロ膜へ入ることが出来ず、抵抗の大きいAu蒸着膜を面方向に流れることになる。図7は図3と図4に特性を示したC<sub>20</sub>/TCNQとTCNQ/C<sub>20</sub>の試料について膜面に垂直な方向の抵抗を比較したものである。すなわち、図6のAlとAuの蒸着膜を両電極として測った場合の電流・電圧特性である。図中(a)に示す直線は[無極性/有極性]構造のC<sub>20</sub>/TCNQ試料の特性である。これはオーミックで抵抗は2[ ]と低く、図6の(a)の様にポテンシャルが発生していて障壁抵抗(r<sub>1</sub>+r<sub>2</sub>)が上記の2[ ]程度であるものと考えられる。これに対して有極性膜と無極性膜が逆順序に重ねられた[有極性/無極性]構造TCNQ/C<sub>20</sub>の試料では、非直線的な電流・電圧特性となり、抵抗値は10<sup>10</sup>[ ]程度と非常に大きい。図6の(b)の様に誘電体ヘテロ膜の障壁が高くなって抵抗が増大したものと考えられる。図8は[無極性/有極性]構造のC<sub>20</sub>/TCNQの試料について電極の直下の障壁抵抗r<sub>1</sub>を示す図である。抵抗値は1.5~500[ ]と小さい。この値は次のようにして求められた。すなわち、図3の電極p-n間の発生電圧v<sub>s</sub>と電流I<sub>2</sub>から式

(3) によって  $r_1$  が計算され、例を示せば、電極 4

$$r_1 = v_s / I_2 = 0.23 \text{ V} / 0.088 \text{ A} = 2.6 \text{ [ ]}$$

と求められる。表 2 には有極性膜として  $C_{15} \cdot TCNQ$  とその他の PPDM、MPDM、PAAS の LB 膜を用いた誘電体ヘテロ膜の導電性と絶縁性を示す。すなわち [無極性/有極性] 構造の膜ではいずれも導電性を示し、[有極性/無極性] 構造のものでもすべて絶縁性を現して、これらの絶縁膜と導電膜との抵抗値の比は  $10^9$  にもなっている。なお、絶縁性を示す膜もその表面に Au 蒸着膜があり、抵抗はこの Au 蒸着膜の値以上にはならないが、Au 蒸着膜を用いなければもちろん抵抗値は更に増大し  $10^{13}$  [ ] 以上に達して、上述の抵抗比は  $10^{15}$  以上にもなる。これまでの実施例で説明したように、本発明は本来絶縁性を有する有極性と無極性の誘電体膜を組み合わすことによって、金属以上の導電性を有する膜から通常の絶縁に用いられる絶縁膜まで簡単に実現出来るものである。

【図面の簡単な説明】

図 1 は本発明の誘電体ヘテロ構造による導電膜の実施例

( $p = 4$ ) の直下の障壁抵抗  $r_1$  は

とその電気特性を測定する回路を示す概略図、図 2 は本発明の [無極性/有極性] と [有極性/無極性] 構造の膜つまり導電膜と絶縁膜の実施例について膜面方向の抵抗による電圧降下を示す図、図 3 は本発明の導電膜の実施例について三端子測定による電圧降下測定の結果を示す図、図 4 は本発明による絶縁膜の実施例について三端子測定による電圧降下の測定結果を示す図、図 5 は本発明の導電膜の実施例の等価抵抗回路を現した図、図 6 は本発明の導電膜と絶縁膜の実施例について膜面に垂直な断面のポテンシャルを示す図、図 7 は本発明の導電膜と絶縁膜の実施例について膜面に垂直に測定した電流・電圧特性を示す図、図 8 は本発明の導電膜の実施例における障壁抵抗を示す図、表 1 は本発明の導電膜と絶縁膜の実施例の諸定数を示す表、表 2 は各種の有極性、無極性の膜を用い本発明の実施例である誘電体ヘテロ膜の導電膜と絶縁膜の抵抗を示す表である。

