



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432883 B

(45) 授权公告日 2011.08.10

(21) 申请号 200780010021.X

(22) 申请日 2007.03.22

(30) 优先权数据

078237/2006 2006.03.22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.09.22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/055891 2007.03.22

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/119490 JA 2007.10.25

(73) 专利权人 国立大学法人大阪大学

地址 日本大阪府

专利权人 住友化学株式会社

大日本印刷株式会社

株式会社理光

(72) 发明人 横山正明 中山健一

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 庞立志 孙秀武

(51) Int. Cl.

H01L 29/68(2006.01)

H01L 51/05(2006.01)

H01L 51/30(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/26(2006.01)

(56) 对比文件

US 5298787 A, 1994.03.29, 全文.

JP 昭 61-93663 A, 1986.05.12, 全文.

US 4127861 A, 1978.11.28, 说明书第 4 栏第 6 行 - 第 8 栏第 10 行, 附图 1.

JP 昭 60-206073 A, 1985.10.17, 全文.

审查员 甄丽娟

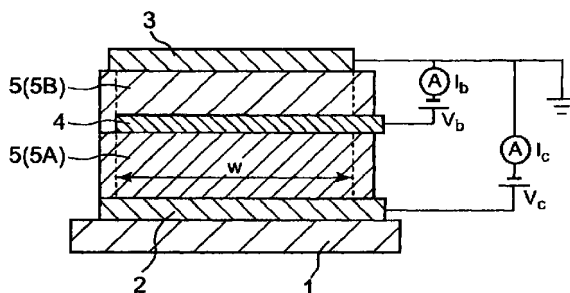
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 11 页

### (54) 发明名称

晶体管元件及其制造方法以及发光元件和显示器

### (57) 摘要

本发明提供在发射极-集电极之间可以以低电压进行大电流调制的晶体管元件。还提供上述晶体管元件的制造方法、具有该晶体管元件的发光元件和显示器。晶体管元件具有发射极 3 和集电极 2。发射极 3 和集电极 2 之间设有半导体层 5(5A、5B) 和片状的基极 4。半导体层 5 设于发射极 3 和基极 4 之间、以及集电极 2 和基极 4 之间, 分别构成第 2 半导体层 5B 和第 1 半导体层 5A, 进一步优选基极的厚度为 80nm 以下。至少发射极和基极之间、或者集电极和基极之间设置有暗电流抑制层。



1. 晶体管元件,其特征在于:该晶体管元件具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状基极,至少在上述发射极和上述基极之间、或者上述集电极和上述基极之间设置有暗电流抑制层。

2. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述暗电流抑制层设于上述集电极和上述基极之间。

3. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述暗电流抑制层与上述基极邻接地设置。

4. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述暗电流抑制层是有机系绝缘层或无机系绝缘层。

5. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述暗电流抑制层是有机系半导体层或无机系半导体层。

6. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述暗电流抑制层由氧化硅或氧化铝形成。

7. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述暗电流抑制层通过上述基极的化学反应形成。

8. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述暗电流抑制层的厚度为20nm以下。

9. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:在上述发射极和上述基极之间、或者上述集电极和上述基极之间设置的半导体层由有机化合物形成。

10. 权利要求1所述的晶体管元件,其特征在于:上述基极的厚度为40nm以下。

11. 权利要求10所述的晶体管元件,其特征在于:上述半导体层的结晶粒径的大小是上述基极的厚度以上或者是基极厚度程度的大小,是可以在上述基极表面赋予凹凸形状的大小。

12. 电子装置,其特征在于:在具有晶体管元件作为开关元件的电子装置中,晶体管具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状基极,至少在上述发射极和上述基极之间、或者上述集电极和上述基极之间设置有暗电流抑制层。

13. 晶体管元件的制造方法,该制造方法是具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状基极的晶体管元件的制造方法,其特征在于该制造方法具有以下步骤:设置基极的步骤;使上述基极发生化学反应,由此至少在上述发射极和上述基极之间、或上述集电极和上述基极之间形成暗电流抑制层的步骤。

14. 权利要求13所述的晶体管元件的制造方法,其特征在于:设置了上述基极之后,使该基极的一部分氧化,形成上述暗电流抑制层。

15. 权利要求13所述的晶体管元件的制造方法,其特征在于:设置上述基极之后,对该基极进行加热处理,形成上述暗电流抑制层。

16. 发光元件,其特征在于:该发光元件具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状的基极、至少设于发射极和基极之间或集电极和基极之间的暗电流抑制层、设于基极和集电极之间的有机EL层,有机EL层含有1层以上的发光层。

17. 权利要求16所述的发光元件,其特征在于:上述有机EL层具有选自空穴传输层、电子传输层、空穴注入层和电子注入层中的1个或2个以上的层。

18. 权利要求 16 所述的发光元件,其特征在于:上述有机 EL 层具有激子阻挡层。

19. 显示器,其特征在于:该显示器具备基板、基板上的发光元件,发光元件具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层以及片状基极、至少设于发射极和基极之间或集电极和基极之间的暗电流抑制层、设于基极和集电极之间的有机 EL 层,有机 EL 层含有 1 层以上的发光层。

## 晶体管元件及其制造方法以及发光元件和显示器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及晶体管元件及其制造方法以及发光元件和显示器,更具体地说,涉及可以在发射极-集电极之间以低电压进行大电流调制的晶体管元件及其制造方法,以及具有该晶体管元件的发光元件和显示器。

### 背景技术

[0002] 近年来,关于使用有机晶体管的显示器的尝试例子已经有多个报道,其大多是将有机场效应晶体管(有机 FET)与液晶或电泳池组合而成,使用有机 EL 的例子几乎未见报道。这是由于,现有的有机 FET 中,难以使作为电流驱动装置的有机 EL 流过开关的大电流。因此,人们希望开发以更低的电压且大电流动作的有机 FET。

[0003] 以目前已知的有机材料的迁移率为前提时,为实现上述需求而必需缩短沟道长度,但在考虑了显示器的量产的图像技术中,难以将沟道长度制成几  $\mu\text{m}$  以下。为解决该问题,人们正在研究通过沿膜厚方向流入电流、可以以低电压且大电流动作的“纵式晶体管结构”。通常,夹层装置中使用的膜厚是几十 nm,并且能够以几  $\mu\text{m}$  级的高精度控制,因此,通过将通道制成膜厚方向,可以容易地实现  $1\mu\text{m}$  以下的短的沟道长度。作为上述纵式有机晶体管,目前有人提出了聚合物栅极三级管结构、静电感应式晶体管(Static Induction Transistor, SIT)等方案。

[0004] 最近有人提出:通过只制造单纯的半导体/金属/半导体叠层结构,可以获得表达高性能晶体管特性的有机晶体管元件(参照非专利文献 1)。该有机晶体管元件中,通过由发射极注入的电子透过中间金属电极,观测到与双极性晶体管类似的电流放大,其中间金属电极发挥基极的作用,因此被称为金属基极有机晶体管(Metal-Base Organic Transistor, MBOT)。

[0005] 非专利文献 1:S.Fujimoto, K.Nakayama, 和 M.Yokoyama, Appl. Phys. Lett., 87, 133503(2005)。但是,上述晶体管动作并不是只要制成半导体/金属/半导体的叠层结构即可一定观测到。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供在发射极-集电极之间可以以低电压进行大电流调制的晶体管元件。本发明的另一目的在于提供上述晶体管元件的制造方法,还提供具有该晶体管元件的发光元件和显示器。

[0007] (第 1 晶体管元件)

[0008] 本发明的第 1 晶体管元件的特征在于:具备发射极、集电极、设于发射极与集电极之间的半导体层和片状基极。

[0009] 本发明的第 1 晶体管元件的特征在于:上述半导体层包含设置于上述集电极和上述基极之间的第 1 半导体层、和设置于上述发射极和上述基极之间的第 2 半导体层。

[0010] 根据该发明,在发射极和集电极之间设有半导体层,且在该半导体层中设有片状

基极,因此,如果在发射极和集电极之间施加集电极电压(コレクタ電圧)、进一步在发射极和基极之间施加基极电压(ベース電圧),则通过该基极电压的作用,由发射极注入的电荷(电子或空穴)显著加速,透过基极,到达集电极。即,通过施加基极电压,可以使在发射极-集电极之间流过的电流放大。根据该发明,片状的基极是将由发射极供给的电荷用基极电压加速,形成弹道电子或弹道空穴,并以该弹道电子或弹道空穴可容易地透过集电极一侧的半导体层内的范围的厚度全面形成,因此,电荷在所形成的整个面上被显著加速,并且加速的电荷可容易地透过基极。另一方面,根据本发明人的研究,基极未设置成片状时(即,基极包含孔洞、裂隙等缺陷部位时),该缺陷部中,由发射极注入的电荷并未被怎么加速,因此,该部分的电荷难以透过基极,结果,在发射极-集电极之间流过的电流整体并不能大幅放大,同时,各部位的电流量增加产生不均匀。因此,根据本发明的晶体管元件,可以稳定地获得与双极性晶体管同样的电流放大作用。

[0011] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:上述基极的厚度为80nm以下。

[0012] 根据该发明,基极的厚度为80nm以下,因此可以使以基极电压 $V_b$ 加速的弹道电子或弹道空穴容易地透过。结果,电荷在片状基极的整个面上显著加速,并且加速的电荷可容易地透过基极。基极只要是在半导体层中没有断开(没有孔洞或裂隙)地设置即可,因此,其厚度的下限没有特别限定,通常为1nm左右即可。

[0013] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:上述基极的表面具有凹凸形状。

[0014] 具有凹凸形状的基极(或者也可称为表面粗糙度粗的基极)即使在形成规定的平均厚度的基极时也具有厚处和薄处,根据本发明,基极具有凹凸形状时,可以稳定地获得电流放大作用。

[0015] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:上述集电极和上述基极之间设置的半导体层是结晶性的半导体层。

[0016] 设于集电极和基极之间的结晶性半导体层的表面是凹凸形状(也可以称为表面粗糙度粗),因此,设于该结晶性半导体层上的基极也以凹凸形状形成。具有凹凸形状的基极即使在形成规定的平均厚度的基极时也具有薄处和厚处,根据本发明,基极具有凹凸形状时,可以稳定地获得电流放大作用。

[0017] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:上述半导体层的结晶粒径的大小是上述基极厚度以上或者是基极厚度左右的大小,是可以在上述基极表面赋予凹凸形状的大小。

[0018] 根据本发明,上述结晶性半导体层的结晶粒径为基极的厚度以上或者是基极厚度左右的大小,是可以对该基极赋予凹凸形状的大小,因此,如果在其上形成基极,则可容易地形成具有凹凸形状的基极。

[0019] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:上述基极含有金属,该基极的一个面或者两个面上形成有该基极的氧化膜。

[0020] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:设于上述集电极和上述基极之间的第1半导体层、和设于上述发射极和上述基极之间的第2半导体层用不同的半导体材料形成。

[0021] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:上述第1半导体层和上述第2半导体层由空穴传输材料或电子传输材料形成。

[0022] 本发明的第1晶体管元件的特征在于:设于上述集电极和上述基极之间的第1半导体层、或设于上述发射极和上述基极之间的第2半导体层由有机化合物形成。

[0023] 本发明的第 1 晶体管元件的特征在于：设于上述集电极和上述基极之间的第 1 半导体层的厚度 T1、以及设于上述发射极和上述基极之间的第 2 半导体层的厚度 T2 的比 (T1/T2) 在 1/1-10/1 的范围内。

[0024] 本发明的第 1 晶体管元件的特征在于：在上述发射极和与该发射极相邻的半导体层之间具有电荷注入层。

[0025] 本发明的第 1 晶体管元件的特征在于：上述电荷注入层含有 LiF、Ca 等碱金属或其化合物。

[0026] (第 2 晶体管元件)

[0027] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状的基极，至少上述发射极和上述基极之间、或上述集电极和上述基极之间设置有暗电流抑制层。

[0028] 该第 2 晶体管元件解决了在上述第 1 晶体管元件的发射极-集电极之间例如施加 5V 的电压  $V_c$  时，如果在发射极-基极之间施加小的电压  $V_b$  或者不施加电压  $V_b$ ，则基极-集电极之间流过动作所必须的电流成分以外的漏电流，导致 ON/OFF 比降低的问题，其目的在于提供：在半导体层中插入薄片状的基极所得的晶体管元件中，可以抑制动作所必须的漏电流，使 ON/OFF 比提高的晶体管元件。

[0029] 根据本发明，至少在发射极和基极之间、或者集电极和基极之间设置暗电流抑制层，因此，通过该暗电流抑制层可以有效地抑制在发射极-基极之间施加小电压  $V_b$  时或不施加电压  $V_b$  时，在基极-集电极之间晶体管动作必须的电流成分以外的漏电流（称为“暗电流”（开关 OFF 时所流过的电流））的流过，结果，可以使 ON/OFF 比提高。暗电流抑制层有如下功能：例如可以有效地抑制在发射极-基极之间不施加电压  $V_b$  时的暗电流，但对于在发射极-基极之间施加  $V_b$  时的所谓的 ON 电流则几乎不妨碍。

[0030] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：上述暗电流抑制层设于上述集电极和上述基极之间。

