

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4869613号
(P4869613)

(45) 発行日 平成24年2月8日 (2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日 (2011.11.25)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 27/112 (2006.01)

HO 1 L 21/8246 (2006.01)

HO 1 L 29/786 (2006.01)

HO 1 L 27/10 4 3 3

HO 1 L 29/78 6 1 3 B

請求項の数 18 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2005-89053 (P2005-89053)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成17年3月25日 (2005.3.25)		株式会社半導体エネルギー研究所
(65) 公開番号	特開2006-269950 (P2006-269950A)		神奈川県厚木市長谷398番地
(43) 公開日	平成18年10月5日 (2006.10.5)	(72) 発明者	湯川 幹央
審査請求日	平成20年2月25日 (2008.2.25)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	大澤 信晴
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	浅見 良信
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
		審査官	正山 旭
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記憶装置、及び記憶装置の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の導電層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、前記無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層と、前記絶縁層上に第2の導電層とを有することを特徴とする記憶装置。

【請求項2】

第1の導電層上に第1の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、前記第1の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層と、前記絶縁層上に第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、前記第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層とを有することを特徴とする記憶装置。

【請求項3】

第1の導電層上に無機絶縁物と有機化合物との混合層と、前記無機絶縁物と有機化合物との混合層上に絶縁層と、前記絶縁層上に第2の導電層とを有し、

前記無機絶縁物と有機化合物との混合層の膜厚は4nm以下であることを特徴とする記憶装置。

【請求項4】

第1の導電層上に第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層と、前記第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層上に絶縁層と、前記絶縁層上に第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層と、前記第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層上に第2の導電層とを有し、

前記第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層及び前記第2の無機絶縁物と有機化合物

との混合層の膜厚は4 nm以下であることを特徴とする記憶装置。

【請求項5】

第1の導電層上に無機絶縁物と有機化合物との混合層と、前記無機絶縁物と有機化合物との混合層上に絶縁層と、前記絶縁層上に第2の導電層とを有し、

前記無機絶縁物と有機化合物との混合層の膜厚はトンネル電流が流れる厚さであることを特徴とする記憶装置。

【請求項6】

第1の導電層上に第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層と、前記第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層上に絶縁層と、前記絶縁層上に第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層と、前記第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層上に第2の導電層とを有し、

前記第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層及び前記第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層の膜厚はトンネル電流が流れる厚さであることを特徴とする記憶装置。

10

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか一項において、前記記憶装置の書きこみ後、前記第1の導電層と前記第2の導電層とは一部接することを特徴とする記憶装置。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか一項において、前記記憶装置の書きこみ後、前記絶縁層の膜厚が変化することを特徴とする記憶装置。

【請求項9】

請求項1乃至8のいずれか一項において、前記無機絶縁物は、フッ化物、塩化物、臭化物、またはヨウ化物であることを特徴とする記憶装置。

20

【請求項10】

請求項1乃至8のいずれか一項において、前記無機絶縁物は、 CaF_2 であり、前記有機化合物は4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニルであることを特徴とする記憶装置。

【請求項11】

請求項1乃至10のいずれか一項において、前記絶縁層は有機材料を含んでいることを特徴とする記憶装置。

【請求項12】

請求項1乃至10のいずれか一項において、前記絶縁層は、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素、窒化酸化珪素であることを特徴とする記憶装置。

30

【請求項13】

請求項1乃至10のいずれか一項において、前記絶縁層は、ポリイミド、アクリル、ポリアミド、ベンゾシクロブテン、またはエポキシであることを特徴とする記憶装置。

【請求項14】

第1の導電層を形成し、

前記第1の導電層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、

前記無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層を形成し、

前記絶縁層上に第2の導電層を形成することを特徴とする記憶装置の作製方法。

【請求項15】

第1の導電層を形成し、

前記第1の導電層上に絶縁層を形成し、

前記絶縁層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、

前記無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層を形成することを特徴とする記憶装置の作製方法。

40

【請求項16】

第1の導電層を形成し、

前記第1の導電層上に第1の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、

前記第1の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層を形成し、

前記絶縁層上に第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、

50

前記第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層を形成することを特徴とする記憶装置の作製方法。

【請求項17】

請求項14乃至16のいずれか一項において、前記混合層は、蒸着法、スピンコート法、ゾル-ゲル法、液滴吐出法、または印刷法により形成されることを特徴とする記憶装置の作製方法。

【請求項18】

請求項14乃至17のいずれか一項において、前記絶縁層は有機材料を含んで形成することを特徴とする記憶装置の作製方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、記憶装置、及び記憶装置の作製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、個々の対象物にID（個体識別番号）を与えることで、その対象物の履歴等の情報を明確にし、生産・管理等に役立てるといった個体認識技術が注目されている。その中でも、非接触でデータの送受信が可能な半導体装置の開発が進められている。このような半導体装置として、特に、RFID（Radio Frequency Identification）（IDタグ、ICタグ、ICチップ、RFタグ（Radio Frequency）、無線タグ、電子タグ、無線チップともよばれる）等が企業内、市場等で導入され始めている。

20

【0003】

これらの半導体装置の多くは、シリコン（Si）等の半導体基板を用いた回路（以下、IC（Integrated Circuit）チップとも記す）とアンテナとを有し、当該ICチップは記憶回路（以下、メモリとも記す）や制御回路等から構成されている。また、制御回路や記憶回路等に有機化合物を用いた有機薄膜トランジスタ（以下、TFTとも記す）や有機メモリ等の開発が盛んに行われている（例えば特許文献1）。

【特許文献1】特開平7-22669号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

しかし、一対の電極間に有機化合物を設けて記憶素子を形成する有機化合物を用いた記憶回路において、記憶回路の大きさによっては、有機化合物層の膜厚が厚いと、電流が流れにくくなり駆動電圧が上昇してしまうという問題があり、一方有機化合物層の膜厚が薄いと、ゴミや電極層表面の凹凸形状の影響を受けやすくなり、メモリの特性（書き込み電圧など）にバラツキが生じる、正常な書き込みができないなどという問題がある。

【0005】

よって、本発明は、より高性能、高信頼性の記憶装置、及びその記憶装置を備えた半導体装置を低コストで、歩留まりよく作製できる技術を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

本発明では、記憶装置に含まれる記憶素子を構成する絶縁層と、絶縁層を挟んで形成される一対の導電層において少なくとも一方の導電層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成する。本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層は絶縁性を有する。無機絶縁物と有機化合物との混合層は、本発明において非常に薄膜であり、その材料、作製方法によっては連続した膜としての形状を示さず、不連続な島状の形状である場合がある。また、本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層の膜厚は、4nm以下が好ましく、1nm以上2nm以下がより好ましい。このような無機絶縁物と有機化合物との混合層であると、絶縁層であっても、トンネル電流が流れる。よって、第1の導電層と第2の導電層との間に電圧を印加すると、絶縁層に電流が流れて熱が発生する。

50

そして、絶縁層の温度が、ガラス転移温度まで上昇すると、絶縁層を形成する材料は、流動性を有する組成物となる。流動性を有する組成物は固体状態の形状を維持せずに、流動する。よって、絶縁層の膜厚は不均一となり、絶縁層が変形し、第1の導電層と第2の導電層との一部が接して第1の導電層と第2の導電層とが短絡する。よって、電圧印加前後での記憶素子の導電性が変化する。

【0007】

なお、本明細書中において半導体装置とは、半導体特性を利用することで機能しうる装置を指す。本発明を用いて多層配線層を有する集積回路や、プロセッサチップなどの半導体装置を作製することができる。

【0008】

10

本発明の記憶装置の一は、第1の導電層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層と、絶縁層上に第2の導電層とを有する。

【0009】

本発明の記憶装置の一は、第1の導電層上に絶縁層と、絶縁層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層とを有する。

【0010】

本発明の記憶装置の一は、第1の導電層上に絶縁層と、絶縁層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層とを有する。

20

【0011】

本発明の記憶装置の一は、第1の導電層上に第1の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、第1の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層と、絶縁層上に第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層と、第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層とを有する。

【0012】

本発明の記憶装置の一は、第1の導電層上に無機絶縁物と有機化合物との混合層と、無機絶縁物と有機化合物との混合層上に絶縁層と、絶縁層上に第2の導電層とを有し、無機絶縁物と有機化合物との混合層の膜厚は4 nm以下である。

30

【0013】

本発明の記憶装置の一は、第1の導電層上に絶縁層と、絶縁層上に無機絶縁物と有機化合物との混合層と、無機絶縁物と有機化合物との混合層上に第2の導電層とを有し、無機絶縁物と有機化合物との混合層の膜厚は4 nm以下である。

【0014】

本発明の記憶装置の一は、第1の導電層上に第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層と、第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層上に絶縁層と、絶縁層上に第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層と、第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層上に第2の導電層とを有し、第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層及び第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層の膜厚は4 nm以下である。

40

【0015】

本発明の記憶装置の作製方法の一は、第1の導電層を形成し、第1の導電層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層を形成し、絶縁層上に第2の導電層を形成する。

【0016】

本発明の記憶装置の作製方法の一は、第1の導電層を形成し、第1の導電層上に絶縁層を形成し、絶縁層上に無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層を形成する。

【0017】

本発明の記憶装置の作製方法の一は、第1の導電層を形成し、第1の導電層上に第1

50

の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、第1の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に絶縁層を形成し、絶縁層上に第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層を形成し、第2の無機絶縁物と有機化合物との島状の混合層上に第2の導電層を形成する。

【発明の効果】

【0018】

本発明により、より高性能、高信頼性の記憶装置、及び半導体装置を低コストで、歩留まりよく作製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、以下に説明する本発明の構成において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を異なる図面間で共通して用い、その繰り返しの説明は省略する。

【0020】

(実施の形態1)

本実施の形態では、本発明の記憶装置が有する記憶素子の一構成例に関して図面を用いて説明する。より具体的には、記憶装置の構成がパッシブマトリクス型の場合に関して示す。

【0021】

本発明の記憶素子とその動作機構を、図1を用いて説明する。本実施の形態では、記憶装置に含まれる記憶素子を構成する絶縁層と、絶縁層を挟んで形成される一对の導電層において少なくとも一方の導電層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成する。この無機絶縁物と有機化合物との混合層を設けることで、記憶素子の特性がバラつかずに安定化し、正常な書き込みを行うことができる。

【0022】

無機絶縁物と有機化合物との混合層は、導電層と絶縁層との間に設けられておれば良く、第1の導電層と絶縁層との間でも、第2の導電層と絶縁層との間どちらか一方に設けてもよいし、両方に設けてもよい。

【0023】

図1(A)は、第1の導電層と絶縁層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を設けた例であり、第1の導電層50上に、無機絶縁物と有機化合物との混合層51が形成され、順に絶縁層52、第2の導電層53が形成されている。

【0024】

図1(B)は、第2の導電層と絶縁層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を設けた例であり、第1の導電層60上に、絶縁層62が形成され、順に絶縁層62上に無機絶縁物と有機化合物との混合層61、第2の導電層63が形成されている。

【0025】

図1(C)は、第1の導電層と絶縁層との間にも、第2の導電層と絶縁層との間にも両方無機絶縁物と有機化合物との混合層を設けた例であり、順に第1の導電層70、第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層、絶縁層72、第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層74、第2の導電層73が形成されている。

【0026】

第1の導電層50、第1の導電層60、第1の導電層70、第2の導電層53、第2の導電層63、及び第2の導電層73の材料には導電性の高い元素や化合物等用いる。本実施の形態において絶縁層52、絶縁層62、及び絶縁層72の材料には電気的作用により、結晶状態や導電性、形状が変化する物質を用いる。上記構成を有する記憶素子は電圧印加前後で導電性が変化するもので、「初期状態」と「導電性変化後」とに対応した2つの

10

20

30

40

50

値を記憶させることができる。電圧印加前後での記憶素子の導電性の変化について説明する。

【0027】

絶縁層を形成する絶縁性材料を含む物質は、その材料のガラス転移温度まで温度が上昇すると、流動性を有するようになる。よって絶縁層は、ガラス転移温度以上では、一定の形状を保たない流動性を有する組成物となり、液体状態に近い挙動を示す。

【0028】

本実施の形態では、記憶装置に含まれる記憶素子を構成する絶縁層52を、無機絶縁物と有機化合物との混合層51を介して、第1の導電層50上に形成する。第1の導電層50と第2の導電層53との間に電圧を印加すると、絶縁層52に電流が流れて熱が発生する。そして、絶縁層の温度が、ガラス転移温度まで上昇すると、絶縁層52を形成する材料は、流動性を有する組成物となる。流動性を有する組成物は固体状態の形状を維持せずに、流動する。よって、絶縁層の膜厚は不均一となり、絶縁層が変形し、第1の導電層50と第2の導電層53とが接してしまい、結果第1の導電層50と第2の導電層53とが短絡する。よって、電圧印加前後での記憶素子の導電性が変化する。

