

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 1 月 31 日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/013069 A1

(51) 国際特許分類:
H05B 33/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063971

(22) 国際出願日: 2007 年 7 月 13 日 (13.07.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-205625 2006 年 7 月 28 日 (28.07.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): HOYA
株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525
東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池西 美穂
(IKENISHI, Miho) [JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中
落合 2 丁目 7 番 5 号 HOYA 株式会社内 Tokyo (JP).
小林 哲 (KOBAYASHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒1618525 東
京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 HOYA 株式会
社内 Tokyo (JP). 井口 由紀 (IGUCHI, Yuki) [JP/JP];
〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号
HOYA 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿仁屋節雄, 外 (ANIYA, Setuo et al.); 〒
1020072 東京都千代田区飯田橋 4 丁目 6 番 1 号
2 1 東和ビル 3 階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EL DEVICE

(54) 発明の名称: E L 素子

(57) Abstract: Disclosed is an EL device which emits light when an alternating current field is applied thereto. In the EL device, a light-emitting layer contains a quantum dot having a core-shell structure wherein the surface of a core portion is covered with a shell layer. The shell layer is made of a material having a wider band gap than the material for the core portion, and the thickness of the shell layer is 5-100 nm.

(57) 要約: 発光層が、コア部分の表面をシェル層で覆ったコアシェル構造の量子ドットを含み、交流電場を印加することにより発光させる E L 素子であって、シェル層は、コア部分の材料よりもバンドギャップが大きい材料からなり、かつ、シェル層の膜厚が、5 nm ~ 100 nm である。



WO 2008/013069 A1

明 細 書

EL素子

技術分野

- [0001] 本発明は、交流電場を印加することによりキャリアを発光微粒子に注入して発光させるタイプのEL素子(エレクトロルミネッセンス素子)に関する。

背景技術

- [0002] 交流電場を印加して発光微粒子にキャリアを注入して発光させるEL素子は、高い発光輝度を得られる可能性があるため盛んに研究されつつある。このようなEL素子としては、例えば、特許文献1記載のものがある。
- [0003] 特許文献1のEL素子は、二つの電極間に、少なくとも一層の誘電体層と発光層が積層されてなり、この発光層では、第二の半導体微粒子が、第一の半導体からなる連続相中に分散されている。このEL素子に交流電場を印加すると、第一の半導体から発生したキャリアが第二の半導体の微粒子に衝突することにより、第二の半導体の微粒子が励起して、基底状態に戻る時に発光を生じる。

特許文献1:特開2003-249373号公報

特許文献2:特開2003-173878号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、特許文献1のEL素子では、第二の半導体の微粒子へのキャリア注入効率が低く、期待される発光効率を実現することができない。これは、発光層の成膜時に混入した不純物によるキャリアの散乱や、第一の半導体と第二の半導体の微粒子との界面の連続性が低いことに起因する「量子閉じ込め効果」の低下によるものと考えられる。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明の第1の態様は、発光層が、コア部分の表面をシェル層で覆ったコアシェル構造の量子ドットを含み、交流電場を印加することにより発光させるEL素子であって、シェル層は、コア部分の材料よりもバンドギャップが大きい材料からなり、かつ、シェ

ル層の膜厚が、5nm～100nmであるEL素子である。

[0006] 本発明の第2の態様は、発光層が、コア部分の表面をシェル層で覆ったコアシェル構造の量子ドットを含み、交流電場を印加することにより発光させるEL素子であって、シェル層は、コア部分の材料よりもバンドギャップが大きい材料からなり、かつ、シェル層に存在する固有電荷キャリアがコア部分に供給されることにより発光するEL素子である。

