

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2015/111365

発行日 平成29年3月23日 (2017. 3. 23)

(43) 国際公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 Z NMG	3 K 1 0 7
C09K 11/00 (2006.01)	C09K 11/00 F	4 H 0 0 1
B82Y 20/00 (2011.01)	B82Y 20/00	
H05B 33/14 (2006.01)	H05B 33/14 Z	
H05B 33/20 (2006.01)	H05B 33/20	
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 58 頁)

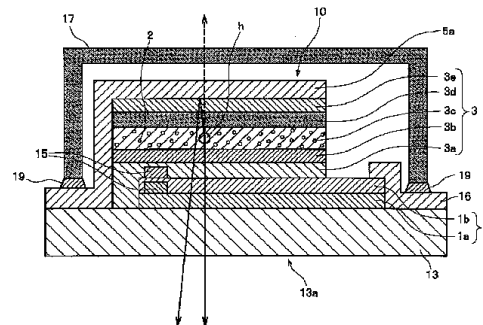
出願番号	特願2015-558771 (P2015-558771)	(71) 出願人	000001270
(21) 国際出願番号	PCT/JP2014/084698		コニカミノルタ株式会社
(22) 国際出願日	平成26年12月26日 (2014. 12. 26)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(31) 優先権主張番号	特願2014-10806 (P2014-10806)	(74) 代理人	110001807
(32) 優先日	平成26年1月23日 (2014. 1. 23)		特許業務法人磯野国際特許商標事務所
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	広沢 昇太
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号コニカミノルタ株式会社内
		F ターム (参考)	3K107 AA05 BB01 BB02 BB03 BB06 CC45 DD57 4H001 CA02 CC03 CC07 CC13 XA16 XA34 XA48

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 量子ドット材料および電界発光素子

(57) 【要約】

短時間で効率的に非発光領域を形成することのできる量子ドット材料および電界発光素子を提供することである。光反応性の官能基を備えることを特徴とする量子ドット材料（２）により上記課題を解決する。また、基板（１３）上に、第一電極（１）と、少なくとも１層の発光層（３ｃ）を含む機能層（３）と、第二電極（５a）と、を有する電界発光素子（１０）であって、前記少なくとも１層の発光層（３ｃ）は、量子ドット材料（２）を含み、前記量子ドット材料（２）は、所定の量子ドット材料（２）であることを特徴とする電界発光素子（１０）により上記課題を解決する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

光反応性の官能基を備えることを特徴とする量子ドット材料。

【請求項 2】

前記光反応性の官能基は、アゾ基を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の量子ドット材料。

【請求項 3】

表面修飾剤により表面修飾されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の量子ドット材料。

【請求項 4】

基板上に、第一電極と、少なくとも 1 層の発光層を含む機能層と、第二電極と、を有する電界発光素子であって、

前記少なくとも 1 層の発光層は、量子ドット材料を含み、

前記量子ドット材料は、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の量子ドット材料であることを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、量子ドット材料および電界発光素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、薄型の発光材料として有機発光素子が注目されている。

電界発光素子の中でも有機材料のエレクトロルミネッセンス (Electro Luminescence : EL) を利用した有機発光素子 (いわゆる有機 EL 素子) は、数 V ~ 数十 V 程度の低電圧で発光が可能な薄膜型の完全固体素子であり、高輝度、高発光効率、薄型、軽量といった多くの優れた特徴を有している。このため、各種ディスプレイのバックライト、看板や非常灯等の表示板、照明光源等の面発光体として近年注目されている。

【0003】

このような有機 EL 素子は、2 枚の電極間に有機材料からなる発光層が配置された構成であり、発光層で生じた発光光は電極を透過して外部に取り出される。このため、2 枚の電極のうちの少なくとも一方は透明電極として構成され、透明電極側から発光光が取り出される。また、有機 EL 素子は、低電力で高い輝度を得ることができ、視認性、応答速度、寿命、消費電力の点で優れている。

【0004】

ここで、このような有機 EL 素子において、ガラス基板上に積層された有機機能層に対して紫外線を照射し、当該照射部分を劣化させることで非発光領域を形成するパターニング方法が提供されている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0005】

しかしながら、有機 EL 素子が、樹脂基板上に一对の電極及び有機機能層等を積層して構成される場合、有機機能層に紫外線を照射してパターニングを行うと (例えば、特許文献 2 参照)、樹脂基板にも紫外線が照射されて樹脂基板が黄変してしまう現象が生じる。このため、有機機能層に紫外線を照射する時間を短くする必要がある、当該有機機能層の発光を十分に失わせた非発光領域を形成することができなかった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献 1】 特許第 2 7 9 3 3 7 3 号公報

【特許文献 2】 特開 2 0 0 5 - 1 8 3 0 4 5 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、短時間で効率的に非発光領域を形成することのできる量子ドット材料および電界発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明の上記課題は、下記の構成により解決される。

【 0 0 0 9 】

１．光反応性の官能基を備えることを特徴とする量子ドット材料。

【 0 0 1 0 】

２．前記光反応性の官能基は、アゾ基を含むことを特徴とする前記１に記載の量子ドット材料。

【 0 0 1 1 】

３．表面修飾剤により表面修飾されていることを特徴とする前記１または前記２に記載の量子ドット材料。

【 0 0 1 2 】

４．基板上に、第一電極と、少なくとも１層の発光層を含む機能層と、第二電極と、を有する電界発光素子であって、前記少なくとも１層の発光層は、量子ドット材料を含み、前記量子ドット材料は、前記１から前記３のいずれか１つに記載の量子ドット材料であることを特徴とする電界発光素子。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、短時間で効率的に非発光領域を形成することのできる量子ドット材料および電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図１】本発明の実施形態に係る電界発光素子の概略構成を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【 0 0 1 6 】

まず、本発明に係る電界発光素子の構成の概要およびその製造方法の一連の流れを説明した後、主要各層の詳細とその製造方法について説明する。

< 電界発光素子の構成（概要） >

本発明に係る電界発光素子は、種々の構成を採り得るが、一例を図１に示す。

【 0 0 1 7 】

図１に示すとおり、本発明に係る電界発光素子１０は、基板１３上に設けられており、基板１３側から順に、第一電極（透明電極）１、有機材料等を用いて構成された機能層（発光機能層）３、及び第二電極（対向電極）５ａをこの順に積層して構成されている。第一電極１（電極層１ｂ）の端部には、取り出し電極１６が設けられている。第一電極１と外部電源（図示略）とは、取り出し電極１６を介して、電気的に接続される。電界発光素子１０は、発生させた光（発光光ｈ）を、少なくとも基板１３側から取り出すように構成されている。

【 0 0 1 8 】

また、電界発光素子１０の層構造が限定されることはなく、一般的な層構造であって良い。ここでは、第一電極１がアノード（すなわち陽極）として機能し、第二電極５ａがカソード（すなわち陰極）として機能することとする。この場合、例えば、機能層３は、アノードである第一電極１側から順に正孔注入層３ａ／正孔輸送層３ｂ／発光層３ｃ／電子

10

20

30

40

50

輸送層 3 d / 電子注入層 3 e を積層した構成が例示されるが、このうち、少なくとも発光層 3 c を有することが必須である。正孔注入層 3 a 及び正孔輸送層 3 b は、正孔輸送注入層として設けられても良い。電子輸送層 3 d 及び電子注入層 3 e は、電子輸送注入層として設けられても良い。また、これらの機能層 3 のうち、例えば、電子注入層 3 e は無機材料で構成されている場合もある。

【 0 0 1 9 】

また、機能層 3 は、これらの層の他にも正孔阻止層や電子阻止層等が必要に応じて必要箇所に積層されていても良い。さらに、発光層 3 c は、各波長領域の発光光を発生させる各色発光層を有し、これらの各色発光層を、非発光性の中間層を介して積層させた構造としても良い。中間層は、正孔阻止層、電子阻止層として機能しても良い。さらに、カソードである第二電極 5 a も、必要に応じた積層構造であっても良い。このような構成において、第一電極 1 と第二電極 5 a とで機能層 3 が挟持された部分のみが、電界発光素子 1 0 における発光領域となる。

10

【 0 0 2 0 】

また、以上のような層構成においては、第一電極 1 の低抵抗化を図ることを目的とし、第一電極 1 の電極層 1 b に接して補助電極 1 5 が設けられていても良い。

【 0 0 2 1 】

以上のような構成の電界発光素子 1 0 は、有機材料等を用いて構成された機能層 3 の劣化を防止することを目的として、基板 1 3 上において後述する封止材 1 7 で封止されている。この封止材 1 7 は、接着剤 1 9 を介して基板 1 3 側に固定されている。ただし、第一電極 1 (取り出し電極 1 6) 及び第二電極 5 a の端子部分は、基板 1 3 上において機能層 3 によって互いに絶縁性を保った状態で封止材 1 7 から露出させた状態で設けられていることとする。

20

【 0 0 2 2 】

また、本発明に係る電界発光素子 1 0 は、機能層 3 の所定領域に、所定の波長の光が照射されることにより、当該照射部分が非発光領域とされているものである。

【 0 0 2 3 】

< 電界発光素子の製造方法 >

本発明の電界発光素子の製造方法は、基板上に第一電極、機能層及び第二電極を積層して形成する積層工程と、所定の波長の光を前記機能層の所定領域に照射する光照射工程と、を有する。

30

ここでは、一例として、図 1 に示す電界発光素子 1 0 の製造方法を説明する。

【 0 0 2 4 】

(1) 積層工程

本発明に係る電界発光素子の製造方法では、基板 1 3 上に、第一電極 1、機能層 3 及び第二電極 5 a を積層して形成する工程 (積層工程) を行う。

まず、基板 1 3 を準備し、基板 1 3 上に、例えば、窒素原子を含んだ含窒素化合物からなる下地層 1 a を、 $1\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 100\ \text{nm}$ の範囲内の層厚になるように蒸着法等の適宜の方法により形成する。

【 0 0 2 5 】

次に、銀 (又は銀を主成分とする合金) からなる電極層 1 b を、 $12\ \text{nm}$ 以下、好ましくは $4\sim 9\ \text{nm}$ の層厚になるように、蒸着法等の適宜の方法により下地層 1 a 上に形成し、アノードとなる第一電極 1 を作製する。同時に、第一電極 1 端部に、外部電源と接続される取り出し電極 1 6 を蒸着法等の適宜の方法に形成する。

40

【 0 0 2 6 】

次に、この上に、正孔注入層 3 a、正孔輸送層 3 b、発光層 3 c、電子輸送層 3 d、電子注入層 3 e の順に積層し、機能層 3 を形成する。

これらの各層の形成は、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法、蒸着法、印刷法等があるが、均質な層が得られ易く、かつ、ピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法又はスピンコート法が特に好ましい。更に、層ごとに異なる形成法を適用して

50

も良い。これらの各層の形成に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は使用する化合物の種類等により異なるが、一般にボート加熱温度 $50 \sim 450$ 、真空度 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa、蒸着速度 $0.01 \sim 50$ nm/秒、基板温度 $-50 \sim 300$ 、層厚 $0.1 \sim 5$ μ m の範囲内で、各条件を適宜選択することが望ましい。

【0027】

以上のようにして機能層3を形成した後、この上部にカソードとなる第二電極5aを、蒸着法やスパッタ法などの適宜の形成法によって形成する。この際、第二電極5aは、機能層3によって第一電極1に対して絶縁状態を保ちつつ、機能層3の上方から基板13の周縁に端子部分を引き出した形状にパターン形成する。

【0028】

10

(2) 封止工程

積層工程の後には、機能層3を封止する工程（封止工程）を行う。

すなわち、第一電極1（取り出し電極16）及び第二電極5aの端子部分を露出させた状態で、基板13上に、少なくとも機能層3を覆う封止材17を設ける。

【0029】

(3) 光照射工程

本発明に係る電界発光素子の製造方法では、更に、機能層3の所定のパターン領域に対して、所定の波長の光を照射して、当該照射部分を非発光領域とする工程（光照射工程）を行う。

【0030】

20

光照射工程において、その光照射方法は、機能層3の所定パターン領域に光照射することで当該照射部分を非発光領域とすることができれば、いずれの方法であっても良く、特定の方法に限定されるものではない。

【0031】

光照射工程において照射される光は、特に限定されない。しかし、少なくとも紫外線を含むのが好ましく、可視光又は赤外線を更に含有していても良い。また、 340 nm以下の波長成分を含まない光であるのが好ましい。これにより、基板13として樹脂基板を用いた場合、当該樹脂基板をより確実に変色させることなく、光照射領域において機能層3の発光機能を失わせて、発光パターンを有する電界発光素子10を製造することができる。

30

ここで、本発明において、紫外線とは、その波長がX線よりも長く、可視光の最短波長より短い電磁波をいい、具体的には波長が、 $1 \sim 400$ nmのものである。

また、本発明において「 340 nm以下の波長成分を含まない光」とは、 340 nm以下の波長成分の光透過率が 50% 以下（カット波長が 340 nm）の光学フィルターに透過させた光をいう。また、レーザー光を照射する場合には、「 340 nm以下の波長成分を含まない光」は、 340 nmより大きく 400 nm以下の波長のレーザー光をいう。

【0032】

紫外線の発生手段及び照射手段は、従来公知の装置等により紫外線を発生させ、かつ、照射すれば良く、特に限定されない。具体的な光源としては、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水素（重水素）ランプ、希ガス（キセノン、アルゴン、ヘリウム、ネオンなど）放電ランプ、窒素レーザー、エキシマレーザー（XeCl, XeF, KrF, KrClなど）、水素レーザー、ハロゲンレーザー、各種可視（LD）赤外レーザーの高調波（YAGレーザーのTHG（Third Harmonic Generation）光など）等が挙げられる。

40

【0033】

光を照射する方法としては、機能層3のパターン領域に光を照射することで当該照射部分を非発光領域とすることができれば、いずれの方法であっても良い。そして、 340 nm以下の波長成分を含まない光を照射する場合は、 340 nmより大きく 400 nm以下の波長成分のレーザー光を照射する方法、又は、光源から照射される光を、 340 nm以下の波長成分を吸収する光学フィルターに通す方法が挙げられる。そのような光学フィルターとしては、例えば、五鈴精工硝子株式会社製の紫外線吸収フィルターを用いることが

50

できる。

レーザー光を照射する方法においては、機能層 3 に対してレーザー光をスポット状に照射し、レーザー光源と機能層 3 とを相対移動させることによって、レーザー光照射位置を走査させ、パターン領域に光を照射する。

また、照射光を光学フィルターに通す方法においては、機能層 3 のパターン領域以外をマスクで遮蔽し、機能層 3 のパターン領域の全面に対して光学フィルターを介した光を照射する。

【 0 0 3 4 】

このような光照射工程は、封止工程の後に行われることが好ましい。

ここで、第二電極 5 a が透光性を有していない場合、光の照射は、基板 1 3 の光取り出し面 1 3 a 側から行う。この場合、基板 1 3 を介して機能層 3 に光を照射することになるため、基板 1 3 が照射光をある程度吸収する点を考慮して、通常は、光照射時間を十分に確保する必要がある。

しかし、本発明では、光反応性の官能基を備える量子ドット材料を発光層に含有させていることにより、非発光領域を時間をかけず迅速に形成することができる。これにより、製造される電界発光素子の品質を低下させることなく、光照射工程を行うことができる。また、封止工程後に光照射工程を行うため、封止後の素子を大気中（開放系）に曝すことが可能であり、光照射工程をチャンバ内等の閉鎖系で行う必要がない。このため、低コスト且つ簡易な製造工程で、発光パターンを有する電界発光素子を製造することができる。

なお、光照射工程は、封止工程の前に行うものであっても良く、積層工程において機能層 3 を形成した後であって第二電極 5 a を形成する前に行われるものであっても良い。この場合には、基板 1 3 側から光を照射しても良いし、機能層 3 側から光を照射しても良い。

【 0 0 3 5 】

また、光照射工程において、光強度又は照射時間等を調整して、光照射量を変化させることにより、当該光照射量に応じて光照射部分の発光輝度を変化させることが可能である。光照射量が多いほど発光輝度は減衰し、光照射量が少ないほど発光輝度の減衰率は小さい。したがって、光照射量が 0、すなわち、光未照射の場合には、発光輝度は最大である。

これにより、製造される電界発光素子において、発光輝度の強弱（コントラスト）を付けることが可能であり、駆動電流の増減によってもコントラストを変化させることが可能である。また、輝度の減衰に伴い駆動電圧が高電圧化するが、この輝度 - 電圧特性は経時的に安定している。よって、発光時に発光領域にコントラストが現れる電界発光素子を製造することが可能である。

【 0 0 3 6 】

以上により、所望の発光パターンを有する電界発光素子を製造することができる。このような電界発光素子 1 0 の製造においては、1 回の真空引きで一貫して機能層 3 から第二電極 5 a まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から基板 1 3 を取り出して異なる形成法を施しても構わない。その際、作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【 0 0 3 7 】

このようにして得られた電界発光素子 1 0 に直流電圧を印加する場合には、アノードである第一電極 1 を + の極性とし、カソードである第二電極 5 a を - の極性として、電圧 2 ~ 4 0 V 程度を印加すると発光が観測できる。また、交流電圧を印加しても良い。なお、印加する交流の波形は任意で良い。

【 0 0 3 8 】

以下、上述した電界発光素子 1 0 を構成するための主要各層の詳細とその製造方法について説明する。

【 0 0 3 9 】

< 基板 >

10

20

30

40

50

基板 13 は基本的に、支持体としての基材と、屈折率が 1.4 以上 1.7 以下の 1 層以上のバリア層とで、構成されていることが好ましい。

【0040】

(1) 基材

本発明の基材としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定はなく、従来公知の基材を特に制限なく使用できる。本発明で好ましく用いられる基材は、電界発光素子に必要な耐湿性 / 耐気体透過性等のガスバリア性能を有することが好ましい。

