

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7681569号
(P7681569)

(45)発行日 令和7年5月22日(2025.5.22)

(24)登録日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(51)国際特許分類		F I	
H 1 0 K	50/16 (2023.01)	H 1 0 K	50/16
H 1 0 K	50/12 (2023.01)	H 1 0 K	50/12
H 1 0 K	59/10 (2023.01)	H 1 0 K	59/10
H 1 0 K	85/30 (2023.01)	H 1 0 K	85/30
H 1 0 K	85/60 (2023.01)	H 1 0 K	85/60
請求項の数 12 (全83頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-508607(P2022-508607)	(73)特許権者	000153878
(86)(22)出願日	令和3年3月12日(2021.3.12)		株式会社半導体エネルギー研究所
(86)国際出願番号	PCT/IB2021/052064		神奈川県厚木市長谷398番地
(87)国際公開番号	WO2021/186306	(72)発明者	川上 祥子
(87)国際公開日	令和3年9月23日(2021.9.23)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
審査請求日	令和6年3月8日(2024.3.8)		社半導体エネルギー研究所内
(31)優先権主張番号	特願2020-47969(P2020-47969)	(72)発明者	橋本 直明
(32)優先日	令和2年3月18日(2020.3.18)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		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398番地 株式会
			社半導体エネルギー研究所内
		審査官	小久保 州洋
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 発光デバイス、発光装置、電子機器および照明装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の電極と、第2の電極と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に位置する、発光層と、電子輸送層と、を有し、

前記電子輸送層は、前記発光層と、前記第2の電極との間に位置し、

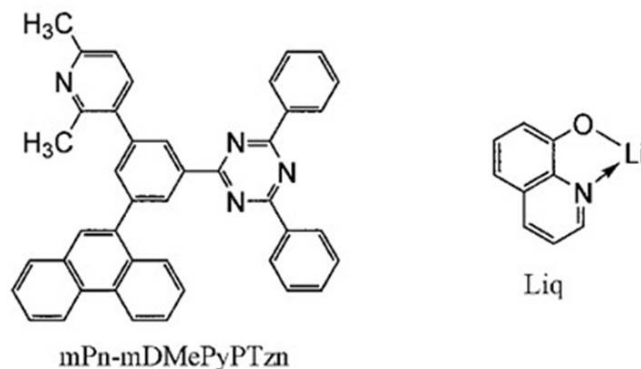
前記電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、

前記有機金属錯体と前記有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせであり、

前記有機金属錯体のHOMO準位と前記有機化合物のLUMO準位との差(eV)から、前記有機金属錯体と前記有機化合物とを質量比1:1で混合した混合膜の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値(eV)を引いた値が、0.3eV以上0.9eV以下である

(ただし、前記有機金属錯体が下記Li_qであり、前記有機化合物が下記mPn-mDm ePyPTznである組み合わせを除く)、発光デバイス。

【化 1】



10

【請求項 2】

第 1 の電極と、第 2 の電極と、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に位置する、発光層と、電子輸送層と、を有し、

前記電子輸送層は、前記発光層と、前記第 2 の電極との間に位置し、

前記電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、

前記有機金属錯体と前記有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせであり、

前記有機金属錯体の HOMO 準位と前記有機化合物の LUMO 準位との差 (eV) から、前記有機金属錯体と前記有機化合物とを質量比 1 : 1 で混合した混合膜の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値 (eV) を引いた値が、0.4 eV 以上 0.9 eV 以下である、発光デバイス。

20

【請求項 3】

第 1 の電極と、第 2 の電極と、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に位置する、発光層と、電子輸送層と、を有し、

前記電子輸送層は、前記発光層と、前記第 2 の電極との間に位置し、

前記電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、

前記有機金属錯体と前記有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせであり、

前記有機金属錯体の HOMO 準位と前記有機化合物の LUMO 準位との差 (eV) から、前記有機金属錯体と前記有機化合物とを質量比 1 : 1 で混合した混合膜の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値 (eV) を引いた値が、0.5 eV 以上 0.9 eV 以下である、発光デバイス。

30

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項において、

前記アルカリ金属の有機金属錯体が、リチウムの有機金属錯体である、発光デバイス。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項において、

前記アルカリ金属の有機金属錯体が、キノリノール骨格を有する配位子を有する、発光デバイス。

40

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項において、

前記アルカリ金属の有機金属錯体が、8-ヒドロキシキノリナートリチウムまたはその誘導体である、発光デバイス。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項において、

前記有機化合物が、複素芳香環を有する有機化合物である、発光デバイス。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項において、

50

前記電子輸送層が、前記発光層に接する、発光デバイス。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項において、
前記発光層は、ホスト材料と、発光材料とを有し、
前記発光材料は、青色の蛍光を発する、発光デバイス。

【請求項 10】

請求項 1 乃至請求項 9 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、およびマイクの少なくとも一と、
を有する電子機器。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一項に記載の発光デバイスと、
トランジスタおよび基板の少なくとも一と、を有する発光装置。

【請求項 12】

請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか一項に記載の発光デバイスと、筐体と、を有する照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一態様は、発光デバイス、発光素子、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、電子機器及び照明装置に関する。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、マニュファクチャ、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。

【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素子）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、一対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。この素子に電圧を印加して、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。

【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、液晶に比べて視認性が高く、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用のデバイスとして好適である。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二次元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、白熱電球や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。

【0005】

このように発光デバイスを用いたディスプレイや照明装置はさまざまな電子機器に好適であるが、より良好な効率、寿命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。

【0006】

特許文献1では正孔注入層に接する正孔輸送層と、発光層との間に、正孔注入層のHOMO準位とホスト材料のHOMO準位の間のHOMO準位を有する正孔輸送性材料を設ける

10

20

30

40

50

構成が開示されている。

【0007】

発光デバイスの特性は目覚ましく向上してきたが、効率や耐久性をはじめ、あらゆる特性に対する高度な要求に対応するには未だ不十分と言わざるを得ない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2016-174161号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

そこで、本発明の一態様では、新規発光デバイスを提供することを目的とする。または、寿命の良好な発光デバイスを提供することを目的とする。または、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。

【0010】

または、本発明の他の一態様では、信頼性の高い発光装置、電子機器及び表示装置を各々提供することを目的とする。

【0011】

本発明の一態様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】

20

【0012】

本発明の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、EL層とを有し、EL層は、第1の電極と第2の電極との間に位置し、EL層は、発光層と、電子輸送層を有し、電子輸送層は、発光層と、第2の電極との間に位置し、電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、有機金属錯体と有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせであり、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値(eV)が、有機金属錯体のHOMO準位と、有機化合物のLUMO準位との差(eV)に対して、0.1eV以上小さい発光デバイスである。

【0013】

30

または、本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、EL層とを有し、EL層は、第1の電極と第2の電極との間に位置し、EL層は、発光層と、電子輸送層とを有し、電子輸送層は、発光層と、第2の電極との間に位置し、電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、有機金属錯体と有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせであり、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が、570nm以上である発光デバイスである。

【0014】

または、本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、EL層とを有し、EL層は、第1の電極と第2の電極との間に位置し、EL層は、発光層と、電子輸送層とを有し、電子輸送層は、発光層と第2の電極との間に位置し、電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、有機金属錯体と有機化合物は、励起錯体を形成する組み合わせであり、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が、570nm以上610nm未満である発光デバイスである。

40

【0015】

または、本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、EL層とを有し、EL層は、第1の電極と第2の電極との間に位置し、EL層は、発光層と、電子輸送層とを有し、電子輸送層は、発光層と第2の電極との間に位置し、電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、有機金属錯体と有機化合物は、

50

励起錯体を形成する組み合わせであり、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が、610nm以上である発光デバイスである。

【0016】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、アルカリ金属の有機金属錯体が、リチウムの有機金属錯体である発光デバイスである。

【0017】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、アルカリ金属の有機金属錯体がキノリノール骨格を有する配位子を有する発光デバイスである。

【0018】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、アルカリ金属の有機金属錯体が、8-ヒドロキシキノリナト-リチウムまたはその誘導体である発光デバイスである。

【0019】

または、本発明の他の一態様は、第1の電極と、第2の電極と、EL層とを有し、EL層は、第1の電極と第2の電極との間に位置し、EL層は、発光層と、電子輸送層を有し、電子輸送層は、発光層と、第2の電極との間に位置し、電子輸送層は、アルカリ金属の有機金属錯体と、電子輸送性を有する有機化合物とを有し、有機金属錯体のHOMO準位と、有機化合物のLUMO準位との差が2.9eV以下であり、有機金属錯体と有機化合物との混合膜を質量分析法により分析した際に、有機金属錯体の分子量と、有機化合物の分子量と、有機金属錯体に含まれるアルカリ土類金属の原子量を足し合わせた数値から2を引いた数値が m/z として観測される発光デバイスである。

【0020】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、アルカリ金属の有機金属錯体がリチウムの有機金属錯体である発光デバイスである。

【0021】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、アルカリ金属の有機金属錯体が、8-ヒドロキシキノリナト-リチウムである発光デバイスである。

【0022】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、有機金属錯体と有機化合物が励起錯体を形成する発光デバイスである。

【0023】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値(eV)が、有機金属錯体のHOMO準位と、有機化合物のLUMO準位との差(eV)に対して、0.1eV以上小さい発光デバイスである。

【0024】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が、570nm以上である発光デバイスである。

【0025】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が、570nm以上610nm未満である発光デバイスである。

【0026】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、有機金属錯体と有機化合物が質量比で1：1の時に形成される励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が、610nm以上である発光デバイスである。

【0027】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、有機化合物が、複素芳香環を有する有機化合物である発光デバイスである。

【0028】

または、本発明の他の一態様は、上記構成において、電子輸送層が、発光層に接する発光デバイスである。

【0029】

または、本発明の他の一態様は、発光層は、ホスト材料と、発光材料とを有し、発光材料は、青色の蛍光を発する発光デバイスである。

【0030】

または、本発明の他の一態様は、上記発光デバイスと、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。

【0031】

または、本発明の他の一態様は、上記発光デバイスと、トランジスタ、または、基板と、を有する発光装置である。

【0032】

または、本発明の他の一態様は、上記発光デバイスと、筐体と、を有する照明装置である。

【0033】

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】

【0034】

本発明の一態様では、新規発光デバイスを提供することができる。または、寿命の良好な発光デバイスを提供することができる。または、発光効率の良好な発光デバイスを提供することができる。

【0035】

または、本発明の他の一態様では、信頼性の高い発光装置、電子機器及び表示装置を各々提供することができる。または、本発明の他の一態様では、消費電力の小さい発光装置、電子機器及び表示装置を各々提供することができる。

【0036】

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】

【0037】

図1A、図1B、及び図1Cは発光デバイスの図である。

図2Aおよび図2Bはアクティブマトリクス型発光装置の図である。

図3Aおよび図3Bはアクティブマトリクス型発光装置の図である。

図4はアクティブマトリクス型発光装置の図である。

図5Aおよび図5Bは照明装置を表す図である。

図6A、図6B1、図6B2、および図6Cは電子機器を表す図である。

図7A、図7Bおよび図7Cは電子機器を表す図である。

図8は照明装置を表す図である。

図9は照明装置を表す図である。

図10は車載表示装置及び照明装置を表す図である。

図11A、図11B、および図11Cは電子機器を表す図である。

図12A、図12Bは電子機器を表す図である。

図13は発光デバイス1、発光デバイス2および比較発光デバイス1の輝度－電流密度特

10

20

30

40

50

性を表す図である。

図 1 4 は発光デバイス 1、発光デバイス 2 および比較発光デバイス 1 の電流効率－輝度特性を表す図である。

図 1 5 は発光デバイス 1、発光デバイス 2 および比較発光デバイス 1 の輝度－電圧特性を表す図である。

図 1 6 は発光デバイス 1、発光デバイス 2 および比較発光デバイス 1 の電流－電圧特性を表す図である。

図 1 7 は発光デバイス 1、発光デバイス 2 および比較発光デバイス 1 の外部量子効率－輝度特性を表す図である。

図 1 8 は発光デバイス 1、発光デバイス 2 および比較発光デバイス 1 の発光スペクトルを表す図である。

10

図 1 9 は発光デバイス 1、発光デバイス 2 および比較発光デバイス 1 の規格化輝度－時間変化特性を表す図である。

図 2 0 は、OCET010 膜、Li q 膜および OCET010 と Li q を 1 : 1 (質量比) で混合した混合膜の発光スペクトルである。

図 2 1 は、NBPhen 膜、Li q 膜および NBPhen と Li q を 1 : 1 (質量比) で混合した混合膜の発光スペクトルである。

図 2 2 は、 α N- β NPAnt h 膜、Li q 膜および α N- β NPAnt h と Li q を 1 : 1 (質量比) で混合した混合膜の発光スペクトルである。

図 2 3 は、NBPhen と Li q との混合膜を ToF-SIMS により分析した結果である。

20

図 2 4 は発光デバイス 3 の輝度－電流密度特性を表す図である。

図 2 5 は発光デバイス 3 の電流効率－輝度特性を表す図である。

図 2 6 は発光デバイス 3 の輝度－電圧特性を表す図である。

図 2 7 は発光デバイス 3 の電流－電圧特性を表す図である。

図 2 8 は発光デバイス 3 の外部量子効率－輝度特性を表す図である。

図 2 9 は発光デバイス 3 の発光スペクトルを表す図である。

図 3 0 は発光デバイス 3 の規格化輝度－時間変化特性を表す図である。

図 3 1 は、PyA1PQ 膜、Li q 膜および PyA1PQ と Li q を 1 : 1 (質量比) で混合した混合膜の発光スペクトルである。

30

図 3 2 は、PyA1PQ と Li q との混合膜を ToF-SIMS により分析した結果である。

図 3 3 は OCET010 の酸化－還元波を表すグラフである。

図 3 4 は OCET010 の還元－酸化波を表すグラフである。

図 3 5 は NBPhen の酸化－還元波を表すグラフである。

図 3 6 は NBPhen の還元－酸化波を表すグラフである。

図 3 7 は Li q の酸化－還元波を表すグラフである。

図 3 8 A、図 3 8 B は Li q の還元－酸化波を表すグラフである。

図 3 9 は PyA1PQ の酸化－還元波を表すグラフである。

図 4 0 は PyA1PQ の還元－酸化波を表すグラフである。

40

図 4 1 は発光デバイス 4 の輝度－電流密度特性を表す図である。

図 4 2 は発光デバイス 4 の輝度－電圧特性を表す図である。

図 4 3 は発光デバイス 4 の電流効率－輝度特性を表す図である。

図 4 4 は発光デバイス 4 の電流－電圧特性を表す図である。

図 4 5 は発光デバイス 4 の外部量子効率－輝度特性を表す図である。

図 4 6 は発光デバイス 4 の発光スペクトルを表す図である。

図 4 7 は発光デバイス 4 の規格化輝度－時間変化特性を表す図である。

図 4 8 は mPn-mDMePyPTzn 膜、Li q 膜および mPn-mDMePyPTzn と Li q を 1 : 1 (質量比) で混合した混合膜の発光スペクトルである。

図 4 9 は mPn-mDMePyPTzn の還元－酸化波を表すグラフである。

50

図50は発光デバイス5、発光デバイス6および発光デバイス7の輝度－電流密度特性を表す図である。

図51は発光デバイス5、発光デバイス6および発光デバイス7の輝度－電圧特性を表す図である。

図52は発光デバイス5、発光デバイス6および発光デバイス7の電流効率－輝度特性を表す図である。

図53は発光デバイス5、発光デバイス6および発光デバイス7の電流－電圧特性を表す図である。

図54は発光デバイス5、発光デバイス6および発光デバイス7の外部量子効率－輝度特性を表す図である。

10

図55は発光デバイス5、発光デバイス6および発光デバイス7の発光スペクトルを表す図である。

図56は発光デバイス5、発光デバイス6および発光デバイス7の規格化輝度－時間変化特性を表す図である。

図57は α N- β NPAnth膜、Li-4mq膜および α N- β NPAnthとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルである。

図58はmPn-mDMePyPTzn膜、Li-4mq膜およびmPn-mDMePyPTznとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルである。

図59は、PyA1PQ膜、Li-4mq膜およびPyA1PQとLi-4mqを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルである。

20

図60は α N- β NPAnthの酸化－還元波を表すグラフである。

図61は α N- β NPAnthの還元－酸化波を表すグラフである。

図62はLi-4mqの酸化－還元波を表すグラフである。

図63はLi-4mqの還元－酸化波を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0038】

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。

30

【0039】

（実施の形態1）

図1A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、陽極101と、陰極102、EL層103を有しており、当該EL層は、少なくとも発光層113と電子輸送層114とを有する。

【0040】

図1AにおけるEL層103は、発光層113、電子輸送層114のほかに、正孔注入層111、正孔輸送層112および電子注入層115が図示されているが、EL層103の構成はこれらに限られない。図1Bのように、正孔輸送層112が第1の正孔輸送層112-1および第2の正孔輸送層112-2を有していてもよく、電子輸送層114が第1の電子輸送層114-1および第2の電子輸送層114-2を有していてもよい。

40

【0041】

本発明の一態様の発光デバイスにおいて、電子輸送層114は、電子輸送性を有する有機化合物と、アルカリ金属の有機金属錯体を有する。なお、その混合比は3：7乃至7：3（質量比）であることが好ましい。

【0042】

上記電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体は、励起錯体を形成する組み合わせであることが好ましい。この際、電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体が質量比で1：1の時の当該励起錯体の発光スペクトルにおけるピーク波長（ λ_{PEX} ）をエネルギーに換算した値（ E_{EX} ）は、上記電子輸送性を有する有機

50

化合物のLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体であるLiqのHOMO準位との差($\Delta E_{LUMO-HOMO}$)に対して、0.1 eV以上小さいことが好ましい。なお、より好ましくは0.3 eV以上小さいことが、さらには0.5 eV以上小さいことが好ましい。

【0043】

ピーク波長をエネルギーに換算するには、エネルギーの式($E = h\nu = hc/\lambda$ 、ただし、E:エネルギー[J]、h=プランク定数(6.626×10^{-34} [J・s])、 ν :振動数、c:光速(2.998×10^8 [m/s])、 λ :波長[m])および素電荷(1.602×10^{-19} [J])より E [eV] = $1240/\lambda$ [nm] が求められ、この式を用いて換算することができる。

【0044】

こ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、電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体とが励起錯体を形成し、且つ、励起錯体形成以外の相互作用がさらに起こっていることが示唆される。本発明の一態様の発光デバイスは、この相互作用が素子特性に影響を及ぼしており、その結果、寿命の長い発光デバイスとすることが可能となっていると考えられる。

【0045】

また、本発明の一態様の発光デバイスは、電子輸送層、または電子輸送層に含まれる電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体とを当該電子輸送層と同等の混合比で成膜した膜を飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)やレーザー脱離イオン化法(LDI-TOF: Laser Desorption/Ionization-Time of Flight)を用いた質量分析法等により測定を行った際、特徴的な結果を示すことがわかった。すなわち、電子輸送性を有する有機化合物の分子量を M_E 、アルカリ金属の有機金属錯体の分子量を M_{ACOM} 、アルカリ金属の分子量を M_A と表した場合、当該質量分析の結果として質量電荷比 $m/z = M_E + M_{ACOM} + M_A - 2$ に正イオンが検出される。

【0046】

通常、上記のような質量分析法で正イオン(positive)測定する場合、膜に含まれる分子またはそれらの分子から脱離した置換基、置換基が脱離した分子およびそれらの会合体に由来するイオンが検出される。そのため、分子や当該分子が有する置換基、当該置換基が離脱した分子などの分子量の和M(本発明の一態様の発光デバイスでは $M = M_E + M_{ACOM} + M_A$ に相当)または $M + 1$ が m/z として検出され、 $M - 2$ に相当するイオンの検出は通常ほとんどないのである。

【0047】

すなわち、正イオン(positive)測定において $M - 2$ というイオンの検出は、本発明の一態様の発光デバイスの分析結果として特徴的な結果である。なお、このような発光デバイスにおいても、電子輸送層に含まれる電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体は励起錯体を形成する組み合わせであることが好ましい。なお、アルカリ金属の有機金属錯体をTOF-SIMSで測定すると、質量電荷比 $m/z = M_{ACOM} + M_A$ が検出される場合がある。その場合、前述の会合体は、アルカリ金属の有機金属錯体をイオン化した際に生成する $M_{ACOM} + M_A$ イオンと有機化合物との会合体であると考えられる。

【0048】

また、上記 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (電子輸送性を有する有機化合物のLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体のHOMO準位の差)が2.90 eV以下である発光デバイスは、電子輸送層に含まれる電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体が励起錯体を形成しやすいことから好ましい態様である。

【0049】

また、電子輸送層に含まれる電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体よりなる励起錯体の発光スペクトルにおけるピーク波長(λ_{PEX})が570 nm以上

10

20

30

40

50

である発光デバイスは、長期劣化の傾きが小さく長時間の駆動における劣化がより小さい発光デバイスとなる。

【0050】

また、当該励起錯体の発光スペクトルにおけるピーク波長 (λ_{pex}) が 570 nm 以上 610 nm 未満である発光デバイスは、長期劣化の傾きが小さいことに加えて駆動初期における輝度上昇が起こることから初期劣化を相殺し、さらに寿命の良好な発光デバイスとすることが可能である。

【0051】

また、当該励起錯体の発光スペクトルにおけるピーク波長 (λ_{pex}) が 610 nm 以上である発光デバイスは、長期劣化の傾きが小さいことに加えて発光効率が高い発光デバイスとすることが可能である。

10

【0052】

電子輸送性を有する有機化合物としては、正孔輸送性よりも電子輸送性が優勢な有機化合物を用いることができる。また、電子輸送性を有する有機化合物の電子移動度は電界強度 $[V/cm]$ の平方根が 600 である場合において $1 \times 10^{-7} cm^2/Vs$ 以上 $5 \times 10^{-5} cm^2/Vs$ 以下の有機化合物であることが好ましい。電子輸送層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。

【0053】

なお、上記電子輸送性を有する有機化合物は、電子輸送性を有し且つその HOMO 準位が $-6.0 eV$ 以上であることが好ましい。

20

【0054】

上記電子輸送性を有する有機化合物として用いることが可能な有機化合物としては、具体的には 2, 9-ジ(2-ナフチル)-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン (略称: NBPhen)、2-フェニル-3-[10-(3-ピリジル)-9-アントリル]フェニルキノキサリン (略称: PyAlPQ) 等が好ましく、特に好ましくは PyAlPQ である。また、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) などの金属錯体や、 π 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。 π 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-ビフェニリル)-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-ビフェニリル)-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]-9H-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-1H-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-1H-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や、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: 2mDBTPDBq-II)、2-[3'-(9H-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: 2mCzBPDBq)、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

30

40

50

や、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)、2-[(1,1'-ビフェニル)-4-イル]-4-フェニル-6-[9,9'-スビロビ(9H-フルオレン)-2-イル]-1,3,5-トリアジン(略称:BP-SFPTzn)、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:mBnfBPTzn)、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:mBnfBPTzn-02)、などのトリアジン骨格を有する複素環化合物や、3,5-ビス[3-(9H-カルバゾール-9-イル)フェニル]ピリジン(略称:35DCzPPy)、1,3,5-トリ[3-(3-ピリジル)フェニル]ベンゼン(略称:TmPyPB)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。また、9-フェニル-3-[4-(10-フェニル-9-アントリル)フェニル]-9H-カルバゾール(略称:PCzPA)、9-[4-(10-フェニル-9-アントラセニル)フェニル]-9H-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]-7H-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-9H-フルオレン-9-イル)ビフェニル-4'-イル}アントラセン(略称:FLPPA)、等のアントラセン誘導体等を挙げることができる。これらの中から、一緒に用いる予定のアルカリ金属の有機金属錯体と励起錯体を形成する、または、これらのLUMO準位と当該アルカリ金属の有機金属錯体のHOMO準位との差が2.90eV以下である材料を選択して用いればよい。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、アルカリ金属の有機金属錯体と励起錯体を形成した際のエネルギーが安定化しやすい(励起錯体の発光波長を長波長化しやすい)ため、駆動寿命の観点で好ましい。特にジアジン骨格を有する複素環化合物やトリアジン骨格を有する複素環化合物は、LUMO準位が深いため、励起錯体のエネルギー安定化に好適である。

【0055】

なお、上記アルカリ金属の有機金属錯体は、リチウムの有機金属錯体であることが好ましい。または、上記アルカリ金属の有機金属錯体はキノリノール骨格を有する配位子を有することが好ましい。また、より好ましくは、上記アルカリ金属の有機金属錯体が、8-ヒドロキシキノリナト-リチウムまたはその誘導体であることが好ましい。

【0056】

また、本発明の一態様の発光デバイスにおいて、発光層113は発光材料を有する層である。なお、発光層113は発光材料を分散するためのホスト材料をさらに有していてもよい。

【0057】

発光材料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、その他の発光材料であっても構わない。また、単層であっても、複数の層からなってもよい。なお、本発明の一態様は、発光層113が蛍光発光を呈する層、特に、青色の蛍光発光を呈する層である場合により好適である。一方、本発明の一態様は発光デバイスの発光色を問わず使用することも可能であり、異なる色の発光デバイス(発光素子)にまたがって用いることもできる。

【0058】

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、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]

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-2-アントリル) トリフェニルアミン (略称: 2YGAPPA)、N, 9-ジフェニル-N-[4-(10-フェニル-9-アントリル) フェニル]-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: PCAPA)、ペリレン、2, 5, 8, 11-テトラ-tert-ブチルペリレン (略称: TBP)、4-(10-フェニル-9-アントリル)-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: PCBAPA)、N, N', N'-tert-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: DPABPA)、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]-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: 2PCAPPA)、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-1, 4-フェニレンジアミン (略称: 2DPAPPA)、N, N, N', N', N', N', N', N', N'-オクタエニルジベンゾ [g, p] クリセン-2, 7, 10, 15-テトラアミン (略称: DBC1)、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-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: 2PCAPA)、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-9H-カルバゾール-3-アミン (略称: 2PCABPhA)、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-フェニレンジアミン (略称: 2DPAPA)、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: 2DPABPhA)、9, 10-ビス (1, 1'-ビフェニル-2-イル)-N-[4-(9H-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: 2YGABPhA)、N, N, 9-トリフェニルアントラセン-9-アミン (略称: DPhAPhA)、クマリン545T、N, N'-ジフェニルキナクリドン、(略称: DPQd)、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: BPT)、2-(2-{2-[4-(ジメチルアミノ) フェニル] エテニル}-6-メチル-4H-ピラン-4-イリデン) プロパンジニトリル (略称: DCM1)、2-{2-メチル-6-[2-(2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ [i, j] キノリジン-9-イル) エテニル]-4H-ピラン-4-イリデン} プロパンジニトリル (略称: DCM2)、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-mPhTD)、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-mPhAFD)、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-1H, 5H-ベンゾ [i, j] キノリジン-9-イル) エテニル]-4H-ピラン-4-イリデン} プロパンジニトリル (略称: DCJTI)、2-{2-tert-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-1H, 5H-ベンゾ [i, j] キノリジン-9-イル) エテニル]-4H-ピラン-4-イリデン} プロパンジニトリル (略称: DCJTB)、2-(2, 6-ビス {2-[4-(ジメチルアミノ) フェニル] エテニル}-4H-ピラン-4-イリデン) プロパンジニトリル (略称: BisDCM)、2-{2, 6-ビス [2-(8-メトキシ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1H, 5H-ベンゾ [i, j] キノリジン-9-イル) エテニル]-4H-ピラン-4-イリデン} プロパンジニトリル (略称: BisDCJTM)、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

