

(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
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/161179 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/14 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063019
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012)
- (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 2011-118073 2011 年 5 月 26 日(26.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所(Murata Manufacturing Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮田 晴哉 (MIYATA Haruya) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

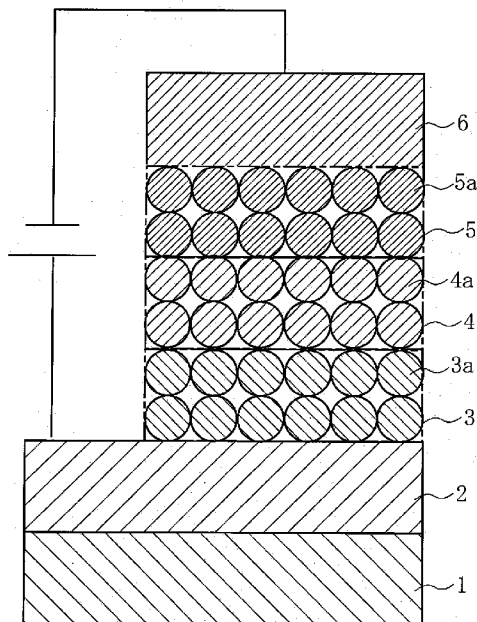
- (74) 代理人: 國弘 安俊 (KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 4-10 サムディ新大阪フロントビル 10 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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,

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光デバイス

[図1]



(57) Abstract: A positive hole transport layer (3) and electron transport layer (5) are respectively formed by second and third quantum dots (3a, 5a) made of inorganic material different from first quantum dots (4a) that form a light-emitting layer (4). The energy levels of the positive hole transport layer (3) and electron transport layer (5) are adjusted by the second and third quantum dots (3a, 5a), so that the transport barrier for positive holes and electrons transported from the positive hole transport layer (3) and electron transport layer (5) to the light-emitting layer (4) is small and the transport barrier for positive holes and electrons transported from the light-emitting layer (4) to the electron transport layer (5) and the positive hole transport layer (3) is large. In this way, a light-emitting device can be realised in which the efficiency of injection and the efficiency of confinement of carriers into the quantum dots is improved, thereby making it possible to obtain excellent light-emission efficiency.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/161179 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

正孔輸送層 3 及び電子輸送層 5 が、発光層 4 を形成する第 1 の量子ドット 4 a とは異なる無機材料からなる第 2 及び第 3 の量子ドット 3 a、5 a でそれぞれ形成されている。正孔輸送層 3 及び電子輸送層 5 から発光層 4 に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が小さくかつ発光層 4 から電子輸送層 5 及び正孔輸送層 3 に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が大きくなるように、第 2 及び第 3 の量子ドット 3 a、5 a により正孔輸送層 3 及び電子輸送層 5 の各エネルギー準位が調整されている。これによりキャリアの量子ドット内への注入効率及び閉じ込め効率を向上させて良好な発光効率を得ることができる発光デバイスを実現する。

明 細 書

発明の名称：発光デバイス

技術分野

[0001] 本発明は発光デバイスに関し、より詳しくは発光層が量子ドットで形成された発光デバイスに関する。

背景技術

[0002] 粒径が10nm以下のナノ粒子である量子ドットは、キャリア（電子、正孔）の閉じ込め性に優れていることから、電子－正孔の再結合により励起子を容易に生成することができる。このため自由励起子からの発光が期待でき、発光効率が高く、半値幅の狭い鋭い発光を実現することが可能である。また、量子ドットは、量子サイズ効果を利用した広い波長範囲での制御が可能であることから、発光ダイオード（LED）や半導体レーザ等の発光デバイスへの応用が注目されている。

[0003] 例えば、非特許文献1には、量子ドット層の熱処理による多層量子ドット発光ダイオードの改善された特性が報告がされている。

[0004] 非特許文献1の発光ダイオードは、図9に示すように、ITOからなる陽極101の表面にPEDOT:PSS（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））からなる正孔注入層102が形成されると共に、該正孔注入層102の表面にBiVB-MeTPD（ビニルベンジルエーテル－メチルテトラビフェニルジアミン）からなる正孔輸送層103が形成されている。また、コア部がCdSeで形成されシェル部がCdSで形成されたコア－シェル構造の量子ドット104aからなる発光層104が前記正孔輸送層103の表面に形成されている。さらに、発光層104の表面にはTPBI（1，3，5－トリス（N－フェニルベンゾイミダゾール－2－イル）ベンゼン）からなる電子輸送層105が形成され、該電子輸送層105の表面には陰極106が形成されている。

[0005] すなわち、非特許文献1では、正孔輸送層103及び電子輸送層105（

以下、この両者を総じて「キャリア輸送層」と記す場合がある。)を有機半導体で形成し、これら正孔輸送層103と電子輸送層105との間に無機半導体の量子ドット104aからなる発光層104が設けられている。そして、陽極101と陰極106との間に電圧を印加することにより、正孔は正孔注入層102及び正孔輸送層103を経て量子ドット104aに注入され、一方、電子は電子輸送層105を経て量子ドット104aに注入され、量子ドット104内で正孔と電子とが再結合されて励起子発光する。

先行技術文献

非特許文献

- [0006] 非特許文献1: Yu-Hua Niu et al. "Improved Performance from Multilayer Quantum Dot Light-Emitting Diodes via Thermal Annealing of the Quantum Dot Layer", Advanced Materials, 2007, 19, pp.3371 - 3376

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] ところで、液相法で作製された量子ドットを発光層104とする発光ダイオードは、有機EL (electroluminescence) 素子における発光層を、有機半導体に代えて無機半導体の量子ドットで形成した構造を有しており、キャリア輸送層103、105は、非特許文献1に示すように、通常、有機半導体で形成されている。
- [0008] しかしながら、非特許文献1では、有機半導体で形成されているキャリア輸送層103、105と無機半導体の量子ドット104aで形成されている発光層104との間でエネルギー準位に整合性を欠き、このためキャリアの注入効率や閉じ込め効率に劣り、発光効率の低下を招いていた。
- [0009] すなわち、量子力学的な系では、分子の有するエネルギー状態は、電子が存在する分子軌道に対応しており、エネルギーが最低で安定した基底状態と、基底状態よりもエネルギーの高い励起状態とに分けることができる。そして、基底状態の分子軌道のうち最も高い分子軌道を最高被占軌道 (Highest 0

ccupied Molecular Orbital ; 以下「HOMO」という。)といい、このHOMOに対応するエネルギー準位がHOMO準位である。また、励起状態では、分子軌道は電子に占有されていない空の状態となるが、これら電子に占有されていない分子軌道のうち最も低い分子軌道を最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ; 以下、「LUMO」という。)といい、このLUMOに対応するエネルギー準位がLUMO準位である。そして、電子はLUMO準位 (伝導帯) を移動し、正孔はHOMO準位 (価電子帯) を移動する。

[0010] 図10は、非特許文献1のエネルギー状態図である。

[0011] 正孔輸送層103を形成するBiVB-MeTPDのHOMO準位 h_1 は5.3 eVであり、電子輸送層105を形成するTPBIのHOMO準位 h_2 は6.3 eVであるのに対し、量子ドット104aのコア部 (以下、「量子ドットコア部」という。) 104a' を形成するCdSeのHOMO準位 h_0 は6.8 eVである。したがって、正孔輸送層103から量子ドットコア部104a' への正孔輸送障壁 Δh_1 は1.5 eV ($=6.8 - 5.3$) と高く、量子ドットコア部104a' から電子輸送層105への正孔輸送障壁 Δh_2 が-0.5 eV ($=6.3 - 6.8$) と低い。

[0012] すなわち、非特許文献1では、正孔輸送層103から量子ドットコア部104a' への正孔輸送障壁 Δh_1 が高く、正孔を効率良く注入するのが困難である。また、量子ドットコア部104a' から正孔輸送層103への電子輸送障壁 Δh_1 は高いものの、量子ドットコア部104a' から電子輸送層105への正孔輸送障壁 Δh_2 が低く、このため正孔を量子ドットコア部104a' 内に効果的に閉じ込めるのが困難である。

[0013] このように非特許文献1は、エネルギー準位に整合性を欠き、このため、キャリアを効率良く量子ドットコア部104a' 内に注入することができず、また注入されたキャリアを量子ドットコア部104a' 内に効果的に閉じ込めるのが困難である。そしてその結果、量子ドットコア部104a' 内で電子と正孔を効率良く再結合させることができず、発光効率の低下を招いて

いた。

[0014] また、非特許文献１のように発光層１０４を量子ドット１０４aで形成した発光ダイオードの場合、量子ドット１０４aの粒径を異ならせるだけで発光層１０４のエネルギー構造を変更することができ、エネルギー構造に応じたバンドギャップエネルギー E_g を得ることができる。したがって、粒径を変更するだけで種々の発光波長を有する光を発光させることが可能である。

[0015] しかしながら、発光層１０４のエネルギー構造を変更すると、発光層１０４に隣接するキャリア輸送層１０３、１０５との間の輸送障壁も変動する。したがって、良好な発光効率を得るためにはエネルギー構造に応じた適切な有機半導体材料をキャリア輸送層１０３、１０５に選択しなければならず、デバイスの構造設計の煩雑化を招いていた。

[0016] また、キャリア輸送層１０３、１０５の特性としては、キャリア移動度が高く、輸送性が良好なことが望まれる。そして、高いキャリア移動度を有する有機半導体は、 π 結合系がキャリア輸送を担っていることが多い。

[0017] しかしながら、 π 結合している電子は紫外光を吸収し、かつ σ 結合に比べて結合力が弱い。すなわち、 π 結合系がキャリア輸送を担う高いキャリア移動度を有する有機半導体は、紫外光の吸収によって分解してしまうおそれがあり、このため紫外光に対する耐久性が低いという問題がある。

[0018] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、キャリアの量子ドット内への注入効率及び閉じ込め効率を向上させて良好な発光効率を得ることができ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

[0019] 正孔輸送層は、正孔を発光層に効率的に注入し、かつ電子輸送層から発光層に注入された電子を閉じ込める機能が求められる。一方、電子輸送層は、電子を発光層に効率的に注入し、かつ正孔輸送層から発光層に注入された正孔を閉じ込める機能が求められる。したがって、キャリアの発光層への注入効率を高め、該キャリアを発光層に効果的に閉じ込めるためには、正孔輸送層及び電子輸送層が適切なエネルギー準位を有する必要がある。

[0020] また、量子ドットは、粒径を異ならせることによって、量子サイズ効果によりエネルギー準位を変動させることが可能である。

[0021] したがって、キャリア輸送層（正孔輸送層及び電子輸送層）を、有機半導体ではなく無機半導体の量子ドットで形成することにより、これら量子ドットの粒径を変更するだけで、キャリア輸送層のエネルギー準位を調整することが可能となる。

[0022] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る発光デバイスは、第1の量子ドットで形成された発光層が、正孔輸送層と電子輸送層との間に介在された発光デバイスであって、前記正孔輸送層及び前記電子輸送層が、前記第1の量子ドットとは異なる無機材料からなる第2及び第3の量子ドットでそれぞれ形成されていることを特徴としている。

