

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5917596号
(P5917596)

(45) 発行日 平成28年5月18日 (2016.5.18)

(24) 登録日 平成28年4月15日 (2016.4.15)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 L 21/02	(2006.01)	HO 1 L 27/12	B		
HO 1 L 27/12	(2006.01)	HO 1 L 27/10	4 4 9		
HO 1 L 27/28	(2006.01)	HO 1 L 27/10	4 3 1		
HO 1 L 51/05	(2006.01)	HO 1 L 27/10	4 6 1		
HO 1 L 27/10	(2006.01)	HO 1 L 29/78	6 2 7 D		
請求項の数 6 (全 38 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号	特願2014-100082 (P2014-100082)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成26年5月14日 (2014.5.14)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62) 分割の表示	特願2012-93742 (P2012-93742) の分割		神奈川県厚木市長谷398番地
原出願日	平成18年8月21日 (2006.8.21)	(72) 発明者	鈴木 恒徳
(65) 公開番号	特開2014-199929 (P2014-199929A)		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
(43) 公開日	平成26年10月23日 (2014.10.23)	(72) 発明者	野村 亮二
審査請求日	平成26年5月27日 (2014.5.27)		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
(31) 優先権主張番号	特願2005-252876 (P2005-252876)	(72) 発明者	湯川 幹央
(32) 優先日	平成17年8月31日 (2005.8.31)		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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置及び電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上の第1の絶縁層と、
前記第1の絶縁層上の第1の導電層と、
前記第1の絶縁層上の第2の導電層と、
前記第1の絶縁層上、前記第1の導電層上、及び前記第2の導電層上の第2の絶縁層と、
前記第1の導電層及び前記第2の絶縁層上の有機化合物を含む層と、
前記有機化合物を含む層上及び前記第2の導電層上の第3の導電層と、を有し、
前記第1の絶縁層は無機絶縁物を有し、
前記第1の導電層及び前記第2の導電層は、同じ材料を含んでおり、
前記基板上に、前記有機化合物を含む層と前記第3の導電層とが接する第1の領域を有し、
前記基板上に、前記第2の導電層と前記第3の導電層とが接する第2の領域を有し、
前記第2の領域は、前記第1の領域の外縁を囲むように配置されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項2】

基板上の第1の絶縁層と、
前記第1の絶縁層上の第1の導電層と、
前記第1の絶縁層上の第2の導電層と、

前記第 1 の絶縁層上、前記第 1 の導電層上、及び前記第 2 の導電層上の第 2 の絶縁層と、
 前記第 1 の導電層及び前記第 2 の絶縁層上の有機化合物を含む層と、
 前記有機化合物を含む層上及び前記第 2 の導電層上の第 3 の導電層と、を有し、
 前記第 1 の絶縁層は無機絶縁物を有し、
 前記第 1 の導電層及び前記第 2 の導電層は、同じ材料を含んでおり、
 前記基板上に、前記有機化合物を含む層と前記第 3 の導電層とが接する第 1 の領域を有し、
 前記基板上に、前記第 2 の導電層と前記第 3 の導電層とが接する第 2 の領域を複数有し、
 前記複数の第 2 の領域は、前記第 1 の領域の外縁を囲むように配置されていることを特徴とする半導体装置。

10

【請求項 3】

基板上の第 1 の絶縁層と、
 前記第 1 の絶縁層上の第 1 の導電層と、
 前記第 1 の絶縁層上の第 2 の導電層と、
 前記第 1 の絶縁層上、前記第 1 の導電層上、及び前記第 2 の導電層上の第 2 の絶縁層と、
 前記第 1 の導電層及び前記第 2 の絶縁層上の有機化合物を含む層と、
 前記有機化合物を含む層上及び前記第 2 の導電層上の第 3 の導電層と、を有し、
 前記第 1 の絶縁層は無機絶縁物を有し、
前記第 1 の導電層及び前記第 2 の導電層は、同じ材料を含んでおり、
 前記基板上に、前記有機化合物を含む層と前記第 3 の導電層とが接する第 1 の領域を有し、
 前記基板上に、前記第 2 の導電層と前記第 3 の導電層とが接する第 2 の領域を複数有し、
 前記複数の第 2 の領域は、前記第 1 の領域の外縁を囲むように配置されており、
 前記複数の第 2 の領域のうち少なくとも一つは、概略 L 字状の形状を有することを特徴とする半導体装置。

20

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一において、
 前記第 1 の導電層及び前記第 2 の導電層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、もしくはアルミニウムを含む合金、チタン、金、白金、ニッケル、タンゲステン、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、銅、もしくはパラジウムから選ばれた金属、前記金属の窒化物、インジウム錫酸化物、珪素を含むインジウム錫酸化物、酸化亜鉛を含む酸化インジウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、希土類金属、又は希土類金属を含む合金を有することを特徴とする半導体装置。

30

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項において、
 前記第 1 の導電層、前記有機化合物を含む層、及び前記第 3 の導電層は、記憶素子、発光素子、光電変換素子、太陽電池、又はトランジスタを構成する一部であることを特徴とする半導体装置。

40

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一に記載の半導体装置を有する電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可撓性を有する基板上に有機化合物を含む層を有する素子を備えた半導体装置及びその作製方法に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

半導体装置は低コストで作製することが要求されており、近年、制御回路や記憶回路等に有機化合物を含む層を用いたトランジスタ、メモリ、太陽電池等の素子の開発が盛んに行われている（例えば特許文献1）。

【 0 0 0 3 】

このような有機化合物を含む層を用いたトランジスタ、メモリ、太陽電池等の素子を有する半導体装置を利用したアプリケーションは様々なものが期待されており、小型、軽量化を追及し、フレキシブルなプラスチックフィルムを用いることが試みられている。

【 0 0 0 4 】

プラスチックフィルムの耐熱性は低いため、プロセスの最高温度を低くせざるを得ない。このため、プラスチックフィルムを用いた半導体装置は、メタルマスクを用いた蒸着法やスパッタリング法を用いて作製される。

10

【 0 0 0 5 】

また、プラスチックフィルムは耐熱性が低いため、結果的にガラス基板上に形成する時ほど良好な電気特性のトランジスタを形成できないのが現状である。

【 0 0 0 6 】

そこで、ガラス基板上にフォトリソグラフィ工程を用いて形成した微細な素子を基板から剥離し、他の基材、例えばプラスチックフィルムなどに貼り付ける技術が提案されている（特許文献2参照。）。

【 先行技術文献 】

20

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 4 7 7 9 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 3 - 1 7 4 1 5 3 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、メタルマスクを用いた蒸着法やスパッタリング法を用いて半導体装置を作製する場合、メタルマスクのアライメントの位置合わせ工程が必要である。このため、アライメントの位置あわせの不具合から製品の歩留まりが低下するという問題がある。

30

【 0 0 0 9 】

また、メタルマスクを用いた蒸着法やスパッタリング法を用いて半導体装置を作製する場合、アライメントのずれを考慮して素子設計を行う。このため、微細な構造のトランジスタ、メモリ、太陽電池等を作製することが困難であり、半導体装置の小型化、軽量化、高性能化が困難である。

【 0 0 1 0 】

さらに、特許文献2に示されるような剥離工程を用いて、有機化合物を含む層を有する素子を剥離する場合、具体的には図21に示すように基板101上に剥離層102を形成し、剥離層102上に無機絶縁物層103を形成し、無機絶縁物層103上に第1の電極層104を形成し、第1の電極層104上に有機化合物を含む層105を形成し、有機化合物を含む層105上に第2の電極層106を形成して、有機化合物を含む層を有する素子151、及び素子151を有する層157を剥離する場合、有機化合物を含む層105と第2の電極層106の間で剥れるという問題がある。

40

【 0 0 1 1 】

これは、有機化合物を含む層105及び第2の電極層106の密着力が低いためである。具体的には、有機化合物を含む層105は有機半導体として機能するので、キャリア輸送性を有する材料を用いて形成する。キャリア輸送性を有する材料は、一般的にイミド基、シアノ基、水酸基などの極性置換基を有さない。その結果、有機化合物を含む層105及び第2の電極層106の密着性が非常に小さくなってしまい、剥離工程において有機化合物を含む層105と第2の電極層106との間で剥れてしまう。

50

【0012】

この結果、プラスチックフィルム上に有機化合物を含む層を有する素子が設けられた半導体装置を歩留まり高く作製することが困難である。

【0013】

上記問題を鑑み、本発明は、可撓性を有する基板上有機化合物を含む層を有する素子が設けられた半導体装置を歩留まり高く作製することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、剥離層を有する基板に、基板を上面からみて密着性が低い領域、及びその外縁を囲むように密着性が高い領域を形成することを要旨とする。また、密着性が低い領域の断面においては、例えばイミド基、シアノ基、水酸基などの極性置換基を有さない有機化合物を含む層と無機化合物層が接しており、密着性が高い領域の断面においては、複数の無機化合物層が接している。密着性の高い領域503は、図13(A)で一例を示すように、密着性の低い領域502の外縁を囲んでも良い。また、図13(B)で一例を示すように、密着性の低い領域502の外縁を囲むように、密着性の高い領域503が非連続的に形成されていてもよい。また、図13(C)で一例を示すように、密着性の低い領域502の各辺に対応するように、矩形の密着性の高い領域503が形成されていてもよい。なお、密着性の高い領域は、矩形、円状、楕円状、曲線状等様々な形状とすることが可能である。

10

【0015】

また、本発明は、剥離層501を有する基板に、密着性が低い領域502及びその外縁を囲むように密着性が高い領域503が形成される素子形成層を形成した後、基板及び素子形成層を剥離層において分離し、可撓性を有する基板に貼りあわせることを要旨とする。

20

【0016】

なお、密着性が低い領域とは代表的には有機化合物を含む層及び第2の電極層が接する領域であり、密着性が高い領域とは代表的には、第2の電極層及び無機化合物層が接する領域である。また、密着性が高い領域とは代表的には第2の電極層及び導電層が接する領域である。

【0017】

また、本発明の一は、基板に剥離層を形成し、剥離層上に、無機化合物層、第1の導電層、及び有機化合物を含む層を形成し、有機化合物を含む層及び無機化合物層に接する第2の導電層を形成して素子形成層を形成し、第2の導電層上に第1の可撓性を有する基板を貼りあわせた後、基板及び素子形成層を剥離層において分離することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

30

【0018】

また、本発明の一は、可撓性を有する基板と、無機化合物層と、有機化合物を含む層と、有機化合物を含む層に接すると共に、無機化合物層に接する導電層を有する半導体装置であることを特徴とする。

【0019】

なお、無機化合物層は、絶縁物層、または導電層である。また無機化合物層の代わりに金属層を用いても良い。また、無機化合物層は、層間絶縁層、または接続層として機能してもよい。

40

【0020】

有機化合物を含む層、及び有機化合物を含む層に接する導電層は、記憶素子、又は発光素子の一部を構成する。

【0021】

また、本発明は以下を包含する。

【0022】

本発明の一は、基板に剥離層を形成し、剥離層上に、無機化合物層、第1の導電層、

50

及び有機化合物を含む層を形成し、有機化合物を含む層及び無機化合物層に接する第2の導電層を形成して素子形成層を形成し、第2の導電層上に第1の可撓性を有する基板を貼りあわせた後、基板及び素子形成層を剥離層において分離することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0023】

本発明の一は、基板上に剥離層を形成した後、剥離層上に無機絶縁物層を形成し、無機絶縁物層上に第1の電極層を形成し、第1の電極層及び無機絶縁物層の一部上に有機化合物を含む層を形成し、有機化合物を含む層及び無機絶縁物層に接する第2の電極層を形成して素子形成層を形成し、第2の電極層上に第1の可撓性を有する基板を貼りあわせた後、基板及び素子形成層を剥離層において分離することを特徴とする半導体装置の作製方法

10

【0024】

本発明の一は、基板上に剥離層を形成した後、剥離層上に絶縁層を形成し、絶縁層上に第1の電極層を形成し、第1の電極層の端部を覆う無機絶縁物層を形成し、無機絶縁物層の一部及び第1の電極層の露出部に有機化合物を含む層を形成し、有機化合物を含む層及び無機絶縁物層に接する第2の電極層を形成して素子形成層を形成し、第2の電極層上に第1の可撓性を有する基板を貼りあわせた後、基板及び素子形成層を剥離層において分離することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0025】

本発明の一は、基板上に剥離層を形成した後、剥離層上に無機絶縁物層を形成し、無機絶縁物層上に第1の電極層を形成し、第1の電極層上に有機絶縁物層を形成し、有機絶縁物層を選択的にエッチングして第1の電極層の一部及び無機絶縁物層の一部を露出し、有機絶縁物層の一部及び第1の電極層の露出部に有機化合物を含む層を形成し、有機化合物を含む層及び無機絶縁物層に接する第2の電極層を形成して素子形成層を形成し、第2の電極層上に第1の可撓性を有する基板を貼りあわせた後、基板及び素子形成層を剥離層において分離することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

20

【0026】

本発明の一は、基板上に剥離層を形成した後、剥離層上に絶縁層を形成し、絶縁層上に第1の電極層及び導電層を形成し、第1の電極層及び導電層上に有機絶縁物層を形成し、有機絶縁物層を選択的にエッチングして第1の電極層の一部及び導電層の一部を露出し、有機絶縁物層の一部及び第1の電極層の露出部に有機化合物を含む層を形成し、有機化合物を含む層及び導電層に接する第2の電極層を形成して素子形成層を形成し、第2の電極層上に第1の可撓性を有する基板を貼りあわせた後、基板から絶縁層を剥離層において剥すことを特徴とする半導体装置の作製方法である。

30

【0027】

なお、素子形成層と剥離層とを剥離した後、素子形成層に第2の可撓性を有する基板を貼りあわせてもよい。

【0028】

本発明の一は、第1の可撓性を有する基板上に形成される無機絶縁物層と、無機絶縁物層上に形成される第1の電極層と、無機絶縁物層の一部及び第1の電極層上に形成される有機化合物を含む層と、有機化合物を含む層及び無機絶縁物層に接する第2の電極層と、第2の電極層上に形成される第2の可撓性を有する基板を有することを特徴とする半導体装置である。

40

【0029】

本発明の一は、第1の可撓性を有する基板上に形成される絶縁層と、絶縁層上に形成される第1の電極層と、第1の電極層の端部を覆う無機絶縁物層と、無機絶縁物層の一部及び第1の電極層上に形成される有機化合物を含む層と、有機化合物を含む層及び無機絶縁物層に接する第2の電極層と、第2の電極層上に形成される第2の可撓性を有する基板とを有することを特徴とする半導体装置である。

【0030】

50

本発明の一は、第1の可撓性を有する基板上に形成される絶縁層と、絶縁層上に形成される第1の電極層及び導電層と、第1の電極層及び導電層の端部を覆う有機絶縁物層と、有機絶縁物層上及び第1の電極層上に形成される有機化合物を含む層と、有機化合物を含む層及び導電層に接する第2の電極層と、第2の電極層上に形成される第2の可撓性を有する基板とを有することを特徴とする半導体装置である。

