

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2004/112440

発行日 平成18年7月27日 (2006. 7. 27)

(43) 国際公開日 平成16年12月23日 (2004. 12. 23)

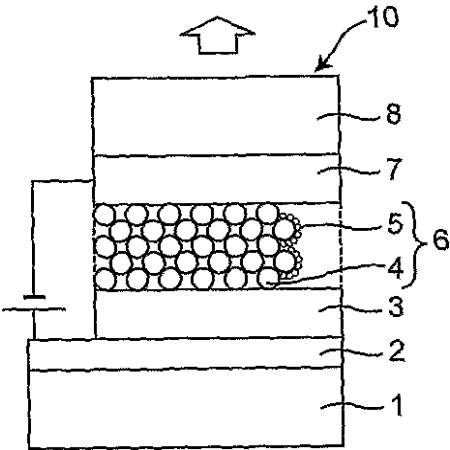
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14 B	3K007
<b>H05B 33/04 (2006.01)</b>	H05B 33/04	
<b>H05B 33/10 (2006.01)</b>	H05B 33/10	
<b>H05B 33/26 (2006.01)</b>	H05B 33/22 B	
	H05B 33/22 D	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 104 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2005-506990 (P2005-506990)	(71) 出願人	000005821
(21) 国際出願番号	PCT/JP2004/008475		松下電器産業株式会社
(22) 国際出願日	平成16年6月10日 (2004. 6. 10)		大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願2003-170086 (P2003-170086)	(74) 代理人	100086405
(32) 優先日	平成15年6月13日 (2003. 6. 13)		弁理士 河宮 治
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100098280
(31) 優先権主張番号	特願2003-290413 (P2003-290413)		弁理士 石野 正弘
(32) 優先日	平成15年8月8日 (2003. 8. 8)	(74) 代理人	100113170
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 稲葉 和久
(31) 優先権主張番号	特願2003-300003 (P2003-300003)	(72) 発明者	小野 雅行
(32) 優先日	平成15年8月25日 (2003. 8. 25)		大阪府大阪市鶴見区緑1-12-17-5
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		05
		(72) 発明者	堀 賢哉
			岡山県津山市北園町28-9-303
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発光素子及び表示装置

(57) 【要約】

発光素子は、透明又は半透明である第1基板と、前記第1基板に対向して設けられている第2基板と、前記第1基板上に設けられている透明又は半透明である第1電極と、前記第2基板上に前記第1電極に対向して設けられている第2電極と、発光性有機材料が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み前記第1電極と前記第2電極との間に挟みこまれている発光体層とを備える。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

透明又は半透明である第 1 基板と、

前記第 1 基板に対向して設けられている第 2 基板と、

前記第 1 基板上に設けられている透明又は半透明である第 1 電極と、

前記第 2 基板上に前記第 1 電極に対向して設けられている第 2 電極と、

発光性有機材料が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に挟みこまれている発光体層とを備えていることを特徴とする発光素子。

**【請求項 2】**

前記金属酸化物半導体多孔体は、金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

**【請求項 3】**

前記金属酸化物半導体粒子粉末は、n 型半導体材料よりなる粒子粉末であることを特徴とする請求項 2 に記載の発光素子。

**【請求項 4】**

前記発光性有機材料は、前記金属酸化物半導体多孔体表面に化学吸着により担持されていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の発光素子。

**【請求項 5】**

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に、前記発光体層に加えて、少なくとも 1 つの有機層をさらに備え、前記有機層は接着性を有する有機材料を含み、前記接着性を有する有機材料を含む層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の発光素子。

**【請求項 6】**

前記有機層内にわたって分散しているスペーサをさらに備え、前記スペーサによって、前記有機層の厚みを規定していることを特徴とする請求項 5 に記載の発光素子。

**【請求項 7】**

前記スペーサは、粒状であり、且つ透明または半透明であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光素子。

**【請求項 8】**

前記スペーサは、絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の発光素子。

**【請求項 9】**

前記スペーサの粒径は、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の発光素子。

**【請求項 10】**

前記有機層内に含まれる接着性を有する有機材料は、少なくとも高分子系材料を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の発光素子。

**【請求項 11】**

前記第 1 基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求項 5 から 10 のいずれか一項に記載の発光素子。

**【請求項 12】**

前記第 1 基板と前記第 1 電極との間に挟まれている低屈折率層をさらに備えることを特徴とする請求項 5 から 11 のいずれか一項に記載の発光素子。

**【請求項 13】**

前記第 1 電極が電子注入電極であり、前記第 2 電極が正孔注入電極であり、且つ、前記有機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 12 のいずれか一項に記載の発光素子。

**【請求項 14】**

前記第 1 電極が正孔注入電極であり、前記第 2 電極が電子注入電極であり、且つ、前記有

10

20

30

40

50

機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 12 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 15】

前記第 1 電極が電子注入電極であり、前記第 2 電極が正孔注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記正孔注入電極との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が電子輸送層であって、前記電子輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 12 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 16】

前記第 1 電極が正孔注入電極であり、前記第 2 電極が電子注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記正孔注入電極との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が電子輸送層であって、前記電子輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 12 のいずれか一項に記載の発光素子。

10

【請求項 17】

前記第 1 電極が電子注入電極であり、前記第 2 電極が正孔注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記有機層との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が正孔注入層であって、前記正孔注入層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 12 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 18】

前記第 1 電極が正孔注入電極であり、前記第 2 電極が電子注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記有機層との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が正孔注入層であって、前記正孔注入層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 12 のいずれか一項に記載の発光素子。

20

【請求項 19】

前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えることを特徴とする請求項 13 から 16 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 20】

前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えることを特徴とする請求項 13、14、17 又は 18 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 21】

前記正孔注入電極は、黒色を呈することを特徴とする請求項 13、15 又は 17 に記載の発光素子。

30

【請求項 22】

前記黒色を呈する正孔注入電極は、p 型半導体材料よりなる電極であることを特徴とする請求項 21 に記載の発光素子。

【請求項 23】

前記電子注入電極と前記金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層との間に金属酸化物半導体層をさらに備えることを特徴とする請求項 13、14、17 又は 18 に記載の発光素子。

【請求項 24】

前記金属酸化物半導体層は、n 型半導体材料よりなることを特徴とする請求項 23 に記載の発光素子。

40

【請求項 25】

前記第 2 電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 26】

前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項 25 に記載の発光素子。

【請求項 27】

請求項 25 又は 26 に記載の複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、前記発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極と

50

、  
前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極と  
を備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記 x 電極及び前記 y 電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする表示装置。

【請求項 28】

黒色染料を表面に担持させた金属酸化物半導体多孔体の領域によって、2 次元配列された複数の発光素子を区分する境界を形成していることを特徴とする請求項 27 の表示装置。

【請求項 29】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の発光素子において、前記第 2 電極に接続された薄膜トランジスタと、前記薄膜トランジスタを含む前記第 2 基板と前記第 2 電極の間に挟まれている接着層とをさらに備え、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする発光素子。

【請求項 30】

前記接着層内にわたって分散しているスペーサをさらに備え、前記スペーサによって、前記接着層の厚みを規定していることを特徴とする請求項 29 に記載の発光素子。

【請求項 31】

前記スペーサは、絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 30 に記載の発光素子。

【請求項 32】

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

第 2 基板を準備する工程と、

前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、

前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、

前記第 1 基板の上の前記多孔体と前記第 2 基板の上の前記正孔輸送層とを互に対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と

を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 33】

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、

前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、

第 2 基板を準備する工程と、

前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

前記第 1 基板の上の前記正孔輸送層と前記第 2 基板の上の前記多孔体とを互に対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と

を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項 34】

前記正孔輸送層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする請求項 32 又は 33 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 35】

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

10

20

30

40

50

前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に電子輸送層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記第 1 基板の上の前記電子輸送層と前記第 2 基板の上の前記多孔体とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と  
を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

10

【請求項 3 6】

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に電子輸送層を形成する工程と、  
前記第 1 基板の上の前記多孔体と前記第 2 基板の上の前記電子輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と  
を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

20

【請求項 3 7】

前記電子輸送層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする請求項 3 5 又は 3 6 に記載の発光素子の製造方法。

【請求項 3 8】

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔注入層を形成する工程と、  
前記第 1 基板の上の前記正孔輸送層と前記第 2 基板の上の前記正孔注入層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と  
を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

30

40

【請求項 3 9】

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔注入層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、

50

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記第1基板の上の前記正孔注入層と前記第2基板の上の前記正孔輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第1基板と前記第2基板とを貼り合わせる工程と  
を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項40】

前記正孔注入層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする請求項38又は39に記載の発光素子の製造方法。

10

【請求項41】

透明又は半透明である第1基板を準備する工程と、

前記第1基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に正孔注入電極を形成する工程と、  
第2基板を準備する工程と、  
前記第2基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に接着層を形成する工程と、  
前記第1基板の上の前記正孔注入電極と前記第2基板の上の前記接着層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第1基板と前記第2基板とを貼り合わせる工程と  
を含むことを特徴とする発光素子の製造方法。

20

【請求項42】

前記接着層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする請求項41に記載の発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は、発光ディスプレイや、通信、照明などに用いられる各種光源として使用可能な発光素子及び該発光素子を用いた表示装置に関する。

30

【背景技術】

近年、平面型の表示装置の中で、エレクトロルミネッセンス(EL)素子に期待が集まっている。このEL素子は、自発発光性を有し視認性に優れ、視野角が広く、応答性が速いなどの特徴を持つ。

現在実用化されているEL素子には、発光材料として無機材料を用いた無機EL素子と発光材料として有機材料を用いた有機EL素子がある。硫化亜鉛等の無機材料を用いた無機EL素子は、その駆動に比較的高い交流電圧を必要とすることから駆動回路が複雑であったり、輝度が低い等の課題があり、実用化が進んでいない。

一方、有機材料を発光材料とする有機EL素子は、1987年にTangらによって提案された正孔輸送層と有機発光層とを順次積層した2層構成の素子(例えば、Applied Physics Letters, 51, 1987, P913)により、10V以下の駆動電圧で、輝度が1000cd/m<sup>2</sup>以上の発光が得られるとされており、これがきっかけとなって、今日に至るまで、活発な研究開発が進められてきた。

40

以下、現在一般に検討されている有機EL素子について、図23を用いて説明する。この有機EL素子200は、透明な基板1上に透明又は半透明の正孔注入電極2、正孔輸送層3、発光体層6、電子注入電極7の順に積層して形成されている。なお、正孔注入電極2と正孔輸送層3との間に正孔注入層を設けたり、発光体層6と電子注入電極7との間に電子輸送層、さらに電子注入電極7との界面に電子注入層を設けることもある。

正孔注入電極としては、透明導電膜であるITO(インジウム錫酸化物)膜が用いられ

50

る。ITO膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等によって成膜される。

正孔輸送層としては、N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニルベンジジン(TPD)等、Tangらの用いたジアミン誘導体が用いられる。これらの材料は一般に透明性に優れ、80nm程度の膜厚でもほぼ透明である。

発光体層としては、Tangらの報告と同様に、トリス(8 - キノリノラト)アルミニウム(Alq3)等の電子輸送性発光材料を真空蒸着により数十nmの膜厚に形成して用いる構成が一般的である。種々の発光色を実現するなどの目的で、発光体層は比較的薄膜とし、電子輸送層を20nm程度積層した、所謂ダブルヘテロ構造が採用されることもある。

電子注入電極としては、Tangらの提案したMgAg合金あるいはAlLi合金等のように、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属との合金、又は、LiF等の種々の電子注入層とアルミニウム等との積層電極が用いられることが多い。

また、各画素の駆動に低温ポリシリコン薄膜トランジスタ(TFT)を用いた有機EL表示装置が知られている(例えば、Journal of the Society for Information Display, vol. 8, No. 2, p93 - 97)。

またさらに、表示装置を実現する際には一般的に円偏光板が併設される。これは、電子注入電極に用いられるMgAg合金等の金属電極表面で、表示装置内に入射してきた外光が反射し、コントラストが悪化するのを防ぐためである。

従来の有機EL素子を用いた表示装置では、透明基板上に透明正孔注入電極、有機層、電子注入電極の順に形成し、正孔注入電極側から発光を取り出す構成となっている。さらに、各画素を駆動する薄膜トランジスタを設けたアクティブマトリクス型の表示装置の場合には、透明基板上に薄膜トランジスタを配置することによって大きな開口率を取り難いという欠点があった。

アクティブマトリクス型表示装置の開口率を向上させて高輝度化を図るために、薄膜トランジスタを形成した基板を下面に配置し、対向する上面から光を取り出す構造が提案されている(「高輝度・高精細に有利なTop Emission構造」, Trigger, 10月号(2001)pp12 - 13)。

上面から光を取り出す構造の有機EL素子を図24を用いて説明する。この有機EL素子210は、基板1上に正孔注入電極2、正孔輸送層3、発光体層6、透明な電子注入電極7、保護層211の順に積層して形成されている。この有機EL素子は、図23に示す有機EL素子200と異なり、電子注入電極に透過性が必要となる。前述の提案では、透明電子注入電極としてTangらの提案したMgAg合金を10nm程度の薄層として用いている。また保護層としては透明樹脂膜等が用いられる。

#### 【発明の開示】

上面から光を取り出す構造の発光素子の場合、上面に配置される電極に透過性が必要となる。従って、下面に配置される背面基板に薄膜トランジスタを形成した後、順次有機材料を含む発光層等を積層し、さらにその後に透明電極を形成することになるが、一般に透明電極として用いられるITOの場合は、成膜する際の熱的影響によって、下層の有機層が劣化してしまったり、十分なキャリア注入が得られないといった課題が生ずる。また、図24のように上面光取り出し構造の有機EL素子210の場合には、電子注入電極7を透明電極とするために光取り出し面に薄い金属膜や樹脂膜を用いることになる。一般に有機EL素子は、水分や酸素の影響を受けて輝度の低下やダークスポットの増加等の劣化が生じるが、光の取り出し面に薄い金属膜や樹脂膜を用いる場合、ガラス基板等に比べて水分や酸素のバリア性に劣るため、素子の寿命が短くなる課題が生じる。このように、上面から光を取り出す構造の発光素子は、大きな開口率を実現しやすい反面、高輝度であることと高信頼性、長寿命であることを同時に満足させることは困難であった。

また、表示装置の特性としては、高輝度であって、長寿命であることが望まれている。

しかし、有機EL素子を用いた表示装置では、輝度を上げるために発光材料である有機材料に流す電流密度を増すと有機材料が劣化しやすく、寿命が短くなる課題が生じる。

一方、有機EL素子の発光体層から得られる光束を増やすことで高輝度化を実現する方法としては、電極と発光体層との接触面積を大きくする方法がある。電極と発光体層との接触面積を大きくするためには、例えば、発光素子の透明基板の表面を凹凸に形成する方法や、さらに正孔注入電極を凹凸にパターンニングする方法等がある。しかし、上記の方法では、有機EL素子の表面積は従来の2～3倍程度にとどまり、表面積を飛躍的に増加させることはできなかった。

またさらに、従来の有機EL素子では、各有機層が薄膜であるため、その膜厚の精密な制御が必要となる。各有機層の膜厚に不均一が生じた場合、発光輝度の面内均一性が不十分となることがあった。

またさらに、従来の有機EL表示装置では、円偏光板による外光反射対策が提案されているが、円偏光板によって有機EL素子からの発光も減衰してしまう課題があり、この点においても、高輝度を実現することは困難であった。

本発明の目的は、高輝度であって、発光輝度の面内均一性が良好であり、且つ、長寿命で発光品位の安定した上面光取り出し構造の発光素子ならびにその製造方法と、その発光素子を用いた表示装置を提供することである。

本発明に係る発光素子は、

透明又は半透明である第1基板と、

前記第1基板に対向して設けられている第2基板と、

前記第1基板上に設けられている透明又は半透明である第1電極と、

前記第2基板上に前記第1電極に対向して設けられている第2電極と、

発光性有機材料が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み前記第1電極と前記第2電極との間に挟みこまれている発光体層とを備えていることを特徴とする。

また、前記金属酸化物半導体多孔体は、金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体であってもよい。さらに、前記金属酸化物半導体粒子粉末は、n型半導体材料よりなる粒子粉末であってもよい。またさらに、前記発光性有機材料は、前記金属酸化物半導体多孔体表面に化学吸着により担持されていることが好ましい。

また、前記第1電極と前記第2電極との間に、前記発光体層に加えて、少なくとも1つの有機層をさらに備え、前記有機層は接着性を有する有機材料を含み、前記接着性を有する有機材料を含む層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。また、前記接着性を有する有機材料は、少なくとも高分子系材料を含んでいてもよい。

また、前記透明または半透明基板は、ガラス基板であることを特徴とする。

また、前記透明または半透明基板と前記電子注入層との間に挟まれた低屈折率層をさらに備えることを特徴とする。

また、前記有機層内にわたって分散しているスペーサをさらに備え、前記スペーサによって、前記有機層の厚みを規定していることを特徴とする。さらには、前記スペーサが粒状であり、且つ透明または半透明であることを特徴とする。さらには、前記スペーサが絶縁性材料からなることを特徴とする。さらには、前記スペーサの粒径が、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする。

また、前記第1電極が電子注入電極であり、前記第2電極が正孔注入電極であり、且つ、前記有機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。またさらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

また、前記第1電極が正孔注入電極であり、前記第2電極が電子注入電極であり、且つ、前記有機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。またさらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

10

20

30

40

50



また、前記第 1 電極が電子注入電極であり、前記第 2 電極が正孔注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記正孔注入電極との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が電子輸送層であって、前記電子輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

また、前記第 1 電極が正孔注入電極であり、前記第 2 電極が電子注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記正孔注入電極との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が電子輸送層であって、前記電子輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

10

また、前記第 1 電極が電子注入電極であり、前記第 2 電極が正孔注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記有機層との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が正孔注入層であって、前記正孔注入層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。

また、前記第 1 電極が正孔注入電極であり、前記第 2 電極が電子注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記有機層との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が正孔注入層であって、前記正孔注入層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。

20

また、前記第 2 電極が正孔注入電極である場合において、前記正孔注入電極は、黒色を呈していることを特徴とする。さらには、前記黒色を呈する正孔注入電極は、p 型半導体よりなる電極であることを特徴とする。これによって、発光素子内に入射してきた外光の反射を防止することができる。

また、前記電子注入電極の上に前記金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層が形成されている場合において、前記電子注入電極と前記金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層との間に金属酸化物半導体層をさらに備えることを特徴とする。さらには、前記金属酸化物半導体層は、n 型半導体よりなることを特徴とする。

また、前記第 2 電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする。さらには、前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであってもよい。

30

本発明に係る表示装置は、上記複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、

前記発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極と、

前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極とを備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記 x 電極及び前記 y 電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする。

40

また、表面に黒色染料を担持させた金属酸化物半導体多孔体の領域によって、2 次元配列された複数の発光素子を区分する境界を形成していることを特徴とする。

また、前記第 2 電極に接続された薄膜トランジスタと、該薄膜トランジスタを含む前記第 2 基板と前記第 2 電極との間に挟まれている接着層とをさらに備え、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。

また、前記接着層内にわたって分散しているスペーサをさらに備え、前記スペーサによって、前記接着層の厚みを規定していることを特徴とする。さらには、前記スペーサが絶縁性材料からなることを特徴とする。

本発明に係る発光素子の製造方法は、

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

50

前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記第 1 基板の上の前記多孔体と前記第 2 基板の上の前記正孔輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と

10

を含むことを特徴とする。  
また、本発明に係る発光素子の製造方法は、  
透明または半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記第 1 基板の上の前記正孔輸送層と前記第 2 基板の上の前記多孔体とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と

20

を含むことを特徴とする。  
また、前記正孔輸送層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、  
前記正孔輸送層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

また、本発明に係る発光素子の製造方法は、  
透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に電子輸送層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記第 1 基板の上の前記電子輸送層と前記第 2 基板の上の前記多孔体とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程と

30

を含むことを特徴とする。  
また、本発明に係る発光素子の製造方法は、  
透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に電子輸送層を形成する工程と、

40

50

前記第 1 基板の上の前記多孔体と前記第 2 基板の上の前記電子輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

また、前記電子輸送層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、前記電子輸送層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

また、透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

10

前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、

第 2 基板を準備する工程と、

前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、

前記正孔注入電極の上に正孔注入層を形成する工程と、

前記第 1 基板の上の前記正孔輸送層と前記第 2 基板の上の前記正孔注入層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

また、透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

20

前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、

前記正孔注入電極の上に正孔注入層を形成する工程と、

第 2 基板を準備する工程と、

前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、

前記第 1 基板の上の前記正孔注入層と前記第 2 基板の上の前記正孔輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

30

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

また、前記正孔注入層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、前記正孔注入層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

また、透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、

前記正孔輸送層の上に正孔注入電極を形成する工程と、

40

第 2 基板を準備する工程と、

前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に接着層を形成する工程と、

前記第 1 基板の上の前記正孔注入電極と前記第 2 基板の上の前記接着層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

また、前記接着層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、前記接着層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

【発明の効果】

50

以上説明したように、本発明に係る構成の発光素子によれば、発光体層として、発光性有機材料を表面に担持している金属酸化物半導体多孔体を電子注入電極の上に設けている。このために、発光性有機材料の接触面積を大きくとることができ、発光に寄与する面積が増加し、発光素子としての輝度を高めることができる。また、発光素子としての輝度を同程度とした場合、発光性有機材料を流れる電流密度を減少させることができ、有機材料の劣化を抑制できる。さらに、接着性を有する有機材料を含む有機層を接着層としてその上下の層を貼り合わせている構造なので、上部光取り出し面にガラス及びITO電極等からなる透明基板を用いることができ、水分や酸素のバリア性に優れた信頼性の高い発光素子を提供することができる。接着層としての有機層をベタ薄膜として設け、且つスペーサを有機層中に分散した構成であるため、簡単で安価な塗布プロセスによる一体成膜が可能であると同時に、カラー表示装置とした場合、各画素に対して、貼り合わせ時の高度なアライメントの必要がなく、製造プロセスの簡素化もまた可能である。さらに、スペーサによって膜厚を規定しているために、輝度の面内均一性の良好な発光が得られる。またさらに、正孔注入電極として黒色電極を用いることができ、円偏光板を排除した光取り出し効率の高い発光素子を提供することができる。以上のように、高輝度と高信頼性を両立させた上、容易に製造できる上面光取り出し構造の発光素子及び表示装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の実施の形態1に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図2(a)～(e)は、本発明の実施の形態1に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図3は、本発明の実施の形態2に係る発光素子の斜視図である。

図4は、本発明の実施の形態3に係る表示装置の平面概略図である。

図5は、本発明の実施の形態3に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図6は、本発明の実施の形態4に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図7(a)～(e)は、本発明の実施の形態4に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図8は、本発明の実施の形態5に係る発光素子の斜視図である。

図9は、本発明の実施の形態6に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図10は、本発明の実施の形態7に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図11(a)～(f)は、本発明の実施の形態7に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図12は、本発明の実施の形態9に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図13は、本発明の実施の形態10に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図14(a)～(f)は、本発明の実施の形態10に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図15は、本発明の実施の形態12に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図16は、本発明の実施の形態13に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図17(a)～(f)は、本発明の実施の形態13に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図18は、本発明の実施の形態15に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図19は、本発明の実施の形態16に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図20(a)～(f)は、本発明の実施の形態16に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図21は、本発明の実施の形態18に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図22は、本発明の実施の形態19に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図23は、従来の有機EL素子の発光面に垂直な断面図である。

図24は、従来の上面光取り出し構造の有機EL素子の発光面に垂直な断面図である。

図25は、本発明の実施の形態20に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図26(a)～(e)は、本発明の実施の形態20に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図 27 は、本発明の実施の形態 22 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図 28 は、本発明の実施の形態 23 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図 29 (a) ~ (e) は、本発明の実施の形態 23 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図 30 は、本発明の実施の形態 25 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図 31 は、本発明の実施の形態 26 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図 32 (a) ~ (f) は、本発明の実施の形態 26 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図 33 は、本発明の実施の形態 28 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図 34 は、本発明の実施の形態 29 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

10

図 35 (a) ~ (f) は、本発明の実施の形態 29 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図 36 は、本発明の実施の形態 31 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図 37 は、本発明の実施の形態 32 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図 38 (a) ~ (f) は、本発明の実施の形態 32 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

図 39 は、本発明の実施の形態 34 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図 40 は、本発明の実施の形態 35 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

図 41 (a) ~ (f) は、本発明の実施の形態 35 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

20

図 42 は、本発明の実施の形態 37 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

図 43 は、本発明の実施の形態 38 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明の実施の形態に係る発光素子およびその製造方法、該発光素子を用いた表示装置およびその製造方法について添付図面を用いて説明する。なお、図面において実質的に同一の部材には同一の符号を付している。

##### (実施の形態 1)

本発明の実施の形態 1 に係る発光素子について、図 1 を用いて説明する。図 1 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 10 は、発光材料に発光性有機材料 5 を用いている。この発光素子 10 は、透明基板 8 と、前記透明基板 8 に対向して設けられた基板 1 と、透明基板 8 と基板 1 との間に挟まれている、発光性有機材料 5 を表面に担持している金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を含む発光体層 6 とを備える。さらに詳細には、この発光素子 10 は、透明基板 8 に形成された透明な電子注入電極 7 と、基板 1 に形成された正孔注入電極 2 と、前記電子注入電極 7 と正孔注入電極 2 との間に、発光体層 6 と正孔輸送層 3 とが順に積層されている。また、光は、矢印で示したように、透明基板 8 の側から取り出される。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。また、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層又は導電層を備えていてもよい。さらに、正孔注入電極 2 は、黒色を呈していてもよい。これによって発光素子内に入射してきた外光が正孔注入電極 2 の表面で反射することを防止でき、外光コントラストを良好にできる。さらに、電子注入電極 7 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。さらに、電子注入電極 7 と金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を含む発光体層 6 との間に n 型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく透明電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。さらにこの発光素子 10 では、発光体層 6 として、発光性有機材料 5 を表面に担持している金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を用いているので、発光性有機材料 5 の接触面積を大きくとることができる。電流は金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を介して発光性有機材料に流れるので、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体と発光性有機材料 5 との接触面積が増加したことによって、発光に寄与

30

40

50

する面積が増加し、発光素子 10 としての輝度を高めることができる。発光素子 10 としての輝度を同程度とした場合、発光体層 6 の発光性有機材料 5 を介して流れる電流密度を減少させることができ、発光性有機材料 5 の劣化を抑制できる。

次に、発光素子 10 の各構成部材について詳細に説明する。

まず、透明基板 8 について説明する。透明基板 8 は、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体とその表面に担持された発光性有機材料 5 を含む発光体層 6 を支持できるものであればよい。また、発光体層 6 内で生じた発光を素子外部に取り出せるように透明又は半透明の材料であればよい。透明基板 8 としては、例えば、コーニング 1737 等の通常のガラス基板、又は、ポリエステルその他の樹脂フィルム等を用いることができる。特に好適な例として、通常のガラスに含まれるアルカリイオン等が発光素子へ影響しないように無アルカリガラスや、シリカガラス、セラミックス基板、シリコン基板等を用いることが好ましいが、これらに限定されない。また、ガラス表面にイオンバリア層としてアルミナ等をコートしてもよい。樹脂フィルムとしては、耐久性、柔軟性、透明性、電気絶縁性、防湿性の材料を用いればよく、ポリエチレンテレフタレート系やポリクロロトリフルオロエチレン系とナイロン 6 の組み合わせやフッ素樹脂系材料等を使用できる。なお、発光素子 10 において、基板 1 及び正孔注入電極 2 を透明ないし半透明にすることにより、両面から発光を取り出すこともできる。

次に、電子注入電極 7 について説明する。電子注入電極 7 としては、ITO、InZnO (インジウム亜鉛酸化物)、SnO<sub>2</sub> (酸化錫)、ZnO (酸化亜鉛)、ポリアニリン等を用いることができる。特に好適な例として、ITO、InZnO、SnO<sub>2</sub>、ZnO 等の無機化合物であることが好ましいが、これらに限定されない。ところで、図 23 に示される有機 EL 素子 200 及び図 24 に示される有機 EL 素子 210 では、電子注入電極として、仕事関数が低く、発光層等の有機材料層に対して電子注入障壁の少ないアルカリ金属やアルカリ土類金属と、比較的工作関数が高く安定な Al、Ag 等の金属との合金が用いられてきた。一方、透明導電膜として一般的な ITO は仕事関数が 4.3 から 4.7 eV と高く、発光層等の有機材料層に対して電子注入障壁が高くなるために、効率的な電子注入は行われない。本発明では、後述する発光体層 6 との構成により、仕事関数の高い ITO 等であっても、発光体層等の有機材料層に対して効率的な電子注入を実現した。

ITO 膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の成膜方法によって成膜できる。また成膜後に、抵抗率や仕事関数等の特性を制御する目的でプラズマ処理などの表面処理を施してもよい。電子注入電極 7 の膜厚は、必要とされるシート抵抗値と可視光透過率とから決定される。なお、有機 EL 素子では、比較的、駆動電流密度が高いので配線抵抗が問題となるため、シート抵抗値を小さくするため 100 nm 以上の厚さで用いられることが多い。

以上のように本発明では、電子注入電極 7 として ITO 等を、透明基板 8 としてガラス基板等を用いることが可能となった。一方、図 24 に示される有機 EL 素子 210 では、アルカリ金属やアルカリ土類金属と、Al、Ag 等の金属との合金を用いた電極に透過性をもたせるため、10 nm 程度の薄層として用いている。これにより、電極を保護する目的として透明樹脂膜等の保護層が必要となる。しかしながら、薄い金属膜と樹脂膜との構成では水分や酸素のバリア性に劣るため、これらが発光素子内部へ浸透する。発光性有機材料等は、水分や酸素の存在下で電界の印加や光照射等により、分子結合が切断され、発光性能が低下する現象が知られている。本発明においては、電子注入電極 7 として ITO 等を、透明基板 8 としてガラス基板等を用いることにより、水分や酸素のバリア性が向上し、高信頼性、長寿命の発光素子を実現することができる。

なお、透明基板 8 と電子注入電極 7 との間には低屈折率層を備えていることが好ましい。これによって、素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。低屈折率層としては、例えばシリカエアリゲルを用いることができる。光取り出し効率  $\eta$  と屈折率  $n$  との関連は、一般に下記式 (1) で示される。

$$\eta = 1 / 2 n^2 \cdots (1)$$

10

20

30

40

50

一般のガラス基板では屈折率が約 1.6、シリカエアロゲルでは屈折率が 1.03 であるため、シリカエアロゲルを低屈折率層として導入した場合、光取り出し効率は 2 倍以上向上する。

次に、発光体層 6 について説明する。発光体層 6 は、発光性有機材料 5 を表面に担持した金属酸化物半導体多孔体を含んでいる。また、前記金属酸化物半導体多孔体は、有機材料からなるマトリクス内に散在していてもよい。

まず、金属酸化物半導体多孔体としては、電子注入性がよく、可視光域に吸収をもたない n 型半導体材料が用いられる。主に、Mg, Sr, Ba, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Ru, Zn, In, La, Ce 等の酸化物を用いることができる。特に好適な例としては、TiO<sub>2</sub> (酸化チタン)、ZnO (酸化亜鉛)、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (酸化ニオブ)、SnO<sub>2</sub> (酸化錫)、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化インジウム)、WO<sub>3</sub> (酸化タングステン)、ZrO<sub>2</sub> (酸化ジルコニウム)、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (酸化タンタル)、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (酸化ランタン) 等の酸化物や、SrTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、MgTiO<sub>3</sub>、KNbO<sub>3</sub>、SrPbO<sub>3</sub>、(Ba, Sr)PbO<sub>3</sub>、(Sr, La)PbO<sub>3</sub>、Sr(Ti, Nb)O<sub>3</sub> 等のペロブスカイト構造を有する酸化物等の単結晶体、多結晶体、及び、その粒子粉末から得られる多孔体等が用いられる。また、前記金属酸化物を主体とする複合酸化物であってもよく、例えば、MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CdSnO<sub>3</sub>、CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、InGaZnO<sub>4</sub>、In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 等がある。またさらに、2 種以上の前記金属酸化物を任意の比率で混合した複合体であってもよく、例えば、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SrTiO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>、ZnO/SnO<sub>2</sub> 等の組み合わせが用いられる。さらに、前記金属酸化物に、導電性を高める目的でドナーとなる異種金属酸化物やフッ素、水素等を含ませてもよく、例えば、ZnO に Al, In, Ga, Si ドープ、TiO<sub>2</sub> に Ta ドープ、BaTiO<sub>3</sub> に La, Ta ドープ、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Sn, Ti ドープ、SnO<sub>2</sub> に Sb, P, F ドープ、SrTiO<sub>3</sub> に Nb, Ta, La ドープ、MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に H ドープ等を用いることができるが、これらに限定されない。

金属酸化物半導体多孔体の表面は、その表面に担持する発光性有機材料 5 の量を増やすために、直径が 5 nm ~ 200 nm 程度の金属酸化物半導体微粒子 4 が積層された多孔体構造となっている。この多孔体構造を形成することにより、電極単位面積当たりの金属酸化物半導体の表面積が大きくなり、担持する発光性有機材料 5 の量が増加する。

この金属酸化物半導体多孔体層の製造方法について説明する。

(1) 金属酸化物半導体微粒子 4 の粉末は、金属ハロゲン化物または金属アルコキシド、又は、それらを加水分解した金属酸化物ゾルを用いて、ゾルゲル法によって得られる。

(2) 金属酸化物半導体微粒子 4 の粉末をペイントコンディショナー、ホモジナイザー、超音波攪拌装置、乳鉢などを用いて溶剤に分散させる。この場合に、例えば、ポリエチレングリコール等を添加し、均一なペーストを作成する。金属酸化物半導体微粒子 4 の粉末の使用量としては 5 ~ 60 質量% がより好ましい。

(3) この金属酸化物半導体微粒子 4 のペーストを、透明基板 8 の上の電子注入電極 7 の上に塗布し、乾燥させる。金属酸化物半導体微粒子 4 のペーストの塗布は、インクジェット法、ディッピング、スピンコート、バーコート、ブレードコート、ナイフコート、リバースロールコート、グラビアロールコート、スクイズコート、カーテンコート、スプレイコート、ダイコート等、公知の塗布方法を用いることができる。

以上の工程によって、機械的強度と経時安定性を備えた金属酸化物半導体多孔体層を形成できるが、これらに限定されない。なお、金属酸化物半導体微粒子 4、及び金属酸化物半導体微粒子を含むペーストは市販のものであってもよい。また、金属酸化物半導体微粒子 4 のペーストを塗布後、基板材料にもよるが好ましくは 400 ~ 500 の温度範囲内の温度で 5 分間 ~ 60 分間焼成すると、さらに機械的強度が増すため、より好ましい。またさらに、金属酸化物半導体多孔体は、焼成後に、プラズマ処理、コロナ処理、UV 処理、酸または塩基処理等、あるいはその他の後処理を行ってもよい。

