

(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
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/013915 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 11/08 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027248

(22) 国際出願日: 2020年7月13日(13.07.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5908522 大阪府堺市堺区匠町1番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 上田 吉裕(UETA, Yoshihiro).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府

大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

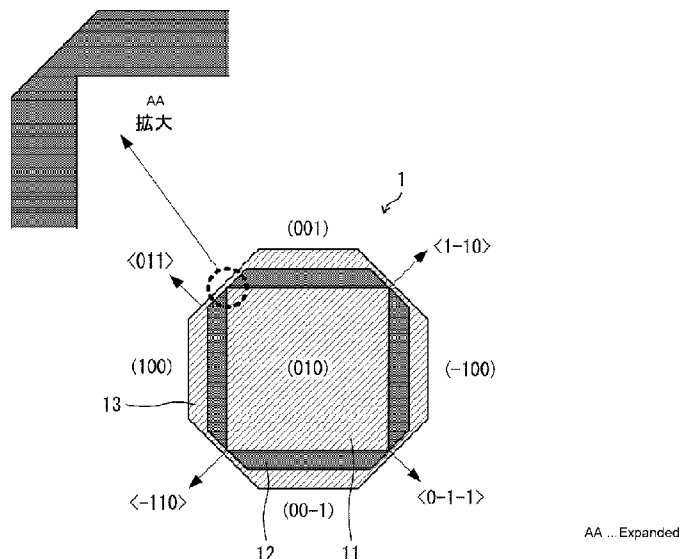
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: QUANTUM DOT, SELF-LUMINOUS ELEMENT, AND METHOD FOR MANUFACTURING QUANTUM DOT

(54) 発明の名称: 量子ドット、自発光素子、及び量子ドットの製造方法

図 5



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to improve the light emission efficiency of a luminous element in which a quantum dot is used as a luminous material. The quantum dot (1) is provided with: an inside barrier layer (11); a quantum well layer (12) formed on at least a part of the inside barrier layer (11), the presence/absence or the thickness of the quantum well layer (12) varying according to the position on the inside barrier layer (11); and an outside barrier layer (13) formed on the surface of the quantum well layer (12) on the opposite side from the inside barrier layer (11) side.

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：量子ドットを発光材料とした含む発光素子の発光効率を向上させる。量子ドット（1）は、内側障壁層（1 1）と、内側障壁層（1 1）の少なくとも一部の上に形成され、かつ、内側障壁層（1 1）上の位置によって有無または厚みが異なる量子井戸層（1 2）と、量子井戸層（1 2）の内側障壁層（1 1）側と反対側の面上に形成された外側障壁層（1 3）と、を備えている。

明 細 書

発明の名称：

量子ドット、自発光素子、及び量子ドットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、量子ドット、自発光素子、及び量子ドットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 量子ドットを発光素子の発光材料として用いる技術が知られている。例えば特許文献1は、コア部（コア）と、当該コア部を覆うシェル部（シェル）とを備えた半導体ナノ粒子（量子ドット）を開示する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2017-25220号公報（2017年2月2日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に開示された量子ドットを、発光素子の発光材料として用いる場合、当該量子ドットのシェルにより、量子ドットのコアに注入されたキャリアの、3次元的な強い閉じ込めが生じる。これにより、当該量子ドットにおいては、注入されたキャリアのオージェ再結合の過程が生じる確率が増加する。これにより、特許文献1に開示された量子ドットを含む発光素子においては、当該量子ドットにおける発光過程の発生確率が減少し、結果として発光効率が低下する問題があった。

[0005] 本発明の一態様は、量子ドットを発光材料として含む発光素子の発光効率の向上を目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る量子ドットは、内側障壁層と、前記内側障壁層の少なくとも一部の上に形成され、かつ、前記内側障壁層上の位置により有無または厚みが異なる量子井戸層と、前記量子井戸層の前記内側障壁層側と反対側の面上に形成された外側障壁層と、を備えている。

[0007] なお、量子ドットとは、量子井戸層の厚みが100nm程度以下である部分を含む粒子を意味するものであり、量子ドット自体の最大直径または最大幅については制限するものではない。

[0008] また、量子井戸層とは、本発明の趣旨から明らかなように、少なくとも一部分が同一の厚みを有していればよく、必ずしも下地上に膜状の形状を有する必要はない。例えば、量子井戸層の膜厚と幅が同程度であっても良い。

[0009] また、本発明の一態様に係る自発光素子は、上記量子ドットを含む発光層を含むことを特徴とする。

[0010] また、本発明の一態様に係る量子ドットの製造方法は、内側障壁層を形成する内側障壁層形成工程と、前記内側障壁層の少なくとも一部の上に、前記内側障壁層上の位置により有無または厚みが異なる量子井戸層を形成する量子井戸層形成工程と、前記量子井戸層の前記内側障壁層側と反対側の面上に、外側障壁層を形成する外側障壁層形成工程と、を含んでいる。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、オージェ再結合の発生確率が低減し、発光効率が改善した量子ドット、および当該量子ドットを備えた発光素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施形態1の自発光素子を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態1の量子ドットの構造を示す斜視図である。

[図3]本発明の実施形態1の量子ドットの各結晶面の面方位を示す図である。

[図4]本発明の実施形態1の量子ドットの各結晶面の面方位を示す図である。

[図5]本発明の実施形態1の量子ドットの断面図である。

[図6]本発明の実施形態1の量子ドットの断面図である。

[図7]本発明の実施形態1のバンド構造を例示する図である。

[図8]発光素子の特性を例示する図である。

[図9]本発明の実施形態1の量子ドットの製造方法の流れを例示するフローチャートである。

[図10]本発明の実施形態2の量子ドットの構造を示す斜視図である。

[図11]本発明の実施形態2の量子ドットの各結晶面の面方位を示す図である。
。

[図12]本発明の実施形態2の量子ドットの各結晶面の面方位を示す図である。
。

[図13]本発明の実施形態2の量子ドットの各結晶面の面方位を示す図である。
。

[図14]本発明の実施形態2の量子ドットの断面図である。

[図15]本発明の実施形態3の量子ドットの構造を示す斜視図である。

[図16]本発明の実施形態3の量子ドットの各結晶面の面方位を示す図である。
。

[図17]本発明の実施形態3の量子ドットの断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 〔実施形態1〕

図1は、本発明の実施形態1に係る自発光素子5を模式的に示す断面図である。自発光素子5は、順構造のトップエミッション型素子であり、アノード51、正孔注入層52、正孔輸送層53、発光層54、電子輸送層55、カソード56を含む。

[0014] 自発光素子5を形成する各層は、コロイド溶液塗布、塗布焼成、メタルマスクを援用するスパッタ、フォトリソグラフィ、樹脂充填、アッシング及びドライ/ウェットエッチング等の成膜及びパターンニングにより作製できる。

[0015] （アノード51）

アノード51は、導電性を有する材料を含む電極部材である。自発光素子

5が順構造のトップエミッションである場合、取り出し効率の向上の観点から、アノード51は、反射電極であることが好ましい。アノード51が反射電極である場合、例えば、アノード51は、Al、Ag、あるいはこれらの合金からなっているてもよい。ただし、これらに限られず、アノード51は、透明の導電材料からなっているてもよく、この場合、後述する正孔注入層52との準位整合を考慮すれば、ITO (Indium Tin Oxide) を含むことが好ましい。アノード51は、各材料をスパッタ法により成膜することによって作製してもよい。アノード51の層厚は、例えば100nm以下である。他にも、アノード51は、ITOからなる導電層の下層に、ポリイミド等の絶縁層を介してAlまたはAgからなる反射層を設けることにより形成してもよい。その場合、絶縁層と反射層とに、導電層であるITOをTFTと接続させるためのコンタクトホールをフォトリソグラフィにより形成してもよい。

[0016] (正孔注入層52)

正孔注入層52は、正孔注入性材料を含み、陽極から後述する正孔輸送層53への正孔注入効率を高める機能を有する層である。正孔注入層52に有機材料を用いる場合、当該有機材料は、アノード51の仕事関数に整合するHOMO準位を有するPEDOTが好ましい。正孔注入層52は、例えば、PEDOTを含む塗材を塗布した後、150℃程度でPEDOTを硬化することにより作製してもよい。

[0017] 自発光素子5の長期信頼性向上の観点からは、正孔注入層52が、無機物であることが好ましい。正孔注入層52の無機材料としては、p型のNiO、LaO₃、LaNiO、ZnO、MgZnO、深いCBMを持ちn型のMoO₃、WO₃等、一般に正孔注入層52に用いられる無機物、特には金属酸化物等でよい。正孔注入層52の成膜は、スパッタあるいは蒸着により行うことが可能である。しかしながら、正孔注入層52の材料をナノ粒子化することが可能であれば、正孔注入層52は、適切なコロイド溶液を用いて、塗布により形成することもできる。

[0018] なお、正孔注入層52は必須ではなく、所望の素子構造及び特性に合わせ

て省略してもよい。

[0019] (正孔輸送層 5 3)

正孔輸送層 5 3 は、正孔輸送性材料を含み、発光層 5 4 への正孔輸送効率を高める機能を有する層である。正孔輸送層 5 3 に有機材料を用いる場合、当該有機材料には、P V K、T F B、ポリ T P D 等を含む、H O M O 準位が発光層材料に整合する有機材料を採用することが好ましい。また、正孔輸送層 5 3 には、N i O、M g N i O、M g N i O、L a N i O 等、V B M が発光層材料に整合する金属残化物、または、p 型 Z n O 等の半導体材料を用いてもよい。例えば、正孔輸送層 5 3 の材料に P V K を用いる場合、P V K をトルエン等の溶媒に溶かした溶液を塗布することにより形成してもよい。また、正孔輸送層 5 3 の材料に無機材料を用いる場合、スパッタあるいは蒸着を用いて成膜すればよい。正孔輸送層 5 3 が、ナノ粒子化が可能な材料を含む場合には、正孔輸送層 5 3 を塗布により形成してもよい。

[0020] (発光層 5 4)

発光層 5 4 は、量子ドット 1 を含む。量子ドット 1 の構造の詳細については、参照する図面を代えて後述する。

[0021] (電子輸送層 5 5)

電子輸送層 5 5 は、電子輸送材料を含み、発光層 5 4 への電子輸送効率を高める機能を有する層である。電子輸送層 5 5 の材料としては、Z n O、I Z O、Z A O、Z n M g O 等の Z n O 系無機材料、あるいは、T i O₂ を用いることができる。ただし、電子輸送層 5 5 は、これに限られず、有機材料を含んでいてもよい。電子輸送層 5 5 の成膜は例えばスパッタまたはコロイド溶液の塗布により行われる。

