

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-521586

(P2021-521586A)

(43) 公表日 令和3年8月26日 (2021.8.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14 Z	3K107
H01L 27/32 (2006.01)	H01L 27/32	4H001
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	
C09K 11/08 (2006.01)	H05B 33/22 B	
C09K 11/54 (2006.01)	H05B 33/22 D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-555330 (P2020-555330)	(71) 出願人	509295262
(86) (22) 出願日	平成31年4月4日 (2019.4.4)		ナノコ テクノロジーズ リミテッド
(85) 翻訳文提出日	令和2年11月30日 (2020.11.30)		イギリス国 エム13 9エヌティーマ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2019/000393		ンチェスター、グラフトン ストリート
(87) 国際公開番号	W02019/197902		46
(87) 国際公開日	令和1年10月17日 (2019.10.17)	(71) 出願人	516003621
(31) 優先権主張番号	62/703, 226		株式会社 Kyulux
(32) 優先日	平成30年7月25日 (2018.7.25)		福岡県福岡市西区九大新町4番地1
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	110001438
(31) 優先権主張番号	62/656, 074		特許業務法人 丸山国際特許事務所
(32) 優先日	平成30年4月11日 (2018.4.11)	(72) 発明者	スタッフス、スチュアート
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		イギリス国 エム13 9エヌティーマ
			ンチェスター、グラフトン ストリート
			46

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス表示デバイス及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】

エレクトロルミネッセンス表示デバイスの発光層が記載される。発光層は、量子ドット (QD) の集団と、熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す分子の集団とを有する2ドーパント系を含んでよい。幾つかの場合では、QD及びTADF分子の一方又は両方は、ホストマトリックス中に配置されてよい。幾つかの場合では、QD及びTADF分子は、別個のホストマトリックス中に配置されてよい。幾つかの場合では、エレクトロルミネッセンス表示デバイスは、量子ドット (QD) の集団を含む発光層と、発光層に隣接する隣接層とを含んでよく、隣接層は、熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す分子の集団を含む。

【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エレクトロルミネッセンス表示デバイスの発光層であって、
2ドーパント系を含んでおり、
2ドーパント系は、
量子ドット（QD）の集団と、
熱活性化遅延蛍光（TADF）を示す分子の集団と、
で構成されている、発光層。

【請求項 2】

QDは蛍光エミッタドーパントである、請求項 1 に記載の発光層。

10

【請求項 3】

TADF分子は発光ドナーアシストドーパントである、請求項 1 に記載の発光層。

【請求項 4】

2ドーパント系はホストマトリックスに分散している、請求項 1 に記載の発光層。

【請求項 5】

QD：TADF分子比は、約10：1乃至約1：10の重量比である、請求項 1 に記載の発光層。

【請求項 6】

QD：TADF分子比は、約4.5：1乃至約3.5：1の重量比である、請求項 1 に記載の発光層。

20

【請求項 7】

QDの集団は、赤色発光QD、緑色発光QD、及び青色発光QDのうちの1又は複数を含む、請求項 1 に記載の発光層。

【請求項 8】

QDとTADF分子の間の物理的距離は、QDの表面に結合したキャッピングリガンドの長さに依存する、請求項 1 に記載の発光層。

【請求項 9】

量子ドット（QD）の集団を含む発光層と、
発光層に隣接しており、熱活性化遅延蛍光（TADF）を示す分子の集団を含む隣接層と、
を備えるエレクトロルミネッセンス表示デバイス。

30

【請求項 10】

QDが蛍光エミッタドーパントである、請求項 9 に記載のデバイス。

【請求項 11】

TADF分子が発光ドナーアシストドーパントである、請求項 9 に記載のデバイス。

【請求項 12】

発光層は更に第1のホストマトリックスを含んでおり、QDの集団は第1のホストマトリックスに分散している、請求項 9 に記載のデバイス。

【請求項 13】

隣接層は更に第2のホストマトリックスを含んでおり、TADF分子の集団は第2のホストマトリックスの少なくとも一部に分散している、請求項 9 に記載のデバイス。

40

【請求項 14】

TADF分子は第2のホストマトリックスの全体に分散している、請求項 13 に記載のデバイス。

【請求項 15】

TADF分子は第2のホストマトリックスの一部に分散しており、第2のホストマトリックスのその一部は発光層と接触している、請求項 13 に記載のデバイス。

【請求項 16】

分散したTADF分子を有する部分は、隣接層の総厚の約2.5%乃至約75%である、請求項 15 に記載のデバイス。

50

【請求項 17】

分散した TADF 分子を有する部分は、隣接層の総厚の約 5 % 乃至約 25 % である、請求項 15 に記載のデバイス。

【請求項 18】

QD の集団は、赤色発光 QD、緑色発光 QD、及び青色発光 QD のうちの 1 又は複数を含む、請求項 9 に記載のデバイス。

【請求項 19】

QD の集団はコアシェル QD を含む、請求項 9 に記載のデバイス。

【請求項 20】

QD の集団は量子ドット - 量子井戸 (QD - QW) QD を含む、請求項 9 に記載のデバイス。 10

【請求項 21】

少なくとも一部がドーパントナノ粒子で作られたナノ粒子層を更に備える、請求項 9 に記載のデバイス。

【請求項 22】

ナノ粒子層は電子注入層として機能する、請求項 21 に記載のデバイス。

【請求項 23】

ナノ粒子層は電子輸送層として機能する、請求項 21 に記載のデバイス。

【請求項 24】

ナノ粒子層は電子注入層及び電子輸送層として機能する、請求項 21 に記載のデバイス 20

【請求項 25】

ドーパントナノ粒子は式 $Zn_{1-x}M_xO$ を有しており、M は、Al、Li、Mg、Ca、Y、Cs、及び Ga の何れかであり、 $0.01 < x < 0.5$ である、請求項 21 に記載のデバイス。

【請求項 26】

M は Mg であり、 $x = 0$ である、請求項 25 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

< 関連出願の相互参照 >

本出願は、2018 年 4 月 11 日に提出された米国仮出願第 62/656,074 号、2018 年 5 月 18 日に提出された米国仮出願第 62/673,344 号、及び 2018 年 7 月 25 日に提出された米国仮出願第 62/703,226 号の利益を主張する。各出願の内容は、参照によって全体として本明細書の一部となる。

【0002】

本発明は、エレクトロルミネッセンス表示デバイスと、エレクトロルミネッセンス表示デバイスの製造方法とに関する。より具体的には、本発明は、2 ドーパント系を蛍光に利用するエレクトロルミネッセンス表示デバイスに関する。より具体的には、本発明は、2 ドーパント系を蛍光に利用するエレクトロルミネッセンス表示デバイスであって、2 つの 40

【背景技術】

【0003】

< 半導体ナノ材料 >

量子ドット (QD) 及び / 又はナノ粒子と呼ばれることが多い 2 乃至 100 nm のオーダーの粒子からなる化合物半導体の調製及び特性評価に大きな関心が持たれている。この分野の研究は主に、ナノ粒子におけるサイズ調整可能な電子的特性、光学的特性、及び化学的特性に焦点を当ててきた。半導体ナノ粒子は、生物学的標識、太陽電池、触媒、生体イメージング、発光ダイオードなどの多様な商業的応用の可能性があることから、関心が 50

高まっている。

【 0 0 0 4 】

2つの基本的な要因（両方とも個々の半導体ナノ粒子の大きさに関係している）が、半導体ナノ粒子のユニークな特性の主な原因となっている。第1の要因は、表面对体積比が大きいことである。粒子が小さくなるにつれて、内部原子の数に対する表面原子の数の比が大きくなる。これにより、表面特性が材料の全体的な特性に重要な役割を果たすことになる。第2の要因は、多くの材料（半導体ナノ粒子を含む）では、材料の電子的特性が粒子径に応じて変化することである。更に、量子閉じ込め効果のために、ナノ粒子のサイズが小さくなるにつれて、バンドギャップは通常、徐々に大きくなる。この効果は、対応するバルク半導体材料で観察される連続バンドではなく、原子や分子で観察されるものと同様な離散的エネルギー準位を生じさせる「箱内電子（electron in a box）」の閉じ込めの結果である。半導体ナノ粒子は、ナノ粒子材料の粒子径及び組成に依存した狭帯域発光を示す傾向がある。第1励起子遷移（バンドギャップ）のエネルギーは、粒子径が小さくなるにつれて増加する。

10

【 0 0 0 5 】

外側の有機不動態層を伴っており、単一の半導体材料からなる半導体ナノ粒子（以下、コアナノ粒子と称する）は、電子 - 正孔再結合に起因して比較的低い量子効率を有する傾向がある。電子 - 正孔再結合は、ナノ粒子表面にある欠陥又はダングリングボンドで発生して、非放射性的な電子 - 正孔再結合を導くことがある。

20

【 0 0 0 6 】

ナノ粒子の無機表面にある欠陥及びダングリングボンドを除去する1つの方法は、コア粒子の表面上に第2の無機材料（通常は、コア材料に対してより広いバンドギャップ及び小さな格子不整合を有する）を成長させて、「コア - シェル」粒子を生成することである。コア - シェル粒子は、コア内に閉じ込められたキャリアを、そうでなければ非放射性的な再結合中心として機能するであろう表面状態から引き離す。一例として、CdSeコアの表面に成長したZnSがある。別のアプローチは、量子ドット - 量子井戸構造のような、特定の材料の数層のモノレイヤで構成された単一のシェル層に「電子 - 正孔」対が完全に閉じ込められるコア - マルチシェル構造を調製することである。ここでは、コアは通常、広バンドギャップ材料であって、その後、よりバンドギャップが狭い材料の薄いシェルが続く、更なる広バンドギャップ層で覆われる。例としては、CdS/HgS/CdSがあり、コアナノ結晶の表面上でCdをHgで置換して僅か数層のHgSのモノレイヤを堆積させ、その後、CdSのモノレイヤによって覆うことで成長させている。結果として得られる構造は、光励起キャリアがHgS層に確実に閉じ込められていることを示している。

30

【 0 0 0 7 】

最も研究され、調製されている半導体ナノ粒子は、所謂「III-V族材料」であって、例えば、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe及びCdTe、そして、これらの材料を組み込んだコア-シェル構造とコア-マルチシェル構造である。しかしながら、従来のQDに使用されているカドミウムやその他の制限重金属は毒性の強い元素であって、商業用途では大きな懸念材料となっている。

40

【 0 0 0 8 】

かなりの関心を集めている他の半導体ナノ粒子には、GaN、GaP、GaAs及びInP、InAsなどのIII-V族材料及びIV-V族材料を含むナノ粒子がある。III-V族やIV-V族の高結晶性半導体ナノ粒子は、共有結合性が高いために調製が難しく、より長いアニール時間が通常必要とされている。しかしながら、現在、III-V材料に用いられる方法と同様の方法でIII-V材料及びIV-V材料を調製する研究報告がある。

【 0 0 0 9 】

< 有機発光ダイオード (OLED) >

近年、エレクトロルミネッセンス表示デバイス、特に有機発光ダイオード (OLED) は、ディスプレイ産業で大きな関心を集めている。OLEDは、有機化合物の膜が2つの

50

導体の間に配置されている発光ダイオード（ＬＥＤ）であって、その膜は、電流などの励起に応答して発光する。ＯＬＥＤは、テレビ画面、コンピュータモニター、携帯電話、タブレットなどのディスプレイに使用されている。ＯＬＥＤディスプレイに特有の問題点は、有機化合物の寿命が不十分であることである。特に、青色光を発するＯＬＥＤは、緑色又は赤色のＯＬＥＤに比べて著しく速い速度で劣化する。

【００１０】

ＯＬＥＤ材料は、ホスト輸送材料中の電子と正孔の再結合によって生成される分子励起状態（励起子）の放射減衰に依存している。ＯＬＥＤで電荷が再結合すると、２種類の励起状態 - 明るい一重項励起子（全スピンの０）と暗い三重項励起子（全スピンの１） - が生成されるが、一重項励起子だけが直接光を発することで、外部ＯＬＥＤ効率は本質的に制限される。スピン統計によれば、有機半導体材料中で正孔と電子が再結合した後、３つの三重項励起子毎に１つの一重項励起子が生成される。従って、非放射性の三重項が利用できれば、ＯＬＥＤの効率を大幅に増加させることができる。

10

【００１１】

これまでのところ、ＯＬＥＤ材料の設計は、通常は暗い三重項から残りのエネルギーを取り出すことに重点を置いてきた。通常は暗い三重項状態から発光する効率的な蛍光体を作る最近の研究は、緑色や赤色のＯＬＥＤを実現している。しかしながら、青色などの他の色では、より高いエネルギー励起状態が必要となっており、ＯＬＥＤの劣化過程が加速されてしまう。

20

【００１２】

三重項 - 一重項遷移レートの基本的制限因子は、パラメータ $|H_{fi}| / \Delta$ の値であって、ここで、 H_{fi} は、超微細相互作用又はスピン軌道相互作用による結合エネルギーであり、 Δ は一重項状態と三重項状態の間のエネルギー分裂である。従来の燐光ＯＬＥＤは、スピン軌道（ＳＯ）相互作用に起因した一重項状態と三重項状態の混合によって H_{fi} を増加させ、重金属原子と有機リガンドの間で共有される最低発光状態を得ることに依存している。この結果、より高い一重項状態と三重項状態の全てからエネルギー取得が行われて、燐光（励起三重項からの比較的短寿命である発光）が続く。三重項の寿命が短くなることで、電荷と他の励起子による三重項励起子の消滅が減少する。最近の他の研究は、燐光材料の性能の限界に達していることを示唆している。

30

【００１３】

ＯＬＥＤデバイスの溶液プロセス性は、大量生産が十分に確立されると製造コストの低減につながると考えられており、フレキシブル基板上にデバイスを作製することを可能とすることで、ロールアップディスプレイなどの新技術につながる可能性がある。ＯＬＥＤデバイスでは、画素が直接発光するので、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）と比べて高いコントラスト比と低い視野角とが可能とされている。更に、液晶ディスプレイとは異なり、ＯＬＥＤデバイスはバックライトを必要としないので、電源が切られている場合に真っ黒を表示できる。ＯＬＥＤはまた、液晶ディスプレイよりも速い応答速度をもたらす。しかしながら、ＯＬＥＤデバイスは一般的に、有機発光材料の寿命に起因して安定性と寿命の低さに悩まされる。青色ＯＬＥＤの外部量子効率率は現在のところ、緑色及び赤色のＯＬＥＤに比べて遥かに低い。更に、ＯＬＥＤは広域発光に悩まされることが多く、ディスプレイ用途では、より良い色純度をもたらすためにより狭域である発光が望ましい。故に、安定性及び寿命に優れており、青色発光が改善された溶液プロセス可能な発光デバイスが必要とされている。

40

【００１４】

< 熱活性化遅延蛍光（ＴＡＤＦ）を示す分子 >

熱活性化遅延蛍光（ＴＡＤＦ）は、 H_{fi} の最大化に対して Δ の最小化に依存しており、例えば１乃至１００ μs のような適当なタイムスケールで一重項準位と三重項副準位の間でポピュレーションを遷移できることが分かっている。ＴＡＤＦ分子を含むＯＬＥＤは急速に劣化することなく、より高い励起状態に到達できる。本明細書に記載されるデバイスは、過去に開示されたデバイスよりも高いエネルギー励起状態で発光できる。

50

【0015】

OLEDは通常、陽極と陰極である2つの電極の間に有機材料又は化合物の層を挟んで構成されている。有機分子は、分子の一部又は全部が共役によって π 電子が非局在化されると導電性を有する。電圧が印加されると、陽極に存在する最高被占軌道(HOMO)からの電子は、陰極に存在する有機分子の最低空軌道(LUMO)に流れ込む。HOMOからの電子の除去はまた、HOMOに正孔を入れることとして言及される。静電力は、電子と正孔を再結合して励起子(電子と正孔の結合状態である)を形成するまで、電子と正孔を互いに接近させる。励起状態が減衰して電子のエネルギー準位が緩和されると、可視スペクトルの周波数を有する放射線が放出される。この放射線の周波数は、材料のバンドギャップ(HOMOとLUMOの間のエネルギー差)に依存する。

10

【0016】

電子と正孔は半整数スピンのフェルミオンであるため、電子と正孔のスピンのように結合されているかによって、励起子が一重項状態になるか、三重項状態になるかが決まる。統計的には、各一重項励起子に対して3つの三重項励起子が形成されるであろう。三重項状態からの減衰はスピン禁制であるため、遷移のタイムスケールを増加させて、蛍光デバイスの内部効率を制限する。

【0017】

熱活性化遅延蛍光(TADF)は、一重項状態と三重項状態の間のエネルギー分裂(Δ)を最小化しようとする。典型的な0.4乃至0.7 eVの値から熱エネルギー($k_B T$ に比例。 k_B はボルツマン定数、 T は温度)のオーダーのギャップへの交換分裂の減少は、状態間の結合が小さい場合でも、熱攪拌は、適当なタイムスケールで一重項準位と三重項副準位の間でポピュレーションを遷移させることができることを意味する。

20

【0018】

TADF分子は、共有結合によって直接接続された、又は共役リンカー(即ち、「ブリッジ」)を介して接続されたドナー部位及びアクセプター部位からなる。「ドナー」部位は、励起時にそのHOMOから「アクセプター」部位に電子を移動させ易い。「アクセプター」部位は、「ドナー」部位からの電子をそのLUMOに受け入れ易い。TADF分子のドナー-アクセプターの性質は、非常に低い Δ を示す電荷移動特性を有する低位励起状態をもたらす。熱分子運動は、ドナー-アクセプター系の光学特性をランダムに変化させ得ることから、ドナーとアクセプターの堅固な三次元配置を使用して、励起の寿命の間、内部変換によって電荷移動状態の非放射的な減衰を制限することができる。

30

【0019】

従って、一重項状態と三重項状態の間のエネルギー分裂(Δ)を減少させて、三重項励起子を利用できる逆項間交差(RISC)が増加した系を作るとは有益である。このような系では、放射寿命が短くなる可能性がある。これらの特徴を有する系は、従来技術の青色OLEDで良く見られる急速劣化を被ることなく、青色光を発光できる可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本開示の様々な態様に基づいた例示的なエレクトロルミネッセンス量子ドット含有発光ダイオード(QD-LED)デバイス構造の概略図である。

40

【0021】

【図2】図2は、TADF分子のエネルギー準位図を示す。

【0022】

【図3】図3は、本開示の様々な態様に基づいた2ドーバント系のエネルギー準位図を示す。

【0023】

【図4】図4は、本開示の様々な態様に基づいた臨界距離(r_0)決定のための代替的な原理の概略図である。

【0024】

50

【図 5】図 5 は、本開示の様々な態様に基づいた、例示的な T A D F 分子の発光スペクトルと例示的な Q D の吸収スペクトルとのスペクトル重なりを示すグラフである。

【 0 0 2 5 】

【図 6】図 6 は、本開示の様々な態様に基づいた、例示的な T A D F 分子の発光スペクトルと図 5 の例示的な Q D の吸収スペクトルとの積分されるスペクトル重なりを示すグラフである。

【 0 0 2 6 】

【図 7】図 7 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された例示的なエレクトロルミネッセンス Q D - L E D デバイスのエネルギー準位図である。

