[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 49/02 (2006.01)
H05B 33/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823959.8

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100483770C

[22] 申请日 2002.12.18 [21] 申请号 02823959.8

[30] 优先权

[32] 2002. 1.11 [33] IT [31] TO02A000033

[86] 国际申请 PCT/IB2002/005543 2002.12.18

[87] 国际公布 WO2003/058728 英 2003.7.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.31

[73] 专利权人 C·R·F·阿西安尼顾问公司

地址 意大利奥尔巴萨诺

[72] 发明人 P·佩尔洛 N·利皮拉

R·蒙费里诺 P·雷佩托

V·拉姆伯蒂尼 M·帕德里

[56] 参考文献

US5796120A 1998.8.18

CN2443576Y 2001.8.15

CN1261760A 2000.8.2

CN2283311Y 1998.6.3

审查员 彭丽娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 肖春京

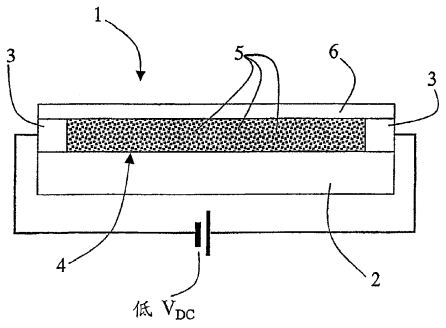
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

电致发光器件

[57] 摘要

电致发光器件(1)，包括：玻璃或塑料支承基底(2)；至少两个电极(3)，它们设置在所述基底(2)上；至少一个三维渗透层(4)，它设置在所述电极(3)之间的所述基底(2)上，所述三维渗透层(4)具有限定多个为微米或纳米尺寸的空腔的金属介孔结构。 许多发光内含物(5)放置在所述三维渗透层(4)的相应空腔内，当电子隧道效应使电子穿过所述三维渗透层(4)而激励所述的发光内含物(5)时，所述的发光内含物(5)工作而发射光。



1. 电致发光器件（1），包括:

- 玻璃或塑料支承基底（2）;

- 至少两个电极（3），它们设置在所述基底（2）上;

- 至少一个三维渗透层（4; 4A），它设置在所述电极（3）之间的所述基底（2）上，所述三维渗透层（4; 4A）具有限定多个为微米或纳米尺寸的空腔的金属介孔结构，所述的金属介孔结构具体由金属互连或连接的金属-电介质互连构成，以便产生电传导;

- 多个发光内含物（5），以超微颗粒或大分子的形式容纳在所述三维渗透层（4; 4A）的相应空腔内，

其中，当电子隧道效应使电子穿过所述三维渗透层（4; 4A）而激励所述的发光内含物（5）时，所述的发光内含物（5）工作而发射光。

2. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，所述的电极（3）工作以在外部电源产生器与所述三维渗透层（4; 4A）之间建立电连接，从而在后者端部产生使电荷穿过三维渗透层（4; 4A）的电位差。

3. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，给所述三维渗透层（4; 4A）设置保护层（6）。

4. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，每个所述电极（3）由连续金属层构成。

5. 根据权利要求 4 的电致发光器件，其特征在于，所述连续金属层通过蒸镀沉积在所述基底（2）上。

6. 根据权利要求 4 的电致发光器件，其特征在于，所述金属层由从铜、银、金、铝、铂和镍所构成的组中的至少一种材料构成。

7. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，所述的发光内含物（5）具有半导体超微晶体、金属超微颗粒或具有磷光特性的分子的形式。

8. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，所述的发光内含物（5）具有有机磷的形式。

9. 根据权利要求 8 的电致发光器件，其特征在于，所述有机磷包括: 氧杂奈邻酮 7、铝-8-羟基喹啉、螺旋化合物和电致发光聚合物。

10. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，所述的发光内含物（5）具有无机半导体的形式。

11. 根据权利要求 10 的电致发光器件，其特征在于，所述无机半导体包括 Si、CdSe、CdTe、芯-壳的 CdDe/ZnS 和 CdSe/CdS 结构。

12. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，所述的发光内含物（5）具有金属超微晶体的形式。

13. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，所述的发光内含物（5）具有发光稀土元素形式。

14. 根据权利要求 13 的电致发光器件，其特征在于，所述发光稀土元素包括铕、铽、铒和镱的金属有机化合物中的至少一种。

15. 根据权利要求 3 的电致发光器件，其特征在于，所述的保护层（6）由玻璃或其它透明塑性介电材料制成。

16. 根据权利要求 15 的电致发光器件，其特征在于，所述玻璃用溶胶-凝胶法制成并借助旋转涂覆、浸渍涂覆、蒸镀或溅射而沉积在所述三维渗透层（4; 4A）上。

17. 根据权利要求 1 的电致发光器件，其特征在于，设置多个三维渗透层（4A）。

18. 根据权利要求 17 的电致发光器件，其特征在于，所述三维渗透层（4A）由彼此不同的金属构成或构成金属-电介质-金属-电介质型的层排列。

19. 根据权利要求 17 的电致发光器件，其特征在于，所述三维渗透层（4A）是与不连续的介电材料层（4B）间隔交替。

电致发光器件

技术领域

本发明涉及电致发光器件。

背景技术

US5796120公开隧道薄金属电致发光器件。

更具体地，本发明提出了一种电致发光器件产品的新构思，它特别适用于光子学领域、并且与诸如LED和O-LED的传统电致发光器件相比在成本和可达到的性能两个方面都具竞争性。

发明内容

实现本发明的的上述目的，本发明提出电致发光器件，包括:

- 玻璃或塑料支承基底;
- 至少两个电极，它们设置在所述基底上;
- 至少一个三维渗透层，它设置在所述电极之间的所述基底上，所述三维渗透层具有限定多个为微米或纳米尺寸的空腔的金属介孔结构，所述的金属介孔结构具体由金属互连或连接的金属-电介质互连构成，以便产生电传导;
- 多个发光内含物，以超微颗粒或大分子的形式容纳在所述三维渗透层的相应空腔内，

其中，当电子隧道效应使电子穿过所述三维渗透层而激励所述的发光内含物时，所述的发光内含物工作而发射光。

以下的说明书和仅提供非限定性实例的附图将使本发明的其它目的和优点变得更加清楚，在附图中:

附图说明

图1是表示在不同条件下普通金属与真空之间的电势垒的曲线;

图2是根据本发明制作的电致发光器件的示意图;

图3是根据本发明和第一个可能的变形所制作的电致发光器件的示意图;

图4是根据本发明和第二个可能的变形所制作的电致电发光器件的示意图。

具体实施方式

本发明的电致发光器件基于三维渗透层的隧道效应。

三维渗透层是金属介孔（mesoporous）结构，该结构由彼此相互连接的超微颗粒或相互连接的介电-金属内连接构成，以保证电传导的方式；该内连接或连接可由下述的隧道产生。根据本发明，在介孔结构中所发现的微米或纳米级的空腔覆盖发光的超微颗粒或大分子；如将看到的，当借助隧道而穿过渗透层的电子激励这些超微颗粒或大分子时，它们将发射光。

通常认为，介孔材料包括具有小于 50nm 微孔的无机材料。具有纳米级的多孔材料很难制作。具体地，通常用于整理介孔材料的“超分子模板（templating）”技术被使用，该技术用非对称有机分子作为曾经被去除的所建立的超微结构的模板。可用例如热蒸发或电子束蒸发的蒸发技术取代金属介孔结构的增长。

关于隧道效应，这里必须注意，金属绝缘体界面一般是处于金属系统内的渗透平面的位置，其出现在系统的每个间断点。

存在通过穿过金属绝缘界面的各种电子传导机构，诸如电阻性传导、离子传导、热发射和场效应发射。在给定的材料中，上述的每种机构在一定的温度、电压范围（电场）内通行、并具有基于该电流、电压和湿度的特性。这些不同的处理不必相互独立。