[0023] これにより、第2及び第3の量子ドットの粒径を変更するだけで、正孔輸送層及び電子輸送層が適切なエネルギー準位を得ることが可能となることから、キャリアの発光層への注入効率を高めることができ、該キャリアを発光層に効果的に閉じ込めることが可能となる。

[0024] ところで、正孔はHOMO準位上を移動するため、正孔輸送層のHOMO準位が発光層のHOMO準位より大きい場合は、正孔を容易に発光層に注入することができる。また、正孔輸送層のHOMO準位が発光層のHOMO準位より小さくても、その差が小さい場合は、正孔輸送層と発光層との間の正孔輸送障壁が小さく、正孔は比較的容易に発光層に注入することができる。

[0025] また、発光層に注入された電子を該発光層内に閉じ込めるためには、正孔輸送層のLUMO準位が発光層のLUMO準位よりも十分に小さくなるように、発光層と正孔輸送層との間に大きな電子輸送障壁を形成する必要がある。

[0026] したがって、正孔輸送層から発光層への正孔輸送障壁が小さくかつ発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁が大きくなるように正孔輸送層のエネルギー準位を調整するのが好ましい。

[0027] 一方、電子はLUMO準位上を移動するため、電子輸送層のLUMO準位

が発光層のLUMO準位より小さい場合は、電子を容易に発光層に注入することができる。また、電子輸送層のLUMO準位が発光層のLUMO準位より大きくても、その差が小さい場合は、電子輸送層と発光層との間の電子輸送障壁は小さく、電子を容易に発光層に注入することができる。

[0028] また、発光層に注入された正孔を該発光層内に閉じ込めるためには、電子輸送層のHOMO準位が発光層のHOMO準位よりも十分に大きくなるように、発光層と電子輸送層との間で大きな正孔輸送障壁を形成する必要がある。

[0029] したがって、電子輸送層から発光層への電子輸送障壁が小さくかつ発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁が大きくなるように電子輸送層のエネルギー準位を調整するのが好ましい。

[0030] すなわち、本発明の発光デバイスは、前記正孔輸送層及び前記電子輸送層から前記発光層に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が小さくかつ前記発光層から前記電子輸送層及び前記正孔輸送層に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が大きくなるように、前記第2及び前記第3の量子ドットの粒径を制御し、前記正孔輸送層及び前記電子輸送層の各エネルギー準位が調整されているのが好ましい。

[0031] これによりキャリアの第1の量子ドットへの注入効率が向上すると共に、キャリアを第1の量子ドット内に効果的に閉じ込めることが可能となる。その結果、励起子再結合の確率が向上することから、駆動電圧を低下させることができ、発光効率の向上を図ることができる。しかも、量子ドットは粒径を変えることによりエネルギー準位が変動し、発光波長も異ならせることができることから、粒径を異ならせることにより、種々の発光色で発光可能な発光デバイスを得ることができる。

[0032] また、第2及び第3の量子ドットとしては、発光層で発光した光を吸収しないように発光層よりも大きなバンドギャップエネルギーを有する無機材料で形成することにより、発光効率を効果的に向上させることが可能となる。

[0033] すなわち、本発明の発光デバイスは、前記第2及び第3の量子ドットは、

前記第 1 の量子ドットに比べてバンドギャップエネルギーの大きい無機材料で形成するのが好ましい。

[0034] これによりキャリア輸送層が発光層で発光した光を吸収することもなく、より良好な発光効率を有する発光デバイスを得ることが可能となる。

[0035] また、本発明の発光デバイスは、前記正孔輸送層は第 1 の電極の表面に形成されると共に、前記正孔輸送層の HOMO 準位が、前記第 1 の電極の仕事関数と前記発光層の HOMO 準位との中間値乃至中間値近傍となるように、前記第 2 の量子ドットの平均粒径が設定されるのが好ましい。

[0036] これにより第 1 の電極、正孔輸送層、及び発光層の各層間の輸送障壁が均等乃至略均等となり、陽極に注入された正孔を円滑に発光層に注入することが可能となる。

[0037] また、本発明の発光デバイスは、前記正孔輸送層の LUMO 準位が、前記発光層の LUMO 準位よりも小さなエネルギー準位を有するのが好ましい。

[0038] これにより発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁が大きくなり、電子を発光層内に効果的に閉じ込めることが可能となる。

[0039] さらに、本発明の発光デバイスは、第 2 の電極が前記電子輸送層の表面に形成されると共に、前記電子輸送層の LUMO 準位が、前記第 2 の電極の仕事関数と前記発光層の LUMO 準位との中間値乃至中間値近傍となるように、前記第 3 の量子ドットの平均粒径が設定されるのが好ましい。

[0040] これにより第 2 の電極、電子輸送層、及び発光層の各層間の輸送障壁が均等乃至略均等となり、陰極に注入された電子を円滑に発光層に注入することが可能となる。

[0041] また、本発明の発光デバイスは、前記電子輸送層の HOMO 準位は、前記発光層の HOMO 準位よりも大きなエネルギー準位を有するのが好ましい。

[0042] これにより発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁が大きくなり、正孔を発光層内に効果的に閉じ込めることが可能となる。

[0043] また、本発明の発光デバイスは、前記第 1 ～第 3 の量子ドットは、酸化物半導体、化合物半導体、及び単体半導体のうちのいずれかであるのが好まし

い。

[0044] これにより、これら無機半導体粒子を使用してキャリア輸送層及び発光層を形成することができ、所望波長で発光する発光効率の良好な発光デバイスを容易に得ることができる。

発明の効果

[0045] 本発明の発光デバイスによれば、正孔輸送層及び電子輸送層が、発光層を形成する第1の量子ドットとは異なる無機材料からなる第2及び第3の量子ドットでそれぞれ形成されているので、第2及び第3の量子ドットの粒径を異ならせるだけで、量子サイズ効果によりキャリア輸送層（正孔輸送層及び電子輸送層）のエネルギー準位を変動させることができ、これによりキャリア輸送層のエネルギー準位を容易に調整することが可能となる。すなわち、第2及び第3の量子ドットの粒径を変更するだけで、正孔輸送層及び電子輸送層が適切なエネルギー準位を得ることが可能となり、キャリアの発光層への注入効率を高め、該キャリアを発光層に効果的に閉じ込めることが可能となる。

[0046] また、第2及び第3の量子ドットを構成する無機材料は、従来の有機材料に比べて移動度が高く、キャリア輸送性に優れている上に、紫外光により分解されることもなく、良好な耐久性を有する。

[0047] また、上述したように正孔輸送層及び電子輸送層を第2及び第3の量子ドットで形成するので、第2の量子ドットと発光層を形成する第1の量子ドット、及び第3の量子ドットと前記第1の量子ドットとが互いに球同士で接触する。したがって、従来の有機材料のように面と球とが接触する場合に比べ、正孔輸送層及び電子輸送層と発光層との間の接触面積が増加し、発光層へのキャリアの注入確率をより一層向上させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]本発明に係る発光デバイスの一実施の形態を模式的に示す断面図である。

[図2]上記発光デバイスのエネルギー状態の一例を示すエネルギー状態図であ

る。

[図3]上記発光デバイスの製造方法の一実施の形態を示す図である。

[図4]試料番号 1 のエネルギー状態図である。

[図5]試料番号 2 のエネルギー状態図である。

[図6]試料番号 3 のエネルギー状態図である。

[図7]試料番号 4 のエネルギー状態図である。

[図8]試料番号 5 のエネルギー状態図である。

[図9]非特許文献 1 に記載された従来の発光デバイスを模式的に示す断面図である。

[図10]非特許文献 1 に記載された従来の発光デバイスのエネルギー状態図である。

発明を実施するための形態

[0049] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0050] 図 1 は本発明に係る発光デバイスとしての発光ダイオードの一実施の形態を模式的に示す断面図である。

[0051] この発光ダイオードは、ガラス基板（透明基板）1 上にITO等の導電性透明材料からなる陽極（第1の電極）2が形成され、該陽極2の表面に第2の量子ドット3aからなる正孔輸送層3が形成され、該正孔輸送層3の表面に第1の量子ドット4aからなる発光層4が形成されている。さらに発光層4の表面には第3の量子ドット5aからなる電子輸送層5が形成され、該電子輸送層5の表面にはAl等の金属製導電材料を含む陰極（第2の電極）6が形成されている。

[0052] すなわち、上記発光ダイオードは、正孔輸送層3及び電子輸送層5が、発光層4を形成する第1の量子ドット4aとは異なる無機材料からなる第2及び第3の量子ドット3a、5aでそれぞれ形成されている。

[0053] また、上記発光ダイオードは、正孔輸送層3及び電子輸送層5から発光層4に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が小さくかつ発光層4から電子輸送層3及び正孔輸送層5に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が大きくなるよ

うに、第2及び第3の量子ドット3 a、5 aにより正孔輸送層3及び電子輸送層5の各エネルギー準位が調整されている。そしてこれによりキャリアの第1の量子ドット4 a内への注入を効率良く行うと共に、これらキャリアを第1の量子ドット4 a内に効果的に閉じ込めることができ、再結合確率を向上させることができる。

[0054] このようにキャリアの注入効率及び再結合確率を向上させることから、発光ダイオードの駆動電圧が低下し、発光効率の向上を図ることが可能となる。

[0055] すなわち、正孔輸送層3の機能は、陽極2から注入された正孔を発光層4の第1の量子ドット4 aに効率的に注入する一方、電子輸送層5から第1の量子ドット4 aに注入された電子が該第1の量子ドット4 a内で正孔と再結合せずに正孔輸送層3に流出するのを阻止し、第1の量子ドット4 a内に電子を効果的に閉じ込めることにある。

[0056] また、電子輸送層5の機能は、陰極6から注入された電子を前記第1の量子ドット4 aに効率的に注入する一方、正孔輸送層3から前記第1の量子ドット4 aに注入された正孔が該第1の量子ドット4 a内で電子と再結合せずに電子輸送層5に流出するのを阻止し、第1の量子ドット4 a内に正孔を効果的に閉じ込めることにある。

[0057] そして、正孔はHOMO準位上を移動し、電子はLUMO準位上を移動することから、適切な値のHOMO準位及びLUMO準位を有するように正孔輸送層3及び電子輸送層5を形成することにより、キャリアの注入効率及び閉じ込め効率を向上させることが可能となる。

[0058] すなわち、正孔輸送層3のHOMO準位が発光層4のHOMO準位よりも大きい場合は、正孔輸送層3から発光層4への正孔輸送障壁が存在せず、正孔は発光層4に容易に注入される。一方、正孔輸送層3のHOMO準位が発光層4のHOMO準位よりも小さい場合は、正孔輸送層3と発光層4との間に正孔輸送障壁が形成され、正孔輸送障壁が小さいと正孔は比較的容易に発光層4に注入されるが、正孔輸送障壁が大きくなると正孔は発光層4に注入

され難くなる。

[0059] そして、陽極 2 から発光層 4 に正孔を効率よく注入するためには、陽極 2 の仕事関数と、正孔輸送層 3 及び発光層 4 の HOMO 準位を全て同一にするのが最も効率的であるが、陽極 2 に使用される電極材料の材料特性から、陽極 2 の仕事関数と発光層 4 の HOMO 準位を一致させるのが困難な場合が多い。

