

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-176174

(P2022-176174A)

(43)公開日 令和4年11月25日(2022.11.25)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
	H 0 5 B 33/14 A	
	H 0 5 B 33/22 B	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全136頁)

(21)出願番号	特願2022-79496(P2022-79496)	(71)出願人	000153878
(22)出願日	令和4年5月13日(2022.5.13)		株式会社半導体エネルギー研究所
(31)優先権主張番号	特願2021-81940(P2021-81940)		神奈川県厚木市長谷398番地
(32)優先日	令和3年5月13日(2021.5.13)	(72)発明者	渡部 剛吉
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	瀬尾 広美
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	植田 藍莉
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内
		(72)発明者	河野 優太
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正孔輸送層用材料、電子輸送層用材料、発光デバイス、および電子機器

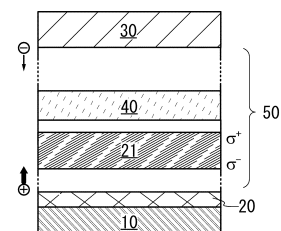
(57)【要約】

【課題】駆動電圧の低い有機半導体デバイスを提供する。

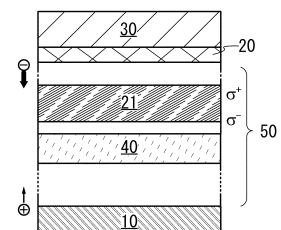
【解決手段】陽極と、陰極と、前記陽極および前記陰極との間に位置するEL層とを有し、前記EL層は、正孔輸送層と、発光層とを有し、前記正孔輸送層は、前記陽極と前記発光層との間に位置し、前記正孔輸送層と前記陽極は接しておらず、前記正孔輸送層が、蒸着膜の表面電位の電位勾配GSP_slope (mV/nm)が20 (mV/nm)以上である発光デバイスの輸送層用材料を含む発光デバイスを提供する。

【選択図】図1

(A)



(B)



10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蒸着膜の表面電位の電位勾配 GSP_slope が $20 (mV/nm)$ 以上である発光デバイスの正孔輸送層用材料。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記 GSP_slope が $100 (mV/nm)$ 以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料。

【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 において、

前記材料の波長 $450 nm$ の光に対する常光屈折率が 1.50 以上 1.75 以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 において、

前記材料の波長 $633 nm$ の光に対する常光屈折率が 1.45 以上 1.70 以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料。

【請求項 5】

蒸着膜の表面電位の電位勾配 GSP_slope が $20 (mV/nm)$ 以上であり、且つ波長 $450 nm$ の光に対する常光屈折率が 1.50 以上 1.75 以下である発光デバイスの電子輸送層用材料。

【請求項 6】

蒸着膜の表面電位の電位勾配 GSP_slope が $20 (mV/nm)$ 以上であり、且つ波長 $633 nm$ の光に対する常光屈折率が 1.45 以上 1.70 以下である発光デバイスの電子輸送層用材料。

【請求項 7】

陽極と、

陰極と、

前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、

前記 EL 層は、正孔輸送層と、発光層とを有し、

前記正孔輸送層は、前記陽極と前記発光層との間に位置し、

前記正孔輸送層と前記陽極は接しておらず、

前記正孔輸送層が、請求項 1 に記載の正孔輸送層用材料を含む発光デバイス。

【請求項 8】

陽極と、

陰極と、

前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、

前記 EL 層は、正孔注入層と、正孔輸送層と、発光層とを有し、

前記正孔注入層および前記正孔輸送層は、前記陽極と前記発光層との間に位置し、

前記正孔輸送層は、前記正孔注入層と、前記発光層との間に位置し、

前記正孔輸送層が、請求項 1 に記載の正孔輸送層用材料を含む発光デバイス。

【請求項 9】

陽極と、

陰極と、

前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、

前記 EL 層は、電子輸送層と、発光層とを有し、

前記電子輸送層は、前記陰極と前記発光層との間に位置し、

前記電子輸送層と前記陰極は接しておらず、

前記電子輸送層が、請求項 5 に記載の電子輸送層用材料を含む発光デバイス。

【請求項 10】

陽極と、

10

20

30

40

50

陰極と、
前記陽極および前記陰極との間に位置するＥＬ層とを有し、
前記ＥＬ層は、電子注入層と、電子輸送層と、発光層とを有し、
前記電子注入層および前記電子輸送層は、前記陰極と前記発光層との間に位置し、
前記電子輸送層は、前記電子注入層と、前記発光層との間に位置し、
前記電子輸送層が、請求項５に記載の電子輸送層用材料を含む発光デバイス。

【請求項１１】

請求項７乃至請求項１０のいずれか一項に記載の発光デバイスと、センサ、操作ボタン、
スピーカ、または、マイクと、
を有する電子機器。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明の一態様は、有機化合物、有機半導体デバイス、発光素子、発光デバイス、有機Ｅ
Ｌデバイス、フォトダイオードセンサ、ディスプレイモジュール、照明モジュール、表示
装置、発光装置、電子機器、照明装置および電子デバイスに関する。なお、本発明の一態
様は、上記の技術分野に限定されない。本明細書等で開示する発明の一態様の技術分野は
、物、方法、または、製造方法に関するものである。または、本発明の一態様は、プロセ
ス、マシン、マニファクチャ、または、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関
するものである。そのため、より具体的に本明細書で開示する本発明の一態様の技術分野
としては、半導体装置、表示装置、液晶表示装置、発光装置、照明装置、蓄電装置、記憶
装置、撮像装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法を一例として挙げるこ
とができる。

20

【背景技術】

【０００２】

有機化合物を用いたエレクトロルミネッセンス（ＥＬ：Electroluminescence）を利用する発光デバイス（有機ＥＬデバイス）の実用化が進んでいる。これら
発光デバイスの基本的な構成は、一对の電極間に発光材料を含む有機化合物層（ＥＬ層）
を挟んだものである。このデバイスに電圧を印加して、キャリアを注入し、当該キャリア
の再結合エネルギーを利用することにより、発光材料からの発光を得ることができる。

30

【０００３】

このような発光デバイスは自発光型であるためディスプレイの画素として用いると、液晶
に比べ、視認性が高く、バックライトが不要である等の利点があり、フラットパネルディ
スプレイには特に好適である。また、このような発光デバイスを用いたディスプレイは、
薄型軽量に作製できることも大きな利点である。さらに非常に応答速度が速いことも特徴
の一つである。

【０００４】

また、これらの発光デバイスは発光層を平面状に連続して形成することが可能であるため
、面状に発光を得ることができる。これは、白熱電球、ＬＥＤに代表される点光源、ある
いは蛍光灯に代表される線光源では得難い特色であるため、照明等に応用できる面光源と
しての利用価値も高い。

40

【０００５】

このように発光デバイスを用いたディスプレイ、照明装置はさまざまな電子機器に好適で
あるが、より良好な特性を有する発光デバイスを求めて研究開発が進められている（例え
ば非特許文献１参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００６】

【非特許文献１】野口裕、他２名、”極性分子の配向分極現象と有機薄膜素子の界面特性”
、Journal of the Vacuum Society of Japan、

50

2015年、Vol. 58、No. 3

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の一態様では、駆動電圧の低い有機半導体デバイスを提供することが可能な輸送層用材料、正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することを目的とする。または本発明の一態様では、駆動電圧の低い発光デバイスを提供することが可能な輸送層用材料、正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することを目的とする。または、本発明の一態様では、駆動電圧の低いフォトダイオードセンサを提供することが可能な輸送層用材料、正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することを目的とする。または、本発明の一態様では、消費電力の小さい発光装置、電子機器、表示装置、または電子デバイスのいずれかを提供することが可能な輸送層用材料、正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することを目的とする。

10

【0008】

また、本発明の一態様では、駆動電圧の低い有機半導体デバイスを提供することを目的とする。または本発明の一態様では、駆動電圧の低い発光デバイスを提供することを目的とする。または、本発明の一態様では、駆動電圧の低いフォトダイオードセンサを提供することを目的とする。または、本発明の一態様では、消費電力の小さい発光装置、電子機器、表示装置、または電子デバイスのいずれかを提供することを目的とする。

20

【0009】

本発明は上述の課題のうちいずれか一を解決すればよいものとする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様は、蒸着膜の表面電位の電位勾配 GSP_slope (mV/nm) が 20 (mV/nm) 以上である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0011】

または、本発明の他の一態様は、前記 GSP_slope が 100 (mV/nm) 以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

30

【0012】

または、本発明の一態様は、上記構成において、前記材料の波長 450 nm の光に対する常光屈折率が 1.50 以上 1.75 以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0013】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料の波長 633 nm の光に対する常光屈折率が 1.45 以上 1.70 以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0014】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料のガラス転移温度 T_g () が 100 以上である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

40

【0015】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、炭素数 2 乃至炭素数 5 の鎖式アルキル基または炭素数 6 乃至 12 のシクロアルキル基から選ばれる基を少なくとも 3 つ有する発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0016】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記アルキル基が炭素数 3 乃至炭素数 5 の分岐を有する鎖式アルキル基である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0017】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記アルキル基が *t*-ブチル基である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

50

【0018】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、分子内の総炭素数に対する sp^3 混成軌道で結合を作っている炭素の割合が23%以上55%以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0019】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、 ^1H-NMR で材料の測定を行った結果における、4ppm未満のシグナルの積分値が、4ppm以上のシグナルの積分値を上回る発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0020】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料が正孔輸送性を有する発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

10

【0021】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料がアリールアミンである発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0022】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料が縮合芳香族炭化水素環を有する場合、前記縮合芳香族炭化水素環は3環以下の縮合環であり、前記材料分子内における前記縮合芳香族炭化水素環の総数は1または2である、発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

【0023】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料における分子内のフルオレン骨格が2個以下である発光デバイスの正孔輸送層用材料である。

20

【0024】

または、本発明の他の一態様は、上記の正孔輸送層用材料を含む電子ブロック層用材料である。

【0025】

または、本発明の他の一態様は、蒸着膜の表面電位の電位勾配 GSP_slope (mV/nm) が20 (mV/nm) 以上であり、且つ波長450nmの光に対する常光屈折率が1.50以上1.75以下である発光デバイスの電子輸送層用材料である。

【0026】

または、本発明の他の一態様は、蒸着膜の表面電位の電位勾配 GSP_slope (mV/nm) が20 (mV/nm) 以上であり、且つ波長633nmの光に対する常光屈折率が1.45以上1.70以下である発光デバイスの電子輸送層用材料である。

30

【0027】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記 GSP_slope が100 (mV/nm) 以下である発光デバイスの電子輸送層用材料である。

【0028】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料のガラス転移温度 T_g () が100 以上である発光デバイスの電子輸送層用材料である。

【0029】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、炭素数2乃至炭素数5の鎖式アルキル基または炭素数6乃至12のシクロアルキル基から選ばれる基を少なくとも3つ有する発光デバイスの電子輸送層用材料である。

40

【0030】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記アルキル基が炭素数3乃至炭素数5の分岐を有する鎖式アルキル基である発光デバイスの電子輸送層用材料である。

【0031】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記アルキル基が t -ブチル基である発光デバイスの電子輸送層用材料である。

【0032】

50

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、分子内の総炭素数に対する sp^3 混成軌道で結合を作っている炭素の割合が 23% 以上 55% 以下である発光デバイスの電子輸送層用材料である。

【0033】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、 1H -NMR で材料の測定を行った結果における、4 ppm 未満のシグナルの積分値が、4 ppm 以上のシグナルの積分値を上回る発光デバイスの電子輸送層用材料である。

【0034】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記材料が電子輸送性を有する発光デバイスの電子輸送層用材料である。

10

【0035】

または、本発明の他の一態様は、上記電子輸送層用材料を含むホールブロック層用材料である。

【0036】

または、本発明の他の一態様は、陽極と、陰極と、前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、前記 EL 層は、正孔輸送層と、発光層とを有し、前記正孔輸送層は、前記陽極と前記発光層との間に位置し、前記正孔輸送層と前記陽極は接しておらず、前記正孔輸送層が、上記正孔輸送層用材料または上記電子輸送層用材料を含む発光デバイスである。

【0037】

または、本発明の他の一態様は、陽極と、陰極と、前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、前記 EL 層は、正孔注入層と、正孔輸送層と、発光層とを有し、前記正孔注入層および前記正孔輸送層は、前記陽極と前記発光層との間に位置し、前記正孔輸送層は、前記正孔注入層と、前記発光層との間に位置し、前記正孔輸送層が、上記正孔輸送層用材料を含む発光デバイスである。

20

【0038】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記正孔輸送層と前記発光層が接している発光デバイスである。

【0039】

または、本発明の他の一態様は、陽極と、陰極と、前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、前記 EL 層は、正孔注入層と、正孔輸送層と、電子ブロック層と、発光層とを有し、前記正孔注入層および、前記正孔輸送層、前記電子ブロック層は、前記陽極と前記発光層との間に位置し、前記電子ブロック層は、前記発光層に接しており、前記正孔注入層は、前記陽極と接しており、前記電子ブロック層が、前記電子ブロック層用材料を含む発光デバイスである。

30

【0040】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記正孔輸送層に含まれる有機化合物の蒸着膜の GSP_slope が、前記電子ブロック層用材料の蒸着膜の GSP_slope よりも小さい発光デバイスである。

【0041】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記正孔注入層に含まれる有機化合物の蒸着膜の GSP_slope が 20 (mV/nm) 未満である発光デバイスである。

40

【0042】

または、本発明の他の一態様は、陽極と、陰極と、前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、前記 EL 層は、電子輸送層と、発光層とを有し、前記電子輸送層は、前記陰極と前記発光層との間に位置し、前記電子輸送層と前記陰極は接しておらず、前記電子輸送層が、上記電子輸送層用材料を含む発光デバイスである。

【0043】

または、本発明の他の一態様は、陽極と、陰極と、前記陽極および前記陰極との間に位置する EL 層とを有し、前記 EL 層は、電子注入層と、電子輸送層と、発光層とを有し、前

50

記電子注入層および前記電子輸送層は、前記陰極と前記発光層との間に位置し、前記電子輸送層は、前記電子注入層と、前記発光層との間に位置し、前記電子輸送層が、上記電子輸送層用材料を含む発光デバイスである。

【0044】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、前記電子輸送層と前記発光層が接している発光デバイスである。

【0045】

または、本発明の他の一態様は、陽極と、陰極と、前記陽極および前記陰極との間に位置するEL層とを有し、前記EL層は、電子注入層と、電子輸送層と、正孔ブロック層と、発光層とを有し、前記電子注入層および、前記電子輸送層、前記正孔ブロック層は、前記陰極と前記発光層との間に位置し、前記正孔ブロック層は、前記発光層に接しており、前記電子注入層は、前記陰極と接しており、前記正孔ブロック層が、上記正孔ブロック層用材料を含む発光デバイスである。

10

【0046】

または、本発明の他の一態様は、上記いずれかに記載の発光デバイスと、センサ、操作ボタン、スピーカ、または、マイクと、を有する電子機器である。

【0047】

または、本発明の他の一態様は、上記いずれかに記載の発光デバイスと、トランジスタ、または、基板と、を有する発光装置である。

【0048】

または、本発明の他の一態様は、上記いずれかに記載の発光デバイスと、筐体と、を有する照明装置である。

20

【0049】

なお、本明細書中における発光装置とは、発光デバイスを用いた画像表示デバイスを含む。また、発光デバイスにコネクタ、例えば異方導電性フィルム又はTCP(Tape Carrier Package)が取り付けられたモジュール、TCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、又は発光デバイスにCOG(Chip On Glass)方式によりIC(集積回路)が直接実装されたモジュールも発光装置に含む場合がある。さらに、照明器具等は、発光装置を有する場合がある。

【発明の効果】

30

【0050】

本発明の一態様では、駆動電圧の低い有機半導体デバイスを提供することが可能な正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することができる。または本発明の一態様では、駆動電圧の低い発光デバイスを提供することが可能な輸送層用材料、正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することができる。または、本発明の一態様では、駆動電圧の低いフォトダイオードセンサを提供することが可能な輸送層用材料、正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することができる。または、本発明の一態様では、消費電力の小さい発光装置、電子機器、表示装置、または電子デバイスのいずれかを提供することが可能な輸送層用材料、正孔輸送層材料、電子輸送層用材料、電子ブロック層用材料、正孔ブロック層用材料のいずれかを提供することができる。

40

【0051】

また、本発明の一態様では、駆動電圧の低い有機半導体デバイスを提供することができる。または本発明の一態様では、駆動電圧の低い発光デバイスを提供することができる。または、本発明の一態様では、駆動電圧の低いフォトダイオードセンサを提供することができる。または、本発明の一態様では、消費電力の小さい発光装置、電子機器、表示装置、または電子デバイスのいずれかを提供することができる。

【0052】

なお、これらの効果の記載は、他の効果の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一

50

態様は、必ずしも、これらの効果の全てを有する必要はない。なお、これら以外の効果は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の効果を抽出することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 3 】

【図 1】図 1 (A)、図 1 (B) は本発明の一態様の発光デバイスを表す図である。

【図 2】図 2 は、デバイス 1 およびデバイス 2 の容量 - 電圧特性を表す図である。

【図 3】図 3 (A)、図 3 (B)、および図 3 (C) は本発明の一態様の発光デバイスの概略図である。

【図 4】図 4 (A) 乃至図 4 (D) は、表示装置の構成例を示す図である。

10

【図 5】図 5 (A) 乃至図 5 (F) は、表示装置の作製方法例を示す図である。

【図 6】図 6 (A) 乃至図 6 (F) は、表示装置の作製方法例を示す図である。

【図 7】図 7 は、表示装置の一例を示す斜視図である。

【図 8】図 8 (A) 及び図 8 (B) は、表示装置の一例を示す断面図である。

【図 9】図 9 (A) は、表示装置の一例を示す断面図である。図 9 (B) は、トランジスタの一例を示す断面図である。

【図 1 0】図 1 0 (A) 及び図 1 0 (B) は、表示モジュールの一例を示す斜視図である。

【図 1 1】図 1 1 は、表示装置の一例を示す断面図である。

【図 1 2】図 1 2 は、表示装置の一例を示す断面図である。

20

【図 1 3】図 1 3 は、表示装置の一例を示す断面図である。

【図 1 4】図 1 4 は、表示装置の構成例を示す図である。

【図 1 5】図 1 5 (A) 及び図 1 5 (B) は、電子機器の一例を示す図である。

【図 1 6】図 1 6 (A) 乃至図 1 6 (D) は、電子機器の一例を示す図である。

【図 1 7】図 1 7 (A) 乃至図 1 7 (F) は、電子機器の一例を示す図である。

【図 1 8】図 1 8 (A) 乃至図 1 8 (F) は、電子機器の一例を示す図である。

【図 1 9】図 1 9 は発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5、発光デバイス C D 1 および発光デバイス C D 2 の輝度 - 電流密度特性を表す図である。

【図 2 0】図 2 0 は発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5、発光デバイス C D 1 および発光デバイス C D 2 の電流効率 - 輝度特性を表す図である。

30

【図 2 1】図 2 1 は発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5、発光デバイス C D 1 および発光デバイス C D 2 の輝度 - 電圧特性を表す図である。

【図 2 2】図 2 2 は発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5、発光デバイス C D 1 および発光デバイス C D 2 の電流密度 - 電圧特性を表す図である。

【図 2 3】図 2 3 は発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5、発光デバイス C D 1 および発光デバイス C D 2 の外部量子効率 - 輝度特性を表す図である。

【図 2 4】図 2 4 は発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5、発光デバイス C D 1 および発光デバイス C D 2 のパワー効率 - 輝度特性を表す図である。

【図 2 5】図 2 5 は発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5、発光デバイス C D 1 および発光デバイス C D 2 の発光スペクトルを表す図である。

40

【図 2 6】図 2 6 は発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7、発光デバイス C D 1 1 および発光デバイス C D 1 2 の輝度 - 電流密度特性を表す図である。

【図 2 7】図 2 7 は発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7、発光デバイス C D 1 1 および発光デバイス C D 1 2 の電流効率 - 輝度特性を表す図である。

【図 2 8】図 2 8 は発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7、発光デバイス C D 1 1 および発光デバイス C D 1 2 の輝度 - 電圧特性を表す図である。

【図 2 9】図 2 9 は発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7、発光デバイス C D 1 1 および発光デバイス C D 1 2 の電流密度 - 電圧特性を表す図である。

【図 3 0】図 3 0 は発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7、発光デバイス C D 1 1 および発光デバイス C D 1 2 の外部量子効率 - 輝度特性を表す図である。

50

【図 3 1】図 3 1 は発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7、発光デバイス C D 1 1 および発光デバイス C D 1 2 のパワー効率 - 輝度特性を表す図である。

【図 3 2】図 3 2 は発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7、発光デバイス C D 1 1 および発光デバイス C D 1 2 の発光スペクトルを表す図である。

【図 3 3】図 3 3 は $\text{ch}_3\text{Bic h P A F}$ の ^1H - NMR スペクトルを表す図である。

【図 3 4】図 3 4 は $\text{ch}_3\text{Bic h P A F}$ のトルエン溶液における紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルを表す図である。

【図 3 5】図 3 5 は $\text{m m t B u B i c h o B i F}$ の ^1H - NMR スペクトルを表す図である。

【図 3 6】図 3 6 は $\text{m m t B u B i c h o B i F}$ のトルエン溶液における紫外可視吸収スペクトルおよび発光スペクトルを表す図である。 10

【図 3 7】図 3 7 は $\text{m m t B u B i c h o B i F}$ の MS スペクトルを表す図である。

【図 3 8】図 3 8 (A) および図 3 8 (B) はアクティブマトリクス型発光装置を表す図である。

【図 3 9】図 3 9 (A) および図 3 9 (B) はアクティブマトリクス型発光装置を表す図である。

【図 4 0】図 4 0 はアクティブマトリクス型発光装置を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 5 4 】

以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。 20

【 0 0 5 5 】

なお、本明細書等において、メタルマスク、または F M M (ファインメタルマスク、高精度なメタルマスク) を用いて作製されるデバイスを M M (メタルマスク) 構造のデバイスと呼称する場合がある。また、本明細書等において、メタルマスク、または F M M を用いることなく作製されるデバイスを M M L (メタルマスクレス) 構造のデバイスと呼称する場合がある。

【 0 0 5 6 】

(実施の形態 1)

発光デバイスは、有機薄膜を用いた有機半導体デバイス的一种である。有機半導体デバイスとしては他にフォトダイオードセンサ、有機 T F T などが代表的である。

【 0 0 5 7 】

このような有機半導体デバイスに用いられる有機薄膜の多くは、蒸着法により形成されている。成膜したい有機化合物に熱などのエネルギーを加えて昇華させる蒸着法により成膜された有機薄膜は、一部の結晶化しやすい材料の膜を除き長らく非晶質のアモルファスであり、ランダム配向であるとされてきた。

【 0 0 5 8 】

しかし近年、多くの分光学的研究により、非晶質の有機薄膜においても緩い分子配向が存在する場合があります、デバイスの特性に影響を与えていることが知られるようになった。例えば、発光デバイスにおいて、発光物質の双極子モーメントが発光面に対して水平に配向しやすい物質は発光の取り出しが容易であり発光効率の高い発光素子を提供しやすいこと、配向による 軌道の重ね合わせが起こりやすい物質は導電率が高い傾向にあること、などが知られている。 40

【 0 0 5 9 】

ところで、有機化合物には極性分子と無極性分子が存在し、極性分子は永久双極子モーメントを有している。極性分子を蒸着した場合、蒸着膜が完全なランダム配向であればこれら極性の偏りは相殺され膜内に分子の極性を由来とする分極は発生しない。しかし、当該蒸着膜がなんらかの偏りを有する場合、その偏りに由来する自発分極により巨大表面電位 50

(Giant Surface Potential) が現れることがある。

【 0 0 6 0 】

巨大表面電位 (Giant surfase potential : G S P) とは、蒸着膜の表面電位が膜厚に比例して増加する現象である。その大きさを膜厚に依存しない数値として扱うには、蒸着膜の表面電位を膜厚で割った値、すなわち、蒸着膜の表面電位の電位勾配 (傾き) を用いればよい。本明細書中では、この蒸着膜の表面電位の電位勾配を GSP_slope (mV/nm) と記載する。

【 0 0 6 1 】

巨大表面電位により蒸着膜の表面電位は、飽和することなく膜厚の増加に伴って一定の割合で増加する。例えば、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (略称 : Alq_3) の蒸着膜は、 $560nm$ の膜厚での表面電位が約 $28V$ にも達する。この電界強度は $5 \times 10^5 V/cm$ にも達し、これは一般的な有機薄膜デバイスの駆動中の電界強度と同程度の大きさである。

【 0 0 6 2 】

今回、本発明者らは、この GSP_slope が大きい ($20mV/nm$ 以上) 材料を、電極から離れたキャリア輸送層の材料として用いることで発光デバイスの駆動電圧を有意に低下させることができることを見出した。なお、本明細書において、 GSP_slope の値は、 $80nm$ 程度の、測定の対象となる有機化合物膜を測定して算出した値であるものとする。

【 0 0 6 3 】

図 1 (A) に、本発明の一態様の発光デバイスの模式図を示した。本発明の一態様の発光デバイスは、第 1 の電極 10 および第 2 の電極 30 の間に、EL 層 50 が設けられており、EL 層 50 は少なくとも発光層 40 と、蒸着膜の GSP_slope が大きい ($20mV/nm$ 以上) キャリア輸送層用材料を含む層 21 とを有している。

【 0 0 6 4 】

層 21 は、蒸着膜の GSP_slope が大きい ($20mV/nm$ 以上) キャリア輸送層用材料を含んでいることから、層内部に分極に由来する電位差が生じている。そして、層 21 の第 1 の電極側にはマイナスの分極が生じているため、界面にホールが引き寄せられることでホールの注入が促進され、駆動電圧の低下が実現する。

【 0 0 6 5 】

なお、当該蒸着膜の GSP_slope が大きい ($20mV/nm$ 以上) キャリア輸送層用材料の GSP_slope は $100mV/nm$ 以下であることが、駆動電圧の低下のために好ましい。

【 0 0 6 6 】

なお、図 1 (A) では層 21 は、正孔輸送層として機能し、第 1 の電極 10 には接していない層である。このことから、第 1 の電極と層 21 との間には、電極に接する層であるキャリア注入層 20 (図 1 (A) では正孔注入層) が存在する。本発明の一態様では、キャリア注入層 20 を構成する材料の GSP_slope は小さい ($20mV/nm$ 未満である) ことが、好ましい構成である。

【 0 0 6 7 】

また、層 21 は発光層 40 に接していることが発光層へのキャリアの注入性が良好となるため好ましく、この際、層 21 がキャリアブロック層 (図 1 (A) では電子ブロック層) の機能を有していることがより好ましい。層 21 を電子ブロック層として機能させる場合、含まれる材料の LUMO 準位が、発光層に含まれる材料の LUMO 準位のうち最も低い LUMO 準位よりも $0.5eV$ 以上高いことが好ましい。

【 0 0 6 8 】

なお、正孔輸送層は、複数の層からなる積層構造を有していてもよい。この際蒸着膜の GSP_slope が大きい ($20mV/nm$ 以上) キャリア輸送層用材料を含む層 (層 21) は当該積層構造のいずれか 1 であればよい。なお層 21 は、当該積層構造のうち、最も発光層に近い正孔輸送層であることがホールの注入性が良好となるため好ましい。この

10

20

30

40

50

際、層 2 1 は電子ブロック層として機能することがより好ましい。また、他の正孔輸送層を構成する層の G S P __ s l o p e は、層 2 1 の G S P __ s l o p e よりも低いことがホールの注入性がより良好となるため好ましい。なお、層 2 1 以外の他の正孔輸送層を構成する層における G S P __ s l o p e は、2 0 (m V / n m) 未満であってもよい。

【 0 0 6 9 】

図 1 (A) で示したように層 2 1 が陽極である第 1 の電極 1 0 と発光層 4 0 との間に設けられる正孔輸送層である場合、当該層に含まれる蒸着膜の G S P __ s l o p e が大きいキャリア輸送層用材料は正孔輸送性を有することが好ましく、アリールアミンであることが正孔輸送性が良好であるためにより好ましい。

【 0 0 7 0 】

図 1 (B) は、本発明の他の一態様の発光デバイスの模式図である。図 1 (B) と図 1 (A) との違いは、層 2 1 が、発光層 4 0 と第 2 の電極 3 0 との間に設けられ、電子輸送層として機能している点である。なお、層 2 1 は、第 2 の電極 3 0 に接しておらず、層 2 1 と第 2 の電極 3 0 との間にはキャリア注入層 2 0 (図 1 (B) では電子注入層) が存在する。本発明の一態様では、キャリア注入層 2 0 を構成する材料の G S P __ s l o p e は小さい (2 0 m V / n m 未満である) ことが、駆動電圧の低下のために好ましい構成である。

【 0 0 7 1 】

層 2 1 は、蒸着膜の G S P __ s l o p e が大きい (2 0 m V / n m 以上) キャリア輸送層用材料を含んでいることから、層内部に分極に由来する電位差が生じている。層 2 1 の第 2 の電極側にはプラスの分極が生じているため、界面に電子が引き寄せられることによって電子の注入が促進され、駆動電圧の低下が実現する。

【 0 0 7 2 】

また、層 2 1 は発光層 4 0 に接していることが電子の注入性が良好となるため好ましく、この際、層 2 1 がキャリアブロック層 (図 1 (B) では正孔ブロック層) の機能を有していることがより好ましい。層 2 1 を正孔ブロック層として機能させる場合、含まれる材料の H O M O 準位が、発光層に含まれるホスト材料の H O M O 準位よりも 0 . 5 e V 以上深いことが好ましい。

【 0 0 7 3 】

なお、電子輸送層は、複数の層からなる積層構造を有していてもよい。この際蒸着膜の G S P __ s l o p e が大きい (2 0 m V / n m 以上) キャリア輸送層用材料を含む層 (層 2 1) は当該積層構造のいずれか 1 であればよい。なお層 2 1 は、当該積層構造のうち、最も発光層に近い電子輸送層であることがホールの注入性が良好となるため好ましい。この際、層 2 1 は正孔ブロック層として機能することがより好ましい。また、他の電子輸送層を構成する層の G S P __ s l o p e は、層 2 1 の G S P __ s l o p e よりも低いことが電子の注入性がより良好となるため好ましい。なお、他の電子輸送層を構成する層の G S P __ s l o p e は、2 0 m V / n m 未満であってもよい。

【 0 0 7 4 】

以上のような構成を有する本発明の一態様の発光デバイスは、駆動電圧の低い良好な特性を有する発光デバイスとすることが可能となる。

【 0 0 7 5 】

ところで、発光デバイスの E L 層に、低屈折率層を設けることによって取り出し効率が向上し、高い効率を有する発光デバイスが得られることが知られている。当該低屈折率層は、発光層に近い層に設ける構成が、効果がより大きいことから好ましい。

【 0 0 7 6 】

一方で、屈折率の低さと、キャリア輸送性はトレードオフの関係にある。これは、有機化合物におけるキャリア輸送性は不飽和結合の存在に由来するところが多く、不飽和結合を多く有する有機化合物は、屈折率が高い傾向があるからである。そのため、屈折率の低いキャリア輸送材料を用いた発光デバイスは、電流効率が向上しても、駆動電圧が上昇してしまうことで、期待したほどの消費電力の削減効果が得られないことがあった。

10

20

30

40

50

【0077】

ここで、本発明者らは、屈折率が低く、且つGSP__slopeが大きい材料を発光層の近くに設けることによって、電流効率が高く、且つ駆動電圧の上昇を抑制した発光デバイスが実現できることを見出した。屈折率の低い層、GSP__slopeの大きい層は共に発光層に近い場所に設けることによってより効果を発揮する。そのため、屈折率が低く、且つGSP__slopeが大きい材料を発光層の近くに設ける構成によって、消費電力の小さい発光デバイスを得ることが可能となり、非常に良好なパワー効率を呈する発光デバイスを得ることが可能となる。

【0078】

そのため、上記蒸着膜のGSP__slopeが大きいキャリア輸送層用材料の屈折率は低いことが好ましい。具体的には当該材料の波長450nmの光に対する常光屈折率が1.50以上1.75以下、または波長633nmの光に対する常光屈折率が1.45以上1.70以下であることが好ましい。

【0079】

なお、屈折率を低く保つ観点から、当該材料が縮合芳香族炭化水素環を有する場合、前記縮合芳香族炭化水素環は3環以下の縮合芳香環（例えばアントラセン環、ナフタレン環、フルオレン環）であり、前記材料分子内に含まれる当該縮合芳香族炭化水素環の総数は1、または2であることが好ましい。また、正孔輸送性を高めるためには分子内にフルオレン骨格が存在することが好ましいが、屈折率を低く保つ観点から当該材料における分子内のフルオレン骨格が2個以下であることが好ましい。

【0080】

また、屈折率が低い材料を得るためには、分子内に分子屈折が低い置換基を導入することが好ましい。当該置換基としては飽和炭化水素基、環式飽和炭化水素基等を挙げることができる。そこで、蒸着膜のGSP__slopeが大きいキャリア輸送層用材料は、少なくとも3の炭素数2乃至炭素数5の鎖式アルキル基または炭素数6乃至12のシクロアルキル基、特に炭素数3乃至炭素数5の分岐を有する鎖式アルキル基を有することが好ましい。当該炭素数2乃至炭素数5の鎖式アルキル基または炭素数6乃至12のシクロアルキル基としては、t-ブチル基、シクロヘキシル基が特に好ましい。

【0081】

なお、t-ブチル基、シクロヘキシル基を複数有することによって耐熱性も向上する。ガラス転移温度(Tg)が100以上、好ましくは110以上、より好ましくは120以上の上記蒸着膜のGSP__slopeが大きいキャリア輸送層用材料を用いることが望ましい。

【0082】

また、炭素数2乃至炭素数5の鎖式アルキル基または炭素数6乃至12のシクロアルキル基はsp³混成軌道で結合を作っている炭素で構成されている。sp³混成軌道で結合を作っている炭素は屈折率が低いため、分子内の総炭素数に対するsp³混成軌道で結合を作っている炭素の割合が大きいほど屈折率の低い材料とすることが可能であるが、キャリアの輸送性を考慮すると、分子内の総炭素数に対するsp³混成軌道で結合を作っている炭素の割合が23%以上55%以下であることが好ましい。

【0083】

また、当該sp³混成軌道で結合を作っている炭素のシグナルは¹H-NMRで材料の測定を行った結果において、4ppm未満となる。そのため、蒸着膜のGSP__slopeが大きいキャリア輸送層用材料を¹H-NMRで測定した際、4ppm未満のシグナルの積分値が、4ppm以上のシグナルの積分値を上回ることが好ましい。

【0084】

なお、このような蒸着膜のGSP__slopeが大きいキャリア輸送層用材料は、フォトダイオード等のセンサにも好適に用いることが可能である。

【0085】

ここで、有機化合物のGSP__slopeを求める方法について説明する。

【 0 0 8 6 】

蒸着膜の表面電位が膜厚に比例して増加する現象は、前述のように巨大表面電位と呼ばれる。一般にはケルビンプローブ測定による蒸着膜の表面電位を膜厚方向にプロットしたときの傾きが、巨大表面電位の大きさ、すなわち、 $GSP_slope (mV/nm)$ として議論されているが、2つの異なる層が積層されている場合、その界面に蓄積する分極電荷密度 (mC/m^2) が GSP_slope と関連して変化することを利用して GSP_slope を見積もることができる。

【 0 0 8 7 】

非特許文献 1 には、異なる自発分極を持つ有機薄膜（薄膜 1 および薄膜 2。ただし薄膜 1 が陽極側、薄膜 2 が陰極側に位置する。）を積層させ電流を流した場合、下記の式が成り立つことが示されている。 10

【 0 0 8 8 】

【 数 1 】

$$\sigma_{if} = \frac{Q_{if}}{S} = (V_i - V_{bi}) \frac{\epsilon_2}{d_2} \cdots (1)$$

【 0 0 8 9 】

【 数 2 】

20

$$\sigma_{if} = P_1 - P_2 = \frac{\epsilon_1 V_1}{d_1} - \frac{\epsilon_2 V_2}{d_2} \cdots (2)$$

【 0 0 9 0 】

式 (1) において σ_{if} は分極電荷密度、 V_i はホール注入電圧、 V_{bi} は閾値電圧、 d_2 は薄膜 2 の膜厚、 ϵ_2 は薄膜 2 の誘電率である。 V_i 、 V_{bi} はデバイスの容量 - 電圧特性から見積もることができる。また、誘電率は常光屈折率 $n_o (633nm)$ の二乗を用いることができる。このように、容量 - 電圧特性から見積もった V_i 、 V_{bi} と、屈折率より算出した薄膜 2 の誘電率 ϵ_2 、および薄膜 2 の膜厚 d_2 より、式 (1) を用いて分極電荷密度 σ_{if} を求めることができる。 30

【 0 0 9 1 】

続いて、式 (2) において、 σ_{if} は分極電荷密度、 P_n は薄膜 n の GSP_slope 、 ϵ_n は薄膜 n の誘電率である。ここで、上記式 (1) より分極電荷密度 σ_{if} を求めることができるため、薄膜 2 として GSP_slope が既知の物質を用いることで、薄膜 1 の GSP_slope を見積もることができる。

【 0 0 9 2 】

そこで、薄膜 2 として GSP_slope が ($48mV/nm$) と既知である Alq_3 を用い、測定用のデバイスとしてデバイス 1 とデバイス 2 を作製し、デバイス 1 では $mmtBumTPoFBi-02$ 、デバイス 2 では NPB の GSP_slope を求めた例を以下に示す。 40

【 0 0 9 3 】

デバイス 1 およびデバイス 2 のデバイス構造は下表のとおりである。なお、デバイス 1 およびデバイス 2 の層 1 __ 1 から陰極は、陽極側から真空蒸着法により、基板温度は室温、成膜レートは $0.2nm/sec$ から $0.4nm/sec$ の条件で形成した。なお、一つの層を形成する間は蒸着を止めることなく成膜を行った。デバイス 1 およびデバイス 2 においては、層 2 __ 1 が薄膜 1、層 3 __ 1 が薄膜 2 に相当する。

【 0 0 9 4 】

また、デバイス 1 およびデバイス 2 の容量 - 電圧特性を図 2 に示す。 50

【 0 0 9 5 】

【 表 1 】

	膜厚	デバイス1	デバイス2
陰極	200nm	Al	
層4_1	1nm	LiF	
層3_1	60nm	Alq ₃	
層2_1	80nm	mmtBumTPoFBi-02	NPB
層1_1	10nm	mmtBumTPoFBi-02: OCHD-003 (1:0.1)	NPB:OCHD-003 (1:0.1)
陽極	70nm	ITSO	

10

【 0 0 9 6 】

表 2 に、図 2 および式 (1)、式 (2) を用いて求めた、デバイス 1 (m m t B u m T P o F B i - 0 2) およびデバイス 2 (N P B) のホール注入電圧 V_i 、閾値電圧 V_{bi} 、分極電荷密度 σ_{if} 、 GSP_slope と、計算に用いた各材料の屈折率 n_o を示す。

【 0 0 9 7 】

20

【 表 2 】

	デバイス1 (mmtBumTPoFBi-02)	デバイス2 (NPB)
ホール注入電圧 V_i (V)	0.94	-0.53
閾値電圧 V_{bi} (V)	2.02	2.02
分極電荷密度 σ_{if} (mC/m ²)	-0.47	-1.1
常光屈折率 n_o (@633nm)	1.64	1.77
GSP (mV/nm)	32.6	5.2

30

【 0 0 9 8 】

なお、デバイス 1、デバイス 2 とほぼ同じ構成を有し、Alq₃ の膜厚のみ 80 nm であるデバイス 3、デバイス 4 を作製し、各々ホール注入電圧がデバイス 1、デバイス 2 よりも低電圧シフトすることを確認している。つまり、このようなデバイスにおいては、ホールが先に注入し、Alq₃ との界面に分極電荷が蓄積していることが示唆される。また、デバイス 3、デバイス 4 を用いて、デバイス 1、デバイス 2 と同様に GSP_slope の見積もりを行い、同じ結果になることを確認した。

40

【 0 0 9 9 】

このように、 GSP_slope が既知である Alq₃ と、 GSP_slope を求めたい有機化合物を積層したデバイスを作製し、容量 - 電圧特性を測定することで、 GSP_slope を見積もることができる。

【 0 1 0 0 】

なお、薄膜 1 または薄膜 2 に複数の有機化合物が含まれる場合、主として含まれる (例え

50

ば最も多く含まれる)有機化合物の G S P __ s l o p e を「層を構成する材料の G S P __ s l o p e」とみなすことができる。あるいは、薄膜 1 または薄膜 2 に複数の有機化合物が含まれる場合、各々の有機化合物の G S P __ s l o p e と含有率を算出し、その加重平均 (G S P __ s l o p e __ a v e) を「層を構成する材料の G S P __ s l o p e」と定義しても良い。

【 0 1 0 1 】

(実施の形態 2)

本実施の形態では、本発明の一態様の発光デバイスについて詳しく説明する。図 3 (A) に、本発明の一態様の発光デバイスを表す図を示す。本発明の一態様の発光デバイスは、第 1 の電極 1 0 1、第 2 の電極 1 0 2 の間に E L 層 1 0 3 を有している。E L 層 1 0 3 は、発光層 1 1 3 と、蒸着膜の G S P __ s l o p e の大きい材料を含む層 (本実施の形態では電子ブロック層 1 2 0) とを有している。

10

【 0 1 0 2 】

発光層 1 1 3 と第 1 の電極 1 0 1 との間の領域は、ホールをキャリアとする正孔輸送領域、発光層 1 1 3 と第 2 の電極 1 0 2 との間の領域は電子をキャリアとする電子輸送領域である。正孔輸送領域に蒸着膜の G S P __ s l o p e が大きい材料を含む層を有する場合、当該層は正孔輸送層、電子ブロック層として機能し、電子輸送領域に当該層を有する場合、それは電子輸送層、正孔ブロック層として機能する。

【 0 1 0 3 】

なお、当該発光デバイスは、陽極として機能する第 1 の電極 1 0 1 側から順に形成されているものとする。

20

【 0 1 0 4 】

正孔輸送層 1 1 2 と第 1 の電極 1 0 1 との間には第 1 の電極 1 0 1 に接して正孔注入層 1 1 1 が設けられ、本発明において正孔輸送層、電子ブロック層 1 2 0 は電極に接しない。蒸着膜の G S P __ s l o p e の大きい材料を含む層が電子輸送領域に形成されている場合、発光デバイスは陰極である第 2 の電極 1 0 2 に接する電子注入層 1 1 5 を有しており、電子輸送層、正孔ブロック層は第 2 の電極に接しない。

【 0 1 0 5 】

なお、図 3 (A) にはこれらに加えて電子輸送層 1 1 4、電子注入層 1 1 5 が図示されているが、発光デバイスの構成はこれらに限られることはなく、キャリアブロック層、励起電子ブロック層、電荷発生層等のその他の機能層を有していてもよい。

30

【 0 1 0 6 】

続いて、上述の発光デバイスの詳細な構造および材料の例について説明する。

【 0 1 0 7 】

陽極として機能する第 1 の電極 1 0 1 は、仕事関数の大きい (具体的には 4 . 0 e V 以上) 金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物などを用いて形成することが好ましい。具体的には、例えば、酸化インジウム - 酸化スズ (I T O : I n d i u m T i n O x i d e)、ケイ素若しくは酸化ケイ素を含有した酸化インジウム - 酸化スズ、酸化インジウム - 酸化亜鉛、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム (I W Z O) 等が挙げられる。これらの導電性金属酸化物膜は、通常スパッタリング法により成膜されるが、ゾル - ゲル法などを応用して作製しても構わない。作製方法の例としては、酸化インジウム - 酸化亜鉛は、酸化インジウムに対し 1 ~ 2 0 w t % の酸化亜鉛を加えたターゲットを用いてスパッタリング法により形成する方法などがある。また、酸化タングステン及び酸化亜鉛を含有した酸化インジウム (I W Z O) は、酸化インジウムに対し酸化タングステンを 0 . 5 ~ 5 w t %、酸化亜鉛を 0 . 1 ~ 1 w t % 含有したターゲットを用いてスパッタリング法により形成することもできる。この他、金 (A u)、白金 (P t)、ニッケル (N i)、タングステン (W)、クロム (C r)、モリブデン (M o)、鉄 (F e)、コバルト (C o)、銅 (C u)、パラジウム (P d)、または金属材料の窒化物 (例えば、窒化チタン) 等が挙げられる。グラフェンも用いることができる。なお、後述する複合材料を正孔注入層 1 1 1 に用いることで、仕事関数に関わらず、電極材料を選択

40

50

することができるようになる。

【0108】

正孔注入層111は、アクセプタ性を有する物質を含み、第1の電極101に接する層である。アクセプタ性を有する物質としては、有機化合物と無機化合物のいずれも用いることが可能である。

【0109】

アクセプタ性を有する物質としては、電子吸引基（ハロゲン基、シアノ基など）を有する化合物を用いることができ、7,7,8,8-テトラシアノ-2,3,5,6-テトラフルオロキノジメタン（略称：F₄-TCNQ）、クロラニル、2,3,6,7,10,11-ヘキサシアノ-1,4,5,8,9,12-ヘキサアザトリフェニレン（略称：HAT-CN）、1,3,4,5,7,8-ヘキサフルオロテトラシアノ-ナフトキノジメタン（略称：F₆-TCNNQ）、2-(7-ジシアノメチレン-1,3,4,5,6,8,9,10-オクタフルオロ-7H-ピレン-2-イリデン)マロノニトリル等を挙げることができる。特に、HAT-CNのように複素原子を複数有する縮合芳香環に電子吸引基が結合している化合物が、熱的に安定であり好ましい。また、電子吸引基（特にフルオロ基のようなハロゲン基、シアノ基など）を有する[3]ラジアレン誘導体は、電子受容性が非常に高いために好ましく、具体的には、1,2,3-シクロプロパントリイリデントリス[4-シアノ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンアセトニトリル]、1,2,3-シクロプロパントリイリデントリス[2,6-ジクロロ-3,5-ジフルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼンアセトニトリル]、1,2,3-シクロプロパントリイリデントリス[2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンアセトニトリル]などが挙げられる。アクセプタ性を有する物質としては以上で述べた有機化合物以外にも、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、タングステン酸化物、マンガン酸化物等を用いることができる。この他、フタロシアニン（略称：H₂Pc）、銅フタロシアニン（CuPc）等のフタロシアニン系の錯体化合物、4,4'-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称：DPAB）、N,N'-ビス{4-[ビス(3-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン（略称：DNTPD）等の芳香族アミン化合物、或いはポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)等の高分子等によっても正孔注入層111を形成することができる。アクセプタ性を有する物質は、隣接する正孔輸送層（あるいは正孔輸送材料）から、電界の印加により電子を引き抜くことができる。

【0110】

また、正孔注入層111として、正孔輸送性を有する材料に上記アクセプタ性物質を含有させた複合材料を用いることもできる。なお、正孔輸送性を有する材料にアクセプタ性物質を含有させた複合材料を用いることにより、仕事関数に依らず電極を形成する材料を選ぶことができる。つまり、第1の電極101として仕事関数の大きい材料だけでなく、仕事関数の小さい材料も用いることができるようになる。

【0111】

複合材料に用いる正孔輸送性を有する材料としては、芳香族アミン化合物、カルバゾール誘導体、芳香族炭化水素、高分子化合物（オリゴマー、 dendrimer、ポリマー等）など、種々の有機化合物を用いることができる。なお、複合材料に用いる正孔輸送性を有する材料としては、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有する物質であることが好ましい。以下では、複合材料における正孔輸送性を有する材料として用いることのできる有機化合物を具体的に列挙する。

【0112】

複合材料に用いることのできる芳香族アミン化合物としては、N,N'-ジ(p-トリル)-N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン（略称：DTDP-PA）、4,4'-ビス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（略称

10

20

30

40

50

：D P A B)、N, N' - ビス{ 4 - [ビス(3 - メチルフェニル) アミノ] フェニル }
 - N, N' - ジフェニル - (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン(略称：D N T
 P D)、1, 3, 5 - トリス[N - (4 - ジフェニルアミノフェニル) - N - フェニルア
 ミノ] ベンゼン(略称：D P A 3 B) 等を挙げることができる。カルバゾール誘導体とし
 ては、具体的には、3 - [N - (9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル) - N - フェニル
 アミノ] - 9 - フェニルカルバゾール(略称：P C z P C A 1)、3, 6 - ビス[N - (9 -
 フェニルカルバゾール - 3 - イル) - N - フェニルアミノ] - 9 - フェニルカルバゾ
 ール(略称：P C z P C A 2)、3 - [N - (1 - ナフチル) - N - (9 - フェニルカル
 バゾール - 3 - イル) アミノ] - 9 - フェニルカルバゾール(略称：P C z P C N 1)、
 4, 4' - ジ(N - カルバゾリル) ビフェニル(略称：C B P)、1, 3, 5 - トリス[10
 4 - (N - カルバゾリル) フェニル] ベンゼン(略称：T C P B)、9 - [4 - (10 -
 フェニルアントラセン - 9 - イル) フェニル] - 9 H - カルバゾール(略称：C z P A)
 、1, 4 - ビス[4 - (N - カルバゾリル) フェニル] - 2, 3, 5, 6 - テトラフェニ
 ルベンゼン等を用いることができる。芳香族炭化水素としては、例えば、2 - t e r t -
 ブチル - 9, 10 - ジ(2 - ナフチル) アントラセン(略称：t - B u D N A)、2 - t
 e r t - ブチル - 9, 10 - ジ(1 - ナフチル) アントラセン、9, 10 - ビス(3, 5
 - ジフェニルフェニル) アントラセン(略称：D P P A)、2 - t e r t - ブチル - 9,
 10 - ビス(4 - フェニルフェニル) アントラセン(略称：t - B u D B A)、9, 10
 - ジ(2 - ナフチル) アントラセン(略称：D N A)、9, 10 - ジフェニルアントラセ
 ン(略称：D P A n t h)、2 - t e r t - ブチルアントラセン(略称：t - B u A n t
 h)、9, 10 - ビス(4 - メチル - 1 - ナフチル) アントラセン(略称：D M N A)、
 2 - t e r t - ブチル - 9, 10 - ビス[2 - (1 - ナフチル) フェニル] アントラセン
 、9, 10 - ビス[2 - (1 - ナフチル) フェニル] アントラセン、2, 3, 6, 7 - テ
 トラメチル - 9, 10 - ジ(1 - ナフチル) アントラセン、2, 3, 6, 7 - テトラメチ
 ル - 9, 10 - ジ(2 - ナフチル) アントラセン、9, 9' - ビアントリル、10, 10'
 - ジフェニル - 9, 9' - ビアントリル、10, 10' - ビス(2 - フェニルフェニル) -
 9, 9' - ビアントリル、10, 10' - ビス[(2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフェニル)
 フェニル] - 9, 9' - ビアントリル、アントラセン、テトラセン、ルブレン、ペリレン
 、2, 5, 8, 11 - テトラ(t e r t - ブチル) ペリレン等が挙げられる。また、この
 他、ペンタセン、コロネン等も用いることができる。ビニル骨格を有していてもよい。30
 ビニル基を有している芳香族炭化水素としては、例えば、4, 4' - ビス(2, 2 - ジフェ
 ニルビニル) ビフェニル(略称：D P V B i)、9, 10 - ビス[4 - (2, 2 - ジフェ
 ニルビニル) フェニル] アントラセン(略称：D P V P A) 等が挙げられる。

【0113】

また、ポリ(N - ビニルカルバゾール) (略称：P V K)、ポリ(4 - ビニルトリフェニ
 ルアミン) (略称：P V T P A)、ポリ[N - (4 - { N' - [4 - (4 - ジフェニルア
 ミノ) フェニル] フェニル - N' - フェニルアミノ} フェニル) メタクリルアミド] (略
 称：P T P D M A)、ポリ[N, N' - ビス(4 - ブチルフェニル) - N, N' - ビス(フ
 ェニル) ベンジジン] (略称：P o l y - T P D) 等の高分子化合物を用いることもでき
 る。40

【0114】

また、複合材料に用いられる正孔輸送性を有する材料としては、カルバゾール骨格、ジベン
 ゴフラン骨格、ジベンゾチオフエン骨格およびアントラセン骨格のいずれかを有してい
 ることがより好ましい。特に、ジベンゾフラン環またはジベンゾチオフエン環を含む置換
 基を有する芳香族アミン、ナフタレン環を有する芳香族モノアミン、または9 - フルオレ
 ニル基がアリーレン基を介してアミンの窒素に結合する芳香族モノアミンであっても良い
 。なお、これら正孔輸送性を有する材料が、N, N - ビス(4 - ビフェニル) アミノ基を
 有する物質であると、寿命の良好な発光デバイスを作製することができるため好ましい。
 以上のような正孔輸送性を有する材料としては、具体的には、N - (4 - ビフェニル) -
 6, N - ジフェニルベンゾ[b]ナフト[1, 2 - d]フラン - 8 - アミン(略称：B n 50

f A B P)、N, N - ビス(4 - ビフェニル) - 6 - フェニルベンゾ[b]ナフト[1 , 2 - d]フラン - 8 - アミン(略称: B B A B n f)、4, 4' - ビス(6 - フェニルベンゾ[b]ナフト[1 , 2 - d]フラン - 8 - イル) - 4' - フェニルトリフェニルアミン(略称: B n f B B 1 B P)、N, N - ビス(4 - ビフェニル)ベンゾ[b]ナフト[1 , 2 - d]フラン - 6 - アミン(略称: B B A B n f (6))、N, N - ビス(4 - ビフェニル)ベンゾ[b]ナフト[1 , 2 - d]フラン - 8 - アミン(略称: B B A B n f (8))、N, N - ビス(4 - ビフェニル)ベンゾ[b]ナフト[2 , 3 - d]フラン - 4 - アミン(略称: B B A B n f (I I) (4))、N, N - ビス[4 - (ジベンゾフラン - 4 - イル)フェニル] - 4 - アミノ - p - ターフェニル(略称: D B f B B 1 T P)、N - [4 - (ジベンゾチオフエン - 4 - イル)フェニル] - N - フェニル - 4 - ビフェニルアミン(略称: T h B A 1 B P)、4 - (2 - ナフチル) - 4' , 4' - ジフェニルトリフェニルアミン(略称: B B A N B)、4 - [4 - (2 - ナフチル)フェニル] - 4' , 4' - ジフェニルトリフェニルアミン(略称: B B A N B i)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (6; 1' - ピナフチル - 2 - イル)トリフェニルアミン(略称: B B A N N B)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (7; 1' - ピナフチル - 2 - イル)トリフェニルアミン(略称: B B A N N B - 0 3)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (7 - フェニル)ナフチル - 2 - イルトリフェニルアミン(略称: B B A P N B - 0 3)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (6; 2' - ピナフチル - 2 - イル)トリフェニルアミン(略称: B B A (N 2) B)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (7; 2' - ピナフチル - 2 - イル)トリフェニルアミン(略称: B B A (N 2) B - 0 3)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (4; 2' - ピナフチル - 1 - イル)トリフェニルアミン(略称: B B A N N B)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (5; 2' - ピナフチル - 1 - イル)トリフェニルアミン(略称: B B A N N B - 0 2)、4 - (4 - ビフェニル) - 4' - (2 - ナフチル) - 4' - フェニルトリフェニルアミン(略称: T P B i A N B)、4 - (3 - ビフェニル) - 4' - [4 - (2 - ナフチル)フェニル] - 4' - フェニルトリフェニルアミン(略称: m T P B i A N B i)、4 - (4 - ビフェニル) - 4' - [4 - (2 - ナフチル)フェニル] - 4' - フェニルトリフェニルアミン(略称: T P B i A N B i)、4 - フェニル - 4' - (1 - ナフチル)トリフェニルアミン(略称: N B A 1 B P)、4, 4' - ビス(1 - ナフチル)トリフェニルアミン(略称: N B B 1 B P)、4, 4' - ジフェニル - 4' - [4' - (カルバゾール - 9 - イル)ビフェニル - 4 - イル]トリフェニルアミン(略称: Y G T B i 1 B P)、4' - [4 - (3 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 9 - イル)フェニル]トリス(1, 1' - ビフェニル - 4 - イル)アミン(略称: Y G T B i 1 B P - 0 2)、4 - ジフェニル - 4' - (2 - ナフチル) - 4' - { 9 - (4 - ビフェニル)カルバゾール}トリフェニルアミン(略称: Y G T B i N B)、N - [4 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル)フェニル] - N - [4 - (1 - ナフチル)フェニル] - 9, 9' - スピロピ[9 H - フルオレン] - 2 - アミン(略称: P C B N B S F)、N, N - ビス(4 - ビフェニル) - 9, 9' - スピロピ[9 H - フルオレン] - 2 - アミン(略称: B B A S F)、N, N - ビス(1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - 9, 9' - スピロピ[9 H - フルオレン] - 4 - アミン(略称: B B A S F (4))、N - (1, 1' - ビフェニル - 2 - イル) - N - (9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - 9, 9' - スピロピ[9 H - フルオレン] - 4 - アミン(略称: o F B i S F)、N - (4 - ビフェニル) - N - (ジベンゾフラン - 4 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン(略称: F r B i F)、N - [4 - (1 - ナフチル)フェニル] - N - [3 - (6 - フェニルジベンゾフラン - 4 - イル)フェニル] - 1 - ナフチルアミン(略称: m P D B f B N B N)、4 - フェニル - 4' - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル)トリフェニルアミン(略称: B P A F L P)、4 - フェニル - 3' - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル)トリフェニルアミン(略称: m B P A F L P)、4 - フェニル - 4' - [4 - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル)フェニル]トリフェニルアミン(略称: B P A F L B i)、4 - フェニル - 4' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル)トリフェニルアミン(略称: P C B A 1

10

20

120

40

50

B P)、4, 4'-ジフェニル-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBBi1BP)、4-(1-ナフチル)-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBANB)、4, 4'-ジ(1-ナフチル)-4''-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン(略称:PCBNBB)、N-フェニル-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]スピロ-9, 9'-ビフルオレン-2-アミン(略称:PCBASf)、N-(1, 1'-ビフェニル-4-イル)-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-9, 9'-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称:PCBBiF)、N, N-ビス(9, 9'-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9, 9'-スピロビ-9H-フルオレン-4-アミン、N, N-ビス(9, 9'-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9, 9'-スピロビ-9H-フルオレン-3-アミン、N, N-ビス(9, 9'-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9, 9'-スピロビ-9H-フルオレン-2-アミン、N, N-ビス(9, 9'-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9, 9'-スピロビ-9H-フルオレン-1-アミン等を挙げることができる。