【 0 0 2 7 】

【図 8】図 8 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 7 の Q D - L E D デバイスの変形例が示した最大輝度 (cd / m^2) 値を示すグラフである。

【 0 0 2 8 】

【図 9】図 9 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 7 の Q D - L E D デバイスの変形例が示した外部量子効率 (E Q E) を示すグラフである。

【 0 0 2 9 】

【図 1 0】図 1 0 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 7 の Q D - L E D デバイス及びその変形例の発光スペクトルを示すグラフである。

【 0 0 3 0 】

【図 1 1】図 1 1 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された別の例示的なエレクトロルミネッセンス Q D - L E D デバイスのエネルギー準位図である。

【 0 0 3 1 】

【図 1 2】図 1 2 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 1 1 の Q D - L E D デバイスの変形例が示した最大輝度 (cd / m^2) 値を示すグラフである。

【 0 0 3 2 】

【図 1 3】図 1 3 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 1 1 の Q D - L E D デバイスの変形例が示した外部量子効率 (E Q E) を示すグラフである。

【 0 0 3 3 】

【図 1 4】図 1 4 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 1 1 の Q D - L E D デバイス及びその変形例の発光スペクトルを示すグラフである。

【 0 0 3 4 】

【図 1 5】図 1 5 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された T A D F 分子及び Q D を含む発光膜のフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

【 0 0 3 5 】

【図 1 6】図 1 6 は、図 1 5 の発光膜のフォトルミネッセンス強度対時間を示すグラフである。

【 0 0 3 6 】

【図 1 7】図 1 7 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された更に別の例示的なエレクトロルミネッセンス Q D - L E D デバイスのエネルギー準位図である。

【 0 0 3 7 】

【図 1 8】図 1 8 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 1 7 の Q D - L E D デバイスの変形例が示した外部量子効率 (E Q E) を示すグラフである。

【 0 0 3 8 】

【図 1 9】図 1 9 は、本開示の様々な態様に基づいて構成された図 1 7 の Q D - L E D デバイスの変形例が示した外部量子効率 (E Q E) を示す別のグラフである。

【 0 0 3 9 】

【図 2 0】図 2 0 は、本開示の様々な態様に基づいて実施例 1 5 で作製された図 1 7 の Q D - L E D デバイスの発光スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

以下の実施形態の説明は単に例示的なものであって、本開示の主題、その用途、又は使用を限定することを全く意図していない。

【0041】

本明細書を通じて使用されているように、値域は、値域内の各値を記述するための省略表現として使用されている。値域内の任意の値が、値域の終端として選択できる。別段の定めがない限り、本明細書で示されている全ての割合及び量は、重量パーセントを指すものと理解されるべきである。

【0042】

本明細書及び添付の特許請求の範囲の目的のために、別段の定めがない限り、量、割合又は比率を表す全ての数値と、本明細書及び特許請求の範囲で使用されるその他の数値とは、全ての場合において用語「約」によって修飾されているものとして理解される。用語「約」の使用は、明示されているか否かに拘わらず、全ての数値に適用される。この用語は概して、当該技術分野の通常の知識を有する者が、記載されている数値に対する合理的な逸脱量と考えるであろう（即ち、同等の機能又は結果を有する）数値の範囲を指す。例えば、この用語は、そのような逸脱量が値の最終的な機能又は結果を変化させないことを条件に、与えられた数値の ± 10 パーセント、 ± 5 パーセント、又は ± 1 パーセントの逸脱量を含むものと解釈できる。故に、別段の定めがない限り、本明細書及び添付の特許請求の範囲に記載されている数値パラメータは近似値であって、本発明によって得ようとする所望の特性に応じて変化し得る。

【0043】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用されるように、単数形「ある」及び「その」は、明示的且つ明白に1つの指示対象に限定されない限り、複数の言及を含むことに留意のこと。本明細書では、用語「含む」及びその文法的変異形は非限定的であることが意図されており、列挙された項目の記載が、列挙された項目に置換又は追加することができる他の類似の項目を排除するものではない。例えば、本明細書及び以下の特許請求の範囲で使用されるように、用語「備える」（「備えている」などのその形式、派生語又は語尾変化も同様）、「含む」（「含んでいる」などのその形式、派生語又は語尾変化も同様）、及び「有する」（「有している」などのその形式、派生語又は語尾変化も同様）は、包括的（即ち、オープンエンド）であり、追加の要素又は工程を除外しないことを意図している。従って、これらの用語は、記載された要素又は工程をカバーするだけでなく、明示的に記載されていない他の要素又は工程を含んでよいことを意図している。更に、本明細書では、要素と一緒に使用される場合の用語「ある」の使用は、「1つ」を意味する場合があるが、「1又は複数」、「少なくとも1つ」、及び「1つ以上」の意味と矛盾しない。従って、「ある」に続く要素は、更なる制約無く、追加の同一要素の存在を排除しない。

【0044】

図1は、例示的なエレクトロルミネッセンス量子ドット含有発光ダイオード（QD-LED）デバイスの構造の概略図である。QD-LED 100は、基板1と、陽極10と、正孔注入層（HIL）20と、正孔輸送層（HTL）30と、電子ブロック層（EBL）40と、発光層50と、正孔ブロック層（HBL）60と、電子輸送層（ETL）70と、電子注入層（EIL）80と、陰極90とを含む。図1のQD-LEDデバイス構造は、更なる層を含んでよく、図示された層の1又は複数を含まなくてよい。従来のOLEDデバイスは同じデバイス構造を備えてよく、ここで、発光層50は、ホストマトリックス中に分散した蛍光性有機材料を含んでいる。ある特定の種類の蛍光材料は、熱活性化遅延蛍光（TADF）を示す有機分子である。

【0045】

幾つかの場合では、QD-LED 100の発光層50は、ホストマトリックス中に分散した量子ドットの集団及びTADF分子の集団を含んでよい。他の場合では、QD-LED 100の発光層50は、ホストマトリックスを用いることなく、量子ドットの集団及びTADF分子の集団を含んでよい。幾つかの場合では、QD-LED 100の発光層50がホストマトリックス中に分散した量子ドットの集団を含む一方で、隣接層は、異なるホ

10

20

30

40

50

ストマトリックス中に分散した T A D F 分子の集団を含んでよい。他の場合では、Q D - L E D 1 0 0 の発光層 5 0 が量子ドットの集団を含む一方で、隣接層が T A D F 分子の集団を含んでよく、どちらの層もホストマトリックスを用いていない。

【0046】

幾つかの場合では、E T L 7 0 及び E I L 8 0 は異なる材料で作られる。幾つかの場合では、単一の組成物が E T L 7 0 及び E I L 8 0 の両方として機能してよい。幾つかの場合では、E T L 7 0 及び E I L 8 0 は Z n O ナノ粒子で作られている。幾つかの実施形態では、E T L 7 0 及び E I L 8 0 は、一般式 $Z n_{1-x} M_x O$ を有するドーパ Z n O ナノ粒子で作られており、ここで、 $M = A l, L i, M g, C a, Y, C s$ 、又は $G a$ である。幾つかの場合では、 x は、約 0.01 と約 0.5 の間、約 0.025 と約 0.4 の間、約 0.05 と約 0.3 の間、約 0.075 と約 0.2 の間、又は、約 0.075 と約 0.15 の間の範囲である。

10

【0047】

図 2 は T A D F 分子のエネルギー準位図を示す。T A D F 分子では、励起されると、前述のように三重項状態の励起子が発生する。一般的に、白金錯体やイリジウム錯体のようなエミッタから発生した三重項励起子は、三重項状態から基底状態へと非放射的に減衰して発光には寄与しない。一方、T A D F 分子では、一重項励起子と三重項励起子の間のエネルギーギャップ (ΔE_{ST}) が小さいことから、逆項間交差 (RISC) を介して三重項励起子が一重項励起子にアップコンバートされて、発光が、遅延蛍光として一重項励起子から取り出される。T A D F 分子では、 ΔE_{ST} は熱エネルギーの吸収によってもたら

20

【0048】

本開示の様々な態様に基づいて、量子ドット蛍光エミッタドーパントと T A D F アシストドーパントとを含む 2 ドーパント系が、Q D - L E D デバイスのようなエレクトロルミネッセンス表示デバイスでの使用のために提供される。Q D は、T A D F アシスト発光デバイス用の蛍光エミッタとして、有機蛍光体を越えた利点をもたらす。本開示の実施形態は、ほぼ 1 に近い内部量子効率を達成する T A D F 分子の励起子捕集能力を、高いフォトルミネッセンス量子収率を有する Q D への捕集励起子のエネルギー移動と組み合わせることで、超蛍光狭発光量子ドットデバイスを実現するように設計されている。Q D の狭い疑似ガウシアン発光は、有機蛍光体と比較して、より良い色純度と効率を導く可能性がある。Q D の蛍光発光は粒子径及び組成を調整することで調整可能であるのに対し、有機蛍光体は一般的に、広くて特有の発光プロファイルを示す。更に、Q D の蛍光量子収率 (QY) は一般的に有機蛍光体よりも高い。

30

【0049】

幾つかの場合では、Q D - L E D デバイスの発光層は、ホストマトリックス中に分散した量子ドットの集団及び T A D F 分子の集団を含んでよい。幾つかの場合では、Q D - L E D デバイスの発光層は、量子ドットの集団及び T A D F 分子の集団を含んでおり、ホストマトリックスを用いなくてよい。何れの場合であっても、量子ドットの集団と T A D F 分子の集団の両方を有する発光層は、約 5 nm 乃至約 100 nm、約 7.5 nm 乃至約 80 nm、約 10 nm 乃至約 60 nm、約 12.5 nm 乃至約 40 nm、約 15 nm 乃至約 20 nm、又は、約 17.5 nm 乃至約 25 nm の範囲の、或いは、約 20 nm の厚さを有してよい。更に、発光層は、重量で約 10 : 1 乃至約 1 : 10、重量で約 9 : 1 乃至約 1 : 6、重量で約 8 : 1 乃至約 1 : 3、重量で約 7 : 1 乃至約 1 : 2、重量で約 6 : 1 乃至約 1 : 1、約 5 : 1 乃至約 2 : 1、重量で約 4.5 : 1 乃至約 3.5 : 1、又は、重量で約 4 : 1 の Q D : T A D F 比を有してよい。

40

【0050】

幾つかの場合では、Q D - L E D の発光層がホストマトリックスに分散した量子ドットの集団を含む一方で、隣接層が、異なるホストマトリックスに分散した T A D F 分子の集団を含んでよい。幾つかの実施形態では、Q D - L E D の発光層がホストマトリックス無く量子ドットの集団を含む一方で、隣接層が、ホストマトリックスに分散した T A D F 分

50

子の集団を含んでよい。ホストマトリックスの有無に拘わらず Q D を有する発光層は、約 2 . 5 n m 乃至約 1 0 0 n m、約 5 n m 乃至約 8 0 n m、約 7 . 5 n m 乃至約 6 0 n m、約 1 0 n m 乃至約 4 0 n m、約 1 0 n m 乃至約 2 0 n m、又は約 1 2 . 5 n m 乃至約 1 7 . 5 n m の範囲の、或いは約 1 5 n m の厚さを有してよい。ホストマトリックスに分散した T A D F 分子を有する隣接層は、約 1 n m 乃至約 1 2 0 n m、約 1 . 5 n m 乃至約 1 0 0 n m、約 2 n m 乃至約 8 0 n m、約 2 . 5 n m 乃至約 6 0 n m、約 3 n m 乃至約 4 0 n m、約 3 . 5 n m 乃至約 2 0 n m、約 4 n m 乃至約 1 0 n m、又は約 4 n m 乃至約 8 n m の厚さを有してよい。幾つかの場合では、T A D F 分子含有隣接層は正孔輸送層 (H T L) である。幾つかの場合では、T A D F 分子含有隣接層は、電子ブロック層 (E B L) と H T L の両方として機能する層である。

10

【 0 0 5 1 】

幾つかの場合では、T A D F 分子は隣接層の全体に分散している。他の場合では、T A D F 分子は隣接層の一部のみに分散している。他の場合では、T A D F 分子は隣接層の一部のみに分散しており、ここで、T A D F 分子を有する部分は発光層に隣接して位置し、T A D F 分子を有さない部分は発光層から離れて位置する。例えば、厚さ 4 0 n m を有する隣接層では、発光層と隣接層との接触箇所が隣接層の厚さ 0 n m に相当し、発光層から離れた前記の部分は隣接層の厚さ 4 0 n m に相当しており、隣接層の 0 乃至 3 0 n m の部分に T A D F 分子が分散してよく、隣接層の 0 乃至 2 0 n m の部分に T A D F 分子が分散してよく、隣接層の 0 乃至 1 0 n m 部分に T A D F 分子が分散してよく、隣接層の 0 乃至 9 n m 部分に T A D F 分子が分散してよく、隣接層の 0 乃至 7 n m 部分に T A D F 分子が分散してよく、隣接層の 0 乃至 5 n m 部分に T A D F 分子が分散してよく、隣接層の 0 乃至 3 n m 部分に T A D F 分子が分散してよく、隣接層の 0 乃至 2 n m 部分に T A D F 分子が分散してよい。

20

【 0 0 5 2 】

隣接層内部の T A D F 分子の濃度 (層の w t %) は、T A D F 分子が隣接層全体に分散している場合には、約 1 w t % 乃至約 5 0 w t %、約 5 w t % 乃至約 4 0 w t %、約 1 0 w t % 乃至約 3 0 w t %、又は、約 1 5 w t % 乃至約 2 5 w t % の範囲、或いは約 2 0 w t % であってよい。T A D F 分子が隣接層の一部のみに分散している場合、その部分内の T A D F 分子の濃度は、約 1 w t % 乃至約 5 0 w t %、約 5 w t % 乃至約 4 0 w t %、約 1 0 w t % 乃至約 3 0 w t %、又は約 1 5 w t % 乃至約 2 5 w t % の範囲、或いは、約 2 0 w t % であってよい。

30

【 0 0 5 3 】

図 3 は、本開示の様々な態様に基づいた 2 ドーバント系のエネルギー準位図を示している。発光層が T A D F 化合物のみを含む場合、一重項励起子と三重項励起子の間の小さなエネルギーギャップ (ΔE_{ST}) に起因して、三重項励起子が逆項間交差 (R I S C) を介して一重項励起子にアップコンバートされて、発光が上述したように遅延蛍光として一重項状態から取り出される。しかしながら、T A D F 分子が Q D の存在下にある場合には、T A D F 分子の一重項励起子は、フェルスター共鳴エネルギー移動 (F R E T) を介して Q D の一重項状態に共鳴移動する。そして、光が Q D の一重項状態から遅延蛍光として放出される。これは、T A D F 分子と Q D が同じ発光層にある場合と、Q D が発光層にあり、T A D F 分子が発光層に隣接する層にある場合とにも当てはまる。

40

【 0 0 5 4 】

幾つかの場合では、Q D は青色発光 Q D であってよい。他の場合では、Q D は緑色発光 Q D であってよい。更に別の場合では、Q D は赤色発光 Q D であってよい。更に別の実施形態では、Q D は、青色発光 Q D、緑色発光 Q D、及び赤色発光 Q D の任意の組合せであってよい。更に別の場合では、Q D は U V 発光 Q D であってよい。更に別の場合では、Q D は I R 発光 Q D であってよい。更に別の実施形態では、Q D は、用途に応じて、電磁スペクトルの U V 領域から I R 領域までの任意の波長で発光するように調整されてよい。この T A D F 分子は限定されない。本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子には、例えば、米国特許第 9 , 5 0 2 , 6 6 8 号、米国特許第 9 , 6 3 4 , 2 6 2 号、米国

50

特許第 9, 6 6 0, 1 9 8 号、米国特許第 9, 6 8 5, 6 1 5 号、米国特許出願公開第 2 0 1 6 号、米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 3 7 2 6 8 2 号、米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 3 8 0 2 0 5 号、及び米国特許出願公開第 2 0 1 7 / 0 2 2 9 6 5 8 号に記載されたものが挙げられ得る。これらの内容全体は参照により本明細書の一部となる。

【 0 0 5 5 】

ＯＬＥＤデバイスなどのエレクトロルミネッセンスデバイスの２ドーパント系の性能を最適化するためには、様々な特性のＱＤを設計することが有利であろう。第一に、ＱＤは、高い発振強度を有するべきである。第二に、ＱＤは、ＴＡＤＦ分子とのＦＲＥＴが高くなるように作製されるべきである。第三に、ＱＤは、強い吸収体であるように作製されるべきである。最後に、ＱＤは、励起状態の寿命が短いように作製されるべきである。当該分野における通常の知識を有する者には、それらのみが、必ずしも本開示に従った系において最適化され得る特性ではないことは明らかであろう。

10

【 0 0 5 6 】

< F R E T の最大化 >

本開示の様々な態様では、ＴＡＤＦ分子の一重項励起子は、ＦＲＥＴを介してＱＤの一重項状態に共鳴的に移動する。近接場双極子 - 双極子結合機構、ＦＲＥＴの臨界距離は、よく知られたフェルスター機構 [F o r s t e r , T h . A n n . P h y s . 4 3 7 , 5 5 (1 9 4 8)] に従って、ＴＡＤＦ分子 (「 蛍光ドナー 」) とＱＤ (「 吸光アクセプター 」) のスペクトル重なりから計算することができる。ＴＡＤＦ分子とＱＤとの間のＦＲＥＴの効率を最大化するために、臨界距離が決定される必要がある。ＴＡＤＦ分子とＱＤの間の臨界距離 r_0 は、ＦＲＥＴ効率が 5 0 % となる距離であって、式 1 で定義される。

20

【 数 1 】

$$r_0^2 = \frac{9}{8\pi} \frac{c^4}{n^4} \kappa^2 \eta_D \int \frac{S_D(\omega) \sigma_A(\omega)}{\omega^4} d\omega$$

ここで、 c は真空中の光速、 n は材料の屈折率、 κ^2 は配向係数、 η_D はＴＡＤＦ分子のフォトルミネッセンス (P L) 量子効率、 S_D はＴＡＤＦ分子の正規化された P L スペクトル、 σ_A はＱＤ吸収断面積である。[Y . Q . Z h a n g a n d X . A . C a o , A p p l . P h y s . L e t t . 2 0 1 0 , 9 7 , 2 5 3 1 1 5]。臨界距離 r_0 は、故に、例えば、ＴＡＤＦ分子の P L 特性 (フォトルミネッセンス最大値 (P L _{max}))、半値全幅 (F W H M) 及び P L 量子効率、並びに、ＱＤの形状、組成及びアーキテクチャのような因子によって影響を受け得る σ_A を変更することによって操作することができる。ＴＡＤＦ発光とＱＤ吸収の間のスペクトル重なりが良いほど、伝達効率がより良くなり、ひいては、エネルギーを運ぶことができる距離がより長くなる。

30

【 0 0 5 7 】

図 4 は、 r_0 決定のための代替的原理の概略図である。幾つかの場合では、 r_0 は、ＴＡＤＦ分子の中心からＱＤコアの中心 (タイプ I のＱＤで発光が起こるところ) まで測定され得る。他の場合では、 r_0 は、ＴＡＤＦ分子の端からＱＤコアの端まで測定され得る。

