



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103081155 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201280002425.5

(22)申请日 2012.02.06

(30)优先权数据

2011-031462 2011.02.16 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.02.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/053200 2012.02.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/111579 EN 2012.08.23

(73)专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72)发明人 下垣智子 濑尾哲史 大泽信晴

井上英子 铃木邦彦

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 胡嘉倩

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

C07D 239/26(2006.01)

C07D 241/12(2006.01)

C07D 333/76(2006.01)

C07D 409/10(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

(56)对比文件

US 2010/0052527 A1,2010.03.04,说明书第57-69段.

US 2005/0048310 A1,2005.03.03,说明书第5段.

US 2007/0222374 A1,2007.09.27,说明书第395段、附图75.

CN 201084751 Y,2008.07.09,全文.

Yuichi Hino等.Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Mixture System of Small-Molecule and Polymer Host.《Japanese Journal of Applied Physics》.2005,第44卷(第4B期),第2790-2794页.

(续)

审查员 李纯菊

权利要求书1页 说明书57页 附图38页

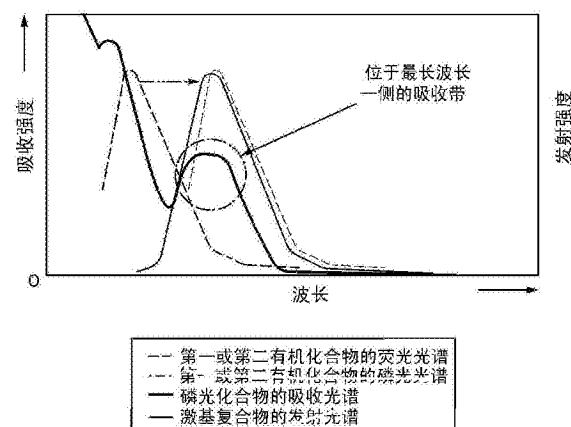
(54)发明名称

发光元件

(57)摘要

本发明提供一种外部量子效率高的发光元件。本发明提供一种寿命长的发光元件。本发明提供一种发光元件,其包括:一对电极之间的包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物的发光层,其中,第一有机化合物和第二有机化合物的组合形成激基复合物。该发光元件由于利用激基复合物的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠进行能量转移,所以能量转移效率高。因此,可以实现外部量子效率高的发光元

件。



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

Ji Hyun Seo等.Efficient blue-green organic light-emitting diodes based on heteroleptic tris-cyclometalated iridium (III) complexes.《Thin solid Films》.2008, 第517卷

Marina E.Kondakova等.High-efficiency, low-voltage phosphorescent organic light-emitting diode devices with mixed host.《Journal of Applied Physics》.2008,第104卷 (第9期),

1. 一种发光元件,包括:

一对电极;以及

所述一对电极之间的发光层,该发光层包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物,

其中,通过选择所述第一有机化合物和所述第二有机化合物,使所述第一有机化合物和所述第二有机化合物形成激基复合物,以及

其中,所述激基复合物的发射光谱的峰值与所述磷光化合物的三重态从金属到配体的电荷转移的跃迁的吸收重叠。

2. 根据权利要求1所述的发光元件,其中,所述第一有机化合物和所述第二有机化合物中的至少一方为荧光化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的发光元件,其中,所述磷光化合物为有机金属配合物。

4. 一种发光元件,包括:

一对电极;以及

所述一对电极之间的发光层,该发光层包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物,

其中,通过选择所述第一有机化合物和所述第二有机化合物,使所述第一有机化合物和所述第二有机化合物形成激基复合物,

其中,所述激基复合物的发射光谱的峰值与所述磷光化合物的三重态从金属到配体的电荷转移的跃迁的吸收重叠,以及

其中,所述磷光化合物通过将所述激基复合物的激发能量转移到所述磷光化合物而发光。

5. 根据权利要求4所述的发光元件,

其中,所述激发能量包含单重激发能量。

6. 根据权利要求4所述的发光元件,

其中,所述激发能量包含单重激发能量和三重激发能量。

7. 根据权利要求4-6中任一项所述的发光元件,其中,所述第一有机化合物和所述第二有机化合物中的至少一方为荧光化合物。

8. 根据权利要求4-6中任一项所述的发光元件,其中,所述磷光化合物为有机金属配合物。

9. 一种包括根据权利要求1-8中任一项所述的发光元件的发光装置。

10. 一种包括根据权利要求9所述的发光装置的照明装置。

11. 一种包括根据权利要求9所述的发光装置的电子设备。

发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用有机电致发光(EL:Electroluminescence)现象的发光元件(以下将这种发光元件也称为有机EL元件)。

背景技术

[0002] 对有机EL元件积极地进行研究开发。有机EL元件的基本结构是在一对电极之间夹有包含发光性有机化合物的层(以下,也称为发光层)的结构。有机EL元件由于具有可实现薄型轻量化、能够对输入信号进行高速响应、能够实现直流低电压驱动等的特性,所以作为下一代的平板显示元件受到关注。此外,使用这种发光元件的显示器还具有优异的对比度和图像质量以及广视角的特征。再者,由于有机EL元件为面光源,因此期望将有机EL元件应用于例如液晶显示器的背光灯和照明器件的光源。

[0003] 有机EL元件的发光机理属于载流子注入型。换言之,通过对夹有发光层的电极之间施加电压,从电极注入的电子和空穴复合,以使发光物质成为激发态,并且当该激发态回到基态时发光。有两种类型的激发态:单重激发态(S^*)和三重激发态(T^*)。在发光元件中,单重激发态和三重激发态的统计学上的生成比例被认为是 $S^*:T^*=1:3$ 。

[0004] 发光性有机化合物的基态通常是单重激发态。因此,来自单重激发态(S^*)的发光因是在相同的自旋多重态之间的电子跃迁而被称为荧光。另一方面,来自三重激发态(T^*)的发光因是不同的自旋多重态之间的电子跃迁而被称为磷光。在此,在发射荧光的化合物(以下,称为荧光化合物)中,通常在室温下无法观察到磷光,且只能观察到荧光。因此,基于 $S^*:T^*=1:3$,使用荧光化合物的发光元件中的内部量子效率(所生成的光子与所注入的载流子之比)的理论上的极限被认为是25%。

[0005] 另一方面,如果使用发射磷光的化合物(以下称为磷光化合物),则内部量子效率在理论上可达到100%。换言之,与使用荧光化合物相比,可以得到较高的发光效率。根据上述理由,为了实现高效率的发光元件,近年来积极地开发出使用磷光化合物的发光元件。尤其是,作为磷光化合物,以铱等为中心金属的有机金属配合物由于其高磷光量子产率已受到关注。例如,专利文献1公开了以铱为中心金属的有机金属配合物作为磷光材料。

[0006] 当使用上述磷光化合物形成发光元件的发光层时,为了抑制磷光化合物的浓度猝灭或者由三重态-三重态湮灭导致的猝灭,通常以使该磷光化合物分散在另一种化合物的矩阵中的方式形成发光层。在此,用作矩阵的化合物被称为主体材料,分散在矩阵中的化合物诸如磷光化合物被称为客体材料。

[0007] [参考文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献1]国际公开第00/70655号小册子

发明内容

[0010] 然而,一般认为有机EL元件中的光提取效率为20%至30%左右。因此,当考虑到由反

射电极和透明电极吸收光时,使用磷光化合物的发光元件的外部量子效率的极限为最高约25%。

[0011] 本发明的一个方式的一个目的是提供一种外部量子效率高的发光元件。本发明的一个方式的另一目的是提供一种寿命长的发光元件。

[0012] 本发明的一个方式是一种发光元件,其包括:在一对电极之间包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物的发光层,其中,第一有机化合物和第二有机化合物的组合形成激基复合物。

[0013] 本发明的另一个方式是一种发光元件,其包括:在一对电极之间包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物的发光层,其中,第一有机化合物和第二有机化合物的组合形成激基复合物,并且所述激基复合物对磷光化合物起作用以使所述磷光化合物发射磷光。

[0014] 本发明的另一个方式是一种发光元件,其包括:在一对电极之间包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物的发光层,其中,第一有机化合物的单重态激子形成激基复合物。

[0015] 本发明的另一个方式是一种发光元件,其包括:在一对电极之间包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物的发光层,其中,第一有机化合物的阴离子和第二有机化合物的阳离子形成激基复合物。

[0016] 在上述发光元件中,激基复合物的激发能量优选转移到磷光化合物以使该磷光化合物发射磷光。

[0017] 在上述发光元件中,第一有机化合物和第二有机化合物中的至少一方优选为荧光化合物。

[0018] 在上述发光元件中,磷光化合物优选为有机金属配合物。

[0019] 本发明的一个方式的发光元件可以应用于发光装置、电子装置及照明装置。

[0020] 本发明的一个方式可以提供一种外部量子效率高的发光元件。本发明的另一个方式可以提供一种寿命长的发光元件。

附图说明

[0021] 图1A和图1B是示出有关实施例1的吸收光谱及发射光谱的图;

[0022] 图2A和图2B是示出有关实施例2的吸收光谱及发射光谱的图;

[0023] 图3是示出实施例3的发光元件的电流密度-亮度特性的图;

[0024] 图4是示出实施例3的发光元件的电压-亮度特性的图;

[0025] 图5是示出实施例3的发光元件的亮度-电流效率特性的图;

[0026] 图6是示出实施例3的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图;

[0027] 图7是示出实施例3的发光元件的发射光谱的图;

[0028] 图8是示出实施例3的发光元件的可靠性测试的结果的图;

[0029] 图9是示出实施例4的发光元件的电流密度-亮度特性的图;

[0030] 图10是示出实施例4的发光元件的电压-亮度特性的图;

[0031] 图11是示出实施例4的发光元件的亮度-电流效率特性的图;

[0032] 图12是示出实施例4的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图;

- [0033] 图13是示出实施例4的发光元件的发射光谱的图；
- [0034] 图14是示出实施例4的发光元件的可靠性测试的结果的图；
- [0035] 图15是示出实施例中发光元件的结构图；
- [0036] 图16A至图16C是示出本发明的一个方式的发光元件的图；
- [0037] 图17是示出在本发明的一个方式中应用的激基复合物的能级的图；
- [0038] 图18A和图18B是示出有关实施例5的吸收光谱及发射光谱的图；
- [0039] 图19是示出实施例6的发光元件的电流密度-亮度特性的图；
- [0040] 图20是示出实施例6的发光元件的电压-亮度特性的图；
- [0041] 图21是示出实施例6的发光元件的亮度-电流效率特性的图；
- [0042] 图22是示出实施例6的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图；
- [0043] 图23是示出实施例6的发光元件的发射光谱的图；
- [0044] 图24是示出实施例6的发光元件的可靠性测试的结果的图；
- [0045] 图25是说明本发明的一个方式的概念的图；
- [0046] 图26A和图26B是示出有关实施例7的吸收光谱及发射光谱的图；
- [0047] 图27是示出实施例8的发光元件的电流密度-亮度特性的图；
- [0048] 图28是示出实施例8的发光元件的电压-亮度特性的图；
- [0049] 图29是示出实施例8的发光元件的亮度-电流效率特性的图；
- [0050] 图30是示出实施例8的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图；
- [0051] 图31是示出实施例8的发光元件的发射光谱的图；
- [0052] 图32A和图32B是示出有关实施例9的吸收光谱及发射光谱的图；
- [0053] 图33是示出实施例10的发光元件的电流密度-亮度特性的图；
- [0054] 图34是示出实施例10的发光元件的电压-亮度特性的图；
- [0055] 图35是示出实施例10的发光元件的亮度-电流效率特性的图；
- [0056] 图36是示出实施例10的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图；
- [0057] 图37是示出实施例10的发光元件的发射光谱的图；
- [0058] 图38是示出实施例10的发光元件的可靠性测试的结果的图；
- [0059] 图39A和图39B是示出有关实施例11的吸收光谱及发射光谱的图；
- [0060] 图40是示出实施例12的发光元件的电流密度-亮度特性的图；
- [0061] 图41是示出实施例12的发光元件的电压-亮度特性的图；
- [0062] 图42是示出实施例12的发光元件的亮度-电流效率特性的图；
- [0063] 图43是示出实施例12的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图；
- [0064] 图44是示出实施例12的发光元件的发射光谱的图；
- [0065] 图45是示出实施例12的发光元件的可靠性测试的结果的图；
- [0066] 图46A和图46B是示出有关实施例13的吸收光谱及发射光谱的图；
- [0067] 图47是示出实施例14的发光元件的电流密度-亮度特性的图；
- [0068] 图48是示出实施例14的发光元件的电压-亮度特性的图；
- [0069] 图49是示出实施例14的发光元件的亮度-电流效率特性的图；
- [0070] 图50是示出实施例14的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图；
- [0071] 图51是示出实施例14的发光元件的发射光谱的图；

- [0072] 图52A和图52B是示出有关实施例15的吸收光谱及发射光谱的图；
- [0073] 图53是示出实施例16的发光元件的电流密度-亮度特性的图；
- [0074] 图54是示出实施例16的发光元件的电压-亮度特性的图；
- [0075] 图55是示出实施例16的发光元件的亮度-电流效率特性的图；
- [0076] 图56是示出实施例16的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图；
- [0077] 图57是示出实施例16的发光元件的发射光谱的图；
- [0078] 图58A和图58B是示出有关实施例17的吸收光谱及发射光谱的图；
- [0079] 图59是示出实施例18的发光元件的电流密度-亮度特性的图；
- [0080] 图60是示出实施例18的发光元件的电压-亮度特性的图；
- [0081] 图61是示出实施例18的发光元件的亮度-电流效率特性的图；
- [0082] 图62是示出实施例18的发光元件的亮度-外部量子效率特性的图；
- [0083] 图63是示出实施例18的发光元件的发射光谱的图。
- [0084] 图64是示出有关本发明的一个方式的计算结果的图；
- [0085] 图65A1、图65A2、图65B1、图65B2、图65C1、图65C2是示出有关本发明的一个方式的计算结果的图。

具体实施方式

[0086] 参照附图对实施方式进行详细说明。但是，本发明不局限于以下说明，而所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解在不脱离本发明的宗旨及其范围的情况下本发明可以被变换为各种各样的形式。因此，本发明不应该被解释为仅局限在以下所示的实施方式所记载的内容中。注意，在下面说明的发明结构中，在不同的附图中共同使用相同的附图标记来表示相同的部分或具有相同功能的部分，而省略反复说明。

[0087] (实施方式1)

[0088] 本实施方式说明本发明的一个方式的发光元件。

[0089] 本实施方式的发光元件包括发光层，所述发光层具有作为发光物质的客体材料、第一有机化合物及第二有机化合物。具体而言，作为客体材料使用磷光化合物。此外，在本说明书中，在第一有机化合物和第二有机化合物中，将包含在发光层中的含量多的材料称为主材料。

[0090] 通过采用将客体材料分散在主材料中的结构，可以抑制发光层的晶化。此外，通过抑制因客体材料的浓度高而导致的浓度猝灭，可以提高发光元件的发光效率。

[0091] 此外，在本实施方式中，第一有机化合物及第二有机化合物的每个三重激发态能(T_1 能级)优选高于客体材料的 T_1 能级。这是因为若第一有机化合物(或第二有机化合物)的 T_1 能级低于客体材料的 T_1 能级，则第一有机化合物(或第二有机化合物)使有助于发光的客体材料的三重激发态能猝灭，而导致发光效率的降低。

[0092] <发光的基本过程>

[0093] 首先，对将磷光化合物用作客体材料的发光元件中的发光的一般的基本过程进行说明。

[0094] (1)当在客体分子中电子和空穴复合，客体分子处于激发态的情况(直接复合过程)。

[0095] (1-1)在客体分子的激发态为三重激发态时,客体分子发射磷光。

[0096] (1-2)在客体分子的激发态为单重激发态时,单重激发态的客体分子系间跨越(intersystem crossing)到三重激发态而发射磷光。

[0097] 换言之,在上述(1)的直接复合过程中,只要客体分子的系间跨越效率及磷光量子产率高,就可以获得高发光效率。此外,如上所述,主体分子的T₁能级优选高于客体分子的T₁能级。

[0098] (2)当在主体分子中电子和空穴复合,主体分子处于激发态的情况(能量转移过程)。

[0099] (2-1)在主体分子的激发态为三重激发态时,在主体分子的T₁能级高于客体分子的T₁能级时,激发能量从主体分子转移到客体分子,而客体分子处于三重激发态。处于三重激发态的客体分子发射磷光。此外,在理论上有可能能量转移到客体分子的单重激发能级(S₁能级),但是在很多情况下客体分子的S₁能级比主体分子的T₁能级的能量更高,不容易成为主要能量转移过程,因此在此省略说明。

[0100] (2-2)在主体分子的激发态为单重激发态,并且主体分子的S₁能级高于客体分子的S₁能级及T₁能级时,激发能量从主体分子转移到客体分子,因此客体分子处于单重激发态或三重激发态。处于三重激发态的客体分子发射磷光。此外,处于单重激发态的客体分子系间跨越到三重激发态而发射磷光。

[0101] 换言之,在上述(2)的能量转移过程中,尽可能使主体分子的三重激发能及单重激发能都高效地转移到客体分子是重要的。

[0102] 鉴于上述能量转移过程,若在激发能量从主体分子转移到客体分子之前,主体分子本身将该激发能量作为光或热释放而发生失活,则使发光效率降低。在此,本发明人等发现在主体分子处于单重激发态时(上述(2-2)),与处于三重激发态时相比(上述(2-1)),能量不容易转移到磷光化合物的客体分子,使发光效率容易降低。并且,本发明人等将其作为课题。其理由能够从如下所述那样更详细描述的能量转移过程中找到。

[0103] <能量转移过程>

[0104] 以下,详细说明分子间的能量转移过程。

[0105] 首先,作为分子间的能量转移机理,提出了以下两个机理。在此,将赋予激发能量的分子记为主体分子,而将接受激发能量的分子记为客体分子。

[0106] 《福斯特(Förster)机理(偶极-偶极相互作用)》

[0107] 在福斯特机理(也称为福斯特共振能量转移(Förster resonance energy transfer))中,能量转移不需要分子间的直接接触。通过主体分子和客体分子间的偶极振荡的共振现象发生能量转移。通过偶极振荡的共振现象,主体分子给客体分子供应能量,主体分子处于基态,且客体分子处于激发态。公式(1)示出福斯特机理的速度常数 $k_{h \rightarrow g}^*$ 。

[0108] [公式1]

$$[0109] \quad k_{h \rightarrow g}^* = \frac{9000c^4 K^2 \phi \ln 10}{128\pi^5 n^4 N \tau R^6} \int \frac{f'_h(\nu) \varepsilon_g(\nu)}{\nu^4} d\nu \cdots (1)$$

[0110] 在公式(1)中, ν 表示频率, $f'_h(\nu)$ 表示主体分子的标准发射光谱(单重激发态能量转移的荧光光谱,三重激发态能量转移的磷光光谱), $\varepsilon_g(\nu)$ 表示客体分子的摩尔吸光系

数, N 表示阿伏伽德罗数, n 表示介质的折射率, R 表示主体分子和客体分子的分子间距离, τ 表示所测量的激发态的寿命(荧光寿命或磷光寿命), c 表示光速, ϕ 表示发光量子产率(单重激发态能量转移的荧光量子产率, 三重激发态能量转移的磷光量子产率), K^2 表示主体分子和客体分子的跃迁偶极矩的取向的系数(0至4)。此外, 在无规取向中 $K^2=2/3$ 。

[0111] 《德克斯特(Dexter)机理(电子交换相互作用)》

[0112] 在德克斯特机理(也称为德克斯特电子转移(Dexter electron transfer))中, 主体分子和客体分子接近于产生轨道重叠的接触有效距离, 激发态的主体分子和基态的客体分子交换电子, 发生能量转移。公式2示出德克斯特机理的速度常数 $k_{h^* \rightarrow g}$ 。

[0113] [公式2]

$$[0114] \quad k_{h^* \rightarrow g} = \left(\frac{2\pi}{h} \right) K^2 \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \int f'_h(\nu) \varepsilon'_g(\nu) d\nu \cdots (2)$$

[0115] 在公式(2)中, h 表示普朗克常数, K 表示具有能量维数(energy dimension)的常数, ν 表示频率, $f'_h(\nu)$ 表示主体分子的标准化的发射光谱(从单重激发态的能量转移的荧光光谱, 从三重激发态的能量转移的磷光光谱), $\varepsilon'_g(\nu)$ 表示客体分子的标准化的吸收光谱, L 表示有效分子半径, R 表示主体分子和客体分子的分子间距离。

[0116] 在此, 可以认为以公式(3)表示从主体分子到客体分子的能量转移效率 Φ_{ET} 。式中, k_r 表示主体分子的发光过程(从单重激发态的能量转移中的荧光, 从三重激发态的能量转移中的磷光)的速度常数, k_n 表示主体分子的非发光过程(热失活或系间跨越)的速度常数, τ 表示所检测出的主体分子的激发态的寿命。

[0117] [公式3]

$$[0118] \quad \Phi_{ET} = \frac{k_{h^* \rightarrow g}}{k_r + k_n + k_{h^* \rightarrow g}} = \frac{k_{h^* \rightarrow g}}{\left(\frac{1}{\tau}\right) + k_{h^* \rightarrow g}} \cdots (3)$$

[0119] 首先, 从公式(3)可知, 为了提高能量转移效率 Φ_{ET} , 使能量转移的速度常数 $k_{h^* \rightarrow g}$ 与其他竞争的速度常数 $k_r + k_n (=1/\tau)$ 相比进一步增大即可。而且, 为了增大该能量转移的速度常数 $k_{h^* \rightarrow g}$, 从公式(1)及公式(2)可知, 在福斯特机理和德克斯特机理中, 优选主体分子的发射光谱(从单重激发态的能量转移中的荧光光谱, 从三重激发态的能量转移中的磷光光谱)和客体分子的吸收光谱重叠。

[0120] 在此, 本发明人等认为在考虑到主体分子的发射光谱和客体分子的吸收光谱的重叠上, 客体分子的吸收光谱中的最长波长(低能量)一侧的吸收带是重要的。

[0121] 在本实施方式中, 作为客体材料使用磷光化合物。在磷光化合物的吸收光谱中, 被认为对发光贡献最大的吸收带位于相当于从单重基态到三重激发态的直接跃迁的吸收波长和其附近, 这是呈现在最长波长一侧的吸收带。由此, 可以认为优选的是, 主体材料的发射光谱(荧光光谱及磷光光谱)与磷光化合物的吸收光谱的最长波长一侧的吸收带重叠。

[0122] 例如, 大部分有机金属配合物, 尤其是发光铱配合物, 最长波长一侧的吸收带在500nm至600nm附近出现宽吸收带(当然, 根据发光波长宽吸收带可以出现在更短波长一侧或更长波长一侧)。该吸收带主要来源于三重态MLCT(从金属到配体的电荷转移: Metal to Ligand Charge Transfer)跃迁。但是, 可以认为该吸收带也包括来源于三重态 $\pi-\pi^*$ 跃迁及

单重态MLCT跃迁的吸收,这些吸收彼此重叠,在吸收光谱的最长波长一侧形成宽吸收带。换言之,最低单重激发态与最低三重激发态之间的差异小,来源于这些激发态的吸收彼此重叠,在吸收光谱的最长波长一侧形成宽吸收带。从而,在作为客体材料使用有机金属配合物(尤其是铱配合物)时,如上所述那样优选存在于最长波长一侧的宽吸收带与主体材料的发射光谱较多地重叠。

[0123] 在此,首先,考虑到从主体材料的三重激发态的能量转移。从上述说明可知,在从三重激发态的能量转移中,优选主体材料的磷光光谱与客体材料的最长波长一侧的吸收带较多地彼此重叠。

[0124] 此外,一般而言,由于作为主体材料使用荧光化合物,所以磷光寿命(τ)非常长,即毫秒以上(k_r+k_n 小)。这是因为从三重激发态到基态(单重)的跃迁为禁戒跃迁的缘故。从公式(3)可知,这有利于能量转移效率 Φ_{ET} 。这也意味着容易发生从主体材料的三重激发态到客体材料的三重激发态的能量转移。

[0125] 然而,此时成为问题的是从主体材料的单重激发态的能量转移。在除了从三重激发态的能量转移以外,还高效地进行从单重激发态的能量转移时,从上述说明可知,除了主体材料的磷光光谱以外,还需要将荧光光谱与客体材料的最长波长一侧的吸收带重叠而设计。换言之,若不以主体材料的荧光光谱位于与磷光光谱大致相同的位置的方式设计主体材料,则不能从主体材料的单重激发态和三重激发态都高效地进行能量转移。

[0126] 但是,一般而言,由于 S_1 能级与 T_1 能级大不相同(S_1 能级 $>T_1$ 能级),所以荧光的发光波长与磷光的发光波长也大不相同(荧光的发光波长 $<$ 磷光的发光波长)。例如,在使用磷光化合物的发光元件中,通常用于主体材料的4,4'-二(N-咔唑基)联苯(缩写:CBP)在500nm附近具有磷光光谱,荧光光谱位于400nm附近,两者之间具有100nm的间隔。从上述例子来看,以主体材料的荧光光谱位于与磷光光谱大致相同的位置的方式设计主体材料是极为困难的。因此,本发明人等认为从主体材料的单重激发态到客体材料的能量转移效率的提高是重要课题。

[0127] 此外,用作主体材料的荧光化合物的荧光寿命(τ)非常短,即纳秒级(k_r+k_n 大)。这是因为从单重激发态到基态(单重)的跃迁为容许跃迁的缘故。从公式(3)可知,这不利于能量转移效率 Φ_{ET} 。这也意味着不容易发生从主体材料的单重激发态到客体材料的能量转移。

[0128] 本发明的一个方式是可以克服关于这种从主体材料的单重激发态到客体材料的能量转移效率的问题的有用的方法。

[0129] 另外,至此,由于磷光化合物通过利用系间跨越可以将单重激发态及三重激发态都转换为发光(参照上述“(1)直接复合过程”),所以使用磷光化合物的发光元件的内部量子效率在理论上可以实现100%。而且,已对于在假设光取出效率为20%下进行了如下讨论:外部量子效率达到20%的发光元件可以实现内部量子效率几乎为100%。但是,可以认为,由于没注意到上述从主体材料的单重激发态的能量转移,事实上在这些现有的发光元件中没达到内部量子效率100%。这是因为通过实施以下所述的本发明的一个方式,本发明人等已达到外部量子效率30%的缘故。换言之,外部量子效率至少30%相当于内部量子效率100%,本发明的一个方式是为其有用的方法。注意,从此可估计,现有的外部量子效率20%相当于内部量子效率小于或等于70%。

[0130] <本发明的一个方式>

[0131] 本发明的一个方式是一种发光元件,其包括:在一对电极之间包含磷光化合物、第一有机化合物以及第二有机化合物的发光层,其中,第一有机化合物和第二有机化合物的组合形成激基复合物。

[0132] 第一有机化合物及第二有机化合物通过载流子的复合(或单重态激子)形成激基复合物(也称为exciplex)。在所形成的激基复合物发光时,其发光波长相对于第一有机化合物和第二有机化合物的每个发光波长(荧光波长)位于长波长一侧。换言之,通过形成激基复合物,可以将第一有机化合物的荧光光谱或第二有机化合物的荧光光谱变换为位于更长波长一侧的发射光谱。

[0133] 从而,如图25所示,第一有机化合物(或第二有机化合物)的荧光光谱即使与位于磷光化合物的最长波长一侧的吸收带相比位于短波长一侧,且没有与该吸收带的重叠,也通过形成激基复合物,可以获得长波长的发射光谱,从而可以增大与该吸收带的重叠。本发明的一个方式的发光元件由于利用该激基复合物的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠进行能量转移,所以能量转移效率高。因此,本发明的一个方式可以实现外部量子效率高的发光元件。

[0134] 此外,激基复合物由于只在激发态下存在,所以没有吸收能量的基态。因此,可认为在原理上不发生如下现象,即:磷光化合物的单重激发态及三重激发态的能量反向转移到该激基复合物,磷光化合物在发光之前发生失活(就是说,使发光效率降低)。这也有助于提高外部量子效率。

[0135] 此外,可以认为激基复合物的单重激发能与三重激发能之间的差异极小。换言之,激基复合物的单重态的发射光谱与其三重激发态的发射光谱极为接近。从而,如上所述那样,在将激基复合物的发射光谱(一般认为,激基复合物的单重态的发射光谱)设计为与位于磷光化合物的最长波长一侧的吸收带重叠时,激基复合物的三重态的发射光谱(在常温下观察不到,在很多情况下在低温下也观察不到)也与位于磷光化合物的最长波长一侧的吸收带重叠。更具体地,这意味着从激基复合物的单重态及三重态,能量都能高效地转移到磷光化合物。

[0136] 关于激基复合物实际上是否具有上述特性,以下使用分子轨道计算来检查。一般而言,杂芳族化合物和芳香胺的组合在很多情况下受到比芳香胺的最低未占据分子轨道(LUMO:Lowest Unoccupied Molecular Orbital)能级深的杂芳族化合物的LUMO能级(容易接受电子的性质)和比杂芳族化合物的最高占据分子轨道(HOMO:Highest Occupied Molecular Orbital)能级浅的芳香胺的HOMO能级(容易接受空穴的性质)的影响而形成激基复合物。于是,使用构成杂芳族化合物的LUMO的典型的骨架的二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:DBq)与构成芳香胺的HOMO的典型的骨架的三苯胺(缩写:TPA)的组合而计算。

[0137] 首先,使用时间依赖密度泛函法(TD-DFT)计算出DBq单体和TPA单体的最低激发单重态(S_1)和最低激发三重态(T_1)中的最佳分子结构及激发能量。再者,计算出DBq和TPA的二聚体的激发能量。以电势能、电子间静电能、电子的运动能及包括所有的其他复杂的电子间的互相作用的交换相关能的总和表示DFT的总能量。在DFT中,由于使用以电子密度表示的单电子势的泛函(另一函数的函数之意)来近似表示交换相关作用,所以计算速度快且精度高。在此,利用作为混合泛函的B3LYP来规定涉及交换-相关能的各参数的权重。此外,作为基底函数使用6-311(对每个原子价轨道使用三个缩短函数的三重分裂价层(triple split

valence)基底类的基底函数)应用到所有原子上。通过上述基底函数,例如关于氢原子,考虑到1s至3s的轨道,而关于碳原子,考虑到1s至4s、2p至4p的轨道。再者,为了提高计算精度,作为极化基底类,对氢原子加上p函数,对氢原子以外的原子加上d函数。

[0138] 此外,作为量子化学计算程序,使用Gaussian09。使用高性能计算机(SGI株式会社制造,Altix4700)来进行计算。

[0139] 首先,关于DBq单体、TPA单体及DBq和TPA的二聚体算出了HOMO能级及LUMO能级。图64示出HOMO能级及LUMO能级,并且图65(A1)、65(A2)、65(B1)、65(B2)、65(C1)和图65(C2)示出HOMO及LUMO的分布。

[0140] 图65(A1)示出DBq单体的LUMO的分布,图65(A2)示出DBq单体的HOMO的分布,图65(B1)示出TPA单体的LUMO的分布,图65(B2)示出TPA单体的HOMO的分布,图65(C1)示出DBq和TPA的二聚体的LUMO的分布,图65(C2)示出DBq和TPA的二聚体的HOMO的分布。

[0141] 如图64所示,DBq和TPA的二聚体受到比TPA的LUMO能级深(较低)的DBq的LUMO能级(-1.99eV)和比DBq的HOMO能级浅(较高)的TPA的HOMO能级(-5.21eV)的影响而形成DBq和TPA的激基复合物。实际上从图65(C1)和图65(C2)可知,DBq和TPA的二聚体的LUMO分布在DBq一侧,而HOMO分布在TPA一侧。

[0142] 接着,示出从DBq单体的S₁和T₁的最佳分子结构获得的激发能量。在此,S₁和T₁的激发能量分别相当于DBq单体发射的荧光和磷光的波长。DBq单体的S₁的激发能量为3.294eV,荧光波长为376.4nm。此外,DBq单体的T₁的激发能量为2.460eV,磷光波长为504.1nm。

[0143] 另外,示出从TPA单体的S₁和T₁的最佳分子结构获得的激发能量。在此,S₁和T₁的激发能量分别相当于TPA单体发射的荧光和磷光的波长。TPA单体的S₁的激发能量为3.508eV,荧光波长为353.4nm。此外,TPA单体的T₁的激发能量为2.610eV,磷光波长为474.7nm。

[0144] 再者,示出从DBq和TPA的二聚体的S₁和T₁的最佳分子结构获得的激发能量。S₁和T₁的激发能量分别相当于DBq和TPA的二聚体发射的荧光和磷光的波长。DBq和TPA的二聚体的S₁的激发能量为2.036eV,荧光波长为609.1nm。此外,DBq和TPA的二聚体的T₁的激发能量为2.030eV,磷光波长为610.0nm。

[0145] 从如上所述可知,DBq单体和TPA单体中的任一个与荧光波长相比磷光波长向长波长移动100nm左右。该结果显示了与上述CBP(实际测量值)相同的倾向,这结果支持了计算的有效性。

[0146] 另一方面,DBq和TPA的二聚体的荧光波长与DBq单体或TPA单体的荧光波长相比位于长波长一侧。该结果显示了后面所述的实施例(实际测量值)也有同样的倾向,这结果支持了计算的有效性。另外,DBq和TPA的二聚体的荧光波长和磷光波长的差异只为0.9nm,并为几乎相等的波长。

[0147] 从上述结果可以说激基复合物可以将单重激发态能和三重激发态能集成在大致相同的能量。从而,如上所述,激基复合物从单重激发态及三重激发态都能高效地将能量转移到磷光化合物。

[0148] 这种效果是通过将激基复合物用于能量转移的介质获得的特殊的效果。一般而言,考虑到从主体材料的单重激发态或三重激发态到磷光化合物的能量转移。另一方面,本发明的一个方式与现有技术的极大不同之处在于:首先形成由主体材料和其他材料的激基复合物(第一有机化合物和第二有机化合物的激基复合物),使用来自该激基复合物的能量

转移。而且,上述不同之处可以提供以往没有的高发光效率。

[0149] 另外,一般而言,在将激基复合物用于发光元件的发光层时,可以抑制发光颜色,但是发光效率通常大幅度地降低。因此,以往被认为不适合使用激基复合物获得高效率的发光元件。然而,如本发明的一个方式所示,本发明人等发现通过将激基复合物用于对于磷光化合物的能量转移的介质,可以使发光效率提高到极限。这是与现有的固定概念相反的技术思想。

[0150] 为了使激基复合物的发射光谱与客体材料的吸收光谱充分地重叠,优选发射光谱的峰值的能值和吸收光谱的最低能量一侧的吸收带的峰值的能值之间的差异为0.3eV以内。更优选为0.2eV以内,最优选为0.1eV以内。

[0151] 此外,在本发明的一个方式中,使用第一有机化合物或第二有机化合物的单重态激子形成激基复合物。

[0152] 在本发明的一个方式的发光元件中,形成激基复合物的基本过程是在第一有机化合物和第二有机化合物中的一方形成单重态激子之后,与基态的另一方相互作用。如上所述,由于激基复合物的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱重叠得较大,所以可以提高能量转移效率。因此,可以实现外部量子效率高的发光元件。

[0153] 由于如上所述那样单重态激子的激发寿命短(τ 较小),所以存在如下问题:在激发能量从单重态激子转移到客体材料之前,激发能量的一部分失活(发光或热失活)(有公式(3)中的 Φ_{ET} 变小的倾向)。然而,在本发明的一个方式中,由于单重态激子迅速地形成激基复合物,所以可以抑制这种激发能量的失活。而且,可以认为由于激基复合物的激发寿命较长,所以有利于能量转移效率 Φ_{ET} 。因此,通过应用本发明的一个方式可以抑制主体材料的单重激发能的失活,这除了可以影响元件的效率之外还影响到元件的寿命,从而可以实现寿命长的发光元件。

[0154] 在本发明的一个方式中,还优选激基复合物的激发能量充分地转移到磷光化合物,并且基本上没有观察到来自激基复合物的发光。因此,优选通过激基复合物将能量转移到磷光化合物,以使该磷光化合物发射磷光。

[0155] 从上述能量转移的概念可知,在第一有机化合物和第二有机化合物中的至少一方为荧光化合物(即,容易产生从单重激发态的发光或热失活的化合物)时,本发明的一个方式很有效果。从而,优选第一有机化合物和第二有机化合物中的至少一方为荧光化合物。

[0156] 此外,在作为用于主体材料的有机化合物使用磷光化合物时,该有机化合物本身容易发光,而能量不容易转移到客体材料。在此情况下,该有机化合物若能高效地发光就好,但是由于用于主体材料的该有机化合物发生浓度猝灭的问题,所以难以实现高发光效率。因此,优选该有机化合物为荧光化合物,且通过上述结构转移能量。

[0157] 此外,在本发明的一个方式中,优选磷光化合物为有机金属配合物。

[0158] 以下详细说明在本发明的一个方式中利用的激基复合物。

[0159] <激基复合物>

[0160] 激基复合物(exciplex)通过激发态下的异种分子间的相互作用形成。一般已知激基复合物在具有相对深的LUMO能级的材料和具有相对浅的HOMO能级的材料之间容易形成。

[0161] 发光波长依赖于HOMO能级与LUMO能级之间的能量差。在能量差较大时发光波长变短,而在能量差较小时发光波长变长。

[0162] 在此,本发明的一个方式所应用的第一有机化合物与第二有机化合物的HOMO能级及LUMO能级不同。具体而言,能级按如下顺序由低而高:第一有机化合物的HOMO能级<第二有机化合物的HOMO能级<第一有机化合物的LUMO能级<第二有机化合物的LUMO能级(参照图17)。

[0163] 在使用上述两个有机化合物形成激基复合物时,激基复合物的LUMO能级来源于第一有机化合物,而HOMO能级来源于第二有机化合物(参照图17)。因此,激基复合物的能量差比第一有机化合物的能量差及第二有机化合物的能量差小。换言之,与第一有机化合物及第二有机化合物的各个发光波长相比,激基复合物的发光波长较长。

[0164] 本发明的一个方式所利用的激基复合物的形成过程大致划分为两个过程。

[0165] 《电致激基复合物(electroplex)》

[0166] 在本说明书中,术语“电致激基复合物”是指使用基态的第一有机化合物及基态的第二有机化合物直接形成激基复合物。

[0167] 如上所述,一般而言,在电子和空穴在主体材料中复合时,激发能量从激发态的主体材料转移到客体材料,从而使客体材料处于激发态而发光。

[0168] 在此,在激发能量从主体材料转移到客体材料之前,主体材料本身发光或激发能量转换为热能量,使得激发能量部分失活。尤其是,在主体材料处于单重激发态时,由于与处于三重激发态的情况相比激发寿命短,所以容易发生单重激发能的失活。激发能量的失活是导致发光元件的寿命降低的原因之一。

[0169] 但是,在本发明的一个方式中,由于使用具有载流子(阳离子或阴离子)的第一有机化合物及第二有机化合物形成电致激基复合物,所以可以抑制激发寿命短的单重态激子的形成。换言之,在不形成单重态激子的状态下存在直接形成激基复合物的过程。由此,还可以抑制上述单重激发能的失活。从而,可以实现寿命长的发光元件。

[0170] 例如,在第一有机化合物为具有电子俘获性的化合物,且第二有机化合物为具有空穴俘获性的化合物时,使用第一有机化合物的阴离子及第二有机化合物的阳离子直接形成电致激基复合物。以前没有如下概念,即:以上述方式抑制主体材料的单重激发态的发生,且将能量从电致激基复合物转移到客体材料而获得发光效率高的发光元件。此外,可以认为由于同样地抑制主体材料的三重激发态的发生,直接形成电致激基复合物,所以能量从该电致激基复合物转移到客体材料。该机理也是以前没有的。

[0171] 此外,与第一有机化合物及第二有机化合物的各个发光波长相比,所形成的电致激基复合物的发射光谱位于长波长一侧。

[0172] 电致激基复合物的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠大于第一有机化合物(或第二有机化合物)的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠。本发明的一个方式的发光元件由于利用电致激基复合物的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠而转移能量,所以能量转移效率较高。因此,本发明的一个方式可以实现外部量子效率高的发光元件。

[0173] 《通过激子形成激基复合物》

[0174] 作为另一个过程,可以考虑在第一有机化合物和第二有机化合物中的一方形成单重态激子之后,与基态的另一方相互作用而形成激基复合物的基本过程。与电致激基复合物不同,在此情况下,临时生成第一有机化合物或第二有机化合物的单重激发态,但是由于

该单重激发态迅速地变换为激基复合物,所以可以抑制单重激发能的失活。从而,可以抑制第一有机化合物或第二有机化合物的激发能量的失活。由此,本发明的一个方式可以实现寿命长的发光元件。此外,可以认为主体材料的三重激发态也迅速转换为激基复合物,能量从该激基复合物转移到客体材料。

[0175] 与第一有机化合物及第二有机化合物的各个发光波长相比,所形成的激基复合物的发射光谱位于长波长一侧。

[0176] 激基复合物的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠大于第一有机化合物(或第二有机化合物)的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠。本发明的一个方式的发光元件由于利用激基复合物的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠而转移能量,所以能量转移效率较高。因此,本发明的一个方式可以实现外部量子效率高的发光元件。

[0177] 例如,在第一有机化合物为具有电子俘获性的化合物,而第二有机化合物为具有空穴俘获性的化合物,这些化合物的HOMO能级的差异及LUMO能级的差异大时(具体而言,差异为0.3eV以上),电子选择性地注入第一有机化合物,且空穴选择性地注入第二有机化合物。在此情况下,可以认为与经过单重态激子形成激基复合物的过程相比,优先进行形成电致激基复合物的过程。

[0178] 本实施方式可以与其他实施方式适当地组合。

[0179] (实施方式2)

[0180] 在本实施方式中参照图16A至图16C说明本发明的一个方式的发光元件。

[0181] 图16A是示出在第一电极103与第二电极108之间具有EL层102的发光元件的图。图16A中的发光元件包括:在第一电极103上按顺序层叠的空穴注入层701、空穴传输层702、发光层703、电子传输层704、电子注入层705,以及设置在其上的第二电极108。

[0182] 第一电极103优选使用具有高功函数(具体的是4.0eV以上)的任意金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物等形成。具体而言,例如可以举出氧化铟-氧化锡(ITO: Indium Tin Oxide,氧化铟锡)、含有硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡、氧化铟-氧化锌(Indium Zinc Oxide:氧化铟锌)、含有氧化钨及氧化锌的氧化铟(IWZO)等。这些导电金属氧化物膜一般通过溅射法形成,但是,也可以使用溶胶-凝胶法等形成。例如,通过溅射法,使用在氧化铟中添加有1wt%至20wt%的氧化锌的靶材,可以形成氧化铟-氧化锌膜。此外,通过溅射法,使用在氧化铟中添加有0.5wt%至5wt%的氧化钨和0.1wt%至1wt%的氧化锌的靶材,可以形成IWZO膜。此外,可以举出石墨烯、金、铂、镍、钨、铬、钼、铁、钴、铜、钯或金属材料的氮化物(例如氮化钛)等。

[0183] 但是,在EL层102中,当与第一电极103接触地形成的层使用将后面所述的有机化合物和电子受体(acceptor)混合而构成的复合材料形成时,可以使用任意金属、合金、导电化合物以及它们的混合物等作为用于第一电极103的物质,而不用考虑功函数的大小。例如,也可以使用铝、银、含铝的合金(例如Al-Si)等。

[0184] 第一电极103例如可以通过溅射法或蒸镀法(包括真空蒸镀法)等形成。

[0185] 第二电极108优选使用具有低功函数(优选为3.8eV以下)的任意金属、合金、导电化合物以及它们的混合物等形成。具体而言,可以使用如下材料:属于元素周期表中第1族或第2族的元素,即碱金属诸如锂或铯等、碱土金属诸如钙或锶等、镁、包含上述金属的合金(例如,Mg-Ag、Al-Li)、稀土金属诸如铟、镱等、包含上述金属的合金、铝或银等。

[0186] 但是,当在EL层102中,在与第二电极108接触形成的层使用将后面所述的有机化合物和电子供体(donor)混合而形成的复合材料时,可以使用各种导电材料中的任一种,例如Al、Ag、ITO、含有硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡等,而不用考虑功函数的大小。

