

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/201549 A1

(51) 国際特許分類:

H05B 33/14 (2006.01) H10K 50/16 (2023.01)
H05B 33/10 (2006.01) H10K 59/10 (2023.01)
H05B 33/12 (2006.01) H10K 71/12 (2023.01)
H05B 33/20 (2006.01) H10K 71/40 (2023.01)
H10K 50/115 (2023.01) H10K 85/10 (2023.01)
H10K 50/15 (2023.01) H10K 101/40 (2023.01)

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011691

(22) 国際出願日: 2023年3月24日(24.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: シャープディスプレイテクノロジー株式会社(SHARP DISPLAY TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒5190198 三重県亀山市白木町幸川4 6 4 番 Mic (JP).

(72) 発明者: 竹中 裕喜雄(TAKENAKA, Yukio).

(74) 代理人: 弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

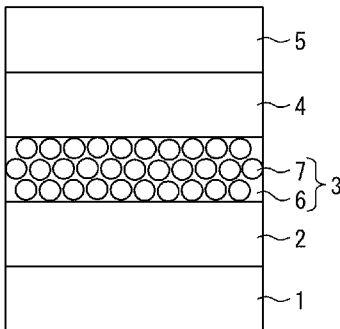
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: LIGHT-EMITTING ELEMENT, DISPLAY DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 発光素子、表示装置、および発光素子の製造方法

図 1



(57) Abstract: A light-emitting layer (3) has: a continuous film (6) which is mainly composed of sulfide of Zn and sulfide of an additive metal comprising at least one of Cd, Sn, Mn, Ga, In, Ce, or Cu and in which the mole fraction of the additive metal to Zn is at least 1 mol%; and a plurality of emissive quantum dots (7) encapsulated in the continuous film (6).

(57) 要約: 発光層 (3) は、Zn の硫化物と、Cd、Sn、Mn、Ga、In、Ce、およびCuの少なくとも1つからなる添加金属の硫化物と、を主成分としている連続膜 (6) であって、Zn に対する添加金属のモル分率が1モル%以上である連続膜 (6) と、連続膜 (6) に内包された複数の発光性の量子ドット (7) と、を有している。

WO 2024/201549 A1

明 細 書

発明の名称：発光素子、表示装置、および発光素子の製造方法
技術分野

[0001] 本開示は、発光素子、表示装置、および発光素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 量子ドット発光ダイオードの高効率化には、量子ドット発光層への電子とホール（正孔）の注入量（キャリアバランス）を揃えることが課題である。特許文献1にはホール輸送性の高分子材料から量子ドットへのホール注入に必要なエネルギー障壁を下げることで注入効率を向上させて発光効率を高める手法が開示されている。非特許文献1には、有機リガンドで表面修飾された量子ドットの最外殻の材料に、カドミウムをドーブした硫化亜鉛を用いてホール注入効率を向上させて発光効率を高める手法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2019-119831号

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Cadmium-Doped Zinc Sulfide Shell as a Hole Injection Springboard for Red, Green, and Blue Quantum Dot Light-Emitting Diodes. Adv. Sci. 2022, 9, 2104488

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来の手法で形成された、有機リガンドで修飾された量子ドットは、耐久性が低いという問題がある。一方、有機リガンドの代わりに連続的な半導体で被覆された量子ドット層は耐久性が高いが、キャリアバランスが崩れて発光効率が低下しやすいという問題がある。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様に係る発光素子は、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に位置している発光層と、を備えており、前記発光層は、Znの硫化物と、Cd、Sn、Mn、Ga、In、Ce、およびCuの少なくとも1つからなる添加金属の硫化物と、を主成分としている連続膜であって、前記Znに対する前記添加金属のモル分率が1モル%以上である連続膜と、前記連続膜に内包された複数の発光性の量子ドットと、を有している。

発明の効果

[0007] 高耐久かつ発光効率の高い発光素子を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示に係る発光素子の概略構成を示す断面図である。

[図2]比較発光素子における、発光時間に対する発光照度および駆動電圧の関係を示すグラフを3つ示している。

[図3]比較発光素子における、発光時間に対する発光輝度の関係を示すグラフである。

[図4]比較発光層の発光輝度が低下する要因について説明する図である。

[図5]比較発光素子における、正孔輸送層、比較発光層、および電子輸送層のバンドギャップ図である。

[図6]本開示に係る金属硫化物前駆体の合成方法を示す図である。

[図7]金属硫化物単膜の光電子収量(PY S)測定の結果を示す図である。

[図8]各硫化物媒体に含有された量子ドット層への正孔注入性を示すhole-only device(HOD)の電圧-電流特性を示す図である。

[図9]各硫化物媒体に含有された量子ドット層を発光層として用いた発光素子の最大EQEと5時間駆動後の輝度低下率とを示した図である。

[図10]発光層の質量に対する複数の発光性の量子ドットの質量の比率に関し、第1例、第2例、第3例、および第4例を示している。

[図11]本開示に係る発光素子の製造方法を示す図である。

[図12]本開示に係る表示装置の構成例を示す模式図である。

[図13]本開示に係る表示装置の構成例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示を実施するための形態について説明する。説明の便宜上、先に説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない場合がある。

[0010] 図1は、本開示に係る発光素子101の概略構成を示す断面図である。発光素子101は、アノード1、正孔輸送層2、発光層3、電子輸送層4、およびカソード5を備えている。アノード1、正孔輸送層2、発光層3、電子輸送層4、およびカソード5は、基板（図示しない）側から、この順に積層されていてもよいしこの逆の順に積層されていてもよい。

[0011] 発光素子101は、アノード1とカソード5との間に流れる電流によって、発光層3が発光するものである。発光素子101は、QLED（量子ドット発光ダイオード）素子であってもよい。

[0012] 発光層3は、アノード1とカソード5との間に位置している。正孔輸送層2は、アノード1と発光層3との間に位置している。電子輸送層4は、カソード5と発光層3との間に位置している。

[0013] 発光層3は、連続膜6、および複数の発光性の量子ドット7を有している。電子輸送層4の材料の一例として、ZnMgOが挙げられる。

[0014] 連続膜6は、複数の量子ドット7を内包している。ここで内包しているとは、例えば、連続膜6が各量子ドット7の表面の一部又は全部を覆うことを言う。連続膜6は、連続膜6以外の材料によって分離されていない単一の膜であってもよい。また、連続膜6は、発光素子101の上面視において、面積が1000nm²以上であってもよく、連続膜6を構成する材料の化学結合によって途切れることなく連結した一体の膜状のものであってもよい。連続膜6は、例えば、連続膜6に内包される複数の量子ドット7の間に形成された空間を、部分的にまたは完全に充填するように形成される。発光層3内に空隙があってもよい。連続膜6に内包される複数の量子ドット7は、互いに間隔を置いて存在していてもよい。

[0015] 連続膜6は、Zn（亜鉛）の硫化物と、Cd（カドミウム）、Sn（スズ）、Mn（マンガン）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Ce（セリウム）、およびCu（銅）の少なくとも1つからなる添加金属の硫化物と、を主成分としている。連続膜6においては、当該Znの硫化物を構成するZnに対する、当該添加金属の硫化物を構成する添加金属のモル分率が1モル%以上である。

[0016] 連続膜6は、Znの硫化物である主硫化物、および副硫化物を主成分としている。副硫化物は、Cdの硫化物、Snの硫化物、Mnの硫化物、Gaの硫化物、Inの硫化物、Ceの硫化物、およびCuの硫化物の少なくとも1つからなる。連続膜6においては、主硫化物に属するZnのモル分率を100モル%としたとき、副硫化物に属するCd、Sn、Mn、Ga、In、Ce、およびCuの総和のモル分率が1モル%以上である。

[0017] 連続膜6は、金属の硫化物を主成分としている。電子輸送層4の第1準位と連続膜6の第1準位との差を $\Delta E(e)$ とし、正孔輸送層2の第2準位と連続膜6の第2準位との差を $\Delta E(h)$ とする。このとき、 $\Delta E(e)$ と $\Delta E(h)$ との差が1eV以下である。 $\Delta E(e)$ と $\Delta E(h)$ との差が1eV以下である場合、当該金属の硫化物が、Znの硫化物、Cdの硫化物、Snの硫化物、Mnの硫化物、Gaの硫化物、Inの硫化物、Ceの硫化物、およびCuの硫化物の少なくとも1つを含んでいることは必須でない。

