

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/162004 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/10 (2006.01) *H05B 33/28* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062413
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-102285 2012 年 4 月 27 日(27.04.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木下 敏幸(KINOSHITA Toshiyuki); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 波木井 健(HAKII Takeshi); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 石代 宏(ISHIDAI Hiroshi); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 吉田 和央(YOSHIDA Kazuhiro); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 小野 美奈子(ONO Minako); 〒1007015 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 Tokyo (JP). 辻村 隆俊(TSUJIMURA Takatoshi); 〒1007015 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人信友国際特許事務所(SHIN-YU INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1510073 東京都渋谷区笹塚 2-1-6 笹塚センタービル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

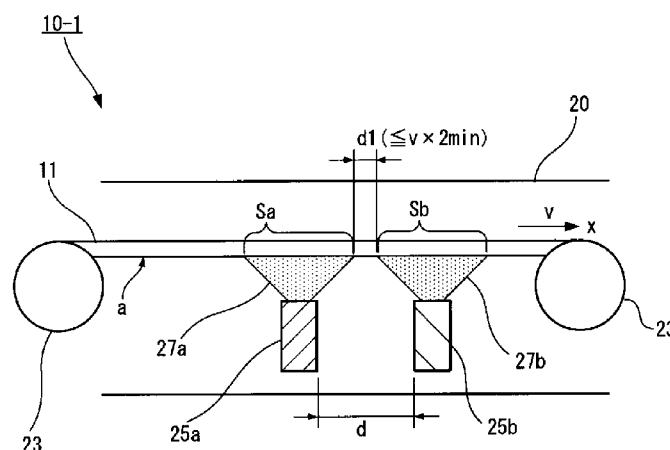
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING APPARATUS

(54) 発明の名称: 電子デバイスの製造装置

FIG. 1



(57) Abstract: This electronic device manufacturing apparatus is provided with: a substrate holding member; a first supply source which is provided so as to move relative to the primary surface side of the substrate, and which forms a nitrogen-containing layer by supplying a nitrogen-containing compound towards the primary surface of the substrate; and a second supply source which is disposed downstream of the first supply source in the direction of movement relative to the substrate, which forms a transparent electrode layer by supplying towards the primary surface of the substrate an electrode material having silver as the main component thereof, and which is disposed such that, between starting formation and two minutes after finishing formation of the nitrogen-containing layer at a prescribed position on the substrate, formation of the transparent electrode layer is started at said prescribed position on the substrate.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/162004 A1



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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

基材の保持部材と、基材の一主面側に相対的に移動して設けられ当該基材の一主面に向かって窒素含有化合物を供給して窒素含有層を成膜するための第 1 供給源と、第 1 供給源よりも基材の相対的な移動方向の下流側に設けられ、当該基材の一主面に向かって銀を主成分とする電極材料を供給して透明電極層を成膜するためのもので、当該基材の所定位置に対しての窒素含有層の成膜開始後から成膜終了後 2 分までの間に、当該所定位置に対して透明電極層の成膜が開始されるように設けられた第 2 供給源とを備えた電子デバイスの製造装置。

明 細 書

発明の名称：電子デバイスの製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子デバイスの製造装置に関し、特に導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極を有する電子デバイスの製造装置に関する。

背景技術

[0002] 有機材料のエレクトロルミネッセンス (electroluminescence：以下 E L と記す) を利用した有機電界発光素子 (いわゆる有機 E L 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する。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] このような有機電界発光素子は、2 枚の電極間に有機材料を用いて構成された発光層を挟持した構成であり、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る。

[0004] 透明電極としては、酸化インジウムスズ ($\text{SnO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$: Indium Tin Oxide : I T O) 等の酸化物半導体系の材料が一般的に用いられているが、I T O と銀とを積層して低抵抗化を狙った検討もなされている (例えば下記特許文献 1, 2 参照)。しかしながら、I T O はレアメタルのインジウムを使用しているため、材料コストが高く、また抵抗を下げるために成膜後に 300℃ 程度でアニール処理する必要がある。そこで、電気伝導率の高い銀等の金属材料を薄膜化した構成や、銀にアルミニウムを混ぜることにより銀単独よりも薄い膜厚で導電性を確保する構成も提案されている (例えば下記特許文献 3 参照)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-15623号公報

特許文献2：特開2006-164961号公報

特許文献3：特開2009-151963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、電気伝導率の高い銀やアルミニウムを用いて構成された透明電極であっても、十分な導電性と光透過性との両立を図ることは困難であり、有機電界発光素子のような電子デバイスの特性の向上を妨げる要因となっていた。

[0007] そこで本発明は、十分な導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極の形成が可能な電子デバイスの製造装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

[0009] 1. 基材を保持するための保持部材と、

前記基材の一主面側において当該基材に対してその面方向に相対的に移動する状態で設けられると共に、当該基材の一主面に向かって窒素含有化合物を供給することにより当該基材の一主面上に窒素含有層を成膜するための第1供給源と、

前記第1供給源よりも前記基材の相対的な移動方向の下流側に設けられると共に、当該基材の一主面に向かって銀を主成分とする電極材料を供給することにより当該基材の一主面側に透明電極層を成膜するためのもので、当該基材の所定位置に対しての前記窒素含有層の成膜開始後から成膜終了後2分までの間に、当該所定位置に対して透明電極層の成膜が開始されるように、当該第1供給源との間の間隔が保たれた第2供給源と、

を備えた電子デバイスの製造装置。

[0010] 2. 前記基材と前記第1供給源および前記第2供給源との相対的な移動速度は、前記透明電極層が膜厚12nm以下で成膜される速度に設定されている

前記 1 記載の電子デバイスの製造装置。

- [0011] 3. 前記基材と前記第 1 供給源および前記第 2 供給源とは、一方向に速度 v で相対的に移動し、

前記第 1 供給源と前記第 2 供給源は、前記基材の一主面に対する前記窒素含有化合物の供給領域と前記電極部材の供給領域との間隔 d_1 が、 $d_1 \leq v \times 2$ 分となるように配置されている

前記 1 または 2 記載の電子デバイスの製造装置。

- [0012] 4. 前記第 1 供給源よりも前記基材の相対的な移動方向の上流側および前記第 2 供給源よりも当該基材の相対的な移動方向の下流側の少なくとも一方に、当該基材の一主面側に向かって発光機能材料を供給する他の供給源を備えた

前記 1 ～ 3 の何れかに記載の電子デバイスの製造装置。

- [0013] 5. 前記保持部材は、円周に沿って基材を保持するものであり、
前記第 1 供給源と前記第 2 供給源とは、前記円周と同心円の他の円周に沿って配置されている

前記 1 ～ 4 の何れかに記載の電子デバイスの製造装置。

- [0014] 以上のように構成された電子デバイスの製造装置によれば、窒素含有化合物を用いて構成された窒素含有層に隣接して、銀または銀を主成分とする合金からなる透明電極層を成膜することが可能になる。これにより、窒素含有層に隣接して透明電極層を成膜する際には、透明電極層を構成する銀原子が窒素含有層を構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀が凝集することなく、銀の連続膜として構成され易くなる。

- [0015] また特に、透明電極層は、窒素含有層の成膜開始後から成膜終了後 2 分までの間に窒素含有層に隣接して成膜が開始された層である。これにより、以降の実施例で説明するように、透明電極層がより連続性の高い膜として構成されることが確認されている。したがって、薄膜でありながらも連続性の高い透明電極膜を成膜することが可能になる。

発明の効果

[0016] 以上説明したように本発明の電子デバイスの製造装置によれば、薄膜でありながらも連続性の高い透明電極膜を成膜することが可能になるため、これにより十分な導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極の形成が可能な電子デバイスを作製することが可能になる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]第1実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。

[図2]第1実施形態の製造装置によって作製される電子デバイス（透明電極）の断面模式図である。

[図3]第1実施形態の変形例1の構成を示す模式図である。

[図4]第1実施形態の変形例2の構成を示す模式図である。

[図5]第2実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。

[図6]第2実施形態の製造装置によって作製される電子デバイス（透明電極）の断面模式図である。

[図7]第2実施形態の変形例の構成を示す模式図である。

[図8]第1実施形態または第2実施形態の製造装置を用いて作製されるその他の電子デバイス（有機電界発光素子）の第1例の断面模式図である。

[図9]第1実施形態または第2実施形態の製造装置を用いて作製されるその他の電子デバイス（有機電界発光素子）の第2例の断面模式図である。

[図10]第3実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。

[図11]第3実施形態の製造装置によって作製される電子デバイス（透明電極）の断面模式図である。

[図12]第3実施形態の変形例の構成を示す模式図である。

[図13]第4実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。

[図14]第4実施形態の製造装置を用いて作製される電子デバイス（透明電極および有機電界発光素子）の断面模式図である。

[図15]第5実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。

[図16]実施例1で作製した試料1-1の透明電極のSEM画像である。

[図17]実施例1で作製した試料1-2の透明電極のSEM画像である。

[図18]実施例1で作製した試料1-3の透明電極のSEM画像である。

[図19]実施例1で作製した試料1-4の透明電極のSEM画像である。

[図20]実施例1で作製した試料1-5の透明電極のSEM画像である。

[図21]実施例1で作製した試料1-6の透明電極のSEM画像である。

[図22]実施例1で作製した試料1-7の透明電極のSEM画像である。

[図23]実施例1で作製した試料1-8の透明電極のSEM画像である。

[図24]実施例1で作製した試料1-9の透明電極のSEM画像である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施の形態を、図面に基づいて次に示す順に説明する。

1. 第1実施形態の電子デバイスの製造装置
2. 第1実施形態の変形例1
3. 第1実施形態の変形例2
4. 第2実施形態の電子デバイスの製造装置
5. 第2実施形態の変形例
6. 実施形態の製造装置を用いて作製される有機電界発光素子の第1例
7. 実施形態の製造装置を用いて作製される有機電界発光素子の第2例
8. 第3実施形態の電子デバイスの製造装置
9. 第3実施形態の変形例
10. 第4実施形態の電子デバイスの製造装置
11. 第5実施形態の電子デバイスの製造装置

[0019] 尚、各実施形態およびその変形例においては、同一の構成要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0020] ≪1. 第1実施形態の電子デバイスの製造装置≫

図1は、第1実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。また図2は、この製造装置10-1を用いて作製される電子デバイス（透明電極）の断面模式図である。以下これらの図に基づいて第1実施形態の製造装置10-1の構成を説明する。

[0021] 第1実施形態の製造装置10-1は、基材11の一主面上に電子デバイスを

作製する際に用いる成膜装置であり、成膜室 20、基材 11 の保持部材 23、第 1 供給源 25 a、および第 2 供給源 25 b を備えている。このうち特に、第 1 供給源 25 a と第 2 供給源 25 b との配置状態が特徴的である。以下、これらの構成要素の詳細、およびこの製造装置で用いられる材料の詳細を説明する。

[0022] <成膜室 20>

成膜室 20 は、内部を減圧状態とすることが可能なもので、いわゆる真空チャンバーとして構成されている。

[0023] <保持部材 23>

保持部材 23 は、この製造装置 10-1 を用いて電子デバイスが作製される基材 11（以降に詳細に説明）を成膜室 20 内において一定状態に保持するためのものである。この保持部材 23 は、保持した基材 11 を、一方向に移動させるための移送手段としても構成されている。基材 11 を移動させる方向（移動方向 x）は、基材 11 において電子デバイスが形成される一主面 a の延設方向のうちの何れかの一方向であることとする。

[0024] 例えば図示したように、基材 11 がフレキシブルに屈曲する長尺状のものであり、2つのロール間で巻き取りおよび巻き出しされるものである場合、保持部材 23 としては、基材 11 を巻き取りまたは巻き出しする2つのロールが用いられる。また基材 11 が剛性を有していて屈曲しないものである場合、この基材 11 を成膜室 20 内で所定状態に支持しつつ、移動方向 x に移送可能なものであることとする。

[0025] このような保持部材 23 による基材 11 の移動方向 x への移送は、速度 v で行われることとする。この速度 v は、後述する第 2 供給源 25 b からの電極材料 27 b の供給によって、基材 11 の一主面 a 側に透明電極層 1 b が膜厚 12 nm 以下で成膜される速度であることとする。このような速度 v は、例えば第 2 供給源 25 b からの電極材料 27 b の供給量、および一主面 a に対する電極材料 27 b の供給領域 S b の大きさによって設定される。またこの速度 v は、基材 11 と、後述する第 1 供給源 25 a および第 2 供給源 25

bとの相対的な移動速度でもある。

[0026] 尚、この製造装置 10-1を用いて、基材 11 上にパターニングされた透明電極 1 を作製する場合、この保持部材 23 によって移送される基材 11 の一主面 a 側にはマスクを対向配置させ、このマスクも基材 11 と同一方向に移送させる構成とする。

[0027] <第 1 供給源 25 a>

第 1 供給源 25 a は、保持部材 23 によって移送される基材 11 の一主面 a 側に配置され、基材 11 の一主面 a に向かって窒素含有化合物 27 a をガス状で供給するものである。この第 1 供給源 25 a は、成膜室 20 内に固定され、移動方向 x とは垂直をなす基材 11 の幅方向にわたって設けられている。尚、この第 1 供給源 25 a から供給される窒素含有化合物 27 a については、以降に詳細に説明する。

[0028] このような第 1 供給源 25 a は、例えば蒸着成膜用のいわゆる加熱ボートであって良く、ボート内部に収納した窒素含有化合物 27 a を、加熱することによってガス状化して基材 11 の一主面 a に向かって噴出させる構成である。このような第 1 供給源 25 a は、保持部材 23 によって移送される基材 11 の一主面 a 上に窒素含有層 1 a を成膜するためのものとして構成されている。

[0029] <第 2 供給源 25 b>

第 2 供給源 25 b は、保持部材 23 によって移送される基材 11 の一主面 a 側に配置され、基材 11 の一主面 a に向かって銀を主成分とする電極材料 27 b をガス状で供給するものである。この第 2 供給源 25 b は、成膜室 20 内に固定され、移動方向 x とは垂直をなす基材 11 の幅方向にわたって設けられている。尚、この第 2 供給源 25 b から供給される電極材料 27 b については、以降に詳細に説明する。

[0030] このような第 2 供給源 25 b は、例えば蒸着成膜用のいわゆる加熱ボートであって良く、ボート内部に収納した電極材料 27 b を、加熱することによってガス状化し、基材 11 の一主面 a に向かって噴出させる構成である。こ

のような第2供給源25bは、保持部材23によって移送される基材11の一主面a上に、銀を主成分とする透明電極層1bを成膜するためのものとして構成されている。

[0031] 以上の第2供給源25bは、第1供給源25aよりも基材11の移動方向xの下流側に配置されている。そしてこの第2供給源25bが、第1供給源25aとの間に所定の間隔dで配置されているところが特徴的である。この間隔dは、移動する基材11の所定位置に対して、第1供給源25aによる窒素含有層1aの成膜開始後から成膜終了後2分までの間、好ましくは1分までの間に、第2供給源25bによる透明電極層1bの成膜が開始される大きさに設定されている。ここでは、窒素含有層1aの成膜終了後2分以内（好ましくは1分以内）に、透明電極層1bの成膜が開始されるように、間隔dが設定されていることとする。

[0032] このような間隔dは、次のように表される。すなわち、基材11の移動方向xへの移動の速度v、第1供給源25aから基材11の一主面aへの窒素含有化合物27aの供給領域S_a、第2供給源25bから基材11の一主面aへの電極材料27bの供給領域S_b、これらの移動方向xの間隔d₁とする。この場合、 $d_1 \leq v \times 2 \text{分}$ （好ましくは $d_1 \leq v \times 1 \text{分}$ ）となる範囲で、第1供給源25aと第2供給源25bとの移動方向xにおける間隔dが設定される。

[0033] 以上のような製造装置10-1を用いることにより、基材11の一主面a側に、窒素含有層1aとこれに隣接して設けられた透明電極層1bとで構成された透明電極1が、電子デバイスとして形成される。

[0034] 次に、このような製造に用いる基材11、窒素含有化合物27a、および電極材料27bの詳細を説明する。

[0035] <基材11>

上述した基材11は、例えばガラス、プラスチック等を挙げることができるが、これらに限定されない。また、基材11は透明であっても不透明であってもよい。本発明の透明電極1が、基材11側から光を取り出す電子デバ

イスに用いられる場合には、基材 11 は透明であることが好ましい。好ましく用いられる透明な基材 11 としては、ガラス、石英、透明樹脂フィルムを挙げることができる。

[0036] ガラスとしては、例えば、シリカガラス、ソーダ石灰シリカガラス、鉛ガラス、ホウケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。これらのガラス材料の表面には、窒素含有層 1a との密着性、耐久性、平滑性の観点から、必要に応じて、研磨等の物理的処理を施したり、無機物また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が形成される。

[0037] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類またはそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート類、アートン（商品名 JSR 社製）あるいはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等が挙げられる。

[0038] 樹脂フィルムの表面には、無機物また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が形成されていてもよい。このような被膜およびハイブリッド被膜は、JIS-K-7129-1992 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度（ $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\%$ 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い。またさらには、J I S - K - 7 1 2 6 - 1 9 8 7 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好ましい。

[0039] 以上のようなバリア性フィルム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よく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等を用いることができる。さらに当該バリア性フィルムの脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層(有機層)の積層構造を持たせることがより好ましい。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。

[0040] バリア性フィルム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。

[0041] 一方、基材11が不透明なものである場合、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属基板、不透明樹脂基板、セラミック製の基板等を用いることができる。これらの基板は、フレキシブルに屈曲するフィルム状であっても良い。

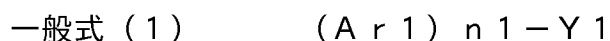
[0042] <窒素含有化合物27a>

窒素含有化合物27aは、窒素原子を含んだ化合物であり、分子内に窒素原子を含んでいる化合物であれば、特に限定はないが、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。

[0043] また、以上のような窒素原子をヘテロ原子とした複素環を有する化合物として特に好ましいのは、下記一般式(1)～(3)で表される化合物である。

[0044] [一般式(1)]



[0045] 一般式(1)の式中、 $n1$ は1以上の整数を表し、 $Y1$ は $n1$ が1の場合は置換基を表し、 $n1$ が2以上の場合は単なる結合手または $n1$ 価の連結基を表す。 $\text{Ar}1$ は後記する一般式(A)で表される基を表し、 $n1$ が2以上の場合、複数の $\text{Ar}1$ は同一でも異なってもよい。但し、前記一般式(1)で表される化合物は分子内に3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環を少なくとも2つ有する。

[0046] 一般式(1)において、 $Y1$ で表される置換基の例としては、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、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、ビフェニル基)、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、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任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、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また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、ピペリジル基(ピペリジニル基ともいう)、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル基等)、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）、リン酸エステル基（例えば、ジヘキシルホスホリル基等）、亜リン酸エステル基（例えばジフェニルホスフィニル基等）、ホスホノ基等が挙げられる。

[0047] これらの置換基の一部は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。また、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。

[0048] 一般式（１）において、 Y_1 で表される n_1 個の連結基としては、具体的には、２個の連結基、３個の連結基、４個の連結基等が挙げられる。

[0049] 一般式（１）において、 Y_1 で表される２個の連結基としては、アルキレン基（例えば、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、２，２，４－トリメチルヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、シクロヘキシレン基（例えば、１，６－シクロヘキサンジイル基等）、シクロペンチレン基（例えば、１，５－シクロペンタンジイル基など）等）、アルケニレン基（例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、１－メチルビニレン基、１－メチルプロペニレン基、２－メチルプロペニレン基、１－メチルペンテニレン基、３－メチルペンテニレン基、１－エチルビニレン基、１－エチルプロペニレン基、１－エチルブテニレン基、３－エチルブテニレン基等）、アルキニレン基（例えば、エチニレン基、１－プロピニレン基、１－ブチニレン基、１－ペンチニレン基、１－ヘキシニレン基、２－ブチニレン基、２－ペンチニレン基、１－メチルエチニレン基、３－メチル－１－プロピニレン基、３－メチル－１－ブチニレン基等）、アリーレン基（例えば、*o*－フェニレン基、*p*－フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、ナフタセンジイル基、ピレンジイル基、ナフチルナフタレンジイル基、ビフェニルジイル基（例えば、〔１

、1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル基、3,3'-ビフェニルジイル基、3,6-ビフェニルジイル基等)、テルフェニルジイル基、クアテルフェニルジイル基、キンクフェニルジイル基、セキシフェニルジイル基、セプチフェニルジイル基、オクチフェニルジイル基、ノビフェニルジイル基、デシフェニルジイル基等)、ヘテロアリーレン基(例えば、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルバゾール環(モノアザカルボリン環ともいい、カルボリン環を構成する炭素原子のひとつが窒素原子で置き換わった構成の環構成を示す)、トリアゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、キノキサリン環、チオフェン環、オキサジアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、インドール環からなる群から導出される2価の基等)、酸素や硫黄などのカルコゲン原子、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基等(ここで、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環としては、好ましくはN、O及びSから選択されたヘテロ原子を、縮合環を構成する元素として含有する芳香族複素縮合環であることが好ましく、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、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、キニンドリン環、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ひと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、ジベンゾチオフェン環、ナフトフラン環、ナフトチオフェン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ナフトジフラン環、ナフトジチオフェン環、アントラフラン環、アントラジフラン環、アントラチオフェン環、アントラジチオフェン環、チアントレン環、フェノキサチン環、チオファントレン環(ナフトチオフェン環)等)が挙げられる。

[0050] 一般式(1)において、Y1で表される3価の連結基としては、例えば、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペントントリ

イル基、ヘキサントリイル基、ヘプタントリイル基、オクタントリイル基、ノナントリイル基、デカントリイル基、ウンデカントリイル基、ドデカントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロペンタントリイル基、ベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、ピリジントリイル基、カルバゾールトリイル基等が挙げられる。

[0051] 一般式(1)において、Y1で表される4価の連結基としては、上記の3価の基にさらにひとつ結合基がついたものであり、例えば、プロパンジイリデン基、1,3-プロパンジイル-2-イリデン基、ブタンジイリデン基、ペンタンジイリデン基、ヘキサンジイリデン基、ヘプタンジイリデン基、オクタンジイリデン基、ノナンジイリデン基、デカンジイリデン基、ウンデカンジイリデン基、ドデカンジイリデン基、シクロヘキサンジイリデン基、シクロペンタンジイリデン基、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基、ピリジンテトライル基、カルバゾールテトライル基等が挙げられる。

[0052] なお、上記の2価の連結基、3価の連結基、4価の連結基は、各々さらに、一般式(1)において、Y1で表される置換基を有していてもよい。

[0053] 一般式(1)で表される化合物の好ましい態様としては、Y1が3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を表すことが好ましく、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環としては、ジベンゾフラン環またはジベンゾチオフェン環が好ましい。また、n1が2以上であることが好ましい。

[0054] さらに、一般式(1)で表される化合物は、分子内に上記の3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環を少なくとも2つ有する。

[0055] また、Y1がn1価の連結基を表す場合、一般式(1)で表される化合物の三重項励起エネルギーを高く保つために、Y1は非共役であることが好ましく、さらに、Tg(ガラス転移点、ガラス転移温度ともいう)を向上させる点から、芳香環(芳香族炭化水素環+芳香族複素環)で構成されていることが好ましい。

[0056] ここで、非共役とは、連結基が単結合(一重結合ともいう)と二重結合の

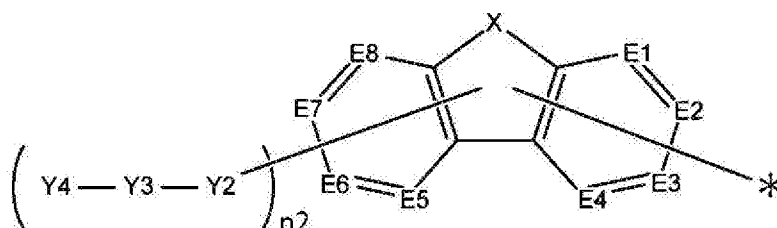
繰り返しのよって表記できないか、または連結基を構成する芳香環同士の共役が立体的に切断されている場合を意味する。

[0057] [一般式 (A) で表される基]

一般式 (1) 中における A_{r1} は、下記一般式 (A) で表される基を表す。

[0058] [化1]

一般式 (A)



[0059] 式中、Xは、 $-N(R)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-Si(R)(R')$ を表し、E1～E8は、 $-C(R1)=$ または $-N=$ を表し、R、R' 及びR1は水素原子、置換基またはY1との連結部位を表す。*はY1との連結部位を表す。Y2は単なる結合手または2価の連結基を表す。Y3及びY4は、各々5員または6員の芳香族環から導出される基を表し、少なくとも一方は環構成原子として窒素原子を含む芳香族複素環から導出される基を表す。n2は1～4の整数を表す。

[0060] ここで、一般式 (A) のXで表される $-N(R)-$ または $-Si(R)(R')$ において、さらに、E1～E8で表される $-C(R1)=$ において、R、R' 及びR1で各々表される置換基は、一般式 (1) において、Y1で表される置換基と同義である。

[0061] また、一般式 (A) において、Y2で表される2価の連結基としては、一般式 (1) において、Y1で表される2価の連結基と同義である。

[0062] さらに、一般式 (A) において、Y3及びY4で各々表される5員または6員の芳香族環から導出される基の形成に用いられる5員または6員の芳香族環としては、ベンゼン環、オキサゾール環、チオフェン環、フラン環、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、ジアジ

ン環、トリアジン環、イミダゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

[0063] さらに、Y 3 及び Y 4 で各々表される 5 員または 6 員の芳香族環から導出される基の少なくとも一方は、環構成原子として窒素原子を含む芳香族複素環から導出される基を表すが、当該環構成原子として窒素原子を含む芳香族複素環としては、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、ジアジン環、トリアジン環、イミダゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

[0064] (Y 3 で表される基の好ましい態様)

一般式 (A) において、Y 3 で表される基としては、上記 6 員の芳香族環から導出される基であることが好ましく、さらに好ましくは、ベンゼン環から導出される基である。

[0065] (Y 4 で表される基の好ましい態様)

一般式 (A) において、Y 4 で表される基としては、上記 6 員の芳香族環から導出される基であることが好ましく、さらに好ましくは、窒素原子を環構成原子と含む芳香族複素環から導出される基であり、特に好ましくは、Y 4 がピリジン環から導出される基であることである。

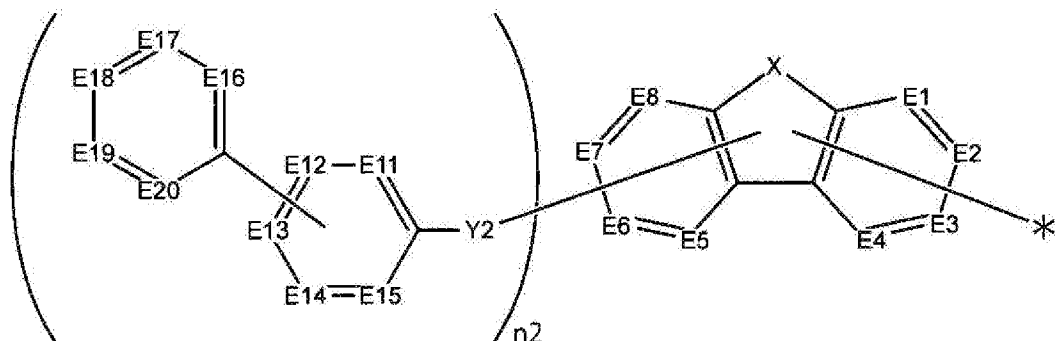
[0066] (一般式 (A) で表される基の好ましい態様)

一般式 (A) で表される基の好ましい態様としては、下記一般式 (A-1)、(A-2)、(A-3) または (A-4) のいずれかで表される基が挙げられる。

[0067]

[化2]

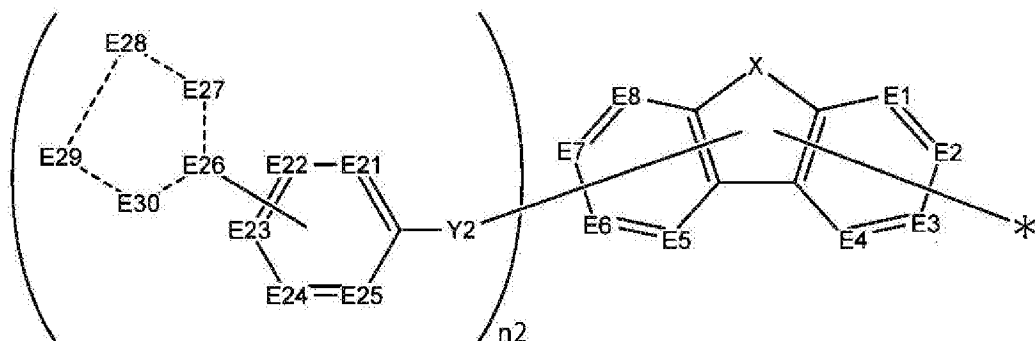
一般式(A-1)



[0068] 上記一般式(A-1)の式中、Xは-N(R)-、-O-、-S-または-Si(R)(R')-を表し、E1~E8は-C(R1)=または-N=を表し、R、R'及びR1は水素原子、置換基またはY1との連結部位を表す。Y2は単なる結合手または2価の連結基を表す。E11~E20は、-C(R2)=または-N=を表し、少なくとも1つは-N=を表す。R2は、水素原子、置換基または連結部位を表す。但し、E11、E12の少なくとも1つは-C(R2)=を表し、R2は連結部位を表す。n2は1~4の整数を表す。*は、上記一般式(1)のY1との連結部位を表す。

[0069] [化3]

一般式(A-2)

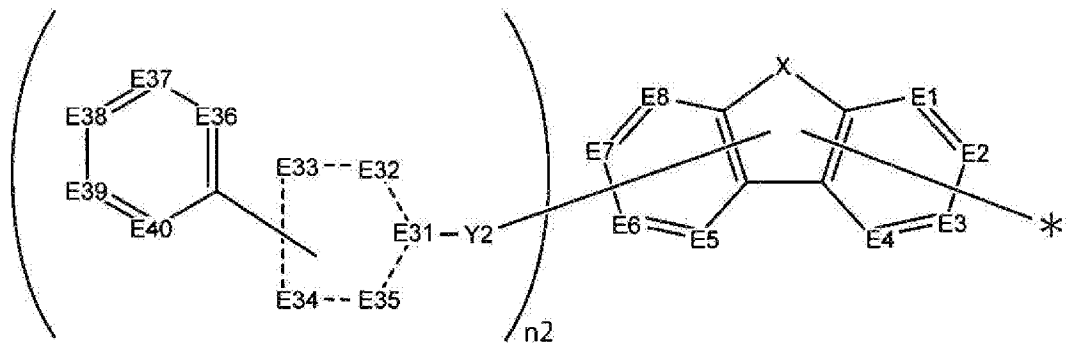


[0070] 上記一般式(A-2)の式中、Xは-N(R)-、-O-、-S-または-Si(R)(R')-を表し、E1~E8は-C(R1)=または-N=を表し、R、R'及びR1は水素原子、置換基またはY1との連結部位を表す。Y2は単なる結合手または2価の連結基を表す。E21~E25は-C

(R 2) = または $-N=$ を表し、E 2 6 ~ E 3 0 は $-C(R 2)=$ 、 $-N=$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-Si(R 3)(R 4)-$ を表し、E 2 1 ~ E 3 0 の少なくとも 1 つは $-N=$ を表す。R 2 は、水素原子、置換基または連結部位を表し、R 3 及び R 4 は水素原子または置換基を表す。但し、E 2 1 または E 2 2 の少なくとも 1 つは $-C(R 2)=$ を表し、R 2 は連結部位を表す。 $n 2$ は 1 ~ 4 の整数を表す。* は、上記一般式 (1) の Y 1 との連結部位を表す。

[0071] [化4]

一般式 (A-3)

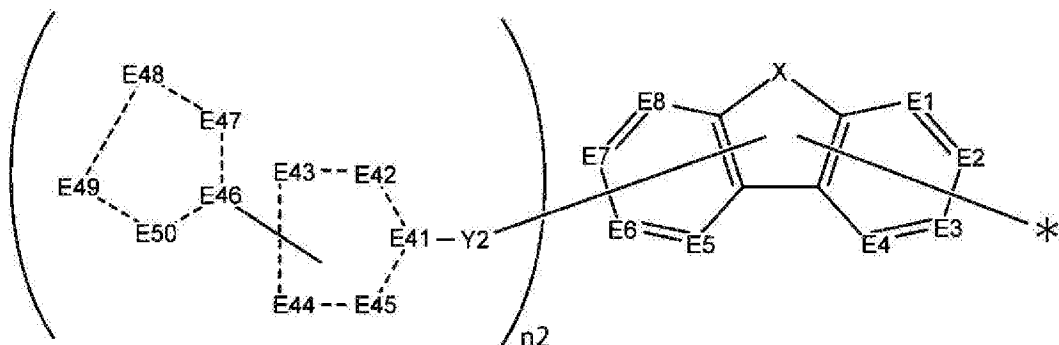


[0072] 上記一般式 (A-3) の式中、X は $-N(R)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-Si(R)(R')-$ を表し、E 1 ~ E 8 は $-C(R 1)=$ または $-N=$ を表し、R、R' 及び R 1 は水素原子、置換基または Y 1 との連結部位を表す。Y 2 は単なる結合手または 2 価の連結基を表す。E 3 1 ~ E 3 5 は $-C(R 2)=$ 、 $-N=$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-Si(R 3)(R 4)-$ を表し、E 3 6 ~ E 4 0 は $-C(R 2)=$ または $-N=$ を表し、E 3 1 ~ E 4 0 の少なくとも 1 つは $-N=$ を表す。R 2 は、水素原子、置換基または連結部位を表し、R 3 及び R 4 は水素原子または置換基を表す。但し、E 3 2 または E 3 3 の少なくとも 1 つは $-C(R 2)=$ で表され、R 2 は連結部位を表す。 $n 2$ は 1 ~ 4 の整数を表す。* は、上記一般式 (1) の Y 1 との連結部位を表す。

[0073]

[化5]

一般式 (A-4)



[0074] 上記一般式 (A-4) の式中、X は $-\text{N}(\text{R})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{Si}(\text{R})(\text{R}')-$ を表し、E1～E8 は $-\text{C}(\text{R}1)=$ または $-\text{N}=$ を表し、R、R' 及び R1 は水素原子、置換基または Y1 との連結部位を表す。Y2 は単なる結合手または 2 価の連結基を表す。E41～E50 は $-\text{C}(\text{R}2)=$ 、 $-\text{N}=$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{Si}(\text{R}3)(\text{R}4)-$ を表し、少なくとも 1 つは $-\text{N}=$ を表す。R2 は、水素原子、置換基または連結部位を表し、R3 及び R4 は水素原子または置換基を表す。但し、E42 または E43 の少なくとも 1 つは $-\text{C}(\text{R}2)=$ で表され、R2 は連結部位を表す。n2 は 1～4 の整数を表す。* は、上記一般式 (1) の Y1 との連結部位を表す。

[0075] 以下、一般式 (A-1)～(A-4) のいずれかで表される基について説明する。

[0076] 一般式 (A-1)～(A-4) で表される基のいずれかの X で表される $-\text{N}(\text{R})-$ または $-\text{Si}(\text{R})(\text{R}')-$ において、さらに、E1～E8 で表される $-\text{C}(\text{R}1)=$ において、R、R' 及び R1 で各々表される置換基は、一般式 (1) において、Y1 で表される置換基と同義である。

[0077] 一般式 (A-1)～(A-4) で表される基のいずれかにおいて、Y2 で表される 2 価の連結基としては、一般式 (1) において、Y1 で表される 2 価の連結基と同義である。

[0078] 一般式 (A-1) の E11～E20、一般式 (A-2) の E21～E30

、一般式（A-3）のE31～E40、一般式（A-4）のE41～E50で、各々表される-C(R2)=のR2で表される置換基は、一般式（1）において、Y1で表される置換基と同義である。

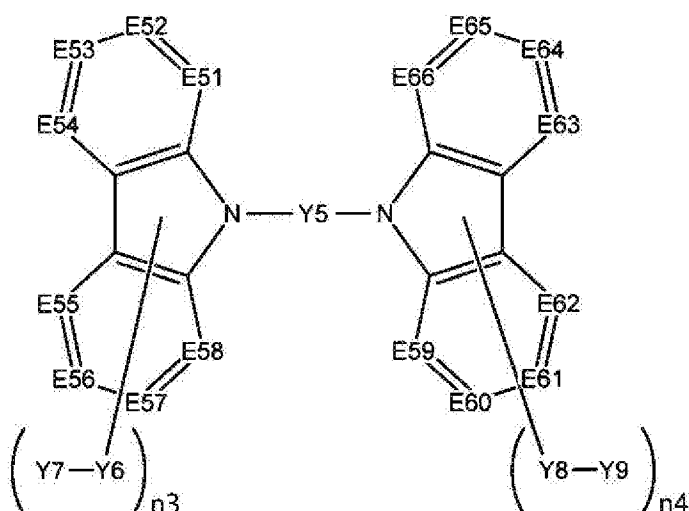
[0079] 次に、本発明に係る一般式（1）で表される化合物のさらに好ましい態様について説明する。

[0080] [一般式（2）で表される化合物]

本発明では、上記一般式（1）で表される化合物の中でも、下記一般式（2）で表される化合物が好ましい。以下、一般式（2）で表される化合物について説明する。

[0081] [化6]

一般式(2)



[0082] 上記一般式（2）の式中、Y5は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基を表す。E51～E66は、各々-C(R3)=または-N=を表し、R3は水素原子または置換基を表す。Y6～Y9は、各々芳香族炭化水素環から導出される基または芳香族複素環から導出される基を表し、Y6またはY7の少なくとも一方、及びY8またはY9の少なくとも一方は、N原子を含む芳香族複素環から導出される基を表す。n3及びn4は0～4の整数を表すが、n3+n4は2以上の整数である。

- [0083] 一般式(2)において、Y5で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基は、一般式(1)において、Y1で表される2価の連結基の一例として記載されているアリーレン基、ヘテロアリーレン基と各々同義である。
- [0084] Y5で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる2価の連結基の好ましい態様としては、ヘテロアリーレン基の中でも、3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を含むことが好ましく、また、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基としては、ジベンゾフラン環から導出される基またはジベンゾチオフェン環から導出される基が好ましい。
- [0085] 一般式(2)において、E51～E66で各々表される-C(R3)=のR3で表される置換基は、一般式(1)において、Y1で表される置換基と同義である。
- [0086] 一般式(2)において、E51～E66で各々表される基としては、E51～E58のうちの6つ以上及びE59～E66のうちの6つ以上が、各々-C(R3)=で表されることが好ましい。
- [0087] 一般式(2)において、Y6～Y9は、各々芳香族炭化水素環から導出される基の形成に用いら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、フルオラントレン環、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。
- [0088] さらに、前記芳香族炭化水素環は、一般式(1)において、Y1で表される置換基を有してもよい。
- [0089] 一般式(2)において、Y6～Y9は、各々芳香族複素環から導出される基の形成に用いられる芳香族複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、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素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環を示す）等が挙げられる。

[0090] さらに、前記芳香族炭化水素環は、一般式（１）において、Ｙ１で表される置換基を有してもよい。

[0091] 一般式（２）において、Ｙ６またはＹ７の少なくとも一方、及びＹ８またはＹ９の少なくとも一方で表されるＮ原子を含む芳香族複素環から導出される基の形成に用いられるＮ原子を含む芳香族複素環としては、例えば、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素原子の一つがさらに窒素原子で置換されている環を示す）等が挙げられる。

[0092] 一般式（２）において、Ｙ７、Ｙ９で表される基としては、各々ピリジン環から導出される基を表すことが好ましい。

[0093] また、一般式（２）において、Ｙ６及びＹ８で表される基としては、各々ベンゼン環から導出される基を表すことが好ましい。

[0094] さらに、本発明に係る一般式（２）で表される化合物の中でもさらに好ましい態様について説明する。

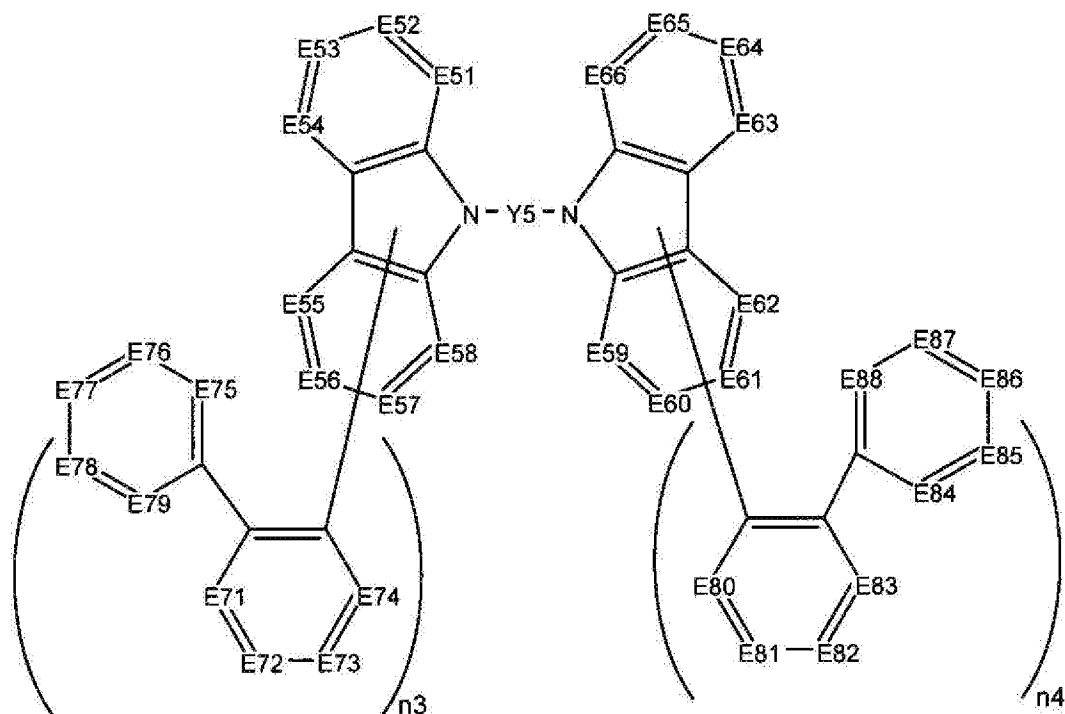
[0095] [一般式（３）で表される化合物]

本発明では、上記一般式（２）で表される化合物の中でも、さらに下記一

般式（３）で表される化合物が好ましい。以下、一般式（３）で表される化合物について説明する。

[0096] [化7]

一般式(3)



[0097] 上記一般式（３）の式中、Ｙ５は、アリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基を表す。Ｅ５１～Ｅ６６、Ｅ７１～Ｅ８８は、各々－Ｃ（Ｒ３）＝または－Ｎ＝を表し、Ｒ３は水素原子または置換基を表す。但し、Ｅ７１～Ｅ７９の少なくとも１つ及びＥ８０～Ｅ８８の少なくとも１つは－Ｎ＝を表す。ｎ３及びｎ４は０～４の整数を表すが、ｎ３＋ｎ４は２以上の整数である。

[0098] 一般式（３）において、Ｙ５で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基は、一般式（１）において、Ｙ１で表される２価の連結基の一例として記載されているアリーレン基、ヘテロアリーレン基と各々同義である。

[0099] Ｙ５で表されるアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはそれらの組み合わせからなる２価の連結基の好ましい態様としては、ヘテロアリーレン基の中でも、３環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基を

含むことが好ましく、また、当該3環以上の環が縮合してなる縮合芳香族複素環から導出される基としては、ジベンゾフラン環から導出される基またはジベンゾチオフェン環から導出される基が好ましい。

[0100] 一般式(3)において、E51～E66、E71～E88で各々表される $-C(R3)=$ のR3で表される置換基は、一般式(1)において、Y1で表される置換基と同義である。

[0101] 一般式(3)において、E51～E58のうちの6つ以上及びE59～E66のうちの6つ以上が、各々 $-C(R3)=$ で表されることが好ましい。

[0102] 一般式(3)において、E75～E79の少なくとも1つ及びE84～E88の少なくとも1つが $-N=$ を表すことが好ましい。

[0103] さらに、一般式(3)において、E75～E79のいずれか1つ及びE84～E88のいずれか1つが $-N=$ を表すことが好ましい。

[0104] また、一般式(3)において、E71～E74及びE80～E83が、各々 $-C(R3)=$ で表されることが好ましい態様として挙げられる。

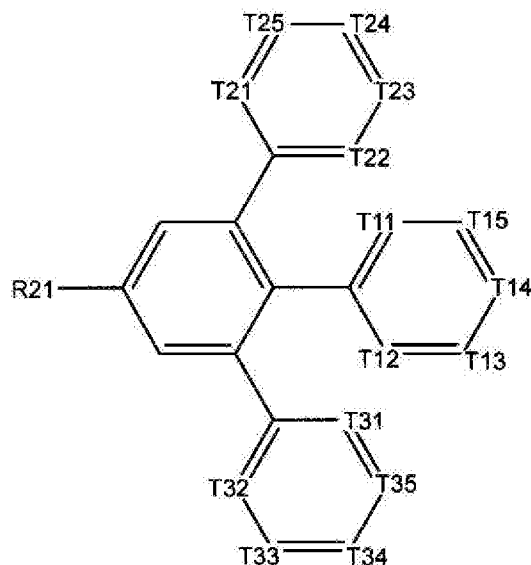
[0105] さらに、一般式(2)または一般式(3)で表される化合物において、E53が $-C(R3)=$ で表され、且つ、R3が連結部位を表すことが好ましく、さらに、E61も同時に $-C(R3)=$ で表され、且つ、R3が連結部位を表すことが好ましい。

[0106] さらに、E75及びE84が $-N=$ で表されることが好ましく、E71～E74及びE80～E83が、各々 $-C(R3)=$ で表されることが好ましい。