【0031】

なお、第1の電極層、有機化合物を含む層、及び第2の電極層は、記憶素子、発光素子、光電変換素子、太陽電池、又はトランジスタを構成する一部である。

【発明の効果】

【0032】

本発明において、無機化合物層と導電層との密着性は、有機化合物を含む層と導電層との密着性と比較して高いため、剥離工程において無機化合物層と導電層の界面で剥れにくい。このため、上面からみて密着性が低い領域、及びその外縁を囲むように密着性が高い領域を形成することにより導電層と有機化合物を含む層との界面における剥離を防止することが可能である。また、基板上に形成された有機化合物を含む層を有する素子、代表的には記憶素子、発光素子、光電変換素子、太陽電池、又はトランジスタを有する層を歩留まり高く剥離することが可能である。更には、可撓性を有する基板上に有機化合物を含む層を有する素子を設けた半導体装置を歩留まり高く作製することが可能である。

【0033】

また、本発明の半導体装置は、無機化合物層及び導電層が有機化合物を含む層や有機絶縁層を挟むとともに、無機化合物層及び導電層が接する領域を多く有する。このため、有機化合物を含む層や有機絶縁層が外気に曝される領域が低減し、これらの領域に水分、酸素等が侵入しにくくなり、半導体装置の劣化を低減することが可能である。

【0034】

また、可撓性を有する基板に有機化合物を含む層を有する素子が設けられた半導体装置を得ることが可能であるため、軽量で薄型化が可能な半導体装置を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図2】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図3】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図4】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図5】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図6】本発明に適用可能な記憶素子の構造を説明する断面図である。

【図7】本発明に適用可能な発光素子の構造を説明する断面図である。

【図8】本発明に適用可能な光電変換素子の構造を説明する断面図である。

【図9】本発明に適用可能な有機薄膜トランジスタの構造を説明する断面図である。

【図10】本発明の半導体装置を説明する図である。

【図11】本発明の半導体装置を説明する上面図及び断面図である。

【図12】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図13】本発明の半導体装置を説明する上面図である。

【図14】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図15】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図16】本発明の半導体装置を説明する図である。

【図17】本発明の半導体装置の使用形態について説明する図である。

【図18】本発明の半導体装置の作製工程を説明する断面図である。

【図19】本発明の半導体装置を説明する上面図である。

【図20】本発明の半導体装置を説明する展開図である。

【図21】従来の半導体装置を説明する断面図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0036】

本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。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、同じものを指す符号は異なる図面間で共通して用いる。

【0037】

(実施の形態1)

本実施の形態では、一对の電極間に設けられた有機化合物を含む層を有する素子、及び当該素子を有する素子形成層を、歩留まり高く、剥離する方法について図1を用いて説明する。

10

【0038】

図1(A)に示すように、基板101上に剥離層102を形成し、剥離層102上に無機絶縁物層103を形成する。次に、無機絶縁物層上に第1の電極層104を形成し、第1の電極層104及び無機絶縁物層103上に有機化合物を含む層105を形成する。図1(A)において、領域100は、無機絶縁物層103が露出された領域である。なお、有機化合物を含む層105は、無機絶縁物層103の一部が開口部から露出されるようにメタルマスクを用いて開口部を有する形状に形成される。又は、第1の電極層104及び無機絶縁物層103の表面上に有機化合物を含む層105を形成した後、一部をエッチングして、無機絶縁物層103の一部を露出させる。

20

【0039】

基板101としては、ガラス基板、石英基板、金属基板やステンレス基板の一表面に絶縁層を形成したもの、本工程の処理温度に耐えうる耐熱性があるプラスチック基板等を用いる。上記に挙げた基板101には、大きさや形状に制約がないため、例えば、基板101として、1辺が1メートル以上であって、矩形状のものを用いれば、生産性を格段に向上させることができる。この利点は、円形のシリコン基板を用いる場合と比較すると、大きな優位点である。

【0040】

剥離層102は、スパッタリング法やプラズマCVD法、塗布法、印刷法等により、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、ニオブ(Nb)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、及び珪素(Si)の中から選択された元素、又は元素を主成分とする合金材料、又は元素を主成分とする化合物材料からなる層を、単層は複数の層を積層させて形成する。珪素を含む層の結晶構造は、非晶質、微結晶、多結晶のいずれの場合でもよい。ここでは、なお、塗布法は、溶液を被処理物上に吐出させて成膜する方法であり、例えばスピニング法や液滴吐出法を含む。また、液滴吐出法とは微粒子を含む組成物の液滴を微細な孔から吐出して所定の形状のパターンを形成する方法である。

30

【0041】

剥離層102が単層構造の場合、好ましくは、タングステン、モリブデン、又はタングステンとモリブデンの混合物を含む層を形成する。又は、タングステンの酸化物若しくは酸化窒化物を含む層、モリブデンの酸化物若しくは酸化窒化物を含む層、又はタングステンとモリブデンの混合物の酸化物若しくは酸化窒化物を含む層を形成する。なお、タングステンとモリブデンの混合物とは、例えば、タングステンとモリブデンの合金に相当する。

40

【0042】

剥離層102が積層構造の場合、好ましくは、1層目としてタングステン、モリブデン、又はタングステンとモリブデンの混合物を含む層を形成し、2層目として、タングステン、モリブデン、又はタングステンとモリブデンの混合物の酸化物、タングステン、モリブデン、又はタングステンとモリブデンの混合物の窒化物、タングステン、モリブデン、又はタングステンとモリブデンの混合物の酸化窒化物、又はタングステン、モリブデン、又

50

はタングステンとモリブデンの混合物の窒化酸化物を含む層を形成する。

【0043】

剥離層102として、タングステンを含む層とタングステンの酸化物を含む層の積層構造を形成する場合、タングステンを含む層を形成し、その上層に酸化物で形成される絶縁層を形成することで、タングステンを含む層と絶縁層との界面に、タングステンの酸化物を含む層が形成されることを活用してもよい。さらには、タングステンを含む層の表面を、熱酸化処理、酸素プラズマ処理、オゾン水等の酸化力の強い溶液での処理等を行ってタングステンの酸化物を含む層を形成してもよい。これは、タングステンの窒化物、酸化窒化物及び窒化酸化物を含む層を形成する場合も同様であり、タングステンを含む層を形成後、その上層に窒化珪素層、酸化窒化珪素層、又は窒化酸化珪素層を形成するとよい。

10

【0044】

タングステンの酸化物は、 WO_x で表される。xは2以上3以下の範囲内にあり、xが2の場合(WO_2)、xが2.5の場合(W_2O_5)、xが2.75の場合(W_4O_{11})、xが3の場合(WO_3)などがある。

【0045】

また、上記の工程によると、基板101に接するように剥離層102を形成しているが、本発明はこの工程に制約されない。基板101に接するように下地となる絶縁層を形成し、その絶縁層に接するように剥離層102を設けてもよい。

【0046】

無機絶縁物層103は、スパッタリング法やプラズマCVD法、塗布法、印刷法等により、無機化合物を用いて単層又は多層で形成する。無機化合物の代表例としては、珪素酸化物又は珪素窒化物が挙げられる。珪素酸化物の代表例としては、酸化珪素、酸化窒化珪素、窒化酸化珪素等が該当する。珪素窒化物の代表例としては、窒化珪素、酸化窒化珪素、窒化酸化珪素等が該当する。

20

【0047】

さらには、無機絶縁物層103を積層構造としても良い。例えば、無機化合物を用いて積層してもよく、代表的には、酸化珪素、窒化酸化珪素、及び酸化窒化珪素を積層して形成しても良い。

【0048】

第1の電極層104は、スパッタリング法やプラズマCVD法、塗布法、印刷法、電解メッキ法、無電解メッキ法等を用い、導電性の高い金属、合金、化合物等からなる単層または多層構造を用いて形成することができる。代表的には、仕事関数の大きい(具体的には4.0 eV以上)金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物や、仕事関数の小さい(具体的には3.8 eV以下)金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが可能である。

30

【0049】

仕事関数の大きい(具体的には4.0 eV以上)金属、合金、導電性化合物の代表例としては、インジウム錫酸化物(以下、ITOと示す)、または珪素を含有したインジウム錫酸化物、2~20 atomic%の酸化亜鉛(ZnO)を含む酸化インジウム等が挙げられる。また、チタン(Ti)、金(Au)、白金(Pt)、ニッケル(Ni)、タングステン(W)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、または金属材料の窒化物(例えば、窒化チタン(TiN)、窒化タングステン(WN)、窒化モリブデン(MoN))等を用いることも可能である。

40

【0050】

仕事関数の小さい(具体的には3.8 eV以下)金属、合金、導電性化合物の代表例としては、元素周期表の1族または2族に属する金属、即ちリチウム(Li)やセシウム(Cs)等のアルカリ金属、およびマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)等のアルカリ土類金属、アルミニウム(Al)およびこれらのいずれかを含む合金(MgAg、AlLi)、ユーロピウム(Er)、イッテルビウム(Yb)等の希

50

土類金属およびこれらを含む合金等が挙げられる。

【0051】

なお、第1の電極層104又は第2の電極層106に、有機化合物を含む層に対して正孔を注入する電極、すなわち陽極を用いる場合には、仕事関数の大きな材料を用いるのが好ましい。逆に有機化合物を含む層に対して電子を注入する電極、すなわち陰極を用いる場合には、仕事関数の小さい材料を用いることが好ましい。

【0052】

有機化合物を含む層105は、蒸着法、電子ビーム蒸着法、塗布法等を用いて形成することができる。上記作製方法を用いて有機化合物を含む層105を形成する場合、無機絶縁物層103の一部を露出する領域100を有する形状に有機化合物を含む層105を形成する。また、無機絶縁物層103及び第1の電極層104表面上に有機化合物を含む層105を形成した後、選択的にエッチングして無機絶縁物層103の一部を露出する領域100を形成してもよい。

10

【0053】

ここでは、50～200nmのチタン膜をスパッタリング法により成膜した後、フォトリソグラフィ法により所望の形状にエッチングして第1の電極層104を形成する。次に、蒸着法によりNPBで形成される有機化合物を含む層を形成する。

【0054】

次に、図1(B)に示すように、無機絶縁物層103及び有機化合物を含む層105上に第2の電極層106を形成する。この結果、無機絶縁物層103に第2の電極層106が接する領域110を形成することができる。また、第1の電極層104、有機化合物を含む層105、及び第2の電極層106により、有機化合物を含む層を有する素子151を形成することができる。第2の電極層106は、蒸着法、スパッタ法、CVD法、印刷法、塗布法等を用いて形成することができる。なお、第1の電極層104に仕事関数の大きな材料を用いる場合、第2の電極層106は仕事関数の小さい材料を用いることが好ましい。また、第1の電極層104に仕事関数の小さい材料を用いる場合、第2の電極層106は仕事関数の大きな材料を用いることが好ましい。

20

【0055】

ここでは、蒸着法によりアルミニウムを蒸着して第2の電極層106を形成する。

【0056】

なお、ここでは、無機絶縁物層103から第2の電極層106までの積層物を素子形成層152という。

30

【0057】

ここで、有機化合物を含む層を有する素子151のより具体的な構造について図6を用いて以下に示す。なお、図6(A)の205は図1の105に対応し、図6(B)の205と201の積層は105に対応し、図6(C)の205と202の積層は図1の105に対応し、図6(D)の205と203の積層は図1の105に対応し、図6(E)の205と245と244の積層は図1の105に対応する。

【0058】

図6(A)に示すように、第1の電極層104及び第2の電極層106に印加された電圧により、結晶状態や導電性、形状が変化するように有機化合物を含む層205を形成することで、有機化合物を含む層を有する素子151は記憶素子として機能する。なお、有機化合物を含む層205は、単層で設けてもよいし、異なる有機化合物で形成された層複数を積層して設けてもよい。

40

【0059】

有機化合物を含む層205の厚さは、第1の電極層104及び第2の電極層106への電圧印加により記憶素子の電気抵抗が変化する厚さが好ましい。有機化合物を含む層105の代表的な膜厚は、5nmから100nm、好ましくは10nmから60nm、更に好ましくは5～30nmである。

【0060】

50

有機化合物を含む層 205 は、正孔輸送性を有する有機化合物又は電子輸送性を有する有機化合物を用いて形成することができる。

【0061】

正孔輸送性の有機化合物としては、例えば、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：VOPc）の他、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）、1, 3, 5 - トリス [N, N - ジ（m - トリル）アミノ] ベンゼン（略称：m - MTDA B）、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス（3 - メチルフェニル） - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン（略称：TPD）、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：NPB）、4, 4' - ビス {N - [4 - 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）、4, 4' - ビス [N - (4 - ビフェニリル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル（略称：BBPB）、4, 4', 4'' - トリ（N - カルバゾリル）トリフェニルアミン（略称：TCTA）などが挙げられるが、これらに限定されることはない。また、上述した化合物の中でも、TDATA、MTDATA、m - MTDA B、TPD、DNTPD、BBPB、TCTAなどに代表される芳香族アミン化合物は、正孔を発生しやすく、有機化合物として好適な化合物群である。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。

【0062】

電子輸送性を有する有機化合物としては、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 - ヒドロキシベンゾ [h] - キノリノラト）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を用いることができる。また、この他、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 - ビフェニリル) - 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 - ビフェニリル) - 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）、バソキュブロン（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。

【0063】

また、図 6 (B) に示すように、記憶素子において、第 1 の電極層 104 及び有機化合物を含む層 205 の間に絶縁層 201 を形成してもよい。

【0064】

絶縁層 201 は、トンネル効果により第 1 の電極層または第 2 の電極層から有機化合物を含む層へ、正孔又は電子の電荷を注入する層である。絶縁層 201 は、所定の電圧において、トンネル効果により有機化合物を含む層 205 へ電荷を注入することが可能な厚さで形成する。絶縁層 201 の代表的な厚さは、1 nm 以上 4 nm 以下、好ましくは 1 nm 以上 2 nm 以下の絶縁層である。絶縁層 201 の膜厚は、1 nm 以上 4 nm 以下と極めて薄いため、絶縁層 201 においてトンネル効果が生じ、有機化合物を含む層 205 への電荷注入性が高まる。このため、絶縁層 201 は、厚さが 4 nm より厚くなると、絶縁層 201 におけるトンネル効果が生じず、有機化合物を含む層 205 への電荷注入が困難となり

、記憶素子の書き込み時の印加電圧が上昇する。また、絶縁層201の膜厚は、1nm以上4nm以下と極めて薄いため、スループットが向上する。

【0065】

絶縁層201は、熱的及び化学的に安定な無機化合物または有機化合物で形成する。

【0066】

絶縁層201を形成する無機化合物の代表例としては、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Sc_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 RfO_2 、 TaO_2 、 TcO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 PdO 、 Ag_2O 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 等に代表される絶縁性を有する酸化物が挙げられる。