[0018] 第1準位は、CBMまたはLUMOである。第2準位は、VBMまたはHOMOである。CBMは、伝導帯下端である。VBMは、価電子帯上端である。LUMOは、最低空軌道のエネルギー準位である。HOMOは、最高被占軌道のエネルギー準位である。LUMOおよびHOMOは、真空準位を基準（0）とする負の値（単位：eV）である。CBMおよびVBMは主に無機物を対象とし、LUMOおよびHOMOは主に有機物を対象とする。CBMおよびLUMOの一方を他方に置き換えることが可能である。VBMおよびHOMOの一方を他方に置き換えることが可能である。

[0019] 「ある材料（ここでは材料Aと呼ぶ）を主成分とする」ことは、（1）材

料Aからなる場合と、(2)(1)に加え僅かの不純物を含んでいるが(1)と同等の機能が実現できる場合と、を包含している。

[0020] 量子ドット7は、発光性である。量子ドット7は、 MgS 、 MgSe 、 MgTe 、 CaS 、 CaSe 、 CaTe 、 SrS 、 SrSe 、 SrTe 、 BaS 、 BaSe 、 BaTe 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 等のII-V族半導体の結晶、 GaAs 、 GaP 、 InN 、 InAs 、 InP 、 InSb 等のIII-V族半導体の結晶、 Si 、 Ge 等のIV族半導体の結晶、および、 CsPbI_3 、 CsPbBr_3 、 CsPbCl_3 等のペロブスカイト構造の結晶の少なくとも1つを含んでよい。

[0021] 連続膜6のバンドギャップは、複数の発光性の量子ドット7のバンドギャップより大きくてもよい。

[0022] Zn の硫化物を主成分とする(Zn に対する添加金属のモル分率が1モル%未満である)連続膜に対して複数の量子ドット7を内包させて発光素子を構成することにより、複数の量子ドット7間でのエネルギー移動が生じにくいため高い信頼性を実現できる一方、発光効率が低くなり得る。

[0023] ここからは、連続膜6の替わりに、 Zn の硫化物を主成分とする(Zn に対する添加金属のモル分率が1モル%未満である)連続膜を用いる場合について議論する。当該連続膜を比較連続膜とも呼ぶ。比較連続膜を有している発光層を比較発光層とも呼ぶ。比較発光層を備えている発光素子を比較発光素子とも呼ぶ。

[0024] 図2には、比較発光素子における、発光時間(単位:hour)に対する発光照度(単位:%)および駆動電圧(単位:V)の関係を示すグラフを3つ示している。図2に示した3つのグラフ201~203はそれぞれ、比較連続膜における ZnS (Zn の硫化物)のモル濃度が以下である場合を示している。比較発光素子において、その電流あたりの発光効率(EQE)は、その発光照度に概ね比例する。

[0025] グラフ201:0.08M(モラー:mol/lに相当)

グラフ 202 : 0.04M

グラフ 203 : 0.02M

図 2 によれば、比較発光素子においては、比較連続膜における ZnS のモル濃度の大小によって、発光照度の最大値に大幅な違いはない。当該発光照度の最大値に対応する EQE の最大値は、およそ 7.0% である。

[0026] 図 2 によれば、比較発光素子においては、比較連続膜における ZnS のモル濃度が大きいほど、特に値の安定後における発光照度が小さくなっている。図 2 によれば、比較発光素子においては、比較連続膜における ZnS のモル濃度が大きいほど、特に値の安定後における駆動電圧が大きくなっている。

[0027] 図 3 は、比較発光素子における、発光時間（任意単位）に対する発光輝度（任意単位）の関係を示すグラフである。

[0028] 図 3 において、期間 8 は比較発光素子を継続的に発光させている期間であり、タイミング 9 は比較発光素子の継続的な発光を停止および再開するタイミングである。図 3 によれば、比較発光素子の発光輝度は、タイミング 9 においてピークとなり、その後期間 8 内において発光時間の経過と共に低下し、次のタイミング 9 において再びピークとなる。比較連続膜における ZnS のモル濃度が大きい場合と小さい場合とを比較すると、比較連続膜における ZnS のモル濃度が大きいほうが、比較発光素子の発光輝度の低下率が大きいことが分かる。

[0029] 図 4 は、比較発光層 10 の発光輝度が低下する要因について説明する図である。

[0030] 比較発光素子におけるキャリアバランスが良好である場合、電子 11 と正孔 12 とが比較発光層 10 の中央部で再結合することにより、高効率の発光が可能である。

[0031] 比較発光素子におけるキャリアバランスが不良（電子過多）である場合、電子 11 が比較発光層 10 に徐々に蓄積され、比較発光層 10 に蓄積された電子 11 がトリオン状態を経て熱的に失活するため、高効率の発光が困難で

ある。

[0032] 図5は、比較発光素子における、正孔輸送層2、比較発光層10、および電子輸送層4のバンドギャップ図である。比較連続膜13におけるZnSのモル濃度が大きい場合と小さい場合とを比較すると、比較連続膜13におけるZnSのモル濃度が大きいほうが、量子ドット7への正孔12の注入が比較連続膜13にて抑制される傾向にある。

[0033] 比較連続膜13をキャリアが通過しても、正孔輸送層2の第1準位との間に十分なエネルギー障壁を有する場合、さらに電子輸送層4の第2準位との間に十分なエネルギー障壁を有する場合には、キャリアは比較発光層10中に留まるためリークの要因とはならず、特段問題はない。

[0034] 以上の議論から、比較連続膜13におけるZnSのモル濃度が大きい場合と小さい場合とを比較すると、比較連続膜13におけるZnSのモル濃度が大きいほうが、下記(a)および(b)の傾向にあることが分かる。当該傾向は、キャリアバランスの不良(電子過多)に起因するものと考えられる。

[0035] (a) 比較発光素子におけるEQEが低い

(b) 比較発光素子の継続的な発光に対する、比較発光素子の発光輝度の低下量が大きい

本開示による効果を確認するための実験を行った。以下、図6～図9を参照して、当該実験から得られた知見について説明する。

[0036] 図6は、本開示に係る金属硫化物前駆体の合成方法を示す図である。金属硫化物とは、連続膜6の主成分に該当する硫化物であってもよい。図6には、キサントゲン酸亜鉛の反応を例示している。発光層3に対応する量子ドット層は以下のように準備した。機能が同じであればこれらの材料に限定されるものではない。

[0037] (金属硫化物前駆体の合成)

金属硫化物前駆体として各種キサントゲン酸金属錯体を合成して用いた。塩化亜鉛または塩化カドミウムを純水に溶解し、2.5倍モル量のエチルキサントゲン酸カリウムと混合して、12時間攪拌した後、キサントゲン酸金

属の沈殿を回収して純水で3回洗浄した。キサントゲン酸金属は150℃でほとんどが分解されて金属硫化物となる。

[0038] (量子ドット7に対応する量子ドットのリガンド交換)

オレイン酸により修飾されたInP/ZnS量子ドットを含むオクタン溶液と、塩化亜鉛およびキサントゲン酸亜鉛を含むDMF溶液と、を混合し、2層に分離したまま激しく攪拌して、量子ドットをDMF層に移した。キサントゲン酸および塩化物イオンにより修飾された量子ドットを、酢酸エチルを添加して沈殿し、沈殿を所定の濃度のキサントゲン金属を含むDMF溶液に再度分散した。

[0039] (量子ドット層の形成)

キサントゲン酸で修飾された量子ドットと各キサントゲン酸金属を含むDMF溶液とを基板に塗布し、150℃で30分加熱することにより、キサントゲン酸金属を熱分解し、連続膜6に対応する金属硫化物の連続膜に量子ドットが包含された量子ドット層を形成した。