金属酸化物半導体多孔体の表面に担持させる発光性有機材料 5 としては、大きく分けて

、低分子系発光材料と高分子系発光材料とが挙げられる。低分子系発光材料としては、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ナフタセン等の縮合環及びその誘導体や、クマリンや4H-ピラニリデンプロパンジニトリル、フェノキサゾン等のヘテロ芳香族系化合物の誘導体が用いられる。その他の低分子系発光材料としては、ポリメチン系化合物、スチルベン系化合物、キレート金属錯体、キレートランタノイド錯体、キサンテン系化合物、及びこれらの誘導体が用いられるが、これらに限定されない。また、高分子系発光材料としては、共役ポリマーや共役ポリマー、色素をポリマー化したもの、高分子金属錯体、等が用いられる。例えば、ポリ-パラ-フェニレンビニレン誘導体(PPV誘導体)、ポリチオフェン誘導体(PAT誘導体)、ポリパラフェニレン誘導体(PPP誘導体)、ポリアルキルフェニレン(PDAF)、ポリアセチレン誘導体(PA誘導体)、ポリシラン誘導体(PS誘導体)、ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)等があるが、これらに限定されない。さらに、分子量が中位のオリゴマーやデンドロン構造を有するデンドリマーであってもよい。またさらに、前述の発光性有機材料の混合物であってもよい。またさらに、前述の高分子材料中には、キャリア輸送性の低分子材料や発光色を変えるためのドーパント色素を加えてもよい。

10

ここで、金属酸化物半導体多孔体の表面に前述の発光性有機材料5を担持させて、発光体層6を形成する方法について説明する。なお、後述する製造方法は一例であって、これらの方法に限定されない。前述の多孔体の表面へ発光性有機材料5を担持させる方法としては、化学吸着させる方法が用いられる。化学吸着の方法としては、例えば、まず、発光性有機材料5にカルボキシル基(-COOH)を導入し、金属酸化物半導体多孔体の表面の水酸基(-OH)とエステル結合させて固定化することができる。エステル化は、発光性有機材料5を溶剤に溶解又は分散させ、この溶液又は分散液に金属酸化物半導体多孔体を浸漬させることによって行うことができる。なお、インクジェット法、ディッピング、スピンコート、その他、公知の塗布方法を使用することによっても同様に可能である。以上の処理によって、表面に発光性有機材料5を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層6を形成できる。なお、カルボキシル基の代わりに、チオカルボキシル基(-CSOH)、ジチオカルボン酸(-CSSH)、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)、スルフィノ基(-SO<sub>2</sub>H)、スルフェノ基(-SOH)、ホスホノ基(-PO(OH)<sub>2</sub>)、ホスフィン基(-PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、メルカプト基(-SH)、トリメトキシシリル基(-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、トリクロロシリル基(SiCl<sub>3</sub>)、アミド基(-CONH<sub>2</sub>)、アミノ基(-NH<sub>2</sub>)を用いることもできる。さらに、金属酸化物半導体多孔体の金属元素との配位結合であってもよい。また、表面に発光性有機材料5を吸着させた後に、酸または塩基処理等の後処理を行っても良い。

20

30

以上に電子注入電極7と発光性有機材料5を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層6についての詳細を述べた。ここで、仕事関数の高いITO等であっても、発光体層等の有機材料層に対して効率的な電子注入が行える点について説明する。発光性有機材料5は、単体でも電子輸送性を有する材料であり、電子輸送を担う電子雲の広がりが大きい分子構造を持つ。前述したように、発光性有機材料5は金属酸化物半導体多孔体の表面に対して化学吸着しているため、発光性有機材料5の電子雲の広がりが、金属酸化物半導体多孔体の表面にまで作用するため、注入障壁に阻害されることなく電子注入が起きる。さらに金属酸化物半導体にはn型半導体を用いており、電子注入電極7から効率的な電子注入が可能となる。

40

さらに、発光性有機材料5と金属酸化物半導体多孔体の表面との化学吸着は、有機材料と電極界面での剥離による発光素子の劣化防止にも有効である。

また、電子注入電極7と金属酸化物半導体微粒子4から得られる多孔体を含む発光体層6との間にn型半導体材料よりなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極7に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。ここで用いられる金属酸化物半導体には、金属酸化物半導体微粒子4と同様の複合酸化物、または混合物等が用いられる。

50



次に、正孔輸送層 3 について説明する。正孔輸送層 3 については、前述の発光体層 6 と正孔注入電極 2 を含む基板 1 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。この正孔輸送層 3 としては、導電性ポリマーであればよく、さらに好ましくは、ホール移動度の高い正孔輸送性の高分子材料であればよい。正孔輸送性の高分子材料には、共役ポリマーや共役ポリマー、さらに低分子系で正孔輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマー等があり、例えばアリールアミン系化合物等が組み込まれたものがある。これらの具体的な例としては、芳香族アミンを側鎖に有するポリメタクリルアミド (PTPAMMA、PTPDMA)、芳香族アミンを主鎖に有するポリエーテル (TPDPES、TPDP EK) 等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも特に好適な例として、ポリ-N-ビニルカルバゾール (PVK) は、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  と極めて高いホール移動度を示す。さらに、他の好適な例としては、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) やポリスチレンスルホン酸 (PSS)、ポリメチルフェニルシラン (PMPS) 等がある。

10

また、導電性又は非導電性ポリマーに低分子系の正孔輸送性材料を分子分散させた形態も同様に可能である。低分子系の正孔輸送材料としては、TPD、N,N'-ビス(4-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン (NPB) 等、Tangらの用いたジアミン誘導体、特に日本国特許第2037475号に開示されたQ1-G-Q2構造のジアミン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、Q1及びQ2は、別個に窒素原子及び少なくとも3個の炭素鎖(それらの少なくとも1個は芳香族のもの)を有する基である。Gは、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基又は炭素-炭素結合からなる連結基である。分子分散系での具体例としては、TPDをポリカーボネート中に高濃度で分子分散させた例があり、そのホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  から  $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  程度である。

20

さらに好ましくは、正孔輸送層 3 には、その界面付近に光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板 1 の上の正孔注入電極 2 と透明基板 8 の上の発光体層 6 との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

正孔輸送層 3 の成膜方法としては、インクジェット法、ディッピング、スピンコート、その他、公知の塗布方法を使用することができる。

次に、正孔注入電極 2 について説明する。正孔注入電極 2 としては、比較的工作関数が大きく安定で、可視光域で反射率のほぼ一定した、Al、Ag、Cr、Mo、W、Ta、Nb、Ni、Pt 等の金属からなるものが好適であるが、これらに限定されない。なお、正孔注入電極 2 は、黒色を呈していることがさらに好ましい。この黒色電極としては、正孔注入性を有し、且つ可視光域に吸収を有する p 型半導体材料であることがより好ましい。この黒色電極は、表示装置内に入射してきた外光が正孔注入電極 2 の表面で反射して、表示装置の外光コントラストが悪化するのを防ぐ効果をもたらす。表示装置を実現するには一般的に発光素子の光取り出し面に、円偏光板が設けられる。これは、基板 1 の上の電極表面における前述の反射光を、位相差によって消光し、外光コントラストの悪化を防ぐためである。しかしながら、円偏光板は、固有の透過率を有しており、発光素子からの発光そのものも減衰させてしまう弊害がある。現在一般的に使用されている円偏光板の透過率は 50 % 程度であり、従って、発光素子からの光取り出し効率は約 1 / 2 となり、高輝度化の妨げとなっている。本発明における黒色電極は、吸光度が大きく、表示装置内に入射してきた外光を吸収する。この効果により、円偏光板がなくても外光コントラストの良好な表示装置を実現することが可能となる。

30

40

黒色電極の具体例としてはCuOとCu<sub>2</sub>Oとの混合物等を用いることができる。一般に不定比金属酸化物において、酸素過剰型若しくは金属不足型の酸化物は p 型半導体となる。これは結晶内においてベークンシー(空孔)となる不足の金属イオンに対して、つりあう正孔が共存するためである。前述のCuOとCu<sub>2</sub>Oとの混合物の場合、Cu<sub>2</sub>Oが金属不足型の不定比酸化物である。結晶中にCuのベークンシーが存在することから、正孔をキャリアとする p 型半導体の性質を示す。一方のCuOは黒色物質であり、これらの

50

混合物は両者の性質を有す。また、他の例としては、 $\text{NiO}$  (p型半導体) と  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (黒色物質) との混合物や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (p型半導体) と  $\text{FeO}$  若しくは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (黒色物質) との混合物等を用いることができる。これらの電極の形成方法としては、スパッタリング等の乾式方法、またはめっきや、ペーストを作製してコーティング等の湿式方法がある。またさらに、前述の黒色電極はカーボンブラック等の炭素材料を用いてもよい。

次に、この発光素子 10 の製造方法について、図 2 を用いて説明する。この発光素子 10 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する (図 2 (a))。

(c) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、表面に前記の発光性有機材料 5 を担持する金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 2 (b))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 A を準備する。

(d) 一方、基板 1 を準備する。

(e) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する (図 2 (c))。

(f) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に正孔輸送層 3 を形成する (図 2 (d))。これによって基板 B を準備する。

(g) 次いで、基板 A の発光体層 6 と、基板 B の正孔輸送層 3 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 2 (e))。

以上の工程によって、発光素子 10 を形成できるが、これらに限定されない。従来の上面光取り出し構造の発光素子のように、薄膜トランジスタを配置する基板 1 側からの順次積層方式の場合には、正孔輸送層 3 と発光体層 6 とを形成した後に電子注入電極 7 を積層しなければならない、発光性有機材料 5 を劣化させずに、良質な電子注入電極 7 を形成することはできない。逆に、透明基板 8 からの順次積層する方式でも、正孔輸送層 3 を劣化させずに、薄膜トランジスタを形成することはできない。これに対して、本発明の発光素子の製造方法によれば、あらかじめ発光体層 6 を基板 A に形成しておき、正孔注入電極 2 を形成した基板 B と貼り合わせることによって、容易に発光素子 10 を形成できる

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

次に、このようにして作成された発光素子 10 における発光の機構について説明する。まず、電子注入電極 7 から注入された電子が、発光体層 6 で金属酸化物半導体多孔体を通じてその表面に移動し、さらにエステル結合により化学吸着している発光性有機材料 5 に移動する。一方、正孔注入電極 2 から注入された正孔は、正孔輸送層 3 を移動して、発光性有機材料 5 に到達し、ここで前述の電子と再結合して発光を示す。

(実施の形態 2)

本発明の実施の形態 2 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、この発光素子 20 の電極構成を示す斜視図である。この発光素子 20 は、正孔注入電極 2 に接続された薄膜トランジスタ 21 をさらに備える。薄膜トランジスタ 21 には、x 電極 22 と y 電極 23 とが接続されている。この発光素子 20 では、光は透明基板 8 の側から取り出すので、基板 1 の上への薄膜トランジスタ 21 の配置によらず開口率を大きくとることができる。また、薄膜トランジスタ 21 を用いることによって発光素子 20 にメモリ機能を持たせることができる。この薄膜トランジスタ 21 としては、低温ポリシリコンやアモルファスシリコン薄膜トランジスタ等が用いられる。さらに、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであってもよい。

(実施の形態 3)

本発明の実施の形態 3 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、この表示装置 30 の互いに直交する x 電極 22 と y 電極 23 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図である。この表示装置 30 は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。このアクティブマトリクス型表示装置 30 は、複

10

20

30

40

50

数個の図 3 に示した実施の形態 2 の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、該発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極 2 2 と、該発光素子アレイの面に平行であって、第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極 2 3 とを備える。この発光素子アレイの薄膜トランジスタ 2 1 は、x 電極 2 2 及び y 電極 2 3 とそれぞれ接続されている。一对の x 電極 2 2 と y 電極 2 3 とによって特定される発光素子が一つの画素となる。このアクティブマトリクス表示装置 3 0 によれば、前述のように、各画素の発光素子を構成する発光体層 6 は、表面に発光性有機材料 5 を担持している金属酸化物半導体多孔体を含んでいる。これにより、発光性有機材料 5 を担持する表面積を大きくとることができ、発光性有機材料を通る電流密度を減少させることができるので、長寿命の表示装置が得られる。

10

次に、この実施の形態 3 に係る表示装置の製造方法を、図 5 を用いて説明する。図 5 は、さらに異なる複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の表示装置 4 0 における y 電極 2 3 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 1 の発光素子 1 0 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔輸送層 3 を塗布形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 1 の発光素子 1 0 と同様に、透明な電子注入電極 7、発光体層 6 を形成し、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 3 0 を作成できるが、これらの方法に限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、R G B の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 4 2 を形成してもよく、さらにこの画素分離領域 4 2 は黒色を呈することがより好ましい。例えば、絶縁性高分子材料と黒色染料等を含む塗布液を、インクジェット法を用いて塗布することにより、画素分離領域 4 2 を形成できる。これにより、R G B の各発光性有機材料を塗布する際、隣接する画素への進入を防止できる。さらには黒色を呈することにより、前述の黒色電極と同様の効果が得られる。

20

#### (実施の形態 4)

本発明の実施の形態 4 に係る発光素子について、図 6 を用いて説明する。図 6 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 5 0 は、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、透明基板 8 の上に透明な正孔注入電極 2 を、基板 1 の上に電子注入電極 7 を設け、矢印で示す光取り出し方向に対して、逆極性となっている点で相違する。また、この発光素子 5 0 では、基板 1 の上に形成した発光体層 6 と、透明基板 8 の上に形成した正孔注入電極 2 とを、接着性を有する正孔輸送層 3 によって貼り合わせている点で相違する。なお、その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、透明な正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。また、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層又は導電層を備えていてもよい。またさらに、透明な正孔注入電極 2 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に n 型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。

30

40

次に、発光素子 5 0 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

まず、正孔注入電極 2 について説明する。正孔注入電極 2 としては、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、透明又は半透明である点で相違する。正孔注入電極 2 としては、仕事関数の高い金属が用いられ、特に好適な透明電極の例として、ITO や SnO<sub>2</sub> を用いることができる。他の例としては、Ni、Au、Pt、Pd、Cr、Mo、W、Ta、Nb 等の金属、又はこれらの合金が挙げられる。さらには、ポリアニリン等の導電

50

性樹脂を用いることもできるが、これらに限定されない。ITOはその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の成膜方法で成膜できる。また成膜後に、抵抗率や仕事関数制御の目的でプラズマ処理などの表面処理を施してもよい。正孔注入電極2の膜厚は必要とされるシート抵抗値と可視光透過率から決定されるが、発光素子50では比較的駆動電流密度が高く、配線抵抗が問題となるため、シート抵抗値を小さくするため100nm以上の厚さで用いられることが多い。なお、この発光素子50では、基板1及び電子注入電極2を透明ないし半透明にすることにより、両面から発光を取り出すことができる。

以上のように、本発明の実施の形態4では、透明な正孔注入電極2としてITO等を、透明基板8としてガラス基板等を用いることが可能となった。これにより、実施の形態1に

10

に係る発光素子10と同様に、高信頼性、長寿命の発光素子を実現することができる。次に、電子注入電極7について説明する。電子注入電極7としては、実施の形態1に係る発光素子10と比較すると、非透明である点で相違する。電子注入電極7としては、仕事関数が低く電子注入障壁の少ないアルカリ金属やアルカリ土類金属と、比較的工作関数が大きく安定なAl、Ag等の金属との合金を用いることができる。この合金からなる電子注入電極7は、安定でかつ電子注入が容易である。特に好適な例としては、MgAg、AlLi等を用いることができるがこれらに限定されない。また、電子注入電極7の他の構成としては、有機層側に低仕事関数の金属薄膜を形成し、その上に保護電極として安定な金属からなる金属膜を積層とする構成や、LiFやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の薄膜を形成した後にAlを比較的厚く形成する積層構成など、種々の電極を用いることができる。

20

また、電子注入電極6の成膜方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法、スクリーン印刷法等の公知の成膜方法を用いることができる。

次に、発光体層6について説明する。発光体層6としては、実施の形態1に係る発光素子10と比較すると、非透明な電子注入電極7の上に形成する点で相違する。また、金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層6の製造方法については、実施の形態1に係る発光素子10と比較すると、基板1の上の電子注入電極7の上に塗布形成する点で相違する。なお、これらに用いられる構成部材については、実施の形態1に係る発光素子10と実質的に同一であるため、説明を省略する。

次に、正孔輸送層3について説明する。正孔輸送層3としては、実施の形態1に係る発光素子10と比較すると、透明な正孔注入電極2の上に形成する点で相違する。また、透明な正孔注入電極2と発光体層6との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。なお、これらに用いられる構成部材については、実施の形態1に係る発光素子10と実質的に同一の部材であるため、説明を省略する。

30

次に、この発光素子50の製造方法について、図7を用いて説明する。この発光素子50は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板8を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板8の上に、透明な正孔注入電極2を形成する(図7(a))

。

(c) 次いで、前記正孔注入電極2の上に、正孔輸送層3を形成する(図7(b))。これによって基板Cを準備する。

40

(d) 一方、基板1を準備する。

(e) 次いで、前記基板1の上に、電子注入電極7を形成する(図7(c))。

(f) 次いで、前記電子注入電極7の上に、前述の表面に発光性有機材料5を担持した金属酸化物半導体多孔体4を含む発光体層6を形成する(図7(d))。なお、発光体層6の形成方法は前述の通りである。これによって基板Dを準備する。

(g) 次いで、基板Cの正孔輸送層3と、基板Dの発光体層6とを互に対向させて貼り合わせる(図7(e))。

以上の工程によって、発光素子50を形成できるが、これらに限定されない。

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善

50

を図ることができる。

(実施の形態 5)

本発明の実施の形態 5 に係る発光素子について、図 8 を用いて説明する。図 8 は、この発光素子 60 の電極構成を示す斜視図である。この発光素子 60 は、実施の形態 2 に係る発光素子 20 と比較すると、実施の形態 4 に係る発光素子 50 の電子注入電極 7 に接続された薄膜トランジスタ 21 をさらに備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

(実施の形態 6)

本発明の実施の形態 6 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 の互いに直交する x 電極 22 と y 電極 23 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この実施の形態 6 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、複数の実施の形態 5 に係る発光素子 60 が 2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

次に、この実施の形態 6 に係る表示装置の製造方法を、図 9 を用いて説明する。図 9 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 6 に係る表示装置 70 における y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 4 の発光素子 50 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 4 の発光素子 50 と同様に、透明な正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔輸送層 3 を塗布形成した後、正孔輸送層 3 と発光体層 6 とを互に対向させて基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 70 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 41R、41G、41B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 42 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

また、この表示装置 70 では、発光体層 6 は基板 1 の上に、形成されるため、画素ピッチに応じた位置合わせを必要とするのは基板 1 側のみとなり、透明基板 8 側は、透明な正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 がベタ薄膜として製造できる。これにより、貼り合わせ時の位置決め精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。

(実施の形態 7)

本発明の実施の形態 7 に係る発光素子について、図 10 を用いて説明する。図 10 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 80 は、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と比較すると、発光体層 6 と透明な電子注入電極 7 との間に電子輸送層 81 をさらに備え、基板 1 の上に形成した発光体層 6 と、透明基板 8 の上に形成した電子注入電極 7 とを、接着性を有する電子輸送層 81 によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、電子注入電極 7 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、正孔注入電極 2 が黒色電極であってもよい。これによって、外光コントラストを良好にできる。

次に、発光素子 80 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

まず、電子輸送層 81 について説明する。電子輸送層 81 としては、発光体層 6 と電子注入電極 7 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。この電子輸送層 81 としては、導電性ポリマーであればよく、さらに好ましくは、電子移動度

の高い電子輸送性の高分子材料であればよい。電子輸送性を備える高分子系材料としては、特に好適な例として、ポリ - [ 2 - ( 6 - シアノ - 6 - メチルペプチロキシ ) - 1 , 4 - フェニレン ] ( CN - P P V ) やポリキノキサリン等が挙げられるが、これらに限定されない。また、低分子系で電子輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマーでも同様に可能である。またさらに、導電性又は非導電性ポリマーに、低分子系の電子輸送性材料を分子分散させた形態も同様に可能である。電子輸送性を備える低分子系材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、シロール誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、キノリノール系金属錯体等やこれらの2量体、3量体が挙げられる。特に好適な例としては、2 - ( 4 - ビフェニル ) - 5 - ( 4 - tert - ブチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール ( P B D ) 、 3 - ( 4 - ビフェニル ) - 4 - フェニル - 5 - ( 4 - tert - ブチルフェニル ) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール ( T A Z ) 、 2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 10 - フェナントロリン ( B C P ) 、 A l q 3 等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

さらに好ましくは、電子輸送層 8 1 には、その界面付近に光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板 1 の上の発光体層 6 と透明基板 8 の上の電子注入電極 7 との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

また、電子輸送層 8 1 の成膜方法としては、インクジェット法、ディッピング、スピンコート、その他公知の塗布方法を使用することができる。

次に、この発光素子 8 0 の製造方法について、図 1 1 を用いて説明する。この発光素子 8 0 は、以下の工程によって作製される。

20

( a ) 透明基板 8 を準備する。

( b ) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する ( 図 1 1 ( a ) ) 。

( c ) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、電子輸送層 8 1 を形成する ( 図 1 1 ( b ) ) 。これによって基板 E を準備する。

( d ) 一方、基板 1 を準備する。

( e ) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する ( 図 1 1 ( c ) ) 。

( f ) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔輸送層 3 を形成する ( 図 1 1 ( d ) ) 。

( g ) 次いで、前記正孔輸送層 3 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する ( 図 1 1 ( e ) ) 。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 F を準備する。

30

( h ) 次いで、基板 E の電子輸送層 8 1 と、基板 F の発光体層 6 とを互いに対向させて貼り合わせる ( 図 1 1 ( f ) ) 。

以上の工程によって、発光素子 8 0 を形成できるが、これらに限定されない。

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことが、より望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

( 実施の形態 8 )

本発明の実施の形態 8 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 8 に係る発光素子は、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 と比較すると、実施の形態 7 に係る発光素子 8 0 の正孔注入電極 2 に接続された薄膜トランジスタ 2 1 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

40

( 実施の形態 9 )

本発明の実施の形態 9 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 の互いに直交する x 電極 2 2 と y 電極 2 3 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この実施の形態 9 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、複数個の実施の形態 8 に係る発光素子が

50

2次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

次に、この実施の形態9に係る表示装置の製造方法を、図12を用いて説明する。図12は、異なる複数の画素41R、41G、41Bを有する別例の実施の形態9に係る表示装置90におけるy電極23と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板1上に薄膜トランジスタ21とx電極22、y電極23とを順次形成した後、実施の形態7の発光素子80と同様に、正孔注入電極2を形成し、次いで、正孔輸送層3を形成し、次いで、発光体層6を形成する。一方の透明基板8についても、実施の形態7の発光素子80と同様に、透明な電子注入電極7を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて電子輸送層81を塗布形成した後、基板1と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置90を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層6を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGBの各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素41R、41G、41Bに色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域42を形成してもよく、実施の形態3と同様の手段を講じることができる。

10

また、この表示装置90では、実施の形態6と同様に、画素ピッチに応じた位置合わせを必要とするのは基板1側のみとなり、透明基板8側は、透明な電子注入電極7と電子輸送層81がベタ薄膜として製造できる。これにより、貼り合わせ時の位置決め精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。

20

(実施の形態10)

本発明の実施の形態10に係る発光素子について、図13を用いて説明する。図13は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子100は、実施の形態4に係る発光素子50と比較すると、発光体層6と電子注入電極7との間に電子輸送層81をさらに備え、基板1の上に形成した電子注入電極7と、透明基板8の上に形成した発光体層6とを、接着性を有する電子輸送層81によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層3が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態4に係る発光素子50と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、正孔注入電極2と正孔輸送層3との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔注入電極2と透明基板8との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。

30

次に、発光素子100の各構成部材について説明する。なお、実施の形態4に係る発光素子50と実質的に同一の部材については説明を省略する。また、この発光素子100の電子輸送層81を構成する部材は、実施の形態7に係る発光素子80と実質的に同一であるため、説明を省略する。

次に、この発光素子100の製造方法について、図14を用いて説明する。この発光素子100は、以下の工程によって作製される。

(a)透明基板8を準備する。

(b)次に、前記透明基板8の上に、透明な正孔注入電極2を形成する(図14(a))。

40

(c)次いで、前記正孔注入電極2の上に、正孔輸送層3を形成する(図14(b))。

(d)さらに、前記正孔輸送層3の上に、前述の表面に発光性有機材料5を担持した金属酸化物半導体多孔体4を含む発光体層6を形成する(図14(c))。なお、発光体層6の形成方法は前述の通りである。これによって基板Gを準備する。

(e)一方、基板1を準備する。

(f)次に、前記基板1の上に、電子注入電極7を形成する(図14(d))。

(g)次いで、前記電子注入電極7の上に、電子輸送層81を形成する(図14(e))。これによって基板Hを準備する。

(h)基板Gの発光体層6と、基板Hの電子輸送層81とを互いに対向させて貼り合わせる(図14(f))。

50

以上の工程によって、発光素子 100 を形成できるが、これらに限定されない。

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことが、より望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

(実施の形態 11)

本発明の実施の形態 11 に係る発光素子について、図 7 を用いて説明する。図 7 は、実施の形態 5 に係る発光素子 60 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 11 に係る発光素子は、実施の形態 5 に係る発光素子 60 と比較すると、実施の形態 10 に係る発光素子 100 の電子注入電極 7 に接続された薄膜トランジスタ 21 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細な説明を省略する。

10

(実施の形態 12)

本発明の実施の形態 12 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 の互いに直交する x 電極 22 と y 電極 23 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。実施の形態 12 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、複数個の実施の形態 11 に係る発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

次に、この実施の形態 12 に係る表示装置の製造方法を、図 15 を用いて説明する。図 15 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 12 に係る表示装置 110 における y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 10 の発光素子 100 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて電子輸送層 81 を塗布形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 10 の発光素子 100 と同様に、透明な正孔注入電極 2 を形成し、次いで、正孔輸送層 3 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成した後、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 110 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 41R、41G、41B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 42 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

20

30

(実施の形態 13)

本発明の実施の形態 13 に係る発光素子について、図 16 を用いて説明する。図 16 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 120 は、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と比較すると、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層 121 をさらに備え、基板 1 の上に形成した正孔注入電極 2 と、透明基板 8 の上に形成した正孔輸送層 3 とを、接着性を有する正孔注入層 121 によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、電子注入電極 7 と発光体層 6 との間に電子輸送層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、電子注入電極 7 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、電子注入電極 7 と金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を含む発光体層 6 との間に、n 型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。またさらに、正孔注入電極 2 が黒色電極であってもよい。これによって、外光コントラストを良好にできる。

40

次に、発光素子 120 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

50



まず、正孔注入層 1 2 1 について説明する。正孔注入層 1 2 1 としては、基板 1 の上の正孔注入電極 2 と透明基板 8 の上の正孔輸送層 3 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。さらに好ましくは、正孔注入層 1 2 1 の最高占有分子軌道 (HOMO) と、正孔注入電極 2 の仕事関数との間で電位障壁がなく、容易に正孔注入がなされる高分子材料であればよい。特に好適な例としては、ポリアニリン誘導体等が用いられるが、これらに限定されない。また、高分子材料に電子アクセプターをドーピングして導電性を高めた複合層も同様の効果があり、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) にポリスチレンスルホン酸 (PSS) をドーピングしたものが挙げられるが、これらに限定されない。またさらに、導電性又は非導電性ポリマーに低分子系の正孔注入層材料を分子分散させた形態も同様に可能である。低分子系の正孔注入層材料としては、イオン化ポテンシャルの小さい銅フタロシアニン (CuPc) スターバーストアミンと呼ばれる高分子量アリアルアミンが用いられるが、これらに限定されない。

10

さらに好ましくは、正孔注入層 1 2 1 には、その界面付近に光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板 1 の上の正孔注入電極 2 と透明基板 8 の上の正孔輸送層 3 との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

また、正孔注入層 1 2 1 の成膜方法としては、インクジェット法、ディッピング、スピコート、その他公知の塗布方法を使用することができる。

次に、この発光素子 1 2 0 の製造方法について、図 1 7 を用いて説明する。この発光素子 1 2 0 は、以下の工程によって作製される。

20

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する (図 1 7 (a))。

(c) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 1 7 (b))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。

(d) 次いで、前記発光体層 6 の上に、正孔輸送層 3 を形成する (図 1 7 (c))。これによって基板 1 を準備する。

(e) 一方、基板 1 を準備する。

(f) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する (図 1 7 (d))。

30

(g) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔注入層 1 2 1 を形成する (図 1 7 (e))。これによって基板 J を準備する。

(h) 次いで、基板 I の正孔輸送層 3 と、基板 J の正孔注入層 1 2 1 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 1 7 (f))。

以上の工程によって、発光素子 1 2 0 を形成できるが、これらに限定されない。

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

(実施の形態 1 4)

本発明の実施の形態 1 4 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 1 4 に係る発光素子は、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 と比較すると、実施の形態 1 3 に係る発光素子 1 2 0 の正孔注入電極 2 に接続された薄膜トランジスタ 2 1 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

40

(実施の形態 1 5)

本発明の実施の形態 1 5 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 の互いに直交する x 電極 2 2 と y 電極 2 3 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。実施の形態 1 5 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、複数個の実施の形態 1 4 に係る発光素子

50

が、２次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

次に、この実施の形態１５に係る表示装置の製造方法を、図１８を用いて説明する。図１８は、異なる複数の画素４１Ｒ、４１Ｇ、４１Ｂを有する別例の実施の形態１５に係る表示装置１３０のｙ電極２３と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板１上に薄膜トランジスタ２１とｘ電極２２、ｙ電極２３とを順次形成した後、実施の形態１３に係る発光素子１２０と同様に、正孔注入電極２を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔注入層１２１を塗布形成する。一方の透明基板８についても、実施の形態１３の発光素子１２０と同様に、透明な電子注入電極７を形成し、次いで、発光体層６を形成し、次いで、正孔輸送層３を形成した後、基板１と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置１３０を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層６を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、ＲＧＢの各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素４１Ｒ、４１Ｇ、４１Ｂに色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域４２を形成してもよく、実施の形態３と同様の手段を講じることができる。

10

（実施の形態１６）

本発明の実施の形態１６に係る発光素子について、図１９を用いて説明する。図１９は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子１４０は、実施の形態４に係る発光素子５０と比較すると、正孔注入電極２と正孔輸送層３との間に正孔注入層１２１をさらに備え、基板１の上に形成した正孔輸送層３と、透明基板８の上に形成した正孔注入電極２とを、接着性を有する正孔注入層１２１によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層３が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態４に係る発光素子５０と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、発光体層６と電子注入電極７との間に電子輸送層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔注入電極２と透明基板８との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、電子注入電極７と金属酸化物半導体微粒子４の多孔体を含む発光体層６との間にｎ型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子４の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極７に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。

20

30

次に、発光素子１４０の各構成部材について説明する。なお、実施の形態４に係る発光素子５０と実質的に同一の部材については説明を省略する。また、この発光素子１４０の正孔注入層１２１を構成する部材は、実施の形態１３に係る発光素子１２０と実質的に同一であるため、説明を省略する。

次に、この発光素子１４０の製造方法について、図２０を用いて説明する。この発光素子１４０は、以下の工程によって作製される。

（ａ）透明基板８を準備する。

（ｂ）次いで、前記透明基板８の上に、透明な正孔注入電極２を形成する（図２０（ａ））。

40

（ｃ）次いで、前記正孔注入電極２の上に、正孔注入層１２１を形成する（図２０（ｂ））。これによって基板Ｋを準備する。

（ｄ）一方、基板１を準備する。

（ｅ）次いで、前記基板１の上に、電子注入電極７を形成する（図２０（ｃ））。

（ｆ）次いで、前記電子注入電極７の上に、前述の表面に発光性有機材料５を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層６を形成する（図２０（ｄ））。なお、発光体層６の形成方法は前述の通りである。

（ｇ）次いで、前記発光体層６の上に、正孔輸送層３を形成する（図２０（ｅ））。これによって基板Ｌを準備する。

（ｈ）次いで、基板Ｋの正孔注入層１２１と、基板Ｌの正孔輸送層３とを互いに対向させ

50

て貼り合わせる（図 20（f））。

以上の工程によって、発光素子 140 を形成できるが、これらに限定されない。

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

（実施の形態 17）

本発明の実施の形態 17 に係る発光素子について、図 8 を用いて説明する。図 8 は、実施の形態 5 に係る発光素子 60 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 17 に係る発光素子は、実施の形態 5 に係る発光素子 60 と比較すると、実施の形態 16 に係る発光素子 140 の電子注入電極 7 に接続された薄膜トランジスタ 21 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

10

（実施の形態 18）

本発明の実施の形態 18 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 の互いに直交する x 電極 22 と y 電極 23 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。実施の形態 18 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、複数個の実施の形態 17 に係る発光素子が、2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

次に、この実施の形態 18 に係る表示装置の製造方法を、図 21 を用いて説明する。図 21 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 18 に係る表示装置 150 の y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 16 の発光素子 140 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成し、次いで、正孔輸送層 3 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 16 の発光素子 140 と同様に、透明な正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔注入層 121 を塗布形成した後、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 150 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 41R、41G、41B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 42 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

20

30

また、この表示装置 150 では、実施の形態 6 と同様に、画素ピッチに応じた位置合わせを必要とするのは基板 1 側のみとなり、透明基板 8 側は、透明な正孔注入電極 2 と正孔注入層 121 がベタ薄膜として製造できる。これにより、貼り合わせ時の位置決め精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。

（実施の形態 19）

本発明の実施の形態 19 に係る表示装置について、図 22 を用いて説明する。図 22 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する実施の形態 19 に係る表示装置 160 の y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。この表示装置 160 は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この表示装置 160 は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、正孔注入電極 2 と薄膜トランジスタ 21 とが接続している部分を接着層 161 として、基板 1 側と透明基板 8 側とを貼り合わせている点で相違する。また、接着層 161 は、正孔注入電極 2 と薄膜トランジスタ 21 との接続部となる導電性領域 162 と、それ以外の非導電性領域 163 とを備える。これにより、透明基板 8 側から、電子注入電極 7、発光体層 6、正孔輸送層 3、正孔注入電極 2 を順次積層する従来の有機 EL 素子の作製方法を用いながら、容易に上面光取り出し構造の表示装置を提供できる。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一なので、説明を省略する。なお、前述の表示装置の層構成は、発光体層 / 正孔輸送層の 2 層構

40

50

成であったが、発光体層のみ、正孔輸送層／発光体層／電子輸送層、正孔注入層／正孔輸送層／発光体層／電子輸送層等、１層以上の有機層を積層した構成であってもよい。また、電子注入電極が薄膜トランジスタと接続している逆極性の構成であってもよい。

