

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6240268号
(P6240268)

(45) 発行日 平成29年11月29日(2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日(2017.11.10)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 29/786 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 B
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 1 L 29/78 6 1 8 E
	HO 1 L 29/78 6 1 8 F
	HO 5 B 33/14 A

請求項の数 3 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2016-135690 (P2016-135690)	(73) 特許権者	000153878
(22) 出願日	平成28年7月8日(2016.7.8)		株式会社半導体エネルギー研究所
(62) 分割の表示	特願2011-194984 (P2011-194984)		神奈川県厚木市長谷398番地
原出願日	平成23年9月7日(2011.9.7)	(72) 発明者	杉澤 希
(65) 公開番号	特開2016-213483 (P2016-213483A)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(43) 公開日	平成28年12月15日(2016.12.15)		半導体エネルギー研究所内
審査請求日	平成28年7月19日(2016.7.19)	(72) 発明者	波多野 薫
(31) 優先権主張番号	特願2010-203028 (P2010-203028)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
(32) 優先日	平成22年9月10日(2010.9.10)		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	瀬尾 哲史
			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	脇水 佳弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エンハンスメント型のトランジスタと、

第1の電極と第2の電極との間に、発光物質を含む有機層が挟持された発光素子と、を有し、

前記第1の電極は、前記トランジスタのソース電極またはドレイン電極と電氣的に接続され、

前記第2の電極は、導電性の金属酸化物を含み、

前記トランジスタのチャネル形成領域は、酸化物半導体層に設けられ、

前記酸化物半導体層は、第1の酸化物半導体層と、前記第1の酸化物半導体層上に接して設けられ、前記第1の酸化物半導体層よりも膜厚が厚い第2の酸化物半導体層と、を有し、

前記第1の酸化物半導体層と前記第2の酸化物半導体層とは、Inと、Gaと、Znとを有し、

前記第1の酸化物半導体層の表面を含む領域は、結晶領域を有し、

前記第2の酸化物半導体層は、前記第1の酸化物半導体層の表面から上方に結晶成長した領域を有する半導体装置の作製方法であって、

前記酸化物半導体層は、スパッタリング法により形成されることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項2】

10

20

請求項 1 において、

前記酸化物半導体層中の Li の濃度は、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 3】

請求項 1 において、

前記酸化物半導体層中の K の濃度は、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物半導体を用いた半導体装置、発光装置、およびその作製方法に関する。

【0002】

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する半導体素子を含む装置全般を指し、半導体回路、発光装置、表示装置、及び電子機器は全て半導体装置である。

【背景技術】

【0003】

絶縁表面を備える基板上にアモルファスシリコン、多結晶シリコン、若しくは転載した単結晶シリコンなどの半導体材料を用いてトランジスタを形成する技術が知られている。アモルファスシリコンを用いたトランジスタは電界効果移動度が低いものの、面積が大きいガラス基板に形成することが容易である。多結晶シリコンを用いたトランジスタは、比較的電界効果移動度が高いもののレーザアニールなどの結晶化工程が必要であり、面積が大きいガラス基板に形成することは必ずしも容易ではない。また、単結晶シリコンを用いたトランジスタは優れた動作特性を備えるが、面積が大きい基板に形成することは必ずしも容易ではない。

【0004】

これに対し、半導体材料として酸化物半導体を用いたトランジスタが注目されている。例えば、半導体材料として酸化亜鉛や、 In-Ga-Zn-O 系酸化物半導体を用いてトランジスタを作製し、画像表示装置のスイッチング素子などに用いる技術が特許文献 1、及び特許文献 2 で開示されている。

【0005】

酸化物半導体をチャンネル形成領域（チャンネル領域ともいう）に用いるトランジスタは、アモルファスシリコンを用いたトランジスタよりも高い電界効果移動度が得られている。また、酸化物半導体膜はスパッタリング法などによって面積が大きいガラス基板に形成することが容易であり、また 300°C 以下の温度で膜形成が可能であることから、多結晶シリコンを用いたトランジスタよりも製造工程が簡単である。

【0006】

上記酸化物半導体を用いたトランジスタは、例えば表示装置の画素部に設けるスイッチング素子や駆動回路部を構成するトランジスタに適用することができる。なお、表示装置の駆動回路は例えばシフトレジスタ回路、バッファ回路、などにより構成され、さらに、シフトレジスタ回路及びバッファ回路は論理回路により構成される。よって駆動回路を構成する論理回路に、酸化物半導体を用いたトランジスタを適用することにより、アモルファスシリコンを用いたトランジスタを適用する場合に比べて、駆動回路を高速に駆動できる。

【0007】

また、上記論理回路は全て同じ導電型であるトランジスタにより構成できる。全て同一の導電型のトランジスタを用いて論理回路を作製することにより工程を簡略にすることができる。

【0008】

このような酸化物半導体を用いたトランジスタが形成されたガラス基板やプラスチック基

10

20

30

40

50

板を用いて、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネセンスディスプレイ（ELディスプレイともいう）または電子ペーパーなどの表示装置を提供する検討がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-123861号公報

【特許文献2】特開2007-96055号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

10

ところで、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型（ノーマリオフ型ともいう）のトランジスタが、使用に伴いデプレッション型（ノーマリオン型ともいう）に変化してしまうという問題がある。特に、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタのソース電極層又はドレイン電極層に接続された第1の電極と、第1の電極に重畳する第2の電極の間に発光物質を含む有機層を備えた半導体装置において、酸化物半導体を用いたトランジスタが経時的にデプレッション型に変化し、当該半導体装置の信頼性が損なわれてしまうという問題がある。

【0011】

本発明は、このような技術的背景のもとでなされたものである。したがって、その目的は、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた半導体装置を提供することを課題の一とする。又は、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた発光装置を提供することを課題の一とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、酸化物半導体を用いた半導体装置に含まれる、活性な物質に着眼した。具体的には、酸化物半導体を用いた半導体装置に存在する、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生する活性な導電材料に着眼した。

【0013】

水素原子を含む不純物は、酸化物半導体を用いた半導体装置に残存および／又は装置外から浸入する。特に水分を半導体装置から完全に除去すること、および／又は大気中から浸入する水分を完全に防ぐことは困難である。従って、水分を還元する活性な導電材料が半導体素子、又は半導体装置内に存在していると、当該導電材料が、残存および／又は装置外から浸入する水分と反応して水素イオン、又は水素分子を発生することになる。

30

【0014】

半導体装置内で発生した水素イオン、又は水素分子は、半導体素子又は半導体装置内に拡散し、ついには酸化物半導体に到達する。水素イオン、又は水素分子は、酸化物半導体のキャリア濃度を高めるため、酸化物半導体を用いた半導体素子の特性は損なわれ、それを含む半導体装置もまた信頼性を失うことになる。

【0015】

上述の課題を解決するには、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタのソース電極層又はドレイン電極層に接続された第1の電極と、第1の電極に重畳する第2の電極の間に発光物質を含む有機層を備えた半導体装置において、第2の電極から、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生する活性な導電材料を排除すればよい。特に、水と反応して水素イオン、又は水素分子を発生し難い不活性な導電材料を用いて、酸化物半導体を有する半導体装置を構成すればよい。具体的には、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属、又は酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金、又は酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物を用いて半導体装置を構成すればよい。

40

【0016】

すなわち、本発明の一態様は、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメン

50

ト型のトランジスタと、第1の電極と第2の電極の間に発光物質を含む有機層を挟持する発光素子を有し、第1の電極はトランジスタのソース電極層又はドレイン電極層と電気的に接続され、第2の電極は、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属を99at%以上100at%未満含む半導体装置である。

【0017】

上記本発明の一態様によれば、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属を第2の電極に用いることにより、第2の電極の水素原子を含む不純物に対する活性を低減することができる。これにより、半導体装置に残存および／又は装置外から浸入する水素原子を含む不純物と、第2の電極の反応を抑制し、発生する水素イオン、又は水素分子の量を低減できる。その結果、酸化物半導体に到達する水素イオン、又は水素分子が減少するため、酸化物半導体を用いた半導体素子の特性、並びにそれを含む半導体装置の信頼性を高めることができる。

10

【0018】

また、本発明の一態様は、チャンネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタと、第1の電極と第2の電極の間に発光物質を含む有機層を挟持する発光素子を有し、第1の電極はトランジスタのソース電極層又はドレイン電極層と電気的に接続され、第2の電極は、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物からなる半導体装置である。

【0019】

上記本発明の一態様によれば、水分を還元し難い導電性の金属酸化物を第2の電極に用いることにより、第2の電極の水素原子を含む不純物に対する活性を低減することができる。これにより、半導体装置に残存および／又は装置外から浸入する水素原子を含む不純物と、第2の電極の反応を抑制し、発生する水素イオン、又は水素分子の量を低減できる。その結果、酸化物半導体に到達する水素イオン、又は水素分子が減少するため、酸化物半導体を用いた半導体素子の特性、並びにそれを含む半導体装置の信頼性を高めることができる。

20

【0020】

また、本発明の一態様は、チャンネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタと、第1の電極と第2の電極の間に発光物質を含む有機層を挟持する発光素子を有し、第1の電極はトランジスタのソース電極層又はドレイン電極層と電気的に接続され、第2の電極は、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属を99at%以上100at%未満含む層と、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物からなる層が積層された半導体装置である。

30

【0021】

上記本発明の一態様によれば、第2の電極の水素原子を含む不純物に対する活性を低減することができる。これにより、半導体装置に残存および／又は装置外から浸入する水素原子を含む不純物と、第2の電極の反応を抑制し、発生する水素イオン、又は水素分子の量を低減できる。その結果、酸化物半導体に到達する水素イオン、又は水素分子が減少するため、酸化物半導体を用いた半導体素子の特性、並びにそれを含む半導体装置の信頼性を高めることができる。

40

【0022】

また、第2の電極が、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属を含むことにより発光素子が発する光を反射する反射電極として使用できる。

【0023】

また、本発明の一態様は、第2の電極に接して電荷発生層を備える上記半導体装置である。

【0024】

上記本発明の一態様によれば、第2の電極の仕事関数の大小に関わらず発光素子の駆動電圧を低減することができる。これにより、酸化物半導体を用いた半導体素子の特性、並びにそれを含む半導体装置の信頼性を高めることができるだけでなく、半導体装置の消費電

50

力を低減することができる。

【0025】

また、本発明の一態様は、発光素子の単位発光面積あたり、アルカリ金属および／又はアルカリ土類金属を $4.1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下含む上記半導体装置である。

【0026】

上記本発明の一態様によれば、アルカリ金属および／又はアルカリ土類金属は水素原子を含む不純物に対する活性が高いが、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい合金、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物、乃至有機物と共に用いられ、その量が、発光素子の単位発光面積あたり $4.1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であれば、酸化物半導体を用いた半導体素子の特性、並びにそれを含む半導体装置の信頼性を損なうことなく、半導体素子の駆動電圧を低減でき、半導体装置の消費電力を低減できる。

【0027】

また、本発明の一態様は、チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型の上記のトランジスタが、ゲート絶縁膜と、ゲート絶縁膜の一方の面にゲート電極と、ゲート絶縁膜の他方の面に酸化物半導体層と、酸化物半導体層と接して端部をゲート電極と重畳するソース電極層及びドレイン電極層を有し、ゲート電極層、又はソース電極層及びドレイン電極層が、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた単数又は複数の層からなる上記半導体装置である。

【0028】

チャネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタのゲート電極層、又はソース電極層及びドレイン電極層を、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた単数又は複数の層を用いて形成することにより、半導体装置の長期間の信頼性が向上する。

【0029】

なお、本明細書において、物質Aを他の物質Bからなるマトリクス中に分散する場合、マトリクスを構成する物質Bをホスト材料と呼び、マトリクス中に分散される物質Aをゲスト材料と呼ぶものとする。なお、物質A並びに物質Bは、それぞれ単一の物質であっても良いし、2種類以上の物質の混合物であっても良いものとする。

【0030】

なお、本明細書中において、発光装置とは画像表示デバイス、発光デバイス、もしくは光源（照明装置含む）を指す。また、発光装置にコネクタ、例えばFPC（Flexible printed circuit）もしくはTAB（Tape Automated Bonding）テープもしくはTCP（Tape Carrier Package）が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または発光素子が形成された基板にCOG（Chip On Glass）方式によりIC（集積回路）が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた半導体装置を提供できる。又は、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた発光装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】実施の形態に係わる半導体装置を説明する図。

【図２】実施の形態に係わるトランジスタの構成及び作製方法を説明する図。

【図３】実施の形態に係わるトランジスタの構成を説明する図。

【図４】実施の形態に係わる発光素子の構成を説明する図。

【図５】実施の形態に係わる画素の構成を説明する等価回路図。

【図６】実施の形態に係わる画素の構成を説明する断面図。

【図７】実施の形態に係わる発光表示装置の構成を説明する図。

【図８】実施例に係わる発光素子の構成を説明する図。

【図９】実施例に係わる発光表示装置の表示状態を説明する図。

【発明を実施するための形態】

【００３３】

10

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。

【００３４】

（実施の形態１）

本実施の形態では、酸化物半導体を用いた半導体素子と、第１の電極と第２の電極の間に発光物質を含む有機層を有する発光素子を備える半導体装置の構成について図１を参照して説明する。なお、本実施の形態で例示する発光素子の第２の電極は不活性な導電材料を用いるため、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い。

20

【００３５】

本実施の形態で説明する半導体装置は、トランジスタとそれに接続された発光素子を有する発光装置である。当該発光素子をマトリクス状に配置して設けることで、発光表示装置の画素部に用いることもできる。

【００３６】

本実施の形態で例示する半導体装置は、絶縁表面を有する基板４０５上にトランジスタ４１０と発光素子４００を備える。トランジスタ４１０はチャンネル形成領域に酸化物半導体を用い、エンハンスメント型の動作をする。発光素子４００は第１の電極４０１と第２の電極４０２の間に発光物質を含む有機層４０３を挟持し、第１の電極はトランジスタのソース電極層又はドレイン電極層と電気的に接続されている。また、トランジスタ４１０と発光素子４００は封止され、水素原子を含む不純物（例えば水分）を含む大気から隔絶されている。

30

【００３７】

なお、本実施の形態で例示する半導体装置は、トランジスタ４１０及び発光素子４００は、トランジスタ４１０及び発光素子４００を囲むシール材４０７により、充填材４０４と共に基板４０５と封止基板４０６の間に封止されている。充填材４０４としては水素原子を含む不純物（例えば水分）が取り除かれた窒素やアルゴンなどの不活性な気体を用いることができる。

40

【００３８】

発光素子４００の第２の電極４０２は、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い不活性な導電材料を用いて形成する。水素イオン、又は水素分子を発生し難い不活性な導電材料としては、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金、及び酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物をその例に挙げることができる。また、第２の電極４０２を酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた層を積層した導電層を用いて形

50

成できる。

【0039】

酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属としては、アンチモン（Sb）、ヒ素（As）、ビスマス（Bi）、銅（Cu）、テルル（Te）、水銀（Hg）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、金（Au）等を挙げることができる。これらの金属を単体もしくは合金として第2の電極402に適用すればよい。これらの金属は還元作用が弱く、99at%以上100at%未満含む導電層は不活性な導電層となり、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い。

【0040】

なお、第2の電極402は酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金であってもよい。特に、銀－パラジウム（Ag－Pd）合金や、銀－銅（Ag－Cu）合金は可視光に対する反射率が高いため、反射電極として好適である（図1（A）参照）。 10

【0041】

また、上記の金属を光が透過する程度（好ましくは、5nm～30nm程度）の薄膜とし、可視光を透過する導電膜に用いることもできる。

【0042】

酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物としては、酸化タングステンを含むインジウム酸化物（IWO）、酸化タングステンを含むインジウム亜鉛酸化物（IWZO）、酸化チタンを含むインジウム酸化物（Ti－InO）、酸化チタンを含むインジウム錫酸化物（Ti－ITO）、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物、酸化ケイ素を添加したインジウム錫酸化物（ITSO）、酸化スズ（SnOx）、酸化タングステン、及び酸化チタン（TiOx）等を挙げることができる。これらの酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物は還元作用が弱く、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い。 20

