

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101368006 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200810210659. 4

C09D 185/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2004. 03. 17

C09D 7/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2003-085688 2003. 03. 26 JP

(62) 分案原申请数据

200480014783. 3 2004. 03. 17

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 濑尾哲史 中岛晴惠 野村亮二

(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 李平英

(56) 对比文件

JP 特开 2003-26688 A, 2003. 01. 29,
JP 特开平 11-273681 A, 1999. 10. 08,
JP 特开平 9-102628 A, 1997. 04. 15,

审查员 吴宏霞

(51) Int. Cl.

C09B 57/10 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

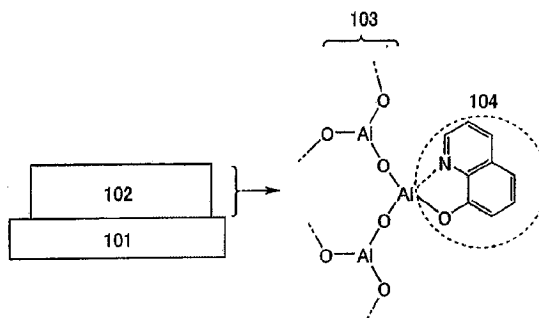
权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图 14 页

(54) 发明名称

有机-无机混合材料、用于合成其的组合物和上述有机-无机混合材料的制备方法

(57) 摘要

通过与金属原子螯合,可表现着色性、发光性、半导体性的功能的有机化合物(功能性螯合剂)104与金属氧化物基体103的金属原子侧面螯合配位,合成有机-无机混合材料。合成方法如下:制备含有金属醇盐和/或金属盐以及功能性螯合剂的溶胶(涂布组合物),通过溶胶-凝胶法合成。通过上述构成,可以合成具有与金属氧化物基体直接结合的有机基团,可表现单纯的金属氧化物所具有的功能的有机-无机混合材料。即,通过与金属氧化物基体直接结合的有机基团,可实现表现着色性或发光性或半导体性的功能性的有机-无机混合材料。



1. 有机-无机混合材料, 该有机-无机混合材料包含具有一种或多种金属原子的金属氧化物基体、以及通过与上述金属原子螯合而结合的配位基,

其中, 上述配位基通过与上述金属原子螯合而显示着色性,

上述金属原子为选自镁、钙、锶、钡、铈、钇、镧、铪、铌、钽、钛、锆、铪、锌、铝、镓和铟中的任何元素, 以及

上述配位基为选自由酚式羟基和具有氮原子的杂环形成螯合的有机化合物、由酚式羟基和羰基形成螯合的有机化合物、由酚式羟基和甲亚氨基形成螯合的有机化合物、由羧基和具有氮原子的杂环形成螯合的有机化合物、由羧基和羰基形成螯合的有机化合物、由羧基和甲亚氨基形成螯合的有机化合物以及由羟基氨基和羰基形成螯合的有机化合物的任意一种。

2. 权利要求 1 的有机-无机混合材料,

其中, 该有机-无机混合材料在 350nm-800nm 具有吸收光谱的峰。

3. 权利要求 1 的有机-无机混合材料,

其中, 上述配位基通过与上述金属原子螯合而显示发光性。

4. 权利要求 1 的有机-无机混合材料,

其中, 该有机-无机混合材料在 380nm-760nm 具有发光光谱的峰。

5. 权利要求 1 的有机-无机混合材料,

其中, 上述配位基使用具有 8-羟基喹啉、10-羟基苯并[h]-喹啉、2-(2-羟基苯基)苯并噁唑、2-(2-羟基苯基)苯并噻唑、2-(2-羟基苯基)苯并咪唑、2-(2-羟基苯基)吡啶、3-羟基黄酮、5-羟基黄酮、亚水杨基胺、吡啶甲酸、香豆素-3-甲酸、亚水杨基氨基酸、亚苄基氨基酸、N-苯甲酰基-N-苯基-羟胺、N-肉桂酰基-N-苯基-羟胺中任意一种结构的配位基。

6. 权利要求 1 的有机-无机混合材料, 该有机-无机混合材料还含有二氧化硅骨架或有机硅氧烷骨架。

7. 权利要求 1 的有机-无机混合材料, 该有机-无机混合材料还含有芳香族化合物。

8. 权利要求 7 的有机-无机混合材料,

其中上述芳香族化合物为有机色素或有机发光物。

9. 权利要求 1 的有机-无机混合材料,

其中, 该有机-无机混合材料在载流子注入型电致发光元件中被采用。

10. 权利要求 1 的有机-无机混合材料,

其中, 该有机-无机混合材料在本征电致发光元件中被采用。

有机-无机混合材料、用于合成其的组合物和上述有机-无机混合材料的制备方法

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 3 月 17 日、申请号为 200480014783.3、发明名称为“有机-无机混合材料、用于合成上述有机-无机混合材料的组合物以及上述有机-无机混合材料的制备方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有金属氧化物基体（金属酸化物マトリクス）的有机-无机混合材料（有機無機ハイブリッド材料）、作为上述有机-无机混合材料的原料的涂布组合物，还涉及上述有机-无机混合材料的制备方法。

背景技术

[0003] 近年来，作为与光、电子、化学、生物体等有关的功能性材料，有机-无机混合材料的开发蓬勃进展。

[0004] 目前已提出了几种有机-无机混合材料的合成方法，例如已知有机极性分子嵌入到层状结构无机化合物中。通过使用该方法，人们提出了其在光存储材料或受激准分子荧光发光涂布材料方面的应用（参照专利文献 1）、在有机 EL 元件方面的应用（参照非专利文献 1）等。

[0005] [专利文献 1]

[0006] 日本特开平 11-263615 号公报

[0007] [非专利文献 1]

[0008] M. エラ等三人、アプライドフィジクスレターズ、Vol. 65, No. 8, 676-678 (1994)

[0009] 另外，有机-无机混合材料的合成方法中特别引入注目的是溶胶-凝胶法。溶胶-凝胶法是通过液相反应生成固体的化学反应的一种，制成使胶体具有充分的流动性并稳定的状态（溶胶），通过浓缩并使溶剂蒸发，使溶胶转移至丧失流动性的固体状态（凝胶）的合成方法。这样的溶胶-凝胶法的详细内容可以由很多出版物中获得（例如参照非专利文献 2）。本来，溶胶-凝胶法作为制造玻璃的技术受到人们的瞩目，现在，作为各种涂膜・块状体的制造方法已经得到应用（参照非专利文献 3）。

[0010] [非专利文献 2]

[0011] 作花济夫著、ゾル-ゲル法の科学（アグネ承風社），4-8 (1988)

[0012] [非专利文献 3]

[0013] 作花济夫，セラミックス，第 37 卷，第 3 号，136-142 (2002)

[0014] 如果以由该溶胶-凝胶法得到的干燥凝胶的状态作为终产物并使用，则进行 100-200℃左右的低温热处理即可，因此可以简便地合成导入了不耐热的有机基团或有机化合物（即有机骨架）的有机-无机混合材料。也就是说，在低温下即可形成无机基体（特别是氧化物基体），这可以说是合成有机-无机混合材料时采用溶胶-凝胶法的优势之一。

[0015] 但是，通过溶胶-凝胶法合成有机-无机混合材料时，无机基体和有机骨架的相溶

性很重要。换句话说,需使有机骨架不发生凝聚、相分离,使无机矩阵和有机骨架之间保持一些相互作用,必须均匀分散。

[0016] 解决上述问题的方法通常是采取使用有机硅酸酯进行有机-无机杂化。有机硅酸盐是将烷氧基用其它的一部分有机基团取代的硅酸酯,其代表性物质是聚二甲基硅氧烷。通过将这样的有机硅酸盐进行水解、缩聚,可以合成无机基体与有机骨架经共价键结合(相互作用)的有机-无机混合材料,因此不会发生之前所述的相分离那样的现象。

[0017] 所述由有机硅酸酯得到的有机-无机混合材料兼具耐热性高等无机化合物的特征、和具柔软性等有机化合物的特征。例如,通过使用聚二甲基硅氧烷,可合成具有橡胶的性质且耐热性高的有机-无机混合材料(参照非专利文献4)。另外也有提案指出其适合作为滑动部件(参照专利文献2)。

[0018] [非专利文献4]

[0019] ノリコ ヤマダ等2人,ジヤーマナル オブ マテリアルズ ケミストリー, vol. 7, No. 8, 1491-1495 (1997)

[0020] [专利文献2]

[0021] 日本特开2002-212422号公报

[0022] 除此之外,还有向有机硅酸酯中进一步添加有机化合物并通过溶胶-凝胶法合成的有机-无机混合材料。这种情况下,通过使来自有机硅酸酯的有机基团和添加的有机化合物之间具有 $\pi-\pi$ 重叠等相互作用,可以避免相分离,这是有效的。其应用例子可以有“通过添加染料而在着色玻璃瓶方面的应用(参照非专利文献5)、或通过添加发光物而在有机EL元件方面的应用等(参照非专利文献6和7、专利文献3和4)。以上可以说是兼具无机化合物所具有的机械强度、高耐久性和有机化合物所具有的多种光学物性(吸收、发光特性)的产品。

[0023] [非专利文献5]

[0024] 有机-无机ハイブリッド材料技术资料集(技术情报协会),208-215

[0025] [非专利文献6]

[0026] トニー ダンタス デ モレイス等3人,アドバンスト マテリアルズ, vol. 11, No. 2, 107-112 (1999)

[0027] [非专利文献7]

[0028] モニカ シユナイダー等3人,アドバンスト マテリアルズ, vol. 12, No. 5, 351-354 (2000)

[0029] [专利文献3]

[0030] 日本特开平9-279135号公报

[0031] [专利文献4]

[0032] 日本特开2000-306669号公报

[0033] 如上所述,通过使用有机硅酸酯,可以合成具有二氧化硅基体、且兼具有有机化合物和无机化合物的特征的有机-无机混合材料。但是,这些方法当然只适用于具有二氧化硅基体的有机-无机混合材料。

[0034] 金属氧化物中存在很多在耐久性、耐热性、机械特性等方面优越于二氧化硅的物质。另外,使用硅酸酯的溶胶-凝胶法基本上都需要酸或碱,并且完全形成凝胶需要较长

时间,在工艺上无法应用。因此,除二氧化硅基体之外,发现合成具有金属氧化物基体的有机-无机混合材料的方法是很重要的。

[0035] 不是有机-无机混合材料,通过溶胶-凝胶法单纯制备金属氧化物的方法,其本身是已知的,通常大多以金属醇盐为起始原料。此时,与硅酸酯不同,有无需酸或碱的优点。不过,金属醇盐的水解速度极快(参照非专利文献 8),因此加入用于水解、缩聚的水时,则立即产生氢氧化物或氧化物的沉淀,有无法制备稳定的溶胶的难点。

[0036] [非专利文献 8]

[0037] ジアニエ ウエン等,ケミストリー オブ マテリアルズ, No. 8, 1667-1681(1996)

[0038] 为了克服该问题,有必要减慢水解的反应速度,已知常采用的方法是化学改性(例如螯合稳定化)(参照非专利文献 9)。这是将金属醇盐的烷氧基-部分用 β -二酮或烷醇胺等取代,以防止水解导致快速地形成网络。通过这样的化学改性,例如可以通过溶胶-凝胶法形成像氧化锆那样的强度优异的金属氧化物材料涂膜(参照专利文献 5)。

[0039] [非专利文献 9]

[0040] C. サンチエス等 3 人,ジヤーンナル オブ ノン-クリスタリン ソリツツ, vol. 100, 65-76(1988)

[0041] [专利文献 5]

[0042] 日本特开平 10-259095 号公报

[0043] 还有利用配位的 β -二酮自身的特性、在金属氧化物的构图方面应用的例子(参照非专利文献 10、专利文献 6)。即,螯合的 β -二酮在紫外区有吸收,通过照射与其吸收相应的紫外光,则其容易脱离,因此因 β -二酮而稳定的溶胶在成膜后,通过照射紫外线,只有被照射部分进行水解、缩聚,容易形成凝胶。未经照射部位不形成凝胶,可用溶剂冲洗,因此可以构图。

[0044] [非专利文献 10]

[0045] カツヒデ シンモウ等 2 人,ジヤパニーズ ジヤーンナル オブ アプライド フィジクス, Vol. 33, No. 8B, L1181-1184(1994)

[0046] [专利文献 6]

[0047] 日本特许第 3343377 号

[0048] 这些报告全部是通过溶胶-凝胶法制备金属氧化物的方法,关于具有金属氧化物基体的有机-无机混合材料的合成并未见报告。

发明内容

[0049] (发明要解决的问题)

[0050] 如上所述,有机-无机混合材料大部分都是二氧化硅基体,金属氧化物基体的材料极少。可以将金属醇盐与一些有机化合物溶解于同一种溶剂中,制备溶胶,然后通过溶胶-凝胶法合成有机-无机混合材料,但此时的金属氧化物基体中最终不存在有机基团,因此会出现上述的相容性问题,因此,需要有机基团与金属氧化物基体直接结合的有机-无机混合材料。

[0051] 另外,即使使用上述非专利文献 10 和专利文献 6 中报告的 β -二酮进行化学改性

(整合稳定化), β -二酮是为了使溶胶稳定而添加的,通过烧结或紫外线的照射,最终会从基体中脱离。也就是说,通过直接与金属氧化物基体结合而得到的残留,是无法实现发挥与单纯的金属氧化物不同的功能的有机-无机混合材料的。

[0052] 因此,本发明的课题在于:提供具有与金属氧化物基体直接结合的有机基团的有机-无机混合材料,特别是提供与金属氧化物基体直接结合的有机基团表现出着色性或发光性或半导体性的功能性有机-无机混合材料。

[0053] 本发明的课题还在于提供用于合成本发明的有机-无机混合材料的原料(涂布组合物),进一步提供:使用该涂布组合物制备本发明的有机-无机混合材料的方法。

[0054] (解决课题的方法)

[0055] 本发明人进行了深入研究,结果发现:将通过与金属原子整合而显示着色性·发光性·半导体性的有机化合物(典型的是荧光整合剂等)添加到金属醇盐或化学改性的金属醇盐、或者金属盐的溶液中,制备溶胶,通过采用溶胶-凝胶法,可以合成解决了上述课题的有机-无机混合材料。

[0056] 本发明的有机-无机混合材料具有基于以下极新颖的设想的结构,即可表现发光性·着色性·半导体性的有机基团(整合剂)与金属氧化物基体结合。

[0057] 本发明的构成是:包含具有一种或多种金属原子的金属氧化物基体、和通过与上述金属原子整合而结合的配位基;上述配位基通过与上述金属原子整合而显示着色性或发光性或半导体性的有机-无机混合材料。以下将具有上述功能的配位基称为功能性整合剂。

[0058] 功能性整合剂优选通过酚式羟基和以氮原子为杂原子的杂环进行整合的有机化合物,通过酚式羟基和羰基进行整合的有机化合物,通过酚式羟基和甲亚氨基进行整合的有机化合物,通过羧基和以氮原子为杂原子的杂环进行整合的有机化合物,通过羧基和羰基进行整合的有机化合物,通过羧基和甲亚氨基进行整合的有机化合物,通过羟基氨基和羰基进行整合的有机化合物中的任意一种。

[0059] 这些功能性整合剂如果具有酚式羟基则酚式羟基、如果具有羧基则羧基、如果具有羟基氨基则羟基分别去质子,氧原子与金属原子结合。杂环的氮原子或甲亚氨基、或羰基通过形成配位键而整合。这些功能性整合剂通过与金属原子结合,可容易地表现着色性·发光性·半导体性,并且与金属的结合力牢固,因而有用。

[0060] 功能性整合剂更优选为 8-羟基喹啉及其衍生物、10-羟基苯并[h]-喹啉及其衍生物、2-(2-羟基苯基)苯并噁唑及其衍生物、2-(2-羟基苯基)苯并噻唑及其衍生物、2-(2-羟基苯基)苯并咪唑及其衍生物、2-(2-羟基苯基)吡啶及其衍生物、3-羟基黄酮及其衍生物、5-羟基黄酮及其衍生物、亚水杨基胺及其衍生物、吡啶甲酸(ピコリン酸)及其衍生物、香豆素-3-甲酸及其衍生物、亚水杨基氨基酸及其衍生物、亚苄基氨基酸及其衍生物、N-苯甲酰基-N-苯基-羟胺及其衍生物、N-肉桂酰基-N-苯基-羟胺及其衍生物中的任意一种。

[0061] 本发明的有机-无机混合材料中金属氧化物基体的金属原子优选选自镁、钙、锶、钡、钐、钇、镧、钛、锆、钨、镉、镓和铟中的任意元素。通过使用具有这些元素的金属氧化物基体,可以实现特别强的发光性。

[0062] 本发明中,可以进一步向上述本发明的有机-无机混合材料中添加芳香族化合

物。从本发明的功能性观点来看,此时添加的芳香族化合物优选有机色素(有机色素)或有机发光物或有机半导体。

[0063] 这里,本发明的有机-无机混合材料可同时具有发光性、半导体性,这也是其特征之一。因此本发明包含使用本发明的有机-无机混合材料的载流子注入型(キャリア注入型)电致发光元件、以及使用上述电致发光元件的发光装置。当然,根据功能性螯合剂的量,可以使本发明的有机-无机混合材料成为绝缘体,因此也可以制作本征电致发光元件(真性エレクトロルミネッセント素子)。还可以制作使用该本征电致发光元件的发光装置。