次に、表示装置 160 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

接着層 161 内の導電性領域 162 については、Ag ペーストやカーボンペースト等、公知の導電性ペーストを用いることができる。また、成膜方法としては、スクリーン印刷やインクジェット法等の、公知の塗布方法を用いることができる。一方、非導電性領域 163 については、基板 1 と透明基板 8 の上の正孔注入電極 2 又は正孔輸送層 3 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。例としては、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリイミド等、公知の高分子系材料を用いることができる。また、成膜方法としては、スクリーン印刷やインクジェット法等の、公知の塗布方法を用いることができる。さらに好ましくは、非導電性領域 163 には、光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板 1 と透明基板 8 の上の正孔注入電極 2 又は正孔輸送層 3 との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

#### 【実施例 1】

本発明の実施例 1 に係る発光素子について図 1 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 1 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、電子注入電極 7 を形成した透明基板 8 として、市販の ITO 膜付ガラス基板を用いた。また、金属酸化物半導体多孔体には、TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体を用いた。前記多孔体の表面に担持する発光性有機材料 5 としては、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - ジエチルアミノクマリン - 4 - カルボン酸 (BDCC) を用いた。基板 1 にはガラス基板を用い、正孔注入電極 2 には Al を用い、正孔輸送層 3 には PVK を用いた。

次に、この発光素子の製造方法について図 2 を用いて説明する。この発光素子は、以下の工程によって製造される。

(a) 電子注入電極 7 を形成した透明基板 8 として、市販の ITO 膜付ガラス基板を準備した (図 2 (a))。これをアルカリ洗剤、水、アセトン、イソプロピルアルコール (IPA) を用いて超音波洗浄し、次いで沸騰した IPA 溶液から引き上げて乾燥した。最後に、UV/O<sub>3</sub> 洗浄した。

(b) 前記 ITO 膜付ガラス基板の上に金属酸化物半導体多孔体層として、TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体層を形成した。

この TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体層の製造方法について以下に説明する。

(1) まず、チタンイソプロポキシドを室温で硝酸水溶液中に滴下して加水分解させ、80℃ に加熱して 8 時間程度攪拌することによってゾル溶液を得る。

(2) 次に、オートクレーブにて 250℃ で 12 時間熟成することによって粒径 10 nm ~ 20 nm 程度の TiO<sub>2</sub> 微粒子を含むコロイド溶液を作製した。

(3) このコロイド溶液をロータリエバポレータで濃縮した後、ポリエチレングリコールを 30% 程度添加して最終的な TiO<sub>2</sub> ペーストを作製した。

(4) 次に、基板 1 上に TiO<sub>2</sub> ペーストをドクターブレード法によって塗布し、この TiO<sub>2</sub> 膜を、室温、空气中で 10 分間乾燥した後、450℃ で 30 分間焼成した。

(5) 更に、この TiO<sub>2</sub> 薄膜を TiCl<sub>4</sub> 水溶液に浸して一晩放置した後、水洗浄を行い、再び 450℃ で 30 分間焼成した。

以上の工程によって金属酸化物半導体多孔体として、TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体を形成した。

(c) 前記 ITO 膜付ガラス基板の ITO 膜の上に形成した TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体の表面に、次の手順で発光性有機材料 5 を吸着させた。まず、BDCC をエタノール中に超音波攪拌装置を用いて分散させる。この分散液を連続攪拌しながら、その中に TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体を形成した前記 ITO 膜付ガラス基板を一晩浸漬した。これによって、TiO<sub>2</sub> 薄膜多

孔体層の表面に発光性有機材料のB D C Cを担持させて発光体層6を形成した(図2(b))。これを基板Aとした。

(d) 一方、基板1としては、ガラス基板を用いた。これを前記のITO膜付ガラス基板と同様に洗浄した後、正孔注入電極2として、基板1上にAlを真空蒸着法で成膜したものを準備した(図2(c))。

(e) PVKをクロロホルムに溶解させ、前記正孔注入電極の上に、スピンコートにより塗布して、正孔輸送層6とした(図2(d))。これを基板Bとした。

(f) 次に、正孔輸送層3を塗布した直後に、基板Bの正孔輸送層3を、基板Aの発光体層6の上に重ねて常温で静置し、基板Aと基板Bとを貼り合せて発光素子を作製した(図2(e))。

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、8Vで発光輝度が $500\text{ cd/m}^2$ 、発光効率は $3.5\text{ cd/A}$ を示し、以下に示す比較例の発光素子と同等の発光特性を示した。また、この実施例1で作成した金属酸化物半導体多孔体の表面積を、BET比表面積測定法で調べたところ、平面電極の約800倍の面積を有していた。この発光素子について、初期発光輝度 $300\text{ cd/m}^2$ として寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は13000時間であった。これは比較例1に比べて長かった。

#### 【実施例2】

本発明の実施例2に係る表示装置について、図5を用いて説明する。この表示装置40は、実施の形態3に係る表示装置と同様に薄膜トランジスタ21を有するが、RGBの3色の画素41R、41G、41Bを有する点で相違している。各画素41R、41G、41Bでは、発光性有機材料をそれぞれ対応するように変えている。また、この表示装置40では、各画素間を隔てる画素分離領域42が設けられている。この画素分離領域42では、金属酸化物半導体粒子4の表面に黒色染料を担持させて各画素を分離している。

この表示装置40の製造方法について説明する。この表示装置40は、実施の形態1に係る発光素子を2次元配列させているものである。この表示装置40の製造方法では、それぞれの画素ごとに異なる発光性有機材料5を使用する。また、各画素間の画素分離領域42に対応する箇所では金属酸化物半導体粒子4の表面に黒色染料を担持する。この場合、透明基板8の側に発光体層6が形成され、正孔輸送層3を接着層として、基板1の側の正孔注入電極2と透明基板8側の発光体層6とが貼り合わされる。このため、それぞれの発光性有機材料5を担持した発光体層6と正孔注入電極2との位置合せを行う必要がある。この場合に、画素分離領域42と各画素41との配置において、画素分離領域42をやや広く設定しておくことによって画素41の位置が多少ずれても隣接する画素の部分に影響しないようにすることができる。

#### 【実施例3】

本発明の実施例3に係る発光素子について図1を用いて説明する。この発光素子では、実施例1に係る発光素子と比較すると、正孔注入電極として、Alの代わりにCuOとCu<sub>2</sub>Oとの混合物を用いている点で相違する。これにより正孔注入電極が黒色を呈する。この正孔注入電極は、実施例1の正孔注入電極同様、スパッタリング法によって形成した。

コントラストの評価は、素子の発光面に対して45度の角度から100lxの白色光を照射し、発光輝度が $300\text{ cd/m}^2$ の条件下で、発光素子をON/OFFした時の、非発光輝度との比で行った。本実施例3におけるコントラストは300:1以上であった。これは後述する比較例1よりも良好であった。

#### 【実施例4】

本発明の実施例4に係る発光素子について図6を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態4に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例1に係る発光素子と比較すると、透明な正孔注入電極2を形成した透明基板8として、市販のITO膜付ガラス基板を、電子注入電極7としてMgAgを用いた点で相違する。電子注入電極7は真空蒸着法により形成した。なお、

10

20

30

40

50

実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、 $550 \text{ cd/m}^2$  の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は  $13000$  時間であった。

#### 【実施例 5】

本発明の実施例 5 に係る発光素子について図 10 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 7 に係る発光素子と同一の構成を有しているため、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間にある電子輸送層 8 1 として CN - PPV を、電子注入電極 7 として In ZnO を用いた点で相違する。電子輸送層 8 1 はスピンコート法により、電子注入電極 7 はスパッタ法により成膜した。なお、実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、 $520 \text{ cd/m}^2$  の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は  $12000$  時間であった。

10

#### 【実施例 6】

本発明の実施例 6 に係る発光素子について図 13 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 10 に係る発光素子と同一の構成を有しているため、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 4 に係る発光素子と比較すると、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間にある電子輸送層 8 1 として CN - PPV を用いた点で相違する。電子輸送層 8 1 はスピンコート法により成膜した。なお、実施例 4 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、 $510 \text{ cd/m}^2$  の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は  $12000$  時間であった。

20

#### 【実施例 7】

本発明の実施例 7 に係る発光素子について図 16 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 13 に係る発光素子と同一の構成を有しているため、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間にある正孔注入層 1 2 1 として PEDOT / PSS を用いた点で相違する。正孔注入層 1 2 1 はスピンコート法により成膜した。なお、実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、 $560 \text{ cd/m}^2$  の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は  $11000$  時間であった。

30

#### 【実施例 8】

本発明の実施例 8 に係る発光素子について図 19 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 16 に係る発光素子と同一の構成を有しているため、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 4 に係る発光素子と比較すると、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間にある正孔注入層 1 2 1 として PEDOT / PSS を用いた点で相違する。正孔注入層 1 2 1 はスピンコート法により成膜した。なお、実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、 $540 \text{ cd/m}^2$  の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は  $12000$  時間であった。

40

なお、以上の説明では、金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層 6 に加えて、有機材料を含む層が 1 又は 2 層の構成例を示したが、有機材料を含む層が複数層からなる構成であってもよい。

#### (比較例 1)

市販の ITO 付ガラス基板を実施例 1 の透明基板 8 と同様に洗浄し、その上に、真空蒸着により、TPD、3 - (2 - ベンゾチアゾリル) - 7 - ジエチルアミノクマリン (クマリン 6) を蒸着して正孔輸送層、発光体層を順に成膜し、更に MgAg を蒸着して電子注入電極を形成した。なお、電子注入電極を形成した後に、低湿度低酸素濃度環境下で、ガラス板とエポキシ接着剤によりパッケージングして発光素子を得た。

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、7 V で発光輝

50

度が  $350 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率は  $2.0 \text{ cd/A}$ を示した。この発光素子を、実施例 1 と初期の輝度が同じ条件下で寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は 8000 時間であった。さらに、実施例 3 と同様にコントラストを評価したところ、170:1 であった。

(実施の形態 20)

本発明の実施の形態 20 に係る発光素子について、図 25 を用いて説明する。図 25 は、この発光素子 300 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 300 は、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と比較すると、正孔輸送層 3 内にわたって分散しているスペーサ 301 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 301 によって、前記正孔輸送層 3 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔輸送層 3 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 301 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

10

次に、この発光素子 10 の各構成部材について説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一の構成部材については説明を省略する。

まず、スペーサ 301 について説明する。スペーサ 301 としては従来の液晶ディスプレイパネル等で用いられているビーズスペーサを使用することができる。また、透明性と絶縁性に優れた材料からなり、粒径の均一性に優れたものが好ましい。ビーズスペーサとしては、一般にシリカ製のものと樹脂製のものがあるが、低温発泡が起こりにくく、成膜時の欠陥防止という点では、正孔輸送層材料の熱膨張率と大きく異ならない樹脂製スペーサが、さらに好ましい。この場合スペーサ 301 に用いられる材料としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリルモノマー等を主成分とする架橋共重合体が好適であるが、これらに限定されない。また、スペーサ 301 の電極面に垂直な断面の形状は、円形、楕円形、台形、三角形等、任意の形状であってよいが、膜厚の均一性に優れている円形が好適である。またさらに、電極面との密着性を向上させるために、表面処理を施したものであってもよい。表面処理には、スペーサ 301 の表面にポリオレフィンやポリアクリル等の熱可塑性樹脂で被覆する等の方法がある。

20

30

スペーサ 301 の粒径によって正孔輸送層 3 の膜厚が規定される。このスペーサ 301 の粒径は、 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲内であることがさらに好ましい。正孔輸送層 3 の膜厚が  $0.01 \mu\text{m}$  以下になると、正孔注入電極 2 の表面粗さが問題となる。表面粗さを小さくするには、新たな製造工程を追加しなければならず、製造コストが増加する。一方、正孔輸送層 3 の膜厚が  $10 \mu\text{m}$  を越えると、駆動電圧が上昇する。正孔輸送層内を移動する正孔の数は、正孔移動度、印加電圧の 2 乗、正孔輸送層膜厚の - 3 乗に比例する。前述の正孔輸送層材料を用いた場合、薄膜トランジスタによる駆動が可能な 10 V 程度の電圧では、正孔輸送層の膜厚が  $10 \mu\text{m}$  を越えると、輝度確保に十分な電流が流れない。

また、スペーサ 301 を含む正孔輸送層 3 の成膜方法としては、前述の正孔輸送層 3 の成膜方法と同一の方法を用いることができる。成膜の際は、前処理として正孔輸送層材料を有機溶剤に溶解させ、この溶液中に超音波分散等の公知の方法によってスペーサを分散させた分散液を作製する。樹脂製スペーサの場合には、有機溶剤中で溶解しない材料又は有機溶剤の選定が必要となる。一方、シリカ製スペーサの場合には、有機溶剤の選択肢が豊富である点で、より好ましい。なお、分散補助を目的に、界面活性剤等を添加又は共分散させてもよい。

40

このように、貼り合わせ時の接着層として機能する正孔輸送層 3 は、成膜時に厳密な膜厚の規制ができない上、貼り合わせ後の機械的強度等を考慮すると、厚膜であることが好ましい。一方で、発光品位の安定した発光素子を再現性よく提供するには、有機層の膜厚の均一化が必要であり、特に他の有機層に比べて厚膜が必要とされる正孔輸送層 4 の膜厚

50

を均一化することは重要である。前述のように、正孔輸送層 3 の層内にスペーサ 301 を導入することで、正孔輸送層 3 の膜厚を容易に規制することができる。

次に、この発光素子 300 の製造方法について図 26 を用いて説明する。この発光素子 300 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する (図 26 (a))。

(c) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、表面に前記の発光性有機材料 5 を担持する金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 26 (b))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 M を準備する。

(d) 一方、基板 1 を準備する。

(e) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する (図 26 (c))。

(f) 次いで、有機溶剤中に正孔輸送層材料を溶解し、スペーサ 301 を超音波分散させる。

(g) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、前述のスペーサ 301 を分散させた正孔輸送層材料の溶液を塗布成膜して、正孔輸送層 3 を形成する (図 26 (d))。これによって基板 N を準備する。

(h) 次いで、基板 M の発光体層 6 と、基板 N の正孔輸送層 3 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 26 (e))。

以上の工程によって発光素子 300 を作製できるが、これらに限定されるものではない。

(実施の形態 21)

本発明の実施の形態 21 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。実施の形態 21 に係る発光素子は、図 3 に示す実施の形態 2 に係る発光素子 20 と比較すると、実施の形態 1 に係る発光素子 10 の代わりに、実施の形態 20 に係る発光素子 300 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 2 に係る発光素子 20 と実質的に同一であり、説明を省略する。

(実施の形態 22)

本発明の実施の形態 22 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 22 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 20 の代わりに、実施の形態 21 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 22 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 301 を内在する正孔輸送層 3 によって貼り合わせている。これにより、正孔輸送層 3 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と実質的に同一であり、説明を省略する。

次に、この実施の形態 22 に係る表示装置の製造方法を、図 27 を用いて説明する。図 27 は、RGB 3 色の複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 22 に係る表示装置 310 の発光面に垂直で、且つ y 電極 23 に垂直な断面図である。各画素 41R、41G、41B では、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 21 の発光素子 300 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、スペーサ 301 を内在した正孔輸送層 3 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 21 の発光素子 300 と同様に、透明な電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成する。この場合、基板 1 の上には、薄膜トランジスタ 21、x 電極 22、y 電極 23、正孔注入電極 2 が、各画素 41 ごとにアライメントされて形成され、一方の透明基板 8 の上には、発光体層 6 が各画素 41 ごとにアライメントされて形成される。スペーサ 3 を内在した正孔輸送層 3 は、ベタ薄膜でよいので、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセスによって一体成膜することが可能である。次いで、正孔輸送層 3 と発光体層 6 とを



互いに対向させてアライメントしながら、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる。以上の工程により、この表示装置 3 1 0 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

(実施の形態 2 3)

本発明の実施の形態 2 3 に係る発光素子について、図 2 8 を用いて説明する。図 2 8 は、この発光素子 3 2 0 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 3 2 0 は、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と比較すると、正孔輸送層 3 内にわたって分散しているスペーサ 3 0 1 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 3 0 1 によって、前記正孔輸送層 3 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔輸送層 3 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 3 0 1 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

10

この発光素子 3 2 0 の各構成部材については、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 並びに実施の形態 2 0 に係る発光素子 3 0 0 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

次に、この発光素子 3 2 0 の製造方法について、図 2 9 を用いて説明する。この発光素子 3 2 0 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する (図 2 9 (a))。

20

(c) 次いで、有機溶剤中に正孔輸送層材料を溶解し、スペーサ 3 0 1 を超音波分散させる。

(d) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、前述のスペーサ 3 0 1 を分散させた正孔輸送層材料の溶液を塗布成膜して、正孔輸送層 3 を形成する (図 2 9 (b))。これによって基板 O を準備する。

(e) 一方、基板 1 を準備する。

(f) 次いで、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する (図 2 9 (c))。

(g) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 2 9 (d))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 P を準備する。

30

(h) 次いで、基板 O の正孔輸送層 3 と、基板 P の発光体層 6 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 2 9 (e))。

以上の工程によって、発光素子 3 2 0 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

(実施の形態 2 4)

本発明の実施の形態 2 4 に係る発光素子について、図 8 を用いて説明する。実施の形態 2 4 に係る発光素子は、図 8 に示す実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 と比較すると、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 の代わりに、実施の形態 2 3 に係る発光素子 3 2 0 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

40

(実施の形態 2 5)

本発明の実施の形態 2 5 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 2 5 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 の代わりに、実施の形態 2 4 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 2 5 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 3 0 1 を内在する正孔輸送層 3 によって貼り合わせている。これにより、正孔輸送層 3 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

50

次に、この実施の形態 25 に係る表示装置の製造方法を、図 30 を用いて説明する。図 30 は、RGB 3 色の複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 25 に係る表示装置 330 の発光面に垂直で、且つ y 電極 23 に垂直な断面図である。各画素 41R、41G、41B では、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 24 の発光素子 320 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 24 の発光素子 320 と同様に、透明な正孔注入電極 2 を形成し、次いで、スペーサ 301 を内在した正孔輸送層 3 を形成する。この場合、基板 1 の上には薄膜トランジスタ 21、x 電極 22、y 電極 23、電子注入電極 7、さらに発光体層 6 が各画素 41 ごとにアライメントされて形成される。このため、薄膜トランジスタ 21 から発光体層 6 までを一貫した製造プロセスにより積層すればよい。一方、透明基板 8 の上の正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 とはベタ薄膜でよいので、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセス等によって一体成膜することが可能である。これにより、発光体層 6 と正孔輸送層 3 とを互いに対向させて、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる際の、アライメント精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。以上の工程により、この表示装置 330 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

10

#### (実施の形態 26)

本発明の実施の形態 26 に係る発光素子について、図 31 を用いて説明する。図 31 は、この発光素子 340 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 340 は、実施の形態 7 に係る発光素子 80 と比較すると、電子輸送層 81 内にわたって分散しているスペーサ 301 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 301 によって、前記電子輸送層 81 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 7 に係る発光素子 80 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。さらに、電子輸送層 81 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 301 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

20

この発光素子 340 の各構成部材については、実施の形態 7 に係る発光素子 80 並びに実施の形態 20 に係る発光素子 300 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

30

次に、この発光素子 340 の製造方法について図 32 を用いて説明する。この発光素子 340 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する (図 32 (a))。

(c) 次いで、有機溶剤中に電子輸送層材料を溶解し、スペーサ 301 を超音波分散させる。

(d) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述のスペーサ 301 を分散させた電子輸送層材料の溶液を塗布成膜して、電子輸送層 81 を形成する (図 32 (b))。これによって基板 Q を準備する。

40

(e) 一方、基板 1 を準備する。

(f) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する (図 32 (c))。

(g) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔輸送層 3 を形成する (図 32 (d))。

(h) 次いで、前記正孔輸送層 3 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 32 (e))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 R を準備する。

(i) 次いで、基板 Q の電子輸送層 81 と、基板 R の発光体層 6 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 32 (f))。

以上の工程によって発光素子 340 を作製できるが、これらに限定されるものではない

50

。

## (実施の形態 27)

本発明の実施の形態 27 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。実施の形態 27 に係る発光素子は、図 3 に示す実施の形態 2 に係る発光素子 20 と比較すると、実施の形態 1 に係る発光素子 10 の代わりに、実施の形態 26 に係る発光素子 340 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 2 に係る発光素子 20 と実質的に同一であり、説明を省略する。

## (実施の形態 28)

本発明の実施の形態 28 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 28 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 20 の代わりに、実施の形態 27 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 28 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 301 を内在する電子輸送層 81 によって貼り合わせている。これにより、電子輸送層 81 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と実質的に同一であり、説明を省略する。

10

次に、この実施の形態 28 に係る表示装置の製造方法を、図 33 を用いて説明する。図 33 は、RGB 3 色の複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 28 に係る表示装置 350 の発光面に垂直で、且つ y 電極 23 に垂直な断面図である。各画素 41R、41G、41B では、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 26 の発光素子 340 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、正孔輸送層 3、発光体層 6 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 26 の発光素子 340 と同様に、スペーサ 301 を内在した電子輸送層 81 を形成する。この場合、基板 1 の上には薄膜トランジスタ 21、x 電極 22、y 電極 23、正孔注入電極 2、さらに発光体層 6 が各画素 41 ごとにアライメントされて形成される。このため、薄膜トランジスタ 21 から発光体層 6 までを一貫した製造プロセスにより積層すればよい。一方、透明基板 8 の上の電子注入電極 7 と電子輸送層 81 とはベタ薄膜でよいから、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセス等によって一体成膜することが可能である。これにより、発光体層 6 と電子輸送層 81 とを互いに対向させて、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる際の、アライメント精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。以上の工程により、この表示装置 350 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

20

30

## (実施の形態 29)

本発明の実施の形態 29 に係る発光素子について、図 34 を用いて説明する。図 34 は、この発光素子 360 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 360 は、実施の形態 10 に係る発光素子 100 と比較すると、電子輸送層 81 内にわたって分散しているスペーサ 301 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 301 によって、前記電子輸送層 81 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 10 に係る発光素子 100 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。さらに、電子輸送層 81 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 301 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

40

この発光素子 360 の各構成部材については、実施の形態 10 に係る発光素子 100 並びに実施の形態 20 に係る発光素子 300 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

次に、この発光素子 360 の製造方法について図 35 を用いて説明する。この発光素子 360 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する (図 35 (a))

50

)。

( c ) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔輸送層 3 を形成する ( 図 3 5 ( b ) )。

( d ) 次いで、前記正孔輸送層 3 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する ( 図 3 5 ( c ) )。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 S を準備する。

( e ) 一方、基板 1 を準備する。

( f ) 次いで、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する ( 図 3 5 ( d ) )。

( g ) 次いで、有機溶剤中に電子輸送層材料を溶解し、スぺーサ 3 0 1 を超音波分散させる。

( h ) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述のスぺーサ 3 0 1 を分散させた電子輸送層材料の溶液を塗布成膜して、電子輸送層 8 1 を形成する ( 図 3 5 ( e ) )。これによって基板 T を準備する。

( i ) 次いで、基板 S の発光体層 6 と、基板 T の電子輸送層 8 1 とを互に対向させて貼り合わせる ( 図 3 5 ( f ) )。

以上の工程によって発光素子 3 6 0 を作製できるが、これらに限定されるものではない。

( 実施の形態 3 0 )

本発明の実施の形態 3 0 に係る発光素子について、図 7 を用いて説明する。実施の形態 3 0 に係る発光素子は、図 7 に示す実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 と比較すると、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 の代わりに、実施の形態 2 9 に係る発光素子 3 6 0 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

( 実施の形態 3 1 )

本発明の実施の形態 3 1 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 3 1 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の代わりに、実施の形態 3 0 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 3 1 の表示装置によれば、前述したようにスぺーサ 3 0 1 を内在する電子輸送層 8 1 によって貼り合わせている。これにより、電子輸送層 8 1 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

次に、この実施の形態 3 1 に係る表示装置の製造方法を、図 3 6 を用いて説明する。図 3 6 は、RGB 3 色の複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の実施の形態 3 1 に係る表示装置 3 7 0 の発光面に垂直で、且つ y 電極 2 3 に垂直な断面図である。各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 2 9 の発光素子 3 6 0 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、スぺーサ 3 0 1 を内在した電子輸送層 8 1 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 2 9 の発光素子 3 6 0 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、正孔輸送層 3、発光体層 6 を形成する。この場合、基板 1 の上には、薄膜トランジスタ 2 1、x 電極 2 2、y 電極 2 3、電子注入電極 7 が、各画素 4 1 ごとにアライメントされて形成され、一方の透明基板 8 の上には、発光体層 6 が各画素 4 1 ごとにアライメントされて形成される。スぺーサ 3 を内在した電子輸送層 8 1 は、ベタ薄膜でよいから、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセスによって一体成膜することが可能である。次いで、電子輸送層 8 1 と発光体層 6 とを互に対向させてアライメントしながら、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる。以上の工程により、この表示装置 3 7 0 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

( 実施の形態 3 2 )

本発明の実施の形態 3 2 に係る発光素子について、図 3 7 を用いて説明する。図 3 7 は

、この発光素子 380 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 380 は、実施の形態 13 に係る発光素子 120 と比較すると、正孔注入層 121 内にわたって分散しているスペーサ 301 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 301 によって、前記正孔注入層 121 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 13 に係る発光素子 120 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入層 121 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 301 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

この発光素子 380 の各構成部材については、実施の形態 13 に係る発光素子 120 並びに実施の形態 20 に係る発光素子 300 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

次に、この発光素子 380 の製造方法について図 38 を用いて説明する。この発光素子 380 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する (図 38 (a))。

(c) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 38 (b))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 U を準備する。

(d) 次いで、前記発光体層 6 の上に、正孔輸送層 3 を形成する (図 38 (c))。

(e) 一方、基板 1 を準備する。

(f) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する (図 38 (d))。

(g) 次いで、有機溶剤中に正孔注入層材料を溶解し、スペーサ 301 を超音波分散させる。

(h) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、前述のスペーサ 301 を分散させた正孔注入層材料の溶液を塗布成膜して、正孔注入層 121 を形成する (図 38 (e))。これによって基板 V を準備する。

(i) 次いで、基板 U の正孔輸送層 3 と、基板 V の正孔注入層 121 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 38 (f))。

以上の工程によって発光素子 380 を作製できるが、これらに限定されるものではない。

(実施の形態 33)

本発明の実施の形態 33 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。実施の形態 33 に係る発光素子は、図 3 に示す実施の形態 2 に係る発光素子 20 と比較すると、実施の形態 1 に係る発光素子 10 の代わりに、実施の形態 32 に係る発光素子 380 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 2 に係る発光素子 20 と実質的に同一であり、説明を省略する。

(実施の形態 34)

本発明の実施の形態 34 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 34 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 20 の代わりに、実施の形態 33 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 34 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 301 を内在する正孔注入層 121 によって貼り合わせている。これにより、正孔注入層 121 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と実質的に同一であり、説明を省略する。

次に、この実施の形態 34 に係る表示装置の製造方法を、図 39 を用いて説明する。図 39 は、RGB 3 色の複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 34 に係る表示装置 390 の発光面に垂直で、且つ y 電極 23 に垂直な断面図である。各画素 41R、41G、41B に、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配

10

20

30

40

50

置することにより、３原色フルカラー表示装置とすることができる。その製造方法は、まず基板１上に薄膜トランジスタ２１とｘ電極２２、ｙ電極２３とを順次形成した後、実施の形態３２の発光素子３８０と同様に、正孔注入電極２を形成し、次いで、スペーサ３０１を内在した正孔注入層１２１を形成する。一方の透明基板８についても、実施の形態３２の発光素子３８０と同様に、電子注入電極７を形成し、次いで、発光体層６、正孔輸送層３を形成する。この場合、基板１の上には、薄膜トランジスタ２１、ｘ電極２２、ｙ電極２３、正孔注入電極２が、各画素４１ごとにアライメントされて形成され、一方の透明基板８の上には、発光体層６が各画素４１ごとにアライメントされて形成される。スペーサ３を内在した正孔注入層１２１は、ベタ薄膜でよいから、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセスによって一体成膜することが可能である。次いで、正孔注入層１２１と正孔輸送層３とを互いに対向させてアライメントしながら、基板１と透明基板８とを貼り合わせる。以上の工程により、この表示装置３９０を形成できるが、これらに限定されるものではない。

10

（実施の形態３５）

本発明の実施の形態３５に係る発光素子について、図４０を用いて説明する。図４０は、この発光素子４００の発光面に垂直な断面図である。この発光素子４００は、実施の形態１６に係る発光素子１４０と比較すると、正孔注入層１２１内にわたって分散しているスペーサ３０１をさらに備える点で相違する。このスペーサ３０１によって、前記正孔注入層１２１の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態１６に係る発光素子１４０と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層６と電子注入電極７との間に電子輸送層及び／又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入層１２１と他の有機層又は電極との間に、スペーサ３０１との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

20

この発光素子４００の各構成部材については、実施の形態１６に係る発光素子１４０並びに実施の形態２０に係る発光素子３００と実質的に同一であるため、説明を省略する。

次に、この発光素子４００の製造方法について図４１を用いて説明する。この発光素子４００は、以下の工程によって作製される。

（ａ）透明基板８を準備する。

（ｂ）次いで、前記透明基板８の上に、透明な正孔注入電極２を形成する（図４１（ａ））。

30

（ｃ）次いで、有機溶剤中に正孔注入層材料を溶解し、スペーサ３０１を超音波分散させる。

（ｄ）次いで、前記正孔注入電極２の上に、前述のスペーサ３０１を分散させた正孔注入層材料の溶液を塗布成膜して、正孔注入層１２１を形成する（図４１（ｂ））。これによって基板Ｗを準備する。

（ｅ）一方、基板１を準備する。

（ｆ）次いで、前記基板１の上に、電子注入電極７を形成する（図４１（ｃ））。

（ｇ）次いで、前記電子注入電極７の上に、前述の表面に発光性有機材料５を担持した金属酸化物半導体多孔体４を含む発光体層６を形成する（図４１（ｄ））。なお、発光体層６の形成方法は前述の通りである。

40

（ｈ）次いで、前記発光体層６の上に、正孔輸送層３を形成する（図４１（ｅ））。これによって基板Ｘを準備する。

（ｉ）次いで、基板Ｗの正孔注入層１２１と、基板Ｘの正孔輸送層３とを互いに対向させて貼り合わせる（図４１（ｆ））。

以上の工程によって発光素子４００を作製できるが、これらに限定されるものではない。

（実施の形態３６）

本発明の実施の形態３６に係る発光素子について、図３を用いて説明する。実施の形態３６に係る発光素子は、図３に示す実施の形態２に係る発光素子２０と比較すると、実施

50

の形態 1 に係る発光素子 1 0 の代わりに、実施の形態 3 5 に係る発光素子 4 0 0 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

( 実施の形態 3 7 )

本発明の実施の形態 3 7 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 3 7 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の代わりに、実施の形態 3 6 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 3 7 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 3 0 1 を内在する正孔注入層 1 2 1 によって貼り合わせている。これにより、正孔注入層 1 2 1 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。10

なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

次に、この実施の形態 3 7 に係る表示装置の製造方法を、図 4 2 を用いて説明する。図 4 2 は、R G B 3 色の複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の実施の形態 3 7 に係る表示装置 4 1 0 の発光面に垂直で、且つ y 電極 2 3 に垂直な断面図である。各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 3 5 の発光素子 4 0 0 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6、正孔輸送層 3 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 3 5 の発光素子 4 0 0 と同様に、20

スペーサ 3 0 1 を内在した正孔注入層 1 2 1 を形成する。この場合、基板 1 の上には薄膜トランジスタ 2 1、x 電極 2 2、y 電極 2 3、電子注入電極 7、さらに発光体層 6 が各画素 4 1 ごとにアライメントされて形成される。このため、薄膜トランジスタ 2 1 から発光体層 6 までを一貫した製造プロセスにより積層すればよい。一方、透明基板 8 の上には、正孔注入電極 2 と正孔注入層 1 2 1 とのベタ薄膜が形成される。スペーサ 3 0 1 を内在した正孔注入層 1 2 1 はベタ薄膜でよいので、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセス等によって一体成膜することが可能である。これにより、正孔注入層 1 2 1 と発光体層 6 とを互いに対向させて、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる際の、アライメント精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。以上の工程により、この表示装置 4 1 0 を形成できるが、これらに限定されるものではない。30

( 実施の形態 3 8 )

本発明の実施の形態 3 8 に係る表示装置について、図 4 3 を用いて説明する。図 4 3 は、実施の形態 3 8 に係る表示装置 4 2 0 の x 電極 2 2 と平行で、且つ発光面に垂直な断面図である。この表示装置 4 2 0 は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この表示装置 4 2 0 は、実施の形態 1 9 に係る表示装置 1 6 0 と比較すると、接着層 1 6 1 内にわたって分散しているスペーサ 3 0 1 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 3 0 1 によって、前記接着層 1 6 1 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 1 9 に係る発光素子 1 6 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、この表示装置 4 2 0 の層構成は、発光体層 / 正孔輸送層の 2 層構成であったが、発光体層のみ、又は発光体層 / 電子輸送層、正孔輸送層 / 発光体層 / 電子輸送層、正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光体層 / 電子輸送層、正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光体層 / 正孔ブロッキング層 / 電子輸送層等、1 層以上の有機層を積層した構成であってもよい。また、電子注入電極が薄膜トランジスタと接続している逆極性の構成であってもよい。40

この表示装置 4 2 0 の各構成部材については、実施の形態 1 9 に係る発光素子 1 6 0 並びに実施の形態 2 0 に係る発光素子 3 0 0 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

なお、本発明の実施の形態 2 0 から 3 8 に係る発光素子並びに表示装置の製造工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。50

また、本発明の実施の形態 22、25、28、31、34、37 及び 38 に係る表示装置においては、各画素間を隔てる画素分離領域 42 を設けてもよい。また、すべての画素 41 に、単一色を発する発光性有機材料 5 を用いた発光体層 6 を形成し、且つ光取り出し面の前方にカラーフィルタ又は色変換層を設けることにより、別例の 3 原色フルカラー表示装置を得ることもできる。

また、前述の各実施形態は一例を示したものであり、その構成は各実施形態の構成に限定されるものではない。

次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

#### 【実施例 9】

本発明の実施例 9 に係る発光素子について図 25 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 20 に係る発光素子 300 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 を除いては実施例 1 と実質的に同一である。スペーサ 3 には市販の液晶ディスプレイ用スペーサ（積水化学工業製マイクロパール S I、数平均径  $4\mu\text{m}$ ）を用いた。