【表 1】

記号	誘電体ヘテロ構造	Al蒸着膜の抵抗(kΩ)	Au蒸着膜の抵抗(Ω)
$C_{20}/PPDM$	Al/ $C_{20}$ (4L)/PPDM(7L)/Au [無極性/有極性]	4.0	$>10^7$
PPDM/ $C_{20}$	Al/PPDM(7L)/ $C_{20}$ (6L)/Au [有極性/無極性]	2.0	$>10^7$
$C_{20}/MPDM$	Al/ $C_{20}$ (6L)/MPDM(7L)/Au [無極性/有極性]	1.5	$>10^7$
MPDM/ $C_{20}$	Al/MPDM(7L)/ $C_{20}$ (6L)/Au [有極性/無極性]	1.0	$>10^7$
$C_{20}/PAAS$	Al/ $C_{20}$ (4L)/PAAS(6L)/Au [無極性/有極性]	0.88	$>10^7$
PAAS/ $C_{20}$	Al/PAAS(6L)/ $C_{20}$ (4L)/Au [有極性/無極性]	0.88	$>10^7$
$C_{20}/TCNQ$	Al/ $C_{20}$ (5L)/ $C_{15} \cdot TCNQ$ (5L)/Au [無極性/有極性]	0.60	$>10^7$
TCNQ/ $C_{20}$	Al/ $C_{15} \cdot TCNQ$ (4L)/ $C_{20}$ (4L)/A [有極性/無極性]	2.1	$>10^7$

$C_{20}$ : アラキジン酸(arachidic acid)LB膜、  
 PPDM: プロトポルフィリン(protoporphyrin dimethyl ester)LB膜  
 MPDM: メソポルフィリン(nesoporphyrin dimethyl ester)LB膜  
 PAAS: ポリアミド(polyamic acid alkylamine salts=polyamic acid に N,N-dimethyl-N-hexadecylamine を加付したもの)LB膜  
 $C_{15} \cdot TCNQ$ : 2-pentadecyl-7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane  
 4L, 5L, --- : 4単分子層、5単分子層---

