



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110137362 B

(45) 授权公告日 2021.10.29

(21) 申请号 201910360982.8
 (22) 申请日 2015.07.24
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110137362 A
 (43) 申请公布日 2019.08.16
 (30) 优先权数据
 2014-151493 2014.07.25 JP
 (62) 分案原申请数据
 201510443903.1 2015.07.24
 (73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所
 地址 日本神奈川县厚木市
 (72) 发明人 濑尾哲史 滨田孝夫 高桥辰义
 北野靖 铃木宏记 井上英子
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 72001
 代理人 李志强

(51) Int.Cl.
 H01L 51/50 (2006.01)
 H01L 51/54 (2006.01)
 C07D 403/14 (2006.01)
 (56) 对比文件
 TW 201321374 A, 2013.06.01
 US 2014034929 A1, 2014.02.06
 CN 103081155 A, 2013.05.01
 CN 103518270 A, 2014.01.15
 US 2013277655 A1, 2013.10.24
 US 2012217486 A1, 2012.08.30
 CN 102655222 A, 2012.09.05
 CN 103579530 A, 2014.02.12
 APPLIED PHYSICS LETTERS. Current efficiency in organic light-emitting diodes with a hole-injection layer. 《APPLIED PHYSICS LETTERS》. 2008, 第93卷第1-3页.

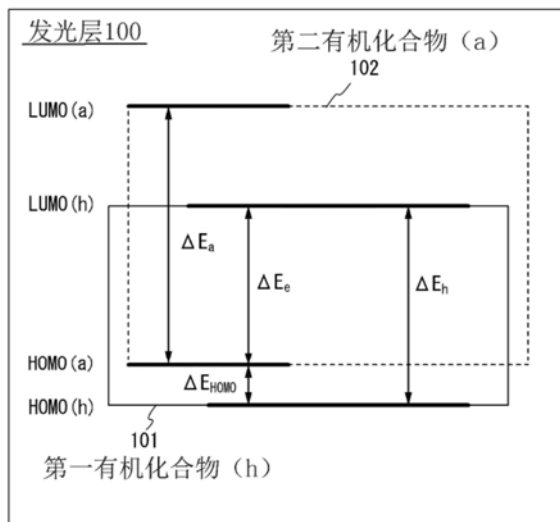
审查员 丁萍

权利要求书3页 说明书54页 附图37页

(54) 发明名称
 发光元件、发光装置、电子设备、照明装置及有机化合物

(57) 摘要
 本发明的一个方式提供一种可靠性得到提高的发光元件。另外，本发明的一个方式提供一种电流效率(或量子效率)高的发光元件。本发明的一个方式还提供一种优选用于本发明的一个方式的发光元件的新颖的二苯并[f,h]喹啉衍生物。本发明的一个方式的发光元件包括：阳极与阴极之间的EL层，EL层包括发光层，发光层包括具有电子传输性及空穴传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物、发光物质，第一有机化合物和第二有机化合物是形成激基复合物的组合，第一有机化合物的HOMO能级低于第二有机化合物的HOMO能级，第一有机化合物的HOMO能级与第二有机化合物的HOMO能级之

差为0.4eV以下。



CN 110137362 B

1. 一种发光元件,包括:
 阳极与阴极之间的EL层,
 其中,所述EL层包括发光层,
 所述发光层包含第一有机化合物、第二有机化合物及发光物质,
 所述第一有机化合物和所述第二有机化合物的组合形成激基复合物,
 所述第一有机化合物包括六元环的含氮杂芳环及联咪唑骨架,
 所述第一有机化合物的HOMO能级低于所述第二有机化合物的HOMO能级,
 并且,所述第一有机化合物的所述HOMO能级和所述第二有机化合物的所述HOMO能级之差为0.4eV以下。

2. 一种发光元件,包括:
 阳极与阴极之间的EL层,
 其中,所述EL层包括发光层,
 所述发光层包含第一有机化合物、第二有机化合物及发光物质,
 所述第一有机化合物和所述第二有机化合物的组合形成激基复合物,
 所述第一有机化合物包括六元环的含氮杂芳环及联咪唑骨架且不包含三芳胺骨架,
 所述第二有机化合物包括三芳胺骨架,
 并且,所述第一有机化合物的HOMO能级和所述第二有机化合物的HOMO能级之差为0.4eV以下。

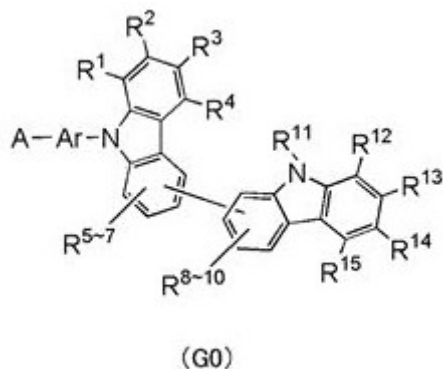
3. 根据权利要求1或2所述的发光元件,其中,所述联咪唑骨架为3,3'-联咪唑骨架或2,3'-联咪唑骨架。

4. 根据权利要求1或2所述的发光元件,其中,所述发光物质为磷光性化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的发光元件,
 其中,所述EL层包括空穴传输层,所述空穴传输层与所述发光层接触且包含第三有机化合物,

并且,所述第三有机化合物的HOMO能级低于所述第二有机化合物的所述HOMO能级。

6. 根据权利要求1或2所述的发光元件,
 其中,所述第一有机化合物由通式(G0)表示,



并且,A表示二苯并[f,h]喹喔啉基,R¹至R¹⁵分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基或者取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。

7. 一种发光装置,包括:
根据权利要求1或2所述的发光元件;以及
框体。
8. 一种电子设备,包括:
根据权利要求7所述的发光装置;以及
连接端子或操作键。
9. 一种照明装置,包括:
根据权利要求1或2所述的发光元件;以及
框体。
10. 一种发光元件,包括:
阳极与阴极之间的EL层,
其中,所述EL层包括发光层,
所述发光层包含第一有机化合物、第二有机化合物及发光物质,
所述第一有机化合物和所述第二有机化合物的组合形成激基复合物,
所述第一有机化合物包括六元环的含氮杂芳环及咪唑骨架,
所述第二有机化合物具有空穴传输性,
所述第一有机化合物的HOMO能级低于所述第二有机化合物的HOMO能级,
并且,所述第一有机化合物的所述HOMO能级和所述第二有机化合物的所述HOMO能级之
差为0.4eV以下。
11. 一种发光元件,包括:
阳极与阴极之间的EL层,
其中,所述EL层包括发光层,
所述发光层包含第一有机化合物、第二有机化合物及发光物质,
所述第一有机化合物和所述第二有机化合物的组合形成激基复合物,
所述第一有机化合物包括六元环的含氮杂芳环及咪唑骨架且不包含三芳胺骨架,
所述第二有机化合物具有空穴传输性且包括三芳胺骨架,
并且,所述第一有机化合物的HOMO能级和所述第二有机化合物的HOMO能级之差为
0.4eV以下。
12. 一种发光元件,包括:
阳极与阴极之间的EL层,
其中,所述EL层包括发光层,
所述发光层包含第一有机化合物、第二有机化合物及发光物质,
所述第一有机化合物包括六元环的含氮杂芳环及咪唑骨架,
所述第二有机化合物包括咪唑骨架,
所述第一有机化合物的HOMO能级低于所述第二有机化合物的HOMO能级,
并且,所述第一有机化合物的所述HOMO能级和所述第二有机化合物的所述HOMO能级之
差为0.4eV以下。
13. 根据权利要求10~12中任一项所述的发光元件,其中,所述第一有机化合物包括3,
3'-联咪唑骨架或2,3'-联咪唑骨架。

14. 根据权利要求10~12中任一项所述的发光元件,其中,所述发光物质为磷光性化合物。

15. 根据权利要求10~12中任一项所述的发光元件,其中,所述EL层包括空穴传输层,所述空穴传输层与所述发光层接触且包含第三有机化合物,

并且,所述第三有机化合物的HOMO能级低于所述第二有机化合物的所述HOMO能级。

16. 一种发光装置,包括:

根据权利要求10~12中任一项所述的发光元件;以及
框体。

17. 一种电子设备,包括:

根据权利要求16所述的发光装置;以及
连接端子或操作键。

发光元件、发光装置、电子设备、照明装置及有机化合物

[0001] 本申请是原案申请日为2015年7月24日、申请号为201510443903.1、发明名称为“发光元件、发光装置、电子设备、照明装置及有机化合物”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种物体、方法或制造方法。或者，本发明涉及一种工序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或组合物(composition of matter)。尤其是，本发明的一个方式涉及一种发光元件、发光装置、电子设备、照明装置以及它们的驱动方法或制造方法。本发明的一个方式还涉及一种能够用于发光元件、发光装置、电子设备及照明装置的有机化合物。

背景技术

[0003] 具有薄型轻量、高速响应性及直流低电压驱动等特征的使用有机化合物作为发光体的发光元件被期待应用于下一代平板显示器。尤其是，认为将发光元件配置为矩阵状的显示装置与现有的液晶显示装置相比具有视角广且可见度优异的优点。

[0004] 发光元件的发光机理被认为如下：通过在一对电极之间夹着包含发光体的电致发光层(EL层)并对该一对电极之间施加电压，从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在EL层的发光中心重新结合而形成分子激子，当该分子激子返回到基态时释放出能量而发光。已知激发态有单重激发态和三重激发态，并且认为无论经过上述任一种激发态都可以实现发光。

[0005] 关于这种发光元件，为了提高其元件特性，正积极地进行元件结构的改进、材料的开发等(例如，参照专利文献1)。

[0006] [专利文献1]日本专利申请公开2010-182699号公报。

发明内容

[0007] 在发光元件的开发中，提高元件的可靠性是迈向商品化的重要事项之一。为了提高元件的可靠性，需要能够控制发光元件的EL层中的载流子平衡或能够提高载流子重新结合的概率的元件结构。于是，本发明的一个方式的目的是提供一种通过将EL层形成成为所希望的元件结构来提高发光层中的载流子迁移率的可靠性高的发光元件。另外，从降低驱动时所需的电流量及提高可靠性这一观点看来，实现高电流效率(或量子效率)也是很重要的。

[0008] 于是，本发明的一个方式的目的是提供一种可靠性得到提高的发光元件。本发明的一个方式的另一个目的是提供一种电流效率(或量子效率)高的发光元件。本发明的一个方式的另一个目的是提供一种优选适用于本发明的一个方式的发光元件的新颖的有机化合物。另外，本发明的另一个方式的目的是提供一种将上述有机化合物用作EL材料的发光效率及可靠性都高的发光元件、发光装置、电子设备或照明装置。或者，本发明的另一个方式的目的是提供一种新颖的材料。或者，本发明的另一个方式的目的是

提供一种新颖的发光元件及发光装置。注意,这些目的的记载并不妨碍其他目的的存在。此外,本发明的一个方式并不需要实现所有上述目的。另外,上述以外的目的从说明书、附图及权利要求等的记载看来显而易见,并且可以从说明书、附图及权利要求等的记载中抽取上述以外的目的。

[0009] 本发明的一个方式是一种发光元件,包括:阳极与阴极之间的EL层,EL层包括发光层,发光层包括具有电子传输性及空穴传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物、发光物质,第一有机化合物和第二有机化合物是形成激基复合物的组合,第一有机化合物的HOMO能级低于第二有机化合物的HOMO能级,第一有机化合物的HOMO能级与第二有机化合物的HOMO能级之差为0.4eV以下。

[0010] 本发明的另一个方式是一种发光元件,包括:阳极与阴极之间的EL层,EL层包括发光层,发光层包括具有电子传输性及空穴传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物、发光物质,第一有机化合物和第二有机化合物是形成激基复合物的组合,第一有机化合物包括六元环的含氮杂芳环及咪唑骨架且不包括三芳胺骨架,第二有机化合物包括三芳胺骨架。

[0011] 本发明的另一个方式是一种发光元件,包括:阳极与阴极之间的EL层,EL层包括发光层,发光层包括具有电子传输性及空穴传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物、发光物质,第一有机化合物和第二有机化合物是形成激基复合物的组合,第一有机化合物包括六元环的含氮杂芳环及联咪唑骨架且不包括三芳胺骨架,第二有机化合物包括三芳胺骨架。

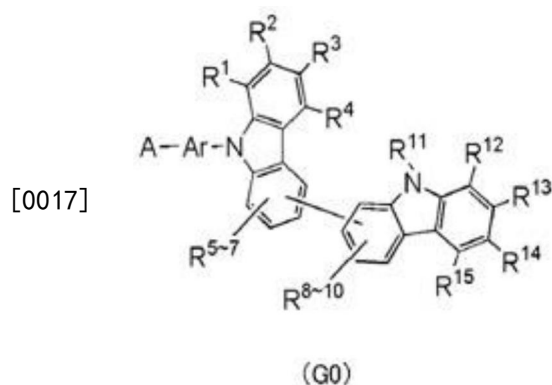
[0012] 另外,在上述结构中,联咪唑骨架为3,3'-联咪唑骨架或2,3'-联咪唑骨架。

[0013] 另外,在上述各结构中,发光物质为磷光性化合物。

[0014] 另外,在上述各结构中,EL层包括空穴传输层,空穴传输层与发光层彼此接触,空穴传输层包括具有空穴传输性的第三有机化合物,第三有机化合物的HOMO能级低于第二有机化合物的HOMO能级。

[0015] 另外,在上述各结构中,第一有机化合物由如下通式(G0)表示。

[0016] [化学式1]

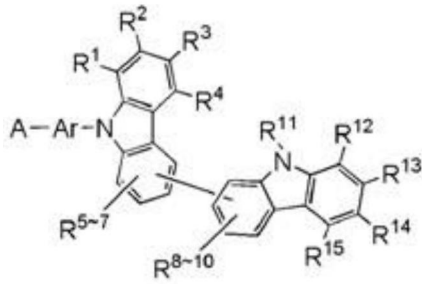


[0018] 注意,在通式中,A表示二苯并[f,h]喹喔啉基, R^1 至 R^{15} 分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚蒽基基团(anthracenylene group)。

[0019] 另外,本发明的另一个方式是由如下通式(G0)表示的有机化合物。

[0020] [化学式2]

[0021]



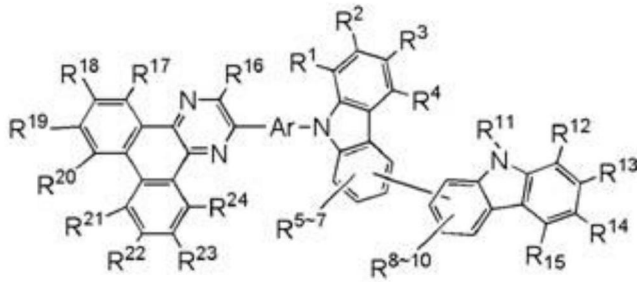
(G0)

[0022] 注意,在通式中,A表示二苯并[f,h]喹啉基,R¹至R¹⁵分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚蒽基基团。

[0023] 另外,本发明的另一个方式是由如下通式(G1)表示的有机化合物。

[0024] [化学式3]

[0025]



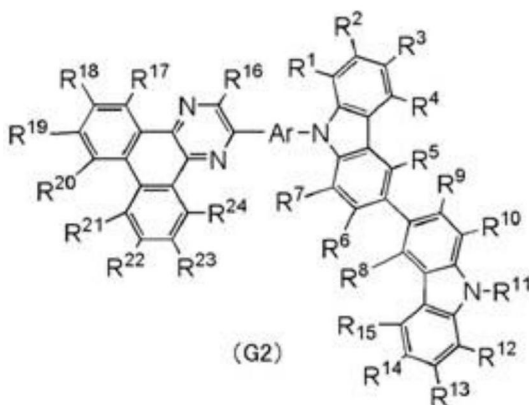
(G1)

[0026] 注意,在通式中,R¹至R²⁴分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚蒽基基团。

[0027] 另外,本发明的另一个方式是由如下通式(G2)表示的有机化合物。

[0028] [化学式4]

[0029]



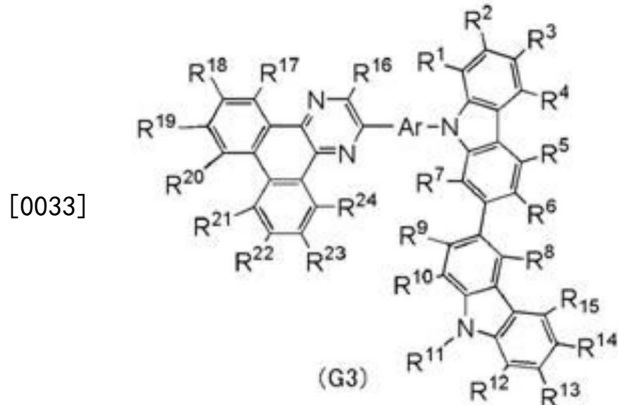
(G2)

[0030] 注意,在通式中,R¹至R²⁴分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷

基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚蒽基基团。

[0031] 另外,本发明的另一个方式是由如下通式(G3)表示的有机化合物。

[0032] [化学式5]



[0034] 注意,在通式中, R^1 至 R^{24} 分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚蒽基基团。

[0035] 另外,作为上述通式(G0)、通式(G2)及通式(G3)中的碳原子数为1至6的烷基,例如可以举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等。另外,作为碳原子数为5至7的环烷基,例如可以举出环戊基、环己基、环庚基等。作为碳原子数为6至13的芳基,例如可以举出苯基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、茛基、萘基、苝基等。另外,作为Ar中的碳原子数为6至25的亚芳基,可以举出1,2-或1,3-或1,4-亚苯基、2,6-或3,5-或2,4-甲代亚苯基(toluylene)、4,6-二甲苯-1,3-二基、2,4,6-三甲苯-1,3-二基、2,3,5,6-四甲苯-1,4-二基、3,3'-或3,4'-或4,4'-联苯基、1,1':3',1''-三联苯(terbenzene)-3,3''-二基、1,1':4',1''-三联苯-3,3''-二基、1,1':4',1''-三联苯-4,4''-二基、1,1':3',1''':3'',1'''-联四苯-3,3'''-二基、1,1':3',1''':4'',1'''-联四苯-3,4'''-二基、1,1':4',1''':4'',1'''-联四苯-4,4'''-二基、1,4-或1,5-或2,6-或2,7-亚萘基、2,7-亚苝基、9,9-二甲基-2,7-亚苝基、9,9-二苯基-2,7-亚苝基、9,9-二甲基-1,4-亚苝基、螺-9,9'-联苝-2,7-二基、9,10-二氢-2,7-亚菲基(phenanthrenylene)、2,7-亚菲基、3,6-亚菲基、9,10-亚菲基、2,7-亚三苯基(triphenylenylene group)、3,6-亚三苯基、2,8-亚苯并[a]菲基、2,9-亚苯并[a]菲基、5,8-亚苯并[c]菲基等。

[0036] 另外,上述碳原子数为1至6的烷基、碳原子数为5至7的环烷基、碳原子数为6至13的芳基、碳原子数为6至25的亚芳基也可以具有取代基,作为该取代基,优选使用:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等碳原子数为1至6的烷基;环戊基、环己基、环庚基等碳原子数为5至7的环烷基;或者苯基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、茛基、萘基、苝基、9,9'-二甲基苝基等形成环的碳原子数为6至13的芳基。

[0037] 本发明的另一个方式是使用上述通式(G0)至(G3)中的任一个有机化合物的发光元件。

[0038] 本发明的另一个方式是包括上述各结构所示的发光元件及框体的发光装置。

[0039] 注意,本发明的一个方式不仅是具有发光元件的发光装置,还包括使用该发光元件或该发光装置的电子设备(具体而言,是包括该发光元件或该发光装置以及连接端子或操作键的电子设备)及照明装置(具体而言,是包括该发光元件或该发光装置以及框体的照明装置)。因此,本说明书中的发光装置是指图像显示装置或光源(包括照明装置)。此外,发光装置还包括如下模块:将连接器诸如FPC(Flexible printed circuit:柔性印刷电路)、TCP(Tape Carrier Package:载带封装)安装到发光装置的模块;将印刷线路板设置于TCP的端部的模块;或者将IC(集成电路)通过COG(Chip On Glass:玻璃覆晶封装)方式直接安装到发光元件的模块。

[0040] 本发明的一个方式可以提供一种新颖的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物。另外,本发明的一个方式可以提供一种将上述二苯并[f,h]喹喔啉衍生物用作EL材料的发光效率及可靠性高的发光元件、发光装置、电子设备或照明装置。另外,本发明的一个方式可以提供一种新颖的材料。或者,本发明的另一个方式可以提供一种新颖的发光元件及发光装置。注意,这些效果的记载并不妨碍其他效果的存在。此外,本发明的一个方式并不一定必须要具有所有上述效果。上述以外的效果从说明书、附图及权利要求等的记载看来显而易见,并且可以从说明书、附图及权利要求等的记载中抽取上述以外的效果。

附图说明

[0041] 图1是说明发光元件的发光层的图;

[0042] 图2是说明发光元件的发光层的图;

[0043] 图3A及图3B是说明发光元件的结构图;

[0044] 图4A及图4B是说明发光元件的结构图;

[0045] 图5是说明发光装置的图;

[0046] 图6A及图6B是说明发光装置的图;

[0047] 图7A、图7B、图7C、图7D、图7D' 1及图7D' 2是说明电子设备的图;

[0048] 图8A至图8C是说明电子设备的图;

[0049] 图9是说明照明装置的图;

[0050] 图10A及图10B是结构式(100)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的¹H-NMR图;

[0051] 图11示出结构式(100)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱及发射光谱;

[0052] 图12示出结构式(100)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱及发射光谱;

[0053] 图13A及图13B是结构式(101)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的¹H-NMR图;

[0054] 图14示出结构式(101)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱及发射光谱;

[0055] 图15示出结构式(101)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱及发射光谱;

[0056] 图16A及图16B是结构式(102)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的¹H-NMR图;

[0057] 图17示出结构式(102)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱

及发射光谱；

[0058] 图18示出结构式(102)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱及发射光谱；

[0059] 图19A及图19B是结构式(103)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的¹H-NMR图；

[0060] 图20示出结构式(103)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱及发射光谱；

[0061] 图21示出结构式(103)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的紫外·可见吸收光谱及发射光谱；