40

【 0 0 5 8 】

ＴＡＤＦ分子は、図 4 に円又は球体として示されているが、当該分野における通常の知識を有する者であれば、任意の特定のＴＡＤＦ分子の形状がその化学構造に依存していることを容易に理解できる。更に、ＱＤは球状であるように示されているが、当該分野における通常の知識を有する者であれば、本開示の様々な態様に従って使用されるＱＤの形状が本明細書に記載されているように変化し得ることを容易に理解できる。本開示の様々な態様に基づいて使用されるＱＤは、コア、コア-シェル、コア-マルチシェル、又は量子ドット - 量子井戸 (Q D - Q W) Q D のうちの任意の 1 つであってよい。 r_0 が、ＴＡＤＦ分子の端からＱＤコアの端まで測定される場合、ＱＤ - Q W アーキテクチャが望ましいであろう。ＱＤ - Q W では、バンドギャップが狭い第 1 のシェルが、コアとよりバンドギャ

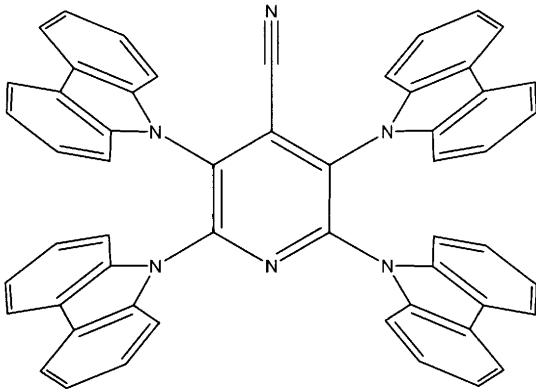
50

ップがより広い材料の第 2 のシェルとの間で挟まれており、発光は第 1 のシェルから起こる。従って、コア / シェル Q D における T A D F 分子の端とコアの端との間の距離は、Q D - Q W における T A D F 分子の端と第 1 のシェルの端との間の距離よりも大きくてよい。

【 0 0 5 9 】

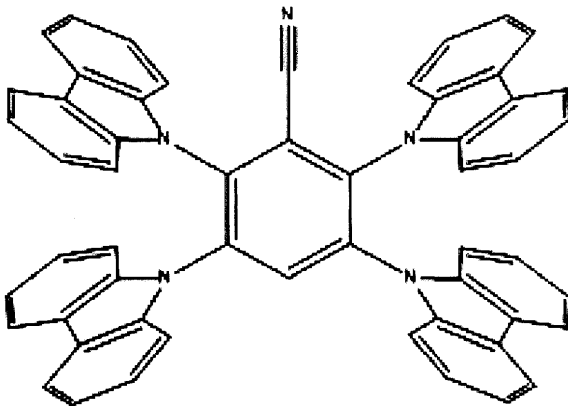
幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【 化 1 】



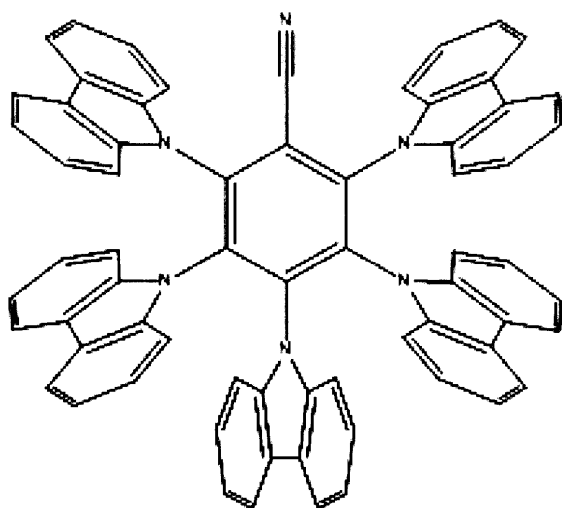
(2 , 3 , 5 , 6 - テトラ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) イソニコチノニトリル)

【 化 2 】



(2 , 3 , 5 , 6 - テトラ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル)

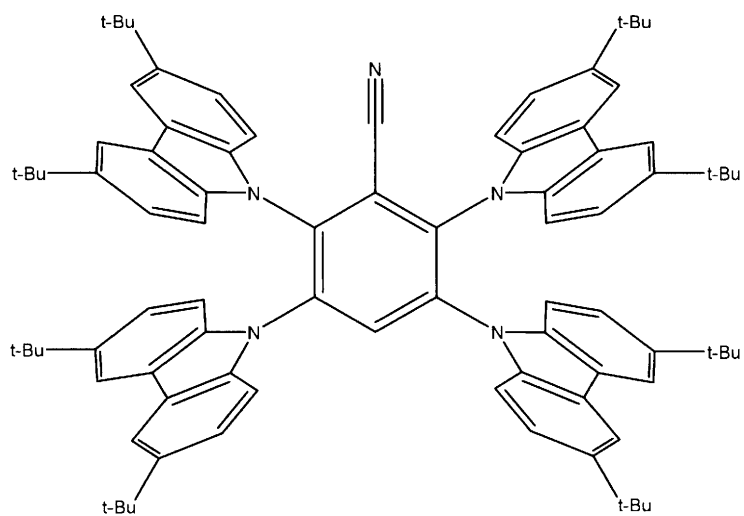
【化 3】



10

(2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル)

【化 4】

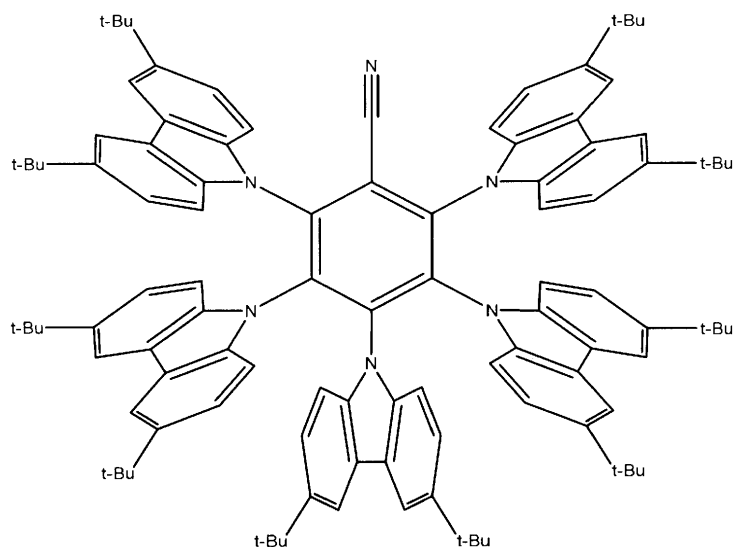


20

30

(2 , 3 , 5 , 6 - テトラキス (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル)

【化 5】



10

(2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタキス (3 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル) ベンゾニトリル)

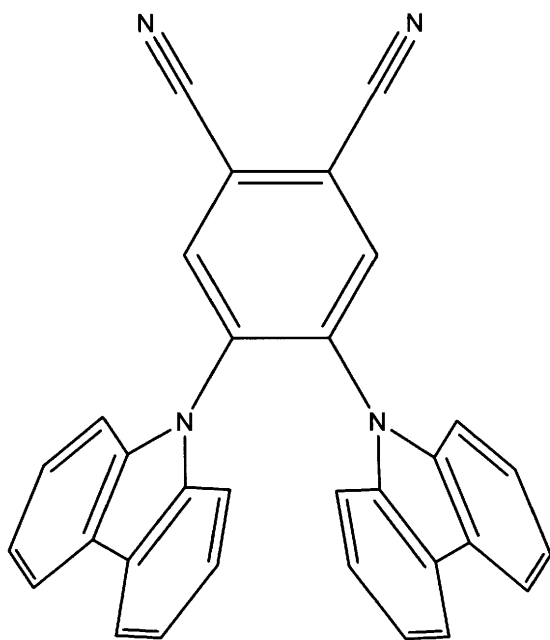
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

20

【 0 0 6 0 】

幾つの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 6】

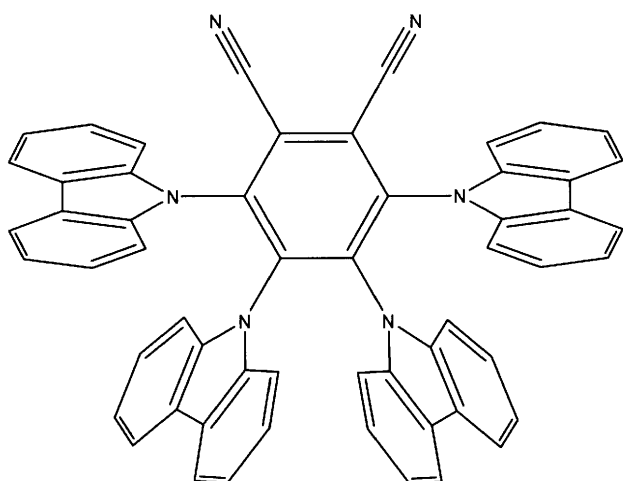


30

40

(4 , 5 - ジ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) フタロニトリル)

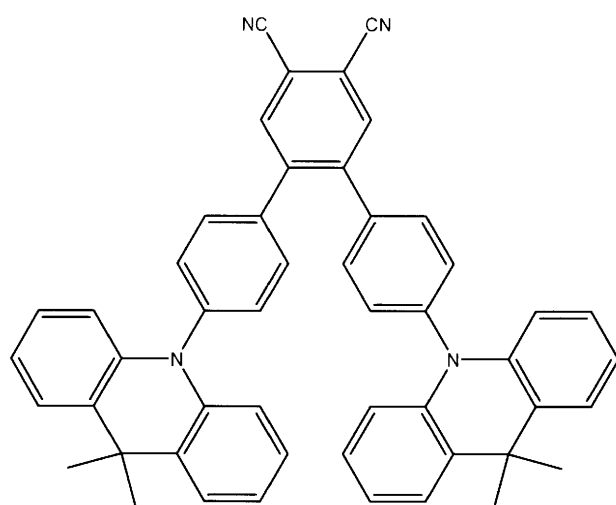
【化 7】



10

(3 , 4 , 5 , 6 - テトラ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) フタロニトリル)

【化 8】



20

30

(4 , 4 '' - ビス (9 , 9 - ジメチルアクリジン - 10 (9 H) - イル) - [1 , 1 ' : 2 ' , 1 '' - テルフェニル] - 4 ' , 5 ' - ジカルボニトリル)

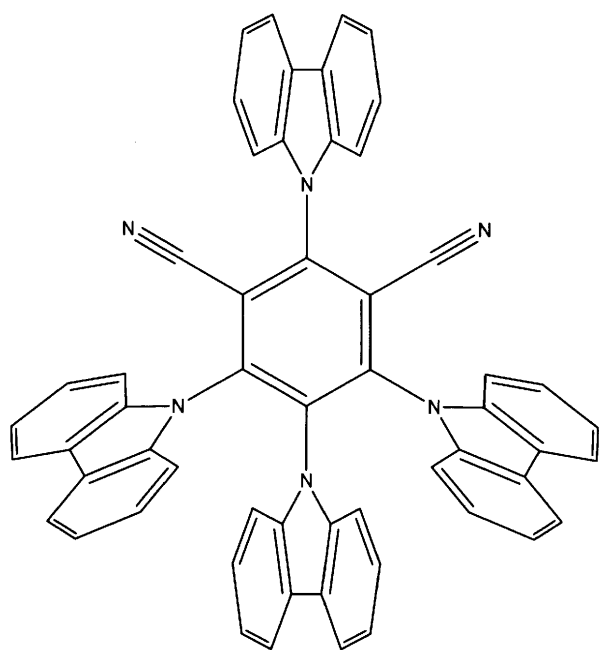
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【0061】

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

40

【化 9】

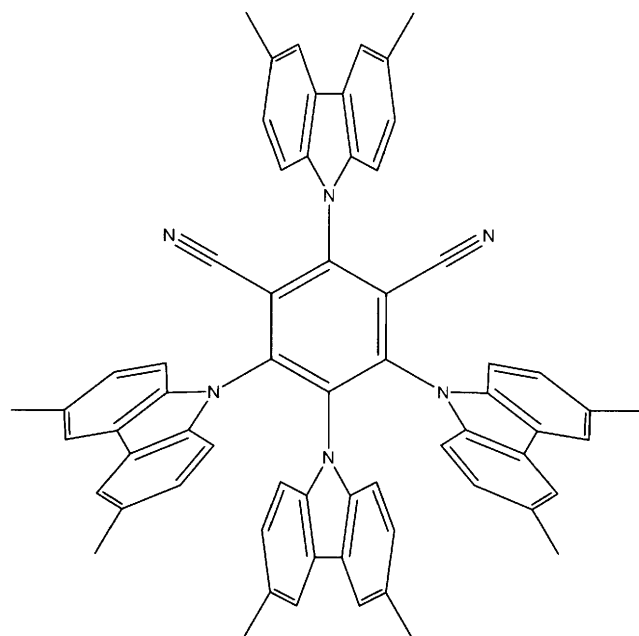


10

20

(2 , 4 , 5 , 6 - テトラ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) イソフタロニトリル)

【化 10】

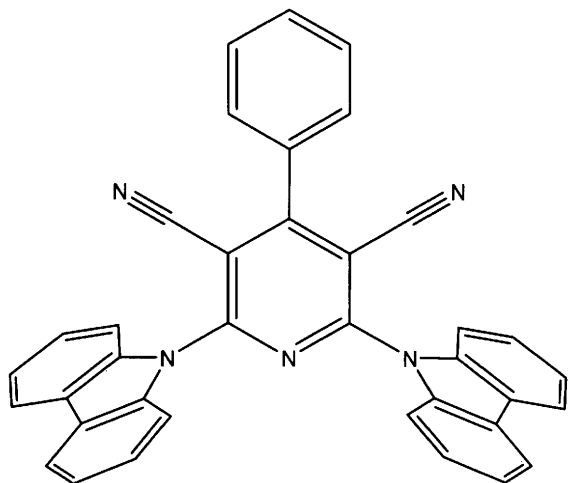


30

40

(2 , 4 , 5 , 6 - テトラキス (3 , 6 - ジメチル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル)
イソフタロニトリル)

【化 1 1】



10

(2 , 6 - ジ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) - 4 - フェニルピリジン - 3 , 5 - ジカルボニトリル)

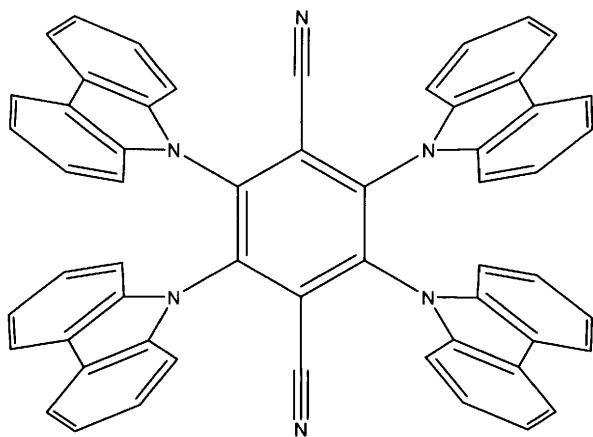
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

20

【 0 0 6 2 】

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

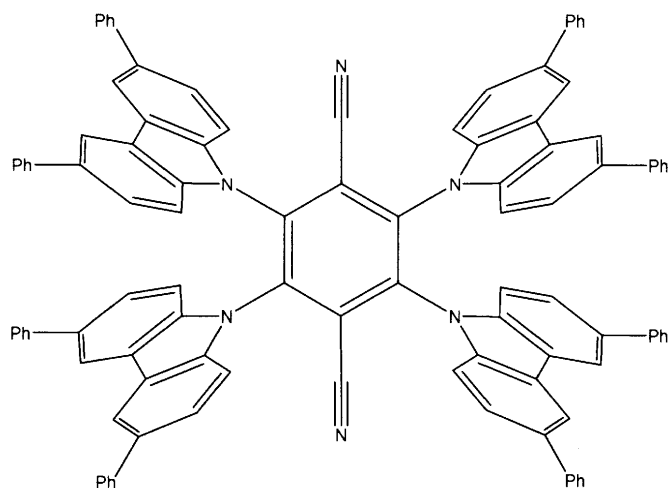
【化 1 2】



30

(2 , 3 , 5 , 6 - テトラ (9 H - カルバゾール - 9 - イル) テレフタロニトリル)

【化 1 3】



10

(2 , 3 , 5 , 6 - テトラキス (3 , 6 - ジフェニル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル) テレフタロニトリル)

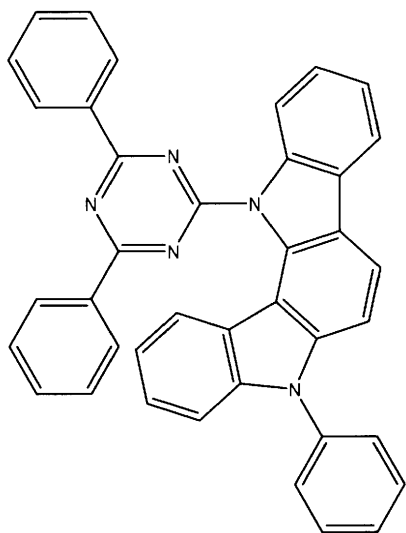
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

20

【 0 0 6 3 】

幾つかの実施形態では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 1 4】

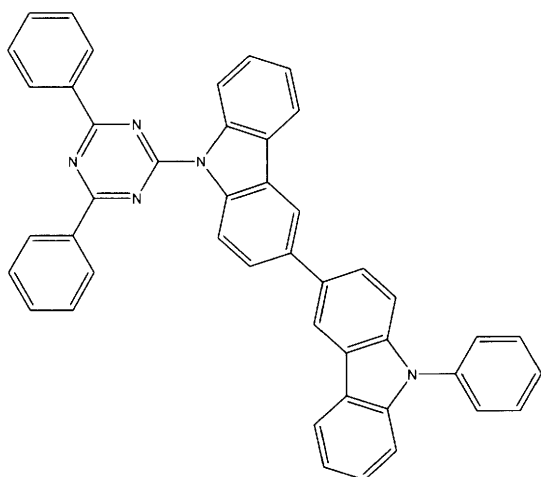


30

(1 2 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - フェニル - 5 , 1 2 - ジヒドロインドロ [3 , 2 - a] カルバゾール)

40

【化 1 5】

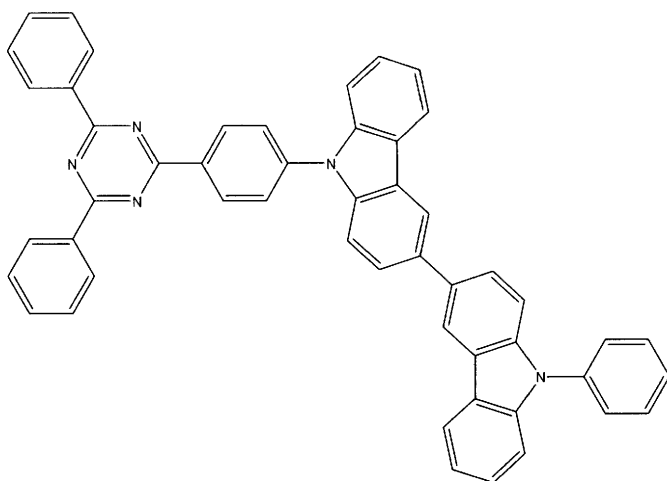


10

(9 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 9 ' - フェニル
- 9 H、9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール)