10

【0115】

なお、複合材料に用いられる正孔輸送性を有する材料はそのHOMO準位が-5.7 eV以上-5.4 eV以下の比較的深いHOMO準位を有する物質であることがさらに好ましい。複合材料に用いられる正孔輸送性を有する材料が比較的深いHOMO準位を有することによって、正孔輸送層112への正孔の注入が容易となり、また、寿命の良好な発光デバイスを得ることが容易となる。

20

【0116】

また、上記複合材料にさらにアルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物を混合(好ましくは当該層中のフッ素原子の原子比率が20%以上)することによって、当該層の屈折率を低下させることができる。これによっても、EL層103内部に屈折率の低い層を形成することができ、発光デバイスの外部量子効率を向上させることができる。

【0117】

正孔注入層111を形成することによって、正孔の注入性が良好となり、駆動電圧の小さい発光デバイスを得ることができる。また、アクセプタ性を有する有機化合物は蒸着が容易で成膜がしやすいため、使いやすい材料である。

30

【0118】

なお、正孔注入層111に用いられる材料は、そのGSP_slopeが20 mV/nm未満の材料であることがより駆動電圧の低い発光デバイスを得やすいことから好ましい構成である。そのため、正孔注入層111は上述の材料の中からGSP_slopeが20 mV/nm未満の材料を用いて形成することが好ましい。

【0119】

正孔輸送層112は、正孔輸送性を有する材料を含んで形成される。正孔輸送性を有する材料としては、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度を有していることが好ましい。

【0120】

また、本発明の一態様の発光デバイスにおいて、正孔輸送層112にはGSP_slopeが20 mV/nm以上の材料を含むことが好ましい。正孔輸送層112は、複数の異なる材料よりなる層から構成されていてもよく、その際は、GSP_slopeが20 mV/nm以上の材料を含む層、好ましくはGSP_slopeが20 mV/nm以上の材料で構成される層が少なくとも1層あれば良い。また、GSP_slopeが20 mV/nm以上の材料を含む層は、発光層に近い層であることが好ましく、発光層に接していることがより好ましい。また、この際、GSP_slopeが20 mV/nm以上の材料を含む層は、電子ブロック層の機能を有することがさらに好ましい。

40

【0121】

このような構成を有する発光デバイスは、ホールの注入が容易であり、駆動電圧の低い有

50

機半導体デバイスとすることが可能となる。

【 0 1 2 2 】

正孔輸送層 1 1 2 に用いることができる有機化合物としては、4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (略称 : N P B)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (略称 : T P D)、4, 4' - ビス [N - (スピロ - 9, 9' - ビフルオレン - 2 - イル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (略称 : B S P B)、4 - フェニル - 4' - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル) トリフェニルアミン (略称 : B P A F L P)、4 - フェニル - 3' - (9 - フェニルフルオレン - 9 - イル) トリフェニルアミン (略称 : m B P A F L P)、4 - フェニル - 4' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称 : P C B A 1 B P)、4, 4' - ジフェニル - 4' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称 : P C B B i 1 B P)、4 - (1 - ナフチル) - 4' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称 : P C B A N B)、4, 4' - ジ (1 - ナフチル) - 4' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称 : P C B N B B)、9, 9 - ジメチル - N - フェニル - N - [4 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル] フルオレン - 2 - アミン (略称 : P C B A F)、N - フェニル - N - [4 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル] スピロ - 9, 9' - ビフルオレン - 2 - アミン (略称 : P C B A S F) などの芳香族アミン骨格を有する化合物、1, 3 - ビス (N - カルバゾリル) ベンゼン (略称 : m C P)、4, 4' - ジ (N - カルバゾリル) ビフェニル (略称 : C B P)、3, 6 - ビス (3, 5 - ジフェニルフェニル) - 9 - フェニルカルバゾール (略称 : C z T P)、3, 3' - ビス (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール) (略称 : P C C P) などのカルバゾール骨格を有する化合物、4, 4', 4' - (ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル) トリ (ジベンゾチオフエン) (略称 : D B T 3 P - I I)、2, 8 - ジフェニル - 4 - [4 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] ジベンゾチオフエン (略称 : D B T F L P - I I I)、4 - [4 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] - 6 - フェニルジベンゾチオフエン (略称 : D B T F L P - I V) などのチオフエン骨格を有する化合物、4, 4', 4' - (ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル) トリ (ジベンゾフラン) (略称 : D B F 3 P - I I)、4 - { 3 - [3 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] フェニル } ジベンゾフラン (略称 : m m D B F F L B i - I I) などのフラン骨格を有する化合物が挙げられる。上述した中でも、芳香族アミン骨格を有する化合物、カルバゾール骨格を有する化合物は、信頼性が良好であり、また、正孔輸送性が高く、駆動電圧低減にも寄与するため好ましい。なお、正孔注入層 1 1 1 の複合材料に用いることができる。G S P _ s l o p e が大きい材料を含む層は、これらの中から G S P _ s l o p e が 2 0 m V / n m 以上の材料を用いて形成すればよい。

【 0 1 2 3 】

なお、正孔輸送層を形成する材料は、アルキル基、は少なくとも 3 の炭素数 2 乃至炭素数 5 の鎖式アルキル基または炭素数 6 乃至 1 2 のシクロアルキル基、特に炭素数 3 乃至炭素数 5 の分岐を有する鎖式アルキル基を有することが、正孔輸送層 1 1 2 の屈折率を低下させることができ、光の取り出し効率を向上させることができるため好ましい。このような材料としては、例えば、N, N - ビス (4 - シクロヘキシルフェニル) - 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (略称 : d c h P A F)、N - [(4' - シクロヘキシル) - 1, 1' - ビフェニル - 4 イル] - N - (4 - シクロヘキシルフェニル) - 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (略称 : c h B i c h P A F)、N, N - ビス (4 - シクロヘキシルフェニル) - N - (スピロ [シクロヘキサン - 1, 9' [9 H] フルオレン] - 2' イル) アミン (略称 : d c h P A S c h F)、N - [(4' - シクロヘキシル) - 1, 1' - ビフェニル - 4 イル] - N - (4 - シクロヘキシルフェニル) - N - (スピロ [シクロヘキサン - 1, 9' - [9 H] - フルオレン] - 2' イル) - アミン

(略称：chBichPASchF)、N-(4-シクロヘキシルフェニル)-ビス(スピロ[シクロヘキサ-1,9'-[9H]フルオレン]-2'-イル)アミン(略称：SchFB1chP)、N-[(3',5'-ジターシャリーブチル)-1,1'-ビフェニル-4-イル]-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBuBichPAF)、N,N-ビス(3',5'-ジターシャリーブチル-1,1'-ビフェニル-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：dmmtBuBiAF)、N-(3,5-ジターシャリーブチルフェニル)-N-(3',5',-ジターシャリーブチル-1,1'-ビフェニル-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBuBimmtBuPAF)、N,N-ビス(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジプロピル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：dchPAPrF)、N-[(3',5'-ジシクロヘキシル)-1,1'-ビフェニル-4-イル]-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmchBichPAF)、N-(3,3'',5,5''-テトラ-t-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル)-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPchPAF)、N-(4-シクロデシルフェニル)-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：CdoPchPAF)、N-(3,3'',5,5''-テトラ-t-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル)-N-フェニル-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPFA)、N-(1,1'-ビフェニル-4-イル)-N-(3,3'',5,5''-テトラ-t-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPFBI)、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-(3,3'',5,5''-テトラ-t-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPoFBI)、N-[(3,3',5'-トリ-t-ブチル)-1,1'-ビフェニル-5-イル]-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumBichPAF)、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-[(3,3',5'-トリ-t-ブチル)-1,1'-ビフェニル-5-イル]-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumBioFBI)、N-(4-tert-ブチルフェニル)-N-(3,3'',5,5''-テトラ-t-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5'-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPtBuPAF)、N-(3,3'',5,5''-テトラ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-N-フェニル-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPFA-02)、N-(1,1'-ビフェニル-4-イル)-N-(3,3'',5,5''-テトラ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPFBI-02)、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-(3,3'',5,5''-テトラ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPoFBI-02)、N-(4-シクロヘキシルフェニル)-N-(3,3'',5,5''-テトラ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPchPAF-02)、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-(3'',5,5''-トリ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPoFBI-03)、N-(4-シクロヘキシルフェニル)-N-(3'',5,5''-トリ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPchPAF-03)、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-(3'',5,5''-トリ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称：mmtBumTPc

10
20
30
40
50

トリ - tert - ブチル - 1, 1' : 3', 1'' - ターフェニル - 4 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: mmtBumTPoFBi - 04)、N - (4 - シクロヘキシルフェニル) - N - (3'', 5', 5'' - トリ - tert - ブチル - 1, 1' : 3', 1'' - ターフェニル - 4 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: mmtBumTPchPAF - 04)、N - (1, 1' - ビフェニル - 2 - イル) - N - (3, 3'', 5'' - トリ - tert - ブチル - 1, 1' : 4', 1'' - ターフェニル - 5 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: mmtBumTPoFBi - 05)、N - (4 - シクロヘキシルフェニル) - N - (3, 3'', 5'' - トリ - tert - ブチル - 1, 1' : 4', 1'' - ターフェニル - 5 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: mmtBumTPchPAF - 05)、N - (3', 5' - ジターシャリーブチル - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - N - (1, 1' - ビフェニル - 2 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: mmtBuBioFBi)、N - 2', 4', 6' - トリシクロヘキシル - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル - N - (4 - シクロヘキシルフェニル) - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: ch3BichPAF)、N - (3', 5' - ジ - t - ブチルビフェニル - 4 - イル) - N - (4 - シクロヘキシル - ビフェニル - 2 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9H - フルオレン - 2 - アミン (略称: mmtBuBichobif) などが好ましい。GSP__slope が大きい材料を含む層は、これらの中から GSP__slope が 20 mV / nm 以上の材料を用いて形成すればよい。

【0124】

20

なお、これらの中でも、ch3BichPAF、mmtBuBichobif、mmtBuBiff - 02、mmtBumTPoFBi - 02、mmtBuBichPAF、mmtBuBioBittBu2FLP (2)、mmtBuBiff、mmtBumTPchPAF - 04、mmtBuBioFBi は GSP__slope が 20 mV / nm 以上であることから GSP__slope が大きいキャリア輸送材料として用いることで、駆動電圧の低い発光デバイスを得ることが容易となる。また、これらの材料は、さらに屈折率が低いという特徴を有していることから正孔輸送層、電子ブロック層を構成する材料として用いることで、駆動電圧が低く、且つ電流効率の高い非常に良好な特性を有する発光デバイスを得ることができる。

【0125】

30

発光層 113 は発光物質とホスト材料を有している。なお、発光層 113 は、その他の材料を同時に含んでいても構わない。また、組成の異なる 2 層の積層であっても良い。

【0126】

発光物質は蛍光発光物質であっても、りん光発光物質であっても、熱活性化遅延蛍光 (TADF) を示す物質であっても、その他の発光物質であっても構わない。

【0127】

発光層 113 において、蛍光発光物質として用いることが可能な材料としては、例えば以下のようなものが挙げられる。また、これら以外の蛍光発光物質も用いることができる。

【0128】

5, 6 - ビス [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 2, 2' - ビピリジン (略称: PAP2BPY)、5, 6 - ビス [4' - (10 - フェニル - 9 - アントリル) ビフェニル - 4 - イル] - 2, 2' - ビピリジン (略称: PAPP2BPY)、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス [4 - (9 - フェニル - 9H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] ピレン - 1, 6 - ジアミン (略称: 1, 6FLPAPrn)、N, N' - ビス (3 - メチルフェニル) - N, N' - ビス [3 - (9 - フェニル - 9H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] ピレン - 1, 6 - ジアミン (略称: 1, 6mMemFLPAPrn)、N, N' - ビス [4 - (9H - カルバゾール - 9 - イル) フェニル] - N, N' - ジフェニルスチルベン - 4, 4' - ジアミン (略称: YGA2S)、4 - (9H - カルバゾール - 9 - イル) - 4' - (10 - フェニル - 9 - アントリル) トリフェニルアミン (略称: YGAPA)、4 - (9H - カルバゾール - 9 - イル) - 4' - (9, 10 - ジフェニル

40

50

- 2 - アントリル) トリフェニルアミン (略称: 2 Y G A P P A)、N, 9 - ジフェニル
 - N - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 9 H - カルバゾール - 3
 - アミン (略称: P C A P A)、ペリレン、2, 5, 8, 11 - テトラ - t e r t - ブチ
 ルペリレン (略称: T B P)、4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) - 4' - (9 -
 フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称: P C B A P A)
 、N, N' - (2 - t e r t - ブチルアントラセン - 9, 10 - ジイルジ - 4, 1 - フェ
 ニレン) ビス [N, N', N' - トリフェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン] (略称: D
 P A B P A)、N, 9 - ジフェニル - N - [4 - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリ
 ル) フェニル] - 9 H - カルバゾール - 3 - アミン (略称: 2 P C A P P A)、N - [4
 - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリル) フェニル] - N, N', N' - トリフェニル 10
 - 1, 4 - フェニレンジアミン (略称: 2 D P A P P A)、N, N, N', N', N', N',
 ' , N' , N' , N' - オクタフェニルジベンゾ [g, p] クリセン - 2, 7, 10, 15 - テ
 トラアミン (略称: D B C 1)、クマリン 30、N - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アン
 トリル) - N, 9 - ジフェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - アミン (略称: 2 P C A P A
)、N - [9, 10 - ビス (1, 1' - ビフェニル - 2 - イル) - 2 - アントリル] - N
 , 9 - ジフェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - アミン (略称: 2 P C A B P h A)、N -
 (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリル) - N, N', N' - トリフェニル - 1, 4 - フ
 エニレンジアミン (略称: 2 D P A P A)、N - [9, 10 - ビス (1, 1' - ビフェニ
 ル - 2 - イル) - 2 - アントリル] - N, N', N' - トリフェニル - 1, 4 - フェニレン
 ジアミン (略称: 2 D P A B P h A)、9, 10 - ビス (1, 1' - ビフェニル - 2 - イ 20
 ル) - N - [4 - (9 H - カルバゾール - 9 - イル) フェニル] - N - フェニルアントラ
 セン - 2 - アミン (略称: 2 Y G A B P h A)、N, N, 9 - トリフェニルアントラセン
 - 9 - アミン (略称: D P h A P h A)、クマリン 545 T、N, N' - ジフェニルキナ
 クリドン、(略称: D P Q d)、ルブレン、5, 12 - ビス (1, 1' - ビフェニル - 4
 - イル) - 6, 11 - ジフェニルテトラセン (略称: B P T)、2 - (2 - { 2 - [4 -
 (ジメチルアミノ) フェニル] エテニル } - 6 - メチル - 4 H - ピラン - 4 - イリデン)
 プロパンジニトリル (略称: D C M 1)、2 - { 2 - メチル - 6 - [2 - (2, 3, 6,
 7 - テトラヒドロ - 1 H, 5 H - ベンゾ [i j] キノリジン - 9 - イル) エテニル] - 4
 H - ピラン - 4 - イリデン } プロパンジニトリル (略称: D C M 2)、N, N, N', N'
 - テトラキス (4 - メチルフェニル) テトラセン - 5, 11 - ジアミン (略称: p - m P 30
 h T D)、7, 14 - ジフェニル - N, N, N', N' - テトラキス (4 - メチルフェニル
) アセナフト [1, 2 - a] フルオランテン - 3, 10 - ジアミン (略称: p - m P h A
 F D)、2 - { 2 - イソプロピル - 6 - [2 - (1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3
 , 6, 7 - テトラヒドロ - 1 H, 5 H - ベンゾ [i j] キノリジン - 9 - イル) エテニル
] - 4 H - ピラン - 4 - イリデン } プロパンジニトリル (略称: D C J T I)、2 - { 2
 - t e r t - ブチル - 6 - [2 - (1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3, 6, 7 - テ
 トラヒドロ - 1 H, 5 H - ベンゾ [i j] キノリジン - 9 - イル) エテニル] - 4 H - ピ
 ラン - 4 - イリデン } プロパンジニトリル (略称: D C J T B)、2 - (2, 6 - ビス {
 2 - [4 - (ジメチルアミノ) フェニル] エテニル } - 4 H - ピラン - 4 - イリデン) プ
 ロパンジニトリル (略称: B i s D C M)、2 - { 2, 6 - ビス [2 - (8 - メトキシ - 40
 1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 H, 5 H - ベンゾ [i j]
 キノリジン - 9 - イル) エテニル] - 4 H - ピラン - 4 - イリデン } プロパンジニ
 トリル (略称: B i s D C J T M)、N, N' - ジフェニル - N, N' - (1, 6 - ピレン
 - ジイル) ビス [(6 - フェニルベンゾ [b] ナフト [1, 2 - d] フラン) - 8 - アミ
 ン] (略称: 1, 6 B n f A P r n - 03)、3, 10 - ビス [N - (9 - フェニル - 9
 H - カルバゾール - 2 - イル) - N - フェニルアミノ] ナフト [2, 3 - b ; 6, 7 - b
 '] ビスベンゾフラン (略称: 3, 10 P C A 2 N b f (I V) - 02)、3, 10 - ビ
 ス [N - (ジベンゾフラン - 3 - イル) - N - フェニルアミノ] ナフト [2, 3 - b ; 6
 , 7 - b '] ビスベンゾフラン (略称: 3, 10 F r A 2 N b f (I V) - 02) などが
 挙げられる。特に、1, 6 F L P A P r n、1, 6 m M e m F L P A P r n、1, 6 B n 50

f A P r n - 0 3 のようなピレンジアミン化合物に代表される縮合芳香族ジアミン化合物は、ホールトラップ性が高く、発光効率、信頼性に優れているため好ましい。

【 0 1 2 9 】

発光層 1 1 3 において、発光物質としてりん光発光物質を用いる場合、用いることが可能な材料としては、例えば以下のようなものが挙げられる。

【 0 1 3 0 】

トリス { 2 - [5 - (2 - メチルフェニル) - 4 - (2 , 6 - ジメチルフェニル) - 4 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - イル - N 2] フェニル - C } イリジウム (I I I) (略称 : [I r (m p p t z - d m p) 3]) 、 トリス (5 - メチル - 3 , 4 - ジフェニル - 4 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (M p t z) 3]) 、 トリス [4 - (3 - ビフェニル) - 5 - イソプロピル - 3 - フェニル - 4 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト] イリジウム (I I I) (略称 : [I r (i P r p t z - 3 b) 3]) のような 4 H - トリアゾール骨格を有する有機金属イリジウム錯体、トリス [3 - メチル - 1 - (2 - メチルフェニル) - 5 - フェニル - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト] イリジウム (I I I) (略称 : [I r (M p t z 1 - m p) 3]) 、 トリス (1 - メチル - 5 - フェニル - 3 - プロピル - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾラト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (P r p t z 1 - M e) 3]) のような 1 H - トリアゾール骨格を有する有機金属イリジウム錯体、 f a c - トリス [(1 - 2 , 6 - ジイソプロピルフェニル) - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール] イリジウム (I I I) (略称 : [I r (i P r p m i) 3]) 、 トリス [3 - (2 , 6 - ジメチルフェニル) - 7 - メチルイミダゾ [1 , 2 - f] フェナントリジナト] イリジウム (I I I) (略称 : [I r (d m p i m p t - M e) 3]) のようなイミダゾール骨格を有する有機金属イリジウム錯体、ビス [2 - (4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , ²C '] イリジウム (I I I) テトラキス (1 - ピラゾリル) ボラート (略称 : F I r 6) 、 ビス [2 - (4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C ² '] イリジウム (I I I) ピコリナート (略称 : F I r p i c) 、 ビス { 2 - [3 ' , 5 ' - ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ピリジナト - N , C ² ' } イリジウム (I I I) ピコリナート (略称 : [I r (C F 3 p p y) 2 (p i c)]) 、 ビス [2 - (4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , ²C '] イリジウム (I I I) アセチルアセトナート (略称 : F I r a c a c) のような電子吸引基を有するフェニルピリジン誘導体を配位子とする有機金属イリジウム錯体が挙げられる。これらは青色のりん光発光を示す化合物であり、 4 4 0 n m から 5 2 0 n m に発光のピークを有する化合物である。

【 0 1 3 1 】

また、トリス (4 - メチル - 6 - フェニルピリミジナト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (m p p m) 3]) 、 トリス (4 - t - ブチル - 6 - フェニルピリミジナト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (t B u p p m) 3]) 、 (アセチルアセトナト) ビス (6 - メチル - 4 - フェニルピリミジナト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (m p p m) 2 (a c a c)]) 、 (アセチルアセトナト) ビス (6 - t e r t - ブチル - 4 - フェニルピリミジナト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (t B u p p m) 2 (a c a c)]) 、 (アセチルアセトナト) ビス [6 - (2 - ノルボルニル) - 4 - フェニルピリミジナト] イリジウム (I I I) (略称 : [I r (n b p p m) 2 (a c a c)]) 、 (アセチルアセトナト) ビス [5 - メチル - 6 - (2 - メチルフェニル) - 4 - フェニルピリミジナト] イリジウム (I I I) (略称 : [I r (m p m p p m) 2 (a c a c)]) 、 (アセチルアセトナト) ビス (4 , 6 - ジフェニルピリミジナト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (d p p m) 2 (a c a c)]) のようなピリミジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体、(アセチルアセトナト) ビス (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェニルピラジナト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (m p p r - M e) 2 (a c a c)]) 、 (アセチルアセトナト) ビス (5 - イソプロピル - 3 - メチル - 2 - フェニルピラジナト) イリジウム (I I I) (略称 : [I r (m p p r - i P r) 2 (a c a c)]) のようなピラジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体、トリス (2 - フェニルピリジナト

- N, C^{2'}) イリジウム (III) (略称: [Ir(ppy)₃])、ビス(2-フェニルピリジナト-N, C^{2'}) イリジウム (III) アセチルアセトナート (略称: [Ir(ppy)₂(acac)])、ビス(ベンゾ[h]キノリナト) イリジウム (III) アセチルアセトナート (略称: [Ir(bzq)₂(acac)])、トリス(ベンゾ[h]キノリナト) イリジウム (III) (略称: [Ir(bzq)₃])、トリス(2-フェニルキノリナト-N, C^{2'}) イリジウム (III) (略称: [Ir(pq)₃])、ビス(2-フェニルキノリナト-N, C^{2'}) イリジウム (III) アセチルアセトナート (略称: [Ir(pq)₂(acac)]) のようなピリジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体の他、トリス(アセチルアセトナト)(モノフェナントロリン)テルビウム (III) (略称: [Tb(acac)₃(Phen)]) のような希土類金属錯体が挙げられる。これらは主に緑色のりん光発光を示す化合物であり、500 nm から 600 nm に発光のピークを有する。なお、ピリミジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体は、信頼性、発光効率にも際だって優れるため、特に好ましい。

10

20

30

【0132】

また、(ジイソブチリルメタナト)ビス[4, 6-ビス(3-メチルフェニル)ピリミジナト]イリジウム (III) (略称: [Ir(5mdppm)₂(dibm)])、ビス[4, 6-ビス(3-メチルフェニル)ピリミジナト](ジピバロイルメタナト)イリジウム (III) (略称: [Ir(5mdppm)₂(dpm)])、ビス[4, 6-ジ(ナフタレン-1-イル)ピリミジナト](ジピバロイルメタナト)イリジウム (III) (略称: [Ir(d1nppm)₂(dpm)]) のようなピリミジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体、(アセチルアセトナト)ビス(2, 3, 5-トリフェニルピラジナト)イリジウム (III) (略称: [Ir(tppr)₂(acac)])、ビス(2, 3, 5-トリフェニルピラジナト)(ジピバロイルメタナト)イリジウム (III) (略称: [Ir(tppr)₂(dpm)])、(アセチルアセトナト)ビス[2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリナト]イリジウム (III) (略称: [Ir(Fdpq)₂(acac)]) のようなピラジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体、トリス(1-フェニルイソキノリナト-N, C^{2'})イリジウム (III) (略称: [Ir(piq)₃])、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N, C^{2'})イリジウム (III) アセチルアセトナート (略称: [Ir(piq)₂(acac)]) のようなピリジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体の他、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ポルフィリン白金 (II) (略称: PtOEP) のような白金錯体、トリス(1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオナト)(モノフェナントロリン)ユーロピウム (III) (略称: [Eu(DBM)₃(Phen)])、トリス[1-(2-テノイル)-3, 3, 3-トリフルオロアセトナト](モノフェナントロリン)ユーロピウム (III) (略称: [Eu(TTA)₃(Phen)]) のような希土類金属錯体が挙げられる。これらは、赤色のりん光発光を示す化合物であり、600 nm から 700 nm に発光のピークを有する。また、ピラジン骨格を有する有機金属イリジウム錯体は、色度の良い赤色発光が得られる。

40

50

【0133】

また、以上で述べたりん光性化合物の他、公知のりん光性発光物質を選択し、用いてもよい。

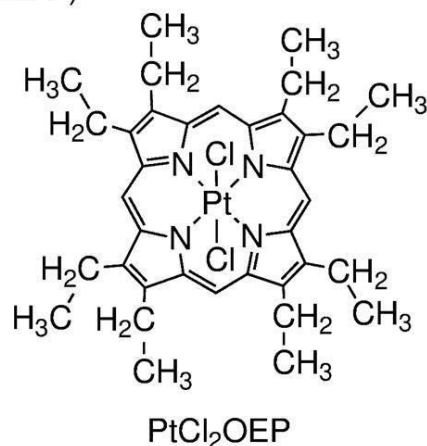
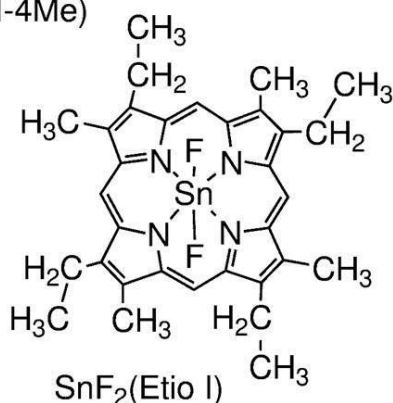
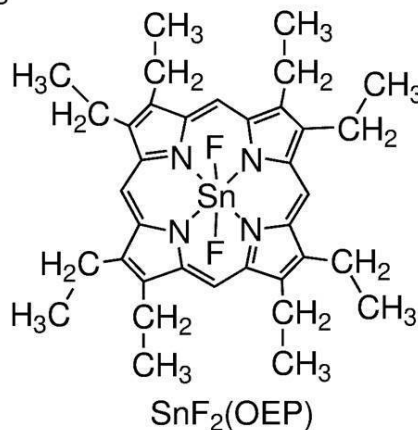
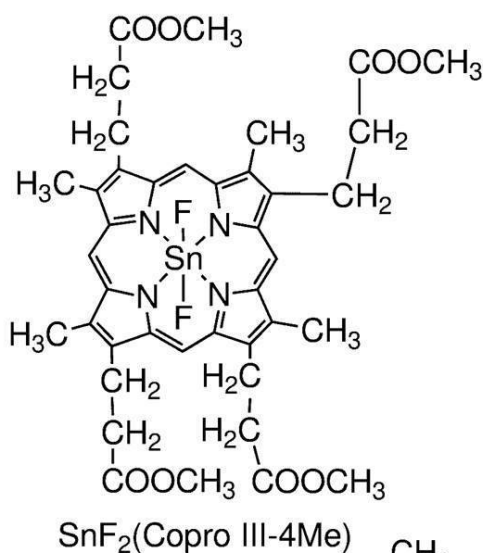
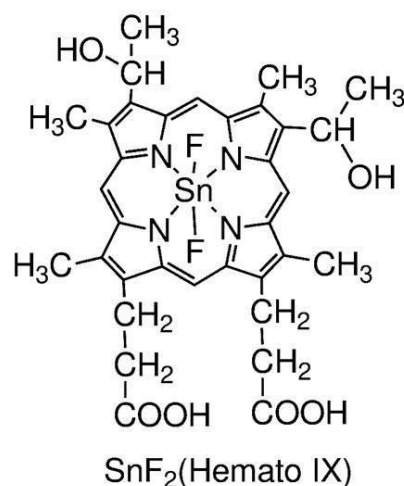
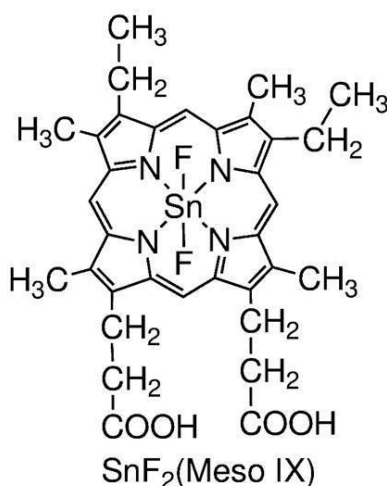
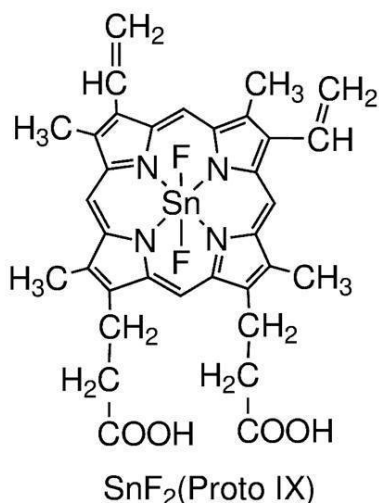
【0134】

TADF材料としてはフラレン及びその誘導体、アクリジン及びその誘導体、エオシン誘導体等を用いることができる。またマグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、カドミウム (Cd)、スズ (Sn)、白金 (Pt)、インジウム (In)、もしくはパラジウム (Pd) 等を含む金属含有ポルフィリンが挙げられる。該金属含有ポルフィリンとしては、例えば、以下の構造式に示されるプロトポルフィリン-フッ化スズ錯体 (SnF₂(Proto IX))、メソポルフィリン-フッ化スズ錯体 (SnF₂(Meso IX))、ヘマトポルフィリン-フッ化スズ錯体 (SnF₂(Hemato IX))、コプロポルフィリンテトラメチルエステル-フッ化スズ錯体 (SnF₂(Copro IIII-4M

e))、オクタエチルポルフィリン - フッ化スズ錯体 ($\text{SnF}_2(\text{OEP})$)、エチオポルフィリン - フッ化スズ錯体 ($\text{SnF}_2(\text{Etio I})$)、オクタエチルポルフィリン - 塩化白金錯体 (PtCl_2OEP) 等も挙げられる。

【 0 1 3 5 】

【 化 1 】



【 0 1 3 6 】

また、以下の構造式に示される 2 - (ビフェニル - 4 - イル) - 4 , 6 - ビス (1 2 - フェニルインドロ [2 , 3 - a] カルバゾール - 1 1 - イル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : PIC - TRZ)、9 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 9 ' - フェニル - 9 H , 9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール (略称 : PCCzTzn 50

)、9 - [4 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) フェニル]
 - 9 ' - フェニル - 9 H , 9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール (略称 : P C C z P T z n)
 、 2 - [4 - (1 0 H - フェノキサジン - 1 0 - イル) フェニル] - 4 , 6 - ジフェニル
 - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : P X Z - T R Z) 、 3 - [4 - (5 - フェニル - 5 ,
 1 0 - ジヒドロフェナジン - 1 0 - イル) フェニル] - 4 , 5 - ジフェニル - 1 , 2 , 4
 - トリアゾール (略称 : P P Z - 3 T P T) 、 3 - (9 , 9 - ジメチル - 9 H - アクリジ
 ン - 1 0 - イル) - 9 H - キサンテン - 9 - オン (略称 : A C R X T N) 、 ピス [4 - (9 , 9 - ジメチル - 9 , 1 0 - ジヒドロアクリジン) フェニル] スルホン (略称 : D M A
 C - D P S) 、 1 0 - フェニル - 1 0 H , 1 0 ' H - スピロ [アクリジン - 9 , 9 ' - アン
 トラセン] - 1 0 ' - オン (略称 : A C R S A) 、 等の 電子過剰型複素芳香環と 電子
 不足型複素芳香環の一方または両方を有する複素環化合物も用いることができる。該複素
 環化合物は、 電子過剰型複素芳香環及び 電子不足型複素芳香環を有するため、電子輸
 送性及び正孔輸送性が共に高く、好ましい。中でも、 電子不足型複素芳香環を有する骨
 格のうち、ピリジン骨格、ジアジン骨格 (ピリミジン骨格、ピラジン骨格、ピリダジン骨
 格) 、 およびトリアジン骨格は、安定で信頼性が良好なため好ましい。特に、ベンゾフロ
 ピリミジン骨格、ベンゾチエノピリミジン骨格、ベンゾフロピラジン骨格、ベンゾチエノ
 ピラジン骨格はアクセプター性が高く、信頼性が良好なため好ましい。また、 電子過剰
 型複素芳香環を有する骨格の中でも、アクリジン骨格、フェノキサジン骨格、フェノチア
 ジン骨格、フラン骨格、チオフエン骨格、及びピロール骨格は、安定で信頼性が良好なた
 め、当該骨格の少なくとも一を有することが好ましい。なお、フラン骨格としてはジベン
 ゾフラン骨格が、チオフエン骨格としてはジベンゾチオフエン骨格が、それぞれ好ましい
 。また、ピロール骨格としては、インドール骨格、カルバゾール骨格、インドロカルバゾ
 ール骨格、ビカルバゾール骨格、3 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル)
 - 9 H - カルバゾール骨格が特に好ましい。なお、 電子過剰型複素芳香環と 電子不足
 型複素芳香環とが直接結合した物質は、 電子過剰型複素芳香環の電子供与性と 電子不
 足型複素芳香環の電子受容性が共に強くなり、S 1 準位とT 1 準位のエネルギー差が小さ
 くなるため、熱活性化遅延蛍光を効率よく得られることから特に好ましい。なお、 電子
 不足型複素芳香環の代わりに、シアノ基のような電子吸引基が結合した芳香環を用いても
 良い。また、 電子過剰型骨格として、芳香族アミン骨格、フェナジン骨格等を用いるこ
 とができる。また、 電子不足型骨格として、キサンテン骨格、チオキサンテンジオキサ
 イド骨格、オキサジアゾール骨格、トリアゾール骨格、イミダゾール骨格、アントラキノ
 ン骨格、フェニルボラン、ボラントレン等の含ホウ素骨格、ベンゾニトリルまたはシアノ
 ベンゼン等のニトリル基またはシアノ基を有する芳香環、複素芳香環、ベンゾフェノン等
 のカルボニル骨格、ホスフィンオキシド骨格、スルホン骨格等を用いることができる。こ
 のように、 電子不足型複素芳香環および 電子過剰型複素芳香環の少なくとも一方の代
 わりに 電子不足型骨格および 電子過剰型骨格を用いることができる。

10

20

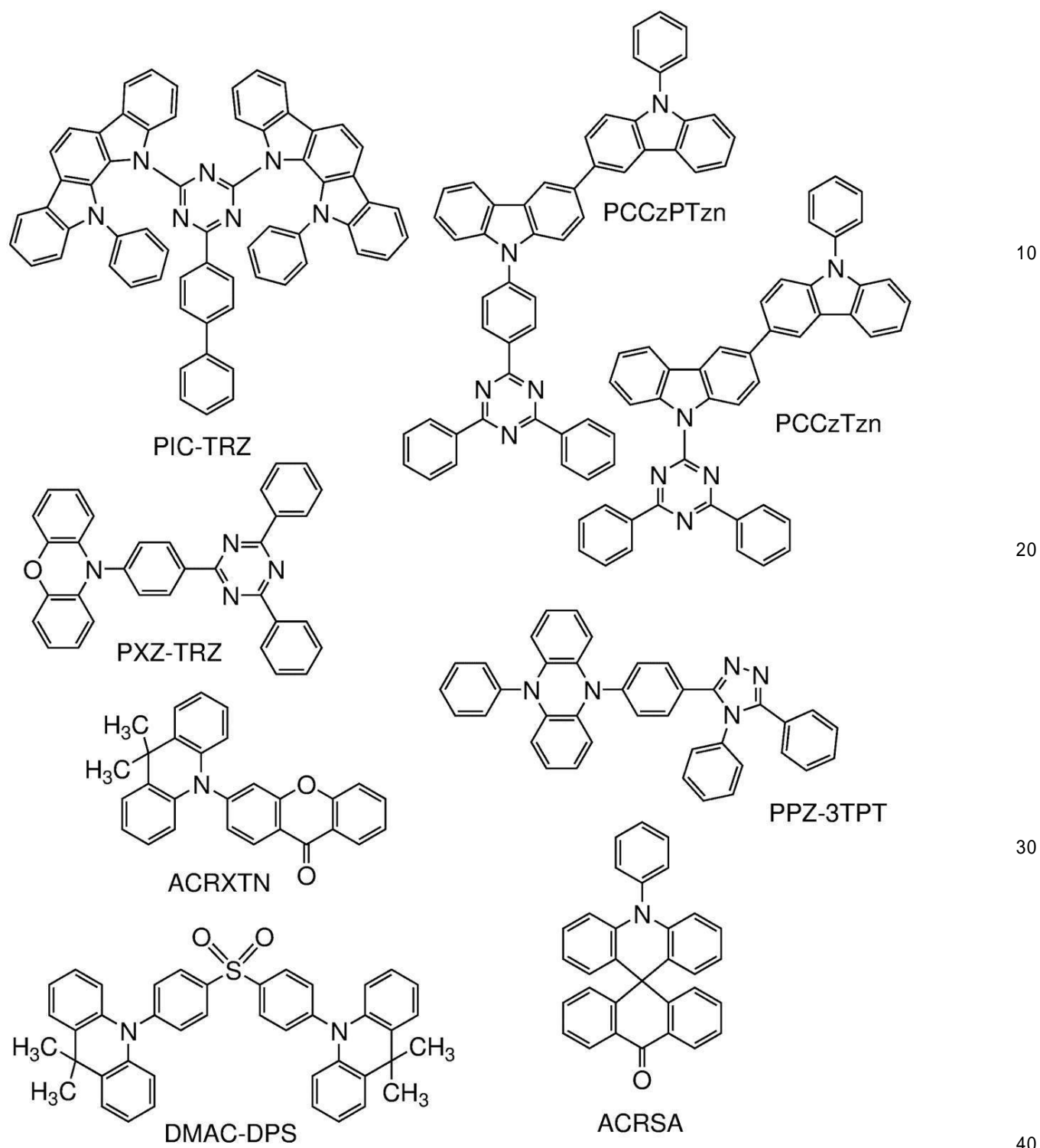
30

【 0 1 3 7 】

40

50

【化 2】

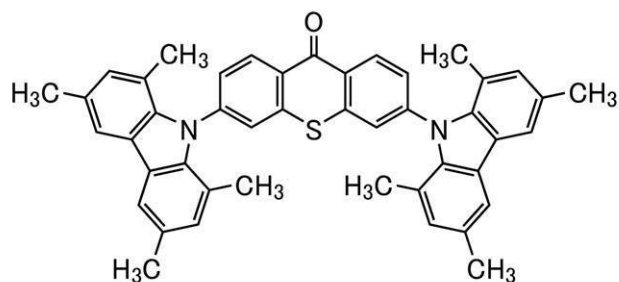


【 0 1 3 8 】

また、TADF材料として、一重項励起状態と三重項励起状態間が熱平衡状態にあるTADF材料を用いてもよい。このようなTADF材料は発光寿命（励起寿命）が短くなるため、発光素子における高輝度領域での効率低下を抑制することができる。具体的には、下記に示す分子構造のような材料が挙げられる。

【 0 1 3 9 】

【化 3】



10

【0140】

なお、TADF材料とは、S1準位とT1準位との差が小さく、逆項間交差によって三重項励起エネルギーから一重項励起エネルギーへエネルギーを変換することができる機能を有する材料である。そのため、三重項励起エネルギーをわずかな熱エネルギーによって一重項励起エネルギーにアップコンバート（逆項間交差）が可能で、一重項励起状態を効率よく生成することができる。また、三重項励起エネルギーを発光に変換することができる。

【0141】

また、2種類の物質で励起状態を形成する励起錯体（エキサイプレックス、エキシプレックスまたはExciplexともいう）は、S1準位とT1準位との差が極めて小さく、三重項励起エネルギーを一重項励起エネルギーに変換することが可能なTADF材料としての機能を有する。

20

【0142】

なお、T1準位の指標としては、低温（例えば77Kから10K）で観測される燐光スペクトルを用いればよい。TADF材料としては、その蛍光スペクトルの短波長側の裾において接線を引き、その外挿線の波長のエネルギーをS1準位とし、燐光スペクトルの短波長側の裾において接線を引き、その外挿線の波長のエネルギーをT1準位とした際に、そのS1とT1の差が0.3eV以下であることが好ましく、0.2eV以下であることがさらに好ましい。

30

【0143】

また、TADF材料を発光物質として用いる場合、ホスト材料のS1準位はTADF材料のS1準位より高い方が好ましい。また、ホスト材料のT1準位はTADF材料のT1準位より高いことが好ましい。

【0144】

発光層のホスト材料としては、電子輸送性を有する材料、正孔輸送性を有する材料、上記TADF材料など様々なキャリア輸送材料を用いることができる。

【0145】

正孔輸送性を有する材料としては、アミン骨格、電子過剰型複素芳香環骨格を有する有機化合物などが好ましい。例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル（略称：NPB）、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ピフェニル]-4,4'-ジアミン（略称：TPD）、4,4'-ビス[N-(スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-イル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル（略称：BSPB）、4-フェニル-4'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン（略称：BPAPLP）、4-フェニル-3'-(9-フェニルフルオレン-9-イル)トリフェニルアミン（略称：mBPAPLP）、4-フェニル-4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン（略称：PCBA1BP）、4,4'-ジフェニル-4',4'-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)トリフェニルアミン（略称：PCBBi1BP）、4-(1-ナフチル)

40

50

- 4' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称: PCBANB)、4, 4' - ジ (1 - ナフチル) - 4' - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) トリフェニルアミン (略称: PCBNBB)、9, 9 - ジメチル - N - フェニル - N - [4 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル] フルオレン - 2 - アミン (略称: PCBASF)、N - フェニル - N - [4 - (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル] スピロ - 9, 9' - ビフルオレン - 2 - アミン (略称: PCBASF) などの芳香族アミン骨格を有する化合物、1, 3 - ビス (N - カルバゾリル) ベンゼン (略称: mCP)、4, 4' - ジ (N - カルバゾリル) ビフェニル (略称: CBP)、3, 6 - ビス (3, 5 - ジフェニルフェニル) - 9 - フェニルカルバゾール (略称: CzTP)、3, 3' - ビス (9 - フェニル - 9 H - カルバゾール) (略称: PCCP) などのカルバゾール骨格を有する化合物、4, 4', 4' - (ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル) トリ (ジベンゾチオフエン) (略称: DBT3P - II)、2, 8 - ジフェニル - 4 - [4 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] ジベンゾチオフエン (略称: DBTFLP - III)、4 - [4 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] - 6 - フェニルジベンゾチオフエン (略称: DBTFLP - IV) などのチオフエン骨格を有する化合物、4, 4', 4' - (ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル) トリ (ジベンゾフラン) (略称: DBF3P - II)、4 - {3 - [3 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) フェニル] フェニル} ジベンゾフラン (略称: mmDBFFLBi - II) などのフラン骨格を有する化合物が挙げられる。上述した中でも、芳香族アミン骨格を有する化合物、カルバゾール骨格を有する化合物は、信頼性が良好であり、また、正孔輸送性が高く、駆動電圧低減にも寄与するため好ましい。また、上記第 1 の物質の例として挙げた有機化合物も用いることができる。

10

20

30

40

50

【0146】

電子輸送性を有する材料としては、例えば、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリナト) ベリリウム (II) (略称: BeBq₂)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラト) (4 - フェニルフェノラト) アルミニウム (III) (略称: BA1q)、ビス (8 - キノリノラト) 亜鉛 (II) (略称: Znq)、ビス [2 - (2 - ベンゾオキサゾリル) フェノラト] 亜鉛 (II) (略称: ZnPBO)、ビス [2 - (2 - ベンゾチアゾリル) フェノラト] 亜鉛 (II) (略称: ZnBTZ) などの金属錯体、電子不足型複素芳香環骨格を有する有機化合物が好ましい。電子不足型複素芳香環骨格を有する有機化合物としては、例えば、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (略称: PBD)、3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (略称: TAZ)、1, 3 - ビス [5 - (p - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル] ベンゼン (略称: OXD - 7)、9 - [4 - (5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル] - 9 H - カルバゾール (略称: CO11)、2, 2', 2' - (1, 3, 5 - ベンゼントリイル) トリス (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール) (略称: TPBI)、2 - [3 - (ジベンゾチオフエン - 4 - イル) フェニル] - 1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール (略称: mDBTBIm - II) などのポリアゾール骨格を有する複素環化合物、2 - [3 - (ジベンゾチオフエン - 4 - イル) フェニル] ジベンゾ [f, h] キノキサリン (略称: 2mDBTPDBq - II)、2 - [3' - (ジベンゾチオフエン - 4 - イル) ビフェニル - 3 - イル] ジベンゾ [f, h] キノキサリン (略称: 2mDBTBPDq - II)、2 - [3' - (9 H - カルバゾール - 9 - イル) ビフェニル - 3 - イル] ジベンゾ [f, h] キノキサリン (略称: 2mCzBPDq)、4, 6 - ビス [3 - (フェナントレン - 9 - イル) フェニル] ピリミジン (略称: 4, 6mPnP2Pm)、4, 6 - ビス [3 - (4 - ジベンゾチエニル) フェニル] ピリミジン (略称: 4, 6mDBTP2Pm - II) などのジアジン骨格を有する複素環化合物、2 - [3' - (9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - 1, 1' - ビフェニル - 3 - イル] - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン (略称: mFBPTzn)、2 - [(1, 1' - ビフェニル) - 4 - イル] - 4 - フェ

ニル - 6 - [9 , 9 ' - スピロビ (9 H - フルオレン) - 2 - イル] - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : B P - S F T z n) 、 2 - { 3 - [3 - (ベンゾ [b] ナフト [1 , 2 - d] フラン - 8 - イル) フェニル] フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m B n f B P T z n) 、 2 - { 3 - [3 - (ベンゾ [b] ナフト [1 , 2 - d] フラン - 6 - イル) フェニル] フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m B n f B P T z n - 0 2) 、 などのトリアジン骨格を有する複素環化合物、 3 , 5 - ビス [3 - (9 H - カルバゾール - 9 - イル) フェニル] ピリジン (略称 : 3 5 D C z P P y) 、 1 , 3 , 5 - トリ [3 - (3 - ピリジル) フェニル] ベンゼン (略称 : T m P y P B) などのピリジン骨格を有する複素環化合物が挙げられる。上述した中でも、ジアジン骨格を有する複素環化合物、トリアジン骨格を有する複素環化合物、ピリジン骨格を有する複素環化合物は、信頼性が良好であり好ましい。特に、ジアジン (ピリミジン、ピラジンなど) 骨格を有する複素環化合物は、電子輸送性が高く、駆動電圧低減にも寄与する。

10

【 0 1 4 7 】

ホスト材料として用いることが可能な T A D F 材料としては、先に T A D F 材料として挙げたものを同様に用いることができる。T A D F 材料をホスト材料として用いると、T A D F 材料で生成した三重項励起エネルギーが、逆項間交差によって一重項励起エネルギーに変換され、さらに発光物質へエネルギー移動することで、発光デバイスの発光効率を高めることができる。このとき、T A D F 材料がエネルギードナーとして機能し、発光物質がエネルギーアクセプターとして機能する。

20

【 0 1 4 8 】

これは、上記発光物質が蛍光発光物質である場合に、非常に有効である。また、このとき、高い発光効率を得るためには、T A D F 材料の S 1 準位は、蛍光発光物質の S 1 準位より高いことが好ましい。また、T A D F 材料の T 1 準位は、蛍光発光物質の S 1 準位より高いことが好ましい。したがって、T A D F 材料の T 1 準位は、蛍光発光物質の T 1 準位より高いことが好ましい。

【 0 1 4 9 】

また、蛍光発光物質の最も低エネルギー側の吸収帯の波長と重なるような発光を呈する T A D F 材料を用いることが好ましい。そうすることで、T A D F 材料から蛍光発光物質への励起エネルギーの移動がスムーズとなり、効率よく発光が得られるため、好ましい。

30

【 0 1 5 0 】

また、効率よく三重項励起エネルギーから逆項間交差によって一重項励起エネルギーが生成されるためには、T A D F 材料でキャリア再結合が生じることが好ましい。また、T A D F 材料で生成した三重項励起エネルギーが蛍光発光物質の三重項励起エネルギーに移動しないことが好ましい。そのためには、蛍光発光物質は、蛍光発光物質が有する発光団 (発光の原因となる骨格) の周囲に保護基を有すると好ましい。該保護基としては、結合を有さない置換基が好ましく、飽和炭化水素が好ましく、具体的には炭素数 3 以上 1 0 以下のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 3 以上 1 0 以下のシクロアルキル基、炭素数 3 以上 1 0 以下のトリアルキルシリル基が挙げられ、保護基が複数あるとさらに好ましい。結合を有さない置換基は、キャリアを輸送する機能に乏しいため、キャリア輸送およびキャリア再結合に影響をほとんど与えずに、T A D F 材料と蛍光発光物質の発光団との距離を遠ざけることができる。ここで、発光団とは、蛍光発光物質において発光の原因となる原子団 (骨格) を指す。発光団は、結合を有する骨格が好ましく、芳香環を含むことが好ましく、縮合芳香環または縮合複素芳香環を有すると好ましい。縮合芳香環または縮合複素芳香環としては、フェナントレン骨格、スチルベン骨格、アクリドン骨格、フェノキサジン骨格、フェノチアジン骨格等が挙げられる。特にナフタレン骨格、アントラセン骨格、フルオレン骨格、クリセン骨格、トリフェニレン骨格、テトラセン骨格、ピレン骨格、ペリレン骨格、クマリン骨格、キナクリドン骨格、ナフトビスベンゾフラン骨格を有する蛍光発光物質は蛍光量子収率が高いため好ましい。

40

【 0 1 5 1 】

50

蛍光発光物質を発光物質として用いる場合、ホスト材料としては、アントラセン骨格を有する材料が好適である。アントラセン骨格を有する物質を蛍光発光物質のホスト材料として用いると、発光効率、耐久性共に良好な発光層を実現することが可能である。ホスト材料として用いるアントラセン骨格を有する物質としては、ジフェニルアントラセン骨格、特に 9, 10 - ジフェニルアントラセン骨格を有する物質が化学的に安定であるため好ましい。また、ホスト材料がカルバゾール骨格を有する場合、正孔の注入・輸送性が高まるため好ましいが、カルバゾールにベンゼン環がさらに縮合したベンゾカルバゾール骨格を含む場合、カルバゾールよりも HOMO が 0.1 eV 程度浅くなり、正孔が入りやすくなるためより好ましい。特に、ホスト材料がジベンゾカルバゾール骨格を含む場合、カルバゾールよりも HOMO が 0.1 eV 程度浅くなり、正孔が入りやすくなる上に、正孔輸送性にも優れ、耐熱性も高くなるため好適である。したがって、さらにホスト材料として好ましいのは、9, 10 - ジフェニルアントラセン骨格およびカルバゾール骨格（あるいはベンゾカルバゾール骨格、ジベンゾカルバゾール骨格）を同時に有する物質である。なお、上記の正孔注入・輸送性の観点から、カルバゾール骨格に換えて、ベンゾフルオレン骨格またはジベンゾフルオレン骨格を用いてもよい。このような物質の例としては、9 - フェニル - 3 - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 9 H - カルバゾール（略称：PCzPA）、3 - [4 - (1 - ナフチル) - フェニル] - 9 - フェニル - 9 H - カルバゾール（略称：PCPN）、9 - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントラセニル) フェニル] - 9 H - カルバゾール（略称：CzPA）、7 - [4 - (10 - フェニル - 9 - アントリル) フェニル] - 7 H - ジベンゾ [c, g] カルバゾール（略称：cgDBCzPA）、6 - [3 - (9, 10 - ジフェニル - 2 - アントリル) フェニル] - ベンゾ [b] ナフト [1, 2 - d] フラン（略称：2mBnfPPA）、9 - フェニル - 10 - { 4 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル) ピフェニル - 4' - イル } アントラセン（略称：FLPPA）、9 - (1 - ナフチル) - 10 - [4 - (2 - ナフチル) フェニル] アントラセン（略称：N - NPAnth）等が挙げられる。特に、CzPA、cgDBCzPA、2mBnfPPA、PCzPA は非常に良好な特性を示すため、好ましい選択である。

【0152】

なお、ホスト材料は複数種の物質を混合した材料であっても良く、混合したホスト材料を用いる場合は、電子輸送性を有する材料と、正孔輸送性を有する材料とを混合することが好ましい。電子輸送性を有する材料と、正孔輸送性を有する材料を混合することによって、発光層 113 の輸送性を容易に調整することができ、再結合領域の制御も簡便に行うことができる。正孔輸送性を有する材料と電子輸送性を有する材料の含有量の重量比は、正孔輸送性を有する材料：電子輸送性を有する材料 = 1 : 19 ~ 19 : 1 とすればよい。

【0153】

なお、上記混合された材料の一部として、りん光発光物質を用いることができる。りん光発光物質は、発光物質として蛍光発光物質を用いる際に蛍光発光物質へ励起エネルギーを供与するエネルギードナーとして用いることができる。

【0154】

また、これら混合された材料同士で励起錯体を形成しても良い。当該励起錯体は発光物質の最も低エネルギー側の吸収帯の波長と重なるような発光を呈する励起錯体を形成するような組み合わせを選択することで、エネルギー移動がスムーズとなり、効率よく発光が得られるため好ましい。また、当該構成を用いることで駆動電圧も低下するため好ましい。

【0155】

なお、励起錯体を形成する材料の少なくとも一方は、りん光発光物質であってもよい。そうすることで、三重項励起エネルギーを逆項間交差によって効率よく一重項励起エネルギーへ変換することができる。

【0156】

効率よく励起錯体を形成する材料の組み合わせとしては、正孔輸送性を有する材料の HOMO 準位が電子輸送性を有する材料の HOMO 準位以上であると好ましい。また、正孔輸

送性を有する材料の L U M O 準位が電子輸送性を有する材料の L U M O 準位以上であると好ましい。なお、材料の L U M O 準位および H O M O 準位は、サイクリックボルタンメトリ (C V) 測定によって測定される材料の電気化学特性 (還元電位および酸化電位) から導出することができる。

【 0 1 5 7 】

なお、励起錯体の形成は、例えば正孔輸送性を有する材料の発光スペクトル、電子輸送性を有する材料の発光スペクトル、およびこれら材料を混合した混合膜の発光スペクトルを比較し、混合膜の発光スペクトルが、各材料の発光スペクトルよりも長波長シフトする (あるいは長波長側に新たなピークを持つ) 現象を観測することにより確認することができる。あるいは、正孔輸送性を有する材料の過渡フォトルミネッセンス (P L)、電子輸送性を有する材料の過渡 P L、及びこれら材料を混合した混合膜の過渡 P L を比較し、混合膜の過渡 P L 寿命が、各材料の過渡 P L 寿命よりも長寿命成分を有する、あるいは遅延成分の割合が大きくなるなどの過渡応答の違いを観測することにより、確認することができる。また、上述の過渡 P L は過渡エレクトロルミネッセンス (E L) と読み替えても構わない。すなわち、正孔輸送性を有する材料の過渡 E L、電子輸送性を有する材料の過渡 E L 及びこれらの混合膜の過渡 E L を比較し、過渡応答の違いを観測することによっても、励起錯体の形成を確認することができる。

10

【 0 1 5 8 】

電子輸送層 1 1 4 は、電子輸送性を有する物質を含む層である。電子輸送性を有する物質としては、上記ホスト材料に用いることが可能な電子輸送性を有する物質として挙げたものを用いることができる。電子輸送層 1 1 4 に G S P _ s l o p e の大きい材料を用いる場合は、それらの中から G S P _ s l o p e が 2 0 (m V / n m) 以上の材料を選択すればよい。

20

【 0 1 5 9 】

なお、電子輸送層を形成する材料は、アルキル基、は少なくとも 3 の炭素数 2 乃至炭素数 5 の鎖式アルキル基または炭素数 6 乃至 1 2 のシクロアルキル基、特に炭素数 3 乃至炭素数 5 の分岐を有する鎖式アルキル基を有することが、正孔輸送層 1 1 2 の屈折率を低下させることができ、光の取り出し効率を向上させることができるため好ましい。このような材料としては、例えば、2 - { (3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチル) - 1 , 1 ' - ビフェニル - 3 - イル } - 4 , 6 - ビス (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m B P - d m m t B u P T z n)、2 - { (3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチル) - 1 , 1 ' - ビフェニル - 3 - イル } - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m B P T z n)、2 - (3 , 3 ' ' , 5 , 5 ' ' - テトラ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル - 5 ' - イル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m T P T z n)、2 - (3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル - 5 ' - イル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m B P - d m m t B u P P m)、2 - (3 , 3 ' ' , 5 ' , 5 ' ' - テトラ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル - 5 - イル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m T P T z n - 0 2)、2 - { 3 - (3 , 5 - ジシクロヘキシルフェニル) フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m c h m B P T z n)、2 - (3 ' ' , 5 ' , 5 ' ' - トリ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル - 4 - イル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m T P T z n - 0 4)、2 - [3 - (2 , 6 - ジメチルピリジン - 3 - イル) - 5 - { (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル) フェニル } フェニル] - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u P h - m D M e P y P T z n)、2 - (3 ' ' , 5 ' , 5 ' ' - トリ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル - 5 - イル) - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m T P T z n - 0 3)、2 , 4 - ビス [(3 ' , 5 ' - ジ - t e r t - ブチル) - 1 , 1 ' - ビフェニル - 3 - イル] - 6 - フェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (略称 : m m t B u m B P 2 T z n)、2 - { (1 , 1 ' - ビフ