[0064] 发光装置是指使用电致发光元件作为发光元件的图像显示装置或发光装置。电致发光元件上安装有接插件,例如柔性印刷电路板(FPC:Flexible Printed Circuit)或TAB(Tape Automated Bonding)带或TCP(Tape Carrier Package)的模块、在TAB带或TCP的顶端设有印刷线路板的模块、或者通过COG(Chip on Glass)方式在电致发光元件上直接安装IC(集成电路)的模块也全部包含在发光装置中。

[0065] 本发明的有机-无机混合材料可以容易地在玻璃上涂布,可以制作进行了功能性(着色、发光等)涂布的玻璃制品,因此有用。因而,本发明也包含形成了有机-无机混合材料膜的玻璃制品。

[0066] 优选上述本发明的有机-无机混合材料通过溶胶-凝胶法合成。因此,也提供此时所使用的溶胶(涂布组合物),这也是重要的发明。本发明的涂布组合物的构成是至少含有具有一种或多种金属原子的金属醇盐和/或金属盐、上述功能性螯合剂、有机溶剂的涂布组合物。金属醇盐和金属盐的金属种类优选为选自镁、钙、锶、钡、钛、锆、钪、镓和铟中的任何元素。

[0067] 考虑到本发明的有机-无机混合材料必须形成金属氧化物基体,作为涂布组合物添加的功能性螯合剂的量优选相对于金属醇盐和/或金属盐为1当量或以下。

[0068] 涂布组合物中的有机溶剂优选为含有低级醇、或者四氢呋喃或乙腈的有机溶剂。此时,低级醇更优选为选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇和叔丁醇的任何醇。

[0069] 本发明的涂布组合物因功能性螯合剂发挥化学改性剂(螯合稳定剂)的作用,在某种程度得以稳定,因此可以进一步添加水。此时水的添加量优选相对于金属醇盐和/或金属盐为2当量~6当量。

[0070] 为了使涂布组合物更稳定,不发生沉淀,可以向上述本发明的涂布组合物中添加化学改性剂。此时,化学改性剂优选使用螯合稳定剂 β -二酮。化学改性剂的添加量优选相对于金属醇盐和/或金属盐为0.5当量~6当量。

[0071] 本发明中,还可以向上述本发明的涂布组合物中添加芳香族化合物。从本发明的功能性的角度考虑,此时所添加的芳香族化合物优选为有机色素或有机发光物或有机半导体。

[0072] 本发明也涉及将上述涂布组合物涂布于基材上,使本发明的有机-无机混合材料成膜的制造方法。因此,本发明也包括将本发明的涂布组合物湿法涂布于基材上,然后以 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度在常压或减压下烧结的有机-无机混合材料的制造方法。

[0073] 本发明的涂布组合物含有 β -二酮作为化学改性剂时,可以照射波长相对于 β -二酮与金属螯合配位状态的紫外吸收光谱有重叠的紫外线,然后以 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温

度在常压或减压下烧结。

[0074] 上述制造方法中,湿法涂布法的方法优选浸涂法、或旋涂法、或者喷涂法中的任意一种。

[0075] (发明效果)

[0076] 通过实施本发明,可以提供具有与金属氧化物基体直接结合的有机基团的有机-无机混合材料,特别是可提供与金属氧化物基体直接结合的有机基团表现出着色性或发光性或半导体性的功能性有机-无机混合材料。

[0077] 通过实施本发明,可提供用于合成本发明的有机-无机混合材料的原料(涂布组合物),还可提供使用该涂布组合物制备本发明的有机-无机混合材料的方法。

[0078] 附图简述

[0079] 图 1 是使用本发明的有机-无机混合材料的薄膜的示意图。

[0080] 图 2 是现有分子性薄膜的示意图。

[0081] 图 3 是添加了芳香族化合物的本发明的有机-无机混合材料的示意图。

[0082] 图 4 是表示使用本发明的涂布组合物制备有机-无机混合材料的方法的图。

[0083] 图 5 是表示使用本发明的涂布组合物制备有机-无机混合材料的方法的图。

[0084] 图 6 是表示本发明的电致发光元件的结构图。

[0085] 图 7 是本发明的发光装置的示意图。

[0086] 图 8 是本发明的发光装置的示意图。

[0087] 图 9 是表示使用本发明的发光装置的电器的例子图。

[0088] 图 10 是表示使用本发明的发光装置的电器的例子图。

[0089] 图 11 是表示实施例 1 中制备的涂布组合物的 IR 吸收光谱的图。

[0090] 图 12 是表示实施例 2 中合成的有机-无机混合材料的 UV-Vis 吸收光谱的图。

[0091] 图 13 是表示实施例 2 中合成的有机-无机混合材料的 PL 光谱的图。

[0092] 图 14 是表示比较例 1 中合成的现有金属氧化物薄膜的 UV-Vis 吸收光谱的图。

[0093] 图 15 是表示实施例 3 中合成的有机-无机混合材料的电流-电压特性的图。

[0094] 图 16 是表示实施例 6 中合成的 4 种样品的照片图。

[0095] 具体实施方案

[0096] 以下对本发明的实施方案进行说明。

[0097] 首先,通过图 1 说明本发明的基本概念。图 1 中,以使用氧化铝基体作为金属氧化物基体、使用 8-羟基喹啉作为功能性螯合剂的本发明的有机-无机混合材料 102 在基材 101 上成膜的情况为例进行说明。使用其它金属氧化物基体的情况、使用具有多种金属元素的复合金属氧化物基体的情况、或者使用其它功能性螯合剂的情况的基本原理也与此相同。

[0098] 如图 1 所示,本发明的基本构成是:功能性螯合剂 104 与金属氧化物基体 103 的金属原子以吊挂状(ペンダント状)螯合配位的状态。因此,功能性螯合剂 104 以螯合的状态与金属氧化物基体 103 复合,有望得到以往没有的新的物性(具有金属氧化物的牢固骨架,同时可得到荧光螯合剂导致的有机化合物的发光等)。

[0099] 这里,为了对比,在图 2 中表示使用三个 8-羟基喹啉与铝结合而成的发光性金属络合物(Alq_3)、在基材 201 上形成其薄膜 202(蒸镀膜等)时的示意图。该薄膜是 Alq_3 分子

203 的集合体 (分子性薄膜), 分子 203 之间只是通过弱的分子间力相互作用。而如果由图 1 所示的本发明的有机-无机混合材料形成薄膜, 则除显示与 Alq_3 同样的发光特性之外, 由于是金属氧化物基体、即以共价键成膜, 因此耐热性、机械强度也优异。

[0100] 本发明的无机-有机混合材料不仅是有机化合物分散在金属氧化物基体中的状态, 金属氧化物基体与功能性螯合剂以螯合配位这样强的键相互作用。因此, 不会发生相分离这样的问题。

[0101] 如图 1 所示的有机-无机混合材料是被称为功能性螯合剂的有机基团与金属氧化物基体结合, 因此即使进一步添加芳香族化合物而形成有机-无机混合材料, 也不会发生相分离。用图 3 说明其概念。

[0102] 图 3 中, 与图 1 同样, 是功能性螯合剂 104 与金属氧化物基体 103 的金属原子以吊挂状螯合配位的状态。在该状态下再添加芳香族化合物 301 时, 功能性螯合剂 104 中存在 π 电子, 因此芳香族化合物 301 和功能性螯合剂 104 之间产生 $\pi-\pi$ 重叠相互作用 302。因此可以避免相分离等现象。从这样的观点考虑, 优选功能性螯合剂 104 具有 π 电子, 但并不限于此。

[0103] 下面, 作为合成图 1 所示的有机-无机混合材料的方法, 例举了制备含有金属醇盐和功能性螯合剂的溶胶 (本发明的涂布组合物), 通过溶胶-凝胶法进行合成的方法。其方案如图 4 和图 5 所示。图 4 和图 5 中, 以使用烷醇铝作为金属醇盐、使用 8-羟基喹啉作为功能性螯合剂的情况为例进行说明。使用其它金属醇盐的情况、使用多种醇盐的情况、使用具有多种金属元素的复合金属醇盐的情况、使用金属盐的情况、或者使用其它功能性螯合剂的情况的基本原理也与此相同。

[0104] 图 4 是将功能性螯合剂兼作化学改性剂 (螯合稳定剂) 的情况。图 4 中, 将金属醇盐 401 和功能性螯合剂 402 以 2 : 1 [单位 :mmol] 的比例溶解于适当的有机溶剂中, 使其反应, 制备溶液 403, 进行水解、缩聚, 通过烧结得到本发明的有机-无机混合材料 404。金属醇盐的金属通常为 2 价-6 价, 因此水的添加量相对于金属醇盐优选 2 当量~6 当量。不过水解不是必须的。

[0105] 图 4 的方法中, 8-羟基喹啉兼具功能性螯合剂和化学改性剂 (螯合稳定剂) 的作用, 因此如果减少了 8-羟基喹啉的量, 则稳定能力大幅受损。因此如图 5 所示, 可以进一步添加其它化学改性剂。

[0106] 即, 图 5 是将金属醇盐 501 与功能性螯合剂 502 和化学改性剂 503 以 2 : 1 : 2 [单位 :mmol] 的比例溶解于适当的有机溶剂中使其反应, 制备溶液 504, 进行水解、缩聚, 通过烧结得到本发明的有机-无机混合材料 505 的例子。与前述同样, 水的添加量相对于金属醇盐优选 2 当量~6 当量。不过水解不是必须的。

[0107] 这里, 使用乙酰乙酸乙酯作为化学改性剂 503, 但本发明并不限于此, 只要是不发生沉淀, 使溶胶稳定, 且通过烧结等最终容易脱离的化学改性剂即可。化学改性剂的添加量通常相对于金属醇盐为 0.5 当量或以上即可见效。金属醇盐的金属通常为 6 价或以下, 因此化学改性剂的添加量优选为 6 当量或以内。

[0108] 上述方法在合成图 3 所示的有机-无机混合材料时也可同样适用。即, 只是进一步在上述溶胶中添加芳香族化合物, 同样地通过溶胶-凝胶法合成即可。

[0109] 由如上制备的溶胶获得本发明的有机-无机混合材料的工序如下: 将溶胶湿法涂

布在基材上,然后以 100℃~300℃ 的温度在常压或减压下烧结,即可进行凝胶化和烧结。

[0110] 如图 5 所示,添加 β-二酮(图 5 中为乙酰乙酸乙酯)作为化学改性剂时,将溶胶湿法涂布于基材上后,照射紫外线,通过使 β-二酮解离来进行凝胶化处理,其中所照射的紫外线的波长同 β-二酮与金属原子配位状态(图 5 中,铝与乙酰乙酸乙酯配位的状态)下的紫外吸收光谱有重叠。然后以 100℃~300℃ 的温度在常压或减压下烧结,由此可得到本发明的有机-无机混合材料。

[0111] 这里,上述的湿法涂布法可以采用浸涂法或旋涂法、或者喷涂法(インクジェット法)等,但并不限于这些。

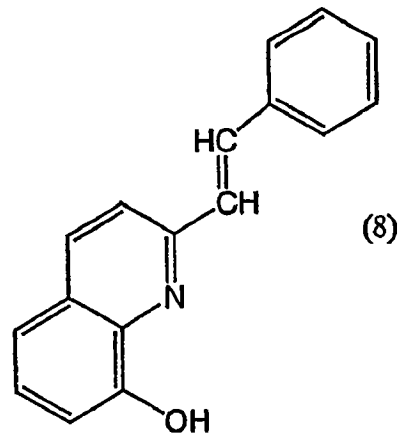
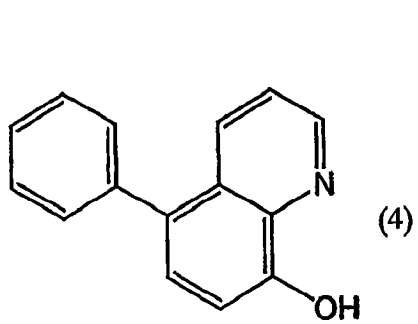
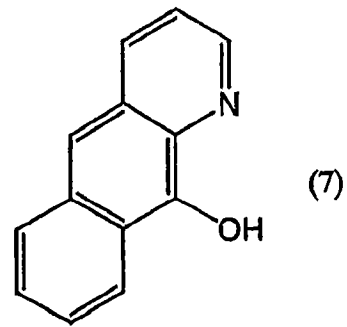
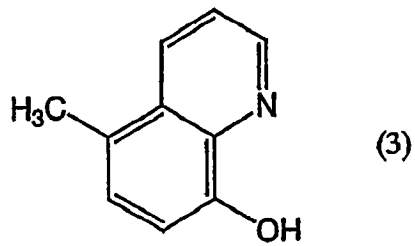
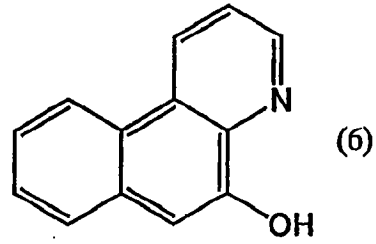
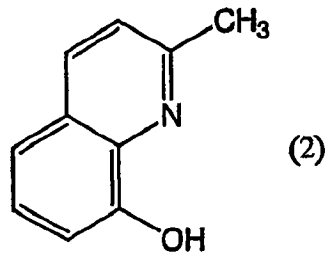
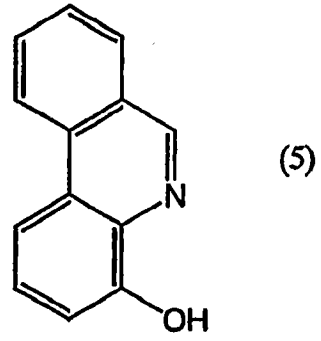
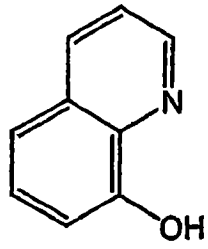
[0112] 以下,具体给出制备本发明的有机-无机混合材料可以使用的材料的具体例子。如图 1 所示,本发明的有机-无机混合材料至少包含功能性整合剂和金属氧化物基体。

[0113] 首先,功能性整合剂优选通过酚式羟基和以氮原子为杂原子的杂环进行整合的有机化合物,通过酚式羟基和羰基进行整合的有机化合物,通过酚式羟基和甲亚氨基进行整合的有机化合物,通过羧基和以氮原子为杂原子的杂环进行整合的有机化合物,通过羧基和羰基进行整合的有机化合物,通过羧基和甲亚氨基进行整合的有机化合物,通过羟基氨基和羰基进行整合的有机化合物等中任意一种。

[0114] 通过酚式羟基和以氮原子为杂原子的杂环进行整合的有机化合物以下述结构式(1)-(8)所示的 8-羟基喹啉及其衍生物为代表。其它化合物有:10-羟基苯并[h]-喹啉(下述结构式(9))、2-(2-羟基苯基)苯并噁唑(下述结构式(10))、2-(2-羟基苯基)苯并噻唑(下述结构式(11))、2-(2-羟基苯基)苯并咪唑衍生物(下述结构式(12)和(13))、2-(2-羟基苯基)吡啶及其衍生物(下述结构式(14)和(15))等。下述结构式(16)-(18)所示的喹喔啉系、吩嗪系、茶啶系化合物等也可适用,但本发明并不限于这些。

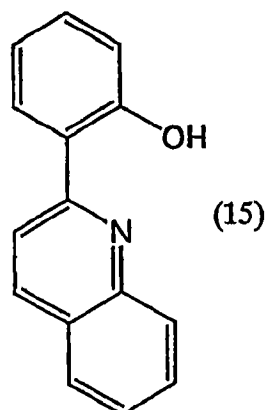
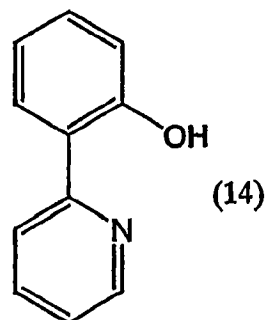
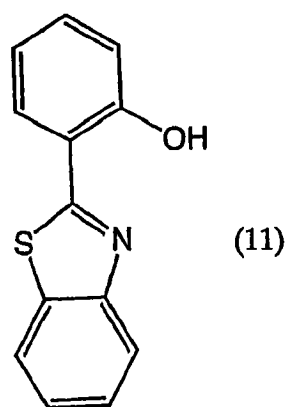
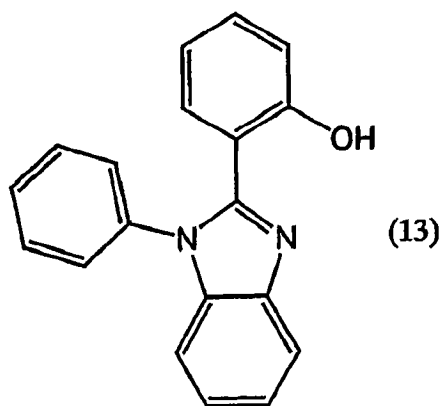
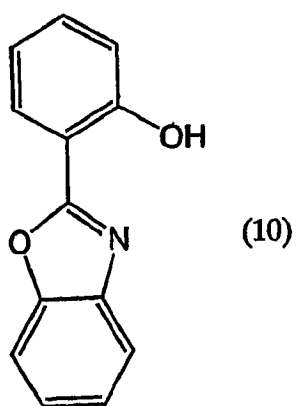
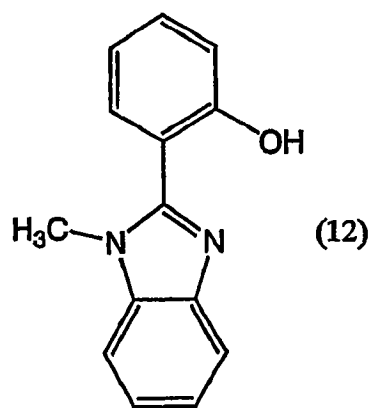
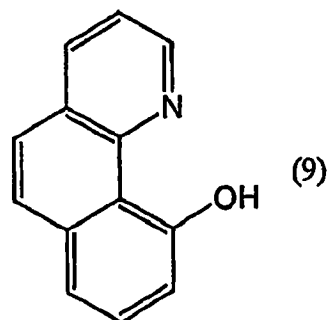
[0115] [化 1]