[0031] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：上述暗电流抑制层与上述基极相邻接地设置。

[0032] 根据这些发明，暗电流抑制层设于集电极和基极之间，由此可以有效地抑制暗电流流过，结果可以使 ON/OFF 比提高。

[0033] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：上述暗电流抑制层是有机系绝缘层或无机系绝缘层。

[0034] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：上述暗电流抑制层是有机系半导体层或无机系半导体层。

[0035] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：上述暗电流抑制层由氧化硅或氧化铝形成。

[0036] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：上述暗电流抑制层通过上述基极的化学反应形成。

[0037] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：上述暗电流抑制层的厚度为 20nm 以下。

[0038] 本发明的第 2 晶体管元件的特征在于：在上述发射极和上述基极之间、或者上述集电极和上述基极之间设置的半导体层由有机化合物形成。

[0039] (晶体管元件的制造方法)

[0040] 本发明的晶体管元件的制造方法是具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状基极的晶体管元件的制造方法,其特征在于具备以下步骤:设置基极的步骤;使上述基极发生化学反应,至少在上述发射极和上述基极之间、或上述集电极和上述基极之间形成暗电流抑制层的步骤。

[0041] 本发明的晶体管元件的制造方法的特征在于:设置了上述基极之后,使该基极的一部分氧化,形成上述暗电流抑制层。

[0042] 本发明的晶体管元件的制造方法的特征在于:设置上述基极之后,对该基极进行加热处理,形成上述暗电流抑制层。

[0043] 根据这些发明,可以容易地形成暗电流抑制层,抑制漏电流,可以容易地提供 ON/OFF 比提高的晶体管元件。

[0044] (电子装置)

[0045] 本发明的电子装置的特征在于:在具有晶体管元件作为开关元件的电子装置中,晶体管元件具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状基极。

[0046] 本发明的电子装置的特征在于:在具有晶体管元件作为开关元件的电子装置中,晶体管具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状基极,至少在上述发射极和上述基极之间、或者上述集电极和上述基极之间设置有暗电流抑制层。

[0047] 本发明可以将第 1 或第 2 晶体管元件作为开关元件,制成例如与有机 EL 元件组合的电子装置。

[0048] 根据这些发明,上述第 1 或第 2 晶体管元件可以以低电压进行大电流调制,因此,可以提供作为有机 EL 的开关元件的驱动晶体管优选组合而成的电子装置。

[0049] (发光元件)

[0050] 本发明的第 1 发光元件的特征在于:具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层以及片状的基极、设于基极和集电极之间的有机 EL 层,有机 EL 层含有至少 1 层以上的发光层。

[0051] 本发明的第 2 发光元件的特征在于:具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层和片状的基极、至少设于发射极和基极之间或集电极和基极之间的暗电流抑制层、设于基极和集电极之间的有机 EL 层,有机 EL 层含有至少 1 层以上的发光层。

[0052] 近年来,已知显示实用性能的有机发光晶体管是使用纵式有机 SIT(工藤一浩“有机晶体管的现状和未来展望”,应用物理,第 72 卷,第 9 号,第 1151 页-第 1156 页,2003 年),但其性能尚未另人满意,今后,其性能的进一步提高成为研究方向。本发明的发光元件在基极和集电极之间具有有机 EL 层,该有机 EL 层含有至少一层以上的发光层,因此,可通过大电流形成面状发光。并且,这种情况不需要以往的如 SIT 结构的基极精细制图(微パターニング),同时,以低电压即可以进行大电流调制,并且可以使 ON/OFF 比提高,因此可以提供含有简单结构的实用型发光元件。

[0053] 本发明的第 1 和第 2 发光元件中,优选 (a) 上述有机 EL 层具有选自空穴传输层、电子传输层、空穴注入层和电子注入层中的 1 或 2 以上的层;或者 (b) 上述有机 EL 层具有激子阻挡层(励起子ブロック)。

[0054] (显示器)

[0055] 本发明的显示器的特征在于：具备基板、基板上的发光元件，发光元件具备发射极、集电极、设于发射极和集电极之间的半导体层以及片状基极、设于基极和集电极之间的有机 EL 层，有机 EL 层含有至少 1 层以上的发光层。

[0056] 根据本发明，可以形成实用的显示器。

[0057] 根据本发明的第 1 晶体管元件，片状的基极是以被基极电压  $V_b$  加速的弹道电子或弹道空穴可容易地透过的范围的厚度全面形成，因此，电荷在形成的整个面上显著加速，并且加速的电荷容易透过基极。结果，本发明的第 1 晶体管元件可以稳定地获得与双极性晶体管相同的电流放大作用。

[0058] 根据本发明的第 2 晶体管元件，通过暗电流抑制层，在发射极－基极之间施加小电压  $V_b$  时或不施加电压  $V_b$  时，可有效抑制暗电流流过，因此，可以使 ON/OFF 比提高，可以使晶体管的对比度提高。

[0059] 根据本发明的第 2 晶体管元件的制造方法，可以容易地形成暗电流抑制层，可抑制暗电流，可容易地提供使 ON/OFF 比提高的晶体管元件。

[0060] 根据本发明的电子装置，上述第 1 或第 2 晶体管元件可以以低电压进行大电流调制，因此，可以提供作为有机 EL 的开关元件的驱动晶体管优选组合而成的电子装置。

[0061] 根据本发明的发光元件，在构成上述第 1 或第 2 晶体管元件的基极和集电极之间具有有机 EL 层，该有机 EL 层含有至少 1 层以上的发光层，因此可实现大电流的面状发光。并且，这种情况不需要象以往的 SIT 结构的基极的精细制图，同时可以以低电压进行大电流调制，并且可以使 ON/OFF 比提高，因此，可以提供含有简单结构的可实用的发光元件。

#### 附图说明

[0062] 图 1 是表示本发明的第 1 晶体管元件的一个例子的截面示意图。

[0063] 图 2 是表示集电极电流相对于集电极电压的变化的图。

[0064] 图 3 是表示基极电流的变化相对于集电极电流的变化的比率（电流放大率（hFE））的图。

[0065] 图 4(A) (B) 是除基极的厚度之外、采用与图 2 和图 3 中测定的晶体管元件相同的构成时，调制电流量  $I_c$  (A) 和电流放大率 hFE (B) 与基极膜厚的相关性的图。

[0066] 图 5 是表示使基极的厚度发生变化时的电流透过率  $\alpha$  的图。

[0067] 图 6(A) (B) 是使基极的形成材料改变时的基极电压与来自发射极的注入电流 (A) 和到达集电极的到达电流 (B) 的相关性的图。

[0068] 图 7 是本发明的晶体管元件的能量图。

[0069] 图 8 是表示本发明的第 2 晶体管元件的一个例子的截面示意图。

[0070] 图 9 是表示第 2 晶体管元件的另一例子的截面示意图。

[0071] 图 10 是表示采用图 8 的第 2 晶体管元件时 ON 电流和 OFF 电流的路径的图。

[0072] 图 11 是表示采用图 9 的第 2 晶体管元件时 ON 电流和 OFF 电流的路径的图。

[0073] 图 12 是形成氧化硅膜作为暗电流抑制层时，ON 电流、ON/OFF 比的实验结果图。

[0074] 图 13 是表示未形成暗电流抑制层时的集电极电流的图。

[0075] 图 14 是表示通过自然氧化形成暗电流抑制层后的集电极电流的图。

[0076] 图 15 是放置在大气环境中的时间与 ON/OFF 比的关系。

[0077] 图 16 是表示在第 1 晶体管元件的基极和集电极之间具有有机 EL 层、该有机 EL 层至少含有 1 层以上发光层的发光元件的一个例子的截面示意图。

[0078] 图 17 是表示在第 2 晶体管元件的基极和集电极之间具有有机 EL 层、该有机 EL 层至少含有 1 层以上发光层的发光元件的一个例子的截面示意图。

[0079] 图 18 是图 16 所示构成的发光元件的实验例,表示施加一定的电压作为集电极电压  $V_c$ ,同时使基极电压  $V_b$  改变时 EL 亮度的变化图。

[0080] 图 19 是表示使用本发明的晶体管元件的有机 EL 的开关结构的截面示意图。

[0081] 图 20 是表示在共面型装置上施加总电压 VDD、同时施加基极电压  $V_b$  时的电流路径的示意图。

[0082] 图 21 是表示图 19 所示的共面型串联装置 (■列デバイス) 中的亮度调制特性的图。

## 具体实施方式

[0083] 以下,对于本发明的晶体管元件及其制造方法以及发光元件和显示器,以第 1 晶体管元件、第 2 晶体管元件、第 2 晶体管元件的制造方法、发光元件和显示器的顺序进行说明。这些发明只要具有各自的技术性特征即可,可以有各种变形,并不限于以下具体给出的实施方案。

[0084] (第 1 晶体管元件)

[0085] 图 1 是本发明的第 1 晶体管元件的一个例子的截面示意图。本发明的第 1 晶体管元件 10 如图 1 所示,具备发射极 3、集电极 2、配置在发射极 3 和集电极 2 之间的半导体层 5 (5A、5B) 和片状的基极 4。具体来说,该半导体层 5 具有设于集电极 2 和基极 4 之间的第 1 半导体层 5A、和设于发射极 3 和基极 4 之间的第 2 半导体层 5B。符号 1 表示基板。含有上述形式的第 1 晶体管元件 10 具有以下优点:可以是纵式晶体管元件,但不需要栅极、条纹等的精细电极的制图。

[0086] 该第 1 晶体管元件的具体例子例如有:以厚度 100nm 的透明 ITO 电极作为集电极 2,通过真空蒸镀等成膜方法在其上依次层叠将包含作为 n 型有机半导体的花颜料 (Me-PTC,平均厚度 500nm) 的第 1 半导体层 5A、包含氧化硅的厚度 2.5nm 或 5nm 的暗电流抑制层 6、包含铝的平均厚度 20nm 的基极 4、包含富勒烯 ( $C_{60}$ ,平均厚度 100nm) 的第 2 半导体层 5B、包含银的平均厚度 30nm 的发射极 3 得到的晶体管元件。ON 电流和 OFF 电流是测定在发射极 - 集电极之间施加 5V 的集电极电压  $V_c$ 、再在发射极 - 基极之间施加基极电压  $V_b$  时和不施加时的集电极电流  $I_c$  和基极电流  $I_b$  的变化量进行。

[0087] 如图 2 所示,已知不施加基极电压  $V_b$  时 ( $V_b = 0$ ),在发射极 - 集电极之间几乎没有电流流过,但通过施加基极电压  $V_b$ ,电流量大幅增加,可知进行了电流调制。如图 2 所示, $V_c = 5V$  和  $V_b = 3V$  时的电流密度达到  $350mA/cm^2$ ,该电流密度是例如足以使有机 EL 发数千  $cd/m^2$  的光的大电流量。通常,如果采用 FET 结构,则源・漏电压、门极压均需要数十伏,由此也可以容易地理解本发明的第 1 晶体管元件 10 可以以低电压进行大电流调制。此时,基极 4 虽然与半导体层 5 直接接触,但几乎不发生电流向基极 4 的流入,结果如图 3 所示,基极电流的变化相对于集电极电流的变化比率、即电流放大率 ( $hFE$ ) 超过 1,最大达到 170。这样可以确认,本发明的第 1 晶体管元件可作为在表观上与双极性晶体管同样的电流放大

型晶体管元件发挥功能。

[0088] 即,第1晶体管元件10在发射极3和集电极2之间设置有半导体层5(5A、5B),且在该半导体层5中设有片状基极4,因此,如图2和图3所示的本发明的第1晶体管元件10的晶体管性能是基于以下的原理:在发射极3和集电极2之间施加集电极电压 $V_c$ ,再在发射极3和基极4之间施加基极电压 $V_b$ ,则通过该基极电压 $V_b$ 的作用,由发射极3注入的电荷(电子或空穴)显著加速,透过基极4到达集电极2。即,通过施加基极电压 $V_b$ ,可以使在发射极-集电极之间流过的电流放大。该第1晶体管元件10中,片状基极4是以使被基极电压 $V_b$ 加速的弹道电子或弹道空穴可容易地透过的厚度全面形成(图1中,是规定的有效宽度 $W$ ),因此,电荷在形成的整个面上显著加速,并且加速的电荷容易透过基极4。因此,根据本发明的第1晶体管元件10,可以稳定地获得与双极性晶体管同样的电流放大作用。

[0089] 以下,对构成本发明的第1晶体管元件的各层和各电极进行说明。

[0090] (基板)

[0091] 图1中,在基板上形成本发明的第1晶体管元件,该基板1的种类或结构没有特别限定,可根据所层叠的各层的材质等适当决定,例如可以使用含有Al等的金属、玻璃、石英或树脂等各种材料的。如后述的本发明的发光元件,为光由基板1一侧射出的底部发光结构的有机发光元件时,优选以透明或半透明的材料形成基板,在制造光由发射极3一侧射出的顶部发光结构的有机发光元件时,不一定使用透明或半透明的材料,可以以不透明材料形成基板。

[0092] 可特别优选使用通常作为有机EL元件的基板使用的、即,可强力支撑有机EL元件的材料。基板的材质可根据用途选择柔性的材质或硬质材质等。具体可使用的材料例如有:玻璃、石英、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚酯、聚碳酸酯等。基板1的形状可以是单片状(枚状)也可以是连续状,其具体形状例如有卡片状、薄膜状、盘状、片状(チップ状)等。

[0093] (电极)