【0029】

この結果、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。

【0030】

なお、本発明の記憶素子に印可する電圧は、第2の導電層より第1の導電層により高い電圧をかけてもよいし、第1の導電層より第2の導電層により高い電圧をかけてもよい。記憶素子が整流性を有する場合も、順バイアス方向に電圧が印加されるように、第1の導電層と第2の導電層との間に電位差を設けてもよいし、逆バイアス方向に電圧が印加されるように、第1の導電層と第2の導電層との間に電位差を設けてもよい。

【0031】

図3に示したのは本発明の記憶装置が有する一構成例であり、メモリセル721がマトリクス状に設けられたメモリセルアレイ722、カラムデコーダ726aと読み出し回路726bとセクタ726cを有するビット線駆動回路726、ロウデコーダ724aとレベルシフタ724bを有するワード線駆動回路724、書き込み回路等を有し外部とのやりとりを行うインターフェイス723を有している。なお、ここで示す記憶装置716の構成はあくまで一例であり、センスアンプ、出力回路、バッファ等の他の回路を有していてもよいし、書き込み回路をビット線駆動回路に設けてもよい。

【0032】

メモリセル721は、ワード線 $W_y(1 \leq y \leq n)$ を構成する第1の導電層と、ビット線 $B_x(1 \leq x \leq m)$ を構成する第2の導電層と、絶縁層とを有する。絶縁層は、第1の導電層と第2の導電層の間に単層または積層して設けられている。

【0033】

メモリセルアレイ722の上面図を図2(A)に、図2(A)における線A-Bの断面図を図2(B)、及び図2(C)に示す。また、図2(A)には、絶縁層754は省略され図示されていないが、図2(B)で示すようにそれぞれ設けられている。

【0034】

メモリセルアレイ722は、第1の方向に延びた第1の導電層751a、第1の導電層751b、第1の導電層751c及び隔壁(絶縁層)755、第1の導電層751a、第1の導電層751b、第1の導電層751c及び隔壁(絶縁層)755を覆って設けられた絶縁層752と、第1の方向と垂直な第2の方向に延びた第2の導電層753a、第2の導電層753b、第2の導電層753aとを有している(図2(A)参照。)。第1の導電層751a、第1の導電層751b、第1の導電層751cと第2の導電層753a、第2の導電層753b、第2の導電層753aとの間に絶縁層752が設けられている

。また、第2の導電層753a、第2の導電層753b、第2の導電層753aを覆うように、保護膜として機能する絶縁層754を設けている(図2(B)参照。)。第1の導電層751a、第1の導電層751b、第1の導電層751c上には、無機絶縁物と有機化合物との混合層756が形成され、無機絶縁物と有機化合物との混合層上には絶縁層752が形成されている。なお、隣接する各々のメモリセル間において横方向への電界の影響が懸念される場合は、各メモリセルに設けられた絶縁層752を分離してもよい。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層756も同様にメモリセルごとに分離してもよい。

【0035】

図2(C)は、図2(B)の変形例であり、基板760上に、第1の導電層761a、第1の導電層761b、第1の導電層761c、絶縁層762、第2の導電層763b、保護層である絶縁層764を有している。第1の導電層791a、第1の導電層791b、第1の導電層791c上には、無機絶縁物と有機化合物との混合層796が形成され、無機絶縁物と有機化合物との混合層796上には絶縁層792が形成されている。図2(C)の第1の導電層791a、第1の導電層791b、第1の導電層791cのように、第1の導電層は、テーパを有する形状でもよく、曲率半径が連続的に変化する形状でもよい。第1の導電層791a、第1の導電層791b、第1の導電層791cのような形状は、液滴吐出法などを用いて形成することができる。このような曲率を有する曲面であると、積層する絶縁層や導電層のカバレッジがよい。

【0036】

また、第1の導電層の端部を覆うように隔壁(絶縁層)を形成してもよい。隔壁(絶縁層)は、他の記憶素子間を隔てる壁のような役目を果たす。図8(A)、(B)に第1の導電層の端部を隔壁(絶縁層)で覆う構造を示す。

【0037】

図8(A)に無機絶縁物と有機化合物との混合層776を、第1の導電層771a、第1の導電層771b、第1の導電層771cと、絶縁層772との間に形成した例を示す。本実施の形態では、隔壁となる隔壁(絶縁層)775を、第1の導電層771a、第1の導電層771b、第1の導電層771cの端部を覆うようにテーパを有する形状で形成される。基板770上に設けられた第1の導電層771a、第1の導電層771b、第1の導電層771c、無機絶縁物と有機化合物との混合層776上に、隔壁(絶縁層)775を形成し、絶縁層772、第2の導電層773b、絶縁層774を形成する。

【0038】

図15(B)に示す記憶装置は、隔壁(絶縁層)765が曲率を有し、その曲率半径が連続的に変化する形状であり、第1の導電層761a、第1の導電層761b、第1の導電層761c上にはそれぞれ無機絶縁物と有機化合物との混合層766a、無機絶縁物と有機化合物との混合層766b、無機絶縁物と有機化合物との混合層766cが形成されている。図15(B)のように、記憶素子ごとに無機絶縁物と有機化合物との混合層を分離してもよい。基板760上に設けられた第1の導電層761a、第1の導電層761b、第1の導電層761c、無機絶縁物と有機化合物との混合層766a、無機絶縁物と有機化合物との混合層766b、無機絶縁物と有機化合物との混合層766c上に絶縁層762、第2の導電層763b、絶縁層764が形成される。

【0039】

本発明でも用いる無機絶縁物と有機化合物との混合層の形状について、図16を用いて説明する。図16(A1)(A2)において、基板80上に第1の導電層81が形成され、第1の導電層81上に無機絶縁物と有機化合物との混合層82が形成されている。本発明で用いる無機絶縁物と有機化合物との混合層は、非常に薄膜である。よって、図16(A1)(A2)のように、膜として連続性を有さずに、不連続な島状の形状となる場合がある。図16(A1)(A2)において、無機絶縁物と有機化合物との混合層82は、無秩序に不規則な形状の島状に形成され、上面図である図16(A1)における線Y-Zの断面図である図16(A2)で確認できるように、個々の島状の無機絶縁物と有機化合物との混合層82は膜厚分布を有しており、その表面に凹凸形状を有する場合もある。

【 0 0 4 0 】

図 1 6 (B 1) (B 2) は、無機絶縁物と有機化合物との混合層 8 7 が秩序を有し規則的な島状の層で形成される例である。図 1 6 (B 1) は上面図であり、図 1 6 (B 2) は、図 1 6 (B 1) における線 Y - Z の断面図である。図 1 6 (B 1) (B 2) において、基板 8 5 上に、第 1 の導電層 8 6 が形成され、第 1 の導電層 8 6 上に無機絶縁物と有機化合物との混合層 8 7 が形成されている。図 1 6 (B 1) (B 2) のように、無機絶縁物と有機化合物との混合層 8 7 を、平坦性を有する規則的な島状の形状に形成してもよい。また、このように第 1 の導電層 8 6 上に、均一に規則性を有して無機絶縁物と有機化合物との混合層 8 7 を形成するために、ドライエッチングやウェットエッチングなどのエッチングにより、パターニングしてもよいし、表面を削るなどの加工を行ってもよい。

10

【 0 0 4 1 】

勿論パターニングを行わずに選択的に形成する方法でもよい。本明細書中の他の図面において、無機絶縁層と有機絶縁層との混合層を連続的な層として記載している場合も、図 1 6 で示すように、無機絶縁層と有機絶縁層との混合層は不連続な島状の形状である場合も含むものとする。

【 0 0 4 2 】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層とは、少なくとも一種類以上の無機絶縁物と、少なくとも一種類以上の有機化合物とが混合状態である場合であればよい。よって混合層中の無機絶縁物と有機化合物との混合比や、混合の状態は、用いる材料や必要とされる機能に応じて、適宜設定すればよい。例えば、無機絶縁物と有機化合物とが、混合層中において、均一に混合されていてもよいし、混合率に分布を有し不均一に混合されていてもよい。また、本発明の無機絶縁物と有機化合物との混合層は、不連続な島状の形状となる場合があるが、この場合、島状の層ごとに無機絶縁物と有機化合物との混合状態が異なってもよい。

20

【 0 0 4 3 】

また、本発明の記憶素子は、導電層と、絶縁層との間に無機絶縁物と有機化合物との混合層を設け、順に導電層、無機絶縁物と有機化合物との混合層、絶縁層という積層構造を有する。このような積層構造において、導電層と無機絶縁物と有機化合物との混合層との界面、及び無機絶縁層と有機絶縁層との混合層と絶縁層との界面が、連続的な界面として明確でなくてもよい。例えば、島状の無機絶縁物と有機化合物との混合層の、島状の層の間を埋めるように、絶縁層が形成されるような界面でもよい。導電層上に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成する場合でも、導電層上に凹凸があり、その凹凸を埋めるように、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成される構造でもよい。絶縁層上に、無機絶縁物と有機化合物との混合層、無機絶縁物と有機化合物との混合層上に導電層を形成する場合も同様である。

30

【 0 0 4 4 】

無機絶縁物と有機化合物との混合層と、絶縁層とを混合した層を設けてもよい。混合層は、共蒸着などの蒸着法や、混合溶液を用いたスピンコート法など塗布法、ゾル - ゲル法、液滴吐出法や印刷法などで形成することができる。また、同時に形成するのではなく、どちらか一層を形成した後に、イオン注入法やドーピング法などによって材料を導入し、混合層を形成してもよい。

40

【 0 0 4 5 】

本発明において、熱的及び化学的に安定で、キャリア注入されない無機絶縁物と有機化合物を用いて、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成する。以下に無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる、無機絶縁物と有機化合物との具体例を述べる。

【 0 0 4 6 】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる無機絶縁物は、酸化リチウム (Li_2O)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O)、酸化ルビジウム (Rb_2O)、酸化ベリリウム (BeO)、酸化マグネシウム (MgO)

50

)、酸化カルシウム (CaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化バリウム (BaO)、酸化スカンジウム (Sc_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化ラザホージウム (RfO_2)、酸化タンタル (TaO)、酸化テクネチウム (TcO)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、酸化コバルト (CoO)、酸化パラジウム (PdO)、酸化銀 (Ag_2O)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) などの酸化物を用いることができる。

【0047】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、フッ化リチウム (LiF)、フッ化ナトリウム (NaF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化ルビジウム (RbF)、フッ化ベリリウム (BeF_2)、フッ化マグネシウム (MgF_2)、フッ化カルシウム (CaF_2)、フッ化ストロンチウム (SrF_2)、フッ化バリウム (BaF_2)、フッ化アルミニウム (AlF_3)、三フッ化窒素 (NF_3)、六フッ化硫黄 (SF_6)、フッ化銀 (AgF)、フッ化マンガン (MnF_3) などのフッ化物を用いることができる。

【0048】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、塩化リチウム (LiCl)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、塩化ベリリウム (BeCl_2)、塩化カルシウム (CaCl_2)、塩化バリウム (BaCl_2)、塩化アルミニウム (AlCl_3)、塩化珪素 (SiCl_4)、塩化ゲルマニウム (GeCl_4)、塩化スズ (SnCl_4)、塩化銀 (AgCl)、塩化亜鉛 (ZnCl_2)、四塩化チタン (TiCl_4)、三塩化チタン (TiCl_3)、塩化ジルコニウム (ZrCl_4)、塩化鉄 (FeCl_3)、塩化パラジウム (PdCl_2)、三塩化アンチモン (SbCl_3)、二塩化アンチモン (SbCl_2)、塩化ストロンチウム (SrCl_2)、塩化タリウム (TlCl)、塩化銅 (CuCl)、塩化マンガン (MnCl_2)、塩化ルテニウム (RuCl_2) などの塩化物を用いることができる。

【0049】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、臭化カリウム (KBr)、臭化セシウム (CsBr)、臭化銀 (AgBr)、臭化バリウム (BaBr_2)、臭化珪素 (SiBr_4)、臭化リチウム (LiBr) などの臭化物を用いることができる。

【0050】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、ヨウ化ナトリウム (NaI)、ヨウ化カリウム (KI)、ヨウ化バリウム (BaI_2)、ヨウ化タリウム (TlI)、ヨウ化銀 (AgI)、ヨウ化チタン (TiI_4)、ヨウ化カルシウム (CaI_2)、ヨウ化珪素 (SiI_4)、ヨウ化セシウム (CsI) などのヨウ化物を用いることができる。