[0040] 図7は、金属硫化物単膜の光電子収量(PYS)測定の結果を示す図である。媒体の金属硫化物の価電子帯状態(VBM)の測定のためにPYS測定を行った。各媒体のキサントゲン酸金属前駆体のみのDMF溶液をITOの上に塗布した後150℃で加熱し、連続膜6に対応する金属硫化物単膜を形成した。比較連続膜13に対応するZnS膜のZnの20%をCdに置換するとVBMが上昇しており、量子ドットを包含する媒体に用いる場合に、正孔輸送層2に対応する正孔輸送層のHOMOから量子ドットへ正孔を注入するために必要なエネルギー障壁が小さくなり、正孔を注入しやすくなる効果を得られることを確認した。エネルギー準位は測定方法、測定条件、およびフィッティング方法により前後するが、同じ方法で測定した場合には相対的な準位関係は正しいとみなすことができる。

[0041] 図8は、各硫化物媒体に含有された量子ドット層への正孔注入性を示すhole-only device (HOD)の電圧-電流特性を示す図である。量子ドットが各硫化物媒体に分散した量子ドット層の正孔注入性を比較するためにHODを

作製した。HODにおいては正孔のみがキャリアとして注入される。HODは、ITO/NiOナノ粒子/poly-TPD/量子ドット/PMA/Agの積層構造になるよう作製した。量子ドットのリガンドをキサントゲン酸亜鉛を用いて置換し、量子ドットの濃度が15mg/mlであるDMF溶液とし、量子ドット溶液中に混合する硫化物前駆体のモル濃度を所定の比率になるよう調液した。電極から正孔のみを注入するために、量子ドット層に対してリンモリブデン酸（PMA）溶液を塗布し、110℃で焼成した。ZnS媒体のZnの20%をCdに置換することによって、同じ媒体量で比較すると同じ電圧での電流量が増加しており、量子ドット層への正孔注入性が改善されていることが分かる。

[0042] 図9は、各硫化物媒体に含有された量子ドット層を発光層として用いた、発光素子101に対応する発光素子の最大EQEと5時間駆動後の輝度低下率とを示した図である。量子ドットが各硫化物媒体に分散した量子ドット層を有する発光素子はITO/NiOナノ粒子/poly-TPD/量子ドット/ZnMgO/Agの積層構造になるよう作製した。InP/ZnSの組成を有し赤色発光する量子ドットのリガンドをキサントゲン酸亜鉛および塩化亜鉛を用いて置換し、量子ドットの濃度が15mg/mlであるDMF溶液とし、量子ドット溶液中に混合する硫化物前駆体のモル濃度を所定の比率になるよう調液した。図9中、実施例および比較例によれば、ZnS媒体のZnの20%をCdに置換することによって、EQEが上昇した。さらに、駆動初期の輝度低下が抑制されることを確認した。これは正孔注入性が改善されて過剰な電子が量子ドット層に蓄積されにくくなった効果であると考えられる。本開示ではCdをZnSの添加材として用いたが、VBMがZnSよりも高い硫化物半導体を形成する金属を適量添加してもよい。

[0043] 図10には、発光層3の質量に対する複数の発光性の量子ドット7の質量の比率に関し、第1例14、第2例15、第3例16、および第4例17を示している。

[0044] 第1例14において、発光層3は、通常配置層18の単層構造からなる。

第2例15において、発光層3は、2つの通常配置層18の積層構造からなる。第3例16において、発光層3は、通常配置層18（正孔輸送層2側）および疎配置層19（電子輸送層4側）の積層構造からなる。第4例17において、発光層3は、疎配置層19（正孔輸送層2側）および通常配置層18（電子輸送層4側）の積層構造からなる。

[0045] 通常配置層18の質量に対する複数の発光性の量子ドット7のうち通常配置層18に含まれているものの質量の比率は、88%である。疎配置層19の質量に対する複数の発光性の量子ドット7のうち疎配置層19に含まれているものの質量の比率は、65%である。

[0046] 第3例16および第4例17それぞれは、第1例14と比較して、発光素子101において高いEQEを実現することができた。第2例15は、第1例14と比較して、発光素子101におけるEQEの向上は認められなかった。

[0047] 発光層3は、疎配置層19を含む複数の層の積層構造であり、疎配置層19の質量に対する複数の発光性の量子ドット7のうち疎配置層19に含まれているものの質量の比率は、20%以上かつ80%以下であってもよい。具体例を挙げると、第3例16および第4例17のいずれかの構成であってもよい（当該比率が65%）。

[0048] 図11は、発光素子101の製造方法を示す図である。発光素子101の製造方法は、第1金属錯体20、第2金属錯体21、および多数の発光性の量子ドット7を溶媒22に分散させて量子ドット分散液23を調製する工程S1と、量子ドット分散液23を塗布および加熱させて、発光層3を形成する工程S2と、を含んでいる。

[0049] 第1金属錯体20は、熱分解性であり、Znを含んでいる。第1金属錯体20の一例として、ジチオカルボン酸亜鉛、キサントゲン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、および3級アルキルチオラート亜鉛が挙げられる。ジチオカルボン酸は、 $\text{XC}(=\text{S})\text{SH}$ で表される構造を有する（Xは炭素置換基）。キサントゲン酸は、 $\text{ROC}(=\text{S})\text{SH}$ で表される構造を有する（Rは

水素、炭化水素基等)。ジチオカルバミン酸は $R_2NC(=S)SH$ で表される構造を有する。3級アルキルチオールは R_2C-SH で表される構造を有する。

[0050] 第2金属錯体21は、熱分解性であり、添加金属を含んでいる。添加金属は、Cd、Sn、Mn、Ga、In、Ce、およびCuの少なくとも1つからなる。第2金属錯体21の配位子の一例として、ジチオカルボン酸、キサントゲン酸、ジチオカルバミン酸、および3級アルキルチオールが挙げられる。

[0051] 溶媒22は、極性溶媒であってもよいし非極性溶媒であってもよい。溶媒22は、ホルムアミド系溶媒、アセトアミド系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、スルホキシド溶媒、エーテル系溶媒、チオエーテル系溶媒、およびニトリル系溶媒の少なくとも1つを含む極性溶媒であってもよい。

[0052] 発光素子101の製造方法は、塗布した量子ドット分散液23を露光および現像させる工程を含んでもよい。

[0053] 図12は、本開示に係る表示装置401の構成例を示す模式図である。図13は、本開示に係る表示装置401の構成例を示す断面図である。図12に示すように、表示装置401は、複数のサブ画素SPを含む表示部DAと、複数のサブ画素SPを駆動する、第1ドライバX1および第2ドライバX2と、第1ドライバX1および第2ドライバX2を制御する表示制御部DCとを備える。サブ画素SPは、発光素子305と、発光素子305に接続する画素回路PCとを含む。画素回路PCが、走査信号線GL、データ信号線DLおよび発光制御線ELに接続されてもよい。走査信号線GLおよび発光制御線ELが第1ドライバX1に接続され、データ信号線DLが第2ドライバX2に接続されてもよい。

[0054] 表示装置401は、基板311および画素回路層312を含む画素回路基板313と、発光素子層314と、封止層315とを含んでもよい。基板311にはガラス基板、樹脂基板等を用いることができる。基板311が可撓性であってもよい。画素回路層312は、例えば無機マトリクス配置された複

数の画素回路PCを含む。画素回路PCは、階調信号が書き込まれる画素容量と、階調信号に応じて発光素子305の電流値を制御するトランジスタと、走査信号線GLおよびデータ信号線DLに接続するトランジスタと、発光制御線ELに接続するトランジスタとを含んでよい。

[0055] 図13に示すように、表示装置401は、画素回路基板313および発光素子層314を含む。発光素子層314は、画素回路基板313側から順に、第1電極D1、第1電極D1のエッジを覆うエッジカバー膜JF、第1機能層FK、発光層（量子ドット層）330、第2機能層SK、および第2電極D2を含んでよい。第1機能層FKは、正孔注入機能および正孔輸送機能を有し、第2機能層SKは、電子輸送機能を有してよい。発光素子層314は、赤色光を発する発光層330Rを含む発光素子305Rと、緑色光を発する発光層330Gを含む発光素子305Gと、青色光を発する発光層330Bを含む発光素子305Bとを備えてもよい。封止層315は、窒化シリコン膜、酸化シリコン膜等の無機絶縁膜を含み、異物（水、酸素等）が発光素子層314に侵入することを防ぐ。