30

40

50

エニル) - 2 - イル} - 4 - {(3', 5' - ジ - tert - ブチル) - 1, 1' - ビフェ
 ニル - 3 - イル} - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン (略称: oBP - mmtBu
 mBPTzn)、2 - [(1, 1' - ビフェニル) - 2 - イル] - 4 - {(3', 5' - ジ
 - tert - ブチル) - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル} - 6 - フェニル - 1, 3, 5
 - トリアジン (略称: oBP - mmtBuBPTzn)、2 - [3 - {(3, 5 - ジ - t
 ert - ブチル) フェニル} - 5 - (3 - ピリジル) フェニル] - 4, 6 - ジフェニル -
 1, 3, 5 - トリアジン (略称: mmtBuPh - mPyPTzn)、2 - [3 - (2,
 6 - ジメチルピリジン - 3 - イル) - 5 - {3', 5, 5' - トリ - tert - ブチルビフ
 ェニル} フェニル] - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン (略称: mmtBu
 BP - mDMePyPTzn)、2 - [3 - (2, 6 - ジメチルピリジン - 3 - イル) - 5 - {
 (3', 5' - ジ - tert - ブチル) - 1, 1' - ビフェニル - 3 - イル} フェニ
 ル] - 4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン (略称: mmtBuBP - mDMe
 PyPTzn - 02)、2, 4 - [(1, 1' - ビフェニル) - 2 - イル] - 6 - [3 -
 (2, 6 - ジメチルピリジン - 3 - イル) - 5 - {(3, 5 - ジ - tert - ブチル) フ
 ェニル}] フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン (略称: oBP2 - mmtBuPh - mD
 MePyPTzn)、2 - [(1, 1' - ビフェニル) - 2 - イル] - 4 - [3 - (2,
 6 - ジメチルピリジン - 3 - イル) - 5 - {(3, 5 - ジ - tert - ブチル) フェニル
 }] フェニル - 6 - フェニル - 1, 3, 5 - トリアジン (略称: oBP - mmtBuPh
 - mDMePyPTzn)、2, 4, 6 - トリス{3' - (ピリジン - 3 - イル) - 5' -
 tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 3 - イル} - 1, 3, 5 - トリアジン (略称
 : tBu - TmPPPyTz) および 2, 4, 6 - トリス{3' - (ピリジン - 3 - イル)
 - 5' - tert - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル} - 1, 3, 5 - トリアジ
 ン (略称: tBu - TmPPPyTz - 02) などを挙げることができる。GSP__slope
 が大きい材料を含む層は、これらの中から GSP__slope が 20 (mV/nm)
) 以上の材料を用いて形成すればよい。

10

20

30

40

【0160】

なお、電子輸送層は電子輸送性を有する材料と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の
 単体、化合物もしくは錯体を含むことが好ましい。また、電子輸送層 114 は電界強度 [V/cm]
 の平方根が 600 における電子移動度が $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以下であることが好ましい。電子輸送層 114 における電子の輸送性
 を落とすことにより発光層への電子の注入量を制御することができ、発光層が電子過多の
 状態になることを防ぐことができる。この構成は、特に正孔注入層を複合材料として形成
 し、当該複合材料における正孔輸送性を有する材料の HOMO 準位が -5.7 eV 以上 -
 5.4 eV 以下の比較的深い HOMO 準位を有する物質である場合に、寿命が良好となる
 ため特に好ましい。なお、この際、電子輸送性を有する材料は、その HOMO 準位が -6
 .0 eV 以上であることが好ましい。また、当該電子輸送性を有する材料はアントラセン
 骨格を有する有機化合物であることが好ましく、アントラセン骨格と複素環骨格の両方を
 含む有機化合物であることがより好ましい。当該複素環骨格としては、含窒素 5 員環骨格
 または含窒素 6 員環骨格が好ましく、これら複素環骨格としては、ピラゾール環、イミダ
 ゴール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環な
 どのように 2 つの複素原子を環に含む含窒素 5 員環骨格または含窒素 6 員環骨格を有する
 ことが特に好ましい。また、アルカリ金属またはアルカリ金属の単体、化合物もしくは錯
 体としては、8 - ヒドロキシキノリナト構造を含むことが好ましい。具体的には、例えば
 8 - ヒドロキシキノリナト - リチウム (略称: Liq)、8 - ヒドロキシキノリナト - ナ
 トリウム (略称: Naq) などを挙げることができる。特に、一価の金属イオンの錯体、
 中でもリチウムの錯体が好ましく、Liq がより好ましい。なお、8 - ヒドロキシキノリ
 ナト構造を含む場合、そのメチル置換体 (例えば 2 - メチル置換体または 5 - メチル置換
 体) などを用いることもできる。また、電子輸送層中においてアルカリ金属またはアルカ
 リ金属の単体、化合物もしくは錯体は、その厚さ方向において濃度差 (0 である場合も含
 む) が存在することが好ましい。

50

【0161】

電子輸送層 114 と第 2 の電極 102 との間に、電子注入層 115 として、フッ化リチウム (LiF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カルシウム (CaF₂)、8-ヒドロキシキノリナト-リチウム (略称: Liq) 等のようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属又はそれらの化合物を含む層を設けても良い。電子注入層 115 は、電子輸送性を有する物質からなる層中にアルカリ金属又はアルカリ土類金属又はそれらの化合物を含有させたものまたは、エレクトライドを用いてもよい。エレクトライドとしては、例えば、カルシウムとアルミニウムの混合酸化物に電子を高濃度添加した物質等が挙げられる。

【0162】

なお、電子注入層 115 として、電子輸送性を有する物質 (好ましくはピピリジン骨格を有する有機化合物) に上記アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物を微結晶状態となる濃度以上 (50 wt % 以上) 含ませた層を用いることも可能である。当該層は、屈折率の低い層であることから、より外部量子効率の良好な発光デバイスを提供することが可能となる。

【0163】

また、電子注入層 115 の代わりに電荷発生層 116 を設けても良い (図 3 (B))。電荷発生層 116 は、電位をかけることによって当該層の陰極側に接する層に正孔を、陽極側に接する層に電子を注入することができる層のことである。電荷発生層 116 には、少なくとも P 型層 117 が含まれる。P 型層 117 は、上述の正孔注入層 111 を構成することができる材料として挙げた複合材料を用いて形成することが好ましい。また P 型層 117 は、複合材料を構成する材料として上述したアクセプタ材料を含む膜と正孔輸送材料を含む膜とを積層して構成しても良い。P 型層 117 に電位をかけることによって、電子輸送層 114 に電子が、第 2 の電極 102 に正孔が注入され、発光デバイスが動作する。また、本発明の一態様の有機化合物は屈折率が低い有機化合物であることから、P 型層 117 に用いることによって、外部量子効率の良好な発光デバイスを得ることができる。

【0164】

なお、電荷発生層 116 は P 型層 117 の他に電子リレー層 118 及び電子注入バッファ層 119 のいずれか一又は両方がもうけられていることが好ましい。

【0165】

電子リレー層 118 は少なくとも電子輸送性を有する物質を含み、電子注入バッファ層 119 と P 型層 117 との相互作用を防いで電子をスムーズに受け渡す機能を有する。電子リレー層 118 に含まれる電子輸送性を有する物質の LUMO 準位は、P 型層 117 におけるアクセプタ性物質の LUMO 準位と、電子輸送層 114 における電荷発生層 116 に接する層に含まれる物質の LUMO 準位との間であることが好ましい。電子リレー層 118 に用いられる電子輸送性を有する物質における LUMO 準位の具体的なエネルギー準位は -5.0 eV 以上、好ましくは -5.0 eV 以上 -3.0 eV 以下とするとよい。なお、電子リレー層 118 に用いられる電子輸送性を有する物質としてはフタロシアニン系の材料又は金属-酸素結合と芳香族配位子を有する金属錯体を用いることが好ましい。

【0166】

電子注入バッファ層 119 には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、およびこれらの化合物 (アルカリ金属化合物 (酸化リチウム等の酸化物、ハロゲン化物、炭酸リチウム、炭酸セシウム等の炭酸塩を含む)、アルカリ土類金属化合物 (酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩を含む)、または希土類金属の化合物 (酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩を含む)) 等の電子注入性の高い物質を用いることが可能である。

【0167】

また、電子注入バッファ層 119 が、電子輸送性を有する物質とドナー性物質を含んで形成される場合には、ドナー性物質として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、およびこれらの化合物 (アルカリ金属化合物 (酸化リチウム等の酸化物、ハロゲン化物、炭酸リチウム、炭酸セシウム等の炭酸塩を含む)、アルカリ土類金属化合物 (酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩を含む)、または希土類金属の化合物 (酸化物、ハロゲン化物、炭

酸塩を含む))の他、テトラチアナフタセン(略称:TTN)、ニッケロセン、デカメチルニッケロセン等の有機化合物を用いることもできる。なお、電子輸送性を有する物質としては、先に説明した電子輸送層114を構成する材料と同様の材料を用いて形成することができる。

【0168】

第2の電極102を形成する物質としては、仕事関数の小さい(具体的には3.8 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることができる。このような陰極材料の具体例としては、リチウム(Li)、セシウム(Cs)等のアルカリ金属、およびマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)等の元素周期表の第1族または第2族に属する元素、およびこれらを含む合金(MgAg、AlLi)、ユウロピウム(Eu)、イッテルビウム(Yb)等の希土類金属およびこれらを含む合金等が挙げられる。しかしながら、第2の電極102と電子輸送層との間に、電子注入層を設けることにより、仕事関数の大小に関わらず、Al、Ag、ITO、ケイ素若しくは酸化ケイ素を含有した酸化インジウム-酸化スズ等様々な導電性材料を第2の電極102として用いることができる。これら導電性材料は、真空蒸着法、スパッタリング法などの乾式法、インクジェット法、スピンコート法等を用いて成膜することが可能である。また、ゾル-ゲル法を用いて湿式法で形成しても良いし、金属材料のペーストを用いて湿式法で形成してもよい。

10

【0169】

また、EL層103の形成方法としては、乾式法、湿式法を問わず、種々の方法を用いることができる。例えば、真空蒸着法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法、インクジェット法またはスピンコート法など用いても構わない。

20

【0170】

また上述した各電極または各層を異なる成膜方法を用いて形成しても構わない。

【0171】

なお、第1の電極101と第2の電極102との間に設けられる層の構成は、上記のものには限定されない。しかし、発光領域と電極またはキャリア注入層に用いられる金属とが近接することによって生じる消光が抑制されるように、第1の電極101および第2の電極102から離れた部位に正孔と電子とが再結合する発光領域を設けた構成が好ましい。

【0172】

また、発光層113に接する正孔輸送層、電子輸送層、特に発光層113における再結合領域に近いキャリア輸送層は、発光層で生成した励起子からのエネルギー移動を抑制するため、そのバンドギャップが発光層を構成する発光材料もしくは、発光層に含まれる発光材料が有するバンドギャップより大きいバンドギャップを有する物質で構成することが好ましい。

30

【0173】

続いて、複数の発光ユニットを積層した構成の発光デバイス(積層型素子、タンデム型素子ともいう)の態様について、図3(C)を参照して説明する。この発光デバイスは、陽極と陰極との間に、複数の発光ユニットを有する発光デバイスである。一つの発光ユニットは、図3(A)で示したEL層103とほぼ同様な構成を有する。つまり、図3(C)で示す発光デバイスは複数の発光ユニットを有する発光デバイスであり、図3(A)又は図3(B)で示した発光デバイスは、1つの発光ユニットを有する発光デバイスであるといえることができる。

40

【0174】

図3(C)において、第1の電極501と第2の電極502の間には、第1の発光ユニット511と第2の発光ユニット512が積層されており、第1の発光ユニット511と第2の発光ユニット512の間には電荷発生層513が設けられている。第1の電極501と第2の電極502はそれぞれ図3(A)における第1の電極101と第2の電極102に相当し、図3(A)の説明で述べたものと同じものを適用することができる。また、第1の発光ユニット511と第2の発光ユニット512は同じ構成であっても異なる構

50

成であってもよい。なお、GSP_slopeの大きい材料を含む層は、第1の発光ユニット511および第2の発光ユニット512の正孔輸送層、電子輸送層のいずれかまたは全てに設けることが好ましい。

【0175】

電荷発生層513は、第1の電極501と第2の電極502に電圧を印加したときに、一方の発光ユニットに電子を注入し、他方の発光ユニットに正孔を注入する機能を有する。すなわち、図3(C)において、陽極の電位の方が陰極の電位よりも高くなるように電圧を印加した場合、電荷発生層513は、第1の発光ユニット511に電子を注入し、第2の発光ユニット512に正孔を注入するものであればよい。

【0176】

電荷発生層513は、図3(B)にて説明した電荷発生層116と同様の構成で形成することが好ましい。有機化合物と金属酸化物の複合材料は、キャリア注入性、キャリア輸送性に優れているため、低電圧駆動、低電流駆動を実現することができる。なお、発光ユニットの陽極側の面が電荷発生層513に接している場合は、電荷発生層513が発光ユニットの正孔注入層の役割も担うことができるため、発光ユニットは正孔注入層を設けなくとも良い。

【0177】

また、電荷発生層513に電子注入バッファ層119を設ける場合、当該電子注入バッファ層119が陽極側の発光ユニットにおける電子注入層の役割を担うため、陽極側の発光ユニットには必ずしも電子注入層を形成する必要はない。

【0178】

図3(C)では、2つの発光ユニットを有する発光デバイスについて説明したが、3つ以上の発光ユニットを積層した発光デバイスについても、同様に適用することが可能である。本実施の形態に係る発光デバイスのように、一对の電極間に複数の発光ユニットを電荷発生層513で仕切って配置することで、電流密度を低く保ったまま、高輝度発光を可能とし、さらに長寿命な素子を実現できる。また、低電圧駆動が可能で消費電力が低い発光装置を実現することができる。

【0179】

また、それぞれの発光ユニットの発光色を異なるものにすることで、発光デバイス全体として、所望の色の発光を得ることができる。例えば、2つの発光ユニットを有する発光デバイスにおいて、第1の発光ユニットで赤と緑の発光色、第2の発光ユニットで青の発光色を得ることで、発光デバイス全体として白色発光する発光デバイスを得ることも可能である。

【0180】

また、上述のEL層103、第1の発光ユニット511、第2の発光ユニット512及び電荷発生層などの各層および電極は、例えば、蒸着法（真空蒸着法を含む）、液滴吐出法（インクジェット法ともいう）、塗布法、グラビア印刷法等の方法を用いて形成することができる。また、それらは低分子材料、中分子材料（オリゴマー、 dendrimerを含む）、または高分子材料を含んでも良い。

【0181】

（実施の形態3）

本実施の形態では、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスを用いた発光装置について説明する。

【0182】

本実施の形態では、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスを用いて作製された発光装置について図38を用いて説明する。なお、図38(A)は、発光装置を示す上面図、図38(B)は図38(A)をA-BおよびC-Dで切断した断面図である。この発光装置は、発光デバイスの発光を制御するものとして、点線で示された駆動回路部（ソース線駆動回路）601、画素部602、駆動回路部（ゲート線駆動回路）603を含んでいる。また、604は封止基板、605はシール材であり、シール材605で囲まれ

10

20

30

40

50

た内側は、空間 6 0 7 になっている。

【 0 1 8 3 】

なお、引き回し配線 6 0 8 はソース線駆動回路 6 0 1 及びゲート線駆動回路 6 0 3 に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となる F P C (フレキシブルプリントサーキット) 6 0 9 からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここでは F P C しか図示されていないが、この F P C にはプリント配線基板 (P W B) が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それに F P C もしくは P W B が取り付けられた状態をも含むものとする。

【 0 1 8 4 】

次に、断面構造について図 3 8 (B) を用いて説明する。素子基板 6 1 0 上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース線駆動回路 6 0 1 と、画素部 6 0 2 中の一つの画素が示されている。

【 0 1 8 5 】

素子基板 6 1 0 はガラス、石英、有機樹脂、金属、合金、半導体などからなる基板の他、 F R P (F i b e r R e i n f o r c e d P l a s t i c s)、 P V F (ポリビニルフロライド)、ポリエステルまたはアクリル樹脂等からなるプラスチック基板を用いて作製すればよい。

【 0 1 8 6 】

画素および駆動回路に用いられるトランジスタの構造は特に限定されない。例えば、逆スタガ型のトランジスタとしてもよいし、スタガ型のトランジスタとしてもよい。また、トップゲート型のトランジスタでもボトムゲート型トランジスタでもよい。トランジスタに用いる半導体材料は特に限定されず、例えば、シリコン、ゲルマニウム、炭化シリコン、窒化ガリウム等を用いることができる。または、 I n - G a - Z n 系金属酸化物などの、インジウム、ガリウム、亜鉛のうち少なくとも一つを含む酸化物半導体を用いてもよい。

【 0 1 8 7 】

トランジスタに用いる半導体材料の結晶性についても特に限定されず、非晶質半導体、結晶性を有する半導体 (微結晶半導体、多結晶半導体、単結晶半導体、又は一部に結晶領域を有する半導体) のいずれを用いてもよい。結晶性を有する半導体を用いると、トランジスタ特性の劣化を抑制できるため好ましい。

【 0 1 8 8 】

ここで、上記画素および駆動回路に設けられるトランジスタの他、後述するタッチセンサ等に用いられるトランジスタなどの半導体装置には、酸化物半導体を適用することが好ましい。特にシリコンよりもバンドギャップの広い酸化物半導体を適用することが好ましい。シリコンよりもバンドギャップの広い酸化物半導体を用いることで、トランジスタのオフ状態における電流を低減できる。

【 0 1 8 9 】

上記酸化物半導体は、少なくともインジウム (I n) 又は亜鉛 (Z n) を含むことが好ましい。また、 I n - M - Z n 系酸化物 (M は A l、T i、G a、G e、Y、Z r、S n、L a、C e または H f 等の金属) で表記される酸化物を含む酸化物半導体であることがより好ましい。

【 0 1 9 0 】

特に、半導体層として、複数の結晶部を有し、当該結晶部は c 軸が半導体層の被形成面、または半導体層の上面に対し垂直に配向し、且つ隣接する結晶部間には粒界を有さない酸化物半導体膜を用いることが好ましい。

【 0 1 9 1 】

半導体層としてこのような材料を用いることで、電気特性の変動が抑制され、信頼性の高いトランジスタを実現できる。

【 0 1 9 2 】

また、上述の半導体層を有するトランジスタはその低いオフ電流により、トランジスタを

10

20

30

40

50

介して容量に蓄積した電荷を長期間に亘って保持することが可能である。このようなトランジスタを画素に適用することで、各表示領域に表示した画像の階調を維持しつつ、駆動回路を停止することも可能となる。その結果、極めて消費電力の低減された電子機器を実現できる。

【0193】

トランジスタの特性安定化等のため、下地膜を設けることが好ましい。下地膜としては、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜などの無機絶縁膜を用い、単層で又は積層して作製することができる。下地膜はスパッタリング法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法 (プラズマCVD法、熱CVD法、MOCVD (Metal Organic CVD) 法など)、ALD (Atomic Layer Deposition) 法、塗布法、印刷法等を用いて形成できる。なお、下地膜は、必要で無ければ設けなくてもよい。

10

【0194】

なお、FET623は駆動回路部601に形成されるトランジスタの一つを示すものである。また、駆動回路は、種々のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成すれば良い。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー体型を示すが、必ずしもその必要はなく、駆動回路を基板上ではなく外部に形成することもできる。

【0195】

また、画素部602はスイッチング用FET611と、電流制御用FET612とそのドレインに電氣的に接続された第1の電極613とを含む複数の画素により形成されているが、これに限定されず、3つ以上のFETと、容量素子とを組み合わせた画素部としてもよい。

20

【0196】

なお、第1の電極613の端部を覆って絶縁物614が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成することができる。

【0197】

また、後に形成するEL層等の被覆性を良好なものとするため、絶縁物614の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物614の材料としてポジ型の感光性アクリル樹脂を用いた場合、絶縁物614の上端部のみに曲率半径(0.2 μm ~ 3 μm)を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物614として、ネガ型の感光性樹脂、或いはポジ型の感光性樹脂のいずれも使用することができる。

30

【0198】

第1の電極613上には、EL層616、および第2の電極617がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第1の電極613に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO膜、またはケイ素を含有したインジウム錫酸化物膜、2~20wt%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

40

【0199】

また、EL層616は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法、スピンコート法等の種々の方法によって形成される。EL層616は、実施の形態1および実施の形態2で説明したような構成を含んでいる。また、EL層616を構成する他の材料としては、低分子化合物、または高分子化合物(オリゴマー、 dendrimerを含む)であっても良い。

【0200】

さらに、EL層616上に形成され、陰極として機能する第2の電極617に用いる材料

50

としては、仕事関数の小さい材料（Al、Mg、Li、Ca、またはこれらの合金および化合物（MgAg、MgIn、AlLi等）等）を用いることが好ましい。なお、EL層616で生じた光が第2の電極617を透過させる場合には、第2の電極617として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO、2～20wt%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム、ケイ素を含有したインジウム錫酸化物、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

【0201】

なお、第1の電極613、EL層616、第2の電極617により、発光デバイスが形成されている。当該発光デバイスは実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスである。なお、画素部は複数の発光デバイスが形成されてなっているが、本実施の形態における発光装置では、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスと、それ以外の構成を有する発光デバイスの両方が混在していても良い。

10

【0202】

さらにシール材605で封止基板604を素子基板610と貼り合わせることで、素子基板610、封止基板604、およびシール材605で囲まれた空間607に発光デバイス618が備えられた構造になっている。なお、空間607には、充填材が充填されており、不活性気体（窒素、アルゴン等）が充填される場合のほか、シール材で充填される場合もある。封止基板には凹部を形成し、そこに乾燥材を設けることで水分の影響による劣化を抑制することができ、好ましい構成である。

【0203】

なお、シール材605にはエポキシ系樹脂、ガラスフリットを用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分および酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板604に用いる材料としてガラス基板、石英基板のほか、FRP（Fiber Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、ポリエステルまたはアクリル樹脂等からなるプラスチック基板を用いることができる。

20

【0204】

図38には示されていないが、第2の電極上に保護膜を設けても良い。保護膜は有機樹脂膜、無機絶縁膜で形成すればよい。また、シール材605の露出した部分を覆うように、保護膜が形成されていても良い。また、保護膜は、一对の基板の表面及び側面、封止層、絶縁層、等の露出した側面を覆って設けることができる。

30

【0205】

保護膜には、水などの不純物を透過しにくい材料を用いることができる。したがって、水などの不純物が外部から内部に拡散することを効果的に抑制することができる。

【0206】

保護膜を構成する材料としては、酸化物、窒化物、フッ化物、硫化物、三元化合物、金属またはポリマー等を用いることができ、例えば、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、ハフニウムシリケート、酸化ランタン、酸化珪素、チタン酸ストロンチウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化スカンジウム、酸化エルビウム、酸化バナジウムまたは酸化インジウム等を含む材料、窒化アルミニウム、窒化ハフニウム、窒化珪素、窒化タンタル、窒化チタン、窒化ニオブ、窒化モリブデン、窒化ジルコニウムまたは窒化ガリウム等を含む材料、チタンおよびアルミニウムを含む窒化物、チタンおよびアルミニウムを含む酸化物、アルミニウムおよび亜鉛を含む酸化物、マンガンおよび亜鉛を含む硫化物、セリウムおよびストロンチウムを含む硫化物、エルビウムおよびアルミニウムを含む酸化物、イットリウムおよびジルコニウムを含む酸化物等を含む材料を用いることができる。

40

【0207】

保護膜は、段差被覆性（ステップカバレッジ）の良好な成膜方法を用いて形成することが好ましい。このような手法の一つに、原子層堆積（ALD：Atomic Layer Deposition）法がある。ALD法を用いて形成することができる材料を、保護膜に用いることが好ましい。ALD法を用いることで緻密な、クラック、ピンホールなど

50

の欠陥が低減された、または均一な厚さを備える保護膜を形成することができる。また、保護膜を形成する際に加工部材に与える損傷を、低減することができる。

【0208】

例えばALD法を用いて保護膜を形成することで、複雑な凹凸形状を有する表面、タッチパネルの上面、側面及び裏面にまで均一で欠陥の少ない保護膜を形成することができる。

【0209】

以上のようにして、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスを用いて作製された発光装置を得ることができる。

【0210】

本実施の形態における発光装置は、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスを用いているため、良好な特性を備えた発光装置を得ることができる。具体的には、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスは駆動電圧が低いため、消費電力の小さい発光装置とすることが可能である。

【0211】

図39には白色発光を呈する発光デバイスを形成し、着色層(カラーフィルタ)等設けることによってフルカラー化した発光装置の例を示す。図39(A)には基板1001、下地絶縁膜1002、ゲート絶縁膜1003、ゲート電極1006、1007、1008、第1の層間絶縁膜1020、第2の層間絶縁膜1021、周辺部1042、画素部1040、駆動回路部1041、発光デバイスの第1の電極1024W、1024R、1024G、1024B、隔壁1025、EL層1028、発光デバイスの第2の電極1029、封止基板1031、シール材1032などが図示されている。

【0212】

また、図39(A)では着色層(赤色の着色層1034R、緑色の着色層1034G、青色の着色層1034B)は透明な基材1033に設けている。また、ブラックマトリクス1035をさらに設けても良い。着色層及びブラックマトリクスが設けられた透明な基材1033は、位置合わせし、基板1001に固定する。なお、着色層、及びブラックマトリクス1035は、オーバーコート層1036で覆われている。また、図39(A)においては、光が着色層を透過せずに外部へ出る発光層と、各色の着色層を透過して外部に光が出る発光層とがあり、着色層を透過しない光は白、着色層を透過する光は赤、緑、青となることから、4色の画素で映像を表現することができる。

【0213】

図39(B)では着色層(赤色の着色層1034R、緑色の着色層1034G、青色の着色層1034B)をゲート絶縁膜1003と第1の層間絶縁膜1020との間に形成する例を示した。このように、着色層は基板1001と封止基板1031の間に設けられていても良い。

【0214】

また、以上に説明した発光装置では、FETが形成されている基板1001側に光を取り出す構造(ボトムエミッション型)の発光装置としたが、封止基板1031側に発光を取り出す構造(トップエミッション型)の発光装置としても良い。トップエミッション型の発光装置の断面図を図40に示す。この場合、基板1001は光を通さない基板を用いることができる。FETと発光デバイスの陽極とを接続する接続電極を作製するまでは、ボトムエミッション型の発光装置と同様に形成する。その後、第3の層間絶縁膜1037を電極1022を覆って形成する。この絶縁膜は平坦化の役割を担っていても良い。第3の層間絶縁膜1037は第2の層間絶縁膜と同様の材料の他、他の公知の材料を用いて形成することができる。

【0215】

発光デバイスの第1の電極1024W、1024R、1024G、1024Bはここでは陽極とするが、陰極であっても構わない。また、図40のようなトップエミッション型の発光装置である場合、第1の電極を反射電極とすることが好ましい。EL層1028の構成は、実施の形態1および実施の形態2においてEL層103として説明したような構成

10

20

30

40

50

とし、且つ、白色の発光が得られるような素子構造とする。

【0216】

図40のようなトップエミッションの構造では着色層（赤色の着色層1034R、緑色の着色層1034G、青色の着色層1034B）を設けた封止基板1031で封止を行うことができる。封止基板1031には画素と画素との間に位置するようにブラックマトリクス1035を設けても良い。着色層（赤色の着色層1034R、緑色の着色層1034G、青色の着色層1034B）、ブラックマトリクスはオーバーコート層1036によって覆われていても良い。なお封止基板1031は透光性を有する基板を用いることとする。また、ここでは赤、緑、青、白の4色でフルカラー表示を行う例を示したが特に限定されず、赤、黄、緑、青の4色または赤、緑、青の3色でフルカラー表示を行ってもよい。

10

【0217】

トップエミッション型の発光装置では、マイクロキャビティ構造の適用が好適に行える。マイクロキャビティ構造を有する発光デバイスは、第1の電極を反射電極、第2の電極を半透過・半反射電極とすることにより得られる。反射電極と半透過・半反射電極との間には少なくともEL層を有し、少なくとも発光領域となる発光層を有している。

【0218】

なお、反射電極は、可視光の反射率が40%乃至100%、好ましくは70%乃至100%であり、かつその抵抗率が 1×10^{-2} cm以下の膜であるとする。また、半透過・半反射電極は、可視光の反射率が20%乃至80%、好ましくは40%乃至70%であり、かつその抵抗率が 1×10^{-2} cm以下の膜であるとする。

20

【0219】

EL層に含まれる発光層から射出される発光は、反射電極と半透過・半反射電極とによって反射され、共振する。

【0220】

当該発光デバイスは、透明導電膜、上述の複合材料、キャリア輸送材料などの厚みを変えることで反射電極と半透過・半反射電極の間の光学的距離を変えることができる。これにより、反射電極と半透過・半反射電極との間において、共振する波長の光を強め、共振しない波長の光を減衰させることができる。

【0221】

なお、反射電極によって反射されて戻ってきた光（第1の反射光）は、発光層から半透過・半反射電極に直接入射する光（第1の入射光）と大きな干渉を起こすため、反射電極と発光層の光学的距離を $(2n - 1) / 4$ （ただし、 n は1以上の自然数、 λ は増幅したい発光の波長）に調節することが好ましい。当該光学的距離を調節することにより、第1の反射光と第1の入射光との位相を合わせ発光層からの発光をより増幅させることができる。

30

【0222】

なお、上記構成においてEL層は、複数の発光層を有する構造であっても、単一の発光層を有する構造であっても良く、例えば、上述のタンデム型発光デバイスの構成と組み合わせ、一つの発光デバイスに電荷発生層を挟んで複数のEL層を設け、それぞれのEL層に単数もしくは複数の発光層を形成する構成に適用してもよい。

40

【0223】

マイクロキャビティ構造を有することで、特定波長の正面方向の発光強度を強めることが可能となるため、低消費電力化を図ることができる。なお、赤、黄、緑、青の4色の副画素で映像を表示する発光装置の場合、黄色発光による輝度向上効果のうえ、全副画素において各色の波長に合わせたマイクロキャビティ構造を適用できるため良好な特性の発光装置とすることができる。

【0224】

本実施の形態における発光装置は、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスを用いているため、良好な特性を備えた発光装置を得ることができる。具体的には、実施の形態1および実施の形態2に記載の発光デバイスは駆動電圧が低いため、消費電力の

50

小さい発光装置とすることが可能である。

【 0 2 2 5 】

以上、説明した発光装置は、マトリクス状に配置された多数の微小な発光デバイスをそれぞれ制御することが可能であるため、画像の表現を行う表示装置として好適に利用できる発光装置である。

【 0 2 2 6 】

また、本実施の形態は他の実施の形態と自由に組み合わせることができる。

【 0 2 2 7 】

(実施の形態 4)

[発光装置]

以下では、上記発光デバイスを用いた本発明の一態様の発光装置の一例について説明する。

【 0 2 2 8 】

図 4 (A) に、本発明の一態様の発光装置 4 0 0 の上面概略図を示す。発光装置 4 0 0 は、赤色を呈する発光デバイス 1 1 0 R、緑色を呈する発光デバイス 1 1 0 G、及び青色を呈する発光デバイス 1 1 0 B をそれぞれ複数有する。図 4 (A) では、各発光デバイスの区別を簡単にするため、各発光デバイスの発光領域内に R、G、B の符号を付している。

【 0 2 2 9 】

発光デバイス 1 1 0 R、発光デバイス 1 1 0 G、及び発光デバイス 1 1 0 B は、それぞれマトリクス状に配列している。図 4 (A) は、一方向に同一の色の発光デバイスが配列する、いわゆるストライプ配列を示している。なお、発光デバイスの配列方法はこれに限られず、デルタ配列、ジグザグ配列などの配列方法を適用してもよいし、ペンタイル配列を用いることもできる。

【 0 2 3 0 】

発光デバイス 1 1 0 R、発光デバイス 1 1 0 G、及び発光デバイス 1 1 0 B は、X 方向に配列している。また、X 方向と交差する Y 方向には、同じ色の発光デバイスが配列している。

【 0 2 3 1 】

発光デバイス 1 1 0 R、発光デバイス 1 1 0 G、及び発光デバイス 1 1 0 B は上記構成を有する発光デバイスである。

【 0 2 3 2 】

図 4 (B) は、図 4 (A) 中の一点鎖線 A 1 - A 2 に対応する断面概略図であり、図 4 (C) は、一点鎖線 B 1 - B 2 に対応する断面概略図である。

【 0 2 3 3 】

図 4 (B) には、発光デバイス 1 1 0 R、発光デバイス 1 1 0 G、及び発光デバイス 1 1 0 B の断面を示している。発光デバイス 1 1 0 R は、陽極として機能する第 1 の電極 1 0 1 R、E L 層 1 0 3 R、E L 層 5 1 5、及び陰極として機能する第 2 の電極 1 0 2 を有する。発光デバイス 1 1 0 G は、陽極として機能する第 1 の電極 1 0 1 G、E L 層 1 0 3 G、E L 層 5 1 5、及び第 2 の電極 1 0 2 を有する。発光デバイス 1 1 0 B は、陽極として機能する第 1 の電極 1 0 1 B、E L 層 1 0 3 B、E L 層 5 1 5、及び第 2 の電極 1 0 2 を有する。E L 層 5 1 5 と第 2 の電極 1 0 2 は、発光デバイス 1 1 0 R、発光デバイス 1 1 0 G、及び発光デバイス 1 1 0 B に共通に設けられる。E L 層 5 1 5 は、共通層ともいうことができる。

【 0 2 3 4 】

発光デバイス 1 1 0 R が有する E L 層 1 0 3 R は、少なくとも赤色の波長域に強度を有する光を発する発光性の有機化合物を有する。発光デバイス 1 1 0 G が有する E L 層 1 0 3 G は、少なくとも緑色の波長域に強度を有する光を発する発光性の有機化合物を有する。発光デバイス 1 1 0 B が有する E L 層 1 0 3 B は、少なくとも青色の波長域に強度を有する光を発する発光性の有機化合物を有する。

10

20

30

40

50

【0235】

なお、隣り合う第1の発光デバイスおよび第2の発光デバイスとは、例えば図4(B)における発光デバイス110Rおよび発光デバイス110G、発光デバイス110Gおよび発光デバイス110Bなどに相当する。また、図4(A)における縦に並んだ同色の発光デバイスも隣り合う発光デバイスということができる。

【0236】

EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bは、それぞれ発光性の有機化合物を含む層(発光層)の他に、正孔注入層、正孔輸送層、キャリアブロック層、励起子ブロック層などのうち、一または二以上を有していてもよい。EL層515は、発光層を有さない構成である。本発明の一態様の発光装置において、EL層515は電子輸送層および電子注入層であることが好ましい。

10

【0237】

第1の電極101R、第1の電極101G、及び第1の電極101Bは、それぞれ異なる発光デバイスに設けられている。また、第2の電極102及びEL層515は、各発光デバイスに共通な一続きの層として設けられている。各画素電極と第2の電極102のいずれか一方に可視光に対して透光性を有する導電膜を用い、他方に反射性を有する導電膜を用いる。各画素電極を透光性、第2の電極102を反射性とするすることで、下面射出型(ボトムエミッション型)の表示装置とすることができ、反対に各画素電極を反射性、第2の電極102を透光性とするすることで、上面射出型(トップエミッション型)の表示装置とすることができる。なお、各画素電極と第2の電極102の双方を透光性とすることで、

20

【0238】

第1の電極101R、第1の電極101G、及び第1の電極101Bの端部を覆って、絶縁層121が設けられている。絶縁層121の端部は、テーパ形状であることが好ましい。なお、絶縁層121は不要であれば設けなくてもよい。

【0239】

EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bは、それぞれ画素電極の上面に接する領域と、絶縁層121の表面に接する領域と、を有する。また、EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bの端部は、絶縁層121上に位置する。

【0240】

図4(B)に示すように、異なる色の発光デバイス間において、2つのEL層の間には隙間が設けられている。このように、EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bが、互いに接しないように設けられていることが好ましい。これにより、隣接する2つのEL層を介して電流が流れ、意図しない発光が生じることを好適に防ぐことができる。そのため、コントラストを高めることができ、表示品位の高い表示装置を実現できる。

30

【0241】

図4(C)では、Y方向において、EL層103Rが一続きとなるように、EL層103Rが帯状に形成されている例を示した。EL層103Rなどを帯状に形成することで、これらを分断するためのスペースが不要となり、発光デバイス間の非発光領域の面積を縮小できるため、開口率を高めることができる。なお、図4(C)では一例として発光デバイス110Rの断面を示しているが、発光デバイス110G及び発光デバイス110Bについても同様の形状とすることができる。なお、EL層はY方向において発光デバイス毎に分離していてもよい。

40

【0242】

第2の電極102上には、発光デバイス110R、発光デバイス110G、及び発光デバイス110Bを覆って、保護層131が設けられている。保護層131は、上方から各発光デバイスに水などの不純物が拡散することを防ぐ機能を有する。

【0243】

保護層131としては、例えば、少なくとも無機絶縁膜を含む単層構造または積層構造とすることができる。無機絶縁膜としては、例えば、酸化シリコン膜、酸化窒化シリコン

50

膜、窒化酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化アルミニウム膜、酸化窒化アルミニウム膜、酸化ハフニウム膜などの酸化物膜または窒化物膜が挙げられる。または、保護層 131 としてインジウムガリウム酸化物、インジウムガリウム亜鉛酸化物などの半導体材料を用いてもよい。

【0244】

また、保護層 131 として、無機絶縁膜と、有機絶縁膜の積層膜を用いることもできる。例えば、一对の無機絶縁膜の間に、有機絶縁膜を挟んだ構成とすることが好ましい。さらに有機絶縁膜が平坦化膜として機能することが好ましい。これにより、有機絶縁膜の上面を平坦なものとするができるため、その上の無機絶縁膜の被覆性が向上し、バリア性を高めることができる。また、保護層 131 の上面が平坦となるため、保護層 131 の上方に構造物（例えばカラーフィルタ、タッチセンサの電極、またはレンズアレイなど）を設ける場合に、下方の構造に起因する凹凸形状の影響を軽減できるため好ましい。

10

【0245】

また、図 4 (A) には、第 2 の電極 102 と電氣的に接続する接続電極 101C を示している。接続電極 101C は、第 2 の電極 102 に供給するための電位（例えばアノード電位、またはカソード電位）が与えられる。接続電極 101C は、発光デバイス 110R などが配列する表示領域の外に設けられる。また図 4 (A) には、第 2 の電極 102 を破線で示している。

【0246】

接続電極 101C は、表示領域の外周に沿って設けることができる。例えば、表示領域の外周の一辺に沿って設けられていてもよいし、表示領域の外周の 2 辺以上にわたって設けられていてもよい。すなわち、表示領域の上面形状が長方形である場合には、接続電極 101C の上面形状は、帯状、L 字状、コの字状（角括弧状）、または四角形などとして設けることができる。

20

【0247】

図 4 (D) は、図 4 (A) 中の一点鎖線 C1 - C2 に対応する断面概略図である。図 4 (D) には、接続電極 101C と第 2 の電極 102 とが電氣的に接続する接続部 130 を示している。接続部 130 では、接続電極 101C 上に第 2 の電極 102 が接して設けられ、第 2 の電極 102 を覆って保護層 131 が設けられている。また、接続電極 101C の端部を覆って絶縁層 121 が設けられている。

30

【0248】

[作製方法例 1]

以下では、本発明の一態様の表示装置の作製方法の一例について、図面を参照して説明する。ここでは、上記構成例で示した発光装置 400 を例に挙げて説明する。図 5 (A) 乃至図 5 (F) は、以下で例示する表示装置の作製方法の、各工程における断面概略図である。また図 5 (A) 等では、右側に接続部 130 及びその近傍における断面概略図を合わせて示している。

【0249】

なお、表示装置を構成する薄膜（絶縁膜、半導体膜、導電膜等）は、スパッタリング法、化学気相堆積（CVD: Chemical Vapor Deposition）法、真空蒸着法、パルスレーザー堆積（PLD: Pulsed Laser Deposition）法、原子層堆積（ALD: Atomic Layer Deposition）法を用いて形成することができる。CVD 法としては、プラズマ化学気相堆積（PECVD: Plasma Enhanced CVD）法、または熱 CVD 法などがある。また、熱 CVD 法のひとつに、有機金属化学気相堆積（MOCVD: Metal Organic CVD）法がある。

40

【0250】

また、表示装置を構成する薄膜（絶縁膜、半導体膜、導電膜等）は、スピンコート、ディップ、スプレー塗布、インクジェット、ディスペンス、スクリーン印刷、オフセット印刷、ドクターナイフ法、スリットコート、ロールコート、カーテンコート、ナイフコート

50

等の方法により形成することができる。

【0251】

また、表示装置を構成する薄膜を加工する際には、フォトリソグラフィ法等を用いることができる。それ以外に、ナノインプリント法、サンドブラスト法、リフトオフ法などにより薄膜を加工してもよい。また、メタルマスクなどの遮蔽マスクを用いた成膜方法により、島状の薄膜を直接形成してもよい。

【0252】

フォトリソグラフィ法としては、代表的には以下の2つの方法がある。一つは、加工したい薄膜上にレジストマスクを形成して、エッチング等により当該薄膜を加工し、レジストマスクを除去する方法である。もう一つは、感光性を有する薄膜を成膜した後に、露光、現像を行って、当該薄膜を所望の形状に加工する方法である。

10

【0253】

フォトリソグラフィ法において、露光に用いる光は、例えばi線(波長365nm)、g線(波長436nm)、h線(波長405nm)、またはこれらを混合させた光を用いることができる。そのほか、紫外線、KrFレーザ光、またはArFレーザ光等を用いることもできる。また、液浸露光技術により露光を行ってもよい。また、露光に用いる光として、極端紫外(EUV: Extreme Ultra-violet)光、X線などを用いてもよい。また、露光に用いる光に換えて、電子ビームを用いることもできる。極端紫外光、X線または電子ビームを用いると、極めて微細な加工が可能となるため好ましい。なお、電子ビームなどのビームを走査することにより露光を行う場合には、フォトマスクは不要である。

20

【0254】

薄膜のエッチングには、ドライエッチング法、ウェットエッチング法、サンドブラスト法などを用いることができる。

【0255】

〔基板100の準備〕

基板100としては、少なくとも後の熱処理に耐えうる程度の耐熱性を有する基板を用いることができる。基板100として、絶縁性基板を用いる場合には、ガラス基板、石英基板、サファイア基板、セラミック基板、有機樹脂基板などを用いることができる。また、シリコン、炭化シリコンなどを材料とした単結晶半導体基板、多結晶半導体基板、シリコンゲルマニウム等の化合物半導体基板、SOI基板などの半導体基板を用いることができる。

30

【0256】

特に、基板100として、上記半導体基板または絶縁性基板上に、トランジスタなどの半導体素子を含む半導体回路が形成された基板を用いることが好ましい。当該半導体回路は、例えば画素回路、ゲート線駆動回路(ゲートドライバ)、ソース線駆動回路(ソースドライバ)などを構成していることが好ましい。また、上記に加えて演算回路、記憶回路などが構成されていてもよい。

【0257】

〔第1の電極101R、101G、101B、接続電極101Cの形成〕

40

続いて、基板100上に第1の電極101R、第1の電極101G、第1の電極101B、及び接続電極101Cを形成する。まず陽極(画素電極)となる導電膜を成膜し、フォトリソグラフィ法によりレジストマスクを形成し、導電膜の不要な部分をエッチングにより除去する。その後、レジストマスクを除去することで、第1の電極101R、第1の電極101G、及び第1の電極101Bを形成することができる。

【0258】

各画素電極として可視光に対して反射性を有する導電膜を用いる場合、可視光の波長域全域で反射率ができるだけ高い材料(例えば銀またはアルミニウムなど)を適用することが好ましい。これにより、発光デバイスの光取り出し効率を高められるだけでなく、色再現性を高めることができる。各画素電極として可視光に対して反射性を有する導電膜を用

50

いた場合、基板と反対方向に発光を取り出す、いわゆるトップエミッションの発光装置とすることができる。各画素電極として透光性を有する導電膜を用いる場合、基板方向に発光を取り出すいわゆるボトムエミッションの発光装置とすることができる。

【0259】

〔絶縁層121の形成〕

続いて、第1の電極101R、第1の電極101G、及び第1の電極101Bの端部を覆って、絶縁層121を形成する(図5(A))。絶縁層121としては、有機絶縁膜または無機絶縁膜を用いることができる。絶縁層121は、後のEL膜の段差被覆性を向上させるために、端部をテーパ形状とすることが好ましい。特に、有機絶縁膜を用いる場合には、感光性の材料を用いると、露光及び現像の条件により端部の形状を制御しやすいため好ましい。なお、絶縁層121を設けない場合は、発光デバイス同士の距離をさらに近づけることが可能となり、より高精細発光装置を得ることが可能となる。

10

【0260】

〔EL膜103Rbの形成〕

続いて、第1の電極101R、第1の電極101G、第1の電極101B、及び絶縁層121上に、後にEL層103RとなるEL膜103Rbを成膜する。

【0261】

EL膜103Rbは、少なくとも発光性の化合物を含む膜を有する。このほかに、正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層、電子輸送層、電子注入層として機能する膜のうち、一以上が積層された構成としてもよい。EL膜103Rbは、例えば蒸着法、スパッタリング法、またはインクジェット法等により形成することができる。なおこれに限られず、上述した成膜方法を適宜用いることができる。

20

【0262】

一例としては、EL膜103Rbとして、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層がこの順で積層された積層膜とすることが好ましい。このとき、後に形成するEL層としては、電子注入層115を有する膜を用いることができる。

【0263】

EL膜103Rbは、接続電極101C上に設けないように形成することが好ましい。例えば、EL膜103Rbを蒸着法(またはスパッタリング法)により形成する場合、接続電極101CにEL膜103Rbが成膜されないように、遮蔽マスクを用いて形成する、または後のエッチング工程で除去することが好ましい。

30

【0264】

〔犠牲膜144aの形成〕

続いて、EL膜103Rbを覆って犠牲膜144aを形成する。また、犠牲膜144aは、接続電極101Cの上面に接して設けられる。

【0265】

犠牲膜144aは、EL膜103Rbなどの各EL膜のエッチング処理に対する耐性の高い膜、すなわちエッチングの選択比の大きい膜を用いることができる。また、犠牲膜144aは、後述する保護膜146aなどの保護膜とのエッチングの選択比の大きい膜を用いることができる。さらに、犠牲膜144aは、各EL膜へのダメージの少ないウェットエッチング法により除去可能な膜を用いることができる。

40

【0266】

犠牲膜144aとしては、例えば、金属膜、合金膜、金属酸化物膜、半導体膜、無機絶縁膜などの無機膜を用いることができる。犠牲膜144aは、スパッタリング法、蒸着法、CVD法、ALD法などの各種成膜方法により形成することができる。

【0267】

犠牲膜144aとしては、例えば金、銀、白金、マグネシウム、ニッケル、タングステン、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、銅、パラジウム、チタン、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、及びタンタルなどの金属材料、または該金属材料を含む合金材料を用いることができる。特に、アルミニウムまたは銀などの低融点材料を用いることが

50

好ましい。

【0268】

また、犠牲膜144aとしては、インジウムガリウム亜鉛酸化物（In-Ga-Zn酸化物、IGZOとも表記する）などの金属酸化物を用いることができる。さらに、酸化インジウム、インジウム亜鉛酸化物（In-Zn酸化物）、インジウムスズ酸化物（In-Sn酸化物）、インジウムチタン酸化物（In-Ti酸化物）、インジウムスズ亜鉛酸化物（In-Sn-Zn酸化物）、インジウムチタン亜鉛酸化物（In-Ti-Zn酸化物）、インジウムガリウムスズ亜鉛酸化物（In-Ga-Sn-Zn酸化物）などを用いることができる。またはシリコンを含むインジウムスズ酸化物などを用いることもできる。

【0269】

なお、上記ガリウムに代えて元素M（Mは、アルミニウム、シリコン、ホウ素、イットリウム、銅、バナジウム、ベリリウム、チタン、鉄、ニッケル、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、ランタン、セリウム、ネオジム、ハフニウム、タンタル、タングステン、またはマグネシウムから選ばれた一種または複数種）を用いた場合にも適用できる。特に、Mは、ガリウム、アルミニウム、またはイットリウムから選ばれた一種または複数種とすることが好ましい。

【0270】

また、犠牲膜144aとしては、酸化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化シリコンなどの無機絶縁材料を用いることができる。

【0271】

また、犠牲膜144aとして、少なくともEL膜103Rbの最上部に位置する膜に対して、化学的に安定な溶媒に溶解しうる材料を用いることが好ましい。特に、水またはアルコールに溶解する材料を、犠牲膜144aに好適に用いることができる。犠牲膜144aを成膜する際には、水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態で、湿式の成膜方法で塗布した後に、溶媒を蒸発させるための加熱処理を行うことが好ましい。このとき、減圧雰囲気下での加熱処理を行うことで、低温且つ短時間で溶媒を除去できるため、EL膜103Rbへの熱的なダメージを低減することができ、好ましい。

【0272】

犠牲膜144aの形成に用いることのできる湿式の成膜方法としては、スピンコート、ディップ、スプレー塗布、インクジェット、ディスペンス、スクリーン印刷、オフセット印刷、ドクターナイフ法、スリットコート、ロールコート、カーテンコート、ナイフコート等がある。

【0273】

犠牲膜144aとしては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリグリセリン、プルラン、水溶性のセルロース、またはアルコール可溶性のポリアミド樹脂などの有機材料を用いることができる。

【0274】

〔保護膜146aの形成〕

続いて、犠牲膜144a上に、保護膜146aを形成する（図5（B））。

【0275】

保護膜146aは、後に犠牲膜144aをエッチングする際のハードマスクとして用いる膜である。また、後の保護膜146aの加工時には、犠牲膜144aが露出する。したがって、犠牲膜144aと保護膜146aとは、互いにエッチングの選択比の大きい膜の組み合わせを選択する。そのため、犠牲膜144aのエッチング条件、及び保護膜146aのエッチング条件に応じて、保護膜146aに用いることのできる膜を選択することができる。

【0276】

例えば、保護膜146aのエッチングに、フッ素を含むガス（フッ素系ガスともいう）を用いたドライエッチングを用いる場合には、シリコン、窒化シリコン、酸化シリコン、

10

20

30

40

50

タングステン、チタン、モリブデン、タンタル、窒化タンタル、モリブデンとニオブを含む合金、またはモリブデンとタングステンを含む合金などを、保護膜 1 4 6 a に用いることができる。ここで、上記フッ素系ガスを用いたドライエッチングに対して、エッチングの選択比を大きくとれる（すなわち、エッチング速度を遅くできる）膜としては、I G Z O、I T O などの金属酸化物膜などがあり、これを犠牲膜 1 4 4 a に用いることができる。

【 0 2 7 7 】

なお、これに限られず、保護膜 1 4 6 a は、様々な材料の中から、犠牲膜 1 4 4 a のエッチング条件、及び保護膜 1 4 6 a のエッチング条件に応じて、選択することができる。例えば、上記犠牲膜 1 4 4 a に用いることのできる膜の中から選択することもできる。

10

【 0 2 7 8 】

また、保護膜 1 4 6 a としては、例えば窒化物膜を用いることができる。具体的には、窒化シリコン、窒化アルミニウム、窒化ハフニウム、窒化チタン、窒化タンタル、窒化タングステン、窒化ガリウム、窒化ゲルマニウムなどの窒化物を用いることもできる。

【 0 2 7 9 】

または、保護膜 1 4 6 a として、酸化物膜を用いることができる。代表的には、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、酸化アルミニウム、酸化窒化アルミニウム、酸化ハフニウム、酸化窒化ハフニウムなどの酸化物膜または酸窒化物膜を用いることもできる。

【 0 2 8 0 】

また、保護膜 1 4 6 a として、E L 膜 1 0 3 R b などに用いることのできる有機膜を用いてもよい。例えば、E L 膜 1 0 3 R b、E L 膜 1 0 3 G b、または E L 膜 1 0 3 B b に用いる有機膜と同じ膜を、保護膜 1 4 6 a に用いることができる。このような有機膜を用いることで、E L 膜 1 0 3 R b などと成膜装置を共通に用いることができるため、好ましい。

20

【 0 2 8 1 】

〔レジストマスク 1 4 3 a の形成〕

続いて、保護膜 1 4 6 a 上であって、第 1 の電極 1 0 1 R と重なる位置、及び接続電極 1 0 1 C と重なる位置に、それぞれレジストマスク 1 4 3 a を形成する（図 5（C））。

【 0 2 8 2 】

レジストマスク 1 4 3 a は、ポジ型のレジスト材料、またはネガ型のレジスト材料など、感光性の樹脂を含むレジスト材料を用いることができる。

30

【 0 2 8 3 】

ここで、保護膜 1 4 6 a を有さずに、犠牲膜 1 4 4 a 上にレジストマスク 1 4 3 a を形成する場合、犠牲膜 1 4 4 a にピンホールなどの欠陥が存在すると、レジスト材料の溶媒によって、E L 膜 1 0 3 R b が溶解してしまう恐れがある。保護膜 1 4 6 a を用いることで、このような不具合が生じることを防ぐことができる。

【 0 2 8 4 】

なお、犠牲膜 1 4 4 a にピンホールなどの欠陥が生じにくい膜を用いる場合には、保護膜 1 4 6 a を用いずに、犠牲膜 1 4 4 a 上に直接、レジストマスク 1 4 3 a を形成してもよい。

40

【 0 2 8 5 】

〔保護膜 1 4 6 a のエッチング〕

続いて、保護膜 1 4 6 a の、レジストマスク 1 4 3 a に覆われない一部をエッチングにより除去し、带状の保護層 1 4 7 a を形成する。このとき同時に、接続電極 1 0 1 C 上にも保護層 1 4 7 a が形成される。

【 0 2 8 6 】

保護膜 1 4 6 a のエッチングの際、犠牲膜 1 4 4 a が当該エッチングにより除去されないように、選択比の高いエッチング条件を用いることが好ましい。保護膜 1 4 6 a のエッチングは、ウェットエッチングまたはドライエッチングにより行うことができるが、ドライエッチングを用いることで、保護膜 1 4 6 a のパターンが縮小することを抑制できる。

50

【 0 2 8 7 】

〔レジストマスク 1 4 3 a の除去〕

続いて、レジストマスク 1 4 3 a を除去する（図 5（D））。

【 0 2 8 8 】

レジストマスク 1 4 3 a の除去は、ウェットエッチングまたはドライエッチングにより行うことができる。特に、酸素ガスをエッチングガスに用いたドライエッチング（プラズマアッシングともいう）により、レジストマスク 1 4 3 a を除去することが好ましい。

【 0 2 8 9 】

このとき、レジストマスク 1 4 3 a の除去は、E L 膜 1 0 3 R b が犠牲膜 1 4 4 a に覆われた状態で行われるため、E L 膜 1 0 3 R b への影響が抑制されている。特に、E L 膜 1 0 3 R b が酸素に触れると、電気特性に悪影響を及ぼすことがあるため、プラズマアッシングなどの、酸素ガスを用いたエッチングを行う場合には好適である。

10

【 0 2 9 0 】

〔犠牲膜 1 4 4 a のエッチング〕

続いて、保護層 1 4 7 a をマスクとして用いて、犠牲膜 1 4 4 a の保護層 1 4 7 a に覆われない一部をエッチングにより除去し、帯状の犠牲層 1 4 5 a を形成する（図 5（E））。このとき同時に、接続電極 1 0 1 C 上にも犠牲層 1 4 5 a が形成される。

【 0 2 9 1 】

犠牲膜 1 4 4 a のエッチングは、ウェットエッチングまたはドライエッチングにより行うことができるが、ドライエッチング法を用いると、パターンの縮小を抑制できるため好ましい。

20

【 0 2 9 2 】

〔E L 膜 1 0 3 R b、保護層 1 4 7 a のエッチング〕

続いて、保護層 1 4 7 a をエッチングすると同時に、犠牲層 1 4 5 a に覆われない E L 膜 1 0 3 R b の一部をエッチングにより除去し、帯状の E L 層 1 0 3 R を形成する（図 5（F））。このとき同時に、接続電極 1 0 1 C 上の保護層 1 4 7 a も除去される。

【 0 2 9 3 】

E L 膜 1 0 3 R b と、保護層 1 4 7 a とを同一処理によりエッチングすることで、工程を簡略化することができ、表示装置の作製コストを削減することができるため好ましい。

【 0 2 9 4 】

特に E L 膜 1 0 3 R b のエッチングには、酸素を主成分に含まないエッチングガスを用いたドライエッチングを用いることが好ましい。これにより、E L 膜 1 0 3 R b の変質を抑制し、信頼性の高い表示装置を実現できる。酸素を主成分に含まないエッチングガスとしては、例えば CF_4 、 C_4F_8 、 SF_6 、 CHF_3 、 Cl_2 、 H_2O 、 BCl_3 、 H_2 または He などの貴ガスが挙げられる。また、上記ガスと、酸素を含まない希釈ガスとの混合ガスをエッチングガスに用いることができる。

30

【 0 2 9 5 】

なお、E L 膜 1 0 3 R b のエッチングと、保護層 1 4 7 a のエッチングを、別々に行ってもよい。このとき、E L 膜 1 0 3 R b を先にエッチングしてもよいし、保護層 1 4 7 a を先にエッチングしてもよい。

40

【 0 2 9 6 】

この時点において、E L 層 1 0 3 R と、接続電極 1 0 1 C が、犠牲層 1 4 5 a に覆われた状態となる。

【 0 2 9 7 】

〔E L 膜 1 0 3 G b の形成〕

続いて、犠牲層 1 4 5 a、絶縁層 1 2 1、第 1 の電極 1 0 1 G、第 1 の電極 1 0 1 B 上に、後に E L 層 1 0 3 G となる E L 膜 1 0 3 G b を成膜する。このとき、上記 E L 膜 1 0 3 R b と同様に、接続電極 1 0 1 C 上には E L 膜 1 0 3 G b を設けないことが好ましい。

【 0 2 9 8 】

E L 膜 1 0 3 G b の形成方法については、上記 E L 膜 1 0 3 R b の記載を援用できる。

50

【 0 2 9 9 】

〔 犠 牲 膜 1 4 4 b の 形 成 〕

続いて、E L 膜 1 0 3 G b 上に、犠牲膜 1 4 4 b を形成する。犠牲膜 1 4 4 b は、上記犠牲膜 1 4 4 a と同様の方法で形成することができる。特に、犠牲膜 1 4 4 b は、犠牲膜 1 4 4 a と同一材料を用いることが好ましい。

【 0 3 0 0 】

このとき同時に、接続電極 1 0 1 C 上において、犠牲層 1 4 5 a を覆って犠牲膜 1 4 4 a が形成される。

【 0 3 0 1 】

〔 保 護 膜 1 4 6 b の 形 成 〕

続いて、犠牲膜 1 4 4 b 上に、保護膜 1 4 6 b を形成する。保護膜 1 4 6 b は、上記保護膜 1 4 6 a と同様の方法で形成することができる。特に、保護膜 1 4 6 b は、上記保護膜 1 4 6 a と同一材料を用いることが好ましい。

【 0 3 0 2 】

〔 レジストマスク 1 4 3 b の 形 成 〕

続いて、保護膜 1 4 6 b 上であって、第 1 の電極 1 0 1 G と重なる領域、及び接続電極 1 0 1 C と重なる領域に、レジストマスク 1 4 3 b を形成する（図 6（A））。