本発明において、電界発光素子 10 の基板 13 側が発光面となる場合には、基材には可視光に対して透光性を有する材料が用いられる。この場合、その光透過率は、70% 以上であることが好ましく、75% 以上であることがより好ましく、80% 以上であることが更に好ましい。

10

また、基材は可撓性を有するのが好ましい。ここでいう「可撓性」とは、(直径) 50 mm ロールに巻き付け、一定の張力で巻取る前後で割れ等が生じることの無い基材をいい、より好ましくは 30 mm ロールに巻き付け可能な基材をいう。

【0041】

本発明において、基材は、従来公知の基材であり、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、PMMA 等のアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ナイロン (Ny)、芳香族ポリアミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、エポキシ樹脂等の各樹脂フィルムが挙げられ、更に、シクロオレフィン系やセルロースエステル系のものも用いることができる。また、有機無機ハイブリッド構造を有するシルセスキオキサンを基本骨格とした耐熱透明フィルム (製品名 Sila-DEC、チッソ株式会社製)、更には前記樹脂材料を二層以上積層して成る樹脂フィルム等を挙げるができる。

20

【0042】

コストや入手容易性の観点から、PET、PEN、PC、アクリル樹脂等が好ましく用いられる。

中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。

30

更に熱膨張時の収縮を最大限抑えるため、熱アニール等の処理を行った低熱収処理品が最も好ましい。

【0043】

基材の厚さは 10 ~ 500 μm が好ましく、より好ましくは 20 ~ 250 μm であり、さらに好ましくは 30 ~ 150 μm である。基材の厚さが 10 ~ 500 μm の範囲にあることで、安定したガスバリア性を得られ、また、ロール・トゥ・ロール方式の搬送に適したものになる。

【0044】

(2) バリア層

40

(2.1) 特性及び形成方法

本発明において、基板 13 の基材には、屈折率が 1.4 以上 1.7 以内の 1 層以上のバリア層 (低屈折率層) が設けられていても良い。このようなバリア層としては、公知の素材を特に制限なく使用でき、無機物又は有機物からなる被膜や、これらの被膜を組み合わせたハイブリッド被膜であっても良い。バリア層は、JIS-K-7129-1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 (25 ± 0.5 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下のバリア性フィルム (バリア膜等ともいう) であることが好ましく、また、JIS-K-7126-1987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が $10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間})$ 以下の高バリア性フィルムであることがより好ましい。

50

【 0 0 4 5 】

このようなバリア層を形成する材料としては、水分や酸素等素子の劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であれば良く、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等を用いることができる。更に、当該バリア層の脆弱性を改良するため、これら無機層に、応力緩和層として有機材料からなる層（有機層）を積層する構造としても良い。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

バリア層の形成方法については特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等を用いることができるが、特開2004 - 68143号公報に記載の大気圧プラズマ重合法によるものが特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

(2 . 2) 無機前駆体化合物

また、バリア層は、基材上に、少なくとも1層の無機前駆体化合物を含有する塗布液が塗布されることにより形成されるものであっても良い。

【 0 0 4 7 】

塗布方法としては、任意の適切な方法が採用され得る。

具体例としては、ロールコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、プリント法、ディップコート法、流延成膜法、バーコート法、グラビア印刷法等が挙げられる。

塗布厚さは、目的に応じて適切に設定され得る。例えば、塗布厚さは、乾燥後の層厚が好ましくは0.001~10 μ m程度、さらに好ましくは0.01~10 μ m程度、最も好ましくは0.03~1 μ m程度となるように設定され得る。

【 0 0 4 8 】

本発明に用いられる無機前駆体化合物とは、特定の雰囲気下で真空紫外線照射によって金属酸化物や金属窒化物や金属酸化窒化物を形成しうる化合物であれば特に限定されないが、本発明の製造方法に適する化合物としては、特開平8 - 112879号公報に記載されているように比較的低温で改質処理され得る化合物が好ましい。

【 0 0 4 9 】

具体的には、Si - O - Si結合を有するポリシロキサン（ポリシルセスキオキサンを含む）、Si - N - Si結合を有するポリシラザン、Si - O - Si結合とSi - N - Si結合の両方を含むポリシロキサザン等を上げることができる。これらは2種以上を混合して使用することができる。また、異なる化合物を逐次積層したり、同時積層したりしても使用可能である。

【 0 0 5 0 】

< 第一電極（透明電極） >

第一電極は、通常電界発光素子に使用可能な全ての電極を使用することができる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/同混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂等の酸化物半導体等が挙げられる。

本発明においては、第一電極が透明電極であることが好ましく、更には透明金属電極であることが好ましい。

例えば、図1に示すとおり、第一電極1は、基板13側から、下地層1aと、この上部に成膜された電極層1bとを順に積層した2層構造である。このうち、電極層1bは、例えば、銀又は銀を主成分とする合金を用いて構成された層であり、下地層1aは、例えば、窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された層である。

なお、第一電極1の透明とは、波長550nmでの光透過率が50%以上であることをいう。また、電極層1bにおいて主成分とは、電極層1b中の含有量が98質量%以上で

10

20

30

40

50

あることをいう。

【0051】

(1) 下地層

下地層1aは、電極層1bの基板13側に設けられる層である。下地層1aを構成する材料としては、特に限定されるものではなく、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層1bの成膜に際し、銀の凝集を抑制できるものであれば良く、例えば、窒素原子を含んだ含窒素化合物等が挙げられる。

【0052】

下地層1aが、低屈折率材料(屈折率1.7未満)からなる場合、その膜厚の上限としては、50nm未満である必要があり、30nm未満であることが好ましく、10nm未満であることがさらに好ましく、5nm未満であることが特に好ましい。膜厚を50nm未満とすることにより、光学的ロスが最小限に抑えられる。一方、膜厚の下限としては、0.05nm以上が必要であり、0.1nm以上であることが好ましく、0.3nm以上であることが特に好ましい。膜厚を0.05nm以上とすることにより、下地層1aの成膜を均一とし、その効果(銀の凝集抑制)を均一とすることができる。

下地層1aが、高屈折率材料(屈折率1.7以上)からなる場合、その膜厚の上限としては特に制限はなく、膜厚の下限としては上記低屈折率材料からなる場合と同様である。

ただし、単なる下地層1aの機能としては、均一な成膜が得られる必要膜厚で形成されれば十分である。

【0053】

下地層1aの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法などのウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法(抵抗加熱、EB法など)、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

【0054】

下地層1aを構成する窒素原子を含んだ化合物としては、分子内に窒素原子を含んでいる化合物であれば特に限定されないが、窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物であることが好ましい。窒素原子をヘテロ原子とした複素環としては、アジリジン、アジリン、アゼチジン、アゼト、アゾリジン、アゾール、アジナン、ピリジン、アゼパン、アゼピン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾリン、ピラジン、モルホリン、チアジン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、カルバゾール、ベンゾ-C-シンノリン、ポルフィリン、クロリン、コリン等が挙げられる。

【0055】

(2) 電極層

電極層1bは、銀又は銀を主成分とした合金を用いて構成された層であって、下地層1a上に成膜された層である。

このような電極層1bの成膜方法としては、塗布法、インクジェット法、コーティング法、ディップ法等のウェットプロセスを用いる方法や、蒸着法(抵抗加熱、EB法など)、スパッタ法、CVD法等のドライプロセスを用いる方法等が挙げられる。中でも、蒸着法が好ましく適用される。

また、電極層1bは、下地層1a上に成膜されることにより、電極層1b成膜後の高温アニール処理等がなくても十分に導電性を有することを特徴とするが、必要に応じて、成膜後に高温アニール処理等を行ったものであっても良い。

【0056】

電極層1bを構成する銀(Ag)を主成分とする合金としては、例えば、銀マグネシウム(AgMg)、銀銅(AgCu)、銀パラジウム(AgPd)、銀パラジウム銅(AgPdCu)、銀インジウム(AgIn)等が挙げられる。

【0057】

10

20

30

40

50

以上のような電極層 1 b は、銀又は銀を主成分とした合金の層が、必要に応じて複数の層に分けて積層された構成であっても良い。

【0058】

さらに、この電極層 1 b は、膜厚が 4 ~ 9 nm の範囲内にあることが好ましい。膜厚が 9 nm より薄い場合には、層の吸収成分又は反射成分が少なく、第一電極 1 の透過率が大きくなる。また、膜厚が 4 nm より厚い場合には、層の導電性を十分に確保することができる。

【0059】

なお、以上のような下地層 1 a とこの上部に成膜された電極層 1 b とからなる積層構造の第一電極 1 は、電極層 1 b の上部が保護膜で覆われていたり、別の電極層が積層されていたりしても良い。この場合、第一電極 1 の光透過性を損なうことのないように、保護膜及び別の電極層が光透過性を有することが好ましい。

【0060】

(3) 第一電極(透明電極)の効果

以上のような構成の第一電極 1 は、例えば、窒素原子を含んだ化合物を用いて構成された下地層 1 a 上に、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b を設けた構成である。これにより、下地層 1 a の上部に電極層 1 b を成膜する際には、電極層 1 b を構成する銀原子が下地層 1 a を構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の下地層 1 a 表面においての拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。

【0061】

ここで、一般的に銀を主成分とした電極層 1 b の成膜においては、核成長型(Volmer-Weber: VW型)で薄膜成長するため、銀粒子が島状に孤立しやすく、膜厚が薄いときは導電性を得ることが困難であり、シート抵抗値が高くなる。したがって、導電性を確保するには膜厚を厚くする必要があるが、膜厚を厚くすると光透過率が下がるため、第一電極としては不適であった。

【0062】

しかしながら、第一電極 1 によれば、上述したように下地層 1 a 上において銀の凝集が抑えられるため、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b の成膜においては、単層成長型(Frank-van der Merwe: FM型)で薄膜成長するようになる。

【0063】

また、ここで、第一電極 1 の透明とは、波長 550 nm での光透過率が 50 % 以上であることをいうが、下地層 1 a として用いられる上述した各材料は、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b と比較して十分に光透過性の良好な膜である。一方、第一電極 1 の導電性は、主に、電極層 1 b によって確保される。したがって、上述のように、銀又は銀を主成分とする合金からなる電極層 1 b が、より薄い膜厚で導電性が確保されたものとなることにより、第一電極 1 の導電性の向上と光透過性の向上との両立を図ることが可能になるのである。

【0064】

<機能層>

(1) 発光層

本発明の電界発光素子を構成する発光層 3 c は、電極 1、5 a または電子輸送層 3 d、正孔輸送層 3 b から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

本発明に係る発光層 3 c は、含まれる発光材料が本発明の規定する要件を満たしていれば、その他の構成には特に制限はない。

また、同一の発光スペクトルや発光極大波長を有する層が複数層あってもよい。各発光層間には非発光性の中間層を有していることが好ましい。

【0065】

本発明における発光層 3 c の膜厚の総和は 1 ~ 1000 nm の範囲にあることが好ましく

10

20

30

40

50

、さらに好ましくは、より低い駆動電圧を得ることができることから50nm以下である。なお、本発明でいう発光層3cの膜厚の総和とは、発光層間に非発光性の中間層が存在する場合には、当該中間層も含む膜厚である。

そして、個々の発光層3cの膜厚としては1～50nmの範囲に調整することが好ましい。

なお、個々の発光層は青、緑、赤の各色発光を示しても良く、各発光層3cの膜厚の関係については、特に制限はない。

【0066】

発光層3cの作製には、後述するホスト化合物や量子ドット材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法、インクジェット法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができるが、ウェットプロセスを用いて形成することが好ましい。

そして、本発明においては、発光層3cの構成として、ホスト化合物、量子ドット材料を含有し、必要に応じて、従来公知の有機系の発光材料(発光ドーパント)を含有させてもよく、また、発光層には複数の有機系の発光材料を混合してもよく、さらに、リン光発光材料と蛍光発光材料を同一発光層中に混合して用いてもよい。

【0067】

(1.1) ホスト化合物

本発明の電界発光素子の発光層に含有されるホスト化合物としては、室温(25℃)におけるリン光発光のリン光量子収率が0.1未満の化合物が好ましい。さらに好ましくはリン光量子収率が0.01未満である。また、発光層に含有される化合物の中で、その層中での体積比が50%以上であることが好ましい。

ホスト化合物としては、公知のホスト化合物を単独で用いてもよく、または複数種併用して用いてもよい。ホスト化合物を複数種用いることで、電荷の移動を調整することが可能であり、電界発光素子を高効率化することができる。また、後述する発光材料を複数種用いることで異なる発光を混ぜることが可能となり、これにより任意の発光色を得ることができる。

【0068】

また、本発明に用いられる発光ホストとしては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位を持つ高分子化合物でもよく、ビニル基やエポキシ基のような重合性基を有する低分子化合物(重合性発光ホスト)でもよいが、高分子材料を用いた場合、化合物が溶媒を取り込んで膨潤やゲル化等、溶媒が抜けにくいと思われる現象が起こりやすいので、これを防ぐために分子量は高くない方が好ましく、具体的には塗布時での分子量が2,000以下の材料を用いることが好ましく、塗布時の分子量1,000以下の材料を用いることが更に好ましい。

【0069】

公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高T_g(ガラス転移温度)である化合物が好ましい。ここで、ガラス転移点(T_g)とは、DSC(Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量法)を用いて、JIS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

公知のホスト化合物の具体例としては、以下の文献に記載されている化合物が挙げられる。例えば、特開2001-257076号公報、同2002-308855号公報、同2001-313179号公報、同2002-319491号公報、同2001-357977号公報、同2002-334786号公報、同2002-8860号公報、同2002-334787号公報、同2002-15871号公報、同2002-334788号公報、同2002-43056号公報、同2002-334789号公報、同2002-75645号公報、同2002-338579号公報、同2002-105445号公報、同2002-343568号公報、同2002-141173号公報、同2002-352957号公報、同2002-203683号公報、同2002-363227号公報、同2002-231453号公報、同2003-3165号公報、同2002-23

10

20

30

40

50

4888号公報、同2003-27048号公報、同2002-255934号公報、同2002-260861号公報、同2002-280183号公報、同2002-299060号公報、同2002-302516号公報、同2002-305083号公報、同2002-305084号公報、同2002-308837号公報等が挙げられる。

本発明に用いられるホスト化合物は、カルバゾール誘導体であることが好ましい。

【0070】

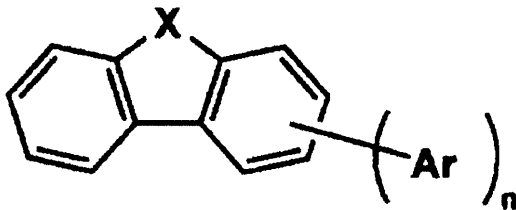
ホスト化合物は好ましくは一般式(1)で示される化合物が用いられる。

【0071】

【化1】

一般式(1)

10



【0072】

式(1)中、XはNR'、O、S、CR₂R₂又はSiR₂R₂を表す。R、R'は各々水素原子又は置換基を表す。Arは芳香環を表す。nは0~8の整数を表す。

20

【0073】

一般式(1)におけるXにおいて、R、R'で各々表される置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等)、芳香族複素環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニル

30

40

50

オキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

10

20

30

40

50

【0074】

中でも、XとしてはNR又はOが好ましく、また、Rとしては、芳香族炭化水素基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基)、又は芳香族複素環基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)が特に好ましい。

【0075】

上記の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、各々一般式(1)のXにおいて、R、Rで各々表される置換基を有してもよい。

【0076】

一般式(1)において、Arにより表される芳香環としては、芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が挙げられる。また、該芳香環は単環でもよく、縮合環でもよく、更に未置換でも、一般式(1)のXにおいて、R、Rで各々表される置換基を有してもよい。

【0077】

一般式(1)において、Arにより表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環、アズレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、トリフェニレン環、o-テルフェニル環、m-テルフェニル環、p-テルフェニル環、アセナフテン環、コロネン環、フルオレン環、フルオランテン環、ナフタセン環、ペンタセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピレン環、ピラントレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。これらの環は更に、一般式(a)で表される部分構造のXにおいて、R、Rで各々表される置換基を有してもよい。

10

【0078】

一般式(1)で表される部分構造において、Arにより表される芳香族複素環としては、例えば、フラン環、ジベンゾフラン環、チオフエン環、オキサゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、ベンゾイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノリン環、イソキノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭化水素環の炭素原子の一つが更に窒素原子で置換されている環を示す)等が挙げられる。

20

【0079】

これらの環は、更に一般式(1)において、R、Rで各々表される置換基を有してもよい。

【0080】

上記の中でも、一般式(1)において、Arにより表される芳香環として、好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ジベンゾフラン環、ベンゼン環であり、更に好ましく用いられるのは、カルバゾール環、カルボリン環、ベンゼン環であり、より好ましくは置換基を有するベンゼン環であり、特に好ましくはカルバゾリル基を有するベンゼン環が挙げられる。

30

【0081】

また、一般式(1)において、Arにより表される芳香環としては、各々3環以上の縮合環が好ましい一態様であり、3環以上が縮合した芳香族炭化水素縮合環としては、具体的には、ナフタセン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ヘキサセン環、フェナントレン環、ピレン環、ベンゾピレン環、ベンゾアズレン環、クリセン環、ベンゾクリセン環、アセナフテン環、アセナフチレン環、トリフェニレン環、コロネン環、ベンゾコロネン環、ヘキサベンゾコロネン環、フルオレン環、ベンゾフルオレン環、フルオランテン環、ペリレン環、ナフトペリレン環、ペンタベンゾペリレン環、ベンゾペリレン環、ペンタフェン環、ピセン環、ピラントレン環、コロネン環、ナフトコロネン環、オバレン環、アンスラアントレン環等が挙げられる。なお、これらの環は、更に上記の置換基を有していてもよい。