【0043】

特に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きく、且つ可視光を透過する導電性の金属酸化物層を第2の電極402に適用することにより、発光物質を含む有機層403が発する発光を、第2の電極402側に取り出すことができる（図1（B）参照）。

【0044】

また、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた層を積層して第2の電極402に適用することもできる。例えば、反射率が高く酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層と、発光物質を含む有機層403の間に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きく且つ可視光を透過する導電性の金属酸化物層を形成することで、発光物質を含む有機層403と反射電極の距離を調整できる。両者の距離を調整することにより、発光素子400の光の取り出し効率、並びに発光スペクトルを変化することができる。（図1（C）参照） 30

【0045】

また、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きく且つ可視光を透過する導電性の金属酸化物層と、発光物質を含む有機層403の間に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層を形成すると、スパッタリング法を用いて酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層を成膜する際に、発光物質を含む有機層403に損傷を与えないようにすることができる。 40

【0046】

本実施の形態で例示した半導体素子は、不活性な導電材料を第2の電極に適用している。そのため、半導体装置内に残存および／又は装置外から浸入する水分が、導電材料と反応して水素イオン、又は水素分子を発生する現象が抑制される。

【0047】

酸化物半導体のキャリア濃度を高める水素イオン、又は水素分子の生成が抑制されるため、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた半導体装置を提供できる。又は、酸化物半導体を 50

用いて信頼性の優れた発光装置を提供できる。

【0048】

なお、本実施の形態は、本明細書で示す他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0049】

(実施の形態2)

本実施の形態では、チャンネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタについて説明する。チャンネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタは、ゲート絶縁膜の一方の面にゲート電極と、ゲート絶縁膜の他方の面に酸化物半導体層と、酸化物半導体層と接して端部をゲート電極と重畳するソース電極層及びドレイン電極層を有する。本実施の形態では、チャンネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタの一例として、酸化物半導体を用いた逆スタガ型のトランジスタの構成、及びその作製方法の一例について図2を参照して説明する。なお、トランジスタは逆スタガ型に限定されず、スタガ型、コプラナ型、乃至逆コプラナ型であってもよく、チャンネルエッチ型、チャンネル保護型であってもよい。

10

【0050】

なお、本実施の形態で説明するトランジスタは、実施の形態1で説明した半導体装置に適用することができる。

【0051】

<第1のステップ：トランジスタの形成>

20

図2(A)乃至(E)に酸化物半導体をチャンネル形成領域に用いたトランジスタの断面構造の一例を示す。図2(A)乃至(E)に示すトランジスタは、ボトムゲート構造の逆スタガ型トランジスタである。

【0052】

本実施の形態の半導体層に用いる酸化物半導体は、n型不純物である水素を酸化物半導体から除去し、酸化物半導体の主成分以外の不純物が極力含まれないように高純度化することによりI型(真性)の酸化物半導体、又はI型(真性)に限りなく近い酸化物半導体としたものである。

【0053】

なお、高純度化された酸化物半導体中ではキャリアが極めて少なく、キャリア濃度は $1 \times 10^{14} / \text{cm}^3$ 未満、好ましくは $1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 未満、さらに好ましくは $1 \times 10^{11} / \text{cm}^3$ 未満となる。また、このようにキャリアが少ないことで、オフ状態における電流(オフ電流)は十分に小さくなる。

30

【0054】

具体的には、上述の酸化物半導体層を具備するトランジスタでは、オフ状態でのソースとドレイン間のチャンネル幅 $1 \mu\text{m}$ あたりのリーク電流密度(オフ電流密度)は、ソースとドレイン間の電圧が 3.5 V 、使用時の温度条件下(例えば、 25°C)において、 $100 \text{ zA} / \mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-19} \text{ A} / \mu\text{m}$) 以下、もしくは $10 \text{ zA} / \mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-20} \text{ A} / \mu\text{m}$) 以下、さらには $1 \text{ zA} / \mu\text{m}$ ($1 \times 10^{-21} \text{ A} / \mu\text{m}$) 以下とすることができる。

40

【0055】

また、高純度化された酸化物半導体層を具備するトランジスタは、オン電流の温度依存性がほとんど見られず、高温状態においてもオフ電流は非常に小さいままである。

【0056】

以下、図2(A)乃至図2(E)を用い、基板505上に酸化物半導体をチャンネル形成領域に用いたトランジスタを作製する工程を説明する。なお、レジストマスクを用いる工程では、レジストマスクをインクジェット法で形成してもよい。レジストマスクをインクジェット法で形成するとフォトリソ法を使用しないため、製造コストを低減できる。

【0057】

<1-1. 絶縁表面を有する基板>

50

まず、絶縁表面を有する基板 505 上に導電膜を形成した後、第 1 のフォトリソグラフィ工程によりゲート電極層 511 を形成する。

【0058】

基板 505 は絶縁表面と水蒸気および水素ガスに対するガスバリア性を有すればよく、大きな制限はないが、後の工程で加熱処理を行う場合は、少なくともその温度に耐えうる耐熱性を有している必要がある。例えばバリウムホウケイ酸ガラスやアルミノホウケイ酸ガラスなどのガラス基板、石英基板、サファイア基板、セラミック基板等を用いることができる。また、ステンレスを含む金属基板又は半導体基板の表面に絶縁膜を形成したものをを用いても良い。プラスチックなどの合成樹脂からなる可撓性を有する基板は、一般的に上記基板と比較して耐熱温度が低い傾向にあるが、作製工程における処理温度に耐えうるの

10

【0059】

本実施の形態では絶縁表面を有する基板 505 としてガラス基板を用いる。

【0060】

なお、下地となる絶縁層を基板 505 とゲート電極層 511 との間に設けてもよい。当該絶縁層には、基板 505 からの不純物元素の拡散を防止する機能があり、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜などから選ばれた一または複数の膜による積層構造により形成することができる。

20

【0061】

<1-2. ゲート電極層>

また、ゲート電極層 511 の材料は、モリブデン、チタン、クロム、タンタル、タングステン、ネオジム、スカンジウム等の金属材料又はこれらを主成分とする合金材料を用いて、単層で又は積層して形成することができる。なお、後の工程において行われる加熱処理の温度に耐えうるのであれば、上記金属材料としてアルミニウム、銅を用いることもできる。アルミニウムまたは銅は、耐熱性や腐食性の問題を回避するために、高融点金属材料と組み合わせて用いると良い。高融点金属材料としては、モリブデン、チタン、クロム、タンタル、タングステン、ネオジム、スカンジウム等を用いることができる。

【0062】

ゲート電極層 511 の表面は、作製過程を経て不動態が形成される等、安定化する。さらに、ゲート電極層 511 に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた単数又は複数の層を用いて形成することにより、半導体装置の長期間の信頼性が向上するため、特に好ましい。

30

【0063】

<1-3. ゲート絶縁層>

次いで、ゲート電極層 511 上にゲート絶縁層 507 を形成する。ゲート絶縁層 507 は、プラズマ CVD 法又はスパッタリング法等を用いて形成することができる。またゲート絶縁層 507 は、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜、酸化アルミニウム膜、窒化アルミニウム膜、酸化窒化アルミニウム膜、窒化酸化アルミニウム膜、酸化ハフニウム膜、酸化タンタル膜、または酸化ガリウム膜などから選ばれた一または複数の膜により単層、または積層して形成することができる。

40

【0064】

本実施の形態の酸化物半導体は、不純物を除去され、I 型化又は実質的に I 型化された酸化物半導体（高純度化された酸化物半導体）を用いる。このような高純度化された酸化物半導体は界面準位、界面電荷に対して極めて敏感であるため、酸化物半導体層とゲート絶縁層との界面は重要である。そのため高純度化された酸化物半導体に接するゲート絶縁層は、高品質化が要求される。

【0065】

例えば、μ 波（例えば周波数 2.45 GHz）を用いた高密度プラズマ CVD は、緻密で

50

絶縁耐圧の高い高品質な絶縁層を形成できるので好ましい。高純度化された酸化物半導体と高品質ゲート絶縁層とが密接することにより、界面準位を低減して界面特性を良好なものとすることができるからである。

【0066】

もちろん、ゲート絶縁層として良質な絶縁層を形成できるものであれば、スパッタリング法やプラズマCVD法など他の成膜方法を適用することができる。また、成膜後の熱処理によってゲート絶縁層の膜質、酸化物半導体との界面特性が改質される絶縁層であっても良い。いずれにしても、ゲート絶縁層としての膜質が良好であることは勿論のこと、酸化物半導体との界面準位密度を低減し、良好な界面を形成できるものであれば良い。

【0067】

なお、ゲート絶縁層507は後に形成される酸化物半導体層と接する。酸化物半導体層に水素が拡散すると半導体特性が損なわれるため、ゲート絶縁層507は水素、水酸基および水分が含まれないことが望ましい。ゲート絶縁層507、酸化物半導体膜530に水素、水酸基及び水分がなるべく含まれないようにするために、酸化物半導体膜530の成膜の前処理として、スパッタリング装置の予備加熱室でゲート電極層511が形成された基板505、又はゲート絶縁層507までが形成された基板505を予備加熱し、基板505に吸着した水素、水分などの不純物を脱離し排気することが好ましい。なお、予備加熱の温度は、100℃以上400℃以下、好ましくは150℃以上300℃以下である。なお、予備加熱室に設ける排気手段はクライオポンプが好ましい。なお、この予備加熱の処理は省略することもできる。またこの予備加熱は、第1の絶縁層516の成膜前に、ソース電極層515a及びドレイン電極層515bまで形成した基板505にも同様に行ってもよい。

【0068】

<1-4. 酸化物半導体層>

次いで、ゲート絶縁層507上に、膜厚2nm以上200nm以下、好ましくは5nm以上30nm以下の酸化物半導体膜530を形成する(図2(A)参照。)

【0069】

酸化物半導体膜は、酸化物半導体をターゲットとして用い、スパッタ法により成膜する。また、酸化物半導体膜は、希ガス(例えばアルゴン)雰囲気下、酸素雰囲気下、又は希ガス(例えばアルゴン)及び酸素混合雰囲気下においてスパッタ法により形成することができる。

【0070】

なお、酸化物半導体膜530をスパッタリング法により成膜する前に、アルゴンガスを導入してプラズマを発生させる逆スパッタを行い、ゲート絶縁層507の表面に付着している粉状物質(パーティクル、ごみともいう)を除去することが好ましい。逆スパッタとは、アルゴン雰囲気下で基板にRF電源を用いて電圧を印加して基板近傍にプラズマを形成して表面を改質する方法である。なお、アルゴン雰囲気に代えて窒素、ヘリウム、酸素などを用いてもよい。

【0071】

酸化物半導体膜530に用いる酸化物半導体としては、四元系金属酸化物であるIn-Sn-Ga-Zn-O系酸化物半導体や、三元系金属酸化物であるIn-Ga-Zn-O系酸化物半導体、In-Sn-Zn-O系酸化物半導体、In-Al-Zn-O系酸化物半導体、Sn-Ga-Zn-O系酸化物半導体、Al-Ga-Zn-O系酸化物半導体、Sn-Al-Zn-O系酸化物半導体や、二元系金属酸化物であるIn-Zn-O系酸化物半導体、Sn-Zn-O系酸化物半導体、Al-Zn-O系酸化物半導体、In-Ga-O系酸化物半導体や、In-O系酸化物半導体、Sn-O系酸化物半導体、Zn-O系酸化物半導体などを用いることができる。また、上記酸化物半導体層に酸化珪素を含ませてもよい。酸化物半導体層に結晶化を阻害する酸化珪素(SiO_x ($x>0$))を含ませることで、製造プロセス中において酸化物半導体層の形成後に加熱処理した場合に、結晶化してしまうのを抑制することができる。なお、酸化物半導体層は非晶質な状態であること

10

20

30

40

50

が好ましく、一部結晶化していてもよい。ここで、例えば、 In-Ga-Zn-O 系酸化物半導体とは、インジウム（ In ）、ガリウム（ Ga ）、亜鉛（ Zn ）を有する酸化物膜、という意味であり、その組成比はとくに問わない。また、 In と Ga と Zn 以外の元素を含んでもよい。

【0072】

また、酸化物半導体膜530には、化学式 $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m>0$) で表記される薄膜を用いることができる。ここで、 M は、 Ga 、 Al 、 Mn および Co から選ばれた一または複数の金属元素を示す。例えば M として、 Ga 、 Ga 及び Al 、 Ga 及び Mn 、または Ga 及び Co などがある。

【0073】

酸化物半導体は、好ましくは In を含有する酸化物半導体、さらに好ましくは、 In 、及び Ga を含有する酸化物半導体である。酸化物半導体層をI型（真性）とするため、脱水化または脱水素化は有効である。本実施の形態では、酸化物半導体膜530として In-Ga-Zn-O 系酸化物ターゲットを用いてスパッタリング法により成膜する。この段階での断面図が図2（A）に相当する。

【0074】

酸化物半導体膜530をスパッタリング法で作製するためのターゲットとしては、例えば、組成比として、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:1$ [mol数比] の酸化物ターゲットを用い、 In-Ga-Zn-O 膜を成膜する。また、このターゲットの材料及び組成に限定されず、例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:2$ [mol数比]、又は $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}=1:1:4$ [mol数比] の組成比を有する酸化物ターゲットを用いてもよい。

【0075】

また、酸化物ターゲットの充填率は90%以上100%以下、好ましくは95%以上99.9%である。充填率の高い金属酸化物ターゲットを用いることにより、成膜した酸化物半導体膜は緻密な膜とすることができる。

【0076】

酸化物半導体膜530を、成膜する際に用いるスパッタガスは水素、水、水酸基又は水素化物などの不純物が除去された高純度ガスを用いることが好ましい。

【0077】

減圧状態に保持された成膜室内に基板を保持し、基板温度を100℃以上600℃以下好ましくは200℃以上400℃以下とする。基板を加熱しながら成膜することにより、成膜した酸化物半導体膜に含まれる不純物濃度を低減することができる。また、スパッタリングによる損傷が軽減される。そして、成膜室内の残留水分を除去しつつ水素及び水分が除去されたスパッタガスを導入し、上記ターゲットを用いて基板505上に酸化物半導体膜530を成膜する。成膜室内の残留水分を除去するためには、吸着型の真空ポンプ、例えば、クライオポンプ、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプを用いることが好ましい。また、排気手段としては、ターボポンプにコールドトラップを加えたものであってもよい。クライオポンプを用いて排気した成膜室は、例えば、水素原子、水（ H_2O ）など水素原子を含む化合物（より好ましくは炭素原子を含む化合物も）等が排気されるため、当該成膜室で成膜した酸化物半導体膜に含まれる不純物の濃度を低減できる。

【0078】

スパッタリング法を行う雰囲気は、希ガス（代表的にはアルゴン）、酸素、または希ガスと酸素の混合雰囲気とすればよい。

【0079】

成膜条件の一例としては、基板とターゲットの間との距離を100mm、圧力0.6Pa、直流（DC）電源0.5kW、酸素（酸素流量比率100%）雰囲気下の条件が適用される。なお、パルス直流電源を用いると、成膜時に発生する粉状物質（パーティクル、ごみともいう）が軽減でき、膜厚分布も均一となるために好ましい。

【0080】

なお、酸化物半導体層中に含まれる、Li、Naなどのアルカリ金属、及びCaなどのアルカリ土類金属などの不純物は低減されていることが好ましい。具体的には、SIMSにより検出されるLiが $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下、Kは $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

【0081】

アルカリ金属、及びアルカリ土類金属は酸化物半導体にとっては悪性の不純物であり、少ないほうがよい。特にアルカリ金属のうち、Naは酸化物半導体に接する絶縁膜が酸化物であった場合、その中に拡散し、 Na^+ となる。また、酸化物半導体内において、金属と酸素の結合を分断し、あるいは結合中に割り込む。その結果、トランジスタ特性の劣化（例えば、ノーマリーオン化（しきい値の負へのシフト）、移動度の低下等）をもたらす。加えて、特性のばらつきの原因ともなる。このような問題は、特に酸化物半導体中の水素の濃度が十分に低い場合において顕著となる。したがって、酸化物半導体中の水素の濃度が $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、特に $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である場合には、アルカリ金属の濃度を上記の値にすることが強く求められる。