10

【0067】

また、絶縁層201を形成する無機化合物の代表例としては、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 、 BeF_2 、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 AlF_3 、 AgF 、 MnF_3 等に代表される絶縁性を有するフッ化物、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 BeCl_2 、 CaCl_2 、 BaCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、 AgCl 、 ZnCl_2 、 TiCl_4 、 TiCl_3 、 ZrCl_4 、 FeCl_3 、 PdCl_2 、 SbCl_3 、 SbCl_2 、 SrCl_2 、 TlCl_3 、 CuCl 、 CuCl_2 、 MnCl_2 、 RuCl_2 等に代表される絶縁性を有する塩化物、 KBr 、 CsBr 、 AgBr 、 BaBr_2 、 LiBr 等に代表される絶縁性を有する臭化物、 NaI 、 KI 、 BaI_2 、 TlI_3 、 AgI 、 TiI_4 、 CaI_2 、 SiI_4 、 CsI 等に代表される絶縁性を有するヨウ化物が挙げられる。

20

【0068】

また、絶縁層201を形成する無機化合物の代表例としては、 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MnCO_3 、 FeCO_3 、 CoCO_3 、 NiCO_3 、 CuCO_3 、 Ag_2CO_3 、 ZnCO_3 等に代表される絶縁性を有する炭酸塩、 Li_2SO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 SrSO_4 、 BaSO_4 、 $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 MnSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CoSO_4 、 $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NiSO_4 、 CuSO_4 、 Ag_2SO_4 、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 SnSO_4 、 $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ 等に代表される絶縁性を有する硫酸塩、 LiNO_3 、 KNO_3 、 NaNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 AgNO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ 等に代表される絶縁性を有する硝酸塩、 AlN 、 SiN 等に代表される絶縁性を有する窒化物が挙げられる。なお、これらの無機化合物の組成は、厳密な整数比である必要はなく、ずれていても良い。

30

【0069】

なお、絶縁層201を無機化合物で形成する場合、絶縁層の膜厚は、1nm以上2nm以下が好ましい。絶縁層の膜厚が3nm以上になると、書き込み時の印加電圧が上昇する。

【0070】

絶縁層201を形成する有機化合物の代表例としては、ポリイミド、アクリル、ポリアミド、ベンゾシクロブテン、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等に代表される有機樹脂が挙げられる。

40

【0071】

絶縁層201の形成方法としては、蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、CVD法等を用いることができる。スピンコート法、ゾル-ゲル法、印刷法または液滴吐出法等を用いることができる。

【0072】

また、図6(C)に示すように、凹凸を有する連続的な絶縁層202を用いてもよい。

50

但し、絶縁層の凸部における厚さは1 nm以上4 nm以下、好ましくは2 nm以上4 nm以下、凹部における厚さは、0.1 nm以上2 nm未満、好ましくは1 nm以上2 nm未満であることが好ましい。

【0073】

また、図6(D)に示すように、第1の電極層104上に分散された非連続な絶縁層203であってもよい。非連続な絶縁層203は、島状、縞状、網目状等の形状を有してもよい。

【0074】

更には、絶縁層201~203の代わりに、絶縁性粒子を設けてもよい。このときの絶縁性粒子は、粒径は0.1 nm以上4 nm以下、さらには1 nm以上4 nm以下であることが好ましい。

10

【0075】

さらには、有機化合物を含む層205及び第2の電極層106の間に、上記絶縁層201~203または絶縁性粒子を設けてもよい。

【0076】

第1の電極層104及び有機化合物を含む層205の間、または有機化合物を含む層205及び第2の電極層106の間に、厚さが4 nm以下、好ましくは2 nm以下の絶縁層を設けることにより、当該絶縁層にトンネル電流が流れるため、記憶素子の書き込み時の印加電圧及び電流値のばらつきを低減することが可能である。また、第1の電極層104及び有機化合物を含む層205の間、または有機化合物を含む層205及び第2の電極層106の間に、厚さが4 nm以下、好ましくは2 nm以下の絶縁層を設けることにより、トンネル効果による電荷注入性が上昇し、有機化合物を含む層205の膜厚を厚くすることが可能であり、初期状態でのショートを防止することが可能である。この結果、記憶装置及び半導体装置の信頼性を向上させることが可能である。

20

【0077】

また、上記構成とは異なる構成として、第1の電極層104有機化合物を含む層205の間、もしくは第2の電極層106と有機化合物を含む層205の間に、整流作用を有する素子を設けてもよい(図6(E))。整流作用を有する素子とは、代表的には、ショットキーダイオード、PN接合を有するダイオード、PIN接合を有するダイオード、あるいはゲート電極とドレイン電極を接続したトランジスタである。もちろん、他の構成のダイオードでも構わない。ここでは、第1の電極層104と有機化合物を含む層205の間に、半導体層244、245を含むPN接合ダイオード211を設けた場合を示す。半導体層244、245のうち、一方は一方はN型半導体であり、他方はP型半導体である。このように整流作用を有する素子を設けることにより、メモリセルの選択性を向上し、読み出しや書き込みの動作マージンを向上させることができる。

30

【0078】

また、有機化合物を含む層105を発光機能を担う層で形成することで、有機化合物を含む層を有する素子151は発光素子として機能する。この場合、有機化合物を含む層105を発光性の有機化合物を用いて形成する。

【0079】

発光性の有機化合物としては、例えば、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:DNA)、2-tert-ブチル-9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:t-BuDNA)、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(略称:DPVBi)、クマリン30、クマリン6、クマリン545、クマリン545T、ペリレン、ルブレン、ペリフランテン、2,5,8,11-テトラ(tert-ブチル)ペリレン(略称:TBP)、9,10-ジフェニルアントラセン(略称:DPA)、5,12-ジフェニルテトラセン、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[p-(ジメチルアミノ)スチリル]-4H-ピラン(略称:DCM1)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-[2-(ジユロリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン(略称:DCM2)、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ビス[p-(ジメチルアミノ)スチ

40

50

リル] - 4H - ピラン (略称: BisDCM) 等が挙げられる。また、ビス[2 - (4', 6' - ジフルオロフェニル)ピリジナト - N, C²] (ピコリナト)イリジウム (略称: Firpic)、ビス{2 - [3', 5' - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ピリジナト - N, C²} (ピコリナト)イリジウム (略称: Ir(CF₃ppy)₂(pic))、トリス(2 - フェニルピリジナト - N, C²)イリジウム (略称: Ir(ppy)₃)、(アセチルアセトナート)ビス(2 - フェニルピリジナト - N, C²)イリジウム (略称: Ir(ppy)₂(acac))、(アセチルアセトナート)ビス[2 - (2' - チエニル)ピリジナト - N, C³]イリジウム (略称: Ir(thp)₂(acac))、(アセチルアセトナート)ビス(2 - フェニルキノリナト - N, C²)イリジウム (略称: Ir(pq)₂(acac))、(アセチルアセトナート)ビス[2 - (2' - ベンゾチエニル)ピリジナト - N, C³]イリジウム (略称: Ir(btp)₂(acac)) などの燐光を放出できる化合物を用いることもできる。

10

【0080】

また、図7(A)の171~175で表される多層は図1の105に対応し、図7(B)の173、176、177で表される多層は図1の105に対応する。また、図7(A)に示すように、第1の電極層104上に正孔注入材料で形成される正孔注入層171、正孔輸送性材料で形成される正孔輸送層172、発光性の有機化合物で形成される発光層173、電子輸送性材料で形成される電子輸送層174、電子注入性材料で形成される電子注入層175、及び第2の電極層106を積層することにより発光素子として機能する素子151を形成してもよい。

20

【0081】

ここで、正孔輸送性材料は、図6(A)の有機化合物を含む層205で列挙した正孔輸送性材料を適宜用いることが出来る。

【0082】

正孔注入性材料は、フタロシアニン系の化合物が有効であり、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: VOPc) 等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸 (略称: PSS) をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン (略称: PEDOT) やポリアニリン (略称: PANi) などを用いることもできる。また、酸化モリブデン (MoO_x)、酸化バナジウム (VO_x)、酸化ニッケル (NiO_x) などの無機半導体の薄膜や、酸化アルミニウム (Al₂O₃) などの無機絶縁体の超薄膜も有効である。また、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)、N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン (略称: TPD)、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化合物も用いることができる。さらに、それら芳香族アミン系化合物に対してアクセプタ性を示す物質を添加してもよく、具体的にはVOPcにアクセプタである2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン (略称: F₄ - TCNQ) を添加したものや、NPBにアクセプタであるMoO_xを添加したものをを用いてもよい。

30

40

【0083】

ここで、電子輸送性材料は、図6(A)の有機化合物を含む層205で列挙した電子輸送性材料を適宜用いることが出来る。

【0084】

電子注入材料としては、上述した電子輸送性材料の他に、LiF、CsFなどのアルカリ金属ハロゲン化物や、CaF₂のようなアルカリ土類ハロゲン化物、Li₂Oなどのアルカリ金属酸化物のような絶縁体の超薄膜がよく用いられる。また、リチウムアセチルアセトネート (略称: Li(acac)) や8 - キノリノラト - リチウム (略称: Liq) な

50

どのアルカリ金属錯体も有効である。さらに、上述した電子輸送性材料と、Mg、Li、Cs等の仕事関数の小さい金属とを共蒸着等により混合した材料を使用することもできる。

【0085】

また、図7(B)に示すように、第1の電極層104、有機化合物及び有機化合物に対して電子受容性を有する無機化合物で形成される正孔輸送層176、発光層173、有機化合物及び有機化合物に対して電子供与性を有する無機化合物で形成される電子輸送層177、及び第2の電極層106を積層することにより発光素子として機能する素子151を形成してもよい。

【0086】

有機化合物及び有機化合物に対して電子受容性を有する無機化合物で形成される正孔輸送層176は、有機化合物としては上記した正孔輸送性の有機化合物を適宜用いて形成する。また、無機化合物としては、有機化合物から電子を受け取りやすいものであれば何であってもよく、種々の金属酸化物または金属窒化物が可能であるが、周期表第4族乃至第12族のいずれかの遷移金属酸化物が電子受容性を示しやすく好適である。具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化レニウム、酸化ルテニウム、酸化亜鉛などが挙げられる。また、上述した金属酸化物の中でも、周期表第4族乃至第8族のいずれかの遷移金属酸化物は電子受容性の高いものが多く、好ましい一群である。特に酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化レニウムは真空蒸着が可能で扱いやすいため、好適である。

【0087】

有機化合物及び有機化合物に対して電子供与性を有する無機化合物で形成される電子輸送層177は、有機化合物としては上記した電子輸送性の有機化合物を適宜用いて形成する。また、無機化合物としては、有機化合物に電子を与えやすいものであれば何であってもよく、種々の金属酸化物または金属窒化物が可能であるが、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、希土類金属酸化物、アルカリ金属窒化物、アルカリ土類金属窒化物、希土類金属窒化物が電子供与性を示しやすく好適である。具体的には、酸化リチウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化エルビウム、窒化リチウム、窒化マグネシウム、窒化カルシウム、窒化イットリウム、窒化ランタンなどが挙げられる。特に酸化リチウム、酸化バリウム、窒化リチウム、窒化マグネシウム、窒化カルシウムは真空蒸着が可能で扱いやすいため、好適である。

【0088】

有機化合物及び無機化合物で形成される電子輸送層又は正孔輸送層は、電子注入・輸送特性が優れているため、第1の電極層104、第2の電極層106共に、ほとんど仕事関数の制限を受けることなく、種々の材料を用いることができる。また駆動電圧を低減することが可能である。

【0089】

また、有機化合物を含む層105を光電流を発生する層で形成することで、有機化合物を含む層を有する素子151は光電変換素子または太陽電池として機能する。この場合、有機化合物を含む層105を電荷発生層及び電荷受容層の接合層となるように形成する。

【0090】

また、図8(A)の161と162の積層は図1の105に対応し、図8(B)の161と163の積層は図1の105に対応し、図8(C)の162と164の積層は図1の105に対応し、図8(D)の163と164の積層は図1の105に対応する。図8(A)に示すように、光電変換素子および太陽電池は、第1の電極層104と、電荷発生層161と、電荷受容層162と、第2の電極層106とを順次設けてなる積層構造である。

【0091】

第1の電極層104又は第2の電極層106は、透光性を有する導電材料で形成する。また、電荷発生層161及び電荷受容層162は、それぞれ上記する正孔輸送性を有する

10

20

30

40

50

有機化合物及び電子輸送性を有する有機化合物を適宜選択して形成すればよい。また、電子輸送性の有機化合物として、ペリレン誘導体、ナフタレン誘導体、キノン類、メチルピオロゲン、フラーレン、或いはルテニウムや白金、チタン等を含む有機金属化合物等を用いても良い。ここでは、電荷発生層 161 として正孔輸送性を有する化合物を用いて形成し、電荷受容層 162 として、電子輸送性を有する化合物を用いて形成する。

【0092】

また、図 8 (B) に示すように、電荷受容層 162 の代わりに、電子輸送性を有する有機化合物及び有機化合物に対して電子供与性を有する無機化合物で形成される電子輸送層 163 を用いて形成してもよい。電子輸送層 163 は、図 7 (B) で示す電子輸送性の有機化合物及び有機化合物に対して電子供与性を有する無機化合物で形成される電子輸送層 177 に示す化合物を適宜選択して形成することができる。

10

【0093】

また、図 8 (C) に示すように、電荷発生層 161 の代わりに、正孔輸送性を有する有機化合物及び有機化合物に対して電子受容性を有する無機化合物で形成される電子発生層 164 を用いて形成してもよい。電子発生層 164 は、図 7 (B) で示す電子輸送性の有機化合物及び有機化合物に対して電子受容性を有する無機化合物で形成される正孔輸送層 176 に示す化合物を適宜選択して形成することができる。

【0094】

さらには、図 8 (D) に示すように、電荷発生層 161 の代わりに正孔輸送性を有する有機化合物及び有機化合物に対して電子受容性を有する無機化合物で形成される電子発生層 164 を、電荷受容層 162 の代わりに電子輸送性を有する有機化合物及び有機化合物に対して電子供与性を有する無機化合物で形成される電子輸送層 163 を形成してもよい。

20

【0095】

接合された電荷発生層及び電荷受容層となるように有機化合物を含む層を形成することにより、電荷発生層で生じた電子及び正孔を、光電流となる電子キャリア及び正孔キャリアとすることが可能である。この結果、光エネルギーから電気エネルギーへの変換することが可能な太陽電池及び光電変換装置を作製することが可能である。

【0096】

また、電荷発生層又は電荷受容層に有機化合物と無機化合物を用いて形成すると、電子及び正孔の生成効率を向上させることが可能である。この結果、エネルギー変換効率の高い光電変換素子および太陽電池を実現することができる。

30

【0097】

また、有機化合物を含む層を有する素子 151 として、能動領域が有機化合物を含む層で形成される薄膜トランジスタ(有機半導体トランジスタと示す。)を形成してもよい。

【0098】

ここで、有機半導体トランジスタの構造について、図 9 (A)、(B) を参照して説明する。図 9 (A) は、スタガ型の有機半導体トランジスタを適用する一例を示している。基板 101 上に剥離層 102 及び無機絶縁物層 103 が設けられ、無機絶縁物層 103 上に有機化合物を含む層を有する素子 151 として有機半導体トランジスタが設けられている。有機半導体トランジスタは、ゲート電極 1402、ゲート絶縁膜として機能する絶縁層 1403、ゲート電極及びゲート絶縁膜として機能する絶縁層 1403 と重畳する半導体層 1404、半導体層 1404 に接続する配線 1405 が形成されている。なお、半導体層 1404 は、ゲート絶縁膜として機能する絶縁層 1403 と配線 1405 に接する。

