

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572968号  
(P5572968)

(45) 発行日 平成26年8月20日 (2014. 8. 20)

(24) 登録日 平成26年7月11日 (2014. 7. 11)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>H05B 33/14</b> (2006.01)	H05B 33/14	Z
<b>H01L 51/50</b> (2006.01)	H05B 33/14	A
<b>C09K 11/08</b> (2006.01)	C09K 11/08	G
<b>C09K 11/06</b> (2006.01)	C09K 11/06	602
	C09K 11/06	690

請求項の数 6 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2009-53699 (P2009-53699)  
 (22) 出願日 平成21年3月6日 (2009. 3. 6)  
 (65) 公開番号 特開2010-209141 (P2010-209141A)  
 (43) 公開日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)  
 審査請求日 平成23年12月6日 (2011. 12. 6)

(73) 特許権者 000002897  
 大日本印刷株式会社  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100104499  
 弁理士 岸本 達人  
 (74) 代理人 100101203  
 弁理士 山下 昭彦  
 (72) 発明者 下河原 匡哉  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内  
 (72) 発明者 岡田 政人  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

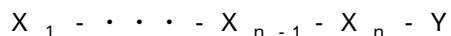
(54) 【発明の名称】 量子ドット発光材料、及び発光デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

量子ドットと、当該量子ドットの表面に配置された保護材料とを有し、  
 前記保護材料は、下記化学式(1)：

化学式(1)



(但し、化学式(1)において、 $X_1 \sim X_n$ はそれぞれ独立に炭素数が10～60の電荷輸送性化合物であり、 $n$ 個の電荷輸送性化合物が連結している。 $n$ は2～3の整数である。 $Y$ は量子ドット表面と連結する作用を生ずる連結基である。)

で表される化合物が前記連結基により量子ドット表面に連結した構造を有し、  
 前記量子ドットのHOMO準位の値を $E(QD)$ 、前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ のHOMO準位の値をそれぞれ $E(X_1) \sim E(X_n)$ とした場合に、下記数式(I)、(II)及び(III)を満たし、

前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ が、それぞれ独立に、下記化学式(X-1)～下記化学式(X-6)よりなる群から選択される化合物であり、前記化学式(1)の連結基 $Y$ が、下記化学式(Y-1)～(Y-9)よりなる群から選択される基である、量子ドット発光材料。

$$E(QD) - E(X_n) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式(I)}$$

$$E(X_n) - E(X_1) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式(II)}$$

$$E(X_k) - E(X_{k-1}) \geq 0 \text{ (eV)} \quad \text{式(III)}$$

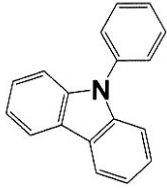
10

20

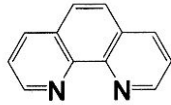
(但し、数式( I I I )はnが3の場合に満たせば良く、数式( I I I )において、kは、2～3までの整数を表す。)

## 【化1】

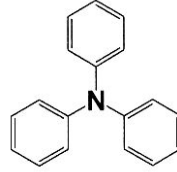
(X-1)



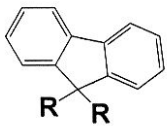
(X-2)



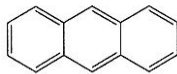
(X-3)



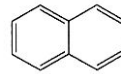
(X-4)



(X-5)

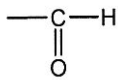


(X-6)

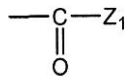


(化学式(X-4)において、Rは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる基を示す。)

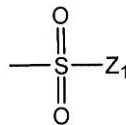
## 【化2】



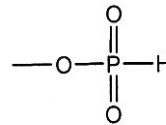
(Y-1)



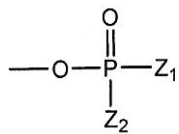
(Y-2)



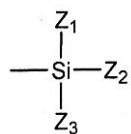
(Y-3)



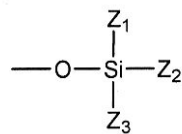
(Y-4)



(Y-5)



(Y-6)



(Y-7)



(Y-8)



(Y-9)

(式中、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>及びZ<sub>3</sub>は、それぞれ独立にハロゲン原子、又はアルコキシ基を表す。)

## 【請求項2】

前記化学式(1)の連結基Yが、リン酸クロライド基(-OP(O)Cl<sub>2</sub>)及び/又は第一級アミノ基(-NH<sub>2</sub>)である、請求項1に記載の量子ドット発光材料。

## 【請求項3】

基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された発光層を有し、更に、当該電極上には金属層を有していてもよい発光デバイスであって、

前記発光層が、請求項1又は2に記載の量子ドット発光材料、及びバインダー成分を含有し、

前記バインダー成分は、前記量子ドット発光材料における前記保護材料を構成するX<sub>1</sub> - ··· - X<sub>n-1</sub> - X<sub>n</sub>の電荷輸送性化合物(nは2～3の整数である。)のうち少なく

10

20

30

40

50

とも1種と同一の骨格を有することを特徴とする発光デバイス。

【請求項4】

前記発光層の膜厚は、0.1～1000nmであることを特徴とする、請求項3に記載の発光デバイス。

【請求項5】

前記発光層は、溶液塗布法により形成されたことを特徴とする、請求項3又は4に記載の発光デバイス。

【請求項6】

前記量子ドットを含む発光層に加え、少なくとも有機発光層を有する有機EL素子であることを特徴とする、請求項3乃至5のいずれかに記載の発光デバイス。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保護材料により保護された量子ドット発光材料、および当該量子ドット発光材料を用いた発光デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

発光デバイスは、有機エレクトロルミネセンス素子（以下、有機EL素子という。）、無機有機ハイブリッド発光素子等、広範な基本発光素子及び用途への展開が期待されている。

20

【0003】

有機EL素子は、発光層に到達した電子と正孔とが再結合する際に生じる発光を利用した電荷注入型の自発光デバイスである。この有機EL素子は、1987年にT.W.Tanakaらにより蛍光性金属キレート錯体とジアミン系分子とからなる薄膜を積層した素子が低い駆動電圧で高輝度な発光を示すことが実証されて以来、活発に開発されている。

【0004】

発光層の発光材料として、従来の有機蛍光材料、及び有機りん光材料は、無機の蛍光材料と比較して、スペクトルがブロードで色純度が悪く、その色純度を向上するためにカラーフィルターや、共振器構造を用いる必要があった。斯かるカラーフィルターや共振器構造を用いると、発光により得られる光利用効率の低下、発光色の視野角依存性、及び製造コストの上昇といった問題があった。

30

【0005】

上記課題を解決するために、従来の有機材料に代わり、量子ドット（quantum dot；QD）と呼ばれる無機のナノサイズの半導体結晶を用いることが提案されている（特許文献1）。ここで、QDは、発光層の有機ホスト材料（バインダー成分）と混合され、発光層内において、電極間に挟まれた発光マトリックスを形成する。当該量子ドットは、その粒径によって発光色が規制される半導体微粒子と、ドーパントを有する半導体微粒子がある。前者からの発光は、そのサイズ（粒径）により決定される波長で発光し、後者からの発光は、ドーパント固有の発光色で発光し、それぞれスペクトルの半値幅は狭く、色純度に優れている。特に、前者のQDの場合は、QDの作製時において粒径を調整することにより、QDからの発光波長を精確、且つ、連続的に調整することが可能であり、後者のドーパント固有の発光色に制限されるQDと比較して、広範囲な色再現を実現することができる。

40

【0006】

しかし、量子ドットは、無機構造体であるため、発光層の有機系バインダー成分を含む溶剤と混合し、溶液状態とした際に、相分離し、量子ドットの凝集体を形成し、当該量子ドットのサイズが変化してしまう。当該量子ドットのサイズが変化すると、発光波長が変化、又は消光してしまうため、所望の色が得られない、及び/又は消光による内部量子効率の低下により発光効率が低下する、及び/又はキャリアの輸送特性が変化して高電圧化したり、キャリアバランスが変化して発光効率が低下するなどの問題があった。

50

## 【0007】

上記問題を解決するために、QD保護材料として、QDへの作用官能基以外の部分が、主にアルキル鎖のみから構成されるトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)や、メルカプトエタノール等の化合物を用いてQDを保護し、溶液状態での分散性を向上する方法が開示されている(特許文献1、2)。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特表2005-522005号公報

【特許文献2】特開2005-38634号公報

【特許文献3】特開2004-315661号公報

【特許文献4】特開2008-214363号公報

## 【非特許文献】

## 【0009】

【非特許文献1】SID-2006 プロシーディングス(The Society for Information Display)

【非特許文献2】Microchim Acta (2008) 160 p. 345-350.

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

しかし、TOPOやメルカプトエタノール等のアルキル鎖を主体とする保護材料と、芳香族炭化水素を主体とするバインダー成分とは相溶性のミスマッチを生じる。非特許文献1ではこの性質を積極的に利用して単一層膜を形成しているが、非特許文献1が示しているように、TOPOやメルカプトエタノール等のアルキル鎖を主体とする保護材料では、芳香族炭化水素を主体とするバインダー成分との相溶性が悪いため、QDのバインダー中への均一分散は困難である。相溶性が悪いということは、膜同士の密着安定性が低いことを示しており、寿命特性の観点からは問題があった。

非特許文献2には、QD保護材料としてはTOPOのようにアルキル基の長さが長い方が、溶液中でのQDの分散安定性が高くなるが、素子においてはアルキル基の長さを短くした方が電荷注入特性が良くなることが記載されている。

## 【0011】

優れた発光特性と溶媒に対する分散性を向上させることを目的としたQD材料として、特許文献3では、QDの電子準位のエネルギーと有機化合物の保護材料のイオン化ポテンシャル及び電子親和力との関係とが特定の範囲になるように、QDと配位子とを組み合わせた構成をとっている。しかしながら、特許文献3に記載されている保護材料は分子量が小さいため、溶液中や膜中で凝集しやすく、十分にQDの分散安定性を確保できず、素子駆動時の分散安定性に問題があると考えられる。

## 【0012】

また、発光効率の向上を目的として、特許文献4では、QDの配位子として正孔輸送性配位子及び電子輸送性配位子の2種を用いることを特徴としている。しかしながら、正孔輸送性材料と電子輸送性材料が近接して存在すると、正孔輸送性材料と電子輸送性材料の間でエキシマーが形成され易くなる。そのため、正孔輸送性材料と電子輸送性材料の間でエネルギー移動が起こりQDの方へエネルギーが伝わらなかつたり、QDのエキシマーが正孔輸送性材料と電子輸送性材料のエネルギー準位間の遷移に使われてしまつてうまく発光しないなどの問題が生じ、結局望むような効果を期待できない。

## 【0013】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、第一の目的は、分散安定性が向上し、且つ量子ドットへの電荷注入特性が向上された量子ドット発光材料を提供することを目的とする。

10

20

30

40

50

また、本発明の第二の目的は、発光効率が向上し、良好な色純度を有する発光デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、分散安定性が向上し、且つ量子ドットへの電荷注入特性を向上するための対策として、量子ドットへの正孔注入性の向上が重要であることに着眼した。

すなわち、量子ドットのHOMO準位の値は、例えばCdSeの場合、6.5 eVでありLUMO準位の値は4.4 eVである。このような場合、図8に模式的に示されるように、量子ドット(QD)は通常、用いられる電子輸送性材料(ETL)に比べてLUMO準位が低いため、量子ドットは電子注入性には優れる。しかしながら、量子ドット(QD)は通常、用いられる正孔輸送性材料(HTL)に比べてHOMO準位が深いため、量子ドットは正孔注入性が著しく不十分となる。そのため、本発明者らは、保護材料を用いて量子ドットへの正孔注入性を特に向上すれば、電子注入及び正孔注入のバランスが良好となり、効果的に量子ドットの発光効率が向上すると考えた。

10

従って、本発明においては、保護材料として2つ以上の電荷輸送性化合物を直列的に連結して量子ドットの表面に連結し、保護材料中の各電荷輸送性化合物のHOMO準位の値が、1つの量子ドット発光材料分子中で量子ドットに近づくにつれて、量子ドットのHOMO準位の値に階段状に近づくように設計した。

本発明においては上記のような設計をすることにより、特許文献4のような近接する正孔輸送性材料と電子輸送性材料の間でエキシマーが形成されるような問題も発生せず、正孔注入性が向上する。

20

【0015】

保護材料として2つ以上の電荷輸送性化合物を直列的に連結して量子ドットの表面に連結するような場合、保護材料が十分な嵩高さとなり、芳香族炭化水素を主体とするバインダー成分と混合して用いる場合の相溶性や分散安定性が良好になる。

その結果、本発明に係る量子ドット発光材料は、分散安定性が向上し、且つ量子ドットへの正孔注入性が向上し、電荷注入特性に優れたものになる。

【0016】

すなわち、本発明に係る量子ドット発光材料は、量子ドットと、当該量子ドットの表面に配置された保護材料とを有し、

30

前記保護材料は、下記化学式(1)：

化学式(1)



(但し、化学式(1)において、 $X_1 \sim X_n$ はそれぞれ独立に炭素数が10～60の電荷輸送性化合物であり、 $n$ 個の電荷輸送性化合物が連結している。 $n$ は2～3の整数である。 $Y$ は量子ドット表面と連結する作用を生ずる連結基である。)

で表される化合物が前記連結基により量子ドット表面に連結した構造を有し、前記量子ドットのHOMO準位の値を $E(QD)$ 、前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ のHOMO準位の値をそれぞれ $E(X_1) \sim E(X_n)$ とした場合に、下記数式(I)、(II)及び(III)を満たし、

40

前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ が、それぞれ独立に、下記化学式(X-1)～下記化学式(X-6)よりなる群から選択される化合物であり、前記化学式(1)の連結基 $Y$ が、下記化学式(Y-1)～(Y-9)よりなる群から選択される基である、量子ドット発光材料である。

$$E(QD) - E(X_n) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式(I)}$$

$$E(X_n) - E(X_1) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式(II)}$$

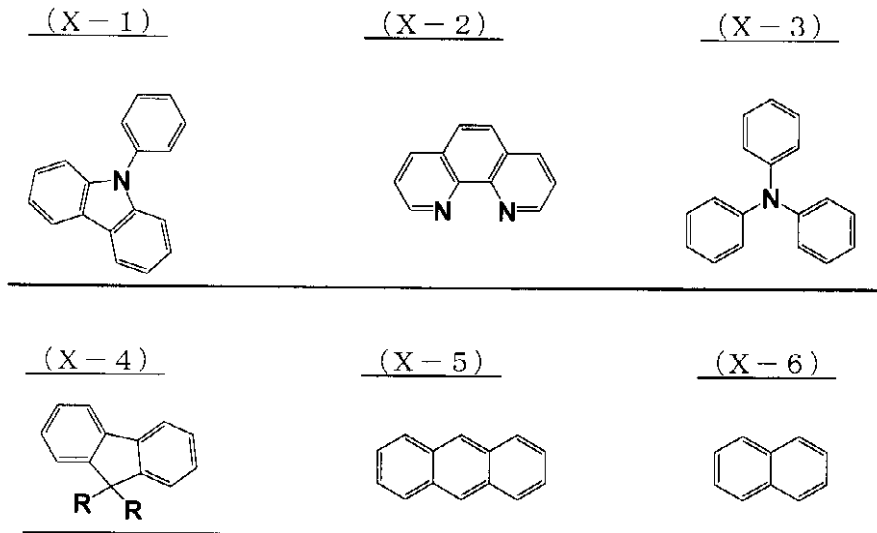
$$E(X_k) - E(X_{k-1}) \geq 0 \text{ (eV)} \quad \text{式(III)}$$