【0051】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、炭酸リチウム (Li_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸マンガン (MnCO_3)、炭酸鉄 (FeCO_3)、炭酸コバルト (CoCO_3)、炭酸ニッケル (NiCO_3)、炭酸銅 (CuCO_3)、炭酸銀 (Ag_2CO_3)、炭酸亜鉛 (ZnCO_3) などの炭酸塩を用いることができる。

【0052】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、硫酸リチウム (Li_2SO_4)、硫酸カリウム (K_2SO_4)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸マグネシウム (MgSO_4)、硫酸カルシウム (CaSO_4)、硫酸ストロンチウム (SrSO_4)、硫酸バリウム (BaSO_4)、硫酸チタン ($\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$)、硫酸マンガン (MnSO_4)、硫酸鉄 (Fe

10

20

30

40

50

SO₄)、三硫酸二鉄(Fe₂(SO₄)₃)、硫酸コバルト(CoSO₄)、硫酸コバルト(Co₂(SO₄)₃)、硫酸ニッケル(NiSO₄)、硫酸銅(CuSO₄)、硫酸銀(Ag₂SO₄)、硫酸亜鉛(ZnSO₄)、硫酸アルミニウム(Al₂(SO₄)₃)、硫酸インジウム(In₂(SO₄)₃)、硫酸スズ(SnSO₄)、硫酸スズ(Sn(SO₄)₂)、硫酸アンチモン(Sb₂(SO₄)₃)、硫酸ビスマス(Bi₂(SO₄)₃)などの硫酸塩を用いることができる。

【0053】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、硝酸リチウム(LiNO₃)、硝酸カリウム(KNO₃)、硝酸ナトリウム(NaNO₃)、硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂)、硝酸カルシウム(Ca(NO₃)₂)、硝酸ストロンチウム(Sr(NO₃)₂)、硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)、硝酸チタン(Ti(NO₃)₄)、硝酸ストロンチウムSr(NO₃)₂)、硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)、硝酸ジルコニウム(Zr(NO₃)₄)、硝酸マンガン(Mn(NO₃)₂)、硝酸鉄(Fe(NO₃)₂)、硝酸鉄(Fe(NO₃)₃)、硝酸コバルト(Co(NO₃)₂)、硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂)、硝酸銅(Cu(NO₃)₂)、硝酸銀(AgNO₃)、硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂)、硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃)、硝酸インジウム(In(NO₃)₃)、硝酸スズ(Sn(NO₃)₂)、硝酸ビスマス(Bi(NO₃)₃)などの硝酸塩を用いることができる。

【0054】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の無機絶縁物は、窒化アルミニウム(AlN)、窒化珪素(SiN)などの窒化物、カルボン酸リチウム(LiCOOCH₃)、酢酸カリウム(KCOOCH₃)、酢酸ナトリウム(NaCOOCH₃)、酢酸マグネシウム(Mg(COOCH₃)₂)、酢酸カルシウム(Ca(COOCH₃)₂)、酢酸ストロンチウム(Sr(COOCH₃)₂)、酢酸バリウム(Ba(COOCH₃)₂)などのカルボン酸塩を用いることができる。

【0055】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる無機絶縁物は、上記無機絶縁物の一種、または複数種を用いることができる。

【0056】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる有機化合物は、ポリイミド、アクリル、ポリアミド、ベンゾシクロブテン、ポリエステル、ノボラック樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、珪素樹脂、フラン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シロキサン樹脂を用いることができる。

【0057】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の有機化合物は、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(略称:α-NPD)や4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(略称:TPD)、4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(略称:TDATA)、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン(略称:MTDATA)や4,4'-ビス(N-(4-(N,N-ジ-m-トリルアミノ)フェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(略称:DNTPD)などの芳香族アミン系(即ち、ベンゼン環-窒素の結合を有する)の化合物、フタロシアニン(略称:H₂Pc)、銅フタロシアニン(略称:CuPc)、バナジルフタロシアニン(略称:VO₂Pc)等のフタロシアニン化合物、2Me-TPD、FTPD、TPAC、OTPAC、Diamine、PDA、トリフェニルメタン(略称:TPM)、STBなどを用いることができる。

【0058】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の有機化合物は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:Alq₃)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称:Almq₃)、ビス(10-ヒドロキ

10

20

30

40

50

シベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称:BeBq₂)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム(略称:BA1q)等キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等からなる材料、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称:Zn(BOX)₂)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称:Zn(BTZ)₂)などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体などの材料、2-(4-ピフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:PBD)、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン(略称:OXD-7)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ピフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(略称:TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ピフェニリル)-1,2,4-トリアゾール(略称:p-EtTAZ)、バソフェナントロリン(略称:BPhen)、バソキュプロイン(略称:BCP)、5,6,11,12-テトラフェニルテトラセン(略称:ルブレン)、ヘキサフェニルベンゼン、t-ブチルペリレン、9,10-ジ(フェニル)アントラセン、クマリン545T等、デンドリマー、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-[2-(1,1,7,7-テトラメチル-9-ジュロリジル)エテニル]-4H-ピラン(略称:DCJT)、4-ジシアノメチレン-2-t-ブチル-6-[2-(1,1,7,7-テトラメチルジュロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン(略称:DCJTB)、ペリフランテン、2,5-ジシアノ-1,4-ビス[2-(10-メトキシ-1,1,7,7-テトラメチルジュロリジン-9-イル)エテニル]ベンゼン、N,N'-ジメチルキナクリドン(略称:DMQd)、クマリン6、クマリン545T、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称:A1q₃)、9,9'-ピアントリル、9,10-ジフェニルアントラセン(略称:DPA)や9,10-ビス(2-ナフチル)アントラセン(略称:DNA)、2,5,8,11-テトラ-t-ブチルペリレン(略称:TBP)、BMD、BDD、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(略称:BN D)、BAPD、BBOT、TPQ1、TPQ2、MBDQなどを用いることができる。

【0059】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の有機化合物は、ポリアセチレン類、ポリフェニレンビニレン類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリフェニレンエチニレン類などを用いることができる。ポリパラフェニレンビニレン系には、ポリ(パラフェニレンビニレン)[PPV]の誘導体、ポリ(2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレンビニレン)[RO-PPV]、ポリ(2-(2'-エチル-ヘキソキシ)-5-メトキシ-1,4-フェニレンビニレン)[MEH-PPV]、ポリ(2-(ジアルコキシフェニル)-1,4-フェニレンビニレン)[ROPh-PPV]等が挙げられる。ポリパラフェニレン系には、ポリパラフェニレン[PPP]の誘導体、ポリ(2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレン)[RO-PPP]、ポリ(2,5-ジヘキソキシ-1,4-フェニレン)等が挙げられる。ポリチオフェン系には、ポリチオフェン[PT]の誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)[PAT]、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)[PHT]、ポリ(3-シクロヘキシルチオフェン)[PCHT]、ポリ(3-シクロヘキシル-4-メチルチオフェン)[PCHMT]、ポリ(3,4-ジシクロヘキシルチオフェン)[PDCHT]、ポリ[3-(4-オクチルフェニル)-チオフェン][POPT]、ポリ[3-(4-オクチルフェニル)-2,2ピチオフェン][PTOPT]等が挙げられる。ポリフルオレン系には、ポリフルオレン[PF]の誘導体、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)[PD AF]、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)[PD OF]等が挙げられる。

【0060】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる他の有機化合物は、PFBT、カルバゾール誘導体、アントラセン、coronene、perylene、PPCP、BPPC、Boryl Anthracene、DCM、QD、Eu(TTA)3(phen)などを用いることができる。

【 0 0 6 1 】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層に用いることのできる有機化合物は、上記有機化合物の一種、または複数種を用いることができる。

【 0 0 6 2 】

本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層は、上記無機絶縁物の一種または複数種の無機絶縁物と、上記有機化合物の一種または複数種の有機化合物とを混合して形成することができる。本発明において、無機絶縁物と有機化合物との混合層は絶縁性を有する。

【 0 0 6 3 】

無機絶縁物と有機化合物との混合層は、共蒸着などの蒸着法、スピンコート法など塗布法、ゾル-ゲル法を用いることができる。また、特定の目的に調合された組成物の液滴を選択的に吐出（噴出）して所定のパターンに形成することが可能な、液滴吐出（噴出）法（その方式によっては、インクジェット法とも呼ばれる。）、物体が所望のパターンに転写、または描写できる方法、例えば各種印刷法（スクリーン（孔版）印刷、オフセット（平版）印刷、凸版印刷やグラビア（凹版）印刷など所望なパターンで形成される方法）なども用いることができる。

【 0 0 6 4 】

上記メモリセルの構成において、基板 7 5 0、基板 7 6 0、基板 7 7 0、基板 7 8 0 としては、ガラス基板や可撓性基板の他、石英基板、シリコン基板、金属基板、ステンレス基板等を用いることができる。可撓性基板とは、折り曲げることができる（フレキシブル）基板のことであり、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン等からなるプラスチック基板等が挙げられる。また、ラミネートフィルム（ポリプロピレン、ポリエステル、ビニル、ポリフッ化ビニル、塩化ビニルなどからなる）、繊維質な材料からなる紙、基材フィルム（ポリエステル、ポリアミド、無機蒸着フィルム、紙類等）などを用いることもできる。また、この他にも、S i 等の半導体基板上に形成された電界効果トランジスタ（F E T）の上部や、ガラス等の基板上に形成された薄膜トランジスタ（T F T）の上部にメモリセルアレイ 7 2 2 を設けることができる。

【 0 0 6 5 】

また、第 1 の導電層 7 5 1 a ~ 7 5 1 c、第 1 の導電層 7 6 1 a ~ 7 6 1 c、第 1 の導電層 7 7 1 a ~ 7 7 1 c、第 1 の導電層 7 9 1 a ~ 7 9 1 c、第 2 の導電層 7 5 3 a ~ 7 5 3 c、第 2 の導電層 7 6 3 a ~ 7 6 3 c、第 2 の導電層 7 7 3 a ~ 7 7 3 c、第 2 の導電層 7 9 3 a ~ 7 9 3 c には、導電性の高い元素や化合物等用いる。代表的には、金（A u）、銀（A g）、白金（P t）、ニッケル（N i）、タングステン（W）、クロム（C r）、モリブデン（M o）、鉄（F e）、コバルト（C o）、銅（C u）、パラジウム（P d）、炭素（C）、アルミニウム（A l）、マンガン（M n）、チタン（T i）、タンタル（T a）等から選ばれた一種の元素または当該元素を複数含む合金からなる単層または積層構造を用いることができる。上記元素を複数含んだ合金としては、例えば、A l と T i を含んだ合金 A l、T i と C を含んだ合金、A l と N i を含んだ合金、A l と C を含んだ合金、A l と N i と C を含んだ合金または A l と M o を含んだ合金等を用いることができる。

【 0 0 6 6 】

第 1 の導電層 7 5 1 a ~ 7 5 1 c、第 1 の導電層 7 6 1 a ~ 7 6 1 c、第 1 の導電層 7 7 1 a ~ 7 7 1 c、第 1 の導電層 7 9 1 a ~ 7 9 1 c、第 2 の導電層 7 5 3 a ~ 7 5 3 c、第 2 の導電層 7 6 3 a ~ 7 6 3 c、第 2 の導電層 7 7 3 a ~ 7 7 3 c、第 2 の導電層 7 8 3 a ~ 7 8 3 c は、蒸着法、スパッタ法、C V D 法、印刷法または液滴吐出法を用いて形成することができる。

【 0 0 6 7 】

また、第 1 の導電層 7 5 1 a ~ 7 5 1 c、第 1 の導電層 7 6 1 a ~ 7 6 1 c、第 1 の導電層 7 7 1 a ~ 7 7 1 c、第 1 の導電層 7 9 1 a ~ 7 9 1 c、第 2 の導電層 7 5 3 a ~ 7 5 3 c、第 2 の導電層 7 6 3 a ~ 7 6 3 c、第 2 の導電層 7 7 3 a ~ 7 7 3 c、第 2 の導

電層 793a ~ 793c のうち、一方または両方が透光性を有するように設けてもよい。透光性を有する導電層は、透明な導電性材料を用いて形成するか、または、透明な導電性材料でなくても光を透過する厚さで形成する。透明な導電性材料としては、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、ガリウムを添加した酸化亜鉛 (GZO) などその他の透光性酸化物導電材料を用いることが可能である。ITO 及び酸化珪素を含む酸化インジウムスズ (以下、ITO と記す) や、酸化珪素を含んだ酸化インジウムに、さらに 2 ~ 20 % の酸化亜鉛 (ZnO) を混合したものをを用いてもよい。