[0022] (カソード 5 6)

カソード 5 6 は、導電性を有する材料を含む電極部材である。カソード 5 6 は、電子輸送層 5 5 と同じく、従来から用いられている A l または A g 等の比較的浅い仕事関数を持つ金属を蒸着またはスパッタを用いて成膜する。

[0023] 本実施形態に係る自発光素子 5 はトップエミッション型素子であるが、自

発光素子の構造はこれに限られず、ボトムエミッション型であってもよい。自発光素子 5 がトップエミッション型素子である場合、アノード 5 1 は透過電極であり、カソード 5 6 は反射電極であってもよい。自発光素子 5 は、順構造であっても逆構造であってもよい。例えば、自発光素子 5 が逆構造である場合、自発光素子 5 は、各層が、図 1 に記載した積層順と逆順に積層された構造を有していてもよい。

[0024] 上述の各層は、より優れた特性を持つ材料が見いだされれば適宜置き換えて素子を構成することができる。

[0025] (量子ドット 1 の構造)

図 2 は本実施形態に係る量子ドット 1 の構造を示す斜視図である。図 3 及び図 4 は、量子ドット 1 の各結晶面の面方位を示す図である。また、図 5 は、量子ドット 1 を図 2 に示す面 1 a で切断した場合の断面図であり、図 6 は、及び量子ドット 1 を図 2 に示す面 1 b で切断した場合の断面図である。量子ドット 1 は、図 2 ～図 6 に示すように、内側障壁層 1 1、量子井戸層 1 2、外側障壁層 1 3 を備える。

[0026] (内側障壁層 1 1)

内側障壁層 1 1 は、複数の結晶面を有する多面体の結晶である。本実施形態において、内側障壁層 1 1 は、図 3 及び図 4 に示すように、(a) 四角形の (1 0 0) 面、(−1 0 0) 面、(0 1 0) 面、(0 −1 0) 面、(0 0 1) 面、及び (0 0 −1) 面と、(b) 六角形の (1 1 1) 面、(−1 1 1) 面、(1 −1 1) 面、(−1 −1 1) 面、(1 1 −1) 面、(−1 1 −1) 面、(1 −1 −1) 面、及び (−1 −1 −1) 面と、を有する十四面体である。

[0027] 図 3 は、量子ドット 1 の結晶面において (1 1 1) 面と等価な面を示す図である。図 3 において、(1 1 1) 面と等価な面には、ハッチング処理を施している。量子ドット 1 の結晶面のうち、(1 1 1) 面と等価な面は、(−1 1 1) 面、(1 −1 1) 面、(−1 −1 1) 面、(1 1 −1) 面、(−1 1 −1) 面、(1 −1 −1) 面、及び (−1 −1 −1) 面である。図 4 は、

量子ドット1の結晶面において(100)面と等価な面を示す図である。図4において、(100)面と等価な面には、ハッチング処理を施している。量子ドット1の結晶面のうち、(100)面と等価な面は、(-100)面、(010)面、(0-10)面、(001)面、及び(00-1)面である。

[0028] 内側障壁層11のサイズは、10nm以下とすることが好ましい。内側障壁層11のサイズは例えば、6nm以下である。なお、本明細書において、内側障壁層11のサイズとは、内側障壁層11の外接球の直径とする。

[0029] ナノ粒子を分散させたコロイド溶液を用いて塗布製膜する際、至る所均一な厚さかつ表面の凹凸を小さくするためには、(1)溶液中でナノ粒子が凝集することなく、(2)溶媒の流動を阻害しない、ことが必要である。(1)を満たすためには、塗布されたコロイド溶液中のナノ粒子の体積に対して、当該ナノ粒子の表面に配位したリガンドが高密度であれば良い。(2)を満たすためには、塗布されたコロイド溶液の溶媒の粘性に対して、当該コロイド溶液中のナノ粒子の慣性が小さければ良い。ここで、コロイド溶液中のナノ粒子のサイズが小さければ上記(1)及び(2)の双方が満足される。そのため、コロイド溶液の流動性に影響しないサイズを考慮すると、当該ナノ粒子のサイズは10nm以下であることが好ましい。換言すれば、10nm以下であれば、発光素子の発光層54(図1参照)を塗布等で成膜する際に均一な膜を作ることができる。なお、10nmを超えるサイズであっても所望の発光特性を得られるが、分断された各量子井戸層12の面積がサイズの2乗で拡大するため、発光半値幅が広がり好ましくない場合がある。

[0030] なお、コロイド溶液中のナノ粒子のサイズの下限は、当該ナノ粒子が可視発光するための量子井戸のサイズに依存し、換言すれば、当該ナノ粒子の発光波長に依存する。このため、コロイド溶液中のナノ粒子のサイズの下限は、当該ナノ粒子の発光波長によって決定する。

[0031] (量子井戸層12)

量子井戸層12は、内側障壁層11の少なくとも一部の上に形成されてい

る。ここで、量子井戸層 1 2 は、内側障壁層 1 1 上の位置によって、その有無または厚みが異なっている。特に、本実施形態では、量子井戸層 1 2 は、その厚みが面方向によって異なっている。なお、本明細書において、「量子井戸層 1 2 の有無または厚みが異なる」とは、量子井戸層 1 2 が、厚みを有する部分と、厚みが 0 である部分、換言すれば、厚みがない部分とを有していることを含む。

[0032] 図 6 に示すように、量子ドット 1 において、 $(1\ 1\ 1)$ 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層 1 2 は、 $(1\ 0\ 0)$ 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層 1 2 よりも厚い。このように、量子井戸層 1 2 は、その厚みが面方位によって異なっている。換言すれば、量子井戸層 1 2 は、複数の厚みを有している。

[0033] また、図 5 に示すように、量子ドット 1 において、 $(1\ 0\ 0)$ 面と等価な結晶面の面方向における量子井戸層 1 2 の厚みは、 $(0\ 1\ 1)$ 、 $(1\ -1\ 0)$ 、 $(0\ -1\ -1)$ 、 $(-1\ 1\ 0)$ の面方向における量子井戸層 1 2 の厚みよりも厚い。

[0034] 量子井戸層 1 2 の厚さは、量子閉じ込めの程度を決定する重要なパラメータであるため、所望の発光波長に対応して制御される。例えば、量子井戸層 1 2 の材料として $ZnSe$ を採用する場合、R、G、B それぞれの発光波長に対して 6 nm、5 nm、3 nm の厚さとすることが好ましい。この場合、量子井戸層 1 2 の厚みは例えば、3 nm 以上 6 nm 以下である。なお、量子井戸層 1 2 の厚みは、量子ドット 1 の一つの面方位において厚みが一定である。

[0035] (外側障壁層 1 3)

外側障壁層 1 3 は、量子井戸層 1 2 の内側障壁層 1 1 側と反対側の面上に形成されている。外側障壁層 1 3 は、有無または厚みが面方位によって異なっている。外側障壁層 1 3 の厚みは例えば、3 nm 以上 6 nm 以下である。この範囲であれば、量子効果によりバンドギャップを伝導帯側に拡大することができると共に、量子井戸層 1 2 を露出することなく完全に覆うことがで

きる。バンドギャップを拡大することにより、量子井戸層 1 2 に注入した電子の波動関数の外部への染み出しを抑制し、量子井戸層 1 2 の量子準位を一定に保つことができる。この効果は、発光波長の安定化と半値幅の広がりを抑制することに繋がる。

[0036] また、外側障壁層 1 3 が 6 nm 以下の場合、バンドギャップを十分に拡大することができ、さらに、量子ドットのサイズも、発光層の成膜に適するサイズとすることができる。

[0037] 図 7 は、量子ドット 1 のバンド構造を例示する図である。量子井戸層 1 2 のバンドギャップは、内側障壁層 1 1 のバンドギャップよりも小さい。また、外側障壁層 1 3 のバンドギャップは、量子井戸層 1 2 のバンドギャップよりも大きい。また、外側障壁層 1 3 のバンドギャップは、内側障壁層 1 1 のバンドギャップよりも小さい。

[0038] 量子ドット 1 は、量子ドット 1 の中心を占める内側障壁層 1 1 で発光再結合するのではなく、量子ドット 1 の表面近傍に形成された量子井戸層 1 2 で発光再結合する。

[0039] (比較形態に係る量子ドットの構造)

ここで、本発明に係る量子ドット 1 が奏する効果を説明するために、比較形態に係る量子ドットについて説明する。比較形態に係る量子ドットは、R、G、B の発光波長に相当する量子準位が得られるナノサイズのコアと、当該コアの周辺を覆い、コアより広いバンドギャップを持つシェルからなる、コア／シェル構造を有する。このため、比較形態に係る量子ドットは、コアに注入されたキャリアを、シェルが三次元的に強く閉じ込める構造を持っている。

[0040] ここで、量子ドットのコアにキャリアが注入された場合、電子と正孔との再結合により生じたエネルギーが、他の電子に遷移することにより、高いエネルギーを有したオージェ電子が生成される、オージェ過程が発生する場合がある。このオージェ過程は、キャリアが閉じ込められる領域が小さい程、再結合速度が高くなることが知られている。

[0041] このようなオージェ過程は発光再結合に寄与しないため、量子ドットの発光効率を著しく低下させる。また、オージェ電子は高いエネルギーを持つため、量子ドットのシェルを超えて外部に飛び出す場合がある。オージェ電子が有するエネルギーは、一般に、R、G、B発光する量子ドットのバンドギャップの2倍程度のエネルギーを有し、近紫外光のエネルギーに相当する。このことから、量子ドットの外部に飛び出したオージェ電子は、当該量子ドットの周囲に配位したリガンドを攻撃してリガンドを分解し、表面欠陥を活性化して、やはり量子ドットの発光効率あるいはキャリア注入効率を低下させる。また、リガンドの分解により、量子ドットの信頼性が低下し、ひいては発光素子の信頼性が低下する。加えて、オージェ再結合の発生により、比較形態に係る量子ドットを有する発光素子には、発光に寄与しない無効電流による発熱が発生し、量子ドットを劣化させるために、さらに発光素子の発光効率が低下し、寿命が短縮する。

[0042] なお、オージェ再結合の発生確率は、量子ドットに注入されるキャリアの密度にも依存する。このため、比較形態に係る量子ドットを含む発光素子は、高電流駆動時において、よりオージェ再結合の発生確率が顕著に高くなる。

[0043] (本実施形態の作用効果)

本実施形態に係る量子ドット1は、内側障壁層11と外側障壁層13との間に形成された量子井戸層12において、量子ドット1に注入されたキャリアの再結合が生じる。量子井戸層12は、各結晶面における、面内方向の閉じ込めが弱いため、量子井戸層12は、注入されたキャリアを2次元的に閉じ込める。したがって、量子井戸層12は、注入されたキャリアを、3次元に強く閉じ込めることなく、2次元的に弱く閉じ込めることができる。