【化 1 6】

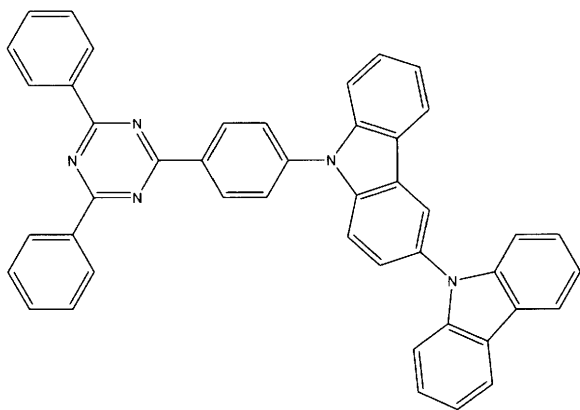
20



30

(9 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル)
- 9 ' - フェニル - 9 H、9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール)

【化 1 7】

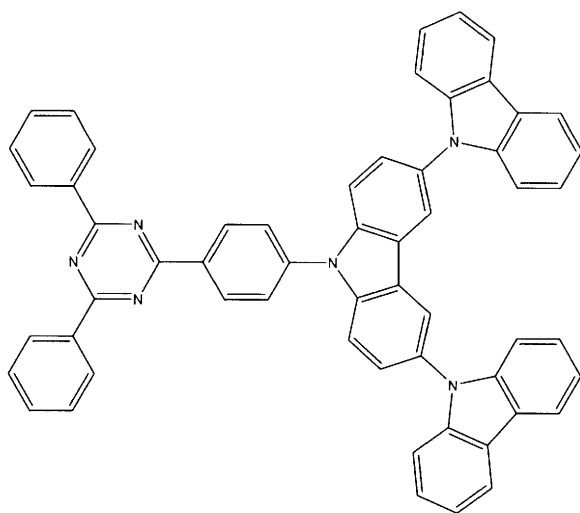


10

(9 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル)
 - 9 H - 3 , 9 ' - ビカルバゾール)

【化 1 8】

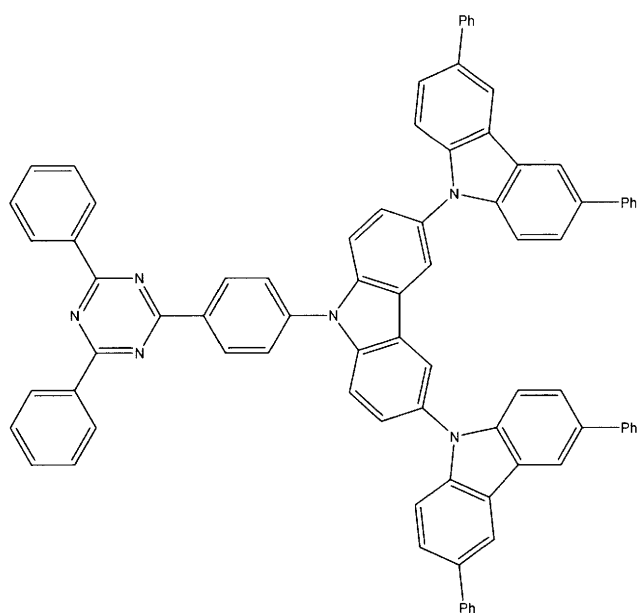
20



30

(9 ' - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル
) - 9 ' H - 9 , 3 ' : 6 ' , 9 '' - テルカルバゾール)

【化 19】

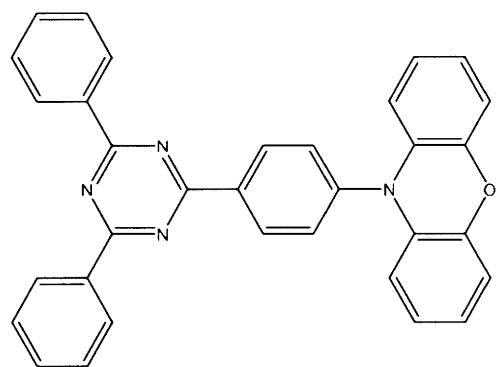


10

(9 ' - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 3 , 3 " 6 , 6 " - テトラフェニル - 9 ' H - 9 , 3 ' : 6 ' , 9 " - テルカルバゾール)

20

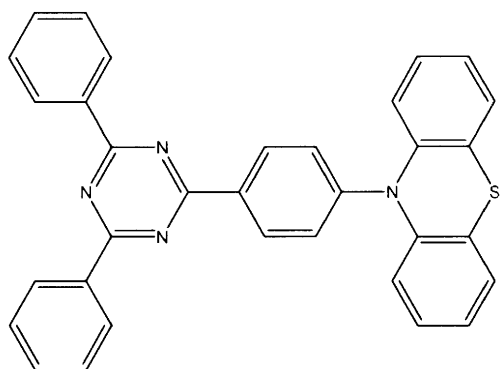
【化 20】



30

(10 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 10 H - フェノキサジン)

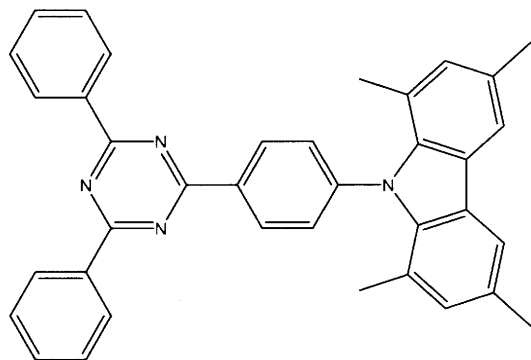
【化 2 1】



10

(10 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 10 H - フェノチアジン)

【化 2 2】

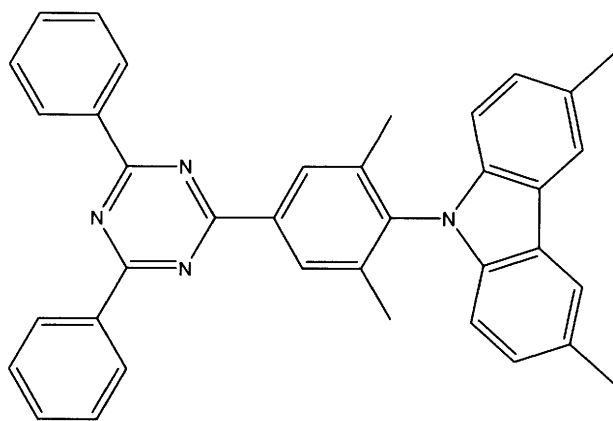


20

(9 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 6 , 8 - テトラメチル - 9 H - カルバゾール)

30

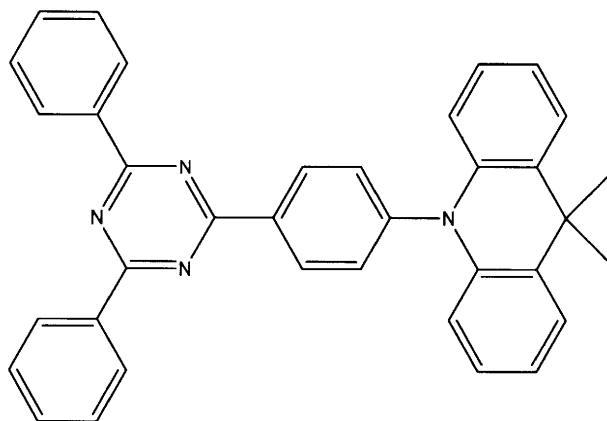
【化 2 3】



40

(9 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 2 , 6 - ジメチルフェニル) - 3 , 6 - ジメチル - 9 H - カルバゾール)

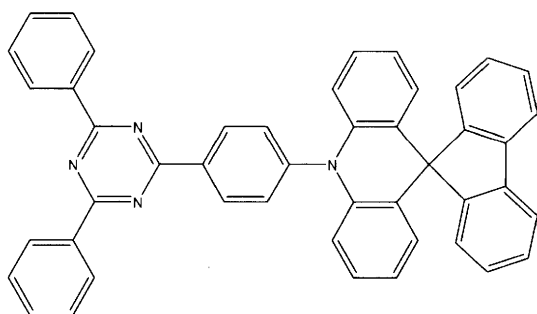
【化 2 4】



10

(10 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン)

【化 2 5】

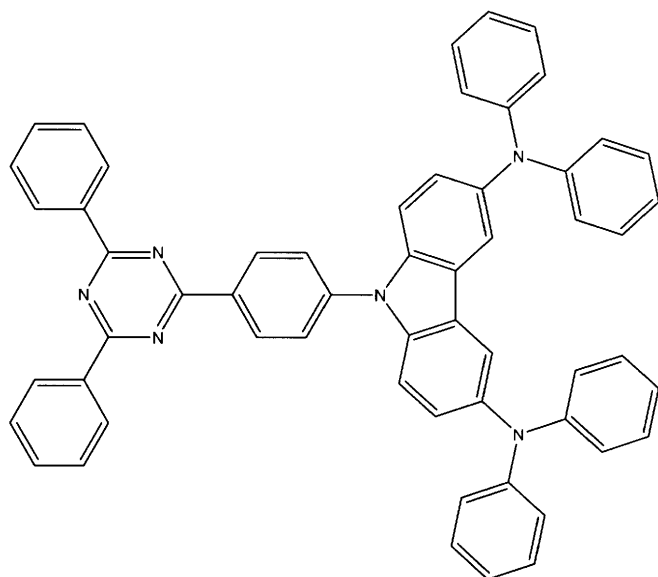


20

30

(10 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル) - 10 H - スピロ [アクリジン - 9 , 9 ' - フルオレン])

【化 2 6】

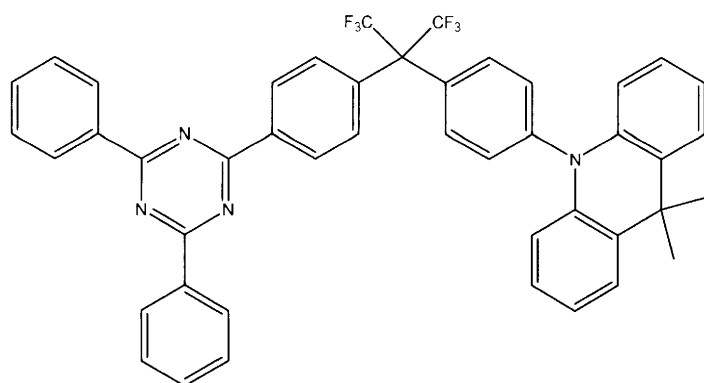


10

(9 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル)
- N 3 , N 3 , N 6 , N 6 - テトラフェニル - 9 H - カルバゾール - 3 , 6 - ジアミン)

20

【化 2 7】



30

(10 - (4 - (2 - (4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イ
ル) フェニル) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - イル) フェニ
ル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン)

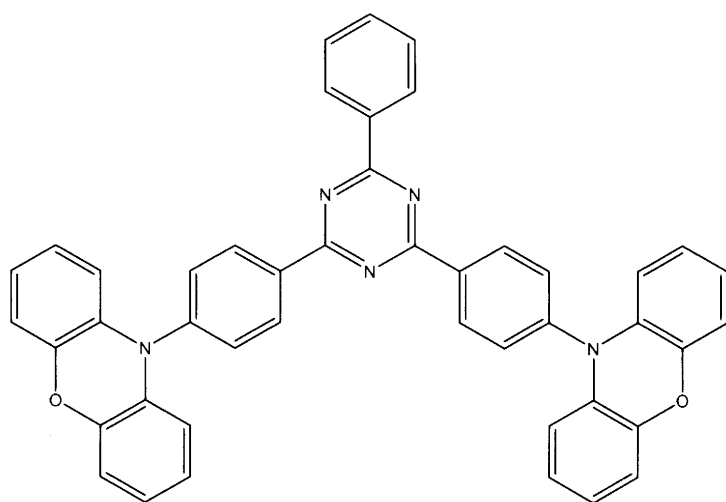
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 6 4】

40

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、
以下のようなものであってよい。

【化 2 8】

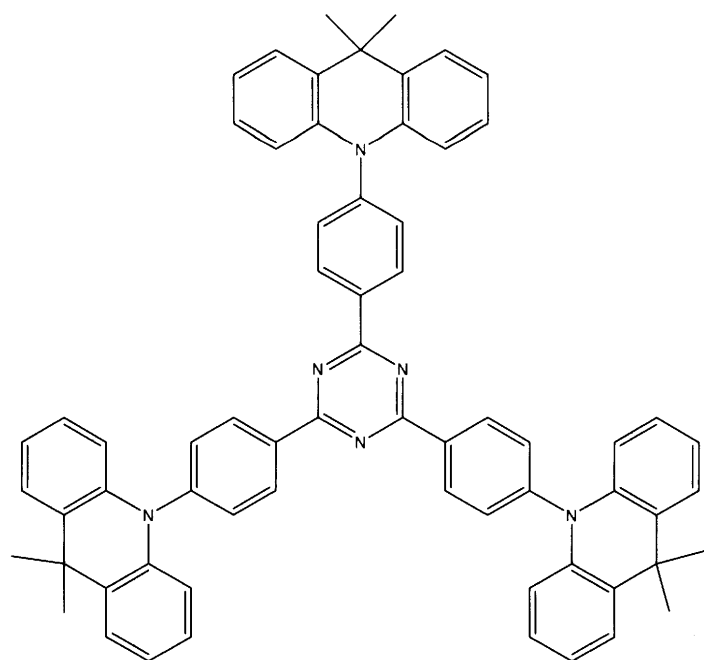


10

(1 0 , 1 0 ' - ((6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル) ビス
(4 , 1 - フェニレン)) ビス (1 0 H - フェノキサジン)

【化 2 9】

20

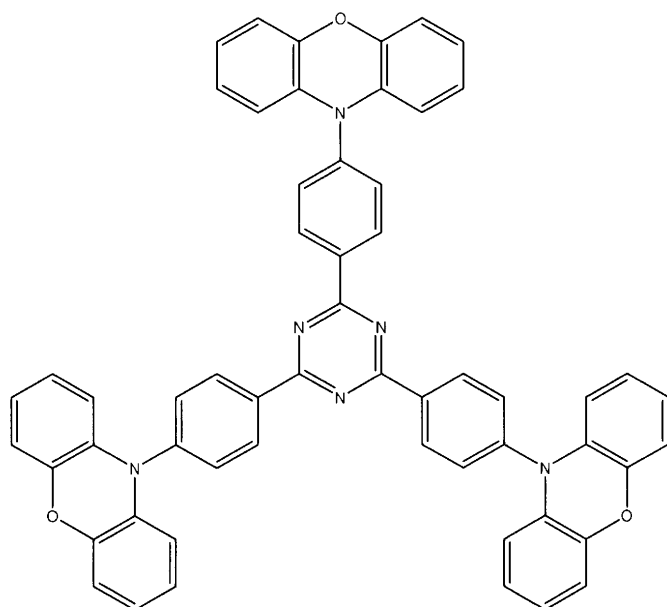


30

40

(2 , 4 , 6 - トリス (4 - (9 , 9 - ジメチルアクリジン - 1 0 (9 H) - イル) フ
ェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン))

【化 3 0】



10

20

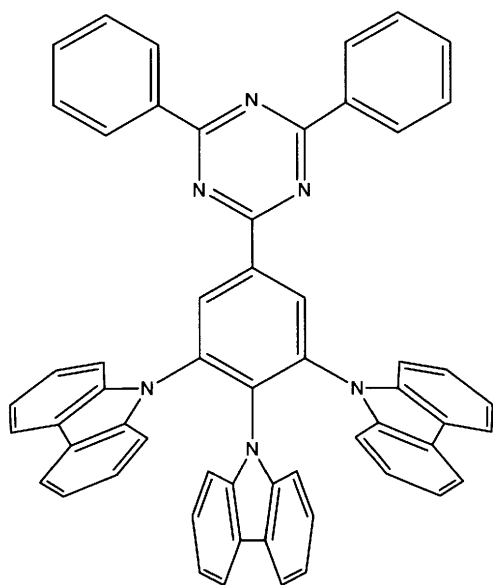
(2 , 4 , 6 - トリス (4 - (10 H - フェノキサジン - 10 - イル) フェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン)

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 6 5】

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 3 1】

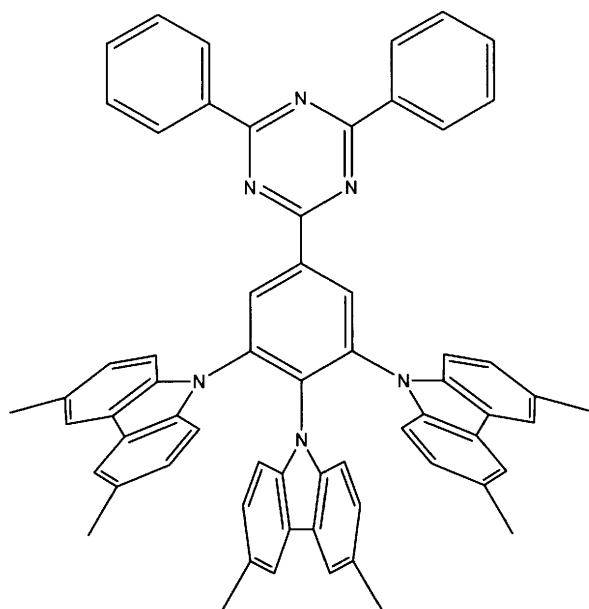


30

40

(9 , 9 ' , 9 " - (5 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) ベンゼン - 1 , 2 , 3 - トリイル) トリス (9 H - カルバゾール)

【化 3 2】



10

(9 , 9 ' , 9 " - (5 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) ベンゼン - 1 , 2 , 3 - トリイル) トリス (3 , 6 - ジメチル - 9 H - カルバゾール))

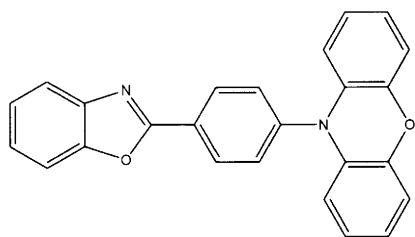
20

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 6 6 】

幾つかの実施形態では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 3 3】

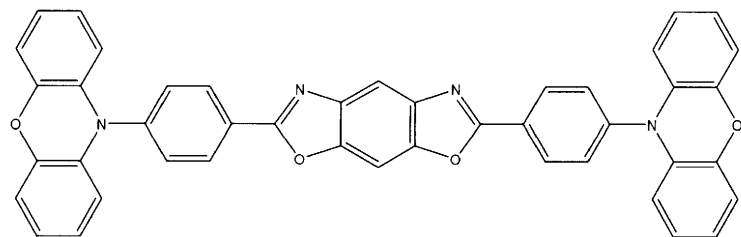


30

(1 0 - (4 - (ベンゾ [d] オキサゾール - 2 - イル) フェニル) - 1 0 H - フェノキサジン)