[0187] 另外,在形成第二电极108时可以使用真空蒸镀法或溅射法。此外,在使用银浆等的情况,可以采用涂覆法、喷墨法等。

[0188] EL层102至少具有发光层703。EL层102的一部分可以使用已知物质,且可以使用低分子类化合物和高分子类化合物中的任一个。另外,形成EL层102的物质不但包括仅由有机化合物构成的物质,而且还可以使用其一部分包括无机化合物的物质。

[0189] EL层102除了发光层703以外,如图16A所示那样,也包括以下各层的适当组合:具有高空穴注入性的物质的空穴注入层701、具有高空穴传输性的物质的空穴传输层702、具有高电子传输性的物质的电子传输层704以及具有高电子注入性的物质的电子注入层705等。

[0190] 空穴注入层701是包含具有高空穴注入性的物质的层。作为具有高空穴注入性的物质,可以使用金属氧化物,例如氧化钼、氧化钛、氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化锆、氧化钪、氧化钽、氧化银、氧化钨或氧化锰。此外,也可以使用酞菁类化合物,例如酞菁(缩写:H₂Pc)或酞菁铜(II)(缩写:CuPc)等。

[0191] 或者,可以使用如下低分子有机化合物的芳香胺化合物等,例如4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(缩写:TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺(缩写:MTDATA)、4,4'-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:DPAB)、4,4'-双(N-{4-[N'-(3-甲基苯基)-N'-苯基氨基]苯基}-N-苯基氨基)联苯(缩写:DNTPD)、1,3,5-三[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]苯(缩写:DPA3B)、3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(缩写:PCzPCA1)、3,6-双[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(缩写:PCzPCA2)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咔唑-3-基)氨基]-9-苯基咔唑(缩写:PCzPCN1)等。

[0192] 另外,可以使用高分子化合物(例如,低聚物、树枝状聚合物或聚合物),例如聚(N-乙基基咔唑)(缩写:PVK)、聚(4-乙基基三苯胺)(缩写:PVTPA)、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基氨基)苯基]苯基}-N'-苯基氨基)苯基]甲基丙烯酸酯(缩写:PTPDMA)、聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺](缩写:Poly-TPD),以及添加有酸的高分子化合物,例如聚(3,4-乙二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)或聚苯胺/聚(苯乙烯磺酸)(PAni/PSS)等。

[0193] 可以将有机化合物与电子受体(acceptor)混合形成的复合材料用于空穴注入层701。这种复合材料因为通过电子受体在有机化合物中产生空穴而具有优异的空穴注入性和空穴传输性。在此情况下,有机化合物优选在传输产生的空穴方面性能优异的材料(具有高空穴传输性的物质)。

[0194] 作为用于复合材料的有机化合物,可以使用各种化合物,诸如芳族胺化合物、咔唑衍生物、芳香烃和高分子化合物(例如,低聚物、树枝状聚合物或聚合物)。作为该复合材料的有机化合物优选使用具有高空穴传输性的有机化合物。具体而言,优选使用空穴迁移率为 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物质。注意,除上述物质之外,还可以使用空穴传输性高于电子传输性的任意物质。下面,举出可以用于复合材料的有机化合物的具体例子。

[0195] 作为可以用于该复合材料的有机化合物,例如可以是芳族胺化合物,例如TDATA、MTDATA、DPAB、DNTPD、DPA3B、PCzPCA1、PCzPCA2、PCzPCN1、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:NPB或 α -NPD)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(缩写:TPD)、4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(缩写:BPAFLP);以及咔唑衍生物,例如4,4'-二(N-咔唑基)联苯(缩写:CBP)、1,3,5-三[4-(N-咔唑基)苯基]苯(缩写:TCPB)、9-[4-(N-咔唑基)苯基]-10-苯基蒽(缩写:CzPA)、9-苯基-3-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(缩写:PCzPA)、1,4-双[4-(N-咔唑基)苯基]-2,3,5,6-四苯基苯。

[0196] 可以使用的有机化合物的其它例子是芳香烃化合物,例如2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(缩写:t-BuDNA)、2-叔丁基-9,10-二(1-萘基)蒽、9,10-双(3,5-二苯基苯基)蒽(缩写:DPPA)、2-叔丁基-9,10-双(4-苯基苯基)蒽(缩写:t-BuDBA)、9,10-二(2-萘基)蒽(缩写:DNA)、9,10-二苯基蒽(缩写:DPAnth)、2-叔丁基蒽(缩写:t-BuAnth)、9,10-双(4-甲基-1-萘基)蒽(缩写:DMNA)、9,10-双[2-(1-萘基)苯基]-2-叔丁基蒽、9,10-双[2-(1-萘基)苯基]蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(1-萘基)蒽。

[0197] 可以使用的有机化合物的其它例子是芳香烃化合物,例如2,3,6,7-四甲基-9,10-二(2-萘基)蒽、9,9'-联蒽、10,10'-二苯基-9,9'-联蒽、10,10'-双(2-苯基苯基)-9,9'-联蒽、10,10'-双[(2,3,4,5,6-五苯基)苯基]-9,9'-联蒽、蒽、并四苯、红荧烯、芘、2,5,8,11-四(叔丁基)芘、并五苯、晕苯、4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯(缩写:DPVBi)、9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽(缩写:DPVPA)等。

[0198] 此外,作为电子受体,可以举出7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(缩写:F₄-TCNQ)、氯醌等有机化合物,过渡金属氧化物,属于元素周期表第4族至第8族的金属的氧化物等。具体而言,优选使用氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰和氧化镱,因为这些金属氧化物具有高电子接受性。其中,尤其优选使用氧化钼,因为氧化钼在大气中稳定,吸湿性低,容易处理。

[0199] 可以使用上述高分子化合物例如PVK、PVTPA、PTPDMA或Poly-TPD以及上述电子受体形成复合材料,并将其用于空穴注入层701。

[0200] 空穴传输层702是包含具有高空穴传输性的物质的层。作为具有高空穴传输性的物质,可以使用芳族胺化合物,例如NPB、TPD、BPAFLP、4,4'-双[N-(9,9-二甲基芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:DFLDPBi)或4,4'-双[N-(螺环-9,9'-二芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:BSPB)等。在此所述的物质主要是其空穴迁移率为 10^{-6} cm²/Vs以上的物质。注意,除上述物质之外,可以使用空穴传输性高于电子传输性的任意物质。另外,包含具有高空穴传输性的物质的层不限于单层,还可以层叠两层以上的包含任一种上述物质的层。

[0201] 作为空穴传输层702,也可以使用CBP、CzPA、PCzPA等咔唑衍生物或t-BuDNA、DNA、DPAnth等蒽衍生物。

[0202] 作为空穴传输层702,也可以使用PVK、PVTPA、PTPDMA或Poly-TPD等高分子化合物。

[0203] 发光层703是包含发光物质的层。本实施方式的发光层703具有磷光化合物、第一有机化合物及第二有机化合物。磷光化合物是发光物质(客体材料)。在发光层703中,在第一有机化合物和第二有机化合物中,含量较多的化合物是主体材料。具体而言,可以参照实施方式1。

[0204] 作为磷光化合物,优选使用有机金属配合物,尤其优选使用铱配合物。此外,在考

考虑到上述福斯特机理的能量转移时,位于磷光化合物的最长波长一侧的吸收带的摩尔吸光系数优选为 $2000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上,尤其优选为 $5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。作为具有这样大的摩尔吸光系数的化合物,例如,可以举出双(3,5-二甲基-2-苯基吡嗪根)(二新戊酰基甲烷根)铱(III)(缩写:[Ir(mppr-Me)₂(dpm)])、(乙酰丙酮根)双(4,6-二苯基嘧啶根(diphenylpyrimidinato))铱(III)(缩写:[Ir(dppm)₂(acac)])、双(2,3,5-三苯基吡嗪根)(二新戊酰基甲烷根)铱(III)(缩写:[Ir(tppr)₂(dpm)])、(乙酰丙酮根)双(6-甲基-4-苯基嘧啶根(phenylpyrimidinato))铱(III)(缩写:[Ir(mppm)₂(acac)])、(乙酰丙酮根)双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(缩写:[Ir(tBuppm)₂(acac)])等。尤其是使用摩尔吸光系数达到 $5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上的材料如[Ir(dppm)₂(acac)]时,可以获得外部量子效率达到30%左右的发光元件。

[0205] 作为第一有机化合物及第二有机化合物,优选使用容易接受电子的化合物(典型的是杂芳族化合物)中的任一个和容易接受空穴的化合物(典型的是芳族胺化合物和咔唑化合物)中的任一个的化合物的组合,该容易接受电子的化合物例如可举出2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:2mDBTPDBq-II)、2-[4-(3,6-二苯基-9H-咔唑-9-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:2CzPDBq-III)、7-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:7mDBTPDBq-II)、6-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:6mDBTPDBq-II)、2-[4-(二苯并噻吩-4-基)苯基]-1-苯基-1H-苯并咪唑(缩写:DBTBIIm-II),而该容易接受空穴的化合物例如可举出4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:NPB或 α -NPD)、4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(缩写:PCBA1BP)、4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(缩写:PCBNBB)、4-(1-萘基)-4'-苯基三苯胺(缩写: α NBA1BP)、2,7-双[N-(二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]-螺环-9,9'-联芴(缩写:DPA2SF)、4,4',4''-三[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]三苯胺(缩写:1'-TNATA)、9-苯基-9H-3-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)咔唑(缩写:PCCP)等。通过采用上述结构,不但可以获得通过从激基复合物转移能量来提高发光效率及寿命的效果,而且还可以获得通过在发光层内调节空穴传输和电子传输的载流子平衡来提高发光效率及寿命的效果。但是,本发明不局限于这些化合物,只要该组合能够形成激基复合物即可。

[0206] 此外,激基复合物也可以在两层界面中形成。例如,层叠含第二有机化合物的层和含第一有机化合物的层时,在其界面附近形成激基复合物。可以将该两层用作本发明的一个方式中的发光层。在此情况下,磷光化合物添加到该界面附近即可。此外,磷光化合物添加到两层中的一方或双方即可。

[0207] 电子传输层704是包含具有高电子传输性的物质的层。作为高电子传输性的物质,可以举出金属配合物诸如Alq₃、三(4-甲基-8-羟基喹啉(quinolinolato))铝(缩写:Almq₃)、双(10-羟基苯并[h]羟基喹啉)铍(缩写:BeBq₂)、BA1q、Zn(BOX)₂、双[2-(2-羟基苯基)苯并噻唑]锌(缩写:Zn(BTZ)₂)等。此外,也可以使用杂芳族化合物例如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(缩写:PBD)、1,3-双[5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(缩写:OXD-7)、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(缩写:TAZ)、3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(缩写:p-EtTAZ)、红菲绕啉(缩写:BPhen)、浴铜灵(缩写:BCP)、4,4'-双(5-甲基苯并恶唑-2-基)二苯乙烯(缩写:BzOs)。此外,也可以使用高分子化合物例如聚(2,5-吡啶-二基)(缩写:PPy)、聚[(9,9-二己基芴-2,

7-二基)-共聚-(吡啶-3,5-二基)](缩写:PF-Py)、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(2,2'-联吡啶-6,6'-二基)](缩写:PF-BPy)。在此所述的物质主要是具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的电子迁移率的物质。注意,只要是其空穴传输性高于电子传输性,就可以使用上述物质之外的其他物质作为电子传输层。

[0208] 另外,电子传输层不限于单层,也可以是包含任意上述物质的两个以上的层的叠层。

[0209] 电子注入层705是包含具有高电子注入性的物质的层。电子注入层705可以使用碱金属、碱土金属及其化合物,例如锂、铯、钙、氟化锂、氟化铯、氟化钙和氧化锂;稀土金属化合物例如氟化铈以及上述用于电子传输层704的物质。

[0210] 或者,也可以将有机化合物与电子供体(donor)混合形成的复合材料用于电子注入层705。这种复合材料因为通过电子供体在有机化合物中产生电子而具有优异的电子注入性和电子传输性。在此情况下,有机化合物优选在传输产生的电子方面性能优异的材料。具体而言,例如,可以使用任一种上述构成电子传输层704的物质(如,金属配合物或杂芳族化合物等)。使用对有机化合物显示电子给予性的物质作为电子供体即可。具体而言,优选使用碱金属、碱土金属和稀土金属,例如锂、铯、镁、钙、铟和镱。此外,优选使用任一种碱金属氧化物或碱土金属氧化物,例如氧化锂、氧化钙和氧化钡等,以及路易斯碱如氧化镁或有机化合物如四硫富瓦烯(缩写:TTF)。

[0211] 注意,上述空穴注入层701、空穴传输层702、发光层703、电子传输层704和电子注入层705分别可以通过蒸镀法(包括真空蒸镀法)、喷墨法或涂覆法等形成。

[0212] 如图16B所示,在第一电极103和第二电极108之间也可以层叠多个EL层。在此情况下,优选在被层叠的第一EL层800和第二EL层801之间设置电荷发生层803。电荷发生层803可以使用上述复合材料来形成。另外,电荷发生层803还可以采用层叠包含复合材料的层和包含其他材料的层的叠层结构。在此情况下,作为包含其他材料的层,可以使用包含具有电子给予性的物质和具有高电子传输性的物质的层,由透明导电膜构成的层等。具有这种结构的发光元件不容易发生能量转移或猝灭等问题,并且,由于可以扩大材料的选择范围,容易得到兼有高发光效率和长寿命的发光元件。另外,容易得到从一EL层发磷光,并从另一EL层发荧光的发光元件。这种结构可以与上述EL层的结构组合而使用。

[0213] 另外,通过使每个EL层的发光颜色互不相同,可以使发光元件整体发射所需颜色的光。例如,在具有两个EL层的发光元件中,使第一EL层和第二EL层发射的光互补,因此作为整体发光元件可以得到发射白光的发光元件。这可以应用于具有三个以上的EL层的发光元件。

[0214] 如图16C所示,EL层102也可以在第一电极103和第二电极108之间具有空穴注入层701、空穴传输层702、发光层703、电子传输层704、电子注入缓冲层706、电子继电器层707以及接触于第二电极108的复合材料层708。

[0215] 通过设置接触于第二电极108的复合材料层708,尤其当使用溅射法形成第二电极108时,可以减轻EL层102所受到的损伤,所以是优选的。复合材料层708可以使用上述复合材料形成,所述复合材料中具有高空穴传输性的有机化合物包含受体物质。

[0216] 并且,通过设置电子注入缓冲层706,可以削弱复合材料层708与电子传输层704之间的注入壁垒,从而可以将产生在复合材料层708的电子容易注入到电子传输层704。

[0217] 作为电子注入缓冲层706,可以使用如下具有高电子注入性的物质:碱金属;碱土金属;稀土金属及其化合物(例如碱金属化合物(包括氧化锂等氧化物、卤化物、碳酸锂或碳酸铯等碳酸盐)、碱土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐)、或稀土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐))。

[0218] 当电子注入缓冲层706包含具有高电子传输性的物质和供体物质时,优选添加所述供体物质以使供体物质相对于具有高电子传输性的物质的质量比为0.001:1至0.1:1。另外,作为供体物质,可以使用如下物质:有机化合物例如四硫萘并萘(tetrathianaphthacene)(缩写:TTN)、二茂镍或十甲基二茂镍,以及碱金属、碱土金属、稀土金属及其化合物(例如碱金属化合物(包括氧化锂等氧化物、卤化物、碳酸锂或碳酸铯等碳酸盐)、碱土金属化合物(包括氧化物、卤化物和碳酸盐)、稀土金属化合物(包括氧化物、卤化物和碳酸盐))。另外,作为具有高电子传输性的物质,可以使用与上述电子传输层704同样的材料来形成。

[0219] 再者,优选在电子注入缓冲层706和复合材料层708之间形成电子继电层707。电子继电层707并不是必须要设置的,但是通过设置具有高电子传输性的电子继电层707,可以将电子迅速传输到电子注入缓冲层706。

[0220] 在复合材料层708和电子注入缓冲层706之间夹持电子继电层707的结构是复合材料层708所包含的受体物质和电子注入缓冲层706所包含的供体物质彼此不容易相互作用,并且不容易互相影响各自的功能的结构。因而,可以防止驱动电压增高。

[0221] 电子继电层707包含具有高电子传输性的物质,并且将该具有高电子传输性的物质的LUMO能级设定为位于复合材料层708所包含的受体物质的LUMO能级与电子传输层704所包含的具有高电子传输性的物质的LUMO能级之间。另外,当电子继电层707包含供体物质时,将该供体物质的供体能级也设定为位于复合材料层708所包含的受体物质的LUMO能级与电子传输层704所包含的具有高电子传输性物质的LUMO能级之间。至于能级的具体数值,优选电子继电层707所包含的具有高电子传输性的物质的LUMO能级为大于或等于-5.0eV,更优选大于或等于-5.0eV且小于或等于-3.0eV。

[0222] 作为电子继电层707所包含的具有高电子传输性的物质,优选使用酞菁类的材料或具有金属-氧键和芳香配体的金属配合物。

[0223] 作为电子继电层707所包含的酞菁类材料,具体而言,优选使用如下物质中的任一种:CuPc;SnPc(Phthalocyanine tin(II)complex:酞菁锡(II)配合物);ZnPc(Phthalocyanine zinc complex:酞菁锌配合物);CoPc(Cobalt(II)phthalocyanine, β -form:酞菁钴(II), β 型);FePc(Phthalocyanine Iron:酞菁铁)以及PhO-VOPc(Vanadyl2,9,16,23-tetraphenoxy-29H,31H-phthalocyanine:2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁氧钒)。

[0224] 作为电子继电层707所包含的具有金属-氧键和芳香配体的金属配合物,优选使用具有金属-氧的双键的金属配合物。由于金属-氧的双键具有受体性(容易接受电子的性质),因此电子的移动(授受)变得更加容易。并且,可以认为具有金属-氧的双键的金属配合物是稳定的。因而,通过使用具有金属-氧的双键的金属配合物,可以使发光元件以低电压进行更稳定的驱动。

[0225] 作为具有金属-氧键和芳香配体的金属配合物,优选使用酞菁类材料。具体而言,

优选使用VOPc(Vanadyl phthalocyanine:钒氧酞菁)、SnOPc(Phthalocyanine tin(IV) oxide complex:酞菁氧化锡(IV)配合物)以及TiOPc(Phthalocyanine titanium oxide complex:酞菁氧化钛配合物)中的任一种,这是因为在分子结构上金属-氧的双键容易与其他分子相互作用并且受性高。

[0226] 另外,作为上述酞菁类材料,优选使用具有苯氧基的酞菁类材料。具体而言,优选使用PhO-VOPc等具有苯氧基的酞菁衍生物。具有苯氧基的酞菁衍生物可以溶解于溶剂。因此,具有形成发光元件时容易处理以及容易维修用于成膜的装置的优点。

[0227] 电子继电层707还可以包含给体物质。作为给体物质,可以使用如下物质:有机化合物如四硫萘并萘(tetrathianaphthacene)(缩写:TTN)、二茂镍或十甲基二茂镍,以及碱金属、碱土金属、稀土金属及其化合物(例如碱金属化合物(包括氧化锂等氧化物、卤化物、碳酸锂或碳酸铯等碳酸盐)、碱土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐)、和稀土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐))。将这些给体物质包含在电子继电层707中时,电子容易移动,能够以更低的电压驱动发光元件。

[0228] 当使给体物质包含在电子继电层707中时,作为具有高电子传输性的物质,除了上述物质以外还可以使用其LUMO能级高于包含在复合材料层708中的受体物质的受体能级的物质。具体地,优选使用LUMO能级在-5.0eV以上,更优选在-5.0eV以上且-3.0eV以下的物质。作为这种物质,例如可以举出茈萘衍生物、含氮稠环芳香化合物等。另外,因为含氮稠环芳香化合物具有高稳定性,所以优选用于电子继电层707。

[0229] 作为茈萘衍生物的具体例子,可以举出如下物质:3,4,9,10-茈萘四羧酸二酐(缩写:PTCDA);3,4,9,10-茈萘四羧酸双苯并咪唑(缩写:PTCBI);N,N'-二辛基-3,4,9,10-茈萘四羧酸二酰亚胺(缩写:PTCDI-C8H);N,N'-二己基-3,4,9,10-茈萘四羧酸二酰亚胺(缩写:Hex PTC)等。

[0230] 作为含氮稠环芳香化合物的具体例子,可以举出如下物质:吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二甲腈(缩写:PPDN)、2,3,6,7,10,11-六氰-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(缩写:HAT(CN)₆);2,3-二苯基吡啶并[2,3-b]吡嗪(缩写:2PYPR);2,3-双(4-氟苯基)吡啶并[2,3-b]吡嗪(缩写:F2PYPR)等。

[0231] 除了上述物质以外,还可以使用如下物质:7,7,8,8-四氰基对醌二甲烷(缩写:TCNQ);1,4,5,8-萘四羧酸二酐(缩写:NTCDA)、全氟并五苯(perfluoropentacene);十六氟代酞菁铜(缩写:F₁₆CuPc);N,N'-双(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟代辛基)-1,4,5,8-萘四羧酸二酰亚胺(缩写:NTCDI-C8F);3',4'-二丁基-5,5''-双(二氰基亚甲基)-5,5''-二氢-2,2':5',2''-三嗪吩(缩写:DCMT)、亚甲基富勒烯(例如,[6,6]-苯基C₆₁丁酸甲酯)等。

[0232] 另外,当使电子继电层707包含给体物质时,可以通过例如对具有高电子传输性的物质和给体物质进行共蒸镀的方法来形成电子继电层707。

[0233] 空穴注入层701、空穴传输层702、发光层703以及电子传输层704分别可以使用上述材料形成。

[0234] 通过上述步骤,可以制造本实施方式的EL层102。

[0235] 在上述发光元件中,因在第一电极103和第二电极108之间产生的电位差,而电流流过,并因在EL层102中空穴和电子复合而发光。而且,该发光穿过第一电极103和第二电极

108中的任一方或双方被取出到外部。因此,第一电极103和第二电极108中的任一方或双方成为具有对可见光的透光性的电极。

[0236] 另外,设置在第一电极103和第二电极108之间的层的结构不局限于上述结构。也可以采用不同于上述的结构,只要在远离第一电极103和第二电极108的部分中具有空穴和电子复合的发光区,以防止发光区接近金属而产生的猝灭即可。

[0237] 也就是说,对层的叠层结构没有特别限制。可以将包含具有高电子传输性的物质、具有高空穴传输性的物质、具有高电子注入性的物质、具有高空穴注入性的物质、双极性物质(具有高电子传输性和高空穴传输性的物质)或者空穴阻挡材料等的层与发光层自由组合。

[0238] 通过使用本实施方式所示的发光元件,可以制造被动矩阵型发光装置或由晶体管控制发光元件的驱动的主动矩阵型发光装置。此外,可以将该发光装置应用于电子设备或照明装置等。

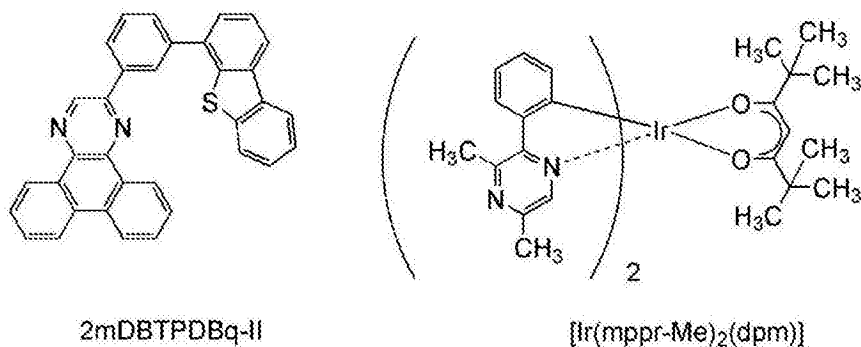
[0239] 如上所述,可以制造本发明的一个方式的发光元件。

[0240] 本实施方式可以与任意其他实施方式适当地组合。

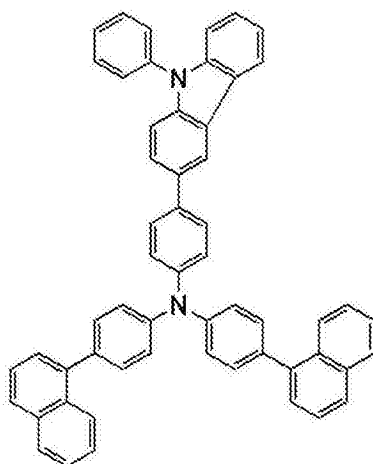
[0241] [实施例1]

[0242] 在本实施例中,参照图1A和图1B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0243] 在本实施例中使用的磷光化合物是双(3,5-二甲基-2-苯基吡嗪根)(二新戊酰基甲烷根)铱(III)(缩写:[Ir(mppr-Me)₂(dpm)])。在本实施例中使用的第一有机化合物是2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:2mDBTPDBq-II)。在本实施例中使用的第二有机化合物是4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吖唑-3-基)三苯胺(缩写:PCBNBB)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。



[0244]



PCBNBB

[0245] <吸收光谱>

[0246] 图1A和图1B示出作为磷光化合物的 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中,使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社(JASCO Corporation)制造的V550型),将二氯甲烷溶液(0.093mmol/L)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0247] <发射光谱>

[0248] 图1A和图1B还示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱1)、作为第二有机化合物的PCBNBB的薄膜的发射光谱(发射光谱2)以及2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱3)。在图1A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图1B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0249] 从图1A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 在520nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0250] 与发射光谱1、2相比,发射光谱3的峰值位于长波长(低能量)一侧。而且,发射光谱3的峰值与发射光谱1、2的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。从图1A和图1B可知,与吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带的重叠最大的发射光谱是发射光谱3。具体而言,吸收光谱中的该吸收带的峰值(520nm附近的肩峰)与发射光谱3的峰值之间的差异为0.04eV。

[0251] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的发射光谱的峰值位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和PCBNBB,形成激基复合物。

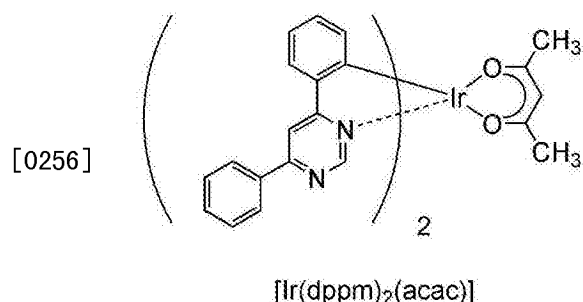
[0252] 发现该混合材料的发射光谱与 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的吸收光谱中的可认为对发

光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于使用2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0253] [实施例2]

[0254] 在本实施例中,参照图2A和图2B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0255] 在本实施例中使用的磷光化合物是(乙酰丙酮根)双(4,6-二苯基嘧啶根)铱(III)(缩写: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)。在本实施例中使用的第一有机化合物是2mDBTPDBq-II。在本实施例中使用的第二有机化合物是PCBNBB。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在实施例1中使用的材料的化学式。



[0257] <吸收光谱>

[0258] 图2A和图2B示出作为磷光化合物的 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中,使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),将二氯甲烷溶液(0.093mmol/L)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0259] <发射光谱>

[0260] 此外,图2A和图2B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱4)、作为第二有机化合物的PCBNBB的薄膜的发射光谱(发射光谱5)以及2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱6)。在图2A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图2B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0261] 从图2A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 在520nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0262] 与发射光谱4、5相比,发射光谱6的峰值位于长波长(低能量)一侧。而且,发射光谱6的峰值与发射光谱4、5的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。从图2A和图2B可知,与吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带的重叠最大的发射光谱是发射光谱6。具体而言,吸收光谱中的该吸收带的峰值(515nm)与发射光谱6的峰值之间的差异为0.02eV。

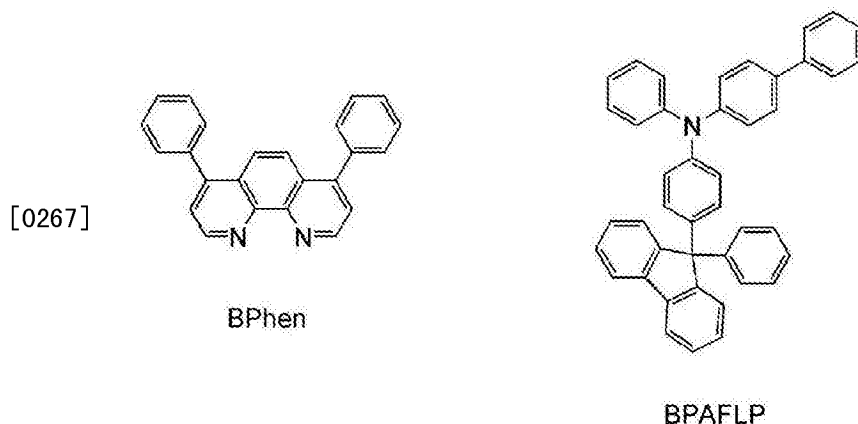
[0263] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的发射光谱的峰值位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和PCBNBB,形成激基复合物。

[0264] 发现该混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于包含2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的

重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0265] [实施例3]

[0266] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0268] 以下示出本实施例的发光元件1及对比发光元件2的制造方法。

[0269] (发光元件1)

[0270] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成含氧化硅的氧化锡铟(ITSO)膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。另外,将其厚度设定为110nm,且将其电极面积设定为2mm×2mm。

[0271] 接着,作为在衬底1100上形成发光元件的预处理,在用水洗涤衬底表面并在200℃下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0272] 然后,将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4} Pa左右的真空蒸镀装置中,并在真空蒸镀装置的加热室中,以 170°C 进行30分钟的真空焙烧之后,对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0273] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上,并将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4} Pa左右,然后在第一电极1101上共蒸镀4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(缩写:BPAFLP)和氧化钼(VI),从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm,将BPAFLP与氧化钼的重量比调节为4:2(=BPAFLP:氧化钼)。

[0274] 接着,在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP,来形成空穴传输层1112。

[0275] 再者,共蒸镀2mDBTPDBq-II、PCBNBB和 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$,在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、PCBNBB、 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。

[0276] 接着,在发光层1113上形成厚度为10nm的2mDBTPDBq-II膜,来形成第一电子传输层1114a。

[0277] 接着,在第一电子传输层1114a上形成厚度为20nm的红菲绕啉(缩写:BPhen)膜,来形成第二电子传输层1114b。

[0278] 然后,在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的氟化锂(LiF)膜,来形成电子注入层1115。

[0279] 最后,通过蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,而制造本实施例的发光元件1。

[0280] (对比发光元件2)

[0281] 对比发光元件2的发光层1113通过共蒸镀2mDBTPDBq-II和 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 来形成。在此,将2mDBTPDBq-II和 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为1:0.05(=2mDBTPDBq-II: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。除了发光层1113之外,采用与发光元件1同样的方式制造。

[0282] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0283] 表1示出通过上述步骤获得的发光元件1及对比发光元件2的元件结构。

[0284] [表1]

[0285]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件1	ITO 110 nm	BPAFLP:MeO x (=4.2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBNBB $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.80:2.0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 25 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
对比发光元件2	ITO 110 nm	BPAFLP:MeO x (=4.2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=1.0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 25 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0286] 在氮气气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件1及对比发光元件2进行密封,然后对这些发光元件的工作特性进行测量。注意在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0287] 图3示出发光元件1及对比发光元件2的电流密度-亮度特性。在图3中,横轴表示电流密度(mA/cm^2),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。另外,图4示出电压-亮度特性。在图4中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图5示出亮度-电流效率特性。在图5中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图6示出亮度-外部量子效率特性。在图6中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0288] 此外,表2示出发光元件1及对比发光元件2在亮度大约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压(V)、电流密度(mA/cm^2)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0289] [表2]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm^2)	色坐标 (x, y)	亮度 (cd/m^2)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率(%)
发光元件1	3.0	1.8	(0.56, 0.44)	1200	64	67	24
对比发光元件2	3.1	2.1	(0.55, 0.44)	960	45	48	17

[0291] 图7示出在发光元件1及对比发光元件2中使0.1mA的电流流过时的发射光谱。在图7中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表2所示那样, $1200\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度下的发光元件1的CIE色坐标为(x,y)=(0.56,0.44), $960\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度下的对比发光元件2的CIE色坐标为(x,y)=(0.55,0.44)。从上述结果可知,发光元件1和对比发光元件2显示来源于 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的橙色光。

[0292] 从表2及图3至图6可知,发光元件1的电流效率、功率效率、外部量子效率对比发

光元件2高。

[0293] 在本实施例的发光元件1中,将实施例1所示的2mDBTPDBq-II、PCBNBB及 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 用于发光层。从实施例1可知,与2mDBTPDBq-II或PCBNBB单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的吸收光谱的重叠大。本实施例的发光元件1由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,因此与对比发光元件2相比外部量子效率高。

[0294] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

[0295] 接着,进行发光元件1及对比发光元件2的可靠性测试。图8示出可靠性测试的结果。在图8中,纵轴表示以初始亮度为100%的情况下的归一化亮度(%),而横轴表示元件的驱动时间(h)。

[0296] 在可靠性测试中,将初始亮度设定为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,并且在电流密度恒定的条件下驱动发光元件1及对比发光元件2。

[0297] 对比发光元件2的120小时后的亮度为初始亮度的58%。发光元件1的630小时后的亮度为初始亮度的65%。从上述结果可知,发光元件1的寿命对比发光元件2长。

[0298] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现可靠性高的元件。

[0299] [实施例4]

[0300] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。由于在本实施例中使用的材料是在上述实施例中使用的材料,所以省略化学式。

[0301] 以下示出本实施例的发光元件3的制造方法。

[0302] (发光元件3)

[0303] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITO膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。另外,将其厚度设定为110nm,且将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0304] 接着,作为在衬底1100上形成发光元件的预处理,在用水洗涤衬底表面并在 200°C 下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0305] 然后,在将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,并在真空蒸镀装置的加热室中,以 170°C 进行30分钟的真空焙烧之后,对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0306] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上,将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4}Pa 左右,然后在第一电极1101上共蒸镀BPAFLP和氧化钼(VI),从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm,将BPAFLP与氧化钼的重量比调节为4:2(=BPAFLP:氧化钼)。

[0307] 接着,在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP膜,来形成空穴传输层1112。

[0308] 再者,共蒸镀2mDBTPDBq-II、PCBNBB和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、PCBNBB、 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。

[0309] 接着,在发光层1113上形成厚度为10nm的2mDBTPDBq-II膜,来形成第一电子传输层1114a。

[0310] 接着,在第一电子传输层1114a上形成厚度为20nm的BPhen膜,来形成第二电子传

输层1114b。

[0311] 然后,在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的LiF膜,来形成电子注入层1115。

[0312] 最后,蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,从而制造本实施例的发光元件3。

[0313] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0314] 表3示出通过上述步骤获得的发光元件3的元件结构。

[0315] [表3]

[0316]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件3	ITO 115 nm	BPAFLP-MeC ₆ (=4.2) 40 nm	BPAFLP 25 nm	2mDBTPDBq-II/PCBNBB-Ir(dppm) ₂ (acac) (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0317] 在氮气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件3进行密封,然后对该发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0318] 图9示出发光元件3的电流密度-亮度特性。在图9中,横轴表示电流密度(mA/cm²),而纵轴表示亮度(cd/m²)。图10示出电压-亮度特性。在图10中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m²)。图11示出亮度-电流效率特性。在图11中,横轴表示亮度(cd/m²),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图12示出亮度-外部量子效率特性。在图12中,横轴表示亮度(cd/m²),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0319] 此外,表4示出发光元件3在亮度1100cd/m²时的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0320] [表4]

[0321]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	色坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子效率 (%)
发光元件3	2.9	1.5	(0.54, 0.46)	77	83	28

[0322] 图13示出向发光元件3施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图13中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表4所示那样,1100cd/m²的亮度下的发光元件3的CIE色坐标为(x,y)=(0.54,0.46)。从上述结果可知,发光元件3显示来源于[Ir(dppm)₂(acac)]的橙色光。

[0323] 从表4及图9至图12可知,发光元件3的电流效率、功率效率、外部量子效率分别较高。尤其是,1100cd/m²的亮度时发光元件3的外部量子效率极高,即28%。如上所述那样,外部量子效率的上限被认为25%左右。然而,这次结果超过该限度。

[0324] 在本实施例的发光元件中,将实施例2所示的2mDBTPDBq-II、PCBNBB及[Ir(dppm)₂(acac)]用于发光层。从实施例2可知,与2mDBTPDBq-II或PCBNBB单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与[Ir(dppm)₂

(acac)]的吸收光谱的重叠较大。本实施例的发光元件由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,可以获得从未实现过的高外部量子效率。

[0325] 实施例2的结果显示,在用于发光元件3的客体材料的吸收光谱的最长波长一侧的吸收带上峰值离发射光谱的峰值近,且该峰值的摩尔吸光系数较大($>5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)。从上述结果可知,发光元件3具有极高的能量转移效率,因此具有从未实现过的高外部量子效率。

[0326] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

[0327] 接着,进行发光元件3的可靠性测试。图14示出可靠性测试的结果。在图14中,纵轴表示以初始亮度为100%的情况下的归一化亮度(%),而横轴表示元件的驱动时间(h)。

[0328] 在可靠性测试中,将初始亮度设定为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,并且在电流密度恒定的条件下驱动发光元件3。

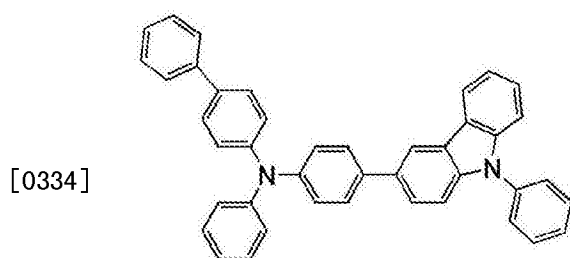
[0329] 发光元件3在驱动320小时后保持初始亮度的92%。

[0330] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现可靠性高的元件。

[0331] [实施例5]

[0332] 在本实施例中,参照图18A和图18B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0333] 在本实施例中使用的磷光化合物是 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 。在本实施例中使用的第一有机化合物是2mDBTPDBq-II。在本实施例中使用的第二有机化合物是4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(缩写:PCBA1BP)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



PCBA1BP

[0335] <吸收光谱>

[0336] 图18A和图18B示出作为磷光化合物的 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),将二氯甲烷溶液($0.093\text{mmol}/\text{L}$)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0337] <发射光谱>

[0338] 此外,图18A和图18B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱7)、作为第二有机化合物的PCBA1BP的薄膜的发射光谱(发射光谱8)以及2mDBTPDBq-II和PCBA1BP的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱9)。在图18A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图18B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0339] 从图18A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 在520nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0340] 与发射光谱7、8相比, 发射光谱9的峰值位于长波长(低能量)一侧。而且, 发射光谱9的峰值与发射光谱7、8的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。从图18A和图18B可知, 与吸收光谱的对发光贡献很大的吸收带的重叠最大的发射光谱是发射光谱9。具体而言, 吸收光谱中的该吸收带的峰值(515nm)与发射光谱9的峰值之间的差异为0.02eV。

[0341] 与单体的发射光谱相比, 2mDBTPDBq-II和PCBA1BP的混合材料的发射光谱的峰值位于长波长(低能量)一侧。从此可知, 通过混合2mDBTPDBq-II和PCBA1BP, 形成激基复合物。

[0342] 该混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此, 由于使用2mDBTPDBq-II和PCBA1BP的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量, 所以能量转移效率高。从而表明可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0343] [实施例6]

[0344] 在本实施例中, 参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。由于在本实施例中使用的材料是在上述实施例中使用的材料, 所以省略化学式。

[0345] 以下示出本实施例的发光元件4的制造方法。

[0346] (发光元件4)

[0347] 首先, 在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITSO膜, 由此形成用作阳极的第一电极1101。另外, 将其厚度设定为110nm, 且将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0348] 接着, 作为为了在衬底1100上形成发光元件的预处理, 在用水洗涤衬底表面并在 200°C 下进行焙烧1小时之后, 进行UV臭氧处理370秒。

[0349] 然后, 将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中, 并在真空蒸镀装置的加热室中, 以 170°C 进行30分钟的真空焙烧, 接着对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0350] 接着, 以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上, 并将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4}Pa 左右, 然后在第一电极1101上共蒸镀BPAFLP和氧化钼(VI), 从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm, 将BPAFLP与氧化钼的重量比调节为4:2(=BPAFLP:氧化钼)。

[0351] 接着, 在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP膜, 来形成空穴传输层1112。

[0352] 再者, 共蒸镀2mDBTPDBq-II、PCBA1BP和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此, 将2mDBTPDBq-II、PCBA1BP、 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.1(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。

[0353] 接着, 在发光层1113上形成厚度为15nm的2mDBTPDBq-II膜, 来形成第一电子传输层1114a。

[0354] 接着, 在第一电子传输层1114a上形成厚度为15nm的BPhen膜, 来形成第二电子传输层1114b。

[0355] 然后, 在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的LiF膜, 来形成电子注入层1115。

[0356] 最后,蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,从而制造本实施例的发光元件4。

[0357] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0358] 表5示出通过上述步骤获得的发光元件4的元件结构。

[0359] [表5]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
[0360] 发光元件4	ITO 110 nm	BPAFLP:PMoO ₃ (=4.2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-IPCA1BP:[Ir(dppm) ₂ (acac) ₃] (=0.8:0.2:0.1) 40 nm	2mDBTPDBq-IP 15 nm	BPhen 15 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0361] 在氮气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件4进行密封,然后对该发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0362] 图19示出发光元件4的电流密度-亮度特性。在图19中,横轴表示电流密度(mA/cm²),而纵轴表示亮度(cd/m²)。图20示出电压-亮度特性。在图20中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m²)。图21示出亮度-电流效率特性。在图21中,横轴表示亮度(cd/m²),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图22示出亮度-外部量子效率特性。在图22中,横轴表示亮度(cd/m²),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0363] 此外,表6示出发光元件4在亮度1100cd/m²时的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0364] [表6]

[0365]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	色坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率 (%)
发光元件4	3.0	1.4	(0.57, 0.43)	76	70	31

[0366] 图23示出向发光元件4施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图23中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表6所示那样,1100cd/m²的亮度下的发光元件4的CIE色坐标为(x,y)=(0.57,0.43)。从上述结果可知,发光元件4显示来源于[Ir(dppm)₂(acac)]的橙色光。

[0367] 从表6及图19至图22可知,发光元件4的电流效率、功率效率、外部量子效率分别较高。尤其是,1100cd/m²的亮度时发光元件4的外部量子效率极高,即31%。如上所述那样,外部量子效率的上限被认为25%左右。然而,这次结果超过该限度。

[0368] 在本实施例的发光元件中,将实施例5所示的2mDBTPDBq-IP、PCA1BP及[Ir(dppm)₂(acac)]用于发光层。从实施例5可知,与2mDBTPDBq-IP或PCA1BP单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-IP和PCA1BP的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与[Ir(dppm)₂(acac)]的吸收光谱的重叠较大。本实施例的发光元件由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,可以获得从未实现过的高外部量子效率。

[0369] 在实施例5的结果中,在用于发光元件4的客体材料的吸收光谱的最长波长一侧的

吸收带上峰值离发射光谱的峰值近,且峰值的摩尔吸光系数较大($>5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)。从上述结果可知,发光元件4由于能量转移效率尤其高,所以具有从未实现过的高外部量子效率。

[0370] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

[0371] 接着,进行发光元件4的可靠性测试。图24示出可靠性测试的结果。在图24中,纵轴表示以初始亮度为100%的情况下的归一化亮度(%),而横轴表示元件的驱动时间(h)。

[0372] 在可靠性测试中,将初始亮度设定为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,并且在电流密度恒定的条件下驱动发光元件4。

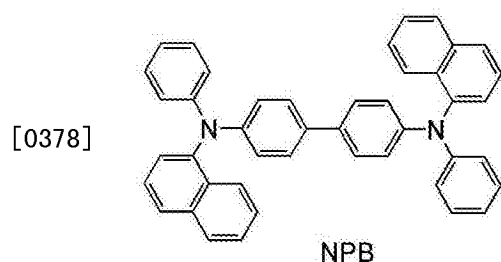
[0373] 发光元件4在驱动170小时后保持初始亮度的95%。

[0374] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现可靠性高的元件。

[0375] [实施例7]