(但し、数式(III)は $n$ が3の場合に満たせば良く、数式(III)において、 $k$ は、2～3までの整数を表す。)

【0017】

50

## 【化 1】



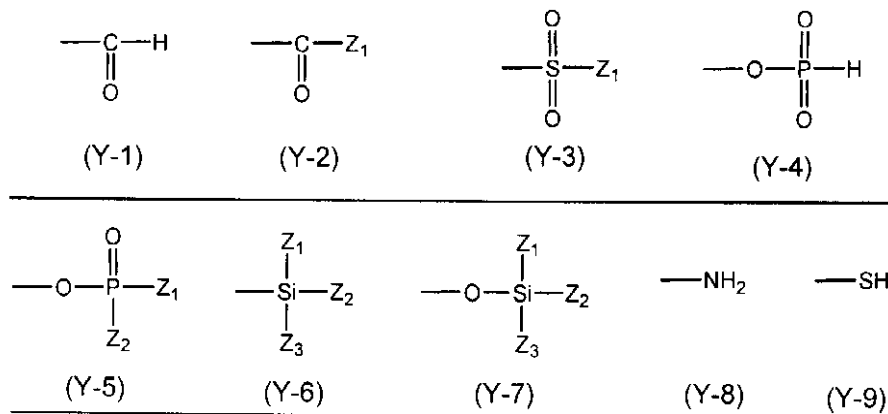
10

(化学式 (X-4) において、R は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる基を示す。)

20

## 【0018】

## 【化 2】



30

(式中、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> 及び Z<sub>3</sub> は、それぞれ独立にハロゲン原子、又はアルコキシ基を表す。)

40

## 【0019】

本発明によれば、量子ドットの表面に配置される保護材料について、2つ以上の電荷輸送性化合物を直列的に連結して量子ドットの表面に連結し、各電荷輸送性化合物の HOMO 準位の値が、1つの量子ドット発光材料分子中で量子ドットに近づくにつれて、量子ドットの HOMO 準位の値に階段状に近づくように設計したことにより、量子ドットへの効率的な正孔注入性が実現され、且つ、量子ドットの溶媒中やバインダー成分中での分散安定性が向上し、量子ドットの発光効率を向上することができる。

## 【0020】

50



【図5】図5は、本発明に係る発光デバイスの層構成の他の一例を示す断面概念図である。

【図6】図6は、本発明に係る発光デバイスの層構成の他の一例を示す断面概念図である。

【図7】図7は、実施例4の発光デバイスの蛍光スペクトルとQDの蛍光スペクトルとを発光強度を規格化して示した図である。

【図8】図8は、量子ドット(QD)と電子輸送性材料(ETL)と正孔輸送性材料(HTL)のエネルギー準位を模式的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

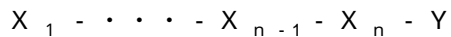
10

本発明は、量子ドット発光材料、及び当該量子ドット発光材料を用いた発光デバイスを含むものである。以下、順に詳細に説明する。

I. 量子ドット発光材料

本発明に係る量子ドット発光材料は、量子ドットと、当該量子ドットの表面に配置された保護材料とを有し、前記保護材料は、下記化学式(1)：

化学式(1)



(但し、化学式(1)において、 $X_1 \sim X_n$ はそれぞれ独立に炭素数が10～60の電荷輸送性化合物であり、 $n$ 個の電荷輸送性化合物が連結している。 $n$ は2以上の整数である。 $Y$ は量子ドット表面と連結する作用を生ずる連結基である。)

20

で表される化合物が前記連結基により量子ドット表面に連結した構造を有し、前記量子ドットのHOMO準位の値を $E(QD)$ 、前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ のHOMO準位の値をそれぞれ $E(X_1) \sim E(X_n)$ とした場合に、下記数式(I)、(II)及び(III)を満たす、量子ドット発光材料である。

$$E(QD) - E(X_n) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式(I)}$$

$$E(X_n) - E(X_1) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式(II)}$$

$$E(X_k) - E(X_{k-1}) \geq 0 \text{ (eV)} \quad \text{式(III)}$$

(但し、数式(III)は $n$ が3以上の場合に満たせば良く、数式(III)において、 $k$ は、2～ $n$ までの整数を表す。)

【0043】

30

図1に、本発明の量子ドット発光材料の基本的な構成の一部を表す模式図を示す。本発明の量子ドット発光材料1は、量子ドット2と量子ドット2の表面に設けられた保護材料3とを有し、保護材料3は $X_1 - \cdots - X_{n-1} - X_n - Y$ で表される化合物が前記連結基 $Y$ により量子ドット表面に連結した構造を有する。図1で連結基を $Y'$ としているのは、連結基 $Y$ が量子ドット表面に連結して、 $Y$ とは異なる化学構造を有していることを表している。

【0044】

本発明の量子ドット発光材料において量子ドット表面に配置されている保護材料は、量子ドット表面の全体を被覆するように配置されることが好ましいが、表面の一部に付着されて配置している態様であっても良い。

40

【0045】

本発明においては、量子ドットの表面に配置される保護材料として、2つ以上の電荷輸送性化合物を直列的に連結して量子ドットの表面に連結し、量子ドットのHOMO準位の値と保護材料における上記2つ以上の電荷輸送性化合物のHOMO準位の値が上記数式(I)、(II)及び(III)の関係を満たすように設計した。すなわち、本発明によれば、量子ドットの表面に配置される保護材料について、2つ以上の電荷輸送性化合物を直列的に連結して量子ドットの表面に連結し、各電荷輸送性化合物のHOMO準位の値が、1つの量子ドット発光材料分子中で量子ドットに近づくにつれて、量子ドットのHOMO準位の値に階段状に近づくように設計した。

本発明においては上記のような設計をすることにより、特許文献4のような近接する正

50

孔輸送性材料と電子輸送性材料の間でエキシマーが形成されるような問題が発生せず、量子ドットへの正孔注入性が向上し、量子ドットにおける電子注入性と正孔注入性とのバランスが良好となり、効果的に量子ドットの発光効率が向上する。なお、正孔(h)は、図1に模式的に示したように、必ずしも保護材料3の1分子内の $X_1 - \dots - X_{n-1} - X_n$ を移動していくわけではなく、隣接する保護材料3の分子をQDに近づくように移動しながらQDに注入されると推定される。

【0046】

本発明においては、保護材料として2つ以上の電荷輸送性化合物を直列的に連結して量子ドットの表面に連結するので、保護材料が十分な高さとなり、芳香族炭化水素を主体とするバインダー成分と混合して用いる場合の相溶性や分散安定性が良好となる。

10

その結果、本発明に係る量子ドット発光材料は、量子ドットの溶媒中やバインダー成分中での分散安定性が向上し、且つ、量子ドットへの効率的な正孔注入性が実現され、量子ドットの発光効率を向上することができる。

【0047】

<量子ドット>

量子ドット(Quantum dot)は、半導体のナノメートルサイズの微粒子で、電子や励起子がナノメートルサイズの小さな結晶内に閉じ込められる量子閉じ込め効果(量子サイズ効果)により、特異的な光学的、電気的性質を示し、半導体ナノ粒子(Semiconductor Nanoparticle)とか、半導体ナノ結晶(Semiconductor Nanocrystal)とも呼ばれるものである。

20

量子ドットは、半導体のナノメートルサイズの微粒子であり、量子閉じ込め効果(量子サイズ効果)を生じる材料であれば特に限定されない。例えば、既に述べたような、自らの粒径によって発光色が規制される半導体微粒子と、ドーパントを有する半導体微粒子がある。本発明に係る量子ドット発光材料において、前記量子ドットは、自らの粒径によって発光色が規制される半導体微粒子、及び/又は、ドーパントを有する半導体微粒子であることが、優れた色純度を得られる点から好ましい。

【0048】

量子ドットは、1種の半導体化合物からなるものであっても、2種以上の半導体化合物からなるものであってもよく、例えば、半導体化合物からなるコアと、該コアと異なる半導体化合物からなるシェルとを有するコアシェル型構造を有していても良い。その代表例としては、CdSeからなるコアと、その周囲に設けられたZnSシェルとで構成されたものを例示できる。この量子ドットは、その粒径により発光色を異にするものであり、例えば、CdSeからなるコアのみから構成される量子ドットの場合、粒径が2.3nm、3.0nm、3.8nm、4.6nmの時の蛍光スペクトルのピーク波長は、528nm、570nm、592nm、637nmである。

30

【0049】

量子ドットのコアとなる材料として具体的には、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe及びHgTeのようなII-V族半導体化合物、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaAs、GaP、GaN、GaSb、InN、InAs、InP、InSb、TiN、TiP、TiAs及びTiSbのようなIII-V族半導体化合物、Si、Ge及びPbのようなIV族半導体、等の半導体化合物又は半導体を含有する半導体結晶を例示できる。また、InGaPのような3元素以上を含んだ半導体化合物を含む半導体結晶を用いることもできる。

40

【0050】

さらに、ドーパントを有する半導体微粒子からなる量子ドットとしては、上記半導体化合物に、 $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Cu^+$ のような希土類金属のカチオンまたは遷移金属のカチオンをドーピングしてなる半導体結晶を用いることもできる。

【0051】

50

なかでも、作製の容易性、可視域での発光を得られる粒径の制御性、蛍光量子収率の観点から、CdS、CdSe、CdTe、InP、InGaP等の半導体結晶が好適である。

#### 【0052】

コアシェル型の量子ドットを用いる場合にシェルを構成する半導体としては、励起子がコアに閉じ込められるように、コアを形成する半導体化合物よりもバンドギャップの高い材料を用いることで、量子ドットの発光効率を高めることが出来る。

このようなバンドギャップの大小関係を有するコアシェル構造（コア/シェル）としては、例えば、CdSe/ZnS、CdSe/ZnSe、CdSe/CdS、CdTe/CdS、InP/ZnS、GaP/ZnS、Si/ZnS、InN/GaN、InP/CdSSe、InP/ZnSeTe、InGaP/ZnSe、InGaP/ZnS、Si/AlP、InP/ZnSTe、InGaP/ZnSTe、InGaP/ZnSSe等が挙げられる。

10

#### 【0053】

量子ドットのサイズは、所望の波長の光が得られるように、量子ドットを構成する材料によって適宜制御すればよい。量子ドットは粒径が小さくなるに従い、エネルギーバンドギャップが大きくなる。すなわち、結晶サイズが小さくなるにつれて、量子ドットの発光は青色側へ、つまり、高エネルギー側へとシフトする。そのため、量子ドットのサイズを変化させることにより、紫外領域、可視領域、赤外領域のスペクトルの波長全域にわたって、その発光波長を調節することができる。

20

#### 【0054】

一般的には、量子ドットの粒径（直径）は0.5～20nmの範囲であることが好ましく、特に1～10nmの範囲であることが好ましい。なお、量子ドットのサイズ分布が狭いほど、より鮮明な発光色を得ることができる。

#### 【0055】

また、量子ドットの形状は特に限定されず、例えば、球状、棒状、円盤状、その他の形状であっても良い。量子ドットの粒径は、粒子ドットが球状でない場合、同体積を有する真球状の値とすることができる。

#### 【0056】

量子ドットの粒径、形状、分散状態等の情報については、透過型電子顕微鏡（TEM）により得ることができる。また、量子ドットの結晶構造、粒径については、X線結晶回折（XRD）により知ることができる。さらには、紫外-可視（UV-Vis）吸収スペクトルによって、量子ドットの粒径、表面に関する情報を得ることもできる。

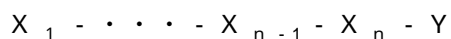
30

#### 【0057】

<保護材料>

本発明において、上記量子ドットを保護するために量子ドットの表面に配置される保護材料は、下記化学式（1）：

化学式（1）



（但し、化学式（1）において、 $X_1 \sim X_n$ はそれぞれ独立に炭素数が10～60の電荷輸送性化合物であり、 $n$ 個の電荷輸送性化合物が連結している。 $n$ は2以上の整数である。Yは量子ドット表面と連結する作用を生ずる連結基である。）

40

で表される化合物が前記連結基により量子ドット表面に連結した構造を有し、前記量子ドットのHOMO準位の値を $E(QD)$ 、前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ のHOMO準位の値をそれぞれ $E(X_1) \sim E(X_n)$ とした場合に、下記数式（I）、（II）及び（III）を満たすものである。

$$E(QD) - E(X_n) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式 (I)}$$

$$E(X_n) - E(X_1) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式 (II)}$$

$$E(X_k) - E(X_{k-1}) \geq 0 \text{ (eV)} \quad \text{式 (III)}$$

（但し、数式（III）は $n$ が3以上の場合に満たせば良く、数式（III）において、

50

k は、2 ~ n までの整数を表す。)

【0058】

本発明の保護材料において、 $X_1 \sim X_n$ として連結される、電荷輸送性化合物とは、正孔及び/又は電子を輸送する能力を有する化合物である。ここで、電荷輸送性とは、公知の光電流法により、電荷輸送による過電流が観測されることを意味する。 $X_1 \sim X_n$ として連結される一単位を構成する各電荷輸送性化合物としては、HOMO準位が上記数式を満たすように選択することにより、従来から発光デバイスで用いられてきた電荷輸送性化合物を適宜用いることができる。

【0059】

また、本発明において前記量子ドットのHOMO準位の値E(QD)は、非特許文献  
Mattoussi, H. et al. Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals. J. Appl. Phys. 83, 7965 - 7974 (1998)に記載されている値を用いることができる。また走査型トンネル分光法で直接決定するか、半導体結晶の大きさを有する球形井戸型ポテンシャルに束縛された有効質量をもつ粒子の波動関数に対する有効質量近似から求めることも出来る。

10

【0060】

保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ のHOMO準位の値E( $X_n$ )は、光電子分光装置AC-1(理研計器製)を用いて測定したイオン化ポテンシャルの値を用いる  
ことができる。測定は、洗浄済みのITO付きガラス基板(三容真空社製)上に、測定しようとする材料で形成した層を単層として形成し、光電子分光装置AC-1で光電子が放出されるエネルギー値で決定することができる。測定条件としては、50 nWの光量で0.05 eV刻みで行うことができる。

20

また、上記測定が困難な場合であっても、表2に示すように、分子軌道計算ソフトGaussian 03(ガウシアン社製、株式会社ヒューリンクスにより入手可能)により、B3LYP法に基底関数系6-31g(d)を用いて求めた計算値に0.5 eV加えて推定することができる。

【0061】

【表1】

材料名	計算値	実測値	実測値と計算値の差(X)	偏差(X-差の平均)	偏差の二乗
トリフェニルアミン	5.0	5.4	0.5	-0.03	0.00
フルオレン	5.7	6.1	0.4	-0.08	0.01
アントラセン	5.2	5.7	0.5	0.00	0.00
フェニルカルバゾール	5.3	5.8	0.5	0.00	0.00
CBP	5.3	5.9	0.6	0.15	0.02
TPD	4.7	5.2	0.5	0.00	0.00
合計			2.9 (平均0.5)	0.04	0.03

