

(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
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/121381 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/JP2018/045361

(22) 国際出願日: 2018年12月10日(10.12.2018)

(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HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK); 〒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,

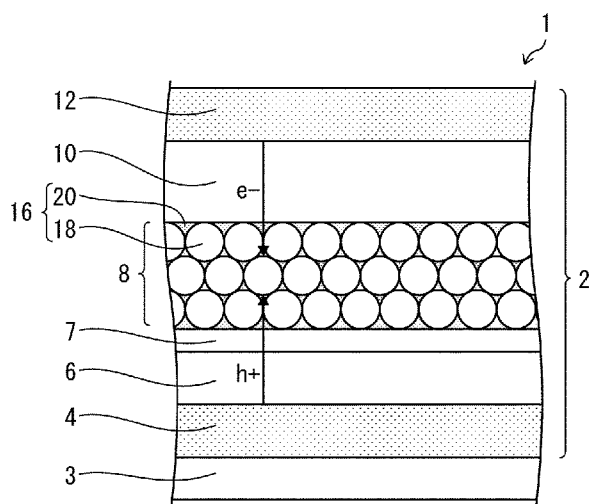
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, 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, 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).

(54) Title: LIGHT-EMITTING ELEMENT AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光素子、発光デバイス

図 1



(57) Abstract: This light-emitting element (2) comprises, in the following order: an anode (4); a hole transport layer (6) which is a p-type semiconductor layer; an n-type semiconductor layer (7) including a group 13 element; a light-emitting layer (8) including quantum dots (16); an electron transport layer (10); and a cathode (12).

(57) 要約: 発光素子 (2) は、アノード (4) と、p型半導体層である正孔輸送層 (6) と、13族元素を含むn型半導体層 (7) と、量子ドット (16) を含む発光層 (8) と、電子輸送層 (10) と、カソード (12) とを、この順に備える。

[続葉有]

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：発光素子、発光デバイス

技術分野

[0001] 本開示は、発光層に量子ドットを含む発光素子、および当該発光素子を備えた発光デバイスに関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、半導体ナノクリスタルを含む発光素子を備えた発光デバイスが開示されている。

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2012-23388」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1においては、正孔輸送層にNiOを使用している。しかしながら、正孔輸送層としてNiO等の従来の材料を備えた、発光層に量子ドットを含む発光素子は、十分な電子ブロック性と発光層への正孔注入効率とを両立することが困難である。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するために、本開示の発光素子は、アノードと、p型半導体層である正孔輸送層と、13族元素を含むn型半導体層と、量子ドットを含む発光層と、電子輸送層と、カソードとを、この順に備える。

発明の効果

[0006] 上記構成により、電子ブロック性を担保しつつ、発光層への正孔注入効率を改善した発光素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本開示の実施形態1に係る発光デバイスの概略断面図である。

[図2]本開示の実施形態１に係る発光素子における各層のフェルミ準位、またはバンドギャップの例を示すエネルギーバンド図である。

[図3]本開示の実施形態１に係る発光素子の効果を説明するための、比較形態に係る発光素子および本開示の実施形態１に係る発光素子における各層のエネルギーバンド図である。

[図4]本開示の実施形態２に係る発光デバイスの概略断面図である。

[図5]本開示の実施形態２に係る発光素子の効果を説明するための、比較形態に係る発光素子および本開示の実施形態２に係る発光素子における各層のエネルギーバンド図の拡大図である。

[図6]本開示の実施形態３に係る発光デバイスの概略断面図である。

[図7]本開示の実施形態３に係る発光素子の効果を説明するための、比較形態に係る発光素子および本開示の実施形態３に係る発光素子における各層のエネルギーバンド図の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0008] 〔実施形態１〕

本明細書においては、元素の族をローマ数字にて指定している場合には、旧ＣＡＳ方式の命名法に基づいた族の指定を行っているものとする。また、元素の族をアラビア数字にて指定している場合には、現行のＩＵＰＡＣ方式の元素の命名法に基づいた族の指定を行っているものとする。

[0009] 図１は、本実施形態に係る発光デバイス１の概略断面図である。

[0010] 図１に示すように、本実施形態に係る発光デバイス１は、発光素子２とアレイ基板３とを備える。発光デバイス１は、図示しないＴＦＴ（Thin Film Transistor）が形成されたアレイ基板３上に、発光素子２の各層が積層された構造を備える。なお、本明細書においては、発光デバイス１の発光素子２からアレイ基板３への方角を「下方向」、発光素子２のアレイ基板３から発光素子２への方角を「上方向」として記載する。

[0011] 発光素子２は、アノード４上に、正孔輸送層６と、ｎ型半導体層７と、発光層８と、電子輸送層１０と、カソード１２とを、下層からこの順に備える

。アレイ基板 3 の上層に形成された発光素子 2 のアノード 4 は、アレイ基板 3 の T F T と電氣的に接続されている。他の実施形態に係る発光素子においては、アレイ基板の上層にカソードを備え、カソード上に、電子輸送層と、発光層と、 n 型半導体層と、正孔輸送層と、アノードとを、この順に備える発光素子であってもよい。

[0012] アノード 4 およびカソード 1 2 は導電性材料を含み、それぞれ、正孔輸送層 6 および電子輸送層 1 0 と電氣的に接続されている。

[0013] アノード 4 とカソード 1 2 との何れか一方は、透明電極である。透明電極としては、例えば、 ITO 、 IZO 、 ZnO 、 AZO 、または BZO 等が用いられ、スパッタ法等によって成膜されてもよい。また、アノード 4 またはカソード 1 2 のいずれか一方は金属材料を含んでいてもよく、金属材料としては、可視光の反射率の高い Al 、 Cu 、 Au 、または Ag 等が好ましい。

[0014] 発光層 8 は、複数の量子ドット（半導体ナノ粒子）1 6 を含む層である。発光層 8 は、数層の発光層が積層したものであってもよい。ここで、発光層 8 における量子ドット 1 6 は、図 1 に示すように、規則正しく配置されている必要はなく、量子ドット 1 6 は無秩序に発光層 8 に含まれていてもよい。発光層 8 は、ヘキサンまたはトルエン等の溶媒に量子ドット 1 6 を分散させた分散液から、スピコート法、またはインクジェット法等によって製膜することができる。分散液にはチオール、アミン等分散材料を混合してもよい。発光層 8 の膜厚は、5 ~ 5 0 nm が好ましい。

[0015] 量子ドット 1 6 は、価電子帯準位と伝導帯準位とを有し、価電子帯準位の正孔と伝導帯準位の電子との再結合によって発光する発光材料である。量子ドット 1 6 からの発光は、量子閉じ込め効果により狭いスペクトルを有するため、比較的深い色度の発光を得ることが可能である。

[0016] 本実施形態において、量子ドット 1 6 は、コア 1 8 と、当該コア 1 8 の外殻であるシェル 2 0 とを有する、コア／シェル構造を備えている。コア 1 8 は、シェル 2 0 のバンドギャップの範囲内にバンドギャップが含まれる半導体材料粒子である。コア 1 8 は、II-IV 族型半導体材料、あるいは、III-

V族型半導体材料を含んでいてもよい。シェル20は、II-IV族型半導体材料を含んでいる。

[0017] 量子ドット16は、例えば、コアにCdSe、シェルにZnSを備えていてもよい。この他、量子ドット16は、当該分野において利用される材料から適宜選択されてもよく、例えば、CdSe/CdS、InP/ZnS、ZnSe/ZnSまたはCdS/ZnS等をコア/シェル構造として有していてもよい。

