[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
G11C 11/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02822846.4

[43] 公开日 2005 年 7 月 6 日

[11] 公开号 CN 1636249A

[22] 申请日 2002.11.15 [21] 申请号 02822846.4
[30] 优先权
[32] 2001.11.16 [33] DE [31] 10156470.8
[86] 国际申请 PCT/DE2002/004235 2002.11.15
[87] 国际公布 WO2003/046922 德 2003.6.5
[85] 进入国家阶段日期 2004.5.17
[71] 申请人 因芬尼昂技术股份公司
地址 德国慕尼黑
[72] 发明人 G·施米德 M·哈里克
H·克劳克
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张志醒

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 具有以有机半导体为基础的晶体管及非易失性读/存储器胞元的半导体装置

[57] 摘要

本发明涉及一种具有以有机半导体为基础的晶体管及非易失性读/存储器胞元的半导体装置。本发明的半导体装置是由晶体管构造而成，且其半导体路径由有机半导体所组成，并具有以铁电效应为基础而较佳在聚合物内的存储器胞元，可应用于例如射频识别卷标(RF－ID Tags)。

ISSN1008-4274

1. 一种具有至少一半导体组件的半导体装置，其中所述半导体组件具有以至少一有机半导体所制成的半导体路径，其特征在于：

存储器材料具有至少一以铁电效应为基础的可覆写存储器胞元。

2. 如权利要求 1 所述的半导体装置，其特征在于：

所述存储器材料为具有铁电性质的有机聚合物。

3. 如权利要求 2 所述的半导体装置，其特征在于：

所述具有铁电性质的有机聚合物为氟化多烯烃类聚合物(Fluorinated Polyene)。

4. 如权利要求 3 所述的半导体装置，其特征在于：

所述氟化多烯烃类聚合物(Fluorinated Polyene)为聚二氟化亚乙烯(PVDF, Polyvinylidine Difluoride)。

5. 如权利要求 1 所述的半导体装置，其特征在于：

所述存储器材料为具有铁电性质的无机材料。

6. 如权利要求 5 所述的半导体装置，其特征在于：

所述无机材料为铁电性钛酸盐类(Titanate)或钽酸盐类(Tantalite)。

7. 如权利要求 1 至 6 中的任一项所述的半导体装置，其特征在于：

所述半导体装置更具有以有机半导体、互连与绝缘层所制成的半导体路径的被动与主动半导体组件，以使得所述半导体装置可形成射频识别卷标(Radio Frequency Identification Tags, RF-ID Tags)。

8. 如权利要求 1 至 7 中的任一项所述的半导体装置，其特征在于：

所述存储器胞元的矫顽电压在所述半导体组件的操作范围内。

9. 如权利要求 1 至 8 中的任一项所述的半导体装置，其特征在于：

所述半导体装置更具有有机选择性晶体管用以寻址所述存储器胞元。

10. 如权利要求 1 至 8 中的任一项所述的半导体装置，其特征在于：

所述半导体装置更具有被动矩阵用以寻址所述存储器胞元。

11. 如权利要求 1 至 8 中的任一项所述的半导体装置，其特征在于：

所述存储器胞元用以形成位移寄存器。

12. 一种卷标，包含载体、固定层与至少一如权利要求 1 至 11 所述的半导体装置，其中，所述半导体装置位于所述载体上。

13. 一种智能卡，包含载体与至少一如权利要求 1 至 11 所述的半导体装置，其中，所述半导体装置位于所述载体上。

具有以有机半导体为基础的晶体管及非易失性读/存储器胞元的半导体装置

技术领域

本发明涉及一种半导体装置，该半导体装置包括至少一半导体组件，其具有以有机半导体所制成的半导体路径。

背景技术

询答器(Transponder)以非接触方式透过传输/接收单元来对存储器进行读取或写入的动作；该存储器为存储器单元的一部分，固定于某一特定对象上，可用来储存该特定对象上的存储器资料。通常，该存储器的电路并不具有一个特定的供应电源，而是通过集成电路(IC)与该传输/接收单元通讯同一时间时所产生的交流电磁场的方式来供应电源；因此，125 kHz 与 13.56MHz 是常被选用的载频。