次に、この発光素子の製造方法について、図 26 を用いて説明する。この発光素子は、以下の工程で作製される。

（a）透明基板 8 として、市販の無アルカリガラス基板（日本電気硝子製 OA-10）を、アルカリ洗剤、水、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）を用いて超音波洗浄し、次いで沸騰した IPA 溶液から引き上げて乾燥した。最後に、UV/O<sub>3</sub> 洗浄した。

（b）次に、該ガラス基板上に、電子注入電極 1 として ITO をスパッタリング法により成膜した（厚さ：150nm、シート抵抗：10 / ）（図 26（a））。

（c）次に、前記 ITO 膜付ガラス基板の上に金属酸化物半導体多孔体層として、TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体層を形成した（図 26（b））。これを基板 M とした。なお、TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体層の製造方法は実施例 1 と同一であり、詳細の説明を省略する。

（d）基板 1 として、透明基板 8 と同一のガラス基板を準備し、同様に洗浄した。

（e）次に、該ガラス基板上に電子注入電極 7 として MgAg 合金を厚さ 100nm になるよう真空蒸着法により成膜した（図 26（c））。

（f）次に、PVK をクロロホルムに 1wt% の濃度で溶解させ、この溶液にスペーサ粒子を PVK に対して 10wt% 加えて超音波分散したものを、前記 ITO 膜付ガラス基板の上に、スクリーン印刷法により成膜し、正孔輸送層 3 とした（図 26（d））。これを基板 N とした。

（g）次に、基板 M 上の発光体層 6 と基板 N 上の正孔輸送層 3 とを互に対向させて重ね合わせて、窒素雰囲気下、150 で加熱圧着して、基板 M と基板 N とを貼り合わせた（図 26（e））。

（h）次に、貼り合わせた基板の周辺部をエポキシ接着剤によりパッケージングした。

これによって発光素子 300 を作製した。

作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $500\text{cd}/\text{m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 11000 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 1 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

#### 【実施例 10】

本発明の実施例 10 に係る発光素子について、図 28 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 23 に係る発光素子 320 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 301 を除いては実施例 4 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 301 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 301 を内在した正孔輸送層 3 の製膜方法についても、実施例 9 と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $600\text{cd}/\text{m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 13000 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 4 と比較すると、より面内均一



性が良好な発光が得られた。

#### 【実施例 1 1】

本発明の実施例 1 1 に係る発光素子について、図 3 1 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 2 6 に係る発光素子 3 4 0 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 0 1 を除いては実施例 5 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 3 0 1 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 3 0 1 を内在した電子輸送層 8 1 の製膜方法についても、実施例 9 の正孔輸送層 3 の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $530 \text{ cd/m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 12000 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 5 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

10

#### 【実施例 1 2】

本発明の実施例 1 2 に係る発光素子について、図 3 4 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 2 9 に係る発光素子 3 6 0 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 0 1 を除いては実施例 6 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 3 0 1 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 3 0 1 を内在した電子輸送層 8 1 の製膜方法についても、実施例 9 の正孔輸送層 3 の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $550 \text{ cd/m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 13000 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 6 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

20

#### 【実施例 1 3】

本発明の実施例 1 3 に係る発光素子について、図 3 7 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 3 2 に係る発光素子 3 8 0 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 0 1 を除いては実施例 7 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 3 0 1 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 3 0 1 を内在した正孔注入層 1 2 1 の製膜方法についても、実施例 9 の正孔輸送層 3 の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $540 \text{ cd/m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 11000 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 7 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

30

#### 【実施例 1 4】

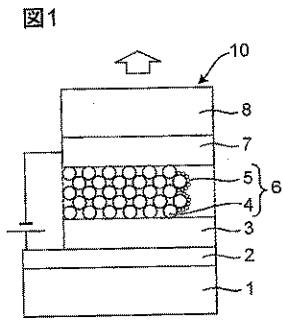
本発明の実施例 1 4 に係る発光素子について、図 4 0 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 3 5 に係る発光素子 4 0 0 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 0 1 を除いては実施例 8 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 3 0 1 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 3 0 1 を内在した正孔注入層 1 2 1 の製膜方法についても、実施例 9 の正孔輸送層 3 の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $580 \text{ cd/m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 12000 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 8 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

40

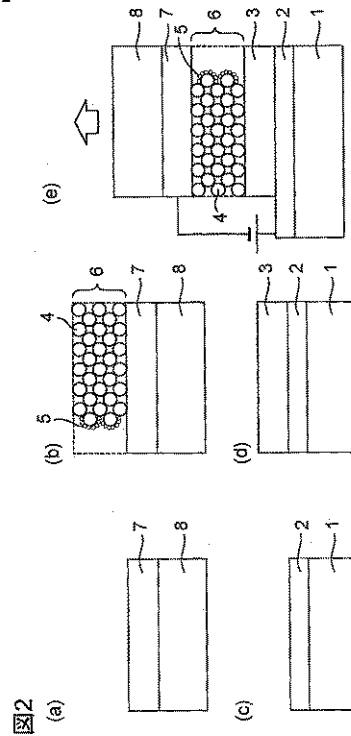
上述の通り、本発明は好ましい実施形態により詳細に説明されているが、本発明はこれらに限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の技術的範囲内において多くの好ましい変形例及び修正例が可能であることは当業者にとって自明なことであろう。

50

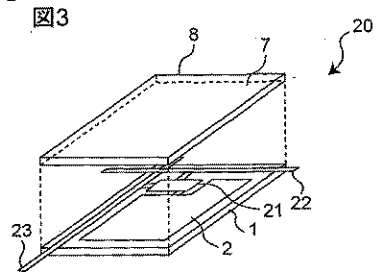
【図1】



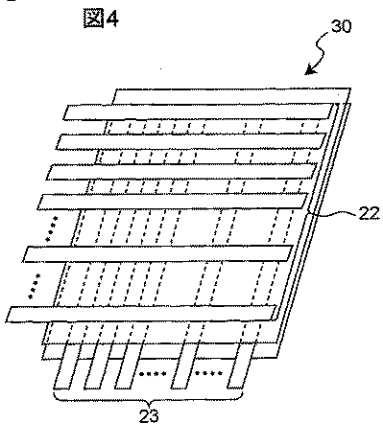
【図2】



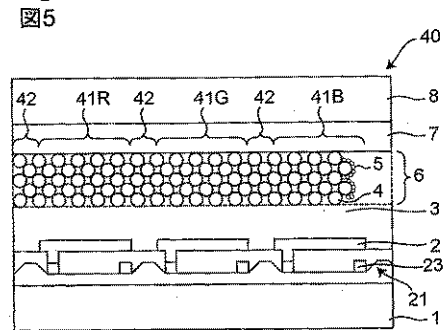
【図3】



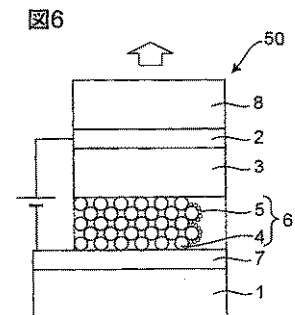
【図4】



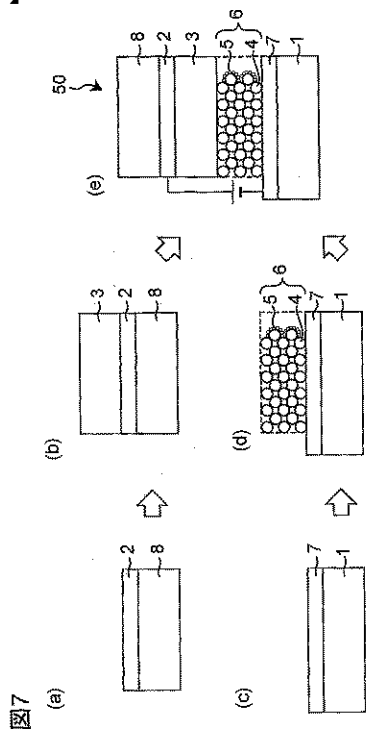
【図5】



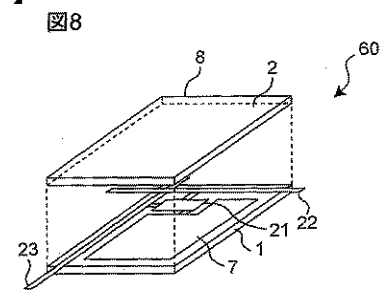
【図6】



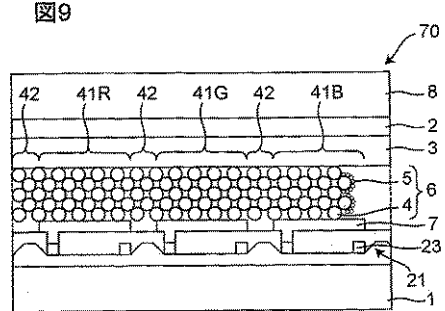
【図 7】



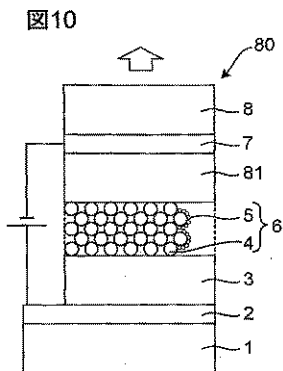
【図 8】



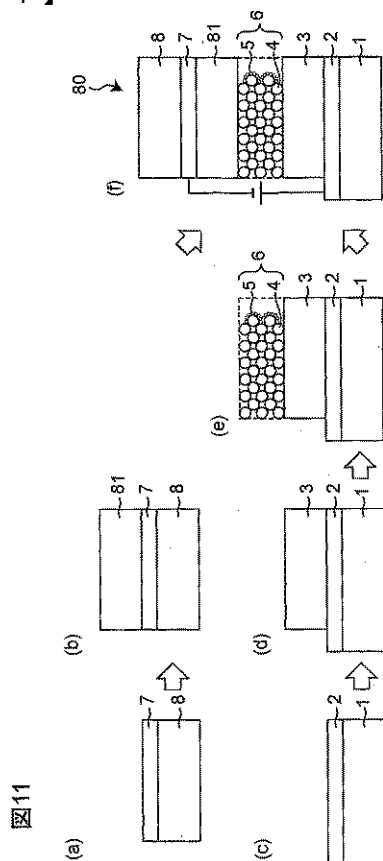
【図 9】



【図 10】

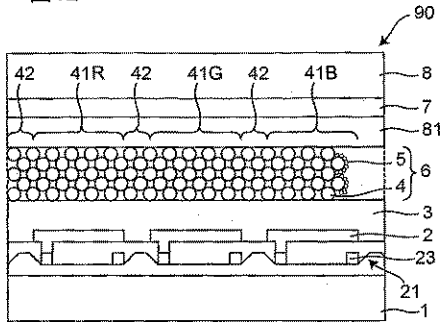


【図 11】



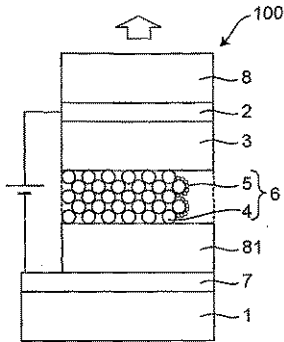
【図 1 2】

図12

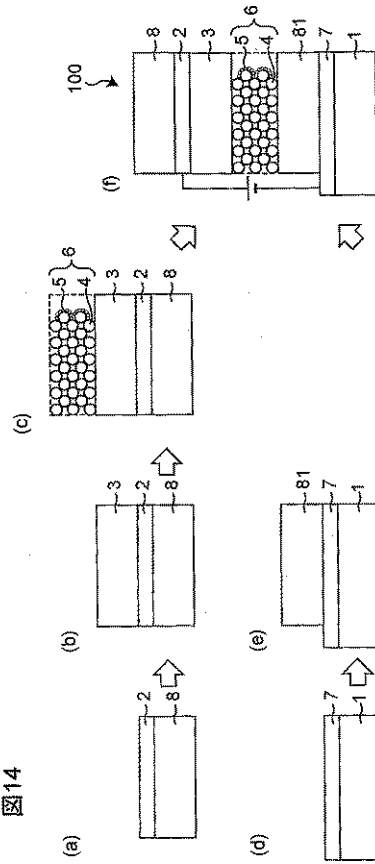


【図 1 3】

図13

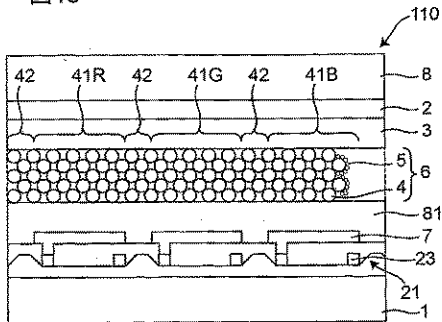


【図 1 4】



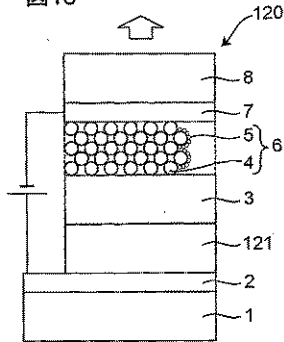
【図 1 5】

図15

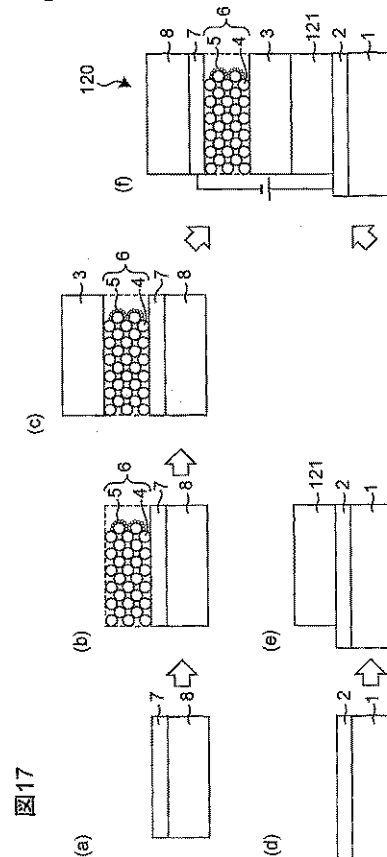


【図 1 6】

図16

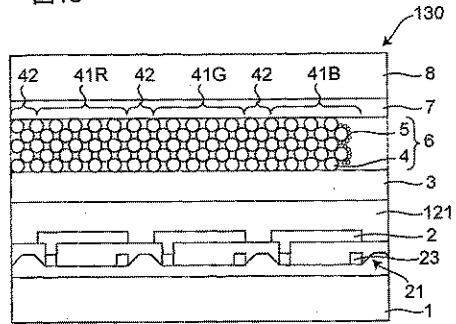


【図 1 7】



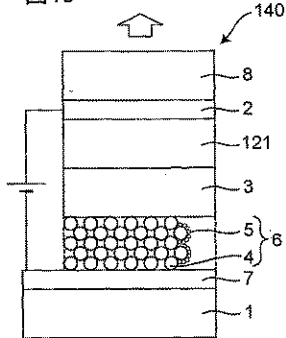
【図18】

図18

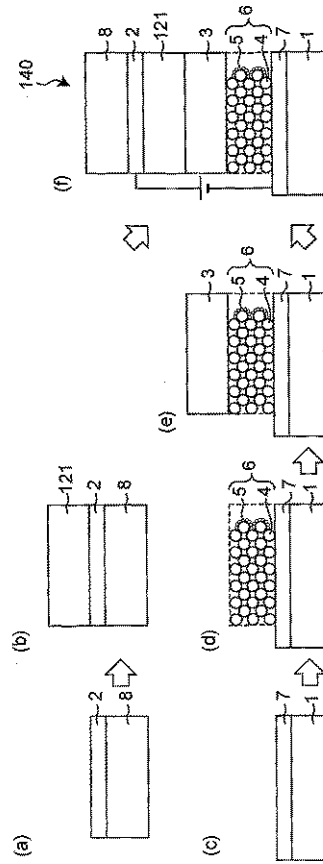


【図19】

図19

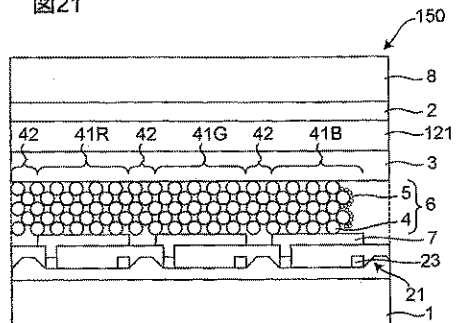


【図20】



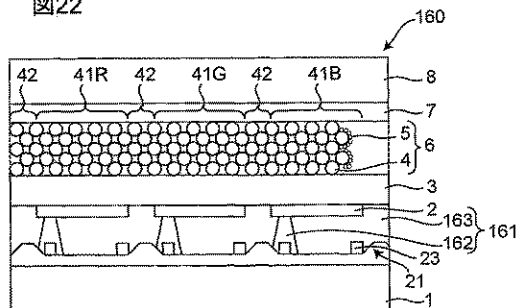
【図21】

図21



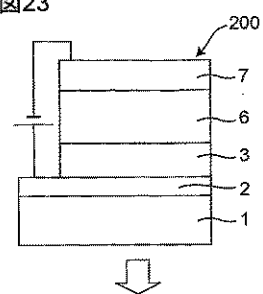
【図22】

図22



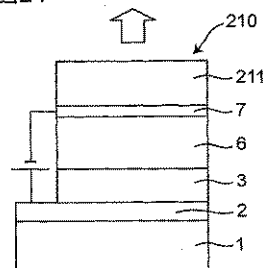
【図23】

図23

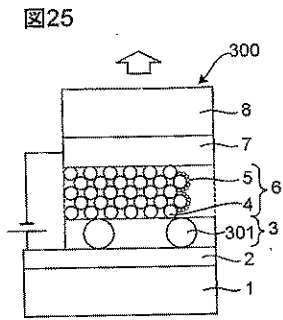


【図24】

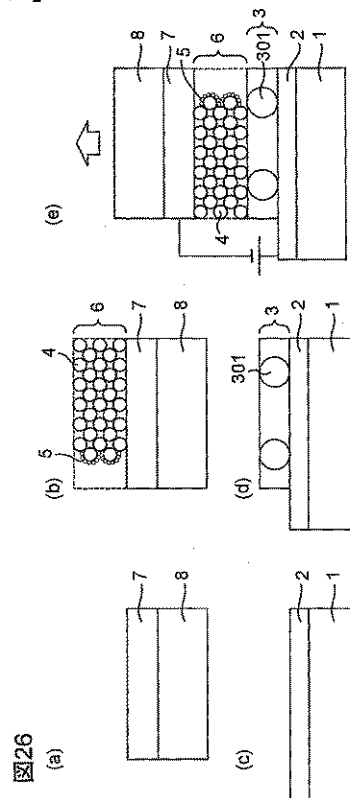
図24



【図 25】

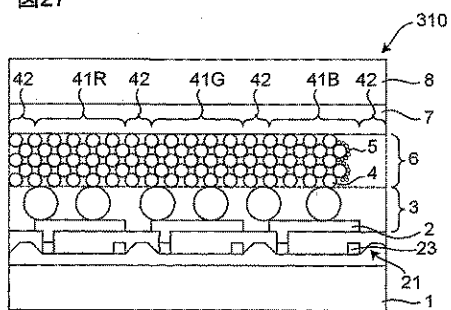


【図 26】

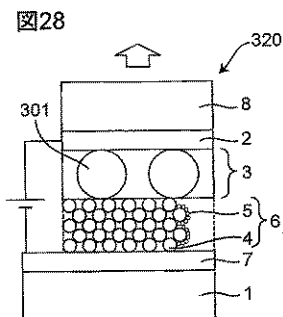


【図 27】

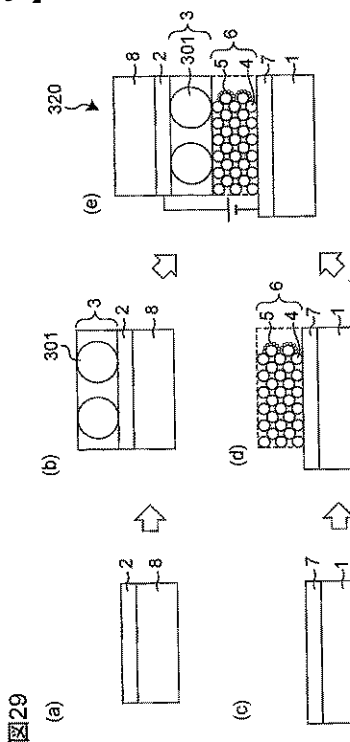
図27



【図 28】

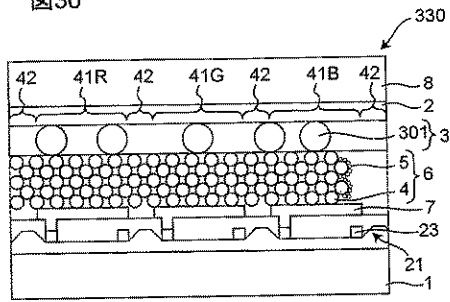


【図 29】



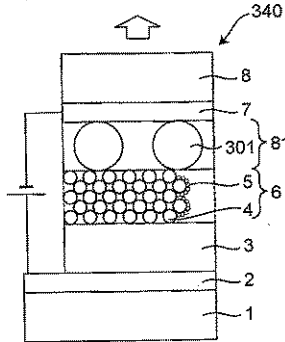
【図 3 0】

図30



【図 3 1】

図31



【図 3 2】

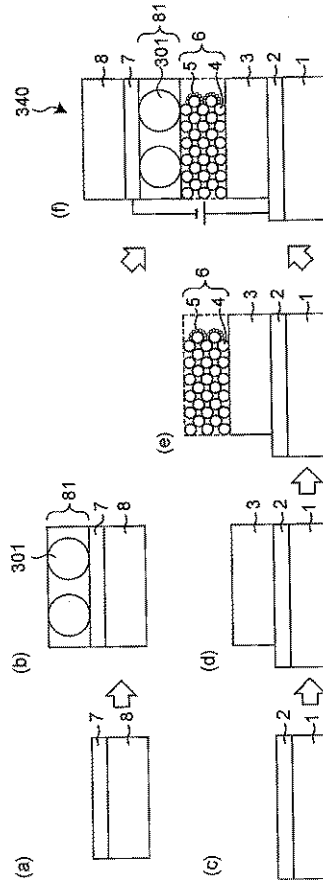
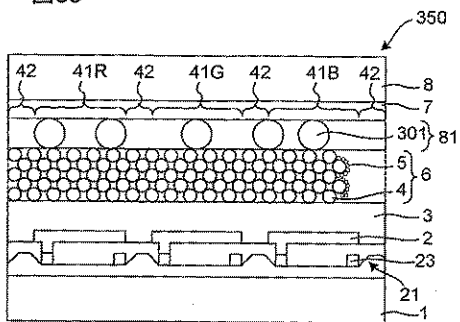


図32

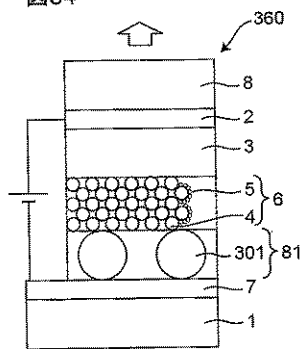
【図 3 3】

図33



【図 3 4】

図34



【図 3 5】

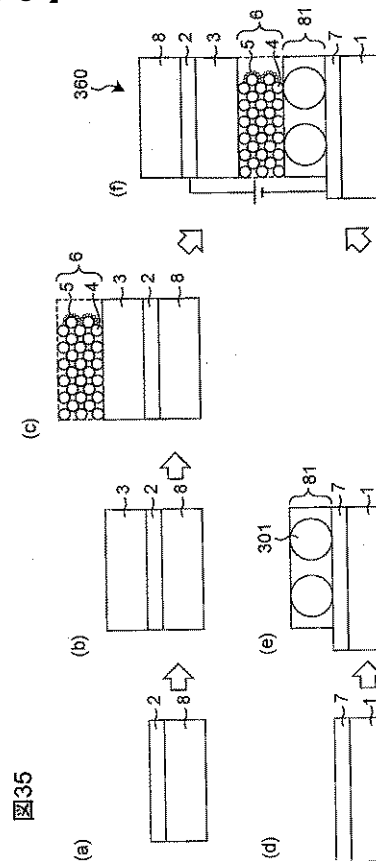
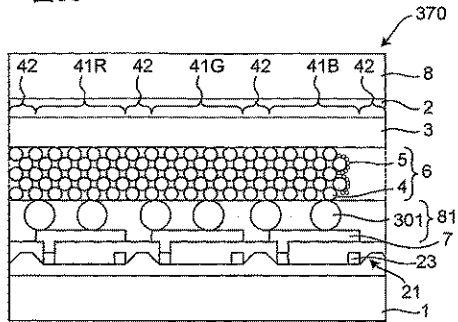


図35

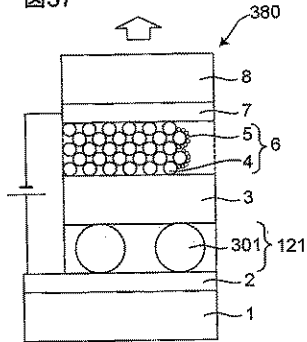
【図 3 6】

図36



【図 3 7】

図37



【図 3 8】

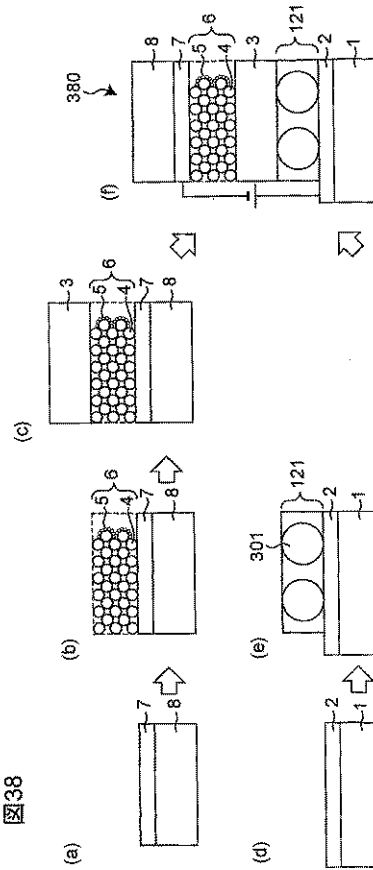
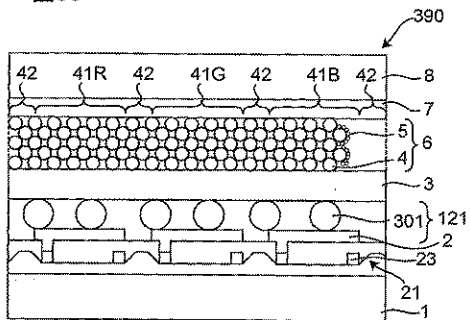


図38

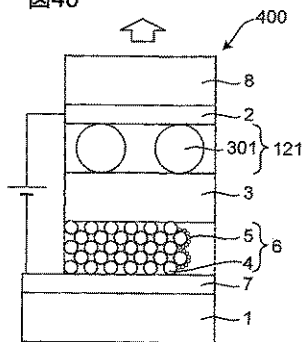
【図 3 9】

図39



【図 4 0】

図40



【図 4 1】

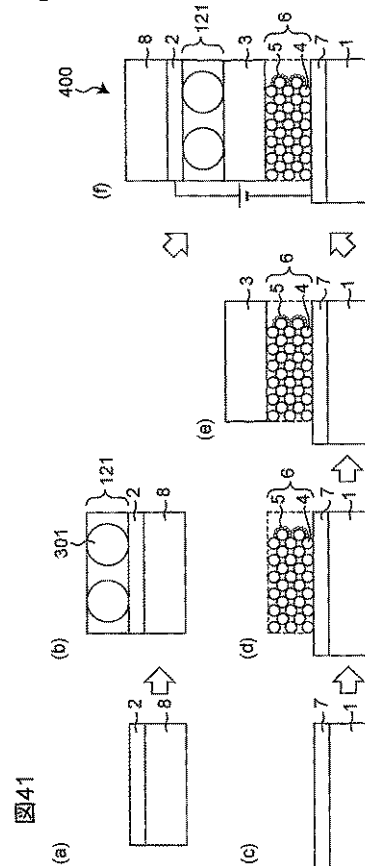
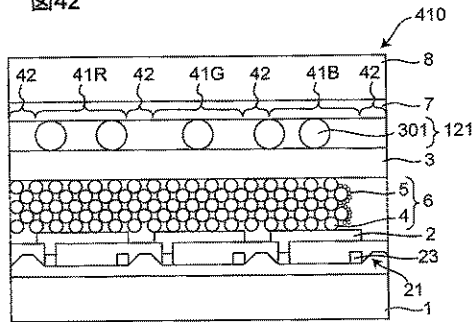


図41



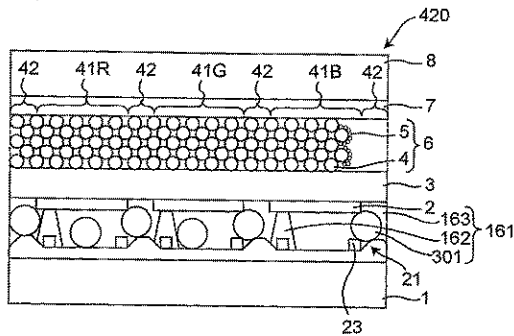
【図 4 2】

図42



【図 4 3】

図43



## 【手続補正書】

【提出日】平成18年1月11日(2006.1.11)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極と、

前記第 1 電極と対向して設けられている第 2 電極と、

発光性有機材料が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に挟みこまれている発光体層とを備えている発光素子。

【請求項 2】

前記金属酸化物半導体多孔体は、金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光素子。

【請求項 3】

前記金属酸化物半導体粒子粉末は、n 型半導体材料よりなる粒子粉末であることを特徴とする請求項 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】

前記発光性有機材料は、前記金属酸化物半導体多孔体表面に化学吸着により担持されていることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 5】

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に、前記発光体層に加えて、少なくとも 1 つの有機層をさらに備え、前記有機層は接着性を有する有機材料を含み、前記接着性を有する有機

材料を含む層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 6】

前記有機層内にわたって分散しているスペーサをさらに備え、前記スペーサによって、前記有機層の厚みを規定していることを特徴とする請求項 5 に記載の発光素子。

【請求項 7】

前記スペーサは、粒状であり、且つ透明または半透明であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光素子。

【請求項 8】

前記スペーサは、絶縁性材料からなることを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の発光素子。

10

【請求項 9】

前記スペーサの粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  の範囲内であることを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 10】

前記有機層内に含まれる接着性を有する有機材料は、少なくとも高分子系材料を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の発光素子。

【請求項 11】

前記第 1 電極が電子注入電極であり、前記第 2 電極が正孔注入電極であり、且つ、前記有機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 10 のいずれか一項に記載の発光素子。

20

【請求項 12】

前記第 1 電極が正孔注入電極であり、前記第 2 電極が電子注入電極であり、且つ、前記有機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする請求項 5 から 10 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 13】

前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の発光素子。

【請求項 14】

前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の発光素子。

30

【請求項 15】

前記第 2 電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の発光素子。

【請求項 16】

前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項 15 に記載の発光素子。

【請求項 17】

請求項 15 又は 16 に記載の複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、

40

前記発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極と、

前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極とを備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記 x 電極及び前記 y 電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする表示装置。

【請求項 18】

黒色染料を表面に担持させた金属酸化物半導体多孔体の領域によって、2 次元配列された複数の発光素子を区分する境界を形成していることを特徴とする請求項 17 の表示装置

50

。

## 【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、発光ディスプレイや、通信、照明などに用いられる各種光源として使用可能な発光素子及び該発光素子を用いた表示装置に関する。

10

【背景技術】

【０００２】

近年、平面型の表示装置の中で、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子に期待が集まっている。このＥＬ素子は、自発発光性を有し視認性に優れ、視野角が広く、応答性が速いなどの特徴を持つ。

【０００３】

現在実用化されているＥＬ素子には、発光材料として無機材料を用いた無機ＥＬ素子と発光材料として有機材料を用いた有機ＥＬ素子がある。硫化亜鉛等の無機材料を用いた無機ＥＬ素子は、その駆動に比較的高い交流電圧を必要とすることから駆動回路が複雑であったり、輝度が低い等の課題があり、実用化が進んでいない。

20

【０００４】

一方、有機材料を発光材料とする有機ＥＬ素子は、１９８７年にＴａｎｇらによって提案された正孔輸送層と有機発光層とを順次積層した２層構成の素子（例えば、Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｌｅｔｔｅｒｓ，５１，１９８７，Ｐ９１３）により、１０Ｖ以下の駆動電圧で、輝度が１０００ｃｄ／ｍ<sup>２</sup>以上の発光が得られるとされており、これがきっかけとなって、今日に至るまで、活発な研究開発が進められてきた。

【０００５】

以下、現在一般に検討されている有機ＥＬ素子について、図２３を用いて説明する。この有機ＥＬ素子２００は、透明な基板１上に透明又は半透明の正孔注入電極２、正孔輸送層３、発光体層６、電子注入電極７の順に積層して形成されている。なお、正孔注入電極２と正孔輸送層３との間に正孔注入層を設けたり、発光体層６と電子注入電極７との間に電子輸送層、さらに電子注入電極７との界面に電子注入層を設けることもある。

30

【０００６】

正孔注入電極としては、透明導電膜であるＩＴＯ（インジウム錫酸化物）膜が用いられる。ＩＴＯ膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等によって成膜される。

【０００７】

正孔輸送層としては、Ｎ，Ｎ'-ビス（３-メチルフェニル）-Ｎ，Ｎ'-ジフェニルベンジジン（ＴＰＤ）等、Ｔａｎｇらの用いたジアミン誘導体が用いられる。これらの材料は一般に透明性に優れ、８０ｎｍ程度の膜厚でもほぼ透明である。

40

【０００８】

発光体層としては、Ｔａｎｇらの報告と同様に、トリス（８-キノリノラト）アルミニウム（Ａｌｑ３）等の電子輸送性発光材料を真空蒸着により数十ｎｍの膜厚に形成して用いる構成が一般的である。種々の発光色を実現するなどの目的で、発光体層は比較的薄膜とし、電子輸送層を２０ｎｍ程度積層した、所謂ダブルヘテロ構造が採用されることもある。

【０００９】

電子注入電極としては、Ｔａｎｇらの提案したＭｇＡｇ合金あるいはＡｌＬｉ合金等のように、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と比較的仕事関数が大きく安定な金属と

50

の合金、又は、LiF等の種々の電子注入層とアルミニウム等との積層電極が用いられることが多い。

【0010】

また、各画素の駆動に低温ポリシリコン薄膜トランジスタ(TFT)を用いた有機EL表示装置が知られている(例えば、Journal of the Society for Information Display, vol. 8, No. 2, p93-97)。