[0018] 量子ドット16の粒径は3~15nm程度である。量子ドット16からの発光の波長は、コア18の粒径によって制御することができる。このため、コア18の粒径を制御することにより、発光デバイス1が発する光の波長を制御できる。なお、発光層8は、さらに、量子ドット16のシェル20と配位結合するリガンドを備えていてもよい。

[0019] 正孔輸送層6は、アノード4からの正孔を発光層8へと輸送する層である。本実施形態において、正孔輸送層6はp型半導体層である。また、正孔輸送層6は、IIA族、VIB族、およびVIIIB族の内の何れかの元素の酸化物を含む。すなわち、正孔輸送層6は、6族、8~10族、および12族の内の何れかの元素の酸化物を含む。例えば、正孔輸送層6は、MgO、Cr₂O₃、または、NiOの内、少なくとも何れかを含むp型半導体層である。正孔輸送層6の各層は、スパッタ法によって製膜されてもよい。正孔輸送層6の膜厚は、5~40nmが好ましい。

[0020] 本実施形態においては、正孔輸送層6は、発光層8からアノード4へ向かって輸送される電子をブロックする機能を備えている。このため、正孔輸送層6の電子親和力は、発光層8のシェル20の電子親和力よりも小さいことが好ましい。

[0021] 電子輸送層10は、カソード12からの電子を発光層8へと輸送する層である。電子輸送層10は、正孔の輸送を阻害する機能を有していてもよい。電子輸送層10は、例えば、ZnO、TiO₂、Ta₂O₃、またはSrTiO₃等を含んでいてもよく、スパッタ法によって製膜されてもよい。電子輸送層

10の膜厚は、従来公知の膜厚を採用でき、10～100nmが好ましい。

[0022] 本実施形態における発光素子2は、正孔輸送層6と発光層8との間に、n型半導体層7を備える。n型半導体層7は、II-IV族型半導体材料である第1半導体材料を含む。第1半導体材料は、ZnS、ZnSe、またはCdSを含んでいてもよい。

[0023] ここで、シェル20が含むII-IV族型半導体材料を第2半導体材料とする。この場合、第1半導体材料は、第2半導体材料と同一である。あるいは、第1半導体材料は、第2半導体材料に含まれるII族元素よりも、周期表において下位の周期に属するII族元素を有する。例えば、シェル20がZnを含む場合、n型半導体7は、ZnまたはCdを含んでいてもよい。

[0024] また、n型半導体層7は13族元素をドーパントとして備えている。n型半導体層7が含む13族元素は、例えば、B、Al、Ga、およびInの少なくとも1種を含む。n型半導体層7における13族元素の濃度は、 $10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。すなわち、本実施形態において、n型半導体層7は、n+型半導体層である。なお、半導体層7においては、13族元素の濃度が、発光層8側から正孔輸送層6側に向かって高くなっていてもよい。

[0025] n型半導体層7は、例えば、予めn型不純物をドーパした材料をターゲットとしたスパッタ法により、発光層8上または正孔輸送層6上に成膜することにより形成される。また、n型半導体層7は、例えば、ナノ粒子化したn型半導体材料を塗布することにより形成してもよい。なお、n型半導体層7は、上述のスパッタ法を、n型不純物をドーパしつつ実行することにより形成してもよい。

[0026] 次に、本実施形態に係る発光素子2の各層におけるエネルギーバンドについて、図2を参照して説明する。

[0027] 図2の(a)は、本実施形態に係る発光素子2の各層を積層しない場合におけるフェルミ準位、またはバンドギャップの例を示すエネルギーバンド図である。

[0028] なお、本明細書のエネルギーバンド図においては、各層の、真空準位を基準としたエネルギー準位を示している。また、本明細書のエネルギーバンド図においては、付した部材番号と対応する部材のフェルミ準位、またはバンドギャップを示す。アノード4およびカソード12についてはフェルミ準位を、正孔輸送層6、n型半導体層7、発光層8、および電子輸送層10については、電子親和力からイオン化ポテンシャルまでのバンドギャップをそれぞれ示す。ここで、発光層8については、コア18とシェル20とに分けて、それぞれのバンドギャップを示す。

[0029] 本実施形態において、例えば、正孔輸送層6がNiOを含む場合、正孔輸送層6のイオン化ポテンシャルは5.6 eVであり、正孔輸送層6の電子親和力は2.1 eVである。また、本実施形態において、例えば、電子輸送層10がZnOを含む場合、電子輸送層10のイオン化ポテンシャルは7.0 eVであり、電子輸送層10の電子親和力は3.8 eVである。また、本実施形態において、例えば、シェル20がZnSを含む場合、シェル20におけるイオン化ポテンシャルは5.2 eVであり、電子親和力は3.2 eVである。

[0030] ここで、本実施形態における、各層の材料の組み合わせの例を、表1の実施例1から実施例10に示す。なお、表1における「イオン化ポテンシャル」、および「電子親和力」の欄は、それぞれの準位を、全て真空準位を基準とし、eVを単位として示す。また、表1においては、各層を積層しない状態における数値を記載している。

[0031]

[表1]

	正孔輸送層			n型半導体層					シェル		
				母材		ドーパント					
	材料	イオン化ポテンシャル (eV)	電子親和力 (eV)	材料	イオン化ポテンシャル (eV)	電子親和力 (eV)	材料	濃度	材料	イオン化ポテンシャル (eV)	電子親和力 (eV)
実施例1	NiO	5.6	2.1	ZnS	5.2	3.2	Al	1.00E+18	ZnS	5.2	3.2
実施例2	Cr2O3	6.3	3.2	ZnSe	5.5	2.7	Al	1.00E+20	ZnSe	5.5	2.7
実施例3	MgO	8.9	1	CdS	6.2	3.7	Al	1.00E+22	CdS	6.2	3.7
実施例4	NiO	5.6	2.1	ZnS	5.2	3.2	In	1.00E+18	ZnS	5.2	3.2
実施例5	Cr2O3	6.3	3.2	ZnSe	5.5	2.7	In	1.00E+20	ZnSe	5.5	2.7
実施例6	MgO	8.9	1	CdS	6.2	3.7	In	1.00E+22	CdS	6.2	3.7
実施例7	NiO	5.6	2.1	ZnS	5.2	3.2	Ga	1.00E+18	ZnS	5.2	3.2
実施例8	Cr2O3	6.3	3.2	ZnSe	5.5	2.7	Ga	1.00E+20	ZnSe	5.5	2.7
実施例9	MgO	8.9	1	CdS	6.2	3.7	Ga	1.00E+22	CdS	6.2	3.7
実施例10	CuAlO2	5.4	2.5	ZnS	5.2	3.2	B	1.00E+18	ZnS	5.2	3.2

表1において、「正孔輸送層」の欄の「材料」、「イオン化ポテンシャル」、および「電子親和力」の欄は、各実施例における正孔輸送層6の材料、

イオン化ポテンシャル、および電子親和力をそれぞれ示す。「n型半導体層」の「母材」の欄の「材料」、「イオン化ポテンシャル」、および「電子親和力」の欄は、各実施例におけるn型半導体層7の母材の材料、イオン化ポテンシャル、および電子親和力をそれぞれ示す。「n型半導体層」の「ドーパント」の欄の「材料」、および「濃度」の欄は、各実施例におけるn型半導体層7のドーパントの材料、および当該n型半導体層7の母材にドーパされたドーパントの濃度をそれぞれ示す。「シェル」の欄の「材料」、「イオン化ポテンシャル」、および「電子親和力」の欄は、各実施例におけるシェル20の材料、イオン化ポテンシャル、および電子親和力をそれぞれ示す。