[0007] 本発明の第3の態様は、発光層は、コアシェル構造の粒子が、バインダ材料と混合されてなる第1又は第2の態様に記載のEL素子である。

[0008] 本発明の第4の態様は、バインダ材料が、誘電体からなる第3の態様に記載のEL素子である。

[0009] 本発明の第5の態様は、量子ドットが、シェルの外側に有機側鎖を有している第1から3のいずれかの態様に記載のEL素子である。

[0010] 本発明の第6の態様は、コア部分の粒径が1～10nmである第1から5のいずれかの態様に記載のEL素子である。

発明の効果

[0011] 本発明によると、分厚いシェル層を含むコアシェル構造の量子ドットを用いることにより、簡単な製造方法で、発光層形成時の不純物の混入の影響をほとんど受けることなく、コア部分とキャリア注入層としてのシェル層の界面の連続性を確保することができ、シェル層に存在するキャリアをコア部分に効率よく注入することができる。これらにより、高い発光効率を実現し、量子ドットを含むコア部分本来の高い発光輝度を利用したEL素子を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明にかかる実施形態を詳しく説明する。

本実施形態に係るEL素子(エレクトロルミネッセンス素子)は、一対の電極間に第1の絶縁層、発光層、第2の絶縁層が順に積層された構成となっている。

[0013] 一対の電極としては、例えば、Au(金)金属電極とITO(インジウム錫酸化物)透明電極を用いることができる。Au電極は通常の抵抗加熱蒸発源を用いた真空蒸着法によって成膜する。ITO電極はあらかじめガラス基板上に成膜されたものを用いるが

スパッタリング法その他の公知の手段で形成してもよい。

[0014] 二つの絶縁層は、例えば、シリコン窒化物、タンタル酸化物、シリコン酸化物、イットリウム酸化物、アルミナ、ハフニウム酸化物、バリウムタンタル酸化物をスパッタリング法等で形成することができる。

[0015] 発光層は、コアシェル構造の量子ドットのみから構成することが好ましい。こうすることにより、バインダ中に粒子を均一に分散させる工程が不要となり、不純物が混入する可能性の低減にもつながる。ただし、コアシェル構造の量子ドットのみでは発光層の層形成が難しい場合には、バインダに混合することにより、絶縁層との密着性を向上させるとよい。

[0016] コアシェル構造の量子ドットは、コア部分の表面をシェル層で覆った構造である。コア部分は、CdSeのほか、例えば、CdS、PbSe、HgTe、CdTe、InP、GaP、InGaP、GaAs、InGaN、GaN、ZnO、CsSe、ZnSe、ZnTe、及びこれらの混晶で構成される材料を用いて形成することができ、EL素子に求められる発光波長に応じて、材料及び粒径が適宜決定される。コア部分の粒径は1～10nmの範囲内から選定することが好ましく、公知の方法（例えば湿式の化学合成手法（液相合成法）、レーザーアブレーション法）で球形に形成する。

[0017] シェル層は、例えば、ZnS、ZnSe、CaS、SrS、BaS、 CaGa_2S_4 、 SrGa_2S_4 、 ZnMgS_2 、 BaAl_2S_4 、及びこれらの混晶で構成される材料であって、コア部分の材料よりもバンドギャップが大きい材料を用い、例えば、液相合成法、蒸着法、エアロゾルデポジション法やスプレーコーティング法により形成する。液相合成法で得られる量子ドットは、通常、溶媒分散性が高くなるように、シェル層の周囲に有機側鎖からなる配位子を有している。本実施形態のEL素子では、コア部分への固有電荷キャリアの供給源が、コア部分の周囲に形成されたシェル層であるため、それぞれの量子ドット同士のシェル層の界面連続性は発光効率に殆ど寄与しないことになる。そのため、シェル層の周囲に有機側鎖が存在するまま、量子ドットを発光層に用いることが可能である。なお、コア部分へ供給される固有電荷キャリアは、コア部分の周囲に形成されたシェル層から供給されるのはもちろんであるが、隣接する量子ドット、あるいは遠隔に存在する量子ドットのシェル層から供給されてもよい。

