

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2016-1547
(P2016-1547A)

(43) 公開日 平成28年1月7日(2016.1.7)

(51) Int.Cl.
H05B 33/14 (2006.01)

F I
H05B 33/14

Z

テーマコード (参考)
3K107

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2014-120973 (P2014-120973)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成26年6月11日 (2014.6.11)		コニカミノルタ株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
		(74) 代理人	110001807
			特許業務法人磯野国際特許商標事務所
		(72) 発明者	広沢 昇太
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号コニ カミノルタ株式会社内
		Fターム(参考)	3K107 AA06 AA08 BB01 BB02 BB03 BB04 BB05 BB06 BB07 BB08 CC04 CC21 CC45 DD02 DD22 DD28 DD55 DD56 DD57 DD68 FF15 FF19

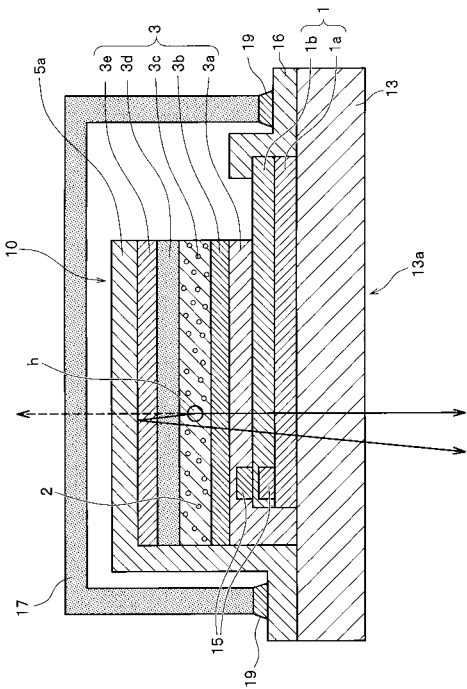
(54) 【発明の名称】 電界発光素子、及び量子ドット材料

(57) 【要約】

【課題】 発光効率に優れるとともに、耐久性の高い電界発光素子、及び量子ドット材料を提供することである。

【解決手段】 本発明に係る電界発光素子10は、基板13上に陽極1と、陰極5aと、を備え、前記陽極1と前記陰極5aとの間に少なくとも1層の発光層3cと、を備える電界発光素子10であって、前記発光層3cは、共有結合を介して表面に表面保護材料が修飾している量子ドット材料2を含み、前記表面保護材料のバンドギャップは、前記量子ドット材料のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に陽極と、陰極と、を備え、前記陽極と前記陰極との間に少なくとも 1 層の発光層と、を備える電界発光素子であって、

前記発光層は、共有結合を介して表面に表面保護材料が修飾している量子ドット材料を含み、

前記表面保護材料のバンドギャップは、前記量子ドット材料のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする電界発光素子。

【請求項 2】

前記量子ドット材料と前記表面保護材料との間隔は、15 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電界発光素子。

10

【請求項 3】

前記共有結合は、 π 結合を含むことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の電界発光素子。

【請求項 4】

前記共有結合は、アルキン-アジドの反応により形成された結合を含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電界発光素子。

【請求項 5】

供給結合を介して表面保護材料が修飾している量子ドット材料であって、

前記表面保護材料のバンドギャップが前記量子ドット材料のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする量子ドット材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界発光素子、及び量子ドット材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電界発光素子の中でも有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、適宜「有機 EL 素子」という）は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視されており、研究開発が活発に進められている。

30

有機 EL 素子は、フィルム上に形成された 1 対の陽極と陰極との間に、有機発光物質を含有する厚さ僅か 0.1 μm 程度の機能層（単層部又は多層部）で構成する薄膜型の全固体素子である。このような有機 EL 素子に 2～20 V 程度の比較的低い電圧を印加すると、有機化合物層に陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔とが発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られることが知られており、有機 EL 素子は次世代の平面ディスプレイや照明として期待されている技術である。

【0003】

そして、地球温暖化防止策の 1 つとして、人類のエネルギー消費の多くを占める照明器具への応用が検討されはじめ、従来の照明器具に置き換わりうる白色発光パネルの実用化に向けて、性能向上やコストダウンの試みが盛んになっている。

40

【0004】

ただ、照明用白色発光パネルにおいては、高効率・長寿命が求められるが、有機 EL 素子を用いた場合、長寿命化について、蛍光灯や白色 LED に対して性能が低いのが現状である。

【0005】

これらの問題を解決する方法として、発光材料に無機発光物質である「量子ドット材料」を用いる方法がある。

量子ドット材料はシャープな発光スペクトルに加え、無機物であるために耐久性が高く

50

、また各種溶媒に可溶である特徴を持つことから塗布プロセスに適用可能である。

【0006】

この量子ドット材料を用いた電界発光素子について、例えば、特許文献1では、表面保護材料により表面が保護された量子ドット材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2009-99545号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1に開示された技術は、所定の表面保護材料を量子ドット材料の表面に付着させることにより発光効率の向上を図っている。しかし、量子ドット材料の表面に対して表面保護材料は、相互作用（引力）等の非常に弱い力で付着している（特許文献1の段落0031等参照）。

【0009】

したがって、特許文献1に開示された技術は、表面保護材料と量子ドット材料との結合力が非常に弱いことから、両材料の結合状態の安定性に欠ける。よって、このような量子ドット材料を用いた素子は、耐久性の点で問題がある。

20

また、特許文献1に開示された技術は、表面保護材料と量子ドット材料との引き付けあう力が非常に弱いことから、両材料の間隔が大きくなるため、両材料間におけるエネルギー移動効率が悪くなる。よって、このような量子ドット材料を用いた素子は、発光効率の点で改善の余地が存在する。

【0010】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、発光効率に優れるとともに、耐久性の高い電界発光素子、及び量子ドット材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

30

すなわち、本発明の上記課題は、下記の構成により解決される。

【0012】

1. 基板上に陽極と、陰極と、を備え、前記陽極と前記陰極との間に少なくとも1層の発光層と、を備える電界発光素子であって、前記発光層は、共有結合を介して表面に表面保護材料が修飾している量子ドット材料を含み、前記表面保護材料のバンドギャップは、前記量子ドット材料のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする電界発光素子。

【0013】

2. 前記量子ドット材料と前記表面保護材料との間隔は、15nm以下であることを特徴とする前記1に記載の電界発光素子。

【0014】

40

3. 前記共有結合は、 π 結合を含むことを特徴とする前記1又は前記2に記載の電界発光素子。

【0015】

4. 前記共有結合は、アルキン-アジドの反応により形成された結合を含むことを特徴とする前記1から前記3のいずれか1つに記載の電界発光素子。

【0016】

5. 供給結合を介して表面保護材料が修飾している量子ドット材料であって、前記表面保護材料のバンドギャップが前記量子ドット材料のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする量子ドット材料。

【発明の効果】

50

【0017】

本発明によれば、発光効率に優れるとともに、耐久性の高い電界発光素子、及び量子ドット材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の実施形態に係る電界発光素子の概略構成を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0020】

まず、本発明に係る電界発光素子の構成の概要、及びその製造方法の一連の流れを説明した後、主要各層の詳細とその製造方法について説明する。

<電界発光素子の構成（概要）>

本発明に係る電界発光素子は、種々の構成を採り得るが、一例を図1に示す。

【0021】

図1に示すとおり、本発明に係る電界発光素子10は、基板13上に設けられており、基板13側から順に、第一電極（陽極：透明電極）1、有機材料等を用いて構成された機能層（発光機能層）3、及び第二電極（陰極：対向電極）5aをこの順に積層して構成されている。第一電極1（電極層1b）の端部には、取り出し電極16が設けられている。第一電極1と外部電源（図示略）とは、取り出し電極16を介して、電氣的に接続される。電界発光素子10は、発生させた光（発光光h）を、少なくとも基板13側から取り出すように構成されている。

【0022】

また、電界発光素子10は、層構造が限定されることはなく、一般的な層構造であって良い。ここでは、第一電極1がアノード（すなわち陽極）として機能し、第二電極5aがカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、例えば、機能層3は、アノードである第一電極1側から順に正孔注入層3a／正孔輸送層3b／発光層3c／電子輸送層3d／電子注入層3eを積層した構成が例示されるが、このうち、少なくとも発光層3cを有することが必須である。正孔注入層3a及び正孔輸送層3bは、正孔輸送注入層として設けられても良い。電子輸送層3d及び電子注入層3eは、電子輸送注入層として設けられても良い。また、これらの機能層3のうち、例えば、電子注入層3eは無機材料で構成されている場合もある。

【0023】

また、機能層3は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていても良い。さらに、発光層3cは、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の中間層を介して積層させた構造としても良い。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能しても良い。さらに、カソードである第二電極5aも、必要に応じた積層構造であっても良い。このような構成において、第一電極1と第二電極5aとで機能層3が挟持された部分のみが、電界発光素子10における発光領域となる。

【0024】

また、以上のような層構成においては、第一電極1の低抵抗化を図ることを目的とし、第一電極1の電極層1bに接して補助電極15が設けられていても良い。

【0025】

以上のような構成の電界発光素子10は、有機材料等を用いて構成された機能層3の劣化を防止することを目的として、基板13上において後述する封止材17で封止されている。この封止材17は、接着剤19を介して基板13側に固定されている。ただし、第一電極1（取り出し電極16）及び第二電極5aの端子部分は、基板13上において機能層

3によって互いに絶縁性を保った状態で封止材17から露出させた状態で設けられていることとする。

【0026】

また、本発明に係る電界発光素子10は、機能層3の所定領域に、所定の波長の光が照射されることにより、当該照射部分が非発光領域とされているものである。

【0027】

<電界発光素子の製造方法>

本発明の電界発光素子の製造方法は、基板上に第一電極、機能層、及び第二電極を積層して形成する積層工程を有するとともに、適宜、機能層を封止する封止工程と、所定の波長の光を前記機能層の所定領域に照射する光照射工程と、を行えばよい。

10

ここでは、一例として、図1に示す電界発光素子10の製造方法を説明する。

【0028】

(1) 積層工程

本発明に係る電界発光素子の製造方法では、基板13上に、第一電極1、機能層3、及び第二電極5aを積層して形成する工程（積層工程）を行う。

まず、基板13を準備し、基板13上に、例えば、窒素原子を含んだ含窒素化合物からなる下地層1aを、1μm以下、好ましくは10～100nmの範囲内の層厚になるように蒸着法等の適宜の方法により形成する。

【0029】

次に、銀（又は銀を主成分とする合金）からなる電極層1bを、12nm以下、好ましくは4～9nmの層厚になるように、蒸着法等の適宜の方法により下地層1a上に形成し、アノードとなる第一電極1を作製する。同時に、第一電極1端部に、外部電源と接続される取り出し電極16を蒸着法等の適宜の方法により形成する。

20

【0030】

次に、この上に、正孔注入層3a、正孔輸送層3b、発光層3c、電子輸送層3d、電子注入層3eの順に積層し、機能層3を形成する。

これらの各層の形成は、スピコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な層が得られ易く、かつ、ピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピコート法が特に好ましい。更に、層ごとに異なる形成法を適用しても良い。これらの各層の形成に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にポート加熱温度50～450℃、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、層厚0.1～5μmの範囲内で、各条件を適宜選択することが望ましい。

30

【0031】

以上のようにして機能層3を形成した後、この上部にカソードとなる第二電極5aを、蒸着法やスパッタ法などの適宜の形成法によって形成する。この際、第二電極5aは、機能層3によって第一電極1に対して絶縁状態を保ちつつ、機能層3の上方から基板13の周縁に端子部分を引き出した形状にパターン形成する。