[0056] 第1機能層FKの材料としては、ポリ〔（9，9－ジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル）－co－（4，4’－（N－4－sec－ブチルフェニル））ジフェニルアミン〕（TFB）、ポリ（4－ブチルトリフェニルアミン）（p－TPD）、ポリ（9－ビニルカルバゾール）（PVK）、〔9，9’－〔1，2－フェニレンビス（メチレン）〕ビス〔N3，N3，N6，N6－テトラキス（4－メトキシフェニル）－9H－カルバゾール－3，6－ジアミン〕（V886）、7，7’－ビ〔1，4〕ベンゾオキサジノ〔2，3，4－k1〕フェノキサジン（HN－D1）等の有機材料、NiOナノ粒子等の無機材料を用いることができる。

[0057] 第2機能層SKの材料としては、（2，2’，2’ ’－（1，3，5－ベンジントリイル）－トリス（1－フェニル－1－H－ベンズイミダゾール）（TPBi）、バソクプロイン（BCP）、有機金属錯体のナノ粒子等の有機材料、n型酸化物半導体のナノ粒子等の無機材料を用いることができる。

有機金属錯体として、例えば、トリス（８－キノリノール）アルミニウム錯体（ Alq_3 ）等が挙げられる。n型酸化物半導体として、例えば、 ZnO 、 $ZnMgO$ 等の金属酸化物が挙げられる。

[0058] 図13では量子ドット層を発光層330として用いているがこれに限定されない。量子ドット層を波長変換層あるいは光センサ層として用いることもできる。また、一对の電極の間に量子ドット層を備えた発電素子を構成することもできる。例えば、量子ドット層に入射した光から量子ドットにおいて正孔および電子を生成し、それぞれを電極に輸送することにより、起電力を発生させてもよい。

[0059] 発光素子305として、発光素子101が適用可能である。具体例を挙げれば、第1電極D1としてアノード1が、第1機能層FKとして正孔輸送層2が、発光層330として発光層3が、第2機能層SKとして電子輸送層4が、第2電極D2としてカソード5が、それぞれ適用可能である。

[0060] 本開示は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本開示の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

符号の説明

- [0061] 1 アノード
2 正孔輸送層
3 発光層
4 電子輸送層
5 カソード
6 連続膜
7 量子ドット
8 期間
9 タイミング

- 1 0 比較発光層
- 1 1 電子
- 1 2 正孔
- 1 3 比較連続膜
- 1 4 第 1 例
- 1 5 第 2 例
- 1 6 第 3 例
- 1 7 第 4 例
- 1 8 通常配置層
- 1 9 疎配置層
- 2 0 第 1 金属錯体
- 2 1 第 2 金属錯体
- 2 2 溶媒
- 2 3 量子ドット分散液
- 1 0 1、3 0 5 発光素子
- 2 0 1、2 0 2、2 0 3 グラフ
- 4 0 1 表示装置

請求の範囲

[請求項1]

アノードと、
カソードと、
前記アノードと前記カソードとの間に位置している発光層と、を備えており、
前記発光層は、
Znの硫化物と、Cd、Sn、Mn、Ga、In、Ce、およびCuの少なくとも1つからなる添加金属の硫化物と、を主成分としている連続膜であって、前記Znに対する前記添加金属のモル分率が1モル%以上である連続膜と、
前記連続膜に内包された複数の発光性の量子ドットと、を有している、発光素子。

[請求項2]

アノードと、
カソードと、
前記アノードと前記カソードとの間に位置している発光層と、
前記アノードと前記発光層との間に位置している正孔輸送層と、
前記カソードと前記発光層との間に位置している電子輸送層と、を備えており、
前記発光層は、
金属の硫化物を主成分としている連続膜であって、CBMまたはLUMOを第1準位とし、VBMまたはHOMOを第2準位とし、前記電子輸送層の第1準位と前記連続膜の第1準位との差を $\Delta E(e)$ とし、前記正孔輸送層の第2準位と前記連続膜の第2準位との差を $\Delta E(h)$ としたとき、 $\Delta E(e)$ と $\Delta E(h)$ との差が1 eV以下である連続膜と、
前記連続膜に内包された複数の発光性の量子ドットと、を有している、発光素子。

[請求項3]

前記発光層は、疎配置層を含む複数の層の積層構造であり、

前記疎配置層の質量に対する前記複数の発光性の量子ドットのうち前記疎配置層に含まれているものの質量の比率は、20%以上かつ80%以下である、請求項1または2に記載の発光素子。

[請求項4] 前記連続膜のバンドギャップは、前記複数の発光性の量子ドットのバンドギャップより大きい、請求項1から3のいずれか1項に記載の発光素子。

[請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載の発光素子を備えている、表示装置。

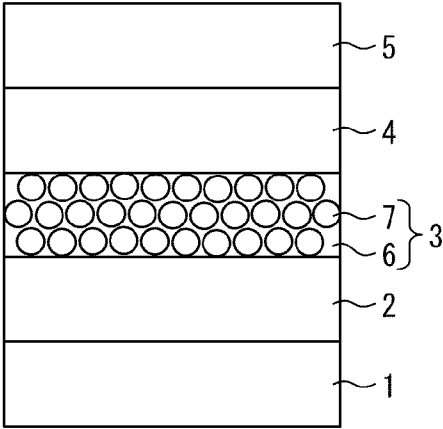
[請求項6] Znを含む熱分解性の第1金属錯体、Cd、Sn、Mn、Ga、In、Ce、およびCuの少なくとも1つからなる添加金属を含む熱分解性の第2金属錯体、ならびに多数の発光性の量子ドットを溶媒に分散させて量子ドット分散液を調製する工程と、

前記量子ドット分散液を塗布および加熱させて、発光層を形成する工程と、を含んでいる、発光素子の製造方法。

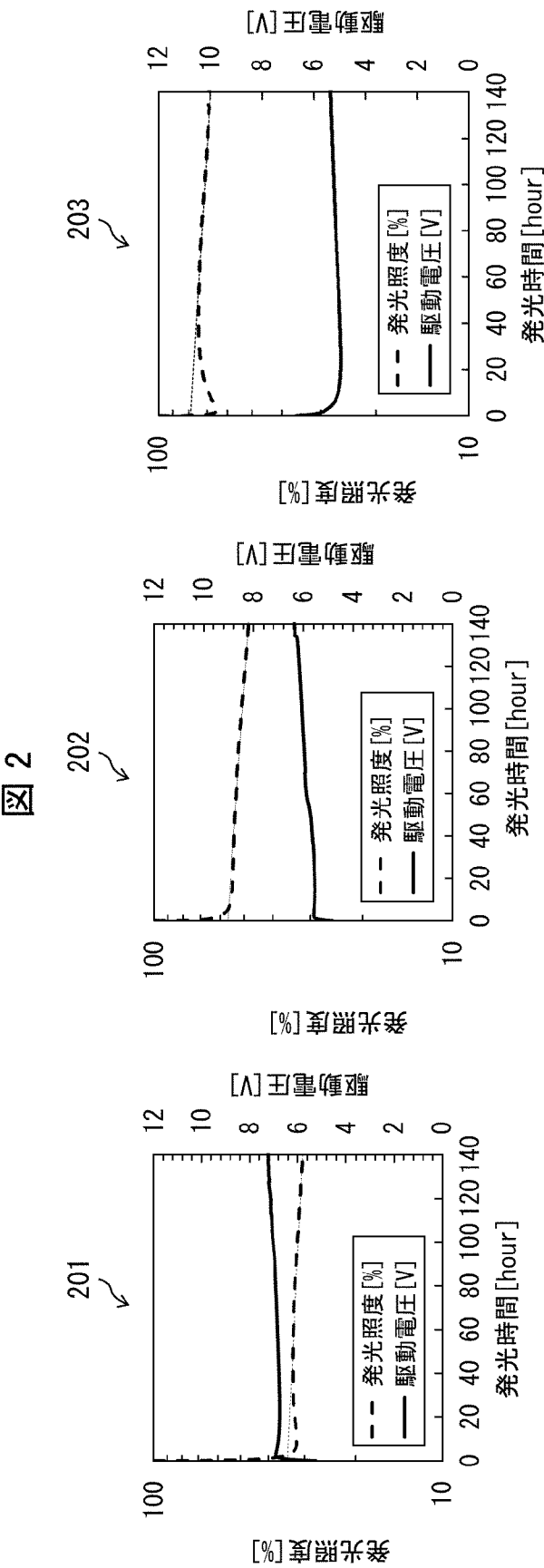
[請求項7] 塗布した前記量子ドット分散液を露光および現像させる工程を含んでいる、請求項6に記載の発光素子の製造方法。