40

【0099】

ゲート電極 1402 は、第 1 の電極層 104 と同様の材料及び手法により、形成することができる。また、液滴吐出法を用い、乾燥・焼成してゲート電極 1402 を形成することができる。また、無機絶縁物層 103 上に、微粒子を含むペーストを印刷法により印刷し、乾燥・焼成してゲート電極 1402 を形成することができる。微粒子の代表例としては、金、銅、金と銀の合金、金と銅の合金、銀と銅の合金、金と銀と銅の合金のいずれかを主成分とする微粒子でもよい。また、インジウム錫酸化物 (ITO) などの導電性酸化物

50

を主成分とする微粒子でもよい。

【0100】

ゲート絶縁膜として機能する絶縁層1403は、無機絶縁物層103と同様の材料及び手法により形成することができる。また、有機化合物を用いて形成することができる。

【0101】

有機半導体トランジスタの半導体層1404の材料としては、多環芳香族化合物、共役二重結合系化合物、フタロシアニン、電荷移動型錯体等が挙げられる。例えばアントラセン、テトラセン、ペンタセン、6T(ヘキサチオフェン)、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)、PTCDA(ペリレンカルボン酸無水化物)、NTCDA(ナフタレンカルボン酸無水化物)などを用いることができる。また、有機半導体トランジスタの半導体層1404の材料としては、有機高分子化合物等の共役系高分子、カーボンナノチューブ、ポリビニルピリジン、フタロシアニン金属錯体等が挙げられる。特に骨格が共役二重結合から構成される共役系高分子である、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチエニレン、ポリチオフェン誘導体、ポリ(3アルキルチオフェン)、ポリパラフェニレン誘導体又はポリパラフェニレンビニレン誘導体を用いると好ましい。

10

【0102】

また、有機半導体トランジスタの半導体層1404の形成方法としては、基板に膜厚の均一な膜が形成できる方法を用いればよい。厚さは1nm以上1000nm以下、好ましくは10nm以上100nm以下が望ましい。具体的な方法としては、蒸着法、電子ビーム蒸着法等を用いることができる。

20

【0103】

また、図9(B)に示すように、ゲート電極1402、ゲート絶縁膜として機能する絶縁層1403、配線1405、ゲート電極及びゲート絶縁膜として機能する絶縁層に重畳する半導体層1404が形成されていてもよい。また、配線1405は、ゲート絶縁膜として機能する絶縁層及び半導体層1404に接する。

【0104】

次に、図1(C)に示すように、第2の電極層106上に絶縁層107を形成する。次に、絶縁層107表面に基板108を貼りあわせる。

【0105】

絶縁層107は、塗布法を用いて組成物を塗布し、乾燥加熱して形成することが好ましい。このような絶縁層107としては、後の剥離工程での保護層として設けるため、表面の凹凸の少ない絶縁層であることが好ましい。このような絶縁層は、塗布法により形成することができる。また、CVD法やスパッタリング法等の薄膜形成方法により形成した後、CMP法により表面を研磨して絶縁層107を形成してもよい。塗布法を用いて形成された絶縁層107は、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリアミド(ナイロン)、フラン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の有機化合物、シリカガラスに代表されるシロキサンポリマー系材料を出発材料として形成された珪素、酸素、水素からなる化合物のうちSi-O-Si結合を含む無機シロキサンポリマー、又はアルキルシロキサンポリマー、アルキルシルセスキオキサンポリマー、水素化シルセスキオキサンポリマー、水素化アルキルシルセスキオキサンポリマーに代表される珪素に結合される水素がメチルやフェニルのような有機基によって置換された有機シロキサンポリマーで形成される。また、上記の薄膜形成方法により絶縁膜を成膜した後、CMP法により表面を研磨して形成される絶縁層は、酸化珪素、酸化窒化珪素、窒化酸化珪素、窒化珪素等で形成される。

30

40

【0106】

基板108としては、可撓性を有する基板を用いることが好ましく、薄くて軽いものが好ましい。代表的には、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PEN(ポリエチレンナフタレート)、PEs(ポリエーテルスルホン)、ポリプロピレン、ポリプロピレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポ

50

リフェニレンオキサイド、ポリサルフォン、ポリフタルアミド等からなる基板を用いることができる。また、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、紙等）と接着性有機樹脂フィルム（アクリル系有機樹脂、エポキシ系有機樹脂等）との積層フィルムなどを用いることもできる。上記基板を用いる場合、図示しないが、絶縁層 107 と基板 108 との間に接着層を設けて、絶縁層 107 及び基板 108 を貼りあわせる。

【0107】

又、基板 108 として、熱圧着により、被処理体とラミネート処理が行われる接着層を有するフィルム（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））を用いてもよい。ラミネートフィルムは、ベースとなるフィルムの表面に設けられた接着層が、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ことで、被処理体にフィルムを接着することが可能である。この場合は、絶縁層 107 及び基板 108 の間に接着層を別途設ける必要は無い。

【0108】

ここでは、絶縁層 107 は、塗布法により組成物を塗布し、乾燥焼成してエポキシ樹脂を用いて形成する。次に、絶縁層 107 表面にラミネートフィルムを熱圧着して基板 108 を絶縁層 107 上に貼りあわせる。

【0109】

次に、図 1 (D) に示すように、剥離層 102 と無機絶縁物層 103 の間を剥離する。ここでは、無機絶縁物層 103 と第 2 の電極層 106 とが接している。無機絶縁物層 103 と第 2 の電極層 106 との密着性が高いため、剥離工程において有機化合物を含む層 105 及び第 2 の電極層 106 の界面では剥離しにくくなり、剥離層 102 及び無機絶縁物層 103 で剥離する。

【0110】

なお、本実施の形態においては、基板と素子形成層の間に剥離層及び絶縁層を形成し、剥離層及び絶縁層の間に金属酸化膜を設け、当該金属酸化膜を結晶化により脆弱化して、当該素子形成層を物理的に剥離する方法を用いたがこれに限られない。(1) 基板と素子形成層の間に水素を含む非晶質珪素膜を設け、レーザー光の照射により非晶質珪素膜の水素ガスを放出させて基板を剥離する方法、(2) 基板と素子形成層の間に剥離層及び絶縁層を形成し、剥離層及び絶縁層の間に金属酸化膜を設け、当該金属酸化膜を結晶化により脆弱化し、剥離層の一部を溶液や NF_3 、 BrF_3 、 ClF_3 等のフッ化ハロゲンガスによりエッチングで除去した後、脆弱化された金属酸化膜において物理的に剥離する方法、(3) 素子形成層が形成された基板のみを機械的に削除する、又は溶液や NF_3 、 BrF_3 、 ClF_3 等のフッ化ハロゲンガスによるエッチングで除去する方法、(4) 耐熱性の高い基板とトランジスタを有する層の間に剥離層として金属層及び金属酸化物層を設け、当該金属酸化物層を結晶化により脆弱化し、金属層の一部を溶液や NF_3 、 BrF_3 、 ClF_3 等のフッ化ハロゲンガスによりエッチングで除去した後、脆弱化された金属酸化物層において物理的に剥離する方法等を適宜用いることが出来る。

【0111】

次に、図 1 (E) に示すように、無機絶縁物層 103 表面に基板 109 を貼り付ける。基板 109 は、基板 108 と同様のものを適宜用いることが可能である。ここでは、ラミネートフィルムを熱圧着して基板 109 を無機絶縁物層 103 上に貼りあわせる。

【0112】

以上の工程により、剥離工程を用いて歩留まり高く可撓性を有する基板上に有機化合物を含む層を有する素子を設けることができる。

【0113】

(実施の形態 2)

本実施の形態では、実施の形態 1 と異なる素子形成層を剥離する方法を図 2 を用いて説明する。本実施の形態は、実施の形態 1 と比較して、第 1 の電極層の端部を覆う絶縁層 (

10

20

30

40

50

隔壁)を有する点が異なる。

【0114】

図2(A)に示すように、実施の形態1と同様に基板101上に剥離層102を形成し、剥離層102上に無機絶縁物層103を形成し、無機絶縁物層103上に第1の電極層104を形成する。

【0115】

次に、第1の電極層104の端部を覆う絶縁層(隔壁)111を形成する。本実施の形態では、絶縁層111を、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素、窒化アルミニウム等の無機絶縁物を用い、CVD法、スパッタリング法等の薄膜形成方法を用いて形成する。ここでは、薄膜形成方法を用いて絶縁膜を形成した後、第1の電極層104の一部が露出するように絶縁膜を選択的にエッチングして絶縁層111を形成する。

10

【0116】

なお、絶縁層111は、断面形状が30度~75度、好ましくは35~60度の傾斜角度を有するようにエッチングされることが好ましい。このような傾斜角度を有することにより、後に形成される有機化合物を含む層の断面被覆率が高まり、段切れを防止すると共に、歩留まりを向上させることが可能である。

【0117】

次に、絶縁層111及び第1の電極層104の露出表面に、実施の形態1と同様に有機化合物を含む層112を形成する。なお、有機化合物を含む層112は、絶縁層111の一部が露出するように形成する。即ち、絶縁層111の露出部114を形成する。

20

【0118】

次に、図2(B)に示すように、有機化合物を含む層112及び絶縁層111の露出部114に、実施の形態1と同様に第2の電極層113を形成する。この結果、絶縁層111に第2の電極層113が接する領域115を形成することができる。絶縁層111に第2の電極層113が接する領域115においては、絶縁層111と第2の電極層113との密着性が高いため、剥離工程において有機化合物を含む層112及び第2の電極層113の界面では剥離しにくくなり、剥離層102及び無機絶縁物層103で剥離することが可能である。

【0119】

なお、ここでは、無機絶縁物層103から第2の電極層113までの積層物を素子形成層153という。

30

【0120】

以下、図2(C)に示す絶縁層107の形成、基板108の貼りあわせ、図2(D)に示す剥離工程、及び図2(E)に示す基板109の貼りあわせは、実施の形態1と同様であるためここでは省略する。

【0121】

以上の工程により、剥離工程を用いて歩留まり高く可撓性を有する基板上に有機化合物を含む層を有する素子を設けることができる。

【0122】

(実施の形態3)

本実施の形態では、実施の形態1と異なる素子形成層を剥離する方法を図3を用いて説明する。本実施の形態は、実施の形態2と比較して、第1の電極層の端部を覆う絶縁層(隔壁)を有機化合物で形成した点が異なる。

40

【0123】

図3(A)に示すように、実施の形態1と同様に基板101上に剥離層102を形成し、剥離層102上に無機絶縁物層103を形成し、無機絶縁物層103上に第1の電極層104を形成する。

【0124】

次に、第1の電極層104の端部を覆う絶縁層(隔壁)121を形成する。本実施の形態では、絶縁層121を、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル

50

樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリアミド（ナイロン）、フラン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の非感光性有機化合物を用い、塗布法、印刷法、液滴吐出法を用いて形成する。なお、絶縁層 1 2 1 を形成する有機化合物は、イミド基、シアノ基、水酸基などの極性置換基を有する。塗布法を用いて絶縁層 1 2 1 を形成する場合、組成物を吐出し、乾燥及び焼成して絶縁膜を形成した後、フォトリソグラフィ工程により形成したレジストマスクを用いて絶縁膜を選択的にエッチングして、第 1 の電極層 1 0 4 の一部、及び無機絶縁物層 1 0 3 の一部を露出するように絶縁膜を除去して絶縁層 1 2 1 を形成する。印刷法や液滴吐出法を用いて絶縁層 1 2 1 を形成する場合、組成物を第 1 の電極層 1 0 4 の端部を覆い、且つ無機絶縁物層 1 0 3 の一部を露出するように塗布し、乾燥及び焼成を行って絶縁層 1 2 1

10

【 0 1 2 5 】

ここでは、塗布法を用いて絶縁膜を形成した後、第 1 の電極層 1 0 4 の一部、及び無機絶縁物層 1 0 3 の一部が露出するように絶縁膜の一部をドライエッチングで除去して絶縁層 1 2 1 を形成する。即ち、無機絶縁物層 1 0 3 の露出部 1 2 0 を形成するように絶縁層 1 2 1 を形成する。

【 0 1 2 6 】

なお、絶縁層 1 2 1 は、実施の形態 2 に示す絶縁層 1 1 1 と同様に、断面形状が 3 0 度 ~ 7 5 度、好ましくは 3 5 ~ 6 0 度の傾斜角度を有するようにエッチングされることが好ましい。

20

【 0 1 2 7 】

次に、絶縁層 1 2 1 及び第 1 の電極層 1 0 4 の露出表面に、実施の形態 1 と同様に有機化合物を含む層 1 2 2 を形成する。

【 0 1 2 8 】

次に、図 3 (B) に示すように、有機化合物を含む層 1 2 2、絶縁層 1 2 1、及び無機絶縁物層 1 0 3 の露出部 1 2 0 に、実施の形態 1 と同様に第 2 の電極層 1 2 3 を形成する。この結果、無機絶縁物層 1 0 3 に第 2 の電極層 1 2 3 が接する領域 1 2 4 を形成することができる。無機絶縁物層 1 0 3 に第 2 の電極層 1 2 3 が接する領域 1 2 4 においては、無機絶縁物層 1 0 3 と第 2 の電極層 1 2 3 との密着性が高いため、剥離工程において有機化合物を含む層 1 2 2 と第 2 の電極層 1 2 3 との界面では剥離しにくくなり、剥離層 1 0 2 及び無機絶縁物層 1 0 3 で剥離することが可能である。

30

【 0 1 2 9 】

なお、ここでは、無機絶縁物層 1 0 3 から第 2 の電極層 1 2 3 までの積層物を素子形成層 1 5 4 という。

【 0 1 3 0 】

以下、図 3 (C) に示す絶縁層 1 0 7 の形成、基板 1 0 8 の貼りあわせ、図 3 (D) に示す剥離工程、及び図 3 (E) に示す基板 1 0 9 の貼りあわせは、実施の形態 1 と同様であるためここでは省略する。

【 0 1 3 1 】

以上の工程により、剥離工程を用いて歩留まり高く可撓性を有する基板上に有機化合物を含む層を有する素子を設けることができる。

40

【 0 1 3 2 】

(実施の形態 4)

本実施の形態では、実施の形態 1 乃至実施の形態 3 と異なる構成の素子形成層を剥離する方法を図 4 を用いて説明する。本本実施の形態は、実施の形態 3 と比較して、第 1 の電極層の端部を覆う絶縁層（隔壁）を、感光性を有する有機化合物で形成した点が異なる。

【 0 1 3 3 】

図 4 (A) に示すように、実施の形態 1 と同様に基板 1 0 1 上に剥離層 1 0 2 を形成し、剥離層 1 0 2 上に無機絶縁物層 1 0 3 を形成し、無機絶縁物層 1 0 3 上に第 1 の電極層 1 0 4 を形成する。

