



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101794811 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

(21) 申请号 201010143460.1

H01L 51/56(2006.01)

(22) 申请日 2004.07.01

(30) 优先权数据

2003-190446 2003.07.02 JP

2003-190449 2003.07.02 JP

(62) 分案原申请数据

200480018782.6 2004.07.01

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 小野雅行 堀贤哉 名古久美男

青山俊之 长谷川贤治 小田桐优

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

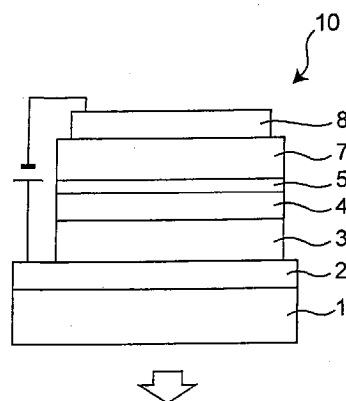
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 8 页

(54) 发明名称

发光元件以及显示装置

(57) 摘要

发光元件 (10) 具有 : 相对置的空穴注入电极 (2) 与电子注入电极 (8) ; 以及夹在上述空穴注入电极与电子注入电极之间, 从上述空穴注入电极侧向上述电子注入电极侧依次层叠的空穴输送层 (3)、发光体层 (4)、以及电子输送层 (7) ; 上述发光体层, 含有表面的至少一部分被有机材料 (5) 所覆盖的无机荧光体层 (4)。



1. 一种发光元件,具有:  
相对置的空穴注入电极与电子注入电极;以及  
夹在上述空穴注入电极与电子注入电极之间,从上述空穴注入电极侧向上述电子注入电极侧依次层叠的空穴输送层、发光体层、和电子输送层,  
上述发光体层包含表面的至少一部分被有机材料所覆盖的场致发光的无机荧光体粒子。
2. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中:  
还具有相对置的、至少一方为透明或半透明的第 1 以及第 2 基板;  
在上述第 1 与第 2 基板之间,按顺序夹有上述空穴注入电极、上述空穴输送层、上述发光体层、上述电子输送层、和上述电子注入电极。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的发光元件,其中:  
上述无机荧光体粒子是由半导体母体结晶所构成的荧光体。
4. 如权利要求 3 所述的发光元件,其中:  
上述半导体母体结晶含有具有从 Zn、Ga、In、Sn、Ti 的一组中所选择出的至少 1 种元素的氧化物或复合氧化物。
5. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中:  
还具有夹在上述空穴注入电极与上述空穴输送层之间的空穴注入层。
6. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中:  
还具有夹在上述电子注入电极与上述电子输送层之间的电子注入层。
7. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中:  
还具有夹在上述发光体层与上述电子输送层之间的空穴阻塞层。
8. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中:  
还具有与上述空穴注入电极相连接的薄膜晶体管。
9. 如权利要求 1 所述的发光元件,其中:  
还具有与上述电子注入电极相连接的薄膜晶体管。
10. 如权利要求 8 或 9 所述的发光元件,其中:  
上述薄膜晶体管是由含有有机材料的薄膜所构成的有机薄膜晶体管。
11. 一种显示装置,其中,具有:  
二维排列有权利要求 8 ~ 10 中任意一项所述的多个发光元件的发光元件阵列;  
在平行于上述发光元件阵列的面的第 1 方向上互相平行延伸的多个 x 电极;以及  
在平行于上述发光元件阵列的面且与上述第 1 方向相垂直的第 2 方向上平行延伸的多个 y 电极;  
上述发光元件阵列的上述薄膜晶体管,与上述 x 电极以及上述 y 电极分别相连接。

## 发光元件以及显示装置

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 7 月 1 日、申请号为 200480018782.6、发明名称为“发光元件以及显示装置”的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种能够在发光显示器、通信、照明等中作为各种光源使用的发光元件以及使用该发光元件的显示装置。

### 背景技术

[0003] 近年来,平面型显示装置中,场致发光(EL)元件集中了人们的期待。该 EL 元件具有自发发光性,辨认性优越,视角宽阔,以及应答性迅速等特征。另外,目前所开发出的 EL 元件中,有使用无机材料作为发光体的无机 EL 元件,以及使用有机材料作为发光体的有机 EL 元件。

[0004] 将硫化锌等无机荧光体作为发光体的无机 EL 元件中,被  $10^6\text{V/cm}$  的高电场所加速的电子,对荧光体的发光中心进行撞击激励,在缓和时发光。1974 年由猪口等所提出的双重绝缘构造的元件,显示出了高亮度与寿命长,并已经在车载用显示器等中实用化。

[0005] 无机荧光体一般将绝缘物结晶作为母体结晶,在其中掺杂成为发光中心的无机材料而构成。该母体结晶使用化学上较稳定的,因此无机 EL 元件可靠性较高,寿命也实现了 3 万小时以上。但是,即使加载电场,电子也很难进入到绝缘物结晶中,并且因入射电子积蓄在表面而产生带电,从而排斥后继电子,因此必须使用高能电子作为激励源进行冲击。所以,无机 EL 元件在具有高可靠性且寿命长这一特征的另一面,其驱动需要高交流电压,因此存在无法在使用薄膜晶体管的有源矩阵方式中驱动这一问题,作为电视机等显示设备尚未进入实用化。

[0006] 另外,根据特公昭 54-8080 号公报中所记载的技术,发光层中以 ZnS 为主体,通过掺杂 Mn、Cr、Tb、Eu、Tm、Yb 等迁移金属元素或稀土类元素,实现了发光亮度的提高,但平均亮度低于  $400\text{cd/m}^2$ ,作为 TV 等显示设备还不够充分。

[0007] 另外,将有机材料作为发光体的有机 EL 元件中,从电极所注入的空穴与电子形成激子,在其向基态迁移时进行发光。由 Tang 等人在 Applied Physics Letters, 51, 1987, P913 中所提出的依次层叠有空穴输入层与有机发光层的 2 层结构的元件,通过 10V 以下的驱动电压,能够得到亮度为  $1000\text{cd/m}^2$  以上的发光,以此为开端,直至今日一直在开展非常活跃的研究开发。

[0008] 以下,对照图 5 对目前一般所讨论的有机 EL 元件进行说明。该有机 EL 元件 50,在透明基板 51 上按顺序层叠透明的空穴注入电极 52、空穴输送层 53、发光体层 56、电子注入电极 58 而形成。另外,有时在空穴注入电极 52 与空穴输送层 53 之间设置空穴注入层,或在发光体层 56 和电子注入电极 58 之间设置电子输送层,进而在发光体层 56 与电子输送层之间设置空穴阻塞层(hole block layer),在电子输送层与电子注入电极 58 之间设置电子注入层。

[0009] 作为空穴注入电极,使用透明导电膜 ITO( 铟锡氧化物 ) 膜等。ITO 膜为提高其透明性,或降低电阻率,通过溅射法、电子束蒸镀法、离子镀法等成膜。

[0010] 作为空穴输送层,使用 N、N' - 双 (3- 甲基苯基) -N、N' - 二苯基联苯胺 (TPD) 等, Tang 等人所使用的二胺衍生物。这些材料一般透明性优越,即使是 80nm 程度的膜厚,也几乎是透明的。

[0011] 作为发光体层,与 Tangs 等人的报告一样,一般是将三 (8- 羟基喹啉) 铝 (Alq3) 等电子输送性发光材料,通过真空蒸镀形成数十 nm 的膜厚而使用。为实现各种发光色,有时采用使发光体层的膜厚较薄,层叠 20nm 程度电子输送层的所谓双异质构造。

[0012] 作为电子注入电极,多使用 Tang 等人所提出的 MgAg 合金或 AlLi 合金等,功函数较低且电子注入势垒较低的金属与功函数比较大的稳定的金属的合金,或 LiF 等各种电子注入层与 Al 等之间的层叠电极。

[0013] 另外,Journal of the Society for Information Display,vol. 8,NO. 2,p93-p97 中,记载了一种各个像素的驱动中使用低温多晶硅薄膜晶体管的有机 EL 显示装置。

[0014] 以前的有机 EL 元件中,存在在有水分与氧气的情况下,由于电场的施加或光照,成为发光体的有机材料的分子键被切断,发光性能降低这一缺点。所以,存在由于连续驱动或长期保存,而不耐实用这一问题。对于该问题,如特开 2003-59665 号公报中所示,提出了一种使用可靠性高的无机材料作为发光体的混合型有机 EL 元件。

[0015] 在将发光元件用作电视机等显示设备的情况下,其寿命至少需要 3 万小时左右。为了能够实现基于薄膜晶体管的有源矩阵驱动,必须能够以低电压进行驱动。以前的有机 EL 元件中,虽然可低电压驱动,但另一方面,由于使用有机材料作为发光体,因此无法得到足够的寿命。另外,以前的无机 EL 元件,虽然寿命较长,但另一方面其驱动中需要高电压。另外,以前所提出的混合型发光元件的情况下,虽然能够通过直流低电压使无机荧光体发光,但没有充分发挥出无机荧光体的优越的发光特性、可靠性。像这样,不管发光体是什么材料,很难同时满足高亮度与高可靠性、寿命长。

## 发明内容

[0016] 本发明的目的在于提供一种能够低电压驱动的高亮度且寿命长的发光元件,以及使用了该发光元件的显示装置。

[0017] 本发明的相关发光元件,其特征在于,具有:

[0018] 相对置的空穴注入电极与电子注入电极;以及

[0019] 夹在上述空穴注入电极与电子注入电极之间,从上述空穴注入电极侧向上述电子注入电极侧依次层叠的空穴输送层、发光体层、以及电子输送层;

[0020] 上述发光体层由表面的至少一部分被有机材料所覆盖的场致发光的无机荧光体材料构成;

[0021] 上述有机材料化学吸附在上述无机荧光体层的表面的至少一部分上。

[0022] 另外,可以使上述发光体层包含表面的至少一部分被有机材料所覆盖的无机荧光体层。

[0023] 作为优选方式,还具有相对置的,至少一方为透明或半透明的第 1 以及第 2 基板;

[0024] 在上述第 1 与第 2 基板之间,按顺序夹有上述空穴注入电极、上述空穴输送层、上

述发光体层、上述电子输送层、和上述电子注入电极。

[0025] 另外,作为优选方式,上述无机荧光体层是由半导体母体结晶所构成的荧光体层。

[0026] 另外,上述有机材料可以通过化学吸附覆盖在上述无机荧光体层的表面上的材料。另外,上述有机材料可以是具有空穴输送性的导电性有机材料,且化学吸附在与上述空穴输送层相对置的上述无机荧光体层的表面。另外,上述有机材料可以是具有电子输送性的导电性有机材料,且化学吸附在与上述电子输送层相对置的上述无机荧光体层的表面。另外,上述具有空穴输送性的导电性有机材料与具有电子输送性的导电性有机材料,可以是化学吸附在上述无机荧光体层的与上述空穴输送层相对置的表面,或化学吸附在上述无机荧光体层的与上述电子输送层相对置的表面的材料。

[0027] 另外,上述发光体层可以含有表面的至少一部分被有机材料所覆盖的无机荧光体粒子。

[0028] 另外,作为优选方式,还具有相对置的,至少一方为透明或半透明的第 1 以及第 2 基板;

[0029] 在上述第 1 与第 2 基板之间,按顺序夹有上述空穴注入电极、上述空穴输送层、上述发光体层、上述电子输送层、和上述电子注入电极。

[0030] 另外,上述无机荧光体粒子优选是由半导体母体结晶所构成的荧光体。另外,上述半导体母体结晶优选含有包含从 Zn、Ga、In、Sn、Ti 的一组中所选择出的至少 1 种元素的氧化物或复合氧化物。

[0031] 另外,上述有机材料可以通过化学吸附而担载在上述无机荧光体粒子的表面的材料。另外,上述有机材料可以是具有空穴输送性与电子输送性的导电性有机材料。另外,上述有机材料可以是含有具有空穴输送性的导电性有机材料、和具有电子输送性的导电性有机材料的材料。