[0094] 构成本发明的第1晶体管元件的电极有:集电极2、发射极3和基极4,如图1所示,通常集电极2设于基板1上,基极4设计成埋入半导体层5(第1半导体层5A和第2半导体层5B)内,发射极3设于与集电极2相对的位置上,设计成夹持半导体层5和基极4的方式。电极材料可使用金属、导电性氧化物、导电性高分子等的薄膜。基板1和集电极2之间可以设有阻挡层(バリア)或平滑层等。

[0095] 例如,构成本发明的第1晶体管元件的半导体层5为包含有机化合物的电子传输层时,集电极2的形成材料例如有:ITO(氧化铟锡)、氧化铟、IZO(氧化铟锌)、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等透明导电膜,金、铬等功函数大的金属、聚苯胺、聚乙炔、聚烷基噻吩衍生物、聚硅烷衍生物等导电性高分子等。另一方面,发射极3的形成材料有:铝、银等单体金属,MgAg等镁合金, $\text{AlLi}$ 、 $\text{AlCa}$ 、 $\text{AlMg}$ 等铝合金,以Li、Ca为代表的碱金属类,这些碱金属类的合金等功函数小的金属等。

[0096] 另一方面,构成本发明的第1晶体管元件的半导体层5为包含有机化合物的空穴传输层时,上述集电极2的形成材料和上述发射极3的形成材料相反。

[0097] 另外,基极4与半导体层5的构成材料形成肖特基接触,因此,作为基极4的形成材料,可以列举与上述集电极2或发射极3所使用的电极同样的电极。基极4发挥将由发

射极 3 供给的电荷强制性地供给到集电极 2 一侧的第 1 半导体层 5A 内的作用,因此,基极 4 的形成材料不一定需要是容易将电荷注入到第 1 半导体层 5A 的材料。但是,如果集电极 2 一侧的第 1 半导体层 5A 是空穴注入层或具有空穴注入材料的层,则优选以功函数小的材料形成基极 4,而该第 1 半导体层 5A 是电子注入层或具有电子注入材料的层时,优选以功函数大的材料形成基极 4。上述基极 4 的形成材料例如可优选使用铝、银等单体金属,MgAg 等镁合金,AlLi、AlCa、AlMg 等铝合金,以 Li、Ca 为代表的碱金属类,LiF 等碱金属类的合金等功函数小的金属等,只要可以与电荷(空穴、电子)注入层形成肖特基接触即可,可以使用 ITO(氧化铟锡)、氧化铟、IZO(氧化铟锌)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO 等透明导电膜,金、铬等功函数大的金属,聚苯胺、聚乙炔、聚烷基噻吩衍生物、聚硅烷衍生物等导电性高分子等。

[0098] 如后述的本发明的发光元件,为光由基板 1 一侧射出的底部发光结构的有机发光元件时,优选至少将集电极 2 用透明或半透明的材料形成,另一方面,制造光由发射极 3 一侧射出的顶部发光结构的发光元件时,优选以透明或半透明材料形成基极 4 和发射极 3。通过上述构成,可以提高取光效率。透明或半透明的电极材料优选使用 ITO(氧化铟锡)、氧化铟、IZO(氧化铟锌)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO 等透明导电膜。

[0099] 上述各电极中,对于集电极 2 和发射极 3,通过真空蒸镀、溅射、CVD 等真空工艺或涂布形成,其膜厚根据所使用的材料等而不同,例如优选为 10nm–1000nm 左右。它们的膜厚是通过透射式电子显微镜(TEM),对厚度方向的试样截面测定 5 个位置的平均值。

[0100] 图 4 是除基极的厚度之外、使用与上述图 2 和图 3 中测定的晶体管元件相同的构成时,调制电流  $I_c$ (图 4(A)) 和电流放大率  $hFE$ (图 4(B)) 与基极的膜厚的相关性的图。图 5 是表示使基极 4 的厚度变化时的电流透过率  $\alpha$  的图。图 5 所示的电流透过率  $\alpha$  通过  $[I_c(\text{到达集电极的电荷})]/[I_c+I_b(\text{由发射极注入的电荷})]$  表示。

[0101] 如图 4 所示,调制电流  $I_c$  和电流放大率  $hFE$  均随着基极 4 的增厚而急剧减少,为了获得充分的晶体管性能,可知薄的基极 4 是必须的。此时,计算由发射极 3 注入的电荷相对于到达集电极 2 的电荷的比率—电流透过率  $\alpha$ ,如图 5 所示,可知在基极 4 的厚度为 40nm 以下时,显示 99% 左右非常高的值。这意味着来自发射极 3 的电荷几乎全部透过了基极 4。结果,可得到与双极性晶体管同样的电流放大作用。

[0102] 因此,对于基极 4,优选其厚度为 40nm 以下,如图 4 所示,低于 80nm 时也可以使用。40nm 以下的厚度是可使被基极电压  $V_b$  加速的弹道电子或弹道空穴容易地透过半导体层内的厚度,因此,电荷(电子或空穴)在片状基极 4 的整个面上显著加速,并且加速的电荷可容易地透过基极 4。另外,基极 4 只要在半导体的层 5 中没有断开地(没有孔洞或裂隙等缺陷部位)设置即可,因此,其厚度下限没有特别限定,通常是 1nm 左右。基极 4 的厚度通过透射式电子显微镜测定厚度方向的试样截面得到。

[0103] 图 6 是使基极 4 的形成材料改变时的基极电压与来自发射极 3 的注入电流(图 6(A)) 和到达集电极 2 的到达电流(图 6(B)) 的相关性的图。该图是使基极 4 的厚度为 40nm,除此之外使用与上述图 2 和图 3 测定的晶体管元件相同的构成进行测定所得。如图 6 所示,即使改变基极电压  $V_b$  时,来自发射极 3 的注入电流和到达集电极 2 的到达电流也几乎相同,在使基极 4 的材料为 LiF/Al、Au、Ag 的各试样中,电流透过率  $\alpha [I_c/(I_c+I_b)]$  以 0.99 的高几率透过基极 4。

[0104] 如图 6 所示,将使基极 4 的材料为 LiF(厚度 0.5nm)/Al(厚度 100nm)、Au(厚度

30nm)、Ag(厚度 30nm)的各试样进行对比,电流值大小不同,LiF/Al 最高,Ag、Au 依次降低。由该结果可知,根据基极 4 的材料不同,电流值的大小不同,但材料与电流透过率  $\alpha$  的相关性小。

[0105] 基极 4 设置成片状、且使其厚度为规定厚度以下时,其显示高的电流透过率  $\alpha$  的机理尚未明确,目前考虑可能是以下机理。

[0106] 本发明中,基极 4 设成片状时(即,基极 4 不含有孔洞或裂隙等缺陷部时),由发射极 3 注入的电荷在片状基极 4 整个面上被加速,由发射极 3 注入的电荷几乎全部形成弹道电子或弹道空穴,透过基极 4。结果,到达集电极的电荷的量与由发射极注入的电荷的量大致相同,整体显示显著的电流放大作用。另一方面,根据本发明人的研究,在制造基极 4 未设置成片状的试样(即,基极 4 是含有孔洞或裂隙等缺陷部的试样)时,结果,到达集电极的电荷的量比由发射极注入的电荷的量少,可以确认 ON/OFF 比减小。其原因是由于,在该缺陷部,由发射极 3 注入的电荷无法加速,其部分电荷难以透过基极 4,各部位电流量的增加不均匀。

[0107] 另外,基极 4 为规定厚度以下时显示高的电流透过率  $\alpha$ ,这可以认为是由于由发射极 3 注入的电荷以弹道电子或弹道空穴的形式透过基极 4。即,薄的基极 4 具有与双极性晶体管的基层同样的作用(即,防止载流子向基层流入,同时只引起发射极电流的增加的作用),人们提出了图 7 所示的能量图。由图 7 可知,通过在发射极-基极之间施加的基极电压  $V_b$ ,使由发射极 3 向包含 C60 的第 2 半导体层 5B 的电荷注入电流增大,该电荷不会落入基极 4 中,以高几率到达包含 Me-PTC 的第 1 半导体层 5A 的传导带,被集电极 2 收集,结果,可以得到大的集电极电流调制。电荷能够以弹道形式透过基极 4 中的距离(电子或空穴的平均自由程)通常认为是几 nm 至几十 nm 左右,这与上述的优选 40nm 以下的厚度的本发明的实验结果大致一致。

[0108] 可以使基极 4 的表面具有凹凸形状。具有该凹凸形状的基极 4 也可以称作表面粗糙度粗的基极,这样的基极 4 即使在形成规定的平均厚度的基极时有薄处也有厚处。含有上述构成的基极可以稳定地获得电流放大作用,因此优选。含有凹凸形状的表面形状可通过接触式表面形状测定装置(制造商:SLOAN TECHNOLOGY,型号:DEKTAK3)或 AFM(Seiko Instruments, SPI3800)评价。

[0109] 例如,设于集电极 2 和基极 4 之间的第 1 半导体层 5A 用结晶性有机化合物真空蒸镀时,形成基极 4 的一侧的第 1 半导体层 5A 的表面形成凹凸形状。因此,设于该结晶性的第 1 半导体层 5A 上的基极 4 也以凹凸形状形成。具有凹凸形状的基极 4 即使形成规定的平均厚度的基极 4,也是有薄处和厚处,根据本发明,基极 4 具有凹凸形状时可以稳定地获得电流放大作用。

[0110] 构成结晶性半导体层的材料优选显示上述图 2 或图 3 的结果的晶体管元件的构成材料——作为 n 型有机半导体的花颜料(Me-PTC)。其它材料有:后述化学式所示的 C60、NTCDA、PTCDA 或 Ph-Et-PTC。也可以是它们以外的有机化合物。通过 X 射线衍射法测定作为该 n 型有机半导体的花颜料(Me-PTC,厚度 400nm)用真空蒸镀形成时基极 4 一侧的表面,结果可得到明确的结晶性峰。另外,C60、NTCDA、PTCDA 或 Ph-Et-PTC 中,通过 X 射线衍射法测定的结果也得到了结晶性峰。显示上述图 2 或图 3 的结果的晶体管元件的结晶性半导体层 5A 的表面粗糙度反映了设于其上的基极 4 的表面粗糙度。由此可以确认:显示上述图 2

或图 3 的结果的晶体管元件的基极 4 具有规定的表面粗糙度（凹凸形状）时，可以稳定地获得电流放大作用。

[0111] 结晶性的半导体层的结晶粒径可通过透射式电子显微镜测定，其结晶粒径为基极 4 的厚度以上或厚度程度的 50nm 或其以上。这样，如果使结晶性第 1 半导体层 5A 的结晶粒径为基极 4 的厚度以上，则通过在该第 1 半导体层 5A 上形成基极 4，可以容易地形成具有凹凸形状的基极。结晶性半导体层的表面粗糙度  $R_z$  通过 AFM (Seiko Instruments, SPI3800) 评价，Me-PTC 时为 200nm-400nm 左右，NTCDA 时为 300nm-500nm，C60 时为 50nm-100nm。 $R_z$  按照 JIS B0601 测定。

[0112] 也可以为如下结构，即，基极 4 包含金属，在该基极 4 的一个面或两个面上形成基极 4 的氧化物薄膜。另外，在半导体层 5 (5A、5B) 上形成电极膜时，电极成膜时，可以在半导体层 5 上设置用于减轻施加于该半导体层 5 的损伤的保护层（未图示）。保护层例如有 Au、Ag、Al 等半导体膜或 ZnS、ZnSe 等无机半导体膜等的蒸镀膜或溅射膜，在成膜时优选以 1-500nm 左右的厚度预先形成成膜时难以产生损伤的膜。

[0113] （半导体层）

[0114] 作为构成本发明的第 1 晶体管元件的半导体层 5，可以列举各种半导体材料，通常可列举电荷传输特性良好的电荷传输材料。其形式优选以下：(i) 设于集电极 2 和基极 4 之间的第 1 半导体层 5A、设于发射极 3 和基极 4 之间的第 2 半导体层 5B 以不同的半导体材料形成；(ii) 第 1 半导体层 5A 和第 2 半导体层 5B 由空穴传输材料或电子传输材料形成；(iii) 发射极 3 和基极 4 之间、或集电极 2 和基极 4 之间设置的半导体层 5A、5B 均由有机化合物形成；(iv) 设于集电极 2 和基极 4 之间的第 1 半导体层 5A 的厚度  $T_1$ 、设于发射极 3 和基极 4 之间的第 2 半导体层 5B 的厚度  $T_2$  的比 ( $T_1/T_2$ ) 在 1/1-10/1 的范围内，优选 3/1-7/1 的范围内；(v) 在发射极 3、与发射极 3 邻接的第 2 半导体层 5B 之间具有电荷注入层；或 (vi) 该电荷注入层由 LiF、Ca 等碱金属或其化合物形成。

[0115] 半导体层 5 (5A、5B) 的形成材料可以是后述实验例中使用的  $Alq_3$ 、C60、NTCDA、PTCDA、Me-PTC 或 Ph-Et-PTC，另外可以使用蒽醌二甲烷（アントラキノジメタン）、亚芴基甲烷、四氰基乙烯、芴酮、二吩醌噻二唑（ジフエノキノンオキサジアゾール）、蒽酮、噻喃二氧化物、二吩醌、苯醌、丙二腈、二硝基苯、硝基蒽醌、马来酸酐或茚四甲酸、或它们的衍生物等通常作为电荷传输材料使用的材料。另外，设于集电极 2 和基极 4 之间的第 1 半导体层 5A 可以使用在后述的本发明的发光元件的说明栏中列举的发光层形成材料。

