

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4948747号
(P4948747)

(45) 発行日 平成24年6月6日 (2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012.3.16)

(51) Int. Cl.	F I
H 0 5 B 33/14 (2006.01)	H O 5 B 33/14 Z
C 0 9 K 11/00 (2006.01)	C O 9 K 11/00 F
C 0 9 K 11/08 (2006.01)	C O 9 K 11/08 G
C 0 9 K 11/56 (2006.01)	C O 9 K 11/56 C P C
C 0 9 K 11/62 (2006.01)	C O 9 K 11/62

請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-581553 (P2003-581553)	(73) 特許権者 596060697 マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー アメリカ合衆国マサチューセッツ州021 39ケンブリッジ, マサチューセッツ・ア ヴェニュー・77
(86) (22) 出願日 平成15年3月28日 (2003.3.28)	
(65) 公表番号 特表2005-522005 (P2005-522005A)	
(43) 公表日 平成17年7月21日 (2005.7.21)	
(86) 国際出願番号 PCT/US2003/009619	
(87) 国際公開番号 W02003/084292	
(87) 国際公開日 平成15年10月9日 (2003.10.9)	(73) 特許権者 503055897 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ ション アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー イング、 フィリップス ブールバード 375
審査請求日 平成18年3月23日 (2006.3.23)	
(31) 優先権主張番号 60/368,130	
(32) 優先日 平成14年3月29日 (2002.3.29)	(74) 代理人 100097456 弁理士 石川 徹
(33) 優先権主張国 米国 (US)	
前置審査	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ナノクリスタルを含む、発光デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非重合性のマトリックスを含む層
該層に隣接する第一電極；
該第一電極に近接している正孔輸送層；
該第一電極と向かい合う第二電極；
該正孔輸送層と該第二電極との間にある電子輸送層；
ここで該非重合性のマトリックスを含む層は、正孔輸送層及び電子輸送層を含み、
ここで該第二電極は該電子輸送層に電子を注入するように配置され、かつ該電子輸送層は電子輸送物質を含む；及び
該正孔輸送層に配置されている半導体ナノクリスタルの集団を含む、発光デバイス。

【請求項2】

前記半導体ナノクリスタルの集団が、個々の半導体ナノクリスタルの表面上に配位子を含み、該配位子が、次式のものである、請求項1記載のデバイス：

【化1】



(式中、kは2、3、又は5であり、かつnは、k-nが0未満にならないような、1、2、3、4、又は5であり；

Xは、O、S、S=O、SO₂、Se、Se=O、N、N=O、P、P=O、As、又はAs=Oであり；

Y、及びLの各々は、独立して、アリアル、ヘテロアリアル、又は少なくとも一つの二重結合、少なくとも一つの三重結合、又は少なくとも一つの二重結合、及び一つの三重結合を任意に含む、直鎖状、又は分岐したC₂₋₁₂炭化水素鎖であり、該炭化水素鎖は、一種以上のC₁₋₄アルキル、C₂₋₄アルケニル、C₂₋₄アルキニル、C₁₋₄アルコキシ、ヒドロキシル、ハロ、アミノ、ニトロ、シアノ、C₃₋₅シクロアルキル、3～5員環ヘテロシクロアルキル、アリアル、ヘテロアリアル、C₁₋₄アルキルカルボニルオキシ、C₁₋₄アルキルオキシカルボニル、C₁₋₄アルキルカルボニル、又はホルミルで、任意に置換されており、かつ該炭化水素鎖は、-O-、-S-、-N(R^a)-、-N(R^b)-C(O)-O-、-O-C(O)-N(R^a)-、-N(R^a)-C(O)-N(R^b)-、-O-C(O)-O-、-P(R^a)-、又は-P(O)(R^a)-で、任意に中断されており；かつ

10

R^a、及びR^bの各々は、独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ヒドロキシルアルキル、ヒドロキシル、又はハロアルキルである。)

【請求項3】

第一電極；

第一電極と向かい合う第二電極；

該第一電極と該第二電極との間に配置されている少なくとも1つのマトリックス層、

ここで該少なくとも1つのマトリックス層は、該第一電極と電氣的に接触している正孔輸送層、及び該第二電極と電氣的に接触している電子輸送層を含み、かつ非重合性のマトリックス物質を含み、ここで該第一電極は該正孔輸送層に正孔を注入するように配置され、該第二電極は該電子輸送層に電子を注入するように配置されている；及び

20

該正孔輸送層に配置されている半導体ナノクリスタルの集団を含む、発光デバイス。

【請求項4】

第一電極を提供すること；

該第一電極の上に、正孔輸送層を形成するように、マトリックス物質を配置し且つ半導体ナノクリスタルの少なくとも1の集団を提供すること；及び

該正孔輸送層の上に第二電極を配置することを含む、発光デバイスの製造方法。

【請求項5】

第一電極、第二電極、及び正孔輸送層と該正孔輸送層内に配置された半導体ナノクリスタルの少なくとも1の集団とを含む少なくとも1つの非重合性のマトリックス層を含むデバイスを提供すること；及び

30

該第一電極と該第二電極とに渡って、光発生ポテンシャルを適用することを含む、光の発生方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(技術分野)

本発明は、半導体ナノクリスタルを含む、発光デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

40

(背景)

発光デバイスを、例えば、ディスプレイ（例えば、フラットパネルディスプレイ）、スクリーン（例えば、コンピュータスクリーン）、及び照明を要求する他の製品に使うことができる。それゆえ、該発光デバイスの輝度は、該デバイスの一つの重要な特徴である。また、低い動作電圧、及び高い効率、発光デバイス製造の可能性を改善することができる。

【0003】

発光デバイスは、該デバイスの活性成分の励起に応じて、光子を放出することができる。該デバイスの活性成分（例えば、エレクトロルミネセンス成分）に、電圧を印加することにより、発光を刺激誘導することができる。該エレクトロルミネセンス成分は、ポリマ

50

ーであってもよい（例えば、共役有機高分子、又はエレクトロルミネセンス成分、又は有機分子層を含むポリマー。）。通常、デバイスの層間の励起された電荷の放射再結合により、発光を引き起こすことができる。該放射光は、輝度（カンデラ／平方メートル（cd／m²）、又は電力束（W／m²））において測定された、最大発光波長、及び発光強度を含む、発光プロファイルを有する。物質の電子構造（例えば、エネルギーギャップ）により、該デバイスの発光プロファイル、及び他の物理特性を変えることができる。例えば、発光デバイスの輝度、色の範囲、効率、動作電圧、及び作動半減期を、該デバイスの構造に基づき、変えることができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

本発明は、半導体ナノクリスタルを含む、発光デバイスを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

（要約）

一般に、発光デバイスは、複数の半導体ナノクリスタルを含む。半導体ナノクリスタルは、有機配位子の層で修飾された直径1～10 nmの無機半導体粒子から成る。これらのゼロ次元半導体構造は、強い量子閉じ込め効果を示し、該効果は、該ナノクリスタルのサイズにより整調することができる電氣的、及び光学的特性を有する複雑なヘテロ構造を作り出すボトム－アップ化学的アプローチを設計する場合に利用することができる。該発光デバ

20

イスは、非重合成のマトリックスの層を含むことができる。該マトリックスは、例えば、小分子であり、非重合性であってもよい。該発光デバイスは、該層の表面に近接する第一電極を含むことができる。第二層を、該層に接触させることができる。第二電極を、該第二層に近接させることができる。該半導体ナノクリスタルは、CdSeコア、及びZnSシェルを有することができる。

一つの局面において、発光デバイスは、第一電極、非重合成のマトリックスを含む層、第一電極、該第一電極と向かい合う第二電極、及び該第一電極と該第二電極との間に配置されている、複数の半導体ナノクリスタルを含む。該電極を、該層に渡って、電圧降下を印加するように、配置することができる。

【0006】

30

別の局面において、発光デバイスは、正孔輸送層において正孔を注入するように配置されている、第一電極と近接している正孔輸送層、電子輸送層に、電子を注入するように配置されている、第二電極と近接している電子輸送層、該第一電極と該第二電極との間に配置されている複数の半導体ナノクリスタル、及び該第一電極と該第二電極との間にあるブロッキング層を含む。該ブロッキング層を、正孔ブロッキング層、電子ブロッキング層、又は正孔、及び電子ブロッキング層とすることができる。該ブロッキング層を、該第一電極、又は該第二電極に接触させることができる。

別の局面において、発光デバイスの製造方法は、層を形成するようにマトリックスを配置すること、第一電極の上に、複数の半導体ナノクリスタルを配置すること、及び該複数の半導体ナノクリスタルの上に、第二電極を配置することを含む。

40

【0007】

さらに、別の局面において、光の発生方法は、第一電極、第二電極、マトリックスを含む層、及び正孔輸送層に配置された複数の半導体ナノクリスタルを含むデバイスを提供し、かつ該第一電極と該第二電極とに渡って、光発生ポテンシャルを適用することを含む。

該マトリックスは、非重合性であってもよい。非重合性物質は、2,000未満の分子量を有することができる。該複数の半導体ナノクリスタルは、1の半導体ナノクリスタルの実質的な単分散集団、又は2以上の集団とすることができる。

該層を、正孔輸送層とすることができる。該デバイスは、該第一電極と該正孔輸送層との間に、電子輸送層、電子ブロッキング層、正孔ブロッキング層、正孔、及び電子ブロッキング層、又はこれらの組合せを含むことができる。

50

【0008】

該発光デバイスは、電流密度 7 mA/cm^2 で、 0.1% よりも大きい、 0.2% よりも大きい、 0.3% よりも大きい、 0.4% よりも大きい、又は 0.6% よりも大きい、外部量子効率を有することができ、又は電流密度 1 mA/cm^2 で、 1.0% よりも大きい外部量子効率を有することができる。該発光デバイスは、 $1,000\text{ cd/m}^2$ よりも大きい、又は電流密度 125 mA/cm^2 で、 $1,200$ から $1,500\text{ cd/m}^2$ の間のデバイス輝度を有することができる。該デバイスは、 1.2 cd/A のルミネッセンス効率を有することができる。例えば、該デバイスは、 570 nm の最大発光波長を有することができ、かつ 36 nm の最大強度の半値における全幅値（半値全幅）（FWHM）を有することができる。数百のデバイスにかかる歩留まりは、 90% よりも大きい。