[0032] 另外,还可以具有夹在上述空穴注入电极与上述空穴输送层之间的空穴注入层。另外,还可以具有夹在上述电子注入电极与上述电子输送层之间的电子注入层。另外,还可以具有夹在上述发光体层与上述电子输送层之间的空穴阻塞层。

[0033] 另外,还可以具有与上述空穴注入电极或上述电子注入电极相连接的薄膜晶体管。另外,上述薄膜晶体管可以由含有有机材料的薄膜构成的有机薄膜晶体管。

[0034] 本发明的相关有源矩阵式显示装置,其特征在于,具有:二维排列有上述多个发光元件的发光元件阵列;在平行于上述发光元件阵列的面的第 1 方向上互相平行延伸的多个 x 电极;以及在平行于上述发光元件阵列的面且与上述第 1 方向相垂直的第 2 方向上平行延伸的多个 y 电极;上述发光元件阵列的上述薄膜晶体管,与上述 x 电极以及上述 y 电极分别相连接。

[0035] 如上所述,本发明结构的发光元件,含有低电阻的母体结晶,将至少一部分中吸附有导电性有机材料的无机荧光体材料用作发光层。因此,能够提供一种与以前的有机 EL 元件同等的低电压驱动,同时寿命长且可靠性高的发光元件。

#### 附图说明

[0036] 图 1 是与本发明的实施方式 1 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。

[0037] 图 2 是本发明的实施方式 2 的相关发光元件的立体图。

- [0038] 图 3 是使用了本发明的实施方式 3 的相关发光元件的显示装置的俯视概要图。
- [0039] 图 4 是与使用了本发明的实施方式 3 的相关发光元件的显示装置的发光面垂直的剖面图。
- [0040] 图 5 是与以前的有机 EL 元件的发光面垂直的剖面图。
- [0041] 图 6 是与本发明的实施方式 4 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。
- [0042] 图 7 是与本发明的实施方式 5 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。
- [0043] 图 8 是与本发明的实施方式 6 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。
- [0044] 图 9 是与本发明的实施方式 7 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。
- [0045] 图 10 是与本发明的实施方式 8 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。
- [0046] 图 11 是与本发明的实施方式 9 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。
- [0047] 图 12 是本发明的实施方式 10 的相关发光元件的立体图。
- [0048] 图 13 是使用了本发明的实施方式 11 的相关发光元件的显示装置的俯视概要图。
- [0049] 图 14 是与使用了本发明的实施方式 11 的相关发光元件的显示装置的发光面垂直的剖面图。
- [0050] 图 15 是与本发明的实施方式 12 的相关发光元件的发光面垂直的剖面图。
- [0051] 图 16 是本发明的实施方式 13 的相关发光元件的立体图。
- [0052] 图 17 是使用了本发明的实施方式 14 的相关发光元件的显示装置的俯视概要图。
- [0053] 图 18 是与使用了本发明的实施方式 14 的相关发光元件的显示装置的发光面垂直的剖面图。

## 具体实施方式

[0054] 下对置附图对本发明的实施方式的相关发光元件以及使用了该发光元件的显示装置进行说明。另外,附图中给实质上相同的部件标注相同的符号。

[0055] (实施方式 1)

[0056] 对照图 1 对本发明的实施方式 1 的相关发光元件进行说明。图 1 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 10,使用无机荧光体层 4 作为发光体。该发光元件 10 具有:透明基板 1、设置在该透明基板 1 上的空穴注入电极 2、与该空穴注入电极 2 相对置设置的电子注入电极 8、以及夹在该透明空穴注入电极 2 与该电子注入电极 8 之间且在表面上化学吸附有电子输送性有机材料 5 的无机荧光体层 4。更详细的说,该发光元件 10 在该空穴注入电极 2 与该无机荧光体层 4 之间具有空穴输送层 3,在表面上化学吸附有该电子输送性有机材料 5 的无机荧光体层 4 与该电子注入电极 8 之间,具有电子输送层 7。另外,如箭头所示,光从基板 1 的一侧取出。另外,除了上述构成之外,还可以在空穴注入电极 2 与空穴输送层 3 之间具有空穴注入层和 / 或导电层等。另外,发光体层 6 与电子输送层 7 之间还可以具有空穴阻塞层和 / 或导电层等。另外,电子输送层 7 与电子注入电极 8 之间还可以具有电子注入层和 / 或导电层等。另外,该发光元件 10 中,从发光元件所发出的发光颜色,由无机荧光体层 4 所决定,但为了进行多色显示或白色显示、各色的颜色纯度调整等,还可以在无机荧光体层 4 的光发出方向的前方设置颜色变换层,或在空穴输送层 3 内混合颜色变换材料。颜色变换层以及颜色变换材料,只要能够以光为激励源进行发光就可以,而不管是有机材料还是无机材料,可以使用公知的荧光体、颜料、染料等。例如通过具有如下的颜

色变换层,就可以作为发白色光的面光源,即,所述颜色变换层发出与从无机荧光体层 4 发出的光有互补色关系的光。

[0057] 接下来对发光元件 10 的各构成部件进行详细说明。

[0058] 首先对透明基板 1 进行说明。透明基板 1 只要能够对在之上所形成的各层进行支撑就可以。另外,为了取出在无机荧光体层 4 内所产生的光,只要是透明或半透明的材料就可以。作为透明基板 1,可以使用例如 Corning1737 等玻璃基板、或聚酯等树脂薄膜。为了不使通常的玻璃中所含有的碱性离子等对发光元件产生影响,还可以使用无碱玻璃或陶瓷基板以及硅基板。另外,还可以在玻璃表面涂上氧化铝等作为离子阻挡层。树脂薄膜使用耐久性、柔软性、透明性、电绝缘性、防湿性的材料即可,可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯类或聚氯三氟乙烯类和尼龙 6 的组合、或氟树脂类材料等。另外,在从电子注入电极 8 的面取出光的情况下,透明基板 1 也可以不透明。

[0059] 接下来,对空穴注入电极 2 进行说明。作为空穴注入电极 2,使用具有透过性且功函数较高的金属,特别是 ITO(铟锡氧化物)膜。其他还可以使用  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等氧化物,  $\text{Ni}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Nb}$  等,以及其合金。另外还可以使用聚苯胺等导电性树脂。ITO 膜为提高其透明性,或降低电阻率,可以通过溅射法、电子束蒸镀法、离子镀法等成膜方法进行成膜。另外,成膜后为了控制电阻率以及功函数,还可以实施等离子处理等表面处理。透明的空穴注入电极 2 的膜厚,由必要的薄膜电阻与可见光透过率所决定,但由于发光元件 10 中驱动电流密度较高,布线电阻成为问题,因此为了降低薄膜电阻值,一般使用 100nm 以上的厚度。另外,该发光元件 10 中,通过使空穴注入电极 2 或电子注入电极 8 的至少一方电极为透明或半透明,可以得到面发光。另外,如果使电子注入电极 8 为透明或半透明,使空穴注入电极 2 为不透明,则在相同的层结构中能够得到上面取光型发光元件。另外,通过使空穴注入电极 2 与电子注入电极 8 双方均为透明或半透明,还能够得到双面取光型发光元件。

[0060] 接下来,对空穴注入层 3 进行说明。作为空穴注入层 3,使用具有空穴输送性的有机材料,大体上可以分为低分子类材料与高分子类材料。作为具有空穴输送性的低分子类材料,可以列举出  $\text{N,N}'$ -双(3-甲基苯基)- $\text{N,N}'$ -二苯基联苯胺(TPD)、 $\text{N,N}'$ -双( $\alpha$ -萘基)- $\text{N,N}'$ -二苯基联苯胺(NPD)等 Tang 等人所使用的二胺衍生物,特别是日本特许第 2037475 号所公布的 Q1-G-Q2 构造的二胺衍生物等。另外,Q1 以及 Q2 分别是具有氮原子和至少 3 个碳链(其中的至少一个是芳香族)的基团。G 是环亚烷基、亚芳基、亚烷基或由碳—碳键构成的连结基团。其他的理想例子,可以列举出噁二唑类化合物、噁唑类化合物、三苯甲烷类化合物、吡唑啉类化合物、胍类化合物、1,2-二苯乙烯类化合物、繁星类化合物等。另外,作为具有空穴输送性的高分子类材料,有  $\pi$  共轭聚合物、 $\sigma$  共轭聚合物、以及在分子链中具有芳胺类化合物等显示出空穴输送性的分子结构的低分子类聚合物等,例如具有芳胺类化合物的低分子类聚合物。具体的说,可以列举出聚对亚苯基亚乙烯基衍生物(PPV 衍生物)、聚噻吩衍生物(PAT 衍生物)、聚对亚苯衍生物(PPP 衍生物)、聚烷基亚苯基(PDAF)、聚乙炔衍生物(PA 衍生物)、聚硅烷衍生物(PS 衍生物)等,其中聚-N-乙烯基吡唑(PVK)显示出高达  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  的非常高的空穴迁移率。其他具体例子,有聚乙二氧撑噻吩(PEDOT)、聚苯乙烯磺酸(PPS)、聚甲基苯基硅烷(PMPS)等。

[0061] 另外,还可以采用在导电性或非导电性聚合物中分子分散有低分子类空穴输送材

料的形态。作为分子分散系的具体例子,有四苯基二胺(TPD)在聚碳酸酯中以高浓度进行分子分散的例子,其空穴迁移率为 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 左右。另外,还可以是在导电性或非导电性聚合物中分散有p型半导电性无机材料的形态。

[0062] 作为空穴输送层3的成膜方法,低分子类材料可以使用真空蒸镀法,高分子类材料可以使用喷墨法、浸渍法、旋涂法以及其他各种涂布方法。

[0063] 接下来,对无机荧光体层4进行说明。作为构成无机荧光体层4的荧光体,最好是不吸收可见光域且电阻较低的荧光体。荧光体一般是在由半绝缘性半导体所构成的单个或多个母体结晶中,作为发光中心,将从Mn、Cu、Ti、Ag、Au、Al、Ga、Sn、Pb、Cr、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等所选择出的一种或多种金属元素作为活化剂添加而构成。另外,这些活化剂也可以是TbF<sub>3</sub>或PrF<sub>3</sub>等氟化物。另外,还可以添加Cl或I等非金属元素作为共活化剂。母体结晶大体上可以使用硫化物、硒化物、碲化物、氧化物类,硫化物、硒化物、碲化物类中,有第12族—第16族化合物半导体(例如ZnS、CdS、ZnSe、CdSe、ZnTe等)、第2族—第16族化合物半导体(例如CaS、SrS、CaSe、SrSe等)、以及它们的镓硫化物(例如CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、BaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>等)、铝硫化物(例如BaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、CaAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、SrAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>等)等,以及上述化合物半导体的混晶(例如ZnMgS、CaSSe、CaSrS等),或可以有部分偏析的混合物等。另外,氧化物类中,有金属氧化物(例如ZnO、(Zn、Mg)O、CaO、GeO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)、金属复合氧化物(例如Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaGeO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、MgGeO<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>GeO<sub>8</sub>、Y<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>、BeGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、(Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>)、(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、(CaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>)等),或可以将这些物质部分偏析而形成的混合物等。其中作为特别理想的、电阻特别低的单一母体结晶的例子,可以列举出含有从Zn、Ga、In、Sn、Ti的一组中所选择出的至少1种元素的氧化物或复合氧化物,作为各个荧光体的例子,可以列举出ZnO:Zn(发光颜色为蓝—绿)、(Zn、Mg)O:Zn(蓝)、ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>(绿)、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(红)、SnO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>(红)、CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>(红)等。另外,例如在ZnS这样的电阻比较高的母体结晶的情况下,为了低电阻化,还可以混合如上所述的ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等电阻较低的母体结晶。另外,活化剂的浓度一般有最佳浓度,在某个浓度以上时由于浓度消光,使得发光强度减少。这被认为是由于在发光中心之间,因量子力学的共鸣,从一方向向另一方向传递激励能量,且传递到不发光部分。

[0064] 接下来,对化学吸附在无机荧光体层4表面的电子输送性有机材料层5进行说明。作为电子输送性有机材料5,只要具有电子输送性就可以,可以由一种或多种材料所构成的层。另外,作为电子输送性有机材料5,大体上可以举出低分子类材料和高分子类材料。