[0116]



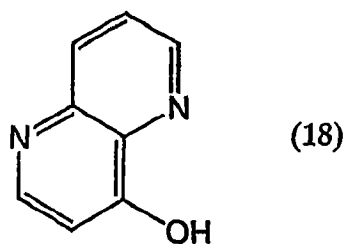
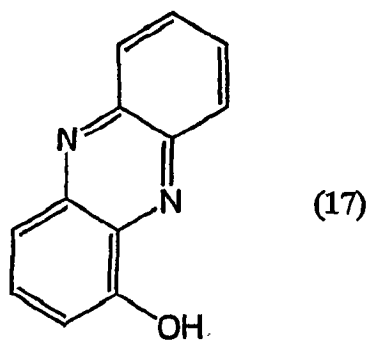
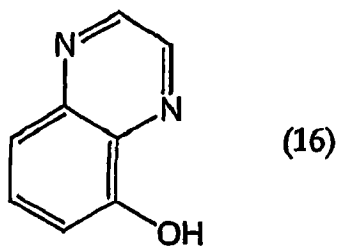
[0117] [化2]

[0118]



[0119] [化3]

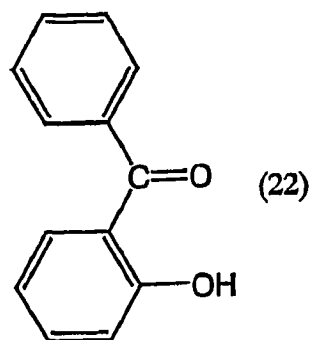
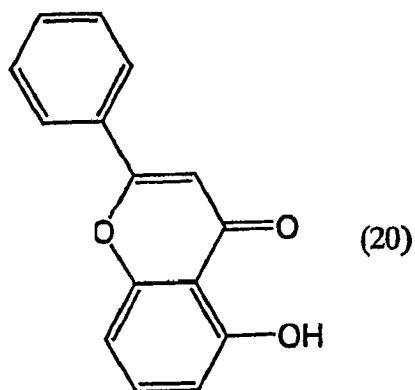
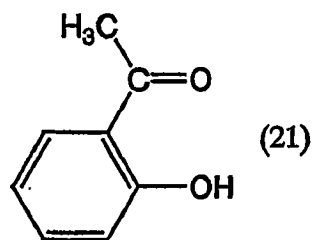
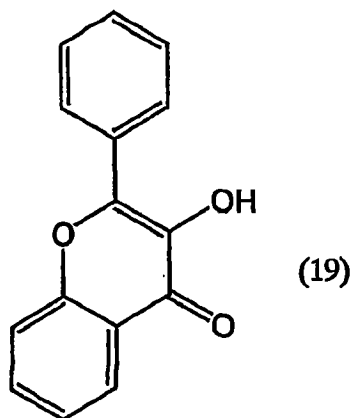
[0120]



[0121] 通过酚式羟基和羰基进行整合的有机化合物以 3-羟基黄酮（下述结构式 (19)）、5-羟基黄酮（下述结构式 (20)）等为代表。下述结构式 (21)-(22) 所示的苯乙酮系、二苯甲酮系化合物等也可适用，但本发明并不限于这些。

[0122] [化 4]

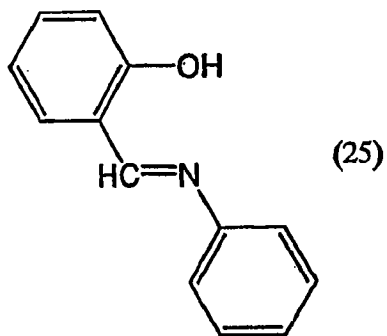
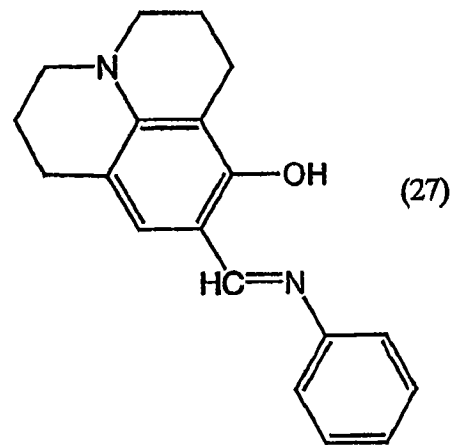
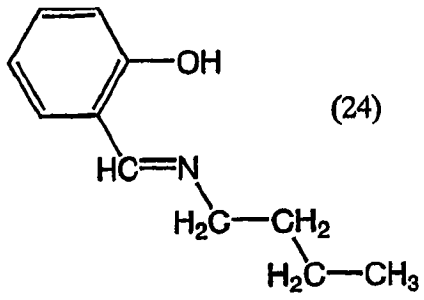
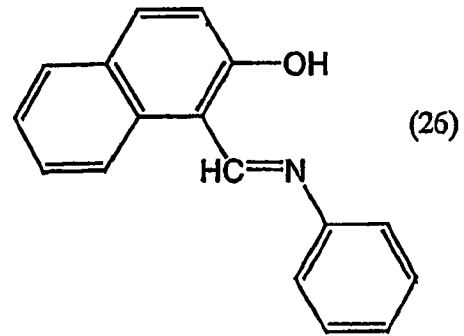
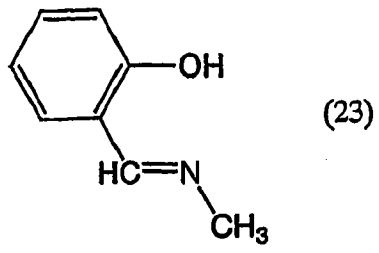
[0123]



[0124] 通过酚式羟基和甲亚氨基进行螯合的有机化合物以下述结构式 (23)-(27) 所示的亚水杨基胺衍生物为代表。如下述结构式 (28)-(31) 所示,也可以使用亚水杨基胺的二聚体。但本发明并不限于这些。

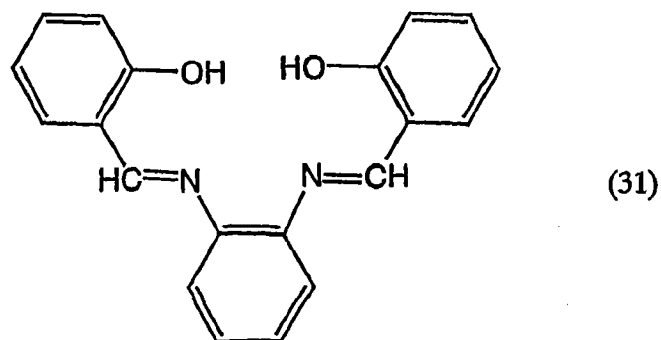
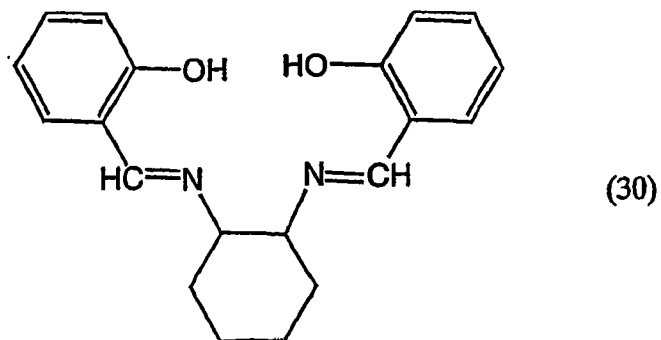
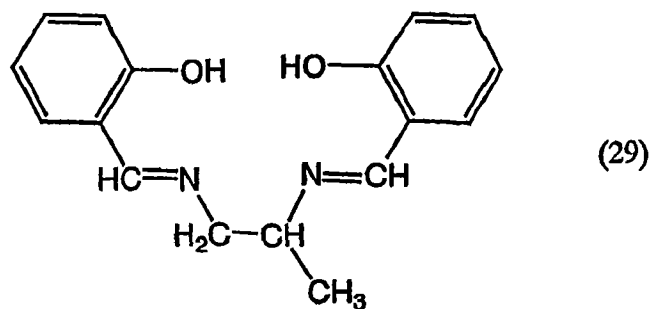
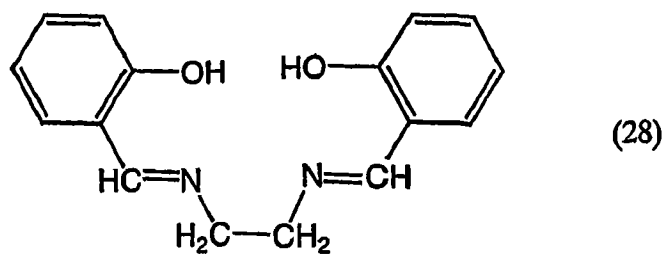
[0125] [化 5]

[0126]



[0127] [化6]

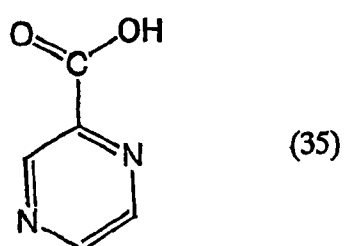
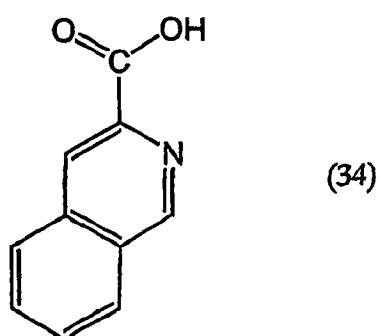
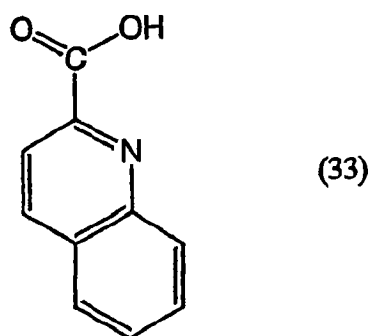
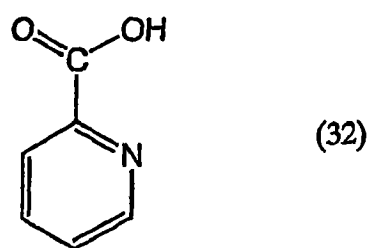
[0128]



[0129] 通过羧基和以氮原子为杂原子的杂环进行整合的有机化合物以下述结构式(32)-(34)所示的吡啶甲酸及其衍生物为代表。下述结构式(35)所示的吡嗪系化合物等也可适用,本发明并不限于这些。本发明中,如下述结构式(32)-(35)所示,从发光性、半导体性的观点来看,优选羧基与共轭的碳原子直接结合的结构。

[0130] [化7]

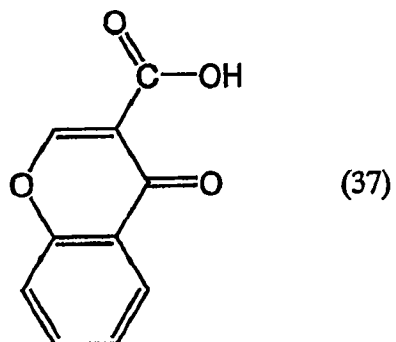
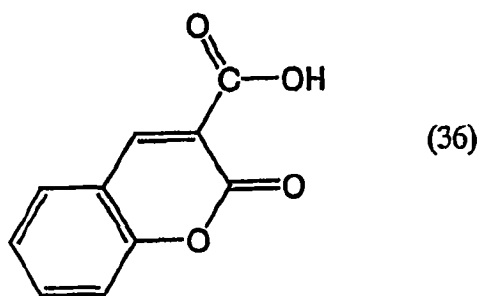
[0131]



[0132] 通过羧基和羰基进行整合的有机化合物以香豆素-3-甲酸(下述结构式(36))为代表。色酮-3-甲酸(下述结构式(37))等也可适用。本发明并不限于这些。本发明中,如下述结构式(36)-(37)所示,从发光性、半导体性的观点来看,优选羧基与共轭的碳原子直接结合的结构。

[0133] [化8]

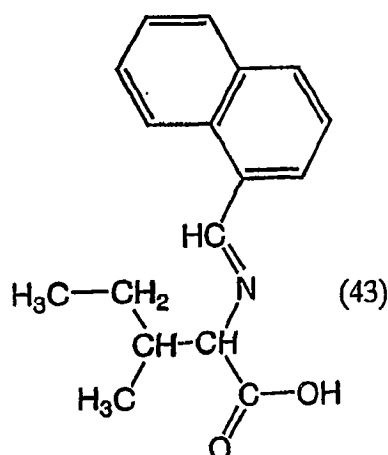
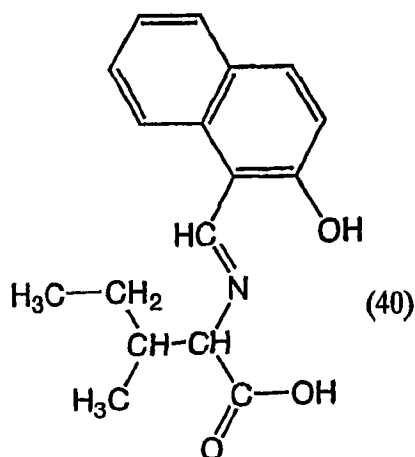
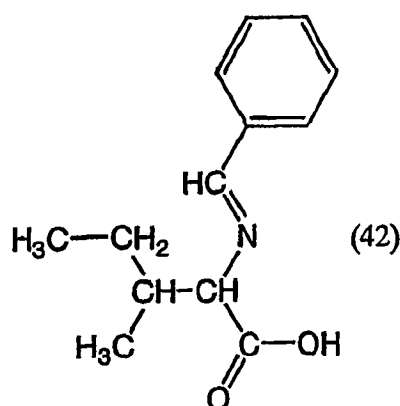
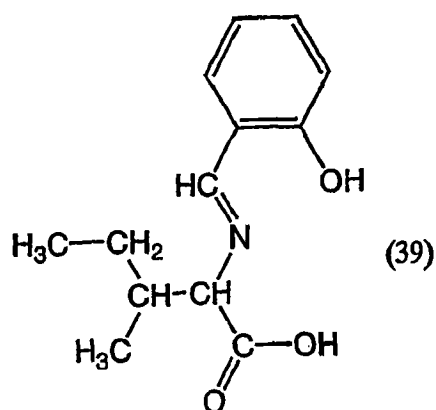
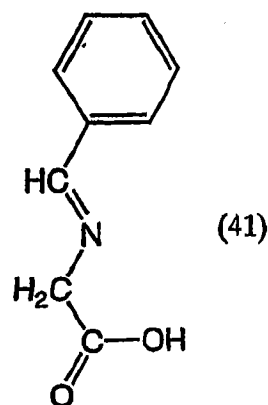
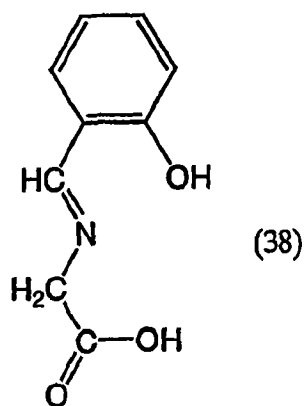
[0134]



[0135] 通过羧基和甲亚氨基进行螯合的有机化合物以下述结构式 (38)-(40) 所示的亚水杨基氨基酸 (酚式羟基也与金属配位, 因此它们也上述是通过酚式羟基和甲亚氨基进行螯合的有机化合物)、下述结构式 (41)-(43) 所示的亚苄基氨基酸为代表。本发明并不限于此。本发明中, 如下述结构式 (38)-(43) 所示, 从发光性、半导体性的观点来看, 优选芳环与甲亚氨基的碳原子结合的结构。

[0136] [化 9]