【化 3 4】

40



(2 , 6 - ビス (4 - (1 0 H - フェノキサジン - 1 0 - イル) フェニル) ベンゾ [1

50

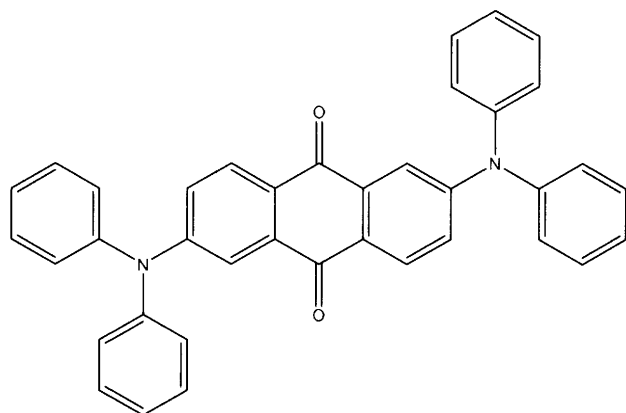
， 2 - d : 5 ， 4 - d '] ビス (オキサゾール))

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 6 7 】

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【 化 3 5 】

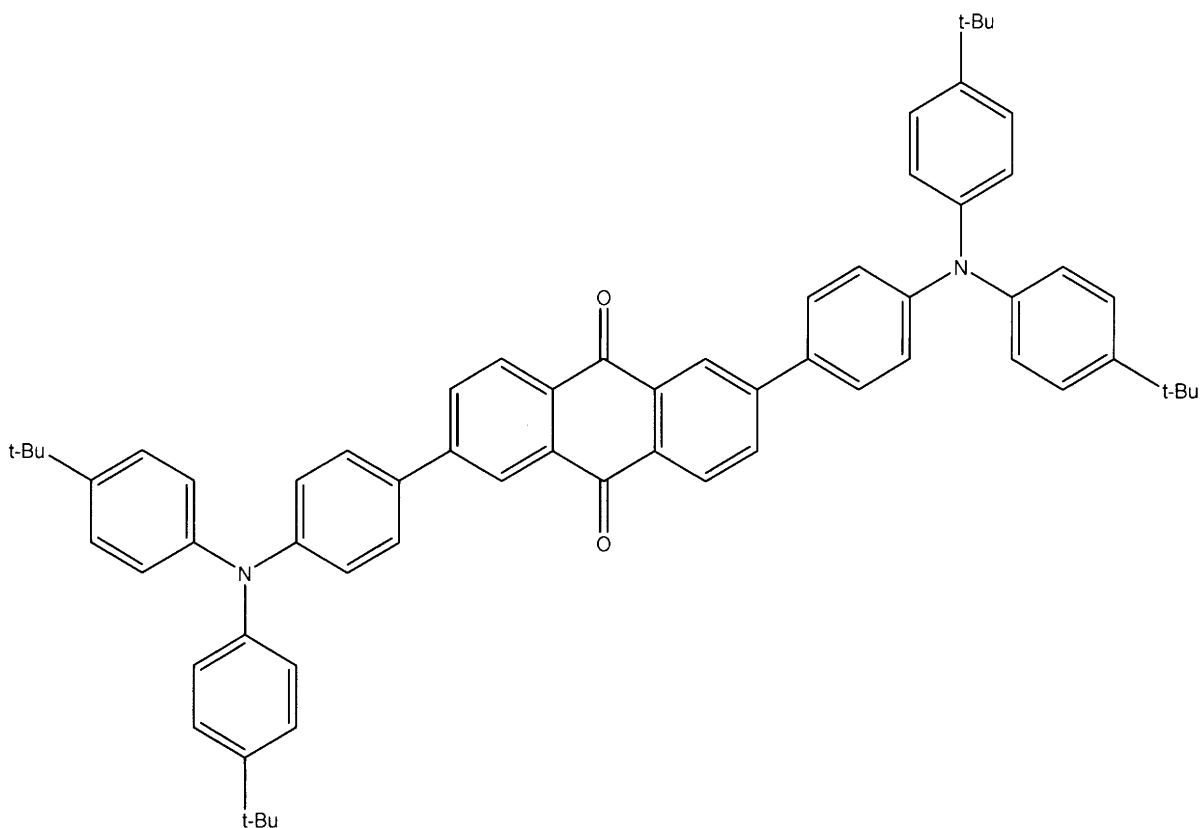


10

20

(2 , 6 - ビス (ジフェニルアミノ) アントラセン - 9 , 10 - ジオン)

【 化 3 6 】



30

40

(2 , 6 - ビス (4 - (ビス (4 - (t e r t - ブチル) フェニル) アミノ) フェニル) アントラセン - 9 , 10 - ジオン)

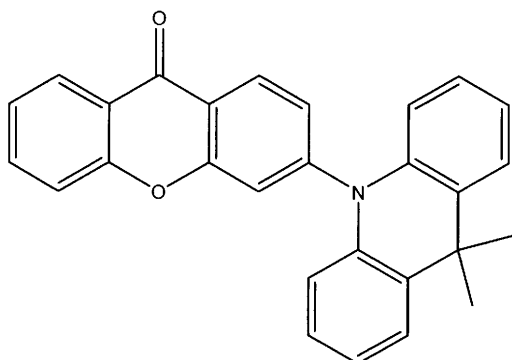
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 6 8 】

50

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 3 7】

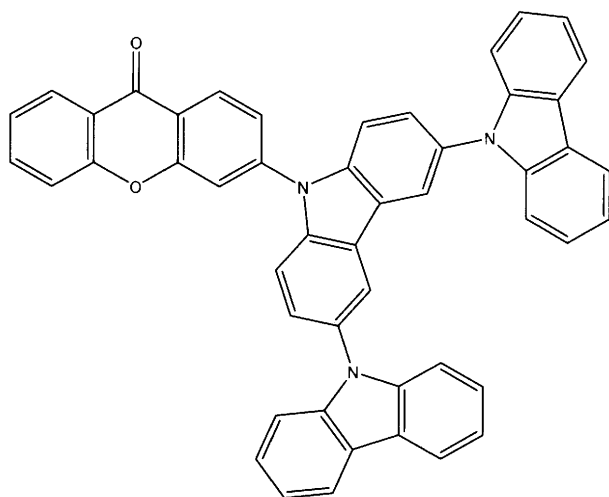


10

(3 - (9 , 9 - ジメチルアクリジン - 10 (9 H) - イル) - 9 H - キサンテン - 9 - オン)

【化 3 8】

20



30

(3 - (9 ' H - [9 , 3 ' : 6 ' , 9 '' - テルカルバゾール] - 9 ' - イル) - 9 H - キサンテン - 9 - オン)

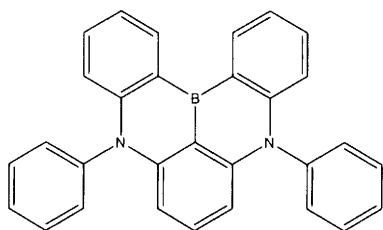
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 6 9 】

40

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

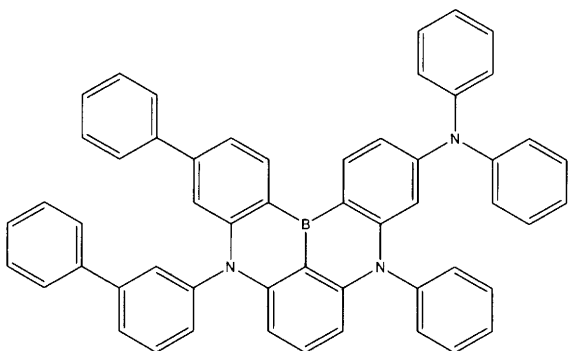
【化 3 9】



10

(5 , 9 - ジフェニル - 5 , 9 - ジヒドロ - 5 , 9 - ジアザ - 1 3 b - ボラナフト [3 , 2 , 1 - デ] アントラセン) 、

【化 4 0】



20

(9 - ([1 , 1 ' - ビフェニル] - 3 - イル) - N , N , 5 , 1 1 - テトラフェニル - 5 , 9 - ジヒドロ - 5 , 9 - ジアザ - 1 3 b - ボラナフト [3 , 2 , 1 - デ] アントラセン - 3 - アミン)

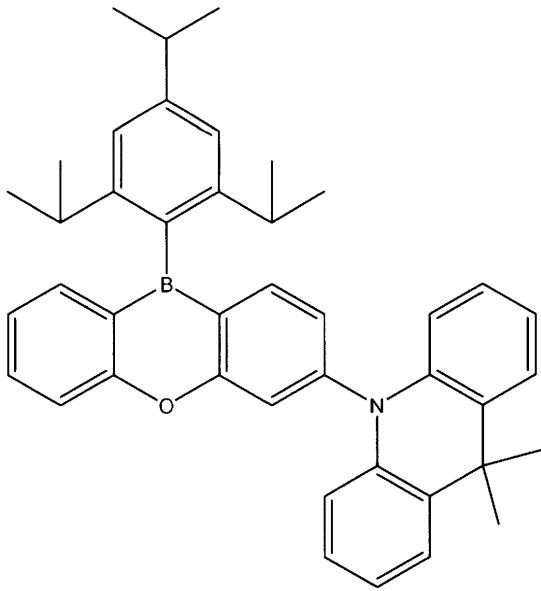
30

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 7 0 】

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 4 1】



10

20

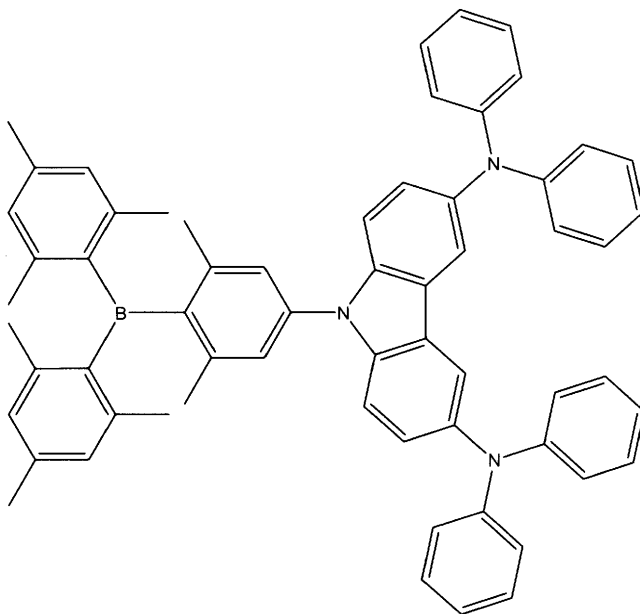
(9 , 9 - ジメチル - 10 - (10 - (2 , 4 , 6 - トリイソプロピルフェニル) - 10 H - ジベンゾ [b , e] [1 , 4] オキサリニン - 3 - イル) - 9 , 10 - ジヒドロアクリジン)

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 7 1 】

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 4 2】



30

40

(9 - (4 - (ジメチルボレアニル) - 3 , 5 - ジメチルフェニル) - N 3 , N 3 , N 6 , N 6 - テトラフェニル - 9 H - カルバゾール - 3 , 6 - ジアミン)

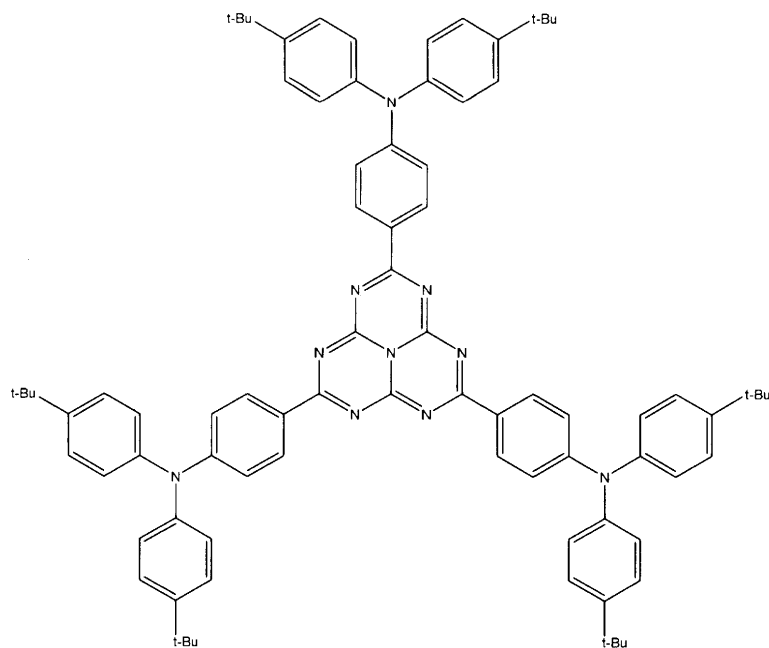
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 7 2 】

50

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 4 3】



10

20

(4 , 4 ' , 4 " - (1 , 3 , 3 a 1 , 4 , 6 , 7 , 9 - ヘプタアザフェナレン - 2 , 5 , 8 - トリイル) トリス (N , N - ビス (4 - (t e r t - プチル) フェニル) アニリン)

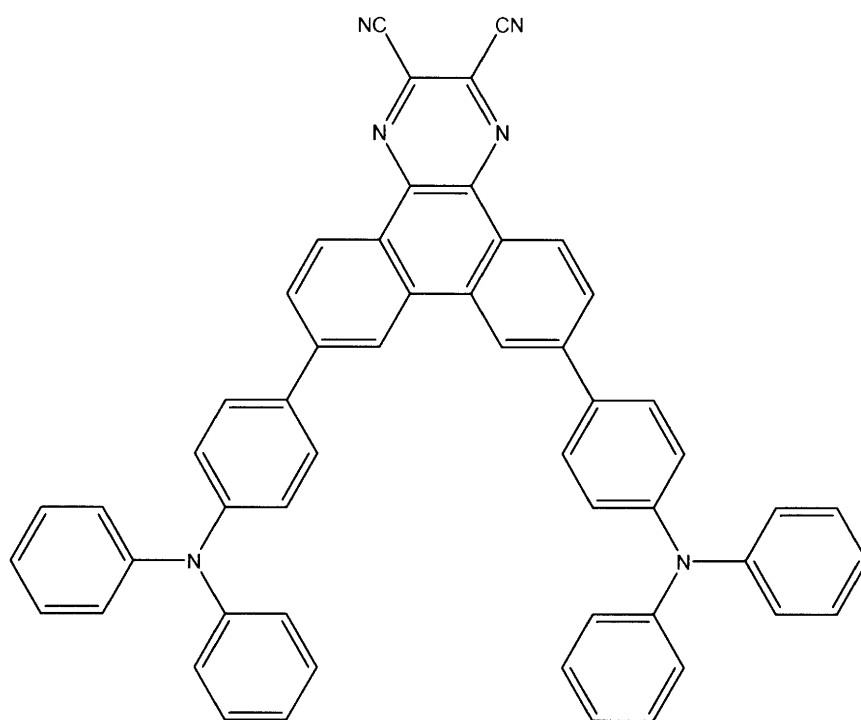
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 7 3】

幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

30

【化 4 4】



10

20

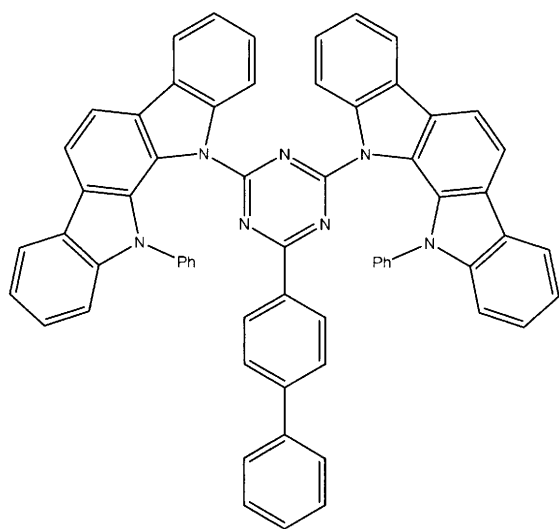
(7,10-ビス(4-(ジフェニルアミノ)フェニル)ジベンゾ[f,h]キノキサリン-2,3-ジカルボニトリル)

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【0074】

幾つかの実施形態では、本開示の様々な態様に従って使用されるTADF分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 4 5】



40

(12,12'-(6-([1,1'-ビフェニル]-4-イル)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)ビス(11-フェニル-11,12-ジヒドロインドロ[2,3-a]カルバゾール)

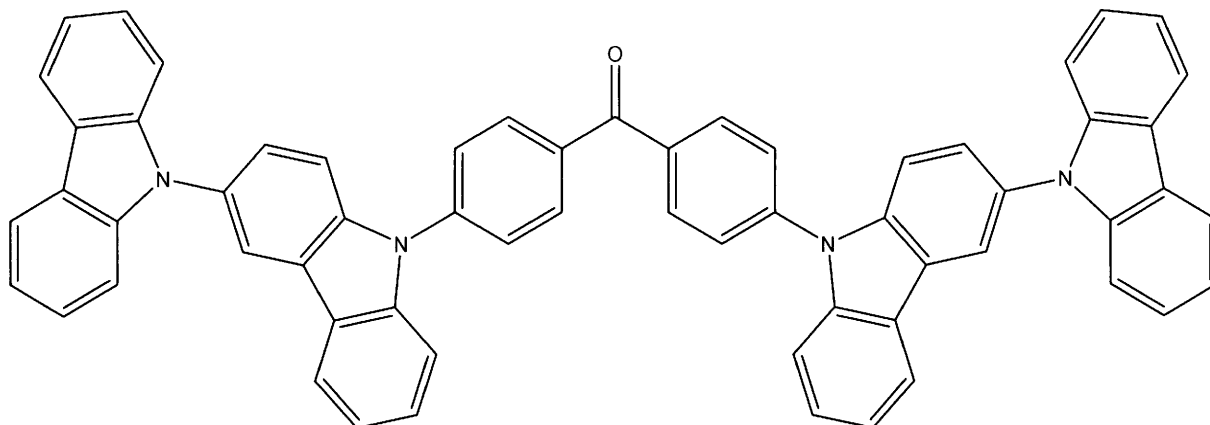
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