10

狭いサイズ分布、高い蛍光効率を有する質の高いナノクリスタルを、初め、以前に確立された、文献の手順を使用して製造し、かつビルディングブロックとして使用している（C.B. Murray らの論文、J. Amer. Chem. Soc. 1993, 115, 8706、B.O. Dabbousi らの論文、J. Phys. Chem. B 1997, 101, 9463（これらを、その全体を引用により取り込んでいる。））。次いで、該有機、表面-不動態化配位子を交換し、極性溶媒中、及び該マトリックス中で該ナノクリスタルを安定化する。

【0009】

該層は、 0.001 容量%よりも大きい、 0.01 容量%よりも大きい、 0.1 容量%よりも大きい、 1 容量%よりも大きい、 5 容量%よりも大きい、 10 容量%よりも大きい、 50 容量%よりも大きい、又は 90 容量%よりも大きい、半導体ナノクリスタルを含むことができる。層は、半導体ナノクリスタルの単分子層とすることができる、該複数の半導体ナノクリスタルの各々は、第一半導体物質を含む。各第一半導体物質を、同一、又は異なる第二半導体物質で被覆することができる。各第一半導体フィルムは、第一バンドギャップを有し、各第二半導体物質は、第二バンドギャップを有する。該第二バンドギャップは、該第一バンドギャップよりも大きくすることができる。各ナノクリスタルは、約 10 ナノメートル未満の直径を有することができる。該複数のナノクリスタルは、サイズの単分散分布を有することができる。

20

【0010】

フラットパネルディスプレイを含む広範囲の応用により、部分的に動機付けられて、有機物質を基盤とした発光デバイスの興味は増加してきている。有利なことに、該デバイスの構造を変えずに、ナノクリスタルを含む該発光デバイスの発光周波数を整調することができる。コロイド状の半導体ナノクリスタルは、強い量子閉じ込め効果により、サイズに依存した光学特性を示す。CdSeナノクリスタルの発光色を、単にこれらのサイズを変えることにより、青から赤へと変化させることができる。また、これらの発光スペクトルは、狭いガウス線幅を示すことができ、該ガウス線幅を、 30 nm 未満にすることができる。CdSeコアの周りにZnSシェルを付加することにより、オーバーコートされたナノクリスタルは、高い安定性、ルミネッセンスを有し、かつ該ナノクリスタルを、有機環境の範囲内に分散することができる。これらの特徴は、発光デバイスにおいて、発光材料として、ナノクリスタルを使用する可能性を高めている。

30

【0011】

エレクトロルミネッセンス材料としてナノクリスタルを含む、電氣的に供給される発光デバイスを、デバイス寿命を高めることができる、制御された組立てプロセスの環境において、製造することができる。該ナノクリスタルの発光周波数の整調により、マルチカラーフラットパネルディスプレイを、これらを使って製造することを可能にする。

40

本発明の他の特徴、目的、利点は、明細書、図面、及び請求項から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

（詳細な説明）

発光デバイスは、該デバイスの二つの電極と分離している、二つの層を含むことができ

50

る。一つの層の物質を、正孔を輸送する物質の能力に基づき選択することができ、すなわち、正孔輸送層 (HTL) にすることができる。他の層の物質を、電子を輸送する物質の能力に基づき選択することができ、すなわち、電子輸送層 (ETL) にすることができる。通常、該電子輸送層は、エレクトロルミネッセンス層を含む。電圧が印加される場合、一つの電極が、該正孔輸送層に、正孔 (正電荷キャリア) を注入し、一方、他の電極が、電子を電子輸送層に注入する。注入された正孔、及び電子の各々は、逆に荷電された電極に向かい移動する。電子、及び正孔が、同一分子上に局在する場合、該励起子は光を放射するように、再結合することができる励起子が形成される。

【0013】

発光デバイスは、図1に示すような構造である、第一電極2、該電極2に接触している第一層3、該層3に接触している第二層4、及び該第二層に接触している第二電極5を有することができる。第一層3を、正孔輸送層とすることができ、かつ第二層4を、電子輸送層とすることができる。少なくとも一つの層を、非重合性とすることができる。代わりに、分離した発光層 (図1には示していない。) を、該正孔輸送層と該電子輸送層との間に含ませることができる。該構造の電極の一つが、基板1に接触している。各電極を、該構造に渡って電圧を供給するように電源と接触させることができる。ヘテロ構造に渡って、適切な極性の電圧を印加させる場合、該ヘテロ構造の発光層により、エレクトロルミネッセンスを生じさせることができる。第一層3は、複数の半導体ナノクリスタル (例えば、ナノクリスタルの実質的な単分散集団) を含むことができる。代わりに、分離した発光層は、該複数のナノクリスタルを含むことができる。ナノクリスタルを含む層を、ナノクリスタルの単層とすることができる。

【0014】

該基板を不透明、又は透明とすることができる。該基板を、硬質な、又は柔軟なものとすることができる。該基板を、プラスチック、金属、又はガラスとすることができる。該第一電極を、例えば、酸化インジウムスズ (ITO) 層のような、高い仕事関数の正孔注入伝導体とすることができる。他の第一電極物質には、ガリウムインジウムチンオキシド (gallium indium tin oxide)、ジンクインジウムチンオキシド (zinc iridium tin oxide)、窒化チタン、又はポリアニリンを含むことができる。該第二電極を、例えば、低い仕事関数 (例えば、4.0 eV未満) の電子注入金属 (例えば、Al、Ba、Yb、Ca、リチウム-アルミニウム合金 (Li:Al)、又はマグネシウム-銀合金 (Mg:Ag)) とすることができる。Mg:Agのような第二電極を、例えば、大気酸化から陰極層を保護するAg層のような不透明な保護金属層で、又は実質的に透明なITOの比較的薄い層で被覆することができる。該第一電極は、約500 ~ 4,000 の厚さを有することができる。該第一層は、約50 ~ 約1,000 Åの厚さを有することができる。該分離した発光層は、約50 Å ~ 約200 Åの厚さを有することができる。該第二層は、約50 Å ~ 約1,000 Åの厚さを有することができる。該第二電極は、約50 Å ~ 約1,000 Åよりも大きな厚さを有することができる。

【0015】

該電子輸送層 (ETL) を、分子マトリックスとすることができる。該分子マトリックスは、非重合性であってもよい。該分子マトリックスは、例えば、金属錯体のような小分子を含むことができる。例えば、該金属錯体を、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体とすることができる。該8-ヒドロキシキノリンの金属錯体を、例えば、アルミニウムトリス (8-ヒドロキシキノリン) (Alq_3) のような、アルミニウム、ガリウム、インジウム、亜鉛、又はマグネシウムの錯体とすることができる。該ETLにおける他の種類の物質には、金属チオキシノイド化合物、オキサジアゾール金属キレート、トリアゾール、セキシチオフエン誘導体、ピラジン、及びスチリルアントラセン誘導体を含むことができる。該正孔輸送層は、有機発色団を含むことができる。該有機発色団は、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス (3-メチルフェニル) - (1,1'-ビフェニル) -4,4'-ジアミン (TPD) のような、フェニルアミンとすることができる。該HTLは、ポリアニリン、ポリピロール、ポリ (フェニレンビニレン)、銅フタロシアニン、芳香族第3級アミン、又は多核芳香族第3級アミン、4,4'-ビス (9-カルバゾリル) -1,1'-ビフェニル化合物、又はN,N,N',N'-テトラアリー

ルベンジジンを含むことができる。

【0016】

該層を、スピンコーティング、浸漬被覆、蒸着、又は他の薄膜配置方法により、一つの電極の表面上に配置させることができる。該第二電極を、間に挟み、スパッターさせ、又は該固体層の曝露表面上に蒸着させることができる。該電極の一つ、又は両方を、パターン化することができる。該デバイスの電極を、電気の導電路により、電圧源に接続することができる。電圧を印加したときに、該デバイスから光を発生させる。

該電子、及び正孔が、ナノクリスタル上に局在する場合、発光波長で、発光を起こすことができる。該発光は、量子閉じ込め半導体物質のバンドギャップに対応する周波数を有する。該バンドギャップは、該ナノクリスタルのサイズと相関関係がある。小さい直径を有するナノクリスタルは、分子とバルク形態の物質との中間の特徴を有することができる。例えば、小さな直径を有する、半導体物質を基礎としたナノクリスタルは、3次元すべてにおいて、電子、及び正孔の両方の量子閉じ込めを示すことができ、結晶サイズを小さくするに伴い、該物質の有効なバンドギャップを増加させる。それゆえ、結晶サイズが小さくなるにつれ、ナノクリスタルの光の吸収、及び発光の両方は、青色へ、すなわち高エネルギー側へとシフトする。

【0017】

該ナノクリスタルからの発光は、狭いガウス発光バンド (Gaussian emission band) となることができ、該ナノクリスタルのサイズ、該ナノクリスタルの組成、またはその両方を変化させることにより、紫外領域、可視領域、または赤外領域のスペクトルのすべての波長領域に渡り整調することができる。例えば、CdSeは、可視領域において整調することができ、かつInAsは、赤外領域において整調することができる。ナノクリスタルの集団の狭いサイズ分布は、狭いスペクトル範囲の発光を生じさせることができる。該集団は、単分散とすることができ、かつ該ナノクリスタルの直径において、15 %rms未満の偏差、好ましくは10 %未満の偏差、さらに好ましくは5 %未満の偏差を示すことができる。半値全幅 (最大強度の半値における全幅値: FWHM) は、約75 nm以下、好ましくは60 nm以下、さらに好ましくは40 nm以下、そして最も好ましくは30 nm以下である狭い範囲において、スペクトル発光を観測することができる。該発光の幅は、ナノクリスタルの直径の分散性が減少するにつれて、減少する。半導体ナノクリスタルは、例えば、10 %、20 %、30 %、40 %、50 %、60 %、70 %、又は80 %のような、高い発光量子効率を有することができる。