[0376] 在本实施例中,参照图26A和图26B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0377] 在本实施例中使用的磷光化合物是 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 。在本实施例中使用的第一有机化合物是2mDBTPDBq-II。在本实施例中使用的第二有机化合物是4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:NPB)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0379] <吸收光谱>

[0380] 图26A和图26B示出作为磷光化合物的 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),将二氯甲烷溶液($0.093\text{mmol}/\text{L}$)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0381] <发射光谱>

[0382] 此外,图26A和图26B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱10)以及2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱11)。在图26A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图26B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0383] 从图26A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 在520nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0384] 与发射光谱10相比,发射光谱11的峰值位于长波长(低能量)一侧。而且,发射光谱11的峰值与发射光谱10的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。此外,已知作为第二有机化合物的NPB的发射光谱的峰值位于430nm附近。由此,与NPB的发射光谱相比,发射光谱11的峰值位于长波长(低能量)一侧。而且,发射光谱11的峰值与NPB的发射光谱的峰值相比位

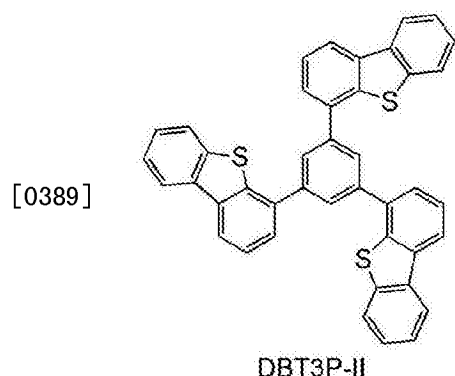
于离该吸收带更近的位置。从上述结果可知,与吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带重叠最大的发射光谱是发射光谱11。具体而言,吸收光谱中的该吸收带的峰值(515nm)与发射光谱11的峰值之间的差异为0.09eV。

[0385] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的发射光谱的峰值位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和NPB,形成激基复合物。

[0386] 该混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于使用2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0387] [实施例8]

[0388] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0390] 以下示出本实施例的发光元件5及对比发光元件6的制造方法。

[0391] (发光元件5)

[0392] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITSO膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。另外,将其厚度设定为110nm,且将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0393] 接着,作为为了在衬底1100上形成发光元件的预处理,在用水洗涤衬底表面并在 200°C 下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0394] 然后,将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,并在真空蒸镀装置的加热室中,以 170°C 进行30分钟的真空焙烧,接着对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0395] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上,并将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4}Pa 左右,然后在第一电极1101上共蒸镀4,4',4''-(1,3,5-苯三基)三(二苯并噻吩)(缩写:DBT3P-II)和氧化钼(VI),从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm,将DBT3P-II与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0396] 接着,在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP膜,来形成空穴传输层1112。

[0397] 再者,共蒸镀2mDBTPDBq-II、NPB和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、NPB、 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:NPB: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。

[0398] 接着,在发光层1113上形成厚度为10nm的2mDBTPDBq-II膜,来形成第一电子传输

层1114a。

[0399] 接着,在第一电子传输层1114a上形成厚度为20nm的BPhen膜,来形成第二电子传输层1114b。

[0400] 然后,在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的LiF膜,来形成电子注入层1115。

[0401] 最后,蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,从而制造本实施例的发光元件5。

[0402] (对比发光元件6)

[0403] 对比发光元件6的发光层1113通过共蒸镀2mDBTPDBq-II和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 来形成。在此,将2mDBTPDBq-II和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为1:0.05(=2mDBTPDBq-II: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。除了发光层1113之外,采用与发光元件5同样的方式制造。

[0404] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0405] 表7示出通过上述步骤获得的发光元件5及对比发光元件6的元件结构。

[0406] [表7]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
[0407] 发光元件5	ITO 110 nm	DBTP-BMoQ (=A2) 40 nm	SPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-BNPS- $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (=0.80:2.00) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
对比发光元件6	ITO 110 nm	DBTP-BMoQ (=A2) 40 nm	SPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II- $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (=1.00) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0408] 在氮气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件5及对比发光元件6进行密封,然后对这些发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0409] 图27示出发光元件5及对比发光元件6的电流密度-亮度特性。在图27中,横轴表示电流密度(mA/cm^2),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图28示出电压-亮度特性。在图28中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图29示出亮度-电流效率特性。在图29中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图30示出亮度-外部量子效率特性。在图30中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0410] 此外,表8示出发光元件5及对比发光元件6在亮度大约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压(V)、电流密度(mA/cm^2)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0411] [表8]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm^2)	色坐标 (x, y)	亮度 (cd/m^2)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率(%)
[0412] 发光元件5	2.9	1.5	(0.57, 0.43)	1100	75	81	29
对比发光元件6	2.9	1.3	(0.56, 0.44)	830	65	71	24

[0413] 图31示出对发光元件5及对比发光元件6施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图31中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表8所示那样, $1100\text{cd}/\text{m}^2$

的亮度下的发光元件5的CIE色坐标为 $(x, y) = (0.57, 0.43)$, 830 cd/m^2 的亮度下的对比发光元件6的CIE色坐标为 $(x, y) = (0.56, 0.44)$ 。从上述结果可知, 发光元件5和对比发光元件6显示来源于 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的橙色光。

[0414] 从表8及图27至图30可知, 发光元件5的电流效率、功率效率、外部量子效率对比发光元件6高。

[0415] 在发光元件5中, 将实施例7所示的2mDBTPDBq-II、NPB及 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 用于发光层。从实施例7可知, 与2mDBTPDBq-II单体的发射光谱相比, 2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光谱中的对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。发光元件5由于利用该重叠进行能量转移, 所以可以认为能量转移效率高, 因此与对比发光元件6相比, 外部量子效率高。

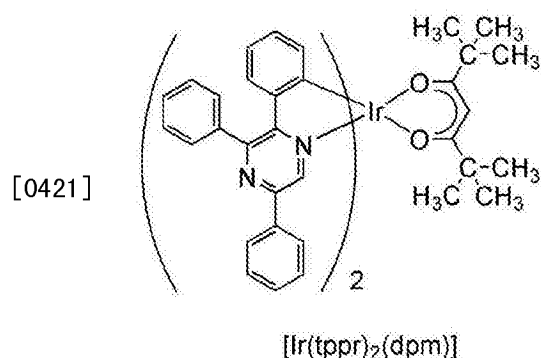
[0416] 在实施例7的结果中, 在用于发光元件5的磷光化合物的吸收光谱的最长波长一侧的吸收带上峰值离发射光谱的峰值近, 且峰值的摩尔吸光系数较大($>5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。从上述结果可知, 发光元件5由于能量转移效率尤其高, 所以具有从未实现过的高外部量子效率。

[0417] 从上述结果可知, 通过应用本发明的一个方式, 可以实现外部量子效率高的元件。

[0418] [实施例9]

[0419] 在本实施例中, 参照图32A和图32B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0420] 在本实施例中使用的磷光化合物是双(2,3,5-三苯基吡嗪根)(二新戊酰基甲烷根)铱(III)(缩写: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)。在本实施例中使用的第一有机化合物是2mDBTPDBq-II。在本实施例中使用的第二有机化合物是NPB。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外, 省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0422] <吸收光谱>

[0423] 图32A和图32B示出作为磷光化合物的 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下, 简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型), 将二氯甲烷溶液(0.094 mmol/L)放在石英皿中, 并在室温下进行测量。

[0424] <发射光谱>

[0425] 此外, 图32A和图32B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱12)以及2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱13)。在图32A中, 横轴表示波长(nm), 而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

在图32B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0426] 从图32A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 在530nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0427] 与发射光谱12相比,发射光谱13的峰值位于长波长(低能量)一侧。而且,发射光谱13的峰值与发射光谱12的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。已知作为第二有机化合物的NPB的发射光谱的峰值位于430nm附近。由此,与NPB的发射光谱相比,发射光谱13的峰值位于长波长(低能量)一侧。而且,发射光谱13的峰值与NPB的发射光谱的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。从上述结果可知,与吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带重叠最大的发射光谱是发射光谱13。具体而言,吸收光谱中的该吸收带的峰值(530nm附近的肩峰)与发射光谱13的峰值之间的差异为0.01eV。

[0428] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的发射光谱的峰值位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和NPB,形成激基复合物。

[0429] 该混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于使用2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0430] [实施例10]

[0431] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。由于在本实施例中使用的材料是在上述实施例中使用的材料,所以省略化学式。

[0432] 以下示出本实施例的发光元件7及对比发光元件8的制造方法。

[0433] (发光元件7)

[0434] 共蒸镀2mDBTPDBq-II、NPB和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 来形成发光元件7的发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、NPB、 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:NPB: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。除了发光层1113之外,采用与实施例8所示的发光元件5同样的方式制造。

[0435] (对比发光元件8)

[0436] 对比发光元件8的发光层1113通过共蒸镀2mDBTPDBq-II和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 来形成。在此,将2mDBTPDBq-II和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为1:0.05(=2mDBTPDBq-II: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。除了发光层1113之外,采用与实施例8所示的发光元件5同样的方式制造。

[0437] 表9示出通过上述步骤获得的发光元件7及对比发光元件8的元件结构。

[0438] [表9]

[0439]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件7	ITO 110 nm	DBT3P-E-MoOx (~4.2) 40 nm	BPAPLP 20 nm	2mDBTPDBq-III-NPB:[Ir(tppr) ₂ (dpm)] (~0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
对比发光元件8	ITO 110 nm	DBT3P-E-MoOx (~4.2) 40 nm	BPAPLP 20 nm	2mDBTPDBq-III:[Ir(tppr) ₂ (dpm)] (~1:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0440] 在氮气气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件7及对比发光元件8进行密封,然后对这些发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0441] 图33示出发光元件7及对比发光元件8的电流密度-亮度特性。在图33中,横轴表示电流密度(mA/cm^2),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图34示出电压-亮度特性。在图34中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图35示出亮度-电流效率特性。在图35中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图36示出亮度-外部量子效率特性。在图36中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0442] 此外,表10示出发光元件7及对比发光元件8在亮度大约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压(V)、电流密度(mA/cm^2)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0443] [表10]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm^2)	色坐标 (x,y)	亮度 (cd/m^2)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率(%)
发光元件7	3.3	4.1	(0.66,0.34)	1100	26	25	22
对比发光元件8	3.6	7.4	(0.66,0.34)	1000	14	12	11

[0445] 图37示出对发光元件7及对比发光元件8施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图37中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。另外,如表10所示那样, $1100\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度下的发光元件7的CIE色坐标为(x,y)=(0.66,0.34), $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度下的对比发光元件8的CIE色坐标为(x,y)=(0.66,0.34)。从上述结果可知,发光元件7和对比发光元件8显示来源于[Ir(tppr)₂(dpm)]的红色光。

[0446] 从表10及图33至图36可知,发光元件7的电流效率、功率效率、外部量子效率对比发光元件8高。

[0447] 在发光元件7中,将实施例9所示的2mDBTPDBq-II、NPB及[Ir(tppr)₂(dpm)]用于发光层。从实施例9可知,与2mDBTPDBq-II单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与[Ir(tppr)₂(dpm)]的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带重叠较大。发光元件7由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,因此与对比发光元件8相比,外部量子效率高。

[0448] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

[0449] 接着,进行发光元件7及对比发光元件8的可靠性测试。图38示出可靠性测试的结果。在图38中,纵轴表示以初始亮度为100%的情况下的归一化亮度(%),而横轴表示元件的

驱动时间(h)。

[0450] 在可靠性测试中,将初始亮度设定为 5000cd/m^2 ,并且在电流密度恒定的条件下驱动发光元件7及对比发光元件8。

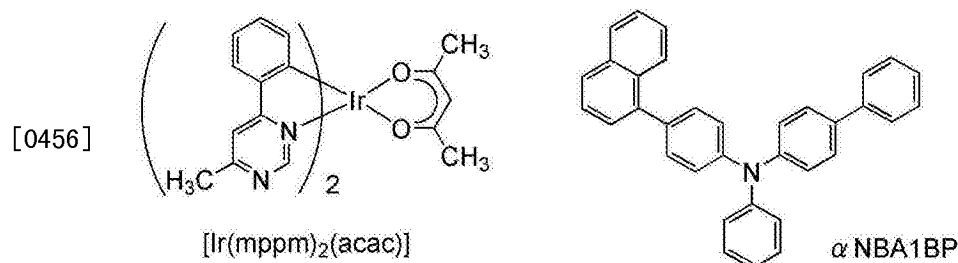
[0451] 对比发光元件8的97小时后的亮度为初始亮度的63%。发光元件7的98小时后的亮度为初始亮度的87%。从上述结果可知,发光元件7的寿命对比发光元件8长。

[0452] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现可靠性高的元件。

[0453] [实施例11]

[0454] 在本实施例中,参照图39A和图39B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0455] 在本实施例中使用的磷光化合物是(乙酰丙酮根)双(6-甲基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(缩写:[Ir(mppm)₂(acac)]。在本实施例中使用的第一有机化合物是2mDBTPDBq-II。在本实施例中使用的两种第二有机化合物是PCBA1BP及4-(1-萘基)-4'-苯基三苯胺(缩写: α NBA1BP)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0457] <吸收光谱>

[0458] 图39A和图39B示出作为磷光化合物的[Ir(mppm)₂(acac)]的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),将二氯甲烷溶液(0.10mmol/L)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0459] <发射光谱>

[0460] 此外,图39A和图39B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱14)、作为第二有机化合物的PCBA1BP的薄膜的发射光谱(发射光谱15)、作为第二有机化合物的 α NBA1BP的薄膜的发射光谱(发射光谱16)、2mDBTPDBq-II和PCBA1BP的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱17)以及2mDBTPDBq-II和 α NBA1BP的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱18)。在图39A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图39B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0461] 从图39A的吸收光谱可知,[Ir(mppm)₂(acac)]在490nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0462] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和PCBA1BP的混合材料的发射光谱(发射光谱17)的峰值、2mDBTPDBq-II和 α NBA1BP的混合材料的发射光谱(发射光谱18)的峰值分别位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和PCBA1BP,形成激基复合物。此外,从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和 α NBA1BP,形成激基复合物。

[0463] 上述混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{acac})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于使用2mDBTPDBq-II和PCBA1BP的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{acac})]$ 的发光元件、使用2mDBTPDBq-II和 αNBA1BP 的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{acac})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0464] 与发射光谱17相比,发射光谱18的峰值位于短波长(高能量)一侧。而且,发射光谱18的峰值与发射光谱17的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。具体而言,吸收光谱中的该吸收带的峰值(490nm附近的肩峰)与发射光谱17的峰值之间的差异为0.15eV,并且吸收光谱中的该吸收带的峰值(490nm附近的肩峰)与发射光谱18的峰值之间的差异为0.01eV。

[0465] 发射光谱17的峰值与发射光谱18的峰值之间的差异可以认为是基于PCBA1BP的HOMO能级与 αNBA1BP 的HOMO能级之间的差异。具体而言,PCBA1BP的HOMO能级为-5.43eV,而 αNBA1BP 的HOMO能级为-5.52eV(通过循环伏安法(CV)测定算出这些数值)。 αNBA1BP 的HOMO能级比PCBA1BP的HOMO能级低(深),由此可以认为与发射光谱17相比发射光谱18的峰值位于短波长(高能量)一侧。

[0466] [实施例12]

[0467] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。由于在本实施例中使用的材料是在上述实施例中使用的材料,所以省略化学式。

[0468] 以下示出本实施例的发光元件9及发光元件10的制造方法。

[0469] (发光元件9)

[0470] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITSO膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。另外,将其厚度设定为110nm,且将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0471] 接着,作为为了在衬底1100上形成发光元件的预处理,在用水洗涤衬底表面并在 200°C 下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0472] 然后,将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,并在真空蒸镀装置的加热室中,以 170°C 进行30分钟的真空焙烧,接着对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0473] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上,并将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4}Pa 左右,然后在第一电极1101上共蒸镀BPAFLP和氧化钼(VI),从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm,将BPAFLP与氧化钼的重量比调节为4:2(=BPAFLP:氧化钼)。

[0474] 接着,在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP膜,来形成空穴传输层1112。

[0475] 再者,共蒸镀2mDBTPDBq-II、PCBA1BP和 $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{acac})]$ 在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、PCBA1BP、 $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{mppy})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。

[0476] 接着,在发光层1113上形成厚度为10nm的2mDBTPDBq-II膜,来形成第一电子传输层1114a。

[0477] 接着,在第一电子传输层1114a上形成厚度为20nm的BPhen膜,来形成第二电子传输层1114b。

[0478] 然后,在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的LiF膜,来形成电子注入层1115。

[0479] 最后,蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,而制造本实施例的发光元件9。

[0480] (发光元件10)

[0481] 发光元件10的发光层1113通过共蒸镀2mDBTPDBq-II、 α NBA1BP和 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 来形成。在此,将2mDBTPDBq-II、 α NBA1BP、 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II: α NBA1BP: $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。除了发光层1113之外,采用与发光元件9同样的方式制造。

[0482] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0483] 表11示出通过上述步骤获得的发光元件9及发光元件10的元件结构。

[0484] [表11]

[0485]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件9	ITO 110 nm	BPAFLP:MoO _x (~4.2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ (~0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
发光元件10	ITO 110 nm	BPAFLP:MoO _x (~4.2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II: α NBA1BP: $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ (~0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0486] 在氮气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件9及发光元件10进行密封,然后对这些发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0487] 图40示出发光元件9及发光元件10的电流密度-亮度特性。在图40中,横轴表示电流密度(mA/cm^2),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图41示出电压-亮度特性。在图41中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图42示出亮度-电流效率特性。在图42中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图43示出亮度-外部量子效率特性。在图43中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0488] 此外,表12示出发光元件9及发光元件10在亮度大约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压(V)、电流密度(mA/cm^2)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0489] [表12]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm^2)	色坐标 (x,y)	亮度 (cd/m^2)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率(%)
发光元件9	3.2	1.6	(0.43, 0.56)	1100	69	68	20
发光元件10	3.0	1.1	(0.43, 0.56)	860	75	79	21

[0491] 图44示出对发光元件9及发光元件10施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图44中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表12所示那样,1100 cd/m^2 的亮度下的发光元件9的CIE色坐标为(x,y)=(0.43,0.56),860 cd/m^2 的亮度下的发光元件10的CIE色坐标为(x,y)=(0.43,0.56)。从上述结果可知,发光元件9和发光元件10显示来源于

[Ir(mppm)₂(acac)]的黄绿色光。

[0492] 从表12及图40至图43可知,发光元件9及发光元件10的电流效率、功率效率、外部量子效率分别较高。

[0493] 在发光元件9及发光元件10中,将实施例11所示的PCBA1BP或 α NBA1BP、2mDBTPDBq-II以及[Ir(mppm)₂(acac)]用于发光层。从实施例11可知,与2mDBTPDBq-II与PCBA1BP或 α NBA1BP的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与[Ir(mppm)₂(acac)]的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠大。发光元件9及发光元件10由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,因此外部量子效率高。

[0494] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

[0495] 接着,进行发光元件9及发光元件10的可靠性测试。图45示出可靠性测试的结果。在图45中,纵轴表示以初始亮度为100%的情况下的归一化亮度(%),而横轴表示元件的驱动时间(h)。

[0496] 在可靠性测试中,将初始亮度设定为5000cd/m²,并且在电流密度恒定的条件下驱动发光元件9及发光元件10。

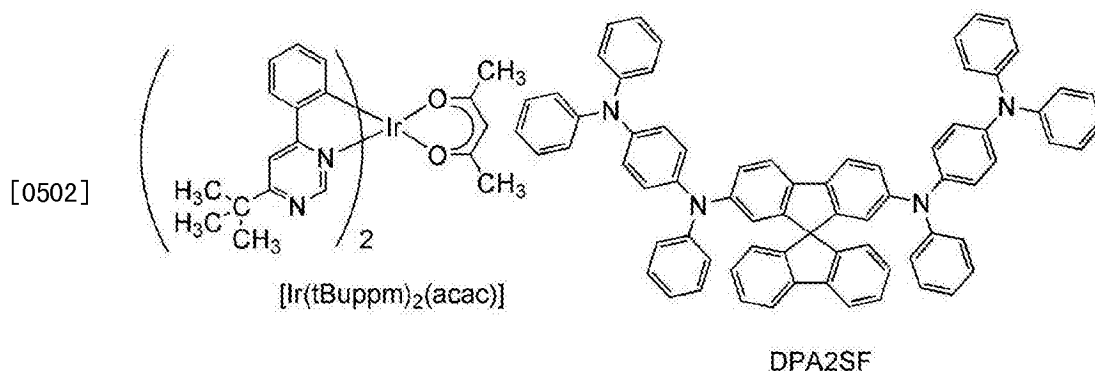
[0497] 发光元件9的260小时后的亮度为初始亮度的74%。此外,发光元件10的260小时后的亮度为初始亮度的75%。从上述结果可知,发光元件9及发光元件10的寿命较长。

[0498] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现可靠性高的元件。

[0499] [实施例13]

[0500] 在本实施例中,参照图46A和图46B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0501] 在本实施例中使用的磷光化合物是(乙酰丙酮根)双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(缩写:[Ir(tBuppm)₂(acac)]。在本实施例中使用的第一有机化合物是2mDBTPDBq-II。在本实施例中使用的两种第二有机化合物是NPB及2,7-双[N-(二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]-螺环-9,9'-联茚(缩写:DPA2SF)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0503] <吸收光谱>

[0504] 图46A和图46B示出作为磷光化合物的[Ir(tBuppm)₂(acac)]的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),将二氯甲烷溶液(0.093mmol/L)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0505] <发射光谱>

[0506] 此外,图46A和图46B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱19)、作为第二有机化合物的DPA2SF的薄膜的发射光谱(发射光谱20)、2mDBTPDBq-II和DPA2SF的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱21)以及2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱22)。在图46A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图46B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0507] 从图46A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 在490nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0508] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和DPA2SF的混合材料的发射光谱(发射光谱21)的峰值位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和DPA2SF,形成激基复合物。

[0509] 已知NPB单体的发射光谱的峰值位于430nm附近。从图46A可知,由于2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的发射光谱(发射光谱22)的峰值位于比430nm长的波长一侧,所以通过混合2mDBTPDBq-II和NPB,形成激基复合物。

[0510] 上述混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于使用2mDBTPDBq-II和DPA2SF的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的发光元件、使用2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0511] 与发射光谱21相比,发射光谱22的峰值位于短波长(高能量)一侧。而且,发射光谱22的峰值与发射光谱21的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。如上所述,从图46A和图46B可知,与吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带重叠最大的发射光谱是发射光谱22。具体而言,吸收光谱中的该吸收带的峰值与发射光谱21的峰值之间的差异为0.39eV,并且吸收光谱中的该吸收带的峰值与发射光谱22的峰值之间的差异为0.19eV。

[0512] 发射光谱21的峰值与发射光谱22的峰值之间的差异可以认为是基于作为第二有机化合物使用的DPA2SF的HOMO能级与NPB的HOMO能级之间的差异。具体而言,DPA2SF的HOMO能级为-5.09eV,而NPB的HOMO能级为-5.38eV(通过循环伏安法(CV)测定算出这些数值)。NPB的HOMO能级比DPA2SF的HOMO能级低(深),由此可以认为与发射光谱21相比发射光谱22的峰值位于短波长(高能量)一侧。

[0513] 如上所述,由于使用2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的发光元件与使用2mDBTPDBq-II和DPA2SF的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的发光元件相比,利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的更大的重叠而转移能量,所以能量转移效率更高。从而,可以获得外部量子效率更高的发光元件。

[0514] 此外,从本实施例可知,通过只改变第二有机化合物而不改变第一有机化合物,可以使第一有机化合物和第二有机化合物的混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠增大。换言之,在改变磷光化合物的发光颜色(吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带的位置)的情况下,只改变第二有机化合物,可以获得使该重叠变大的组合,从而可以获得外部量子效率高且寿命长的发光元件。

[0515] [实施例14]

[0516] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。由于在本实施例中使用的材料是在上述实施例中使用的材料,所以省略化学式。

[0517] 以下示出本实施例的发光元件11及发光元件12的制造方法。

[0518] (发光元件11)

[0519] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITSO膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。另外,将其厚度设定为110nm,且将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0520] 接着,作为为了在衬底1100上形成发光元件的预处理,在用水洗涤衬底表面并在 200°C 下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0521] 然后,将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,并在真空蒸镀装置的加热室中,以 170°C 进行30分钟的真空焙烧,接着对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0522] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上,并将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4}Pa 左右,然后在第一电极1101上共蒸镀DBT3P-II和氧化钼(VI),从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm,将DBT3P-II与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0523] 接着,在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP膜,来形成空穴传输层1112。

[0524] 再者,共蒸镀2mDBTPDBq-II、DPA2SF和 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、DPA2SF、 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:DPA2SF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。

[0525] 接着,在发光层1113上形成厚度为10nm的2mDBTPDBq-II膜,来形成第一电子传输层1114a。

[0526] 接着,在第一电子传输层1114a上形成厚度为20nm的BPhen膜,来形成第二电子传输层1114b。

[0527] 然后,在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的LiF膜,来形成电子注入层1115。

[0528] 最后,蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,而制造本实施例的发光元件11。

[0529] (发光元件12)

[0530] 发光元件12的发光层1113通过共蒸镀2mDBTPDBq-II、NPB和 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 来形成。在此,将2mDBTPDBq-II、NPB、 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:NPB: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$)。将发光层1113的厚度设定为40nm。除了发光层1113之外,采用与发光元件11同样的方式制造。

[0531] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0532] 表13示出通过上述步骤获得的发光元件11及发光元件12的元件结构。

[0533] [表13]

[0534]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件11	ITO 110 nm	DBT3P-BMoOx (~4.2) 40 nm	BPAPLP 20 nm	2mDBTPDBq-DPA2SF-Ir(tBuppm) ₂ (acac) (~0.5:0.2:0.3) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Ag 200 nm
发光元件12	ITO 110 nm	DBT3P-BMoOx (~4.2) 40 nm	BPAPLP 20 nm	2mDBTPDBq-NPB-Ir(tBuppm) ₂ (acac) (~0.6:0.2:0.2) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Ag 200 nm

[0535] 在氮气气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件11及发光元件12进行密封,然后对这些发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0536] 图47示出发光元件11及发光元件12的电流密度-亮度特性。在图47中,横轴表示电流密度(mA/cm^2),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图48示出电压-亮度特性。在图48中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图49示出亮度-电流效率特性。在图49中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图50示出亮度-外部量子效率特性。在图50中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0537] 此外,表14示出发光元件11及发光元件12在亮度大约 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压(V)、电流密度(mA/cm^2)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0538] [表14]

[0539]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm^2)	色坐标 (x, y)	亮度 (cd/m^2)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率 (%)
发光元件11	2.9	1.7	(0.43, 0.56)	890	52	56	15
发光元件12	2.8	1.0	(0.42, 0.57)	820	84	95	23

[0540] 图51示出对发光元件11及发光元件12施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图51中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表14所示那样,890 cd/m^2 的亮度下的发光元件11的CIE色坐标为(x,y)=(0.43,0.56),820 cd/m^2 的亮度下的发光元件12的CIE色坐标为(x,y)=(0.42,0.57)。从上述结果可知,发光元件11和发光元件12显示来源于 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的黄绿色光。

[0541] 从表14及图47至图50可知,发光元件11及发光元件12的电流效率、功率效率、外部量子效率分别较高。

[0542] 在发光元件11及发光元件12中,将实施例13所示的DPA2SF或NPB、2mDBTPDBq-II、 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 用于发光层。从实施例13可知,2mDBTPDBq-II与DPA2SF或NPB的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠大。发光元件11及发光元件12由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,且外部量子效率高。尤其是,2mDBTPDBq-II和NPB的混合材料的发射光谱与2mDBTPDBq-II和DPA2SF的混合材料的发射光谱相比与该吸收带的重叠较大。因此,可以认为发光元件12由于利用该较大的重叠转移能量,所以与发光元件11相比能量转移效率较高,且外部量子效率高。此外,参照实施例13的结果可知,激基复合物的发射光谱的峰值的能值与吸收光谱中最低能量一侧的吸收带的峰值的能值之间的差异优选为0.3eV以内。

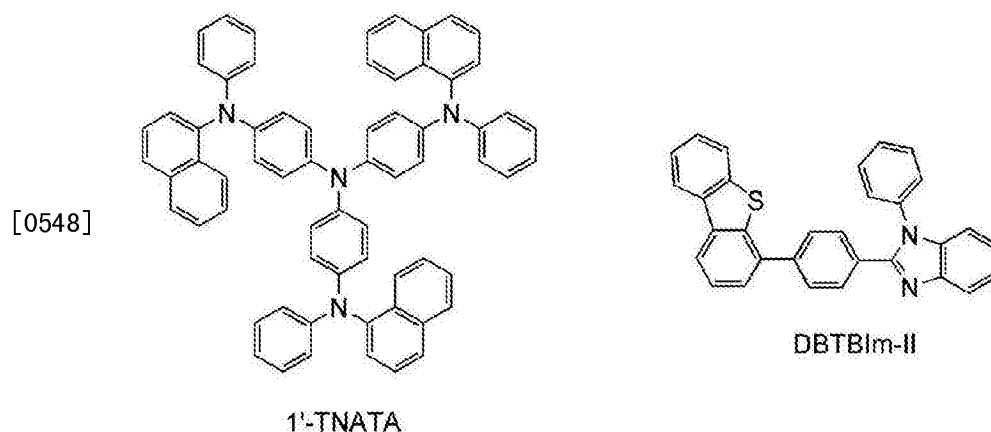
[0543] 在本实施例中,通过只改变第二有机化合物(使用NPB代替DPA2SF)而不改变第一有机化合物(相当于2mDBTPDBq-II),可以获得外部量子效率更高的发光元件。

[0544] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

[0545] [实施例15]

[0546] 在本实施例中,参照图52A和图52B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0547] 在本实施例中使用的磷光化合物是 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 。在本实施例中使用的两种第一有机化合物是2mDBTPDBq-II及2-[4-(二苯并噻吩-4-基)苯基]-1-苯基-1H-苯并咪唑(缩写:DBTBIm-II)。在本实施例中使用的第二有机化合物是4,4',4''-三[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]三苯胺(缩写:1'-TNATA)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0549] <吸收光谱>

[0550] 图52A和图52B示出作为磷光化合物的 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),将二氯甲烷溶液(0.093mmol/L)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0551] <发射光谱>

[0552] 此外,图52A和图52B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱23)、作为第一有机化合物的DBTBIm-II的薄膜的发射光谱(发射光谱24)、作为第二有机化合物的1'-TNATA的薄膜的发射光谱(发射光谱25)、2mDBTPDBq-II和1'-TNATA的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱26)、DBTBIm-II和1'-TNATA的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱27)。在图52A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图52B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0553] 从图52A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 在520nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0554] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和1'-TNATA的混合材料的发射光谱(发射光谱26)的峰值、DBTBIm-II和1'-TNATA的混合材料的发射光谱(发射光谱27)的峰值分别位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和1'-TNATA,形成激基复合物。此外,通过混合DBTBIm-II和1'-TNATA,形成激基复合物。

[0555] 上述混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{mppy}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于使用2mDBTPDBq-II和1'-TNATA的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppy}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件、使用DBTBIm-II和1'-TNATA的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppy}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0556] 与发射光谱26相比,发射光谱27的峰值位于短波长(高能量)一侧。而且,发射光谱27的峰值与发射光谱26的峰值相比位于离该吸收带更近的位置。如上所述,从图52A和图52B可知,与吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带重叠最大的发射光谱是发射光谱27。具体而言,该吸收带的吸收光谱的峰值(520nm附近的肩峰)与发射光谱26的峰值之间的差异为0.35eV,并且该吸收带的吸收光谱的峰值(520nm附近的肩峰)与发射光谱27的峰值之间的差异为0.01eV。

[0557] 发射光谱26的峰值与发射光谱27的峰值之间的差异可以认为是基于作为第一有机化合物使用的2mDBTPDBq-II的LUMO能级与DBTBIm-II的LUMO能级之间的差异。具体而言,2mDBTPDBq-II的LUMO能级为-2.95eV,而DBTBIm-II的LUMO能级为-2.52eV(通过循环伏安法(CV)测定算出这些数值)。DBTBIm-II的LUMO能级比2mDBTPDBq-II的LUMO能级高(浅),因此认为2mDBTPDBq-II与HOMO能级高的1'-TNATA混合的混合材料的发射光谱的峰值不位于太长波长处(换言之,与发射光谱26相比,发射光谱27的峰值位于短波长一侧)。

[0558] 如上所述,由于使用DBTBIm-II和1'-TNATA的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppy}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件与使用2mDBTPDBq-II和1'-TNATA的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppy}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件相比,利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的更大的重叠而转移能量,所以能量转移效率更高。从而,可以获得外部量子效率更高的发光元件。

[0559] 此外,从本实施例可知,通过只改变第一有机化合物而不改变第二有机化合物,可以使第一有机化合物和第二有机化合物的混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠增大。换言之,即使在改变磷光化合物的发光颜色(吸收光谱中对发光贡献很大的吸收带的位置)的情况下,只改变第一有机化合物,也可以获得使该重叠变大的组合,从而可以获得外部量子效率高且寿命长的发光元件。

[0560] [实施例16]

[0561] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。由于在本实施例中使用的材料是在上述实施例中使用的材料,所以省略化学式。

[0562] 以下示出本实施例的发光元件13及发光元件14的制造方法。

[0563] (发光元件13)

[0564] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITO膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。另外,将其厚度设定为110nm,且将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0565] 接着,作为为了在衬底1100上形成发光元件的预处理,在用水洗涤衬底表面并在 200°C 下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0566] 然后,将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,并在真空蒸镀装置的加热室中,以 170°C 进行30分钟的真空焙烧,接着对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0567] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底

1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上,并将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4} Pa左右,然后在第一电极1101上共蒸镀BPAFLP和氧化钼(VI),从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm,将BPAFLP与氧化钼的重量比调节为4:2(=BPAFLP:氧化钼)。

[0568] 接着,在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP膜,来形成空穴传输层1112。

[0569] 再者,共蒸镀2mDBTPDBq-II、1'-TNATA和 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、1'-TNATA、 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:1'-TNATA: $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为20nm。

[0570] 接着,在发光层1113上形成厚度为30nm的2mDBTPDBq-II膜,来形成第一电子传输层1114a。

[0571] 接着,在第一电子传输层1114a上形成厚度为20nm的BPhen膜,来形成第二电子传输层1114b。

[0572] 然后,在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的LiF膜,来形成电子注入层1115。

[0573] 最后,蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,从而制造本实施例的发光元件13。

[0574] (发光元件14)

[0575] 发光元件14的发光层1113通过共蒸镀DBTBIm-II、1'-TNATA和 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 来形成。在此,将DBTBIm-II、1'-TNATA、 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=DBTBIm-II:1'-TNATA: $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为20nm。

[0576] 发光元件14的第一电子传输层1114a使用厚度为30nm的DBTBIm-II膜形成。除了发光层1113及第一电子传输层1114a之外,采用与发光元件13同样的方式制造。

[0577] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0578] 表15示出通过上述步骤获得的发光元件13及发光元件14的元件结构。

[0579] [表15]

[0580]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件13	ITO 110 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:1'-TNATA: $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 20 nm	2mDBTPDBq-II 30 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
发光元件14	ITO 110 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	DBTBIm-II:1'-TNATA: $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 20 nm	DBTBIm-II 30 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0581] 在氮气气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件13及发光元件14进行密封,然后对这些发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25℃的气氛中)进行测量。

[0582] 图53示出发光元件13及发光元件14的电流密度-亮度特性。在图53中,横轴表示电流密度(mA/cm^2),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图54示出电压-亮度特性。在图54中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图55示出亮度-电流效率特性。在图55中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图56示出亮度-外部量子效率特性。在图56中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0583] 此外,表16示出发光元件13及发光元件14在亮度860cd/m²时的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0584] [表16]

[0585]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	色坐标 (x,y)	亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率(%)
发光元件13	3.1	2.9	(0.53, 0.46)	860	29	30	11
发光元件14	3.8	1.5	(0.53, 0.46)	860	58	48	21

[0586] 图57示出对发光元件13及发光元件14施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图57中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表16所示那样,860cd/m²的亮度下的发光元件13及发光元件14的CIE色坐标为(x,y)=(0.53,0.46)。从上述结果可知,发光元件13和发光元件14显示来源于[Ir(mppr-Me)₂(dpm)]的橙色光。

[0587] 从表16及图53至图56可知,发光元件13及发光元件14的电流效率、功率效率、外部量子效率分别较高。

[0588] 在发光元件13及发光元件14中,将实施例15所示的2mDBTPDBq-II或DBTBIIm-II、1'-TNATA、[Ir(mppr-Me)₂(dpm)]用于发光层。从实施例15可知,2mDBTPDBq-II或DBTBIIm-II与1'-TNATA的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与[Ir(mppr-Me)₂(dpm)]的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠大。发光元件13及发光元件14由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,且外部量子效率高。尤其是,DBTBIIm-II和1'-TNATA的混合材料的发射光谱与2mDBTPDBq-II和1'-TNATA的混合材料的发射光谱相比与该吸收带的重叠较大。因此,可以认为发光元件14由于利用该较大的重叠转移能量,所以与发光元件13相比能量转移效率高,且外部量子效率高。此外,从参照实施例15的结果可知,激基复合物的发射光谱的峰值的能值与吸收光谱中最低能量一侧的吸收带的峰值的能值之间的差异优选为0.3eV以内。

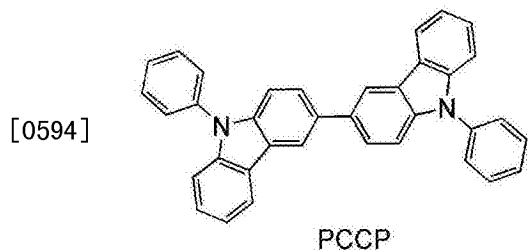
[0589] 在本实施例中,通过只改变第一有机化合物(使用DBTBIIm-II代替2mDBTPDBq-II)而不改变第二有机化合物(对应于1'-TNATA),可以获得外部量子效率更高的发光元件。

[0590] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

[0591] [实施例17]

[0592] 在本实施例中,参照图58A和图58B说明可以应用于本发明的一个方式的发光元件的第一有机化合物、第二有机化合物及磷光化合物的组合的一个例子。

[0593] 在本实施例中使用的磷光化合物是[Ir(mppr-Me)₂(dpm)]。在本实施例中使用的第一有机化合物是2mDBTPDBq-II。在本实施例中使用的两种第二有机化合物是PCBNBB及9-苯基-9H-3-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)咪唑(缩写:PCCP)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。另外,省略在上述实施例中使用的材料的化学式。



[0595] <吸收光谱>

[0596] 图58A和图58B示出作为磷光化合物的 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可见吸收光谱(以下,简单地称为吸收光谱)。在吸收光谱的测量中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),将二氯甲烷溶液(0.093mmol/L)放在石英皿中,并在室温下进行测量。

[0597] <发射光谱>

[0598] 此外,图58A和图58B示出作为第一有机化合物的2mDBTPDBq-II的薄膜的发射光谱(发射光谱28)、作为第二有机化合物的PCBNBB的薄膜的发射光谱(发射光谱29)、作为第二有机化合物的PCCP的薄膜的发射光谱(发射光谱30)、2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱31)、2mDBTPDBq-II和PCCP的混合材料的薄膜的发射光谱(发射光谱32)。在图58A中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。在图58B中,横轴表示能量(eV),而纵轴表示摩尔吸光系数 $\epsilon(\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 及发光强度(任意单位)。

[0599] 从图58A的吸收光谱可知, $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 在500nm附近具有宽吸收带。可以认为该吸收带是对发光贡献很大的吸收带。

[0600] 与单体的发射光谱相比,2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料的发射光谱(发射光谱31)的峰值、2mDBTPDBq-II和PCCP的混合材料的发射光谱(发射光谱32)的峰值分别位于长波长(低能量)一侧。从此可知,通过混合2mDBTPDBq-II和PCBNBB,形成激基复合物。此外,通过混合2mDBTPDBq-II和PCCP,形成激基复合物。

[0601] 上述混合材料的发射光谱的峰值与 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠较大。因此,由于使用2mDBTPDBq-II和PCBNBB的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件、使用2mDBTPDBq-II和PCCP的混合材料及 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的发光元件利用该混合材料的发射光谱与磷光化合物的吸收光谱的重叠转移能量,所以能量转移效率高。从而,可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0602] 此外,从本实施例可知,作为形成激基复合物的第一有机化合物和第二有机化合物中的一方,除了芳香胺化合物以外还可以使用咪唑化合物。

[0603] [实施例18]

[0604] 在本实施例中,参照图15说明本发明的一个方式的发光元件。由于在本实施例中使用的材料是在上述实施例中使用的材料,所以省略化学式。

[0605] 以下示出本实施例的发光元件15及发光元件16的制造方法。

[0606] (发光元件15)

[0607] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITSO膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。另外,将其厚度设定为110nm,且将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0608] 接着,作为为了在衬底1100上形成发光元件的预处理,在用水洗涤衬底表面并在200℃下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0609] 然后,将衬底放入到其内部被减压到 10^{-4} Pa左右的真空蒸镀装置中,并在真空蒸镀装置的加热室中,以170℃进行30分钟的真空焙烧,接着对衬底1100进行30分钟左右的冷却。

[0610] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将形成有第一电极1101的衬底1100固定在真空蒸镀装置内的衬底支架上,并将真空蒸镀装置内的压力减压到 10^{-4} Pa左右,然后在第一电极1101上共蒸镀BPAFLP和氧化钼(VI),从而形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为40nm,将BPAFLP与氧化钼的重量比调节为4:2(=BPAFLP:氧化钼)。

[0611] 接着,在空穴注入层1111上形成厚度为20nm的BPAFLP膜,来形成空穴传输层1112。

[0612] 再者,共蒸镀2mDBTPDBq-II、PCBNBB和 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 在空穴传输层1112上形成发光层1113。在此,将2mDBTPDBq-II、PCBNBB、 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为20nm。

[0613] 接着,在发光层1113上共蒸镀2mDBTPDBq-II、PCBNBB和 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$,在发光层1113上形成第一电子传输层1114a。在此,将2mDBTPDBq-II、PCBNBB、 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$)。此外,将第一电子传输层1114a的厚度设定为40nm。

[0614] 接着,在第一电子传输层1114a上形成厚度为10nm的BPhen膜,来形成第二电子传输层1114b。

[0615] 然后,在第二电子传输层1114b上蒸镀形成厚度为1nm的LiF膜,来形成电子注入层1115。

[0616] 最后,蒸镀形成厚度为200nm的铝膜作为用作阴极的第二电极1103,而制造本实施例的发光元件15。

[0617] (发光元件16)

[0618] 发光元件16的发光层1113通过共蒸镀2mDBTPDBq-II、PCCP和 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 来形成。在此,将2mDBTPDBq-II、PCCP、 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCCP: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$)。将发光层1113的厚度设定为20nm。除了发光层1113之外,采用与发光元件15同样的方式制造。

[0619] 注意,在上述蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0620] 表17示出通过上述步骤获得的发光元件15及发光元件16的元件结构。

[0621] [表17]

[0622]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件15	ITO 145 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	BPhen 10 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
发光元件16	ITO 145 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCCP: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	BPhen 10 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0623] 在氮气气氛的手套箱中,以不使发光元件暴露于大气的方式对发光元件15及发光元

件16进行密封,然后对这些发光元件的工作特性进行测量。此外,在室温下(在保持于25°C的气氛中)进行测量。

[0624] 图59示出发光元件15及发光元件16的电流密度-亮度特性。在图59中,横轴表示电流密度(mA/cm^2),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图60示出电压-亮度特性。在图60中,横轴表示电压(V),而纵轴表示亮度(cd/m^2)。图61示出亮度-电流效率特性。在图61中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示电流效率(cd/A)。图62示出亮度-外部量子效率特性。在图62中,横轴表示亮度(cd/m^2),而纵轴表示外部量子效率(%)。

[0625] 此外,表18示出发光元件15及发光元件16在亮度 $1200\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电压(V)、电流密度(mA/cm^2)、CIE色坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)和外部量子效率(%)。

[0626] [表18]

	电压 (V)	电流密度 (mA/cm^2)	色坐标 (x, y)	亮度 (cd/m^2)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外部量子 效率(%)
发光元件15	3.0	1.7	(0.54, 0.45)	1200	67	70	24
发光元件16	3.0	1.7	(0.54, 0.46)	1200	69	72	24