[0044] 量子井戸層12におけるキャリアの閉じ込めが比較的弱いため、量子ドット1においてキャリアが閉じ込められる領域は、キャリアを3次元に閉じ込める場合と比較して、実効的に広くなる。したがって、量子井戸層12における、キャリアのオージェ再結合の発生確率が低減し、オージェ電子の生成

確率も低減する。

[0045] ゆえに、本実施形態に係る量子ドット 1 を含む発光素子は、量子ドット 1 における、発光に寄与するキャリアの再結合の発生確率が高くなり、発光効率が改善する。また、量子ドット 1 において、オージェ電子が生成される確率が低くなるため、量子ドット 1 の周囲に配位するリガンドの分解が生じにくくなり、量子ドット 1 の信頼性が向上する。さらには、量子ドット 1 を含む発光素子において発生する、発光に寄与しない無効電流による発熱が弱くなり、発光素子の発光効率が改善し、長寿命化する。これらの効果は、一般に、オージェ再結合の発生確率が高くなる、発光素子の高電流駆動時において顕著である。

[0046] また、本実施形態において、量子ドット 1 を形成する各結晶面に形成される量子井戸層 1 2 の厚みは、内側障壁層 1 1 上の位置によって異なる。このため、量子井戸層 1 2 が均一な厚みにて形成されている場合と比較して、本実施形態に係る量子ドット 1 は、面内方向の量子準位の広がりを制限することができる。したがって、本実施形態に係る量子ドット 1 においては、発光半値幅を狭く維持することができる。また、量子ドット 1 は、発光領域である量子井戸層 1 2 の厚みが一つの面方位において一定であるため、光の出射方向によって波長が異なってしまうことがない。例えば、量子井戸層 1 2 から垂直に出ていく光と斜めに出ていく光とで波長が異なってしまうことがない。これにより、量子ドット 1 の発光半値幅のさらなる広がりを抑制することができる。

[0047] さらに、本実施形態においては、量子井戸層 1 2 の外側のコアである外側障壁層 1 3 と、内側のコアである内側障壁層 1 1 とのバンドギャップが非対称であり、特に、外側障壁層 1 3 のバンドギャップがより大きい。これにより、量子ドット 1 においては、外側障壁層 1 3 のさらに外側への波動関数の染み出しを抑制し、量子井戸層 1 2 の準位を安定に制御することができる。このため、量子ドット 1 は、発光半値幅の広がりをより効率的に抑制できる。

[0048] また、本実施形態によれば、量子ドット 1 の外側障壁層 1 3 のバンドギャップが、内側障壁層 1 1 のバンドギャップよりも大きいことにより、量子井戸層 1 2 からのキャリアの染み出しを防止することができる。

[0049] ここで、量子ドット 1 の特性について、従来の量子ドットの特性と比較しつつ説明する。図 8 は、自発光素子の特性を例示する図である。図 8 において、横軸は電流を示し、縦軸は E Q E および輝度を示す。グラフ g 1 1 は、従来の量子ドットにおいて電流と E Q E との関係により示される特性を示す。グラフ g 1 2 は、本実施形態に係る量子ドット 1 において電流と E Q E との関係により示される特性を示す。グラフ g 1 3 は、電流と輝度との関係を示す。

[0050] 従来の量子ドットの自発光素子では、低注入側で E Q E がピーク p 1 1 を示し、以降電流が増加するに伴い急激に E Q E が低下する特性を示す。そのため、高輝度が必要となる場合、例えば、H D R 駆動を行う場合、あるいは、サイネージに使用する場合において、非常に低い E Q E で高輝度発光させなければならず、発光に寄与しない無効電流による発熱が問題になる。また、画素の温度上昇は劣化を加速するため、信頼性の低下、色味の変化、またはその双方を誘発する。

[0051] 自発光素子の電流と E Q E の関係に関する特性は、(1) 量子ドットの表面欠陥による非発光再結合確率、(2) 量子ドットのコアでの発光再結合確率、(3) トリオンオージェ遷移確率、により決定する。上記 (1) ~ (3) の確率はそれぞれ、注入キャリア密度の増加に従い、電流の 1 乗、2 乗、3 乗に比例して増加する。高注入における大きな E Q E の低下は、トリオンオージェ遷移確率が著しく増加することにより起こる。

[0052] 本実施形態に係る量子ドット 1 は、従来の量子ドットのコアに相当する層を、量子ドットを形成する各面に、量子ドット 1 の径方向に一定の均一な厚さを持つ二次元的な発光層である量子井戸層 1 2 に置き換えられている。発光再結合は、この発光層の厚さ方向に離散化された量子準位間で起こるため、発光層厚さで発光波長を制御することができる。その上で、発光層である

量子井戸層 1 2 に注入されたキャリアは面内の束縛を受けることがないため、従来の量子ドットに比べてさらに高いキャリア注入でなければトリオンオージェ過程が起こらない。従って、本実施形態に係る量子ドット 1 を発光層に用いた自発光素子は、大電流で駆動しても E Q E が低下しない。

[0053] (量子ドット 1 の製造方法)

有機溶媒中の材料を反応させることにより、量子ドット 1 の各層が合成される。図 9 は、量子ドット 1 の製造方法の流れを例示するフローチャートである。

[0054] (内側障壁層形成工程)

ステップ S 1 (内側障壁層形成工程)において、内側障壁層 1 1 を形成する。量子ドット 1 の製法としては、例えば、加熱法、ホットインジェクション、マイクロ波アシスト法、連続フロー法、がある。これらの各製法について説明する。

[0055] (加熱法)

加熱法とは、有機溶媒中に材料を混合し、加熱することにより、材料を熱分解して反応させて、量子ドット 1 の層を合成する手法である。加熱法においては、有機溶媒配として T O P (トリオクチルホスフィン) または T - T O P O (トリオクチルホスフィンオキシド) を用い、II 族原料としてジメチルカドミニウムを、VI 族原料として所望の元素、例えば S、S e、T e 等の T O P 錯体あるいはメチル基またはエチル基等と結合した有機金属化合物を用いる。有機溶媒に II 族及び VI 族原料を混合し、300℃程度に加熱して原料を熱分解し、有機溶媒中で II 族及び VI 族元素の過飽和度を高く維持することで II-VI 族化合物への反応を促進し、量子ドット 1 のコアである内側障壁層 1 1 を合成することができる。

[0056] (ホットインジェクション)

ホットインジェクションとは、加熱した有機溶媒中に、原料を急速注入することにより、注入領域近傍の過飽和を利用して、均一な結晶成長核を高密度に生成する手法である。ホットインジェクションにおいて、使用する原料

はTOPまたはT-TOPを有機溶媒として、300℃程度に加熱し、II族、VI族原料を有機溶媒中へ急速注入することで、注入領域を中心として局所的に急激に過飽和度を上げ均一な結晶成長核を高密度に生成する。高い過飽和度は注入領域近傍に局在しているため、成長核の成長で消費された原料は濃度勾配により周囲の低過飽和度領域から拡散により随時供給され量子ドットの成長が持続する。この手法は、核生成が高密度であるため量子ドットの凝集を防ぐ界面活性剤あるいは配位子としてアルキルホスフィンおよびトリオクチルホスフィンまたはトリオクチルホスフィンオキシド等のアルキルホスフィンオキシド類、オレイン酸等の長鎖カルボン酸類、オレインルアミン等の長鎖アミン類を添加する。

[0057] (マイクロ波アシスト法)

マイクロ波アシスト法とは、マイクロ波を利用して成長原料を選択的に加熱する手法である。この手法は、加熱が選択的であることから反応の制御性が良く、反応に要する温度域まで短時間に昇温が可能である。また、インジェクション法に比べて簡単かつ大気下でも量子ドットを合成できる。マイクロ波は、分極を持つ分子に選択的に共鳴吸収されるため、例えばマイクロ波の波長に適合するカルコゲニドを原料に用いると、選択的原料を加熱することができ量子ドットの成長を制御できる。この特徴から、原料は分極を持つ必要があり、上記第一及び第二の手法と異なる原料を用いる。原料の一例としてステアリン酸カドミウムとアルカン溶媒とVI族粉末の混合溶液が挙げられる。

[0058] (連続フロー法)

連続フロー法とは、原料を混合した有機溶媒を流動させつつ、原料の反応を行うことにより、核生成反応と成長反応とを、互いに異なる反応器において生じさせる手法である。核生成反応と成長反応とを、互いに異なる反応器において生じさせるため、適した温度勾配を精密に設定でき、それぞれの反応を精密に制御できる。この手法は、結晶成長の制御が比較的容易な点で量産に適している。連続フロー法においても、前記三つの製法においても説明

した通り、有機溶液中もしくは有機溶液の蒸気を含む気相のいずれでも量子ドット1を成長させることができる。連続フロー法においては、有機溶媒とI族及びVI族原料を混合し、液相または気相の流れに沿って原料を移動させ、量子ドット1の成長の起点となる核形成ステージと、結晶成長ステージにそれぞれ適した温度勾配を設定することで、核生成と成長反応を別々の反応器で精密に制御できる。核形成と結晶成長を個別の容器に分け、各容器間を液相または気相の流れに乗せて輸送することで各ステージに適した条件を精密に独立して制御することができる。

[0059] 結晶成長は、核形成と結晶成長の駆動力である原料の過飽和度を高く維持する点が重要であり、その条件を実現し維持する手段の違いから、例えば、上記4種類の製法が開発されている。

[0060] 量子ドット1を合成するためには、量子ドット1の各層を合成する際の合成条件を制御する必要がある。具体的には、図2のように量子ドット1の表面が(111)等価面及び(100)等価面のみで終端する形状を有するように、量子ドット1の各層の合成条件を制御する必要がある。このように特定の結晶面を選択的に出現させる方法として、各層を合成する工程において、材料を混合させた溶媒のPHを、特定の範囲に制御することが挙げられる。図2に示す結晶面を得るためには溶媒のPHを9~11の範囲に維持すればよいことが実験的に得られた。この範囲のPHでは、PH=7の中性条件よりH⁺濃度が高い弱塩基性であることから、H⁺と原料種の間反応が特定の結晶面を優先的に形成する機構に関わっていると考えられる。

[0061] また、別の方法として、例えばZnSまたはCdS等のII-VI族またはInN等のII-V族結晶を用いる場合、VI族またはV族原料を相対的に低下させることで(111)等価面が現れることが分かっている。これは、V族またはVI族原料が減少することで、結合軌道の面密度が高い(111)等価面の未結合軌道が相対的に増えることによる。