也被称作 Flowler-Nordheim 电子隧道效应的场致发射存在于穿过金属绝缘体界面而迁移的电子中，该电子借助隧道效应的通道从金属的费米能级到绝缘装置的传导带。

当存在能弯曲绝缘体装置的能带而在金属与绝缘体之间形成窄的三角形电势垒的强电场（以下术语“用于场效应的发射”）时，这一隧道效应发生。

图 1 提供了用于这一目的的在三个不同的可能情况下的普通金属与真空之间电势垒的图示曲线。

通常假定电子的电势能从金属内侧的零值到达紧靠金属外侧表面的 $E_F+\Phi$ 值。在图 1 中，这一情况由曲线（a）表示。

电子碰撞金属而离开所产生的电势垒逐渐平缓，而合理的认为，在初始阶段电势根据离开金属表面的距离而线性增加；当电子到达距这个表面几 Å 的距离时将感到与起因于电荷-e 的力相等的吸引力的

作用，在这种情况下，电子的电势能可用某类函数表示：

$$V(x)=(E_F+\Phi)-\left(\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 x}\right)$$

其中，x 表示电子距金属表面的距离。在图 1 中，这一情况由曲线（b）表示。

最后，如果电场施加到围绕被加热金属的真空区的 X 方向，则电子的电势能变为以下类型：

$$V(x)=(E_F+\Phi)-\left(\frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0 x}\right)-exE$$

其中，E 表示所施加的电场。通过这个表达式的推导，可得出由图 1 中曲线（c）表示的最大电势垒，它表示为：

$$\begin{cases} x_{\max}=\left(e/16\pi\varepsilon_0 E\right)^{1/2} \\ V_{\max}=V(x)=(E_F+\Phi)-\left(e^3E/4\pi\varepsilon_0\right)^{1/2} \end{cases}$$

如在图 1 中所看到的，存在的外部电场在有效功函数中产生微小的下降。如果外部电场不是非常强（达到几千伏/米），则真空中金属的该标准功函数的数值的下降较小：在这种情况下，在距金属外表面很多 Å 处发现最大电势。甚至 **Φ** 值的小的下降也可能使许多不具有充足能量的电子在没有外部电场的情况下通过电势垒。

当电场变得很强如 10^9 伏/米、并且金属的标准功函数下降时，影响发射或电子隧道效应的电场现象也会出现。

在金属绝缘体表面产生的电势垒变得很薄，于是金属电子可借助量子隧道效应穿过该电势垒。在电场临界值，电势垒变得足够薄， 金属费米能级的电子获得穿过电势垒的限定的概率。对于电场的较高值，更薄厚度的电势垒允许具有更低能量的电子借助隧道效应通过。

场效应发射的电流密度严格取决于电场强度、而基本与温度无关：

$$j\propto E^2\exp\left(-\frac{b\Phi}{E}\right)$$

其中，E 表示电场强度，**Φ** 表示电势垒的高度，b 是比例常数。

重要的是应当看到在通过电子隧道发射的情况下，电子不要求热激励（这可解释 *j* 与温度无关的事实），但强电场减小能弯曲绝缘装置的价带和传导的电势垒的厚度。这可解释 *j* 严格地取决于电场强度：事实上，在这种情况下，电子不通过电势垒但隧道通过它。

将只存在较小的费米能级电子隧道效应的几率，除非电势垒比 10Å 薄。合理的预期是电场临界值是 $3\cdot10^9$ 伏/米，在该电场临界值之上将通过场效应产生发射。但是，这类发射也可在具有达 30 倍的较小强度的宏观电场下产生。金属表面的局部粗糙度可能是存在极强电场的原因，虽然是出现在局部尺度上，但场效应导致的主要发射来自这些区域。