【 0 3 0 3 】

レジストマスク 1 4 3 b は、上記レジストマスク 1 4 3 a と同様の方法で形成することができる。

【 0 3 0 4 】

〔 保 護 膜 1 4 6 b の エ ッ チ ン グ 〕

続いて、保護膜 1 4 6 b の、レジストマスク 1 4 3 b に覆われない一部をエッチングにより除去し、帯状の保護層 1 4 7 b を形成する（図 6（B））。このとき同時に、接続電極 1 0 1 C 上にも保護層 1 4 7 b が形成される。

【 0 3 0 5 】

保護膜 1 4 6 b のエッチングについては、上記保護膜 1 4 6 a の記載を援用することができる。

【 0 3 0 6 】

〔 レジストマスク 1 4 3 b の 除 去 〕

続いて、レジストマスク 1 4 3 b を除去する。レジストマスク 1 4 3 b の除去は、上記レジストマスク 1 4 3 a の記載を援用することができる。

【 0 3 0 7 】

〔 犠 牲 膜 1 4 4 b の エ ッ チ ン グ 〕

続いて、保護層 1 4 7 b をマスクとして用いて、犠牲膜 1 4 4 b の保護層 1 4 7 b に覆われない一部をエッチングにより除去し、帯状の犠牲層 1 4 5 b を形成する。このとき同時に、接続電極 1 0 1 C 上にも犠牲層 1 4 5 b が形成される。接続電極 1 0 1 C 上には、犠牲層 1 4 5 a と犠牲層 1 4 5 b とが積層される。

【 0 3 0 8 】

犠牲膜 1 4 4 b のエッチングは、上記犠牲膜 1 4 4 a の記載を援用することができる。

【 0 3 0 9 】

〔 E L 膜 1 0 3 G b 、 保 護 層 1 4 7 b の エ ッ チ ン グ 〕

続いて、保護層 1 4 7 b をエッチングすると同時に、犠牲層 1 4 5 b に覆われない E L 膜 1 0 3 G b の一部をエッチングにより除去し、帯状の E L 層 1 0 3 G を形成する（図 6（C））。このとき同時に、接続電極 1 0 1 C 上の保護層 1 4 7 b も除去される。

【 0 3 1 0 】

E L 膜 1 0 3 G b 及び保護層 1 4 7 b のエッチングは、上記 E L 膜 1 0 3 R b 及び保護層 1 4 7 a の記載を援用することができる。

【 0 3 1 1 】

このとき、E L 層 1 0 3 R は、犠牲層 1 4 5 a に保護されているため、E L 膜 1 0 3 G

10

20

30

40

50

bのエッチング工程にダメージを受けることを防ぐことができる。

【0312】

このようにして、帯状のEL層103Rと、帯状のEL層103Gとを、高い位置精度で作り分けることができる。

【0313】

〔EL層103Bの形成〕

以上の工程を、EL膜103Bb（図示しない）に対して行うことで、島状のEL層103Bと、島状の犠牲層145cとを形成することができる（図6（D））。

【0314】

すなわち、EL層103Gの形成後、EL膜103Bb、犠牲膜144c、保護膜146c、及びレジストマスク143c（いずれも図示しない）を順に形成する。続いて、保護膜146cをエッチングして保護層147c（図示しない）を形成した後に、レジストマスク143cを除去する。続いて、犠牲膜144cをエッチングして犠牲層145cを形成する。その後、保護層147cと、EL膜103Bbをエッチングして、帯状のEL層103Bを形成する。

【0315】

また、EL層103Bの形成後、同時に接続電極101C上にも、犠牲層145cが形成される。接続電極101C上には、犠牲層145a、犠牲層145b、及び犠牲層145cが積層される。

【0316】

〔犠牲層の除去〕

続いて、犠牲層145a、犠牲層145b、及び犠牲層145cを除去し、EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bの上面を露出させる（図6（E））。このとき同時に、接続電極101Cの上面も露出される。

【0317】

なお、この際、EL層の表面がエッチングガスまたはエッチング液に曝されることによって、多少なりともダメージを受ける場合がある。例えば、電子輸送層を形成した後にパターンニングを行うと、電子輸送層の表面がダメージを受け、電子の注入性が低下する場合がある。このような場合、電子輸送層または正孔ブロック層またはその両方に、GSP__slopeが20以上の材料を用いることによって、電子の注入性を改善させることができる。このように、本発明の一態様の発光デバイスは、フォトリソ法を用いて作製された発光装置、表示装置に好適に利用することができる。

【0318】

犠牲層145a、犠牲層145b、及び犠牲層145cは、ウェットエッチングまたはドライエッチングにより除去することができる。このとき、EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bにできるだけダメージを与えない方法を用いることが好ましい。特に、ウェットエッチング法を用いることが好ましい。例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（TMAH）、希フッ酸、シュウ酸、リン酸、酢酸、硝酸、またはこれらの混合液体を用いたウェットエッチングを用いることが好ましい。

【0319】

または、犠牲層145a、犠牲層145b、及び犠牲層145cを、水またはアルコールなどの溶媒に溶解させることで除去することが好ましい。ここで、犠牲層145a、犠牲層145b、及び犠牲層145cを溶解しうるアルコールとしては、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール（IPA）、またはグリセリンなど、様々なアルコールを用いることができる。

【0320】

犠牲層145a、犠牲層145b、及び犠牲層145cを除去した後に、EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bの内部に含まれる水、及び表面に吸着する水を除去するため、乾燥処理を行うことが好ましい。例えば、不活性ガス雰囲気または減圧雰囲気下における加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理は、基板温度として50以上

200 以下、好ましくは60 以上150 以下、より好ましくは70 以上120 以下の温度で行うことができる。減圧雰囲気とすることで、より低温で乾燥が可能であるため好ましい。

【0321】

このようにして、EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bを作り分けることができる。

【0322】

〔EL層515の形成〕

続いて、EL層103R、EL層103G、及びEL層103Bを覆ってEL層515を成膜する。EL層515には、電子注入層など、電子を注入および輸送する機能を有する層が含まれる。

【0323】

EL層515は、EL膜103Rbなどと同様の方法で成膜することができる。蒸着法によりEL層515を成膜する場合には、EL層515が接続電極101C上に成膜されないように、遮蔽マスクを用いて成膜することが好ましい。

【0324】

〔第2の電極102の形成〕

続いて、電子注入層115及び接続電極101Cを覆って第2の電極102を形成する(図6(F))。

【0325】

第2の電極102は、蒸着法またはスパッタリング法などの成膜方法により形成することができる。または、蒸着法で形成した膜と、スパッタリング法で形成した膜を積層させてもよい。このとき、電子注入層115が成膜される領域を包含するように、第2の電極102を形成することが好ましい。すなわち、電子注入層115の端部が、第2の電極102と重畳する構成とすることができる。第2の電極102は、遮蔽マスクを用いて形成することが好ましい。

【0326】

第2の電極102は、表示領域外において、接続電極101Cと電氣的に接続される。

【0327】

〔保護層の形成〕

続いて、第2の電極102上に、保護層を形成する。保護層に用いる無機絶縁膜の成膜には、スパッタリング法、PECVD法、またはALD法を用いることが好ましい。特にALD法は、段差被覆性に優れ、ピンホールなどの欠陥が生じにくいいため、好ましい。また、有機絶縁膜の成膜には、インクジェット法を用いると、所望のエリアに均一な膜を形成できるため好ましい。

【0328】

以上により、本発明の一態様の発光装置を作製することができる。

【0329】

なお、上記では、第2の電極102と電子注入層115とを、異なる上面形状となるように形成した場合について示したが、これらを同じ領域に形成してもよい。

【0330】

(実施の形態5)

本実施の形態では、本発明の一態様の表示装置の構成例について説明する。

【0331】

本実施の形態の表示装置は、高解像度の表示装置または大型な表示装置とすることができる。したがって、本実施の形態の表示装置は、例えば、テレビジョン装置、デスクトップ型もしくはノート型のパーソナルコンピュータ、コンピュータ用などのモニタ、デジタルサイネージ、パチンコ機などの大型ゲーム機などの比較的大きな画面を備える電子機器の他、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機、携帯型ゲーム機、スマートフォン、腕時計型端末、タブレット端末、携帯情報端末、音響

10

20

30

40

50

再生装置の表示部に用いることができる。

【0332】

[発光装置400A]

図7に、発光装置400Aの斜視図を示し、図8(A)に、発光装置400Aの断面図を示す。

【0333】

発光装置400Aは、基板452と基板451とが貼り合わされた構成を有する。図8では、基板452を破線で明示している。

【0334】

発光装置400Aは、表示部462、回路464、配線465等を有する。図8では発光装置400AにIC473及びFPC472が実装されている例を示している。そのため、図8に示す構成は、発光装置400A、IC(集積回路)、及びFPCを有する表示モジュールということもできる。

10

【0335】

回路464としては、例えば走査線駆動回路を用いることができる。

【0336】

配線465は、表示部462及び回路464に信号及び電力を供給する機能を有する。当該信号及び電力は、FPC472を介して外部から配線465に入力されるか、またはIC473から配線465に入力される。

【0337】

図8では、COG(Chip On Glass)方式またはCOF(Chip on Film)方式等により、基板451にIC473が設けられている例を示す。IC473は、例えば走査線駆動回路または信号線駆動回路などを有するICを適用できる。なお、発光装置400A及び表示モジュールは、ICを設けない構成としてもよい。また、ICを、COF方式等により、FPCに実装してもよい。

20

【0338】

図8(A)に、発光装置400Aの、FPC472を含む領域の一部、回路464の一部、表示部462の一部、及び、端部を含む領域の一部をそれぞれ切断したときの断面の一例を示す。

【0339】

図8(A)に示す発光装置400Aは、基板451と基板452の間に、トランジスタ201、トランジスタ205、赤色の光を発する発光デバイス430a、緑色の光を発する発光デバイス430b、及び、青色の光を発する発光デバイス430c等を有する。

30

【0340】

発光デバイス430a、発光デバイス430b、及び発光デバイス430cには、実施の形態1で例示した発光デバイスを適用することができる。

【0341】

ここで、表示装置の画素が、互いに異なる色を発する発光デバイスを有する副画素を3種類有する場合、当該3つの副画素としては、R、G、Bの3色の副画素、黄色(Y)、シアン(C)、及びマゼンタ(M)の3色の副画素などが挙げられる。当該副画素を4つ有する場合、当該4つの副画素としては、R、G、B、白色(W)の4色の副画素、R、G、B、Yの4色の副画素などが挙げられる。

40

【0342】

保護層416と基板452は接着層442を介して接着されている。発光デバイスの封止には、固体封止構造または中空封止構造などが適用できる。図8(A)では、基板452、接着層442、及び基板451に囲まれた空間443が、不活性ガス(窒素またはアルゴンなど)で充填されており、中空封止構造が適用されている。接着層442は、発光デバイスと重ねて設けられていてもよい。また、基板452、接着層442、及び基板451に囲まれた空間443を、接着層442とは異なる樹脂で充填してもよい。

【0343】

50

発光デバイス 430a、430b、430c は、画素電極と EL 層との間に光学調整層を有する。発光デバイス 430a は光学調整層 426a を有し、発光デバイス 430b は光学調整層 426b を有し、発光デバイス 430c は光学調整層 426c を有する。発光デバイスの詳細は実施の形態 1 を参照できる。

【0344】

画素電極 411a、411b、411c は、それぞれ、絶縁層 214 に設けられた開口を介して、トランジスタ 205 が有する導電層 222b と接続されている。

【0345】

画素電極及び光学調整層の端部は、絶縁層 421 によって覆われている。画素電極は可視光を反射する材料を含み、対向電極は可視光を透過する材料を含む。

10

【0346】

発光デバイスが発する光は、基板 452 側に射出される。基板 452 には、可視光に対する透過性が高い材料を用いることが好ましい。

【0347】

トランジスタ 201 及びトランジスタ 205 は、いずれも基板 451 上に形成されている。これらのトランジスタは、同一の材料及び同一の工程により作製することができる。

【0348】

基板 451 上には、絶縁層 211、絶縁層 213、絶縁層 215、及び絶縁層 214 がこの順で設けられている。絶縁層 211 は、その一部が各トランジスタのゲート絶縁層として機能する。絶縁層 213 は、その一部が各トランジスタのゲート絶縁層として機能する。絶縁層 215 は、トランジスタを覆って設けられる。絶縁層 214 は、トランジスタを覆って設けられ、平坦化層としての機能を有する。なお、ゲート絶縁層の数及びトランジスタを覆う絶縁層の数は限定されず、それぞれ単層であっても 2 層以上であってもよい。

20

【0349】

トランジスタを覆う絶縁層の少なくとも一層に、水及び水素などの不純物が拡散しにくい材料を用いることが好ましい。これにより、絶縁層をバリア層として機能させることができる。このような構成とすることで、トランジスタに外部から不純物が拡散することを効果的に抑制でき、表示装置の信頼性を高めることができる。

【0350】

30

絶縁層 211、絶縁層 213、及び絶縁層 215 としては、それぞれ、無機絶縁膜を用いることが好ましい。無機絶縁膜としては、例えば、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、酸化シリコン膜、窒化酸化シリコン膜、酸化アルミニウム膜、窒化アルミニウム膜などを用いることができる。また、酸化ハフニウム膜、酸化イットリウム膜、酸化ジルコニウム膜、酸化ガリウム膜、酸化タンタル膜、酸化マグネシウム膜、酸化ランタン膜、酸化セリウム膜、及び酸化ネオジム膜等を用いてもよい。また、上述の絶縁膜を 2 以上積層して用いてもよい。

【0351】

ここで、有機絶縁膜は、無機絶縁膜に比べてバリア性が低いことが多い。そのため、有機絶縁膜は、発光装置 400A の端部近傍に開口を有することが好ましい。これにより、発光装置 400A の端部から有機絶縁膜を介して不純物が入り込むことを抑制することができる。または、有機絶縁膜の端部が発光装置 400A の端部よりも内側にくるように有機絶縁膜を形成し、発光装置 400A の端部に有機絶縁膜が露出しないようにしてもよい。

40

【0352】

平坦化層として機能する絶縁層 214 には、有機絶縁膜が好適である。有機絶縁膜に用いることができる材料としては、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミドアミド樹脂、シロキサン樹脂、ベンゾシクロブテン系樹脂、フェノール樹脂、及びこれら樹脂の前駆体等が挙げられる。

【0353】

50

図 8 (A) に示す領域 2 2 8 では、絶縁層 2 1 4 に開口が形成されている。これにより、絶縁層 2 1 4 に有機絶縁膜を用いる場合であっても、絶縁層 2 1 4 を介して外部から表示部 4 6 2 に不純物が入り込むことを抑制できる。従って、発光装置 4 0 0 A の信頼性を高めることができる。

【 0 3 5 4 】

トランジスタ 2 0 1 及びトランジスタ 2 0 5 は、ゲートとして機能する導電層 2 2 1、ゲート絶縁層として機能する絶縁層 2 1 1、ソース及びドレインとして機能する導電層 2 2 2 a 及び導電層 2 2 2 b、半導体層 2 3 1、ゲート絶縁層として機能する絶縁層 2 1 3、並びに、ゲートとして機能する導電層 2 2 3 を有する。ここでは、同一の導電膜を加工して得られる複数の層に、同じハッチングパターンを付している。絶縁層 2 1 1 は、導電層 2 2 1 と半導体層 2 3 1 との間に位置する。絶縁層 2 1 3 は、導電層 2 2 3 と半導体層 2 3 1 との間に位置する。

10

【 0 3 5 5 】

本実施の形態の表示装置が有するトランジスタの構造は特に限定されない。例えば、プレーナ型のトランジスタ、スタガ型のトランジスタ、逆スタガ型のトランジスタ等を用いることができる。また、トップゲート型またはボトムゲート型のいずれのトランジスタ構造としてもよい。または、チャンネルが形成される半導体層の上下にゲートが設けられていてもよい。

【 0 3 5 6 】

トランジスタ 2 0 1 及びトランジスタ 2 0 5 には、チャンネルが形成される半導体層を 2 つのゲートで挟持する構成が適用されている。2 つのゲートを接続し、これらに同一の信号を供給することによりトランジスタを駆動してもよい。または、2 つのゲートのうち、一方に閾値電圧を制御するための電位を与え、他方に駆動のための電位を与えることで、トランジスタの閾値電圧を制御してもよい。

20

【 0 3 5 7 】

トランジスタに用いる半導体材料の結晶性についても特に限定されず、非晶質半導体、単結晶半導体、または単結晶以外の結晶性を有する半導体（微結晶半導体、多結晶半導体、または一部に結晶領域を有する半導体）のいずれを用いてもよい。単結晶半導体または結晶性を有する半導体を用いると、トランジスタ特性の劣化を抑制できるため好ましい。

【 0 3 5 8 】

トランジスタの半導体層は、金属酸化物（酸化物半導体ともいう）を有することが好ましい。つまり、本実施の形態の表示装置は、金属酸化物をチャンネル形成領域に用いたトランジスタ（以下、OS トランジスタ）を用いることが好ましい。または、トランジスタの半導体層は、シリコンを有していてもよい。シリコンとしては、アモルファスシリコン、結晶性のシリコン（低温ポリシリコン、単結晶シリコンなど）などが挙げられる。

30

【 0 3 5 9 】

半導体層は、例えば、インジウムと、M（M は、ガリウム、アルミニウム、シリコン、ホウ素、イットリウム、スズ、銅、バナジウム、ベリリウム、チタン、鉄、ニッケル、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、ランタン、セリウム、ネオジム、ハフニウム、タンタル、タングステン、及びマグネシウムから選ばれた一種または複数種）と、亜鉛と、を有することが好ましい。特に、M は、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、及びスズから選ばれた一種または複数種であることが好ましい。

40

【 0 3 6 0 】

特に、半導体層として、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、及び亜鉛（Zn）を含む酸化物（IGZO とも記す）を用いることが好ましい。

【 0 3 6 1 】

半導体層が In - M - Zn 酸化物の場合、当該 In - M - Zn 酸化物における In の原子数比は M の原子数比以上であることが好ましい。このような In - M - Zn 酸化物の金属元素の原子数比として、In : M : Zn = 1 : 1 : 1 またはその近傍の組成、In : M : Zn = 1 : 1 : 1 . 2 またはその近傍の組成、In : M : Zn = 2 : 1 : 3 またはその

50

近傍の組成、 $I n : M : Z n = 3 : 1 : 2$ またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 4 : 2 : 3$ またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 4 : 2 : 4$ 、 1 またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 5 : 1 : 3$ またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 5 : 1 : 6$ またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 5 : 1 : 7$ またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 5 : 1 : 8$ またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 6 : 1 : 6$ またはその近傍の組成、 $I n : M : Z n = 5 : 2 : 5$ またはその近傍の組成、等が挙げられる。なお、近傍の組成とは、所望の原子数比の $\pm 30\%$ の範囲を含む。

【0362】

例えば、原子数比が $I n : G a : Z n = 4 : 2 : 3$ またはその近傍の組成と記載する場合、 $I n$ の原子数比を 4 としたとき、 $G a$ の原子数比が 1 以上 3 以下であり、 $Z n$ の原子数比が 2 以上 4 以下である場合を含む。また、原子数比が $I n : G a : Z n = 5 : 1 : 6$ またはその近傍の組成と記載する場合、 $I n$ の原子数比を 5 としたときに、 $G a$ の原子数比が 0.1 より大きく 2 以下であり、 $Z n$ の原子数比が 5 以上 7 以下である場合を含む。また、原子数比が $I n : G a : Z n = 1 : 1 : 1$ またはその近傍の組成と記載する場合、 $I n$ の原子数比を 1 としたときに、 $G a$ の原子数比が 0.1 より大きく 2 以下であり、 $Z n$ の原子数比が 0.1 より大きく 2 以下である場合を含む。

10

【0363】

回路 464 が有するトランジスタと、表示部 462 が有するトランジスタは、同じ構造であってもよく、異なる構造であってもよい。回路 464 が有する複数のトランジスタの構造は、全て同じであってもよく、 2 種類以上であってもよい。同様に、表示部 462 が有する複数のトランジスタの構造は、全て同じであってもよく、 2 種類以上であってもよい。

20

【0364】

基板 451 の、基板 452 が重ならない領域には、接続部 204 が設けられている。接続部 204 では、配線 465 が導電層 466 及び接続層 242 を介して $F P C 472$ と電氣的に接続されている。導電層 466 は、画素電極と同一の導電膜を加工して得られた導電膜と、光学調整層と同一の導電膜を加工して得られた導電膜と、の積層構造である例を示す。接続部 204 の上面では、導電層 466 が露出している。これにより、接続部 204 と $F P C 472$ とを接続層 242 を介して電氣的に接続することができる。

【0365】

基板 452 の基板 451 側の面には、遮光層 417 を設けることが好ましい。また、基板 452 の外側には各種光学部材を配置することができる。光学部材としては、偏光板、位相差板、光拡散層（拡散フィルムなど）、反射防止層、及び集光フィルム等が挙げられる。また、基板 452 の外側には、ゴミの付着を抑制する帯電防止膜、汚れを付着しにくくする撥水性の膜、使用に伴う傷の発生を抑制するハードコート膜、衝撃吸収層等を配置してもよい。

30

【0366】

発光デバイスを覆う保護層 416 を設けることで、発光デバイスに水などの不純物が入り込むことを抑制し、発光デバイスの信頼性を高めることができる。

【0367】

発光装置 $400A$ の端部近傍の領域 228 において、絶縁層 214 の開口を介して、絶縁層 215 と保護層 416 とが互いに接することが好ましい。特に、絶縁層 215 が有する無機絶縁膜と保護層 416 が有する無機絶縁膜とが互いに接することが好ましい。これにより、有機絶縁膜を介して外部から表示部 462 に不純物が入り込むことを抑制することができる。従って、発光装置 $400A$ の信頼性を高めることができる。

40

【0368】

図 $8(B)$ に、保護層 416 が 3 層構造である例を示す。図 $8(B)$ において、保護層 416 は、発光デバイス $430c$ 上の無機絶縁層 $416a$ と、無機絶縁層 $416a$ 上の有機絶縁層 $416b$ と、有機絶縁層 $416b$ 上の無機絶縁層 $416c$ と、を有する。

【0369】

無機絶縁層 $416a$ の端部と無機絶縁層 $416c$ の端部は、有機絶縁層 $416b$ の端部

50

よりも外側に延在し、互いに接している。そして、無機絶縁層 4 1 6 a は、絶縁層 2 1 4 (有機絶縁層)の開口を介して、絶縁層 2 1 5 (無機絶縁層)と接する。これにより、絶縁層 2 1 5 と保護層 4 1 6 とで、発光デバイスを囲うことができるため、発光デバイスの信頼性を高めることができる。

【0370】

このように、保護層 4 1 6 は、有機絶縁膜と無機絶縁膜との積層構造であってもよい。このとき、有機絶縁膜の端部よりも無機絶縁膜の端部を外側に延在させることが好ましい。

【0371】

基板 4 5 1 及び基板 4 5 2 には、それぞれ、ガラス、石英、セラミック、サファイア、樹脂、金属、合金、半導体などを用いることができる。発光デバイスからの光を取り出す側の基板には、該光を透過する材料を用いる。基板 4 5 1 及び基板 4 5 2 に可撓性を有する材料を用いると、表示装置の可撓性を高めることができる。また、基板 4 5 1 または基板 4 5 2 として偏光板を用いてもよい。

【0372】

基板 4 5 1 及び基板 4 5 2 としては、それぞれ、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) 等のポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート (PC) 樹脂、ポリエーテルスルホン (PES) 樹脂、ポリアミド樹脂 (ナイロン、アラミド等)、ポリシロキサン樹脂、シクロオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂、ABS 樹脂、セルロースナノファイバー等を用いることができる。基板 4 5 1 及び基板 4 5 2 の一方または双方に、可撓性を有する程度の厚さのガラスを用いてもよい。

【0373】

なお、表示装置に円偏光板を重ねる場合、表示装置が有する基板には、光学等方性の高い基板を用いることが好ましい。光学等方性が高い基板は、複屈折が小さい (複屈折量が小さい、ともいえる)。

【0374】

光学等方性が高い基板のリタレーション (位相差) 値の絶対値は、30 nm 以下が好ましく、20 nm 以下がより好ましく、10 nm 以下がさらに好ましい。

【0375】

光学等方性が高いフィルムとしては、トリアセチルセルロース (TAC、セルローストリアセテートともいう) フィルム、シクロオレフィンポリマー (COP) フィルム、シクロオレフィンコポリマー (COC) フィルム、及びアクリルフィルム等が挙げられる。

【0376】

また、基板としてフィルムを用いる場合、フィルムが吸水することで、表示パネルにシワが発生するなどの形状変化が生じる恐れがある。そのため、基板には、吸水率の低いフィルムを用いることが好ましい。例えば、吸水率が 1 % 以下のフィルムを用いることが好ましく、0.1 % 以下のフィルムを用いることがより好ましく、0.01 % 以下のフィルムを用いることがさらに好ましい。

【0377】

接着層としては、紫外線硬化型等の光硬化型接着剤、反応硬化型接着剤、熱硬化型接着剤、嫌気型接着剤などの各種硬化型接着剤を用いることができる。これら接着剤としてはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、イミド樹脂、PVC (ポリビニルクロライド) 樹脂、PVB (ポリビニルブチラル) 樹脂、EVA (エチレンビニルアセテート) 樹脂等が挙げられる。特に、エポキシ樹脂等の透湿性が低い材料が好ましい。また、二液混合型の樹脂を用いてもよい。また、接着シート等を用いてもよい。

【0378】

接続層 242 としては、異方性導電フィルム (ACF: Anisotropic Conductive Film)、異方性導電ペースト (ACP: Anisotropic Conductive Paste) などを用いることができる。

【0379】

トランジスタのゲート、ソース及びドレインのほか、表示装置を構成する各種配線及び電極などの導電層に用いることのできる材料としては、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、タンタル、及びタングステンなどの金属、並びに、当該金属を主成分とする合金などが挙げられる。これらの材料を含む膜を単層で、または積層構造として用いることができる。

【0380】

また、透光性を有する導電材料としては、酸化インジウム、インジウム錫酸化物、インジウム亜鉛酸化物、酸化亜鉛、ガリウムを含む酸化亜鉛などの導電性酸化物またはグラフェンを用いることができる。または、金、銀、白金、マグネシウム、ニッケル、タングステン、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、銅、パラジウム、及びチタンなどの金属材料、または、該金属材料を含む合金材料を用いることができる。または、該金属材料の窒化物 (例えば、窒化チタン) などを用いてもよい。なお、金属材料、または、合金材料 (またはそれらの窒化物) を用いる場合には、透光性を有する程度に薄くすることが好ましい。また、上記材料の積層膜を導電層として用いることができる。例えば、銀とマグネシウムの合金とインジウムスズ酸化物の積層膜などを用いると、導電性を高めることができるため好ましい。これらは、表示装置を構成する各種配線及び電極などの導電層、及び、発

10

20

【0381】

各絶縁層に用いることのできる絶縁材料としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂、酸化シリコン、酸化窒化シリコン、窒化酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウムなどの無機絶縁材料が挙げられる。

【0382】

[発光装置 400B]

図9(A)に、発光装置 400B の断面図を示す。発光装置 400B の斜視図は発光装置 400A (図7) と同様である。図9(A)には、発光装置 400B の、FPC 472 を含む領域の一部、回路 464 の一部、及び、表示部 462 の一部をそれぞれ切断したときの断面の一例を示す。図9(A)では、表示部 462 のうち、特に、緑色の光を発する発光デバイス 430b と青色の光を発する発光デバイス 430c を含む領域を切断したときの断面の一例を示す。なお、発光装置 400A と同様の部分については説明を省略することができる。

30

【0383】

図9(A)に示す発光装置 400B は、基板 453 と基板 454 の間に、トランジスタ 202、トランジスタ 210、発光デバイス 430b、及び発光デバイス 430c 等を有する。

【0384】

基板 454 と保護層 416 とは接着層 442 を介して接着されている。接着層 442 は、発光デバイス 430b 及び発光デバイス 430c それぞれと重ねて設けられており、発光装置 400B には、固体封止構造が適用されている。

40

【0385】

基板 453 と絶縁層 212 とは接着層 455 によって貼り合わされている。

【0386】

発光装置 400B の作製方法としては、まず、絶縁層 212、各トランジスタ、各発光デバイス等が設けられた作製基板と、遮光層 417 が設けられた基板 454 と、を接着層 442 によって貼り合わせる。そして、作製基板を剥離し露出した面に基板 453 を貼ることで、作製基板上に形成した各構成要素を、基板 453 に転置する。基板 453 及び基

50

板 4 5 4 は、それぞれ、可撓性を有することが好ましい。これにより、発光装置 4 0 0 B の可撓性を高めることができる。

【 0 3 8 7 】

絶縁層 2 1 2 には、それぞれ、絶縁層 2 1 1、絶縁層 2 1 3、及び絶縁層 2 1 5 に用いることができる無機絶縁膜を用いることができる。

【 0 3 8 8 】

画素電極は、絶縁層 2 1 4 に設けられた開口を介して、トランジスタ 2 1 0 が有する導電層 2 2 2 b と接続されている。導電層 2 2 2 b は、絶縁層 2 1 5 及び絶縁層 2 2 5 に設けられた開口を介して、低抵抗領域 2 3 1 n と接続される。トランジスタ 2 1 0 は、発光デバイスの駆動を制御する機能を有する。

10

【 0 3 8 9 】

画素電極の端部は、絶縁層 4 2 1 によって覆われている。

【 0 3 9 0 】

発光デバイス 4 3 0 b、4 3 0 c が発する光は、基板 4 5 4 側に射出される。基板 4 5 4 には、可視光に対する透過性が高い材料を用いることが好ましい。

【 0 3 9 1 】

基板 4 5 3 の、基板 4 5 4 が重ならない領域には、接続部 2 0 4 が設けられている。接続部 2 0 4 では、配線 4 6 5 が導電層 4 6 6 及び接続層 2 4 2 を介して F P C 4 7 2 と電氣的に接続されている。導電層 4 6 6 は、画素電極と同一の導電膜を加工して得ることができる。これにより、接続部 2 0 4 と F P C 4 7 2 とを接続層 2 4 2 を介して電氣的に接続することができる。

20

【 0 3 9 2 】

トランジスタ 2 0 2 及びトランジスタ 2 1 0 は、ゲートとして機能する導電層 2 2 1、ゲート絶縁層として機能する絶縁層 2 1 1、チャンネル形成領域 2 3 1 i 及び一対の低抵抗領域 2 3 1 n を有する半導体層、一対の低抵抗領域 2 3 1 n の一方と接続する導電層 2 2 2 a、一対の低抵抗領域 2 3 1 n の他方と接続する導電層 2 2 2 b、ゲート絶縁層として機能する絶縁層 2 2 5、ゲートとして機能する導電層 2 2 3、並びに、導電層 2 2 3 を覆う絶縁層 2 1 5 を有する。絶縁層 2 1 1 は、導電層 2 2 1 とチャンネル形成領域 2 3 1 i との間に位置する。絶縁層 2 2 5 は、導電層 2 2 3 とチャンネル形成領域 2 3 1 i との間に位置する。

30

【 0 3 9 3 】

導電層 2 2 2 a 及び導電層 2 2 2 b は、それぞれ、絶縁層 2 1 5 に設けられた開口を介して低抵抗領域 2 3 1 n と接続される。導電層 2 2 2 a 及び導電層 2 2 2 b のうち、一方はソースとして機能し、他方はドレインとして機能する。

【 0 3 9 4 】

図 9 (A) では、絶縁層 2 2 5 が半導体層の上面及び側面を覆う例を示す。導電層 2 2 2 a 及び導電層 2 2 2 b は、それぞれ、絶縁層 2 2 5 及び絶縁層 2 1 5 に設けられた開口を介して低抵抗領域 2 3 1 n と接続される。

【 0 3 9 5 】

一方、図 9 (B) に示すトランジスタ 2 0 9 では、絶縁層 2 2 5 は、半導体層 2 3 1 のチャンネル形成領域 2 3 1 i と重なり、低抵抗領域 2 3 1 n とは重ならない。例えば、導電層 2 2 3 をマスクとして絶縁層 2 2 5 を加工することで、図 9 (B) に示す構造を作製できる。図 9 (B) では、絶縁層 2 2 5 及び導電層 2 2 3 を覆って絶縁層 2 1 5 が設けられ、絶縁層 2 1 5 の開口を介して、導電層 2 2 2 a 及び導電層 2 2 2 b がそれぞれ低抵抗領域 2 3 1 n と接続されている。さらに、トランジスタを覆う絶縁層 2 1 8 を設けてもよい。

40

【 0 3 9 6 】

本実施の形態で例示した構成例、及びそれらに対応する図面等は、少なくともその一部を他の構成例、または図面等と適宜組み合わせることができる。

【 0 3 9 7 】

50

本実施の形態は、少なくともその一部を本明細書中に記載する他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することができる。

【0398】

(実施の形態6)

本実施の形態では、上記とは異なる表示装置の構成例について説明する。

【0399】

本実施の形態の表示装置は、高精細な表示装置とすることができる。したがって、本実施の形態の表示装置は、例えば、腕時計型、ブレスレット型などの情報端末機(ウェアラブル機器)、並びに、ヘッドマウントディスプレイなどのVR向け機器、メガネ型のAR向け機器など、頭部に装着可能なウェアラブル機器の表示部に用いることができる。

10

【0400】

[表示モジュール]

図10(A)に、表示モジュール280の斜視図を示す。表示モジュール280は、発光装置400Cと、FPC290と、を有する。なお、表示モジュール280が有する表示装置は発光装置400Cに限られず、後述する発光装置400Dまたは発光装置400Eであってもよい。

【0401】

表示モジュール280は、基板291及び基板292を有する。表示モジュール280は、表示部281を有する。表示部281は、表示モジュール280における画像を表示する領域であり、後述する画素部284に設けられる各画素からの光を視認できる領域である。

20

【0402】

図10(B)に、基板291側の構成を模式的に示した斜視図を示している。基板291上には、回路部282と、回路部282上の画素回路部283と、画素回路部283上の画素部284と、が積層されている。また、基板291上の画素部284と重ならない部分に、FPC290と接続するための端子部285が設けられている。端子部285と回路部282とは、複数の配線により構成される配線部286により電氣的に接続されている。

【0403】

画素部284は、周期的に配列した複数の画素284aを有する。図10(B)の右側に、1つの画素284aの拡大図を示している。画素284aは、発光色が互いに異なる発光デバイス430a、430b、430cを有する。複数の発光デバイスは、図10(B)に示すようにストライプ配列で配置してもよい。ストライプ配列は、高密度に画素回路を配列することが出来るため、高精細な表示装置を提供できる。また、デルタ配列、ペンタイル配列など様々な配列方法を適用することができる。

30

【0404】

画素回路部283は、周期的に配列した複数の画素回路283aを有する。

【0405】

1つの画素回路283aは、1つの画素284aが有する3つの発光デバイスの発光を制御する回路である。1つの画素回路283aは、1つの発光デバイスの発光を制御する回路が3つ設けられる構成としてもよい。例えば、画素回路283aは、1つの発光デバイスにつき、1つの選択トランジスタと、1つの電流制御用トランジスタ(駆動トランジスタ)と、容量素子と、を少なくとも有する構成とすることができる。このとき、選択トランジスタのゲートにはゲート信号が、ソースまたはドレインの一方にはソース信号が、それぞれ入力される。これにより、アクティブマトリクス型の表示装置が実現されている。

40

【0406】

回路部282は、画素回路部283の各画素回路283aを駆動する回路を有する。例えば、ゲート線駆動回路、及び、ソース線駆動回路の一方または双方を有することが好ましい。このほか、演算回路、メモリ回路、及び電源回路等の少なくとも一つを有して

50

もよい。

【 0 4 0 7 】

F P C 2 9 0 は、外部から回路部 2 8 2 にビデオ信号または電源電位等を供給するための配線として機能する。また、F P C 2 9 0 上に I C が実装されていてもよい。

【 0 4 0 8 】

表示モジュール 2 8 0 は、画素部 2 8 4 の下側に画素回路部 2 8 3 及び回路部 2 8 2 の一方または双方が積層された構成とすることができるため、表示部 2 8 1 の開口率（有効表示面積比）を極めて高くすることができる。例えば表示部 2 8 1 の開口率は、4 0 % 以上 1 0 0 % 未満、好ましくは 5 0 % 以上 9 5 % 以下、より好ましくは 6 0 % 以上 9 5 % 以下とすることができる。また、画素 2 8 4 a を極めて高密度に配置することが可能で、表示部 2 8 1 の精細度を極めて高くすることができる。例えば、表示部 2 8 1 には、2 0 0 0 p p i 以上、好ましくは 3 0 0 0 p p i 以上、より好ましくは 5 0 0 0 p p i 以上、さらに好ましくは 6 0 0 0 p p i 以上であって、2 0 0 0 0 p p i 以下、または 3 0 0 0 0 p p i 以下の精細度で、画素 2 8 4 a が配置されることが好ましい。

10

【 0 4 0 9 】

このような表示モジュール 2 8 0 は、極めて高精細であることから、ヘッドマウントディスプレイなどの V R 向け機器、またはメガネ型の A R 向け機器に好適に用いることができる。例えば、レンズを通して表示モジュール 2 8 0 の表示部を視認する構成の場合であっても、表示モジュール 2 8 0 は極めて高精細な表示部 2 8 1 を有するためにレンズで表示部を拡大しても画素が視認されず、没入感の高い表示を行うことができる。また、表示モジュール 2 8 0 はこれに限られず、比較的小型の表示部を有する電子機器に好適に用いることができる。例えば腕時計などの装着型の電子機器の表示部に好適に用いることができる。

20

【 0 4 1 0 】

[発光装置 4 0 0 C]

図 1 1 に示す発光装置 4 0 0 C は、基板 3 0 1、発光デバイス 4 3 0 a、4 3 0 b、4 3 0 c、容量 2 4 0、及び、トランジスタ 3 1 0 を有する。

【 0 4 1 1 】

基板 3 0 1 は、図 1 0 (A) 及び図 1 0 (B) における基板 2 9 1 に相当する。

【 0 4 1 2 】

トランジスタ 3 1 0 は、基板 3 0 1 にチャネル形成領域を有するトランジスタである。基板 3 0 1 としては、例えば単結晶シリコン基板などの半導体基板を用いることができる。トランジスタ 3 1 0 は、基板 3 0 1 の一部、導電層 3 1 1、低抵抗領域 3 1 2、絶縁層 3 1 3、及び、絶縁層 3 1 4 を有する。導電層 3 1 1 は、ゲート電極として機能する。絶縁層 3 1 3 は、基板 3 0 1 と導電層 3 1 1 の間に位置し、ゲート絶縁層として機能する。低抵抗領域 3 1 2 は、基板 3 0 1 に不純物がドーピングされた領域であり、ソースまたはドレインの一方として機能する。絶縁層 3 1 4 は、導電層 3 1 1 の側面を覆って設けられ、絶縁層として機能する。

30

【 0 4 1 3 】

また、基板 3 0 1 に埋め込まれるように、隣接する 2 つのトランジスタ 3 1 0 の間に素子分離層 3 1 5 が設けられている。

40

【 0 4 1 4 】

また、トランジスタ 3 1 0 を覆って絶縁層 2 6 1 が設けられ、絶縁層 2 6 1 上に容量 2 4 0 が設けられている。

【 0 4 1 5 】

容量 2 4 0 は、導電層 2 4 1 と、導電層 2 4 5 と、これらの間に位置する絶縁層 2 4 3 を有する。導電層 2 4 1 は容量 2 4 0 の一方の電極として機能し、導電層 2 4 5 は容量 2 4 0 の他方の電極として機能し、絶縁層 2 4 3 は容量 2 4 0 の誘電体として機能する。

【 0 4 1 6 】

導電層 2 4 1 は絶縁層 2 6 1 上に設けられ、絶縁層 2 5 4 に埋め込まれている。導電層

50

２４１は、絶縁層２６１に埋め込まれたプラグ２７１によってトランジスタ３１０のソースまたはドレインの一方と電氣的に接続されている。絶縁層２４３は導電層２４１を覆って設けられる。導電層２４５は、絶縁層２４３を介して導電層２４１と重なる領域に設けられている。

【０４１７】

容量２４０を覆って、絶縁層２５５が設けられ、絶縁層２５５上に発光デバイス４３０ a、４３０ b、４３０ c等が設けられている。発光デバイス４３０ a、４３０ b、４３０ c上には保護層４１６が設けられており、保護層４１６の上面には、樹脂層４１９によって基板４２０が貼り合わされている。

【０４１８】

発光デバイスの画素電極は、絶縁層２５５に埋め込まれたプラグ２５６、絶縁層２５４に埋め込まれた導電層２４１、及び、絶縁層２６１に埋め込まれたプラグ２７１によってトランジスタ３１０のソースまたはドレインの一方と電氣的に接続されている。

【０４１９】

[発光装置４００Ｄ]

図１２に示す発光装置４００Ｄは、トランジスタの構成が異なる点で、発光装置４００Ｃと主に相違する。なお、発光装置４００Ｃと同様の部分については説明を省略することがある。

【０４２０】

トランジスタ３２０は、チャンネルが形成される半導体層に、金属酸化物（酸化物半導体ともいう）が適用されたトランジスタである。

【０４２１】

トランジスタ３２０は、半導体層３２１、絶縁層３２３、導電層３２４、一对の導電層３２５、絶縁層３２６、及び、導電層３２７を有する。

【０４２２】

基板３３１は、図１０（Ａ）及び図１０（Ｂ）における基板２９１に相当する。基板３３１から絶縁層２５５までの積層構造が、実施の形態１におけるトランジスタを含む層４０１に相当する。基板３３１としては、絶縁性基板または半導体基板を用いることができる。

【０４２３】

基板３３１上に、絶縁層３３２が設けられている。絶縁層３３２は、基板３３１から水または水素などの不純物がトランジスタ３２０に拡散すること、及び半導体層３２１から絶縁層３３２側に酸素が脱離することを防ぐバリア層として機能する。絶縁層３３２としては、例えば酸化アルミニウム膜、酸化ハフニウム膜、窒化シリコン膜などの、酸化シリコン膜よりも水素または酸素が拡散しにくい膜を用いることができる。

【０４２４】

絶縁層３３２上に導電層３２７が設けられ、導電層３２７を覆って絶縁層３２６が設けられている。導電層３２７は、トランジスタ３２０の第１のゲート電極として機能し、絶縁層３２６の一部は、第１のゲート絶縁層として機能する。絶縁層３２６の少なくとも半導体層３２１と接する部分には、酸化シリコン膜等の酸化物絶縁膜を用いることが好ましい。絶縁層３２６の上面は、平坦化されていることが好ましい。

【０４２５】

半導体層３２１は、絶縁層３２６上に設けられる。半導体層３２１は、半導体特性を有する金属酸化物（酸化物半導体ともいう）膜を有することが好ましい。半導体層３２１に好適に用いることのできる材料の詳細については後述する。

【０４２６】

一对の導電層３２５は、半導体層３２１上に接して設けられ、ソース電極及びドレイン電極として機能する。

【０４２７】

また、一对の導電層３２５の上面及び側面、並びに半導体層３２１の側面等を覆って絶

10

20

30

40

50

絶縁層 3 2 8 が設けられ、絶縁層 3 2 8 上に絶縁層 2 6 4 が設けられている。絶縁層 3 2 8 は、半導体層 3 2 1 に絶縁層 2 6 4 等から水または水素などの不純物が拡散すること、及び半導体層 3 2 1 から酸素が脱離することを防ぐバリア層として機能する。絶縁層 3 2 8 としては、上記絶縁層 3 3 2 と同様の絶縁膜を用いることができる。

【0 4 2 8】

絶縁層 3 2 8 及び絶縁層 2 6 4 に、半導体層 3 2 1 に達する開口が設けられている。当該開口の内部において、絶縁層 2 6 4、絶縁層 3 2 8、及び導電層 3 2 5 の側面、並びに半導体層 3 2 1 の上面に接する絶縁層 3 2 3 と、導電層 3 2 4 とが埋め込まれている。導電層 3 2 4 は、第 2 のゲート電極として機能し、絶縁層 3 2 3 は第 2 のゲート絶縁層として機能する。

10

【0 4 2 9】

導電層 3 2 4 の上面、絶縁層 3 2 3 の上面、及び絶縁層 2 6 4 の上面は、それぞれ高さが概略一致するように平坦化处理され、これらを覆って絶縁層 3 2 9 及び絶縁層 2 6 5 が設けられている。

【0 4 3 0】

絶縁層 2 6 4 及び絶縁層 2 6 5 は、層間絶縁層として機能する。絶縁層 3 2 9 は、トランジスタ 3 2 0 に絶縁層 2 6 5 等から水または水素などの不純物が拡散することを防ぐバリア層として機能する。絶縁層 3 2 9 としては、上記絶縁層 3 2 8 及び絶縁層 3 3 2 と同様の絶縁膜を用いることができる。

【0 4 3 1】

20

一对の導電層 3 2 5 の一方と電気的に接続するプラグ 2 7 4 は、絶縁層 2 6 5、絶縁層 3 2 9、及び絶縁層 2 6 4 に埋め込まれるように設けられている。ここで、プラグ 2 7 4 は、絶縁層 2 6 5、絶縁層 3 2 9、絶縁層 2 6 4、及び絶縁層 3 2 8 のそれぞれの開口の側面、及び導電層 3 2 5 の上面の一部を覆う導電層 2 7 4 a と、導電層 2 7 4 a の上面に接する導電層 2 7 4 b とを有することが好ましい。このとき、導電層 2 7 4 a として、水素及び酸素が拡散しにくい導電材料を用いることが好ましい。

【0 4 3 2】

発光装置 4 0 0 D における、絶縁層 2 5 4 から基板 4 2 0 までの構成は、発光装置 4 0 0 C と同様である。

【0 4 3 3】

30

[発光装置 4 0 0 E]

図 1 3 に示す発光装置 4 0 0 E は、基板 3 0 1 にチャネルが形成されるトランジスタ 3 1 0 と、チャネルが形成される半導体層に金属酸化物を含むトランジスタ 3 2 0 とが積層された構成を有する。なお、発光装置 4 0 0 C、4 0 0 D と同様の部分については説明を省略することがある。

【0 4 3 4】

トランジスタ 3 1 0 を覆って絶縁層 2 6 1 が設けられ、絶縁層 2 6 1 上に導電層 2 5 1 が設けられている。また導電層 2 5 1 を覆って絶縁層 2 6 2 が設けられ、絶縁層 2 6 2 上に導電層 2 5 2 が設けられている。導電層 2 5 1 及び導電層 2 5 2 は、それぞれ配線として機能する。また、導電層 2 5 2 を覆って絶縁層 2 6 3 及び絶縁層 3 3 2 が設けられ、絶縁層 3 3 2 上にトランジスタ 3 2 0 が設けられている。また、トランジスタ 3 2 0 を覆って絶縁層 2 6 5 が設けられ、絶縁層 2 6 5 上に容量 2 4 0 が設けられている。容量 2 4 0 とトランジスタ 3 2 0 とは、プラグ 2 7 4 により電気的に接続されている。

40

【0 4 3 5】

トランジスタ 3 2 0 は、画素回路を構成するトランジスタとして用いることができる。また、トランジスタ 3 1 0 は、画素回路を構成するトランジスタ、または当該画素回路を駆動するための駆動回路（ゲート線駆動回路、ソース線駆動回路）を構成するトランジスタとして用いることができる。また、トランジスタ 3 1 0 及びトランジスタ 3 2 0 は、演算回路または記憶回路などの各種回路を構成するトランジスタとして用いることができる。

50

【 0 4 3 6 】

このような構成とすることで、発光デバイスの直下に画素回路だけでなく駆動回路等を形成することができるため、表示領域の周辺に駆動回路を設ける場合に比べて、表示装置を小型化することが可能となる。

【 0 4 3 7 】

本実施の形態で例示した構成例、及びそれらに対応する図面等は、少なくともその一部を他の構成例、または図面等と適宜組み合わせることができる。

【 0 4 3 8 】

本実施の形態は、少なくともその一部を本明細書中に記載する他の実施の形態と適宜組み合わせ実施することができる。

【 0 4 3 9 】

(実施の形態 7)

本実施の形態では、高精細な表示装置について説明する。

【 0 4 4 0 】

[画素回路の構成例]

以下では、高精細な表示装置に適した画素、及びその配列方法の例について説明する。

【 0 4 4 1 】

図 1 4 に、画素ユニット 7 0 の回路図の例を示す。画素ユニット 7 0 は、2 つの画素 (画素 7 0 a 及び画素 7 0 b) で構成される。また画素ユニット 7 0 には、配線 5 1 a、配線 5 1 b、配線 5 2 a、配線 5 2 b、配線 5 2 c、配線 5 2 d、配線 5 3 a、配線 5 3 b、配線 5 3 c 等が接続されている。

【 0 4 4 2 】

画素 7 0 a は、副画素 7 1 a、副画素 7 2 a、及び副画素 7 3 a を有する。画素 7 0 b は、副画素 7 1 b、副画素 7 2 b、及び副画素 7 3 b を有する。副画素 7 1 a、副画素 7 2 a、及び副画素 7 3 a は、それぞれ画素回路 4 1 a、画素回路 4 2 a、及び画素回路 4 3 a を有する。また副画素 7 1 b、副画素 7 2 b、及び副画素 7 3 b は、それぞれ画素回路 4 1 b、画素回路 4 2 b、及び画素回路 4 3 b を有する。

【 0 4 4 3 】

各々の副画素は、画素回路と表示素子 6 0 を有する。例えば副画素 7 1 a は、画素回路 4 1 a と表示素子 6 0 を有する。ここでは、表示素子 6 0 として、有機 E L 素子等の発光デバイスを用いた場合を示す。

【 0 4 4 4 】

配線 5 1 a 及び配線 5 1 b は、それぞれゲート線としての機能を有する。配線 5 2 a、配線 5 2 b、配線 5 2 c、及び配線 5 2 d は、それぞれ信号線 (データ線ともいう) としての機能を有する。また配線 5 3 a、配線 5 3 b、及び配線 5 3 c は、表示素子 6 0 に電位を供給する機能を有する。

【 0 4 4 5 】

画素回路 4 1 a は、配線 5 1 a、配線 5 2 a、及び配線 5 3 a と電氣的に接続されている。画素回路 4 2 a は、配線 5 1 b、配線 5 2 d、及び配線 5 3 a と電氣的に接続されている。画素回路 4 3 a は、配線 5 1 a、配線 5 2 b、及び配線 5 3 b と電氣的に接続されている。画素回路 4 1 b は、配線 5 1 b、配線 5 2 a、及び配線 5 3 b と電氣的に接続されている。画素回路 4 2 b は、配線 5 1 a、配線 5 2 c、及び配線 5 3 c と電氣的に接続されている。画素回路 4 3 b は、配線 5 1 b、配線 5 2 b、及び配線 5 3 c と電氣的に接続されている。

【 0 4 4 6 】

図 1 4 に示すように、1 つの画素に 2 本のゲート線が接続される構成とすることで、反対にソース線の本数を、ストライプ配置と比べて半分にすることができる。これにより、ソース駆動回路として用いる IC の端子数を半分に減らすことが可能となり、部品点数を削減することができる。

【 0 4 4 7 】

10

20

30

40

50

また、信号線として機能する 1 本の配線には、同じ色に対応した画素回路を接続する構成とすることが好ましい。例えば、画素間の輝度のばらつきを補正するために電位が調整された信号を当該配線に供給する場合、補正值は色ごとに大きく異なる場合がある。そのため、1 本の信号線に接続される画素回路を、全て同じ色に対応した画素回路とすることで、補正を容易にすることができる。

【0448】

また各々の画素回路は、トランジスタ 6 1 と、トランジスタ 6 2 と、容量素子 6 3 と、を有している。例えば画素回路 4 1 a において、トランジスタ 6 1 は、ゲートが配線 5 1 a と電氣的に接続し、ソース又はドレインの一方が配線 5 2 a と電氣的に接続し、ソース又はドレインの他方がトランジスタ 6 2 のゲート、及び容量素子 6 3 の一方の電極と電氣的に接続している。トランジスタ 6 2 は、ソース又はドレインの一方が表示素子 6 0 の一方の電極と電氣的に接続し、ソース又はドレインの他方が容量素子 6 3 の他方の電極、及び配線 5 3 a と電氣的に接続している。表示素子 6 0 の他方の電極は、電位 V 1 が与えられる配線と電氣的に接続している。

10

【0449】

なお、他の画素回路については、図 1 4 に示すようにトランジスタ 6 1 のゲートが接続する配線、トランジスタ 6 1 のソース又はドレインの一方が接続する配線、及び容量素子 6 3 の他方の電極が接続する配線が異なる以外は、画素回路 4 1 a と同様の構成を有する。

【0450】

図 1 4 において、トランジスタ 6 1 は選択トランジスタとしての機能を有する。またトランジスタ 6 2 は、表示素子 6 0 と直列接続され、表示素子 6 0 に流れる電流を制御する機能を有する。容量素子 6 3 は、トランジスタ 6 2 のゲートが接続されるノードの電位を保持する機能を有する。なお、トランジスタ 6 1 のオフ状態におけるリーク電流および、トランジスタ 6 2 のゲートを介したリーク電流等が極めて小さい場合には、容量素子 6 3 を意図的に設けなくてもよい。

20

【0451】

ここで、図 1 4 に示すように、トランジスタ 6 2 はそれぞれ電氣的に接続された第 1 のゲートと第 2 のゲートを有する構成とすることが好ましい。このように 2 つのゲートを有する構成とすることで、トランジスタ 6 2 の流すことのできる電流を増大させることができる。特に高精細の表示装置においては、トランジスタ 6 2 のサイズ、特にチャネル幅を大きくすることなく当該電流を増大させることができるため好ましい。

30

【0452】

なお、トランジスタ 6 2 が 1 つのゲートを有する構成としてもよい。このような構成とすることで、第 2 のゲートを形成する工程が不要となるため、上記に比べて工程を簡略化できる。また、トランジスタ 6 1 が 2 つのゲートを有する構成としてもよい。このような構成とすることで、いずれのトランジスタもサイズを小さくすることができる。また、各トランジスタの第 1 のゲートと第 2 のゲートがそれぞれ電氣的に接続する構成とすることができる。または、一方のゲートが異なる配線と電氣的に接続する構成としてもよい。その場合、当該配線に与える電位を異ならせることにより、トランジスタのしきい値電圧を制御することができる。

40

【0453】

また、表示素子 6 0 の一对の電極のうち、トランジスタ 6 2 と電氣的に接続する電極が、画素電極に相当する。ここで、図 1 4 では、表示素子 6 0 のトランジスタ 6 2 と電氣的に接続する電極を陰極、反対側の電極を陽極とした構成を示している。このような構成は、トランジスタ 6 2 が n チャネル型のトランジスタの場合に特に有効である。すなわち、トランジスタ 6 2 がオン状態のとき、配線 5 3 a により与えられる電位がソース電位となるため、表示素子 6 0 の抵抗のばらつきまたは変動によらず、トランジスタ 6 2 に流れる電流を一定とすることができる。また、画素回路が有するトランジスタとして、p チャネル型のトランジスタを用いてもよい。

50

【0454】

(実施の形態8)

本実施の形態では、上記の実施の形態で説明したO Sトランジスタに用いることができる金属酸化物(酸化物半導体ともいう)について説明する。

【0455】

金属酸化物は、少なくともインジウムまたは亜鉛を含むことが好ましい。特にインジウム及び亜鉛を含むことが好ましい。また、それらに加えて、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、スズなどが含まれていることが好ましい。また、ホウ素、シリコン、チタン、鉄、ニッケル、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、ランタン、セリウム、ネオジム、ハフニウム、タンタル、タングステン、マグネシウム、コバルトなどから選ばれた一種、または複数種が含まれていてもよい。

10

【0456】

また、金属酸化物は、スパッタリング法、有機金属化学気相成長(MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法などの化学気相成長(CVD: Chemical Vapor Deposition)法、または、原子層堆積(ALD: Atomic Layer Deposition)法などにより形成することができる。

【0457】

<結晶構造の分類>

酸化物半導体の結晶構造としては、アモルファス(completely amorphousを含む)、CAAC(c-axis-aligned crystalline)、nc(nanocrystalline)、CAC(cloud-aligned composite)、単結晶(single crystal)、及び多結晶(poly crystal)等が挙げられる。

20

【0458】

なお、膜または基板の結晶構造は、X線回折(XRD: X-Ray Diffraction)スペクトルを用いて評価することができる。例えば、GIXD(Grazing-Incidence XRD)測定で得られるXRDスペクトルを用いて評価することができる。なお、GIXD法は、薄膜法またはSeemann-Bohlin法ともいう。

30

【0459】

例えば、石英ガラス基板では、XRDスペクトルのピークの形状がほぼ左右対称である。一方で、結晶構造を有するIGZO膜では、XRDスペクトルのピークの形状が左右非対称である。XRDスペクトルのピークの形状が左右非対称であることは、膜中または基板中の結晶の存在を明示している。別言すると、XRDスペクトルのピークの形状で左右対称でないと、膜または基板は非晶質状態であるとは言えない。

【0460】

また、膜または基板の結晶構造は、極微電子線回折法(NBED: Nano Beam Electron Diffraction)によって観察される回折パターン(極微電子線回折パターンともいう)にて評価することができる。例えば、石英ガラス基板の回折パターンでは、ハローが観察され、石英ガラスは、非晶質状態であることが確認できる。また、室温成膜したIGZO膜の回折パターンでは、ハローではなく、スポット状のパターンが観察される。このため、室温成膜したIGZO膜は、結晶状態でもなく、非晶質状態でもない、中間状態であり、非晶質状態であると結論することはできないと推定される。

40

【0461】

<<酸化物半導体の構造>>

なお、酸化物半導体は、構造に着目した場合、上記とは異なる分類となる場合がある。例えば、酸化物半導体は、単結晶酸化物半導体と、それ以外の非単結晶酸化物半導体と、に分けられる。非単結晶酸化物半導体としては、例えば、上述のCAAC-OS、及びn

50

c - O S がある。また、非単結晶酸化物半導体には、多結晶酸化物半導体、擬似非晶質酸化物半導体 (a - l i k e O S : a m o r p h o u s - l i k e o x i d e s e m i c o n d u c t o r) 、非晶質酸化物半導体、などが含まれる。

【 0 4 6 2 】

ここで、上述の C A A C - O S 、 n c - O S 、及び a - l i k e O S の詳細について、説明を行う。

【 0 4 6 3 】

[C A A C - O S]

C A A C - O S は、複数の結晶領域を有し、当該複数の結晶領域は c 軸が特定の方向に配向している酸化物半導体である。なお、特定の方向とは、C A A C - O S 膜の厚さ方向、C A A C - O S 膜の被形成面の法線方向、または C A A C - O S 膜の表面の法線方向である。また、結晶領域とは、原子配列に周期性を有する領域である。なお、原子配列を格子配列とみなすと、結晶領域とは、格子配列の揃った領域でもある。さらに、C A A C - O S は、a - b 面方向において複数の結晶領域が連結する領域を有し、当該領域は歪みを有する場合がある。なお、歪みとは、複数の結晶領域が連結する領域において、格子配列の揃った領域と、別の格子配列の揃った領域と、の間で格子配列の向きが変化している箇所を指す。つまり、C A A C - O S は、c 軸配向し、a - b 面方向には明らかな配向をしていない酸化物半導体である。