【0068】

絶縁層 752、絶縁層 762、絶縁層 772、絶縁層 792 は、有機化合物、電気的作用により導電性が変化する有機化合物、無機絶縁物、又は有機化合物と無機化合物とが混合してなる層で形成する。絶縁層 752、絶縁層 762、絶縁層 772、絶縁層 792 は、単層で設けてもよいし、複数の層を積層させて設けてもよい。また、電気的作用により導電性が変化する有機化合物からなる層を積層させて設けてもよい。

10

【0069】

絶縁層 752、絶縁層 762、絶縁層 772、絶縁層 792 を構成することが可能な無機絶縁物としては、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素、窒化酸化珪素等を用いることができる。

【0070】

絶縁層 752、絶縁層 762、絶縁層 772、絶縁層 792 を構成することが可能な有機化合物としては、ポリイミド、アクリル、ポリアミド、ベンゾシクロブテン、エポキシ等に代表される有機樹脂を用いることができる。

20

【0071】

また、絶縁層 752、絶縁層 762、絶縁層 772、絶縁層 792 を構成することが可能な、電気的作用により導電性が変化する有機化合物としては、正孔輸送性を有する有機化合物材料又は電子輸送性を有する有機化合物材料を用いることができる。

【0072】

正孔輸送性を有する有機化合物材料としては、4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニル - アミノ] - ビフェニル (略称: α - NPD) や 4, 4' - ビス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニル - アミノ] - ビフェニル (略称: TPD) や 4, 4', 4'' - トリス (N, N - ジフェニル - アミノ) - トリフェニルアミン (略称: TDATA)、4, 4', 4'' - トリス [N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニル - アミノ] - トリフェニルアミン (略称: MTDATA) や 4, 4' - ビス (N - (4 - (N, N - ジ - m - トリルアミノ) フェニル) - N - フェニルアミノ) ビフェニル (略称: DNTPD) などの芳香族アミン系 (即ち、ベンゼン環 - 窒素の結合を有する) の化合物やフタロシアニン (略称: H_2Pc)、銅フタロシアニン (略称: $CuPc$)、バナジルフタロシアニン (略称: $VO P c$) 等のフタロシアニン化合物を用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質である。

30

【0073】

電子輸送性を有する有機化合物材料としては、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (略称: Alq_3)、トリス (4 - メチル - 8 - キノリノラト) アルミニウム (略称: $Almq_3$)、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] - キノリノラト) ベリリウム (略称: $BeBq_2$)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) - 4 - フェニルフェノラト - アルミニウム (略称: $BAlq$) 等キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体等からなる材料を用いることができる。また、その他、ビス [2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾオキサゾラト] 亜鉛 (略称: $Zn(BOX)_2$)、ビス [2 - (2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾチアゾラト] 亜鉛 (略称: $Zn(BTZ)_2$) などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体などの材料も用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (略称: PBD)、1, 3 - ビス [5 - (p - tert -

40

50

ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル] ベンゼン (略称: OXD - 7)、3 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - ピフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (略称: TAZ)、3 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 4 - (4 - エチルフェニル) - 5 - (4 - ピフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (略称: p - EtTAZ)、バソフェナントロリン (略称: BPhen)、バソキュプロイン (略称: BCP) 等を用いることができる。ここに述べた物質は、主に $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の電子移動度を有する物質である。

【0074】

絶縁層752、絶縁層762、絶縁層772、絶縁層792は、蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、CVD法等を用いて形成することができる。また、有機化合物と無機化合物とを含む混合層は、各々の材料を同時に成膜することにより形成することができ、抵抗加熱蒸着同士による共蒸着法、電子ビーム蒸着同士による共蒸着法、抵抗加熱蒸着と電子ビーム蒸着による共蒸着法、抵抗加熱蒸着とスパッタリングによる成膜、電子ビーム蒸着とスパッタリングによる成膜など、同種、異種の方法を組み合わせ形成することができる。また塗布法や、液滴吐出法、印刷法(スクリーン印刷やオフセット印刷など選択的にパターン形状で形成される方法)などを用いることもできる。

10

【0075】

なお、絶縁層752、絶縁層762、絶縁層772、絶縁層792は、電気的作用により記憶素子の導電性が変化する膜厚で形成する。

【0076】

20

隔壁(絶縁層)765、隔壁(絶縁層)775としては、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウムその他の無機絶縁性材料、又はアクリル酸、メタクリル酸及びこれらの誘導体、又はポリイミド(polyimide)、芳香族ポリアミド、ポリベンゾイミダゾール(polybenzimidazole)などの耐熱性高分子、又はシロキサン樹脂を用いてもよい。なお、シロキサン樹脂とは、Si - O - Si結合を含む樹脂に相当する。シロキサンは、シリコン(Si)と酸素(O)との結合で骨格構造が構成される。置換基として、少なくとも水素を含む有機基(例えばアルキル基、芳香族炭化水素)が用いられる。置換基として、フルオロ基を用いてもよい。または置換基として、少なくとも水素を含む有機基と、フルオロ基とを用いてもよい。また、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂材料を用いる。また、ベンゾシクロブテン、パリレン、フレア、ポリイミドなどの有機材料、水溶性ホモポリマーと水溶性共重合体を含む組成物材料等を用いてもよい。作製法としては、プラズマCVD法や熱CVD法などの気相成長法やスパッタリング法を用いることができる。また、液滴吐出法や、印刷法(スクリーン印刷やオフセット印刷などパターンが形成される方法)を用いることもできる。塗布法で得られるTOF膜やSOG膜なども用いることができる。

30

【0077】

また、液滴吐出法により、導電層、絶縁層などを、組成物を吐出し形成した後、その平坦性を高めるために表面を圧力によってプレスして平坦化してもよい。プレスの方法としては、ローラー状のものを表面に走査することによって、凹凸をならすように軽減したり、平坦な板状な物で表面を垂直にプレスしたりしてもよい。プレスする時に、加熱工程を行っても良い。また溶剤等によって表面を軟化、または融解させエアナイフで表面の凹凸部を除去しても良い。また、CMP法を用いて研磨しても良い。この工程は、液滴吐出法によって凹凸が生じる場合に、その表面の平坦化する場合適用することができる。

40

【0078】

また、本実施の形態の上記構成において、第1の導電層50、第1の導電層60、第1の導電層70、第1の導電層751a~751c、第1の導電層761a~761c、第1の導電層771a~771c、第1の導電層791a~791cと、無機絶縁物と有機化合物との混合層51、絶縁層62、無機絶縁物と有機化合物との混合層71、無機絶縁

50

物と有機化合物との混合層 7 5 6、無機絶縁物と有機化合物との混合層 7 6 6 a、無機絶縁物と有機化合物との混合層 7 6 6 b、無機絶縁物と有機化合物との混合層 7 7 6、無機絶縁物と有機化合物との混合層 7 9 6 との間に、整流性を有する素子を設けてもよい。整流性を有する素子とは、ゲート電極とドレイン電極を接続したトランジスタ、またはダイオードである。このように、整流性があるダイオードを設けることにより、1つの方向にしか電流が流れないために、誤差が減少し、読み出しマージンが向上する。なお、整流性を有する素子は、絶縁層 5 2、無機絶縁物と有機化合物との混合層 6 1、無機絶縁物と有機化合物との混合層 7 4、絶縁層 7 5 2、絶縁層 7 6 2、絶縁層 7 7 2、絶縁層 7 9 2 と、第 2 の導電層 5 3、第 2 の導電層 6 3、第 2 の導電層 7 3、第 2 の導電層 7 5 3 a ~ 7 5 3 c、第 2 の導電層 7 6 3 a ~ 7 6 3 c、第 2 の導電層 7 7 3 a ~ 7 7 3 c、第 2 の導電層 7 9 3 a ~ 7 9 3 c との間に設けてもよい。

10

【0079】

本発明の記憶素子によって、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。この結果、高信頼性な記憶装置及び半導体装置を、歩留まりよく提供することができる。

【0080】

(実施の形態 2)

20

本実施の形態では、上記実施の形態 1 とは異なる構成を有する記憶装置について説明する。具体的には、記憶装置の構成がアクティブマトリクス型の場合に関して示す。

【0081】

図 5 に示したのは本実施の形態で示す記憶装置の一構成例であり、メモリセル 2 3 1 がマトリクス状に設けられたメモリセルアレイ 2 3 2、カラムデコーダ 2 2 6 a と読み出し回路 2 2 6 b とセクタ 2 2 6 c を有するビット線駆動回路 2 2 6、ロウデコーダ 2 2 4 a とレベルシフタ 2 2 4 b を有するワード線駆動回路 2 2 4、書き込み回路等を有し外部とのやりとりを行うインターフェイス 2 2 3 を有している。なお、ここで示す記憶装置 2 1 7 の構成はあくまで一例であり、センスアンプ、出力回路、バッファ等の他の回路を有していてもよいし、書き込み回路をビット線駆動回路に設けてもよい。

30

【0082】

メモリセル 2 3 1 は、ワード線 $W_y (1 \leq y \leq n)$ を構成する第 1 の配線と、ビット線 $B_x (1 \leq x \leq m)$ を構成する第 2 の配線と、トランジスタ 2 1 0 a と、記憶素子 2 1 5 b と、メモリセル 2 3 1 とを有する。記憶素子 2 1 5 b は、一対の導電層の間に、絶縁層が挟まれた構造を有する。

【0083】

メモリセルアレイ 2 3 2 の上面図を図 4 (A) に、図 4 (A) における線 E - F の断面図を図 4 (B) に示す。また、図 4 (A) には、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 1 6、絶縁層 2 1 2、第 2 の導電層 2 1 3 及び絶縁層 2 1 4 は省略され図示されていないが、図 4 (B) で示すようにそれぞれ設けられている。

40

【0084】

メモリセルアレイ 2 3 2 は、第 1 の方向に延びた第 1 の配線 2 0 5 a 及び第 1 の配線 2 0 5 b と、第 1 の方向と垂直な第 2 の方向に延びた第 2 の配線 2 0 2 とがマトリクス状に設けられている。また、第 1 の配線はトランジスタ 2 1 0 a 及びトランジスタ 2 1 0 b のソース電極又はドレイン電極に接続されており、第 2 の配線はトランジスタ 2 1 0 a 及びトランジスタ 2 1 0 b のゲート電極に接続されている。さらに、第 1 の配線と接続されていないトランジスタ 2 1 0 a 及びトランジスタ 2 1 0 b のソースまたはドレイン電極に、それぞれ第 1 の導電層 2 0 6 a 及び第 1 の導電層 2 0 6 b が接続され、それぞれ第 1 の導電層 2 0 6 a 及び第 1 の導電層 2 0 6 b、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 1 6、絶縁層 2 1 2、第 2 の導電層 2 1 3 の積層構造によって記憶素子 2 1 5 a、記憶素子 2 1 5

50

bが設けられている。隣接する各々のメモリセル231の間に隔壁(絶縁層)207を設けて、第1の導電層と隔壁(絶縁層)207上に絶縁層212および第2の導電層213を積層して設けている。第2の導電層213上に保護層となる絶縁層214を有している。また、トランジスタ210a、トランジスタ210bとして、薄膜トランジスタを用いている(図4(B)参照。)。

【0085】

図4(B)の記憶装置は基板200上に設けられており、絶縁層201a、絶縁層201b、絶縁層208、絶縁層209、絶縁層211、トランジスタ210aを構成する半導体層204a、ゲート電極層202a、ソース電極層又はドレイン電極層を兼ねる配線205a、トランジスタ210bを構成する半導体層204b、ゲート電極層202bを有している。実施の形態1において示した図8では、無機絶縁物と有機化合物との混合層を、隔壁を形成する前に形成する構成としたが、本実施の形態では、無機絶縁物と有機化合物との混合層216を、隔壁(絶縁層)207形成後に形成する例を示す。本発明においては、導電層と、絶縁層との間に無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成であればよいので、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成する工程は、隔壁を形成する構成と前後にしても構わない。第1の導電層206a、第1の導電層206b、隔壁(絶縁層)207上に無機絶縁物と有機化合物との混合層216が形成され、無機絶縁物と有機化合物との混合層216上に、順に絶縁層212、第2の導電層213が形成されている。本実施の形態では、第1の導電層と絶縁層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としたが、実施の形態1で示したように、絶縁層と第2の導電層との間のみに無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としてもよいし、絶縁層を挟むように、順に第1の導電層、第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層、絶縁層、第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層、第2の導電層の積層構造としてもよい。