[0065] 作为具有电子输送性的低分子类材料,可以列举出噁二唑衍生物、三唑化合物、苯乙烯苯衍生物、silole衍生物、1,10-菲绕啉衍生物、羟基喹啉类金属配位化合物、噻吩衍生物、茚衍生物、醌衍生物等,以及它们的二聚体和三聚体。其中优选使用2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)、2,5-双[1-(3-甲氧基)-1-苯基]-1,3,4-噁二唑(BMD)、1,3,5-三[5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(TPOB)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、3-(4-联苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(p-EtTAZ)、4,7-二苯基-1,10-菲绕啉(Bphen)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉(BCP)、3,5-二甲基-3',5'-二叔丁基-4,4'-二苯酚合苯醌(MBDQ)、2,5-双[2-(5-叔丁基苯并噻唑基)]-噻吩(BBOT)、三硝基茚酮(TNF)、5,5'-双(二米基硼烷基)-2,2'-联噻吩(BMB-2T)、



三(8-羟基喹啉)铝(Alq3)。作为具有电子输送性的高分子类材料,可以举出聚-[2-甲氧基-5-(2-乙基己基氧)-1,4-(1-氰基亚乙烯基)亚苯基](CN-PPV)、聚喹啉、或在分子链中具有显示电子输送性的分子结构的低分子类聚合物。

[0066] 接下来,对无机荧光体层4的表面化学吸附电子输送性有机材料5的方法进行说明。作为化学吸附方法,例如有首先在电子输送性有机材料5中导入羧基(-COOH),使之与无机荧光体层4表面的羟基(-OH)靠酯键结合而进行固定化的方法。酯化可以通过将电子输送性有机材料5溶解或分散在溶剂中,将无机荧光体层4浸渍在该溶液或分散液中来进行,但并不仅限于此。通过以上处理能够形成表面上化学吸附有电子输送性有机材料5的无机荧光体层4。另外,还可以代替羧基,使用硫代羧基(-CSOH)、二硫代羧基(-CSSH)、磺基(-SO<sub>3</sub>H)、亚磺基(-SO<sub>2</sub>H)、磺酰基(-SOH)、膦酰基(-PO(OH)<sub>2</sub>)、膦基(-PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、巯基(-SH)、三甲氧基甲硅烷基(-Si(OCH<sub>3</sub>))、三氯甲硅烷基(-SiCl<sub>3</sub>)、酰胺基(-CONH<sub>2</sub>)、氨基(-NH<sub>2</sub>)。另外,也可以是无机荧光体层4中的金属元素与电子输送性材料5的氮、氧、硫、磷等具有孤电子对的元素之间的配位结合。另外,在表面化学吸附了电子输送性有机材料5之后,还可以进行加热、酸或碱处理等后处理。

[0067] 另外,电子输送性有机材料5与无机荧光体层4的表面之间的化学吸附,还具有保护无机荧光体层4不受水分等影响、提高化学稳定性的效果。

[0068] 接下来,对电子输送层7进行说明。作为电子输送层7,可以使用具有电子输送性的有机材料,可以列举出与上述电子输送性有机材料5中所使用的材料相同的材料。另外,还可以采用在导电性或非导电性聚合物中分散上述低分子类电子输送性有机材料或n型导电性无机材料的形式。

[0069] 作为电子输送层7的成膜方法,低分子类材料可以使用真空蒸镀法,高分子类材料可以使用喷墨法、浸渍法、旋涂法以及其他各种涂布方法。

[0070] 接下来,对电子注入电极8进行说明。作为电子注入电极8,可以使用功函数低、电子注入势垒较少的碱金属或碱土类金属、与功函数较大而稳定的Al、Ag等金属的合金。这些合金所制成的电子注入电极8稳定且电子注入较容易。该电子注入电极8例如可以使用MgAg、AlLi等。另外,作为其他电子注入电极8,可以使用在有机层一侧形成低功函数的金属薄膜、并在之上层叠由稳定金属所构成的金属膜作为保护电极的构成,以及在形成LiF膜或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的薄膜之后形成较厚的Al膜的层叠构成等各种电极。另外,在从电子注入电极8一侧取光的情况下,除了上述内容以外,是透明或半透明即可。例如通过设置10nm左右的MgAg薄层或者是利用InZnO等的溅射成膜来减少对下层有机材料层的热影响的制法,来形成电子注入电极8,并在其上设置保护层。

[0071] 接下来,对这样所制作的发光元件10中的发光机构进行说明。电子输送性有机材料5具有担负电子输送的 $\pi$ 电子云较广地扩散的分子结构。如上所述,由于电子输送性有机材料5化学吸附在无机荧光体层4的表面,且母体结晶的导电性较高,因此电子输送性有机材料5的 $\pi$ 电子云的扩散一直作用到无机荧光体层4的表面,不被注入势垒所阻碍,引起电子注入。发光过程可以认为有如下两个过程。第1发光过程,是注入到无机荧光体层4中的电子移动到发光中心附近,被施主能级所捕获,在与由空穴注入电极所注入的空穴再结合时进行发光的过程。第2发光过程,是通过再结合能量的移动,产生作为发光中心所活化了的稀土类离子等的壳内电子迁移,在其缓和时进行发光的过程。实际上,上述第1以及

第 2 发光过程是混在一起的。

[0072] (实施方式 2)

[0073] 对照图 2 对本发明的实施方式 2 的相关发光元件进行说明。图 2 为表示该发光元件 20 的电极构成的立体图。该发光元件 20 还具有与透明空穴注入电极 2 相连接的薄膜晶体管 11。薄膜晶体管 11 中,连接有 x 电极 12 与 y 电极 13。另外,通过使用薄膜晶体管,能够使发光元件 20 具有存储器功能。作为该薄膜晶体管 11,可以使用低温多晶硅或非晶硅薄膜晶体管。另外,还可以是由含有有机材料的薄膜所构成的有机薄膜晶体管。

[0074] (实施方式 3)

[0075] 对照图 3 与图 4 对本发明的实施方式 3 的相关显示装置进行说明。图 3 是说明由该显示装置 30 的互相垂直的 x 电极 12 与 y 电极 13 所构成的有源矩阵的概要俯视图。另外,图 4 是与该显示装置 30 中的 x 电极 12 平行,且垂直于发光面的剖面图。该显示装置 30,是具有薄膜晶体管 11 的有源矩阵式显示装置。该有源矩阵式显示装置 30 具有:由图 2 中所示的所述多个发光元件二维排列而成的发光元件阵列;在平行于该发光元件阵列的面的第 1 方向上互相平行延伸的多个 x 电极 12;以及在平行于上述发光元件阵列的面且与上述第 1 方向相垂直的第 2 方向上,平行延伸的多个 y 电极 13。该发光元件阵列的薄膜晶体管 11 分别与 x 电极 12 以及 y 电极 13 相连接。由一对 x 电极 12 与 y 电极 13 所确定的发光元件为 1 个像素。根据该有源矩阵式显示装置 30,如上所述,构成各个像素的发光元件的无机荧光体层 4,在表面上担载有电子输送性有机材料 5。通过这样,能够有效地向无机荧光体层 4 注入电子,使无机荧光体层 4 发光,因此能够得到一种低电压驱动且高亮度、寿命长的显示装置。另外,通过将无机荧光体粒子 4 根据其发光色设置在各个像素 41a(R)、41b(G)、41c(B) 中,构成 3 原色的全彩色显示装置。另外,为了调整 RGB 三色的颜色纯度,可以在取光方向上设置彩色滤光片。另外,还可以在所有的像素 41 中均使用发单一颜色的无机荧光体 4,且在取光方向的前方设置颜色变换层以及彩色滤光片。通过这样,例如无机荧光体层所产生的蓝色的光被颜色变换层所吸收,产生绿色或红色的光,通过将其分别取出,能够得到另一种三原色全彩色显示装置。

[0076] 接下来,对照图 4 对该有源矩阵式显示装置 30 的制作方法进行说明。在透明基板 1 上形成了薄膜晶体管 11 之后,与实施方式 1 的发光元件 10 一样,形成透明空穴注入电极 2,接下来,例如使用喷墨法形成空穴输送层 3。另外,例如通过高频溅射法形成无机荧光体层 4。涂布形成电子输送层 7。之后,例如使用真空蒸镀法形成电子注入电极 8。在为彩色显示装置的情况下,在形成无机荧光体层 4 时,例如使用真空蒸镀法,对应像素间距对金属掩模进行位置对合,通过这样,将各个像素 (R) 41a、像素 (G) 41b、像素 (B) 41c 分颜色形成。还可以在该工序之前,形成区分各个像素的像素分离区域 42。另外,上述制造方法只是一例,本发明并不仅限于此。

[0077] 接下来,根据具体的实施例进行更加详细的说明。

[0078] (实施例 1)

[0079] 对照图 1 对本发明的实施例 1 的相关发光元件进行说明。由于该发光元件具有与实施方式 1 的相关发光元件 10 相同的构成,因此省略其构成的说明。该发光元件中,使用市售的带 ITO 膜玻璃基板作为形成了透明的空穴注入电极 2 的透明基板 1。另外,无机荧光体层 4 中使用 ZnO。这里,ZnO 中 Zn 过剩部分作为点阵缺陷存在,考虑到该点阵缺陷起到发

光中心的作用,因此不需要稀土类离子等活化剂。作为化学吸附在无机荧光体层 4 表面的电子输送性有机材料 5,使用 PBD 衍生物。另外,作为空穴输送层 3 使用 PEDOT,作为电子输送层 7 使用 Alq<sub>3</sub>。作为电子注入电极使用 A1。

[0080] 接下来,对该发光元件的制造方法进行说明。该发光元件通过以下工序制作。

[0081] (a) 准备市售的带 ITO 膜玻璃基板,将其作为形成了透明的空穴注入电极 2 的透明基板 1。使用碱性洗涤剂、水、丙酮、异丙醇 (IPA),对其进行超声波清洗,接下来从沸腾了的 IPA 溶液中捞出干燥。最后进行 UV/O<sub>3</sub> 清洗。

[0082] (b) 接下来,将 PEDOT 溶解在三氯甲烷中,通过旋涂法涂布在带 ITO 膜玻璃基板上,作为空穴输送层 3。膜厚为 100nm。

[0083] (c) 接下来,通过高频溅射法形成 ZnO 薄膜,作为无机荧光体层 4。膜厚为 100nm。将其作为基板 A。

[0084] (d) 接下来,将基板 A 浸渍在乙醇中,一边连续搅拌,一边在其中投入 PBD 衍生物,并放置一个晚上。通过这样,使电子输送性有机材料 5 化学吸附在无机荧光体薄膜 4 的表面上。

[0085] (e) 接下来,通过真空蒸镀法在上述电子输送性有机材料 5 上层叠 Alq<sub>3</sub>,作为电子输送层 7。膜厚为 50nm。

[0086] (f) 接下来,通过真空蒸镀法在上述电子输送层 7 上层叠 A1,作为电子注入层 8。膜厚为 200nm。

[0087] (g) 接下来,在低湿度和低氧浓度的环境下,利用玻璃板与环氧粘接剂进行封装,得到发光元件。

[0088] 对这样所制作的发光元件施加直流电压进行评价,结果在 20V 下发光亮度显示出 420cd/m<sup>2</sup>。与后面所说明的比较例 1 相比更高。另外,以 200cd/m<sup>2</sup> 的初始亮度对该发光元件实施寿命试验,亮度减半寿命为 17000 小时。与比较例相比更长。

[0089] (实施例 2)

[0090] 对照图 4 对本发明的实施例 2 的相关显示装置进行说明。该显示装置,与实施方式 3 的相关显示装置 30 同样具有薄膜晶体管 11,但不同点在于具有 RGB 三色的像素 (R) 41a、像素 (G) 41b、像素 (B) 41c。各个像素 (R) 41a、像素 (G) 41b、像素 (B) 41c 中,将无机荧光体层 4 分别改变为对应的颜色。