[0062] 图22是说明发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的结构图；

[0063] 图23是示出发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的电流密度-亮度特性的图；

[0064] 图24是示出发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的电压-亮度特性的图；

[0065] 图25是示出发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的亮度-电流效率特性的图；

[0066] 图26是示出发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的电压-电流特性的图；

[0067] 图27是示出发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的发射光谱的图；

[0068] 图28A及图28B是示出发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的可靠性的图；

[0069] 图29是示出发光元件4的电流密度-亮度特性的图；

[0070] 图30是示出发光元件4的电压-亮度特性的图；

[0071] 图31是示出发光元件4的亮度-电流效率特性的图；

[0072] 图32是示出发光元件4的电压-电流特性的图；

[0073] 图33是示出发光元件4的发射光谱的图；

[0074] 图34A及图34B是示出发光元件4的可靠性的图；

[0075] 图35A及图35B是结构式(122)所示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的¹H-NMR图；

[0076] 图36是示出发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的电流密度-亮度特性的图；

[0077] 图37是示出发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的电压-亮度特性的图；

[0078] 图38是示出发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的亮度-电流效率特性的图；

[0079] 图39是示出发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的电压-电流特性的图；

[0080] 图40是示出发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的发射光谱的图；

[0081] 图41A及图41B是示出发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的可靠性的图；

[0082] 图42是示出发光元件8的电流密度-亮度特性的图；

[0083] 图43是示出发光元件8的电压-亮度特性的图；

[0084] 图44是示出发光元件8的亮度-电流效率特性的图；

[0085] 图45是示出发光元件8的电压-电流特性的图；

[0086] 图46是示出发光元件8的发射光谱的图；

[0087] 图47是示出发光元件1A的保存测试中的电压-电流特性的图；

[0088] 图48是示出发光元件1A的保存测试中的亮度-外部量子效率特性的图；

[0089] 图49是示出发光元件2A的保存测试中的电压-电流特性的图；

[0090] 图50是示出发光元件2A的保存测试中的亮度-外部量子效率特性的图；

- [0091] 图51是示出对比发光元件3A的保存测试中的电压-电流特性的图；
[0092] 图52是示出对比发光元件3A的保存测试中的亮度-外部量子效率特性的图；
[0093] 图53是示出发光元件4A的保存测试中的电压-电流特性的图；
[0094] 图54是示出发光元件4A的保存测试中的亮度-外部量子效率特性的图；
[0095] 图55是示出发光元件8A的保存测试中的电压-电流特性的图；
[0096] 图56是示出发光元件8A的保存测试中的亮度-外部量子效率特性的图。

具体实施方式

[0097] 下面,参照附图详细地说明本发明的实施方式。注意,本发明不局限于以下说明,其方式及详细内容在不脱离本发明的宗旨及其范围的情况下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限定在下面所示的实施方式所记载的内容中。

[0098] 另外,根据情况或状态,可以互相调换“膜”和“层”。例如有时可以将“导电层”换称为“导电膜”。或者,例如有时可以将“绝缘膜”换称为“绝缘层”。

[0099] 实施方式1

[0100] 在本实施方式中,对本发明的一个方式的发光元件进行说明。

[0101] 在本实施方式所示的发光元件中,在一对电极(第一电极(阳极)与第二电极(阴极))之间夹有包含发光层的EL层,除了发光层以外,EL层还包括空穴(或者Hole)注入层、空穴(或者Hole)传输层、电子传输层、电子注入层等。

[0102] 当对发光元件施加电压时,从第一电极一侧注入的空穴与从第二电极一侧注入的电子在发光层中重新结合,由此产生的能量使发光层所包含的发光物质发光。

[0103] 此时,如图1所示,发光层100包括具有电子传输性及空穴传输性的第一有机化合物(h) 101、具有空穴传输性的第二有机化合物(a) 102及发光物质(未图示)。注意,第一有机化合物(h) 101与第二有机化合物(a) 102是形成激基复合物(也称为exciplex)的组合。也就是说,至少第一有机化合物(h) 101的最低未占分子轨道(LUMO:Lowest Unoccupied Molecular Orbital)能级低于第二有机化合物(a) 102的LUMO能级,并且,至少第一有机化合物(h) 101的最高占据分子轨道(HOMO:Highest Occupied Molecular Orbital)能级低于第二有机化合物(a) 102的HOMO能级。因此,如图1所示,所产生的激基复合物的激发能受到第一有机化合物(h) 101的LUMO能级(LUMO(h))与第二有机化合物(a) 102的HOMO能级(HOMO(a))的能量差(即图1中的 ΔE_e)的影响。

[0104] 在这样的发光层100中,可以利用激基复合物的发射光谱与发光物质(客体材料)的吸收光谱的重叠来进行能量转移,因此可以实现能量转移效率及外部量子效率高的发光元件。另外,为了使激基复合物电激发,需要相当于 ΔE_e 的电(即电压),但是该 ΔE_e 比使第一有机化合物(h) 101电激发所需的能量 ΔE_h 或使第二有机化合物(a) 102电激发所需的能量 ΔE_a 小。也就是说,在这样的发光层100中,可以降低发光元件的驱动电压(发光开始电压)。

[0105] 此时,在发光层100中不使用第一有机化合物(h) 101或第二有机化合物(a) 102,而使用具有相当于 ΔE_e 的HOMO-LUMO能隙的一种有机化合物也可以得到与发光层100同样的低驱动电压(发光开始电压)。但是,当使用一种有机化合物时,三重激发能大幅度地低于单重激发能,因此难以将三重激发能转移到发光物质(客体材料),并以此对发光作出贡献。另

一方面,激基复合物具有单重激发能与三重激发能几乎位于相同位置的特征,因此可以将单重激发能和三重激发能的双方转移到发光物质。其结果,除了上述低电压化的效果以外,还可以得到高效率化的效果。下面详细说明在此所述的高效率化的机理。

[0106] 当发光物质是磷光性化合物时,激基复合物的单重激发能及三重激发能同时转移到该磷光性化合物的三重激发态,并且变换为来自该三重激发态的发光(即磷光发光),因此从高效率的观点来看是最优选的。

[0107] 当发光物质是热活化延迟荧光性化合物时,激基复合物的单重激发能转移到发光物质的单重激发态,并且可以变换为来自该单重激发态的发光(即荧光发光)。另外,虽然激基复合物的三重激发能转移到发光物质的三重激发态,但是该三重激发态的一部分或全部因热活化而逆系间窜越到发光物质的单重激发态,并且最后变换为荧光发光,因此可以实现高效率。

[0108] 当发光物质是荧光性化合物时,激基复合物的单重激发能转移到发光物质的单重激发态,并且可以变换为来自该单重激发态的发光(即荧光发光)。另一方面,激基复合物的三重激发能转移到发光物质的三重激发态且热失活,因此看起来似乎无法实现高效率。然而,由于作为能量供体的激基复合物的单重激发能与三重激发能的差小,所以激基复合物自身就具有呈现热活化延迟荧光的性质。换言之,激基复合物的三重激发态的一部分或全部逆系间窜越到单重激发态,从而单重态激子的比例比通常高。由于作为能量供体的激基复合物的单重态激子的比例增高且其单重激发能转移到发光物质的单重激发态,所以即使将荧光性化合物用作发光物质,发光效率也会增高。这样的现象也是本发明的特征之一。

[0109] 如此,将激基复合物用作发光层中的能量供体的发光元件在作为发光物质使用磷光性化合物、热活化延迟荧光性化合物、荧光性化合物中的任一种化合物时都是有用的,但是在发光区域的控制这一观点上有可能发生问题。

[0110] 如上所述,作为第一有机化合物(h) 101与第二有机化合物(a) 102形成激基复合物的条件,至少第一有机化合物(h) 101的LUMO能级(LUMO(h))要低于第二有机化合物(a) 102的LUMO能级(LUMO(a)),并且第一有机化合物(h) 101的HOMO能级(HOMO(h))要低于第二有机化合物(a) 102的HOMO能级(HOMO(a))。尤其是,以往在将激基复合物用作发光层100中的能量供体的发光元件中,通过充分扩大第一有机化合物(h) 101的HOMO能级(HOMO(h))与第二有机化合物(a) 102的HOMO能级(HOMO(a))的能量差 ΔE_{HOMO} 来形成激基复合物。例如,当作为第一有机化合物(h) 101使用2-[3'-(二苯并噻吩-4-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹啉(简称:2mDBTBPDq-II),且作为第二有机化合物(a) 102使用N-(1,1'-联苯-4-基)-9,9-二甲基-N-[4-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)苯基]-9H-芴-2-胺(简称:PCBBiF)时,第一有机化合物(h) 101的HOMO能级(HOMO(h))为-6.22eV,而第二有机化合物(a) 102的HOMO能级(HOMO(a))则为-5.36eV,因此 ΔE_{HOMO} 有0.86eV。

[0111] 如此,在第一有机化合物(h) 101的HOMO能级(HOMO(h))与第二有机化合物(a) 102的HOMO能级(HOMO(a))的差(ΔE_{HOMO})大的情况下,载流子的平衡容易因第二有机化合物(a) 102中的发光层100的含量而大幅度地变化。换言之,若第二有机化合物(a) 102太少则电子过多,也就是说发光区域会偏于阳极一侧,但即使第二有机化合物(a) 102只稍微超出最适量一点,也会导致空穴过多,也就是说空穴会传输到阴极一侧。在这样的余量少的装置中,即使将第一有机化合物(h) 101与第二有机化合物(a) 102以最佳的比例混合,但若载流子的

平衡因长期驱动而稍微被破坏,重新结合的效率也会受其影响而下降,由此亮度降低。另外,当 ΔE_{HOMO} 大时,空穴积累在第二有机化合物(a) 102中,因此发光层100内的重新结合的区域宽度也变窄。相反地,当发光层100内的重新结合的区域大时,由于能够利用整个发光层100,所以可以说可靠性会进一步提高。

[0112] 另外,在发光元件中,随着电子注入电极(阴极)的劣化等而电子注入性下降,因此,常常因长期驱动而重新结合的区域偏离到阴极一侧。此时,由于将空穴传输到重新结合的区域平均距离变长,所以若发光层100的空穴传输性低,发光元件的电阻则变高。换言之,在进行恒电流驱动时,驱动电压会随时间大幅度地上升。当第一有机化合物(h)的HOMO能级(HOMO(h))与第二有机化合物(a)的HOMO能级(HOMO(a))的差(ΔE_{HOMO})大时,在发光层100内空穴不容易前进,由此导致该问题容易变得更明显,这也是一个问题。

[0113] 本发明的发光元件的一个方式就是针对上述将激基复合物用作发光层100中的能量供体的发光元件中的问题的。也就是说,本发明的发光元件的一个方式是一种发光元件,该发光元件包括阳极与阴极之间的EL层,EL层包括发光层100,发光层100包括具有电子传输性及空穴传输性的第一有机化合物(h) 101、具有空穴传输性的第二有机化合物(a) 102及发光物质,第一有机化合物(h) 101和第二有机化合物(a) 102是形成激基复合物的组合,第一有机化合物(h)的HOMO能级(HOMO(h))低于第二有机化合物(a)的HOMO能级(HOMO(a)),第一有机化合物(h)的HOMO能级(HOMO(h))与第二有机化合物(a)的HOMO能级(HOMO(a))的差为0.4eV以下。

[0114] 通过采用这种结构,空穴的一部分不仅注入到第二有机化合物(a) 102中,还注入到第一有机化合物(h) 101中。其结果,空穴不容易在第二有机化合物(a) 102中积累,因此容易保持载流子的平衡,并且可以实现发光层100内的重新结合的区域大的发光元件。另外,还可以抑制长期驱动(恒电流驱动)所导致的电压上升。此时,在发光层100的一部分中,在第一有机化合物(h) 101中重新结合,甚至形成第一有机化合物的激发态,但是这迅速变换为激基复合物,因此也可以享受使用上述激基复合物所得的高效率效果。另外,由于空穴主要注入到第二有机化合物(a) 102中,所以降低驱动电压(发光开始电压)的效果也得到维持。

[0115] 如此,在将 ΔE_{HOMO} 设定为0.4eV以下(且大于0eV)的同时,使第一有机化合物(h) 101和第二有机化合物(a) 102形成激基复合物,由此可以解决上述问题。考虑到不仅对第二有机化合物(a) 102,而且对第一有机化合物(h) 101也注入空穴, ΔE_{HOMO} 优选为0.3eV以下。

[0116] 另外,下面示出适于实现上述概念的化合物。首先,第一有机化合物(h) 101优选包含六元环的含氮杂芳环及咪唑骨架且不包含三芳胺骨架。也就是说,优选使用如下化合物:在利用六元环的含氮杂芳环赋予电子传输性的同时,通过包含咪唑骨架且不包含三芳胺骨架而具有适当的空穴传输性的化合物。另一方面,第二有机化合物(a) 102是具有空穴传输性的化合物,并且其HOMO能级高于第一有机化合物(h) 101,因此优选包含三芳胺骨架。

[0117] 大部分的包含三芳胺骨架的化合物在循环伏安法(CV)测定中具有-5.5eV附近或-5.5eV以上的HOMO能级。另一方面,单纯的9-苯基咪唑的HOMO能级为-5.88eV,因此在大多情况下其差为0.4eV以上。于是,在本发明的一个方式中,作为第一有机化合物(h) 101的咪唑骨架优选包括联咪唑骨架。这是因为联咪唑的HOMO能级高于9-苯基咪唑的缘故。尤其是,当引入3,3'-联咪唑骨架或2,3'-联咪唑骨架时,HOMO能级变为-5.6至-5.7eV附近,因此适用

于本发明的一个方式的第一有机化合物(h) 101。

[0118] 另外,作为上述六元环的含氮杂芳环,除了吡啶以外,还可以举出吡嗪、嘧啶、哒嗪等二嗪、三嗪或四嗪。这些六元环的含氮杂芳环还可以与苯环等稠合。例如,作为与苯环稠合的六元环的含氮杂芳环,可以举出喹啉、异喹啉、二苯并[f,h]喹啉。另外,以喹喔啉、喹唑啉、酞嗪为代表的萘啶、二苯并[f,h]喹喔啉、二苯并[f,h]喹唑啉等也是有用的。

[0119] 另外,在本发明的一个方式中,如上所述,优选不仅对第二有机化合物(a) 102,而且对第一有机化合物(h) 101也注入空穴且传输。因此,如图2所示,由于能够提高发光层100中的第一有机化合物(h) 101及第二有机化合物(a) 102的两者的空穴注入性,所以优选在接触于发光层100的空穴传输层104中使用具有空穴传输性的第三有机化合物(p) 105,从而使第三有机化合物(p) 105的HOMO能级(HOMO(p))低于第二有机化合物(a) 102的HOMO能级(HOMO(a))。尤其优选的是,以第三有机化合物(p) 105的HOMO能级(HOMO(p))位于第二有机化合物(a) 102的HOMO能级(HOMO(a))与第一有机化合物(h) 101的HOMO能级(HOMO(h))之间的方式选择第三有机化合物(p) 105。

[0120] 下面,参照图3A及图3B对具有上述结构的本发明的一个方式的发光元件的具体例子进行说明。

[0121] 可以将金属、合金、导电性化合物及它们的混合物等用于第一电极(阳极) 201及第二电极(阴极) 203。具体而言,除了氧化铟-氧化锡(Indium Tin Oxide)、包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡、氧化铟-氧化锌(Indium Zinc Oxide)、包含氧化钨及氧化锌的氧化铟、金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd)、钛(Ti)之外,还可以使用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(Li)和铯(Cs)等、碱土金属诸如钙(Ca)和锶(Sr)等、镁(Mg)、包含它们的合金(MgAg、AlLi)、稀土金属诸如铕(Eu)和镱(Yb)等、包含它们的合金及石墨烯等。另外,第一电极(阳极) 201及第二电极(阴极) 203例如可以利用溅射法或蒸镀法(包括真空蒸镀法)等形成。

[0122] 空穴注入层211为将空穴经由空穴传输性高的空穴传输层212注入至发光层213的层,包含空穴传输性高的物质(也称为空穴传输性化合物)及受主性物质。由于包含空穴传输性高的物质及受主性物质,因此受主性物质将电子从空穴传输性高的物质抽出生成空穴(电洞),该空穴经由空穴传输层212注入至发光层213。空穴传输层212通过使用空穴传输性高的物质形成。

[0123] 作为用于空穴注入层211及空穴传输层212的空穴传输性高的物质,例如可例举4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称: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(简称:TPD)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(简称:TCTA)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(简称:TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺(简称:MTDATA)、4,4'-双[N-(螺-9,9'-二芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:BSPB)等芳香胺化合物、3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA1)、3,6-双[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA2)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咔唑-3-基)氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCN1)等。除上述以外,还可以使用4,4'-二(N-咔唑基)联苯(简称:CBP)、1,3,5-三[4-(N-咔唑基)苯基]苯(简称:TCPB)、9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)等咔唑衍生物等。在此所述的物质主要是空穴迁移率为 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物质。但是,只要是空穴传输性比电子传输

性高的物质,就可以使用上述物质之外的物质。

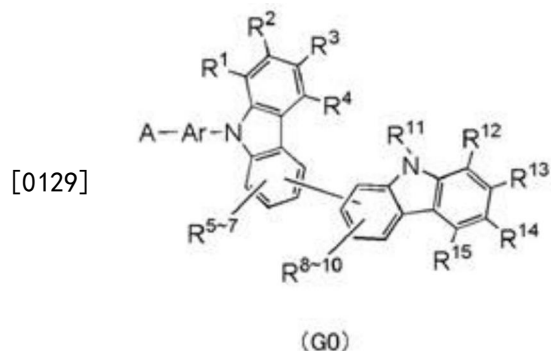
[0124] 再者,还可以使用聚(N-乙烯基吡唑)(简称:PVK)、聚(4-乙烯基三苯胺)(简称:PVTPTA)、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基氨基)苯基]苯基-N'-苯基氨基}苯基)甲基丙烯酰胺](简称:PTPDMA)、聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺](简称:Poly-TPD)等高分子化合物。

[0125] 作为用于空穴注入层211的受主性物质,可例举属于元素周期表中第4族至第8族的金属的氧化物。具体地说,特别优选氧化钼。

[0126] 发光层213是包含发光物质的层。注意,当发光层213具有图1所示的结构时,发光层213包括后面说明的具有电子传输性及空穴传输性的第一有机化合物、上述具有空穴传输性的第二有机化合物以及发光物质。另外,第一有机化合物和第二有机化合物是能够在发光层中的载流子(电子及空穴)重新结合时形成激基复合物(exciplex)的组合。在发光层中,由于激基复合物的形成,第一有机化合物的荧光光谱及第二有机化合物的荧光光谱被转换为位于更长波长一侧的激基复合物的发射光谱。并且,通过以使激基复合物的发射光谱与客体材料的吸收光谱重叠的部分变大的方式选择第一有机化合物和第二有机化合物,可以最大限度地提高由单重激发态的能量转移。另外,关于三重激发态,也可以认为会产生来自激基复合物的能量转移,而不是来自主体材料的能量转移。

[0127] 作为第一有机化合物和第二有机化合物,只要是能够产生激基复合物的组合即可,优选组合容易接收电子的化合物(电子俘获化合物)和容易接收空穴的化合物(空穴俘获化合物)。第一有机化合物优选不仅能够俘获(或传输)电子而且还能够俘获(或传输)空穴,因此优选采用包含由六元环构成的含氮杂芳环及联吡唑骨架且不包含三芳胺骨架的化合物。例如,优选采用由如下通式(G0)表示的化合物。

[0128] [化学式6]



[0130] (在通式中,A表示二苯并[f,h]喹喔啉基,R¹至R¹⁵分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚苝基基团。)

[0131] 另外,当Ar包含亚苝基基团时,有时化合物的三重激发能会大幅度地降低(降低到1.7eV以下),使得激基复合物的三重激发能猝灭。因此,Ar的亚芳基优选不包括亚苝基基团。

[0132] 更具体而言,优选使用由上述通式(G1)至(G3)表示的化合物。更具体地,例如可以举出2-{4-[3-(N-苯基-9H-吡唑-3-基)-9H-吡唑-9-基]苯基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:

2PCCzPDBq)、2-{3-[3-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]苯基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzPDBq)、2-{4-[2-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]苯基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2PCCzPDBq-02)以及2-{3-[2-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]苯基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzPDBq-02)。

[0133] 另外,作为容易接受空穴的化合物,例如可以举出4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBA1BP)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咔唑-3-基)氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCN1)、4,4',4''-三[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]三苯胺(简称:1'-TNATA)、2,7-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]-螺-9,9'-联苋(简称:DPA2SF)、N,N'-双(9-苯基咔唑-3-基)-N,N'-二苯基苯-1,3-二胺(简称:PCA2B)、N-(9,9-二甲基-2-N',N''-二苯基氨基-9H-苋-7-基)二苯基胺(简称:DPNF)、N,N',N''-三苯基-N,N',N''-三(9-苯基咔唑-3-基)苯-1,3,5-三胺(简称:PCA3B)、2-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-螺-9,9'-联苋(简称:PCASF)、2-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]-螺-9,9'-联苋(简称:DPASF)、N,N'-双[4-(咔唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基-9,9-二甲基苋-2,7-二胺(简称:YGA2F)、4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苋(简称:TPD)、4,4'-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]联苋(简称:DPAB)、N-(9,9-二甲基-9H-苋-2-基)-N-{9,9-二甲基-2[N'-苯基-N''-(9,9-二甲基-9H-苋-2-基)氨基]-9H-苋-7-基}苯基胺(简称:DFLADFL)、3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA1)、3-[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzDPA1)、3,6-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzDPA2)、4,4'-双(N-{4-[N''-(3-甲基苯基)-N'-苯基氨基]苯基}-N-苯基氨基)联苋(简称:DNTPD)、3,6-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-(1-萘基)氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzTPN2)、3,6-双[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA2)等具有三芳胺骨架的化合物。

[0134] 上述第一有机化合物和第二有机化合物的组合不局限于这些具体例子,只要是能够形成激基复合物的组合,并且该激基复合物的发射光谱与发光物质的吸收光谱重叠,该激基复合物的发射光谱的峰值比发光物质的吸收光谱的峰值位于长波长一侧,即可。

[0135] 另外,在由容易接收电子的化合物和容易接收空穴的化合物构成第一有机化合物和第二有机化合物时,可以根据其混合比控制载流子平衡。具体而言,优选第一有机化合物和第二有机化合物的比例的范围为1:9至9:1。