[図1]

図 1

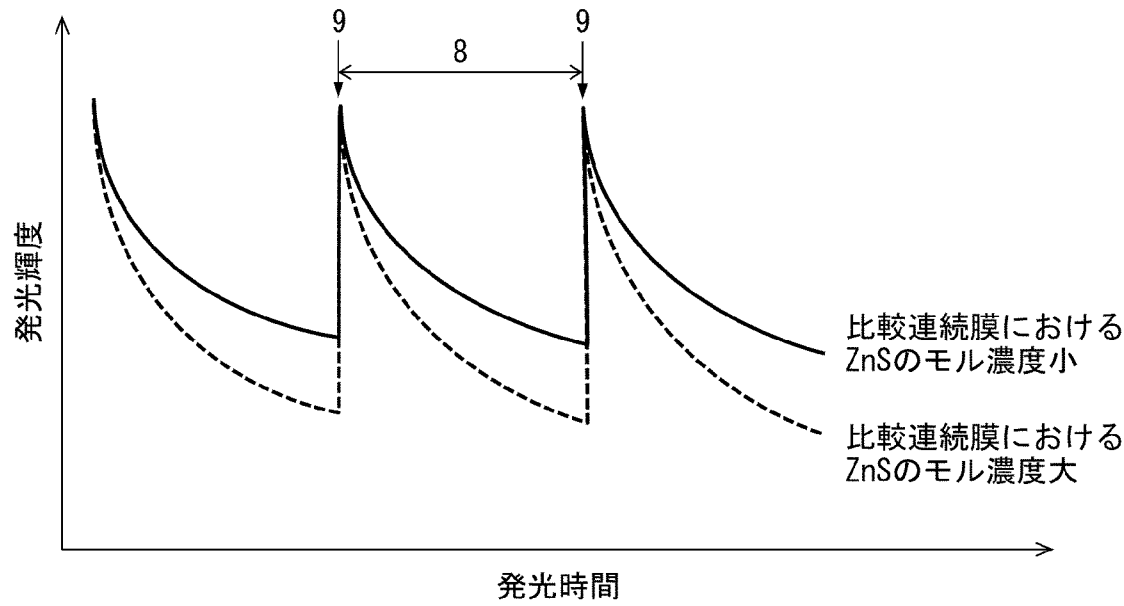


[図2]



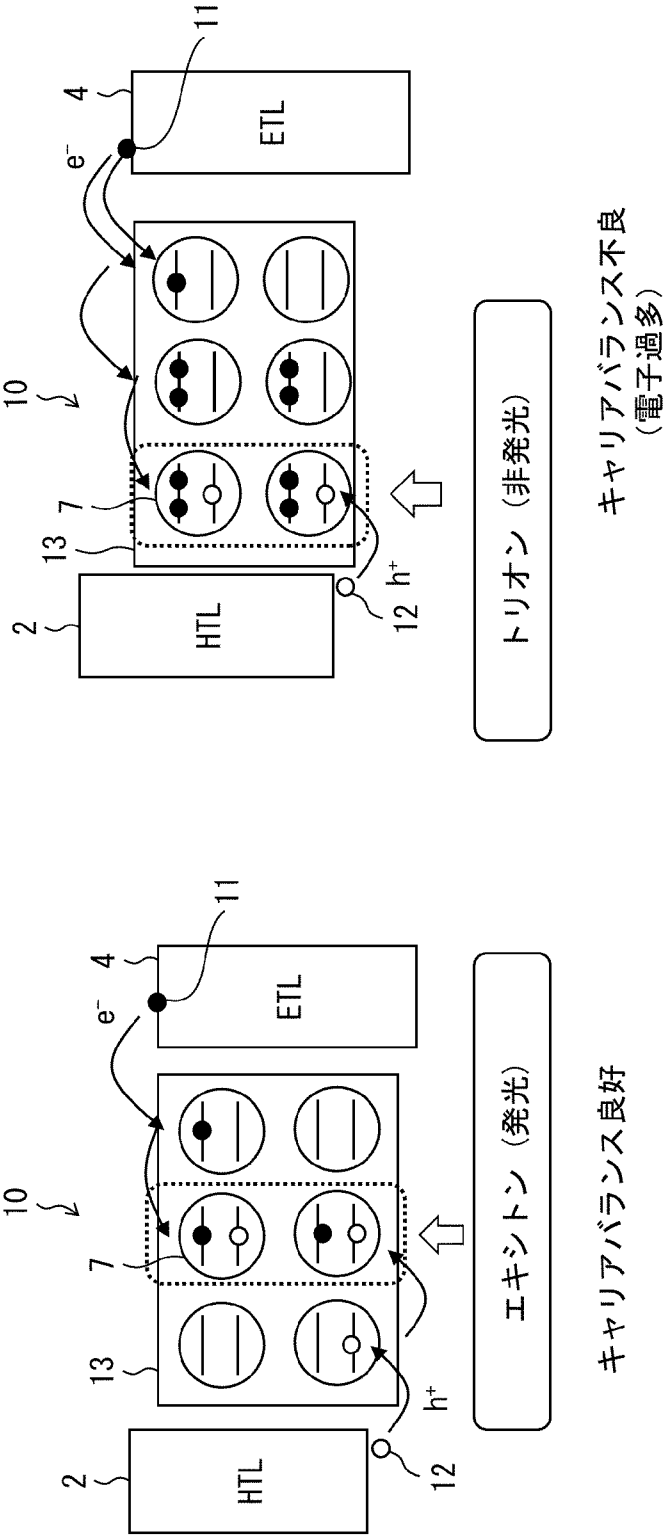
[図3]

図 3



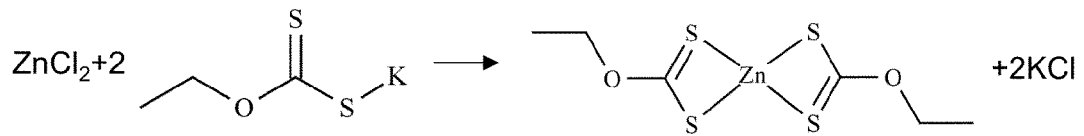
[図4]