[0032] 図2の(b)は、本実施形態に係る発光素子2の各層を積層した場合におけるフェルミ準位、またはバンドギャップの例を示すエネルギーバンド図である。

[0033] 本実施形態においては、各層を積層した発光素子2において、アノード4、発光層8、電子輸送層10、およびカソード12のフェルミ準位、またはバンドギャップは、単体の状態の各準位とほとんど変化しない。しかしながら、各層を積層した発光素子2においては、正孔輸送層6とn型半導体層7とがpn接合するために、図2の(b)に示すように、正孔輸送層6とn型半導体層7とのそれぞれの電子親和力とイオン化ポテンシャルとが変化する。

[0034] 具体的には、上述のpn接合により、正孔輸送層6のバンド構造が、n型半導体層7側にバンドシフトする。すなわち、正孔輸送層6の電子親和力とイオン化ポテンシャルとは、n型半導体層7側からアノード4側に向かって小さくなる。同様に、n型半導体層7の電子親和力とイオン化ポテンシャルとは、正孔輸送層6側から発光層8側に向かって小さくなる。

[0035] 正孔輸送層6とn型半導体層7とがpn接合した際、電荷中性条件を満足するために、正孔輸送層6に向かってn型半導体層7のキャリアが多量に流入する。このため、正孔輸送層6におけるキャリアの濃度は、正孔輸送層6全体の体積に対して、 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ となる。すなわち、本実

施形態において、正孔輸送層 6 が、 n 型半導体層 7 と積層することにより、 p 型半導体層である正孔輸送層 6 側に、広く空乏層が広がる。

[0036] n 型半導体層 7 単体のキャリア密度は、正孔輸送層 6 単体のキャリア密度と比較して非常に大きい。このため、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 との p n 接合に起因する、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 とのそれぞれの電子親和力とイオン化ポテンシャルとは、正孔輸送層 6 の方が大きく変化する。

[0037] 具体的には、正孔輸送層 6 の電子親和力とイオン化ポテンシャルとは、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 との界面から正孔輸送層 6 とアノード 4 との界面に渡って、大きく変化している。対して、 n 型半導体層 7 の電子親和力とイオン化ポテンシャルとは、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 との界面付近においてのみ、小さく変化する。

[0038] 正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 との p n 接合による、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 とのそれぞれの電子親和力とイオン化ポテンシャルとの変化量は、 p n 接合をする前の正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 とのそれぞれのフェルミ準位の差に相当する。

[0039] 正孔輸送層 6 単体のキャリア密度は非常に低いため、図 2 の (a) に点線にて示す、正孔輸送層 6 単体のフェルミ準位 $6f$ は、およそバンドギャップの中心とみなせる。また、 n 型半導体層 7 単体のキャリア密度は非常に大きいため、図 2 の (a) に点線にて示す、 n 型半導体層 7 単体のフェルミ準位 $7f$ は、非常に電子親和力に近く、およそ電子親和力と同値であるとみなせる。正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 とが p n 接合すると、 n 型半導体層 7 のキャリアが正孔輸送層 6 側に流れ込むことにより、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 とのそれぞれのフェルミ準位が平均化される。

[0040] したがって、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 とのそれぞれの電子親和力とイオン化ポテンシャルとの変化量は、正孔輸送層 6 のバンドギャップの中心の準位と、 n 型半導体層 7 の電子親和力との差であることが推定できる。

[0041] 本実施形態に係る発光素子 2 の効果について、図 3 に示す、比較形態に係る発光素子のエネルギーバンド図と、本実施形態に係る発光素子 2 のエネルギー

ギーバンド図とを比較して説明する。

[0042] 図3の(a)は、比較形態に係る発光素子の各層のエネルギーバンド図である。比較形態に係る発光素子は、n型半導体層7を備えていない点においてのみ、本実施形態に係る発光素子2と構成が異なる。したがって、比較形態に係る発光素子の各層の準位は、本実施形態に係る発光素子2の各層を積層する前の、単体の準位とそれぞれ同一であると見なせる。

[0043] 比較形態に係る発光素子のアノード4とカソード12との間に電位差が生じると、アノード4側から正孔輸送層6へ正孔が、カソード12側から電子輸送層10へ電子が注入される。その後、正孔輸送層6に注入された正孔と電子輸送層10に注入された電子とは、発光層8の量子ドット16のシェル20を介して、コア18まで到達する。コア18において、正孔と電子とが再結合することにより、励起子が生成される。

[0044] ここで、正孔輸送層6の電子親和力は、シェル20の電子親和力よりも大きい場合、図3の(a)の矢印E1に示すように、さらにシェル20を介して正孔輸送層6に輸送される電子がブロックされる。これにより、発光層8にとどまる電子の濃度が高くなり、発光効率が改善する。

[0045] しかしながら、比較形態においては、アノード4のフェルミ準位と、正孔輸送層6のイオン化ポテンシャルとの差が比較的大きい。このため、図3の(a)において、矢印H1にて示す、アノード4から正孔輸送層6への正孔注入の障壁が比較的大きくなる。

[0046] さらに、比較形態においては、正孔輸送層6のイオン化ポテンシャルが、シェル20のイオン化ポテンシャルよりも大きい。このために、正孔輸送層6における正孔の濃度が比較的低くなっている。このため、比較形態に係る発光素子においては、図3の(a)において、矢印H2にて示す、正孔輸送層6からシェル20への正孔注入、すなわち、図3の(a)において、矢印E2にて示す、シェル20から正孔輸送層6への電子の引き抜きが発生しにくい。

[0047] したがって、比較形態に係る発光素子においては、上述した正孔注入の障

壁のために、発光層 8 への正孔の注入効率が低減する。ゆえに、発光層 8 におけるキャリアバランスが悪くなり、発光層 8 における非発光過程が増大するために、発光素子全体の外部量子効率が悪化する。

[0048] 正孔注入の効率を改善するのみであれば、正孔輸送層 6 の材料に、バンドギャップのより小さい材料を採用すればよい。しかしながら、正孔輸送層 6 のバンドギャップを単純に小さくするのみでは、発光層 8 からアノード 4 への電子輸送を、正孔輸送層 6 がブロックしにくくなるため、発光素子の外部量子効率の改善につながらない場合がある。

[0049] 図 3 の (b) は、本実施形態に係る発光素子 2 の各層のエネルギーバンド図である。本実施形態に係る発光素子 2 においても、比較形態に係る発光素子と同様に、正孔と電子との輸送が生じ、発光層 8 における励起子の生成が発生する。ただし、正孔輸送層 6 からシェル 20 への正孔注入は、 n 型半導体層 7 において生じるトンネル効果によって、正孔が n 型半導体層 7 をトンネルすることにより生じる。

[0050] 本実施形態においては、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 との $p-n$ 接合により、正孔輸送層 6 の電子親和力が増大している。このため、図 3 の (a) の矢印 E 1 にて示す、発光層 8 からアノード 4 への電子輸送をブロックする機能を、正孔輸送層 6 が維持する。

[0051] 本実施形態においては、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 との $p-n$ 接合により、正孔輸送層 6 のアノード 4 側のイオン化ポテンシャルが大きく低減している。このため、図 3 の (b) において、矢印 H 1 にて示す、アノード 4 から正孔輸送層 6 への正孔注入の障壁が小さくなる。

[0052] さらに、正孔輸送層 6 と n 型半導体層 7 との $p-n$ 接合により、正孔輸送層 6 の n 型半導体層 7 側のイオン化ポテンシャルについても低減している。このため、正孔輸送層 6 における正孔の濃度が増加する。したがって、図 3 の (b) において、矢印 H 2 にて示す、正孔輸送層 6 からシェル 20 への正孔注入、すなわち、図 3 の (b) において、矢印 E 2 にて示す、シェル 20 から正孔輸送層 6 への電子の引き抜きが発生しやすくなる。