【0011】

またさらに、表示装置を実現する際には一般的に円偏光板が併設される。これは、電子注入電極に用いられるMgAg合金等の金属電極表面で、表示装置内に入射してきた外光が反射し、コントラストが悪化するのを防ぐためである。

【0012】

従来の有機EL素子を用いた表示装置では、透明基板上に透明正孔注入電極、有機層、電子注入電極の順に形成し、正孔注入電極側から発光を取り出す構成となっている。さらに、各画素を駆動する薄膜トランジスタを設けたアクティブマトリクス型の表示装置の場合には、透明基板上に薄膜トランジスタを配置することによって大きな開口率を取り難いという欠点があった。

【0013】

アクティブマトリクス型表示装置の開口率を向上させて高輝度化を図るために、薄膜トランジスタを形成した基板を下面に配置し、対向する上面から光を取り出す構造が提案されている(「高輝度・高精細に有利なTop Emission構造」, Trigger, 10月号(2001) pp12-13)。

【0014】

上面から光を取り出す構造の有機EL素子を図24を用いて説明する。この有機EL素子210は、基板1上に正孔注入電極2、正孔輸送層3、発光体層6、透明な電子注入電極7、保護層211の順に積層して形成されている。この有機EL素子は、図23に示す有機EL素子200と異なり、電子注入電極に透過性が必要となる。前述の提案では、透明電子注入電極としてTangらの提案したMgAg合金を10nm程度の薄層として用いている。また保護層としては透明樹脂膜等が用いられる。

【0015】

【非特許文献1】Applied Physics Letters, 51, 1987, P913

【非特許文献2】Journal of the Society for Information Display, vol. 8, No. 2, p93-97

【非特許文献3】「高輝度・高精細に有利なTop Emission構造」, Trigger, 10月号(2001) pp12-13

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

上面から光を取り出す構造の発光素子の場合、上面に配置される電極に透過性が必要となる。従って、下面に配置される背面基板に薄膜トランジスタを形成した後、順次有機材料を含む発光層等を積層し、さらにその後に透明電極を形成することになるが、一般に透明電極として用いられるITOの場合は、成膜する際の熱的影響によって、下層の有機層が劣化してしまったり、十分なキャリア注入が得られないといった課題が生ずる。また、図24のように上面光取り出し構造の有機EL素子210の場合には、電子注入電極7を透明電極とするために光取り出し面に薄い金属膜や樹脂膜を用いることになる。一般に有機EL素子は、水分や酸素の影響を受けて輝度の低下やダークスポットの増加等の劣化が生じるが、光の取り出し面に薄い金属膜や樹脂膜を用いる場合、ガラス基板等に比べて水分や酸素のバリア性に劣るため、素子の寿命が短くなる課題が生じる。このように、上面から光を取り出す構造の発光素子は、大きな開口率を実現しやすい反面、高輝度であるこ

とと高信頼性、長寿命であることを同時に満足させることは困難であった。

【 0 0 1 7 】

また、表示装置の特性としては、高輝度であって、長寿命であることが望まれている。しかし、有機 E L 素子を用いた表示装置では、輝度を上げるために発光材料である有機材料に流す電流密度を増すと有機材料が劣化しやすく、寿命が短くなる課題が生じる。

【 0 0 1 8 】

一方、有機 E L 素子の発光体層から得られる光束を増やすことで高輝度化を実現する方法としては、電極と発光体層との接触面積を大きくする方法がある。電極と発光体層との接触面積を大きくするためには、例えば、発光素子の透明基板の表面を凹凸に形成する方法や、さらに正孔注入電極を凹凸にパターンニングする方法等がある。しかし、上記の方法では、有機 E L 素子の表面積は従来の 2 ~ 3 倍程度にとどまり、表面積を飛躍的に増加させることはできなかった。

10

【 0 0 1 9 】

またさらに、従来の有機 E L 素子では、各有機層が薄膜であるため、その膜厚の精密な制御が必要となる。各有機層の膜厚に不均一が生じた場合、発光輝度の面内均一性が不十分となることがあった。

【 0 0 2 0 】

またさらに、従来の有機 E L 表示装置では、円偏光板による外光反射対策が提案されているが、円偏光板によって有機 E L 素子からの発光も減衰してしまう課題があり、この点においても、高輝度を実現することは困難であった。

20

【 0 0 2 1 】

本発明の目的は、高輝度であって、発光輝度の面内均一性が良好であり、且つ、長寿命で発光品位の安定した上面光取り出し構造の発光素子ならびにその製造方法と、その発光素子を用いた表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 2 】

本発明に係る発光素子は、  
透明又は半透明である第 1 基板と、  
前記第 1 基板に対向して設けられている第 2 基板と、  
前記第 1 基板上に設けられている透明又は半透明である第 1 電極と、  
前記第 2 基板上に前記第 1 電極に対向して設けられている第 2 電極と、  
発光性有機材料が表面に担持されている金属酸化物半導体多孔体を含み前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に挟みこまれている発光体層とを備えていることを特徴とする。

30

【 0 0 2 3 】

また、前記金属酸化物半導体多孔体は、金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体であってもよい。さらに、前記金属酸化物半導体粒子粉末は、n 型半導体材料よりなる粒子粉末であってもよい。またさらに、前記発光性有機材料は、前記金属酸化物半導体多孔体表面に化学吸着により担持されていることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

また、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に、前記発光体層に加えて、少なくとも 1 つの有機層をさらに備え、前記有機層は接着性を有する有機材料を含み、前記接着性を有する有機材料を含む層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。また、前記接着性を有する有機材料は、少なくとも高分子系材料を含んでいてもよい。

40

【 0 0 2 5 】

また、前記透明または半透明基板は、ガラス基板であることを特徴とする。

また、前記透明または半透明基板と前記電子注入層との間に挟まれた低屈折率層をさらに備えることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

また、前記有機層内にわたって分散しているスペーサをさらに備え、前記スペーサによって、前記有機層の厚みを規定していることを特徴とする。さらには、前記スペーサが粒

50

状であり、且つ透明または半透明であることを特徴とする。さらには、前記スペーサが絶縁性材料からなることを特徴とする。さらには、前記スペーサの粒径が、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする。

【0027】

また、前記第1電極が電子注入電極であり、前記第2電極が正孔注入電極であり、且つ、前記有機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。またさらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

【0028】

また、前記第1電極が正孔注入電極であり、前記第2電極が電子注入電極であり、且つ、前記有機層が正孔輸送層であって、前記正孔輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。またさらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

【0029】

また、前記第1電極が電子注入電極であり、前記第2電極が正孔注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記正孔注入電極との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が電子輸送層であって、前記電子輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

【0030】

また、前記第1電極が正孔注入電極であり、前記第2電極が電子注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記正孔注入電極との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が電子輸送層であって、前記電子輸送層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれている正孔注入層をさらに備えていてもよい。

【0031】

また、前記第1電極が電子注入電極であり、前記第2電極が正孔注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記有機層との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が正孔注入層であって、前記正孔注入層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。

【0032】

また、前記第1電極が正孔注入電極であり、前記第2電極が電子注入電極であり、且つ、前記発光体層に加えて、前記発光体層と前記有機層との間に正孔輸送層をさらに備え、且つ、前記有機層が正孔注入層であって、前記正孔注入層を接着層として、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。さらに、前記電子注入電極と前記発光体層との間に挟まれている電子輸送層をさらに備えていてもよい。

【0033】

また、前記第2電極が正孔注入電極である場合において、前記正孔注入電極は、黒色を呈していることを特徴とする。さらには、前記黒色を呈する正孔注入電極は、p型半導体よりなる電極であることを特徴とする。これによって、発光素子内に入射してきた外光の反射を防止することができる。

【0034】

また、前記電子注入電極の上に前記金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層が形成されている場合において、前記電子注入電極と前記金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層との間に金属酸化物半導体層をさらに備えることを特徴とする。さらには、前記金属酸化物半導体層は、n型半導体よりなることを特徴とする。

【0035】

また、前記第 2 電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする。  
さらには、前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであってもよい。

【 0 0 3 6 】

本発明に係る表示装置は、上記複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、

前記発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極と、

前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極と

を備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記 x 電極及び前記 y 電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする。

【 0 0 3 7 】

また、表面に黒色染料を担持させた金属酸化物半導体多孔体の領域によって、2 次元配列された複数の発光素子を区分する境界を形成していることを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

また、前記第 2 電極に接続された薄膜トランジスタと、該薄膜トランジスタを含む前記第 2 基板と前記第 2 電極との間に挟まれている接着層とをさらに備え、その上下の層を貼り合わせていることを特徴とする。

【 0 0 3 9 】

また、前記接着層内にわたって分散しているスペーサをさらに備え、前記スペーサによって、前記接着層の厚みを規定していることを特徴とする。さらには、前記スペーサが絶縁性材料からなることを特徴とする。

【 0 0 4 0 】

本発明に係る発光素子の製造方法は、

透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、

前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

第 2 基板を準備する工程と、

前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、

前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、

前記第 1 基板の上の前記多孔体と前記第 2 基板の上の前記正孔輸送層とを互に対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

また、本発明に係る発光素子の製造方法は、

透明または半透明である第 1 基板を準備する工程と、

前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、

前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、

第 2 基板を準備する工程と、

前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、

前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、

前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、

前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、

前記第 1 基板の上の前記正孔輸送層と前記第 2 基板の上の前記多孔体とを互に対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、

10

20

30

40

50

前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 4 2 】

また、前記正孔輸送層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、前記正孔輸送層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

【 0 0 4 3 】

また、本発明に係る発光素子の製造方法は、  
透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に電子輸送層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記第 1 基板の上の前記電子輸送層と前記第 2 基板の上の前記多孔体とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 4 4 】

また、本発明に係る発光素子の製造方法は、  
透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に電子輸送層を形成する工程と、  
前記第 1 基板の上の前記多孔体と前記第 2 基板の上の前記電子輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 4 5 】

また、前記電子輸送層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、前記電子輸送層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

【 0 0 4 6 】

また、透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔注入層を形成する工程と、  
前記第 1 基板の上の前記正孔輸送層と前記第 2 基板の上の前記正孔注入層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、



前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 4 7 】

また、透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の正孔注入電極を形成する工程と、  
前記正孔注入電極の上に正孔注入層を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記第 1 基板の上の前記正孔注入層と前記第 2 基板の上の前記正孔輸送層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

10

【 0 0 4 8 】

また、前記正孔注入層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、前記正孔注入層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

【 0 0 4 9 】

また、透明又は半透明である第 1 基板を準備する工程と、  
前記第 1 基板の上に透明または半透明の電子注入電極を形成する工程と、  
前記電子注入電極の上に金属酸化物半導体粒子粉末よりなる多孔体を形成する工程と、  
前記多孔体表面に発光性有機材料を担持させる工程と、  
前記多孔体を含む発光体層の上に正孔輸送層を形成する工程と、  
前記正孔輸送層の上に正孔注入電極を形成する工程と、  
第 2 基板を準備する工程と、  
前記第 2 基板の上に薄膜トランジスタを形成する工程と、  
前記薄膜トランジスタ上に接着層を形成する工程と、  
前記第 1 基板の上の前記正孔注入電極と前記第 2 基板の上の前記接着層とを互いに対向させて画素ピッチにあわせて位置合せする工程と、  
前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる工程とを含むことを特徴とする。

20

30

【 0 0 5 0 】

また、前記接着層で前記第 1 基板と前記第 2 基板とを貼り合わせる場合において、前記接着層内にわたってスペーサを分散する工程をさらに備えることを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 5 1 】

以上説明したように、本発明に係る構成の発光素子によれば、発光体層として、発光性有機材料を表面に担持している金属酸化物半導体多孔体を電子注入電極の上に設けている。このために、発光性有機材料の接触面積を大きくとることができ、発光に寄与する面積が増加し、発光素子としての輝度を高めることができる。また、発光素子としての輝度を同程度とした場合、発光性有機材料を流れる電流密度を減少させることができ、有機材料の劣化を抑制できる。さらに、接着性を有する有機材料を含む有機層を接着層としてその上下の層を貼り合わせている構造なので、上部光取り出し面にガラス及びITO電極等からなる透明基板を用いることができ、水分や酸素のバリア性に優れた信頼性の高い発光素子を提供することができる。接着層としての有機層をベタ薄膜として設け、且つスペーサを有機層中に分散した構成であるため、簡単で安価な塗布プロセスによる一体成膜が可能であると同時に、カラー表示装置とした場合、各画素に対して、貼り合わせ時の高度なアライメントの必要がなく、製造プロセスの簡素化もまた可能である。さらに、スペーサに

40

50

よって膜厚を規定しているために、輝度の面内均一性の良好な発光が得られる。またさらに、正孔注入電極として黒色電極を用いることができ、円偏光板を排除した光取り出し効率の高い発光素子を提供することができる。以上のように、高輝度と高信頼性を両立させた上、容易に製造できる上面光取り出し構造の発光素子及び表示装置を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0052】

以下、本発明の実施の形態に係る発光素子およびその製造方法、該発光素子を用いた表示装置およびその製造方法について添付図面を用いて説明する。なお、図面において実質的に同一の部材には同一の符号を付している。

【0053】

10

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1に係る発光素子について、図1を用いて説明する。図1は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子10は、発光材料に発光性有機材料5を用いている。この発光素子10は、透明基板8と、前記透明基板8に対向して設けられた基板1と、透明基板8と基板1との間に挟まれている、発光性有機材料5を表面に担持している金属酸化物半導体微粒子4の多孔体を含む発光体層6とを備える。さらに詳細には、この発光素子10は、透明基板8に形成された透明な電子注入電極7と、基板1に形成された正孔注入電極2と、前記電子注入電極7と正孔注入電極2との間に、発光体層6と正孔輸送層3とが順に積層されている。また、光は、矢印で示したように、透明基板8の側から取り出される。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極2と正孔輸送層3との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。また、発光体層6と電子注入電極7との間に電子輸送層又は導電層を備えていてもよい。さらに、正孔注入電極2は、黒色を呈していてもよい。これによって発光素子内に入射してきた外光が正孔注入電極2の表面で反射することを防止でき、外光コントラストを良好にできる。さらに、電子注入電極7と透明基板8との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。さらに、電子注入電極7と金属酸化物半導体微粒子4の多孔体を含む発光体層6との間にn型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子4の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく透明電子注入電極7に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。さらにこの発光素子10では、発光体層6として、発光性有機材料5を表面に担持している金属酸化物半導体微粒子4の多孔体を用いているので、発光性有機材料5の接触面積を大きくとることができる。電流は金属酸化物半導体微粒子4の多孔体を介して発光性有機材料に流れるので、金属酸化物半導体微粒子4の多孔体と発光性有機材料5との接触面積が増加したことによって、発光に寄与する面積が増加し、発光素子10としての輝度を高めることができる。発光素子10としての輝度を同程度とした場合、発光体層6の発光性有機材料5を介して流れる電流密度を減少させることができ、発光性有機材料5の劣化を抑制できる。

20

30

【0054】

次に、発光素子10の各構成部材について詳細に説明する。

まず、透明基板8について説明する。透明基板8は、金属酸化物半導体微粒子4の多孔体とその表面に担持された発光性有機材料5を含む発光体層6を支持できるものであればよい。また、発光体層6内で生じた発光を素子外部に取り出せるように透明又は半透明の材料であればよい。透明基板8としては、例えば、コーニング1737等の通常のガラス基板、又は、ポリエステルその他の樹脂フィルム等を用いることができる。特に好適な例として、通常のガラスに含まれるアルカリイオン等が発光素子へ影響しないように無アルカリガラスや、シリカガラス、セラミックス基板、シリコン基板等を用いることが好ましいが、これらに限定されない。また、ガラス表面にイオンバリア層としてアルミナ等をコートしてもよい。樹脂フィルムとしては、耐久性、柔軟性、透明性、電気絶縁性、防湿性の材料を用いればよく、ポリエチレンテレフタレート系やポリクロロトリフルオロエチレン系とナイロン6の組み合わせやフッ素樹脂系材料等を使用できる。なお、発光素子10

40

50

において、基板 1 及び正孔注入電極 2 を透明ないし半透明にすることにより、両面から発光を取り出すこともできる。

#### 【0055】

次に、電子注入電極 7 について説明する。電子注入電極 7 としては、ITO、InZnO（インジウム亜鉛酸化物）、SnO<sub>2</sub>（酸化錫）、ZnO（酸化亜鉛）、ポリアニリン等を用いることができる。特に好適な例として、ITO、InZnO、SnO<sub>2</sub>、ZnO 等の無機化合物であることが好ましいが、これらに限定されない。ところで、図 23 に示される有機 EL 素子 200 及び図 24 に示される有機 EL 素子 210 では、電子注入電極として、仕事関数が低く、発光層等の有機材料層に対して電子注入障壁の少ないアルカリ金属やアルカリ土類金属と、比較的工作関数が高く安定な Al、Ag 等の金属との合金が用いられてきた。一方、透明導電膜として一般的な ITO は仕事関数が 4.3 から 4.7 eV と高く、発光層等の有機材料層に対して電子注入障壁が高くなるために、効率的な電子注入は行われない。本発明では、後述する発光体層 6 との構成により、仕事関数の高い ITO 等であっても、発光体層等の有機材料層に対して効率的な電子注入を実現した。

#### 【0056】

ITO 膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の成膜方法によって成膜できる。また成膜後に、抵抗率や仕事関数等の特性を制御する目的でプラズマ処理などの表面処理を施してもよい。電子注入電極 7 の膜厚は、必要とされるシート抵抗値と可視光透過率とから決定される。なお、有機 EL 素子では、比較的、駆動電流密度が高いので配線抵抗が問題となるため、シート抵抗値を小さくするため 100 nm 以上の厚さで用いられることが多い。

#### 【0057】

以上のように本発明では、電子注入電極 7 として ITO 等を、透明基板 8 としてガラス基板等を用いることが可能となった。一方、図 24 に示される有機 EL 素子 210 では、アルカリ金属やアルカリ土類金属と、Al、Ag 等の金属との合金を用いた電極に透過性をもたせるため、10 nm 程度の薄層として用いている。これにより、電極を保護する目的として透明樹脂膜等の保護層が必要となる。しかしながら、薄い金属膜と樹脂膜との構成では水分や酸素のバリア性に劣るため、これらが発光素子内部へ浸透する。発光性有機材料等は、水分や酸素の存在下で電界の印加や光照射等により、分子結合が切断され、発光性能が低下する現象が知られている。本発明においては、電子注入電極 7 として ITO 等を、透明基板 8 としてガラス基板等を用いることにより、水分や酸素のバリア性が向上し、高信頼性、長寿命の発光素子を実現することができる。

#### 【0058】

なお、透明基板 8 と電子注入電極 7 との間には低屈折率層を備えていることが好ましい。これによって、素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。低屈折率層としては、例えばシリカエアリゲルを用いることができる。光取り出し効率  $\eta_e$  と屈折率  $n$  との関連は、一般に下記式 (1) で示される。

$$\eta_e = 1 / 2 n^2 \cdots (1)$$

#### 【0059】

一般のガラス基板では屈折率が約 1.6、シリカエアロゲルでは屈折率が 1.03 であるため、シリカエアロゲルを低屈折率層として導入した場合、光取り出し効率は 2 倍以上向上する。

#### 【0060】

次に、発光体層 6 について説明する。発光体層 6 は、発光性有機材料 5 を表面に担持した金属酸化物半導体多孔体を含んでいる。また、前記金属酸化物半導体多孔体は、有機材料からなるマトリクス内に散在していてもよい。

#### 【0061】

まず、金属酸化物半導体多孔体としては、電子注入性がよく、可視光域に吸収をもたない n 型半導体材料が用いられる。主に、Mg, Sr, Ba, Y, Ti, Zr, Hf, V,

10

20

30

40

50

Nb, Ta, Mo, W, Mn, Ru, Zn, In, La, Ce等の酸化物を用いることができる。特に好適な例としては、 $\text{TiO}_2$  (酸化チタン)、 $\text{ZnO}$  (酸化亜鉛)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (酸化ニオブ)、 $\text{SnO}_2$  (酸化錫)、 $\text{In}_2\text{O}_3$  (酸化インジウム)、 $\text{WO}_3$  (酸化タングステン)、 $\text{ZrO}_2$  (酸化ジルコニウム)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (酸化タンタル)、 $\text{La}_2\text{O}_3$  (酸化ランタン)等の酸化物や、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{SrPbO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{PbO}_3$ 、 $(\text{Sr}, \text{La})\text{PbO}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ 等のペロブスカイト構造を有する酸化物等の単結晶体、多結晶体、及び、その粒子粉末から得られる多孔体等が用いられる。また、前記金属酸化物を主体とする複合酸化物であってもよく、例えば、 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnIn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{InGaZnO}_4$ 、 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 等がある。またさらに、2種以上の前記金属酸化物を任意の比率で混合した複合体であってもよく、例えば、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}/\text{SnO}_2$ 等の組み合わせが用いられる。さらに、前記金属酸化物に、導電性を高める目的でドナーとなる異種金属酸化物やフッ素、水素等を含ませてもよく、例えば、 $\text{ZnO}$ にAl, In, Ga, Siドープ、 $\text{TiO}_2$ にTaドープ、 $\text{BaTiO}_3$ にLa, Taドープ、 $\text{In}_2\text{O}_3$ にSn, Tiドープ、 $\text{SnO}_2$ にSb, P, Fドープ、 $\text{SrTiO}_3$ にNb, Ta, Laドープ、 $\text{MgIn}_2\text{O}_4$ にHドープ等を用いることができるが、これらに限定されない。

10

#### 【0062】

金属酸化物半導体多孔体の表面は、その表面に担持する発光性有機材料5の量を増やすために、直径が5nm~200nm程度の金属酸化物半導体微粒子4が積層された多孔体構造となっている。この多孔体構造を形成することにより、電極単位面積当たりの金属酸化物半導体の表面積が大きくなり、担持する発光性有機材料5の量が増加する。

20

#### 【0063】

この金属酸化物半導体多孔体層の製造方法について説明する。

- (1) 金属酸化物半導体微粒子4の粉末は、金属ハロゲン化物または金属アルコキシド、又は、それらを加水分解した金属酸化物ゾルを用いて、ゾルゲル法によって得られる。
- (2) 金属酸化物半導体微粒子4の粉末をペイントコンディショナー、ホモジナイザー、超音波攪拌装置、乳鉢などを用いて溶剤に分散させる。この場合に、例えば、ポリエチレングリコール等を添加し、均一なペーストを作成する。金属酸化物半導体微粒子4の粉末の使用量としては5~60質量%がより好ましい。
- (3) この金属酸化物半導体微粒子4のペーストを、透明基板8の上の電子注入電極7の上に塗布し、乾燥させる。金属酸化物半導体微粒子4のペーストの塗布は、インクジェット法、ディッピング、スピコート、バーコート、ブレードコート、ナイフコート、リバースロールコート、グラビアロールコート、スクイズコート、カーテンコート、スプレイコート、ダイコート等、公知の塗布方法を用いることができる。

30

#### 【0064】

以上の工程によって、機械的強度と経時安定性を備えた金属酸化物半導体多孔体層を形成できるが、これらに限定されない。なお、金属酸化物半導体微粒子4、及び金属酸化物半導体微粒子を含むペーストは市販のものであってもよい。また、金属酸化物半導体微粒子4のペーストを塗布後、基板材料にもよるが好ましくは400~500の温度範囲内の温度で5分間~60分間焼成すると、さらに機械的強度が増すため、より好ましい。またさらに、金属酸化物半導体多孔体は、焼成後に、プラズマ処理、コロナ処理、UV処理、酸または塩基処理等、あるいはその他の後処理を行ってもよい。

40

#### 【0065】

金属酸化物半導体多孔体の表面に担持させる発光性有機材料5としては、大きく分けて、低分子系発光材料と高分子系発光材料とが挙げられる。低分子系発光材料としては、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ナフタセン等の縮合環及びその誘導体や、クマリンや4H-ピラニリデンプロパンジニトリル、フェノキサゾン等のヘテロ芳香族系化合物の誘導体を用いられる。その他の低分子系発光材料としては、ポリメチン系化合物、スチルベ

50

ン系化合物、キレート金属錯体、キレートランタノイド錯体、キサンテン系化合物、及びこれらの誘導体が用いられるが、これらに限定されない。また、高分子系発光材料としては、共役ポリマーや共役ポリマー、色素をポリマー化したもの、高分子金属錯体、等が用いられる。例えば、ポリ-パラ-フェニレンビニレン誘導体（PPV誘導体）、ポリチオフェン誘導体（PAT誘導体）、ポリパラフェニレン誘導体（PPP誘導体）、ポリアルキルフェニレン（PDAF）、ポリアセチレン誘導体（PA誘導体）、ポリシラン誘導体（PS誘導体）、ポリ-N-ビニルカルバゾール（PVK）等があるが、これらに限定されない。さらに、分子量が中位のオリゴマーやデンドロン構造を有するデンドリマーであってもよい。またさらに、前述の発光性有機材料の混合物であってもよい。またさらに、前述の高分子材料中には、キャリア輸送性の低分子材料や発光色を変えるためのドーパント色素を加えてもよい。

10

#### 【0066】

ここで、金属酸化物半導体多孔体の表面に前述の発光性有機材料5を担持させて、発光体層6を形成する方法について説明する。なお、後述する製造方法は一例であって、これらの方法に限定されない。前述の多孔体の表面へ発光性有機材料5を担持させる方法としては、化学吸着させる方法が用いられる。化学吸着の方法としては、例えば、まず、発光性有機材料5にカルボキシル基（-COOH）を導入し、金属酸化物半導体多孔体の表面の水酸基（-OH）とエステル結合させて固定化することができる。エステル化は、発光性有機材料5を溶剤に溶解又は分散させ、この溶液又は分散液に金属酸化物半導体多孔体を浸漬させることによって行うことができる。なお、インクジェット法、ディッピング、スピコート、その他、公知の塗布方法を使用することによっても同様に可能である。以上の処理によって、表面に発光性有機材料5を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層6を形成できる。なお、カルボキシル基の代わりに、チオカルボキシル基（-CSOH）、ジチオカルボン酸（-CSSH）、スルホ基（-SO<sub>3</sub>H）、スルフィノ基（-SO<sub>2</sub>H）、スルフェノ基（-SOH）、ホスホノ基（-PO(OH)<sub>2</sub>）、ホスフィン基（-PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）、メルカプト基（-SH）、トリメトキシシリル基（-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>）、トリクロロシリル基（SiCl<sub>3</sub>）、アミド基（-CONH<sub>2</sub>）、アミノ基（-NH<sub>2</sub>）を用いることもできる。さらに、金属酸化物半導体多孔体の金属元素との配位結合であってもよい。また、表面に発光性有機材料5を吸着させた後に、酸または塩基処理等の後処理を行っても良い。

20

30

#### 【0067】

以上に電子注入電極7と発光性有機材料5を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層6についての詳細を述べた。ここで、仕事関数の高いITO等であっても、発光体層等の有機材料層に対して効率的な電子注入が行える点について説明する。発光性有機材料5は、単体でも電子輸送性を有する材料であり、電子輸送を担う電子雲の広がり大きい分子構造を持つ。前述したように、発光性有機材料5は金属酸化物半導体多孔体の表面に対して化学吸着しているため、発光性有機材料5の電子雲の広がり、金属酸化物半導体多孔体の表面にまで作用するため、注入障壁に阻害されることなく電子注入が起きる。さらに金属酸化物半導体にはn型半導体を用いており、電子注入電極7から効率的な電子注入が可能となる。

40

#### 【0068】

さらに、発光性有機材料5と金属酸化物半導体多孔体の表面との化学吸着は、有機材料と電極界面での剥離による発光素子の劣化防止にも有効である。

#### 【0069】

また、電子注入電極7と金属酸化物半導体微粒子4から得られる多孔体を含む発光体層6との間にn型半導体材料よりなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極7に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。ここで用いられる金属酸化物半導体には、金属酸化物半導体微粒子4と同様の複合酸化物、または混合物等が用いられる。

50

## 【0070】

次に、正孔輸送層3について説明する。正孔輸送層3については、前述の発光体層6と正孔注入電極2を含む基板1との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。この正孔輸送層3としては、導電性ポリマーであればよく、さらに好ましくは、ホール移動度の高い正孔輸送性の高分子材料であればよい。正孔輸送性の高分子材料には、共役ポリマーや共役ポリマー、さらに低分子系で正孔輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマー等があり、例えばアリールアミン系化合物等が組み込まれたものがある。これらの具体的な例としては、芳香族アミンを側鎖に有するポリメタクリルアミド（PTPAMMA、PTPDMA）、芳香族アミンを主鎖に有するポリエーテル（TPDPES、TPDP EK）等が挙げられるが、これらに限定されない。中でも特に好適な例として、ポリ-N-ビニルカルバゾール（PVK）は、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ と極めて高いホール移動度を示す。さらに、他の好適な例としては、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）やポリスチレンスルホン酸（PSS）、ポリメチルフェニルシラン（PMPS）等がある。

10

## 【0071】

また、導電性又は非導電性ポリマーに低分子系の正孔輸送性材料を分子分散させた形態も同様に可能である。低分子系の正孔輸送材料としては、TPD、N,N'-ビス（-ナフチル）-N,N'-ジフェニルベンジジン（NPB）等、Tangらの用いたジアミン誘導体、特に日本国特許第2037475号に開示されたQ1-G-Q2構造のジアミン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、Q1及びQ2は、別個に窒素原子及び少なくとも3個の炭素鎖（それらの少なくとも1個は芳香族のもの）を有する基である。Gは、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基又は炭素-炭素結合からなる連結基である。分子分散系での具体例としては、TPDをポリカーボネート中に高濃度で分子分散させた例があり、そのホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ から $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 程度である。

20

## 【0072】

さらに好ましくは、正孔輸送層3には、その界面付近に光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板1の上の正孔注入電極2と透明基板8の上の発光体層6との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

30

## 【0073】

正孔輸送層3の成膜方法としては、インクジェット法、ディッピング、スピンコート、その他、公知の塗布方法を使用することができる。

## 【0074】

次に、正孔注入電極2について説明する。正孔注入電極2としては、比較的工作関数が大きく安定で、可視光域で反射率のほぼ一定した、Al、Ag、Cr、Mo、W、Ta、Nb、Ni、Pt等の金属からなるものが好適であるが、これらに限定されない。なお、正孔注入電極2は、黒色を呈していることがさらに好ましい。この黒色電極としては、正孔注入性を有し、且つ可視光域に吸収を有するp型半導体材料であることがより好ましい。この黒色電極は、表示装置内に入射してきた外光が正孔注入電極2の表面で反射して、表示装置の外光コントラストが悪化するのを防ぐ効果をもたらす。表示装置を実現するには一般的に発光素子の光取り出し面に、円偏光板が設けられる。これは、基板1の上の電極表面における前述の反射光を、位相差によって消光し、外光コントラストの悪化を防ぐためである。しかしながら、円偏光板は、固有の透過率を有しており、発光素子からの発光そのものも減衰させてしまう弊害がある。現在一般的に使用されている円偏光板の透過率は50%程度であり、従って、発光素子からの光取り出し効率は約1/2となり、高輝度化の妨げとなっている。本発明における黒色電極は、吸光度が大きく、表示装置内に入射してきた外光を吸収する。この効果により、円偏光板がなくても外光コントラストの良好な表示装置を実現することが可能となる。

40

## 【0075】

50

黒色電極の具体例としては $\text{CuO}$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ との混合物等を用いることができる。一般に不定比金属酸化物において、酸素過剰型若しくは金属不足型の酸化物はp型半導体となる。これは結晶内においてペーカンシー（空孔）となる不足の金属イオンに対して、つりあう正孔が共存するためである。前述の $\text{CuO}$ と $\text{Cu}_2\text{O}$ との混合物の場合、 $\text{Cu}_2\text{O}$ が金属不足型の不定比酸化物である。結晶中に $\text{Cu}$ のペーカンシーが存在することから、正孔をキャリアとするp型半導体の性質を示す。一方の $\text{CuO}$ は黒色物質であり、これらの混合物は両者の性質を有す。また、他の例としては、 $\text{NiO}$ （p型半導体）と $\text{Ni}_2\text{O}_3$ （黒色物質）との混合物や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （p型半導体）と $\text{FeO}$ 若しくは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （黒色物質）との混合物等を用いることができる。これらの電極の形成方法としては、スパッタリング等の乾式方法、またはめっきや、ペーストを作製してコーティング等の湿式方法がある。またさらに、前述の黒色電極はカーボンブラック等の炭素材料を用いてもよい。

10

#### 【0076】

次に、この発光素子10の製造方法について、図2を用いて説明する。この発光素子10は、以下の工程によって作製される。

（a）透明基板8を準備する。

（b）次いで、前記透明基板8の上に、透明な電子注入電極7を形成する（図2（a））。

（c）次いで、前記電子注入電極7の上に、表面に前記の発光性有機材料5を担持する金属酸化物半導体多孔体4を含む発光体層6を形成する（図2（b））。なお、発光体層6の形成方法は前述の通りである。これによって基板Aを準備する。

20

（d）一方、基板1を準備する。

（e）次いで、前記基板1の上に、正孔注入電極2を形成する（図2（c））。

（f）次いで、前記正孔注入電極2の上に正孔輸送層3を形成する（図2（d））。これによって基板Bを準備する。

（g）次いで、基板Aの発光体層6と、基板Bの正孔輸送層3とを互いに対向させて貼り合わせる（図2（e））。

#### 【0077】

以上の工程によって、発光素子10を形成できるが、これらに限定されない。従来の上面光取り出し構造の発光素子のように、薄膜トランジスタを配置する基板1側からの順次積層方式の場合には、正孔輸送層3と発光体層6とを形成した後に電子注入電極7を積層しなければならない。逆に、透明基板8からの順次積層する方式でも、正孔輸送層3を劣化させずに、薄膜トランジスタを形成することはできない。これに対して、本発明の発光素子の製造方法によれば、あらかじめ発光体層6を基板Aに形成しておき、正孔注入電極2を形成した基板Bと貼り合わせることによって、容易に発光素子10を形成できる

30

#### 【0078】

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

#### 【0079】

40

次に、このようにして作成された発光素子10における発光の機構について説明する。まず、電子注入電極7から注入された電子が、発光体層6で金属酸化物半導体多孔体を通じてその表面に移動し、さらにエステル結合により化学吸着している発光性有機材料5に移動する。一方、正孔注入電極2から注入された正孔は、正孔輸送層3を移動して、発光性有機材料5に到達し、ここで前述の電子と再結合して発光を示す。

#### 【0080】

（実施の形態2）

本発明の実施の形態2に係る発光素子について、図3を用いて説明する。図3は、この発光素子20の電極構成を示す斜視図である。この発光素子20は、正孔注入電極2に接続された薄膜トランジスタ21をさらに備える。薄膜トランジスタ21には、x電極22