[0062] 量子ドット1を形成する最初期の条件を、前記いずれかとすれば、後工程において量子井戸層12が形成される結晶面を規定する核である内側障壁層

1 1 が得られる。

[0063] ここで、一度反応を停止するために温度を下げたのち、熱処理を行うために熱を加えてもよい。一般に反応を止めて熱処理を行うことで量子ドット 1 の核である内側障壁層 1 1 の表面の欠陥を低減することができる。

[0064] (量子井戸層形成工程)

次に、所望の結晶成長温度に溶媒の温度を昇温し、量子井戸層 1 2 の材料を反応容器に注入して連続的に成長を行う。具体的には、図 9 のステップ S 2 (量子井戸層形成工程) において、内側障壁層 1 1 の少なくとも一部の上に量子井戸層 1 2 を形成する。ここで、ステップ S 2 においては、方位が異なる面の間で、量子井戸層 1 2 が分断されるように、量子井戸層 1 2 が形成される。

[0065] 方位が異なる面の間で量子井戸層 1 2 が分断される理由は、方位が異なる面間の原料の拡散エネルギーの差が大きいためである。面方位の境界を越えて原料種が拡散するためには、原料種の拡散エネルギーの差に相当する障壁を超える運動エネルギーまたは熱エネルギーを、原料種が有していることが必要となる。しかしながら、通常の量子ドットの製造条件では、このエネルギーを原料種に供給することはできない。また、溶液の過飽和度を制御することによっても、面間を超えて原料種を拡散できる。しかしながら、やはり通常の量子ドットの製造条件では、面間を超えて原料種が拡散するほど、溶液の過飽和度を高くすることはできない。

[0066] 従って、通常の量子ドットの製造条件においては、内側障壁層 1 1 を合成する段階において限定された結晶面上において、面毎に分断された状態にて成長する。ここで、核形成の際、結晶面を (1 1 1) 等価面と (1 0 0) 等価面に限定しているため、量子井戸層 1 2 は、図 5 ~ 図 6 に示すように、これらの各結晶面上に、面毎に分断された状態で成長する。ゆえに、核の面方位を、内側障壁層 1 1 を合成する段階において、あらかじめ制御しておくことで、図 2 に示す構造の量子ドット 1 を作製することができる。換言すれば、上記理由から、量子井戸層 1 2 は、内側障壁層 1 1 上の位置によって、厚

みが異なっている。

[0067] (外側障壁層形成工程)

量子井戸層 1 2 の成長後、温度を下げて反応を一旦止めて、再び反応を進めるために加熱して外周の外側障壁層 1 3 を成長すれば量子ドット 1 が完成する。換言すれば、図 9 のステップ S 3 (外側障壁層形成工程)において、量子井戸層 1 2 の内側障壁層 1 1 側と反対側の面上に、外側障壁層 1 3 を形成する。

[0068] (量子ドット 1 を含む発光層の形成方法)

量子ドット 1 を含む発光層は、例えば、パターニングを含む塗布または印刷により成膜する。いずれの場合も、量子ドット 1 が溶媒に分散したコロイド溶液を用いる。例えば、量子ドット 1 を分散させた溶液を塗布したのち、フォトリソグラフィによりパターニングすることにより、量子ドット 1 を含む発光層を形成してもよい。あるいは、インクジェット法等により、量子ドット 1 を分散させた、適切な粘度を有する分散液を塗布することにより、量子ドット 1 を含む発光層を形成してもよい。

[0069] (量子ドット 1 の構造分析方法)

次いで、量子ドット 1 の構造の分析方法について説明する。簡易的には従来からある TEM 等で発光素子の断面を観察することにより、量子ドット 1 の構造の分析が可能である。例えば、発光層に含まれる量子ドット 1 の断面を横切る面を観察すれば、量子井戸層 1 2 の形状および、面の有無または厚みの均一／不均一を判定することができる。また、量子ドット 1 の各領域の元素分析は EDX により可能である。

[0070] さらに、量子ドット 1 の構造の分析には、3DAP (三次元アトムプローブ)法を用いてもよい。3DAP 法によれば、量子ドット 1 のサイズの 1 / 10 以下に相当する、高い空間分解能にて、立体構造を含む構造分析が可能であり、100 ppm 程度の微量元素分析が可能である。3DAP 法を用いれば、FIB で切り出した数十 nm 四方 × 100 nm 厚さの体積の試料を立体的に元素マッピングすることができる。3DAP 法によれば、三次元の元素

マッピングデータを得ることが可能であり、元素種、組成、分布範囲を可視化できるため、量子ドット1の立体構造を高精度に解析することができる。

[0071] また、量子ドット1の結晶系はX線回折により測定することができる。20nm程度の厚さであれば、一般的な粉末X線回折法により量子ドット1の各結晶面からの回折ピークを十分な精度で検出することができる。これにより、量子ドット1の結晶面が得られ、自動的に結晶系が測定できる。

[0072] 〔実施形態2〕

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0073] 図10は、実施形態2に係る量子ドット2の構造を示す斜視図である。図11、図12及び図13は、量子ドット2の各結晶面の面方位を示す図である。また、図14は、量子ドット2を図10に示す面2cで切断した断面図、及びバンド構造を例示する図である。量子ドット2は、図14に示すように、内側障壁層21、量子井戸層22、外側障壁層23を備える。

[0074] 内側障壁層21は、図11～図13に示すように、(a)四角形の(100)面、(−100)面、(010)面、(0−10)面、(001)面、及び(00−1)面と、(b)八角形の(101)面、(−101)面、(011)面、(0−11)面、(110)面、(−110)面、(1−10)面、(−1−10)面、(10−1)面、(−10−1)面、(01−1)面、及び(0−1−1)面と、(c)三角形の(111)面、(−111)面、(1−11)面、(−1−11)面、(11−1)面、(−11−1)面、(1−1−1)面、及び(−1−1−1)面と、を有する二十六面体である。

[0075] 図11は、量子ドット2の結晶面において(111)面と等価な面を示す図である。図11において、(111)面と等価な面には、ハッチング処理を施している。量子ドット2の結晶面のうち、(111)面と等価な面は、(−111)面、(1−11)面、(−1−11)面、(11−1)面、(

− 1 1 − 1) 面、(1 − 1 − 1) 面、及び(− 1 − 1 − 1) 面である。

[0076] 図 1 2 は、量子ドット 2 の結晶面において(1 0 0) 面と等価な面を示す図である。図 1 2 において、(1 0 0) 面と等価な面には、ハッチング処理を施している。量子ドット 2 の結晶面のうち、(1 0 0) 面と等価な面は、(− 1 0 0) 面、(0 1 0) 面、(0 − 1 0) 面、(0 0 1) 面、及び(0 0 − 1) 面である。

[0077] 図 1 3 は、量子ドット 2 の結晶面において(1 0 1) 面と等価な面を示す図である。図 1 3 において、(1 0 0) 面と等価な面には、ハッチング処理を施している。量子ドット 2 の結晶面のうち、(1 0 1) 面と等価な面は、(− 1 0 1) 面、(0 1 1) 面、(0 − 1 1) 面、(1 1 0) 面、(− 1 1 0) 面、(1 − 1 0) 面、(− 1 − 1 0) 面、(1 0 − 1) 面、(− 1 0 − 1) 面、(0 1 − 1) 面、及び(0 − 1 − 1) 面である。

[0078] 量子ドット 2 の量子井戸層 2 2 は周方向において不連続であり、かつ、厚みが面方位によって異なっている。

[0079] 図 1 4 において、(1 1 1) 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層 2 2 は、(1 0 0) 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層 2 2、及び、(1 1 0) 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層 2 2 よりも厚い。また、(1 0 0) 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層 2 2 は、(1 1 0) 面と等価な量子井戸層 2 2 よりも厚い。

[0080] また、図 1 4 に示すように、(0 1 1) 面と(1 − 1 0) 面との境界部分、(1 0 1) 面と(1 1 0) 面との境界部分等においては、量子井戸層 2 2 が無い(途切れている)領域が含まれる。換言すれば、量子井戸層 2 2 は、(0 1 1) 面と(1 − 1 0) 面との境界線の方角には、量子井戸層 2 2 は形成されていない。このように、量子井戸層 2 2 は、厚みが面方位によって異なる(複数の厚みを有する)のみならず、有無が面方位によって異なっている。

[0081] 量子ドット 2 は、実施形態 1 の量子ドット 1 の製造方法において、例えば溶媒の P H を 3 以上 5 以下に低く維持することで得られる。

[0082] 量子ドット2を用いた発光素子の特性は、図8に示した特性と同様であり、高注入でEQEが低下しない。しかし、面方位によっては量子井戸層22が薄くなり、バンドギャップがより広くなる。このため、当該薄い量子井戸層22において発光が生じた場合、より短波長の発光が生じる。例えば、図14において、量子井戸層22bは量子井戸層22aよりも薄いため、量子井戸層22aで主発光が現れ、量子井戸層22bにおいて発光が生じた場合には、量子井戸層22aよりも短波長の光が生じると考えられる。

[0083] しかしながら、一般に、発光に寄与するキャリアの再結合および励起子の生成は、よりバンドギャップの狭い層において生じる。また、バンドギャップの狭い量子井戸層22aから、バンドギャップの広い量子井戸層22bへのエネルギー移動の確率は十分に低い。したがって、量子井戸層22bから得られる発光と比較して、量子井戸層22aから得られる発光は十分強く、さらなる半値幅の拡大、およびEQEの低下を抑制することができる。

[0084] しかしながら、換言すれば、量子ドット2の量子井戸層22は、厚みが面方位によって異なる量子井戸層であるため、得られる発光波長のピークが2つ以上であるともいえる。したがって、量子ドット2においては、量子井戸層22の面毎の厚さの違いを利用して、2色以上の発光が得られる。例えば、主発光波長がRである場合、薄い量子井戸層22はより短波長で発光するため、量子ドット核のサイズを制御すればG発光が得られる。この場合、1個の量子ドット2からR、Gの2色の発光が得られる。主発光がGの場合は、主発光がRである場合と同じ理由から、GとBの2色発光を実現できる。この効果をさらに利用すれば、R／G発光する量子ドット2とR／G発光する量子ドット2を混合した発光層により白色発光が実現できる。

[0085] 〔実施形態3〕

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0086] 図15は、本実施形態に係る量子ドット3の構造を示す斜視図である。図

16は、量子ドット3の各結晶面の面方位を示す図である。図17は、量子ドット3を図15に示す面3dで切断した断面図である。量子ドット3は、図17に示すように、内側障壁層31、量子井戸層32、外側障壁層33を備える。また、量子ドット3を形成する各面は単一の面方位で構成される。