【 0 4 6 4 】

なお、上記複数の結晶領域のそれぞれは、1 つまたは複数の微小な結晶 (最大径が 1 0 n m 未満である結晶) で構成される。結晶領域が 1 つの微小な結晶で構成されている場合、当該結晶領域の最大径は 1 0 n m 未満となる。また、結晶領域が多数の微小な結晶で構成されている場合、当該結晶領域の大きさは、数十 n m 程度となる場合がある。

【 0 4 6 5 】

また、I n - M - Z n 酸化物 (元素 M は、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、スズ、チタンなどから選ばれた一種、または複数種) において、C A A C - O S は、インジウム (I n) 、及び酸素を有する層 (以下、I n 層) と、元素 M 、亜鉛 (Z n) 、及び酸素を有する層 (以下、(M , Z n) 層) とが積層した、層状の結晶構造 (層状構造ともいう) を有する傾向がある。なお、インジウムと元素 M は、互いに置換可能である。よって、(M , Z n) 層にはインジウムが含まれる場合がある。また、I n 層には元素 M が含まれる場合がある。なお、I n 層には Z n が含まれる場合もある。当該層状構造は、例えば、高分解能 T E M (T r a n s m i s s i o n E l e c t r o n M i c r o s c o p e) 像において、格子像として観察される。

【 0 4 6 6 】

C A A C - O S 膜に対し、例えば、X R D 装置を用いて構造解析を行うと、 $\theta / 2$ スキャンを用いた O u t - o f - p l a n e X R D 測定では、c 軸配向を示すピークが $2\theta = 31^\circ$ またはその近傍に検出される。なお、c 軸配向を示すピークの位置 (2θ の値) は、C A A C - O S を構成する金属元素の種類、組成などにより変動する場合がある。

【 0 4 6 7 】

また、例えば、C A A C - O S 膜の電子線回折パターンにおいて、複数の輝点 (スポット) が観測される。なお、あるスポットと別のスポットとは、試料を透過した入射電子線のスポット (ダイレクトスポットともいう) を対称中心として、点对称の位置に観測される。

【 0 4 6 8 】

上記特定の方向から結晶領域を観察した場合、当該結晶領域内の格子配列は、六方格子を基本とするが、単位格子は正六角形とは限らず、非正六角形である場合がある。また、上記歪みにおいて、五角形、七角形などの格子配列を有する場合がある。なお、C A A C - O S において、歪み近傍においても、明確な結晶粒界 (グレインバウンダリー) を確認することはできない。即ち、格子配列の歪みによって、結晶粒界の形成が抑制されていることがわかる。これは、C A A C - O S が、a - b 面方向において酸素原子の配列が稠密

でないこと、金属原子が置換することで原子間の結合距離が変化すること、などによって、歪みを許容することができるためと考えられる。

【0469】

なお、明確な結晶粒界が確認される結晶構造は、いわゆる多結晶 (polycrystal) と呼ばれる。結晶粒界は、再結合中心となり、キャリアが捕獲されトランジスタのオン電流の低下、電界効果移動度の低下などを引き起こす可能性が高い。よって、明確な結晶粒界が確認されないCAAC-OSは、トランジスタの半導体層に好適な結晶構造を有する結晶性の酸化物の一つである。なお、CAAC-OSを構成するには、Znを有する構成が好ましい。例えば、In-Zn酸化物、及びIn-Ga-Zn酸化物は、In酸化物よりも結晶粒界の発生を抑制できるため好適である。

10

【0470】

CAAC-OSは、結晶性が高く、明確な結晶粒界が確認されない酸化物半導体である。よって、CAAC-OSは、結晶粒界に起因する電子移動度の低下が起こりにくいといえる。また、酸化物半導体の結晶性は不純物の混入、欠陥の生成などによって低下する場合があるため、CAAC-OSは不純物及び欠陥 (酸素欠損など) の少ない酸化物半導体ともいえる。従って、CAAC-OSを有する酸化物半導体は、物理的性質が安定する。そのため、CAAC-OSを有する酸化物半導体は熱に強く、信頼性が高い。また、CAAC-OSは、製造工程における高い温度 (所謂サーマルバジェット) に対しても安定である。従って、OSTランジスタにCAAC-OSを用いると、製造工程の自由度を広げることが可能となる。

20

【0471】

[nc-OS]

nc-OSは、微小な領域 (例えば、1nm以上10nm以下の領域、特に1nm以上3nm以下の領域) において原子配列に周期性を有する。別言すると、nc-OSは、微小な結晶を有する。なお、当該微小な結晶の大きさは、例えば、1nm以上10nm以下、特に1nm以上3nm以下であることから、当該微小な結晶をナノ結晶ともいう。また、nc-OSは、異なるナノ結晶間で結晶方位に規則性が見られない。そのため、膜全体で配向性が見られない。従って、nc-OSは、分析方法によっては、a-like OS、または非晶質酸化物半導体と区別が付かない場合がある。例えば、nc-OS膜に対し、XRD装置を用いて構造解析を行うと、 $1/\sqrt{2}$ スキャンを用いたOut-of-plane XRD測定では、結晶性を示すピークが検出されない。また、nc-OS膜に対し、ナノ結晶よりも大きいプローブ径 (例えば50nm以上) の電子線を用いる電子線回折 (制限視野電子線回折ともいう。) を行うと、ハローパターンのような回折パターンが観測される。一方、nc-OS膜に対し、ナノ結晶の大きさと近いナノ結晶より小さいプローブ径 (例えば1nm以上30nm以下) の電子線を用いる電子線回折 (ナノビーム電子線回折ともいう。) を行うと、ダイレクトスポットを中心とするリング状の領域内に複数のスポットが観測される電子線回折パターンが取得される場合がある。

30

【0472】

[a-like OS]

a-like OSは、nc-OSと非晶質酸化物半導体との間の構造を有する酸化物半導体である。a-like OSは、鬆または低密度領域を有する。即ち、a-like OSは、nc-OS及びCAAC-OSと比べて、結晶性が低い。また、a-like OSは、nc-OS及びCAAC-OSと比べて、膜中の水素濃度が高い。

40

【0473】

<< 酸化物半導体の構成 >>

次に、上述のCAAC-OSの詳細について、説明を行う。なお、CAAC-OSは材料構成に関する。

【0474】

[CAC-OS]

CAC-OSとは、例えば、金属酸化物を構成する元素が、0.5nm以上10nm以

50

下、好ましくは、1 nm以上3 nm以下、またはその近傍のサイズで偏在した材料の一構成である。なお、以下では、金属酸化物において、一つまたは複数の金属元素が偏在し、該金属元素を有する領域が、0.5 nm以上10 nm以下、好ましくは、1 nm以上3 nm以下、またはその近傍のサイズで混合した状態をモザイク状、またはパッチ状ともいう。

【0475】

さらに、CAC-OSとは、第1の領域と、第2の領域と、に材料が分離することでモザイク状となり、当該第1の領域が、膜中に分布した構成（以下、クラウド状ともいう。）である。つまり、CAC-OSは、当該第1の領域と、当該第2の領域とが、混合している構成を有する複合金属酸化物である。

10

【0476】

ここで、In-Ga-Zn酸化物におけるCAC-OSを構成する金属元素に対するIn、Ga、及びZnの原子数比のそれぞれを、[In]、[Ga]、及び[Zn]と表記する。例えば、In-Ga-Zn酸化物におけるCAC-OSにおいて、第1の領域は、[In]が、CAC-OS膜の組成における[In]よりも大きい領域である。また、第2の領域は、[Ga]が、CAC-OS膜の組成における[Ga]よりも大きい領域である。または、例えば、第1の領域は、[In]が、第2の領域における[In]よりも大きく、且つ、[Ga]が、第2の領域における[Ga]よりも小さい領域である。また、第2の領域は、[Ga]が、第1の領域における[Ga]よりも大きく、且つ、[In]が、第1の領域における[In]よりも小さい領域である。

20

【0477】

具体的には、上記第1の領域は、インジウム酸化物、インジウム亜鉛酸化物などが主成分である領域である。また、上記第2の領域は、ガリウム酸化物、ガリウム亜鉛酸化物などが主成分である領域である。つまり、上記第1の領域を、Inを主成分とする領域と言い換えることができる。また、上記第2の領域を、Gaを主成分とする領域と言い換えることができる。

【0478】

なお、上記第1の領域と、上記第2の領域とは、明確な境界が観察できない場合がある。

【0479】

また、In-Ga-Zn酸化物におけるCAC-OSとは、In、Ga、Zn、及びOを含む材料構成において、一部にGaを主成分とする領域と、一部にInを主成分とする領域とが、それぞれモザイク状であり、これらの領域がランダムに存在している構成をいう。よって、CAC-OSは、金属元素が不均一に分布した構造を有していると推測される。

30

【0480】

CAC-OSは、例えば基板を加熱しない条件で、スパッタリング法により形成することができる。また、CAC-OSをスパッタリング法で形成する場合、成膜ガスとして、不活性ガス（代表的にはアルゴン）、酸素ガス、及び窒素ガスの中から選ばれたいずれか一つまたは複数を用いればよい。また、成膜時の成膜ガスの総流量に対する酸素ガスの流量比は低いほど好ましく、例えば、成膜時の成膜ガスの総流量に対する酸素ガスの流量比を0%以上30%未満、好ましくは0%以上10%以下とすることが好ましい。

40

【0481】

また、例えば、In-Ga-Zn酸化物におけるCAC-OSでは、エネルギー分散型X線分光法（EDX：Energy Dispersive X-ray spectroscopy）を用いて取得したEDXマッピングにより、Inを主成分とする領域（第1の領域）と、Gaを主成分とする領域（第2の領域）とが、偏在し、混合している構成を有することが確認できる。

【0482】

ここで、第1の領域は、第2の領域と比較して、導電性が高い領域である。つまり、第

50

1の領域を、キャリアが流れることにより、金属酸化物としての導電性が発現する。従って、第1の領域が、金属酸化物中にクラウド状に分布することで、高い電界効果移動度(μ)が実現できる。

【0483】

一方、第2の領域は、第1の領域と比較して、絶縁性が高い領域である。つまり、第2の領域が、金属酸化物中に分布することで、リーク電流を抑制することができる。

【0484】

従って、CAC-Osをトランジスタに用いる場合、第1の領域に起因する導電性と、第2の領域に起因する絶縁性が、相補的に作用することにより、スイッチングさせる機能(On/Offさせる機能)をCAC-Osに付与することができる。つまり、CAC-Osとは、材料の一部では導電性の機能と、材料の一部では絶縁性の機能とを有し、材料の全体では半導体としての機能を有する。導電性の機能と絶縁性の機能とを分離させることで、双方の機能を最大限に高めることができる。よって、CAC-Osをトランジスタに用いることで、高いオン電流(I_{on})、高い電界効果移動度(μ)、及び良好なスイッチング動作を実現することができる。

10

【0485】

また、CAC-Osを用いたトランジスタは、信頼性が高い。従って、CAC-Osは、表示装置をはじめとするさまざまな半導体装置に最適である。

【0486】

酸化物半導体は、多様な構造をとり、それぞれが異なる特性を有する。本発明の一態様の酸化物半導体は、非晶質酸化物半導体、多結晶酸化物半導体、a-like Os、CAC-Os、nc-Os、CAAC-Osのうち、二種以上を有していてもよい。

20

【0487】

<酸化物半導体を有するトランジスタ>

続いて、上記酸化物半導体をトランジスタに用いる場合について説明する。

【0488】

上記酸化物半導体をトランジスタに用いることで、高い電界効果移動度のトランジスタを実現することができる。また、信頼性の高いトランジスタを実現することができる。

【0489】

トランジスタには、キャリア濃度の低い酸化物半導体を用いることが好ましい。例えば、酸化物半導体のキャリア濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 未満であり、 $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。なお、酸化物半導体膜のキャリア濃度を低くする場合においては、酸化物半導体膜中の不純物濃度を低くし、欠陥準位密度を低くすればよい。本明細書等において、不純物濃度が低く、欠陥準位密度の低いことを高純度真性または実質的に高純度真性と言う。なお、キャリア濃度の低い酸化物半導体を、高純度真性または実質的に高純度真性な酸化物半導体と呼ぶ場合がある。

30

【0490】

また、高純度真性または実質的に高純度真性である酸化物半導体膜は、欠陥準位密度が低い場合、トラップ準位密度も低くなる場合がある。

40

【0491】

また、酸化物半導体のトラップ準位に捕獲された電荷は、消失するまでに要する時間が長く、あたかも固定電荷のように振る舞うことがある。そのため、トラップ準位密度の高い酸化物半導体にチャネル形成領域が形成されるトランジスタは、電気特性が不安定となる場合がある。

【0492】

従って、トランジスタの電気特性を安定にするためには、酸化物半導体中の不純物濃度を低減することが有効である。また、酸化物半導体中の不純物濃度を低減するためには、近接する膜中の不純物濃度も低減することが好ましい。不純物としては、水素、窒素、ア

50

ルカリ金属、アルカリ土類金属、鉄、ニッケル、シリコン等がある。

【0493】

<不純物>

ここで、酸化物半導体中における各不純物の影響について説明する。

【0494】

酸化物半導体において、第14族元素の一つであるシリコンまたは炭素が含まれると、酸化物半導体において欠陥準位が形成される。このため、酸化物半導体におけるシリコンまたは炭素の濃度と、酸化物半導体との界面近傍のシリコンまたは炭素の濃度(二次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry)により得られる濃度)を、 $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、好ましくは $2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする。

【0495】

また、酸化物半導体にアルカリ金属またはアルカリ土類金属が含まれると、欠陥準位を形成し、キャリアを生成する場合がある。従って、アルカリ金属またはアルカリ土類金属が含まれている酸化物半導体を用いたトランジスタはノーマリーオン特性となりやすい。このため、SIMSにより得られる酸化物半導体中のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の濃度を、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、好ましくは $2 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以下にする。

【0496】

また、酸化物半導体において、窒素が含まれると、キャリアである電子が生じ、キャリア濃度が増加し、n型化しやすい。この結果、窒素が含まれている酸化物半導体を半導体に用いたトランジスタはノーマリーオン特性となりやすい。または、酸化物半導体において、窒素が含まれると、トラップ準位が形成される場合がある。この結果、トランジスタの電気特性が不安定となる場合がある。このため、SIMSにより得られる酸化物半導体中の窒素濃度を、 $5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、好ましくは $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下にする。

【0497】

また、酸化物半導体に含まれる水素は、金属原子と結合する酸素と反応して水になるため、酸素欠損を形成する場合がある。該酸素欠損に水素が入ることで、キャリアである電子が生成される場合がある。また、水素の一部が金属原子と結合する酸素と結合して、キャリアである電子を生成することがある。従って、水素が含まれている酸化物半導体を用いたトランジスタはノーマリーオン特性となりやすい。このため、酸化物半導体中の水素はできる限り低減されていることが好ましい。具体的には、酸化物半導体において、SIMSにより得られる水素濃度を、 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、好ましくは $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、より好ましくは $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 未満、さらに好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 未満にする。

【0498】

不純物が十分に低減された酸化物半導体をトランジスタのチャネル形成領域に用いることで、安定した電気特性を付与することができる。

【0499】

本実施の形態は、少なくともその一部を本明細書中に記載する他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することができる。

【0500】

(実施の形態9)

本実施の形態では、本発明の一態様の電子機器について図15乃至図18を用いて説明する。

【0501】

本実施の形態の電子機器は、本発明の一態様の表示装置を有する。本発明の一態様の表示装置は、高精細化、高解像度化、大型化のそれぞれが容易である。したがって、本発明

の一態様の表示装置は、様々な電子機器の表示部に用いることができる。

【0502】

また、本発明の一態様の表示装置は、低いコストで作製できるため、電子機器の製造コストを低減することができる。

【0503】

電子機器としては、例えば、テレビジョン装置、デスクトップ型もしくはノート型のパーソナルコンピュータ、コンピュータ用などのモニタ、デジタルサイネージ、パチンコ機などの大型ゲーム機などの比較的大きな画面を備える電子機器の他、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、デジタルフォトフレーム、携帯電話機、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、などが挙げられる。

10

【0504】

特に、本発明の一態様の表示装置は、精細度を高めることが可能なため、比較的小さな表示部を有する電子機器に好適に用いることができる。このような電子機器としては、例えば腕時計型、ブレスレット型などの情報端末機（ウェアラブル機器）、並びに、ヘッドマウントディスプレイなどのVR向け機器、メガネ型のAR向け機器など、頭部に装着可能なウェアラブル機器等が挙げられる。また、ウェアラブル機器としては、SR向け機器、及び、MR向け機器も挙げられる。

【0505】

本発明の一態様の表示装置は、HD（画素数1280×720）、FHD（画素数1920×1080）、WQHD（画素数2560×1440）、WQXGA（画素数2560×1600）、4K2K（画素数3840×2160）、8K4K（画素数7680×4320）といった極めて高い解像度を有していることが好ましい。特に4K2K、8K4K、又はそれ以上の解像度とすることが好ましい。また、本発明の一態様の表示装置における画素密度（精細度）は、300ppi以上が好ましく、500ppi以上がより好ましく、1000ppi以上がより好ましく、2000ppi以上がより好ましく、3000ppi以上がより好ましく、5000ppi以上がより好ましく、7000ppi以上がさらに好ましい。このように高い解像度または高い精細度を有する表示装置を用いることで、携帯型または家庭用途などのパーソナルユースの電子機器において、臨場感及び奥行き感などをより高めることが可能となる。

20

【0506】

本実施の形態の電子機器は、家屋もしくはビルの内壁もしくは外壁、または、自動車の内装もしくは外装の曲面に沿って組み込むことができる。

30

【0507】

本実施の形態の電子機器は、アンテナを有していてもよい。アンテナで信号を受信することで、表示部で映像及び情報等の表示を行うことができる。また、電子機器がアンテナ及び二次電池を有する場合、アンテナを、非接触電力伝送に用いてもよい。

【0508】

本実施の形態の電子機器は、センサ（力、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、にoinまたは赤外線を検知、検出、または測定する機能を含むもの）を有していてもよい。

40

【0509】

本実施の形態の電子機器は、様々な機能を有することができる。例えば、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示部に表示する機能、タッチパネル機能、カレンダー、日付または時刻などを表示する機能、様々なソフトウェア（プログラム）を実行する機能、無線通信機能、記録媒体に記録されているプログラムまたはデータを読み出す機能等を有することができる。

【0510】

図15（A）に示す電子機器6500は、スマートフォンとして用いることのできる携帯情報端末機である。

50

【 0 5 1 1 】

電子機器 6 5 0 0 は、筐体 6 5 0 1、表示部 6 5 0 2、電源ボタン 6 5 0 3、ボタン 6 5 0 4、スピーカ 6 5 0 5、マイク 6 5 0 6、カメラ 6 5 0 7、及び光源 6 5 0 8 等を有する。表示部 6 5 0 2 はタッチパネル機能を備える。

【 0 5 1 2 】

表示部 6 5 0 2 に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。

【 0 5 1 3 】

図 1 5 (B) は、筐体 6 5 0 1 のマイク 6 5 0 6 側の端部を含む断面概略図である。

【 0 5 1 4 】

筐体 6 5 0 1 の表示面側には透光性を有する保護部材 6 5 1 0 が設けられ、筐体 6 5 0 1 と保護部材 6 5 1 0 に囲まれた空間内に、表示パネル 6 5 1 1、光学部材 6 5 1 2、タッチセンサパネル 6 5 1 3、プリント基板 6 5 1 7、バッテリー 6 5 1 8 等が配置されている。 10

【 0 5 1 5 】

保護部材 6 5 1 0 には、表示パネル 6 5 1 1、光学部材 6 5 1 2、及びタッチセンサパネル 6 5 1 3 が接着層（図示しない）により固定されている。

【 0 5 1 6 】

表示部 6 5 0 2 よりも外側の領域において、表示パネル 6 5 1 1 の一部が折り返されており、当該折り返された部分に F P C 6 5 1 5 が接続されている。F P C 6 5 1 5 には、I C 6 5 1 6 が実装されている。F P C 6 5 1 5 は、プリント基板 6 5 1 7 に設けられた 20 端子に接続されている。

【 0 5 1 7 】

表示パネル 6 5 1 1 には本発明の一態様のフレキシブルディスプレイ（可撓性を有する表示装置）を適用することができる。そのため、極めて軽量の電子機器を実現できる。また、表示パネル 6 5 1 1 が極めて薄いため、電子機器の厚さを抑えつつ、大容量のバッテリー 6 5 1 8 を搭載することもできる。また、表示パネル 6 5 1 1 の一部を折り返して、画素部の裏側に F P C 6 5 1 5 との接続部を配置することにより、狭額縁の電子機器を実現できる。

【 0 5 1 8 】

図 1 6 (A) にテレビジョン装置の一例を示す。テレビジョン装置 7 1 0 0 は、筐体 7 1 0 1 に表示部 7 0 0 0 が組み込まれている。ここでは、スタンド 7 1 0 3 により筐体 7 1 0 1 を支持した構成を示している。 30

【 0 5 1 9 】

表示部 7 0 0 0 に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。

【 0 5 2 0 】

図 1 6 (A) に示すテレビジョン装置 7 1 0 0 の操作は、筐体 7 1 0 1 が備える操作スイッチ、及び、別体のリモコン操作機 7 1 1 1 により行うことができる。または、表示部 7 0 0 0 にタッチセンサを備えていてもよく、指等で表示部 7 0 0 0 に触れることでテレビジョン装置 7 1 0 0 を操作してもよい。リモコン操作機 7 1 1 1 は、当該リモコン操作機 7 1 1 1 から出力する情報を表示する表示部を有していてもよい。リモコン操作機 7 1 1 1 が備える操作キーまたはタッチパネルにより、チャンネル及び音量の操作を行うことができ、表示部 7 0 0 0 に表示される映像を操作することができる。 40

【 0 5 2 1 】

なお、テレビジョン装置 7 1 0 0 は、受信機及びモデムなどを備えた構成とする。受信機により一般のテレビ放送の受信を行うことができる。また、モデムを介して有線または無線による通信ネットワークに接続することにより、一方向（送信者から受信者）または双方向（送信者と受信者間、あるいは受信者間同士など）の情報通信を行うことも可能である。

【 0 5 2 2 】

図 1 6 (B) に、ノート型パーソナルコンピュータの一例を示す。ノート型パーソナル 50

コンピュータ 7200 は、筐体 7211、キーボード 7212、ポインティングデバイス 7213、外部接続ポート 7214 等を有する。筐体 7211 に、表示部 7000 が組み込まれている。

【0523】

表示部 7000 に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。

【0524】

図 16 (C) 及び図 16 (D) に、デジタルサイネージの一例を示す。

【0525】

図 16 (C) に示すデジタルサイネージ 7300 は、筐体 7301、表示部 7000、及びスピーカ 7303 等を有する。さらに、LED ランプ、操作キー（電源スイッチ、または操作スイッチを含む）、接続端子、各種センサ、マイクロフォン等を有することができる。

10

【0526】

図 16 (D) は円柱状の柱 7401 に取り付けられたデジタルサイネージ 7400 である。デジタルサイネージ 7400 は、柱 7401 の曲面に沿って設けられた表示部 7000 を有する。

【0527】

図 16 (C) 及び図 16 (D) において、表示部 7000 に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。

【0528】

表示部 7000 が広いほど、一度に提供できる情報量を増やすことができる。また、表示部 7000 が広いほど、人の目につきやすく、例えば、広告の宣伝効果を高めることができる。

20

【0529】

表示部 7000 にタッチパネルを適用することで、表示部 7000 に画像または動画を表示するだけでなく、使用者が直感的に操作することができ、好ましい。また、路線情報もしくは交通情報などの情報を提供するための用途に用いる場合には、直感的な操作によりユーザビリティを高めることができる。

【0530】

また、図 16 (C) 及び図 16 (D) に示すように、デジタルサイネージ 7300 またはデジタルサイネージ 7400 は、ユーザが所持するスマートフォン等の情報端末機 7311 または情報端末機 7411 と無線通信により連携可能であることが好ましい。例えば、表示部 7000 に表示される広告の情報を、情報端末機 7311 または情報端末機 7411 の画面に表示させることができる。また、情報端末機 7311 または情報端末機 7411 を操作することで、表示部 7000 の表示を切り替えることができる。

30

【0531】

また、デジタルサイネージ 7300 またはデジタルサイネージ 7400 に、情報端末機 7311 または情報端末機 7411 の画面を操作手段（コントローラ）としたゲームを実行させることもできる。これにより、不特定多数のユーザが同時にゲームに参加し、楽しむことができる。

40

【0532】

図 17 (A) は、ファインダー 8100 を取り付けた状態のカメラ 8000 の外観を示す図である。

【0533】

カメラ 8000 は、筐体 8001、表示部 8002、操作ボタン 8003、シャッターボタン 8004 等を有する。またカメラ 8000 には、着脱可能なレンズ 8006 が取り付けられている。なお、カメラ 8000 は、レンズ 8006 と筐体とが一体となっていてよい。

【0534】

カメラ 8000 は、シャッターボタン 8004 を押す、またはタッチパネルとして機能

50

する表示部 8 0 0 2 をタッチすることにより撮像することができる。

【 0 5 3 5 】

筐体 8 0 0 1 は、電極を有するマウントを有し、ファインダー 8 1 0 0 のほか、ストロボ装置等を接続することができる。

【 0 5 3 6 】

ファインダー 8 1 0 0 は、筐体 8 1 0 1、表示部 8 1 0 2、ボタン 8 1 0 3 等を有する。

【 0 5 3 7 】

筐体 8 1 0 1 は、カメラ 8 0 0 0 のマウントと係合するマウントにより、カメラ 8 0 0 0 に取り付けられている。ファインダー 8 1 0 0 はカメラ 8 0 0 0 から受信した映像等を表示部 8 1 0 2 に表示させることができる。

【 0 5 3 8 】

ボタン 8 1 0 3 は、電源ボタン等としての機能を有する。

【 0 5 3 9 】

カメラ 8 0 0 0 の表示部 8 0 0 2、及びファインダー 8 1 0 0 の表示部 8 1 0 2 に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。なお、ファインダーが内蔵されたカメラ 8 0 0 0 であってもよい。

【 0 5 4 0 】

図 1 7 (B) は、ヘッドマウントディスプレイ 8 2 0 0 の外観を示す図である。

【 0 5 4 1 】

ヘッドマウントディスプレイ 8 2 0 0 は、装着部 8 2 0 1、レンズ 8 2 0 2、本体 8 2 0 3、表示部 8 2 0 4、ケーブル 8 2 0 5 等を有している。また装着部 8 2 0 1 には、バッテリー 8 2 0 6 が内蔵されている。

【 0 5 4 2 】

ケーブル 8 2 0 5 は、バッテリー 8 2 0 6 から本体 8 2 0 3 に電力を供給する。本体 8 2 0 3 は無線受信機等を備え、受信した映像情報を表示部 8 2 0 4 に表示させることができる。また、本体 8 2 0 3 はカメラを備え、使用者の眼球またはまぶたの動きの情報を入力手段として用いることができる。

【 0 5 4 3 】

また、装着部 8 2 0 1 には、使用者に触れる位置に、使用者の眼球の動きに伴って流れる電流を検知可能な複数の電極が設けられ、視線を認識する機能を有していてもよい。また、当該電極に流れる電流により、使用者の脈拍をモニタする機能を有していてもよい。また、装着部 8 2 0 1 には、温度センサ、圧力センサ、加速度センサ等の各種センサを有していてもよく、使用者の生体情報を表示部 8 2 0 4 に表示する機能、使用者の頭部の動きに合わせて表示部 8 2 0 4 に表示する映像を変化させる機能などを有していてもよい。

【 0 5 4 4 】

表示部 8 2 0 4 に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。

【 0 5 4 5 】

図 1 7 (C) 乃至図 1 7 (E) は、ヘッドマウントディスプレイ 8 3 0 0 の外観を示す図である。ヘッドマウントディスプレイ 8 3 0 0 は、筐体 8 3 0 1 と、表示部 8 3 0 2 と、バンド状の固定具 8 3 0 4 と、一対のレンズ 8 3 0 5 と、を有する。

【 0 5 4 6 】

使用者は、レンズ 8 3 0 5 を通して、表示部 8 3 0 2 の表示を視認することができる。なお、表示部 8 3 0 2 を湾曲して配置させると、使用者が高い臨場感を感じることができるため好ましい。また、表示部 8 3 0 2 の異なる領域に表示された別の画像を、レンズ 8 3 0 5 を通して視認することで、視差を用いた 3 次元表示等を行うこともできる。なお、表示部 8 3 0 2 を 1 つ設ける構成に限られず、表示部 8 3 0 2 を 2 つ設け、使用者の片方の目につき 1 つの表示部を配置してもよい。

【 0 5 4 7 】

表示部 8 3 0 2 に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。本発明の一態

10

20

30

40

50

様の表示装置は、極めて高い精細度を実現することも可能である。例えば、図 17 (E) のようにレンズ 8305 を用いて表示を拡大して視認される場合でも、使用者に画素が視認されにくい。つまり、表示部 8302 を用いて、使用者に現実感の高い映像を視認させることができる。

【0548】

図 17 (F) は、ゴーグル型のヘッドマウントディスプレイ 8400 の外観を示す図である。ヘッドマウントディスプレイ 8400 は、一对の筐体 8401 と、装着部 8402 と、緩衝部材 8403 と、を有する。一对の筐体 8401 内には、それぞれ、表示部 8404 及びレンズ 8405 が設けられる。一对の表示部 8404 に互いに異なる画像を表示させることで、視差を用いた 3 次元表示を行うことができる。

10

【0549】

使用者は、レンズ 8405 を通して表示部 8404 を視認することができる。レンズ 8405 はピント調整機構を有し、使用者の視力に応じて位置を調整することができる。表示部 8404 は、正方形または横長の長方形であることが好ましい。これにより、臨場感を高めることができる。

【0550】

装着部 8402 は、使用者の顔のサイズに応じて調整でき、かつ、ずれ落ちることのないよう、可塑性及び弾性を有することが好ましい。また、装着部 8402 の一部は、骨伝導イヤフォンとして機能する振動機構を有していることが好ましい。これにより、別途イヤフォン、スピーカなどの音響機器を必要とせず、装着しただけで映像と音声を楽しむことができる。なお、筐体 8401 内に、無線通信により音声データを出力する機能を有していてもよい。

20

【0551】

装着部 8402 と緩衝部材 8403 は、使用者の顔（額、頬など）に接触する部分である。緩衝部材 8403 が使用者の顔と密着することにより、光漏れを防ぐことができ、より没入感を高めることができる。緩衝部材 8403 は、使用者がヘッドマウントディスプレイ 8400 を装着した際に使用者の顔に密着するよう、柔らかな素材を用いることが好ましい。例えばゴム、シリコンゴム、ウレタン、スポンジなどの素材を用いることができる。また、スポンジ等の表面を布、革（天然皮革または合成皮革）、などで覆ったものを用いると、使用者の顔と緩衝部材 8403 との間に隙間が生じにくく光漏れを好適に防ぐことができる。また、このような素材を用いると、肌触りが良いことに加え、寒い季節などに装着した際に、使用者に冷たさを感じさせないため好ましい。緩衝部材 8403 または装着部 8402 などの、使用者の肌に触れる部材は、取り外し可能な構成とすると、クリーニングまたは交換が容易となるため好ましい。

30

【0552】

図 18 (A) 乃至図 18 (F) に示す電子機器は、筐体 9000、表示部 9001、スピーカ 9003、操作キー 9005（電源スイッチ、または操作スイッチを含む）、接続端子 9006、センサ 9007（力、変位、位置、速度、加速度、角速度、回転数、距離、光、液、磁気、温度、化学物質、音声、時間、硬度、電場、電流、電圧、電力、放射線、流量、湿度、傾度、振動、にのみまたは赤外線を検知、検出、または測定する機能を含むもの）、マイクロフォン 9008、等を有する。

40

【0553】

図 18 (A) 乃至図 18 (F) に示す電子機器は、様々な機能を有する。例えば、様々な情報（静止画、動画、テキスト画像など）を表示部に表示する機能、タッチパネル機能、カレンダー、日付または時刻などを表示する機能、様々なソフトウェア（プログラム）によって処理を制御する機能、無線通信機能、記録媒体に記録されているプログラムまたはデータを読み出して処理する機能、等を有することができる。なお、電子機器の機能はこれらに限られず、様々な機能を有することができる。電子機器は、複数の表示部を有していてもよい。また、電子機器にカメラ等を設け、静止画または動画を撮影し、記録媒体（外部またはカメラに内蔵）に保存する機能、撮影した画像を表示部に表示する機能、等

50

を有していてもよい。

【0554】

表示部9001に、本発明の一態様の表示装置を適用することができる。

【0555】

図18(A)乃至図18(F)に示す電子機器の詳細について、以下説明を行う。

【0556】

図18(A)は、携帯情報端末9101を示す斜視図である。携帯情報端末9101は、例えばスマートフォンとして用いることができる。なお、携帯情報端末9101は、スピーカ9003、接続端子9006、センサ9007等を設けてもよい。また、携帯情報端末9101は、文字及び画像情報をその複数の面に表示することができる。図18(A)では3つのアイコン9050を表示した例を示している。また、破線の矩形で示す情報9051を表示部9001の他の面に表示することもできる。情報9051の一例としては、電子メール、SNS、電話などの着信の通知、電子メール、SNSなどの題名、送信者名、日時、時刻、バッテリーの残量、アンテナ受信の強度などがある。または、情報9051が表示されている位置にはアイコン9050などを表示してもよい。

10

【0557】

図18(B)は、携帯情報端末9102を示す斜視図である。携帯情報端末9102は、表示部9001の3面以上に情報を表示する機能を有する。ここでは、情報9052、情報9053、情報9054がそれぞれ異なる面に表示されている例を示す。例えば使用者は、洋服の胸ポケットに携帯情報端末9102を収納した状態で、携帯情報端末9102の上方から観察できる位置に表示された情報9053を確認することもできる。使用者は、携帯情報端末9102をポケットから取り出すことなく表示を確認し、例えば電話を受けるか否かを判断できる。

20

【0558】

図18(C)は、腕時計型の携帯情報端末9200を示す斜視図である。携帯情報端末9200は、例えばスマートウォッチ(登録商標)として用いることができる。また、表示部9001はその表示面が湾曲して設けられ、湾曲した表示面に沿って表示を行うことができる。また、携帯情報端末9200を、例えば無線通信可能なヘッドセットと相互通信させることによって、ハンズフリーで通話することもできる。また、携帯情報端末9200は、接続端子9006により、他の情報端末と相互にデータ伝送を行うこと、及び、充電を行うこともできる。なお、充電動作は無線給電により行ってもよい。

30

【0559】

図18(D)乃至図18(F)は、折り畳み可能な携帯情報端末9201を示す斜視図である。また、図18(D)は携帯情報端末9201を展開した状態、図18(F)は折り畳んだ状態、図18(E)は図18(D)と図18(F)の一方から他方に変化する途中の状態の斜視図である。携帯情報端末9201は、折り畳んだ状態では可搬性に優れ、展開した状態では継ぎ目のない広い表示領域により表示の一覧性に優れる。携帯情報端末9201が有する表示部9001は、ヒンジ9055によって連結された3つの筐体9000に支持されている。例えば、表示部9001は、曲率半径0.1mm以上150mm以下で曲げることができる。

40

【0560】

本実施の形態で例示した構成例、及びそれらに対応する図面等は、少なくともその一部を他の構成例、または図面等と適宜組み合わせることができる。

【0561】

本実施の形態は、少なくともその一部を本明細書中に記載する他の実施の形態と適宜組み合わせる実施することができる。

【実施例1】

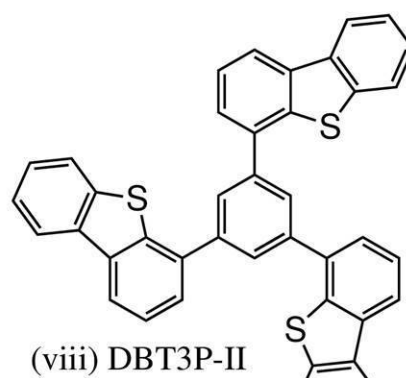
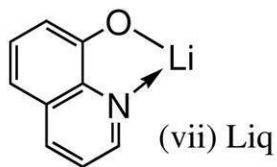
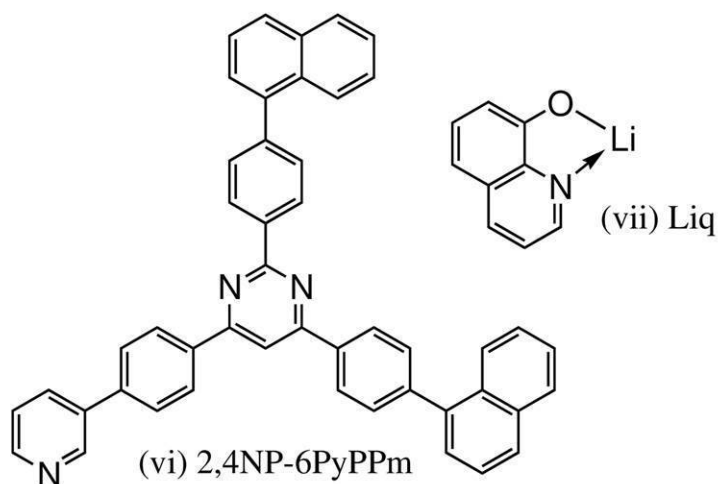
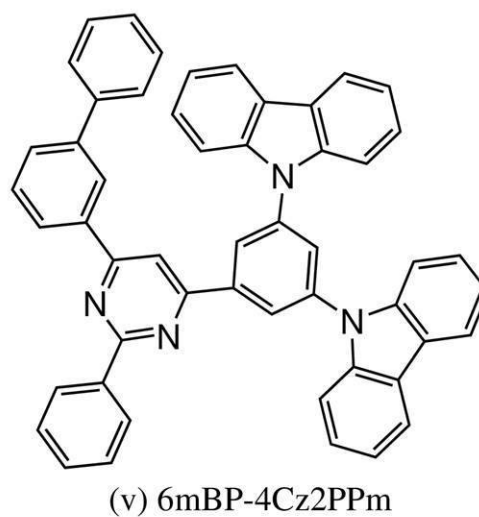
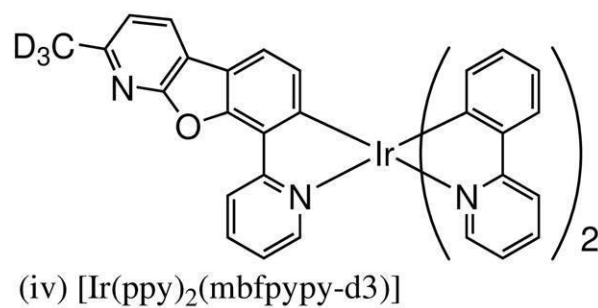
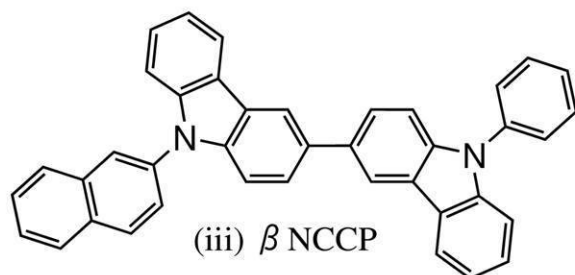
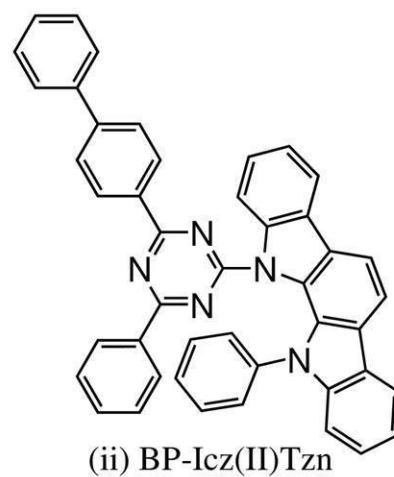
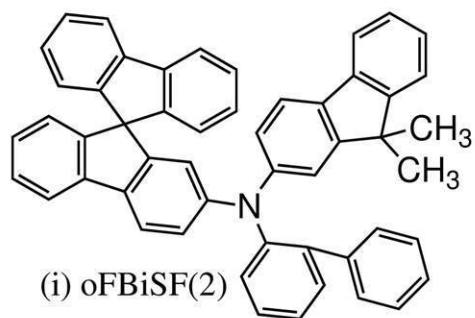
【0562】

本実施例では、本発明の一態様の発光デバイスについて詳しく説明する。本実施例で用いた代表的な有機化合物の構造式を以下に示す。

50

【 0 5 6 3 】

【 化 4 】



【 0 5 6 4 】

10

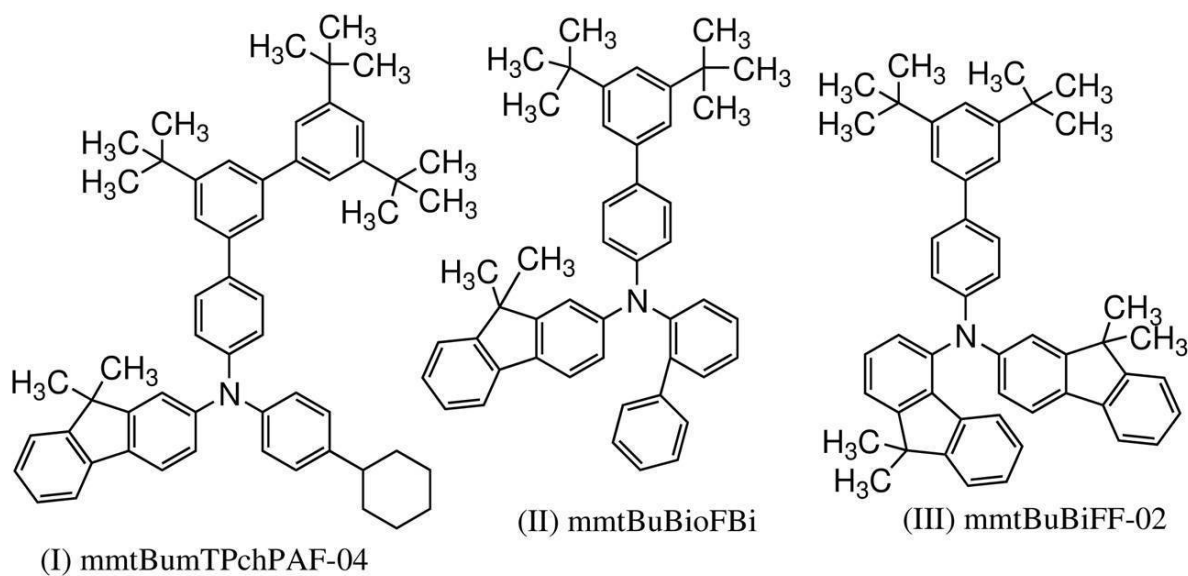
20

30

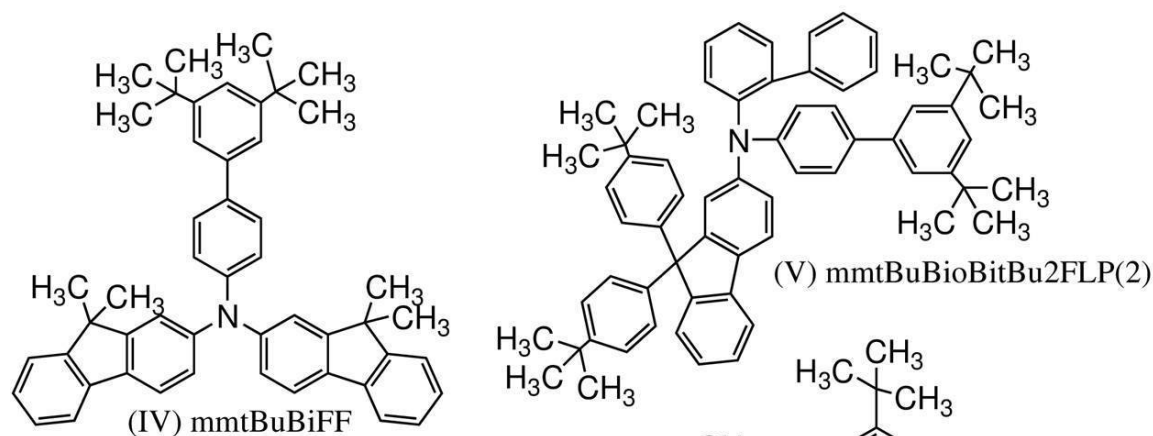
40

50

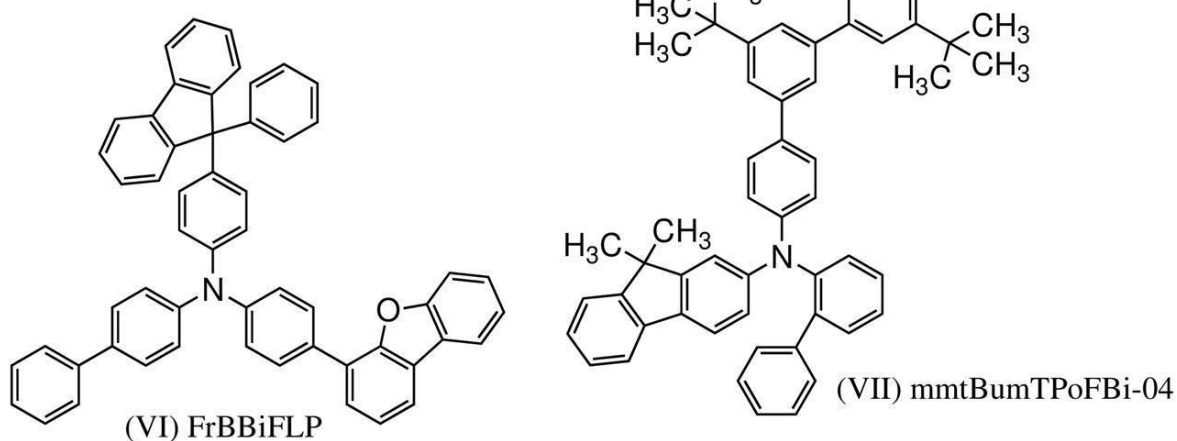
【化 5】



10



20



30

40

【 0 5 6 5 】

(発光デバイスD1の作製方法)

反射電極として、銀 (Ag) をスパッタリング法により、100 nmの膜厚で成膜した後、透明電極として酸化珪素を含むインジウム錫酸化物 (ITO) をスパッタリング法により、10 nmの膜厚で成膜して第1の電極101を形成した。なお、その電極面積は4 mm² (2 mm × 2 mm) とした。なお、ITOは透明電極であり、陽極として機能する。また、上記反射電極と合わせて第1の電極101とみなすことができる。

【 0 5 6 6 】

次に、基板上に発光デバイスを形成するための前処理として、基板表面を水で洗浄し、2

50

00 で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0567】

その後、 10^{-4} Pa程度まで内部が減圧された真空蒸着装置に基板を導入し、真空蒸着装置内の加熱室において、170 で30分間の真空焼成を行った後、基板を30分程度放冷した。

【0568】

次に、第1の電極101が形成された面が下方となるように、第1の電極101が形成された基板を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定し、第1の電極101上に、抵抗加熱を用いた蒸着法により、上記構造式(i)で表されるN-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-(9,9'-ジメチルフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビ
[9H-フルオレン]-2-アミン(略称: oFBiSF(2))と分子量672でフッ素を含む電子アクセプタ材料(OC HD-003)とを、重量比で1:0.04(=oFBiSF(2):OC HD-003)となるように10nm共蒸着して正孔注入層111を形成した。 10

【0569】

次に、正孔注入層111上に、oFBiSF(2)を膜厚120nmとなるように蒸着し第1の正孔輸送層を形成し、その後、上記構造式(I)で表されるN-(3',5',5''-トリ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-4-イル)-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9'-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称: mmtBumTPchPAF-04)を膜厚40nmとなるように成膜して第2の正孔
輸送層を作製した。なお、第2の正孔輸送層は電子ブロック層としても機能する。 20

【0570】

また、第2の正孔輸送層上に、上記構造式(ii)で表される11-(4-[1,1'-ビフェニル]-4-イル-6-フェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-11,12-ジヒドロ-12-フェニル-インドロ[2,3-a]カルバゾール(略称: BP-Icz(II)Tzn)と上記構造式(iii)で表される9-(2-ナフチル)-9'-フェニル-9H,9'H-3,3'-ビカルバゾール(略称: NCCP)と、上記構造式(iv)で表される[2-d3-メチル-(2-ピリジニル-N)ベンゾフロ[2,3-b]ピリジン-C]ビス[2-(2-ピリジニル-N)フェニル-C]イリジウム(III)(略称: Ir(ppy)₂(mbfppy)₂-d3)を重量比で0.5
:0.5:0.1(=BP-Icz(II)Tzn:NCCP:Ir(ppy)₂(mbfppy)₂-d3)、膜厚40nmとなるように共蒸着して発光層113を形成した。 30

【0571】

続いて、発光層113上に、上記構造式(v)で表される6-(1,1'-ビフェニル-3-イル)-4-[3,5-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]-2-フェニルピリミジン(略称: 6mBP-4Cz2PPm)を膜厚10nmとなるように成膜して正孔ブロック層を形成した。

【0572】

その後、上記構造式(vi)で表される2,4-ビス[4-(1-ナフチル)フェニル]-6-[4-(ピリジン-3イル)フェニル]ピリミジン(略称: 2,4NP-6PyPPm2)と、上記構造式(vii)で表される8-キノリノラト-リチウム(略称: Liq)とを重量比で0.5:0.5(=2,4NP-6PyPPm2:Liq)、膜厚25nmとなるように共蒸着して電子輸送層114を形成した。 40

【0573】

電子輸送層114を形成した後、フッ化リチウム(LiF)を、1nm蒸着して電子注入層115を形成し、最後に、銀(Ag)とマグネシウム(Mg)とを体積比10:1、膜厚15nmとなるように共蒸着することで第2の電極102を形成して発光デバイスD1を作製した。なお、第2の電極102は光を反射する機能と光を透過する機能とを有する半透過・半反射電極であり、本実施例の発光デバイスは第2の電極102から光を取り出 50

すトップエミッション型の素子である。また、第2の電極102上には上記構造式(v i i i)で表される4, 4', 4'' - (ベンゼン - 1, 3, 5 - トリイル)トリ(ジベンゾチオフェン)(略称: D B T 3 P - I I)を70 nm蒸着してキャップ層を形成し、取出し効率を向上させている。

【0574】

(発光デバイスD2の作製方法)

発光デバイスD2は、発光デバイスD1における第1の正孔輸送層の膜厚を125 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(I I)で表されるN - 3', 5' - ジターシャリーブチル - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル - N - 1, 1' - ビフェニル - 2 - イル - 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン(略称: m m t B u B i o F B i)で構成した他は、発光デバイスD1と同様に作製した。

【0575】

(発光デバイスD3の作製方法)

発光デバイスD3は、発光デバイスD1における第1の正孔輸送層の膜厚を125 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(I I I)で表されるN - (3', 5', - ジ - t e r t - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - N - (9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 4 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン(略称: m m t B u B i F F - 02)で構成した他は発光デバイスD1と同様に作製した。

【0576】

(発光デバイスD4の作製方法)

発光デバイスD4は、発光デバイスD1における第1の正孔輸送層の膜厚を125 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(I V)で表されるN - (3', 5', - ジ - t e r t - ブチル - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル) - ピス(9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン) - 2, 2' - アミン(略称: m m t B u B i F F)で構成した他は発光デバイスD1と同様に作製した。

【0577】

(発光デバイスD5の作製方法)

発光デバイスD5は、発光デバイスD1における第1の正孔輸送層の膜厚を125 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(V)で表されるN - (1, 1' - ビフェニル - 2 - イル) - N - [(3', 5' - ジ - t e r t - ブチル) - 1, 1' - ビフェニル - 4 - イル] - 9, 9 - ピス(4 - t e r t - ブチルフェニル) - 9 H - フルオレン - 2 - アミン(略称: m m t B u B i o B i t B u 2 F L P (2))で構成した他は発光デバイスD1と同様に作製した。

【0578】

(発光デバイスC D 1の作製方法)

発光デバイスC D 1は、発光デバイスD1における第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(V I)で表されるN - [4 - (4 - ジベンゾフラニル)フェニル] - N - [4 - (9 - フェニル - 9 H - フルオレン - 9 - イル)フェニル] - [1, 1' - ビフェニル] - 4 - アミン(略称: F r B B i F L P)で構成した他は、発光デバイスD1と同様に作製した。

【0579】

(発光デバイスC D 2の作製方法)

発光デバイスC D 2は、発光デバイスD1における第1の正孔輸送層の膜厚を125 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(V I I)で表されるN - (3', 5', 5'' - トリ - t e r t - ブチル - 1, 1' : 3', 1'' - ターフェニル - 4 - イル) - N - (1, 1' - ビフェニル - 2 - イル) - 9, 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン(略称: m m t B u m T P o F B i - 04)で構成した他は、発光デバイスD1と同様に作製した。

【0580】

上記発光デバイスの素子構造および電子ブロック層に用いた材料の G S P _ s l o p e を以下の表にまとめる。

【 0 5 8 1 】

【 表 3 】

		膜厚 (nm)	構成
キャップ層		70	DBT3P-II
第2の電極		15	Ag:Mg (10:1)
電子注入層		1	LiF
電子輸送層		25	2,4NP-6PyPPm: Liq (0.5:0.5)
正孔ブロック層		10	6mBP-4Cz2PPm
発光層		40	BP-Icz(II)Tzn: β NCCP: Ir(ppy) ₂ (mbfpypy-d3) (0.5:0.5:0.10)
電子ブロック層		40	*2
正孔輸送層		*1	oFBiSF(2)
正孔注入層		10	oFBiSF(2): OCHD-003 (1:0.04)
第1の 電極	透明電極	10	ITSO
	反射電極	100	Ag

10

20

【 0 5 8 2 】

【 表 4 】

発光 デバイス	*1	*2	GSP (mV/nm)	屈折率		LUMO (eV)
				530nm	633nm	
D1	120	mmtBumTPchPAF-04	33.9	1.68	1.65	-2.00
D2	125	mmtBuBioFBI	25.5	1.69	1.66	-2.10
D3	125	mmtBuBiFF-02	27.2	1.68	1.65	-2.01
D4	125	mmtBuBiFF	39.7	1.73	1.70	-2.20
D5	125	mmtBuBioBitBu2FLP(2)	37.3	1.67	1.65	-1.90
CD1	120	FrBBiFLP	12.8	1.82	1.78	-2.24
CD2	125	mmtBumTPoFBI-04	16.7	1.69	1.66	-2.00

30

【 0 5 8 3 】

表 4 より、発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5 は、G S P _ s l o p e が 2 0 以上である輸送材料を電子ブロック層に用いた発光デバイス、発光デバイス C D 1、発光デバイス C D 2 は、G S P _ s l o p e が 2 0 以下の輸送材料を用いた発光デバイスであることがわかる。なお、電子ブロック層は、正孔輸送層の一部であるとみなすことも可能である。

40

【 0 5 8 4 】

また、発光層を構成する材料の中で B P - I c z (I I) T z n は L U M O 準位が最も低く、- 2 . 9 9 e V を示していた。発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5 の電子ブロック材料の L U M O 準位は - 2 . 9 9 e V よりもいずれも 0 . 5 e V 以上高い値を示しており、発光デバイス D 1 乃至発光デバイス D 5 は十分な電子ブロック性能を有する構成となっている。

50

【 0 5 8 5 】

上記発光デバイスを、窒素雰囲気中のグローブボックス内において、大気に曝されないようにガラス基板により封止する作業（シール材を素子の周囲に塗布し、封止時にUV処理、80℃にて1時間熱処理）を行った後、初期特性について測定を行った。なお、発光デバイスを作製したガラス基板に、取出し効率向上のための特別な措置は行っていない。

【 0 5 8 6 】

上記各発光デバイスの輝度 - 電流密度特性を図 1 9 に、電流効率 - 輝度特性を図 2 0 に、輝度 - 電圧特性を図 2 1 に、電流密度 - 電圧特性を図 2 2 に、外部量子効率 - 輝度特性を図 2 3 に、パワー効率 - 輝度特性を図 2 4 に、発光スペクトルを図 2 5 に示す。また、各発光デバイスの 1000 cd/m² 付近における主要な特性を表 5 に示す。なお、輝度、CIE色度および発光スペクトルの測定には分光放射輝度計（トプコン社製、SR-UL1R）を用い、常温で測定した。また、外部量子効率は、測定した輝度と発光スペクトルを用い、配光特性がランバーシアン型であると仮定し算出した参考値である。

10

【 0 5 8 7 】

【表 5】

発光 デバイス	電圧 (V)	電流 (mA)	電流密度 (mA/cm ²)	色度 x	色度 y	電流効率 (cd/A)	パワー効率 (lm/W)	外部量子 効率(%)
D1	2.6	0.02	0.6	0.24	0.72	176.3	213	42
D2	2.6	0.03	0.7	0.25	0.71	175.5	212	42
D3	2.6	0.02	0.6	0.25	0.72	175.8	212	42
D4	2.6	0.03	0.6	0.24	0.72	173.4	210	41
D5	2.6	0.02	0.6	0.25	0.71	178.2	215	42
CD1	2.9	0.02	0.5	0.25	0.71	165.6	179	39
CD2	2.8	0.03	0.7	0.26	0.70	172.7	194	41

20

【 0 5 8 8 】

図 1 9 乃至図 2 5 および表 5 より、GSP_slope が 20 以上である輸送材料を電子ブロック層に用いた発光デバイス D 1 乃至 D 5 は、20 以下の輸送材料を用いた発光デバイス C D 1、発光デバイス C D 2 と比較して駆動電圧が低く、発光効率の高い、良好な特性を備えた発光デバイスであることがわかった。