【0032】

(2) 封止工程

40

積層工程の後には、機能層3を封止する工程（封止工程）を行う。

すなわち、第一電極1（取り出し電極16）、及び第二電極5aの端子部分を露出させた状態で、基板13上に、少なくとも機能層3を覆う封止材17を設ける。

【0033】

(3) 光照射工程

封止工程の後には、機能層3の所定のパターン領域に対して、所定の波長の光を照射して、当該照射部分を非発光領域とする工程（光照射工程）を行う。

【0034】

光照射工程において、その光照射方法は、機能層3の所定パターン領域に光照射することで当該照射部分を非発光領域とすることができれば、いずれの方法であっても良く、特

50

定の方法に限定されるものではない。

【0035】

光照射工程において照射される光は、特に限定されない。しかし、少なくとも紫外線を含むのが好ましく、可視光又は赤外線を更に含有していても良い。また、340 nm以下の波長成分を含まない光であるのが好ましい。これにより、基板13として樹脂基板を用いた場合、当該樹脂基板をより確実に変色させることなく、光照射領域において機能層3の発光機能を失わせて、発光パターンを有する電界発光素子10を製造することができる。

ここで、本発明において、紫外線とは、その波長がX線よりも長く、可視光の最短波長より短い電磁波をいい、具体的には波長が、1～400 nmのものである。

また、本発明において「340 nm以下の波長成分を含まない光」とは、340 nm以下の波長成分の光透過率が50%以下（カット波長が340 nm）の光学フィルターに透過させた光をいう。また、レーザー光を照射する場合には、「340 nm以下の波長成分を含まない光」は、340 nmより大きく400 nm以下の波長のレーザー光をいう。

なお、光の照射については、従来公知の装置等を用いて行えばよい。

【0036】

このような光照射工程は、封止工程の後に行われることが好ましい。

第二電極5aが透光性を有していない場合、光の照射は、基板13の光取り出し面13a側から行う。この場合、基板13を介して機能層3に光を照射することになるため、基板13が照射光をある程度吸収する点を考慮して、通常は、光照射時間を十分に確保する必要がある。ここで、光照射工程での照射する光として、340 nm以下の波長成分を含まない光を用いると、基板13を変色させることなく非発光領域を形成することができるため、光照射時間を十分に確保することができる。これにより、製造される電界発光素子の品質を低下させることなく、光照射工程を行うことができる。また、封止工程後に光照射工程を行うため、封止後の素子を大気中（開放系）に曝すことが可能であり、光照射工程をチャンバ内等の閉鎖系で行う必要がない。このため、低コスト且つ簡易な製造工程で、発光パターンを有する電界発光素子を製造することができる。

なお、光照射工程は、封止工程の前に行うものであっても良く、積層工程において機能層3を形成した後であって第二電極5aを形成する前に行われるものであっても良い。この場合には、基板13側から光を照射しても良いし、機能層3側から光を照射しても良い。

【0037】

また、光照射工程において、光強度又は照射時間等を調整して、光照射量を変化させることにより、当該光照射量に応じて光照射部分の発光輝度を変化させることが可能である。光照射量が多いほど発光輝度は減衰し、光照射量が少ないほど発光輝度の減衰率は小さい。したがって、光照射量が0、すなわち、光未照射の場合には、発光輝度は最大である。

これにより、製造される電界発光素子において、発光輝度の強弱（コントラスト）を付けることが可能であり、駆動電流の増減によってもコントラストを変化させることが可能である。また、輝度の減衰に伴い駆動電圧が高電圧化するが、この輝度－電圧特性は経時的に安定している。よって、発光時に発光領域にコントラストが現れる電界発光素子を製造することが可能である。

【0038】

以上により、所望の発光パターンを有する電界発光素子を製造することができる。このような電界発光素子10の製造においては、1回の真空引きで一貫して機能層3から第二電極5aまで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から基板13を取り出して異なる形成法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0039】

このようにして得られた電界発光素子10に直流電圧を印加する場合には、アノードで

10

20

30

40

50

ある第一電極 1 を＋の極性とし、カソードである第二電極 5 a を－の極性として、電圧 2 ～ 40 V 程度を印加すると発光が観測できる。また、交流電圧を印加しても良い。なお、印加する交流の波形は任意で良い。

【0040】

以下、上述した電界発光素子 10 を構成するための主要各層の詳細とその製造方法について説明する。

【0041】

<基板>

基板 13 は基本的に、支持体としての基材と、屈折率が 1.4 以上 1.7 以下の 1 層以上のバリア層とで、構成されていることが好ましい。

【0042】

(1) 基材

本発明の基材としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、従来公知の基材を特に制限なく使用できる。本発明で好ましく用いられる基材は、電界発光素子に必要な耐湿性／耐気体透過性等のガスバリア性能を有することが好ましい。

本発明において、電界発光素子 10 の基板 13 側が発光面となる場合には、基材には可視光に対して透光性を有する材料が用いられる。この場合、その光透過率は、70% 以上であることが好ましく、75% 以上であることがより好ましく、80% 以上であることが更に好ましい。

また、基材は可撓性を有するのが好ましい。ここでいう「可撓性」とは、 ϕ (直径) 50 mm ロールに巻き付け、一定の張力で巻取る前後で割れ等が生じることの無い基材をいい、より好ましくは ϕ 30 mm ロールに巻き付け可能な基材をいう。

【0043】

本発明において、基材は、従来公知の基材であり、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、PMMA 等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ナイロン (Ny)、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂等の各樹脂フィルムが挙げられ、更に、シクロオレフィン系やセルロースエステル系のものも用いることができる。また、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム (製品名 Sila-DEC、チッソ株式会社製)、更には前記樹脂材料を二層以上積層して成る樹脂フィルム等を挙げることができる。

【0044】

コストや入手容易性の観点から、PET、PEN、PC、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。

中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。

更に熱膨張時の収縮を最大限抑えるため、熱アニール等の処理を行った低熱収処理品が最も好ましい。

【0045】

基材の厚さは 10 ～ 500 μm が好ましく、より好ましくは 20 ～ 250 μm であり、さらに好ましくは 30 ～ 150 μm である。基材の厚さが 10 ～ 500 μm の範囲にあることで、安定したガスバリア性を得られ、また、ロール・トゥ・ロール方式の搬送に適したものになる。

【0046】

(2) バリア層

(2.1) 特性及び形成方法

本発明において、基板 13 の基材には、屈折率が 1.4 以上 1.7 以内の 1 層以上のバ

10

20

30

40

50

リア層（低屈折率層）が設けられていても良い。このようなバリア層としては、公知の素材を特に制限なく使用でき、無機物又は有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜であっても良い。バリア層は、J I S - K - 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ ）が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下のバリア性フィルム（バリア膜等ともいう）であることが好ましく、また、J I S - K - 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下の高バリア性フィルムであることがより好ましい。

【0047】

このようなバリア層を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であれば良く、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に、当該バリア層の脆弱性を改良するため、これら無機層に、応力緩和層として有機材料からなる層（有機層）を積層する構造としても良い。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

バリア層の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004-68143号公報に記載の大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

【0048】

（2.2）無機前駆体化合物

また、バリア層は、基材上に、少なくとも1層の無機前駆体化合物を含有する塗布液が塗布されることにより形成されるものであっても良い。

【0049】

塗布方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。

具体例としては、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

塗布厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗布厚さは、乾燥後の層厚が好ましくは $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、最も好ましくは $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度となるように設定され得る。

【0050】

本発明に用いられる無機前駆体化合物とは、特定の雰囲気下で真空紫外線照射によって金属酸化物や金属窒化物や金属酸化窒化物を形成しうる化合物であれば特に限定されないが、本発明の製造方法に適する化合物としては、特開平8-112879号公報に記載されているように比較的低温で改質処理され得る化合物が好ましい。

【0051】

具体的には、Si-O-Si結合を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、Si-N-Si結合を有するポリシラザン、Si-O-Si結合とSi-N-Si結合の両方を含むポリシロキサザン等を上げることができる。これらは2種以上を混合して使用することができる。また、異なる化合物を逐次積層したり、同時積層したりしても使用可能である。

【0052】

<第一電極（透明電極）>

第一電極は、通常電界発光素子に使用可能な全ての電極を使用することができる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／同混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

10

20

30

40

50

本発明においては、第一電極が透明電極であることが好ましく、更には透明金属電極であることが好ましい。

例えば、図1に示すとおり、第一電極1は、基板13側から、下地層1aと、この上部に成膜された電極層1bとを順に積層した2層構造である。このうち、電極層1bは、例えば、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された層であり、下地層1aは、例えば、窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された層である。

なお、第一電極1の透明とは、波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。また、電極層1bにおいて主成分とは、電極層1b中の含有量が98質量%以上であることをいう。

【0053】

(1) 下地層

下地層1aは、電極層1bの基板13側に設けられる層である。下地層1aを構成する材料としては、特に限定されるものではなく、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層1bの成膜に際し、銀の凝集を抑制できるものであれば良く、例えば、窒素原子を含んだ含窒素化合物等が挙げられる。

【0054】

下地層1aが、低屈折率材料（屈折率1.7未満）からなる場合、その膜厚の上限としては、50nm未満である必要があり、30nm未満であることが好ましく、10nm未満であることがさらに好ましく、5nm未満であることが特に好ましい。膜厚を50nm未満とすることにより、光学的ロスをも最小限に抑えられる。一方、膜厚の下限としては、0.05nm以上が必要であり、0.1nm以上であることが好ましく、0.3nm以上であることが特に好ましい。膜厚を0.05nm以上とすることにより、下地層1aの成膜を均一とし、その効果（銀の凝集抑制）を均一とすることができる。

下地層1aが、高屈折率材料（屈折率1.7以上）からなる場合、その膜厚の上限としては特に制限はなく、膜厚の下限としては上記低屈折率材料からなる場合と同様である。

ただし、単なる下地層1aの機能としては、均一な成膜が得られる必要膜厚で形成されれば十分である。

【0055】

下地層1aの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

【0056】

下地層1aを構成する窒素原子を含んだ化合物としては、分子内に窒素原子を含んでいる化合物であれば特に限定されないが、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物であることが好ましい。窒素原子をヘテロ原子とした複素環としては、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、アゾリジン、アゾール、アジナン、ピリジン、アゼパン、アゼピン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ピラジン、モルホリン、チアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、カルバゾール、ベンゾ-C-シンノリン、ポルフィリン、クロリン、コリン等が挙げられる。

【0057】

(2) 電極層

電極層1bは、銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であって、下地層1a上に成膜された層である。

このような電極層1bの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法（抵抗加熱、EB法など）、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

10

20

30

40

50

また、電極層 1 b は、下地層 1 a 上に成膜されることにより、電極層 1 b 成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであっても良い。

【0058】

電極層 1 b を構成する銀 (Ag) を主成分とする合金としては、例えば、銀マグネシウム (AgMg)、銀銅 (AgCu)、銀パラジウム (AgPd)、銀パラジウム銅 (AgPdCu)、銀インジウム (AgIn) 等が挙げられる。

【0059】

以上のような電極層 1 b は、銀又は銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であっても良い。

10

【0060】

さらに、この電極層 1 b は、膜厚が 4 ~ 9 nm の範囲内にあることが好ましい。膜厚が 9 nm より薄い場合には、層の吸収成分又は反射成分が少なく、第一電極 1 の透過率が大きくなる。また、膜厚が 4 nm より厚い場合には、層の導電性を十分に確保することができる。

【0061】

なお、以上のような下地層 1 a とこの上部に成膜された電極層 1 b とからなる積層構造の第一電極 1 は、電極層 1 b の上部が保護膜で覆われていたり、別の電極層が積層されていたりしても良い。この場合、第一電極 1 の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び別の電極層が光透過性を有することが好ましい。

20

【0062】

<機能層>

(1) 発光層

本発明の電界発光素子を構成する発光層 3 c は、電極 1、5 a、又は、電子輸送層 3 d、正孔輸送層 3 b から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

本発明に係る発光層 3 c は、含まれる量子ドット材料や表面保護材料が本発明の規定する要件を満たしていれば、その他の構成には特に制限はない。

また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。

30

【0063】

本発明における発光層 3 c の膜厚の総和は 1 ~ 100 nm の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから 50 nm 以下である。なお、本発明でいう発光層 3 c の膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