[0107] また窒素含有層1aを構成する化合物の他の例として、下記一般式(4)で表される化合物が用いられる。

[化8]

一般式(4)



[0108] 上記一般式(4)中、R21は置換基を表わす。またT11, T12, T21~T25、T31~T35は、各々-C(R22)=または-N=を表わす。さらにT13~T15は、各々-C(R22)=を表わす。このうちR22は、水素原子(H)または置換基を表わす。またT11およびT12のうち少なくとも1つは-N=であり、T21~T25のうち少なくとも1つは-N=であり、T31~T35のうち少なくとも1つは-N=である。

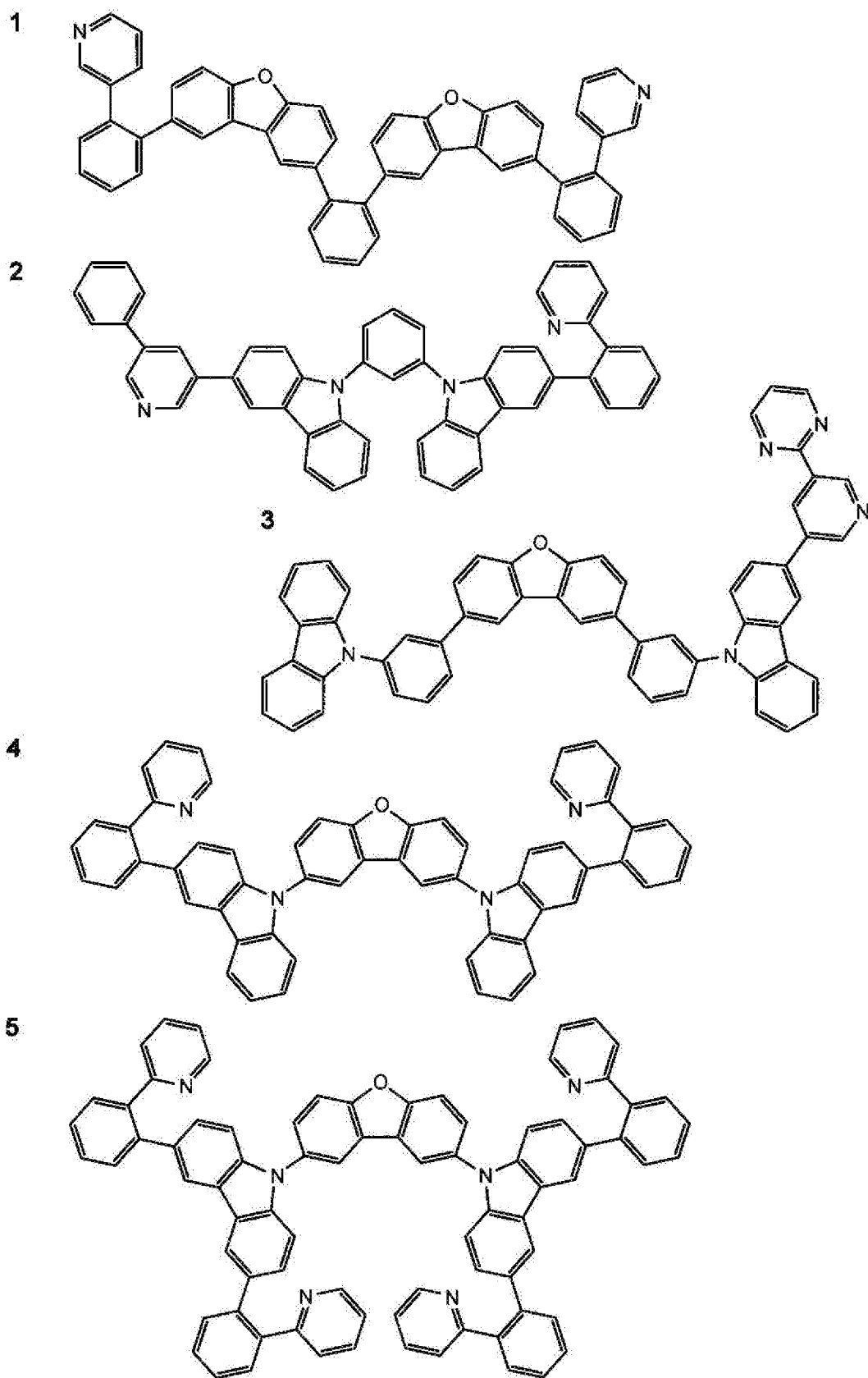
[0109] R21およびR22が表す置換基の例としては、一般式(1)のY1と同様のものが挙げられる。これらの置換基の一部は、上記の置換基によってさらに置換されていてもよい。

[0110] [化合物の具体例]

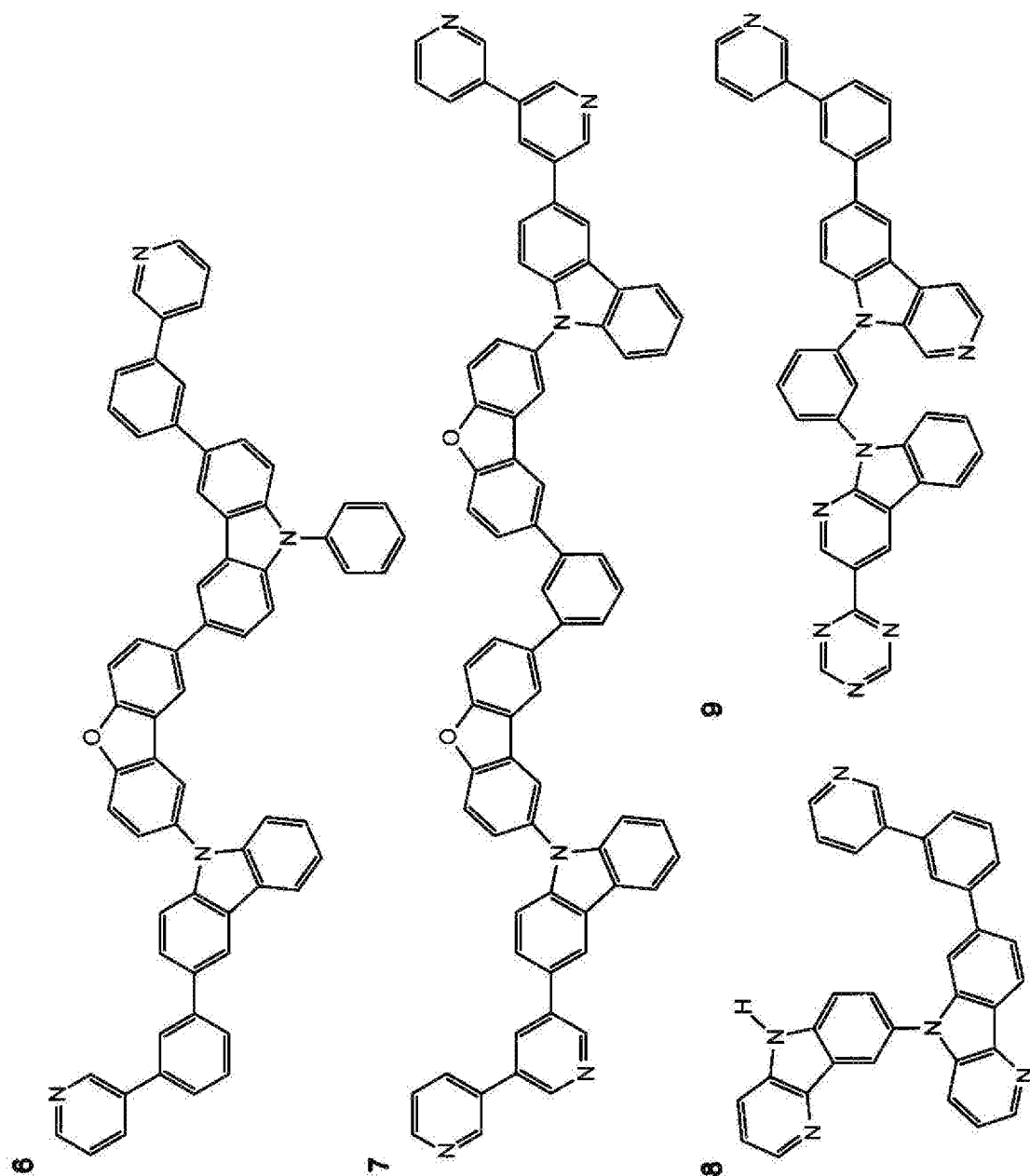
以下に、本発明に係る一般式(1)、(2)、(3)、または(4)で表される化合物、及びその他の窒素含有化合物の具体例(1~125)を示すが、これらに限定されない。

[0111]

[化9]



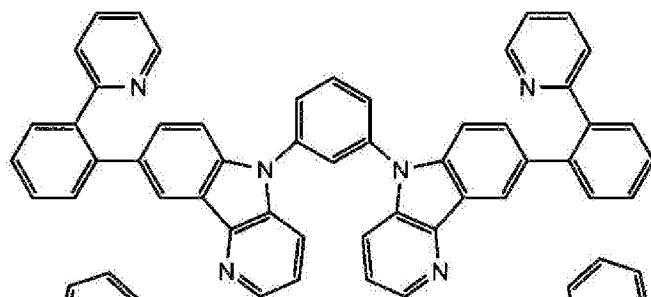
[0112] [化10]



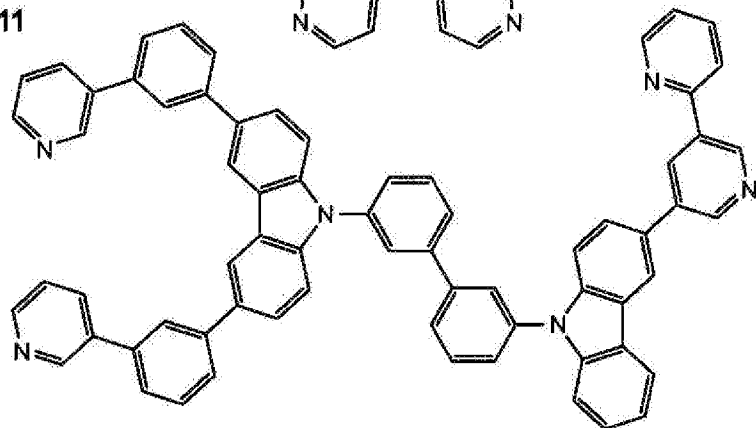
[0113]

[化11]

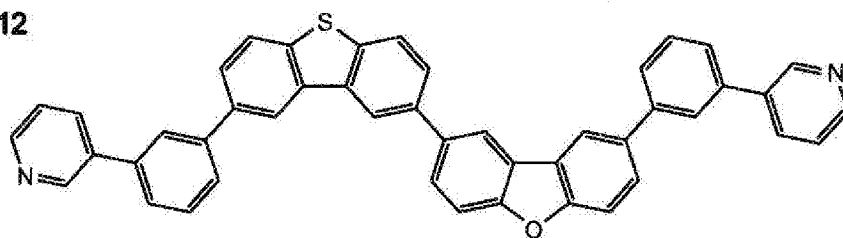
10



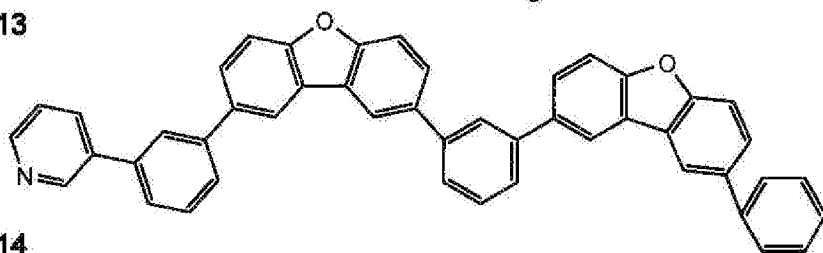
11



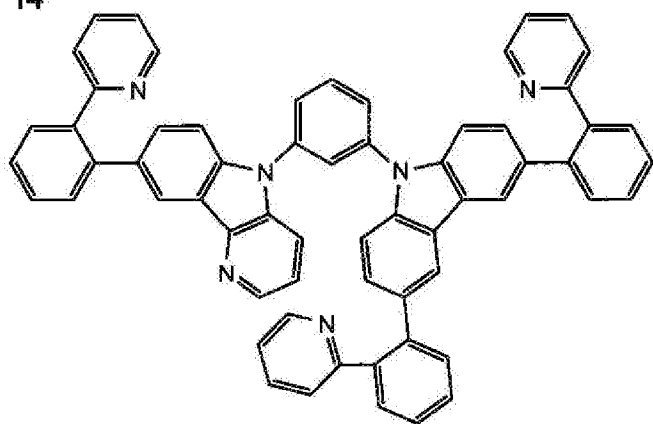
12



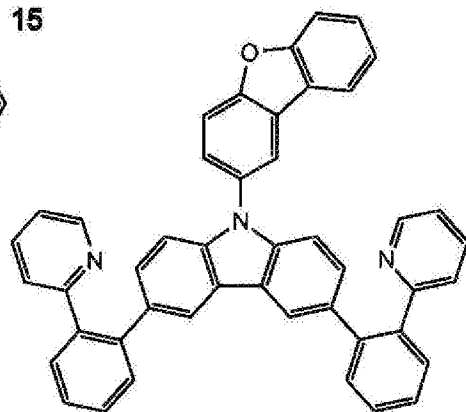
13



14



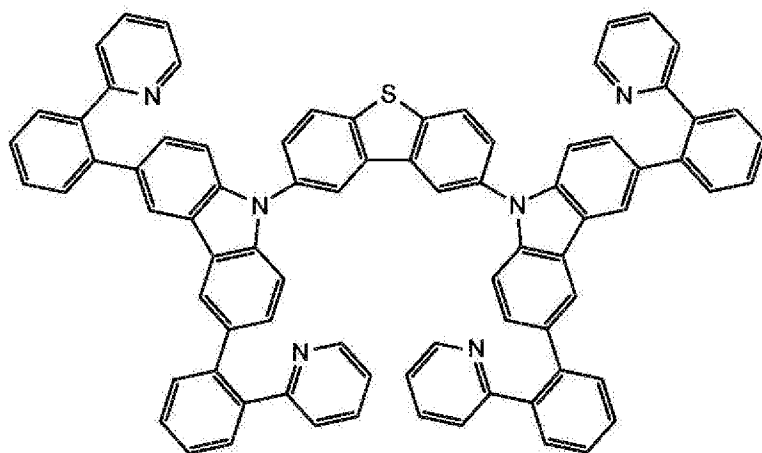
15



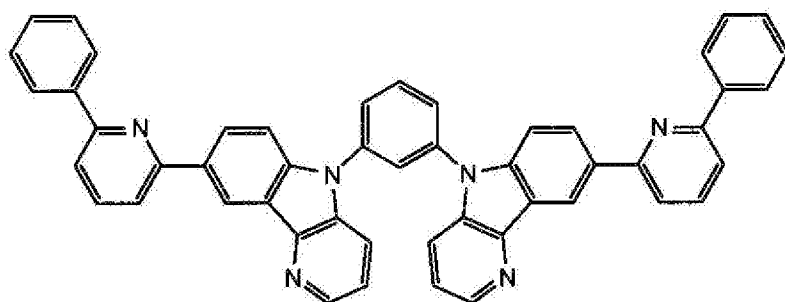
[0114]

[化12]

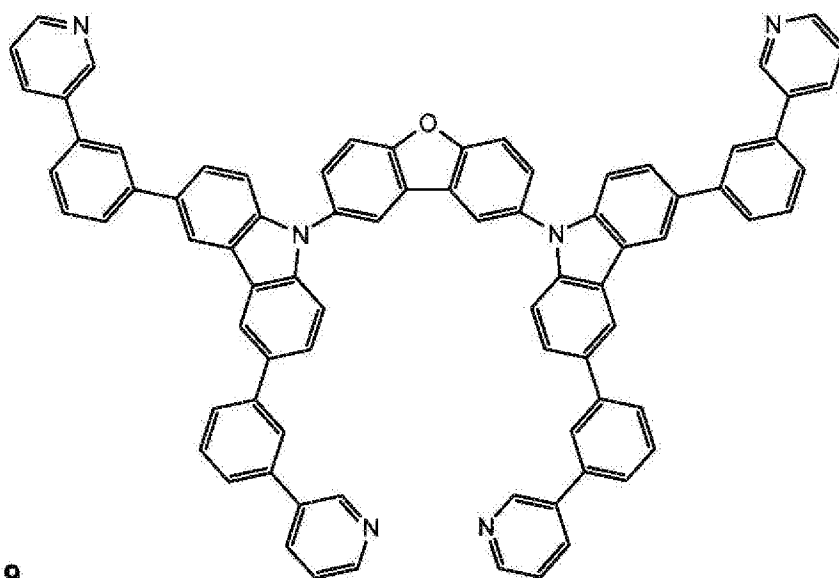
16



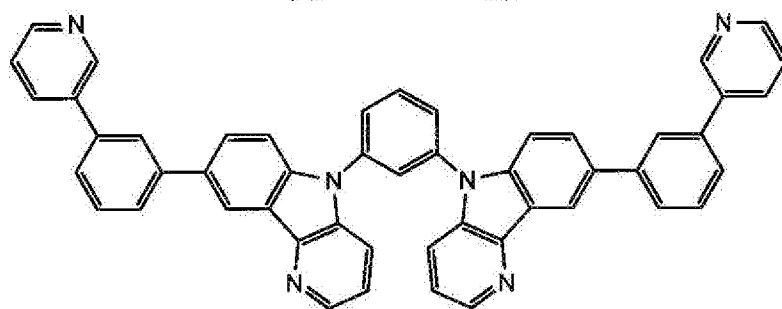
17



18

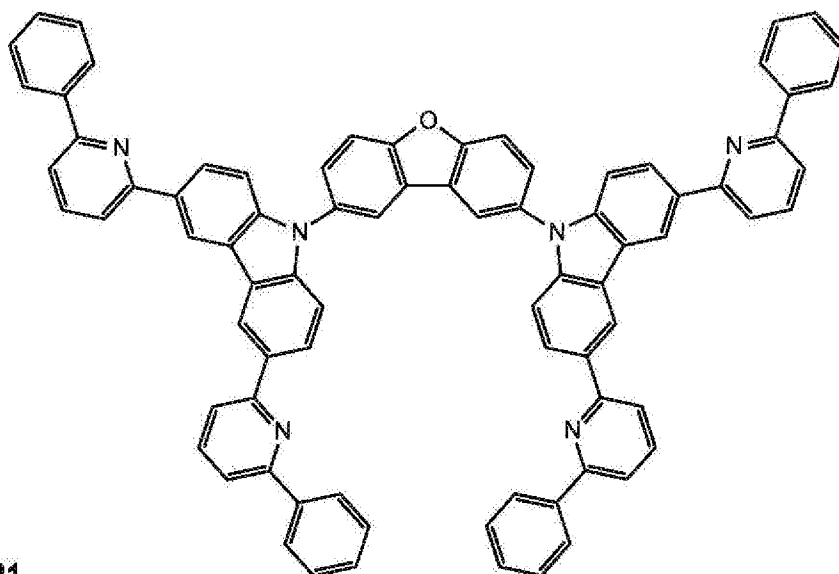


19

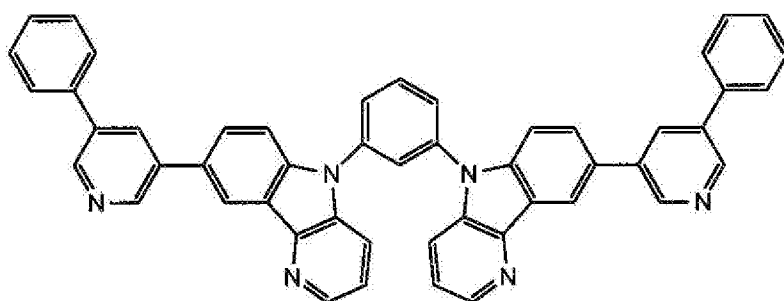


[0115] [化13]

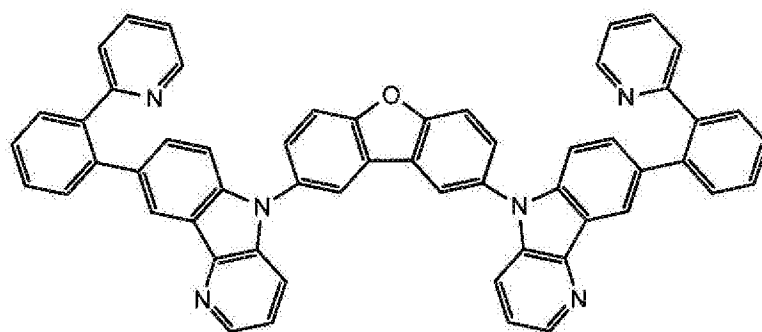
20



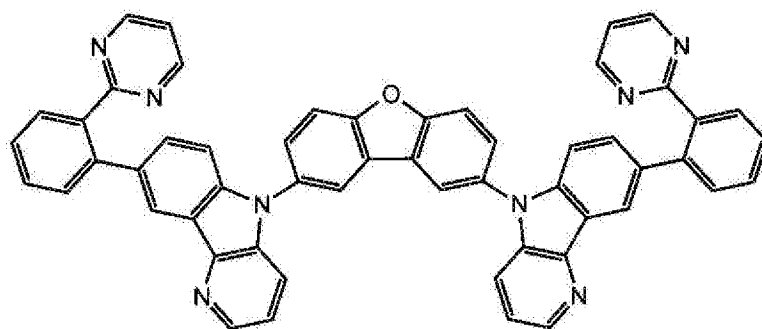
21



22



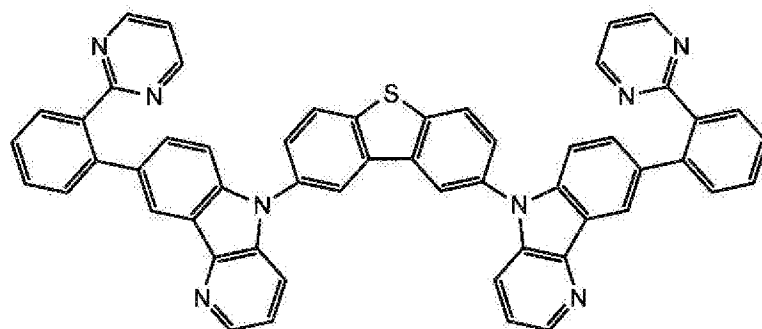
23



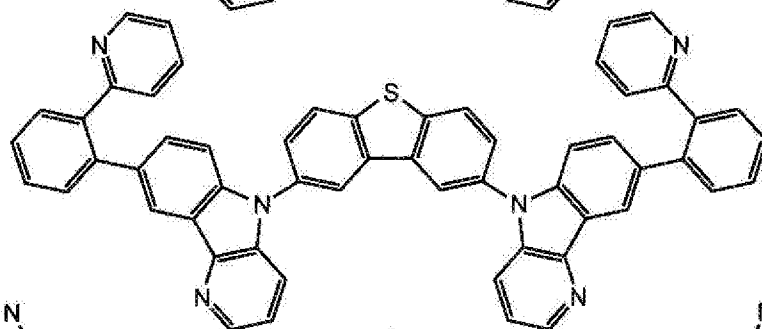
[0116]

[化14]

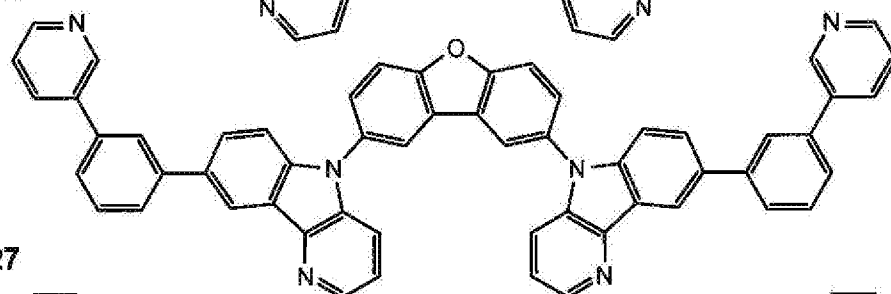
24



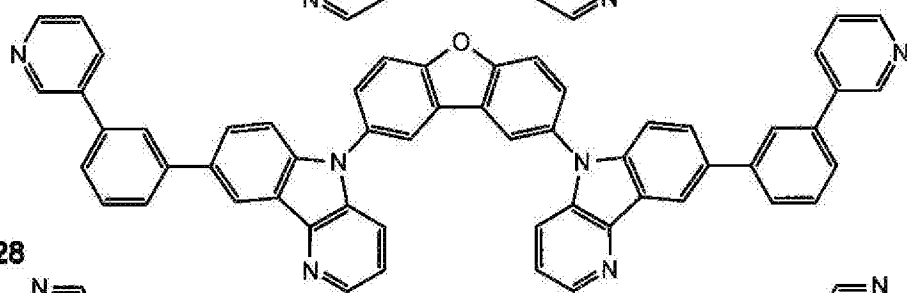
25



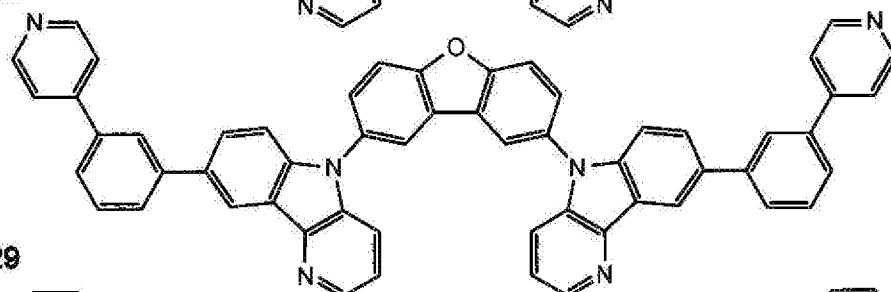
26



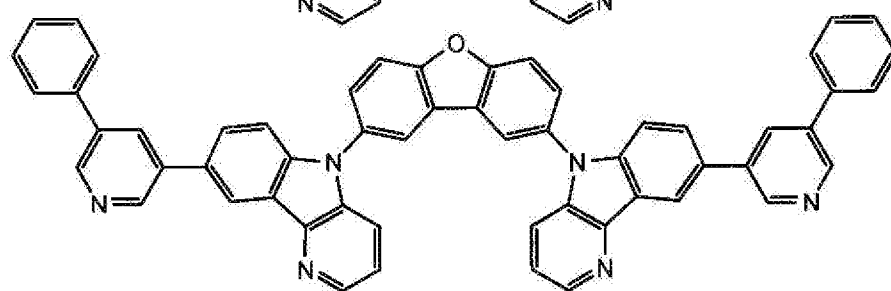
27



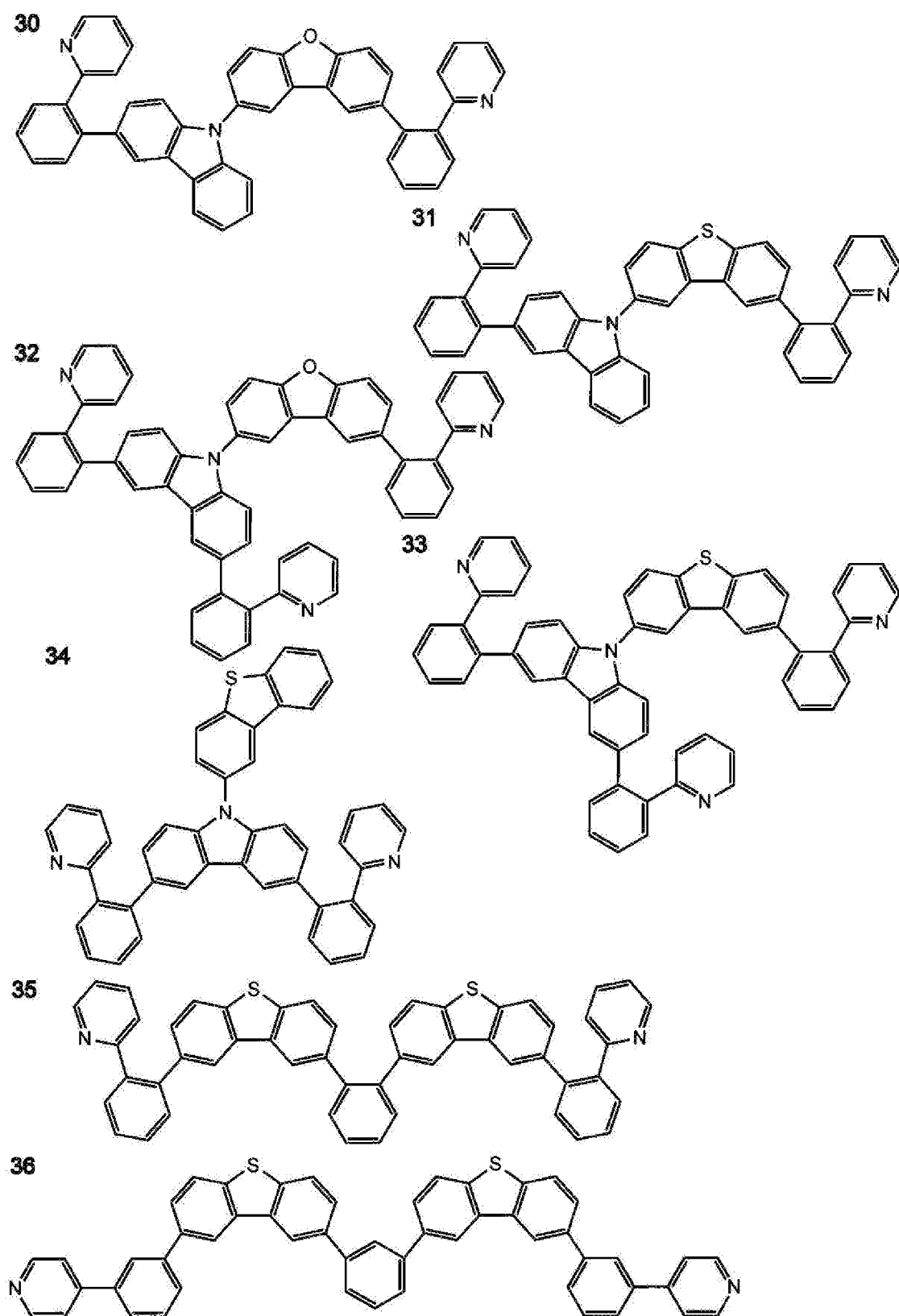
28



29



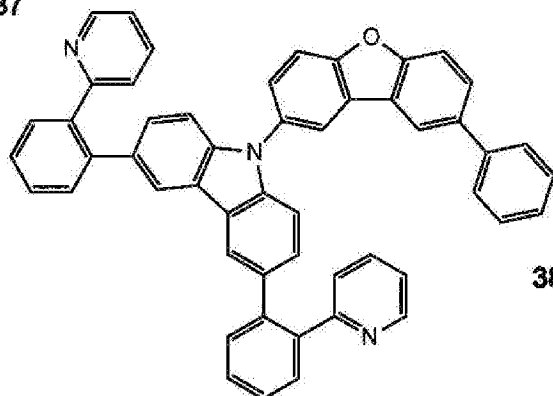
[0117] [化15]



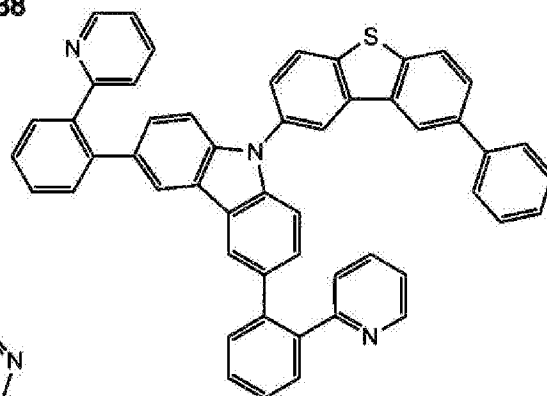
[0118]

[化16]

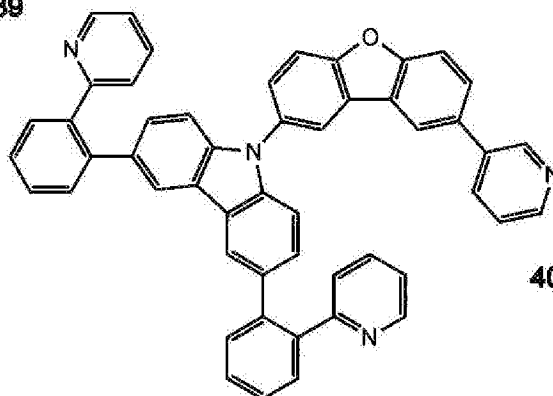
37



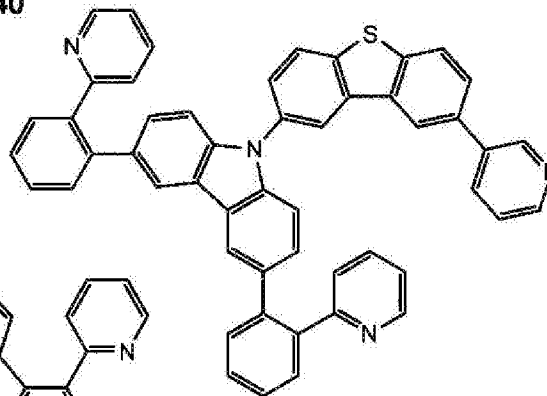
38



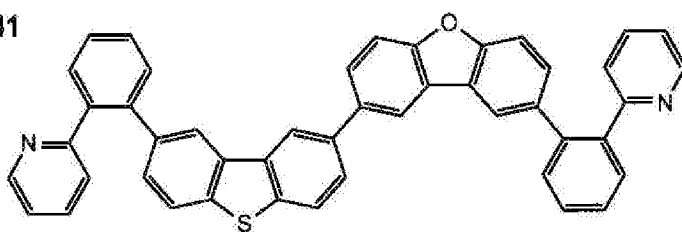
39



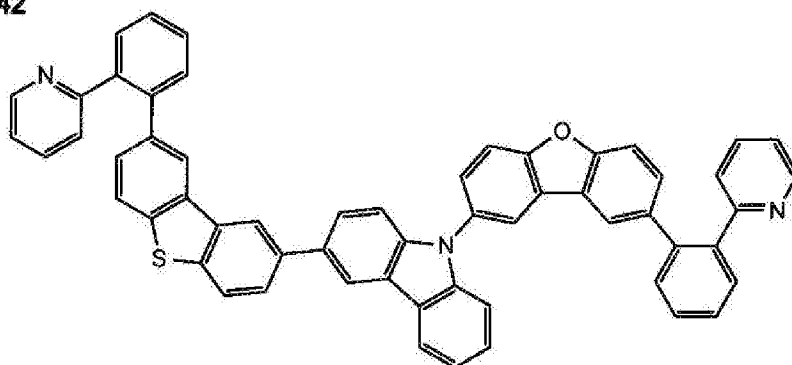
40



41



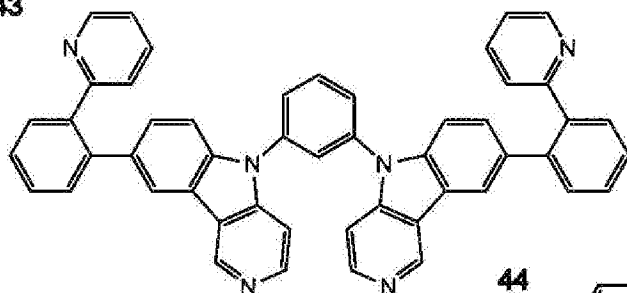
42



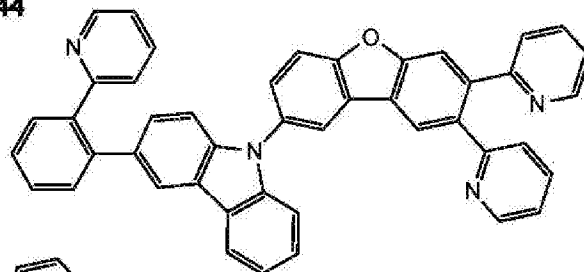
[0119]

[化17]

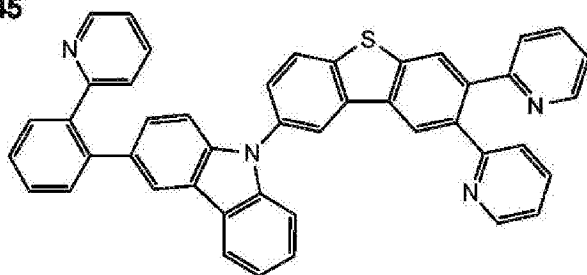
43



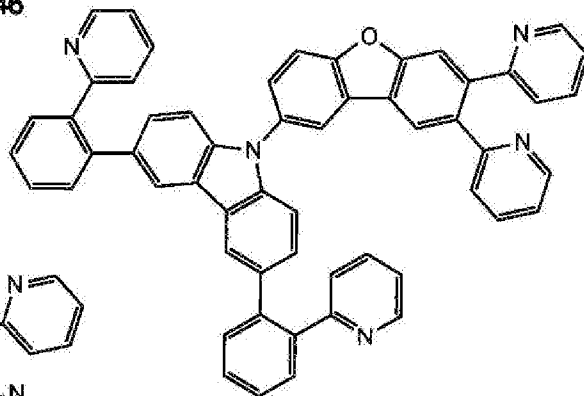
44



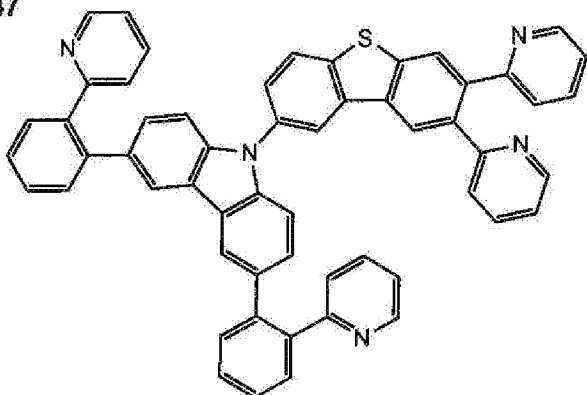
45



46



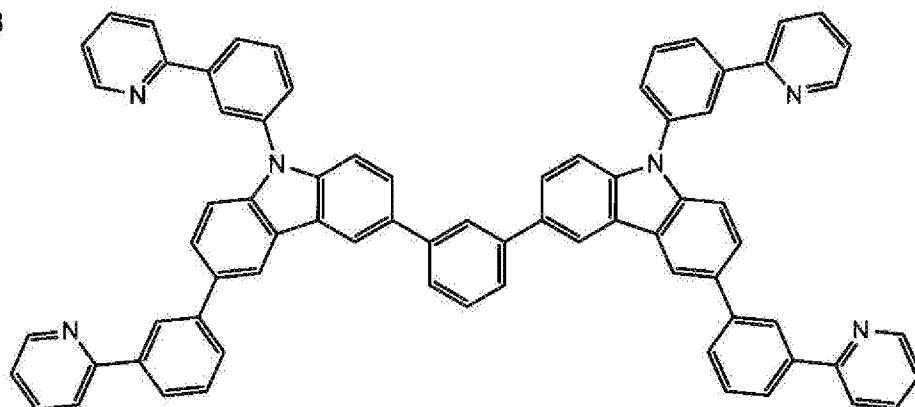
47



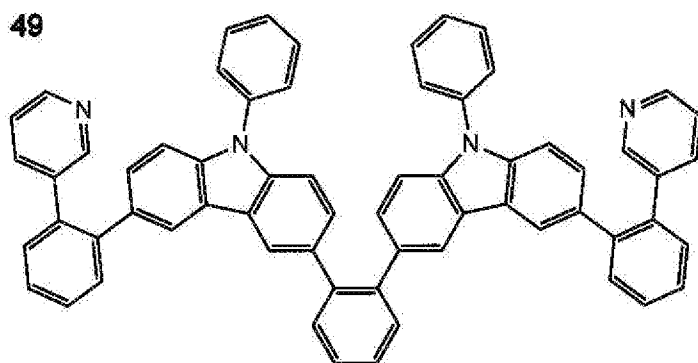
[0120]

[化18]

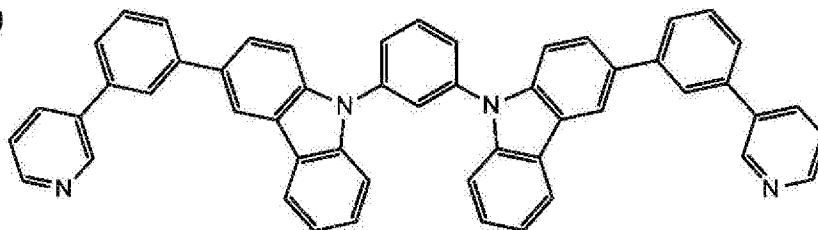
48



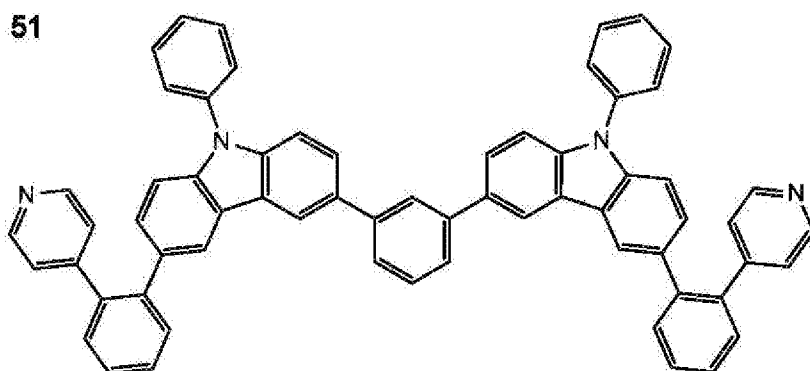
49



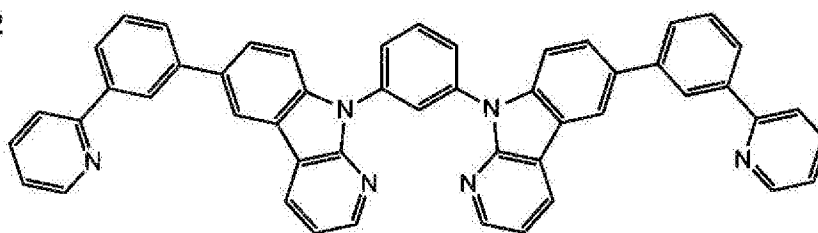
50



51

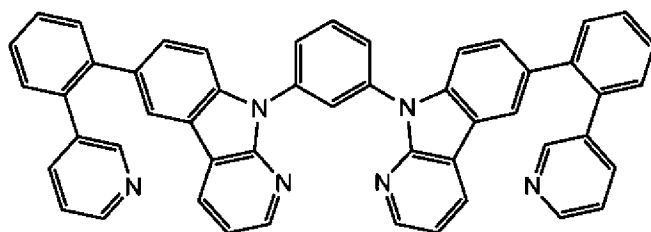


52

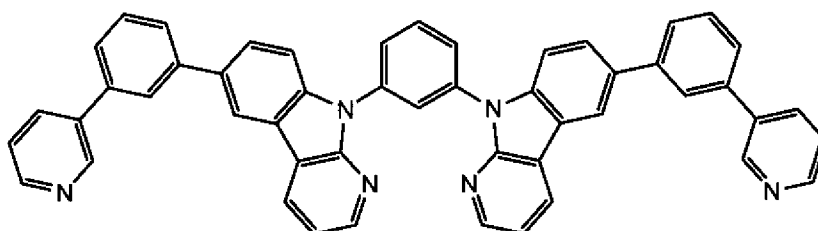


[0121] [化19]

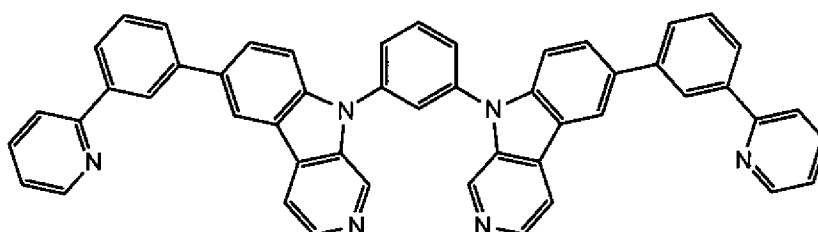
53



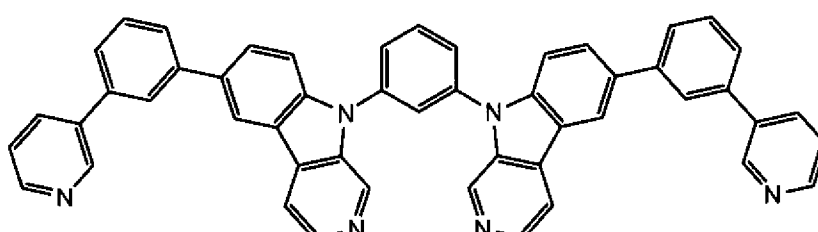
54



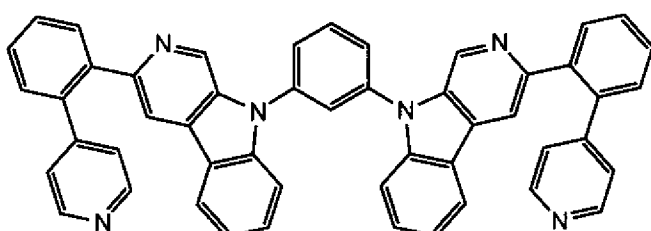
55



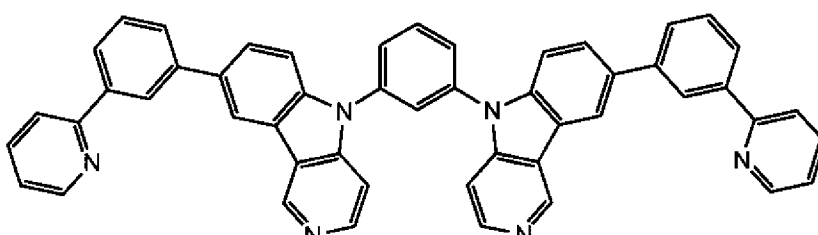
56



57



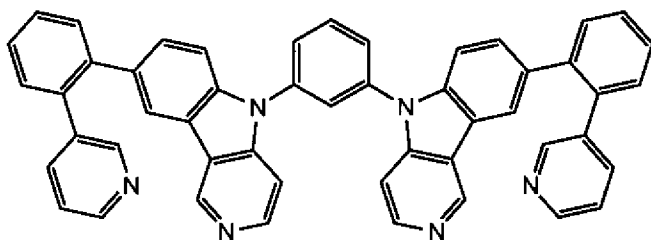
58



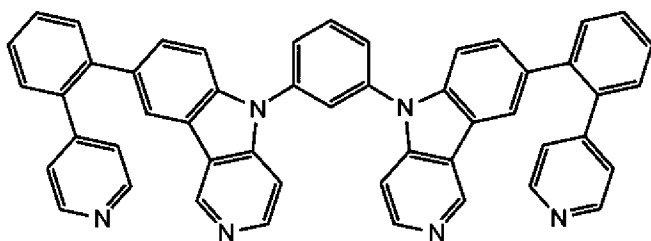
[0122]