- [0018] バインダとしては、交流電場の印加のしやすさの点から誘電体が好ましく、例えば、エポキシ樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、シアノエチルセルロース、シアノエチルポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン系樹脂、シリコーン樹脂を使うことができる。バインダは、例えば、スピンコート法、スクリーン印刷法、ディップコート法、スプレー塗布法のような比較的簡便な成膜方法により成膜することができる。
- [0019] 本実施形態のEL素子は、一対の電極間に交流電場を印加してコア部分にキャリアを注入することにより励起、発光させるものであるが、注入されるキャリアをシェル層に存在するものに限定するために、シェル層を所定膜厚とするとともに、交流電場を所定周期で発生させることが可能である。この場合、シェル層の所定膜厚は5nm～100nmの範囲から選択され、所定周期は所定膜厚との組み合わせでシェルに存在するキャリアのみをコア部分に注入できるように選定することが可能である。このようにしてシェル層に存在するキャリアのみをシェル層で囲んだコア部分に注入する場合には、不純物によってキャリアが散乱することを防止することができ、これにより高い発光効率を実現し、コア部分本来の高い発光輝度を利用したEL素子を提供することができる。また、このようにしてシェル層の膜厚を設計したEL素子においても、交流電場の周期を変化させることにより、隣接または遠隔に存在する量子ドットのシェル層からの固有電荷キャリアをコア部分に供給することも可能である。また、交流電場の周期を変化させることにより、EL素子の発光輝度を変化させることが可能である。

実施例 1

- [0020] 上述の実施形態の実施例1について説明する。

ITO電極はガラス基板上に成膜されたもの(結晶子サイズ≒膜厚;約100nm、表面粗さRa;約50nm)を用いる。このITO付ガラス基板上に、絶縁層としてTaO_x膜を、高周波マグネトロン・スパッタ装置を用いて、基板を常温に保ち成長させた。絶縁層の膜厚は約400nmとした。その上に、TOPO(トリオクチルホスフィンオキシド)で表面修飾されたCore/Shell構造を有するCdSe(コア部分)/ZnS(シェル層)量子ドットをシアノエチルセルロース溶液(バインダ)に分散させた分散液をスピンコートし、乾燥させて成膜した。乾燥時の基板温度は室温～200℃程度までの間で選択可能

であるが、100℃以下が好ましい。高過ぎる場合、量子ドットの発光活性が劣化するためである。堆積膜の膜厚は1 μ m程度とした。この上に、絶縁層TaO_x膜を約400nmの膜厚に成長させ、さらにシャドウマスクを用い、真空蒸着法で膜厚約500nmのAu電極を形成した。

[0021] このようにして、TaO_x / (CdSe (コア径約5.2nm) / ZnS (シェル厚約15nm) 量子ドット-シアノエチルセルロースバインダ) / TaO_x / Auの順で膜を積層してEL素子を作製した。量子ドットのコアの量子化準位を起源とする発光色であるELスペクトル(600nm付近を中心とした単独のピーク)が得られた。

[0022] 次にルミネッセンス・スペクトル及び強度の測定法について説明する。EL素子のフォトルミネッセンス(PL)は、波長350nmの単色光を励起光として、日本分光製蛍光分光光度計FP-6500DSを用いて測定した。測定時の試料の温度は全て室温である。このとき、使用した原料分散溶液のPLスペクトルも測定した。ELの測定は低周波正弦波電圧をITO電極、Au電極間に印加することで行った。Au電極の寸法を縦横それぞれ1mmの長さの正方形とし、両電極にInを介して周波数 $f=100\text{kHz}$ (周期0.01ms)、電圧 $V=100\text{V}_{\text{pp}}$ の電圧(交流電場)を印加し、電流及び発光(EL)を測定したところ、約600nmでの発光が確認された。素子のガラス基板面から出射された発光を、光ファイバーで蛍光分光光度計の検出器に取り込み、測光したところ、素子のPLスペクトルと原料溶液のPLスペクトルはほぼ一致した。