50

と y 電極 2 3 とが接続されている。この発光素子 2 0 では、光は透明基板 8 の側から取り出すので、基板 1 の上への薄膜トランジスタ 2 1 の配置によらず開口率を大きくとることができる。また、薄膜トランジスタ 2 1 を用いることによって発光素子 2 0 にメモリ機能を持たせることができる。この薄膜トランジスタ 2 1 としては、低温ポリシリコンやアモルファスシリコン薄膜トランジスタ等が用いられる。さらに、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであってもよい。

#### 【 0 0 8 1 】

##### ( 実施の形態 3 )

本発明の実施の形態 3 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、この表示装置 3 0 の互いに直交する x 電極 2 2 と y 電極 2 3 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図である。この表示装置 3 0 は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。このアクティブマトリクス型表示装置 3 0 は、複数個の図 3 に示した実施の形態 2 の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、該発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極 2 2 と、該発光素子アレイの面に平行であって、第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極 2 3 とを備える。この発光素子アレイの薄膜トランジスタ 2 1 は、x 電極 2 2 及び y 電極 2 3 とそれぞれ接続されている。一対の x 電極 2 2 と y 電極 2 3 とによって特定される発光素子が一つの画素となる。このアクティブマトリクス表示装置 3 0 によれば、前述のように、各画素の発光素子を構成する発光体層 6 は、表面に発光性有機材料 5 を担持している金属酸化物半導体多孔体を含んでいる。これにより、発光性有機材料 5 を担持する表面積を大きくとことができ、発光性有機材料を通る電流密度を減少させることができるので、長寿命の表示装置が得られる。

#### 【 0 0 8 2 】

次に、この実施の形態 3 に係る表示装置の製造方法を、図 5 を用いて説明する。図 5 は、さらに異なる複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の表示装置 4 0 における y 電極 2 3 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 1 の発光素子 1 0 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔輸送層 3 を塗布形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 1 の発光素子 1 0 と同様に、透明な電子注入電極 7、発光体層 6 を形成し、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 3 0 を作成できるが、これらの方法に限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、R G B の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 4 2 を形成してもよく、さらにこの画素分離領域 4 2 は黒色を呈することがより好ましい。例えば、絶縁性高分子材料と黒色染料等を含む塗布液を、インクジェット法を用いて塗布することにより、画素分離領域 4 2 を形成できる。これにより、R G B の各発光性有機材料を塗布する際、隣接する画素への進入を防止できる。さらには黒色を呈することにより、前述の黒色電極と同様の効果が得られる。

#### 【 0 0 8 3 】

##### ( 実施の形態 4 )

本発明の実施の形態 4 に係る発光素子について、図 6 を用いて説明する。図 6 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 5 0 は、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、透明基板 8 の上に透明な正孔注入電極 2 を、基板 1 の上に電子注入電極 7 を設け、矢印で示す光取り出し方向に対して、逆極性となっている点で相違する。また、この発光素子 5 0 では、基板 1 の上に形成した発光体層 6 と、透明基板 8 の上に形成した正孔注入電極 2 とを、接着性を有する正孔輸送層 3 によって貼り合わせている点で相違する。なお、その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、透明な正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。また、発光体層 6 と



電子注入電極 7 との間に電子輸送層又は導電層を備えていてもよい。またさらに、透明な正孔注入電極 2 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に n 型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。

#### 【 0 0 8 4 】

次に、発光素子 5 0 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

10

#### 【 0 0 8 5 】

まず、正孔注入電極 2 について説明する。正孔注入電極 2 としては、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、透明又は半透明である点で相違する。正孔注入電極 2 としては、仕事関数の高い金属が用いられ、特に好適な透明電極の例として、ITO や  $\text{SnO}_2$  を用いることができる。他の例としては、Ni, Au, Pt, Pd, Cr, Mo, W, Ta, Nb 等の金属、又はこれらの合金が挙げられる。さらには、ポリアニリン等の導電性樹脂を用いることもできるが、これらに限定されない。ITO はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の成膜方法で成膜できる。また成膜後に、抵抗率や仕事関数制御の目的でプラズマ処理などの表面処理を施してもよい。正孔注入電極 2 の膜厚は必要とされるシート抵抗値と可視光透過率から決定されるが、発光素子 5 0 では比較的駆動電流密度が高く、配線抵抗が問題となるため、シート抵抗値を小さくするため 100 nm 以上の厚さで用いられることが多い。なお、この発光素子 5 0 では、基板 1 及び電子注入電極 7 を透明ないし半透明にすることにより、両面から発光を取り出すことができる。

20

#### 【 0 0 8 6 】

以上のように、本発明の実施の形態 4 では、透明な正孔注入電極 2 として ITO 等を、透明基板 8 としてガラス基板等を用いることが可能となった。これにより、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と同様に、高信頼性、長寿命の発光素子を実現することができる。

#### 【 0 0 8 7 】

次に、電子注入電極 7 について説明する。電子注入電極 7 としては、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、非透明である点で相違する。電子注入電極 7 としては、仕事関数が低く電子注入障壁の少ないアルカリ金属やアルカリ土類金属と、比較的工作関数が大きく安定な Al、Ag 等の金属との合金を用いることができる。この合金からなる電子注入電極 7 は、安定でかつ電子注入が容易である。特に好適な例としては、MgAg、AlLi 等を用いることができるがこれらに限定されない。また、電子注入電極 7 の他の構成としては、有機層側に低仕事関数の金属薄膜を形成し、その上に保護電極として安定な金属からなる金属膜を積層とする構成や、LiF や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の薄膜を形成した後に Al を比較的厚く形成する積層構成など、種々の電極を用いることができる。

30

#### 【 0 0 8 8 】

また、電子注入電極 7 の成膜方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法、スクリーン印刷法等の公知の成膜方法を用いることができる。

40

#### 【 0 0 8 9 】

次に、発光体層 6 について説明する。発光体層 6 としては、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、非透明な電子注入電極 7 の上に形成する点で相違する。また、金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層 6 の製造方法については、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、基板 1 の上の電子注入電極 7 の上に塗布形成する点で相違する。なお、これらに用いられる構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

#### 【 0 0 9 0 】

次に、正孔輸送層 3 について説明する。正孔輸送層 3 としては、実施の形態 1 に係る発

50

光素子 10 と比較すると、透明な正孔注入電極 2 の上に形成する点で相違する。また、透明な正孔注入電極 2 と発光体層 6 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。なお、これらに用いられる構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一の部材であるため、説明を省略する。

#### 【0091】

次に、この発光素子 50 の製造方法について、図 7 を用いて説明する。この発光素子 50 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する(図 7(a))。

10

(c) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔輸送層 3 を形成する(図 7(b))。これによって基板 C を準備する。

(d) 一方、基板 1 を準備する。

(e) 次いで、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する(図 7(c))。

(f) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する(図 7(d))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 D を準備する。

(g) 次いで、基板 C の正孔輸送層 3 と、基板 D の発光体層 6 とを互に対向させて貼り合わせる(図 7(e))。

以上の工程によって、発光素子 50 を形成できるが、これらに限定されない。

20

#### 【0092】

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

#### 【0093】

(実施の形態 5)

本発明の実施の形態 5 に係る発光素子について、図 8 を用いて説明する。図 8 は、この発光素子 60 の電極構成を示す斜視図である。この発光素子 60 は、実施の形態 2 に係る発光素子 20 と比較すると、実施の形態 4 に係る発光素子 50 の電子注入電極 7 に接続された薄膜トランジスタ 21 をさらに備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

30

#### 【0094】

(実施の形態 6)

本発明の実施の形態 6 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 の互いに直交する x 電極 22 と y 電極 23 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この実施の形態 6 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、複数個の実施の形態 5 に係る発光素子 60 が 2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

40

#### 【0095】

次に、この実施の形態 6 に係る表示装置の製造方法を、図 9 を用いて説明する。図 9 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 6 に係る表示装置 70 における y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 4 の発光素子 50 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 4 の発光素子 50 と同様に、透明な正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔輸送層 3 を塗布形成した後、正孔輸送層 3 と発光体層 6 とを互に対向させて基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 70 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合

50

、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、R G B の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 4 2 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

#### 【0096】

また、この表示装置 7 0 では、発光体層 6 は基板 1 の上に、形成されるため、画素ピッチに応じた位置合わせを必要とするのは基板 1 側のみとなり、透明基板 8 側は、透明な正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 がベタ薄膜として製造できる。これにより、貼り合わせ時の位置決め精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。

#### 【0097】

(実施の形態 7)

本発明の実施の形態 7 に係る発光素子について、図 1 0 を用いて説明する。図 1 0 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 8 0 は、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、発光体層 6 と透明な電子注入電極 7 との間に電子輸送層 8 1 をさらに備え、基板 1 の上に形成した発光体層 6 と、透明基板 8 の上に形成した電子注入電極 7 とを、接着性を有する電子輸送層 8 1 によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、電子注入電極 7 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、正孔注入電極 2 が黒色電極であってもよい。これによって、外光コントラストを良好にできる。

#### 【0098】

次に、発光素子 8 0 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

#### 【0099】

まず、電子輸送層 8 1 について説明する。電子輸送層 8 1 としては、発光体層 6 と電子注入電極 7 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。この電子輸送層 8 1 としては、導電性ポリマーであればよく、さらに好ましくは、電子移動度の高い電子輸送性の高分子材料であればよい。電子輸送性を備える高分子系材料としては、特に好適な例として、ポリ - [ 2 - ( 6 - シアノ - 6 - メチルペプチロキシ ) - 1 , 4 - フェニレン ] ( C N - P P V ) やポリキノキサリン等が挙げられるが、これらに限定されない。また、低分子系で電子輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマーでも同様に可能である。またさらに、導電性又は非導電性ポリマーに、低分子系の電子輸送性材料を分子分散させた形態も同様に可能である。電子輸送性を備える低分子系材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、シロール誘導体、1 , 1 0 - フェナントロリン誘導体、キノリノール系金属錯体等やこれらの 2 量体、3 量体が挙げられる。特に好適な例としては、2 - ( 4 - ビフェニル ) - 5 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール ( P B D )、3 - ( 4 - ビフェニル ) - 4 - フェニル - 5 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール ( T A Z )、2 , 9 - ジメチル 4 , 7 ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン ( B C P )、A 1 q 3 等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0100】

さらに好ましくは、電子輸送層 8 1 には、その界面付近に光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板 1 の上の発光体層 6 と透明基板 8 の上の電子注入電極 7 との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

#### 【0101】

また、電子輸送層 8 1 の成膜方法としては、インクジェット法、ディッピング、スピン

10

20

30

40

50

コート、その他公知の塗布方法を使用することができる。

【 0 1 0 2 】

次に、この発光素子 8 0 の製造方法について、図 1 1 を用いて説明する。この発光素子 8 0 は、以下の工程によって作製される。

( a ) 透明基板 8 を準備する。

( b ) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する ( 図 1 1 ( a ) ) 。

( c ) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、電子輸送層 8 1 を形成する ( 図 1 1 ( b ) ) 。これによって基板 E を準備する。

( d ) 一方、基板 1 を準備する。

( e ) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する ( 図 1 1 ( c ) ) 。

( f ) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔輸送層 3 を形成する ( 図 1 1 ( d ) ) 。

( g ) 次いで、前記正孔輸送層 3 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する ( 図 1 1 ( e ) ) 。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 F を準備する。

( h ) 次いで、基板 E の電子輸送層 8 1 と、基板 F の発光体層 6 とを互いに対向させて貼り合わせる ( 図 1 1 ( f ) ) 。

以上の工程によって、発光素子 8 0 を形成できるが、これらに限定されない。

【 0 1 0 3 】

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことが、より望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

【 0 1 0 4 】

( 実施の形態 8 )

本発明の実施の形態 8 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 8 に係る発光素子は、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 と比較すると、実施の形態 7 に係る発光素子 8 0 の正孔注入電極 2 に接続された薄膜トランジスタ 2 1 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

【 0 1 0 5 】

( 実施の形態 9 )

本発明の実施の形態 9 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 の互いに直交する x 電極 2 2 と y 電極 2 3 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この実施の形態 9 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、複数個の実施の形態 8 に係る発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

【 0 1 0 6 】

次に、この実施の形態 9 に係る表示装置の製造方法を、図 1 2 を用いて説明する。図 1 2 は、異なる複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の実施の形態 9 に係る表示装置 9 0 における y 電極 2 3 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 7 の発光素子 8 0 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、正孔輸送層 3 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 7 の発光素子 8 0 と同様に、透明な電子注入電極 7 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて電子輸送層 8 1 を塗布形成した後、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 9 0 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、R G B の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に色分けして塗布形成する。この工程に

10

20

30

40

50

先立ち、各画素を区分する画素分離領域 4 2 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

【 0 1 0 7 】

また、この表示装置 9 0 では、実施の形態 6 と同様に、画素ピッチに応じた位置合わせを必要とするのは基板 1 側のみとなり、透明基板 8 側は、透明な電子注入電極 7 と電子輸送層 8 1 がベタ薄膜として製造できる。これにより、貼り合わせ時の位置決め精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。

【 0 1 0 8 】

( 実施の形態 1 0 )

本発明の実施の形態 1 0 に係る発光素子について、図 1 3 を用いて説明する。図 1 3 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 1 0 0 は、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と比較すると、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層 8 1 をさらに備え、基板 1 の上に形成した電子注入電極 7 と、透明基板 8 の上に形成した発光体層 6 とを、接着性を有する電子輸送層 8 1 によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔注入電極 2 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。

【 0 1 0 9 】

次に、発光素子 1 0 0 の各構成部材について説明する。なお、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と実質的に同一の部材については説明を省略する。また、この発光素子 1 0 0 の電子輸送層 8 1 を構成する部材は、実施の形態 7 に係る発光素子 8 0 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

【 0 1 1 0 】

次に、この発光素子 1 0 0 の製造方法について、図 1 4 を用いて説明する。この発光素子 1 0 0 は、以下の工程によって作製される。

( a ) 透明基板 8 を準備する。

( b ) 次に、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する ( 図 1 4 ( a ) )

( c ) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔輸送層 3 を形成する ( 図 1 4 ( b ) )。

( d ) さらに、前記正孔輸送層 3 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する ( 図 1 4 ( c ) )。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 G を準備する。

( e ) 一方、基板 1 を準備する。

( f ) 次に、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する ( 図 1 4 ( d ) )。

( g ) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、電子輸送層 8 1 を形成する ( 図 1 4 ( e ) )。これによって基板 H を準備する。

( h ) 基板 G の発光体層 6 と、基板 H の電子輸送層 8 1 とを互いに対向させて貼り合わせる ( 図 1 4 ( f ) )。

以上の工程によって、発光素子 1 0 0 を形成できるが、これらに限定されない。

【 0 1 1 1 】

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことが、より望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

【 0 1 1 2 】

( 実施の形態 1 1 )

本発明の実施の形態 1 1 に係る発光素子について、図 7 を用いて説明する。図 7 は、実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 1 1 に係る

発光素子は、実施の形態 5 に係る発光素子 60 と比較すると、実施の形態 10 に係る発光素子 100 の電子注入電極 7 に接続された薄膜トランジスタ 21 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細な説明を省略する。

#### 【0113】

##### (実施の形態 12)

本発明の実施の形態 12 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 の互いに直交する x 電極 22 と y 電極 23 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。実施の形態 12 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、複数個の実施の形態 11 に係る発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違するが、実質的に同一の構成であるため、説明を省略する。

#### 【0114】

次に、この実施の形態 12 に係る表示装置の製造方法を、図 15 を用いて説明する。図 15 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 12 に係る表示装置 110 における y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 10 の発光素子 100 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて電子輸送層 81 を塗布形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 10 の発光素子 100 と同様に、透明な正孔注入電極 2 を形成し、次いで、正孔輸送層 3 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成した後、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 110 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 41R、41G、41B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 42 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

#### 【0115】

##### (実施の形態 13)

本発明の実施の形態 13 に係る発光素子について、図 16 を用いて説明する。図 16 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 120 は、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と比較すると、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層 121 をさらに備え、基板 1 の上に形成した正孔注入電極 2 と、透明基板 8 の上に形成した正孔輸送層 3 とを、接着性を有する正孔注入層 121 によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、電子注入電極 7 と発光体層 6 との間に電子輸送層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、電子注入電極 7 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、電子注入電極 7 と金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を含む発光体層 6 との間に、n 型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。またさらに、正孔注入電極 2 が黒色電極であってもよい。これによって、外光コントラストを良好にできる。

#### 【0116】

次に、発光素子 120 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

#### 【0117】

まず、正孔注入層 121 について説明する。正孔注入層 121 としては、基板 1 の上の正孔注入電極 2 と透明基板 8 の上の正孔輸送層 3 との接着層として機能する高分子系材料

が含まれていることが好ましい。さらに好ましくは、正孔注入層 121 の最高占有分子軌道 (HOMO) と、正孔注入電極 2 の仕事関数との間で電位障壁がなく、容易に正孔注入がなされる高分子材料であればよい。特に好適な例としては、ポリアニリン誘導体等が用いられるが、これらに限定されない。また、高分子材料に電子アクセプターをドーブして導電性を高めた複合層も同様の効果があり、例えば、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) にポリスチレンスルホン酸 (PSS) をドーブしたものが挙げられるが、これらに限定されない。またさらに、導電性又は非導電性ポリマーに低分子系の正孔注入層材料を分子分散させた形態も同様に可能である。低分子系の正孔注入層材料としては、イオン化ポテンシャルの小さい銅フタロシアニン (CuPc) スターバーストアミンと呼ばれる高分子量アリアルアミンが用いられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0118】

さらに好ましくは、正孔注入層 121 には、その界面付近に光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板 1 の上の正孔注入電極 2 と透明基板 8 の上の正孔輸送層 3 との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

#### 【0119】

また、正孔注入層 121 の成膜方法としては、インクジェット法、ディッピング、スピコート、その他公知の塗布方法を使用することができる。

#### 【0120】

次に、この発光素子 120 の製造方法について、図 17 を用いて説明する。この発光素子 120 は、以下の工程によって作製される。

20

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する (図 17 (a))。

(c) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 17 (b))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。

(d) 次いで、前記発光体層 6 の上に、正孔輸送層 3 を形成する (図 17 (c))。これによって基板 I を準備する。

(e) 一方、基板 1 を準備する。

30

(f) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する (図 17 (d))。

(g) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔注入層 121 を形成する (図 17 (e))。これによって基板 J を準備する。

(h) 次いで、基板 I の正孔輸送層 3 と、基板 J の正孔注入層 121 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 17 (f))。

以上の工程によって、発光素子 120 を形成できるが、これらに限定されない。

#### 【0121】

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

40

#### 【0122】

(実施の形態 14)

本発明の実施の形態 14 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。図 3 は、実施の形態 2 に係る発光素子 20 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 14 に係る発光素子は、実施の形態 2 に係る発光素子 20 と比較すると、実施の形態 13 に係る発光素子 120 の正孔注入電極 2 に接続された薄膜トランジスタ 21 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

#### 【0123】

(実施の形態 15)

本発明の実施の形態 15 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実

50

施の形態 3 に係る表示装置 30 の互いに直交する x 電極 22 と y 電極 23 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。実施の形態 15 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、複数の実施の形態 14 に係る発光素子が、2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

#### 【0124】

次に、この実施の形態 15 に係る表示装置の製造方法を、図 18 を用いて説明する。図 18 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する別例の実施の形態 15 に係る表示装置 130 の y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 21 と x 電極 22、y 電極 23 とを順次形成した後、実施の形態 13 に係る発光素子 120 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔注入層 121 を塗布形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 13 の発光素子 120 と同様に、透明な電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成し、次いで、正孔輸送層 3 を形成した後、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 130 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 41R、41G、41B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 42 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

#### 【0125】

##### (実施の形態 16)

本発明の実施の形態 16 に係る発光素子について、図 19 を用いて説明する。図 19 は、この発光素子の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 140 は、実施の形態 4 に係る発光素子 50 と比較すると、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層 121 をさらに備え、基板 1 の上に形成した正孔輸送層 3 と、透明基板 8 の上に形成した正孔注入電極 2 とを、接着性を有する正孔注入層 121 によって貼り合わせている点で相違する。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。なお、その他の構成部材については、実施の形態 4 に係る発光素子 50 と実質的に同一なので、説明を省略する。さらに、前述の構成に加えて、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔注入電極 2 と透明基板 8 との間に低屈折率層を備えていてもよい。これによって、発光素子外部への光取り出し効率を大きくすることができる。またさらに、電子注入電極 7 と金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体を含む発光体層 6 との間に n 型半導体材料からなる薄層を備えてもよい。これにより、金属酸化物半導体微粒子 4 の多孔体の間隙を通して、正孔が電子と再結合することなく電子注入電極 7 に到達することを防ぐ正孔ブロック層として機能し、正孔と電子との再結合効率を高めることができる。

#### 【0126】

次に、発光素子 140 の各構成部材について説明する。なお、実施の形態 4 に係る発光素子 50 と実質的に同一の部材については説明を省略する。また、この発光素子 140 の正孔注入層 121 を構成する部材は、実施の形態 13 に係る発光素子 120 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

#### 【0127】

次に、この発光素子 140 の製造方法について、図 20 を用いて説明する。この発光素子 140 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する(図 20(a))。

(c) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔注入層 121 を形成する(図 20(b))。これによって基板 K を準備する。



(d) 一方、基板 1 を準備する。

(e) 次いで、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する (図 20 (c))。

(f) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層 6 を形成する (図 20 (d))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。

(g) 次いで、前記発光体層 6 の上に、正孔輸送層 3 を形成する (図 20 (e))。これによって基板 L を準備する。

(h) 次いで、基板 K の正孔注入層 1 2 1 と、基板 L の正孔輸送層 3 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 20 (f))。

以上の工程によって、発光素子 1 4 0 を形成できるが、これらに限定されない。

10

#### 【0128】

なお、前述の工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

#### 【0129】

(実施の形態 17)

本発明の実施の形態 17 に係る発光素子について、図 8 を用いて説明する。図 8 は、実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 の電極構成を示す斜視図であるが、実施の形態 17 に係る発光素子は、実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 と比較すると、実施の形態 16 に係る発光素子 1 4 0 の電子注入電極 7 に接続された薄膜トランジスタ 2 1 をさらに備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

20

#### 【0130】

(実施の形態 18)

本発明の実施の形態 18 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。図 4 は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 の互いに直交する x 電極 2 2 と y 電極 2 3 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図であり、この表示装置は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。実施の形態 18 に係る表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、複数個の実施の形態 17 に係る発光素子が、2 次元配列されている発光素子アレイを備える点で相違する以外、実質的に同一の構成である。よって、詳細の説明を省略する。

30

#### 【0131】

次に、この実施の形態 18 に係る表示装置の製造方法を、図 21 を用いて説明する。図 21 は、異なる複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の実施の形態 18 に係る表示装置 1 5 0 の y 電極 2 3 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 16 の発光素子 1 4 0 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6 を形成し、次いで、正孔輸送層 3 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 16 の発光素子 1 4 0 と同様に、透明な正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔注入層 1 2 1 を塗布形成した後、基板 1 と貼り合わせる。以上の工程により、表示装置 1 5 0 を形成できるが、これらに限定されない。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各発光性有機材料を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域 4 2 を形成してもよく、実施の形態 3 と同様の手段を講じることができる。

40

#### 【0132】

また、この表示装置 1 5 0 では、実施の形態 6 と同様に、画素ピッチに応じた位置合わせを必要とするのは基板 1 側のみとなり、透明基板 8 側は、透明な正孔注入電極 2 と正孔注入層 1 2 1 がベタ薄膜として製造できる。これにより、貼り合わせ時の位置決め精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。

#### 【0133】

50

(実施の形態 19)

本発明の実施の形態 19 に係る表示装置について、図 22 を用いて説明する。図 22 は、異なる複数の画素 41R、41G、41B を有する実施の形態 19 に係る表示装置 160 の y 電極 23 と垂直で、且つ発光面に垂直な断面図である。この表示装置 160 は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この表示装置 160 は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と比較すると、正孔注入電極 2 と薄膜トランジスタ 21 とが接続している部分を接着層 161 として、基板 1 側と透明基板 8 側とを貼り合わせている点で相違する。また、接着層 161 は、正孔注入電極 2 と薄膜トランジスタ 21 との接続部となる導電性領域 162 と、それ以外の非導電性領域 163 とを備える。これにより、透明基板 8 側から、電子注入電極 7、発光体層 6、正孔輸送層 3、正孔注入電極 2 を順次積層する従来の有機 EL 素子の作製方法を用いながら、容易に上面光取り出し構造の表示装置を提供できる。また、この場合には、正孔輸送層 3 が接着性を有する必要はない。その他の構成部材については、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一なので、説明を省略する。なお、前述の表示装置の層構成は、発光体層 / 正孔輸送層の 2 層構成であったが、発光体層のみ、正孔輸送層 / 発光体層 / 電子輸送層、正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光体層 / 電子輸送層等、1 層以上の有機層を積層した構成であってもよい。また、電子注入電極が薄膜トランジスタと接続している逆極性の構成であってもよい。

【0134】

次に、表示装置 160 の各構成部材について詳細に説明する。なお、実施の形態 1 に係る発光素子 10 と実質的に同一の部材については説明を省略する。

【0135】

接着層 161 内の導電性領域 162 については、Ag ペーストやカーボンペースト等、公知の導電性ペーストを用いることができる。また、成膜方法としては、スクリーン印刷やインクジェット法等の、公知の塗布方法を用いることができる。一方、非導電性領域 163 については、基板 1 と透明基板 8 の上の正孔注入電極 2 又は正孔輸送層 3 との接着層として機能する高分子系材料が含まれていることが好ましい。例としては、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリイミド等、公知の高分子系材料を用いることができる。また、成膜方法としては、スクリーン印刷やインクジェット法等の、公知の塗布方法を用いることができる。さらに好ましくは、非導電性領域 163 には、光又は熱で架橋又は重合する架橋性又は重合性材料を含んでいるとよい。これにより、基板 1 と透明基板 8 の上の正孔注入電極 2 又は正孔輸送層 3 との貼り合わせの際に、光又は熱を加えることで、接着力を向上させることができる。

【0136】

次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0137】

(実施例 1)

本発明の実施例 1 に係る発光素子について図 1 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 1 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、電子注入電極 7 を形成した透明基板 8 として、市販の ITO 膜付ガラス基板を用いた。また、金属酸化物半導体多孔体には、TiO<sub>2</sub> 薄膜多孔体を用いた。前記多孔体の表面に担持する発光性有機材料 5 としては、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン-4-カルボン酸(BDCC)を用いた。基板 1 にはガラス基板を用い、正孔注入電極 2 には Al を用い、正孔輸送層 3 には PVK を用いた。

【0138】

次に、この発光素子の製造方法について図 2 を用いて説明する。この発光素子は、以下の工程によって製造される。

(a) 電子注入電極 7 を形成した透明基板 8 として、市販の ITO 膜付ガラス基板を準備した(図 2(a))。これをアルカリ洗剤、水、アセトン、イソプロピルアルコール(IPA)を用いて超音波洗浄し、次いで沸騰した IPA 溶液から引き上げて乾燥した。最後

に、UV/O<sub>3</sub>洗浄した。

(b) 前記ITO膜付ガラス基板の上に金属酸化物半導体多孔体層として、TiO<sub>2</sub>薄膜多孔体層を形成した。

【0139】

このTiO<sub>2</sub>薄膜多孔体層の製造方法について以下に説明する。

(1) まず、チタンイソプロポキシドを室温で硝酸水溶液中に滴下して加水分解させ、80℃に加熱して8時間程度攪拌することによってゾル溶液を得る。

(2) 次に、オートクレーブにて250℃で12時間熟成することによって粒径10nm~20nm程度のTiO<sub>2</sub>微粒子を含むコロイド溶液を作製した。

(3) このコロイド溶液をロータリエバポレータで濃縮した後、ポリエチレングリコールを30%程度添加して最終的なTiO<sub>2</sub>ペーストを作製した。

(4) 次に、基板1上にTiO<sub>2</sub>ペーストをドクターブレード法によって塗布し、このTiO<sub>2</sub>膜を、室温、空气中で10分間乾燥した後、450℃で30分間焼成した。

(5) 更に、このTiO<sub>2</sub>薄膜をTiCl<sub>4</sub>水溶液に浸して一晩放置した後、水洗浄を行い、再び450℃で30分間焼成した。

以上の工程によって金属酸化物半導体多孔体として、TiO<sub>2</sub>薄膜多孔体を形成した。

【0140】

(c) 前記ITO膜付ガラス基板のITO膜の上に形成したTiO<sub>2</sub>薄膜多孔体の表面に、次の手順で発光性有機材料5を吸着させた。まず、BDCCをエタノール中に超音波攪拌装置を用いて分散させる。この分散液を連続攪拌しながら、その中にTiO<sub>2</sub>薄膜多孔体を形成した前記ITO膜付ガラス基板を一晩浸漬した。これによって、TiO<sub>2</sub>薄膜多孔体層の表面に発光性有機材料のBDCCを担持させて発光体層6を形成した(図2(b))。これを基板Aとした。

(d) 一方、基板1としては、ガラス基板を用いた。これを前記のITO膜付ガラス基板と同様に洗浄した後、正孔注入電極2として、基板1上にAlを真空蒸着法で成膜したものを準備した(図2(c))。

(e) PVKをクロロホルムに溶解させ、前記正孔注入電極の上に、スピンコートにより塗布して、正孔輸送層3とした(図2(d))。これを基板Bとした。

(f) 次に、正孔輸送層3を塗布した直後に、基板Bの正孔輸送層3を、基板Aの発光体層6の上に重ねて常温で静置し、基板Aと基板Bとを貼り合せて発光素子を作製した(図2(e))。

【0141】

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、8Vで発光輝度が500cd/m<sup>2</sup>、発光効率は3.5cd/Aを示し、以下に示す比較例の発光素子と同等の発光特性を示した。また、この実施例1で作成した金属酸化物半導体多孔体の表面積を、BET比表面積測定法で調べたところ、平面電極の約800倍の面積を有していた。この発光素子について、初期発光輝度300cd/m<sup>2</sup>として寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は13000時間であった。これは比較例1に比べて長かった。

【0142】

(実施例2)

本発明の実施例2に係る表示装置について、図5を用いて説明する。この表示装置40は、実施の形態3に係る表示装置と同様に薄膜トランジスタ21を有するが、RGBの3色の画素41R、41G、41Bを有する点で相違している。各画素41R、41G、41Bでは、発光性有機材料をそれぞれ対応するように変えている。また、この表示装置40では、各画素間を隔てる画素分離領域42が設けられている。この画素分離領域42では、金属酸化物半導体粒子4の表面に黒色染料を担持させて各画素を分離している。

【0143】

この表示装置40の製造方法について説明する。この表示装置40は、実施の形態1に係る発光素子を2次元配列させているものである。この表示装置40の製造方法では、それぞ

10

20

30

40

50

れの画素ごとに異なる発光性有機材料 5 を使用する。また、各画素間の画素分離領域 4 2 に対応する箇所では金属酸化物半導体粒子 4 の表面に黒色染料を担持する。この場合、透明基板 8 の側に発光体層 6 が形成され、正孔輸送層 3 を接着層として、基板 1 の側の正孔注入電極 2 と透明基板 8 側の発光体層 6 とが貼り合わされる。このため、それぞれの発光性有機材料 5 を担持した発光体層 6 と正孔注入電極 2 との位置合せを行う必要がある。この場合に、画素分離領域 4 2 と各画素 4 1 との配置において、画素分離領域 4 2 をやや広く設定しておくことによって画素 4 1 の位置が多少ずれても隣接する画素の部分に影響しないようにすることができる。

#### 【 0 1 4 4 】

##### ( 実施例 3 )

本発明の実施例 3 に係る発光素子について図 1 を用いて説明する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、正孔注入電極として、A 1 の代わりに C u O と C u<sub>2</sub>O との混合物を用いている点で相違する。これにより正孔注入電極が黒色を呈する。この正孔注入電極は、実施例 1 の正孔注入電極同様、スパッタリング法によって形成した。

#### 【 0 1 4 5 】

コントラストの評価は、素子の発光面に対して 4 5 度の角度から 1 0 0 l x の白色光を照射し、発光輝度が 3 0 0 c d / m<sup>2</sup> の条件下で、発光素子を O N / O F F した時の、非発光輝度との比で行った。本実施例 3 におけるコントラストは 3 0 0 : 1 以上であった。これは後述する比較例 1 よりも良好であった。

#### 【 0 1 4 6 】

##### ( 実施例 4 )

本発明の実施例 4 に係る発光素子について図 6 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 4 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、透明な正孔注入電極 2 を形成した透明基板 8 として、市販の I T O 膜付ガラス基板を、電子注入電極 7 として M g A g を用いた点で相違する。電子注入電極 7 は真空蒸着法により形成した。なお、実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、5 5 0 c d / m<sup>2</sup> の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 1 3 0 0 0 時間であった。

#### 【 0 1 4 7 】

##### ( 実施例 5 )

本発明の実施例 5 に係る発光素子について図 1 0 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 7 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間にある電子輸送層 8 1 として C N - P P V を、電子注入電極 7 として I n Z n O を用いた点で相違する。電子輸送層 8 1 はスピンコート法により、電子注入電極 7 はスパッタ法により成膜した。なお、実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、5 2 0 c d / m<sup>2</sup> の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 1 2 0 0 0 時間であった。

#### 【 0 1 4 8 】

##### ( 実施例 6 )

本発明の実施例 6 に係る発光素子について図 1 3 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 1 0 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 4 に係る発光素子と比較すると、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間にある電子輸送層 8 1 として C N - P P V を用いた点で相違する。電子輸送層 8 1 はスピンコート法により成膜した。なお、実施例 4 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、5 1 0 c d / m<sup>2</sup> の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命

10

20

30

40

50

は 1 2 0 0 0 時間であった。

【 0 1 4 9 】

( 実施例 7 )

本発明の実施例 7 に係る発光素子について図 1 6 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 1 3 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間にある正孔注入層 1 2 1 として P E D O T / P S S を用いた点で相違する。正孔注入層 1 2 1 はスピンコート法により成膜した。なお、実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、 $560\text{ cd/m}^2$  の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 1 1 0 0 0 時間であった。

10

【 0 1 5 0 】

( 実施例 8 )

本発明の実施例 8 に係る発光素子について図 1 9 を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態 1 6 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 4 に係る発光素子と比較すると、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間にある正孔注入層 1 2 1 として P E D O T / P S S を用いた点で相違する。正孔注入層 1 2 1 はスピンコート法により成膜した。なお、実施例 1 に係る発光素子と実質的に同一の部材、製造方法については説明を省略する。作製した発光素子を、実施例 1 と同様に評価したところ、 $540\text{ cd/m}^2$  の輝度の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 1 2 0 0 0 時間であった。