[0060] 一方、正孔輸送層 3 の LUMO 準位と発光層 4 の LUMO 準位との差が小さい場合は、発光層 4 に注入された電子は容易に正孔輸送層 3 に流出し、正孔輸送層 3 の LUMO 準位が発光層 4 の LUMO 準位に対して十分に小さい場合は、大きな電子輸送障壁が形成され、電子を発光層 4 内に効果的に閉じ込めることができる。

[0061] したがって、陽極 2 の仕事関数と発光層 4 のエネルギー構造を考慮すると、陽極 2 の仕事関数と発光層 4 の HOMO 準位との中間値乃至中間値近傍となるように、正孔輸送層の HOMO 準位を設定することにより、正孔輸送障壁を極力小さくすることが可能となり、発光層 4 に正孔を効率よく注入することが可能となる。

[0062] そして、発光層 4 のバンドギャップエネルギー E_g よりも大きなバンドギャップエネルギー E_g を有する正孔輸送層材料を使用することにより、発光層 4 から正孔輸送層 3 への電子輸送障壁を十分に確保することが可能となる。

[0063] 同様に、電子輸送層 5 の LUMO 準位が発光層 4 の LUMO 準位よりも小さい場合は、電子輸送層 5 から発光層 4 への電子輸送障壁が存在せず、電子は発光層 4 に容易に注入される。一方、電子輸送層 5 の LUMO 準位が発光層 4 の LUMO 準位よりも大きい場合は、電子輸送層 3 と発光層 4 との間に電子輸送障壁が形成され、電子輸送障壁が小さいと電子は比較的容易に発光層 4 に注入されるが、電子輸送障壁が大きくなると電子は発光層 4 に注入され難くなる。

[0064] そして、陰極 6 から発光層 4 に電子を効率よく注入するためには、陰極 6

の仕事関数と、電子輸送層 5 及び発光層 4 の LUMO 準位を全て同一にするのが最も効率的であるが、陰極 6 に使用される電極材料の材料特性から、陰極 6 の仕事関数と発光層 4 の LUMO 準位を一致させるのが困難な場合が多い。

[0065] 一方、電子輸送層 5 の HOMO 準位と発光層 4 の HOMO 準位との差が小さい場合は、発光層 4 に注入された正孔は容易に電子輸送層 5 に流出し、電子輸送層 5 の HOMO 準位が発光層 4 の HOMO 準位に対して十分に大きい場合は、大きな正孔輸送障壁が形成され、正孔を発光層 4 内に効果的に閉じ込めることができる。

[0066] したがって、陰極 6 の仕事関数と発光層 4 のエネルギー構造を考慮すると、陰極 6 の仕事関数と発光層 4 の LUMO 準位との中間値乃至中間値近傍となるような LUMO 準位を有する電子輸送層材料を使用することにより、電子輸送障壁を極力小さくすることが可能となり、発光層 4 に電子を効率よく注入することができる。

[0067] そして、発光層 4 のバンドギャップエネルギー E_g よりも大きなバンドギャップエネルギー E_g を有する電子輸送層材料を使用することにより、発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁を十分に確保することが可能となる。

[0068] このように陽極 2 及び陰極 6 の仕事関数や発光層 4 を形成する第 1 の量子ドット 4a のエネルギー準位を考慮し、キャリアの良好な注入効率及び閉じ込め効率を得られるように適切なエネルギー準位を有する材料で正孔輸送層 3 及び電子輸送層 5 を形成する必要がある。

[0069] しかるに、従来の発光ダイオード（図 9 参照）では、発光層は無機半導体材料で形成されているが、正孔輸送層及び電子輸送層は有機半導体で形成されているため、各層間でエネルギー準位の整合性に欠け、このため十分に良好な注入効率や閉じ込め効率を得るのが困難であった。

[0070] また、発光層 4 の第 1 の量子ドット 4a の粒径を変更して発光層 4 のエネルギー構造を変更すると、キャリア輸送層 3、5 との間の輸送障壁が変動するが、キャリア輸送層 3、5 に有機半導体を使用した場合、エネルギー構造

を最適化するためにはエネルギー構造に応じた有機半導体材料を選択しなければならず、デバイスの構造設計に煩雑化を招いていた。

[0071] そこで、本実施の形態では、材料種に依存することなく粒径を調整することによって容易にエネルギー準位を制御できる無機材料からなる量子ドット（第2及び第3の量子ドット3 a、5 a）で正孔輸送層3及び電子輸送層5を形成し、これにより各層間（陽極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、陰極6間）でのエネルギー準位を整合させ、キャリアの注入効率及び閉じ込め効率を向上させている。

[0072] しかも、無機材料は、有機材料に比べてキャリア移動度が高く、キャリア輸送性に優れており、また、紫外光により分解されることもなく、良好な耐久性を得ることができる。

[0073] また、上述したように正孔輸送層3及び電子輸送層5を第2及び第3の量子ドット3 a、5 aで形成するので、第2の量子ドット3 aと発光層4を形成する第1の量子ドット4 a、及び第3の量子ドット5 aと前記第1の量子ドット4 aとが互いに球同士で接触することとなり、従来の有機材料のように面と球とが接触する場合に比べ、発光層4を形成する第1の量子ドット4 aと球同士で接触する。したがって、従来の有機材料のように面と球とが接触する場合に比べ、正孔輸送層3及び電子輸送層5と発光層4との間の接触面積が増加し、発光層4へのキャリアの注入確率をより一層向上させることが可能となる。

[0074] 以下、材料種及びエネルギー準位の設定手順の一例を説明する。

[0075] 図2は、上記発光ダイオードのエネルギー状態の一例を示すエネルギー状態図である。

[0076] まず、陽極材料及び陰極材料を決定する。発光層4から発光する光を取り出すために陽極2及び陰極6のいずれか少なくとも一方は透明材料で形成される。本実施の形態では、陽極2にはITO等の導電性透明材料を使用し、陰極6にはAl等の金属製導電材料を使用している。

[0077] 次に、発光層4から発光させたい波長に対応するバンドギャップエネルギー

— E_g を決定し、該バンドギャップエネルギー E_g に対応する平均粒径を求める。

[0078] 次に、この平均粒径に応じた発光層4のHOMO準位 H_0 、及びLUMO準位 L_0 を決定する。

[0079] すなわち、井戸型ポテンシャルでは、量子ドットのHOMO準位（以下、「量子ドットHOMO準位」という。） E_{Hd} （eV）、及び量子ドットのLUMO準位（以下、「量子ドットLUMO準位」という。） E_{Ld} （eV）、は、数式（1）、（2）で表すことができる。

[0080] [数1]

$$E_{Hd} = E_{Hb} + \frac{h^2}{2m_h m_0 d^2} \times \frac{1}{1.6 \times 10^{-19}} \quad \dots (1)$$

[0081] [数2]

$$E_{Ld} = E_{Lb} - \frac{h^2}{2m_e m_0 d^2} \times \frac{1}{1.6 \times 10^{-19}} \quad \dots (2)$$

[0082] ここで、 E_{Hb} は、バルク半導体（例えば、粒径10nm以上）のHOMO準位（以下、「バルクHOMO準位」という。）（eV）、 E_{Lb} は、バルク半導体のLUMO準位（以下、「バルクLUMO準位」という。）（eV）を示し、材料に固有の値である。また、 d は量子ドットの粒径（m）、 m_0 は真空中の自由電子の静止質量（ $=9.11 \times 10^{-31}$ ）（kg）、 m_h 、 m_e は材料中の正孔、電子の各有効質量である。 h はプランク定数（ $=6.63 \times 10^{-34}$ （ $m^2 \cdot kg / s$ ））である。

[0083] そして、平均粒径その他の既知数値を数式（1）、（2）に代入して平均粒径に応じた量子ドットHOMO準位 E_{Hd} 及び量子ドットLUMO準位 E_{Ld} を算出し、発光層4（第1の量子ドット4a）のHOMO準位 H_0 及びLUMO準位 L_0 を決定する。

[0084] 次に、正孔輸送層3に使用する無機材料を選択する。

[0085] ここで、正孔輸送層3としては、発光層4で発光された光が吸収されないように発光層4のバンドギャップエネルギー E_g よりも大きい無機材料が選択される。

[0086] 次に、正孔輸送層 3 の HOMO 準位 H_1 を決定する。

[0087] 正孔の正孔輸送層 3 から発光層 4 への注入が容易となるためには、正孔輸送層 3 の HOMO 準位 H_1 と発光層 4 の HOMO 準位 H_0 との差が小さいことが好ましい。その一方で、正孔が陽極 2 から正孔輸送層 3 に容易に注入されるためには、陽極 2 の仕事関数 W_1 と正孔輸送層 3 の HOMO 準位 H_1 との差が小さいのが好ましい。

[0088] そこで、正孔輸送層 3 の HOMO 準位 H_1 を、例えば、陽極 2 の仕事関数 W_1 と発光層 4 の HOMO 準位 H_0 との中間値乃至中間値近傍に設定する。そして、このようにして設定された HOMO 準位 H_1 を量子ドット HOMO 準位 E_d として数式 (1) に代入し、この数式 (1) から粒径 d を求め、第 2 の量子ドット 3 a の平均粒径を決定する。

[0089] また、この粒径 d を数式 (2) に代入して量子ドット LUMO 準位 E_{Ld} を求め、これにより正孔輸送層 3 の LUMO 準位 L_1 を決定する。

[0090] このように正孔輸送層 3 の HOMO 準位 H_1 を、発光層 4 の HOMO 準位 H_0 と陽極 2 の仕事関数 W_1 との中間値乃至中間値近傍に設定することにより、陽極 2 → 正孔輸送層 3 → 発光層 4 における正孔の輸送障壁を最適化することができる。

[0091] 次に、電子輸送層 5 に使用する無機材料を選択する。

[0092] ここで、電子輸送層 5 としては、発光層 4 で発光された光が吸収されないように発光層 4 のバンドギャップエネルギー E_g よりも大きい無機材料が選択される。

[0093] 次いで、電子輸送層 5 の LUMO 準位 L_2 及び HOMO 準位 H_2 を以下のようにして決定する。

[0094] すなわち、電子の電子輸送層 5 から発光層 4 への注入が容易となるためには、電子輸送層 5 の LUMO 準位 L_2 と発光層 4 の LUMO 準位 L_0 との差が小さいことが好ましい。その一方で、電子が陰極 6 から電子輸送層 5 に容易に注入されるためには、陰極 6 の仕事関数 W_2 と電子輸送層 5 の LUMO 準位 L_2 との差が小さいのが好ましい。