50

【 0 0 7 5 】

幾つかの実施形態では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【 化 4 6 】



10

(ビス(4-(9H-[3,9'-ピカルバゾール]-9-イル)フェニル)メタノン

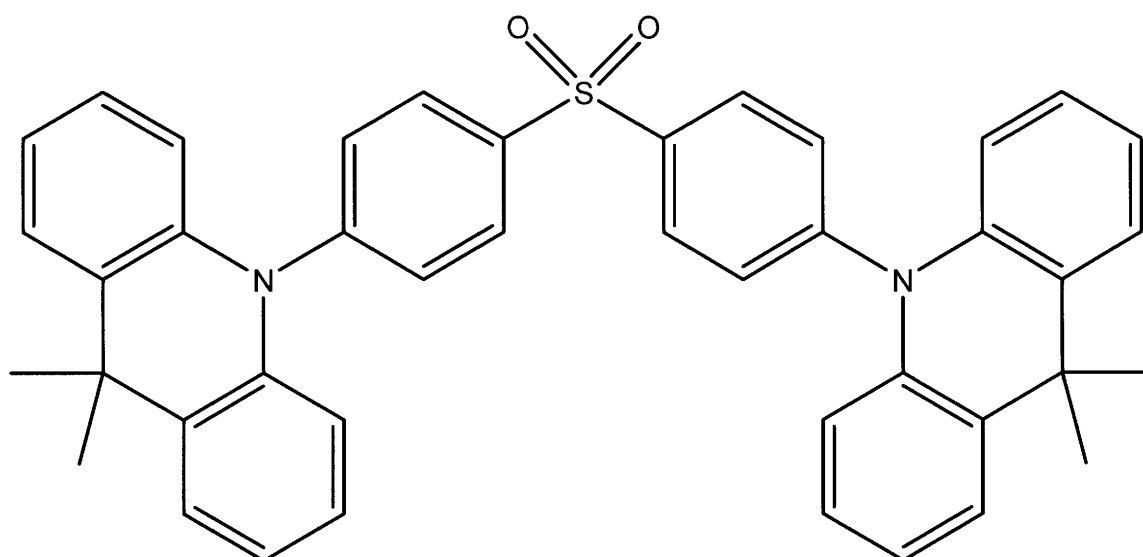
20

)
或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 7 6 】

幾つかの実施形態では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【 化 4 7 】



30

40

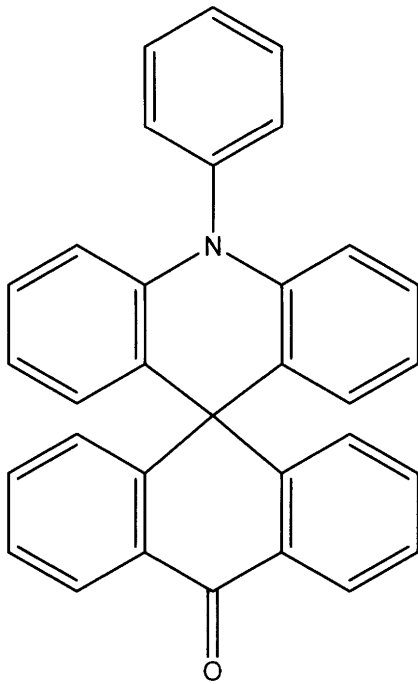
(10,10'-(スルホニルビス(4,1-フェニレン)ビス(9,9-ジメチル-9,10-ジヒドロアクリジン))

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 7 7 】

幾つかの実施形態では、本開示の様々な態様に従って使用される T A D F 分子は、例えば、以下のようなものであってよい。

【化 4 8】



10

20

(10 - フェニル - 10 H , 10 ' H - スピロ [アクリジン - 9 , 9 ' - アントラセン] - 10 ' - オン)

或いは、上記の任意の適当な構造類似体若しくは同族体。

【 0 0 7 8 】

本開示の様々な態様に基づいて使用される Q D は、2 乃至 1 0 0 n m の範囲のサイズを有しており、以下を含むコア材料を含んでよい。

【 0 0 7 9 】

周期表の第 2 族の第 1 の元素と周期表の第 1 6 族の第 2 の元素とからなる I I A - V I A (2 - 1 6) 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料としては、M g S、M g S e、M g T e、C a S、C a S e、C a T e、S r S、S r S e、S r T e、B a S、B a S e、及び B a T e が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 8 0 】

周期表の第 1 2 族の第 1 の元素と周期表の第 1 6 族の第 2 の元素とからなる I I B - V I A (1 2 - 1 6) 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料としては、Z n S、Z n S e、Z n T e、C d S、C d S e、C d T e、H g S、H g S e、及び H g T e が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 8 1 】

周期表の第 1 2 族の第 1 の元素と周期表の第 1 5 族の第 2 の元素とからなる I I - V 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料としては、Z n₃P₂、Z n₃A s₂、C d₃P₂、C d₃A s₂、C d₃N₂、及び Z n₃N₂ が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【 0 0 8 2 】

周期表の第 1 3 族の第 1 の元素と周期表の第 1 5 族の第 2 の元素とからなる I I I - V 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、B P、A l P、A l A s、A l S b、G a N、G a P、G a A s、G a S b、I n N、I n P、I n A s、I n S b、A l N、及び B N が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 8 3 】

周期表の第 1 3 族の第 1 の元素と周期表の第 1 4 族の第 2 の元素とからなる I I I - I

50

V族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 B_4C 、 Al_4C_3 、及び Ga_4C が挙げられるが、これらに限定されない。

【0084】

周期表の第13族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるIII-V族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 $GeTe$ 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、及び In_2Te が挙げられるが、これらに限定されない。

【0085】

周期表の第14族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるIV-V族材料。三元材料及び四元材料及びドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 PbS 、 $PbSe$ 、 $PbTe$ 、 SnS 、 $SnSe$ 、及び $SnTe$ が挙げられるが、これらに限定されない。

【0086】

周期表の第15族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるV-V族材料。三元材料及び四元材料及びドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Sb_2Se_3 、及び Sb_2Te_3 が挙げられるが、これらに限定されない。

【0087】

周期表の遷移金属の任意の族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるナノ粒子材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、以下のものが含まれるが、 NiS 、 CrS 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 $CuGaS_2$ 、 $CuGaSe_2$ 、 $CuIn_xGa_{1-x}S_ySe_{2-y}$ ($0 < x < 1$ 及び $0 < y < 2$)、及び $AgInS_2$ が挙げられるが、これらに限定されない。

【0088】

明細書及び特許請求の範囲の目的において、用語ドーブナノ粒子は、上記のナノ粒子と1又は複数の主族元素若しくは希土類元素からなるドーバントと言及しており、これは大抵の場合、マンガンを伴う硫化亜鉛のような遷移金属又は希土類元素であって、例えば Mn^{2+} でドーブされた ZnS ナノ粒子であるが、これに限定されない。

【0089】

用語「三元材料」は、明細書及び特許請求の範囲の目的では、上記のQDであるが、三成分材料を指す。3つの成分は通常、言及されている族の元素の組成であって、例としては、 $(Zn_xCd_{1-x}S)_mL_n$ ナノ結晶(Lはキャッピング剤である)がある。

【0090】

用語「四元材料」は、明細書及び特許請求の範囲の目的では、上記のナノ粒子であるが、四成分材料を指す。4つの成分は通常、言及されている族の元素の組成であって、例としては、 $(Zn_xCd_{1-x}S_ySe_{1-y})_mL_n$ ナノ結晶(Lはキャッピング剤である)がある。

【0091】

大抵の場合におけるコア粒子上に成長した任意のシェル又はそれに続く幾つかのシェルで使用される材料は、コア材料に類似した格子タイプの材料であって、コア材料に近い格子整合を有しており、コア材料にエピタキシャル成長させることができるが、必ずしもこのような適合性を有する材料に限定されない。大抵の場合における存在するコア上に成長した任意のシェル又はそれに続く幾つかのシェルで使用される材料は、コア材料よりも広いバンドギャップを有するであろうが、必ずしもこのような適合性を有する材料に限定されない。任意のシェル又はそれに続く幾つかのシェルをコアに成長させた材料は、以下の材料を含んでよい。

【0092】

周期表の第2族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるIIA-VIIA(2-16)族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子

10

20

30

40

50

材料には、 MgS 、 $MgSe$ 、 $MgTe$ 、 CaS 、 $CaSe$ 、 $CaTe$ 、 SrS 、 $SrSe$ 、及び $SrTe$ が挙げられるが、これらに限定されない。

【0093】

周期表の第12族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるII B - V I A (12 - 16) 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ 、 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 HgS 、 $HgSe$ 、及び $HgTe$ が挙げられるが、これらに限定されない。

【0094】

周期表の第12族の第1の元素と周期表の第15族の第2の元素とからなるII - V 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 Zn_3P_2 、 Zn_3As_2 、 Cd_3P_2 、 Cd_3As_2 、 Cd_3N_2 、及び Zn_3N_2 が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0095】

周期表の第13族の第1の元素と周期表の第15族の第2の元素とからなるIII - V 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 BP 、 AlP 、 $AlAs$ 、 $AlSb$ 、 GaN 、 GaP 、 $GaAs$ 、 $GaSb$ 、 InN 、 InP 、 $InAs$ 、 $InSb$ 、 AlN 、及び BN が挙げられるが、これらに限定されない。

【0096】

周期表の第13族の第1の元素と周期表の第14族の第2の元素とからなるIII - I V 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 B_4C 、 Al_4C_3 、及び Ga_4C が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0097】

周期表の第13族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるIII - V I 族材料。三元材料及び四元材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、及び In_2Te_3 が挙げられるが、これらに限定されない

【0098】

周期表の第14族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるIV - V I I 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 PbS 、 $PbSe$ 、 $PbTe$ 、 SnS 、 $SnSe$ 、及び $SnTe$ が含まれるが、これらに限定されない。

30

【0099】

周期表の第15族の第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるV - V I 族材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Sb_2Se_3 、及び Sb_2Te_3 が含まれるが、これらに限定されない。

【0100】

周期表の遷移金属の任意の族からの第1の元素と周期表の第16族の第2の元素とからなるナノ粒子材料。三元材料及び四元材料並びにドーブ材料も挙げられる。ナノ粒子材料には、 NiS 、 CrS 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 $CuGaS_2$ 、 $CuGaSe_2$ 、 $CuIn_xGa_{1-x}S_ySe_{2-y}$ ($0 < x < 1$ 及び $0 < y < 2$)、及び $AgInS_2$ が含まれるが、これらに限定されない。

40

【0101】

図4に示すように、TADF分子とQDの間の分離の程度又は距離は、QDキャッピングリガンドを使用することで制御できる。具体的には、キャッピングリガンドが長くなるほど、TADF分子とQDの間の距離は大きくなる。一般的に、ルイス酸がキャッピングリガンドとして使用されている。幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用されるキャッピングリガンドは、第一級、第二級若しくは第三級アミン、又はアンモニウム化合物であってよく、1又は複数の直鎖若しくは分岐 $C_1 - C_{24}$ アルキル基、或いは、1又は複数の $C_3 - C_{18}$ 芳香族基、多環芳香族基、シクロアルカン基、シクロアルケン

50

基、シクロアルケン基、シクロアルキン基、ポリシクロアルカン基、ポリシクロアルケン基、若しくはポリシクロアルキン基を有する。幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用されるキャッピングリガンドは、第一級、第二級若しくは第三級ホスフィン又はホスホニウム化合物であってよく、1又は複数の直鎖若しくは分岐 $C_1 - C_{24}$ アルキル基、或いは、1又は複数の $C_3 - C_{18}$ 芳香族基、多環芳香族基、シクロアルカン基、シクロアルケン基、シクロアルキン基、ポリシクロアルカン基、ポリシクロアルケン基、若しくはポリシクロアルキン基を有する。幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用されるキャッピングリガンドは、カルボン酸であってよく、直鎖又は分岐 $C_1 - C_{24}$ アルキル基、又は $C_3 - C_{18}$ 芳香族、多環式芳香族、シクロアルケン、シクロアルケン、ポリシクロアルケン、ポリシクロアルケン、ポリシクロアルケン、又はポリシクロアルキン基を有する。幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用されるキャッピングリガンドは、アルコール、ポリオール、チオール、セレン、又はテルル等価体 (tellurium equivalent) ($R - Te - H$) であってよく、直鎖又は分岐 $C_1 - C_{24}$ アルキル基、又は $C_3 - C_{18}$ 芳香族、多環式芳香族、シクロアルケン、シクロアルケン、ポリシクロアルケン、ポリシクロアルケン、ポリシクロアルケン、又はポリシクロアルキン基を有する。幾つかの場合では、本開示の様々な態様に従って使用されるキャッピングリガンドは、エントロピックリガンドであってよい。本明細書では、「エントロピックリガンド (entropic ligand)」は、不規則に分岐したアルキル鎖を有するリガンドを意味する。好適なエントロピックリガンドの例としては、2 - メチルブタンチオール及び2 - エチルヘキサチオールのような不規則に分岐したチオールと、4 - メチルオクタン酸、4 - エチルオクタン酸、2 - ブチルオクタン酸、2 - ヘプチルデカン酸、及び2 - ヘキシルデカン酸のような不規則に分岐したアルカン酸とが挙げられるが、これらに限定されない。エントロピックリガンドは、ナノ粒子のプロセス性を向上させつつ、デバイスの性能を保持又は向上させることができる。

10

20

30

【0102】

FRETを最大化するためには、所定の波長で発光するより小さなQDが望ましいであろう。例えば、CdSeなどのコアQDよりもバルクバンドギャップが狭くてボーア半径が大きいInPを用いたQDが有利であろう。例えば、620nmで発光するInPのQDコアは通常、同じ波長で発光するCdSeのQDコアよりも小さい直径を有するであろう。

【0103】

例えば、528nmの最大フォトルミネッセンス (PL_{max}) と39nmの半値全幅 (FWHM) とを示すQDと、548nmの PL_{max} と92nmのFWHMとを示すTADF分子とを有する系について臨界距離を推定するために使用される値と重なりとは、図5及び図6と表1に示されている。図6を具体的に参照すると、このグラフは、これらの2つの材料のスペクトル重なり非積分関数 (spectral overlap integrand) を示している。この重なり最大化は重要なパラメータであって、上記の式1で示されるように、FRETの臨界距離の増加と、エネルギー移動の効率の向上とにつながるであろう。

【表 1】

パラメータ	値
λ_{max} でのQD吸光係数	$2.2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
双極子配向係数 κ^2	2/3
屈折率	1.7
QYドナー(TADF分子)	0.52
臨界距離 R_0	4.7 nm

表 1

【0104】

上記から、4.7 nmの臨界距離が、528 nmの最大フォトルミネッセンス(PL_{max})と39 nmの半値全幅(FWHM)を示すQDと、548 nmの PL_{max} と92 nmのFWHMを示すTADF分子とについて得られる。当該分野の通常の知識を有する者であれば、臨界距離は、系で使用される特定のQD及びTADF分子の関数であることは容易に理解するであろう。

【0105】

< QD発振強度の最大化 >

QDのバンドギャップ遷移の振動子強度(f_{gap})は、蛍光確率を表す。故に、2ドーパント系の用途では、高い振動子強度を有するQDを含めることが望ましいと考えられるかもしれない。強い量子閉じ込め領域では、電子と正孔の波動関数が粒子径とは無関係に完全に重なっているため、振動子強度はQD径の影響により僅かにしか変化しないが[M. D. Leistikow, J. Johansen, A. J. Kettelar, P. Lodahl and W. L. Vos, Phys. Rev. B, 2009, 79, 045301]、量子閉じ込め領域を超えたQDでは、粒子径が大きくなるほど振動子強度が増加する[K. E. Gong, Y. Zeng and D. F. Kelley, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 20268]。

【0106】

例えば、InPで構成されており、可視スペクトル内で発光するコアを備えるQDは、強い閉じ込め領域内で十分な半径を有しており、振動子強度は粒子径に大きく依存しないであろう。幾つかの場合では、QDの形状は振動子強度に影響を与え得る。幾つかの場合では、QDは実質的に球形又は卵形であってよい。他の実施形態では、QDは実質的に円錐形であってよい。更に別の実施形態では、QDは実質的に円筒形であってよい。更に別の場合では、QDは実質的に棒状であってよい。更に別の場合では、QDは、ナノロッド、ナノチューブ、ナノファイバー、ナノシート、デンドリマー、星形、テトラポッド、円盤、又は類似の物理的形態であってよい。

【0107】

< QD吸収率の増加 >

FRETプロセスを最大化するためには、高いQD吸収断面積が望ましい。量子ロッドでは、例えば、発光波長は短軸の長さによって制御され、吸収断面積は主に体積に依存する。ナノ粒子の吸収断面積 α_a は、式2で定義される。

【数2】

$$\alpha_a(\hbar\omega) = \frac{n_b}{n} \alpha_b(\hbar\omega) |f(\hbar\omega)|^2 V$$

ここで、 n_b と α_b は夫々、バルク半導体の屈折率と吸収係数、 n は周囲媒体の屈折率、 $|f(\text{換算プランク定数} \cdot \omega)|^2$ は局所場因子、 V は体積である。Htoonらは、球状(半径2.3nm)のQDの吸収断面積を、半径が同じであって長さが22、36、及び44nmである細長いナノ粒子である量子ロッドの吸収断面積と比較して調べた。[H. Htoon, J. A. Hollingworth, A. V. Malko, R. Dickerson and V. I. Klimov, Appl. Phys. Lett., 2003, 82, 4776]。体積が大きいナノロッドと同様に、 $|f(\text{換算プランク定数} \cdot \omega)|^2$ は、球状ナノ粒子と比較して、ランダム配向ナノロッドについてほぼ2倍高いことが判明した。 $|f(\text{換算プランク定数} \cdot \omega)|^2$ は、配向ナノロッドについて更に増加させることができる。このように、量子ロッドアーキテクチャは、QD吸収断面積を増加させるという点で、球状QDジオメトリよりも有利であり得る。

【0108】

<励起状態の寿命の最小化>

効率的なFRETのためには、QDの励起状態の寿命をできるだけ小さくすることが有利である。基本的に、QDの励起状態の寿命は閉じ込めの程度に関係している。電子と正孔間の重なりが大きいほど閉じ込めは強くなり、放射寿命は短くなる。電子と正孔の重なりを最大化するQDアーキテクチャは、エレクトロルミネッセンスデバイスにおける2ドーパント系にとって有益であり得る。幾つかの場合では、所与のコアサイズについて、そのコア上のシェル厚さを増加させることは、QDの励起状態の寿命を減少させる。しかしながら、先に述べたように、比較的シェルが厚いコア-シェル量子ドットは好ましくないかもしれない。TADF分子とQDの間の距離は、シェルの厚さの増加に伴って増大する。故に、QDにおける閉じ込めの程度を操作するための代替的な方法が必要とされるかもしれない。

【0109】

タイプIのコア-シェル型QDでは、エネルギー準位の急激なオフセットが強い閉じ込めをもたらす一方で、組成レーディングが電子と正孔の非局在化につながり得る。例えば、InPコア(バルクバンドギャップ $E_g = 1.34 \text{ eV}$)をZnSシェル($E_g = 3.54 \text{ eV}$ (立方晶)、 3.91 eV (六方晶))で覆ったInP/ZnSのQDにおける閉じ込めは、InP/ZnSeコア-シェルQD($E_g = 2.82 \text{ eV}$)における閉じ込めよりも強くなるであろう。組成グレーディングされたタイプIのQDの例は、 $\text{In}_{1-x}\text{P}_{1-y}\text{Zn}_x\text{S}_y$ であって、ここで x 及び y は、QDの中心における0から、QDの外周における1へと徐々に増加する。

【0110】

コア-マルチシェルアーキテクチャが使用されている場合、シェルの相対的な厚さが閉じ込めの程度に影響を与え得る。

【0111】

ある特定の材料のコアQDの場合、QDが小さくなるほど、電子と正孔間の重なりが大きくなって、放射寿命が短くなる。従って、特定の発光波長を維持しながらQDコアの直径を小さくする戦略が採用され得る。これは、第1の半導体材料を、同様な格子定数でより小さいバンドギャップを有するような第2の材料と合金化する工程を含んでよい。例えば、InPをInAsと合金化して作られたInAsPナノ粒子は630nmで発光可能であって、同じ波長で発光するInPナノ粒子よりも直径が小さい。また、例えば、CdSをCdSeと合金化して作られたCdSeSナノ粒子は480nmで発光可能であって