[0136] 作为可用于发光层213中的发光物质及发光中心物质的材料,可以单独或组合使用能够将单重激发能量转换为发光的发光物质或者能够将三重激发能量转换为发光的发光物质等。作为这种发光物质及发光中心物质,例如可例举以下材料。

[0137] 作为能够将单重激发能量转换为发光的发光物质,例如可例举发射荧光的物质(荧光性化合物)。

[0138] 作为发射荧光的物质,可例举N,N'-双[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基苴-4,4'-二胺(简称:YGA2S)、4-(9H-咔唑-9-基)-4'-(10-苯基-9-萸基)三苯胺(简称:YGAPA)、4-(9H-咔唑-9-基)-4'-(9,10-二苯基-2-萸基)三苯胺(简称:2YGAPPA)、N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-萸基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)、二萘嵌苯、2,5,8,11-四-叔丁基二萘嵌苯(简称:TBP)、4-(10-苯基-9-萸基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)、N,N''-(2-叔丁基萸-9,10-二基二-4,1-亚苯基)双[N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺]

(简称:DPABPA)、N,9-二苯基-N-[4-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:2PCAPPA)、N-[4-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]-N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺(简称:2DPAPPA)、N,N,N',N',N'',N''',N''''-八苯基二苯并[g,p]蒽(chrysene)-2,7,10,15-四胺(简称:DBC1)、香豆素30、N-(9,10-二苯基-2-蒽基)-N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:2PCAPA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-2-蒽基]-N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:2PCABPhA)、N-(9,10-二苯基-2-蒽基)-N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺(简称:2DPAPA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-2-蒽基]-N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺(简称:2DPABPhA)、9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-N-[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N-苯基蒽-2-胺(简称:2YGABPhA)、N,N,9-三苯基蒽-9-胺(简称:DPhAPhA)、香豆素545T、N,N'-二苯基喹吖酮(简称:DPQd)、红荧烯、5,12-双(1,1'-联苯-4-基)-6,11-二苯基并四苯(简称:BPT)、2-(2-{2-[4-(二甲氨基)苯基]乙烯基}-6-甲基-4H-吡喃-4-亚基)丙烷二腈(简称:DCM1)、2-{2-甲基-6-[2-(2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙烷二腈(简称:DCM2)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)并四苯-5,11-二胺(简称:p-mPhTD)、7,14-二苯基-N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)茈并[1,2-a]荧蒽-3,10-二胺(简称:p-mPhAFD)、{2-异丙基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙烷二腈(简称:DCJTI)、{2-叔丁基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙烷二腈(简称:DCJTB)、2-(2,6-双{2-[4-(二甲氨基)苯基]乙烯基}-4H-吡喃-4-亚基)丙烷二腈(简称:BisDCM)、2-{2,6-双[2-(8-甲氧基-1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙烷二腈(简称:BisDCJTM)等。

[0139] 作为将三重激发能量转换为发光的发光物质,例如可例举发射磷光的物质(磷光性化合物)、呈现热活化延迟荧光(TADF)的TADF材料(热活化延迟荧光性化合物)。TADF材料所呈现的延迟荧光是指其光谱与一般的荧光相同但其寿命极长的发光。其寿命为 10^{-6} 秒以上,优选为 10^{-3} 秒以上。

[0140] 作为发射磷光的物质,可例举双{2-[3',5'-双(三氟甲基)苯基]吡啶-N,C^{2'}}铱(III)吡啶甲酸盐(简称:Ir(CF₃ppy)₂(pic))、双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}]铱(III)乙酰丙酮化物(简称:FIracac)、三(2-苯基吡啶)铱(III)(简称:Ir(ppy)₃)、双(2-苯基吡啶)铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(ppy)₂(acac))、三(乙酰丙酮)(一菲咯啉)铱(III)(简称:Tb(acac)₃(Phen))、双(苯并[h]喹啉)铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(bzq)₂(acac))、双(2,4-二苯基-1,3-噁唑-N,C^{2'})铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(dpo)₂(acac))、双{2-[4'-(全氟苯基)苯基]吡啶-N,C^{2'}}铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(p-PF-ph)₂(acac))、双(2-苯基苯并噁唑-N,C^{2'})铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(bt)₂(acac))、双[2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶-N,C^{3'}]铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(btp)₂(acac))、双(1-苯基异喹啉-N,C^{2'})铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(piq)₂(acac))、(乙酰丙酮)双[2,3-双(4-氟苯基)喹喔啉合(quinoxalinato)]铱(III)(简称:Ir(Fdpq)₂(acac))、(乙酰丙酮)双(3,5-二甲基-2-苯基吡啶)铱(III)(简称:[Ir(mppr-Me)₂(acac)])、(乙酰丙酮)双(5-异丙基-3-甲基-2-苯基吡啶)铱(III)(简称:[Ir(mppr-iPr)₂(acac)])、(乙酰丙酮)双(2,3,5-三苯基吡啶)铱(III)(简称:Ir(tppr)₂(acac))、双(2,3,5-三苯基吡啶)(二新戊酰甲烷)铱(III)(简称:[Ir(tppr)₂(dpm)])、(乙酰丙酮)双(6-叔丁基-4-苯基噻啶)铱(III)(简称:[Ir(tBuppm)₂

(acac)])、(乙酰丙酮)双(4,6-二苯基嘧啶)铱(III)(简称:[Ir(dppm)₂(acac)])、2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(II)(简称:PtOEP)、三(1,3-二苯基-1,3-丙二酮)(一菲咯啉)铕(III)(简称:Eu(DBM)₃(Phen))、三[1-(2-噻吩甲酰基)-3,3,3-三氟丙酮](一菲咯啉)铕(III)(简称:Eu(TTA)₃(Phen))等。

[0141] 另外,作为TADF材料,例如可例举富勒烯、其衍生物、普鲁黄素等吡啶衍生物、伊红等。此外,可例举包含镁(Mg)、锌(Zn)、镉(Cd)、锡(Sn)、铂(Pt)、铟(In)或钯(Pd)等的含金属卟啉。作为该含金属卟啉,例如可例举原卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Proto IX))、中卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Meso IX))、血卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Hemato IX))、粪卟啉四甲基酯-氟化锡配合物(SnF₂(Copro III-4Me))、八乙基卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(OEP))、初卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Etio I))、八乙基卟啉-氯化铂配合物(PtCl₂OEP)等。还可以使用2-(联苯-4-基)-4,6-双(12-苯基吡啶并[2,3-a]咪唑-11-基)-1,3,5-三嗪(PIC-TRZ)等具有富π电子型杂芳环及缺π电子型杂芳环的杂环化合物。另外,在富π电子型杂芳环和缺π电子型杂芳环直接键合的物质中,富π电子型杂芳环的施主性和缺π电子型杂芳环的受主性都强,而S₁和T₁的能量差变小,所以是特别优选的。

[0142] 此外,发光层213也可以具有如图3B所示的叠层结构。注意,此时采用从所层叠的各层得到发光的结构。例如,可以采用从第一层的发光层213(a1)得到荧光发光且从层叠在第一层上的第二层的发光层213(a2)得到磷光发光的结构。注意,叠层顺序也可以与此相反。此外,较好是能够得到磷光发光的层中,可获得由从激基复合物到掺杂剂的能量转移引起的发光的结构。此外,至于发光颜色,在采用能够从一个层得到蓝色发光的结构的情况下,可以采用能够从另一个层得到橙色发光或黄色发光等的结构。此外,在各层中,也可以具有包含多个掺杂剂的结构。

[0143] 电子传输层214是包含电子传输性高的物质(也称为电子传输性化合物)的层。电子传输层214可以使用三(8-羟基喹啉)铝(III)(简称:Alq₃)、三(4-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)(简称:Almq₃)、双(10-羟基苯并[h]-喹啉)铍(简称:BeBq₂)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝(III)(简称:BA1q)、双[2-(2-羟基苯基)苯并噻唑]锌(II)(简称:Zn(BOX)₂)、双[2-(2-羟基苯基)-苯并噻唑]锌(II)(简称:Zn(BTZ)₂)等金属配合物。此外,也可以使用2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(简称:PBD)、1,3-双[5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(简称:OXD-7)、3-(4'-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4''-联苯基)-1,2,4-三唑(简称:TAZ)、3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(简称:p-EtTAZ)、红菲咯啉(简称:Bphen)、浴铜灵(简称:BCP)、4,4'-双(5-甲基苯并噻唑-2-基)二苯乙烯(简称:BzOs)等杂芳族化合物。另外,还可以使用聚(2,5-吡啶二基)(简称:PPy)、聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-共-(吡啶-3,5-二基)](简称:PF-Py)、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(2,2'-联吡啶-6,6'-二基)](简称:PF-BPy)等高分子化合物。在此所述的物质主要是电子迁移率在 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物质。注意,只要是电子传输性比空穴传输性高的物质,就可以将上述物质之外的物质用于电子传输层214。

[0144] 电子传输层214既可以为单层,又可以为由上述物质构成的层的两层以上的叠层。

[0145] 电子注入层215是包含电子注入性高的物质的层。电子注入层215可以使用氟化锂(LiF)、氟化铯(CsF)、氟化钙(CaF₂)、锂氧化物(LiO_x)等碱金属、碱土金属或它们的化合物。此外,可以使用氟化铒(ErF₃)等稀土金属化合物。此外,也可以将电子盐用于电子注入层

215。作为该电子盐,例如可例举对氧化钙-氧化铝以高浓度添加电子的物质等。另外,也可以使用如上所述的构成电子传输层214的物质。

[0146] 另外,也可以将有机化合物与电子给体(供体)混合形成的复合材料用于电子注入层215。这种复合材料因为通过电子给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,有机化合物优选是在传输所产生的电子方面性能优异的材料,具体而言,例如,可以使用如上所述的构成电子传输层214的物质(金属配合物、杂芳族化合物等)。作为电子给体,只要是对有机化合物呈现电子供给性的物质即可。具体而言,优选碱金属、碱土金属、稀土金属,可例举锂、铯、镁、钙、铟、镱等。另外,优选碱金属氧化物、碱土金属氧化物,可例举锂氧化物、钙氧化物、钡氧化物等。此外,可以使用氧化镁等路易斯碱。另外,也可以使用四硫富瓦烯(简称:TTF)等有机化合物。

[0147] 上述空穴注入层211、空穴传输层212、发光层213、电子传输层214以及电子注入层215分别可以通过蒸镀法(包括真空蒸镀法)、喷墨法、涂敷等方法形成。

[0148] 在上述发光元件中,在EL层202中空穴和电子重新结合而发光。而且,该发光穿过第一电极201和第二电极203中的任一方或双方被提取到外部。因此,第一电极201和第二电极203中的任一方或双方成为具有透光性的电极。

[0149] 本实施方式所示的发光元件可以利用激基复合物的发射光谱与磷光性化合物(客体材料)的吸收光谱的重叠来进行能量转移,因此可以实现能量转移效率及外部量子效率高的发光元件。

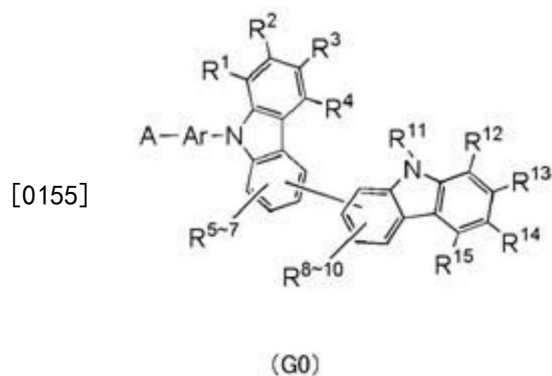
[0150] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而使用。

[0151] 实施方式2

[0152] 在本实施方式中,对能够用于发光元件的本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物进行说明。

[0153] 本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物由如下通式(G0)表示。

[0154] [化学式7]

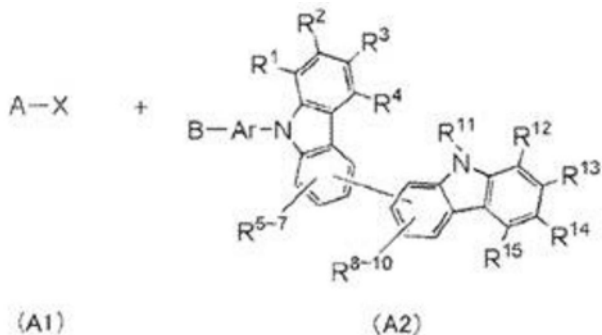


[0156] 注意,在通式中,A表示二苯并[f,h]喹喔啉基, R^1 至 R^{15} 分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚蒽基基团。

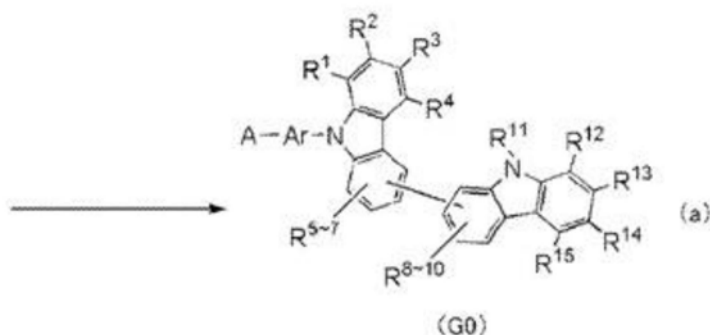
[0157] 另外,上述通式(G0)所表示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物可以利用下面所示的合成方法合成。首先,如合成方案(a)所示,通过使二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的卤素化合物

(A1) 与联咪唑衍生物的芳基硼酸化合物 (A2) 起反应,可以得到二苯并[f,h]喹喔啉衍生物 (G0)。

[0158] [化学式8]



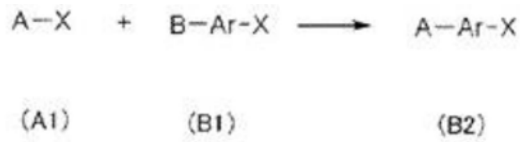
[0159]



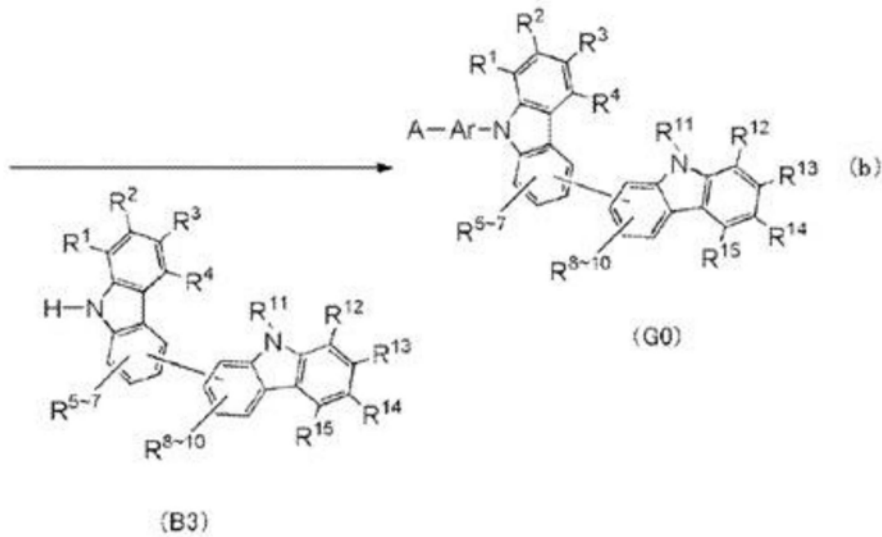
[0160] 注意,在通式中,A表示二苯并[f,h]喹喔啉基,R¹至R¹⁵分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚蒽基基团。另外,X表示卤素。另外,当Ar为取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基时,B表示硼酸、硼酸酯或环状三醇硼酸盐(cyclic triolborate salt)等。另外,作为环状三醇硼酸盐可以使用锂盐之外,还可使用钾盐及钠盐。当Ar为单键时,B表示氢。

[0161] 此外,如下合成方案(b)所示,也可以通过使二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的卤素化合物(A1)与被卤素取代的芳基硼酸(B1)起反应来得到中间体(B2),然后使其与联咪唑衍生物(B3)起反应来得到二苯并[f,h]喹喔啉衍生物(G0)。

[0162] [化学式9]



[0163]

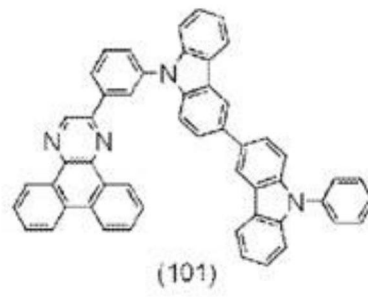
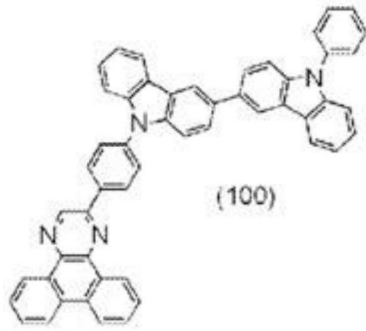


[0164] 注意,在通式中,A表示二苯并[f,h]喹喔啉基, R^1 至 R^{15} 分别独立表示氢、取代或未取代的碳原子数为1至6的烷基、取代或未取代的碳原子数为5至7的环烷基、取代或未取代的碳原子数为6至13的芳基中的任一个,Ar表示取代或未取代的碳原子数为6至25的亚芳基或单键。此外,Ar的亚芳基优选不包括亚苄基基团。另外,X表示卤素。B表示硼酸、硼酸酯或环状三醇硼酸盐等。

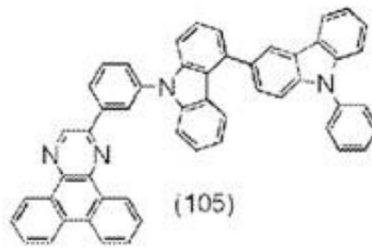
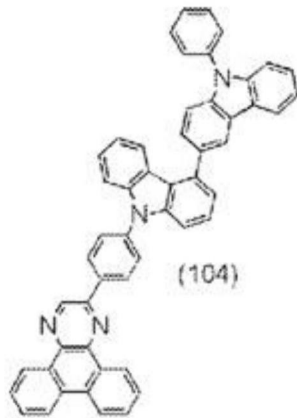
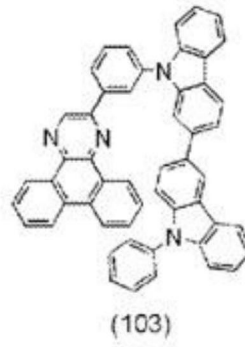
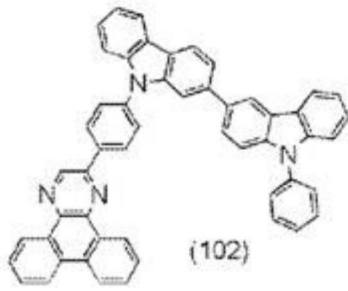
[0165] 另外,当通式(G0)的Ar表示单键时,使(A1)与(B3)起反应即可。

[0166] 接着,能够以上述合成方法等合成的本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物更优选为由上述通式(G1)至(G3)表示的化合物。另外,下面示出由通式(G0)至(G3)表示的本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的具体结构式(如下结构式(100)至(131))。注意,本发明并不局限于此。

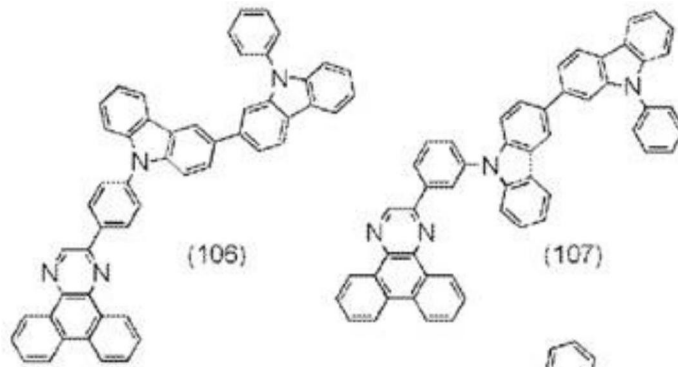
[0167] [化学式10]



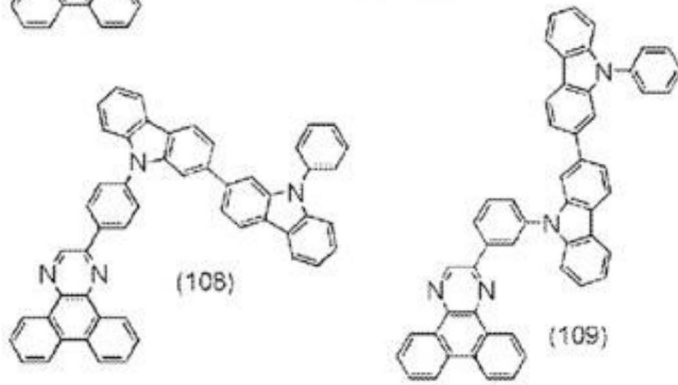
[0168]



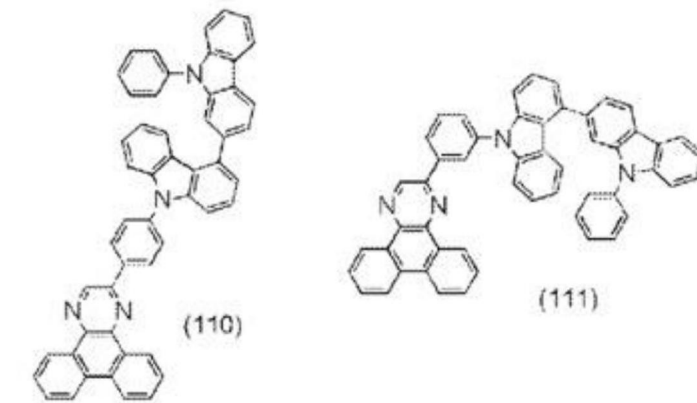
[0169] [化学式11]