- [0095] そこで、電子輸送層 5 の LUMO 準位 L_2 を、例えば、陰極 6 の仕事関数 W_2 と発光層 4 の LUMO 準位 L_0 との中間値乃至中間値近傍に設定する。そして、このようにして設定された LUMO 準位 L_2 を量子ドット LUMO 準位 E_{Ld} として数式 (2) に代入し、この数式 (2) から粒径 d を求め、第 3 の量子ドット 5 a の平均粒径を決定する。
- [0096] また、この粒径 d を数式 (1) に代入して量子ドット HOMO 準位 E_{Hd} を求め、これにより電子輸送層 5 の HOMO 準位 H_2 を決定する。
- [0097] このように電子輸送層 5 の LUMO 準位 L_2 を、発光層 4 の LUMO 準位 L_0 と陰極 6 の仕事関数 W_2 との中間値乃至中間値近傍に設定することにより、陰極 6 → 電子輸送層 5 → 発光層 4 における電子の輸送障壁を最適化することができる。
- [0098] また、電子輸送層 5 のバンドギャップエネルギー E_g は、発光層 4 のバンドギャップエネルギーよりも大きく、しかも電子輸送層 5 の HOMO 準位 H_2 は発光層 4 の HOMO 準位 H_0 よりも十分に大きいことから、発光層 4 から電子輸送層 5 への正孔輸送障壁を高くすることができる。
- [0099] 尚、発光層 4 を形成する第 1 の量子ドット 4 a としては、光電変換作用を奏する半導体材料であれば特に限定されるものではなく、 InP 、 $CdSe$ 、 CdS 、 $PbSe$ 等の化合物半導体を使用することができる。
- [0100] また、正孔輸送層 3 を形成する第 2 の量子ドット 3 a としては、第 1 の量子ドット 4 a のバンドギャップエネルギー E_g よりも大きい無機半導体材料であれば特に限定されるものではないが、正孔輸送層 3 中での正孔の移動度が大きい無機半導体材料を使用するのが好ましく、例えば、 NiO 、 MoO_3 等の酸化物半導体や $ZnTe$ 、 $CdTe$ 等の化合物半導体を使用することができる。
- [0101] また、電子輸送層 5 を形成する第 3 の量子ドット 5 a としては、第 1 の量子ドット 4 a のバンドギャップエネルギーよりも大きい無機半導体材料であれば特に限定されるものではないが、電子輸送層 5 中での電子の移動度が大きい無機半導体材料を使用するのが好ましく、例えば、 ZnO 、 TiO_2 等の

酸化物半導体やZnS、ZnSe、GaN等の化合物半導体を使用することができる。

[0102] 次に、上記発光ダイオードの製造方法を説明する。

[0103] 図3は上記発光ダイオードの製造方法を示す製造工程図である。

[0104] まず、図3(a)に示すように、スパッタ法等によりガラス基板1上にITO等の透明膜を成膜し、UVオゾン処理を行い、膜厚100nm～150nmの陽極2を形成する。

[0105] 次に、第2の量子ドット3aを分散溶媒中に分散させた第2の量子ドット分散溶液を用意する。

[0106] そして、スピコート法等を使用し、第2の量子ドット分散溶液を陽極2上に塗布し、第2の量子ドット3aからなる膜厚50～100nmの正孔輸送層3を形成する。

[0107] 次に、第1の量子ドット4aを分散溶媒中に分散させた第1の量子ドット分散溶液を用意する。

[0108] そして、スピコート法等を使用し、第1の量子ドット分散溶液を正孔輸送層3上に塗布し、図3(b)に示すように、第1の量子ドット4aからなる膜厚10～20nmの発光層4を形成する。

[0109] 次に、第3の量子ドット5aを分散溶媒中に分散させた第3の量子ドット分散溶液を用意する。

[0110] そして、スピコート法等を使用し、第3の量子ドット分散溶液を発光層4上に塗布し、図3(c)に示すように、第3の量子ドット5aからなる膜厚50～100nmの電子輸送層5を形成する。

[0111] その後、図3(d)に示すように、LiF、Al等を使用し、真空蒸着法で膜厚100nm～300nmの陰極6を形成し、これにより発光ダイオードが作製される。

[0112] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものでない。上記実施の形態では、陽極2の表面に正孔輸送層3を直接形成しているが、陽極2と正孔輸送層3の間に正孔注入層を介在させてもよく、また、正孔輸送層3を多層化し

て層間障壁を低減し、エネルギー構造を最適化するのも好ましい。

[0113] また、正孔注入層を介在させる場合、該正孔注入層の材料としては、PEDOT:PSS等の有機材料を使用してもよく、無機材料を使用してもよい。特に、正孔注入層に有機材料を使用した場合は、電極表面の平坦化に寄与することが可能となる。

[0114] また、上記実施の形態では、第1～第3の量子のドット3a～5aは、コア部のみでシェル部を有していないが、コア-シェル構造、或いはシェル部が2層構造のコア-シェル-シェル構造にも同様に適用できる。

[0115] また、上記実施の形態では、発光デバイスとして発光ダイオードの場合について説明したが、半導体レーザや表示装置等の各種発光デバイスに使用できるのはいうまでもない。

[0116] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

実施例

[0117] (試料番号1)

[エネルギー構造の設計]

陽極材料として仕事関数が4.9 eVのITOを使用し、陰極材料として仕事関数が4.3 eVのAlを使用した。

[0118] また、発光層としてInP量子ドットを使用し、平均粒径を6.8 nm (バンドギャップエネルギー E_g : 1.8 eV) に設定した。

[0119] 次に、[発明を実施するための形態]に記載した数式(1)、(2)から量子ドットHOMO準位 E_{Hd} 、及び量子ドットLUMO準位 E_{Ld} を算出し、InP量子ドットのHOMO準位 H_o 、及びLUMO準位 L_o を求めた。

[0120] すなわち、InPのバルクHOMO準位 E_{Hb} は5.8 eV、バルクLUMO準位 E_{Lb} は4.5 eVであり、下記非特許文献2よりInP中の正孔及び電子の有効質量 m_h 、 m_e は、それぞれ0.53、0.08であるから、数式(1)よりInP量子ドットのHOMO準位 H_o ($=E_{Hd}$) は、5.9 eV、数式(2)よりInP量子ドットのLUMO準位 L_o ($=E_{Ld}$) は、4.1 eVと求まった。

非特許文献2: Physical review, 2010年, B82, 205212

[0121] 次いで、この InP 量子ドットのバンドギャップエネルギー E_g よりも十分に大きなバンドギャップエネルギー E_g を有する NiO 量子ドットを正孔輸送層材料に選択した。

[0122] 次いで、NiO 量子ドットの HOMO 準位 H_1 が、発光層の HOMO 準位 H_0 ($= 5.9 \text{ eV}$) と陽極の仕事関数 W_1 ($= 4.9 \text{ eV}$) との中間値 5.4 eV となるように NiO 量子ドットの平均粒径を求めた。

[0123] すなわち、NiO のバルク HOMO 準位 E_{hb} は 5.4 eV であり、非特許文献3より NiO 中の正孔の有効質量 m_h は 0.8 であるから、数式 (1) より NiO 量子ドットの HOMO 準位 H_{hd} : 5.4 eV に相当する平均粒径 d は 9.0 nm と求まった。

[0124] そして、NiO のバルク LUMO 準位 E_{lb} は 1.6 eV であり、非特許文献3より NiO の電子の有効質量 m_e は、 2.9 であるから、NiO の量子 LUMO 準位 E_{lb} は、 1.6 eV となった。

非特許文献3: J. Mater. Chem., 2007年, 17, 127

[0125] また、InP 量子ドットのバンドギャップエネルギー E_g よりも十分に大きなバンドギャップエネルギー E_g を有する ZnO 量子ドットを電子輸送層材料に選択した。

[0126] そして、ZnO 量子ドットの LUMO 準位 L_2 が、発光層の LUMO 準位 L_0 ($= 4.1 \text{ eV}$) と陰極の仕事関数 W_1 ($= 4.3 \text{ eV}$) との中間値 4.2 eV となるように ZnO 量子ドットの平均粒径を求めた。

[0127] すなわち、ZnO のバルク LUMO 準位 E_{lb} は 4.3 eV であり、非特許文献4より ZnO の電子の有効質量 m_e は、 0.24 であるから、数式 (2) より ZnO 量子ドットの LUMO 準位 L_2 : 4.2 eV に相当する平均粒径 d は 7.7 nm と求まった。

[0128] ZnO のバルク HOMO 準位 E_{hb} は 7.7 eV であり、非特許文献4より ZnO の正孔の有効質量 m_h は、 0.4 であるから、ZnO の量子 HOMO 準位 E_{hd} は、 7.8 eV と求まった。

非特許文献4: Appl. Phys. Lett. 74, 2939 (1999)

[0129] [試料の作製]

まず、I n P量子ドット（第1の量子ドット）をトルエン（分散溶媒）中に分散させたI n P量子ドット分散溶液を作製した。

[0130] すなわち、オクタデセン（ $C_{18}H_{36}$ ）に酢酸インジウム（ $I n (CH_3COO)_3$ ）及びミリスチン酸（ $C_{13}H_{27}COOH$ ）を溶解させ、I n原料溶液を作製した。また、オクタデセンにトリスメチルシリルホスフィン（ $(CH_3)_3Si)_3P$ ）及びオクチルアミン（ $C_8H_{17}NH_2$ ）を溶解させ、P原料溶液を作製した。次いで、I n原料溶液を200℃に加熱し、該加熱されたI n原料溶液にP原料溶液を滴下し、2時間保持して、平均粒径が6.8 nmのI n P量子ドットを得た。そして、メタノール（ CH_3OH ）を使用して未反応物とI n P量子ドットを分離し、沈殿したI n P量子ドットをトルエン（ $C_6H_5CH_3$ ）に再分散させ、これによりI n P量子ドット分散溶液を作製した。

[0131] 次に、Ni O量子ドット（第2の量子ドット）を2-プロパノール（分散溶媒）中に分散させたNi O量子ドット分散溶液を作製した。

[0132] すなわち、酢酸ニッケル（ $Ni (CH_3COO)_2$ ）をエタノール（ C_2H_5OH ）に溶解させて酢酸ニッケル／エタノール溶液を作製した。また、水酸化ナトリウム（ $NaOH$ ）をエタノールに溶解させて水酸化ナトリウム／エタノール溶液を作製した。次いで、酢酸ニッケル／エタノール溶液に水酸化ナトリウム／エタノール溶液を滴下し、2時間保持して、平均粒径が9.0 nmのNi O量子ドットを得た。その後、遠心分離機を使用して沈殿物と未反応物とを分離し、沈殿物を2-プロパノール（ $CH_3CH(OH)CH_3$ ）に再分散させ、これによりNi O量子ドット分散溶液を作製した。

[0133] さらに、Zn O量子ドット（第3の量子ドット）を2-プロパノール（分散溶媒）中に分散させたZn O量子ドット分散溶液を作製した。

[0134] すなわち、酢酸亜鉛（ $Zn (CH_3COO)_2$ ）をエタノールに溶解させて酢酸亜鉛／エタノール溶液を作製した。また、水酸化ナトリウムをエタノールに溶解させて水酸化ナトリウム／エタノール溶液を作製した。次いで、酢酸