[0091] 对该显示装置的制作方法进行说明。该显示装置是将实施方式 1 的相关发光元件 10 二维排列而成,因此实质上能够与实施方式 1 的相关发光元件 10 的制作方法同样进行。该显示装置的制作方法中,各个像素 41a、41b、41c 分别使用不同的无机荧光体层 4。

[0092] (比较例 1)

[0093] 与实施例 1 一样,一直到形成了空穴输送层 3 之后,通过真空蒸镀法,形成在 Alq<sub>3</sub> 中掺杂了 3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆灵 (香豆灵 6) 的发光体层,接下来,与实施例 1 一样形成电子输送层 7、电子注入电极 8 之后,进行封装得到发光元件。

[0094] 对这样所制作的发光元件施加直流电压进行评价,结果在 8V 下发光亮度显示出 310cd/m<sup>2</sup>。在与实施例 1 的初始亮度相同的条件下,对该发光元件实施寿命试验,结果亮度减半寿命为 8000 小时。

[0095] (实施方式 4)

[0096] 对照图 6 对本发明的实施方式 4 的相关发光元件进行说明。图 6 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 60 与实施方式 1 的相关发光元件 10 相比较,不同点在于代替电子输送性有机材料 5,在无机荧光体层 4 上化学吸附有空穴输送性有机材料 6。详细的说,该发光元件 60,在无机荧光体层 4 的两个面的界面中,在与空穴注入电极 2 相对置侧上化学吸附有空穴输送性有机材料 6。另外,该发光元件 60 与实施方式 1 的相关发光元件 10 相比,不同点还在于空穴输送层 3 起粘接层的作用。另外,其他构成部件由于实质上相同,因此省略说明。

[0097] 作为空穴输送性有机材料 6,使用具有空穴输送性的有机材料,可以列举出与上述空穴输送层 3 中所使用的相同的材料。另外,关于在无机荧光体层 4 的表面上化学吸附空穴输送性有机材料 6 的方法,由于与上述的在无机荧光体层 4 的表面上化学吸附电子输送性有机材料 5 的方法实质上相同,因此省略说明。

[0098] 另外,空穴输送层 3 最好含有能够起到吸附有上述空穴输送性有机材料 6 的无机荧光体层 4 与空穴注入电极 2 之间的粘接层的作用的高分子类材料。作为该空穴输送层 3,可以使用在上述空穴输送层 3 所使用的材料中的如下材料,即具有空穴输送性的高分子类材料,以及导电性或非导电性聚合物中分子分散有低分子类空穴输送材料的形态,或在导电性或非导电性聚合物中分散有 p 型半导电性无机材料的形态。

[0099] 接下来,对本发明的实施方式 4 的相关发光元件 60 的制作方法进行说明。该发光元件 60,通过以下工序进行制造。

[0100] (a) 准备基板 9。

[0101] (b) 接下来,在上述基板 9 上,使用例如真空蒸镀法,形成电子注入电极 8。

[0102] (c) 接下来,在上述电子注入电极 8 上,使用例如真空蒸镀法,形成电子输送层 7。

[0103] (d) 接下来,在上述电子输送层 7 上,使用例如高频溅射法,形成无机荧光体层 4。

[0104] (e) 接下来,在上述无机荧光体层 4 的表层面上,与实施例 1 一样,化学吸附空穴输送性有机材料 6。通过这样,用空穴输送性有机材料 6 将无机荧光体层 4 的表面的至少一部分覆盖起来。将其作为基板 C。

[0105] (f) 准备透明基板 1。

[0106] (g) 接下来,在上述透明基板 1 上,使用例如溅射法,形成空穴注入电极 2。

[0107] (h) 接下来,在上述空穴注入电极 2 上,使用例如旋涂法,形成空穴输送层 3。将其作为基板 D。

[0108] (i) 在空穴输送层 3 成膜后,立刻将基板 C 的无机荧光体层 4 与基板 D 的空穴输送层 3 相对置重叠,将基板 C 与基板 D 贴合起来。通过这样制作出发光元件 60。

[0109] (实施方式 5)

[0110] 对照图 7 对本发明的实施方式 5 的相关发光元件进行说明。图 7 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 70 与实施方式 4 的相关发光元件 60 相比较,不同点在于在无机荧光体层 4 上还化学吸附了电子输送性有机材料 5。更详细的说,该发光元件 70,在无机荧光体层 4 的两个面的界面中,在与空穴注入电极 2 相对置的界面上化学吸附有空穴输送性有机材料 6,在与电子注入电极 7 相对置的界面上化学吸附有电子输送性有机材料 5。另外,其他构成部件由于与实施方式 1 的发光元件 10 以及实施方式 4 的发光元件 60 实质上相同,因此省略说明。

[0111] 接下来,对本发明的实施方式 5 的相关发光元件 70 的制作方法进行说明。该发光元件 70,通过以下工序进行制造。

[0112] (a) 准备 KCl 基板。

[0113] (b) 接下来,在上述 KCl 基板上,使用例如高频溅射法,形成无机荧光体层 4。

[0114] (c) 接下来,与实施方式 4 的相关发光元件 60 一样,在上述无机荧光体层 4 的表面上化学吸附空穴输送性有机材料 6。通过这样,用空穴输送性有机材料 6 将无机荧光体层 4 的表面的至少一部分覆盖起来。将其作为基板 E。

[0115] (d) 准备透明基板 1。

[0116] (e) 接下来,在上述透明基板 1 上,使用例如溅射法,形成空穴注入电极 2。

[0117] (f) 接下来,在上述空穴注入电极 2 上,使用例如旋涂法,形成空穴输送层 3。将其作为基板 F。

[0118] (g) 在空穴输送层 3 成膜后,立刻将基板 E 的无机荧光体层 4 与基板 G 的空穴输送层 3 相对置重叠,将基板 C 与基板 D 贴合起来。

[0119] (h) 接下来,使 KCl 从上述基板 E 侧溶解到水中从而去除,将上述无机荧光体 4 的表面露出来。

[0120] (i) 接下来,在露出来的上述无机荧光体层 4 的层面上,与实施例 1 一样,化学吸附电子输送性有机材料 5。进而形成电子输送层 7、电子注入电极 8。

[0121] (j) 在上述电子注入电极 8 上形成保护层。通过这样制作出发光元件 70

[0122] (实施方式 6)

[0123] 对照图 8 对本发明的实施方式 6 的相关发光元件进行说明。图 8 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 80 与实施方式 1 的相关发光元件 10 相比较,不同点在于取光方向以及驱动电源的极性相反。另外,该发光元件 80 不同点还在于,对应于所述的驱动电源的极性,空穴注入电极、电子注入电极、空穴输送层、以及电子输送层的层叠结构与实施方式 1 的发光元件相反。另外,该发光元件 80 的不同点还在于,电子输送层 7 起粘接层的作用。另外,如箭头所示,光从透明基板 1 一侧取出。另外,其他构成部件由于实质上相同,因此省略说明。

[0124] 另外,作为电子输送层 7,最好含有能够起到吸附有电子输送性有机材料 5 的无机荧光体层 4 与电子注入电极 8 的粘接层的作用的高分子类材料。作为该电子输送层 7,可以使用在上述实施方式 1 的相关发光元件 10 的电子输送层 7 所使用的材料中的如下材料,即具有电子输送性的高分子类材料,以及在导电性或非导电性聚合物中分子分散有低分子类电子输送材料的形态,或在导电性或非导电性聚合物中分散有 n 型半导电性无机材料的形态。

[0125] 接下来,对本发明的实施方式 6 的相关发光元件 80 的制作方法进行说明。该发光元件 80,通过以下工序进行制造。

[0126] (a) 准备透明基板 1。

[0127] (b) 接下来,在上述透明基板 1 上,使用例如溅射法,形成空穴注入电极 2。

[0128] (c) 接下来,与实施例 1 一样,在上述空穴注入电极 2 上形成空穴输送层 3、无机荧光体层 4,进而在上述无机荧光体层 4 的表面上化学吸附电子输送性有机材料 5。通过这样,用电子输送性有机材料 5 将无机荧光体层 4 的表面的至少一部分覆盖起来。将其作为基板

G。

[0129] (d) 准备基板 9。

[0130] (e) 接下来,在上述基板 9 上,使用例如真空蒸镀法,形成电子注入电极 8。

[0131] (f) 接下来,在上述电子注入电极 8 上,使用例如旋涂法,形成电子输送层 7。将其作为基板 H。

[0132] (g) 在电子输送层 7 成膜后,立刻将基板 G 的无机荧光体层 4 与基板 H 的电子输送层 7 相对置重叠,将基板 G 与基板 H 贴贴起来。通过这样制作出发光元件 80。

[0133] (实施方式 7)

[0134] 对照图 9 对本发明的实施方式 7 的相关发光元件进行说明。图 9 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 90 与实施方式 4 的相关发光元件 60 相比较,不同点在于取光方向以及驱动电源的极性相反。另外,该发光元件 90 不同点还在于,对应于所述的驱动电源的极性,空穴注入电极、电子注入电极、空穴输送层、以及电子输送层的层叠结构相反。另外,如箭头所示,光从透明基板 1 侧取出。另外,其他构成部件由于实质上相同,因此省略说明。

[0135] 接下来,对本发明的实施方式 7 的相关发光元件 90 的制作方法进行说明。该发光元件 90,通过以下工序进行制造。

[0136] (a) 与实施方式 4 的相关发光元件 60 一样,在基板 9 上形成电子注入电极 8、电子输送层 7、无机荧光体层 4,进而在上述无机荧光体层 4 的表面上化学吸附空穴输送性有机材料 6。通过这样,用空穴输送性有机材料 6 将无机荧光体层 4 的表面的至少一部分覆盖起来。将其作为基板 I。

[0137] (b) 与实施方式 4 的相关发光元件 60 一样,在透明基板 1 上形成空穴注入电极 2、空穴输送层 3。将其作为基板 J。

[0138] (c) 在空穴输送层 3 成膜后,立刻将基板 I 的无机荧光体层 4 与基板 J 的空穴输送层 3 相对置重叠,将基板 I 与基板 J 粘合起来。通过这样制作出发光元件 90。

[0139] (实施方式 8)

[0140] 对照图 10 对本发明的实施方式 8 的相关发光元件进行说明。图 10 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 100 与实施方式 5 的相关发光元件 70 相比较,不同点在于取光方向以及驱动电源的极性相反。另外,该发光元件 100 的不同点还在于,对应于所述的驱动电源的极性,空穴注入电极、电子注入电极、空穴输送层、以及电子输送层的层叠结构相反。另外,该发光元件 100 的不同点还在于,除了空穴输送层 3,电子输送层 7 也起到粘接层的作用。另外,如箭头所示,光从透明基板 1 一侧取出。另外,其他构成部件由于实质上相同,因此省略说明。

[0141] 接下来,对本发明的实施方式 8 的相关发光元件 100 的制作方法进行说明。该发光元件 100,通过以下工序进行制造。

[0142] (a) 与实施方式 5 的相关发光元件 70 的化学吸附空穴输送性有机材料 6 的方法一样,在 KCl 基板上形成无机荧光体层 4,进而在上述无机荧光体层 4 的表面上化学吸附电子输送性有机材料 5。通过这样,用电子输送性有机材料 5 将无机荧光体层 4 的表面的至少一部分覆盖起来。将其作为基板 K。

[0143] (b) 与实施方式 6 的相关发光元件 80 一样,在基板 9 上形成电子注入电极 8、电子

输送层 7。将其作为基板 L。

[0144] (c) 在电子输送层 7 成膜后,立刻将基板 K 的无机荧光体层 4 与基板 L 的电子输送层 7 相对置重叠,将基板 K 与基板 L 贴合起来。

[0145] (d) 接下来,与实施方式 5 的相关发光元件 70 一样,使上述无机荧光体 4 的表面露出来,在其上化学吸附空穴输送性有机材料 6。通过这样,用空穴输送性有机材料 6 将无机荧光体层 4 的表面的至少一部分覆盖起来。将其作为基板 M。