【0082】

次いで、酸化物半導体膜530を第2のフォトリソグラフィ工程により島状の酸化物半導体層に加工する。

【0083】

また、ゲート絶縁層507にコンタクトホールを形成する場合、その工程は酸化物半導体膜530の加工時に同時に行うことができる。

【0084】

なお、ここでの酸化物半導体膜530のエッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよく、両方を用いてもよい。例えば、酸化物半導体膜530のウェットエッチングに用いるエッチング液としては、リン酸と酢酸と硝酸を混ぜた溶液などを用いることができる。また、ITO07N（関東化学社製）を用いてもよい。

【0085】

また、ドライエッチングに用いるエッチングガスとしては、塩素を含むガス（塩素系ガス、例えば塩素（ Cl_2 ）、三塩化硼素（ BCl_3 ）、四塩化珪素（ SiCl_4 ）、四塩化炭素（ CCl_4 ）など）が好ましい。また、フッ素を含むガス（フッ素系ガス、例えば四弗化炭素（ CF_4 ）、六弗化硫黄（ SF_6 ）、三弗化窒素（ NF_3 ）、トリフルオロメタン（ CHF_3 ）など）、臭化水素（ HBr ）、酸素（ O_2 ）、これらのガスにヘリウム（ He ）やアルゴン（ Ar ）などの希ガスを添加したガス、などを用いることができる。

【0086】

ドライエッチング法としては、平行平板型RIE（Reactive Ion Etching）法や、ICP（Inductively Coupled Plasma：誘導結合型プラズマ）エッチング法を用いることができる。所望の加工形状にエッチングできるように、エッチング条件（コイル型の電極に印加される電力量、基板側の電極に印加される電力量、基板側の電極温度等）を適宜調節する。

【0087】

次いで、酸化物半導体層に第1の加熱処理を行う。この第1の加熱処理によって酸化物半導体層の脱水化または脱水素化を行うことができる。第1の加熱処理の温度は、 250°C 以上 750°C 以下、または 400°C 以上基板の歪み点未満とする。例えば、 500°C 、3分間以上6分間以下程度で行ってもよい。加熱処理にRTA法を用いれば、短時間に脱水化または脱水素化が行えるため、ガラス基板の歪み点を超える温度でも処理することができる。

【0088】

ここでは、加熱処理装置の一つである電気炉に基板を導入し、酸化物半導体層に対して窒素雰囲気下 450°C において1時間の加熱処理を行った後、大気に触れることなく、酸化物半導体層への水や水素の再混入を防ぎ、酸化物半導体層531を得る（図2（B）参照

10

20

30

40

50

。) 。

【0089】

なお、加熱処理装置は電気炉に限られず、抵抗発熱体などの発熱体からの熱伝導または熱輻射によって、被処理物を加熱する装置を用いてもよい。例えば、GRTA (Gas Rapid Thermal Anneal) 装置、LRTA (Lamp Rapid Thermal Anneal) 装置等のRTA (Rapid Thermal Anneal) 装置を用いることができる。LRTA装置は、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、高圧ナトリウムランプ、高圧水銀ランプなどのランプから発する光(電磁波)の輻射により、被処理物を加熱する装置である。GRTA装置は、高温のガスを用いて加熱処理を行う装置である。高温のガスには、アルゴンなどの希ガス、または窒素のような、加熱処理によって被処理物と反応しない不活性気体を用いられる。

10

【0090】

例えば、第1の加熱処理として、650℃～700℃の高温に加熱した不活性ガス中に基板を移動させて入れ、数分間加熱した後、基板を移動させて高温に加熱した不活性ガス中から出すGRTAを行ってもよい。

【0091】

なお、第1の加熱処理においては、窒素、またはヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガスに、水、水素などが含まれないことが好ましい。または、加熱処理装置に導入する窒素、またはヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガスの純度を、6N(99.9999%)以上好ましくは7N(99.99999%)以上(即ち不純物濃度を1ppm以下、好ましくは0.1ppm以下)とすることが好ましい。

20

【0092】

また、第1の加熱処理で酸化物半導体層を加熱した後、同じ炉に高純度の酸素ガス、高純度のN₂Oガス、又は超乾燥エア(CRDS(キャビティリングダウンレーザー分光法)方式の露点計を用いて測定した場合の水分量が20ppm(露点換算で-55℃)以下、好ましくは1ppm以下、好ましくは10ppb以下の空気)を導入してもよい。酸素ガスまたはN₂Oガスに、水、水素などが含まれないことが好ましい。または、加熱処理装置に導入する酸素ガスまたはN₂Oガスの純度を、6N以上好ましくは7N以上(即ち、酸素ガスまたはN₂Oガス中の不純物濃度を1ppm以下、好ましくは0.1ppm以下)とすることが好ましい。酸素ガス又はN₂Oガスの作用により、脱水化または脱水素化処理による不純物の排除工程によって同時に減少してしまった酸化物半導体を構成する主成分材料である酸素を供給することによって、酸化物半導体層を高純度化及び電氣的にI型(真性)化する。

30

【0093】

また、酸化物半導体層の第1の加熱処理は、島状の酸化物半導体層に加工する前の酸化物半導体膜530に行うこともできる。その場合には、第1の加熱処理後に、加熱処理装置から基板を取り出し、フォトリソグラフィ工程を行う。

【0094】

なお、第1の加熱処理は、上記以外にも、酸化物半導体層成膜後であれば、酸化物半導体層上にソース電極層及びドレイン電極層を積層させた後、あるいは、ソース電極層及びドレイン電極層上に絶縁層を形成した後、のいずれで行っても良い。

40

【0095】

また、ゲート絶縁層507にコンタクトホールを形成する場合、その工程は酸化物半導体膜530に第1の加熱処理を行う前でも行った後に行ってもよい。

【0096】

以上の工程により、島状の酸化物半導体層中の水素の濃度を低減し、高純度化することができる。それにより酸化物半導体層の安定化を図ることができる。また、ガラス転移温度以下の加熱処理で、キャリア密度が極端に少なく、バンドギャップの広い酸化物半導体層を形成することができる。このため、大面積基板を用いてトランジスタを作製することが

50

でき、量産性を高めることができる。また、当該水素濃度が低減され高純度化された酸化物半導体層を用いることで、耐圧性が高く、オフ電流の著しく低いトランジスタを作製することができる。上記加熱処理は、酸化物半導体層の成膜以降であれば、いつでも行うことができる。

【0097】

また、酸化物半導体層を2回に分けて成膜し、2回に分けて加熱処理を行うことで、下地部材の材料が、酸化物、窒化物、金属など材料を問わず、膜厚の厚い結晶領域（単結晶領域）、即ち、膜表面に垂直にc軸配向した結晶領域を有する酸化物半導体層を形成してもよい。例えば、3nm以上15nm以下の第1の酸化物半導体膜を成膜し、窒素、酸素、希ガス、または乾燥空気の雰囲気下で450℃以上850℃以下、好ましくは550℃以上750℃以下の第1の加熱処理を行い、表面を含む領域に結晶領域（板状結晶を含む）を有する第1の酸化物半導体膜を形成する。そして、第1の酸化物半導体膜よりも厚い第2の酸化物半導体膜を形成し、450℃以上850℃以下、好ましくは600℃以上700℃以下の第2の加熱処理を行い、第1の酸化物半導体膜を結晶成長の種として、上方に結晶成長させ、第2の酸化物半導体膜の全体を結晶化させ、結果として膜厚の厚い結晶領域を有する酸化物半導体層を形成してもよい。

10

【0098】

<1-5. ソース電極層及びドレイン電極層>

次いで、ゲート絶縁層507、及び酸化物半導体層531上に、ソース電極層及びドレイン電極層（これと同じ層で形成される配線を含む）となる導電膜を形成する。ソース電極層、及びドレイン電極層に用いる導電膜としては、例えば、Al、Cr、Cu、Ta、Ti、Mo、Wから選ばれた元素を含む金属膜、または上述した元素を成分とする合金、または金属窒化物膜（窒化チタン膜、窒化モリブデン膜、窒化タングステン膜）等を用いることができる。また、Al、Cuなどの金属膜は、耐熱性や腐食性の問題を回避するために、下側又は上側の一方または双方にTi、Mo、W、Cr、Ta、Nd、Sc、Yなどの高融点金属膜またはそれらの金属窒化物膜（窒化チタン膜、窒化モリブデン膜、窒化タングステン膜）を積層させた構成としても良い。

20

【0099】

また、導電膜は、単層構造でも、2層以上の積層構造としてもよい。例えば、シリコンを含むアルミニウム膜の単層構造、アルミニウム膜上にチタン膜を積層する2層構造、チタン膜と、そのチタン膜上に重ねてアルミニウム膜を積層し、さらにその上にチタン膜を成膜する3層構造などが挙げられる。

30

【0100】

また、導電膜は、導電性の金属酸化物で形成しても良い。導電性の金属酸化物としては酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム酸化スズ合金、酸化インジウム酸化亜鉛合金または金属酸化物材料にシリコン若しくは酸化シリコンを含ませたものを用いることができる。

【0101】

なお、導電膜形成後に加熱処理を行う場合には、この加熱処理に耐える耐熱性を導電膜に持たせることが好ましい。

40

【0102】

続いて、第3のフォトリソグラフィ工程により導電膜上にレジストマスクを形成し、選択的にエッチングを行ってソース電極層515a、ドレイン電極層515bを形成した後、レジストマスクを除去する（図2（C）参照）。

【0103】

ソース電極層及びドレイン電極層となる導電膜の表面は、作製過程を経て不動態が形成される等、安定化する。さらに、ソース電極層及びドレイン電極層に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた単数又は複数の層を用いて形成することにより、半導体装置の長期間の信頼性が向上

50

するため、特に好ましい。

【0104】

第3のフォトリソグラフィ工程でのレジストマスク形成時の露光には、紫外線やKrFレーザ光やArFレーザ光を用いるとよい。酸化物半導体層531上で隣り合うソース電極層の下端部とドレイン電極層の下端部との間隔幅によって後に形成されるトランジスタのチャンネル長Lが決定される。なお、チャンネル長L=25nm未満の露光を行う場合には、数nm～数10nmと極めて波長が短い超紫外線(Extreme Ultraviolet)を用いて第3のフォトリソグラフィ工程でのレジストマスク形成時の露光を行うとよい。超紫外線による露光は、解像度が高く焦点深度も大きい。従って、後に形成されるトランジスタのチャンネル長Lを10nm以上1000nm以下とすることも可能であり、回路の動作速度を高速化できる。

10

【0105】

なお、導電膜のエッチングの際に、酸化物半導体層531がエッチングされ、分断することのないようエッチング条件を最適化することが望まれる。しかしながら、導電膜のみをエッチングし、酸化物半導体層531を全くエッチングしないという条件を得ることは難しく、導電膜のエッチングの際に酸化物半導体層531は一部のみがエッチングされ、溝部(凹部)を有する酸化物半導体層となることもある。

【0106】

本実施の形態では、導電膜としてTi膜を用い、酸化物半導体層531にはIn-Ga-Zn-O系酸化物半導体を用いたので、エッチャントとしてアンモニア過水(アンモニア、水、過酸化水素水の混合液)を用いる。エッチャントとしてアンモニア過水を用いることにより選択的に導電膜をエッチングすることができる。

20

【0107】

<1-6. 保護のための絶縁層>

次いで、N₂O、N₂、またはArなどのガスを用いたプラズマ処理を行い、露出している酸化物半導体層の表面に付着した吸着水などを除去してもよい。また、酸素とアルゴンの混合ガスを用いてプラズマ処理を行ってもよい。プラズマ処理を行った場合、大気に触れることなく、酸化物半導体層の一部に接する保護絶縁層となる第1の絶縁層516を形成する。

【0108】

第1の絶縁層516は、水分や、水素、酸素などの不純物を極力含まないことが望ましく、単層の絶縁膜であっても良いし、積層された複数の絶縁膜で構成されていても良い。また第1の絶縁層516は、少なくとも1nm以上の膜厚とし、スパッタ法など、第1の絶縁層516に水、水素等の不純物を混入させない方法を適宜用いて形成することができる。第1の絶縁層516に水素が含まれると、その水素の酸化物半導体層への侵入、又は水素による酸化物半導体層中の酸素の引き抜き、が生じ酸化物半導体層のバックチャンネルが低抵抗化(N型化)してしまい、寄生チャンネルが形成されるおそれがある。よって、第1の絶縁層516はできるだけ水素を含まない膜になるように、成膜方法に水素を用いないことが重要である。

30

【0109】

また、第1の絶縁層516には、バリア性の高い材料を用いるのが望ましい。例えば、バリア性の高い絶縁膜として、窒化珪素膜、窒化酸化珪素膜、窒化アルミニウム膜、窒化酸化アルミニウム膜、酸化アルミニウム膜、または酸化ガリウム膜などを用いることができる。バリア性の高い絶縁膜を用いることで、島状の酸化物半導体層内、ゲート絶縁層内、或いは、島状の酸化物半導体層と他の絶縁層の界面とその近傍に、水分または水素などの不純物が入り込むのを防ぐことができる。

40

【0110】

たとえば、スパッタ法で形成された膜厚200nmの酸化ガリウム膜上に、スパッタ法で形成された膜厚100nmの酸化アルミニウム膜を積層させた構造を有する、絶縁膜を形成してもよい。成膜時の基板温度は、室温以上300℃以下とすればよい。また、絶縁膜

50

は酸素を多く含有していることが好ましく、化学量論比を超える程度、好ましくは、化学量論比の1倍を超えて2倍まで（1倍より大きく2倍未満）酸素を含有していることが好ましい。このように絶縁膜が過剰な酸素を有することにより、島状の酸化物半導体膜の界面に酸素を供給し、酸素の欠損を低減することができる。

【0111】

本実施の形態では、第1の絶縁層516として膜厚200nmの酸化シリコン膜を、スパッタリング法を用いて成膜する。成膜時の基板温度は、室温以上300℃以下とすればよく、本実施の形態では100℃とする。酸化シリコン膜のスパッタ法による成膜は、希ガス（代表的にはアルゴン）雰囲気下、酸素雰囲気下、または希ガスと酸素の混合雰囲気下において行うことができる。また、ターゲットとして酸化シリコンターゲットまたはシリコンターゲットを用いることができる。例えば、シリコンターゲットを用いて、酸素を含む雰囲気下でスパッタ法により酸化シリコン膜を形成することができる。酸化物半導体層に接して形成する第1の絶縁層516は、水分や、水素イオンや、OH⁻などの不純物を含まず、これらが外部から侵入することをブロックする無機絶縁膜を用い、代表的には酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、酸化アルミニウム膜、または酸化窒化アルミニウム膜などを用いる。

【0112】

酸化物半導体膜530の成膜時と同様に、第1の絶縁層516の成膜室内の残留水分を除去するためには、吸着型の真空ポンプ（クライオポンプなど）を用いることが好ましい。クライオポンプを用いて排気した成膜室で成膜した第1の絶縁層516に含まれる不純物の濃度を低減できる。また、第1の絶縁層516の成膜室内の残留水分を除去するための排気手段としては、ターボポンプにコールドトラップを加えたものであってもよい。