図 4



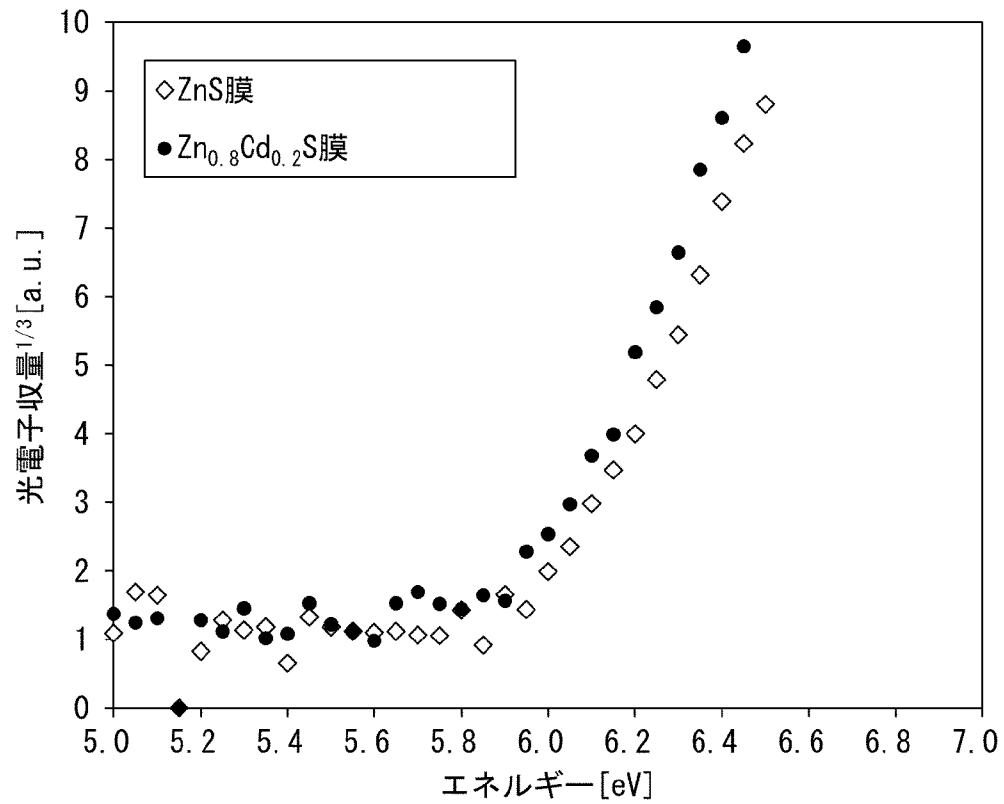
[図6]

図 6



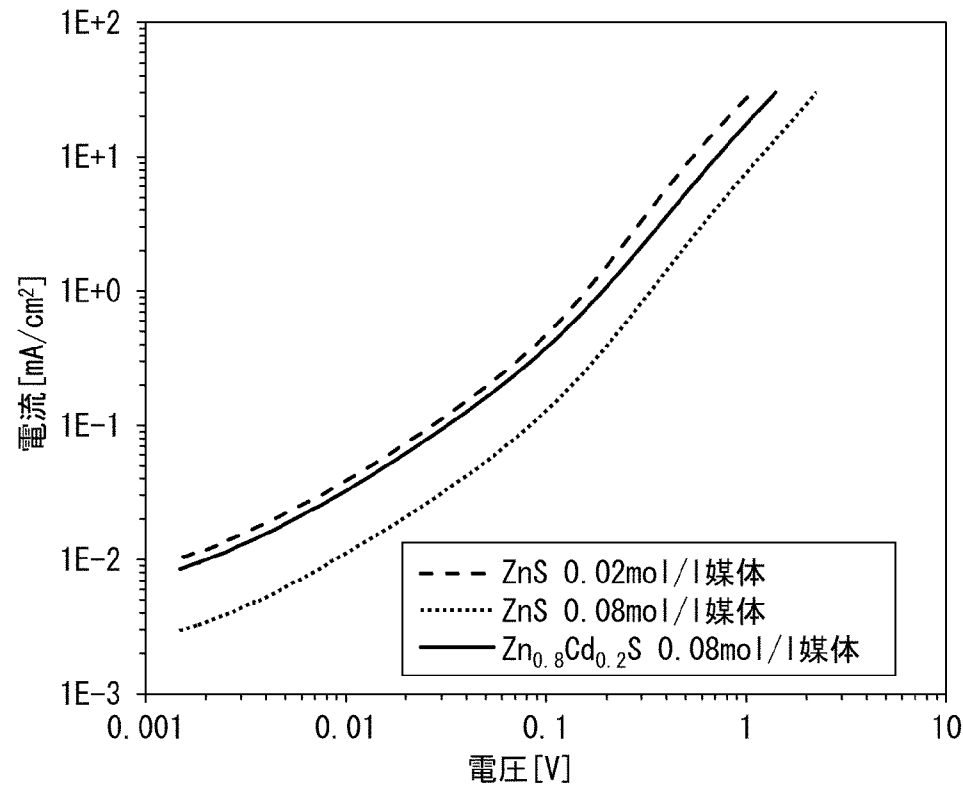
[図7]

図 7



[図8]

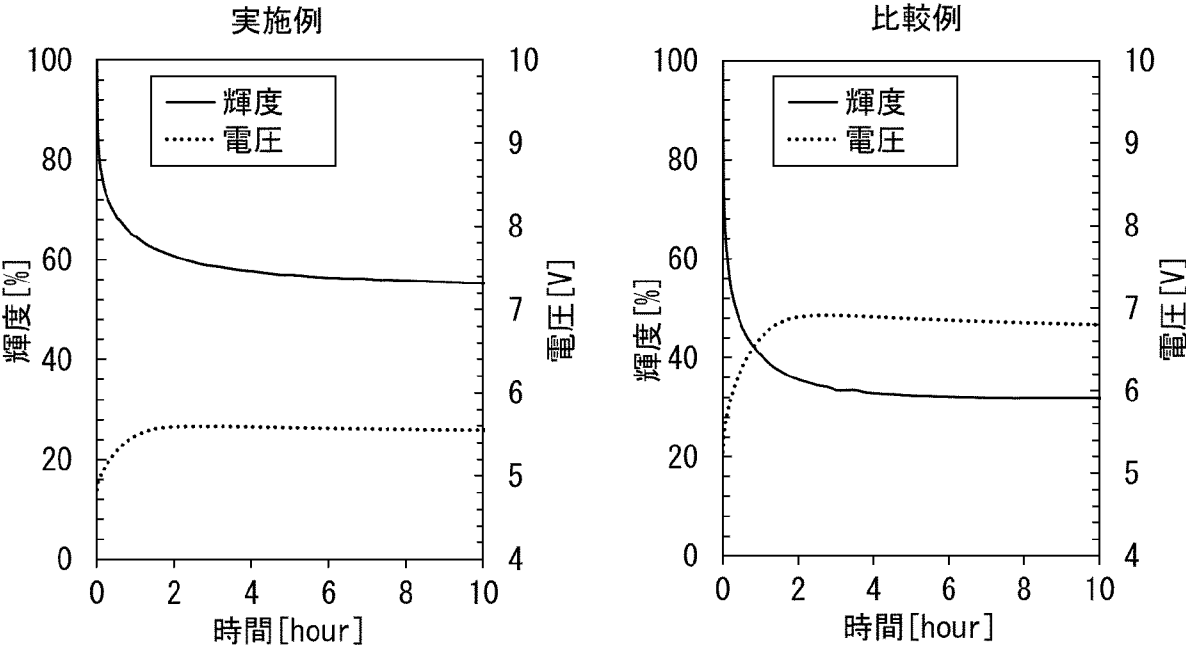
図 8



[図9]