[0116] 优选半导体层 5 (5A、5B) 的电荷迁移率尽量高，优选至少为  $0.001\text{cm}^2/\text{Vs}$  以上。另外，集电极 2 一侧的第 1 半导体层 5A 的厚度通常是 300nm-1000nm 左右，优选 400nm-700nm 左右。其厚度低于 300nm 时或超过 1000nm 时，有时晶体管不动作。另一方面，优选发射极 3 一侧的第 2 半导体层 5B 的厚度基本上比第 2 半导体层 5B 薄，通常是 500nm 左右以下，优选 50nm-150nm 左右。其厚度低于 50nm 时，发生导通的问题，成品率降低。

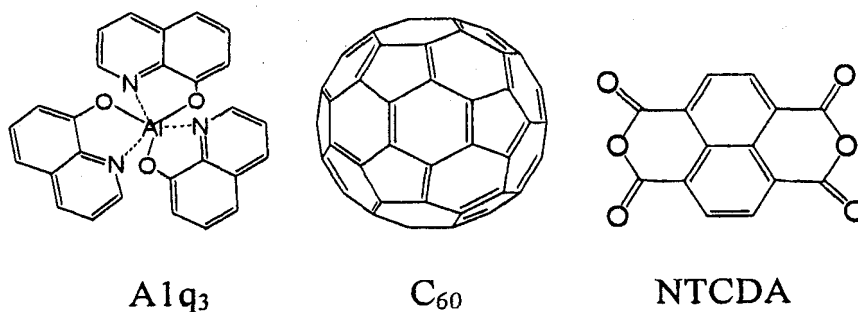
[0117] 设于集电极 2 和基极 4 之间的第 1 半导体层 5A 的形成材料可使用以下各有机化合物进行实验。实验是使用以下的晶体管元件：以厚度 100nm 的透明 ITO 电极作为集电极 2，通过真空蒸镀等成膜方法在其上依次层叠包含选自下述五种化合物（ $Alq_3$ 、C60、NTCDA、PTCDA、Me-PTC）的一种的第 1 半导体层 5A、包含铝的平均厚度 20nm 的基极 4、包含富勒烯（C60、平均厚度 100nm）的第 2 半导体层 5B、包含银的平均厚度 30nm 的发射极 3 得到的晶体

管元件。关于第1半导体层5A的厚度,Alq<sub>3</sub>、C60为100nm、NTCDA、PTCDA、Me-PTC为100nm。

[0118] 对于上述制造的五种晶体管元件,使集电极电压V<sub>c</sub>为5A、将基极电压V<sub>b</sub>在0V-3V的范围内调制。输出调制特性的测定与图2和图3同样,在发射极-集电极之间施加集电极电压V<sub>c</sub>,再在发射极-基极之间施加基极电压V<sub>b</sub>,测定此时的集电极电流I<sub>c</sub>和基极电流I<sub>b</sub>的变化量。另外,计算基极电流的变化相对于集电极电流变化的比率,即,计算电流放大率(hFE)。表1表示该结果。

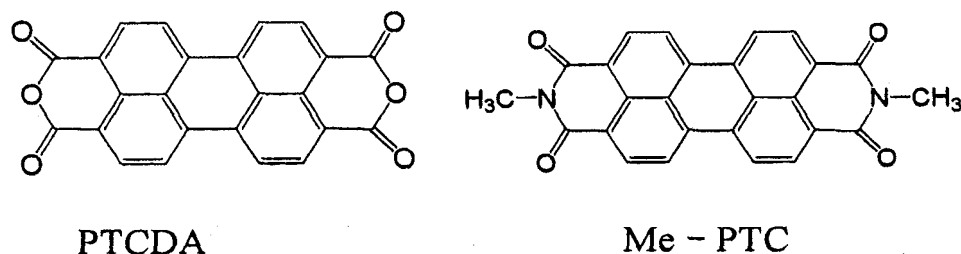
[0119] [化1]

[0120]



[0121] [化2]

[0122]



[0123] [表1]

[0124]

|                  | $\Delta I_c (\text{mA}/\text{cm}^2)$ | $h_{FE}$ | ON-OFF 比 |
|------------------|--------------------------------------|----------|----------|
| Alq <sub>3</sub> | -                                    | -        | -        |
| C <sub>60</sub>  | 0.0075                               | ~ 1      | 1.5      |
| NTCDA            | 4.65                                 | 15       | 40       |
| PTCDA            | 175                                  | 46       | 20       |
| Me-PTC           | 300                                  | 200      | 100      |

[0125] 如表1所示,相对于包含C60的第2半导体层5B,形成包含Alq<sub>3</sub>或C60的第1半导体层5A时,无法获得充分的结果。另外,形成包含NTCDA或PTCDA的第1半导体层5A时,电流放大率(hFE)可见电流放大,分别为15、46。而形成包含Me-PTC的第1半导体层5A时的电流放大率(hFE)显示200这样显著高的值。如上所述,构成本发明的第1晶体管元件的半导体层5(5A,5B)可以使用电荷传输材料,具体来说,可通过材料的组合产生高的电流放大作用。目前,如图7所示,上述组合可以认为与半导体材料的LUMO的位置有关,因此优选考虑该点进行组合。

[0126] 表 1 中也一并示出集电极电压  $V_c$  为 5V、基极电压  $V_b$  的 ON 电压为 3V, OFF 电压为 0V 时的 ON/OFF 比的测定结果。如表 1 所示, 在形成包含 NTCDA 或 PTCDA 的第 1 半导体层 5A 时, ON/OFF 比是大值, 分别为 40、20。而形成包含 Me-PTC 的第 1 半导体层 5A 时的 ON/OFF 比显示 100 这样显著高的值。

[0127] 如上可以确认, 本发明的第 1 晶体管元件可作为在表观上与双极性晶体管同样的电流放大型的晶体管元件发挥功能。

[0128] (第 2 晶体管元件)

[0129] 下面对本发明的第 2 晶体管元件进行说明。图 8 是表示本发明的第 2 晶体管元件的一个例子的截面示意图, 图 9 是表示本发明的第 2 晶体管元件的另一例子的截面示意图。本发明的第 2 晶体管元件 20、30 具备发射极 3 和集电极 2。在发射极 3 和集电极 2 之间设有半导体层 5 和片状的基极 4, 至少在发射极 3 和基极 4 之间、或者在集电极 2 和基极 4 之间设有暗电流抑制层 6、7。图 8 中, 在集电极 2 和基极 4 之间设置有暗电流抑制层 6, 图 9 中, 在集电极 2 和基极 4 之间设置有暗电流抑制层 6, 并且在发射极 3 和基极 4 之间也设置有暗电流抑制层 7。

[0130] 第 2 晶体管元件与上述第 1 晶体管元件相比, 设有暗电流抑制层, 该点不同, 其它方面与上述第 1 晶体管元件相同, 因此, 图 8 和图 9 以及以下的说明中, 使用相同符号, 省略其说明。图 8 和图 9 中基板图示省略。

[0131] 图 10 是表示采用图 8 的第 2 晶体管元件 20 时 ON 电流和 OFF 电流的路径的图, 图 11 是表示采用图 9 的第 2 晶体管元件 30 时 ON 电流和 OFF 电流的路径。这些第 2 晶体管元件 20、30 解决了在上述第 1 晶体管元件 10 的发射极 - 集电极之间例如施加 5V 的集电极电压  $V_c$  时、如果在发射极 - 基极之间施加小的基极电压  $V_b$  或不施加基极电压  $V_b$  时 ( $V_b = 0V$ ), 则基极 - 集电极之间有动作所必须的电流成分以外的漏电流流过, ON/OFF 比降低的问题。如上所述, 通过在半导体层 5 中形成的薄片状的基极 4 的一面或两个面上形成暗电流抑制层 (6、7), 可以抑制动作必须的漏电流, 得到 ON/OFF 比提高的晶体管元件。

[0132] 根据本发明的第 2 晶体管元件 20、30, 如图 10 和图 11 所示, 至少在发射极 3 和基极 4 之间、或集电极 2 和基极 4 之间设置暗电流抑制层 (6、7), 因此, 通过该暗电流抑制层, 在发射极 - 基极间施加小的电压  $V_b$  时或不施加电压  $V_b$  时, 可有效抑制在晶体管动作时、在基极 - 集电极间有暗电流流过, 结果, 可以使 ON/OFF 比提高。暗电流抑制层 6、7 优选使用对于例如在发射极 - 基极之间不施加电压  $V_b$  时的暗电流可有效抑制、但对于在发射极 - 基极之间施加电压  $V_b$  时的所谓的 ON 电流则没有妨碍的。

[0133] 在使基极电压  $V_b$  为 OFF 时, 通过集电极电压  $V_c$  产生的发射极电流不透过基极 4, 因此如图 8 所示, 暗电流抑制层 6、7 至少在集电极 2 和基极 4 之间设置。还可根据需要, 在基极 4 的两个面设置暗电流抑制层 7。优选所形成的暗电流抑制层与基极 4 邻接地设置 (即与基极 4 接触)。

[0134] 优选暗电流抑制层与基极 4 一样地形成。这里, “一样地”是指没有孔洞或裂隙, 全面形成。暗电流抑制层的厚度过薄, 则难以形成一样的暗电流抑制层的膜, 暗电流抑制层厚度过厚, 则在使基极电压  $V_b$  为 ON 状态时的电流也被显著抑制。

[0135] 暗电流抑制层的形成材料有: 有机系绝缘层、无机系绝缘层, 在能够以所述厚度成膜和发挥暗电流抑制层的作用效果的前提下, 可列举以下具体例子。例如有:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}_x$ 、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等无机材料,或聚氯苈(ポリクロロピレン)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲醛、聚氯乙烯、聚偏氟乙烯、氰乙基支链淀粉(シアノエチルプルラン)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯基苯酚、聚砒、聚碳酸酯、聚酰亚胺等有机材料等。这些形成材料可以单独使用,也可以使用 2 种以上的材料。

[0136] 暗电流抑制层的形成材料可以使用有机系半导体材料,也可以使用无机系半导体材料。可以在能够以所述厚度成膜和发挥暗电流抑制层的作用效果的前提下从这些材料中选择最佳的。这些形成材料也与上述同样,可以单独使用,也可以使用 2 种以上的材料。

[0137] 图 12 是表示形成氧化硅膜作为暗电流抑制层时的 ON 电流和 ON/OFF 比的实验结果的图。实验使用以下的晶体管元件:以厚度 100nm 的透明 ITO 电极作为集电极 2,通过真空蒸镀等成膜方法在其上依次层叠包含 Me-PTC 的第 1 半导体层 5A(厚度 400nm)、包含铝的平均厚度 20nm 的基极 4、包含富勒烯(C60、平均厚度 100nm)的第 2 半导体层 5B、包含银的平均厚度 30nm 的发射极 3 得到的晶体管元件。比较试样是制造不设有氧化硅的晶体管元件。

[0138] 对于上述试样,测定 ON 电流和 OFF 电流。测定是在发射极-集电极之间施加 5V 集电极电压 V<sub>c</sub>,再在发射极-基极之间施加基极电压 V<sub>b</sub>,将此时测定的集电极电流作为 ON 电流,将不施加时测定的集电极电流作为 OFF 电流。如图 12 所示,作为暗电流抑制层的氧化硅的厚度为 5nm 时,ON/OFF 比约为 250。此时的 ON 电流与不设氧化硅膜时相比降低,但与设有厚度 2.5nm 的氧化硅膜时相比则几乎没有变化。这可在不使 ON 电流过于降低的条件下使 ON/OFF 提高,因此优选。

[0139] 图 13 和图 14 表示通过自然氧化形成暗电流抑制层时的集电极电流的随时间变化,图 13 表示未形成暗电流抑制层时的集电极电流的图,图 14 表示通过自然氧化形成暗电流抑制层后集电极电流的图。实验使用以下的晶体管元件:以厚度 100nm 的透明 ITO 电极作为集电极 2,通过真空蒸镀等成膜方法在其上依次层叠包含 Me-PTC 的平均厚度 400 nm 的第 1 半导体层 5A、包含铝的平均厚度 20nm 的基极 4、包含富勒烯(C60,平均厚度 100nm)的第 2 半导体层 5B、包含银的平均厚度 30nm 的发射极 3 而得到的晶体管元件。

[0140] 关于上述试样,在发射极-集电极间施加 0V-5V 的集电极电压 V<sub>c</sub>,再在发射极-基极之间施加 3V 的基极电压 V<sub>b</sub> 时和施加 4V 时测定的集电极电流作为 ON 电流,以不施加时测定的集电极电流作为 OFF 电流。图 13 的结果是在形成上述晶体管元件之后立即测定所得,是在基极 4 的两个面上不生成暗电流抑制层 6、7 的情况所得。另一方面,图 14 的结果是形成上述晶体管元件,在温度 20-25℃、湿度 30-70%的室内大气环境中放置 37 分钟后测定所得,基极 4 的两个面上产生了包含氧化铝的暗电流抑制层 6、7。