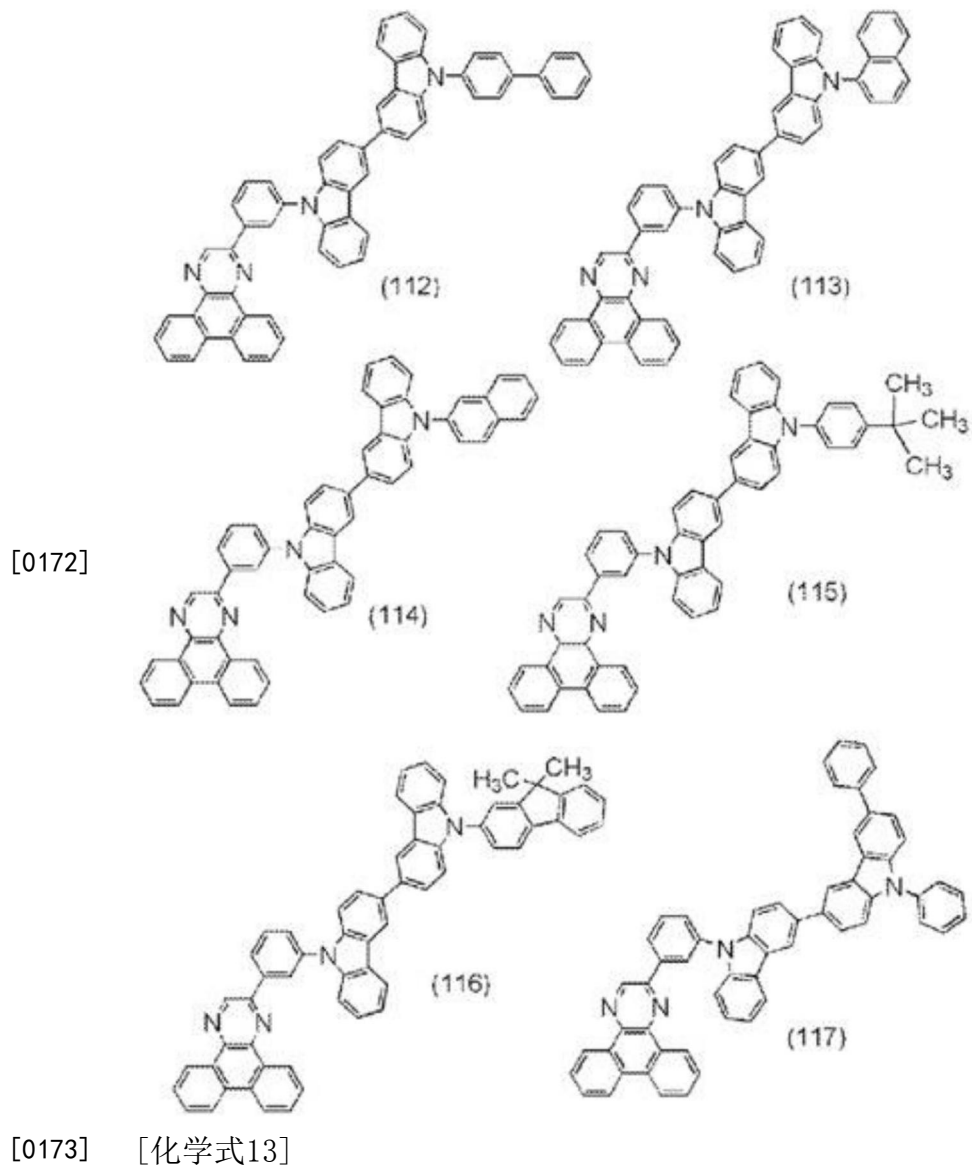


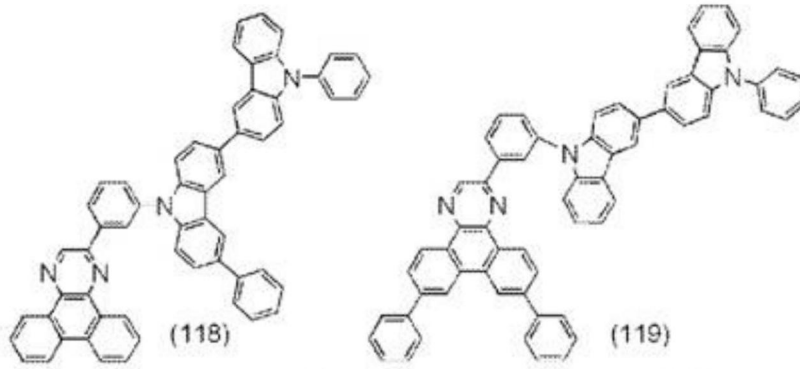
[0170]



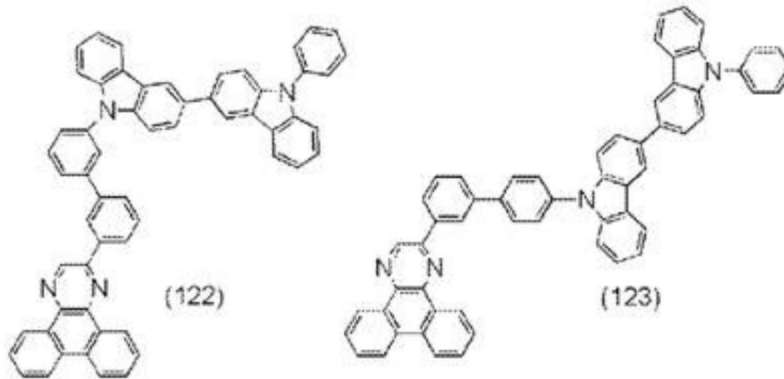
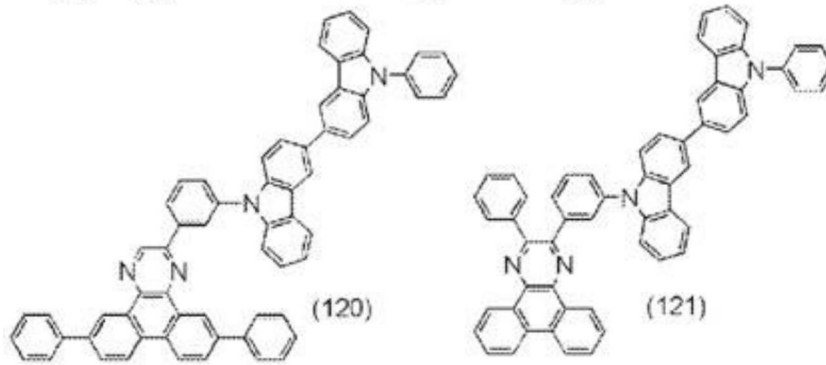
[0171] [化学式12]



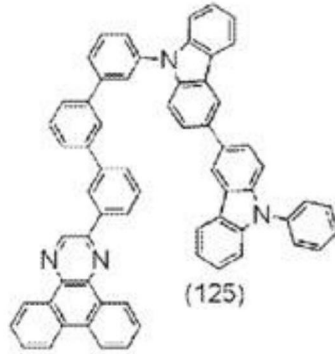
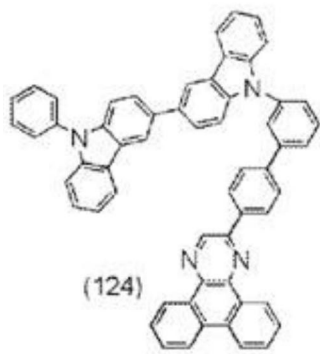




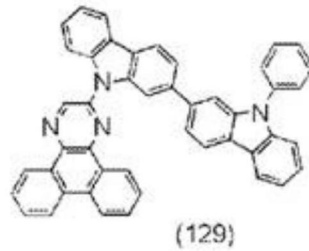
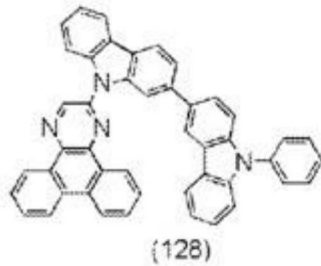
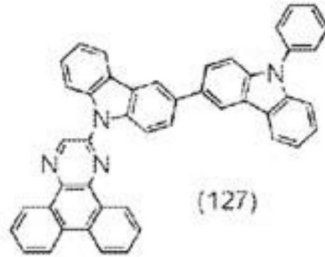
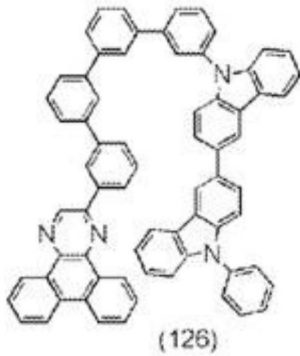
[0174]



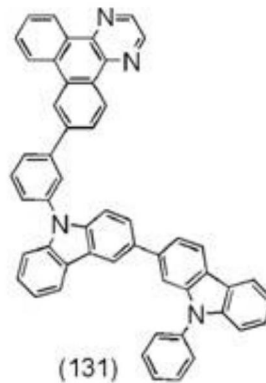
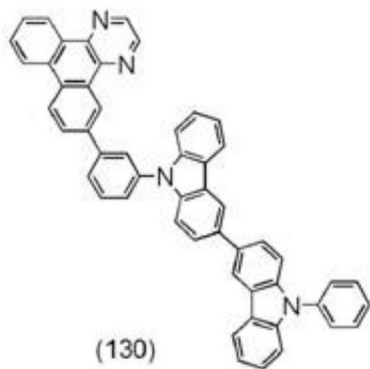
[0175] [化学式14]



[0176]



[0177] [化学式15]



[0178]

[0179] 通过将本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物用于本发明的一个方式的发光元件,可以实现发光效率及可靠性高的发光元件、发光装置、电子设备或照明装置。另外,还可以实现耗电量低的发光元件、发光装置、电子设备或照明装置。

[0180] 另外,由通式(G0)至(G3)表示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物具有电子传输性及空穴传输性,因此可以用作发光层的主体材料或用于电子传输层、空穴传输层。另外,由于其呈现荧光发光,所以可以直接用作发光元件的发光物质。如此,作为用于发光元件的材料,由通式(G0)至(G3)表示的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物是利用方法的范围广的有用的新颖化

合物,因此,包含由通式(G0)至(G3)表示的二苯并[f,h]喹啉衍生物的发光元件是本发明的一个方式的发光元件。

[0181] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而使用。

[0182] 实施方式3

[0183] 在本实施方式中,作为本发明的一个方式的发光元件,对具有夹着电荷产生层具有多个EL层的结构的发光元件(以下,称为叠层型发光元件)进行说明。如图4A所示,叠层型发光元件在一对电极(第一电极401与第二电极404)之间具有多个EL层(第一EL层402(1)和第二EL层402(2))。

[0184] 在本实施方式中,第一电极401是用作阳极的电极,第二电极404是用作阴极的电极。另外,作为第一电极401及第二电极404,可以采用与实施方式1相同的结构。此外,多个EL层(第一EL层402(1)和第二EL层402(2))既可以具有与实施方式1所示的EL层的结构相同的结构,又可以上述EL层中的任一方具有与实施方式1所示的EL层的结构相同的结构。换言之,第一EL层402(1)和第二EL层402(2)既可以具有相同结构,又可以具有互不相同的结构,作为其结构,可以适用与实施方式1相同的结构。还可以将实施方式2所示的二苯并[f,h]喹啉衍生物用于多个EL层(第一EL层402(1)和第二EL层402(2))中的任一方。

[0185] 另外,在多个EL层(第一EL层402(1)和第二EL层402(2))之间设置有电荷产生层405。电荷产生层405具有如下功能:当对第一电极401和第二电极404施加电压时,将电子注入到一方EL层中,且将空穴注入到另一方EL层中。在本实施方式中,当对第一电极401施加电位高于第二电极404的电压时,电子从电荷产生层405被注入到第一EL层402(1)中,且空穴被注入到第二EL层402(2)中。

[0186] 另外,从光提取效率的观点来看,电荷产生层405优选具有使可见光透射的性质(具体而言,电荷产生层405的可见光的透射率为40%以上)。另外,电荷产生层405即使其导电率小于第一电极401或第二电极404也可以发挥作用。

[0187] 电荷产生层405既可以具有对空穴传输性高的有机化合物添加有电子受体(接受体)的结构,又可以具有对电子传输性高的有机化合物添加有电子给体(供体)的结构。或者,也可以层叠有这两种结构。

[0188] 在采用对空穴传输性高的有机化合物添加有电子受体的结构的情况下,作为空穴传输性高的有机化合物,例如可以使用芳族胺化合物等诸如NPB、TPD、TDATA、MTDATA、4,4'-双[N-(螺-9,9'-二芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:BSPB)等。在此所述的物质主要是空穴迁移率在 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物质。注意,只要是空穴传输性比电子传输性高的有机化合物,就可以使用上述物质之外的物质。

[0189] 另外,作为电子受体,可例举7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(简称: $\text{F}_4\text{-TCNQ}$)、氰醌等。还可以举出过渡金属氧化物。另外,可例举属于元素周期表中第4族至第8族的金属的氧化物。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,这是因为它们具有高电子接收性。尤其优选使用氧化钼,因为氧化钼在大气中也稳定,吸湿性低,且操作容易。

[0190] 另一方面,在采用对电子传输性高的有机化合物添加有电子给体的结构的情况下,作为电子传输性高的有机化合物,例如可以使用具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属

配合物等,诸如Alq₃、Almq₃、BeBq₂、BA1q等。除此之外,还可以使用具有噁唑基配体、噻唑基配体的金属配合物等,诸如Zn (BOX)₂、Zn (BTZ)₂等。再者,除了金属配合物之外,还可以使用PBD、OXD-7、TAZ、BPhen、BCP等。在此所述的物质主要是电子迁移率为 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物质。另外,只要是电子传输性比空穴传输性高的有机化合物,就可以使用上述物质之外的物质。

[0191] 另外,作为电子给体,可以使用碱金属、碱土金属、稀土金属、或属于元素周期表中第2、第13族的金属及它们的氧化物或碳酸盐。具体而言,优选使用锂(Li)、铯(Cs)、镁(Mg)、钙(Ca)、镱(Yb)、铟(In)、氧化锂、碳酸铯等。此外,也可以将如四硫萘并萘(tetrathianaphthacene)的有机化合物用作电子给体。

[0192] 另外,通过使用上述材料形成电荷产生层405,可以抑制层叠EL层时造成的驱动电压的增大。

[0193] 虽然在本实施方式中,对具有两个EL层的发光元件进行说明,但是,如图4B所示,本发明的一个方式可以同样地应用于层叠n个(其中,n是3以上)EL层(402(1)至402(n))的发光元件。当如根据本实施方式的发光元件那样在一对电极之间具有多个EL层时,通过将电荷产生层405(1)至405(n-1))设置在EL层与EL层之间,可以在保持低电流密度的同时实现高亮度区域中的发光。因为可以保持低电流密度,所以可以实现长寿命的元件。当应用于具有大发光面的发光装置、电子设备及照明装置等时,可以减少由于电极材料的电阻导致的电压下降,所以可以实现大面积的均匀发光。

[0194] 此外,通过使各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层的发光颜色和第二EL层的发光颜色处于补色关系,因此还可以得到发光元件整体发射白色光的发光元件。注意,“补色”表示在颜色混合时得到非彩色的颜色关系。也就是说,通过混合处于补色关系的颜色的光,可以得到白色发光。具体而言,可例举从第一EL层得到蓝色发光,从第二EL层得到黄色发光(或橙色发光)的组合。此时,并不一定需要蓝色发光和黄色发光(或橙色发光)都为荧光发光或磷光发光,也可以采用蓝色发光为荧光发光而黄色发光(或橙色发光)为磷光发光的组合、或者与此相反的组合。并且,通过采用适于发光元件的光程长的调整的叠层结构(例如,从第一发光层得到黄色发光,且从第二发光层得到蓝色发光的结构),可以进一步提高元件特性,所以是优选的。

[0195] 另外,具有三个EL层的发光元件的情况也与此相同,例如,当第一EL层的发光颜色是红色,第二EL层的发光颜色是绿色,第三EL层的发光颜色是蓝色时,发光元件作为整体可以得到白色发光。

[0196] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而使用。

[0197] 实施方式4

[0198] 在本实施方式中,说明将实施方式1所说明的发光元件与着色层(滤色片等)组合时的发光装置的一个方式。另外,在本实施方式中,对发光装置的像素部的结构参照图5进行说明。

[0199] 在图5中,在衬底501上形成多个FET(晶体管)502,每个FET502与每个发光元件(507R、507G、507B及507Y)电连接。具体而言,每个FET502与作为发光元件的像素电极的第

一电极503电连接。另外,以覆盖相邻的第一电极503的端部的方式设置分隔壁504。

[0200] 另外,本实施方式中的第一电极503具有反射电极的功能。另外,在第一电极503上形成有EL层505,在EL层505上形成有第二电极510。另外,EL层505具有呈现多种单色光的多个发光层,第二电极510是具有半透射·半反射电极的功能的电极。

[0201] 从每个发光元件(507R、507G、507B及507Y)都发射出不同的光。具体而言,发光元件507R以得到红色光的方式被光学调整,在以506R表示的区域中穿过着色层508R向箭头方向射出红色光。另外,发光元件507G以得到绿色光的方式被光学调整,在以506G表示的区域中穿过着色层508G向箭头方向射出绿色光。另外,发光元件507B以得到蓝色光的方式被光学调整,在以506B表示的区域中穿过着色层508B向箭头方向射出蓝色光。另外,发光元件507Y以得到黄色光的方式被光学调整,在以506Y表示的区域中穿过着色层508Y向箭头方向射出黄色光。

[0202] 另外,如图5所示,在设有各发光元件(507R、507G、507B及507Y)的衬底501的上方配置的透明密封衬底511上设置有各着色层(508R、508G、508B及508Y)。注意,每个着色层(508R、508G、508B及508Y)都设置在与呈现各个发光颜色的各发光元件(507R、507G、507B及507Y)对应地重叠的位置。

[0203] 另外,以重叠于相邻的每个着色层(508R、508G、508B及508Y)的端部的方式设置黑色层(黑矩阵)509。另外,每个着色层(508R、508G、508B及508Y)及黑色层509都被使用透明材料的外覆层覆盖。

[0204] 在上述说明的结构中,该发光装置是向密封衬底511一侧提取光的结构(顶部发射型)的发光装置,但也可以是向形成有FET的衬底501一侧提取光的结构(底部发射型)的发光装置。注意,当采用本实施方式所示的顶部发射型发光装置时,作为衬底501可以使用遮光性衬底及透光性衬底,而当采用底部发射型发光装置时,作为衬底501需要使用透光性衬底。

[0205] 例如在本说明书等中,可以使用各种衬底形成晶体管或发光元件。对衬底的种类没有特别的限制。作为该衬底的一个例子,例如可以使用半导体衬底(例如,单晶衬底或硅衬底)、SOI衬底、玻璃衬底、石英衬底、塑料衬底、金属衬底、不锈钢衬底、具有不锈钢箔的衬底、钨衬底、具有钨箔的衬底、柔性衬底、贴合薄膜、包含纤维状的材料纸或者基材薄膜等。作为玻璃衬底的一个例子,有钡硼硅酸盐玻璃、铝硼硅酸盐玻璃、钠钙玻璃等。作为柔性衬底、贴合薄膜、基材薄膜等,可以举出如下例子。例如可以举出以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚四氟乙烯(PTFE)为代表的塑料。或者,可以举出丙烯酸等的合成树脂或聚丙烯、聚酯、聚氟化乙烯、氯乙烯等的薄膜、聚酰胺、聚酰亚胺、芳族聚酰胺、环氧树脂等的薄膜、无机蒸镀薄膜、纸类等。尤其是,通过使用半导体衬底、单晶衬底或SOI衬底等制造晶体管,可以制造特性、尺寸或形状等的不均匀性小、电流供应能力高且尺寸小的晶体管。当利用上述晶体管构成电路时,可以实现电路的低功耗化或电路的高集成化。

[0206] 另外,也可以作为衬底使用柔性衬底,并在柔性衬底上直接形成晶体管或发光元件。或者,也可以在衬底与晶体管等之间设置剥离层。当剥离层上制造半导体装置的一部分或全部,然后将其从衬底分离并转置到其他衬底上时可以使用剥离层。此时,也可以将晶体管等转置到耐热性低的衬底或柔性衬底上。另外,作为上述剥离层,例如可以使用钨膜与氧

化硅膜的无机膜的叠层结构或衬底上形成有聚酰亚胺等有机树脂薄膜的结构等。

[0207] 也就是说,也可以使用一个衬底来形成晶体管或发光元件,然后将晶体管或发光元件转置到另一个衬底上。作为晶体管或发光元件被转置的衬底,不仅可以使使用上述可以形成晶体管等的衬底,还可以使用纸衬底、玻璃纸衬底、芳族聚酰胺薄膜衬底、聚酰亚胺薄膜衬底、石材衬底、木材衬底、布衬底(包括天然纤维(丝、棉、麻)、合成纤维(尼龙、聚氨酯、聚酯)或再生纤维(醋酯纤维、铜氨纤维、人造纤维、再生聚酯)等)、皮革衬底、橡胶衬底等。通过使用上述衬底,可以实现特性良好的晶体管等、耗电量小的晶体管等、不易损坏的装置、耐热性的提高、轻量化或薄型化。

[0208] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而使用。

[0209] 实施方式5

[0210] 在本实施方式中,对具有将本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹啉衍生物用于EL层的发光元件的发光装置进行说明。

[0211] 上述发光装置既可以是无源矩阵型发光装置,也可以是有源矩阵型发光装置。此外,可以将其他实施方式所示的发光元件应用于本实施方式所示的发光装置。

[0212] 在本实施方式中,参照图6A及图6B说明有源矩阵型发光装置。

[0213] 图6A是发光装置的俯视图,图6B是沿图6A中的点划线A-A'进行切割的截面图。本实施方式的有源矩阵型发光装置具有设置在元件衬底601上的像素部602、驱动电路部(源极线驱动电路)603以及驱动电路部(栅极线驱动电路)604a及604b。将像素部602、驱动电路部603以及驱动电路部604a、604b由密封剂605密封在元件衬底601与密封衬底606之间。

[0214] 在元件衬底601上设置引导布线607,该引导布线607用来连接对驱动电路部603及驱动电路部604a、604b传递来自外部的信号(例如,视频信号、时钟信号、起始信号或复位信号等)或电位的外部输入端子。在此,示出作为外部输入端子设置FPC(柔性印刷电路)608的例子。虽然在此只图示FPC,但是该FPC也可以安装有印刷线路板(PWB)。本说明书中的发光装置不仅包括发光装置主体,而且还包括安装有FPC或PWB的发光装置。