[0146] (e) 与实施方式 7 的相关发光元件 90 一样,在透明基板 1 上依次形成空穴注入电极 2、空穴输送层 3。将其作为基板 N。

[0147] (f) 在空穴输送层 3 成膜后,立刻将基板 M 的无机荧光体层 4 与基板 N 的空穴输送层 3 相对置重叠,将基板 M 与基板 N 贴合起来。通过这样制作出发光元件 100。

[0148] 另外,以上的说明中,说明了除了无机荧光体层 4,有机材料所构成的层为 2 层结构的例子,但这些层也可以由 2 层以上构成。

[0149] 另外,实施方式 4 至 8 的相关发光元件中,空穴输送性有机材料 5 或电子输送性有机材料 6 的化学吸附、各层的成膜、各基板的贴合,最好在干燥的环境下进行,进一步最好在低氧环境下进行。通过这样,能够实现动作电压的降低、高效化、长寿命化等特性改善。另外,作为粘接层的空穴输送层 3 或电子输送层 7 中,最好在其界面附近含有利用光或热进行交联或聚合的交联性或聚合性材料。通过这样,在各个基板的贴合时,通过作用光或热,能够提高粘接力。

[0150] (实施方式 9)

[0151] 对照图 11 对本发明的实施方式 9 的相关发光元件进行说明。图 11 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 110 与实施方式 1 的相关发光元件 10 相比较,不同点在于,代替无机荧光体层 4,具有将无机荧光体粒子 114 用作发光体的发光体层 116。更详细的说,该发光元件 110 的不同点在于,代替电子输送性有机材料 5,具有发光体层 116,该发光体层 116 中包含在表面化学吸附了导电性有机材料 115 的无机荧光体粒子 114。另外,该发光元件 110,具有透明基板 1、设置在该透明基板 1 上的空穴注入电极 2、与该空穴注入电极 2 相对置设置的电子注入电极 8、以及夹在该空穴注入电极 2 与该电子注入电极 8 之间的发光体层 116。另外,该发光元件 110 中,该空穴注入电极 2 与该发光体层 116 之间具有空穴输送层 3,在该发光体层 116 与该电子注入电极 8 之间具有电子输送层 7。另外,如箭头所示,光从透明基板 1 一侧取出。

[0152] 接下来,对发光元件 110 的各个构成部件进行详细说明。另外,对于与实施方式 1 的发光元件 10 实质上相同的部件,省略说明。

[0153] 首先,对发光体层 116 进行说明。发光体层 116 中包含表面的至少一部分被导电性有机材料 115 所覆盖的无机荧光体粒子 114。另外,导电性有机材料 115 最好化学吸附在无机荧光体粒子 114 的表面。

[0154] 首先,作为无机荧光体粒子 114,可以使用与实施方式 1 的发光元件 10 的无机荧光体层 4 实质上相同的材料。接下来,关于化学吸附在无机荧光体粒子 114 表面上的导电性有机材料 115,只要具有空穴输送性和 / 或电子输送性就可以,可以由一种或多种材料构成的材料。另外,导电性有机材料 115 大体上可以举出低分子类材料与高分子类材料。

[0155] 作为具有空穴输送性的有机材料,可以使用与实施方式 1 的相关发光元件 10 的空

穴输送层 3 中所使用的材料实质上相同的材料。另外,作为具有电子输送性的有机材料,可以使用与实施方式 1 的相关发光元件 10 的电子输送性有机材料 5 实质上相同的材料。

[0156] 另外,作为兼具空穴输送性与电子输送性的材料,可以使用在分子链中具有空穴输送性的单元与具有电子输送性的单元进行共聚的双极性高分子材料。例如,可以列举出使空穴输送性的单元 9- 乙烯基咪唑和电子输送性单元噁二唑乙烯基单体进行无规共聚而成的 P(VK-co-OXD)、以及使空穴输送性单元 TPD 与电子输送性单元噁二唑交互排列而成的 PTPDOXD 等。

[0157] 接下来,对在无机荧光体例子 114 的表面化学吸附导电性有机材料 115 的方法进行说明。化学吸附的方法与实施方式 1 的发光元件 10 中的在无机荧光体层 4 的表面化学吸附电子输送性有机材料 5 的方法实质上相同,省略其说明。另外,导电性有机材料 115 与无机荧光体粒子 114 的表面之间的化学吸附,能够保护无机荧光体粒子 114 不受水分等的影响,对于提高化学稳定性以及操作性非常有效。

[0158] 作为含有这些无机荧光体粒子 114 的发光体层 115 的成膜方法,可以将无机荧光体粒子 114 分散在不溶解导电性有机材料 115 的有机溶剂等中,使用喷墨法、浸渍法、旋涂法以及其他各种涂布方法。另外,也可以使无机荧光体粒子 114 分散在透明导电性基体中。该基体材料可以使用所述的空穴输送性聚合物、电子输送性聚合物、其他导电性聚合物。导电性聚合物的理想例子,可以举出以聚乙炔类、聚对亚苯基 (polyparaphenylene)、聚亚苯基亚乙烯基 (polyphenylenevinylene)、聚苯硫、聚苯醚为代表的聚亚苯基类,以聚吡咯、聚噻吩、聚咪喃、聚硒吩、聚碲吩代表的杂环聚合物类,以聚苯胺为代表的离子性聚合物类,多并苯类、聚酯类、金属酞菁类或它们的衍生物、共聚物、混合体等。另外,还可以采用在导电性或不导电性聚合物中分散上述的空穴输送性材料或电子输送性材料这样的低分子材料、或者是无机导电性、无机半导电性材料,来调整导电性的形式。通过这样,能够防止无机荧光体粒子 114 的表面带电,从而能够防止其排斥后继的电子。另外,发光体层 116 中可以含有表面活性剂作为分散助剂。通过这样,提高分散稳定性,也提高发光体层 116 的层内均一性。

[0159] 接下来,对这样所制作的发光元件 110 中的发光机理进行说明。导电性有机材料 115 是单体也具有载体(空穴、电子)输送性的材料,具有担负载体输送的  $\pi$  电子云较广泛扩散的分子结构。如上所述,由于导电性有机材料 115 化学吸附在无机荧光体粒子 114 的表面,且母体结晶的导电性较高,因此导电性有机材料 115 的  $\pi$  电子云的扩散,一直作用到无机荧光体粒子 114 的表面,不被注入势垒所阻碍,引起载体注入。发光过程可以认为有如下两个过程。第 1 发光过程,是注入到无机荧光体粒子 114 中的载体移动到母体结晶的发光中心附近,空穴被受主能级所捕获,电子被施主能级所捕获,它们再结合时进行发光的过程。第 2 发光过程,是通过再结合能量的移动,产生作为发光中心被活化了的稀土类离子等的壳内电子迁移,在其缓和时进行发光的过程。实际上,上述第 1 以及第 2 发光过程是混在一起的。

[0160] (实施方式 10)

[0161] 对照图 12 对本发明的实施方式 10 的相关发光元件进行说明。图 12 为说明该发光元件 120 的电极构成的立体图。该发光元件 120 还具有与透明空穴注入电极 2 相连接的薄膜晶体管 11。薄膜晶体管 11 中,连接有 x 电极 12 与 y 电极 13。另外,通过使用薄膜晶



体管,能够使发光元件 120 具有存储器功能。作为该薄膜晶体管 11,可以使用低温多晶硅或非晶硅薄膜晶体管。另外,还可以是由含有有机材料的薄膜所构成的有机薄膜晶体管。

[0162] (实施方式 11)

[0163] 对照图 13 与图 14 对本发明的实施方式 11 的相关显示装置进行说明。图 11 为说明由该显示装置 130 的互相垂直的 x 电极 12 与 y 电极 13 所构成的有源矩阵的概要俯视图。另外,图 14 为与该显示装置 130 中的 x 电极 12 平行且垂直于发光面的剖面图。该显示装置 130,是具有薄膜晶体管 11 的有源矩阵式显示装置。该有源矩阵式显示装置 130 具有:由图 12 中所示的所述多个发光元件二维排列而成的发光元件阵列;在平行于该发光元件阵列的面的第 1 方向上互相平行延伸的多个 x 电极 12;以及在平行于该发光元件阵列的面且与第 1 方向相垂直的第 2 方向上,平行延伸的多个 y 电极 13。该发光元件阵列的薄膜晶体管 11,分别与 x 电极 12 以及 y 电极 13 相连接。由一对 x 电极 12 与 y 电极 13 所确定的发光元件为 1 个像素。根据该有源矩阵式显示装置 130,如上所述,构成各个像素的发光元件的发光体层 116,包含在其表面上担载有导电性有机材料 115 的无机荧光体粒子 114。通过这样,能够有效地向无机荧光体粒子 114 注入载体,使无机荧光体粒子 114 发光,因此能够得到一种低电压驱动且高亮度、寿命长的显示装置。另外,通过将无机荧光体粒子 114,根据其发光色设置在各个像素 41a(R)、41b(G)、41c(B) 中,构成 3 原色的全彩色显示装置。

[0164] 接下来,对照图 14 对该有源矩阵式显示装置 130 的制作方法进行说明。在透明基板 1 上形成了薄膜晶体管 11 之后,与实施方式 9 的发光元件 110 一样,形成透明空穴注入电极 2,接下来,例如使用喷墨法依次涂布形成空穴输送层 3、发光体层 116、电子输送层 7。之后,例如使用真空蒸镀法形成电子注入电极 8。在为彩色显示装置的情况下,在形成发光体层 116 时,例如使用喷墨法,将含有 RGB 的各个无机荧光体粒子 114 的涂布液,对应像素间距,在各个像素 41a(R)、41b(G)、41c(B) 中分颜色形成。还可以在该工序之前,形成区分各个像素的像素分离区域 42。另外,上述制造方法只是一例,本发明并不仅限于此。

[0165] (实施例 3)

[0166] 对照图 11 对本发明的实施例 3 的相关发光元件进行说明。由于该发光元件具有与实施方式 9 的相关发光元件 110 相同的构成,因此省略其构成的说明。该发光元件中,作为形成有透明的空穴注入电极 2 的透明基板 1,使用了市售的带 ITO 膜玻璃基板。另外,无机荧光体粒子 114 中使用了 ZnO:Zn。这里,ZnO 中 Zn 过剩部分作为点阵缺陷存在,考虑到该点阵缺陷起到发光中心的作用,因此不需要稀土类离子等活化剂。作为化学吸附在无机荧光体粒子 114 表面的导电性有机材料 115,使用  $\alpha$ -NPD 衍生物与 PBD 衍生物。另外,作为空穴输送层 3 使用 PEDOT,作为电子输送层 7 使用 Alq3。作为电子注入电极使用 Al。

[0167] 接下来,对该发光元件的制作方法进行说明。该发光元件通过以下工序制作。

[0168] (a) 准备市售的带 ITO 膜玻璃基板,作为形成了透明的空穴注入电极 2 的透明基板 1。使用碱性洗涤剂、水、丙酮、异丙醇 (IPA),对基板 1 进行超声波清洗,接下来从沸腾了的 IPA 溶液中捞出干燥。最后进行 UV/O<sub>3</sub> 清洗。

[0169] (b) 接下来,将 PEDOT 溶解在三氯甲烷中,通过旋涂法涂布在带 ITO 膜玻璃基板上,作为空穴输送层 3。膜厚为 100nm。

[0170] (c) 接下来,将在表面上化学吸附了导电性有机材料 5 的无机荧光体粒子 4 在乙醇中超声波分散,通过旋涂法涂布在上述空穴输送层 3 上,作为发光体层 6。膜厚为 150nm。

[0171] 这里,对在表面上化学吸附了导电性有机材料 5 的无机荧光体粒子 4 的制造方法进行说明。

[0172] (1) 首先,使用 ZnO:Zn 微晶粒子粉末作为无机荧光体粒子,使用超声波搅拌装置使该 ZnO:Zn 微晶粒子粉末分散在乙醇中。

[0173] (2) 一边连续搅拌该分散液,一边在其中投入  $\alpha$ -NPD 衍生物与 PBD 衍生物,并浸渍一个晚上。通过这样,能够得到在 ZnO:Zn 微晶粒子的表面上化学吸附了  $\alpha$ -NPD 衍生物与 PBD 衍生物的无机荧光体粒子 4。