抵抗値: Au, Al膜の抵抗は幅10mmで長さ30mmの面方向の値

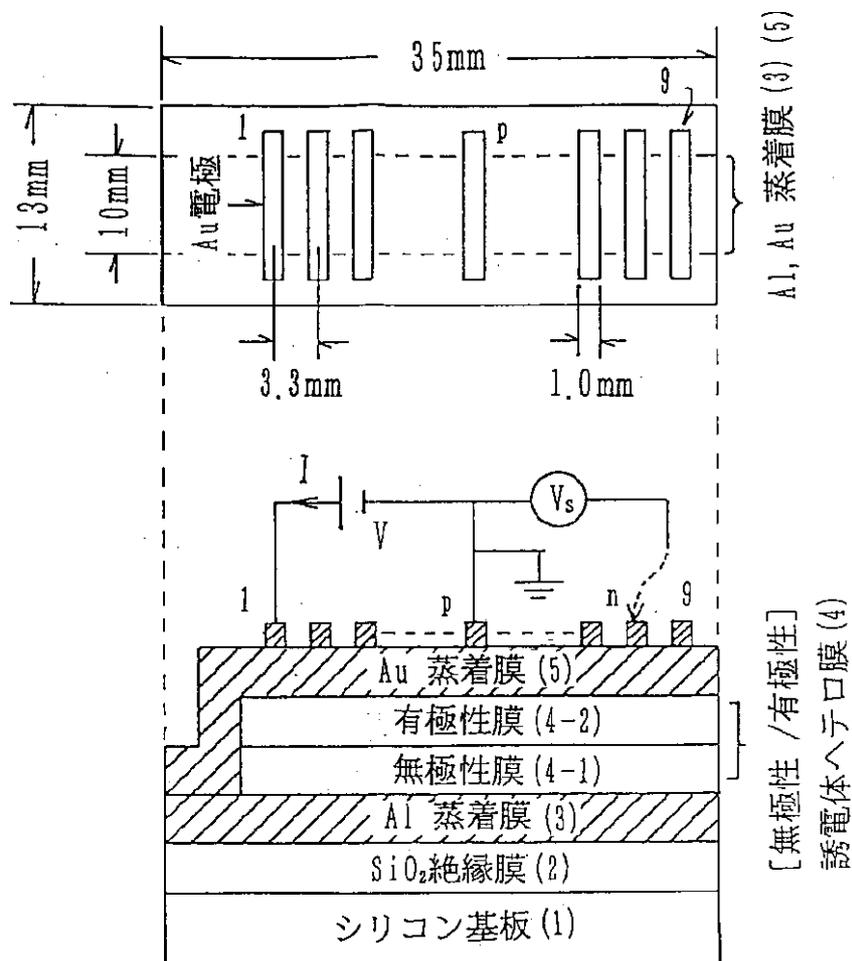
【表 2】

LBヘテロ膜	電流(A)	抵抗( $\Omega$ )*	抵抗比 **
$C_{20}$ /PPDM PPDM/ $C_{20}$	$1.0 \times 10^{-1}$ (1V印加) $2.0 \times 10^{-9}$ (1V印加)	$1.0 \times 10^{-1}$ $1.0 \times 10^8$	$1.0 \times 10^9$
$C_{20}$ /MPDM MPDM/ $C_{20}$	$3.0 \times 10^{-2}$ (1V印加) $1.2 \times 10^{-8}$ (1V印加)	$2.4 \times 10^1$ $6.4 \times 10^7$	$2.7 \times 10^8$
$C_{20}$ /PAAD PAAD/ $C_{20}$	$6.0 \times 10^{-3}$ (1V印加) $3.0 \times 10^{-11}$ (1V印加)	$6.0 \times 10^1$ $5.0 \times 10^{10}$	$8.3 \times 10^8$
$C_{20}$ /TCNQ TCNQ/ $C_{20}$	$7.5 \times 10^{-2}$ (1V印加) $2.0 \times 10^{-8}$ (1V印加)	$1.0 \times 10^{-2}$ $1.1 \times 10^7$	$1.1 \times 10^9$

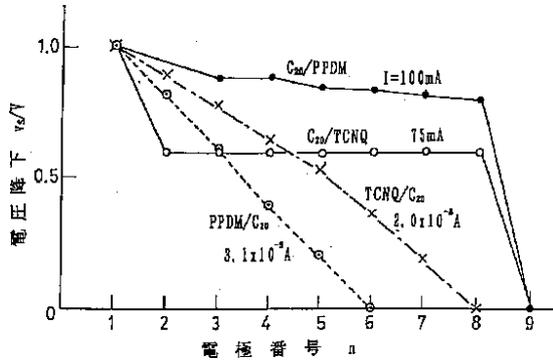
\*: 電極幅10mm、電極間隔3.3mmの抵抗値

\*\* : [有極性/無極性] と [無極性/有極性] LBヘテロ膜の抵抗の比  
(例えば、PPDM/ $C_{20}$ と $C_{20}$ /PPDMのLBヘテロ膜の抵抗の比)