[0215] 接着,参照图6B说明截面结构。在元件衬底601上形成有驱动电路部及像素部,在此示出作为源极线驱动电路的驱动电路部603及像素部602。

[0216] 在此示出组合FET609和FET610构成驱动电路部603的例子。驱动电路部603既可以由包含单极性(N型或P型)晶体管的电路形成,又可以由包含N型晶体管及P型晶体管的CMOS电路形成。在本实施方式中,虽然示出将驱动电路形成在衬底上的驱动器一体型,但是也可以将驱动电路形成在衬底的外部。

[0217] 此外,像素部602由包括开关用FET611、电流控制用FET612及与电流控制用FET612的布线(源电极或漏电极)电连接的第一电极(阳极)613的多个像素形成。此外,虽然在本实施方式中示出由开关用FET611、电流控制用FET612的两个FET构成像素部602的例子,但不局限于此。例如,像素部602也可以包括三个以上的FET及电容元件。

[0218] 作为FET609、610、611、612,例如可以适当地使用交错型晶体管或反交错型晶体管。作为可以用于FET609、610、611、612的半导体材料,例如可以使用第13族(镓等)半导体、第14族(硅等)半导体、化合物半导体、氧化物半导体、有机半导体材料。此外,对该半导体材料的结晶性也没有特别的限制,例如可以使用非晶半导体膜或结晶半导体膜。尤其是,

FET609、610、611、612优选使用氧化物半导体。作为该氧化物半导体，例如可例举In-Ga氧化物、In-M-Zn氧化物(M为Al、Ga、Y、Zr、La、Ce或Nd)等。作为FET609、610、611、612，例如使用能隙为2eV以上，优选为2.5eV以上，更优选为3eV以上的氧化物半导体材料，由此可以降低晶体管的关态电流(off-state current)。

[0219] 另外，以覆盖第一电极613的端部的方式形成有绝缘物614。在此，使用正型光敏丙烯酸树脂形成绝缘物614。此外，在本实施方式中，将第一电极613用作阳极。

[0220] 优选将绝缘物614的上端部或下端部形成为具有曲率的曲面。通过将绝缘物614形成为上述形状，可以提高形成在绝缘物614上的膜的覆盖性。例如，作为绝缘物614的材料，可以使用负型光敏树脂或正型光敏树脂，不局限于有机化合物，还可以使用无机化合物诸如氧化硅、氧氮化硅、氮化硅等。

[0221] 在第一电极(阳极)613上层叠形成有EL层615及第二电极(阴极)616。在EL层615中至少设置有发光层。另外，在EL层615中，除了发光层之外，还可以适当地设置空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、电荷产生层等。

[0222] 另外，由第一电极(阳极)613、EL层615及第二电极(阴极)616的叠层结构形成发光元件617。作为用于第一电极(阳极)613、EL层615及第二电极(阴极)616的材料，可以使用实施方式2所示的材料。此外，虽然在此未图示，但是第二电极(阴极)616与外部输入端子FPC608电连接。

[0223] 虽然在图6B所示的截面图中仅示出一个发光元件617，但是，在像素部602中多个发光元件被配置为矩阵状。通过在像素部602中分别选择性地形成能够得到三种(R、G、B)颜色的发光的发光元件，可以形成能够进行全彩色显示的发光装置。此外，除了可以得到三种(R、G、B)颜色的发光的发光元件以外，例如也可以形成能够得到白色(W)、黄色(Y)、品红色(M)、青色(C)等颜色的发光的发光元件。例如，通过对能够得到三种(R、G、B)颜色的发光的发光元件追加能够得到上述多种发光的发光元件，可以获得色纯度的提高、电力消耗的降低等效果。此外，也可以通过与滤色片组合来实现能够进行全彩色显示的发光装置。再者，也可以实现通过与量子点组合来提高发光效率，且耗电量得到降低的发光装置。

[0224] 再者，通过使用密封剂605将密封衬底606与元件衬底601贴合在一起，在由元件衬底601、密封衬底606和密封剂605围绕的空间618中设置发光元件617。空间618可以填充有惰性气体(如氮气或氩气等)，也可以填充有密封剂605。

[0225] 优选将环氧类树脂或玻璃料用作密封剂605。此外，这些材料优选是尽量不使水分和氧透过的材料。此外，作为元件衬底601或密封衬底606，除了玻璃衬底和石英衬底之外，还可以使用由FRP(Fiber-Reinforced Plastics:纤维增强塑料)、PVF(polyvinyl fluoride:聚氟乙烯)、聚酯或丙烯酸等构成的塑料衬底。从粘合性的观点来看，在作为密封剂使用玻璃料的情况下，作为元件衬底601及密封衬底606优选使用玻璃衬底。

[0226] 如上所述，可以得到有源矩阵型发光装置。

[0227] 本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而实施。

[0228] 实施方式6

[0229] 在本实施方式中，使用图7A、图7B、图7C、图7D、图7D' 1及图7D' 2对适用本发明的一个方式的发光装置而完成的各种各样的电子设备的一个例子进行说明。

[0230] 作为适用发光装置的电子设备，例如可例举电视装置(也称为电视或电视接收

机)、用于计算机等的监视器、数码相机、数码摄像机等相机、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、音频再现装置、弹珠机等大型游戏机等。图7A、图7B、图7C、图7D、图7D' 1及图7D' 2示出这些电子设备的具体例子。

[0231] 图7A示出电视装置的一个例子。在电视装置7100中,框体7101中组装有显示部7103。由显示部7103能够显示图像,也可以采用安装有触摸传感器(输入装置)的触摸屏(输入输出装置)。此外,可以将本发明的一个方式的发光装置用于显示部7103。在此示出利用支架7105支撑框体7101的结构。

[0232] 通过利用框体7101所具备的操作开关、或另外提供的遥控操作机7110可以进行电视装置7100的操作。通过利用遥控操作机7110所具备的操作键7109,可以进行频道、音量的操作,并可以对在显示部7103上显示的图像进行操作。此外,也可以采用在遥控操作机7110中设置显示从该遥控操作机7110输出的信息的显示部7107的结构。

[0233] 电视装置7100采用具备接收机、调制解调器等结构。通过接收机可以接收一般的电视广播。再者,通过调制解调器连接到有线或无线方式的通信网络,可以进行单向(从发送者到接收者)或双向(发送者和接收者之间或接收者彼此之间等)的信息通信。

[0234] 图7B为计算机,该计算机包括主体7201、框体7202、显示部7203、键盘7204、外部连接端口7205、指向装置7206等。该计算机可以通过将本发明的一个方式的发光装置用于其显示部7203来制造。此外,显示部7203也可以为安装有触摸传感器(输入装置)的触摸屏(输入输出装置)。

[0235] 图7C是智能手表,该智能手表包括框体7302、显示面板7304、操作按钮7311、操作按钮7312、连接端子7313、腕带7321、表带扣7322等。

[0236] 安装在兼作框架(bezel)部分的框体7302中的显示面板7304具有非矩形状的显示区域。显示面板7304可以显示表示时间的图标7305以及其他图标7306等。此外,显示面板7304也可以为安装有触摸传感器(输入装置)的触摸屏(输入输出装置)。

[0237] 在图7C所示的智能手表可以具有各种功能。例如,可以具有在显示部分上显示多种信息(静态图像、运动图像、文字图像等)的功能,触摸屏功能,显示日历、日期或时间等的功能,以多种软件(程序)控制处理的功能,无线通信功能,使用无线通信功能与多种计算机网络连接的功能,使用无线通信功能发送及接收多种数据的功能,以及读取储存于存储介质内的程序或数据并且将该程序或数据显示于显示部分上的功能等。

[0238] 框体7302的内部可具有扬声器、传感器(包括测定如下因素的功能:力量、位移、位置、速度、加速度、角速度、转速、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线)、麦克风等。另外,智能手表可以通过将发光装置用于其显示面板7304来制造。

[0239] 图7D示出移动电话机(包括智能手机)的一个例子。移动电话机7400在框体7401中具备显示部7402、麦克风7406、扬声器7405、照相机7407、外部连接部7404、操作按钮7403等。当将本发明的一个方式的发光元件形成在具有柔性的衬底来制造发光装置时,可以应用于如图7D所示那样的具有曲面的显示部7402。

[0240] 图7D所示的移动电话机7400可以用手指等触摸显示部7402来输入信息。此外,可以用手指等触摸显示部7402来进行打电话或写电子邮件等的操作。

[0241] 显示部7402的屏幕主要有如下三种模式:第一是以图像显示为主的显示模式;第

二是以文字等信息输入为主的输入模式；第三是混合显示模式与输入模式的两种模式的显示及输入模式。

[0242] 例如，在打电话或写电子邮件的情况下，将显示部7402设定为以文字输入为主的文字输入模式，并进行显示在屏幕的文字的输入操作即可。在此情况下，优选的是，在显示部7402的屏幕的大部分上显示键盘或号码按钮。

[0243] 另外，通过在移动电话机7400内部设置陀螺仪和加速度传感器等检测装置，判断移动电话机7400的方向（纵向或横向），由此可以对显示部7402的屏幕显示进行自动切换。

[0244] 通过触摸显示部7402或对框体7401的操作按钮7403进行操作，切换屏幕模式。或者，可以根据显示在显示部7402上的图像的类型而切换屏幕模式。例如，当显示在显示部上的图像信号为运动图像时，将屏幕模式切换成显示模式，而当显示在显示部上的图像为文字时，将屏幕模式切换成输入模式。

[0245] 另外，当在输入模式下通过获得显示部7402的光传感器所检测的信号并在一定时间内未进行显示部7402的触摸操作输入时，也可以进行控制将画面模式从输入模式切换成显示模式。

[0246] 还可以将显示部7402用作图像传感器。例如，可以通过用手掌或手指触摸显示部7402来拍摄掌纹、指纹等，进行个人识别。另外，还可以通过将发出近红外光的背光或发出近红外光的传感用光源用于显示部，拍摄手指静脉、手掌静脉等。

[0247] 再者，作为移动电话机（包括智能手机）的其他结构，也可以对图7D' 1和图7D' 2所示的移动电话机应用本发明的一个方式的发光元件。

[0248] 在具有图7D' 1和图7D' 2所示结构的移动电话机中，不仅在框体7500(1)、框体7500(2)的第一面7501(1)、第一面7501(2)上，而且还在第二面7502(1)、第二面7502(2)上显示文字信息或图像信息等。借助于这种结构，使用者能够在将移动电话机收纳在上衣口袋中的状态下容易确认在第二面7502(1)、第二面7502(2)等上显示的文字信息或图像信息等。

[0249] 图8A至图8C示出能够折叠的便携式信息终端9310。图8A示出展开状态的便携式信息终端9310。图8B示出从展开状态和折叠状态中的一个状态变为另一个状态的中途的状态的便携式信息终端9310。图8C示出折叠状态的便携式信息终端9310。便携式信息终端9310在折叠状态下可携带性好，在展开状态下因为具有无缝拼接的较大的显示区域所以显示一览性强。

[0250] 显示面板9311由铰链部9313所连接的三个框体9315来支撑。此外，显示面板9311也可以为安装有触摸传感器（输入装置）的触摸屏（输入输出装置）。此外，显示面板9311通过铰链部9313使两个框体9315之间弯折，由此可以使便携式信息终端9310从展开状态可逆性地变为折叠状态。可以将本发明的一个方式的发光装置用于显示面板9311。显示面板9311中的显示区域是位于折叠状态的便携式信息终端9310的侧面的显示区域。在显示区域中可以显示信息图标或者使用频率高的应用软件或程序的快捷方式等，能够顺利地进行信息的确认或软件的开启。

[0251] 如上所述，可以适用本发明的一个方式的发光装置来得到电子设备。能够应用的电子设备不局限于在本实施方式中所示的电子设备，可以应用于各种领域的电子设备。

[0252] 注意，本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而使用。

[0253] 实施方式7

[0254] 在本实施方式中,使用图9对适用本发明的一个方式的发光装置的照明装置的一个例子进行说明。

[0255] 图9是将发光装置用于室内照明装置8001的例子。另外,因为发光装置可以实现大面积化,所以也可以形成大面积的照明装置。此外,也可以通过使用具有曲面的框体来形成包括框体、覆盖物或支撑体且发光区域具有曲面的照明装置8002。包括在本实施方式所示的发光装置中的发光元件为薄膜状,所以框体设计的自由度高。因此,可以形成能够对应各种设计的照明装置。再者,室内的墙面也可以设置有大型的照明装置8003。

[0256] 另外,通过将发光装置用于桌子的表面,可以提供具有桌子的功能的照明装置8004。此外,通过将发光装置用于其他家具的一部分,可以提供具有家具的功能的照明装置。

[0257] 如上所述,可以得到适用发光装置的各种各样的照明装置。另外,这种照明装置包括在本发明的一个方式中。

[0258] 本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的结构适当地组合而使用。

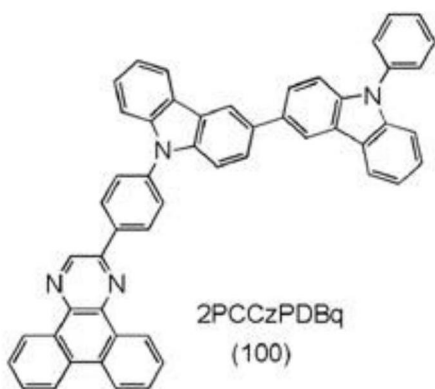
[0259] 实施例1

[0260] 《合成例1》

[0261] 在本实施例中,作为本发明的一个方式的合成方法,说明2- {4- [3- (N-苯基-9H-咪唑-3-基) -9H-咪唑-9-基] 苯基} 二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2PCCzPDBq)(结构式(100))的合成方法。下面示出2PCCzPDBq的结构。

[0262] [化学式16]

[0263]



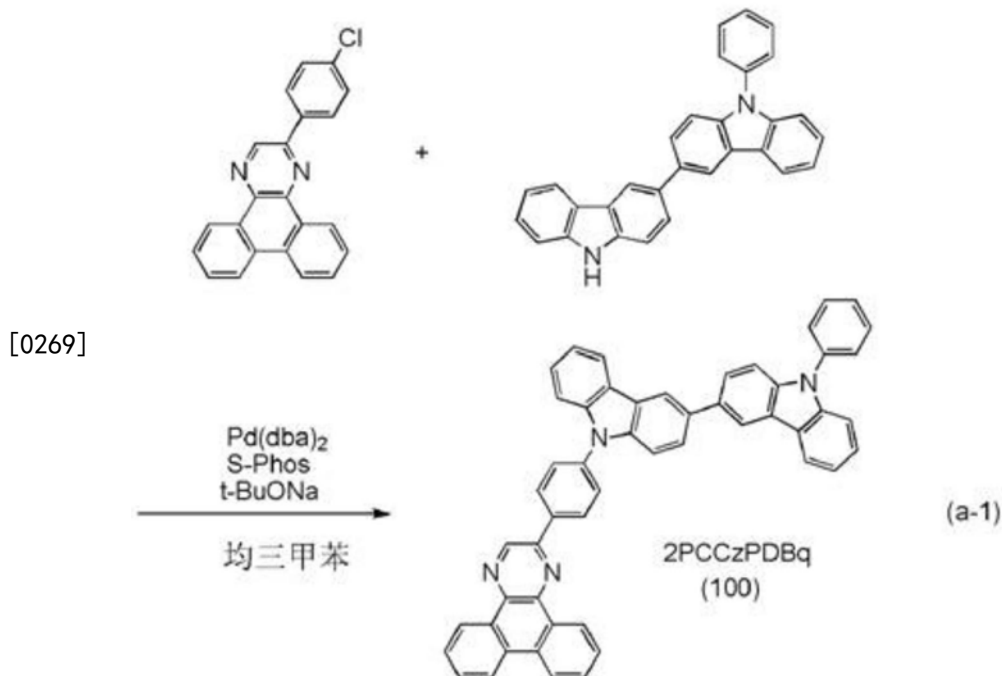
[0264] 〈2PCCzPDBq的合成〉

[0265] 首先,将1.0g (2.8mmol)的2-(4-氯苯基)二苯并[f,h]喹喔啉、1.1g (2.8mmol)的3-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑、0.54g (5.6mmol)的叔丁醇钠、23mg (0.10mmol)的2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(S-Phos)放入200mL的三口烧瓶中混合,并对烧瓶内进行氮气置换。对该混合物添加14mL的均三甲苯,将烧瓶内减压,通过搅拌进行脱气。

[0266] 接着,对该混合物添加16mg (0.028mmol)的双(二亚苄基丙酮)钯(0)(简称: Pd(dba)₂)。在氮气流下以150℃搅拌该混合物5小时,就会析出固体。通过抽滤来收集所析出的固体。将收集的固体溶解于大约400mL的被加热的甲苯,利用硅藻土和矾土的叠层物对该溶液进行抽滤。利用甲苯使浓缩所得到的滤液而得到的固体重结晶,以80%的收率得到1.6g的目的物的黄色粉末。

[0267] 利用梯度升华法对所得到的1.4g的目的物的黄色粉末状固体进行升华纯化。升华纯化条件如下：压力为3.8Pa，氩气流量为10mL/min，加热温度为380℃。在升华纯化后，以79%的回收率得到1.1g的2PCCzPDBq的黄色玻璃状固体。下面示出本步骤的合成方案(a-1)。

[0268] [化学式17]



[0270] 下面示出经上述步骤得到的黄色粉末状固体的核磁共振光谱法(¹H-NMR)的分析结果。另外,图10A及图10B示出¹H-NMR图。图10B是图10A的横轴(δ)的7.0(ppm)至10(ppm)的范围的放大图。由此可知,在上述步骤中得到了2PCCzPDBq(结构式(100))。

[0271] δ=7.32(t, J=5.7Hz, 1H), 7.37(t, J=8.0Hz, 1H), 7.43-7.53(m, 5H), 7.58-7.66(m, 6H), 7.72-7.89(m, 8H), 8.25(d, J=7.4Hz, 1H), 8.30(d, J=8.1Hz, 1H), 8.44(d, J=7.5Hz, 1H), 8.50(d, J=5.4Hz, 2H), 8.64-8.67(m, 3H), 9.25(d, J=8.0Hz, 1H), 9.37(d, J=6.3Hz, 1H), 9.47(s, 1H)。

[0272] 接着,图11示出2PCCzPDBq的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱,图12示出薄膜的吸收光谱及发射光谱。在光谱的测定中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造, V550型)。将2PCCzPDBq的甲苯溶液放入石英皿来测定甲苯溶液的光谱。另外,将2PCCzPDBq蒸镀于石英衬底而制造样品来测定2PCCzPDBq薄膜中的2PCCzPDBq的光谱。注意,图示的甲苯溶液的吸收光谱是减去只将甲苯放入到石英皿而测定出的吸收光谱的吸收光谱,图示的薄膜的吸收光谱是减去石英衬底的吸收光谱的吸收光谱。

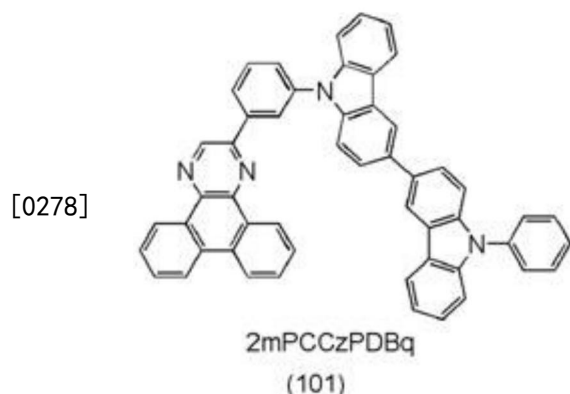
[0273] 由图11可知,2PCCzPDBq的甲苯溶液在305nm、385nm附近可观察到吸收峰值,发光波长的峰值为450nm(激发波长为305nm)。另外,由图12可知,2PCCzPDBq的薄膜在209nm、258nm、307nm、336nm及396nm附近可观察到吸收峰值,发光波长的峰值为502nm(激发波长为396nm)。

[0274] 实施例2

[0275] 《合成例2》

[0276] 在本实施例中,作为本发明的一个方式的合成方法,说明2-{3-[3-(N-苯基-9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑-9-基]苯基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzPDBq)(结构式(101))的合成方法。下面示出2mPCCzPDBq的结构。

[0277] [化学式18]



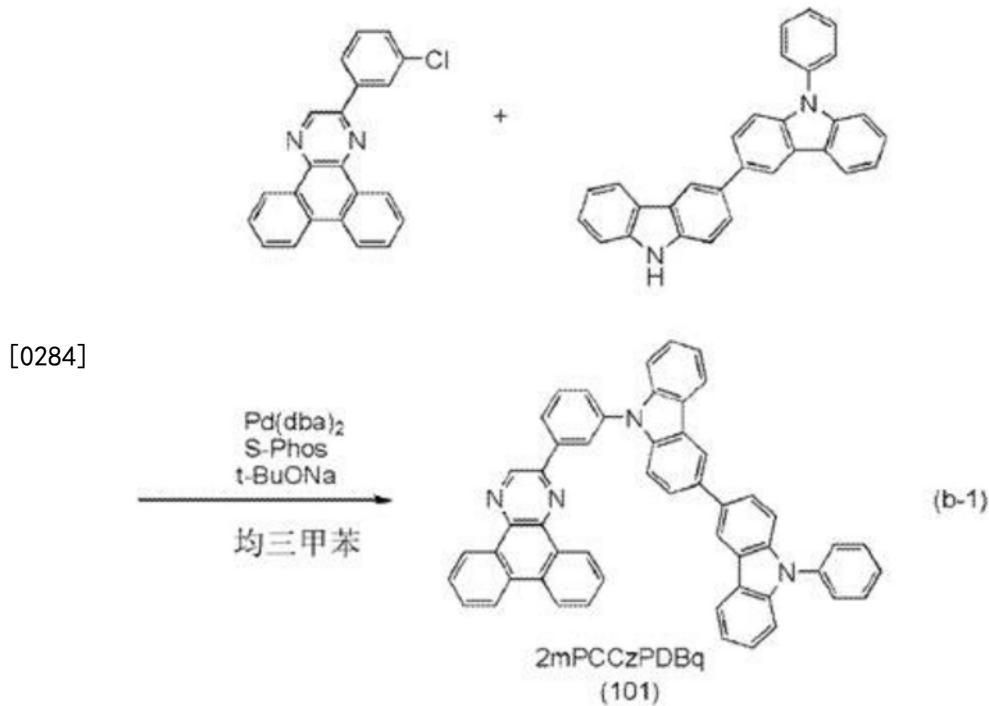
[0279] 〈2mPCCzPDBq的合成〉

[0280] 首先,将1.7g (5.0mmol)的2-(3-氯苯基)二苯并[f,h]喹喔啉、2.0g (5.0mmol)的3-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑、0.96g (10mmol)的叔丁醇钠、41mg (0.10mmol)的2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(S-Phos)放入200mL的三口烧瓶中混合,并对烧瓶内进行氮气置换。对该混合物添加25mL的均三甲苯,将烧瓶内减压,通过搅拌进行脱气。