そして、個々の発光層 3 c の膜厚としては 1 ~ 50 nm の範囲に調整することが好ましい。

なお、個々の発光層は青、緑、赤の各色発光を示しても良く、各発光層 3 c の膜厚の関係については、特に制限はない。

【0064】

発光層 3 c の作製には、後述するホスト化合物や量子ドット材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができるが、ウェットプロセスを用いて形成することが好ましい。

そして、本発明においては、発光層 3 c の構成として、ホスト化合物、量子ドット材料を含有し、必要に応じて、従来公知の有機系の発光材料（発光ドーパント）を含有させてもよく、また、発光層には複数の有機系の発光材料を混合してもよく、さらに、リン光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

40

【0065】

(1. 1) ホスト化合物

本発明の電界発光素子の発光層に含有されるホスト化合物としては、室温 (25℃) に

50

おけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、又は複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、電界発光素子を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

【0066】

また、本発明に用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位を持つ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物（重合性発光ホスト）でもよい。ただし、ホスト化合物として高分子材料を用いた場合、化合物が溶媒を取り込んで膨潤やゲル化等、溶媒が抜けにくいと思われる現象が起こりやすいので、これを防ぐために分子量は高くない方が好ましく、具体的には塗布時での分子量が2,000以下の材料を用いることが好ましく、塗布時の分子量1,000以下の材料を用いることが更に好ましい。

【0067】

公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g（ガラス転移温度）である化合物が好ましい。ここで、ガラス転移点（T_g）とは、DSC（Differential Scanning Colorimetry：示差走査熱量法）を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-234888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報、同2012-169460号公報等が挙げられる。

本発明に用いられるホスト化合物は、カルバゾール誘導体であることが好ましい。

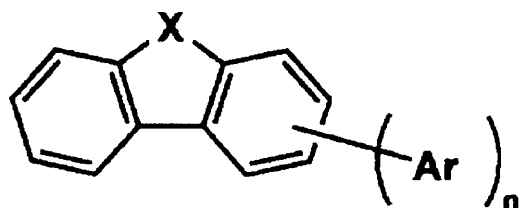
【0068】

ホスト化合物は好ましくは一般式（1）で示される化合物が用いられる。

【0069】

【化 1】

一般式 (1)



10

【0070】

式(1)中、XはNR'、O、S、CR'R''又はSiR'R''を表す。R'、R''は各々水素原子又は置換基を表す。Arは芳香環を表す。nは0～8の整数を表す。

【0071】

一般式(1)におけるXにおいて、R'、R''で各々表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニリル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル

20

30

40

50

基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

10

20

30

【0072】

中でも、XとしてはNR'又はOが好ましく、また、R'としては、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ビフェニル基)、又は芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)が特に好ましい。

【0073】

上記の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々一般式(1)のXにおいて、R'、R''で各々表される置換基を有してもよい。

40

【0074】

一般式(1)において、Arにより表される芳香環としては、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香環は単環でもよく、縮合環でもよく、更に未置換でも、一般式(1)のXにおいて、R'、R''で各々表される置換基を有してもよい。

【0075】

一般式(1)において、Arにより表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェ

50

ニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオラン
トレン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレ
ン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環は更に、一般
式(1)で表される部分構造のXにおいて、R'、R"で各々表される置換基を有しても
よい。

【0076】

一般式(1)で表される部分構造において、Arにより表される芳香族複素環としては
、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフエン環、オキサゾール環、ピロール環、
ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾ
ール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾ
ール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、
ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イ
ソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザ
カルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で
置換されている環を示す)等が挙げられる。

10

【0077】

これらの環は、更に一般式(1)において、R'、R"で各々表される置換基を有して
もよい。

【0078】

上記の中でも、一般式(1)において、Arにより表される芳香環として、好ましく用
いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環であり、
更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環であり、より
好ましくは置換基を有するベンゼン環であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベ
ンゼン環が挙げられる。

20

【0079】

また、一般式(1)において、Arにより表される芳香環としては、各々3環以上の縮
合環が好ましい一態様であり、3環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体
的には、ナフタセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、
フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾ
クリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベン
ゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオラ
ンテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環
、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレ
ン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環は、更に上記の置換基を
有していてもよい。

30

【0080】

また、3環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾ
キノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェ
ナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キニン
ドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、
アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭素原
子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す)、フェナントロリン環、ジベンゾ
フラン環、ジベンゾチオフエン環、ナフトフラン環、ナフトチオフエン環、ベンゾジフラ
ン環、ベンゾジチオフエン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフエン環、アントラフラ
ン環、アントラジフラン環、アントラチオフエン環、アントラジチオフエン環、チアント
レン環、フェノキサチイン環、チオフアントレン環(ナフトチオフエン環)等が挙げられ
る。なお、これらの環は更に置換基を有していてもよい。