在渗透的金属系统内和特定的每个金属真空接口，存在着电场的局部增长，这可使电场强度达到产生电子隧道效应的数值。特别应强调的是，与场发射现象相关的尺寸越小、电场中的局部增长越大。在存在电场中的局部增长和因场效应产生的电子发射的渗透金属系统的每个间断点将出现电流强度的局部增加。事实上，正如从热发射得到的那些结果，由场效应所发射的电子提供给了该局部电流。因此，该渗透金属系统将具有非电阻倾向的电压-电流特性：因提供热 发射和场效应发射而随施加电压引起的电流增长将快于在具有线性特性的电阻导体中的电流增长。

在图 2 中，标号 1 表示根据本发明方案制作的完整的电致发光器件，其操作基于上述的方案。

器件 1 具有“平面电流(Current In Plane)”结构并由几部分组成，即：

- 基底，用 2 表示；
- 两个侧面电极，用 3 表示；
- 渗透级的金属介孔材料层，用 4 表示；
- 渗透材料层 4 中的发光纳米级内含物 5；
- 透明保护层，用 6 表示。

基底 2 可以是透明的并在经例如超声清洁处理的普通玻璃中制作、或者可以是不透明的并由塑料材料制作。根据本发明，在 O－LED、P－LED 和液晶器件工艺中使用的涂覆极昂贵涂层的透明基底、例如涂覆 ITO 的玻璃不是在所有情况下都需要的。

侧面电极 3 以相同高度设置在玻璃基底 2 上并经蒸镀沉积由连续的金属层构成；用于该目的的金属材料可以是铜、银、金、铝或类似的金属材料。

用“低 V_{DC}”表示的电致发光器件 1 的电源发生器与该器件的激励

层之间的电连接由渗透级的金属介孔材料的层 4 构成并经电极 3 而设置。

在层 4 的端部，电极 3 产生电位差，该电位差导致穿过这层的电荷隧道效应。如果所施加电压是足以产生极强电场的高电压（$E \approx 10^7 V/cm$），则如上所述的隧道效应引起的电子传导在金属层 4 中渗透地产生。间断金属系统的渗透点被定义为这样的点，在该点，薄膜从用作典型的具有许多与金属岛相关的间断的绝缘体改变为典型的导体，在该导体中，当在薄膜中的所有间断中金属岛占主导地位时，其两端之间形成直接“链路”，于是可产生电流传导。

在渗透级的间断金属薄膜中存在不同的电子传导机构。如已述的，除电流的正常电阻传导之外，还产生包括金属与间断之间的界面区的其它传导机构，具体地是热发射和电子隧道效应。

热发射只在用于足够高温度的间断薄膜中产生，而电子隧道效应由主要在具有大量极小尺寸的间断并形成足够强局部电场的薄膜中产生。

电子隧道效应现象的证据由浸透金属系统所示的电压-电流特性的非线性趋势给出。它们表示在所施加电压临界值所产生的电流放电。该电流放电证明，系统的导电性在该临界电压值突然增加：这意味着通过在已经建立足够强电场的间断施加适当电压，可得到电子隧道效应。由金属岛向间断区引出的电子提供电流到穿过系统的总电流，于是使可在宏观水平观看到的电流放电变得可靠。

正是这一非常现象使得渗透金属系统在电致发光器件中的应用非常有趣。事实上，由金属岛借助电子隧道效应导致的电子发射被使用以激励包含在渗透金属层 4 中的具有磷光特性的例如半导体形式的超微晶体（nanocrystal）、金属超微颗粒或分子等的发光颗粒 5。

由金属岛借助电子隧道效应提取的电子具有足够的能量以激励封闭在由渗透金属结构构成的矩阵中的发光超微颗粒发射荧光。超微尺寸的荧光中心可以是各种类型的。具体地，它们可由下述结构产生：