[0141] 此时的氧化铝是含有铝的基极 4 的自然氧化膜,通过 TEM 厚度测定来确认。

[0142] 图 13 中,集电极电压 V<sub>c</sub> 为 5V、基极电压 V<sub>b</sub> 为 0V 时的 OFF 电流是 2.89mA/cm<sup>2</sup>,而图 14 中,集电极电压 V<sub>c</sub> 为 5V、基极电压 V<sub>b</sub> 为 0V 时的 OFF 电流是 0.0025mA/cm<sup>2</sup>,ON/OFF 比由图 13 的 36 显著升高至图 14 的 330。图 15 如上所述,是在温度 20-25℃、湿度 30-70%的室内的大气环境中放置的时间与 ON/OFF 比的关系。ON/OFF 比在放置时间至 20 分钟之前显著提高,经过 20 分钟后则稳定在超过 300 的高值。可以确认氧化铝膜的厚度随时间的经过而增厚,放置时间 37 分钟时的氧化铝膜的厚度比放置时间 20 分钟时的氧化铝的厚度厚。该结果如果结合上述图 12 的实验考虑,则可以认为主要是由于设置于集电极 2 一侧的氧化

铝膜的作用效果。

[0143] 该第 2 晶体管元件中其它构成、即,各电极的形成材料、半导体层的形成材料等与上述第 1 晶体管元件的栏中说明的相同。

[0144] (晶体管元件的制造方法)

[0145] 本发明的晶体管元件的制造方法涉及上述第 2 晶体管元件的制造方法,是在发射极 3 和集电极 2 之间设置半导体层 5(5A、5B) 和片状基极 4,在至少发射极 3 和基极 4 之间或集电极 2 和基极 4 之间形成暗电流抑制层 (6、7) 的方法。其特征在于:通过使基极 4 进行化学反应,形成暗电流抑制层。上述化学反应如图 12- 图 14 的实验结果所示,可列举在形成基极 4 之后使该基极 4 的一部分(与半导体层一侧相接的一侧的面)氧化,形成暗电流抑制层 (6、7) 的方法,或者是形成基极 4 之后对该基极 4 进行加热处理形成暗电流抑制层 (6、7) 的方法。通过上述方法可以容易的形成暗电流抑制层 (6、7),可以抑制漏电流,可以容易地提供使 ON/OFF 比提高的晶体管元件。

[0146] 只在集电极 2 一侧设置暗电流抑制层时,在第 1 半导体层 5A 上形成基极 4 之后,如果在该基极 4 上设置以防止氧化等化学反应为目的的保护层,则可以只在集电极 2 一侧设置上述暗电流抑制层,设置基极 4 的自然氧化膜或加热氧化膜。

[0147] (电子装置)

[0148] 优选本发明的电子装置具有上述本发明的第 1 晶体管元件作为开关元件,或者具有上述本发明的第 2 晶体管元件作为开关元件。本发明还可以将第 1 或第 2 晶体管元件作为开关元件,制成例如与有机 EL 元件组合而成的电子装置。第 1 或第 2 晶体管元件可以以低电压进行大电流调制,因此,例如可以提供作为有机 EL 的开关元件——驱动晶体管优选组合的电子装置。

[0149] 使用本发明的晶体管元件作为 n 型晶体管时,如果在基极 4 和集电极 2 之间设置有机 EL 层,使用基极 4 作为阴极,构成电子装置,则即使不使用以往的容易注入电子但也容易氧化的碱金属作为阴电极,也可以获得可有效地将电荷注入到构成有机 EL 层的电荷传输层中的优异的效果。

[0150] (发光元件)

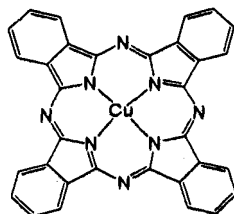
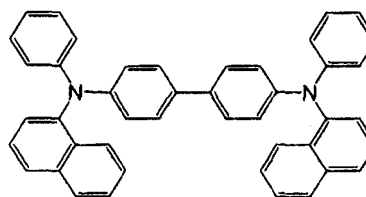
[0151] 下面对发光元件进行说明。图 16 是表示在第 1 晶体管元件的基极 4 和集电极 2 之间具有有机 EL 层 41、该有机 EL 层 41 至少含有 1 层以上发光层 42 的发光元件 40 的一个例子的截面示意图。该第 1 发光元件 40 如图 16 所示,为以下构成:例如以厚度 100nm 的透明 ITO 电极作为集电极 2,通过真空蒸镀等成膜方法在其上依次层叠包含 CuPc 的厚度 2nm 的空穴注入层 44、包含 NPD 的厚度 30nm 的空穴传输层 43、包含 Alq3 的厚度 30nm 的发光层 42、包含 BCP 的厚度 10nm 的激子阻挡层 45、包含 n 型有机半导体的花颜料 (Me-PTC, 厚度 500nm) 的电子传输性第 1 半导体层 5A、包含铝的厚度 20nm 的基极 4、包含富勒烯 (C60、厚度 100nm) 的第 2 半导体层 5B、和包含银的厚度 30nm 的发射极 3。

[0152] 图 17 是表示在第 2 晶体管元件的基极 4 和集电极 2 之间具有有机 EL 层 41、该有机 EL 层 41 至少含有 1 层以上发光层 42 的发光元件 50 的一个例子的截面示意图。该第 2 发光元件 40 如图 17 所示,在第 1 半导体层 5A 和基极 4 之间形成包含氧化硅的厚度 5nm 的暗电流抑制层 6,除此之外与上述第 1 发光元件 40 为相同构成。

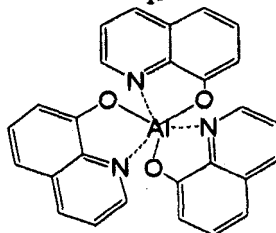
[0153] 图 16 和图 17 所示的本发明的发光元件 40、50 的晶体管的构成与上述第 1 和第 2

晶体管元件的基本构成相同,因此,对于已经说明的相同构成,使用相同符号省略其详细说明。构成图 16 和图 17 所示的发光元件 40、50 的有机 EL 层的构成材料的化学式如下所示。

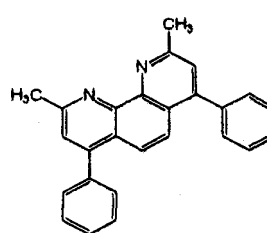
CuPc

 $\alpha$  - NPD

[0154] [化 3]

Alq<sub>3</sub>

BCP



[0155] 图 18 是图 16 所示构成的发光元件的实验例,是表示施加一定的电压作为集电极电压  $V_c$ ,同时改变基极电压  $V_b$  时 EL 亮度的变化的图。如图 18 所示,虽然通过施加基极电压  $V_b$ ,施加到有机 EL 层的电压减少,但 EL 亮度增大,以  $V_c = 12V$ 、 $V_b = 2.5V$  的低电压即可实现约  $100\text{cd/m}^2$  的亮度调制。

[0156] 如上所述,本发明的发光元件是在晶体管元件的第 1 半导体层 5A 和集电极 2 之间具有有机 EL 层 41、整体上形成与该有机 EL 层 41 同样的面状叠层结构,因此可以调制面状电流。上述结构的发光元件不仅可以作为驱动元件的晶体管元件和有机 EL 元件一起制造,由于驱动晶体管的占有面积实质为零,因此具有可以增大开口率的优点。近年来,有机 FET 结构中也观测到发光,但其性能低,已知显示实用性能的有机发光晶体管是使用纵式的有机 SIT 的晶体管。本发明的发光元件仅凭在集电极 2 一侧层叠有机 EL 层即可以实现可进行电流调制的发光元件。并且,本发明的发光元件不需要中间电极等精细制图,极为实用。

[0157] 有机 EL 层 41 如上所述,具有至少一层以上的发光层 42,进一步优选具有选自空穴注入层 44、空穴传输层 43、电子传输层和电子注入层中的 1 个或 2 个以上的层。图 16 和图 17 的例子中,在发光层 42 的集电极 2 一侧设有空穴传输层 43 和空穴注入层 44。另外,在发光层 42 的基极 4 一侧设有激子阻挡层 45。该发光元件 40、50 通过晶体管元件而使很多电荷加速,到达有机 EL 层 41 的发光层 42,因此容易由基极 4 注入电荷。因此,有机 EL 层 41 具有可以不一定需要具有电荷注入层的优点。因此,具有即使不使用以往容易注入电子但容易氧化的碱金属作为阴极也可以的效果。

[0158] 发光层 42 的形成材料只要是通常作为有机 EL 元件的发光层所使用的材料即可,没有特别限定,例如可列举色素系发光材料、金属络合物系发光材料、高分子系发光材料

等。

[0159] 色素系发光材料例如有：环戊二烯衍生物、四苯基丁二烯衍生物、三苯胺衍生物、噁二唑衍生物、吡唑啉（ピラゾロキノリン）衍生物、二苯乙烯基苯衍生物、联苯乙烯（ジスチリルアリーレン）衍生物、硅杂环戊二烯衍生物、噻吩环化合物、吡啶环化合物、紫环酮（perinone）衍生物、茈衍生物、低聚噻吩衍生物、三富马基胺（トリフマニルアミン）衍生物、噁二唑二聚物、吡唑啉二聚物等。

[0160] 金属络合物系发光材料例如有：羟基喹啉铝络合物（アルミキノリノール錯体）、苯并羟基喹啉铍络合物（ベンゾキノリノールベリリウム錯体）、苯并噻唑铍络合物、苯并噻唑锌络合物、偶氮甲基锌络合物、卟啉锌络合物、钼络合物等中心金属具有 Al、Zn、Be 等或 Tb、Eu、Dy 等稀土类金属，配体具有噁二唑、噻二唑、苯基吡啶、苯基苯并咪唑、喹啉结构等的金属络合物等。

[0161] 高分子系发光材料例如有：聚对苯乙炔（ポリパラフェニレンビニレン）衍生物、聚噻吩衍生物、聚苯衍生物、聚硅烷衍生物、聚乙炔衍生物、聚乙烯基吡唑、聚茈酮衍生物、聚茈衍生物、聚喹啉衍生物、以及它们的共聚物等。

[0162] 发光层 42 中，为了使发光效率提高或改变发光波长等，可以添加掺杂剂等添加剂。掺杂剂例如有：茈衍生物、香豆素衍生物、红荧烯衍生物、喹吡啶酮衍生物、スクアリウム衍生物、卟啉衍生物、苯乙烯基色素、并四苯衍生物、吡唑啉衍生物、十环烯、吩噻嗪酮、喹啉衍生物、吡唑衍生物、茈衍生物等。

[0163] 空穴传输层 43 的形成材料可以使用：酞菁、萘酞菁、卟啉、噁二唑、三苯胺、三唑、咪唑、咪唑酮、吡唑啉、四氢咪唑、脘、1,2-二苯乙烯、并五苯、聚噻吩或丁二烯或它们的衍生物等通常作为空穴传输材料使用的材料。作为空穴传输层 43 的形成材料销售的例如聚（3,4）亚乙二氧基噻吩 / 聚苯乙烯磺酸（简称 PEDOT/PSS，バイエル公司制，商品名：Baytron P AI4083，以水溶液的形式销售）等。空穴传输层 43 使用含有上述化合物的空穴传输层形成涂液形成。这些空穴传输材料可以混合在上述发光层 42 内，也可以混合在空穴注入层 44 内。

[0164] 图 16 和图 17 中，包含 Me-PTC 的第 1 半导体层 5A 是电子传输性的层，因此并未单独设置电子传输层，但可以根据需要设置在发光层 42 的基极 4 一侧。电子传输层的形成材料可以使用：蒽醌二甲烷、亚茈基甲烷、四氰基乙烯、茈酮、二吩醌噁二唑、蒽酮、噻喃二氧化物、二吩醌、苯醌、丙二腈、二硝基苯、硝基蒽醌、马来酸酐或茈四甲酸、或它们的衍生物等通常作为电子传输材料使用的材料。电子传输层可以使用含有上述化合物的、用于形成电子传输层的涂液来形成。这些电子传输材料可以混在上述发光层 42 内，也可以混在电子注入层内。

[0165] 空穴注入层 44 的形成材料除了发光层 42 的发光材料中所列举的化合物之外，还有苯胺系、Starburst 型胺系、酞菁系、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铝等氧化物，无定形碳、聚苯胺、聚噻吩等的衍生物等。

[0166] 图 16 和图 17 中并未包含电子注入层，但是可以根据需要设置电子注入层。电子注入层的形成材料除发光层的发光材料中列举的化合物之外，可以列举铝、氟化锂、铟、氧化镁、氟化镁、氟化铟、氟化钙、氟化钡、氧化铝、氧化铟、钙、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯磺酸钠、锂、铯、氟化铯等碱金属类和碱金属类的卤化物、碱金属的有机络合物等。

[0167] 上述发光层或电荷传输层等有机层中,可以根据需要含有低聚物材料或树枝状高分子(dendrimer)材料的发光材料或电荷传输注入材料。

[0168] 上述各层可以通过真空蒸镀法成膜,或者将各形成材料溶解或分散于甲苯、氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃、二噁烷等溶剂中,调制涂布液,使用涂布装置等将该涂布液进行涂布或印刷等形成。