[化20]

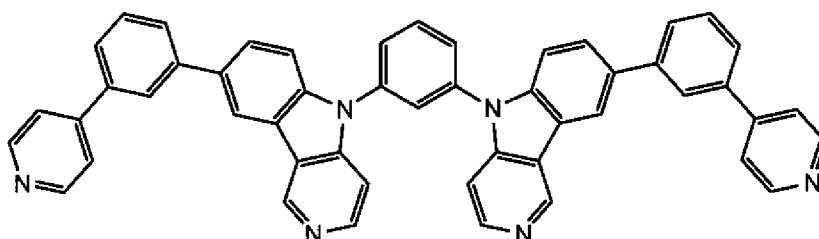
59



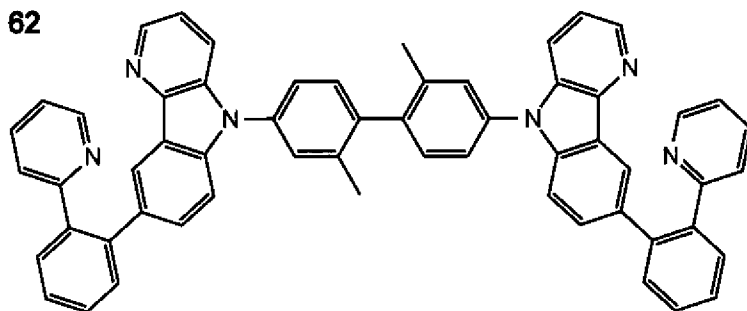
60



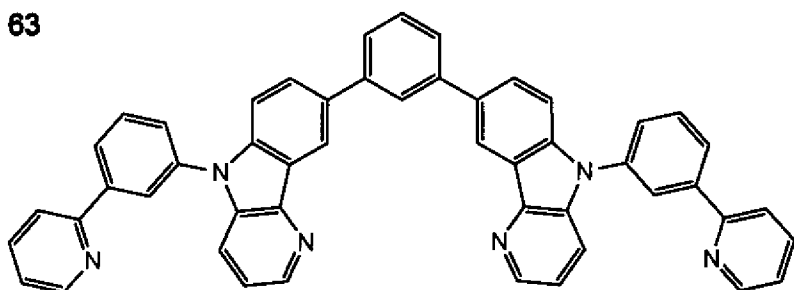
61



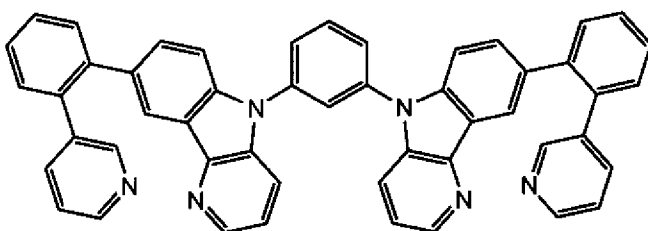
62



63

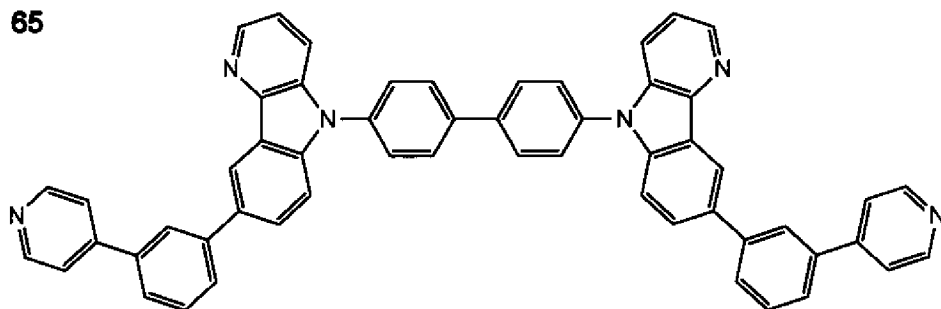


64

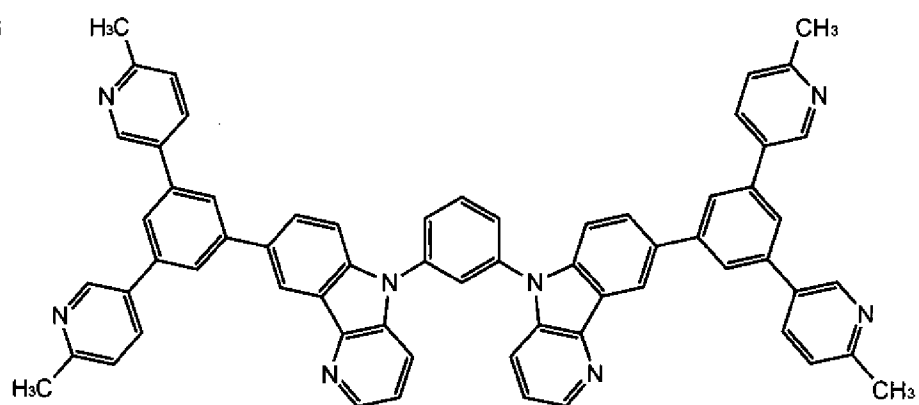


[0123] [化21]

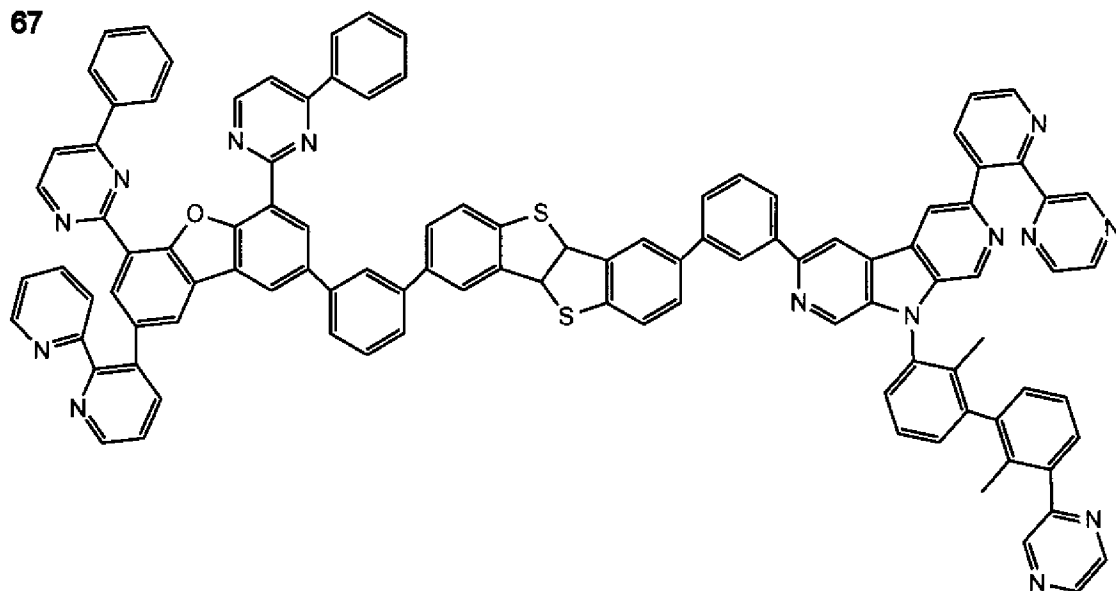
65



66



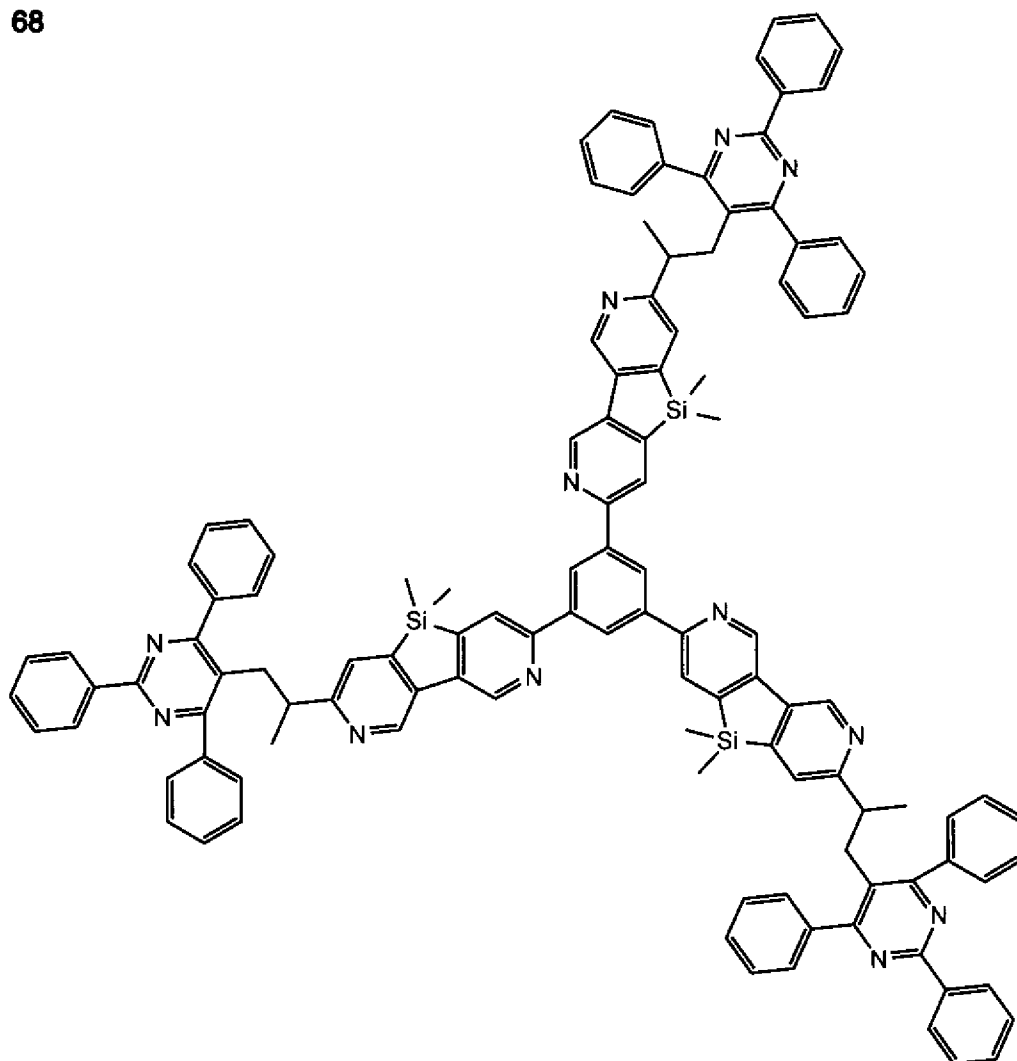
67



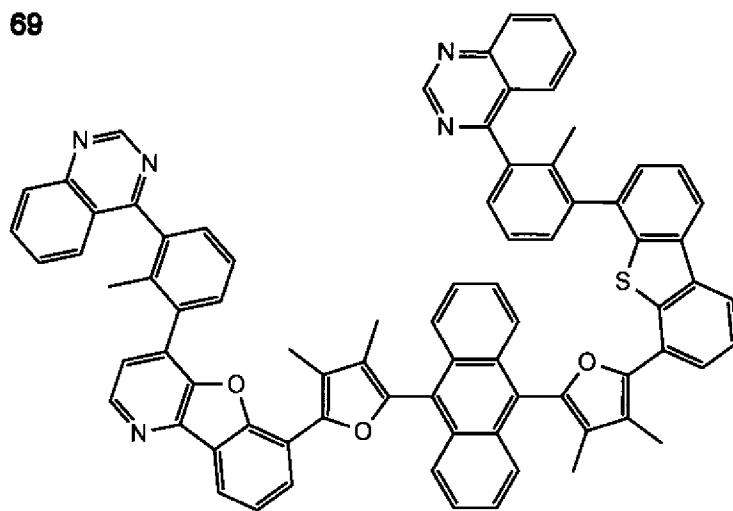
[0124]

[化22]

68



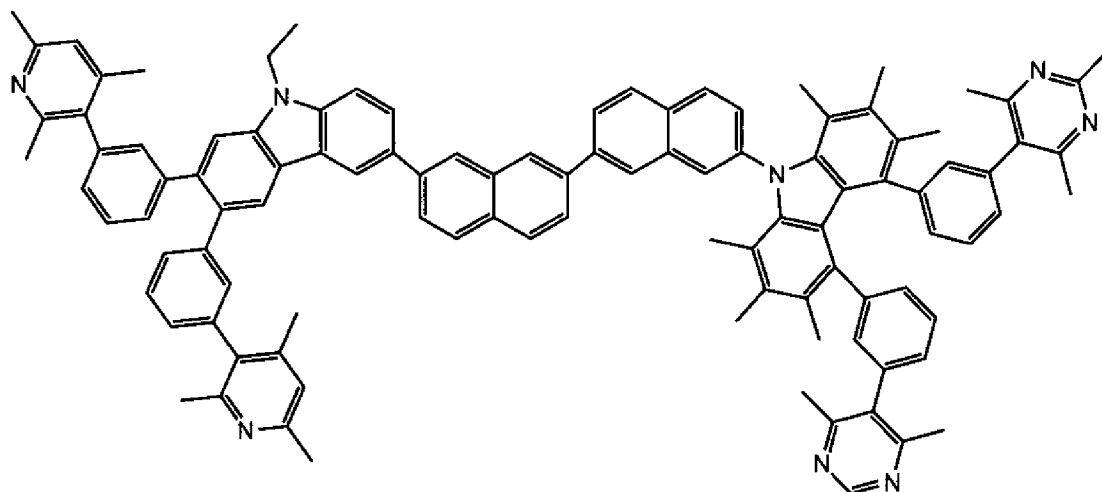
69



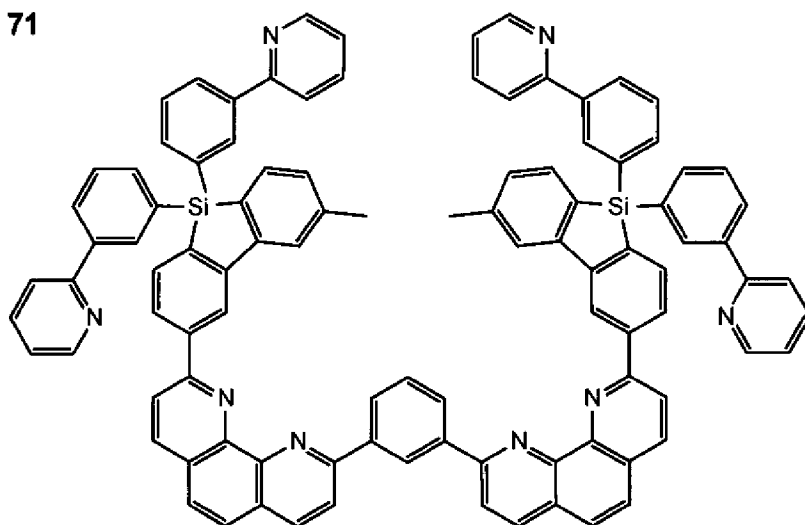
[0125]

[化23]

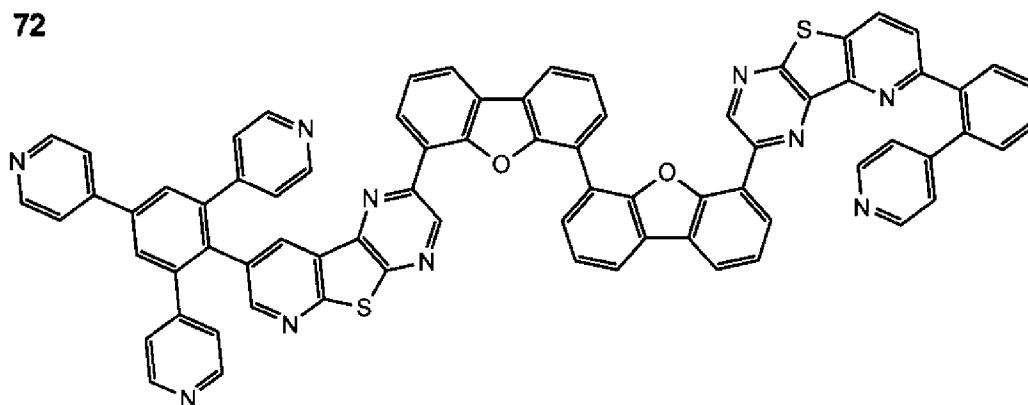
70



71



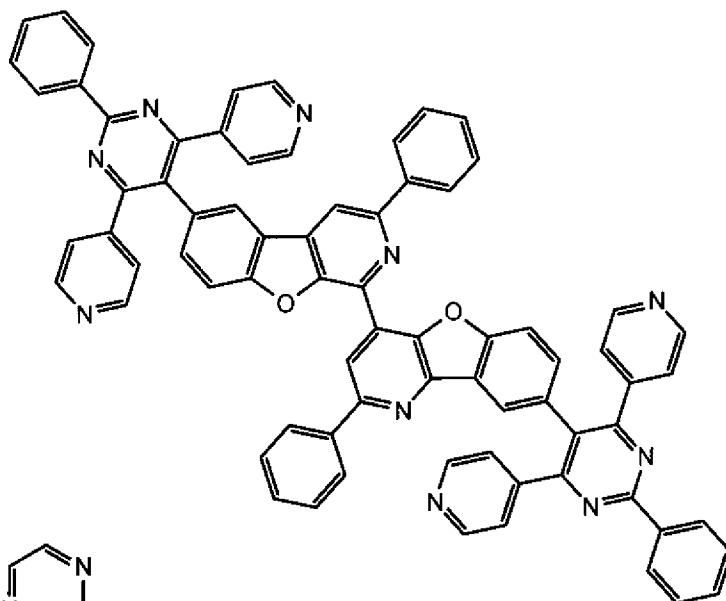
72



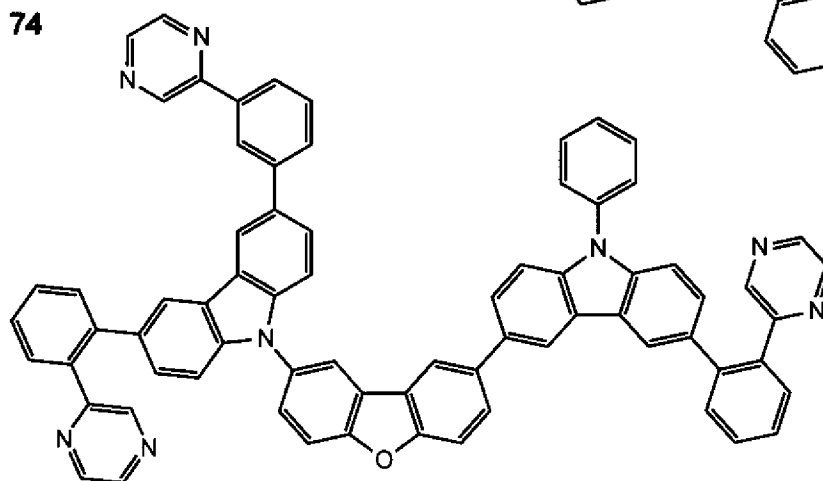
[0126]

[化24]

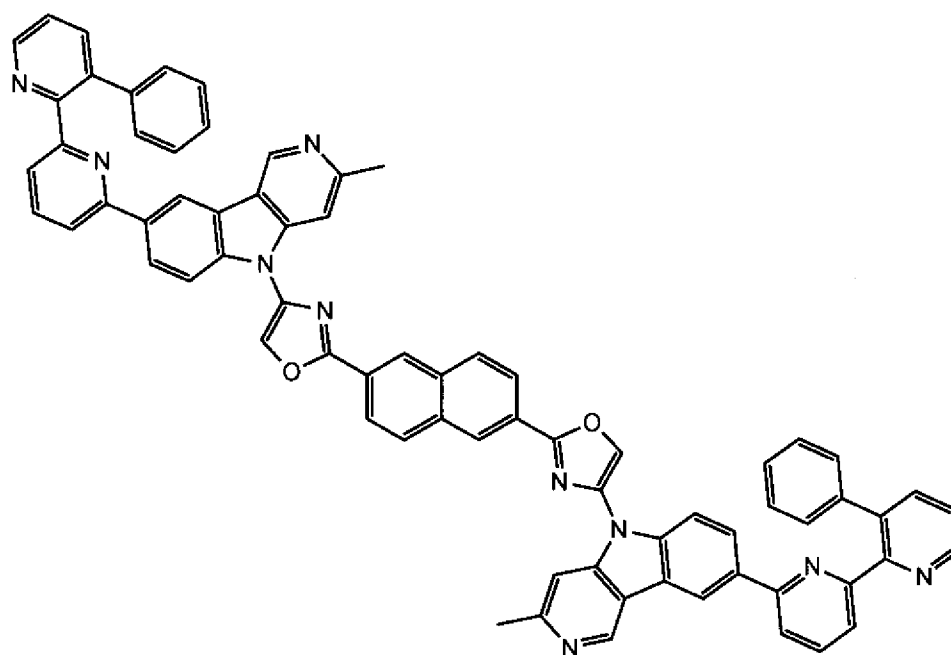
73



74

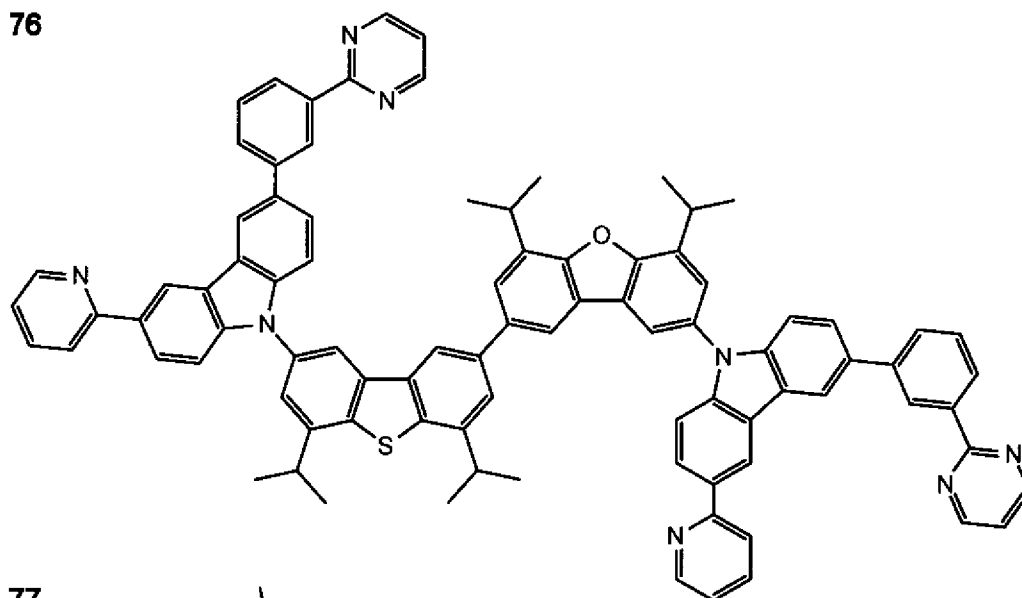


75

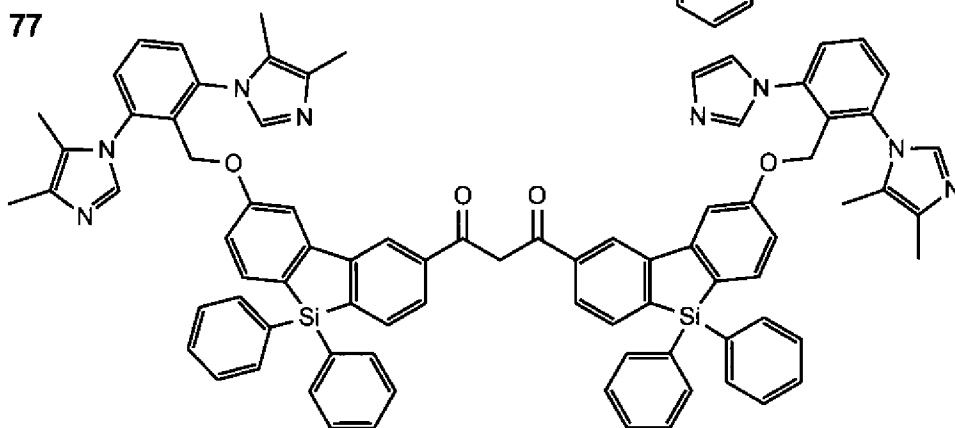


[0127] [化25]

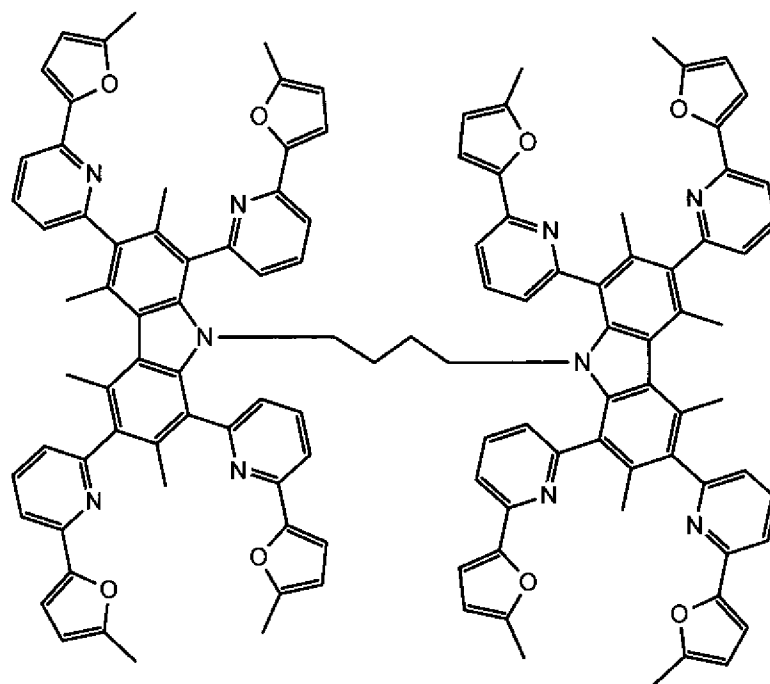
76



77

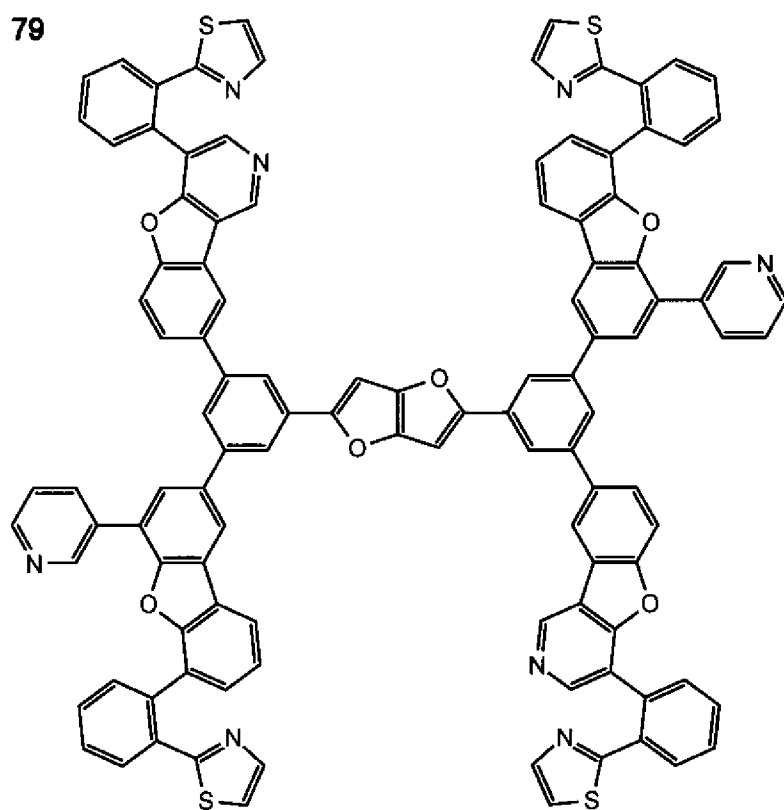


78

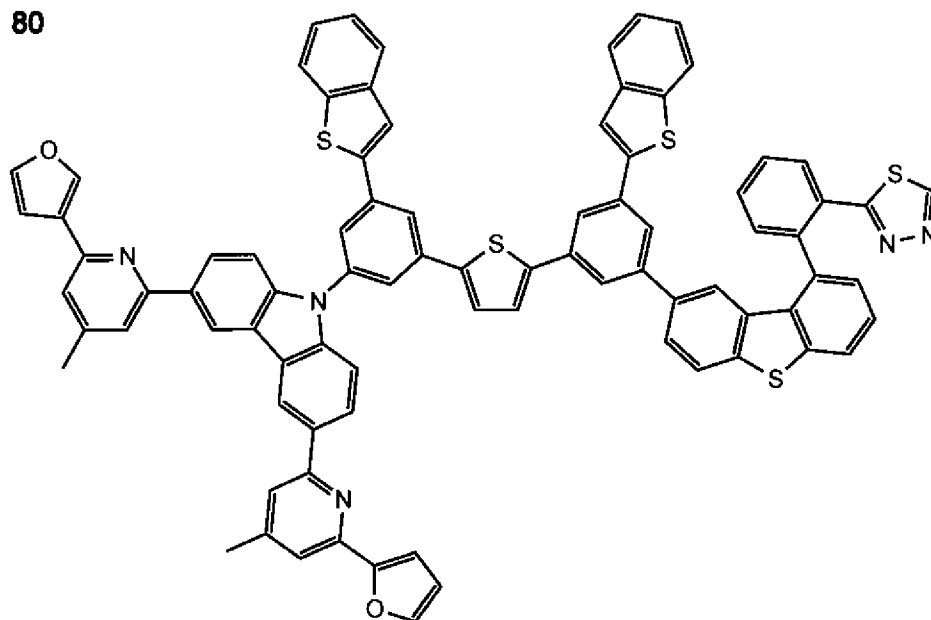


[0128] [化26]

79



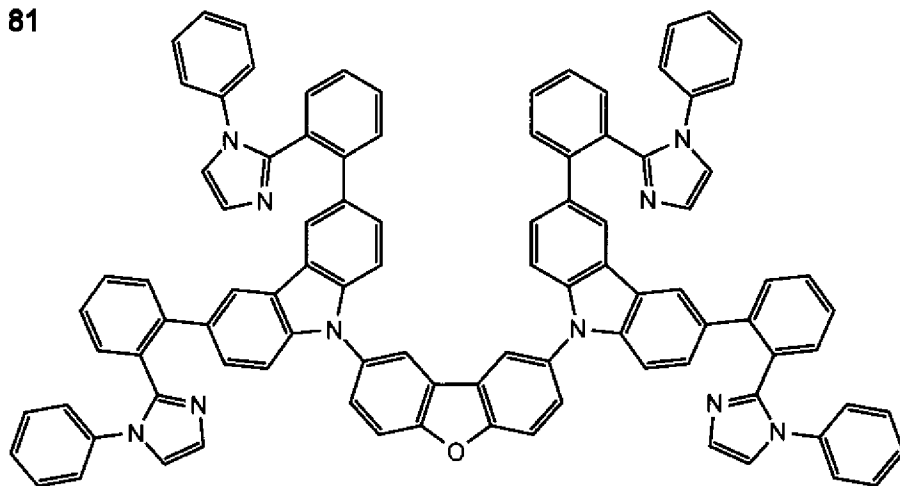
80



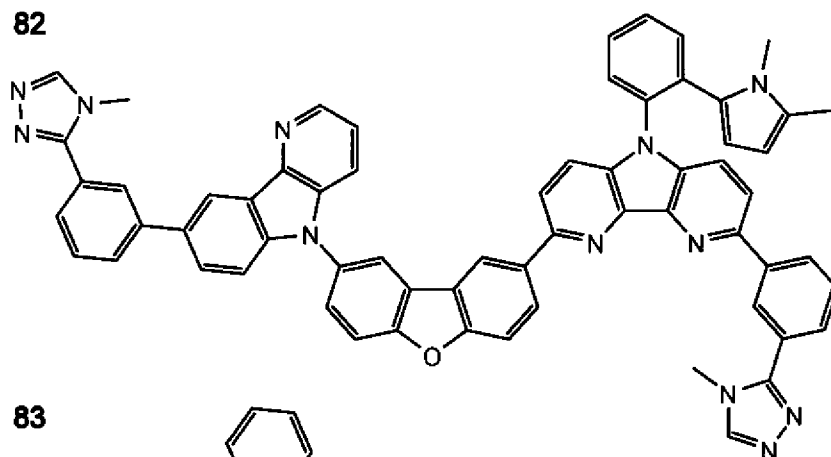
[0129]

[化27]

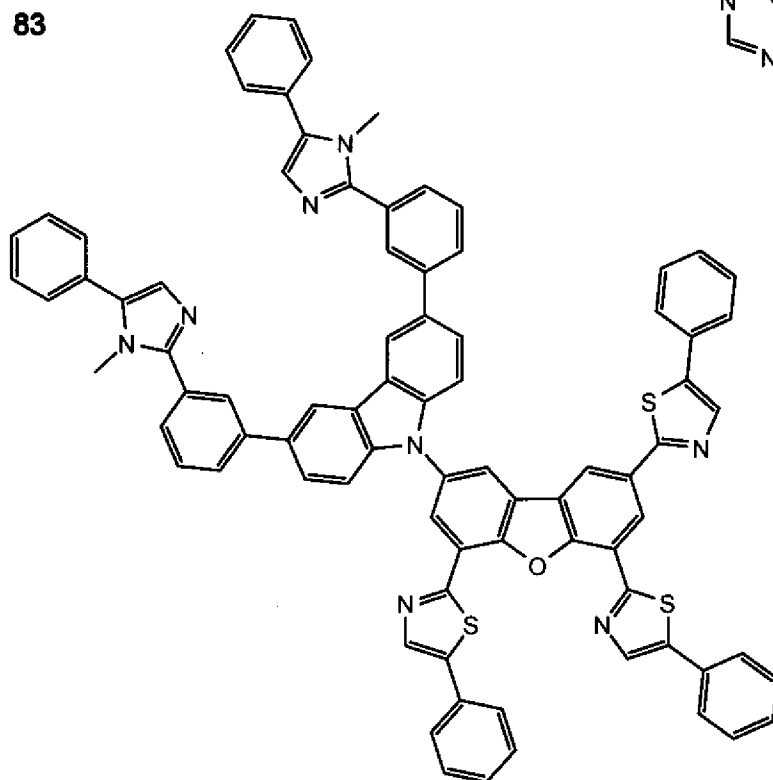
81



82

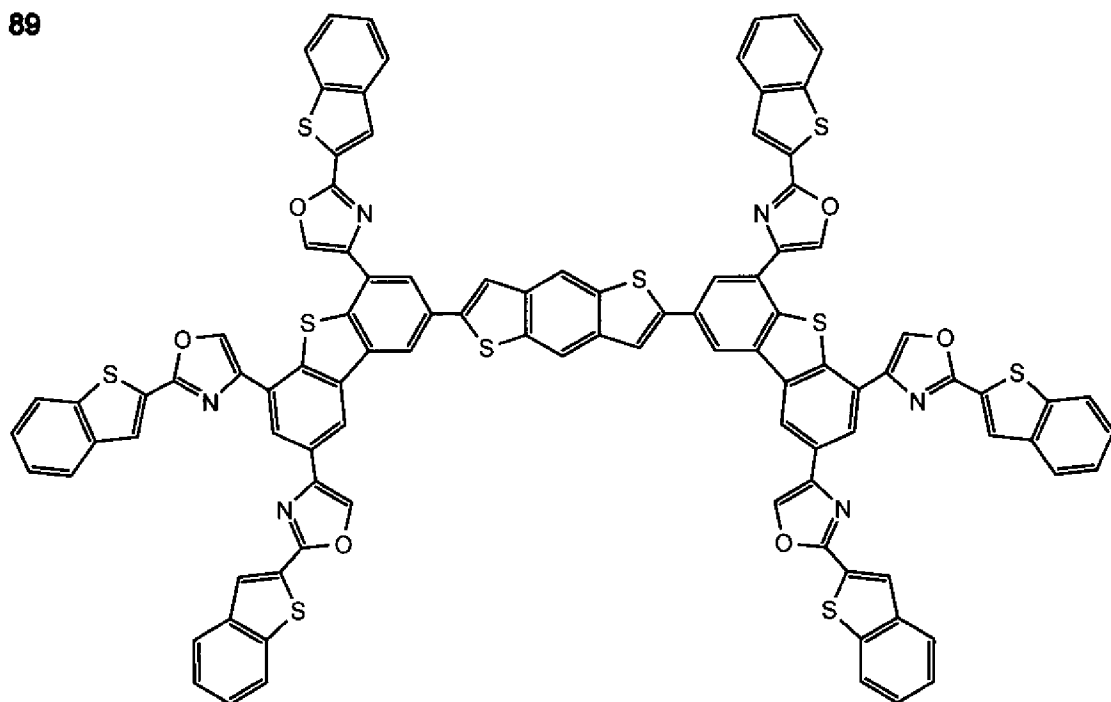


83

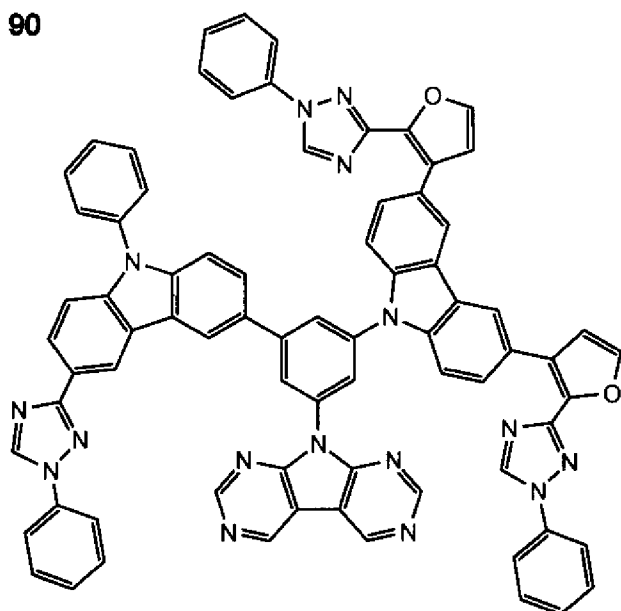


[0132] [化30]

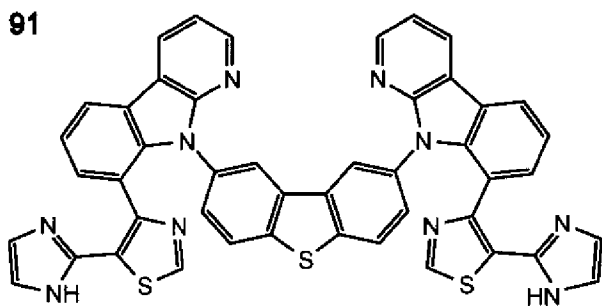
89



90

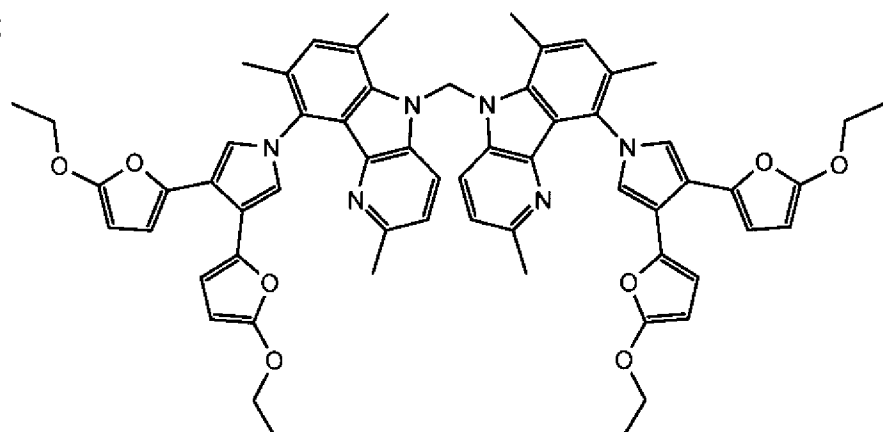


91

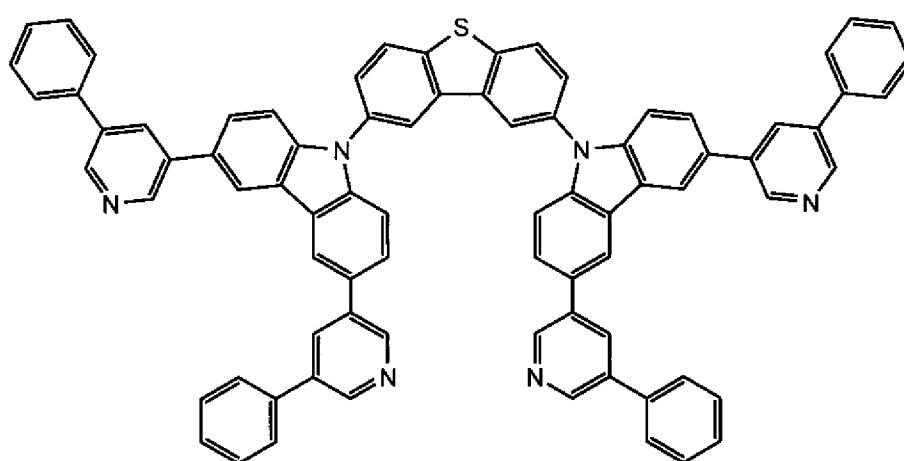


[0133] [化31]

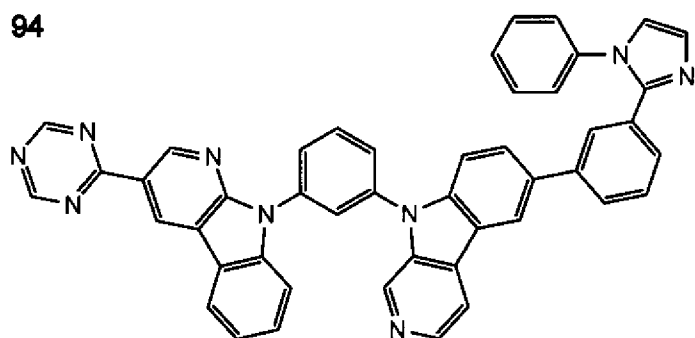
92



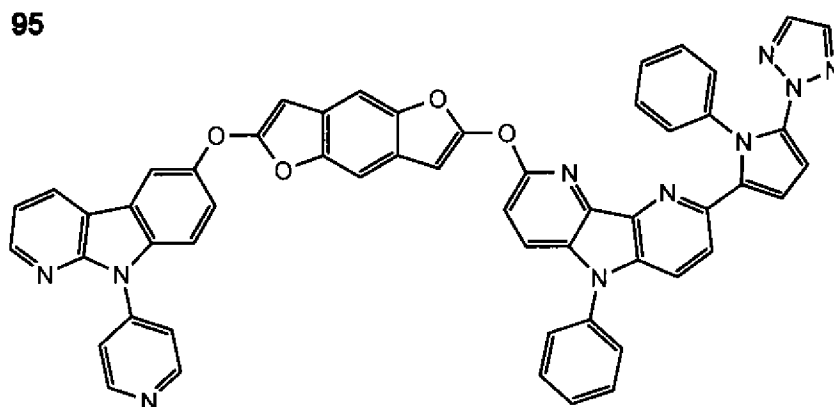
93



94

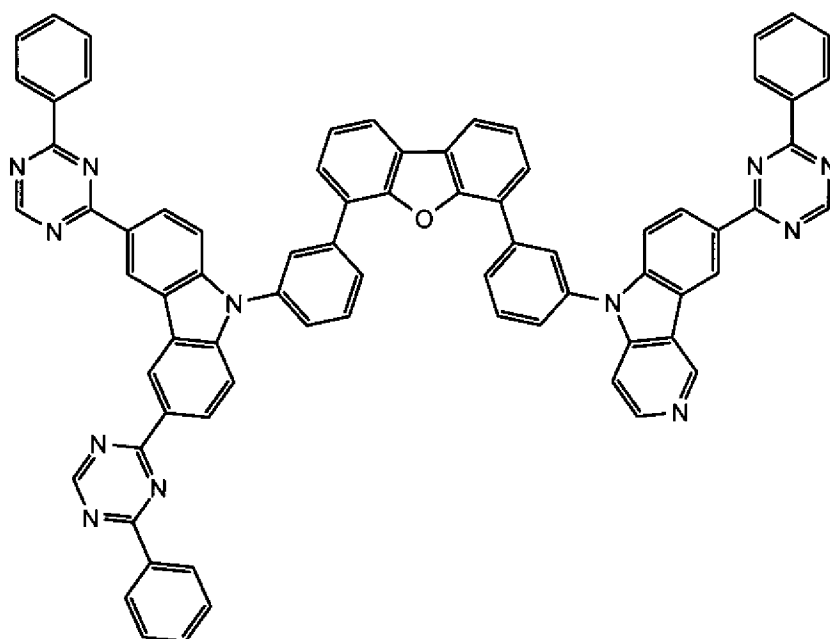


95

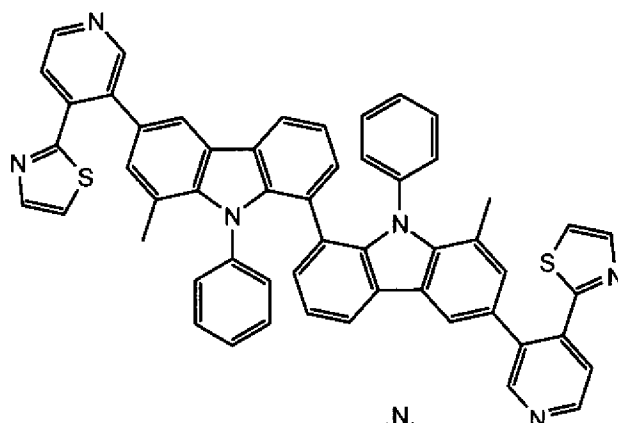


[0134] [化32]