[0053] したがって、本実施形態に係る発光素子 2 においては、上述したように、アノード 4 から発光層 8 への正孔の輸送効率が改善する。ゆえに、発光層 8 におけるキャリアバランスが改善し、発光層 8 における発光過程が増大するために、発光素子 2 全体の外部量子効率が改善する。

[0054] 表 2 は、本実施形態に係る発光素子 2 における、正孔輸送層 6 とシェル 20 とのイオン化ポテンシャルの差と、正孔輸送層 6 とシェル 20 との電子親和力の差とを、発光素子 2 の積層前と積層後とにおいて比較した表である。なお、表 2 における数値の単位は何れも eV であり、表 2 における各実施例は、表 1 の各実施例に対応する。

[0055] [表 2]

	積層前		積層後		
	イオン化ポテンシャルの差 (eV)	電子親和力の差 (eV)	準位変化量 (eV)	イオン化ポテンシャルの差 (eV)	電子親和力の差 (eV)
実施例 1	0.4	1.1	0.65	-0.25	1.75
実施例 2	0.8	-0.5	2.05	-1.25	1.55
実施例 3	2.7	2.7	1.25	1.45	3.95
実施例 4	0.4	1.1	0.65	-0.25	1.75
実施例 5	0.8	-0.5	2.05	-1.25	1.55
実施例 6	2.7	2.7	1.25	1.45	3.95
実施例 7	0.4	1.1	0.65	-0.25	1.75
実施例 8	0.8	-0.5	2.05	-1.25	1.55
実施例 9	2.7	2.7	1.25	1.45	3.95
実施例 10	0.2	0.7	0.75	-0.55	1.45

表 2 において、「イオン化ポテンシャルの差」の欄は、積層前と積層後とのそれぞれにおける、正孔輸送層 6 のイオン化ポテンシャルから、シェル 20 とのイオン化ポテンシャルを引いた値を示す。「イオン化ポテンシャルの差」の欄の数値が負であることは、正孔輸送層 6 のイオン化ポテンシャルが、シェル 20 とのイオン化ポテンシャルよりも小さいことを示す。

[0056] 「電子親和力の差」の欄は、積層前と積層後とのそれぞれにおける、シェル 20 の電子親和力から正孔輸送層 6 の電子親和力を引いた値を示す。すなわち、「電子親和力の差」の欄の数値は、発光層 8 からアノード 4 への電子

輸送をブロックするための、電子輸送の障壁に相当する。「電子親和力の差」の欄の数値が負であることは、正孔輸送層6の電子親和力が、シェル20との電子親和力よりも大きいことを示す。

[0057] 「準位変化量」の欄は、積層後の正孔輸送層6とn型半導体層7とのそれぞれの電子親和力とイオン化ポテンシャルとの変化量を示す。なお、上述したように、上述した電子親和力とイオン化ポテンシャルとの変化量は、正孔輸送層6のバンドギャップの中心の準位と、n型半導体層7の電子親和力との差に相当すると推定し、「準位変化量」の欄の数値を算出している。

[0058] 表2に示すように、何れの実施例においても、積層前と比較して、積層後における、「イオン化ポテンシャル」の欄の数値は減少し、「電子親和力」の欄の数値は増加している。これは、積層前と比較して、積層後においては、正孔輸送層6における正孔の濃度が増大し、発光層8からアノード4への電子輸送をブロックするための、電子輸送の障壁が高くなったことを示している。

[0059] 本実施形態においては、何れの実施例においても、n型半導体層7の材料は、シェル20の材料と同一の材料である。しかしながら、n型半導体層7の材料は、シェル20の材料に含まれるII族元素よりも、周期表において下位の周期に属するII族元素を有する、II-IV族型半導体材料であることが好ましい。当該構成によれば、n型半導体層7であるII-IV族型半導体は、シェル20の材料よりイオン半径が大きい元素を含む。したがって、n型半導体層7においては、価電子軌道の結合が相対的に弱く、価電子帯頂上のエネルギー、すなわちイオン化ポテンシャルが小さくなり、より正孔輸送層6からシェル20への正孔注入の障壁が低減される。

[0060] 本実施形態において、n型半導体層7は、n+型半導体層である。特に、n型半導体層7のドーパントである13族元素の濃度は、 10^{16} cm^{-3} 以上である。このため、n型半導体層7におけるドーパントの濃度が十分に高いため、上述した正孔輸送層6のイオン化ポテンシャルおよび電子親和力の変化が十分に生じる。また、n型半導体層7に含まれるII-IV型半導体の結晶

組成の変化を防止する観点から、 n 型半導体層 7 のドーパントである 13 族元素の濃度は、 $1.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

[0061] 本実施形態において、 n 型半導体層 7 をより確実に成膜し、 n 型半導体層 7 におけるキャリアトラップを低減する観点から、 n 型半導体層 7 の膜厚は 1 nm 以上であることが好ましい。また、本実施形態において、 n 型半導体層 7 における正孔のトンネル効果が十分に得られるように、 n 型半導体層 7 の膜厚は 5 nm 以下であることが好ましい。

[0062] [実施形態 2]

図 4 は、本実施形態に係る発光デバイス 1 の概略断面図である。本実施形態に係る発光デバイス 1 は、前実施形態に係る発光デバイス 1 と比較して、 n 型半導体層 7 と発光層 8 との間に、不導体層 22 を備えた点を除いて、同一の構成を有する。

[0063] 不導体層 22 は、キャリアをほとんど有さず、電気伝導性が著しく乏しい物体を指す不導体を含む。不導体は、一般に、絶縁体または誘電体とも呼称される。具体的には、例えば、不導体層 22 は、 Al_2O_3 、 SiN 、 SiO_2 、 SiON 、および Cr_2O_3 から構成された群の内、少なくとも 1 種を含む。不導体層 22 は、 n 型半導体層 7 と発光層 8 との双方と接触している。

[0064] 本実施形態に係る発光素子 2 においても、前実施形態に係る発光素子 2 と同様に、正孔と電子との輸送が生じ、発光層 8 における励起子の生成が発生する。ただし、 n 型半導体層 7 からシェル 20 への正孔注入は、不導体層 22 において生じるトンネル効果によって、正孔が不導体層 22 をトンネルすることにより生じる。

[0065] 本実施形態に係る発光素子 2 の効果について、図 5 に示す、前実施形態に係る発光素子 2 のエネルギーバンド図と、本実施形態に係る発光素子 2 のエネルギーバンド図とを比較して説明する。図 5 の (a) および (b) は、それぞれ、前実施形態および本実施形態に係る発光素子 2 のエネルギーバンド図を、正孔輸送層 6 からシェル 20 までの、イオン化ポテンシャル付近のみを抜き出して図示した拡大図である。

[0066] 前実施形態においては、 n 型半導体層 7 と発光層 8 とが直接接している。ここで、 n 型半導体層 7 と発光層 8 との接触は、半導体同士の接触である。また、本実施形態に係る発光素子 2 においては、一般的な無機半導体発光素子のように、エピタキシャル成長を用いて積層構造を作製しない。したがって、本実施形態においては、発光素子 2 の各層の表面および界面における準位の発生を避けることが困難である。このため、 n 型半導体層 7 とシェル 20 との界面においては、界面準位が形成される。

[0067] したがって、 n 型半導体層 7 とシェル 20 との界面においては、図 5 の (a) に示すように、キャリアトラップ CT が形成される。キャリアトラップ CT に、アノード 4 から輸送されてきた正孔がトラップされると、発光層 8 に輸送される正孔の濃度が低減し、発光層 8 におけるキャリアバランスが悪化する場合がある。

[0068] 一方、実施形態においては、図 5 の (b) に示すように、 n 型半導体層 7 と発光層 8 との間に、不導体層 22 が形成されている。 n 型半導体層 7 と不導体層 22 との接触、および不導体層 22 と発光層 8 との接触は、いずれも半導体と不導体との接触となる。