[0169] 激子阻挡层 45 是发挥空穴阻挡层、电子阻挡层等功能的层,是用于防止载流子(空穴、电子)的穿透、有效地进行载体的再结合的阻断层。图 16 和图 17 中,晶体管元件由 n 型半导体材料构成,因此,集电极 2 发挥阳极的作用。结果,空穴由集电极 2 注入,因此优选在发光层 42 的基极 4 一侧的邻接面上形成作为空穴阻断层的激子阻挡层 45。图 16 和图 17 所示的发光元件中,激子阻挡层 45 的形成材料使用 BCP(1-溴-3-氯丙烷)。

[0170] 在能量图中,图 16 和图 17 所示的含有 BCP 的激子阻挡层 45 中,LUMO 与 Me-PTC 大致相同,因此不阻断来自 Me-PTC 的电子,但是 HOMO 比 Alq3 高,因此阻断来自 Alq3 的空穴。

[0171] BCP 的激发状态比 Alq3 的激发状态的能量高,因此,由 Alq3 产生的激发子不扩散到 BCP。

[0172] 晶体管元件由 p 型半导体材料构成等其它情况下,集电极 2 发挥阴极的作用,结果,电子由集电极 2 注入,因此,优选在发光层 42 的基极 4 一侧的邻接面上形成作为电子阻断层的激子阻挡层 45。

[0173] (共面型装置)

[0174] 下面,对于使用晶体管元件作为有机 EL 的驱动晶体管的共面型装置进行说明。使用有机 EL 的柔性显示器中,必须通过有机晶体管构成活性基质电路(アクティブマトリクス回路)。在单一像素水平下,目前已经有有机 FET 与有机 EL 组合的报道,但在难以流过较大电流的有机 FET 中,必须有可以承载几十伏的大电压或大电流的大面积梳型电极,上述本发明的晶体管元件可以以低电压进行大电流调制,因此作为有机 EL 的驱动用晶体管最为合适。

[0175] 图 19 是表示使用本发明的晶体管元件的有机 EL 开关结构的截面示意图。该共面型装置是将晶体管元件与有机 EL 装置并列设置,以与晶体管元件的集电极 2 重叠的方式蒸镀作为有机 EL 的阴极的 LiF(厚度 0.5nm)/Al(厚度 100nm)并连接。其中,所述晶体管元件具有在同一 ITO 电极玻璃基板上依次层叠作为第 1 半导体层 5A 的 Me-PTC(厚度 500nm)、作为基极 4 的 Al(厚度 20nm)、作为第 2 半导体层 5B 的 C60(厚度 100nm)、作为发射极 3 的 Ag(30nm)的结构。有机 EL 装置形成在同一 ITO 电极玻璃基板上依次层叠包含 CuPc 的厚度 7nm 的空穴注入层 44、包含 NPD 的厚度 40nm 的空穴传输层 43、包含 Alq3 的厚度 70nm 的发光层 42 的结构。

[0176] 图 20 是表示在共面型装置中施加总电压 VDD、同时施加基极电压 Vb 时的电流路径的示意图。图 21 是表示图 19 所示的共面型串联装置中的亮度调制特性的图。这是通过亮度计测定施加总电压 VDD 的同时施加基极电压 Vb 时有机 EL 输出光强度的调制。

[0177] 如图 21 所示,总电压为 14V 时,控制电压仅为 4V 即可以得到 1200cd/m<sup>2</sup> 以上的亮度调制。总电压 VDD 为 12V 时,基极电压 Vb 为 0 的 OFF 状态下的发光被抑制在目视无法确认的水平,因此可实现完全的 ON/OFF。这些电压比目前报道的有机 FET 和有机 EL 组合元件

低很多,通过使用本发明的晶体管元件,可以实现大幅的低电压化。

[0178] 如上可知,本发明的晶体管元件由于其低电压・大电流调制的特性,作为有机 EL 驱动用晶体管,可显示高的性能。可大电流调制意味着可以减小一个像素内晶体管的占用面积,可以使显示器的开口率提高。由上述观点考虑,本发明的晶体管元件有望作为柔性显示器的驱动用晶体管。

[0179] 如上述说明,本发明的发光元件可以通过设于基极和集电极之间的有机 EL 层实现大电流面状发光,并且这种情况下不需要以往的 SIT 结构那样的基极的精细制图,同时,可以以低电压进行大电流调制,并且可以使 ON/OFF 比提高,因此可以提供含有简单构造的实用的发光元件。

[0180] (显示器)

[0181] 本发明的显示器可以在基板上形成上述本发明的发光元件,制成亮度高的显示器。基板可以使用在上述第 1 晶体管元件中说明的各种基板。柔性基板例如有包含玻璃、石英、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚酯、聚碳酸酯等的柔性基板。基板的形状可以单片状也可以连续状,其具体形状有卡片状、薄膜状、盘状、片状等。

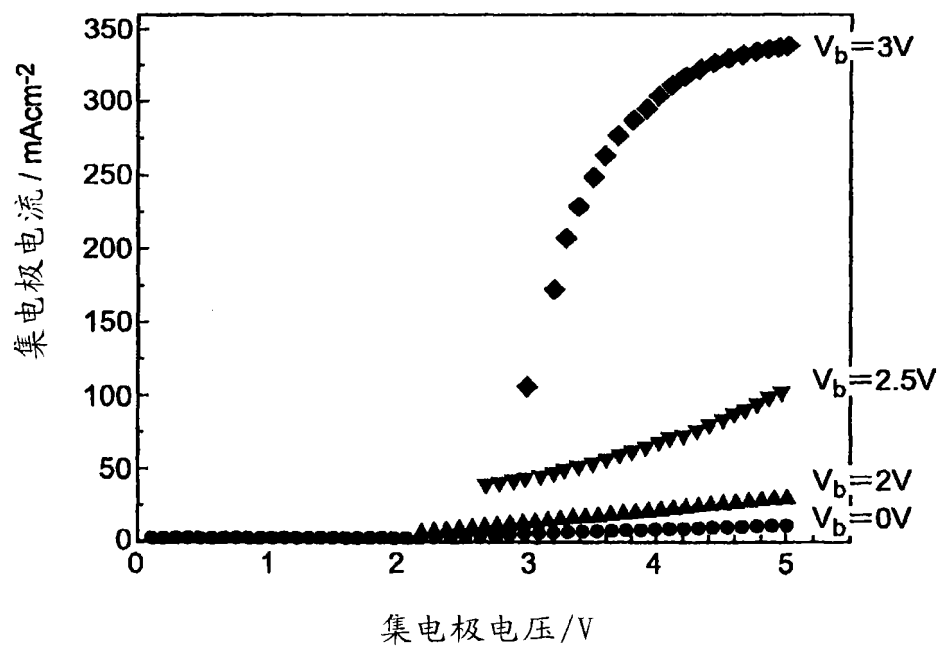
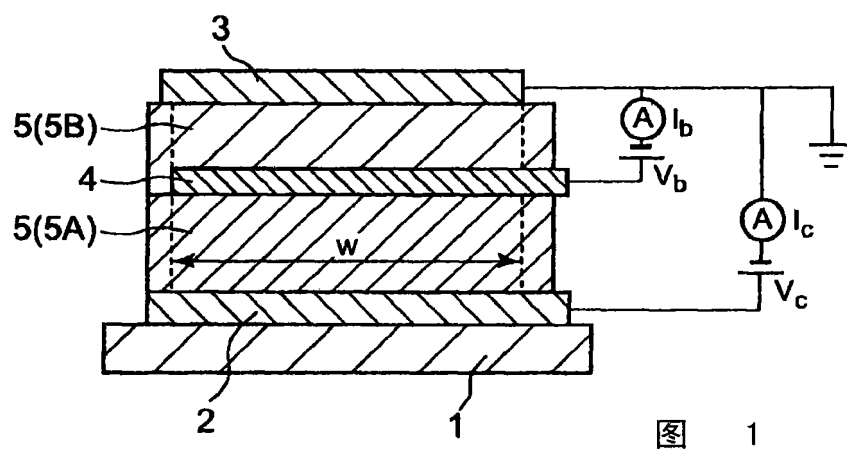