[0174] (d) 接下来,通过真空蒸镀法在上述发光体层 6 上层叠 Alq3,作为电子输送层 7。膜厚为 50nm。

[0175] (e) 接下来,通过真空蒸镀法在上述电子输送层 7 上层叠 Al,作为电子注入电极 8。膜厚为 200nm。

[0176] (f) 接下来,在低湿度和低氧浓度的环境下,通过玻璃板与环氧粘接剂进行封装,得到发光元件。

[0177] 对这样所制作的发光元件施加直流电压进行评价,结果在 15V 下发光亮度显示出  $400\text{cd}/\text{m}^2$ 。与后面所说明的比较例 1 相比较。另外,以  $200\text{cd}/\text{m}^2$  的初始亮度对该发光元件实施寿命试验,亮度减半寿命为 18000 小时。与比较例 1 相比更长。

[0178] (实施例 4)

[0179] 对照图 14 对本发明的实施例 4 的相关显示装置进行说明。该显示装置,与实施方式 11 的相关显示装置 130 同样具有薄膜晶体管 11,但不同点在于具有 RGB 三色的像素 (R)41a、像素 (G)41b、像素 (B)41c。各个像素 (R)41a、像素 (G)41b、像素 (B)41c 中,无机荧光体粒子 114 分别改变为对应的颜色。另外,该显示装置中,设有隔开各个像素间的像素分离区域 42。该像素分离区域 42 中,使用聚酰亚胺通过光刻法制作了隔壁。

[0180] 对该显示装置的制作方法进行说明。该显示装置是将实施方式 9 的相关发光元件 110 二维排列而成,因此实质上能够与实施方式 9 的相关发光元件 110 的制作方法同样进行。该显示装置的制作方法中,各个像素分别使用不同的无机荧光体粒子 11。这种情况下,通过设置像素分离区域 42,能够使形成像素 41a、41b、41c 时的定位精度有一定富余。

[0181] (比较例 2)

[0182] 与实施例 3 一样,一直到形成了空穴输送层 3 之后,通过真空蒸镀法,形成在 Alq3 中掺杂了 3-(2-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆灵(香豆灵 6)的发光体层,接下来,与实施例 3 一样形成电子输送层 7、电子注入电极 8 之后,进行封装得到发光元件。

[0183] 对这样所制作的发光元件施加直流电压进行评价,结果在 7V 下发光亮度显示出  $300\text{cd}/\text{m}^2$ 。在与实施例 1 的初始亮度相同的条件下,对该发光元件实施寿命试验,结果亮度减半寿命为 8000 小时。

[0184] (实施方式 12)

[0185] 对照图 15 对本发明的实施方式 12 的相关发光元件进行说明。图 15 为与该发光元件的发光面垂直的剖面图。该发光元件 150 与实施方式 9 的相关发光元件 110 相比较,不同点在于取光方向以及驱动电源的极性相反。另外,该发光元件 150 的不同点还在于,对应于所述的驱动电源的极性,空穴注入电极、电子注入电极、空穴输送层、以及电子输送层的层叠结构相反。另外,如箭头所示,光从透明基板 1 一侧取出。另外,其他构成部件由于

实质上相同,因此省略说明。该发光元件 150 中,通过将实施方式 9 中所使用的玻璃基板等透明基板设置在上面,能够不设置保护层而从上面取出光。另外,对于发光元件 150,可以通过空穴输送层或电子输送层将相对置的 2 张基板贴合起来进行制作。

[0186] (实施方式 13)

[0187] 对照图 16 对本发明的实施方式 13 的相关发光元件进行说明。图 16 为说明该发光元件 160 的电极构成的立体图。该发光元件 160 与实施方式 10 的相关发光元件 120 相比较,不同点在于取光方向以及驱动电源的极性相反。另外,该发光元件 160 的不同点还在于,对应于所述的驱动电源的极性,空穴注入电极以及电子注入电极结构相反,且具有与电子注入电极 8 相连接的薄膜晶体管 11。另外,其他构成部件由于实质上相同,因此省略说明。

[0188] (实施方式 14)

[0189] 对照图 17 对本发明的实施方式 14 的相关发光元件进行说明。图 17 为说明该显示装置 170 的由相垂直的 x 电极 12 与 y 电极 13 所构成的有源矩阵的概要俯视图。该显示装置 170 与实施方式 11 的相关显示装置 130 相比较,不同点在于二维排列有图 16 中所示的上述多个发光元件。另外,其他构成部件由于实质上相同,因此省略说明。

[0190] (实施例 5)

[0191] 对本发明的实施例 5 进行说明。由于该发光元件具有与实施方式 12 的相关发光元件 150 相同的构成,因此省略关于其构成的说明。该发光元件与实施例 3 的相关发光元件相比,不同点在于取光方向以及驱动电源的极性相反。因此与实施例 3 的制作方法不同。

[0192] 下面,参照图 15 对该发光元件的制造方法进行说明。该发光元件是通过以下的工序制造的。

[0193] (a) 准备玻璃基板作为基板 9,与实施例 3 中的带 ITO 膜玻璃基板一样进行清洗。

[0194] (b) 接下来,通过真空蒸镀法在上述基板 9 上层叠 MgAg,作为电子注入电极 8。膜厚为 300nm。

[0195] (c) 接下来,通过真空蒸镀法在上述电子注入电极 8 上层叠 CN-PPV,作为电子输送层 7。膜厚为 50nm。

[0196] (d) 接下来,将在表面化学吸附有导电性有机材料 115 的无机荧光体粒子 114 在乙醇中超声波分散,通过旋涂法涂布在上述电子输送层 7 上,作为发光体层 116。膜厚为 150nm。将其作为基板 0。另外,在表面化学吸附有导电性有机材料 115 的无机荧光体粒子 114 的制造方法,由于与实施例 3 相同,因此省略说明。

[0197] (e) 准备市售的带 ITO 膜玻璃基板,将其作为形成了空穴注入电极 2 的透明基板 1。与实施例 3 一样进行清洗。

[0198] (f) 接下来,将 PEDOT 溶解在三氯甲烷中,通过旋涂法涂布在上述空穴注入电极 2 上,作为空穴输送层 3。膜厚为 100nm。将其作为基板 P。

[0199] (g) 在空穴输送层 3 成膜后,立刻将基板 0 的基板 9 上的发光体层 116 与基板 P 的透明基板 1 上的空穴输送层 3 相对置重叠,将基板 0 与基板 P 贴贴起来。通过这样制作出发光元件 150。

[0200] 对这样所制作的发光元件施加直流电压进行评价,结果在 16V 下发光亮度显示出  $380\text{cd}/\text{m}^2$ 。与上述实施例 3 同等。

[0201] 另外,以上的说明中例示了3层结构的例子,但含有有机材料的层也可以由3层以上构成。

[0202] 另外,上述实施方式4至9以及12的相关发光元件中,与实施方式1的相关发光元件1一样,可以在空穴注入电极2与空穴输送层3之间具有空穴注入层和/或导电层等。另外,无机荧光体层4或发光体层116与电子输送层7之间还可以具有空穴阻塞层和/或导电层等。另外,电子输送层7与电子注入电极8之间可以具有电子注入层和/或导电层等。另外,从发光元件所取出的发光颜色,由无机荧光体层4或无机荧光体粒子114所决定,但为了进行多色显示或白色显示、调整各色的颜色纯度等,还可以在无机荧光体层4或发光体层116的光取出方向的前方设置颜色变换层,或在设置在无机荧光体层4或发光体层116的光取出方向的前方的空穴输送层3或电子输送层7、空穴注入层、电子注入层、空穴阻塞层中,或在发光体层116的透明导电性基体中混合颜色变换材料。颜色变换层以及颜色变换材料,只要能够以光为激励源进行发光就可以,而不管是有机材料还是无机材料,可以使用公知的荧光体、颜料、染料等。例如,通过将来自无机荧光体层4或发光体层116的发光,与来自具有互补色关系的颜色变换层或颜色变换材料的发光混合起来,就可以作成发白色光的面光源。

[0203] 另外,上述实施方式4、5以及11的相关发光元件中,与实施方式1的相关发光元件1一样,通过使电子注入电极8为透明或半透明,还能够得到上面取光型或双面取光型发光元件。

[0204] 另外,上述实施方式11以及14的相关显示装置中,与实施方式3的相关显示装置一样,为了调整RGB各颜色的颜色纯度,可以在取光方向的前方设置彩色滤光片。另外,还可以在所有的像素41中均使用发单一颜色的无机荧光体,且在取光方向的前方设置颜色变换层以及彩色滤光片。通过这样,例如无机荧光体114所产生的蓝色的光被颜色变换层所吸收,产生绿色或红色的发光,通过将其分别发出,能够得到另一种三原色全彩色显示装置。

[0205] 以上通过理想的实施方式对本发明进行了详细说明,但本发明并不仅限于此,在技术方案所记载的本发明的技术范围内,可以有很多优选的变形例以及修正例,这一点对本领域技术人员是不言而喻的。