[0281] 接着,对该混合物添加29mg (0.050mmol)的双(二亚苄基丙酮)钯(0)(简称: Pd(dba)₂)。在氮气流下以150℃搅拌该混合物5小时,就会析出固体。通过抽滤来收集所析出的固体。将收集的固体溶解于大约400mL的被加热的甲苯,利用硅藻土和矾土的叠层物对该溶液进行抽滤。利用甲苯使浓缩所得到的滤液而得到的固体重结晶,以79%的收率得到2.8g的目的物的黄色粉末。

[0282] 利用梯度升华法对所得到的2.2g的目的物的黄色粉末状固体进行升华纯化。升华纯化条件如下:压力为2.5Pa,氩气流量为10mL/min,加热温度为360℃。在升华纯化后,以55%的回收率得到1.2g的2mPCCzPDBq的黄色玻璃状固体。下面示出本步骤的合成方案(b-1)。

[0283] [化学式19]



[0285] 下面示出经上述步骤得到的黄色粉末状固体的核磁共振光谱法 ($^1\text{H-NMR}$) 的分析结果。另外,图13A及图13B示出 $^1\text{H-NMR}$ 图。图13B是图13A的横轴(δ)的7.0 (ppm)至10 (ppm)的范围的放大图。由此可知,在上述步骤中得到了2- {3- (3- (N-苯基-9H-咪唑-3-基) -9H-咪唑-9-基) 苯基} 二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzPDBq)(结构式(101))。

[0286] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz) : δ (ppm) = 7.31-7.54 (m, 7H) , 7.58-7.67 (m, 6H) , 7.73-7.90 (m, 8H) , 8.25 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H) , 8.30 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H) , 8.45 (d, $J=6.3\text{Hz}$, 1H) , 8.49 (d, $J=3.7\text{Hz}$, 2H) , 8.65-8.68 (m, 3H) , 9.25 (d, $J=2.0\text{Hz}$, 1H) , 9.37 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 1H) , 9.48 (s, 1H) 。

[0287] 接着,图14示出2mPCCzPDBq的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱,图15示出薄膜的吸收光谱及发射光谱。在光谱的测定中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造, V550型)。将2mPCCzPDBq的甲苯溶液放入石英皿来测定甲苯溶液的光谱。另外,将2mPCCzPDBq蒸镀于石英衬底而制造样品来测定2mPCCzPDBq薄膜中的2mPCCzPDBq的光谱。注意,图示的甲苯溶液的吸收光谱是减去只将甲苯放入到石英皿而测定出的吸收光谱的吸收光谱,图示的薄膜的吸收光谱是减去石英衬底的吸收光谱的吸收光谱。

[0288] 由图14可知,2mPCCzPDBq的甲苯溶液在305nm、374nm附近可观察到吸收峰值,发光波长的峰值为480nm(激发波长为305nm)。另外,由图15可知,2mPCCzPDBq的薄膜在208nm、257nm、308nm、361nm及379nm附近可观察到吸收峰值,发光波长的峰值为515nm(激发波长为380nm)。

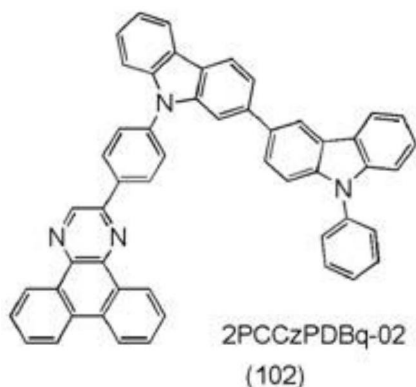
[0289] 实施例3

[0290] 《合成例3》

[0291] 在本实施例中,作为本发明的一个方式的合成方法,说明2- {4- [2- (N-苯基-9H-咪唑-3-基) -9H-咪唑-9-基] 苯基} 二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2PCCzPDBq-02)(结构式(102))的合成方法。下面示出2PCCzPDBq-02的结构。

[0292] [化学式20]

[0293]



[0294] 〈2PCCzPDBq-02的合成〉

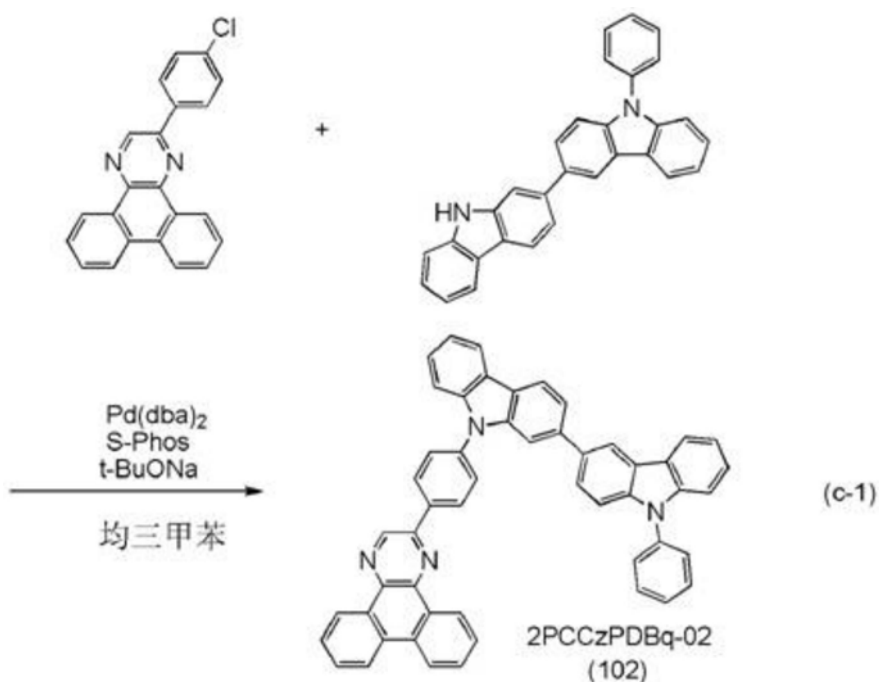
[0295] 首先,将1.4g (4.2mmol) 的2-(4-氯苯基)二苯并[f,h]喹喔啉、1.7g (4.2mmol) 的2-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑、0.81g (8.4mmol) 的叔丁醇钠、34mg (0.10mmol) 的2-二环己基磷基-2',6'-二甲氧基联苯(S-Phos)放入200mL的三口烧瓶中混合,并对烧瓶内进行氮气置换。对该混合物添加21mL的均三甲苯,将烧瓶内减压,通过搅拌进行脱气。

[0296] 接着,对该混合物添加24mg (0.042mmol) 的双(二亚苄基丙酮)钯(0) (简称: Pd(dba)₂)。在氮气流下以150℃搅拌该混合物5小时,就会析出固体。通过抽滤来收集所析出的固体。将收集的固体溶解于大约400mL的被加热的甲苯,利用硅藻土和矾土的叠层物对该溶液进行抽滤。利用甲苯使浓缩所得到的滤液而得到的固体重结晶,以84%的收率得到2.5g的目的物的黄色粉末。

[0297] 利用梯度升华法对所得到的2.0g的目的物的黄色粉末状固体进行升华纯化。升华纯化条件如下:压力为3.7Pa,氩气流量为10mL/min,加热温度为390℃。在升华纯化后,以85%的回收率得到1.7g的2PCCzPDBq-02的黄色玻璃状固体。下面示出本步骤的合成方案(c-1)。

[0298] [化学式21]

[0299]



[0300] 下面示出经上述步骤得到的黄色粉末状固体的核磁共振光谱法(¹H-NMR)的分析

结果。另外,图16A及图16B示出¹H-NMR图。图16B是图16A的横轴(δ)的7.0 (ppm)至10 (ppm)的范围的放大图。由此可知,在上述步骤中得到了2-[4-(2-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2PCCzPDBq-02)(结构式(102))。

[0301] δ=7.25-7.48 (m, 7H), 7.71-7.75 (m, 2H), 7.71-7.75 (m, 5H), 7.91 (d, J=8.6Hz, 2H), 8.21 (d, J=7.4Hz, 1H), 8.26 (d, J=8.0Hz, 2H), 8.42 (sd, J=1.7Hz, 2H), 8.63-8.69 (m, 4H), 9.27 (d, J=8.0Hz, 1H), 9.46 (d, J=6.3Hz, 1H), 9.51 (s, 1H)。

[0302] 接着,图17示出2PCCzPDBq-02的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱,图18示出薄膜的吸收光谱及发射光谱。在光谱的测定中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造,V550型)。将2PCCzPDBq-02的甲苯溶液放入石英皿来测定甲苯溶液的光谱。另外,将2PCCzPDBq-02蒸镀于石英衬底而制造样品来测定2PCCzPDBq-02薄膜中的2PCCzPDBq-02的光谱。注意,图示的甲苯溶液的吸收光谱是减去只将甲苯放入到石英皿而测定出的吸收光谱的吸收光谱,图示的薄膜的吸收光谱是减去石英衬底的吸收光谱的吸收光谱。

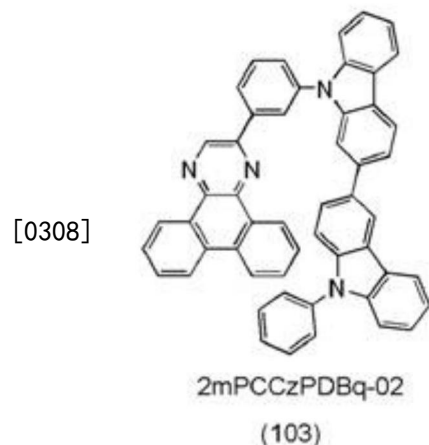
[0303] 由图17可知,2PCCzPDBq-02的甲苯溶液在323nm、381nm附近可观察到吸收峰值,发光波长的峰值为421nm(激发波长为320nm)。另外,由图18可知,2PCCzPDBq-02的薄膜在209nm、257nm、311nm、326nm、351nm及389nm附近可观察到吸收峰值,发光波长的峰值为473nm(激发波长为396nm)。

[0304] 实施例4

[0305] 《合成例4》

[0306] 在本实施例中,作为本发明的一个方式的合成方法,说明2-[3-[2-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzPDBq-02)(结构式(103))的合成方法。下面示出2mPCCzPDBq-02的结构。

[0307] [化学式22]



[0309] 〈2mPCCzPDBq-02的合成〉

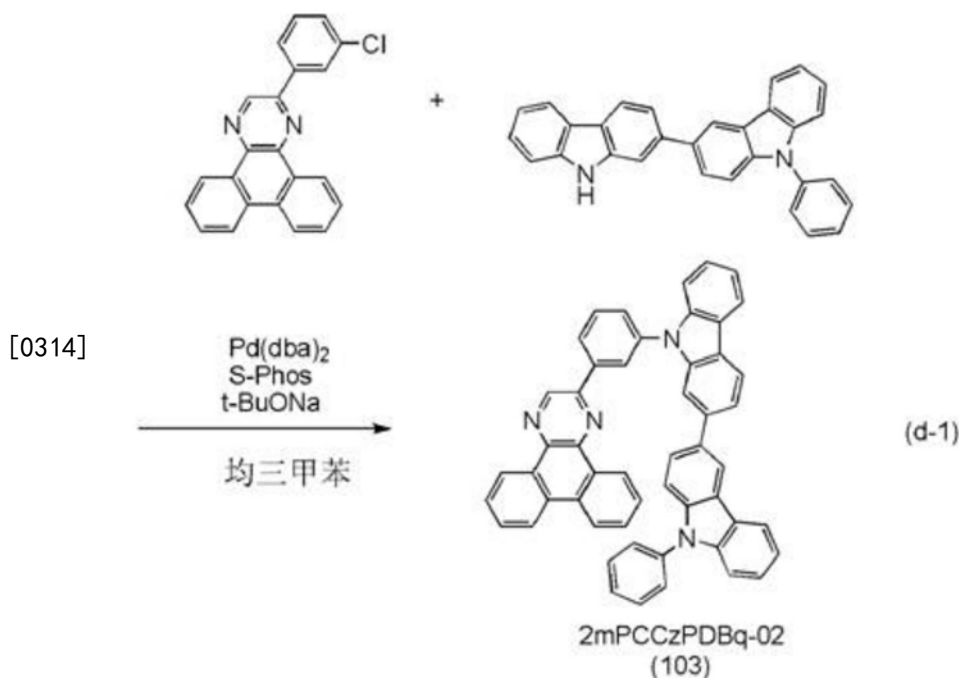
[0310] 首先,将1.7g (5.0mmol)的2-(3-氯苯基)二苯并[f,h]喹喔啉、2.0g (5.0mmol)的2-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑、0.96g (10mmol)的叔丁醇钠、41mg (0.10mmol)的2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(S-Phos)放入200mL的三口烧瓶中混合,并对烧瓶内进行氮气置换。对该混合物添加25mL的均三甲苯,将烧瓶内减压,通过搅拌进行脱气。

[0311] 接着,对该混合物添加29mg (0.050mmol)的双(二亚苄基丙酮)钯(0)(简称: Pd(dba)₂)。在氮气流下以150℃搅拌该混合物4小时,就会析出固体。通过抽滤来收集所析出

的固体。将收集的固体溶解于大约400mL的被加热的甲苯，利用硅藻土、矾土和硅酸镁的叠层物对该溶液进行抽滤。利用甲苯使浓缩所得到的滤液而得到的固体重结晶，以87%的收率得到3.1g的目的物的白色粉末。

[0312] 利用梯度升华法对所得到的3.0g的目的物的白色粉末状固体进行升华纯化。升华纯化条件如下：压力为10Pa，氩气流量为5.0mL/min，加热温度为360℃。在升华纯化后，以65%的回收率得到2.0g的2mPCCzPDBq-02的黄色玻璃状固体。下面示出本步骤的合成方案(d-1)。

[0313] [化学式23]



[0315] 下面示出经上述步骤得到的白色粉末状固体的核磁共振光谱法(¹H-NMR)的分析结果。另外，图19A及图19B示出¹H-NMR图。图19B是图19A的横轴(δ)的7.0(ppm)至10(ppm)的范围的放大图。由此可知，在上述步骤中得到了2mPCCzPDBq-02(结构式(103))。

[0316] ¹H NMR (DMSO-d⁶, 500MHz) : δ (ppm) = 7.17 (t, J1=7.5Hz, 1H), 7.31-7.39 (m, 4H), 7.47-7.52 (m, 2H), 7.56-7.57 (m, 3H), 7.63-7.66 (m, 3H), 7.75-7.92 (m, 7H), 7.98 (t, J1=2.5Hz, 1H), 8.19 (d, J1=7.5Hz, 1H), 8.30 (d, J1=7.5Hz, 1H), 8.37 (d, J1=8.0Hz, 1H), 8.54 (sd, J1=1.5Hz, 1H), 8.62 (d, J1=8.0Hz, 1H), 8.79-8.82 (m, 3H), 9.19 (d, J1=8.0Hz, 1H), 9.25 (d, J1=9.0Hz, 1H), 9.75 (s, 1H)。

[0317] 接着，图20示出2mPCCzPDBq-02的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱，图21示出薄膜的吸收光谱及发射光谱。在光谱的测定中使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造，V550型)。将2mPCCzPDBq-02的甲苯溶液放入石英皿来测定甲苯溶液的光谱。另外，将2mPCCzPDBq-02蒸镀于石英衬底而制造样品来测定2mPCCzPDBq-02薄膜中的2mPCCzPDBq-02的光谱。注意，图示的甲苯溶液的吸收光谱是减去只将甲苯放入到石英皿而测定出的吸收光谱的吸收光谱，图示的薄膜的吸收光谱是减去石英衬底的吸收光谱的吸收光谱。

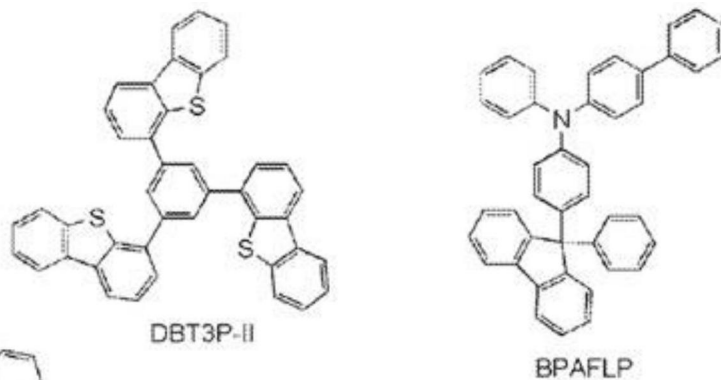
[0318] 由图20可知，2mPCCzPDBq-02的甲苯溶液在281nm、305nm、319nm及374nm附近可观察到吸收峰值，发光波长的峰值为389nm及410nm。另外，由图21可知，2mPCCzPDBq-02的薄膜

在209nm、257nm、309nm、327nm、354nm及386nm附近可观察到吸收峰值，发光波长的峰值为484nm(激发波长为381nm)。

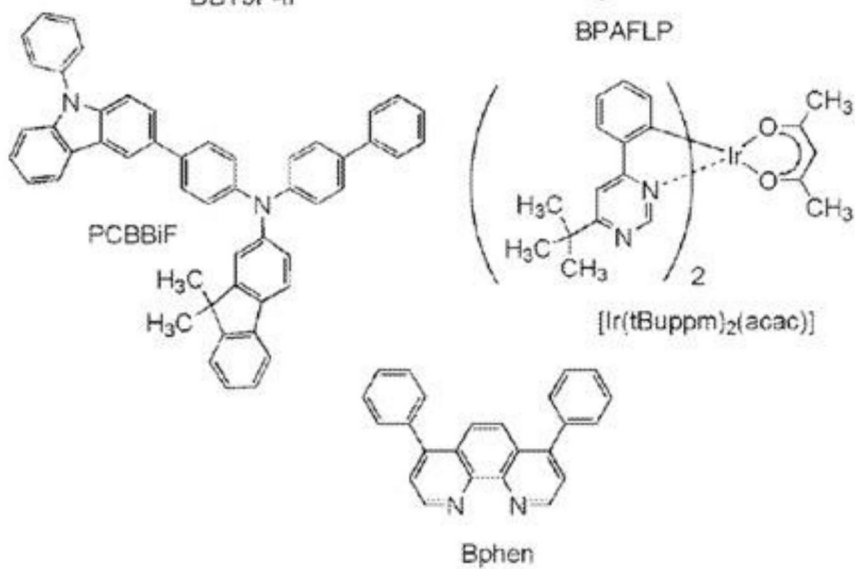
[0319] 实施例5

[0320] 在本实施例中，制造使用本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的发光元件1、发光元件2及对比发光元件3。参照图22对各发光元件的结构进行说明。另外，下面示出在本实施例中使用的材料的化学式。

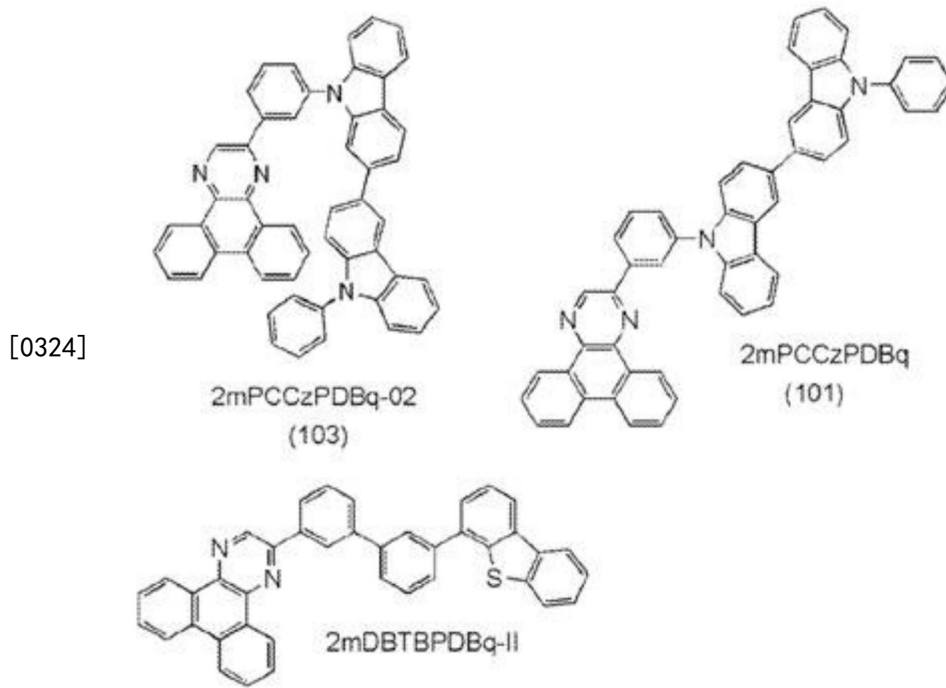
[0321] [化学式24]



[0322]



[0323] [化学式25]



[0325] 《发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的制造》

[0326] 首先,利用溅射法在玻璃衬底1100上形成包含氧化硅的铟锡氧化物(ITSO),由此形成用作阳极的第一电极1101。其膜厚度为110nm,电极面积为2mm×2mm。

[0327] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的预处理,在用水洗涤衬底表面并以200℃进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0328] 然后,将衬底1100放进到真空蒸镀装置中,其内部被减压到 10^{-4} Pa左右。在真空蒸镀装置内的加热室中,以170℃进行30分钟的真空焙烧,然后将衬底1100冷却30分钟左右。

[0329] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将衬底1100固定到设置于真空蒸镀装置内的支架。在本实施例中,说明通过真空蒸镀法依次形成构成EL层1102的空穴注入层1111、空穴传输层1112、发光层1113、电子传输层1114及电子注入层1115的情况。