[0628] 图63示出对发光元件15及发光元件16施加0.1mA的电流时得到的发射光谱。在图63中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示发光强度(任意单位)。如表18所示那样,1200 cd/m^2 的亮度下的发光元件15的CIE色坐标为(x,y)=(0.54,0.45),1200 cd/m^2 的亮度下的发光元件16的CIE色坐标为(x,y)=(0.54,0.46)。从上述结果可知,发光元件15和发光元件16显示来源于 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的橙色光。

[0629] 从表18及图59至图62可知,发光元件15及发光元件16的电流效率、功率效率、外部量子效率分别较高。

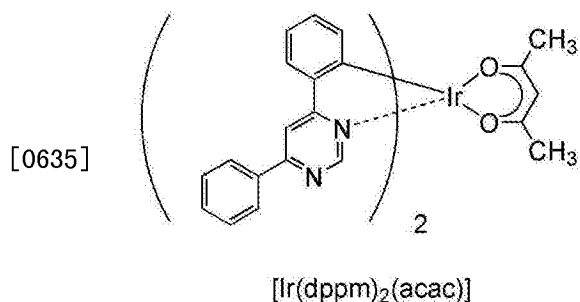
[0630] 在发光元件15及发光元件16中,将实施例17所示的2mDBTPDBq-II、PCBNBB或PCCP、 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 用于发光层。从实施例17可知,2mDBTPDBq-II与PCBNBB或PCCP的混合材料的发射光谱(激基复合物的发射光谱)与 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 的吸收光谱中的可认为对发光贡献很大的吸收带的重叠大。发光元件15及发光元件16由于利用该重叠进行能量转移,所以可以认为能量转移效率高,且外部量子效率高。

[0631] 此外,从本实施例可知,除了芳香胺化合物(PCBNBB)以外,还可以使用咪唑化合物(PCCP)形成激基复合物,且可以获得外部量子效率高的发光元件。

[0632] 从上述结果可知,通过应用本发明的一个方式,可以实现外部量子效率高的元件。

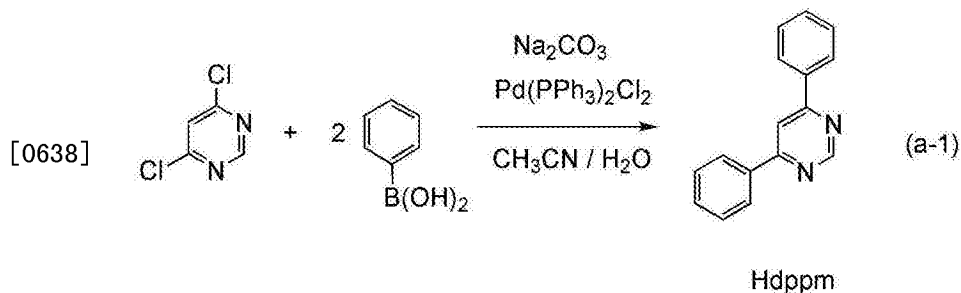
[0633] (参考例1)

[0634] 以下,示出在上述实施例中使用的有机金属配合物,即(乙酰丙酮根)双(4,6-二苯基嘧啶根)铱(III)(别称:双[2-(6-苯基-4-嘧啶基- $\kappa\text{N}3$)苯基- κC](2,4-戊二酮- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)铱(III))(缩写: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)的合成例。以下,示出 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的结构。



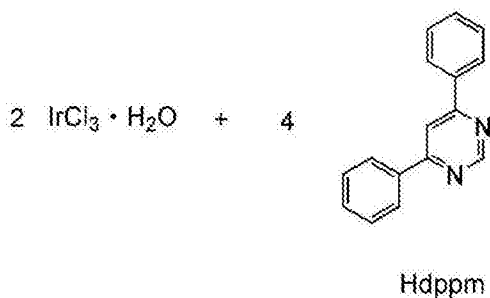
[0636] <步骤1:4,6-二苯基嘧啶(缩写:Hdppm)的合成>

[0637] 首先,在装有回流管的回收烧瓶中放入5.02g 4,6-二氯嘧啶、8.29g 苯基硼酸、7.19g 碳酸钠、0.29g 双(三苯基膦)合钯(II)二氯化物(缩写: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、20mL 水和20mL 乙腈,且将烧瓶中的空气替换为氩气。通过对该反应容器照射微波(2.45GHz,100W)60分钟来进行加热。在此,在烧瓶中进一步放入2.08g 苯基硼酸、1.79g 碳酸钠、0.070g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、5mL 水和5mL 乙腈,且通过对混合物再次使用微波(2.45GHz,100W)照射60分钟进行加热。然后,将水加到该溶液中且将有机层用二氯甲烷萃取。将所得到的萃取液用水洗涤且用硫酸镁干燥。在干燥之后,将溶液过滤。将该溶液的溶剂蒸馏出,且随后使用二氯甲烷作为展开溶剂通过硅胶柱色谱法将所得到的残余物进行纯化。结果,得到嘧啶衍生物Hdppm(黄白色粉末,产率38%)。注意,对于微波照射,使用微波合成装置(由CEM公司(CEM Corporation)制造,Discover)。步骤1的合成方案(a-1)显示如下。

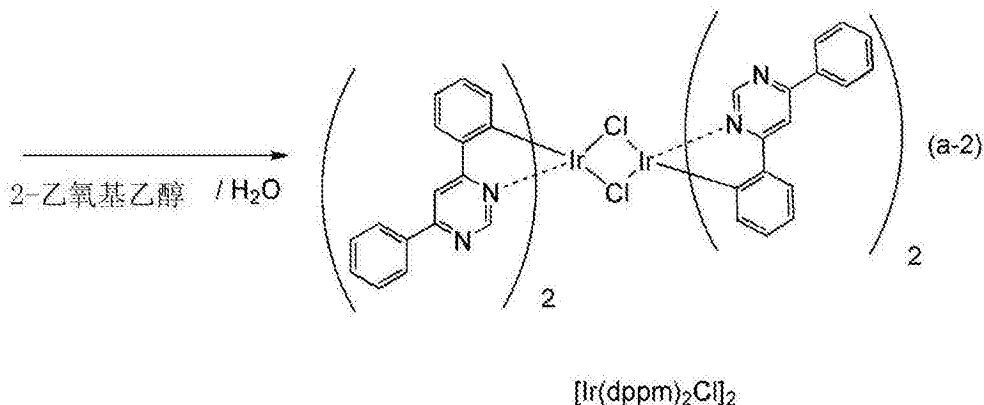


[0639] <步骤2:二-μ-氯-双[双(4,6-二苯基嘧啶根)铱(III)](缩写: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2\text{Cl}]_2$)的合成>

[0640] 接着,在装有回流管的回收烧瓶中放入15mL 2-乙氧基乙醇、5mL 水、1.10g 在上述步骤1中得到的Hdppm和0.69g 氯化铱水合物($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),且将烧瓶中的空气替换为氩气。然后,进行微波(2.45GHz,100W)照射1小时以引起反应。在将溶剂蒸馏出且将所得到的残余物用乙醇过滤并洗涤以得到双核配合物 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2\text{Cl}]_2$ (红棕色粉末,产率88%)。步骤2的合成方案(a-2)显示如下。

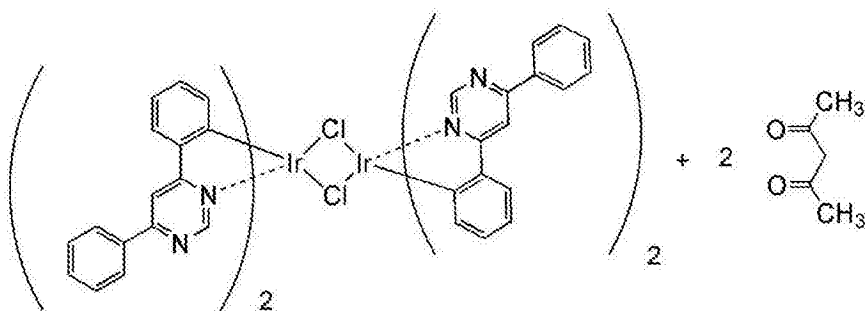


[0641]

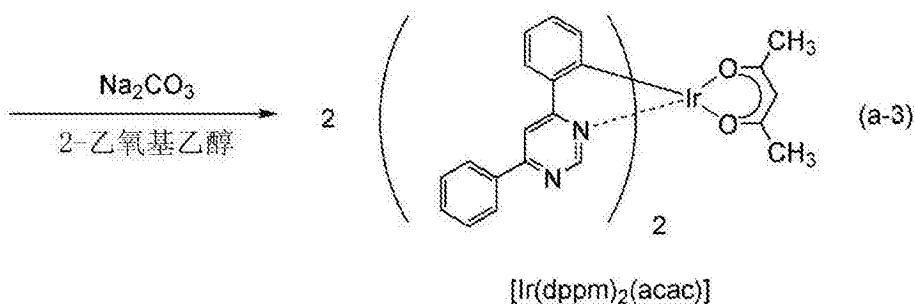


[0642] <步骤3:(乙酰丙酮根)双(4,6-二苯基嘧啶根)铱(III)(缩写:[Ir(dppm)₂(acac)])的合成>

[0643] 再者,在装有回流管的回收烧瓶中放入40mL 2-乙氧基乙醇、1.44g在上述步骤2中得到的 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2\text{Cl}]_2$ 、0.30g乙酰丙酮和1.07g碳酸钠,且将烧瓶中的空气替换为氩气。然后,进行微波(2.45GHz,120W)照射60分钟以引起反应。将溶剂蒸馏出,将得到的残余物溶解于二氯甲烷中,且进行过滤以除去不溶物质。将所得到的滤液用水洗涤且随后用饱和盐水洗涤,且用硫酸镁干燥。在干燥之后,将溶液过滤。将该溶液的溶剂蒸馏出,且随后通过硅胶柱色谱法使用二氯甲烷:乙酸乙酯=50:1(体积比)作为展开溶剂对所得到的残余物进行纯化。然后,用二氯甲烷和己烷的混合溶剂进行重结晶以得到作为目的物的橙色粉末(产率32%)。步骤3的合成方案(a-3)显示如下。



[0644]

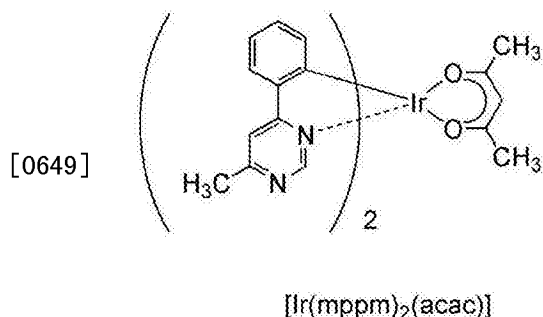


[0645] 在上述步骤3中得到的橙色粉末的核磁共振谱(^1H NMR)的分析结果显示如下。从上述结果可知得到了有机金属配合物 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 。

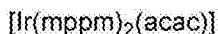
[0646] ^1H NMR. $\delta(\text{CDCl}_3)$: 1.83(s, 6H), 5.29(s, 1H), 6.48(d, 2H), 6.80(t, 2H), 6.90(t, 2H), 7.55–7.63(m, 6H), 7.77(d, 2H), 8.17(s, 2H), 8.24(d, 4H), 9.17(s, 2H)。

[0647] (参考例2)

[0648] 以下, 示出在上述实施例中使用的有机金属配合物, 即(乙酰丙酮根)双(6-甲基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(别称: 双[2-(6-甲基-4-嘧啶基- $\kappa\text{N}3$)苯基- κC](2,4-戊二酮根- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)铱(III))(缩写: $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$)的合成例。以下, 示出 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 的结构。



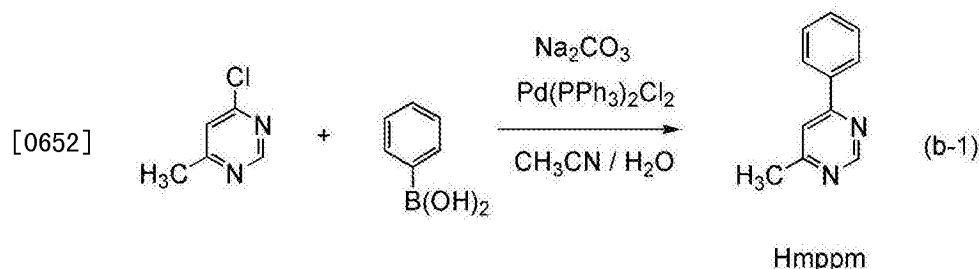
[0649]



[0650] <步骤1: 4-甲基-6-苯基嘧啶(缩写: Hmppm)的合成>

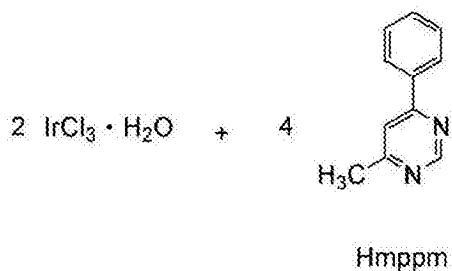
[0651] 首先, 在装有回流管的回收烧瓶中放入4.90g 4-氯-6-甲基嘧啶、4.80g 苯基硼酸、4.03g 碳酸钠、0.16g 双(三苯基膦)合钯(II)二氯化物(缩写: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、20mL 水和10mL 乙腈, 且将烧瓶中的空气替换为氩气。通过该反应容器照射微波(2.45GHz, 100W)60分钟来进行加热。在此, 在烧瓶中进一步放入2.28g 苯基硼酸、2.02g 碳酸钠、0.082g $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、5mL 水和10mL 乙腈, 且通过对混合物再次使用微波(2.45GHz, 100W)照射60分钟进行加

热。然后,将水加到该溶液中且用二氯甲烷萃取。将所得到的萃取液用饱和碳酸钠水溶液、水洗涤且随后用饱和盐水洗涤,且用硫酸镁干燥。在干燥之后,将溶液过滤。将该溶液的溶剂蒸馏出,且随后通过硅胶柱色谱法使用二氯甲烷:乙酸乙酯=9:1(体积比)作为展开溶剂将所得到的残余物进行纯化。结果,得到目的物的嘧啶衍生物Hmppm(橙色油状物质,产率46%)。注意,对于微波照射,使用微波合成装置(由CEM公司制造,Discover)。步骤1的合成方案(b-1)显示如下。

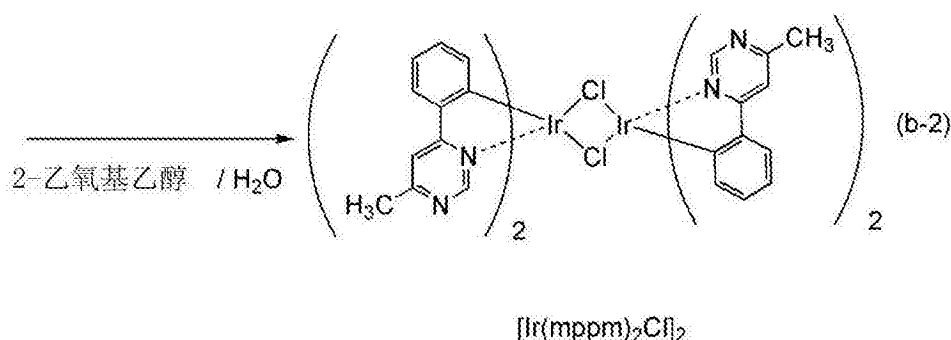


[0653] <步骤2:二-μ-氯-双[双(6-甲基-4-苯基嘧啶根)铱(III)](缩写:[Ir(mppm)₂Cl]₂)的合成>

[0654] 接着,在装有回流管的回收烧瓶中放入15mL2-乙氧基乙醇、5mL水、1.51g在上述步骤1中得到的Hmppm和1.26g氯化铱水合物(IrCl₃·H₂O),且将烧瓶中的空气替换为氩气。然后,进行微波(2.45GHz,100W)照射1小时以引起反应。将溶剂蒸馏出,再将所得到的残余物用乙醇洗涤并过滤以得到双核配合物[Ir(mppm)₂Cl]₂(深绿色粉末,产率77%)。步骤2的合成方案(b-2)显示如下。



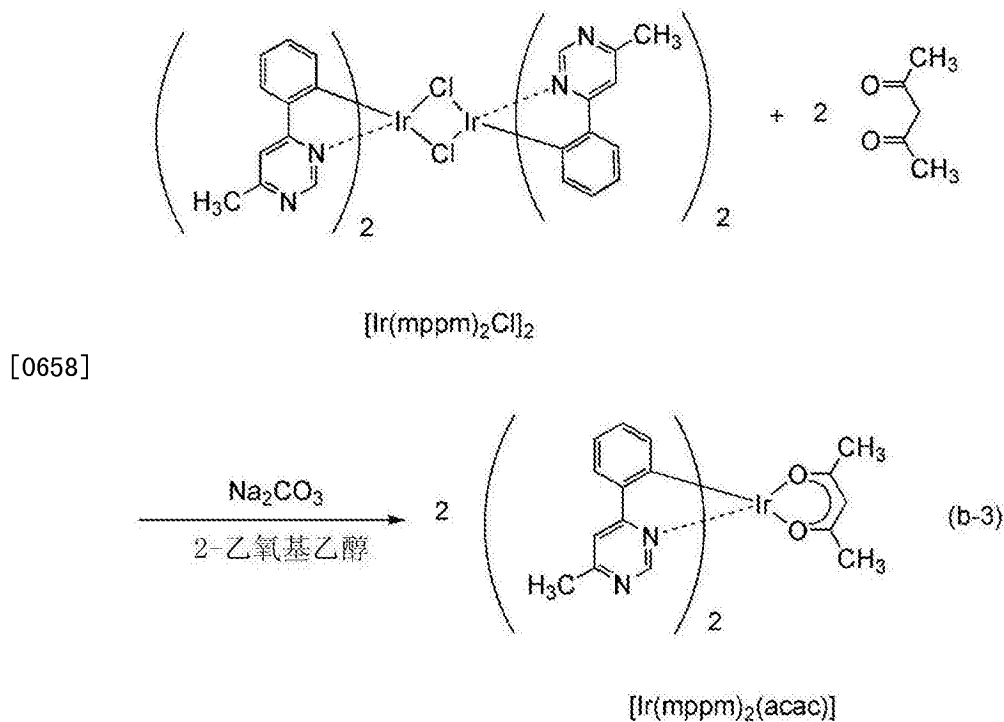
[0655]



[0656] <步骤3:(乙酰丙酮根)双(6-甲基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(缩写:[Ir(mppm)₂(acac)])的合成>

[0657] 再者,在装有回流管的回收烧瓶中放入40mL2-乙氧基乙醇、1.84g在上述步骤2中得到的双核配合物[Ir(mppm)₂Cl]₂、0.48g乙酰丙酮和1.73g碳酸钠,且将烧瓶中的空气替换为氩气。然后,进行微波(2.45GHz,120W)照射60分钟以引起反应。将溶剂蒸馏出,将得到的

残余物溶解于二氯甲烷中,且进行过滤以除去不溶物质。将所得到的滤液用水洗涤且随后用饱和盐水洗涤,且用硫酸镁干燥。在干燥之后,将溶液过滤。将该溶液的溶剂蒸馏出,随后通过硅胶柱色谱法使用二氯甲烷:乙酸乙酯=4:1(体积比)作为展开溶剂对所得到的残余物进行纯化。然后,用二氯甲烷和己烷的混合溶剂进行重结晶以得到作为目的物的黄色粉末(产率22%)。步骤3的合成方案(b-3)显示如下。

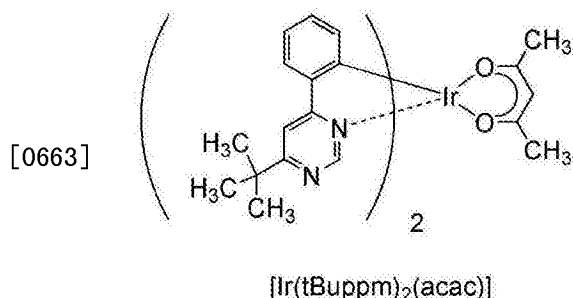


[0659] 在上述步骤3中得到的黄色粉末的核磁共振谱(¹H NMR)的分析结果显示如下。从上述结果可知得到了有机金属配合物[Ir(mppm)₂(acac)]。

[0660] ¹H NMR. δ(CDCl₃): 1.78(s, 6H), 2.81(s, 6H), 5.24(s, 1H), 6.37(d, 2H), 6.77(t, 2H), 6.85(t, 2H), 7.61–7.63(m, 4H), 8.97(s, 2H).

[0661] (参考例3)

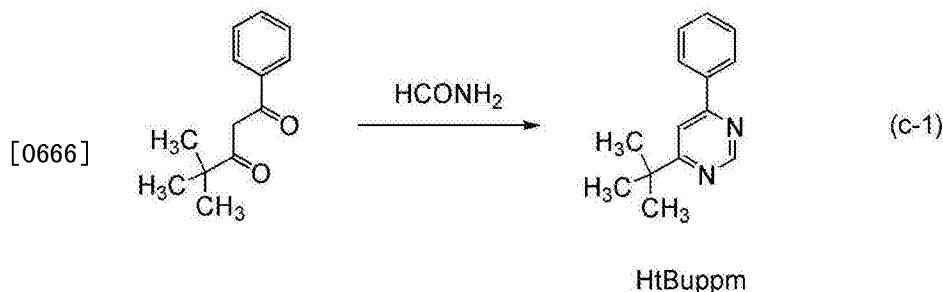
[0662] 以下,示出在上述实施例中使用的有机金属配合物,即(乙酰丙酮根)双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(别称:双[2-(6-叔丁基-4-嘧啶基-κN3)苯基-κC](2,4-戊二酮根-κ²O, 0')铱(III))(缩写:[Ir(tBuppm)₂(acac)])的合成例。以下,示出[Ir(tBuppm)₂(acac)]的结构。



[0664] <步骤1:4-叔丁基-6-苯基嘧啶(缩写:HtBuppm)的合成>

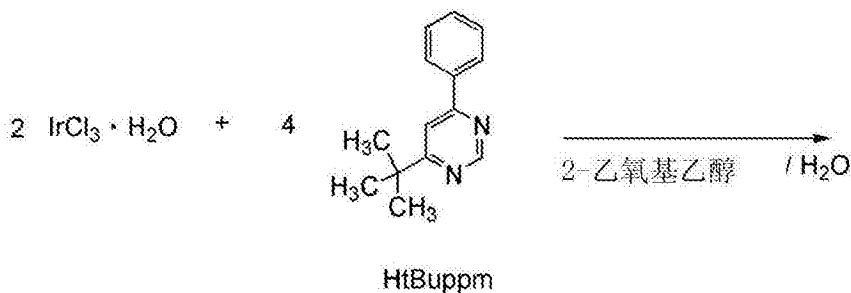
[0665] 首先,在装有回流管的回收烧瓶中放入22.5g 4,4-二甲基-1-苯基戊烷-1,3-二酮和50g 甲酰胺,且将烧瓶中的空气替换为氮气。加热该反应容器以将反应溶液回流5小时。然

后,将该溶液注入氢氧化钠水溶液,将有机层用二氯甲烷萃取。将所得到的有机层用水、饱和盐水洗涤且用硫酸镁干燥。在干燥之后,将溶液过滤。将该溶液的溶剂蒸馏出,且随后通过硅胶柱色谱法使用己烷:乙酸乙酯=10:1(体积比)作为展开溶剂将所得到的残余物进行纯化。结果,得到嘧啶衍生物HtBuppm(无色油状物质,产率14%)。步骤1的合成方案(c-1)显示如下。

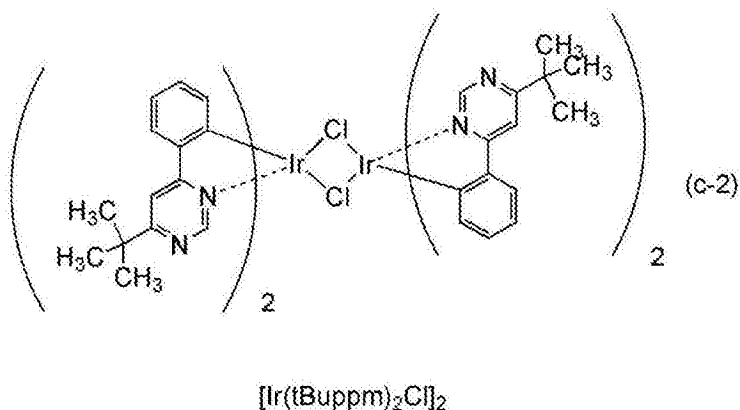


[0667] <步骤2:二-μ-氯-双[双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶根)铱(III)](缩写:[Ir(tBuppm)₂Cl]₂)的合成>

[0668] 接着,在装有回流管的回收烧瓶中放入15mL2-乙氧基乙醇、5mL水、1.49g在上述步骤1中得到的HtBuppm和1.04g氯化铱水合物(IrCl₃·H₂O),且将烧瓶中的空气替换为氩气。然后,进行微波(2.45GHz,100W)照射1小时以引起反应。将溶剂蒸馏出,且随后将所得到的残余物用乙醇抽滤并洗涤以得到双核配合物[Ir(tBuppm)₂Cl]₂(黄绿色粉末,产率73%)。步骤2的合成方案(c-2)显示如下。



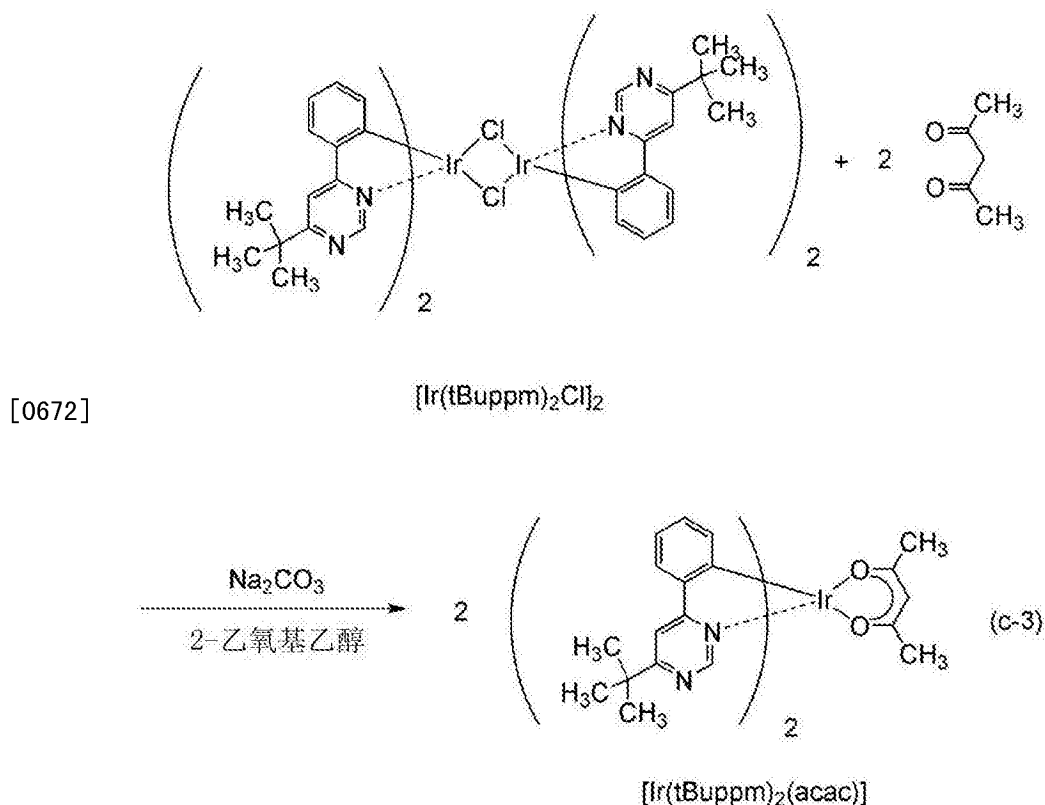
[0669]



[0670] <步骤3:(乙酰丙酮根)双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(缩写:[Ir(tBuppm)₂(acac)])的合成>

[0671] 再者,在装有回流管的回收烧瓶中放入40mL2-乙氧基乙醇、1.61g在上述步骤2中得到的双核配合物[Ir(tBuppm)₂Cl]₂、0.36g乙酰丙酮和1.27g碳酸钠,且将烧瓶中的空气替

换为氩气。然后,进行微波(2.45GHz,120W)照射60分钟以引起反应。将溶剂蒸馏出,将得到的残余物用乙醇抽滤并用水、乙醇洗涤。将该固体溶解于二氯甲烷中,将混合物通过以硅藻土(Celite)(日本和光纯药工业株式会社(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)生产、目录号码:531-16855)、氧化铝、硅藻土的顺序层叠的过滤助剂进行过滤。将溶剂蒸馏出,用二氯甲烷和己烷的混合溶剂对得到的固体进行重结晶,得到作为目的物的黄色粉末(产率68%)。步骤3的合成方案(c-3)显示如下。

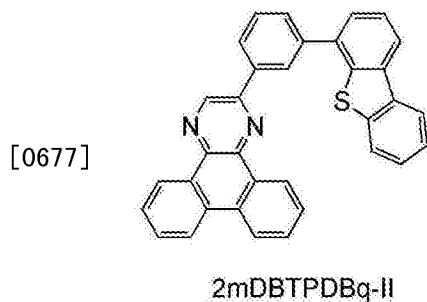


[0673] 在上述步骤3中得到的黄色粉末的核磁共振谱(¹H NMR)的分析结果显示如下。从上述结果可知得到了有机金属配合物[Ir(tBuppm)₂(acac)]。

[0674] ¹H NMR. δ(CDCl₃): 1.50(s, 18H), 1.79(s, 6H), 5.26(s, 1H), 6.33(d, 2H), 6.77(t, 2H), 6.85(t, 2H), 7.70(d, 2H), 7.76(s, 2H), 9.02(s, 2H)。

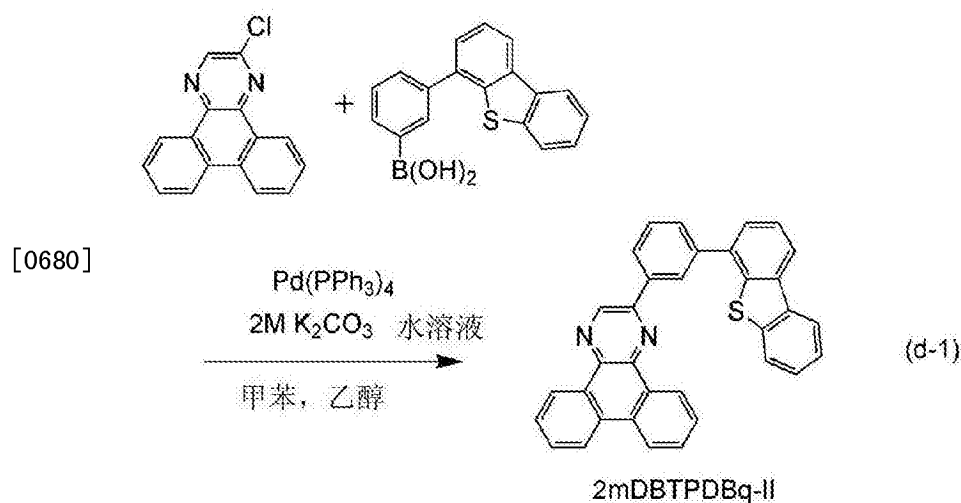
[0675] (参考例4)

[0676] 以下说明在上述实施例中使用的2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:2mDBTPDBq-II)的合成方法。



[0678] <2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:2mDBTPDBq-II)的合成>

[0679] 2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:2mDBTPDBq-II)的合成方案(d-1)显示如下。



[0681] 首先,在2L三颈烧瓶中放入5.3g(20mmol)2-氯二苯并[f,h]喹喔啉、6.1g(20mmol)3-(二苯并噻吩-4-基)苯基硼酸、460mg(0.4mmol)四(三苯基膦)合钯(0)、300mL甲苯、20mL乙醇和20mL2M碳酸钾水溶液。通过在减压下搅拌使该混合物脱气,且将三颈烧瓶中的空气替换为氮气。将该混合物在氮气流下在100℃下搅拌7.5小时。在冷却到室温之后,将得到的混合物过滤以得到白色物质。将得到的残余物用水和乙醇依次洗涤,随后干燥。将得到的固体溶解在大约600mL热甲苯中,接着通过硅藻土、硅酸镁(Florisil)抽滤,由此得到无色透明的滤液。将得到的滤液浓缩并通过使用大约700mL硅胶的柱色谱法纯化。该色谱法使用热甲苯作为展开溶剂进行。将丙酮和乙醇加到在此得到的固体中,接着用超声波照射。随后,将产生的悬浮固体过滤并将得到的固体干燥以得到7.85g白色粉末,产率80%。

[0682] 上述目的是相对可溶于热甲苯,但冷却时容易沉淀的材料。此外,该物质不易溶解于其他有机溶剂诸如丙酮和乙醇中。因此,利用这些不同的溶解度,可以通过以上简单方法高收率地合成。具体而言,在反应结束之后,将混合物回到室温,通过过滤来收集沉淀的固体,由此可以容易地去除大部分的杂质。此外,通过将热甲苯用作展开溶剂的柱色谱法,能够容易地纯化容易沉淀的目的物。

[0683] 通过梯度升华法纯化所得到的4.0g白色粉末。在压力为5.0Pa,且氩气流速为5mL/min的条件下,以300℃加热白色粉末来进行纯化。纯化之后,得到3.5g作为目的物的白色粉末,产率88%。

[0684] 使用核磁共振谱(¹H NMR)确认该化合物为目的物2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(缩写:2mDBTPDBq-II)。

[0685] 以下示出所得到的物质的¹H NMR数据。

[0686] ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz): δ(ppm)=7.45-7.52(m, 2H)、7.59-7.65(m, 2H)、7.71-7.91(m, 7H)、8.20-8.25(m, 2H)、8.41(d, J=7.8Hz, 1H)、8.65(d, J=7.5Hz, 2H)、8.77-8.78(m, 1H)、9.23(dd, J=7.2Hz, 1.5Hz, 1H)、9.42(dd, J=7.8Hz, 1.5Hz, 1H)、9.48(s, 1H)。

[0687] 符号说明

[0688] 102 EL层

[0689] 103 第一电极

[0690]	108	第二电极
[0691]	701	空穴注入层
[0692]	702	空穴传输层
[0693]	703	发光层
[0694]	704	电子传输层
[0695]	705	电子注入层
[0696]	706	电子注入缓冲层
[0697]	707	电子继电器层
[0698]	708	复合材料层
[0699]	800	第一EL层
[0700]	801	第二EL层
[0701]	803	电荷发生层
[0702]	1100	衬底
[0703]	1101	第一电极
[0704]	1103	第二电极
[0705]	1111	空穴注入层
[0706]	1112	空穴传输层
[0707]	1113	发光层
[0708]	1114a	第一电子传输层
[0709]	1114b	第二电子传输层
[0710]	1115	电子注入层