【0113】

第1の絶縁層516を成膜する際に用いるスパッタガスは、水素、水、水酸基又は水素化物などの不純物が除去された高純度ガスを用いることが好ましい。

【0114】

なお、第1の絶縁層516を形成した後に、第2の加熱処理を施しても良い。加熱処理は、窒素、超乾燥空気、または希ガス（アルゴン、ヘリウムなど）の雰囲気下において、好ましくは200℃以上400℃以下、例えば250℃以上350℃以下で行う。上記ガスは、水の含有量が20ppm以下、好ましくは1ppm以下、好ましくは10ppb以下であることが望ましい。例えば、窒素雰囲気下で250℃、1時間の加熱処理を行う。或いは、第1の加熱処理と同様に、高温短時間のRTA処理を行っても良い。酸素を含む第1の絶縁層516が設けられた後に加熱処理が施されることによって、第1の加熱処理により、島状の酸化物半導体層に酸素欠損が発生していたとしても、第1の絶縁層516から島状の酸化物半導体層に酸素が供与される。そして、島状の酸化物半導体層に酸素が供与されることで、島状の酸化物半導体層において、ドナーとなる酸素欠損を低減し、島状の酸化物半導体層には化学量論比を超える量の酸素が含まれていることが好ましい。その結果、島状の酸化物半導体層をi型に近づけることができ、酸素欠損によるトランジスタの電気特性のばらつきを軽減し、電気特性の向上を実現することができる。この第2の加熱処理を行うタイミングは、第1の絶縁層516の形成後であれば特に限定されず、他の工程、例えば樹脂膜形成時の加熱処理や、透光性を有する導電膜を低抵抗化させるための加熱処理と兼ねることで、工程数を増やすことなく、島状の酸化物半導体層をi型に近づけることができる。

【0115】

また、酸素雰囲気下で島状の酸化物半導体層に加熱処理を施すことで、酸化物半導体に酸素を添加し、島状の酸化物半導体層中においてドナーとなる酸素欠損を低減させても良い。加熱処理の温度は、例えば100℃以上350℃未満、好ましくは150℃以上250℃未満で行う。上記酸素雰囲気下の加熱処理に用いられる酸素ガスには、水、水素などが含まれないことが好ましい。または、加熱処理装置に導入する酸素ガスの純度を、6N（99.9999%）以上、好ましくは7N（99.99999%）以上、（即ち酸素中の

不純物濃度を1 ppm以下、好ましくは0.1 ppm以下)とすることが好ましい。

【0116】

本実施の形態では、不活性ガス雰囲気下、または酸素ガス雰囲気下で第2の加熱処理（好ましくは200℃以上400℃以下、例えば250℃以上350℃以下）を行う。例えば、窒素雰囲気下で250℃、1時間の第2の加熱処理を行う。第2の加熱処理を行うと、酸化物半導体層の一部（チャンネル形成領域）が第1の絶縁層516と接した状態で加熱される。

【0117】

第2の加熱処理は以下の効果を奏する。前述の第1の加熱処理により、酸化物半導体層から水素、水分、水酸基又は水素化物（水素化合物ともいう）等の不純物が意図的に排除される一方で、酸化物半導体を構成する主成分材料の一つである酸素が減少してしまう場合がある。第2の加熱処理は、第1加熱処理が施された酸化物半導体層に酸素を供給するため、酸化物半導体層は高純度化及び電氣的にI型（真性）化する。

【0118】

以上の工程でトランジスタ510が形成される（図2（D）参照）。トランジスタ510は、ゲート電極層511と、ゲート電極層511上のゲート絶縁層507と、ゲート絶縁層507上においてゲート電極層511と重なる島状の酸化物半導体層531と、島状の酸化物半導体層531上に形成された一对のソース電極層515a及びドレイン電極層515bとを有する、チャンネルエッチ構造である。

【0119】

また、第1の絶縁層516に欠陥を多く含む酸化シリコン層を用いると、酸化シリコン層形成後の加熱処理によって酸化物半導体層中に含まれる水素、水分、水酸基又は水素化物などの不純物を酸化物絶縁層に拡散させ、酸化物半導体層中に含まれる該不純物をより低減させる効果を奏する。

【0120】

また、第1の絶縁層516に酸素を過剰に含む酸化シリコン層を用いると、第1の絶縁層516形成後の加熱処理によって第1の絶縁層516中の酸素が酸化物半導体層531に移動し、酸化物半導体層531の酸素濃度を向上させ、高純度化する効果を奏する。

【0121】

第1の絶縁層516上にさらに保護絶縁層となる第2の絶縁層506を積層してもよい。第2の絶縁層506は、例えば、RFスパッタ法を用いて窒化シリコン膜を形成する。RFスパッタ法は、量産性がよいため、保護絶縁層の成膜方法として好ましい。保護絶縁層は、水分などの不純物を含まず、これらが外部から侵入することをブロックする無機絶縁膜を用い、窒化シリコン膜、窒化アルミニウム膜などを用いる。また、窒化シリコン膜、及び窒化アルミニウム膜は、水素イオン、又は水素分子のバリア膜として特に有効であり、第1の絶縁層516上に設けることが好ましい。本実施の形態では、窒化シリコン膜を用いて第2の絶縁層506を形成する（図2（E）参照。）。

【0122】

本実施の形態では、第2の絶縁層506として、第1の絶縁層516まで形成された基板505を100℃～400℃の温度に加熱し、水素及び水分が除去された高純度窒素を含むスパッタガスを導入しシリコン半導体のターゲットを用いて窒化シリコン膜を成膜する。この場合においても、第1の絶縁層516と同様に、処理室内の残留水分を除去しつつ第2の絶縁層506を成膜することが好ましい。

【0123】

保護絶縁層の形成後、さらに大気中、100℃以上200℃以下、1時間以上30時間以下での加熱処理を行ってもよい。この加熱処理は一定の加熱温度を保持して加熱してもよいし、室温から、100℃以上200℃以下の加熱温度への昇温と、加熱温度から室温までの降温を複数回くりかえして行ってもよい。

【0124】

また、酸素ドーピング処理を酸化物半導体膜530、および／又はゲート絶縁層507に施し

10

20

30

40

50

てもよい。「酸素ドーブ」とは、酸素（少なくとも、酸素ラジカル、酸素原子、酸素イオン、のいずれかを含む）をバルクに添加することを言う。なお、当該「バルク」の用語は、酸素を、薄膜表面のみでなく薄膜内部に添加することを明確にする趣旨で用いている。また、「酸素ドーブ」には、プラズマ化した酸素をバルクに添加する「酸素プラズマドーブ」が含まれる。

【0125】

酸素プラズマドーブ処理は、誘導結合プラズマ（ICP：Inductively Coupled Plasma）方式を用いてプラズマ化した酸素を添加する方法であっても、周波数が1GHz以上のμ波（例えば周波数2.45GHz）を用いてプラズマ化した酸素を添加する方法であってもよい。

10

【0126】

<1-7. 平坦化のための絶縁層>

第1の絶縁層516（第2の絶縁層506を積層した場合は第2の絶縁層506）上に平坦化のための平坦化層517を設けることができる。平坦化層517としては、ポリイミド、アクリル、ベンゾシクロブテン、ポリアミド、エポキシ等の樹脂材料を用いることができる。また上記樹脂材料の他に、低誘電率材料（low-k材料）、シロキサン系樹脂、PSG（リンガラス）、BPSG（リンボロンガラス）等を用いることができる。なお、これらの材料で形成される絶縁膜を複数積層させることで、平坦化層517を形成してもよい。平坦化層517の形成法は、特に限定されず、その材料に応じて、スパッタ法、SOG法、スピコート、ディップ、スプレー塗布、液滴吐出法（インクジェット法）、印刷法（スクリーン印刷、オフセット印刷等）、ドクターナイフ、ロールコーター、カーテンコーター、ナイフコーター等を用いることができる。

20

【0127】

<第2のステップ：第1の電極の形成>

次いで、開口部518を、第1の絶縁層516（第2の絶縁層506を形成した場合は第2の絶縁層506）、及び平坦化層517に形成する。開口部518はソース電極層515a又はドレイン電極層515bに達する。

【0128】

導電膜を平坦化層517上に形成する。第1の電極601としては、ゲート電極層511に用いることができる導電膜、ソース電極層、及びドレイン電極層に用いる導電膜、並びに可視光を透過する導電膜等を用いることができる。可視光を透過する導電膜としては、例えば酸化タングステンを含むインジウム酸化物、酸化タングステンを含むインジウム亜鉛酸化物、酸化チタンを含むインジウム酸化物、酸化チタンを含むインジウム錫酸化物、インジウム錫酸化物（以下、ITOと示す。）、インジウム亜鉛酸化物、酸化ケイ素を添加したインジウム錫酸化物、グラフェンなどの導電性材料をその例に挙げることができる。

30

【0129】

導電膜の表面は、作製過程を経て不動態が形成される等、安定化する。なお、導電膜に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた単数又は複数の層を用いて形成することにより、半導体装置の長期間の信頼性が向上するため、特に好ましい。

40

【0130】

次いで、導電膜をパターニングして第1の電極601を形成する。第1の電極は開口部518を介してソース電極層515a又はドレイン電極層515bと接続する（図3参照）。

【0131】

また、バックゲート電極519を酸化物半導体層531のチャネル形成領域と重なる位置に第1の電極601と同一の工程で形成しても良い。

【0132】

50

バックゲート電極を遮光性の導電膜で形成すると、トランジスタの光劣化、例えば光負バイアス劣化を低減でき、信頼性を向上できる。

【0133】

以上のステップを実施して、ソース電極層又はドレイン電極層と電氣的に接続された第1の電極を備え、チャンネル形成領域に酸化物半導体を用いたエンハンスメント型のトランジスタを作製できる。

【0134】

なお、本実施の形態は、本明細書で示す他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

【0135】

(実施の形態3)

本実施の形態では、実施の形態1で説明した半導体装置に適用することができる発光素子の構成、及びその作製方法の一例について図4を参照して説明する。具体的には、チャンネル形成領域に酸化物半導体を用いたトランジスタのソース電極層又はドレイン電極層に電氣的に接続された第1の電極を陽極又は陰極の一方とし、第2の電極を他方とし、第1の電極と第2の電極の間に発光物質を含む有機層を有する発光素子について説明する。

【0136】

図4に、本実施の形態で例示する発光装置に用いることができる発光素子の構成の一例を示す。図4に示す発光素子は、第1の電極又は第2の電極の一方を陽極1101とし、他方を陰極1102とし、その間に発光物質を含む有機層1103が挟んで設けられている。陰極1102と発光物質を含む有機層1103との間には、第1の電荷発生領域1106、電子リレー層1105、及び電子注入バッファ1104が陰極1102側から順次積層された構造を有する。

【0137】

第1の電荷発生領域1106において、正孔（ホール）と電子が発生し、正孔は陰極1102へ移動し、電子は電子リレー層1105へ移動する。電子リレー層1105は電子輸送性が高く、第1の電荷発生領域1106で生じた電子を電子注入バッファ1104に速やかに受け渡す。電子注入バッファ1104は発光物質を含む有機層1103に電子を注入する障壁を緩和し、発光物質を含む有機層1103への電子注入効率を高める。従って、第1の電荷発生領域1106で発生した電子は、電子リレー層1105と電子注入バッファ1104を経て、発光物質を含む有機層1103のLUMO準位に注入される。

【0138】

なお、電子リレー層1105に用いる物質のLUMO準位は、第1の電荷発生領域1106におけるアクセプター性物質のアクセプター準位と、発光物質を含む有機層1103のLUMO準位との間に位置する。具体的には、およそ -5.0 eV 以上 -3.0 eV 以下とするのが好ましい。また、電子リレー層1105は、第1の電荷発生領域1106を構成する物質と電子注入バッファ1104を構成する物質が界面で反応し、互いの機能が損なわれてしまう等の相互作用を防ぐことができる。

【0139】

次に、上述した発光素子に用いることができる材料について、具体的に説明する。

【0140】

<第2の電極の構成>

第2の電極は、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い不活性な導電材料を用いて形成する。水素イオン、又は水素分子を発生し難い不活性な導電材料としては、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金、及び酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物をその例に挙げることができる。また、第2の電極を酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の

10

20

30

40

50

金属酸化物層から選ばれた層を積層した導電層を用いて形成できる。

【0141】

酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属としては、アンチモン（Sb）、ヒ素（As）、ビスマス（Bi）、銅（Cu）、テルル（Te）、水銀（Hg）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、金（Au）等を挙げることができる。これらの金属を単体もしくは合金として第2の電極に適用すればよい。これらの金属は還元作用が弱く、99at%以上100at%未満含む導電層は不活性な導電層となり、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い。

【0142】

特に、銀－パラジウム（Ag－Pd）合金や、銀－銅（Ag－Cu）合金は可視光に対する反射率が高いため、第2の電極を反射電極として用いる場合に好適である。

10

【0143】

酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物としては、酸化タングステンを含むインジウム酸化物（IWO）、酸化タングステンを含むインジウム亜鉛酸化物（IWZO）、酸化チタンを含むインジウム酸化物（Ti－InO）、酸化チタンを含むインジウム錫酸化物（Ti－ITO）、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物、酸化ケイ素を添加したインジウム錫酸化物（ITSO）、酸化スズ（SnOx）、酸化タングステン、及び酸化チタン（TiOx）等を挙げることができる。これらの酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物は還元作用が弱く、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い。

20

【0144】

特に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きく且つ可視光を透過する導電性の金属酸化物層は、発光物質を含む有機層が発する発光を第2の電極側に取り出す場合に好適である。

【0145】

また、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた層を積層して第2の電極に適用することもできる。例えば、反射率が高く酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層と、発光物質を含む有機層の間に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きく且つ可視光を透過する導電性の金属酸化物層を形成することで、発光物質を含む有機層と反射電極の距離を調整できる。両者の距離を調整することにより、発光素子の光の取り出し効率、並びに発光スペクトルを変化することができる。

30

【0146】

なお、第2の電極を陰極1102に用いる場合、陰極1102に接して第1の電荷発生領域1106を設けることにより、仕事関数の大小に関わらず様々な導電性材料を陰極1102に用いることができる。具体的には、仕事関数の小さい材料だけでなく、仕事関数の大きい材料を用いることもできる。

【0147】

また、第2の電極を陽極1101に用いる場合、陽極1101と接して第2の電荷発生領域を設けることにより、仕事関数を考慮せずに様々な導電性材料を陽極1101に用いることができる。具体的には、仕事関数の大きい材料だけでなく、仕事関数の小さい材料を用いることもできる。第2の電荷発生領域を構成する材料については、第1の電荷発生領域と共に後述する。

40

【0148】

なお、第2の電極の形成方法は、第2の電極に用いる材料に応じて種々の方法を選択できる。例えば、真空蒸着法（EB法、抵抗加熱法）、スパッタリング法等を用いることができる。また、乾式法に限らずインクジェット法またはスピコート法などの湿式法を適用してもよい。

【0149】

50

なお、発光物質を含む有機層に水および／又は酸素等の不純物が混入すると、信頼性が損なわれてしまう。従って、発光物質を含む有機層に接して第2の電極を形成する際には、水および／又は酸素等の不純物が混入しないよう留意する必要がある。その結果、第2の電極も清浄な状態が保たれる。例えば、 10×10^{-5} Pa程度の圧力で第2の電極を蒸着すると、第2の電極は酸化されにくく、その表面は活性な状態を保って形成される。従って、第2の電極に水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元する活性な導電材料が含まれていると、水素イオン、又は水素分子が発生し、半導体装置内に拡散してしまうことになる。

【0150】

＜第1の電極の構成＞

第1の電極を陽極にもちいる場合、陽極1101は、仕事関数の大きい（具体的には4.0 eV以上が好ましい）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、例えば、酸化インジウム－酸化スズ（ITO: Indium Tin Oxide）、珪素若しくは酸化珪素を含有した酸化インジウム－酸化スズ、酸化インジウム－酸化亜鉛（Indium Zinc Oxide）、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム等が挙げられる。

【0151】

これらの導電性金属酸化物膜は、通常スパッタリング法により成膜されるが、ゾルーゲル法などを応用して作製しても構わない。例えば、酸化インジウム－酸化亜鉛膜は、酸化インジウムに対し1～20 wt %の酸化亜鉛を加えたターゲットを用いてスパッタリング法により形成することができる。また、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム膜は、酸化インジウムに対し酸化タングステンを0.5～5 wt %、酸化亜鉛を0.1～1 wt %含有したターゲットを用いてスパッタリング法により形成することができる。

【0152】

この他、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）、チタン（Ti）、または金属材料の窒化物（例えば、窒化チタン等）、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、タングステン酸化物、マンガン酸化物、チタン酸化物等が挙げられる。また、ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT／PSS）、ポリアニリン／ポリ（スチレンスルホン酸）（PANI／PSS）等の導電性ポリマーを用いても良い。