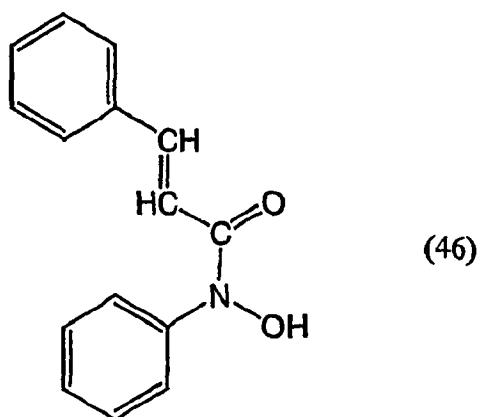
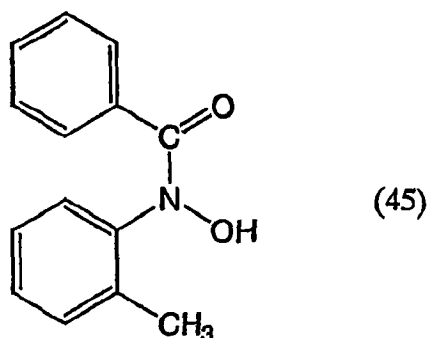
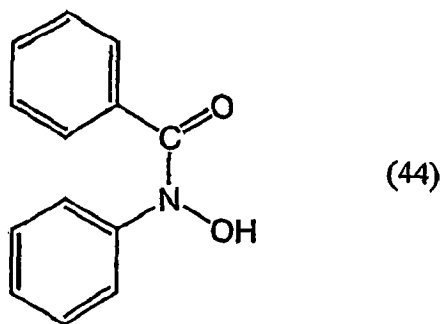
[0137]



[0138] 通过羟基氨基和羰基进行整合的有机化合物以 N-苯甲酰基-N-苯基-羟胺及其衍生物(下述结构式(44)和(45))、N-肉桂酰基-N-苯基-羟胺(下述结构式(46))及其衍生物等为代表。本发明并不限于此。本发明中,如下述结构式(44)-(46)所示,从发光性、半导体性的观点来看,优选羰基与共轭的碳原子直接结合的结构、或者羟氨基与共轭的碳原子直接结合的结构。

[0139] [化10]

[0140]



[0141] 另一方面,金属氧化物基体的金属元素可以是典型金属·过渡金属,通过采用镁、钙、锶、钡、铈、钇、镧、钛、锆、铪、锌、铝、镓、铟等,对发光性特别有效。如果采用其它过渡金属,则发光性大多减弱,但因 d-d 跃迁而产生可见光区的吸收,因此对着色性有效。

[0142] 作为用于形成金属氧化物基体的原料,如果以采用溶胶-凝胶法为前提,则如上所述,优选金属醇盐。其种类有:金属的正丙醇盐、异丙醇盐、正丁醇盐、仲丁醇盐、叔丁醇盐等。溶胶-凝胶法是利用液相反应,因此优选这些醇盐为液态,或容易溶解于有机溶剂。

[0143] 其有机溶剂只要是可溶解功能性螯合剂和金属醇盐的溶剂即可,可以是任何种,例如低级醇类、四氢呋喃 (THF)、乙腈、氯仿、二氯乙烷、氯苯、丙酮等,可以将它们单独或混合使用。特别是考虑到要添加用于水解、缩聚的水,则低级醇类、THF、乙腈容易与水混合,因而优选。另外,通过烧结,这些溶剂很容易蒸发掉,这也是优选的理由之一。

[0144] 上述低级醇类可以使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇等。这些醇类使用与金属醇盐的烷氧基同类的物质(即,金属醇盐如果使用正丙醇盐,则醇类使

葱醌衍生物、葱酮紫染料、酚酞、孔雀绿等作为着色用染料较有效。有机发光物除香豆素衍生物、若丹明类、荧光素等荧光物之外,还有 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ 等磷光体。有机半导体有 TPD、 α -NPD、TDATA、MTDATA 等空穴传输材料,或 PBD、OXD-7、TAZ、p-E tTAZ、BPhen、BCP 等电子传输材料。

[0154] 通过上述构成,可实现具有与金属氧化物基体直接结合的有机基团,且可表现单纯的金属氧化物所具有的功能的有机-无机混合材料。更具体地说,通过与金属氧化物基体直接结合的有机基团,可实现表现出着色性或发光性或半导体性的功能性有机-无机混合材料。

[0155] 为了显示着色性,至少可在 350nm-800nm 之间、优选 380nm-760nm 之间具有吸收光谱的峰。可见光的波长区为 380nm-760nm,如果在 350nm-800nm 之间具有吸收光谱的峰,则吸收光谱的一部分涉及到可见光的波长区,因而显示着色性。

[0156] 关于发光性,对发光波长并没有特别限定,为了获得可见光的发光,优选在 380nm-760nm 的波长区具有发光光谱的峰。作为半导体性,优选电导率为 10^{-10} - 10^3S/cm 的范围。可以认为,如同有机半导体,暗电导率(暗导电率)即使在绝缘体的范畴,通过制成薄膜而有空间电荷限制电流(空间电荷制限电流)流过,也可以认为具有半导体性。

[0157] 本实施方案所示的有机-无机混合材料可以解决以往的由于最终金属氧化物基体中不存在有机基团而导致的相溶性问题。

[0158] (实施方案 2)

[0159] 以下,对用于合成实施方案 1 所示的有机-无机混合材料的涂布组合物进行说明。本发明的涂布组合物至少含有金属醇盐和 / 或金属盐、功能性整合剂和有机溶剂。

[0160] 功能性整合剂的具体例子可以采用如上述结构式 (1)-(46) 的有机化合物。功能性整合剂的添加量相对于金属醇盐优选为 0.01 当量~2 当量,进一步优选 0.1 当量~1 当量。只要在这些范围,就可以有效防止沉淀。

[0161] 金属醇盐的种类有:金属的甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、正丁醇盐、仲丁醇盐、叔丁醇盐等。而金属盐有:金属的氯化物、乙酸盐等。这些金属醇盐或金属盐中金属的种类优选镁、钙、锶、钡、铊、铋、镧、铈、钍、铀、镓、铟等。溶胶-凝胶法是利用液相的反应,因此这些醇盐或盐优选为液态或者易溶解于有机溶剂。

[0162] 考虑到还可以向本发明的有机-无机混合材料中导入准金属(硼、硅、锗、锡、铋等)的氧化物骨架,因此本发明的涂布组合物中也可以添加准金属的醇盐。此时的醇盐的种类有这些准金属的甲醇盐、乙醇盐、正丙醇盐、异丙醇盐、正丁醇盐、仲丁醇盐和叔丁醇盐等。

[0163] 考虑到还可以向本发明的有机-无机混合材料中导入二氧化硅骨架或有机硅氧烷骨架,因此也可以将烷氧基硅烷或有机烷氧基硅烷、或者有机硅氧烷单独或混合添加到本发明的涂布组合物中。添加了上述物质的涂布组合物具有难以发生沉淀、保存稳定性好的优点。添加量相对于涂布组合物内的金属原子数优选为 0.5 当量~10 当量,特别是在 1 当量~2 当量的范围内可得到极高的保存稳定性。烷氧基硅烷有四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等。有机烷氧基硅烷有三乙氧基甲基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、三乙氧基-1-萘基硅烷等。有机硅氧烷以聚二甲基硅氧烷等为代表。

[0164] 有机溶剂只要是可溶解功能性整合剂和金属醇盐的溶剂即可,可以是任何溶剂,

例如有低级醇类、四氢呋喃 (THF)、乙腈、氯仿、二氯乙烷、氯苯、丙酮等,可以将它们单独或混合使用。特别是考虑到要添加用于水解、缩聚的水,则低级醇类、THF、乙腈容易与水混合,因而优选。另外,通过烧结,这些溶剂很容易蒸发掉,这也是优选的理由之一。

[0165] 上述低级醇类优选碳原子数为 1-6,可以使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇等。这些醇类使用与金属醇盐的烷氧基同类的物质(即,金属醇盐如果使用正丙醇盐,则醇类使用正丙醇),从防止烷氧基的交换反应的角度以及溶解性的角度优选。

[0166] 向本发明的涂布组合物中添加水时,金属醇盐和 / 或金属盐的金属通常为 2 价 -6 价,因此优选相对于金属醇盐和 / 或金属盐为 2 当量 ~ 6 当量。

[0167] 本发明的涂布组合物可以含有化学改性剂,化学改性剂可以使用公知的物质,优选以乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、苯甲酰基丙酮等为代表的 β -二酮。除此之外,可以使用单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、丙酮醇、乙偶姻、乙酸、乳酸、苦杏仁酸、柠檬酸、酒石酸、草酸、丁二酮、乙二胺等化学改性剂。这些化学改性剂的添加量相对于金属醇盐和 / 或金属盐优选 0.5 当量 ~ 6 当量。

[0168] 如图 3 所示,考虑到本发明的有机-无机混合材料中还可以添加芳香族化合物,因此本发明的涂布组合物可以含有芳香族化合物。此时的芳香族化合物可以使用实施方案 1 中所述的有机色素或有机发光物或者有机半导体。

[0169] 通过使用上述涂布组合物,可以合成如实施方案 1 所示的有机-无机混合材料,所述有机-无机混合材料具有与金属氧化物基体直接结合的有机基团,可表现单纯的金属氧化物所具有的功能。更具体地,通过与金属氧化物基体直接结合的有机基团,可实现表现着色性或发光性或半导体性的功能性有机-无机混合材料。

[0170] 通过使用本实施方案所示的涂布组合物合成有机-无机混合材料,可以解决以往未解决的因最终金属氧化物基体中不存在有机基团而导致的相溶性的问题。

[0171] 本发明的有机-无机混合材料的应用范围可列举通过涂布于玻璃上而在着色玻璃或荧光玻璃方面的应用。另外,其它有用的应用例子有在电致发光元件方面的应用。以下对该电致发光元件的实施方案进行详细说明。

[0172] (实施方案 3)

[0173] 本实施方案 3 中,通过图 6(a) 对使用本发明的有机-无机混合材料的载流子注入型电致发光元件的结构进行说明。6(a) 中省略了基板,基板可以设置于阳极 601、阴极 603 的任意一侧。

[0174] 图 6(a) 是将含有本发明的有机-无机混合材料的发光层 602 夹于阳极 601 和阴极 603 之间的结构的电致发光元件。此时,如果与基体结合的功能性螯合剂显示电子传输性,则优选进一步添加上述的空穴传输材料(ホール輸送材料)。如果与基体结合的功能性螯合剂显示为空穴传输性,则优选进一步添加上述的电子传输材料。这是由于通过加入这些添加物,可以提高载流子的注入、传输平衡,可提高发光效率。还可以添加上述有机发光物(荧光物或磷光物),获取其发光。当然也可以由功能性螯合剂获得发光。

[0175] 功能性螯合剂显示半导体性(承担运送载流子的工作),另一方面,大多数金属氧化物基体显示绝缘性,因此,功能性螯合剂的量减少,则发光层 602 变成了绝缘体。因此,如本实施方案 1,在载流子注入型电致发光元件中采用本发明的有机-无机混合材料时,功能性螯合剂相对于金属原子的比例优选为 0.1 当量或以上。

[0176] 优选使用功函数大的导电性材料作为阳极 601 的材料。以阳极一侧作为获取光的方向时,可以使用铟-锡氧化物(ITO)、铟-锌氧化物(IZO)等透明导电性材料。如果使阳极一侧具有遮光性,则除 TiN、ZrN、Ti、W、Ni、Pt、Cr 等的单层膜之外,还可以使用氮化钛与以铝为主要成分的膜的层合膜,氮化钛膜、以铝为主要成分的膜、氮化钛膜的三层结构等。或者在 Ti、Al 等反射性电极上层合上述透明导电性材料的方法。

[0177] 优选使用功函数小的导电性材料作为阴极 603,具体来说,可以使用 Li、Cs 等碱金属、以及 Mg、Ca、Sr 等碱土金属,以及含有它们的合金(Mg-Ag、Al-Li 等),除此之外,还可以使用 Yb、Er 等稀土金属来形成。使用 LiF、CsF、CaF₂、Li₂O 等电子注入层时,可以使用铝等通常的导电性薄膜。以阴极一侧作为获取光的方向时,可以使用含有 Li、Cs 等碱金属以及 Mg、Ca、Sr 等碱土金属的超薄膜与透明导电膜(ITO、IZO、ZnO 等)的层合结构,或者将碱金属或碱土金属与电子传输材料共蒸镀,形成电子注入层,在其上层合透明导电膜(ITO、IZO、ZnO 等)。

[0178] 阳极 601 和发光层 602 之间可以插入空穴注入·传输层。可以用于空穴注入·传输层的材料可以采用之前所述的空穴传输材料。除此之外,有机化合物中的卟啉系化合物是有效的,还可以使用酞菁(简称 H₂-Pc)、铜酞菁(简称 Cu-Pc)等。另外,还有对导电性高分子化合物实施了化学掺杂的材料,可以使用掺杂了聚苯乙烯磺酸(简称 PSS)的聚亚乙基二氧噻吩(ポリエチレンジオキシチオフェン)(简称 PEDOT)、聚苯胺(简称 PAni)、聚乙烯基咔唑(简称 PVK)等。五氧化钒等无机半导体的薄膜、氧化铝等无机绝缘体的超薄膜也有效。

[0179] 阴极 603 和发光层 602 之间可以插入电子注入·传输层。可以用于电子注入·传输层的材料可以采用之前所述的电子传输材料。除此之外,也常使用 LiF、CsF 等碱金属卤化物, CaF₂ 等碱土类卤化物、Li₂O 等碱金属氧化物等绝缘体超薄膜。乙酰乙酸锂(简称:Li(acac))、8-羟基喹啉锂(8-キノリノラト-リチウム)(简称:Liq)等碱金属络合物也有效。

[0180] 本发明中,将阳极和阴极之间夹的包括发光层、空穴注入层·传输层、电子注入·传输层的层称为电致发光层。

[0181] 通过改变功能性螯合剂的种类或添加的有机发光物的种类,这样得到的电致发光元件可以实现各种发光色。例如,结构式(1)通过螯合配位、结构式(8)通过螯合配位、结构式(14)通过螯合配位,可分别发出黄绿色、红橙色、蓝色的光,因此通过将它们以适当的比例混合,可容易地实现白色发光。

[0182] (实施方案 4)

[0183] 本实施方案 4 中,通过图 6(b),对使用本发明的有机-无机混合材料的本征电致发光元件进行说明。图 6(b)中省略了基板,基板可以设置于第 1 电极 611、第 2 电极 613 的任意一侧。

[0184] 图 6(b)是将含有本发明的有机-无机混合材料的发光层 612 夹于第 1 电极 611 和第 2 电极 613 之间的结构的电致发光元件。发光层 612 中添加上述有机发光物(荧光物或磷光物),可以获取其发光。当然,也可以由功能性螯合剂获取发光。

[0185] 与图 6(a)的不同之处在于:发光层 612 为绝缘体,没有电流流过,通过使用外加交流偏压的装置 614 进行驱动,通过碰撞激发发光(即本征电致发光)。这时,使发光层 612

为绝缘体,因此与实施方案 1 相反,优选功能性螯合剂与金属原子的比例为 0.1 当量或以下。

[0186] 第 1 电极 611 和发光层 612 之间、或者第 2 电极 613 和发光层 612 之间可以形成介电常数高的电介质(钛酸钡等)的层。

[0187] (实施例)

[0188] [实施例 1]

[0189] 本实施例中,使用仲丁醇铝作为金属醇盐,使用 8-羟基喹啉作为通过与金属原子螯合而显示着色性和发光性以及半导体性的有机化合物,使用异丙醇作为有机溶剂,使用乙酰乙酸乙酯作为化学改性剂,具体示例性地给出本发明的涂布组合物(溶胶)的制备方法。

[0190] 首先,在相对湿度保持 5% 或以下的手套箱(グローブボックス)内,将 0.493g(2mmol) 仲丁醇铝(东京化成工业制造)分散于 2.404g(40mmol) 的无水异丙醇(关东化学制造)中。接着一边搅拌一边滴加 0.390g(3mmol) 乙酰乙酸乙酯(キシダ化学制造),制备化学改性的金属醇盐溶液。

[0191] 同样在手套箱内,另外将 0.145g(1mmol)8-羟基喹啉(东京化成工业制造)溶解于 6.010g(100mmol) 无水异丙醇中,再加入 0.090ml(约 5mmol) 的纯水,制备 8-羟基喹啉溶液。

[0192] 一边搅拌,一边将所得 8-羟基喹啉溶液滴加到上述金属醇盐溶液中。滴加的同时,溶液由无色透明变为黄色。滴加后进一步搅拌 1 小时,则可得本发明的涂布组合物(溶胶)。完全未见通常金属络合物的合成中常见的沉淀。此时制备的溶胶组合物的比例为仲丁醇铝:8-羟基喹啉:乙酰乙酸乙酯:水:异丙醇=2:1:3:5:140[单位:mmol]。

[0193] 对于这样得到的本发明的涂布组合物(溶胶),通过液膜法测定 IR 吸收光谱。测定装置采用红外分光光度计(サーモニコレー制造)。结果如图 11 所示。图 11 中,很多峰属于溶剂异丙醇,但其中可观测到烯醇式 C-O 伸缩振动产生的 1610cm^{-1} 附近的峰和形成螯合环导致的 6 元环 C=C 伸缩振动产生的 1530cm^{-1} 附近的峰,且仅观测到微小的酮型 C=O 伸缩振动产生的 1730cm^{-1} 附近的峰。由此显示:大部分乙酰乙酸乙酯形成了螯合环(发挥化学改性的作用)。如上所述,滴加 8-羟基喹啉溶液的同时产生黄色,因此显示 8-羟基喹啉也明显地形成螯合环。由以上可知:本实施例的溶胶中,乙酰乙酸乙酯、8-羟基喹啉都与铝螯合配位。