[0087] 内側障壁層31は、四角形の(101)面、(-101)面、(011)面、(0-11)面、(110)面、(-110)面、(1-10)面、(-1-10)面、四角形の(10-1)面、(-10-1)面、(01-1)面、及び(0-1-1)面を有する十二面体である。

[0088] 図16において、(101)面と等価な面には、ハッチング処理を施している。量子ドット3の結晶面のうち、(101)面と等価な面は、(-101)面、(011)面、(0-11)面、(110)面、(-110)面、(1-10)面、(-1-10)面、(10-1)面、(-10-1)面、(01-1)面、及び(0-1-1)面である。

[0089] 量子井戸層32は、面方位によって厚みが異なっている。図17に示すように、(110)面と等価な結晶面の面方向における量子井戸層32は、(100)、(0-10)、(-100)、及び(010)の面方向における量子井戸層32よりも薄い。

[0090] 量子ドット3は、実施形態1の量子ドット1と同様の製造方法において、例えば溶媒のPHを12以上とすることで得られる。量子ドット3は、化学的に安定な単一面で終端されるため安定性が高い。

[0091] [まとめ]

本発明の態様1に係る量子ドットは、内側障壁層と、前記内側障壁層の少なくとも一部の上に形成され、かつ、前記内側障壁層上の位置により有無または厚みが異なる量子井戸層と、前記量子井戸層の前記内側障壁層側と反対側の面上に形成された外側障壁層と、を備えている。

[0092] 上記の構成によれば、内側障壁層と外側障壁層との間に形成された量子井戸層において、量子ドットに注入されたキャリアの再結合が生じる。量子井戸層は、各結晶面における、面内方向の閉じ込めが弱いため、量子井戸層は

、注入されたキャリアを2次元的に閉じ込める。したがって、量子井戸層は、注入されたキャリアを、3次元に強く閉じ込めることなく、2次元的に弱く閉じ込めることができる。これにより、オージェ再結合の発生確率が低減し、発光効率を改善することができる。

[0093] 本発明の態様2に係る量子ドットは、上記態様1において、前記量子井戸層は、前記内側障壁層の少なくとも一部の結晶面上に形成され、有無または厚みが面方位によって異なってもよい。

[0094] 上記の構成によれば、オージェ再結合の発生確率を低減させ、発光効率を改善することができる。

[0095] 本発明の態様3に係る量子ドットは、上記態様1において、前記量子井戸層の厚みは、3 nm以上6 nm以下であってもよい。

[0096] 上記の構成によれば、オージェ再結合の発生確率を低減させ、発光効率を改善することができる。

[0097] 本発明の態様4に係る量子ドットは、上記態様1において、前記外側障壁層の厚みは、3 nm以上6 nm以下であってもよい。

[0098] 上記の構成によれば、量子効果によりバンドギャップを伝導帯側に拡大することができ、量子井戸層に注入した電子の波動関数の外部への染み出しを抑制し、量子井戸層の量子準位を一定に保つことができる。

[0099] 本発明の態様5に係る量子ドットは、上記態様1において、前記内側障壁層のサイズは、6 nm以下であってもよい。

[0100] 上記の構成によれば、量子ドットによる発光素子の発光層を塗布等で成膜する際に均一な膜を作ることができる。

[0101] 本発明の態様6に係る量子ドットは、上記態様1において、前記内側障壁層は、(a)四角形の(100)面、(−100)面、(010)面、(0−10)面、(001)面、及び(00−1)面と、(b)六角形の(111)面、(−111)面、(1−11)面、(−1−11)面、(11−1)面、(−11−1)面、(1−1−1)面、及び(−1−1−1)面と、を有する十四面体であり、(111)面と等価な結晶面上に形成された量子

井戸層は、 (100) 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層よりも厚くてもよい。

[0102] 上記の構成によれば、オージェ再結合の発生確率を低減させ、発光効率を改善することができる。

[0103] 本発明の態様7に係る量子ドットは、上記態様1において、前記内側障壁層は、(a)四角形の (100) 面、 (-100) 面、 (010) 面、 $(0-10)$ 面、 (001) 面、及び $(00-1)$ 面と、(b)八角形の (101) 面、 (-101) 面、 (011) 面、 $(0-11)$ 面、 (110) 面、 (-110) 面、 $(1-10)$ 面、 $(-1-10)$ 面、 $(10-1)$ 面、 $(-10-1)$ 面、 $(01-1)$ 面、及び $(0-1-1)$ 面と、(c)三角形の (111) 面、 (-111) 面、 $(1-11)$ 面、 $(-1-11)$ 面、 $(11-1)$ 面、 $(-11-1)$ 面、 $(1-1-1)$ 面、及び $(-1-1-1)$ 面と、を有する二十六面体であり、 (111) 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層は、 (100) 面と等価な量子井戸層、及び、 (110) 面と等価な量子井戸層よりも厚くてもよい。

[0104] 上記の構成によれば、オージェ再結合の発生確率を低減させ、発光効率を改善することができる。

[0105] 本発明の態様8に係る量子ドットは、上記態様1において、上記内側障壁層は、四角形の (101) 面、 (-101) 面、 (011) 面、 $(0-11)$ 面、 (110) 面、 (-110) 面、 $(1-10)$ 面、 $(-1-10)$ 面、四角形の $(10-1)$ 面、 $(-10-1)$ 面、 $(01-1)$ 面、及び $(0-1-1)$ 面を有する十二面体であり、 (110) 面と等価な結晶面の面方向における量子井戸層の厚みは、 (100) 、 $(0-10)$ 、 (-100) 、及び (010) の面方向における量子井戸層よりも薄くてもよい。

[0106] 上記の構成によれば、オージェ再結合の発生確率を低減させ、発光効率を改善することができる。

[0107] 本発明の態様9に係る量子ドットは、上記態様1において、上記量子井戸層は、厚みが面方位によって異なる量子井戸層であり、発光波長のピークが

2つ以上であってもよい。

[0108] 上記の構成によれば、自発光素子として用いる量子ドットにおいて、2色以上の発光を得ることができる。

[0109] 本発明の態様10に係る自発光素子は、上記態様1～8のいずれかの量子ドットを含む発光層を含む。

[0110] 上記の構成によれば、内側障壁層と外側障壁層との間に形成された量子井戸層において、量子ドットに注入されたキャリアの再結合が生じる。量子井戸層は、各結晶面における、面内方向の閉じ込めが弱いため、量子井戸層は、注入されたキャリアを2次元的に閉じ込める。したがって、量子井戸層は、注入されたキャリアを、3次元に強く閉じ込めることなく、2次元的に弱く閉じ込めることができる。これにより、オージェ再結合の発生確率が低減し、発光効率を改善することができる。

[0111] 本発明の態様11に係る量子ドットの製造方法は、内側障壁層を形成する内側障壁層形成工程と、前記内側障壁層の少なくとも一部の上に、前記内側障壁層上の位置により有無または厚みが異なる量子井戸層を形成する量子井戸層形成工程と、前記量子井戸層の前記内側障壁層側と反対側の面上に、外側障壁層を形成する外側障壁層形成工程と、を含んでいる。

[0112] 上記の構成によれば、内側障壁層と外側障壁層との間に形成された量子井戸層において、量子ドットに注入されたキャリアの再結合が生じる。量子井戸層は、各結晶面における、面内方向の閉じ込めが弱いため、量子井戸層は、注入されたキャリアを2次元的に閉じ込める。したがって、量子井戸層は、注入されたキャリアを、3次元に強く閉じ込めることなく、2次元的に弱く閉じ込めることができる。これにより、オージェ再結合の発生確率が低減し、発光効率を改善することができる。

[0113] [付記事項1]

上述の実施形態1では、量子井戸層12の厚みが内側障壁層11の面方位によって異なっている量子ドット1を説明した。本発明に係る量子ドットの構造は、上述した各実施形態に限定されない。量子ドットの量子井戸層12

は、内側障壁層 1 1 の少なくとも一部の上に形成され、かつ、内側障壁層 1 1 上の位置によって有無または厚みが異なっていればよい。例えば、量子井戸層 1 2 が内側障壁層 1 1 の一部の上に島状に形成されていてもよい。また、量子井戸層 1 2 の有無または厚みが方向によって異なっていってもよい。例えば、量子ドットは、内側障壁層 1 1 及び／または量子井戸層 1 2 の面方位によって、有無または厚みが異なっていってもよい。

[0114] 〔付記事項 2〕

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

符号の説明

- [0115] 1、2、3、5 4 1 量子ドット
- 5 自発光素子
- 1 1、2 1、3 1 内側障壁層
- 1 2、2 2、3 2 量子井戸層
- 1 3、2 3、3 3 外側障壁層
- 5 1 アノード
- 5 2 正孔注入層
- 5 3 正孔輸送層
- 5 4 発光層
- 5 5 電子輸送層
- 5 6 カソード

請求の範囲

- [請求項1] 内側障壁層と、
前記内側障壁層の少なくとも一部の上に形成され、かつ、前記内側障壁層上の位置により有無または厚みが異なる量子井戸層と、
前記量子井戸層の前記内側障壁層側と反対側の面上に形成された外側障壁層と、を備えている、量子ドット。
- [請求項2] 前記量子井戸層は、前記内側障壁層の少なくとも一部の結晶面上に形成され、有無または厚みが面方位によって異なる、
請求項1に記載の量子ドット。
- [請求項3] 前記量子井戸層の厚みは、3 nm以上6 nm以下である、
請求項1に記載の量子ドット。
- [請求項4] 前記外側障壁層の厚みは、3 nm以上6 nm以下である、
請求項1に記載の量子ドット。
- [請求項5] 前記内側障壁層のサイズは、6 nm以下である、
請求項1に記載の量子ドット。
- [請求項6] 前記内側障壁層は、(a) 四角形の(100)面、($\bar{1}$ 00)面、(010)面、(0 $\bar{1}$ 0)面、(001)面、及び(00 $\bar{1}$)面と、(b) 六角形の(111)面、($\bar{1}$ 11)面、(1 $\bar{1}$ 1)面、($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)面、(11 $\bar{1}$)面、($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$)面、(1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)面、及び($\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$)面と、を有する十四面体であり、
(111)面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層は、(100)面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層よりも厚い、
請求項1に記載の量子ドット。
- [請求項7] 前記内側障壁層は、(a) 四角形の(100)面、($\bar{1}$ 00)面、(010)面、(0 $\bar{1}$ 0)面、(001)面、及び(00 $\bar{1}$)面と、(b) 八角形の(101)面、($\bar{1}$ 01)面、(011)面、(0 $\bar{1}$ 1)面、(110)面、($\bar{1}$ 10)面、(1 $\bar{1}$ 0)面、($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)面、(10 $\bar{1}$)面、($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$)面、(01 $\bar{1}$)面、及び(0 $\bar{1}$ $\bar{1}$)面と、を有する二十四面体であり、
請求項1に記載の量子ドット。