10

20

30

40

50

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-9H-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 や 1, 6 m M e m F L P A P r n、1, 6 B n f A P r n - 03 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、発光効率や信頼性に優れているため好ましい。

【0059】

発光層 113 において、発光中心材料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、トリス {2- [5- (2-メチルフェニル) - 4- (2, 6-ジメチルフェニル) - 4H-1, 2, 4-トリアゾール-3-イル-κN2] フェニル-κC} 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-4H-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-4H-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 4H-トリアゾール骨格を有する有機金属イリジウム錯体や、トリス [3-メチル-1- (2-メチルフェニル) - 5-フェニル-1H-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-1H-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 1H-トリアゾール骨格を有する有機金属イリジウム錯体や、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-1H-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や、ビス [2- (4', 6'-ジフルオロフェニル) ピリジナト-N, C²] 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, C²] 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, C²} 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, C²] 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、440 nm から 520 nm に発光のピークを有する化合物である。

【0060】

また、発光層 113 に用いることが可能な材料として、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-tert-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-tert-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

10

20

30

40

50

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や、(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(III) (略称: [Ir(mppr-Me)₂(cac)])、(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(III) (略称: [Ir(mppr-iPr)₂(cac)]) 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や、トリス(2-フェニルピリジナト-N, C²)イリジウム(III) (略称: [Ir(ppy)₃])、ビス(2-フェニルピリジナト-N, C²)イリジウム(III)アセチルアセトナト (略称: [Ir(ppy)₂(cac)])、ビス(ベンゾ[h]キノリナト)イリジウム(III)アセチルアセトナト (略称: [Ir(bzq)₂(cac)])、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, C²)イリジウム(III) (略称: [Ir(pq)₃])、ビス(2-フェニルキノリナト-N, C²)イリジウム(III)アセチルアセトナト (略称: [Ir(pq)₂(cac)]) 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(cac)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、500nm~600nm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、信頼性や発光効率にも際だって優れるため、特に好ましい。

【0061】

また、発光層113に用いることが可能な材料として、(ジイソブチルメタナト)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(dlnpm)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や、(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(cac)])、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(cac)]) 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や、トリス(1-フェニルイソキノリナト-N, C²)イリジウム(III) (略称: [Ir(pi q)₃])、ビス(1-フェニルイソキノリナト-N, C²)イリジウム(III)アセチルアセトナト (略称: [Ir(pi q)₂(cac)]) 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) のような白金錯体や、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、600nmから700nm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。

【0062】

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材料を選択し、用いてもよい。

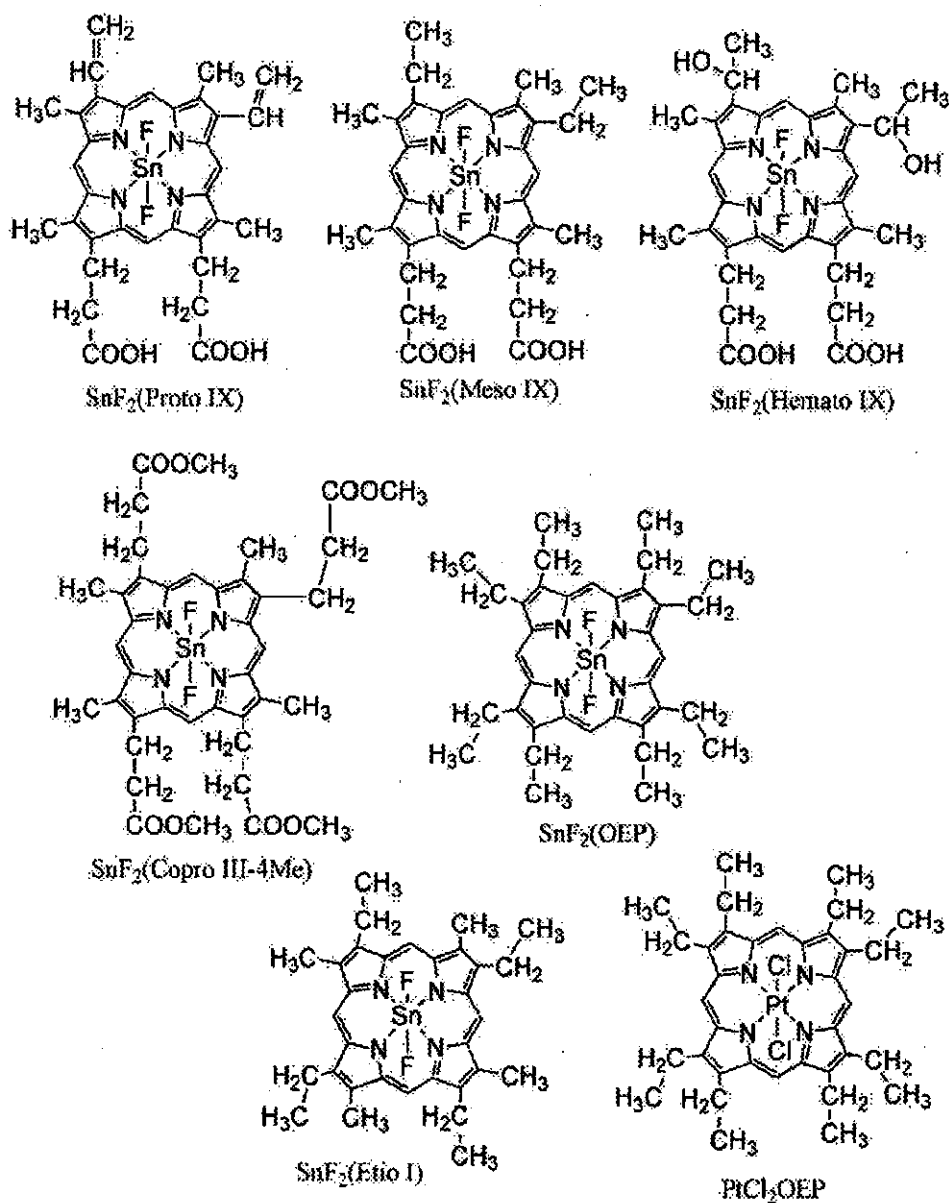
【0063】

TADF材料としてはフラー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 ($\text{SnF}_2(\text{Proto IX})$)、メソポルフィリンフッ化スズ錯体 ($\text{SnF}_2(\text{Meso IX})$)、ヘマトポルフィリンフッ化スズ錯体 ($\text{SnF}_2(\text{Hemato IX})$)、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 ($\text{SnF}_2(\text{Copro III-4Me})$)、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。

【0064】

【化1】



【0065】

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(12-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾール-11-イル)-1,3,5-トリアジン(略称: PIC-TRZ)や、9-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-9'-フェニル-9H,9'H-3,3'-ビカルバゾール(略称: PCCzTzn

10

20

30

40

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-9H,9'H-3,3'-ビカルバゾール(略称:PCCzPTzn)、2-[4-(10H-フェノキサジン-10-イル)フェニル]-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン(略称:PXZ-TRZ)、3-[4-(5-フェニル-5,10-ジヒドロフェナジン-10-イル)フェニル]-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾール(略称:PPZ-3TPT)、3-(9,9-ジメチル-9H-アクリジン-10-イル)-9H-キサンテン-9-オン(略称:ACRXTN)、ビス[4-(9,9-ジメチル-9,10-ジヒドロアクリジン)フェニル]スルホン(略称:DMAC-DPS)、10-フェニル-10H,10'H-スピロ[アクリジン-9,9'-アントラセン]-10'-オン(略称:ACRSA)、等の π 電子過剰型複素芳香環と π 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、 π 電子過剰型複素芳香環及び π 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、 π 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性が高く、信頼性が良好なため好ましい。また、 π 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-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-カルバゾール骨格が特に好ましい。なお、 π 電子過剰型複素芳香環と π 電子不足型複素芳香環とが直接結合した物質は、 π 電子過剰型複素芳香環の電子供与性と π 電子不足型複素芳香環の電子受容性が共に強くなり、S1準位とT1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、 π 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よい。また、 π 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、 π 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、フェニルボランや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や複素芳香環、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、 π 電子不足型複素芳香環および π 電子過剰型複素芳香環の少なくとも一方の代わりに π 電子不足型骨格および π 電子過剰型骨格を用いることができる。

【0066】

10

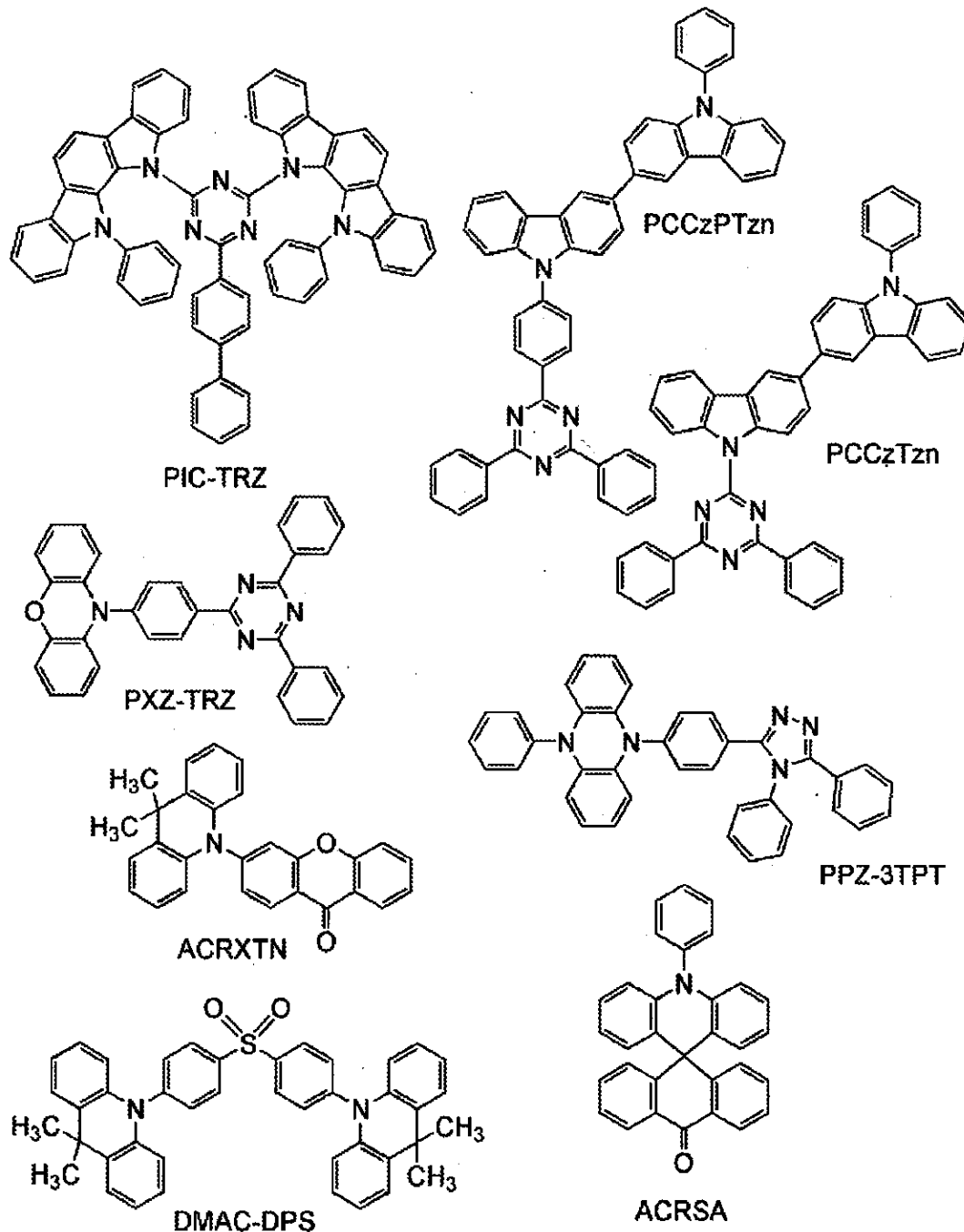
20

30

40

50

【化2】



【0067】

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。

【0068】

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。

【0069】

なお、T 1 準位の指標としては、低温（例えば 77 K から 10 K）で観測されるりん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 S 1 準位とし、りん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 T 1 準位とした際に、その S 1 と T 1 の差が 0.3 eV 以下であることが好ましく、0.2 eV 以下であることがさらに好ましい。

【0070】

また、TADF 材料を発光中心材料として用いる場合、ホスト材料の S 1 準位は TADF 材料の S 1 準位より高い方が好ましい。また、ホスト材料の T 1 準位は TADF 材料の T 1 準位より高いことが好ましい。

【0071】

発光層 113 のホスト材料としては、電子輸送性を有する材料や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。

【0072】

ホスト材料として用いることが可能な正孔輸送性を有する材料としては、アミン骨格や π 電子過剰型複素芳香環骨格を有する有機化合物が好ましい。例えば、4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (略称: NPB)、N, N'-ビス (3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル [1, 1'-ビフェニル]-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] ビフェニル (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'-(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)、9, 9-ジメチル-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] フルオレン-2-アミン (略称: PCBAF)、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: PCBA SF)、N-[4-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) フェニル]-ビス (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) アミン (略称: PCBFF) などの芳香族アミン骨格を有する化合物や、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-9H-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や、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: DBT3P-II)、2, 8-ジフェニル-4-[4-(9-フェニル-9H-フルオレン-9-イル) フェニル] ジベンゾチオフェン (略称: DBTFLP-II)、4-[4-(9-フェニル-9H-フルオレン-9-イル) フェニル]-6-フェニルジベンゾチオフェン (略称: DBTFLP-IV) などのチオフェン骨格を有する化合物や、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-9H-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や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 2 の物質の例として挙げた正孔輸送性を有する有機化合物も用いることができる。カルバゾール骨格を有する化合物の中でも 3, 3'-ビ (9H-カルバゾール

10

20

30

40

50

）骨格を有する化合物は信頼性、輸送性、駆動電圧低減に対する寄与が大きく特に好ましい。

【0073】

ホスト材料として用いることが可能な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（II）（略称：BALq）、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）などの金属錯体や、π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。π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]-9H-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-1H-ベンゾイミダゾール）（略称：TPBI）、2-[3-（ジベンゾチオフェン-4-イル）フェニル]-1-フェニル-1H-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や、2-[3-（ジベンゾチオフェン-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'-（ジベンゾチオフェン-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：2mDBTBPD Bq-II）、2-[3'-（9H-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：2mCzBPDBq）、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）、8-（1,1'-ビフェニル-4-イル）-4-[3'-（ジベンゾチオフェン-4-イル）ビフェニル-3-イル]-[1]ベンゾフロ[3,2-d]ピリミジン（略称：8BP-4mDBtBPBfpm）、11-[（3'-ジベンゾチオフェン-4-イル）ビフェニル-3-イル]フェナントロ[9',10':4,5]フロ[2,3-b]ピラジン（略称：11mDBtBPPnfpr）、9-[3'-（ジベンゾチオフェン-4-イル）ビフェニル-3-イル]ナフト[1',2':4,5]フロ[2,3-b]ピラジン（略称：9mDBtBPNfpr）、9-フェニル-9'-（4-フェニル-2-キナゾリニル）-3,3'-ビー9H-カルバゾール（略称：PCCzQz）、などのジアジン骨格を有する複素環化合物や、3,5-ビス[3-（9H-カルバゾール-9-イル）フェニル]ピリジン（略称：35DCzPPy）、1,3,5-トリ[3-（3-ピリジル）フェニル]ベンゼン（略称：TmPyPB）などのピリジン骨格を有する複素環化合物や、2-[3'-（トリフェニレン-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：mTpBPTzn）、11-（4-[1,1'-にフェニル]-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）などが挙げられる。上述した中でも、トリアジン骨格を有する複素間化合物や、ジアジン骨格を有する複素環化合物や、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、トリアジン骨格あるいはジアジン（ピリミジンやピラジン）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。

【0074】

ホスト材料として用いることが可能なTADF材料としては、先にTADF材料として挙げたものを同様に用いることができる。TADF材料をホスト材料として用いると、TA

10

20

30

40

50

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、さらに発光中心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、発光中心物質がエネルギーアクセプターとして機能する。

【0075】

これは、上記発光中心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S1準位は、蛍光発光物質のS1準位より高いことが好ましい。また、T A D F 材料のT1準位は、蛍光発光物質のS1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T1準位は、蛍光発光物質のT1準位より高いことが好ましい。

10

【0076】

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。これにより、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。

【0077】

また、三重項励起エネルギーから逆項間交差によって効率よく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ことが好ましい。該保護基としては、 π 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い。具体的には炭素数3以上10以下のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数3以上10以下のシクロアルキル基、炭素数3以上10以下のトリアルキルシリル基が挙げられ、保護基は蛍光発光物質に複数置換されているとさらに好ましい。 π 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、キャリア輸送や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由来となる原子団（骨格）を指す。発光団は、 π 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ことが好ましい。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。

20

30

【0078】

蛍光発光物質を発光中心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ことができ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0.1eV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0.1eV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や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や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]-9H

40

50

ーカルバゾール（略称：PCzPA）、3-[4-(1-ナフチル)ーフェニル]ー9-フェニルー9H-カルバゾール（略称：PCPN）、9-[4-(10-フェニルー9-アントラセニル)フェニル]ー9H-カルバゾール（略称：CzPA）、7-[4-(10-フェニルー9-アントリル)フェニル]ー7H-ジベンゾ[c, g]カルバゾール（略称：cgDBCzPA）、6-[3-(9, 10-ジフェニルー2-アントリル)フェニル]ーベンゾ[b]ナフト[1, 2-d]フラン（略称：2mBnfPPA）、9-フェニルー10-{4-(9-フェニルー9H-フルオレンー9-イル)ビフェニルー4'-イル}アントラセン（略称：FLPPA）、9-(1-ナフチル)ー10-[4-(2-ナフチル)フェニル]アントラセン（略称： α N- β NPAnt h）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。

10

【0079】

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よく、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質量比は、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。

【0080】

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、発光中心材料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。

20

【0081】

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よい。当該励起錯体は発光材料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。

【0082】

なお、発光層において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。

30

【0083】

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LUMO準位が電子輸送性を有する材料のLUMO準位以上であると好ましい。なお、材料のLUMO準位およびHOMO準位は、サイクリックボルタメトリ(CV)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。また、HOMO準位は、薄膜のイオン化ポテンシャル測定(IP測定)から得ることもできる。IP測定から得られたHOMO準位と、光学的なバンドギャップ（薄膜の吸収スペクトルの長波長側の吸収端から算出されるエネルギー(eV)）を用いてLUMO準位を算出することもできる。具体的にはLUMO準位はHOMO準位にバンドギャップから算出されるエネルギー(eV)を足すことで算出される。

40

【0084】

なお、励起錯体の形成は、混合した材料各々のスペクトル（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、有機金属錯体のスペクトル等）と、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、混合した材料各々の過渡フォトルミネッセンス(PL)と、これら材料を混合した混合膜の過渡PLを比較し、混合膜の過渡PL寿命が、各材料の過渡PL寿命よりも長寿命成分を有する、

50

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、混合した材料各々の過渡 E L と、それら材料の混合膜の過渡 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。

【0085】

続いて、E L 層 103 に用いることが可能なその他の層に関して説明を行う。

【0086】

正孔注入層 111 は、E L 層 103 に正孔を注入しやすくするための層であり、正孔注入性の高い材料を用いて構成される。正孔注入層 111 は、アクセプタ性の物質単独で構成されていてもよいが、アクセプタ性の物質と正孔輸送性を有する有機化合物とが含まれた複合材料で構成されることが好ましい。

【0087】

アクセプタ性の物質は、正孔輸送層や正孔注入層に含まれる正孔輸送性を有する有機化合物に対し、電子受容性を示す物質である。

【0088】

アクセプタ性の物質としては、無機化合物と有機化合物のどちらも用いることが可能であるが、電子吸引基（特にフルオロ基のようなハロゲン基やシアノ基）を有する有機化合物等を用いることが好ましい。アクセプタ性の物質は、そのような物質の中から、正孔輸送層や正孔注入層に含まれる正孔輸送性を有する有機化合物に対して電子受容性を示す物質を適宜選択すればよい。

【0089】

このようなアクセプタ性の物質としては、例えば、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やシアノ基）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好ましく、具体的には α , α' , α'' -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]、 α , α' , α'' -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]、 α , α' , α'' -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] などの有機化合物が挙げられる。当該アクセプタ性の物質が無機化合物である場合、遷移金属酸化物を用いることもできる。特に、元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物が好適であり、当該元素周期表における第4族乃至第8族に属する金属の酸化物としては、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化マンガ、酸化レニウムなどが電子受容性の高さから好ましい。中でも、酸化モリブデンは大気中でも安定であり、吸湿性が低く、扱いやすいため好ましい。

【0090】

複合材料に用いられる正孔輸送性を有する有機化合物は、その HOMO 準位が -5.7 eV 以上 -5.4 eV 以下の比較的深い HOMO 準位を有することが好ましい。複合材料に用いられる正孔輸送性を有する有機化合物が比較的深い HOMO 準位を有することによって、正孔の誘起が程よく抑制されるが、一方で、誘起された正孔の正孔輸送層 112 への注入が容易となる。

【0091】

複合材料に用いられる正孔輸送性を有する有機化合物としては、カルバゾール骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾチオフェ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ェ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が好ましく、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よい。なお、これらの物質が、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。以上のような物質としては、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 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-(ジベンゾチオフェン-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 β 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 β N B i)、4, 4'-ジフェニル-4'--(6; 1'-ビナフチル-2-イル)トリフェニルアミン (略称: B B A α N β N B)、4, 4'-ジフェニル-4'--(7; 1'-ビナフチル-2-イル)トリフェニルアミン (略称: B B A α N β N B-03)、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 β N B-03)、4, 4'-ジフェニル-4'--(6; 2'-ビナフチル-2-イル)トリフェニルアミン (略称: B B A (β N 2) B)、4, 4'-ジフェニル-4'--(7; 2'-ビナフチル-2-イル)トリフェニルアミン (略称: B B A (β N 2) B-03)、4, 4'-ジフェニル-4'--(4; 2'-ビナフチル-1-イル)トリフェニルアミン (略称: B B A β N α N B)、4, 4'-ジフェニル-4'--(5; 2'-ビナフチル-1-イル)トリフェニルアミン (略称: B B A β N α N B-02)、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 β 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 β 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 β 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: α 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: α 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-9H-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-02)、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 β N B)、N-[4-(9-フェニル-9H-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'-スピロビ(9H-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'-スピロビ[9H-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'-スピロビ[9H-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-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 (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－９Ｈ－フルオレン－２－アミン（略称：FrBiF）、
 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：mPDBfBNBN）、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：BP AFL
 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：mBP AFLP）、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：BP AFLBi）、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：PCBA1B
 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）－９，９－ジメチル－
 N－〔４－（９－フェニル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）フェニル〕－９Ｈ－フルオ
 レン－２－アミン（略称：PCBBiF）等を挙げることができる。

10

【００９２】

なお、正孔輸送性を有する有機化合物は、その正孔移動度が電界強度〔V/cm〕の平方
 根が６００である場合、 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下であることが好ましい。

20

【００９３】

複合材料における正孔輸送性を有する有機化合物とアクセプタ性材料との組成は、１：０
 ・０１乃至１：０・１５（質量比）であることが好ましい。なお、より好ましくは１：０
 ・０１乃至１：０・１（質量比）である。

【００９４】

また、この際、電子輸送層１１４はその電子移動度が電界強度〔V/cm〕の平方根が６
 ００である場合に $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下であることが
 好ましい。

【００９５】

さらに、この際、電子輸送層１１４はアルカリ金属の有機金属錯体を含むことが好ましく
 、当該アルカリ金属の有機金属錯体は８－ヒドロキシキノリナト構造を含むことがより好
 ましい。中でも、一価の金属イオンの錯体が好ましく、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：Li q）、８－ヒドロキシキノリナト－ナトリウム（略
 称：Na q）などを含むことが好ましい。特にリチウムの錯体が好ましく、Li q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－メチル置換体や５－メチル置換体）などを用いることもできる。

30

【００９６】

また、電子輸送層１１４における上記アルカリ金属の有機金属錯体は、その厚さ方向にお
 いて濃度差（濃度が０である場合も含む）が存在することが好ましい。これにより、さら
 に良好な寿命や信頼性を有する発光デバイスとすることが可能となる。

40

【００９７】

なお、電子輸送層１１４に用いられる電子輸送性を有する有機化合物は、そのHOMO準
 位が－６．０eV以上であることが好ましい。

【００９８】

このような構成を有する発光デバイスでは、電流密度一定の条件における駆動試験によっ
 て得られた輝度の劣化曲線において、極大値を有する形状を示す場合、すなわち、時間の
 経過に従って輝度が上昇する部分を有する形状となる場合がある。このような劣化挙動を
 示す発光デバイスは、いわゆる初期劣化と呼ばれる駆動初期の急激な劣化を当該輝度上昇
 により相殺することが可能となり、初期劣化が小さく、且つ非常に良好な駆動寿命を有す
 る発光デバイスとすることが可能となる。このような発光デバイスの事をRecomb i