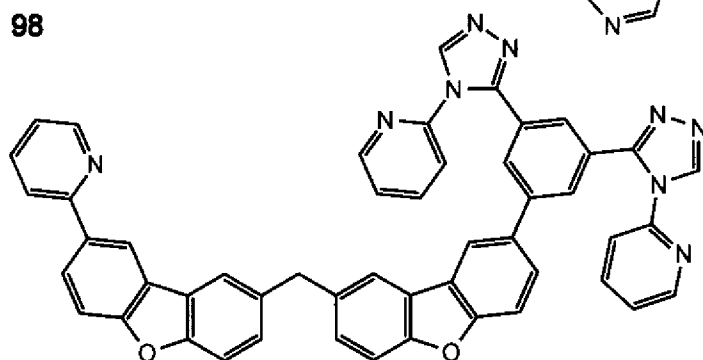
96



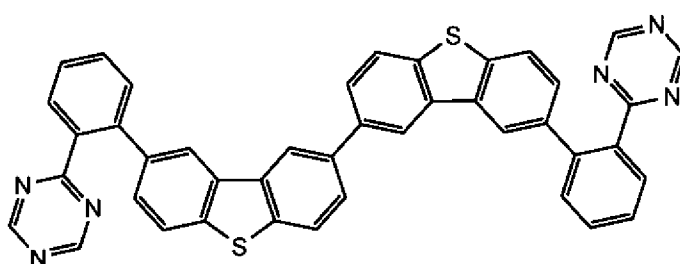
97



98

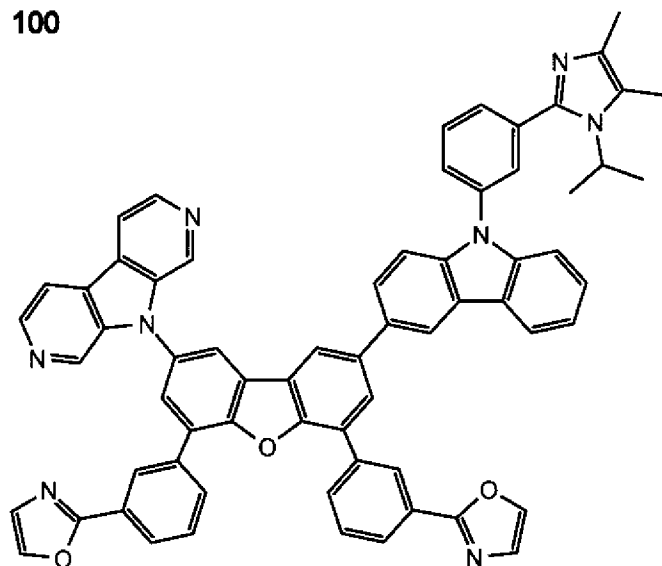


99

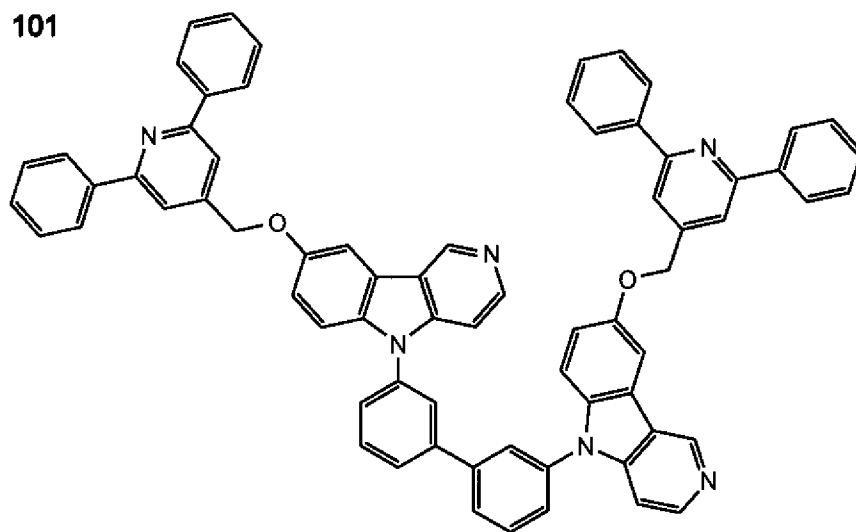


[0135] [化33]

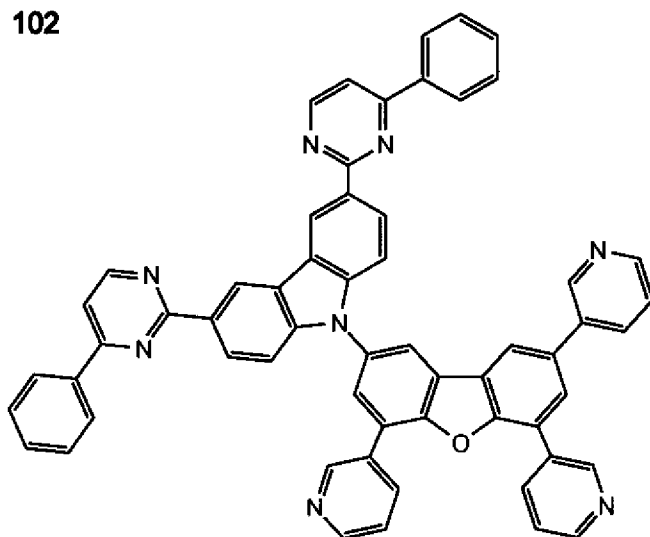
100



101

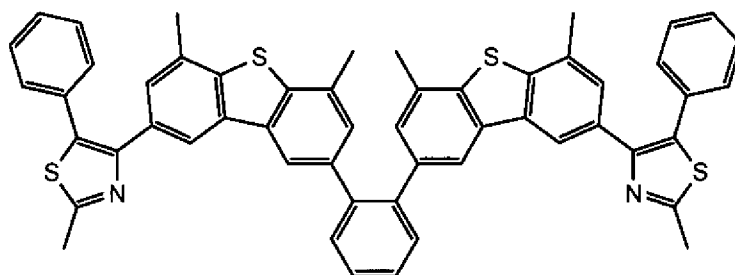


102

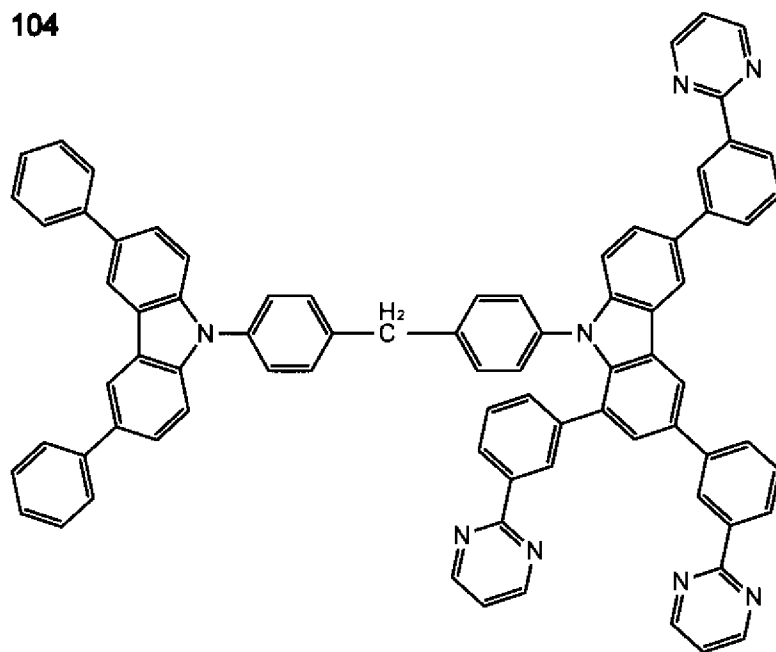


[0136] [化34]

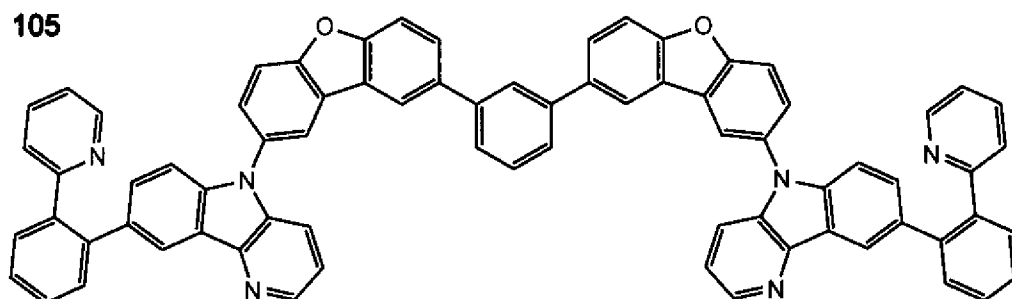
103



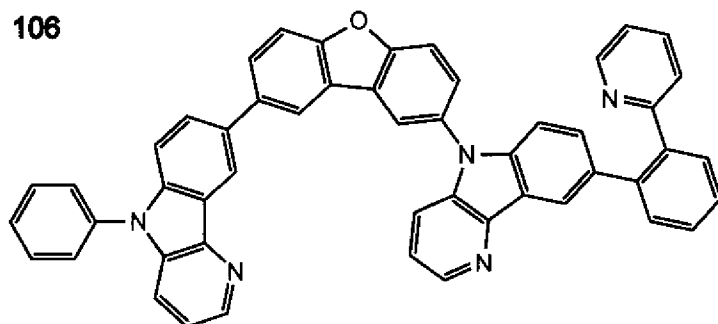
104



105



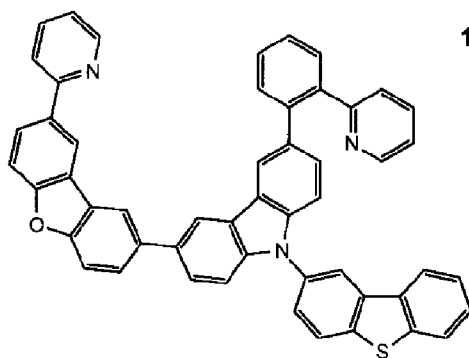
106



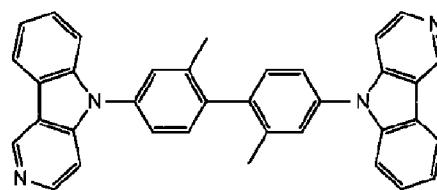
[0137]

[化36]

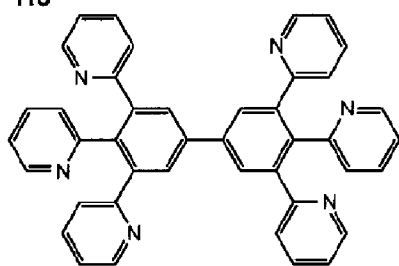
111



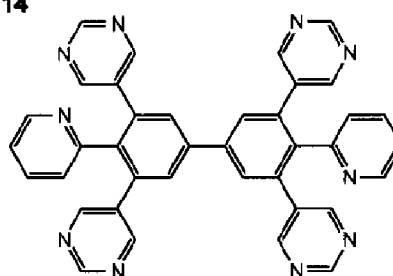
112



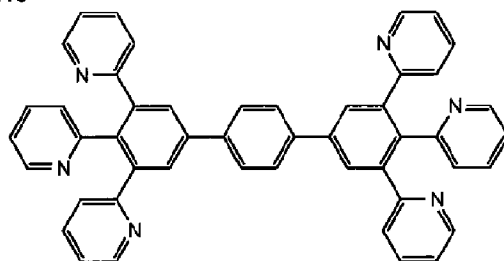
113



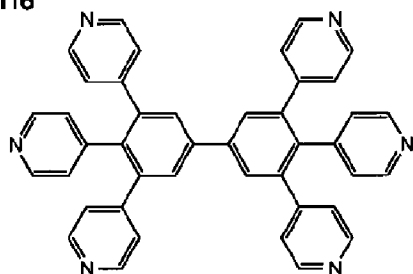
114



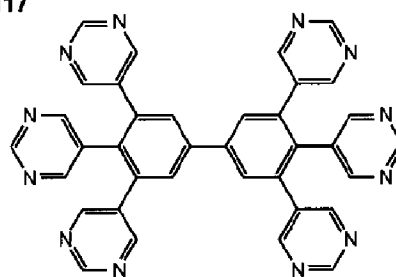
115



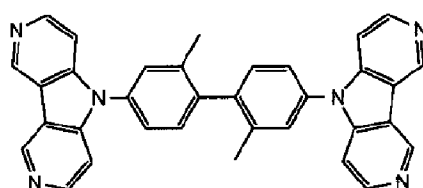
116



117



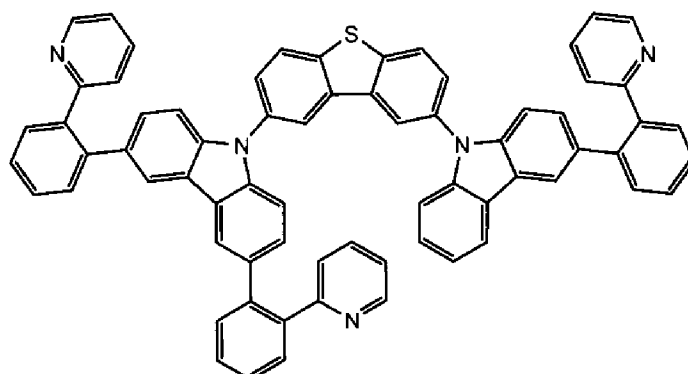
118



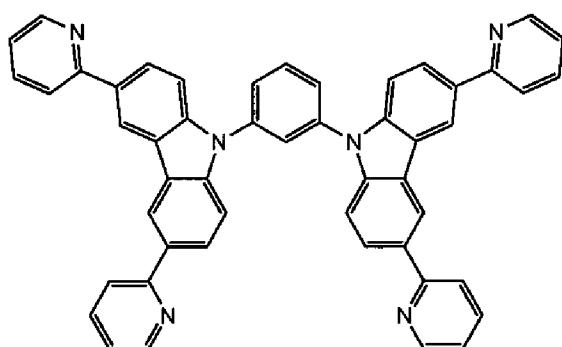
[0139]

[化37]

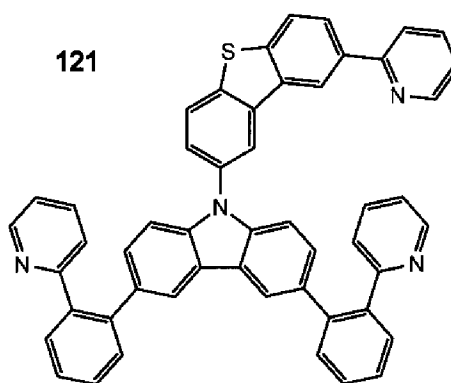
119



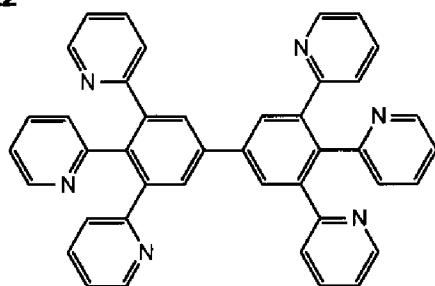
120



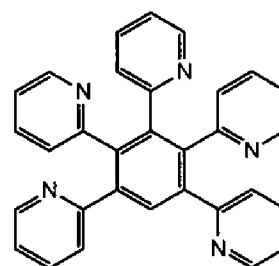
121



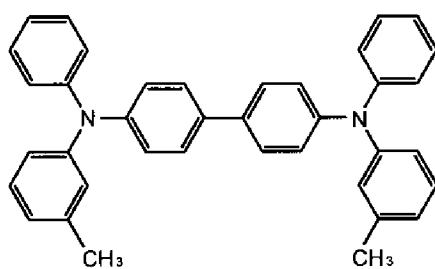
122



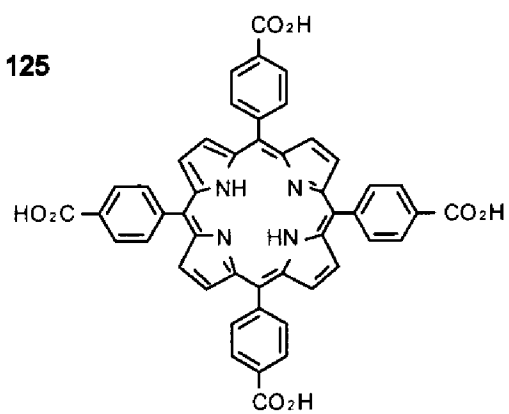
123



124



125



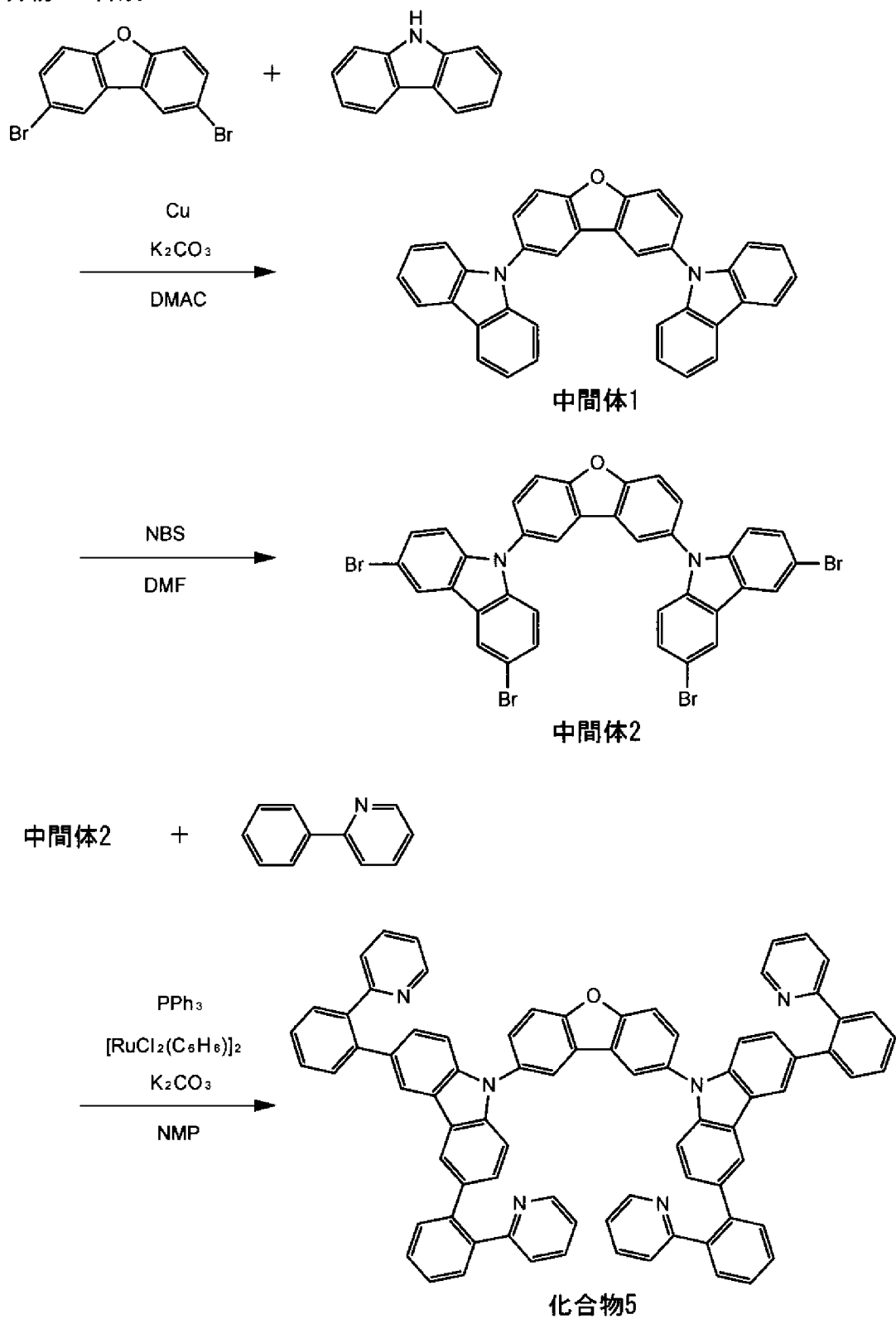
[0140] [化合物の合成例]

以下に代表的な化合物の合成例として、化合物 5 の具体的な合成例を示すが、これに限定されない。

[0141]

[化38]

化合物5の合成



[0142] 工程 1 : (中間体 1 の合成)

窒素雰囲気下、2, 8-ジブロモジベンゾフラン（1.0モル）、カルバゾール（2.0モル）、銅粉末（3.0モル）、炭酸カリウム（1.5モル）を、DMAc（ジメチルアセトアミド）300ml中で混合し、130℃で24時間撹拌した。これによって得た反応液を室温まで冷却後、トルエン1Lを加え、蒸留水で3回洗浄し、減圧雰囲気下において洗浄物から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（n-ヘプタン：トルエン=4：1～3：1）にて精製し、中間体1を収率85%で得た。

[0143] 工程2：（中間体2の合成）

室温、大気下で中間体1（0.5モル）をDMF（ジメチルホルムアミド）100mlに溶解し、NBS（N-ブロモコハク酸イミド）（2.0モル）を加え、一晩室温で撹拌した。得られた沈殿を濾過し、メタノールで洗浄し、中間体2を収率92%で得た。

[0144] 工程3：（化合物5の合成）

窒素雰囲気下、中間体2（0.25モル）、2-フェニルピリジン（1.0モル）、ルテニウム錯体〔 $(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2$ 〕₂（0.05モル）、トリフェニルホスフィン（0.2モル）、炭酸カリウム（12モル）を、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）3L中で混合し、140℃で一晩撹拌した。

[0145] 反応液を室温まで冷却後、ジクロロメタン5Lを加え、反応液を濾過した。次いで減圧雰囲気下（800Pa、80℃）において濾液から溶媒を留去し、その残渣をシリカゲルフラッシュクロマトグラフィー（CH₂Cl₂：Et₃N=20：1～10：1）にて精製した。

[0146] 減圧雰囲気下において、精製物から溶媒を留去した後、その残渣をジクロロメタンに再び溶解し、水で3回洗浄した。洗浄によって得られた物質を無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧雰囲気下において乾燥後の物質から溶媒を留去することにより、化合物5を収率68%で得た。

[0147] <電極材料27b>

電極材料 27b は、銀または銀を主成分とした合金である。銀 (Ag) とは、銀の安定性を確保するために添加されるパラジウム (Pd)、銅 (Cu)、金 (Au) などを含んでいてもよく、銀の純度が 99% 以上のものとする。また銀を主成分とした合金とは、銀の含有率が 50% 以上のものとする。このような合金の一例として、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)、銀金 (AgAu)、銀アルミ (AgAl)、銀亜鉛 (AgZn)、銀錫 (AgSn)、銀白金 (AgPt)、銀チタン (AgTi)、銀ビスマス (AgBi) などが挙げられる。

[0148] <透明電極 1>

以上の第 1 実施形態の製造装置 10-1 および上述した各材料を用いて作製された透明電極 1 は、窒素含有層 1a と、これに隣接して成膜された透明電極層 1b とを積層した 2 層構造となる。そして特に、銀を主成分として構成された透明電極層 1b が、窒素含有層 1a の成膜開始後から成膜終了後 2 分までの間にこの窒素含有層 1a に隣接して成膜が開始された層であり、膜厚 12nm 以下のものとなる。

[0149] <第 1 実施形態の効果>

以上説明した第 1 実施形態の製造装置 10-1 によれば、窒素含有化合物で構成された窒素含有層 1a に隣接させて、この窒素含有層 1a の成膜開始した後でこの成膜が終了してから 2 分以内に、銀を主成分とした透明電極層 1b を成膜することができる。これにより、次のような効果を得ることができる。

[0150] すなわち、窒素含有層 1a に隣接して銀を主成分とする透明電極層 1b が成膜される。このため、透明電極層 1b が成膜される際には、透明電極層 1b を構成する銀原子が窒素含有層 1a を構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の窒素含有層 1a 表面における拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。これにより、一般的には核成長型 (Volumer-Weber: VW 型) での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単層成

長型 (Frank-van der Merwe : FM型) の膜成長によって連続膜が成膜されるようになる。したがって、薄い膜厚でありながらも、均一な膜厚の透明電極層 1 b が得られるようになる。

[0151] また、透明電極層 1 b は、窒素含有層 1 a の成膜後 2 分以内（好ましくは 1 分以内）に窒素含有層 1 a に隣接して成膜される。これにより、後の実施例で詳細に説明するように、透明電極層 1 b が、より連続性の高い膜となることが確認されている。

[0152] また、透明電極 1 を構成する透明電極層 1 b は、シート抵抗の測定が可能な 12 nm 以下の膜厚として成膜される。これにより、銀を主成分とした透明電極層 1 b は、電極用の膜としての実用性を確保しつつも光の吸収成分または反射成分が低く抑えられたものとなる。さらに、このように薄い膜厚を有する透明電極層 1 b は、上述したように窒素含有層 1 a の成膜終了後 2 分以内に窒素含有層 1 a に隣接して成膜が開始された層であることにより、連続性が良好である。したがって、透明電極層 1 b は、上述したように 12 nm 以下と言った極薄膜でありながらも、確実にシート抵抗の測定が可能な導電性を有するものとなる。これは、後の実施例で詳細に説明するように、このように窒素含有層 1 a の成膜終了後 2 分以内に窒素含有層 1 a に隣接して成膜された透明電極層 1 b は、極薄膜でありながらもシート抵抗の測定が可能であることが確認されている。

[0153] 以上の結果、第 1 実施形態の製造装置 10-1 を用いることにより、実質的に電極としての機能を果たす透明電極層 1 b を、薄膜でありながらも連続性の高い膜であることにより、光透過性を確保しつつも導電性に優れた膜として成膜することが可能になる。

[0154] ≪ 2. 第 1 実施形態の変形例 1 ≫

図 3 は、上述した第 1 実施形態の電子デバイスの製造装置の変形例 1 を説明するための模式図である。図 3 に示すように、この製造装置 10-1' は、成膜室 20 内に隔壁 29 を設けた構成であり、他の構成については第 1 実施形態と同様である。

[0155] 隔壁 29 は、第 1 供給源 25 a と第 2 供給源 25 b との間において、第 1 供給源 25 a からの窒素含有化合物 27 a の供給領域 S a と、第 2 供給源 25 b からの電極材料 27 b の供給領域 S b とを分離する位置に設けられている。またこの隔壁 29 は、保持部材 23 による基材 11 の移送を妨げることのない状態で設けられている。

[0156] このような変形例 1 の製造装置 10-1' では、隔壁 29 を設けたことにより、第 1 供給源 25 a からの窒素含有化合物 27 a および第 2 供給源 25 b からの電極材料 27 b が、成膜室 20 の内壁各部に相互に付着することが防止され、成膜室 20 内のクロス・コンタミネーションを防止することができる。この結果、膜質の良好な窒素含有層 1 a および透明電極層 1 b を成膜することで、性能が確保された電子デバイスを作製することが可能になる。

[0157] ≪ 3. 第 1 実施形態の変形例 2 ≫

図 4 は、上述した第 1 実施形態の電子デバイスの製造装置の変形例 2 を説明するための模式図である。図 4 に示すように、この製造装置 10-1'' は、窒素含有化合物 27 a の供給領域 S a と電極材料 27 b の供給領域 S b とが一部で重なるように、第 1 供給源 25 a および第 2 供給源 25 b を配置した構成である。他の構成については第 1 実施形態と同様である。

[0158] この場合、第 1 実施形態と同様に、第 1 供給源 25 a と第 2 供給源 25 b の間隔 d は、移動する基材 11 の所定位置に対して、第 1 供給源 25 a による窒素含有層 1 a の成膜開始後から成膜終了後 2 分までの間、好ましくは 1 分までの間に、第 2 供給源 25 b による透明電極層 1 b の成膜が開始されるように設定されている。

[0159] しかしながら、基材 11 の移動方向 x における供給領域 S a と供給領域 S b との間隔 d₁ は、 $|d_1| \leq v \times 2 \text{ 分}$ （好ましくは $d_1 \leq v \times 1 \text{ 分}$ ）となる範囲で、かつ $d_1 < 0$ となるようにする。ただし、間隔 d₁ の絶対値は、電極材料 27 b の供給領域 S b を超えることなく、移動方向 x において $|d_1| < S_b$ であることとする。尚、この場合（ $d_1 < 0$ ）において、移動方向 x において $|d_1| < S_a$ でもある。これにより窒素含有化合物 27 a の

供給による窒素含有層の成膜が開始された後に、電極材料 27b の供給による透明電極層の成膜が開始される構成となっている。

[0160] ここで、窒素含有化合物 27a の供給領域 Sa と電極材料 27b の供給領域 Sb とが一部で重なるようにすることで、窒素含有化合物 27a の供給によって成膜される窒素含有層と、電極材料 27b の供給によって成膜される透明電極層との間に、窒素含有化合物 27a と電極材料 27b との混合領域が成膜されることになる。このため、電極材料 27b の供給領域 Sb に対する間隔 d1 の大きさは、電極材料 27b のみによって成膜される透明電極層 1b の膜厚が、12nm 以下の範囲で、シート抵抗の測定が可能な膜厚（例えば 2nm）以上となるように設定されることとする。

[0161] このような変形例 2 の製造装置 10-1” では、上述したように窒素含有化合物 27a で構成された窒素含有層と、電極材料 27b で構成された透明電極層との間に、窒素含有化合物 27a と電極材料 27b とを混合した共蒸着層を成膜することが可能になる。これにより、第 1 実施形態と同様の効果の他に、窒素含有層と透明電極層との密着性の良好な透明電極（電子デバイス）を作製することが可能になる。

[0162] ≪ 4. 第 2 実施形態の電子デバイスの製造装置 ≫

図 5 は、第 2 実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。また図 6 は、この製造装置 10-2 を用いて作製される電子デバイス（透明電極 1-2）の断面模式図である。以下これらの図に基づいて第 2 実施形態の製造装置 10-2 の構成を説明する。

[0163] 図 5 に示す製造装置 10-2 が、図 1 を用いて説明した第 1 実施形態の製造装置と異なるところは、第 1 供給源 25a と第 2 供給源 25b との間に、第 3 供給源 25c を設けたところにあり、他の構成は第 1 実施形態と同様である。

[0164] 第 3 供給源 25c は、保持部材 23 によって移送される基材 11 の一主面 a 側に配置され、基材 11 の一主面 a に向かって中間層材料 27c をガス状で供給するものである。この第 3 供給源 25c は、成膜室 20 内に固定され

、移動方向 x とは垂直をなす基材11の幅方向にわたって設けられている。中間層材料27cとしては、例えば、金属、金属の酸化物、金属の窒化物、金属の酸化窒化物、無機塩化合物、さらには有機錯体などが挙げられる。

[0165] ここで用いられる金属としては、例えばAl、Li、Ca、Mg、Na、Zn、In、Ba、Sr、Yb、Ga、Cd、Si、Ta、Sbが例示され、これらの金属は、酸化物、窒化物、酸窒化物としても用いられる。無機塩化合物としては、例えば、LiF、NaF、KF、CsF、CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂、BeF₂、LiCl、KCl、NaCl、AgCl、Li₂O、LiO、Na₂S、NaO、CaO、BaO、SrO、BeO、BaS、CaSeが例示される。有機錯体としては、例えばLiq（8-ヒドロキシキノリナートリチウム）等が例示される。

[0166] この第3供給源25cは、例えば蒸着成膜用のいわゆる加熱ボートであって良く、ボート内部に収納した中間層材料27cを、加熱することによってガス状化して基材11の一主面aに向かって噴出させる構成である。このような第3供給源25cは、保持部材23によって移送される基材11の一主面a上に中間層1cを成膜するためのものとして構成されている。

[0167] このような第3供給源25cは、窒素含有層1aに隣接して、連続膜である必要のない極薄膜で中間層1cが成膜されるように、中間層材料27cの供給量が調整されることとする。

[0168] このような第3供給源25cを設けた構成では、第1供給源25aと第2供給源25bの間隔dは、移動する基材11の所定位置に対して、第1供給源25aによる窒素含有層1aの成膜終了後2分以内、好ましくは1分以内に、第2供給源25bによる透明電極層1bの成膜が開始されるように設定されている。そして、窒素含有化合物27aの供給領域Saと電極材料27bの供給領域Sbとの間隔d₁は、 $d_1 \leq v \times 2$ 分（好ましくは $d_1 \leq v \times 1$ 分）となっている。ただし、供給領域Saと供給領域Sbとの間に、第3供給源25cからの中間層材料27cの供給領域Scが挟み込まれるため、供給領域Sa－供給領域Sbの間隔d₁は、 $d_1 > 0$ となる。

[0169] また、この製造装置 10-2は、必要に応じて成膜室 20内に隔壁 29を設けても良い。隔壁 29は、第 1 供給源 25 aと第 3 供給源 25 cとの間、および第 3 供給源 25 cと第 2 供給源 25 bとの間の一方、または両方に設けられる。このような隔壁 29は、第 1 実施形態の変形例 1で説明したと同様のものであり、各供給源から供給される物質の供給領域を分離する位置に配置されると共に、保持部材 23による基材 11の移送を妨げることのない状態で設けられている。これにより、成膜室 20内におけるクロス・コンタミネーションを防止することができる。

[0170] <透明電極 1-2>

以上の第 2 実施形態の製造装置 10-2および上述した各材料を用いて作製された透明電極 1-2は、窒素含有層 1 aと透明電極層 1 bとの間に極薄膜の中間層 1 cを挟持した 3 層構造となる。また銀を主成分として構成された透明電極層 1 bは、窒素含有層 1 aの成膜終了後の 2 分以内に成膜が開始され、膜厚 12 nm以下で成膜されたものとなる。

[0171] <第 2 実施形態の効果>

以上説明した第 2 実施形態の製造装置 10-2では、窒素含有層 1 aの成膜終了後の 2 分以内に、銀を主成分とした透明電極層 1 bを成膜することができる。これにより、次のような効果を得ることができる。

[0172] すなわち、極薄膜の中間層 1 cを介して、窒素含有層 1 aにほぼ隣接して銀を主成分とする透明電極層 1 bが成膜される。このため、透明電極層 1 bが成膜される際には、透明電極層 1 bを構成する銀原子が、極薄膜の中間層 1 cを介して、窒素含有層 1 aを構成する窒素原子を含んだ化合物と相互作用し、銀原子の成膜表面における拡散距離が減少し、銀の凝集が抑えられる。さらに、中間層 1 cを構成するアルミニウムや無機塩化合物も、透明電極層 1 bを構成する銀原子との結合力が強い物質である。このため、この相互作用によっても、銀原子の成膜表面における拡散距離が減少し、銀の凝集を抑えることができる。以上により、一般的には核成長型 (V o l u m e r - W e b e r : V W 型) での膜成長により島状に孤立し易い銀薄膜が、単

層成長型（Frank-van der Merwe：FM型）の膜成長によって連続膜が成膜されるようになる。したがって、薄い膜厚でありながらも、均一な膜厚の透明電極層 1 b が得られるようになる。

[0173] また、透明電極層 1 b は、窒素含有層 1 a の成膜終了後 2 分以内（好ましくは 1 分以内）に窒素含有層 1 a に連続膜である必要のない極薄膜として成膜された中間層 1 c を介して成膜される。これにより、第 1 実施形態と同様に（後の実施例で詳細に説明するように）、透明電極層 1 b が、より連続性の高い膜となることが確認されている。

[0174] また、透明電極 1 を構成する透明電極層 1 b は、第 1 実施形態と同様に、シート抵抗の測定が可能な 12 nm 以下の膜厚として成膜される。これにより、銀を主成分とした透明電極層 1 b は、電極用の膜としての実用性を確保しつつも光の吸収成分または反射成分が低く抑えられたものとなる。さらに、このように薄い膜厚を有する透明電極層 1 b は、上述したように窒素含有層 1 a の成膜終了後 2 分以内に窒素含有層 1 a にほぼ隣接した状態で成膜されることにより、連続性が良好である。したがって、透明電極層 1 b は、上述したように 12 nm 以下と言った極薄膜でありながらも、確実にシート抵抗の測定が可能な導電性を有するものとなる。これについては、後の実施例で詳細に説明する。

[0175] 以上の結果、第 2 実施形態の製造装置 10-2 を用いることにより、実質的に電極としての機能を果たす透明電極層 1 b を、薄膜でありながらも連続性の高い膜であることにより、光透過性を確保しつつも導電性に優れた膜として成膜することが可能になる。

[0176] ≪ 5. 第 2 実施形態の変形例 ≫

図 7 は、上述した第 2 実施形態の電子デバイスの製造装置の変形例を説明するための模式図である。図 7 に示すように、この製造装置 10-2' は、窒素含有化合物 27 a の供給領域 S a と中間層材料 27 c の供給領域 S c とが重なるように、第 1 供給源 25 a および第 3 供給源 25 c を配置した構成である。このため、第 1 供給源 25 a と第 3 供給源 25 c との間に隔壁が設けら

れることは無い。一方、ここでの図示は省略したが、第3供給源25cと第2供給源25bとの間には、クロス・コンタミネーションを防止するための隔壁を設けても良い。

[0177] 窒素含有化合物27aの供給領域Saと、中間層材料27cの供給領域Scとは、完全に重なっても良い。この場合、窒素含有化合物27aの供給領域Saの一部に対して、中間層材料27cの供給領域Scが完全に重なっても良い。このような成膜は、第1供給源25aおよび第3供給源25cを傾けるか、または第1供給源25aと第3供給源25cとを、基材11の移動方向xに対して垂直方向に配列することで実現される。ただし、窒素含有化合物27aの供給領域Saと、中間層材料27cの供給領域Scとは、移動方向xにおける下流側の端部を一致させることが好ましい。

[0178] このような変形例の製造装置10-2'では、窒素含有化合物27aの供給によって成膜される窒素含有層が、中間層材料27cを含有した層として成膜されることになる。そして、窒素含有化合物27aの供給領域Saと、中間層材料27cの供給領域Scとを、移動方向xの端部を一致させるように構成することにより、窒素含有層の成膜表面側に中間層材料27cが含有されることになる。これにより、第2実施形態と同様の効果を得ることが可能になる。

[0179] ≪6. 実施形態の製造装置を用いて作製される有機電界発光素子の第1例>>
<有機電界発光素子EL-1の構成>

図8は、上述した第1実施形態または第2実施形態の製造装置を用いて作製される電子デバイスの一例として、透明電極1を用いた有機電界発光素子の第1例を示す断面構成図である。以下にこの図に基づいて有機電界発光素子の構成を説明する。

[0180] 図8に示す有機電界発光素子EL-1は、透明基板13上に設けられており、透明基板13側から順に、透明電極1、有機材料等を用いて構成された発光機能層3、および対向電極5-1をこの順に積層して構成されている。この有機電界発光素子EL-1においては、透明電極1として、上述した第1実施

形態または第2実施形態の製造装置を用いて作製した透明電極1を用いるところが特徴的である。この場合、第1実施形態および第2実施形態で説明した基材11として、透明基板13が用いられる。このため有機電界発光素子EL-1は、発生させた光（以下、発光光hと記す）を、少なくとも透明基板13側から取り出すボトムエミッション型として構成されている。尚、以降に説明するように、この有機電界発光素子EL-1は、透明基板13とは逆側からも発光光hを取り出す両面発光型とすることもできる。

[0181] このような有機電界発光素子EL-1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、透明電極1がアノード（すなわち陽極）として機能し、対向電極5-1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、例えば発光機能層3は、アノードである透明電極1側から順に正孔注入層3a／正孔輸送層3b／発光層3c／電子輸送層3d／電子注入層3eを積層した構成が例示されるが、このうち少なくとも有機材料を用いて構成された発光層3cを有することが必須である。正孔注入層3aおよび正孔輸送層3bは、正孔輸送／注入層として設けられても良い。電子輸送層3dおよび電子注入層3eは、電子輸送／注入層として設けられても良い。またこれらの発光機能層3のうち、例えば電子注入層3eは無機材料で構成されている場合もある。

[0182] また発光機能層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良い。さらに発光層3c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対向電極5-1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、透明電極1と対向電極5-1とで発光機能層3が挟持された部分のみが、有機電界発光素子EL-1における発光領域となる。

[0183] また以上のような層構成においては、透明電極1の低抵抗化を図ることを目的とし、透明電極1の透明電極層1bに接して補助電極15が設けられて

いても良い。

[0184] 以上のような構成の有機電界発光素子E L-1は、有機材料等を用いて構成された発光機能層3の劣化を防止することを目的として、透明基板13上において後述する封止材17で封止されている。この封止材17は、接着剤19を介して透明基板13側に固定されている。ただし、透明電極1および対向電極5-1の端子部分は、透明基板13上において発光機能層3によって互いに絶縁性を保った状態で封止材17から露出させた状態で設けられていることとする。

[0185] 以下、上述した有機電界発光素子E L-1を構成するための主要各層の詳細を、透明基板13、透明電極1、対向電極5-1、発光機能層3の発光層3c、発光機能層3の他の層、補助電極15、および封止材17の順に説明する。その後、有機電界発光素子E L-1の作製方法を説明する。

[0186] [透明基板13]

透明基板13は、先に説明した本発明の透明電極1が設けられる基材11であり、先に説明した基材11のうち光透過性を有する透明な基材11が用いられる。

[0187] [透明電極1（アノード）]

透明電極1は、先に説明した本発明の透明電極1であり、透明基板13側から順に窒素含有層1aおよび透明電極層1bを順に成膜した構成である。ここでは特に、透明電極1はアノードとして機能するものであり、透明電極層1bが実質的なアノードとなる。

[0188] [対向電極5-1（カソード）]

対向電極5-1は、発光機能層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、有機または無機の導電性化合物、およ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、S

n O 2等の酸化物半導体などが挙げられる。

[0189] 対向電極5-1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、対向電極5-1としてのシート抵抗は、数百 $\Omega/\text{sq.}$ 以下が好ましく、膜厚は通常5 nm $\sim$ 5 μm 、好ましくは5 nm $\sim$ 200 nmの範囲で選ばれる。

[0190] 尚、この有機電界発光素子EL-1が、対向電極5-1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対向電極5-1を構成すれば良い。このような光透過性を有する対向電極5-1として、先の透明電極1を適用しても良い。この場合、透明基板13上に発光機能層3までが形成されたものを基材とし、先に説明した第1実施形態または第2実施形態の製造装置を用いてこの基材上に、窒素含有層1a、透明電極層1bをとの積層構造の透明電極1を形成すれば良い。

[0191] [発光層3c]

本発明に用いられる発光層3cは、発光材料として燐光発光化合物が含有されている。

[0192] この発光層3cは、電極または電子輸送層3dから注入された電子と、正孔輸送層3bから注入された正孔とが再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層3cの層内であっても発光層3cと隣接する層との界面であってもよい。

[0193] このような発光層3cとしては、含まれる発光材料が発光要件を満たしていれば、そ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。この場合、各発光層3c間には非発光性の中間層（図示せず）を有していることが好ましい。

[0194] 発光層3cの膜厚の総和は1 $\sim$ 100 nmの範囲にあることが好ましく、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1 $\sim$ 30 nmである。尚、発光層3cの膜厚の総和とは、発光層3c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。

[0195] 複数層を積層した構成の発光層 3 c の場合、個々の発光層の膜厚としては、1 ~ 50 nm の範囲に調整することが好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 20 nm の範囲に調整することがより好ましい。積層された複数の発光層が、青、緑、赤のそれぞれの発光色に対応する場合、青、緑、赤の各発光層の膜厚の関係については、特に制限はない。

[0196] また発光層 3 c は、複数の発光材料を混合してもよく、また燐光発光材料と蛍光発光材料（蛍光ドーパント、蛍光性化合物ともいう）を同一発光層 3 c 中に混合して用いてもよい。

[0197] 発光層 3 c の構成として、ホスト化合物（発光ホスト等ともいう）、発光材料（発光ドーパント化合物ともいう）を含有し、発光材料より発光させることが好ましい。

[0198] （ホスト化合物）

発光層 3 c に含有されるホスト化合物としては、室温（25℃）における燐光発光の燐光量子収率が 0.1 未満の化合物が好ましい。さらに好ましくは燐光量子収率が 0.01 未満である。また、発光層 3 c 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。

[0199] 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、有機電界発光素子 EL-1 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。