【0086】

無機絶縁物と有機化合物との混合層216は、本実施の形態において非常に薄膜であり、その材料、作製方法によっては連続した膜としての形状を示さず、不連続な島状の形状である場合がある。また、本実施の形態において、無機絶縁物と有機化合物との混合層216の膜厚は、4nm以下が好ましく、1nm以上2nm以下がより好ましい。このような無機絶縁物と有機化合物との混合層216であると、絶縁層であっても、トンネル電流が流れる。よって、第1の導電層206a、第1の導電層206bと、第2の導電層213とに電圧を印加することにより、無機絶縁物と有機化合物との混合層216及び絶縁層212に電流が流れる。無機絶縁物と有機化合物との混合層は、安定して電流を流す効果を有する。よって、ジュール熱によって絶縁層の温度は上昇し、流動化し、流動性を有する組成物は固体状態の形状を維持せずに移動する。よって、絶縁層212の膜厚は不均一となり、絶縁層212が変形し、第1の導電層と第2の導電層とが短絡する。よって、電圧印加前後での記憶素子の導電性が変化する。

【0087】

この結果、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。

【0088】

また、図6に示すように、単結晶半導体基板250上に設けられた電界効果トランジスタ260a、電界効果トランジスタ260bに記憶素子265a、記憶素子265bが接続されていてもよい。ここでは、電界効果トランジスタ260a及び電界効果トランジスタ260bのソース電極層又はドレイン電極層255a~255dを覆うように絶縁層270を設け、絶縁層270上に第1の導電層256a、第1の導電層256b、隔壁(絶縁層)267、無機絶縁物と有機化合物との混合層266a、無機絶縁物と有機化合物との混合層266b、絶縁層262a、絶縁層262b、第2の導電層263で記憶素子265a、記憶素子265bを構成する。無機絶縁物と有機化合物との混合層266a、無

機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 b、絶縁層 2 6 2 a、絶縁層 2 6 2 b のように無機絶縁物と有機化合物との混合層及び絶縁層は、各メモリセルのみに、マスク等を用いて選択的に設けてもよい。また、図 6 に示す記憶装置は、素子分離領域 2 6 8、絶縁層 2 6 9、絶縁層 2 6 1、絶縁層 2 6 4 も有している。第 1 の導電層 2 5 6 a、第 1 の導電層 2 5 6 b、隔壁 2 6 7 上に無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 a、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 b が形成され、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 a、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 b 上に、絶縁層 2 6 2 a、絶縁層 2 6 2 b、第 2 の導電層 2 6 3 が形成されている。本実施の形態では、第 1 の導電層と絶縁層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としたが、実施の形態 1 で示したように、絶縁層と第 2 の導電層との間のみに無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としてもよいし、絶縁層を挟むように、順に第 1 の導電層、第 1 の無機絶縁物と有機化合物との混合層、絶縁層、第 2 の無機絶縁物と有機化合物との混合層、第 2 の導電層の積層構造としてもよい。

10

【 0 0 8 9 】

無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 a、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 b は、本実施の形態において非常に薄膜であり、その材料、作製方法によっては連続した膜としての形状を示さず、不連続な島状の形状である場合がある。また、本実施の形態において、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 a、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 b の膜厚は、4 nm 以下が好ましく、1 nm 以上 2 nm 以下がより好ましい。このような無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 a、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 b であると、絶縁層であっても、トンネル電流が流れる。よって、第 1 の導電層 2 5 6 a、第 1 の導電層 2 5 6 b と、第 2 の導電層 2 6 3 とに電圧を印加することにより、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 a、無機絶縁物と有機化合物との混合層 2 6 6 b、絶縁層 2 6 2 a 及び絶縁層 2 6 2 b に電流が流れる。無機絶縁物と有機化合物との混合層は、安定して電流を流す効果を有する。よって、ジュール熱によって絶縁層の温度は上昇し、流動化し、流動性を有する組成物は固体状態の形状を維持せずに移動する。よって、絶縁層 2 6 2 a 及び絶縁層 2 6 2 b の膜厚は不均一となり、絶縁層 2 6 2 a 及び絶縁層 2 6 2 b が変形し、第 1 の導電層と第 2 の導電層とが短絡する。よって、電圧印加前後での記憶素子の導電性が変化する。

20

【 0 0 9 0 】

この結果、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。

30

【 0 0 9 1 】

このように、絶縁層 2 7 0 を設けて記憶素子を形成することによって第 1 の導電層を自由に配置することができる。つまり、図 4 (B) の構成では、トランジスタ 2 1 0 a、トランジスタ 2 1 0 b のソース電極層又はドレイン電極層を避けた領域に記憶素子 2 1 5 a、記憶素子 2 1 5 b を設ける必要があったが、上記構成とすることによって、例えば、トランジスタ 2 1 0 a、トランジスタ 2 1 0 b の上方に記憶素子 2 1 5 a、記憶素子 2 1 5 b を形成することが可能となる。その結果、記憶装置 2 1 7 をより高集積化することが可能となる。

40

【 0 0 9 2 】

トランジスタ 2 1 0 a、トランジスタ 2 1 0 b はスイッチング素子として機能し得るものであれば、どのような構成で設けてもよい。半導体層も非晶質半導体、結晶性半導体、多結晶半導体、微結晶半導体など様々な半導体を用いることができ、有機化合物を用いて有機トランジスタを形成してもよい。図 4 (A) では、絶縁性を有する基板上にプレーナ型の薄膜トランジスタを設けた例を示しているが、スタガ型や逆スタガ型等の構造でトランジスタを形成することも可能である。

【 0 0 9 3 】

50

図 7 に、逆スタガ型の構造の薄膜トランジスタを用いた例を示す。基板 280 上に、逆スタガ型の構造の薄膜トランジスタであるトランジスタ 290 a、トランジスタ 290 b が設けられている。トランジスタ 290 a は、絶縁層 288、ゲート電極層 281、非晶質半導体層 282、一導電型を有する半導体層 283 a、一導電型を有する半導体層 283 b、ソース電極層又はドレイン電極層 285 を有し、ソース電極層又はドレイン電極層は記憶素子を構成する第 1 の導電層 286 である。第 1 の導電層 286 a、第 1 の導電層 286 b の端部を覆うように隔壁（絶縁層）287 を積層し、第 1 の導電層 286 a、第 1 の導電層 286 b、隔壁（絶縁層）287 上に絶縁層 292、第 2 の導電層 293、保護層である絶縁層 294 が形成され、記憶素子 295 a、記憶素子 295 b を構成している。第 1 の導電層 286 a、第 1 の導電層 286 b、隔壁（絶縁層）287 上に無機絶縁物と有機化合物との混合層 296 が形成され、無機絶縁物と有機化合物との混合層 296 上に、絶縁層 292、第 2 の導電層 293 が形成されている。本実施の形態では、第 1 の導電層と絶縁層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としたが、実施の形態 1 で示したように、絶縁層と第 2 の導電層との間のみに無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としてもよいし、絶縁層を挟むように、順に第 1 の導電層、第 1 の無機絶縁物と有機化合物との混合層、絶縁層、第 2 の無機絶縁物と有機化合物との混合層、第 2 の導電層の積層構造としてもよい。

【0094】

無機絶縁物と有機化合物との混合層 296 は、本実施の形態において非常に薄膜であり、その材料、作製方法によっては連続した膜としての形状を示さず、不連続な島状の形状である場合がある。また、本実施の形態において、無機絶縁物と有機化合物との混合層 296 の膜厚は 4 nm 以下が好ましく、1 nm 以上 2 nm 以下がより好ましい。このような無機絶縁物と有機化合物との混合層 296 であると、絶縁層であっても、トンネル電流が流れる。よって、第 1 の導電層 286 a、第 1 の導電層 286 b と、第 2 の導電層 293 とに電圧を印加することにより、無機絶縁物と有機化合物との混合層 296 及び絶縁層 292 に電流が流れる。無機絶縁物と有機化合物との混合層は、安定して電流を流す効果を有する。よって、ジュール熱によって絶縁層の温度は上昇し、流動化し、流動性を有する組成物は固体状態の形状を維持せずに移動する。よって、絶縁層 292 の膜厚は不均一となり、絶縁層 292 が変形し、第 1 の導電層と第 2 の導電層とが短絡する。よって、電圧印加前後での記憶素子の導電性が変化する。

【0095】

この結果、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。

【0096】

図 7 に示す記憶装置は、ゲート電極層 281、ソース電極層又はドレイン電極層 285、第 1 の導電層 286 a、第 1 の導電層 286 b、隔壁（絶縁層）287 を液滴吐出法を用いて形成する。液滴吐出法とは流動体である構成物形成材料を含む組成物を、液滴として吐出（噴出）し、所望なパターン形状に形成する方法である。構成物の被形成領域に、構成物形成材料を含む液滴を吐出し、焼成、乾燥等を行って固定化し所望なパターンの構成物を形成する。

【0097】

液滴吐出法に用いる液滴吐出装置の一態様を図 15 に示す。液滴吐出手段 1403 の個々のヘッド 1405、ヘッド 1412 は制御手段 1407 に接続され、それがコンピュータ 1410 で制御することにより予めプログラミングされたパターンに描画することができる。描画するタイミングは、例えば、基板 1400 上に形成されたマーカー 1411 を基準に行えば良い。或いは、基板 1400 の縁を基準にして基準点を確定させても良い。これを撮像手段 1404 で検出し、画像処理手段 1409 にてデジタル信号に変換したものをコンピュータ 1410 で認識して制御信号を発生させて制御手段 1407 に送る。

撮像手段 1404 としては、電荷結合素子 (CCD) や相補型金属酸化物半導体 (CMOS) を利用したイメージセンサなどを用いることができる。勿論、基板 1400 上に形成されるべきパターン形状の情報は記憶媒体 1408 に格納されたものであり、この情報を基にして制御手段 1407 に制御信号を送り、液滴吐出手段 1403 の個々のヘッド 1405、ヘッド 1412 を個別に制御することができる。吐出する材料は、材料供給源 1413、材料供給源 1414 より配管を通してヘッド 1405、ヘッド 1412 にそれぞれ供給される。

【0098】

ヘッド 1405 内部は、点線 1406 が示すように液状の材料を充填する空間と、吐出口であるノズルを有する構造となっている。図示しないが、ヘッド 1412 もヘッド 1405 と同様な内部構造を有する。ヘッド 1405 とヘッド 1412 のノズルを異なるサイズで設けると、異なる材料を異なる幅で同時に描画することができる。一つのヘッドで、導電性材料や有機、無機材料などをそれぞれ吐出し、描画することができ、層間膜のような広領域に描画する場合は、スループットを向上させるため複数のノズルより同材料を同時に吐出し、描画することができる。大型基板を用いる場合、ヘッド 1405、ヘッド 1412 は基板上を、矢印の方向に自在に走査し、描画する領域を自由に設定することができ、同じパターンを一枚の基板に複数描画することができる。

【0099】

液滴吐出法を用いて導電層を形成する場合、粒子状に加工された導電性材料を含む組成物を吐出し、焼成によって融合や融着接合させ固化することで導電層を形成する。このように導電性材料を含む組成物を吐出し、焼成することによって形成された導電層 (または絶縁層) においては、スパッタ法などで形成した導電層 (または絶縁層) が、多くは柱状構造を示すのに対し、多くの粒界を有する多結晶状態を示すことが多い。

【0100】

また、トランジスタに含まれる半導体層の構造もどのようなものを用いてもよく、例えば不純物領域 (ソース領域、ドレイン領域、LDD 領域を含む) を形成してもよいし、pチャネル型またはnチャネル型のどちらで形成してもよい。また、ゲート電極の側面と接するように絶縁層 (サイドウォール) を形成してもよいし、ソース、ドレイン領域とゲート電極の一方または両方にシリサイド層を形成してもよい。シリサイド層の材料としては、ニッケル、タングステン、モリブデン、コバルト、白金等を用いることができる。

【0101】

本実施の形態で示した第1の導電層 206a、206b、256a、256b、286a、286b と第2の導電層 213、263、293 の材料および形成方法は、上記実施の形態 1 で示した材料および形成方法のいずれかを用いて同様に行うことができる。

【0102】

また、絶縁層 212、262a、262b、292 は、上記実施の形態 1 で示した絶縁層 752 と同様の材料および形成方法を用いて設けることができる。

【0103】

また、第1の導電層 206a、206b、256a、256b、286a、286b と無機絶縁物と有機化合物との混合層 216、266a、266b、296 との間に、整流性を有する素子を設けてもよい。整流性を有する素子とは、ゲート電極とドレイン電極を接続したトランジスタ、又はダイオードである。例えば、N型半導体層およびP型半導体層を積層させて設けられたPN接合ダイオードを用いることができる。このように、整流性があるダイオードを設けることにより、1つの方向にしか電流が流れないために、誤差が減少し、読み出しマージンが向上する。なお、ダイオードを設ける場合、PN接合を有するダイオードではなく、PIN接合を有するダイオードやアバランシェダイオード等の、他の構成のダイオードを用いてもよい。なお、絶縁層 212、262a、262b、292 と第2の導電層 213、263、293 との間に設けてもよい。