実施例 2

[0023] 実施例2では、上述の実施例1において、TOPO(トリオクチルホスフィンオキシド)で表面修飾されたCore/Shell構造を有するCdSe(コア部分)/ZnS(シェル層)量子ドットの代わりに、TOPOで表面修飾されたCore/Shell構造を有するInP(コア部分)/ZnSe(シェル層)量子ドットを用いたこと以外は、同様にしてEL素子を形成した。実施例2で用いた量子ドットは、コア径は約2.6nm、シェル厚は約12nmであった。周波数 $f=10\text{kHz}$ 、電圧 $V=150\text{V}_{\text{pp}}$ の電圧を印加したところ、約540nmでの発光が確認された。

[0024] 本発明について上記実施形態を参照しつつ説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、改良の目的または本発明の思想の範囲内において改良

または変更が可能である。

請求の範囲

- [1] 発光層が、コア部分の表面をシェル層で覆ったコアシェル構造の量子ドットを含み、交流電場を印加することにより発光させるEL素子であって、
前記シェル層は、前記コア部分の材料よりもバンドギャップが大きい材料からなり、かつ、
前記シェル層の膜厚が、5nm～100nmであるEL素子。
- [2] 発光層が、コア部分の表面をシェル層で覆ったコアシェル構造の量子ドットを含み、交流電場を印加することにより発光させるEL素子であって、
前記シェル層は、前記コア部分の材料よりもバンドギャップが大きい材料からなり、かつ、
前記シェル層に存在する固有電荷キャリアが前記コア部分に供給されることにより発光するEL素子。
- [3] 前記発光層は、前記コアシェル構造の粒子が、バインダ材料と混合されてなる請求項1又は請求項2に記載のEL素子。
- [4] 前記バインダ材料が、誘電体からなる請求項3に記載のEL素子。
- [5] 前記量子ドットが、前記シェルの外側に有機側鎖を有している請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のEL素子。
- [6] 前記コア部分の粒径が1～10nmである請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のEL素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/14(2006.01) i

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)

H05B33/00-33/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

Science Direct, Science Citation Index Expanded (Web of Science),
Scitation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/081141 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.), 23 September, 2004 (23.09.04), Page 3, line 31 to page 8, the last line; drawings & US 2006/0170331 A & JP 2006-520077 A & EP 001603991 A	1-6
Y	WO 2005/071764 A1 (HOYA CORP.), 04 August, 2005 (04.08.05), Par. No. [0099] (Family: none)	1

☒ 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
14 September, 2007 (14.09.07)

Date of mailing of the international search report
02 October, 2007 (02.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-505428 A (Quantum Dot Corp.), 24 February, 2005 (24.02.05), Par. Nos. [0087] to [0090] & US 2003/0097976 A1 & EP 001440458 A & WO 2003/030227 A2 & CA 002460674 A	1
Y	JP 2005-132947 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 26 May, 2005 (26.05.05), Par. No. [0036] (Family: none)	3-4
Y	JP 2000-228285 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Par. Nos. [0023] to [0026] & US 006541911 B1 & EP 001026923 A2 & DE 060010540 D & DE 060010540 T & CN 001263428 A & TW 000471235 B & HK 001028700 A	3-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05B33/14(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H05B33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Science Direct, Science Citation Index Expanded (Web of Science), Scitation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 2004/081141 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 2004.09.23, 第3頁第31行～第8頁最終行、図面 & US 2006/0170331 A & JP 2006-520077 A & EP 001603991 A	1-6
Y	WO 2005/071764 A1 (HOYA CORPORATION) 2005.08.04, [0099] (ファミリーなし)	1

☒ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.09.2007

国際調査報告の発送日

02.10.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

笹野 秀生

20

9519

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-505428 A (クァンタム・ドット・コーポレイション) 2005.02.24, 【0087】－【0090】 & US 2003/0097976 A1 & EP 001440458 A & WO 2003/030227 A2 & CA 002460674 A	1
Y	JP 2005-132947 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2005.05.26, 【0036】 (ファミリーなし)	3-4
Y	JP 2000-228285 A (松下電器産業株式会社) 2000.08.15, 【002 3】－【0026】 & US 006541911 B1 & EP 001026923 A2 & DE 060010540 D & DE 060010540 T & CN 001263428 A & TW 000471235 B & HK 001028700 A	3-4