1) 面、及び (0-1-1) 面と、(c) 三角形の (1 1 1) 面、(-1 1 1) 面、(1-1 1) 面、(-1-1 1) 面、(1 1-1) 面、(-1 1-1) 面、(1-1-1) 面、及び (-1-1-1) 面と、を有する二十六面体であり、

(1 1 1) 面と等価な結晶面上に形成された量子井戸層は、(1 0 0) 面と等価な量子井戸層、及び、(1 1 0) 面と等価な量子井戸層よりも厚い、

請求項 1 に記載の量子ドット。

[請求項 8]

上記内側障壁層は、四角形の (1 0 1) 面、(-1 0 1) 面、(0 1 1) 面、(0-1 1) 面、(1 1 0) 面、(-1 1 0) 面、(1-1 0) 面、(-1-1 0) 面、四角形の (1 0-1) 面、(-1 0-1) 面、(0 1-1) 面、及び (0-1-1) 面を有する十二面体であり、

(1 1 0) 面と等価な結晶面の面方向における量子井戸層の厚みは、(1 0 0)、(0-1 0)、(-1 0 0)、及び (0 1 0) の面方向における量子井戸層よりも薄い、

請求項 1 に記載の量子ドット。

[請求項 9]

上記量子井戸層は、厚みが面方位によって異なる量子井戸層であり、

発光波長のピークが 2 つ以上である、

請求項 1 に記載の量子ドット。

[請求項 10]

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の量子ドットを含む発光層を含む自発光素子。

[請求項 11]

量子ドットの製造方法であって、

内側障壁層を形成する内側障壁層形成工程と、

前記内側障壁層の少なくとも一部の上に、前記内側障壁層上の位置によって有無または厚みが異なる量子井戸層を形成する量子井戸層形成工程と、

前記量子井戸層の前記内側障壁層側と反対側の面上に、外側障壁層を形成する外側障壁層形成工程と、を含んでいる、量子ドットの製造方法。

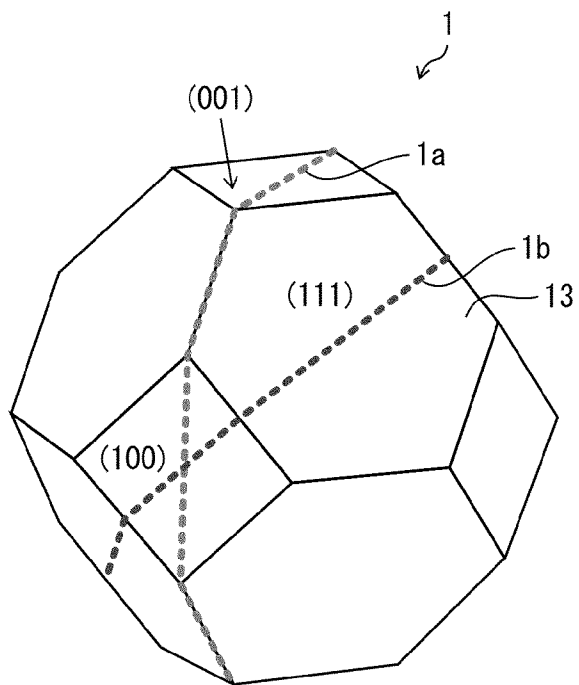
[図1]

図 1

5
↙

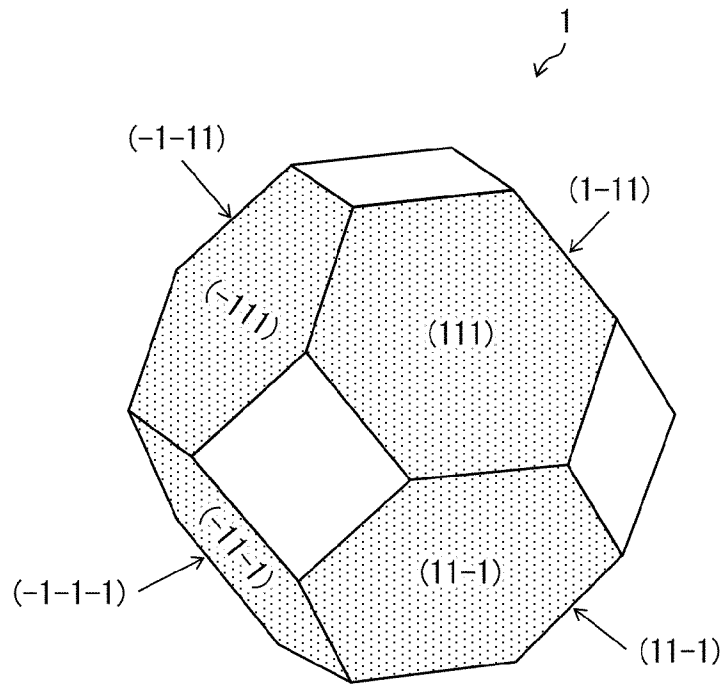
[図2]

図 2



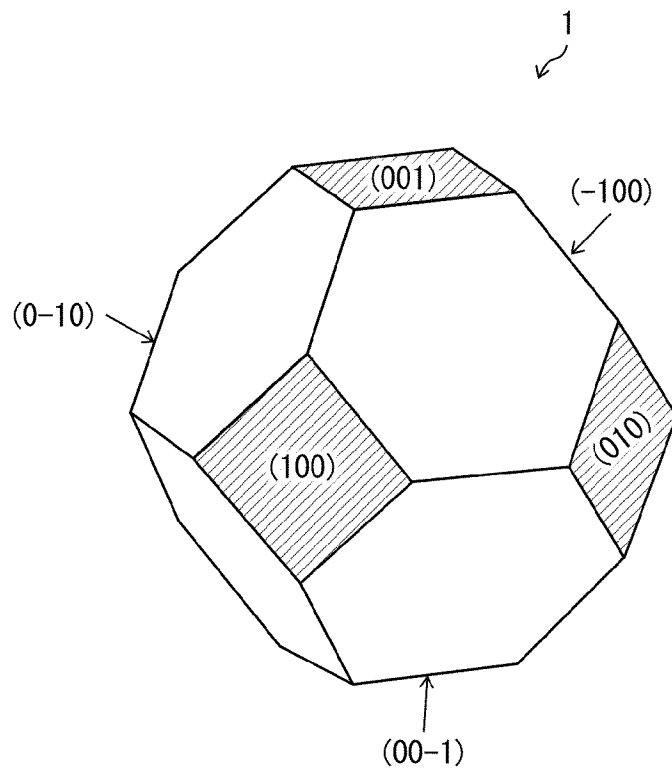
[図3]

図 3



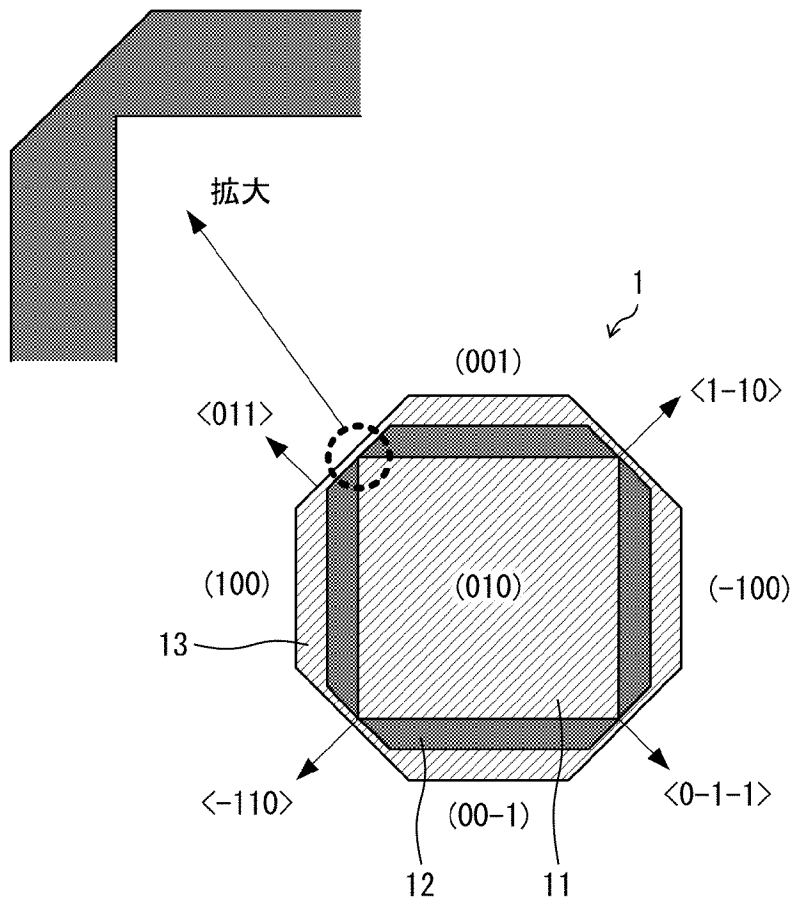
[図4]

図 4



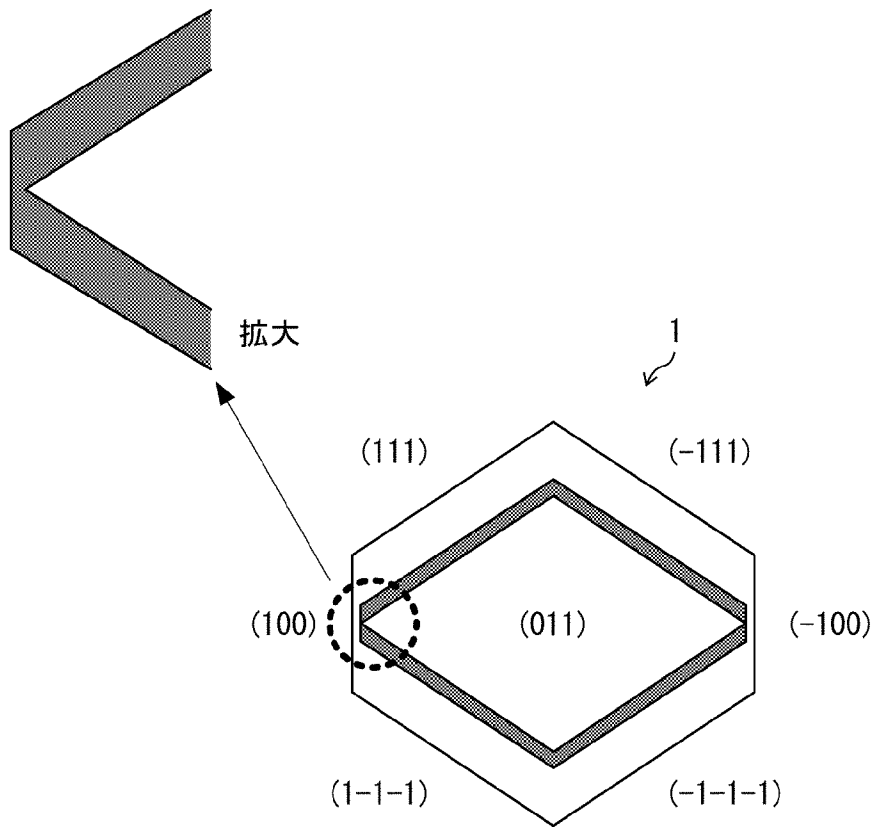
[図5]