40

【0081】

また、一般式(1)において、nは0~8の整数を表すが、0~2であることが好まし
く、特にXがO、Sである場合には1~2であることが好ましい。

50

【0082】

本発明においては、特に、ジベンゾフラン環とカルバゾール環をともに有するホスト化合物が好ましい。

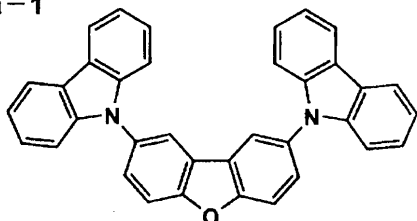
【0083】

以下に、一般式（1）で表されるホスト化合物の具体例（a-1～a-41）を示すが、これらに限定されるものではない。

【0084】

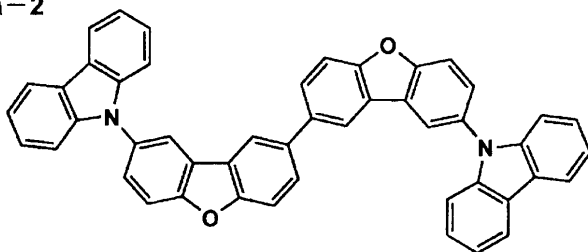
【化2】

a-1



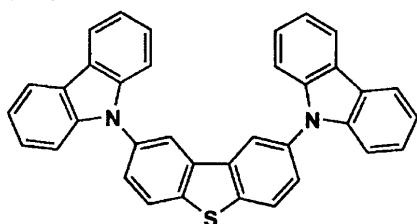
10

a-2

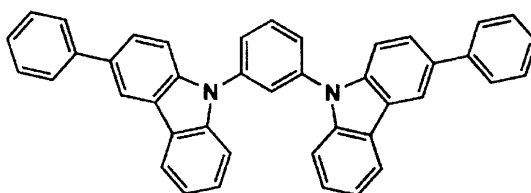


20

a-3

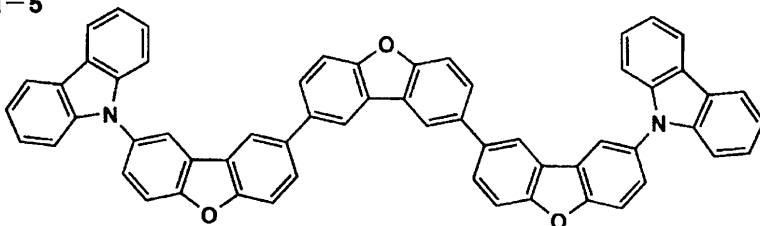


a-4

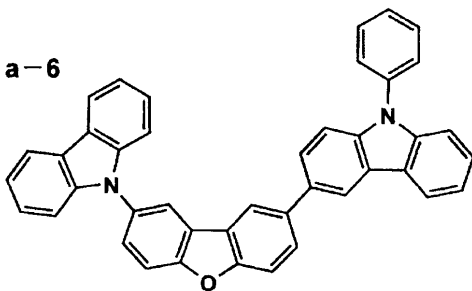


30

a-5



a-6

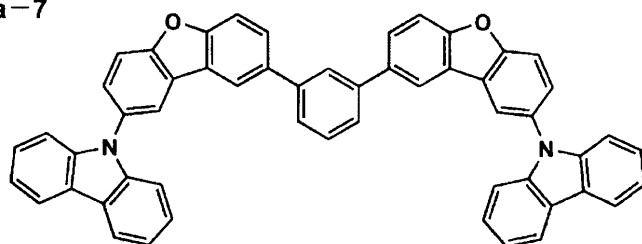


40

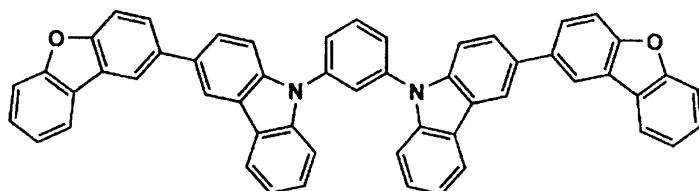
【0085】

【化 3】

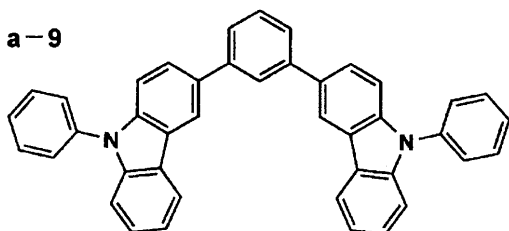
a-7



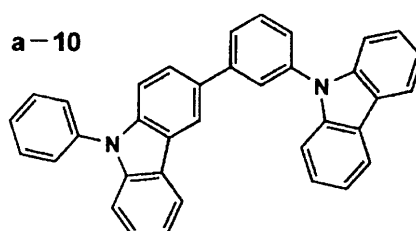
a-8



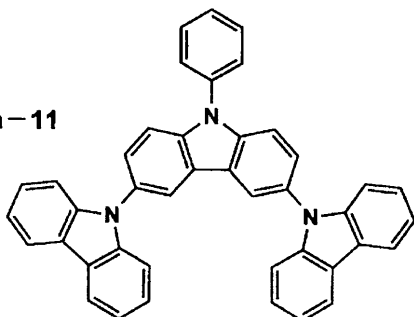
a-9



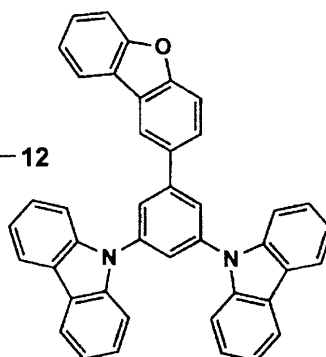
a-10



a-11



a-12



【 0 0 8 6 】

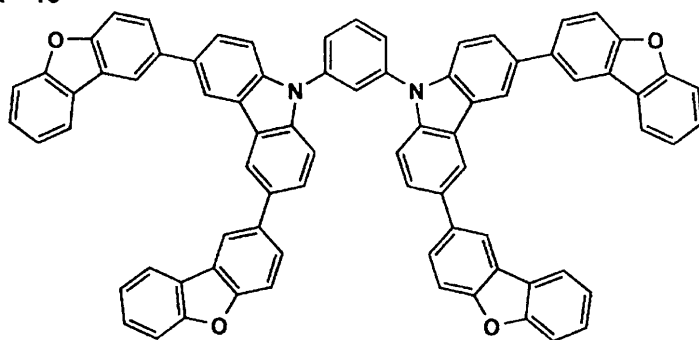
10

20

30

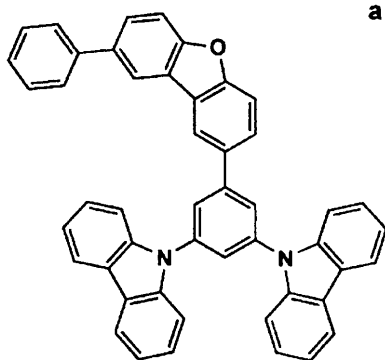
【化 4】

a-13

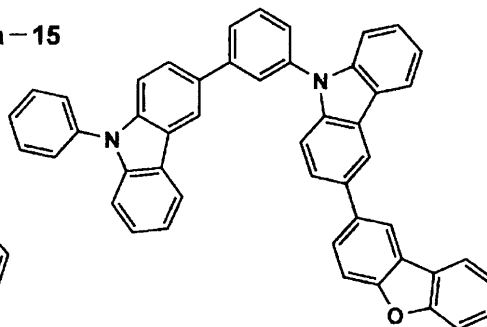


10

a-14

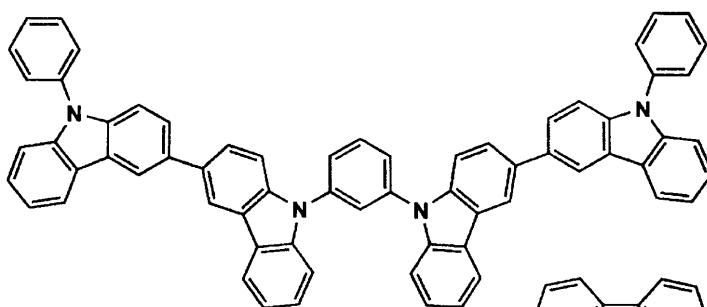


a-15



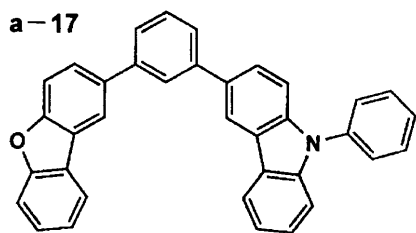
20

a-16

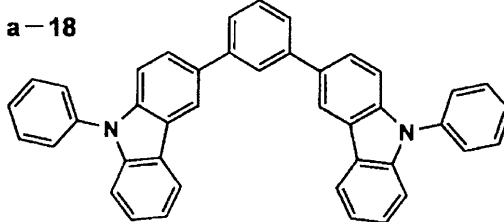


30

a-17



a-18

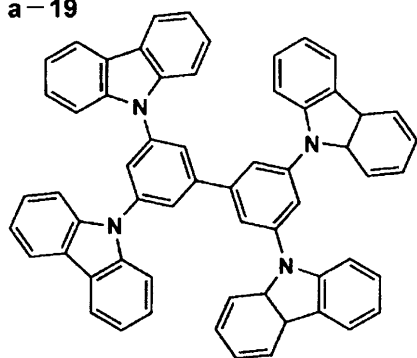


【 0 0 8 7 】

40

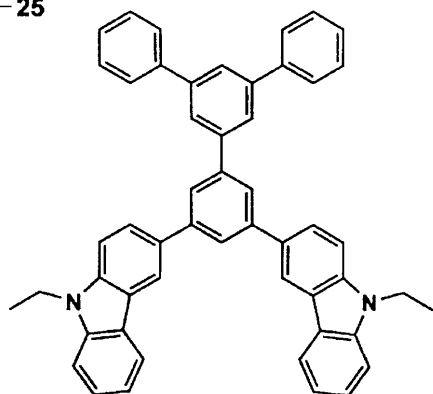
【化 5】

a-19



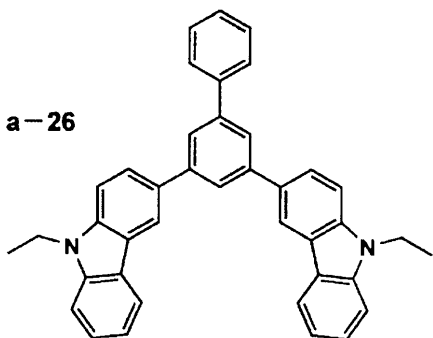
【化 6】

a-25

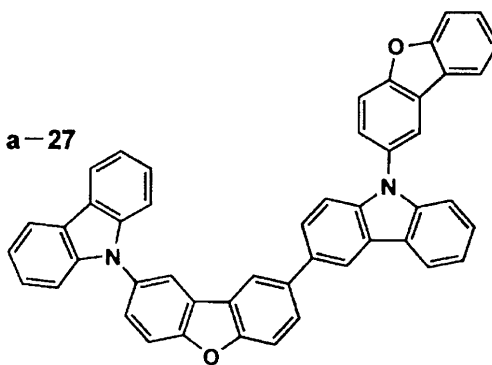


10

a-26

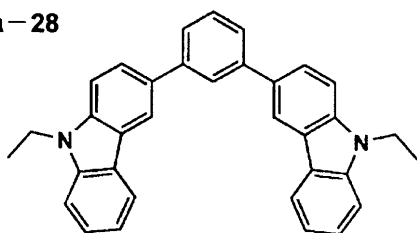


a-27

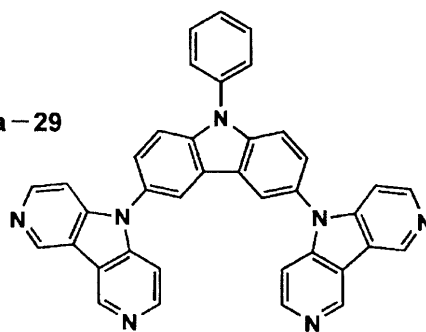


20

a-28



a-29

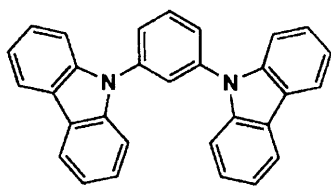


30

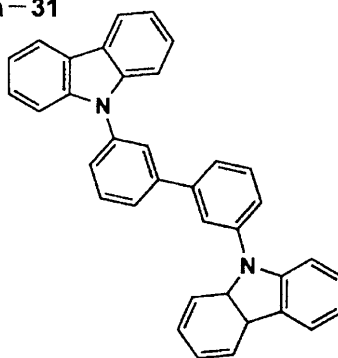
【 0 0 8 9 】

【化 7】

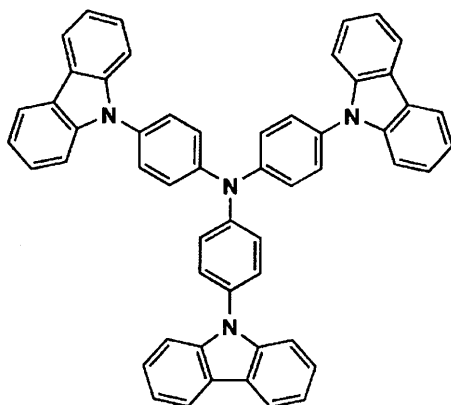
a-30



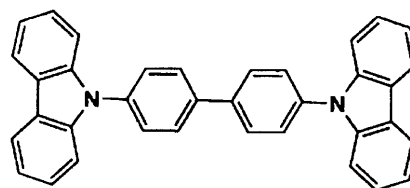
a-31



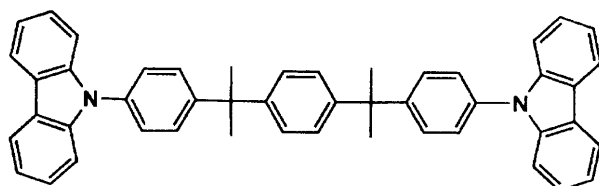
a-32



a-33



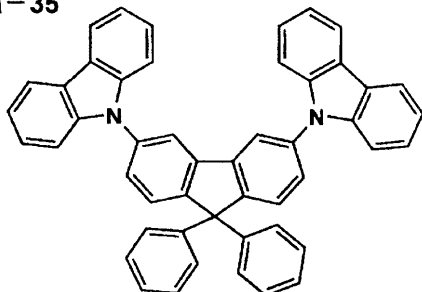
a-34



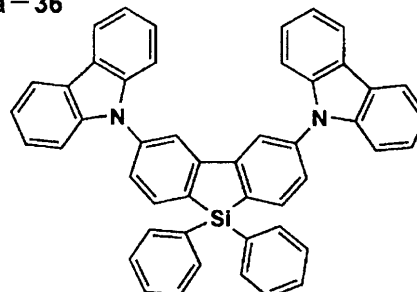
【 0 0 9 0 】

【化 8】

a-35



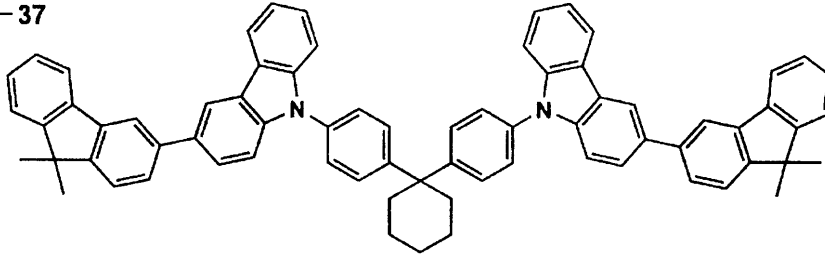
a-36



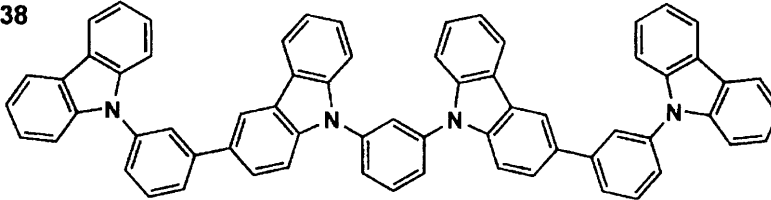
【 0 0 9 1 】

【化 9】

a-37

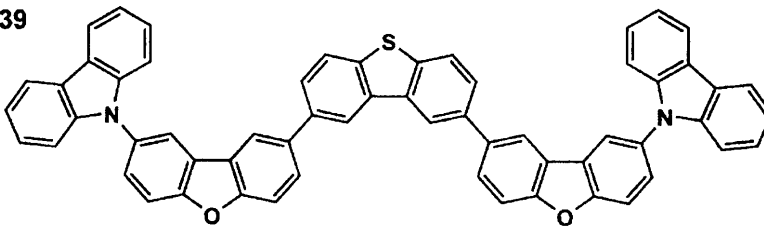


a-38



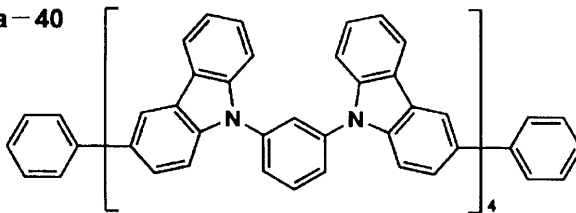
10

a-39

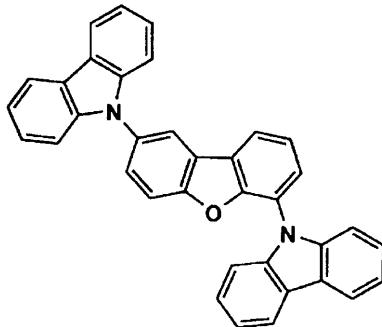


20

a-40



a-41



30

【0092】

(1. 2) 量子ドット材料

40

本発明の電界発光素子 10 の発光層 3c は、量子ドット材料 2 を含有している、つまり、発光層 3c には量子ドット材料 2 がドーピングされている。

なお、後述するが、量子ドット材料 2 の表面には、表面保護材料と共有結合させるための官能基が設けられている。

【0093】

そして、量子ドット材料とは、半導体材料の結晶で構成され、その粒子径が数 nm ～数十 nm 程度の微粒子であり、下記に示す量子ドット効果が得られるものを言う。

そして、量子ドット材料の粒子径は、具体的には 1 ～ 20 nm であり、好ましくは 1 ～ 10 nm である。

このような微粒子のエネルギー準位 E は、一般に、プランク定数を「h」と、電子の有

50

効質量を「 m 」と、微粒子の半径を「 R 」としたとき、式（I）で表わされる。

$$E \propto h^2 / m R^2 \cdots (I)$$

【0094】

式（I）で示されるように、微粒子のバンドギャップは、「 R^{-2} 」に比例して大きくなり、いわゆる、量子ドット効果が得られる。このように、量子ドット材料の粒子径を制御、規定することによって、量子ドット材料のバンドギャップ値を制御することができる。すなわち、微粒子の粒子径を制御、規定することにより、通常の原子には無い多様性を持たせることができる。そのため、光によって励起させたり、量子ドット材料を含む電界発光素子に対して電圧をかけることで、量子ドット材料に電子とホールを閉じ込めて再結合させたりすることで電気エネルギーを所望の波長の光に変換して出射させることができる。このような発光性の量子ドット材料は「量子ドット発光材料」とも示される。