40

【0082】

また、3環以上が縮合した芳香族複素環としては、具体的には、アクリジン環、ベンゾキノリン環、カルバゾール環、カルボリン環、フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、カルボリン環、サイクラジン環、キンドリン環、テペニジン環、キンドリン環、トリフェノジチアジン環、トリフェノジオキサジン環、フェナントラジン環、アントラジン環、ペリミジン環、ジアザカルバゾール環(カルボリン環を構成する炭素原子の任意の一つが窒素原子で置き換わったものを表す)、フェナントロリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、ナフトフラン環、ナフトチオフエン環、ベンゾジフラ

50

ン環、ベンゾジチオフエン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフエン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフエン環、アントラジチオフエン環、チアントレン環、フェノキサチイン環、チオフアントレン環（ナフトチオフエン環）等が挙げられる。なお、これらの環は更に置換基を有していてもよい。

【 0 0 8 3 】

また、一般式（ 1 ）において、 n は 0 ～ 8 の整数を表すが、0 ～ 2 であることが好ましく、特に X が O、S である場合には 1 ～ 2 であることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

本発明においては、特に、ジベンゾフラン環とカルバゾール環をともに有するホスト化合物が好ましい。

10

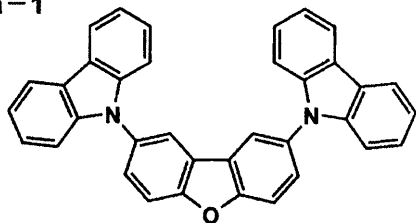
【 0 0 8 5 】

以下に、一般式（ 1 ）で表されるホスト化合物の具体例（ a - 1 ～ a - 4 1 ）を示すが、これらに限定されるものではない。

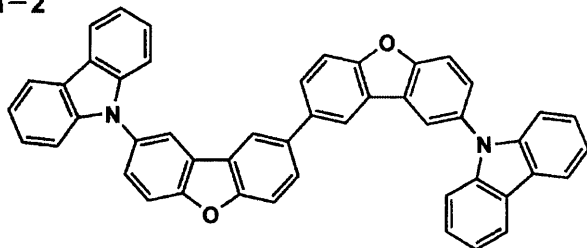
【 0 0 8 6 】

【化 2】

a-1

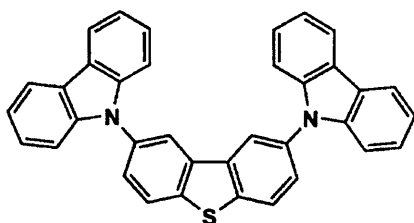


a-2

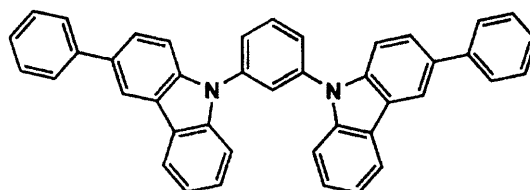


10

a-3

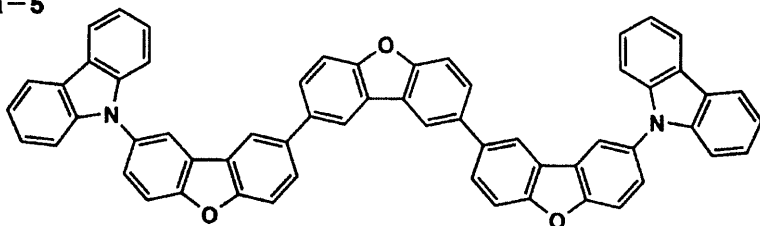


a-4



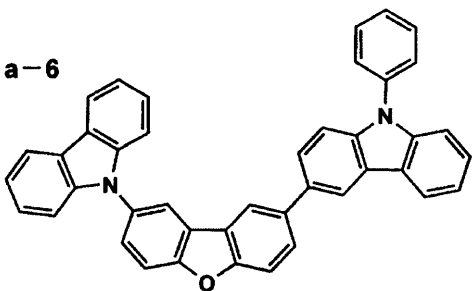
20

a-5



30

a-6

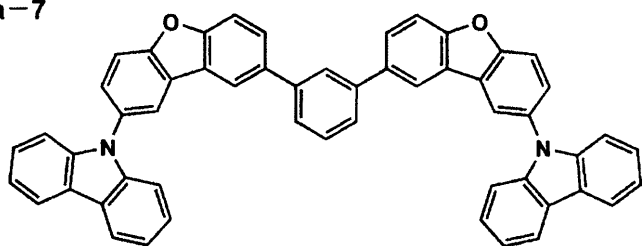


【 0 0 8 7 】

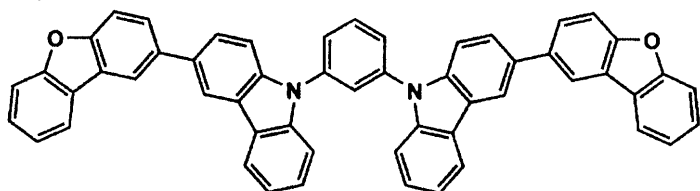
40

【化 3】

a-7

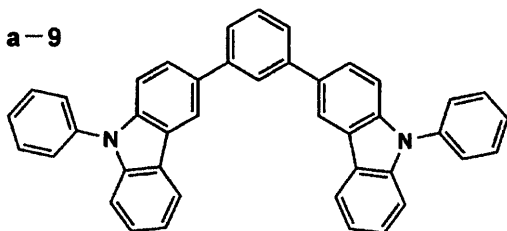


a-8

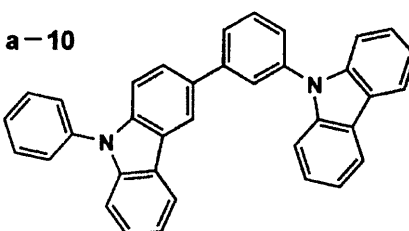


10

a-9

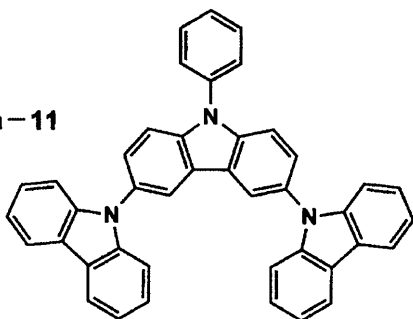


a-10

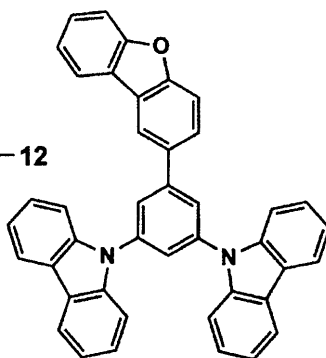


20

a-11



a-12

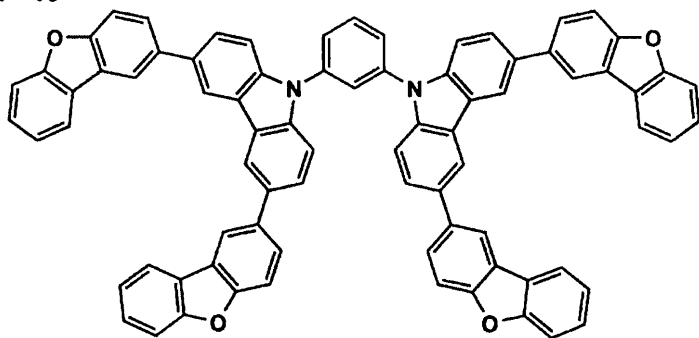


30

【 0 0 8 8 】

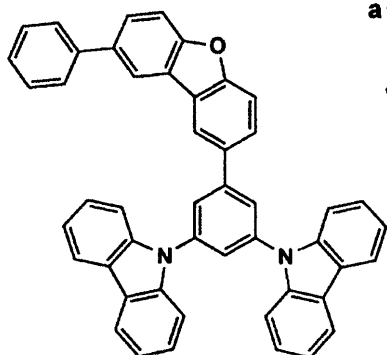
【化 4】

a-13

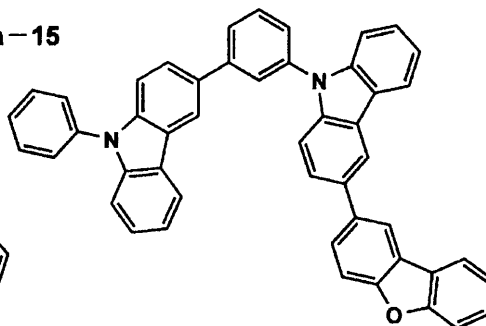


10

a-14

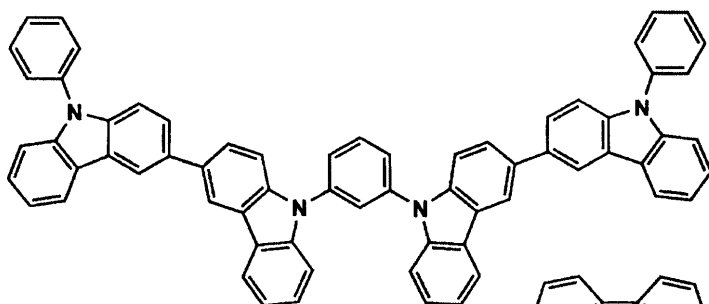


a-15



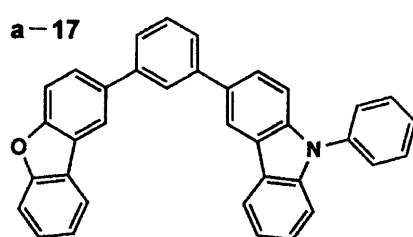
20

a-16

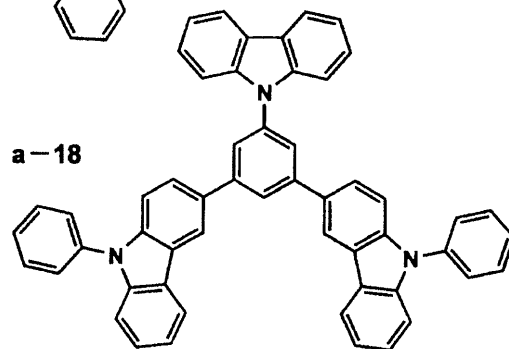


30

a-17



a-18

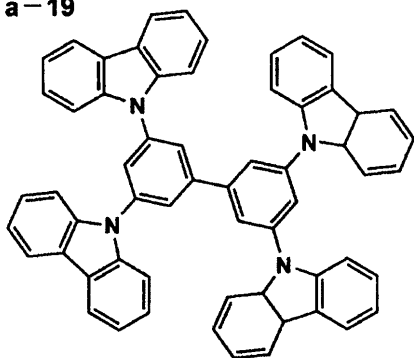


【 0 0 8 9 】

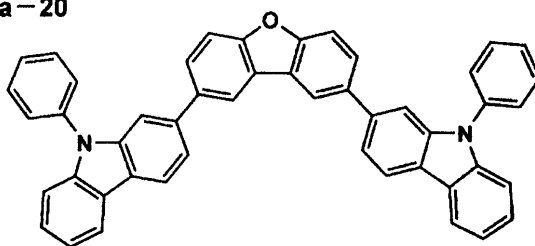
40

【化 5】

a-19

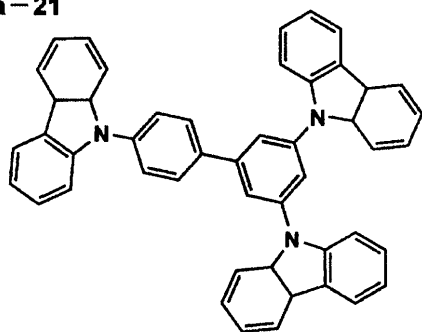


a-20

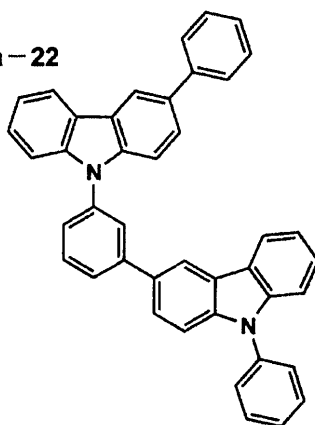


10

a-21

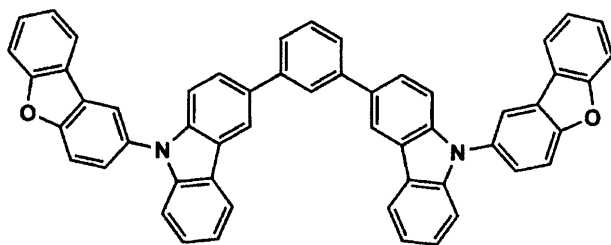


a-22

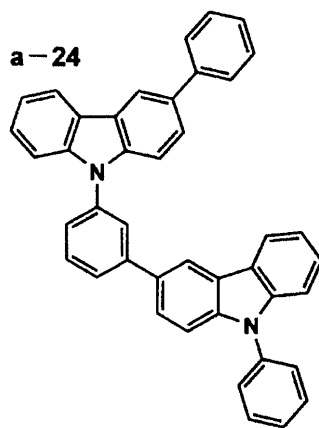


20

a-23



a-24

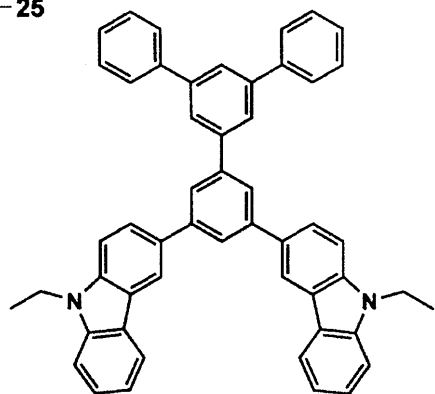


30

【 0 0 9 0 】

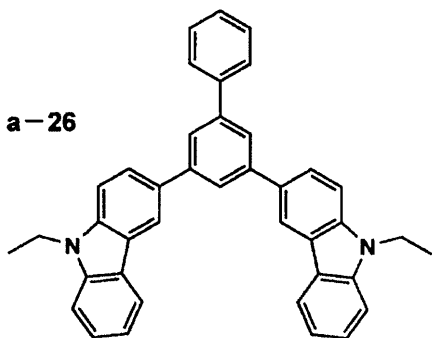
【化 6】

a-25

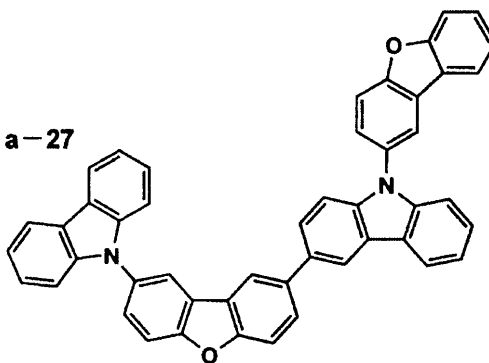


10

a-26

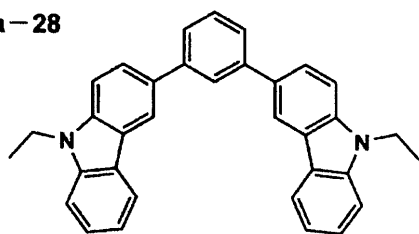


a-27

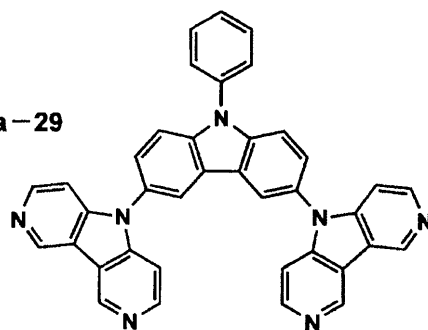


20

a-28



a-29

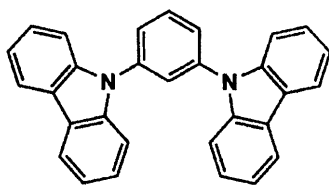


30

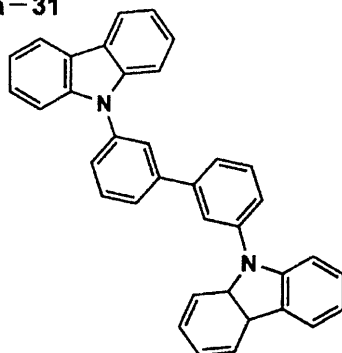
【 0 0 9 1 】

【化 7】

a-30

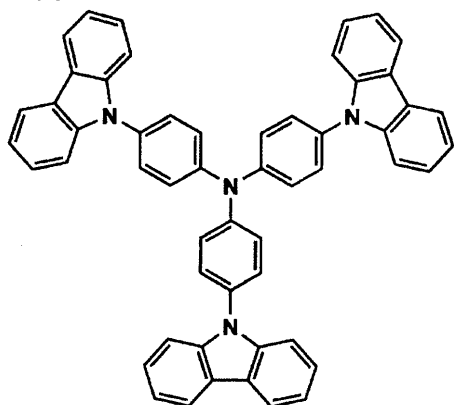


a-31

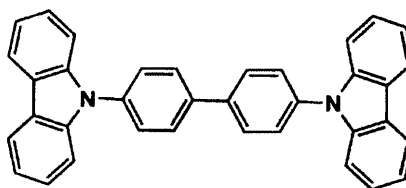


10

a-32

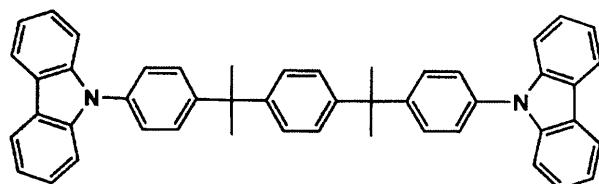


a-33



20

a-34

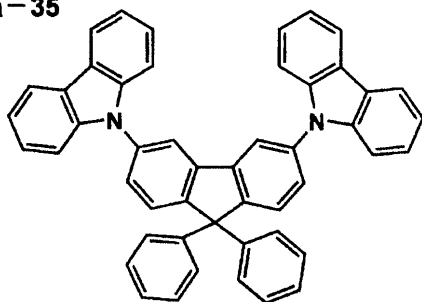


30

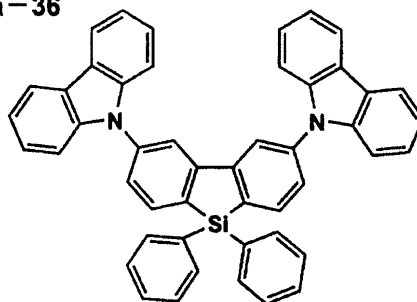
【 0 0 9 2 】

【化 8】

a-35



a-36

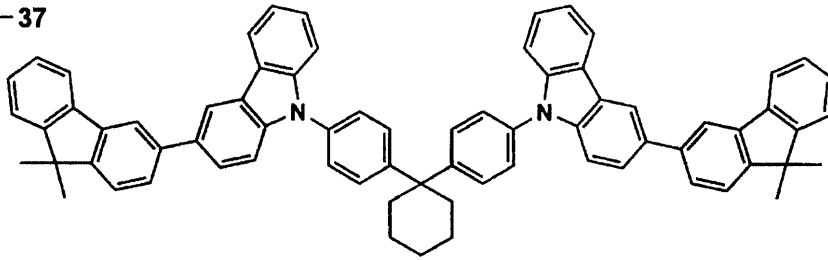


40

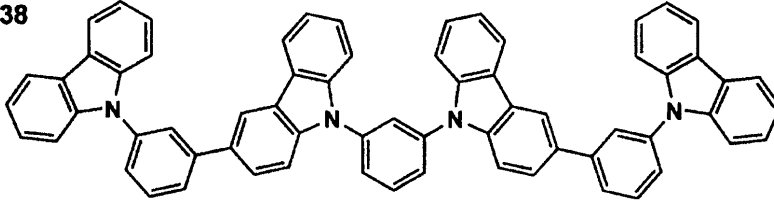
【 0 0 9 3 】

【化 9】

a-37

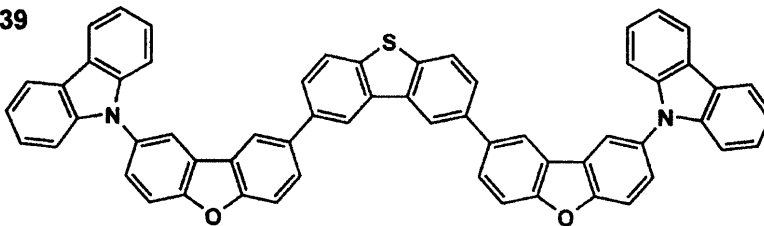


a-38



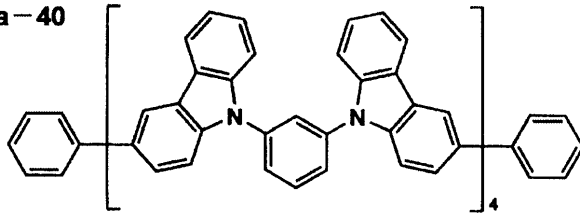
10

a-39

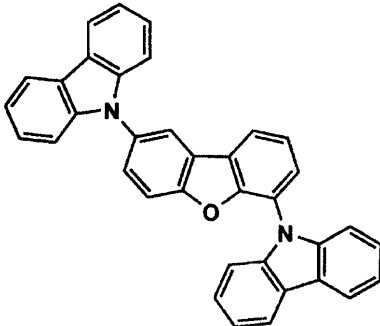


20

a-40



a-41



30

【 0 0 9 4 】

(1 . 2) 量子ドット材料

40

本発明の電界発光素子 10 の発光層 3 c は、量子ドット材料 2 を含有している、つまり、発光層 3 c には量子ドット材料 2 がドーピングされている。

そして、量子ドット材料とは、半導体材料の結晶で構成され、その粒子径が数 nm ~ 数十 nm 程度の微粒子であり、下記に示す量子ドット効果が得られるものを言う。

そして、量子ドット材料の粒子径は、具体的には 1 ~ 20 nm であり、好ましくは 1 ~ 10 nm である。

このような微粒子のエネルギー準位 E は、一般に、プランク定数を「h」と、電子の有効質量を「m」と、微粒子の半径を「R」としたとき、式 (I) で表わされる。

$$E = h^2 / m R^2 \cdots (I)$$

【 0 0 9 5 】

50

式(Ⅰ)で示されるように、微粒子のバンドギャップは、「 R^{-2} 」に比例して大きくなり、いわゆる、量子ドット効果が得られる。このように、量子ドットの粒子径を制御、規定することによって、量子ドットのバンドギャップ値を制御することができる。すなわち、微粒子の粒子径を制御、規定することにより、通常の原子には無い多様性を持たせることができる。そのため、光によって励起させたり、量子ドットを含む電界発光素子に対して電圧をかけることで、量子ドットに電子とホールを閉じ込めて再結合させたりすることで電気エネルギーを所望の波長の光に変換して出射させることができる。このような発光性の量子ドット材料は「量子ドット発光材料」とも示される。

【0096】

量子ドット材料の平均粒子径は、上述したように、数nm～数十nm程度であるが、白色発光の発光材料の1つとして用いる場合、目的とする発光色に対応する粒子径とする。

たとえば、赤発光を得たい場合は量子ドットの粒子径を3～20nmとするのが好ましく、緑発光を得たい場合は量子ドットの粒子径を1.5～10nmとするのが好ましく、青色発光を得たい場合は量子ドットの粒子径を1～3nmとするのが好ましい。

【0097】

平均粒子径の測定方法としては、公知の方法を用いることができる。

たとえば、透過型電子顕微鏡(TEM)により量子ドットの粒子観察を行い、そこから粒子径分布の数平均粒子径として求める方法や、動的光散乱法により量子ドットの粒子径分布を測定し、その数平均粒子径として求める方法、X線小角散乱法により得られたスペクトルから量子ドットの粒子径分布シミュレーション計算を用いて粒子径分布を導出する方法などが挙げられる。

【0098】

量子ドット材料の添加量は、添加する層の全構成物質100質量部に対して0.01～50質量%であることが好ましく、0.05～25質量%であることがより好ましく、0.1～20質量%であることが最も好ましい。これより低濃度では十分な輝度効率、演色性の良い白色発光を得ることができず、これより高濃度では量子ドット粒子間距離が近づきすぎるために量子サイズ効果が十分に得られない。

【0099】

量子ドット材料の構成材料としては、例えば、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫等の周期表第14族元素の単体、リン(黒リン)等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体、炭化ケイ素(SiC)等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、酸化錫(Ⅳ)(SnO₂)、硫化錫(Ⅱ,Ⅳ)(Sn(Ⅱ)Sn(Ⅳ)S₃)、硫化錫(Ⅳ)(SnS₂)、硫化錫(Ⅱ)(SnS)、セレン化錫(Ⅱ)(SnSe)、テルル化錫(Ⅱ)(SnTe)、硫化鉛(Ⅱ)(PbS)、セレン化鉛(Ⅱ)(PbSe)、テルル化鉛(Ⅱ)(PbTe)等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素(BN)、リン化ホウ素(BP)、砒化ホウ素(BAs)、窒化アルミニウム(AlN)、リン化アルミニウム(AlP)、砒化アルミニウム(AlAs)、アンチモン化アルミニウム(AlSb)、窒化ガリウム(GaN)、リン化ガリウム(GaP)、砒化ガリウム(GaAs)、アンチモン化ガリウム(GaSb)、窒化インジウム(InN)、リン化インジウム(InP)、砒化インジウム(InAs)、アンチモン化インジウム(InSb)等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物(あるいはⅢ-Ⅴ族化合物半導体)、硫化アルミニウム(Al₂S₃)、セレン化アルミニウム(Al₂Se₃)、硫化ガリウム(Ga₂S₃)、セレン化ガリウム(Ga₂Se₃)、テルル化ガリウム(Ga₂Te₃)、酸化インジウム(In₂O₃)、硫化インジウム(In₂S₃)、セレン化インジウム(In₂Se₃)、テルル化インジウム(In₂Te₃)等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化タリウム(Ⅰ)(TlCl)、臭化タリウム(Ⅰ)(TlBr)、ヨウ化タリウム(Ⅰ)(TlI)等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、セレン化亜鉛(ZnSe)、テルル化亜鉛(ZnTe)、酸化カドミウム(CdO)、硫化カドミウム(CdS)、セレン化カドミウム(CdSe)、テルル化