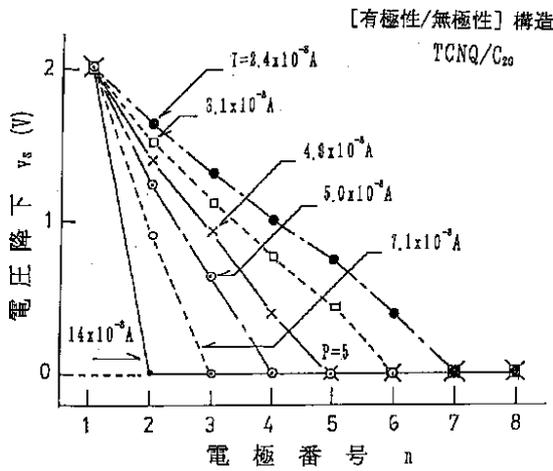
【図1】



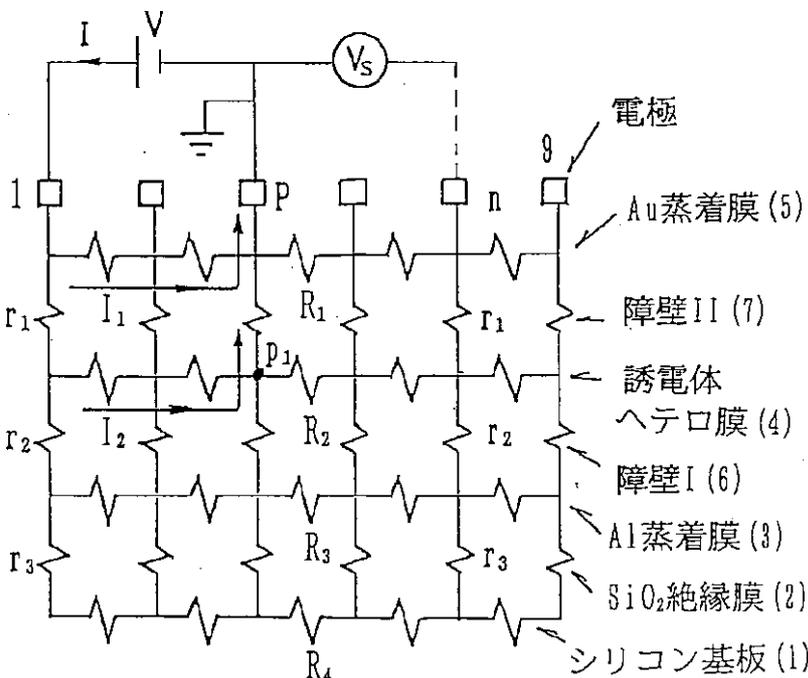
【図2】



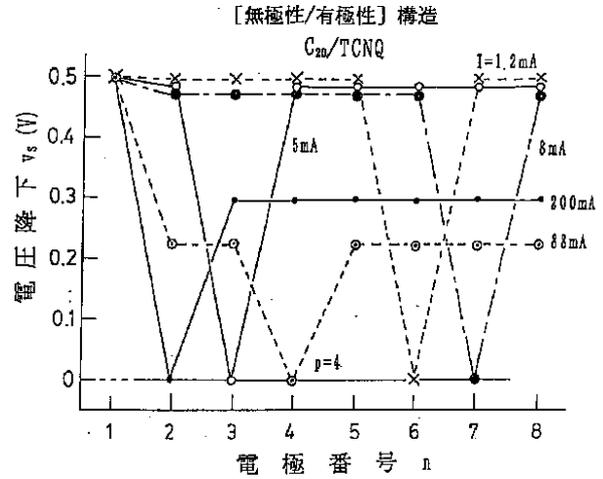
【図4】



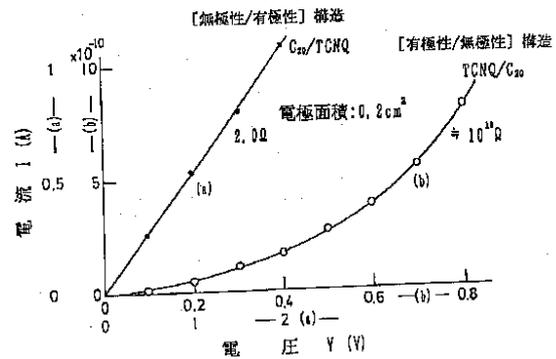
【図5】



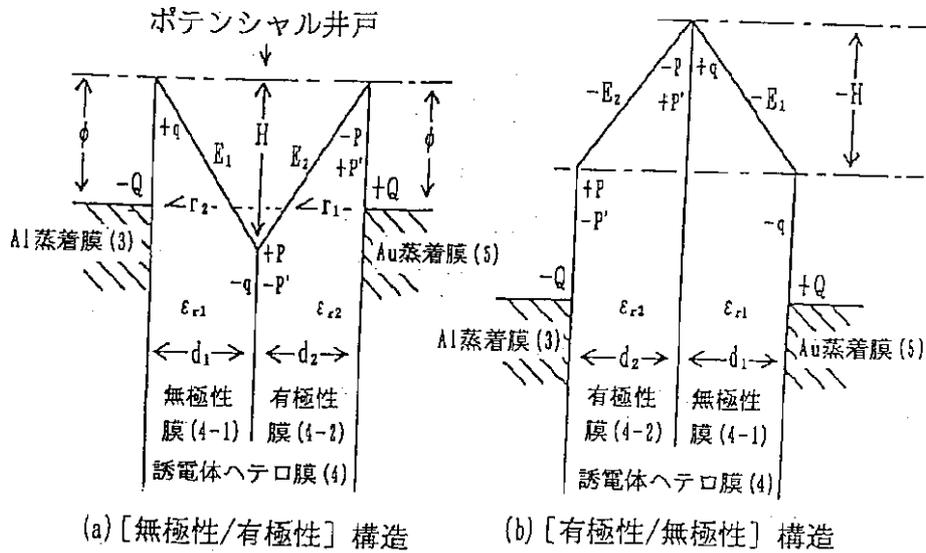
【図3】



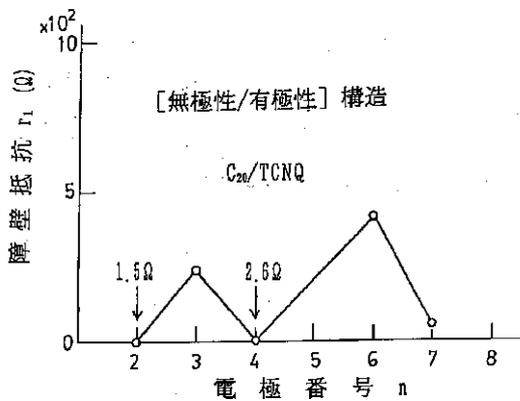
【図7】



【図 6】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 8 月 3 1 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】は本発明の誘電体ヘテロ構造による導電膜の実施例を示す平面図（上部の図）とその電気的特性を測定する回路も併記した断面図（下部の図）などの概略図、

【図 2】は本発明の[無極性/有極性]と[有極性/無極性]構造の膜、つまり導電膜と絶縁膜の実施例について膜面方向の抵抗による各電極の電圧降下を示す図、

【図 3】は本発明の導電膜の実施例について三端子測定

による各電極の電圧降下を示す図、

【図 4】は本発明の絶縁膜の実施例について三端子測定による各電極の電圧降下を示す図、

【図 5】は本発明の導電膜の実施例の等価抵抗回路を示した図、

【図 6】は本発明の導電膜と絶縁膜の実施例について膜面に垂直な断面のポテンシャルを示す図、

【図 7】は本発明の導電膜と絶縁膜の実施例の膜面に垂直な方向に測定した電圧 - 電流特性を示す図、

【図 8】は本発明の導電膜の実施例における障壁抵抗を示す図である。