亜鉛／エタノール溶液に水酸化ナトリウム／エタノール溶液を滴下し、2時間保持して、平均粒径が7.7 nmのZnO量子ドットを得た。その後、遠心分離機を使用して沈殿物と未反応物とを分離し、沈殿物を2-プロパノールに再分散させ、これによりZnO量子ドット分散溶液を作製した。

[0135] 尚、InP、NiO、及びZnOの各量子ドットの平均粒径はTEM（透過型電子顕微鏡）で確認した。

[0136] 次に、スパッタ法によりガラス基板上にITO膜を成膜し、UVオゾン処理を行い、膜厚120 nmの陽極を作製した。

[0137] そして、スピコート法を使用してNiO量子ドット分散溶液を陽極上に塗布し、膜厚50 nmの正孔輸送層を形成した。

[0138] 次に、スピコート法を使用し、InP量子ドット分散溶液を正孔輸送層上に塗布し、膜厚20 nmの発光層を形成した。

[0139] 次いで、スピコート法を使用し、ZnO量子ドット分散溶液を発光層上に塗布し、膜厚50 nmの電子輸送層を形成した。

[0140] そして、Alを使用し、真空蒸着法で膜厚が100 nmの陰極を形成し、これにより試料番号1の試料を作製した。

[0141] 表1は、試料番号1の第1～第3の量子ドットの平均粒径、HOMO準位、LUMO準位、及びバンドギャップエネルギー E_g を示している。

[0142] [表1]

量子ドット	平均粒径 (nm)	HOMO準位 (eV)	LUMO準位 (eV)	バンドギャップエネルギー E_g (eV)
NiO	9.0	5.4	1.6	3.8
InP	6.8	5.9	4.1	1.8
ZnO	7.7	7.8	4.2	3.6

[0143] (試料番号2)

[エネルギー構造の設計]

試料番号1と同様、陽極としてITO、正孔輸送層として平均粒径9.0 nmのNiO量子ドット、陰極としてAlを使用した。

[0144] そして、発光層としてInP量子ドットを使用し、平均粒径を4.7 nm

(バンドギャップエネルギー E_g : 2.2 eV) に設定した。この InP 量子ドットは、数式 (1)、(2) より HOMO 準位 H_0 が 5.9 eV、LUMO 準位 L_0 は 3.7 eV となった。

[0145] また、電子輸送層材料として ZnO を使用した。そして、ZnO の LUMO 準位 L_2 が陰極の仕事関数 (= 4.3 eV) と発光層の LUMO 準位 (= 3.7 eV) の中間値 4.0 eV となるように、数式 (2) より平均粒径を求めたところ、4.4 nm となった。

[0146] また、この平均粒径を数式 (1) に代入したところ、ZnO の HOMO 準位 H_2 は 7.9 eV と求まった。

[0147] [試料の作製]

試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径 4.7 nm の InP 量子ドット分散溶液を、In 原料溶液に P 原料溶液を滴下し、1 時間保持して作製した。

[0148] また、試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径が 4.4 nm の ZnO 量子ドット分散溶液を、酢酸亜鉛／エタノール溶液に水酸化ナトリウム／エタノール溶液を滴下し、1 時間保持して作製した。

[0149] 尚、InP、及び ZnO の各量子ドットの平均粒径は、試料番号 1 と同様、TEM で確認した。

[0150] これ以外は試料番号 1 と同様の方法・手順で試料番号 2 の試料を作製した。

[0151] 表 2 は、試料番号 2 の各量子ドットの平均粒径、HOMO 準位、LUMO 準位、及びバンドギャップエネルギー E_g を示している。

[0152] [表 2]

量子ドット	平均粒径 (nm)	HOMO 準位 (eV)	LUMO 準位 (eV)	バンドギャップエネルギー E_g (eV)
NiO	9.0	5.4	1.6	3.8
InP	4.7	5.9	3.7	2.2
ZnO	4.4	7.9	4.0	3.9

[0153] (試料番号 3)

[エネルギー構造の設計]

試料番号 1 と同様、陽極として ITO、陰極として Al を使用した。

[0154] そして、発光層として InP 量子ドットを使用し、平均粒径を 3.7 nm (バンドギャップエネルギー E_g : 2.9 eV) に設定した。この InP 量子ドットは、数式 (1)、(2) より HOMO 準位 H_0 が 6.0 eV、LUMO 準位 L_0 は 3.1 eV となった。

[0155] また、正孔輸送層材料として NiO を使用した。そして、NiO の HOMO 準位 H_1 が陽極の仕事関数 W_1 ($= 4.9$ eV) と発光層の HOMO 準位 H_0 ($= 6.0$ eV) の中間値近傍の 5.5 eV となるように、数式 (1) より平均粒径を求めたところ、5.8 nm となった。

[0156] この平均粒径を数式 (2) に代入したところ、NiO の LUMO 準位 L_1 は 1.6 eV と求まった。

[0157] また、電子輸送層材料として ZnO を使用した。そして、ZnO の LUMO 準位 L_2 が陰極の仕事関数 W_2 ($= 4.3$ eV) と発光層の LUMO 準位 L_0 ($= 3.1$ eV) の中間値 3.7 eV となるように、数式 (2) より平均粒径を求めたところ、3.3 nm となった。

[0158] また、この平均粒径を数式 (1) に代入したところ、ZnO の HOMO 準位 H_2 は 8.1 eV と求まった。

[0159] [試料の作製]

試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径 3.7 nm の InP 量子ドット分散溶液を、In 原料溶液に P 原料溶液を滴下し、30 分保持して作製した。

[0160] 試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径が 5.8 nm の NiO 量子ドット分散溶液を、酢酸ニッケル／エタノール溶液に水酸化ナトリウム／エタノール溶液を滴下し、1 時間保持して作製した。

[0161] 試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径が 3.3 nm の ZnO 量子ドット分散溶液を、酢酸亜鉛／エタノール溶液に水酸化ナトリウム／エタノール溶液を滴下し、30 分保持して作製した。

[0162] 尚、InP、NiO 及び ZnO の各量子ドットの平均粒径は、試料番号 1 と同様、TEM で確認した。

[0163] これ以外は試料番号 1 と同様の方法・手順で試料番号 3 の試料を作製した。

[0164] 表 3 は、試料番号 3 の各量子ドットの平均粒径、HOMO 準位、LUMO 準位、及びバンドギャップエネルギー E_g を示している。

[0165] [表3]

量子ドット	平均粒径 (nm)	HOMO準位 (eV)	LUMO準位 (eV)	バンドギャップエネルギー E_g (eV)
NiO	5.8	5.5	1.6	3.9
InP	3.7	6.0	3.1	2.9
ZnO	3.3	8.1	3.7	4.4

[0166] (試料番号 4)

[エネルギー構造の設計]

試料番号 1 と同様、陽極として ITO、陰極として Al を使用した。

[0167] 発光層として CdSe 量子ドットを使用し、平均粒径を 5.5 nm (バンドギャップエネルギー E_g : 2.2 eV) に設定した。

[0168] CdSe 量子ドットは、非特許文献 5 より正孔の有効質量 m_h 及び電子の有効質量 m_e が、それぞれ 0.4、0.12 であるから、数式 (1)、(2) より、平均粒径 5.5 nm に相当する CdSe の HOMO 準位 H_0 は 6.8 eV、LUMO 準位 L_0 は 4.6 eV と求まった。

非特許文献 5: J. Chem. Phys. 1984 年, 80, 4403

[0169] 正孔輸送層に平均粒径 2.0 nm の NiO を選択した。平均粒径が 2.0 nm に相当する NiO の HOMO 準位 H_1 及び LUMO 準位 L_1 は、それぞれ数式 (1)、(2) より 5.9 eV 及び 1.5 eV と求まった。

[0170] 電子輸送層に平均粒径 7.8 nm の ZnO を選択した。平均粒径が 7.8 nm に相当する ZnO の HOMO 準位 H_2 及び LUMO 準位 L_2 は、それぞれ数式 (1)、(2) より 7.8 eV 及び 4.2 eV と求まった。

[0171] [試料の作製]

まず、CdSe 量子ドット (第 1 の量子ドット) がトルエン (分散溶媒) 中に分散した CdSe 量子ドット分散溶液を作製した。

[0172] すなわち、オクタデセンに酸化カドミウム (CdO) 及びオクタデシルアミン ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$) を溶解させ、 Cd 原料溶液を作製した。また、オクタデセンにセレン (Se)、トリブチルホスフィン ($(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$) を溶解させ、 Se 原料溶液を作製した。次いで、 Cd 原料溶液を 280°C に加熱し、該加熱された Cd 原料溶液に Se 原料溶液を滴下し、 250°C の温度で 1 時間保持して、平均粒径が 5.5 nm の CdSe 量子ドットを作製した。そして、メタノールを使用して未反応物と CdSe 量子ドットを分離し、沈殿した CdSe 量子ドットをトルエンに再分散させ、これにより CdSe 量子ドット分散溶液を作製した。

[0173] 試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径が 2.0 nm の NiO 量子ドット分散溶液を、酢酸ニッケル／エタノール溶液に水酸化ナトリウム／エタノール溶液を滴下し、30分保持して作製した。

[0174] 試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径が 7.8 nm の ZnO 量子ドット分散溶液を、酢酸亜鉛／エタノール溶液に水酸化ナトリウム／エタノール溶液を滴下し、2時間保持して作製した。

[0175] そして、上記 CdSe 量子ドット分散溶液、 NiO 量子ドット分散溶液、及び ZnO 量子ドット分散溶液を使用した以外は、試料番号 1 と同様の方法・手順で試料番号 4 の試料を作製した。

[0176] 尚、 CdSe 、 NiO 、及び ZnO の各量子ドットの平均粒径は、試料番号 1 と同様、TEM で確認した。

[0177] 表 4 は、試料番号 4 の各量子ドットの平均粒径、HOMO 準位、LUMO 準位、及びバンドギャップエネルギー E_g を示している。

[0178] [表4]

量子ドット	平均粒径 (nm)	HOMO準位 (eV)	LUMO準位 (eV)	バンドギャップエネルギー E_g (eV)
NiO	2.0	5.9	1.5	4.4
CdSe	5.5	6.8	4.6	2.2
ZnO	7.8	7.8	4.2	3.6

[0179] (試料番号 5)

〔エネルギー構造の設計〕

試料番号 1 と同様、陽極として I T O、陰極として A l を使用し、電子輸送層として試料番号 4 と同様、平均粒径 7.8 nm の Z n O を使用した。

[0180] そして、発光層は、試料番号 4 と同様、C d S e 量子ドットを使用した。平均粒径を 9.2 nm (バンドギャップエネルギー E_g : 1.8 eV) に設定した。この C d S e 量子ドットは、数式 (1)、(2) より H O M O 準位 H_0 が 6.7 eV、L U M O 準位 L_0 は 4.9 eV となった。

[0181] 正孔輸送層に平均粒径 2.3 nm の N i O を選択した。平均粒径が 2.0 nm に相当する N i O の H O M O 準位 H_1 及び L U M O 準位 L_1 は、それぞれ数式 (1)、(2) より 5.8 eV 及び 1.5 eV と求まった。