【0153】

但し、陽極1101と接して第2の電荷発生領域を設ける場合には、仕事関数を考慮せずに様々な導電性材料を陽極1101に用いることができる。具体的には、仕事関数の大きい材料だけでなく、仕事関数の小さい材料を用いることもできる。第2の電荷発生領域を構成する材料については、第1の電荷発生領域と共に後述する。

【0154】

また、第1の電極を陰極に用いる場合、陰極1102に接して第1の電荷発生領域1106を、陰極1102と発光物質を含む有機層1103との間に設けることにより、陰極1102は仕事関数の大小に関わらず様々な導電性材料を用いることができる。

【0155】

なお、陰極1102および陽極1101のうち、少なくとも一方が可視光を透過する導電膜を用いて形成する。可視光を透過する導電膜としては、例えば酸化タングステンを含むインジウム酸化物、酸化タングステンを含むインジウム亜鉛酸化物、酸化チタンを含むインジウム酸化物、酸化チタンを含むインジウム錫酸化物、インジウム錫酸化物（以下、ITOと示す。）、インジウム亜鉛酸化物、酸化ケイ素を添加したインジウム錫酸化物などを挙げることができる。

【0156】

また、可視光を透過する導電膜に光を透過する程度（好ましくは、5 nm～30 nm程度

10

20

30

40

50

）の金属薄膜を用いることもできる。

【0157】

＜発光物質を含む有機層の構成＞

発光物質を含む有機層 1103 は、少なくとも発光層を含んで形成されていればよく、発光層以外の層が形成された積層構造であっても良い。発光層以外には、例えば正孔注入性の高い物質、正孔輸送性の高い物質または電子輸送性の高い物質、電子注入性の高い物質、バイポーラ性（電子及び正孔の輸送性の高い）の物質等を含む層が挙げられる。具体的には、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層（ホールブロッキング層）、電子輸送層、電子注入層等が挙げられ、これらを陽極側から適宜積層して用いることができる。

【0158】

上述した発光物質を含む有機層 1103 に含まれる各層を構成する材料について、以下に具体例を示す。

【0159】

正孔注入層は、正孔注入性の高い物質を含む層である。正孔注入性の高い物質としては、例えば、モリブデン酸化物やバナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、タングステン酸化物、マンガン酸化物等を用いることができる。この他、フタロシアニン（略称：H₂Pc）や銅フタロシアニン（略称：CuPc）等のフタロシアニン系の化合物、或いはポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）／ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT／PSS）等の高分子等によっても正孔注入層を形成することができる。

【0160】

なお、第2の電荷発生領域を用いて正孔注入層を形成してもよい。正孔注入層に第2の電荷発生領域を用いると、仕事関数を考慮せずに様々な導電性材料を陽極 1101 に用いることができるのは前述の通りである。第2の電荷発生領域を構成する材料については第1の電荷発生領域と共に後述する。

【0161】

正孔輸送層は、正孔輸送性の高い物質を含む層である。正孔輸送性の高い物質としては、例えば、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またはα-NPD）や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-フェニル-4'-（9-フェニルフルオレン-9-イル）トリフェニルアミン（略称：BPAFLP）、4，4'，4''-トリス（カルバゾール-9-イル）トリフェニルアミン（略称：TCTA）、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）、4，4'-ビス[N-（スピロ-9，9'-ビフルオレン-2-イル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：BSPB）などの芳香族アミン化合物、3-〔N-（9-フェニルカルバゾール-3-イル）-N-フェニルアミノ〕-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzPCPA1）、3，6-ビス[N-（9-フェニルカルバゾール-3-イル）-N-フェニルアミノ〕-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzPCA2）、3-〔N-（1-ナフチル）-N-（9-フェニルカルバゾール-3-イル）アミノ〕-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzPCN1）等が挙げられる。その他、4，4'-ジ（N-カルバゾリル）ビフェニル（略称：CBP）、1，3，5-トリス〔4-（N-カルバゾリル）フェニル〕ベンゼン（略称：TCPB）、9-〔4-（10-フェニル-9-アントラセニル）フェニル〕-9H-カルバゾール（略称：CzPA）等のカルバゾール誘導体、等を用いることができる。ここに述べた物質は、主に 10^{-6} cm²/Vs以上の正孔移動度を有する物質である。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。なお、正孔輸送性の高い物質を含む層は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層が二層以上積層したものとしてもよい。

【0162】

これ以外にも、ポリ（N-ビニルカルバゾール）（略称：PVK）、ポリ（4-ビニルト

10

20

30

40

50

リフェニルアミン) (略称: PVT PA)、ポリ [N-(4-{N'-[4-(4-ジフェニルアミノ)フェニル]フェニル-N'-フェニルアミノ}フェニル)メタクリルアミド] (略称: PTPDMA)、ポリ [N, N'-ビス(4-ブチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)ベンジジン] (略称: Poly-TPD) などの高分子化合物を正孔輸送層に用いることができる。

【0163】

発光層は、発光物質を含む層である。発光物質としては、以下に示す蛍光性化合物を用いることができる。例えば、N, N'-ビス[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N, N'-ジフェニルスチルベン-4, 4'-ジアミン (略称: YGA2S)、4-(9H-カルバゾール-9-イル)-4'-(10-フェニル-9-アントリル)トリフェニルアミン (略称: YGAPA)、4-(9H-カルバゾール-9-イル)-4'-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)トリフェニルアミン (略称: 2YGAPP A)、N, 9-ジフェニル-N-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: PCAPA)、ペリレン、2, 5, 8, 11-テトラ-tert-ブチルペリレン (略称: TBP)、4-(10-フェニル-9-アントリル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン (略称: PCBAPA)、N, N''-(2-tert-ブチルアントラセン-9, 10-ジイルジ-4, 1-フェニレン)ビス[N, N', N'-トリフェニル-1, 4-フェニレンジアミン] (略称: DPABPA)、N, 9-ジフェニル-N-[4-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: 2PCAPPA)、N-[4-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)フェニル]-N, N', N'-トリフェニル-1, 4-フェニレンジアミン (略称: 2DPAPP A)、N, N, N', N', N'', N'', N'', N''-オクタフェニルジベンゾ[g, p]クリセン-2, 7, 10, 15-テトラアミン (略称: DBC1)、クマリン30、N-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)-N, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: 2PCAPA)、N-[9, 10-ビス(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-2-アントリル]-N, 9-ジフェニル-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: 2PCABPhA)、N-(9, 10-ジフェニル-2-アントリル)-N, N', N'-トリフェニル-1, 4-フェニレンジアミン (略称: 2DPAPP A)、N-[9, 10-ビス(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-2-アントリル]-N, N', N'-トリフェニル-1, 4-フェニレンジアミン (略称: 2DPABPhA)、9, 10-ビス(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-N-[4-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-N-フェニルアントラセン-2-アミン (略称: 2YGA BPhA)、N, N, 9-トリフェニルアントラセン-9-アミン (略称: DPhAPhA)、クマリン545T、N, N'-ジフェニルキナクリドン (略称: DPQd)、ルブレ、5, 12-ビス(1, 1'-ビフェニル-4-イル)-6, 11-ジフェニルテトラセン (略称: BPT)、2-(2-{2-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]エテニル}-6-メチル-4H-ピラン-4-イリデン)プロパンジニトリル (略称: DCM1)、2-{2-メチル-6-[2-(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン-4-イリデン}プロパンジニトリル (略称: DCM2)、N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)テトラセン-5, 11-ジアミン (略称: p-mPhTD)、7, 14-ジフェニル-N, N, N', N'-テトラキス(4-メチルフェニル)アセナフト[1, 2-a]フルオランテン-3, 10-ジアミン (略称: p-mPhAFD)、2-{2-イソプロピル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチル-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン-4-イリデン}プロパンジニトリル (略称: DCJTI)、2-{2-tert-ブチル-6-[2-(1, 1, 7, 7-テトラメチル-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ[ij]キノリジン-9-イル)エテニル]-4H-ピラン-4-イリデン}プロパンジニトリル (略称: DCJTB)、2-(2, 6-ビス{2-[4-(ジメチルアミノ)フ

10

20

30

40

50

エニル] エテニル} - 4H-ピラン-4-イリデン) プロパンジニトリル (略称: B i s D C M)、2- {2, 6-ビス [2- (8-メトキシ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ [i j] キノリジン-9-イル) エテニル] - 4H-ピラン-4-イリデン} プロパンジニトリル (略称: B i s D C J T M)、S D 1 (商品名; S F C C o., L t d 製) などが挙げられる。

【0164】

また、発光物質としては、以下に示す燐光性化合物を用いることもできる。例えば、ビス [2- (4', 6'-ジフルオロフェニル) ピリジナト-N, C^{2'}] イリジウム (I I I) テトラキス (1-ピラゾリル) ポラート (略称: F I r 6)、ビス [2- (4', 6'-ジフルオロフェニル) ピリジナト-N, C^{2'}] イリジウム (I I I) ピコリナート (略称: F I r p i c)、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, C^{2'}] イリジウム (I I I) ピコリナート (略称: I r (C F₃ p p y)₂ (p i c))、ビス [2- (4', 6'-ジフルオロフェニル) ピリジナト-N, C^{2'}] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: F I r a c a c)、トリス (2-フェニルピリジナト) イリジウム (I I I) (略称: I r (p p y)₃)、ビス (2-フェニルピリジナト) イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: I r (p p y)₂ (a c a c))、ビス (ベンゾ [h] キノリナト) イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: I r (b z q)₂ (a c a c))、ビス (2, 4-ジフェニル-1, 3-オキサゾラト-N, C^{2'}) イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: I r (d p o)₂ (a c a c))、ビス [2- (4'-パーフルオロフェニルフェニル) ピリジナト] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: I r (p-P F-p h)₂ (a c a c))、ビス (2-フェニルベンゾチアゾラト-N, C^{2'}) イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: I r (b t)₂ (a c a c))、ビス [2- (2'-ベンゾ [4, 5-a] チエニル) ピリジナト-N, C^{3'}] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: I r (b t p)₂ (a c a c))、ビス (1-フェニルイソキノリナト-N, C^{2'}) イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称: I r (p i q)₂ (a c a c))、(アセチルアセトナト) 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 (I I I) (略称: I r (F d p q)₂ (a c a c))、(アセチルアセトナト) ビス (2, 3, 5-トリフェニルピラジナト) イリジウム (I I I) (略称: I r (t p p r)₂ (a c a c))、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金 (I I) (略称: P t O E P)、トリス (アセチルアセトナト) (モノフェナントロリン) テルビウム (I I I) (略称: T b (a c a c)₃ (P h e n))、トリス (1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナト) (モノフェナントロリン) ユーロピウム (I I I) (略称: E u (D B M)₃ (P h e n))、トリス [1- (2-テノイル) -3, 3, 3-トリフルオロアセトナト] (モノフェナントロリン) ユーロピウム (I I I) (略称: E u (T T A)₃ (P h e n))、)、(ジピバロイルメタナト) ビス (2, 3, 5-トリフェニルピラジナト) イリジウム (I I I) (略称: I r (t p p r)₂ (d p m)) などが挙げられる。

【0165】

なお、これらの発光物質は、ホスト材料に分散させて用いるのが好ましい。ホスト材料としては、例えば、N P B (略称)、T P D (略称)、T C T A (略称)、T D A T A (略称)、M T D A T A (略称)、B S P B (略称) などの芳香族アミン化合物、P C z P C A 1 (略称)、P C z P C A 2 (略称)、P C z P C N 1 (略称)、C B P (略称)、T C P B (略称)、C z P A (略称)、9-フェニル-3- [4- (10-フェニル-9-アントリル) フェニル] -9H-カルバゾール (略称: P C z P A)、4-フェニル-4'- (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) トリフェニルアミン (略称: P C B A 1 B P) などのカルバゾール誘導体、P V K (略称)、P V T P A (略称)、P T P D M A (略称)、P o l y-T P D (略称) などの高分子化合物を含む正孔輸送性の高い物質や、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム (略称: A l q)、トリス (4-メチ

10

20

30

40

50

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] キノリナト) 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: $BAlq$) など、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、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、さらに、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) や、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: $OXD-7$)、9-[4-(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル) フェニル] カルバゾール (略称: $COL1$)、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール (略称: TAZ)、バソフェナントロリン (略称: $BPhen$)、バソキュプロイン (略称: BCP) などの電子輸送性の高い物質を用いることができる。

【0166】

電子輸送層は、電子輸送性の高い物質を含む層である。電子輸送性の高い物質としては、例えば、 Alq (略称)、 $Almq_3$ (略称)、 $BeBq_2$ (略称)、 $BAlq$ (略称) など、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を用いることができる。また、この他 $Zn(BOX)_2$ (略称)、 $Zn(BTZ)_2$ (略称) 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も用いることができる。さらに、金属錯体以外にも、 PBD (略称) や、 $OXD-7$ (略称)、 $COL1$ (略称)、 TAZ (略称)、 $BPhen$ (略称)、 BCP (略称)、2-[4-(ジベンゾチオフェン-4-イル) フェニル]-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール (略称: $DBTBIm-I$) なども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。なお、正孔よりも電子の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。また、電子輸送層は、単層のものだけでなく、上記物質からなる層を二層以上積層したものを用いてもよい。

【0167】

また、高分子化合物を用いることもできる。例えば、ポリ [(9, 9-ジヘキシルフルオレン-2, 7-ジイル)-co-(ピリジン-3, 5-ジイル)] (略称: $PF-Py$)、ポリ [(9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジイル)-co-(2, 2'-ビピリジン-6, 6'-ジイル)] (略称: $PF-BPy$) 等を用いることができる。

【0168】

電子注入層は、電子注入性の高い物質を含む層である。電子注入性の高い物質としては、リチウム (Li)、セシウム (Cs)、カルシウム (Ca)、フッ化リチウム (LiF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カルシウム (CaF_2) 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、またはこれらの化合物が挙げられる。また、電子輸送性を有する物質中にアルカリ金属又はアルカリ土類金属又はそれらの化合物を含有させたもの、例えば Alq 中にマグネシウム (Mg) を含有させたもの等を用いることもできる。この様な構造とすることにより、陰極 1102 からの電子注入効率をより高めることができる。

【0169】

なお、これらの層を適宜組み合わせることで積層することにより、発光物質を含む有機層 1103 を形成することができる。また、発光物質を含む有機層 1103 の形成方法としては、用いる材料に応じて種々の方法 (例えば、乾式法や湿式法等) を適宜選択することができる。例えば、真空蒸着法、インクジェット法またはスピンコート法などを用いることができる。また、各層で異なる方法を用いて形成してもよい。

【0170】

また、陰極 1102 と発光物質を含む有機層 1103 との間には、電子注入バッファ 1104、電子リレー層 1105 および第 1 の電荷発生領域 1106 が設けられている。陰極 1102 と接して形成されるのは第 1 の電荷発生領域 1106 であり、第 1 の電荷発生

10

20

30

40

50

領域 1106 と接して形成されるのは、電子リレー層 1105 であり、電子リレー層 1105 と発光物質を含む有機層 1103 の間に接して形成されるのは、電子注入バッファー 1104 である。

【0171】

＜電荷発生領域の構成＞

第 1 の電荷発生領域 1106、及び第 2 の電荷発生領域は、正孔輸送性の高い物質とアクセプター性物質を含む領域である。なお、電荷発生領域は、同一膜中に正孔輸送性の高い物質とアクセプター性物質を含有する場合だけでなく、正孔輸送性の高い物質を含む層とアクセプター性物質を含む層とが積層されていても良い。但し、第 1 の電荷発生領域を陰極側に設ける積層構造の場合には、正孔輸送性の高い物質を含む層が陰極 1102 と接する構造となり、第 2 の電荷発生領域を陽極側に設ける積層構造の場合には、アクセプター性物質を含む層が陽極 1101 と接する構造となる。

10

【0172】

なお、電荷発生領域において、正孔輸送性の高い物質に対して質量比で、0.1 以上 4.0 以下の比率でアクセプター性物質を添加することが好ましい。

【0173】

電荷発生領域に用いるアクセプター性物質としては、遷移金属酸化物や元素周期表における第 4 族乃至第 8 族に属する金属の酸化物を挙げることができる。具体的には、酸化モリブデンが特に好ましい。なお、酸化モリブデンは、吸湿性が低いという特徴を有している。