[0330] 将真空蒸镀装置的内部减压到 10^{-4} Pa之后,通过将1,3,5-三(二苯并噻吩-4-基)-苯(简称:DBT3P-II)和氧化钼以DBT3P-II:氧化钼=4:2(质量比)的比例共蒸镀,从而在第一电极1101上形成空穴注入层1111。膜厚为20nm。注意,共蒸镀是指使多个不同的物质分别从不同的蒸发源同时蒸发的蒸镀法。

[0331] 接着,以厚度为20nm的方式蒸镀4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(简称:BPAFLP)来形成空穴传输层1112。

[0332] 接着,在空穴传输层1112上形成发光层1113。在发光元件1中,将2-{3-[2-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]苯基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzPDBq-02(结构式(103)))、N-(1,1'-联苯-4-基)-N-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺(简称:PCBBiF)、(乙酰丙酮根)双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(简称:[Ir(tBuppm)₂(acac)]以2mPCCzPDBq-02:PCBBiF:[Ir(tBuppm)₂(acac)]=0.7:0.3:0.05(质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,然后以2mPCCzPDBq-02:PCBBiF:[Ir(tBuppm)₂(acac)]=0.8:0.2:0.05(质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,由此形成膜厚为40nm的具有叠层结构的发光层1113。

[0333] 在发光元件2中,将2-[3-[3-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzPDBq(结构式(101)))、PCBBiF、 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 以2mPCCzPDBq:PCBBiF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]=0.7:0.3:0.05$ (质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,然后以2mPCCzPDBq:PCBBiF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]=0.8:0.2:0.05$ (质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,由此形成膜厚为40nm的具有叠层结构的发光层1113。

[0334] 另外,在对比发光元件3中,将2-[3'-(二苯并噻吩-4-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mDBTBPDBq-II)、PCBBiF、 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 以2mDBTBPDBq-II:PCBBiF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]=0.7:0.3:0.05$ (质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,然后以2mDBTBPDBq-II:PCBBiF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]=0.8:0.2:0.05$ (质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,由此形成膜厚为40nm的具有叠层结构的发光层1113。

[0335] 接着,在发光元件1中,在发光层1113上蒸镀20nm的2mPCCzPDBq-02后,蒸镀10nm的红菲绕啉(简称:Bphen)来形成电子传输层1114。在发光元件2中,在发光层1113上蒸镀20nm的2mPCCzPDBq后,蒸镀10nm的红菲绕啉(简称:Bphen)来形成电子传输层1114。在对比发光元件3中,在发光层1113上蒸镀20nm的2mDBTBPDBq-II后,蒸镀10nm的红菲绕啉(简称:Bphen)来形成电子传输层1114。

[0336] 并且,在电子传输层1114上蒸镀1nm的氟化锂来形成电子注入层1115。

[0337] 最后,在电子注入层1115上蒸镀200nm的铝膜来形成用作阴极的第二电极1103,从而得到发光元件1、发光元件2及对比发光元件3。作为上述蒸镀过程中的蒸镀,都采用电阻加热法。

[0338] 表1示出通过上述步骤得到的发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的元件结构。

[0339] [表1]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	电子传输层		电子注入层	第二电极
发光元件1	ITO (110 nm)	DBT3P-II:MoO _x (4:2 20 nm)	BPAFLP (20 nm)	*	2mPCCzPDBq-02 (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)
发光元件2	ITO (110 nm)	DBT3P-II:MoO _x (4:2 20 nm)	BPAFLP (20 nm)	**	2mPCCzPDBq (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)
对比 发光元件3	ITO (110 nm)	DBT3P-II:MoO _x (4:2 20 nm)	BPAFLP (20 nm)	***	2mDBTBPDBq-II (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)

[0341] *2mPCCzPDBq-02:PCBBiF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ (0.7:0.3:0.05 (20nm) \ 0.8:0.2:0.05 (20nm))

[0342] **2mPCCzPDBq:PCBBiF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ (0.7:0.3:0.05 (20nm) \ 0.8:0.2:0.05 (20nm))

[0343] ***2mDBTBPDBq-II:PCBBiF: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ (0.7:0.3:0.05 (20nm) \ 0.8:0.2:0.05 (20nm))

[0344] 另外,以不暴露于大气的方式在氮气氛的手套箱中密封所制造的发光元件1、发光元件2及对比发光元件3(具体而言,将密封剂涂敷于元件的周围,并进行UV处理及80℃下的1小时的加热处理)。

[0345] 《发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的工作特性》

[0346] 测定所制造的发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的工作特性。测定在室温(保持于25℃的气氛)下进行。图23至图26示出结果。

[0347] 下面,表2示出1000cd/m²附近的发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的主要初始特性值。

[0348] [表2]

[0349]

	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度(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	2.9	0.038	1.0	(0.42, 0.57)	1100	110	120	29
发光元件2	2.8	0.033	0.8	(0.41, 0.58)	920	110	120	29
对比 发光元件3	2.9	0.035	0.88	(0.42, 0.57)	980	110	120	30

[0350] 另外,图27示出以2.5mA/cm²的电流密度使电流流过发光元件1、发光元件2及对比发光元件3时的发射光谱。如图27所示,发光元件1、发光元件2及对比发光元件3都呈现出在起因于[Ir(tBuppm)₂(acac)]的546nm附近具有峰值的光谱。

[0351] 另外,图28A示出发光元件1、发光元件2及对比发光元件3的可靠性测试的结果。在图28A中,纵轴表示初期亮度为100%时的归一化亮度(%),横轴表示元件的驱动时间(h)。在可靠性测试中,将初始亮度设定为5000cd/m²,在电流密度恒定的条件下驱动发光元件1、发光元件2及对比发光元件3。

[0352] 其结果,可知使用本发明的一个方式的2mPCCzPDBq-02的发光元件1及使用2mPCCzPDBq的发光元件2是比使用2mDBTBPDBq-II的对比发光元件3可靠性高且使用寿命长的发光元件。

[0353] 另外,图28B示出可靠性测试时的电压变化量的测定结果。纵轴表示电压变化量(V),横轴表示元件的驱动时间(h)。由该结果可知,发光元件1及发光元件2在恒电流驱动时的电压的上升对比发光元件3小。例如,就大约500小时的驱动后的电压上升量来看,对比发光元件3的电压上升量大约为0.08V,而发光元件1的电压上升量大约为0.05V,发光元件2的电压上升量大约为0.02V。也就是说,与对比发光元件3相比,发光元件1的电压上升量被抑制为其一半左右,发光元件2的电压上升量被抑制为其四分之一左右,由此可知效果是显著的。

[0354] 注意,2mPCCzPDBq-02、2mPCCzPDBq、2mDBTBPDBq-II都与PCBBiF形成激基复合物(这是因为这些二苯并喹啉化合物和PCBBiF的混合膜都呈现比单独二苯并喹啉化合物的膜或单独PCBBiF的膜长波长的黄绿色的发光)。另外,2mPCCzPDBq-02、2mPCCzPDBq、2mDBTBPDBq-II及PCBBiF的HOMO能级分别为-5.69eV、-5.63eV、-6.22eV、-5.36eV。HOMO能级利用循环伏安法(CV)测定而算出。

[0355] 由HOMO能级的测定结果算出各发光元件的发光层中的 ΔE_{HOMO} 。表3总结结果。

[0356] [表3]

[0357]		ΔE_{HDMO} (eV)
	发光元件1	0.33
	发光元件2	0.27
	对比发光元件3	0.86

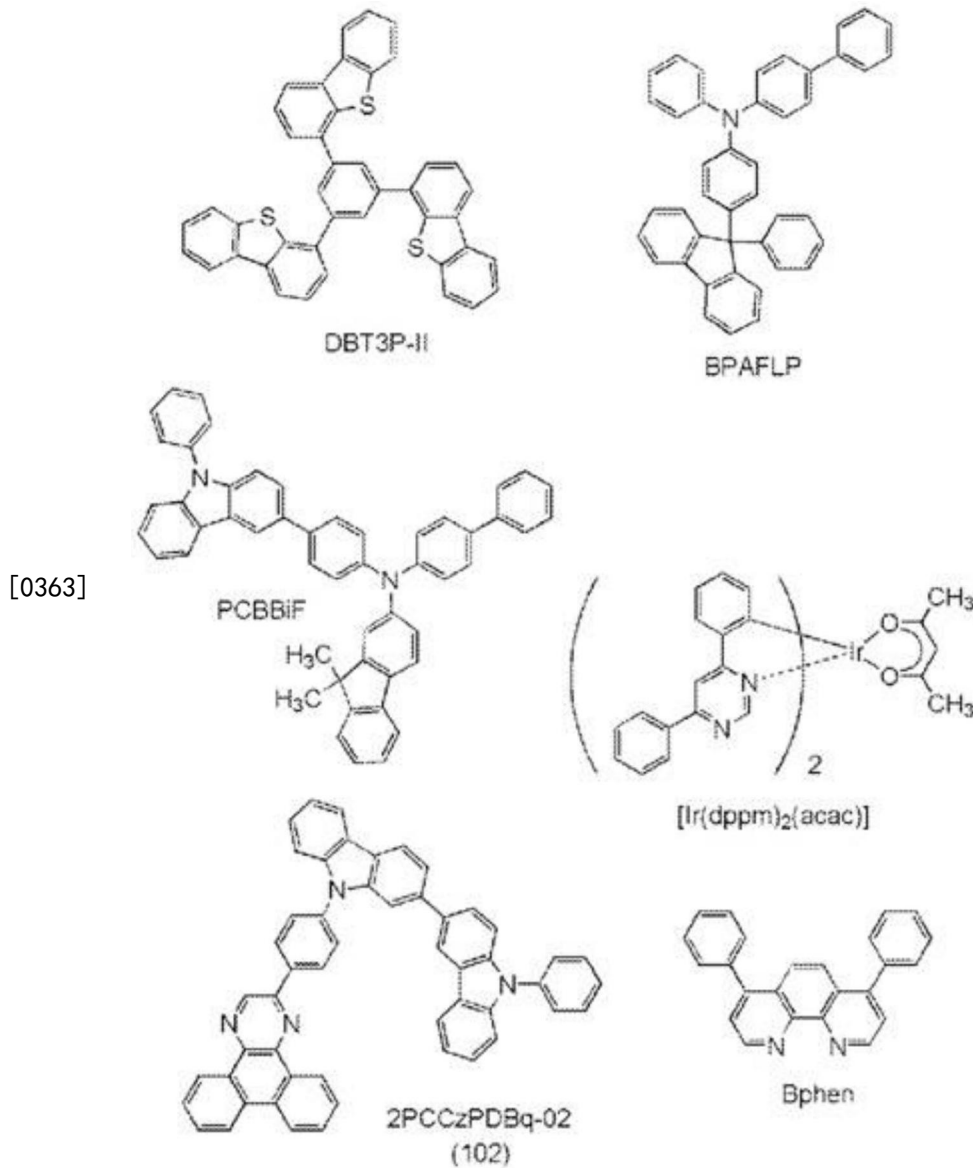
[0358] 由该结果可知,重要的是使 ΔE_{HOMO} 为0.4eV以下,优选为0.3eV以下。

[0359] 另外,用于空穴传输层的BPAFLP的HOMO能级为-5.51eV。因此,可知用于空穴传输层的第三有机化合物的HOMO能级比第二有机化合物的PCBBiF的HOMO能级低,并且位于第二有机化合物的PCBBiF的HOMO能级与第一有机化合物(2mPCCzPDBq-02或2mPCCzPDBq)的HOMO能级之间。从将空穴不仅注入第二有机化合物,而将其一部分也注入第一有机化合物的观点来看,这是很重要的。

[0360] 实施例6

[0361] 在本实施例中,制造使用本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物的发光元件4。参照在实施例5中示出的图22对发光元件的结构进行说明。另外,下面示出在本实施例中使用的材料的化学式。

[0362] [化学式26]



[0364] 《发光元件4的制造》

[0365] 首先,利用溅射法在玻璃衬底1100上形成包含氧化硅的铟锡氧化物(ITSO),由此形成用作阳极的第一电极1101。其膜厚度为110nm,电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0366] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件4的预处理,在用水洗涤衬底表面并以 200°C 进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0367] 然后,将衬底1100放进到真空蒸镀装置中,其内部被减压到 10^{-4}Pa 左右。在真空蒸镀装置内的加热室中,以 170°C 进行30分钟的真空焙烧,然后将衬底1100冷却30分钟左右。

[0368] 接着,以使形成有第一电极1101的面朝下的方式将衬底1100固定到设置于真空蒸镀装置内的支架。在本实施例中,说明通过真空蒸镀法依次形成构成EL层1102的空穴注入层1111、空穴传输层1112、发光层1113、电子传输层1114及电子注入层1115的情况。

[0369] 将真空蒸镀装置的内部减压到 10^{-4}Pa 之后,通过将1,3,5-三(二苯并噻吩-4-基)苯(简称:DBT3P-II)和氧化钼以DBT3P-II:氧化钼=4:2(质量比)的比例共蒸镀,从而在第一电极1101上形成空穴注入层1111。膜厚为20nm。注意,共蒸镀是指使多个不同的物质分别从不同的蒸发源同时蒸发的蒸镀法。

[0370] 接着,以厚度为20nm的方式蒸镀4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(简称:BPAFLP)来形成空穴传输层1112。

[0371] 接着,在空穴传输层1112上形成发光层1113。2-{4-[2-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]苯基}二苯并[f,h]喹啉(简称:2PCCzPDBq-02(结构式(102)))、N-(1,1'-联苯-4-基)-N-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺(简称:PCBBiF)、(乙酰丙酮根)双(4,6-二苯基嘧啶根)铱(III)(简称:[Ir(dppm)₂(acac)])以2PCCzPDBq-02:PCBBiF:[Ir(dppm)₂(acac)]=0.7:0.3:0.05(质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,然后以2PCCzPDBq-02:PCBBiF:[Ir(dppm)₂(acac)]=0.8:0.2:0.05(质量比)的比例共蒸镀以形成20nm的膜厚,由此形成膜厚为40nm的具有叠层结构的发光层1113。

[0372] 接着,在发光层1113上蒸镀20nm的2PCCzPDBq-02后,蒸镀10nm的红菲绕啉(简称:Bphen)来形成电子传输层1114。

[0373] 并且,在电子传输层1114上蒸镀1nm的氟化锂来形成电子注入层1115。

[0374] 最后,在电子注入层1115上蒸镀200nm的铝膜来形成用作阴极的第二电极1103,从而得到发光元件4。作为上述蒸镀过程中的蒸镀,都采用电阻加热法。

[0375] 表4示出通过上述步骤得到的发光元件4的元件结构。

[0376] [表4]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	电子传输层		电子注入层	第二电极
[0377] 发光元件4	ITO (110 nm)	DBT3P-II:MoO _x (4:2 20 nm)	BPAFLP (20 nm)	*	2PCCzPDBq-02 (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)

[0378] *2PCCzPDBq-02:PCBBiF:[Ir(dppm)₂(acac)](0.7:0.3:0.05(20nm)\0.8:0.2:0.05(20nm))

[0379] 另外,以不暴露于大气的方式在氮气气氛的手套箱中密封所制造的发光元件4(具体而言,将密封剂涂敷于元件的周围,并进行UV处理及80℃下的1小时的加热处理)。

[0380] 《发光元件4的工作特性》

[0381] 测定所制造的发光元件4的工作特性。测定在室温(保持于25℃的气氛)下进行。图29至图32示出结果。

[0382] 下面,表5示出1000cd/m²附近的发光元件4的主要初始特性值。

[0383] [表5]

	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度(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 (%)
[0384] 发光元件4	2.8	0.045	1.1	(0.56, 0.44)	910	81	91	30

[0385] 另外,图33示出以2.5mA/cm²的电流密度使电流流过发光元件4时的发射光谱。如图33所示,发光元件4呈现出在起因于[Ir(dppm)₂(acac)]的581nm附近具有峰值的光谱。

[0386] 另外,图34A示出发光元件4的可靠性测试的结果。在图34A中,纵轴表示初期亮度为100%时的归一化亮度(%),横轴表示元件的驱动时间(h)。在可靠性测试中,将初始亮度设定为5000cd/m²,在电流密度恒定的条件下驱动发光元件4。

[0387] 其结果,可知使用本发明的一个方式的2PCCzPDBq-02的发光元件4是可靠性高且使用寿命长的发光元件。

[0388] 另外,图34B示出可靠性测试时的电压变化量的测定结果。纵轴表示电压变化量(V),横轴表示元件的驱动时间(h)。由该结果可知,发光元件4在恒电流驱动时的电压的上升小。例如,就大约500小时的驱动后的电压上升量来看,发光元件4的电压上升量大约为0.01V。另一方面,当制造将发光元件4中的2PCCzPDBq-02换为2mDBTBPDq-II来使用的对比发光元件9并进行同样的驱动时,大约500小时的驱动后的电压上升量大约为0.06V。也就是说,与对比发光元件9相比,发光元件4的电压上升量被抑制为其六分之一左右,由此可知效果是显著的。

[0389] 注意,2PCCzPDBq-02与PCBBiF形成激基复合物(这是因为该二苯并喹喔啉化合物和PCBBiF的混合膜呈现比单独二苯并喹喔啉化合物的膜或单独PCBBiF的膜长波长的绿色的发光)。另外,由于2PCCzPDBq-02的HOMO能级为-5.68eV,所以发光元件4的发光层的 ΔE_{HOMO} 为0.32eV。由该结果可知,重要的是使 ΔE_{HOMO} 为0.4eV以下。

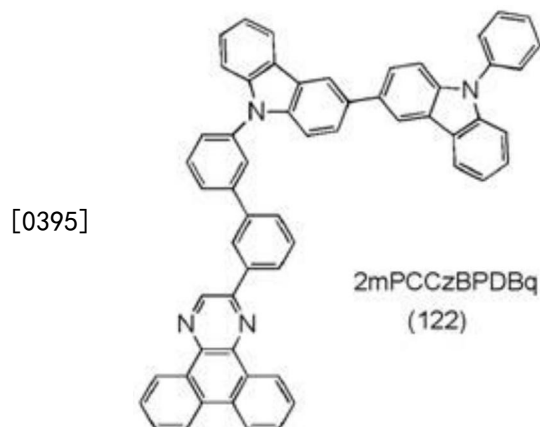
[0390] 另外,用于空穴传输层的BPAFLP的HOMO能级为-5.51eV。因此,可知用于空穴传输层的第三有机化合物的HOMO能级比第二有机化合物的PCBBiF的HOMO能级低,并且位于第二有机化合物的PCBBiF的HOMO能级与第一有机化合物(2PCCzPDBq-02)的HOMO能级之间。从将空穴不仅注入第二有机化合物,而且将其一部分也注入第一有机化合物的观点来看,这是很重要的。

[0391] 实施例7

[0392] 《合成例5》

[0393] 在本实施例中,作为本发明的一个方式的合成方法,说明2-{3'-[3-(N-苯基-9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑-9-基]联苯-3-基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzBPDBq)(结构式(122))的合成方法。下面示出2mPCCzBPDBq的结构。

[0394] [化学式27]



[0396] <2-{3'-[3-(N-苯基-9H-咪唑-3-基)-9H-咪唑-9-基]联苯-3-基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzBPDBq)的合成>

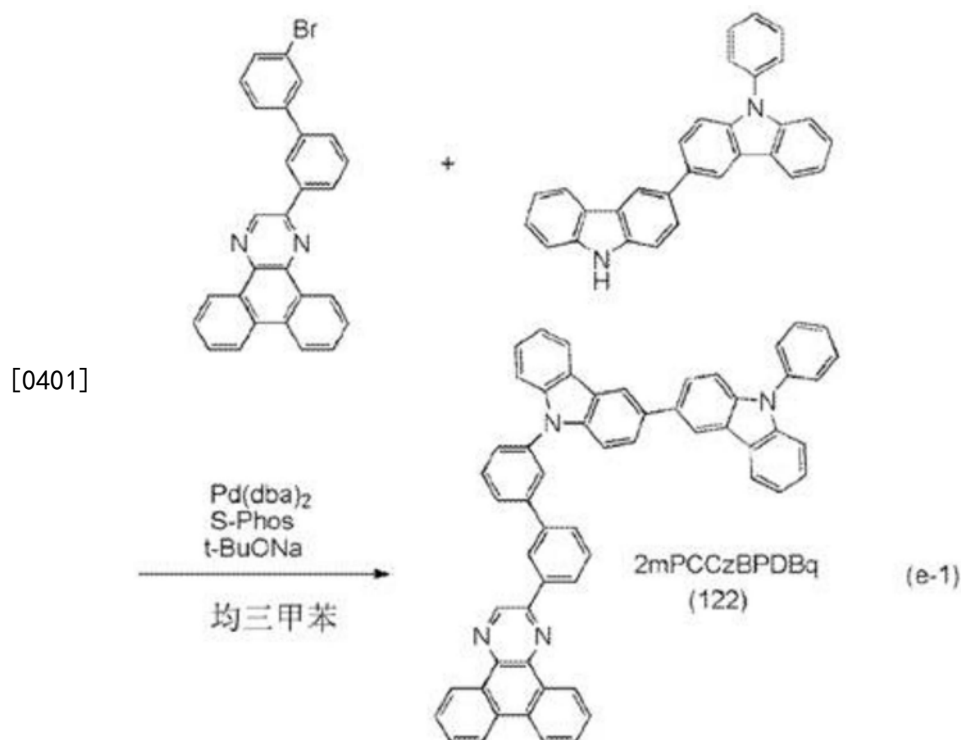
[0397] 首先,将2.0g(4.3mmol)的2-(3'-溴联苯-3-基)二苯并[f,h]喹喔啉、1.8g

(4.3mmol)的3-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑、0.83g (8.6mmol)的叔丁醇钠放入100mL的三口烧瓶中混合,并对烧瓶内进行氮气置换。对该混合物添加22mL的均三甲苯,将烧瓶内减压,通过搅拌进行脱气。

[0398] 接着,对该混合物添加25mg (0.040mmol)的双(二亚苄基丙酮)钯(0) (简称: Pd(dba)₂)及35mg (0.09mmol)的2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯(S-Phos)。将该混合物在氮气流下以150℃搅拌23小时。在经过指定的时间后,对该混合物添加水和甲苯,用甲苯对所得到的滤液的水层进行萃取,将所萃取的溶液和有机层合并,利用碳酸氢钠水溶液及饱和食盐水洗涤,然后使用硫酸镁进行干燥。对所得到的混合物进行自然过滤,并浓缩滤液来得到油状物。将油状物溶解于甲苯,利用硅藻土和矾土的叠层物对该溶液进行抽滤。浓缩所得到的滤液来得到褐色油状物。利用高效液相层析法对该油状物进行精制。作为展开剂使用氯仿来进行柱层析法(压力为4.5Mpa、流速为100mL/分、保持时间为45分钟、注入量为0.9g/30mL)。浓缩所得到的馏分,再用己烷重结晶,就会以18%的收率得到0.66g的目的物的黄色粉末。