カドミウム (CdTe)、硫化水銀 (HgS)、セレン化水銀 (HgSe)、テルル化水銀 (HgTe) 等の周期表第 12 族元素と周期表第 16 族元素との化合物 (あるいは II-VI 族化合物半導体)、硫化砒素 (III) (As_2S_3)、セレン化砒素 (III) (As_2Se_3)、テルル化砒素 (III) (As_2Te_3)、硫化アンチモン (III) (Sb_2S_3)、セレン化アンチモン (III) (Sb_2Se_3)、テルル化アンチモン (III) (Sb_2Te_3)、硫化ビスマス (III) (Bi_2S_3)、セレン化ビスマス (III) (Bi_2Se_3)、テルル化ビスマス (III) (Bi_2Te_3) 等の周期表第 15 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化銅 (I) (Cu_2O)、セレン化銅 (I) (Cu_2Se) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、塩化銅 (I) (CuCl)、臭化銅 (I) (CuBr)、ヨウ化銅 (I) (CuI)、塩化銀 (AgCl)、臭化銀 (AgBr) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 17 族元素との化合物、酸化ニッケル (II) (NiO) 等の周期表第 10 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化コバルト (II) (CoO)、硫化コバルト (II) (CoS) 等の周期表第 9 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、硫化鉄 (II) (FeS) 等の周期表第 8 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化マンガン (II) (MnO) 等の周期表第 7 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化モリブデン (IV) (MoS_2)、酸化タングステン (IV) (WO_2) 等の周期表第 6 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化バナジウム (II) (VO)、酸化バナジウム (IV) (VO_2)、酸化タンタル (V) (Ta_2O_5) 等の周期表第 5 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化チタン (TiO_2 、 Ti_2O_5 、 Ti_2O_3 、 Ti_5O_9 等) 等の周期表第 4 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化マグネシウム (MgS)、セレン化マグネシウム (MgSe) 等の周期表第 2 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2O_4)、セレン化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2Se_4)、硫化銅 (I) クロム (III) (CuCr_2S_4)、セレン化水銀 (II) クロム (III) (HgCr_2Se_4) 等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート (BaTiO_3) 等が挙げられるが、 SnS_2 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等の周期表第 14 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、 GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb 、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 等の III-V 族化合物半導体、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第 13 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgO 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 等の II-VI 族化合物半導体、 As_2O_3 、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第 15 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、 MgS 、 MgSe 等の周期表第 2 族元素と周期表第 16 族元素との化合物が好ましく、中でも、 Si 、 Ge 、 GaN 、 GaP 、 InN 、 InP 、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 ZnO 、 ZnS 、 CdO 、 CdS がより好ましい。これらの物質は、毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性に優れており、また、可視光領域で純粋なスペクトルを安定して得ることができるので、発光素子の形成に有利である。これらの材料のうち、 CdSe 、 ZnSe 、 CdS は、発光の安定性の点で好ましい。発光効率、高屈折率、安全性の経済性の観点から、 ZnO 、 ZnS の量子ドットが好ましい。また、上記の材料は、1 種で用いるものであってもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0100】

なお、上述した量子ドット材料には、必要に応じて微量の各種元素を不純物としてドーピングすることができる。このようなドーピング物質を添加することにより発光特性を大きく向上させることができる。

【0101】

量子ドット材料は、不活性な無機物の被覆層または有機配位子で構成された被膜で被覆されたものであるのが好ましい。すなわち、量子ドット材料は、量子ドットで構成された

コア領域（コア：C o r e）と、不活性な無機物の被覆層または有機配位子で構成されたシェル領域（シェル：S h e l l）とを、有するものであるのが好ましい。

コア／シェル構造は少なくとも２種類の化合物で形成されていることが好ましく、２種類以上の化合物でグラジエント構造を形成していても良い。これにより、塗布液中における量子ドットの凝集を効果的に防止することができ、量子ドットの分散性を向上させることができるとともに、輝度効率が向上し、連続駆動させた場合に生じる色ズレを抑制することができる。また、シェル構造の存在により安定的に発光特性が得られる。

【 0 1 0 2 】

また、量子ドット材料がコア／シェル構造であると、後述するような光反応性の官能基を有する化合物や表面修飾剤を量子ドット材料の表面付近に確実に担持させることができる。

シェルの厚さは、特に限定されないが、 $0.1 \sim 10 \text{ nm}$ であるのが好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ nm}$ であるのがより好ましい。一般に、量子ドットのサイズにより発光色が制御でき、被膜の厚さが前記範囲内の値であると、シェルの厚みが原子数個分に相当する厚さから量子ドット１個に満たない厚さであり、量子ドットを高密度で充填することができ、十分な発光量が得られる。また、シェルの存在によりお互いのコア粒子の粒子表面に存在する欠陥、ダングリングボンドへの電子トラップによる非発光の電子エネルギーの転移を抑制でき、量子効率の低下を抑えることができる。

【 0 1 0 3 】

（ 1 . 2 . 1 ） 光反応性の官能基

本発明の量子ドット材料は、光反応性の官能基を備えることを特徴とし、例えば、光反応性の官能基を有する化合物により表面が被覆されていることを特徴とする。

ここで、「光反応性の官能基」とは、光が照射されることにより構造が変化する官能基、詳細には、光開裂反応（光吸収により化学結合が切断される反応）をする反応部位を有する官能基である。また、ここで、「被覆」とは、量子ドット材料の表面（コアまたはシェル表面）に対して光反応性の官能基を有する化合物が、化学的に結合している状態、および物理的に吸着している状態を含むものである。

そして、本発明の量子ドット材料は、１種の光反応性の官能基を備えていてもよいし、２種以上の光反応性の官能基を備えていてもよい。

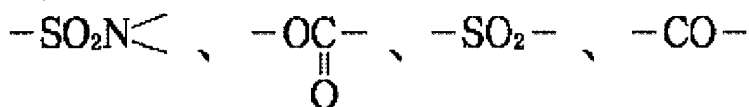
なお、以下において、光反応性の官能基を有する化合物を例示して説明するが、光反応性の官能基としてアゾ基（ $-N=N-$ ）を有する化合物が、パターンニングの効率化の点で特に好ましい。

【 0 1 0 4 】

光反応性の官能基を有する化合物とは、具体的には、以下の基を有する化合物であることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

【 化 1 0 】



【 0 1 0 6 】

更に好ましくは下記一般式（２）で表される化合物である。

【 0 1 0 7 】

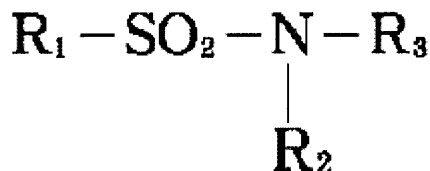
10

20

30

40

【化 1 1】
一般式 (2)



10

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は芳香族基、アルキル基、アルケニル基から選ばれる基を表す。但し、 R_2 、 R_3 のうち少なくとも一つは芳香族基である。〕

R_1 、 R_2 、 R_3 で表される芳香族基は同素環でも、複素環でもよいし、または置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基、N, N - ジメチルアミノフェニル基、ナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビリジル基等が挙げられる。芳香族基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、スルホンアミド基等で置換されたものが好ましい。 R_1 、 R_2 、 R_3 で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、例えば、メチル、エチル、プロピル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 R_1 、 R_2 、 R_3 で表されるアルケニル基は置換基を有していてもよく、例えば、ビニル基、アリル基、シンナミル基等が挙げられる。

20

【0 1 0 8】

R_1 、 R_2 、 R_3 は、アゾ、アゾメチン、アンスラキノン、トリフェニルメタン、フェナジン等のアリール基、アルキル基が好ましい。

【0 1 0 9】

そして、光反応性の官能基を有する化合物は、少なくとも R_2 、 R_3 が共に芳香族基であることが好ましく、更に R_2 、 R_3 が共にアリール基であることが好ましい。それらは置換基として、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基から選ばれる基の少なくとも 1 つを有しているのが好ましい。

30

【0 1 1 0】

光開裂反応により構造が変化する化合物としては、例えば、下記一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

【0 1 1 1】

【化 1 2】

一般式 (3)

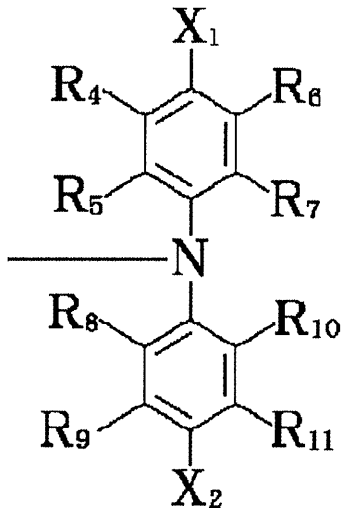


40

〔式中、 R_A はアルキル基、アルケニル基、アリール基を、A は

【0 1 1 2】

【化 1 3】



10

(式中、 X_1 はヒドロキシル基を、 X_2 はヒドロキシル基、アミノ基を、 $R_4 \sim R_{11}$ は水素原子、置換基を表す。また、隣接する $R_4 \sim R_{11}$ は互いに結合し 5 ないし 6 員環を作り、縮合環を形成してもよい。) を表す。]

一般式 (3) で表される化合物は、光の照射により起こる開裂反応によって化学結合が切断され、アゾメチン結合が形成される。

20

【0 1 1 3】

一般式 (3) において、 R_A で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基には置換基を有するものも含まれ、そのようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ドデシル基、ベンジル基が、アルケニル基としては、例えば、アリル基、ブテニル基、デセニル基が、また、アリール基としては、例えば、フェニル基、メトキシフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基が挙げられる。