[0194] [实施例 2]

[0195] 本实施例中,具体示例性地给出 8-羟基喹啉与氧化铝基体螯合配位的本发明有机-无机混合材料的合成方法。

[0196] 首先,将实施例 1 中得到的溶胶通过 $0.45\mu\text{m}$ 的滤器滴加到石英基板上,以 $800\text{rpm} \cdot 30$ 秒的条件旋涂。旋涂后,在下述表 1 所示的 4 种条件下进行干燥、烧结,得到(1)-(4)共 4 种样品。烧结在气体置换炉内、在氮气氛下进行。

[0197] [表 1]

[0198]

样品 No.	干燥、烧结条件
(1)	在室温下、大气压下放置干燥
(2)	在 80℃ 烧结 1 小时
(3)	在 (2) 的条件下烧结后, 再在 150℃ 烧结 1 小时
(4)	在 (3) 的条件下烧结后, 再在 200℃ 烧结 1 小时

[0199] 使用紫外-可见分光光度计(日本分光制造),测定(1)-(4)各样品的UV-Vis吸收光谱。结果如图12所示。如图12所示,对(2)和(3)进行比较,(2)中的260-270nm的宽幅光谱在(3)中变化成260nm的窄的光谱。8-羟基喹啉与金属形成螯合环时,在370-380nm和260nm附近两处观察到吸收。而乙酰乙酸乙酯与金属形成螯合环时,在270nm附近观察到吸收(见后述比较例1)。因此,在80℃或以下,8-羟基喹啉和乙酰乙酸乙酯两者均配位,在260nm和270nm的吸收重叠,表现出宽幅的吸收。而在150℃烧结时,认为乙酰乙酸乙酯的螯合配位几乎消失,而残留8-羟基喹啉的螯合配位,因此剩下260nm附近的窄幅峰(实际上,370-380nm的吸收也未消失、样品颜色呈现黄色,这显示残留有螯合配位状态的8-羟基喹啉)。

[0200] 已知溶胶-凝胶法中,像乙酰乙酸乙酯这样的化学改性剂因烧结而脱离,形成金属氧化物基体(金属-氧-金属的结合)。因此,由图12可知:(3)和(4)的样品(即150℃-200℃的烧结条件)中,形成氧化铝基体,且是功能性螯合剂8-羟基喹啉与铝配位的状态。由以上可知合成了本发明的有机-无机混合材料。

[0201] (3)和(4)因涉及到可见光区的宽幅吸收(峰顶为370-380nm)而着色为黄色,通过实施本发明,可以合成着色性有机-无机混合材料。

[0202] 测定(3)和(4)的光致发光的结果如图13所示。激发光为365nm。如图13所示,任何样品都呈现在530nm附近具有峰的黄绿色发光。因此可知,通过实施本发明,可以合成发光性有机-无机混合材料。

[0203] [比较例1]

[0204] 本比较例中,制备以往的由实施例1的溶胶中除去8-羟基喹啉状态的溶胶(即,使用仲丁醇铝作为金属醇盐、乙酰乙酸乙酯作为化学改性剂、异丙醇作为有机溶剂的溶胶),并进行涂布、烧结。

[0205] 首先,按照与实施例1同样的方法制备仲丁醇铝:乙酰乙酸乙酯:水:异丙醇=2:3:5:140[单位:mmol]的溶胶。接着与实施例2同样地,在石英基板上旋涂,按照上述表1的条件((1)-(4))干燥、烧结,得到共4种样品。

[0206] 测定本比较例中的(1)-(4)各样品的UV-Vis吸收光谱,结果如图14所示。如图14所示,伴随着烧结温度的上升,通过乙酰乙酸乙酯与金属形成螯合环而产生的270nm附近的吸收大幅减少。即显示:伴随着烧结温度的上升,乙酰乙酸乙酯离去,在150-200℃几乎完全被除去,只形成非晶氧化铝薄膜。因此不能形成有机-无机混合材料。

[0207] (1)或(2)的状态(即80℃或以下的烧结温度)中虽然残存有乙酰乙酸乙酯的螯合环,但完全未观察到着色性、发光性等功能。

[0208] [实施例3]

[0209] 本实施例中,具体示例性地给出本发明的有机-无机混合材料的电流-电压特性。

[0210] 首先,按照与实施例1同样的方法,制备仲丁醇铝:8-羟基喹啉:乙酰乙酸乙酯:水:异丙醇=4:1:4:12:100[单位:mmol]的溶胶。

[0211] 接着,通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤器,向含有 ITO 的电极以 2mm 边长形成的基板上滴加上述溶胶,以 $800\text{rpm} \cdot 60$ 秒的条件旋涂。旋涂后,在大气压气氛下、在 80°C 烧结 1 小时,再在 200°C 烧结 2 小时,在 ITO 上得到本发明有机-无机混合材料构成的薄膜。再通过真空蒸镀装置,在该薄膜上蒸镀约 100nm 的铝。

[0212] 以 ITO 为正极、以 Al 为负极对这样得到的元件偏压时的电流-电压特性如图 15(a) 所示。该元件中,通过外加 25V 的电压,电流以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度流过。将图 15(a) 的电流-电压特性进行双对数作图,则为图 15(b),在 10V 附近出现明确的拐点。该拐点通常被认为是由欧姆电流区向空间电荷限制电流区转变时出现,因此可知:本发明的有机-无机混合材料可流过足够量的空间电荷限制电流,即显示半导体性。

[0213] [实施例 4]

[0214] 本实施例中,具体示例性地给出使用氯化铝作为金属盐,使用 8-羟基喹啉作为与金属原子螯合、从而显示着色性和发光性和半导体性的有机化合物,使用乙醇作为有机溶剂,再加入四乙氧基硅烷作为烷氧基硅烷的本发明涂布组合物(溶胶)的制备方法。

[0215] 首先,使 0.533g (4mmol) 氯化铝(キシダ化学制造)和 0.581g (4mmol) 8-羟基喹啉(东京化成工业制造)溶解于 20ml 乙醇中。接着,另外将 1.667g (8mmol) 的四乙氧基硅烷(TEOS)(和光纯药工业公司制造)分散于 8ml 的乙醇中,制成溶液,将其加入到上述的乙醇溶液中。再添加 4ml 水。此时的 pH 约为 1-3。

[0216] 将所得溶液搅拌 1.5 小时左右,然后静置 2 天,得到本发明的涂布组合物(溶胶)。此时制备的溶胶组合物的比例为氯化铝:8-羟基喹啉:TEOS = 4 : 4 : 8 [单位: mmol]。经过 1 周后,该涂布组合物中完全未见沉淀。

[0217] [实施例 5]

[0218] 本实施例中,具体给出除金属氧化物基体之外还含有二氧化硅骨架的本发明的有机-无机混合材料。

[0219] 首先,将实施例 4 中得到的溶胶通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤器滴加到石英基板上,以 $800\text{rpm} \cdot 30$ 秒的条件旋涂。旋涂后,在大气气氛下、在 60°C 干燥 1 小时,接着在 150°C 烧结 2 小时,得到本发明的有机-无机混合材料。

[0220] 通过 X 射线光电子能谱法(称为 ESCA 或 XPS)对所得的有机-无机混合材料进行分析,在表示 SiO_2 (二氧化硅)骨架的 103eV 附近和表示 Al_2O_3 (氧化铝)骨架的 75eV 附近检测出峰。另外,原料氯化铝中所含的氯的量在检测限以下。由此表明形成了二氧化硅骨架和氧化铝骨架。

[0221] 与实施例 2 同样地,在 $370\text{-}380\text{nm}$ 处可见吸收光谱的峰,由此可知 8-羟基喹啉与铝形成螯合环。由以上可知:合成了本发明的有机-无机混合材料。

[0222] 与实施例 2 同样,本实施例的有机-无机混合材料由于涉及到可见光区的宽幅的吸收(峰顶为 $370\text{-}380\text{nm}$) 而着色为黄色。还呈现在 530nm 附近具有峰的黄绿色发光。

[0223] [实施例 6]

[0224] 本实施例中,具体示例性地给出使用氯化铝作为金属盐,使用 8-羟基喹啉作为与金属原子螯合从而显示着色性和发光性和半导体性的有机化合物,使用乙醇作为有机溶剂,使用四乙氧基硅烷作为烷氧基硅烷制备本发明的涂布组合物(溶胶),并使用其合成本发明的有机-无机混合材料的例子。还给出与其相对应的比较例。

[0225] [实施例 6-1 和 6-2]

[0226] 本实施例中,按照与实施例 4 同样的方法制备下述表 2 所示组成的溶胶。乙醇和水的量与实施例 4 相同。与实施例 4 同样,实施例 6-1 中完全未见沉淀。实施例 6-2 中可见一些沉淀,但仍足以涂布。此时的 pH 为 1-3 左右。

[0227] [表 2]

[0228] 实施例 6 中溶胶的组成比

[0229]

	实施例 6-1	实施例 6-2	比较例 2	比较例 3
氯化铝	4	4	-	4
8- 羟基喹啉	4	4	-	12
TEOS	8	40	8	8
盐酸	无	无	有*	有*
Alq ₃	-	-	4	-

[0230] 单位:[mmol]

[0231] * 为了使其与实施例 6-1 和 6-2 的 pH 一致而添加

[0232] [比较例 2]

[0233] 为了作成具有 8- 羟基喹啉作为配位基的金属络合物(分子)--三(8- 羟基喹啉)铝(简称 Alq₃)单独分散于二氧化硅中的状态,制备上述表 2 中所示组成的溶胶。乙醇和水的量与实施例 4 相同。本比较例的溶胶中,Alq₃ 的溶解性差,无法得到完全的液态。

[0234] [比较例 3]

[0235] 为了进一步比较,制备上述表 2 中所示组成的溶胶(即向 3 价金属铝中加入 3 当量的 8- 羟基喹啉,使配位基的数目饱和)。乙醇和水的量与实施例 4 相同。

[0236] 接着,将按照表 2 得到的 4 种溶胶(比较例 2 的溶胶的沉淀过多,因而使用了上清液)分别通过 0.45 μm 的滤器向石英基板滴加,以 800rpm · 30 秒的条件旋涂。旋涂后,在大气气氛下、在 60℃干燥 1 小时,再在 200℃烧结 2 小时,分别得到 A. 使用实施例 6-1 的溶胶的本发明有机-无机混合材料、B. 使用实施例 6-2 的溶胶的本发明有机-无机混合材料、C. 使用比较例 2 的溶胶的比较样品、D. 使用比较例 3 的溶胶的比较样品。各样品都着色为黄色。

[0237] 将这 4 种样品浸渍于乙醇中,放置 5 分钟,结果样品 A 和样品 B 中未见着色脱落,但样品 C 和样品 D 的着色脱落。其情形如图 16 所示。

[0238] 由这样的结果可认为:由于本发明的有机-无机混合材料的样品 A 和 B 中,8- 羟基喹啉与氧化铝基体直接结合,因此有机基团(8- 羟基喹啉)不容易离去。而比较样品 C 和 D 仅是 Alq₃ 分子分散于二氧化硅中的状态,因此 8- 羟基喹啉与金属氧化物基体之间没有相互作用,可以以 Alq₃ 的形式很容易地溶出。

[0239] [实施例 7]

[0240] 本实施例中,具体示例性地给出本发明的有机-无机混合材料在载流子注入型电致发光元件中应用的例子。元件结构采用图 6(a) 所示的结构中插入空穴注入·传输层的结构。

[0241] 首先,在具有绝缘表面的玻璃基板上形成阳极。使用透明导电膜 ITO 作为材料,通过溅射法形成 110nm 的膜厚。阳极为 2mm×2mm 大小形状。

[0242] 接着,在阳极上旋涂 PEDOT 和 PSS 混合的水溶液,在 150℃烘烤,得到约 30nm 的空

穴注入·传输层。再将实施例 1 所述的溶胶在空穴注入·传输层上旋涂,在 80℃烘烤 1 小时,在 150℃烘烤 2 小时,由此形成发光层。这样形成的空穴注入·传输层和发光层发挥电致发光层的功能。

[0243] 最后形成阴极。本实施例中,通过电阻加热的真空蒸镀法,形成 100nm 的铝·锂合金 (Al-Li)。

[0244] 以上形成了本发明的载流子注入型电致发光元件。本实施例 3 中,对在基板上形成阳极的情形进行了说明,但本发明并不限于此,也可以在基板上形成阴极。不过,根据场合(即将阳极和阴极颠倒时)电致发光层的层合顺序可与本实施例所示的相反。

[0245] 并且,本实施例中,阳极为透明电极,采用了电致发光层产生的光由阳极一侧射出的结构,但本发明并不限于此,为了确保透射率,通过选择适当的材料,也可以制成由阴极一侧射出光的结构。

[0246] [实施例 8]

[0247] 本实施例中,具体示例性地给出将本发明的有机-无机混合材料涂布于表面的玻璃制品。

[0248] 首先制备实施例 1 所示的溶胶,通过浸渍透明的玻璃瓶(浸涂)来涂布表面。接着将该玻璃瓶在 80℃烘烤 1 小时,在 150℃烘烤 2 小时,得到着色为黄色的玻璃瓶。还可得到黄绿色荧光性的玻璃瓶。

[0249] 以往的通过添加铁等杂质来使其着色的着色玻璃瓶具有回收再利用困难的问题,但像本实施例 4 所得的玻璃瓶,通过加热至玻璃的熔融温度或以上等方法即可将表层的有机-无机混合材料分离,因此便于回收再利用。

[0250] [实施例 9]

[0251] 本实施例中,利用图 7 对像素部分具有本发明的载流子注入型电致发光元件的发光装置进行说明。图 7(A) 是表示发光装置的正面图,图 7(B) 是图 7(A) 的 A-A' 截面图。由虚线表示的 701 是源极侧(ソース側)的驱动电路,702 是像素部分,703 是门极侧(ゲート側)驱动电路。704 是封装基板,705 是密封剂,由密封剂 705 包围的内侧的区 706 可以由惰性气体填充的空间,也可以是由树脂等固体填充。

[0252] 707 是用于传输输入到源极侧驱动电路 701 和门极侧驱动电路 703 的信号的连接线,由外部输入端子 FPC(柔性印刷电路)708 接收视频信号、时钟信号、启动信号、复位信号等。这里只图示了 FPC,该 FPC 上也可以安装印刷线路板(PWB)。本说明书中的发光装置不仅包含发光装置主体,也包含其上安装有 FPC 或 PWB 的状态。

[0253] 接着,通过图 7(B) 对断面结构进行说明。基板 710 上形成驱动电路部分和像素部分,这里表示出了作为驱动电路部分的源极侧驱动电路 701 和像素部分 702。

[0254] 源极侧驱动电路 701 形成由 n 沟道 TFT723 和 p 沟道 TFT724 组合而成的 CMOS 电路。形成驱动电路的 TFT 可以由公知的 CMOS 电路、PMOS 电路或 NMOS 电路形成。本实施方案中表示了基板上形成有驱动电路的驱动器一体的形式,但这不是必须的,也可以不是在基板上而是在外部形成。

[0255] 像素部 702 由含有开关用 TFT711 和电流控制用 TFT712 和与其漏电极电学连接的第 1 电极 713 的多个像素形成。其覆盖第 1 电极 713 的端部,形成绝缘物 714。这里,通过使用正感光性丙烯酸酯类树脂膜来形成。

[0256] 为了制成视界良好的成像部,可以形成绝缘物 714 的上端部或下端部具有曲率的曲面。例如,绝缘物 714 的材料使用正感光性丙烯酸酯时,优选只在绝缘物 714 的上端部具有具有曲率半径(0.2 μm -3 μm)的曲面。绝缘物 714 可以使用通过感光后对腐蚀剂不溶解的负型或感光后对腐蚀剂溶解的正型的任何一种。

[0257] 第 1 电极 713 上分别形成电致发光层 715 和第 2 电极 716。这里,起阳极作用的第一电极 713 所使用的材料优选使用功函数大的材料。例如可以使用 ITO(铟锡氧化物)膜、铟锌氧化物(IZO)膜、氮化钛膜、铬膜、钨膜、Zn 膜、Pt 膜等单层膜,除此之外还可使用氮化钛与以铝为主要成分的膜的层合膜、氮化钛膜和以铝为主要成分的膜以及氮化钛膜的 3 层结构等。制成层合结构时,配线的电阻低,可获得良好的欧姆接触,并且可发挥阳极的功能。

[0258] 电致发光层 715 可以部分或全部使用本发明的有机-无机混合材料。具体来说,可采用实施例 3 所述的结构。

[0259] 电致发光层 715 上形成的第 2 电极(阴极)716 所使用的材料可以使用功函数小的材料(Al、Ag、Li、Ca 或它们的合金 MgAg、MgIn、AlLi、CaF₂、CaN)。由电致发光层 715 所产生的光透过第 2 电极 716 时,第 2 电极(阴极)716 可以使用使膜厚减薄了的金属薄膜与透明导电膜(ITO(氧化铟氧化锡合金)、氧化铟氧化锌合金(In₂O₃-ZnO)、氧化锌(ZnO)等)的层合膜。