询答器技术的应用相当广泛，举例而言：可用于寻找或辨识因埋在地下而无法直接侦测的管线、大群集中的动物中的某些特定物种、或是应用于通行系统中的通行卡，使得拥有该通行卡的人可以进入特定的限制通行区域。在各类型系统中所使用的微芯片以硅(Silicon)作为半导体材料，因此，尽管制造技术已大幅改善，但是要制作一个具有传输/接收单元、可读取或甚至写入数据的存储器单元，相对来说，仍具有比较高的复杂度，且制作成本也较昂贵。由于在上述几项的应用领域上，存储器单元通常需长时间固定于物体上、或是应用于本身价值相对于存储器单元甚高的物品中，因此，存储器单元的制作成本在上述各种应用领域中不该占有太重的比例。尽管询答器技术在许多的应用领域仅需处理小量纪录储存与读写，因而具有非常大的应用潜力；但另一方面，因为应用上的仍需要具有使用成本价格的压力存在。也就是说，该存储器单元因为每天都需要被大量的运用，因此应用成本上的因素便成为影响该存储器单元能否广泛被接受的

重要原因。

近年来，在一般零售商店的商品交易上，开始透过一种利用射频识别卷标(Radio Frequency Identification Tags, RF－ID Tags)来作为商品的存储器单元，以降低该存储器单元的价格成本及节省交易时间。举例而言，商品上的射频识别卷标(RF－ID Tags)可储存如商品价格、商品使用期限或与顾客交易的最终端的商品贩卖商店等商品相关信息；此外，如果可以将信息写入该射频识别卷标(RF－ID Tags)，制造商便可根据电子订单，在商品上提供一些相关的商品交易信息，如贩售价格、商品零售商地点等。透过这样的方式安排，商品的交易方式与纪录将可进一步的简便化，例如在末端经销商店里，商品信息可于收款机台处储存；当商品经过收款机台时，商品相关信息可通过非接触方式被传输至收款机台。收款机台在确定商品价格后，便自动开立发票与结算商品存货量；如此可避免在与非现金的电子式交易方式连结时，顾客在收款机台的任何时间消耗，更可同时以电子方式自动向制造商传达对于新商品的需求。

为了能够实现上述的销售系统的可行性与实用性，射频识别卷标(RF－ID Tags)在上述应用领域中的价格必须低于传统的条形码卷标(Bar Code Tags)；换言之，射频识别卷标(RF－ID Tags)的生产成本必须控制在相当低价的范围之内，而为降低生产成本，便必须在短时间中得以大量生产射频识别卷标(RF－ID Tags)。此外，卷标必须具有高度稳固性与质轻等特性，以降低生产的困难度；更必须具备高度可挠曲性质，以助于将卷标固定在一弯曲表面(如：瓶子)上。目前硅芯片的制造技术已经相当成熟，可制造出非常薄的芯片，以使芯片因而具有高度的可挠曲性；然而，由于硅芯片的制造过程相当复杂且生产成本昂贵，因此硅芯片并不适用于上述的应用范围。而相对的，在另一方面由于上述诸多射频识别卷标(RF－ID Tags)的应用，储存密度与储存量并非其主要考量因素，因此相较于硅芯片较具应用潜力。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供一种相较于传统方式更为简单、低价的装

置，能够在数月的期限内储存及读取一有限度的信息项目。

上述目的可通过一种包含至少一半导体组件的半导体装置所达成，该半导体组件具有一至少以一有机半导体所制成的半导体路径；且该半导体装置包含一存储器材料，该存储器材料具有一以铁电效应为基础的可覆写存储器胞元。

根据本发明所提供的解决方案，就单一方面而言，利用有机半导体技术能够配合其它技术(如：印刷技术)的辅助，以较具成本效益的方式来制造集成电路(Integrated Circuits，IC)。虽然目前有机半导体技术所能达到的积体密度(Integration Density)并不如硅半导体技术高，但由于在上述的应用范围中，仅有小量的资料需要处理，且具有一相当大面积可供电路装置配置(如：瓶子卷标后方的区域)，因此并不需要高积体密度。一旦将所需资料写入存储器，便不需要供应额外的电压来保存写入的信息；以铁电效应为基础的存储器媒介因而可以长时间保存已写入的所需资料，其可保存的期限甚至超过上述应用范围所需要的期限(如：自制造商将商品相关信息写入该存储器至该信息在末端商店的收款机台处被读出为止)。