平均値 0.5 実測値-計算値=0.5±0.1

標準偏差 0.1

## 【0062】

保護材料  $X_1 - \dots - X_{n-1} - X_n - Y$  が、量子ドット (QD) 表面に連結して、 $X_1 - \dots - X_{n-1} - X_n - Y' - QD$  と連結している分子内において、前記量子ドットの HOMO 準位の値を  $E(QD)$ 、前記保護材料における電荷輸送性化合物  $X_1 \sim X_n$  の HOMO 準位の値をそれぞれ  $E(X_1) \sim E(X_n)$  とした場合に、下記数式 (I)、(II) 及び (III) を満たす。

$$E(QD) - E(X_n) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式 (I)}$$

$$E(X_n) - E(X_1) \geq 0.2 \text{ (eV)} \quad \text{式 (II)}$$

$$E(X_k) - E(X_{k-1}) \geq 0 \text{ (eV)} \quad \text{式 (III)}$$

式 (I) は、QD に連結して隣接する電荷輸送性化合物  $X_n$  としては、HOMO 準位の

10

20

30

40

50

値が、QDのHOMO準位の値よりも0.2以上小さい値となるものを選択することを示す。また、式(II)は、保護材料( $X_1 - \dots - X_{n-1} - X_n - Y$ )の連結基Yと反対側の末端に位置し、QD発光材料の表面に位置する化合物 $X_1$ としては、HOMO準位の値が、QDに連結して隣接する電荷輸送性化合物 $X_n$ のHOMO準位の値よりも0.2以上小さい値となるものを選択することを示す。また、式(III)は、連結する電荷輸送性化合物の数nが3以上の場合に、互いに隣接する電荷輸送性化合物において、QDから離れた側の化合物 $X_{k-1}$ のHOMO準位の値が、QDに近い側の化合物 $X_k$ のHOMO準位の値と比べて、同じか小さい値となるものを選択することを示す。すなわち式(III)は、保護材料において連結する電荷輸送性化合物の数nが3以上の場合に、中心に位置するQDから分子の外側に向かってHOMO準位の値が小さくなっていけば、隣接する電荷輸送性化合物のHOMO準位の値が同じ箇所があっても良いこと、中心に位置するQDから分子の外側に向かってHOMO準位の値が大きくなっている箇所がなければ良いことを表す。

10

このようにして、上記数式(I)、(II)及び(III)を満たすことにより、QD発光材料の1分子内において、中心に位置するQDから分子の外側に向かって、HOMOの準位が階段状に小さくなるように設定される。

#### 【0063】

式(I)において、 $E(QD) - E(X_n)$ は0.2(eV)以上であるが、中でも、好ましくは0.3(eV)以上である。また、式(II)において、 $E(X_n) - E(X_1)$ は0.2(eV)以上であるが、中でも、好ましくは0.3(eV)以上である。このような場合には、正孔輸送層とQDの間に大きな正孔注入障壁がなく階段状のエネルギー準位を形成できる点から好ましい。

20

一方、電荷輸送性化合物 $X_n$ からQDへの正孔注入性の点から、 $E(QD) - E(X_n)$ は1.0(eV)以下であることが好ましく、更に0.5(eV)以下であることが好ましい。

また、QDへの正孔注入性の点から、 $E(X_n) - E(X_1)$ は1.5(eV)以下であることが好ましく、更に0.7(eV)以下であることが好ましい。

#### 【0064】

前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ としては、炭素数が10~60であって、HOMO準位の値が上記数式(I)、(II)及び(III)を満たすように選択されれば、特に限定されない。正孔輸送性化合物、電子輸送性化合物、或いは、正孔及び電子輸送性化合物のいずれから選択されても良い。上記数式を満たす化合物が多いと言う点から、正孔輸送性化合物、或いは、正孔及び電子輸送性化合物から選択されることが好ましい。

30

電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ の炭素数を10~60としたのは、保護材料に用いられる一単位の化合物の分子量が大きすぎると、配位子の幅が大きくなることでQD表面に配位できる配位子の数が減り、QDへのキャリア注入性が乏しくなる恐れがあり、小さすぎると配位子が小さくなることでQDの安定性が低下し、凝集が生じる恐れがあるからである。なお、電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ の炭素数といった場合には、置換基の炭素数を含む全炭素数をいう。保護材料の一単位を構成する電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ の炭素数は、好ましくは10~30である。

40

#### 【0065】

前記保護材料における電荷輸送性化合物の連結数nは2以上の整数である。中でも、QD間の距離が増加することによりキャリアが突き抜けることを抑制する点から、nは5以下であることが好ましく、さらに3以下であることが好ましい。

#### 【0066】

前記保護材料における電荷輸送性化合物の連結は、単結合により行われることが、電荷輸送性化合物の連結が電荷輸送性化合物の性能を共役による電子状態の変化でその性能を低下させない点で好ましい。

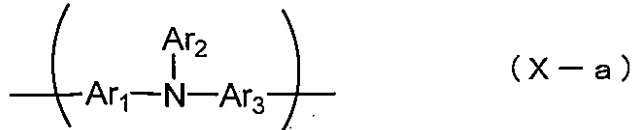
#### 【0067】

50

前記保護材料における電荷輸送性化合物  $X_1 \sim X_n$  としてはそれぞれ独立に、下記化学式 (X-a) 及び下記化学式 (X-b) よりなる群から選択される化合物を例示することができる。しかしながら、上記 HOMO 準位の値を満たすように適宜選択すれば良く、これらに限定されるものではない。

【0068】

【化11】



10

(式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$  は、それぞれ独立して、未置換若しくは置換の芳香環基、又は、芳香環基が単結合、窒素原子、炭素炭素二重結合を介して連結してなる基であり、芳香環の炭素数が 10 ~ 60 である基を示す。)

【0069】

ここで、芳香環基には、芳香族炭化水素基、及び芳香族複素環基が含まれる。芳香族炭化水素基、複素環基、又は、芳香族炭化水素基及び/又は複素環基が単結合、窒素原子、炭素炭素二重結合を介して連結してなる基のうち、置換基を有しない芳香環基の骨格としては、例えば、トリフェニルアミン等のアリアルアミン骨格、フルオレン骨格、ビフェニル骨格、ピレン骨格、アントラセン骨格、カルバゾール骨格、フェニルピリジン骨格、トリチオフェン骨格等のオリゴチオフェン骨格、フェニルオキサジアゾール骨格、フェニルtriaゾール骨格、ベンゾイミダゾール骨格、フェニルtriaジン骨格、ベンゾジアチアジン骨格、フェニルキノキサリン骨格、フェニレンピニレン骨格、フェニルシロール骨格、ジスチリルベンゼン骨格、オキサジアゾール骨格、オキサゾール骨格、オリゴチオフェン骨格、シクロペンタジエン骨格、ジスチリルピラジン骨格、ジスチリルアリーレン骨格、スチルベン骨格、芳香族炭化水素基及び/又は複素環基含有スピロ化合物、ピラゾロキノリン骨格、フェナントロリン骨格、ペリノン骨格、ペリレン骨格、及び、これらの骨格が組み合わされてなる骨格等が挙げられる。

20

30

【0070】

$X_1 \sim X_n$  として連結される一単位を構成する各電荷輸送性化合物において、縮合環は1つの単位に含まれ、窒素と結合する芳香環基は1つの単位に含まれ、スピロ化合物は1つの単位に含まれ、芳香環基に結合したアルキル基等の置換基はその芳香環基と同じ単位に含まれるものとする。

【0071】

保護材料の一単位として用いられる  $X_1 \sim X_n$  として用いられる電荷輸送性化合物においては、芳香環の炭素数が 10 ~ 60 であることが好ましく、更に好ましくは、10 ~ 30 であり、より更に好ましくは 10 ~ 20 である。保護材料の一単位として用いられる  $X_1 \sim X_n$  として用いられる電荷輸送性化合物において、芳香環の炭素数が大きすぎると配位子の幅が大きくなることで QD 表面に配位できる配位子の数が減り、QD へのキャリア注入性が乏しくなる恐れがあり、小さすぎると配位子が小さくなることで QD の安定性が低下し、凝集が生じる恐れがあるからである。

40

保護材料の一単位として用いられる  $X_1 \sim X_n$  として用いられる電荷輸送性化合物の芳香環は、中でも、5員環又は6員環の芳香環が 2 ~ 4 個、より好ましくは芳香環が 3 ~ 4 個、縮合乃至連結した芳香環が好適に用いられる。

【0072】

置換基を有する場合、その種類としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルアルキル基、アリアルアルコキシ基、複素環基、シア

50

ノ基、ニトロ基、ハロゲン原子などが挙げられる。中でも炭素数 1 ~ 20 の直鎖、又は分岐のアルキル基が好ましく、更に炭素数 1 ~ 12 の直鎖、又は分岐のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が好ましい。

【0073】

具体的に、正孔輸送性化合物のうち、アリールアミン誘導体の具体例としては、N, N'-ビス-(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン(TPD)、ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニル)ベンジジン(-NPD)、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA) 10、4, 4', 4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)など、カルバゾール誘導体としては4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)など、フルオレン誘導体としては、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)-9, 9-ジメチルフルオレン(DMFL-TPD)など、ジスチリルベンゼン誘導体としては、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン(DPAVB)など、スピロ化合物としては、2, 7-ビス(N-ナフタレン-1-イル-N-フェニルアミノ)-9, 9-スピロビフルオレン(Spiro-NPB)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9'-スピロビフルオレン(Spiro-TAD) 20などが挙げられる。

【0074】

また、電子輸送性化合物としては、例えば、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノリノール錯体誘導体、フェナントロリン類等を用いることができる。

更に具体的には、オキサジアゾール誘導体としては、(2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)(PBD)など、トリアゾール誘導体としては3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-ターシャルブチルフェニル-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)など、キノリノール錯体誘導体としてはトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(Alq<sub>3</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム錯体(BAlq)など、フェナントロリン類の具体例としては、バツキュプロイン、バツフェナントロリン等が挙げられる。

【0075】

電子輸送性化合物の中でも、本発明の保護材料における電荷輸送性化合物X<sub>1</sub> ~ X<sub>n</sub>として好適に用いられる化合物は、下記式(x-1) ~ (x-21)が例示される。なお、化学式の下に示したI<sub>p</sub>は、HOMO準位の測定値であり、I<sub>p</sub>\*は、分子軌道計算ソフトGaussian 03(ガウシアン社製、株式会社ヒューリンクスにより入手可能)により、B3LYP法に基底関数系6-31g(d)を用いて求めた計算値に0.5 eV加えて推定したHOMO準位の計算値である。

【0076】

10

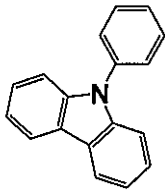
20

30

40

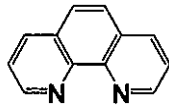
【化12】

(X-1)



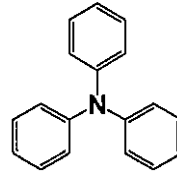
(Ip 5.8eV)

(X-2)



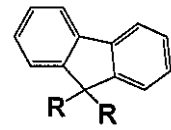
(Ip\* 6.8eV)

(X-3)



(Ip 5.4eV)

(X-4)



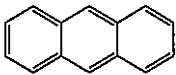
(Ip 6.1eV)

10

【0077】

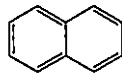
【化13】

(X-5)



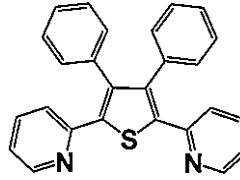
(Ip 5.7eV)

(X-6)



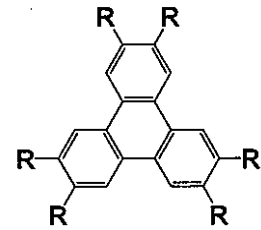
(Ip\* 6.3eV)

(X-7)



(Ip 6.0eV)

(X-8)



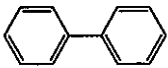
(Ip 6.1eV)

20

【0078】

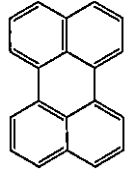
【化14】

(X-9)



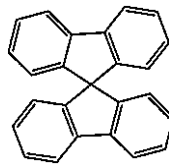
(Ip\*6.4eV)

(X-10)



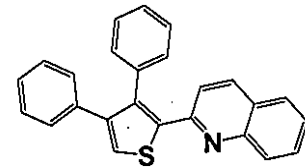
(Ip\*5.5eV)

(X-11)



(Ip\* 6.1eV)

(X-12)



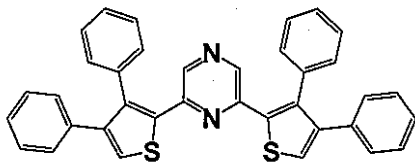
(Ip 6.2eV)

30

【0079】

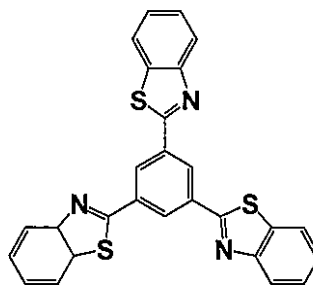
【化15】

(X-13)



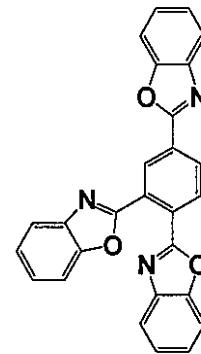
(Ip 6.0eV)

(X-14)



(Ip 5.93eV)

(X-15)



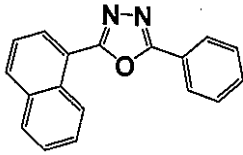
(Ip 5.93eV)

40

【0080】

【化16】

(X-16)

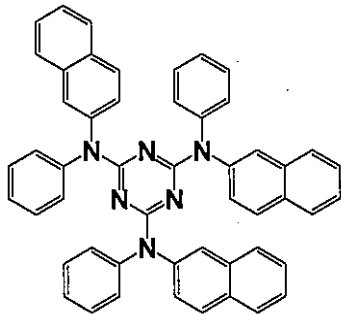


(lp 5.9eV)

【0081】

【化17】

(X-19)



(lp 5.77eV)

【0082】

上記の中でも、式(X-1)、式(X-2)、式(X-3)、式(X-4)、式(X-5)、式(X-6)が好適に用いられる。

【0083】

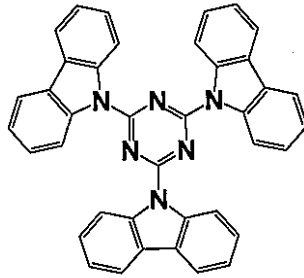
一方、化学式(1)で表される保護材料においてYはQDに連結し得る連結基である。連結基Yは、QDとイオン結合、共有結合等の化学結合により連結する。本発明においては、QD保護材料の1分子に含まれる連結基の数は、一方の末端に1つである。連結基が1分子内に2つ以上存在する場合には、QD保護材料同士が重合して発光層のバインダー成分とは相溶性の悪い連結基部分がバインダー成分側に露出して、バインダー成分とQD保護材料の相溶性を阻害する可能性がある。しかしながら、連結基の数が1分子内に1つの場合は、当該QD保護材料はQDと結合するか、2分子反応で二量体を形成して反応が停止する。当該二量体については、QDとの密着性は弱いため、洗い流す工程を付与すると膜中から容易に取り除くことができ、不純物として残り難いという利点がある。