【0018】

該ナノクリスタルを形成する半導体には、II-VI族の化合物、II-V族の化合物、III-VI族の化合物、III-V族の化合物、IV-VI族の化合物、I-III-VI族の化合物、II-IV-VI族の化合物、及びII-IV-V族の化合物、例えば、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、GaSe、InN、InP、InAs、InSb、TlN、TlP、TlAs、TlSb、PbS、PbSe、PbTe、又はこれらの混合物がある。

【0019】

単分散半導体ナノクリスタルの調製方法は、高温の配位溶媒に注入される、ジメチルカドニウムのような有機金属試薬の熱分解を含む。これにより、不連続な核形成を減少させ、かつナノクリスタルを顕微鏡的な量に制御された成長をもたらす。ナノクリスタルの調製、及び操作は、例えば、米国特許第6,322,901号 (その全体を引用により取り込んでいる。) に記載されている。ナノクリスタルの該製造方法は、コロイド成長プロセスである。コロイドの成長は、高温の配位溶媒中に、Mドナー、及びXドナーを迅速に注入することによって生じる。該注入は、ナノクリスタルを形成するように、制御された様式で成長され得る核を生成する。該反応混合物は、該ナノクリスタルを成長、及びアニールさせるように、穏やかに加熱することができる。一のサンプル中において、該ナノクリスタルの平均サイズ、及びサイズ分布の双方は、成長温度に依存する。安定した成長を維持するために必要な該成長温度は、平均結晶サイズの増加に伴って、増加する。該ナノクリスタルは、ナノクリスタルの集団のメンバーである。不連続な核形成、及び制御された成長の結果

として、得られたナノクリスタルの該集団は、直径の狭い単分散分布を有する。該直径の該単分散分布を、また、サイズと呼ぶことができる。核形成に続く、該配位溶媒中での該ナノクリスタルの制御された成長、及びアニーリングのプロセスは、また、均一の表面誘導、及び規則的なコア構造を生じさせることができる。該サイズ分布が鋭くなるにつれて、該温度を、安定した成長を維持するために引き上げることができる。より多くのMドナー、又はXドナーを添加することにより、該成長期間を短縮することができる。

【0020】

該Mドナーは、無機化合物、有機金属化合物、又は元素金属であってもよい。Mは、カドミウム、亜鉛、マグネシウム、水銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、又はタリウムである。該Xドナーは、該Mドナーと反応し、一般式MXの物質を形成することができる化合物である。通常、該Xドナーは、カルコゲナニドドナー、又はプニクタイドドナー、例えば、ホスフィンカルコゲニド、ビス(シリル)カルコゲニド、二酸素、アンモニウム塩、またはトリス(シリル)プニクタイドである。適切なXドナーは、二酸素、ビス(トリメチルシリル)セレニド((TMS)₂Se)、トリアルキルホスフィンセレニド(例えば、(トリ-n-オクチルホスフィン)セレニド(TOPSe)、又は(トリ-n-ブチルホスフィン)セレニド(TBPSe))、トリアルキルホスフィンテルリド(例えば、(トリ-n-オクチルホスフィン)テルリド(TOPTe)、又はヘキサプロピルホスホラストリアミドテルリド(HPPTTe))、ビス(トリメチルシリル)テルリド((TMS)₂Te)、ビス(トリメチルシリル)スルフィド((TMS)₂S)、トリアルキルホスフィンスルフィド(例えば、(トリ-n-オクチルホスフィン)スルフィド(TOPS))、アンモニウム塩(例えば、ハロゲン化アンモニウム(例えば、NH₄Cl))、トリス(トリメチルシリル)ホスフィド((TMS)₃P)、トリス(トリメチルシリル)アルセニド((TMS)₃As)、又はトリス(トリメチルシリル)アンチモニド((TMS)₃Sb)を含む。特定の実施態様において、該Mドナー、及び該Xドナーは、同一分子内の成分とすることができる。

【0021】

配位溶媒は、該ナノクリスタル成長の制御に役立たせることができる。該配位溶媒は、ドナー孤立電子対を有する(例えば、成長するナノクリスタルの表面に配位するのに利用できる孤立電子対を有する)化合物である。溶媒の配位は、該成長するナノクリスタルを安定化することができる。代表的な配位溶媒は、アルキルホスフィン、アルキルホスフィンオキシド、アルキルホスホン酸、またはアルキルホスフィン酸が挙げられるが、ピリジン、フラン、及びアミンのような、他の配位溶媒もまた、該ナノクリスタルの生成にとって、適切であり得る。適切な配位溶媒の例を挙げると、ピリジン、トリ-n-オクチルホスフィン(TOP)、トリ-n-オクチルホスフィンオキシド(TOPO)、及びトリス-ヒドロキシルプロピルホスフィン(tHPP)がある。工業用のTOPOを、使うことができる。

【0022】

該反応の成長段階の間のサイズ分布は、該粒子の吸収線幅をモニタリングすることによって評価することができる。該粒子の吸収スペクトルの変化に応答する反応温度の改善により、成長の間、鋭い粒子サイズ分布の維持が可能になる。反応物を、結晶の成長の間、該核形成溶液に添加し、より大きな結晶に成長させることができる。特定のナノクリスタルの平均直径で、成長を停止させ、かつ該半導体物質の適切な組成を選択することによって、該ナノクリスタルの発光スペクトルは、300 nmから5ミクロンの波長範囲で、又はCdSe、及びCdTeにより、400 nm~800 nmの波長範囲にわたって、連続的に調整することができる。該ナノクリスタルは、150 Å未満の直径を有する。ナノクリスタルの集団は、15 Å~125 Åの範囲の平均直径を有する。

【0023】

該ナノクリスタルは、一の狭いサイズ分布を有するナノクリスタルの集団のメンバーであってもよい。該ナノクリスタルは、球形、棒状、円盤状、又は他の形状であってもよい。該ナノクリスタルは、半導体物質のコアを含むことができる。Mが、カドミウム、亜鉛、マグネシウム、水銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、又はこれらの混合物であり、かつXが、酸素、硫黄、セレン、テルル、窒素、リン、ヒ素、アンチモン

、又はこれらの混合物である場合、該ナノクリスタルは、式MXを有するコアを含むことができる。

【0024】

該コアは、該コアの表面上にオーバーコーティングを有することができる。該オーバーコーティングは、該コアの組成と異なる組成を有する半導体物質であってもよい。該ナノクリスタルの表面上の半導体物質のオーバーコーティングは、II-VI族の化合物、II-V族の化合物、III-VI族の化合物、III-V族の化合物、IV-VI族の化合物、I-III-VI族の化合物、II-IV-VI族の化合物、及びII-IV-V族の化合物、例えば、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、GaSe、InN、InP、InAs、InSb、TlN、TlP、TlAs、TlSb、PbS、PbSe、PbTe、又はこれらの混合物、を含むことができる。例えば、ZnS、ZnSe、またはCdSのオーバーコーティングは、CdSe、又はCdTeナノクリスタル上で成長することができる。オーバーコーティングプロセスは、例えば、米国特許第6,322,901号に記載されている。オーバーコーティングを行う間に該反応混合物の温度を調節し、かつ該コアの吸収スペクトルをモニタリングすることによって、高い発光量子効率、及び狭いサイズ分布を有するオーバーコーティングされた物質を得ることができる。該オーバーコーティングは、1から10単分子層の厚さとすることができる。

10

【0025】

該粒子サイズ分布を、米国特許第6,322,901号に記載されている、メタノール／ブタノールのような、該ナノクリスタルの貧溶媒を用いるサイズ選択的沈殿法によって、さらに精製することができる。例えば、ナノクリスタルを、10 %ブタノールのヘキサン溶液中で分散することができる。メタノールを、乳白光が持続するまで、攪拌溶液に滴下して加えることができる。遠心分離による上清と凝集物との分離により、サンプル中の最も大きな結晶に富む沈殿物が生成される。この手順を、光学吸収スペクトルのさらなる鋭利化が認められなくなるまで、繰り返すことができる。サイズ選択的沈殿法を、種々の溶媒／非溶媒のペア（このペアには、ピリジン／ヘキサン、及びクロロホルム／メタノールが挙げられる）中で実施することができる。サイズ選択されたナノクリスタル集団を、平均直径から15 %rms以下の偏差、好ましくは10 %rms以下の偏差、より好ましくは5 %rms以下の偏差とすることができる。

20

【0026】

該ナノクリスタルの外部表面は、該成長プロセスの間に用いた該配位溶媒から誘導される化合物の層を含むことができる。該表面は、過剰な競合配位基へ繰り返し曝露することにより、修飾し、被覆層を形成することができる。例えば、該覆われたナノクリスタルの分散を、配位性有機化合物（例えば、ピリジン）を用いて処理し、ピリジン、メタノール、及び芳香族化合物中で容易に分散するが、脂肪族溶媒中では、もはや分散しない結晶を調製することができる。このような表面交換プロセスを、該ナノクリスタルの外部表面と配位、または結合できるすべての化合物（例えば、ホスフィン、チオール、アミン、及びリン酸塩を含む。）を用いて実施することができる。該ナノクリスタルを、表面に対して親和性を示し、かつ懸濁液、又は分散媒体に対して親和性を有する成分で終る短鎖ポリマーに曝露させることができる。そのような親和性は、該懸濁液の安定性を改善し、かつ該ナノクリスタルの凝集を防止する。ナノクリスタル外部表面は、米国特許第6,251,303号に記載されている（その全体を引用により取り込んでいる。）。