【0 1 1 4】

X_2 で表されるアミノ基には置換基を有するものも含まれ、アミノ基としては、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジドデシルアミノ基、フェニルアミノ基が挙げられる。これら置換アミノ基は更に置換基を有していてもよい。

30

【0 1 1 5】

$R_4 \sim R_{11}$ で表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、カルバモイル基が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子が、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ドデシル基、ベンジル基が、アルケニル基としては、例えば、アリル基、ブテニル基、デセニル基が、アミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジドデシルアミノ基、フェニルアミノ基が、スルホンアミド基としては、例えば、メチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ブチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基が、アシルアミノ基としては、例えば、アセトアミド基、エタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ドデカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基が、カルバモイル基としては、例えば、メチルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基が挙げられる。これら置換基は更に置換基を有していてもよい。

40

これら $R_4 \sim R_{11}$ は、光開裂反応によりアゾメチン結合が形成される。

【0 1 1 6】

隣接する $R_4 \sim R_{11}$ が互いに結合し 5 ないし 6 員環を作り、縮合環を形成する場合、形成される縮合環の例としては、例えば、ナフタレン環、キノリン環が挙げられる。

50

【 0 1 1 7 】

一般式 (3) において、 X_2 としては、ヒドロキシル基、ジアルキルアミノ基が好ましい。隣接する $R_4 \sim R_{11}$ は、縮合環を形成するものではないものが好ましい。

【 0 1 1 8 】

また、光反応性の官能基を有する化合物は、例えば、下記一般式 (4) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

【 化 1 4 】

一般式 (4)

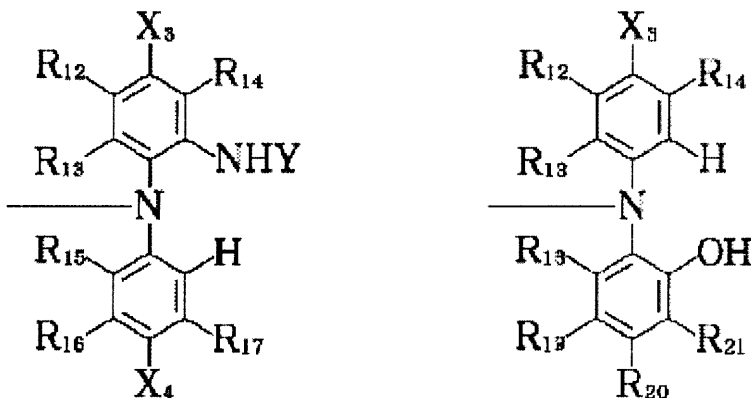
10



[式中、 R_B はアルキル基、アルケニル基、アリール基を、 B は

【 0 1 2 0 】

【 化 1 5 】



20

(式中、 X_3 はヒドロキシル基、アミノ基を、 X_4 はヒドロキシル基、アミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基を、 Y はアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アリール基を表す。 $R_{12} \sim R_{21}$ は水素原子、置換基を表す。また、隣接する $R_{12} \sim R_{21}$ は互いに結合し 5 ないし 6 員環を作り、縮合環を形成してもよい。) を表す。]

30

一般式 (4) で表される化合物は、光の照射により起こる開裂反応により化学結合が切断する。

【 0 1 2 1 】

一般式 (4) において、 R_B で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基には置換基を有するものも含まれ、そのようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ドデシル基、ベンジル基が、アルケニル基としては、例えば、アリル基、ブテニル基、デセニル基が、また、アリール基としては、例えば、フェニル基、メトキシフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基が挙げられる。

40

【 0 1 2 2 】

X_3 及び X_4 で表されるアミノ基には置換基を有するものも含まれ、アミノ基としては、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジドデシルアミノ基、フェニルアミノ基が挙げられる。これら置換アミノ基は更に置換基を有していてもよい。

【 0 1 2 3 】

X_4 で表されるスルホンアミド基としては、例えば、メチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ブチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、フェニルスル

50

ホンアミド基が、アシルアミノ基としては、例えば、アセトアミド基、エタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ドデカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基が挙げられる。これらスルホンアミド基、アシルアミド基は更に置換基を有していてもよい。

【0124】

$R_{12} \sim R_{21}$ で表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アミノ基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、カルバモイル基が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子が、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、ドデシル基、ベンジル基が、アルケニル基としては、例えば、アリル基、ブテニル基、デセニル基が、アミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジドデシルアミノ基、フェニルアミノ基が、スルホンアミド基としては、例えば、メチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ブチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基が、アシルアミノ基としては、例えば、アセトアミド基、エタノイルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、ドデカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基が、カルバモイル基としては、例えば、メチルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基が挙げられる。これら置換基は更に置換基を有していてもよい。

10

【0125】

Y で表されるアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基が、アリールスルホニル基としては、例えば、フェニルスルホニル基、トリルスルホニル基、ニトロフェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基が、ヘテロ環スルホニル基としては、例えば、ピリジルスルホニル基、イミダゾリルスルホニル基、フリルスルホニル基が挙げられ、また、アリール基としては、例えば、フェニル基、メトキシフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基が挙げられる。これらアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アリール基は更に置換基を有していてもよい。

20

【0126】

隣接する $R_{12} \sim R_{21}$ が互いに結合し5ないし6員環を作り、縮合環を形成する場合、形成される縮合環の例としては、例えば、ナフタレン環、キノリン環が挙げられる。

【0127】

一般式(4)において、 X_3 としては、ヒドロキシル基、ジアルキルアミノ基が、 X_4 としては、ヒドロキシル基、ジアルキルアミノ基が好ましい。Y としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基が好ましく、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が更に好ましい。 $R_{12} \sim R_{21}$ としては、水素原子、アルキルアミノ基、アシルアミノ基、カルバモイル基が好ましい。隣接する $R_{12} \sim R_{21}$ は、縮合環を形成するものではないものが好ましい。

30

【0128】

一般式(2)で表される化合物は、一般式(2)で表される化合物の R_1 、 R_2 、 R_3 のいずれかが他の一般式(2)で表される化合物の R_1 、 R_2 、 R_3 のいずれかと結合して二量体を形成していてもよく、また、一般式(2)で表される化合物の R_1 、 R_2 、 R_3 のいずれかが、ポリマー鎖に結合していてもよい。

40

【0129】

本発明の光反応性の官能基を有する化合物は、光開裂反応により構造が変化する化合物を含有するものであればよく、本発明の化合物のみからなるものであってもよく、また、バインダー等を混合したものであってもよい。

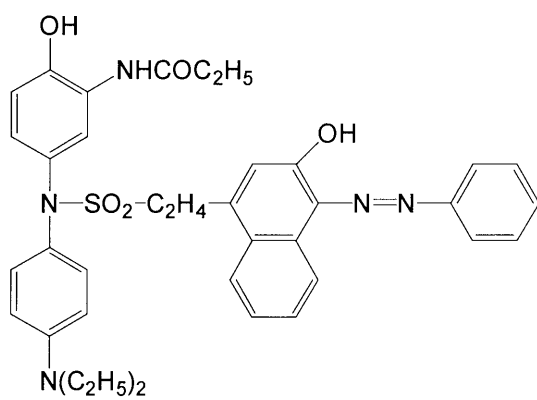
【0130】

以下に、本発明の光反応性の官能基を有する化合物の具体例を示す。

【0131】

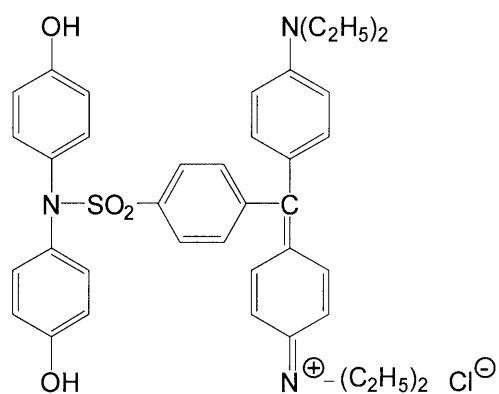
【化 1 6】

1.



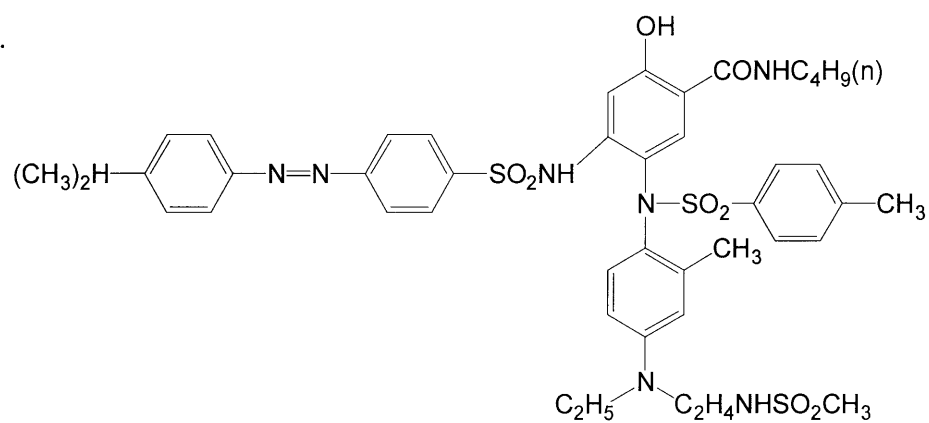
10

2.



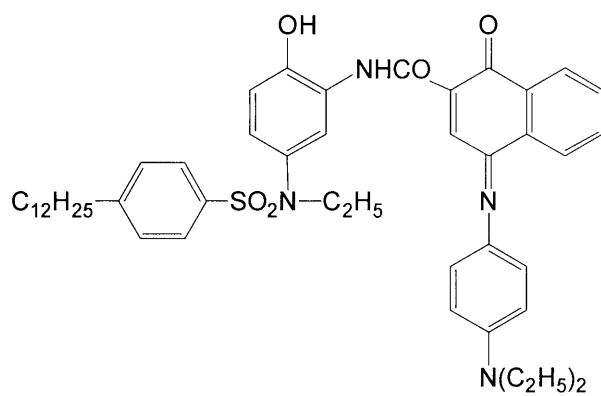
20

3.



30

4.

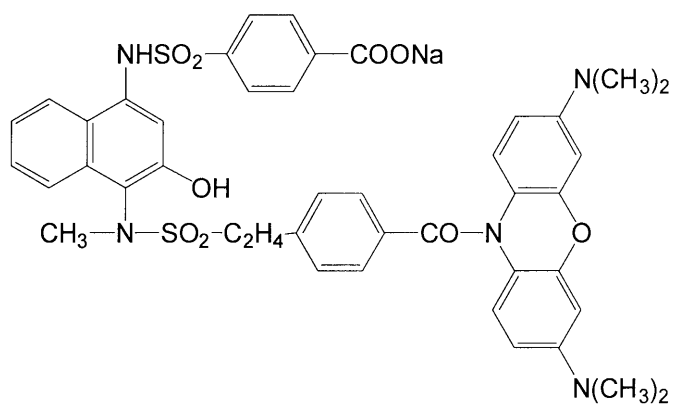


40

【 0 1 3 2 】

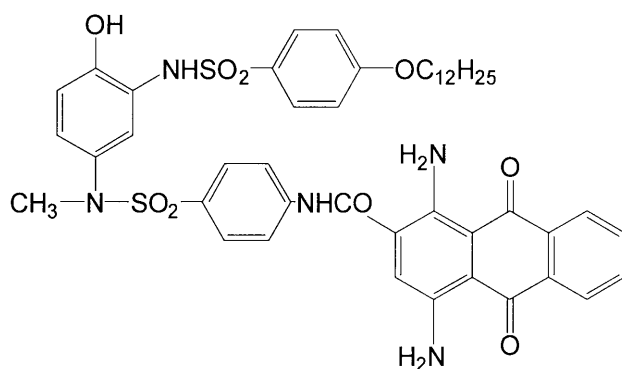
【化 1 7】

5.



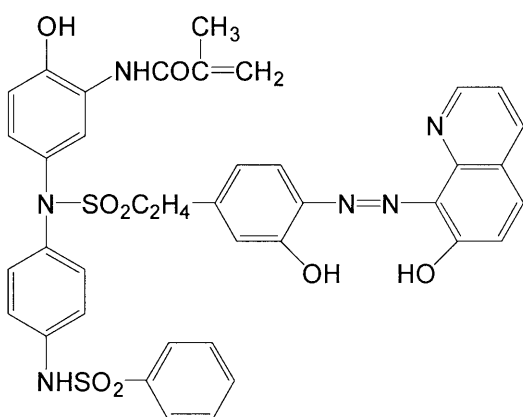
10

6.



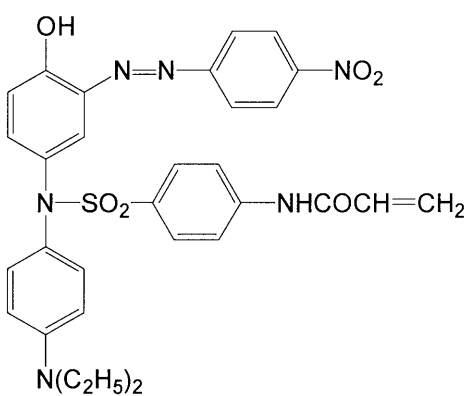
20

7.



30

8.

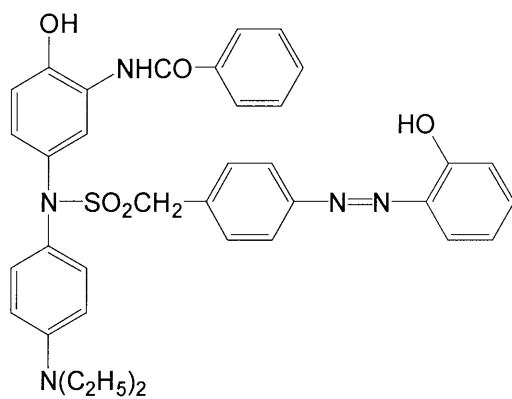


40

【 0 1 3 3 】

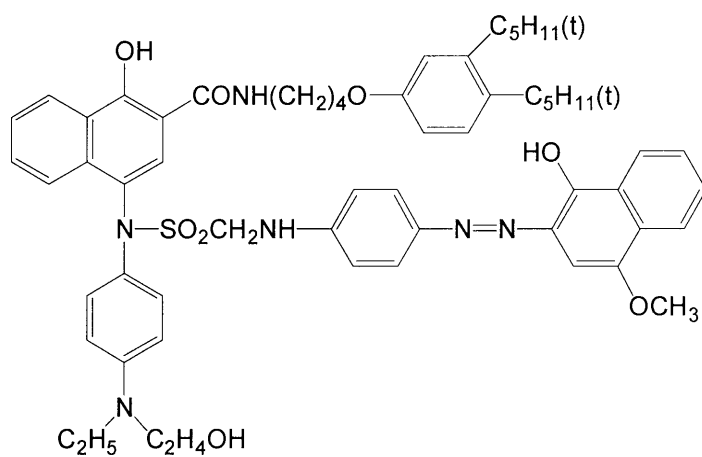
【化 1 8】

9.



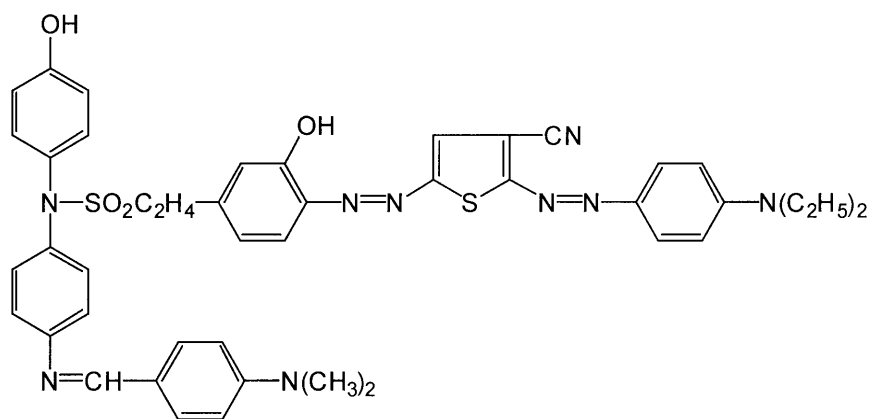
10

10.



20

11.



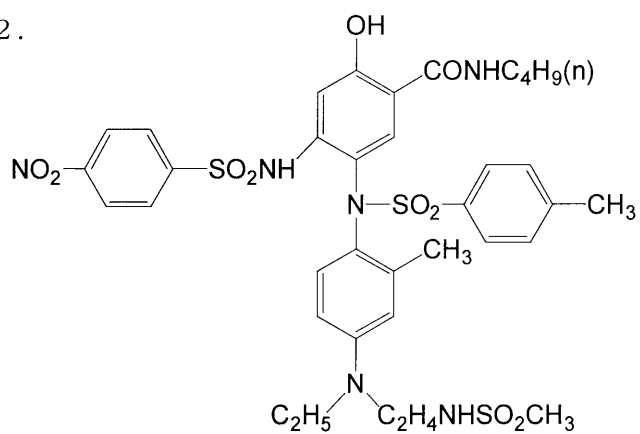
30

【 0 1 3 4】

40

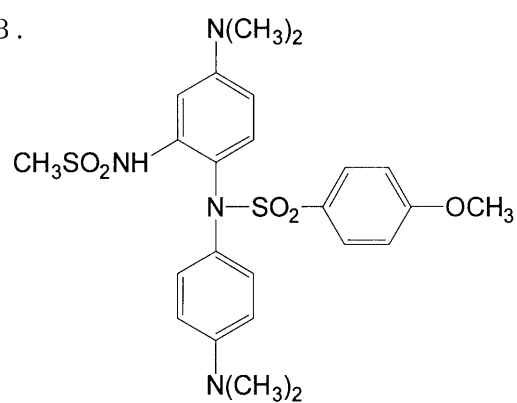
【化 1 9】

1 2.