10

【0095】

量子ドット材料の平均粒子径は、上述したように、数nm～数十nm程度であるが、白色発光の発光材料の1つとして用いる場合、目的とする発光色に対応する粒子径とする。

例えば、赤色発光を得たい場合は量子ドット材料の粒子径を3～20nmとするのが好ましく、緑色発光を得たい場合は量子ドット材料の粒子径を1.5～10nmとするのが好ましく、青色発光を得たい場合は量子ドット材料の粒子径を1～3nmとするのが好ましい。

【0096】

平均粒子径の測定方法としては、公知の方法を用いることができる。

20

例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）により量子ドット材料の粒子観察を行い、そこから粒子径分布の数平均粒子径として求める方法や、動的光散乱法により量子ドット材料の粒子径分布を測定し、その数平均粒子径として求める方法、X線小角散乱法により得られたスペクトルから量子ドット材料の粒子径分布シミュレーション計算を用いて粒子径分布を導出する方法などが挙げられる。

【0097】

量子ドット材料の添加量は、添加する層の全構成物質100質量部に対して0.01～50質量%であることが好ましく、0.05～25質量%であることがより好ましく、0.1～20質量%であることが最も好ましい。これより低濃度では十分な輝度効率、演色性の良い白色発光を得ることができず、これより高濃度では量子ドット材料の粒子間距離が近づきすぎるために量子サイズ効果が十分に得られない。

30

【0098】

量子ドット材料の構成材料としては、例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫等の周期表第14族元素の単体、リン（黒リン）等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体、炭化ケイ素（SiC）等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、酸化錫（IV）（ SnO_2 ）、硫化錫（II, IV）（ Sn(II)Sn(IV)S_3 ）、硫化錫（IV）（ SnS_2 ）、硫化錫（II）（ SnS ）、セレン化錫（II）（ SnSe ）、テルル化錫（II）（ SnTe ）、硫化鉛（II）（ PbS ）、セレン化鉛（II）（ PbSe ）、テルル化鉛（II）（ PbTe ）等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素（BN）、リン化ホウ素（BP）、砷化ホウ素（BAs）、窒化アルミニウム（AlN）、リン化アルミニウム（AlP）、砷化アルミニウム（AlAs）、アンチモン化アルミニウム（AlSb）、窒化ガリウム（GaN）、リン化ガリウム（GaP）、砷化ガリウム（GaAs）、アンチモン化ガリウム（GaSb）、窒化インジウム（InN）、リン化インジウム（InP）、砷化インジウム（InAs）、アンチモン化インジウム（InSb）等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物（あるいはIII-V族化合物半導体）、硫化アルミニウム（ Al_2S_3 ）、セレン化アルミニウム（ Al_2Se_3 ）、硫化ガリウム（ Ga_2S_3 ）、セレン化ガリウム（ Ga_2Se_3 ）、テルル化ガリウム（ Ga_2Te_3 ）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、硫化インジウム（ In_2S_3 ）、セレン化インジウム（ In_2Se_3 ）、テルル化インジウム（ In_2Te_3 ）等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化タリウム

40

50

(I) (TlCl)、臭化タリウム(I) (TlBr)、ヨウ化タリウム(I) (TlI)等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、セレン化亜鉛(ZnSe)、テルル化亜鉛(ZnTe)、酸化カドミウム(CdO)、硫化カドミウム(CdS)、セレン化カドミウム(CdSe)、テルル化カドミウム(CdTe)、硫化水銀(HgS)、セレン化水銀(HgSe)、テルル化水銀(HgTe)等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物(あるいはII-VI族化合物半導体)、硫化砒素(III) (As₂S₃)、セレン化砒素(III) (As₂Se₃)、テルル化砒素(III) (As₂Te₃)、硫化アンチモン(III) (Sb₂S₃)、セレン化アンチモン(III) (Sb₂Se₃)、テルル化アンチモン(III) (Sb₂Te₃)、硫化ビスマス(III) (Bi₂S₃)、セレン化ビスマス(III) (Bi₂Se₃)、テルル化ビスマス(III) (Bi₂Te₃)等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化銅(I) (Cu₂O)、セレン化銅(I) (Cu₂Se)等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化銅(I) (CuCl)、臭化銅(I) (CuBr)、ヨウ化銅(I) (CuI)、塩化銀(AgCl)、臭化銀(AgBr)等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化ニッケル(II) (NiO)等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化コバルト(II) (CoO)、硫化コバルト(II) (CoS)等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、四酸化三鉄(Fe₃O₄)、硫化鉄(II) (FeS)等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化マンガン(II) (MnO)等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化モリブデン(IV) (MoS₂)、酸化タングステン(IV) (WO₂)等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化バナジウム(II) (VO)、酸化バナジウム(IV) (VO₂)、酸化タンタル(V) (Ta₂O₅)等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化チタン(TiO₂、Ti₂O₅、Ti₂O₃、Ti₅O₉等)等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化マグネシウム(MgS)、セレン化マグネシウム(MgSe)等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化カドミウム(II)クロム(III) (CdCr₂O₄)、セレン化カドミウム(II)クロム(III) (CdCr₂Se₄)、硫化銅(I)クロム(III) (CuCr₂S₄)、セレン化水銀(II)クロム(III) (HgCr₂Se₄)等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート(BaTiO₃)等が挙げられるが、SnS₂、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等のIII-V族化合物半導体、Ga₂O₃、Ga₂S₃、Ga₂Se₃、Ga₂Te₃、In₂O₃、In₂S₃、In₂Se₃、In₂Te₃等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgO、HgS、HgSe、HgTe等のII-VI族化合物半導体、As₂O₃、As₂S₃、As₂Se₃、As₂Te₃、Sb₂O₃、Sb₂S₃、Sb₂Se₃、Sb₂Te₃、Bi₂O₃、Bi₂S₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、MgS、MgSe等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物が好ましく、中でも、Si、Ge、GaN、GaP、InN、InP、Ga₂O₃、Ga₂S₃、In₂O₃、In₂S₃、ZnO、ZnS、CdO、CdSがより好ましい。これらの物質は、毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性に優れており、また、可視光領域で純粋なスペクトルを安定して得ることができるので、発光素子の形成に有利である。これらの材料のうち、CdSe、ZnSe、CdSは、発光の安定性の点で好ましい。発光効率、高屈折率、安全性の経済性の観点から、ZnO、ZnSの量子ドットが好ましい。また、上記の材料は、1種で用いるものであってもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0099】

なお、上述した量子ドット材料には、必要に応じて微量の各種元素を不純物としてドーピングすることができる。このようなドーピング物質を添加することにより発光特性を大きく向上

させることができる。

【0100】

量子ドット材料は、不活性な無機物の被覆層、又は有機配位子で構成された被膜で被覆されたものであるのが好ましい。すなわち、量子ドット材料は、量子ドットで構成されたコア領域（コア：Core）と、不活性な無機物の被覆層、又は有機配位子で構成されたシェル領域（シェル：Shell）とを、有するものであるのが好ましい。

コア／シェル構造は少なくとも2種類の化合物で形成されていることが好ましく、2種類以上の化合物でグラジエント構造を形成していても良い。これにより、塗布液中における量子ドット材料の凝集を効果的に防止することができ、量子ドット材料の分散性を向上させることができるとともに、輝度効率が向上し、連続駆動させた場合に生じる色ズレを抑制することができる。また、シェル構造の存在により安定的に発光特性が得られる。

10

【0101】

また、量子ドット材料がコア／シェル構造であると、後述するような表面保護材料や分散剤を量子ドット材料の表面付近に確実に担持させることができる。

シェルの厚さは、特に限定されないが、0.1～10nmであるのが好ましく、0.1～5nmであるのがより好ましい。一般に、量子ドット材料のサイズにより発光色が制御でき、被膜の厚さが前記範囲内の値であると、シェルの厚みが原子数個分に相当する厚さから量子ドット1個に満たない厚さであり、量子ドットを高密度で充填することができ、十分な発光量が得られる。また、シェルの存在によりお互いのコア粒子の粒子表面に存在する欠陥、ダングリングボンドへの電子トラップによる非発光の電子エネルギーの転移を抑制でき、量子効率の低下を抑えることができる。

20

【0102】

上記のとおり、量子ドット材料は、「構造」、「材質」、「大きさ（粒子径）」の点で様々なものを用いることができる。ここで、量子ドット材料として、1種の量子ドット材料を用いることも可能ではあるが、構造、材質、及び大きさのうち少なくとも1つが異なる2種以上の量子ドット材料を用いるのが好ましい。2種以上の量子ドット材料を用いることにより、より色域面積の広いものとすることができるからである。

【0103】

（1.2.1）表面保護材料

本発明の量子ドット材料は、表面保護材料が表面に修飾していることを特徴とする。

30

ここで、「表面保護材料」とは、量子ドット材料の表面を保護する材料であって、量子ドット材料のバンドギャップよりも大きなバンドギャップを呈する材料である。

そして、この表面保護材料は、電子と正孔との再結合の場所となるとともに、再結合することにより生成した電気エネルギー（励起子）が表面保護材料から量子ドット材料に確実に移動することにより、発光効率を向上させることができる。

なお、後述するが、表面保護材料は、量子ドット材料と共有結合させるための官能基を備えている。

【0104】

そして、表面保護材料のバンドギャップは、発光層のホスト化合物のバンドギャップよりも小さいことが好ましい。これにより、ホスト化合物から表面保護材料への電子及び正孔の移動効率が向上する。

40

【0105】

また、表面保護材料のイオン化ポテンシャルは、発光層のホスト化合物のイオン化ポテンシャルよりも小さいことが好ましく、表面保護材料の電子親和力は、発光層のホスト化合物の電子親和力よりも大きいことが好ましい。これにより、表面保護材料上で直接、電子と正孔との再結合を生じさせることができる。

【0106】

なお、バンドギャップとは、化合物（材料）のイオン化ポテンシャルと電子親和力の差を表し、イオン化ポテンシャル、及び、電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空

50

準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質の LUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

なお、上記イオン化ポテンシャルと電子親和力の差は、化合物（材料）の吸収スペクトルの吸収端から換算することが可能であり、本発明では、化合物（材料）をガラス上に 100 nm 蒸着したときの蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長 Y nm を X eV に換算して求めた。このときに、以下の換算式を使用した。

$$X = 1240 / Y$$

【0107】

表面保護材料としては、例えば、Coumarin 6- $C_6H_{12}-NH_3$ 、rubrene- $C_6H_{12}-NH_3$ 、Coumarin 6- NH_3 、Coumarin 6- $CH_2-C_4H_4-CH_2-NH_3$ 、Coumarin 6- N_3 、Coumarin 343- NH_3 、Coumarin 343- $C_6H_{12}-NH_3$ 、Coumarin 343- $CH_2-C_4H_4-CH_2-NH_3$ 、Coumarin 343- N_3 等が挙げられる。

【0108】

表面保護材料として、1 種、又は 2 種以上の表面保護材料を用いることができる。

また、表面保護材料の量子ドット材料に対する表面被覆率は、発光効率の向上の観点から、40～100%であることが好ましく、60～80%であることが特に好ましい。なお、表面被覆率とは、「表面保護材料が量子ドット材料を被覆する全面積」÷「量子ドット材料の全表面積」×100で算出することができ、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた観察や、分光光度計により測定することができる。