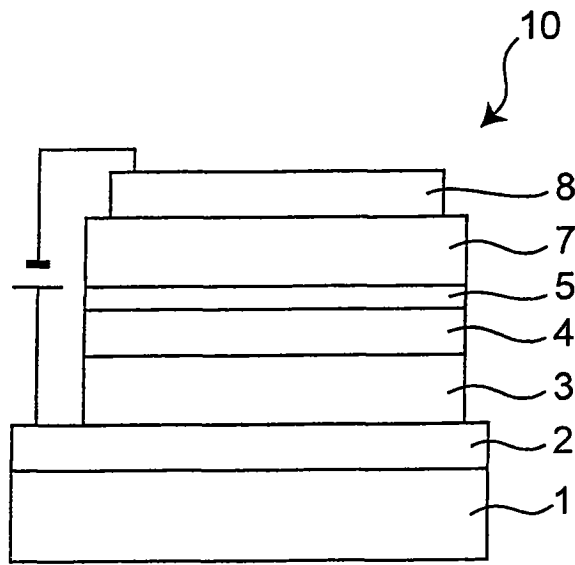


图 1

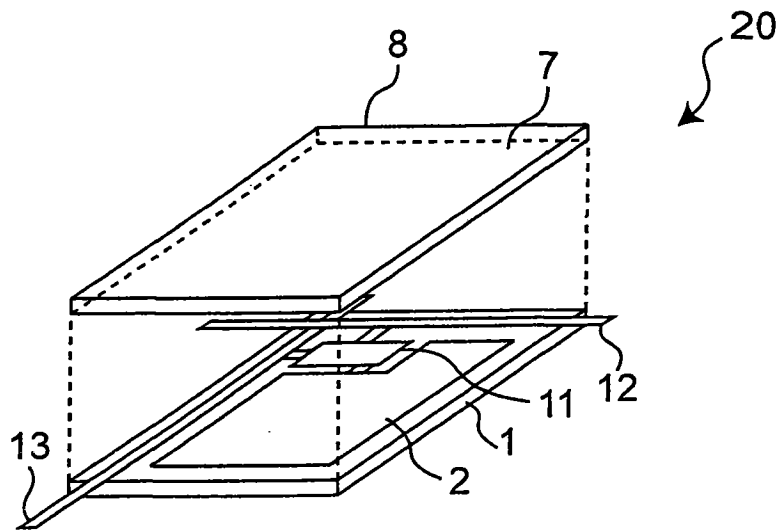


图 2

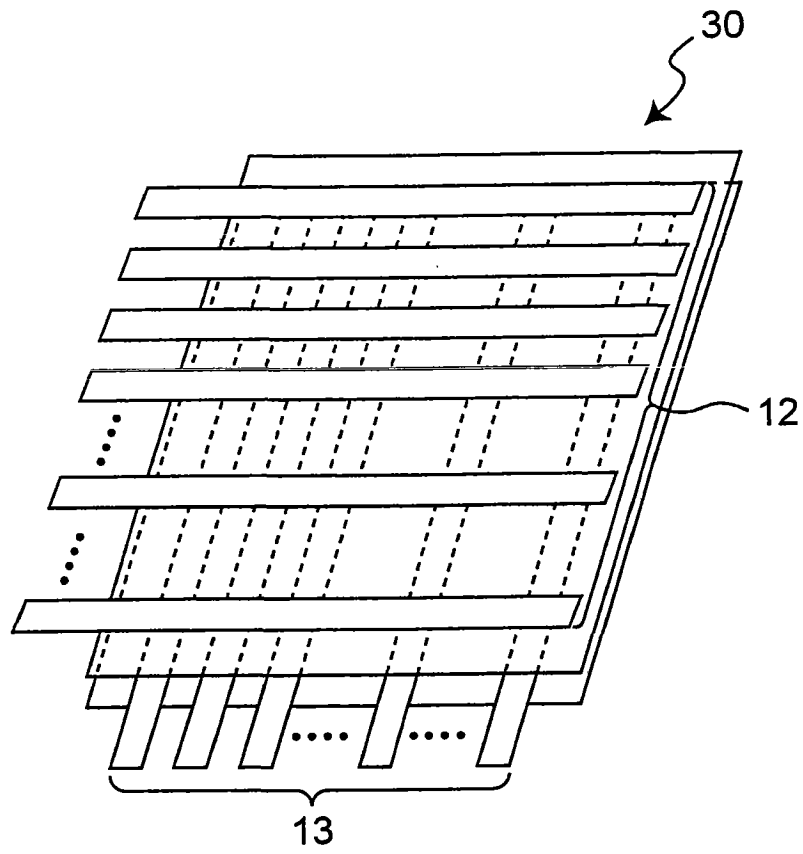


图 3

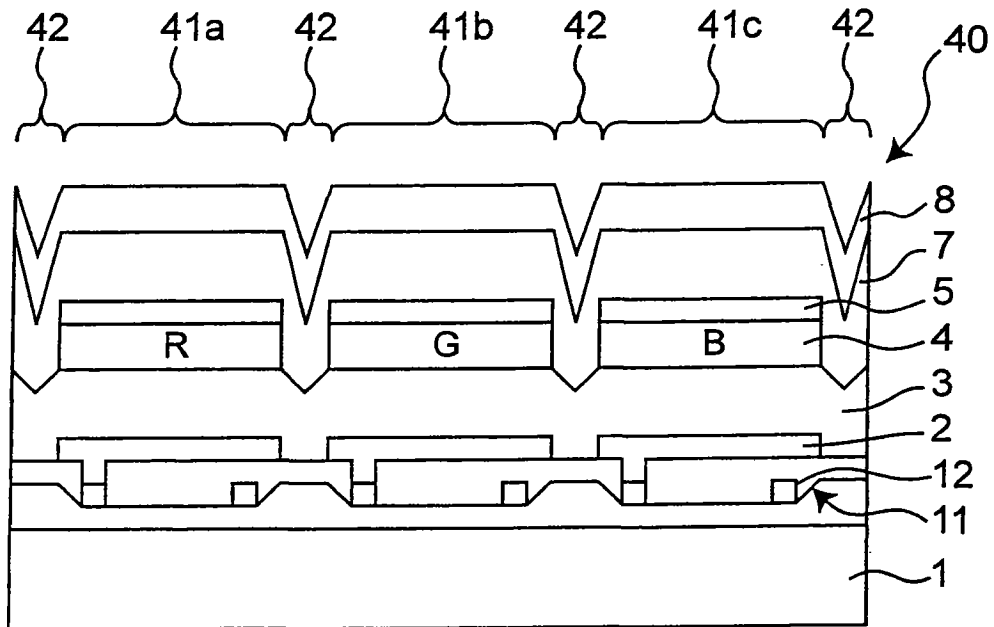


图 4

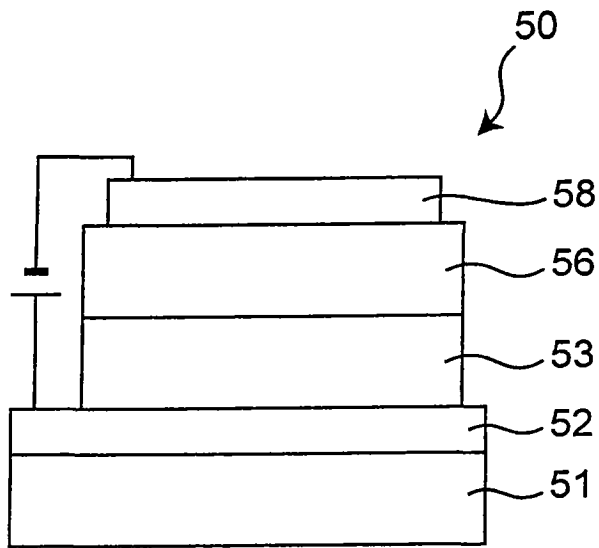


图5

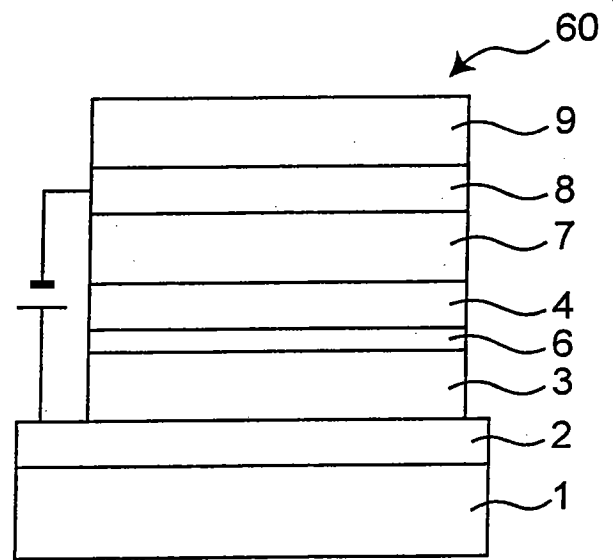


图6

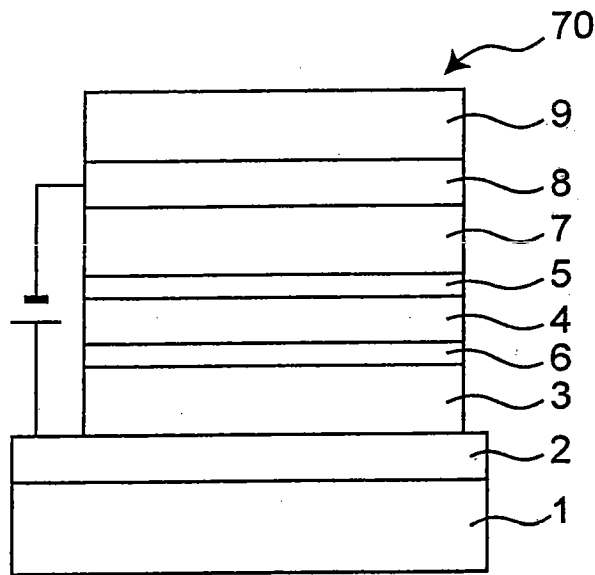


图7

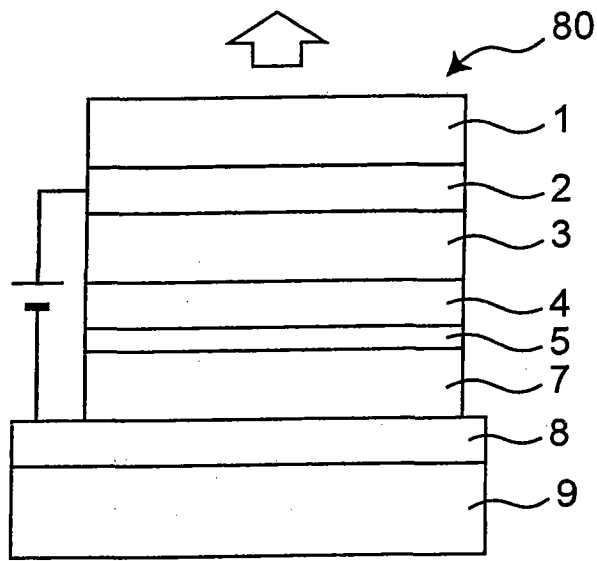


图 8

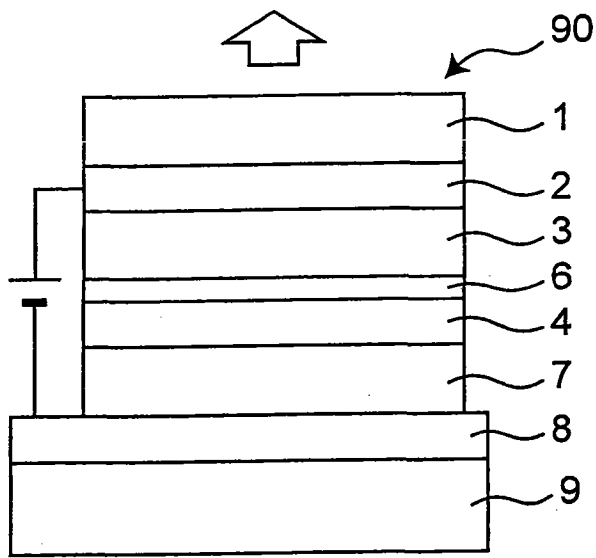


图 9