【符号の説明】

【図 1】 1、p、n、9 - - - 電極

V - - - 電源

$V_S$	- - - 電圧計	$p_1$	- - - p 電極の下のヘテロ膜の位置
【図 2】 $V$	- - - 電極 1 ~ 9 間に印加された電圧	$I_1$	- - - Au 膜を流れる電流
$v_s$	- - - 電極 1 ~ 9 間の他の電極の電圧	$I_2$	- - - ヘテロ膜を流れる電流
$I$	- - - 電極 1 ~ 9 間に流れる電流	$V$	- - - 電源
【図 3】 $I$	- - - 電極 1 ~ 接地電極間に流れる電流。例えば電極 1 ~ p 間に流れる電流は 8.8 mA	$I$	- - - 外部回路電流
【図 5】 $R_1$	- - - 電極 p - ( p + 1 ) 間の Au の抵抗。各隣接電極間で同じ。	$V_S$	- - - 電圧計
$R_2$	- - - 隣接電極間の下の誘電体ヘテロ膜の抵抗	【図 6】 $H$	- - - ポテンシャルの深さ
$R_3$	- - - 隣接電極間の下の Al 膜の抵抗	- - - 障壁の高さ	
$R_4$	- - - 隣接電極間の下のシリコンウエーハの抵抗	$E_1, E_2$	- - - LB 膜中に生じた電界
$r_1$	- - - 各電極の下の障壁 I I の抵抗	$\pm p$	- - - 有極性膜に存在している電荷
$r_2$	- - - 各電極の下の障壁 I の抵抗	$\pm Q, \pm q, \pm p'$	- - - 電極及び各 LB 膜に誘起される電荷
$r_3$	- - - 各電極の下の SiO <sub>2</sub> 絶縁膜の抵抗	1, 2	- - - 各 LB 膜の誘電率
$p$	- - - p 番目の電極	$d_1, d_2$	- - - 各 LB 膜の厚さ
		【図 7】 $a, b$	- - - 軸の目盛りを変えた記号