[0069] このため、本実施形態においては、 n 型半導体層 7 と不導体層 22 との界面、および不導体層 22 と発光層 8 との界面において、界面準位を不活性化し、ひいては、キャリアトラップ CT が生じることを低減できる。したがって、アノード 4 から輸送されてきた正孔が、キャリアトラップ CT にトラップされることが低減されるため、発光層 8 におけるキャリアバランスがさらに改善する。

[0070] 本実施形態において、不導体層 22 をより確実に成膜し、不導体層 22 におけるキャリアトラップを低減する観点から、不導体層 22 の膜厚は 1 nm 以上であることが好ましい。また、本実施形態において、不導体層 22 における正孔のトンネル効果が十分に得られるように、不導体層 22 の膜厚は 5 nm 以下であることが好ましい。

[0071] [実施形態 3]

図6は、本実施形態に係る発光デバイス1の概略断面図である。本実施形態に係る発光デバイス1は、前述した各実施形態に係る発光デバイス1と比較して、正孔輸送層6とn型半導体層7との間に、不導体層22を備えた点を除いて、同一の構成を有する。不導体層22は、前実施形態に係る発光デバイス1の不導体層22と同一の構成を有していてもよい。

[0072] 本実施形態に係る発光素子2においても、前述した各実施形態に係る発光素子2と同様に、正孔と電子との輸送が生じ、発光層8における励起子の生成が発生する。ただし、正孔輸送層6からn型半導体層7への正孔注入は、不導体層22において生じるトンネル効果によって、正孔が不導体層22をトンネルすることにより生じる。

[0073] 本実施形態に係る発光素子2の効果について、図7に示す、実施形態1に係る発光素子2のエネルギーバンド図と、本実施形態に係る発光素子2のエネルギーバンド図とを比較して説明する。図7の(a)および(b)は、それぞれ、実施形態1および本実施形態に係る発光素子2のエネルギーバンド図を、正孔輸送層6からn型半導体層7までの、イオン化ポテンシャル付近のみを抜き出して図示した拡大図である。

[0074] 実施形態1に係る発光素子2においては、正孔輸送層6とn型半導体層7とのpn接合により、正孔輸送層6のみならず、n型半導体層7においても、イオン化ポテンシャルの変化が生じている。ここで、正孔輸送層6と比較して、n型半導体層7のキャリアの密度は高いため、上述のpn接合n型半導体層7におけるイオン化ポテンシャルの変化は、小さく、かつ、正孔輸送層6との接触界面の近傍においてのみ発生する。

[0075] このため、正孔輸送層6とn型半導体層7との界面のn型半導体層7側において、図7の(a)に示す、周囲よりもイオン化ポテンシャルが小さい領域である、ポテンシャル井戸W1が形成される。ポテンシャル井戸W1には、アノード4から輸送された正孔がトラップされる場合がある。ゆえに、実施形態1に係る発光素子2においては、発光層8に輸送される正孔の濃度が低減し、発光層8におけるキャリアバランスが悪化する場合がある。

- [0076] 一方、本実施形態に係る発光素子2においては、正孔輸送層6とn型半導体層7との間に、不導体層22を備えている。このため、正孔輸送層6とn型半導体層7とは直接接触せず、n型半導体層7から正孔輸送層6へのキャリアの移動が、不導体層22を介して実現する。
- [0077] したがって、正孔輸送層6とn型半導体層7とが直接pn接合している場合と比較して、当該pn接合による、n型半導体層7におけるイオン化ポテンシャルの変化が小さくなる。具体的には、n型半導体層7におけるイオン化ポテンシャルの変化は、実施形態1に係る発光素子2のn型半導体層7と比較して、より小さく、かつ、より正孔輸送層6との接触界面の近接する位置においてのみ発生する。
- [0078] このため、正孔輸送層6とn型半導体層7との界面に生じるポテンシャル井戸は、図7の(b)に示すポテンシャル井戸W2となる。上記理由から、ポテンシャル井戸W2はポテンシャル井戸W1よりも、形成される領域が小さく、かつ、井戸の深さが浅い。このため、実施形態1と比較して、本実施形態においては、アノード4から輸送された正孔が、ポテンシャル井戸W2にトラップされる可能性を低減できる。ゆえに、発光層8におけるキャリアバランスがさらに改善する。
- [0079] 本実施形態に係る発光素子2は、前実施形態に係る発光素子2と同様に、さらに、n型半導体層7と発光層8との間においても、不導体層22を備えていてもよい。当該構成により、n型半導体層7と発光層8との間における、正孔のトラップについても低減することができ、発光層8のキャリアバランスがより改善される。
- [0080] 本開示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開示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

- [0081] 1 発光デバイス
2 発光素子
4 アノード
6 正孔輸送層
7 n型半導体層
8 発光層
10 電子輸送層
12 カソード
16 量子ドット
20 シェル
22 不導体層

請求の範囲

- [請求項1] アノードと、p型半導体層である正孔輸送層と、13族元素を含むn型半導体層と、量子ドットを含む発光層と、電子輸送層と、カソードとを、この順に備えた発光素子。
- [請求項2] 前記n型半導体層が、II-IV族型半導体材料である第1半導体材料を含む請求項1に記載の発光素子。
- [請求項3] 前記量子ドットが、コア／シェル構造を有し、前記量子ドットのシェルが、II-IV族型半導体材料である第2半導体材料を含む請求項2に記載の発光素子。
- [請求項4] 前記第1半導体材料が、前記第2半導体材料と同一、あるいは、前記第2半導体材料に含まれるII族元素よりも、周期表において下位の周期に属するII族元素を有する、II-IV族型半導体材料である請求項3に記載の発光素子。
- [請求項5] 前記n型半導体が、B、Al、Ga、およびInから選択される少なくとも1種の13族元素を含む請求項1から4の何れか1項に記載の発光素子。
- [請求項6] 前記n型半導体における前記13族元素の濃度が、 10^{16} cm^{-3} ～ 10^{22} cm^{-3} である請求項1から5の何れか1項に記載の発光素子。
- [請求項7] 前記n型半導体の膜厚が、1nm以上5nm以下である請求項1から6の何れか1項に記載の発光素子。
- [請求項8] 前記n型半導体と前記発光層との間に、不導体を含む不導体層をさらに備えた請求項1から7の何れか1項に記載の発光素子。
- [請求項9] 前記n型半導体と前記正孔輸送層との間に、不導体を含む不導体層をさらに備えた請求項1から7の何れか1項に記載の発光素子。
- [請求項10] 前記不導体層の膜厚が、1nm以上5nm以下である請求項8または9に記載の発光素子。
- [請求項11] 前記不導体が、 Al_2O_3 、SiN、 SiO_2 、SiON、およびC

