

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成20年11月13日(2008.11.13)

【公開番号】特開2007-103828(P2007-103828A)

【公開日】平成19年4月19日(2007.4.19)

【年通号数】公開・登録公報2007-015

【出願番号】特願2005-294633(P2005-294633)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/8247 (2006.01)

H 0 1 L 29/788 (2006.01)

H 0 1 L 29/792 (2006.01)

H 0 1 L 27/115 (2006.01)

H 0 1 L 51/05 (2006.01)

H 0 1 L 51/30 (2006.01)

H 0 1 L 51/40 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 29/78 3 7 1

H 0 1 L 27/10 4 3 4

H 0 1 L 29/28 1 0 0 A

H 0 1 L 29/28 2 2 0 A

H 0 1 L 29/28 2 5 0 H

H 0 1 L 29/28 2 5 0 G

H 0 1 L 29/28 3 1 0 A

【手続補正書】

【提出日】平成20年9月29日(2008.9.29)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 支持体上に形成されたソース／ドレイン電極、

(B) ソース／ドレイン電極とソース／ドレイン電極との間に位置する支持体の部分の上に形成されたチャネル形成領域、

(C) 全面に形成された第 1 絶縁層、

(D) 第 1 絶縁層上に、チャネル形成領域と対向して形成された浮遊ゲート電極、

(E) 浮遊ゲート電極上に形成された第 2 絶縁層、並びに、

(F) 第 2 絶縁層上に、チャネル形成領域と対向して形成された制御電極、

を備えた不揮発性半導体メモリであって、

チャネル形成領域は、導体又は半導体から成るチャネル形成領域構成微粒子と、該チャネル形成領域構成微粒子と結合した有機半導体分子とによって構成された導電路を有し、

浮遊ゲート電極は、導体又は半導体から成る浮遊ゲート電極構成微粒子と、浮遊ゲート電極構成微粒子を被覆する絶縁材料から成る保護膜とから構成されていることを特徴とする不揮発性半導体メモリ。

【請求項 2】

第 1 絶縁層は、絶縁材料から成る第 1 絶縁層構成微粒子が略規則性をもって配列されて成り、

第 1 絶縁層構成微粒子の配列状態に基づき、浮遊ゲート電極を構成する浮遊ゲート電極構成微粒子が略規則性をもって配列されていることを特徴とする請求項 1 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 3】

(A) 支持体上に形成された制御電極、
(B) 制御電極及び支持体上に形成された第 2 絶縁層、
(C) 第 2 絶縁層上に形成された浮遊ゲート電極、
(D) 浮遊ゲート電極上に形成された第 1 絶縁層、
(E) 第 1 絶縁層上に形成されたソース/ドレイン電極、並びに、
(F) ソース/ドレイン電極とソース/ドレイン電極との間に位置する第 1 絶縁層の部分の上に、制御電極と対向して形成されたチャネル形成領域、
を備えた不揮発性半導体メモリであって、

チャネル形成領域は、導体又は半導体から成るチャネル形成領域構成微粒子と、該チャネル形成領域構成微粒子と結合した有機半導体分子とによって構成された導電路を有し、

浮遊ゲート電極は、導体又は半導体から成る浮遊ゲート電極構成微粒子と、浮遊ゲート電極構成微粒子を被覆する絶縁材料から成る保護膜とから構成されていることを特徴とする不揮発性半導体メモリ。

【請求項 4】

第 2 絶縁層は、絶縁材料から成る第 2 絶縁層構成微粒子が略規則性をもって配列されて成り、

第 2 絶縁層構成微粒子の配列状態に基づき、浮遊ゲート電極を構成する浮遊ゲート電極構成微粒子が略規則性をもって配列されていることを特徴とする請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 5】

第 2 絶縁層の平均厚さは、第 1 絶縁層の平均厚さよりも厚いことを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 6】

第 2 絶縁層の平均厚さは 10 nm 以上であり、

第 1 絶縁層の平均厚さは、6 nm 乃至 10 nm であることを特徴とする請求項 5 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 7】

浮遊ゲート電極構成微粒子は、導体としての金、銀、白金、銅、アルミニウム、パラジウム、クロム、ニッケル、又は、鉄から成り、あるいは、これらの金属から構成された合金から成ることを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 8】

浮遊ゲート電極構成微粒子は、半導体としての硫化カドミウム、セレン化カドミウム、テルル化カドミウム、ガリウム砒素、酸化チタン、又は、シリコンから成ることを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 9】