【0109】

（1. 2. 2）量子ドット材料と表面保護材料との結合の態様

本発明の量子ドット材料の表面には、表面保護材料が共有結合を介して修飾していることを特徴とする。

ここで、「共有結合」とは、電子対が 2 つの原子に共有されることによって形成される化学結合である。そして、本発明において、共有結合は、配位結合を含まず、 σ 結合、 π 結合、及び δ 結合のうちの少なくとも 1 つの結合である。

【0110】

量子ドット材料に表面保護材料が共有結合を介して修飾することにより、両部材は強い力で結合するため、結合状態の安定性が非常に高くなるとともに、両部材の間隔が小さくなるため、表面保護材料から量子ドット材料に向けてのエネルギー移動効率が向上する。

【0111】

ここで、共有結合は、量子ドット材料の表面（コアのみで構成される場合はコア表面、コア/シェル構造の場合はシェル表面）に設けられた官能基と、表面保護材料が備える官能基とが反応して形成される。

【0112】

共有結合を形成する官能基としては、例えば、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、アジド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、チオール基、ヒドロキシル基、アルキニル基等が挙げられ、適切な組み合わせを選択すればよい。

【0113】

これらの官能基の中でも、カルボキシ基（量子ドット材料側）とアミノ基（表面保護材料側）とを選択した場合の共有結合の形成方法を一例として説明する。

まず、カルボキシ基を備える量子ドット材料に、NHS [N-hydroxysuccinimide]、及び EDC (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride、WSC: Water Soluble Carbodiimide と称されることもある) の水溶液を接触させて、カルボキシ基を活性エステル化させる。そして、活性エステル化したカルボキシ基（量子ドット材料側）とアミノ基（表面保護材料側）とを反応させることにより、共有結合（アミド結合）を形成することができる。

【0114】

そして、共有結合は、 π 結合を含むのが好ましく、アルキン-アジドの反応により形成された結合を含むのが特に好ましい。共有結合が前記した結合を含むことにより、量子ドット材料と表面保護材料とがより強い力で結合するため、結合状態の安定性をさらに向上させるとともに、エネルギーの移動効率をさらに向上させることができる。加えて、アルキン-アジドの反応は、高効率で迅速に反応することから、製造効率の向上にも資することができる。

ここで、アルキン-アジドの反応とは、アルキンとアジドとが付加環化反応を起こし、1, 2, 3-トリアゾール環を形成する反応である。

【0115】

なお、量子ドット材料と表面保護材料との間の共有結合のうち、一部でも前記した結合（ π 結合、アルキン-アジドの反応により形成された結合）が含まれていれば、前記した効果（結合状態の安定性のさらなる向上、エネルギーの移動効率のさらなる向上）を奏することができるが、前記した結合の割合を高くすればする程、前記した効果を強く奏することができる。

【0116】

量子ドット材料と表面保護材料との間隔は、15 nm以下であるのが好ましく、10 nm以下であるのが特に好ましい。このように、両部材の間隔を所定値以下とすることにより、結合状態の安定性の向上、エネルギーの移動効率の向上という効果をより確実なものとすることができる。

【0117】

なお、量子ドット材料と表面保護材料との間隔は、透過型顕微鏡により測定することができる。また、半経験的手法、*ab initio*法などの計算化学的な手法で求めることもできる。

【0118】

（1. 2. 3）分散剤

塗布液中において量子ドット材料の表面付近には、分散剤（機能性表面修飾剤）が付着しているのが好ましい。これにより、塗布液中における量子ドット材料の分散性を特に優れたものとすることができる。また、量子ドット材料の製造時において、量子ドット材料の表面に分散剤を付着させることにより、形成される量子ドット材料の形状が真球度の高いものとなり、また、量子ドット材料の粒子径分布を狭く抑えられるため、発色の制御の点で特に優れたものとすることができる。

【0119】

これらの分散剤は、表面保護材料が結合した量子ドット材料に付着させる。なお、この付着については、特に限定されず、ファンデルワールス力（分子間力）等の物理的結合による付着であっても、共有結合等の化学的結合による付着であってもよい。

分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；トリ（ n -ヘキシル）アミン、トリ（ n -オクチル）アミン、トリ（ n -デシル）アミン等の第3級アミン類；トリプロピルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等の有機リン化合物；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ピリジン、ルチジン、コリジン、キノリン類の含窒素芳香族化合物等の有機窒素化合物；ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミノアルカン類；ジブチルスルフィド等のジアルキルスルフィド類；ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類；チオフェン等の含硫黄芳香族化合物等

10

20

30

40

50

の有機硫黄化合物；パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；アルコール類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等が挙げられるが、量子ドットが後述するような方法で調製されるものである場合、分散剤は、高温液相において微粒子に配位して安定化する物質であるのが好ましく、具体的には、トリアルキルホスフィン類、有機リン化合物、アミノアルカン類、第3級アミン類、有機窒素化合物、ジアルキルスルフィド類、ジアルキルスルホキシド類、有機硫黄化合物、高級脂肪酸、アルコール類が好ましい。このような分散剤を用いることにより、塗布液中における量子ドット材料の分散性を特に優れたものとすることができる。また、形成される量子ドット材料の形状をより真球度の高いものとし、量子ドット材料の粒度分布をよりシャープなものとするることができる。

10

【0120】

(1. 2. 4) 量子ドット材料の製造方法

量子ドット材料の製造方法としては、従来行われている下記のような量子ドット材料の製造方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく公知の方法を用いることができる。

例えば、高真空下のプロセスとしては、分子ビームエピタキシー法、CVD法等が挙げられる。また、液相製造方法としては、原料水溶液を、例えば、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン等のアルカン類、又はベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ、この逆ミセル相中にて結晶成長させる逆ミセル法、熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させるホットソーブ法、さらに、ホットソーブ法と同様に、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で結晶成長を伴う溶液反応法等が挙げられる。

20

これらの製造方法から任意の方法を使用することができるが、中でも、液相製造方法が好ましい。

例えば、下記の製造工程を経て製造することができる。

【0121】

工程(1)：ターゲット材料としてシリコーンとシリカを用い、高周波スパッタリング法により基板上にアモルファス酸化ケイ素薄膜を作製する。

【0122】

工程(2)：上記アモルファス酸化ケイ素薄膜に熱処理を施し、アモルファス酸化ケイ素薄膜内に量子ドット材料(コア部)を形成する。

30

【0123】

工程(3)：上記熱処理後アモルファス酸化ケイ素薄膜に、フッ酸による処理を施して、量子ドット材料を露出させる。上記スパッタリング条件及び熱処理条件によって粒子径を制御することが可能である。

【0124】

工程(4)：上記量子ドット材料が露出した基板を溶媒中に浸漬させることで、量子ドット材料を基板より離散させて、量子ドット材料が分散した溶液を得る。

【0125】

工程(5)：量子ドット材料の表面を酸素雰囲気中で自然酸化、又は加熱して熱酸化し、コアの周囲に酸化ケイ素からなるシェル層を形成する。

40

【0126】

工程(6)：上記量子ドット材料を過酸化水素水中で反応させ、結晶表面を水酸化させる。水酸化させることにより、シランカップリング剤などとの反応が容易に進行するようにできる。

工程(7)：上記水酸化した量子ドット材料を熱水により洗浄する。必要であれば、上記熱水洗浄した量子ドット材料の表面に、官能基を設ける。官能基としては種々の反応性官能基を選択することができ、たとえばカルボキシル基、アミノ基、アルキニル基、アルケニル基、アジド基などを水酸基から誘導できる。

工程(8)：上記官能基を設けた量子ドット材料の表面に、表面保護材料を共有結合さ

50

せる。共有結合を形成するための反応は特に限定されないが、脱水縮合反応によるエステル形成反応、アミド形成反応や、金属触媒を用いたカップリング反応、アジド-アルキ間の結合転位を利用したトリアゾール形成反応（クリックケミストリー）などを選択することができる。

工程（９）：必要に応じて、上記表面保護材料を共有結合させた量子ドット材料に対して分散剤により表面修飾を行う。

【０１２７】

（１．３）発光材料（発光ドーパント）

本発明に係る電界発光素子の発光層に前記のホスト化合物、及び、表面保護材料が共有結合した量子ドット材料だけでなく、従来公知の有機系の発光材料（発光ドーパント）を別途含有させる場合、発光材料としては、蛍光材料、リン光発光材料（リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともいう）を用いることができるが、リン光発光材料であることが好ましい。

本発明において、リン光発光材料とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温（２５℃）にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が２５℃において０．０１以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は０．１以上である。

リン光量子収率は第４版実験化学講座７の分光Ⅱの３９８頁（１９９２年版、丸善）に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明においてリン光発光材料を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率（０．０１以上）が達成されればよい。

リン光発光材料の発光原理としては２種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光材料に移動させることでリン光発光材料からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光材料がキャリアトラップとなり、リン光発光材料上でキャリアの再結合が起こりリン光発光材料からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光発光材料の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

リン光発光材料は、電界発光素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で８～１０族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、又は白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

本発明において、リン光発光材料を用いる場合、当該リン光発光材料は、好ましくは少なくとも１つの青色リン光材料を含むものであり、さらに好ましくは少なくとも１つの青色リン光材料と、当該青色リン光材料よりもバンドギャップエネルギーが低い少なくとも１つのリン光材料とを、含むものである。

なお、リン光発光材料の具体例としては、特開２０１２－１６９４６０号公報等に記載されている化合物が挙げられる。

【０１２８】

（２）注入層（正孔注入層、電子注入層）

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と発光層３ｃの間に設けられる層のことで、「有機ＥＬ素子とその工業化最前線（１９９８年１１月３０日エヌ・ティー・エス社発行）」の第２編第２章「電極材料」（１２３～１６６頁）に詳細に記載されており、正孔注入層３ａと電子注入層３ｅとがある。

【０１２９】

注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層３ａであれば、アノード１と発光層３ｃ又は正孔輸送層３ｂの間、電子注入層３ｅであればカソード５ａと発光層３ｃ又は電子輸送層３ｄとの間に存在させても良い。

【０１３０】

正孔注入層 3 a は、特開平 9-45479 号公報、同 9-260062 号公報、同 8-288069 号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

【0131】

電子注入層 3 e は、特開平 6-325871 号公報、同 9-17574 号公報、同 10-74586 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明の電子注入層 3 e はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は 1 nm ~ 10 μm の範囲が好ましい。

10

【0132】

(3) 正孔輸送層

正孔輸送層 3 b は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層 3 a、電子阻止層（図示略）も正孔輸送層 3 b に含まれる。正孔輸送層 3 b は単層又は複数層設けることができる。

【0133】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであっても良い。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

20

【0134】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第 3 級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0135】

芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル；N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン（TPD）；2, 2-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン；1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン；N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル；1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン；ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン；ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）フェニルメタン；N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル；N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル；4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル；N, N, N-トリ（*p*-トリル）アミン；4-（ジ-*p*-トリルアミノ）-4'-[4-（ジ-*p*-トリルアミノ）スチリル]スチルベン；4-N, N-ジフェニルアミノ-（2-ジフェニルビニル）ベンゼン；3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン；N-フェニルカルバゾール、さらには米国特許第 5, 061, 569 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4, 4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（NPD）、特開平 4-308688 号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが 3 つスターバースト型に連結された 4, 4', 4''-トリス〔N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（MTDA TA）等が挙げられる。

30

40

50

【0136】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0137】

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et. al., Applied Physics Letters, 80 (2002), p. 139に記載されているようないわゆる、p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

【0138】

正孔輸送層3bは、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層3bの膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層3bは、上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であっても良い。

【0139】

また、正孔輸送層3bの材料に不純物をドーピングしてp性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0140】

このように、正孔輸送層3bのp性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

【0141】

(4) 電子輸送層

電子輸送層3dは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層3e、正孔阻止層(図示略)も電子輸送層3dに含まれる。電子輸送層3dは単層構造又は複数層の積層構造として設けることができる。

【0142】

単層構造の電子輸送層3d、及び、積層構造の電子輸送層3dにおいて、発光層3cに隣接する層部分を構成する電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、カソードより注入された電子を発光層3cに伝達する機能を有していれば良い。このような材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及びオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層3dの材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0143】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq_3)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送層3dの材料として用いることができる。