r_2O_3 から構成された群の内、少なくとも1種を含む請求項8から10の何れか1項に記載の発光素子。

[請求項12] 前記正孔輸送層が、IIA族の酸化物、VIB族の酸化物、VIII B族の酸化物のいずれかを含む請求項1から11の何れか1項に記載の発光素子。

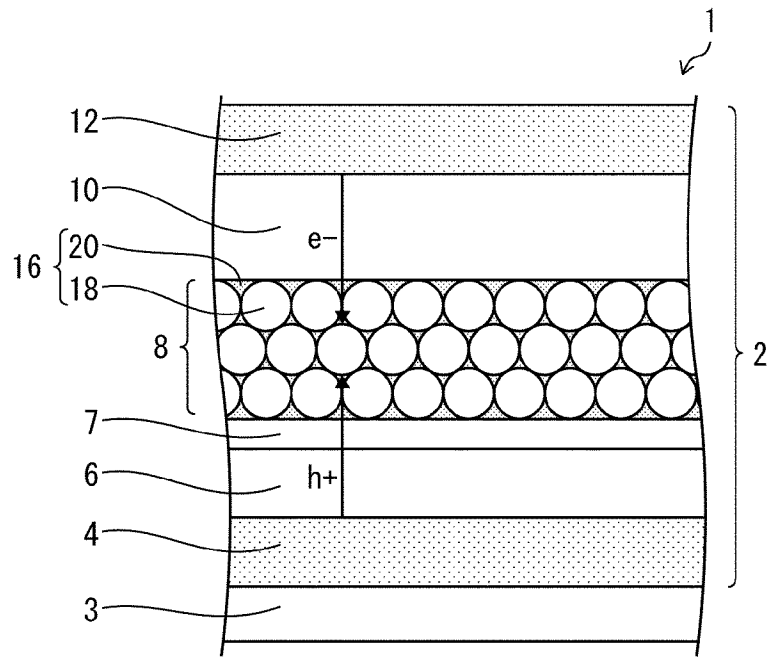
[請求項13] 前記正孔輸送層が、 MgO 、 Cr_2O_3 、または、 NiO の内、少なくとも何れかを含む請求項1から12の何れか1項に記載の発光素子。

[請求項14] 前記正孔輸送層におけるキャリアの濃度が、 $10^{16}\text{cm}^{-3}\sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$ である請求項1から13の何れか1項に記載の発光素子。

[請求項15] 請求項1から14の何れか1項に記載の発光素子を備えた発光デバイス。

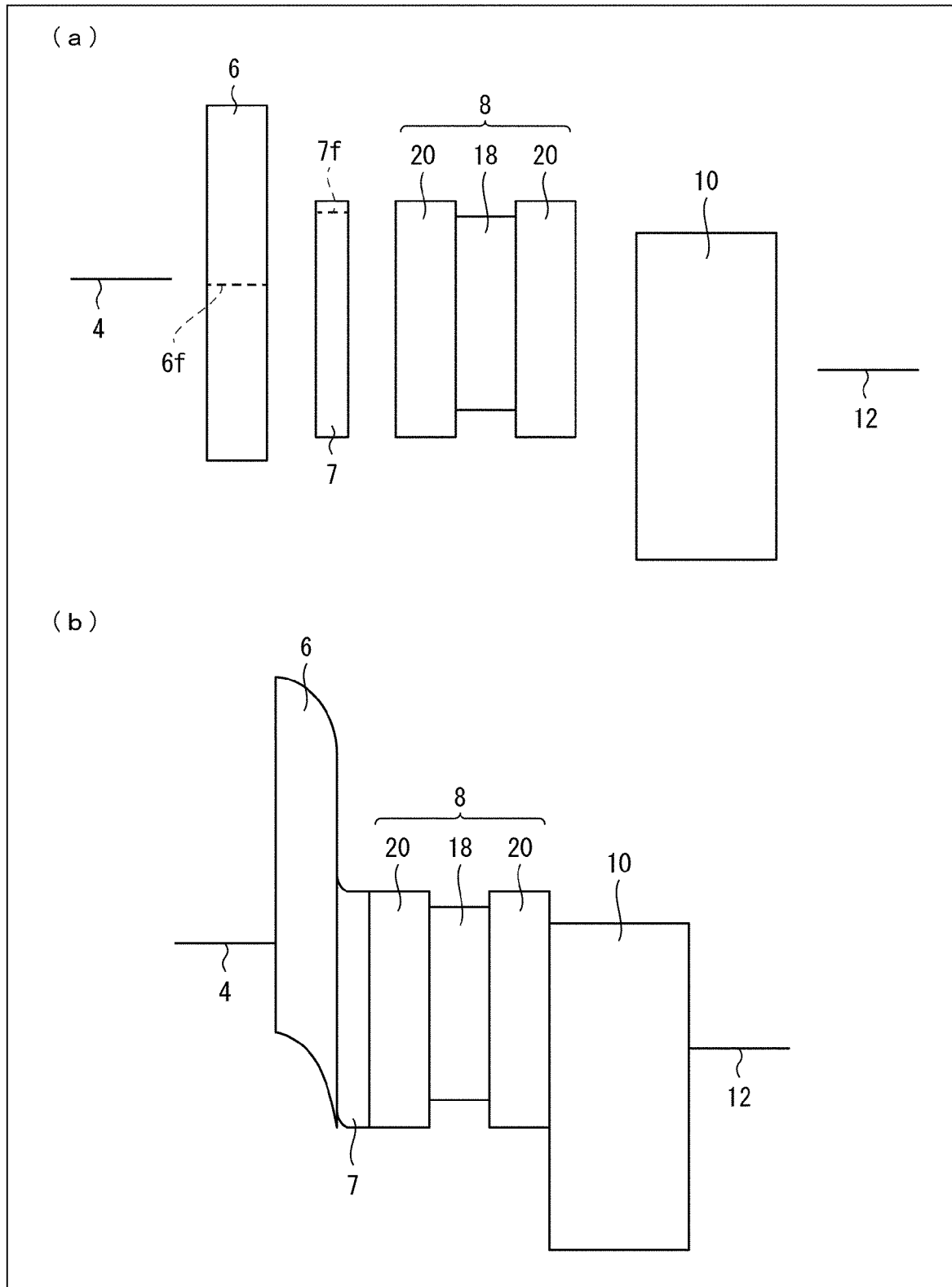
[図1]

図 1



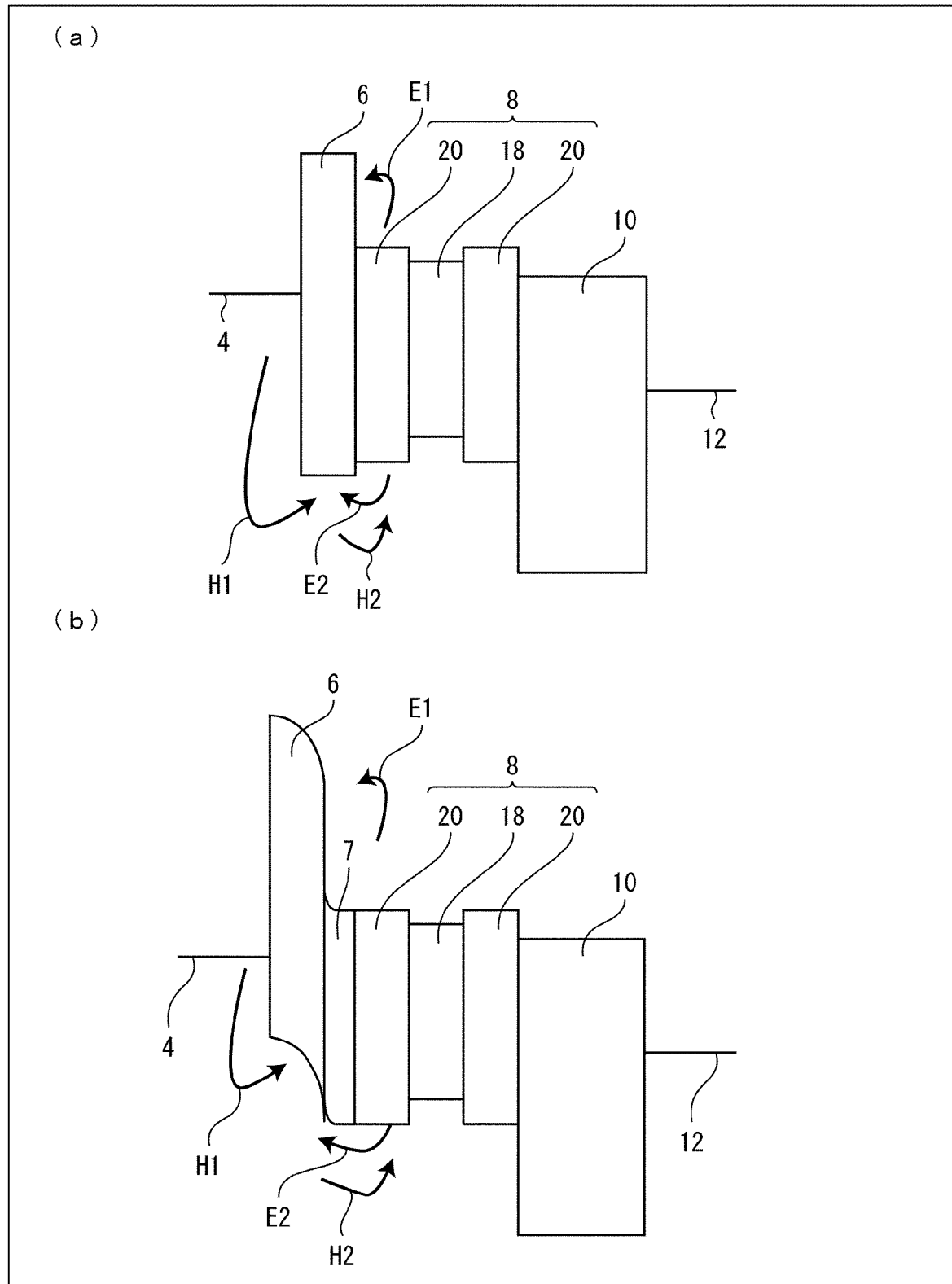
[図2]