30

【実施例 2】

【 0 5 8 9 】

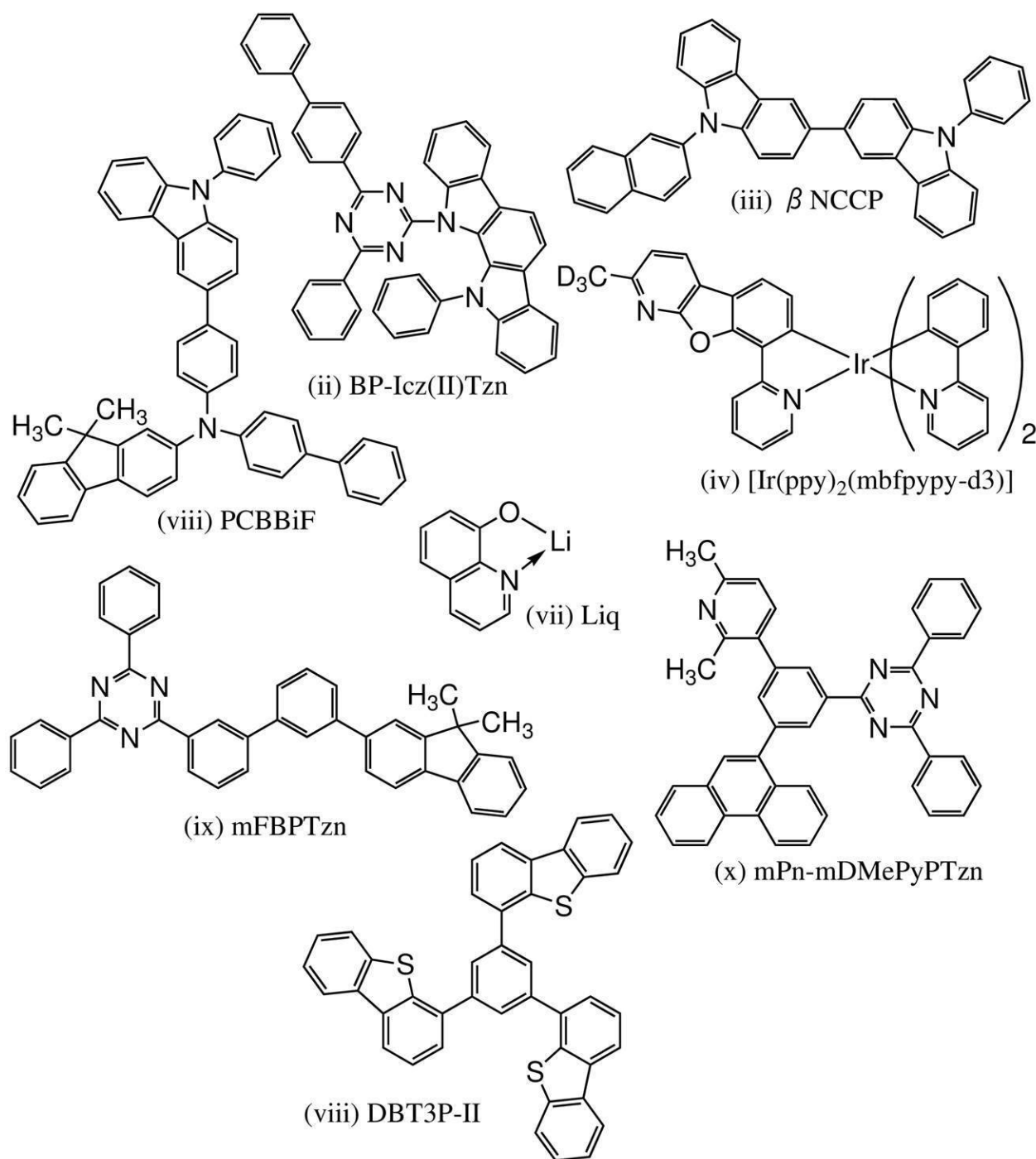
本実施例では、本発明の一態様の発光デバイスについて詳しく説明する。本実施例で用いた代表的な有機化合物の構造式を以下に示す。

【 0 5 9 0 】

40

50

【 化 6 】



10

20

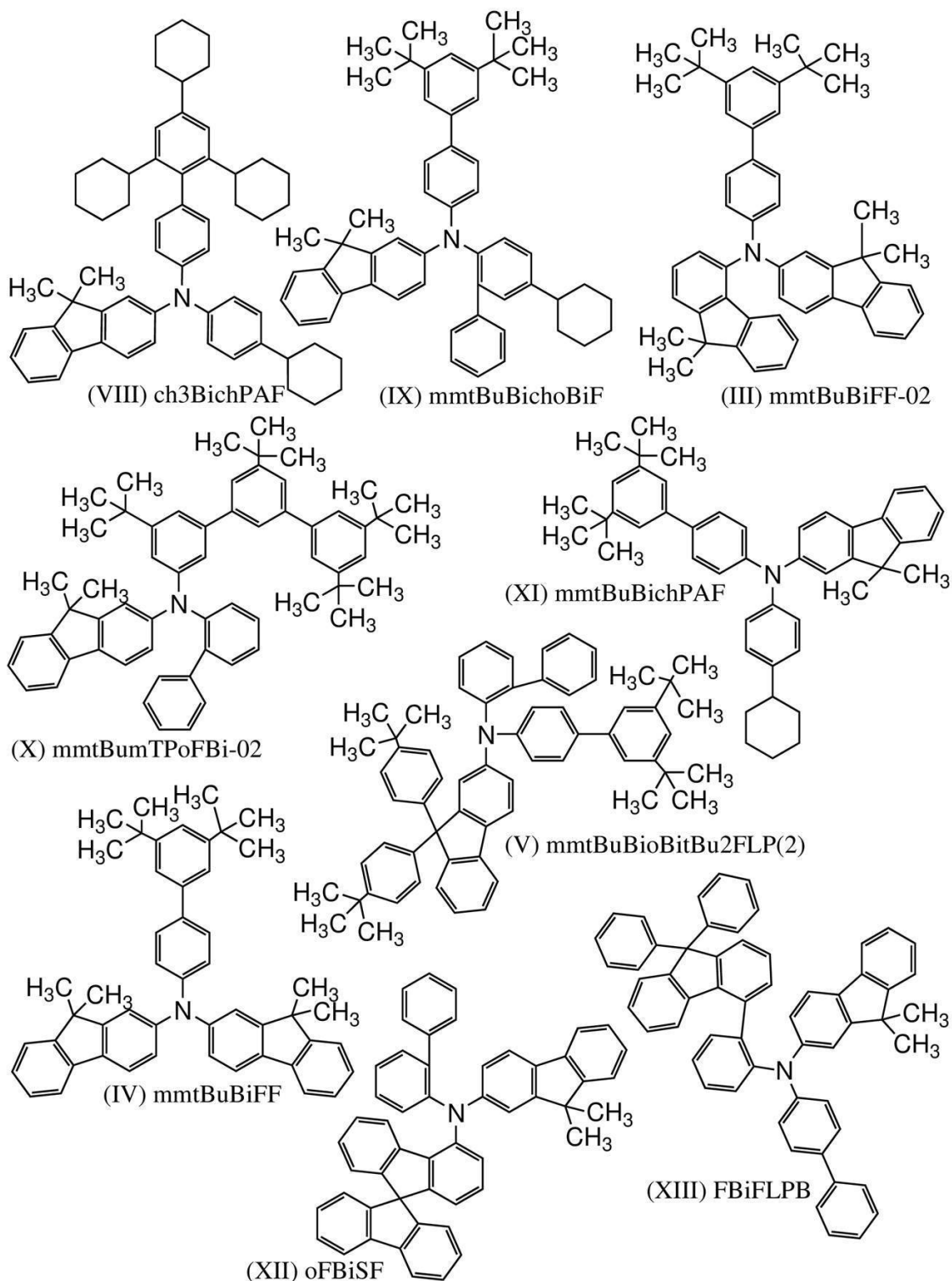
30

40

50

【 0 5 9 1 】

【化 7】



10

20

30

40

【 0 5 9 2 】

(発光デバイス D 1 1 の作製方法)

反射電極として、銀 (A g) をスパッタリング法により、100 nm の膜厚で成膜した後、透明電極として酸化珪素を含むインジウム錫酸化物 (I T S O) をスパッタリング法により、10 nm の膜厚で成膜して第 1 の電極 1 0 1 を形成した。なお、その電極面積は 4 mm² (2 mm × 2 mm) とした。なお、I T S O は透明電極であり、上記反射電極と合わせて第 1 の電極 1 0 1 とみなすことができる。

【 0 5 9 3 】

次に、基板上に発光デバイスを形成するための前処理として、基板表面を水で洗浄し、 2

50

00 で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0594】

その後、 1.0×10^{-4} Pa程度まで内部が減圧された真空蒸着装置に基板を導入し、真空蒸着装置内の加熱室において、170 で30分間の真空焼成を行った後、基板を30分程度放冷した。

【0595】

次に、第1の電極101が形成された面が下方となるように、第1の電極101が形成された基板を真空蒸着装置内に設けられた基板ホルダーに固定し、第1の電極101上に、抵抗加熱を用いた蒸着法により、上記構造式(viii)で表されるN-(1,1'-ビフェニル-4-イル)-N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)フェニル]-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称:PCBBiF)と分子量672でフッ素を含む電子アクセプタ材料(OC HD-003)とを、重量比で1:0.04(=PCBBiF:OC HD-003)となるように10nm共蒸着して正孔注入層111を形成した。

10

【0596】

次に、正孔注入層111上に、PCBBiFを膜厚115nmとなるように蒸着して第1の正孔輸送層112を成膜し、その後、上記構造式(VIII)で表されるN-2',4',6'-トリターシャリーブチル-1,1'-ビフェニル-4-イル-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称:ch3BiChPAF)を膜厚40nmとなるように成膜し、第2の正孔輸送層を形成した。なお第2の正孔輸送層は、電子ブロック層としても機能する。

20

【0597】

また、第2の正孔輸送層上に、上記構造式(ii)で表される11-(4-[1,1'-ビフェニル]-4-イル-6-フェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-11,12-ジヒドロ-12-フェニル-インドロ[2,3-a]カルバゾール(略称:BP-Icz(II)Tzn)と上記構造式(iii)で表される9-(2-ナフチル)-9'-フェニル-9H,9'H-3,3'-ビカルバゾール(略称:NCCP)と、上記構造式(iv)で表される[2-d3-メチル-(2-ピリジニル-N)ベンゾフロ[2,3-b]ピリジン-C]ビス[2-(2-ピリジニル-N)フェニル-C]イリジウム(III)(略称:Ir(ppy)₂(mbfppy)₂-d3)を重量比で0.5:0.5:0.1(=BP-Icz(II)Tzn:NCCP:Ir(ppy)₂(mbfppy)₂-d3)、膜厚40nmとなるように共蒸着して発光層113を形成した。

30

【0598】

続いて、発光層113上に、上記構造式(ix)で表される2-[3'-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-1,1'-ビフェニル-3-イル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(略称:mFBPTzn)を膜厚10nmとなるように成膜して正孔ブロック層を形成した。

【0599】

その後、上記構造式(x)で表される2-[3-(2,6-ジメチル-3-ピリジニル)-5-(9-フェナントレニル)フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(略称:mPn-mDMePyPTzn)と、上記構造式(vii)で表される8-キノリノラト-リチウム(略称:Liq)とを重量比で0.5:0.5(=mPn-mDMePyPTzn:Liq)、膜厚25nmとなるように共蒸着して電子輸送層114を形成した。

40

【0600】

電子輸送層114を形成した後、フッ化リチウム(LiF)を、1nm蒸着して電子注入層115を形成し、最後に、銀(Ag)とマグネシウム(Mg)とを体積比10:1、膜厚15nmとなるように共蒸着することで第2の電極102を形成して発光デバイスD11を作製した。なお、第2の電極102は光を反射する機能と光を透過する機能とを有す

50

る半透過・半反射電極であり、本実施例の発光デバイスは第2の電極102から光を取り出すトップエミッション型の素子である。また、第2の電極102上には上記構造式(v i i i)で表される4, 4', 4''-(ベンゼン-1, 3, 5-トリイル)トリ(ジベンゾチオフェン)(略称: D B T 3 P - I I)を70 nm蒸着してキャップ層を形成し、取出し効率を向上させている。

【0601】

(発光デバイスD12の作製方法)

発光デバイスD12は、発光デバイスD11における第1の正孔輸送層の膜厚を110 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(I X)で表されるN-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-4-イル)-N-(5-シクロヘキシル-1, 1'-ビフェニル-2-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称: m m t B u B i c h o B i F)で構成した他は、発光デバイスD11と同様に作製した。

【0602】

(発光デバイスD13の作製方法)

発光デバイスD13は、発光デバイスD11における第1の正孔輸送層の膜厚を110 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(I I I)で表されるN-(3', 5', -ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-4-イル)-N-(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-4-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称: m m t B u B i F F - 0 2)で構成した他は発光デバイスD11と同様に作製した。

【0603】

(発光デバイスD14の作製方法)

発光デバイスD14は、発光デバイスD11における第1の正孔輸送層の膜厚を110 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(X)で表されるN-(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-N-(3, 3'', 5', 5''-テトラ-tert-ブチル-1, 1': 3', 1''-ターフェニル-5-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称: m m t B u m T P o F B i - 0 2)で構成した他は発光デバイスD11と同様に作製した。

【0604】

(発光デバイスD15の作製方法)

発光デバイスD15は、発光デバイスD11における第1の正孔輸送層の膜厚を110 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(X I)で表されるN-[(3', 5'-ジターシャリーブチル)-1, 1'-ビフェニル-4-イル]-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称: m m t B u B i c h P A F)で構成した他は発光デバイスD11と同様に作製した。

【0605】

(発光デバイスD16の作製方法)

発光デバイスD16は、発光デバイスD11における第1の正孔輸送層の膜厚を120 nmとし、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(V)で表されるN-(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-N-[(3', 5'-ジ-tert-ブチル)-1, 1'-ビフェニル-4-イル]-9, 9-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9H-フルオレン-2-アミン(略称: m m t B u B i o B i t B u 2 F L P (2))で構成した他は発光デバイスD11と同様に作製した。

【0606】

(発光デバイスD17の作製方法)

発光デバイスD17は、第2の正孔輸送層(電子ブロック層)を上記構造式(I V)で表されるN-(3', 5', -ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-4-イル)-ビス(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン)-2, 2'-アミン(略称: m m t B u B i F F)で構成した他は発光デバイスD11と同様に作製した。

【 0 6 0 7 】

(発光デバイス C D 1 1 の作製方法)

発光デバイス C D 1 1 は、発光デバイス D 1 1 における第 1 の正孔輸送層の膜厚を 1 1 0 nm とし、第 2 の正孔輸送層 (電子ブロック層) を上記構造式 (X I I) で表される N - (1 , 1 ' - ビフェニル - 2 - イル) - N - (9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - イル) - 9 , 9 ' - スピロ - ビ [9 H - フルオレン] - 4 - アミン (略称 : o F B i S F) で構成した他は、発光デバイス D 1 1 と同様に作製した。

【 0 6 0 8 】

(発光デバイス C D 1 2 の作製方法)

発光デバイス C D 1 2 は、発光デバイス D 1 1 における第 2 の正孔輸送層 (電子ブロック層) を上記構造式 (X I I I) で表される N - [2 - (9 , 9 - ジフェニル - 9 H - フルオレン - 4 - イル) フェニル] - N - (1 , 1 ' - ビフェニル - 4 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (略称 : F B i F L P B) で構成した他は、発光デバイス D 1 1 と同様に作製した。

【 0 6 0 9 】

上記発光デバイスの素子構造および電子ブロック層に用いた材料の G S P _ s l o p e を以下の表にまとめる。

【 0 6 1 0 】

【 表 6 】

		膜厚 (nm)	構成
キャップ層		70	DBT3P-II
第2の電極		15	Ag: Mg (10:1)
電子注入層		1	LiF
電子輸送層		25	mPn-mDMePyPTzn: Liq (0.5:0.5)
正孔ブロック層		10	mFBPTzn
発光層		40	BP-Icz(II)Tzn: β NCCP: Ir(ppy) ₂ (mbfpypy-d3) (0.5:0.5:0.10)
電子ブロック層		40	*4
正孔輸送層		*3	PCBBiF
正孔注入層		10	PCBBiF: OCHD-003 (1:0.04)
第1の 電極	透明電極	10	ITSO
	反射電極	100	Ag

【 0 6 1 1 】

10

20

30

40

50

【表 7】

発光デバイス	*3	*4	GSP (mV/nm)	屈折率		LUMO (eV)
				530nm	633nm	
D11	115	ch3BichPAF	22.0	1.66	1.64	-2.00
D12	110	mmtBuBichoBiF	25.3	1.69	1.66	-2.11
D13	110	mmtBuBiFF-02	27.0	1.68	1.65	-2.01
D14	110	mmtBumTPoFbi-02	31.9	1.66	1.64	-2.02
D15	110	mmtBuBichPAF	31.6	1.68	1.65	-1.98
D16	120	mmtBuBioBitBu2FLP(2)	37.3	1.66	1.64	-1.90
D17	115	mmtBuBiFF	39.7	1.68	1.65	-2.20
CD11	110	oFbiSF	11.3	1.67	1.65	-2.05
CD12	115	FbiFLPB	18.6	1.73	1.70	-2.11

10

【0612】

表 7 より、発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7 は、G S P _ s l o p e が 2 0 以上である輸送材料を電子ブロック層に用い発光デバイス、発光デバイス C D 1 1、発光デバイス C D 1 2 は、G S P _ s l o p e が 2 0 以下の輸送材料を用いた発光デバイスであることがわかる。なお、電子ブロック層は、正孔輸送層の一部であるとみなすことも可能である。

20

【0613】

また、発光層を構成する材料において B P - I c z (I I) T z n は L U M O 準位が最も低く、- 2 . 9 9 e V を示していた。発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7 の電子ブロック材料の L U M O 準位は - 2 . 9 9 e V よりもいずれも 0 . 5 e V 以上高い値を示しており、発光デバイス D 1 1 乃至発光デバイス D 1 7 は十分な電子ブロック性能を有する構成となっている。

【0614】

また、第 1 の正孔輸送層に使用した P C B B i F の G S P _ s l o p e は 1 7 . 3 m V / n m であり、第 2 の正孔輸送層（電子ブロック層）よりも低く、2 0 m V / n m よりも低い値を示している。

30

【0615】

上記発光デバイスを、窒素雰囲気グローブボックス内において、大気に曝されないようにガラス基板により封止する作業（シール材を素子の周囲に塗布し、封止時に UV 処理、8 0 ℃にて 1 時間熱処理）を行った後、初期特性について測定を行った。なお、発光デバイスを作製したガラス基板に、取出し効率向上のための特別な措置は行っていない。

【0616】

上記各発光デバイスの輝度 - 電流密度特性を図 2 6 に、電流効率 - 輝度特性を図 2 7 に、輝度 - 電圧特性を図 2 8 に、電流密度 - 電圧特性を図 2 9 に、外部量子効率 - 輝度特性を図 3 0 に、パワー効率 - 輝度特性を図 3 1 に、発光スペクトルを図 3 2 に示す。また、各発光デバイスの 1 0 0 0 c d / m² 付近における主要な特性を表 8 に示す。なお、輝度、C I E 色度および発光スペクトルの測定には分光放射輝度計（トプコン社製、S R - U L 1 R）を用い、常温で測定した。また、外部量子効率は、測定した輝度と発光スペクトルを用い、配光特性がランバーシアン型であると仮定し算出した参考値である。

40

【0617】

【表 8】

発光 デバイス	電圧 (V)	電流 (mA)	電流密度 (mA/cm ²)	色度 x	色度 y	電流効率 (cd/A)	パワー効率 (lm/W)	外部量子 効率(%)
D11	2.9	0.02	0.5	0.24	0.72	199.8	216	46
D12	2.6	0.02	0.4	0.21	0.74	186.3	225	44
D13	2.7	0.02	0.5	0.24	0.73	196.4	229	46
D14	2.8	0.02	0.6	0.21	0.74	195.4	219	47
D15	2.6	0.03	0.7	0.23	0.73	196.8	238	46
D16	2.6	0.02	0.4	0.24	0.73	203.9	246	47
D17	2.5	0.01	0.3	0.21	0.75	196.9	247	47
CD11	3.4	0.02	0.5	0.21	0.75	182.1	168	44
CD12	3.6	0.02	0.6	0.23	0.73	188.4	164	44

10

【0618】

図26乃至図32および表8より、GSP_slopeが20以上である輸送材料を電子ブロック層に用いた発光デバイスD11乃至D17は、20以下の輸送材料を用いた発光デバイスCD11、発光デバイスCD12と比較して駆動電圧が低く、発光効率の高い、良好な特性を備えた発光デバイスであることがわかった。

20

【実施例3】

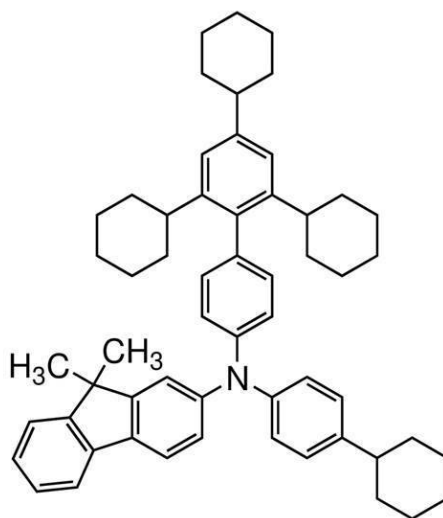
【0619】

合成例1

本実施例では、本発明の一態様である有機化合物、N-2',4',6'-トリシクロヘキシル-1,1'-ビフェニル-4-イル-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称:ch3BichPAF)の合成方法について説明する。なお、ch3BichPAFの構造を以下に示す。

【0620】

【化8】



30

40

【0621】

<ステップ1: 4'-クロロ-2,4,6-トリシクロヘキシル-1,1'-ビフェニルの合成>

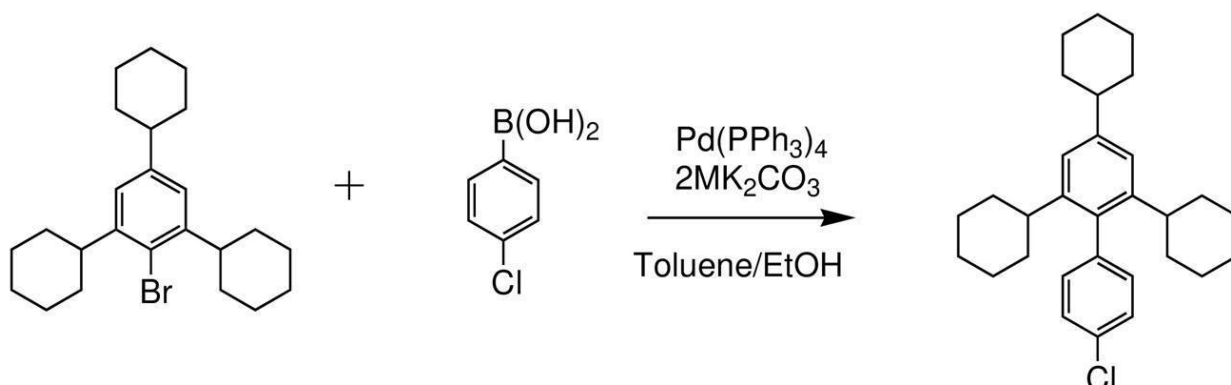
三口フラスコに1-ブロモ-2,4,6-トリシクロヘキシルベンゼン5.0g(12mmol)、4-クロロフェニルボロン酸2.0g(13mmol)、炭酸カリウム5.1g(37mmol)、トルエン62mL、エタノール16mL、水道水20mLを入れ、

50

減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.30 mg（0.25 mmol）を加え、この混合物を約10時間80℃にて加熱した。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この溶液に硫酸マグネシウムを加えて水分を乾燥させ濃縮した。得られたヘキサン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物である白色固体を3.2 g、収率60%で得た。

【0622】

【化9】



10

【0623】

<ステップ2：ch3BichPAFの合成>

三口フラスコにステップ1で得られた4'-クロロ-2,4,6-トリシクロヘキシル-1,1'-ビフェニル1.7 g（3.9 mmol）、N-（4-シクロヘキシルフェニル）-N-（9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル）アミン1.4 g（3.9 mmol）、ナトリウムtertブトキシド1.1 g（12 mmol）、トルエン15 mLを入れ、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）45 mg（0.11 mmol）、トリ-tert-ブチルホスフィン47 mg（0.23 mmol）を加え、この混合物を約2時間80℃にて加熱した。その後、フラスコの温度を約60℃に戻し、水約1 mLを加え、析出した固体をろ別し、トルエンで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液にエタノールを添加し、減圧濃縮しエタノール懸濁液を得た。約20℃にて析出物をろ過し、得られた固体を約80℃で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を2.4 g、収率80%で得た。

20

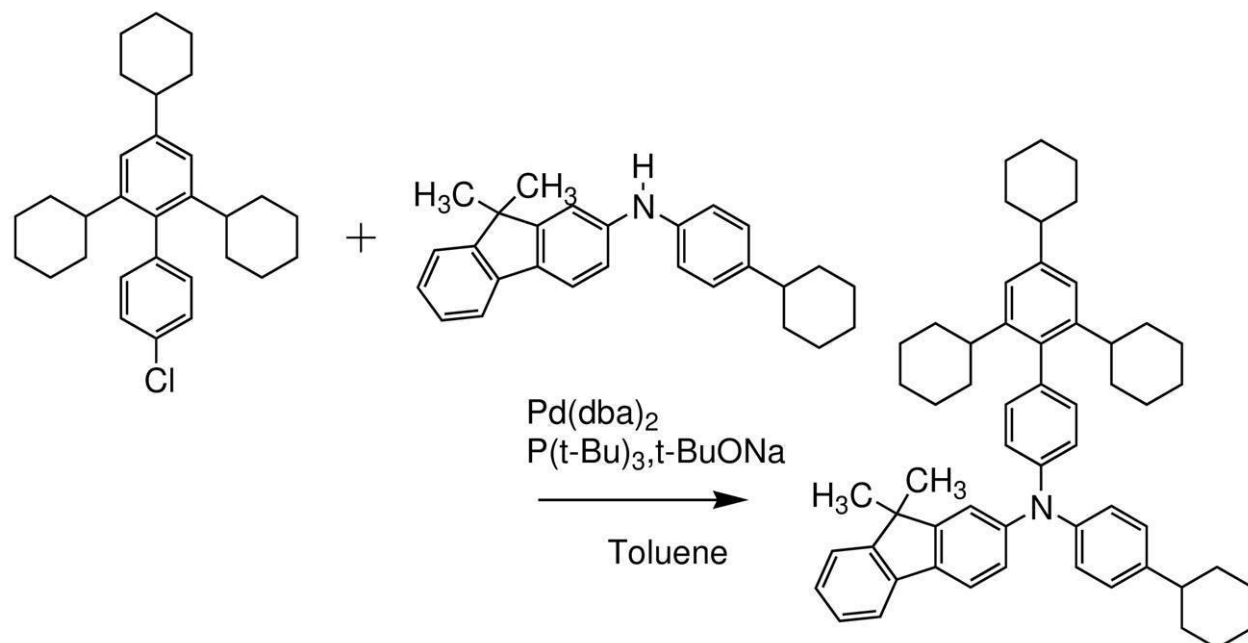
30

【0624】

40

50

【化 10】



【0625】

なお、上記ステップ3で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を図33および数値データを下に示す。このことから、N-2',4',6'-トリシクロヘキシル-1,1'-ビフェニル-4-イル-N-(4-シクロヘキシルフェニル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミンが合成できたことがわかった。

【0626】

^1H -NMR. (CDCl₃): 7.63 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.58 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.38 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.30 (d, 1H, J = 1.6 Hz), 7.18 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 7.13 - 7.17 (m, 3H), 7.08 - 7.12 (m, 5H), 7.03 (d, 2H, J = 8.0 Hz), 7.00 (s, 2H), 2.48 - 2.54 (m, 2H), 2.31 - 2.36 (m, 2H), 1.92 - 1.96 (m, 4H), 1.85 - 1.87 (m, 4H), 1.66 - 1.74 (m, 13H), 1.44 - 1.55 (m, 5H), 1.35 - 1.41 (m, 12H), 1.21 - 1.32 (m, 4H), 1.07 - 1.18 (m, 4H).

【0627】

次に、得られた白色固体2.4gをトレインサブリメーション法により昇華精製した。昇華精製としては、圧力2.9Pa、アルゴン流量10mL/minの条件で、265で加熱して行った。昇華精製後、微黄白色固体2.1g、回収率88%で得た。

【0628】

次に、ch3BichPAFのトルエン溶液の紫外可視吸収スペクトル(以下、単に「吸収スペクトル」という)及び発光スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計((株)日本分光製 V550型)を用い、トルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定を行った。また、発光スペクトルの測定には、蛍光光度計((株)日本分光製 FP-8600型)を用い、トルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定を行った。得られた吸収スペクトル及び発光スペクトルの測定結果を図34に示す。横軸は波長、縦軸は吸光度および発光強度を表す。また、図34において2本の実線が示されているが、細い実線は吸収スペクトルを示し、太い実線は発光スペクトルを示している。図34に示す吸光度は、トルエン溶液を石英セルに入れて測定した吸収スペクトルから、トルエンのみを石英セルに入れて測定した吸収スペクトルを差し引いた結果を示している。

【0629】

図34に示す通り、有機化合物、ch3BichPAFは、388nmに発光ピークを有

10

20

30

40

50

していた。

【 0 6 3 0 】

次に、c h 3 B i c h P A F のガラス転移温度（以下、「T g」という）を測定した。T g は、示差走査熱量測定装置（（株）パーキンエルマージャパン製、P Y R I S 1 D S C）を用い、アルミセルに粉末を乗せ、測定したところ、T g は 1 2 4 であつた。

【実施例 4】

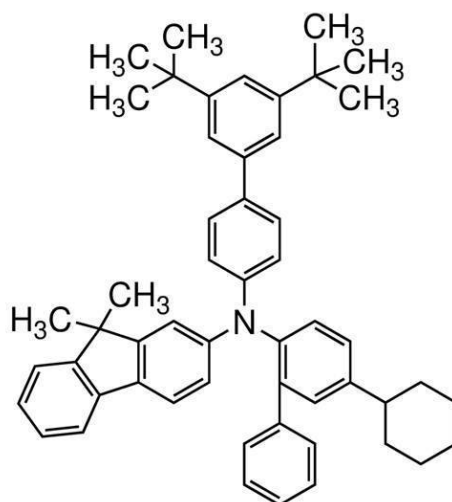
【 0 6 3 1 】

合成例 2

本実施例では、本発明の一態様である有機化合物、N - (3 ' , 5 ' - ジ - t - ブチルピフェニル - 4 - イル) - N - (4 - シクロヘキシル - ビフェニル - 2 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン（略称：m m t B u B i c h o B i F）の合成方法について説明する。なお、m m t B u B i c h o B i F の構造を以下に示す。

【 0 6 3 2 】

【化 1 1】



20

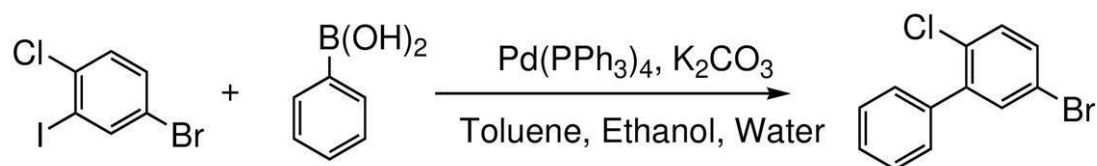
【 0 6 3 3 】

< ステップ 1 : 5 - プロモ - 2 - クロロビフェニルの合成 >

三口フラスコに 5 - プロモ - 2 - クロロヨードベンゼン 1 5 . 0 g (5 0 m m o l)、フェニルボロン酸 6 . 7 g (5 5 m m o l)、炭酸カリウム 2 0 . 7 g (1 5 0 m m o l)、トルエン 1 2 5 m L、エタノール 3 2 m L と水 5 0 m L を加え、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物にテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）5 8 0 m g (0 . 5 0 m m o l) を加え、窒素気流下、約 8 0 で約 8 時間攪拌した。その後、フラスコの温度を室温に戻し、有機層と水層に分液した。得られた有機層を水で洗浄し、分液した。この有機層に硫酸マグネシウム 6 g を加え、ろ別し、トルエンで洗浄した。このトルエン溶液を濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、減圧下に乾燥させて目的物である無色の油状物 1 2 . 8 g、収率 9 5 % で得た。また、ステップ 1 の 5 - プロモ - 2 - クロロビフェニルの合成スキームを下記式に示す。

【 0 6 3 4 】

【化 1 2】



【 0 6 3 5 】

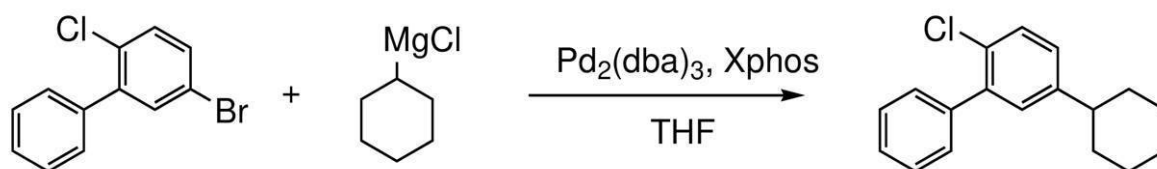
50

<ステップ2：2 - クロロ - 5 - シクロヘキシルビフェニルの合成>

三口フラスコに合成例のステップ1で合成した5 - ブロモ - 2 - クロロビフェニル 5 . 4 g (2 0 m m o l) を入れ、フラスコ内を真空にした後窒素で置換した。このフラスコに脱水 T H F 1 0 0 m L を加え、窒素気流下に約 5 0 にて加熱撹拌した。このフラスコに、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 1 8 3 m g (0 . 2 0 m m o l) と 2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2 ' - 4 ' - 6 ' - トリイソプロピルビフェニル (商標登録 : X p h o s) 1 6 7 m g (0 . 4 0 m m o l) を加えて、フラスコの温度を約 6 5 に加熱した。この混合物に、シクロヘキシルマグネシウムの 1 . 0 m o l / L T H F 溶液 2 2 m L (2 2 m m o l) をゆっくり滴下した。この反応溶液を約 1 時間 6 5 で加熱還流させた。その後、フラスコの温度を室温に戻し、水約 5 0 m L を加え、有機層と水層に
10
分液した。この水層を酢酸エチル約 5 0 m L で抽出し、これを 2 回繰り返す、有機層を得た。得られた有機層をすべて混合し、飽和食塩水で洗浄した。この溶液に硫酸マグネシウムを加え、水分を乾燥し、ろ別した。得られたろ液を濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮した。得られた粘稠性油状物を減圧下に乾燥させ、目的物である無色粘稠性油状物を 3 . 6 g 、収率 6 6 % で得た。また、ステップ2の2 - クロロ - 5 - シクロヘキシルビフェニルの合成スキームを下記式に示す。

【 0 6 3 6 】

【 化 1 3 】



20

【 0 6 3 7 】

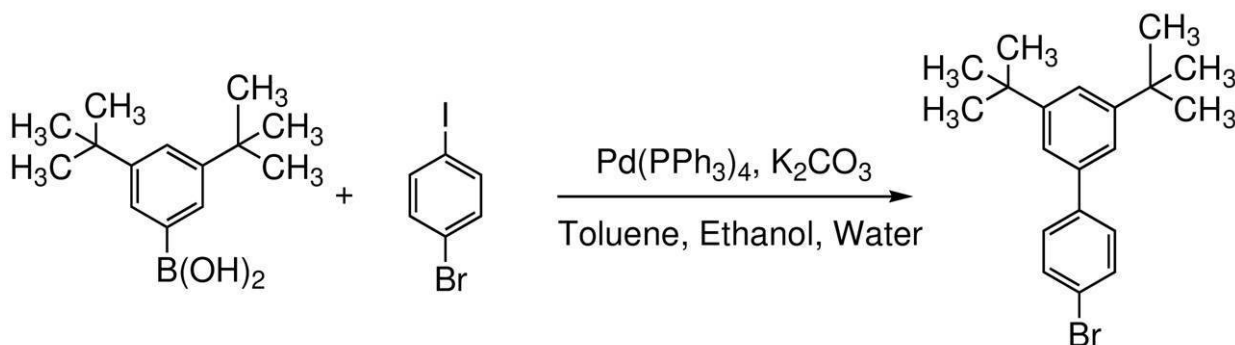
<ステップ3：3', 5' - ジ - t - ブチル - 4 - ブロモビフェニルの合成>

三口フラスコに 3', 5' - ジ - t - ブチルフェニルボロン酸 3 5 . 1 g (1 5 0 m m o l) 、 4 - ブロモヨードベンゼン 5 0 . 9 g (1 8 0 m m o l) 、 炭酸カリウム 6 2 . 2 g (4 5 0 m m o l) 、 トルエン 5 0 0 m L 、 エタノール 1 2 5 m L と 水 2 2 5 m L を加え
30
、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 3 . 4 7 g (3 . 0 m m o l) を加え、窒素気流下、8 0 で約 5 時間撹拌した。その後、フラスコの温度を約 6 0 に戻し、水約 1 m L を加え、析出した固体をろ別し、トルエンで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なヘキサン溶液を得た。このヘキサン溶液にエタノールを添加し、減圧濃縮しエタノール懸濁液を得た。約 - 1 0 にて析出物をろ過し、得られた固体を約 7 0 で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を 4 4 . 3 g 、収率 8 6 % で得た。また、ステップ3の3', 5' - ジ - t - ブチル - 4 - ブロモビフェニルの合成スキームを下記式に示す。

【 0 6 3 8 】

40

【化 1 4】



10

【0 6 3 9】

<ステップ4：N-(3',5'-ジ-t-ブチルビフェニル-4イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミンの合成>

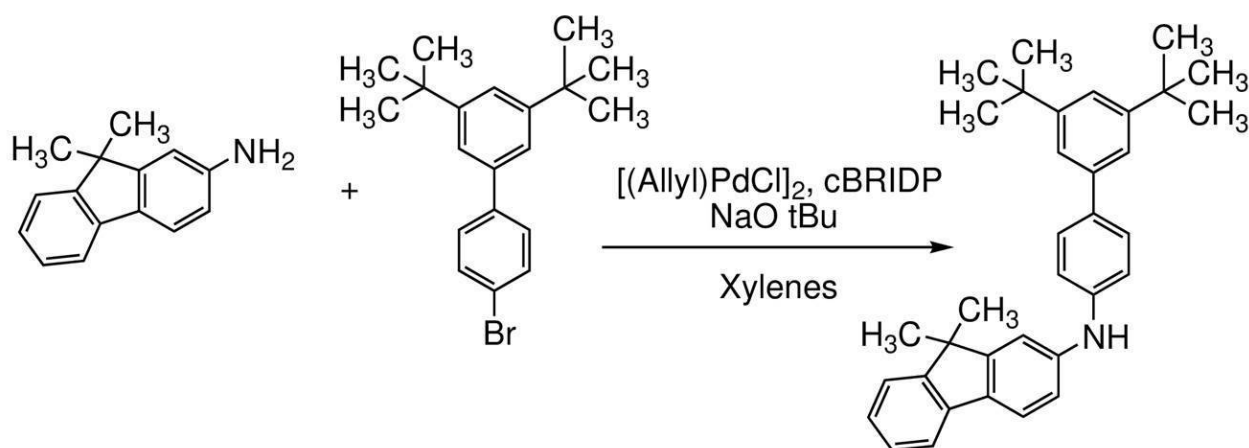
三口フラスコに上記合成例のステップ3で合成した3',5'-ジ-t-ブチル-4-ブromoビフェニル5.2g(15mmol)、9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン3.1g(15mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド4.3g(45mmol)と75mLのキシレンを加え、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物にアリル塩化パラジウム二量体(II)(略称：[(Allyl)PdCl]₂)55mg(0.15mmol)、ジ-tert-ブチル(1-メチル-2,2-ジフェニルシクロプロピル)ホスフィン(略称：cBRIDP(登録商標))212mg(0.60mmol)を加え、窒素気流下、120℃で約5時間攪拌した。その後、フラスコの温度を約60℃に戻し、水約1mLを加え、析出した固体をろ別し、トルエンで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、得られた油状物を減圧乾燥させ、目的物である褐色粘稠性オイルを6.2g、収率88%で得た。また、ステップ4のN-(3',5'-ジ-t-ブチルビフェニル-4イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミンの合成スキームを下記式に示す。

20

【0 6 4 0】

【化 1 5】

30



40

【0 6 4 1】

<ステップ5：mmtBuBiChOBiFの合成>

三口フラスコに上記合成例のステップ4で合成したN-(3',5'-ジ-t-ブチルビフェニル-4イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン4.7g(10mmol)、上記ステップ2で合成した2-クロロ-5-シクロヘキシルビフェニル2.7g(10mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド2.9g(30mmol)と50mLのキシレンを加え、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この

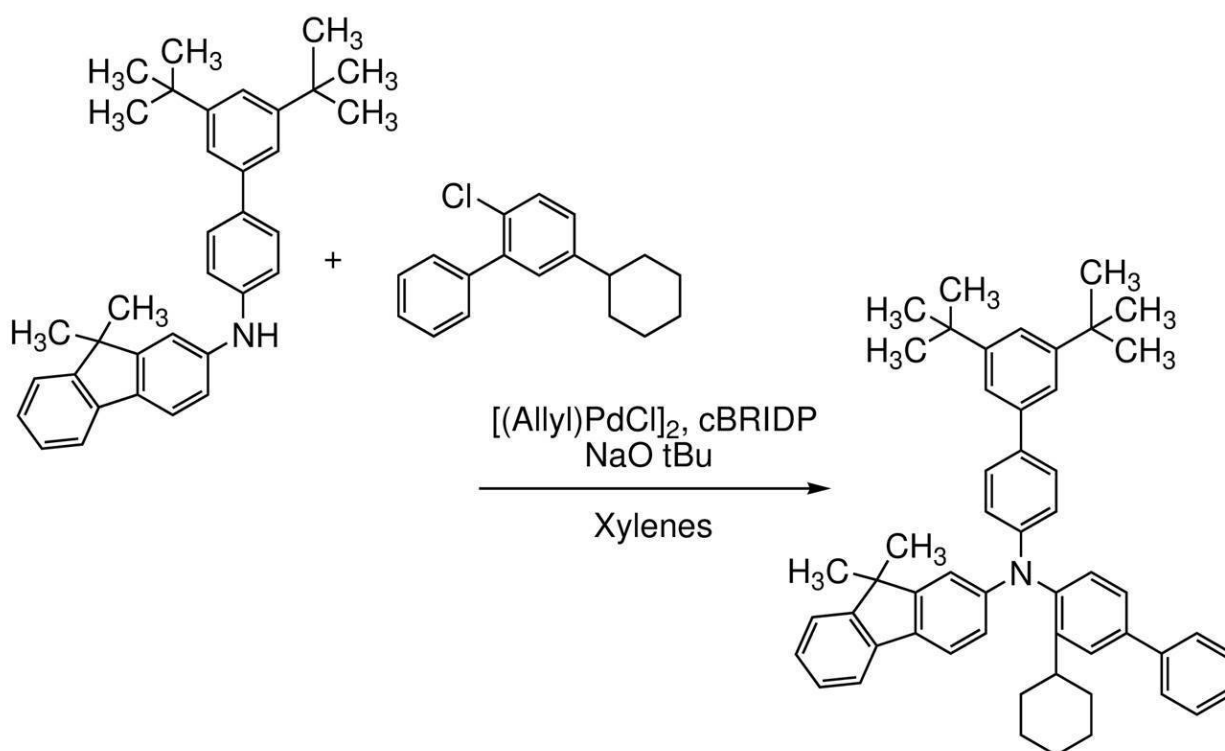
50

混合物にアリル塩化パラジウム二量体 (II) (略称: $[(\text{Allyl})\text{PdCl}]_2$) 56 mg (0.15 mmol)、ジ-tert-ブチル(1-メチル-2,2-ジフェニルシクロプロピル)ホスフィン(略称: cBRIDP(登録商標)) 212 mg (0.60 mmol)を加え、窒素気流下、120 で約15時間攪拌した。その後、フラスコの温度を約60 に戻し、水約1 mLを加え、析出した固体をろ別し、トルエンで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、エタノールを添加し、減圧濃縮しエタノール懸濁液を得た。約-10 にて析出物をろ過し、得られた固体を約80 で減圧乾燥させ、目的物である微黄白色固体を4.2 g、収率60%で得た。また、ステップ5の合成スキームを下記式に示す。

10

【0642】

【化16】



20

30

【0643】

なお、上記ステップ2で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を図35に、数値データを下に示す。このことから、ステップ5において、mmtBuBichobifが合成できたことがわかった。

【0644】

^1H -NMR. (CDCl_3): 7.55 (d, 1H, $J = 7.5\text{ Hz}$), 7.35 - 7.39 (m, 6H), 7.33 (t, 2H, $J = 7.5\text{ Hz}$), 7.27 (td, 2H, $J = 1.5\text{ Hz}$, 7Hz), 7.20 - 7.24 (m, 2H), 7.16 - 7.20 (m, 3H), 6.98 - 7.08 (m, 5H), 6.88 (d, 1H, $J = 1.5\text{ Hz}$), 6.76 (dd, 1H, $J = 2.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz), 2.52 - 2.60 (m, 1H), 1.98 (d, 2H, 12 Hz), 1.87 (d, 2H, $J = 13\text{ Hz}$), 1.76 (d, 1H, $J = 12.5\text{ Hz}$), 1.39 - 1.53 (br m, 4H), 1.37 (s, 18H), 1.29 (s, 6H), 1.20 - 1.27 (m, 1H).

40

【0645】

次に、得られた白色固体4.0 gをトレインサブレーション法により昇華精製した。昇華精製としては、圧力3.0 Pa、アルゴン流量15.9 mL/minの条件で、258 で加熱して行った。昇華精製後、微黄白色固体3.8 g、回収率94%で得た。

50

【0646】

次に、mmtBuBichobiFのトルエン溶液の紫外可視吸収スペクトル（以下、単に「吸収スペクトル」という）及び発光スペクトルを測定した。吸収スペクトルの測定には、紫外可視分光光度計（（株）日本分光製 V550型）を用い、トルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定を行った。また、発光スペクトルの測定には、蛍光光度計（（株）日本分光製 FP-8600型）を用い、トルエン溶液を石英セルに入れ、室温で測定を行った。得られた吸収スペクトル及び発光スペクトルの測定結果を図36に示す。横軸は波長、縦軸は吸光度および発光強度を表す。また、図36には2本の実線が示されているが、細い実線は吸収スペクトルを示し、太い実線は発光スペクトルを示している。図36に示す吸光度は、トルエン溶液を石英セルに入れて測定した吸収スペクトルから、トルエンのみを石英セルに入れて測定した吸収スペクトルを差し引いた結果を示している。

10

【0647】

図36に示す通り、有機化合物、mmtBuBichobiFは、344nmおよび364nmに発光ピークを有していた。

【0648】

次に、本実施例で得られたmmtBuBichobiFを液体クロマトグラフ質量分析（Liquid Chromatography Mass Spectrometry，略称：LC/MS分析）によって分析した。

【0649】

LC/MS分析は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Ultimate3000によりLC（液体クロマトグラフィー）分離を行い、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製Q ExactivによりMS分析（質量分析）を行った。

20

【0650】

LC分離は、任意のカラムを用いてカラム温度は40℃とし、送液条件は溶媒を適宜選択し、サンプルは任意の濃度のmmtBuBichobiFを有機溶媒に溶かして調製し、注入量は5.0μLとした。

【0651】

PRM法により、mmtBuBichobiFのExact Massである m/z 707.45のMS²測定を行なった。PRMの設定は、ターゲットイオンの質量範囲を m/z 707.45±2.0（isolation window = 4）とし、検出はポジティブモードで行った。コリジョンセル内でターゲットイオンを加速するエネルギーNCE（Normalized Collision Energy）を60として測定した。得られたMSスペクトルを図37に示す。

30

【0652】

図37の結果から、mmtBuBichobiFは、主として m/z = 707付近にブロダクトイオンが検出されることがわかった。なお、図37に示す結果は、mmtBumBichobiFに由来する特徴的な結果を示すものであることから、混合物中に含まれるmmtBumBichobiFを同定する上での重要なデータであるといえる。

【0653】

図37の結果から、mmtBuBichobiFは、主として m/z = 473付近にフラグメントイオンが検出されることがわかった。なお、図37に示す結果は、mmtBuBichobiFに由来する特徴的な結果を示すものであることから、混合物中に含まれるmmtBuBichobiFを同定する上での重要なデータであるといえる。

40

【0654】

次に、mmtBuBichobiFのガラス転移温度（以下、「Tg」という）を測定した。Tgは、示差走査熱量測定装置（（株）パーキンエルマージャパン製、PYRIS1DSC）を用い、アルミセルに粉末を乗せ、測定したところ、Tgは115℃であった。

【0655】

（参考例1）

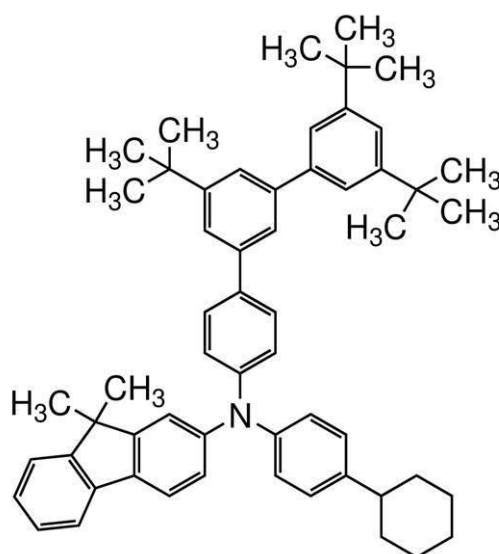
参考合成例1

50

本参考例では、実施例で使用した有機化合物、N - (4 - シクロヘキシルフェニル) - N - (3 ' ' , 5 ' , 5 ' ' - トリ - tert - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル - 4 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (略称 : m m t B u m T P c h P A F - 0 4) の合成方法について説明する。なお、m m t B u m T P c h P A F - 0 4 の構造式を以下に示す。

【 0 6 5 6 】

【 化 1 7 】



10

20

【 0 6 5 7 】

< ステップ 1 : 4 - ブロモ - 3 ' ' , 5 ' , 5 ' ' - トリ - tert - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニルの合成 >

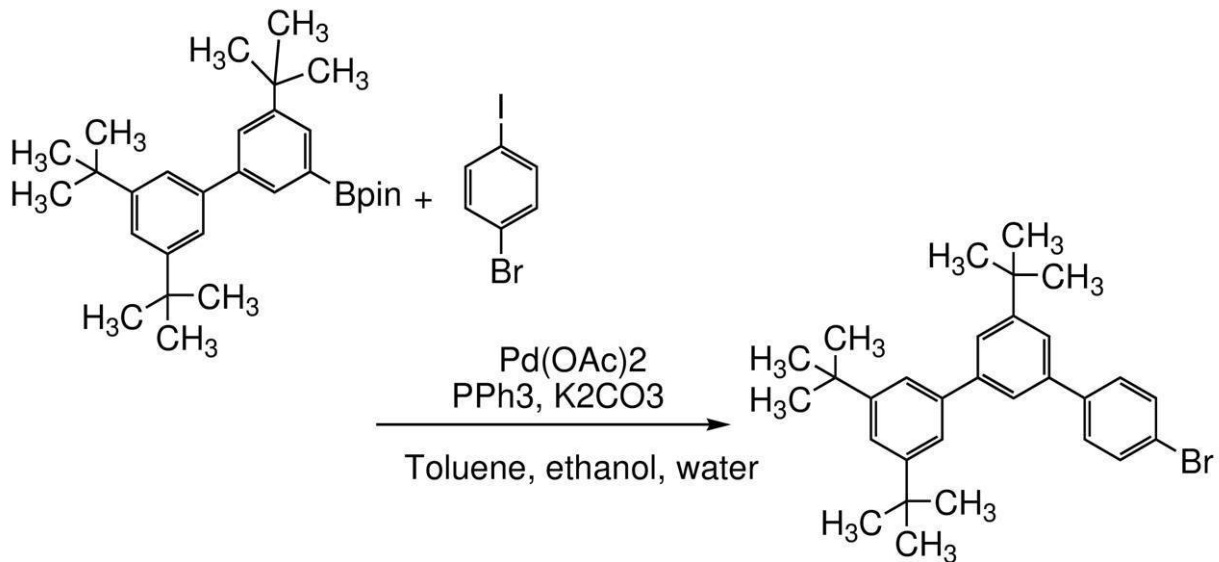
三口フラスコに 2 - (3 ' , 5 , 5 ' - トリ - tert - ブチル [1 , 1 ' - ビフェニル] - 3 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン 9 . 0 g (2 0 . 1 m m o l) 、 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼン 6 . 8 g (2 4 . 1 m m o l) 、炭酸カリウム 8 . 3 g (6 0 . 3 m m o l) 、トルエン 1 0 0 m L 、エタノール 4 0 m L 、水道水 3 0 m L を入れ、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、酢酸パラジウム 9 1 m g (0 . 4 0 m m o l) 、トリフェニルホスフィン 2 1 1 m g (0 . 8 0 m m o l) を加え、この混合物を約 4 時間 8 0 にて加熱した。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この溶液に硫酸マグネシウムを加えて水分を乾燥させ濃縮した。得られたヘキサン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物である白色固体を 6 . 0 g 、収率 6 2 . 5 % で得た。また、ステップ 1 の 4 - ブロモ - 3 ' ' , 5 ' , 5 ' ' - トリ - tert - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニルの合成スキームを下式に示す。

【 0 6 5 8 】

40

50

【化 1 8】



10

【 0 6 5 9】

<ステップ 2 : m m t B u m T P c h P A F - 0 4 の合成>

20

三口フラスコにステップ 1 で得られた 4 - ブロモ - 3 ' ' , 5 ' , 5 ' ' - トリ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' : 3 ' , 1 ' ' - ターフェニル 3 . 0 g (6 . 3 m m o l) 、 N - (4 - シクロヘキシルフェニル) - N - (9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 イル) アミン 2 . 3 g (6 . 3 m m o l) 、 ナトリウム t e r t ブトキシド 1 . 8 g (1 8 . 9 m m o l) 、 トルエン 3 2 m L を入れ、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) 7 2 m g (0 . 1 3 m m o l) 、トリ - t e r t - ブチルホスフィン 7 6 m g (0 . 3 8 m m o l) を加え、この混合物を約 2 時間 8 0 にて加熱した。その後、フラスコの温度を約 6 0 に戻し、水約 1 m L を加え、析出した固体をろ別し、トルエンで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液にエタノールを添加し、減圧濃縮しエタノール懸濁液を得た。約 2 0 にてこのエタノール懸濁液に析出した固体をろ過し、得られた固体を約 8 0 で減圧乾燥し、目的物である白色固体を 4 . 1 g 、収率 8 5 % で得た。m m t B u m T P c h P A F - 0 4 の合成スキームを下式に示す。

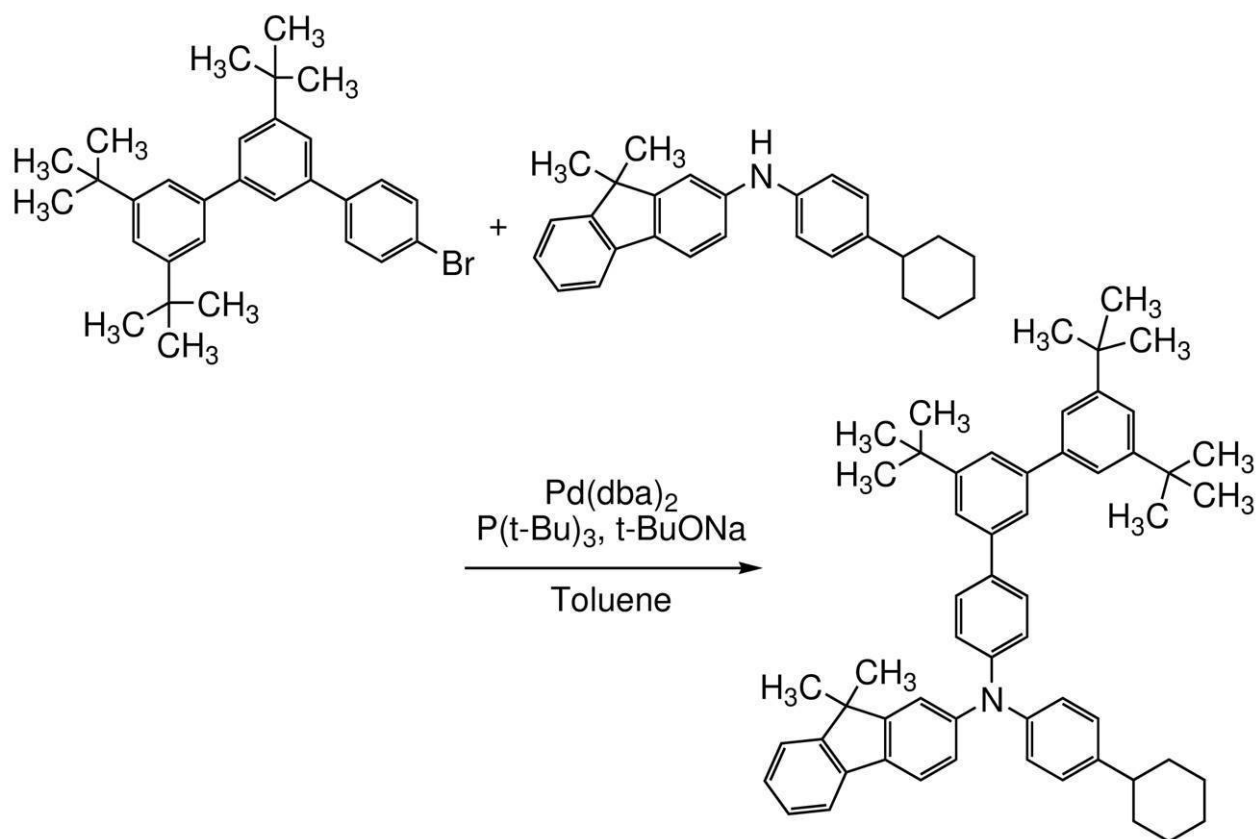
30

【 0 6 6 0】

40

50

【化 19】



10

20

【0661】

なお、上記ステップ2で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法 (¹H-NMR) による分析結果を下に示す。これにより、本合成例において、mmtBu mTPchPAF-04 が合成できたことがわかった。

【0662】

¹H-NMR. (CDCl₃): 7.63 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.52 - 7.59 (m, 7H), 7.44 - 7.45 (m, 4H), 7.39 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.31 (dd, 1H, J = 7.4 Hz), 7.19 (d, 2H, J = 6.6 Hz), 7.12 (m, 4H), 7.07 (d, 1H, J = 9.7 Hz), 2.48 (br m, 1H), 1.84 - 1.93 (br m, 4H), 1.74 - 1.76 (br m, 1H), 1.43 (s, 18H), 1.39 (br m, 19H), 1.24 - 1.30 (br m, 1H)。

30

【0663】

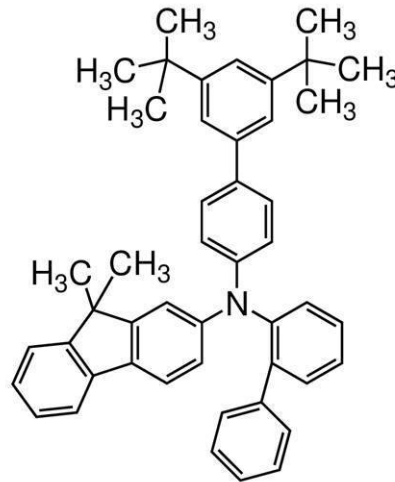
(参考例2)

参考合成例2

本参考例では、実施例で使用した有機化合物、N-(3', 5'-ジターシャリーブチル-40 1, 1'-ビフェニル-4-イル)-N-(1, 1'-ビフェニル-2-イル)-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン (略称: mmtBuBioFBi) の合成方法について説明する。mmtBuBioFBiの構造式を以下に示す。

【0664】

【化 2 0】



10

【0665】

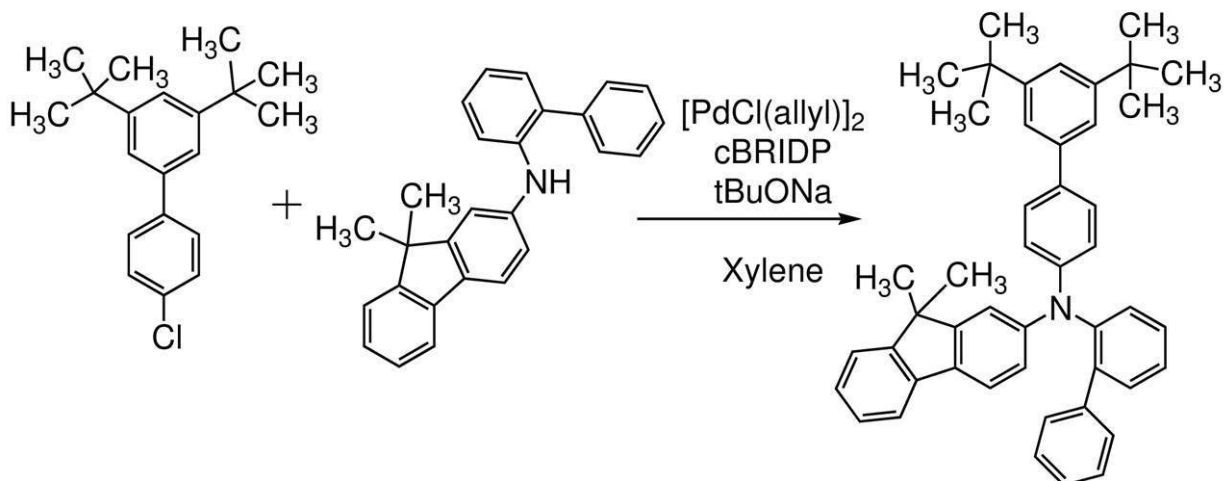
三口フラスコに4-クロロ-3',5'-ジ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル2.22g(7.4mmol)、2-(2-ビフェニリル)アミノ-9,9-ジメチルフルオレン2.94g(8.1mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド2.34g(24.4mmol)、キシレン37mLを入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物にジ-t-ブチル(1-メチル-2,2-ジフェニルシクロプロピル)ホスフィン(略称:cBRIDP(登録商標))107.6mg(0.31mmol)、アリルパラジウムクロリドダイマー28.1mg(0.077mmol)を加えた。この混合物を、100℃にて約4時間加熱した。その後、フラスコの温度を約70℃に戻し、水約4mLを加え、固体を析出させた。析出した固体をろ別した。ろ液を濃縮し、得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、エタノールを加え再度濃縮することを3回繰り返しエタノール懸濁液として再結晶を行った。約-10℃に冷却してから析出物をろ過し、得られた固体を約130℃で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を2.07g、収率45%で得た。本合成例の合成スキームを以下に示す。

20

30

【0666】

【化 2 1】



40

【0667】

なお、本合成例で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法(^1H -NMR)による分析結果を下に示す。このことから、本合成例において、mmtBuBioFBiが合成できたこ

50

とがわかった。

【 0 6 6 8 】

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) : δ = 1 . 2 9 (s , 6 H) , 1 . 3 8 (s , 1 8 H) , 6 . 7 6 (dd , $J_1 = 8 . 0 \text{ Hz}$, $J_2 = 2 . 0 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 8 7 (d , $J = 2 . 5 \text{ Hz}$, 1 H) , 7 . 0 0 - 7 . 0 8 (m , 5 H) , 7 . 1 8 - 7 . 2 3 (m , 3 H) , 7 . 2 7 - 7 . 4 3 (m , 1 2 H) , 7 . 5 5 (d , $J = 7 . 5 \text{ Hz}$, 1 H) .