【0144】

その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基

10

20

30

40

50

やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送層 3 d の材料として好ましく用いることができる。また、発光層 3 c の材料としても例示されるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層 3 d の材料として用いることができるし、正孔注入層 3 a、正孔輸送層 3 b と同様に n 型-Si、n 型-SiC 等の無機半導体も電子輸送層 3 d の材料として用いることができる。

【0145】

電子輸送層 3 d は、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB 法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層 3 d の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm 程度、好ましくは 5 ~ 200 nm である。電子輸送層 3 d は上記材料の 1 種又は 2 種以上からなる一層構造であっても良い。

10

【0146】

また、電子輸送層 3 d に不純物をドーブし、n 性を高くすることもできる。その例としては、特開平 4-297076 号公報、同 10-270172 号公報、特開 2000-196140 号公報、同 2001-102175 号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773 (2004) 等に記載されたものが挙げられる。さらに電子輸送層 3 d には、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように電子輸送層 3 d の n 性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

【0147】

また、電子輸送層 3 d の材料（電子輸送性化合物）として、上述した下地層 1 a を構成する材料と同様のものを用いても良い。これは、電子注入層 3 e を兼ねた電子輸送層 3 d であっても同様であり、上述した下地層 1 a を構成する材料と同様のものを用いても良い。

20

【0148】

(5) 阻止層（正孔阻止層、電子阻止層）

阻止層は、機能層 3 として、上記各機能層の他に、更に設けられていても良い。例えば、特開平 11-204258 号公報、同 11-204359 号公報、及び「有機 EL 素子とその工業化最前線（1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 237 頁等に記載されている正孔阻止（ホールブロック）層がある。

30

【0149】

正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層 3 d の機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層 3 d の構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。そして、正孔阻止層は、発光層 3 c に隣接して設けられていることが好ましい。

【0150】

一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層 3 b の機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層 3 b の構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。

40

本発明に係る阻止層（正孔阻止層、電子阻止層）の膜厚としては、好ましくは 3 ~ 100 nm であり、さらに好ましくは 5 ~ 30 nm である。

【0151】

<第二電極（対向電極）>

第二電極 5 a は、機能層 3 に電子を供給するカソードとして機能する電極膜であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物、及びこれらの混合物が用いられる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム／銅混合物、マグネシウム

50

／銀混合物、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

【0152】

第二電極5aは、これらの導電性材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。また、第二電極5aとしてのシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常5nm～5μmの範囲内、好ましくは5～200nmの範囲内で選ばれる。

【0153】

なお、この電界発光素子10が、第二電極5a側からも発光光hを取り出すものである場合であれば、上述した導電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して第二電極5aを構成すれば良い。

【0154】

＜取り出し電極＞

取り出し電極16は、第一電極1と外部電源とを電氣的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく公知の素材を好適に使用できるが、例えば、3層構造からなるMAM電極(Mo/Al・Nd合金/Mo)等の金属膜を用いることができる。

【0155】

＜補助電極＞

補助電極15は、第一電極1の抵抗を下げる目的で設けるものであって、第一電極1の電極層1bに接して設けられる。補助電極15を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面13aからの発光光hの取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

【0156】

このような補助電極15の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法等が挙げられる。補助電極15の線幅は、光を取り出す開口率の観点から50μm以下であることが好ましく、補助電極15の厚さは、導電性の観点から1μm以上であることが好ましい。

【0157】

＜封止材＞

封止材17は、電界発光素子10を覆うものであって、図示例のように、板状（フィルム状）の封止部材で接着剤19によって基板13側に固定されるものであってもよいし、また、封止膜（図示略）であってもよい。このような封止材17は、電界発光素子10における第一電極1（又は取り出し電極16）、及び第二電極5aの端子部分を露出させ、少なくとも機能層3を覆う状態で設けられている。また、封止材17に電極を設け、電界発光素子10の第一電極1（又は取り出し電極16）、及び第二電極5aの端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていてもよい。

【0158】

板状（フィルム状）の封止材17としては、具体的には、ガラス基板、ポリマー基板、金属基板等が挙げられ、これらの基板材料をさらに薄型のフィルム状にして用いても良い。ガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属基板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルからなる群から選ばれる1種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

【0159】

なかでも、素子を薄膜化できるということから、封止材17としてポリマー基板や金属

10

20

30

40

50

基板を薄型のフィルム状にしたものを好ましく使用することができる。

【0160】

さらには、フィルム状としたポリマー基板は、JIS K 7126-1987に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、JIS K 7129-1992に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 $(25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $(90 \pm 2)\% \text{RH}$)が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

【0161】

また、以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止材17として用いても良い。この場合、上述した基板部材に対して、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

10

【0162】

また、このような板状の封止材17を基板13側に固定するための接着剤19は、封止材17と基板13との間に挟持された電界発光素子10を封止するためのシール剤として用いられる。このような接着剤19は、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、2-シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。

【0163】

また、このような接着剤19としては、エポキシ系等の熱、及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

20

【0164】

なお、電界発光素子10を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、接着剤19は、室温から 80°C までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤19中に乾燥剤を分散させておいても良い。

【0165】

封止材17と基板13との接着部分への接着剤19の塗布は、市販のディスペンサーを使っても良いし、スクリーン印刷のように印刷しても良い。

【0166】

また、板状の封止材17と基板13と接着剤19との間に隙間が形成される場合、この隙間には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に公知の吸湿性化合物を封入することもできる。

30

【0167】

一方、封止材17として封止膜を用いる場合、電界発光素子10における機能層3を完全に覆い、かつ電界発光素子10における第一電極1及び第二電極5aの端子部分を露出させる状態で、基板13上に封止膜が設けられる。可撓性の電界発光素子10を作製する場合には、封止材17にも可撓性が求められるため、封止膜であることが好ましい。

【0168】

このような封止膜は、無機材料や有機材料を用いて構成される。特に、水分や酸素等、電界発光素子10における機能層3の劣化をもたらす物質の浸入を抑制する機能を有する材料で構成されることとする。このような材料として、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等の無機材料が用いられる。更に、封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機材料からなる膜とともに、有機材料からなる膜を用いて積層構造としても良い。

40

【0169】

これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができる。

50

【0170】

＜保護膜、保護板＞

なお、ここでの図示は省略したが、基板13との間に電界発光素子10及び封止材17を挟んで保護膜又は保護板を設けても良い。この保護膜又は保護板は、電界発光素子10を機械的に保護するためのものであり、特に封止材17が封止膜である場合には、電界発光素子10に対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護膜又は保護板を設けることが好ましい。

【0171】

以上のような保護膜又は保護板は、ガラス板、ポリマー板、これよりも薄型のポリマーフィルム、金属板、これよりも薄型の金属フィルム、又はポリマー材料膜や金属材料膜が適用される。このうち、特に、軽量かつ素子の薄膜化という観点からポリマーフィルムを用いることが好ましい。

【0172】

＜用途＞

本発明の電界発光素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられるが、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

本発明の電界発光素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもよいし、電極と発光層をパターンニングしてもよいし、素子全層をパターンニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【0173】

本発明の実施形態に係る電界発光素子、及び量子ドット材料によれば、量子ドット材料の表面に表面保護材料が共有結合を介して修飾されていることから、量子ドット材料と表面保護材料とが強い力で結合する。その結果、両材料の結合状態の安定性が非常に高くなるだけでなく、両部材の間隔が小さくなるため、表面保護材料から量子ドット材料に向けてのエネルギー移動効率が向上する。

【0174】

また、本発明の実施形態に係る電界発光素子、及び量子ドット材料によれば、量子ドット材料と表面保護材料との間隔が所定値以下であることから、両材料の結合状態の安定性の向上、エネルギーの移動効率の向上という効果を確実なものとすることができる。

【0175】

また、本発明の実施形態に係る電界発光素子、及び量子ドット材料によれば、量子ドット材料の表面に表面保護材料が π 結合を介して修飾されていることから、両材料の結合状態の安定性、及びエネルギーの移動効率をより向上させることができる。

【0176】

また、本発明の実施形態に係る電界発光素子、及び量子ドット材料によれば、量子ドット材料の表面に表面保護材料が、アルキン－アジドの反応により形成された結合を介して修飾されていることから、両材料の結合状態の安定性、及びエネルギーの移動効率をさらに向上させることができる。加えて、アルキン－アジドの反応は、高効率で迅速に反応することから、製造効率の向上にも資することができる。

【0177】

本発明の実施形態に係る電界発光素子、及び量子ドット材料については、以上説明したとおりであるが、その他の明示していない構成等については、従来公知のものであればよく、前記構成によって得られる効果を奏する限りにおいて、限定されないことは言うまでもない。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0178】

次に、本発明の要件を満たす実施例とそうでない比較例とを例示して、本発明に係る電界発光素子、及び量子ドット材料について説明する。

【0179】

[量子ドット材料の調整]

表1に示す量子ドット材料(Core/Shell)を準備した。なお、Coreの平均粒子径は約3nmであり、Shellを含めた量子ドット材料全体の平均粒子径は約4nmであった。

【0180】

次に、量子ドット材料を過酸化水素中で反応させ、結晶表面を水酸化させた。なお、水酸化させることにより、シランカップリング剤などとの反応が容易に進行するようにできる。その後、水酸化した量子ドット材料を熱水により洗浄した。

そして、表1中の表面保護材料を洗浄後の量子ドット材料に結合させることで、表面保護材料が結合した量子ドット材料を得た。

【0181】

表1中の「共有結合」、「共有結合(π結合)」については以下の方法で結合させた。

まず、Qdotを水酸化ナトリウム水溶液に分散させ、過マンガン酸カリウムを加え3時間攪拌させた。遠心分離により洗浄後、カルボン酸導入済みのQdotを得た。その後、カルボン酸導入済みQdotをジクロロメタン、トリメチルアミン、EDCを加え、1時間攪拌した。その後、アミノ基が導入された保護材料を加えさらに1時間攪拌した。その後、遠心分離を行うことで保護材料が共有結合を介して結合したQdotを得た。

また、「共有結合(アルキン-アジド)」については、下記の方法で結合処理を行った。

まず、Qdotの水酸基をピリジン溶媒に分散させ、塩化-p-para-トルエンスルホンルを加え、水酸基をトシル化する。その後、プロパギルアミンを加え、12時間攪拌させ、精製を行うことでアルキンが導入されたQdotを得た。その後、アジドが導入された蛍光色素、alkyneが導入されたQdotを重量比1:1でアスコルビン酸及びヨウ化銅(I)を混合した水/メタノール溶液へ分散させ、3時間攪拌した。遠心分離でQdotを精製し、水/メタノール溶液で洗浄後、保護材料導入Qdotを得た。

また、「物理吸着」については、特開2009-99545号公報に記載されている方法で吸着処理を行った。

【0182】

なお、表1中の量子ドット材料の欄の「carboxylic」とは、量子ドット表面の水酸基-OHがカルボン酸-COOHへ変換された状態であり、「alkyne」とは、量子ドット表面の水酸基-OHが-NH-CH₂-C≡CHへ変換された状態であり、「TPO」とは、量子ドットの表面が疎水性相互作用によりトリオクチルホスフィンオキシドで被覆した状態である。

【0183】

[サンプルの作製]

以下のとおり、サンプル1~8を作製した。

(1) 基板の準備

基板として、ポリシラザンと有機層(応力緩和層)を積層したバリア層を有する厚さ75μmの「PET film」、及び、厚さ700μmの「無アルカリガラス」を準備した。

【0184】

(2) 第一電極層の形成

準備した基板上に厚さ120nmのITO(インジウムチンオキシド)をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンニングを行い、第一電極層(陽極)を形成した。なお、パターンは発光面積が50mm平方になるようなパターンとした。