20

【 0 1 5 1 】

なお、以上の説明では、金属酸化物半導体多孔体を含む発光体層 6 に加えて、有機材料を含む層が 1 又は 2 層の構成例を示したが、有機材料を含む層が複数層からなる構成であってもよい。

【 0 1 5 2 】

( 比較例 1 )

市販の I T O 付ガラス基板を実施例 1 の透明基板 8 と同様に洗浄し、その上に、真空蒸着により、T P D、3 - ( 2 - ペンゾチアゾリル ) - 7 - ジエチルアミノクマリン ( クマリン 6 ) を蒸着して正孔輸送層、発光体層を順に成膜し、更に M g A g を蒸着して電子注入電極を形成した。なお、電子注入電極を形成した後に、低湿度低酸素濃度環境下で、ガラス板とエポキシ接着剤によりパッケージングして発光素子を得た。

30

【 0 1 5 3 】

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、7 V で発光輝度が  $350\text{ cd/m}^2$ 、発光効率は  $2.0\text{ cd/A}$  を示した。この発光素子を、実施例 1 と初期の輝度が同じ条件下で寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は 8 0 0 0 時間であった。さらに、実施例 3 と同様にコントラストを評価したところ、1 7 0 : 1 であった。

【 0 1 5 4 】

( 実施の形態 2 0 )

本発明の実施の形態 2 0 に係る発光素子について、図 2 5 を用いて説明する。図 2 5 は、この発光素子 3 0 0 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 3 0 0 は、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と比較すると、正孔輸送層 3 内にわたって分散しているスペーサ 3 0 1 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 3 0 1 によって、前記正孔輸送層 3 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔輸送層 3 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 3 0 1 との擦傷

40

50

を防止するための保護層を備えていてもよい。

【0155】

次に、この発光素子10の各構成部材について説明する。なお、実施の形態1に係る発光素子10と実質的に同一の構成部材については説明を省略する。

【0156】

まず、スペーサ301について説明する。スペーサ301としては従来の液晶ディスプレイパネル等で用いられているビーズスペーサを使用することができる。また、透明性と絶縁性に優れた材料からなり、粒径の均一性に優れたものが好ましい。ビーズスペーサとしては、一般にシリカ製のものと樹脂製のものがあるが、低温発泡が起こりにくく、成膜時の欠陥防止という点では、正孔輸送層材料の熱膨張率と大きく異ならない樹脂製スペーサが、さらに好ましい。この場合スペーサ301に用いられる材料としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリルモノマー等を主成分とする架橋共重合体が好適であるが、これらに限定されない。また、スペーサ301の電極面に垂直な断面の形状は、円形、楕円形、台形、三角形等、任意の形状であってよいが、膜厚の均一性に優れている円形が好適である。またさらに、電極面との密着性を向上させるために、表面処理を施したものであってもよい。表面処理には、スペーサ301の表面にポリオレフィンやポリアクリル等の熱可塑性樹脂で被覆する等の方法がある。

10

【0157】

スペーサ301の粒径によって正孔輸送層3の膜厚が規定される。このスペーサ301の粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましい。正孔輸送層3の膜厚が $0.01\mu\text{m}$ 以下になると、正孔注入電極2の表面粗さが問題となる。表面粗さを小さくするには、新たな製造工程を追加しなければならず、製造コストが増加する。一方、正孔輸送層3の膜厚が $10\mu\text{m}$ を越えると、駆動電圧が上昇する。正孔輸送層内を移動する正孔の数は、正孔移動度、印加電圧の2乗、正孔輸送層膜厚の-3乗に比例する。前述の正孔輸送層材料を用いた場合、薄膜トランジスタによる駆動が可能な10V程度の電圧では、正孔輸送層の膜厚が $10\mu\text{m}$ を越えると、輝度確保に十分な電流が流れない。

20

【0158】

また、スペーサ301を含む正孔輸送層3の成膜方法としては、前述の正孔輸送層3の成膜方法と同一の方法を用いることができる。成膜の際は、前処理として正孔輸送層材料を有機溶剤に溶解させ、この溶液中に超音波分散等の公知の方法によってスペーサを分散させた分散液を作製する。樹脂製スペーサの場合には、有機溶剤中で溶解しない材料又は有機溶剤の選定が必要となる。一方、シリカ製スペーサの場合には、有機溶剤の選択肢が豊富である点で、より好ましい。なお、分散補助を目的に、界面活性剤等を添加又は共分散させてもよい。

30

【0159】

このように、貼り合わせ時の接着層として機能する正孔輸送層3は、成膜時に厳密な膜厚の規制ができない上、貼り合わせ後の機械的強度等を考慮すると、厚膜であることが好ましい。一方で、発光品位の安定した発光素子を再現性よく提供するには、有機層の膜厚の均一化が必要であり、特に他の有機層に比べて厚膜が必要とされる正孔輸送層3の膜厚を均一化することは重要である。前述のように、正孔輸送層3の層内にスペーサ301を導入することで、正孔輸送層3の膜厚を容易に規制することができる。

40

【0160】

次に、この発光素子300の製造方法について図26を用いて説明する。この発光素子300は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板8を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板8の上に、透明な電子注入電極7を形成する(図26(a))。

(c) 次いで、前記電子注入電極7の上に、表面に前記の発光性有機材料5を担持する金属酸化物半導体多孔体4を含む発光体層6を形成する(図26(b))。なお、発光体層

50

6の形成方法は前述の通りである。これによって基板Mを準備する。

(d) 一方、基板1を準備する。

(e) 次いで、前記基板1の上に、正孔注入電極2を形成する(図26(c))。

(f) 次いで、有機溶剤中に正孔輸送層材料を溶解し、スペーサ301を超音波分散させる。

(g) 次いで、前記正孔注入電極2の上に、前述のスペーサ301を分散させた正孔輸送層材料の溶液を塗布成膜して、正孔輸送層3を形成する(図26(d))。これによって基板Nを準備する。

(h) 次いで、基板Mの発光体層6と、基板Nの正孔輸送層3とを互いに対向させて貼り合わせる(図26(e))。

10

以上の工程によって発光素子300を作製できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0161】

(実施の形態21)

本発明の実施の形態21に係る発光素子について、図3を用いて説明する。実施の形態21に係る発光素子は、図3に示す実施の形態2に係る発光素子20と比較すると、実施の形態1に係る発光素子10の代わりに、実施の形態20に係る発光素子300が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態2に係る発光素子20と実質的に同一であり、説明を省略する。

#### 【0162】

(実施の形態22)

本発明の実施の形態22に係る表示装置について、図4を用いて説明する。実施の形態22に係る表示装置は、図4に示す実施の形態3に係る表示装置30と比較すると、実施の形態2に係る発光素子20の代わりに、実施の形態21に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態22の表示装置によれば、前述したようにスペーサ301を内在する正孔輸送層3によって貼り合わせている。これにより、正孔輸送層3の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態3に係る表示装置30と実質的に同一であり、説明を省略する。

#### 【0163】

次に、この実施の形態22に係る表示装置の製造方法を、図27を用いて説明する。図27は、RGB3色の複数の画素41R、41G、41Bを有する別例の実施の形態22に係る表示装置310の発光面に垂直で、且つy電極23に垂直な断面図である。各画素41R、41G、41Bでは、発光体層6内の発光性有機材料5を、その発光色に応じて配置することにより、3原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板1上に薄膜トランジスタ21とx電極22、y電極23とを順次形成した後、実施の形態21の発光素子300と同様に、正孔注入電極2を形成し、次いで、スペーサ301を内在した正孔輸送層3を形成する。一方の透明基板8についても、実施の形態21の発光素子300と同様に、透明な電子注入電極7を形成し、次いで、発光体層6を形成する。この場合、基板1の上には、薄膜トランジスタ21、x電極22、y電極23、正孔注入電極2が、各画素41ごとにアライメントされて形成され、一方の透明基板8の上には、発光体層6が各画素41ごとにアライメントされて形成される。スペーサ301を内在した正孔輸送層3は、ベタ薄膜でよいから、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセスによって一体成膜することが可能である。次いで、正孔輸送層3と発光体層6とを互いに対向させてアライメントしながら、基板1と透明基板8とを貼り合わせる。以上の工程により、この表示装置310を形成できるが、これらに限定されるものではない。

40

#### 【0164】

(実施の形態23)

本発明の実施の形態23に係る発光素子について、図28を用いて説明する。図28は

50

、この発光素子 3 2 0 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 3 2 0 は、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と比較すると、正孔輸送層 3 内にわたって分散しているスペーサ 3 0 1 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 3 0 1 によって、前記正孔輸送層 3 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層及び / 又は導電層等を備えていてもよい。またさらに、正孔輸送層 3 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 3 0 1 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

10

#### 【 0 1 6 5 】

この発光素子 3 2 0 の各構成部材については、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 並びに実施の形態 2 0 に係る発光素子 3 0 0 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

#### 【 0 1 6 6 】

次に、この発光素子 3 2 0 の製造方法について、図 2 9 を用いて説明する。この発光素子 3 2 0 は、以下の工程によって作製される。

( a ) 透明基板 8 を準備する。

( b ) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する ( 図 2 9 ( a ) )。

( c ) 次いで、有機溶剤中に正孔輸送層材料を溶解し、スペーサ 3 0 1 を超音波分散させる。

20

( d ) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、前述のスペーサ 3 0 1 を分散させた正孔輸送層材料の溶液を塗布成膜して、正孔輸送層 3 を形成する ( 図 2 9 ( b ) )。これによって基板 O を準備する。

( e ) 一方、基板 1 を準備する。

( f ) 次いで、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する ( 図 2 9 ( c ) )。

( g ) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する ( 図 2 9 ( d ) )。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 P を準備する。

( h ) 次いで、基板 O の正孔輸送層 3 と、基板 P の発光体層 6 とを互いに対向させて貼り合わせる ( 図 2 9 ( e ) )。

30

以上の工程によって、発光素子 3 2 0 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 1 6 7 】

( 実施の形態 2 4 )

本発明の実施の形態 2 4 に係る発光素子について、図 8 を用いて説明する。実施の形態 2 4 に係る発光素子は、図 8 に示す実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 と比較すると、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 の代わりに、実施の形態 2 3 に係る発光素子 3 2 0 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

40

#### 【 0 1 6 8 】

( 実施の形態 2 5 )

本発明の実施の形態 2 5 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 2 5 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 の代わりに、実施の形態 2 4 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 2 5 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 3 0 1 を内在する正孔輸送層 3 によって貼り合わせている。これにより、正孔輸送層 3 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

50



## 【0169】

次に、この実施の形態25に係る表示装置の製造方法を、図30を用いて説明する。図30は、RGB3色の複数の画素41R、41G、41Bを有する別例の実施の形態25に係る表示装置330の発光面に垂直で、且つy電極23に垂直な断面図である。各画素41R、41G、41Bでは、発光体層6内の発光性有機材料5を、その発光色に応じて配置することにより、3原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板1上に薄膜トランジスタ21とx電極22、y電極23とを順次形成した後、実施の形態24の発光素子320と同様に、電子注入電極7を形成し、次いで、発光体層6を形成する。一方の透明基板8についても、実施の形態24の発光素子320と同様に、透明な正孔注入電極2を形成し、次いで、スペーサ301を内在した正孔輸送層3を形成する。この場合、基板1の上には薄膜トランジスタ21、x電極22、y電極23、電子注入電極7、さらに発光体層6が各画素41ごとにアライメントされて形成される。このため、薄膜トランジスタ21から発光体層6までを一貫した製造プロセスにより積層すればよい。一方、透明基板8の上の正孔注入電極2と正孔輸送層3とはベタ薄膜でよいので、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセス等によって一体成膜することが可能である。これにより、発光体層6と正孔輸送層3とを互いに対向させて、基板1と透明基板8とを貼り合わせる際の、アライメント精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。以上の工程により、この表示装置330を形成できるが、これらに限定されるものではない。

10

## 【0170】

20

(実施の形態26)

本発明の実施の形態26に係る発光素子について、図31を用いて説明する。図31は、この発光素子340の発光面に垂直な断面図である。この発光素子340は、実施の形態7に係る発光素子80と比較すると、電子輸送層81内にわたって分散しているスペーサ301をさらに備える点で相違する。このスペーサ301によって、前記電子輸送層81の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態7に係る発光素子80と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極2と正孔輸送層3との間に正孔注入層及び/又は導電層等を備えていてもよい。さらに、電子輸送層81と他の有機層又は電極との間に、スペーサ301との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

30

## 【0171】

この発光素子340の各構成部材については、実施の形態7に係る発光素子80並びに実施の形態20に係る発光素子300と実質的に同一であるため、説明を省略する。

## 【0172】

次に、この発光素子340の製造方法について図32を用いて説明する。この発光素子340は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板8を準備する。

(b) 次いで、前記透明基板8の上に、透明な電子注入電極7を形成する(図32(a))。

40

(c) 次いで、有機溶剤中に電子輸送層材料を溶解し、スペーサ301を超音波分散させる。

(d) 次いで、前記電子注入電極7の上に、前述のスペーサ301を分散させた電子輸送層材料の溶液を塗布成膜して、電子輸送層81を形成する(図32(b))。これによって基板Qを準備する。

(e) 一方、基板1を準備する。

(f) 次いで、前記基板1の上に、正孔注入電極2を形成する(図32(c))。

(g) 次いで、前記正孔注入電極2の上に、正孔輸送層3を形成する(図32(d))。

(h) 次いで、前記正孔輸送層3の上に、前述の表面に発光性有機材料5を担持した金属酸化物半導体多孔体4を含む発光体層6を形成する(図32(e))。なお、発光体層6

50

の形成方法は前述の通りである。これによって基板 R を準備する。

( i ) 次いで、基板 Q の電子輸送層 8 1 と、基板 R の発光体層 6 とを互いに対向させて貼り合わせる ( 図 3 2 ( f ) ) 。

以上の工程によって発光素子 3 4 0 を作製できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 1 7 3 】

( 実施の形態 2 7 )

本発明の実施の形態 2 7 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。実施の形態 2 7 に係る発光素子は、図 3 に示す実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 と比較すると、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 の代わりに、実施の形態 2 6 に係る発光素子 3 4 0 が用いら

10

#### 【 0 1 7 4 】

( 実施の形態 2 8 )

本発明の実施の形態 2 8 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 2 8 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の代わりに、実施の形態 2 7 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 2 8 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 3 0 1 を内在する電子輸送層 8 1 によって貼り合わせている。これにより、電子輸送層 8 1 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

20

#### 【 0 1 7 5 】

次に、この実施の形態 2 8 に係る表示装置の製造方法を、図 3 3 を用いて説明する。図 3 3 は、RGB 3 色の複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の実施の形態 2 8 に係る表示装置 3 5 0 の発光面に垂直で、且つ y 電極 2 3 に垂直な断面図である。各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B では、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 2 6 の発光素子 3 4 0 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、正孔輸送層 3、発光体層 6 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 2 6 の発光素子 3 4 0 と同様に、スペーサ 3 0 1 を内在した電子輸送層 8 1 を形成する。この場合、基板 1 の上には薄膜トランジスタ 2 1、x 電極 2 2、y 電極 2 3、正孔注入電極 2、さらに発光体層 6 が各画素 4 1 ごとにアライメントされて形成される。このため、薄膜トランジスタ 2 1 から発光体層 6 までを一貫した製造プロセスにより積層すればよい。一方、透明基板 8 の上の電子注入電極 7 と電子輸送層 8 1 とはベタ薄膜でよいので、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセス等によって一体成膜することが可能である。これにより、発光体層 6 と電子輸送層 8 1 とを互いに対向させて、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる際の、アライメント精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。以上の工程により、この表示装置 3 5 0 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

30

40

#### 【 0 1 7 6 】

( 実施の形態 2 9 )

本発明の実施の形態 2 9 に係る発光素子について、図 3 4 を用いて説明する。図 3 4 は、この発光素子 3 6 0 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 3 6 0 は、実施の形態 1 0 に係る発光素子 1 0 0 と比較すると、電子輸送層 8 1 内にわたって分散しているスペーサ 3 0 1 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 3 0 1 によって、前記電子輸送層 8 1 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 1 0 に係る発光素子 1 0 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極 2 と正孔輸送層 3 との間に正孔注入層及び / 又は導電層等を備えていても

50

よい。さらに、電子輸送層 8 1 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 3 0 1 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

【 0 1 7 7 】

この発光素子 3 6 0 の各構成部材については、実施の形態 1 0 に係る発光素子 1 0 0 並びに実施の形態 2 0 に係る発光素子 3 0 0 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

【 0 1 7 8 】

次に、この発光素子 3 6 0 の製造方法について図 3 5 を用いて説明する。この発光素子 3 6 0 は、以下の工程によって作製される。

( a ) 透明基板 8 を準備する。

( b ) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する ( 図 3 5 ( a ) ) 。

( c ) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、正孔輸送層 3 を形成する ( 図 3 5 ( b ) ) 。

( d ) 次いで、前記正孔輸送層 3 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する ( 図 3 5 ( c ) ) 。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 S を準備する。

( e ) 一方、基板 1 を準備する。

( f ) 次いで、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する ( 図 3 5 ( d ) ) 。

( g ) 次いで、有機溶剤中に電子輸送層材料を溶解し、スペーサ 3 0 1 を超音波分散させる。

( h ) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述のスペーサ 3 0 1 を分散させた電子輸送層材料の溶液を塗布成膜して、電子輸送層 8 1 を形成する ( 図 3 5 ( e ) ) 。これによって基板 T を準備する。

( i ) 次いで、基板 S の発光体層 6 と、基板 T の電子輸送層 8 1 とを互に対向させて貼り合わせる ( 図 3 5 ( f ) ) 。

以上の工程によって発光素子 3 6 0 を作製できるが、これらに限定されるものではない。

【 0 1 7 9 】

( 実施の形態 3 0 )

本発明の実施の形態 3 0 に係る発光素子について、図 7 を用いて説明する。実施の形態 3 0 に係る発光素子は、図 7 に示す実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 と比較すると、実施の形態 4 に係る発光素子 5 0 の代わりに、実施の形態 2 9 に係る発光素子 3 6 0 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 5 に係る発光素子 6 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

【 0 1 8 0 】

( 実施の形態 3 1 )

本発明の実施の形態 3 1 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 3 1 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の代わりに、実施の形態 3 0 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 3 1 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 3 0 1 を内在する電子輸送層 8 1 によって貼り合わせている。これにより、電子輸送層 8 1 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

【 0 1 8 1 】

次に、この実施の形態 3 1 に係る表示装置の製造方法を、図 3 6 を用いて説明する。図 3 6 は、R G B 3 色の複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の実施の形態 3 1 に係る表示装置 3 7 0 の発光面に垂直で、且つ y 電極 2 3 に垂直な断面図である。各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 2 9 の

発光素子 360 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、スペーサ 301 を内在した電子輸送層 81 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 29 の発光素子 360 と同様に、正孔注入電極 2 を形成し、次いで、正孔輸送層 3、発光体層 6 を形成する。この場合、基板 1 の上には、薄膜トランジスタ 21、x 電極 22、y 電極 23、電子注入電極 7 が、各画素 41 ごとにアライメントされて形成され、一方の透明基板 8 の上には、発光体層 6 が各画素 41 ごとにアライメントされて形成される。スペーサ 301 を内在した電子輸送層 81 は、ベタ薄膜でよいから、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセスによって一体成膜することが可能である。次いで、電子輸送層 81 と発光体層 6 とを互いに対向させてアライメントしながら、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる。以上の工程により、この表示装置 370 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

10

#### 【0182】

##### (実施の形態 32)

本発明の実施の形態 32 に係る発光素子について、図 37 を用いて説明する。図 37 は、この発光素子 380 の発光面に垂直な断面図である。この発光素子 380 は、実施の形態 13 に係る発光素子 120 と比較すると、正孔注入層 121 内にわたって分散しているスペーサ 301 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 301 によって、前記正孔注入層 121 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 13 に係る発光素子 120 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層 6 と電子注入電極 7 との間に電子輸送層及び/又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入層 121 と他の有機層又は電極との間に、スペーサ 301 との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

20

#### 【0183】

この発光素子 380 の各構成部材については、実施の形態 13 に係る発光素子 120 並びに実施の形態 20 に係る発光素子 300 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

#### 【0184】

次に、この発光素子 380 の製造方法について図 38 を用いて説明する。この発光素子 380 は、以下の工程によって作製される。

(a) 透明基板 8 を準備する。

30

(b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な電子注入電極 7 を形成する(図 38(a))。

(c) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する(図 38(b))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。これによって基板 U を準備する。

(d) 次いで、前記発光体層 6 の上に、正孔輸送層 3 を形成する(図 38(c))。

(e) 一方、基板 1 を準備する。

(f) 次いで、前記基板 1 の上に、正孔注入電極 2 を形成する(図 38(d))。

(g) 次いで、有機溶剤中に正孔注入層材料を溶解し、スペーサ 301 を超音波分散させる。

40

(h) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、前述のスペーサ 301 を分散させた正孔注入層材料の溶液を塗布成膜して、正孔注入層 121 を形成する(図 38(e))。これによって基板 V を準備する。

(i) 次いで、基板 U の正孔輸送層 3 と、基板 V の正孔注入層 121 とを互いに対向させて貼り合わせる(図 38(f))。

以上の工程によって発光素子 380 を作製できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0185】

##### (実施の形態 33)

本発明の実施の形態 33 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。実施の形態

50

３３に係る発光素子は、図３に示す実施の形態２に係る発光素子２０と比較すると、実施の形態１に係る発光素子１０の代わりに、実施の形態３２に係る発光素子３８０が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態２に係る発光素子２０と実質的に同一であり、説明を省略する。

#### 【０１８６】

（実施の形態３４）

本発明の実施の形態３４に係る表示装置について、図４を用いて説明する。実施の形態３４に係る表示装置は、図４に示す実施の形態３に係る表示装置３０と比較すると、実施の形態２に係る発光素子２０の代わりに、実施の形態３３に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態３４の表示装置によれば、前述したようにスペーサ３０１を内在する正孔注入層１２１によって貼り合わせている。これにより、正孔注入層１２１の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態３に係る表示装置３０と実質的に同一であり、説明を省略する。

10

#### 【０１８７】

次に、この実施の形態３４に係る表示装置の製造方法を、図３９を用いて説明する。図３９は、ＲＧＢ３色の複数の画素４１Ｒ、４１Ｇ、４１Ｂを有する別例の実施の形態３４に係る表示装置３９０の発光面に垂直で、且つｙ電極２３に垂直な断面図である。各画素４１Ｒ、４１Ｇ、４１Ｂに、発光体層６内の発光性有機材料５を、その発光色に応じて配置することにより、３原色フルカラー表示装置とすることができる。その製造方法は、まず基板１上に薄膜トランジスタ２１とｘ電極２２、ｙ電極２３とを順次形成した後、実施の形態３２の発光素子３８０と同様に、正孔注入電極２を形成し、次いで、スペーサ３０１を内在した正孔注入層１２１を形成する。一方の透明基板８についても、実施の形態３２の発光素子３８０と同様に、電子注入電極７を形成し、次いで、発光体層６、正孔輸送層３を形成する。この場合、基板１の上には、薄膜トランジスタ２１、ｘ電極２２、ｙ電極２３、正孔注入電極２が、各画素４１ごとにアライメントされて形成され、一方の透明基板８の上には、発光体層６が各画素４１ごとにアライメントされて形成される。スペーサ３０１を内在した正孔注入層１２１は、ベタ薄膜でよいから、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセスによって一体成膜することが可能である。次いで、正孔注入層１２１と正孔輸送層３とを互いに対向させてアライメントしながら、基板１と透明基板８とを貼り合わせる。以上の工程により、この表示装置３９０を形成できるが、これらに限定されるものではない。

20

30

#### 【０１８８】

（実施の形態３５）

本発明の実施の形態３５に係る発光素子について、図４０を用いて説明する。図４０は、この発光素子４００の発光面に垂直な断面図である。この発光素子４００は、実施の形態１６に係る発光素子１４０と比較すると、正孔注入層１２１内にわたって分散しているスペーサ３０１をさらに備える点で相違する。このスペーサ３０１によって、前記正孔注入層１２１の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態１６に係る発光素子１４０と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、前述の構成に加えて、発光体層６と電子注入電極７との間に電子輸送層及び／又は導電層等を備えていてもよい。さらに、正孔注入層１２１と他の有機層又は電極との間に、スペーサ３０１との擦傷を防止するための保護層を備えていてもよい。

40

#### 【０１８９】

この発光素子４００の各構成部材については、実施の形態１６に係る発光素子１４０並びに実施の形態２０に係る発光素子３００と実質的に同一であるため、説明を省略する。

#### 【０１９０】

次に、この発光素子４００の製造方法について図４１を用いて説明する。この発光素子４００は、以下の工程によって作製される。

50

- (a) 透明基板 8 を準備する。
- (b) 次いで、前記透明基板 8 の上に、透明な正孔注入電極 2 を形成する (図 4 1 (a))。
- (c) 次いで、有機溶剤中に正孔注入層材料を溶解し、スペーサ 3 0 1 を超音波分散させる。
- (d) 次いで、前記正孔注入電極 2 の上に、前述のスペーサ 3 0 1 を分散させた正孔注入層材料の溶液を塗布成膜して、正孔注入層 1 2 1 を形成する (図 4 1 (b))。これによって基板 W を準備する。
- (e) 一方、基板 1 を準備する。
- (f) 次いで、前記基板 1 の上に、電子注入電極 7 を形成する (図 4 1 (c))。
- (g) 次いで、前記電子注入電極 7 の上に、前述の表面に発光性有機材料 5 を担持した金属酸化物半導体多孔体 4 を含む発光体層 6 を形成する (図 4 1 (d))。なお、発光体層 6 の形成方法は前述の通りである。
- (h) 次いで、前記発光体層 6 の上に、正孔輸送層 3 を形成する (図 4 1 (e))。これによって基板 X を準備する。
- (i) 次いで、基板 W の正孔注入層 1 2 1 と、基板 X の正孔輸送層 3 とを互いに対向させて貼り合わせる (図 4 1 (f))。

10

以上の工程によって発光素子 4 0 0 を作製できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0191】

20

##### (実施の形態 3 6)

本発明の実施の形態 3 6 に係る発光素子について、図 3 を用いて説明する。実施の形態 3 6 に係る発光素子は、図 3 に示す実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 と比較すると、実施の形態 1 に係る発光素子 1 0 の代わりに、実施の形態 3 5 に係る発光素子 4 0 0 が用いられている点で相違する。なお、その他の構成については、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

#### 【0192】

##### (実施の形態 3 7)

本発明の実施の形態 3 7 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。実施の形態 3 7 に係る表示装置は、図 4 に示す実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と比較すると、実施の形態 2 に係る発光素子 2 0 の代わりに、実施の形態 3 6 に係る発光素子が用いられている点で相違する。この実施の形態 3 7 の表示装置によれば、前述したようにスペーサ 3 0 1 を内在する正孔注入層 1 2 1 によって貼り合わせている。これにより、正孔注入層 1 2 1 の膜厚が均一化して、発光輝度の均一な、上面光取り出し構造の表示装置が得られる。なお、その他の構成については、実施の形態 3 に係る表示装置 3 0 と実質的に同一であり、説明を省略する。

30

#### 【0193】

次に、この実施の形態 3 7 に係る表示装置の製造方法を、図 4 2 を用いて説明する。図 4 2 は、RGB 3 色の複数の画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B を有する別例の実施の形態 3 7 に係る表示装置 4 1 0 の発光面に垂直で、且つ y 電極 2 3 に垂直な断面図である。各画素 4 1 R、4 1 G、4 1 B に、発光体層 6 内の発光性有機材料 5 を、その発光色に応じて配置することにより、3 原色フルカラー表示装置となる。その製造方法は、まず基板 1 上に薄膜トランジスタ 2 1 と x 電極 2 2、y 電極 2 3 とを順次形成した後、実施の形態 3 5 の発光素子 4 0 0 と同様に、電子注入電極 7 を形成し、次いで、発光体層 6、正孔輸送層 3 を形成する。一方の透明基板 8 についても、実施の形態 3 5 の発光素子 4 0 0 と同様に、スペーサ 3 0 1 を内在した正孔注入層 1 2 1 を形成する。この場合、基板 1 の上には薄膜トランジスタ 2 1、x 電極 2 2、y 電極 2 3、電子注入電極 7、さらに発光体層 6 が各画素 4 1 ごとにアライメントされて形成される。このため、薄膜トランジスタ 2 1 から発光体層 6 までを一貫した製造プロセスにより積層すればよい。一方、透明基板 8 の上には、正孔注入電極 2 と正孔注入層 1 2 1 とのベタ薄膜が形成される。スペーサ 3 0 1 を内在し

40

50

た正孔注入層 121 はベタ薄膜でよい、スクリーン印刷やインクジェット法、その他公知の塗布プロセス等によって一体成膜することが可能である。これにより、正孔注入層 121 と発光体層 6 とを互いに対向させて、基板 1 と透明基板 8 とを貼り合わせる際の、アライメント精度の要求が緩和され、工程を簡素化することができる。以上の工程により、この表示装置 410 を形成できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0194】

(実施の形態 38)

本発明の実施の形態 38 に係る表示装置について、図 43 を用いて説明する。図 43 は、実施の形態 38 に係る表示装置 420 の x 電極 22 と平行で、且つ発光面に垂直な断面図である。この表示装置 420 は、薄膜トランジスタを有するアクティブマトリクス型表示装置である。この表示装置 420 は、実施の形態 19 に係る表示装置 160 と比較すると、接着層 161 内にわたって分散しているスペーサ 301 をさらに備える点で相違する。このスペーサ 301 によって、前記接着層 161 の厚さのばらつきを抑制し、ほぼ均一な厚さに制御できる。これにより、輝度の面内均一性を向上させることができる。なお、その他の構成については、実施の形態 19 に係る発光素子 160 と実質的に同一であり、説明を省略する。なお、この表示装置 420 の層構成は、発光体層 / 正孔輸送層の 2 層構成であったが、発光体層のみ、又は発光体層 / 電子輸送層、正孔輸送層 / 発光体層 / 電子輸送層、正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光体層 / 電子輸送層、正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光体層 / 正孔ブロッキング層 / 電子輸送層等、1 層以上の有機層を積層した構成であってもよい。また、電子注入電極が薄膜トランジスタと接続している逆極性の構成であってもよい。

#### 【0195】

この表示装置 420 の各構成部材については、実施の形態 19 に係る発光素子 160 並びに実施の形態 20 に係る発光素子 300 と実質的に同一であるため、説明を省略する。

#### 【0196】

なお、本発明の実施の形態 20 から 38 に係る発光素子並びに表示装置の製造工程は、乾燥雰囲気下で行うことが望ましく、さらに低酸素雰囲気下で行うことがより望ましい。これにより、動作電圧の低下、高効率化、長寿命化等の特性改善を図ることができる。

#### 【0197】

また、本発明の実施の形態 22、25、28、31、34、37 及び 38 に係る表示装置においては、各画素間を隔てる画素分離領域 42 を設けてもよい。また、すべての画素 41 に、単一色を発する発光性有機材料 5 を用いた発光体層 6 を形成し、且つ光取り出し面の前方にカラーフィルタ又は色変換層を設けることにより、別例の 3 原色フルカラー表示装置を得ることもできる。

#### 【0198】

また、前述の各実施形態は一例を示したものであり、その構成は各実施形態の構成に限定されるものではない。

#### 【0199】

次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

#### 【0200】

(実施例 9)

本発明の実施例 9 に係る発光素子について図 25 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 20 に係る発光素子 300 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 301 を除いては実施例 1 と実質的に同一である。スペーサ 301 には市販の液晶ディスプレイ用スペーサ (積水化学工業製マイクロパール SI、数平均径 4  $\mu\text{m}$ ) を用いた。

#### 【0201】

次に、この発光素子の製造方法について、図 26 を用いて説明する。この発光素子は、以下の工程で作製される。

(a) 透明基板 8 として、市販の無アルカリガラス基板 (日本電気硝子製 OA-10) を

10

20

30

40

50

、アルカリ洗剤、水、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）を用いて超音波洗浄し、次いで沸騰したIPA溶液から引き上げて乾燥した。最後に、UV/O<sub>3</sub>洗浄した。

（b）次に、該ガラス基板上に、電子注入電極1としてITOをスパッタリング法により成膜した（厚さ：150nm、シート抵抗：10 / ）（図26（a））。

（c）次に、前記ITO膜付ガラス基板の上に金属酸化物半導体多孔体層として、TiO<sub>2</sub>薄膜多孔体層を形成した（図26（b））。これを基板Mとした。なお、TiO<sub>2</sub>薄膜多孔体層の製造方法は実施例1と同一であり、詳細の説明を省略する。

（d）基板1として、透明基板8と同一のガラス基板を準備し、同様に洗浄した。

（e）次に、該ガラス基板上に電子注入電極7としてMgAg合金を厚さ100nmになるよう真空蒸着法により成膜した（図26（c））。

（f）次に、PVKをクロロホルムに1wt%の濃度で溶解させ、この溶液にスペーサ粒子をPVKに対して10wt%加えて超音波分散したものを、前記ITO膜付ガラス基板の上に、スクリーン印刷法により成膜し、正孔輸送層3とした（図26（d））。これを基板Nとした。

（g）次に、基板M上の発光体層6と基板N上の正孔輸送層3とを互いに対向させて重ね合わせて、窒素雰囲気下、150 で加熱圧着して、基板Mと基板Nとを貼り合わせた（図26（e））。

（h）次に、貼り合わせた基板の周辺部をエポキシ接着剤によりパッケージングした。

これによって発光素子300を作製した。

#### 【0202】

作製した発光素子を実施例1と同様に評価したところ、発光輝度が500cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は11000時間であった。これは、前述の比較例1に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例1と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

#### 【0203】

（実施例10）

本発明の実施例10に係る発光素子について、図28を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態23に係る発光素子320と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ301を除いては実施例4と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ301については実施例9と同一のものを使用し、スペーサ301を内在した正孔輸送層3の製膜方法についても、実施例9と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例1と同様に評価したところ、発光輝度が600cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は13000時間であった。これは、前述の比較例1に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例4と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

#### 【0204】

（実施例11）

本発明の実施例11に係る発光素子について、図31を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態26に係る発光素子340と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ301を除いては実施例5と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ301については実施例9と同一のものを使用し、スペーサ301を内在した電子輸送層81の製膜方法についても、実施例9の正孔輸送層3の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例1と同様に評価したところ、発光輝度が530cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は12000時間であった。これは、前述の比較例1に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例5と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

#### 【0205】

（実施例12）

10

20

30

40

50



本発明の実施例 1 2 に係る発光素子について、図 3 4 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 2 9 に係る発光素子 3 6 0 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 0 1 を除いては実施例 6 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 3 0 1 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 3 0 1 を内在した電子輸送層 8 1 の製膜方法についても、実施例 9 の正孔輸送層 3 の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $550 \text{ cd/m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 1 3 0 0 0 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 6 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