30

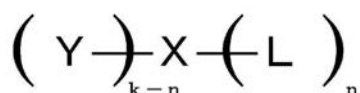
40

【0027】

さらに具体的に、該配位子は、次式を有することができる：

【0028】

【化5】



【0029】

50

(式中、 k は2、3、又は5であり、かつ n は、 $k-n$ が0未満にならないような、1、2、3、4、又は5であり； X は、0、S、S=O、SO₂、Se、Se=O、N、N=O、P、P=O、As、又はAs=Oであり； Y 、及び L の各々は、独立して、アリール、ヘテロアリール、又は少なくとも一つの二重結合、少なくとも一つの三重結合、又は少なくとも一つの二重結合、及び一つの三重結合を任意に含む、直鎖状、又は分岐したC₂₋₁₂炭化水素鎖であり、該炭化水素鎖は、一種以上のC₁₋₄アルキル、C₂₋₄アルケニル、C₂₋₄アルキニル、C₁₋₄アルコキシ、ヒドロキシ、ハロ、アミノ、ニトロ、シアノ、C₃₋₅シクロアルキル、3～5員環ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、C₁₋₄アルキルカルボニルオキシ、C₁₋₄アルキルオキシカルボニル、C₁₋₄アルキルカルボニル、又はホルミルで、任意に置換されており、かつ該炭化水素鎖は、-O-、-S-、-N(R^a)-、-N(R^b)-C(O)-O-、-O-C(O)-N(R^a)-、-N(R^a)-C(O)-N(R^b)-、-O-C(O)-O-、-P(R^a)-、又は-P(O)(R^a)-で、任意に中絶されており；かつR^a、及びR^bの各々は、独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシル、又はハロアルキルである。)

10

【0030】

アリール基は、置換、又は非置換の環状芳香族基である。例を挙げると、フェニル、ベンジル、ナフチル、トリル、アントラシル、ニトロフェニル、又はハロフェニルがある。ヘテロアリール基は、環の中に、一つ以上のヘテロ原子を有するアリール基であり、例えば、フリル、ピリジル、ピロリル、フェナントリルがある。

適切な配位子を、商業的に購入、又は通常の合成有機技術（例えば、J. MarchのAdvanced Organic Chemistryに記載されている（その全体を引用により取り込んでいる。）。）により調製することができる。

20

前記溶媒システムに粉末の半導体ナノクリスタルを再分散させ、かつ該分散液からナノクリスタルのフィルムをドロップキャストすることにより、ナノクリスタルを含む層を形成することができる。ドロップキャストの溶媒システムは、該ナノクリスタルの外部表面の化学的特性、すなわち、該ナノクリスタルが、該溶媒システムに容易に分散できるかどうかによって依存する。該ドロップキャストフィルムを、真空下で乾燥させる前に、不活性雰囲気下、約12～24時間乾燥させる。通常、基板上に、該フィルムを形成する。

【0031】

透過型電子顕微鏡（TEM）により、該ナノクリスタル集団のサイズ、形状、及び分布についての情報を得ることができる。粉末X線回折（XRD）パターンにより、該ナノクリスタルの結晶構造の型、及び質に関する最も完全な情報を得ることができる。粒子径が、ピーク幅に対して、X線のコヒーレンス長を介して、反比例するので、サイズの評価も可能である。例えば、該ナノクリスタルの直径を、透過型電子顕微鏡で直接測定することができる、又は例えばシェラーの式を用いて、X線回折データから評価することができる。また、UV/Vis吸収スペクトルからも評価することができる。

30

【0032】

例えば、ナノクリスタルを、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジアミン（TPD）マトリックス（正孔輸送有機層；HTL）中に分散させて、効率のよい発光デバイスを作ることができる。HTL中に該ナノクリスタルを分散させることで、ナノクリスタル固体で観測される、相対的貧伝導性を回避するだけでなく、該ナノクリスタル層のピンホール欠陥の数を減らすことができる。ナノクリスタルの分散により、発光分子層（EML）を形成することができる。TPDは、広いバンドギャップを有する物質であり、低位置にある、ナノクリスタルの価電子帯のエネルギー準位に、正孔の注入を促進することができ、かつ該ナノクリスタルの発光の再吸収を回避することができる。例えば、TOPOでキャップされたナノクリスタルは、正孔、電子、又は励起子の注入を受け入れることができる。TPD、及びナノクリスタルを、両方とも、適切な溶媒（この場合、クロロホルム）中に分散する；該混合溶液を、予め洗浄したITO基板上に、スピコートする。次いで、アルミニウムトリス（8-ヒドロキシキノリン）（Alq₃）の層に続けて、金属電極層に、熱による蒸発を介して、配置する。該デバイスを、組立てプロセスの間、

40

50

ルミネッセンス効率の消光を防ぐために、制御された（酸素フリー、及び湿気フリー）環境下で成長させる。該TPDは、該HTLであり、一方、該Alq₃は、電子輸送層（ETL）として作用する。この機能の分離は、正孔／電子の再結合（例えば、励起子）再結合領域の配置を可能にする。金属電極から、該正孔／電子の再結合領域を分離するように、該Alq₃層の厚さを選択する。さもなければ、該金属電極は、放射再結合を消滅させるであろう。デバイス構造体を、図2 A－Gに示す。該デバイスの性能を改善するように、他の多層構造体を使用してもよい。電子ブロッキング層（EBL）、正孔ブロッキング層（HBL）、又は正孔、及び電子ブロッキング層（eBL）を、例えば、図2 C－Gに示すように、該構造体に導入することができる。ブロッキング層が含むことができるのは、3-（4-ビフェニル）-4-フェニル-5-ターシャリー-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール（TAZ）、3,4,5-トリフェニル-1,2,4-トリアゾール、3,5-ビス（4-ターシャリー-ブチルフェニル）-4-フェニル-1,2,4-トリアゾール、バトクプロイン（BCP）、4,4',4"-トリス {N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ} トリフェニルアミン（m-MTDATA）、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）、1,3-ビス（5-（4-ジフェニルアミノ）フェニル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル）ベンゼン、2-（4-ビフェニル）-5-（4-ターシャリー-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール、1,3-ビス [5-（4-（1,1-ジメチルエチル）フェニル）-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル] ベンゼン、1,4-ビス（5-（4-ジフェニルアミノ）フェニル-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル）ベンゼン、又は1,3,5-トリス [5-（4-（1,1-ジメチルエチル）フェニル）-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル] ベンゼンである。例えば、すべての正孔キャリアが、該Alq₃層に入ることをブロックするため、BCPのHBLを、TPD-ナノクリスタル層の上部に配置し、続いて、該Alq₃、及び該金属電極層を配置することができる。

【0033】

ナノクリスタル発光に対し、二つの経路を認めることができる。電荷が、該ホストマトリックスから、直接、該ナノクリスタルに注入され、その結果、励起子形成、及び光子発光を起こすことができる。あるいは、励起子が有機ホストマトリックス中に形成され、かつ直接、該ナノクリスタルに、フェルスター、又はデクスターエネルギー移動を介して、又は該ナノクリスタルに、共有結合的に結合した配位子を介して、移動してもよく、次いで、その特有の周波数で発光する。電子、及び正孔が、該ナノクリスタル中に、うまく注入されると、該電子-正孔対（励起子）が、放射再結合し、光子を放射することができる。図3に、上述したナノクリスタル発光デバイスから得た（a）発光スペクトル、及び（b）電流に依る効率プロファイルを示す。該スペクトルは、比較的小さいAlq₃の発光と混合した、該ナノクリスタルの発光により、占められている。約1.0 %の再現性のある外部効率を得ることができる。電流密度0.1 mA/cm²について、ターン-オン電圧は、約6 Vである。

【0034】

これらの効率を増加させること、これらの発光スペクトルを狭くするか、又は広げること、又はこれらの発光を偏光させることにより、有機発光デバイスの性能を、改善することができる（例えば、Bulovicらの論文、Semiconductors and Semimetals 64, 255（2000）、Adachiらの論文、Appl. Phys. Lett. 78, 1622（2001）、Yamasakiらの論文、Appl. Phys. Lett. 76, 1243（2000）、Dirrらの論文、Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1457（1998）、及びD'Andradeらの論文、MRS Fall Meeting, BB6.2（2001）（これらを、その全体を引用により取り込んでいる。）。）。ナノクリスタルを、効率的なハイブリッド有機／無機発光デバイスに含ませることができる。

【0035】

ZnS不動態化層で被覆されたCdSeのナノクリスタルは、50 %にも達する光ルミネッセンス量子効率を有することができ、最も良い有機発色団の量子効率に匹敵する（例えば、Hinesらの論文、J. Phys. Chem. 100, 468（1996）（その全体を引用により取り込んでいる。）。）。該CdSeコアの直径を、23から55 Åに変えることにより、該ルミネッセンスの波長を、40 nm未満の典型的なスペクトルの半値全幅（FWHM）とともに、470 nmから640 nmへと、正確に整調することができる（例えば、Dabbousiらの論文、J. Phys. Chem. 101,

10

20

30

40

50

9463 (1997) (その全体を引用により取り込んでいる。))。ナノクリスタルの狭いFWHMは、飽和色の発光を生じることができる。これは、ナノクリスタル発光デバイスにおいて、赤外、及びUV発光へと損失する光子がないので、該スペクトルの赤、及び青部分においてさえ、効率的なナノクリスタル-発光デバイスへと導くことができる。広く整調でき、単一の物質システムの可視スペクトル全体に渡る、飽和色の発光は、いかなる種類の有機発色団とも一致するものはない。ナノクリスタルの単分散集団は、狭い波長範囲にわたる、光を放射するであろう。ナノクリスタルの2種以上のサイズを含むデバイスは、2種以上の狭い波長範囲の光を放射する。該デバイスにおいて、ナノクリスタルのサイズ、及び物質の適切な組合せを選択することにより、観測者により認知される発光色を、調節することができる。さらに、ナノクリスタルが、発光中心として使用される場合、ハイブリッド有機/無機発光デバイスのデバイス寿命は、すべて有機物の発光デバイスのデバイス寿命と一致するか、又は上回ることを、共有結合的に結合した無機ナノクリスタルの耐環境安定度が示している。ナノクリスタルのバンド端のエネルギー準位の縮退は、直接の電荷注入、又はエネルギー移動により生じる、すべての可能な励起子の捕獲、及び放射再結合を促進する。それゆえ、理論上、ナノクリスタル-発光デバイスの最大効率、リン光性の有機発光デバイスの単一効率に匹敵する。ナノクリスタルの励起状態の寿命(τ)は、典型的なリン光($\tau > 0.5 \mu s$)よりも、とても短く($\tau 10 ns$)、高い電流密度においてさえ、ナノクリスタル-発光デバイスを、効果的に作動させることができる。