[0182] 〔試料の作製〕

試料番号 4 と略同様の方法で、平均粒径が 9.2 nm の C d S e 分散溶液を、280℃に加熱された C d 原料溶液に S e 原料溶液を滴下し、2 時間保持して作製した。

[0183] 試料番号 1 と略同様の方法で、平均粒径が 2.3 nm の N i O 量子ドット分散溶液を、酢酸ニッケル/エタノール溶液に水酸化ナトリウム/エタノール溶液を滴下し、30 分保持して作製した。

[0184] 尚、C d S e、及び N i O の各量子ドットの平均粒径は、試料番号 1 と同様、T E M で確認した。

[0185] 表 5 は、試料番号 5 の各量子ドットの平均粒径、H O M O 準位、L U M O 準位、及びバンドギャップエネルギー E_g を示している。

[0186] [表5]

量子ドット	平均粒径 (nm)	HOMO準位 (eV)	LUMO準位 (eV)	バンドギャップエネルギー E_g (eV)
NiO	2.3	5.8	1.5	4.3
CdSe	9.2	6.7	4.9	1.8
ZnO	7.8	7.8	4.2	3.6

[0187] (試料の評価)

図 4 ～ 図 8 は、試料番号 1 ～ 5 の各試料のエネルギー状態を示すエネルギー

一状態図である。

[0188] 表6は正孔又は電子の各輸送障壁を示している。また、表6には、比較例として、非特許文献1における正孔又は電子の各輸送障壁を記載している。

[0189] [表6]

試料 No.	正孔輸送障壁 (eV)		電子輸送障壁 (eV)	
	正孔輸送層→発光層	発光層→電子輸送層	電子輸送層→発光層	発光層→正孔輸送層
1	0.5	1.9	0.1	2.5
2	0.5	2.0	0.3	2.1
3	0.5	2.1	0.6	1.5
4	0.9	1.0	-0.4	3.1
5	0.9	1.1	-0.7	3.4
比較例	1.5	-0.5	-1.8	2.1

[0190] この表6から明らかなように、比較例は、正孔輸送層から発光層への正孔輸送障壁は1.5 eVであり、正孔輸送障壁が高く、キャリアの注入効率に

劣っている。

[0191] また、この比較例では、発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁は 2.1 eV と比較的高いものの、発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁は -0.5 eV と低く、発光層の InP 量子ドットに注入された正孔は、電子輸送層に容易に流出してしまっていて、 InP 量子ドット内に電子を効果的に閉じ込めるのが困難である。

[0192] これに対し試料番号 1 は、図 4 及び表 6 から明らかなように、正孔輸送層から発光層への正孔輸送障壁は 0.5 eV であり、また電子輸送層から発光層への電子輸送障壁も 0.1 eV であり、いずれもキャリアの輸送障壁が低く、キャリアをキャリア輸送層から発光層に容易に注入することができる。

[0193] また、この試料番号 1 では、発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁は 1.9 eV であり、また発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁も 2.5 eV であり、いずれもキャリアの輸送障壁が高く、キャリアの閉じ込め性に優れていることが分かった。

[0194] そして、この試料番号 1 では、陽極と陰極との間に電圧を印加すると、発光層からは、平均粒径 6.8 nm の InP のバンドギャップエネルギー E_g : 1.8 eV に相当する赤色の光を発することが確認された。

[0195] 試料番号 2 は、図 5 及び表 6 から明らかなように、正孔輸送層から発光層への正孔輸送障壁は 0.5 eV であり、また電子輸送層から発光層への電子輸送障壁も 0.3 eV であり、いずれもキャリアの輸送障壁が低く、キャリアをキャリア輸送層から発光層に容易に注入することができる。

[0196] また、この試料番号 2 では、発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁は 2.0 eV であり、また発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁も 2.1 eV であり、いずれもキャリアの輸送障壁が高く、キャリアの閉じ込め性に優れていることが分かった。

[0197] そして、この試料番号 2 では、陽極と陰極との間に電圧を印加すると、発光層からは、平均粒径 4.7 nm の InP のバンドギャップエネルギー E_g : 2.2 eV に相当する緑色の光を発することが確認された。

- [0198] 試料番号3は、図6及び表6から明らかなように、正孔輸送層から発光層への正孔輸送障壁は0.5 eVであり、また電子輸送層から発光層への電子輸送障壁も0.6 eVであり、いずれもキャリアの輸送障壁が低く、キャリアをキャリア輸送層から発光層に容易に注入することができる。
- [0199] また、この試料番号3では、発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁は2.1 eVであり、また発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁も1.5 eVであり、いずれもキャリアの輸送障壁が高く、キャリアの閉じ込め性に優れていることが分かった。
- [0200] そして、この試料番号3では、陽極と陰極との間に電圧を印加すると、発光層からは、平均粒径3.7 nmのInPのバンドギャップエネルギー E_g : 2.9 eVに相当する青色の光を発することが確認された。
- [0201] 試料番号4は、図7及び表6から明らかなように、正孔輸送層から発光層への正孔輸送障壁は0.9 eVであり、また電子輸送層から発光層への電子輸送障壁も-0.4 eVであり、いずれもキャリアの輸送障壁が低く、キャリアをキャリア輸送層から発光層に容易に注入することができる。
- [0202] また、この試料番号4では、発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁は3.1 eVと高く、また、発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁も1.0 eVであり、試料番号1～3に比べると低い、正孔をCdSe量子ドット内に閉じ込めるには十分に高い障壁を有することが分かった。
- [0203] そして、この試料番号4では、陽極と陰極との間に電圧を印加すると、発光層からは、平均粒径5.5 nmのCdSeのバンドギャップエネルギー E_g : 2.2 eVに相当する緑色の光を発することが確認された。
- [0204] 試料番号5は、図8及び表6から明らかなように、正孔輸送層から発光層への正孔輸送障壁は0.9 eVであり、また電子輸送層から発光層への電子輸送障壁も-0.7 eVであり、いずれもキャリアの輸送障壁が低く、キャリアをキャリア輸送層から発光層に容易に注入することができる。
- [0205] また、この試料番号5では、発光層から正孔輸送層への電子輸送障壁も3.4 eVと高く、また、発光層から電子輸送層への正孔輸送障壁は1.1 eV

Vであり、試料番号1～3に比べると低いが、正孔をCdSe量子ドット内に閉じ込めるには十分に高い障壁を有することが分かった。

[0206] そして、この試料番号5では、陽極と陰極との間に電圧を印加すると、発光層からは、平均粒径9.2 nmのCdSeのバンドギャップエネルギー E_g : 1.8 eVに相当する赤色の光を発することが確認された。

[0207] 尚、非特許文献1に記載された従来の発光ダイオードでは、電子輸送層に使用されているTPBIの電子移動度は、非特許文献6に記載されているように、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ である。

[0208] これに対し本発明実施例で電子輸送層に使用されているZnOの電子移動度は、非特許文献7に記載されているように $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ である。

[0209] すなわち、本発明実施例の無機半導体材料は、有機半導体材料に比べて電子移動度が大きく、したがってキャリア輸送性に優れており、紫外光に吸収されて分解することもなく、耐久性の向上を図ることができる。

非特許文献6: Chemical Physics Letters, 2001年, 334, 61

非特許文献7: Appl. Phys. Lett., 2005年, 87, 152101

産業上の利用可能性

[0210] キャリアの量子ドット内への注入効率及び閉じ込め効率を向上させて良好な発光効率を有する発光ダイオード等の発光デバイスが実現できる。

符号の説明

- [0211] 2 陽極（第1の電極）
- 3 正孔輸送層
- 3 a 第2の量子ドット
- 4 発光層
- 4 a 第1の量子ドット
- 5 電子輸送層
- 5 a 第3の量子ドット
- 6 陰極（第2の電極）

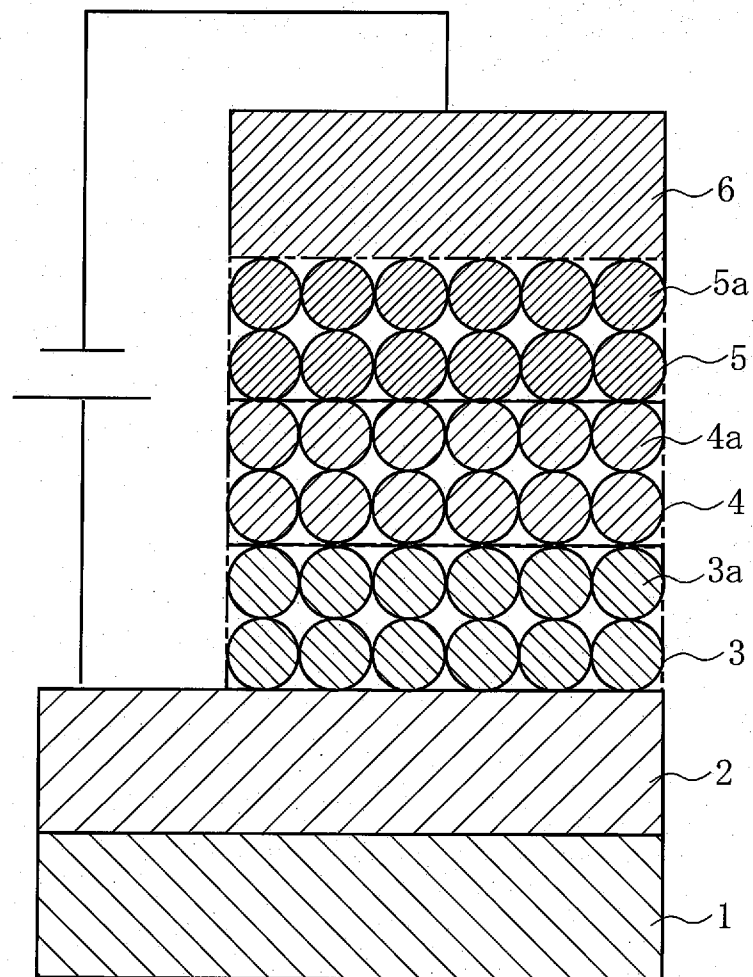
請求の範囲

- [請求項1] 第1の量子ドットで形成された発光層が、正孔輸送層と電子輸送層との間に介在された発光デバイスであって、
- 前記正孔輸送層及び前記電子輸送層が、前記第1の量子ドットとは異なる無機材料からなる第2及び第3の量子ドットでそれぞれ形成されていることを特徴とする発光デバイス。
- [請求項2] 前記正孔輸送層及び前記電子輸送層から前記発光層に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が小さくかつ前記発光層から前記電子輸送層及び前記正孔輸送層に輸送される正孔及び電子の輸送障壁が大きくなるように、前記第2及び前記第3の量子ドットの粒径を制御し、前記正孔輸送層及び前記電子輸送層の各エネルギー準位が調整されていることを特徴とする請求項1記載の発光デバイス。
- [請求項3] 前記第2及び第3の量子ドットは、前記第1の量子ドットに比べてバンドギャップエネルギーの大きい無機材料で形成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の発光デバイス。
- [請求項4] 前記正孔輸送層が、第1の電極の表面に形成されると共に、
- 前記正孔輸送層のHOMO準位が、前記第1の電極の仕事関数と前記発光層のHOMO準位との中間値乃至中間値近傍となるように、前記第2の量子ドットの平均粒径が設定されることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の発光デバイス。
- [請求項5] 前記正孔輸送層のLUMO準位は、前記発光層のLUMO準位よりも小さなエネルギー準位を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の発光デバイス。
- [請求項6] 第2の電極が前記電子輸送層の表面に形成されると共に、
- 前記電子輸送層のLUMO準位が、前記第2の電極の仕事関数と前記発光層のLUMO準位との中間値乃至中間値近傍となるように、前記第3の量子ドットの平均粒径が設定されることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の発光デバイス。