20

【0174】

また、電荷発生領域に用いる正孔輸送性の高い物質としては、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物（オリゴマー、 dendrimer、ポリマー等）など、種々の有機化合物を用いることができる。具体的には、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質であることが好ましい。但し、電子よりも正孔の輸送性の高い物質であれば、これら以外のものを用いてもよい。

【0175】

＜電子リレー層の構成＞

電子リレー層 1105 は、第 1 の電荷発生領域 1106 においてアクセプター性物質が引き抜いた電子を速やかに受け取ることができる層である。従って、電子リレー層 1105 は、電子輸送性の高い物質を含む層であり、またその LUMO 準位は、第 1 の電荷発生領域 1106 におけるアクセプターのアクセプター準位と、発光物質を含む有機層 1103 の LUMO 準位との間の準位を占めるように形成する。具体的には、およそ -5.0 eV 以上 -3.0 eV 以下の LUMO 準位とするのが好ましい。電子リレー層 1105 に用いる物質としては、例えば、ペリレン誘導体や、含窒素縮合芳香族化合物が挙げられる。なお、含窒素縮合芳香族化合物は、安定な化合物であるため電子リレー層 1105 に用いる物質として好ましい。さらに、含窒素縮合芳香族化合物のうち、シアノ基やフルオロ基などの電子吸引基を有する化合物を用いることにより、電子リレー層 1105 における電子の受け取りがさらに容易になるため、好ましい。

30

【0176】

ペリレン誘導体の具体例としては、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物（略称：PTCDA）、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリシックビスベンゾイミダゾール（略称：PTCBI）、N, N'-ジオクチル-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（略称：PTCDI-C₈H）、N, N'-ジヘキシル-3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド（略称：Hex PTC）等が挙げられる。

40

【0177】

また、含窒素縮合芳香族化合物の具体例としては、ピラジノ [2, 3-f] [1, 10] フェナントロリン-2, 3-ジカルボニトリル（略称：PPDN）、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサシアノ-1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレン（略称

50

：HAT(CN)₆)、2,3-ジフェニルピリド[2,3-b]ピラジン(略称：2PYPR)、2,3-ビス(4-フルオロフェニル)ピリド[2,3-b]ピラジン(略称：F2PYPR)等が挙げられる。

【0178】

その他にも、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(略称：TCNQ)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(略称：NTCDA)、パーフルオロペンタセン、銅ヘキサデカフルオロフタロシアニン(略称：F₁₆CuPc)、N,N'-ビス(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチル-1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド(略称：NTCDI-C8F)、3',4'-ジブチル-5,5''-ビス(ジシアノメチレン)-5,5''-ジヒドロ-2,2':5',2''-テルチオフェン(略称：DCMT)、メタノフラーレン(例えば[6,6]-フェニルC₆₀ 1 酞酸メチルエステル)等を電子リレー層1105に用いることができる。

10

【0179】

＜電子注入バッファの構成＞

電子注入バッファ1104は、第1の電荷発生領域1106から発光物質を含む有機層1103への電子の注入を容易にする層である。電子注入バッファ1104を第1の電荷発生領域1106と発光物質を含む有機層1103の間に設けることにより、両者の注入障壁を緩和することができる。

【0180】

電子注入バッファ1104には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、およびこれらの化合物(アルカリ金属化合物(酸化リチウム等の酸化物、ハロゲン化物、炭酸リチウムや炭酸セシウム等の炭酸塩を含む)、アルカリ土類金属化合物(酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩を含む)、または希土類金属の化合物(酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩を含む))等の電子注入性の高い物質を用いることが可能である。

20

【0181】

また、電子注入バッファ1104が、電子輸送性の高い物質とドナー性物質を含んで形成される場合には、電子輸送性の高い物質に対して質量比で、0.001以上0.1以下の比率でドナー性物質を添加することが好ましい。なお、ドナー性物質としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、およびこれらの化合物(アルカリ金属化合物(酸化リチウム等の酸化物、ハロゲン化物、炭酸リチウムや炭酸セシウム等の炭酸塩を含む)、アルカリ土類金属化合物(酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩を含む)、または希土類金属の化合物(酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩を含む))の他、テトラチアナフタセン(略称：TTN)、ニッケロセン、デカメチルニッケロセン等の有機化合物を用いることもできる。なお、電子輸送性の高い物質としては、先に説明した発光物質を含む有機層1103の一部に形成することができる電子輸送層の材料と同様の材料を用いて形成することができる。

30

【0182】

なお、電子注入バッファ1104、並びに電子注入層等を用いる場合、発光物質を含む有機層にアルカリ金属および／又はアルカリ土類金属が添加される。発光物質を含む有機層にアルカリ金属、及びアルカリ土類金属、またはこれらの化合物が過剰に存在すると、水素原子を含む不純物(例えば水分)を還元して水素イオン、又は水素分子を発してしまう場合がある。しかし、アルカリ金属および／又はアルカリ土類金属が、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい合金、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物、乃至有機物と共に用いられ、且つその量が、発光素子の単位発光面積あたり $4.1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であれば、酸化物半導体を用いた半導体素子の特性、並びにそれを含む半導体装置の信頼性を損なうことなく、半導体素子の駆動電圧を低減でき、半導体装置の消費電力を低減できる。

40

【0183】

50

第1の電極と、第2の電極の間に発光物質を含む有機層を備えた発光素子において、その単位発光面積あたりアルカリ金属および／又はアルカリ土類金属を $4.1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下含むものとする。この範囲とすることで、アルカリ金属および／又はアルカリ土類金属はドナー性物質として機能し、且つアルカリ金属又はアルカリ土類金属は発光物質を含む有機層に安定化され、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発することがない。

【0184】

また、本実施の形態に示す発光素子の作製方法としては、ドライプロセス（例えば、真空蒸着法等）、ウェットプロセス（例えば、インクジェット法、スピンコート法等）を問わず、種々の方法を用いて形成することができる。

10

【0185】

以上のような材料を組み合わせることにより、本実施の形態に示す発光素子を作製することができる。この発光素子からは、上述した発光物質からの発光が得られ、その発光色は発光物質の種類を変えることにより選択できる。また、発光色の異なる複数の発光物質を用いることにより、発光スペクトルの幅を広げて、例えば白色発光を得ることもできる。なお、白色発光を得る場合には、互いに補色となる発光色を呈する発光物質を用いればよく、例えば補色となる発光色を呈する異なる層を備える構成等を用いることができる。具体的な補色の関係としては、例えば青色と黄色、あるいは青緑色と赤色等が挙げられる。

【0186】

20

本実施の形態で例示した半導体素子は、不活性な導電材料を第2の電極に適用している。そのため、半導体装置内に残存および／又は装置外から浸入する水分が、導電材料と反応して水素イオン、又は水素分子を発生する現象が抑制される。

【0187】

酸化物半導体のキャリア濃度を高める水素イオン、又は水素分子の生成が抑制されるため、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた半導体装置を提供できる。又は、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた発光装置を提供できる。

【0188】

なお、本実施の形態は、本明細書で示す他の実施の形態と適宜組み合わせることができる。

30

【0189】

（実施の形態4）

本実施の形態では、実施の形態1で説明した半導体装置を複数用いる発光表示装置について、図5、乃至図7を参照して説明する。

【0190】

＜画素回路の構成＞

本実施の形態で例示する発光表示装置が備える画素の等価回路図を図5に示す。なお、当該画素回路はデジタル時間階調駆動、又はアナログ階調駆動のいずれの駆動方法も適用できる。

【0191】

40

本実施の形態で例示する画素6400は、酸化物半導体層をチャンネル形成領域に用いるnチャンネル型のトランジスタを1つの画素に2つ備える。画素6400は、スイッチング用トランジスタ6401、発光素子駆動用トランジスタ6402、発光素子6404及び容量素子6403を有する。スイッチング用トランジスタ6401はゲートが走査線6406に接続され、第1電極（ソース電極層及びドレイン電極層の一方）が信号線6405に接続され、第2電極（ソース電極層及びドレイン電極層の他方）が発光素子駆動用トランジスタ6402のゲートに接続されている。発光素子駆動用トランジスタ6402は、ゲートが容量素子6403を介して電源線6407に接続され、第1電極が電源線6407に接続され、第2電極が発光素子6404の第1の電極（画素電極）に接続されている。発光素子6404の第2の電極は共通電極6408に相当し、共通電極6408は、同一

50

基板上に形成される共通電位線と電氣的に接続される。

【0192】

発光素子6404の第1の電極（画素電極）に電源線6407を介して高電源電位を供給し、第2の電極（共通電極6408）に低電源電位を供給する。低電源電位は高電源電位に比べて低い電位であり、例えばGND、0Vなどを設定する。高電源電位は、低電源電位との電位差が発光素子6404の発光開始電圧以上となるように設定する。発光素子6404の二つの電極に電位差を設けることで電流を流して発光させる。

【0193】

なお、共通電極6408に高電源電位、電源線6407に低電源電位を設定しても良い。その場合、発光素子6404に流れる電流が逆になるため、発光素子6404の構成を適宜変更してもよい。

10

【0194】

なお、容量素子6403は発光素子駆動用トランジスタ6402のゲート容量を代用して省略することも可能である。発光素子駆動用トランジスタ6402のゲート容量は、チャンネル領域とゲート電極との間で容量が形成されていてもよい。また、オフ電流が低減されたトランジスタをスイッチング用トランジスタ6401に適用して、容量素子6403を省略することもできる。オフ電流が低減されたトランジスタとしては、酸化物半導体層をチャンネル形成領域に用いたトランジスタをその例に挙げることができる。

【0195】

図5の等価回路で表される画素を、デジタル時間階調方式で駆動する場合について説明する。電圧入力電圧駆動方式の場合には、発光素子駆動用トランジスタ6402のゲートには、発光素子駆動用トランジスタ6402が十分にオンするか、オフするかの二つの状態となるようなビデオ信号を入力する。つまり、発光素子駆動用トランジスタ6402は線形領域で動作させる。発光素子駆動用トランジスタ6402は線形領域で動作させるため、電源線6407の電圧よりも高い電圧を発光素子駆動用トランジスタ6402のゲートにかける。なお、信号線6405には、（電源線電圧＋発光素子駆動用トランジスタ6402の V_{th} ）以上の電圧をかける。

20

【0196】

また、図5の等価回路で表される画素は、デジタル時間階調方式とは異なる信号を用いてアナログ階調方式で駆動できる。

30

【0197】

図5の等価回路で表される画素を、アナログ階調方式で駆動する場合について説明する。電源線6407の電位は発光素子駆動用トランジスタ6402のゲート電位よりも高くし、発光素子駆動用トランジスタ6402を飽和領域で動作させる。次いで、発光素子駆動用トランジスタ6402のゲートに、発光素子6404が所望の輝度で発光する電圧（順方向電圧ともいう）に発光素子駆動用トランジスタ6402の閾値電圧 V_{th} を加えた値以上の電圧を加える。

【0198】

アナログ階調データを含み、発光素子駆動用トランジスタ6402が飽和領域で動作するようなビデオ信号を入力し、発光素子6404にビデオ信号に応じた電流を流す。このようにして、図5の等価回路で表される画素はアナログ階調方式で駆動できる。

40

【0199】

なお、図5に示す画素構成は、これに限定されない。例えば、図5に示す画素に新たにスイッチ、抵抗素子、容量素子、トランジスタ又は論理回路などを追加してもよい。また、発光素子駆動用トランジスタと発光素子との間に電流制御用トランジスタを接続する構成であってもよい。

【0200】

<画素の構成>

本実施の形態で例示する発光表示装置が備える画素の断面図を図6に示す。

【0201】

50

画素に設ける発光素子の第1の電極、又は第2の電極の少なくとも一方は可視光を透過し、発光は可視光を透過する電極を介して発光素子の外に取り出される。発光素子の構造としては、発光素子が形成された基板を介することなく、当該発光素子が形成された側に発光を取り出す上面射出構造（図6（A）参照）、発光素子が形成された基板を介し、当該発光素子が形成されていない側に発光を取り出す下面射出構造（図6（B）参照）、並びに基板の発光素子が形成された側及び基板を介して基板の他方の側に発光を取り出す両面射出構造（図6（C））がある。いずれの射出構造の発光素子も上述の画素回路に組み合わせて用いることができる。

【0202】

なお、画素に設ける発光素子の第2の電極は、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い不活性な導電材料を用いて形成する。水素イオン、又は水素分子を発生し難い不活性な導電材料としては、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金、及び酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物をその例に挙げることができる。また、第2の電極を酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、及び酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた層を積層した導電層を用いて形成してもよい。

10

【0203】

酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属としては、アンチモン（Sb）、ヒ素（As）、ビスマス（Bi）、銅（Cu）、テルル（Te）、水銀（Hg）、銀（Ag）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、金（Au）等を挙げることができる。これらの金属を単体もしくは合金として第2の電極に適用すればよい。これらの金属は還元作用が弱く、99at%以上100at%未満含む導電層は不活性な導電層となり、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い。

20

【0204】

充分な厚みの金属層は可視光を反射するため反射電極として用いることができる。特に、銀-パラジウム（Ag-Pd）合金や、銀-銅（Ag-Cu）合金は可視光に対する反射率が高いため、反射電極として好適である。

【0205】

また、上記の金属を光が透過する程度の薄膜（好ましくは、5nm～30nm程度）とし、可視光を透過する導電膜に用いることもできる。

30

【0206】

酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物としては、酸化タングステンを含むインジウム酸化物（IWO）、酸化タングステンを含むインジウム亜鉛酸化物（IWZO）、酸化チタンを含むインジウム酸化物（Ti-InO）、酸化チタンを含むインジウム錫酸化物（Ti-ITO）、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物、酸化ケイ素を添加したインジウム錫酸化物（ITSO）、酸化スズ（SnOx）、酸化タングステン、及び酸化チタン（TiOx）等を挙げることができる。これらの酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物は還元作用が弱く、水素原子を含む不純物（例えば水分）を還元して水素イオン、又は水素分子を発生し難い。

40

【0207】

特に、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きく且つ可視光を透過する導電性の金属酸化物層を第2の電極に適用することにより、発光物質を含む有機層が発する発光を、第2の電極側に取り出すことができる。

【0208】

また、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属層、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい金属同士の合金層、乃至酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい導電性の金属酸化物層から選ばれた層を積層して第2の電極に適用することもできる。

【0209】

50

<<上面射出構造>>

上面射出構造の発光素子について、図6（A）を用いて説明する。上面射出構造の発光素子は、図6（A）に矢印で示す方向に光を発する。

【0210】

図6（A）に断面図を例示する画素は、発光素子駆動用トランジスタ7401aと、発光素子7000aを有する。発光素子7000aは第1の電極7001aと、可視光を透過する第2の電極7002aの間に発光物質を含む有機層7003aを備え、第1の電極7001aはトランジスタ7401aのソース電極層又はドレイン電極層と電氣的に接続されている。

【0211】

第1の電極7001aは発光物質を含む有機層7003aが発する光を効率よく反射する材料が好ましい。なぜなら光の取り出し効率を向上できるためである。また、第1の電極7001aを積層構造としてもよい。例えば、発光物質を含む有機層7003aに接する側に可視光を透過する導電膜を用い、他方に光を遮光する膜を積層して用いることもできる。光を遮光する膜としては、発光物質を含む有機層が発する光を効率よく反射する金属膜等が好ましいが、例えば黒の顔料を添加した樹脂等を用いることもできる。

【0212】

第2の電極7002aは可視光を透過する導電膜を用いる。可視光を透過する導電膜としては、例えば酸化タングステンを含むインジウム酸化物、酸化タングステンを含むインジウム亜鉛酸化物、酸化チタンを含むインジウム酸化物、酸化チタンを含むインジウム錫酸化物、インジウム錫酸化物（以下、ITOと示す。）、インジウム亜鉛酸化物、酸化ケイ素を添加したインジウム錫酸化物などを挙げることができる。また、光を透過する程度の金属薄膜（好ましくは、5nm～30nm程度）を用いることもできる。例えば5nmの膜厚を有する銀－マグネシウム（Ag－Mg）合金膜を第2の電極7002aとして用いることができる。