図 2



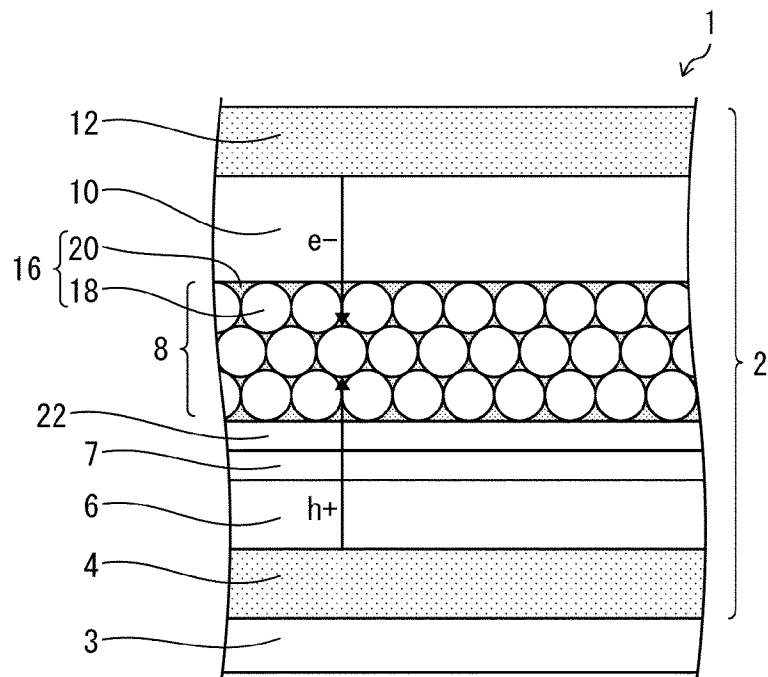
[図3]

図 3



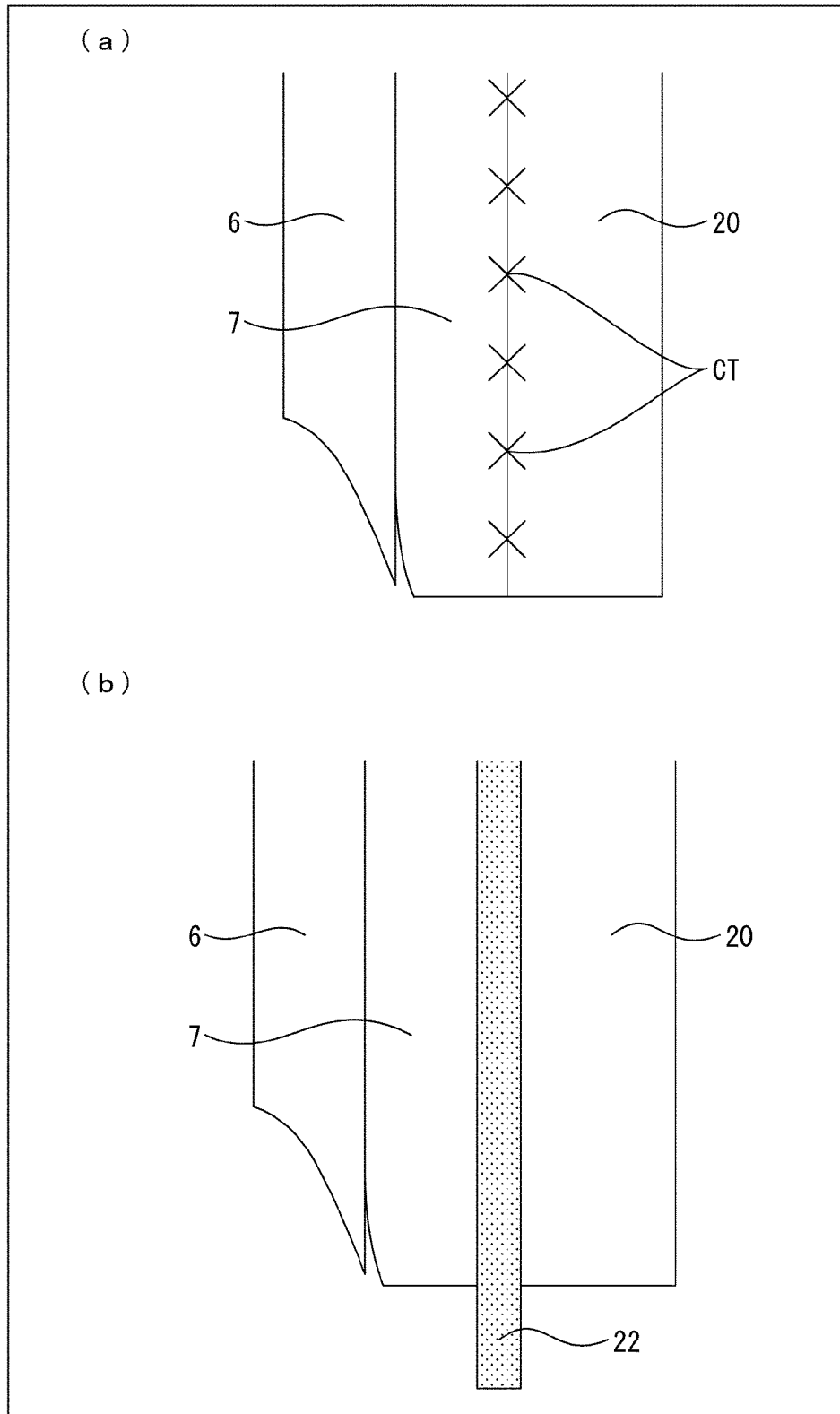
[図4]