有机半导体所具有的电荷载体的迁移率约在 0.1~1 cm^2/Vs 的范围内，该范围大小对射频识别卷标(RF－IT Tags)系统而言，适用于所有基于有机半导体的半导体装置中的所建构的组件与电路。

通过有机半导体技术与适当存储器材料的结合应用，可以制造出一种用以储存信息的装置，同时，所有相关材料均可通过一个非常简单的制造方式而加以生产制造；且可以选择使用较便宜的基板，并在一个较为普通的制造环境下进行制造生产，藉以降低生产成本。

所需要的信息可以通过非接触方式被写入存储器或自存储器中读出所储存的信息，信息与存储器间的通信亦以相同方式进行。

举另一应用例而言，包含本发明的半导体装置的卷标具有执行编程的功能，以对贴有卷标的物体进行识别动作。因此，在本例中，商品相关信息可以在商品生产线末段就基于订单考量的结果，而被指定到某一特定末端商店，其它的销售方式与途径亦可根据最新的订单信息而进行调整，如此便不再需要大量的囤积存货商品。

由于存储器胞元以铁电效应为基础，所述存储器胞元可进而设计成为可擦写存储器，因此储存在存储器内的信息将可随时加以修改与更新。

本发明所适用的半导体装置的存储器材料具有铁电效应，以能够有效地侦测与辨别两种不同的极化状态。

具有铁电性质的有机聚合物尤其更适用于本发明的存储器材料。由于铁电聚合物能够通过有机半导体技术中所惯用、更具效益的简单方式被生产制造，并且能够进而通过印刷方式被应用于基板上；特别是对于可挠曲的基板而言，铁电聚合物更能够坚固的抵抗基板的弯曲与扭转。一般而言，铁电聚合物伴随编程电压所引起极化态的惯性相当低，因而并不影响上述的应用。

编程电压是通过电极而连通至所述的铁电材料；由于存储器胞元所需要的铁电效应与使用的电极材料无关，因此，当利用铁电有机聚合物作为存储器胞元的存储器媒介时，电极材料种类的选择将几乎不受限制。

就目前而言，所有关于聚合物铁电行为的研究均是针对较简单的系统，通常是针对隔离层系统，尚没有关于以铁电效应为基础的存储器胞元配合具有以有机半导体制造的半导体路径的晶体管中的控制电路与寻址电路的具体研究被发表。

对于铁电聚合物而言，其导电率受聚合物的极化态所影响；两种极化态所对应的导电率则被用来定义存储器胞元中所含的二进制数据。举例而言，具有铁电性质的有机聚合物则有氟化多烯烃聚合物。

已有相当多的研究发现，由于聚合物的两种极化态所对应的导电率相差百倍以上，能够确实地予以分辨，因此，存储器所含的信息能够通过此方式而可靠且确实地被读取。

编程电压能够在聚合物中产生电场，通过改变其极化率的方式，使得聚合物的导电率将随其极化态的转换而改变。当编程电压开始衰减的后，由原编程电压所设定的导电状态仍可维持。当对聚合物施加一与原有编程电压(矫顽电压)的极化率相反的编程电压时，聚合物的导电状态才会改变并且产生一比聚合物的矫顽场更强的电场。

然而在更佳的实施例中，可通过电荷量测的方式、或是从电荷的量测得

到一足以影响使得铁电材料的极化态反转的量，来读取所储存的资料，由于该所述电荷与铁电材料的极化态有关，这表示读取动作会受到破坏性的影响；因此在信息读取后，所有的存储器胞元与铁电容器均具有相同的极化态。倘若希望保留信息，存储器所载内容必须于读取后再次被写回铁电容器中；这个动作可以在读取动作后马上进行，或是在读取后一段时间再进行，存储器所载内容将可藉一常见的电容器存储器或是藉一触发器、或是通过两个交互使用的铁电性存储器区域来进行缓冲储存。由于信息在电压降的过程中并不会遗失，因此以非接触方式进行资料读取的射频识别卷标(RF－ID Tags)系统具有所述的独特优势。