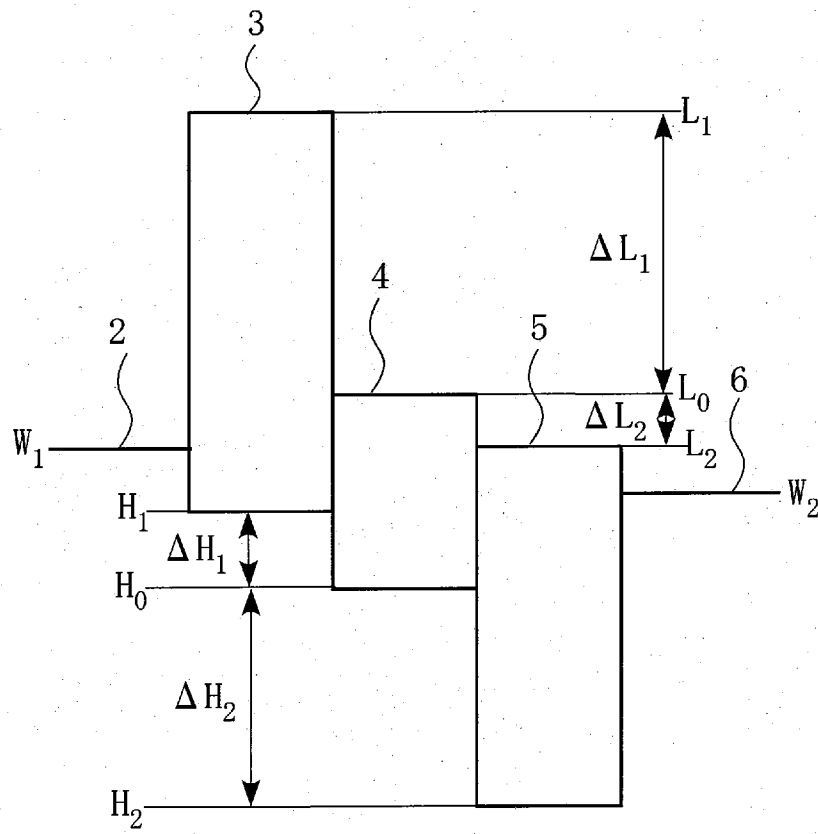
[請求項7] 前記電子輸送層のHOMO準位は、前記発光層のHOMO準位よりも大きなエネルギー準位を有することを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の発光デバイス。

[請求項8] 前記第1～第3の量子ドットは、酸化物半導体、化合物半導体、及び単体半導体のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の発光デバイス。

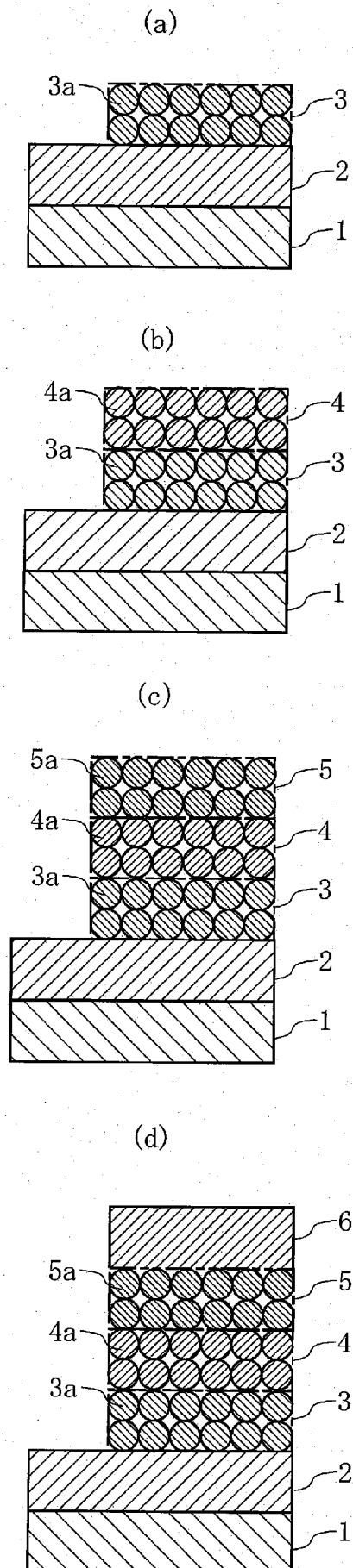
[図1]



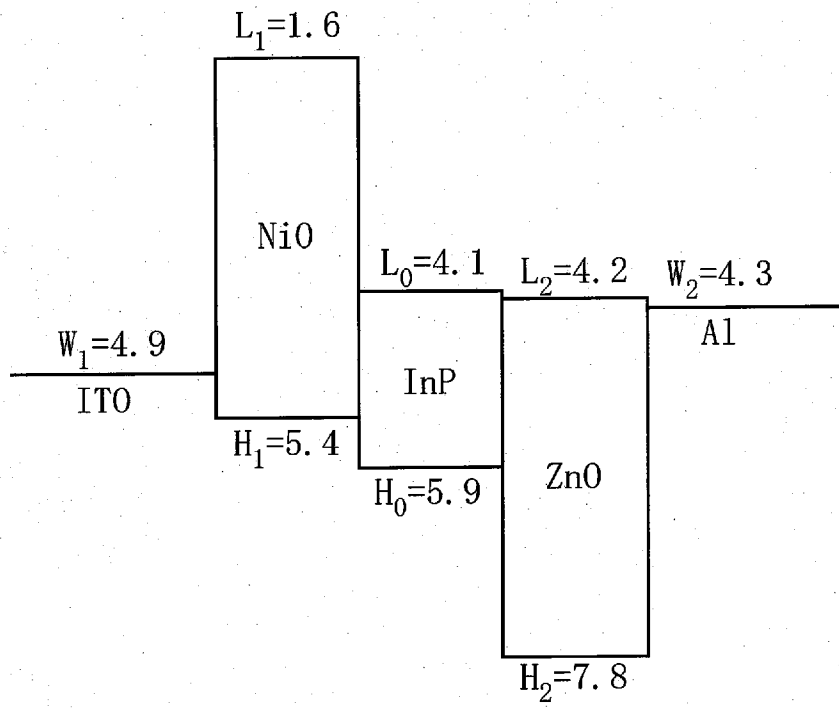
[図2]



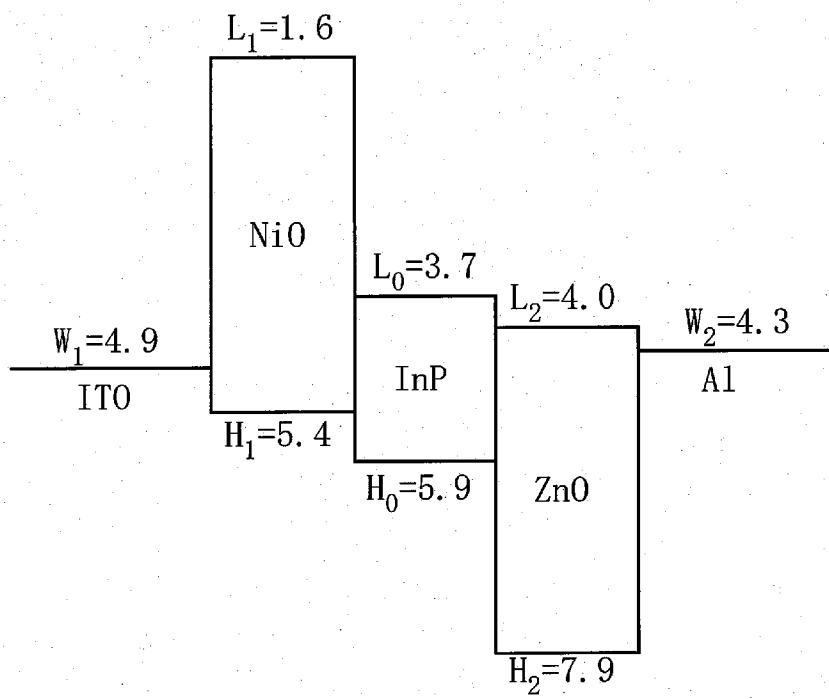
[図3]



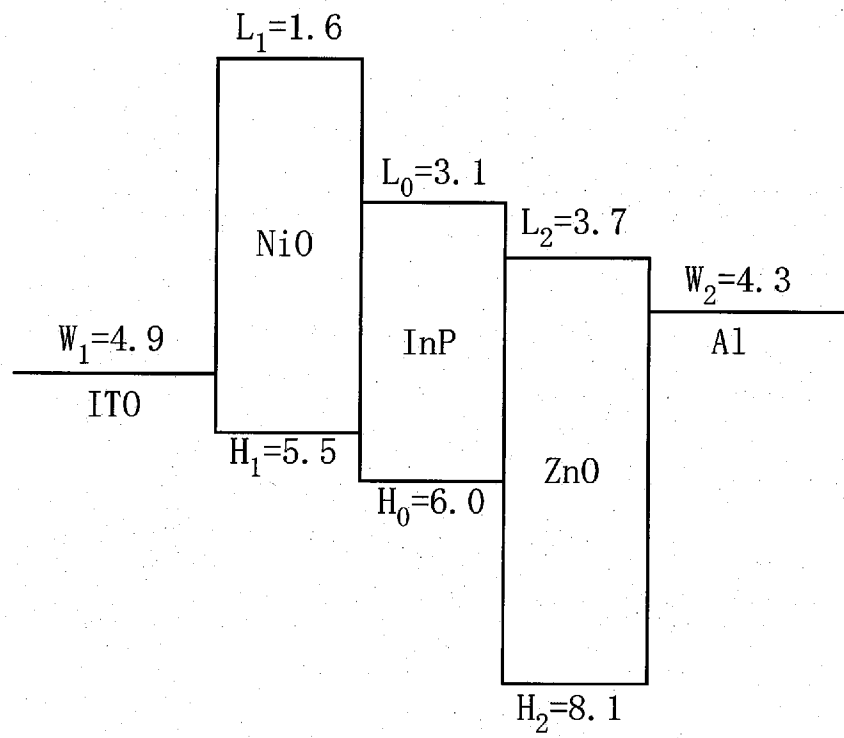
[図4]