【0036】

可視光、又は赤外光を放射するように、デバイスを調製することができる。ナノクリスタルが、選択した波長の可視光、又は赤外光を放射するように、半導体ナノクリスタルのサイズ、及び物質を、選択することができる。該波長を、300 nmから2,500 nm、又はそれ以上にすることができる。例えば、300 nmから400 nm、400 nmから700 nm、700 nmから1,100 nm、1,100 nmから2,500 nm、又は2,500 nmより大きくできる。例えば、PbSeナノクリスタルを含むデバイスは、1,200 nmから2,500 nm、例えば、1,300から1,600 nmの波長の赤外光を放射することができる。さらに具体的には、TPDのHTLを含むデバイス、オレイン酸のキャッピング層を有する、直径、 ~ 4 nmのPdSeナノクリスタル、及びAlq₃のETLは、1,550 nmの波長の光を放射することができる。

【0037】

半導体ナノクリスタルを含む、電気的に励起される分子有機構造は、効果的なエレクトロルミネッセンスを示す、有機発光デバイスを形成することができる。図3中に示されているトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)キャップで不動態化された、コア-シェル型ナノクリスタルの概略図とともに、発光デバイスの図を図2Aに示す。Murrayらの合成的技法(J. Am. Chem. Soc. 115, 8706 (1993) (その全体を引用により取り込んでいる。))により、調製することができるナノクリスタル溶液は、548 nmの吸収極大を有し、562 nmのピークの発光スペクトルを有する。該CdSeコアの直径は、約38 Åであり、かつZnSの1.5単分子層でオーバーコーティングされている。このデバイス調製において使用する、該ナノクリスタルの溶液の光ルミネッセンス効率は、30 %である。該オーバーコーティングの厚さを、1から6単分子層に増加することにより、直径48 ÅのCdSeコアナノクリスタルのエレクトロルミネッセンス効率は、ほとんど2つの要因により増加し、該ナノクリスタル溶液の光ルミネッセンス効率の増加よりも大きい。従って、該放射する半導体ナノクリスタル中の励起子の移動は、一旦、該ナノクリスタルが励起されると、発光効率の増加とともに、タンデムで増加しているようである。この結果は、これらのデバイスにおいて、支配的なナノクリスタル励起機構が、隣接する有機分子からの励起子エネルギー移動であることを示している。該ナノクリスタルを、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)のクロロホルム溶液に、様々な濃度で混合し、次いで、ITOで覆われたきれいなガラス基板の上にスピン-コートし、40 nm厚の膜を得る。次いで、Tris(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq₃)の40 nm厚の膜を、該TPD:ナノクリスタルの層上に、熱的に蒸着させ、かつ50 nmのAgキャップを有する、直径1 mm、厚さ75 nmのMg:Ag陰極(質量10:1)でキャップする。成長の間、

スピナーコーティング、及びデバイスの取扱いを、湿気、及び酸素の含有量が5 ppm未満のである乾燥窒素環境下で行う。すべての測定を、空気中で行う。

【0038】

ナノクリスタルの有機ホストの選択は、物質配置方法 (material deposition methods) により、制限される。通常、CdSeナノクリスタルを、溶液からスピン-コーティングにより、薄膜中に配置させる。分子有機、及び典型的な有機ポリマーにとって、スピン-コーティングは可能であるが、利用できる有機マトリックス物質は、該TOPOでキャップしたナノクリスタルコロイドにとって好ましい溶媒である、トルエン、ヘキサン、及びクロロホルムのような溶媒において、高い溶解性示す物質に制限される。広範囲の可能な溶液混合物、及びフィルム厚さを有するようにするため、10 mg/mLの範囲において、有機溶解性を有する必要がある。そのようなものには、クロロホルム中のTPDがある。TPDは、青色発光物質として、付加的な利点を有し、この有機マトリックス中に、異なるサイズのナノクリスタルをドーピングすることにより、全可視スペクトルに、近づくことを促進することができる。典型的なナノクリスタル-発光デバイスの発光を、図3に示す。点線は、Alq₃成分、及びナノクリスタル成分にスペクトルを分解したものである。図中には、該デバイス構造体の概略図、及びコア-シェル型ナノクリスタルを示す。562 nmのスペクトルピークは、該ナノクリスタルに起因し、かつ中心530 nmのブロードショルダーは、Alq₃発光に起因する。該点線は、Alq₃、及びナノクリスタル寄与に、エレクトロルミネッセンススペクトルを分解したものである。ナノクリスタル発光の積分強度は、デバイスルミネッセンスの総和の60 %である。

【0039】

電流の関数として、ナノクリスタル-発光デバイスの外部量子効率を図4に示す。7 mA/cm²、及び10.5 Vで、効率0.45 %を得る。広範囲のデバイス輝度 (5~1,900 cd/m²) で、該量子効率は、0.5 %を超えていた。21 mA/cm²で、該量子効率は、0.61 %であった。125 mA/cm²で、該発光デバイスの輝度は、1,900 cd/m²であり、1.5 cd/Aのルミネッセンス効率に対応する。これは、以前に報告されたナノクリスタル-発光デバイスの最もよい結果に対して、25倍の向上である (例えば、Schlampらの論文J. Appl. Phys. 82, 5837 (1997))。最高点の外部量子効率は、0.1と1.0 mA/cm²との間で、約1.0 %であった。数百のデバイスの歩留りは、90 %より大きく、強い物質システムを示している。

【0040】

ナノクリスタル-発光デバイスのスペクトル、及び効率は、TPDマトリックス中のナノクリスタル濃度に、強く依存する。低濃度のナノクリスタルでは、該デバイスの挙動は、未ドーピングの構造体と同じであり、そして非常に高濃度のナノクリスタルでは、ナノクリスタルをドーピングした層で、形態変化が観測され、性能の乏しいデバイス、及び低い出来高となる。また、TPD: ナノクリスタル層の厚さは、該デバイス特性の決定において、重大な役割を果す。厚いTPD: ナノクリスタル層では、該Alq₃発光は、低い量子効率、及び該デバイスの高いターン-オン電圧の損失で、完全に抑制される。この層を薄くすることにより、過剰な正孔注入となり、かつ従ってAlq₃発光が増す。効率を犠牲にすることなしに、該Alq₃発光を除く代わりの方法は、該Alq₃とTPD: ナノクリスタル層との間に、トリアゾールのような、正孔、及び電子ブロッキング層を用いることである。該デバイスは、90 %の該ナノクリスタルからの発光を有すると予期されるであろう、スペクトルの純度を示す。そのようなデバイスにおいて、最大外部量子効率は、1.0 %であり、ナノクリスタルからの発光の効率が、0.61 %であるデバイスの2/3と一致する。

【0041】

また、観測されたスペクトルは、電流密度に依る最小値を示す。また、該ナノクリスタルからのディープトラップエミッション (deep trap emission) は、メインの発光ピークからレッドシフトした弱いエレクトロルミネッセンスの尾 (tail) として存在するが、それは、とても弱い電流 (< 1 mA/cm²) で飽和する。このディープトラップエミッション (deep trap emission) は、コア-シェル型ナノクリスタルよりもむしろ、コアのみのナノクリスタルを組み込んだ場合に増加する。低安定度のナノクリスタルでは、該ディープ

トラップエミッションは、とても高い電流密度 ($\sim 100 \text{ mA/cm}^2$) で飽和し、赤外で有意の発光を有する発光デバイスが得られる。最適の可視光の発光デバイスの性能において、該オーバーコートされたナノクリスタルを使用することができる。

【0042】

薄膜の吸収、及び光ルミネッセンス測定、及びデバイス構造体からのエレクトロルミネッセンスを分析した。図5に、 Alq_3 、TPD、及びナノクリスタルのニートフィルム (neat film) の薄膜吸収、及び光ルミネッセンスを示す。また、図2Aに示すデバイスに使用した同じ溶液からスピンしたTPDフィルム (TPD: ナノクリスタル) をドープしたナノクリスタルも一緒に示す。吸収測定は、ナノクリスタルが400 Å フィルムの5容量%からのみで成り立っていることを示した。これは、20 Å の厚さの層に対応しており、該ナノクリスタル自体は、オーバーコーティング、及び有機キャップを含んで、直径50 Å であるので、これは、ありえない。従って、該ナノクリスタルは、完全な層中に配置されていないようであり、かつ該ナノクリスタルが、スピンプロセスの間、該TPDから完全に相分離していたとしても、伝導において、限られた役割を果たすことができる。同様の構造を有するデバイスを図2Aに示すが、スパン層、及び Alq_3 の間の熱蒸発により配置した、付加的な50 Å のTPDとともに、調製した。単純なTPD/ Alq_3 デバイスにおいて、該TPDからの発光は、観測されない。それゆえ、すべての励起子が、該 Alq_3 界面の一つのフォルスターエネルギー移動半径 ($\sim 40 \text{ Å}$) 内に現われる。この50 Å のTPD層を加えることにより、実質的に該すべての励起子を、有機部位 (TPD、及び Alq_3 の両方が、可能な部位である。) 上に創ることができる。そのようなデバイスの発光スペクトルは、該ナノクリスタルが発光していることを、はっきりと示している (全発光の35 %は、このようなデバイスのナノクリスタルからである。)。このデバイスにおいて、TPDからナノクリスタルへの励起子エネルギー移動がある。また、励起子を、他のデバイス構造体のナノクリスタル上に直接創ることができる。これらの2つのプロセスは、異なるデバイス構造において、競合してもよい。光ルミネッセンススペクトルは、エネルギー移動の存在と矛盾しない。なぜなら、もしそれがなければ、該ナノクリスタル: TPDフィルムからの、ナノクリスタル発光は、より少ないであろう。ナノクリスタル発光の増加は、固体状態において、量子効率10 %であるナノクリスタルにとって、フォルスターエネルギー移動の半径 (30 Å) と一致する。この固体状態の量子効率を、TPDのニートフィルムと比較して、ナノクリスタルのニートフィルムを測定した。また、ZnSオーバーコーティングの厚さの変化を得ることができる。