50

nation-Site Tailoring Injection素子 (ReSTI素子) と呼ぶものとする。

【0099】

上述したような構成を有する正孔注入層は、HOMO準位の深い正孔輸送性を有する有機化合物を含んでいるため、誘起された正孔は正孔輸送層および発光層に容易に注入される。そのため駆動の初期の段階では、正孔のごく一部が発光層を通り抜け、電子輸送層に到達している状態を作りやすい。

【0100】

ここで、電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機金属錯体を含む電子輸送層を有する発光デバイスでは、該発光デバイスを連続点灯させると電子輸送層の電子注入・輸送性が向上する現象が観測される。一方、上述の通り、正孔注入層は正孔の誘起が程よく抑制されているため、多くの正孔を電子輸送層にまで供給することができない。結果として、経時的に電子輸送層に到達できる正孔は減少し、正孔は発光層内で電子と再結合を起こす確率が高くなる。つまり、連続点灯中に、再結合がより発光層内で起こりやすくなるようなキャリアバランスのシフトが生じる。このシフトにより劣化曲線が時間の経過に従って輝度が上昇する部分を有する、初期劣化が抑制された発光デバイスを得ることができる。

【0101】

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、非常に寿命の良好な発光デバイスとすることが可能である。特に、LT95程度までの劣化が極小さい領域における寿命を大幅に伸ばすことが可能である。さらに、電子輸送性を有する有機化合物として、電子を輸送する機能を有する第1の骨格と、正孔を受容する機能を有する第2の骨格と、単環且つ π 電子不足型である複素芳香族環である第3の骨格を有する化合物を用いた発光デバイスは、長期劣化も非常に小さい発光デバイスであり、さらに寿命の良好な発光デバイスとすることが可能となる。

【0102】

なお、初期劣化を抑えることが可能であることで、有機ELデバイスの大きな弱点の一つとして未だ論われる焼き付きの問題、その低減のためになされる出荷前のエイジングの手間も大きく低減することが可能となる。

【0103】

正孔輸送層112は、単層であってもよいが(図1A)、第1の正孔輸送層112-1と第2の正孔輸送層112-2とを有することが好ましい(図1B)。また、さらに複数の正孔輸送層を有していてもよい。

【0104】

正孔輸送層112は、正孔輸送性を有する有機化合物を用いて形成することができる。当該正孔輸送層112に用いる正孔輸送性を有する有機化合物には、上述のホスト材料として用いることが可能な正孔輸送性を有する有機化合物や、複合材料として用いることが可能な正孔輸送性を有する有機化合物を用いることができる。

【0105】

正孔輸送層112を複数の層として形成する場合、隣り合う正孔輸送層を構成する正孔輸送性を有する有機化合物のHOMO準位は、より発光層113側の正孔輸送層に用いられる有機化合物の方が深く、その差が0.2V以内であることが好ましい。

【0106】

また、正孔注入層111が複合材料で形成されている場合、正孔注入層111に接する正孔輸送層112に用いられる正孔輸送性を有する有機化合物のHOMO準位は、複合材料に用いられる正孔輸送性を有する有機化合物よりも深く、また、その差が0.2eV以内であることが好ましい。

【0107】

HOMO準位が以上のような関係であることによって、各層にスムーズに正孔が注入され、駆動電圧の上昇や発光層における正孔の過少状態を防ぐことができる。

【0108】

なお、正孔輸送層112に用いられる正孔輸送性を有する有機化合物は、正孔を輸送する機能を有する骨格を有することが好ましい。これら正孔を輸送する機能を有する骨格としては、有機化合物のHOMO準位が浅くなりすぎないカルバゾール骨格、ジベンゾフラン骨格、ジベンゾチオフェン骨格およびアントラセン骨格が好ましく、特にジベンゾフラン骨格が好ましい。また、正孔注入層111および複数の正孔輸送層112における隣り合う層の間において、これらの骨格が共通していると正孔の注入がスムーズになるため好ましい。なお、正孔注入層111および複数の正孔輸送層112における隣り合う層の間において、同じ正孔輸送性を有する有機化合物を用いることが同じ理由から好ましい。

【0109】

複数の正孔輸送層を積層する場合、第1の正孔輸送層112-1は第2の正孔輸送層112-2よりも陽極101側に位置するものとする。なお、第2の正孔輸送層112-2は電子ブロック層の機能を同時に担う場合もある。

【0110】

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、寿命の非常に良好な発光デバイスとすることができる。

【0111】

続いて、上述の発光デバイスのその他構造や材料の例について説明する。上述したように、本実施の形態における発光デバイスは陽極101と陰極102の一对の電極間に複数の層からなるEL層103を有し、当該EL層103は少なくとも陽極101側より、発光層113および電子輸送層114を含む。EL層103に含まれる層は、この他、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、キャリアブロック層、励起子ブロック層、電荷発生層など、様々な層構造を適用することができる。

【0112】

陽極101は、仕事関数の大きい（具体的には4.0eV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（ITO：Indium Tin Oxide）、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（IWZO）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1~20wt%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（IWZO）は、酸化インジウムに対し酸化タングステンを0.5~5wt%、酸化亜鉛を0.1~1wt%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（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、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、ここでは仕事関数が大きく、陽極を形成する材料として代表的な物質を列挙したが、本発明の一態様では、正孔注入層111に、正孔輸送性を有する有機化合物と、当該有機化合物に対し電子受容性を示す物質とを含む複合材料を用いるため、仕事関数に関わらず電極材料を選択することができる。

【0113】

正孔注入層111、正孔輸送層112（第1の正孔輸送層112-1、第2の正孔輸送層112-2）、発光層113および電子輸送層114に関しては、すでに詳述したため、繰り返しとなる記載を省略する。

【0114】

電子輸送層114と陰極102との間には、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）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よい。電子注入層1

10

20

30

40

50

15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や、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。

【0115】

また、電子注入層115の代わりに電子輸送層114と陰極102との間に電荷発生層を設けてもよい。電荷発生層は、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。電荷発生層には、少なくともP型層が含まれる。P型層は、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性を有する有機化合物を含む膜とを積層して構成してもよい。P型層に電位をかけることによって、電子輸送層に電子が、陰極である陰極102に正孔が注入され、発光デバイスが動作する。

【0116】

なお、電荷発生層はP型層の他に電子リレー層及び電子注入バッファ層のいずれか一又は両方が設けられていることが好ましい。

【0117】

電子リレー層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とP型層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。電子リレー層に含まれる電子輸送性を有する物質のLUMO準位は、P型層における電子受容性物質のLUMO準位と、電子輸送層114における電荷発生層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。

【0118】

電子注入バッファ層には、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、炭酸リチウムや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。

【0119】

また、電子注入バッファ層が、電子輸送性を有する物質と電子供与性物質を含んで形成される場合には、電子供与性物質として、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、炭酸リチウムや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。

【0120】

陰極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）やセシウム（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、陰極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陰極102として用いることができる。

これら導電性材料は、真空蒸着法やスパッタリング法などの乾式法、インクジェット法、スピ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よいし、金属材料のペーストを用いて湿式法で形成してもよい。

【0121】

なお、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コート法など用いても構わない。

【0122】

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。

【0123】

なお、陽極101と陰極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、発光領域と電極や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、陽極101および陰極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。

【0124】

また、発光層113に接する正孔輸送層や電子輸送層、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。

【0125】

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1C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1Aまたは図1Bで示したEL層103とほぼ同様な構成を有する。つまり、図1C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1A、図1B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。

【0126】

図1Cにおいて、陽極501と陰極502との間には、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との間には電荷発生層513が設けられている。陽極501と陰極502はそれぞれ図1Aにおける陽極101と陰極102に相当し、図1A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成であってもよい。

【0127】

電荷発生層513は、陽極501と陰極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1C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。

【0128】

電荷発生層513は、図1Bにて説明した電荷発生層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よい。

10

20

30

40

50

【0129】

また、電荷発生層513に電子注入バッファ層を設ける場合、当該電子注入バッファ層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。

【0130】

図1C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、一対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。

10

【0131】

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。また、3つ以上の発光ユニットを積層した発光デバイスの構成としては、例えば、第1の発光ユニットが第1の青色の発光層を有し、第2の発光ユニットが黄色または黄緑色の発光層と、赤色の発光層とを有し、第3の発光ユニットが第2の青色の発光層を有するタンデム型デバイスとすることができる。当該タンデム型デバイスは、上述の発光デバイスと同様に、白色の発光を得ることができる。

20

【0132】

また、上述のEL層103や第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や電極は、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よい。

【0133】

（実施の形態2）

本実施の形態では、実施の形態1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。

30

【0134】

本実施の形態では、実施の形態1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2を用いて説明する。なお、図2Aは、発光装置を示す上面図、図2Bは図2A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で囲まれた内側は、空間607になっている。

【0135】

なお、引き回し配線608はソース線駆動回路601及びゲート線駆動回路603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FPC（フレキシブルプリントサーキット）609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FPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基板（PWB）が取り付けられていてもよい。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FPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

40

【0136】

次に、断面構造について図2Bを用いて説明する。素子基板610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601と、画素部602中の一つの画素が示されている。

50

【0137】

素子基板610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、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等からなるプラスチック基板を用いて作製すればよい。

【0138】

画素や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、In-Ga-Zn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。

10

【0139】

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。

【0140】

ここで、上記画素や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。

20

【0141】

上記酸化物半導体は、少なくともインジウム (In) 又は亜鉛 (Zn) を含むことが好ましい。また、In-M-Zn系酸化物 (MはAl、Ti、Ga、Ge、Y、Zr、Sn、La、CeまたはHf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。

【0142】

ここで、本発明の一態様に用いることができる酸化物半導体について、以下に説明を行う。

30

【0143】

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、CAAC-OS (c-axis aligned crystalline oxide semiconductor)、多結晶酸化物半導体、nc-OS (nano crystalline oxide semiconductor)、擬似非晶質酸化物半導体 (a-like OS: amorphous-like oxide semiconductor)、および非晶質酸化物半導体などがある。

【0144】

CAAC-OSは、c軸配向性を有し、かつa-b面方向において複数のナノ結晶が連結し、歪みを有した結晶構造となっている。なお、歪みとは、複数のナノ結晶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。

40

【0145】

ナノ結晶は、六角形を基本とするが、正六角形状とは限らず、非正六角形状である場合がある。また、歪みにおいて、五角形、および七角形などの格子配列を有する場合がある。なお、CAAC-OS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ともいう）を確認することは難しい。すなわち、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、CAAC-OS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や、金属元素が置換することで原子間の結合距離が

50

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である。

【0146】

また、CAAC-OSは、インジウム、および酸素を有する層（以下、In層）と、元素M、亜鉛、および酸素を有する層（以下、（M，Zn）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り、（M，Zn）層の元素Mがインジウムと置換した場合、（In，M，Zn）層と表すこともできる。また、In層のインジウムが元素Mと置換した場合、（In，M）層と表すこともできる。

【0147】

CAAC-OSは結晶性の高い酸化物半導体である。一方、CAAC-OSは、明確な結晶粒界を確認することが難しいため、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や欠陥の生成などによって低下する場合があるため、CAAC-OSは不純物や欠陥（酸素欠損（ V_O : oxygen vacancy）ともいう）などの少ない酸化物半導体ともいえる。したがって、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。

【0148】

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。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。したがって、nc-OSは、分析方法によっては、a-like OSや非晶質酸化物半導体と区別が付かない場合がある。

【0149】

なお、インジウムと、ガリウムと、亜鉛と、を有する酸化物半導体の一種である、インジウム-ガリウム-亜鉛酸化物（以下、IGZO）は、上述のナノ結晶とすることで安定な構造をとる場合がある。特に、IGZOは、大気中では結晶成長がし難い傾向があるため、大きな結晶（ここでは、数mmの結晶、または数cmの結晶）よりも小さな結晶（例えば、上述のナノ結晶）とする方が、構造的に安定となる場合がある。

【0150】

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。すなわち、a-like OSは、nc-OSおよびCAAC-OSと比べて、結晶性が低い。

【0151】

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、nc-OS、CAAC-OSのうち、二種以上を有していてもよい。

【0152】

また、上述の酸化物半導体以外として、CAC（Cloud-Aligned Composite）-OSを用いてもよい。

【0153】

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。なお、CAC-OSを、トランジスタの活性層に用いる場合、導電性の機能は、キャリアとなる電子（またはホール）を流す機能であり、絶縁性の機能は、キャリアとなる電子を流さない機能である。導電性の機能と、絶縁性の機能とを、それぞれ相補的に作用させることで、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。CAC-OSにおいて、それぞれの機能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。

【0154】

また、CAC-OSは、導電性領域、及び絶縁性領域を有する。導電性領域は、上述の導電性の機能を有し、絶縁性領域は、上述の絶縁性の機能を有する。また、材料中において

10

20

30

40

50

、導電性領域と、絶縁性領域とは、ナノ粒子レベルで分離している場合がある。また、導電性領域と、絶縁性領域とは、それぞれ材料中に偏在する場合がある。また、導電性領域は、周辺がぼけてクラウド状に連結して観察される場合がある。

【0155】

また、CAC-O-Sにおいて、導電性領域と、絶縁性領域とは、それぞれ0.5 nm以上10 nm以下、好ましくは0.5 nm以上3 nm以下のサイズで材料中に分散している場合がある。

【0156】

また、CAC-O-Sは、異なるバンドギャップを有する成分により構成される。例えば、CAC-O-Sは、絶縁性領域に起因するワイドギャップを有する成分と、導電性領域に起因するナローギャップを有する成分と、により構成される。当該構成の場合、キャリアを流す際に、ナローギャップを有する成分において、主にキャリアが流れる。また、ナローギャップを有する成分が、ワイドギャップを有する成分に相補的に作用し、ナローギャップを有する成分に連動してワイドギャップを有する成分にもキャリアが流れる。このため、上記CAC-O-Sをトランジスタのチャネル形成領域に用いる場合、トランジスタのオン状態において高い電流駆動力、つまり大きなオン電流、及び高い電界効果移動度を得ることができる。

【0157】

すなわち、CAC-O-Sは、マトリックス複合材(matrix composite)、または金属マトリックス複合材(metal matrix composite)と呼称することもできる。

【0158】

半導体層として上述の酸化物半導体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。

【0159】

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。

【0160】

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。

【0161】

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回路で形成すればよい。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一体型を示すが、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。

【0162】

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陽極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。

【0163】

なお、陽極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を用いることにより形成することができる。

【0164】

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。

【0165】

陽極613上には、EL層616、および陰極617がそれぞれ形成されている。ここで、陽極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。

【0166】

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)であってもよい。

【0167】

さらに、EL層616上に形成された陰極617に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料(Al、Mg、Li、Ca、またはこれらの合金や化合物(MgAg、MgIn、AlLi等)等)を用いることが好ましい。なお、EL層616で生じた光が陰極617を透過させる場合には、陰極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よい。

【0168】

なお、陽極613、EL層616、陰極617でもって、発光デバイス618が形成されている。当該発光デバイスは実施の形態1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になっているが、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含まれていてもよい。

【0169】

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(窒素やアルゴン等)が充填される場合の他、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。

【0170】

なお、シール材605にはエポキシ系樹脂や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や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や石英基板の他、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等からなるプラスチック基板を用いることができる。

【0171】

図2Bには示されていないが、陰極上に保護膜を設けてもよい。保護膜は有機樹脂膜や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よい。また、保護膜は、一対の基板の表面及び側面、封止層、絶縁層

10

20

30

40

50

、等の露出した側面を覆って設けることができる。

【0172】

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。

【0173】

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や、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。

【0174】

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、クラックやピンホールなど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。

【0175】

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や、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。

【0176】

以上のようにして、実施の形態1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。

【0177】

本実施の形態における発光装置は、実施の形態1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に記載の発光デバイスは寿命の長い発光デバイスであるため、信頼性の良好な発光装置とすることができる。また、実施の形態1に記載の発光デバイスを用いた発光装置は発光効率が良好なため、消費電力の小さい発光装置とすることが可能である。

【0178】

図3Aおよび図3B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）等を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3A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、発光デバイスの陽極1024W、1024R、1024G、1024B、隔壁1025、EL層1028、発光デバイスの陰極1029、封止基板1031、シール材1032などが図示されている。

【0179】

また、図3A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をさらに設けてもよい。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3A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。

【0180】

図3B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よい。

【0181】

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よい。トップエミッション型の発光装置の断面図を図4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よい。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。

【0182】

発光デバイスの陽極1024W、1024R、1024G、1024Bはここでは陽極であるが、陰極として形成しても構わない。また、図4のようなトップエミッション型の発光装置である場合、陽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においてEL層103として説明したような構成とし、且つ、白色の発光が得られるような素子構造とする。

【0183】

図4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を設けてもよい。着色層（赤色の着色層1034R、緑色の着色層1034G、青色の着色層1034B）や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よい。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色や赤、緑、青の3色でフルカラー表示を行ってもよい。

【0184】

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、陽極を反射電極、陰極を半透過・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。

【0185】

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 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 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 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下の膜であるとする。

【0186】

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。

【0187】

当該発光デバイスは、透明導電膜や上述の複合材料、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。

10

20

30

40

50

【0188】

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 $(2n-1)\lambda/4$ （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。

【0189】

なお、上記構成においては、EL層に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よく、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。

10

【0190】

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。

【0191】

本実施の形態における発光装置は、実施の形態1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に記載の発光デバイスは寿命の長い発光デバイスであるため、信頼性の良好な発光装置とすることができる。また、実施の形態1に記載の発光デバイスを用いた発光装置は発光効率が良好なため、消費電力の小さい発光装置とすることが可能である。

20

【0192】

（実施の形態3）

本実施の形態では、実施の形態1に記載の発光デバイスを照明装置として用いる例を図5Aおよび図5Bを参照しながら説明する。図5Bは照明装置の上面図、図5Aは図5Bにおけるe-f断面図である。

【0193】

本実施の形態における照明装置は、支持体である透光性を有する基板400上に、陽極401が形成されている。陽極401は実施の形態1における陽極101に相当する。陽極401側から発光を取り出す場合、陽極401は透光性を有する材料により形成する。

30

【0194】

陰極404に電圧を供給するためのパッド412が基板400上に形成される。

【0195】

陽極401上にはEL層403が形成されている。EL層403は実施の形態1におけるEL層103の構成、又は発光ユニット511、512及び電荷発生層513を合わせた構成などに相当する。なお、これらの構成については当該記載を参照されたい。

【0196】

EL層403を覆って陰極404を形成する。陰極404は実施の形態1における陰極102に相当する。発光を陽極401側から取り出す場合、陰極404は反射率の高い材料によって形成される。陰極404はパッド412と接続することによって、電圧が供給される。

40

【0197】

以上、陽極401、EL層403、及び陰極404を有する発光デバイスを本実施の形態で示す照明装置は有している。当該発光デバイスは発光効率の高い発光デバイスであるため、本実施の形態における照明装置は消費電力の小さい照明装置とすることができる。

【0198】

以上の構成を有する発光デバイスが形成された基板400と、封止基板407とをシール

50

材４０５、４０６を用いて固着し、封止することによって照明装置が完成する。シール材４０５、４０６はどちらか一方でもかまわない。また、内側のシール材４０６（図５Ｂでは図示せず）には乾燥剤を混ぜることもでき、これにより、水分を吸着することができ、信頼性の向上につながる。

【０１９９】

また、パッド４１２と陽極４０１の一部をシール材４０５、４０６の外に伸張して設けることによって、外部入力端子とすることができる。また、その上にコンバーターなどを搭載したＩＣチップ４２０などを設けてもよい。

【０２００】

以上、本実施の形態に記載の照明装置は、ＥＬ素子に実施の形態１に記載の発光デバイスを用いており、信頼性の良好な発光装置とすることができる。また、消費電力の小さい発光装置とすることができる。

【０２０１】

（実施の形態４）

本実施の形態では、実施の形態１に記載の発光デバイスをその一部に含む電子機器の例について説明する。実施の形態１に記載の発光デバイスは寿命が良好であり、信頼性の良好な発光デバイスである。その結果、本実施の形態に記載の電子機器は、信頼性の良好な発光部を有する電子機器とすることが可能である。

【０２０２】

上記発光デバイスを適用した電子機器として、例えば、テレビジョン装置（テレビ、またはテレビジョン受信機ともいう）、コンピュータ用などのモニタ、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（携帯電話、携帯電話装置ともいう）、携帯型ゲーム機、携帯情報端末、音響再生装置、パチンコ機などの大型ゲーム機などが挙げられる。これらの電子機器の具体例を以下に示す。

【０２０３】

図６Ａは、テレビジョン装置の一例を示している。テレビジョン装置は、筐体７１０１に表示部７１０３が組み込まれている。また、ここでは、スタンド７１０５により筐体７１０１を支持した構成を示している。表示部７１０３により、映像を表示することが可能であり、表示部７１０３は、実施の形態１に記載の発光デバイスをマトリクス状に配列して構成されている。

【０２０４】

テレビジョン装置の操作は、筐体７１０１が備える操作スイッチや、別体のリモコン操作機７１１０により行うことができる。リモコン操作機７１１０が備える操作キー７１０９により、チャンネルや音量の操作を行うことができ、表示部７１０３に表示される映像を操作することができる。また、リモコン操作機７１１０に、当該リモコン操作機７１１０から出力する情報を表示する表示部７１０７を設ける構成としてもよい。

【０２０５】

なお、テレビジョン装置は、受信機や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、さらに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。

【０２０６】

図６Ｂ１はコンピュータであり、本体７２０１、筐体７２０２、表示部７２０３、キーボード７２０４、外部接続ポート７２０５、ポインティングデバイス７２０６等を含む。なお、このコンピュータは、実施の形態１に記載の発光デバイスをマトリクス状に配列して表示部７２０３に用いることにより作製される。図６Ｂ１のコンピュータは、図６Ｂ２のような形態であってもよい。図６Ｂ２のコンピュータは、キーボード７２０４、ポインティングデバイス７２０６の代わりに第２の表示部７２１０が設けられている。第２の表示部７２１０はタッチパネル式となっており、第２の表示部７２１０に表示された入力用の表示を指や専用のペンで操作することによって入力を行うことができる。また、第２の表

10

20

30

40

50

示部 7210 は入力用表示だけでなく、その他の画像を表示することも可能である。また表示部 7203 もタッチパネルであってもよい。二つの画面がヒンジで接続されていることによって、収納や運搬をする際に画面を傷つける、破損するなどのトラブルの発生も防止することができる。

【0207】

図 6C は、携帯端末の一例を示している。携帯電話機は、筐体 7401 に組み込まれた表示部 7402 の他、操作ボタン 7403、外部接続ポート 7404、スピーカ 7405、マイク 7406などを備えている。なお、携帯電話機 7400 は、実施の形態 1 に記載の発光デバイスをマトリクス状に配列して作製された表示部 7402 を有している。

【0208】

図 6C に示す携帯端末は、表示部 7402 を指などで触れることで、情報を入力することができる構成とすることもできる。この場合、電話を掛ける、或いはメールを作成するなどの操作は、表示部 7402 を指などで触れることにより行うことができる。

【0209】

表示部 7402 の画面は主として 3 つのモードがある。第 1 は、画像の表示を主とする表示モードであり、第 2 は、文字等の情報の入力を主とする入力モードである。第 3 は表示モードと入力モードの 2 つのモードが混合した表示 + 入力モードである。

【0210】

例えば、電話を掛ける、或いはメールを作成する場合は、表示部 7402 を文字の入力を主とする文字入力モードとし、画面に表示させた文字の入力操作を行えばよい。この場合、表示部 7402 の画面のほとんどにキーボードまたは番号ボタンを表示させることが好ましい。

【0211】

また、携帯端末内部に、ジャイロ、加速度センサ等の傾きを検出するセンサを有する検出装置を設けることで、携帯端末の向き（縦か横か）を判断して、表示部 7402 の画面表示を自動的に切り替えるようにすることができる。

【0212】

また、画面モードの切り替えは、表示部 7402 を触れること、又は筐体 7401 の操作ボタン 7403 の操作により行われる。また、表示部 7402 に表示される画像の種類によって切り替えるようにすることもできる。例えば、表示部に表示する画像信号が動画のデータであれば表示モード、テキストデータであれば入力モードに切り替える。

【0213】

また、入力モードにおいて、表示部 7402 の光センサで検出される信号を検知し、表示部 7402 のタッチ操作による入力が一定期間ない場合には、画面のモードを入力モードから表示モードに切り替えるように制御してもよい。

【0214】

表示部 7402 は、イメージセンサとして機能させることもできる。例えば、表示部 7402 に掌や指で触れ、掌紋、指紋等を撮像することで、本人認証を行うことができる。また、表示部に近赤外光を発光するバックライトまたは近赤外光を発光するセンシング用光源を用いれば、指静脈、掌静脈などを撮像することもできる。

【0215】

なお、本実施の形態に示す構成は、実施の形態 1 乃至実施の形態 3 に示した構成を適宜組み合わせる用いることができる。

【0216】

以上の様に実施の形態 1 に記載の発光デバイスを備えた発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電子機器に適用することが可能である。実施の形態 1 に記載の発光デバイスを用いることにより信頼性の高い電子機器を得ることができる。

【0217】

図 7A は、掃除ロボットの一例を示す模式図である。

【0218】

掃除ロボット５１００は、上面に配置されたディスプレイ５１０１、側面に配置された複数のカメラ５１０２、ブラシ５１０３、操作ボタン５１０４を有する。また図示されていないが、掃除ロボット５１００の下面には、タイヤ、吸い込み口等が備えられている。掃除ロボット５１００は、その他に赤外線センサ、超音波センサ、加速度センサ、ピエゾセンサ、光センサ、ジャイロセンサなどの各種センサを備えている。また、掃除ロボット５１００は、無線による通信手段を備えている。

【０２１９】

掃除ロボット５１００は自走し、ゴミ５１２０を検知し、下面に設けられた吸い込み口からゴミを吸引することができる。

【０２２０】

また、掃除ロボット５１００はカメラ５１０２が撮影した画像を解析し、壁、家具または段差などの障害物の有無を判断することができる。また、画像解析により、配線などブラシ５１０３に絡まりそうな物体を検知した場合は、ブラシ５１０３の回転を止めることができる。

【０２２１】

ディスプレイ５１０１には、バッテリーの残量や、吸引したゴミの量などを表示することができる。掃除ロボット５１００が走行した経路をディスプレイ５１０１に表示させてもよい。また、ディスプレイ５１０１をタッチパネルとし、操作ボタン５１０４をディスプレイ５１０１に設けてもよい。