50

【 0 1 3 4 】

次に、第1の電極層104の端部を覆う絶縁層(隔壁)131を形成する。本実施の形態では、絶縁層131を、アクリル、ポリイミド、スチレン、塩化ビニル、ジアゾ樹脂、アジド化合物、ノボラック樹脂、ポリケイ皮酸ビニル等のポジ型またはネガ型の感光性材料を用いて形成する。なお、感光性材料に増感剤が添加されても良い。絶縁層131は、塗布法、印刷法、液滴吐出法を用いて形成する。塗布法を用いて絶縁層131を形成する場合、組成物を吐出し、乾燥及び焼成して絶縁膜を形成した後、第1の電極層104の一部、及び無機絶縁物層103の一部を露出するように絶縁膜を露光し現像して絶縁膜の一部を除去した後、焼成して絶縁層131を形成する。感光性を有する有機化合物を露光し現像して形成した絶縁層131は、上端部が曲率を有する絶縁層となる。このため、後に形成される有機化合物を含む層の段切れを防止することが可能であり、歩留まりを向上させることが可能である。

10

【 0 1 3 5 】

ここでは、塗布法を用いて感光性アクリルを含む組成物を塗布し、乾燥してアクリルで形成される絶縁膜を形成した後、フォトリソグラフィ工程により絶縁膜を露光、現像した後焼成して、第1の電極層104の一部、及び無機絶縁物層103の一部が露出するように絶縁層131を形成する。即ち、無機絶縁物層103の露出部130を形成する。

【 0 1 3 6 】

なお、絶縁層131は、実施の形態2に示す絶縁層111と同様に、断面形状が30度~75度、好ましくは35~60度の傾斜角度を有するようにエッチングされることが好ましい。

20

【 0 1 3 7 】

次に、絶縁層131及び第1の電極層104の露出表面に、実施の形態1と同様に有機化合物を含む層132を形成する。

【 0 1 3 8 】

次に、図4(B)に示すように、有機化合物を含む層132、絶縁層131、及び無機絶縁物層103の露出部に、実施の形態1と同様に第2の電極層133を形成する。この結果、無機絶縁物層103に第2の電極層133が接する領域134を形成することができる。無機絶縁物層103に第2の電極層133が接する領域134においては、無機絶縁物層103と第2の電極層133との密着性が高いため、剥離工程において有機化合物を含む層132及び第2の電極層133の界面では剥離しにくくなり、剥離層102及び無機絶縁物層103で剥離することが可能である。

30

【 0 1 3 9 】

なお、ここでは、無機絶縁物層103から第2の電極層133までの積層物を素子形成層155という。

【 0 1 4 0 】

以下、図4(C)に示す絶縁層107の形成、基板108の貼りあわせ、図4(D)に示す剥離工程、及び図4(E)に示す基板109の貼りあわせは、実施の形態1と同様であるためここでは省略する。

【 0 1 4 1 】

以上の工程により、剥離工程を用いて歩留まり高く可撓性を有する基板上に有機化合物を含む層を有する素子を設けることができる。

40

【 0 1 4 2 】

(実施の形態5)

本実施の形態では、実施の形態1乃至実施の形態4と異なる構成の素子形成層を剥離する方法を図5を用いて説明する。本実施の形態は、実施の形態2又は3と比較して、第2の電極層が、第1の電極層と同様に形成される導電層と接する点が異なる。

【 0 1 4 3 】

図5(A)に示すように、実施の形態1と同様に基板101上に剥離層102を形成し、剥離層102上に無機絶縁物層103を形成し、無機絶縁物層103上に導電層を形成

50

した後、フォトリソグラフィ工程により形成したレジストマスクを用いて導電層を選択的にエッチングして第1の電極層104及び導電層181を形成する。

【0144】

次に、実施の形態2と同様に、第1の電極層104の端部を覆う絶縁層121を形成する。次に、絶縁層121及び第1の電極層104の露出表面に、実施の形態1と同様に有機化合物を含む層122を形成する。なお、有機化合物を含む層122は、導電層181の一部が露出するように形成する。なお、導電層181の露出部を182と示す。

【0145】

次に、図5(B)に示すように、有機化合物を含む層122及び第1の導電層181の露出部182に接するように、実施の形態1と同様に第2の電極層123を形成する。この結果、導電層181に第2の電極層123が接する領域184を形成することができる。導電層181に第2の電極層123が接する領域184においては、導電層181と第2の電極層123との密着性が高いため、剥離工程において有機化合物を含む層122及び第2の電極層123の界面では剥離されにくくなり、剥離層102及び無機絶縁物層103で剥離することが可能である。

10

【0146】

なお、ここでは、無機絶縁物層103から第2の電極層123までの積層物を素子形成層156という。

【0147】

以下、図5(C)に示す絶縁層107の形成、基板108の貼りあわせ、図5(D)に示す剥離工程、及び図5(E)に示す基板109の貼りあわせは、実施の形態1と同様であるためここでは省略する。

20

【0148】

以上の工程により、剥離工程を用いて歩留まり高く可撓性を有する基板上に有機化合物を含む層を有する素子を設けることができる。

【実施例1】

【0149】

本実施例では、有機化合物を含む層を有する素子として記憶素子を有する半導体装置、代表的には記憶装置について説明する。

【0150】

図10(A)に示したのは本実施例で示す半導体装置の一構成例であり、メモリセル300がマトリクス状に設けられたメモリセルアレイ22、デコーダ23、24、セクタ25、読み出し/書き込み回路26を有する。なお、ここで示す記憶回路16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

【0151】

デコーダ23、24、セクタ25、読み出し/書き込み回路26、インターフェース等は、記憶素子と同様に薄膜トランジスタを用いて基板上に形成することができる。また、ICチップとして外付けしても良い。

【0152】

メモリセル300は、ビット線 $B \times (1 \times m)$ に接続される第1の導電層と、ワード線 $W y (1 \times y \times n)$ に接続される第2の導電層と、第1の導電層に接する有機化合物を含む層とを有する。有機化合物を含む層は、第1の導電層と第2の導電層の間に単層または積層で設けられている。

40

【0153】

メモリセルアレイ22の上面構造と断面構造の一例に関して図11に示す。なお、図11(A)はメモリセルアレイ22の上面構造を示しており、図11(A)におけるA-B間の断面構造、及びC-D間の断面構造がそれぞれ図11(B)及び図(C)に対応している。なお、図11(A)において、破線314で囲まれる領域は、第1の有機絶縁物層306及び第2の有機絶縁物層310が形成される領域である。基板332、334、有

50

機絶縁物層 306、310、331 は省略している。

【0154】

メモリセルアレイ 22 には、ビット線 304 a ~ 304 g、及び第 2 の電極層 312 a ~ 312 g が形成されており、ビット線及びワード線の交点にメモリセルが形成されており、メモリセルにはそれぞれ第 1 の導電層、有機化合物を含む層、及び第 2 のワード線（第 2 の電極層）によって記憶素子が形成される。以下、ビット線 304 e 及び第 2 の電極層 312 d の交点に形成されるメモリセル 300 a、ビット線 304 d 及び第 2 の電極層 312 a の交点に形成されるメモリセル 300 b について説明する（図 11（A）参照）。

【0155】

メモリセル 300 a は、記憶素子 305 a を有する（図 11（B）参照。）。記憶素子 305 a は、基板 334 上に、第 1 の方向に伸びたビット線 304 e に接続する第 1 の電極層 307 と、第 1 の電極層 307 を覆う有機化合物を含む層 311 と、第 1 の方向と垂直な第 2 の方向に伸びた第 2 の電極層 312 d とを有する。また、メモリセルアレイの周辺部では絶縁層 303 及び第 2 の電極層 312 d が接する領域 313 が形成される。なお、データの書き込み前において、有機化合物を含む層 311 は、第 1 の電極層 307 及び第 2 の電極層 312 d の間の距離を一定に保っている。また、ここでは、第 2 の電極層 312 d を覆うように、保護膜として機能する絶縁層を設けてもよい。

【0156】

また、図 11（C）に示すように、メモリセル 300 b は、記憶素子 305 b を有する。記憶素子 305 b は、第 1 の方向に伸びたビット線に接続する第 1 の電極層 324 と、第 1 の電極層 324 を覆う有機化合物を含む層 311 と、第 1 の方向と垂直な第 2 の方向に伸びた第 2 の電極層 312 a とを有する。また、メモリセルアレイの周辺部において絶縁層 303 と第 2 の電極層 312 a とが接する領域 325、326 が形成される。

【0157】

また、第 2 の電極層 312 a ~ 312 g 上には、表面の凹凸を緩和するための絶縁層 331 が形成され、絶縁層 331 上に基板 332 が貼りあわせられている。ここでは、基板 332 として、プラスチックフィルムが用いられている。

【0158】

なお、図 11（B）において、有機化合物を含む層 311 は複数の第 1 の電極層にまたがって形成された例を示しているが、各メモリセルのみに有機化合物を含む層 311 を選択的に設けてもよい。この場合、メタルマスクを用いた蒸着法により形成することができる。また、液滴吐出法等を用いて有機化合物を吐出し焼成して選択的に有機化合物を含む層を設けることにより材料の利用効率を向上させることが可能となる。

【0159】

ビット線 304 a ~ 304 g、第 1 の電極層 307、324、及び第 2 の電極層 312 a ~ 312 g の材料や形成方法は、上記実施の形態 1 で示した第 1 の電極及び第 2 の電極の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。

【0160】

また、有機化合物を含む層 311 は、上記実施の形態 1 で示した有機化合物を含む層 105 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。

【0161】

また、基板 332、334 としては、実施の形態 1 で示した基板 108、109 で示した可撓性基板、ラミネートフィルム、繊維質な材料からなる紙等を用いることで、半導体装置の小型、薄型、軽量化を図ることが可能である。

【0162】

次に、パッシブマトリクス型の半導体装置の作製方法について、図 12 を用いて説明する。

【0163】

図 12（A）は、パッシブマトリクス型の半導体装置のメモリセルアレイの断面図である。なお、ビット線駆動回路、ワード線駆動回路、インターフェース等の周辺回路は省略

10

20

30

40

50

している。

【0164】

図12(A)に示すように、基板301上に厚さ30nmの剥離層302を形成し、剥離層302上に絶縁層303を形成する。ここでは、剥離層302として、膜厚30nmのタングステン層をスパッタリング法により形成し、絶縁層303として100nmの酸化珪素層、50nmの窒化酸化珪素層、及び100nmの酸化窒化珪素層をCVD法により形成する。次に、絶縁層303上に、66nmの非晶質珪素膜をCVD法により成膜した後、500 1時間及び550 4時間の加熱処理を行い、非晶質珪素膜を結晶化して結晶性珪素膜を形成すると共に、剥離層302及び絶縁層303の界面において、金属酸化物、ここでは酸化タングステン層を形成する。なお、剥離層302及び絶縁層303の界面において、金属酸化物を形成することで、後の剥離工程で剥離しやすくなる。

10

【0165】

次に、結晶性珪素膜を除去した後、ビット線304e~304gを形成する。ここでは、60nmのチタン層、40nmの窒化チタン層、300nmのアルミニウム層、60nmのチタン層、及び40nm窒化チタン層をスパッタリング法により積層して形成した後、フォトリソグラフィ工程により形成したレジストマスクを用いて選択的にエッチングしてビット線304e~304gを形成する。ここでは、ビット線304e~304gに低抵抗材料のアルミニウムを用いて形成することが好ましい。

【0166】

次に、ビット線304e~304g上に第1の有機絶縁物層306を形成する。ここでは、ポリイミドを塗布し露光、現像して絶縁層303及びビット線304e~304gの一部を露出した後、300 で30分焼成して第1の有機絶縁物層306を形成する。

20

【0167】

次に、第1の有機絶縁物層306と、ビット線304e~304gの露出部との上に第1の電極層307~309を形成する。スパッタリング法により厚さ100nmのチタン膜を成膜した後、フォトリソグラフィ工程により形成したレジストマスクを用いて選択的にエッチングして第1の電極層307~309を形成する。ここでは、第1の電極層の膜厚分布の均一性を高めることがこのましい。

【0168】

次に、第1の絶縁層及び第1の電極層307~309上に第2の有機絶縁物層310を形成する。ここでは、第1の有機絶縁物層と同様に感光性ポリイミドを用いて第2の有機絶縁物層310を形成する。加熱によりビット線304e~304gの表面に凹凸が形成されたとしても、第2の有機絶縁物層310を介してビット線304e~304gに接続される第1の電極層307~309上に、有機化合物を含む層を形成することができる。有機化合物を含む層の膜厚が薄くとも、ビット線304e~304gの表面の凹凸の関与を低減することが可能であるため、書き込み前における記憶素子のショートを防止することができる。

30

【0169】

次に、第1の電極層307~309及び第2の有機絶縁物層310上に有機化合物を含む層311を形成する。ここでは、有機化合物を含む層311としては、メタルマスクを用いて厚さ10nmのNPBを蒸着する。

40

【0170】

次に、有機化合物を含む層311及び絶縁層303上に第2の電極層312dを形成する。

【0171】

ここでは、絶縁層303と第2の電極層312dが接する領域313が形成されるように第2の電極層312dを形成する。絶縁層303と第2の電極層312dが接する領域では、絶縁層303と第2の電極層312dの密着性が高いため、後の剥離工程において、歩留まり高く剥離層及び絶縁層を剥離することが可能である。

【0172】

50

次に、第2の電極層312d上に絶縁層331を形成した後、絶縁層331上に接着層を有する基板332を貼り合わせる。ここでは、絶縁層331として、エポキシ樹脂を用いて形成する。

【0173】

次に、基板301の表面に接着層を有する基板を貼りあわせた後、120～150度に加熱して基板332の接着層を可塑化させて、基板332を絶縁層331に接着させる。

【0174】

次に、基板301を平坦部表面上に配置し、基板332表面に粘着層を有するローラー（図示せず）を圧着させ、図12（B）に示すように、剥離層302及び絶縁層303の界面で剥離する。

【0175】

次に図12（C）に示すように、絶縁層303表面に接着層を有する基板334、ここではプラスチックフィルムを貼りあわせ、120～150度に加熱して基板334の接着層を可塑化させて、基板334を絶縁層303表面に接着させる。

【0176】

以上の工程により、プラスチックフィルム上に設けられたパッシブマトリクス型の半導体装置を作製することが出来る。なお、本実施例では実施の形態1乃至5のいずれをも適用することができる。

【0177】

次に、記憶素子にデータの書き込みを行う際の動作について説明する。ここでは、電気的作用、代表的には電圧の印加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10（A）参照）。なお、書き込みはメモリセルの電気特性を変化させることで行うが、メモリセルの初期状態（電気的作用を加えていない状態）をデータ「0」、電気特性を変化させた状態を「1」とする。