10

#### 【0206】

##### (実施例 1 3)

本発明の実施例 1 3 に係る発光素子について、図 3 7 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 3 2 に係る発光素子 3 8 0 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 0 1 を除いては実施例 7 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 3 0 1 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 3 0 1 を内在した正孔注入層 1 2 1 の製膜方法についても、実施例 9 の正孔輸送層 3 の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $540 \text{ cd/m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 1 1 0 0 0 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 7 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

20

#### 【0207】

##### (実施例 1 4)

本発明の実施例 1 4 に係る発光素子について、図 4 0 を用いて説明する。この発光素子の構成並びに製造方法は、実施の形態 3 5 に係る発光素子 4 0 0 と実質的に同一である。また、用いた各構成部材については、スペーサ 3 0 1 を除いては実施例 8 と実質的に同一であるため、説明を省略する。さらに、スペーサ 3 0 1 については実施例 9 と同一のものを使用し、スペーサ 3 0 1 を内在した正孔注入層 1 2 1 の製膜方法についても、実施例 9 の正孔輸送層 3 の成膜方法と実質的に同一であるため詳細の説明を省略する。作製した発光素子を実施例 1 と同様に評価したところ、発光輝度が  $580 \text{ cd/m}^2$  の緑色の発光が得られた。また、輝度半減寿命は 1 2 0 0 0 時間であった。これは、前述の比較例 1 に比べて発光輝度が高く、長寿命である。さらに、スペーサを用いずに同様に作製した実施例 8 と比較すると、より面内均一性が良好な発光が得られた。

30

#### 【0208】

上述の通り、本発明は好ましい実施形態により詳細に説明されているが、本発明はこれらに限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の技術的範囲内において多くの好ましい変形例及び修正例が可能であることは当業者にとって自明なことであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

40

#### 【0209】

【図 1】本発明の実施の形態 1 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 2】(a) ~ (e) は、本発明の実施の形態 1 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 3】本発明の実施の形態 2 に係る発光素子の斜視図である。

【図 4】本発明の実施の形態 3 に係る表示装置の平面概略図である。

【図 5】本発明の実施の形態 3 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 6】本発明の実施の形態 4 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 7】(a) ~ (e) は、本発明の実施の形態 4 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

50

【図 8】本発明の実施の形態 5 に係る発光素子の斜視図である。

【図 9】本発明の実施の形態 6 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 10】本発明の実施の形態 7 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 11】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 7 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 12】本発明の実施の形態 9 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 13】本発明の実施の形態 10 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 14】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 10 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 15】本発明の実施の形態 12 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

10

【図 16】本発明の実施の形態 13 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 17】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 13 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 18】本発明の実施の形態 15 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 19】本発明の実施の形態 16 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 20】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 16 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 21】本発明の実施の形態 18 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 22】本発明の実施の形態 19 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 23】従来の有機 E L 素子の発光面に垂直な断面図である。

20

【図 24】従来の上面光取り出し構造の有機 E L 素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 25】本発明の実施の形態 20 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 26】( a ) ~ ( e ) は、本発明の実施の形態 20 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 27】本発明の実施の形態 22 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 28】本発明の実施の形態 23 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 29】( a ) ~ ( e ) は、本発明の実施の形態 23 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 30】本発明の実施の形態 25 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 31】本発明の実施の形態 26 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

30

【図 32】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 26 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 33】本発明の実施の形態 28 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 34】本発明の実施の形態 29 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 35】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 29 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 36】本発明の実施の形態 31 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 37】本発明の実施の形態 32 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 38】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 32 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

40

【図 39】本発明の実施の形態 34 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 40】本発明の実施の形態 35 に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図 41】( a ) ~ ( f ) は、本発明の実施の形態 35 に係る発光素子の製造工程を示す断面図である。

【図 42】本発明の実施の形態 37 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図 43】本発明の実施の形態 38 に係る表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】図面

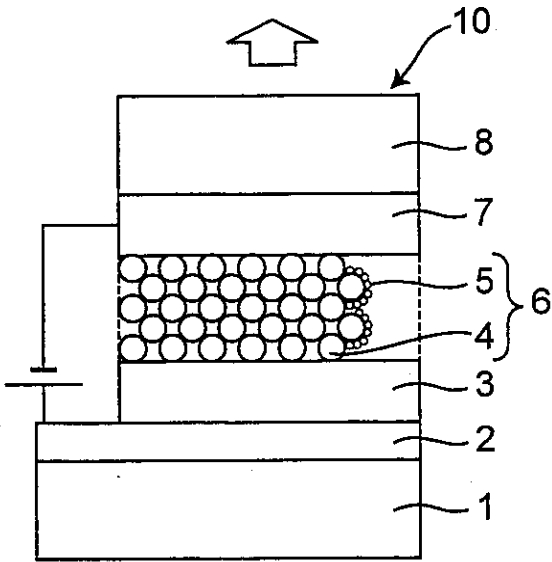
【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

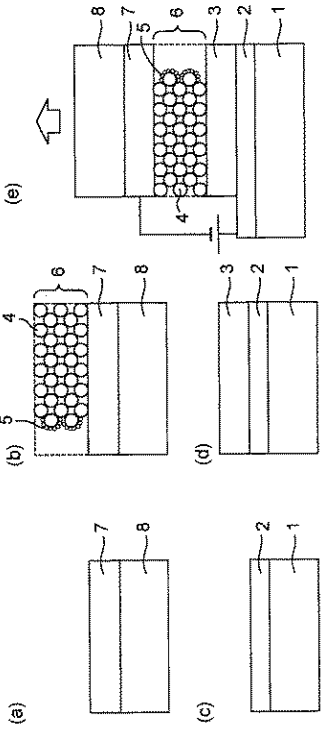
50

【補正の内容】

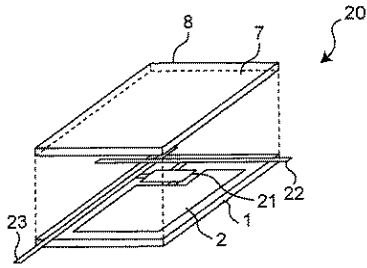
【図 1】



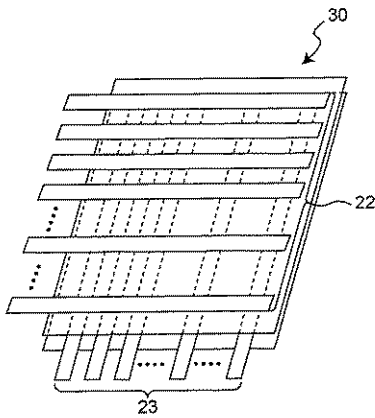
【図 2】



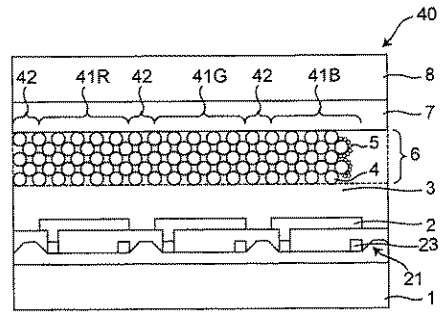
【図 3】



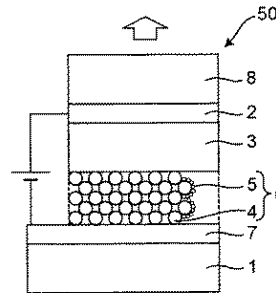
【図 4】



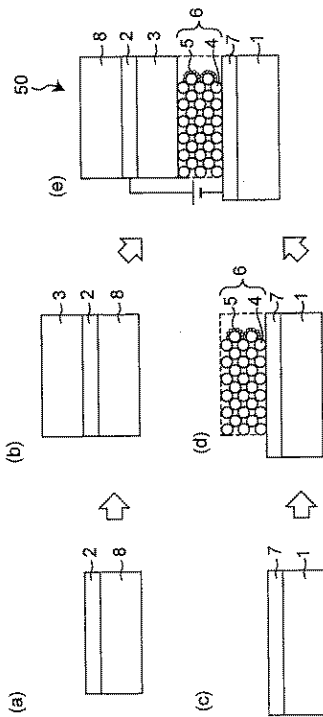
【図 5】



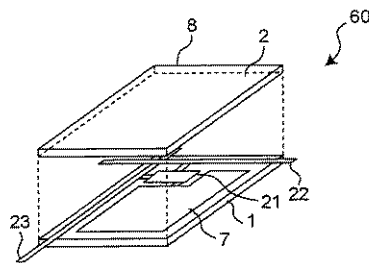
【図 6】



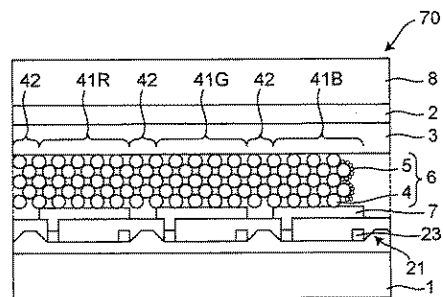
【図 7】



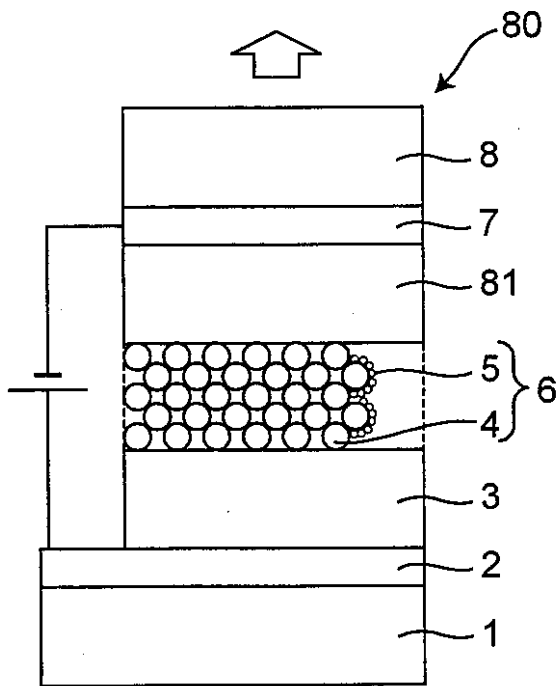
【図 8】



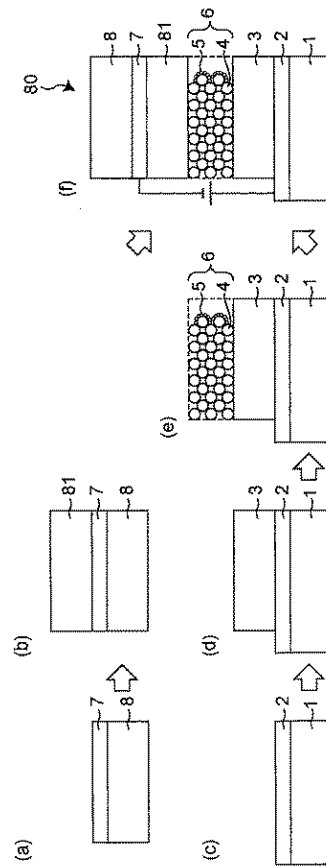
【図 9】



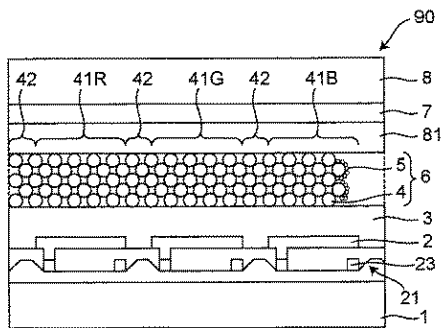
【図 10】



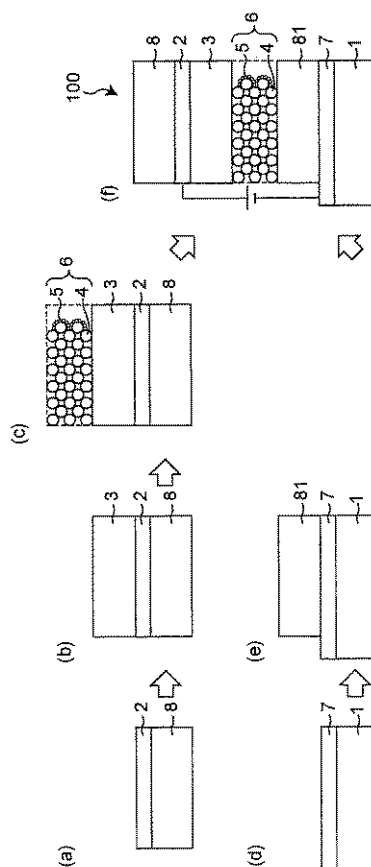
【図 11】



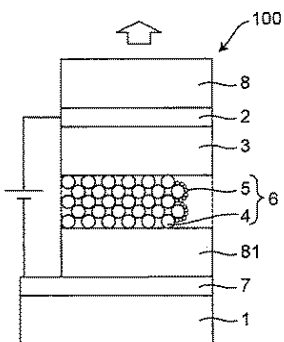
【図 12】



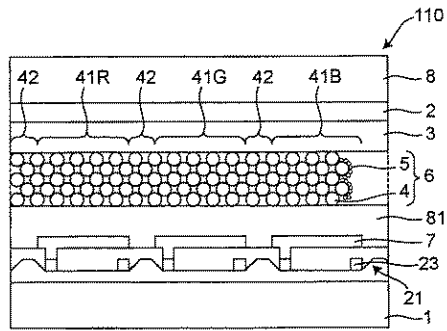
【図 14】



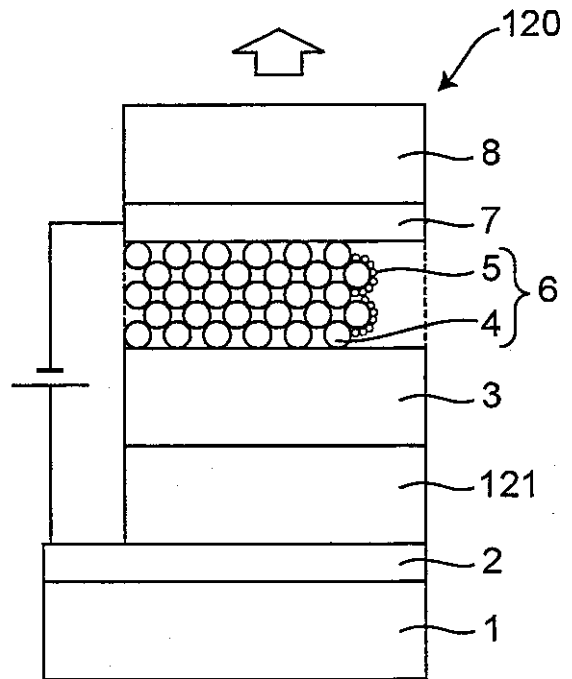
【図 13】



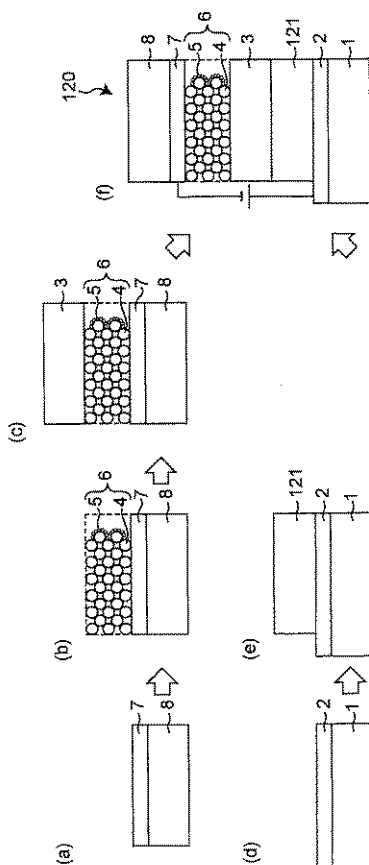
【図 15】



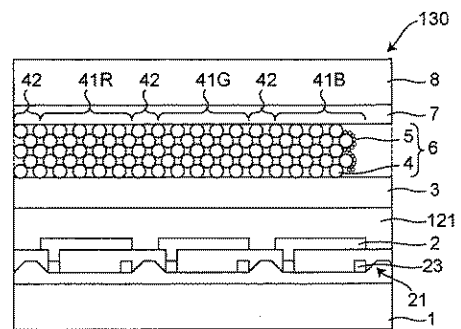
【図 16】



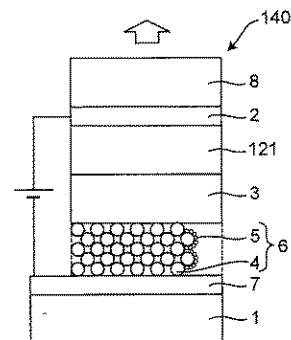
【図 17】



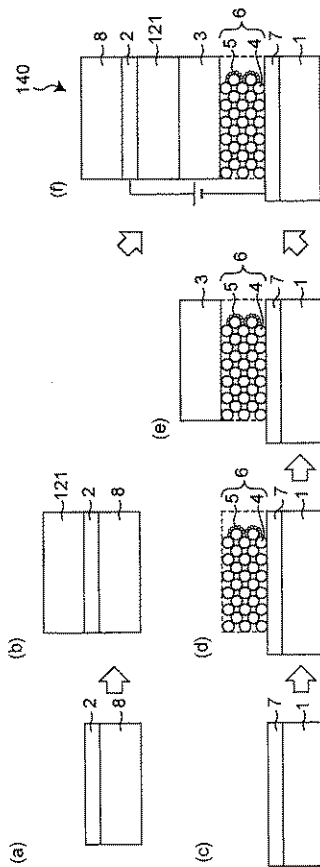
【図 18】



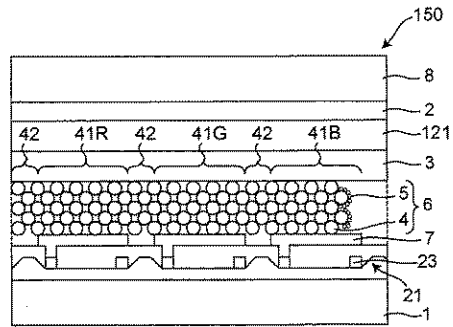
【図 19】



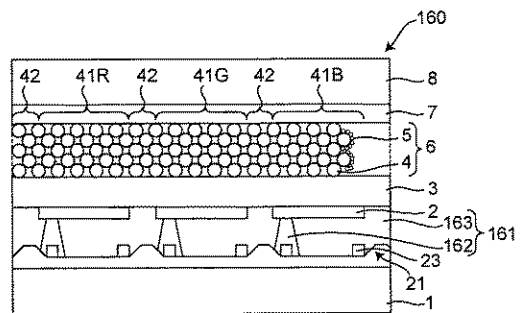
【図 2 0】



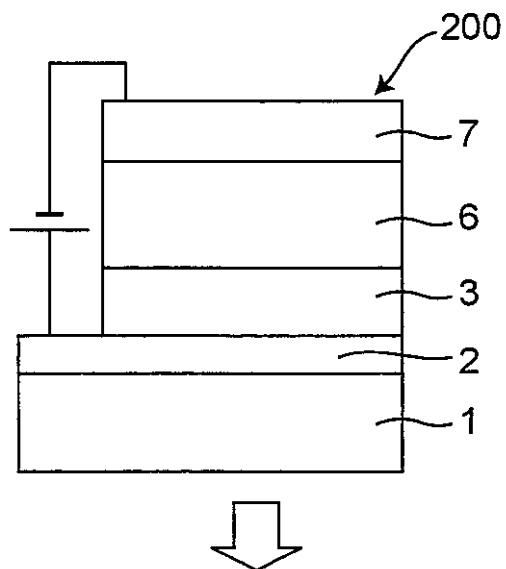
【図 2 1】



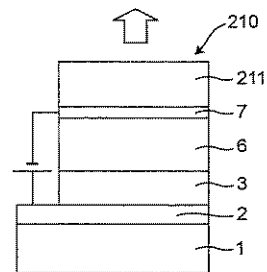
【図 2 2】



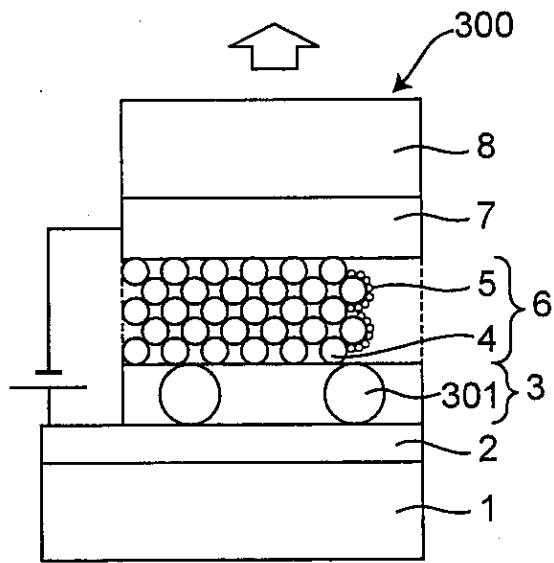
【図 2 3】



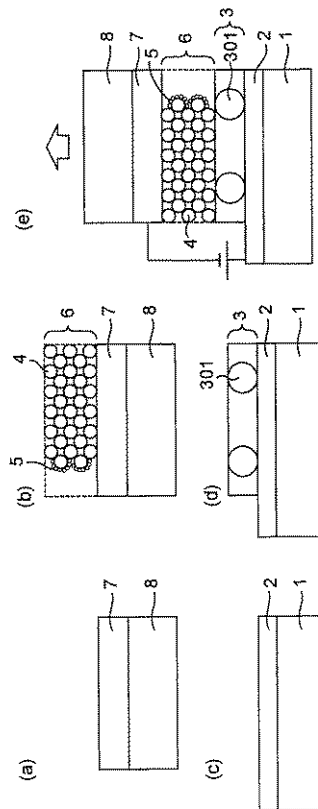
【図 2 4】



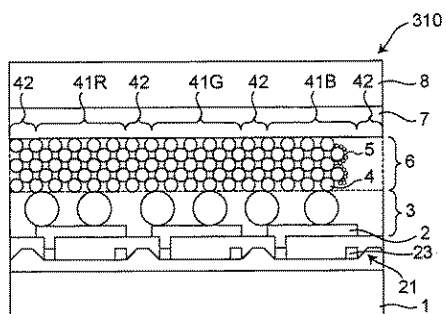
【図 2 5】



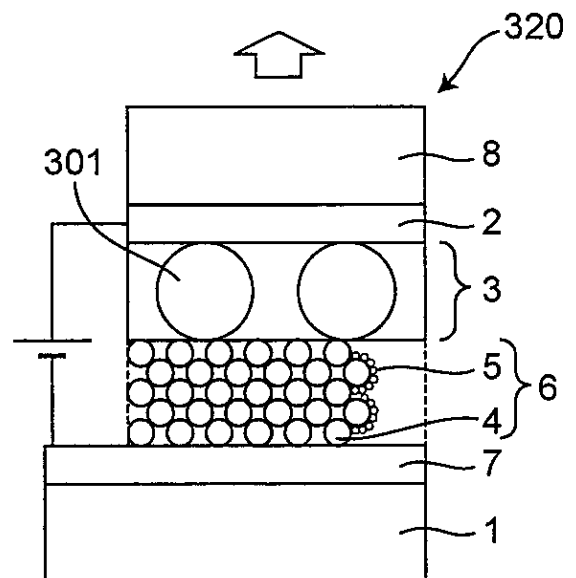
【図 2 6】



【図 2 7】

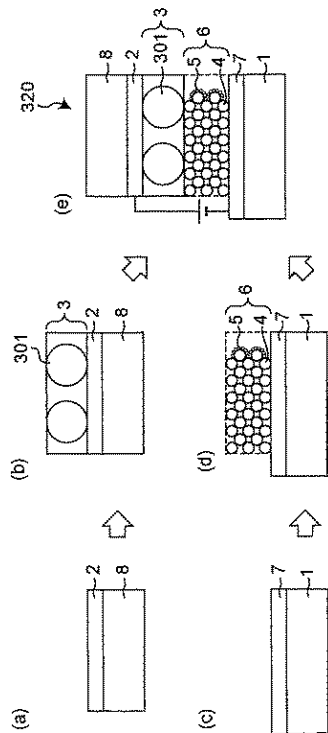


【図 2 8】

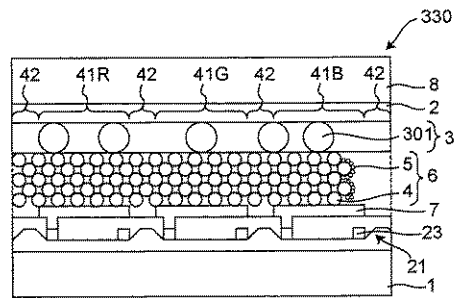




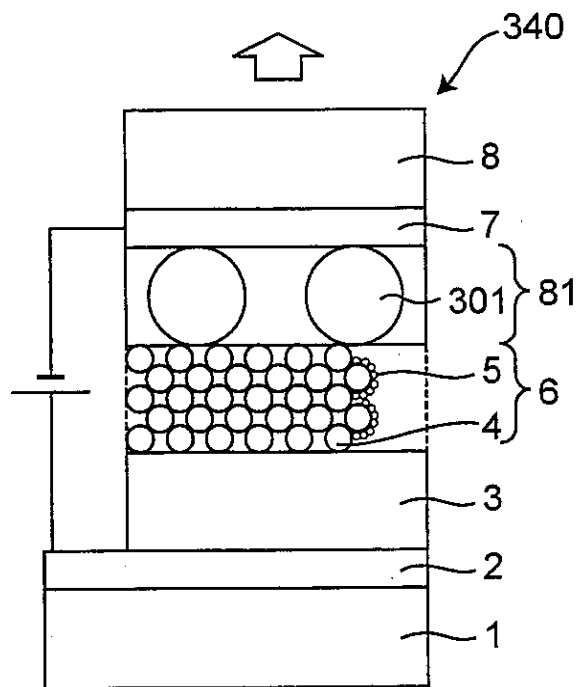
【図 29】



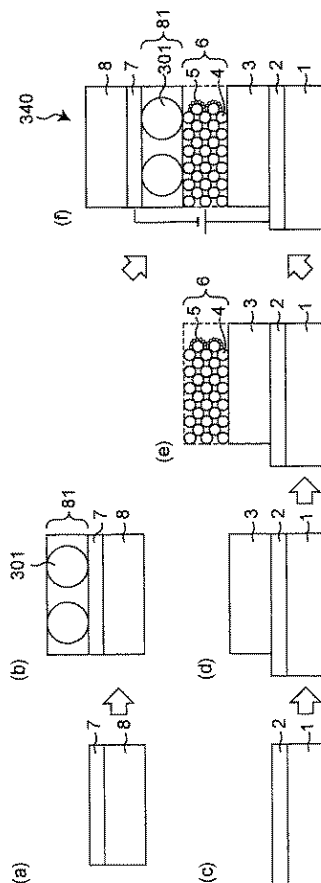
【図 30】



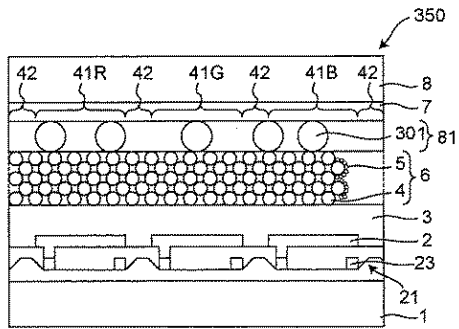
【図 31】



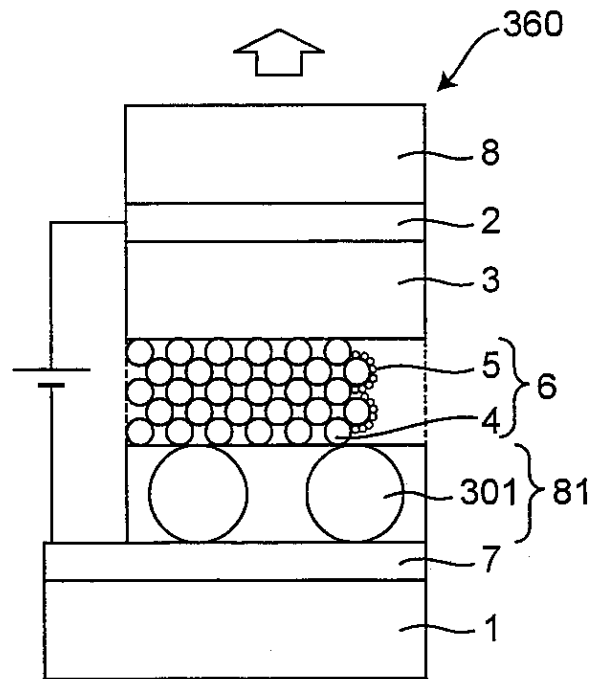
【図 32】



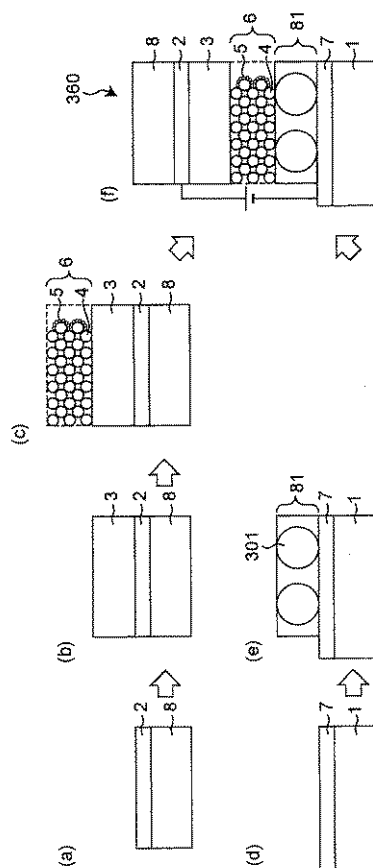
【図 3 3】



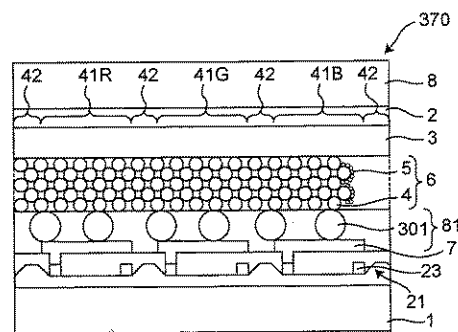
【図 3 4】



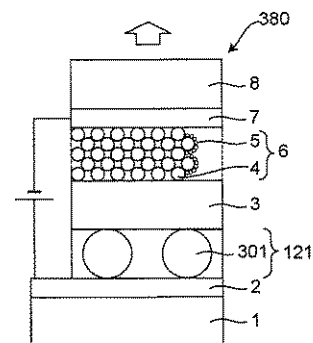
【図 3 5】



【図 3 6】



【図 3 7】





## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008475

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, H05B33/02, H05B33/26, H05B33/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS (JICST)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-162641 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 June, 1999 (18.06.99), Par. Nos. [0018] to [0046]; Fig. 1	1-42
A	JP 2001-126872 A (Minolta Co., Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Par. Nos. [0055] to [0056]; Fig. 4	6-9, 34, 37, 40, 42
A	JP 2001-202827 A (Matsushita Electric Works, Ltd., Tetsuo TSUTSUI), 27 July, 2001 (27.07.01), Par. Nos. [0041] to [0042], [0084]	12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 October, 2004 (01.10.04)Date of mailing of the international search report  
19 October, 2004 (19.10.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-329752 A (Shadan Hojin Koto Gijutsu Kenkyuin Kenkyukumiai), 30 November, 1999 (30.11.99), Par. No. [0006]	21-22
A	JP 2003-115385 A (Japan Science and Technology Corp., Hitachi, Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Par. Nos. [0023] to [0024]	25-27, 29-31

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 4 / 0 0 8 4 7 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H05B33/14, H05B33/02, H05B33/26, H05B33/10			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H05B33/00-33/28			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2004年			
日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
JOIS (JICST)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	J P 1 1 - 1 6 2 6 4 1 A (松下電器産業株式会社) 1999.06.18, 【0018】 - 【0046】, 【図1】	1-42	
A	J P 2 0 0 1 - 1 2 6 8 7 2 A (ミノルタ株式会社) 2001.05.11, 【0055】 - 【0056】, 【図4】	6-9, 34, 37, 40, 42	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 01.10.2004		国際調査報告の発送日 19.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山村 浩	2 V 3 2 0 8
		電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/008475

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-202827 A (松下電工株式会社、筒井哲夫) 2001.07.27; 【0041】 - 【0042】 , 【0084】	12
A	JP 11-329752 A (社団法人高等技術研究院研究組合) 1999.11.30, 【0006】	21-22
A	JP 2003-115385 A (科学技術振興事業団、株式会社日立製作所) 2003.04.18 【0023】 - 【0024】	25-27, 29-31

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 0 5 B 33/26 Z

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),  
EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,  
CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,  
DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,M  
A,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG  
,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 青山 俊之  
大阪府摂津市千里丘 2 - 1 5 - 5 - 1 1 1 6

(72)発明者 小田桐 優  
兵庫県川西市南野坂 2 - 4 0

(72)発明者 名古 久美男  
奈良県大和郡山市本庄町 2 0 9 - 1 8

(72)発明者 長谷川 賢治  
大阪府枚方市山之北町 5 - 4 0

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB11 AB18 BA06 BB01 BB02 CA01 CB01 CC02 DB03  
FA02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。



专利名称(译)	发光装置和显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">JPWO2004112440A1</a>	公开(公告)日	2006-07-27
申请号	JP2005506990	申请日	2004-06-10
[标]申请(专利权)人(译)	松下电器产业株式会社		
申请(专利权)人(译)	松下电器产业有限公司		
[标]发明人	小野雅行 堀賢哉 青山俊之 小田桐優 名古久美男 長谷川賢治		
发明人	小野 雅行 堀 賢哉 青山 俊之 小田桐 優 名古 久美男 長谷川 賢治		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/04 H05B33/10 H05B33/26 H01L27/32 H05B33/02 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L27/3244		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/04 H05B33/10 H05B33/22.B H05B33/22.D H05B33/26.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/BB01 3K007/BB02 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/CC02 3K007/DB03 3K007/FA02		
代理人(译)	稻叶和久		
优先权	2003170086 2003-06-13 JP 2003290413 2003-08-08 JP 2003300003 2003-08-25 JP		
其他公开文献	JP4598673B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

发光元件包括透明或半透明的第一基板，第二基板，其设置成与第一基板相对，第一透明或半透明的第一基板第二电极，设置在第二基板上，与第一电极相对;以及金属氧化物半导体多孔体，其表面上承载有发光有机材料，其中，第一电极和第二电极并且发光层夹在第一电极和第二电极之间。