【０２２２】

掃除ロボット５１００は、スマートフォンなどの携帯電子機器５１４０と通信することができる。カメラ５１０２が撮影した画像は、携帯電子機器５１４０に表示させることができる。そのため、掃除ロボット５１００の持ち主は、外出先からでも、部屋の様子を知ることができる。また、ディスプレイ５１０１の表示をスマートフォンなどの携帯電子機器で確認することもできる。

【０２２３】

本発明の一態様の発光装置はディスプレイ５１０１に用いることができる。

【０２２４】

図７Ｂに示すロボット２１００は、演算装置２１１０、照度センサ２１０１、マイクロフォン２１０２、上部カメラ２１０３、スピーカ２１０４、ディスプレイ２１０５、下部カメラ２１０６および障害物センサ２１０７、移動機構２１０８を備える。

【０２２５】

マイクロフォン２１０２は、使用者の話し声及び環境音等を検知する機能を有する。また、スピーカ２１０４は、音声を発する機能を有する。ロボット２１００は、マイクロフォン２１０２およびスピーカ２１０４を用いて、使用者とコミュニケーションをとることが可能である。

【０２２６】

ディスプレイ２１０５は、種々の情報の表示を行う機能を有する。ロボット２１００は、使用者の望みの情報をディスプレイ２１０５に表示することが可能である。ディスプレイ２１０５は、タッチパネルを搭載していてもよい。また、ディスプレイ２１０５は取り外しのできる情報端末であってもよく、ロボット２１００の定位置に設置することで、充電およびデータの受け渡しを可能とする。

【０２２７】

上部カメラ２１０３および下部カメラ２１０６は、ロボット２１００の周囲を撮像する機能を有する。また、障害物センサ２１０７は、移動機構２１０８を用いてロボット２１００が前進する際の進行方向における障害物の有無を察知することができる。ロボット２１００は、上部カメラ２１０３、下部カメラ２１０６および障害物センサ２１０７を用いて、周囲の環境を認識し、安全に移動することが可能である。本発明の一態様の発光装置はディスプレイ２１０５に用いることができる。

【０２２８】

10

20

30

40

50

図 7 C はゴーグル型ディスプレイの一例を表す図である。ゴーグル型ディスプレイは、例えば、筐体 5 0 0 0、表示部 5 0 0 1、スピーカ 5 0 0 3、LED ランプ 5 0 0 4、接続端子 5 0 0 6、センサ 5 0 0 7（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、におい、又は赤外線を測定する機能を含むもの）、マイクロフォン 5 0 0 8、表示部 5 0 0 2、支持部 5 0 1 2、イヤホン 5 0 1 3 等を有する。

【 0 2 2 9】

本発明の一態様の発光装置は表示部 5 0 0 1 および第 2 の表示部 5 0 0 2 に用いることができる。

【 0 2 3 0】

図 8 は、実施の形態 1 に記載の発光デバイスを、照明装置である電気スタンドに用いた例である。図 8 に示す電気スタンドは、筐体 2 0 0 1 と、光源 2 0 0 2 を有し、光源 2 0 0 2 としては、実施の形態 2 に記載の照明装置を用いてもよい。

【 0 2 3 1】

図 9 は、実施の形態 1 に記載の発光デバイスを、室内の照明装置 3 0 0 1 として用いた例である。実施の形態 1 に記載の発光デバイスは信頼性の高い発光デバイスであるため、信頼性の良い照明装置とすることができる。また、実施の形態 1 に記載の発光デバイスは大面積化が可能であるため、大面積の照明装置として用いることができる。また、実施の形態 1 に記載の発光デバイスは、薄型であるため、薄型化した照明装置として用いることが可能となる。

【 0 2 3 2】

実施の形態 1 に記載の発光デバイスは、自動車のフロントガラスやダッシュボードにも搭載することができる。図 1 0 に実施の形態 1 に記載の発光デバイスを自動車のフロントガラスやダッシュボードに用いる一態様を示す。表示領域 5 2 0 0 乃至表示領域 5 2 0 3 は実施の形態 1 に記載の発光デバイスを用いて設けられた表示である。

【 0 2 3 3】

表示領域 5 2 0 0 と表示領域 5 2 0 1 は自動車のフロントガラスに設けられた実施の形態 1 に記載の発光デバイスを搭載した表示装置である。実施の形態 1 に記載の発光デバイスは、陽極と陰極を、透光性を有する電極で作製することによって、反対側が透けて見える、いわゆるシースルー状態の表示装置とすることができる。シースルー状態の表示であれば、自動車のフロントガラスに設置したとしても、視界の妨げになることなく設置することができる。なお、駆動のためのトランジスタなどを設ける場合には、有機半導体材料による有機トランジスタや、酸化物半導体を用いたトランジスタなど、透光性を有するトランジスタを用いるとよい。

【 0 2 3 4】

表示領域 5 2 0 2 はピラー部分に設けられた実施の形態 1 に記載の発光デバイスを搭載した表示装置である。表示領域 5 2 0 2 には、車体に設けられた撮像手段からの映像を映し出すことによって、ピラーで遮られた視界を補完することができる。また、同様に、ダッシュボード部分に設けられた表示領域 5 2 0 3 は車体によって遮られた視界を、自動車の外側に設けられた撮像手段からの映像を映し出すことによって死角を補い、安全性を高めることができる。見えない部分を補完するように映像を映すことによって、より自然に違和感なく安全確認を行うことができる。

【 0 2 3 5】

表示領域 5 2 0 3 はまたナビゲーション情報、速度計や回転計、走行距離、燃料計、ギア状態、空調の設定などを表示することで、様々な情報を提供することができる。表示は使用者の好みに合わせて適宜その表示項目やレイアウトを変更することができる。なお、これら情報は表示領域 5 2 0 0 乃至表示領域 5 2 0 2 にも設けることができる。また、表示領域 5 2 0 0 乃至表示領域 5 2 0 3 は照明装置として用いることも可能である。

【 0 2 3 6】

また、図 1 1 A ～図 1 1 C に、折りたたみ可能な携帯情報端末 9 3 1 0 を示す。図 1 1 A

10

20

30

40

50

に展開した状態の携帯情報端末 9310 を示す。図 11B に展開した状態又は折りたたんだ状態の一方から他方に変化する途中の状態の携帯情報端末 9310 を示す。図 11C に折りたたんだ状態の携帯情報端末 9310 を示す。携帯情報端末 9310 は、折りたた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。

【0237】

表示パネル 9311 はヒンジ 9313 によって連結された 3 つの筐体 9315 に支持されている。なお、表示パネル 9311 は、タッチセンサ（入力装置）を搭載したタッチパネル（入出力装置）であってもよい。また、表示パネル 9311 は、ヒンジ 9313 を介して 2 つの筐体 9315 間を屈曲させることにより、携帯情報端末 9310 を展開した状態から折りたたんだ状態に可逆的に変形させることができる。本発明の一態様の発光装置を表示パネル 9311 に用いることができる。

10

【0238】

また、図 12A、図 12B に、折りたたみ可能な携帯情報端末 5150 を示す。折りたたみ可能な携帯情報端末 5150 は筐体 5151、表示領域 5152 および屈曲部 5153 を有している。図 12A に展開した状態の携帯情報端末 5150 を示す。図 12B に折りたたんだ状態の携帯情報端末を示す。携帯情報端末 5150 は、大きな表示領域 5152 を有するにも関わらず、折りたためばコンパクトで可搬性に優れる。

【0239】

表示領域 5152 は屈曲部 5153 により半分に折りたたむことができる。屈曲部 5153 は伸縮可能な部材と複数の支持部材とで構成されており、折りたたむ場合は、伸縮可能な部材が伸び。屈曲部 5153 は 2 mm 以上、好ましくは 3 mm 以上の曲率半径を有して折りたたまれる。

20

【0240】

なお、表示領域 5152 は、タッチセンサ（入力装置）を搭載したタッチパネル（入出力装置）であってもよい。本発明の一態様の発光装置を表示領域 5152 に用いることができる。

【実施例 1】

【0241】

本実施例では、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス 1 および比較発光デバイス 2 と、比較の発光デバイスである比較発光デバイス 1 の作製方法を示す。本実施例で用いた材料の構造式を以下に示す。

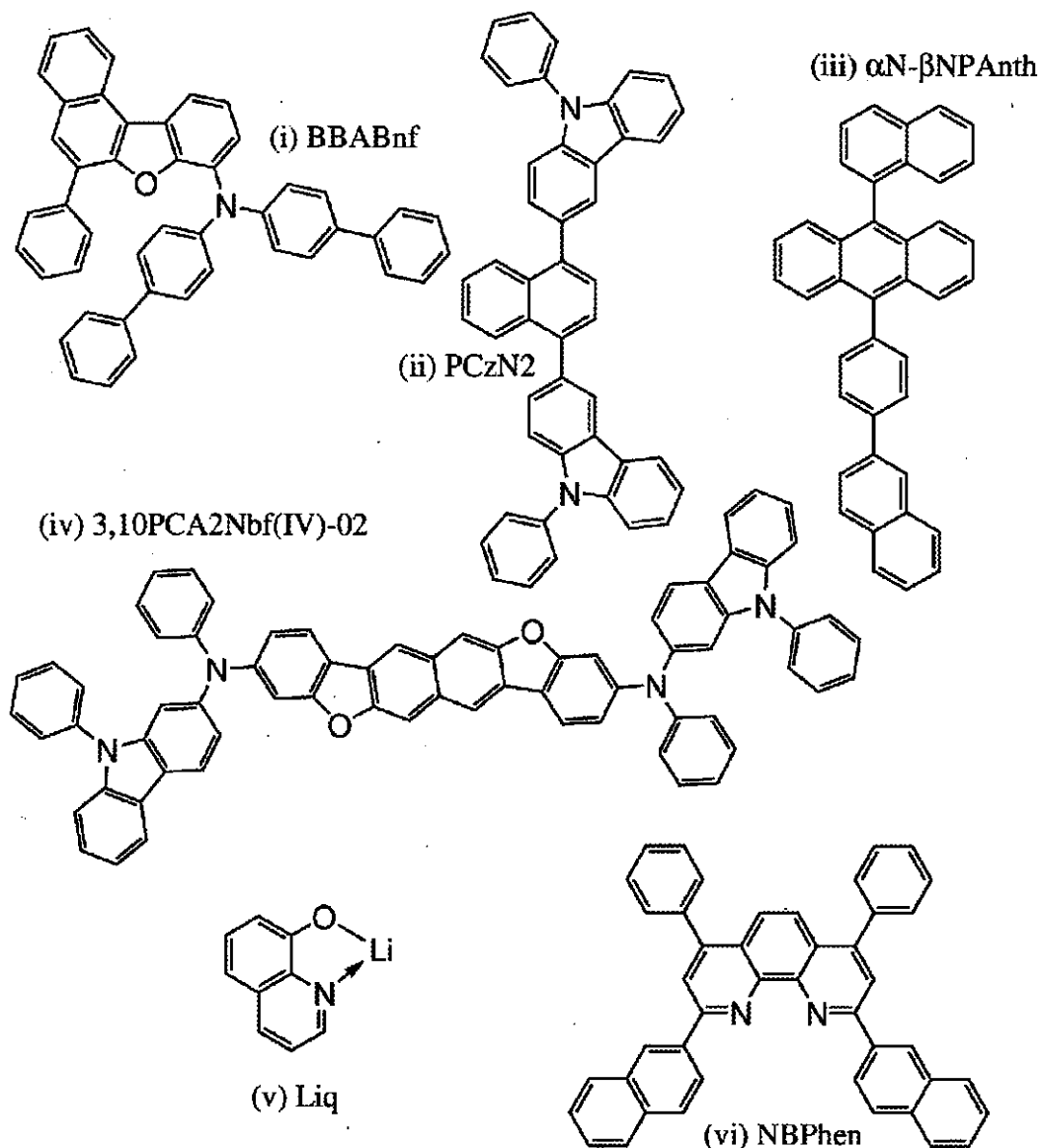
30

【0242】

40

50

【化 3】



【0243】

《発光デバイス1の作製方法》

まず、ガラス基板上に、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て成膜し、陽極101を形成した。なお、その膜厚は70nmとし、電極面積は4mm²（2mm×2mm）とした。

【0244】

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、200℃で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0245】

その後、10⁻⁴Pa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。

【0246】

次に、陽極101が形成された面が下方となるように、陽極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、陽極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,N-ビス（4-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：BBABnf）と、電子

アクセプタ材料（OCHD-001）とを、質量比で1：0.1（=BBABnf：OCHD-001）となるように、10nm共蒸着して正孔注入層111を形成した。

【0247】

次に、正孔注入層111上に、第1の正孔輸送層112-1として、BBABnfを20nmとなるように蒸着した後、第2の正孔輸送層112-2として、上記構造式（ii）で表される3,3'-（ナフタレン-1,4-ジイル）ビス（9-フェニル-9H-カルバゾール（略称：PCzN2）を10nmとなるように蒸着して正孔輸送層112を形成した。なお、第2の正孔輸送層112-2は電子ブロック層としても機能する。

【0248】

続いて、上記構造式（iii）で表される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：αN-βNPAnth）と（iv）で表される3,10-ビス[N-（9-フェニル-9H-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：3,10PCA2Nb f（IV）-02）とを、質量比1：0.015（=αN-βNPAnth：3,10PCA2Nb f（IV）-02）となるように25nm共蒸着して発光層113を形成した。

【0249】

その後、発光層113上に、OCE T010と上記構造式（v）で表される8-ヒドロキシキノリナトリチウム（略称：Li q）とを質量比1：2（=OCE T010：Li q）となるように12.5nm共蒸着した後、質量比2：1（=OCE T010：Li q）となるように12.5nm共蒸着し、電子輸送層114を形成した。なお、OCE T010は電子輸送性を有する有機化合物である。

【0250】

電子輸送層114を形成した後、Li qを膜厚1nmとなるように蒸着して電子注入層115を形成した後、陰極102としてアルミニウムを200nmの膜厚となるように蒸着して本実施例の発光デバイス1を作製した。

【0251】

《発光デバイス2の作製方法》

発光デバイス2は、発光デバイス1におけるOCE T010を上記構造式（vi）で表される2,9-ジ（2-ナフチル）-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（略称：NBPhen）に変えた他は発光デバイス1と同様に作製した。

【0252】

《比較発光デバイス1の作製方法》

比較発光デバイス1は、発光デバイス1におけるOCE T010を、上記構造式（iii）で表されるαN-βNPAnthに変えた他は、発光デバイス1と同様に作製した。

【0253】

発光デバイス1、発光デバイス2および比較発光デバイス1の素子構造を以下の表にまとめる。

【0254】

10

20

30

40

50

【表 1】

	正孔 注入層	正孔 輸送層		発光層	電子 輸送層		電子 注入層
		1	2		1	2	
		10nm	20nm		10nm	25nm	
発光 デバイス1	BBABnf :OCHD- 001 (1:0.1)	BBABnf	PCzN2	α N- β NPAnt 3,10PCANb(IV)-02 (1:0.015)	OCET010:Liq		Liq
					(1:2)	(2:1)	
発光 デバイス2					NBPhen:Liq		
					(1:2)	(2:1)	
比較 発光 デバイス1					α N- β NPAnt:Liq		
					(1:2)	(2:1)	

【0255】

これら発光デバイスを、窒素雰囲気グローブボックス内において、発光デバイスが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、発光デバイス1、発光デバイス2および比較発光デバイス1の初期特性及び信頼性について測定を行った。なお、測定は室温で行った。

【0256】

発光デバイス1、発光デバイス2および比較発光デバイス1の輝度－電流密度特性を図13に、電流効率－輝度特性を図14に、輝度－電圧特性を図15に、電流－電圧特性を図16に、外部量子効率－輝度特性を図17に、発光スペクトルを図18に示す。また、発光デバイス1、発光デバイス2および比較発光デバイス1の1000cd/m²付近における主要な特性を表2に示す。

【0257】

【表 2】

	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)	外部量子 効率(%)
発光デバイス1	4.2	0.37	9.3	0.14	0.10	9.1	10.3
発光デバイス2	4.2	0.41	10.4	0.14	0.10	10.3	11.9
比較発光デバイス1	4.2	0.36	8.9	0.14	0.10	10.8	12.5

【0258】

図13乃至図18及び表2より、3デバイス共に良好な初期特性を有する青色発光デバイスであることがわかった。

【0259】

また、電流密度50mA/cm²における駆動時間に対する輝度の変化を表すグラフを図19に示す。図19で示すように、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス1および発光デバイス2は、比較発光デバイス1と比較して、寿命の良好な発光デバイスであることが分かった。特に発光デバイス1は、駆動初期に輝度の上昇があることで、より寿命の長い発光デバイスとなっている。また、発光デバイス2は長期劣化の傾きが小さく長期間の駆動に強い発光デバイスである。

【0260】

ここで、各々のデバイスにおける電子輸送層に用いた材料のフォトルミネッセンス特性を

調査した結果を示す。測定には蛍光光度計（（株）浜松ホトニクス製 FS920）または蛍光光度計（（株）日本分光製 FP-8600）を用いた。図20に、発光デバイス1で用いたOCET010Q膜、Li q膜、およびOCET010とLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルを、図21に発光デバイス2で用いたNBPhen膜、Li q膜、およびNBPhenとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルを、図22に比較発光デバイス1で用いた α N- β NPAnth膜、Li q膜、および α N- β NPAnthとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルを示した。

【0261】

図20より、OCET010とLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルは、OCET010膜、Li q膜の発光スペクトルと比較して大きく長波長側にシフトしており、OCET010とLi qとが励起錯体を形成していることが示唆される。同様に、図21よりNBPhenとLi qとが励起錯体を形成していることが示唆される。一方、図22では、 α N- β NPAnthとLi qとの混合膜のスペクトルは、多少長波長側にブロードになっているもののLi qのスペクトルとほぼ同様であったため、励起錯体は形成されていないと考えられる。

【0262】

なお、励起錯体は二つの物質の分子軌道が相互作用することによって、一つの励起錯体を形成するが、当該励起錯体は二つの物質の準位のうち、浅い方のHOMO準位と、深い方のLUMO準位との差に相当する波長にピークを有する発光を呈するとされている。

【0263】

HOMO準位およびLUMO準位はサイクリックボルタンメトリ（CV）測定を元に算出することができる。

【0264】

測定装置としては電気化学アナライザー（ビー・エー・エス（株）製、型番：ALSモデル600Aまたは600C）を用いた。CV測定における溶液は、溶媒として脱水ジメチルホルムアミド（DMF）（（株）アルドリッチ製、99.8%、カタログ番号；22705-6）を用い、支持電解質である過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム（*n*-Bu₄NClO₄）（（株）東京化成製、カタログ番号；T0836）を100mmol/Lの濃度となるように溶解させ、さらに測定対象を2mmol/Lの濃度となるように溶解させて調製した。また、作用電極としては白金電極（ビー・エー・エス（株）製、PTE白金電極）を、補助電極としては白金電極（ビー・エー・エス（株）製、VC-3用Ptカウンター電極（5cm））を、参照電極としてはAg/Ag⁺電極（ビー・エー・エス（株）製、RE7非水溶媒系参照電極）をそれぞれ用いた。なお、測定は室温（20～25℃）で行った。また、CV測定時のスキャン速度は、0.1V/secに統一し、参照電極に対する酸化電位E_a [V] および還元電位E_c [V] を測定した。E_aは酸化-還元波の中間電位とし、E_cは還元-酸化波の中間電位とした。ここで、本実施例で用いる参照電極の真空準位に対するポテンシャルエネルギーは、-4.94 [eV] であることが分かっているため、HOMO準位 [eV] = -4.94 - E_a、LUMO準位 [eV] = -4.94 - E_c という式から、HOMO準位およびLUMO準位をそれぞれ求めることができる（E_aおよびE_cはそれぞれ1電子酸化および1電子還元の電位であるため、電位の値をそのまま電子ボルトに換算して計算することができる）。

【0265】

図33に、OCET010の酸化-還元波を示した。OCET010の酸化-還元波における酸化ピーク電位（E_{pa}）は0.936Vに観測され、還元ピーク電位（E_{pc}）は0.822Vに観測された。これより、E_aは0.88Vと求めることができ、OCET010のHOMO準位は-5.82 eVと算出することができた。

【0266】

同様に図34、OCET010の還元-酸化波を示した。OCET010の還元-酸化波における還元ピーク電位（E_{pc}）は-2.113Vに観測され、酸化ピーク電位（E_p

a) は -2.029 V に観測された。これより、 E_c は -2.07 V と求めることができ、OCE T 010のLUMO準位は -2.87 eV と算出することができた。

【0267】

図35に、NBPhenの酸化-還元波を示した。NBPhenの酸化-還元波における酸化ピーク電位(E_{pa})は、約 1.3 V 付近にブロードなショルダーピークとして観測された。一方、還元ピーク電位(E_{pc})は観測されなかったため、 E_{pa} と E_{pc} との差は 0.1 V 程度であると仮定した(電子移動が十分に早い理想的な拡散系では、 E_{pa} と E_{pc} の差が 60 mV 弱であることが知られているため)。すなわちここでは、NBPhenの酸化-還元波における E_{pc} を 1.2 V とした。これにより、NBPhenの E_a は 1.25 V と求めることができるが、 E_{pa} のピークがブロードであること及び上記仮定より、小数点第一位までを有効数字として計算すべきであるので、NBPhenのHOMO準位は約 -6.2 eV と算出される。

10

【0268】

同様に図36に、NBPhenの還元-酸化波を示した。NBPhenの還元-酸化波における還元ピーク電位(E_{pc})は -2.166 V に観測され、酸化ピーク電位(E_{pa})は -2.062 V に観測された。これより、 E_c は -2.12 V と求めることができ、NBPhenのLUMO準位は -2.83 eV と算出することができた。

【0269】

図37に、Li qの酸化-還元波を示した。これよりLi qの酸化-還元波における酸化ピーク電位(E_{pa})は、 0.77 eV 付近にショルダーピークとして観測された。一方、還元ピーク電位(E_{pc})は観測されなかったため、 E_{pa} と E_{pc} との差は 0.1 V 程度であると仮定した(電子移動が十分に早い理想的な拡散系では、 E_{pa} と E_{pc} の差が 60 mV 弱であることが知られているため)。すなわちここでは、Li qの酸化-還元波における E_{pc} を 0.67 V とした。これにより、Li qの E_a は 0.72 eV と計算することができるが、上記仮定より小数点第一位までを有効数字として計算すべきであるので、Li qのHOMO準位は約 -5.7 eV と算出される。

20

【0270】

同様に、図38に、Li qの還元-酸化波を示した。なお、図38Bは、図38Aにおける -1.7 V 乃至 -2.8 V の範囲を拡大して示したグラフである。これよりLi qの還元-酸化波における還元ピーク電位(E_{pc})は -2.29 V 付近にショルダーピークとして観測された。一方、酸化ピーク電位(E_{pa})は観測されなかったため、 E_{pa} と E_{pc} との差は 0.1 V 程度であると仮定した(電子移動が十分に早い理想的な拡散系では、 E_{pa} と E_{pc} の差が 60 mV 弱であることが知られているため)。すなわちここでは、Li qの還元-酸化波における E_{pc} を -2.19 V と仮定した。これにより、Li qの E_c は -2.24 eV と求めることができるが、上記仮定より小数点第一位までを有効数字として計算すべきであるので、Li qのLUMO準位は -2.7 eV と算出される。

30

【0271】

表3に、上記のように求めた発光デバイス1および発光デバイス2の電子輸送層に用いられた電子輸送性を有する有機化合物であるOCE T 010およびNBPhenのHOMO準位とLUMO準位、およびこれら2材料のLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体であるLi qのHOMO準位との差($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$)、Li qとの励起錯体の発光スペクトルのピーク波長(λ_{PEX})、当該ピーク波長をエネルギーに換算した値(E_x)、および $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ から E_x を引いた値($\Delta E_{\text{HL}} - E_x$)を示す。上記の通り、Li qのHOMO準位の有効数字が小数点第一位までであることから、 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 、 $\Delta E_{\text{HL}} - E_x$ のいずれも小数点第一位までを有効数字としている。

40

【0272】

50

【表 3】

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)	$\lambda_{p_{\text{Ex}}}$ (nm)	E_{Ex} (eV)	$\Delta E_{\text{HL}}-E_{\text{Ex}}$ (eV)
OCET010	-5.82	-2.87	2.8	560	2.21	0.6
NBPhen	-6.2	-2.83	2.9	621	2.00	0.9

*LiqのHOMO=-5.7eV,LUMO=-2.7eV

【0273】

図20、図21からわかるように、発光デバイス1および発光デバイス2の電子輸送層において、OCET010およびNBPhenはアルカリ金属の有機金属錯体であるLiqと励起錯体を形成していると考えられる（なお、混合膜の吸収スペクトルには、混合することにより発生した新たな吸収ピークが観測されなかったため、励起錯体と特定できる）。前述のとおり、通常であれば当該励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、LiqのHOMO準位とOCET010のLUMO準位との差、あるいはLiqのHOMO準位とNBPhenのLUMO準位との差に近い値になるはずであるが、表3のように本願の発光デバイスにおいてその $\Delta E_{\text{HL}}-E_{\text{Ex}}$ はそれぞれ0.6eV、0.9eVと大きな値を示している。本発明の一態様の発光デバイスは、このように $\Delta E_{\text{HL}}-E_{\text{Ex}}$ が0.5eV以上となる発光デバイスであり、当該発光デバイスの電子輸送層において形成された励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、LiqのHOMO準位とOCET010またはNBPhenのLUMO準位との差よりも0.5eV以上小さい値となっていることがわかった。

【0274】

また、励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が570nm以上である発光デバイス2は、570nm以下である発光デバイス1と比較してより長期劣化の傾きが小さい発光デバイスとなっていた。また、発光デバイス2は励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が610nm以上であり、より発光効率の良好な発光デバイスであることがわかった。

【0275】

続いて、発光デバイス2で電子輸送層114に使用したNBPhenとLiqとを混合した膜をToF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) により分析した結果の一部を図23に示す。図23は、ToF-SIMS分析におけるポジティブイオン（正イオン）の m/z が730乃至760の範囲における結果を示している。図中、 $m/z=740$ にイオンが検出されているが、このイオンはNBPhenの分子量+Liqの分子量+Liの原子量-2のイオンに相当する。これは、本発明の発光デバイスにおける電子輸送層の構成を有する材料を測定した際に得られる特徴的な結果である。