【0178】

メモリセル300にデータ「1」を書き込む場合、まず、デコーダ23、24およびセレクトクタ25によってメモリセル300を選択する。具体的には、デコーダ24によって、メモリセル300に接続されるワード線W3に所定の電圧V2を印加する。また、デコーダ23とセレクトクタ25によって、メモリセル300に接続されるビット線B3を読み出し/書き込み回路26に接続する。そして、読み出し/書き込み回路26からビット線B3へ書き込み電圧V1を出力する。こうして、当該メモリセル300を構成する第1の電極層と第2の電極層の間に電圧 $V_w = V_1 - V_2$ を印加する。電圧 V_w を適切に選ぶことで、当該電極層間に設けられた有機化合物を含む層を物理的もしくは電気的に変化させ、データ「1」の書き込みを行う。具体的には、読み出し動作電圧を印加したときに、データ「1」の状態の第1の電極層と第2の電極層の間の電気抵抗が、データ「0」の状態の第1の電極層と第2の電極層の間の電気抵抗と比して、大幅に小さくなるように有機化合物を含む層を物理的もしくは電気的に変化させるとよい。電圧 V_w は5～15V、あるいは-15～-5Vとし、例えば、 $(V_1, V_2) = (0V, 5 \sim 15V)$ 、あるいは $(3 \sim 5V, -12 \sim -2V)$ の範囲から適宜選ぶことができる。

【0179】

なお、非選択のワード線および非選択のビット線には、接続されるメモリセルにデータ「1」が書き込まれないよう制御する。例えば、非選択のワード線および非選択のビット線を浮遊状態とすればよい。また、メモリセルを構成する第1の電極層と第2の電極層とは、ダイオード特性など、選択性を確保できる特性を満たすように相関する必要がある。

【0180】

一方、メモリセル300にデータ「0」を書き込む場合は、メモリセル300には電気的作用を加えなければよい。回路動作上は、例えば、「1」を書き込む場合と同様に、デコーダ23、24およびセレクトクタ25によってメモリセル300を選択するが、読み出し/書き込み回路26からビット線B3への出力電位を、選択されたワード線W3の電位あるいは非選択ワード線の電位と同程度とし、メモリセル300を構成する第1の電極層と第

10

20

30

40

50

2の電極層の間に、メモリセル300の電気特性を変化させない程度の電圧(例えば-5~5V)を印加すればよい。

【0181】

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10(A)~(C)参照)。データの読み出しは、メモリセルを構成する第1の電極層と第2の電極層の間の電気特性が、データ「0」を有するメモリセルとデータ「1」を有するメモリセルとで異なることを利用して行う。例えば、データ「0」を有するメモリセルを構成する第1の導電層と第2の導電層の間の実効的な電気抵抗(以下、単にメモリセルの電気抵抗と呼ぶ)が、読み出し電圧において R_0 、データ「1」を有するメモリセルの電気抵抗を、読み出し電圧において R_1 とし、電気抵抗の差を利用して読み出す方法を説明する。なお、 $R_1 < R_0$ とする。読み出し/書き込み回路は、読み出し部分の構成として、例えば、図10(B)に示す抵抗素子46と差動増幅器47を用いた回路26を考えることができる。抵抗素子46は抵抗値 R_r を有し、 $R_1 < R_r < R_0$ であるとする。抵抗素子46の代わりにトランジスタ48を用いても良いし、差動増幅器の代わりにクロックインバータ49を用いることも可能である(図10(C))。クロックインバータ49には、読み出しを行うときに"High"、行わないときに"Low"となる、信号又は反転信号が入力される。勿論、回路構成は図10(B)及び(C)に限定されない。

10

【0182】

メモリセル300からデータの読み出しを行う場合、まず、デコーダ23、24およびセレクタ25によってメモリセル300を選択する。具体的には、デコーダ24によって、メモリセル300に接続されるワード線 W_y に所定の電圧 V_y を印加する。また、デコーダ23とセレクタ25によって、メモリセル300に接続されるビット線 B_x を読み出し/書き込み回路26の端子Pに接続する。その結果、端子Pの電位 V_p は、 V_y と V_0 が抵抗素子46(抵抗値 R_r)とメモリセル300(抵抗値 R_0 もしくは R_1)による抵抗分割によって決定される値となる。従って、メモリセル300がデータ「0」を有する場合には、 $V_{p0} = V_y + (V_0 - V_y) \times R_0 / (R_0 + R_r)$ となる。また、メモリセル300がデータ「1」を有する場合には、 $V_{p1} = V_y + (V_0 - V_y) \times R_1 / (R_1 + R_r)$ となる。その結果、図10(B)では、 V_{ref} を V_{p0} と V_{p1} の間となるように選択することで、図10(C)では、クロックインバータの変化点を V_{p0} と V_{p1} の間となるように選択することで、出力電位 V_{out} が、データ「0」/「1」に応じて、Low/High(もしくはHigh/Low)が出力され、読み出しを行うことができる。

20

30

【0183】

例えば、差動増幅器を $V_{dd} = 3V$ で動作させ、 $V_y = 0V$ 、 $V_0 = 3V$ 、 $V_{ref} = 1.5V$ とする。仮に、 $R_0 / R_r = R_r / R_1 = 9$ とすると、メモリセルのデータが「0」の場合、 $V_{p0} = 2.7V$ となり V_{out} は"High"が出力され、メモリセルのデータが「1」の場合、 $V_{p1} = 0.3V$ となり V_{out} は"Low"が出力される。こうして、メモリセルの読み出しを行うことができる。

【0184】

上記の方法によると、有機化合物を含む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。勿論、読み出し方法は、この方法に限定されない。例えば、電気抵抗の差を利用する以外に、電流値の差を利用して読み出しても構わない。また、メモリセルの電気特性が、データ「0」と「1」とで、しきい値電圧が異なるダイオード特性を有する場合には、しきい値電圧の差を利用して読み出しても構わない。

40

【0185】

なお、記憶素子の第1の電極層及び第2の電極層に電圧を印加する場合、記憶素子と直列に抵抗を接続することが好ましい。抵抗は、記憶素子の5%以下の抵抗値を有することが好ましい。この結果、短絡した記憶素子において、過剰な電流が流れることを防止することが可能であり、過剰な電流に伴う素子破壊を防止することが可能である。

【0186】

50

また、無機絶縁物層 103 上に薄膜トランジスタ (T F T) を設けてその上にメモリセル 300 又はメモリセルアレイ 22 を設けてもよいし、絶縁性を有する基板の代わりに S i 等の半導体基板や S O I 基板を用いて基板上に電界効果トランジスタ (F E T) を形成しその上にメモリセル 300 又はメモリセルアレイ 22 を設けてもよい。

【 0 1 8 7 】

本発明を用いることによって、記憶素子の有機化合物を含む層で剥離せず、剥離層の界面において剥離を行うことが可能である。このため、耐熱性を有する基板上に形成した記憶素子を有する層を剥離し、可撓性を有する基板上に設けることが可能である。また、本実施例の記憶素子を有する半導体装置は、チップ製造時以外にデータの書き込み (追記) が可能であり、また書き換えができないため、書き換えによる偽造を防止すること可能である。また、本発明の半導体装置は、一对の導電層間に有機化合物を含む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提供することができる。

10

【 実施例 2 】

【 0 1 8 8 】

本実施例では、有機化合物を含む層を有する素子として有機薄膜トランジスタを有する半導体装置の作製方法について説明する。

【 0 1 8 9 】

図 1 4 (A) に示すように、実施例 1 と同様に基板 301 上に厚さ 30 n m の剥離層 302 を形成し、剥離層 302 上に絶縁層 303 を形成する。次に、絶縁層 303 上に非晶質珪素膜を形成し、加熱して結晶性珪素膜を形成すると共に、剥離層 302 及び絶縁層 303 の界面に金属酸化物層を形成する。剥離層 302 及び絶縁層 303 の界面に金属酸化物層を形成することで、後の剥離工程において、剥離しやすくすることができる。この後、結晶性珪素膜を除去する。次に、絶縁層 303 上に第 1 の電極層 351 及び導電層 352 を形成する。ここでは、スパッタリング法により、アルミニウム層を形成した後、フォトリソグラフィ工程により形成したレジストマスクを用いてアルミニウム層を選択的にエッチングして第 1 の電極層 351 及び導電層 352 を形成する。なお、第 1 の電極層 351 は、ゲート電極として機能する。また、第 1 の電極層 351 及び導電層 352 は接続されていない。

20

【 0 1 9 0 】

次に、第 1 の電極層 351 及び導電層 352 上に絶縁層 353 を形成する。ここでは、絶縁層 353 は、ポリイミドを用いて形成する。なお、絶縁層 353 は、導電層 352 の一部を露出するように形成される。図 1 4 (A) において、355 は露出された絶縁層 353 である。また、絶縁層 353 はゲート絶縁層として機能する。

30

【 0 1 9 1 】

次に、第 1 の電極層 351 及び絶縁層 353 の重畳部の上に有機化合物を含む層 354 を蒸着法により形成する。ここでは、マスクを用いてペンタセンを蒸着して有機化合物を含む層 354 を形成する。

【 0 1 9 2 】

次に、図 1 4 (B) に示すように、導電層 352 の露出部 355、絶縁層 353、及び有機化合物を含む層 354 上に第 2 の電極層 356 を形成する。ここでは、蒸着法により金を用いて第 2 の電極層 356 を形成する。このとき、導電層 352 及び第 2 の電極層 356 が接する領域 358 が形成される。導電層 352 及び第 2 の電極層 356 が接する領域 358 では密着性が高いため、後の剥離工程において有機化合物を含む層 354 及び第 2 の電極層 356 の間で剥離することなく、剥離層 302 及び絶縁層 303 で剥離することが可能である。また、第 2 の電極層 356 は、ソース電極 (ソース配線)、ドレイン電極 (ドレイン配線) として機能する。次に、絶縁層 353、有機化合物を含む層 354、第 2 の電極層 356 上に保護層 357 を形成する。

40

【 0 1 9 3 】

以下、図 1 4 (C) に示す絶縁層 331 の形成、基板 332 の貼りあわせ、図 1 4 (D) に示す剥離工程、及び図 1 4 (E) に示す基板 334 の貼りあわせは、実施例 1 と同様

50

であるためここでは省略する。

【0194】

なお、本実施例では実施の形態1乃至5のいずれをも適用することができる。

【実施例3】

【0195】

本実施例では、有機化合物を含む層を有する素子として有機太陽電池を有する半導体装置の作製方法について説明する。

【0196】

図15(A)に示すように、実施例1と同様に基板301上に厚さ30nmの剥離層302を形成し、剥離層302上に絶縁層303を形成する。

10

【0197】

次に、絶縁層303上に非晶質珪素膜を形成し、加熱して結晶性珪素膜を形成すると共に、剥離層302及び絶縁層303の界面に金属酸化層を形成する。この後、結晶性珪素膜を除去する。次に、絶縁層303上に第1の電極層341を形成する。ここでは、スパッタリング法により、ITO膜を形成した後、フォトリソグラフィ工程により形成したレジストマスクを用いてITO膜を選択的にエッチングして第1の電極層341を形成する。

【0198】

次に、第1の電極層341上に絶縁層342を形成する。ここでは、絶縁層342は、ポリイミドを用いて形成する。なお、絶縁層342は、電極層341の一部を露出するように形成される。図15(A)において、344は露出された絶縁層303である。

20

【0199】

次に、第1の電極層341及び絶縁層342の一部上に有機化合物を含む層343をメタルマスクを用いた蒸着法により形成する。ここでは、有機化合物を含む層343を、正孔輸送性の有機化合物と無機化合物を有する第1の層と、電子輸送性の有機化合物を有する第2の層とを積層して形成する。正孔輸送性の有機化合物と無機化合物を有する第1の層は、三酸化モリブデン MoO_3 と芳香族アミンであるNPBを、モル比1:1で共蒸着して形成する。電子輸送性の有機化合物を有する第2の層は、フラレン(C60)を蒸着して形成する。

【0200】

30

次に、図15(B)に示すように、絶縁層303の露出部344、絶縁層342、及び有機化合物を含む層343上に第2の電極層345を形成する。ここでは、蒸着法によりアルミニウムを用いて第2の電極層345を形成する。このとき、絶縁層303及び第2の電極層345が接する領域346が形成される。絶縁層303及び第2の電極層345が接する領域346では密着性が高いため、後の剥離工程において有機化合物を含む層343及び第2の電極層345の間で剥離されることなく、剥離層302及び絶縁層303で剥離することが可能である。

【0201】

以下、図15(C)に示す絶縁層331の形成、基板332の貼りあわせ、図15(D)に示す剥離工程、及び図15(E)に示す基板334の貼りあわせは、実施例1と同様であるためここでは省略する。

40

【0202】

なお、本実施例では実施の形態1乃至5のいずれをも適用することができる。

【0203】

本実施例の太陽電池を、バッテリーとして、各種照明機器、照明設備、家庭用各種照明器具、屋外灯、街路灯、無人公共設備、パーソナルコンピュータ、ゲーム機、ナビゲーションシステム、携帯オーディオ機器、ハンディAV機器、デジタルカメラ、フィルムカメラ、インスタントカメラ等のカメラ、電卓、腕時計、壁掛け時計などの時計に設けることができる。なお、腕時計にバッテリーを設ける場合文字盤の下に設けることでデザイン性を高めることができる。

50

【実施例 4】

【0204】

ここで、本発明の半導体装置の構成について、図16を参照して説明する。図16(A)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、インターフェース回路15、記憶回路16、バス17、アンテナ18を有する。

【0205】

また、図16(B)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、インターフェース回路15、記憶回路16、バス17、アンテナ18の他、中央処理ユニット51を有しても良い。

10

【0206】

また、図16(C)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、インターフェース回路15、記憶回路16、バス17、アンテナ18、中央処理ユニット51の他、検出素子53、検出制御回路54からなる検出部52を有しても良い。

【0207】

本実施例の半導体装置は、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、インターフェース回路15、記憶回路16、バス17、アンテナ18、中央処理ユニット51の他、検出素子53、検出制御回路54からなる検出部52等を構成することで、小型で多機能を有する半導体装置を形成することが可能である。

20

【0208】

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。また、電源回路11に実施の形態1乃至実施の形態5に示す太陽電池から選択される1つ又は複数を有してもよい。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、電磁波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。

30

【0209】

記憶回路16は、実施の形態1乃至実施の形態5に示す記憶素子から選択される1つ又は複数を有する。有機化合物を含む層を有する記憶素子は、小型化、薄膜化および大容量化を同時に実現することができるため、記憶回路16を有機化合物を含む層を有する記憶素子で設けることにより、半導体装置の小型化、軽量化を達成することができる。

40

【0210】

検出部52は、温度、圧力、流量、光、磁気、音波、加速度、湿度、気体成分、液体成分、その他の特性を物理的又は化学的手段により検出することができる。また、検出部52は、物理量または化学量を検出する検出素子53と当該検出素子53で検出された物理量または化学量を電気信号等の適切な信号に変換する検出制御回路54とを有している。検出素子53としては、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、ダイオード等で形成することができ、実施の形態1乃至実施の形態5に示す光電変換素子から選択される1つ又は複数を有する。なお、検出部52は複数設けてもよく、この場合、複数の物理量または化学量を同時に検出することが可能である。