【0213】

なお、第1の電極7001a、又は第2の電極7002aのいずれか一方は陽極として機能し、他方は陰極として機能する。陽極として機能する電極には、仕事関数の大きな物質が好ましく、陰極として機能する電極には仕事関数の小さな物質が好ましい。但し、陽極と接して電荷発生層を設ける場合には、仕事関数を考慮せずに様々な導電性材料を陽極に用いることができる。具体的には、仕事関数の大きい材料だけでなく、仕事関数の小さい材料を用いることもできる。また、第1の電極7001a、及び第2の電極7002aのいずれも高い導電性を備える材料が、発光表示装置の輝度ムラを低減する上で好ましい。

【0214】

発光物質を含む有機層7003aは単数又は複数の層で構成される。複数の層で構成される例として、陽極側から正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、並びに電子注入層が積層された構成を挙げることができる。なお、発光物質を含む有機層7003aは、発光層を除くこれらの層を全て備える必要はない。発光層を除くこれらの層は必要に応じて適宜選択、もしくは重複して設けることもできる。具体的には、発光物質を含む有機層7003a中に複数の発光層を重ねて設けてもよく、電子注入層に重ねて正孔注入層を設けてもよい。また、中間層として電荷発生層の他、電子リレー層など他の構成を適宜加えることができる。

【0215】

また、発光素子7000aは第1の電極7001aと、隣接する画素の第1の電極7021aの端部を覆う隔壁7009aを備える。隔壁7009aは、ポリイミド、アクリル、ポリアミド、エポキシ等の有機樹脂膜の他、無機絶縁膜または有機ポリシロキサン膜を適用できる。特に、隔壁7009aの側面が連続した曲率を持って形成される傾斜面となるように、感光性の樹脂材料を用いて形成することが好ましい。隔壁7009aに感光性の樹脂材料を用いる場合、レジストマスクを形成する工程を省略することができる。また、隔壁を無機絶縁膜で形成することもできる。無機絶縁膜を隔壁に用いることで、隔壁に含

10

20

30

40

50

まれる水分量を低減できる。たとえ不活性な導電膜を第2の電極に用いる場合であっても、長期間の使用に伴い微量の水素イオン、又は水素分子が発生する可能性を限りなく少なくするために、隔壁中の水分量を低減する構成が好ましい。

【0216】

なお、隔壁形成後には加熱処理を施す。酸化物半導体を用いた半導体装置に残存する水素原子を含む不純物は、可能な限り少ない方が好ましい。加熱処理を施すことにより、隔壁中の水分等の不純物を取り除くことができる。

【0217】

<<下面射出構造>>

下面射出構造の発光素子について、図6(B)を用いて説明する。下面射出構造の発光素子は、図6(B)に矢印で示す方向に光を発する。

10

【0218】

図6(B)に断面図を例示する画素は、発光素子駆動用トランジスタ7401bと、発光素子7000bを有する。発光素子7000bは可視光を透過する第1の電極7001bと、第2の電極7002bの間に発光物質を含む有機層7003bを備え、第1の電極7001bはトランジスタ7401bのソース電極層又はドレイン電極層と電氣的に接続されている。

【0219】

第1の電極7001bは可視光を透過する導電膜を用いる。可視光を透過する導電膜としては、上面射出構造の第2の電極7002aに用いることができる材料を適用することができる。

20

【0220】

第2の電極7002bは発光物質を含む有機層7003bが発する光を効率よく反射する材料が好ましい。例えば、上面射出構造の第1の電極7001aに用いることができる材料を適用することができる。

【0221】

なお、第1の電極7001b、又は第2の電極7002bのいずれか一方は陽極として機能し、他方は陰極として機能する。陽極として機能する電極には、仕事関数の大きな物質が好ましく、陰極として機能する電極には仕事関数の小さな物質が好ましい。但し、陽極と接して電荷発生層を設ける場合には、仕事関数を考慮せずに様々な導電性材料を陽極に用いることができる。具体的には、仕事関数の大きい材料だけでなく、仕事関数の小さい材料を用いることもできる。また、第1の電極7001b、及び第2の電極7002bのいずれも高い導電性を備える材料が、発光表示装置の輝度ムラを低減する上で好ましい。

30

【0222】

発光物質を含む有機層7003bは単数の層で構成されていても、複数の層が積層されていても良い。発光物質を含む有機層7003bとしては、図6(A)の発光物質を含む有機層7003aに用いることができる構成、及び材料を適用することができる。

【0223】

また、発光素子7000bは第1の電極7001bと、隣接する画素の第1の電極7021bの端部を覆う隔壁7009bを備える。隔壁7009bは、図6(A)の隔壁7009aに用いることができる構成、及び材料を適用することができる。

40

【0224】

<<両面射出構造>>

両面射出構造の発光素子について、図6(C)を用いて説明する。両面射出構造の発光素子は、図6(C)に矢印で示す方向に光を発する。

【0225】

図6(C)に断面図を例示する画素は、発光素子駆動用トランジスタ7401cと、発光素子7000cを有する。発光素子7000cは可視光を透過する第1の電極7001cと、可視光を透過する第2の電極7002cの間に発光物質を含む有機層7003cを備え、第1の電極7001cはトランジスタ7401cのソース電極層又はドレイン電極層

50

と電氣的に接続されている。

【0226】

第1の電極7001c、及び第2の電極7002cは可視光を透過する導電膜を用いる。可視光を透過する導電膜としては、上面射出構造の第2の電極7002aに用いることができる材料を適用することができる。

【0227】

なお、第1の電極7001c、又は第2の電極7002cのいずれか一方は陽極として機能し、他方は陰極として機能する。陽極として機能する電極には、仕事関数の大きな物質が好ましく、陰極として機能する電極には仕事関数の小さな物質が好ましい。但し、陽極と接して電荷発生層を設ける場合には、仕事関数を考慮せずに様々な導電性材料を陽極に用いることができる。具体的には、仕事関数の大きい材料だけでなく、仕事関数の小さい材料を用いることもできる。また、第1の電極7001c、及び第2の電極7002cのいずれも高い導電性を備える材料が、発光表示装置の輝度ムラを低減する上で好ましい。

10

【0228】

発光物質を含む有機層7003cは単数の層で構成されていても、複数の層が積層されていても良い。発光物質を含む有機層7003cとしては、図6(A)の発光物質を含む有機層7003aに用いることができる構成、及び材料を適用することができる。

【0229】

また、発光素子7000cは第1の電極7001cと、隣接する画素の第1の電極7021cの端部を覆う隔壁7009cを備える。隔壁7009cは、図6(A)の隔壁7009aに用いることができる構成、及び材料を適用することができる。

20

【0230】

なお半導体装置は、図6に示した構成に限定されるものではなく、本明細書に開示する技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0231】

<発光表示装置の構成>

次に、半導体装置の一例としてエレクトロルミネッセンスを利用する発光素子を備える発光表示装置（発光表示パネルともいう）の外観及び断面について、図7を用いて説明する。

【0232】

発光表示装置の平面図を図7(A)に示す。第1の基板上に形成された薄膜トランジスタ及び発光素子は、第1の基板と第2の基板の間にシール材を用いて封止されている。また、図7(A)のH-Iにおける断面図を図7(B)に示す。

30

【0233】

第1の基板4501上に設けられた画素部4502、信号線駆動回路4503a、4503b、並びに走査線駆動回路4504a、4504bは、その周囲を囲むシール材4505により、充填材4507と共に第1の基板4501と第2の基板4506の間に封止されている。

【0234】

第1の基板4501及び第2の基板4506は気密性が高く、脱ガスの少ない材料が好ましい。第2の基板4506としては、例えば複数の素材を貼り合わせたフィルムや紫外線硬化樹脂フィルム等の保護フィルムやカバー材を用いることができる。

40

【0235】

充填材4507としては、窒素やアルゴンなどの不活性な気体の他、樹脂を用いることができる。充填材に用いることができる樹脂の例として、PVC（ポリビニルクロライド）、アクリル、ポリイミド、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、PVB（ポリビニルブチラル）またはEVA（エチレンビニルアセテート）を挙げることができる。また、紫外線硬化樹脂または熱硬化樹脂を用いることもできる。

【0236】

また第1の基板4501上に設けられた画素部4502、信号線駆動回路4503a、4

50

503b、並びに走査線駆動回路4504a、4504bは、トランジスタを複数有しており、いずれのトランジスタも同一の工程で同時に作製すると、便宜である。

【0237】

発光表示装置の画素部4502と信号線駆動回路4503aの構成について、図7(B)に示す断面図を用いて説明する。なお、トランジスタ4510は画素部4502が備えるトランジスタの一例であり、トランジスタ4509は信号線駆動回路4503aが備えるトランジスタの一例である。

【0238】

駆動回路用のトランジスタ4509は、絶縁層4544上の酸化物半導体層のチャネル形成領域と重なる位置にバックゲート電極4540を備える。バックゲート電極4540を酸化物半導体層のチャネル形成領域と重なる位置に設けることによって、バイアス熱ストレス試験(BT試験)前後におけるトランジスタ4509のしきい値電圧の変化を低減することができる。なお、バックゲート電極4540の電位がトランジスタ4509のゲート電極層と同じであっても、異なっても、バックゲート電極4540は第2のゲート電極層として機能する。また、バックゲート電極4540の電位はGND、0V、或いはフローティング状態であってもよい。

10

【0239】

絶縁層4544はトランジスタを覆って形成され、トランジスタがつくる凹凸を平坦にする。

【0240】

20

発光素子4511は、第1の電極4517と第1の電極4517に重畳する第2の電極4513の間に発光物質を含む有機層4512を備える。また、第1の電極4517は絶縁層4544に設けた開口部を介してトランジスタ4510のソース電極層またはドレイン電極層と電氣的に接続されている。

【0241】

隔壁4520は第1の電極4517に開口部を備え、第1の電極4517の端部を覆って形成されている。隔壁4520は有機樹脂膜、無機絶縁膜または有機ポリシロキサンを用いることができる。特に感光性の材料を用いると、その開口部の側壁に連続した曲率を持つ傾斜面を形成できるため好ましい。

【0242】

30

発光物質を含む有機層4512は、単数の層で構成しても、複数の層で構成してもよい。

【0243】

なお、保護膜を第2の電極4513、及び隔壁4520上に形成してもよい。保護膜は酸素、水素、水分、二酸化炭素等が発光素子4511へ侵入する現象を防ぐことができる。保護膜としては窒化珪素膜、窒化酸化珪素膜、DLC膜等を用いることができる。

【0244】

発光表示装置を駆動する各種信号及び電源電位は、FPC4518a、及び4518bを介して信号線駆動回路4503a、4503b、走査線駆動回路4504a、4504b、または画素部4502に供給される。

【0245】

40

接続端子電極4515と第1の電極4517は、同じ導電膜から同じ工程で形成され、端子電極4516とトランジスタ4509のソース電極層及びドレイン電極層は同じ導電膜から同じ工程で形成される。なお、接続端子電極4515とFPC4518aが有する端子は、異方性導電膜4519を介して電氣的に接続されている。

【0246】

発光素子4511の光の取り出し方向に位置する基板には、可視光を透過する基板を用いる。可視光を透過する基板としては、例えば、ガラス板、プラスチック板、ポリエステルフィルムまたはアクリルフィルムを用いることができる。

【0247】

例えば、発光素子4511が上面射出構造、又は両面射出構造の発光素子である場合は、

50

第2の基板4506に可視光を透過する基板を用いる。

【0248】

また、発光素子4511の光の取り出し方向に位置する基板に光学フィルムを適宜設けることができる。光学フィルムとしては、偏光板、円偏光板（楕円偏光板を含む）、位相差板（ $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板）、乃至カラーフィルタを適宜選択して用いることができる。また、反射防止膜を設けてもよい。例えば、表面の凹凸により反射光を拡散し、映り込みを低減できるアンチグレア処理を施すことができる。

【0249】

なお、別途用意した基板上に駆動回路を形成し、本実施の形態で例示した発光表示装置の信号線駆動回路4503a、4503b、及び走査線駆動回路4504a、4504bに替えて、実装してもよい。また、信号線駆動回路のみ、或いは一部、又は走査線駆動回路のみ、或いは一部のみを別途形成して実装しても良く、図7の構成に限定されない。

【0250】

以上の工程により、半導体装置として信頼性の高い発光表示装置（発光表示パネル）を作製することができる。

【0251】

本実施の形態で例示した半導体素子は、不活性な導電材料を第2の電極に適用している。そのため、半導体装置内に残存および／又は装置外から浸入する水分が、導電材料と反応して水素イオン、又は水素分子を発生する現象が抑制される。

【0252】

酸化物半導体のキャリア濃度を高める水素イオン、又は水素分子の生成が抑制されるため、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた半導体装置を提供できる。又は、酸化物半導体を用いて信頼性の優れた発光装置を提供できる。

【0253】

本実施の形態は、他の実施の形態に記載した構成と適宜組み合わせることで実施することが可能である。

【実施例1】

【0254】

（発光表示装置1）

本実施例で作製した発光表示装置1、及び比較表示装置が備える発光素子の構造を図8（A）、及び表1に示す。

【0255】

【表1】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	第1の発光層	第2の発光層	電子輸送層	第1の電子注入層	第2の電子注入層	第2の電極
発光表示装置1	ITO 110nm	NPB:MoOx (=2:0.222) 200nm	NPB 10nm	PCCPA:Rubrene (=1:0.01) 20nm	CzPA:PCBAPA (=1:0.1) 30nm	Alq ₃ 30nm	LiF 1nm	Ag:Mg (=0.5:0.05) 5nm	Ag 100nm
比較表示装置	ITO 110nm	NPB:MoOx (=2:0.222) 200nm	NPB 10nm	PCCPA:Rubrene (=1:0.01) 20nm	CzPA:PCBAPA (=1:0.1) 30nm	Alq ₃ 30nm	LiF 1nm	— —	Al 200nm

【0256】

発光表示装置1は基板に設けた第1の電極1701と、第2の電極1702の間に発光物質を含む有機層1703を挟む構成を備える（図8（A）参照）。

【0257】

発光表示装置1の発光物質を含む有機層1703は、正孔注入層1711、正孔輸送層1712、第1の発光層1713a、第2の発光層1713b、電子輸送層1714、並びに電子注入層1715が順次積層された構造を有する。

【0258】

なお、発光素子の材料としては、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物（略称：ITO）、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）、酸化モリブデン、9-フェニル-9'-[4-（10-フェニル-9-アントリ

10

20

30

40

50

ル) フェニル] - 3, 3' - ビ (9H-カルバゾール) (略称: PCCPA)、ルブレン (Rubrene)、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)、4-(10-フェニル-9-アントリル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) トリフェニルアミン (略称: PCBAPA)、トリス (8-キノリノラト) アルミニウム (略称: Alq₃)、フッ化リチウム (LiF)、銀-マグネシウム合金 (AgMg)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al) を用いた。

【0259】

発光表示装置1の第2の電極1702には、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい銀を用いた。また、発光表示装置1の発光素子において、その単位発光面積あたりアルカリ金属および／又はアルカリ土類金属を $2 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 含む。

10

【0260】

以上により得られた発光表示装置1を大気に曝さないように窒素雰囲気グローブボックス内において封止した。

【0261】

(発光表示装置2)

発光表示装置2が備える発光素子の構造を図8(B)、及び表2に示す。

【0262】

【表2】

	第1の電極	正孔注入層	正孔輸送層	第1の発光層	第2の発光層	第1の電子輸送層	第2の電子輸送層	電子注入バッファ	電子リレー層	
発光表示装置2	ITO 110nm	BPAFLP: MoOx: MoOx (=2:0.25:0.25) 50nm	BPAFLP 30nm	PCzPA:SD1 (=1:0.05) 10nm	CzPA:SD1 (=1:0.05) 25nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	Ca 1nm	CuPc 2nm	下段の左端に続く