【0276】

電子輸送性を有する有機化合物とアルカリ金属の有機化合物を含む電子輸送層を有する発光デバイスにおいて、電子輸送性を有する有機化合物の分子量が M_E 、アルカリ金属の有機金属錯体の分子量が M_{ACOM} 、アルカリ金属の分子量が M_A であった場合、質量分析法にて当該電子輸送層または電子輸送層と同等の膜を測定した際に質量電荷比 $m/z=M_E+M_{ACOM}+M_A-2$ に正イオンが検出され、且つ上記 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ （電子輸送性を有する有機化合物のLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体のHOMO準位の差）2.9eV以下である発光デバイスは、上述の発光デバイス1および発光デバイス2のように寿命の良好な発光デバイスとすることができる。なお、比較発光デバイス1の電子輸送層には $\alpha\text{N}-\beta\text{NPAnth}$ とLiqとの混合膜を用いているが、 $\alpha\text{N}-\beta\text{NPAnth}$ とLiqを1:1（質量比）で混合した混合膜は励起錯体を形成していないのみならず、その $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ も3.0eVである。

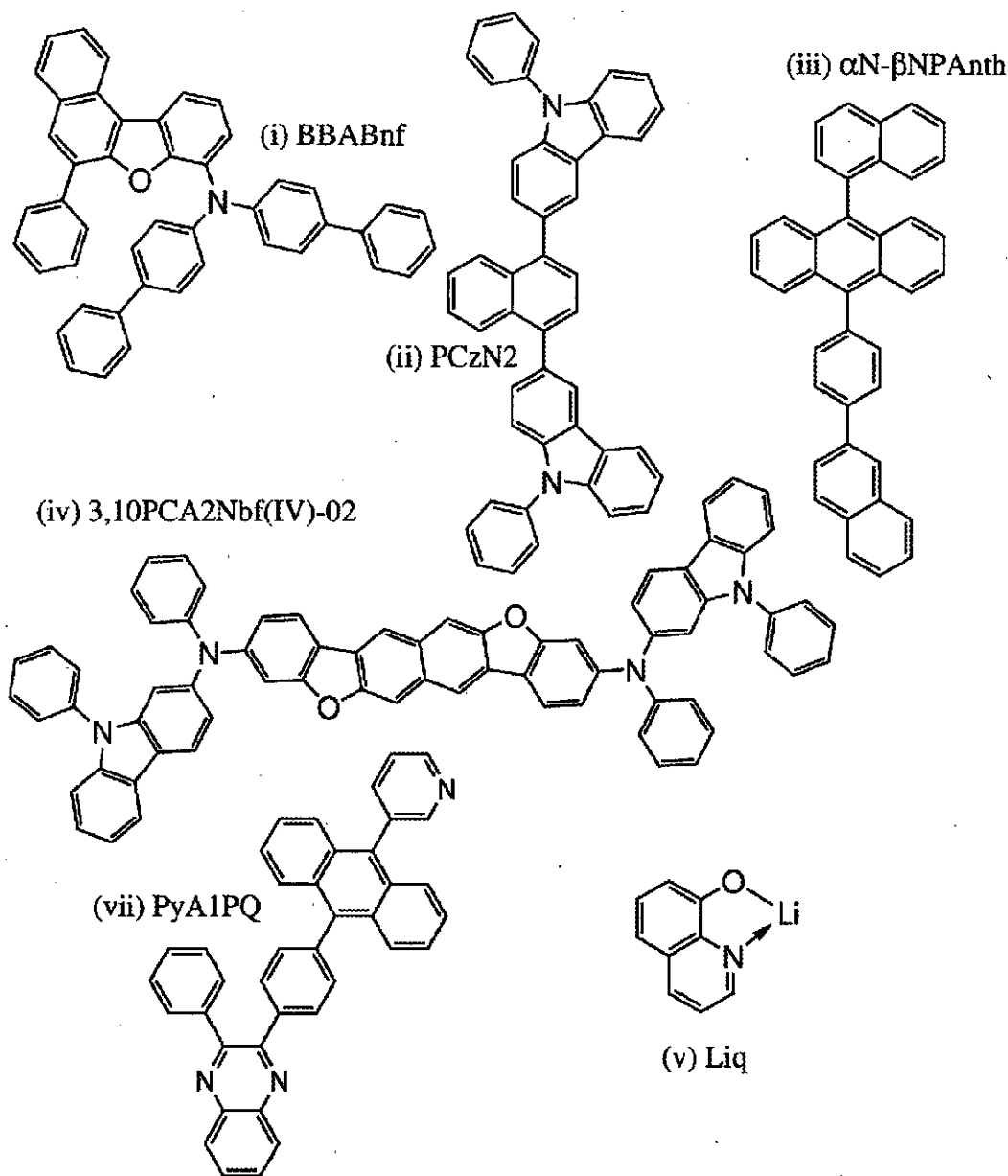
【実施例2】

【0277】

本実施例では、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス3の作製方法を示す。
本実施例で用いた材料の構造式を以下に示す。

【0278】

【化4】



【0279】

《発光デバイス3の作製方法》

まず、ガラス基板上に、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て成膜し、陽極101を形成した。なお、その膜厚は70nmとし、電極面積は4mm²（2mm×2mm）とした。

【0280】

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、200℃で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0281】

その後、10⁻⁴Pa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。

【0282】

次に、陽極101が形成された面が下方となるように、陽極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、陽極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,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:BBABnf)と、電子アクセプタ材料(OCHE-001)とを、質量比で1:0.1(=BBABnf:OCHE-001)となるように、10nm共蒸着して正孔注入層111を形成した。

【0283】

次に、正孔注入層111上に、第1の正孔輸送層112-1として、BBABnfを20nmとなるように蒸着した後、第2の正孔輸送層112-2として、上記構造式(ii)で表される3,3'-(ナフタレン-1,4-ジイル)ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール(略称:PCzN2))を10nmとなるように蒸着して正孔輸送層112を形成した。なお、第2の正孔輸送層112-2は電子ブロック層としても機能する。

【0284】

続いて、上記構造式(iii)で表される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: α N- β NPAnth)と(iiiv)で表される3,10-ビス[N-(9-フェニル-9H-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:3,10PCANbf(IV)-02)とを、質量比1:0.015(= α N- β NPAnth:3,10PCANbf(IV)-02)となるように25nm共蒸着して発光層113を形成した。

【0285】

その後、発光層113上に、上記構造式(viii)で表される2-フェニル-3-[10-(3-ピリジル)-9-アントリル]フェニルキノキサリン(略称:PyA1PQ)と上記構造式(vi)で表される8-ヒドロキシキノリナト-リチウム(略称:Liq)とを質量比1:2(=PyA1PQ:Liq)となるように12.5nm共蒸着した後、質量比2:1(=PyA1PQ:Liq)となるように12.5nm共蒸着し、電子輸送層114を形成した。

【0286】

電子輸送層114を形成した後、Liqを膜厚1nmとなるように蒸着して電子注入層115を形成した後、陰極102としてアルミニウムを200nmの膜厚となるように蒸着して本実施例の発光デバイス3を作製した。

【0287】

発光デバイス3の素子構造を以下の表にまとめる。

【0288】

【表4】

	正孔 注入層	正孔 輸送層		発光層	電子 輸送層		電子 注入層
		1	2		1	2	
		10nm	20nm		12.5nm	12.5nm	
発光 デバイス3	BBABnf :OCHE- 001 (1:0.1)	BBABnf	PCzN2	α N- β NPAnth: 3,10PCANbf(IV)-02 (1:0.015)	PyA1PQ:Liq		Liq
					(1:2)	(2:1)	

【0289】

この発光デバイス3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、80℃にて1時間熱処理）を行った後、発光デバイス3の初期特性及び信頼性について測定を行った。なお、測定は室温で行った。

【0290】

発光デバイス3の輝度－電流密度特性を図24に、電流効率－輝度特性を図25に、輝度－電圧特性を図26に、電流－電圧特性を図27に、外部量子効率－輝度特性を図28に、発光スペクトルを図29に示す。また、発光デバイス3の1000 cd/m²付近における主要な特性を表5に示す。

【0291】

【表5】

	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)	外部量子 効率(%)
発光デバイス3	4.6	0.38	9.5	0.14	0.11	9.5	10.6

【0292】

図24乃至図29及び表5より、発光デバイス3は良好な初期特性を有する青色発光デバイスであることがわかった。

【0293】

また、電流密度50 mA/cm²における駆動時間に対する輝度の変化を表すグラフを図30に示す。図30で示すように、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス3は、駆動初期に輝度の上昇があることで初期劣化が抑制され、さらに、長期劣化の傾きが小さいことで、非常に寿命の長い発光デバイスとなっている。

【0294】

ここで、発光デバイス3の電子輸送層に用いた材料のフォトルミネッセンス特性を調査した結果を示す。測定には蛍光光度計（（株）浜松ホトニクス製 FS920）を用いた。図31に、発光デバイス3で用いたPyA1PQ膜、Li q膜、およびPyA1PQとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルを示した。

【0295】

図31より、PyA1PQとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルは、PyA1PQ膜、Li q膜の発光スペクトルと比較して大きく長波長側にシフトしており、PyA1PQとLi qとが励起錯体を形成していることが示唆される。

【0296】

なお、励起錯体は二つの物質の分子軌道が相互作用することによって、一つの励起錯体を形成するが、当該励起錯体は二つの物質の準位のうち、浅い方のHOMO準位と、深い方のLUMO準位との差に相当する波長にピークを有する発光を呈するとされている。

【0297】

表6に、各発光デバイス3の電子輸送層に用いられた電子輸送性を有する有機化合物であるPyA1PQのHOMO準位とLUMO準位、およびPyA1PQのLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体であるLi qのHOMO準位との差（ $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ ）、Li qとの励起錯体の発光スペクトルのピーク波長（ λ_{PEX} ）、当該ピーク波長をエネルギーに換算した値（ E_{EX} ）、および $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ から E_{EX} を引いた値（ $\Delta E_{HL}-E_{EX}$ ）を示す。HOMO準位およびLUMO準位の測定方法および計算方法については、実施例1に記載したため割愛する。実施例1の記載を参照されたい。Li qのHOMO準位の有効数字が小数点第一位までであることから、 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ 、 $\Delta E_{HL}-E_{EX}$ のいずれも小数点第一位までを有効数字としている点も実施例1と同様である。

【0298】

なお、図39に、PyA1PQの酸化－還元波を示した。PyA1PQの酸化－還元波における酸化ピーク電位（ E_{pa} ）は1.045 Vに観測され、還元ピーク電位（ E_{pc} ）

10

20

30

40

50

は0.885 Vに観測された。これより、 E_a は0.97 Vと求めることができ、PyA1PQのHOMO準位は-5.91 eVと算出することができた。

【0299】

同様に図40、PyA1PQの還元-酸化波を示した。PyA1PQの還元-酸化波における還元ピーク電位(E_{pc})は-1.984 Vに観測され、酸化ピーク電位(E_{pa})は-1.904 Vに観測された。これより、 E_c は-1.94 Vと求めることができ、PyA1PQのLUMO準位は-3.00 eVと算出することができた。

【0300】

【表6】

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	λ_{pEx} (nm)	E_{Ex} (eV)	$\Delta E_{HL}-E_{Ex}$ (eV)
PyA1PQ	-5.91	-3.00	2.7	588	2.11	0.6

*LiqのHOMO=-5.7eV,LUMO=-2.7eV

【0301】

図31からわかるように、発光デバイス3の電子輸送層において、PyA1PQはLiqと励起錯体を形成していると考えられる（なお、混合膜の吸収スペクトルには、混合することにより発生した新たな吸収ピークが観測されなかったため、励起錯体と特定できる）。前述のとおり、通常であれば当該励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、LiqのHOMO準位とPyA1PQのLUMO準位との差に近い値になるはずであるが、表6のように発光デバイス3において $\Delta E_{HL}-E_{Ex}$ は0.6 eVと大きな値を示している。本発明の一態様の発光デバイスは、このように $\Delta E_{HL}-E_{Ex}$ が0.5 eV以上となる発光デバイスであり、当該発光デバイスの電子輸送層において形成された励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、LiqのHOMO準位とPyA1PQのLUMO準位との差よりも0.5 eV以上小さい値となることがわかった。

【0302】

また、励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が570 nm以上である発光デバイス3は、長期劣化の傾きが小さい発光デバイスとなっていた。また、発光デバイス3は励起錯体の発光スペクトルのピーク波長が570 nm以上610 nm未満であり、駆動初期の輝度上昇と長期劣化の傾きの小ささを合わせ持った非常に良好な寿命を有する発光デバイスである。

【0303】

続いて、発光デバイス3で電子輸送層114に使用したPyA1PQとLiqとを混合した膜をToF-SIMSにより分析した結果の一部を図32に示す。図32は、ToF-SIMS分析におけるポジティブイオン（正イオン）の m/z 685乃至710の範囲における結果を示している。図中、 m/z 691にイオンが検出されているが、このイオンはPyA1PQ（分子量）+Liq（分子量）+Li（原子量）-2のイオンに相当する。これは、本発明の発光デバイスにおける電子輸送層の構成を有する材料を測定した際に得られる特徴的な結果である。

【0304】

電子輸送性を有する有機化合物の分子量が M_E 、アルカリ金属の有機金属錯体の分子量が M_{Acom} 、アルカリ金属の分子量が M_A であった場合、質量分析法において当該電子輸送層または電子輸送層と同等の膜を測定した際に、質量電荷比 $m/z = M_E + M_{Acom} + M_A - 2$ に正イオンが検出され、且つ上記 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ （電子輸送性を有する有機化合物のLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体のHOMO準位の差）2.9 eV以下である発光デバイスは、上述の発光デバイス3のように寿命の良好な発光デバイスとすることができる。

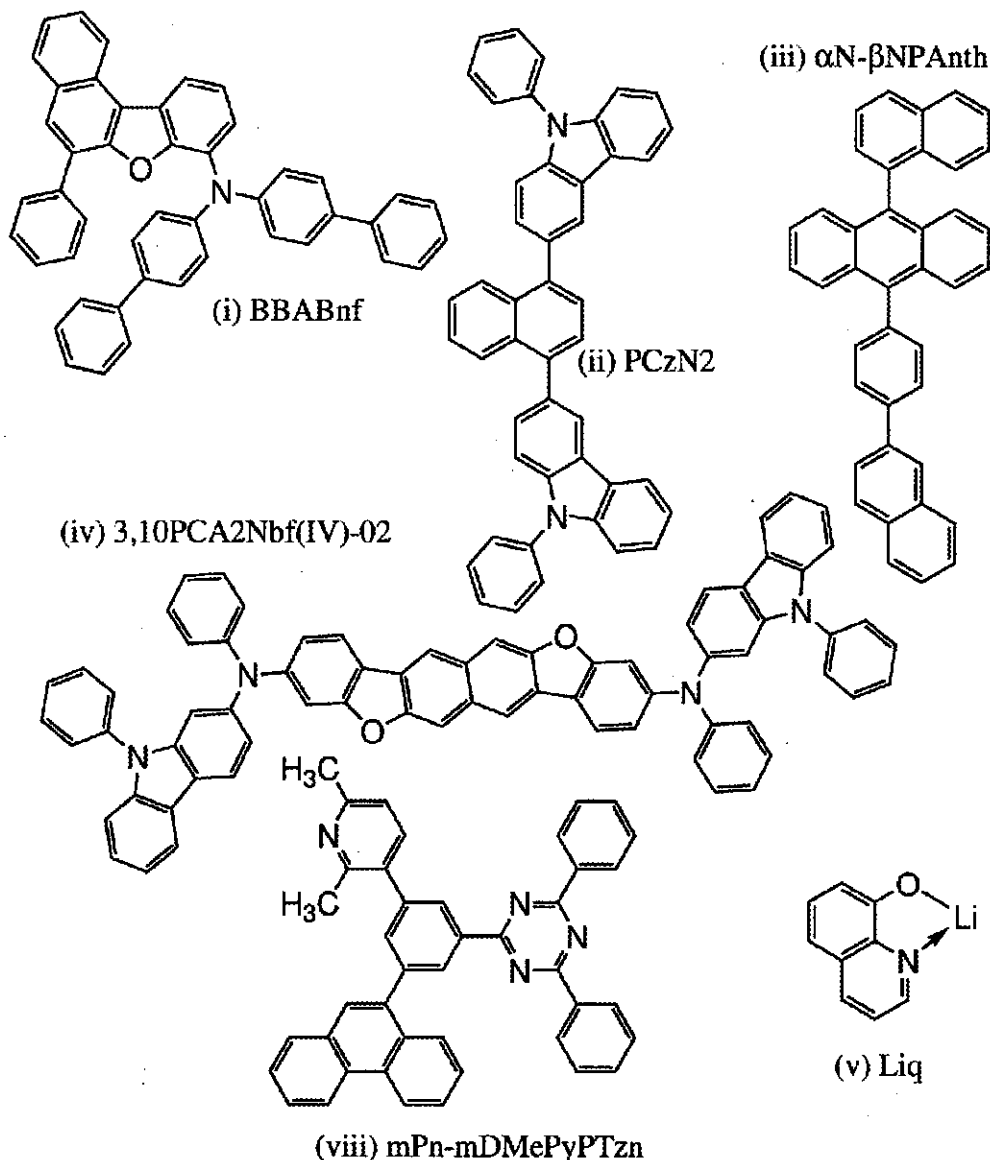
【実施例 3】

【0305】

本実施例では、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス 4 の作製方法を示す。
本実施例で用いた材料の構造式を以下に示す。

【0306】

【化 5】



【0307】

《発光デバイス 4 の作製方法》

まず、ガラス基板上に、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て成膜し、陽極 101 を形成した。なお、その膜厚は 70 nm とし、電極面積は 4 mm² (2 mm × 2 mm) とした。

【0308】

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、200℃で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0309】

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。

【0310】

次に、陽極101が形成された面が下方となるように、陽極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、陽極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,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:BBABnf)と、電子アクセプタ材料(OCHD-001)とを、質量比で1:0.1(=BBABnf:OCHD-001)となるように、10nm共蒸着して正孔注入層111を形成した。

【0311】

次に、正孔注入層111上に、第1の正孔輸送層112-1として、BBABnfを20nmとなるように蒸着した後、第2の正孔輸送層112-2として、上記構造式(ii)で表される3,3'-(ナフタレン-1,4-ジイル)ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール(略称:PCzN2))を10nmとなるように蒸着して正孔輸送層112を形成した。なお、第2の正孔輸送層112-2は電子ブロック層としても機能する。

【0312】

続いて、上記構造式(iii)で表される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: α N- β NPAnth)と(iv)で表される3,10-ビス[N-(9-フェニル-9H-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:3,10PCA2NbF(IV)-02)とを、質量比1:0.015(= α N- β NPAnth:3,10PCA2NbF(IV)-02)となるように25nm共蒸着して発光層113を形成した。

【0313】

その後、発光層113上に、上記構造式(viii)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(vi)で表される8-ヒドロキシキノリナト-リチウム(略称:Liq)とを質量比1:2(=mPn-mDMePyPTzn:Liq)となるように12.5nm共蒸着した後、質量比2:1(=mPn-mDMePyPTzn:Liq)となるように12.5nm共蒸着し、電子輸送層114を形成した。

【0314】

電子輸送層114を形成した後、Liqを膜厚1nmとなるように蒸着して電子注入層115を形成した後、陰極102としてアルミニウムを200nmの膜厚となるように蒸着して本実施例の発光デバイス4を作製した。

【0315】

発光デバイス4の素子構造を表にまとめる。

【0316】

【表7】

	正孔 注入層	正孔 輸送層		発光層	電子 輸送層		電子 注入層
		1	2		1	2	
		10nm	20nm		12.5nm	12.5nm	
発光 デバイス4	BBABnf :OCHD- 001 (1:0.1)	BBABnf	PCzN2	α N- β NPAnth: 3,10PCA2NbF(IV)-02 (1:0.015)	mPn- mDMePyPTzn:Liq (1:2)	(2:1)	Liq

【0317】

この発光デバイスを、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、初期特性及び信頼性について測定を行った。なお、測定は室温で行った。

【0318】

発光デバイス4の輝度－電流密度特性を図41に、輝度－電圧特性を図42に、電流効率－輝度特性を図43に、電流－電圧特性を図44に、外部量子効率－輝度特性を図45に、発光スペクトルを図46に示す。また、発光デバイス3の1000cd/m²付近における主要な特性を表8に示す。

【0319】

【表8】

	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)	外部量子 効率(%)
発光デバイス4	3.6	0.31	7.8	0.14	0.10	12.1	13.5

【0320】

図41乃至図46及び表8より、発光デバイス4は良好な初期特性を有する青色発光デバイスであることがわかった。

【0321】

また、電流密度50mA/cm²における駆動時間に対する輝度の変化を表すグラフを図47に示す。図47で示すように、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス4は、寿命の長い発光デバイスとなっている。

【0322】

ここで、発光デバイス4の電子輸送層に用いた材料のフォトルミネッセンス特性を調査した結果を示す。図48に、発光デバイス4で用いたmPn-mDMePyPTzn膜、Li q膜、およびmPn-mDMePyPTznとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルを示した。なお、mPn-mDMePyPTzn膜の測定には蛍光光度計（日本分光製FP-8600）、その他の膜の測定には蛍光光度計（株）浜松ホトニクス製FS920）を用いた。

【0323】

図48より、mPn-mDMePyPTznとLi qを1：1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルは、mPn-mDMePyPTzn膜、Li q膜の発光スペクトルと比較して長波長側にシフトしており、mPn-mDMePyPTznとLi qとが励起錯体を形成していることが示唆される。

【0324】

なお、励起錯体は二つの物質の分子軌道が相互作用することによって、一つの励起錯体を形成するが、当該励起錯体は二つの物質の準位のうち、浅い方のHOMO準位と、深い方のLUMO準位との差に相当する波長にピークを有する発光を呈するとされている。

【0325】

表9に、発光デバイス4の電子輸送層に用いられた電子輸送性を有する有機化合物であるmPn-mDMePyPTznのHOMO準位とLUMO準位、およびmPn-mDMePyPTznのLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体であるLi qのHOMO準位との差（ $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ ）、Li qとの励起錯体の発光スペクトルのピーク波長（ λ_{PEX} ）、当該ピーク波長をエネルギーに換算した値（ E_{EX} ）、および $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ から E_{EX} を引いた値（ $\Delta E_{HL}-E_{EX}$ ）を示す。HOMO準位およびLUMO準位の測定方法および計算方法については、実施例1に記載したため割愛する。実施例1の記載を参照されたい。Li qのHOMO準位の有効数字が小数点第一位までであることから、 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ 、 $\Delta E_{HL}-E_{EX}$ のいずれも小数点第一位までを有効数字としている点も実施例1と同様である。

【0326】

10

20

30

40

50

図49に、mPn-mDMePyPTznの還元-酸化波を示した。mPn-mDMePyPTznの還元-酸化波における還元ピーク電位 (E_{pc}) は -2.001 V に観測され、酸化ピーク電位 (E_{pa}) は -1.917 V に観測された。これより、 E_c は -1.96 V と求めることができ、mPn-mDMePyPTznのLUMO準位は -2.98 eV と算出することができた。

【0327】

【表9】

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)	$\lambda_{p_{Ex}}$ (nm)	E_{Ex} (eV)	$\Delta E_{\text{H}_L-E_{Ex}}$ (eV)
mPn-mDMePyPTzn	-	-2.98	2.7	520	2.38	0.3

*LiqのHOMO= -5.7 eV , LUMO= -2.7 eV

【0328】

図49からわかるように、発光デバイス4の電子輸送層において、mPn-mDMePyPTznとLiqは励起錯体を形成していると考えられる（なお、混合膜の吸収スペクトルには、混合することにより発生した新たな吸収ピークが観測されなかったため、励起錯体と特定できる）。前述のとおり、通常であれば当該励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、LiqのHOMO準位とmPn-mDMePyPTznのLUMO準位との差に近い値になるはずであるが、表9のように発光デバイス4において $\Delta E_{\text{H}_L-E_{Ex}}$ は 0.3 eV と大きな値を示している。本実施例の発光デバイスは、このように $\Delta E_{\text{H}_L-E_{Ex}}$ が 0.3 eV 以上となる発光デバイスであり、当該発光デバイスの電子輸送層において形成された励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、LiqのHOMO準位とmPn-mDMePyPTznのLUMO準位との差よりも 0.3 eV 以上小さい値となっていることがわかった。

【実施例4】

【0329】

本実施例では、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス5乃至発光デバイス7の作製方法を示す。本実施例で用いた有機化合物の構造式を以下に示す。

【0330】

10

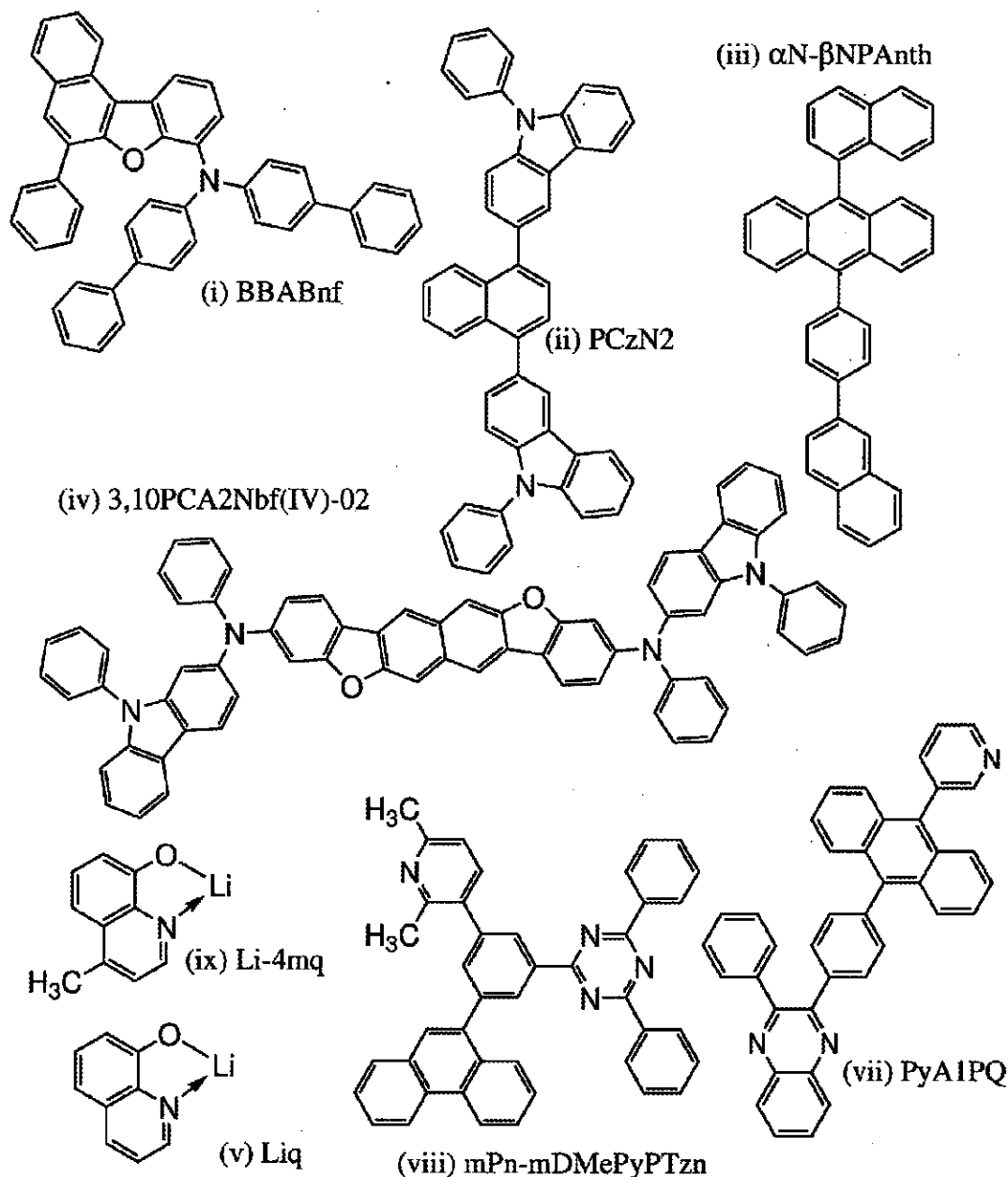
20

30

40

50

【化 6】



【0331】

《発光デバイス5の作製方法》

まず、ガラス基板上に、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て成膜し、陽極101を形成した。なお、その膜厚は70nmとし、電極面積は4mm²（2mm×2mm）とした。