【0084】

また、連結基Yは、少なくとも酸素原子(O)とハロゲン原子を含有する基、少なくとも窒素原子(N)を含有する基、又は、少なくとも硫黄原子(S)を含有する基であることが好ましく、具体例としては下記化学式(Y-1)~(Y-9)よりなる群から選択される基が挙げられる。

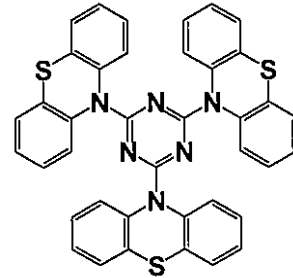
【0085】

(X-17)



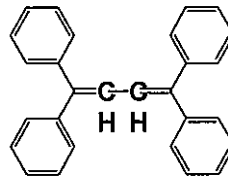
(lp 5.99eV)

(X-18)



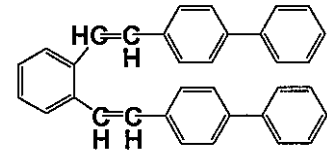
(lp 6.1eV)

(X-20)



(lp 5.87eV)

(X-21)



(lp 6.02eV)

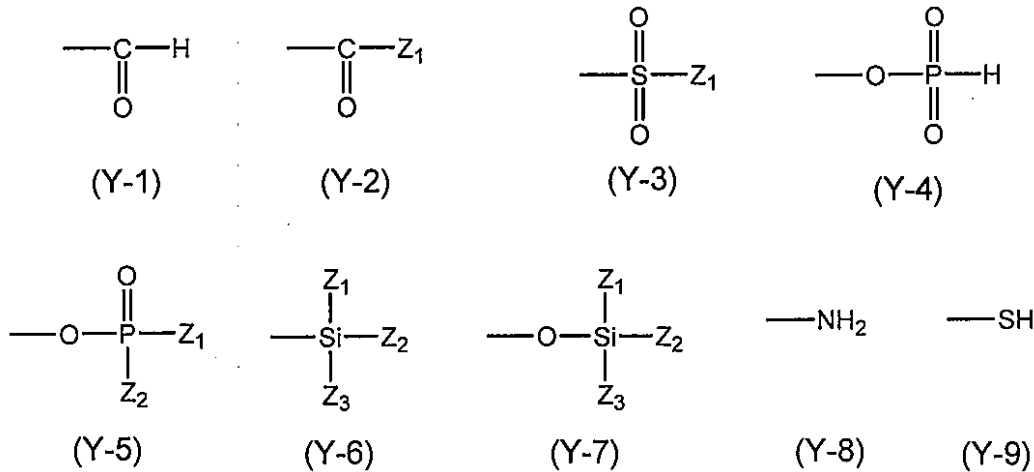
10

20

30

40

## 【化18】



10

## 【0086】

式(Y-1)~(Y-9)中、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>及びZ<sub>3</sub>は、各々独立にハロゲン原子、又はアルコキシ基を表し、特に塩素原子、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。これらの連結基Yは、通常、QDの表面に存在する反応性官能基(多くの場合は水酸基)と連結することで、QDの表面と結合する。

## 【0087】

20

連結基Yとしては、中でも、リン酸クロライド基(-OP(O)Cl<sub>2</sub>)が好ましい。リン酸クロライド基(-OP(O)Cl<sub>2</sub>)は、反応性が高いため、QD材料の表面をより強固に安定して保護することが可能になり、その結果高い駆動安定性が得られ、及び低駆動電圧を実現できるという利点がある。低駆動電圧を実現できるのは、反応性が高いため、QDを保護する場合に大過剰量の保護材料を用いる必要がなく、後から除去しきれずに残留して不純物となることが少ないことにも起因すると推定される。また、リン酸クロライド基(-OP(O)Cl<sub>2</sub>)は反応性が高いため、材料の利用効率が高いという利点がある。

また、連結基Yとして第一級アミノ基(-NH<sub>2</sub>)は、リン酸クロライド基(-OP(O)Cl<sub>2</sub>)に比べ反応性が乏しいが、QD表面への相互作用は窒素ないし硫黄原子上の非共有電子対を利用する場合や脱プロトンして生じるアニオンを利用する場合が多く、ハロゲンアニオンなどの副生成物を生じないため、発光層内の不純物量が低減され、その結果高い駆動安定性を実現するという点から好ましい。

30

## 【0088】

量子ドットの表面に配置される保護材料としては、前記化学式(1)で表される化合物が連結した構造のみではなく、他の構造が含まれていても良い。例えば、後述するように保護材料を置換して本発明の量子ドット発光材料を合成する場合に、置換前の保護材料が残留して含まれていても良い。

## 【0089】

本発明に係る量子ドット発光材料において、保護材料の含有量は、使用される量子ドットの粒径により適宜選択され、特に限定されない。溶媒やバインダー成分への分散安定性、及び発光効率を向上させる点から、量子ドット発光材料において、保護材料は、量子ドット100重量部に対して、通常、0.1~100重量部、好ましくは1~50重量部、更に好ましくは5~20重量部程度である。

40

## 【0090】

前記保護材料によるQDの保護方法としては、TOPO等の従来のアルキル鎖を主体とする保護材料で保護されたQD分散液に前記化学式(1)で表される保護材料を加えて一定時間攪拌し、当該アルキル鎖を主体とする保護材料を本発明に係る前記保護材料により置換し、保護する方法が、効率的にQDを保護できる点から好ましい。

しかしながら、本発明に係るQD発光材料を調製する方法は上記に限定されず、置換す

50

ることなく、Q Dを液相で結晶成長させる際に、前記化学式(1)で表される保護材料を分散剤として用いて、Q D表面に配位するように、反応させて得ても良い。

【0091】

本発明に係る量子ドット発光材料は、後述する発光デバイスに用いられることが好ましいが、その他に、例えば、太陽電池等にも用いることができる。

【0092】

#### II. 発光デバイス

本発明に係る発光デバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極と、そのうちの2つの電極間に配置された発光層を有し、更に、当該電極上には金属層を有していてもよい発光デバイスであって、

前記発光層が、上記本発明に係る量子ドット発光材料及びバインダー成分を含有することを特徴とする。

【0093】

上述のように、上記本発明に係る量子ドット発光材料は、2つ以上の電荷輸送性化合物を直列的に連結して量子ドットの表面に連結し、各電荷輸送性化合物のHOMO準位の値が、1つの量子ドット発光材料分子中で量子ドットに近づくにつれて、量子ドットのHOMO準位の値に階段状に近づくように設計されていることにより、量子ドットへの効率的な正孔注入性が実現され、且つ、量子ドット発光材料の溶媒中やバインダー成分中での分散安定性が向上したものである。そのため、上記本発明に係る量子ドット発光材料を発光層に含有する本発明の発光デバイスは、発光効率が向上し、良好な色純度を有するという効果を奏する。

【0094】

本発明の発光デバイスの一実施形態であるEL素子は、前記発光層として、前記量子ドット発光材料を含む発光層に加え、有機発光層を含むことも可能である。

【0095】

以下、本発明に係る発光デバイスの層構成について説明する。

図2は本発明に係る発光デバイスの基本的な層構成を示す断面概念図である。本発明の発光デバイスの基本的な層構成は、基板70上に設けられた電極10の表面に、正孔輸送層20、発光層30、電子輸送層40、電子注入層50、電極60が積層されたものである。

【0096】

正孔輸送層20は、電極10から発光層30への注入した正孔を発光層まで輸送する役割を有する。正孔輸送層と電極の間には、正孔の注入を促進する目的で正孔注入層を挿入することもできる。

発光層30は、発光の役割を有し、含有される量子ドット発光材料100が発光する他、図3のように有機発光ドーパント110として、有機蛍光材料あるいは有機りん光材料を含有することも可能である。複数の発光材料が発光する場合、図2乃至図6に示すように、エレクトロルミネッセンス発光及び/又はフォトルミネッセンス(PL)発光の場合がありうる。この発光層は単層からなる場合と図4のように多層(30及び31)からなる場合がある。また、図6のように正孔輸送層に発光体を含有する場合もある。

電子輸送層40は、電極60から発光層30への注入した電子を発光層まで輸送する役割を有する。電子輸送層と発光層の間には、正孔の突き抜けをブロックする正孔阻止層を挿入することもできる。さらに電子輸送層と電極60の間には、電子の注入層を促進する目的で電子注入層を挿入することもできる。

電極60は、対向する電極10との間に正孔輸送層20及び発光層30が存在する場所に設けられる。また、必要に応じて、図示しない第三の電極を有していてもよい。これらの電極間に電場を印加することにより、有機デバイスの機能を発現させることができる。

【0097】

本発明の発光デバイスの一実施形態であるEL素子は、前記Q Dを含有する発光層に加え、有機発光層を含むことも可能である。このような場合、例えば、有機発光層に青色発

10

20

30

40

50

光材料を有し、QDを含有する発光層にPL発光材料として緑色発光する量子ドットと赤色発光する量子ドットを有するようにし、量子ドットの含有量を調整することで容易に白色発光素子を作製することができる。

【0098】

尚、本発明の発光デバイスの層構成は、上記例示に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

以下、本発明に係る発光デバイスの各層について説明する。

<発光層>

【0099】

本発明の発光デバイスに含まれる発光層は、上記本発明に係る量子ドット発光材料及び発光層を形成するための結合作用を有するバインダー成分を必須成分として含有する。さらに本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば、従来公知の無機蛍光材料、並びに有機EL等で従来公知の有機系発光材料、及び電荷輸送性材料等のその他の成分を含有しても良い。

必須成分として含まれる上記本発明に係る量子ドット発光材料については、上述したので、ここでの説明を省略する。

【0100】

(バインダー成分)

バインダー成分は、従来から有機ELで一般に用いられている発光層ホスト材料及び電荷輸送性材料等の有機バインダー材料のなかから選び、用いることが好ましい。

有機ELで発光層ホスト材料として用いられる当該発光層のバインダー材料としては、例えば、色素系発光材料である、アリールアミン誘導体、アントラセン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体、カルバゾール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、スチルベン誘導体、スピロ化合物、チオフェン環化合物、テトラフェニルプタジエン誘導体、トリアゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ピラゾリンダイマー、ピリジン環化合物、フルオレン誘導体、フェナントロリン類、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体等を挙げることができる。また、これらの2量体、3量体、及びオリゴマー、並びに2種類以上の誘導体の化合物も用いることができる。

具体的には、トリフェニルアミン誘導体としては、N, N' -ビス-(3-メチルフェニル)-N, N' -ビス-(フェニル)-ベンジジン(TPD)、4, 4', 4'' -トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)、アリールアミン類としては、ビス(N-(1-ナフチル-N-フェニル)ベンジジン)(NPD)、オキサジアゾール誘導体としては、(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)(PBD)、アントラセン誘導体としては、9, 10-ジ-2-ナフチルアントラセン(DNA)、カルバゾール誘導体としては、4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル(CBP)、1, 4-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ベンゼン(DPVBi)、フェナントロリン類の具体例としては、バソキュプロイン、バソフェナントロリン等が挙げられる。これらの材料は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0101】

さらに、有機ELで金属錯体系発光層ホスト材料として用いられる前記発光層のバインダー材料としては、金属錯体系発光材料であるアルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体等、あるいは中心金属にAl、Zn、Be等、または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダール、キノリン構造等を有する金属錯体を挙げることができる。

10

20

30

40

50

具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(A1q<sub>3</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム錯体(BA1q)、トリ(ジベンゾイルメチル)フェナントロリンユーロピウム錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体(BeBq)を挙げることができる。これらの材料は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0102】

さらに、有機ELで高分子系発光層ホスト材料として用いられる前記発光層のバインダー材料として、高分子系発光材料を用いることができ、上記低分子系材料を分子内に直鎖、若しくは側鎖、又は官能基として導入されたもの、並びに重合体、及びデンドリマー等を使用することができる。例えば、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリフルオレノン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリキノキサリン誘導体、ポリアニリン誘導体、及びそれらの共重合体等を挙げることができる。

10

#### 【0103】

有機ELで電子輸送性材料として用いられる当該発光層のバインダー材料としては、例えば、フタロシアニン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリフィリン誘導体、等を挙げることができる。

#### 【0104】

(バインダー成分とQD保護材料の関係)

前記バインダー成分は、その化学構造の一部として、原子量の総和MAが100以上である部分Aを有し、前記量子ドット発光材料における前記保護材料のうち前記化学式(1)のX<sub>1</sub>-...-X<sub>n-1</sub>-X<sub>n</sub>の部分(以下、部分Bということがある)の原子量の総和MBが100以上であり、当該原子量の総和MBと前記原子量の総和MAが下記式(IV)の関係を満たし、前記部分Aの溶解度パラメータSAと、前記量子ドット発光材料における前記保護材料のうち前記化学式(1)のX<sub>1</sub>-...-X<sub>n-1</sub>-X<sub>n</sub>の部分の溶解度パラメータSBが、下記式(V)の関係を満たすことが好ましい。尚、本発明において、原子量の総和とは、分子の一部分に含まれる全ての原子の原子量の総和を意味する。

20

$$|MA - MB| / MB \leq 2 \quad \text{式(IV)}$$

$$|SA - SB| \leq 2 \quad \text{式(V)}$$

#### 【0105】

発光層に含まれるバインダー成分が前記部分Aを有し、及び前記量子ドット(QD)の保護材料が部分Bを有し、当該部分A、及び部分Bが上記式(IV)、(V)の関係を満たすことにより、当該部分Aと当該部分Bとの分子極性のマッチングが良好となり、前記発光層に含まれるバインダー成分と前記QD保護材料の相溶性が向上する。これにより、成膜した際、前記保護材料に保護されたQDの凝集を防ぎ、長駆動寿命、且つ、良好な色純度を有する発光デバイスを得ることができる。

30

#### 【0106】

前記バインダー成分の部分Aは、発光層のバインダー成分と前記QD保護材料の相溶性に主要な影響を与える部分であり、当該部分Aの原子の原子量の総和MAは、150以上がより好ましく、200以上がより更に好ましく、300以上が保護材料の熱力学的安定性の点からより更に好ましい。

40

前記部分Aがバインダー成分の1分子内に2つ以上含まれる、例えば、バインダー成分が繰り返し単位を有する高分子化合物である場合には、当該複数の部分Aに含まれる原子の原子量の総和は、部分Aを有するバインダー成分の分子量の1/3より大きいことが、発光層のバインダー成分とQD保護材料の相溶性をより向上させる点から好ましく、更に2/5以上、特に3/5以上が好ましい。

#### 【0107】

前記部分Bは、QD保護材料の分子中において、発光層のバインダー成分と前記QD保護材料の相溶性に主要な影響を与える部分であり、当該部分Bの原子の原子量の総和MBは、150以上が好ましく300以上がより更に好ましく、また、QD保護材料の分子量

50

の 2 / 5 以上がより好ましく、3 / 5 以上が特に好ましい。

【0108】

前記部分 A の原子の原子量の総和  $M_A$  と前記部分 B の原子の原子量の総和  $M_B$  は、下記式 (IV) を満たすことが好ましい。

$$|M_A - M_B| / M_B \leq 2 \quad \text{式 (IV)}$$

この様に、バインダー成分と前記 QD 保護材料は、 $M_A$  と  $M_B$  の差が小さい材料を選択して用いることが好ましい。 $M_A$  と  $M_B$  の差は小さいほど好ましく、 $|M_A - M_B| / M_B$  の値は、1 以下であることが好ましく、0.5 以下であることがより好ましい。