[0711] 本申请基于2011年2月16日向日本专利局提交的日本专利申请第2011-031462号，其全部内容通过引用纳入本文。

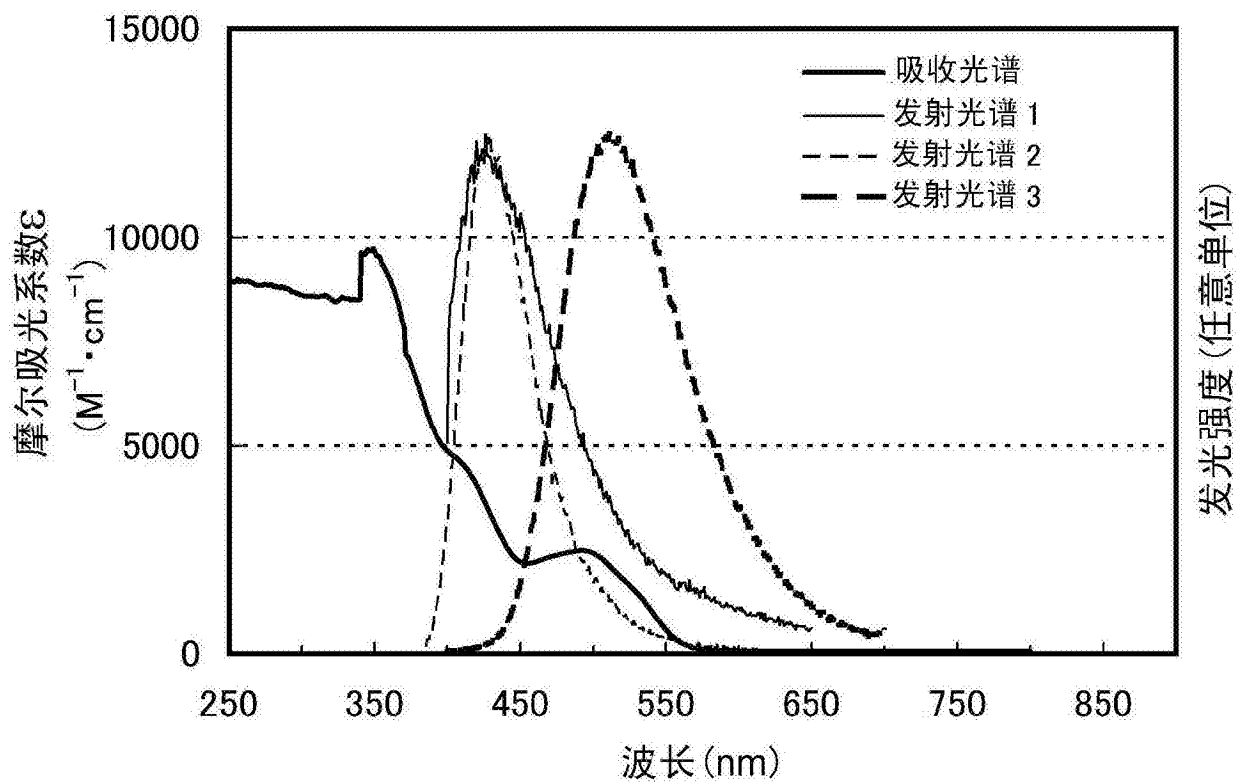


图1A

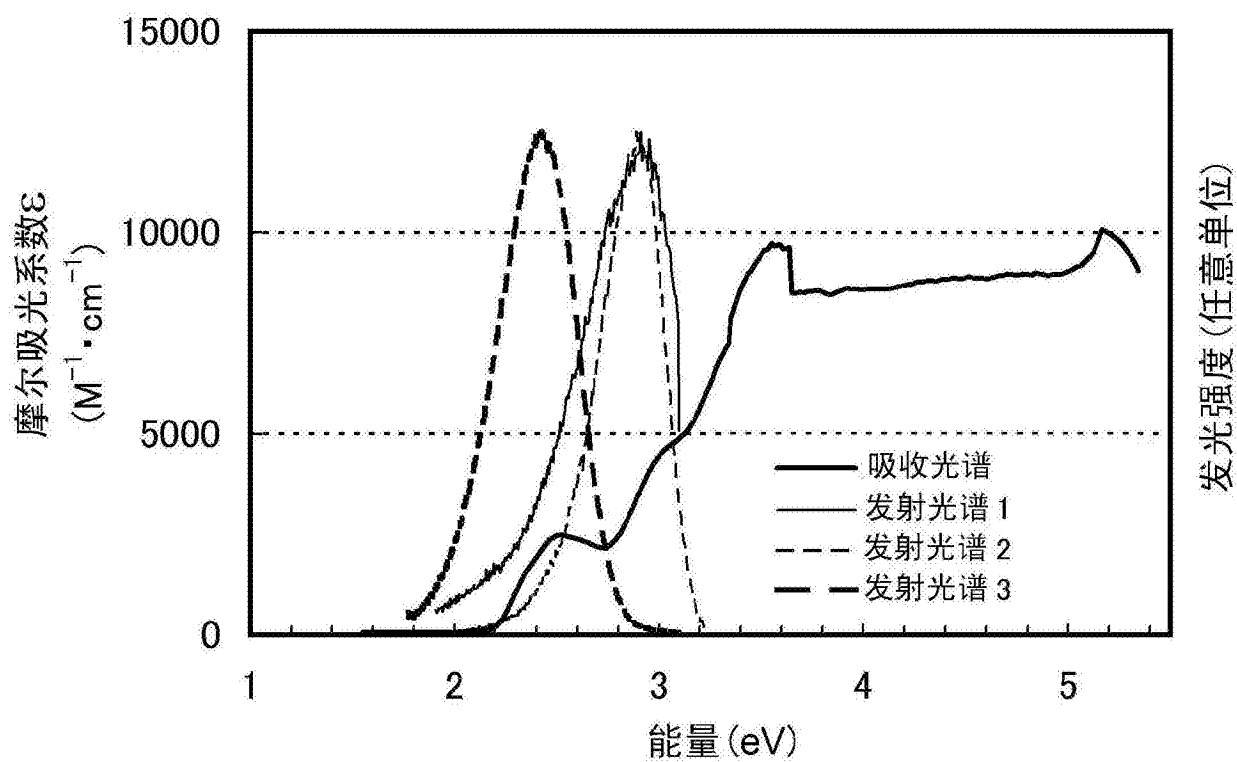


图1B

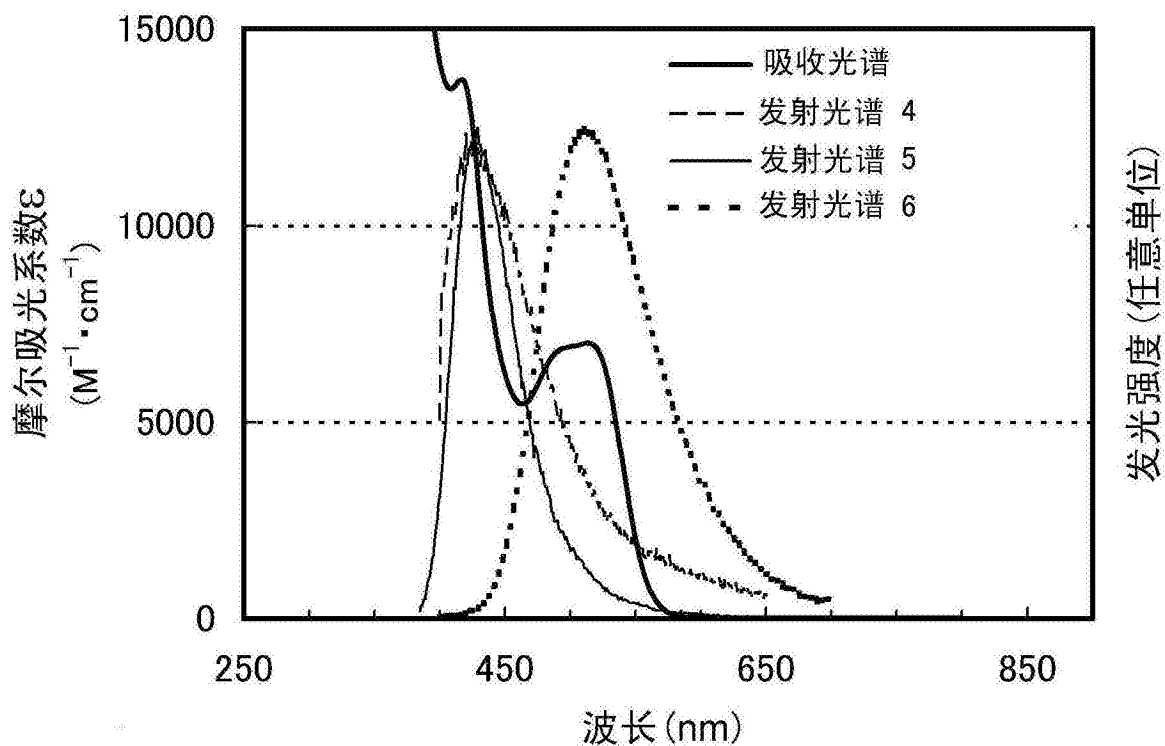


图2A

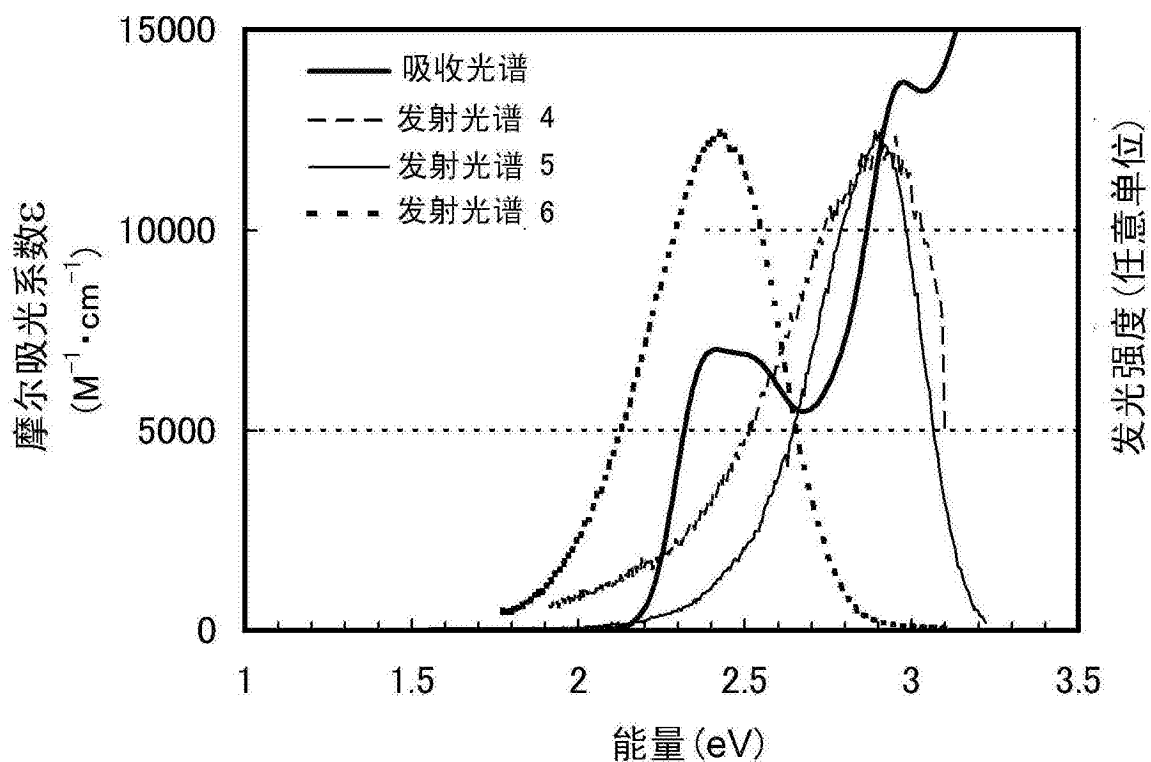


图2B

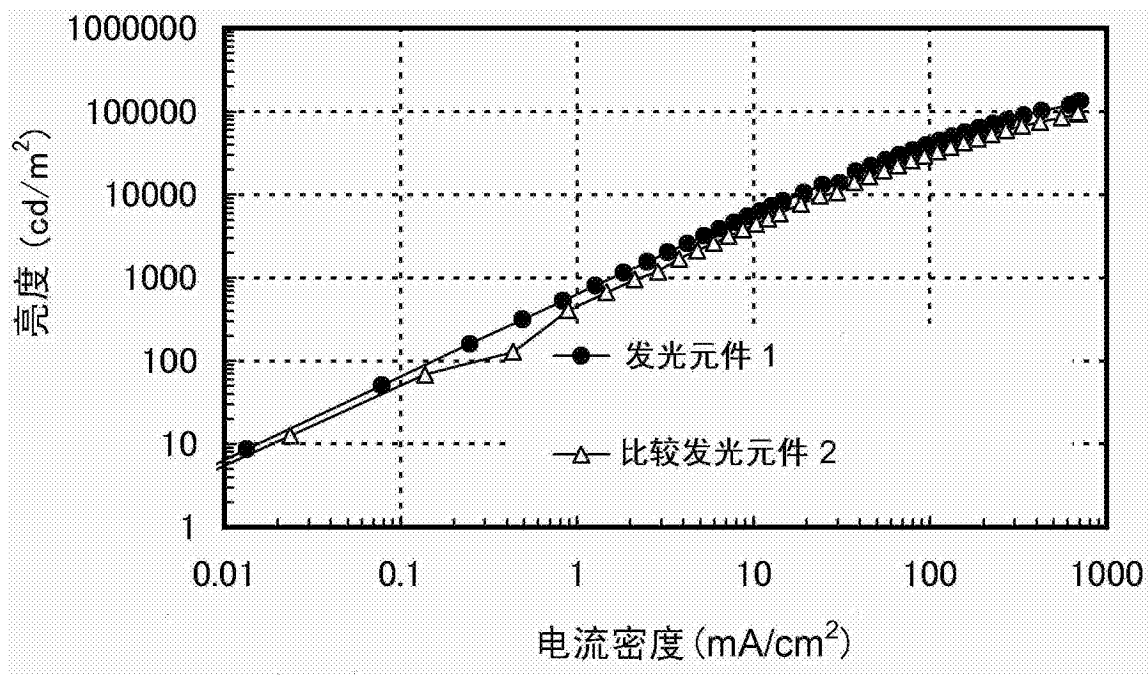


图3

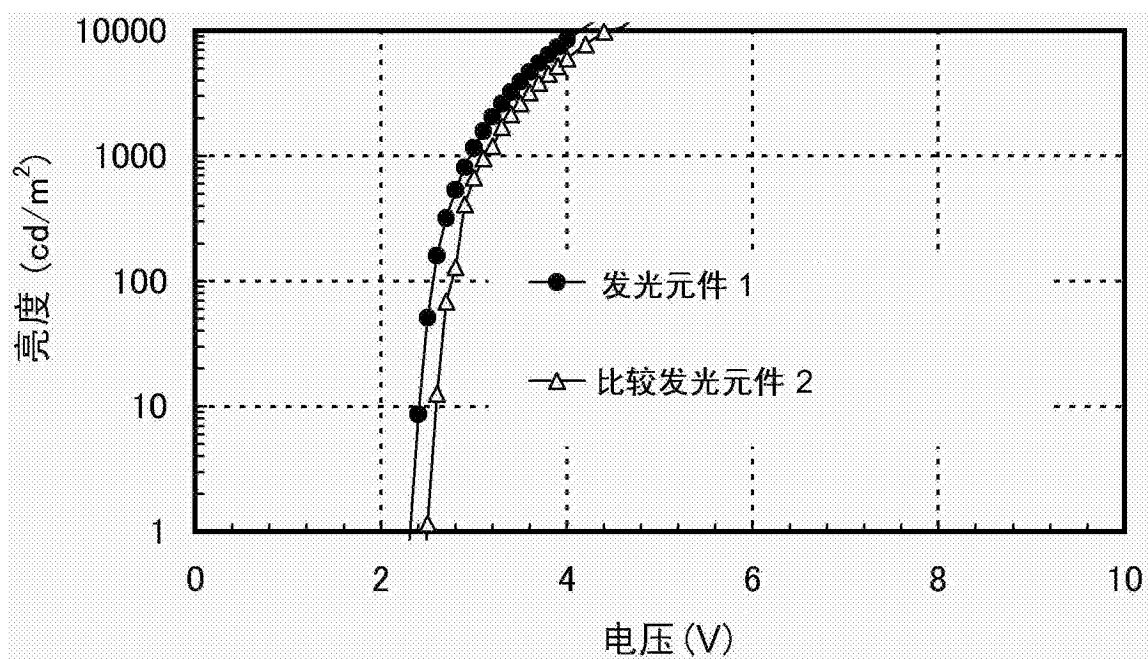


图4

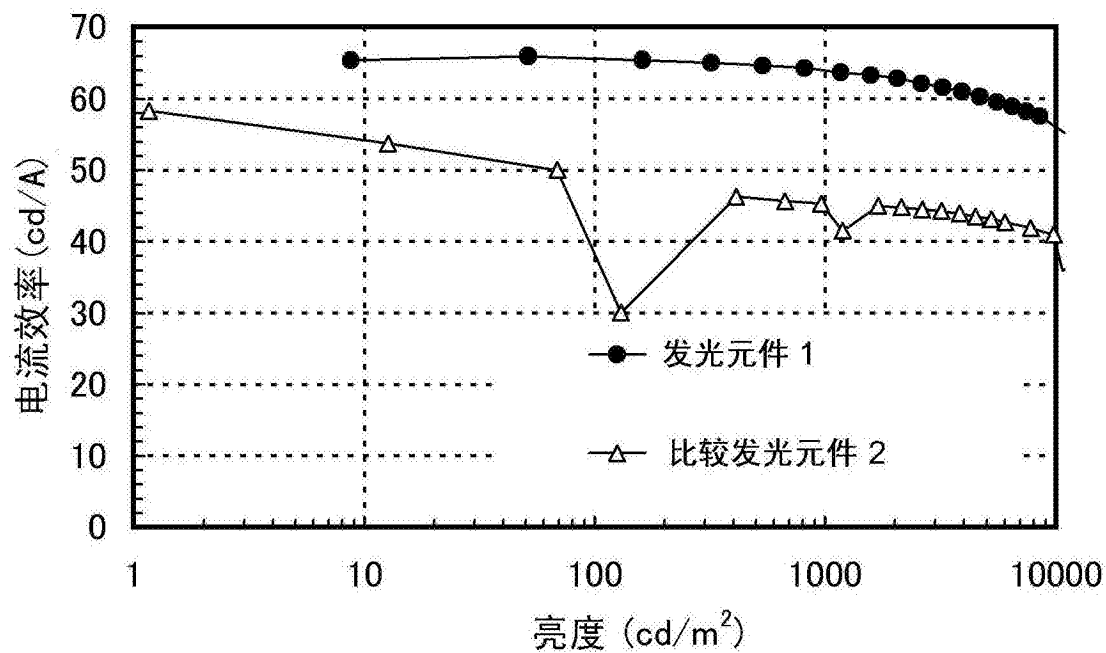


图5

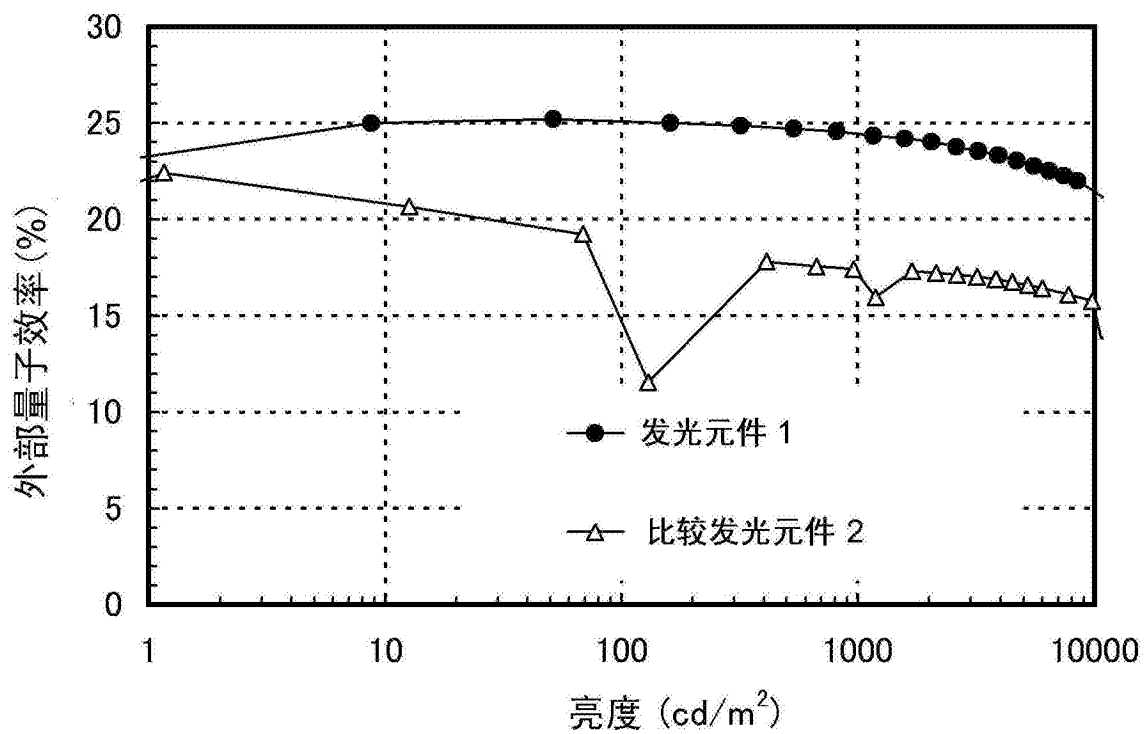


图6

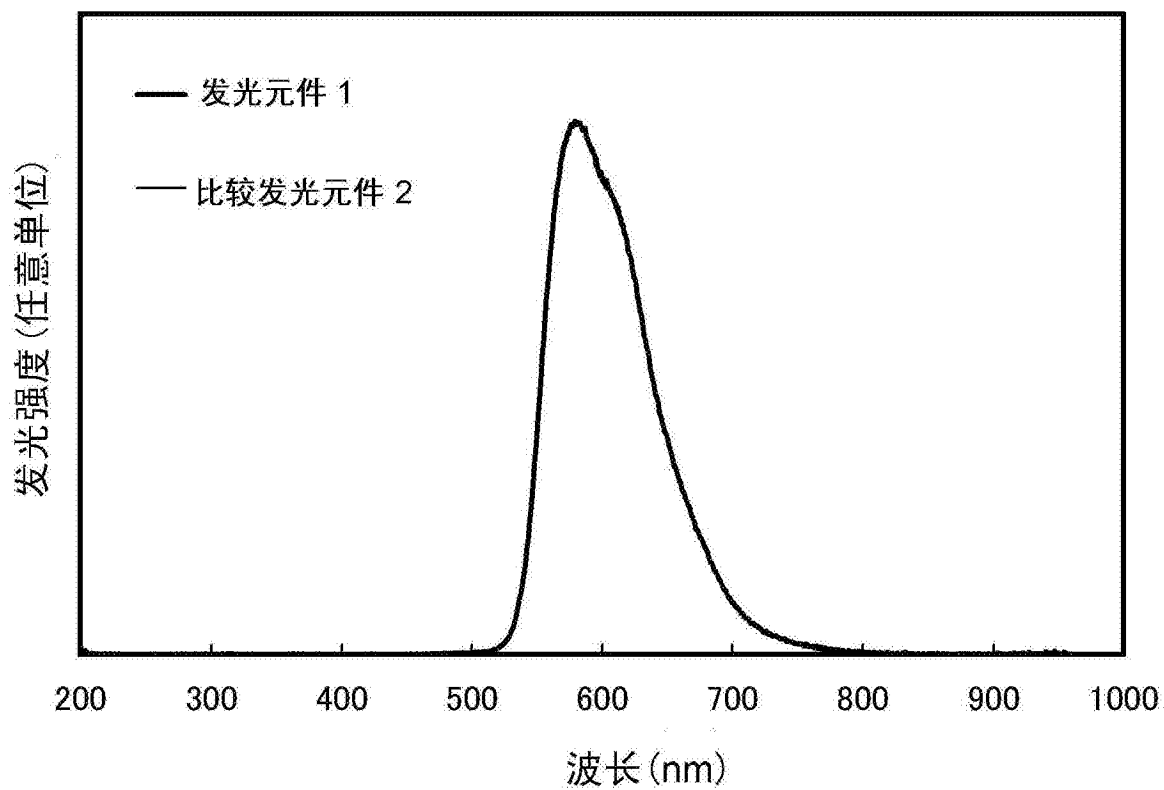


图7

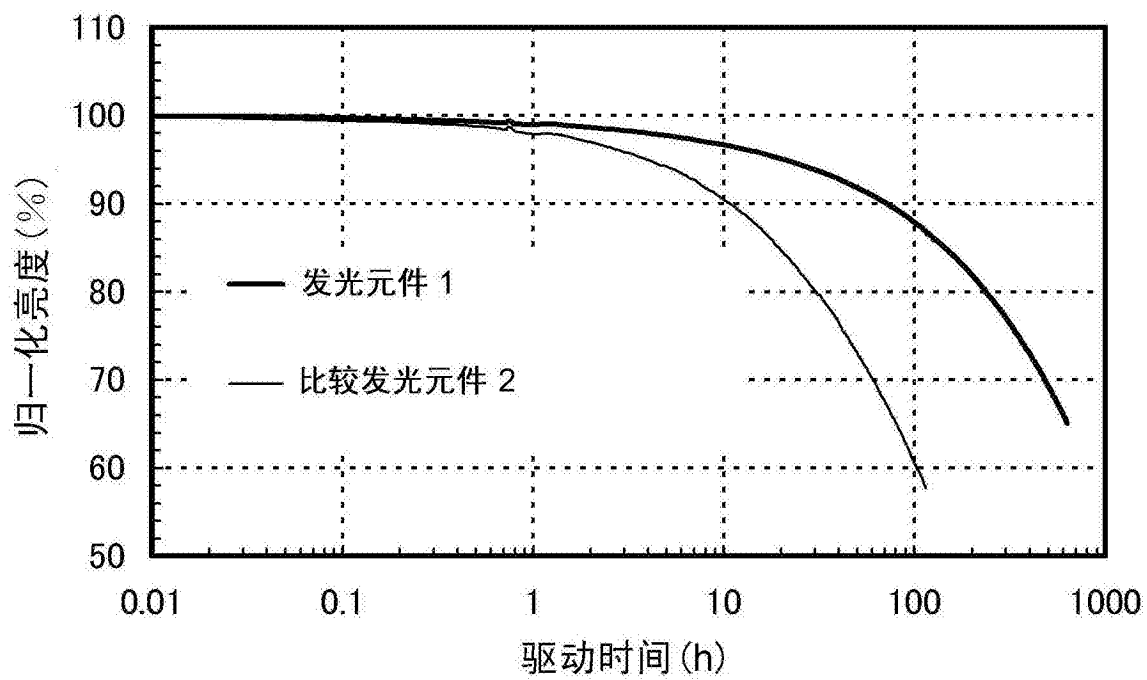


图8

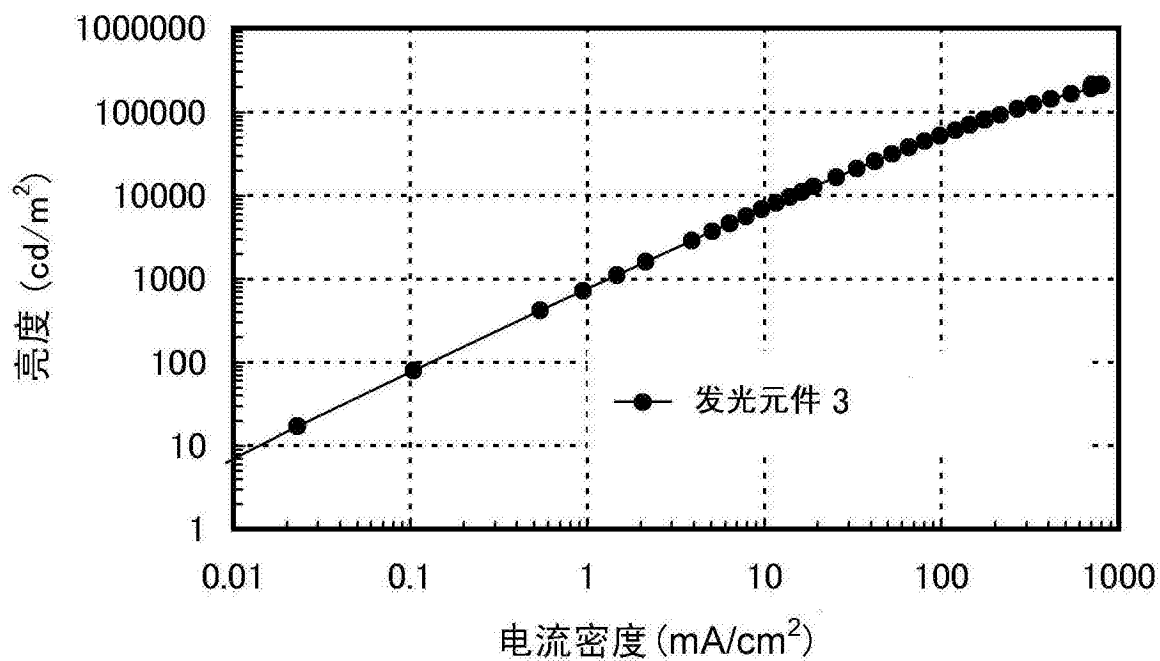


图9

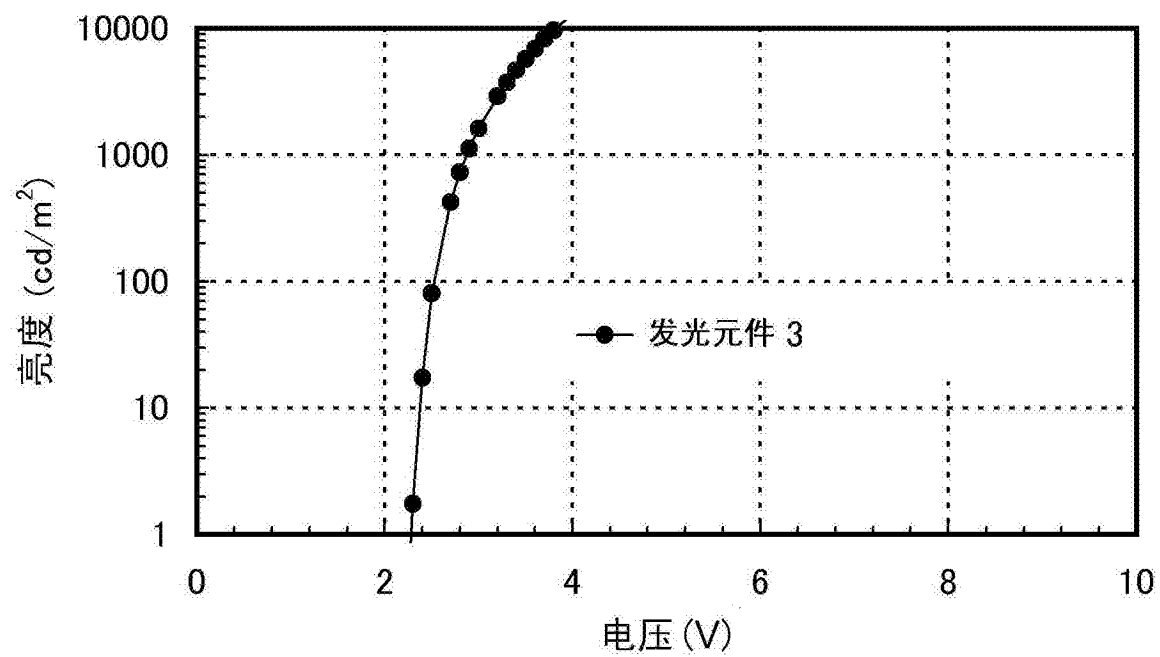


图10

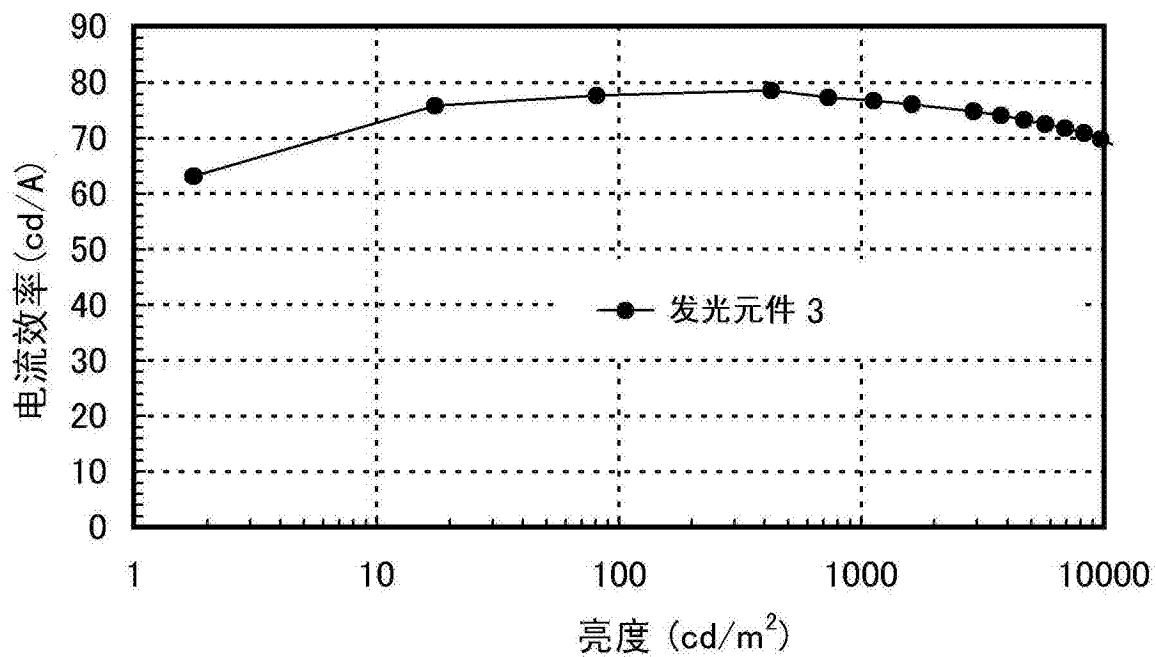


图11

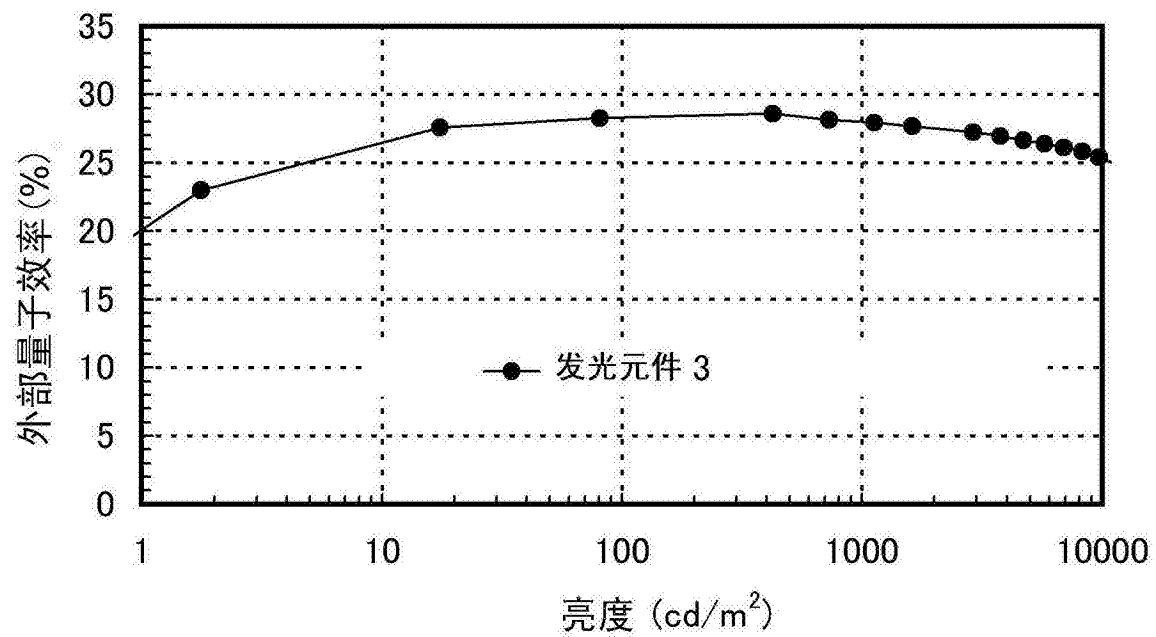


图12

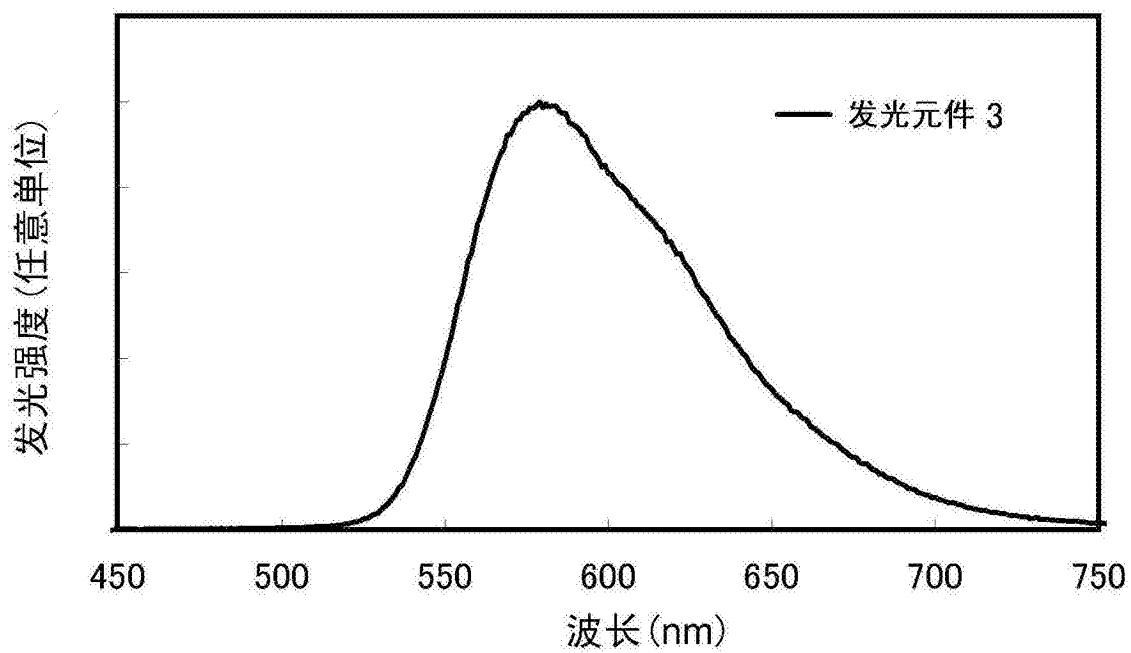


图13

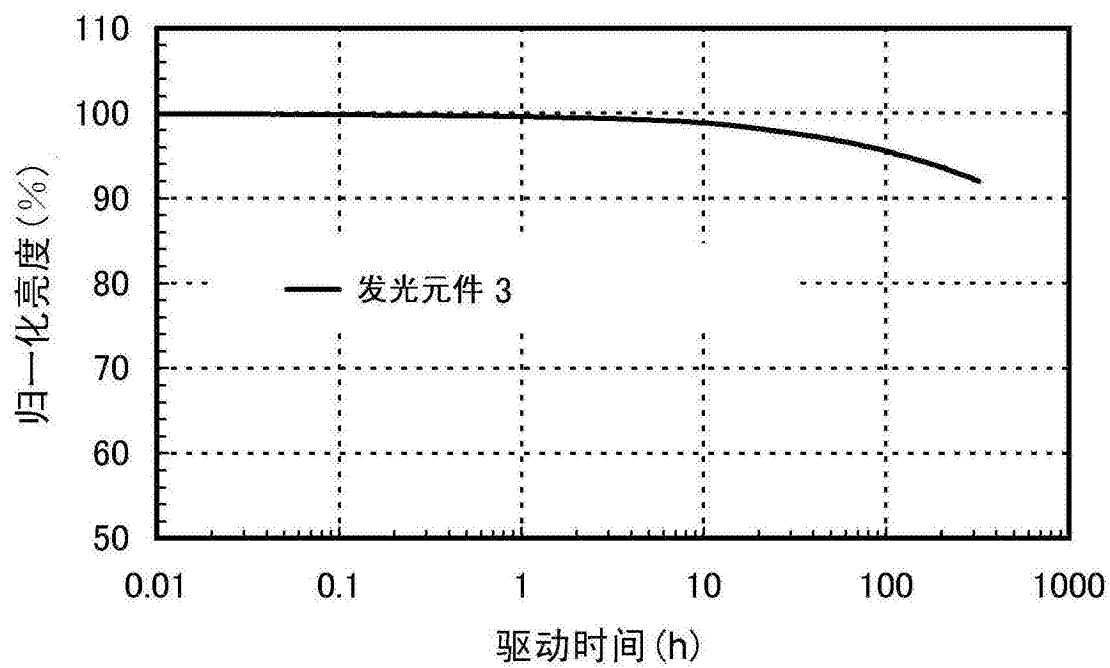


图14

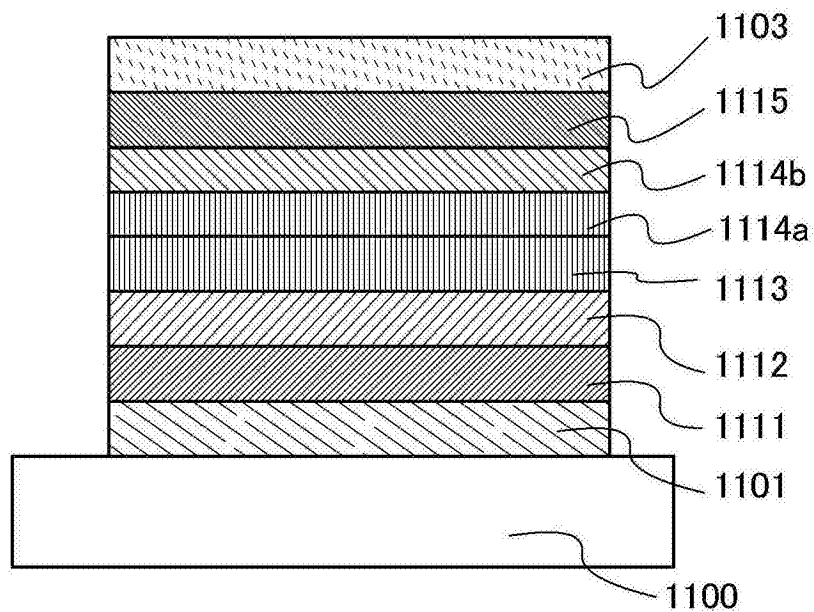


图15

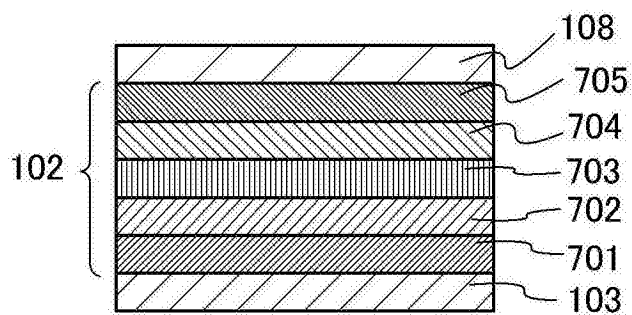


图16A

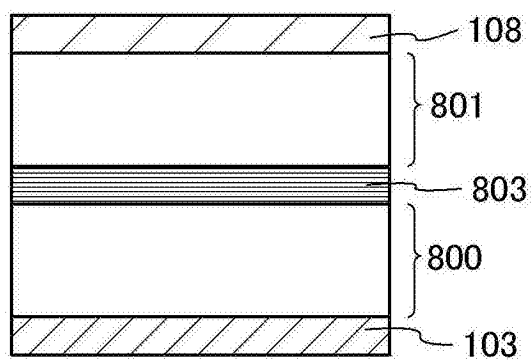


图16B