、同じ波長で発光するCdSナノ粒子よりも直径が小さい。

【0112】

幾つかの場合では、ナノ粒子の形状が励起状態の寿命に影響を与え得る。例えば、扁長のCdSeのQDの放射寿命は、球状のCdSeナノ粒子の放射寿命よりも僅かに短くなり得る[K. Gong, Y. Zang and D. F. Kelley, J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 20268]。故に、棒状のQD、即ち量子ロッドは、球状のQDよりも短い励起状態の寿命をもたらし得る。ここで、「量子ロッド」は、横方向の寸法x及びyと、長さzをと有する量子ドットを記述するために使用され、ここで、zは、 $z > x, y$ である。或いは、より短い励起状態の寿命は、2次元QDによってもたらされてよく、その量子ドットは、量子閉じ込め領域の横方向の寸法を有し、1乃至5層のモノレイヤの厚さを有する。

10

【実施例】

【0113】

< 実施例1 >

この実施例では、例示的なエレクトロルミネッセンスQD-LEDデバイスを、図7のエネルギー準位図に従って作製した。QD-LEDデバイスの陰極として機能するインジウムスズ酸化物(ITO)基板上に、ZnOナノ粒子をスピンコーティングして60nmの層を形成した。ZnOナノ粒子層は、EILとETLの両方として機能する。次に、インジウム及びリンを含む緑色発光CFQD(登録商標)量子ドット[ナノコ テクノロジーズ リミテッド、マンチェスター、英国]($PL_{max} = 528\text{ nm}$ 、 $FWHM = 39\text{ nm}$)のトルエン溶液を、ZnOナノ粒子層上にスピンコーティングして、加熱してトルエンを蒸発させ、約15nmのQD発光層を形成した。次に、4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)で作られた厚さ40nmのHTLを、熱蒸着により発光層上に形成した。その後、酸化モリブデンで作られた厚さ約10nmのHILを、熱蒸着によりHTL上に形成した。最後に、厚さ約100nmのアルミニウム陰極層を、熱蒸着によりHIL上に形成した。

20

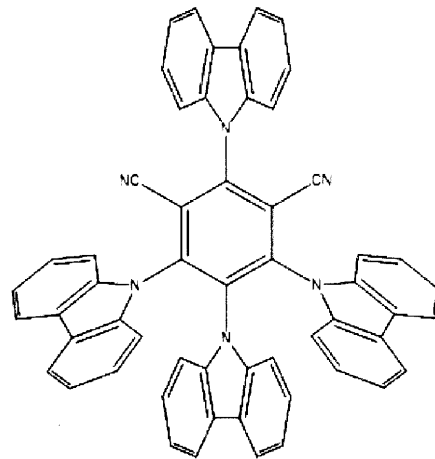
【0114】

< 実施例2 >

実施例2は、TADF分子(以下に示すTADF-1。 $PL_{max} = 548\text{ nm}$ 、 $FWHM = 92\text{ nm}$)を、発光層に隣接するHTLの最初の3nmに、約20wt%のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例1と同じである。従って、発光層に隣接するTCTAの最初の3nmが約20wt%のTADFを有している一方で、発光層に隣接していない残りの37nmは、純粋なTCTAであった。

30

【化 4 9】

**TADF-1**

【0115】

< 実施例 3 >

実施例 3 は、TADF-1 分子を、発光層に隣接する HTL の最初の 5 nm に約 20 wt % のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例 2 と同じである。従って、発光層に隣接する TCTA の最初の 5 nm が約 20 wt % の TADF を有している一方で、発光層に隣接していない残りの 35 nm は純粋な TCTA であった。

【0116】

< 実施例 4 >

実施例 4 は、TADF-1 分子を、発光層に隣接する HTL の最初の 7 nm に約 20 wt % のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例 2 と同じである。従って、発光層に隣接する TCTA の最初の 7 nm が約 20 wt % の TADF を有している一方で、発光層に隣接していない残りの 33 nm は純粋な TCTA であった。

【0117】

< 実施例 5 >

実施例 5 は、TADF-1 分子を、発光層に隣接する HTL の最初の 9 nm に約 20 wt % のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例 2 と同じである。従って、発光層に隣接する TCTA の最初の 9 nm は約 20 wt % の TADF を有している一方で、発光層に隣接していない残りの 31 nm は純粋な TCTA であった。

【0118】

< 実施例 1 乃至 5 の比較性能データ >

図 8 は、実施例 1 乃至 5 の QD-LED デバイスが示した最大輝度 (cd/m^2) 値を示す。このように、TADF を含まない QD-LED デバイス (実施例 1) の最大輝度は約 $4200 \text{ cd}/\text{m}^2$ であった。実施例 2 乃至 3 の QD-LED デバイスは、TADF を含まない QD-LED デバイスよりも低い又はほぼ同じような最大輝度を示したが、TADF をドーピングした厚さが 7 nm と 9 nm である 2 つの層 (実施例 4 乃至 5) では、顕著な輝度増加が観察された。この増加は最大輝度で、TADF ドープ層が 7 nm である (実施例 4) QD-LED デバイスでは約 125 %、TADF ドープ層が 9 nm である (実施例 5) QD-LED デバイスでは約 170 % である。この増加は、オーバーフロー電子が TADF で捕獲されて正孔と再結合して、その後、TADF から QD へエネルギーが移動することによって説明できるだろう。これは、最も大きい増加は、エネルギー移動効率が低下すると予想される計算臨界距離 (4.7 nm) よりもかなり厚い TADF ドープ層の厚さに由来することが注目される。

【0119】

図9は、実施例1乃至5のQD-LEDデバイスが示した外部量子効率(EQE)を示す。示されているように、外部量子効率と電流効率の大幅な増加は、TADFドーブ層が9nmである(実施例5)QD-LEDデバイスにおいてのみ観察される。特定の理論に拘束されるものではないが、この理由は、望ましい移動メカニズムではないTADF分子とTCCTAとの間のエキシプレックス形成に起因するかもしれない。

【0120】

図10は、実施例1乃至5のQD-LEDデバイスの発光スペクトルを示す。「TCCTA Ref」は実施例1に対応しており、「TADF PL」は純粋なTADF分子に対応している。図に示すように、純粋なTADF分子は、 $PL_{max} = 548\text{ nm}$ 、 $FWHM = 92\text{ nm}$ を示す。純粋なTADF分子を除いて、緑色発光CFQD量子ドットが存在する全ての実施例では、QD-LEDデバイスは、 $PL_{max} = 538\text{ nm}$ 及び $FWHM = 42\text{ nm}$ を示す。従って、三重項励起子はTADF分子によって捕捉されて、遅延蛍光のためにQDに送られること、そして、その遅延蛍光はQDを含む発光層に由来することは明らかである。

【0121】

<実施例6>

TADF分子とTCCTAがエキシプレックス励起状態を形成して、その膜のフォトルミネッセンス量子収率(PLQY)を低下させ得ることは分かっている。ホスト材料である3,3-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)ピフェニル(mCBP)は、大きな成功を収めてTADFデバイスに使用されており、膜のPLQYを90%辺りで維持する。そこで、量子ドット発光層とTCCTAのHTLの間にmCBPのHTLバッファが配置された別の実施例のデバイスが提示される。

【0122】

この実施例では、別の例示的なエレクトロルミネッセンスQD-LEDデバイスを、図11のエネルギー準位図に従って作製した。QD-LEDデバイスの陰極として機能するインジウムスズ酸化物(ITO)基板上に、ZnOナノ粒子をスピンコーティングして、60nmの層を形成した。ZnOナノ粒子層は、EILとETLの両方として機能する。次に、緑色発光CFQD量子ドット($PL_{max} = 529\text{ nm}$ 、 $FWHM = 39\text{ nm}$)のトルエン溶液を、ZnOナノ粒子層上にスピンコーティングして、加熱してトルエンを蒸発させ、約15nmのQD発光層を形成した。次に、3,3-ジ(9H-カルバゾール-9-イル)ピフェニル(mCBP)で作られた厚さ約8nmのHTLバッファを、熱蒸着により発光層上に形成した。次に、4,4'-4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニル-アミン(TCCTA)で作られた厚さ40nmのHTLを、熱蒸着によりHTLバッファ上に形成した。その後、酸化モリブデンで作られた厚さ約10nmのHILを、熱蒸着によりHTL上に形成した。最後に、厚さ約100nmのアルミニウム陰極層を、熱蒸着によりHIL上に形成した。

【0123】

<実施例7>

実施例7は、TADF-1分子を、発光層に隣接するHTLバッファのほぼ最初の2nmに約20wt%のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例6と同じである。従って、発光層に隣接するHTLバッファの最初の2nmは、約20wt%のTADFを有している一方で、発光層に隣接していない残りの6nmは純粋なmCBPであった。

【0124】

<実施例8>

実施例8は、TADF-1分子を、発光層に隣接するHTLバッファのほぼ最初の4nmに約20wt%のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例7と同じである。従って、発光層に隣接するHTLバッファの最初の4nmは、約20wt%のTADFを有している一方で、発光層に隣接していない残りの4nmは純粋なmCBPであった。

。

【0125】

< 実施例 9 >

実施例 9 は、TADF - 1 分子を、発光層に隣接する HTL バッファのほぼ最初の 6 nm に約 20 wt % のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例 7 と同じである。従って、発光層に隣接する HTL バッファの最初の 6 nm は、約 20 wt % の TADF を有している一方で、発光層に隣接していない残りの 2 nm は純粋な mCBP であった。

。

【0126】

< 実施例 10 >

実施例 10 は、TADF - 1 分子を、発光層に隣接する HTL バッファ層全体に約 20 wt % のドーピング濃度でドーピングした以外は実施例 7 と同様である。

【0127】

< 実施例 11 >

この実施例では、図 11 のエネルギー準位図に従ってエレクトロルミネッセンス QD - LED デバイスを作製した。QD - LED デバイスの陰極として機能するインジウムスズ酸化物 (ITO) 基板の上に ZnO ナノ粒子をスピンコーティングして、60 nm の層を形成した。ZnO ナノ粒子層は、EIL と ETL の両方として機能する。次に、緑色発光 CFQD 量子ドット ($PL_{max} = 528 \text{ nm}$ 、 $FWHM = 39 \text{ nm}$) のトルエン溶液を ZnO ナノ粒子層上にスピンコーティングして、加熱してトルエンを蒸発させ、約 15 nm の QD 発光層を形成した。次に、4,4',4''-トリス (N-カルバゾリル) トリフェニル-アミン (TCCTA) で作られた厚さ 40 nm の HTL を、熱蒸着により発光層上に形成した。次に、酸化モリブデンで作られた厚さ約 10 nm の HIL を、熱蒸着により HTL 上に形成した。最後に、厚さ約 100 nm のアルミニウム陰極層を、熱蒸着により HIL 上に形成した。実施例 11 は、QD - LED デバイスが mCBP の HTL バッファ及び TADF 分子を含まないことを除いて実施例 6 乃至 10 と同様である。それは、単に QD 含有 QD - LED デバイスである。

【0128】

< 実施例 6 乃至 11 の性能比較データ >

図 12 は、実施例 6 乃至 11 の QD - LED デバイスが示した最大輝度 (cd/m^2) の値を示している。図示されているように、TADF を含まない QD - LED デバイス (実施例 6) は、約 $3800 \text{ cd}/\text{m}^2$ の最大輝度を示した。TADF 及び mCBP を含まない QD - LED デバイス (実施例 11、「Ref」と表示) は、約 $4200 \text{ cd}/\text{m}^2$ の最大輝度を示した。2 nm の TADF ドープ mCBP 層 (実施例 7) では、輝度の僅かな増加が観察された。4 nm、6 nm 及び 8 nm の TADF ドープ mCBP 層では、輝度の顕著な増加が観察された (実施例 8 乃至 10)。具体的には、4 nm の TADF ドープ mCBP 層 (実施例 8) の QD - LED デバイスでは約 145 %、6 nm の TADF ドープ mCBP 層 (実施例 9) の QD - LED デバイスでは約 225 %、8 nm の TADF ドープ mCBP 層 (実施例 9) の QD - LED デバイスでは約 230 % の輝度の増加が最大輝度で観察された。この増加は、オーバーフロー電子が TADF で捕獲されて正孔と再結合して、その後の TADF から QD へエネルギーが移動することによって説明できるであろう。計算された臨界距離 (4.7 nm) を超えるとエネルギー移動効率が低下すると予想され、最も大きい増加は、その臨界距離よりもかなり厚い TADF ドープ層の厚さからもたらされることは注目すべき点である。

【0129】

図 13 は、実施例 6 乃至 11 の QD - LED デバイスが示す外部量子効率 (EQE) を示しており、実施例 11 には「Ref」と付されている。図示されているように、外部量子効率及び電流効率の有意な増加は、4、6 及び 8 nm の TADF ドープ mCBP 層 (実施例 8 乃至 10) の QD - LED デバイスにおいてのみ観察された。

【0130】

10

20

30

40

50

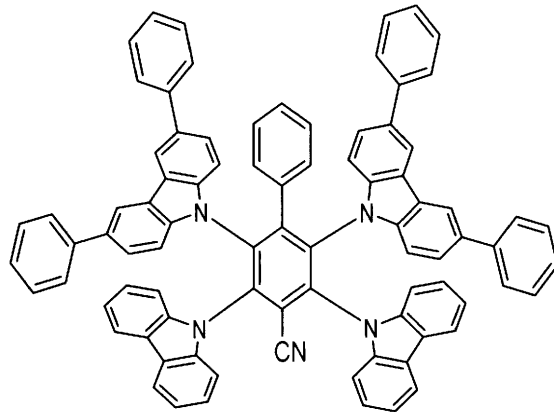
図 1 4 は、実施例 6 乃至 1 1 の Q D - L E D デバイスの発光スペクトルを示す。「T C T A R e f」は実施例 1 に対応し、「m C B P R e f」は実施例 6 に対応し、「T A D F P L」は純粋な T A D F 分子に対応している。図示されているように、純粋な T A D F 分子は、 $P L_{m a x} = 548 \text{ nm}$ 及び $F W H M = 92 \text{ nm}$ を示す。純粋な T A D F 分子を除いた、緑色発光 C F Q D 量子ドットが存在する全ての実施例において、Q D - L E D デバイスは、 $P L_{m a x} = 538 \text{ nm}$ 及び $F W H M = 42 \text{ nm}$ を示す。従って、三重項励起子は T A D F 分子によって捕捉され、遅延蛍光のために Q D に送られること、そして、そのような遅延蛍光は Q D を含む発光層に由来することは明らかである。

【0131】

< 実施例 1 2 >

本実施例では、T A D F 分子及び量子ドットを含む発光膜を作製した。インジウム及びリンを含む緑色発光 C F Q D 量子ドット [ナノコ テクノロジーズ リミテッド、マンチエスター、英国] ($P L_{m a x} = 527 \text{ nm}$ 、 $F W H M = 40 \text{ nm}$) のトルエン溶液を 2 mg / mL の濃度で調製した。また、空色発光 T A D F 分子 (T A D F - 2 (下図。膜として堆積した場合において $P L_{m a x} = 486 \text{ nm}$ 、 $F W H M = 81 \text{ nm}$)) のトルエン溶液を、 10 mg / mL の濃度で調製した。

【化 5 0】



TADF-2

【0132】

0.25 mL の T A D F 溶液と 5 mL の Q D 溶液とを混ぜ合わせて、石英ガラス基板上に $2,000 \text{ rpm}$ の速度で 60 秒間スピンコーティングして、 20 nm の膜を形成した。

【0133】

P L スペクトル及び過渡 P L 特性を測定した。図 1 5 に示されているように、P L スペクトルは、単一の発光ピーク ($P L_{m a x} = 535 \text{ nm}$ 、 $F W H M = 39 \text{ nm}$) を示し、T A D F 分子から Q D へのエネルギー移動を示唆している。図 1 6 は、P L 強度対時間を示している。過渡 P L 特性を用いて過渡寿命 (transient lifetime) を計算すると、即発成分 $\tau_1 = 0.124 \mu \text{ s}$ 及び遅延成分 $\tau_2 = 1.356 \mu \text{ s}$ であった。比較として、同じ濃度の Q D のみの膜の過渡寿命は、 $\tau_1 = 0.02 \mu \text{ s}$ 及び $\tau_2 = 0.14 \mu \text{ s}$ であった。Q D のみの膜と比較して複合 T A D F - Q D 膜の遅延成分の寿命が長いことは、T A D F 分子から Q D へのエネルギー移動を更に示唆しているであろう。全体として、これらの結果は、T A D F 分子から Q D へのエネルギー移動プロセスをもたらす複合膜における T A D F 分子と Q D の適合性を実証している。

【0134】

< 実施例 1 3 >

この実施例では、例示的なエレクトロルミネッセンスQD-LEDデバイスを、図17のエネルギー準位図に従って作製した。QD-LEDデバイスの陰極として機能するインジウムスズ酸化物(ITO)基板上に、約 $Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$ の化学量論的組成を有するMgドープZnOナノ粒子をスピンコーティングして80nmの層を形成した。MgドープZnOナノ粒子層は、EILとETLの両方として機能する。次に、インジウム及びリンを含む緑色発光CFQD量子ドット[ナノコテクノロジーズ リミテッド、マンチェスター、英国]($PL_{max} = 525\text{ nm}$ 、 $FWHM = 40\text{ nm}$)のトルエン溶液を、MgドープZnOナノ粒子層上にスピンコーティングして、加熱してトルエンを蒸発させ、約10nmのQD発光層を形成した。続いて、厚さ約6nmのmCBPのHTLバッファ層を、熱蒸着により発光層上に形成した。次に、13nmのTCTA層と30nmの1,2-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)層とで構成されたデュアルHTLを、熱蒸着により発光層上に形成した。その後、酸化モリブデンで作られた厚さ約10nmのHILを、熱蒸着によりHTL上に形成した。最後に、厚さ約100nmのアルミニウム陰極層を、熱蒸着によりHIL上に形成した。

【0135】

< 実施例 14 >

実施例14は、QD層の厚さを15nmに増やして、TADF分子(TADF-2。 $PL_{max} = 486\text{ nm}$ 、 $FWHM = 81\text{ nm}$)を、発光層に隣接するmCPBのHTLバッファ層に約30wt%のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例13と同じである。

【0136】

< 実施例 15 >

実施例15は、QD層の厚さを10nmにした以外は実施例14と同じである。

【0137】

< 実施例 16 >

実施例16は、TADF分子を、発光層に隣接するmCPBのHTLバッファ層に、約40wt%のドーピング濃度でドーピングしたことを除いて、実施例14と同様であった。

【0138】

< 実施例 17 >

実施例17は、QD層の厚さを10nmとした以外は実施例16と同じであった。

【0139】

< 実施例 13 乃至 17 の性能比較データ >

実施例13乃至17で調製したデバイスの光学特性は、表2に纏められており、図18及び図19に示されている。概して、実施例13乃至17は、1)純粋なZnOナノ粒子層ではなく、MgドープZnOナノ粒子層をEIL及びETLとして使用していること、2)より多量のTADFをmCBP層に使用していること(30乃至40wt%のTADF)、及び、3)TCTAの単一のHTLではなくTCTA/TAPCのデュアルHTLを使用していることで、電荷バランスを改善している点で、実施例1乃至12とは異なっていた。最も高い14.73%のEQEは、厚さ10nmのQD層にて40%のTADFドーピングレベルで見られた(実施例17)。TADF分子のPLスペクトル及びQDのELスペクトルと比較した実施例15のELスペクトルを図20に示す。図に示されているように、QDとTADF分子で構成されたデバイスの発光は、全てQD層からのものである。