[0260] 用密封剂 705 将封装基板 704 和基板 710 贴合,则成为基板 710、封装基板 704 以及由密封剂 705 包围的区 706 中具备电致发光元件 717 的结构。区域 706 中除填充惰性气体(氮或氩等)之外,也包含填充密封剂 705 的构成。

[0261] 密封剂 705 优选使用环氧系树脂。还优选这些材料为尽可能不透水或氧的材料。封装基板 704 所使用的材料除玻璃基板、石英基板之外,还可以使用含有 FRP(玻璃纤维增强塑料)、PVF(聚氟乙烯)、マイラー、聚酯或丙烯酸酯等的塑料基板。

[0262] 如上所述,可得到具有本发明的载流子注入型电致发光元件的发光装置。

[0263] [实施例 10]

[0264] 本实施例中,具体示例性地给出在图 7 所示的发光装置中,由封装基板 704 一侧获取光的上面出射型结构的发光装置。其示意图(截面图)如图 8(A)所示。图 8(A)中引用了图 7 的符号。

[0265] 图 8(A)中,以第 1 电极 713 作为遮光性阳极,以第 2 电极 716 作为透光性的阴极,由此形成上面射出的结构。因此,第 1 电极 713 可以使用氮化钛膜、铬膜、钨膜、Zn 膜、Pt 膜等单层膜,除此之外还可使用氮化钛与以铝为主要成分的膜的层合膜、氮化钛膜和以铝为主要成分的膜以及氮化钛膜的 3 层结构等。第 2 电极 716 可以使用使膜厚减薄了的金属薄膜与透明导电膜(ITO、IZO、ZnO 等)的层合结构。这里,第 1 电极 713 采用氮化钛膜,第 2 电极 716 采用 Mg-Ag 合金薄膜与 ITO 的层合结构。

[0266] 本实施例的发光装置中,使用采用了本发明的有机-无机混合材料的白色发光电致发光元件 717(例如含有实施方案 1 所述的白色发光有机-无机混合材料的构成),为实现全彩色,设置了含有着色层 811 和遮光层(BM)812 的滤色器(为了简略,这里未图示保护膜层)。

[0267] 为了封装电致发光元件 717,形成透明保护膜层 801。该透明保护层 801 优选使用

通过溅射法(DC方式或RF方式)或PCVD法得到的以氮化硅或氮氧化硅为主要成分的绝缘膜、以碳为主要成分的薄膜(类金刚石碳)(DLC)膜、氮化碳(CN)膜等),或者它们的层合。使用硅靶,在含有氮和氩的气氛中形成,则可得到对水分或碱金属等杂质阻断效果高的氮化硅膜。还可以使用氮化硅靶。透明保护层可以使用采用了远距离等离子体(リモートプラズマ)的成膜装置形成。为了使透明保护层透射发光,优选透明保护层的膜厚尽可能薄。

[0268] 这里,为了进一步封装电致发光元件717,不仅使用密封剂705,还用第2密封剂802填充图7的区域706,与封装基板704贴合。该封装操作可以在惰性气体气氛下进行。第2密封剂802也与密封剂705同样,优选使用环氧系树脂。

[0269] [实施例11]

[0270] 本实施例中,具体示例性地给出在图7所示的发光装置中,由基板710一侧和封装基板704一侧两方获取光的两面出射型结构的发光装置。其示意图(截面图)如图8(B)所示。图8(B)中引用了图7的符号。

[0271] 图8(B)中,基本的构成与图8(A)同样,但与图8(A)的不同之处在于使用了ITO膜或IZO膜等透明导电膜作为第1电极713。这里,通过使用ITO膜,可实现两面出射型结构的发光装置。

[0272] 图8(B)中,基板710一侧未设置滤色器,不过也可以设置滤色器,使两面均为全彩色。这种情况下,在基板710一侧形成的滤色器可以按照与以往的液晶显示装置等中使用的方法同样地设置。

[0273] [实施例12]

[0274] 本实施例中,对于使用具有本发明的电致发光元件的发光装置制成的各种电器进行说明。

[0275] 使用具有本发明电致发光元件的发光装置制造的各种电器有:摄像机、数码照相机、护目型显示器(头盔式显示器)、导航系统、音响播放装置(汽车音响、音响组合等)、笔记本式个人计算机、游戏机、移动式信息终端(移动计算机、移动电话、移动式游戏机或电子图书等)、具备记录介质的图像播放装置(具体有:数字视频光盘机(DVD)等播放记录介质、并具备可显示其图像的显示装置的装置)等。这些电器的具体例子如图8所示。

[0276] 图9(A)是显示装置,包含框体9101、支撑台9102、显示部9103、扬声器部9104、视频输入端子9105等。通过将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部9103来制作。显示装置包含个人计算机用、TV播放接收用、广告显示用等的所有信息显示装置。

[0277] 图9(B)是笔记本式个人计算机,包含主体9201、框体9202、显示部9203、键盘9204、外部接口9205、点击鼠标9206等。将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部9203来制作。

[0278] 图9(C)是移动计算机,包含主体9301、显示部9302、开关9303、操作键9304、红外线接口9305等。将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部9203来制作。

[0279] 图9(D)是具备记录介质的移动式图像播放装置(具体说是DVD播放装置),包含主体9401、框体9402、显示部A9403、显示部B9404、记录介质(DVD等)读入部9405、操作键9406、扬声器部9407等。显示部A9403主要显示图像信息,显示部B9404主要显示文字信息,将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部A9403、B9404来制作。具备

记录介质的图像播放装置也包含家庭用游戏机。

[0280] 图 9(E) 是护目型显示器(头盔式显示器),包含主体 9501、显示部 9502、支架部 9503。将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部 9502 来制作。

[0281] 图 9(F) 是摄像机,包含主体 9601、显示部 9602、框体 9603、外部接口 9604、遥控器接收部 9605、图像接收部 9606、电池 9607、声音输入部 9608、操作键 9609、目镜部 9610 等。将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部 9602 来制作。

[0282] 这里,图 9(G) 是移动电话,包含主体 9701、框体 9702、显示部 9703、声音输入部 9704、声音输出部 9705、操作键 9706、外部接口 9707、天线 9708 等。将具有本发明的电致发光元件的发光装置用于其显示部 9703 来制作。通过在显示部 9703 黑色的背景上显示白色的文字,可以降低手机电话的消耗功率。

[0283] 图 10a 是两面发光型笔记本式 PC,包含键盘部 1001、显示部 1002 等。如图 10b 所示,该笔记本式 PC 的特征在于可以向表面发光 1003 和向背面发光 1004。这通过将例如图 8(B) 所示的本发明的两面出射型结构的发光装置应用于显示部 1002 来实现。如图 10c 所示,通过这样的构成,显示部 1002 即使在关闭的状态,也可以利用向背面的发光看见图像。