【0104】

本発明の記憶素子によって、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく

10

20

30

40

50

安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。この結果、高信頼性な記憶装置及び半導体装置を、歩留まりよく提供することができる。

【0105】

(実施の形態3)

本実施の形態では、上記実施の形態で示す記憶装置を有する半導体装置の一例に関して図面を用いて説明する。

【0106】

本実施の形態で示す半導体装置は、非接触でデータの読み出しと書き込みが可能であることを特徴としており、データの伝送形式は、一对のコイルを対向に配置して相互誘導によって交信を行う電磁結合方式、誘導電磁界によって交信する電磁誘導方式、電波を利用して交信する電波方式の3つに大別されるが、いずれの方式を用いてもよい。また、データの伝送に用いるアンテナは2通りの設け方があり、1つは複数の素子および記憶素子が設けられた基板上にアンテナを設ける場合、もう1つは複数の素子および記憶素子が設けられた基板に端子部を設け、当該端子部に別の基板に設けられたアンテナを接続して設ける場合がある。

【0107】

まず、複数の素子および記憶素子が設けられた基板上にアンテナを設ける場合の半導体装置の一構成例を、図10を用いて説明する。

【0108】

図10はアクティブマトリクス型で構成される記憶装置を有する半導体装置を示しており、基板300上にトランジスタ310a、310bを有するトランジスタ部330、トランジスタ320a、トランジスタ320bを有するトランジスタ部340、絶縁層301a、301b、308、311、316、314を含む素子形成層335が設けられ、素子形成層335の上方に記憶素子部325とアンテナとして機能する導電層343が設けられている。

【0109】

なお、ここでは素子形成層335の上方に記憶素子部325またはアンテナとして機能する導電層343を設けた場合を示しているが、この構成に限られず記憶素子部325またはアンテナとして機能する導電層343を、素子形成層335の下方や同一の層に設けることも可能である。

【0110】

記憶素子部325は、記憶素子315a、315bで構成され、記憶素子315aは第1の導電層306a上に、隔壁(絶縁層)307a、隔壁(絶縁層)307b、絶縁層312及び第2の導電層313が積層して構成され、記憶素子315bは、第1の導電層306b上に、隔壁(絶縁層)307b、隔壁(絶縁層)307c、無機絶縁物と有機化合物との混合層326、絶縁層312及び第2の導電層313が積層して設けられている。また、第2の導電層313を覆って保護膜として機能する絶縁層314が形成されている。また、複数の記憶素子315a、315bが形成される第1の導電層306a、第1の導電層306bは、トランジスタ310a、トランジスタ310bそれぞれのソース電極層又はドレイン電極層に、接続されている。すなわち、記憶素子はそれぞれひとつのトランジスタに接続されている。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層326及び絶縁層312が第1の導電層306a、306bおよび隔壁(絶縁層)307a、307b、307cを覆うように全面に形成されているが、各メモリセルに選択的に形成されていてもよい。なお、記憶素子315a、315bは上記実施の形態で示した材料または作製方法を用いて形成することができる。

【0111】

本発明においては、導電層と、絶縁層との間に無機絶縁物と有機化合物との混合層を

10

20

30

40

50

設ける構成であればよいので、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成する工程は、隔壁を形成する工程の前に行っても後に行っても構わない。本実施の形態では、第1の導電層と絶縁層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としたが、実施の形態1で示したように、絶縁層と第2の導電層との間のみに無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としてもよいし、絶縁層を挟むように、順に第1の導電層、第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層、絶縁層、第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層、第2の導電層の積層構造としてもよい。

【0112】

無機絶縁物と有機化合物との混合層326は、本実施の形態において非常に薄膜であり、その材料、作製方法によっては連続した膜としての形状を示さず、不連続な島状の形状である場合がある。また、本実施の形態において、無機絶縁物と有機化合物との混合層326の膜厚は、4nm以下が好ましく、1nm以上2nm以下がより好ましい。このような無機絶縁物と有機化合物との混合層326であると、絶縁層であっても、トンネル電流が流れる。よって、第1の導電層306a、第1の導電層306b、と第2の導電層313に電圧を印加することにより、無機絶縁物と有機化合物との混合層326及び絶縁層312に電流が流れる。無機絶縁物と有機化合物との混合層326は、安定して電流を流す効果を有する。よって、ジュール熱によって絶縁層312の温度は上昇して、流動化し、流動性を有する組成物は固体状態の形状を維持せずに移動する。よって、絶縁層312の膜厚は不均一となり、絶縁層312が変形し、第1の導電層306a、第1の導電層306bと第2の導電層とが短絡する。よって、電圧印加前後での記憶素子の導電性が変化する。

【0113】

この結果、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。

【0114】

また、記憶素子315aにおいて、上記実施の形態で示したように、第1の導電層306aと無機絶縁物と有機化合物との混合層326との間、または絶縁層312と第2の導電層313との間に整流性を有する素子を設けてもよい。整流性を有する素子も上述したものをを用いることが可能である。なお、記憶素子315bにおいても同様である。

【0115】

ここでは、アンテナとして機能する導電層343は第2の導電層313と同一の層で形成された導電層342上に設けられている。なお、第2の導電層313と同一の層でアンテナとして機能する導電層を形成してもよい。

【0116】

アンテナとして機能する導電層343の材料としては、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、コバルト(Co)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、マンガン(Mn)、チタン(Ti)等から選ばれた一種の元素または当該元素を複数含む合金等を用いることができる。また、アンテナとして機能する導電層343の形成方法は、蒸着、スパッタ、CVD法、スクリーン印刷やグラビア印刷等の各種印刷法または液滴吐出法等を用いることができる。

【0117】

素子形成層335に含まれるトランジスタ310a、310b、310c、310dは、pチャネル型TFT、nチャネル型TFTまたはこれらを組み合わせたCMOSで設けることができる。また、トランジスタ310a、310b、310c、310dに含まれる半導体層の構造もどのようなものを用いてもよく、例えば不純物領域(ソース領域、ドレイン領域、LDD領域を含む)を形成してもよいし、pチャネル型またはnチャネル型のどちらで形成してもよい。また、ゲート電極の側面と接するように絶縁層(サイドウォール)を形成してもよいし、ソース、ドレイン領域とゲート電極の一方または両方にシリ

10

20

30

40

50

サイド層を形成してもよい。シリサイド層の材料としては、ニッケル、タングステン、モリブデン、コバルト、白金等を用いることができる。

【0118】

また、素子形成層335に含まれるトランジスタ310a、310b、310c、310dは、当該トランジスタを構成する半導体層を有機化合物で形成する有機トランジスタで設けてもよい。この場合、基板300としてプラスチック等の可撓性を有する基板上に、直接印刷法や液滴吐出法等を用いて有機トランジスタからなる素子形成層335を形成することができる。印刷法や液滴吐出法等を用いて形成することによってより低コストで半導体装置を作製することが可能となる。

【0119】

また、素子形成層335、記憶素子315a、315b、アンテナとして機能する導電層343は、上述したように蒸着、スパッタ法、CVD法、印刷法または液滴吐出法等を用いて形成することができる。なお、各場所によって異なる方法を用いて形成してもかまわない。例えば、高速動作が必要とされるトランジスタは基板上にSi等からなる半導体層を形成した後に熱処理により結晶化させて設け、その後、素子形成層の上方にスイッチング素子として機能するトランジスタを印刷法や液滴吐出法を用いて有機トランジスタとして設けることができる。

【0120】

なお、トランジスタに接続するセンサを設けてもよい。センサとしては、温度、湿度、照度、ガス（気体）、重力、圧力、音（振動）、加速度、その他の特性を物理的又は化学的手段により検出する素子が挙げられる。センサは、代表的には抵抗素子、容量結合素子、誘導結合素子、光起電力素子、光電変換素子、熱起電力素子、トランジスタ、サーミスタ、ダイオードなどの半導体素子で形成される。

【0121】

次に、複数の素子および記憶素子が設けられた基板に端子部を設け、当該端子部に別の基板に設けられたアンテナを接続して設ける場合の半導体装置の一構成例に関して図1を用いて説明する。

【0122】

図11はパッシブマトリクス型の記憶装置を有する半導体装置を示しており、基板350上に素子形成層385が設けられ、素子形成層385の上方に記憶素子部375が設けられ、基板396に設けられたアンテナとして機能する導電層393が素子形成層385と接続するように設けられている。なお、ここでは素子形成層385の上方に記憶素子部375またはアンテナとして機能する導電層393を設けた場合を示しているが、この構成に限られず記憶素子部375を素子形成層385の下方や同一の層に、またはアンテナとして機能する導電層393を素子形成層385の下方に設けることも可能である。

【0123】

記憶素子部375は、記憶素子365a、365bで構成され、記憶素子365aは第1の導電層356上に、隔壁（絶縁層）357a、隔壁（絶縁層）357b、無機絶縁物と有機化合物との混合層376a、絶縁層362a及び第2の導電層363aが積層して構成され、記憶素子365bは、第1の導電層356上に、隔壁（絶縁層）357b、隔壁（絶縁層）357c、無機絶縁物と有機化合物との混合層376b、絶縁層362b及び第2の導電層363bが積層して設けられている。また、第2の導電層363a、363bを覆って保護膜として機能する絶縁層364が形成されている。また、複数の記憶素子365a、365bが形成される第1の導電層356は、トランジスタ360bひとつのソース電極層又はドレイン電極層に、接続されている。すなわち、記憶素子は同じひとつのトランジスタに接続されている。また、絶縁層362a、絶縁層362bはメモリセルごとに絶縁層を分離するための隔壁（絶縁層）357a、357b、357cを設けているが、隣接するメモリセルにおいて横方向への電界の影響が懸念されない場合は、全面に形成してもよい。なお、記憶素子365a、365bは上記実施の形態で示した材料または作製方法を用いて形成することができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 4 】

本発明においては、導電層と、絶縁層との間に無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成であればよいので、無機絶縁物と有機化合物との混合層を形成する工程は、隔壁を形成する工程の前に行っても後に行っても構わない。本実施の形態では、第1の導電層と絶縁層との間に、無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としたが、実施の形態1で示したように、絶縁層と第2の導電層との間のみは無機絶縁物と有機化合物との混合層を設ける構成としてもよいし、絶縁層を挟むように、順に第1の導電層、第1の無機絶縁物と有機化合物との混合層、絶縁層、第2の無機絶縁物と有機化合物との混合層、第2の導電層の積層構造としてもよい。

【 0 1 2 5 】

無機絶縁物と有機化合物との混合層376a、無機絶縁物と有機化合物との混合層376bは、本実施の形態において非常に薄膜であり、その材料、作製方法によっては連続した膜としての形状を示さず、不連続な島状の形状である場合がある。また、本実施の形態において、無機絶縁物と有機化合物との混合層376a、無機絶縁物と有機化合物との混合層376bの膜厚は、4nm以下が好ましく、1nm以上2nm以下がより好ましい。このような無機絶縁物と有機化合物との混合層376a、無機絶縁物と有機化合物との混合層376bであると、絶縁層であっても、トンネル電流が流れる。よって、第1の導電層356と、第2の導電層363a、第2の導電層363bとに電圧を印加することにより、無機絶縁物と有機化合物との混合層376a、無機絶縁物と有機化合物との混合層376b、絶縁層362a、絶縁層362bに電流が流れる。無機絶縁物と有機化合物との混合層376a、無機絶縁物と有機化合物との混合層376bは、安定して電流を流す効果を有する。よって、ジュール熱によって絶縁層362a及び絶縁層362bの温度は上昇して、流動化し、流動性を有する組成物は固体状態の形状を維持せずに移動する。よって、絶縁層362a及び絶縁層362bの膜厚は不均一となり、絶縁層362a及び絶縁層362bが変形し、第1の導電層356と、それぞれ第2の導電層363a、第2の導電層363b層とが短絡する。よって、電圧印加前後での記憶素子の導電性が変化する。

【 0 1 2 6 】

この結果、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。

【 0 1 2 7 】

また、素子形成層385と記憶素子部375とを含む基板と、アンテナとして機能する導電層393が設けられた基板396は、接着性を有する樹脂395により貼り合わされている。そして、素子形成層385と導電層393とは樹脂395中に含まれる導電性微粒子394を介して電氣的に接続されている。また、銀ペースト、銅ペースト、カーボンペースト等の導電性接着剤や半田接合を行う方法を用いて素子形成層385と記憶素子部375を含む基板と、アンテナとして機能する導電層393が設けられた基板396とを貼り合わせてもよい。