【0332】

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、200℃で1時間焼成した後、UVオゾン処理を370秒行った。

【0333】

その後、10⁻⁴Pa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。

【0334】

次に、陽極101が形成された面が下方となるように、陽極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、陽極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,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:BBABnf)と、電子アクセプタ材料(OC HD-001)とを、質量比で1:0.1(=BBABnf:OC HD-001)となるように、10nm共蒸着して正孔注入層111を形成した。

【0335】

次に、正孔注入層111上に、第1の正孔輸送層112-1として、BBABnfを20nmとなるように蒸着した後、第2の正孔輸送層112-2として、上記構造式(ii)で表される3,3'-(ナフタレン-1,4-ジイル)ビス(9-フェニル-9H-カルバゾール(略称:PCzN2))を10nmとなるように蒸着して正孔輸送層112を形成した。なお、第2の正孔輸送層112-2は電子ブロック層としても機能する。

10

【0336】

続いて、上記構造式(iii)で表される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: α N- β NPA nth)と(iv)で表される3,10-ビス[N-(9-フェニル-9H-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:3,10PCA2Nb f(IV)-02)とを、質量比1:0.015(= α N- β NPA nth:3,10PCA2Nb f(IV)-02)となるように25nm共蒸着して発光層113を形成した。

【0337】

その後、発光層113上に、 α N- β NPA nthと上記構造式(ix)で表される4-メチル-8-キノリノラト-リチウム(略称:Li-4mq)とを質量比1:1(= α N- β NPA nth:Li-4mq)となるように25nm共蒸着し、電子輸送層114を形成した。

20

【0338】

電子輸送層114を形成した後、上記構造式(vi)で表される8-ヒドロキシキノリノラト-リチウム(略称:Li q)を膜厚1nmとなるように蒸着して電子注入層115を形成した後、陰極102としてアルミニウムを200nmの膜厚となるように蒸着して本実施例の発光デバイス5を作製した。

【0339】

《発光デバイス6の作製方法》

発光デバイス6は、発光デバイス5における α N- β NPA nthを上記構造式(vii)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)に変えた他は発光デバイス5と同様に作製した。

30

【0340】

《発光デバイス7の作製方法》

発光デバイス7は、発光デバイス5における α N- β NPA nthを、上記構造式(viii)で表される2-フェニル-3-[10-(3-ピリジニル)-9-アントリル]フェニルキノキサリン(略称:PyA1PQ)に変えた他は、発光デバイス5と同様に作製した。

40

【0341】

発光デバイス5乃至発光デバイス7の素子構造を表にまとめる。

【0342】

【表 10】

	正孔 注入層	正孔 輸送層		発光層	電子 輸送層	電子 注入層
		1	2			
	10nm	20nm	10nm	25nm	25nm	1nm
発光 デバイス5	BBABnf :OCHD- 001 (1:0.1)	BBABnf	PCzN2	α N- β NPAnt h: 3,10PCANbf(IV)-02 (1:0.015)	α N- β NPAnt h :Li-4mq	Liq
発光 デバイス6					mPn- mDMePyPTzn :Li-4mq	
発光 デバイス7					PyA1PQ:Li-4mq	

【0343】

これら発光デバイスを、窒素雰囲気グローブボックス内において、発光デバイスが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、発光デバイス5乃至発光デバイス7の初期特性及び信頼性について測定を行った。なお、測定は室温で行った。

【0344】

発光デバイス5乃至発光デバイス7の輝度－電流密度特性を図50に、輝度－電圧特性を図51に、電流効率－輝度特性を図52に、電流－電圧特性を図53に、外部量子効率－輝度特性を図54に、発光スペクトルを図55に示す。また、発光デバイス5乃至発光デバイス7の1000cd/m²付近における主要な特性を表11に示す。

【0345】

【表 11】

	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)	外部量子 効率(%)
発光デバイス5	4.3	0.32	8.1	0.14	0.10	11.9	13.0
発光デバイス6	4.1	0.32	8.0	0.14	0.11	12.7	13.4
発光デバイス7	4.5	0.41	10.3	0.14	0.10	9.5	10.6

【0346】

図50乃至図55及び表11より、3デバイス共に良好な初期特性を有する青色発光デバイスであることがわかった。

【0347】

また、電流密度50mA/cm²における駆動時間に対する輝度の変化を表すグラフを図56に示す。図56で示すように、本発明の一態様の発光デバイスである発光デバイス5乃至発光デバイス7は寿命の良好な発光デバイスであることが分かった。

【0348】

ここで、各々のデバイスにおける電子輸送層に用いた材料のフォトルミネッセンス特性を調査した結果を示す。測定は実施例1と同様に行った。図57に、発光デバイス5で用いた α N- β NPAnt h膜、Li-4mq膜、および α N- β NPAnt hとLi-4mqを1:1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルを、図58に発光デバイス6で用いたmPn-mDMePyPTzn膜、Li-4mq膜、およびmPn-mDMePyPTznとLi-4mqを1:1（質量比）で混合した混合膜の発光スペクトルを、図5

9に発光デバイス7で用いたPyA1PQ膜、Li-4mq膜、およびPyA1PQとLi-4mqを1:1(質量比)で混合した混合膜の発光スペクトルを示した。

【0349】

図57より、 α N- β NPAnthとLi-4mqを1:1(質量比)で混合した混合膜の発光スペクトルは、 α N- β NPAnth膜、Li-4mq膜の発光スペクトルと比較して大きく長波長側にシフトしており、 α N- β NPAnthとLi-4mqとが励起錯体を形成していることが示唆される。同様に、図58よりmPn-mDMePyPTznとLi-4mqとが、図59では、PyA1PQとLi-4mqとが励起錯体を形成していることが示唆される。

【0350】

なお、励起錯体は二つの物質の分子軌道が相互作用することによって、一つの励起錯体を形成するが、当該励起錯体は二つの物質の準位のうち、浅い方のHOMO準位と、深い方のLUMO準位との差に相当する波長にピークを有する発光を呈するとされている。HOMO準位およびLUMO準位の測定方法および計算方法については、実施例1に記載したため割愛する。実施例1の記載を参照されたい。Li-4mqのHOMO準位の有効数字が小数点第一位までであることから、 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ 、 $\Delta E_{HL}-E_{EX}$ のいずれも小数点第一位までを有効数字としている点も実施例1と同様である。

【0351】

図60に、 α N- β NPAnthの酸化-還元波を示した。 α N- β NPAnthの酸化-還元波における酸化ピーク電位(E_{pa})は0.978Vに観測され、還元ピーク電位(E_{pc})は0.840Vに観測された。これより、 E_a は0.91Vと求めることができ、 α N- β NPAnthのHOMO準位は-5.85eVと算出することができた。

【0352】

同様に図61に、 α N- β NPAnthの還元-酸化波を示した。 α N- β NPAnthの還元-酸化波における還元ピーク電位(E_{pc})は-2.248Vに観測され、酸化ピーク電位(E_{pa})は-2.161Vに観測された。これより、 E_c は-2.20Vと求めることができ、 α N- β NPAnthのLUMO準位は-2.74eVと算出することができた。

【0353】

図49に、mPn-mDMePyPTznの還元-酸化波を示した。mPn-mDMePyPTznの還元-酸化波における還元ピーク電位(E_{pc})は-2.001Vに観測され、酸化ピーク電位(E_{pa})は-1.917Vに観測された。これより、 E_c は-1.96Vと求めることができ、mPn-mDMePyPTznのLUMO準位は-2.98eVと算出することができた。

【0354】

なお、図39に、PyA1PQの酸化-還元波を示した。PyA1PQの酸化-還元波における酸化ピーク電位(E_{pa})は1.045Vに観測され、還元ピーク電位(E_{pc})は0.885Vに観測された。これより、 E_a は0.97Vと求めることができ、PyA1PQのHOMO準位は-5.91eVと算出することができた。

【0355】

同様に図40、PyA1PQの還元-酸化波を示した。PyA1PQの還元-酸化波における還元ピーク電位(E_{pc})は-1.984Vに観測され、酸化ピーク電位(E_{pa})は-1.904Vに観測された。これより、 E_c は-1.94Vと求めることができ、PyA1PQのLUMO準位は-3.00eVと算出することができた。

【0356】

また、図62に、Li-4mqの酸化-還元波を示した。これよりLi-4mqの酸化-還元波における酸化ピーク電位(E_{pa})は、0.70eV付近にショルダーピークとして観測された。一方、還元ピーク電位(E_{pc})は観測されなかったため、 E_{pa} と E_{pc} との差は0.1V程度であると仮定した(電子移動が十分に早い理想的な拡散系では、 E_{pa} と E_{pc} の差が60mV弱であることが知られているため)。すなわちここでは、

10

20

30

40

50

Li-4mqの酸化-還元波における E_{pc} を 0.60 V とした。これにより、Li-4mqの E_a は 0.65 eV と計算することができるが、上記仮定より小数点第一位までを有効数字として計算すべきであるので、Li-4mqのHOMO準位は約 -5.6 eV と算出される。

【0357】

同様に図63、Li-4mqの還元-酸化波を示した。Li-4mqの還元-酸化波における還元ピーク電位(E_{pc})は -2.437 V に観測され、酸化ピーク電位(E_{pa})は -2.325 V に観測された。これより、 E_c は -2.38 V と求めることができ、Li-4mqのLUMO準位は -2.56 eV と算出することができた。

【0358】

表12に、上記のように求めた発光デバイス5乃至発光デバイス7の電子輸送層に用いられた電子輸送性を有する有機化合物である $\alpha\text{N}-\beta\text{NPAnth}$ 、 $\text{mPn}-\text{mDMePyPTzn}$ および PyA1PQ のHOMO準位とLUMO準位、およびこれら3材料のLUMO準位とアルカリ金属の有機金属錯体であるLi-4mqのHOMO準位との差($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$)、Li-qとの励起錯体の発光スペクトルのピーク波長(λ_{pEx})、当該ピーク波長をエネルギーに換算した値(E_{Ex})、および $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ から E_{Ex} を引いた値($\Delta E_{\text{HL}}-E_{Ex}$)を示す。上記の通り、Li-qのHOMO準位の有効数字が小数点第一位までであることから、 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 、 $\Delta E_{\text{HL}}-E_{Ex}$ のいずれも小数点第一位までを有効数字としている。

【0359】

【表12】

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)	λ_{pEx} (nm)	E_{Ex} (eV)	$\Delta E_{\text{HL}}-E_{Ex}$ (eV)
$\alpha\text{N}-\beta\text{NPAnth}$	-5.85	-2.74	2.9	533	2.33	0.5
$\text{mPn}-\text{mDMePyPTzn}$	-	-2.98	2.6	559	2.22	0.4
PyA1PQ	-5.91	-3.00	2.6	559	2.22	0.4

**Li-4mqのHOMO= -5.6 eV , LUMO= -2.56 eV

【0360】

図57乃至図59からわかるように、発光デバイス5乃至発光デバイス7の電子輸送層において、 $\alpha\text{N}-\beta\text{NPAnth}$ 、 $\text{mPn}-\text{mDMePyPTzn}$ および PyA1PQ はアルカリ金属の有機金属錯体であるLi-4mqと励起錯体を形成していると考えられる（なお、混合膜の吸収スペクトルには、混合することにより発生した新たな吸収ピークが観測されなかったため、励起錯体と特定できる）。前述のとおり、通常であれば当該励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、Li-4mqのHOMO準位と $\alpha\text{N}-\beta\text{NPAnth}$ 、 $\text{mPn}-\text{mDMePyPTzn}$ および PyA1PQ それぞれのLUMO準位との差に近い値になるはずであるが、表12のように本願の発光デバイスにおいてその $\Delta E_{\text{HL}}-E_{Ex}$ は 0.4 eV から 0.5 eV と大きな値を示している。本発明の一態様の発光デバイスは、このように $\Delta E_{\text{HL}}-E_{Ex}$ が 0.3 eV または 0.5 eV 以上となる発光デバイスであり、当該発光デバイスの電子輸送層において形成された励起錯体の発光スペクトルのピーク波長をエネルギーに換算した値は、Li-4mqのHOMO準位と $\alpha\text{N}-\beta\text{NPAnth}$ 、 $\text{mPn}-\text{mDMePyPTzn}$ および PyA1PQ のLUMO準位との差よりも 0.3 eV または 0.5 eV 以上小さい値となっていることがわかった。

【0361】

（参考例1）

＜合成例1＞

本参考例では、実施例2において用いた2-フェニル-3-[10-(3-ピリジル)-

10

20

30

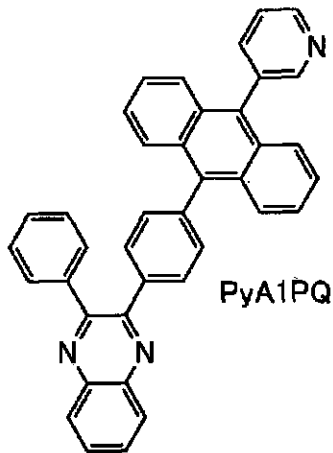
40

50

9-アントリル] フェニルキノキサリン (略称: PyA1PQ) の合成方法について説明する。PyA1PQの構造を以下に示す。

【0362】

【化7】



10

【0363】

50 mL 3口フラスコに3-(10-ブロモ-9-アントリル)ピリジン0.74 g (2.2 mmol)、トリ(オルト-トリル)ホスフィン0.26 g (0.85 mmol)、4-(3-フェニルキノキサリン-2-イル)フェニルボロン酸0.73 g (2.3 mmol)、炭酸カリウム水溶液1.3 g (9.0 mmol)、エチレングリコールジメチルエーテル(DME)40 mL、水4.4 mLを加えた。この混合物を、減圧下で攪拌することで脱気し、フラスコ内を窒素置換した。

20

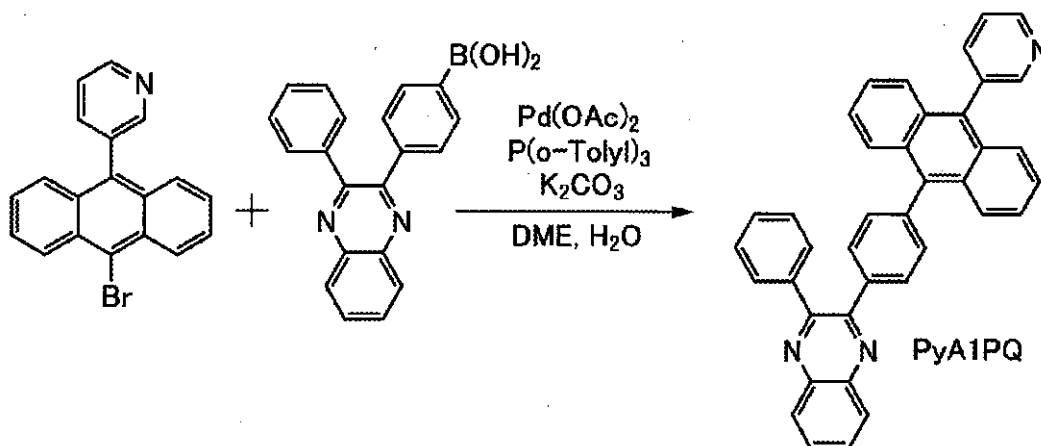
【0364】

このフラスコ内の混合物に酢酸パラジウム(II)65 mg (0.29 mmol)を加え、窒素気流下、80℃で11時間攪拌した。攪拌後、フラスコ内の混合物に水を加え、トルエンで抽出した。得られた抽出溶液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。これを自然濾過し、濾液を濃縮して、油状物を得た。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2回(クロロホルムとトルエン:酢酸エチル=5:1)精製し、トルエン/ヘキサンで再結晶し、目的物の黄色固体を収量0.43 g、収率36%で得た。合成スキームを下記式に示す。

30

【0365】

【化8】



40

【0366】

50

得られた黄色固体 0.44 g を、トレインサブレーション法により昇華精製した。昇華精製は、圧力 10 Pa、アルゴン流量 5.0 mL/min、260℃とし、18 時間の加熱条件で行った。昇華精製後、目的物の黄色固体を 0.35 g、回収率 79% で得た。

【0367】

なお、上記反応で得られた黄色固体の核磁気共鳴分光法 ($^1\text{H-NMR}$) による分析結果を下記に示す。この結果から、本実施例において、上述の構造式で表される PyA1PQ が得られたことがわかった。

【0368】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 7.37–7.50 (m, 9H)、7.56–7.78 (m, 9H)、7.82–7.86 (m, 3H)、8.24–8.30 (m, 2H)、8.75 (dd, J = 1.8 Hz, 0.9 Hz, 1H)、8.84 (dd, J = 4.8 Hz, 1.8 Hz, 1H)。

【符号の説明】

【0369】

101: 陽極、102: 陰極、103: EL 層、111: 正孔注入層、112: 正孔輸送層、112-1: 第1の正孔輸送層、112-2: 第2の正孔輸送層、113: 発光層、114: 電子輸送層、114-1: 第1の電子輸送層、114-2: 第2の電子輸送層、115: 電子注入層、400: 基板、401: 陽極、403: EL 層、404: 陰極、405: シール材、406: シール材、407: 封止基板、412: パッド、420: IC チップ、501: 陽極、502: 陰極、511: 第1の発光ユニット、512: 第2の発光ユニット、513: 電荷発生層、601: 駆動回路部 (ソース線駆動回路)、602: 画素部、603: 駆動回路部 (ゲート線駆動回路)、604: 封止基板、605: シール材、607: 空間、608: 配線、609: FPC (フレキシブルプリントサーキット)、610: 素子基板、611: スwitching 用 FET、612: 電流制御用 FET、613: 陽極、614: 絶縁物、616: EL 層、617: 陰極、618: 発光デバイス、1001: 基板、1002: 下地絶縁膜、1003: ゲート絶縁膜、1006: ゲート電極、1007: ゲート電極、1008: ゲート電極、1020: 第1の層間絶縁膜、1021: 第2の層間絶縁膜、1022: 電極、1024W: 陽極、1024R: 陽極、1024G: 陽極、1024B: 陽極、1025: 隔壁、1028: EL 層、1029: 陰極、1031: 封止基板、1032: シール材、1033: 透明な基材、1034R: 赤色の着色層、1034G: 緑色の着色層、1034B: 青色の着色層、1035: ブラックマトリクス、1036: オーバーコート層、1037: 第3の層間絶縁膜、1040: 画素部、1041: 駆動回路部、1042: 周辺部、2001: 筐体、2002: 光源、2100: ロボット、2110: 演算装置、2101: 照度センサ、2102: マイクロフォン、2103: 上部カメラ、2104: スピーカ、2105: ディスプレイ、2106: 下部カメラ、2107: 障害物センサ、2108: 移動機構、3001: 照明装置、5000: 筐体、5001: 表示部、5002: 表示部、5003: スピーカ、5004: LED ランプ、5006: 接続端子、5007: センサ、5008: マイクロフォン、5012: 支持部、5013: イヤホン、5100: 掃除ロボット、5101: ディスプレイ、5102: カメラ、5103: ブラシ、5104: 操作ボタン、5150: 携帯情報端末、5151: 筐体、5152: 表示領域、5153: 屈曲部、5120: ゴミ、5200: 表示領域、5201: 表示領域、5202: 表示領域、5203: 表示領域、7101: 筐体、7103: 表示部、7105: スタンド、7107: 表示部、7109: 操作キー、7110: リモコン操作機、7201: 本体、7202: 筐体、7203: 表示部、7204: キーボード、7205: 外部接続ポート、7206: ポインティングデバイス、7210: 第2の表示部、7401: 筐体、7402: 表示部、7403: 操作ボタン、7404: 外部接続ポート、7405: スピーカ、7406: マイク、7400: 携帯電話機、9310: 携帯情報端末、9311: 表示パネル、9313: ヒンジ、9315: 筐体、