- *有机磷*，即与金属结构汽化在一起的发光有机分子，其中具有：氧杂萘邻酮 7，铝-8-基喹啉，螺环化合物，电致发光聚合物；

- *无机半导体（Si，CdSe，CdTe，“芯-壳”CdSe/ZnS 和 CdSe/CdS 结构）*，它们利用自装配技术（该技术可在颗粒直径上进行控制）、

电化学沉积、Langmuir-Blodgett 技术进行制备； 如果被具有一定能量的入射电子激励，这种超微结构 能在可见区和近红外区发射光子；

- *金属超微晶体（Au, Ag, Co, Ni, Pt,...）*，它们例如通过化学还原溶液中的金属离子或在高温下进行金属的物理汽化而制备；在纳米的尺度上，这些金属的表现类似半导体，如果激励则能在可见区和近红外区发射光子；

- *发光稀土元素*，例如，铕、铽（在可见区发射）、铒、镱（在红外区发射）的金属有机化合物。

本发明器件 1 的透明保护层 6 可由很薄的透明玻璃（约 0.5mm）构成，它可利用溶胶-凝胶工艺制成并通过旋转涂覆、浸渍涂覆、蒸镀或溅射而制成，或利用其它透明的塑性绝缘材料制成。

这个保护层 6 不要求如 O-LED 技术中所需的主要为增加输出光对比度的偏振膜的引入。另外，本发明器件 1 的保护层 6 易于制备和沉积，因此减小了生产工艺的总成本。

在图 2 所示的情况中，渗透级的金属介孔材料 4 是单层形式。按照图 3 所示的可能有变化，构成渗透层的金属岛所导致的电子提取作用可以因用多层渗透系统替换图 2 的单层 4 而增加。

不同的层可用不同的金属或其它的金属/绝缘体制成。在第一种情况下，如图 3 所示，4A 表示的系统的所有层必须处于渗透水平、以保证在单个层中得到相同的电子传导特性，并且所有层必须配置得与具有不同功函数（或提取电位）的金属直接接触。在第二种情况下，如图 4 所示，处于渗透水平的各个层 4A 必须与不连续的绝缘材料层交替设置，其中的一个绝缘材料层表示为 4B。绝缘层 4B 的间断主要保证整个多层系统（不通过每个单个金属层）的电传导。

众所周知，因热发射或电子隧道效应而由金属导致的电子发射现象在以低功函数为特征的元素的原子分布在以高功函数为特征的金属表面时、其强度增加，反之亦然。多层方案能确保电致发光器件具有极大的接触面积，这可增大不同元素的金属岛之间接触的可能性、并有助于增加隧道效应提取的电子数量。可用于给连续电极施加几电子伏特的借助隧道效应进行电子发射的金属组合是：Ca-AL，Ca-AG，Ca-Cu，Ca-Au，AL-Au，Ag-Au 。

上述说明清楚地表述了本发明的特征。在提高稳定性的同时，渗透金属层的特性给新型电致发光器件带来的优点包括:

- 当具有渗透水平的金属系统几乎完全透明时可在两个方向得到光发射;
- 使用具有多层不同的间断薄膜的方案可得到增加光发射总体积的益处。

显然，对于本领域的技术人员而言，在不脱离本发明固有新颖性范围的前提下，可以对上述实例的电致发光器件作出各种变化。

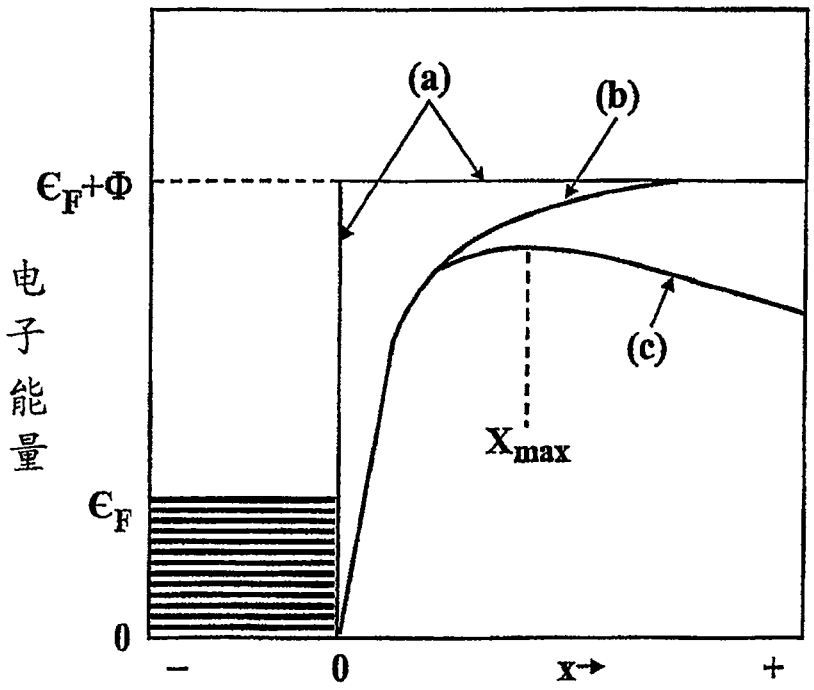