图 2

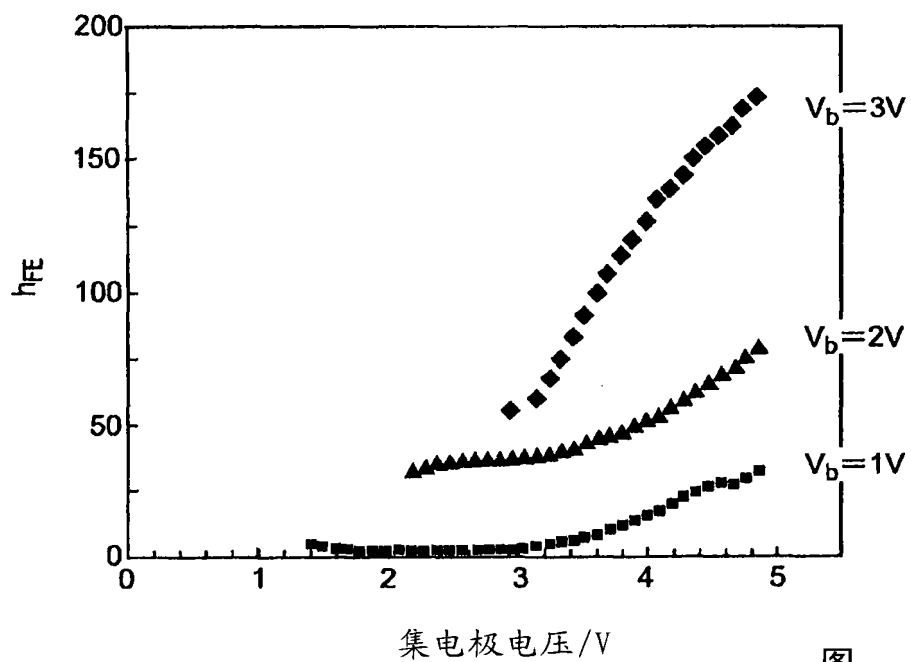


图 3

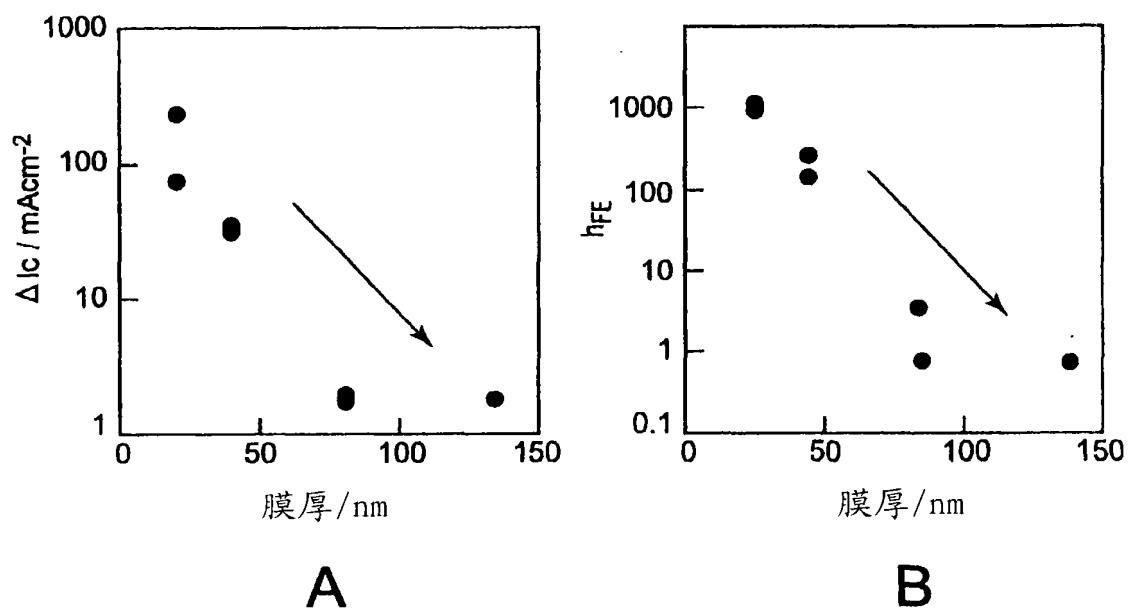


图 4

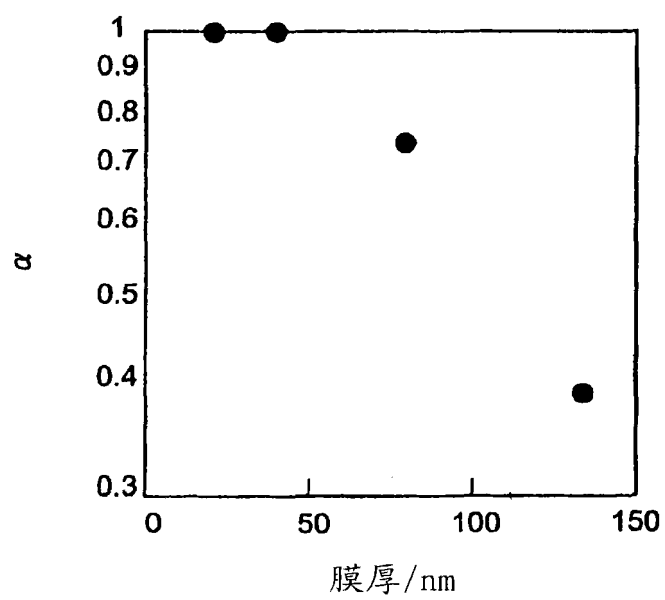
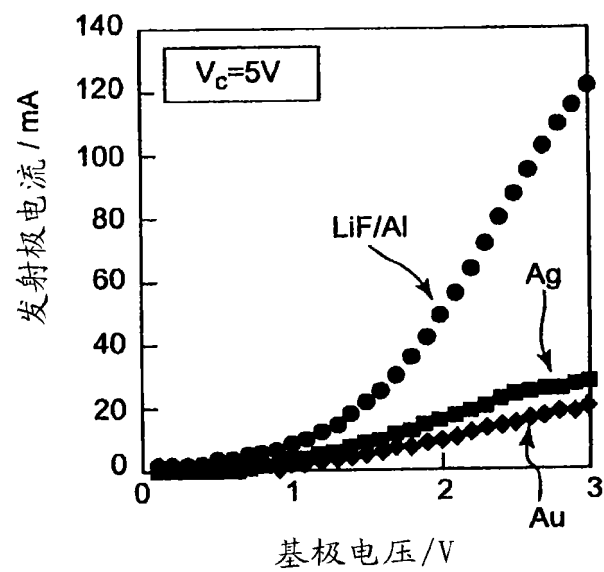
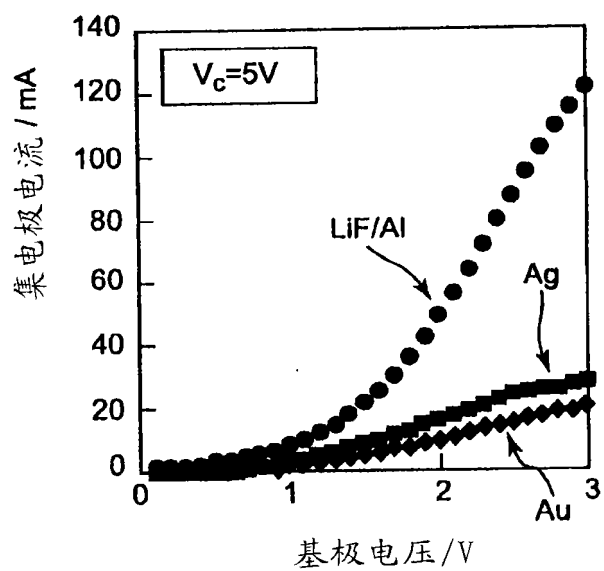


图 5



A



B

图 6

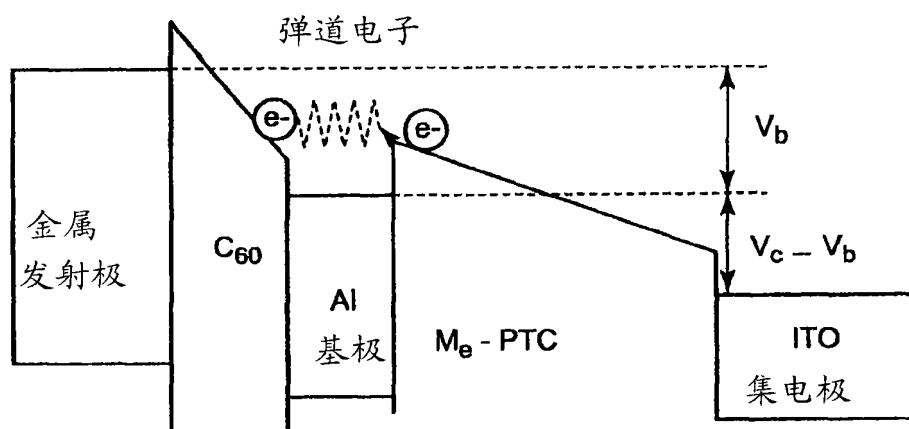


图 7

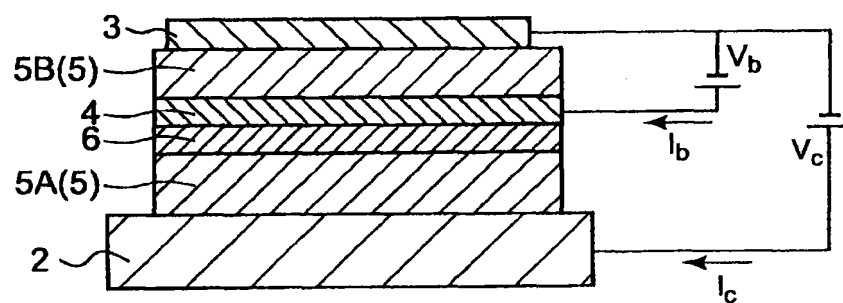


图 8

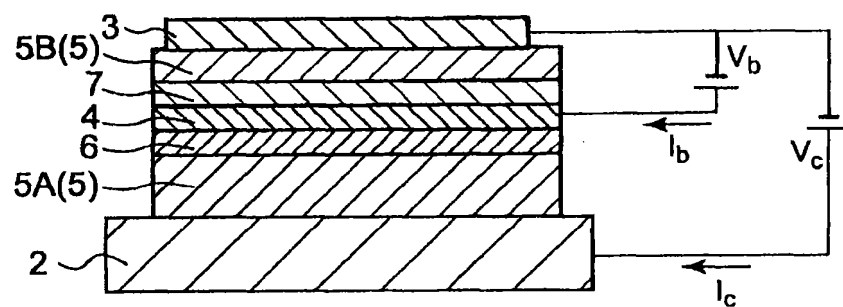
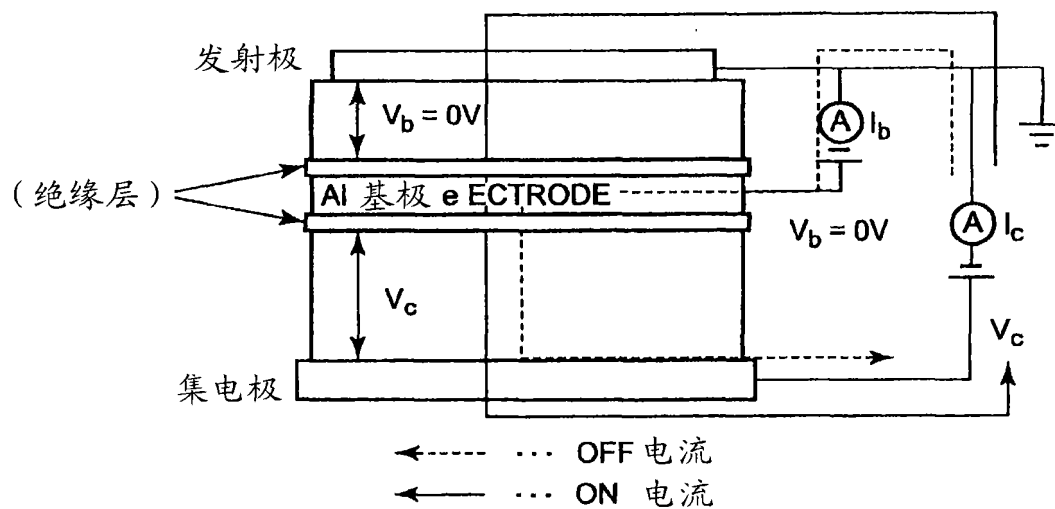
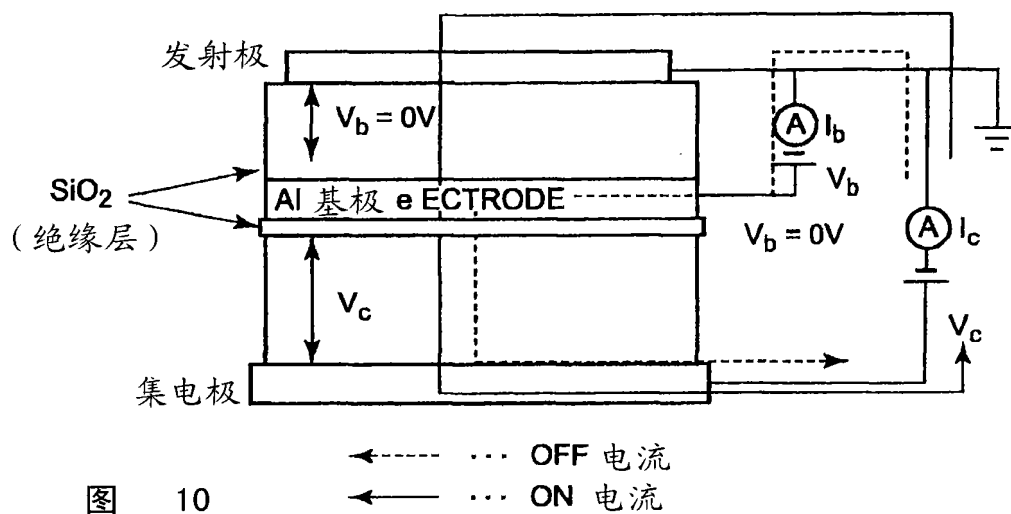