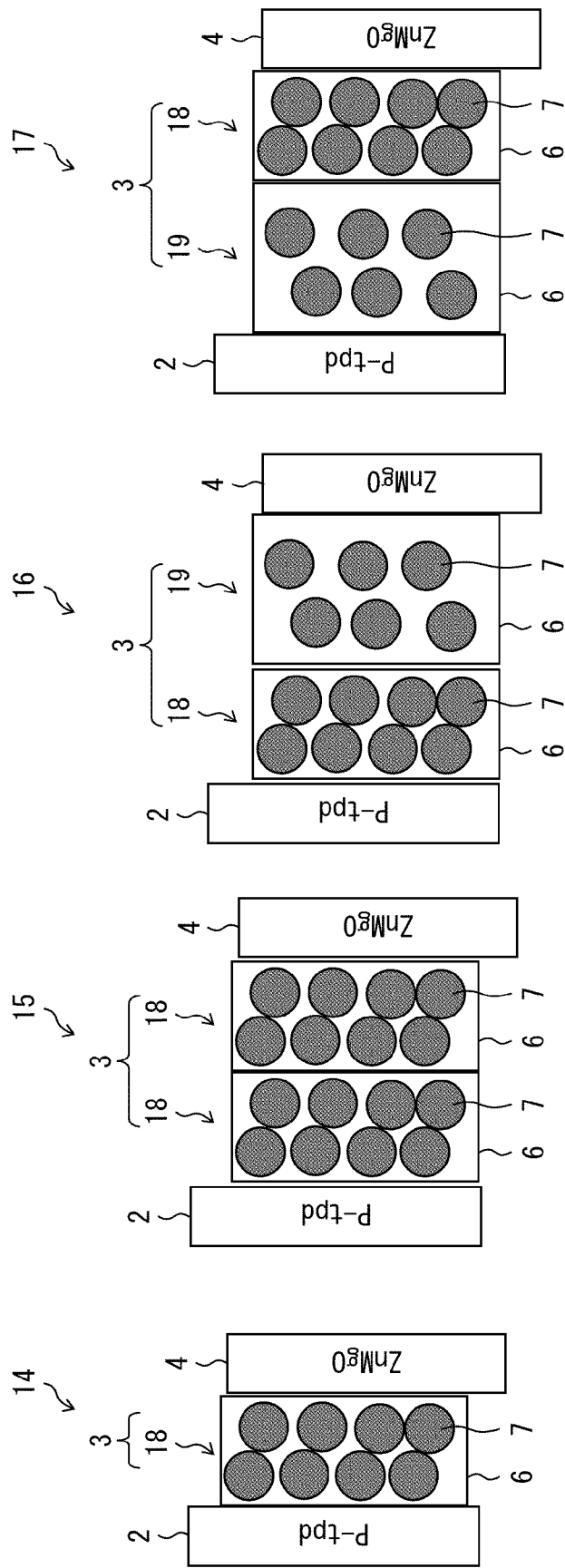
図 9

	量子ドット層の媒体	最大EQE	5時間駆動後輝度低下率
実施例	$\text{Zn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{S}$ 0.08 mol/l	7.8%	33%
比較例	ZnS 0.02 mol/l	7.0%	30%
比較例	ZnS 0.08 mol/l	6.8%	67%

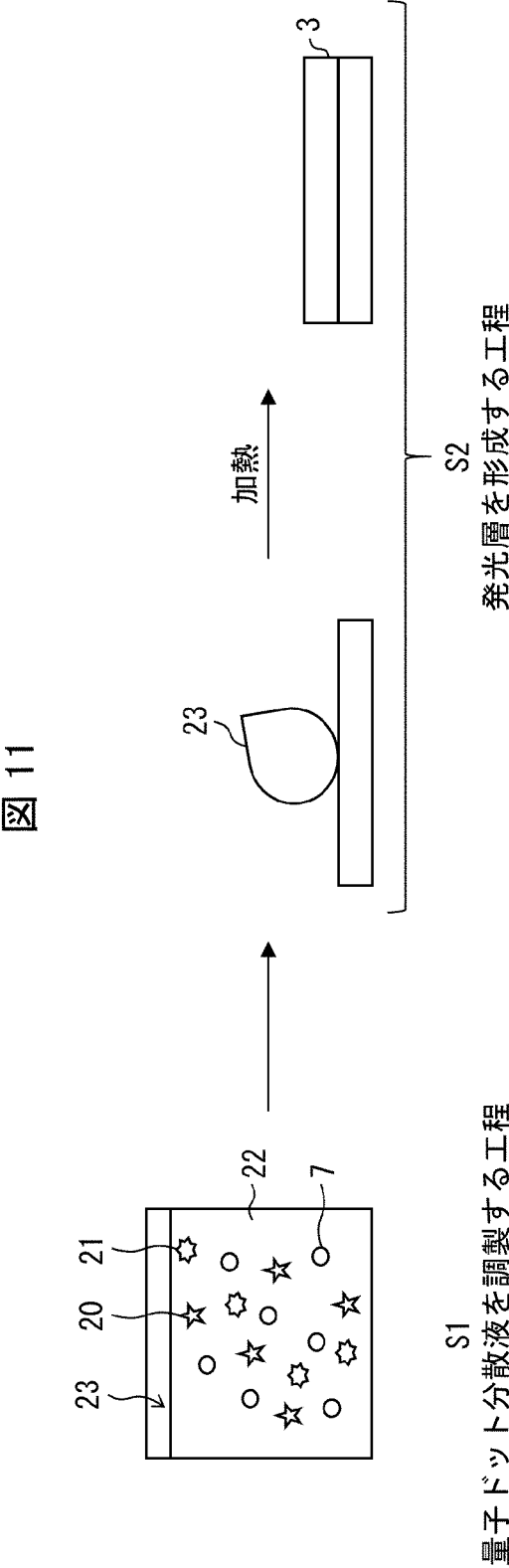


[図10]