[0200] 用いられるホスト化合物としては、従来公知の低分子化合物でも、繰り返し単位をも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（蒸着重合性発光ホスト）でもよい。

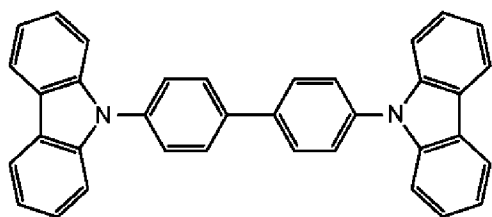
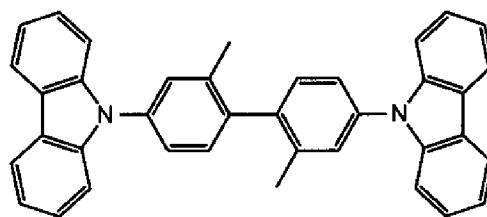
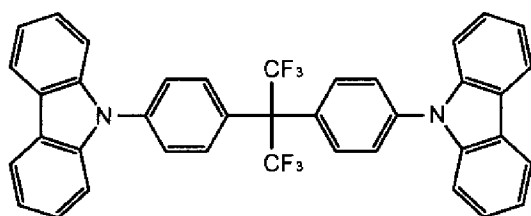
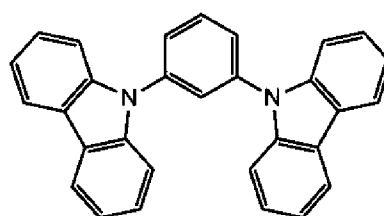
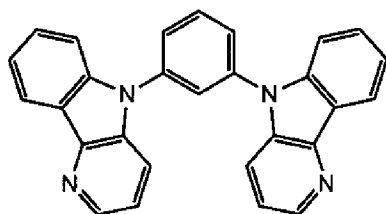
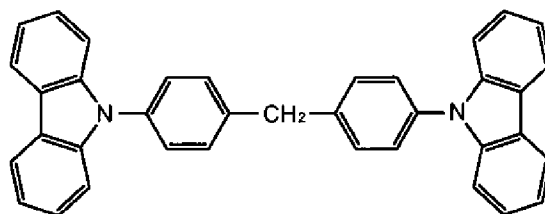
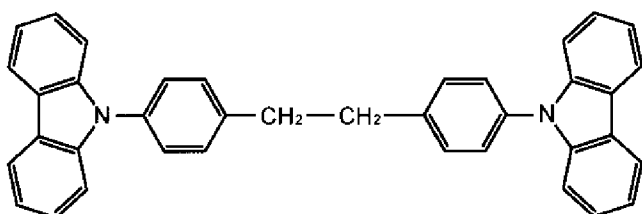
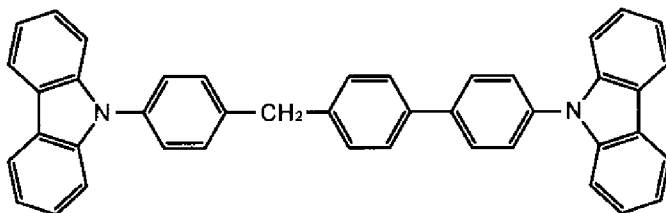
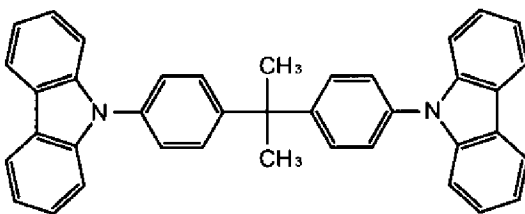
[0201] 公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有しつつ、発光の長波長化を防ぎ、かつ高 T_g（ガラス転移温度）化合物が好ましい。ここでいうガラス転移点（T_g）とは、DSC（Differential Scanning Calorimetry：示差走査熱量法）を用いて、J

IS-K-7121に準拠した方法により求められる値である。

[0202] 以下に、本発明で用いることのできるホスト化合物の具体例（H1～H79）を示すが、これらに限定されない。なお、ホスト化合物H68～H79において、 x 及び y はランダム共重合体の比率を表す。その比率は、例えば、 $x : y = 1 : 10$ などとすることができる。

[0203]

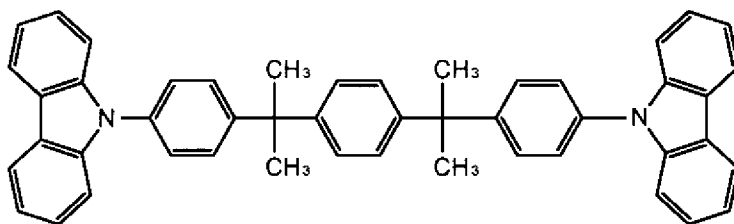
[化39]

H1**H2****H3****H4****H5****H6****H7****H8****H9**

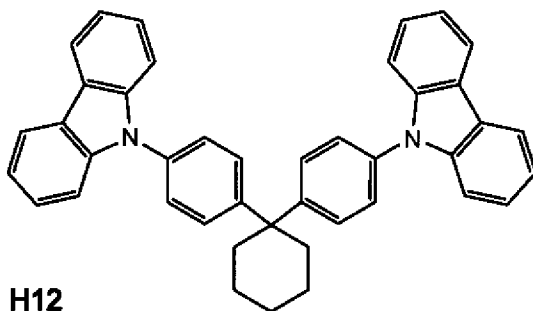
[0204]

[化40]

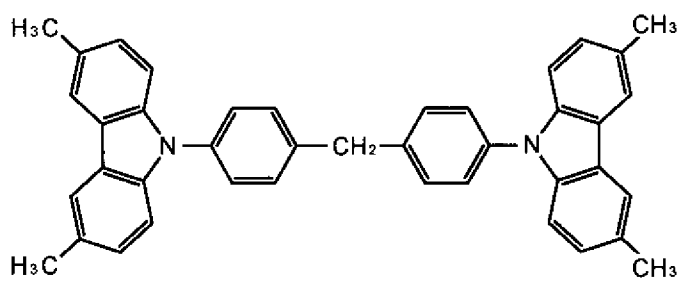
H10



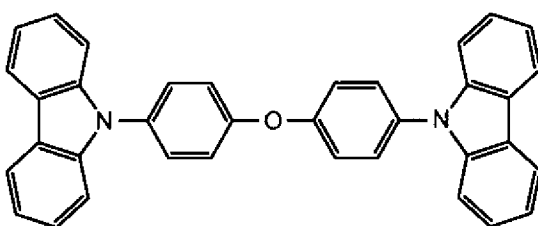
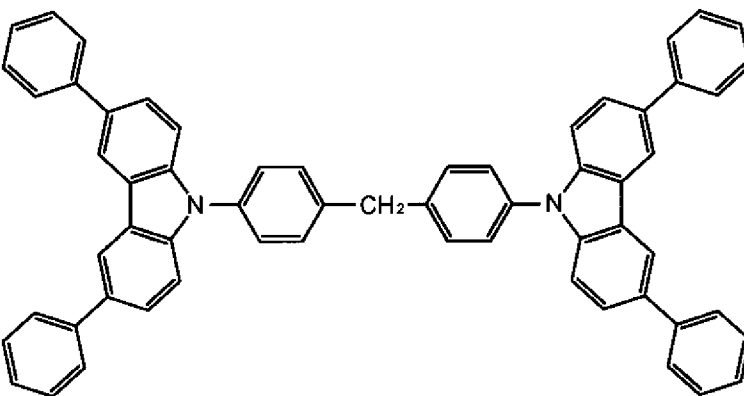
H11



H12

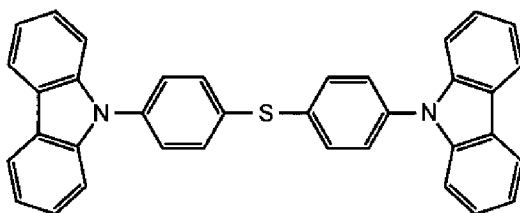
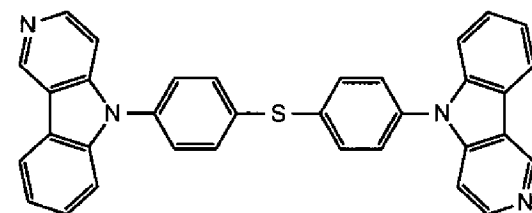
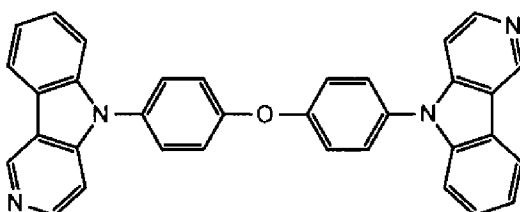
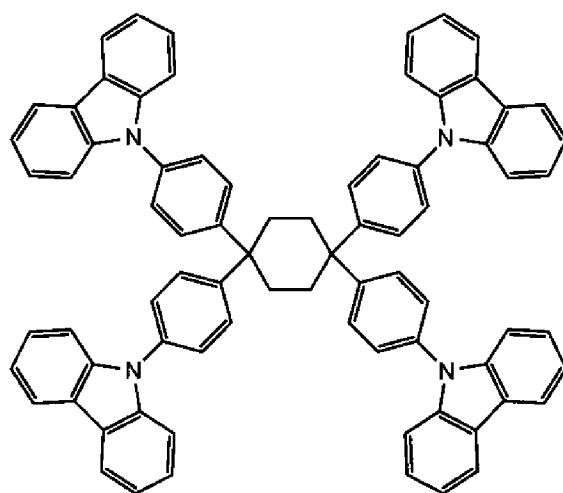
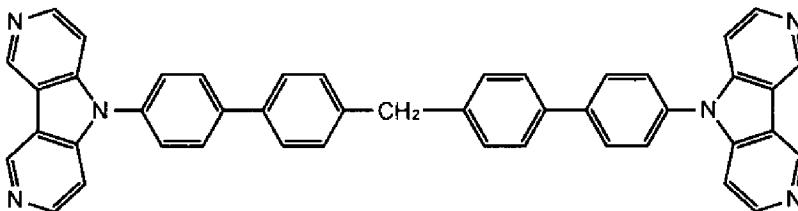
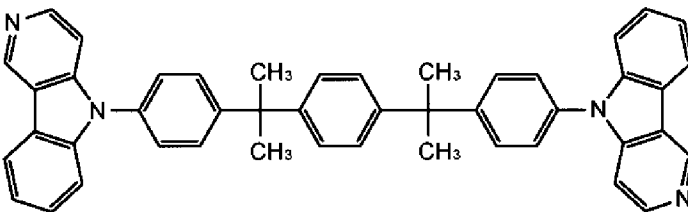
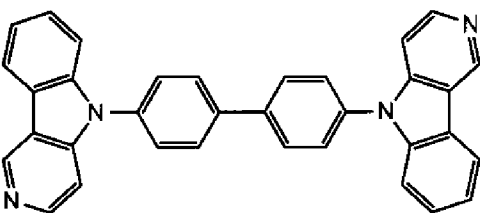
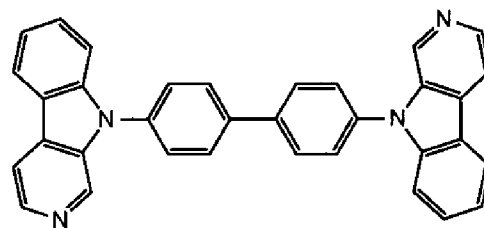


H13

**H14**

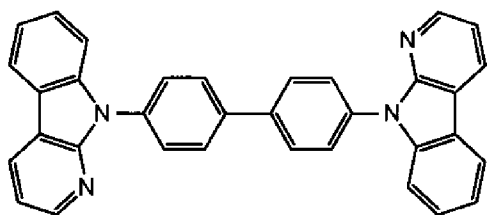
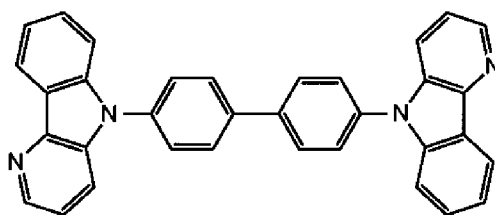
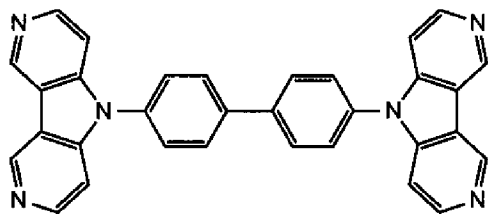
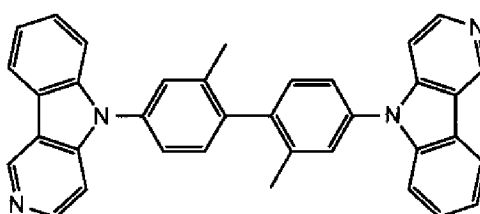
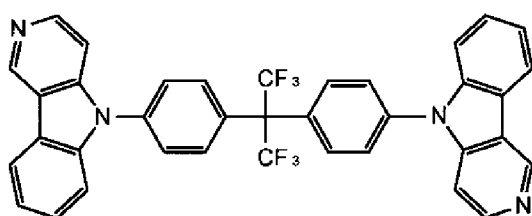
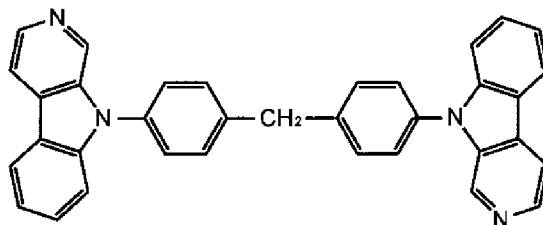
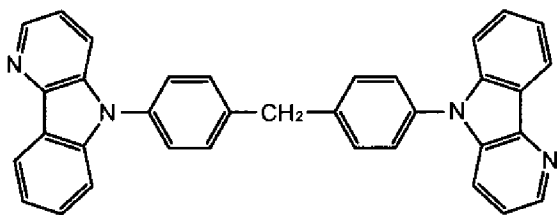
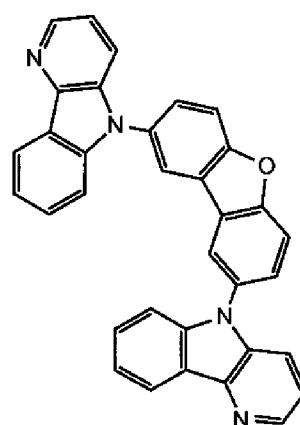
[0205]

[化41]

H15**H16****H17****H18****H19****H20****H21****H22**

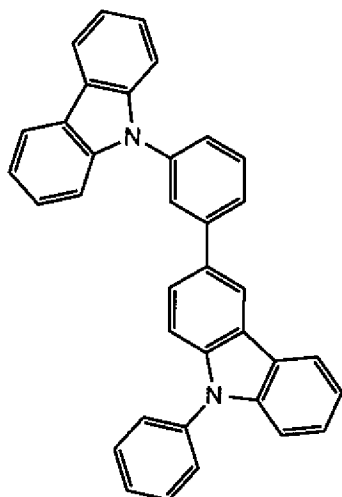
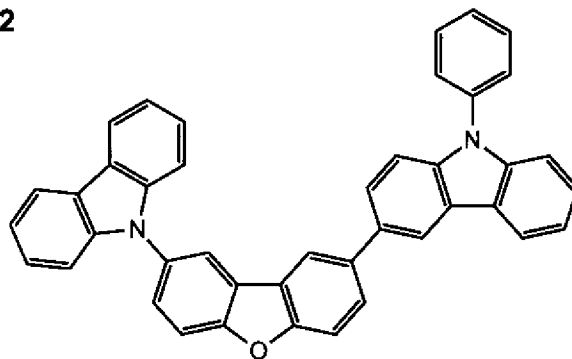
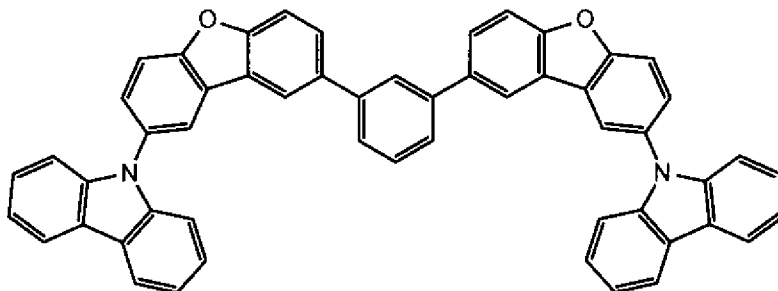
[0206]

[化42]

H23**H24****H25****H26****H27****H28****H29****H30**

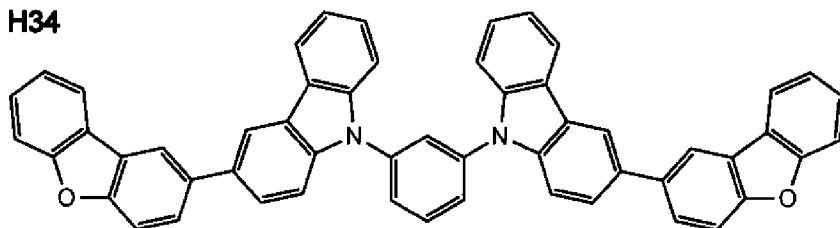
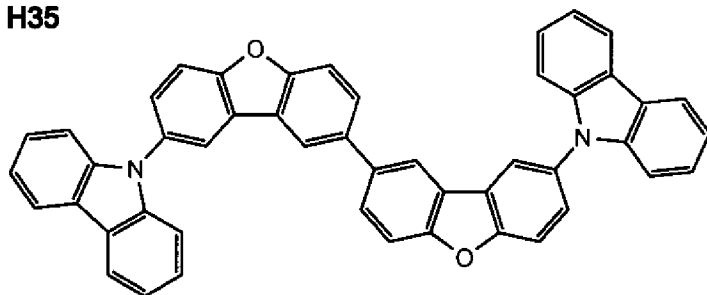
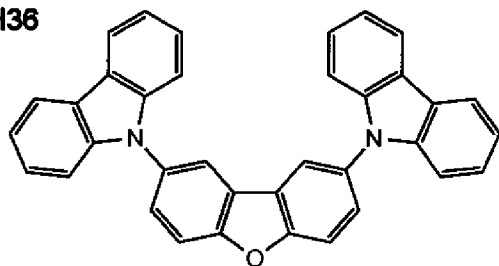
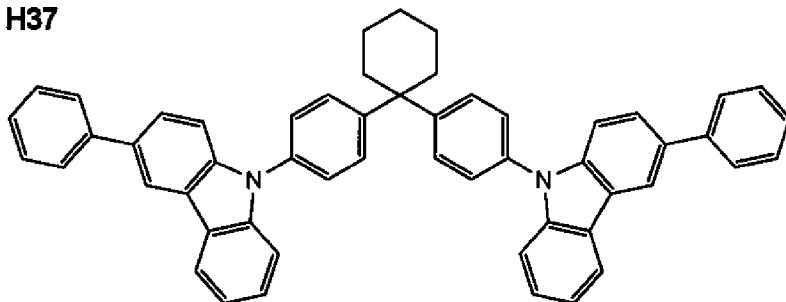
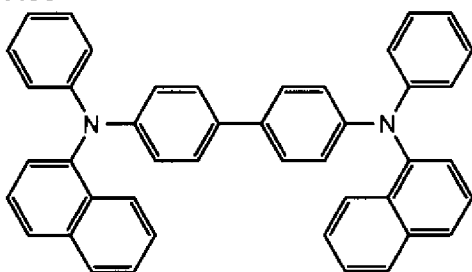
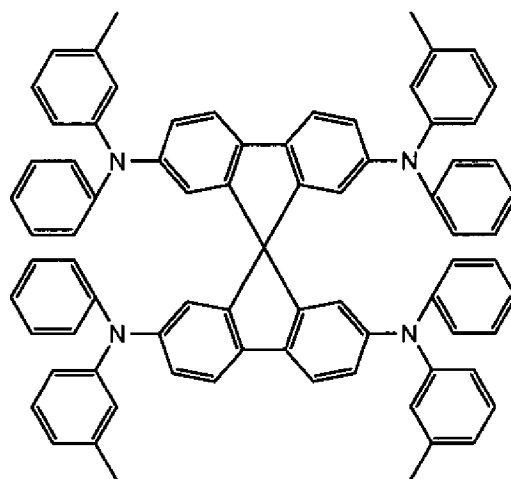
[0207]

[化43]

H31**H32****H33**

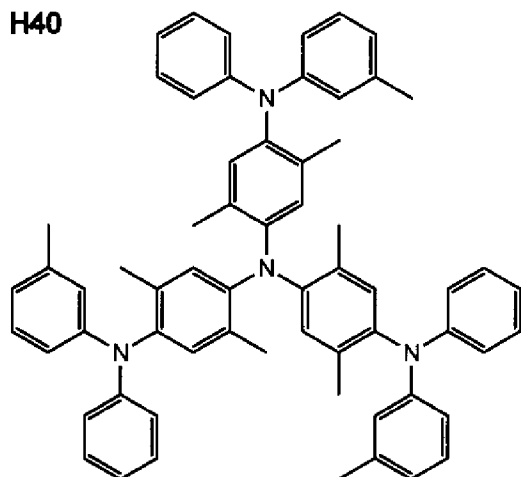
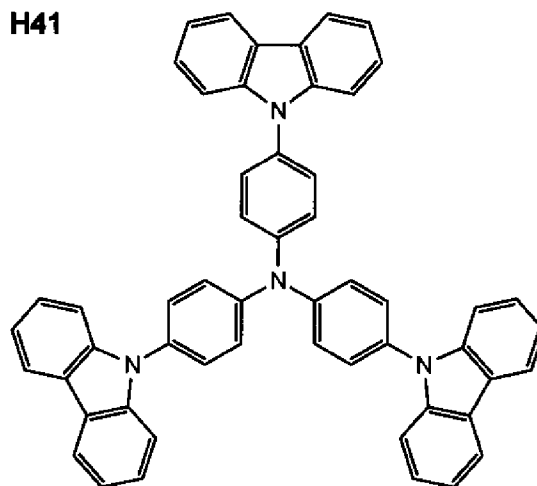
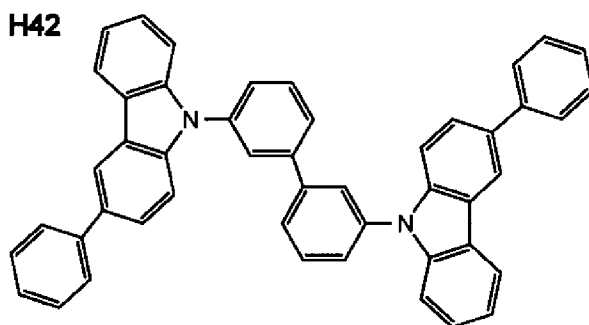
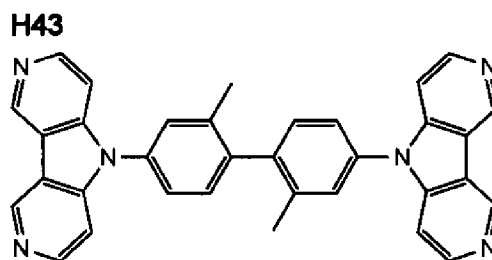
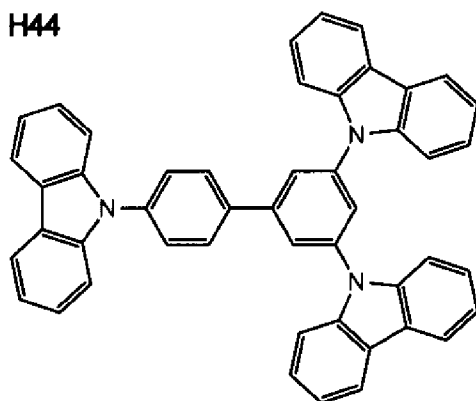
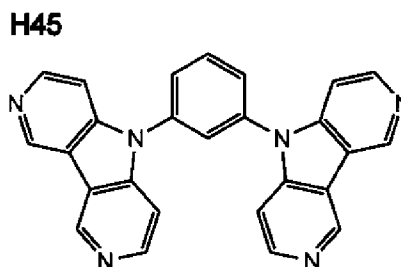
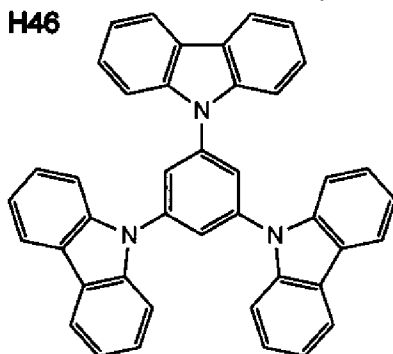
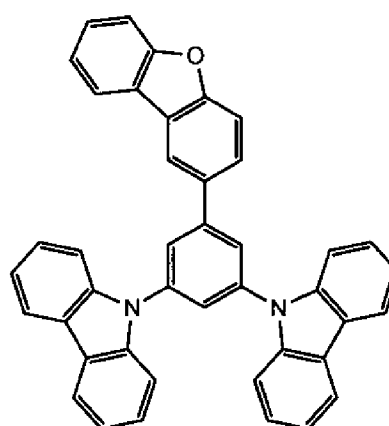
[0208]

[化44]

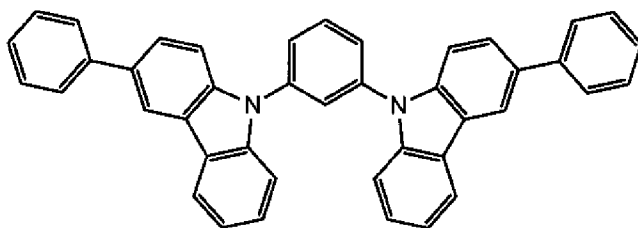
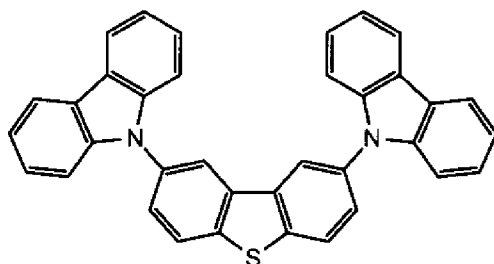
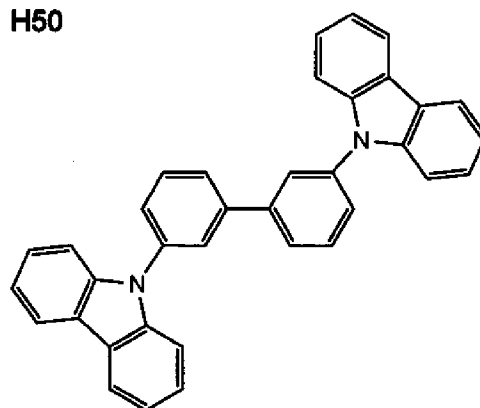
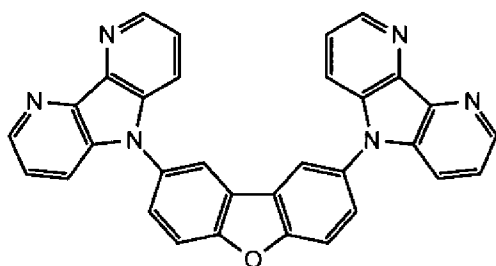
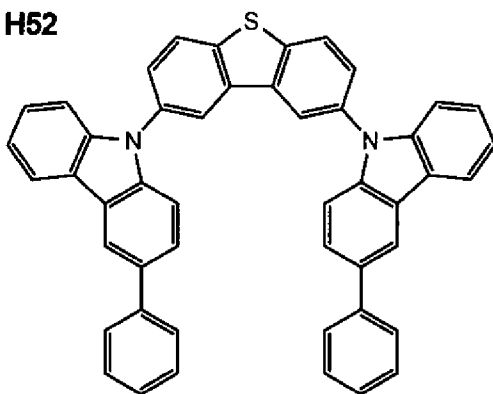
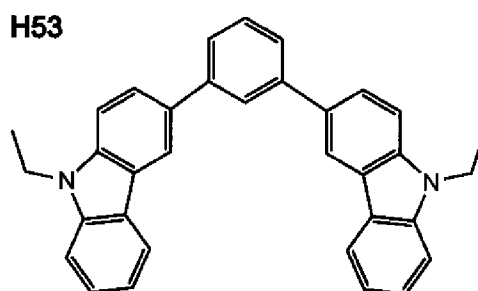
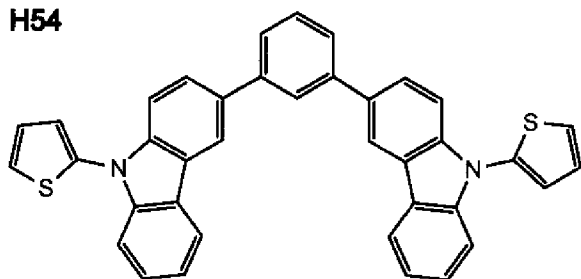
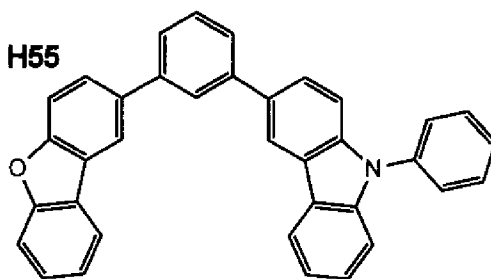
H34**H35****H36****H37****H38****H39**

[0209]

[化45]

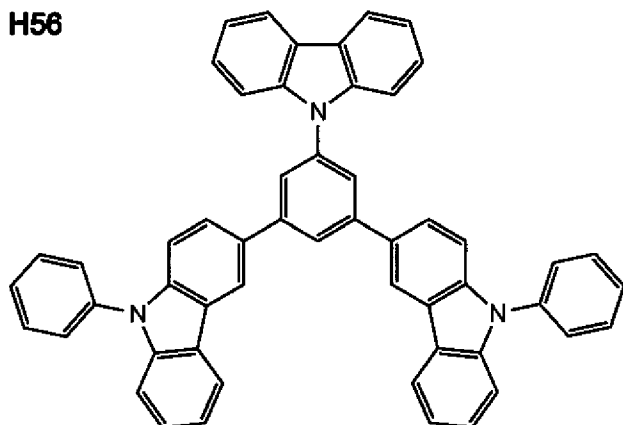
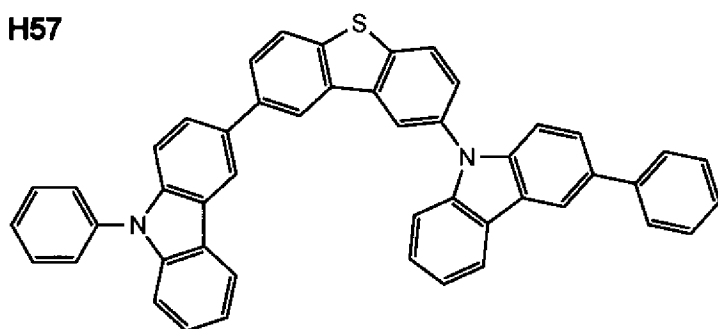
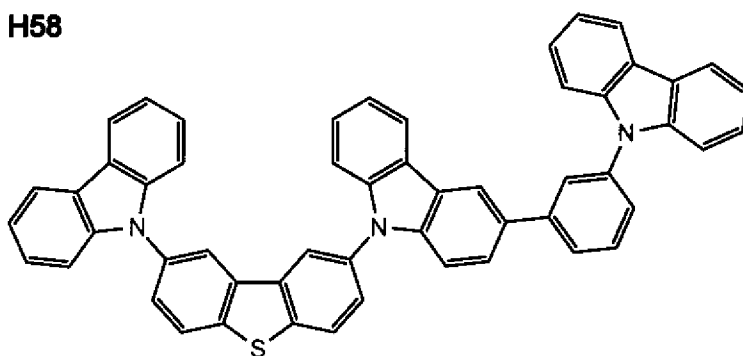
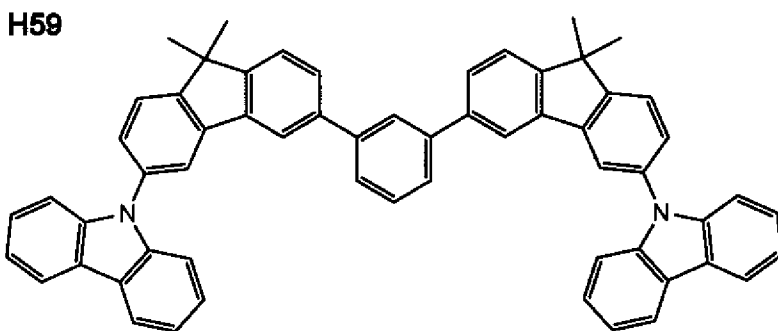
H40**H41****H42****H43****H44****H45****H46****H47**

[0210] [化46]

H48**H49****H50****H51****H52****H53****H54****H55**

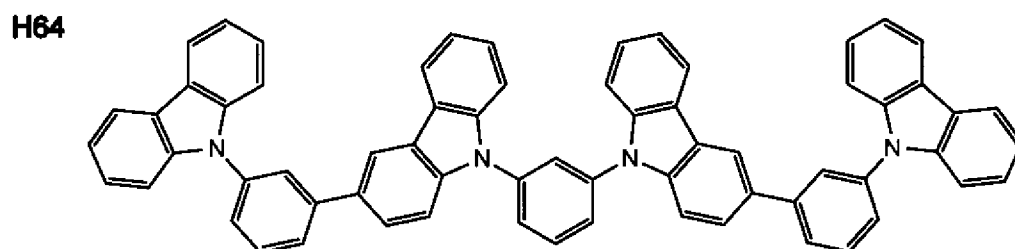
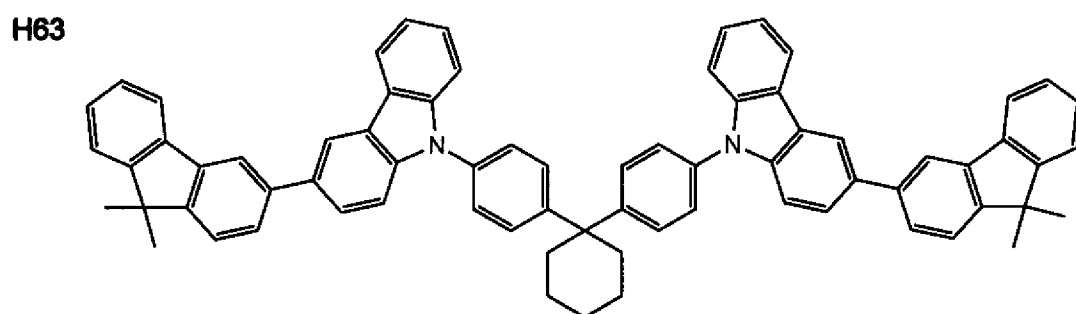
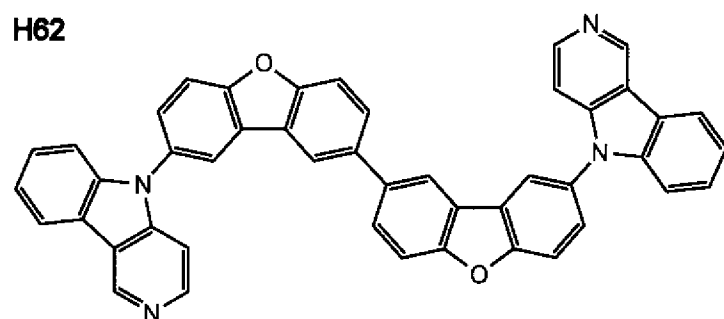
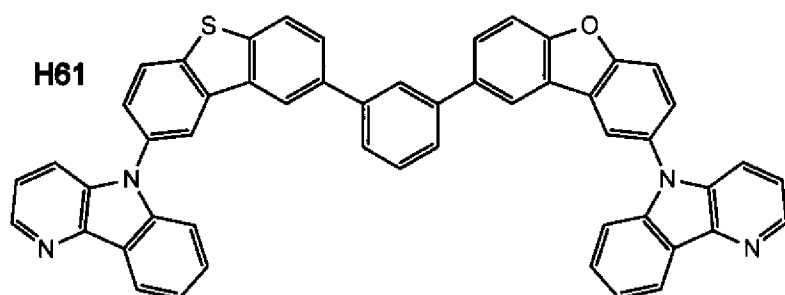
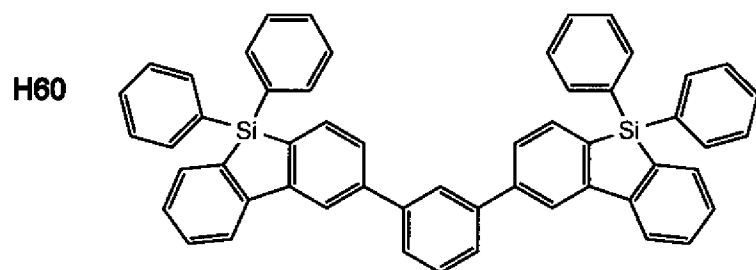
[0211]

[化47]

H56**H57****H58****H59**

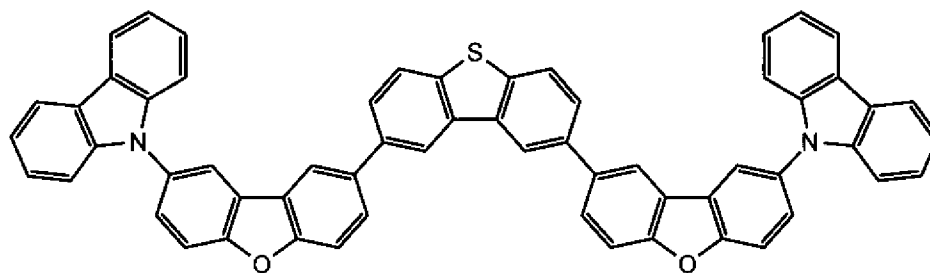
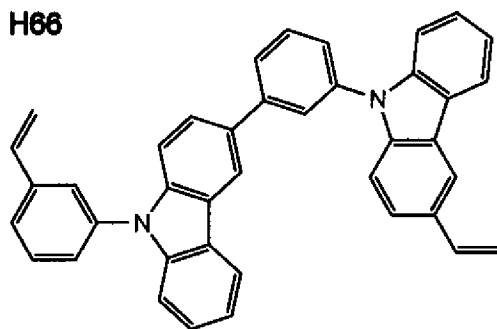
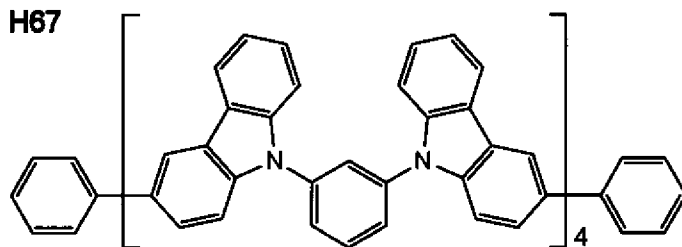
[0212]

[化48]



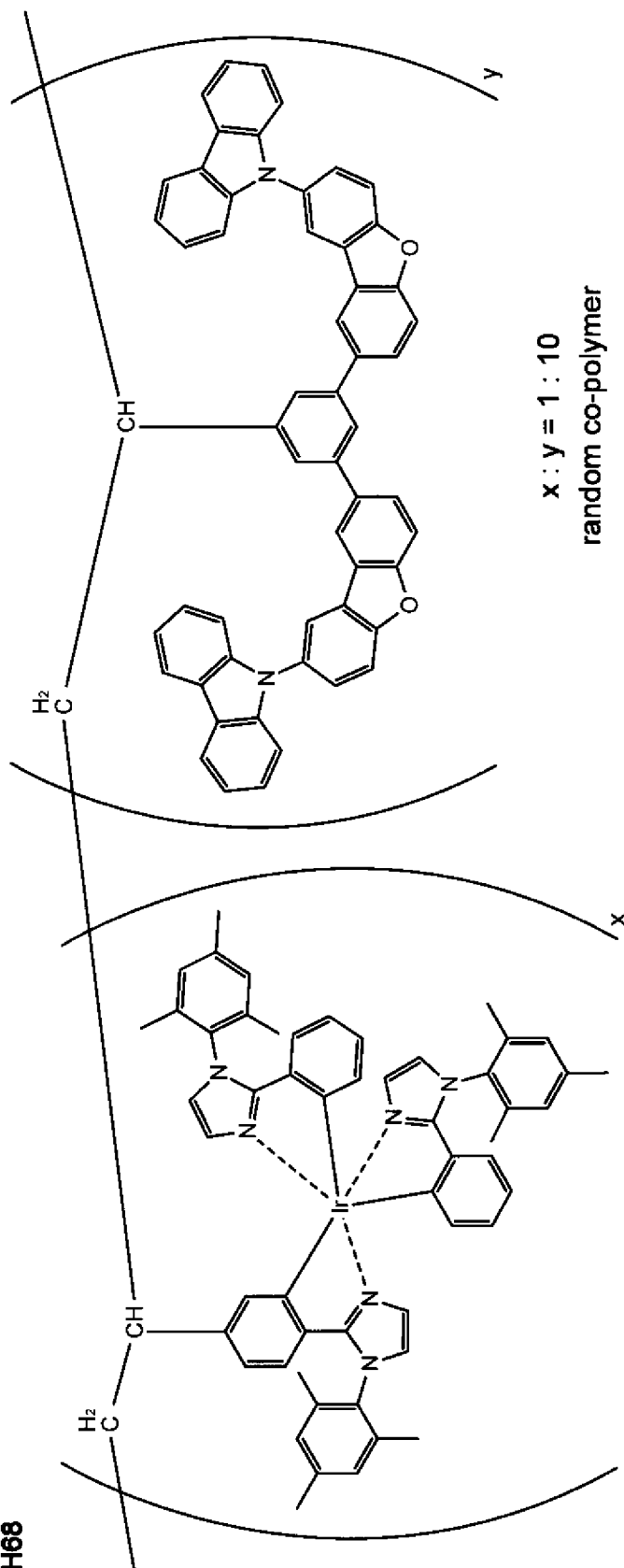
[0213]

[化49]

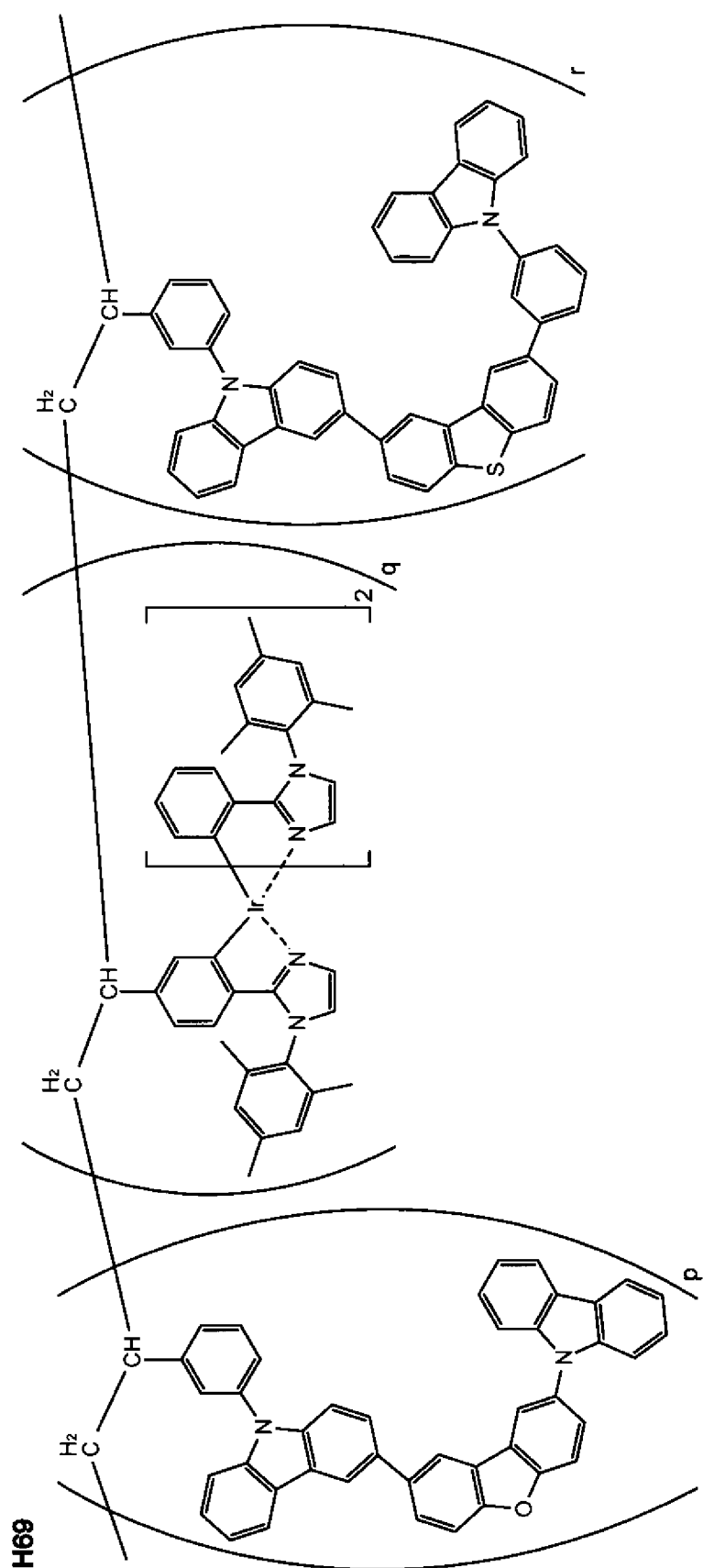
H65**H66****H67**

[0214]