保護膜を構成する分子は、その一端に、浮遊ゲート電極構成微粒子と結合する官能基を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 10】

前記官能基は、チオール基 (- SH)、アミノ基 (- NH₂)、イソシアノ基 (- N C)、シアノ基 (- C N)、チオアセチル基 (- S C O C H₃)、又は、カルボキシ基 (- C O O H)であることを特徴とする請求項 9 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 11】

有機半導体分子が末端に有する官能基が、チャネル形成領域構成微粒子と化学的に結合していることを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 12】

チャネル形成領域構成微粒子は、導体としての金、銀、白金、銅、アルミニウム、パラ

ジウム、クロム、ニッケル、又は、鉄から成り、あるいは、これらの金属から構成された合金から成ることを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 1 3】

チャネル形成領域構成微粒子は、半導体としての硫化カドミウム、セレン化カドミウム、テルル化カドミウム、ガリウム砒素、酸化チタン、又は、シリコンから成ることを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 1 4】

有機半導体分子は、共役結合を有する有機半導体分子であって、分子の両端に、チオール基 ($-SH$)、アミノ基 ($-NH_2$)、イソシアノ基 ($-NC$)、シアノ基 ($-CN$)、チオアセチル基 ($-SCOCH_3$)、又は、カルボキシ基 ($-COOH$) を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 3 に記載の不揮発性半導体メモリ。

【請求項 1 5】

(A) 支持体上に形成されたソース/ドレイン電極、
(B) ソース/ドレイン電極とソース/ドレイン電極との間に位置する支持体の部分の上に形成されたチャネル形成領域、
(C) 全面に形成された第 1 絶縁層、
(D) 第 1 絶縁層上に、チャネル形成領域と対向して形成された浮遊ゲート電極、
(E) 浮遊ゲート電極上に形成された第 2 絶縁層、並びに、
(F) 第 2 絶縁層上に、チャネル形成領域と対向して形成された制御電極、
を備えた不揮発性半導体メモリの製造方法であって、

第 1 絶縁層上に、導体又は半導体から成る浮遊ゲート電極構成微粒子と、浮遊ゲート電極構成微粒子を被覆する絶縁材料から成る保護膜とから構成された浮遊ゲート電極を形成する工程を含むことを特徴とする不揮発性半導体メモリの製造方法。

【請求項 1 6】

支持体上にチャネル形成領域及びソース/ドレイン電極を形成した後、全面に、絶縁材料から成る第 1 絶縁層構成微粒子が略規則性をもって配列された第 1 絶縁層を形成する工程を含み、

浮遊ゲート電極の形成工程にあつては、第 1 絶縁層構成微粒子の配列状態に基づき、浮遊ゲート電極を構成する浮遊ゲート電極構成微粒子を略規則性をもって配列させることを特徴とする請求項 1 5 に記載の不揮発性半導体メモリの製造方法。

【請求項 1 7】

(A) 支持体上に形成された制御電極、
(B) 制御電極及び支持体上に形成された第 2 絶縁層、
(C) 第 2 絶縁層上に形成された浮遊ゲート電極、
(D) 浮遊ゲート電極上に形成された第 1 絶縁層、
(E) 第 1 絶縁層上に形成されたソース/ドレイン電極、並びに、
(F) ソース/ドレイン電極とソース/ドレイン電極との間に位置する第 1 絶縁層の部分の上に、制御電極と対向して形成されたチャネル形成領域、
を備えた不揮発性半導体メモリの製造方法であって、

第 2 絶縁層上に、導体又は半導体から成る浮遊ゲート電極構成微粒子と、浮遊ゲート電極構成微粒子を被覆する絶縁材料から成る保護膜とから構成された浮遊ゲート電極を形成する工程を含むことを特徴とする不揮発性半導体メモリの製造方法。

【請求項 1 8】

支持体上に制御電極を形成した後、制御電極及び支持体上に、絶縁材料から成る第 2 絶縁層構成微粒子が略規則性をもって配列された第 2 絶縁層を形成する工程を含み、

浮遊ゲート電極の形成工程にあつては、第 2 絶縁層構成微粒子の配列状態に基づき、浮遊ゲート電極を構成する浮遊ゲート電極構成微粒子を略規則性をもって配列させることを特徴とする請求項 1 7 に記載の不揮発性半導体メモリの製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 1 】