【 0 1 2 8 】

このように、記憶装置およびアンテナを備えた半導体装置を形成することができる。また、本実施の形態では、基板上に薄膜トランジスタを形成して素子形成層を設けることもできるし、基板としてSi等の半導体基板を用いて、基板上に電界効果トランジスタを形成することによって素子形成層を設けてもよい。また、基板としてSOI基板を用いて、その上に素子形成層を設けてもよい。この場合、SOI基板はウェハの貼り合わせによる方法や酸素イオンをSi基板内に打ち込むことにより内部に絶縁層を形成するSIMOXと呼ばれる方法を用いて形成すればよい。

【 0 1 2 9 】

さらには、記憶素子部を、アンテナとして機能する導電層が設けられた基板に設けて

10

20

30

40

50

もよい。またトランジスタに接続するセンサを設けてもよい。

【0130】

なお、本実施の形態は、上記実施の形態と自由に組み合わせて行うことができる。また本実施の形態で作製した半導体装置を、基板より公知の剥離工程により剥離し、フレキシブルな基板上に接着することで、フレキシブルな基体上に設けることができ、可撓性を有する半導体装置を得ることができる。フレキシブルな基体とは、ポリプロピレン、ポリエステル、ビニル、ポリフッ化ビニル、塩化ビニルなどからなるフィルム、繊維質な材料からなる紙、基材フィルム（ポリエステル、ポリアミド、無機蒸着フィルム、紙類等）と接着性合成樹脂フィルム（アクリル系合成樹脂、エポキシ系合成樹脂等）との積層フィルムなどに相当する。フィルムは、熱圧着により、被処理体と加熱処理と加圧処理が行われるものであり、加熱処理と加圧処理を行う際には、フィルムの最表面に設けられた接着層か、又は最外層に設けられた層（接着層ではない）を加熱処理によって溶かし、加圧により接着する。また、基体に接着層が設けられていてもよいし、接着層が設けられていなくてもよい。接着層は、熱硬化樹脂、紫外線硬化樹脂、エポキシ樹脂系接着剤、樹脂添加剤等の接着剤を含む層に相当する。

10

【0131】

本発明の記憶素子によって、記憶素子の書き込み電圧などの特性がばらつくことなく安定し、各素子において正常な書き込みを行うことが可能である。また、無機絶縁物と有機化合物との混合層のトンネル電流によってキャリア注入性が向上するため、絶縁層を厚膜化できる。よって記憶素子が通電前の初期状態でショートするという不良を防止できる。この結果、高信頼性な記憶装置及び半導体装置を、歩留まりよく提供することができる。

20

【0132】

（実施の形態4）

本実施の形態では、上記構成を有する半導体装置において、データの読み込みまたは書き込みについて説明する。

【0133】

上記構成を有する半導体装置へのデータの書き込みは、電気的作用を加えることにより行うことができる。電気的作用を加えることによりデータの書き込みを行う場合について説明する（図3）。

30

【0134】

電気的作用を加えることによりデータの書き込みを行う場合、ロウデコーダ724a、カラムデコーダ726a、セレクトラ726cにより、1つのメモリセル721を選択し、その後、書き込み回路を用いて、当該メモリセル721にデータを書き込む。具体的には、所望する部分の絶縁層752に選択的に大きい電圧を印加して大電流を流し、第1の導電層751bと第2の導電層753bの間をショート（短絡）させる。

【0135】

ショートした部分は他の部分と比較すると電気抵抗が大幅に小さくなる。このように、電気的作用を加えることにより、2つの導電層間の電気抵抗が変化することを利用してデータの書き込みを行う。例えば、電気的作用を加えていない絶縁層を「0」のデータとする場合、「1」のデータを書き込む際は、所望の部分の絶縁層に選択的に大きい電圧を印加して大電流を流すことによって、ショートさせて電気抵抗を小さくする。

40

【0136】

続いて、記憶素子からデータの読み出しを行う際の動作について説明する（図9参照）。ここでは、読み出し回路726bは、抵抗素子746とセンスアンプ747を含む構成とする。但し、読み出し回路726bの構成は上記構成に制約されず、どのような構成を有していてもよい。

【0137】

データの読み出しは、第1の導電層751bと第2の導電層753bの間に電圧を印加して、絶縁層752の電気抵抗を読み取ることにより行う。例えば、上述したように、電

50

気的作用を加えるによりデータの書き込みを行う場合、電気的作用を加えていないときの抵抗値 R_{a1} と、電気的作用を加えて2つの導電膜間をショートしたときの抵抗値 R_{b1} は、 $R_{a1} > R_{b1}$ を満たす。このような抵抗値の相違を電氣的に読み取ることにより、データの読み出しを行う。

【0138】

例えば、メモリセルアレイ722が含む複数のメモリセル721から、 x 列目 y 行目に配置されたメモリセル721のデータの読み出しを行う場合、まず、ロウデコーダ724a、カラムデコーダ726a、セレクト726cにより、 x 列目のビット線 B_x と、 y 行目のワード線 W_y を選択する。そうすると、メモリセル721が含む絶縁層と、抵抗素子746とは、直列に接続された状態となる。このように、直列に接続された2つの抵抗素子の両端に電圧が印加されると、ノード α の電位は、絶縁層752の抵抗値 R_a 又は R_b に従って、抵抗分割された電位となる。そして、ノード α の電位は、センスアンプ47に供給され、当該センスアンプ747において、「0」と「1」のどちらの情報を有しているかを判別される。その後、センスアンプ747において判別された「0」と「1」の情報を含む信号が外部に供給される。

10

【0139】

上記の方法によると、絶縁層の電気抵抗の状態は、抵抗値の相違と抵抗分割を利用して、電圧値で読み取っている。しかしながら、電流値を比較する方法でもよい。これは、例えば、絶縁層に電気的作用を加えていないときの電流値 I_{a1} と、電気的作用を加えて2つの導電膜間をショートしたときの抵抗値 I_{b1} は、 $I_{a1} < I_{b1}$ を満たすことを利用

20

【0140】

上記構成を有する記憶素子および当該記憶素子を備えた半導体装置は、不揮発性メモリであるため、データを保持するための電池を内蔵する必要がなく、小型、薄型、軽量の半導体装置の提供することができる。また、上記実施の形態で用いる絶縁性材料を絶縁層として用いることによって、データの書き込み（追記）は可能であるが、データの書き換えを行うことはできない。従って、偽造を防止し、セキュリティを確保した半導体装置を提供することができる。

【0141】

なお、本実施の形態では、記憶回路の構成が単純であるパッシブマトリクス型の記憶素子および当該記憶素子を備えた半導体装置を例に挙げて説明を行ったが、アクティブマトリクス型の記憶回路を有する場合であっても、同様にデータの書き込みまたは読み出しを行うことができる。

30

【0142】

ここで、アクティブマトリクス型の場合において、電気的作用により記憶素子部のデータを読み出す場合に関して図14に具体例を挙げて説明する。

【0143】

図14は、記憶素子部に「0」のデータの書き込みを行った記憶素子部の電流電圧特性951と、「1」のデータの書き込みを行った記憶素子部電流電圧特性952と、抵抗素子246の電流電圧特性953を示しており、ここでは抵抗素子246としてトランジスタを用いた場合を示す。また、データを読み出す際の動作電圧として、第1の導電層243と第2の導電層245の間に3Vを印加した場合について説明する。

40

【0144】

図14において、「0」のデータの書き込みが行われた記憶素子部を有するメモリセルでは、記憶素子部の電流電圧特性951とトランジスタの電流電圧特性953との交点954が動作点となり、このときのノード α の電位は $V_1(V)$ となる。ノード α の電位はセンスアンプ247に供給され、当該センスアンプ247において、上記メモリセルが記憶するデータは、「0」と判別される。

【0145】

50

一方、「1」のデータの書き込みが行われた記憶素子部を有するメモリセルでは、記憶素子部の電流電圧特性952とトランジスタの電流電圧特性953との交点955が動作点となり、このときのノードαの電位は $V_2(V)$ ($V_1 > V_2$)となる。ノードαの電位はセンスアンプ247に供給され、当該センスアンプ247において、上記メモリセルが記憶するデータは、「1」と判別される。

【0146】

このように、記憶素子部241の抵抗値に従って、抵抗分割された電位を読み取ることによって、メモリセルに記憶されたデータを判別することができる。

【0147】

なお、本実施の形態は、上記実施の形態に示した記憶素子および当該記憶素子を備えた半導体装置の構成と自由に組み合わせて行うことができる。

(実施の形態5)

【0148】

本実施形態の半導体装置の構成について、図12を参照して説明する。図12に示すように、本発明の半導体装置20は、非接触でデータを交信する機能を有し、電源回路11、クロック発生回路12、データ復調/変調回路13、他の回路を制御する制御回路14、インターフェイス回路15、記憶回路16、データバス17、アンテナ(アンテナコイル)18、センサ21、センサ回路22を有する。

【0149】

電源回路11は、アンテナ18から入力された交流信号を基に、半導体装置20の内部の各回路に供給する各種電源を生成する回路である。クロック発生回路12は、アンテナ18から入力された交流信号を基に、半導体装置20の内部の各回路に供給する各種クロック信号を生成する回路である。データ復調/変調回路13は、リーダライタ19と交信するデータを復調/変調する機能を有する。制御回路14は、記憶回路16を制御する機能を有する。アンテナ18は、電磁界或いは電波の送受信を行う機能を有する。リーダライタ19は、半導体装置との交信、制御及びそのデータに関する処理を制御する。なお、半導体装置は上記構成に制約されず、例えば、電源電圧のリミッタ回路や暗号処理専用ハードウェアといった他の要素を追加した構成であってもよい。

【0150】

記憶回路16は、一对の導電層間に絶縁層又は相変化層が挟まれた記憶素子を有することを特徴とする。なお、記憶回路16は、一对の導電層間に絶縁層又は相変化層が挟まれた記憶素子のみを有していてもよいし、他の構成の記憶回路を有していてもよい。他の構成の記憶回路とは、例えば、DRAM、SRAM、FRAM、マスクROM、PROM、EPROM、EEPROM及びフラッシュメモリから選択される1つ又は複数に相当する。

【0151】

センサ21は抵抗素子、容量結合素子、誘導結合素子、光起電力素子、光電変換素子、熱起電力素子、トランジスタ、サーミスタ、ダイオードなどの半導体素子で形成される。センサ回路22はインピーダンス、リアクタンス、インダクタンス、電圧又は電流の変化を検出し、アナログ/デジタル変換(A/D変換)して制御回路14に信号を出力する。

(実施の形態6)

【0152】

本発明によりプロセッサチップ(無線チップ、無線プロセッサ、無線メモリ、無線タグともよぶ)として機能する半導体装置を形成することができる。本発明の半導体装置の用途は広範にわたるが、例えば、紙幣、硬貨、有価証券類、証書類、無記名債券類、包装用容器類、書籍類、記録媒体、身の回り品、乗物類、食品類、衣類、保健用品類、生活用品類、薬品類及び電子機器等に設けて使用することができる。

【0153】

紙幣、硬貨とは、市場に流通する金銭であり、特定の地域で貨幣と同じように通用するもの(金券)、記念コイン等を含む。有価証券類とは、小切手、証券、約束手形等を指し、

10

20

30

40

50

プロセッサチップ 90 を設けることができる（図 13（A）参照）。証書類とは、運転免許証、住民票等を指し、プロセッサチップ 91 を設けることができる（図 13（B）参照）。乗物類とは、自転車等の車両、船舶等を指し、プロセッサチップ 97 を設けることができる（図 13（C）参照）。無記名債券類とは、切手、おこめ券、各種ギフト券等を指す。包装用容器類とは、お弁当等の包装紙、ペットボトル等を指し、プロセッサチップ 93 を設けることができる（図 13（D）参照）。書籍類とは、書物、本等を指し、プロセッサチップ 94 を設けることができる（図 13（E）参照）。記録媒体とは、DVDソフト、ビデオテープ等を指、プロセッサチップ 95 を設けることができる（図 13（F）参照）。身の回り品とは、鞆、眼鏡等を指し、プロセッサチップ 96 を設けることができる（図 13（G）参照）。食品類とは、食料品、飲料等を指す。衣類とは、衣服、履物等を指す。保健用品類とは、医療器具、健康器具等を指す。生活用品類とは、家具、照明器具等を指す。薬品類とは、医薬品、農薬等を指す。電子機器とは、液晶表示装置、EL表示装置、テレビジョン装置（テレビ受像機、薄型テレビ受像機）、携帯電話等を指す。