図 5



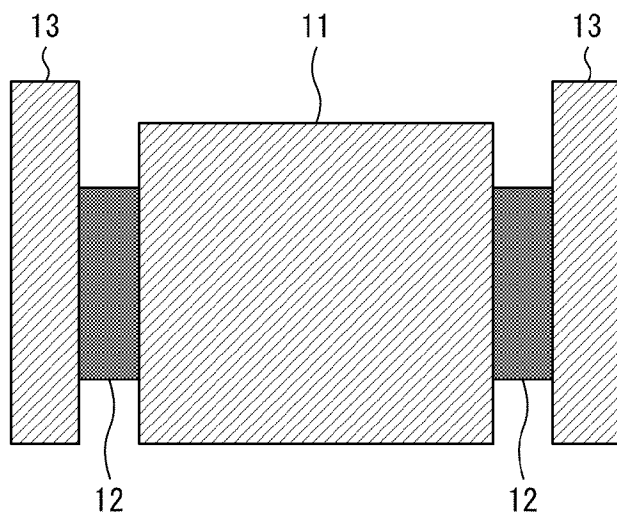
[図6]

図 6



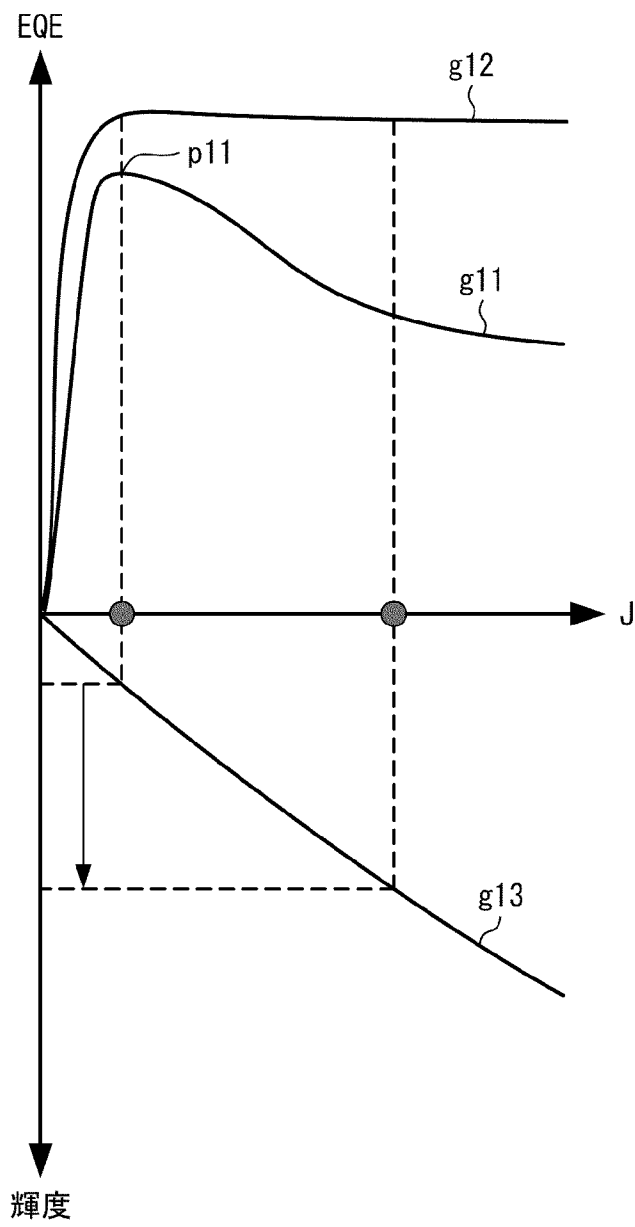
[図7]

図 7



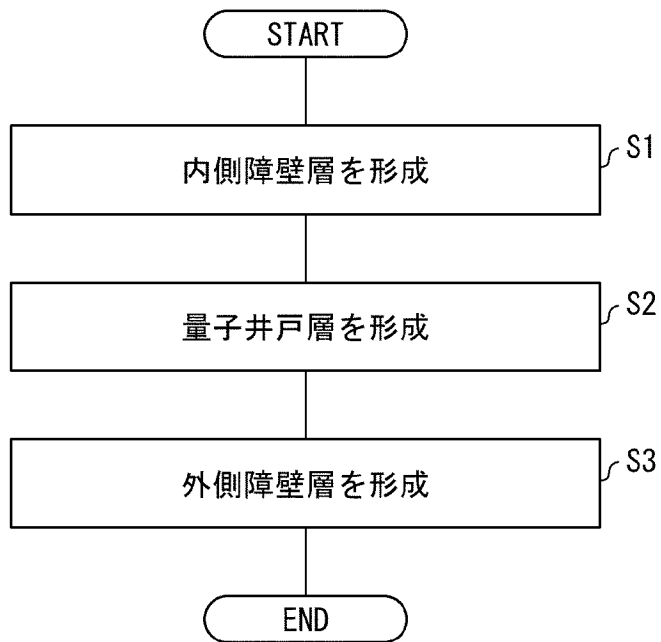
[図8]

図 8



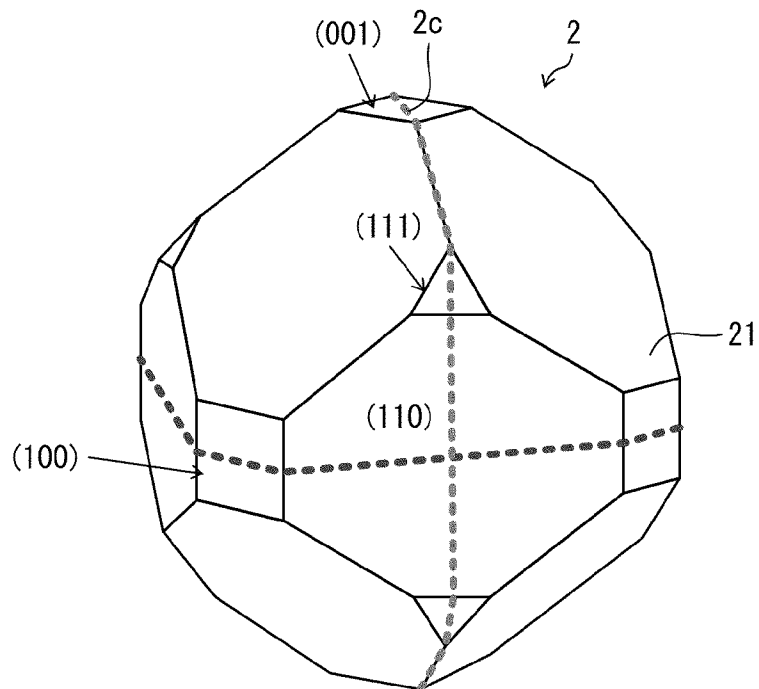
[図9]

図 9



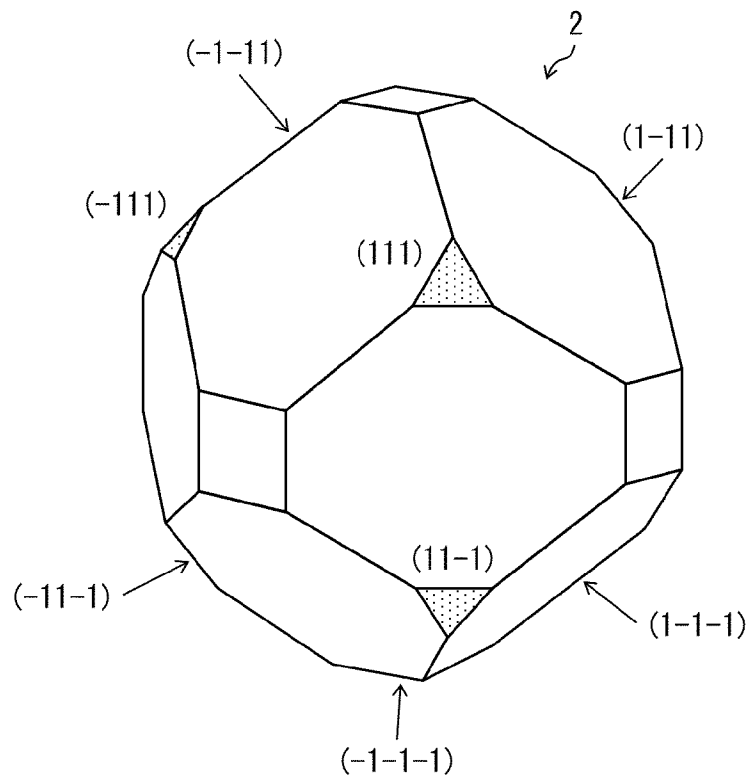
[図10]

図 10



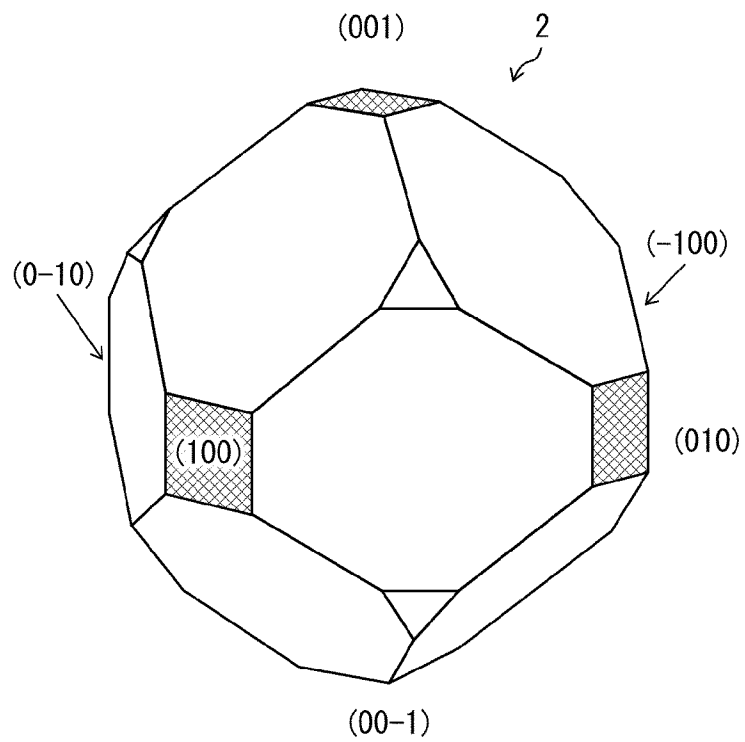
[図11]