上記の好ましい形態を含む本発明において、浮遊ゲート電極構成微粒子は、導体としての金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、パラジウム (Pd)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、又は、鉄 (Fe) から成り、あるいは、これらの金属から構成された合金から成り、あるいは又、半導体としての硫化カドミウム (CdS)、セレン化カドミウム (CdSe)、テルル化カドミウム (CdTe)、ガリウム砒素 (GaAs)、酸化チタン (TiO₂)、又は、シリコン (Si) から成る構成とすることができる。また、保護膜を構成する分子は、その一端に、浮遊ゲート電極構成微粒子と結合する官能基を有することが好ましく、官能基として、具体的には、チオール基 (-SH)、アミノ基 (-NH₂)、イソシアノ基 (-NC)、シアノ基 (-CN)、チオアセチル基 (-SCOCH₃)、又は、カルボキシ基 (-COOH) を挙げることができる。尚、チオール基、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、チオアセチル基 は、Au 等の導体としての浮遊ゲート電極構成微粒子に結合する官能基であり、カルボキシ基 は半導体としての浮遊ゲート電極構成微粒子に結合する官能基である。また、保護膜を構成する分子の両端に位置する官能基は異なってもよく、両端の官能基の浮遊ゲート電極構成微粒子に対する結合性は近い方がより好ましい。例えば、チオール基 (-SH) を有する保護膜としてドデカンチオール (C₁₂H₂₅SH) を挙げることができ、アミノ基 (-NH₂) を有する保護膜として、オレオイルアミンを挙げることができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 2 】

また、以上に説明した好ましい形態、構成を含む本発明にあっては、有機半導体分子が末端に有する官能基が、チャンネル形成領域構成微粒子と化学的に結合していることが好ましく、チャンネル形成領域構成微粒子は、導体としての金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、パラジウム (Pd)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、又は、鉄 (Fe) から成り、あるいは、これらの金属から構成された合金から成り、あるいは又、半導体としての硫化カドミウム (CdS)、セレン化カドミウム (CdSe)、テルル化カドミウム (CdTe)、ガリウム砒素 (GaAs)、酸化チタン (TiO₂)、又は、シリコン (Si) から成る構成とすることができる。また、有機半導体分子は、共役結合を有する有機半導体分子であって、分子の両端に、チオール基 (-SH)、アミノ基 (-NH₂)、イソシアノ基 (-NC)、シアノ基 (-CN)、チオアセチル基 (-SCOCH₃)、又は、カルボキシ基 (-COOH) を有する構成とすることができる。尚、チオール基、アミノ基、イソシアノ基、シアノ基、チオアセチル基 は、Au 等の導体としてのチャンネル形成領域構成微粒子に結合する官能基であり、カルボキシ基 は半導体としてのチャンネル形成領域構成微粒子に結合する官能基である。また、有機半導体分子の両端に位置する官能基は異なってもよく、両端の官能基のチャンネル形成領域構成微粒子に対する結合性は近い方がより好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 3 】

具体的には、有機半導体分子として、例えば、構造式 (1) の 4, 4' - ビフェニルジ

チオール（BPDＴ）、構造式（２）の４，４'-ジイソシアノビフェニル、構造式（３）の４，４'-ジイソシアノ-p-テルフェニル、及び構造式（４）の２，５-ビス（５'-チオアセチル-２'-チオフェニル）チオフェン、構造式（５）の４，４'-ジイソシアノフェニル、構造式（６）のベンジジン（ビフェニル-４，４'-ジアミン）、構造式（７）のTCNQ（テトラシアノキノジメタン）、構造式（８）のビフェニル-４，４'-ジカルボン酸、構造式（９）の１，４-ジ（４-チオフェニルアセチリニル）-２-エチルベンゼン、構造式（１０）の１，４-ジ（４-イソシアノフェニルアセチリニル）-２-エチルベンゼン、あるいは、Bovine Serum Albumin、Horse Radish Peroxidase、antibody-antigen を例示することができる。これらは、いずれも、共役系分子であって、少なくとも２箇所でチャンネル形成領域構成微粒子と化学的に結合する官能基を有していることが好ましい。