【0043】

図6に、図2Bのデバイスの提案するエネルギー準位図を示す。可能であれば、紫外光電子分光 (UPS) 測定で、値を得る (例えば、Hillらの論文、J. Appl. Phys. 86, 4515 (1999) (その全体を引用により取り込んでいる。))。示されたナノクリスタルの準位は、計算値である。電子を、Mg陰極から Alq_3 に注入することができ、かつ異質接合へ移動する。同様に、正孔を、最初に接触しているITOから、TPDホストマトリックスに注入することができ、かつ接合点の方に移動する。 Alq_3 、及びナノクリスタルの最低空分子軌道 (LUMO) 準位の関連するエネルギー配置は、この異質接合近くで局在している、該ナノクリスタルでトラップされる電子をもたらす。これらの荷電したナノクリスタルのため、該TPDから正孔注入への障壁が大きく減少する。TPDから正孔を受取ることで、該ナノクリスタル上に励起子が形成され、実質的に放射的に再結合することができる。図3のスペクトルは、励起子の一部分が、該 Alq_3 分子上に形成され、緑色の発光に寄与していることを示している。しかし、このデバイス構造体において、TPDエレクトロルミネッセンスは、観測されなかった。これは、TPD上に形成される励起子が、 Alq_3 へエネルギー移動しているか、又は無放射的に再結合をしているか、どちらかであることを示している。

【0044】

荷電をトラップする機構は、8倍に縮退した励起子状態のいずれかを、存在させることができる該ナノクリスタル上に、励起子の創造を可能にし、これらのすべてが、再結合し、光子を放射してもよい (例えば、Kunoらの論文、J. Chem. Phys. 106, 9869 (1997

10

20

30

40

50

）（その全体を引用により取り込んでいる。））。これは、有機蛍光発色団に直接接触しており、そこで、4つの電氣的に生じた励起子の一つのみが、放射的に再結合することができる（例えば、Baldoらの論文、Nature, 395, 151（1998）（その全体を引用により取り込んでいる。））。しかし、発光中心として、ナノクリスタルを利用したいずれかのデバイスの量子効率に対し、他の固有の制限がある。最適化していない最初のナノクリスタル光ルミネッセンス効率（デバイスにおいて、 η 30 %）を除いて、荷電したナノクリスタル上に局在している励起子は、放射的に再結合しそうにないことが、以前に報告されている（例えば、Shimazuらの論文Phys. Rev. B. 63, 205316-1（2001）（その全体を引用により取り込んでいる。））。オージェ再結合プロセスに続いて、該励起子のエネルギーは、ナノクリスタル上の第二の励起される電子に与えられ、該ナノクリスタル、又はその無放射再結合から第二の電子の放射へと導くことができる。それゆえ、高い外部量子効率に達するためには、可能性として、ナノクリスタル-発光デバイスの電荷注入バランスを最適化すること、又は、電荷注入励起子を除去することが必要である。

【0045】

ナノクリスタル-発光デバイス性能の基本的な制限は、有機発光デバイスの制限より、有意に異なっているもよい。該ナノクリスタル-発光デバイスは、31 nmのFWHMの発光を有する。対照的に、若干の重合体の発光、及びリン光性分子は、26 nmのFWHMと、狭いことを示すが、典型的な分子有機発光デバイスは、60と100 nmとの間のFWHMを有する（例えば、Liuらの論文、Appl. Phys. Lett. 79, 578（2001）、及びKwongらの論文、Chem. Mat. 11, 3709（1999）（これらを、その全体を引用により取り込んでいる。））。しかし、これらの場合すべてにおいて、バンド幅の基本的な制限は、物質調製、及び精製を通して既に達成されている。通常、立体的に柔軟な有機物の振動構造は、室温で、広範囲の単一の分子発光スペクトルを生じる（例えば、Tamaratらの論文、J. Phys. Chem. A 104, 1（2000）（その全体を引用により取り込んでいる。））。これと同様なことは、剛直で、共有結合的に結合した無機ナノクリスタルでは真実ではなく、単一のナノクリスタル分光法は、ナノクリスタルの基本的なFWHM線幅は、室温で、14 nmであることを示している（例えば、Empedolesらの論文、Phys. Rev. Lett. 77, 3873（1996）（その全体を引用により取り込んでいる。））。サンプルにおいて、ナノクリスタルのスペクトルの拡散、及びサイズ分布の組合せにより、さらに、線拡張が得られる。従って、該31 nmの線幅は、約10 %のサイズ分布に対応する。ナノクリスタルの調製、及びプロセスにおける、新しい技術は、ナノクリスタル-発光デバイスを、25 nmくらい狭い線幅に導くことができると予期することは、妥当である。この真の彩度は、狭いバンド光の効率的生成が望ましい場合、多くの用途にとって、理想的であろう。特に、高ルミネッセンス効率の赤色発光デバイス作成は、バルクの発光が、赤外線において生じる発光のバルクを防ぐように、高い外部量子効率、並びに狭いバンド発光の両方を要求することができる。典型的なナノクリスタルのディープトラップエミッションは、この目的の達成において、問題となり得るが、本明細書中で既に報告された、該デバイスが、赤外線を放射するこれらの全パワーの1 %未満を示す。このディープトラップエミッションは、とても低い電流密度で、飽和する（例えば、Kunoらの論文、J. Chem. Phys. 106, 9869（1997））。本明細書中で記述した、スペクトルのFWHMは、従来の有機発光デバイスに対して、既に改善されているが、基本的な制限は、まだ達成されていない。

【0046】

高効率発光デバイスは、電氣的な輸送媒体として、分子有機薄膜を利用し、かつ発色団として、無機CdSe (ZnS) ナノクリスタル利用する。これらのデバイスは、ルミネッセンスパワーの効率において、以前に報告されたナノクリスタル-発光デバイスにと比べ、25倍もの改善を表している。光の放射機構は、ナノクリスタル上でのキャリアの再結合であることを示す。まだ、デバイス性能の制限は、量子効率、及び彩度の両方において、達成されていないことは明らかである。有機マトリックス中において、ナノクリスタルの均一に分散されたフィルムを生成するための新しい配置手法の開発は、とても広範囲の物質ハイブリッドを可能とし、有機、及び無機発光デバイスの技術の状況に伴い、技術的に競合

的な発光体の創造を可能にする。

他の実施態様は、請求項の範囲内である。

(図面の説明)

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】図1は、発光デバイスの概略図である。

【図2A】図2Aは、発光デバイス構造の概略図である。

【図2B】図2Bは、発光デバイス構造の概略図である。

【図2C】図2Cは、発光デバイス構造の概略図である。

【図2D】図2Dは、発光デバイス構造の概略図である。

【図2E】図2Eは、発光デバイス構造の概略図である。

【図2F】図2Fは、発光デバイス構造の概略図である。

【図3】図3は、ナノクリスタル発光デバイスのエレクトロルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

【図4】図4A-Bは、ナノクリスタル発光デバイスの外部量子効率、及び電流-電圧プロットの図である。

【図5】図5は、単一成分のフィルムの光ルミネッセンススペクトル、ホスト：ゲスト（N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジアミン：ナノクリスタル）、及び図2のデバイスである。

【図6】図6は、図2のデバイスの提唱されたエネルギー準位を図解したグラフである。

10

20

【図1】

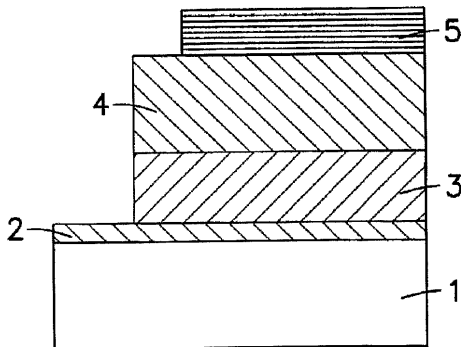
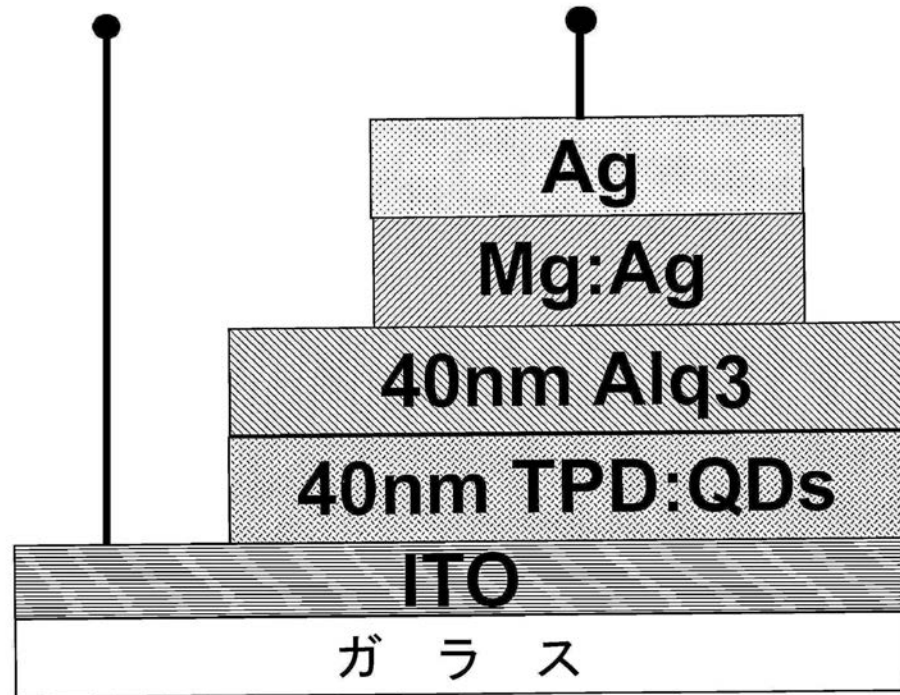