图 9



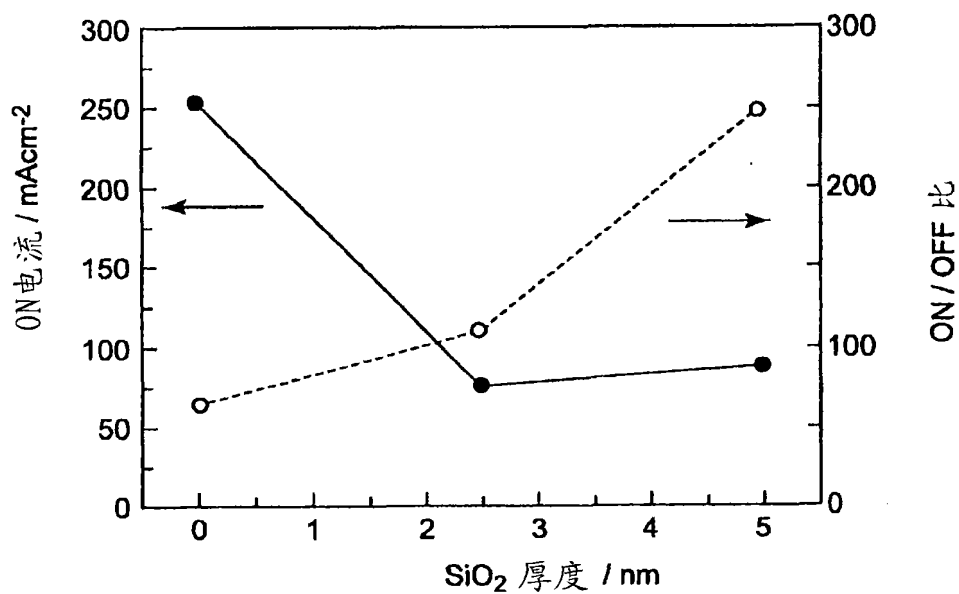


图 12

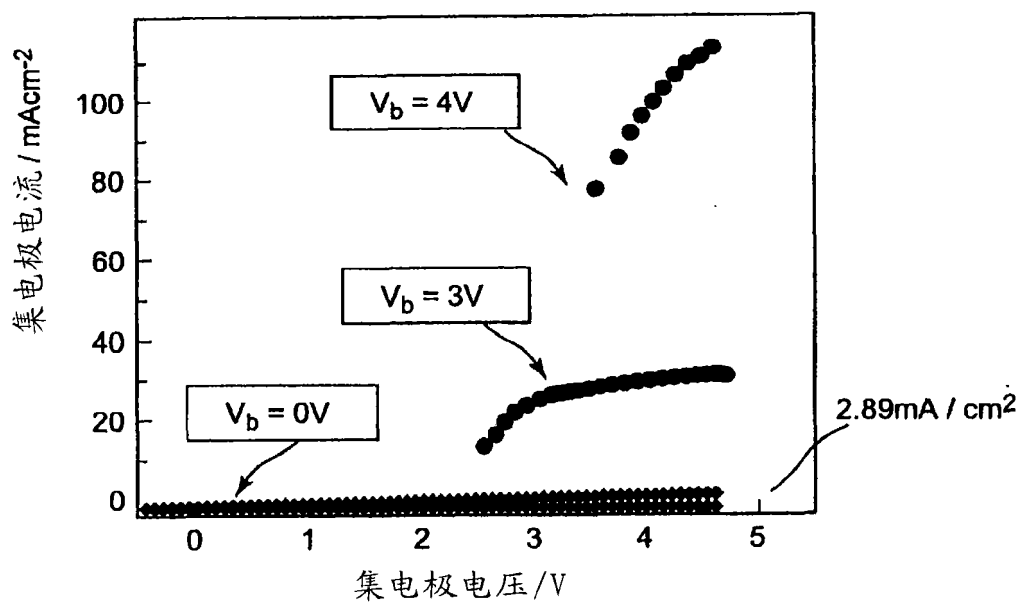


图 13

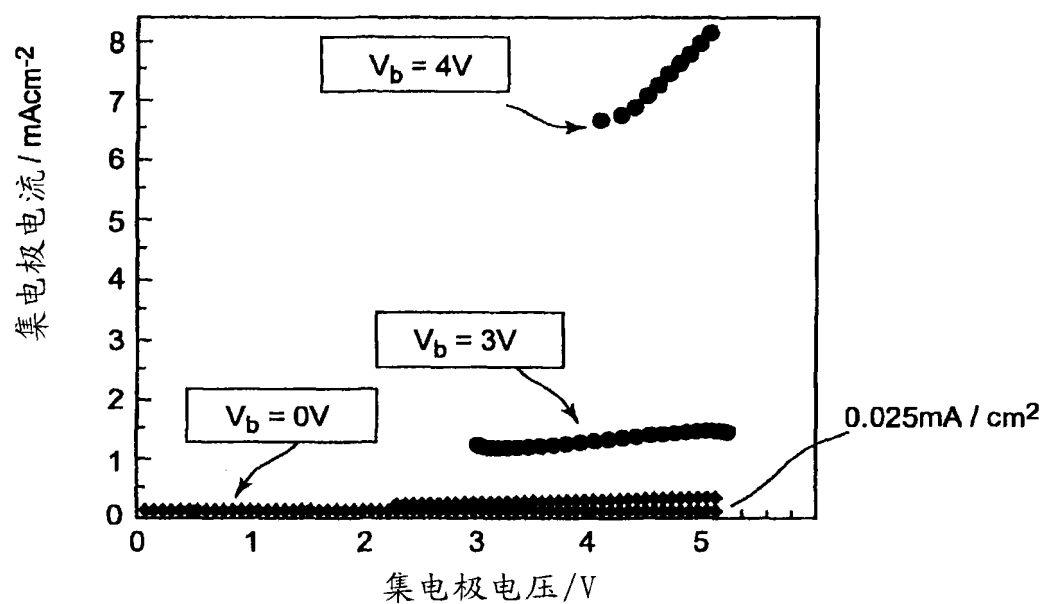


图 14

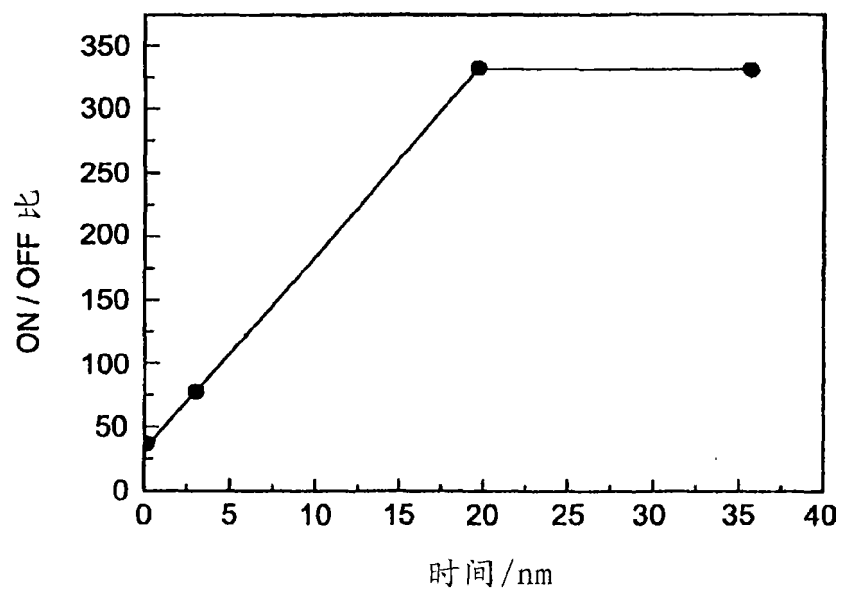


图 15

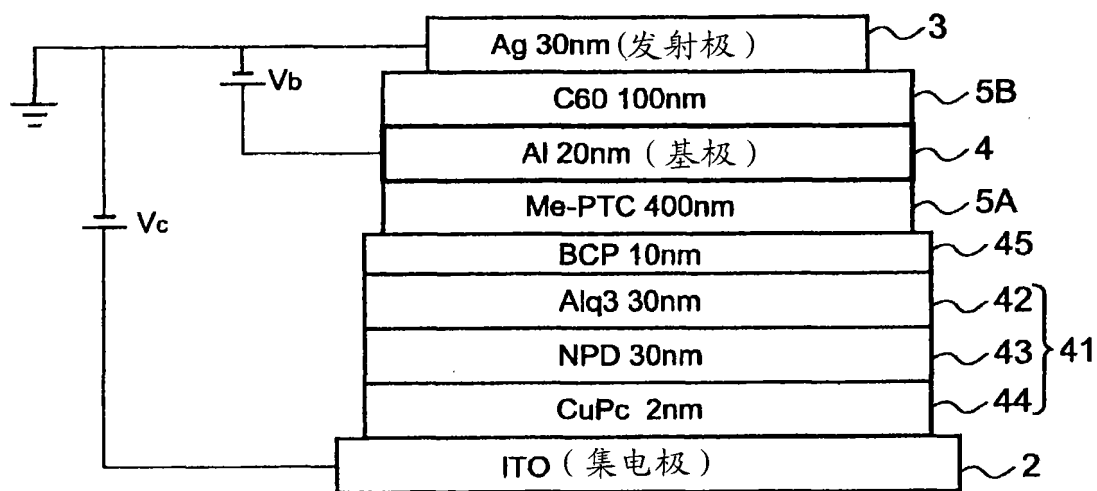


图 16

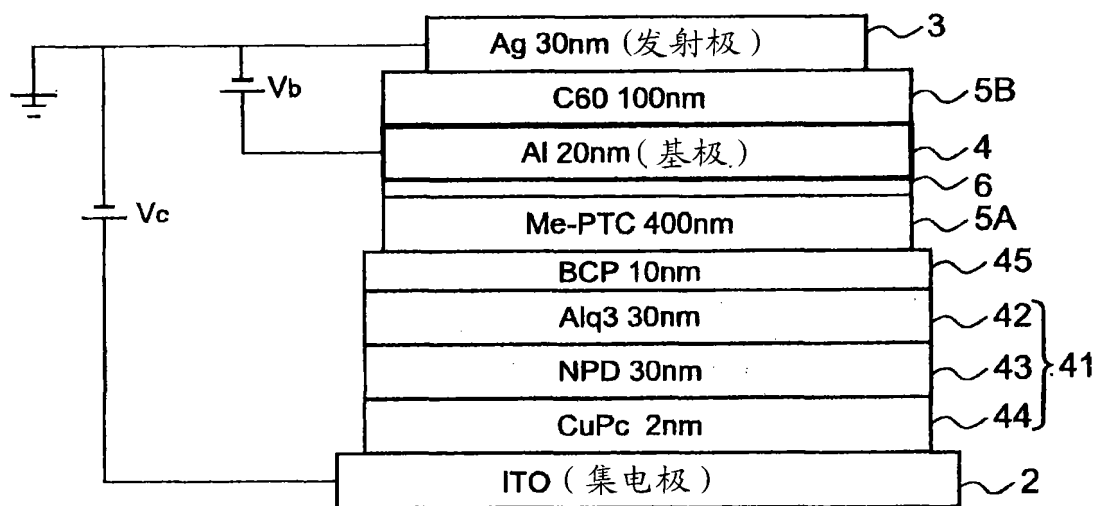
4050

图 17

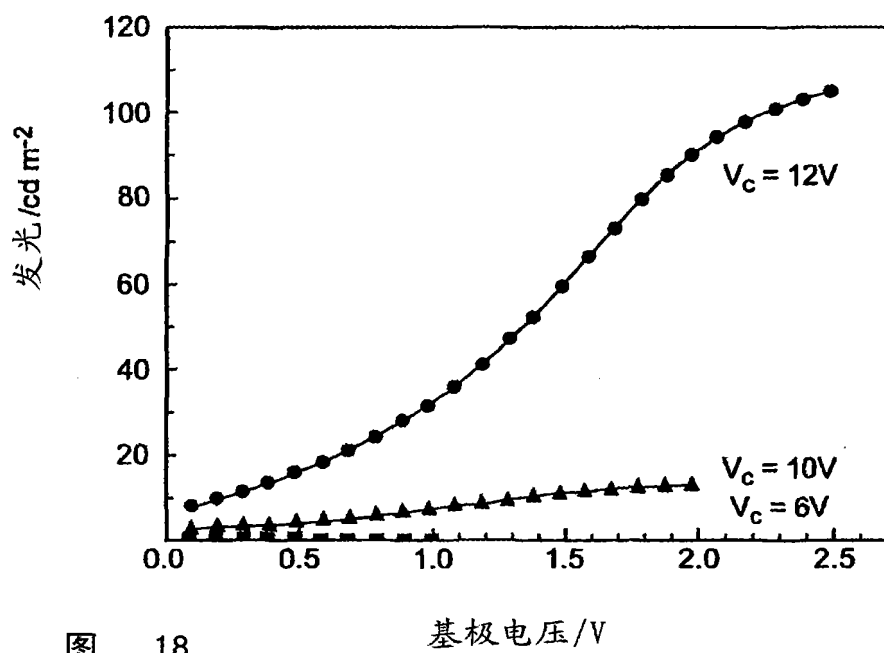


图 18

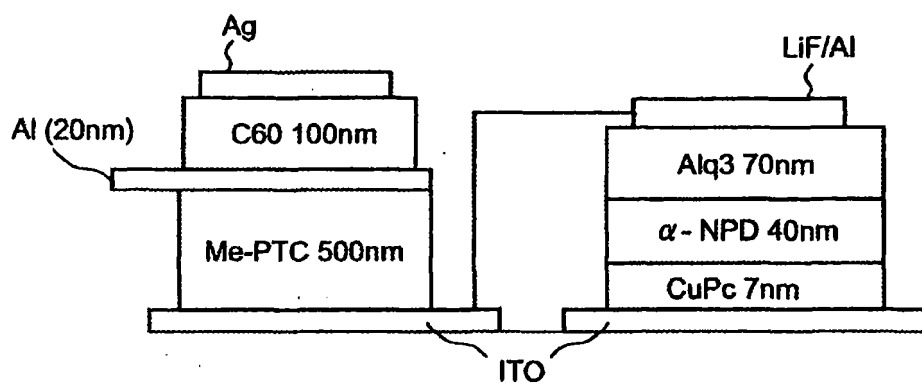


图 19

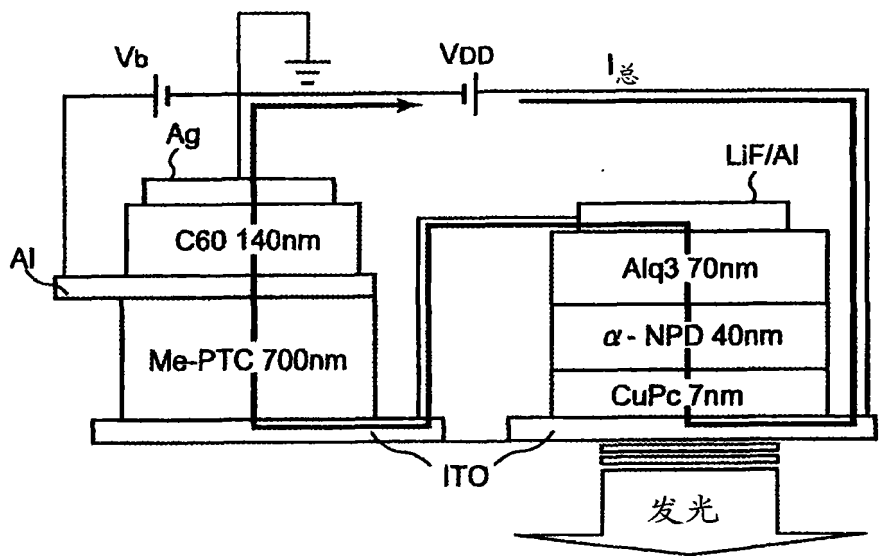


图 20

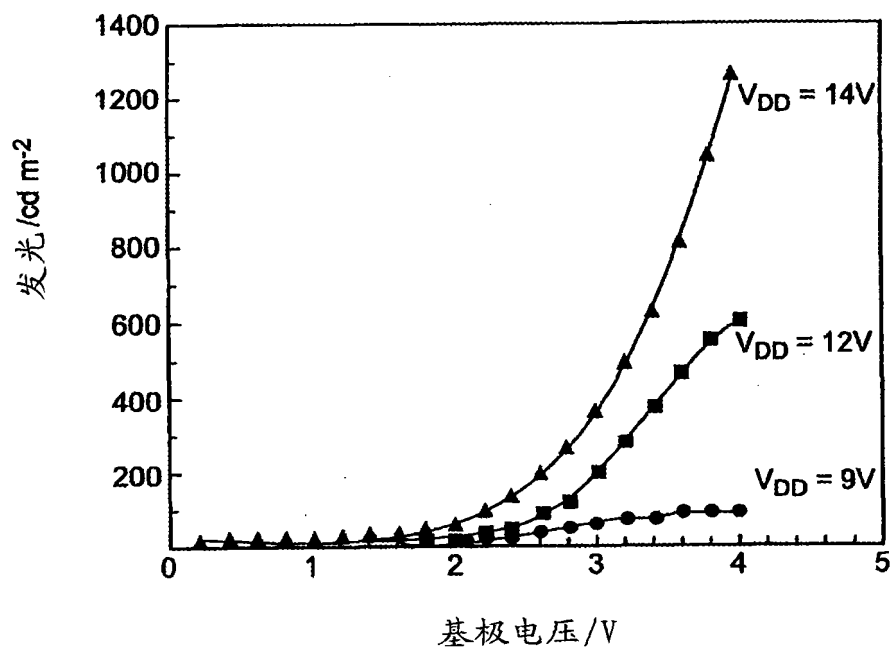


图 21