【0109】

また、前記部分 A の溶解度パラメータ  $S_A$  と、前記部分 B の溶解度パラメータ  $S_B$  は、下記式 (V) の関係を満たすことが好ましい。

$$|S_A - S_B| \leq 2 \quad \text{式 (V)}$$

この様に、バインダー成分と前記 QD 保護材料は、 $S_A$  と  $S_B$  の差が小さい材料を選択して用いることが好ましい。 $S_A$  と  $S_B$  の差は小さいほど好ましく、上記  $S_A$  と  $S_B$  の差は、1 以下であることが好ましく、0.5 以下であることが更に好ましい。

【0110】

溶解度パラメータ (以下、SP 値と呼称する場合がある。) とは、物質同士の相溶性、非相溶性を示す指標であり、分子中の基の極性と関係する指標である。接触する 2 つの物質間で SP 値の差が小さければ、2 つの分子同士の極性の差も小さくなる。この場合、2 つの物質間での凝集力が近くなるため、相溶性、溶解性が大きく、易溶性となり、界面の密着安定性、つまり接触面は安定に保たれる。一方、SP 値の差が大きければ、2 つの物質間での凝集力の差も大きくなる。この場合、相溶性、溶解性が小さく、難溶性乃至不溶性となり、2 つの物質の分散性は不安定であり、2 つの物質間での接触面積を小さくするように界面が変化する。

【0111】

SP 値の測定方法や計算方法は幾つかあるが、本発明においては、Bicerrano の方法 [Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc., New York (1993)] により決定する。Bicerrano の方法では高分子の溶解度パラメータを、原子団寄与法により求めている。

この文献から求められない場合は、他の公知の文献、例えば、Fedors の方法 [Fedors, R. F., Polymer Eng. Sci., 14, 147 (1974)] あるいは Askadskii の方法 [A. A. Askadskii et al., Vysokomol. Soyed., A19, 1004 (1977).] に示された方法を用いることができる。Fedors の方法では高分子の溶解度パラメータを、原子団寄与法により求めているが、原子団寄与法とは分子をいくつかの原子団に分割し、各原子団に経験パラメータを割り振って分子全体の物性を決定する手法である。

【0112】

分子の溶解度パラメータは以下の式で定義される。

$$\left( d^2 + p^2 + h^2 \right)^{1/2}$$

ここに、 $d$  は London 分散力項、 $p$  は分子分極項、 $h$  は水素結合項である。各項は、当該分子の構成原子団  $i$  の各項のモル引力乗数 ( $F_{di}$ ,  $F_{pi}$ ,  $E_{hi}$ ) 及びモル体積  $V_i$  を用いて以下の式で計算される。

【0113】

$$\begin{aligned} d^2 &= F_{di} / V_i \\ p^2 &= \left( F_{pi}^2 \right)^{1/2} / V_i \\ h^2 &= \left( E_{hi} / V_i \right)^{1/2} \end{aligned}$$

【0114】

構成原子団  $i$  の各項のモル引力乗数 ( $F_{di}$ ,  $F_{pi}$ ,  $E_{hi}$ ) 及び分子容  $V_i$  は表 1

10

20

30

40

50

に示す3次元溶解度パラメータ計算表に掲載の数値を用いる。この表に掲載されていない原子団については、各項のモル引力乗数 ( $F_{di}$ ,  $F_{pi}$ ,  $E_{hi}$ ) は van Krevelen による値 (下記文献 A 及び B) を使用し、モル体積  $V_i$  は Fedors による値 (文献 C) を使用する。

【0115】

【表2】

【表2】

Structural Group	F <sub>di</sub>	F <sub>pi</sub>	E <sub>hi</sub>	V <sub>i</sub>
-CH <sub>3</sub>	420	0	0	31.7
-CH <sub>2</sub> -	270	0	0	16.1
>CH-	80	0	0	-1.0
>C<	-70	0	0	-19.2
=CH <sub>2</sub>	403	94	143	28.5
=CH-	223	70	143	13.5
=C<	70	0	0	-5.5
-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1620	0	0	95.5
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1499	110	205	75.4
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (o,m,p)	1319	110	205	60.4
-F	221	542	—	18.0
-F(2置換、>CF <sub>2</sub> )	221	542	—	20.0
-F(3置換、-CF <sub>3</sub> )	221	542	—	22.0
-Cl	450	550	400	24.0
-Cl(2置換、>CCl <sub>2</sub> )	450	550	400	26.0
-Cl(3置換、-CCl <sub>3</sub> )	450	550	400	27.3
-Br	550	614	1023	29.0
-Br(2置換、>CBr <sub>2</sub> )	550	614	1023	31.0
-Br(3置換、-CBr <sub>3</sub> )	550	614	1023	32.0
-I	655	655	2046	32.2
-CN	430	1100	2500	24.0
-OH	210	500	20000	10.0
-OH(2置換又は隣接炭素上)	210	500	20000	13.0
-O-	235	409	2352	3.8
-COH(aldehyde)	470	800	4500	22.3
>C=O	290	770	2000	10.5
-COOH	530	420	10000	28.5
-COO-(ester)	390	490	7000	18.0
HCOO-(formate)	530	—	—	32.5
-CO-O-CO-(anhydride)	675	1105	4838	30.0
-NH <sub>2</sub>	280	419	8400	17.9
-NH-	160	210	3100	4.5
>N-	20	800	5000	-9.0
-NO <sub>2</sub> (aliphatic)	500	1070	1500	24.0
-NO <sub>2</sub> (aromatic)	500	1070	1500	32.0
->Si-O-	266	307	921	3.8
-S-(sulfide)	440	—	—	12.0
=PO <sub>4</sub> -(phosphate)	740	1890	6352	28.0
Ring(5員環以上)	190	—	—	13.5
Ring(3, 4員環以上)	190	—	—	18.0

【0116】

文献 A : K. E. Meusburger : "Pesticide Formulations : Innovations and Developments" Chapter 14 (Am. Chem. Soc.), 151-162 (1988)

文献 B : A. F. M. Barton : "Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters" (CRC Press Inc., Boca Raton, FL) (1983)

文献 C : R. F. Fedors : Polymer Eng. Sci., 14, (2), 147-154 (1974)

【0117】

10

20

30

40

50

尚、混合薄膜の凝集安定性を評価するための実験的な評価方法として、薄膜を加熱してその表面モルフォロジー変化を観察する方法があるが、基板や空気界面とのSP値のマッチングの影響を受け、さらに定量化も困難である。従って、混合薄膜の安定性を評価する方法として上記計算による方法が望ましい。

【0118】

発光層に含まれるバインダー成分の部分Aと前記QD保護材料の部分BとのSP値の差が、前記式(V)の様に小さい場合には、発光層のバインダー成分と前記QD保護材料との相溶性が高くなり、製膜した際に、発光層に前記QD保護材料で保護されたQDが均一に分散する。これにより、本発明に係る発光デバイスは、QDが凝集せずに、長駆動寿命を得ることができる。

10

【0119】

本発明において、前記連結基を有さないQD保護材料を用いる場合、部分Aに含まれる原子の原子量の総和MAが100未満の場合、部分Bに含まれる原子の原子量の総和MBが100未満の場合、前記MAと前記MBが上記式(IV)を満たさない場合、前記MBがQD保護材料の分子量の1/3以下の場合、及び/又はSAとSBが上記式(V)を満たさない場合、素子の寿命が短くなる恐れがある。これは、長時間の発光デバイスの駆動により、QD同士の凝集、相分離が生じ、色純度、発光の電流効率等の発光デバイスの性能が低下するためと推測される。

【0120】

前記バインダー成分は、前記量子ドット発光材料における前記保護材料を構成する $X_1 - \dots - X_{n-1} - X_n$ の電荷輸送性化合物のうち少なくとも1種と同一の骨格、又は同一の骨格内にスペーサー構造を含む類似骨格を有することが、発光層のバインダー成分と前記QD保護材料の相溶性を向上させ、当該QD保護材料により保護されたQDが発光層に均一に分散し、長駆動寿命化に寄与する点から好ましい。尚、骨格とは電荷輸送性化合物から置換基を除いた構造をいう。ここで、スペーサー構造を含むとは、骨格を伸長する原子が存在することを意味する。骨格を伸長する原子としては、炭素数1~12の炭化水素構造が好ましいが、エーテル結合等、その他の原子が含まれていても良い。

20

【0121】

前記バインダー成分に含まれる部分Aと前記QD保護材料に含まれる部分Bが共通に有する骨格としては、具体例としては、トリフェニルアミン等のアリアルアミン骨格、フルオレン骨格、ピフェニル骨格、ピレン骨格、アントラセン骨格、カルバゾール骨格、フェニルピリジン骨格、トリチオフェン骨格等のオリゴチオフェン骨格、フェニルオキサジアゾール骨格、フェニルトリアゾール骨格、ベンゾイミダゾール骨格、フェニルトリアジン骨格、ベンゾジアアジン骨格、フェニルキノキサリン骨格、フェニレンピニレン骨格、フェニルシロール骨格、ジスチリルベンゼン骨格、オキサジアゾール骨格、オキサゾール骨格、オリゴチオフェン骨格、シクロペンタジエン骨格、ジスチリルピラジン骨格、ジスチリルアリーレン骨格、スチルベン骨格、芳香環基含有スピロ化合物、ピラゾロキノリン骨格、フェナントロリン骨格、ペリノン骨格、ペリレン骨格、及び、これらの骨格が組み合わせられてなる骨格等が挙げられる。

30

【0122】

前記バインダー成分に含まれる部分Aと前記QD保護材料に含まれる部分Bは、骨格が同一又は類似していれば、骨格上の置換基の種類、数、位置が異なってもよい。骨格上に置換基を有する場合、その種類としては、例えば、炭素数1~20の直鎖、又は分岐のアルキル基が好ましく、更に炭素数1~12の直鎖、又は分岐のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等が好ましい。

40

【0123】

発光層に含まれるバインダー成分として、1種類、又は2種類以上の繰り返し単位を有する高分子化合物を用いる場合、通常、当該繰り返し単位の中から1種類又は2種類以上

50

を選択して部分Aとし、前記Q D保護材料に用いる正孔輸送性化合物としては、当該部分Aと同一の骨格、又は同一の骨格内にスペーサー構造を含む類似骨格から選択して用いることが好ましい。

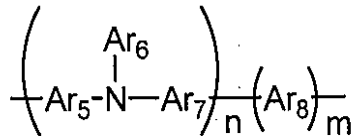
## 【0124】

前記発光層において、バインダー成分が下記化学式(2)で示される化合物であり、前記量子ドット発光材料の前記保護材料における電荷輸送性化合物 $X_1 \sim X_n$ がそれぞれ独立に、下記化学式(X-a)及び下記化学式(X-b)よりなる群から選択される化合物であることが好ましい。

## 【0125】

## 【化19】

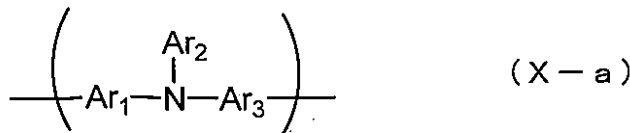
化学式(2)



(但し、 $\text{Ar}_5 \sim \text{Ar}_8$ は、それぞれ独立して、未置換若しくは置換の芳香環基、又は、芳香環基が単結合、窒素原子、炭素炭素二重結合を介して連結してなる基であり、芳香環の炭素数が10~60である基を示す。 $n$ は0~10000、 $m$ は0~10000であり、 $n+m=1 \sim 20000$ である。また、2つの繰り返し単位の配列は任意である。同一分子内に繰り返し単位 $-(\text{Ar}_5 - \text{N}(\text{Ar}_6) - \text{Ar}_7)-$ で表わされる繰り返し単位が2つ以上ある場合には、それらは互いに同じであっても良いし異なっても良い。同一分子内に $-(\text{Ar}_8)-$ で表わされる繰り返し単位が2つ以上ある場合には、それらは互いに同じであっても良いし異なっても良い。)

## 【0126】

## 【化20】



(式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ は、それぞれ独立して、未置換若しくは置換の芳香環基、又は、芳香環基が単結合、窒素原子、炭素炭素二重結合を介して連結してなる基であり、芳香環の炭素数が10~60である基を示す。)

## 【0127】

ここでの $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ 、及び、 $\text{Ar}_5 \sim \text{Ar}_8$ としては、前記量子ドット発光材料の化学式(X-a)及び化学式(X-b)における $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ と同様である。

上記化学式(X-a)及び化学式(X-b)、並びに化学式(2)において、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、及び $\text{Ar}_3$ の組み合わせは、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、及び $\text{Ar}_7$ の組み合わせと、少なくとも芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は芳香族炭化水素基及び/又は芳香族複素環基が単結合、窒素原子、炭素炭素二重結合を介して連結してなる基の骨格が同一であることが好ましい。また、上記化学式(X-a)及び化学式(X-b)、並びに化学式(2)において、 $\text{Ar}_4$ と $\text{Ar}_8$ も、少なくとも芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、又は芳香族炭化水素基及び/又は芳香族複素環基が単結合、窒素原子、炭素炭素二重結合を介して連結してなる基の骨格が同一であることが好ましい。

## 【0128】

具体的には、バインダー成分として上記化学式(2)で示される化合物が、下記式(3)で示されるポリ[(9,9-ジオクチルフルオレニル-2,7-ジイル)-co-(4

10

20

30

40

50

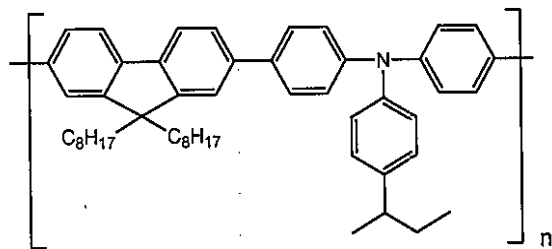
、4'-（N-（4-sec-ブチルフェニル））ジフェニルアミン）]（TFB）であるとき、前記QD保護材料は下記式（4）～（16）で示される化合物であることが、QD保護材料とQDとの界面を特に安定させ、QD保護材料により保護されたQDと発光層のバインダー成分との相溶性を向上し、且つ、QD保護材料と発光層のバインダー成分との界面を特に安定させ、QD保護材料と発光層のバインダー成分との密着安定性を保つことができ、発光デバイスの駆動安定性、及び長駆動寿命化に特に大きく寄与する。Rは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数4～60の複素環基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子よりなる群から選ばれる基を示す。Yは、連結基を示し、好ましくはリン酸クロライド基（-OP(O)Cl<sub>2</sub>）、第1級アミノ基（-NH<sub>2</sub>）が挙げられ、特に好ましくはリン酸クロライド基（-OP(O)Cl<sub>2</sub>）である。