【 0 6 6 9 】

(参考例 3)

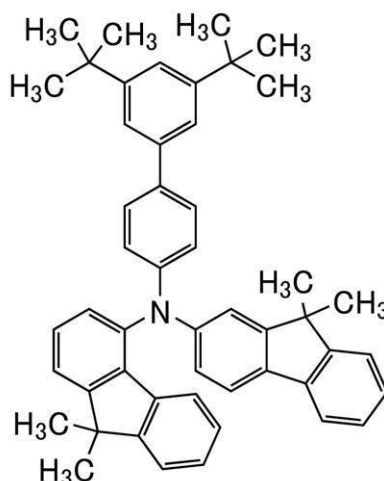
参考合成例 3

10

本参考例では、実施例で用いた有機化合物、N - (3 ' , 5 ' , - ジ - tert - ブチル - 1 , 1 ' - ビフェニル - 4 - イル) - N - (9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 4 - イル) - 9 , 9 - ジメチル - 9 H - フルオレン - 2 - アミン (略称 : m m t B u B i F F - 0 2) の合成方法について説明する。m m t B u B i F F - 0 2 の構造を以下に示す。

【 0 6 7 0 】

【 化 2 2 】



20

30

【 0 6 7 1 】

< ステップ 1 : 3 ' , 5 ' - ジ - tert - ブチル - 4 - ブロモ - 1 , 1 ' - ビフェニルの合成 >

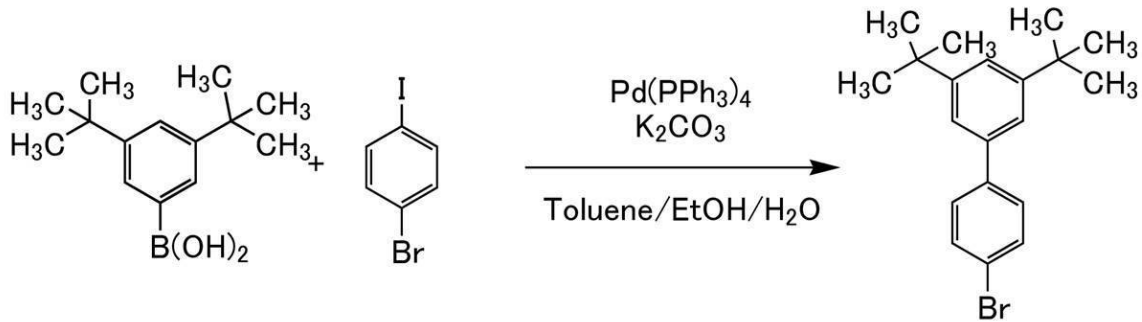
三口フラスコに 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - ベンゼンボロン酸 3 0 . 0 g (1 5 0 m m o l) 、 4 - ブロモヨードベンゼン 5 0 . 9 g (1 8 0 m m o l) 、 炭酸カリウム 6 2 . 2 g (4 5 0 m m o l) 、 トルエン 5 0 0 m L 、 エタノール 1 2 5 m L 、 水 2 2 5 m L を入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物に、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 3 . 5 g (3 . 0 m m o l) を加え、約 8 0 にて約 5 時間加熱還流させた。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を乾燥させ、ろ別後に濃縮し、褐色固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し乾固させた。その後、ヘキサンを加え再結晶した。白色固体の析出した混合溶液を氷冷した後、ろ過した。得られた固体を約 1 0 0 で真空乾燥させ、目的物である白色固体を 4 4 . 3 g 、収率 8 6 % で得た。ステップ 1 の合成スキームを下に示す。

40

【 0 6 7 2 】

50

【化 2 3】



10

【0673】

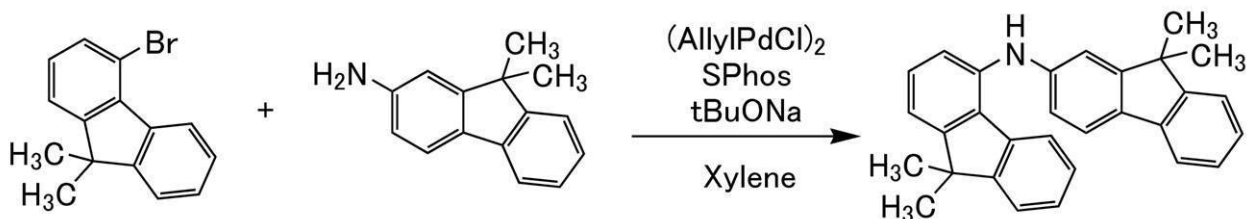
<ステップ2：N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミンの合成>

三口フラスコに2-アミノ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン4.22g(20.2mmol)、4-ブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン5.08g(18.6mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド6.60g(68.7mmol)、キシレン90.0mLを入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を約40℃まで加熱撹拌した。ここで、アリル塩化パラジウム二量体(II)(略称：(AllylPdCl)₂)78.5mg(0.215mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル(略称：SPhos)307mg(0.748mmol)を加え、この混合物を、100℃にて約6時間加熱した。その後、フラスコの温度を約60℃に戻し、水約1mLを加え、固体を析出させた。析出した固体をろ別した。このろ液を濃縮し、得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、目的物である赤褐色油状物を7.50g、収率100%で得た。ステップ2の合成スキームを下に示す。

20

【0674】

【化 2 4】



30

【0675】

<ステップ3：mmtBuBiFF-02の合成>

三口フラスコにN-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン2.73g(0.680mmol)、3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ブロモ-1,1'-ビフェニル2.36g(0.683mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド1.94g(2.02mmol)、キシレン37.0mLを入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。ここで、アリル塩化パラジウム二量体(II)(略称：(AllylPdCl)₂)29.0mg(0.079mmol)、ジ-tert-ブチル(1-メチル-2,2-ジフェニルシクロプロピル)ホスフィン(略称：cBRIDP(登録商標))88.2mg(0.250mmol)を加え、この混合物を、100℃にて約6時間加熱した。その後、この混合物の温度を約60℃に戻し、水約1mLを加え、固体を析出させた。析出した固体をろ別した。ろ液を濃縮し、得られた濃厚溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液をエタノールに滴下し、再沈殿した。約10℃にて析出物をろ過し、得られた固体を約100℃で減圧乾

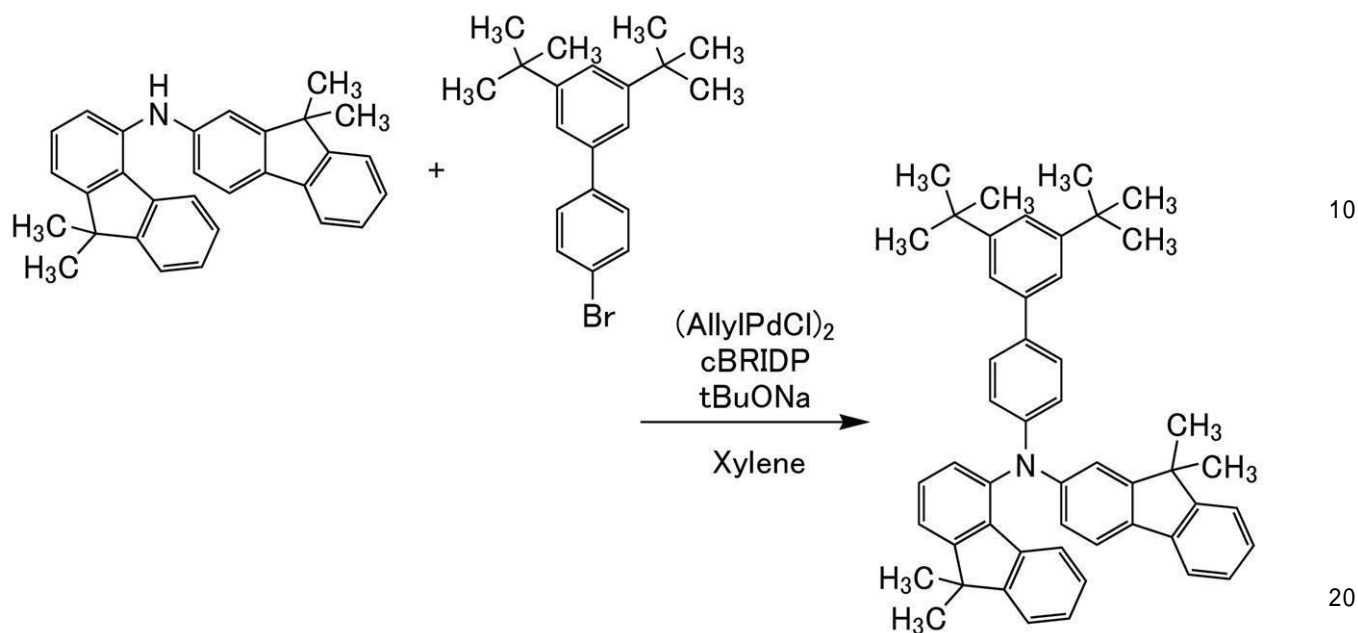
40

50

燥させ、目的物である白色固体を 3.21 g、収率 71% で得た。ステップ 3 の合成スキームを下に示す。

【0676】

【化25】



【0677】

上記ステップ 3 で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法 (¹H-NMR) による分析結果を下に示す。この結果より、本合成例において、N-(3',5',-ジ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-4-イル)-N-(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン (略称: mmtBuBiFF-02) が合成できたことがわかった。

【0678】

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.66 - 7.62 (m, 3H), 7.58 - 7.52 (m, 4H), 7.47 - 7.43 (m, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.33 (br, 2H), 7.28 (t, 1H, J = 7.0 Hz), 7.22 (dt, 2H, J = 7.3 Hz, 3.5 Hz), 7.13 (d, 1H, J = 7.0 Hz), 6.89 (dd, 1H, J = 8.0 Hz, 1.5 Hz), 1.50 (br, 6H), 1.36 (br, 6H), 1.31 (s, 18H), 1.28 (br, 6H).

【0679】

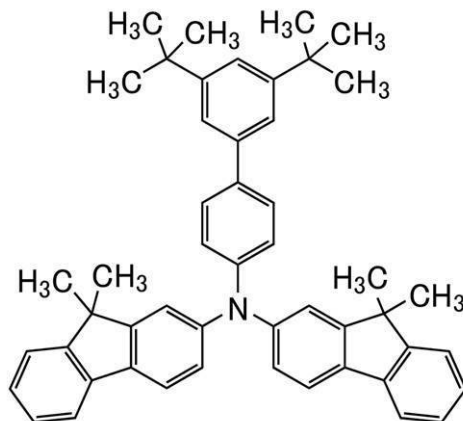
(参考例 4)

参考合成例 4

本合成例では、実施例で用いた有機化合物、N-(3',5',-ジ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-4-イル)-ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン)-2,2'-アミン (略称: mmtBuBiFF) の合成方法について説明する。mmtBuBiFF の構造を以下に示す。

【0680】

【化 2 6】



10

【0681】

<ステップ1：3',5'-ジ-tert-ブチル-4-クロロ-1,1'-ビフェニルの合成>

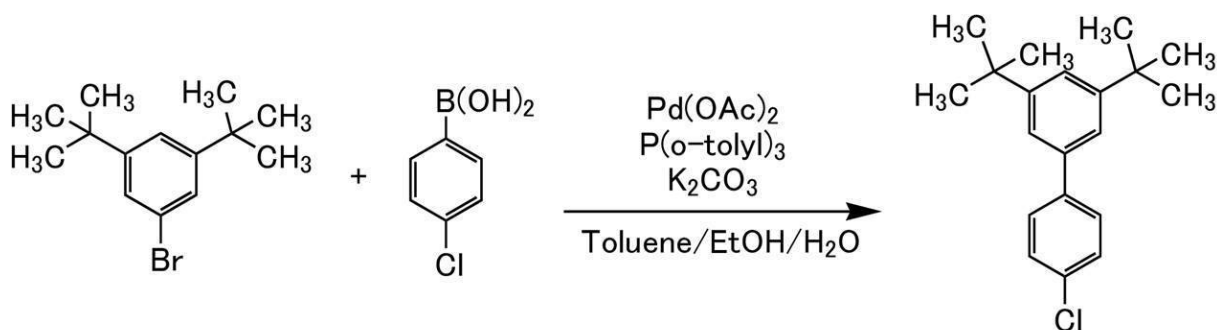
三口フラスコに3,5-ジ-tert-ブチル-1-ブロモベンゼン30.0g(114mmol)、4-クロロフェニルボロン酸19.2g(123mmol)、炭酸カリウム46.1g(334mmol)、トルエン550mL、エタノール140mL、水160mLを入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物に、酢酸パラジウム251mg(1.12mmol)、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン695mg(2.28mmol)を加え、90℃にて約5時間加熱還流させた。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を乾燥させた後、ろ別した溶液を濃縮して褐色の濃厚溶液を得た。得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し乾固させた。その後、ヘキサンを加え再結晶した。白色固体の析出した混合溶液を氷冷した後、ろ過した。得られた固体を約100℃で真空乾燥させ、目的物である白色固体を29.6g、収率88%で得た。ステップ1の合成スキームを下式に示す。

20

【0682】

30

【化 2 7】



40

【0683】

<ステップ2：mmtBuBiFFの合成>

三口フラスコにビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)アミン30.4g(75.7mmol)、3',5'-ジ-tert-ブチル-4-クロロ-1,1'-ビフェニル22.8g(75.8mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド21.9g(228mmol)、キシレン380mLを入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を約60℃まで加熱攪拌した。ここで、アリル塩化パラジウム二量体(II)(略称：(AllylPdCl)₂)283mg(0.773mmol)、ジ-tert-ブチル(1-メチル-2,2-ジフェニルシクロプロピル)ホ

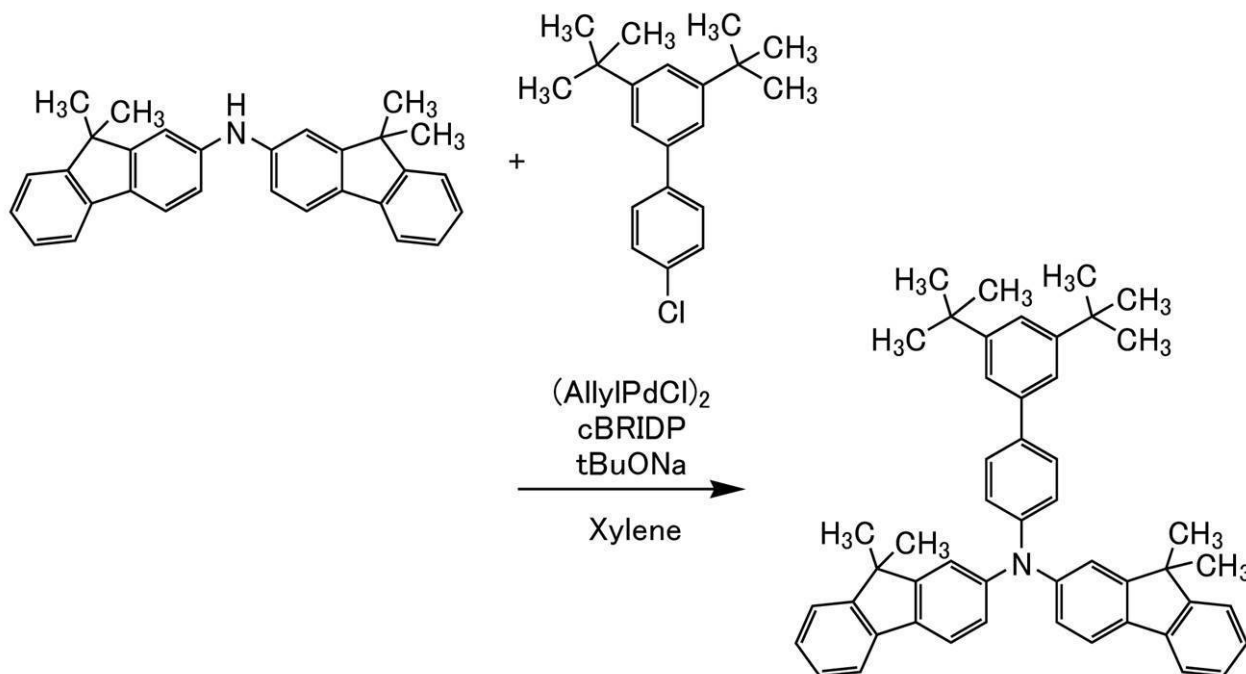
50

スフィン（略称：cBRIDP（登録商標））1.05 g（2.98 mmol）を加え、この混合物を、100℃にて約5時間加熱した。その後、この混合物の温度を約60℃に戻し、水約2 mLを加え、固体を析出させた。析出した固体をろ別して溶液を得た。ろ液を濃縮し、得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液をエタノールに滴下し、再沈殿した。約10℃にて析出物をろ過し、得られた固体を約100℃で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を44.2 g、収率88%で得た。ステップ2の合成スキームを下に示す。

【0684】

【化28】

10



20

【0685】

30

上記ステップ2で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法（ ^1H -NMR）による分析結果を下に示す。この結果より、本合成例において、N-（3', 5', -ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-4-イル）-ビス（9, 9-ジメチル-9H-フルオレン）-2, 2'-アミン（略称：mmtBuBiFF）が合成できたことがわかった。

【0686】

^1H -NMR（500 MHz DMSO- d_6 ）： δ = 7.75（t, 4H, J = 7.8 Hz）, 7.62（d, 2H, J = 9.0 Hz）, 7.51（d, 2H, J = 5.0 Hz）, 7.42（s, 2H）, 7.38（s, 1H）, 7.34 - 7.25（m, 6H）, 7.18（d, 2H, J = 8.0 Hz, 2.0 Hz）, 7.03（dd, 2H, J = 8.0 Hz, 2.0 Hz）, 1.37（s, 12H）, 1.34（s, 18H）。

40

【0687】

（参考例5）

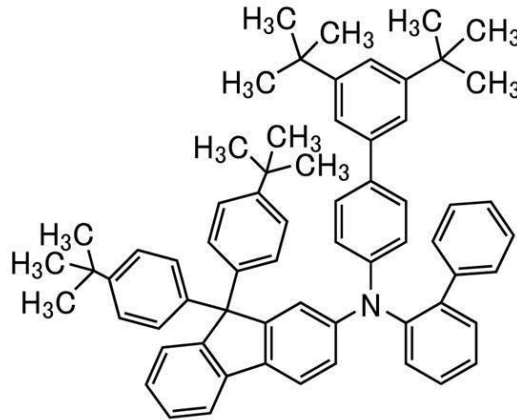
参考合成例5

本合成例では、実施例で使用した有機化合物、N-（1, 1'-ビフェニル-2-イル）-N-〔（3', 5'-ジ-tert-ブチル）-1, 1'-ビフェニル-4-イル〕-9, 9-ビス（4-tert-ブチルフェニル）-9H-フルオレン-2-アミン（略称：mmtBuBioBitBu2FLP（2））の合成方法について説明する。mmtBuBioBitBu2FLP（2）の構造を以下に示す。

【0688】

50

【化 2 9】



10

【0689】

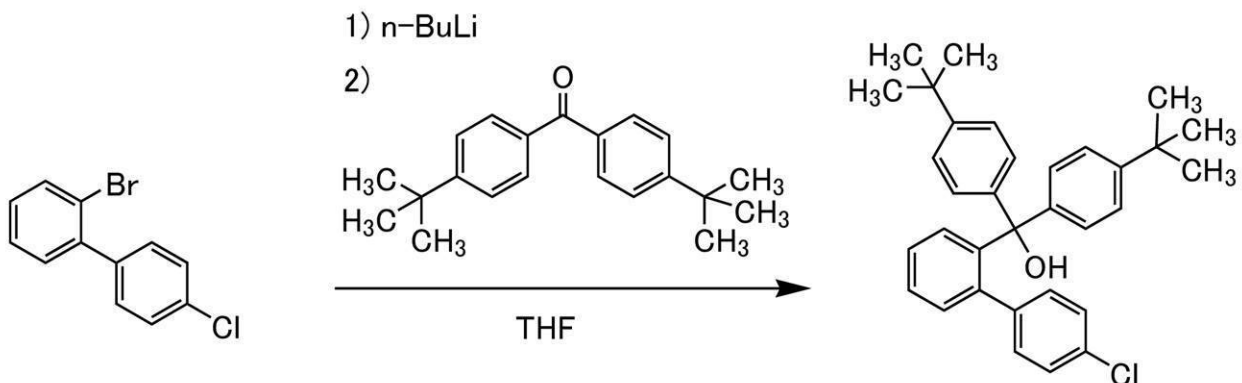
<ステップ1：ビス(4-tert-ブチルフェニル)-(3-クロロ-6-フェニルフェニル)メタノールの合成>

三口フラスコに4,4'-ジ-tert-ブチルベンゾフェノン9.98g(33.9mmol)を入れ窒素置換した。このフラスコに、テトラヒドロフラン(THF)34.0mLを加え攪拌し、4,4'-ジ-tert-ブチルベンゾフェノンTHF溶液を得た。別の三口フラスコに2-ブロモ-4'-クロロ-1,1'-ビフェニル8.26g(30.9mmol)を入れ窒素置換した。このフラスコに、THF152mLを加え、約-80℃に冷却攪拌し、n-ブチリチウム(1.6mol/Lヘキサン溶液)23.5mL(37.6mmol)を、シリンジにより滴下して加えた。滴下終了後、1時間攪拌した。攪拌後、この溶液へ先に調整した4,4'-ジ-tert-ブチルベンゾフェノンTHF溶液34.0mLを、シリンジにより滴下して加えた。滴下終了後、室温に戻し1時間攪拌した。攪拌後、この溶液に約25mLの希塩酸(2.0mol/L)を加えて、1時間攪拌した。攪拌後、この混合物の水層を酢酸エチルで抽出し、抽出溶液と有機層を合わせて、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにより乾燥し、乾燥後、この混合物を自然ろ過した。得られた溶液を濃縮し乾固させた。その後、トルエンを加え、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液をエタノールに滴下し、再沈殿した。約10℃にて析出物をろ過し、得られた固体を約40℃で減圧乾燥させ、目的物である淡褐色固体を12.2g、収率82%で得た。合成スキームを下記式に示す。

30

【0690】

【化30】



40

【0691】

<ステップ2：2-クロロ-9,9-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9H-フルオレンの合成>

三口フラスコにビス(4-tert-ブチルフェニル)-(3-クロロ-6-フェニルフェニル)メタノールの合成

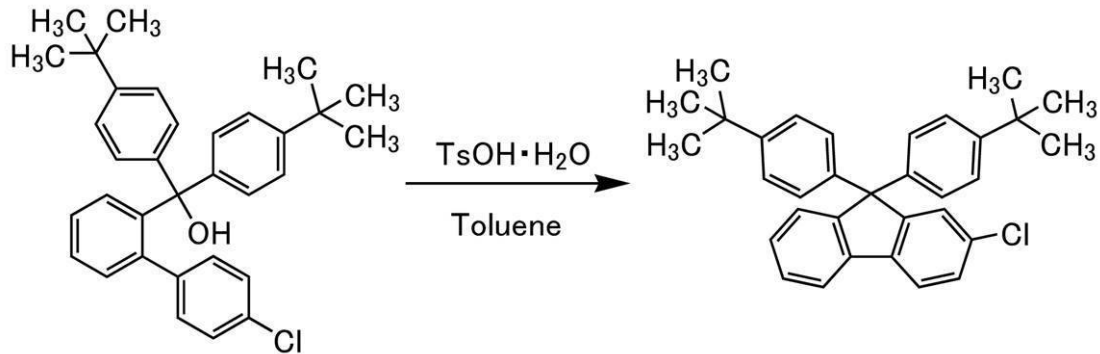
50

エニル)メタノール 12.2 g (25.3 mmol)、パラトルエンスルホン酸一水和物 211 mg (1.23 mmol)、およびトルエン 126 mL を加えた。この混合物を約 120 °C にて約 5 時間加熱撹拌した。その後、室温に戻しこの混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 21.5 mL を加え、約 1 時間撹拌した。撹拌後、有機層と水層を分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。有機層を濃縮し、得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液をエタノールに滴下し、再沈殿した。約 10 °C にて析出物をろ過し、得られた固体を約 100 °C で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を 11.3 g、収率 97% で得た。合成スキームを下記式に示す。

【0692】

10

【化31】



20

【0693】

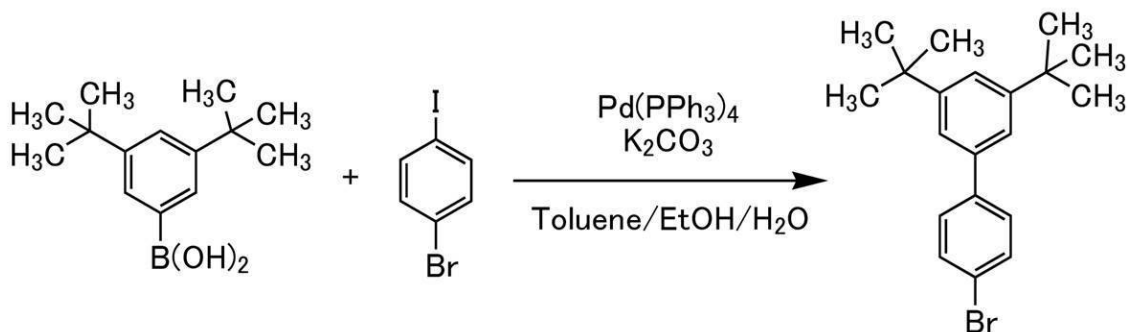
<ステップ3: 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ブロモ-1, 1'-ビフェニルの合成>

三口フラスコに 3, 5-ジ-tert-ブチル-ベンゼンボロン酸 30.0 g (150 mmol)、4-ブロモヨードベンゼン 50.9 g (180 mmol)、炭酸カリウム 62.2 g (450 mmol)、トルエン 500 mL、エタノール 125 mL、および水 22.5 mL を入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物に、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 3.5 g (3.0 mmol) を加え、約 80 °C にて約 5 時間加熱還流させた。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を乾燥させ、ろ別後に濃縮し、褐色固体を得た。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し乾固させた。その後、ヘキサンを加え再結晶した。白色固体の析出した混合溶液を氷冷した後、ろ過した。得られた固体を約 100 °C で真空乾燥させ、目的物である白色固体を 44.3 g、収率 86% で得た。合成スキームを下記式に示す。

30

【0694】

【化32】



40

【0695】

<ステップ4: 3', 5'-ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-4-アミンの 50

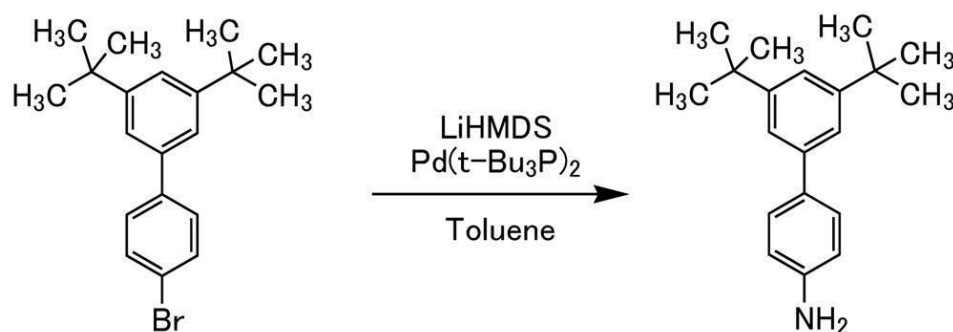
合成 >

三口フラスコに 3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ブロモ-1, 1'-ビフェニル 36.9 g (107 mmol)、トルエン 530 mL を入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物にビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム 2.76 g (5.40 mmol) を加え約 -15℃ まで冷却撹拌した。ここで、ビス(トリメチルシリル)アミドリチウム (略称: LiHMDS) (1.0 mol/L トルエン溶液) 120 mL (120 mmol) をシリンジにより滴下して加えた。その後、120℃ にて約 3 時間加熱撹拌した。その後、室温に戻しこの混合物に水 100 mL を加え、約 1 時間撹拌した。撹拌後、有機層と水層を分液し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と飽和食塩水で洗浄した。有機層を濃縮し、得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、目的物である淡褐色固体を 29.0 g、収率 99% で得た。合成スキームを下記式に示す。

10

【0696】

【化33】



20

【0697】

<ステップ5: N-[3', 5'-ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-3-イル]-9, 9-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9H-フルオレン-2-アミンの合成>

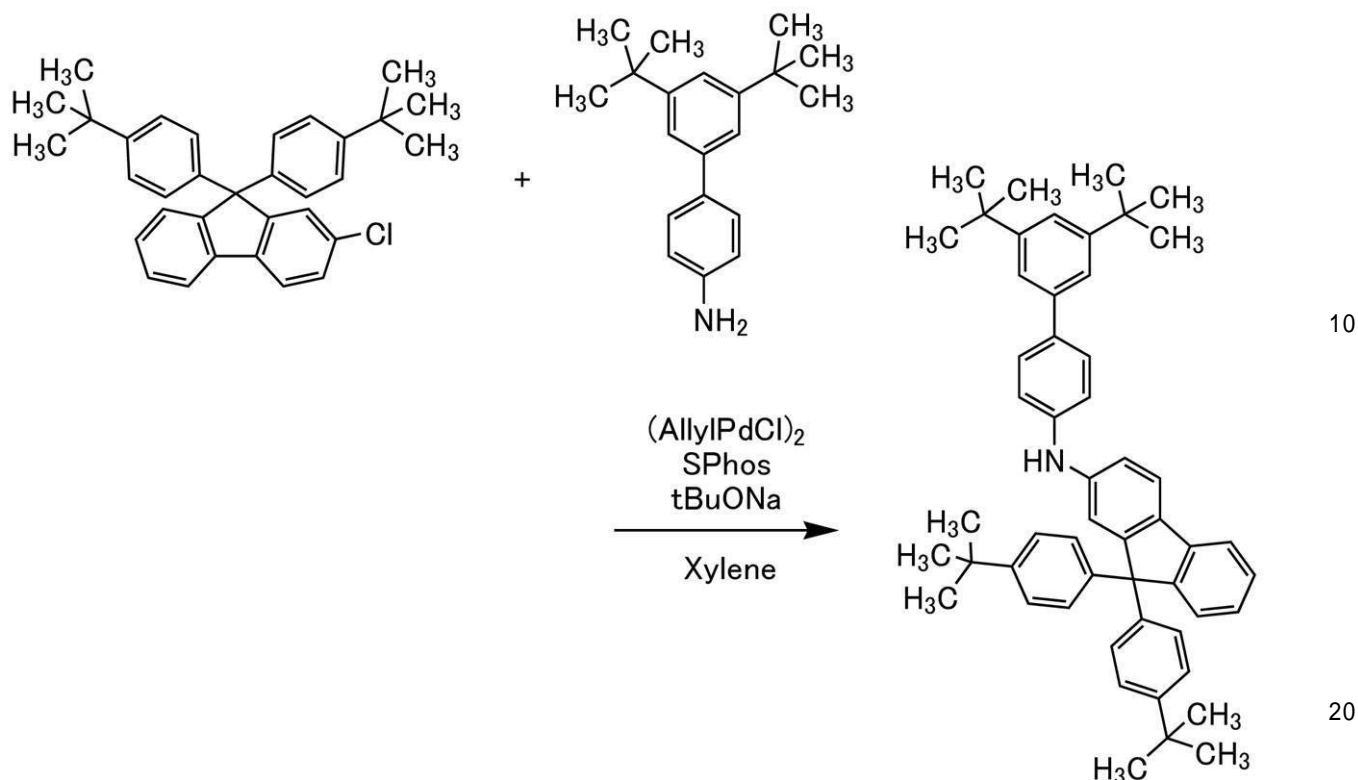
三口フラスコに 3', 5'-ジ-tert-ブチル-1, 1'-ビフェニル-4-アミン 3.64 g (12.9 mmol)、2-クロロ-9, 9-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9H-フルオレン 5.95 g (12.8 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 3.62 g (37.7 mmol)、キシレン 64.0 mL を入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を約 60℃ まで加熱撹拌した。ここで、アリル塩化パラジウム二量体 (II) (略称: (AllylPdCl)₂) 56.2 mg (0.154 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 6'-ジメトキシビフェニル (略称: SPhos) 216 mg (0.526 mmol) を加え、この混合物を、90℃ にて約 6 時間加熱撹拌した。その後、フラスコの温度を約 60℃ に戻し、水約 1 mL を加え、固体を析出させた。析出した固体をろ別して溶液を得た。ろ液を濃縮し、得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、目的物である淡褐色固体を 7.75 g、収率 85% で得た。合成スキームを下記式に示す。

30

40

【0698】

【化 3 4】



【0699】

<ステップ6：mmtBuBioBitBu2FLP(2)の合成>

三口フラスコにN-[3',5'-ジ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-3-イル]-9,9-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9H-フルオレン-2-アミン 3.50 g (15.0 mmol)、2-プロモ-1,1'-ビフェニル 1.17 g (18.0 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 1.41 g (37.7 mmol)、メシチレン 24.5 mL を入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換した。この混合物を約 60℃ まで加熱撹拌した。ここで、アリル塩化パラジウム二量体 (II) (略称：(AllylPdCl)₂) 20.1 mg (0.154 mmol)、ジ-tert-ブチル(1-メチル-2,2-ジフェニルシクロプロピル)ホスフィン (略称：cBRIDP (登録商標)) 64.7 mg (0.204 mmol) を加え、この混合物を、140℃ にて約 6 時間加熱撹拌した。その後、フラスコの温度を約 60℃ に戻し、水約 1 mL を加え、固体を析出させた。析出した固体をろ別して溶液を得た。ろ液を濃縮し、得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、目的物である淡褐色固体を 2.91 g、収率 69% で得た。合成スキームを下記式に示す。

【0700】

10

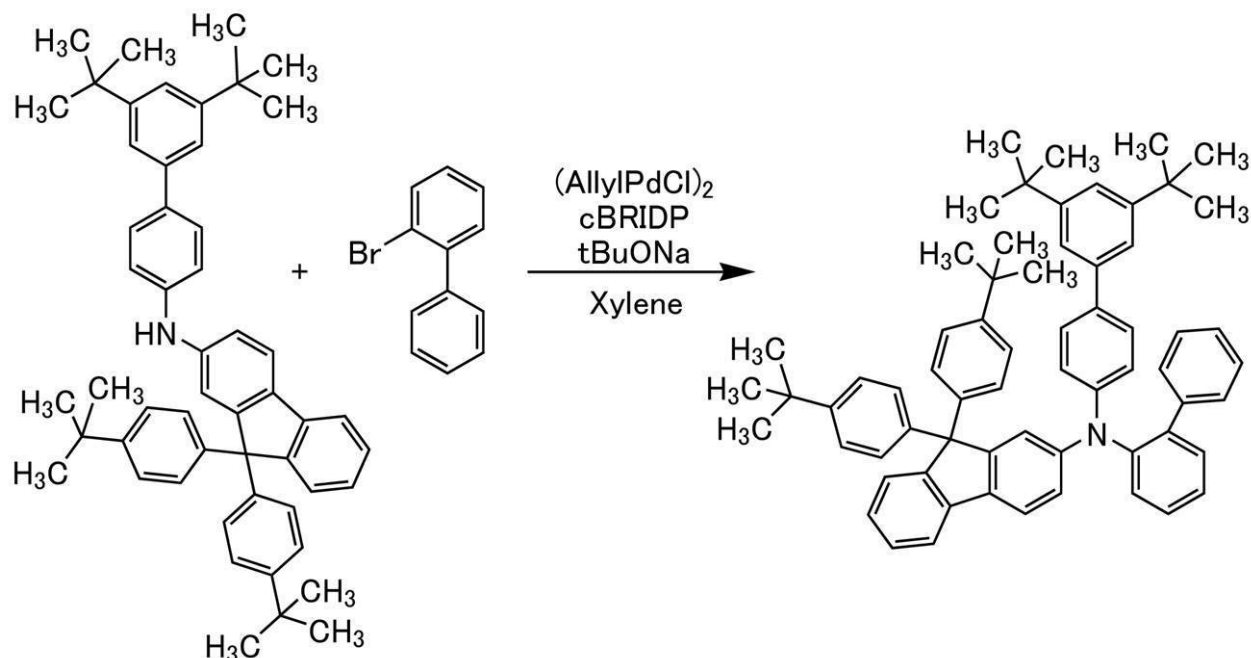
20

30

40

50

【化 3 5】



10

20

【0701】

上記ステップ6で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を下に示す。この結果より、本合成例において、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-[(3',5'-ジ-tert-ブチル)-1,1'-ビフェニル-4-イル]-9,9-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-9H-フルオレン-2-アミン(略称: mmtBuBioBitBu2FLP(2))が合成できたことがわかった。

【0702】

^1H -NMR (500 MHz DMSO- d_6): δ = 7.68 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.49 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.45 (dt, 1H, J = 7.5 Hz, 1.0 Hz), 7.40 - 7.34 (m, 7H), 7.32 - 7.25 (m, 7H), 7.19 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.10 - 7.03 (m, 3H), 6.95 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 6.90 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 6.82 (d, 4H, J = 8.0 Hz), 6.70 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 6.54 (dd, 1H, J = 8.5 Hz, 1.5 Hz), 1.33 (s, 18H), 1.26 (s, 18H).

30

【0703】

(参考例6)

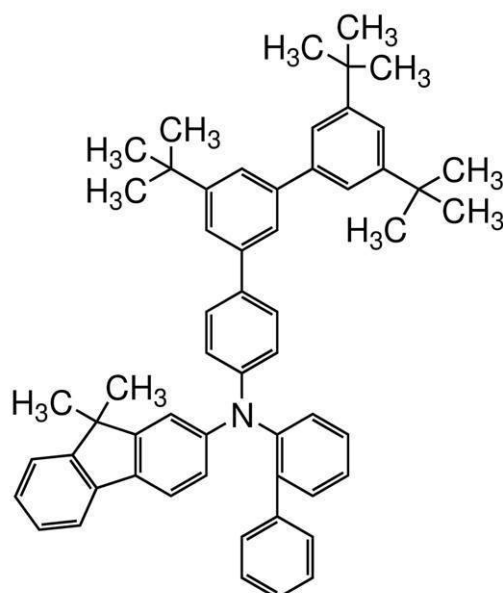
参考合成例6

本参考例では、実施例で使用した有機化合物、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-(3',5',5'-トリ-tert-ブチル-1,1':3',1'-ターフェニル-4-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン(略称: mmtBumTPoFBi-04)の合成方法について説明する。なお、mmtBumTPoFBi-04の構造式を以下に示す。

【0704】

50

【化 3 6】



10

【0705】

<ステップ1：4 - プロモ - 3', 5', 5' - トリ - tert - ブチル - 1, 1' : 320', 1' - ターフェニルの合成>

三口フラスコに2 - (3', 5, 5' - トリ - tert - ブチル [1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン 9.0 g (20.1 mmol)、1 - プロモ - 4 - ヨードベンゼン 6.8 g (24.1 mmol)、炭酸カリウム 8.3 g (60.3 mmol)、トルエン 100 mL、エタノール 40 mL、水道水 30 mL を入れ、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、酢酸パラジウム 91 mg (0.40 mmol)、トリフェニルホスフィン 211 mg (0.80 mmol) を加え、この混合物を約 4 時間 80 にて加熱した。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この溶液に硫酸マグネシウムを加えて水分を乾燥させ濃縮した。

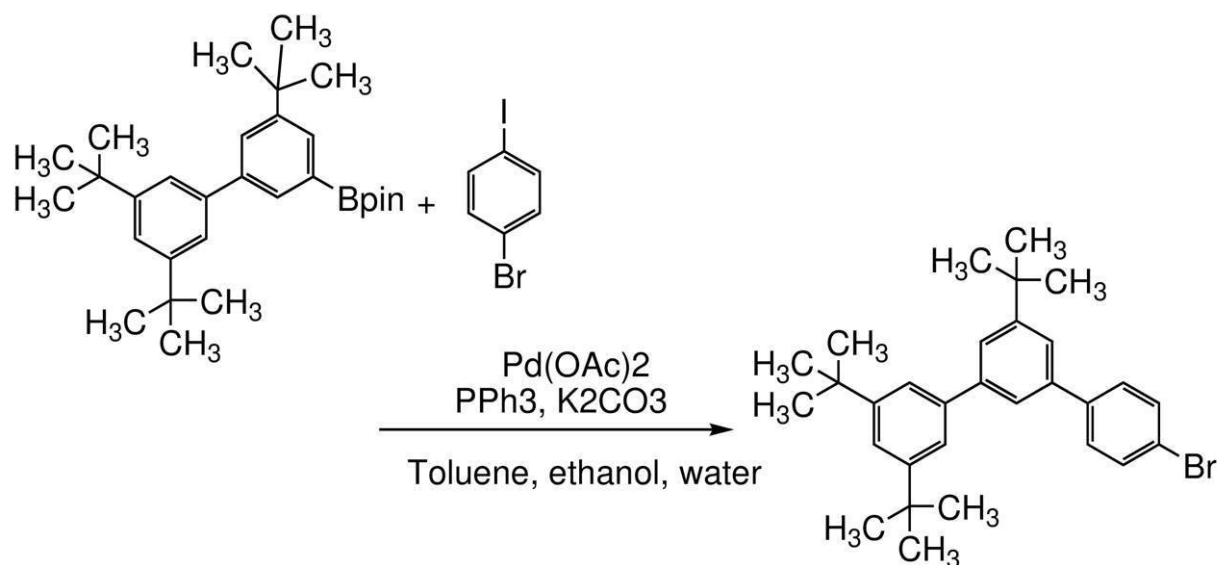
得られたヘキサン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物である白色固体を 6.0 g、収率 62.5 % で得た。また、ステップ1の4 - プロモ - 3', 5', 5' - トリ - tert - ブチル - 1, 1' : 3', 1' - ターフェニルの合成スキームを下式に示す。

【0706】

40

50

【化 3 7】



10

【0707】

20

<ステップ2: mmtBumTPoFBi-04の合成>

三口フラスコに4-ブロモ-3',5',5''-トリ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル3.0g(6.3mmol)、N-(1,1'-ビフェニル-4-イル)-N-フェニル-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン2.3g(6.3mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド1.8g(18.9mmol)、トルエン32mLを入れ、減圧下にて脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)72mg(0.13mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン76mg(0.38mmol)を加え、この混合物を約8時間120℃にて加熱した。その後、当該混合物の温度を約60℃まで下げ、水約1mLを加え、析出した固体をろ別し、トルエンで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液にエタノールを添加し、減圧濃縮しエタノール懸濁液を得た。約20℃にて析出物をろ過し、得られた固体を約80℃で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を3.6g、収率75%で得た。また、ステップ4のmmtBumTPoFBi-04の合成スキームを下式に示す。

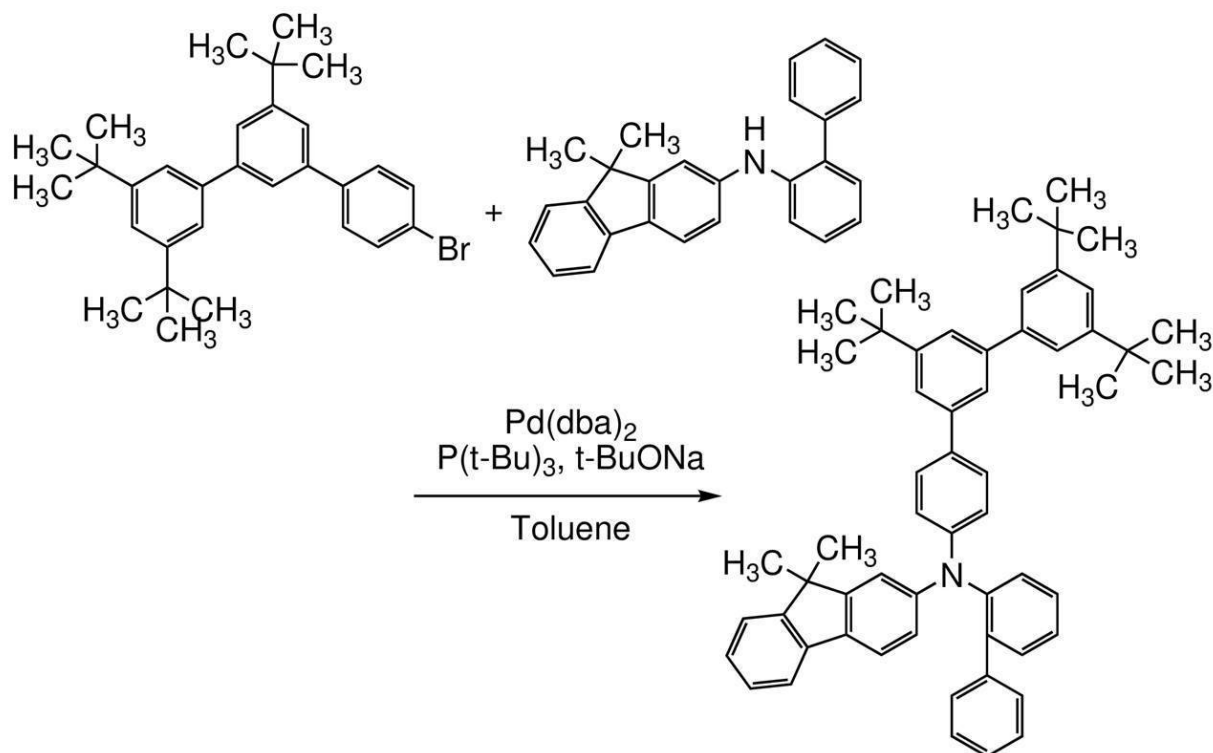
30

【0708】

40

50

【化 3 8】



【0709】

なお、上記ステップ2で得られた白色固体の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を下に示す。これにより、本合成例において *mmtBumTPoFBi-04* が合成できたことがわかった。

【0710】

^1H -NMR. (CDCl₃): 7.54 - 7.56 (m, 1H), 7.53 (dd, 1H, $J = 1.7\text{ Hz}$), 7.50 (dd, 1H, $J = 1.7\text{ Hz}$), 7.27 - 7.47 (m, 13H), 7.23 (dd, 1H, $J = 6.3\text{ Hz}$, 1.2 Hz), 7.18 - 7.19 (m, 2H), 7.08 - 7.00 (m, 5H), 6.88 (d, 1H, $J = 1.7\text{ Hz}$), 6.77 (dd, 1H, $J = 8.0\text{ Hz}$, 2.3 Hz), 1.42 (s, 9H), 1.39 (s, 18H), 1.29 (s, 6H).