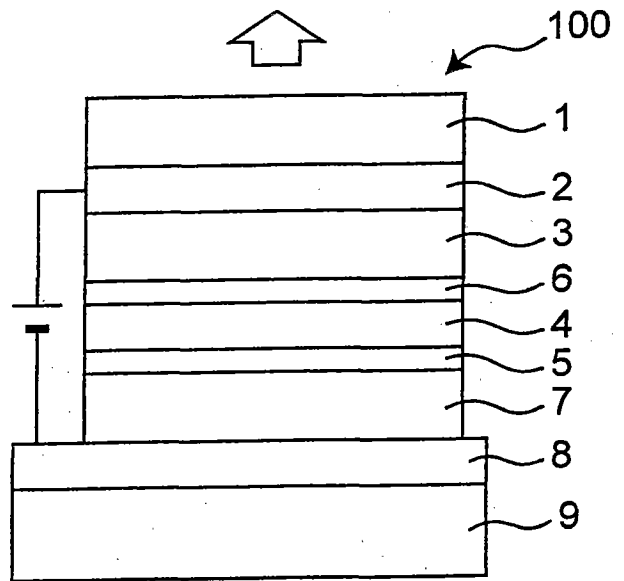


图 10



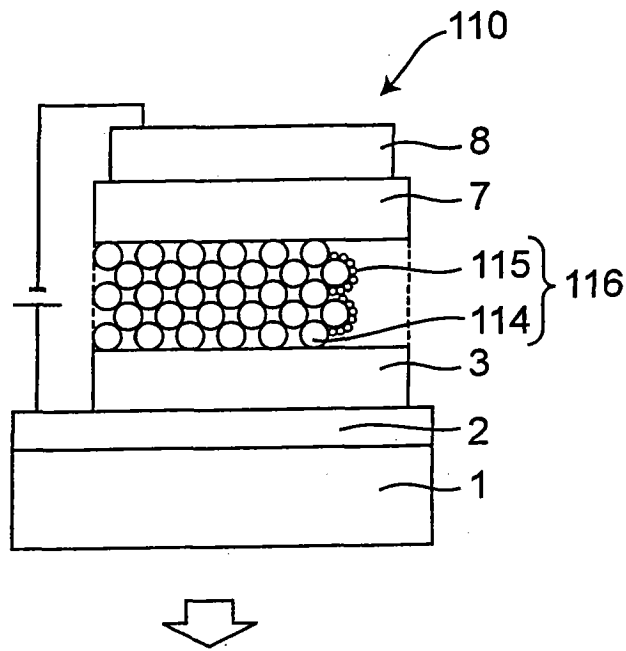


图 11

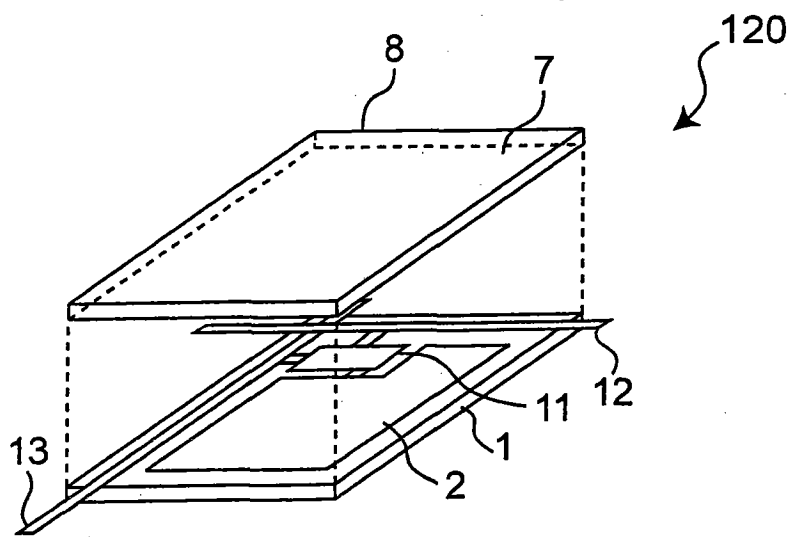


图 12

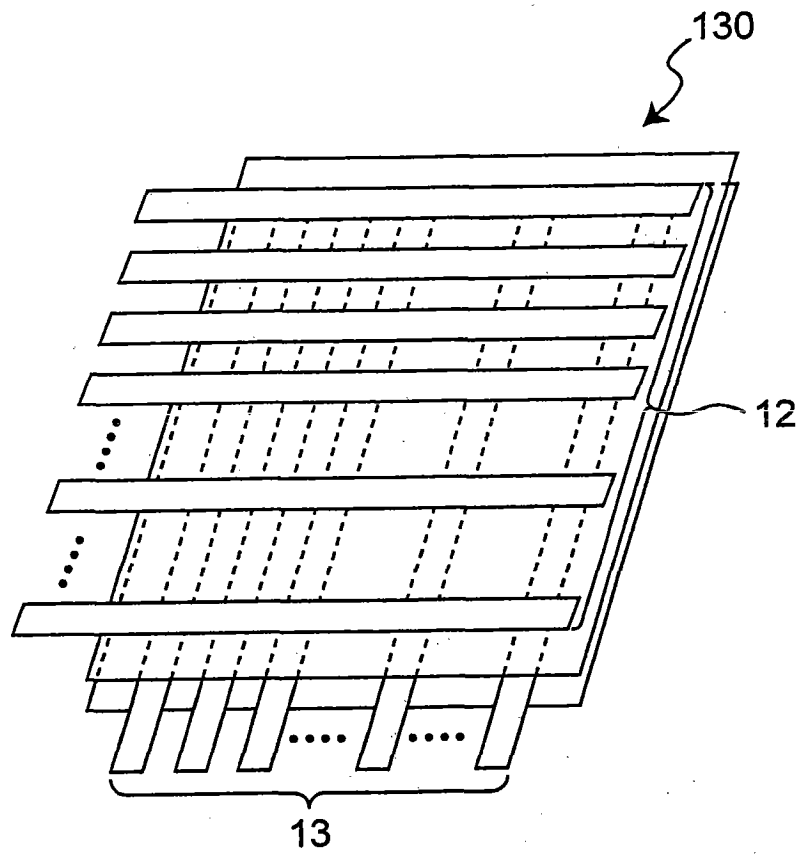


图 13

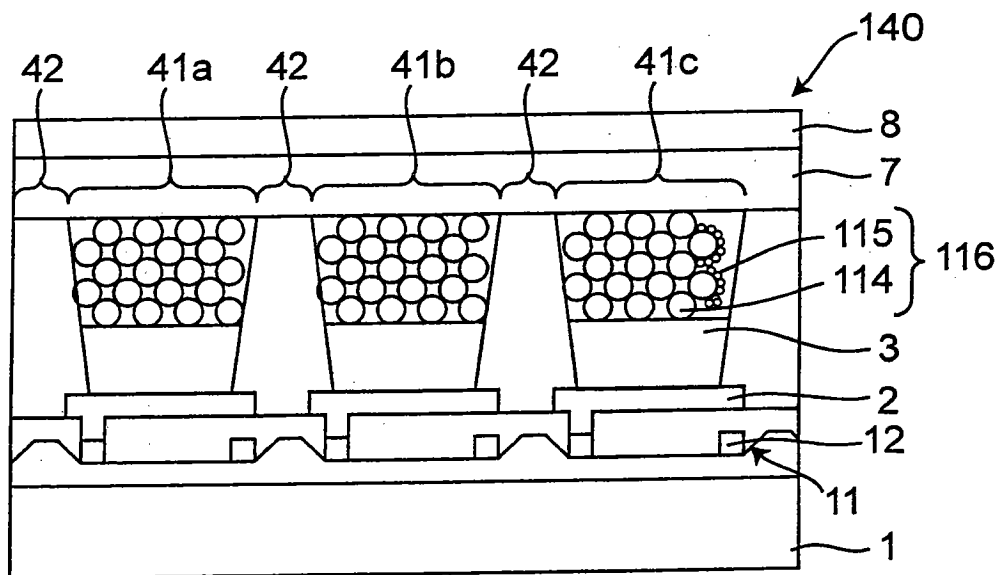


图 14

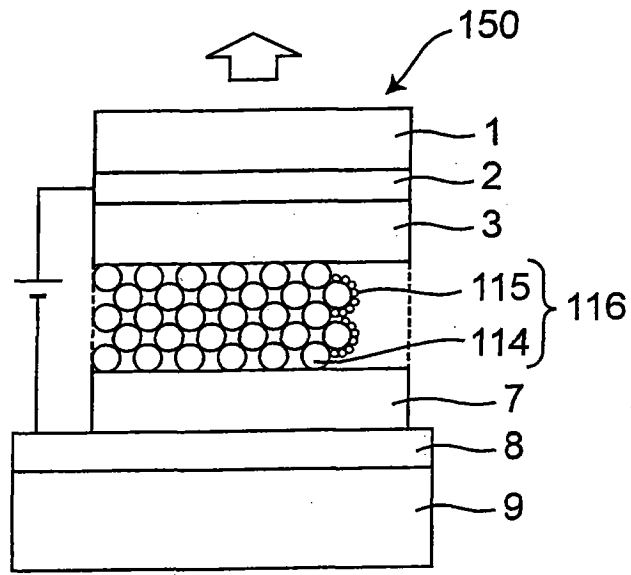


图 15

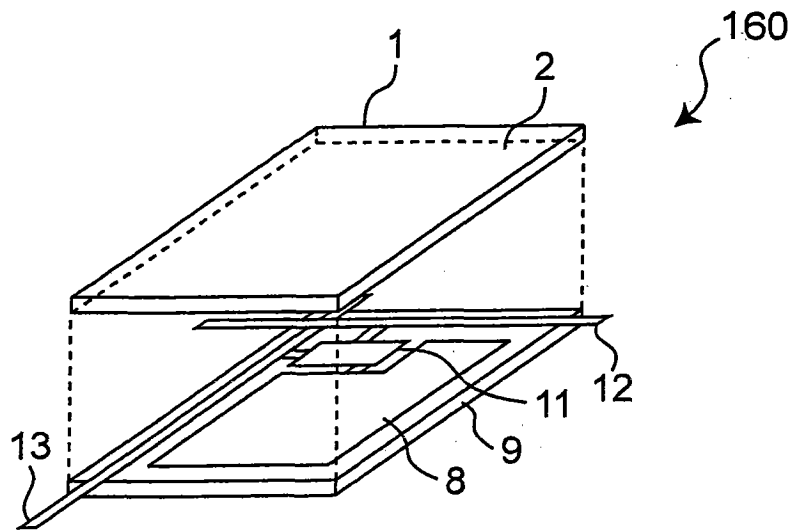


图 16

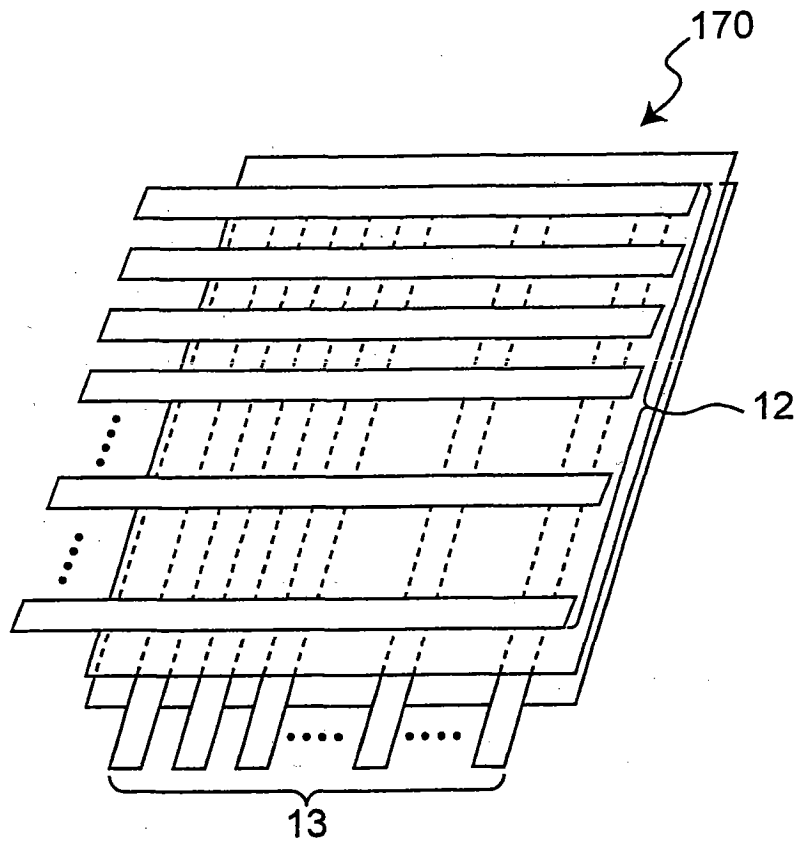


图 17

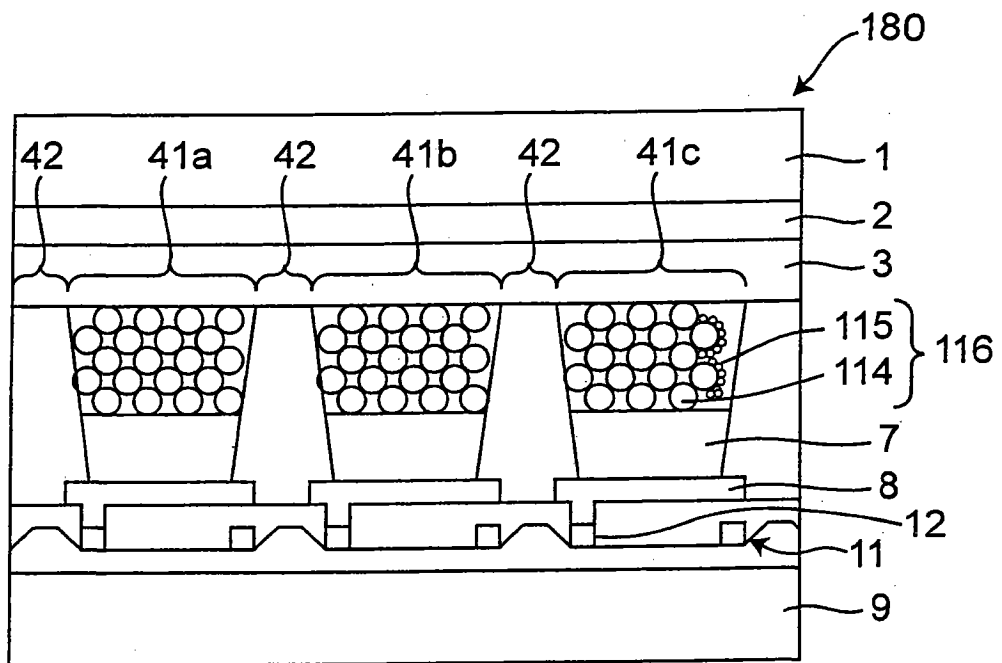


图 18