图 1

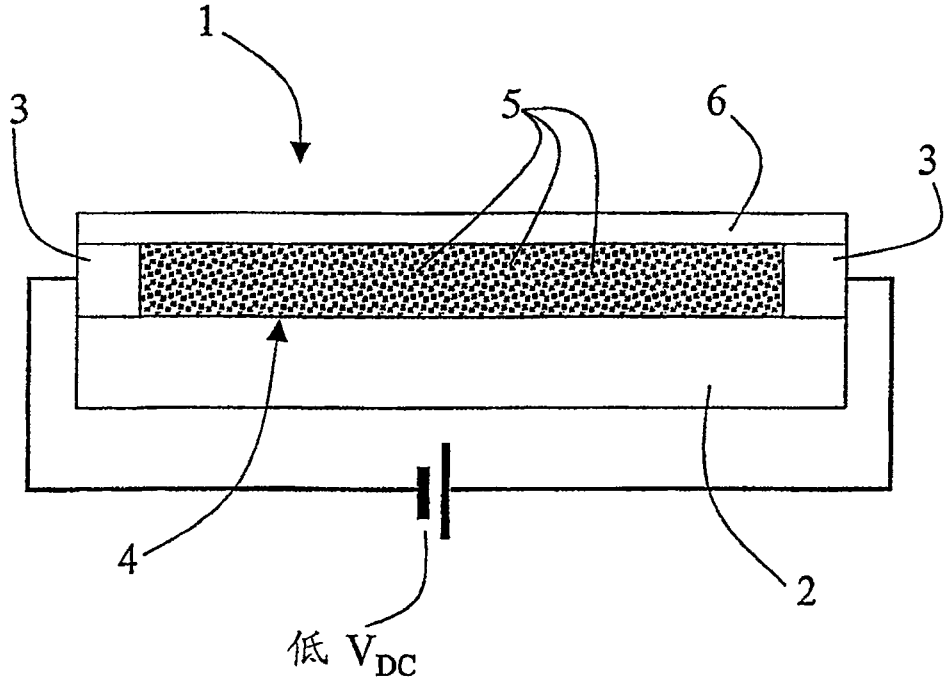


图 2

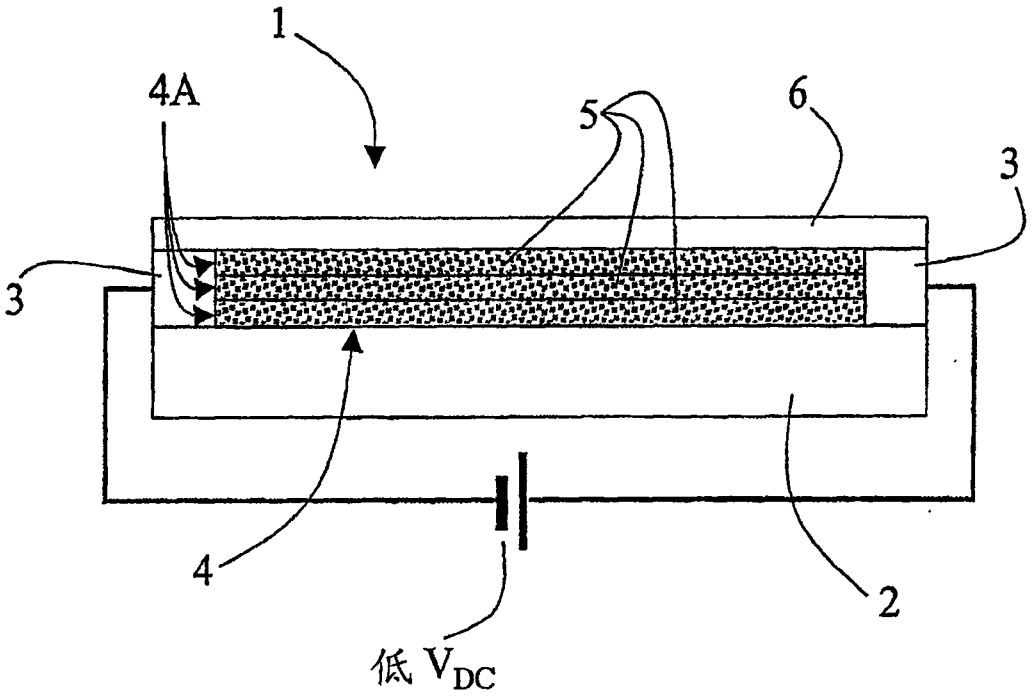


图 3

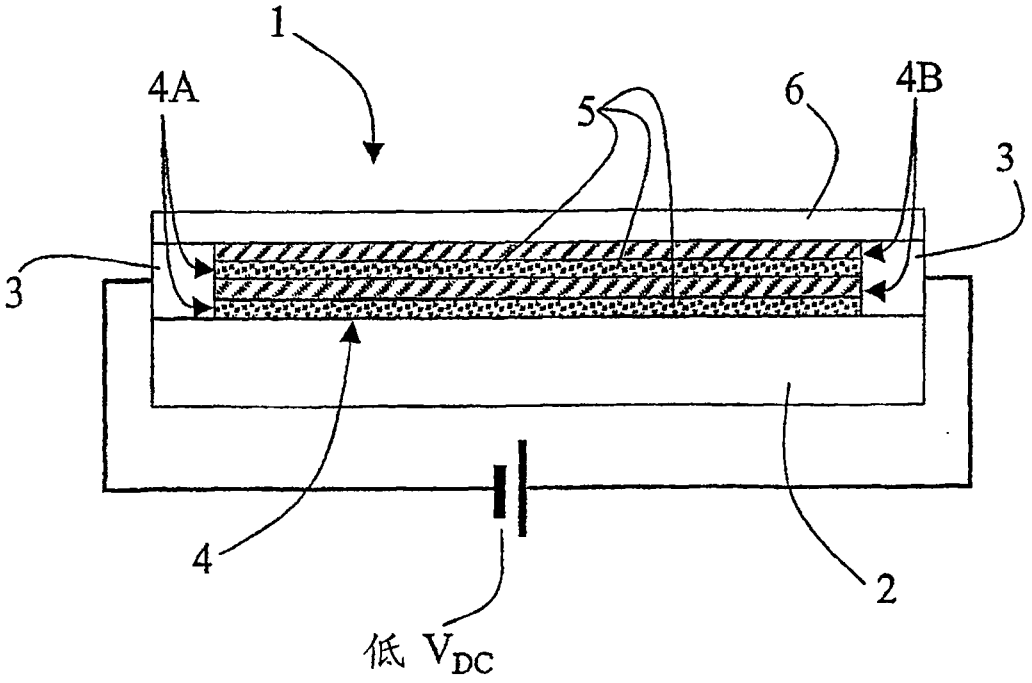


图 4