【手続補正５】

【補正対象書類名】明細書

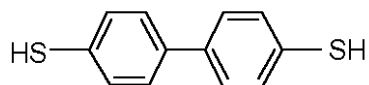
【補正対象項目名】００２４

【補正方法】変更

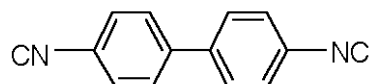
【補正の内容】

【００２４】

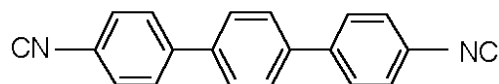
構造式（１）：４，４'-ビフェニルジチオール



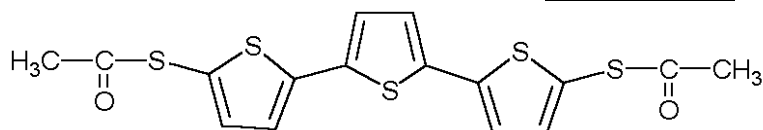
構造式（２）：４，４'-ジイソシアノビフェニル



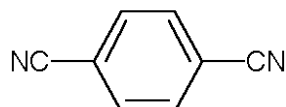
構造式（３）：４，４'-ジイソシアノ-p-テルフェニル



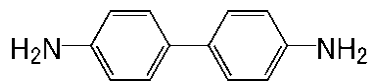
構造式（４）：２，５-ビス（５'-チオアセチル-２'-チオフェニル）チオフェン



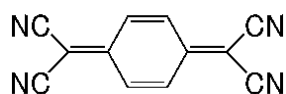
構造式（５）：４，４'-ジイソシアノフェニル



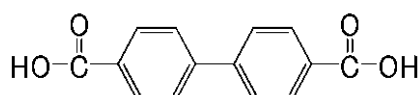
構造式（６）：ベンジジン（ビフェニル-４，４'-ジアミン）



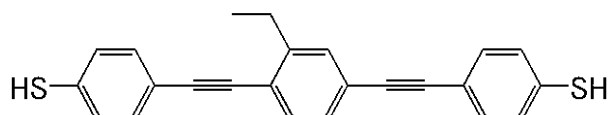
構造式（７）：TCNQ（テトラシアノキノジメタン）



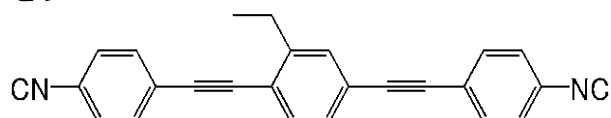
構造式（８）：ビフェニル-４，４'-ジカルボン酸



構造式（９）：１，４-ジ（４-チオフェニルアセチリニル）-２-エチルベンゼン



構造式 (1 0) : 1 , 4 - ジ (4 - イソシアノフェニルアセチリニル) - 2 - エチルベンゼン



【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

尚、導体としての構成微粒子とは、体積抵抗率が $10^{-4} \cdot \text{m} (10^{-2} \cdot \text{cm})$ のオーダー以下である材料から成る微粒子を指す。また、半導体としての構成微粒子とは、体積抵抗率が $10^{-4} \cdot \text{m} (10^{-2} \cdot \text{cm})$ 乃至 $10^{12} \cdot \text{m} (10^{14} \cdot \text{cm})$ のオーダーを有する材料から成る微粒子を指す。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

[下地の表面処理]

第1の手段は、下地と金ナノ粒子との相互作用を考慮した手段である。自己組織化によって金ナノ粒子の2次元様の構造を形成させる際、金ナノ粒子と下地との相互作用が重要となる。金ナノ粒子の表面状態は、主にその表面を覆っている層を構成する分子の性質によって決定される。それ故、様々な層を有する金ナノ粒子、例えば表面に疎水性を有する層（層を構成する分子が例えばアルキル基を有するもの）が形成された金ナノ粒子を用い、あるいは、表面に親水性を有する層（層を構成する分子が、例えばカルボキシ基、アミノ基あるいは水酸基を有するもの）が形成された金ナノ粒子を用い、更には、微粒子を含む溶液から成る薄膜を形成する前に下地の表面処理を行うことで下地の表面状態を最適化し、金ナノ粒子及び下地の振る舞いを変えることができ、キャスト法の実行に最も適した条件を得ることが可能となる（T. Teranishi, et al., Adv. Mater., 2001, 13, 1699 参照）。ここで、 SiO_2 から成る下地の表面を親水化処理する場合、プラズマアッシング処理や、ピランハ溶液処理、酸素プラズマ処理、UV - オゾン処理による水酸基の導入を挙げることができる。一方、 SiO_2 から成る下地の表面を疎水化処理する場合、例えば、末端に疎水基を有する処理剤（例えば、ヘキサメチルジシラザン $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3]$ 、オクタデシルトリクロロシラン $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3]$ ）による表面処理を行えばよい。