10

【0129】

【化21】

化学式（3）

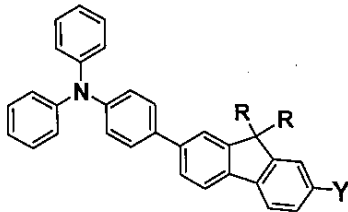


20

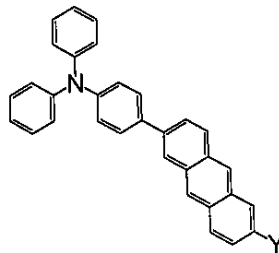
【0130】

【化22】

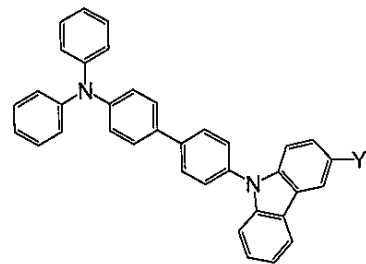
化学式（4）



化学式（5）

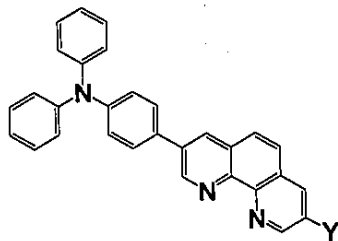


化学式（6）

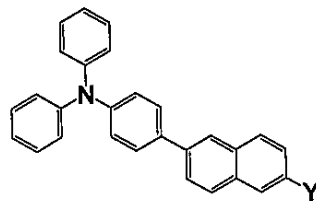


30

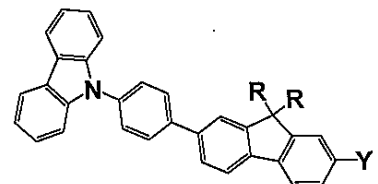
化学式（7）



化学式（8）



化学式（9）

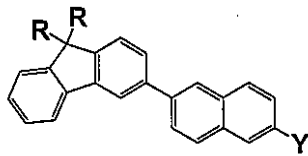


40

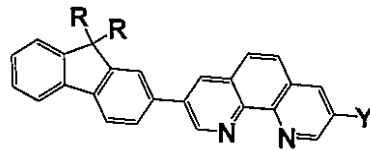
【0131】

【化23】

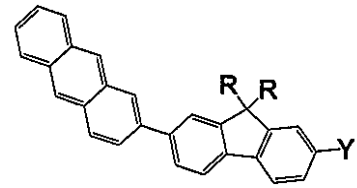
化学式(10)



化学式(11)



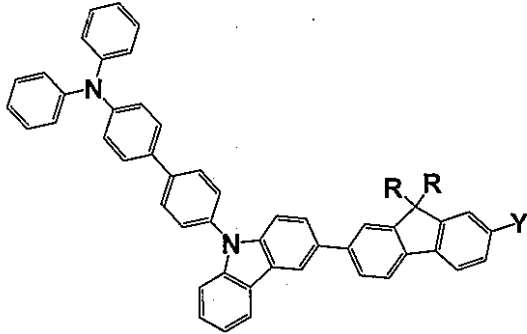
化学式(12)



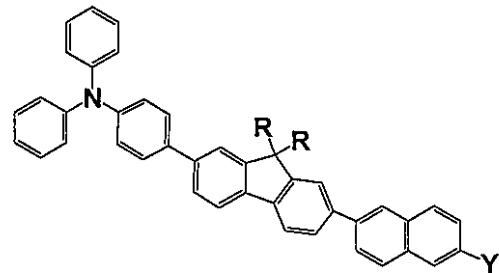
【0132】

【化24】

化学式(13)



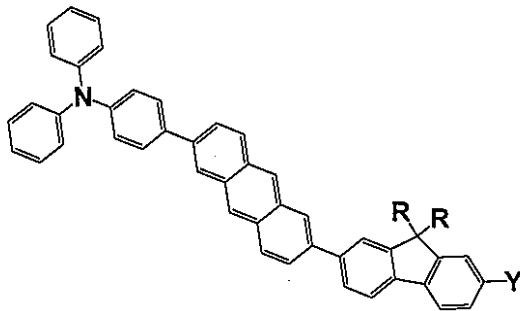
化学式(14)



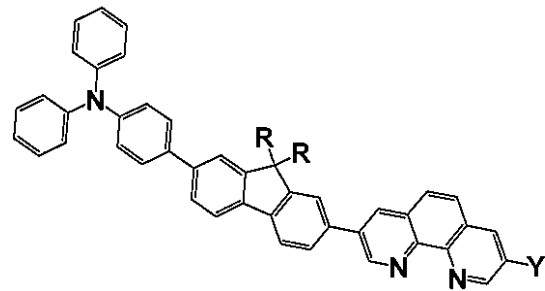
【0133】

【化25】

化学式(15)



化学式(16)



【0134】

また、例えば、発光層のバインダー成分にCBP(4,4-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニル)(下記化学式(17))を用いた場合には、QD保護材料として下記化学式(6)、(9)、(13)、及び(18)~(22)に示す化合物を好適に用いることができる。ここでRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~60のアリール基、炭素数6~60のアリールオキシ基、炭素数7~60のアリールアルキル、炭素数7~60のアリールアルコキシ基、炭素数4~60の複素環基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基を示す。Yは、連結基を示し、好ましくはリン酸クロライド基(-OP(O)Cl<sub>2</sub>)、第1級アミノ基(-NH<sub>2</sub>)が挙げられ、特に好ましくはリン酸クロライド基(-OP(O)Cl<sub>2</sub>)である。

【0135】

10

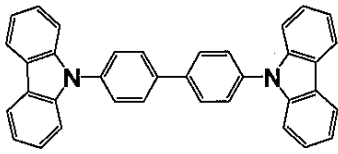
20

30

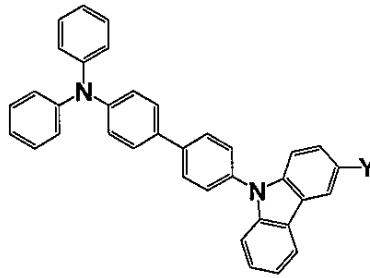
40

【化26】

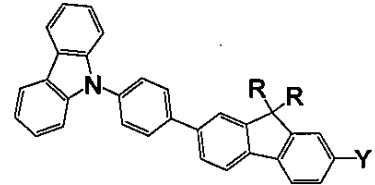
化学式(17)



化学式(6)



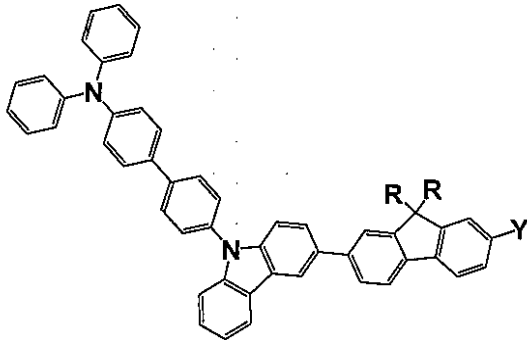
化学式(9)



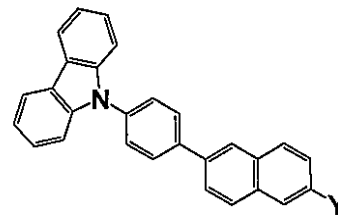
【0136】

【化27】

化学式(13)



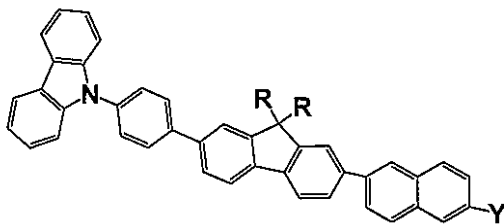
化学式(18)



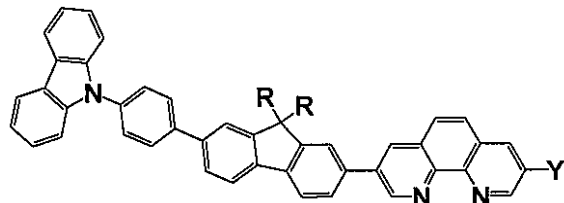
【0137】

【化28】

化学式(19)



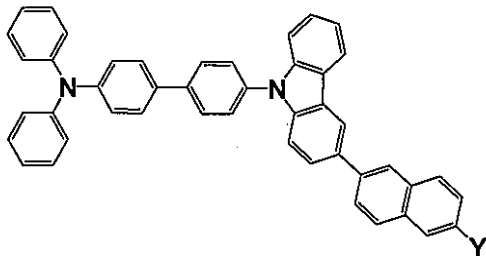
化学式(20)



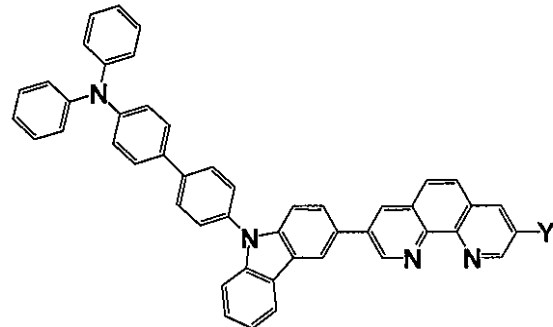
【0138】

【化29】

化学式(21)



化学式(22)



【0139】

また、例えば、発光層のバインダー成分にBCP(バソキュプロイン)(下記化学式(23))を用いた場合には、QD保護材料として下記化学式(7)及び(24)~(30)に示す化合物を好適に用いることができる。ここでRは、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~60のアリール基

10

20

30

40

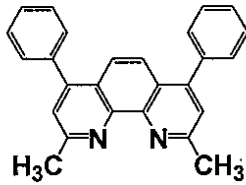
50

、炭素数 6 ~ 60 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 60 のアリールアルキル、炭素数 7 ~ 60 のアリールアルコキシ基、炭素数 4 ~ 60 の複素環基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子からなる群から選ばれる基を示す。Y は、連結基を示し、好ましくはリン酸クロライド基 ( - O P ( O ) C l <sub>2</sub> )、第 1 級アミノ基 ( - N H <sub>2</sub> ) が挙げられ、特に好ましくはリン酸クロライド基 ( - O P ( O ) C l <sub>2</sub> ) である。

【 0 1 4 0 】

【 化 3 0 】

化学式 ( 2 3 )

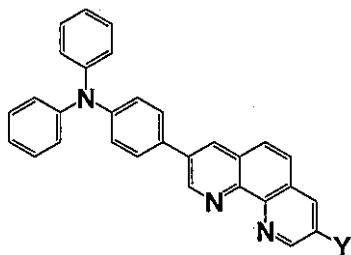


10

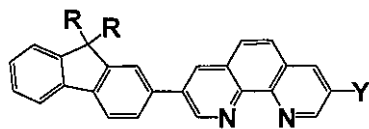
【 0 1 4 1 】

【 化 3 1 】

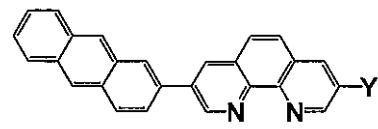
化学式 ( 7 )



化学式 ( 2 4 )



化学式 ( 2 5 )

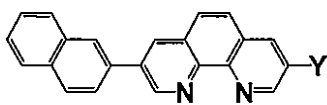


20

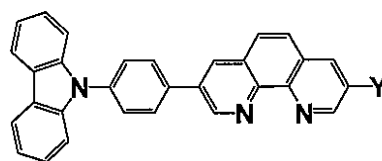
【 0 1 4 2 】

【 化 3 2 】

化学式 ( 2 6 )



化学式 ( 2 7 )

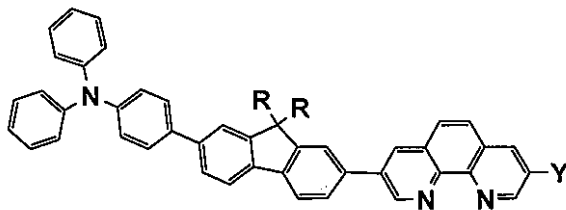


30

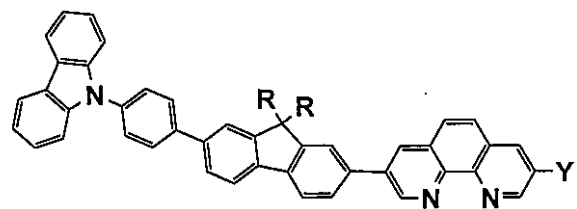
【 0 1 4 3 】

【 化 3 3 】

化学式 ( 2 8 )



化学式 ( 2 9 )

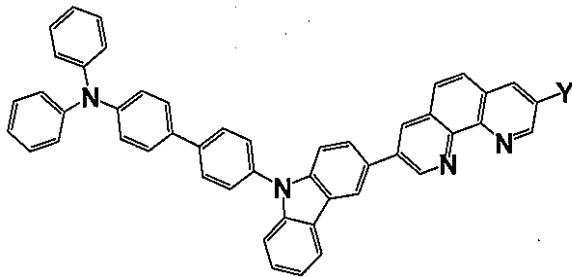


40

【 0 1 4 4 】

## 【化 3 4】

化学式 (30)



10

## 【0145】

発光層において、バインダー成分と量子ドット発光材料の配合比は、使用する材料の種類によって、適宜、調整すれば良い。従来は、バインダー成分100重量部に対して発光材料を1~20重量部程度の重量比で配合して用いることが一般的であったが、本発明においては、発光材料である量子ドットを、バインダー成分の使用量に対して比較的多量に配合して用いる方が、分子サイズ(nmオーダー)の長さスケールの密着安定性や電流効率等の点でより高い性能が得られるので好ましい。バインダー成分に対する量子ドット発光材料の配合比は、バインダー材料による結合作用が実用上不都合が無い程度に発揮できる範囲内で高くすることが出来る。

より具体的には、バインダー成分100重量部に対し、前記本発明に係る量子ドット発光材料の配合比を、好ましくは30重量部以上とすることができ、さらに好ましくは50重量部以上、さらに好ましくは80重量部以上とする。また、バインダー成分に対する量子ドット発光材料の配合比の上限については、通常200重量部まではバインダー材料の結合作用を十分に確保することができ、好ましくは170重量部以下とする。

20

## 【0146】

(有機発光材料)

有機発光材料としては、有機ELで一般的に用いられる発光層ドーパント材料を用いることができる。斯かるドーパント材料としては、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクドリン誘導体、スクアリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン誘導体、フェノキサゾン誘導体、キノキサリン誘導体、カルバゾール誘導体、フルオレン誘導体を挙げるこ

30

とができる。またこれらにスピロ基を導入した化合物も用いることができる。具体的には、1-tert-ブチル-リレン(TBP)、クマリン6、ナイルレッド、1,4-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ベンゼン(DPVBi)、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)等を挙げるこ

とができる。これらの材料は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、りん光系のドーパントとして、白金やイリジウムなどの重金属イオンを中心とし、りん光を示す有機金属錯体を使用可能である。具体的には、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)錯体(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、ビス(2-フェニルピリジン)(アセチルアセトネート)イリジウム(III)錯体((ppy)<sub>2</sub>Ir(acac))、トリス(1-フェニルキノリン)イリジウム(III)錯体(Ir(piq)<sub>3</sub>)、ビス(4,6-ジフルオロフェニルピリジナート)テトラキス(1-ピラゾリル)ボレート、イリジウム(III)錯体(FIr<sub>6</sub>)等を用いるこ

40

とができる。これらの材料は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。高分子系のドーパント材料の場合は、これらを分子構造の中に発光基として含んでも良い。