10

20

30

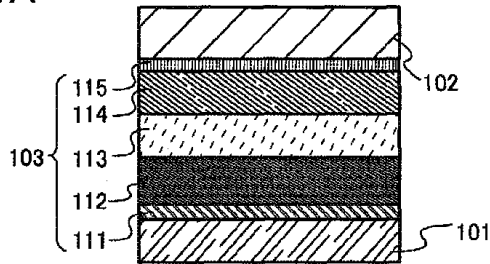
40

50

【図面】

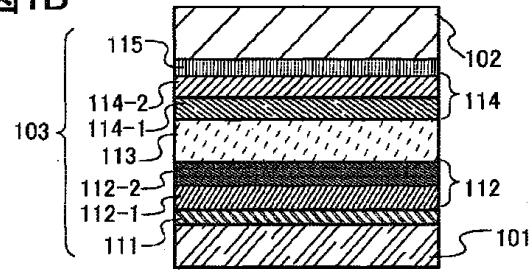
【図 1 A】

図1A



【図 1 B】

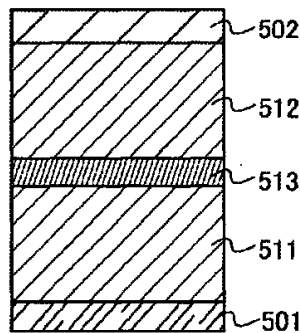
図1B



10

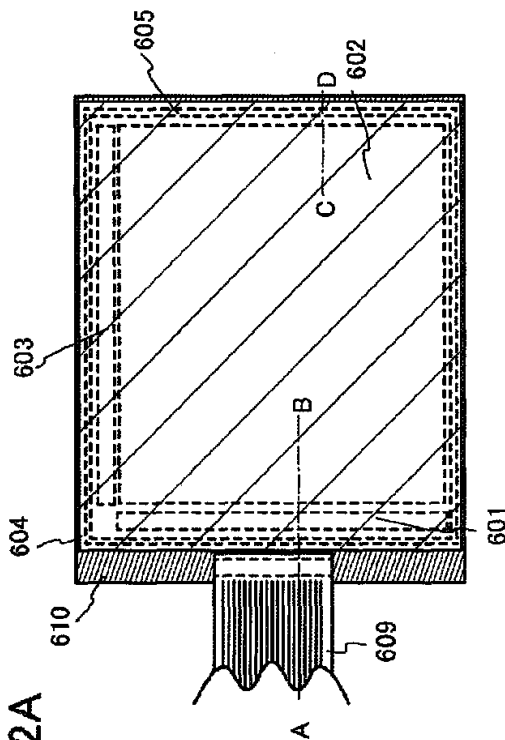
【図 1 C】

図1C



【図 2 A】

図2A



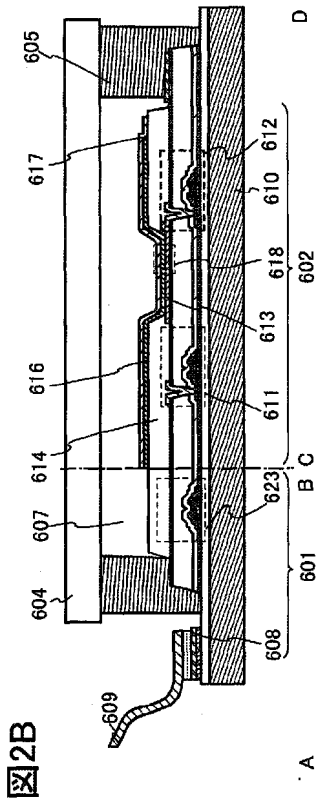
20

30

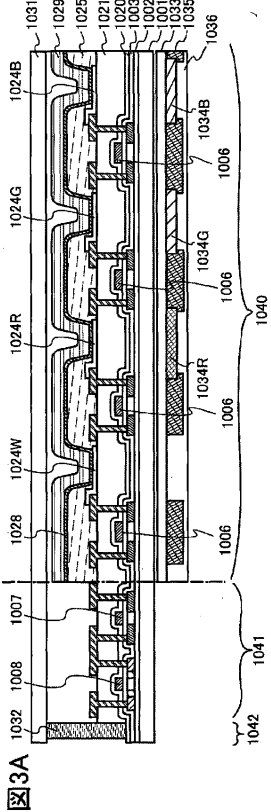
40

50

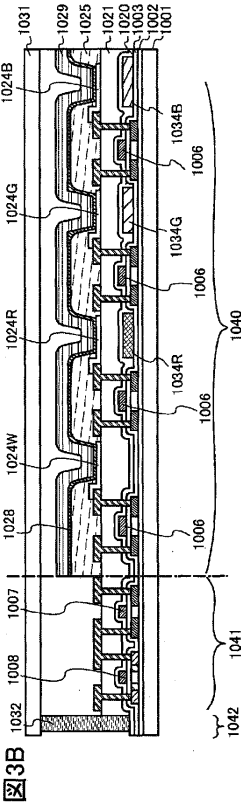
【図 2 B】



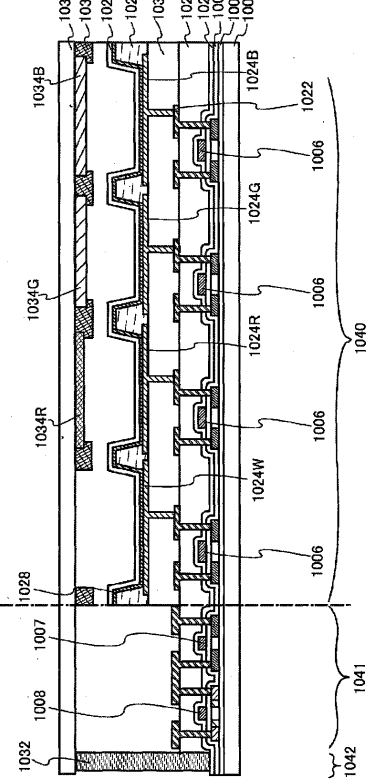
【図 3 A】



【図 3 B】



【図 4】



10

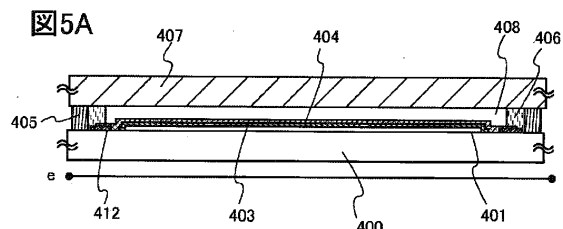
20

30

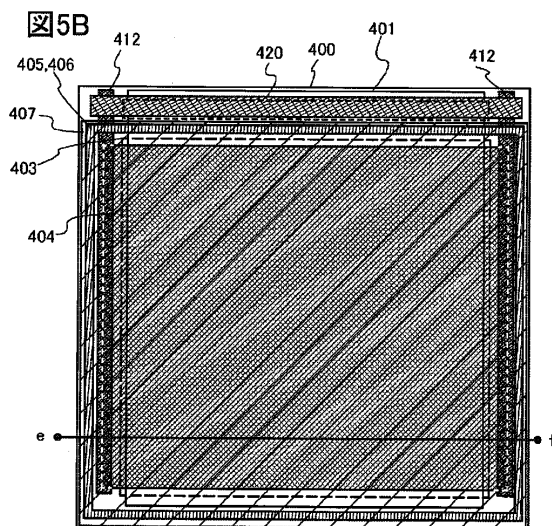
40

50

【図 5 A】

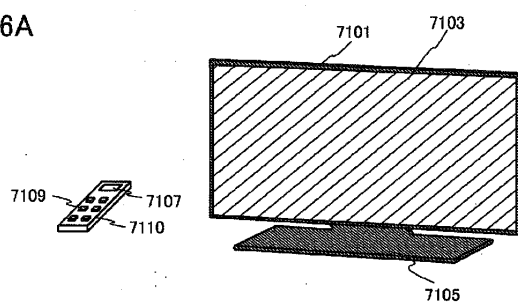


【図 5 B】



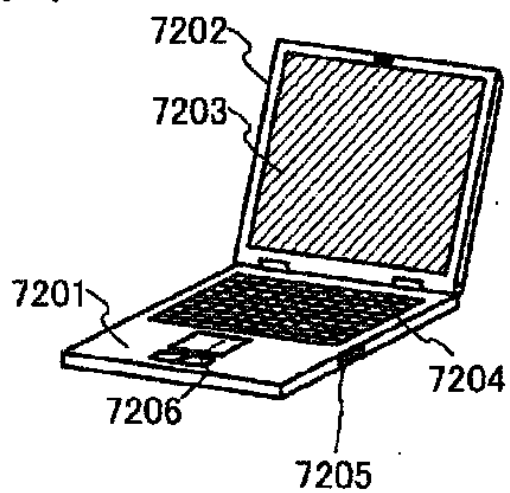
【図 6 A】

図6A



【図 6 B 1】

図6B1



10

20

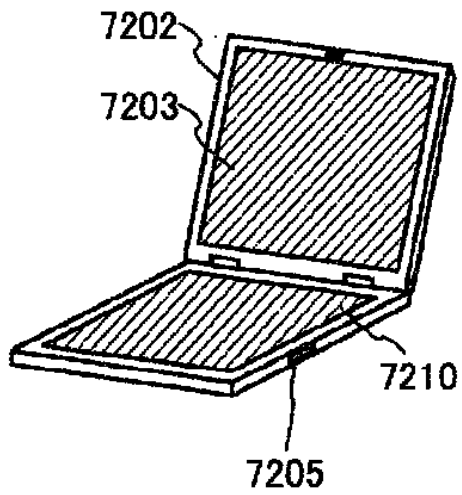
30

40

50

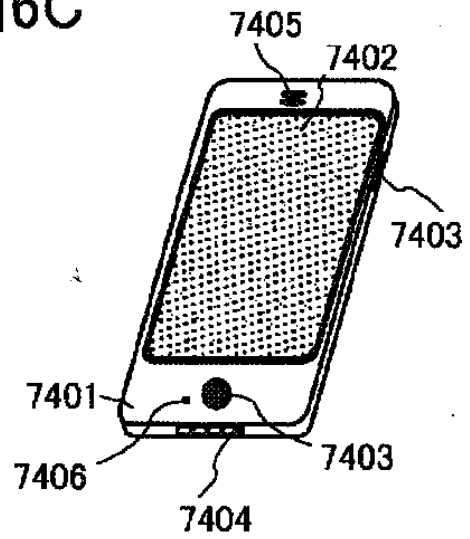
【図 6 B 2】

図 6B2



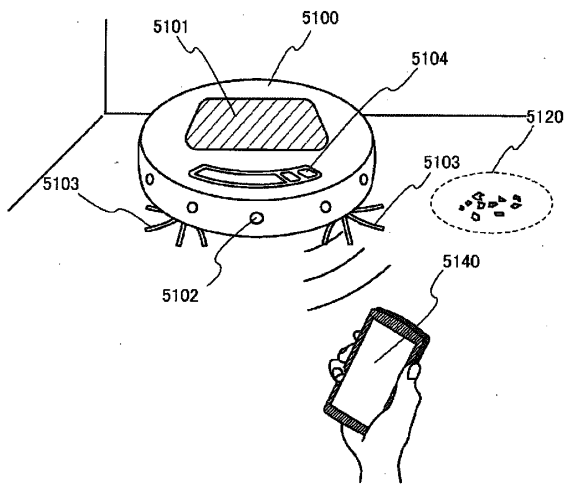
【図 6 C】

図 6C



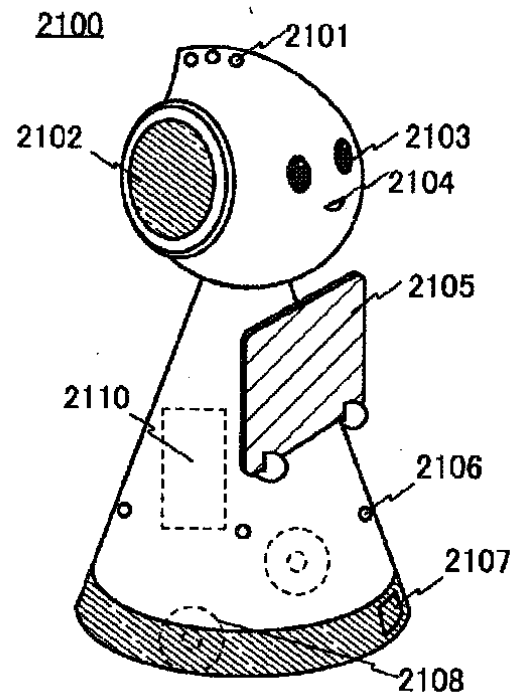
【図 7 A】

図 7A



【図 7 B】

図 7B



10

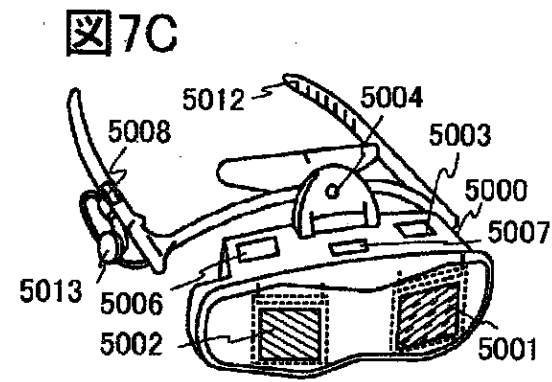
20

30

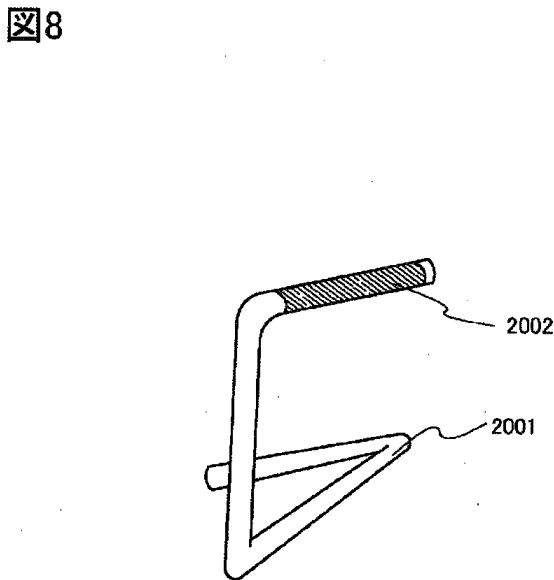
40

50

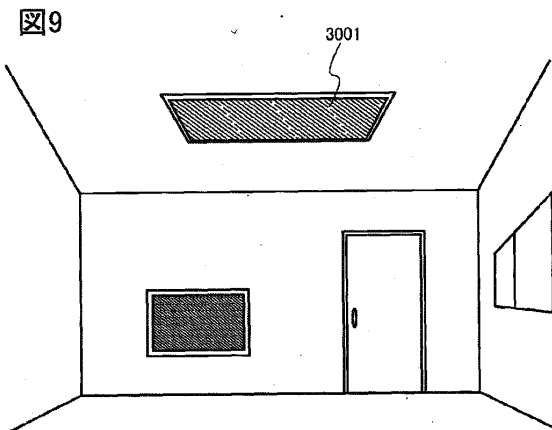
【図 7 C】



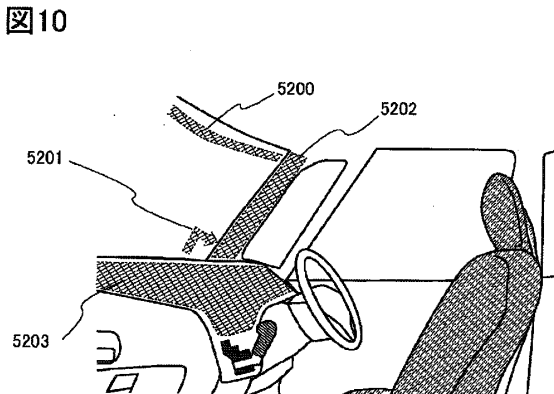
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