30

【0711】

(参考例7)

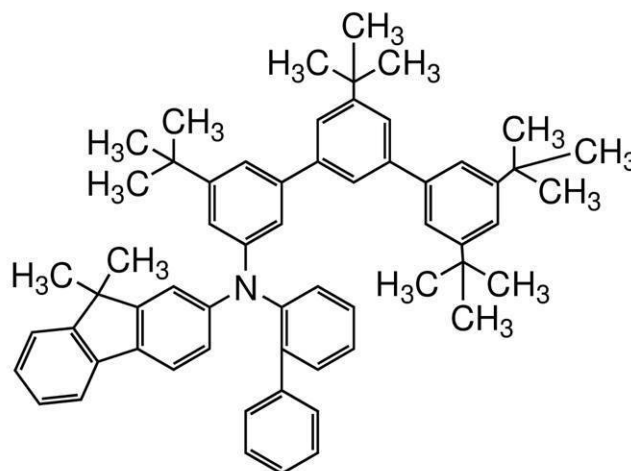
参考合成例7

本参考例では、実施例で使用した有機化合物、N-(1,1'-ビフェニル-2-イル)-N-(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル-5-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン (略称: *mmtBumTPoFBi-02*) の合成方法について説明する。*mmtBumTPoFBi-02* の構造式を以下に示す。

40

【0712】

【化 3 9】



10

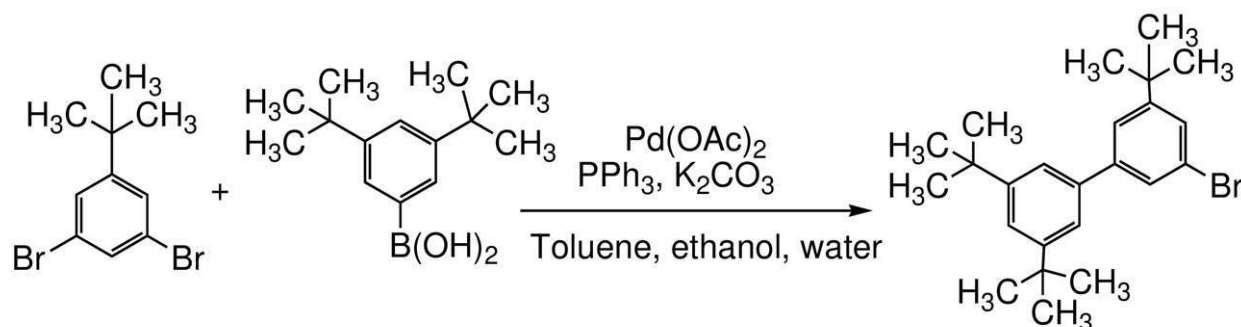
【0713】

<ステップ1：3 - ブロモ - 3', 5, 5' - トリ - tert - ブチルビフェニルの合成>
三口フラスコに1, 3 - ジブromo - 5 - tert - ブチルベンゼン 37.2 g (128 mmol)、3, 5 - ジ - tert - ブチルフェニルボロン酸 20.0 g (85 mmol)、炭酸カリウム 35.0 g (255 mmol)、トルエン 570 mL、エタノール 170 mL、水道水 130 mL を入れ、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、酢酸パラジウム 382 mg (1.7 mmol)、トリフェニルホスフィン 901 mg (3.4 mmol) を加え、約 5 時間、40 にて加熱した。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この有機層に硫酸マグネシウムを加えて水分を除去し濃縮した。得られた溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物である無色油状物を 21.5 g、収率 63 % で得た。ステップ1の合成スキームを下式に示す。

20

【0714】

【化 4 0】



30

【0715】

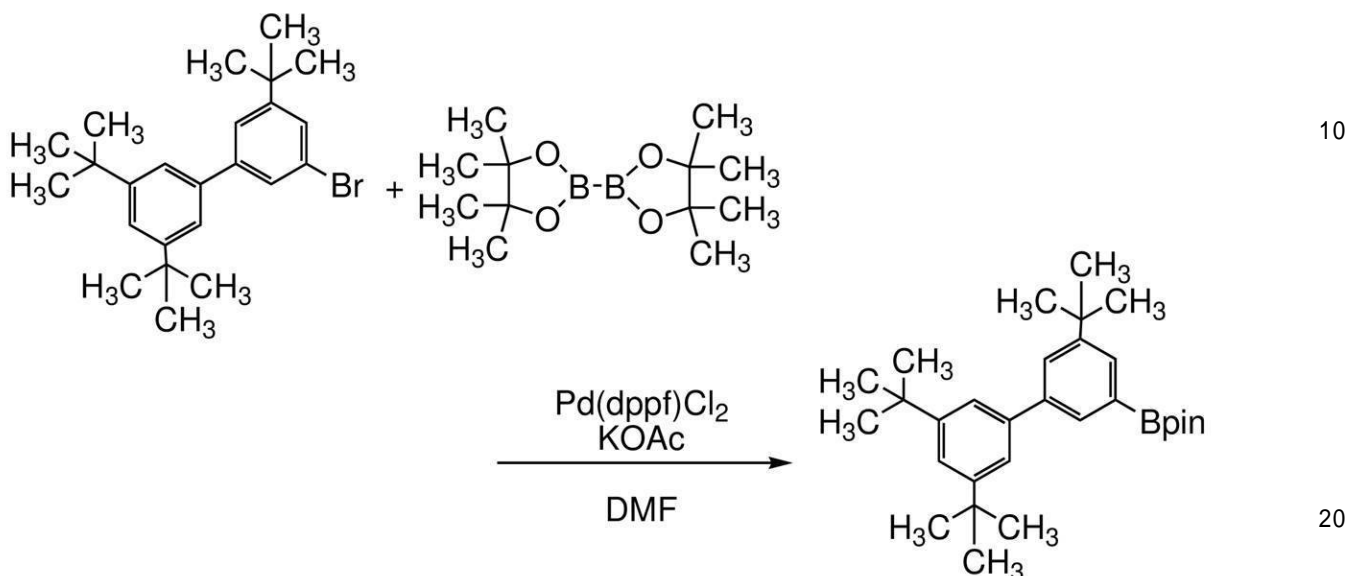
<ステップ2：2 - (3', 5, 5' - トリ - tert - ブチル [1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロランの合成>
三口フラスコにステップ1で得られた3 - ブロモ - 3', 5, 5' - トリ - tert - ブチルビフェニル 15.0 g (38 mmol)、4, 4, 4', 4', 5, 5, 5', 5' - オクタメチル - 2, 2' - ビ - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン 10.5 g (41 mmol)、酢酸カリウム 11.0 g (113 mmol)、N, N - ジメチルホルムアミド 125 mL を入れ、減圧下で脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、[1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム (II) 1.5 g (1.9 mmol) を加え、約 3 時間、100 にて加熱した。その後、室温に戻し有機層と水層を分液し、酢酸エチルにより抽出した。この抽出溶液に硫酸マグネシウムを加えて水分を除去し濃縮した。得られた混合物のトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し

50

得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液にエタノールを添加し、減圧濃縮しエタノール懸濁液を得た。約 20℃にて析出物をろ過し、得られた固体を約 80℃で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を 13.6 g、収率 81% で得た。ステップ 2 合成スキームを下式に示す。

【0716】

【化41】



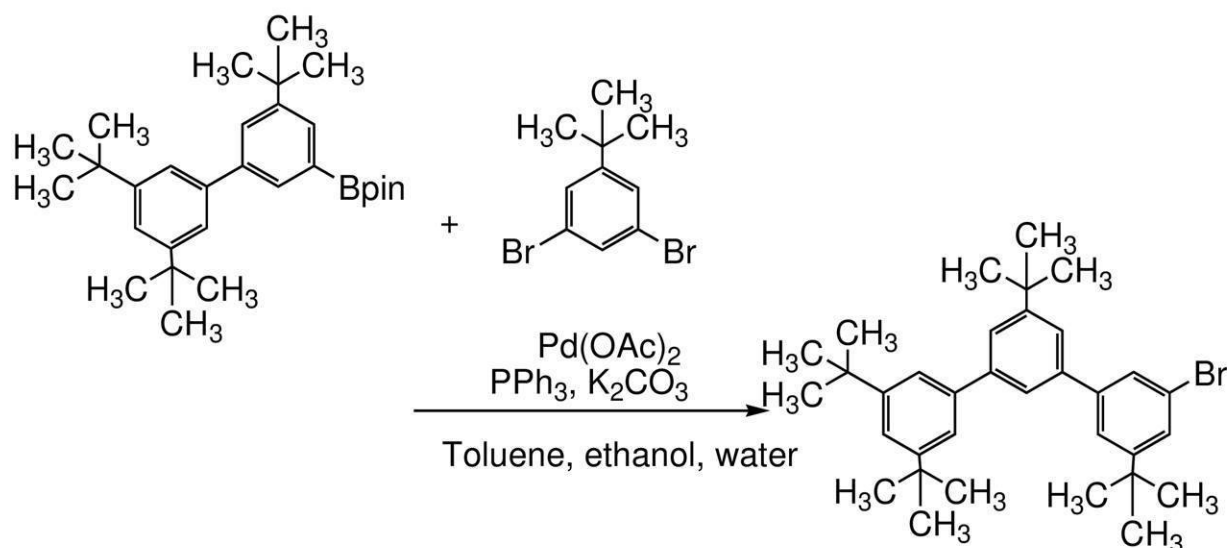
【0717】

<ステップ3：3 - プロモ - 3',5,5' - テトラ - tert - ブチル - 1,1' : 3',1' - ターフェニルの合成>

三口フラスコに 2 - (3',5,5' - トリ - tert - ブチル [1,1' - ビフェニル] - 3 - イル) - 4,4',5,5' - テトラメチル - 1,3,2 - ジオキサボロラン 5.0 g (11.1 mmol)、1,3 - ジプロモ - 5 - tert - ブチルベンゼン 4.8 g (16.7 mmol)、炭酸カリウム 4.6 g (33.3 mmol)、トルエン 56 mL、エタノール 22 mL、水道水 17 mL を入れ、減圧下に脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、酢酸パラジウム 50 mg (0.22 mmol)、トリフェニルホスフィン 116 mg (0.44 mmol) を加え、約 10 時間、80℃にて加熱した。その後、室温に戻し有機層と水層を分液した。この溶液に硫酸マグネシウムを加えて水分を除去し濃縮した。得られたヘキサン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物の白色固体を 3.0 g、収率 51.0% で得た。また、ステップ 3 の 3 - プロモ - 3',5,5' - テトラ tert ブチル - 1,1' : 3',1' - ターフェニルの合成スキームを下式に示す。

【0718】

【化 4 2】



10

【0719】

<ステップ4：mmtBumTPoFBi-02の合成>

三口フラスコにステップ3で得られた3-ブromo-3',5',5''-テトラ-tert-ブチル-1,1':3',1''-ターフェニル5.8g(10.9mmol)、N-(1,1'-ビフェニル-4-イル)-N-フェニル-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-アミン3.9g(10.9mmol)、ナトリウムtertブトキシド3.1g(32.7mmol)、トルエン55mLを入れ、減圧下で脱気処理をした後、フラスコ内を窒素置換し、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)64mg(0.11mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン132mg(0.65mmol)を加え、約2時間、80℃にて加熱した。その後、フラスコの温度を約60℃に戻し、水約1mLを加え、析出した固体をろ別し、トルエンで洗浄した。ろ液を濃縮し、得られたトルエン溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた溶液を濃縮し、濃厚なトルエン溶液を得た。このトルエン溶液にエタノールを添加し、減圧濃縮しエタノール懸濁液を得た。約20℃にて析出物をろ過し、得られた固体を約80℃で減圧乾燥させ、目的物である白色固体を8.1g、収率91%で得た。mmtBumTPoFBi-02の合成スキームを下記式に示す。

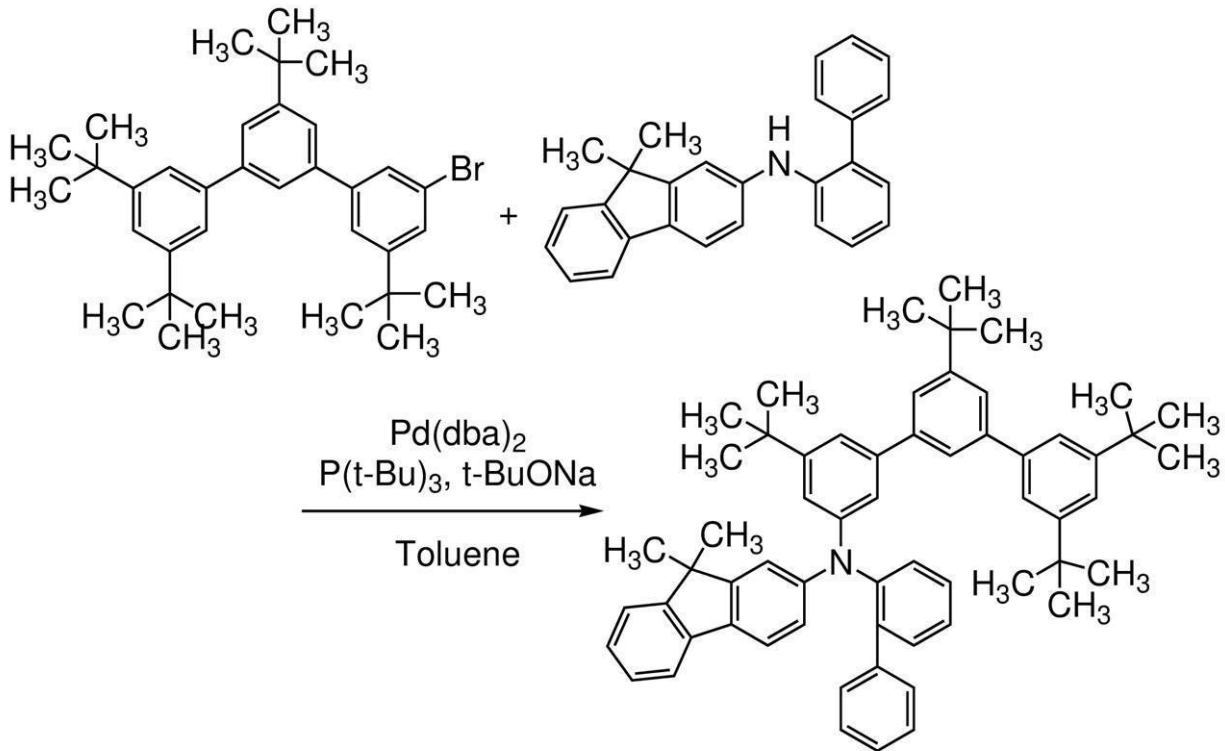
30

【0720】

40

50

【化 4 3】



10

20

【0721】

なお、上記より得られた白色粉末の核磁気共鳴分光法 (^1H -NMR) による分析結果を下に示す。このことから本合成例において mmtBumTPoFBi-02 が合成できたことがわかった。

【0722】

^1H -NMR. (CDCl_3): 7.56 (d, 1H, $J = 7.4 \text{ Hz}$), 7.50 (dd, 1H, $J = 1.7 \text{ Hz}$), 7.33 - 7.46 (m, 11H), 7.27 - 7.29 (m, 2H), 7.22 (dd, 1H, $J = 2.3 \text{ Hz}$), 7.15 (d, 1H, $J = 6.9 \text{ Hz}$), 6.98 - 7.07 (m, 7H), 6.93 (s, 1H), 6.84 (d, 1H, $J = 6.3 \text{ Hz}$), 1.38 (s, 9H), 1.37 (s, 18H), 1.31 (s, 6H), 1.20 (s, 9H).

30

【符号の説明】

【0723】

- 10 第1の電極
- 20 キャリア注入層
- 21 層
- 30 第2の電極
- 40 発光層
- 41a 画素回路
- 41b 画素回路
- 42a 画素回路
- 42b 画素回路
- 43a 画素回路
- 43b 画素回路
- 50 EL層
- 51a 配線
- 51b 配線
- 52a 配線

40

50

5 2 b	配線	
5 2 c	配線	
5 2 d	配線	
5 3 a	配線	
5 3 b	配線	
5 3 c	配線	
6 0	表示素子	
6 1	トランジスタ	
6 2	トランジスタ	
6 3	容量素子	10
7 0	画素ユニット	
7 0 a	画素	
7 0 b	画素	
7 1 a	副画素	
7 1 b	副画素	
7 2 a	副画素	
7 2 b	副画素	
7 3 a	副画素	
7 3 b	副画素	
1 0 0	基板	20
1 0 1	第 1 の電極	
1 0 1 B	第 1 の電極	
1 0 1 C	接続電極	
1 0 1 G	第 1 の電極	
1 0 1 R	第 1 の電極	
1 0 2	第 2 の電極	
1 0 3	E L 層	
1 0 3 B	E L 層	
1 0 3 B b	E L 膜	
1 0 3 G	E L 層	30
1 0 3 G b	E L 膜	
1 0 3 R	E L 層	
1 0 3 R b	E L 膜	
1 1 0 B	発光デバイス	
1 1 0 G	発光デバイス	
1 1 0 R	発光デバイス	
1 1 1	正孔注入層	
1 1 2	正孔輸送層	
1 1 3	発光層	
1 1 4	電子輸送層	40
1 1 5	電子注入層	
1 1 6	電荷発生層	
1 1 7	P 型層	
1 1 8	電子リレー層	
1 1 9	電子注入バッファ層	
1 2 0	電子ブロック層	
1 2 1	絶縁層	
1 3 0	接続部	
1 3 1	保護層	
1 4 3 a	レジストマスク	50

1 4 3 b	レジストマスク	
1 4 3 c	レジストマスク	
1 4 4 a	犠牲膜	
1 4 4 b	犠牲膜	
1 4 4 c	犠牲膜	
1 4 5 a	犠牲層	
1 4 5 b	犠牲層	
1 4 5 c	犠牲層	
1 4 6 a	保護膜	
1 4 6 b	保護膜	10
1 4 6 c	保護膜	
1 4 7 a	保護層	
1 4 7 b	保護層	
1 4 7 c	保護層	
2 0 1	トランジスタ	
2 0 2	トランジスタ	
2 0 4	接続部	
2 0 5	トランジスタ	
2 0 9	トランジスタ	
2 1 0	トランジスタ	20
2 1 1	絶縁層	
2 1 2	絶縁層	
2 1 3	絶縁層	
2 1 4	絶縁層	
2 1 5	絶縁層	
2 1 8	絶縁層	
2 2 1	導電層	
2 2 2 a	導電層	
2 2 2 b	導電層	
2 2 3	導電層	30
2 2 5	絶縁層	
2 2 8	領域	
2 3 1	半導体層	
2 3 1 i	チャネル形成領域	
2 3 1 n	低抵抗領域	
2 4 0	容量	
2 4 1	導電層	
2 4 2	接続層	
2 4 3	絶縁層	
2 4 5	導電層	40
2 5 1	導電層	
2 5 2	導電層	
2 5 4	絶縁層	
2 5 5	絶縁層	
2 5 6	プラグ	
2 6 1	絶縁層	
2 6 2	絶縁層	
2 6 3	絶縁層	
2 6 4	絶縁層	
2 6 5	絶縁層	50

2 7 1	プラグ	
2 7 4	プラグ	
2 7 4 a	導電層	
2 7 4 b	導電層	
2 8 0	表示モジュール	
2 8 1	表示部	
2 8 2	回路部	
2 8 3	画素回路部	
2 8 3 a	画素回路	
2 8 4	画素部	10
2 8 4 a	画素	
2 8 5	端子部	
2 8 6	配線部	
2 9 0	F P C	
2 9 1	基板	
2 9 2	基板	
3 0 1	基板	
3 1 0	トランジスタ	
3 1 1	導電層	
3 1 2	低抵抗領域	20
3 1 3	絶縁層	
3 1 4	絶縁層	
3 1 5	素子分離層	
3 2 0	トランジスタ	
3 2 1	半導体層	
3 2 3	絶縁層	
3 2 4	導電層	
3 2 5	導電層	
3 2 6	絶縁層	
3 2 7	導電層	30
3 2 8	絶縁層	
3 2 9	絶縁層	
3 3 1	基板	
3 3 2	絶縁層	
4 0 0	発光装置	
4 0 0 A	発光装置	
4 0 0 B	発光装置	
4 0 0 C	発光装置	
4 0 0 D	発光装置	
4 0 0 E	発光装置	40
4 0 1	層	
4 1 1 a	画素電極	
4 1 1 b	画素電極	
4 1 1 c	画素電極	
4 1 6	保護層	
4 1 6 a	無機絶縁層	
4 1 6 b	有機絶縁層	
4 1 6 c	無機絶縁層	
4 1 7	遮光層	
4 1 9	樹脂層	50

4 2 0	基板	
4 2 1	絶縁層	
4 2 6 a	光学調整層	
4 2 6 b	光学調整層	
4 2 6 c	光学調整層	
4 3 0 a	発光デバイス	
4 3 0 b	発光デバイス	
4 3 0 c	発光デバイス	
4 4 2	接着層	
4 4 3	空間	10
4 5 1	基板	
4 5 2	基板	
4 5 3	基板	
4 5 4	基板	
4 5 5	接着層	
4 6 2	表示部	
4 6 4	回路	
4 6 5	配線	
4 6 6	導電層	
4 7 2	F P C	20
4 7 3	I C	
5 0 1	第 1 の電極	
5 0 2	第 2 の電極	
5 1 1	発光ユニット	
5 1 2	発光ユニット	
5 1 3	電荷発生層	
5 1 5	E L 層	
6 0 1	ソース線駆動回路	
6 0 1	駆動回路部	
6 0 2	画素部	30
6 0 3	ゲート線駆動回路	
6 0 4	封止基板	
6 0 5	シール材	
6 0 7	空間	
6 0 8	配線	
6 1 0	素子基板	
6 1 1	スイッチング用 F E T	
6 1 2	電流制御用 F E T	
6 1 3	第 1 の電極	
6 1 4	絶縁物	40
6 1 6	E L 層	
6 1 7	第 2 の電極	
6 1 8	発光デバイス	
6 2 3	F E T	
1 0 0 1	基板	
1 0 0 2	下地絶縁膜	
1 0 0 3	ゲート絶縁膜	
1 0 0 6	ゲート電極	
1 0 0 7	ゲート電極	
1 0 0 8	ゲート電極	50

1 0 2 0	層間絶縁膜	
1 0 2 1	層間絶縁膜	
1 0 2 2	電極	
1 0 2 4 B	第 1 の電極	
1 0 2 4 G	第 1 の電極	
1 0 2 4 R	第 1 の電極	
1 0 2 4 W	第 1 の電極	
1 0 2 5	隔壁	
1 0 2 8	E L 層	
1 0 2 9	第 2 の電極	10
1 0 3 1	封止基板	
1 0 3 2	シール材	
1 0 3 3	基材	
1 0 3 4 B	着色層	
1 0 3 4 G	着色層	
1 0 3 4 R	着色層	
1 0 3 5	ブラックマトリクス	
1 0 3 6	オーバーコート層	
1 0 3 7	層間絶縁膜	
1 0 4 0	画素部	20
1 0 4 1	駆動回路部	
1 0 4 2	周辺部	
6 5 0 0	電子機器	
6 5 0 1	筐体	
6 5 0 2	表示部	
6 5 0 3	電源ボタン	
6 5 0 4	ボタン	
6 5 0 5	スピーカ	
6 5 0 6	マイク	
6 5 0 7	カメラ	30
6 5 0 8	光源	
6 5 1 0	保護部材	
6 5 1 1	表示パネル	
6 5 1 2	光学部材	
6 5 1 3	タッチセンサパネル	
6 5 1 5	F P C	
6 5 1 6	I C	
6 5 1 7	プリント基板	
6 5 1 8	バッテリー	
7 0 0 0	表示部	40
7 1 0 0	テレビジョン装置	
7 1 0 1	筐体	
7 1 0 3	スタンド	
7 1 1 1	リモコン操作機	
7 2 0 0	ノート型パーソナルコンピュータ	
7 2 1 1	筐体	
7 2 1 2	キーボード	
7 2 1 3	ポインティングデバイス	
7 2 1 4	外部接続ポート	
7 3 0 0	デジタルサイネージ	50

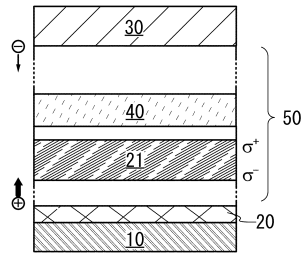
7 3 0 1	筐体	
7 3 0 3	スピーカ	
7 3 1 1	情報端末機	
7 4 0 0	デジタルサイネージ	
7 4 0 1	柱	
7 4 1 1	情報端末機	
8 0 0 0	カメラ	
8 0 0 1	筐体	
8 0 0 2	表示部	
8 0 0 3	操作ボタン	10
8 0 0 4	シャッターボタン	
8 0 0 6	レンズ	
8 1 0 0	ファインダー	
8 1 0 1	筐体	
8 1 0 2	表示部	
8 1 0 3	ボタン	
8 2 0 0	ヘッドマウントディスプレイ	
8 2 0 1	装着部	
8 2 0 2	レンズ	
8 2 0 3	本体	20
8 2 0 4	表示部	
8 2 0 5	ケーブル	
8 2 0 6	バッテリー	
8 3 0 0	ヘッドマウントディスプレイ	
8 3 0 1	筐体	
8 3 0 2	表示部	
8 3 0 4	固定具	
8 3 0 5	レンズ	
8 4 0 0	ヘッドマウントディスプレイ	
8 4 0 1	筐体	30
8 4 0 2	装着部	
8 4 0 3	緩衝部材	
8 4 0 4	表示部	
8 4 0 5	レンズ	
9 0 0 0	筐体	
9 0 0 1	表示部	
9 0 0 3	スピーカ	
9 0 0 5	操作キー	
9 0 0 6	接続端子	
9 0 0 7	センサ	40
9 0 0 8	マイクロフォン	
9 0 5 0	アイコン	
9 0 5 1	情報	
9 0 5 2	情報	
9 0 5 3	情報	
9 0 5 4	情報	
9 0 5 5	ヒンジ	
9 1 0 1	携帯情報端末	
9 1 0 2	携帯情報端末	
9 2 0 0	携帯情報端末	50

9 2 0 1 携帯情報端末

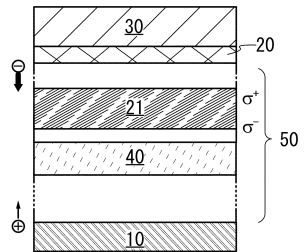
【図面】

【図 1】

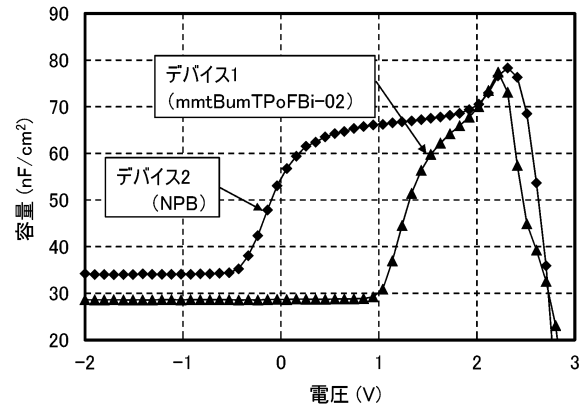
(A)



(B)



【図 2】



10

20

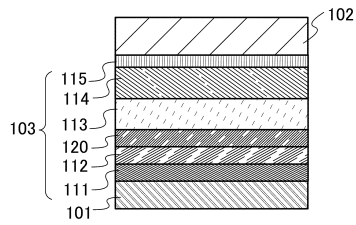
30

40

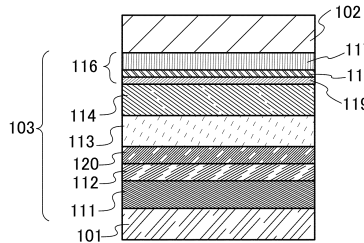
50

【図 3】

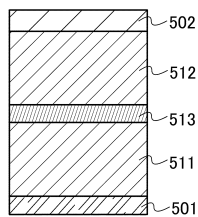
(A)



(B)

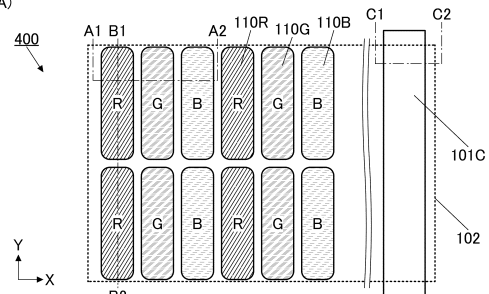


(C)

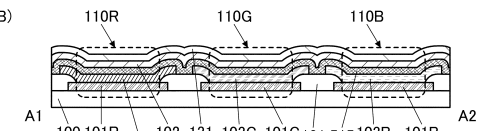


【図 4】

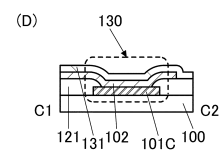
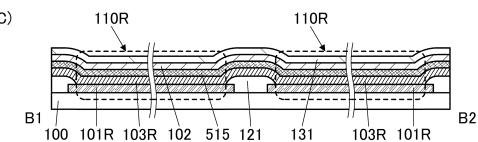
(A)



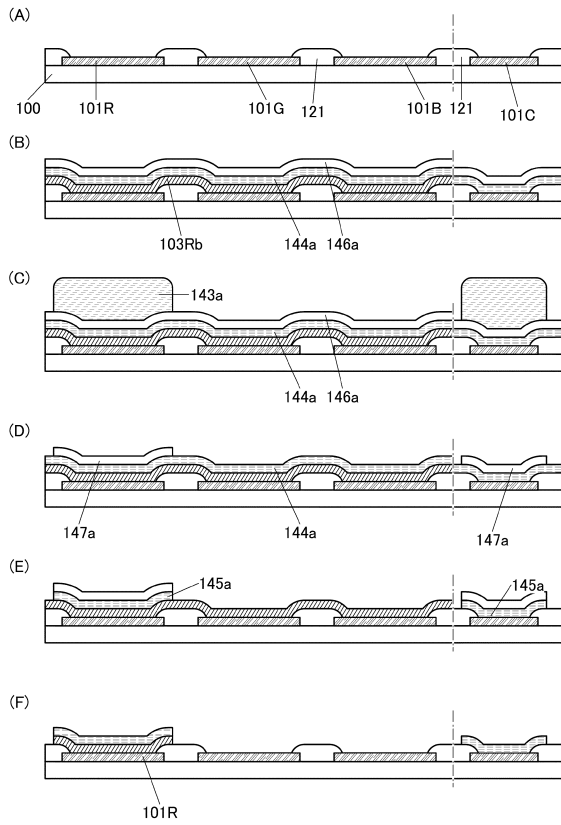
(B)



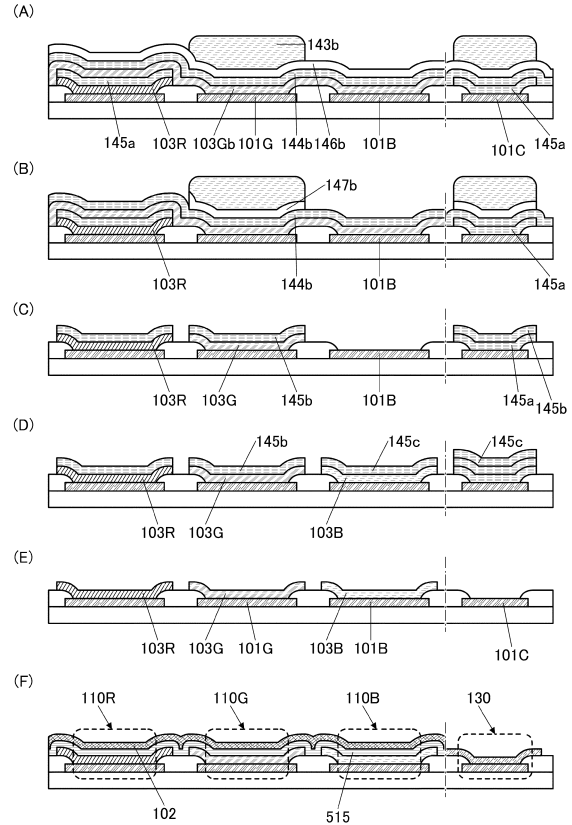
(C)



【図 5】



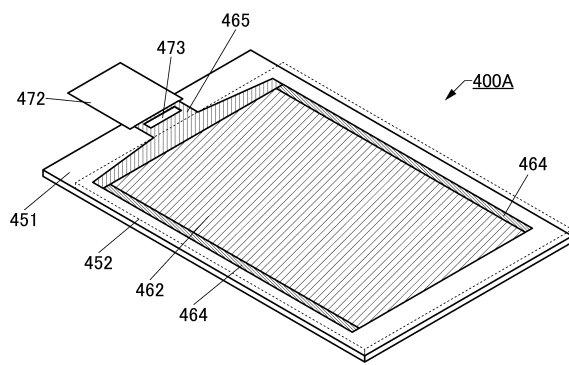
【図 6】



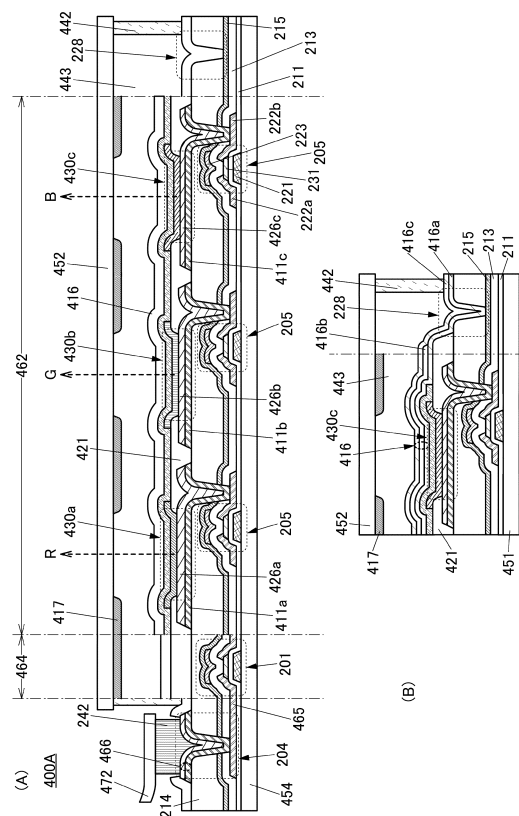
10

20

【図 7】



【図 8】

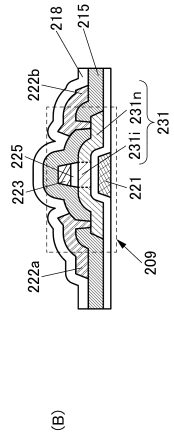
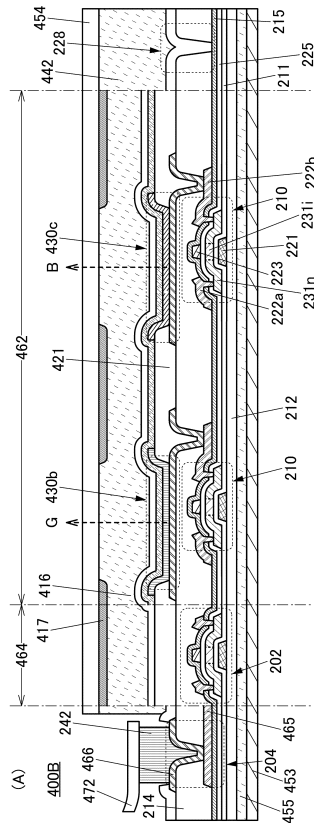


30

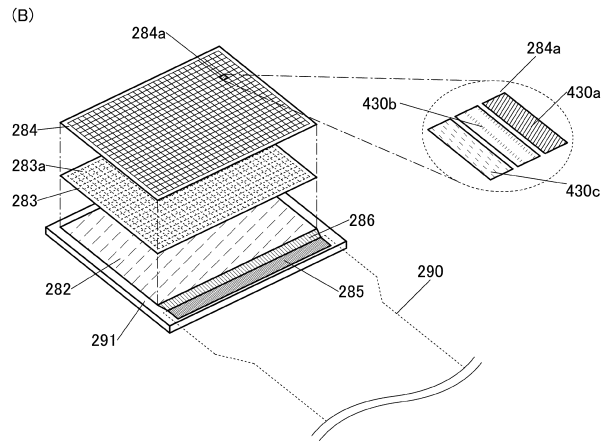
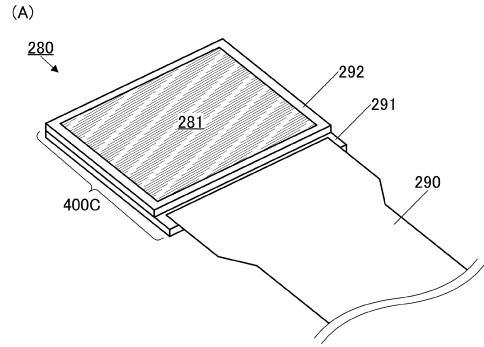
40

50

【図 9】



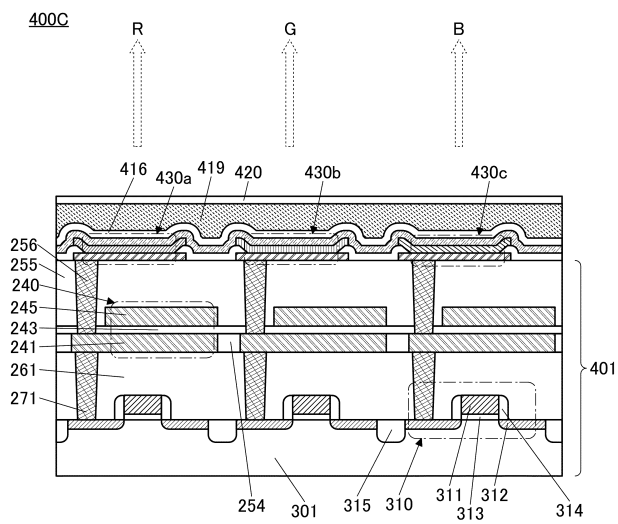
【図 10】



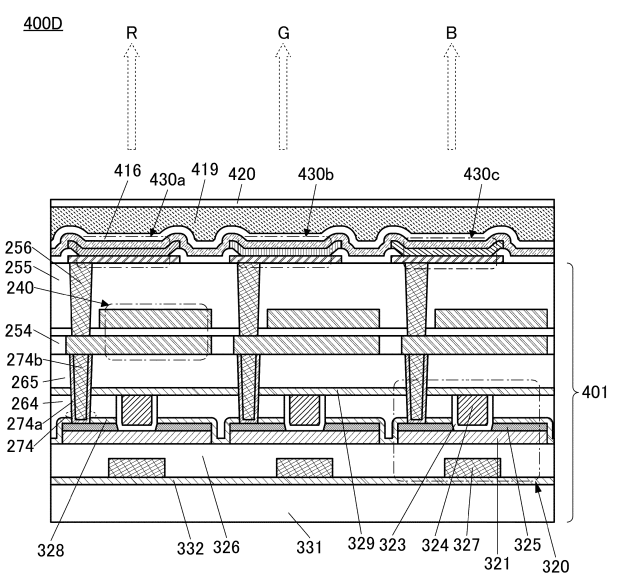
10

20

【図 11】



【図 12】

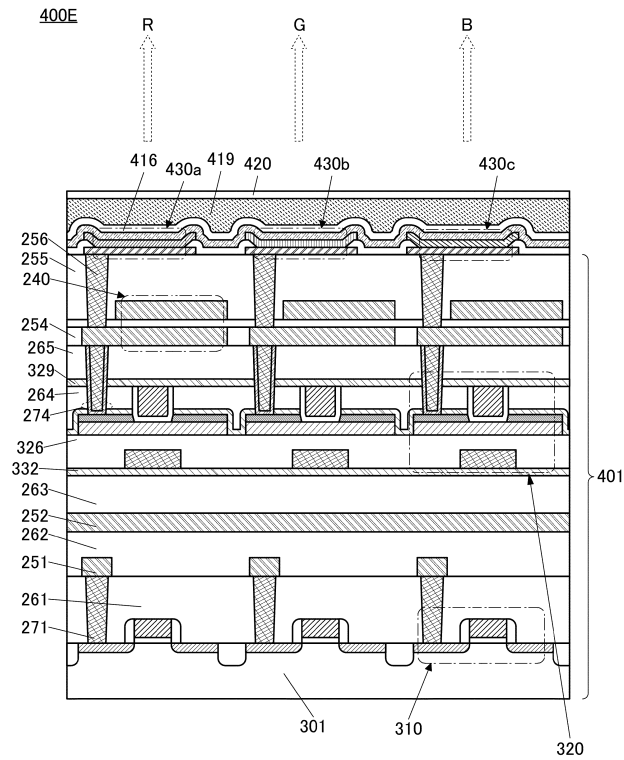


30

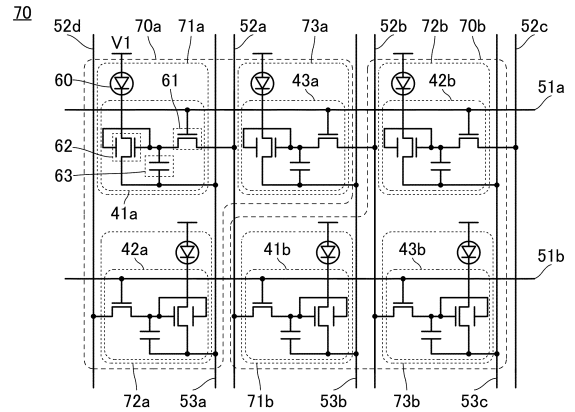
40

50

【 図 1 3 】



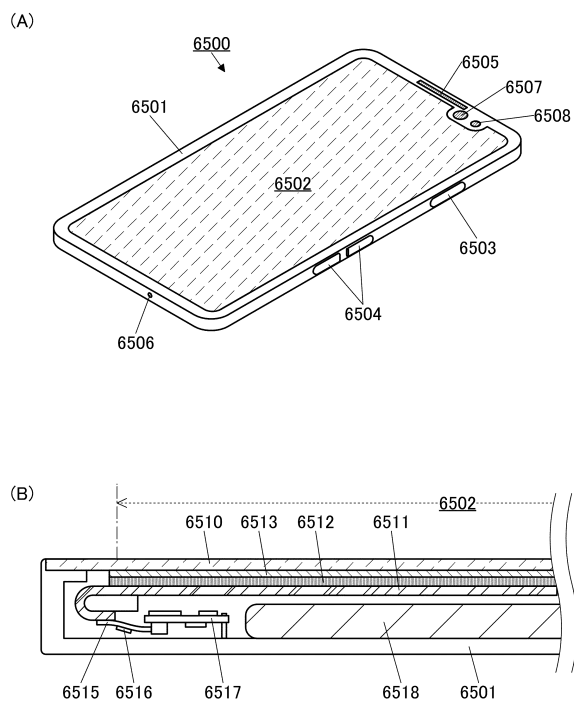
【 図 1 4 】



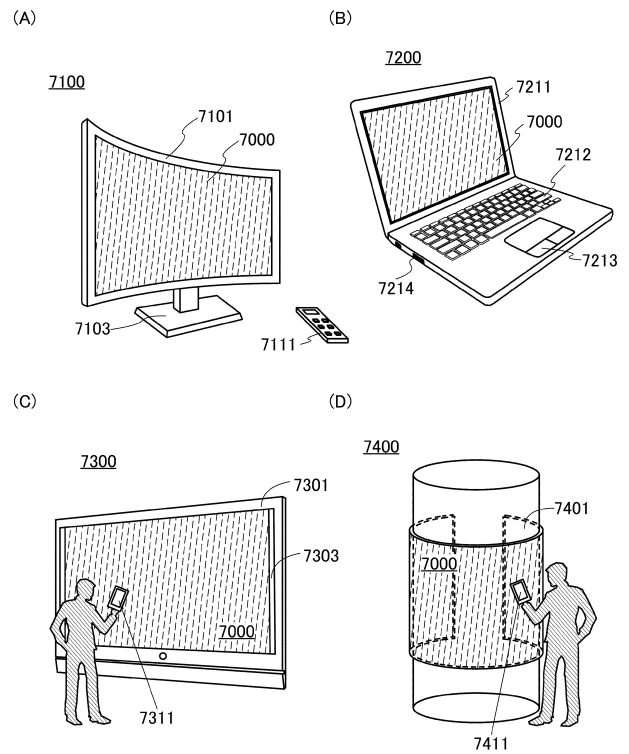
10

20

【 図 1 5 】



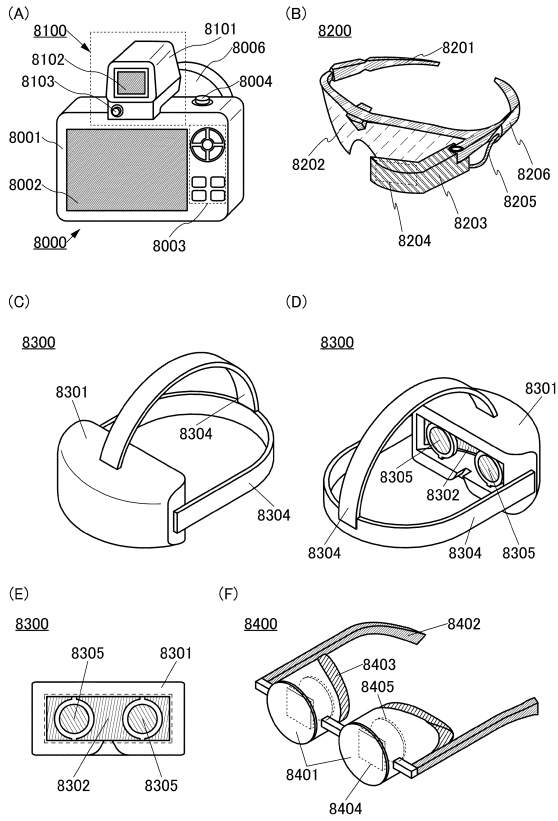
【 図 1 6 】



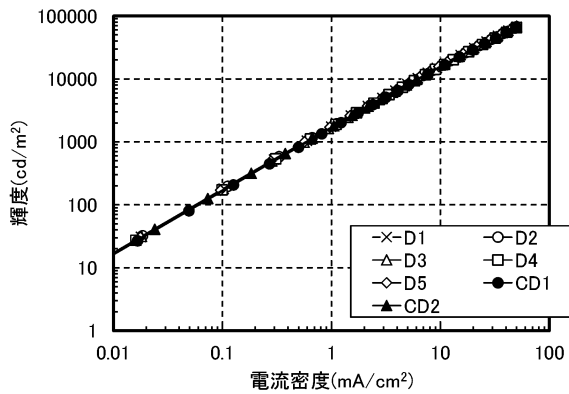
30

40

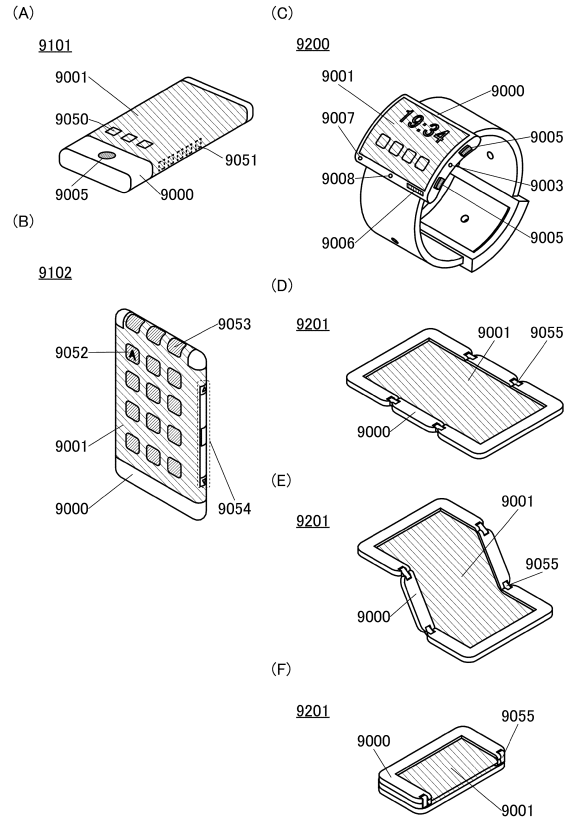
【図 17】



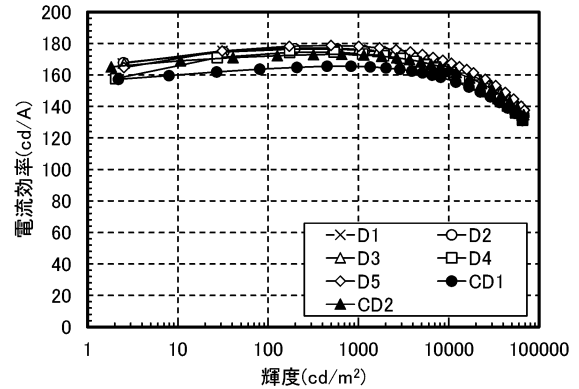
【図 19】



【図 18】



【図 20】



10

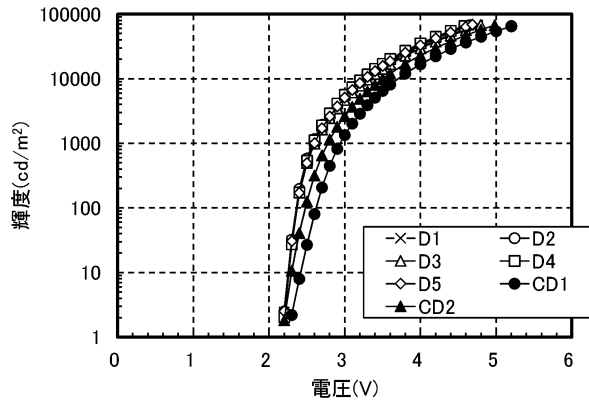
20

30

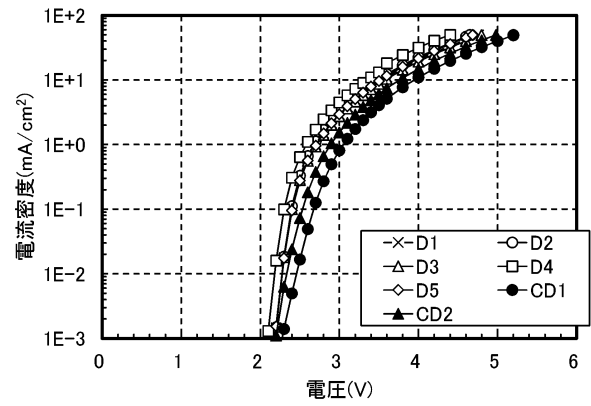
40

50

【図 2 1】

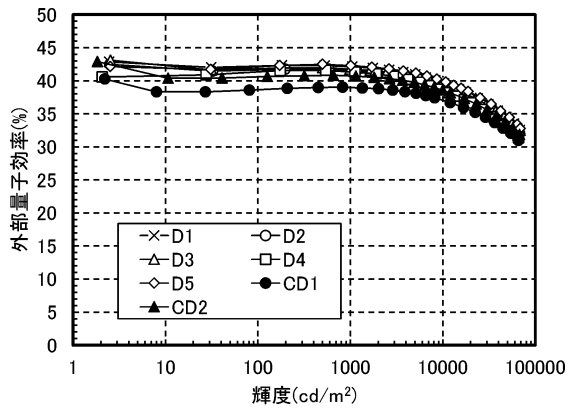


【図 2 2】

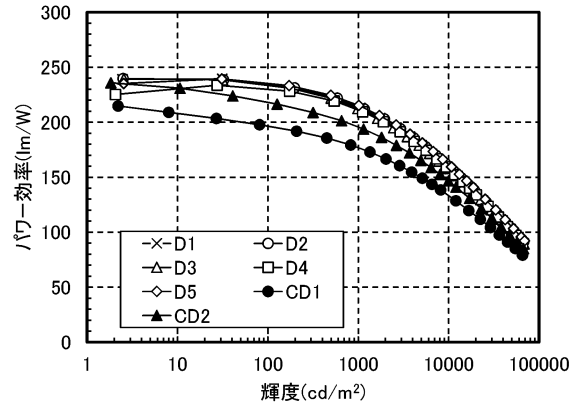


10

【図 2 3】



【図 2 4】



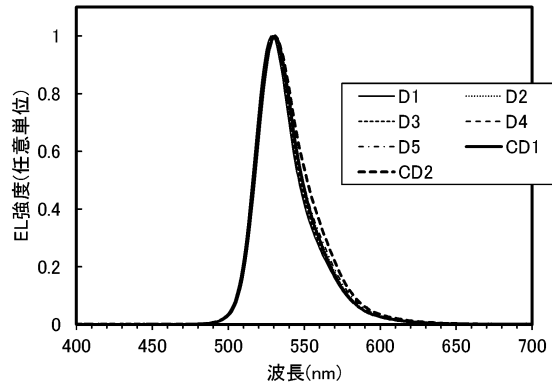
20

30

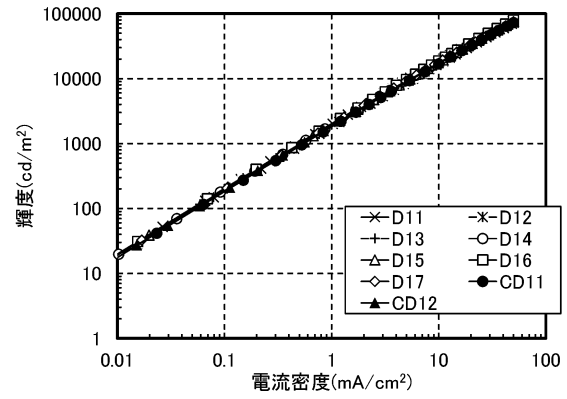
40

50

【図 2 5】

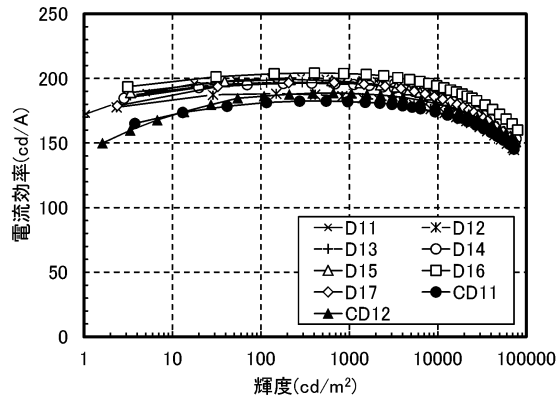


【図 2 6】

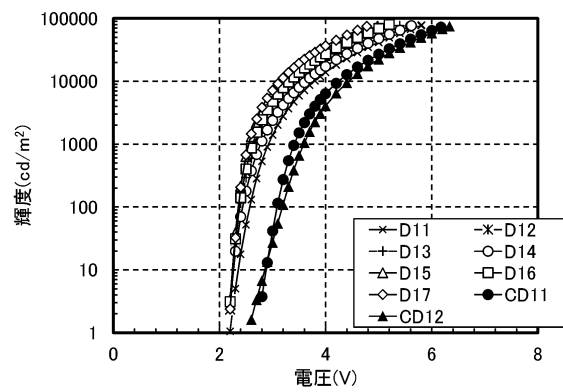


10

【図 2 7】



【図 2 8】



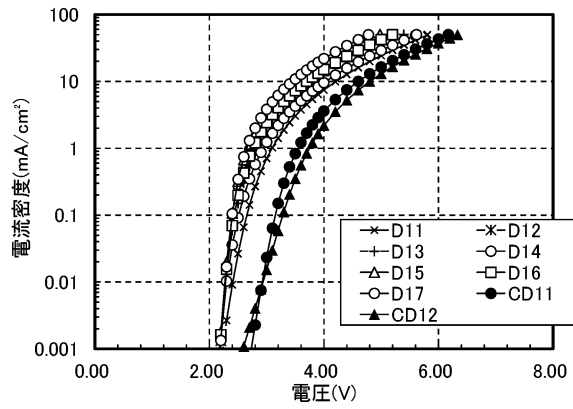
20

30

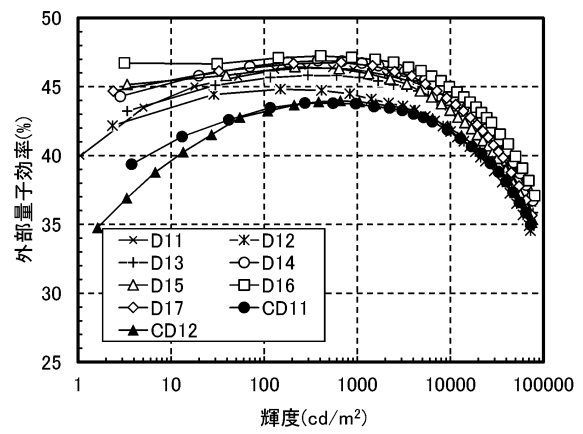
40

50

【図 29】

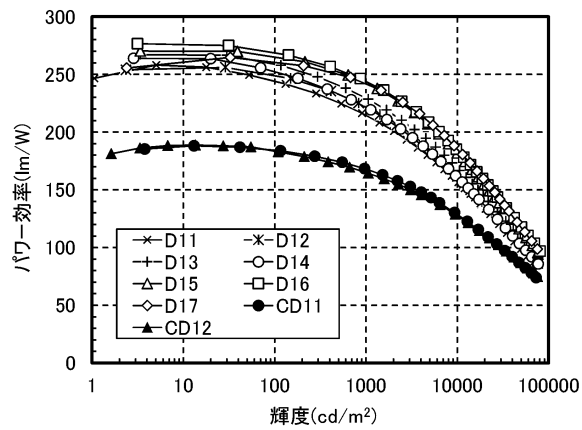


【図 30】

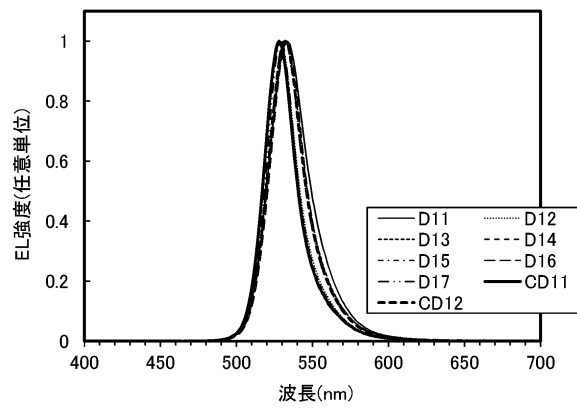


10

【図 31】



【図 32】



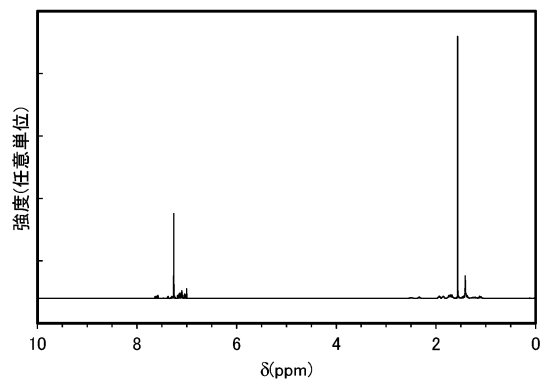
20

30

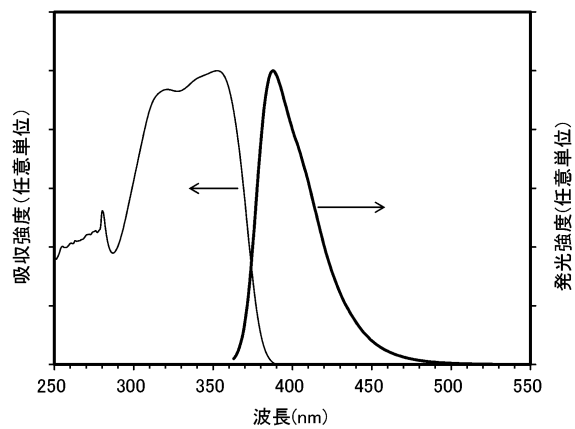
40

50

【 図 3 3 】

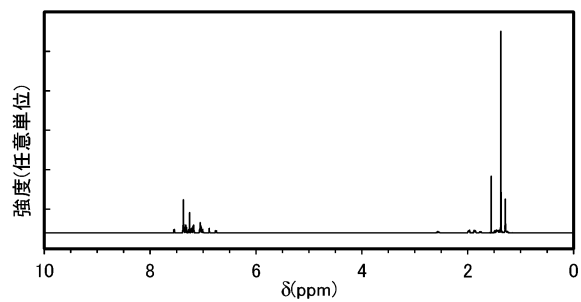


【 図 3 4 】

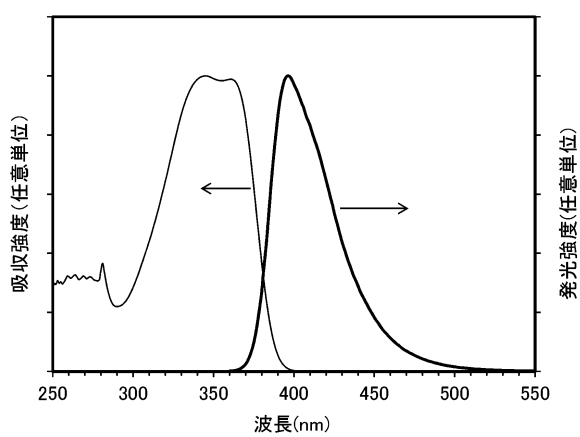


10

【 図 3 5 】



【 図 3 6 】



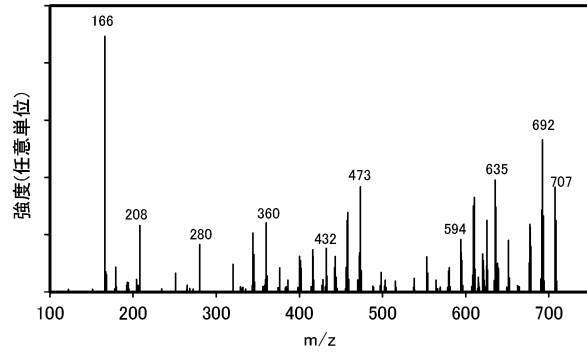
20

30

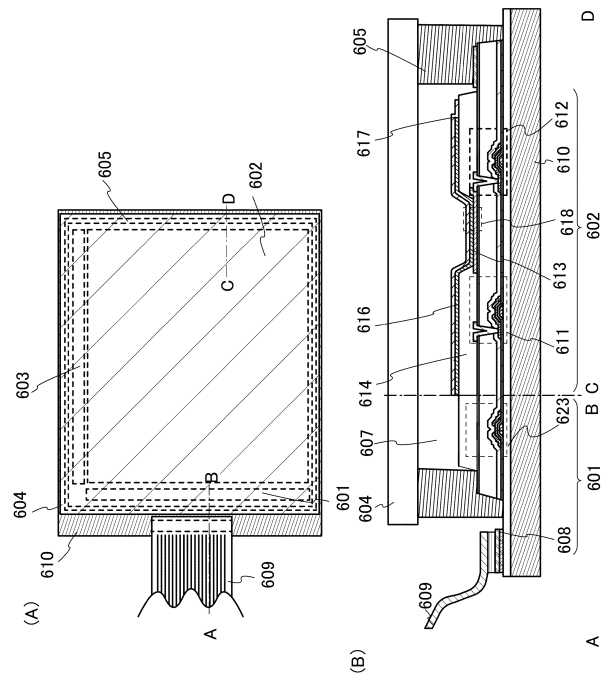
40

50

【図 3 7】



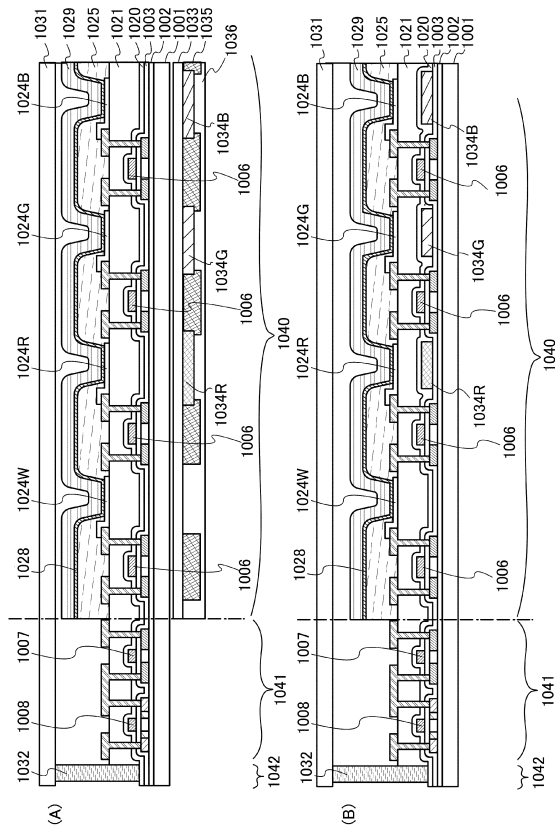
【図 3 8】



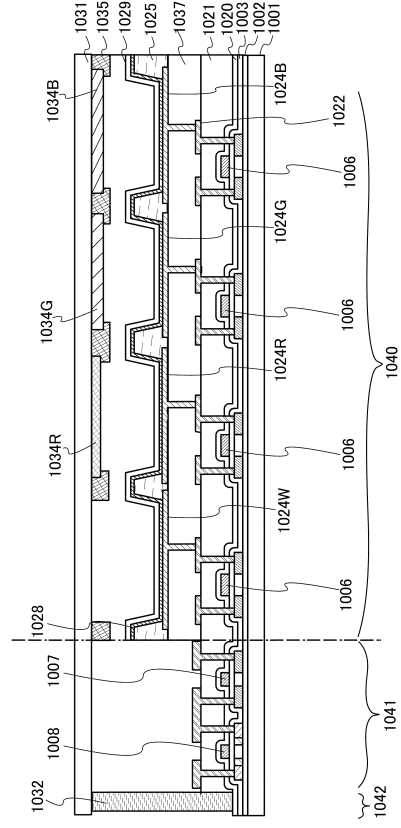
10

20

【図 3 9】



【図 4 0】



30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 朋広
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 北野 靖
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 鳥巢 崇生
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 大澤 信晴
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(72)発明者 瀬尾 哲史
神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC12 DD72 DD75 DD78 EE65 EE66 FF00
FF06