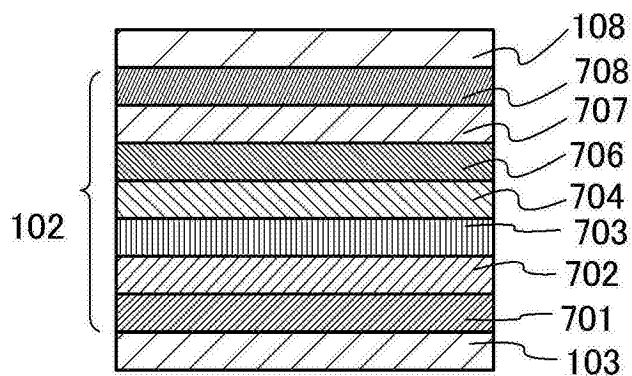


图16C

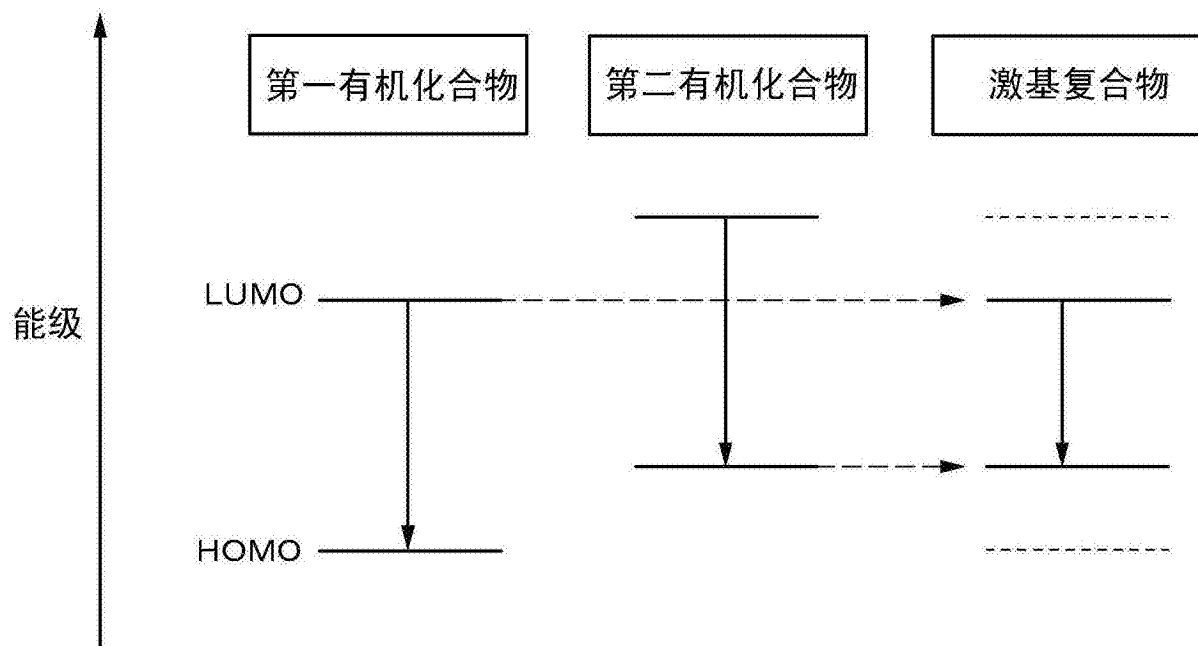


图17

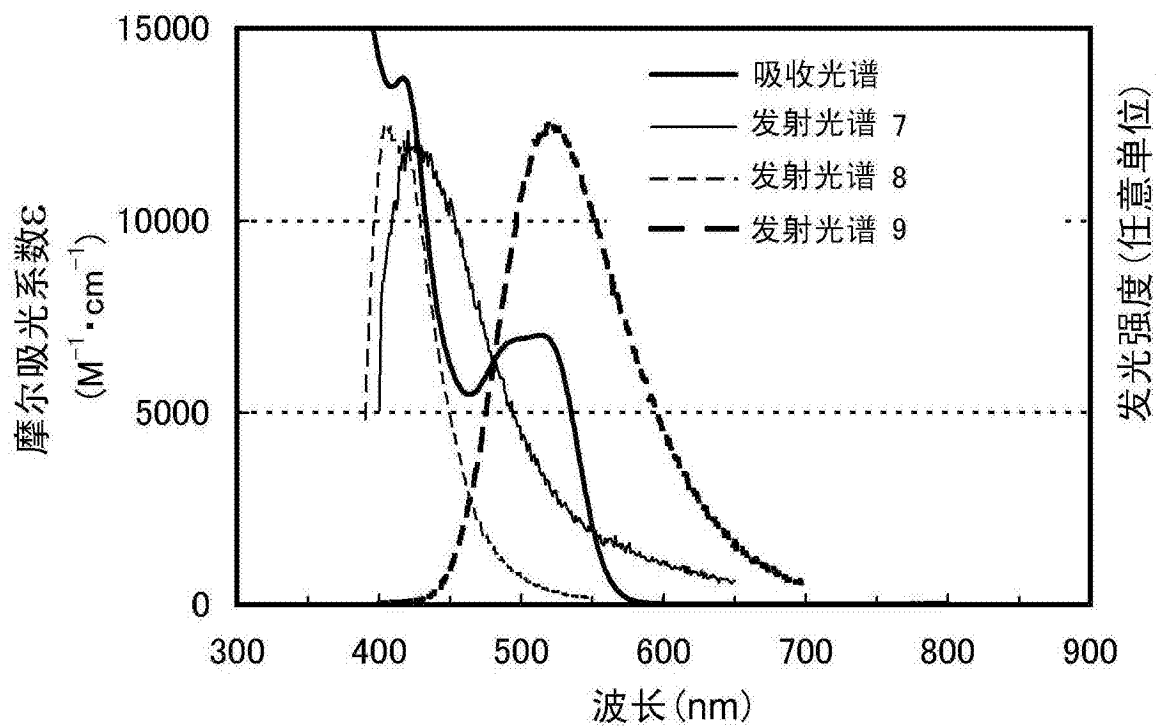


图18A

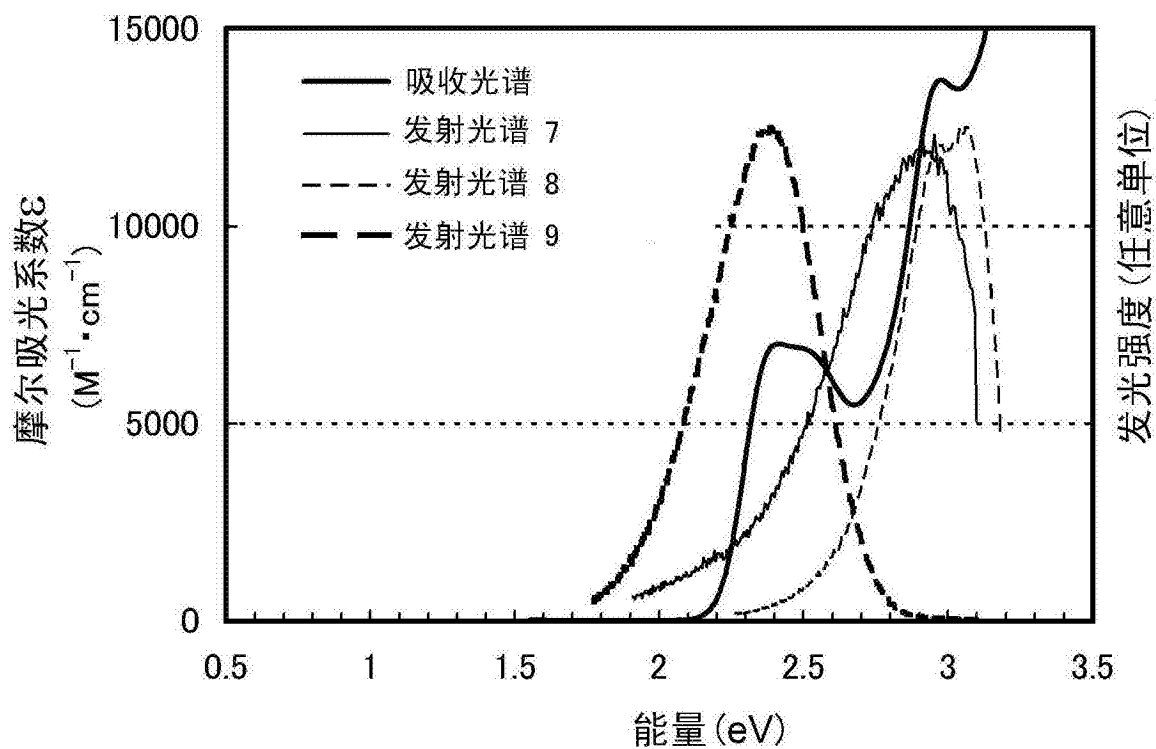


图18B

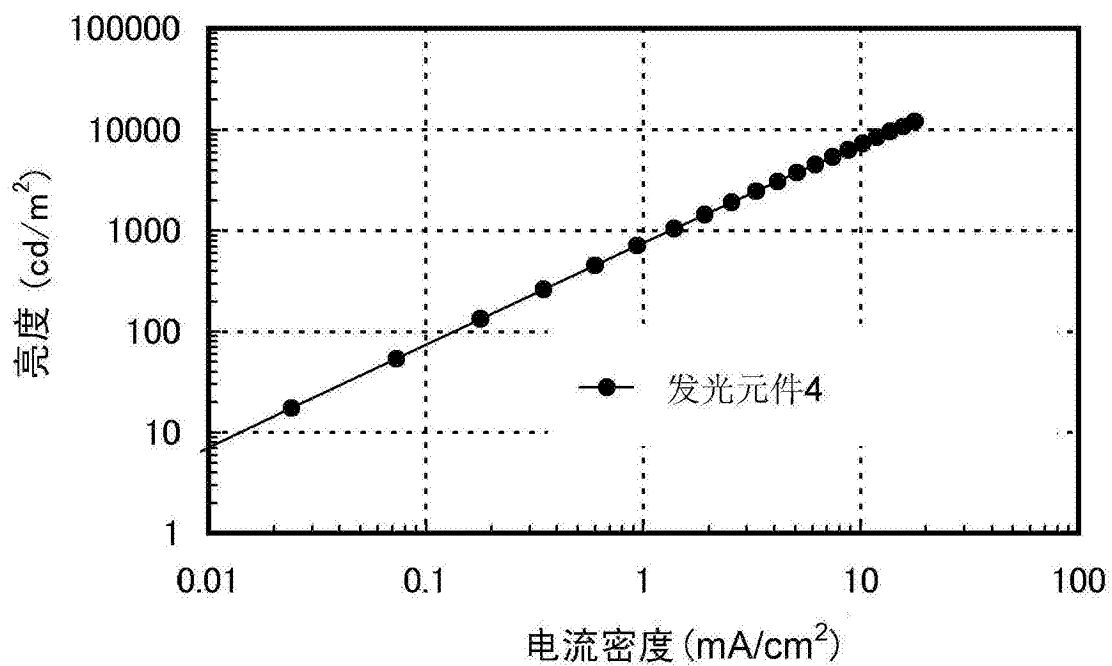


图19

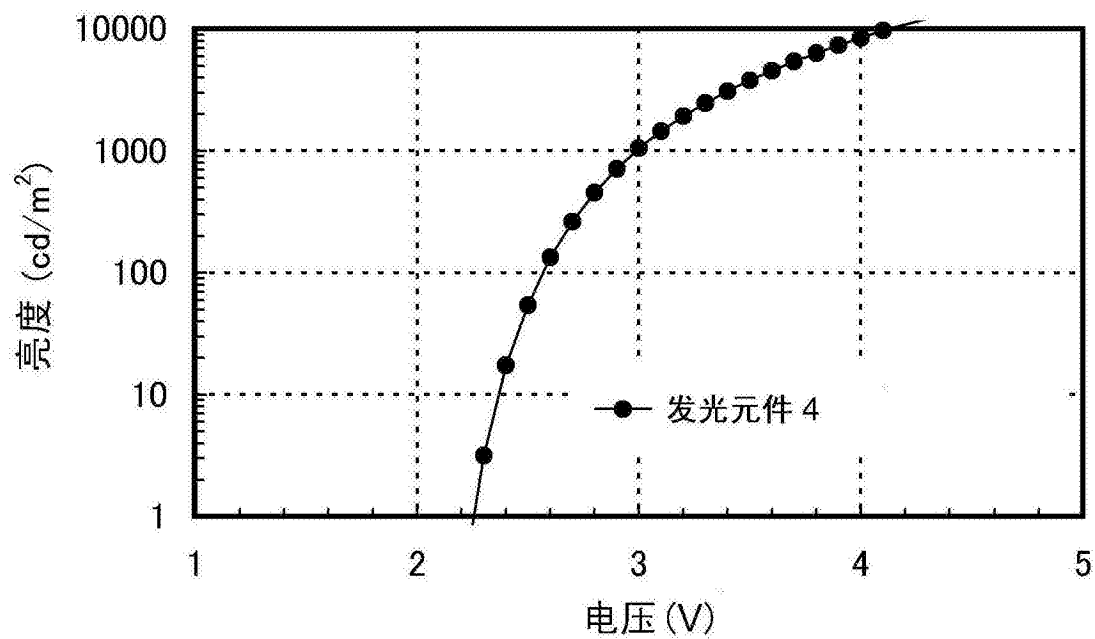


图20

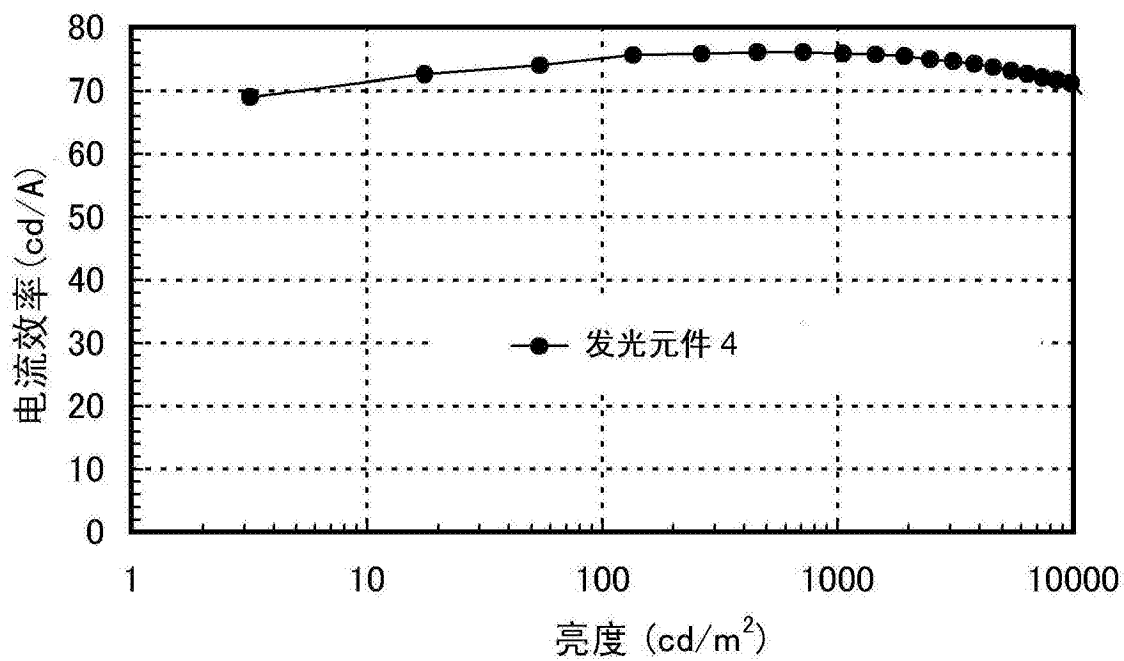


图21

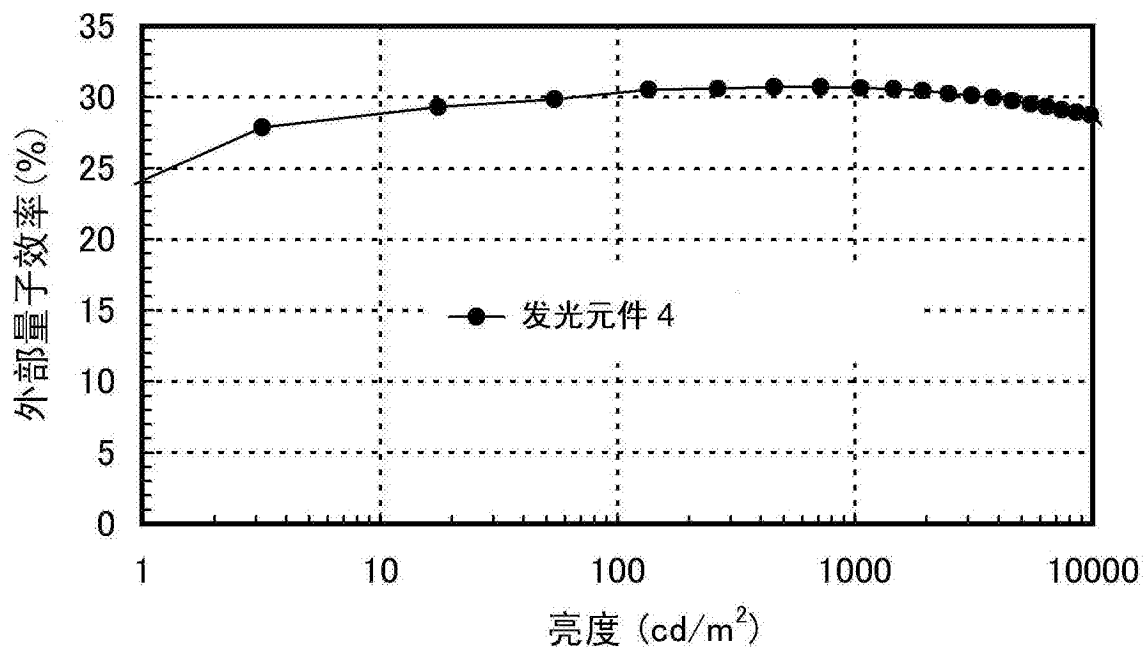


图22

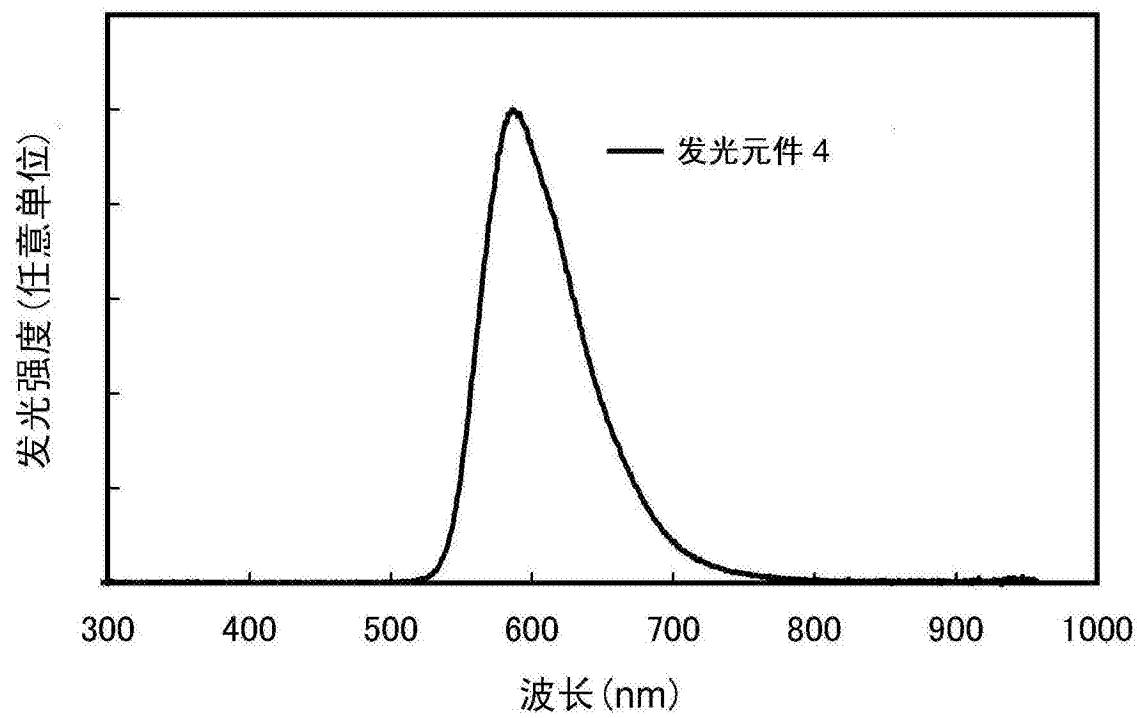


图23

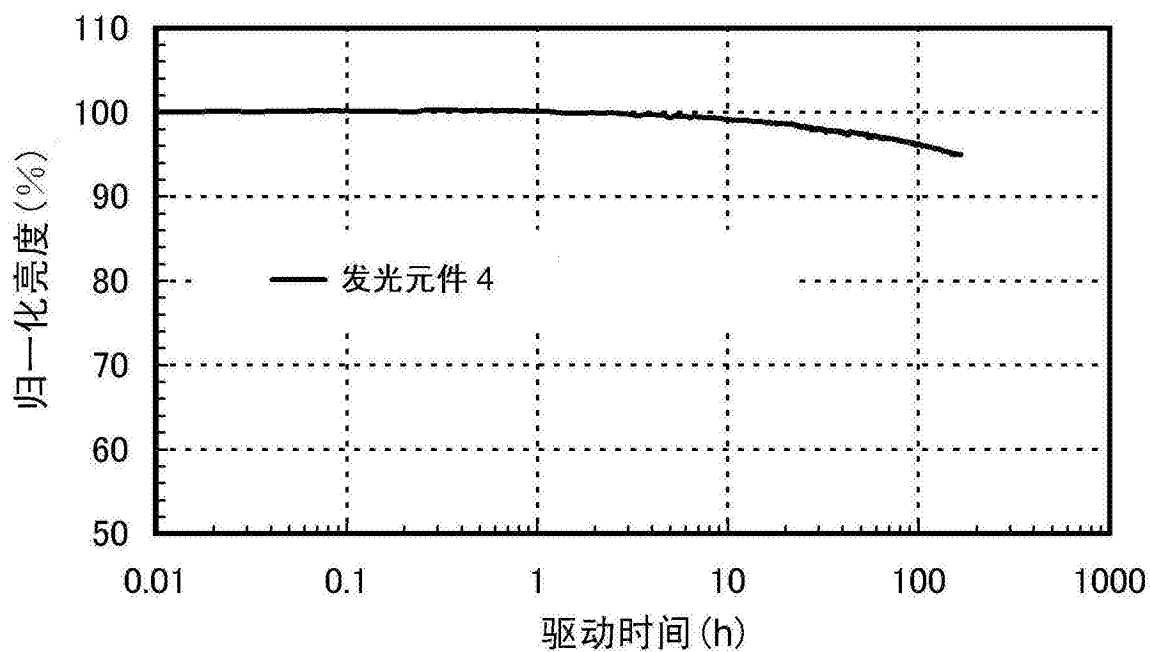


图24

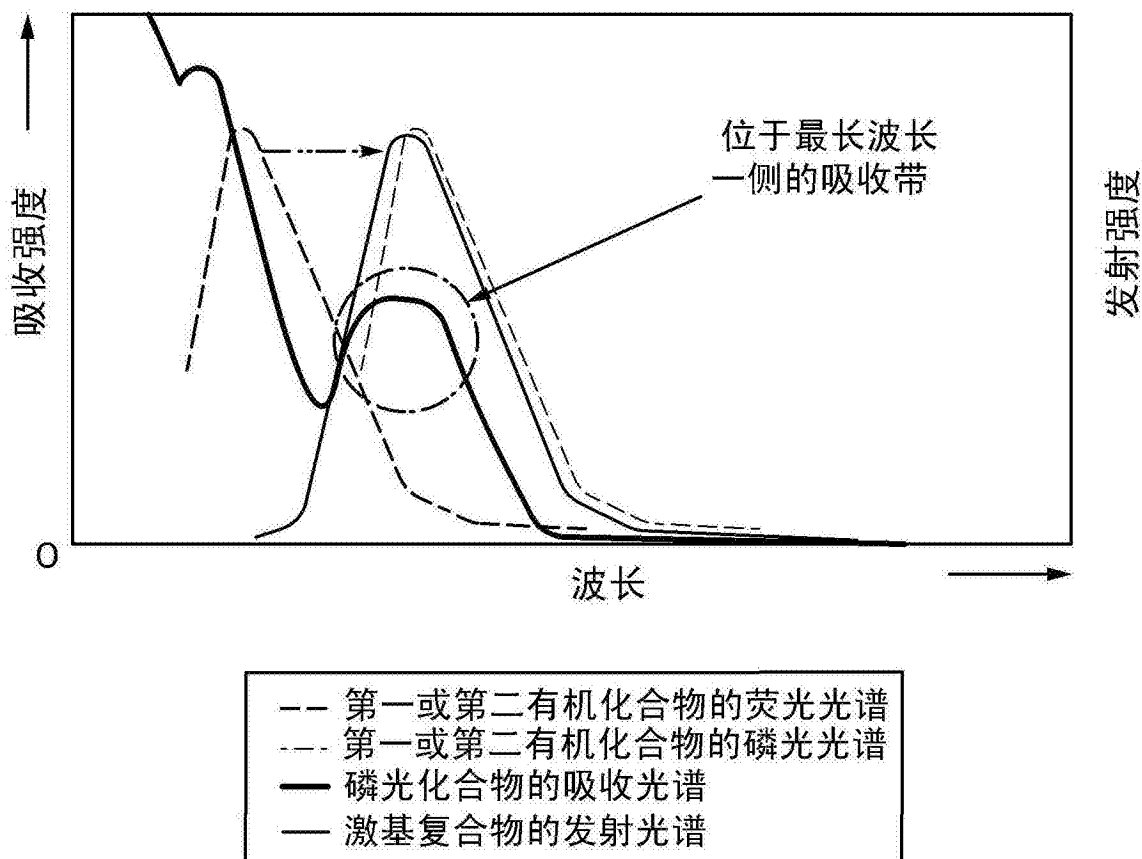


图25

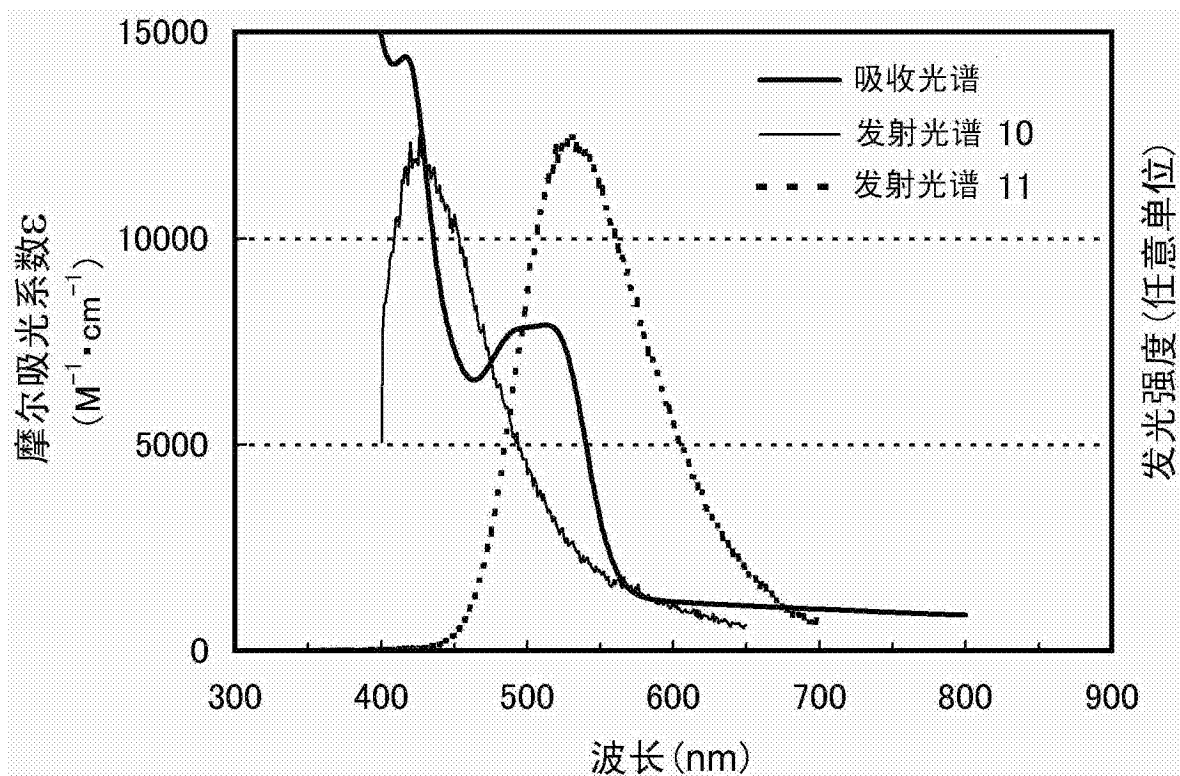


图26A

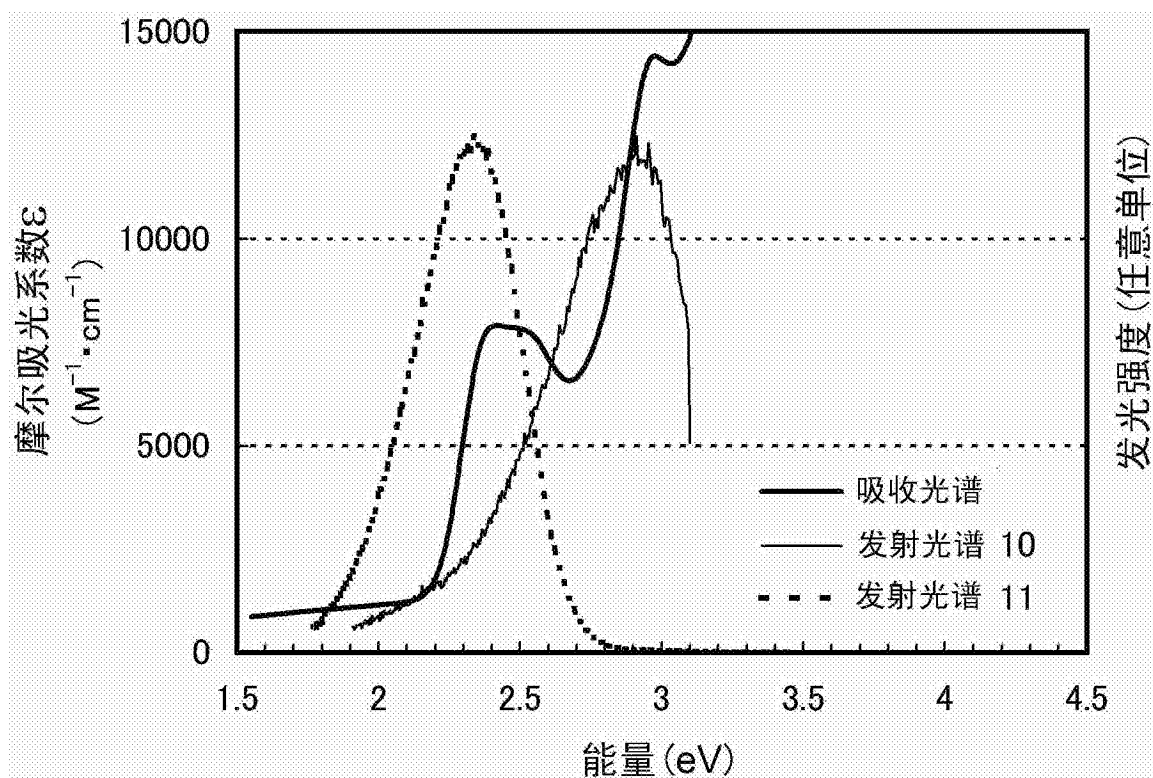


图26B

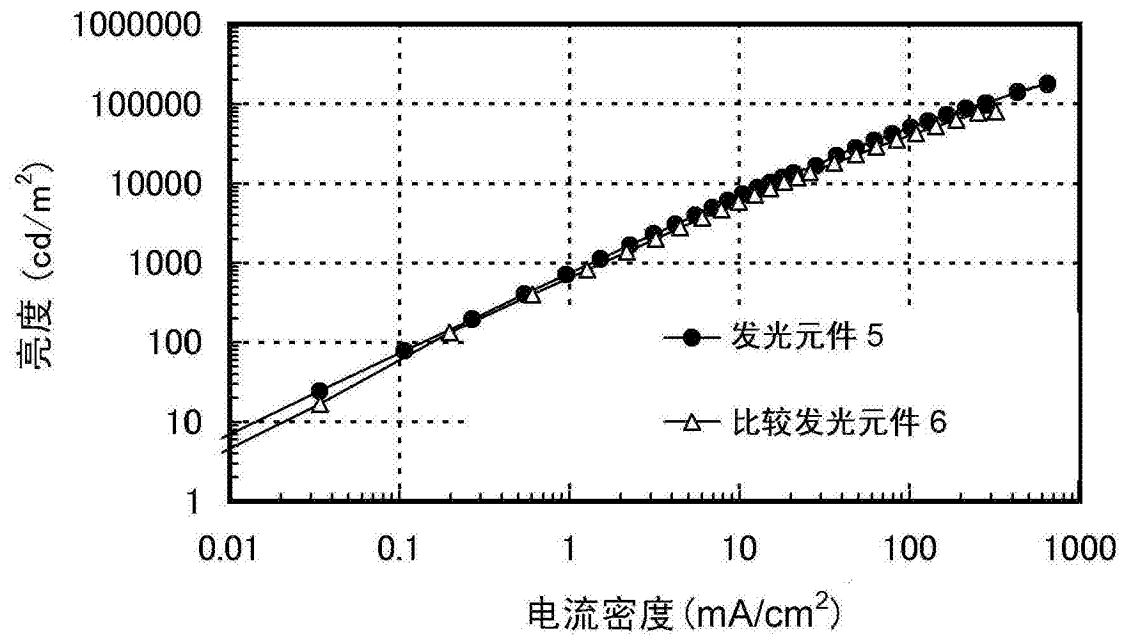


图27

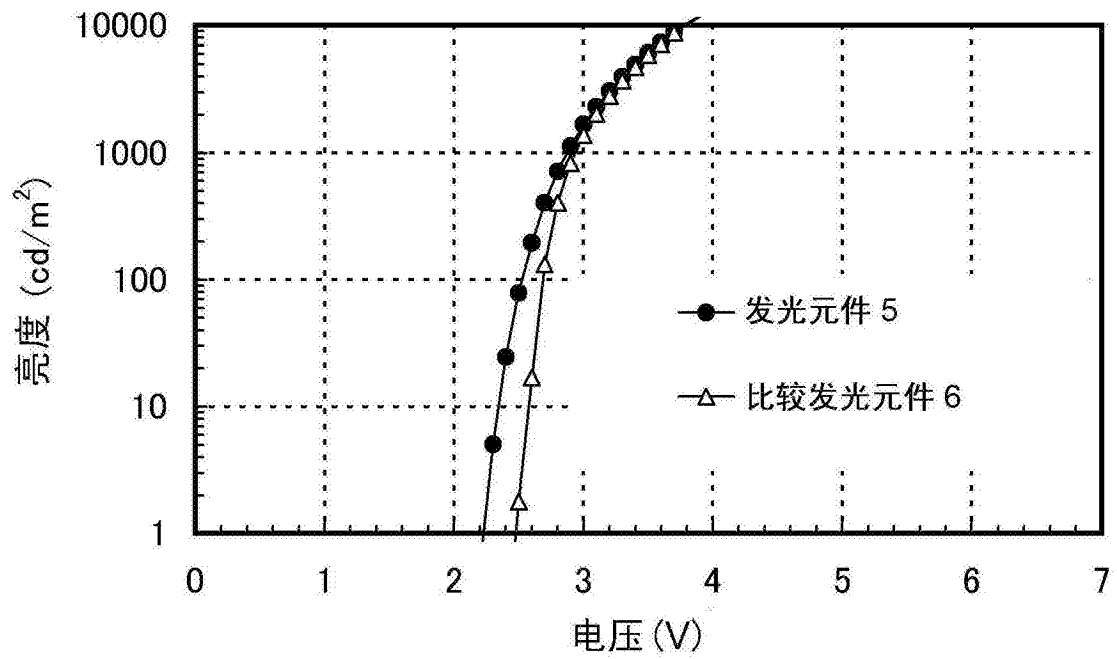


图28

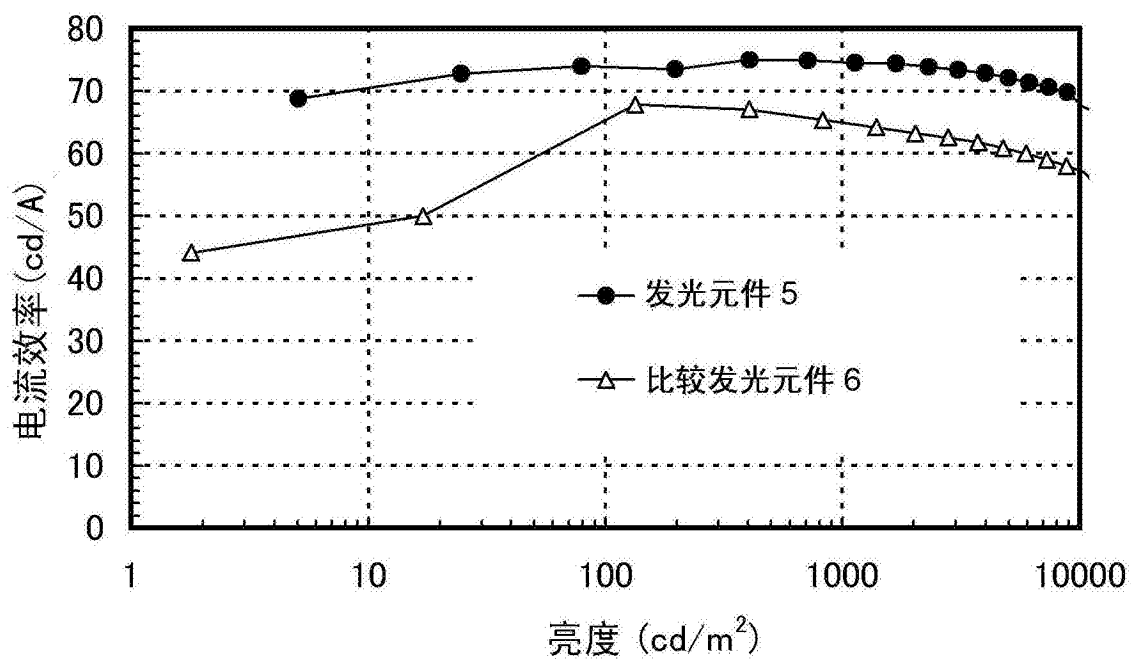


图29

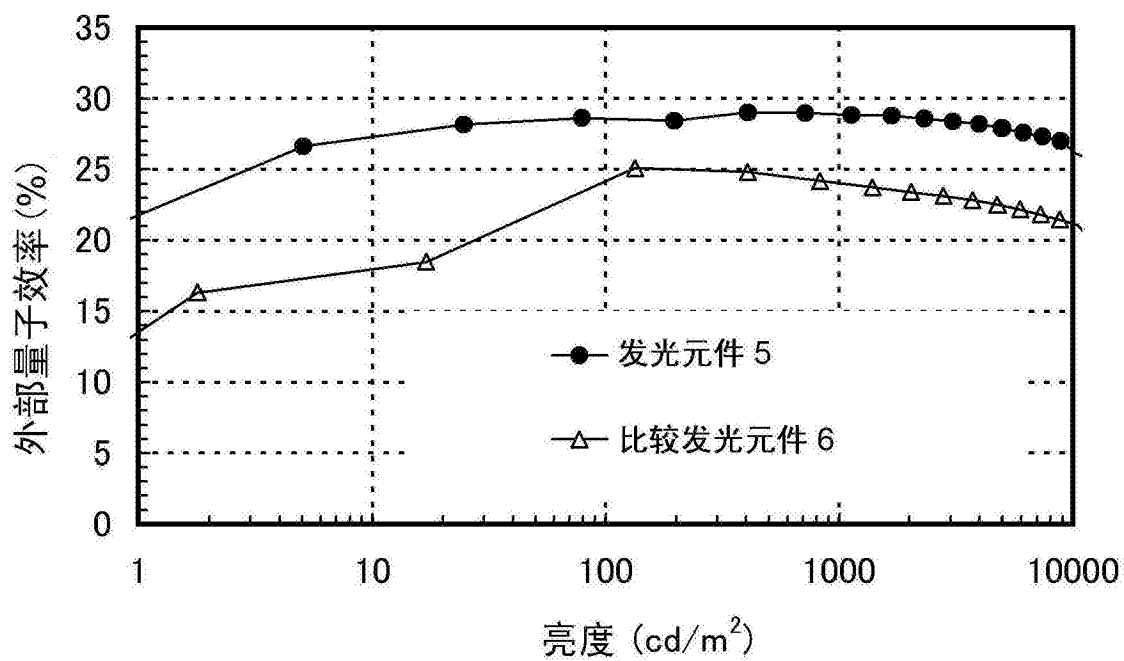


图30

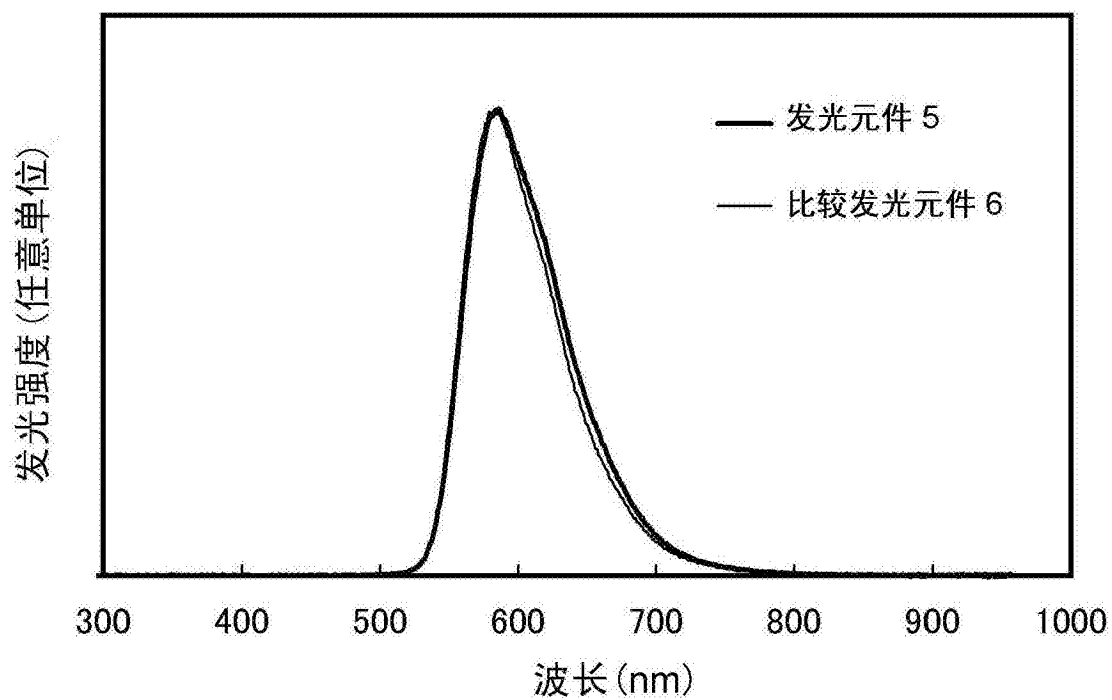


图31

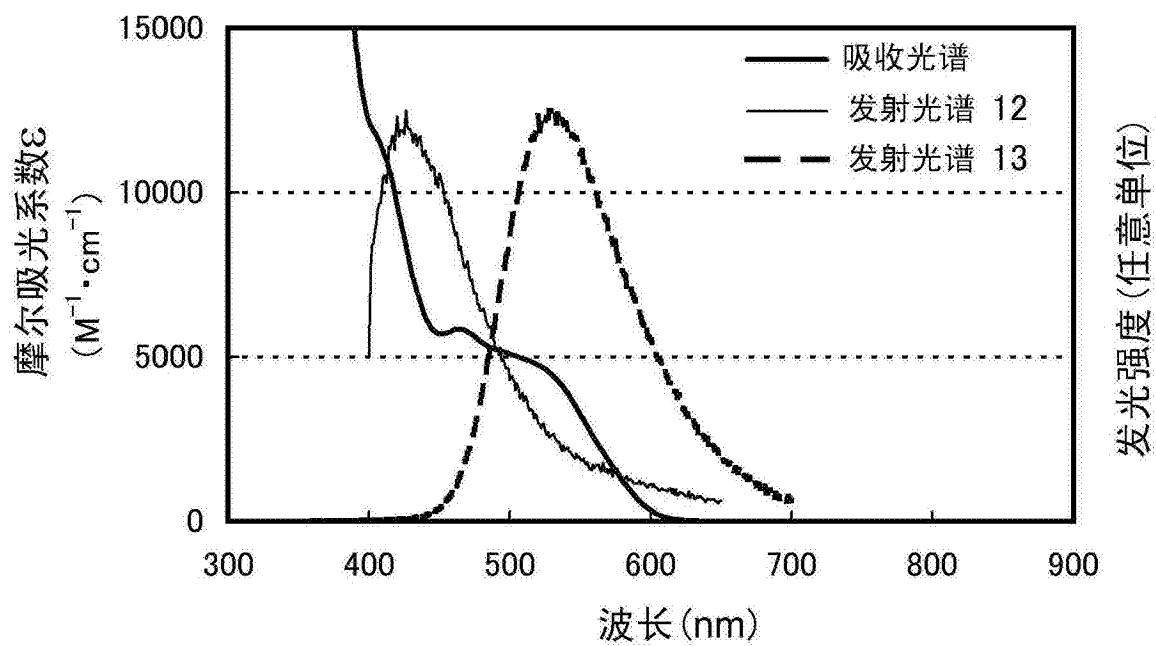


图32A

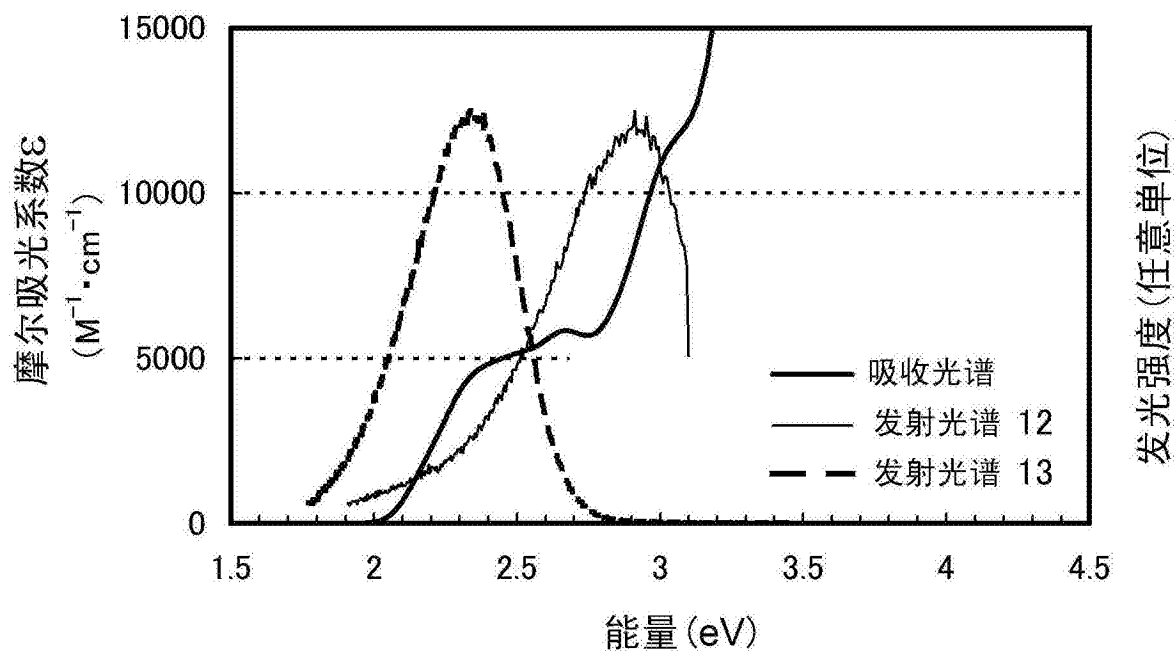


图32B

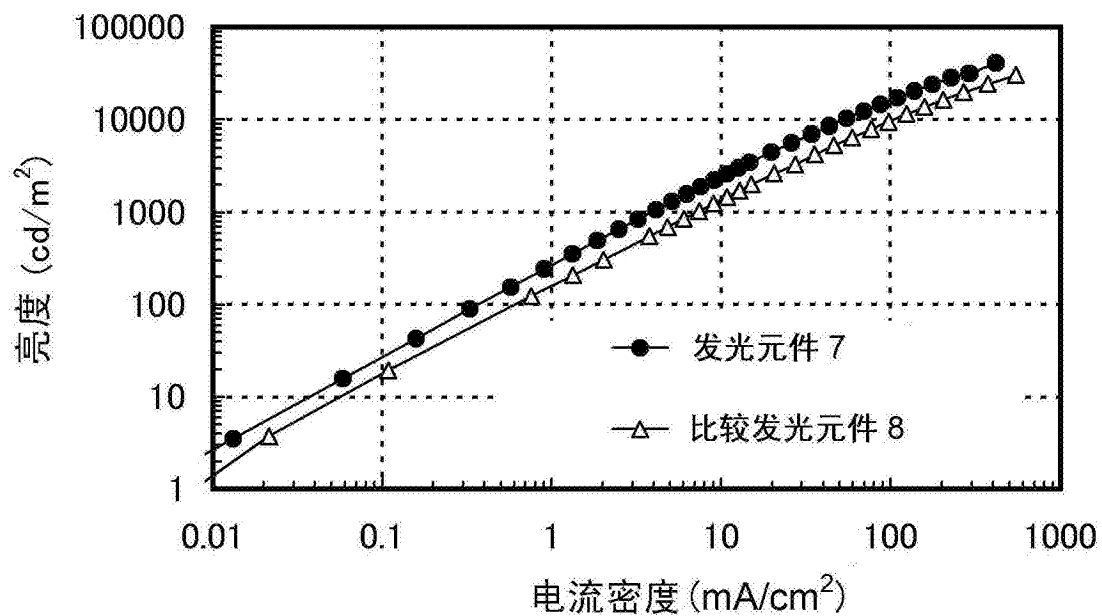


图33