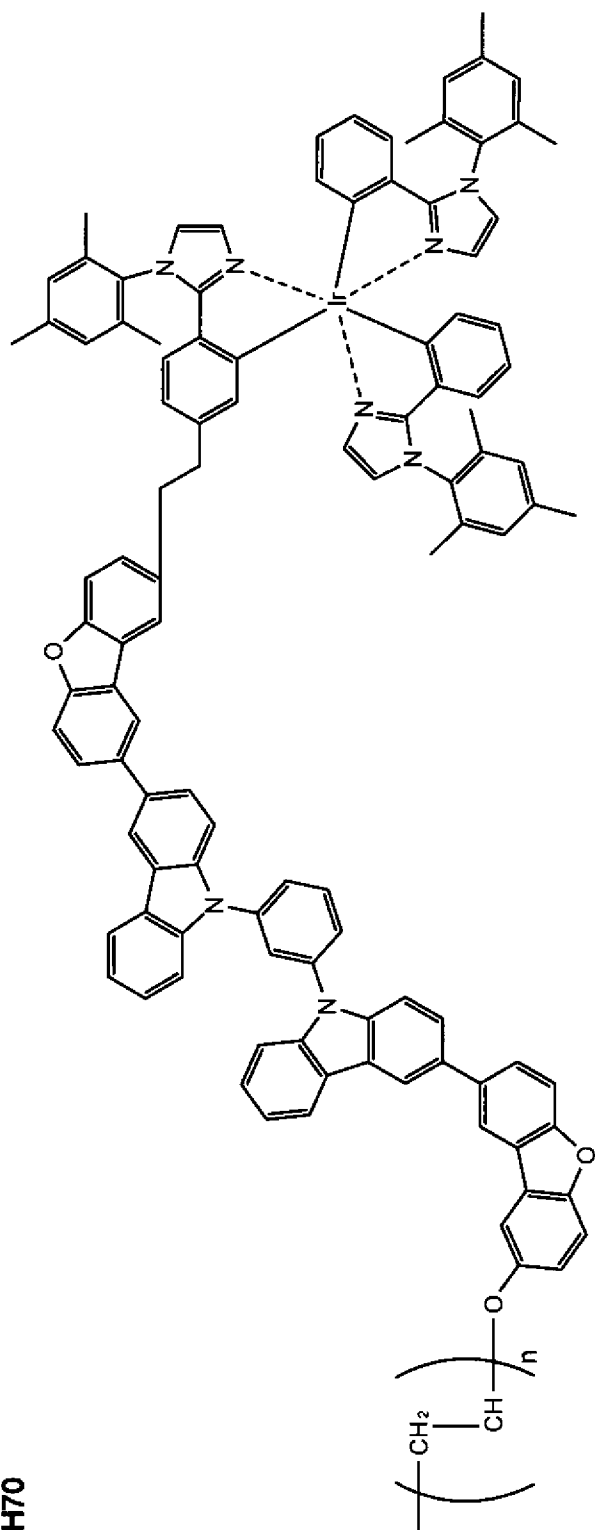
[化50]



[0215] [化51]



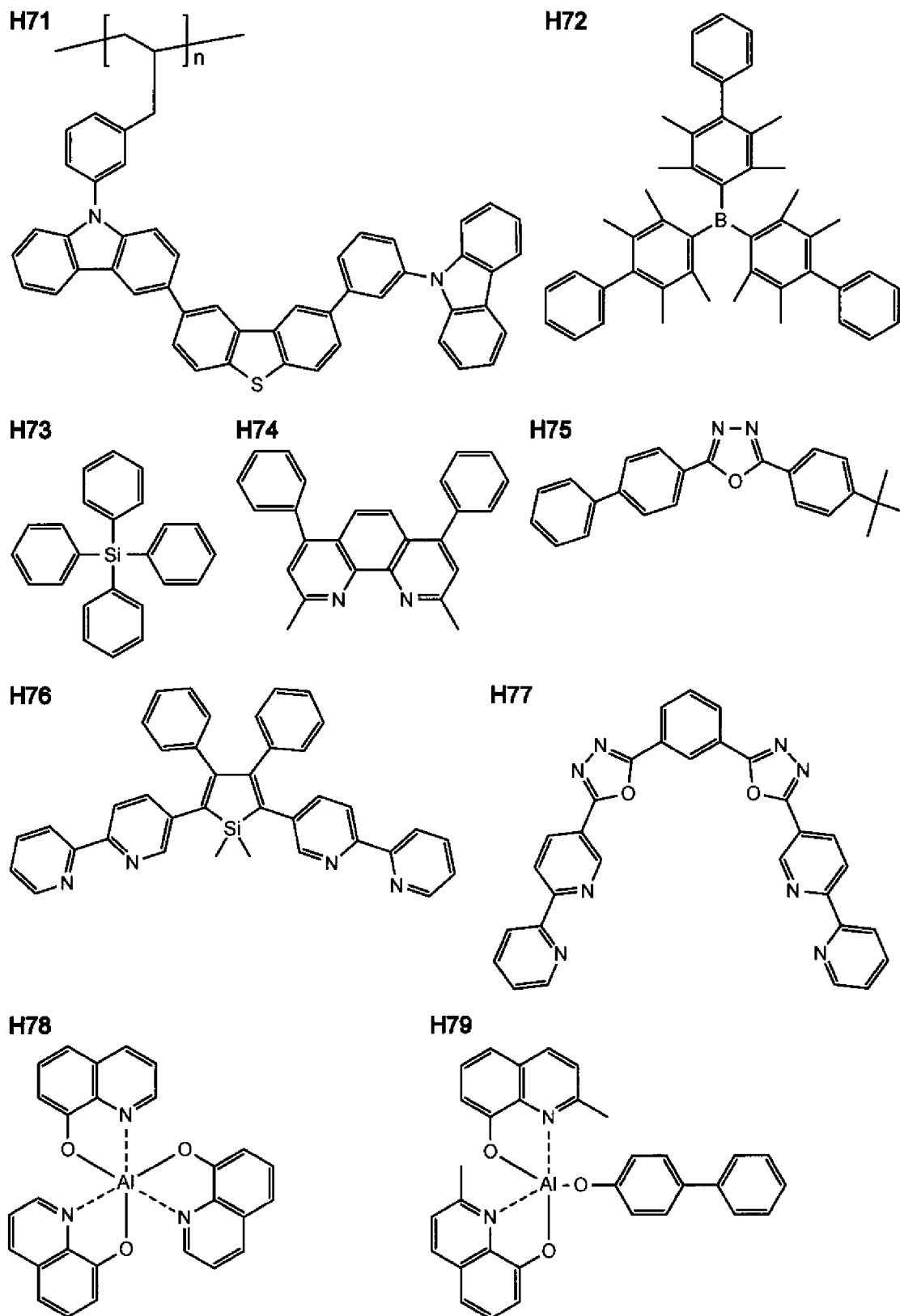
[0216] [化52]



H70

[0217]

[化53]



[0218] 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

物を用いることもできる。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2002-234888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。

[0219] (発光材料)

本発明で用いることのできる発光材料としては、燐光発光性化合物（燐光性化合物、燐光発光材料ともいう）が挙げられる。

[0220] 燐光発光性化合物とは、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℃）にて燐光発光する化合物であり、燐光量子収率が25℃において0.01以上の化合物であると定義されるが、好ましい燐光量子収率は0.1以上である。

[0221] 上記燐光量子収率は、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。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明において燐光発光性化合物を用いる場合、任意の溶媒のいずれかにおいて上記燐光量子収率（0.01以上）が達成できればよい。

[0222] 燐光発光性化合物の発光の原理としては2種挙げられる。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、このエネルギーを燐光発光性化合物に移動させることで燐光発光性化合物からの発光を得るというエネルギー移動型であり、もう一つは、燐光発光性化合物がキャリアトラップとなり、燐光発光性化合物上でキャリアの再結合が起こり燐光発光性化合物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。いずれの場合においても、燐光発光性化合物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となる。

[0223] 燐光発光性化合物は、一般的な有機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。

[0224] 本発明においては、少なくとも一つの発光層3cに2種以上の燐光発光性化合物を含有していてもよく、発光層3cにおける燐光発光性化合物の濃度比が発光層3cの厚さ方向で変化していてもよい。

[0225] 燐光発光性化合物は好ましくは発光層3cの総量に対し0.1体積%以上30体積%未満である。

[0226] （一般式（5）で表される化合物）

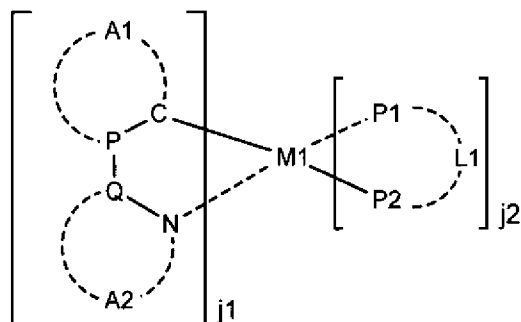
発光層3cに含まれる化合物（燐光発光性化合物）は、下記一般式（5）で表される化合物であることが好ましい。

[0227] なお、一般式（5）で表される燐光発光性化合物（燐光発光性の金属錯体ともいう）は、有機電界発光素子EL-1の発光層3cに発光ドーパントとして含有されることが好ましい態様であるが、発光層3c以外の発光機能層に含有されていてもよい。

[0228]

[化54]

一般式 (5)



[0229] 上記一般式 (5) 中、P、Qは、各々炭素原子または窒素原子を表し、A 1はP-Cと共に芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する原子群を表す。A 2はQ-Nと共に芳香族複素環を形成する原子群を表す。P 1-L 1-P 2は2座の配位子を表し、P 1、P 2は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L 1はP 1、P 2と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。j 1は1~3の整数を表し、j 2は0~2の整数を表すが、j 1+j 2は2または3である。M 1は元素周期表における8族~10族の遷移金属元素を表す。

[0230] 一般式 (5) において、P、Qは、各々炭素原子または窒素原子を表す。

[0231] そして、一般式 (5) において、A 1が、P-Cと共に形成す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、フルオラントレン環、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。

[0232] これらの環はさらに、一般式 (1) において、Y 1で表される置換基を有してもよい。

[0233] 一般式 (5) において、A 1が、P-Cと共に形成する芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、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、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、フタラジン環、カルバゾール環、アザカルバゾール環等が挙げられる。

[0234] ここで、アザカルバゾール環とは、前記カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が1つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。

[0235] これらの環はさらに、一般式(1)において、Y1で表される置換基を有してもよい。

[0236] 一般式(5)において、A2が、Q-Nと共に形成する芳香族複素環としては、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、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、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

[0237] これらの環はさらに、一般式(1)において、Y1で表される置換基を有してもよい。

[0238] 一般式(5)において、P1-L1-P2は2座の配位子を表し、P1、P2は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L1はP1、P2と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。

[0239] P1-L1-P2で表される2座の配位子としては、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、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

[0240] 一般式(5)において、j1は1~3の整数を表し、j2は0~2の整数を表すが、j1+j2は2または3を表す、中でも、j2は0である場合が好ましい。

[0241] 一般式(5)において、M1は元素周期表における8族~10族の遷移金

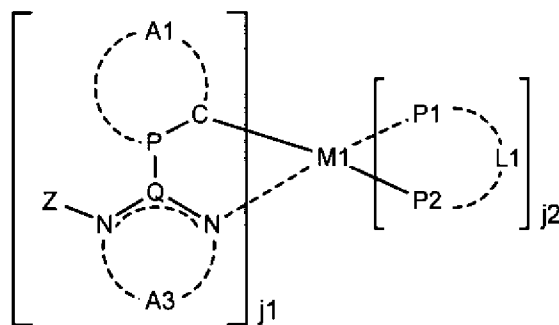
属元素（単に遷移金属ともいう）が用いられるが、中でも、イリジウム好ましい。

[0242] （一般式（6）で表される化合物）

一般式（5）で表される化合物の中でも、下記一般式（6）で表される化合物であることがさらに好ましい。

[0243] [化55]

一般式(6)



[0244] 上記一般式（6）式中、 Z は、炭化水素環基または複素環基を表す。 P 、 Q は、各々炭素原子または窒素原子を表し、 $A1$ は $P-C$ と共に芳香族炭化水素環または芳香族複素環を形成する原子群を表す。 $A3$ は $-C(R01)=C(R02)-$ 、 $-N=C(R02)-$ 、 $-C(R01)=N-$ または $-N=N-$ を表し、 $R01$ 、 $R02$ は、各々水素原子または置換基を表す。 $P1-L1-P2$ は2座の配位子を表し、 $P1$ 、 $P2$ は各々独立に炭素原子、窒素原子、または酸素原子を表す。 $L1$ は $P1$ 、 $P2$ と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。 $j1$ は1～3の整数を表し、 $j2$ は0～2の整数を表すが、 $j1+j2$ は2または3である。 $M1$ は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。

[0245] 一般式（6）において、 Z で表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でもよく、一般式（1）において、 $Y1$ で表される置換基を有してもよい。

[0246] また、芳香族炭化水素環基（芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう）としては、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、ビフェニリル基等が挙げられる。

[0247] これらの基は、無置換でもよく、一般式（1）において、Y₁で表される置換基を有してもよい。

[0248] 一般式（6）において、Zで表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、エポキシ環、アジリジン環、チラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、ε-カプロラクトン環、ε-カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、1,3-ジオキサン環、1,4-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-1,1-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビシクロ[2,2,2]-オクタン環等から導出される基を挙げられる。

[0249] これらの基は、無置換でもよく、一般式（1）において、Y₁で表される置換基を有してもよい。

[0250] 芳香族複素環基としては、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、フタラジニル基等が挙げられる。

[0251] これらの基は、無置換でもよく、一般式（１）において、Y 1で表される置換基を有してもよい。

[0252] 好ましくは、Zで表される基は芳香族炭化水素環基または芳香族複素環基である。

[0253] 一般式（６）において、A 1が、P-Cと共に形成す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、フルオラントレン環、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。

[0254] これらの環はさらに、一般式（１）において、Y 1で表される置換基を有してもよい。

[0255] 一般式（６）において、A 1がP-Cと共に形成する芳香族複素環としては、フラン環、チオフェン環、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、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、フタラジン環、カルバゾール環、カルボリン環、アザカルバゾール環等が挙げられる。

[0256] ここで、アザカルバゾール環とは、前記カルバゾール環を構成するベンゼン環の炭素原子が１つ以上窒素原子で置き換わったものを示す。

[0257] これらの環はさらに、一般式（１）において、Y 1で表される置換基を有

してもよい。

[0258] 一般式(6)のA3で表される、 $-C(R01)=C(R02)-$ 、 $-N=C(R02)-$ 、 $-C(R01)=N-$ において、R01、R02で各々表される置換基は、一般式(1)において、Y1で表される置換基と同義である。

[0259] 一般式(6)において、 $P1-L1-P2$ で表される2座の配位子としては、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、ピラザボール、アセチルアセトン、ピコリン酸等が挙げられる。

[0260] また、 $j1$ は1～3の整数を表し、 $j2$ は0～2の整数を表すが、 $j1+j2$ は2または3を表す、中でも、 $j2$ は0である場合が好ましい。

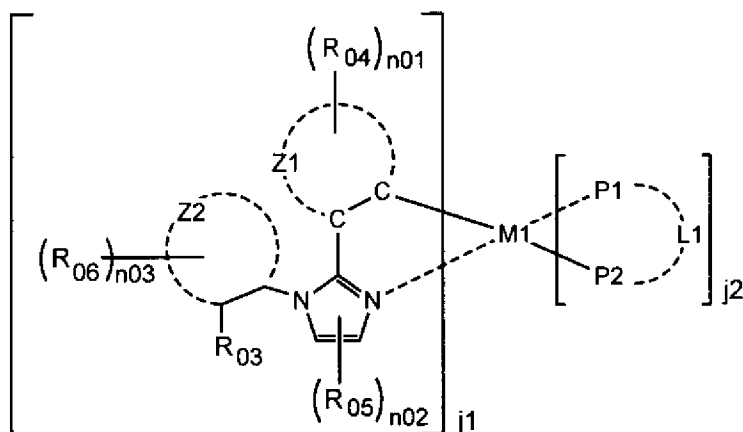
[0261] 一般式(6)において、M1で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素(単に遷移金属ともいう)は、一般式(5)において、M1で表される元素周期表における8族～10族の遷移金属元素と同義である。

[0262] (一般式(7)で表される化合物)

上記一般式(6)で表される化合物の好ましい態様の一つとして、下記一般式(7)で表される化合物が挙げられる。

[0263] [化56]

一般式(7)



[0264] 上記一般式(7)式中、R03は置換基を表し、R04は水素原子または置換基を表し、複数のR04は互いに結合して環を形成してもよい。 $n01$

は1～4の整数を表す。R O 5は水素原子または置換基を表し、複数のR O 5は互いに結合して環を形成してもよい。n O 2は1～2の整数を表す。R O 6は水素原子または置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。n O 3は1～4の整数を表す。Z 1はC—Cと共に6員の芳香族炭化水素環もしくは、5員または6員の芳香族複素環を形成するのに必要な原子群を表す。Z 2は炭化水素環基または複素環基を形成するのに必要な原子群を表す。P 1—L 1—P 2は2座の配位子を表し、P 1、P 2は各々独立に炭素原子、窒素原子または酸素原子を表す。L 1はP 1、P 2と共に2座の配位子を形成する原子群を表す。j 1は1～3の整数を表し、j 2は0～2の整数を表すが、j 1 + j 2は2または3である。M 1は元素周期表における8族～10族の遷移金属元素を表す。R O 3とR O 6、R O 4とR O 6及びR O 5とR O 6は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0265] 一般式(7)において、R O 3、R O 4、R O 5、R O 6で各々表される置換基は、一般式(1)において、Y 1で表される置換基と同義である。

[0266] 一般式(7)において、Z 1がC—Cと共に形成する6員の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環等が挙げられる。

[0267] これらの環はさらに、一般式(1)において、Y 1で表される置換基を有してもよい。

[0268] 一般式(7)において、Z 1がC—Cと共に形成する5員または6員の芳香族複素環としては、例えば、オキサゾール環、オキサジアゾール環、オキサトリアゾール環、イソオキサゾール環、テトラゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、イソチアゾール環、チオフエン環、フラン環、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、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環等が挙げられる。

[0269] これらの環はさらに、一般式(1)において、Y 1で表される置換基を有してもよい。

[0270] 一般式(7)において、Z 2で表される炭化水素環基としては、非芳香族炭化水素環基、芳香族炭化水素環基が挙げられ、非芳香族炭化水素環基とし

ては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でもよく、一般式（１）において、Ｙ１で表される置換基を有してもよい。

[0271] また、芳香族炭化水素環基（芳香族炭化水素基、アリール基等ともいう）としては、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、ビフェニリル基等が挙げられる。これらの基は、無置換でもよく、一般式（１）において、Ｙ１で表される置換基を有してもよい。

[0272] 一般式（７）において、Ｚ２で表される複素環基としては、非芳香族複素環基、芳香族複素環基等が挙げられ、非芳香族複素環基としては、例えば、エポキシ環、アジリジン環、チラン環、オキセタン環、アゼチジン環、チエタン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、ピロリジン環、ピラゾリジン環、イミダゾリジン環、オキサゾリジン環、テトラヒドロチオフェン環、スルホラン環、チアゾリジン環、 ϵ -カプロラクトン環、 ϵ -カプロラクタム環、ピペリジン環、ヘキサヒドロピリダジン環、ヘキサヒドロピリミジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、１，３-ジオキサン環、１，４-ジオキサン環、トリオキサン環、テトラヒドロチオピラン環、チオモルホリン環、チオモルホリン-１，１-ジオキシド環、ピラノース環、ジアザビシクロ〔２，２，２〕-オクタン環等から導出される基を挙げることができる。これらの基は無置換でもよく、また、一般式（１）において、Ｙ１で表される置換基を有してもよい。

[0273] 芳香族複素環基としては、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、フタラジニル基等が挙げられる。

[0274] これらの環は無置換でもよく、さらに、一般式（１）において、 Y_1 で表される置換基を有してもよい。

[0275] 一般式（７）において、 Z_1 及び Z_2 で形成される基としては、ベンゼン環が好ましい。

[0276] 一般式（７）において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される２座の配位子は、一般式（５）において、 $P_1-L_1-P_2$ で表される２座の配位子と同義である。

[0277] 一般式（７）において、 M_1 で表される元素周期表における８族～１０族の遷移金属元素は、一般式（５）において、 M_1 で表される元素周期表における８族～１０族の遷移金属元素と同義である。

[0278] また、燐光発光性化合物は、有機電界発光素子EL-1の発光層3c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。

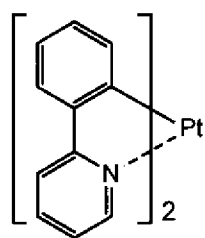
[0279] 本発明に係る燐光発光性化合物は、好ましくは元素の周期表で８～１０族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくはイリジウム化合物、オスミウム化合物、または白金化合物（白金錯体系化合物）、希土類錯体であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

[0280] 本発明に係る燐光発光性化合物の具体例（ $P_{t-1} \sim P_{t-3}$ 、 $A-1$ 、 $I_{r-1} \sim I_{r-50}$ ）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、これらの化合物において、 m 及び n は繰り返し数を表す。

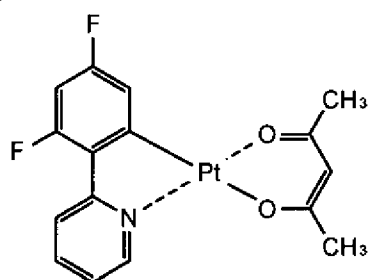
[0281]

[化57]

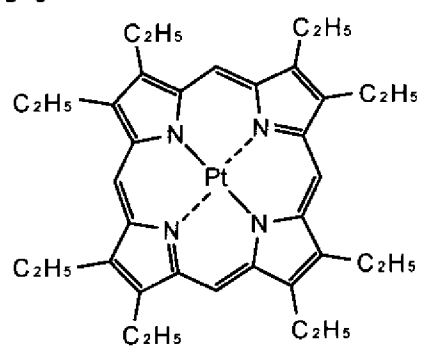
Pt-1



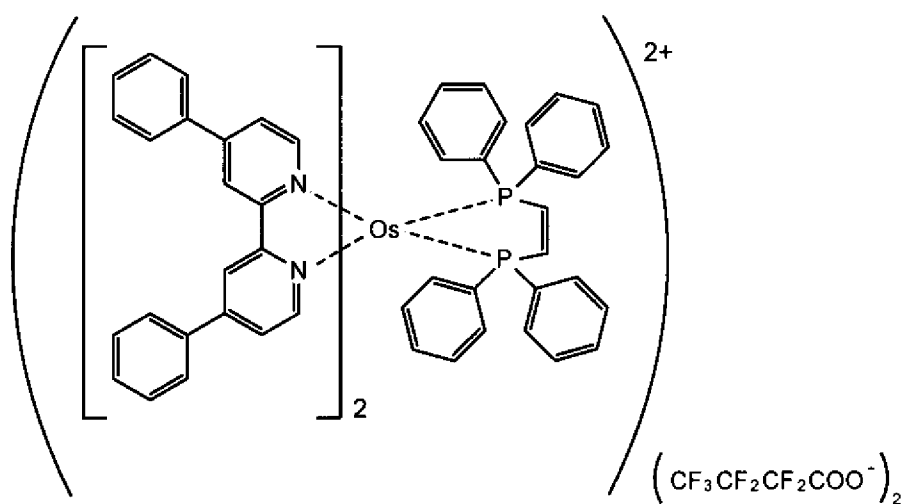
Pt-2



Pt-3



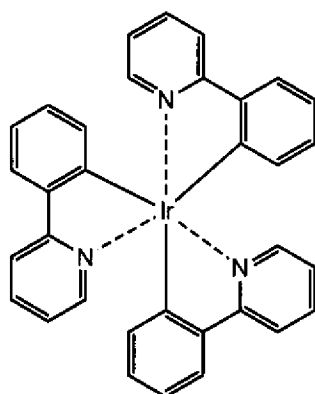
A-1



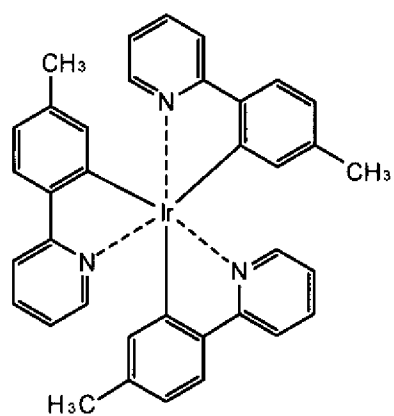
[0282]

[化58]

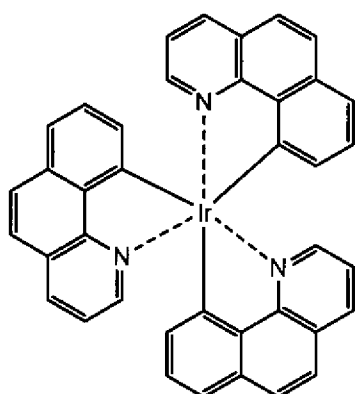
Ir-1



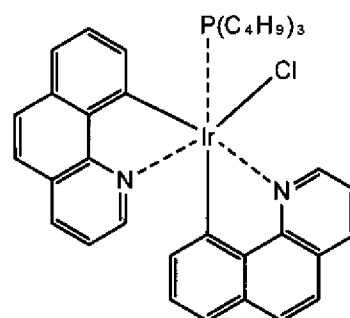
Ir-2



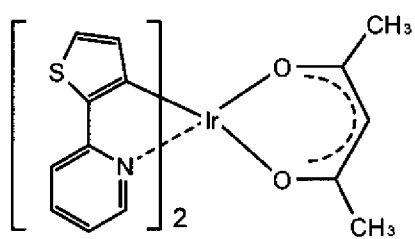
Ir-3



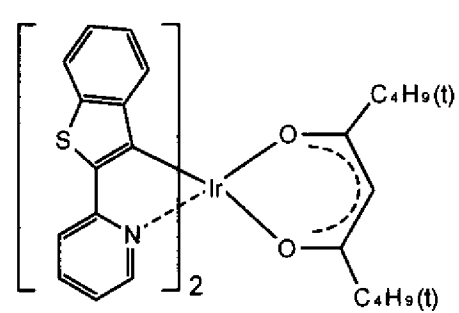
Ir-4



Ir-5



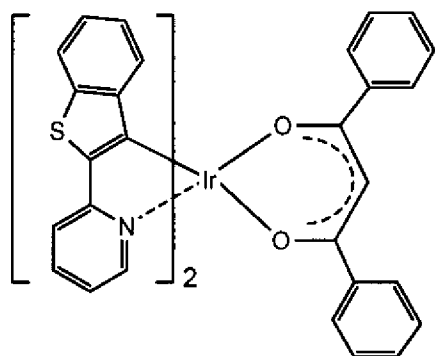
Ir-6



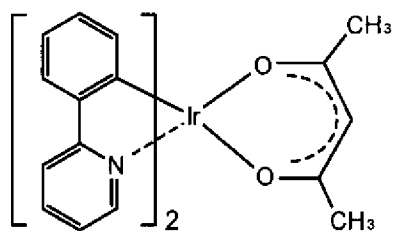
[0283]

[化59]

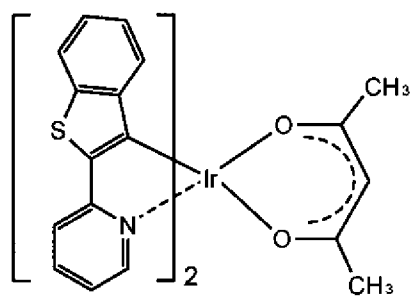
Ir-7



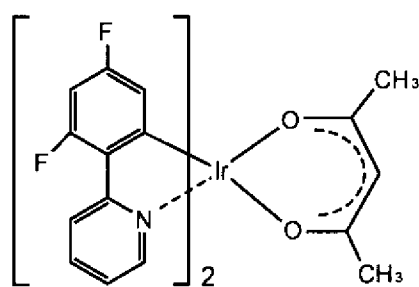
Ir-8



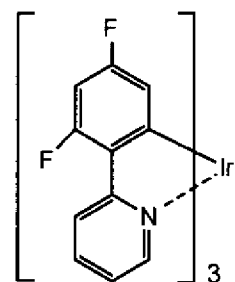
Ir-9



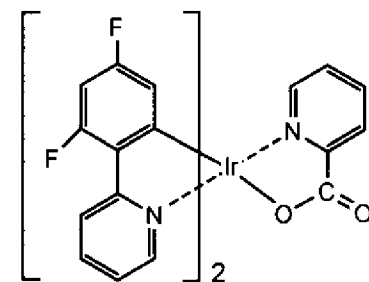
Ir-10



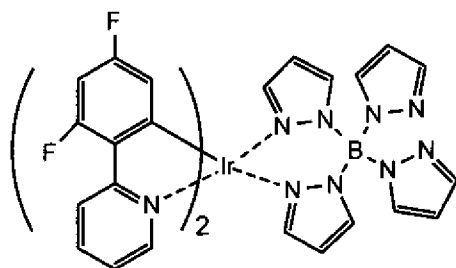
Ir-11



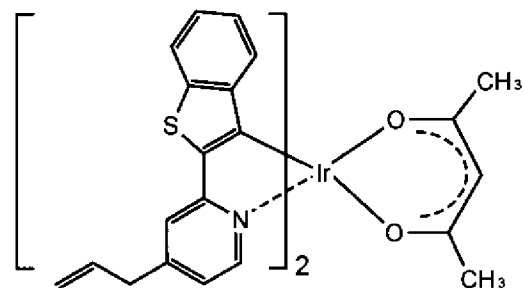
Ir-12



Ir-13



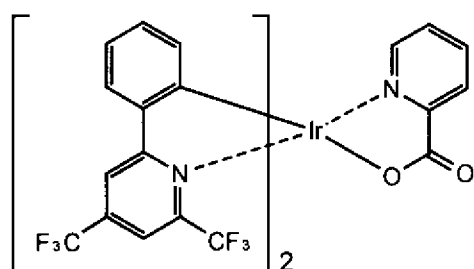
Ir-14



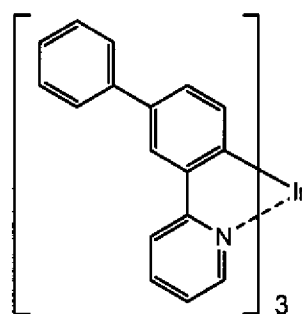
[0284]

[化60]

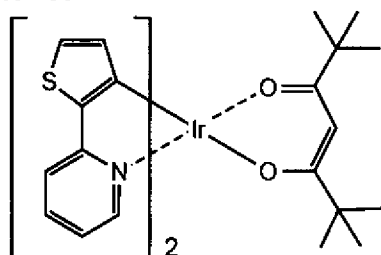
Ir-15



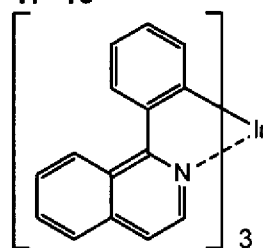
Ir-16



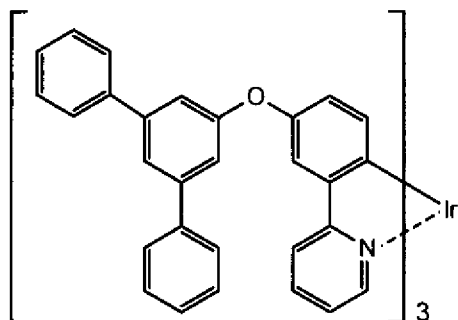
Ir-17



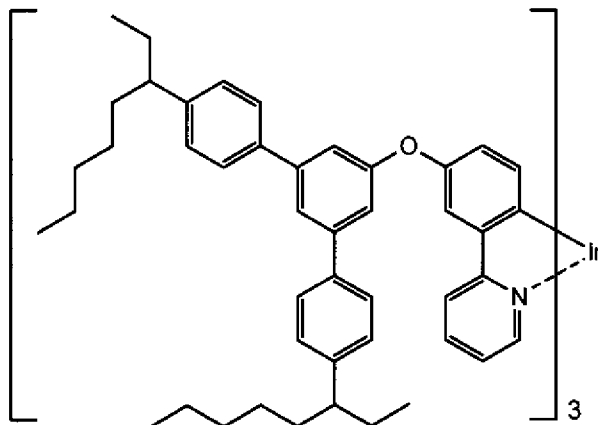
Ir-18



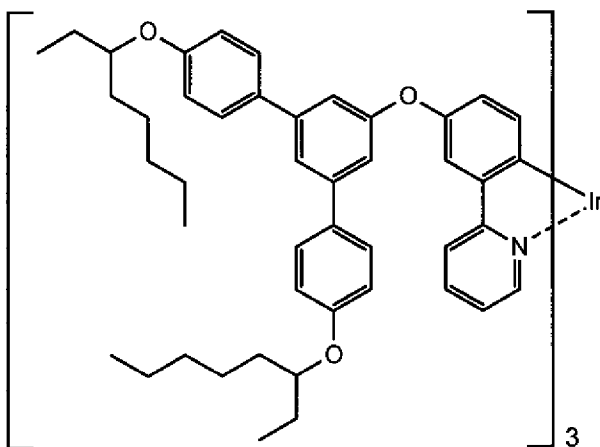
Ir-19



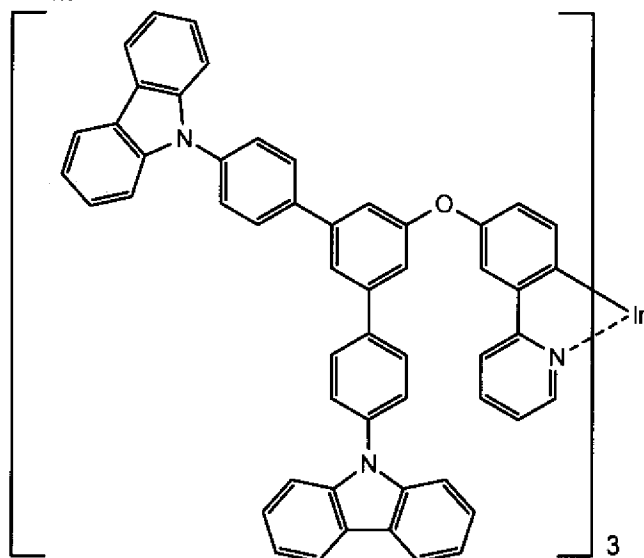
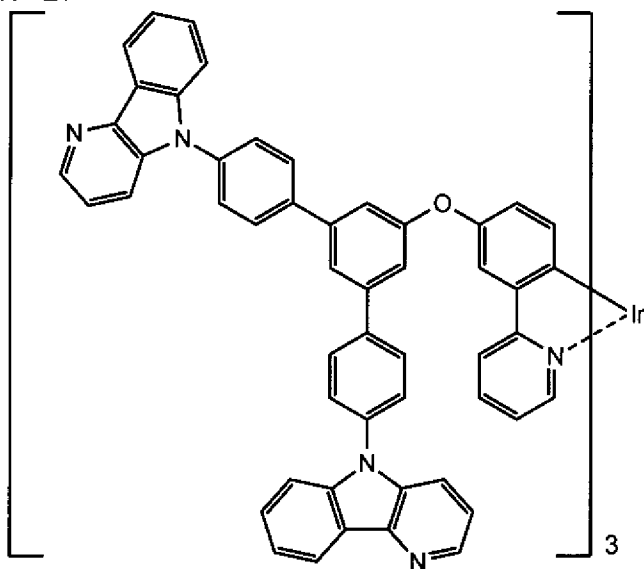
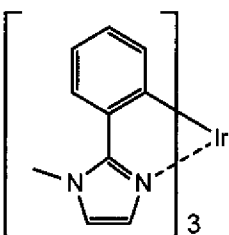
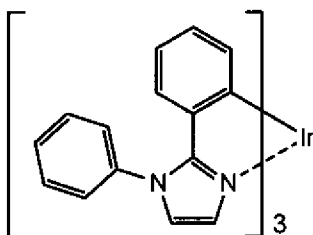
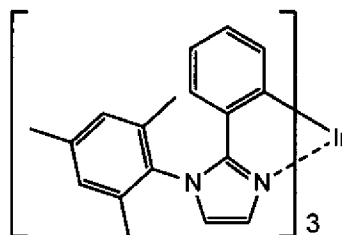
Ir-20



Ir-21



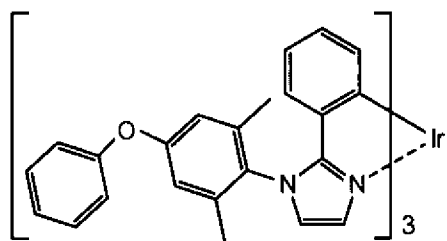
[0285] [化61]

Ir-22**Ir-23****Ir-24****Ir-25****Ir-26**

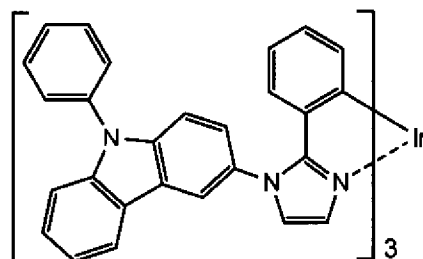
[0286]

[化62]

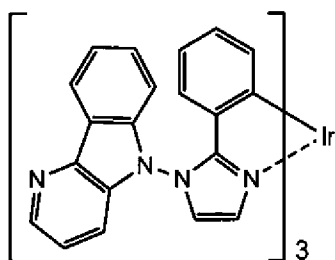
Ir-27



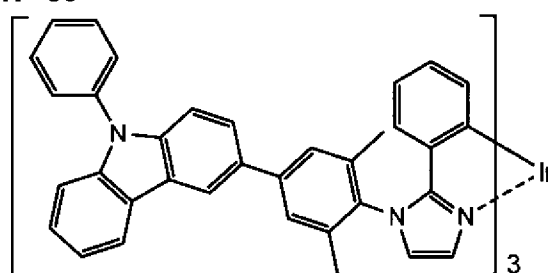
Ir-28



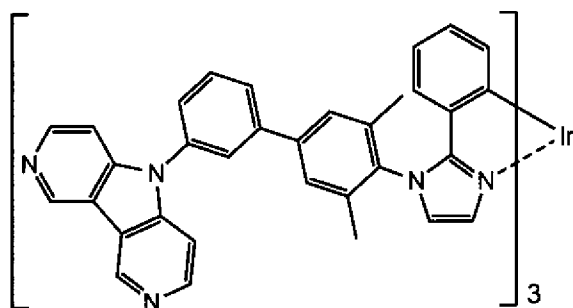
Ir-29



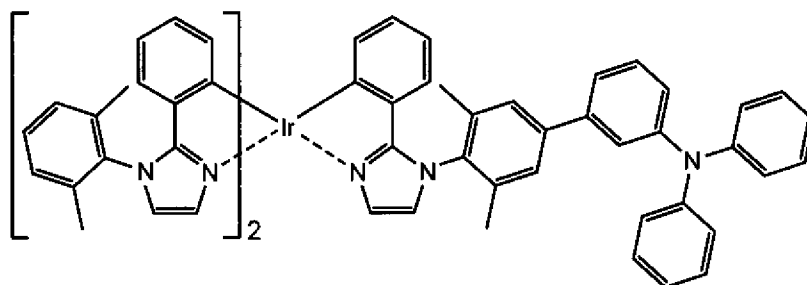
Ir-30



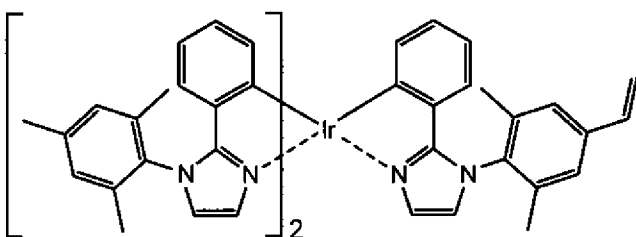
Ir-31



Ir-32

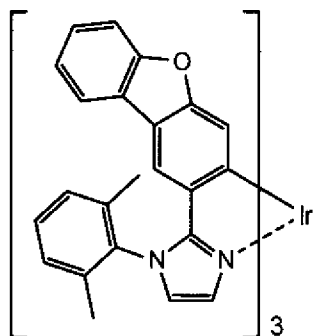
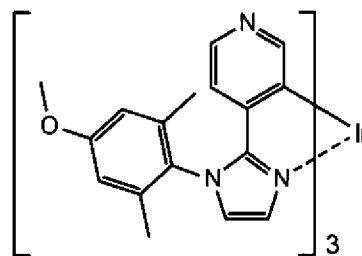
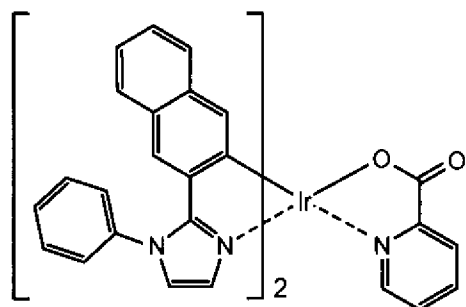
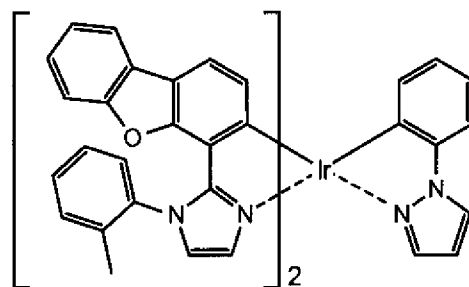
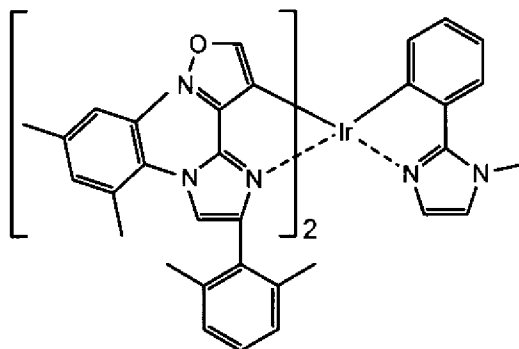
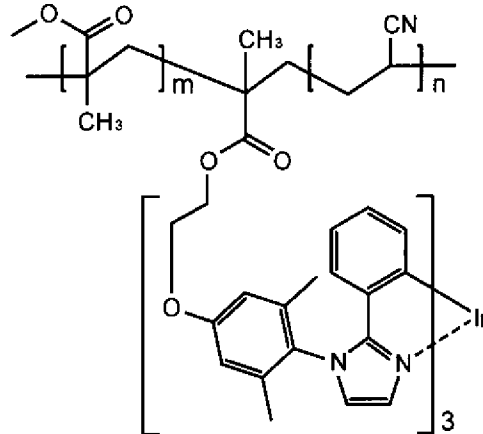


Ir-33



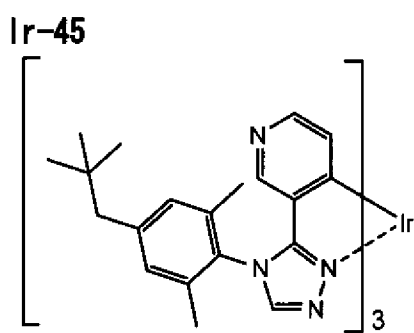
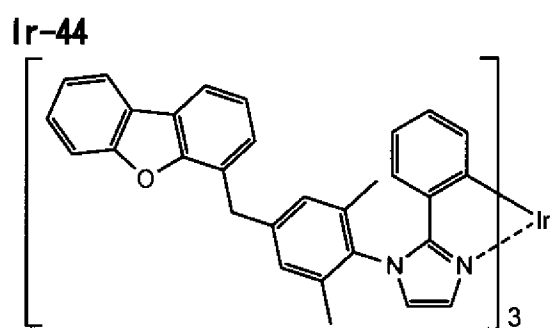
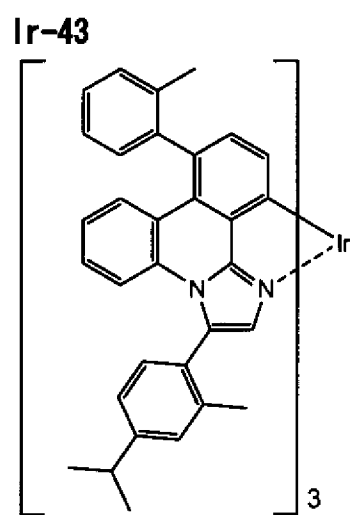
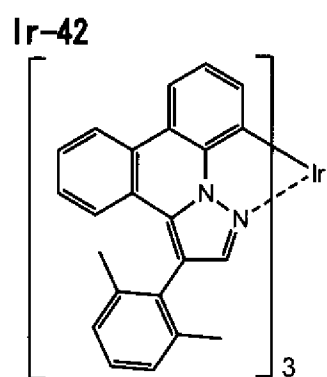
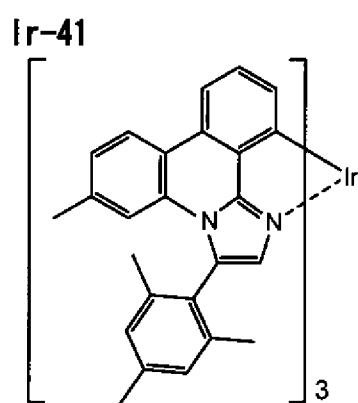
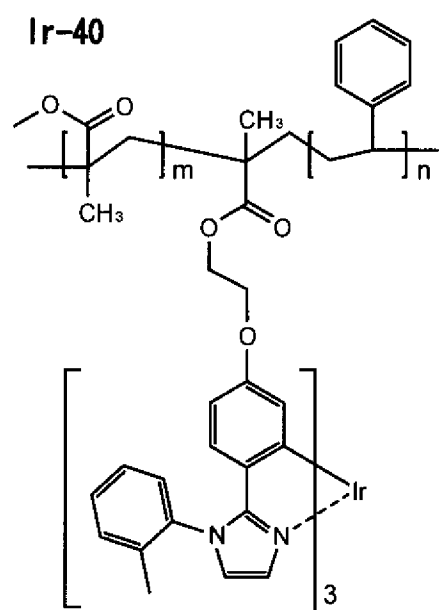
[0287]