【0154】

本発明の半導体装置は、プリント基板に実装したり、表面に貼ったり、埋め込んだりして、物品に固定される。例えば、本なら紙に埋め込んだり、有機樹脂からなるパッケージなら当該有機樹脂に埋め込んだりして、各物品に固定される。本発明の半導体装置は、小型、薄型、軽量を実現するため、物品に固定した後も、その物品自体のデザイン性を損なうことがない。また、紙幣、硬貨、有価証券類、無記名債券類、証書類等に本発明の半導体装置を設けることにより、認証機能を設けることができ、この認証機能を活用すれば、偽造を防止することができる。また、包装用容器類、記録媒体、身の回り品、食品類、衣類、生活用品類、電子機器等に本発明の半導体装置を設けることにより、検品システム等のシステムの効率化を図ることができる。

【0155】

次に、本発明の半導体装置を実装した電子機器の一態様について図面を参照して説明する。ここで例示する電子機器は携帯電話機であり、筐体 2700、2706、パネル 2701、ハウジング 2702、プリント配線基板 2703、操作ボタン 2704、バッテリー 2705 を有する（図 12（B）参照）。パネル 2701 はハウジング 2702 に脱着自在に組み込まれ、ハウジング 2702 はプリント配線基板 2703 に嵌着される。ハウジング 2702 はパネル 2701 が組み込まれる電子機器に合わせて、形状や寸法が適宜変更される。プリント配線基板 2703 には、パッケージングされた複数の半導体装置が実装されており、このうちの 1 つとして、本発明の半導体装置を用いることができる。プリント配線基板 2703 に実装される複数の半導体装置は、コントローラ、中央処理ユニット（CPU、Central Processing Unit）、メモリ、電源回路、音声処理回路、送受信回路等のいずれかの機能を有する。

【0156】

パネル 2701 は、接続フィルム 2708 を介して、プリント配線基板 2703 と一体化される。上記のパネル 2701、ハウジング 2702、プリント配線基板 2703 は、操作ボタン 2704 やバッテリー 2705 と共に、筐体 2700、2706 の内部に収納される。パネル 2701 が含む画素領域 2709 は、筐体 2700 に設けられた開口窓から視認できるように配置されている。

【0157】

上記の通り、本発明の半導体装置は、小型、薄型、軽量であることを特徴としており、上記特徴により、電子機器の筐体 2700、2706 内部の限られた空間を有効に利用することができる。

【0158】

また、本発明の半導体装置は、一対の導電層間に絶縁層が挟まれた単純な構造の記憶素子を有するため、安価な半導体装置を用いた電子機器を提供することができる。また、本発明の半導体装置は高集積化が容易なため、大容量の記憶回路を有する半導体装置を用いた電子機器を提供することができる。

【 0 1 5 9 】

また、本発明の半導体装置が有する記憶装置は、電気的作用によりデータの書き込みを行うものであり、不揮発性であって、データの追記が可能であることを特徴とする。上記特徴により、書き換えによる偽造を防止することができ、新たなデータを追加して書き込むことができる。従って、高機能化と高付加価値化を実現した半導体装置を用いた電子機器を提供することができる。

【 0 1 6 0 】

なお、筐体 2 7 0 0、2 7 0 6 は、携帯電話機の外觀形状を一例として示したものであり、本実施の形態に係る電子機器は、その機能や用途に応じて様々な態様に変容しうる。

【図面の簡単な説明】

10

【 0 1 6 1 】

【図 1】本発明を説明する概念図。

【図 2】本発明の記憶装置を説明する図。

【図 3】本発明の記憶装置を説明する図。

【図 4】本発明の記憶装置を説明する図。

【図 5】本発明の記憶装置を説明する図。

【図 6】本発明の記憶装置を説明する図。

【図 7】本発明の記憶装置を説明する図。

【図 8】本発明の記憶装置を説明する図。

【図 9】本発明の記憶装置を説明する図。

20

【図 10】本発明の半導体装置を説明する図。

【図 11】本発明の半導体装置を説明する図。

【図 12】本発明の半導体装置の作製方法を説明する図。

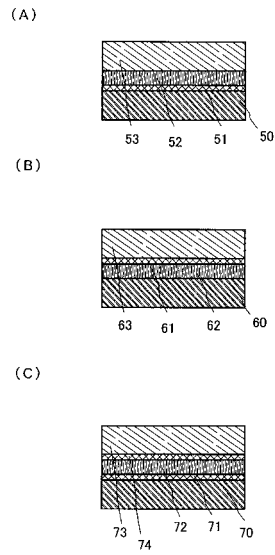
【図 13】本発明の半導体装置を説明する図。

【図 14】本発明の記憶装置を説明する図。

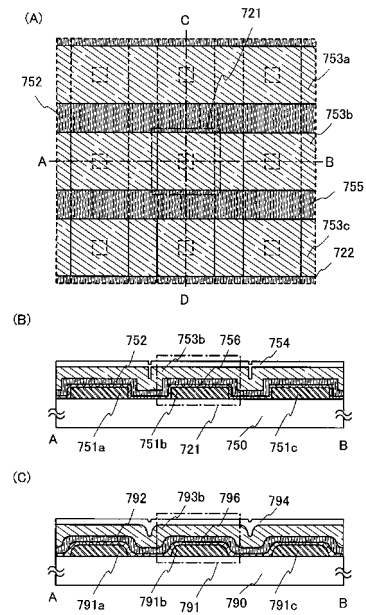
【図 15】本発明に適用することのできる液滴吐出装置の構成を説明する図。

【図 16】本発明を記憶装置の作製工程を説明する図。

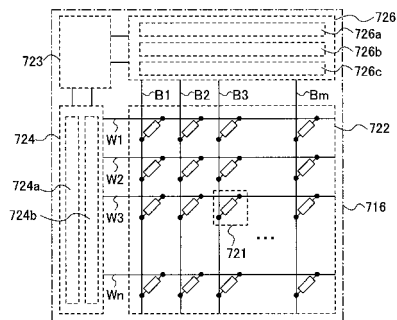
【図 1】



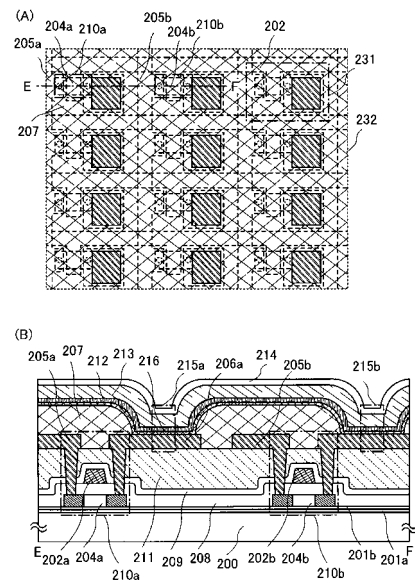
【図 2】



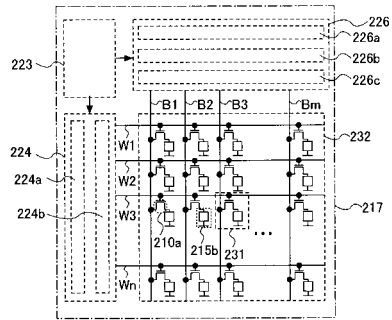
【図 3】



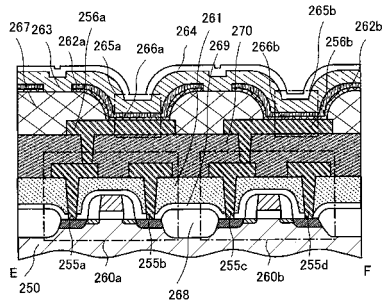
【図 4】



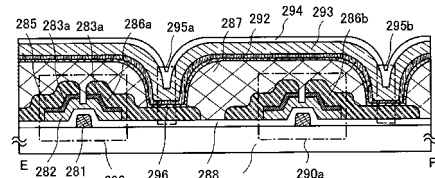
【図 5】



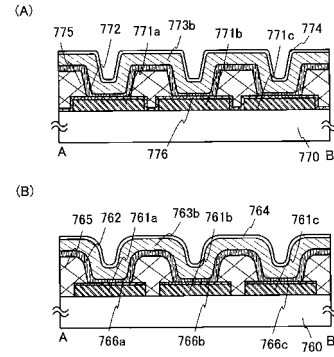
【図 6】



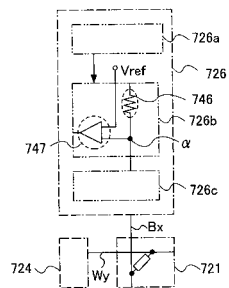
【図 7】



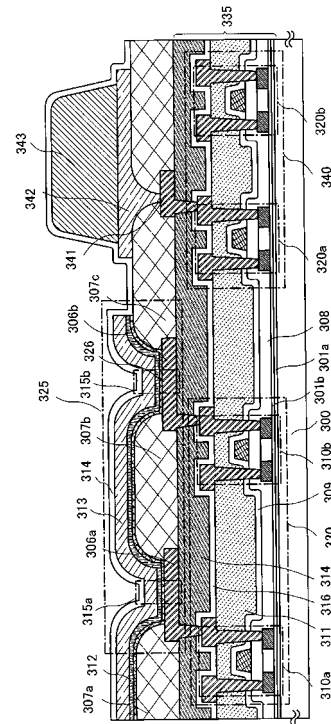
【図 8】



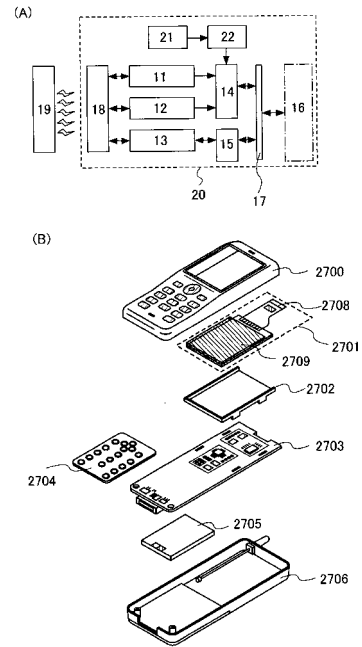
【図 9】



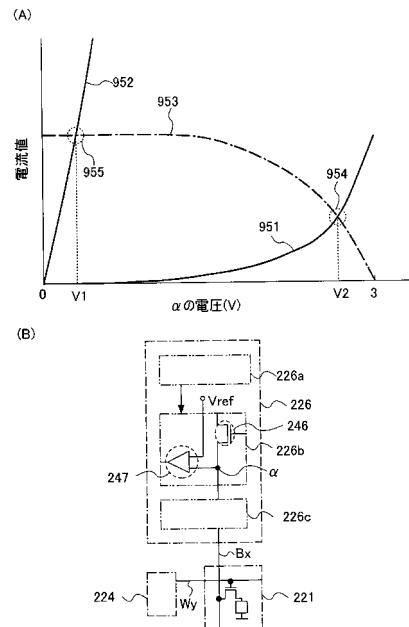
【図 10】



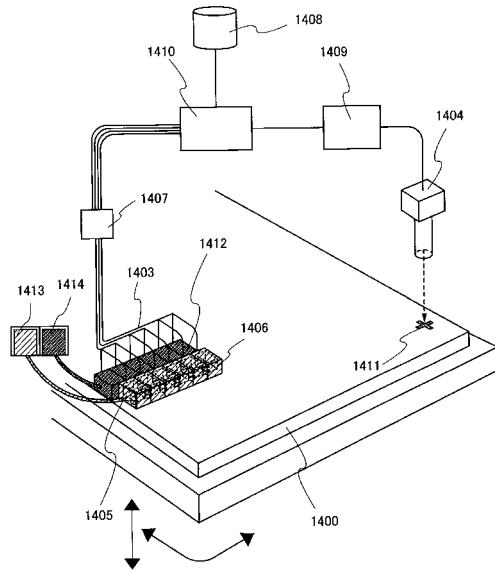
【圖 12】



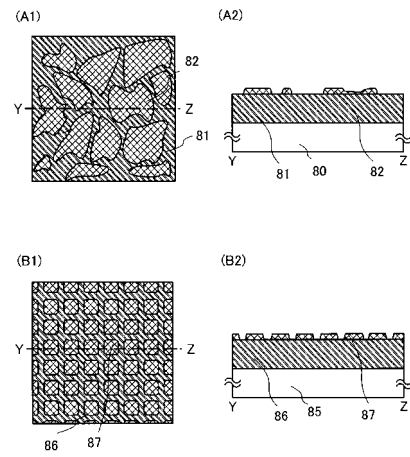
【 図 1 4 】



【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-218305(JP,A)
国際公開第2005/018009(WO,A1)
特開2005-136324(JP,A)
特開2005-228804(JP,A)
特開2002-110999(JP,A)
特開昭62-259478(JP,A)
特開2004-513513(JP,A)
国際公開第2002/102709(WO,A1)
国際公開第2005/011014(WO,A1)
特開平4-177769(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/8246
H01L 27/112
H01L 29/786