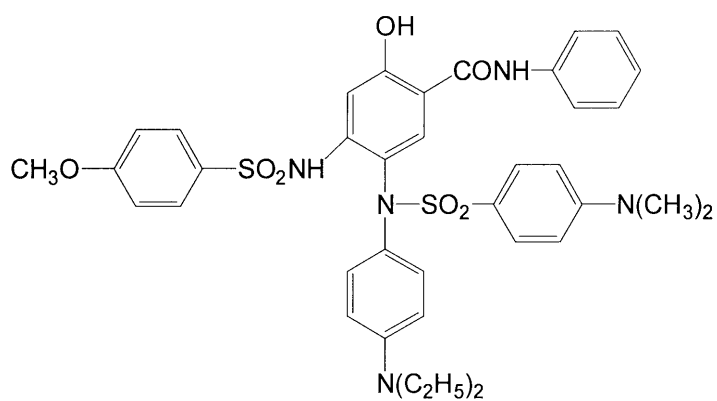
10

1 3.



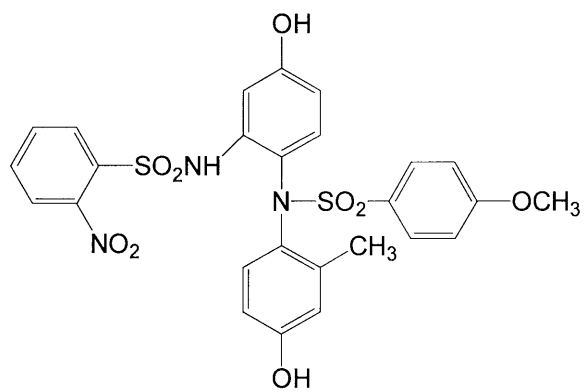
20

1 4.



30

1 5.

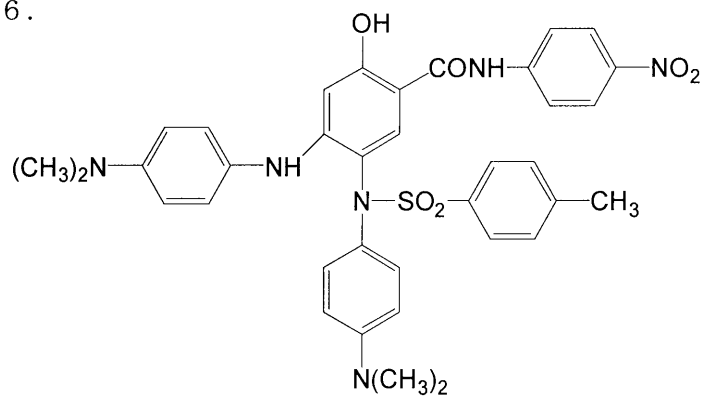


40

【 0 1 3 5 】

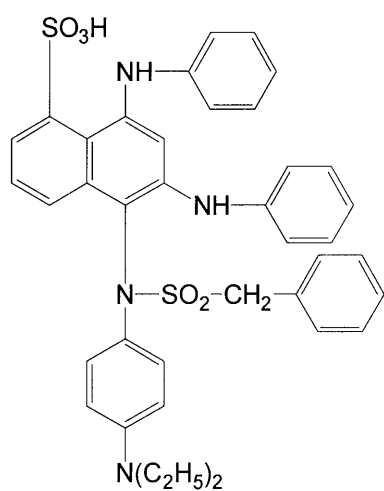
【化 20】

16.



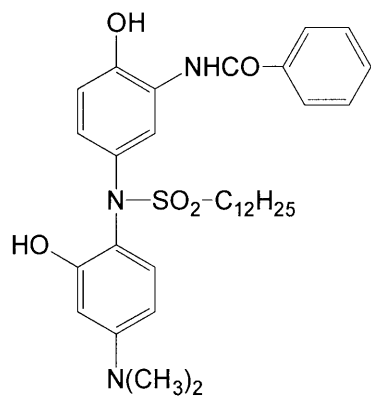
10

17.



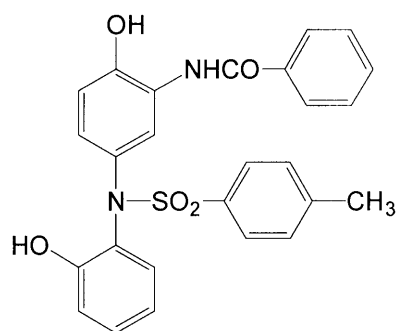
20

18.



30

19.

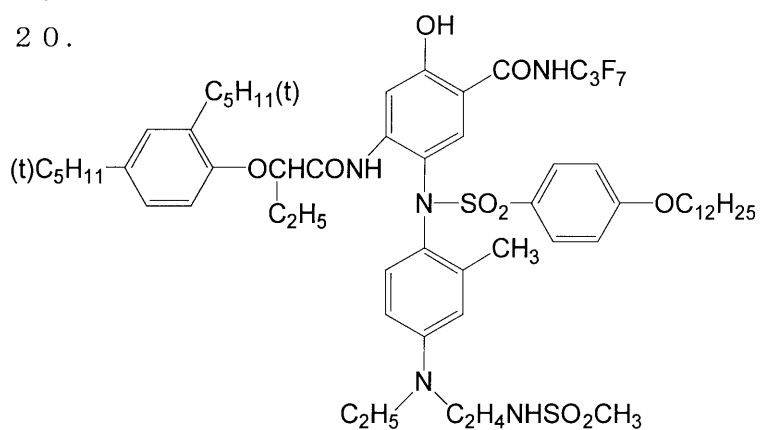


40

【0136】

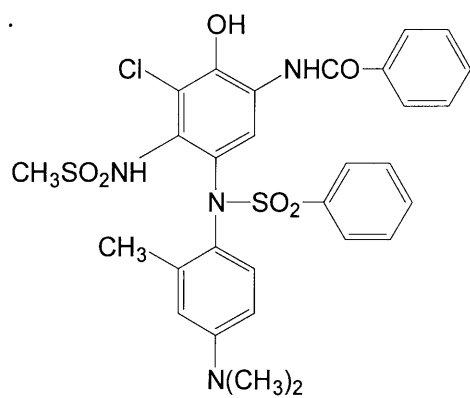
【化 2 1】

2 0.



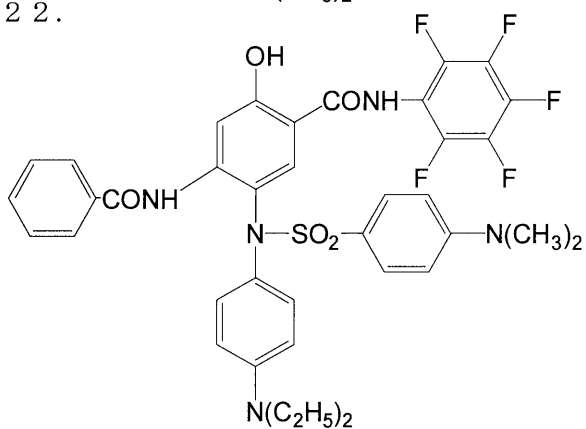
10

2 1.



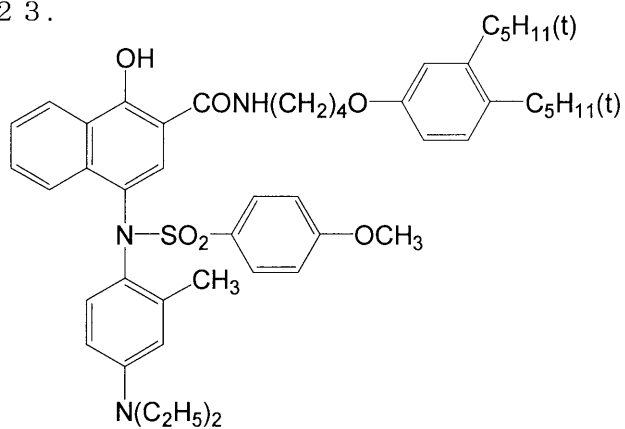
20

2 2.



30

2 3.

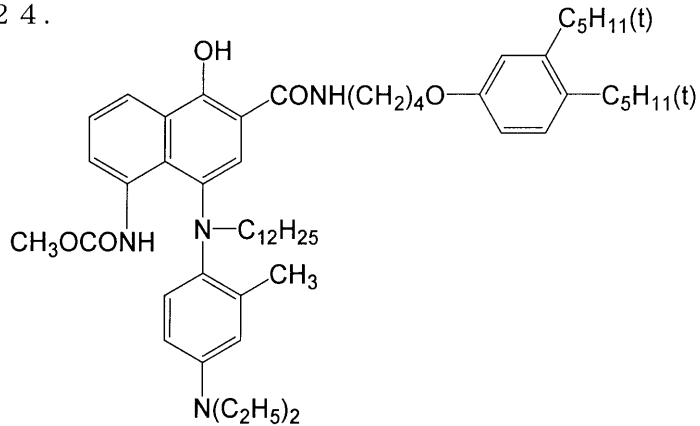


40

【 0 1 3 7 】

【化 2 2】

2 4.



10

【 0 1 3 8 】

(1 . 2 . 2) 表面修飾剤

塗布液中において量子ドット材料の表面付近には、表面修飾剤（機能性表面修飾剤）が付着しているのが好ましい。これにより、塗布液中における量子ドット材料の分散性を特に優れたものとすることができる。また、量子ドットの製造時において量子ドット材料の表面に表面修飾剤を付着させることにより、形成される量子ドットの形状が真球度の高いものとなり、また、量子ドットの粒子径分布を狭く抑えられるため、特に優れたものとする

20

【 0 1 3 9 】

これらの表面修飾剤は、量子ドット材料のコア表面に直接付着したものであってもよいし、シェルを介して付着したもの（表面修飾剤が直接付着するのはシェルで、量子ドットコアには接触していないもの）であってもよい。

表面修飾剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；ポリオキシエチレン *n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-ノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；トリ（*n*-ヘキシル）アミン、トリ（*n*-オクチル）アミン、トリ（*n*-デシル）アミン等の第3級アミン類；トリプロピルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等の有機リン化合物；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ピリジン、ルチジン、コリジン、キノリン類の含窒素芳香族化合物等の有機窒素化合物；ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミノアルカン類；ジブチルスルフィド等のジアルキルスルフィド類；ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類；チオフェン等の含硫黄芳香族化合物等の有機硫黄化合物；パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；アルコール類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類；ポリエチレンイミン類等が挙げられるが、量子ドットが後述するような方法で調製されるものである場合、表面修飾剤は、高温液相において微粒子に配位して安定化する物質であるのが好ましく、具体的には、トリアルキルホスフィン類、有機リン化合物、アミノアルカン類、第3級アミン類、有機窒素化合物、ジアルキルスルフィド類、ジアルキルスルホキシド類、有機硫黄化合物、高級脂肪酸、アルコール類が好ましい。このような表面修飾剤を用いることにより、塗布液中における量子ドットの分散性を特に優れたものとする

30

40

50

形状をより真球度の高いものとし、量子ドットの粒度分布をよりシャープなものとすることができる。

【 0 1 4 0 】

(1 . 2 . 3) 量子ドット材料の製造方法

量子ドット材料の製造方法としては、従来行われている下記のような量子ドット材料の製造方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく公知の任意の方法を用いることができる。

例えば、高真空下のプロセスとしては、分子ビームエピタキシー法、CVD法等が挙げられる。また、液相製造方法としては、原料水溶液を、例えば、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン等のアルカン類、又はベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等の非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ、この逆ミセル相中にて結晶成長させる逆ミセル法、熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させるホットソープ法、さらに、ホットソープ法と同様に、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で結晶成長を伴う溶液反応法等が挙げられる。

これらの製造方法から任意の方法を使用することができるが、中でも、液相製造方法が好ましい。

例えば、下記の製造工程を経て製造することができる。

【 0 1 4 1 】

工程(1)：ターゲット材料としてシリコンとシリカを用い、高周波スパッタリング法により基板上にアモルファス酸化ケイ素薄膜を作製する。

【 0 1 4 2 】

工程(2)：上記アモルファス酸化ケイ素薄膜に熱処理を施し、アモルファス酸化ケイ素薄膜内に量子ドット材料(コア部)を形成する。

【 0 1 4 3 】

工程(3)：上記熱処理後アモルファス酸化ケイ素薄膜に、フッ酸による処理を施して、量子ドット材料を露出させる。上記スパッタリング条件および熱処理条件によって粒子径を制御することが可能である。

【 0 1 4 4 】

工程(4)：上記量子ドット材料が露出した基板を溶媒中に浸漬させることで、量子ドット材料を基板より離散させて、量子ドット材料が分散した溶液を得る。

【 0 1 4 5 】

工程(5)：量子ドット材料の表面を酸素雰囲気中で自然酸化、または加熱して熱酸化し、コアの周囲に酸化ケイ素からなるシェル層を形成する。

【 0 1 4 6 】

工程(6)：上記量子ドット材料を過酸化水素水中で反応させ、結晶表面を水酸化させる。水酸化させることにより、シランカップリング剤などとの反応が容易に進行するようにできる。

工程(7)：上記水酸化した量子ドット材料を熱水により洗浄する。

【 0 1 4 7 】

工程(8)：上記熱水洗浄した量子ドット材料の表面に、光反応性の官能基を有する化合物をカップリングさせる。

なお、光反応性の官能基を設ける方法は、上記のような化学結合により被覆する方法や、物理吸着により被覆する方法等が存在するが、特に限定されない。

工程(9)：必要に応じて、上記光反応性の官能基を設けた量子ドット材料の表面を表面修飾剤により表面修飾を行う。

【 0 1 4 8 】

(1 . 3) 発光材料(発光ドーパント)

本発明に係る電界発光素子の発光層に前記したホスト化合物および量子ドット材料だけでなく、従来公知の有機系の発光材料(発光ドーパント)を含有させる場合、発光材料としては、蛍光性化合物、リン光発光材料(リン光性化合物、リン光発光性化合物等ともい

10

20

30

40

50

う)を用いることができるが、リン光発光材料であることが好ましい。

本発明において、リン光発光材料とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、具体的には室温(25℃)にてリン光発光する化合物であり、リン光量子収率が25%において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましいリン光量子収率は0.1以上である。

前記リン光量子収率は第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのリン光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明においてリン光発光材料を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率(0.01以上)が達成されればよい。

リン光発光材料の発光原理としては2種挙げられ、一つはキャリアが輸送されるホスト化合物上でキャリアの再結合が起こってホスト化合物の励起状態が生成し、このエネルギーをリン光発光材料に移動させることでリン光発光材料からの発光を得るというエネルギー移動型、もう一つはリン光発光材料がキャリアトラップとなり、リン光発光材料上でキャリアの再結合が起こりリン光発光材料からの発光が得られるというキャリアトラップ型であるが、いずれの場合においても、リン光発光材料の励起状態のエネルギーはホスト化合物の励起状態のエネルギーよりも低いことが条件である。

リン光発光材料は、電界発光素子の発光層に使用される公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくは元素の周期表で8~10族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物(白金錯体系化合物)、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

本発明において、リン光発光材料を用いる場合、当該リン光発光材料は、好ましくは少なくとも1つの青色リン光材料を含むものであり、さらに好ましくは少なくとも1つの青色リン光材料と、当該青色リン光材料よりもバンドギャップエネルギーが低い少なくとも1つのリン光材料とを、含むものである。

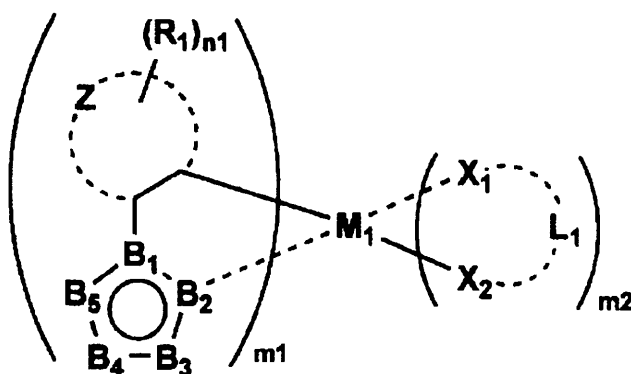
【0149】

以下に、本発明の一般式(5)で表されるリン光発光ドーパントについて説明する。

【0150】

【化23】

一般式(5)



【0151】

一般式(5)において、 R_1 は置換基を表す。 Z は5~7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 n_1 は0~5の整数を表す。 $B_1 \sim B_5$ は炭素原子、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。 M_1 は元素周期表における8族~10族の金属を表す。 X_1 及び X_2 は炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、 L_1 は X_1 及び X_2 と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 m_1 は1、2、又は3の整数を表し、 m_2 は0、1、又は2の整数を表すが、 $m_1 + m_2$ は2又は3である。

【0152】

10

20

30

40

50

本発明に係る一般式(5)で表されるリン光性化合物は、HOMOが $-5.15 \sim -3.50$ eV、LUMOが $-1.25 \sim +1.00$ eVであり、好ましくはHOMOが $-4.80 \sim -3.50$ eV、LUMOが $-0.80 \sim +1.00$ eVである。

【0153】

一般式(5)で表されるリン光性化合物において、 R_1 で表される置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリー

ル基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等)、芳香族複素

環基(例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1,2,4-トリアゾール-1-イル基、1,2,3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサ

ゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベン

ゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが

窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等)、複素環基(例えば、ピロリジル基、イミダ

ゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキ

シ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキ

シ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキル

チオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチ

ルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基

(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモ

イル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルア

ミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基

等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチル

ヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボ

ニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデ

シルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピ

ルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ

基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カル

バモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミ

ノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘ

キシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカ

10

20

30

40

50

ルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2 - ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基ナフチルウレイド基、2 - ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2 - エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2 - ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基又はヘテロアリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2 - ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2 - ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられる。これらの置換基のうち、好ましいものはアルキル基もしくはアリール基である。

10

【0154】

Zは、5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Zにより形成される5～7員環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環及びチアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ベンゼン環である。

20

【0155】

B₁～B₅は、炭素原子、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を表し、少なくとも一つは窒素原子を表す。これら5つの原子により形成される芳香族含窒素複素環としては単環が好ましい。例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサジアゾール環及びチアジアゾール環等が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、ピラゾール環、イミダゾール環であり、特に好ましくはB₂、B₅が窒素原子であるイミダゾール環である。これらの環は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。置換基として好ましいものはアルキル基及びアリール基であり、更に好ましくはアリール基である。

30

【0156】

L₁は、X₁、X₂と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。X₁-L₁-X₂で表される2座の配位子の具体例としては、例えば、置換又は無置換のフェニルピリジン、フェニルピラゾール、フェニルイミダゾール、フェニルトリアゾール、フェニルテトラゾール、ピラザボル、ピコリン酸及びアセチルアセトン等が挙げられる。これらの基は上記の置換基によって更に置換されていてもよい。

40

【0157】

m₁は、1、2又は3の整数を表し、m₂は0、1又は2の整数を表すが、m₁+m₂は2又は3である。中でも、m₂は0である場合が好ましい。M₁で表される金属としては、元素周期表の8～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)が用いられるが、中でもイリジウム、白金が好ましく、更に好ましくはイリジウムである。

【0158】

(2) 注入層(正孔注入層、電子注入層)

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と発光層3cの間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123～166頁)に詳細に記載されており、正孔注入層3aと電子注入層3eとがある。

50

【 0 1 5 9 】

注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層 3 a であれば、アノードと発光層 3 c 又は正孔輸送層 3 b の間、電子注入層 3 e であればカソードと発光層 3 c 又は電子輸送層 3 d との間に存在させても良い。

【 0 1 6 0 】

正孔注入層 3 a は、特開平 9 - 4 5 4 7 9 号公報、同 9 - 2 6 0 0 6 2 号公報、同 8 - 2 8 8 0 6 9 号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン層、酸化バナジウムに代表される酸化物層、アモルファスカーボン層、ポリアニリン（エメラルディン）やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子層等が挙げられる。

10

【 0 1 6 1 】

電子注入層 3 e は、特開平 6 - 3 2 5 8 7 1 号公報、同 9 - 1 7 5 7 4 号公報、同 1 0 - 7 4 5 8 6 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属層、フッ化カリウムに代表されるアルカリ金属ハライド層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物層、酸化モリブデンに代表される酸化物層等が挙げられる。本発明の電子注入層 3 e はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるがその膜厚は 1 n m ~ 1 0 μ m の範囲が好ましい。

【 0 1 6 2 】

(3) 正孔輸送層

正孔輸送層 3 b は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、広い意味で正孔注入層 3 a 、電子阻止層も正孔輸送層 3 b に含まれる。正孔輸送層 3 b は単層又は複数層設けることができる。

20

【 0 1 6 3 】

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであっても良い。例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。

30

【 0 1 6 4 】

正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第 3 級アミン化合物を用いることが好ましい。

【 0 1 6 5 】

芳香族第 3 級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N , N , N , N - テトラフェニル - 4 , 4 - ジアミノフェニル ; N , N - ジフェニル - N , N - ビス (3 - メチルフェニル) - [1 , 1 - ビフェニル] - 4 , 4 - ジアミン (T P D) ; 2 , 2 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) プロパン ; 1 , 1 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) シクロヘキサン ; N , N , N , N - テトラ - p - トリル - 4 , 4 - ジアミノビフェニル ; 1 , 1 - ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン ; ビス (4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル) フェニルメタン ; ビス (4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) フェニルメタン ; N , N - ジフェニル - N , N - ジ (4 - メトキシフェニル) - 4 , 4 - ジアミノビフェニル ; N , N , N , N - テトラフェニル - 4 , 4 - ジアミノジフェニルエーテル ; 4 , 4 - ビス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル ; N , N , N - トリ (p - トリル) アミン ; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4 - [4 - (ジ - p - トリルアミノ) スチリル] スチルベン ; 4 - N , N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル) ベンゼン ; 3 - メトキシ - 4 - N , N - ジフェニルアミノスチルベンゼン ; N - フェニルカルバゾール、さらには米国特許第 5 , 0 6 1 , 5 6 9 号明細書に記載されている 2 個の縮合

40

50

芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4,4'-ビス〔N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ〕ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4'-トリス〔N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ〕トリフェニルアミン(MTDA TA)等が挙げられる。

【0166】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。また、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。

【0167】

また、特開平11-251067号公報、J. Huang et al., Applied Physics Letters, 80(2002), p. 139に記載されているように、p型正孔輸送材料を用いることもできる。本発明においては、より高効率の発光素子が得られることから、これらの材料を用いることが好ましい。

【0168】

正孔輸送層3bは、上記正孔輸送材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔輸送層3bの膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。この正孔輸送層3bは、上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であっても良い。

【0169】

また、正孔輸送層3bの材料に不純物をドーピングしてp性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。

【0170】

このように、正孔輸送層3bのp性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができるため好ましい。

【0171】

(4) 電子輸送層

電子輸送層3dは、電子を輸送する機能を有する材料からなり、広い意味で電子注入層3e、正孔阻止層(図示略)も電子輸送層3dに含まれる。電子輸送層3dは単層構造又は複数層の積層構造として設けることができる。

【0172】

単層構造の電子輸送層3d、及び、積層構造の電子輸送層3dにおいて、発光層3cに隣接する層部分を構成する電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる)としては、カソードより注入された電子を発光層3cに伝達する機能を有していれば良い。このような材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン、アントロン誘導体及びオキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送層3dの材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0173】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えば、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq₃)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム

10

20

30

40

50

、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送層3dの材料として用いることができる。

【0174】

その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送層3dの材料として好ましく用いることができる。また、発光層3cの材料としても例示されるジスチリルピラジン誘導体も電子輸送層3dの材料として用いることができるし、正孔注入層3a、正孔輸送層3bと同様にn型-Si、n型-SiC等の無機半導体も電子輸送層3dの材料として用いることができる。

10

【0175】

電子輸送層3dは、上記材料を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、インクジェット法を含む印刷法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。電子輸送層3dの膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度、好ましくは5~200nmである。電子輸送層3dは上記材料の1種又は2種以上からなる一層構造であっても良い。

【0176】

また、電子輸送層3dに不純物をドーブし、n性を高くすることもできる。その例としては、特開平4-297076号公報、同10-270172号公報、特開2000-196140号公報、同2001-102175号公報、J. Appl. Phys., 95, 5773(2004)等に記載されたものが挙げられる。さらに電子輸送層3dには、カリウムやカリウム化合物などを含有させることが好ましい。カリウム化合物としては、例えば、フッ化カリウム等を用いることができる。このように電子輸送層3dのn性を高くすると、より低消費電力の素子を作製することができる。

20

【0177】

また電子輸送層3dの材料(電子輸送性化合物)として、上述した下地層1aを構成する材料と同様のものを用いても良い。これは、電子注入層3eを兼ねた電子輸送層3dであっても同様であり、上述した下地層1aを構成する材料と同様のものを用いても良い。

【0178】

(5) 阻止層(正孔阻止層、電子阻止層)

30

阻止層は、機能層3として、上記各機能層の他に、更に設けられていても良い。例えば、特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層がある。

【0179】

正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層3dの機能を有する。正孔阻止層は、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する電子輸送層3dの構成を必要に応じて、本発明に係る正孔阻止層として用いることができる。正孔阻止層は、発光層3cに隣接して設けられていることが好ましい。

40

【0180】

一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層3bの機能を有する。電子阻止層は、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料からなり、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。また、後述する正孔輸送層3bの構成を必要に応じて電子阻止層として用いることができる。本発明に係る正孔阻止層の膜厚としては、好ましくは3~100nmであり、さらに好ましくは5~30nmである。

【0181】

<第二電極(対向電極)>

50

第二電極 5 a は、機能層 3 に電子を供給するカソードとして機能する電極膜であり、金属、合金、有機又は無機の導電性化合物、及びこれらの混合物が用いられる。具体的には、アルミニウム、銀、マグネシウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属、ITO、ZnO、TiO₂、SnO₂ 等の酸化物半導体等が挙げられる。

【0182】

第二電極 5 a は、これらの導電性材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより作製することができる。また、第二電極 5 a としてのシート抵抗は、数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常 5 nm ~ 5 μm の範囲内、好ましくは 5 ~ 200 nm の範囲内で選ばれる。

10

【0183】

なお、この電界発光素子 10 が、第二電極 5 a 側からも発光光 h を取り出すものである場合であれば、上述した導電性材料のうち光透過性の良好な導電性材料を選択して第二電極 5 a を構成すれば良い。

【0184】

< 取り出し電極 >

取り出し電極 16 は、第一電極 1 と外部電源とを電氣的に接続するものであって、その材料としては特に限定されるものではなく公知の素材を好適に使用できるが、例えば、3 層構造からなる MAM 電極 (Mo / Al・Nd 合金 / Mo) 等の金属膜を用いることができる。

20

【0185】

< 補助電極 >

補助電極 15 は、第一電極 1 の抵抗を下げる目的で設けるものであって、第一電極 1 の電極層 1 b に接して設けられる。補助電極 15 を形成する材料は、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の抵抗が低い金属が好ましい。これらの金属は光透過性が低いため、光取り出し面 13 a からの発光光 h の取り出しの影響のない範囲でパターン形成される。

【0186】

このような補助電極 15 の形成方法としては、蒸着法、スパッタリング法、印刷法、インクジェット法、エアロゾルジェット法等が挙げられる。補助電極 15 の線幅は、光を取り出す開口率の観点から 50 μm 以下であることが好ましく、補助電極 15 の厚さは、導電性の観点から 1 μm 以上であることが好ましい。

30

【0187】

< 封止材 >

封止材 17 は、電界発光素子 10 を覆うものであって、図示例のように、板状 (フィルム状) の封止部材で接着剤 19 によって基板 13 側に固定されるものであってもよいし、また、封止膜 (図示略) であってもよい。このような封止材 17 は、電界発光素子 10 における第一電極 1 (または取り出し電極 16) 及び第二電極 5 a の端子部分を露出させ、少なくとも機能層 3 を覆う状態で設けられている。また、封止材 17 に電極を設け、電界発光素子 10 の第一電極 1 (または取り出し電極 16) 及び第二電極 5 a の端子部分と、この電極とを導通させるように構成されていてもよい。

40

【0188】

板状 (フィルム状) の封止材 17 としては、具体的には、ガラス基板、ポリマー基板、金属基板等が挙げられ、これらの基板材料をさらに薄型のフィルム状にして用いても良い。ガラス基板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を挙げることができる。また、ポリマー基板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。金属基板としては、ステンレス、鉄、銅、アルミニウム、マグネシウム、ニッケル、亜鉛、クロム、チタン、モリブデン、シリコン、ゲルマニウム及びタンタルから

50

なる群から選ばれる１種以上の金属又は合金からなるものが挙げられる。

【０１８９】

なかでも、素子を薄膜化できるということから、封止材１７としてポリマー基板や金属基板を薄型のフィルム状にしたものを好ましく使用することができる。

【０１９０】

さらには、フィルム状としたポリマー基板は、ＪＩＳ Ｋ ７１２６－１９８７に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ ml} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、ＪＩＳ Ｋ ７１２９－１９９２に準拠した方法で測定された水蒸気透過度 (25 ± 0.5) 、相対湿度 $(90 \pm 2) \% \text{ RH}$ が、 $1 \times 10^{-3} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のものであることが好ましい。

10

【０１９１】

また、以上のような基板材料は、凹板状に加工して封止材１７として用いても良い。この場合、上述した基板部材に対して、サンドブラスト加工、化学エッチング加工等の加工が施され、凹状が形成される。

【０１９２】

また、このような板状の封止材１７を基板１３側に固定するための接着剤１９は、封止材１７と基板１３との間に挟持された電界発光素子１０を封止するためのシール剤として用いられる。このような接着剤１９は、具体的には、アクリル酸系オリゴマー、メタクリル酸系オリゴマーの反応性ビニル基を有する光硬化及び熱硬化型接着剤、２－シアノアクリル酸エステル等の湿気硬化型等の接着剤を挙げることができる。

20

【０１９３】

また、このような接着剤１９としては、エポキシ系等の熱及び化学硬化型（二液混合）を挙げることができる。また、ホットメルト型のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンを挙げることができる。また、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を挙げることができる。

【０１９４】

なお、電界発光素子１０を構成する有機材料は、熱処理により劣化する場合がある。このため、接着剤１９は、室温から８０℃までに接着硬化できるものが好ましい。また、接着剤１９中に乾燥剤を分散させておいても良い。

【０１９５】

封止材１７と基板１３との接着部分への接着剤１９の塗布は、市販のディスペンサーを使っても良いし、スクリーン印刷のように印刷しても良い。

30

【０１９６】

また、板状の封止材１７と基板１３と接着剤１９との間に隙間が形成される場合、この隙間には、気相及び液相では、窒素、アルゴン等の不活性気体やフッ化炭化水素、シリコンオイルのような不活性液体を注入することが好ましい。また、真空とすることも可能である。また、内部に吸湿性化合物を封入することもできる。

【０１９７】

吸湿性化合物としては、例えば、金属酸化物（例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸コバルト等）、金属ハロゲン化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、フッ化セシウム、フッ化タンタル、臭化セリウム、臭化マグネシウム、ヨウ化バリウム、ヨウ化マグネシウム等）、過塩素酸類（例えば、過塩素酸バリウム、過塩素酸マグネシウム等）等が挙げられ、硫酸塩、金属ハロゲン化物及び過塩素酸類においては無水塩が好適に用いられる。

40

【０１９８】

一方、封止材１７として封止膜を用いる場合、電界発光素子１０における機能層３を完全に覆い、かつ電界発光素子１０における第一電極１及び第二電極５ａの端子部分を露出させる状態で、基板１３上に封止膜が設けられる。可撓性の電界発光素子１０を作製する場合には、封止材１７にも可撓性が求められるため、封止膜であることが好ましい。

50

【 0 1 9 9 】

このような封止膜は、無機材料や有機材料を用いて構成される。特に、水分や酸素等、電界発光素子 10 における機能層 3 の劣化をもたらす物質の浸入を抑制する機能を有する材料で構成されることとする。このような材料として、例えば、酸化ケイ素、二酸化ケイ素、窒化ケイ素等の無機材料が用いられる。更に、封止膜の脆弱性を改良するために、これら無機材料からなる膜とともに、有機材料からなる膜を用いて積層構造としても良い。

【 0 2 0 0 】

これらの膜の形成方法については、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、プラズマ CVD 法、レーザー CVD 法、熱 CVD 法、コーティング法等を用いることができる。

10

【 0 2 0 1 】

< 保護膜、保護板 >

なお、ここでの図示は省略したが、基板 13 との間に電界発光素子 10 及び封止材 17 を挟んで保護膜又は保護板を設けても良い。この保護膜又は保護板は、電界発光素子 10 を機械的に保護するためのものであり、特に封止材 17 が封止膜である場合には、電界発光素子 10 に対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護膜又は保護板を設けることが好ましい。

【 0 2 0 2 】

以上のような保護膜又は保護板は、ガラス板、ポリマー板、これよりも薄型のポリマーフィルム、金属板、これよりも薄型の金属フィルム、又はポリマー材料膜や金属材料膜が適用される。このうち、特に、軽量かつ素子の薄膜化という観点からポリマーフィルムを用いることが好ましい。

20

【 0 2 0 3 】

< 用途 >

本発明の電界発光素子は、表示デバイス、ディスプレイ、各種発光光源として用いることができる。

発光光源として、例えば、家庭用照明、車内照明、時計や液晶用のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源、さらには表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられるが、特にカラーフィルターと組み合わせた液晶表示装置のバックライト、照明用光源としての用途に有効に用いることができる。

30

本発明の電界発光素子においては、必要に応じ成膜時にメタルマスクやインクジェットプリンティング法等でパターンニングを施してもよい。パターンニングする場合は、電極のみをパターンニングしてもよいし、電極と発光層をパターンニングしてもよいし、素子全層をパターンニングしてもよく、素子の作製においては、従来公知の方法を用いることができる。

【 0 2 0 4 】

本発明の実施形態に係る量子ドット材料および電界発光素子によれば、量子ドット材料が光反応性の官能基を備えることから、パターンニングを行う際の光照射により、量子ドット材料の構造が迅速に破壊されるため、短時間で効率的に機能層の発光機能を消失させる（非発光領域を形成する）ことができる。したがって、本発明の実施形態に係る量子ドット材料および電界発光素子によれば、パターンニングを行う際の光照射の時間を短くできるだけでなく、低エネルギー（高輝度）の光を用いることができることから、基板（基材）へのダメージを低減させることが可能であり、特に、基板として樹脂基板を用いた場合に樹脂基板の変性を防止することができる。そして、当然、光照射工程における省エネルギーにも資することができる。

40

加えて、本発明の実施形態に係る量子ドット材料および電界発光素子によれば、光反応性の官能基が極性を有することから、発光層を積層する工程において、凝集体の形成を抑制することができ、自己消光（自家消光）の発生を抑えることができる。その結果、発光効率の向上、ひいては、発光素子の長寿命化に資することができる。

50

【 0 2 0 5 】

なお、パターンニングを行う際の光照射により、光反応性の官能基を備える量子ドット材料の構造が迅速に壊れる詳細な原理については、明確になっていないが、光反応性の官能基に光が照射されることで、当該官能基の構造が変化（光開裂反応）し、この構造の変化により、量子ドット材料（シェルおよびコア）の構造の破壊が誘起されるためであると考ええる。