上段の右端から続く	電荷発生層	正孔輸送層	第3の発光層	第4の発光層	第3の電子輸送層	第4の電子輸送層	第1の電子注入層	第2の電子注入層	第2の電極
	BPAFLP: MoOx: MoOx (=2:0.25:0.25) 50nm	PCBA1BP 10nm	PCBA1BP: Ir(tppr) ₂ dppm (=1:0.01) 10nm	DBTBlmII: PCBA1BP: Ir(ppv) ₃ (=1:0.1:0.08) 30nm	DBTBlmII 15nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Ag: Mg (=0.5:0.05) 5nm	Ag 100nm

20

【0263】

発光表示装置2が備える発光素子は基板に設けた第1の電極2701と、第2の電極2702の間に発光物質を含む有機層2703を挟む構成を備える (図8(B) 参照)。

30

【0264】

発光表示装置2において、発光物質を含む有機層2703は、正孔注入層2711、正孔輸送層2712、第1の発光層2713a、第2の発光層2713b、第1の電子輸送層2714a、第2の電子輸送層2714b、電子注入バッファ2715、電子リレー層2716、電荷発生層2811、正孔輸送層2812、第3の発光層2813a、第4の発光層2813b、第3の電子輸送層2814a、第4の電子輸送層2814b、並びに電子注入層2815が順次積層された構造を有する。なお、電子注入層2815は二層からなる。

【0265】

発光表示装置2において、酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい銀を第2の電極2702に用いた。また、発光表示装置2の発光素子において、その単位発光面積あたりアルカリ金属および／又はアルカリ土類金属を $4.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 含む。

40

【0266】

なお、発光素子の材料としては、酸化珪素を含むインジウム錫酸化物 (略称: ITO)、酸化モリブデン、4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル) トリフェニルアミン (略称: BPAFLP)、9-フェニル-3-[4-(10-フェニル-9-アントリル) フェニル]-9H-カルバゾール (略称: PCzPA)、SD1 (商品名; SFC Co., Ltd 製)、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)、バソフェナントロリン (略称: BPhen)

50

、カルシウム (Ca)、銅フタロシアニン (CuPc)、4-フェニル-4'- (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) トリフェニルアミン (略称: PCBA1BP)、ビス (2, 3, 5-トリフェニルピラジナト) (ジピバロイルメタナト) イリジウム (III) (略称: Ir(tppr)₂(dpm))、2-[4-(ジベンゾチオフェン-4-イル)フェニル]-1-フェニル-1H-ベンゾイミダゾール (略称: DBTBIm-III)、トリス (2-フェニルピリジナト-N, C^{2'}) イリジウム (III) (略称: Ir(ppy)₃)、フッ化リチウム (LiF)、銀-マグネシウム合金 (AgMg)、銀 (Ag) を用いた。

【0267】

以上により得られた発光表示装置2を大気に曝さないように窒素雰囲気グローブボックス内において封止した。

10

【0268】

なお、発光表示装置1、及び発光表示装置2の表示領域が含むアルカリ金属および／又はアルカリ土類金属は、 $4.1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下の範囲にあった。

【0269】

(比較表示装置)

表1に記載した比較表示装置の構成は電子注入層及び第2の電極1702を除き、発光表示装置1と同様である。電子注入層はフッ化リチウムを用いた。第2の電極1702は、酸化還元電位が標準水素電極に比べて小さいアルミニウムを用いた。比較表示装置の他の構成は発光表示装置1の構成についての説明を援用する。

20

【0270】

以上により得られた比較表示装置を大気に曝さないように窒素雰囲気グローブボックス内において封止した。

【0271】

(評価結果)

発光表示装置1、発光表示装置2、並びに比較表示装置を80℃の環境下、15分保存した。15分の保存後、それぞれの表示装置に市松模様(チェッカーともいう)の表示をおこなう信号を入力し、その表示を試みた。発光表示装置1の表示結果を図9(A)に、発光表示装置2の表示結果を図9(B)に、比較表示装置の表示結果を図9(C)に示す。

30

【0272】

酸化還元電位が標準水素電極に比べて大きい銀(Ag)を第2の電極に用いた発光表示装置1、及び発光表示装置2は正常に動作した。しかし、酸化還元電位が標準水素電極に比べて小さいアルミニウム(Al)を第2の電極に用いた比較表示装置は正常に動作しなかった。

【符号の説明】

【0273】

- 400 発光素子
- 401 電極
- 402 電極
- 403 有機層
- 404 充填材
- 405 基板
- 406 封止基板
- 407 シール材
- 410 トランジスタ
- 505 基板
- 506 絶縁層
- 507 ゲート絶縁層
- 510 トランジスタ

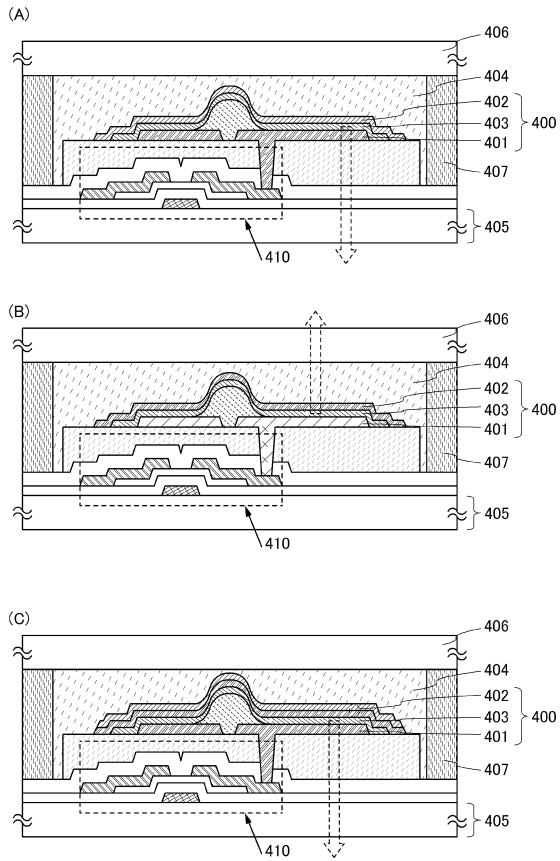
40

50

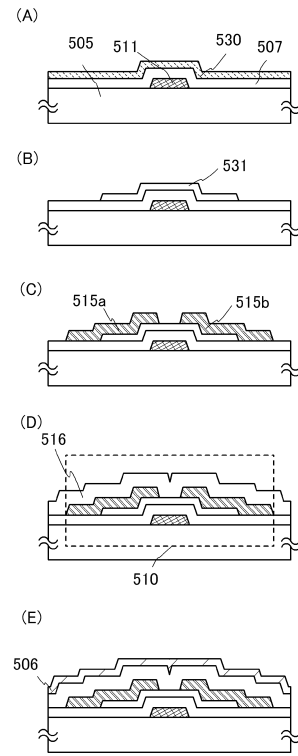
5 1 1	ゲート電極層	
5 1 5 a	ソース電極層	
5 1 5 b	ドレイン電極層	
5 1 6	絶縁層	
5 1 7	平坦化層	
5 1 8	開口部	
5 1 9	バックゲート電極	
5 3 0	酸化物半導体膜	
5 3 1	酸化物半導体層	
6 0 1	電極	10
1 1 0 1	陽極	
1 1 0 2	陰極	
1 1 0 3	有機層	
1 1 0 4	電子注入バッファ層	
1 1 0 5	電子リレー層	
1 1 0 6	電荷発生領域	
1 7 0 1	電極	
1 7 0 2	電極	
1 7 0 3	有機層	
1 7 1 1	正孔注入層	20
1 7 1 2	正孔輸送層	
1 7 1 3 a	発光層	
1 7 1 3 b	発光層	
1 7 1 4	電子輸送層	
1 7 1 5	電子注入層	
2 7 0 1	電極	
2 7 0 2	電極	
2 7 0 3	有機層	
2 7 1 1	正孔注入層	
2 7 1 2	正孔輸送層	30
2 7 1 3 a	発光層	
2 7 1 3 b	発光層	
2 7 1 4 a	電子輸送層	
2 7 1 4 b	電子輸送層	
2 7 1 5	電子注入バッファ層	
2 7 1 6	電子リレー層	
2 8 1 1	電荷発生層	
2 8 1 2	正孔輸送層	
2 8 1 3 a	発光層	
2 8 1 3 b	発光層	40
2 8 1 4 a	電子輸送層	
2 8 1 4 b	電子輸送層	
2 8 1 5	電子注入層	
4 5 0 1	基板	
4 5 0 2	画素部	
4 5 0 3 a、4 5 0 3 b	信号線駆動回路	
4 5 0 4 a、4 5 0 4 b	走査線駆動回路	
4 5 0 5	シール材	
4 5 0 6	基板	
4 5 0 7	充填材	50

4 5 0 9	トランジスタ	
4 5 1 0	トランジスタ	
4 5 1 1	発光素子	
4 5 1 2	有機層	
4 5 1 3	電極	
4 5 1 5	接続端子電極	
4 5 1 6	端子電極	
4 5 1 7	電極	
4 5 1 8 a	F P C	
4 5 1 9	異方性導電膜	10
4 5 2 0	隔壁	
4 5 4 0	バックゲート電極	
4 5 4 4	絶縁層	
6 4 0 0	画素	
6 4 0 1	スイッチング用トランジスタ	
6 4 0 2	発光素子駆動用トランジスタ	
6 4 0 3	容量素子	
6 4 0 4	発光素子	
6 4 0 5	信号線	
6 4 0 6	走査線	20
6 4 0 7	電源線	
6 4 0 8	共通電極	
7 0 0 0 a	発光素子	
7 0 0 0 b	発光素子	
7 0 0 0 c	発光素子	
7 0 0 1 a	電極	
7 0 0 1 b	電極	
7 0 0 1 c	電極	
7 0 0 2 a	電極	
7 0 0 2 b	電極	30
7 0 0 2 c	電極	
7 0 0 3 a	有機層	
7 0 0 3 b	有機層	
7 0 0 3 c	有機層	
7 0 0 9 a	隔壁	
7 0 0 9 b	隔壁	
7 0 0 9 c	隔壁	
7 0 2 1 a	電極	
7 0 2 1 b	電極	
7 0 2 1 c	電極	40
7 4 0 1 a	トランジスタ	
7 4 0 1 b	トランジスタ	
7 4 0 1 c	トランジスタ	

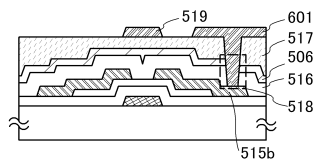
【図 1】



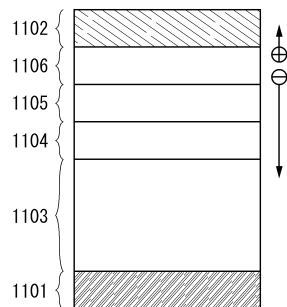
【図 2】



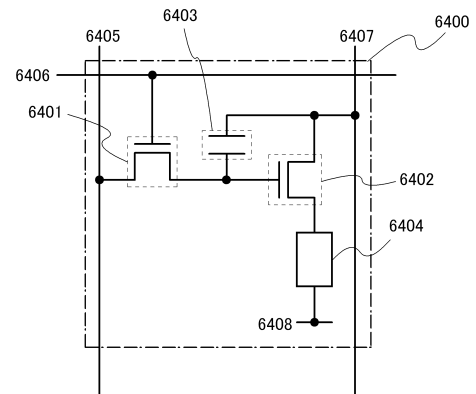
【図 3】



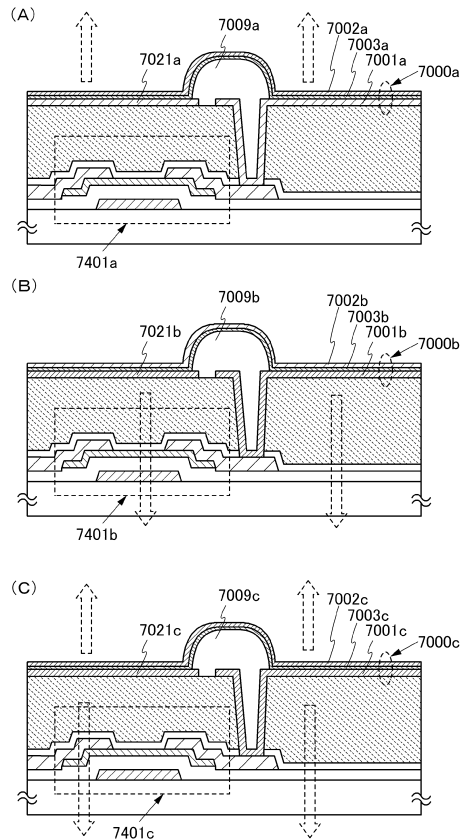
【図 4】



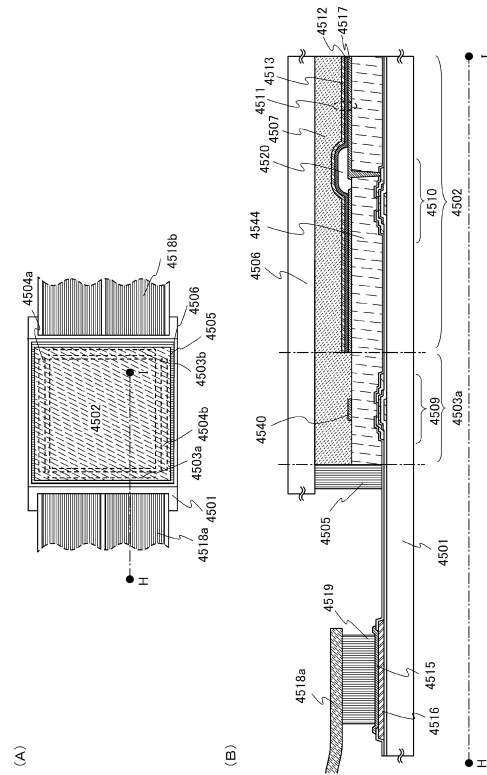
【図 5】



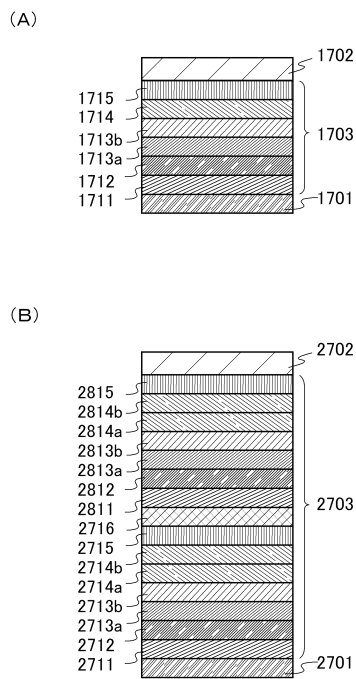
【図 6】



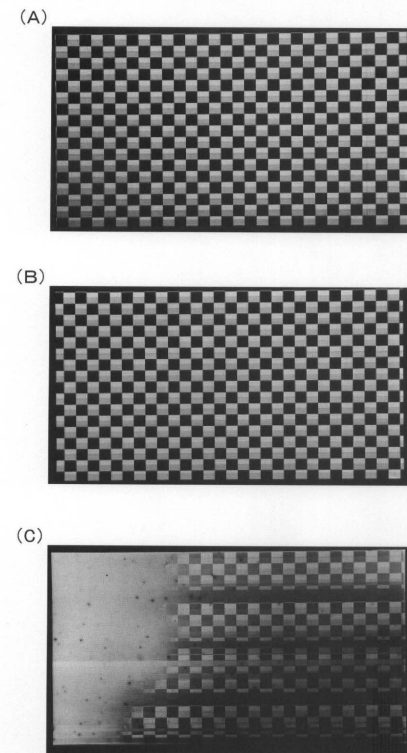
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-135766 (JP, A)
国際公開第2006/129650 (WO, A1)
特開2009-302520 (JP, A)
米国特許出願公開第2008/0023698 (US, A1)
特開2007-250984 (JP, A)
特開2009-099944 (JP, A)
特開2010-161351 (JP, A)
特開2007-141821 (JP, A)
国際公開第2008/156311 (WO, A1)
国際公開第2009/093625 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/336
H01L 29/786
H01L 51/50