在所有氟化多烃烯类聚合物中，尤以聚偏二氟乙烯类(PVDF, Polyvinylidene Difluoride)、或是由适当比例的 PVDF 与三氟乙烯(Trifluoroethylene)所形成的共聚合物(PVDF－PTrFE; 70: 30)最适用于本发明所述的系统。适用的其它聚烯烃类则如 T. T. Wang 等人于文献 ISBN 0－412－01261－8 中所揭露。

以 PVDF 聚合物而言，由编程电压所引起的极化态的惯量大小约为 10－100 μs，其惯量值相当低，因而并不影响上述应用的进行。

此外，由于 PVDF 聚合物具高坚固性、抗弯曲且抗扭转，因此亦适用于可挠曲性的基板。

除了上述具有铁电性质的有机聚合物外，本发明所含的存储器材料的选择，亦包括无机铁电性材料，适合的无机铁电性材料包括钽酸盐类(Tantalates)与钛酸盐类(Titanates)，如钽酸锶铋(SBT, Strontium Bismuth Tantalates)或钛酸铅锆(PZT, $PbZr_xTi_{1-x}O_3$)。

相较于硅半导体技术，利用原有的或几乎相同的生产流程来对主动半导体组件与存储器胞元进行整合，更拓展了集成电路的应用范畴；换言之，本发明通过在制造中配合有机半导体技术的方式，更提供了一种较为简单、且更具成本效益的半导体整合技术。

根据本发明的一较佳实施例，本发明的半导体装置包含半导体组件，所述的半导体组件可于功能上辅助所述的半导体装置以形成射频识别卷标(RF－ID Tag)。

根据上述构想，所述的半导体装置具有有机主动半导体组件与存储器胞元，可应用至可挠曲性基板；而位于基板上且具薄层状结构的主动与被动半导体组件、存储器胞元、以及互连同样可以应用至可挠曲性基板或坚固基板，利用基板的机械特性，进而将所述的半导体装置应用至一物体的弯曲表面。

适用于基板的材料包括下列的可挠曲性薄膜：以金属或金属合金制成的薄膜，如铜、镍、金、铁等金属及其合金；以纤维制成的薄膜，如纸张；以及以塑性聚合物质制成的薄膜，如：聚苯乙烯(Polystyrene)、聚乙烯树脂(Polyethylene)、聚胺基甲酸乙酯(Polyurethanes)、聚碳酸酯(Polycarbonates)、聚丙烯酸酯(Polyacrylates)、聚醯亚胺(Polyimides)、聚醚类(Polyethers)以及PBO聚合物(Polybenzoxazoles)。虽然存储器胞元的基本性质将受其面积与尺寸所影响，然而对于一个低成本的基板(如：纸)而言，存储器胞元的尺寸与面积不需视为一项重要的参数；因此，对于一应用至较低成本的基板的存储器胞元而言，其设计方式将更具弹性与自由度。

适用于半导体组件中所含的半导体路径的材料包括以聚缩芳香族(Condensed Aromatics)为基础的P型半导体，如：Anthrazene、Tetrazene、Pentazene、Polythiophenes、Poly－3－alkylthiophenes、Polyvinylthiophene与Polypyrroles等。此外，如Phthalocyanine或是Porphyrin等的有机金属错合物亦适用于本发明的半导体路径。

根据本发明，所述的半导体装置含有的半导体组件为一种有机晶体管，特别是一种场效有机晶体管(Field－effect Transistor)；通过所述场效晶体管的作用，存储器胞元的极化态可在两种状态间转换。在此例中，所述的半导体路径位于有机半导体的源极(Source)与漏极(Drain)之间，而有机半导体的导电率乃由栅极供应的电场所控制。

不管是半导体装置本身、或是以有机半导体为基础的半导体组件如：场效晶体管与电容器，均具有一由介电材料组成的绝缘层，且无机介电材料与有机介电材料皆适用于本实施例，特别是稳定性与坚固性皆适用于像二氧化硅(Silicon Dioxide)或氮化硅(Silicon Nitride)等基板的介电性材