図 11



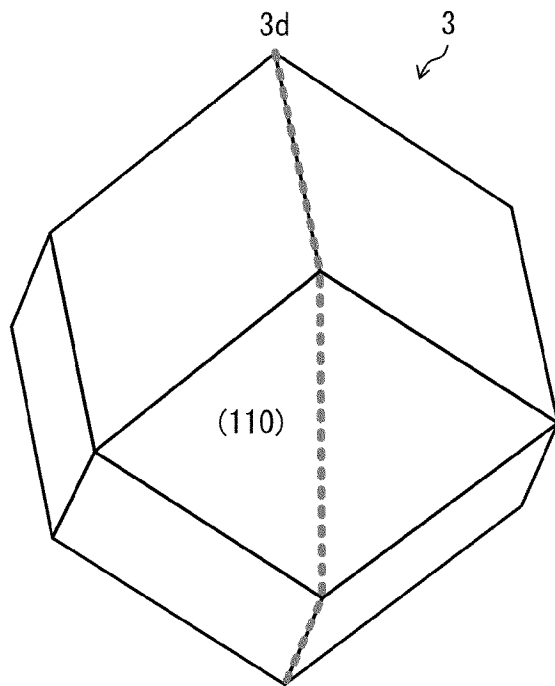
[図12]

図 12



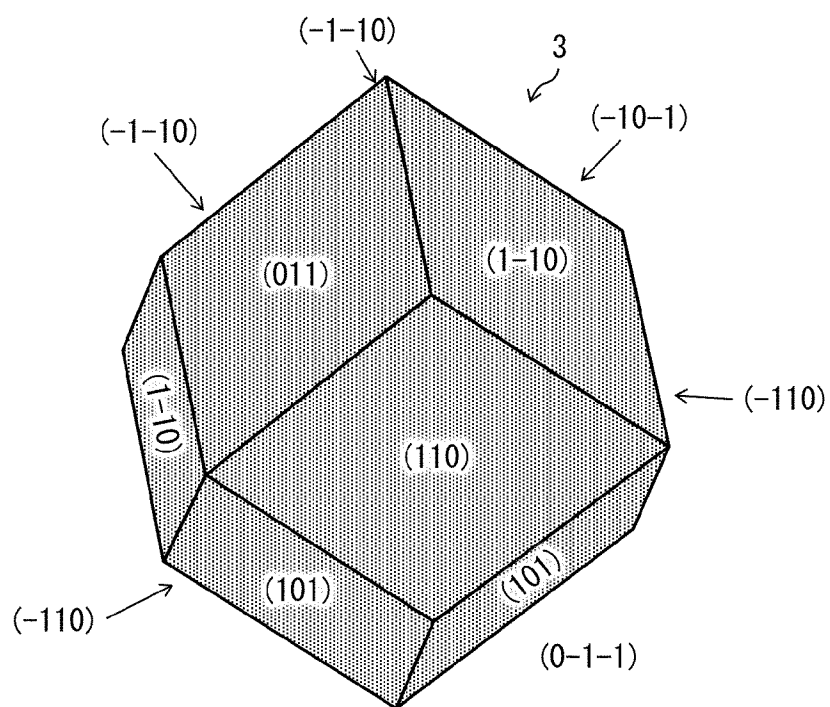
[図15]

図 15



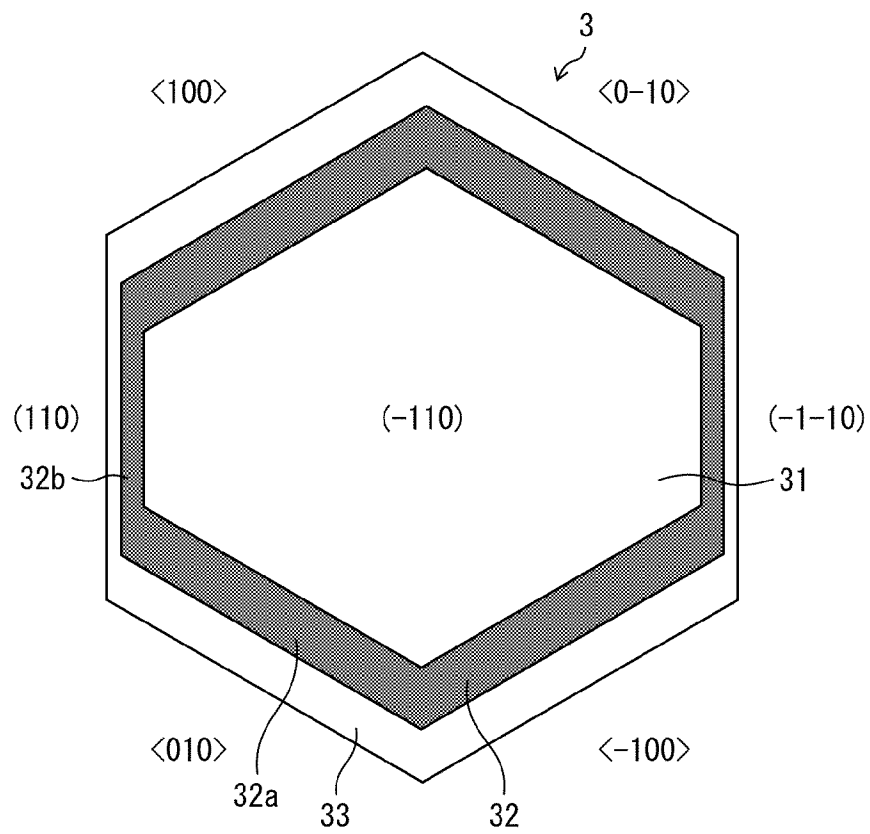
[図16]

図 16



[図17]

図 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09K11/08 (2006.01) i, G02B5/20 (2006.01) i, H05B33/10 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i, H05B33/14 (2006.01) i

FI: H05B33/14 Z, H05B33/10, H05B33/14 A, C09K11/08, G02B5/20

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)

Int. Cl. C09K11/08, G02B5/20, H05B33/10, H01L51/50, H05B33/14

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/125435 A1 (STANLEY ELECTRIC CO., LTD.) 11	1-4, 11
Y	August 2016, claims, paragraphs [0014]-[0119],	5, 10
A	fig. 1-4, 6, 7	6-9
Y	JP 2009-173882 A (HOYA CORP.) 06 August 2009, paragraphs [0005], [0018]-[0053]	5, 10
Y	WO 2007/142203 A1 (HOYA CORP.) 13 December 2007, claims, paragraphs [0002], [0033], [0039]-[0051], fig. 12	5, 10
A	US 2014/0367719 A1 (JAIN, Ajaykumar R.) 18 December 2014, paragraphs [0062], [0098]-[0102], [0109]	1-11

☒ 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
29.09.2020

Date of mailing of the international search report
13.10.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027248

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-239690 A (SHARP CORP.) 28 November 2013, entire text, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/027248

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/125435 A1	11.08.2016	US 2017/0355903 A1 paragraphs [0019]- [0124], fig. 1-4F, 6A-7F EP 3255119 A1 CN 107207960 A KR 10-2017-0115517 A JP 2016-145972 A JP 2016-148028 A JP 2016-148027 A	
JP 2009-173882 A	06.08.2009	US 2010/0283037 A1 paragraphs [0005], [0040]-[0067] WO 2009/084626 A1 EP 2243811 A1	
WO 2007/142203 A1	13.12.2007	US 2009/0242871 A1 claims, paragraphs [0002], [0071], [0077]-[0089], fig. 12 EP 2040514 A1 KR 10-2009-0020676 A CN 101461285 A WO 2013/039897 A2	
US 2014/0367719 A1	18.12.2014		
JP 2013-239690 A	28.11.2013	US 2013/0270517 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/08(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; H05B 33/10(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H05B 33/14(2006.01)i FI: H05B33/14 Z; H05B33/10; H05B33/14 A; C09K11/08; G02B5/20		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K11/08; G02B5/20; H05B33/10; H01L51/50; H05B33/14 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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	WO 2016/125435 A1 (スタンレー電気株式会社) 11.08.2016 (2016-08-11) [請求の範囲], 段落[0014]-[0119], 図1-4, 6-7	1-4, 11
Y		5, 10
A		6-9
Y	JP 2009-173882 A (H O Y A株式会社) 06.08.2009 (2009-08-06) 段落[0005], [0018]-[0053]	5, 10
Y	WO 2007/142203 A1 (H O Y A株式会社) 13.12.2007 (2007-12-13) [請求の範囲], 段落[0002], [0033], [0039]-[0051], 図12	5, 10
A	US 2014/0367719 A1 (JAIN AJAYKUMAR R.) 18.12.2014 (2014-12-18) [0062], [0098]-[0102], [0109]	1-11
A	JP 2013-239690 A (シャープ株式会社) 28.11.2013 (2013-11-28) 全文, 全図	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 29.09.2020		国際調査報告の発送日 13.10.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 横川 美穂 20 4749 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/027248

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/125435	A1	11.08.2016	US	2017/0355903	A1	
				[0019]-			
				[0124], FIGs. 1-4F, 6A-7F			
				EP	3255119	A1	
				CN	107207960	A	
				KR	10-2017-0115517	A	
				JP	2016-145972	A	
				JP	2016-148028	A	
				JP	2016-148027	A	
JP	2009-173882	A	06.08.2009	US	2010/0283037	A1	
				[0005], [0040]-[0067]			
				WO	2009/084626	A1	
				EP	2243811	A1	
WO	2007/142203	A1	13.12.2007	US	2009/0242871	A1	
				Claims, [0002], [0071],			
				[0077]-[0089], FIG. 12			
				EP	2040514	A1	
				KR	10-2009-0020676	A	
				CN	101461285	A	
US	2014/0367719	A1	18.12.2014	WO	2013/039897	A2	
JP	2013-239690	A	28.11.2013	US	2013/0270517	A1	