【0185】

(3) 正孔注入層の形成

パターニング後のITO基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホネート(PEDOT/PSSと略記、Bayer製、Baytron P Al 4083)を純水で70%に希釈した溶液を3000rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30nmの正孔注入層を設けた。

【0186】

(4) 正孔輸送層の形成

この基板を、窒素ガス(グレードG1)を用いた窒素雰囲気下に移し、前記正孔輸送材料である例示化合物(60)(Mw=80,000)をクロロベンゼンに0.5%溶解した溶液を、1500rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、160℃で30分間保持し、膜厚30nmの正孔輸送層とした。

【0187】

(5) 発光層の形成

次いで、下記組成の発光層組成物、及び同溶媒により倍希釈した組成物を1500rpm、30秒でスピコート法によりそれぞれ製膜した後、120℃で30分間保持し膜厚40nmの発光層をそれぞれ形成した。

【0188】

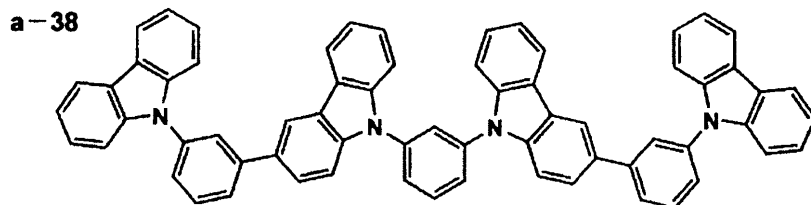
サンプル1~8の発光層組成物は以下のとおりである。

〈発光層組成物〉

例示化合物 a-38	14.00質量部
表面保護材料結合済み量子ドット(表1に示す材料)	0.74質量部
トルエン	2,000質量部

【0189】

【化10】



【0190】

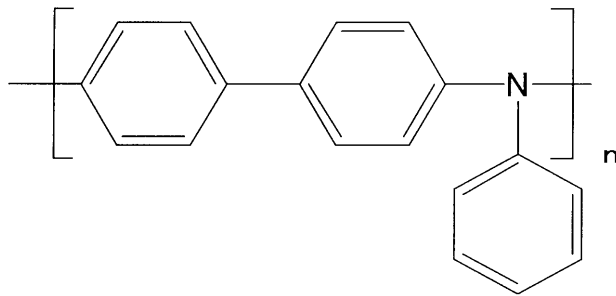
(6) 電子輸送層の形成

続いて、20mgの一般式(A)で表される化合物である例示化合物(化合物A)を、4mlのテトラフルオロプロパノール(TFPO)に溶解した溶液を、1500rpm、30秒でスピコート法により製膜した後、120℃で30分間保持し、膜厚30nmの電子輸送層とした。

【0191】

【化 1 1】

(A)



10

【0 1 9 2】

(7) 電子注入層、陰極の形成

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ポートにフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、前記ポートに通電して加熱してフッ化ナトリウムを 0.02 nm/秒 で前記電子輸送層上に膜厚 1 nm の薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを 0.02 nm/秒 でフッ化ナトリウム上に膜厚 1.5 nm の電子注入層を形成した。

20

引き続き、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

【0 1 9 3】

(8) 封止及び電界発光素子の作製

引き続き、市販のロールラミネート装置を用いて封止部材を接着し、サンプル 1～8 (電界発光素子) を製作した。

なお、封止部材として、可撓性の厚み $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (東洋アルミニウム株式会社製) に、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム ($12 \mu\text{m}$ 厚) をドライラミネーション用の接着剤 (2 液反応型のウレタン系接着剤) を用いラミネートした (接着剤層の厚み $1.5 \mu\text{m}$) ものを用了。

アルミニウム面に封止用接着剤として、熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用してアルミ箔の接着面 (つや面) に沿って厚み $20 \mu\text{m}$ で均一に塗布した。これを 100 Pa 以下の真空下で 12 時間乾燥させた。さらに露点温度が -80°C 以下、酸素濃度 0.8 ppm の窒素雰囲気下へ移動し、 12 時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率を 100 ppm 以下となるように調整した。

30

熱硬化接着剤としては下記の (A)～(C) を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

(A) ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (DGEBA)

(B) ジシアンジアミド (DICY)

(C) エポキシアダクト系硬化促進剤

【0 1 9 4】

以上のようにして、図 1 に記載の形態になるよう、封止基板を、取り出し電極及び電極リードの接合部を覆うようにして密着・配置して、圧着ロールを用いて厚着条件、圧着ロール温度 120°C 、圧力 0.5 MPa 、装置速度 0.3 m/min で密着封止して、サンプル 1～8 (電界発光素子) を作製した。

40

【0 1 9 5】

[サンプルの評価]

作製したサンプル 1～8 について、下記のようにして「発光効率評価」及び「寿命評価」を行った。

【0 1 9 6】

(発光効率評価)

作製した各サンプルについて、室温 (約 $23 \sim 25^\circ\text{C}$) で、 $1,000 \text{ cd/m}^2$ の定

50

輝度条件下による点灯を行い、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタセンシング社製）を用いて、各サンプルの発光輝度を測定し、発光輝度 $1,000\text{cd/m}^2$ における外部量子効率（EQE：External Quantum Efficiency）を測定した。なお、外部量子効率の値が大きいほど、発光効率がよいと判断できる。

【0197】

発光効率評価の基準は以下のとおりである。

- 1： $0\% \leq \text{EQE} < 3\%$
- 2： $3\% \leq \text{EQE} < 5\%$
- 3： $5\% \leq \text{EQE} < 8\%$
- 4： $8\% \leq \text{EQE} < 12\%$
- 5： $12\% \leq \text{EQE}$

10

なお、上記基準において、「5」が最も良い結果であり、「5」「4」「3」「2」を合格と判断した。

【0198】

（寿命評価）

作製した各サンプルを連続駆動させ、分光放射輝度計CS-2000（コニカミノルタセンシング社製）を用いて輝度を測定し、測定した輝度が半減する時間（LT50）を求めた。駆動条件は、連続駆動開始時に 4000cd/m^2 となる電流値とした。

なお、サンプル8（参考例）のLT50を基準値（LT50基準値）として、当該基準値に対する各サンプルのLT50の比率（ $=\text{LT50} / \text{LT50基準値}$ ）を評価に用いた。

20

【0199】

寿命評価の基準は以下のとおりである。

- 1： $\text{LT50} / \text{LT50基準値} \leq 1.0$
- 2： $1.0 < \text{LT50} / \text{LT50基準値} < 1.5$
- 3： $1.5 \leq \text{LT50} / \text{LT50基準値} < 2.0$
- 4： $2.0 \leq \text{LT50} / \text{LT50基準値} < 2.5$
- 5： $2.5 \leq \text{LT50} / \text{LT50基準値}$

なお、上記基準において、「5」が最も良い結果であり、「5」「4」「3」を合格と判断した。

30

【0200】

【表 1】

サンプル No.	表面保護材料が結合した量子ドット材料			評価項目		備考
	量子ドット材料(Core/Shell)	表面保護材料	結合様式	発光効率	寿命 (LT50)	
1	(CdSe/ZnS)-carboxylic	coumarin6-C6H12-NH3	共有結合	2	3	実施例
2	(CdSe/ZnS)-carboxylic	rubrene-C6H12-NH3	共有結合	2	3	実施例
3	(CdTe/ZnO)-carboxylic	coumarin6-C6H12-NH3	共有結合	2	3	実施例
4	(CdTe/ZnO)-carboxylic	coumarin6-C6H12-NH3	共有結合	3	3	実施例
5	(CdTe/ZnO)-carboxylic	coumarin6-NH3	共有結合	4	3	実施例
6	(CdSe/ZnS)-carboxylic	coumarin6-CH2-C4H4-CH2-NH3	共有結合(π 結合)	5	4	実施例
7	(CdSe/ZnS)-alkyne	coumarin6-N3	共有結合(アルキン-アジド)	5	5	実施例
8	(CdSe/ZnS)-TOPO	coumarin6-PO3H2	物理吸着	1	1	比較例

10

20

30

40

【0201】

〔結果の検討〕

表1に示す結果より明らかなように、サンプル1～7については、「発光効率評価」、「寿命評価」のいずれについても、合格という結果となった。

その中でも、結合様式として「共有結合(π 結合)」であるサンプル6は、「発光効率評価」が「5」となり、発光効率の点で極めて優れるとともに、「寿命評価」が「4」となり、耐久性の点でも優れることがわかった。

さらに、結合様式として「共有結合(アルキン-アジド)」であるサンプル7は、「発

50

光効率評価」及び「寿命評価」がいずれも「5」となり、発光効率だけでなく耐久性の点でも極めて優れることがわかった。

【 0 2 0 2 】

一方、サンプル 8 は、結合様式として「物理吸着」であったことから、「発光効率評価」及び「寿命評価」がいずれも「1」となり、不合格という結果となった。

なお、サンプル 8 は、特許文献 1 に記載された発光素子を想定したものである。

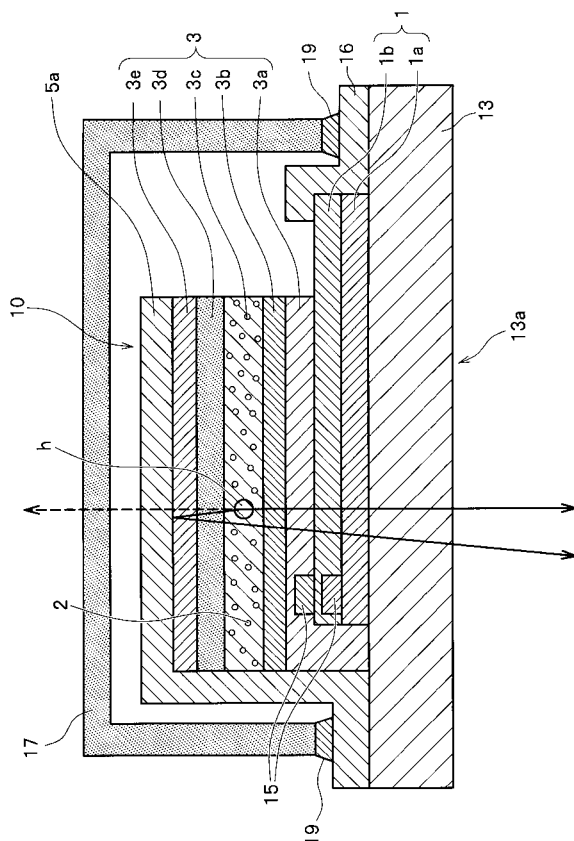
【符号の説明】

【 0 2 0 3 】

- | | |
|-----|-------------------|
| 1 | 第一電極 |
| 2 | 量子ドット材料 |
| 3 | 機能層 |
| 3 c | 発光層 |
| 5 a | 第二電極 |
| 1 0 | 電界発光素子（有機 E L 素子） |
| 1 3 | 基板 |

10

【 図 1 】



专利名称(译)	电致发光器件和量子点材料		
公开(公告)号	JP2016001547A	公开(公告)日	2016-01-07
申请号	JP2014120973	申请日	2014-06-11
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	広沢昇太		
发明人	広沢 昇太		
IPC分类号	H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/502		
FI分类号	H05B33/14.Z		
F-TERM分类号	3K107/AA06 3K107/AA08 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB05 3K107/BB06 3K107/BB07 3K107/BB08 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD02 3K107/DD22 3K107/DD28 3K107/DD55 3K107/DD56 3K107/DD57 3K107/DD68 3K107/FF15 3K107/FF19		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2014-120973 (P2014-120973) 平成26年6月11日 (2014. 6. 11)	(71) 出願人 000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 (74) 代理人 110001807 特許業務法人磯野国際特許商標事務所 (72) 発明者 広沢 昇太 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号コニカミノルタ株式会社内 Fターム(参考) 3K107 AA06 AA08 BB01 BB02 BB03 BB04 BB05 BB06 BB07 BB08 CC04 CC21 CC45 DD02 DD22 DD28 DD55 DD56 DD57 DD68 FF15 FF19
-------	-----------------------	--	--