料，皆可通过本发明所述的方式进行整合应用。

除此之外，对于可通过简单的印刷方法沉积而成的聚合物材料如：聚苯乙烯(Polystyrene)、聚乙烯树脂(Polyethylene)、聚胺基甲酸乙酯(Polyurethanes)、聚碳酸酯(Polycarbonates)、聚丙烯酸酯(Polyacrylates)、聚醯乙胺(Polyimides)、聚醚类(Polyethers)以及PBO聚合物(Polybenzoxazoles)等亦适用。

基于半导体装置的互连与半导体组件的电极成型上的考量，在具有成本效益的应用中，多种掺合的有机半导体亦可通过简单且具成本效益的印刷方法沉积而于适用于本发明，例如：掺右旋樟脑磺酸聚苯胺(Polyanaline Doped with Camphorsulphonic Acid)与掺聚苯乙烯磺酸的Polythiaphine等。而基于互连间低功率损失的考量，则采用具有低电阻率的金属及其合金，如钯、金、铂、镍、铜、钛与铝等。

改变极化态所需要的电场强度或是编程电压大小，均与有机半导体中晶体管的操作电压范围重叠。

转换写入电压与读取电压间的所需信号的比例乃藉存储器胞元的面积加以量化，并可用以成为寻址性质与控制晶体管。

根据本发明的第一具体实施例，存储器中的存储器胞元乃由选择性晶体管进行寻址，所述的寻址方式指定一快速、特定且免受干涉的地址至存储器胞元。

根据本发明的第二具体实施例，所述的寻址方式受被动矩阵的作用影响，如美国专利第6,055,180号所示，除了选择性晶体对存储器胞元地址的指定之外，所述的寻址方式排除了其它的指定方式，如此可使得存储器的结构极为简单。

根据本发明的第三具体实施例，对于单独存储器胞元的选择性寻址不受影响；取而代之地，在一位移寄存器中的序列储存始受到影响。选择性寻址的执行再次简化了存储器的结构。

通过更具成本效益的制造(如：印刷技术)，本发明的半导体装置能够以更容易寻址的材料制作而成；因此本发明的半导体装置尤其适用于更具成本效益的应用范畴，例如：储存所需信息达数月之久。因此，本发明亦关

于一种卷标，所述的卷标具有基板、固定层以及位于基板上的至少一种如以上所述的半导体装置。纸与可挠曲性塑性薄膜等材料均适用于本例中所述的基板，基板其中一侧具有如以印刷方式制成的本发明的半导体装置。若所述的半导体装置被一保护层适当隔离，或是具有一黏性层作为固定层，便可应用而成为卷标，进而固定于物品上。在这样的应用中，所述的半导体装置必须适当的被屏蔽受保护，而免于受到机械上的干扰而遭破坏。

除了前述的标示商品信息外，关于卷标的其它应用亦是可行的，例如：电子邮票。电子邮票的票值在销售过程中被储存在电子邮票上，当卷标上所储存的资料被破坏性的读取时，亦即存储器所载内容在读取后不再被写入，电子邮票的票值将在读取的同时消失而失效作废。

智能卡乃本发明的半导体装置的另一项更广泛的应用；所述的智能卡包含基板以及位于基板上的至少一种如以上所述的半导体装置。此类智能卡每笔交易间是独立不受影响的，因此能够被应用于电话卡或计数卡。以电话卡为例，购买电话卡时，一特定金额即被储值于电话卡中，并在每次使用时，随着每笔资料的读取，电话卡原先所储值的金额亦将逐次减少。此类卡片所需要的基板必须具有较高的机械强度，适用的材料如厚纸板或塑料板。此外，为了保护本发明的半导体装置免于机械因素的影响，所述的半导体装置亦可嵌入两纸或是两塑料层之间，甚或涂以清漆层作为保护。除了上述范畴之外，本发明的半导体装置亦适用于如提款卡、信用卡与医疗保险卡等应用范畴。

由本发明的半导体装置可知，上述的卷标与智能卡中所储存的信息亦能够通过其它实施例，以接触方式而写入一与读写装置连结的存储器或自所述的存储器读出。