[0284] 如上所述,具有本发明电致发光元件的发光装置的应用范围极为广泛,可以将该发光装置应用于所有领域的电器上。

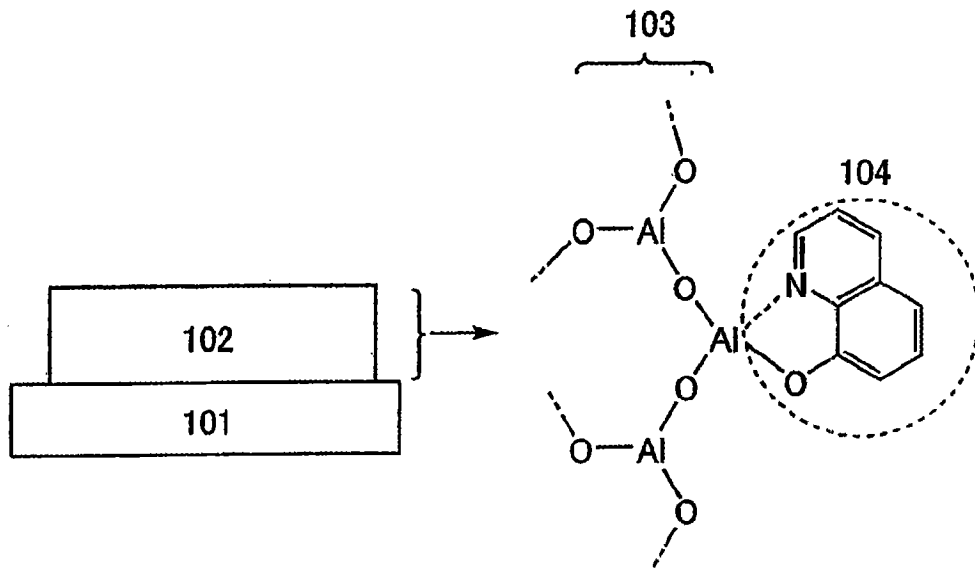


图 1

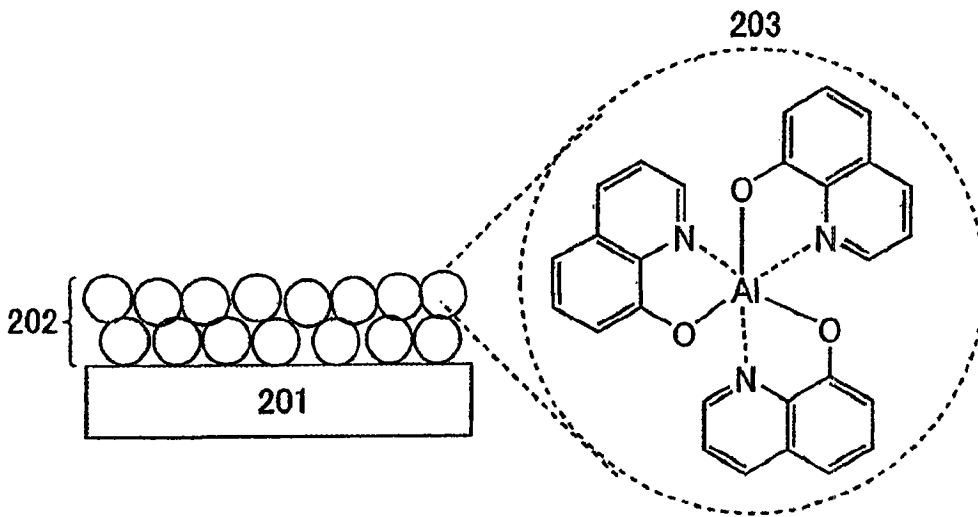


图 2

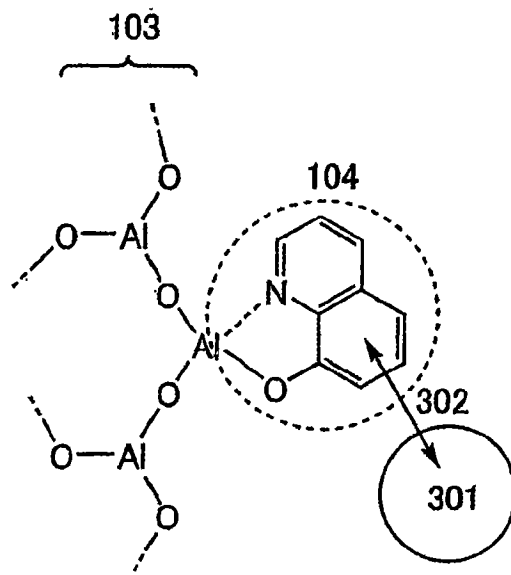


图 3

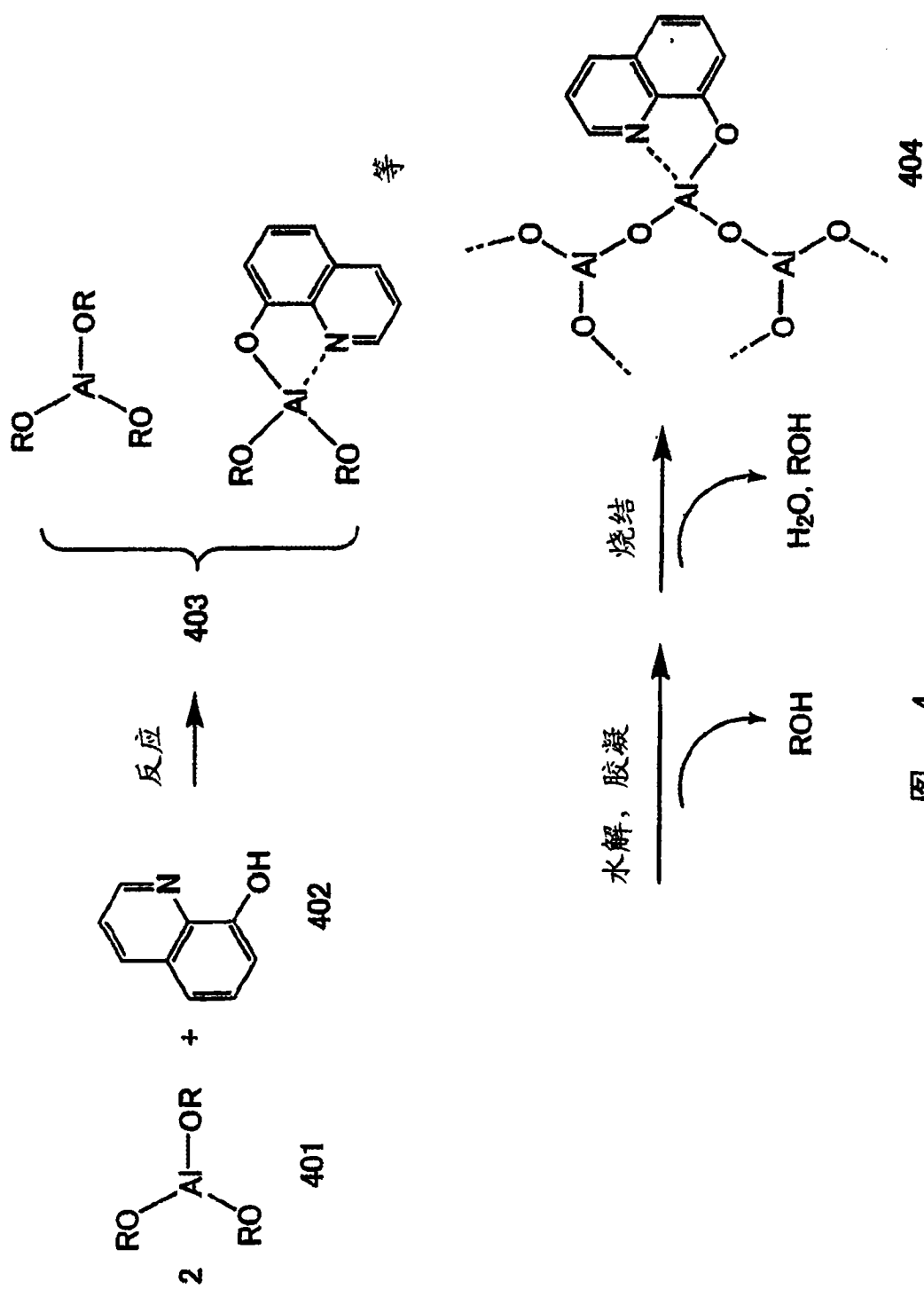


图 4

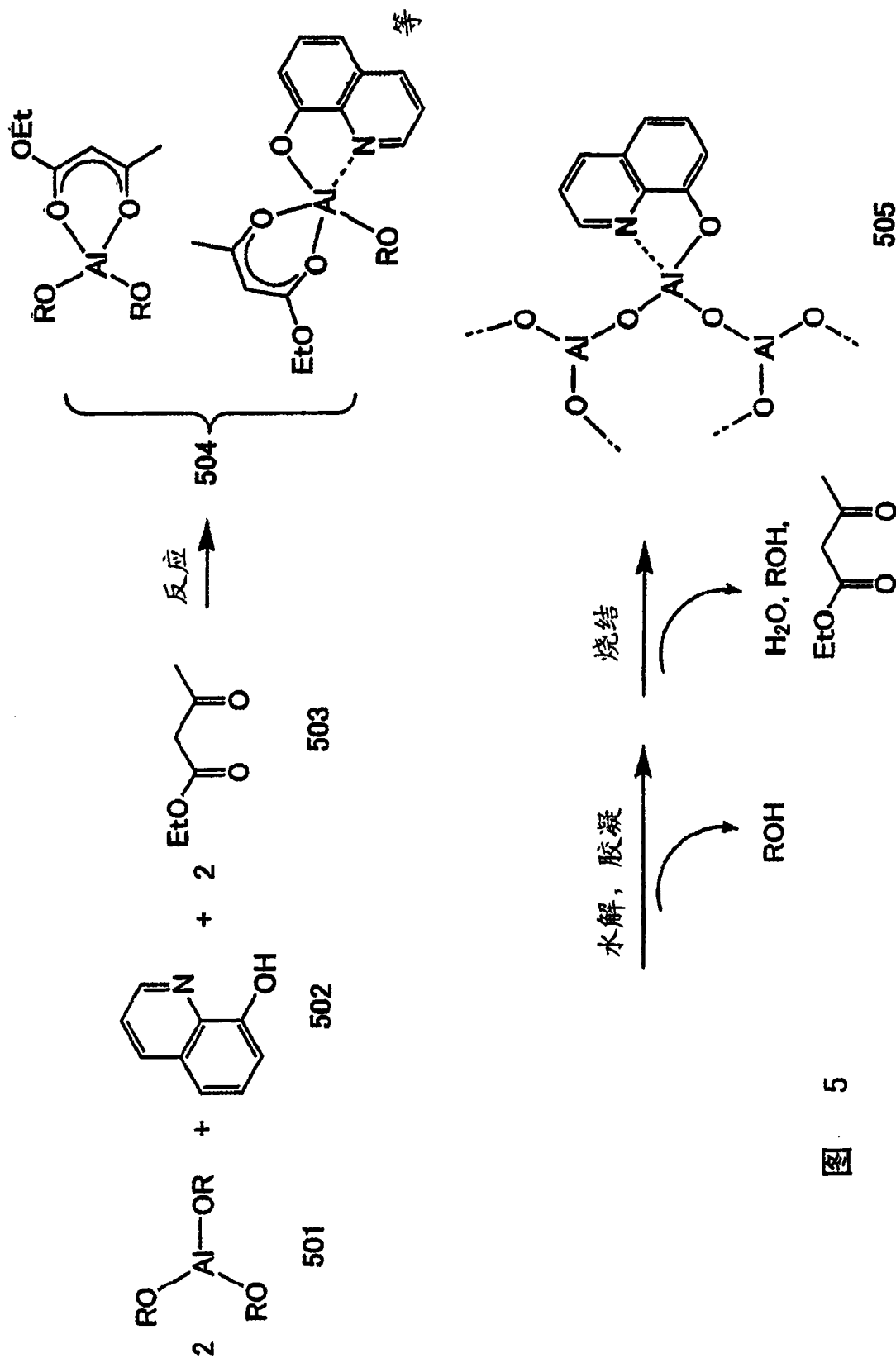
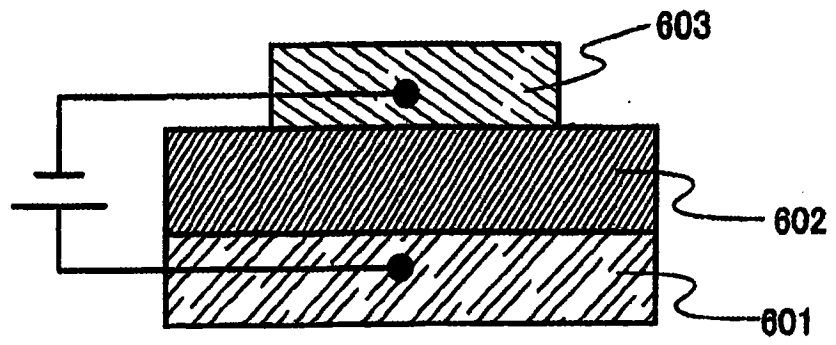
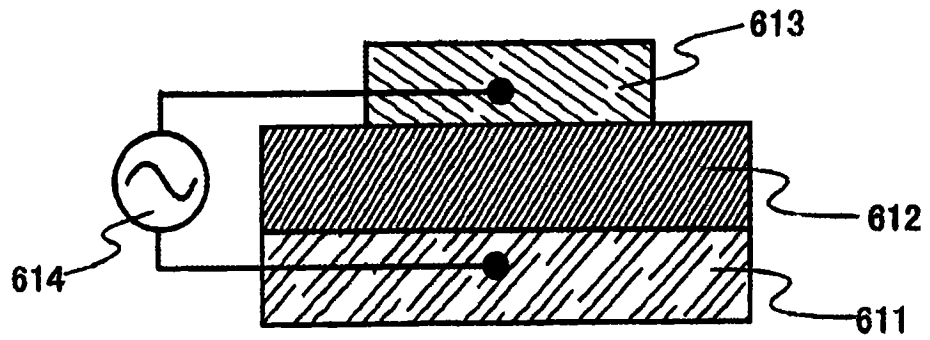


图 5



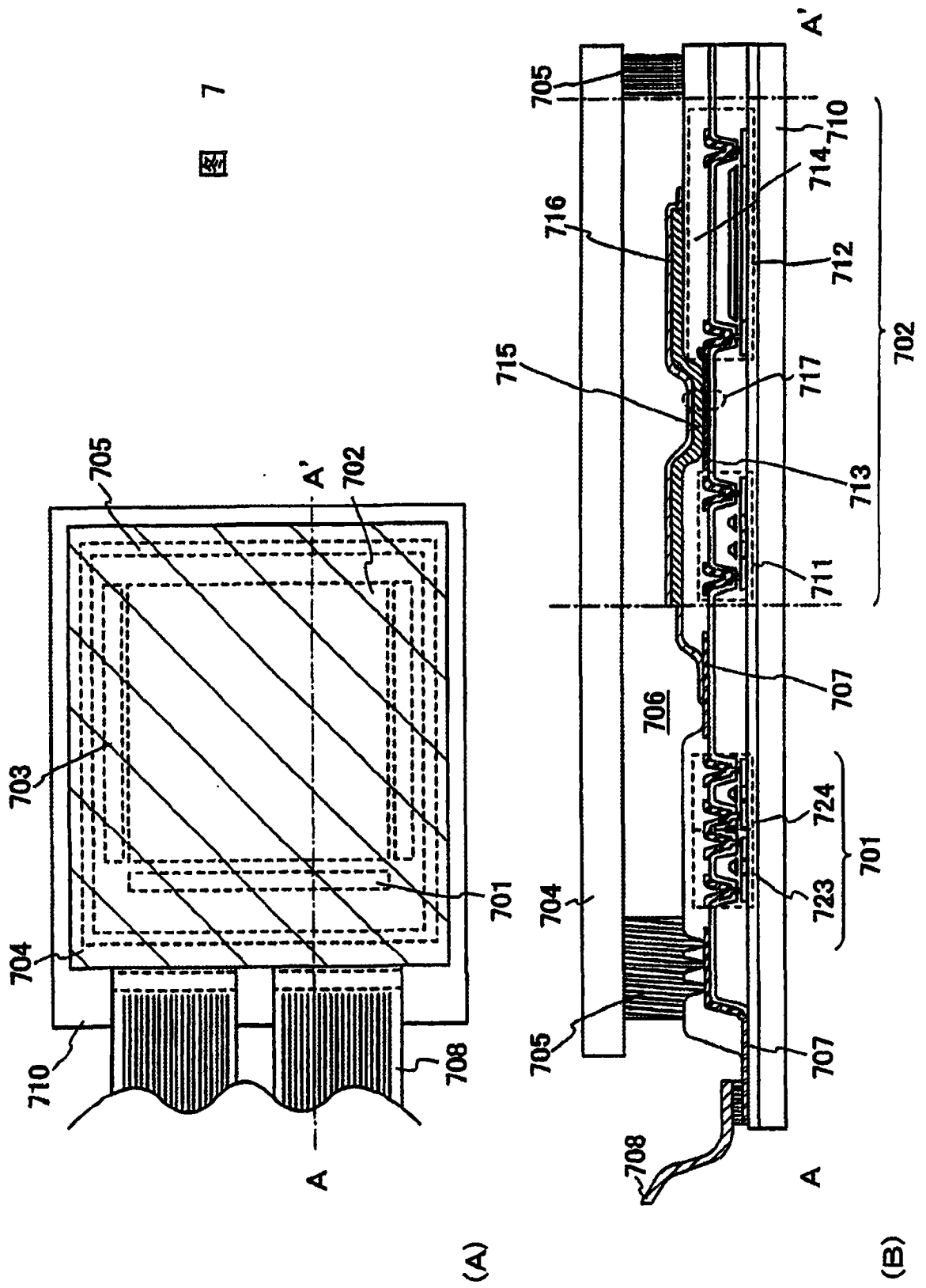
(a)



(b)