図 4



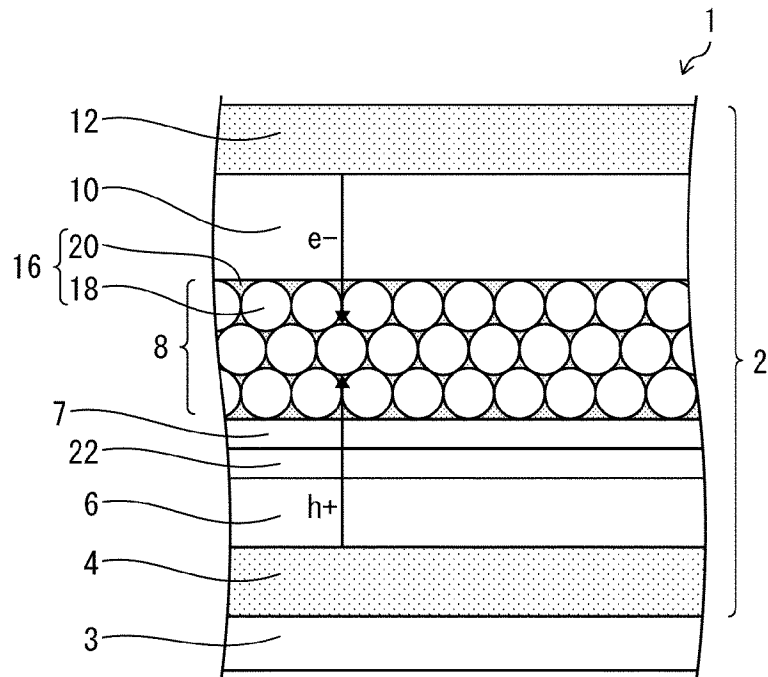
[図5]

図 5



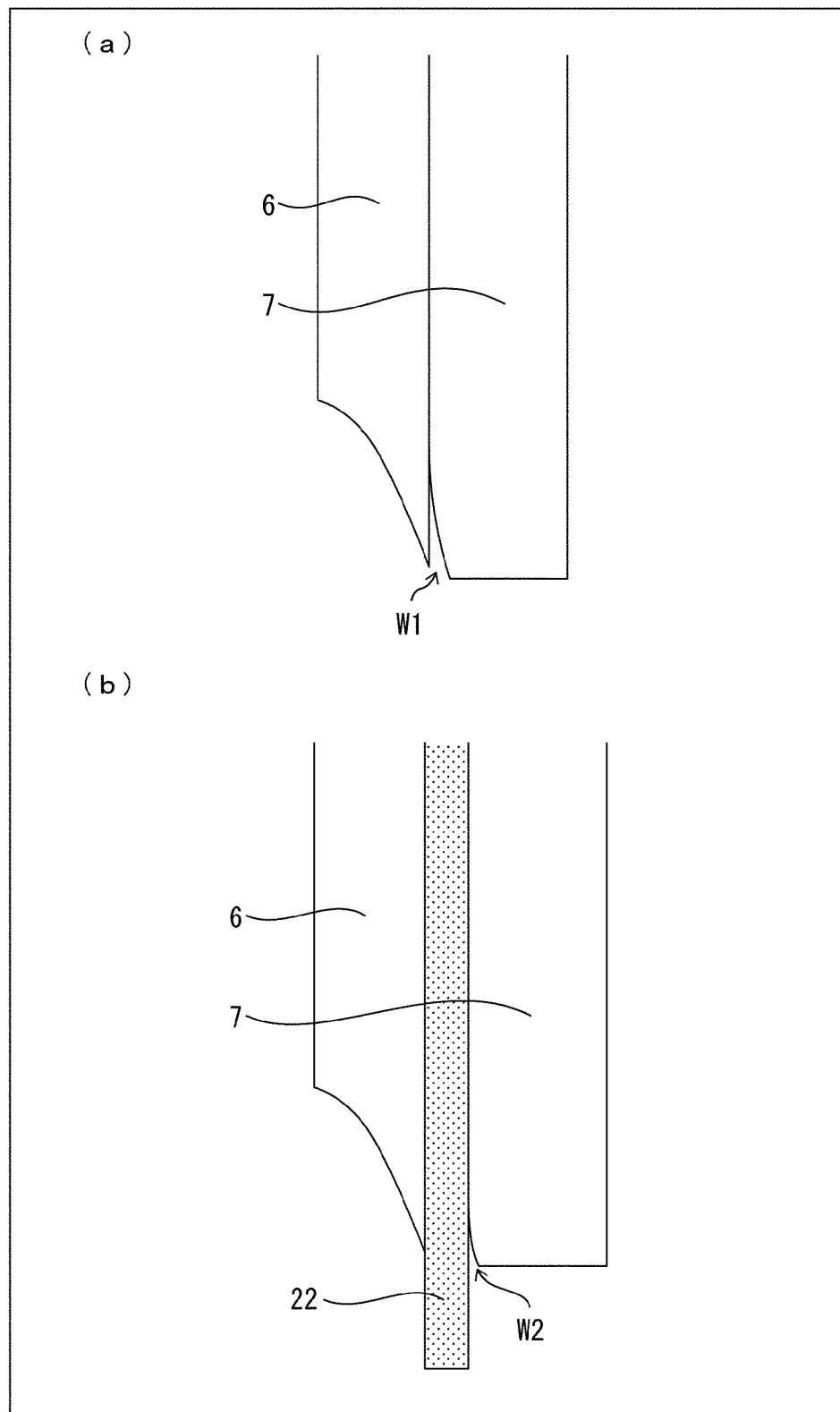
[図6]

図 6



[図7]

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/045361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 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)

Int. Cl. H05B33/14, H01L51/50

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/0015424 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 17 January 2013, entire text, all drawings & KR 10-2013-0009141 A	1-15
A	CN 106450018 A (TCL GROUP CO., LTD.) 22 February 2017, entire text, all drawings (Family: none)	1-15
A	US 2018/0331312 A1 (GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) 15 November 2018, entire text, all drawings & WO 2017/076135 A1 & CN 108352453 A	1-15



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

18.02.2019

Date of mailing of the international search report

26.02.2019

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/JP2018/045361

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 2012-023388 A (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 02 February 2012, entire text, all drawings & US 2007/0103068 A1, entire text, all drawings & US 2012/0238047 A1 & US 2012/0292595 A1 & US 2017/0125635 A1 & JP 2008-530802 A & EP 1864341 A1 & EP 2546192 A2	1-15
A	US 2011/0080090 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 07 April 2011, entire text, all drawings & WO 2010/129887 A2	1-15
A	US 2017/0271605 A1 (APPLE INC.) 21 September 2017, entire text, all drawings & US 2018/0019371 A1 & US 9768404 B1 & WO 2017/160410 A1	1-15
A	JP 2016-058172 A (CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF ELECTRIC POWER INDUSTRY) 21 April 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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 (IPC))

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	US 2013/0015424 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2013.01.17, 全文全図 & KR 10-2013-0009141 A	1-15
A	CN 106450018 A (TCL GROUP CO., LTD.) 2017.02.22, 全文全図 (ファミリーなし)	1-15
A	US 2018/0331312 A1 (GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) 2018.11.15, 全文全図 & WO 2017/076135 A1 & CN 108352453 A	1-15

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

18.02.2019

国際調査報告の発送日

26.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大竹 秀紀

20

4074

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-023388 A (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) 2012.02.02, 全文全図 & US 2007/0103068 A1 (全文全図) & US 2012/0238047 A1 & US 2012/0292595 A1 & US 2017/0125635 A1 & JP 2008-530802 A & EP 1864341 A1 & EP 2546192 A2	1-15
A	US 2011/0080090 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2011.04.07, 全文全図 & WO 2010/129887 A2	1-15
A	US 2017/0271605 A1 (APPLE INC.) 2017.09.21, 全文全図 & US 2018/0019371 A1 & US 9768404 B1 & WO 2017/160410 A1	1-15
A	JP 2016-058172 A (一般財団法人電力中央研究所) 2016.04.21, 全文全図 (ファミリーなし)	1-15