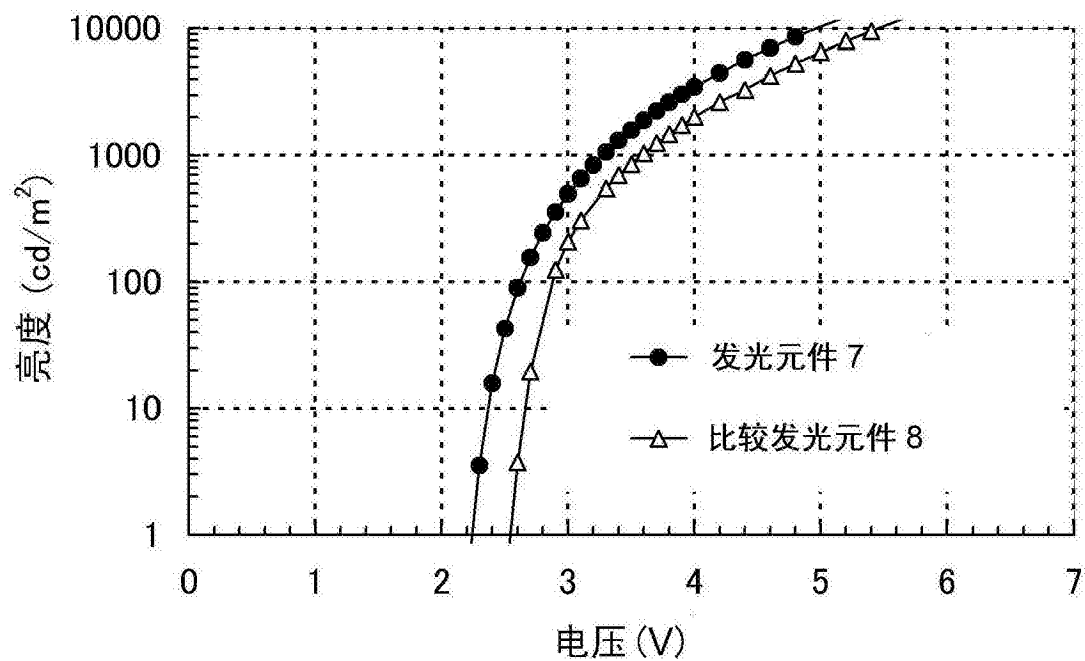


图34

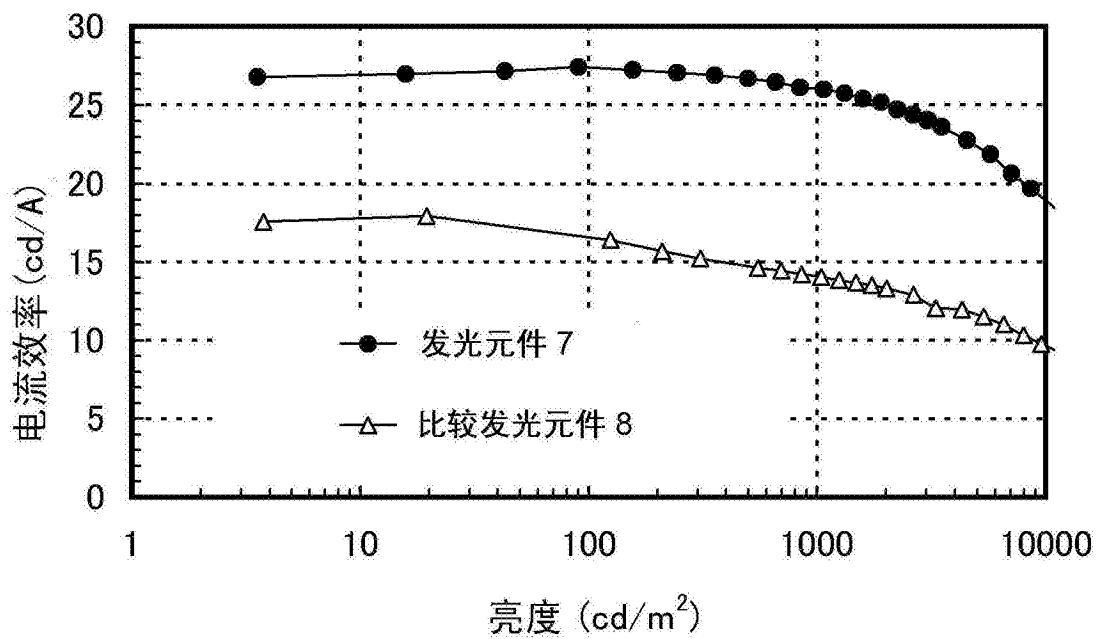


图35

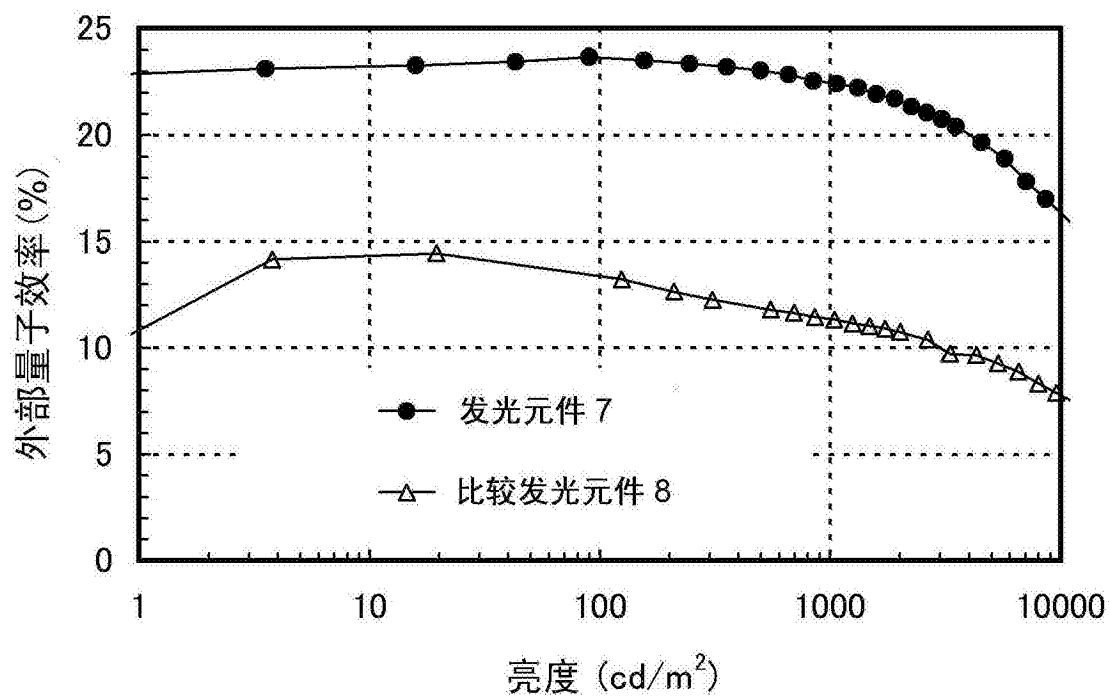


图36

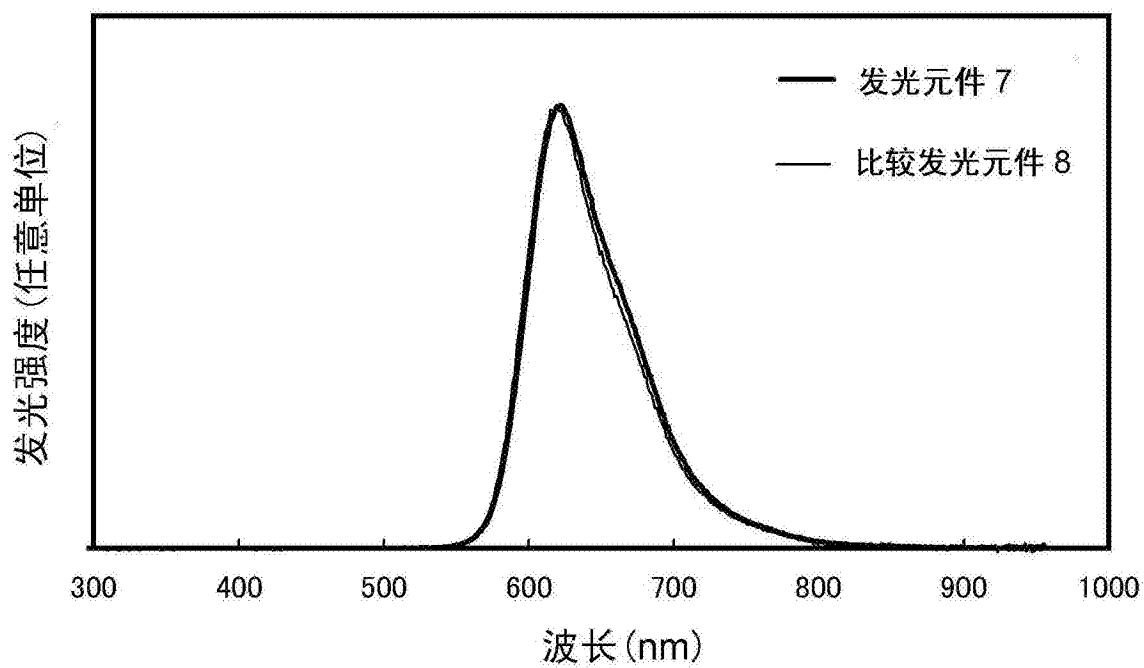


图37

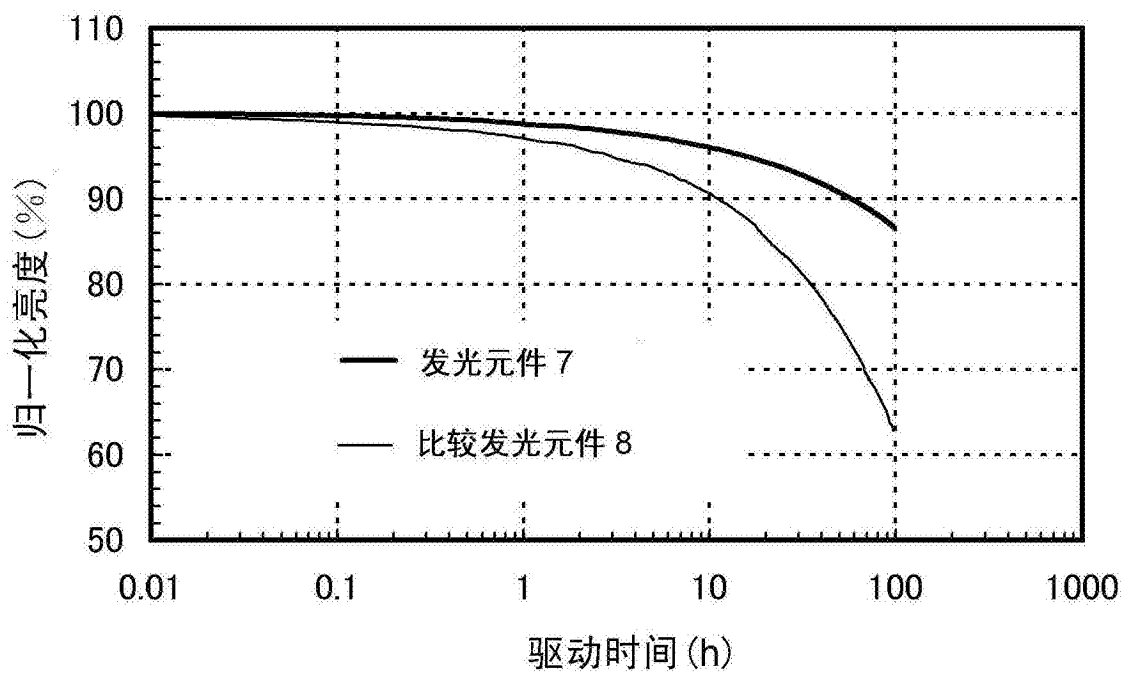


图38

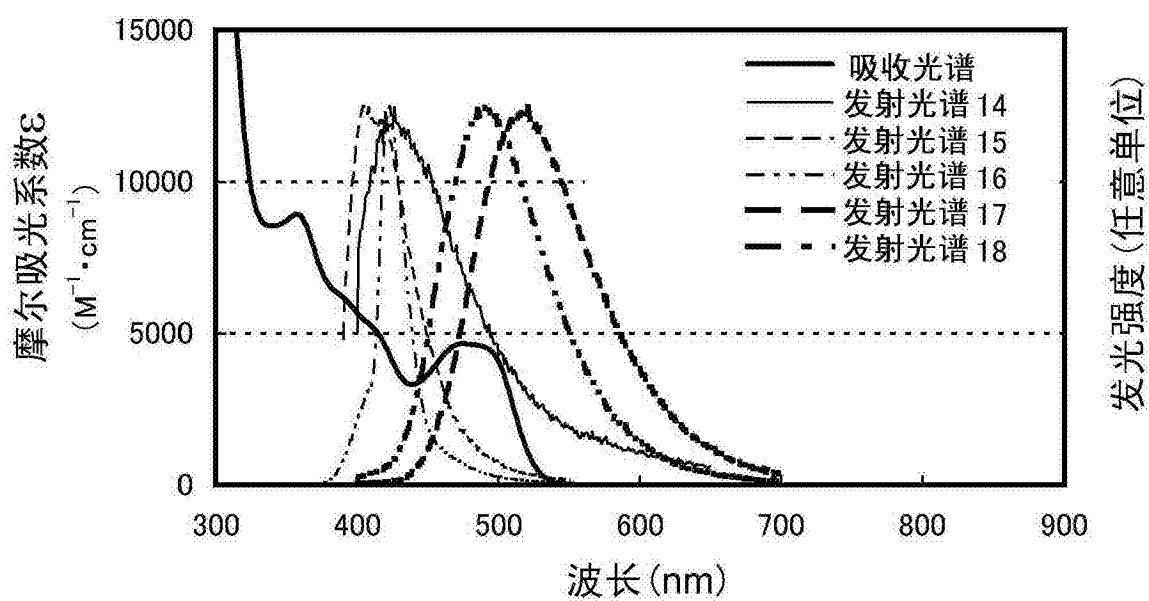


图39A

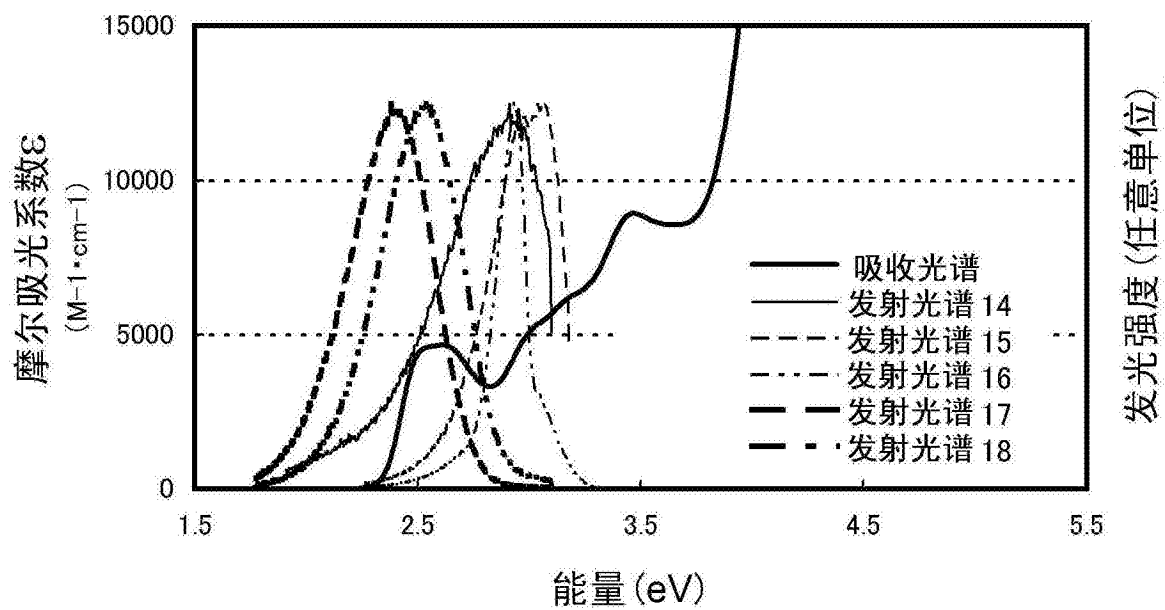


图39B

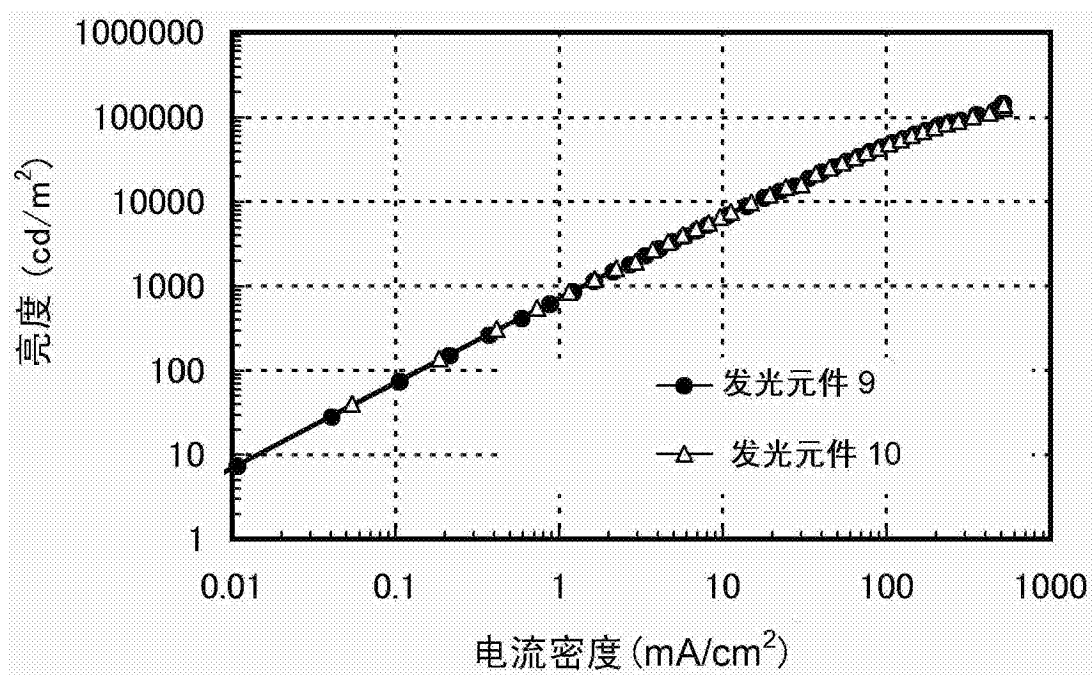


图40

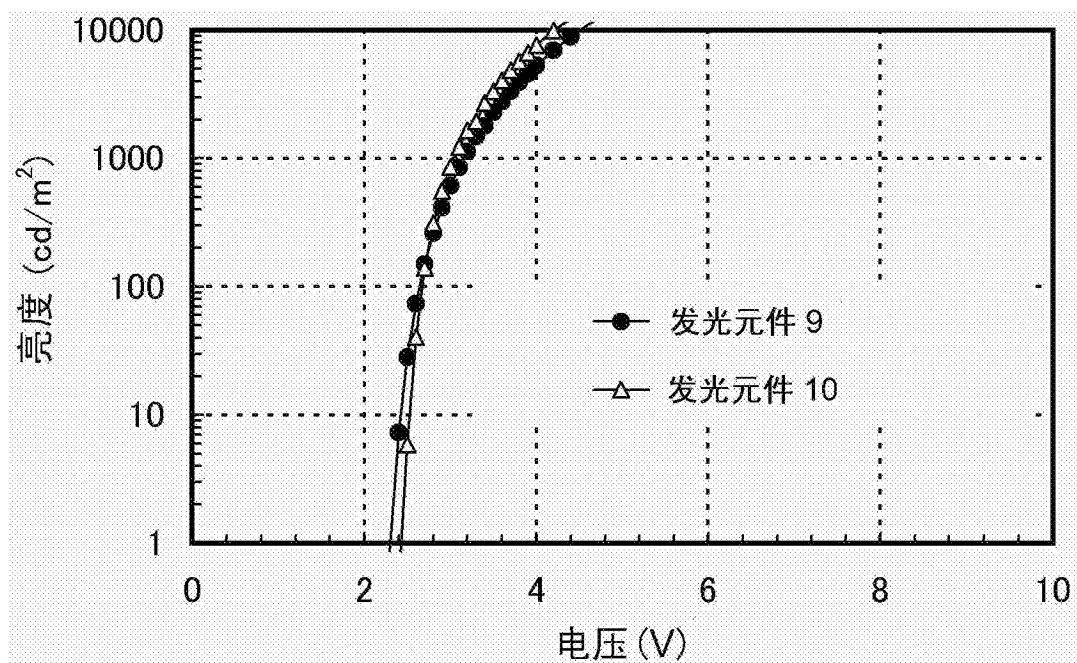


图41

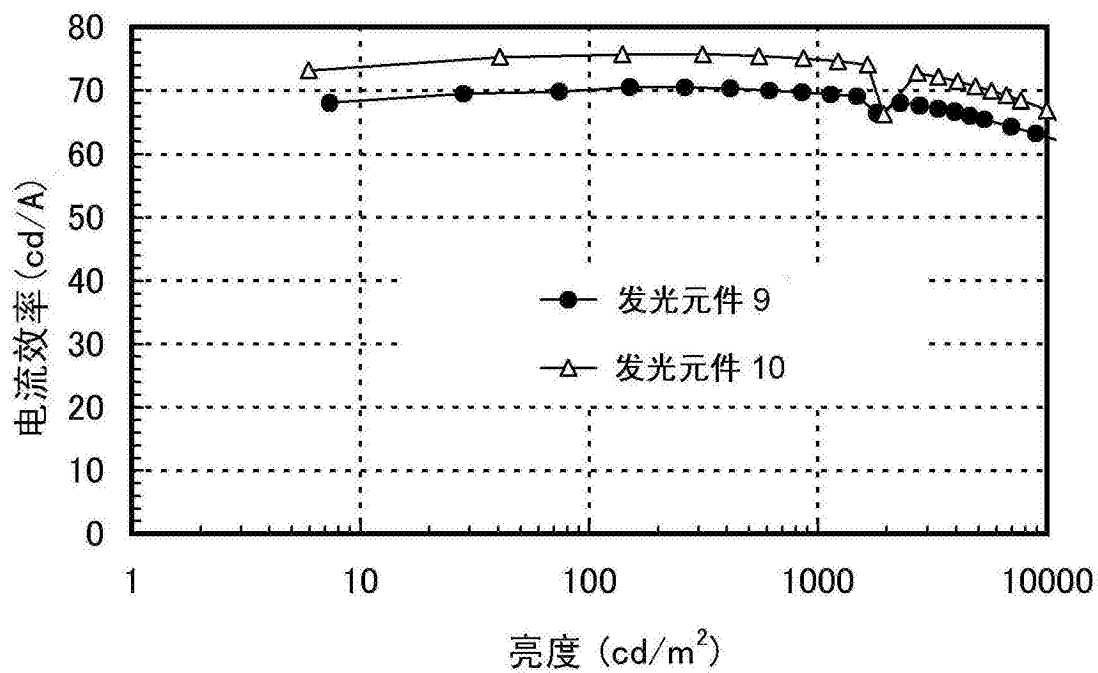


图42

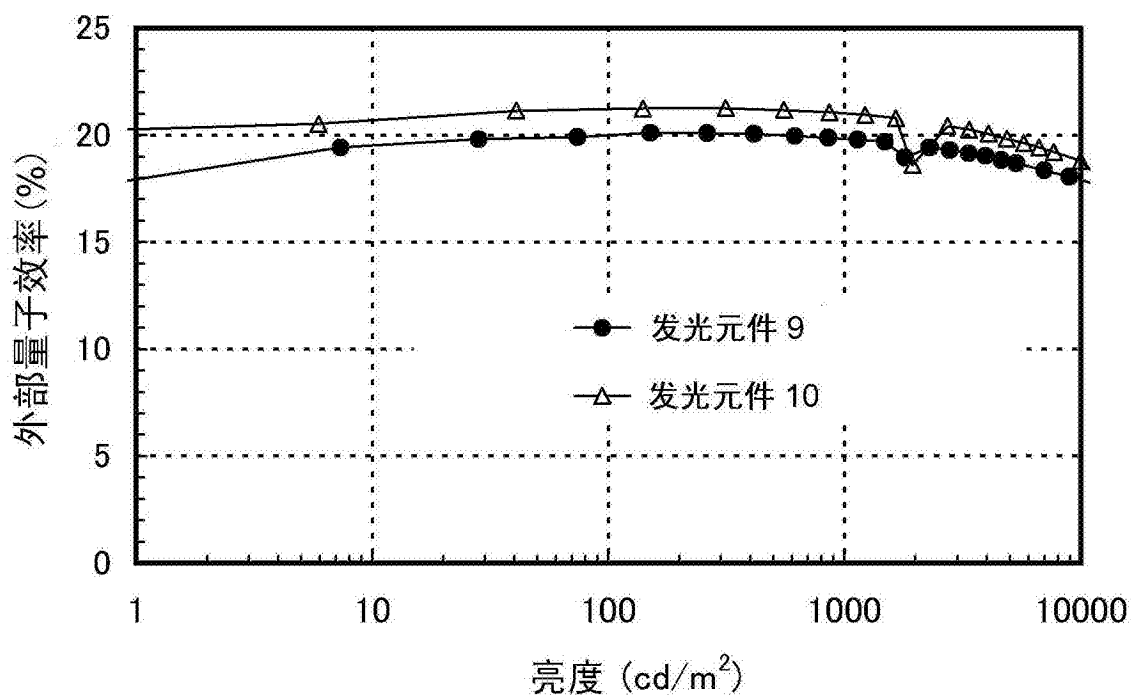


图43

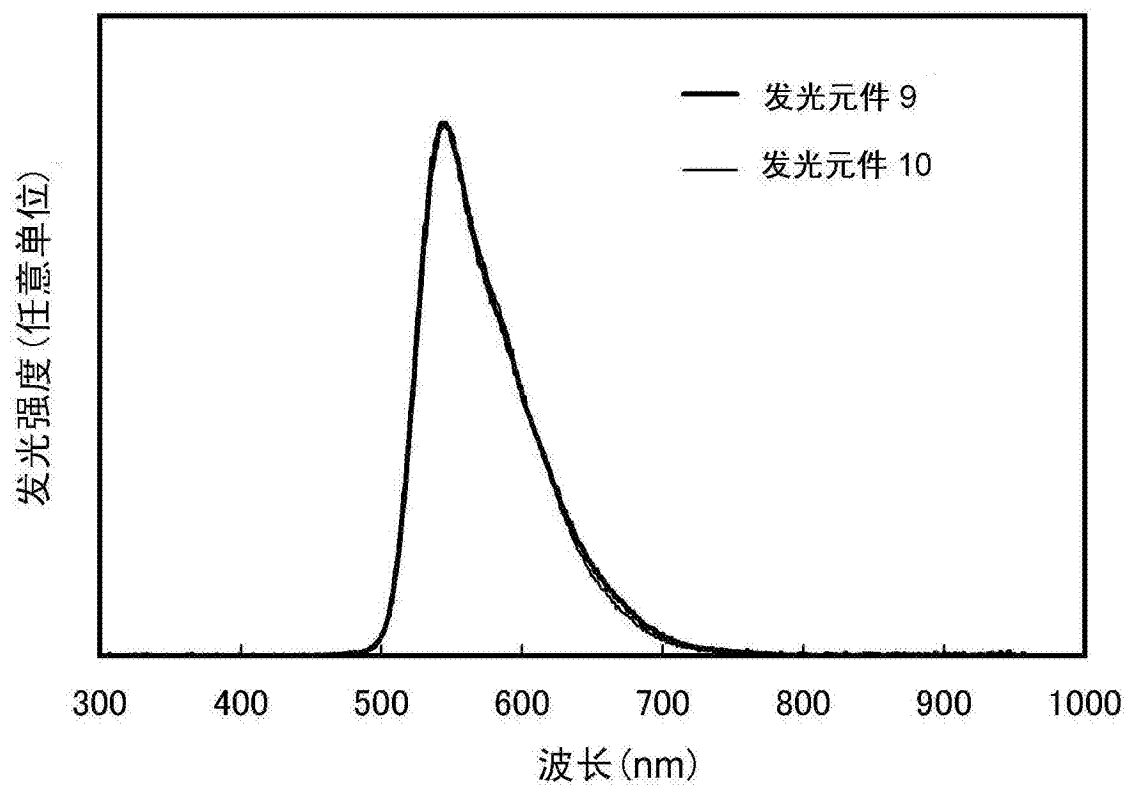


图44

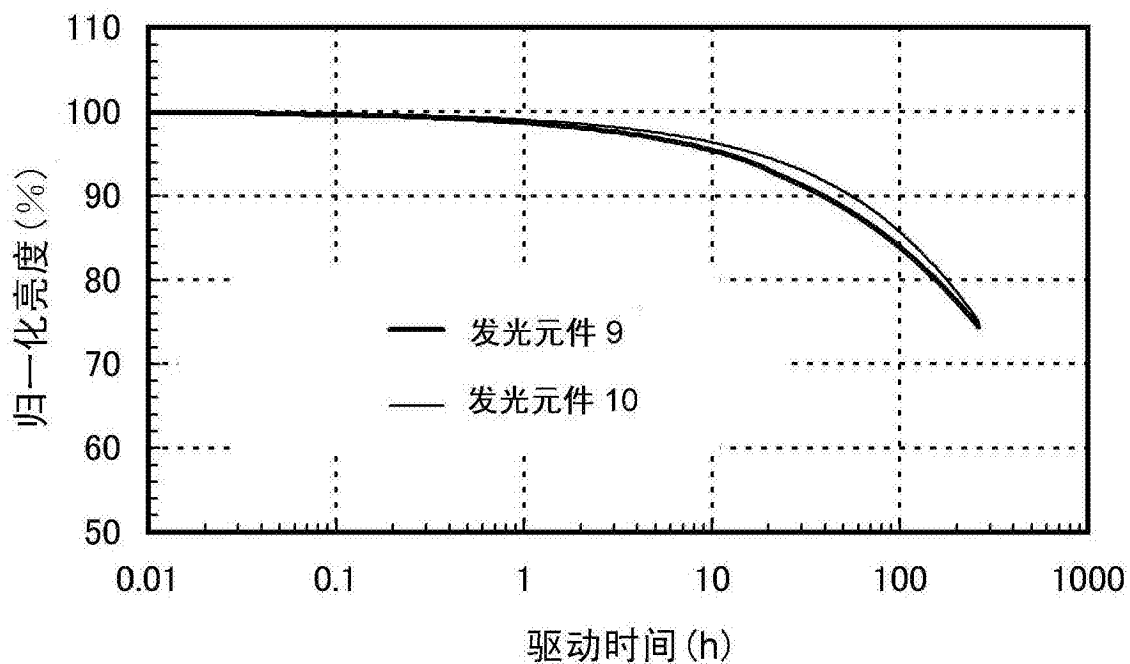


图45

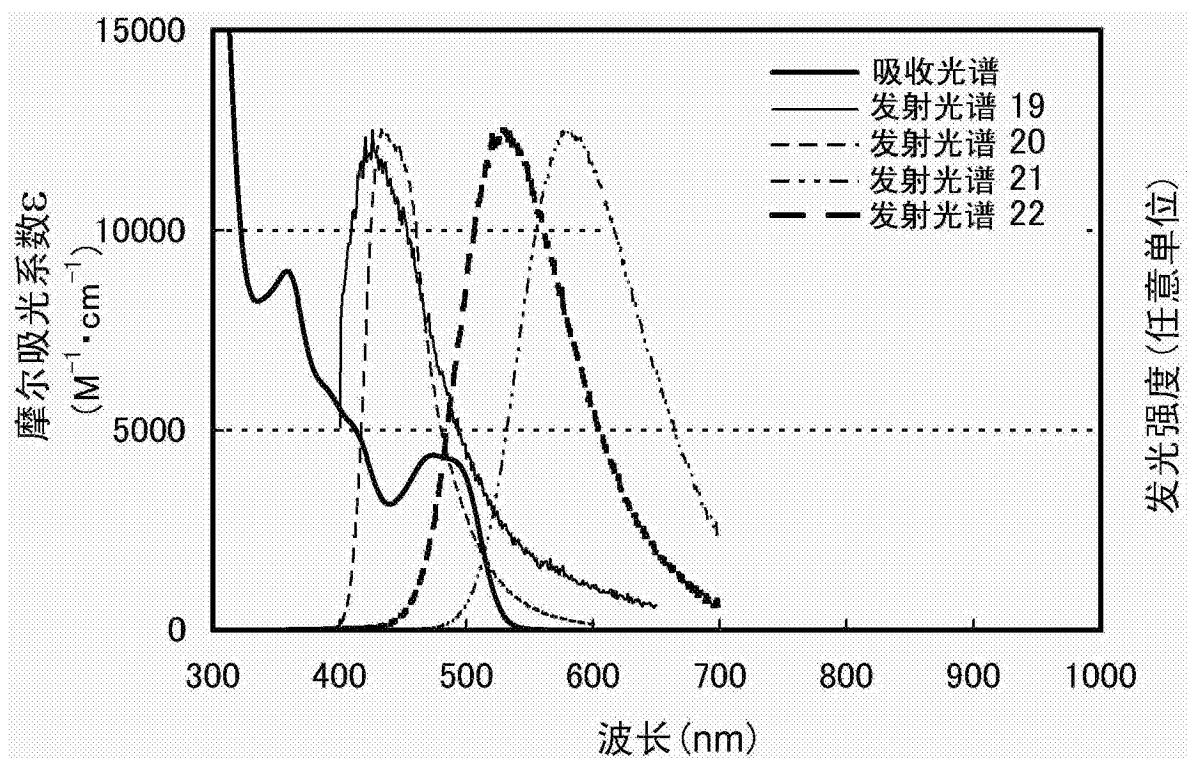


图46A

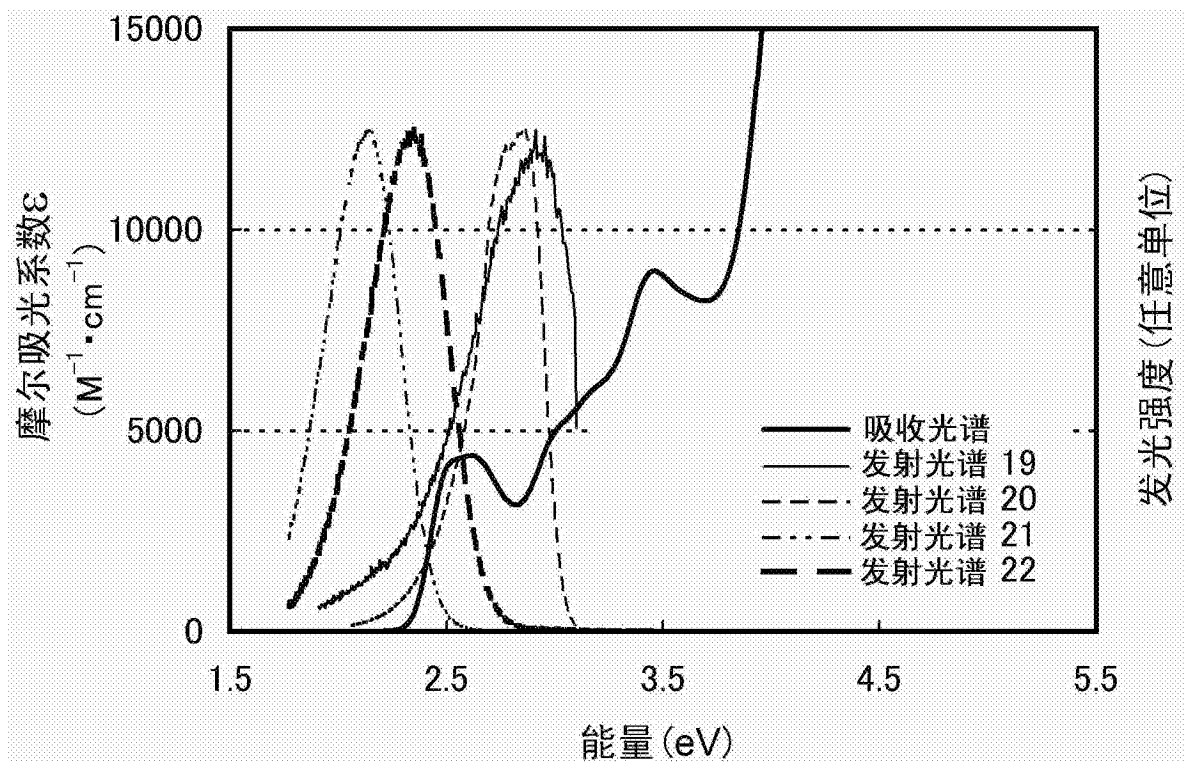


图46B

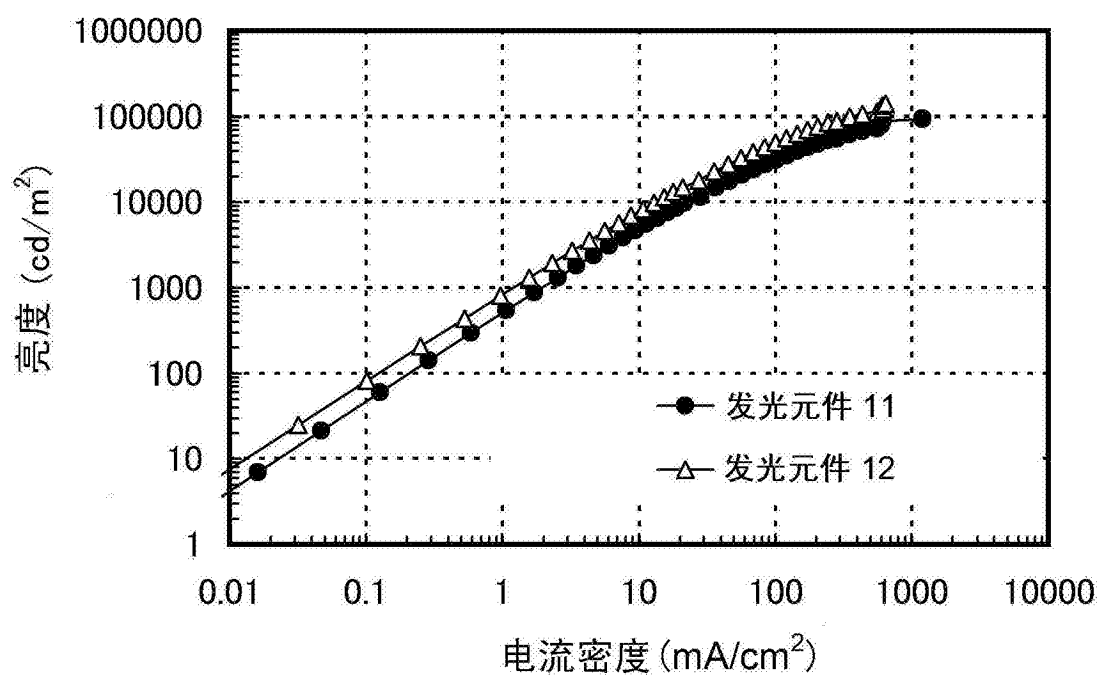


图47

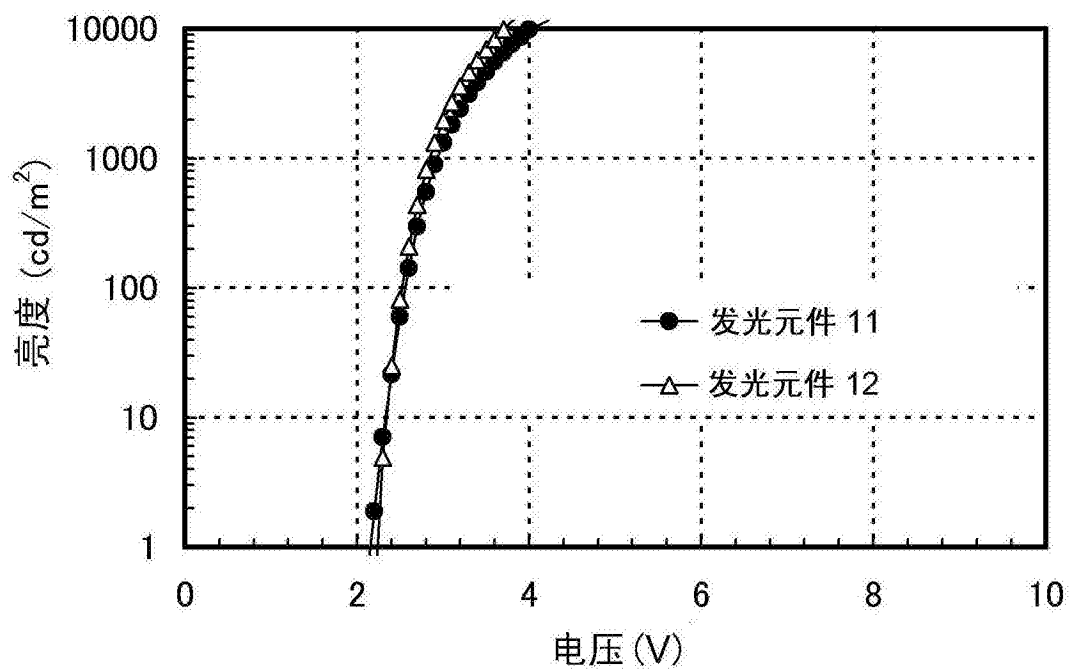


图48

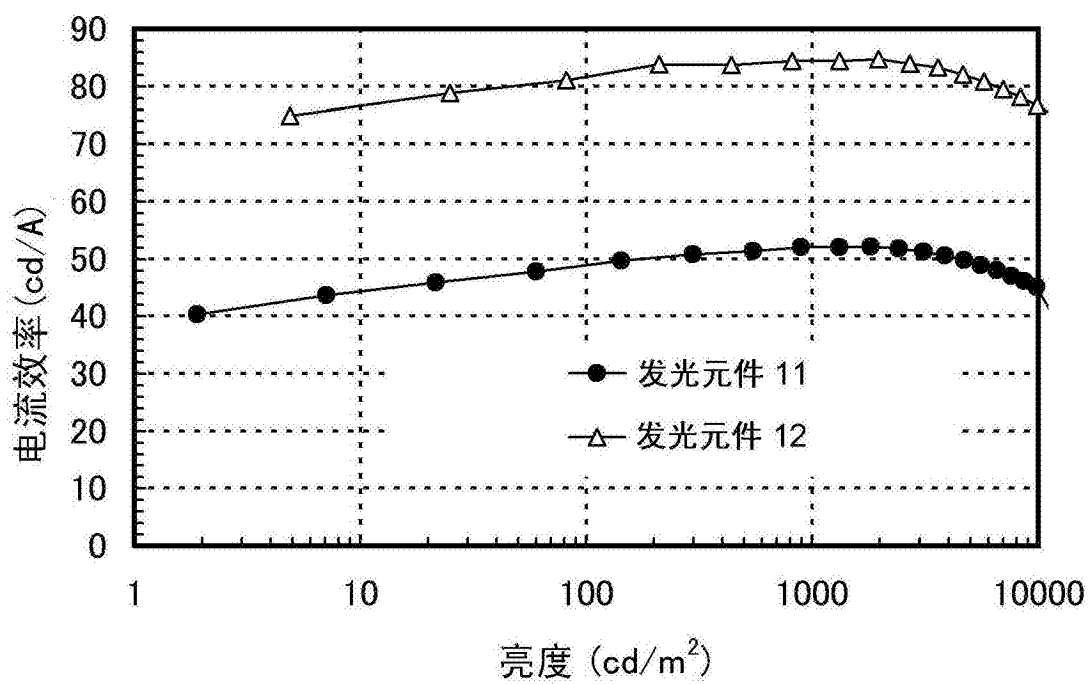


图49

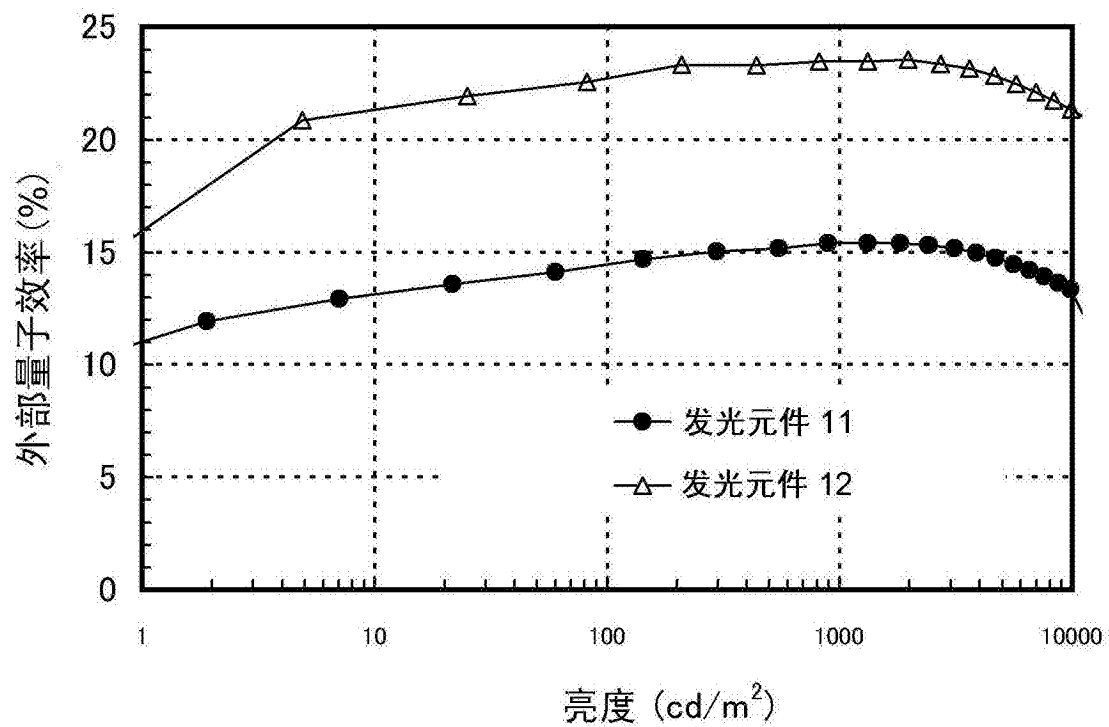


图50

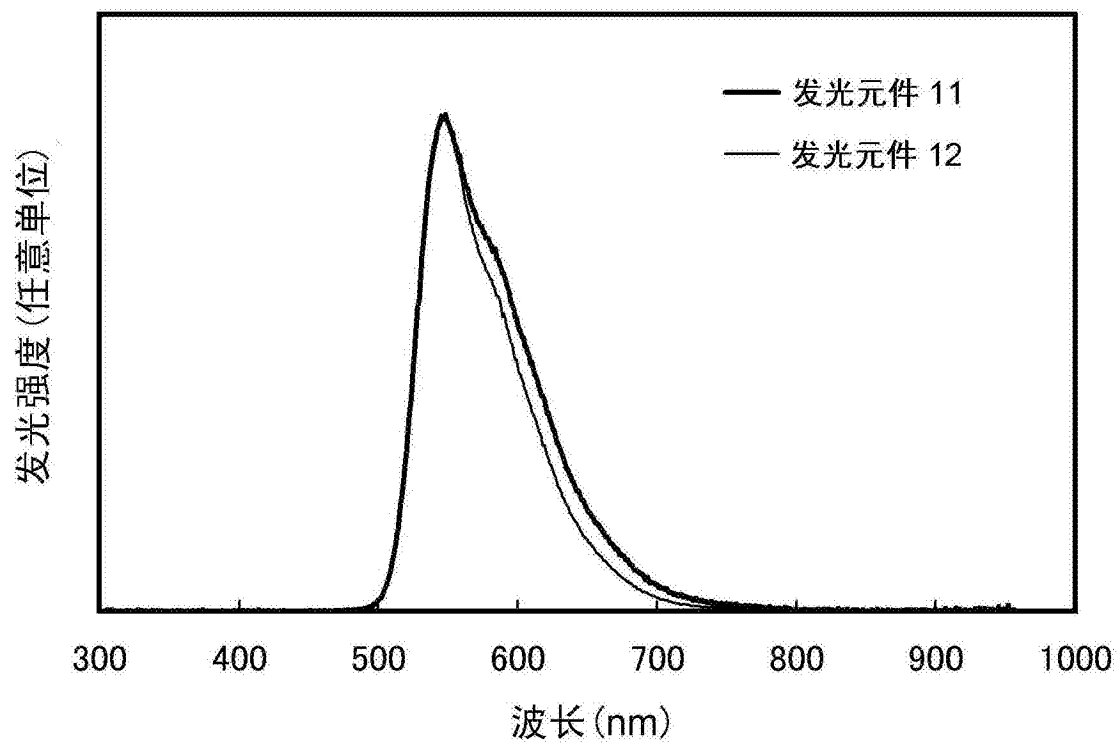


图51

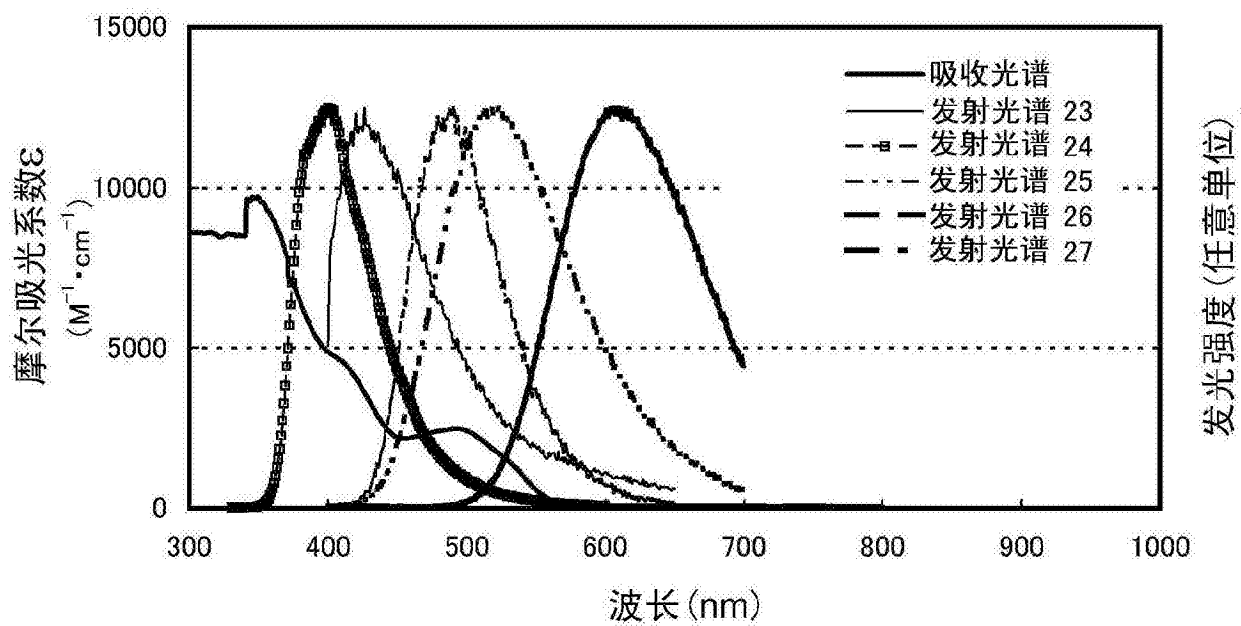