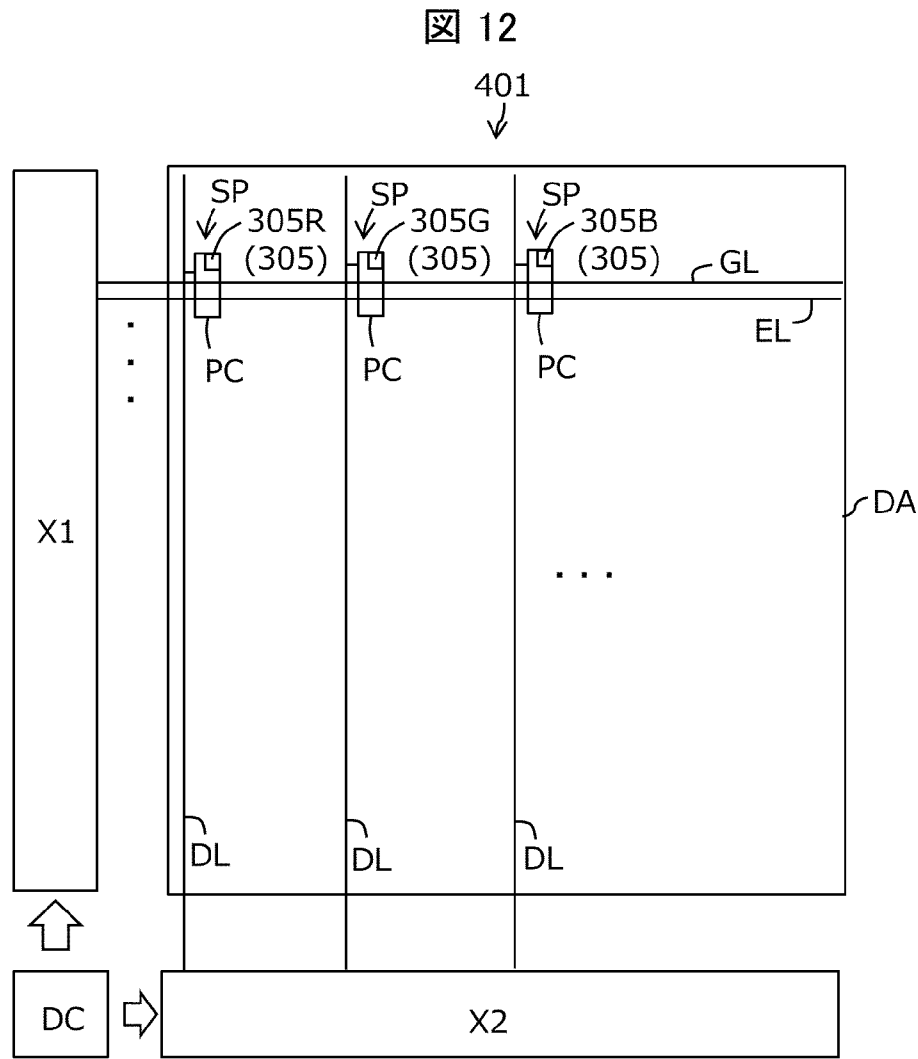
図 10



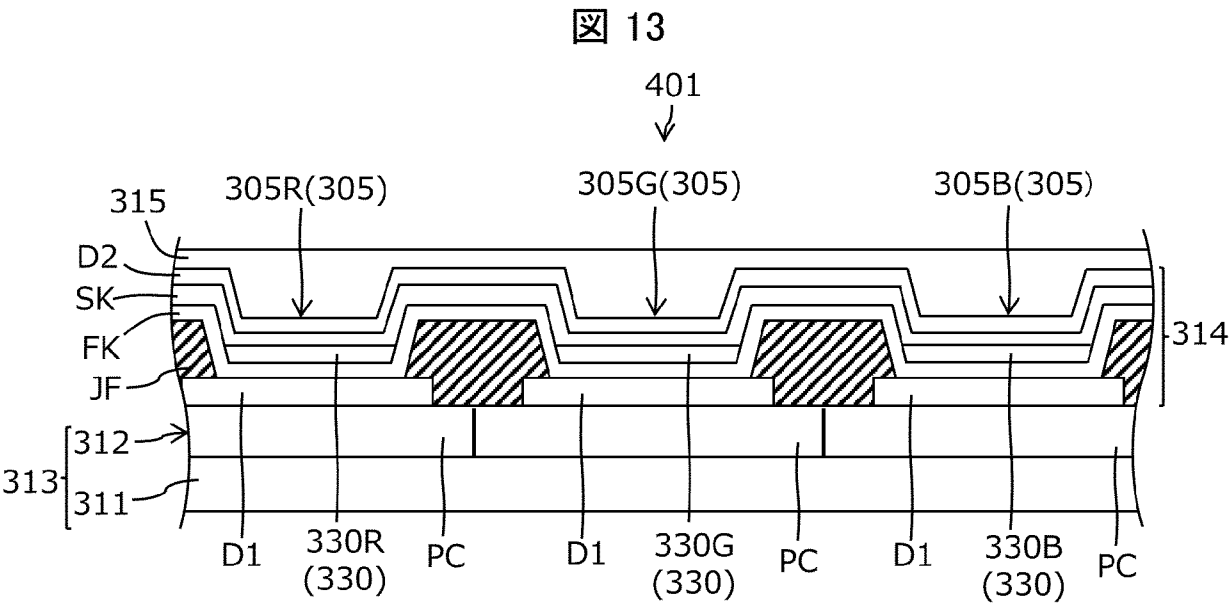
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B 33/14(2006.01)i; **H05B 33/10**(2006.01)i; **H05B 33/12**(2006.01)i; **H05B 33/20**(2006.01)i; **H10K 50/115**(2023.01)i; **H10K 50/15**(2023.01)i; **H10K 50/16**(2023.01)i; **H10K 59/10**(2023.01)i; **H10K 71/12**(2023.01)i; **H10K 71/40**(2023.01)i; **H10K 85/10**(2023.01)i; **H10K 101/40**(2023.01)n

FI: H05B33/14 Z; H05B33/20; H05B33/12 B; H05B33/10; H10K50/115; H10K50/15; H10K50/16; H10K59/10; H10K71/12; H10K71/40; H10K85/10; H10K101:40

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)

H05B33/14; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/20; H10K50/115; H10K50/15; H10K50/16; H10K59/10; H10K71/12; H10K71/40; H10K85/10; H10K101/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/071764 A1 (HOYA CORPORATION) 04 August 2005 (2005-08-04) paragraphs [0001], [0026]-[0027], [0058], [0063], [0068], [0076], [0121], fig. 1	1-2, 4-5
A		3, 6-7
A	CN 109119543 A (JIAXING NADING PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 January 2019 (2019-01-01) paragraphs [0026], [0056], [0094]-[0100], fig. 1-2	1-7
A	JP 2002-338961 A (AGFA GEVAERT NV) 27 November 2002 (2002-11-27) paragraph [0020]	1-7
A	US 2021/0074939 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 11 March 2021 (2021-03-11) paragraphs [0082]-[0084], fig. 5	1-7

☐ 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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 2023

Date of mailing of the international search report

30 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011691

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2005/071764	A1	04 August 2005	US 2008/0122341 A1 paragraphs [0001], [0039]- [0040], [0084]-[0085], [0122], [0129], [0144], [0220]-[0221], fig. 1	
				CN 1910763 A	
				TW 200531270 A	
CN	109119543	A	01 January 2019	(Family: none)	
JP	2002-338961	A	27 November 2002	US 2002/0179922 A1 paragraph [0021]	
				EP 1231254 A1	
US	2021/0074939	A1	11 March 2021	KR 10-2021-0031027 A	
				CN 112552898 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H05B 33/14(2006.01)i; H05B 33/10(2006.01)i; H05B 33/12(2006.01)i; H05B 33/20(2006.01)i; H10K 50/115(2023.01)i; H10K 50/15(2023.01)i; H10K 50/16(2023.01)i; H10K 59/10(2023.01)i; H10K 71/12(2023.01)i; H10K 71/40(2023.01)i; H10K 85/10(2023.01)i; H10K 101/40(2023.01)n FI: H05B33/14 Z; H05B33/20; H05B33/12 B; H05B33/10; H10K50/115; H10K50/15; H10K50/16; H10K59/10; H10K71/12; H10K71/40; H10K85/10; H10K101:40																				
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）） H05B33/14; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/20; H10K50/115; H10K50/15; H10K50/16; H10K59/10; H10K71/12; H10K71/40; H10K85/10; H10K101/40 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2005/071764 A1 (H O Y A株式会社) 04.08.2005 (2005 - 08 - 04) 段落[0001], [0026]-[0027], [0058], [0063], [0068], [0076], [0121], [図1]</td> <td>1-2, 4-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3, 6-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109119543 A (JIAXING NADING PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 01.01.2019 (2019 - 01 - 01) 段落[0026], [0056], [0094]-[0100], 図1-2</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-338961 A (アグファ-ゲヴェルト, ナームローゼ・フエンノートシヤツプ) 27.11.2002 (2002 - 11 - 27) 段落[0020]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021/0074939 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 段落[0082]-[0084], 図5</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	X	WO 2005/071764 A1 (H O Y A株式会社) 04.08.2005 (2005 - 08 - 04) 段落[0001], [0026]-[0027], [0058], [0063], [0068], [0076], [0121], [図1]	1-2, 4-5	A		3, 6-7	A	CN 109119543 A (JIAXING NADING PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 01.01.2019 (2019 - 01 - 01) 段落[0026], [0056], [0094]-[0100], 図1-2	1-7	A	JP 2002-338961 A (アグファ-ゲヴェルト, ナームローゼ・フエンノートシヤツプ) 27.11.2002 (2002 - 11 - 27) 段落[0020]	1-7	A	US 2021/0074939 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 段落[0082]-[0084], 図5	1-7
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 請求項の番号																		
X	WO 2005/071764 A1 (H O Y A株式会社) 04.08.2005 (2005 - 08 - 04) 段落[0001], [0026]-[0027], [0058], [0063], [0068], [0076], [0121], [図1]	1-2, 4-5																		
A		3, 6-7																		
A	CN 109119543 A (JIAXING NADING PHOTOELECTRIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 01.01.2019 (2019 - 01 - 01) 段落[0026], [0056], [0094]-[0100], 図1-2	1-7																		
A	JP 2002-338961 A (アグファ-ゲヴェルト, ナームローゼ・フエンノートシヤツプ) 27.11.2002 (2002 - 11 - 27) 段落[0020]	1-7																		
A	US 2021/0074939 A1 (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 11.03.2021 (2021 - 03 - 11) 段落[0082]-[0084], 図5	1-7																		
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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、一般的な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、国際出願日以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の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抵触するものではなく、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 18.05.2023		国際調査報告の発送日 30.05.2023																		
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小久保 州洋 20 1169 電話番号 03-3581-1101 内線 3271																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011691

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2005/071764	A1	04.08.2005	US 2008/0122341 A1 段落[0001], [0039]- [0040], [0084]-[0085], [0122], [0129], [0144], [0220]-[0221], 図1 CN 1910763 A TW 200531270 A	
CN	109119543	A	01.01.2019	(ファミリーなし)	
JP	2002-338961	A	27.11.2002	US 2002/0179922 A1 段落[0021] EP 1231254 A1	
US	2021/0074939	A1	11.03.2021	KR 10-2021-0031027 A CN 112552898 A	