[化63]

Ir-34**Ir-35****Ir-36****Ir-37****Ir-38****Ir-39**

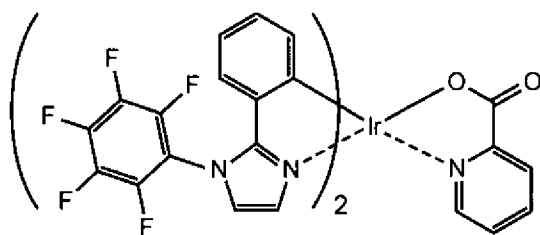
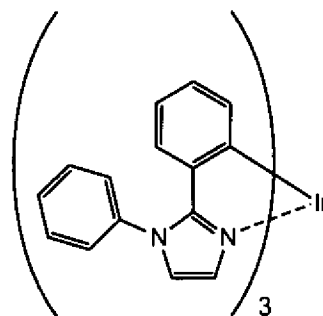
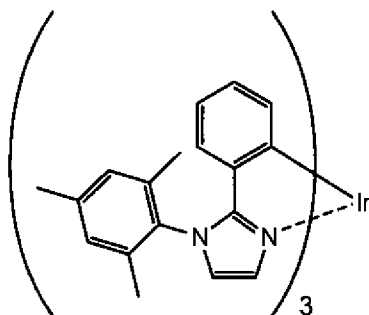
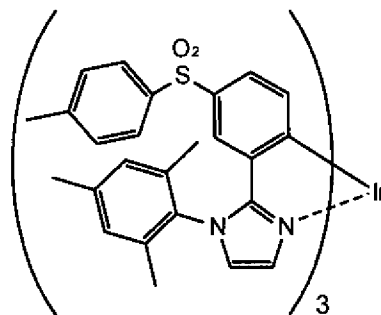
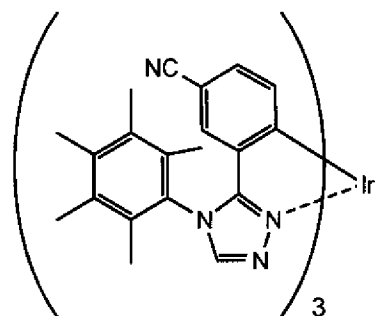
[0288]

[化64]



[0289]

[化65]

Ir-46**Ir-47****Ir-48****Ir-49****Ir-50**

[0290] 上記の燐光発光性化合物（燐光発光性金属錯体等ともいう）は、例えば、Organic Letter誌、vol. 3、No. 16、2579～2581頁（2001）、Inorganic Chemistry, 第30巻、第8号、1685～1687頁（1991年）、J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304頁（2001年）、Inorganic Chemistry, 第40巻、第7号、1704～1711頁（2001年）

）、*Inorganic Chemistry*，第41巻、第12号、3055～3066頁（2002年）、*New Journal of Chemistry*，第26巻、1171頁（2002年）、*European Journal of Organic Chemistry*，第4巻、695～709頁（2004年）、さらにこれらの文献中に記載の参考文献等の方法を適用することにより合成できる。

[0291] （蛍光発光材料）

蛍光発光材料としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、または希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0292] [注入層：電子注入層3e、正孔注入層3a]

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。

[0293] 注入層は、必要に応じて設けることができる。正孔注入層3aであれば、アノードと発光層3cまたは正孔輸送層3bの間、電子注入層3eであればカソードと発光層3cまたは電子輸送層3dとの間に存在させてもよい。

[0294] 正孔注入層3aは、特開平9-45479号公報、同9-260062号公報、同8-288069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。

[0295] 電子注入層3eは、特開平6-325871号公報、同9-17574号

公報、同 10-74586 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 3e 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 nm ~ 10 μm の範囲が好ましい。

[0296] [正孔輸送層 3b]

正孔輸送層 3b 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 3a、電子阻止層も正孔輸送層 3b に含まれる。正孔輸送層 3b は単層または複数層設けることができる。

[0297] 正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、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よい。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。

[0298] 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。

[0299] 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 (TPD); 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, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合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(MTDATA)等が挙げられる。

[0300] さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、また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。

[0301] 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な所謂、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。

[0302] 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 3 b の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μ m 程度、好ましくは 5 ~ 200 nm である。この正孔輸送層 3 b は、上記材料の 1 種または 2 種以上からなる一層構造であってもよい。

[0303] また、正孔輸送層 3 b 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。

[0304] このように、正孔輸送層 3 b 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。

[0305] [電子輸送層 3 d]

電子輸送層 3 d 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 3 e、正孔阻止層（図示せず）も電子輸送層 3 d に含まれる。電子輸送層 3 d は単層構造または複数層の積層構造として設けることができる。

[0306] 単層構造の電子輸送層 3 d、および積層構造の電子輸送層 3 d において発光層 3 c 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 3 c 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 3 d 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、また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。

- [0307] 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-ジブロモ-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、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または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。
- [0308] その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、また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。
- [0309] 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種または2種以上からなる一層構造であってもよい。
- [0310] また、電子輸送層3dに不純物をドーピングし、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。
- [0311] また電子輸送層3dの材料（電子輸送性化合物）として、上述した窒素含有層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

3 e を兼ねた電子輸送層 3 d であっても同様であり、上述した窒素含有層 1 a を構成する材料と同様のものを用いても良い。

[0312] [阻止層：正孔阻止層、電子阻止層]

阻止層は、上記の如く有機化合物薄膜の基本構成層の他に、必要に応じて設けられるものである。例えば、特開平 1 1 - 2 0 4 2 5 8 号公報、同 1 1 - 2 0 4 3 5 9 号公報、及び「有機 E L 素子とその工業化最前線（1 9 9 8 年 1 1 月 3 0 日エヌ・ティー・エス社発行）」の 2 3 7 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。

[0313] 正孔阻止層とは、広い意味では、電子輸送層 3 d 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 3 d 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 3 c に隣接して設けられていることが好ましい。

[0314] 一方、電子阻止層とは、広い意味では、正孔輸送層 3 b 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 3 b 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 ~ 1 0 0 n m であり、さらに好ましくは 5 ~ 3 0 n m である。

[0315] [補助電極 1 5]

補助電極 1 5 は、透明電極 1 の抵抗を下げる目的で設けるものであって、透明電極 1 の透明電極層 1 b に接して設けられる。補助電極 1 5 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 1 3 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。このような補助電極 1 5 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などが挙げられる。補助電極 15 の線幅は、光を取り出す開口率の観点から $50\ \mu\text{m}$ 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 $1\ \mu$ 以上であることが好ましい。

[0316] [封止材 17]

封止材 17 は、有機電界発光素子 EL を覆うものであって、板状（フィルム状）の封止部材であって接着剤 19 によって透明基板 13 側に固定されるものであっても良く、封止膜であっても良い。このような封止材 17 は、有機電界発光素子 EL における透明電極 1 および対向電極 5-1 の端子部分を露出させる状態で、少なくとも発光機能層 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、有機電界発光素子 EL-1 の透明電極 1 および対向電極 5-1 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良い。

[0317] 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なる群から選ばれる一種以上の金属または合金からなるものが挙げられる。

[0318] なかでも、素子を薄膜化できるということから、封止材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。

[0319] さらに、フィルム状としたポリマー基板は、JIS K 7126-1 987 に準拠した方法で測定された酸素透過度が $1 \times 10^{-3}\text{ml} / (\text{m}^2 \cdot 2$

4 h · a t m) 以下、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) % R H) 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。

[0320] 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。

[0321] 尚、この有機電界発光素子 E L -1 が、対向電極 5 -1 側からも発光光 h を取り出すものである場合、封止材 17 としては、上述した材料のうち光透過性の良好な材料を選択して用いれば良い。

[0322] またこのような板状の封止材 17 を透明基板 13 側に固定するための接着剤 19 は、封止材 17 と透明基板 13 との間に挟持された有機電界発光素子 E L -1 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。

[0323] 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。

[0324] なお、有機電界発光素子 E L -1 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°C 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よい。

[0325] 封止材 17 と透明基板 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よいし、スクリーン印刷のように印刷してもよい。

[0326] また板状の封止材 17 と透明基板 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。

[0327] 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、沃化バリウム、沃化マグネシウム等）、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。

[0328] 一方、封止材 17 として封止膜を用いる場合、有機電界発光素子 EL-1 における発光機能層 3 を完全に覆い、かつ有機電界発光素子 EL-1 における透明電極 1 および対向電極 5-1 の端子部分を露出させる状態で、透明基板 13 上に封止膜が設けられる。

[0329] 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、有機電界発光素子 EL-1 における発光機能層 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、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素等の無機材料が用いられる。さら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共に、有機材料からなる膜を用いて積層構造としても良い。

[0330] 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。

[0331] [保護膜、保護板]

尚、ここでの図示は省略したが、透明基板 13 との間に有機電界発光素子 EL および封止材 17 を挟んで保護膜もしくは保護板を設けても良い。この保護膜もしくは保護板は、有機電界発光素子 EL 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、有機電界発光素子 EL に対する機械的な保護が十分ではないため、このような保護膜もしくは保護板を設けることが好ましい。

[0332] 以上のような保護膜もしくは保護板は、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、また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、軽量かつ薄膜化ということからポリマーフィルムを用いることが好ましい。

[0333] <有機電界発光素子 EL-1 の作製方法>

次に、図 8 に示す有機電界発光素子 EL-1 の製造方法を説明する。

[0334] 先ず、第 1 実施形態または第 2 実施形態で説明した製造装置を用いて、基材 11 として用意した透明基板 13 上に、アノードとなる透明電極 1 を形成する。この際、例えば図 1 を参照し、移動する基材 11 の所定位置に対して、第 1 供給源 25a による窒素含有層 1a の成膜開始後から、窒素含有層 1a の成膜終了後 2 分までの間、好ましくは 1 分までの間に、第 2 供給源 25b による透明電極層 1b の成膜を開始するようにして透明電極 1 を形成する。この際、基材 11 である透明基板 13 の移動方向 x への移動の速度 v、各供給源 25a、25b からの材料の供給量、および供給領域 S_a、S_b の大きさを調整する。これにより、窒素原子を含んだ化合物からなる窒素含有層 1a を、1 μm 以下、好ましくは 10 nm ~ 100 nm の膜厚になるように成膜する。さらに、銀（または銀を主成分とした合金）からなる透明電極層 1b を、12 nm 以下の膜厚になるように成膜する。

[0335] 次に、この上に正孔注入層 3a、正孔輸送層 3b、発光層 3c、電子輸送層 3d、電子注入層 3e の順に成膜し、発光機能層 3 を形成する。これらの各層の成膜は、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、均質な膜が得られやすく、且つピンホールが生成しにく

い等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる成膜法を適用してもよい。これらの各層の成膜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 $50^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}\text{Pa}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ 、蒸着速度 $0.01\text{nm}/\text{秒}\sim 50\text{nm}/\text{秒}$ 、基板温度 $-50^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で、各条件を適宜選択することが望ましい。

[0336] 以上のようにして発光機能層3を形成した後、この上部にカソードとなる対向電極5-1を、蒸着法やスパッタ法などの適宜の成膜法によって形成する。この際、対向電極5-1は、発光機能層3によって透明電極1に対して絶縁状態を保ちつつ、発光機能層3の上方から透明基板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。これにより、有機電界発光素子EL-1が得られる。またその後には、有機電界発光素子EL-1における透明電極1および対向電極5-1の端子部分を露出させた状態で、少なくとも発光機能層3を覆う封止材17を設ける。

[0337] 以上により、透明基板13上に所望の有機電界発光素子ELが得られる。このような有機電界発光素子EL-1の作製においては、一回の真空引きで一貫して発光機能層3から対向電極5-1まで作製するのが好ましいが、途中で真空雰囲気から透明基板13を取り出して異なる成膜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。

[0338] このようにして得られた有機電界発光素子EL-1に直流電圧を印加する場合には、アノードである透明電極1を+の極性とし、カソードである対向電極5-1を-の極性として、電圧2V以上40V以下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よい。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0339] <有機電界発光素子EL-1の効果>

以上説明した有機電界発光素子EL-1は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えて作製された透明電極1をアノードとして用い、この上部に発光機能層3とカソードとなる対向電極5-1とを設けた構成である。このため、透

明電極1と対向電極5-1との間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子EL-1での高輝度発光を実現しつつ、透明電極1側からの発光光 h の取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減による発光寿命の向上を図ることも可能になる。

[0340] ≪ 7. 実施形態の製造装置を用いて作製される有機電界発光素子の第2例 ≫
＜有機電界発光素子EL-2の構成＞

図9は、上述した第1実施形態または第2実施形態の製造装置を用いて作製される電子デバイスの一例として、透明電極1を用いた有機電界発光素子の第2例を示す断面構成図である。以下にこの図に基づいて有機電界発光素子の構成を説明する。

[0341] 図9に示す第2例の有機電界発光素子EL-2が、図8を用いて説明した第1例の有機電界発光素子EL-1と異なるところは、透明電極1をカソードとして用いるところにある。この透明電極1として、上述した第1実施形態または第2実施形態の製造装置を用いて作製した透明電極1を用いるところは同様である。以下、第1例と同様の構成要素についての重複する詳細な説明は省略し、第2例の有機電界発光素子EL-2の特徴的な構成を説明する。

[0342] 図9に示す有機電界発光素子EL-2は、透明基板13上に設けられており、第1例と同様に、透明基板13上の透明電極1として先に説明した本発明の透明電極1を用いているところが特徴的である。このため有機電界発光素子EL-2は、少なくとも透明基板13側から発光光 h を取り出すように構成されている。ただし、この透明電極1は、カソード（陰極）として用いられる。このため、対向電極5-2は、アノードとして用いられることになる。

[0343] このような有機電界発光素子EL-2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とは、第1例と同様である。本第2例の場合の一例としては、カソードとして機能する透明電極1の上部に、電子注入層3e／電子輸送層3d／発光層3c／正孔輸送層3b／正孔注入層3aをこの順に積層した構成が例示される。ただし、このうち少なくとも有機材料で構成

された発光層 3 c を有することが必須である。

[0344] 尚、発光機能層 3 は、これらの層の他にも、第1例で説明したと同様に、必要に応じたさまざまな構成が採用される。このような構成において、透明電極 1 と対向電極 5 -2 とで発光機能層 3 が挟持された部分のみが、有機電界発光素子 E L -2 における発光領域となることも第1例と同様である。

[0345] また以上のような層構成においては、透明電極 1 の低抵抗化を図ることを目的とし、透明電極 1 の透明電極層 1 b に接して補助電極 1 5 が設けられていても良いことも、第1例と同様である。

[0346] ここで、アノードとして用いられる対向電極 5 -2 は、金属、合金、有機または無機の導電性化合物、およびこれらの混合物が用いられる。具体的には、金 (A u) 等の金属、ヨウ化銅 (C u I) 、 I T O 、 Z n O 、 T i O 2 、 S n O 2 等の酸化物半導体などが挙げられる。

[0347] 以上のような対向電極 5 -2 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、対向電極 5 -2 としてのシート抵抗は、数百 Ω / sq 以下が好ましく、膜厚は通常 5 nm ~ 5 μm 、好ましくは 5 nm ~ 200 nm の範囲で選ばれる。

[0348] 尚、この有機電界発光素子 E L -2 が、対向電極 5 -2 側からも発光光 h を取り出すものである場合、対向電極 5 -2 を構成する材料として、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すれば良い。このような光透過性を有する対向電極 5 -2 として、先の透明電極 1 を適用しても良い。この場合、透明基板 1 3 上に発光機能層 3 ままで形成されたものを基材とし、先に説明した第 1 実施形態または第 2 実施形態の製造装置を用いてこの基材上に、窒素含有層 1 a 、透明電極層 1 b をとの積層構造の透明電極 1 を形成すれば良い。

[0349] 以上のような構成の有機電界発光素子 E L -2 は、発光機能層 3 の劣化を防止することを目的として、第 1 例と同様に封止材 1 7 で封止されている。

[0350] 以上説明した有機電界発光素子 E L -2 を構成する主要各層のうち、アノ-

ドとして用いられる対向電極 5-2以外の構成要素の詳細な構成、および有機電界発光素子 E L-2の作製方法は、第 1 例と同様である。このため詳細な説明は省略する。

[0351] <有機電界発光素子 E L-2の作製方法>

以上のような図 9 に示す有機電界発光素子 E L-2の製造方法は、図 8 を用いて説明した有機電界発光素子 E L-2と同様であって良く、第 1 実施形態または第 2 実施形態で説明した製造装置を用いて、基材 1 1 として用意した透明基板 1 3 上に、透明電極 1 を形成する手順が特徴的である。ただし、この透明電極 1 が、カソードとして形成されること、およびこの上部に設ける発光機能層 3 の形成順が逆であることのみが先の第 1 例とは異なる。

[0352] <有機電界発光素子 E L-2の効果>

以上説明した有機電界発光素子 E L-2は、本発明の導電性と光透過性とを兼ね備えて作製された透明電極 1 をカソードとして用い、この上部に発光機能層 3 とアノードとなる対向電極 5-2とを設けた構成である。このため、第 1 例と同様に、透明電極 1 と対向電極 5-1との間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子 E L-2での高輝度発光を実現しつつ、透明電極 1 側からの発光光 h の取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減による発光寿命の向上を図ることも可能になる。

[0353] << 8. 第 3 実施形態の電子デバイスの製造装置 >>

図 1 0 は、第 3 実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。また図 1 1 は、この製造装置 1 0-3を用いて作製される電子デバイス（透明電極 1-3）の断面模式図である。以下これらの図に基づいて第 3 実施形態の製造装置 1 0-3の構成を説明する。

[0354] 図 1 0 に示す製造装置 1 0-3が、図 1 を用いて説明した第 1 実施形態の製造装置と異なるところは、第 2 供給源 2 5 b の下流側に、他の供給源 2 5 d , 2 5 e を設けたところにあり、他の構成は第 1 実施形態と同様である。

[0355] 他の供給源 2 5 d , 2 5 e は、保持部材 2 3 によって移送される基材 1 1

の一主面 a 側に配置され、第 2 供給源 2 5 b 側から基材 1 1 の移動方向 x に、供給源 2 5 d、供給源 2 5 e の順に配置されている。これらの供給源 2 5 d、2 5 e は、成膜室 2 0 内に固定され、移動方向 x とは垂直をなす基材 1 1 の幅方向にわたって設けられている。このうち、上流側の供給源 2 5 d は、例えば有機保護材料 2 7 d を供給するためのものであり、また下流側の供給源 2 5 e は、無機保護材料 2 7 e を供給するためのものである。有機保護材料 2 7 d としては、例えばキノリン誘導体を配位子とする金属錯体化合物や、先に一般式 (1)、一般式 (A)、一般式 (A-1) ~ (A-4) を用いて説明した窒素含有化合物が用いられる。また無機保護材料 2 7 e としては、例えば MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 SiN 、 $SiON$ 、 TiO_2 等が例示される。

[0356] これらの供給源 2 5 d、2 5 e は、例えば蒸着成膜用のいわゆる加熱ボートであって良く、ボート内部に収納した各材料 2 7 d、2 7 e を、加熱することによってガス状化して基材 1 1 の一主面 a に向かって噴出させる構成である。これにより、供給源 2 5 d は、保持部材 2 3 によって移送される基材 1 1 の一主面 a 上に有機保護膜 1 d を成膜するためのものとして構成されている。一方、供給源 2 5 e は、保持部材 2 3 によって移送される基材 1 1 の一主面 a 上に無機保護膜 1 e を成膜するためのものとして構成されている。尚、供給源 2 5 d、2 5 e は、どちらか一方のみを用いても良い。これらの有機保護材料 2 7 d および無機保護材料 2 7 e は、光学調整層としても機能する。

[0357] このような他の供給源 2 5 d、2 5 e を設けた構成であっても、第 1 供給源 2 5 a と第 2 供給源 2 5 b の間隔 d は、第 1 実施形態と同様である。すなわち、間隔 d は、移動する基材 1 1 の所定位置に対して、第 1 供給源 2 5 a による窒素含有層 1 a の成膜開始後から、成膜終了後 2 分までの間、好ましくは 1 分までの間に、第 2 供給源 2 5 b による透明電極層 1 b の成膜が開始されるように設定されている。そして、窒素含有化合物 2 7 a の供給領域 S a と電極材料 2 7 b の供給領域 S b との間隔 d 1 が、 $d 1 \leq v \times 2 \text{ 分}$ (好ま

しくは $d_1 \leq v \times 1$ 分) となっている。

[0358] 尚、第1供給源25aと第2供給源25bの間隔dは、第1実施形態の変形例2(図4)と同様に、窒素含有化合物27aの供給領域Saと電極材料27bの供給領域Sbとが一部で重なっていて、 $d_1 < 0$ となっても良い。これにより、窒素含有層1aと透明電極層1bとの間に、窒素含有化合物27aと電極材料27bとを混合した共蒸着層が成膜されるようにし、窒素含有層1aと透明電極層1bとの密着性の向上を図るようにしても良い。

[0359] <透明電極1-3>

以上の第3実施形態の製造装置10-3および上述した各材料を用いて作製された透明電極1-3は、窒素含有層1a、透明電極層1b、有機保護膜1d、および無機保護膜1eがこの順に積層された構造となる。また銀を主成分として構成された透明電極層1bは、窒素含有層1aの成膜開始後から成膜終了後2分までの間に成膜が開始された層であり、膜厚12nm以下で成膜されたものとなる。

[0360] <第3実施形態の効果>

以上説明した第3実施形態の製造装置10-3では、窒素含有化合物で構成された窒素含有層1aに隣接させて、この窒素含有層1aの成膜開始後から成膜終了後2分までの間に、銀を主成分とした透明電極層1bを成膜することができる。これにより、第1実施形態で説明したと同様に、銀を主成分とする透明電極層1bを、光透過性を確保しつつも導電性に優れた膜として成膜することが可能になる。

[0361] しかも、透明電極層1bの成膜に連続して、この上部に有機保護膜1dと無機保護膜1eとを積層させて成膜することができる。これにより、透明電極層1bを大気などの劣化雰囲気にならすことなく、有機保護膜1dおよび無機保護膜1eで覆った構成とすることができ、劣化が抑えられた透明電極1-3を得ることが可能になる。

[0362] <<9. 第3実施形態の変形例>>

図12は、上述した第3実施形態の電子デバイスの製造装置の変形例を説

明するための模式図である。図 12 に示すように、この製造装置 10-3' は、成膜室 20 内に隔壁 29 を設けた構成であり、他の構成については第 3 実施形態と同様である。

[0363] 隔壁 29 は、例えば供給源 25 d と供給源 25 e との間において、供給源 25 d からの有機保護材料 27 d と、供給源 25 e からの無機保護材料 27 e とを分離する位置に設けられている。他の実施形態と同様に、この隔壁 29 は、保持部材 23 による基材 11 の移送を妨げることのない状態で設けられている。尚、隔壁 29 は、このほかにも各供給源の間に必要に応じて設けられる。

[0364] このような変形例の製造装置 10-3' では、隔壁 29 を設けたことにより、有機保護材料 27 d と無機保護材料 27 e とによる成膜室 20 内のクロス・コンタミネーションを防止できる。この結果、保護特性に優れたバリア性の高い有機保護膜 1 d と無機保護膜 1 e とで、透明電極層 1 b を保護することが可能になる。

[0365] ≪ 10. 第 4 実施形態の電子デバイスの製造装置 ≫

図 13 は、第 4 実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。また図 14 は、この製造装置 10-4 を用いて作製される電子デバイス（有機電界発光素子 EL-3）の断面模式図である。以下これらの図に基づいて第 4 実施形態の製造装置 10-4 の構成を説明する。

[0366] 図 13 に示す製造装置 10-4 が、図 1 を用いて説明した第 1 実施形態の製造装置と異なるところは、第 1 供給源 25 a の上流側に、他の供給源 31 a, … 31 c を設けたところにあり、他の構成は第 1 実施形態と同様である。

[0367] 他の供給源 31 a, … 31 c は、保持部材 23 によって移送される基材 11 の一主面 a 側に配置され、ここでは有機電界発光素子の発光機能層を構成する各材料をガス状で供給するものであることとする。このような供給源 31 a, … 31 c は、基材 11 の移動方向 x に向かって、例えば正孔注入材料 33 a を供給するための供給源 31 a, ここの図示を省略した正孔輸送材料を供給するための供給源、… および発光層材料 33 c を供給するための供

給源 3 1 c 等が、発光機能層の積層順に配置されている。またこれらの供給源 3 1 a, … 3 1 c は、成膜室 2 0 内に固定され、移動方向 x とは垂直をなす基材 1 1 の幅方向にわたって設けられている。尚、各供給源 3 1 a, … 3 1 c から供給される材料の詳細は、先の有機電界発光素子 E L-1 で説明した、発光機能層を構成する各材料が用いられる。

[0368] これらの供給源 3 1 a, … 3 1 c は、例えば蒸着成膜用のいわゆる加熱ボートであって良く、ボート内部に収納した各材料 3 3 a, … 3 3 c を、加熱することによってガス状化して基材 1 1 の一主面 a に向かって噴出させる構成である。これにより、供給源 3 1 a, … 3 1 c は、保持部材 2 3 によって移送される基材 1 1 の一主面 a 上に、発光機能層 3 を構成する各層、すなわち正孔注入層 3 a、正孔輸送層 3 b、発光層 3 c 等を順次成膜するためのものとして構成されている。尚、これらの供給源 3 1 a, … 3 1 c は、発光機能層 3 の層構成によって、必要に応じた材料層が基材 1 1 側から順に成膜されるように配置されれば良い。

[0369] 尚、例えば発光層材料 3 3 c を供給するための供給源 3 1 c のように、ホスト化合物と発光ドーパント化合物などの複数種類の材料を供給する供給源は、複数種類の材料が収納可能な構成となっていることとする。これにより、複数種類の材料がガス状で同一の供給領域に共蒸着される構成となっている。

[0370] このような他の供給源 3 1 a, … 3 1 c を設けた構成であっても、その下流側に配置される第 1 供給源 2 5 a と第 2 供給源 2 5 b の間隔 d は、第 1 実施形態と同様である。すなわち、間隔 d は、移動する基材 1 1 の所定位置に対して、この間隔 d は、移動する基材 1 1 の所定位置に対して、第 1 供給源 2 5 a による窒素含有層 1 a の成膜開始後から、成膜終了後 2 分までの間、好ましくは 1 分までの間に、第 2 供給源 2 5 b による透明電極層 1 b の成膜が開始されるように設定されている。そして、窒素含有化合物 2 7 a の供給領域 S a と電極材料 2 7 b の供給領域 S b との間隔 d 1 が、 $d 1 \leq v \times 2 \text{分}$ (好ましくは $d 1 \leq v \times 1 \text{分}$) となっている。

[0371] またこの第1供給源25aからは、電子輸送性および電子注入性の少なくとも一方を兼ね備えた窒素含有化合物27aを選択して用いても良い。これにより、電子輸送性や電子注入性を兼ね備えた窒素含有層1aが、発光機能層3の構成要素として成膜されることになる。

[0372] 尚、ここでは基材11として、基板13'上に対向電極5-3を設けたものが用いられる。この基板13'は、第1実施形態および第2実施形態で説明した基材11と同様のものが適用される。また対向電極5-3は、図示した例ではアノードとして用いられるものとなるが、発光機能層の積層順が図示した例と逆である場合には、カソードとして用いられる。このような対向電極5-3は、金属、合金、有機または無機の導電性化合物、およびこれらの混合物が用いられ、蒸着やスパッタリング等の方法により基板13'上に形成される。また、対向電極5-3としてのシート抵抗は、数百 $\Omega/\text{sq.}$ 以下が好ましく、膜厚は通常5nm~5 μm 、好ましくは5nm~200nmの範囲で選ばれる。

[0373] 尚、この製造装置10-4によって作製する有機電界発光素子EL-3が、対向電極5-3側からも発光光hを取り出すものである場合、対向電極5-3を構成する材料としては、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用いれば良い。またこの場合、基板13'としては、光透過性を有する材料が用いられ、基板13'の外側に向かう面が光取り出し面13a'となる。

[0374] また、第1供給源25aと第2供給源25bの間隔dは、第1実施形態の変形例2(図4)と同様に、窒素含有化合物27aの供給領域Saと電極材料27bの供給領域Sbとが一部で重なっていて、 $d_1 < 0$ となっても良い。これにより、窒素含有層1aと透明電極層1bとの間に、窒素含有化合物27aと電極材料27bとを混合した共蒸着層が成膜されるようにし、窒素含有層1aと透明電極層1bとの密着性の向上を図るようにしても良い。

[0375] さらに各供給源の間には、必要に応じた位置にクロス・コンタミネーションを防止するための隔壁を設けても良い。さらに、第2供給源25bのさら

に下流側に、第3実施形態で説明した保護膜形成用の供給源を設けても良い。

[0376] <有機電界発光素子EL-3>

以上の第4実施形態の製造装置10-4および上述した各材料を用いて作製された有機電界発光素子EL-3は、基材11を構成する対向電極5-3上に、正孔注入層3a、正孔輸送層3b、発光層3c、電子輸送性を備えた窒素含有層1a、および透明電極層1bがこの順に積層された構造となる。これにより、このため有機電界発光素子EL-3は、少なくとも基板13'とは逆の透明電極1側から発光光hが取り出されるトップエミッション型として作製される。また銀を主成分として構成された透明電極層1bは、窒素含有層1aの成膜終了後の2分以内に、膜厚12nm以下で成膜されたものとなる。尚、この有機電界発光素子EL-3は、アノードとして用いられる対向電極5-3と基板13'とを光透過性材料で構成することにより、基板13'側からも発光光を取り出す両面発光型として構成することも可能である。この場合、光透過性を有する対向電極5-3として、先の透明電極1を適用しても良い。

[0377] <第4実施形態の効果>

以上説明した第4実施形態の製造装置10-4では、他の実施形態と同様に、窒素含有化合物で構成された窒素含有層1aに隣接させて、この窒素含有層1aの成膜開始後から成膜終了後2分までの間に、銀を主成分とした透明電極層1bを成膜することができる。これにより、他の実施形態で説明したと同様に、銀を主成分とする透明電極層1bを、光透過性を確保しつつも導電性に優れた膜として成膜することが可能になる。したがって、透明電極1と対向電極5-3との間に十分な電圧を印加して有機電界発光素子EL-3での高輝度発光を実現しつつ、透明電極1側からの発光光hの取り出し効率が向上することによる高輝度化を図ることが可能である。さらに、所定輝度を得るための駆動電圧の低減による発光寿命の向上を図ることも可能になる。

[0378] しかも、基材11を構成する対向電極5-3上に、発光機能層3を形成した後、これに連続して窒素含有層1aおよび透明電極層1bを成膜することが

できる。これにより、有機材料で構成された発光機能層 3 を大気などの劣化雰囲気にならずことなく、透明電極 1 で覆った構成とすることができ、発光機能層 3 の劣化が抑えられた寿命特性の良好な有機電界発光素子 LE-3 を得ることが可能になる。

[0379] 尚、以上の第 4 実施形態は、さらに第 3 実施形態と組み合わせ、透明電極層 1 b を成膜するための第 2 供給源 2 5 b の下流側に、有機保護膜や無機保護膜を形成するための他の供給源を設けるようにしても良い。これにより、第 3 実施形態の効果も得ることができる。

[0380] さらに本第 4 実施形態の製造装置 1 0-4 では、窒素含有層 1 a を成膜するための第 1 供給源 2 5 a の上流側に、発光機能層 3 を形成するための複数の供給源を配置する構成とした。しかしながら、本発明の製造装置は、透明電極層 1 b を成膜するための第 2 供給源 2 5 b の下流側に、発光機能層 3 を形成するための各供給源を所定の順序で配置する構成としても良い。製造装置をこのような構成とすることにより、窒素含有層 1 a に隣接して設けた透明電極層 1 b 上に、発光機能層 3 を形成することができる。

[0381] また、発光機能層 3 を形成するための供給源よりも下流側に、さらに対向電極を形成するための供給源を設けてもよい。製造装置をこのような構成とすることにより、透明電極層 1 b 上に発光機能層 3 と対向電極とをこの順に積層したボトムエミッション型の有機電界発光素子を連続した成膜処理によって作製することができる。

[0382] さらに、このような対向電極を形成するための供給源として、先に説明した第 1 供給源 2 5 a と第 2 供給源 2 5 b とを所定の状態で設けても良く、これにより両面発光型の有機を連続した成膜処理によって作製することができる。

[0383] ≪ 1 1. 第 5 実施形態の電子デバイスの製造装置 ≫

図 1 5 は、第 5 実施形態の電子デバイスの製造装置の構成を示す模式図である。以下、図 1 5 に基づいて第 5 実施形態の製造装置 1 0-5 の構成を説明する。

- [0384] 図15に示す製造装置10-5が、図1を用いて説明した第1実施形態の製造装置と異なるところは、基材11の保持部材41が円筒形の回転ドラムとして構成され、この外周に沿って第1供給源25aおよび第2供給源25bを配置したところにある。他の構成は第1実施形態と同様である。
- [0385] すなわち保持部材41は、円筒形の回転ドラムであって、その側周の一部に基材11を巻き付ける状態で保持するものである。この保持部材41に巻き付けられた基材11は、保持部材41の回転に伴って円筒形の側周に沿って移動するため、円周方向が移動方向xとなる。このような保持部材41は、例えば、フレキシブルに屈曲する長尺状の基材11を巻き出しおよび巻き取りする2つのロール間に配置される。そして、ロールによる基材11の巻き取りが駆動源となり、一方のロールから巻き出された基材11が、保持部材41の側周に沿って移動し、他方のロールに巻き取られる構成となっている。
- [0386] このような基材11の移動方向xへの移送が速度vで行われることは、他の実施形態と同様である。またこの速度vは、基材11と、第1供給源25aおよび第2供給源25bとの相対的な移動速度でもある。
- [0387] 第1供給源25aと第2供給源25bとは、保持部材41の側周に沿った外周部分に、保持部材41と同心円の円周に沿って配置されている。これらの第1供給源25aおよび第2供給源25bは、保持部材41に保持された基材11の移動方向xに沿って配置されている。
- [0388] 基材11の移動方向xに対する第1供給源25aおよび第2供給源25bの配置状態は、他の実施形態と同様である。すなわち、第1供給源25aと第2供給源25bの間隔dは、移動する基材11の所定位置に対して、第1供給源25aからの窒素含有化合物27aの供給による窒素含有層の成膜開始後から、この成膜終了後2分までの間、好ましくは1分までの間に、第2供給源25bからの電極材料27bの供給による透明電極層の成膜が開始されるように設定されている。そして、窒素含有化合物27aの供給領域S_aと電極材料27bの供給領域S_bとの間隔d₁が、 $d_1 \leq v \times 2 \text{分}$ （好まし

くは $d \leq v \times 1$ 分) となっている。

[0389] またここでの図示は省略したが、以上の保持部材 4 1 および第 1 供給源 2 5 a および第 2 供給源 2 5 b は、真空チャンバーとして構成された成膜室 2 0 内に配置されていることとする。

[0390] <第 5 実施形態の効果>

以上説明した第 5 実施形態の製造装置 1 0-5 であっても、窒素含有化合物 2 7 a で構成された窒素含有層に隣接させて、この窒素含有層の成膜開始後から成膜終了後 2 分までの間に、銀を主成分とした電極材料 2 7 b で構成された透明電極層 1 b を成膜することができる。これにより、第 1 実施形態と同様に、本第 5 実施形態の製造装置 1 0-5 を用いることにより、実質的に電極としての機能を果たす透明電極層を、薄膜でありながらも連続性の高い膜であることにより、光透過性を確保しつつも導電性に優れた膜として成膜することが可能になる。

[0391] 以上説明した第 5 実施形態の製造装置 1 0-5 は、第 1 実施形態の変形例 1, 2、他の実施形態およびそれらの変形例と組み合わせた構成とすることができる。これにより、各実施形態および変形例で得られる効果を合わせて得ることが可能なる。

[0392] 尚、以上で説明した各実施形態および変形例では、保持部材によって基材 1 1 を所定の移動方向 x に移送することにより、基材 1 1 と各供給源とを相対的に移動させる構成を説明した。しかしながら、基材 1 1 と各供給源との相対的な移動は、固定された基材 1 1 に対して、各供給源を移動させる構成であっても良い。このような構成であっても、各供給源に対して相対的に移動する基材 1 1 に対しての各供給源の配置状態を、上述した各実施形態および変形例と同様にすることで、これらの各実施形態および変形例と同様の効果を得ることができる。

実施例

[0393] <<透明電極の作製>>

以下に説明するように、試料 1-1 ~ 1-9 の各透明電極を、導電性領域の面

積が5 cm×5 cmとなるように作製した。

[0394] 試料1-1～1-9では、下記表1に示すように、各化合物で構成された窒素含有層とこの上部の銀を用いた電極層との積層構造の透明電極を作製した。

[0395] 試料1-1～1-3の透明電極の作製においては、窒素含有層を構成する化合物として、窒素を含有する下記化合物10を用いた。この化合物10は一般式(3)に含まれる化合物である。

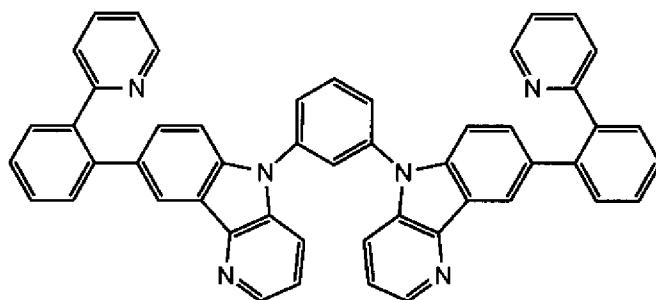
[0396] 試料1-4～1-6の透明電極の作製においては、窒素含有層を構成する化合物として、窒素を含有する下記化合物94を用いた。この化合物94は一般式(3)に含まれる化合物である。

[0397] 試料1-7～1-9の透明電極の作製においては、窒素含有層を構成する化合物として、窒素を含有する下記化合物99を用いた。この化合物99は一般式(1)に含まれる化合物である。

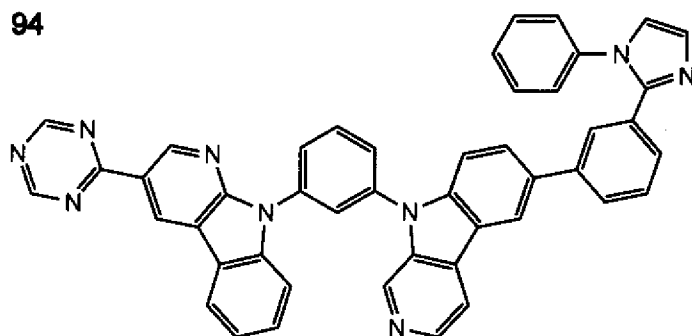
[0398]

[化66]

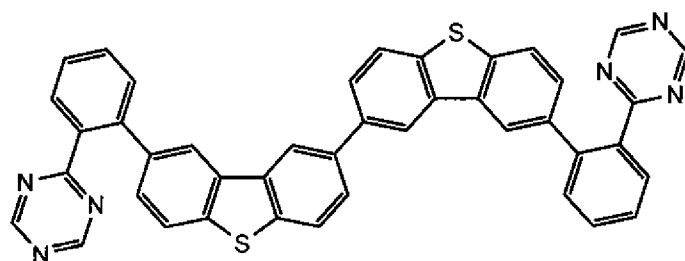
10



94



99



[0399]

[表1]

試料	実施例の構成			評価結果		備考
	窒素含有層 (膜厚25nm)	電極層 (Ag)	成膜間隔 (分)	光透過率 (at 550nm)	シート抵抗 (Ω /sq.)	
	材料	膜厚 (nm)				
1-1	化合物 10	8	1	73%	7.8	本発明(図16)
1-2			2	71%	8.1	本発明(図17)
1-3			10	60%	14.0	比較(図18)
1-4	化合物 94	12	1	68%	7.4	本発明(図19)
1-5			2	66%	7.6	本発明(図20)
1-6			10	51%	13.0	比較(図21)
1-7	化合物 99	12	1	63%	8.4	本発明(図22)
1-8			2	60%	8.8	本発明(図23)
1-9			10	49%	13.0	比較(図24)

[0400] <試料 1-1～1-9の透明電極の作製手順>

透明な無アルカリガラス製の基材を市販の真空蒸着装置の基材ホルダーに固定した。また、各透明電極の作製において、上記化合物 10、化合物 94、及び化合物 99をそれぞれタンタル製抵抗加熱ボートに入れた。これらの基板ホルダーと加熱ボートとを真空蒸着装置の第1真空槽に取り付けた。また、タングステン製の抵抗加熱ボートに銀 (Ag) を入れ、第2真空槽内に取り付けた。

[0401] この状態で、先ず、第1真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、各化合物の入った加熱ボートに通電して加熱し、成膜速度 0.3 nm/s で、基材上に膜厚 25 nm の各化合物で構成された窒素含有層を成膜した。

[0402] 次に、窒素含有層まで成膜した基材を真空のまま第2真空槽に移し、第2真空槽を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、銀の入った加熱ボートに通電して加熱した。これにより、成膜速度 0.02 nm/s で、上記表 1 に示すように各膜厚 (8 nm または 12 nm) の銀からなる電極層を成膜した。この際、窒素含有層の成膜とその後の電極層の成膜との間隔が、記表 1 に示した各成

膜間隔（１分、２分、または１０分）となるように、電極層の成膜を行った。つまり、この成膜間隔の時間内に、窒素含有層まで成膜した基材を第１真空槽から第２真空槽に移動し、第２真空槽の減圧および加熱ボートの加熱を行い、電極層の成膜を行った。以上により、窒素含有層とこの上部の電極層との積層構造からなる試料１-１～１-９の各透明電極を得た。

[0403] <実施例１の各試料の評価－１>

上記で作製した試料１-１～１-９の各透明電極について、光透過率を測定した。光透過率の測定は、分光光度計（日立製作所製Ｕ－３３００）を用い、試料と同じ基材をベースラインとして行った。この結果を上記表１に合わせ示した。

[0404] <実施例１の各試料の評価－２>

上記で作製した試料１-１～１-９の各透明電極について、シート抵抗値を測定した。シート抵抗値の測定は、抵抗率計（三菱化学社製ＭＣＰ－Ｔ６１０）を用い、４端子４探針法定電流印加方式で行った。この結果を上記表１に合わせて示した。

[0405] <実施例１の評価結果>

表１において、窒素含有層を構成する材料が化合物１０であり、電極層の膜厚が８ｎｍである試料１-１～１-３を比較した。試料１-１及び１-２の窒素含有層と電極層との成膜間隔が２分以内である本発明構成の透明電極では、光透過率が７０％以上と高く、シート抵抗が１０Ω／sq．未満と低く抑えられていた。一方、試料１-３の窒素含有層と電極層との成膜間隔が１０分である本発明の範囲外の透明電極では、光透過率が６０％であり、シート抵抗が１０Ω／sq．を超えていた。

[0406] また表１において、窒素含有層を構成する材料が化合物９４であり、電極層の膜厚が１２ｎｍである試料１-４～１-６を比較した。試料１-４及び１-５の窒素含有層と電極層との成膜間隔が２分以内である本発明構成の透明電極では、光透過率が６５％以上と高く、シート抵抗が１０Ω／sq．未満と低く抑えられていた。一方、試料１-６の窒素含有層と電極層との成膜間隔が１０

分である本発明の範囲外の透明電極では、光透過率が50%程度であり、シート抵抗が $10\ \Omega/\text{sq.}$ を超えていた。

[0407] また表1において、窒素含有層を構成する材料が化合物99であり、電極層の膜厚が12 nmである試料1-7～1-9を比較した。試料1-7及び1-8の窒素含有層と電極層との成膜間隔が2分以内である本発明構成の透明電極では、光透過率が60%以上と高く、シート抵抗が $10\ \Omega/\text{sq.}$ 未満と低く抑えられていた。一方、試料1-9の窒素含有層と電極層との成膜間隔が10分である本発明の範囲外の透明電極では、光透過率が50%以下であり、シート抵抗が $10\ \Omega/\text{sq.}$ を超えていた。

[0408] さらに表1の全体の結果として、窒素含有層を構成する材料が同じであれば、窒素含有層と電極層との成膜間隔が短時間であるほど、シート抵抗が低く、光透過率が高かった。また、一般式(3)に該当する化合物94を窒素含有層に用いた試料1-4及び1-5は、一般式(1)に該当する化合物99を窒素含有層に用いた試料1-7及び1-8と比較して、光透過率が高く、シート抵抗も高かった。

[0409] 以上より、窒素含有層と電極層との成膜間隔が2分以内である本発明構成の透明電極は、光透過率が50%以上かつシート抵抗が $10\ \Omega/\text{sq.}$ 未満であった。したがって、本発明の透明電極を構成する電極層が12 nm以下の薄膜でありながらも、連続性が確保されていることにより、本発明構成の透明電極は、高い光透過率と導電性とを兼ね備えていることが確認された。

[0410] また、図16～図24には、試料1-1～1-9の各透明電極のSEM画像(倍率:5万倍)を示した。試料1-1～1-9と、図16～図24との対応関係は、上記表1に示した通りである。

[0411] 先ず、成膜間隔のみが異なる試料1-1～1-3に対応する図16～図18を比較すると、次に説明するとおり、窒素含有層と電極層との成膜間隔の時間によって、電極層を構成する銀の成膜状態が異なることが明らかであった。図16に示す試料1-1の窒素含有層と電極層との成膜間隔が1分である本発明構成の透明電極では、窒素含有層に隣接して設けられる電極層を構成する銀