10

20

30

40

【表 2】

実施例	Q D 層 厚さ (nm)	mCBP:TADF (T A D F の w t %)	最大輝度 (cd/m ²)	500 cd/m ² での EQE (%)	1,000 cd/m ² での EQE (%)
13 (対照 Q D のみ)	10	0 (TADF 無し)	4,265	6.52	6.24
14	15	30	6,317	13.32	12.23
15	10	30	6,792	8.57	8.12
16	15	40	4,750	9.75	8.85
17	10	40	6,220	14.73	13.55

表 2

【0140】

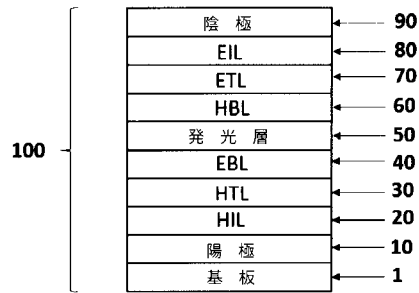
< マルチエレメントディスプレイ >

本開示の様々な態様に従って、本明細書に記載の Q D 及び T A D F 分子を含むエレクトロルミネッセンス (E L) デバイスは、マルチエレメント表示デバイスを作成するために使用されてよい。例えば、表示パネルは、赤、緑、及び青 (R G B) 画素から構成されてよい。R G B 画素のうちの 1 つ、2 つ、又は 3 つ全ての画素は、Q D 及び T A D F 分子を含むエレクトロルミネッセンス素子で構成されてよい。R G B の画素のうち 1 つ又は 2 つだけが Q D 及び T A D F 分子を含むエレクトロルミネッセンス素子で構成される場合、残りの画素は、Q D - E L デバイス (Q D を含むが T A D F 分子を含まない E L デバイス)、T A D F - E L デバイス (T A D F 分子を含むが Q D を含まない E L デバイス)、T A D F 超蛍光デバイス (T A D F 分子が、例えば有機分子などの別の種類の発光材料と組み合わせ使用されて、超蛍光を達成するデバイス)、及び O L E D デバイス (Q D も T A D F 分子も含まない有機発光ダイオード) のうちの 1 つ又は複数を構成されてよい。例えば、Q D 及び T A D F 分子を含む青色画素が、緑色 Q D - E L 画素及び赤色 O L E D 画素とを組み合わせ使用されてよい。また、例えば、Q D 及び T A D F 分子を含む青色画素が、緑色 Q D - E L 画素と赤色発光 Q D 及び T A D F 分子を有する画素と組み合わせられて使用されてよい。これらデバイスは、電荷輸送層を共有しなくてよく、或いは、1 又は複数の電荷輸送層を共有してよい。例えば、E T L は、サブピクセルにわたって共通であってよく、又は、或いは、p 型正孔輸送層が共通であってよい。

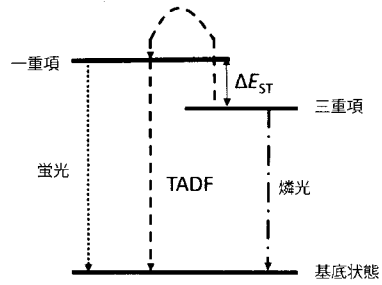
【0141】

本発明並びにその目的、特徴及び利点を詳細に説明してきたが、他の実施形態は本発明によって包含される。最後に、当該分野における通常の知識を有する者は、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲から逸脱することなく、本発明の目的を遂行する他の構成を設計又は変更するための基礎として、開示された概念及び特定の実施形態を容易に使用できることを理解するはずである。

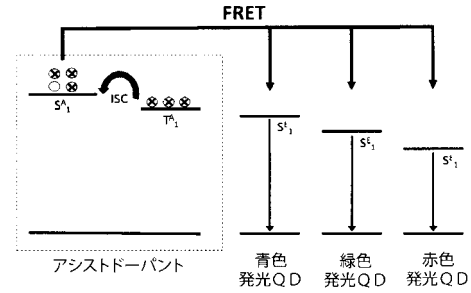
【図 1】



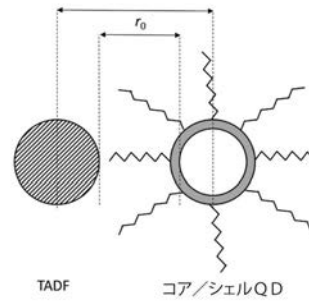
【図 2】



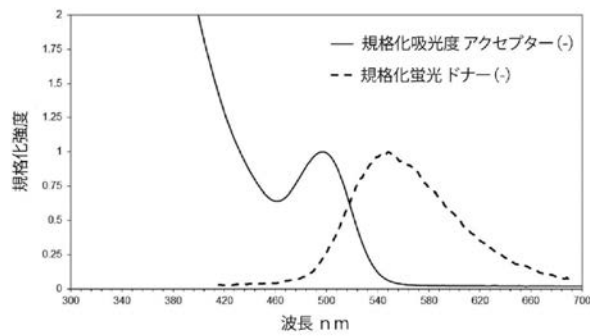
【図 3】



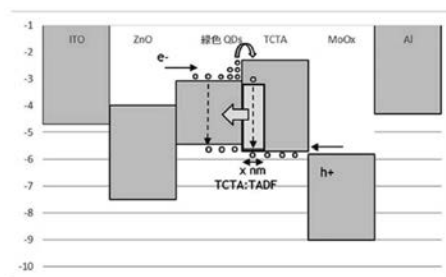
【図 4】



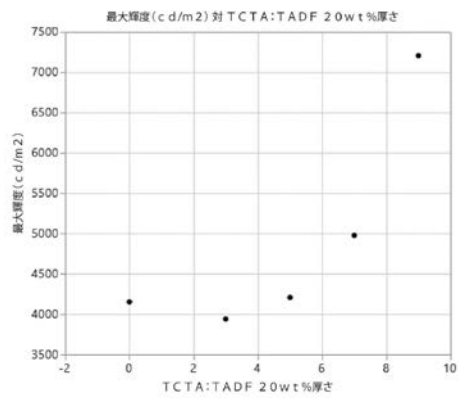
【図 5】



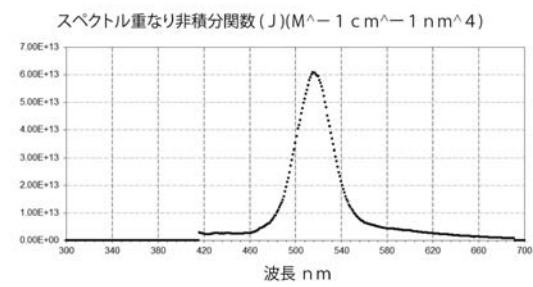
【図 7】



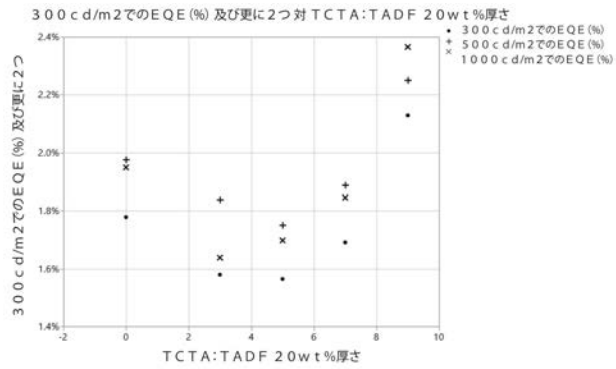
【図 8】



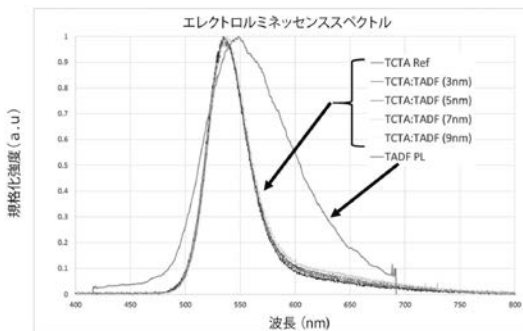
【図 6】



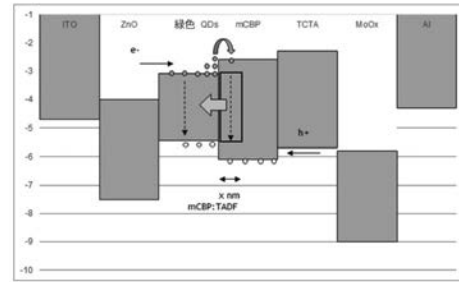
【図 9】



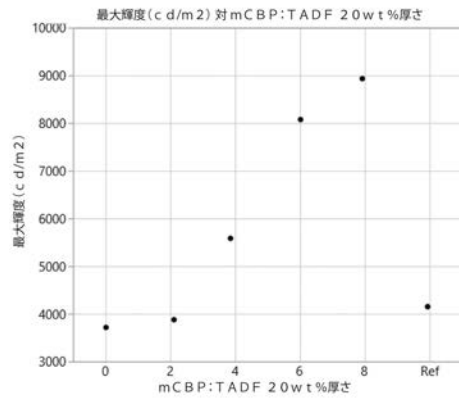
【図 10】



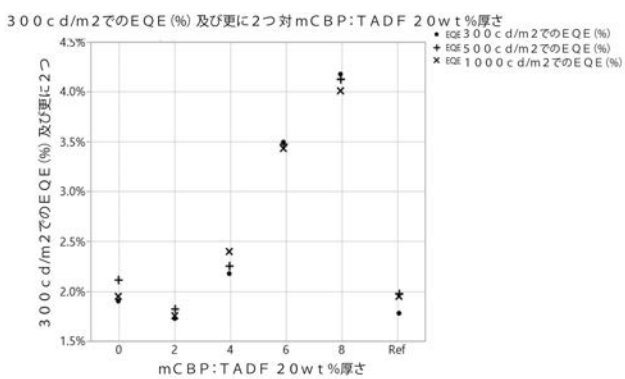
【図 11】



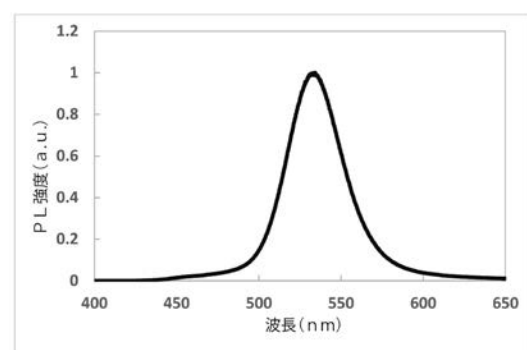
【図 12】



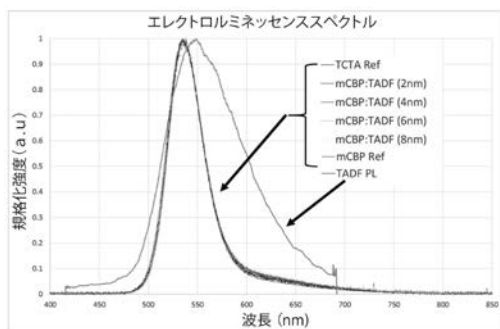
【図 13】



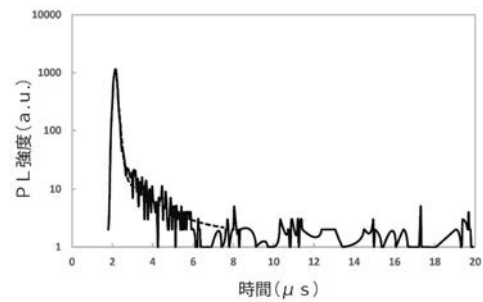
【図 15】



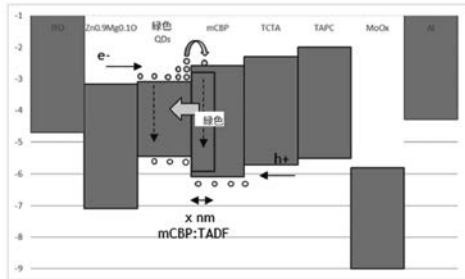
【図 14】



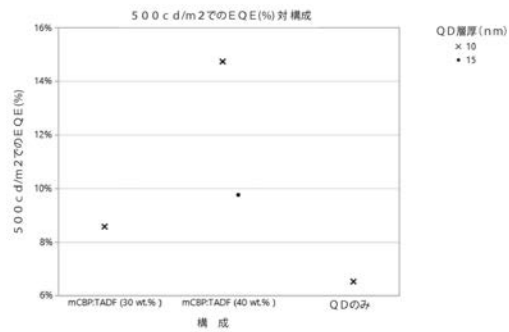
【図 16】



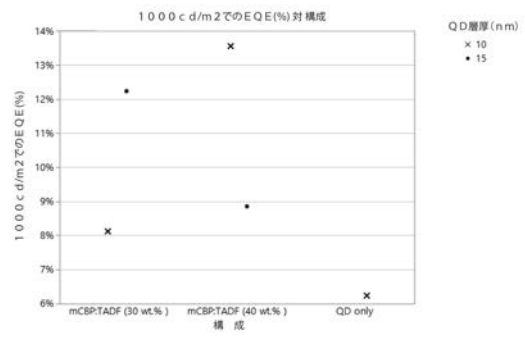
【図 17】



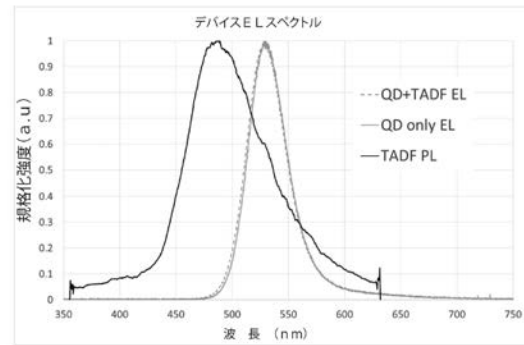
【図 18】



【図 19】



【図 20】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2019/000393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L33/50 H01L51/50 C09K11/06 C09K11/70 C09K11/62 C09K11/67 ADD. 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) H01L C09K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106 997 926 A (KUNSHAN NEW FLAT PANEL DISPLAY TECHNOLOGY CT CO LTD) 1 August 2017 (2017-08-01) example 1 to 5 the whole document	1-8
X	CN 106 997 890 A (KUNSHAN NEW FLAT PANEL DISPLAY TECHNOLOGY CT CO LTD) 1 August 2017 (2017-08-01) embodiments 1 to 7 paragraph [0036] claims 5,8 tables 1, 2 the whole document ----- -/--	1-8
☒ 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 30 August 2019		Date of mailing of the international search report 04/11/2019
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ziegler, Jan

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2019/000393

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 2015/135625 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 17 September 2015 (2015-09-17) examples 2, E1 claim 10 page 7 - page 8 page 54 - page 55 table 1 the whole document	1-8
X	----- CN 106 997 889 A (KUNSHAN NEW FLAT PANEL DISPLAY TECHNOLOGY CT CO LTD) 1 August 2017 (2017-08-01) embodiments 1 and 2 the whole document	1-8
X	----- US 2018/053907 A1 (HE YUEDI [CN] ET AL) 22 February 2018 (2018-02-22) paragraphs [0042], [0057] - [0066] claims 1-20 the whole document	1-8
A	----- RYOICHI ISHIMATSU ET AL: "Solvent Effect on Thermally Activated Delayed Fluorescence by 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyan obenzene", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, vol. 117, no. 27, 12 June 2013 (2013-06-12), pages 5607-5612, XP055122928, ISSN: 1089-5639, DOI: 10.1021/jp404120s figure 1 the whole document	1
A	----- US 2016/268516 A1 (TANAKA TATSUO [JP] ET AL) 15 September 2016 (2016-09-15) paragraph [0180] the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2019/000393

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 106997926	A	01-08-2017	NONE	
CN 106997890	A	01-08-2017	NONE	
WO 2015135625	A1	17-09-2015	CN 106103648 A EP 3116973 A1 JP 2017509165 A KR 20160132983 A KR 20190018573 A TW 201600583 A US 2017084844 A1 WO 2015135625 A1	09-11-2016 18-01-2017 30-03-2017 21-11-2016 22-02-2019 01-01-2016 23-03-2017 17-09-2015
CN 106997889	A	01-08-2017	NONE	
US 2018053907	A1	22-02-2018	EP 3419070 A1 JP 2019508836 A US 2018053907 A1 WO 2017140159 A1	26-12-2018 28-03-2019 22-02-2018 24-08-2017
US 2016268516	A1	15-09-2016	JP 6304255 B2 JP W02015022987 A1 KR 20160030402 A US 2016268516 A1 WO 2015022987 A1	04-04-2018 02-03-2017 17-03-2016 15-09-2016 19-02-2015

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB2019/000393**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-8

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ IB2019/ 000393

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-8

emissive layer comprising QDs and TADF molecules

2. claims: 9-26

electroluminescent display device comprising a) an emissive layer comprising QDs and b) a layer adjacent to said emissive layer, wherein said layer comprises TADF molecules.

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 K 11/55 (2006.01)	H 0 5 B 33/22 A	
C 0 9 K 11/64 (2006.01)	C 0 9 K 11/08 Z N M J	
C 0 9 K 11/77 (2006.01)	C 0 9 K 11/54	
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	C 0 9 K 11/55	
	C 0 9 K 11/64	
	C 0 9 K 11/77	
	C 0 9 K 11/06 6 9 0	
	C 0 9 K 11/08 G	

(31)優先権主張番号 62/673,344

(32)優先日 平成30年5月18日(2018.5.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 グレスティ, ナタリー

イギリス国 エム 1 3 9 エヌティー マンチェスター, グラフトン ストリート 4 6

(72)発明者 ハリス, ジェームズ

イギリス国 エム 1 3 9 エヌティー マンチェスター, グラフトン ストリート 4 6

(72)発明者 ピケット, ナイジェル

イギリス国 エム 1 3 9 エヌティー マンチェスター, グラフトン ストリート 4 6

(72)発明者 リュー, ブーガン

イギリス国 エム 1 3 9 エヌティー マンチェスター, グラフトン ストリート 4 6

(72)発明者 遠藤 礼隆

福岡県福岡市西区九大新町 4 番地 1 福岡市産学連携交流センター 2 号棟 2 7 7 号室

(72)発明者 ブラウン, クリス

福岡県福岡市西区九大新町 4 番地 1 福岡市産学連携交流センター 2 号棟 2 7 7 号室

F ターム(参考) 3K107 AA05 BB01 CC04 CC07 CC21 DD53 DD57 DD66 DD68 DD69

DD71 DD72 DD73 DD74 DD75 DD76 DD78 DD85 FF13 FF14

4H001 CA05 CC13 CC14 XA03 XA08 XA12 XA13 XA20 XA30 XA31

XA39 XA55