## 【0147】

(発光層のその他の材料)

上記発光層は、必要に応じて、膜強度を補強する等の目的で、上述のような発光層ホスト材料及び電荷輸送性材料とは異なる他のバインダー樹脂や硬化性樹脂を含んでも良

50

く、さらに塗布性改良剤などの添加剤を含んでいても良い。上記他のバインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。また、熱、又は光等により硬化するバインダー樹脂を含有していてもよい。これにより、発光層形成用塗工液を塗布する際に、当該塗工液を塗布する下地層に対する発光層の構成成分の溶出、例えば、有機EL素子の場合には、正孔輸送層の構成成分の溶出を低減することができる。熱、又は光等により硬化する材料としては、上記発光層材料において分子内に硬化性の官能基が導入されたもの、又は硬化性樹脂等を使用することができる。具体的に、硬化性の官能基としては、例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基などのアクリル系の官能基、又はビニレン基、エポキシ基、イソシアネート基等を挙げることができる。硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂であっても光硬化性樹脂であってもよく、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、シランカップリング剤等を挙げることができる。硬化性樹脂を用いる場合には、上述したように硬化性樹脂をバインダーとして、上記QD発光材料や下記の有機発光材料を硬化性樹脂中に分散させたものを発光層とすることができる。

10

#### 【0148】

上記発光層の膜厚は0.1~1000nm、特に10~100nmであることが、駆動電圧を抑えながら、発光層のピンホール欠陥を抑制できるため、より好ましい。

発光層は、発光材料を用いて、溶液塗布法、又は転写法により形成することができる。

#### 【0149】

上記発光層は、溶液塗布法により形成されたものであることが、製造プロセスが簡易であり、製造コストを抑えられる点から好ましい。溶液塗布法とは、発光層を形成するための主要材料（例えば、有機EL素子の場合には、量子ドット発光材料、及び前記バインダー成分などである）を1種、又は2種以上と、必要に応じて正孔のトラップにならないバインダー成分である樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、正孔注入電極、又は正孔輸送層上に塗布し、乾燥して発光層を形成する方法である。

20

溶液塗布法として、例えば、浸漬法、スプレーコート法、ノズルジェット法、インクジェット法、スピンコート法、ブレードコート法、デ IPP コート法、キャスト法、ロールコート法、パーコート法、ダイコート法などが挙げられる。単分子膜を形成したい場合には、浸漬法、デ IPP コート法が好適に用いられる。

#### 【0150】

転写法は、例えば、予めフィルム上に溶液塗布法又は蒸着法で形成した発光層を、電極上に設けた正孔輸送層に貼り合わせ、加熱により発光層を正孔輸送層に転写することにより形成される。また、フィルム、発光層、正孔輸送層の順に積層された積層体の正孔輸送層側を、電極に転写してもよい。

30

#### 【0151】

本発明は、発光層を湿式塗布法で形成することを特徴とするため、発光層を塗布プロセスで形成する場合はプロセスコストを下げるという利点がある。

#### 【0152】

<基板>

基板は、本発明の発光デバイスの支持体になるものであり、例えばフレキシブルな材質であっても、硬質な材質であってもよい。具体的に用いることができる材料としては、例えば、ガラス、石英、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート等を挙げることができる。

40

これらのうち、合成樹脂製の基板を使用する場合には、ガスバリア性を有することが望ましい。基板の厚さは特に限定されないが、通常、0.5~2.0mm程度である。

#### 【0153】

<電極>

本発明の発光デバイスは、基板上に対向する2つ以上の電極を有する。

本発明の発光デバイスにおいて、電極は、金属、又は金属酸化物で形成されることが好

50

ましく、例えば、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ（ITO）、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム / 銅混合物、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、アルミニウム / 酸化アルミニウム混合物、リチウム / アルミニウム混合物等が用いられるが、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び / 又はスズの酸化物などの金属酸化物により形成することができる。

10

#### 【0154】

電極は、通常、基板上にスパッタリング法、真空蒸着法などの方法により形成されることが多いが、塗布法やディップ法等の湿式法により形成することもできる。電極の厚さは、各々の電極に要求される透明性等により異なる。透明性が必要な場合には、電極の可視光波長領域の光透過率が、通常、60%以上、好ましくは80%以上となることが望ましく、この場合の厚さは、通常10～1000nm、好ましくは20～500nm程度である。

また、電極上に、更に金属層を有していても良い。金属層は金属が含まれる層をいい、上述のような通常電極に用いられる金属や金属酸化物から形成される。

20

#### 【0155】

<その他>

本発明の発光デバイスは、必要に応じて、適宜、電子注入電極と発光層の間に、従来公知の電子注入層及び / 又は電子輸送層を有していてもよい。

また、必要に応じて、適宜、正孔注入電極と発光層の間に、従来公知の正孔注入層及び / 又は正孔輸送層を有していてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0156】

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。尚、実施例中、部は特定しない限り、重量部を意味する。

30

#### 【0157】

実施例において行った評価方法は以下の通りである。

##### (1) 膜厚の測定

本発明で記述される各層の厚さは、特に記載がない限り、洗浄済みのITO付きガラス基板（三容真空工業（株）製）上へ各層を単膜で形成し、作製した段差を測定することによって決定した。膜厚測定には、プローブ顕微鏡（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製、Nanopics1000）を用いた。

##### (2) 有機EL素子の輝度及び電流効率

実施例において作製された有機EL素子の電流効率は、電流 - 電圧 - 輝度（I - V - L）測定により算出した。I - V - L測定は、陰極を接地して陽極に正の直流電圧を100mV刻みで走査（1sec./div.）して印加し、各電圧における電流と輝度を記録して行った。輝度はトプコン（株）製輝度計BM-8を用いて測定した。得られた結果を基に、電流効率（cd/A）は発光面積と電流と輝度から計算して算出した。

40

##### (3) 色度の測定

色度は、E94色差色（CIE 1994）で評価した。色度は、トプコン（株）製分光放射計SR-2を用いて有機EL素子の発光スペクトルを測定し、上記装置で計算して求めた。

##### (4) 蛍光スペクトルの測定

蛍光スペクトルは、日立分光蛍光光度計F-4500を用いて測定した。ガラス上に測

50

定しようとする材料からなる単層膜を作製し、その分光蛍光光度計にて励起光波長 360 nm で得られた蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルは、EL 蛍光スペクトル成分の判別に利用した。

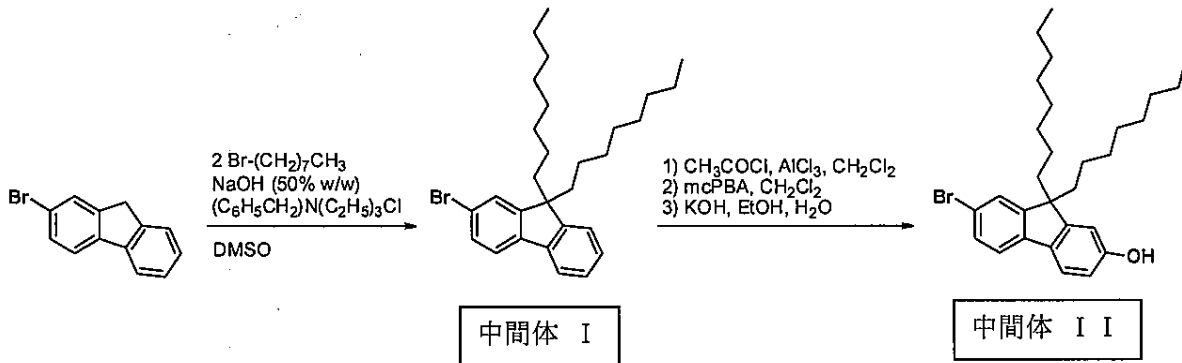
【0158】

<実施例 1：量子ドット発光材料 1>

2-ブロモフルオレン（東京化成社製）を出発原料にして、Adv. Mater., 1999, 11(8), 671-675.、J. Org. Chem., 1977, 42(25), 4144-4146. に記載の方法に従い、下記中間体 I、II を合成した。中間体 II を用いて特開 2008-47890 号公報記載の方法に従い、下記化学式を有する保護材料 1 を合成した。

【0159】

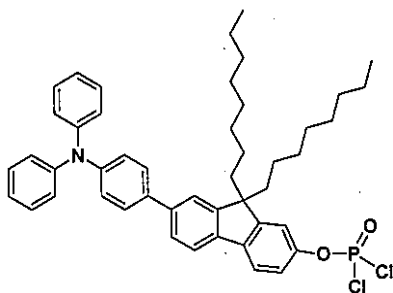
【化 35】



【0160】

【化 36】

保護材料 1



【0161】

上記化学式を有する保護材料 1 を用いて、本発明に係る量子ドット発光材料 1 を調製した。具体的にはトルエンに保護材料 1 と量子ドット（エビデントテクノロジー社製、緑色発光、発光波長 530 nm、トルエン中に分散）が 1：5（固形分重量比）になるように溶解し、室温で 24 時間攪拌して本発明に係る量子ドット発光材料 1 を調製した。

【0162】

<実施例 2：量子ドット発光材料 2>

中間体 I を原料とし、特開 2008-47890 号公報記載の方法に従い下記中間体 II を合成し、文献（精密有機合成：南江堂、Lutz - Friedjan Tietze、Theophil Eicher 著、高野誠一、小笠原国郎 訳 p. 142 及び 147）に記載の手法に従い、ニトロ化、つづく還元により、下記化学式を有する保護材料 2 を合成した。

【0163】

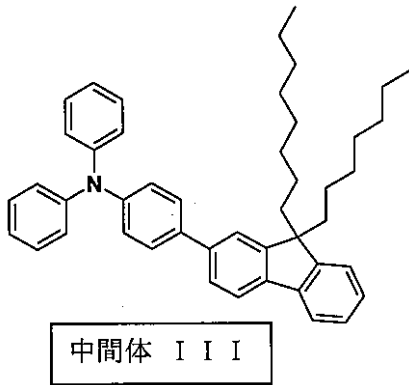
10

20

30

40

## 【化 3 7】

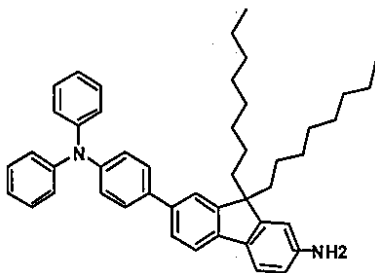


10

## 【0164】

## 【化 3 8】

## 保護材料 2



20

## 【0165】

上記化学式を有する保護材料 2 を用いて、実施例 1 と同様にして、本発明に係る量子ドット発光材料 2 を調製した。

## 【0166】

< 実施例 3 : 量子ドット発光材料 3 >

上記保護材料 1 を原料とし、塩基性条件下加水分解反応を行うことにより、下記化学式を有する保護材料 3 を合成した。

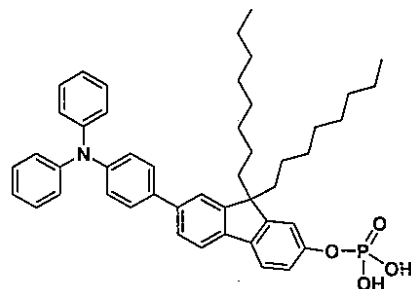
30

下記化学式を有する保護材料 3 を用いて、実施例 1 と同様にして、本発明に係る量子ドット発光材料 3 を調製した。

## 【0167】

## 【化 3 9】

## 保護材料 3



40

## 【0168】

< 比較例 1 : 比較量子ドット発光材料 1 >

特開 2008 - 47890 号公報記載の方法に従い、下記化学式を有する比較保護材料 1 を合成した。

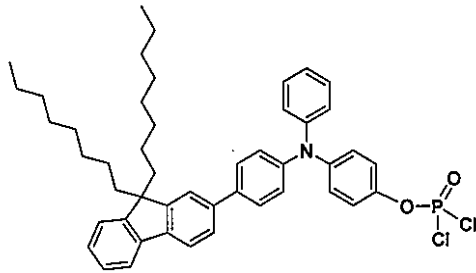
下記化学式を有する比較保護材料 1 を用いて、実施例 1 と同様にして、比較量子ドット発光材料 1 を調製した。

50

【0169】

【化40】

## 比較保護材料1



10

【0170】

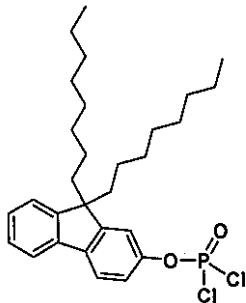
&lt; 比較例2：比較量子ドット発光材料2 &gt;

下記化学式を有する比較保護材料2は2-ヒドロキシフルオレン（アルドリッチ社製）を原料とし、Adv. Mater., 1999, 11(8), 671-675.記載の方法に従いアルキル鎖を導入した後、比較保護材料1と同様の手法で合成した。用いて、実施例1と同様にして、比較量子ドット発光材料2を調製した。

【0171】

【化41】

## 比較保護材料2



20

【0172】

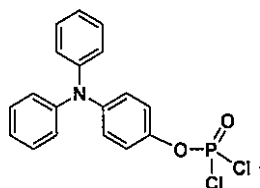
&lt; 比較例3：比較量子ドット発光材料3 &gt;

特開2008-47890号公報記載の方法に従い、下記化学式を有する比較保護材料3を合成した。比較保護材料3を用いて、実施例1と同様にして、比較量子ドット発光材料3を調製した。

【0173】

【化42】

## 比較保護材料3



40

【0174】

&lt; 実施例4 &gt;

ITO / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 量子ドット含有発光層 / 正孔阻止層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

ガラス基板の上に透明陽極、正孔注入層、正孔輸送層、量子ドット含有発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、陰極の順番に製膜して積層し、最後に封止して有機EL

50

素子を作製した。透明陽極と正孔注入層以外は、水分濃度 0.1 ppm 以下、酸素濃度 0.1 ppm 以下の窒素置換グローブボックス内で作業を行った。

まず、透明陽極として酸化インジウム錫 (ITO) の薄膜 (厚さ: 150 nm) を用いた。ITO 付ガラス基板 (三容真空工業 (株) 製) をストリップ状にパターン形成した。パターン形成された ITO 基板を、中性洗剤、超純水の順番に超音波洗浄し、UV オゾン処理を施した。

次に、洗浄された陽極の上に、正孔注入層としてポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) - ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT-PSS) 薄膜 (厚み: 20 nm) を形成した。PEDOT-PSS 溶液を大気中でスピコート法により塗布して製膜した。PEDOT-PSS 製膜後、水分を蒸発させるために大気中でホットプレートを用いて乾燥させた。

10

次に、作製した正孔注入層の上に、正孔輸送層としてポリ [(9,9-ジ- $\{$ 5ペンテニル $\}$ -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) の薄膜 (厚さ: 10 nm) を塗布法で形成した。この薄膜は、塗工液として、トルエンに TFB (アメリカン・ダイ・ソース社製) を溶解させた溶液を用い、大気中でスピコート法により塗布して作製した。製膜後、トルエンを蒸発させるために大気中でホットプレートを用いて 200 で 1 時間乾燥させた。