FIG. 1

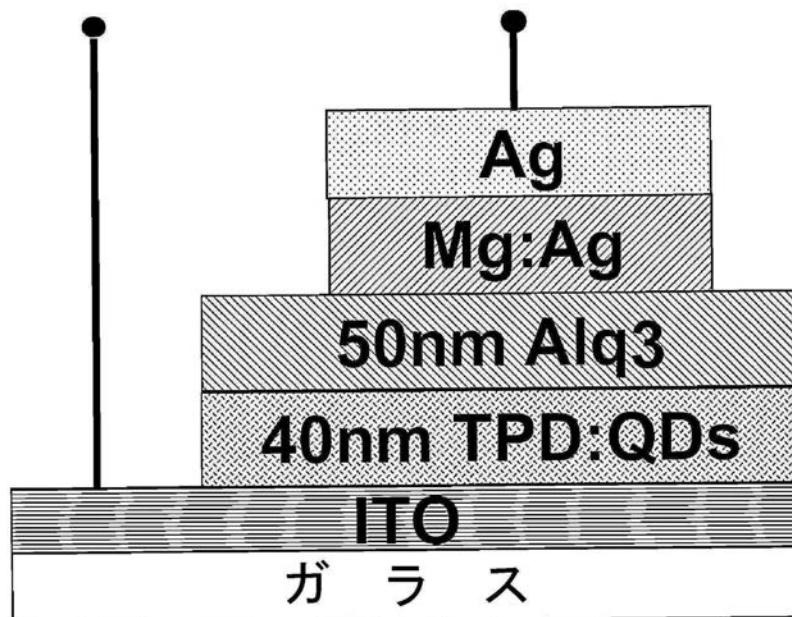
【図 2 A】

図 2A



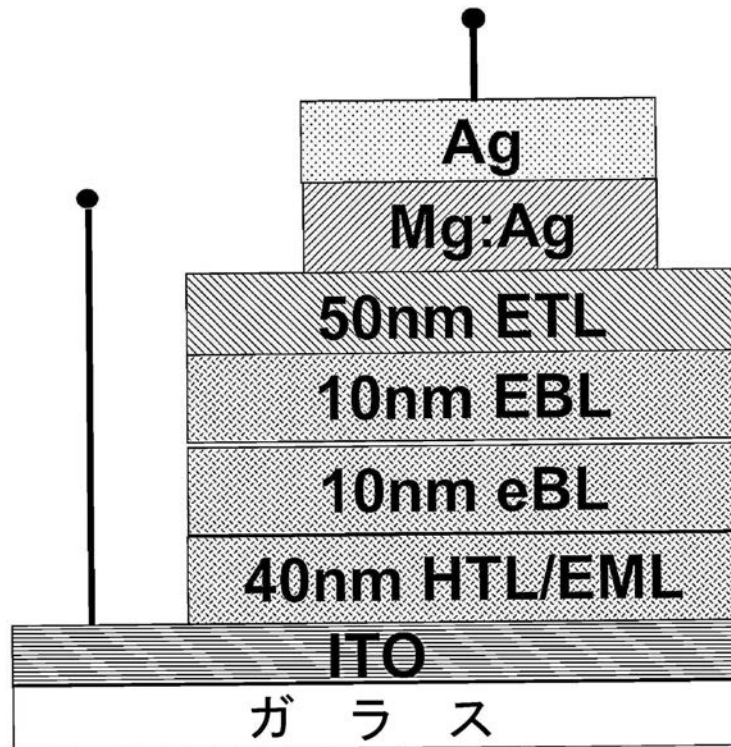
【図 2 B】

図 2 B



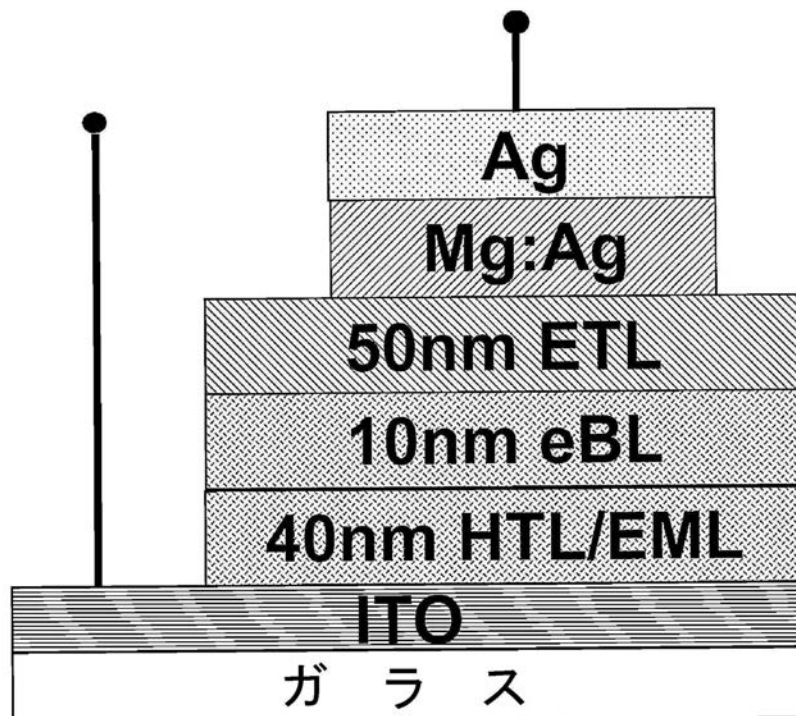
【図 2 C】

図 2 C



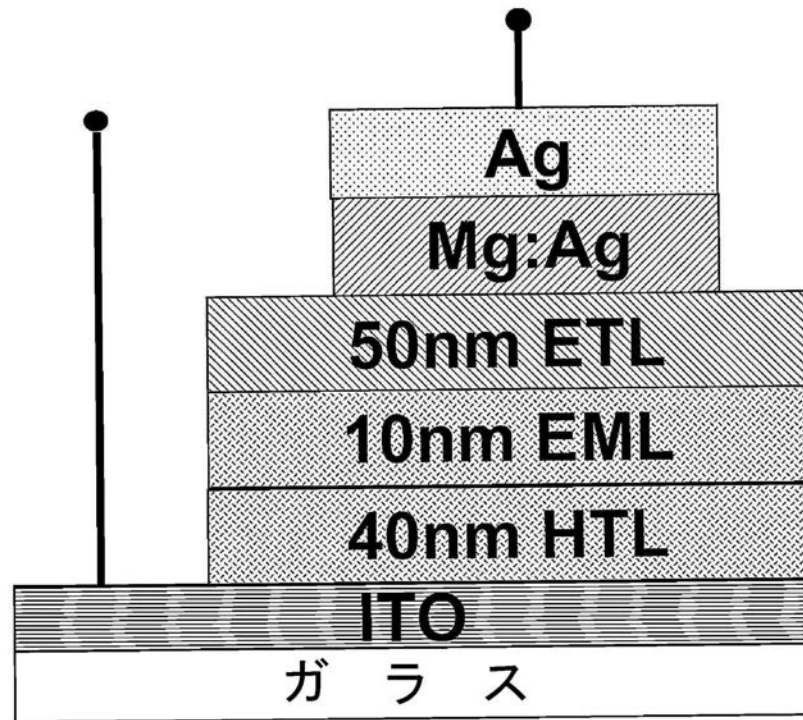
【図 2 D】

図 2 D



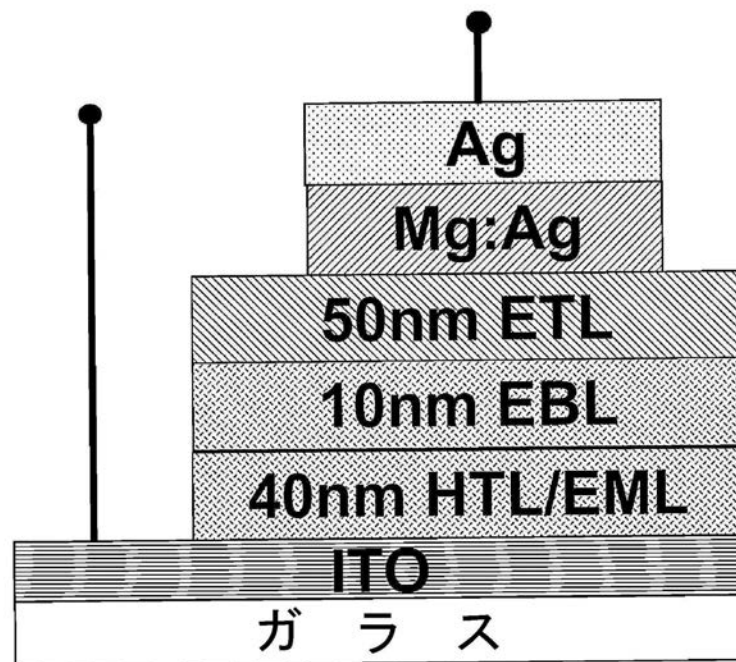
【図 2 E】

図 2 E



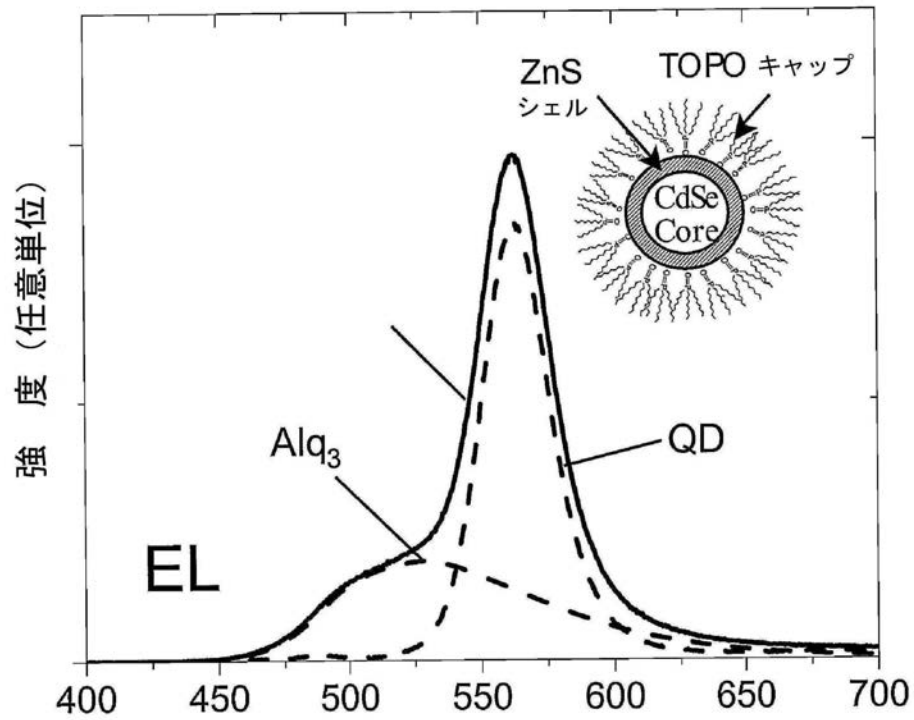
【図 2 F】

図 2 F



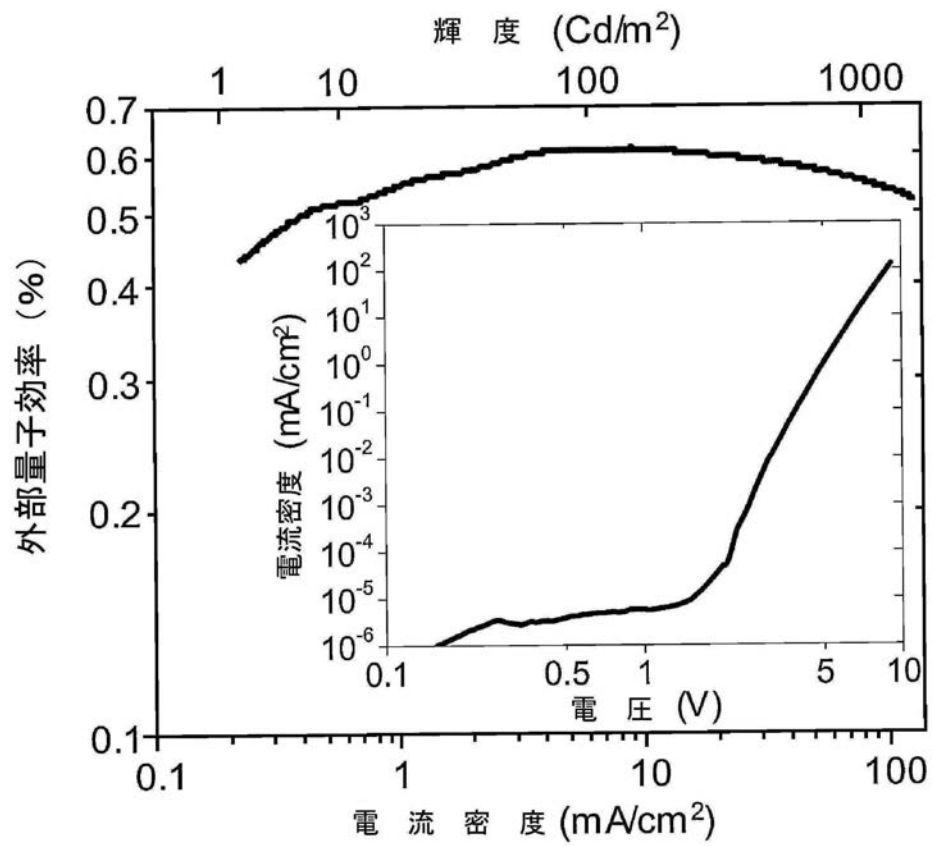
【図 3】

図 3



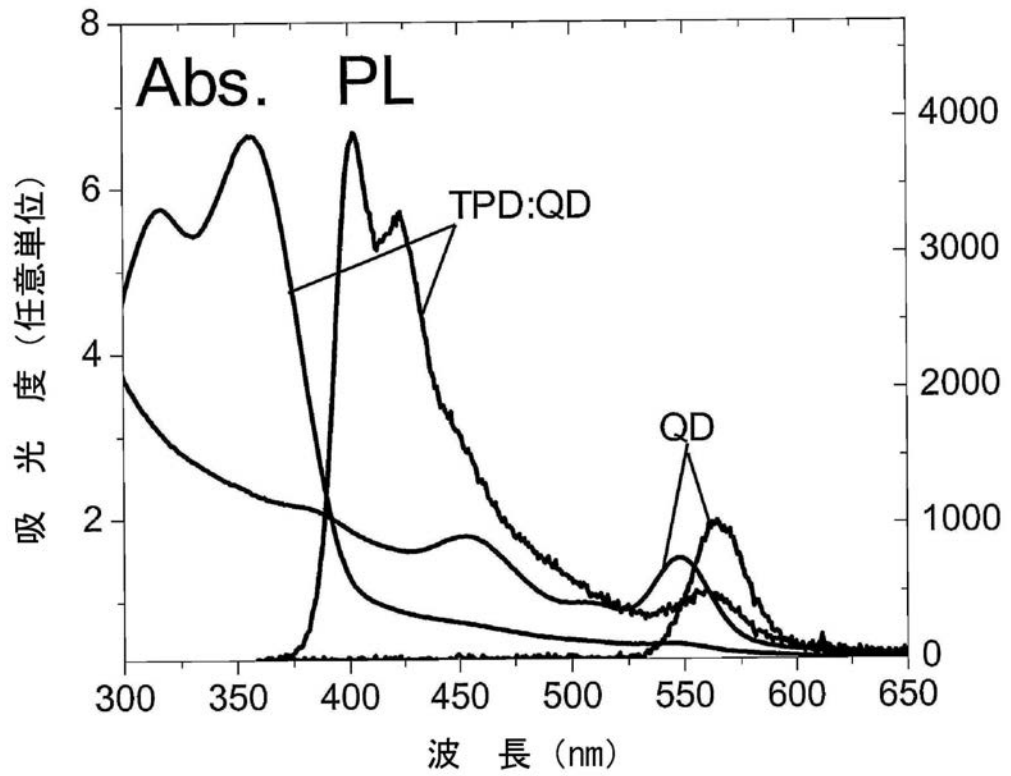
【図 4】

図 4



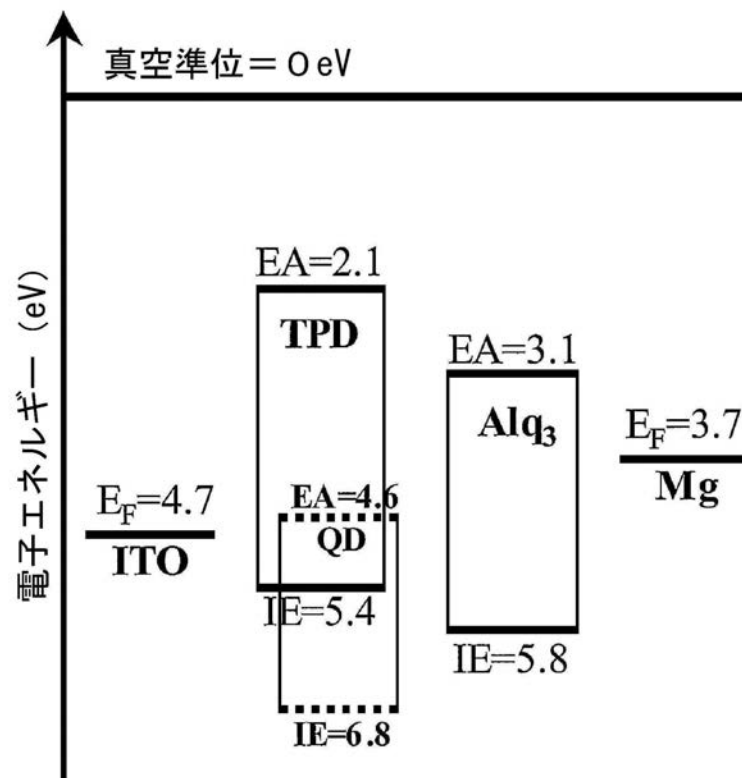
【図5】

図5



【図6】

図6



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 K 11/64	(2006.01)	C 0 9 K 11/64	C Q F
C 0 9 K 11/66	(2006.01)	C 0 9 K 11/66	
C 0 9 K 11/70	(2006.01)	C 0 9 K 11/70	
C 0 9 K 11/74	(2006.01)	C 0 9 K 11/74	
C 0 9 K 11/88	(2006.01)	C 0 9 K 11/88	C P A
H 0 5 B 33/10	(2006.01)	H 0 5 B 33/10	
H 0 1 L 51/50	(2006.01)	H 0 5 B 33/22	B
		H 0 5 B 33/22	D

(72)発明者 ブロビック ブラディミル
アメリカ合衆国 0 2 4 0 2 マサチューセッツ州 レキシントン リリアン ロード 1 6

(72)発明者 コエ セス エー.
アメリカ合衆国 0 2 4 7 2 マサチューセッツ州 ウォータータウン イルマ アベニュー 1 4