10

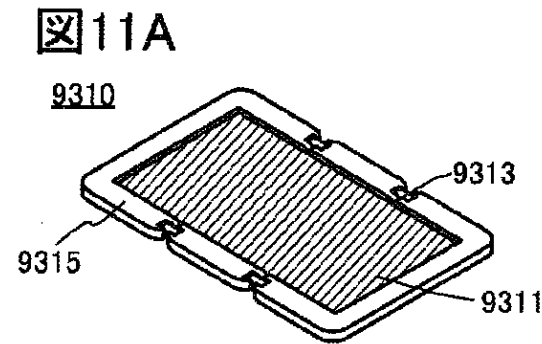
20

30

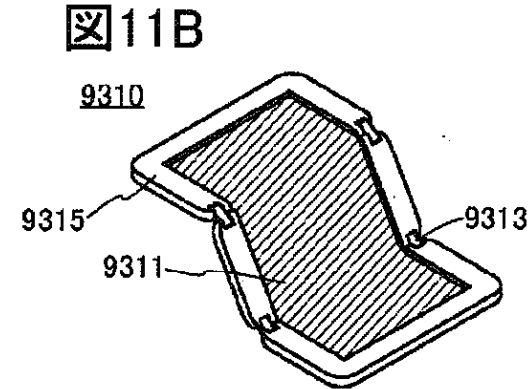
40

50

【図 1 1 A】

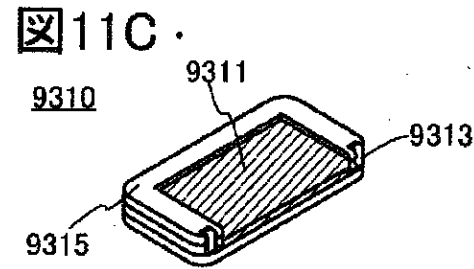


【図 1 1 B】

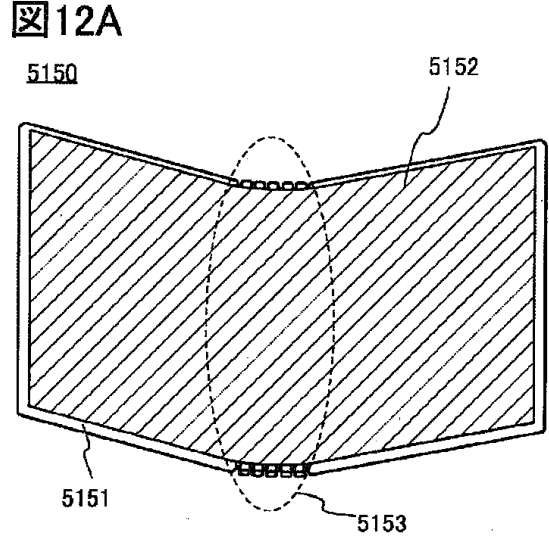


10

【図 1 1 C】



【図 1 2 A】



20

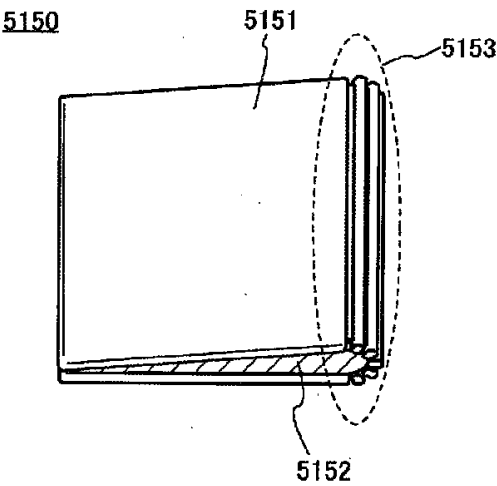
30

40

50

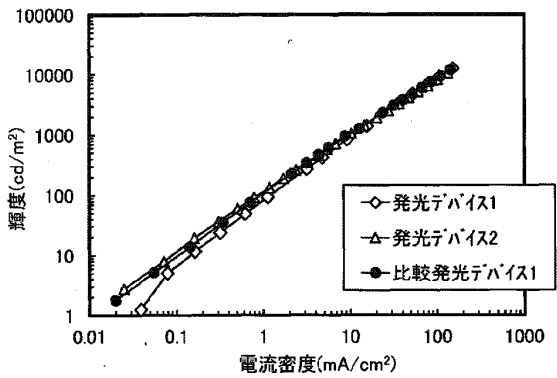
【図 1 2 B】

図12B



【図 1 3】

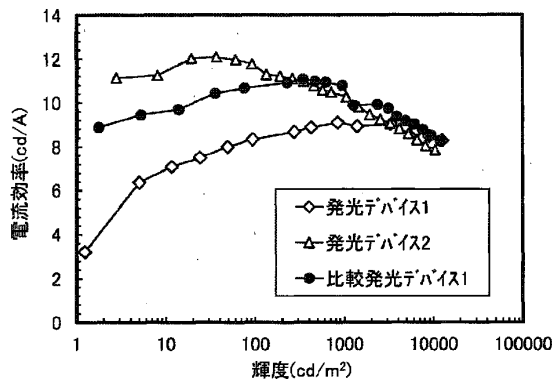
図13



10

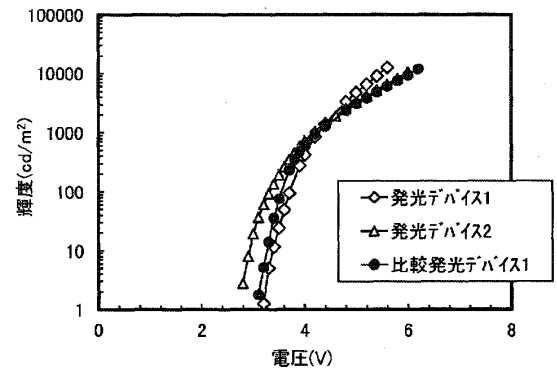
【図 1 4】

図14



【図 1 5】

図15



20

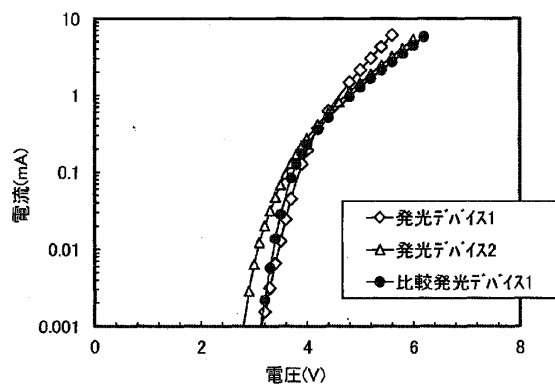
30

40

50

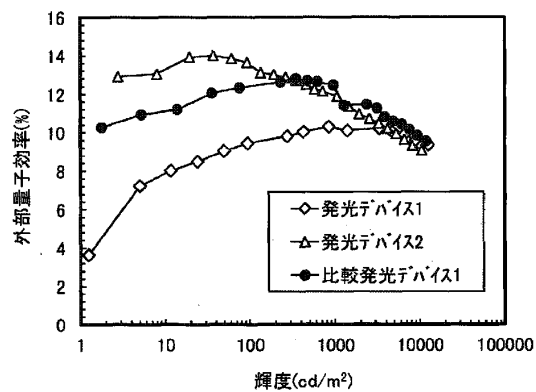
【図 16】

図16



【図 17】

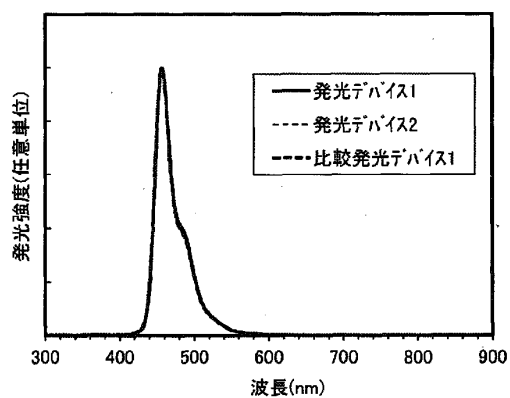
図17



10

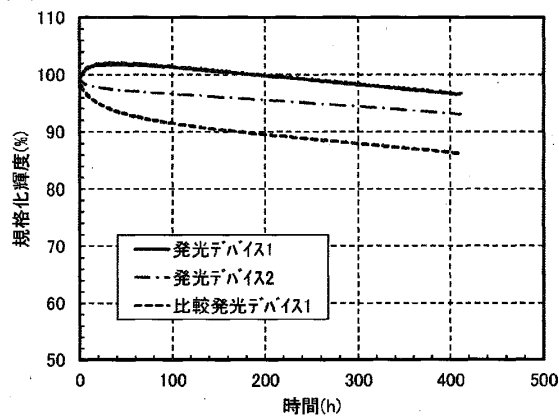
【図 18】

図18



【図 19】

図19



20

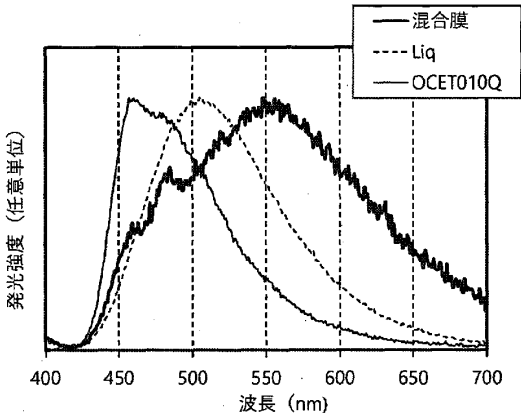
30

40

50

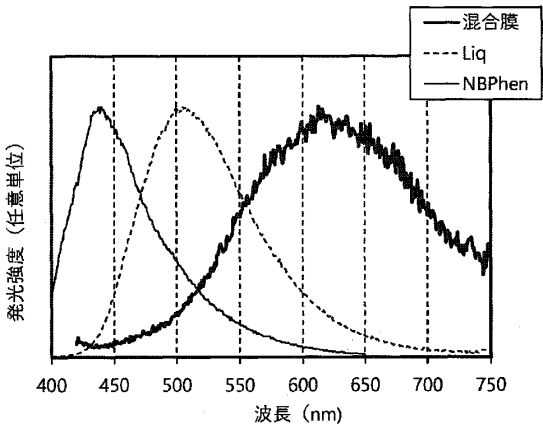
【図 2 0】

図20



【図 2 1】

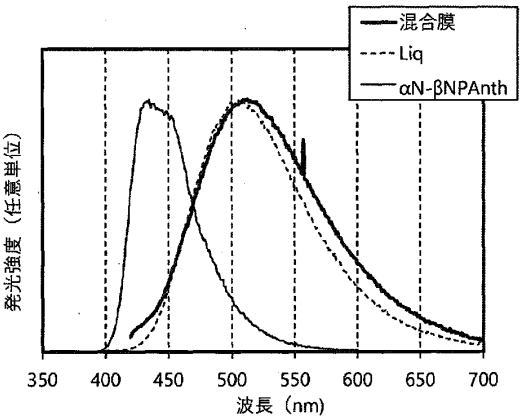
図21



10

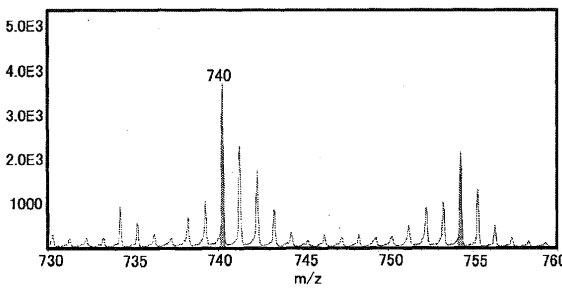
【図 2 2】

図22



【図 2 3】

図23



20

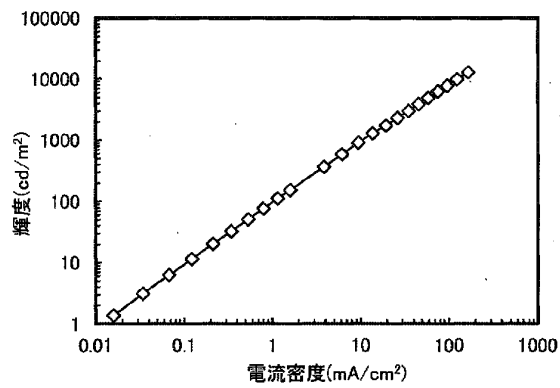
30

40

50

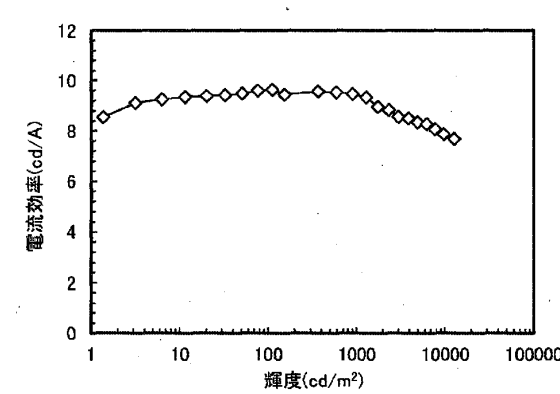
【図 2 4】

図24



【図 2 5】

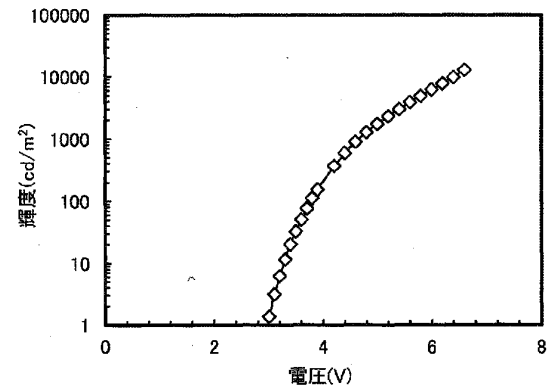
図25



10

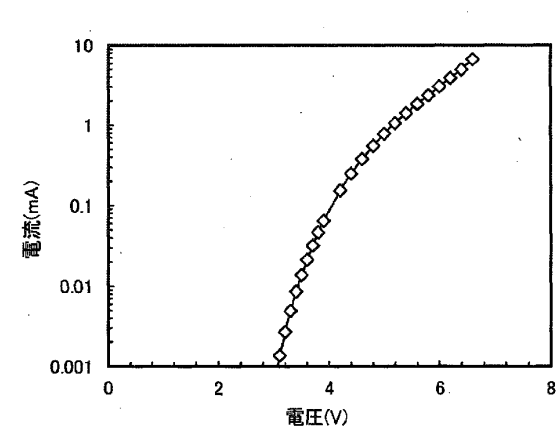
【図 2 6】

図26



【図 2 7】

図27



20

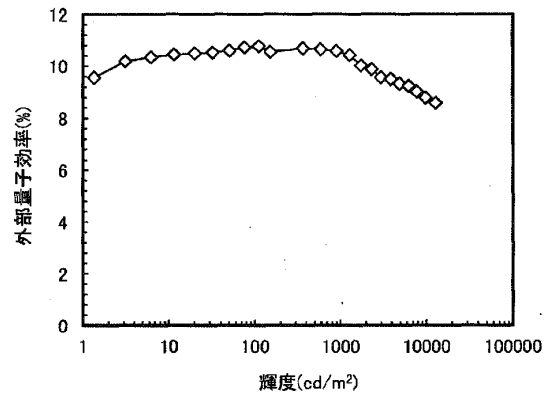
30

40

50

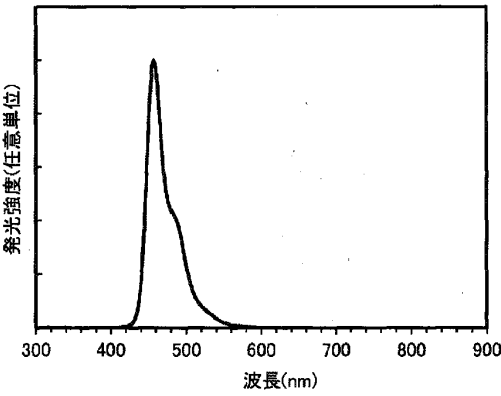
【図 2 8】

図28



【図 2 9】

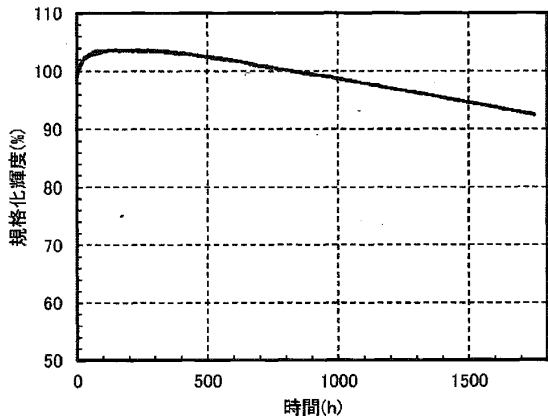
図29



10

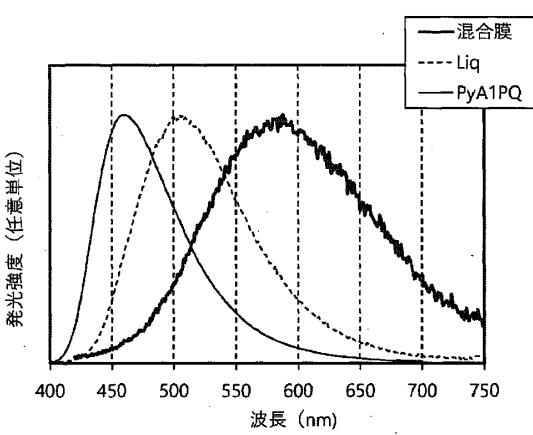
【図 3 0】

図30



【図 3 1】

図31



20

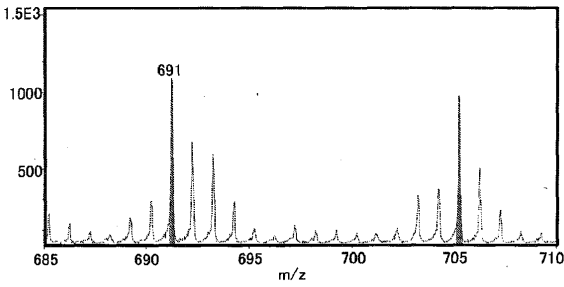
30

40

50

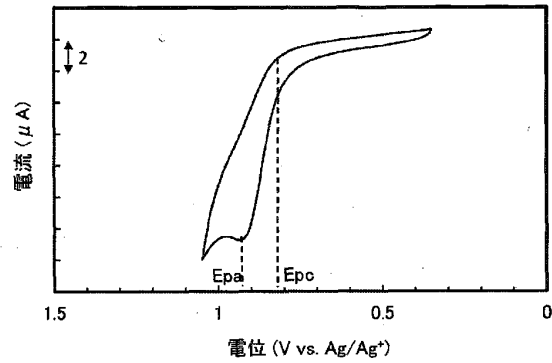
【図 3 2】

図32



【図 3 3】

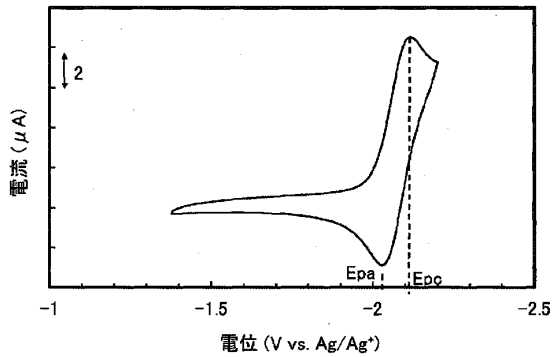
図33



10

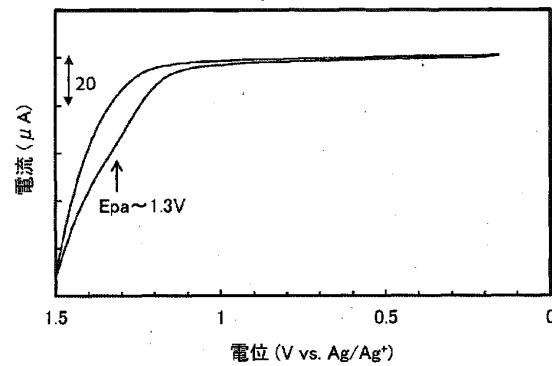
【図 3 4】

図34



【図 3 5】

図35



20

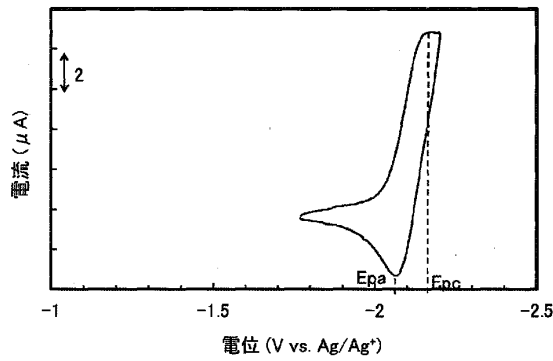
30

40

50

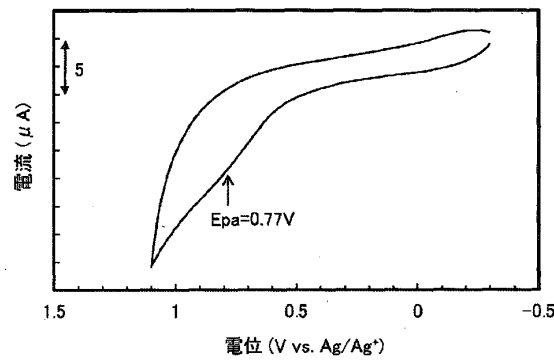
【図 3 6】

図36



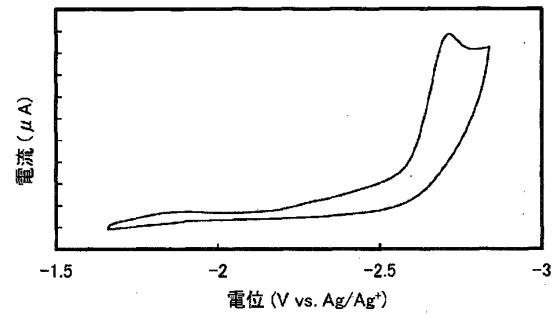
【図 3 7】

図37



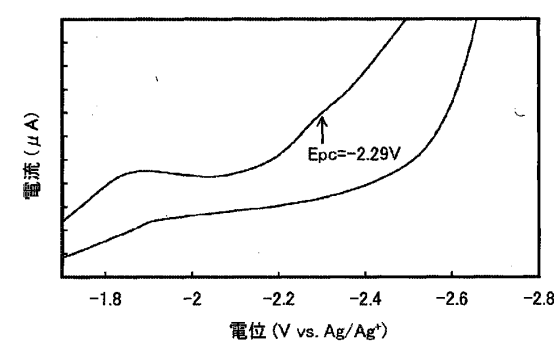
【図 3 8 A】

図38A



【図 3 8 B】

図38B



10

20

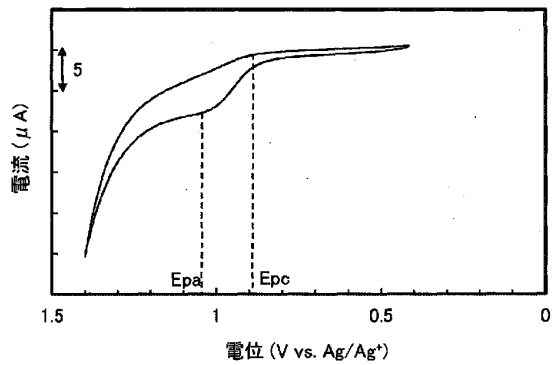
30

40

50

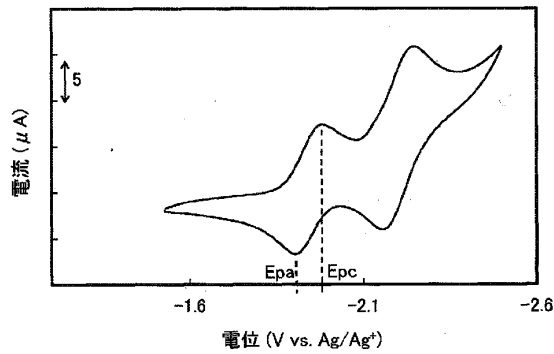
【図 3 9】

図39



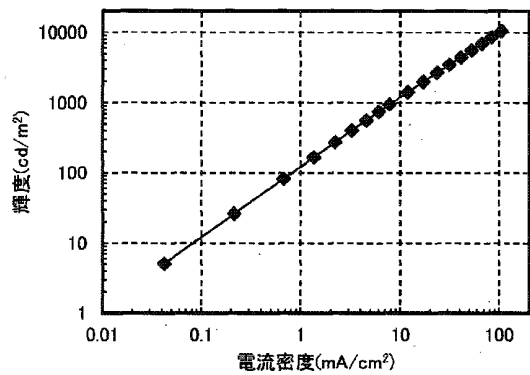
【図 4 0】

図40



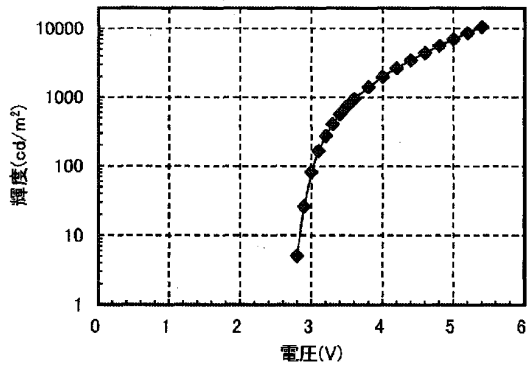
【図 4 1】

図41



【図 4 2】

図42



10

20

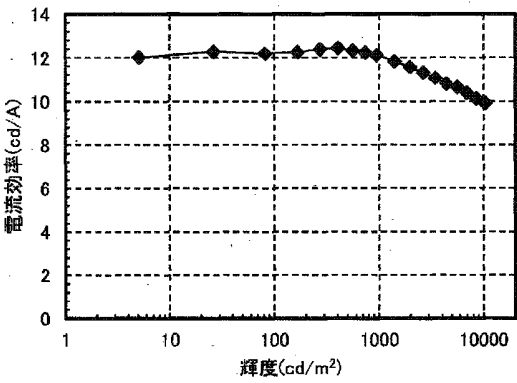
30

40

50

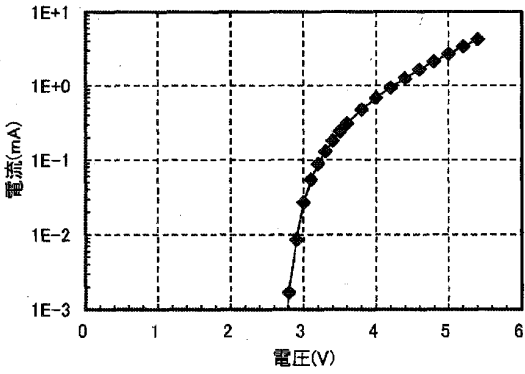
【図 4 3】

図43



【図 4 4】

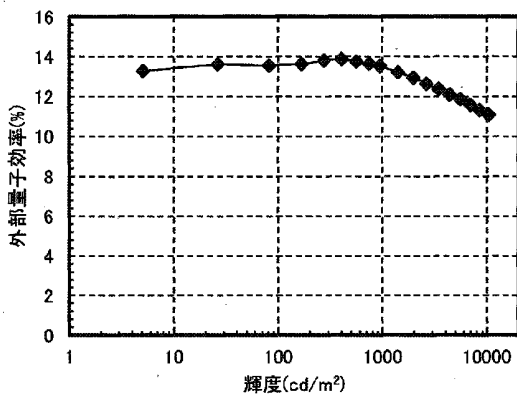
図44



10

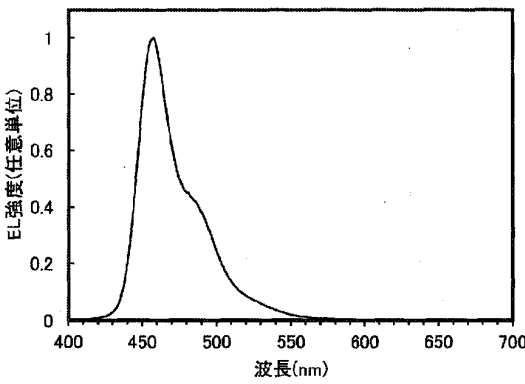
【図 4 5】

図45



【図 4 6】

図46



20

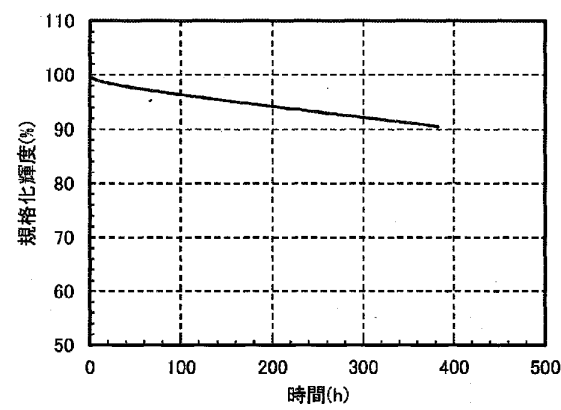
30

40

50

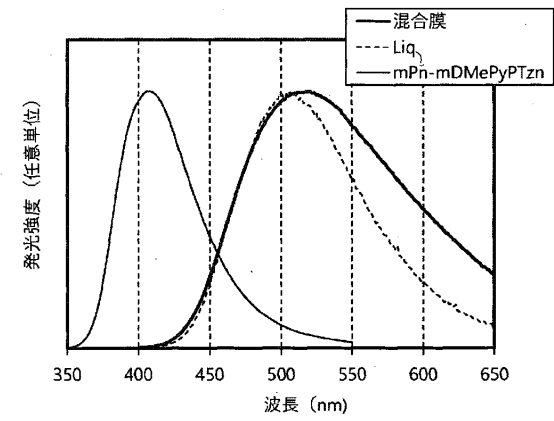
【図 4 7】

図47



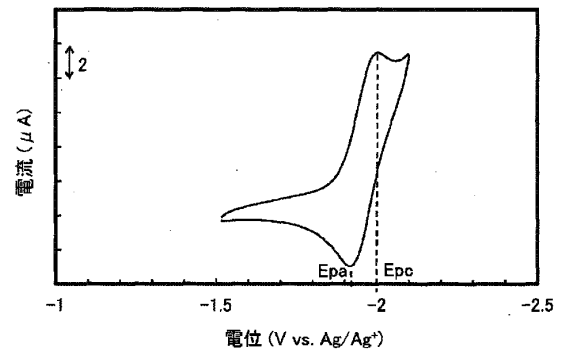
【図 4 8】

図48



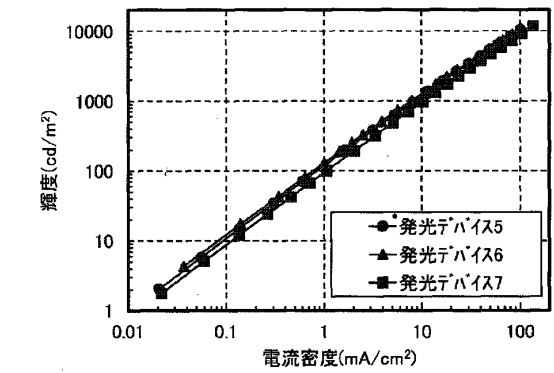
【図 4 9】

図49



【図 5 0】

図50



10

20

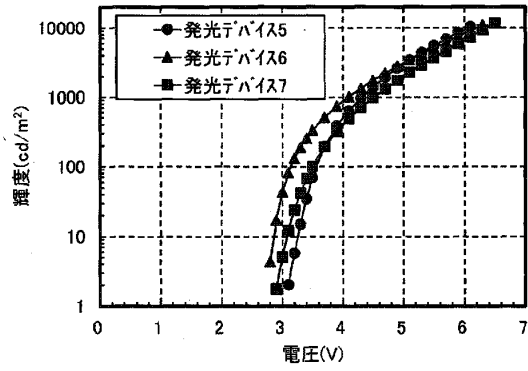
30

40

50

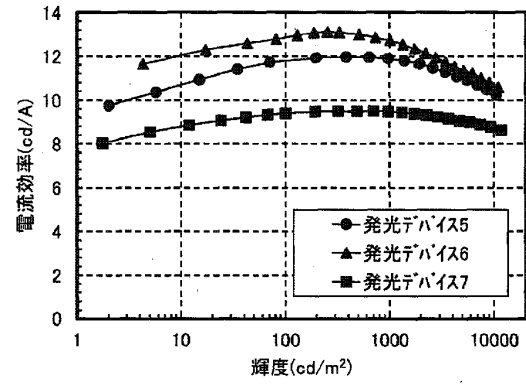
【図 5 1】

図51



【図 5 2】

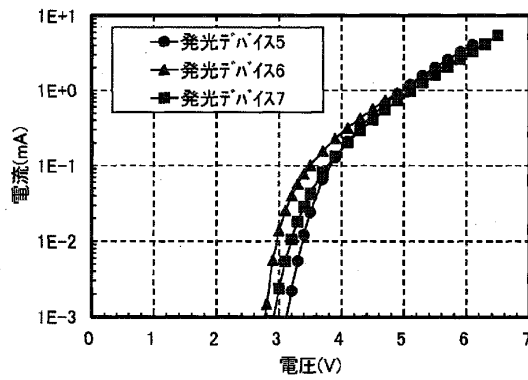
図52



10

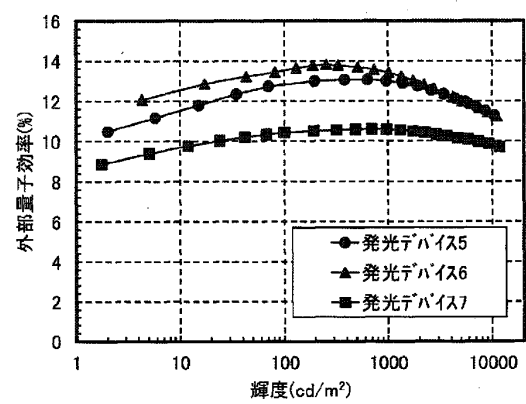
【図 5 3】

図53



【図 5 4】

図54



20

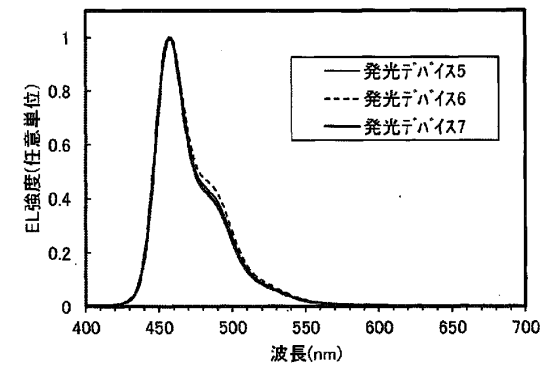
30

40

50

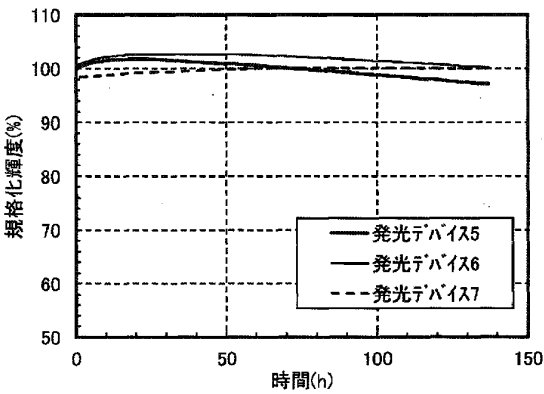
【図 5 5】

図55



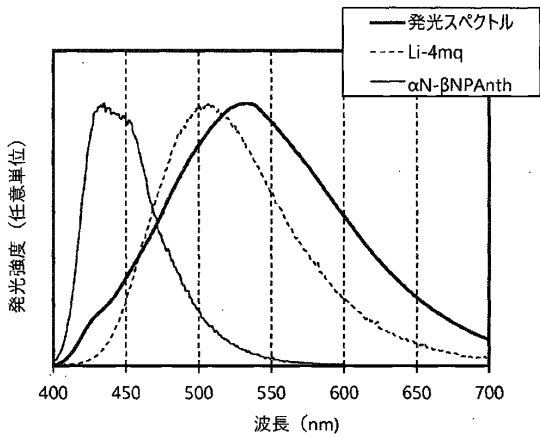
【図 5 6】

図56



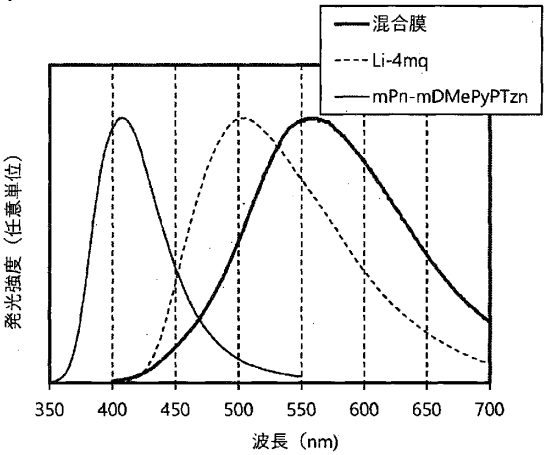
【図 5 7】

図57



【図 5 8】

図58



10

20

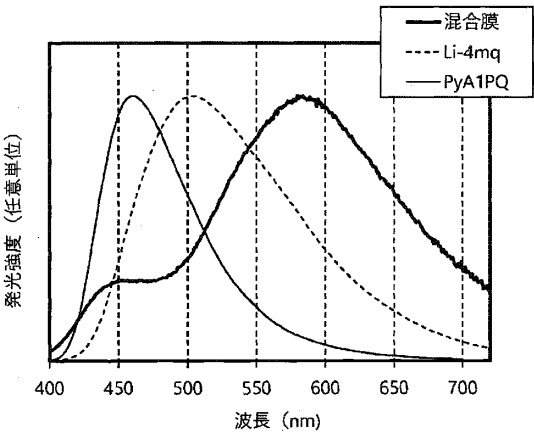
30

40

50

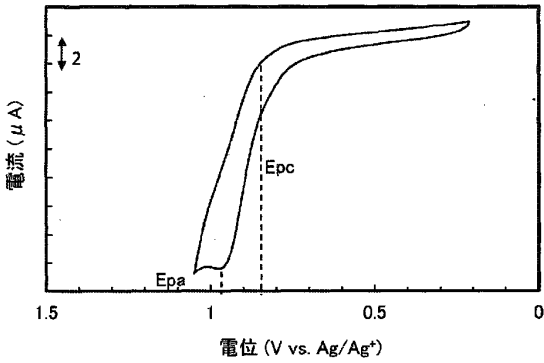
【図 5 9】

図59



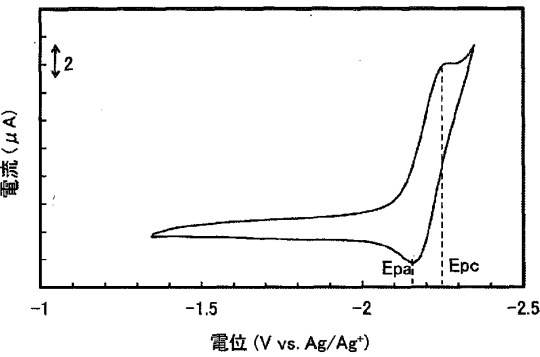
【図 6 0】

図60



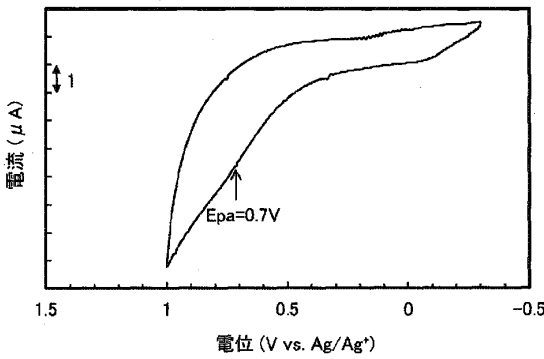
【図 6 1】

図61



【図 6 2】

図62



10

20

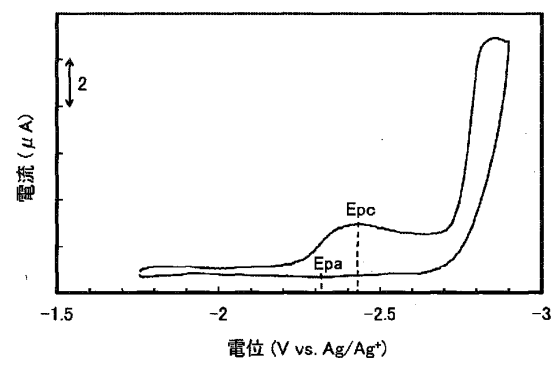
30

40

50

【図 6 3】

図63



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 K 101/20 (2023.01)	H 1 0 K 101:20
H 1 0 K 101/25 (2023.01)	H 1 0 K 101:25
H 1 0 K 101/30 (2023.01)	H 1 0 K 101:30
H 1 0 K 101/40 (2023.01)	H 1 0 K 101:40

(56)参考文献

韓国公開特許第10-2018-0099547 (KR, A)
国際公開第2018/139662 (WO, A1)
特開2020-198280 (JP, A)
中国特許出願公開第110838549 (CN, A)
国際公開第2019/146519 (WO, A1)
国際公開第2019/176971 (WO, A1)
特開2013-251480 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

IPC H10K 50/00 - 102/20
DB名 CAplus/REGISTRY (STN)