50

【0211】

また、ここでいう物理量とは、温度、圧力、流量、光、磁気、音波、加速度、湿度等を指し、化学量とは、ガス等の気体成分やイオン等の液体成分等の化学物質等を指す。化学量としては、他にも、血液、汗、尿等に含まれる特定の生体物質（例えば、血液中に含まれる血糖値等）等の有機化合物も含まれる。特に、化学量を検出しようとする場合には、必然的にある特定の物質を選択的に検出することになるため、あらかじめ検出素子53に検出したい物質と選択的に反応する物質を設けておく。例えば、生体物質の検出を行う場合には、検出素子53に検出させたい生体物質と選択的に反応する酵素、抗体分子または微生物細胞等を高分子等に固定化して設けておくことが好ましい。

【0212】

本発明により無線チップとして機能する半導体装置を形成することができる。無線チップの用途は広範にわたるが、例えば、紙幣、硬貨、有価証券類、無記名債券類、証券類（運転免許証や住民票等、図17(A)参照）、包装用容器類（包装紙やボトル等、図17(C)参照）、記録媒体（DVDソフトやビデオテープ等、図17(B)参照）、乗物類（自転車等、図17(D)参照）、身の回り品（靴や眼鏡等）、食品類、植物類、動物類、人体、衣類、生活用品類、電子機器等の商品や荷物の荷札（図17(E)、図17(F)参照）等の物品に設けて使用することができる。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（単にテレビ、テレビ受像機、テレビジョン受像機とも呼ぶ）及び携帯電話等を指す。

【0213】

本発明の半導体装置20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20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、証券類等に本発明の半導体装置20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。

【実施例5】

【0214】

本実施例では、発光素子を有する半導体装置の作製工程について説明する。

【0215】

図18(A)に示すように、実施例1と同様に基板301上に厚さ30nmの剥離層302を形成し、剥離層302上に絶縁層303を形成する。次に、絶縁層303上に非晶質珪素膜を形成し、加熱して結晶性珪素膜を形成すると共に、剥離層302及び絶縁層303の界面に金属酸化物層を形成する。この後、結晶性珪素膜を除去する。次に、絶縁層303上に第1の電極層361を形成する。ここでは、スパッタリング法により、ITO膜を形成した後、フォトリソグラフィ工程により形成したレジストマスクを用いてITO膜を選択的にエッチングして第1の電極層361を形成する。

【0216】

次に、第1の電極層361上に絶縁層362を形成する。ここでは、絶縁層362は、感光性ポリイミドを用いて形成する。なお、絶縁層362は、電極層361の一部を露出するように形成する。図18(A)において、364は露出された絶縁層303の領域である。

【0217】

次に、第1の電極層361及び絶縁層362の一部上に有機化合物を含む層363をメタルマスクを用いた蒸着法により形成する。ここでは、有機化合物を含む層363を、発光性を有する有機化合物で形成する。また、有機化合物を含む層363を赤色の発光性の有機化合物、青色の発光性の有機化合物、及び緑色の発光性の有機化合物を用いて、それぞ

10

20

30

40

50

れ赤色の発光性の画素、青色の発光性の画素、及び緑色の発光性の画素を形成する。

【0218】

ここでは、赤色の発光性の有機化合物を含む層として、DNTPDを50nm、NPBを10nm、ビス[2,3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリナト]イリジウム(アセチルアセトナート)(略称:Ir(Fdpq)₂(acac))が添加されたNPBを30nm、Alq₃を60nm、及びLiFを1nm積層して形成する。

【0219】

また、緑色の発光性の有機化合物を含む層として、DNTPDを50nm、NPBを10nm、クマリン545T(C545T)が添加されたAlq₃を40nm、Alq₃を60nm、及びLiFを1nm積層して形成する。

10

【0220】

また、青色の発光性の有機化合物を含む層として、DNTPDを50nm、NPBを10nm、2,5,8,11-テトラ(tert-ブチル)ペリレン(略称:TBP)が添加された、9-[4-(N-カルバゾリル)]フェニル-10-フェニルアントラセン(略称:CzPA)を30nm、Alq₃を60nm、及びLiFを1nm積層して形成する。

【0221】

さらには、白色の発光性の有機化合物を用いて白色の発光性の画素を形成してもよい。白色の発光性の画素を設けることにより、消費電力を削減することが可能である。

【0222】

次に、図18(B)に示すように、有機化合物を含む層363、絶縁層362、及び絶縁層303上に第2の電極層365を形成する。ここでは、膜厚200nmのAl膜を蒸着法により形成する。このとき、無機化合物で形成される絶縁層303及び第2の電極層365が接する領域366が形成される。絶縁層303及び第2の電極層365が接する領域366では密着性が高いため、後の剥離工程において有機化合物を含む層363及び第2の電極層365の間で剥離することなく、剥離層302及び絶縁層303で剥離することが可能である。

20

【0223】

次に、図18(C)に示すように、第2の電極層365上に保護層367を形成する。保護層は、発光素子や絶縁層362に水分や酸素等が侵入することを防ぐためのものである。保護層367は、プラズマCVD法又はスパッタリング法などの薄膜形成法を用い、窒化珪素、酸化珪素、窒化酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化窒化アルミニウム、または酸化アルミニウム、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)、窒素含有炭素(CN)、その他の絶縁性材料を用いて形成することが好ましい。

30

【0224】

以下、図18(C)に示す絶縁層331の形成、基板332の貼りあわせ、図18(D)に示す剥離工程、及び図18(E)に示す基板334の貼りあわせは、実施例1と同様であるためここでは省略する。

【0225】

以上の工程により、プラスチックフィルム上に設けられたパッシブマトリクス型発光素子を有する半導体装置を作製することが出来る。

40

【0226】

なお、本実施例では実施の形態1乃至5のいずれをも適用することができる。

【実施例6】

【0227】

次に、実施例5で示すEL表示パネルにFPCや、駆動用の駆動ICを実装する例について説明する。ここでは、TFTで形成されるチップ状の駆動用回路を駆動ICという。

【0228】

図19に示した構造は、狭額縁化させた小型サイズ(例えば対角1.5インチ)で好適なCOG方式を採用した例である。

50

【0229】

図19において、基板1010上に駆動IC1011が実装され、駆動ICの先に配置された端子部1018にFPC1019を実装している。実装される駆動IC1011は、生産性を向上させる観点から、一辺が300mmから1000mmの矩形状の基板に複数個作り込むとよい。つまり、基板に駆動回路部と入出力端子を一つのユニットとする回路パターンを複数形成し、最後に分割して駆動ICを個別に取り出せばよい。駆動ICの長辺の長さは、画素部の一辺の長さや画素ピッチを考慮して、長辺が15~80mm、短辺が1~6mmの矩形状に形成してもよい。

【0230】

駆動ICのICチップに対する外形寸法の優位性は長辺の長さであり、長辺が15~80mmで形成された駆動ICを用いると、ICチップを用いる場合と比較して実装するチップ数を削減することが可能であり、製造上の歩留まりを向上させることができる。また、ガラス基板に駆動ICを形成すると、母体として用いる基板の形状に限定されないので生産性を損なうことが少ない。これは、円形のシリコンウエハからICチップを取り出す場合と比較すると、大きな優位点である。

10

【0231】

また、TAB方式を採用してもよく、その場合は、複数のテープを貼り付けて、該テープに駆動ICを実装すればよい。COG方式の場合と同様に、単数のテープに単数の駆動ICを実装してもよく、この場合には、強度の問題から、駆動ICを固定するための金属片等を一緒に貼り付けるとよい。

20

【0232】

また、画素部1012と駆動IC1011の間に設けられた接続領域1017は、発光素子の第2の電極層を下層の配線とコンタクトさせるために設けている。

【0233】

また、封止基板1014は、画素部1012を囲むシール材1015、およびシール材に囲まれた充填材料によって基板1010に固定されている。

【0234】

なお、駆動ICの代わりに、Siチップで形成されるICチップを用いてもよい。

【0235】

以上の様に、本発明を実施する、即ち実施例5の発光素子の構成を用いて、様々な電子機器を完成させることができる。

30

【実施例7】

【0236】

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20参照)。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2710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。

40

【0237】

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と接続される。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。パネル2701に実施例5及び6で示すような半導体装

50

置を用いることができる。

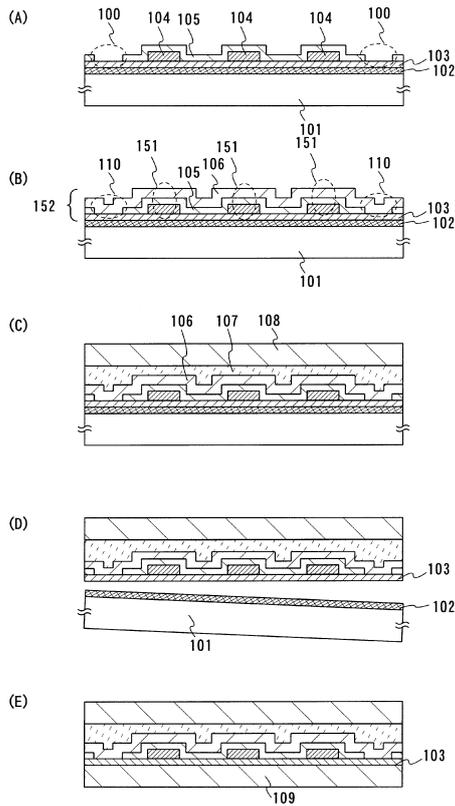
【0238】

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。

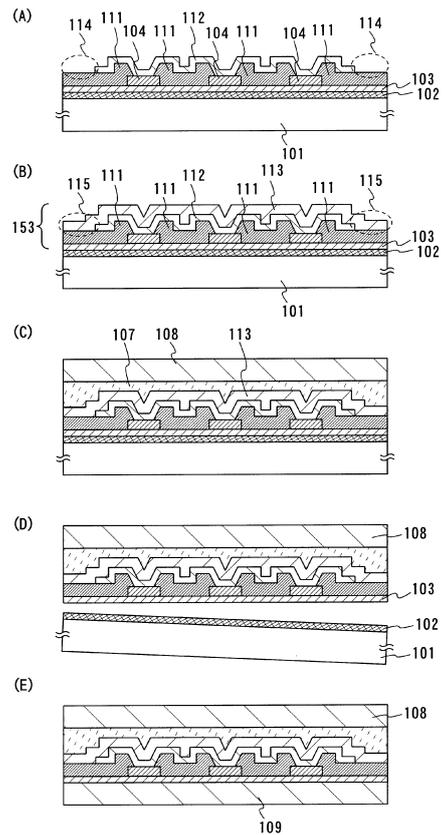
【0239】

なお、筐体2700、2706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、本実施例に係る電子機器は、その機能や用途に応じて様々な態様に変容しうる。