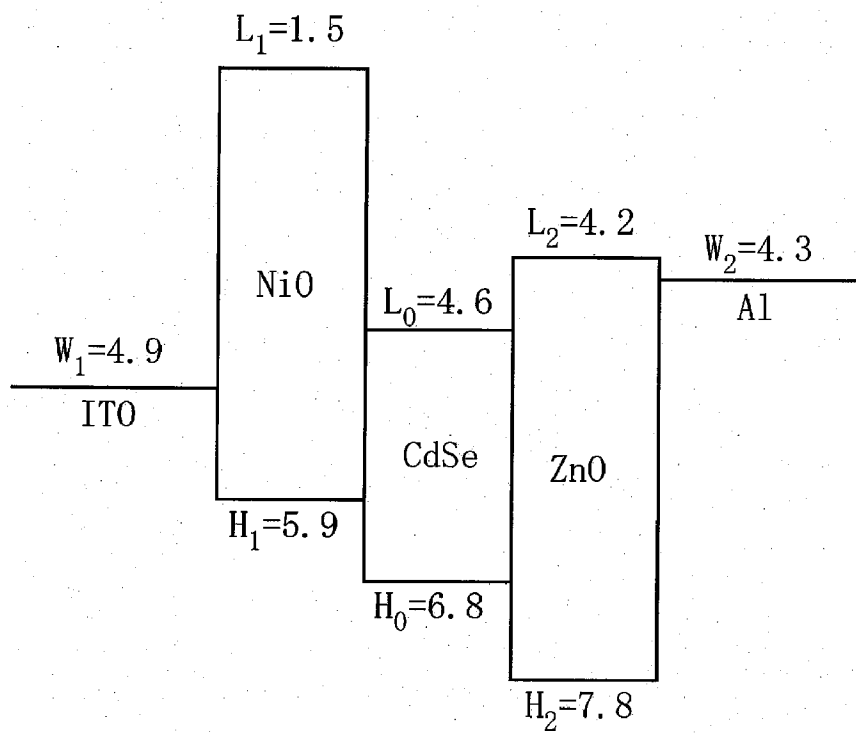
[図5]



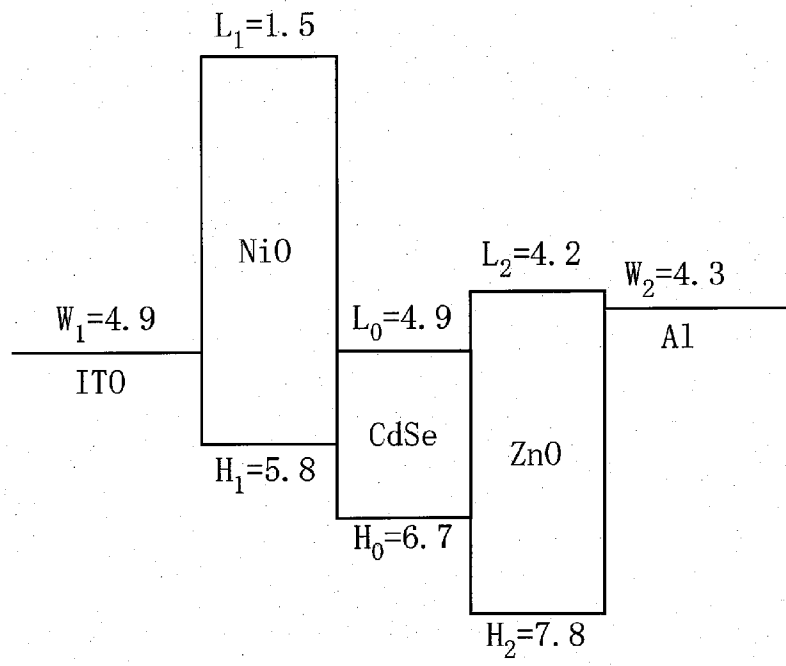
[図6]



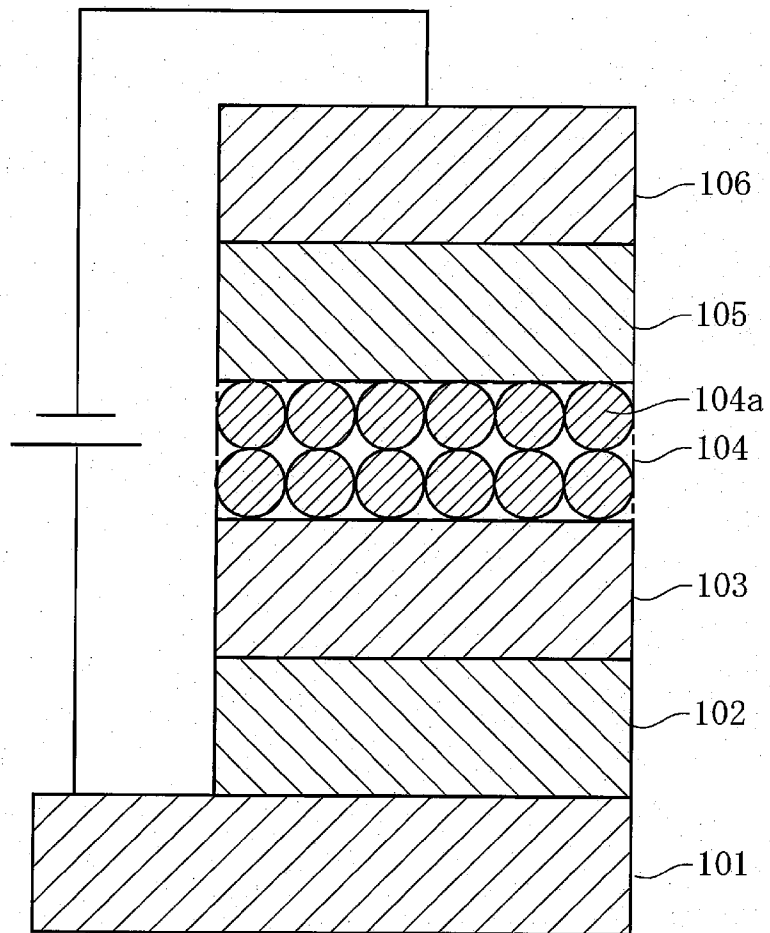
[図7]



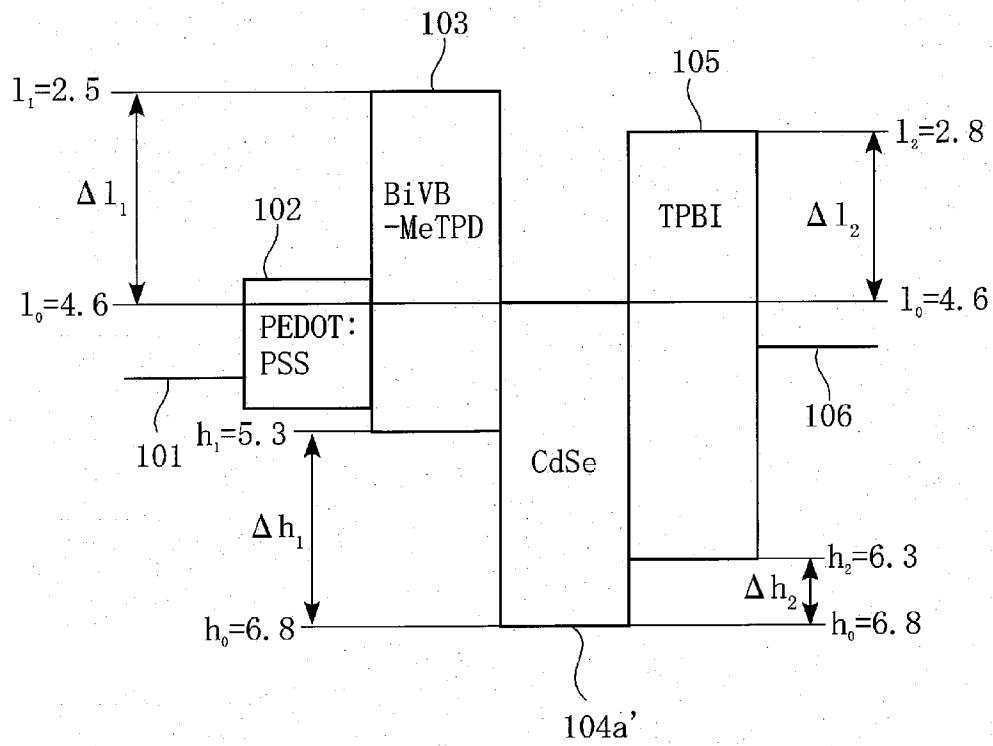
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/14 (2006.01) i, H01L51/50 (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)

H05B33/14, H01L51/50

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 Y	JP 2010-55900 A (Sharp Corp.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims 7, 13, 15, 17; paragraphs [0046] to [0065], [0108] to [0118]; fig. 7 (Family: none)	1-3, 8 4-7
X Y	JP 2010-532409 A (Eastman Kodak Co.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0065] to [0072], [0017], [0027], [0051]; fig. 7 & US 2009/0001349 A1 & EP 2163135 A & WO 2009/014588 A2 & CN 101690401 A & TW 200908397 A	1, 2, 8 3-7

☒ 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
13 August, 2012 (13.08.12)Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063019

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 2007-95685 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), fig. 5, 6 & US 2007/0069202 A1 & US 2011/0101303 A1 & KR 10-2007-0035341 A	5, 7
Y	JP 2008-214363 A (Canon Inc.), 18 September 2008 (18.09.2008), fig. 2 & US 2008/0206565 A1	5, 7
Y	JP 2005-38634 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), paragraphs [0084], [0086]; fig. 3 (Family: none)	4, 6
A	JP 2009-537994 A (Stion Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraphs [0270], [0277] & US 2007/0264488 A1 & US 2008/0092953 A1 & EP 2018266 A & WO 2007/134322 A2 & CN 101400512 A & TW 200807731 A	4, 6

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, H01L51/50(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. H05B33/14, H01L51/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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 請求項の番号
X Y	JP 2010-55900 A (シャープ株式会社) 2010.03.11, 請求項 7, 13, 15, 17, 段落【0046】-【0065】,【0108】-【0118】,【図7 (ファミリーなし)	1-3, 8 4-7
X Y	JP 2010-532409 A (イーストマン コダック カンパニー) 2010.10.07, 段落【0065】-【0072】,【0017】,【0027】,【0051】,【図7 & US 2009/0001349 A1 & EP 2163135 A & WO 2009/014588 A2 & CN 101690401 A & TW 200908397 A	1, 2, 8 3-7

☒ 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

1 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

池田 博一

2 0

3 4 9 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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 請求項の番号
Y	JP 2007-95685 A (三星電子株式会社) 2007.04.12, 図5, 図6 & US 2007/0069202 A1 & US 2011/0101303 A1 & KR 10-2007-0035341 A	5, 7
Y	JP 2008-214363 A (キヤノン株式会社) 2008.09.18, 図2 & US 2008/0206565 A1	5, 7
Y	JP 2005-38634 A (松下電器産業株式会社) 2005.02.10, 段落【0084】, 【0086】, 図3 (ファミリーなし)	4, 6
A	JP 2009-537994 A (スティオン コーポレイション) 2009.10.29, 段落【0270】, 【0277】 & US 2007/0264488 A1 & US 2008/0092953 A1 & EP 2018266 A & WO 2007/134322 A2 & CN 101400512 A & TW 200807731 A	4, 6