が繋がっていた。また、図 1 7 に示す試料 1-2 の窒素含有層と電極層との成膜間隔が 2 分である本発明構成の透明電極でも同様に、窒素含有層に隣接して設けられる電極層を構成する銀が繋がっていた。さらに、図 1 6 に示す試料 1-1 の透明電極は、図 1 7 に示す試料 1-2 の透明電極よりも、銀に被覆されていない部分（図中の黒表示部）が少なく、電極層を構成する銀（図中の白表示部）の連続性が高かった。一方、図 1 8 に示す試料 1-3 の窒素含有層と電極層との成膜間隔が 1 0 分である本発明の範囲外の透明電極では、窒素含有層に隣接して設けられる電極層を構成する銀の連続性が低かった。さらに、銀に被覆されていない部分が目立って確認された。

[0412] さらに、成膜間隔のみが異なる試料 1-4 ~ 1-6 の各透明電極の S E M 画像（倍率：5 万倍）を示す図 1 9 ~ 2 1 を比較すると、上述した図 1 6 ~ 1 8 と同様に、窒素含有層と電極層との成膜間隔の時間によって電極層を構成する銀の成膜状態が異なっていた。これと同様に、成膜間隔のみが異なる試料 1-7 ~ 1-9 の各透明電極の S E M 画像（倍率：5 万倍）を示す図 2 2 ~ 2 4 を比較しても、上述した図 1 6 ~ 1 8 と同様に、窒素含有層と電極層との成膜間隔の時間によって電極層を構成する銀の成膜状態が異なっていた。

[0413] これにより、窒素含有層と電極層との成膜間隔が 2 分以内である本発明構成の透明電極では、核成長型（V o l u m e r - W e b e r : V W 型）ではなく、単層成長型（F r a n k - v a n d e r M e r w e : F M 型）により近い膜成長によって、窒素含有層に隣接する電極層が形成されたことが確認された。

[0414] また、電極層に隣接して設けられた窒素含有層を構成する材料が同じであれば、窒素含有層と電極層との成膜間隔が短時間であるほど、電極層を構成する銀（図中の白表示部）がより繋がっており、その連続性が高いことが確認された。

[0415] 以上より、窒素含有化合物で構成された窒素含有層 1 a に隣接させて、この窒素含有層 1 a の成膜開始した後でこの成膜が終了してから 2 分以内に、銀を主成分とした透明電極層 1 b を成膜することが可能な本発明の製造装置

を用いることにより、十分な導電性と光透過性とを兼ね備えた透明電極の形成が可能となることが確認された。

符号の説明

[0416] 1, 1-2, 1-3…透明電極（電子デバイス）、1 a…窒素含有層、1 b…透明電極層、1 0-1, 1 0-1', 1 0-1'', 1 0-2, 1 0-2', 1 0-3, 1 0-3', 1 0-4, 1 0-5…製造装置（電子デバイスの製造装置）、1 1…基材、2 3…保持部材、2 5 a…第1供給源、2 5 b…第2供給源、2 5 d, 2 5 e, 3 1 a, 3 1 c…供給源、2 7 a…窒素含有化合物、2 7 b…電極材料、3 3 a…正孔注入材料（発光機能材料）、3 3 c…発光層材料（発光機能材料）、d…間隔（供給源）、d 1…間隔（供給領域）、v…速度、x…移送方向、L E-1, E L-2, E L-3…有機電界発光素子（電子デバイス）

請求の範囲

[請求項1]

基材を保持するための保持部材と、

前記基材の一主面側において当該基材に対してその面方向に相対的に移動する状態で設けられると共に、当該基材の一主面に向かって窒素含有化合物を供給することにより当該基材の一主面上に窒素含有層を成膜するための第1供給源と、

前記第1供給源よりも前記基材の相対的な移動方向の下流側に設けられると共に、当該基材の一主面に向かって銀を主成分とする電極材料を供給することにより当該基材の一主面側に透明電極層を成膜するためのもので、当該基材の所定位置に対しての前記窒素含有層の成膜開始後から成膜終了後2分までの間に、当該所定位置に対して透明電極層の成膜が開始されるように、当該第1供給源との間の間隔が保たれた第2供給源と、

を備えた電子デバイスの製造装置。

[請求項2]

前記基材と前記第1供給源および前記第2供給源との相対的な移動速度は、前記透明電極層が膜厚12nm以下で成膜される速度に設定されている

請求項1記載の電子デバイスの製造装置。

[請求項3]

前記基材と前記第1供給源および前記第2供給源とは、一方向に速度 v で相対的に移動し、

前記第1供給源と前記第2供給源は、前記基材の一主面に対する前記窒素含有化合物の供給領域と前記電極材料の供給領域との間隔 d_1 が、 $d_1 \leq v \times 2$ 分となるように配置されている

請求項1または2記載の電子デバイスの製造装置。

[請求項4]

前記第1供給源よりも前記基材の相対的な移動方向の上流側および前記第2供給源よりも当該基材の相対的な移動方向の下流側の少なくとも一方に、当該基材の一主面側に向かって発光機能材料を供給する他の供給源を備えた

請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の電子デバイスの製造装置。

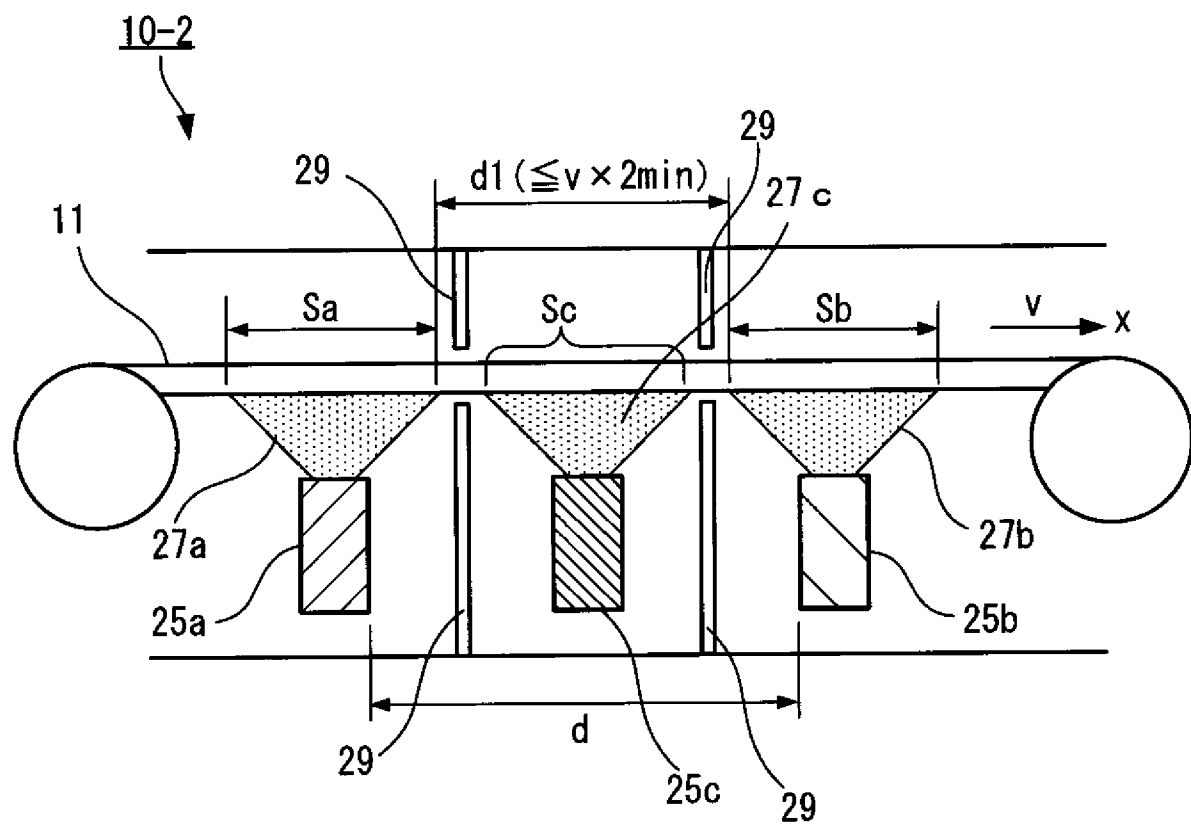
[請求項5]

前記保持部材は、円周に沿って基材を保持するものであり、

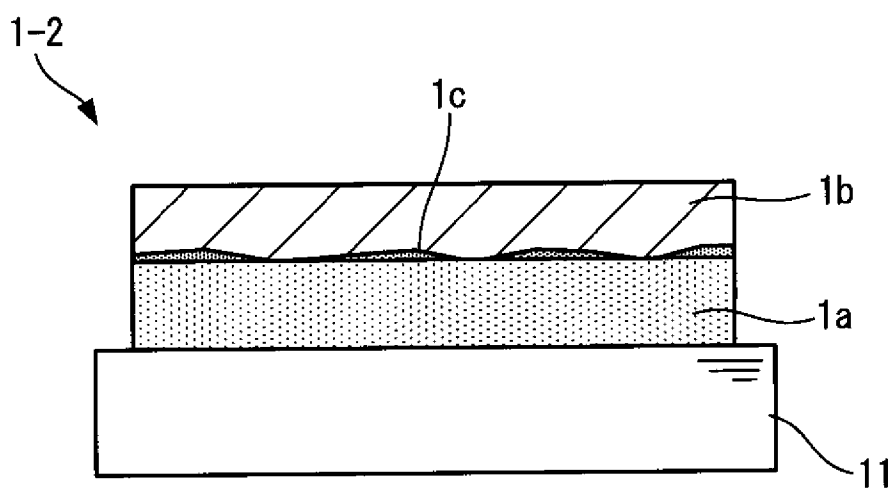
前記第 1 供給源と前記第 2 供給源とは、前記円周と同心円の他の円周に沿って配置されている

請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の電子デバイスの製造装置。

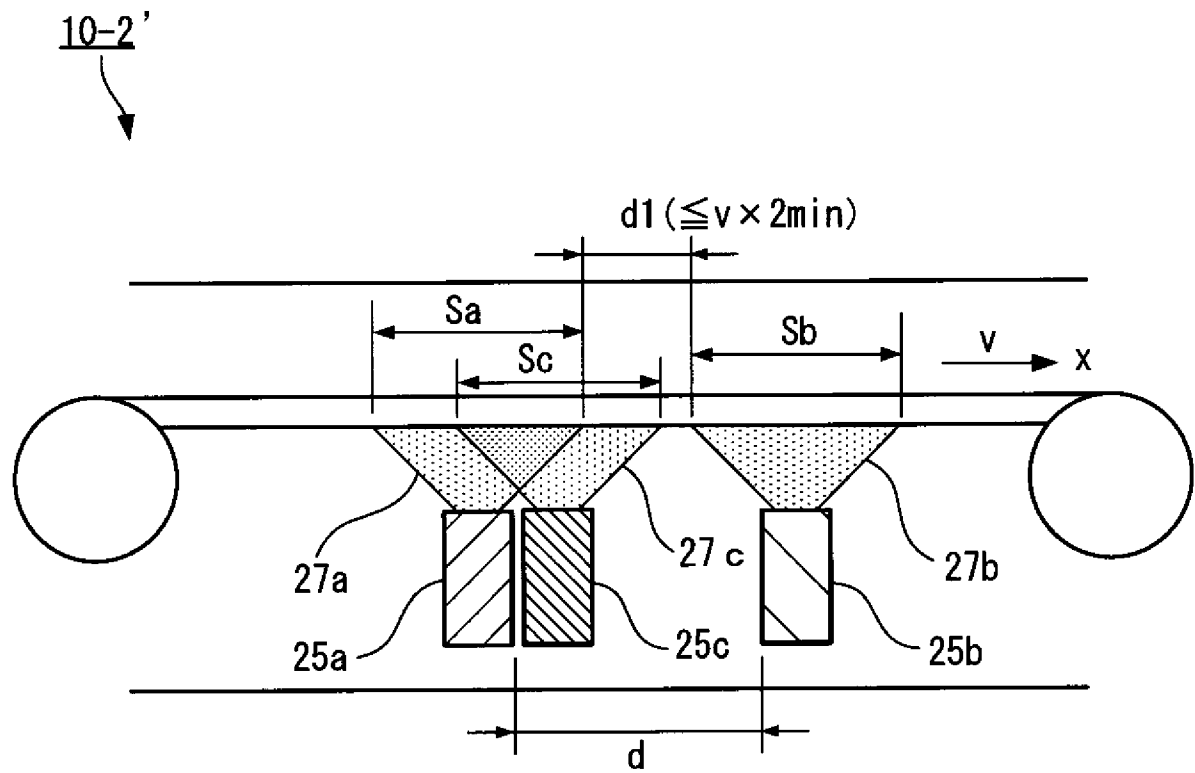
[図5]

FIG. 5

[図6]

FIG. 6

[図7]

FIG. 7

[図8]

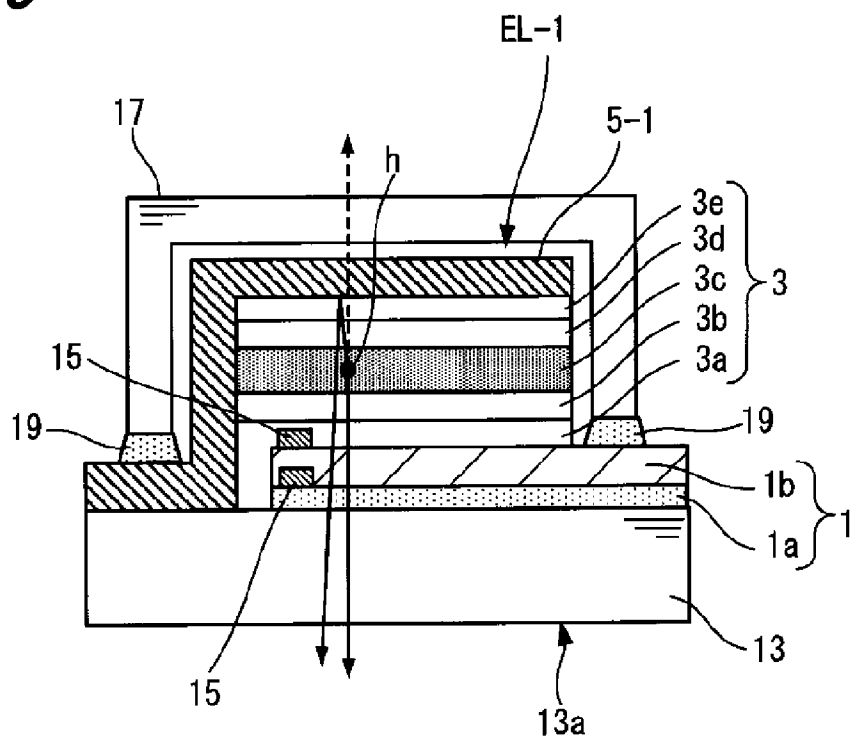
FIG. 8

FIG. 9

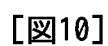
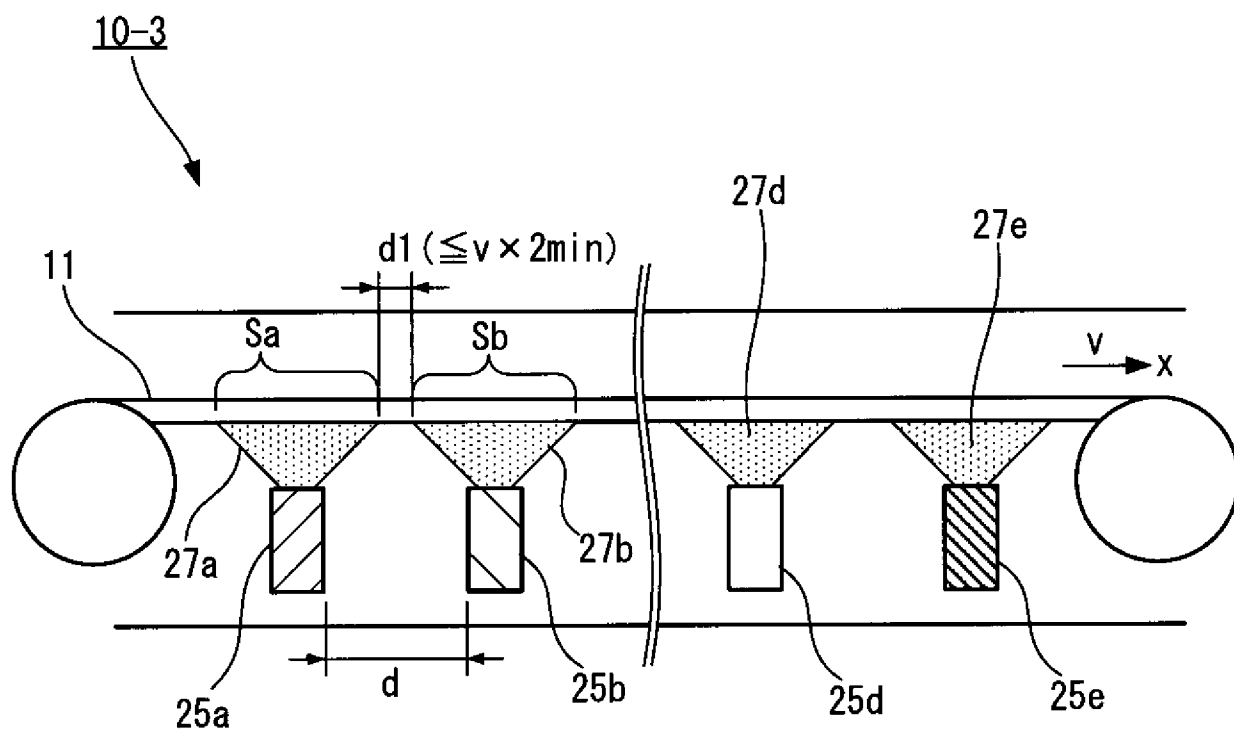
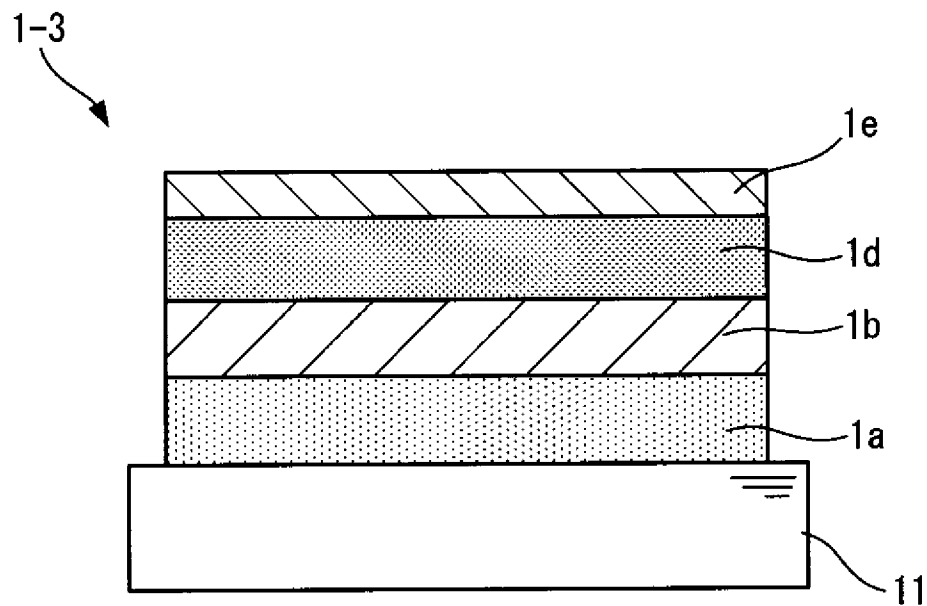


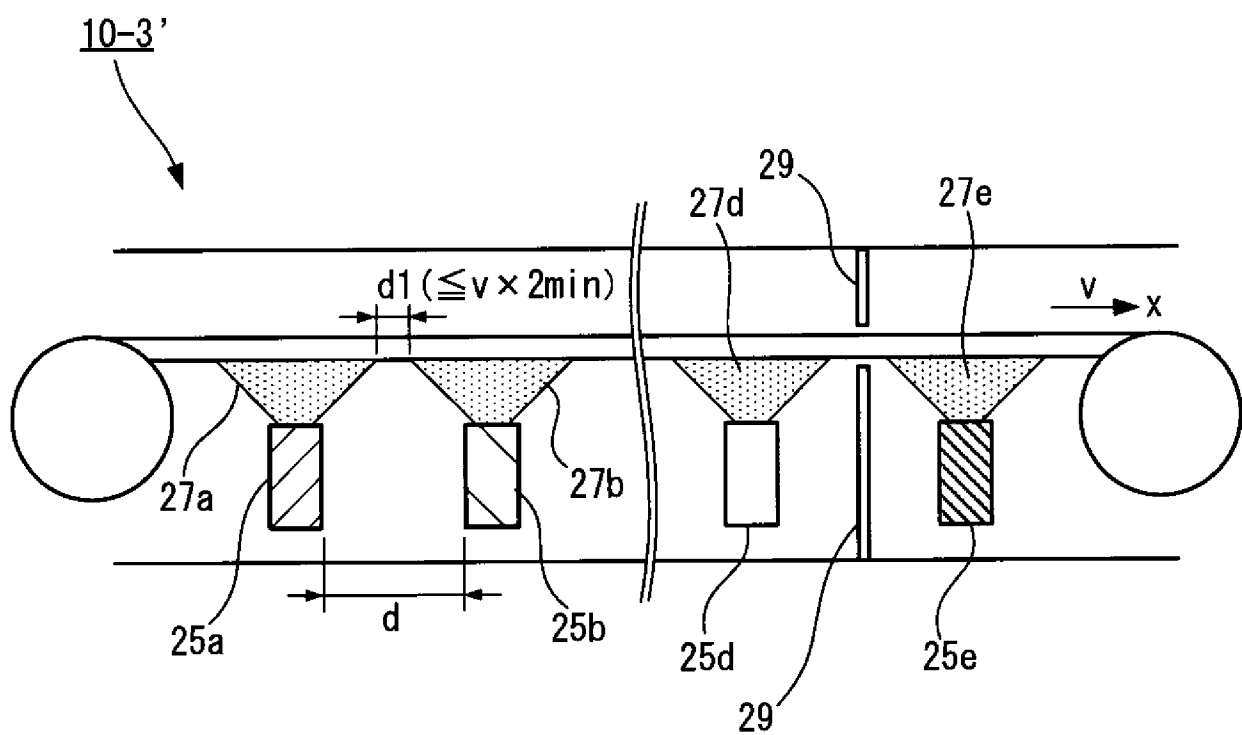
FIG. 10



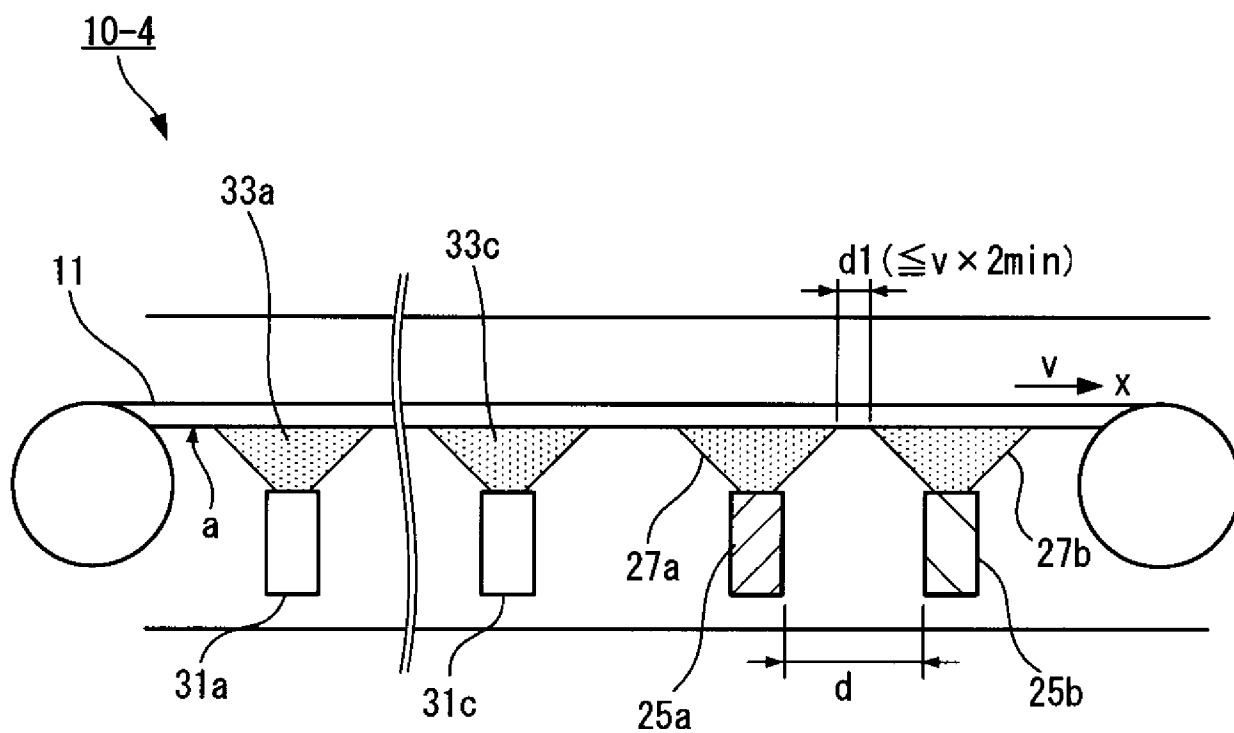
[図11]

FIG. 11

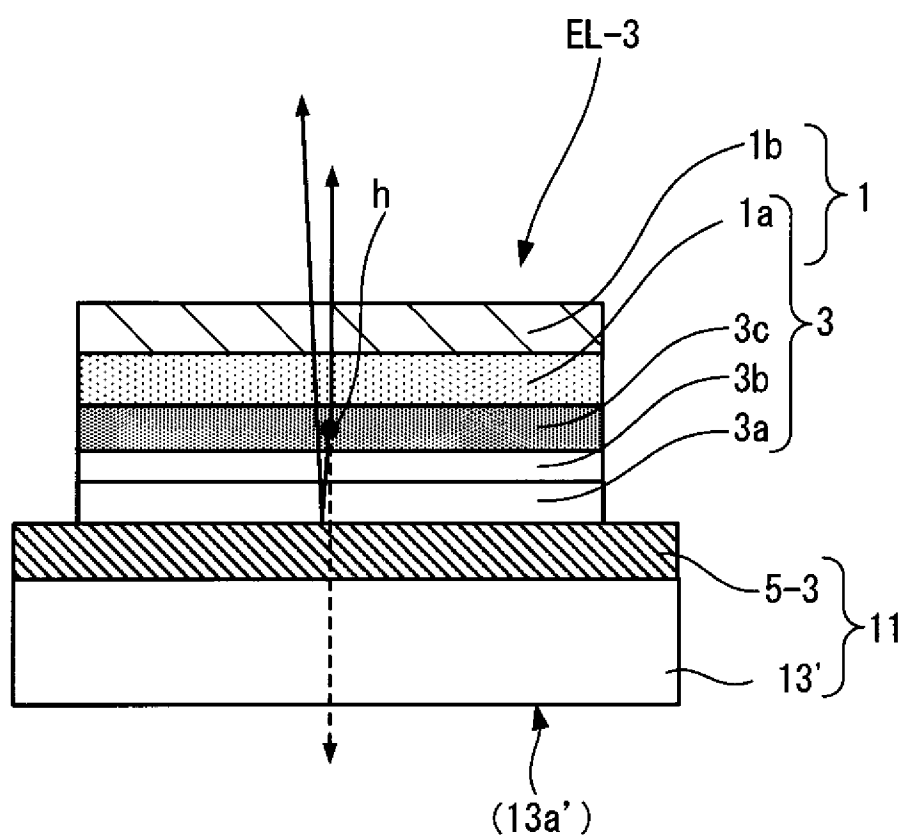
[図12]

FIG. 12

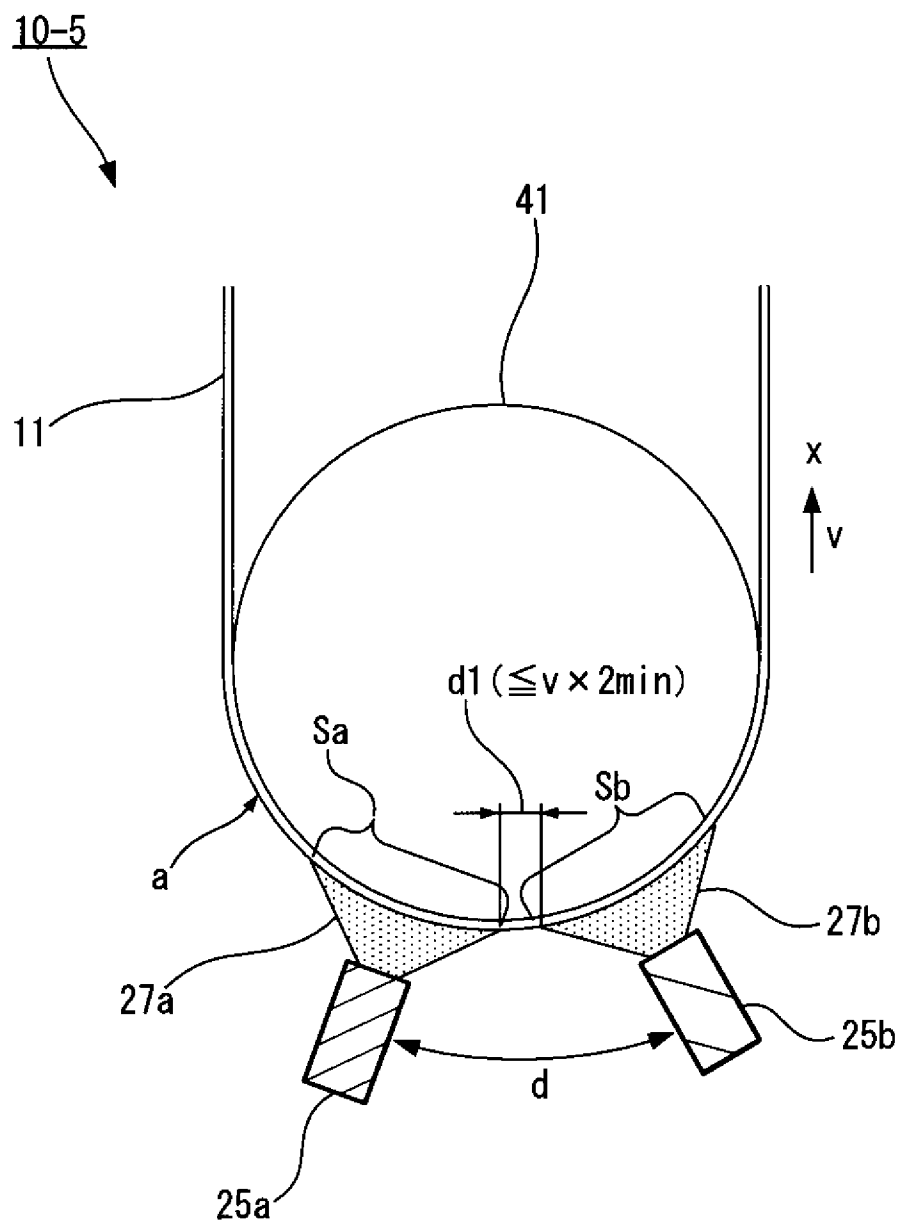
[図13]

FIG. 13

[図14]

FIG. 14

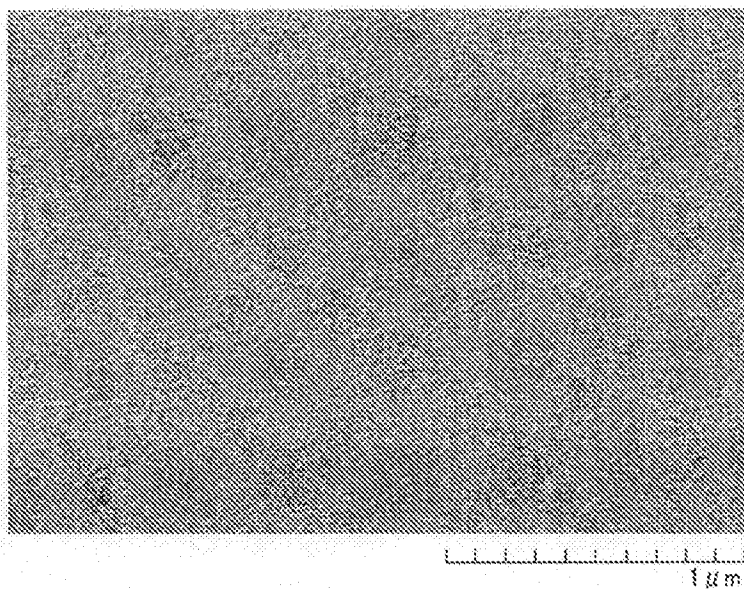
[図15]

FIG. 15

[図16]

FIG. 16

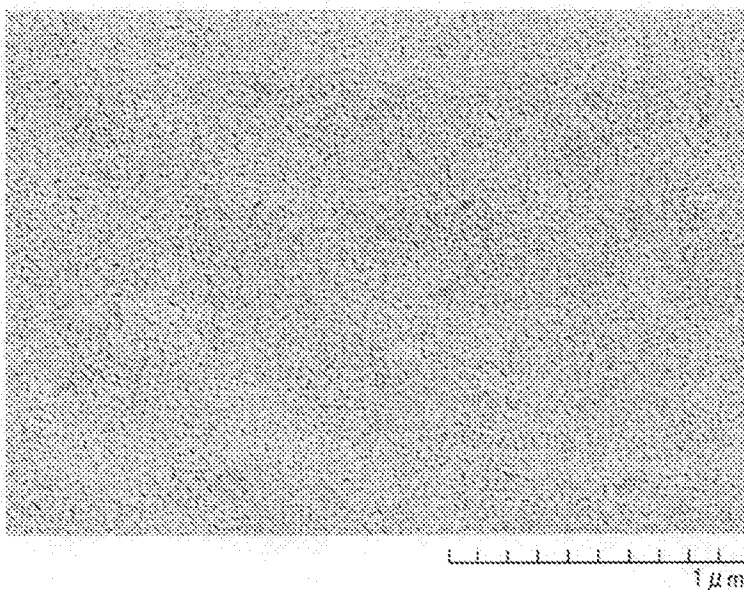
試料1-1
化合物10
(1min, 8nm)



[図17]

FIG. 17

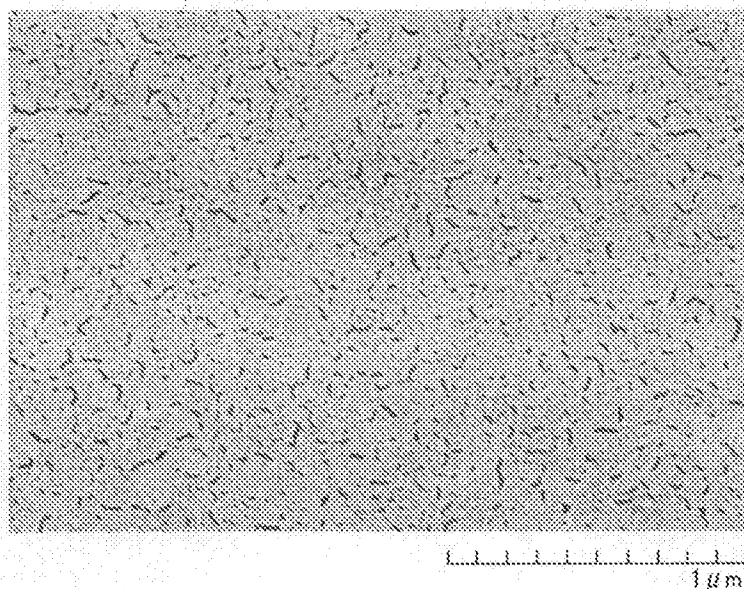
試料1-2
化合物10
(2min, 8nm)



[図18]

FIG. 18

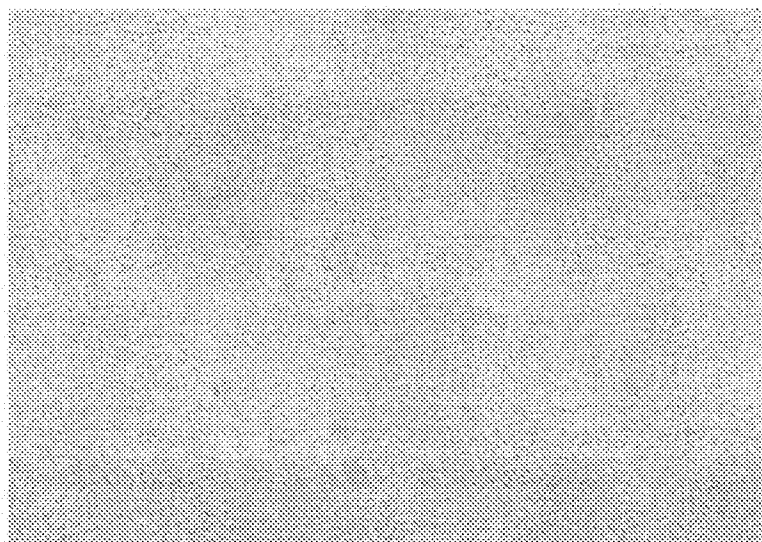
試料1-3
化合物10
(10min, 8nm)



[図19]

FIG. 19

試料1-4
化合物94
(1min, 12nm)

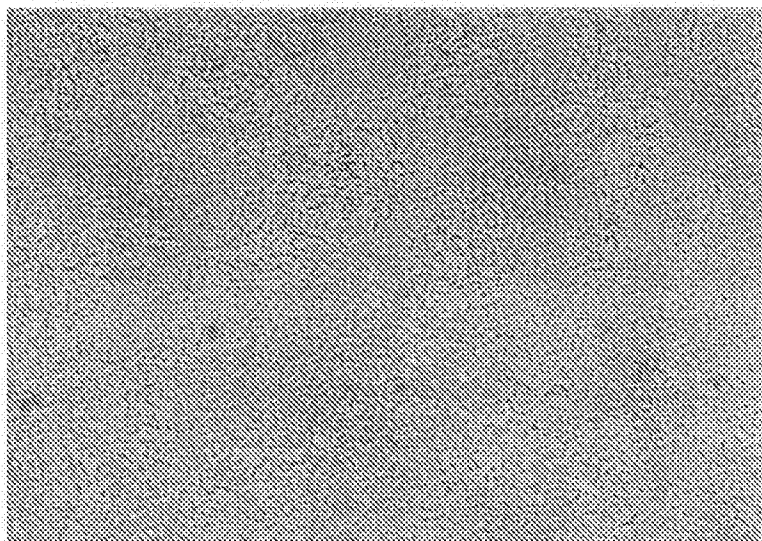


1 μm

[図20]

FIG. 20

試料1-5
化合物94
(2min, 12nm)

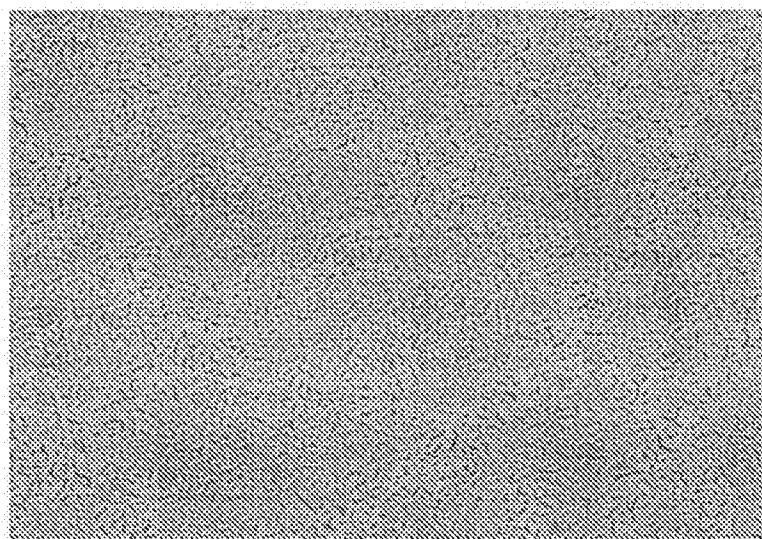


1 μm

[図21]

FIG. 21

試料1-6
化合物94
(10min, 12nm)

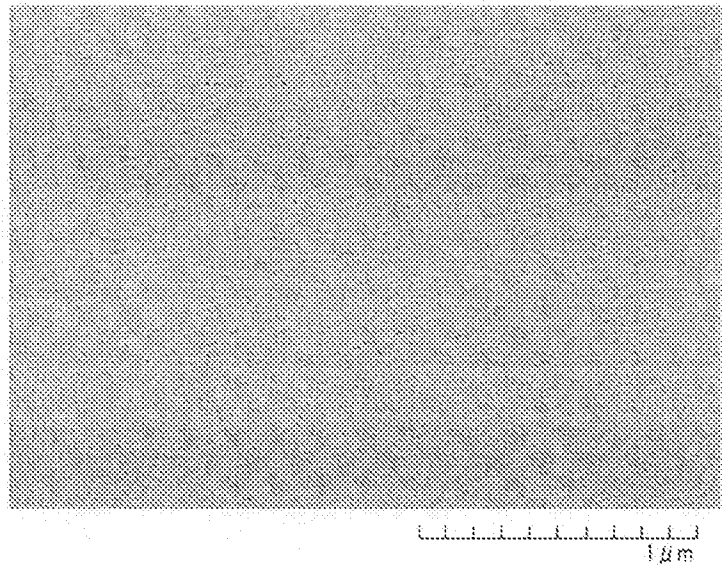


1 μm

[図22]

FIG. 22

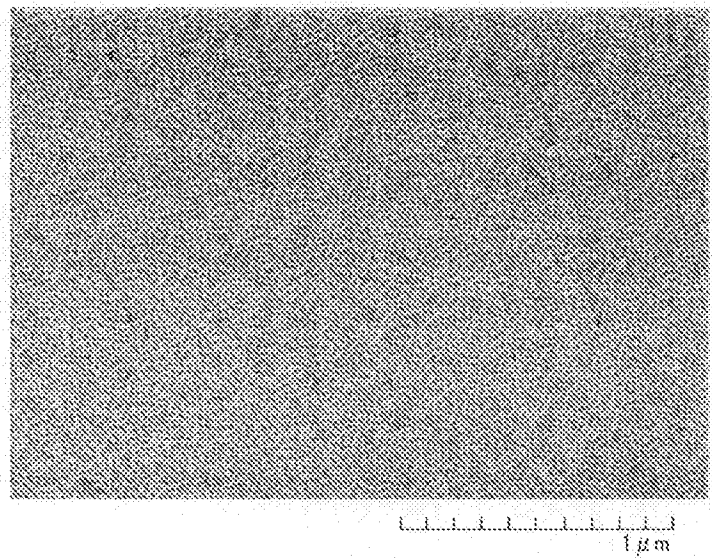
試料1-7
化合物99
(1min, 12nm)



[図23]

FIG. 23

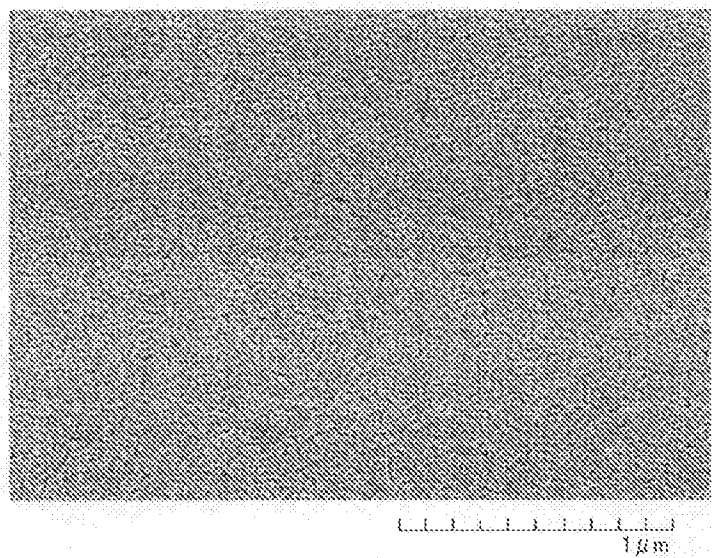
試料1-8
化合物99
(2min, 12nm)



[図24]

FIG. 24

試料1-9
化合物99
(10min, 12nm)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062413

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/10(2006.01) i, H01L51/50(2006.01) i, H05B33/28(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)

H05B33/10, H01L51/50, H05B33/28

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
E, A	WO 2013/099867 A1 (Konica Minolta, Inc.), 04 July 2013 (04.07.2013), paragraphs [0382] to [0469] (Family: none)	1-5
E, A	WO 2013/073356 A1 (Konica Minolta, Inc.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraphs [0347] to [0389] (Family: none)	1-5
A	JP 2011-77028 A (Hitachi Displays, Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0073] to [0086]; fig. 4 & US 2011/0057920 A1	1-5



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
19 July, 2013 (19.07.13)

Date of mailing of the international search report
30 July, 2013 (30.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062413

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-49222 A (AMS Ltd.), 16 February 2006 (16.02.2006), paragraphs [0029] to [0033]; fig. 3 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/28(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 (I P C))

Int.Cl. H05B33/10, H01L51/50, H05B33/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
E, A	WO 2 0 1 3 / 0 9 9 8 6 7 A 1 (コニカミノルタ株式会社) 2 0 1 3 . 0 7 . 0 4, [0 3 8 2] - [0 4 6 9] (ファミリーなし)	1 - 5
E, A	WO 2 0 1 3 / 0 7 3 3 5 6 A 1 (コニカミノルタ株式会社) 2 0 1 3 . 0 5 . 2 3, [0 3 4 7] - [0 3 8 9] (ファミリーなし)	1 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

本田 博幸

2 0

2 9 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-77028 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 2011. 04. 14, 【0073】－【0086】, 【図4】 & US 2011/0057920 A1	1-5
A	JP 2006-49222 A (株式会社エーエムエス) 2006. 02. 16, 【0029】－【0033】, 【図3】 (ファミリーなし)	1-5