【 0 2 0 6 】

そして、本発明の実施形態に係る量子ドット材料および電界発光素子によれば、光反応性の官能基は、アゾ基を含むことから、短時間で効率的に機能層の発光機能を消失させるという効果をより確実なものとすることができる。

10

【 0 2 0 7 】

そして、本発明の実施形態に係る量子ドット材料および電界発光素子によれば、量子ドット材料の表面が表面修飾剤により修飾されていることから、発光層を積層する工程において、凝集体の形成をより確実に抑制することができ、自己消光（自家消光）の発生を更に抑えることができる。その結果、発光効率の向上、ひいては、発光素子の長寿命化という効果をより確実なものとすることができる。

【 0 2 0 8 】

本発明の実施形態に係る量子ドット材料および電界発光素子については、以上説明したとおりであるが、その他の明示していない構成等については、従来公知のものであればよく、前記構成によって得られる効果を奏する限りにおいて、限定されないことは言うまでもない。

20

【実施例】

【 0 2 0 9 】

次に、本発明の要件を満たす実施例とそうでない比較例とを例示して、本発明に係る量子ドット材料および電界発光素子について説明する。

【 0 2 1 0 】

[量子ドット材料の調整]

下記の5種類の量子ドット材料（Core / Shell）を準備した。なお、Coreの平均粒子径は約3 nmであり、Shellを含めた量子ドット材料全体の平均粒子径は約4 nmであった。

30

Q 1 : C d S e / Z n O

Q 2 : C d S e / Z n S

Q 3 : C d S e / M n - Z n O

Q 4 : C d T e / Z n O

Q 5 : C d S S e / Z n O

【 0 2 1 1 】

次に、量子ドット材料を過酸化水素中で反応させ、結晶表面を水酸化させた。なお、水酸化させることにより、シランカップリング剤などとの反応が容易に進行するようにできる。そして、官能基A（例示化合物19）、B（例示化合物12）、C（例示化合物3）をカップリングさせ、精製操作を実施し、光反応性の官能基により被覆した下記の7種の量子ドット材料を得た。

40

Q 1 - A、Q 1 - B、Q 1 - C、Q 2 - C、Q 3 - C、Q 4 - C、Q 5 - C

【 0 2 1 2 】

その後、一部のものを除き、ODS（オクタデシルシリル基：C₁₈H₃₇Si）で表面修飾を実施し、ODSで修飾した量子ドット材料を得た。

【 0 2 1 3 】

[サンプルの作製]

以下のとおり、サンプル1～13を作製した。

(1) 基板の準備

基板として、ポリシラザンと有機層（応力緩和層）を積層したバリア層を有する厚さ7

50

5 μm の「PET film」、および、厚さ700 μm の「無アルカリガラス」を準備した。

【0214】

(2) 第一電極層の形成

準備した基板上に厚さ120 nmのITO（インジウムチンオキシド）をスパッタ法により成膜し、フォトリソグラフィ法によりパターンングを行い、第一電極層（陽極）を形成した。なお、パターンは発光面積が50 mm平方になるようなパターンとした。

【0215】

(3) 正孔注入層の形成

パターンング後のITO基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この基板上に、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリスチレンスルホネート（PEDOT/PSSと略記、Bayer製、Baytron P A1 4083）を純水で70%に希釈した溶液を3000 rpm、30秒でスピンコート法により製膜した後、200℃にて1時間乾燥し、膜厚30 nmの正孔注入層を設けた。

【0216】

(4) 正孔輸送層の形成

この基板を、窒素ガス（グレードG1）を用いた窒素雰囲気下に移し、前記正孔輸送材料である例示化合物（60）（ $M_w = 80,000$ ）をクロロベンゼンに0.5%溶解した溶液を、1500 rpm、30秒でスピンコート法により製膜した後、160℃で30分間保持し、膜厚30 nmの正孔輸送層とした。

【0217】

(5) 発光層の形成

次いで、下記組成の発光層組成物および同溶媒により倍希釈した組成物を1500 rpm、30秒でスピンコート法によりそれぞれ製膜した後、120℃で30分間保持し膜厚40 nmの発光層をそれぞれ形成した。

【0218】

(5.1) サンプル1～9、12、13について

サンプル1～9、12、13の発光層組成物は以下のとおりである。

発光層組成物

例示化合物 a - 38	14.00 質量部
量子ドット材料（表1に示す材料）	0.74 質量部
トルエン	2,000 質量部

【0219】

(5.2) サンプル10、11について

サンプル10、11の発光層組成物は以下のとおりである。

発光層組成物

例示化合物 a - 38	14.25 質量部
例示化合物 D - 66	2.45 質量部
例示化合物 D - 67	0.025 質量部
例示化合物 D - 80	0.025 質量部
トルエン	2,000 質量部

【0220】

10

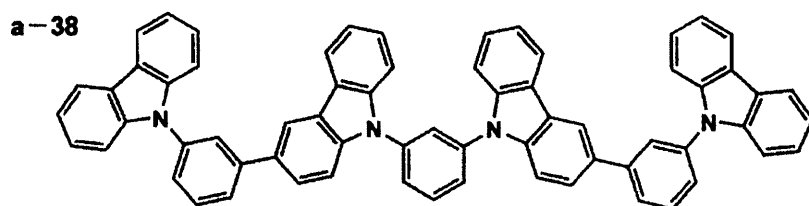
20

30

40

【化 2 4】

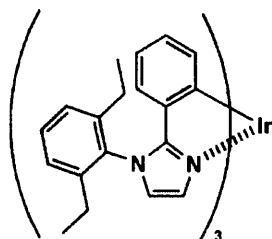
a-38



10

【 0 2 2 1】

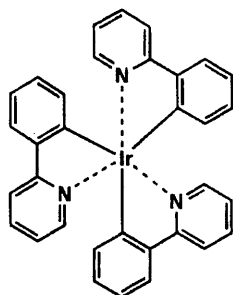
【化 2 5】

D-66

20

【 0 2 2 2】

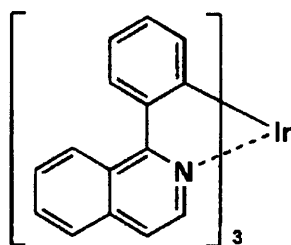
【化 2 6】

D-67

30

【 0 2 2 3】

【化 2 7】

D-80

40

【 0 2 2 4】

(6) 電子輸送層の形成

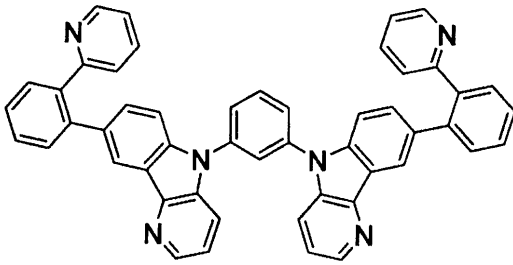
続いて、20 mg の一般式 (A) で表される化合物である例示化合物 (化合物 A) を、4 ml のテトラフルオロプロパノール (T F P O) に溶解した溶液を、1500 rpm、30 秒でスピンコート法により製膜した後、120 で30 分間保持し、膜厚30 nm の電子輸送層とした。

50

【 0 2 2 5 】

【 化 2 8 】

化合物A



10

【 0 2 2 6 】

(7) 電子注入層、陰極の形成

続いて、基板を大気に曝露することなく真空蒸着装置へ取り付けた。また、モリブデン製抵抗加熱ボートにフッ化ナトリウムおよびフッ化カリウムを入れたものを真空蒸着装置に取り付け、真空槽を 4×10^{-5} Pa まで減圧した後、前記ボートに通電して加熱してフッ化ナトリウムを 0.02 nm/s で前記電子輸送層上に膜厚 1 nm の薄膜を形成し、続けて同様にフッ化カリウムを 0.02 nm/s でフッ化ナトリウム上に膜厚 1.5 nm の電子注入層を形成した。

20

引き続き、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極を形成した。

【 0 2 2 7 】

(8) 封止及び電界発光素子の作製

引き続き、市販のロールラミネート装置を用いて封止部材を接着し、サンプル 1 ~ 13 (電界発光素子) を製作した。

なお、封止部材として、可撓性の厚み $30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔 (東洋アルミニウム株式会社製) に、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム ($12 \mu\text{m}$ 厚) をドライラミネーション用の接着剤 (2 液反応型のウレタン系接着剤) を用いラミネートした (接着剤層の厚み $1.5 \mu\text{m}$) ものを用了。

アルミニウム面に封止用接着剤として、熱硬化性接着剤を、ディスペンサを使用してアルミ箔の接着面 (つや面) に沿って厚み $20 \mu\text{m}$ で均一に塗布した。これを 100 Pa 以下の真空下で 12 時間乾燥させた。さらに露点温度が -80 以下、酸素濃度 0.8 ppm の窒素雰囲気下へ移動し、 12 時間以上乾燥させ、封止用接着剤の含水率を 100 ppm 以下となるように調整した。

30

熱硬化接着剤としては下記の (A) ~ (C) を混合したエポキシ系接着剤を用いた。

(A) ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (D G E B A)

(B) ジシアンジアミド (D I C Y)

(C) エポキシアダクト系硬化促進剤

【 0 2 2 8 】

以上のようにして、図 1 に記載の形態になるよう、封止基板を、取り出し電極および電極リードの接合部を覆うようにして密着・配置して、圧着ロールを用いて厚着条件、圧着ロール温度 120 、圧力 0.5 MPa 、装置速度 0.3 m/min で密着封止して、サンプル 1 ~ 13 (電界発光素子) を作製した。

40

【 0 2 2 9 】

[サンプルの評価]

作製したサンプル 1 ~ 13 について、下記のようにして「パターニング効率評価」、「発光効率評価」および「基板の変性評価」を行った。

【 0 2 3 0 】

(パターニング効率評価)

作製した各サンプルをパターンマスク及び紫外線吸収フィルター (五鈴精工硝子株式会

50

社製)を配置した状態で減圧密着し、UVテスター(岩崎電気株式会社製、SUV-W151:100mW/cm²)を用いて、基板側から紫外線を照射し、パターニングした。

パターニング後の輝度を測定し、初期の輝度に対して100:1になる時間tを下記のように評価した。なお、パターニング効率が良いほど短時間でパターニングができる。

【0231】

パターニング効率評価の基準は以下のとおりである。

- 1: 24hr t
- 2: 10hr t < 24hr
- 3: 5hr t < 10hr
- 4: 3hr t < 5hr
- 5: 0hr t < 3hr

10

なお、上記基準において、「5」が最も良い結果であり、「5」「4」「3」を合格と判断した。

【0232】

(発光効率評価)

作製した各サンプルに対し、室温(約23~25)で、1,000cd/m²の定輝度条件下による点等を行い、分光放射輝度計CS-2000(コニカミノルタセンシング社製)を用いて、各サンプルの発光輝度を測定し、発光輝度1,000cd/m²における外部量子効率(EQE: External Quantum Efficiency)を測定した。なお、外部量子効率の値が大きいほど、発光効率がよいと判断できる。

20

【0233】

発光効率評価の基準は以下のとおりである。

- 1: 0% EQE < 3%
- 2: 3% EQE < 5%
- 3: 5% EQE < 8%
- 4: 8% EQE < 12%
- 5: 12% EQE

なお、上記基準において、「5」が最も良い結果であり、「5」「4」「3」を合格と判断した。

【0234】

(基板の変性評価)

作製した各サンプルのうち、基板として樹脂基板(PET film)を用いたものについて、紫外線照射部分の色度bと紫外線非照射部分の色度bを測定し、その差分b(色度差)を求めた。色度の測定には、U-3300形日立自記分光光度計(株式会社日立ハイテクノロジーズ製)を使用した。

色度差bが1.0より大きいと、目視にて変色が認められる。よって、1.0未満のものを合格と判断した。

30

【0235】

【表 1】

サンプル No.	構成					評価項目			備考
	基板	量子ドット材料				パターニン グ効率	発光効率	基板の変性	
		Core	Shell	光反応性の 官能基	表面修飾 の有無				
1	無アルカリガラス	CdSe	ZnO	A	無	3	3	-	実施例
2	PET film	CdSe	ZnO	A	無	3	3	0.04	実施例
3	無アルカリガラス	CdSe	ZnO	A	有	3	4	-	実施例
4	無アルカリガラス	CdSe	ZnO	B	有	4	4	-	実施例
5	無アルカリガラス	CdSe	ZnO	C	有	5	4	-	実施例
6	無アルカリガラス	CdSe	ZnS	C	有	5	4	-	実施例
7	無アルカリガラス	CdSe	Mn-ZnO	C	有	5	4	-	実施例
8	無アルカリガラス	CdTe	ZnO	C	有	5	5	-	実施例
9	無アルカリガラス	CdSSe	ZnO	C	有	5	5	-	実施例
10	無アルカリガラス	有機材料を使用		-	無	2	2	-	比較例
11	PET film	有機材料を使用		-	無	1	1	1.9	比較例
12	無アルカリガラス	CdSe	ZnO	-	無	2	3	-	比較例
13	PET film	CdSe	ZnO	-	無	1	2	1.4	比較例

10

【0236】

[結果の検討]

表 1 に示す結果より明らかなように、サンプル 1 ～ 9 については、「パターニング効率評価」、「発光効率評価」のいずれについても、合格という結果となった。

特に、光反応性の官能基として「C」（アゾ基を含む化合物）を用いたサンプル 5 ～ 9 は、「パターニング効率評価」において「5」となり、非常に効率的にパターニングを行うことができることが分かった。

また、量子ドット材料に対して表面修飾を行ったサンプル 3 ～ 9 は、「発光効率評価」が「4」または「5」となり、発光効率の点で優れたものであることがわかった。

なお、サンプル 2 は、基板として樹脂基板（PET film）を用いたが、ほとんど基板の変性は生じなかった。

【0237】

一方、サンプル 10、11 は、量子ドット材料を用いず、従来の発光ドーパントを用いたことから、「パターニング効率評価」および「発光効率評価」のいずれについても、不合格という結果となった。

また、サンプル 12、13 は、量子ドット材料を用いていたが、光反応性の官能基を備えていなかったため、「パターニング効率評価」について、不合格という結果となった。

なお、サンプル 11、13 は、基板として樹脂基板（PET film）を用いたが、いずれも目視にて変色が認められるほど、基板が変性してしまった。

【符号の説明】

【0238】

- 1 第一電極
- 2 量子ドット材料
- 3 機能層
- 3c 発光層
- 5a 第二電極
- 10 電界発光素子（有機 EL 素子）
- 13 基板

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, H05B33/14(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)

C09K11/08, B82Y30/00, H05B33/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-216159 A (Konica Corp.), 27 August 1993 (27.08.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2013-157180 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2013-183058 A (Panasonic Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

☒ 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
10 March 2015 (10.03.15)Date of mailing of the international search report
24 March 2015 (24.03.15)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/JP2014/084698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/148791 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text; all drawings & JP 5446056 B1 & US 2013/0069036 A1 & CN 102907176 A	1-4
A	JP 2009-87781 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text; all drawings & US 2009/0085473 A1 & GB 2453229 A & GB 817314 D0 & CN 101425565 A & KR 10-2009-0033103 A	1-4
P,A	JP 2014-127578 A (Fujifilm Corp.), 07 July 2014 (07.07.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 8 4 6 9 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/08 (2006.01)i, B82Y30/00 (2011.01)i, H05B33/14 (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. C09K11/08, B82Y30/00, H05B33/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 5-216159 A(コニカ株式会社)1993.08.27 全文全図参照 (ファミリーなし)	1-4	
A	JP 2013-157180 A(株式会社村田製作所)2013.08.15 全文全図参照 (ファミリーなし)	1-4	
A	JP 2013-183058 A(パナソニック株式会社)2013.09.12 全文全図参照	1-4	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.03.2015		国際調査報告の発送日 24.03.2015	
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) 磯貝 香苗 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 9607

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 8 4 6 9 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
	(ファミリーなし)	
A	WO 2011/148791 A1(株式会社村田製作所)2011.12.01 全文全図参照 & JP 5446056 B1 & US 2013/0069036 A1 & CN 102907176 A	1 - 4
A	JP 2009-87781 A(大日本印刷株式会社)2009.04.23 全文全図参照 & US 2009/0085473 A1 & GB 2453229 A & GB 817314 D0 & CN 101425565 A & KR 10-2009-0033103 A	1 - 4
P A	JP 2014-127578 A(富士フイルム株式会社)2014.07.07 全文全図 (ファミリーなし)	1 - 4

フロントページの続き

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	量子点材料和电致发光元件		
公开(公告)号	JPWO2015111365A1	公开(公告)日	2017-03-23
申请号	JP2015558771	申请日	2014-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	広沢昇太		
发明人	広沢 昇太		
IPC分类号	C09K11/08 C09K11/00 B82Y20/00 H05B33/14 H05B33/20		
CPC分类号	B82Y30/00 C09K11/06 C09K11/883 C09K2211/185 H01L51/502 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/08.ZNM.G C09K11/00.F B82Y20/00 H05B33/14.Z H05B33/20		
F-TERM分类号	3K107/AA05 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC45 3K107/DD57 4H001/CA02 4H001/CC03 4H001/CC07 4H001/CC13 4H001/XA16 4H001/XA34 4H001/XA48		
优先权	2014010806 2014-01-23 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

旨在提供一种能够在短时间内有效地形成非发光区域的量子点材料和电致发光器件。通过以具有光反应性官能团为特征的量子点材料(2)解决了上述问题。此外,在基板(13)上,具有第一电极(1),包括至少一个发光层(3c)的功能层(3)和第二电极(5a)的电致发光器件(10)。至少一个发光层(3c)包括量子点材料(2),量子点材料(2)是预定的量子点材料(2),通过电致发光装置(10)解决了上述问题。