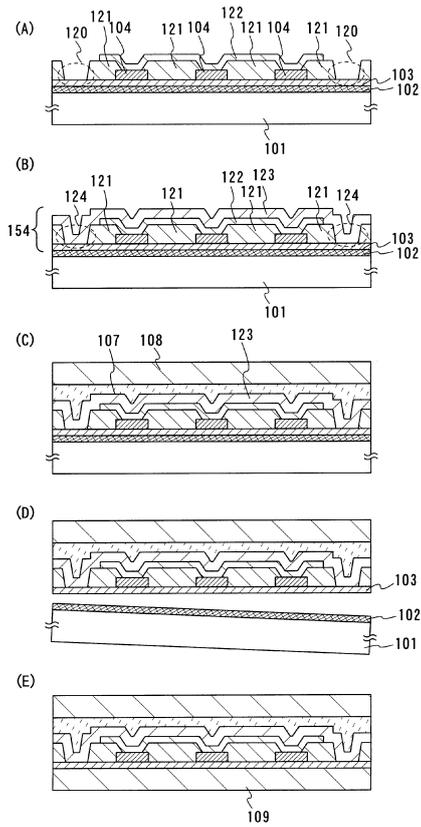
【図1】



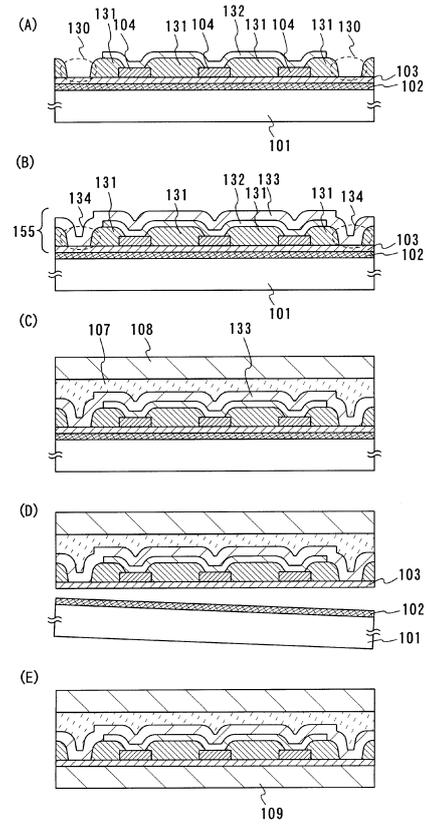
【図2】



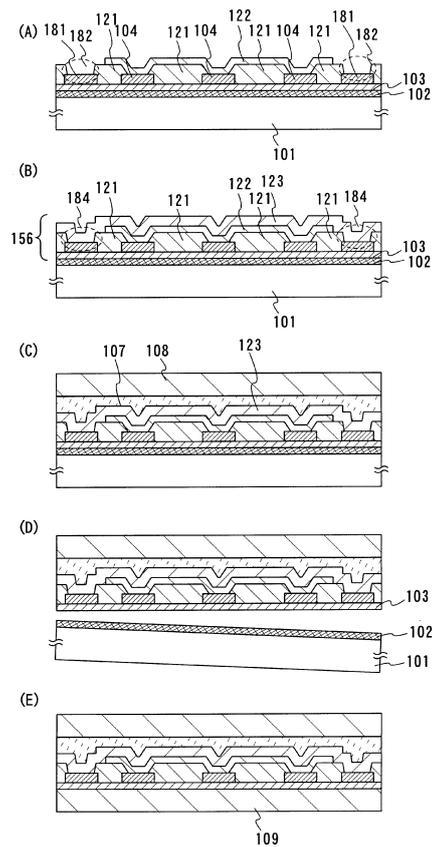
【図3】



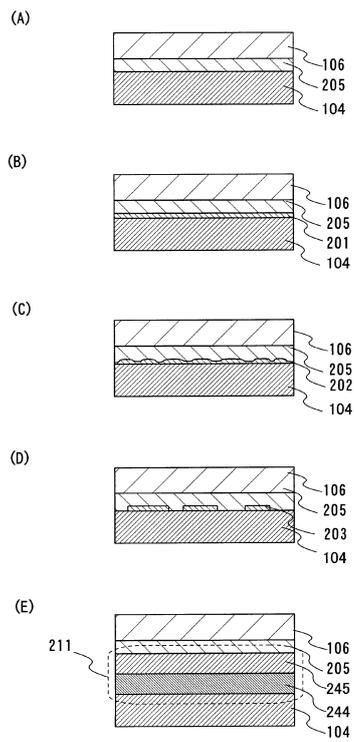
【図4】



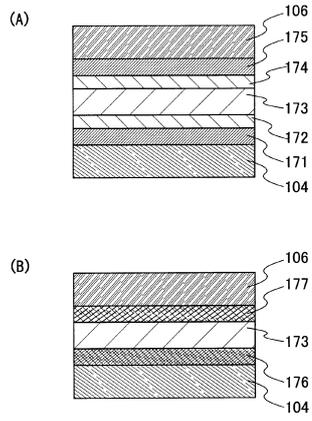
【図5】



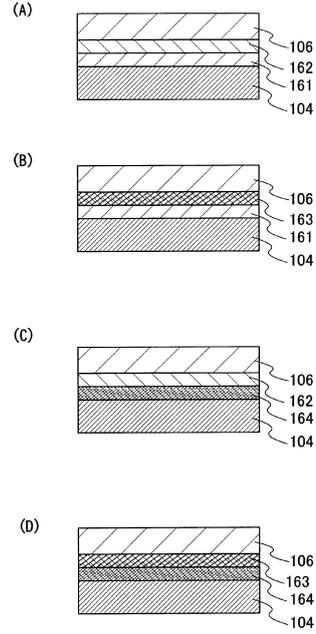
【図6】



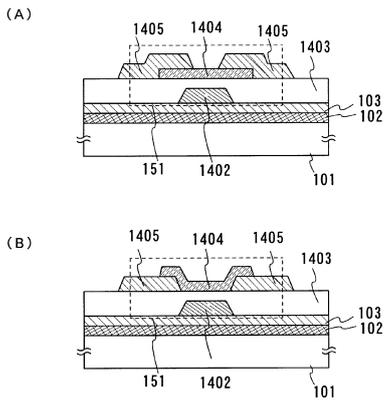
【 図 7 】



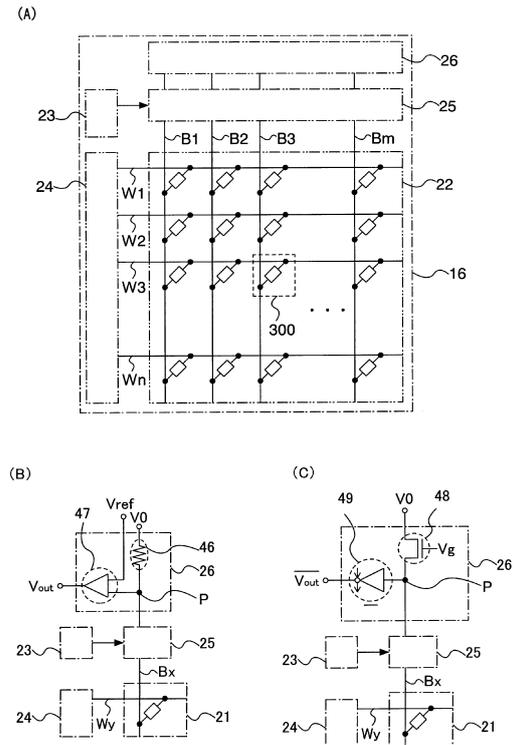
【 図 8 】



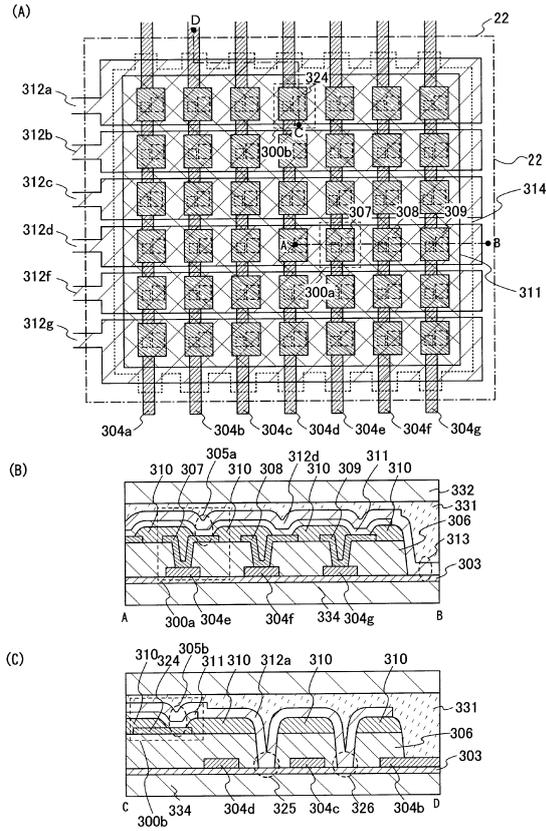
【 図 9 】



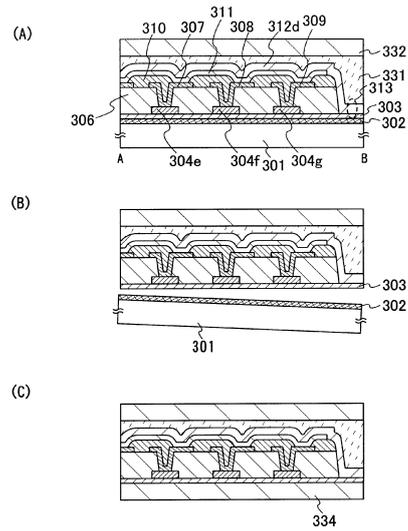
【 図 10 】



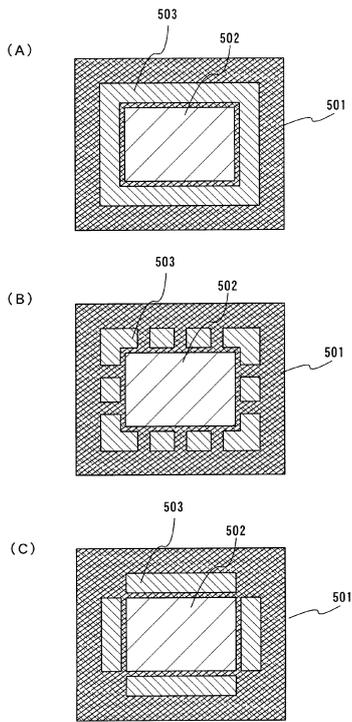
【図 1 1】



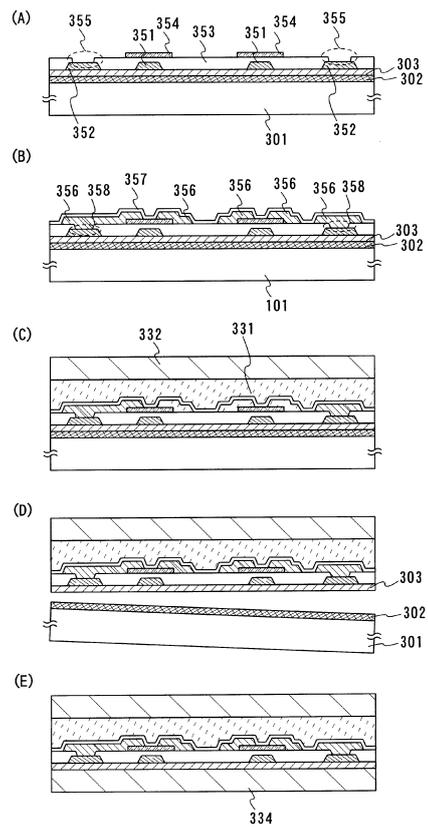
【図 1 2】



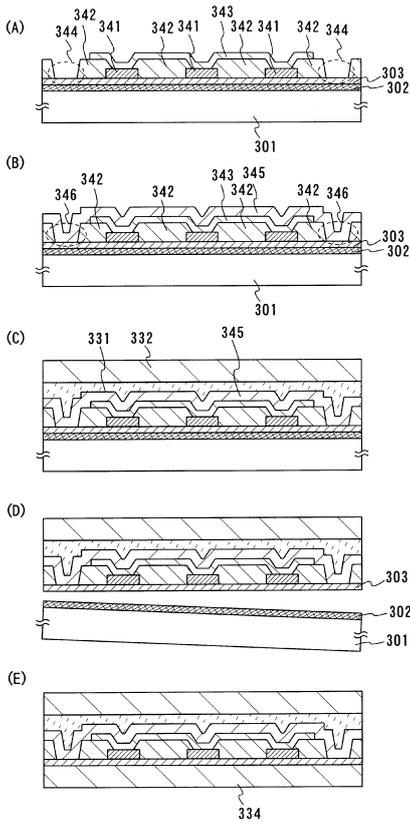
【図 1 3】



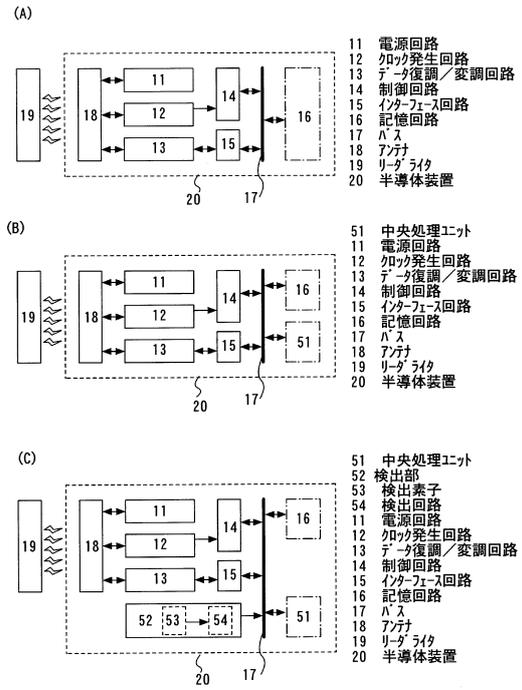
【図 1 4】



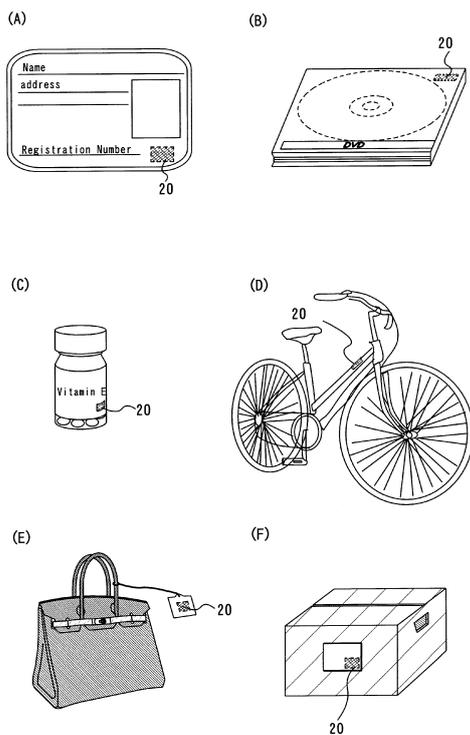
【図15】



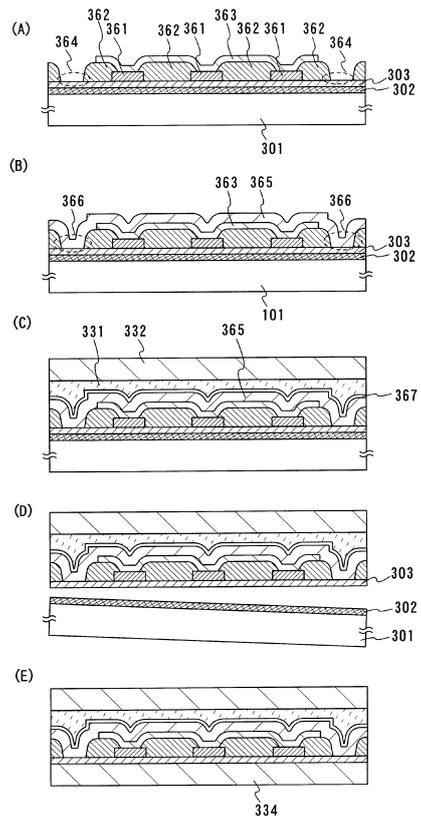
【図16】



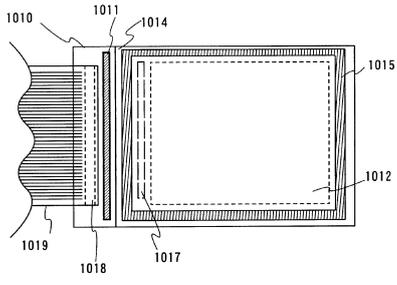
【図17】



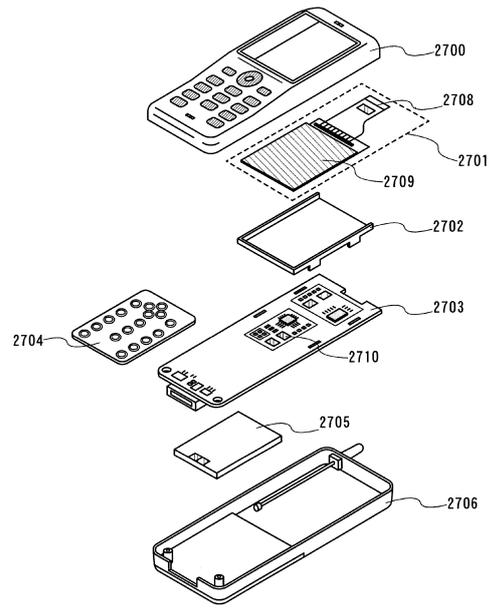
【図18】



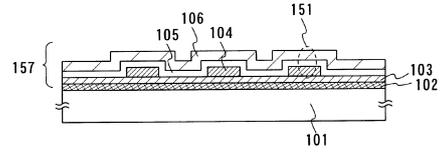
【図 19】



【図 20】



【図 21】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/336</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>29/78</i> <i>6 2 6 C</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>29/786</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>29/78</i> <i>6 1 8 B</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>51/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>21/02</i> <i>B</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>51/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>29/28</i> <i>1 0 0 A</i>
<i>H 0 5 B</i>	<i>33/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>29/28</i> <i>1 0 0 B</i>
<i>H 0 5 B</i>	<i>33/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>31/04</i> <i>1 1 2 A</i>
<i>H 0 5 B</i>	<i>33/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>31/04</i> <i>1 1 2 B</i>
			<i>H 0 5 B</i>	<i>33/14</i> <i>A</i>
			<i>H 0 5 B</i>	<i>33/26</i> <i>Z</i>
			<i>H 0 5 B</i>	<i>33/12</i> <i>B</i>
			<i>H 0 5 B</i>	<i>33/22</i> <i>Z</i>

- (72)発明者 森若 圭恵
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 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 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
- (72)発明者 佐藤 岳尚
 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

審査官 右田 勝則

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 0 4 7 4 1 1 (J P , A)
 国際公開第 0 3 / 0 6 0 8 5 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 3 - 1 7 4 1 5 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|----------------|--------------------|
| <i>H 0 1 L</i> | <i>2 1 / 0 2</i> |
| <i>H 0 1 L</i> | <i>2 1 / 3 3 6</i> |
| <i>H 0 1 L</i> | <i>2 7 / 1 0</i> |
| <i>H 0 1 L</i> | <i>2 7 / 1 2</i> |
| <i>H 0 1 L</i> | <i>2 7 / 2 8</i> |
| <i>H 0 1 L</i> | <i>2 9 / 7 8 6</i> |