(72)発明者 ウー ウィンゲーケウング
アメリカ合衆国 1 2 1 4 2 マサチューセッツ州 ケンブリッジ ワドスワース ストリート 6 0 5 H

(72)発明者 バウエンディ モンギ ジー.
アメリカ合衆国 0 2 1 1 6 マサチューセッツ州 ボストン コモンウェルス アベニュー 2 6 3 # 5

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開2001-279240 (JP, A)
特開平11-135830 (JP, A)
特開平08-088402 (JP, A)
米国特許第05537000 (US, A)
H.Mattoussi et al, "Composite thin films of CdSe nanocrystals and a surface passivating/electron transporting block copolymer:Correlations between films and electroluminescence", Jurnal of Applied Physics, 米国, American Institute of Physics, 1999年10月15日, Volume 86, Number 8, page.4390-4399
V.L.Colvin et al, Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, Nature, 1994年 8月 4日, Vol.37, page.354-357
M.C.Schlamp et al, Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer, Journal of Applied Physics, 米国, 1997年12月 1日, Volume 82, Number 11, page.5837-5842

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/14
C09K 11/00
C09K 11/08
C09K 11/56
C09K 11/62
C09K 11/64
C09K 11/66
C09K 11/70
C09K 11/74

C09K 11/88
H01L 51/50
H05B 33/10