图 6

图 7



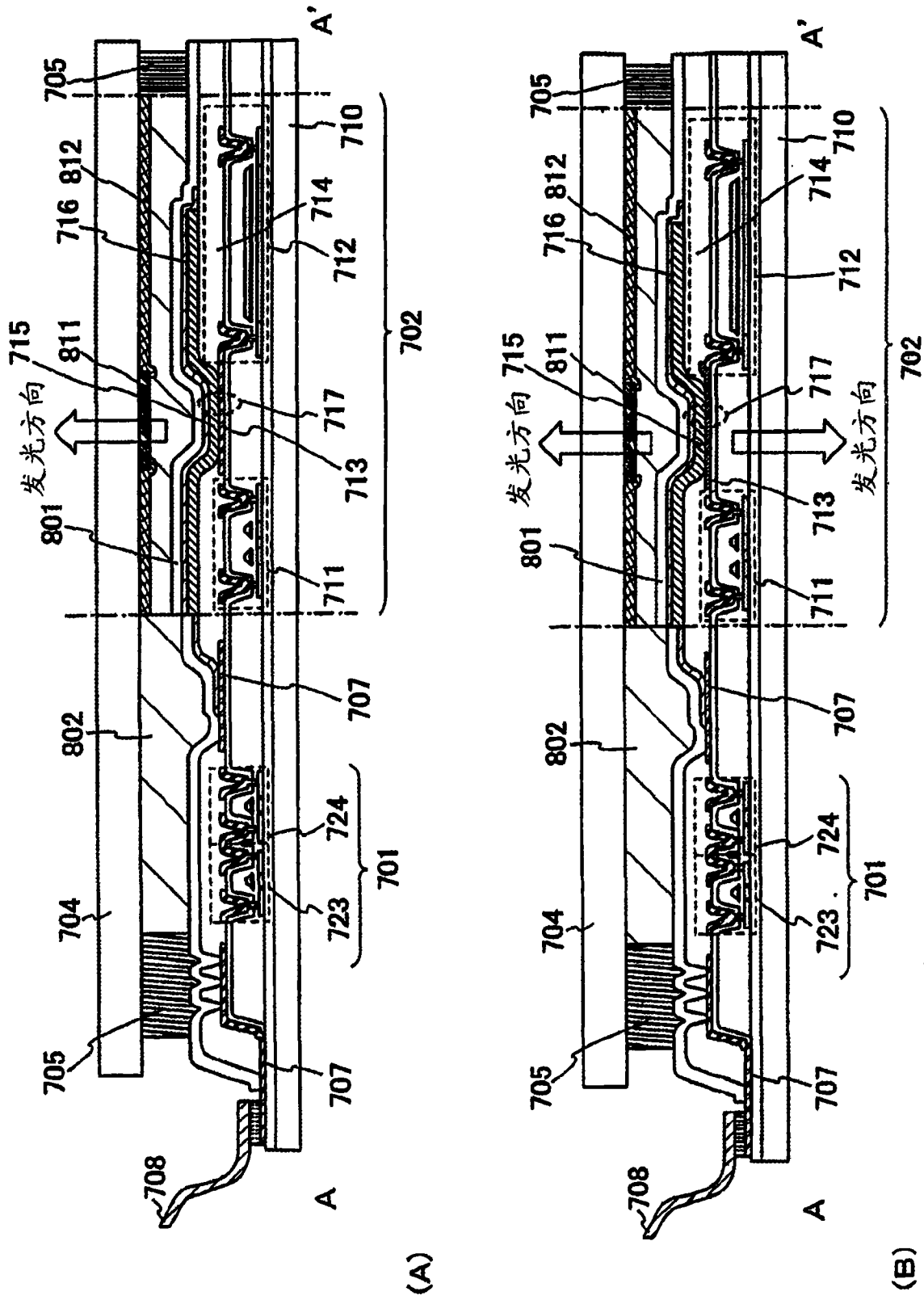


图 8

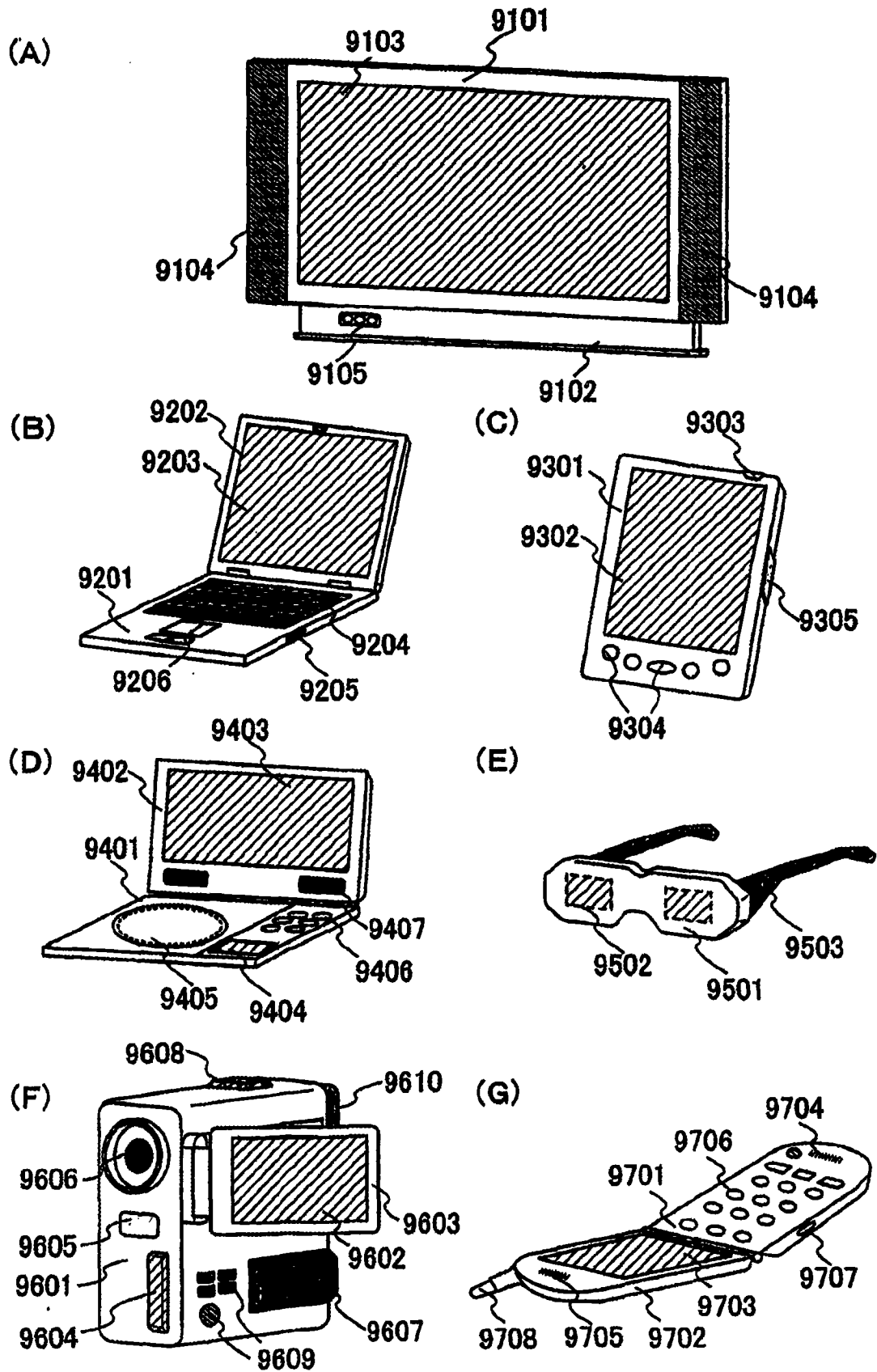


图 9

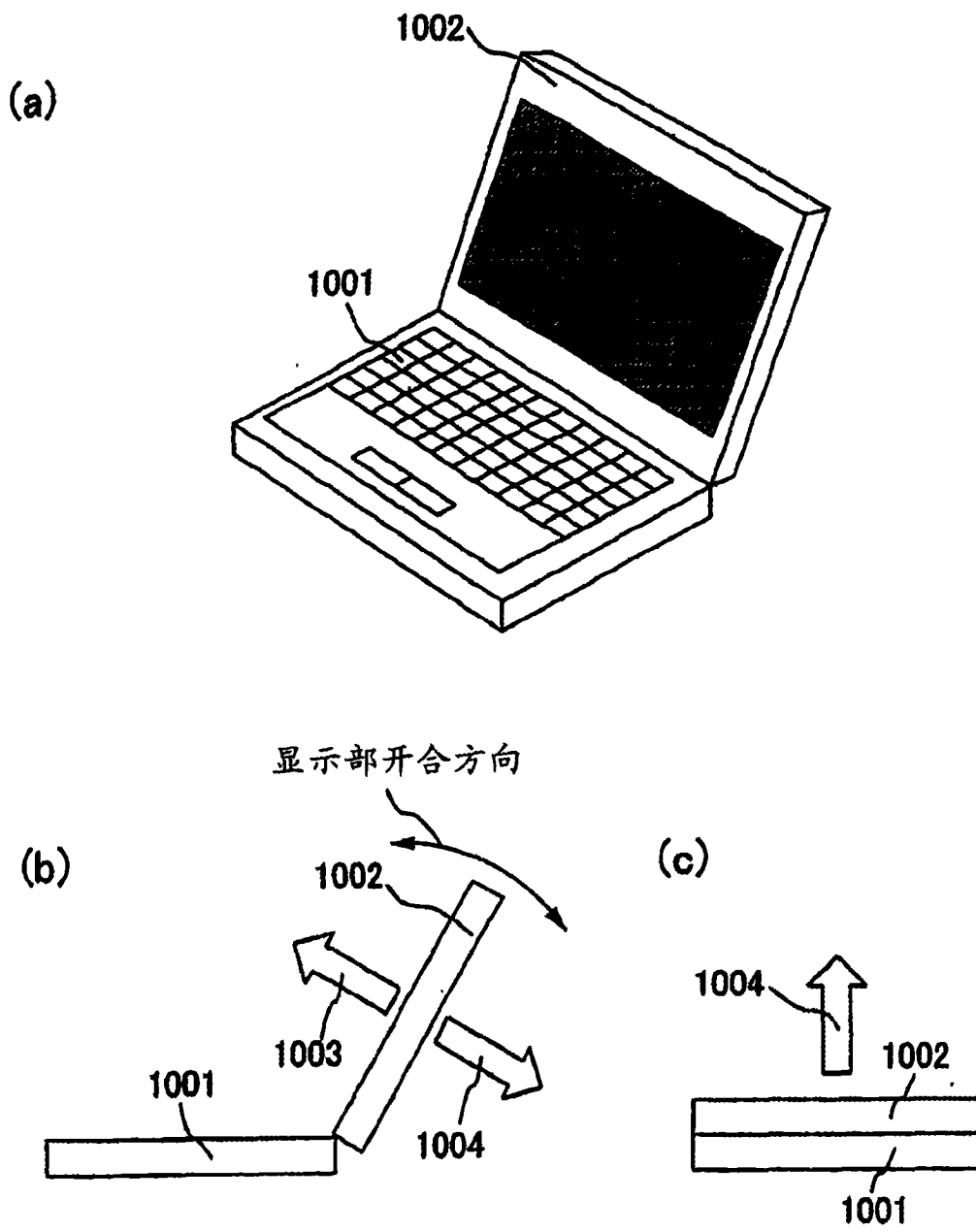


图 10

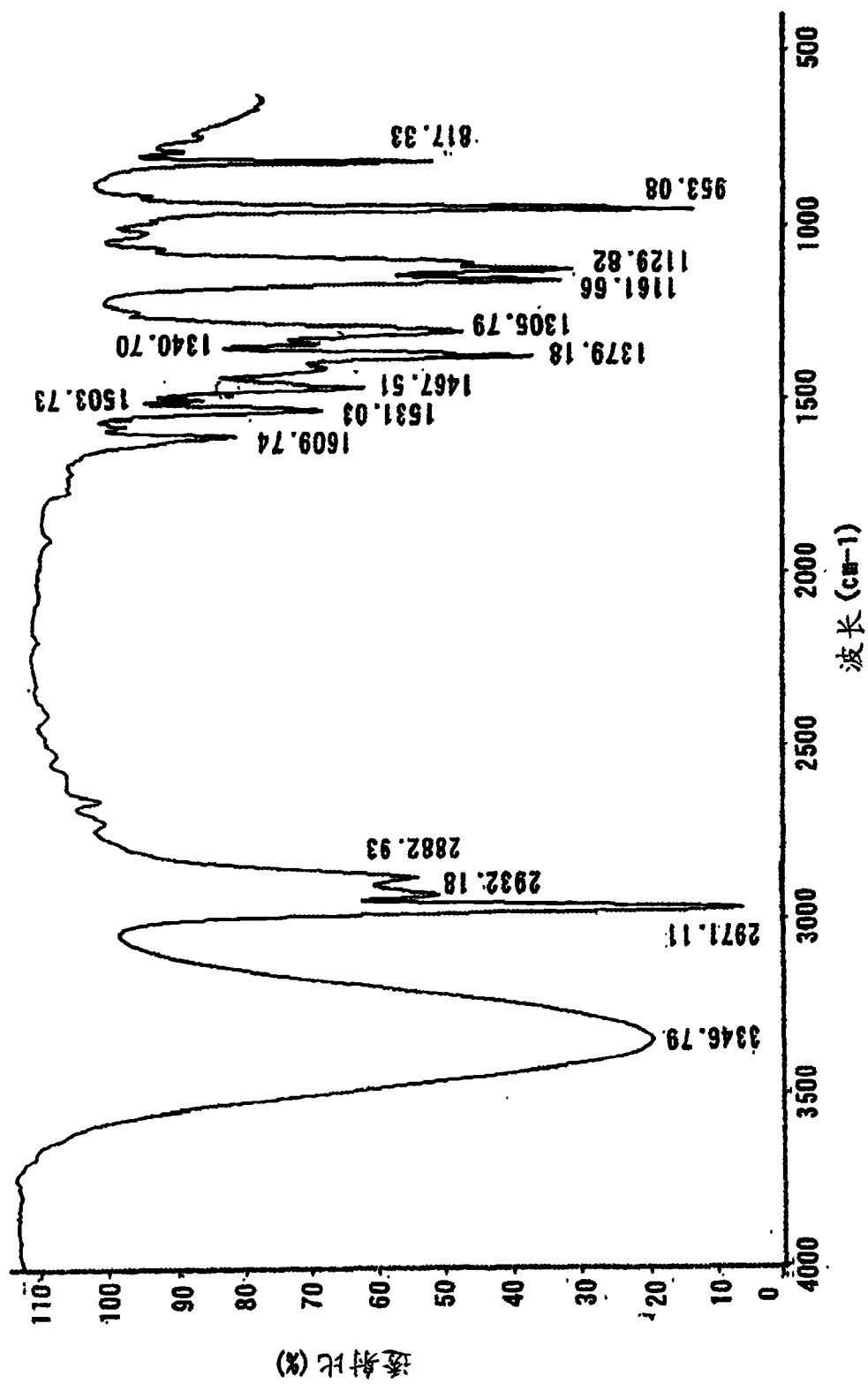


图 11

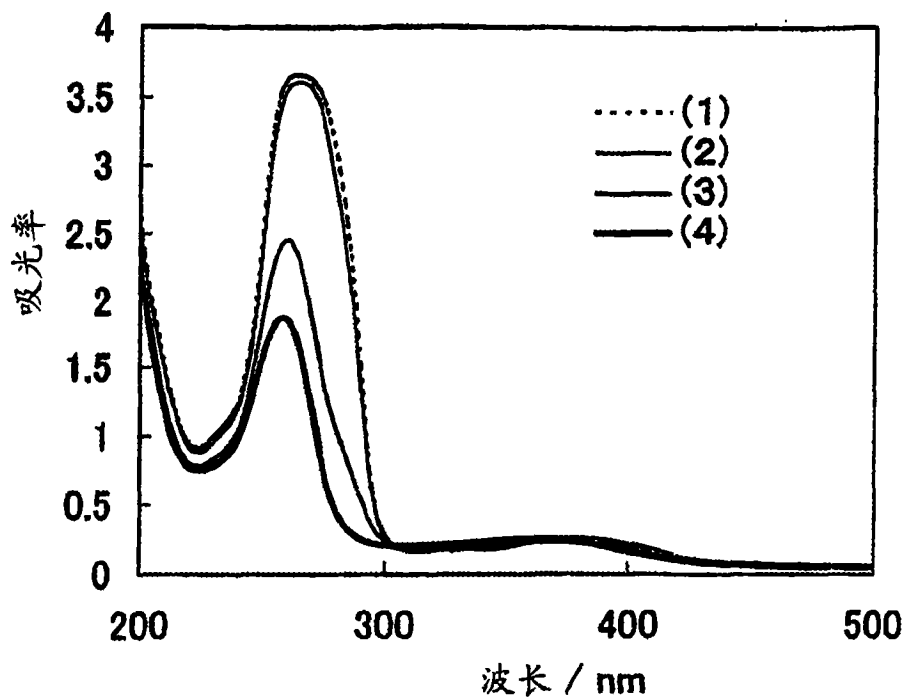


图 12

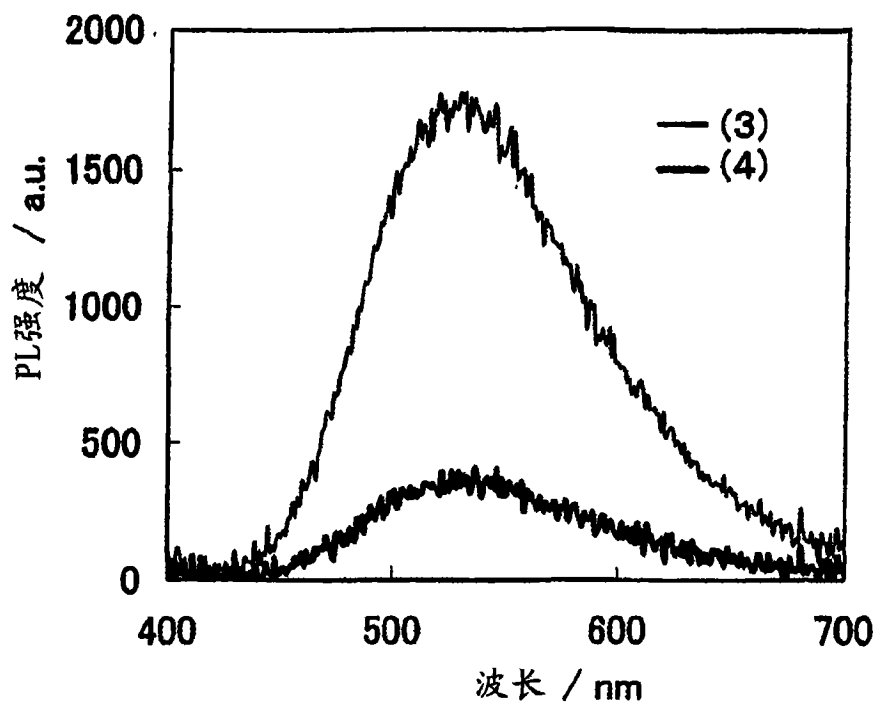


图 13

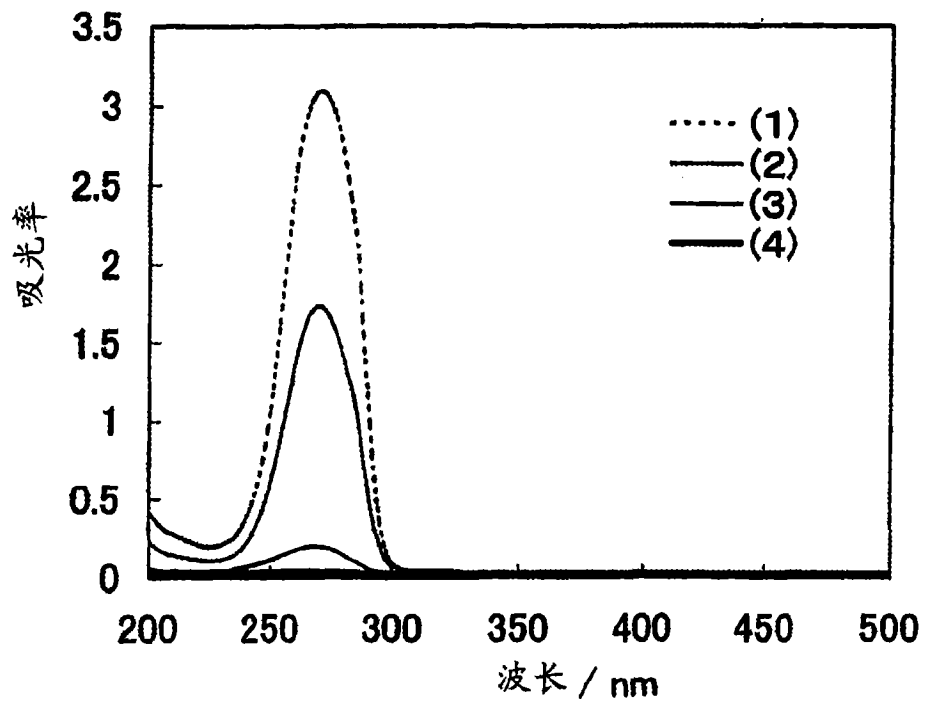


图 14

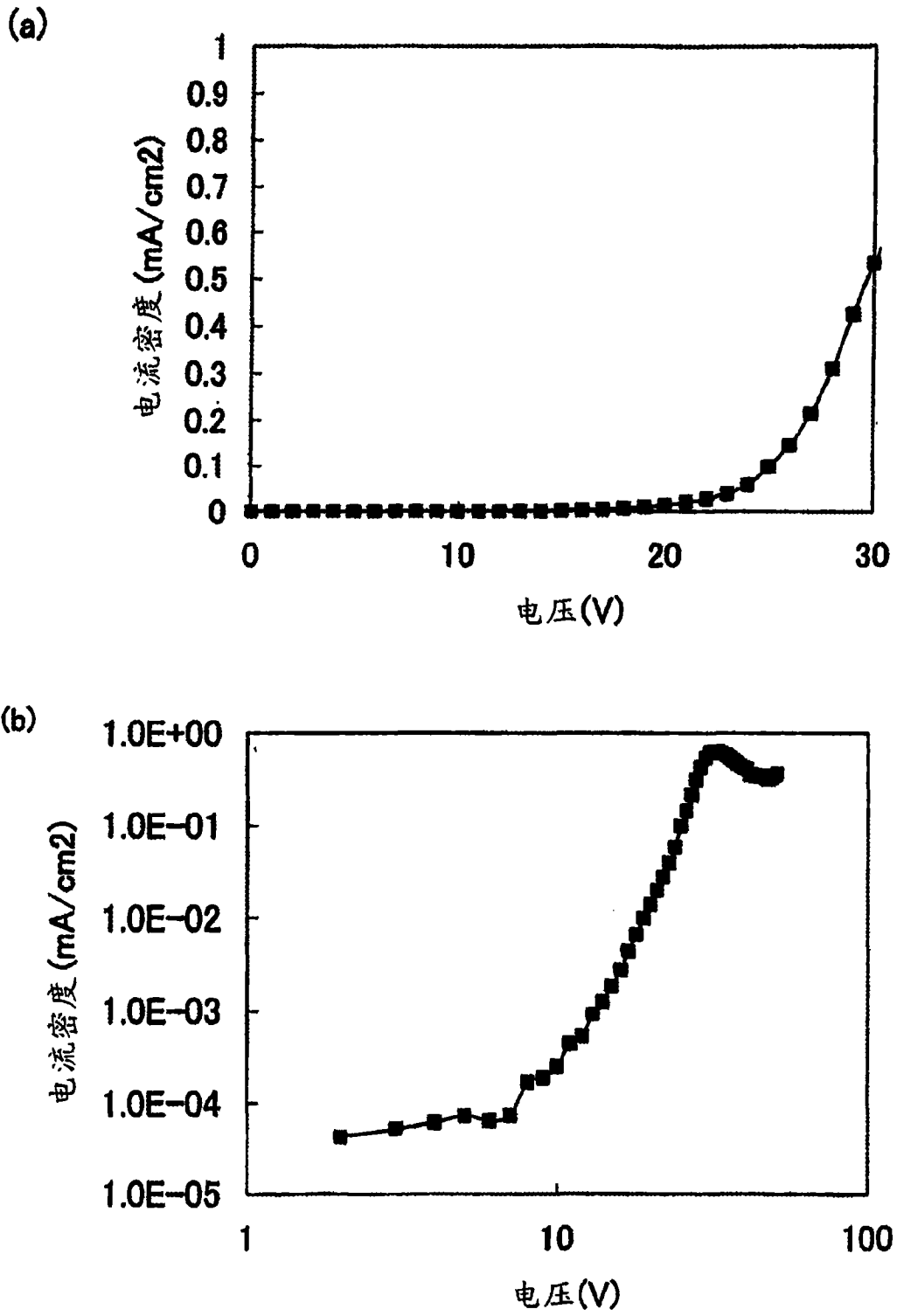


图 15

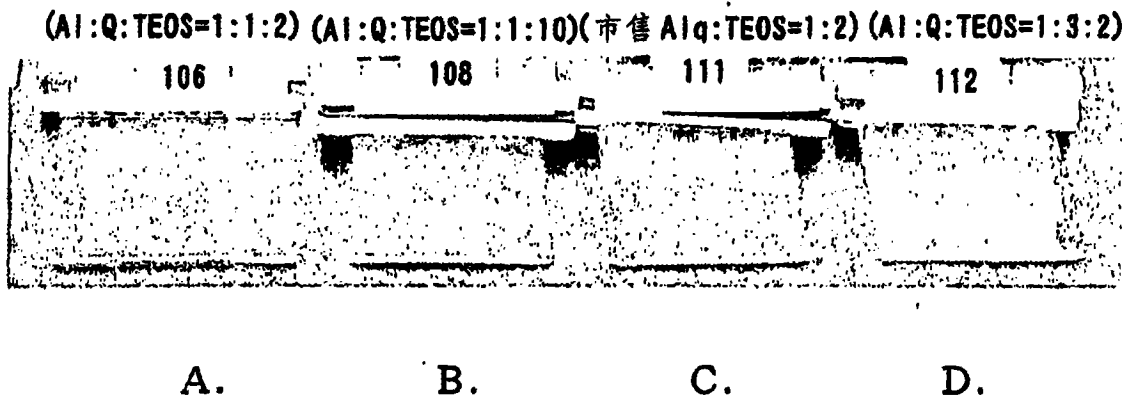


图 16