图52A

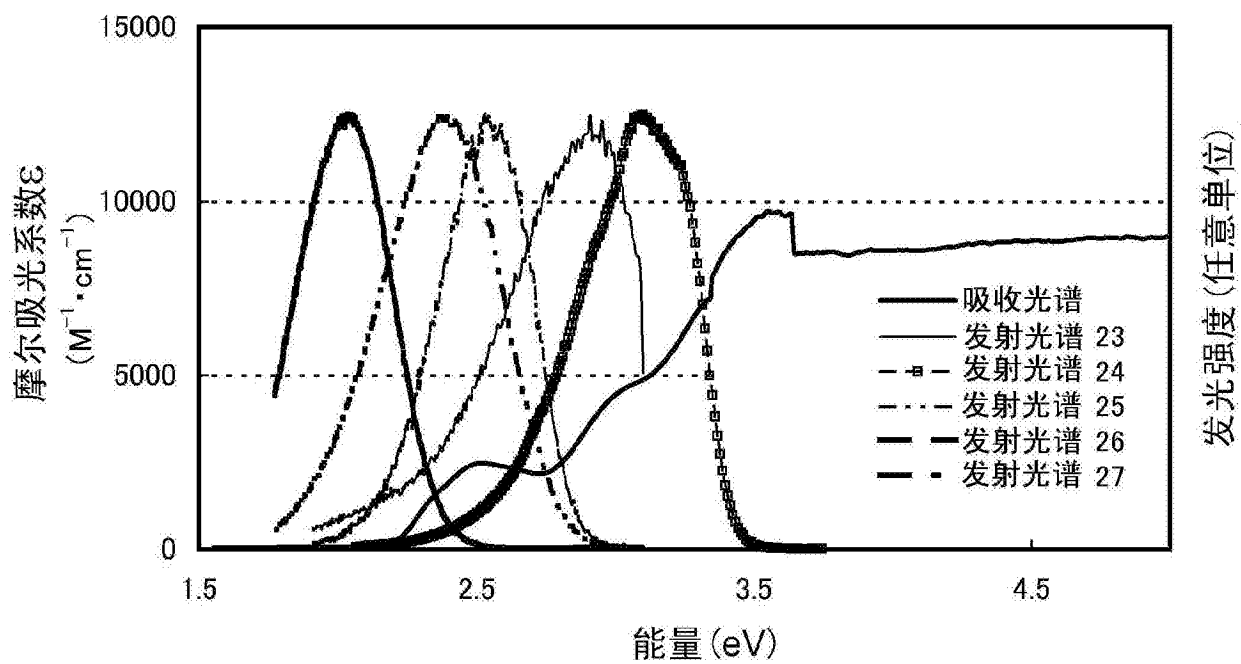


图52B

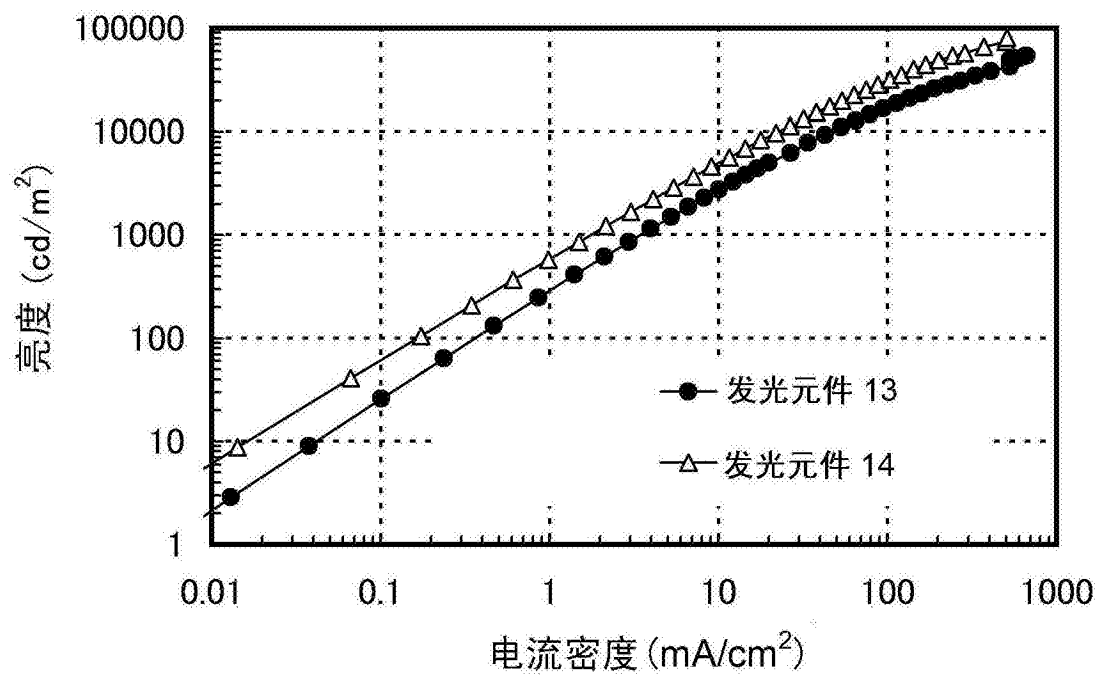


图53

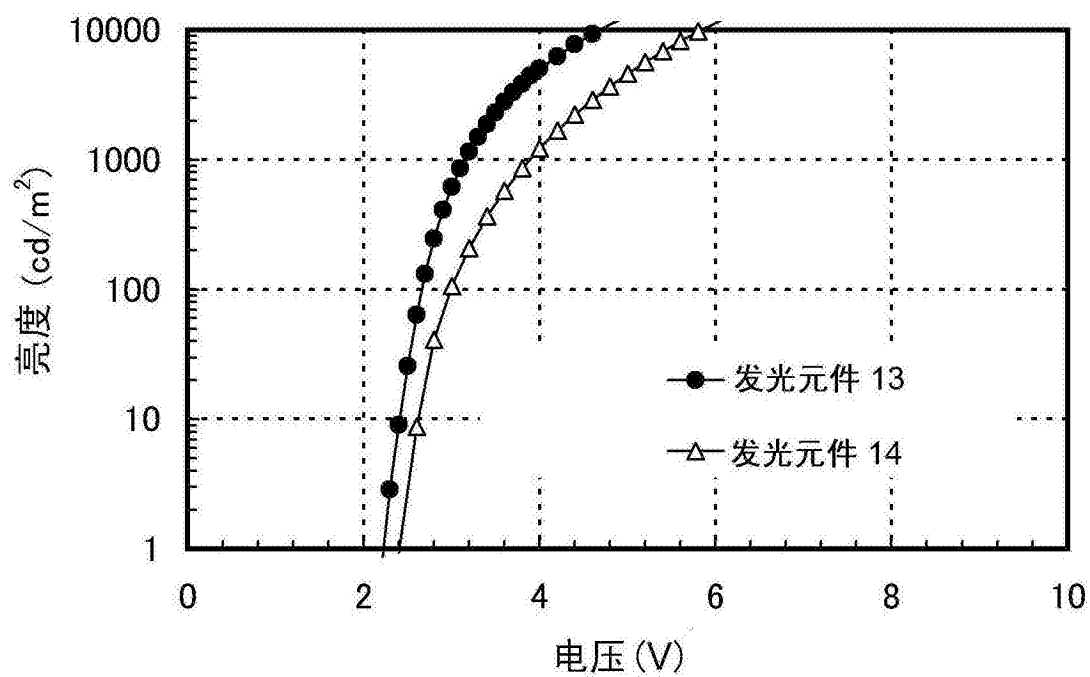


图54

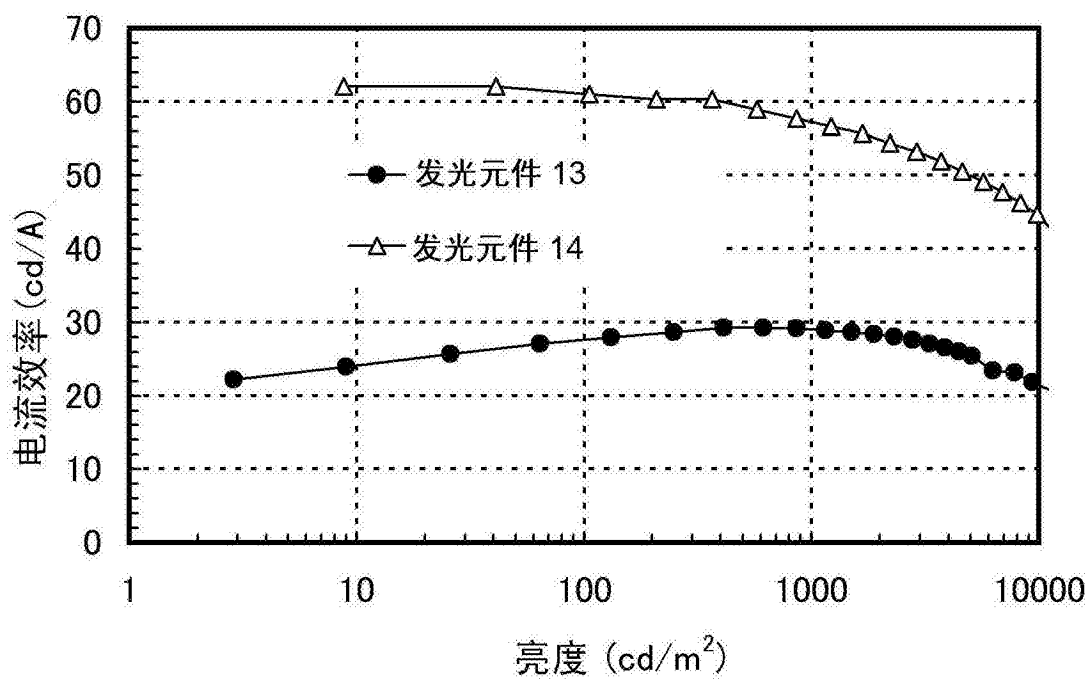


图55

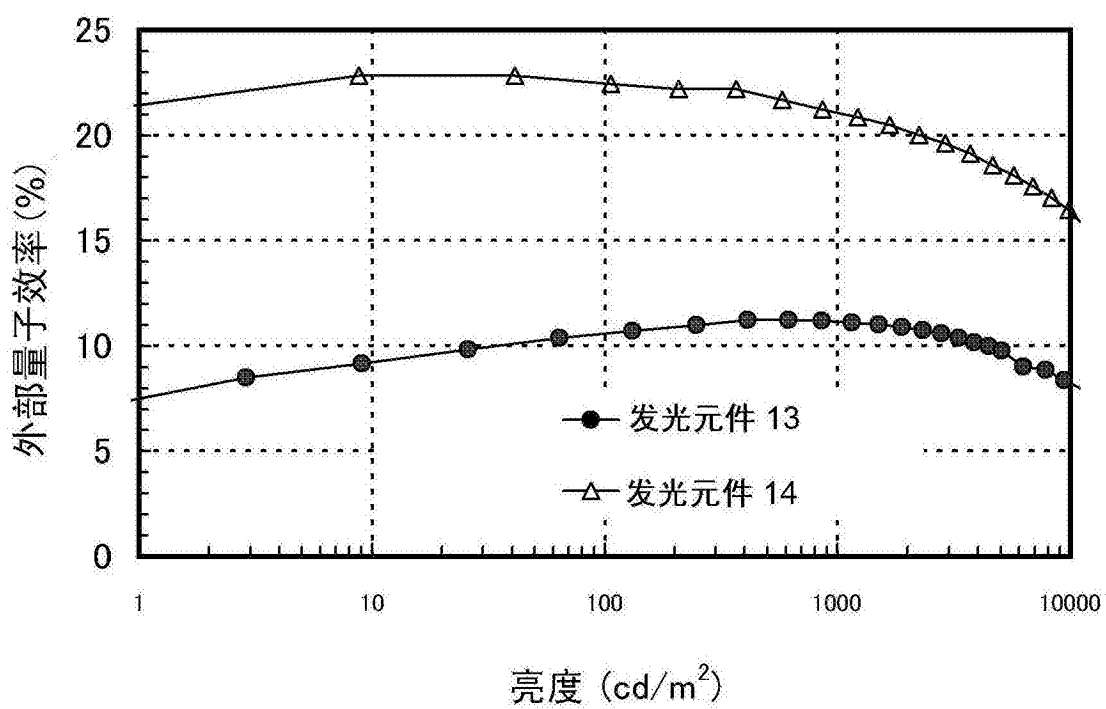


图56

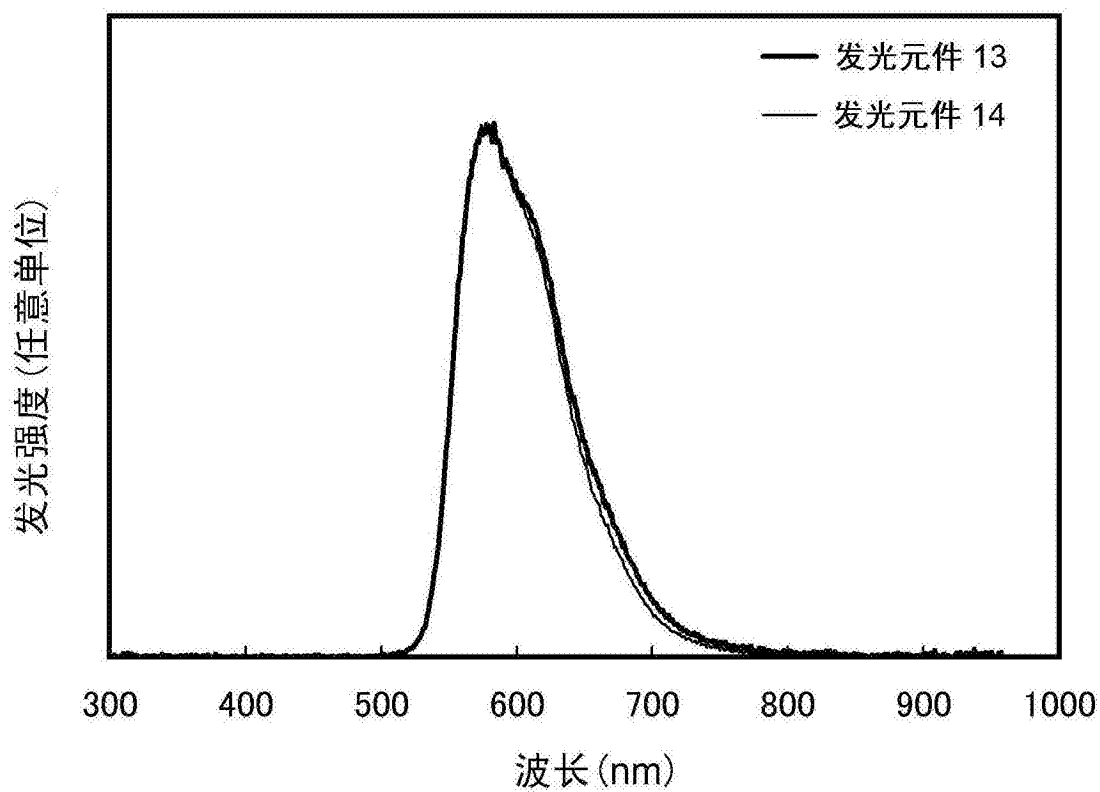


图57

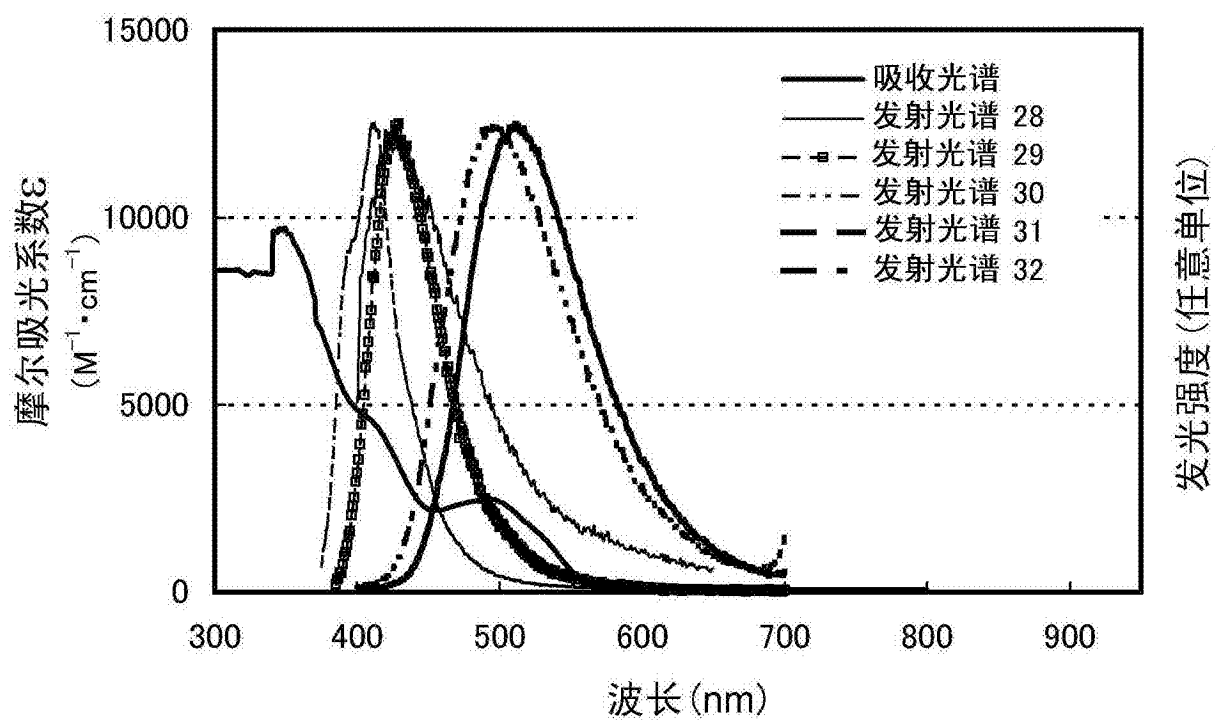


图58A

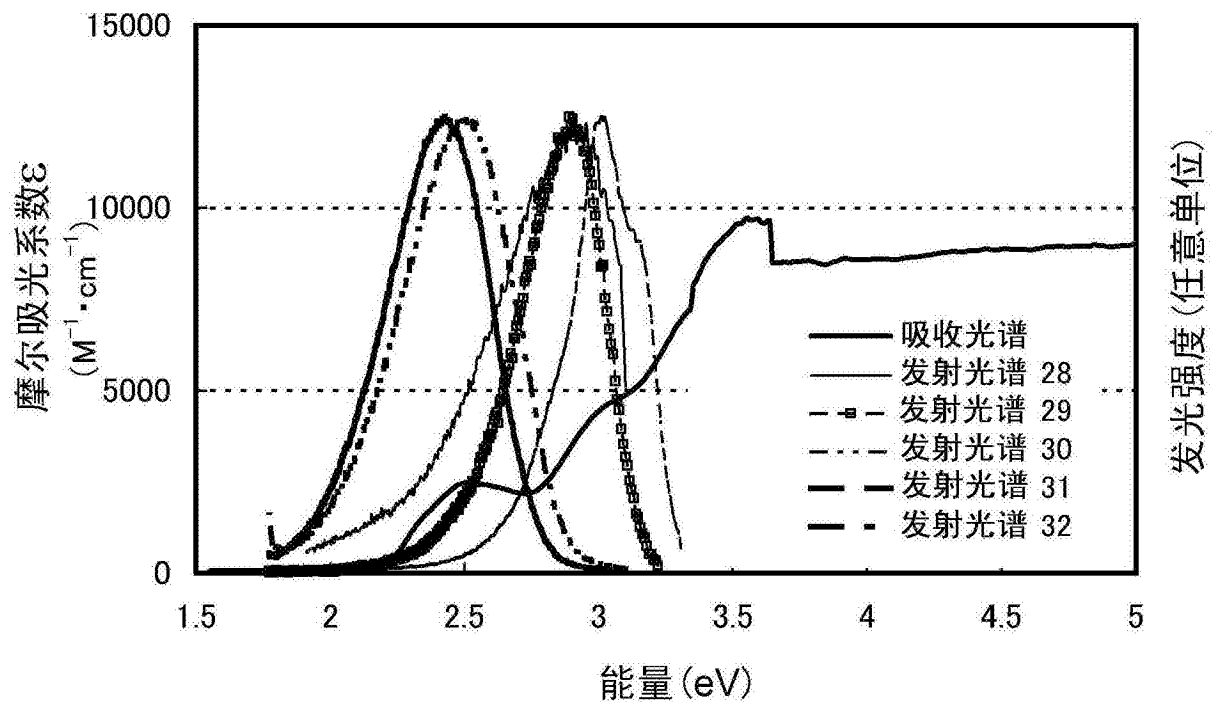


图58B

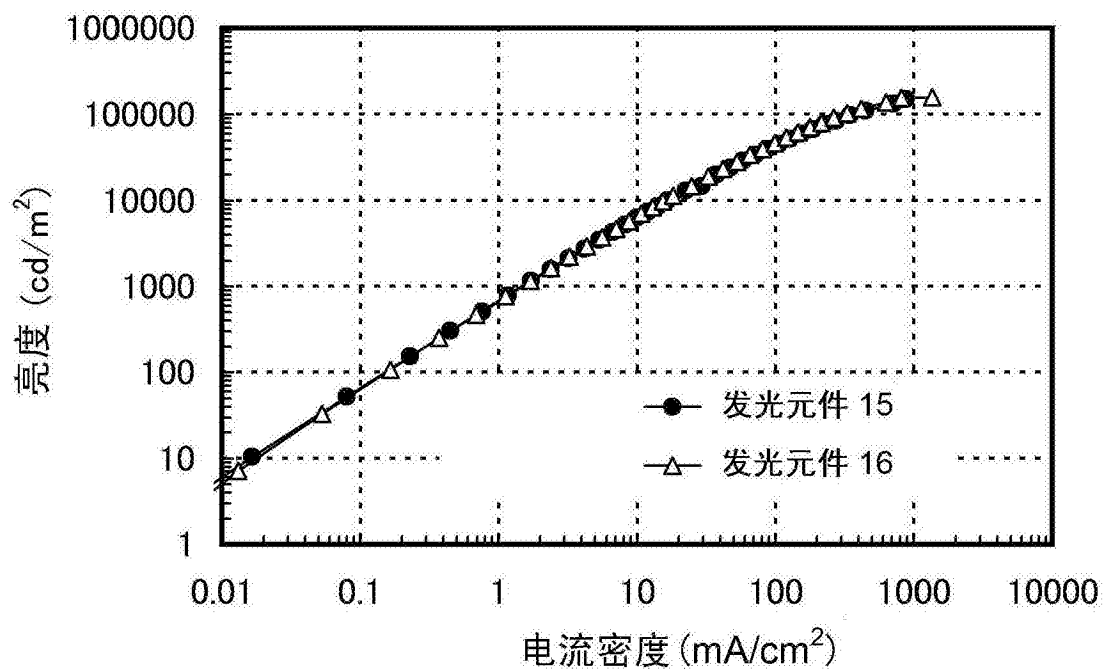


图59

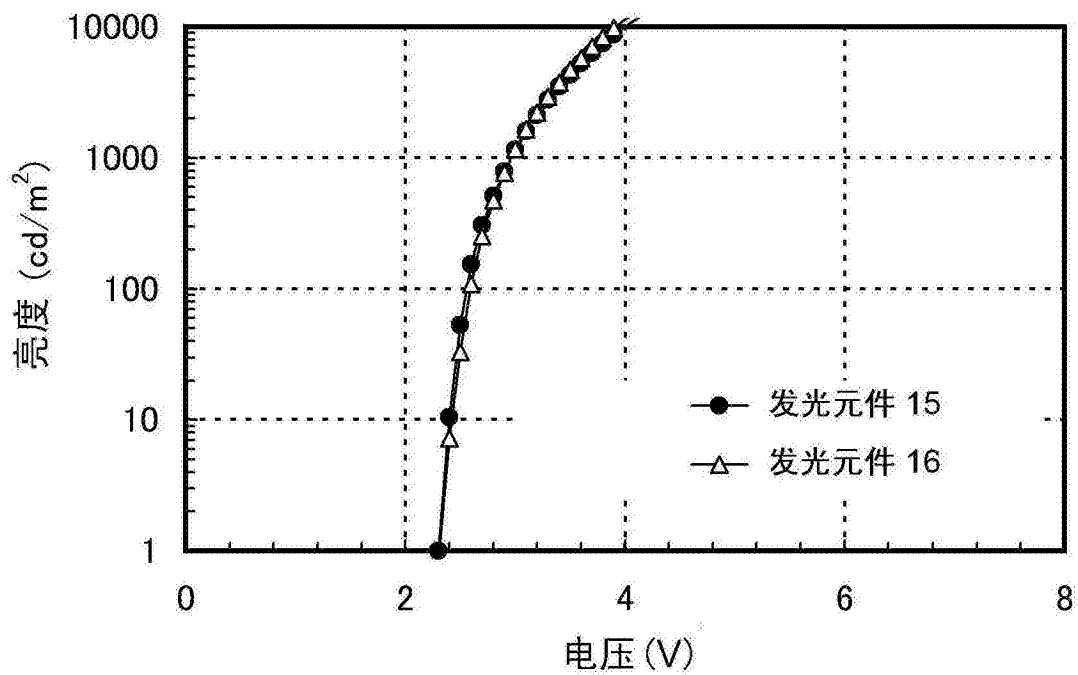


图60

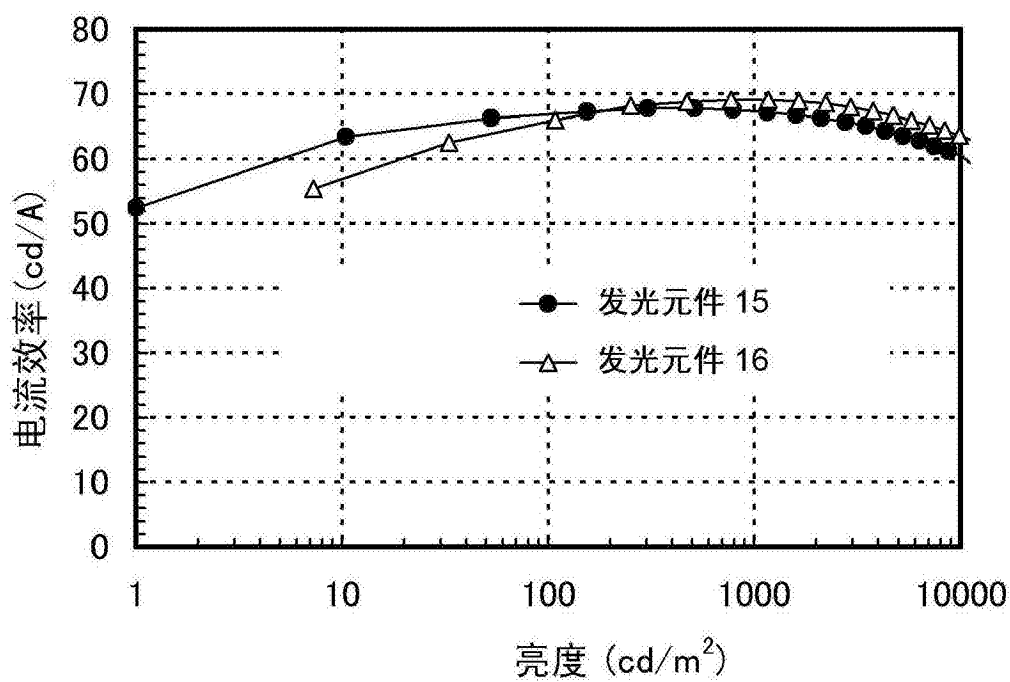


图61

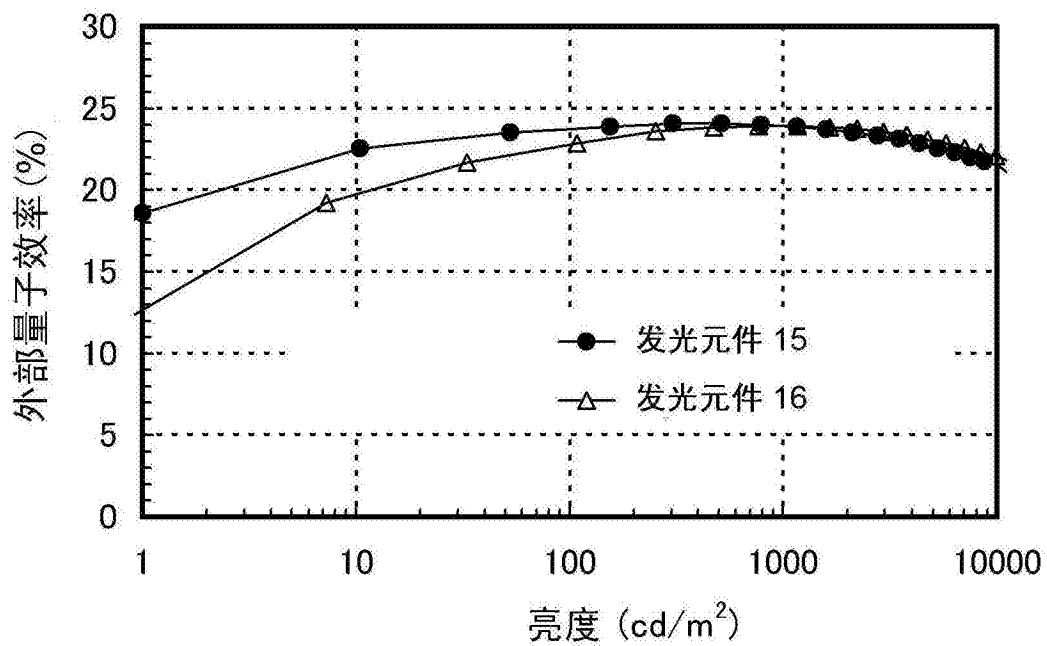


图62

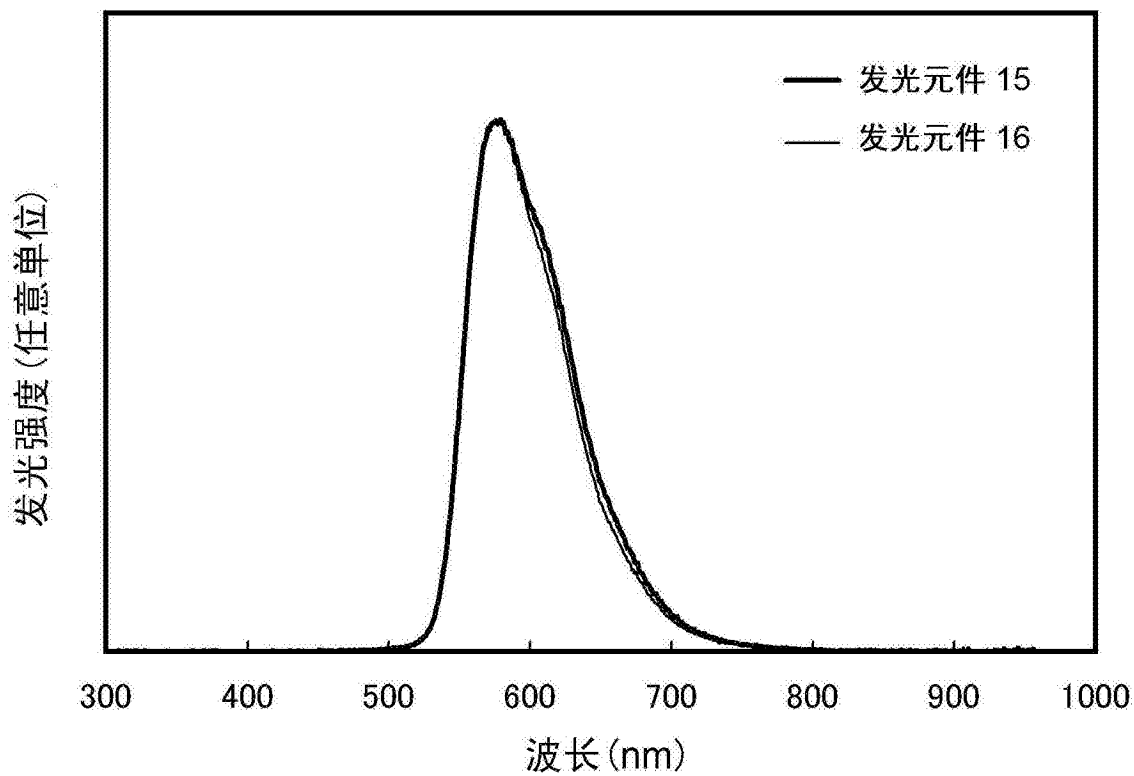


图63

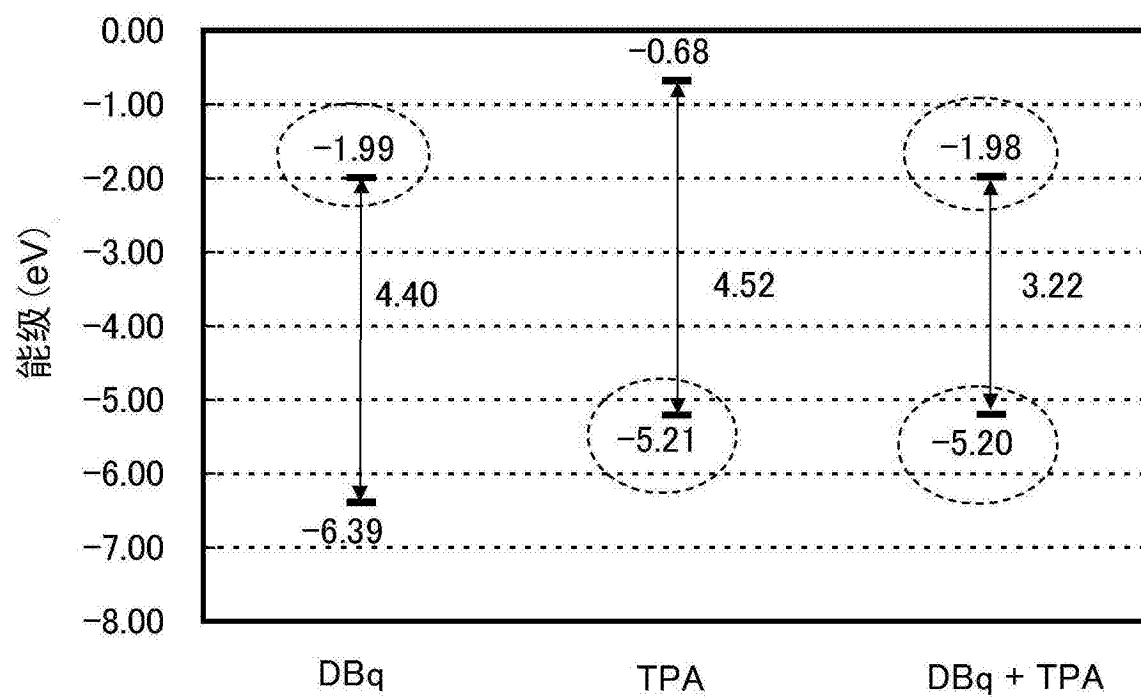


图64

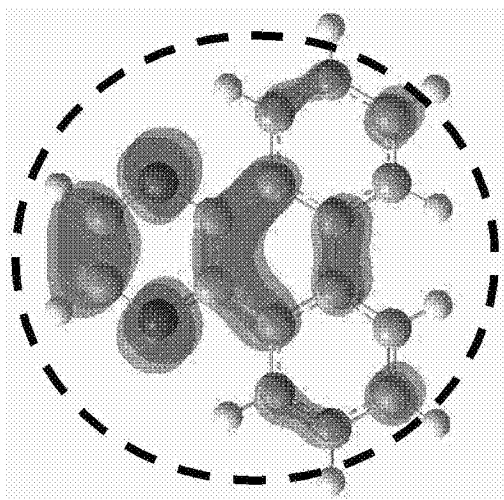


图65A1

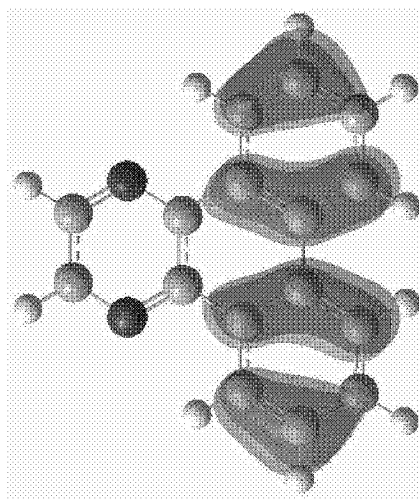


图65A2

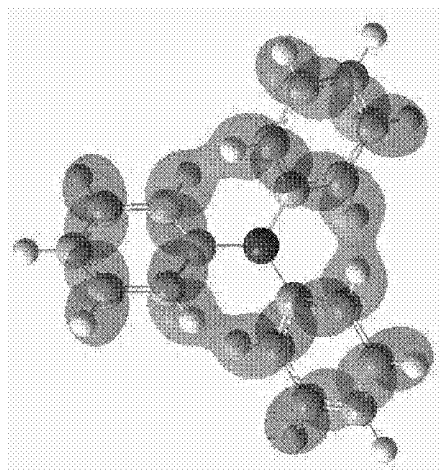


图65B1

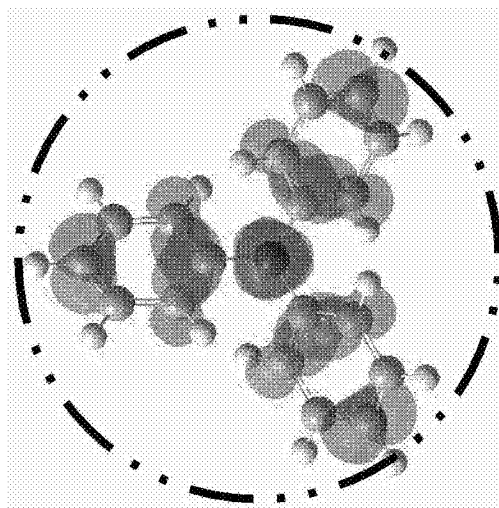


图65B2

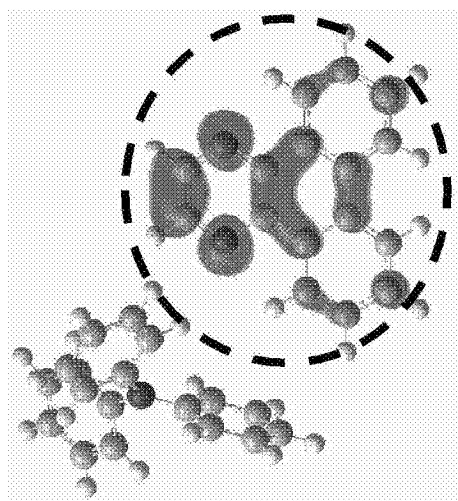


图65C1

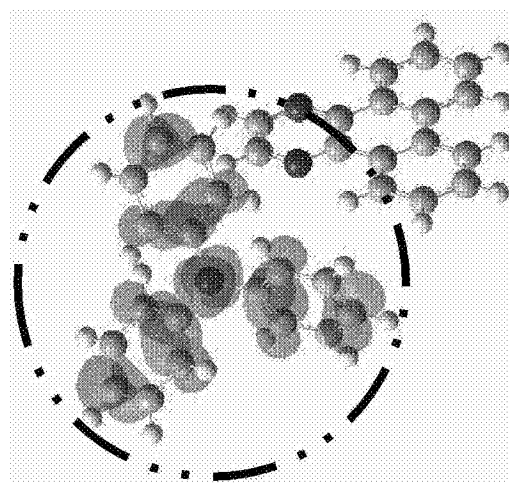


图65C2