次に、作製した正孔輸送層の上に、量子ドット含有発光層としてバインダー成分である TFB と発光中心である量子ドット発光材料 (QD) の混合薄膜 (厚さ: 20 nm) を塗布法で形成した。この混合薄膜は、塗工液として、トルエンに TFB と実施例 1 で得られた量子ドット発光材料 (緑色発光、発光波長 530 nm、トルエン中に分散) が 1:1 (子固形分重量比) になるように溶解させた溶液を用い、大気中でスピコート法により塗布して作製した。混合製膜後、トルエンを蒸発させるために大気中でホットプレートを用いて乾燥させた。

20

次に、作製した有機発光層の上に電子輸送層として、トリス (8-キノリノール) アルミニウム錯体 ( $Alq_3$ ) (厚さ: 60 nm) を形成した。真空中 (圧力:  $1 \times 10^{-4}$  Pa) で、抵抗加熱蒸着法により製膜した。次に、作製した電子輸送層の上に、電子注入層として LiF (厚さ: 0.5 nm)、陰極として Al (厚さ: 120 nm) を順次製膜した。真空中 (圧力:  $1 \times 10^{-4}$  Pa) で、抵抗加熱蒸着法により製膜した。最後に、陰極形成後、グローブボックス内にて無アルカリガラスと UV 硬化型エポキシ接着剤を用いて封止し、実施例 4 の有機 EL 素子を作製した。

30

【0175】

<実施例 5>

実施例 4 において、量子ドット含有発光層を構成する量子ドット発光材料として、実施例 1 で得られた QD 発光材料の代わりに、実施例 2 で得られた QD 発光材料 (緑色発光、発光波長 530 nm、トルエン中に分散) を用いて作製した以外は実施例 4 と同様にして、実施例 5 の有機 EL 素子を作製した。

【0176】

<実施例 6>

実施例 4 において、量子ドット含有発光層を構成する量子ドット発光材料として、実施例 1 で得られた QD 発光材料の代わりに、実施例 3 で得られた QD 発光材料 (緑色発光、発光波長 530 nm、トルエン中に分散) を用いて作製した以外は実施例 4 と同様にして、実施例 6 の有機 EL 素子を作製した。

40

【0177】

<比較例 4>

実施例 4 において、量子ドット含有発光層を構成する量子ドット発光材料として、実施例 1 で得られた QD 発光材料の代わりに、比較例 1 で得られた比較 QD 発光材料 (緑色発光、発光波長 530 nm、トルエン中に分散) を用いて作製した以外は実施例 4 と同様にして、比較例 4 の有機 EL 素子を作製した。

50

## 【0178】

## &lt;比較例5&gt;

実施例4において、量子ドット含有発光層を構成する量子ドット発光材料として、実施例1で得られたQD発光材料の代わりに、比較例2で得られた比較QD発光材料（緑色発光、発光波長530nm、トルエン中に分散）を用いて作製した以外は実施例4と同様にして、比較例5の有機EL素子を作製した。

## 【0179】

## &lt;比較例6&gt;

実施例4において、量子ドット含有発光層を構成する量子ドット発光材料として、実施例1で得られたQD発光材料の代わりに、比較例3で得られた比較QD発光材料（緑色発光、発光波長530nm、トルエン中に分散）を用いて作製した以外は実施例4と同様にして、比較例6の有機EL素子を作製した。

## 【0180】

## &lt;評価&gt;

上記各実施例、比較例から得られた有機EL素子について、輝度、色度、電圧、電流効率の測定を行った。その結果を表5に示す。また、各実施例、比較例で用いたバインダー成分の部分A、及びQD保護材料の部分Bの構造、E(QD)、E(X<sub>1</sub>)、E(X<sub>2</sub>)、部分A及び部分Bの原子量の総和、溶解度パラメータについて、表3乃至表4に示す。図7に示した実施例4の有機EL素子の蛍光スペクトルから、緑色QDからの発光が確認され、色度CIE(0.28, 0.64)が得られた。QD発光の裾の部分の成分は、Alqの発光成分である。実施例4～6も同様に緑色QDからの発光が確認された。

## 【0181】

上記にて得られた実施例4、比較例4のEL素子について、輝度100cd/m<sup>2</sup>での電流効率を比較したところ、比較例4が3.8cd/Aであるのに対して、実施例4は4.4cd/Aであった。

これは、実施例4のEL素子では、QDの保護材料に分子内のエネルギー順位を階段状に配置した保護材料を用いたため、QDへのエネルギー移動を効率的に行えるようになったためと推定される。実施例4は、比較例4と比べて、駆動電圧も低くなり、効率の高い発光が得られている。

さらに実施例4と比較例5、比較例6の電流効率を比較したところ、比較例5、比較例6に対して実施例4の方が1.22倍高効率であった。実施例4のEL素子では、QDの保護材料に分子内のエネルギー順位を階段状に配置し、QDへのエネルギー移動を効率的に行えるようになり、且つ、嵩高い分子を用いたためバインダー中へ量子ドットを均一に分散できるからと推定される。

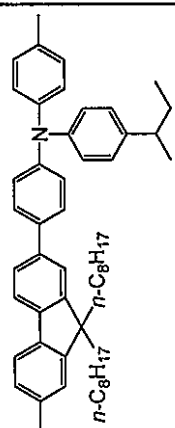
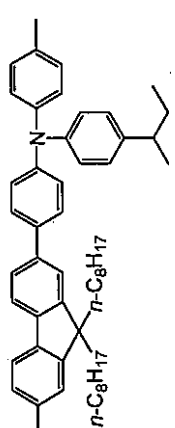
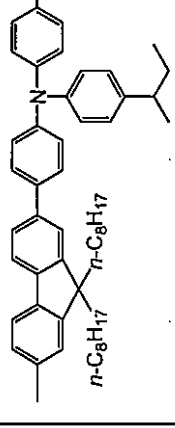
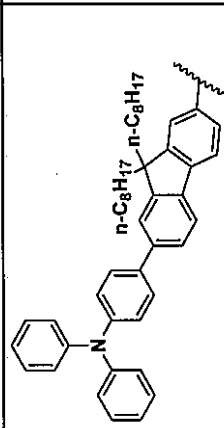
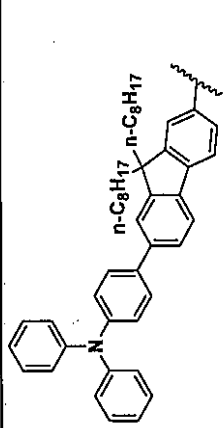
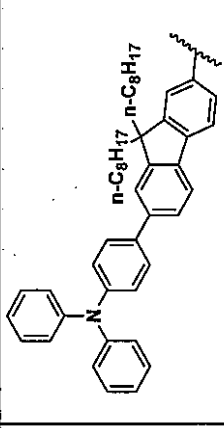
## 【0182】

実施例4と実施例5及び6の電流効率を比較すると、QD保護材料における連結基の違いによる電流効率や色度などの発光特性の違いは小さいことが分かる。ただし実施例4及び5の駆動電圧の方が、リン酸基を用いた実施例6よりも低電圧化している。この結果について、実施例4は、QD保護材料の連結基であるリン酸クロライド基の反応性が高いため、QDの表面をより強固に安定して保護することが可能になり、更に、未反応な保護材料やQDから脱離した保護材料などの不純物が少ないためだと考えられる。また、実施例5においては、QD保護材料の連結基である第1級アミノ基は、QD表面への相互作用が窒素上の非共有電子対を利用する場合や脱プロトンして生じるアニオンを利用する場合が多く、ハロゲンアニオンなどの副生成物を生じないため、発光層内の不純物量が低減され、低電圧化したと考えられる。

## 【0183】

【表3】

【 0 1 8 4 】

	実施例4	実施例5	実施例6
バインダー成分の部分A			
QD保護材料の部分B			
QD保護材料の連結基	リン酸クロライド基	第1級アミノ基	リン酸基
E(QD)	6.8	6.8	6.8
E(X2)	6.1	6.1	6.1
E(X1)	5.4	5.4	5.4
部分Aの原子量の総和MA	688	688	688
部分Bの原子量の総和MB	633	633	633
部分Bの原子量MB/保護材料の分子量	0.83	0.98	0.93
MA-MB / MB	0.1	0.1	0.1
SA	18.8	18.8	18.8
SB	19.1	19.1	19.1
SA-SB	0.3	0.3	0.3

10

20

30

40

【表4】

【 0 1 8 5 】

	比較例4	比較例5	比較例6
バインダー成分の部分A			
QD保護材料の部分B			
QD保護材料の連結基	リン酸クロライド基	リン酸クロライド基	リン酸クロライド基
E(QD)	6.8	6.8	6.8
E(X2)	5.4	—	—
E(X1)	6.1	6.1	5.4
部分Aの原子量の総和MA	688	688	688
部分Bの原子量の総和MB	633	390	244
部分Bの原子量MB/保護材料の分子量	0.83	0.74	0.65
MA-MB / MB	0.1	0.8	1.8
SA	18.8	18.8	18.8
SB	19.1	18.3	20.6
SA-SB	0.3	0	1.8

10

20

30

40

【表 5】

[表5]

	初期特性(100A/m <sup>2</sup> )			
	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	色度 CIE (x,y)	電圧 (V)	電流効率 (cd/A)
実施例4	443	(0.28,0.64)	9.2	4.4
実施例5	442	(0.28,0.64)	9.4	4.4
実施例6	426	(0.28,0.64)	11.0	4.3
比較例4	378	(0.28,0.64)	9.6	3.8
比較例5	363	(0.28,0.64)	9.6	3.6
比較例6	364	(0.28,0.64)	9.5	3.6

10

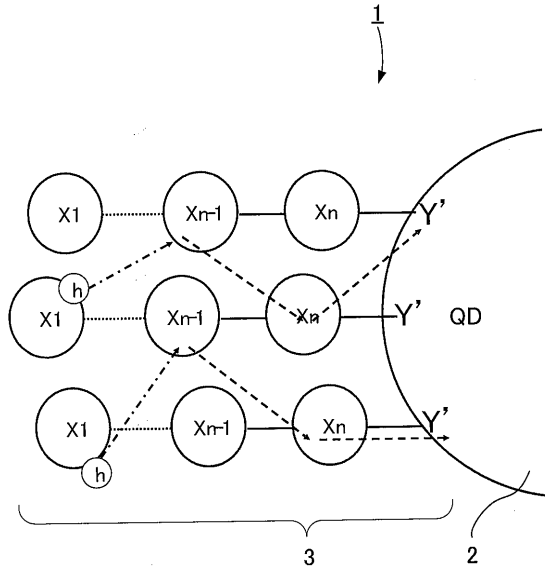
【符号の説明】

【 0 1 8 6 】

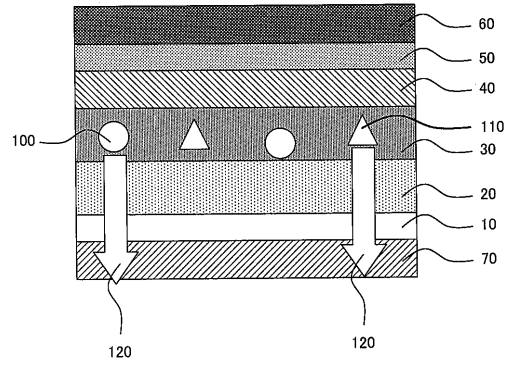
- 1 量子ドット発光材料
- 2 量子ドット
- 3 保護材料
- 1 0 電極
- 2 0 正孔輸送層
- 3 0 発光層
- 3 1 発光層
- 4 0 電子輸送層
- 5 0 電子注入層
- 6 0 電極
- 7 0 基板
- 1 0 0 量子ドット発光材料
- 1 1 0 有機発光ドーパント
- 1 2 0 E L 発光
- 1 3 0 P L 発光

20

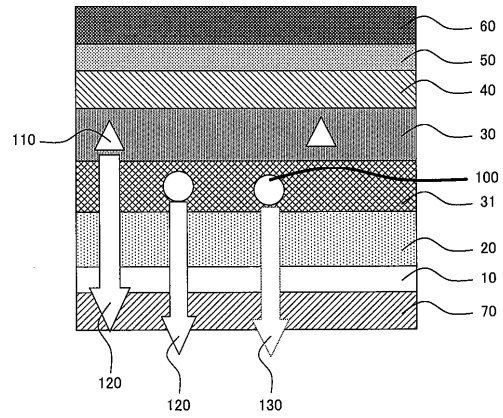
【図1】



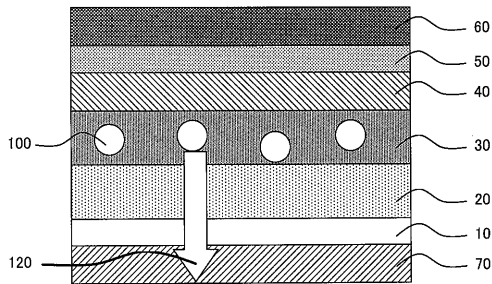
【図3】



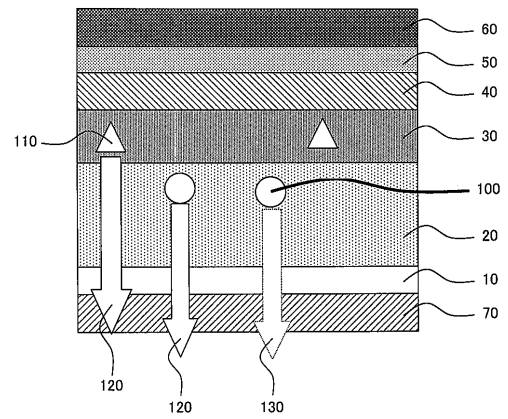
【図4】



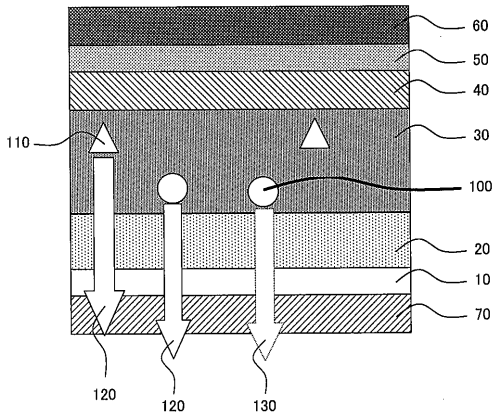
【図2】



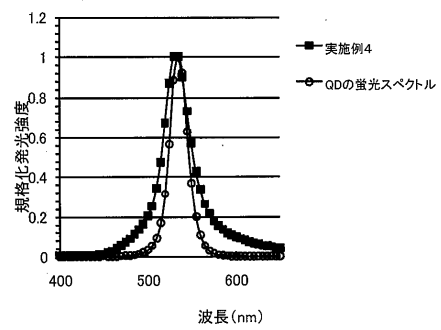
【図6】



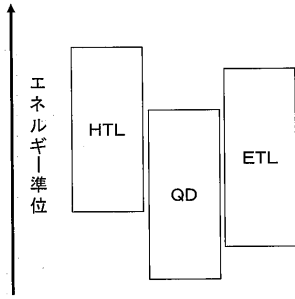
【図5】



【図7】



【図8】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 天野 寛子  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
- (72)発明者 上野 滋弘  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 特表2005-502176(JP,A)  
特開2004-315661(JP,A)  
特開2008-053293(JP,A)  
特開2008-214363(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |             |
|------|-------------|
| H05B | 33/14       |
| H01L | 51/50       |
| C09K | 11/00-11/89 |