[0399] 利用梯度升华法对所得到的0.66g的目的物的黄色粉末状固体进行升华纯化。升华纯化条件如下:压力为2.6Pa,氩气流量为5mL/min,加热温度为385℃。在升华纯化后,以83%的回收率得到0.5g的2mPCCzBPDBq的黄色玻璃状固体。下面示出本步骤的合成方案(e-1)。

[0400] [化学式28]



[0402] 下面示出经上述步骤得到的黄色粉末状固体的核磁共振光谱法(¹H-NMR)的分析结果。另外,图35A及图35B示出¹H-NMR图。图35B是图35A的横轴(δ)的7.0(ppm)至10(ppm)的范围的放大图。由此可知,在上述步骤中得到了2-{3'-[3-(N-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑-9-基]联苯-3-基}二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mPCCzBPDBq)(结构式(122))。

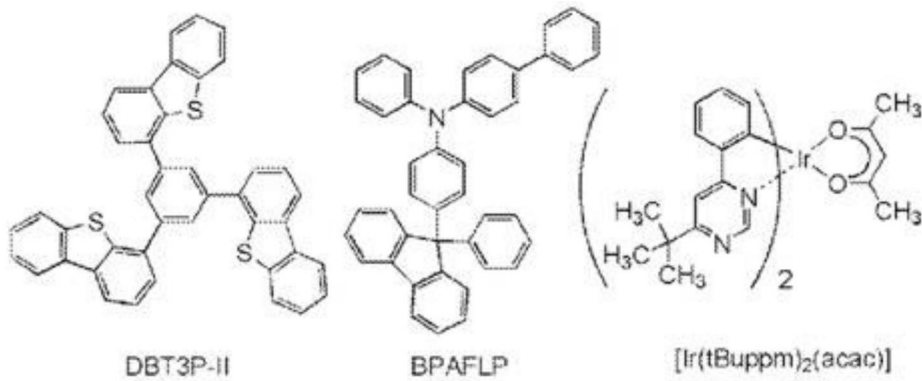
[0403] ¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ (ppm) = 7.30-7.37 (m, 2H), 7.41-7.53 (m, 5H), 7.59-7.89

(m, 18H), 8.04 (dd, J=1.7Hz, 1H), 8.23 (d, J=7.5Hz, 1H), 8.28 (d, 8.0Hz, 1H), 8.35 (d, J=8.0Hz, 1H), 8.48 (dd, J=11.4Hz, J=1.7Hz, 2H), 8.66 (d, J=8.1Hz, 1H), 8.70 (s, 1H), 9.25 (dd, J=6.3Hz, J=1.1Hz, 1H), 9.43 (dd, J=7.5Hz, J=1.7Hz, 1H), 9.47 (s, 1H)。

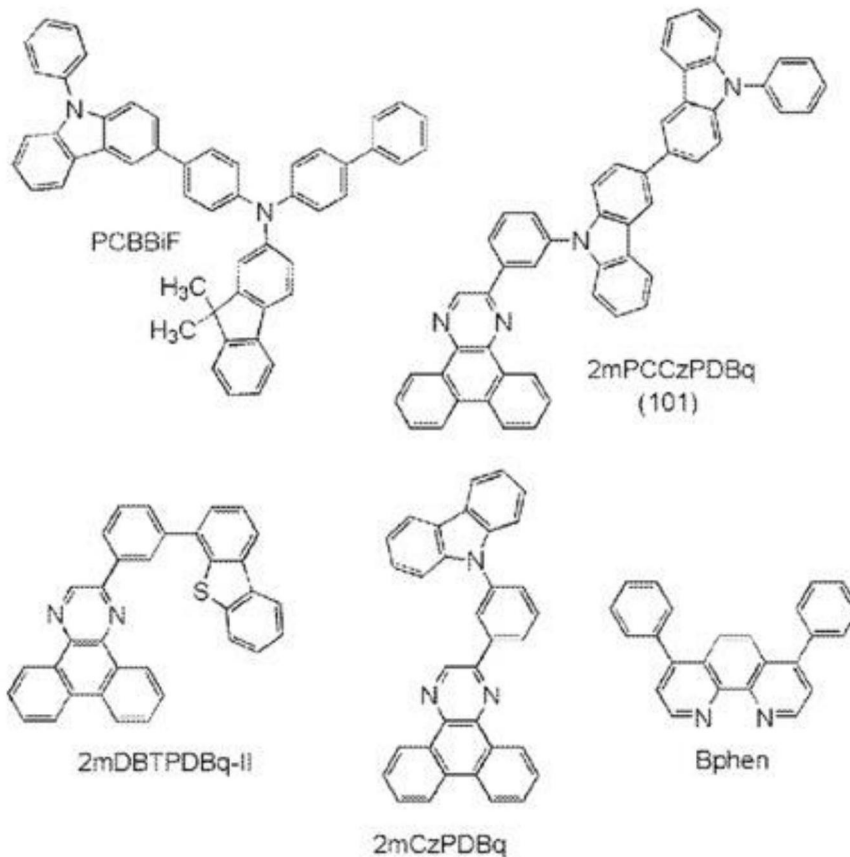
[0404] 实施例8

[0405] 在本实施例中,制造使用本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物 2mPCCzPDBq (结构式(101))的发光元件5、使用对比材料2mDBTPDBq-II的对比发光元件6及使用对比材料2-[3-(9H-咔唑-9-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mCzPDBq)的对比发光元件7。各发光元件的制造基本上与实施例5相同,所以省略其描述。另外,下面示出在本实施例中使用的材料的化学式。

[0406] [化学式29]



[0407]



[0408] 《发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的制造》

[0409] 表6示出在本实施例中制造的发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的元件

结构。

[0410] [表6]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	电子传输层		电子注入层	第二电极
发光元件5	ITO (110 nm)	DBT3P-II :MoO _x (4:2 20 nm)	BPAFLP (20 nm)	*	2mPCCzPDBq (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)
对比 发光元件6	ITO (110 nm)	DBT3P-II :MoO _x (4:2 20 nm)	BPAFLP (20 nm)	**	2mDBTPDBq-II (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)
对比 发光元件7	ITO (110 nm)	DBT3P-II :MoO _x (4:2 20 nm)	BPAFLP (20 nm)	***	2mCzPDBq (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)

[0412] *2mPCCzPDBq:PCBBiF:[Ir(tBuppm)₂(acac)](0.7:0.3:0.05(20nm)\0.8:0.2:0.05(20nm))

[0413] **2mDBTPDBq-II:PCBBiF:[Ir(tBuppm)₂(acac)](0.7:0.3:0.05(20nm)\0.8:0.2:0.05(20nm))

[0414] ***2mCzPDBq:PCBBiF:[Ir(tBuppm)₂(acac)](0.7:0.3:0.05(20nm)\0.8:0.2:0.05(20nm))

[0415] 另外,以不暴露于大气的方式在氮气氛的手套箱中密封所制造的发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7(将密封剂涂敷于元件的周围,并在密封时进行UV处理及80℃下的1小时的加热处理)。

[0416] 《发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的工作特性》

[0417] 测定所制造的发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的工作特性。测定在室温(保持于25℃的气氛)下进行。

[0418] 图36示出各发光元件的电流密度-亮度特性,图37示出电压-亮度特性,图38示出亮度-电流效率特性,图39示出电压-电流特性。

[0419] 下面,表7示出1000cd/m²附近的发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的主要初始特性值。

[0420] [表7]

[0421]

	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度 (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5	2.8	0.047	1.2	(0.42, 0.57)	1100	95	110	25
对比发光元件6	3.0	0.044	1.1	(0.43, 0.56)	990	90	94	24
对比发光元件7	2.9	0.060	1.5	(0.41, 0.58)	940	63	68	16

[0422] 另外,图40示出以2.5mA/cm²的电流密度使电流流过发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7时的发射光谱。如图40所示,发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7都呈现出在起因于[Ir(tBuppm)₂(acac)]的544nm附近具有峰值的光谱。

[0423] 另外,图41A示出发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7的可靠性测试的结果。在图41A中,纵轴表示初期亮度为100%时的归一化亮度(%),横轴表示元件的驱动时间(h)。在可靠性测试中,将初始亮度设定为5000cd/m²,在电流密度恒定的条件下驱动发光元件5、对比发光元件6及对比发光元件7。

[0424] 其结果,可知使用本发明的一个方式的2mPCCzPDBq的发光元件5是比使用2mDBTPDBq-II的对比发光元件6及使用2mCzPDBq的对比发光元件7可靠性高且使用寿命长的发光元件。

[0425] 另外,图41B示出可靠性测试时的电压变化量的测定结果。纵轴表示电压变化量(V),横轴表示元件的驱动时间(h)。由该结果可知,发光元件5在恒电流驱动时的电压的上升对比发光元件6及对比发光元件7小。例如,就大约1000小时的驱动后的电压上升量来看,对比发光元件6的电压上升量大约为0.31V,对比发光元件7的电压上升量大约为0.50V,而发光元件5的电压上升量大约为0.04V。也就是说,与对比发光元件6或对比发光元件7相比,发光元件5的电压上升量得到极大的抑制,由此可知效果是显著的。

[0426] 注意,2mPCCzPDBq、2mDBTPDBq-II、2mCzPDBq都与PCBBiF形成激基复合物(这是因为这些二苯并喹啉化合物和PCBBiF的混合膜都呈现比单独二苯并喹啉化合物的膜或单独PCBBiF的膜长波长的黄绿色的发光)。另外,2mPCCzPDBq、2mDBTPDBq-II、2mCzPDBq及PCBBiF的HOMO能级分别为-5.63eV、-6.22eV、-5.91eV、-5.36eV。HOMO能级利用循环伏安法(CV)测定而算出。

[0427] 由HOMO能级的测定结果算出各发光元件的发光层中的 ΔE_{HOMO} 。表8总结结果。

[0428] [表8]

[0429]

	ΔE_{HOMO} (eV)
发光元件5	0.27
对比发光元件6	0.86
对比发光元件7	0.55

[0430] 由该结果可知,重要的是使 ΔE_{HOMO} 为0.4eV以下,优选为0.3eV以下。

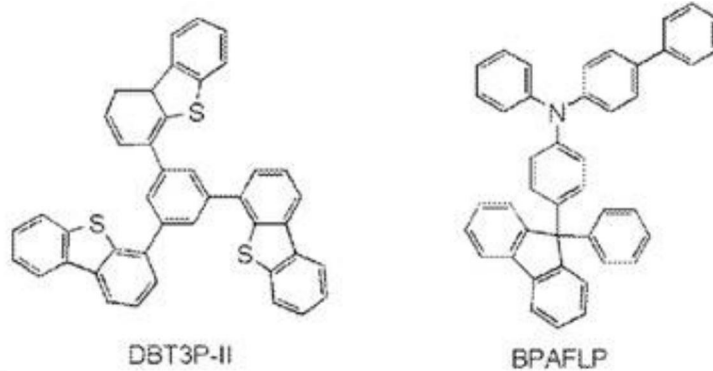
[0431] 另外,用于空穴传输层的BPAFLP的HOMO能级为-5.51eV。因此,可知用于空穴传输

层的第三有机化合物的HOMO能级比第二有机化合物的PCBBiF的HOMO能级低,并且位于第二有机化合物的PCBBiF的HOMO能级与第一有机化合物(2mPCCzPDBq)的HOMO能级之间。从将空穴不仅注入第二有机化合物,而且将其一部分也注入第一有机化合物的观点来看,这是很重要的。

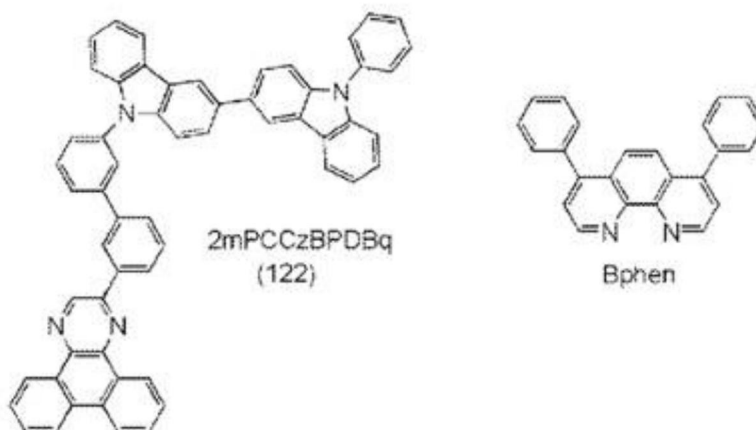
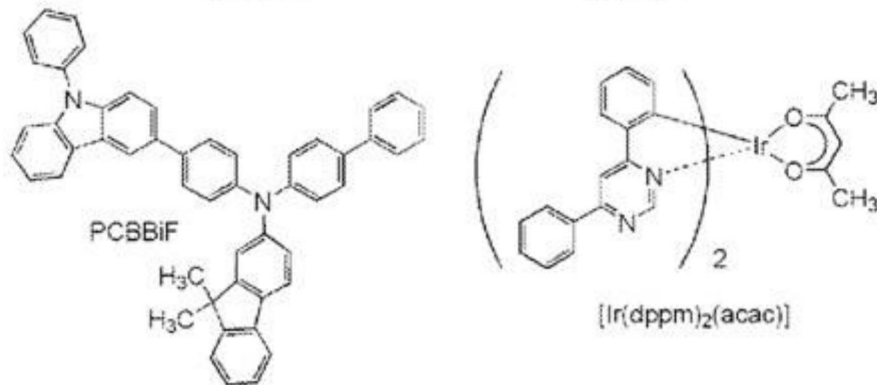
[0432] 实施例9

[0433] 在本实施例中,制造使用本发明的一个方式的二苯并[f,h]喹喔啉衍生物2mPCCzBPDBq的发光元件8。发光元件8的制造基本上与实施例5相同,所以省略其描述。另外,下面示出在本实施例中使用的材料的化学式。

[0434] [化学式30]



[0435]



[0436] 《发光元件8的制造》

[0437] 表9示出在本实施例中制造的发光元件8的元件结构。

[0438] [表9]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层	电子传输层		电子注入层	第二电极
[0439] 发光元件8	ITO (110 nm)	DBT3P-II :MoOx (4:2 60 nm)	BPAFLP (20 nm)	*	2mPCCzBPDBq (20 nm)	Bphen (10 nm)	LiF (1 nm)	Al (200 nm)

[0440] *2mPCCzBPDBq:PCBBiF:[Ir(dppm)₂(acac)](0.7:0.3:0.05(20nm)\0.8:0.2:0.05(20nm))

[0441] 另外,以不暴露于大气的方式在氮气氛的手套箱中密封所制造的发光元件8(将密封剂涂敷于元件的周围,并在密封时进行UV处理及80℃下的1小时的加热处理)。

[0442] 《发光元件8的工作特性》

[0443] 测定所制造的发光元件8的工作特性。测定在室温(保持于25℃的气氛)下进行。

[0444] 图42示出发光元件8的电流密度-亮度特性,图43示出电压-亮度特性,图44示出亮度-电流效率特性,图45示出电压-电流特性。

[0445] 下面,表10示出1000cd/m²附近的发光元件8的主要初始特性值。

[0446] [表10]

	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度(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 (%)
[0447] 发光元件8	3.0	0.046	1.2	(0.56, 0.44)	900	78	82	30

[0448] 另外,图46示出以2.5mA/cm²的电流密度使电流流过发光元件8时的发射光谱。如图46所示,发光元件8呈现出在起因于[Ir(dppm)₂(acac)]的584nm附近具有峰值的光谱。

[0449] 实施例10

[0450] 在本实施例中,制造本发明的一个方式的发光元件,并进行保存测试。

[0451] 在本实施例中,制造发光元件1A、发光元件2A、对比发光元件3A、发光元件4A及发光元件8A。发光元件1A以与实施例5的发光元件1相同的结构及制造方法制造。另外,发光元件2A与实施例5的发光元件2、对比发光元件3A与实施例5的对比发光元件3、发光元件4A与实施例6的发光元件4、发光元件8A与实施例9的发光元件8分别以相同的结构及制造方法制造。

[0452] 在本实施例的保存测试中,在保持为100℃的恒温槽中保存各发光元件,在经过指定的时间后,测定工作特性。从恒温槽取出发光元件之后在室温(保持为25℃的气氛)下测定工作特性。

[0453] 首先,图47示出以100℃保存指定的时间时的发光元件1A的电压-电流特性,图48示出亮度-外部量子效率特性。在图47中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。另外,在图48中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示外部量子效率(%)。

[0454] 接着,图49示出以100℃保存指定的时间时的发光元件2A的电压-电流特性,图50示出亮度-外部量子效率特性。在图49中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。另外,在图

50中,横轴表示亮度(cd/m^2),纵轴表示外部量子效率(%)。

[0455] 接着,图51示出以 100°C 保存指定的时间时的对比发光元件3A的电压-电流特性,图52示出亮度-外部量子效率特性。在图51中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。另外,在图52中,横轴表示亮度(cd/m^2),纵轴表示外部量子效率(%)。另外,在图52中,在保存了超过20小时的发光元件中没有观察到发光,因此没有得到超过20小时的保存后的数据。

[0456] 接着,图53示出以 100°C 保存指定的时间时的发光元件4A的电压-电流特性,图54示出亮度-外部量子效率特性。在图53中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。另外,在图54中,横轴表示亮度(cd/m^2),纵轴表示外部量子效率(%)。

[0457] 接着,图55示出以 100°C 保存指定的时间时的发光元件8A的电压-电流特性,图56示出亮度-外部量子效率特性。在图55中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。另外,在图56中,横轴表示亮度(cd/m^2),纵轴表示外部量子效率(%)。

[0458] 由图47至50及图53至56可知,即使发光元件1A、发光元件2A、发光元件4A及发光元件8A以 100°C 被保存500小时,其电压-电流特性及亮度-外部量子效率特性的变化也少,也就是说高温保存所导致的元件特性的劣化少。另一方面,由图51及图52可知,在以 100°C 保存对比发光元件3A后,其电压-电流特性及亮度-外部量子效率特性发生很大的变化,也就是说因高温保存而元件特性发生了劣化。由图51可知,对比发光元件3A在保存100小时后无法保持初期的绝缘性而产生泄漏电流,由图52可知,发生了导致不发光的不良现象。由此可知,通过使用本发明的化合物,可以显著提高发光元件的高温保存中的耐热性。

[0459] 符号说明

[0460] 100 发光层

[0461] 101 第一有机化合物(h)

[0462] 102 第二有机化合物(a)

[0463] 103 磷光性化合物(g)

[0464] 104 空穴传输层

[0465] 105 空穴传输性化合物(p)

[0466] 201 第一电极

[0467] 202 EL层

[0468] 203 第二电极

[0469] 211 空穴注入层

[0470] 212 空穴传输层

[0471] 213 发光层

[0472] 214 电子传输层

[0473] 215 电子注入层

[0474] 401 第一电极

[0475] 402(1) 第一EL层

[0476] 402(2) 第二EL层

[0477] 402(n-1) 第(n-1)的EL层

[0478] 402(n) 第(n)的EL层

[0479] 404 第二电极

- [0480] 405 电荷产生层
- [0481] 405(1) 第一电荷产生层
- [0482] 405(2) 第二电荷产生层
- [0483] 405(n-1) 第(n-1)电荷产生层
- [0484] 501 衬底
- [0485] 502 FET
- [0486] 503 第一电极
- [0487] 504 分隔壁
- [0488] 505 EL层
- [0489] 506R、506G、506B、506Y 发光区域
- [0490] 507R、507G、507B、507Y 发光元件
- [0491] 508R、508G、508B、508Y 着色层
- [0492] 509 黑色层(黑矩阵)
- [0493] 510 第二电极
- [0494] 511 密封衬底
- [0495] 601 元件衬底
- [0496] 602 像素部
- [0497] 603 驱动电路部(源极线驱动电路)
- [0498] 604a、604b 驱动电路部(栅极线驱动电路)
- [0499] 605 密封剂
- [0500] 606 密封衬底
- [0501] 607 布线
- [0502] 608 FPC(柔性印刷电路)
- [0503] 609 FET
- [0504] 610 FET
- [0505] 611 开关用FET
- [0506] 612 电流控制用FET
- [0507] 613 第一电极(阳极)
- [0508] 614 绝缘物
- [0509] 615 EL层
- [0510] 616 第二电极(阴极)
- [0511] 617 发光元件
- [0512] 618 空间
- [0513] 1100 衬底
- [0514] 1101 第一电极
- [0515] 1102 EL层
- [0516] 1103 第二电极
- [0517] 1111 空穴注入层
- [0518] 1112 空穴传输层

- [0519] 1113 发光层
- [0520] 1114 电子传输层
- [0521] 1115 电子注入层
- [0522] 7100 电视装置
- [0523] 7101 框体
- [0524] 7103 显示部
- [0525] 7105 支架
- [0526] 7107 显示部
- [0527] 7109 操作键
- [0528] 7110 遥控操作机
- [0529] 7201 主体
- [0530] 7202 框体
- [0531] 7203 显示部
- [0532] 7204 键盘
- [0533] 7205 外部连接端口
- [0534] 7206 指向装置
- [0535] 7302 框体
- [0536] 7304 显示面板
- [0537] 7305 表示时间的图标
- [0538] 7306 其他图标
- [0539] 7311 操作按钮
- [0540] 7312 操作按钮
- [0541] 7313 连接端子
- [0542] 7321 腕带
- [0543] 7322 表带扣
- [0544] 7400 移动电话机
- [0545] 7401 框体
- [0546] 7402 显示部
- [0547] 7403 操作按钮
- [0548] 7404 外部连接部
- [0549] 7405 扬声器
- [0550] 7406 麦克风
- [0551] 7407 照相机
- [0552] 8001 照明装置
- [0553] 8002 照明装置
- [0554] 8003 照明装置
- [0555] 8004 照明装置
- [0556] 9310 便携式信息终端
- [0557] 9311 显示面板

[0558] 9313 铰链部

[0559] 9315 框体。

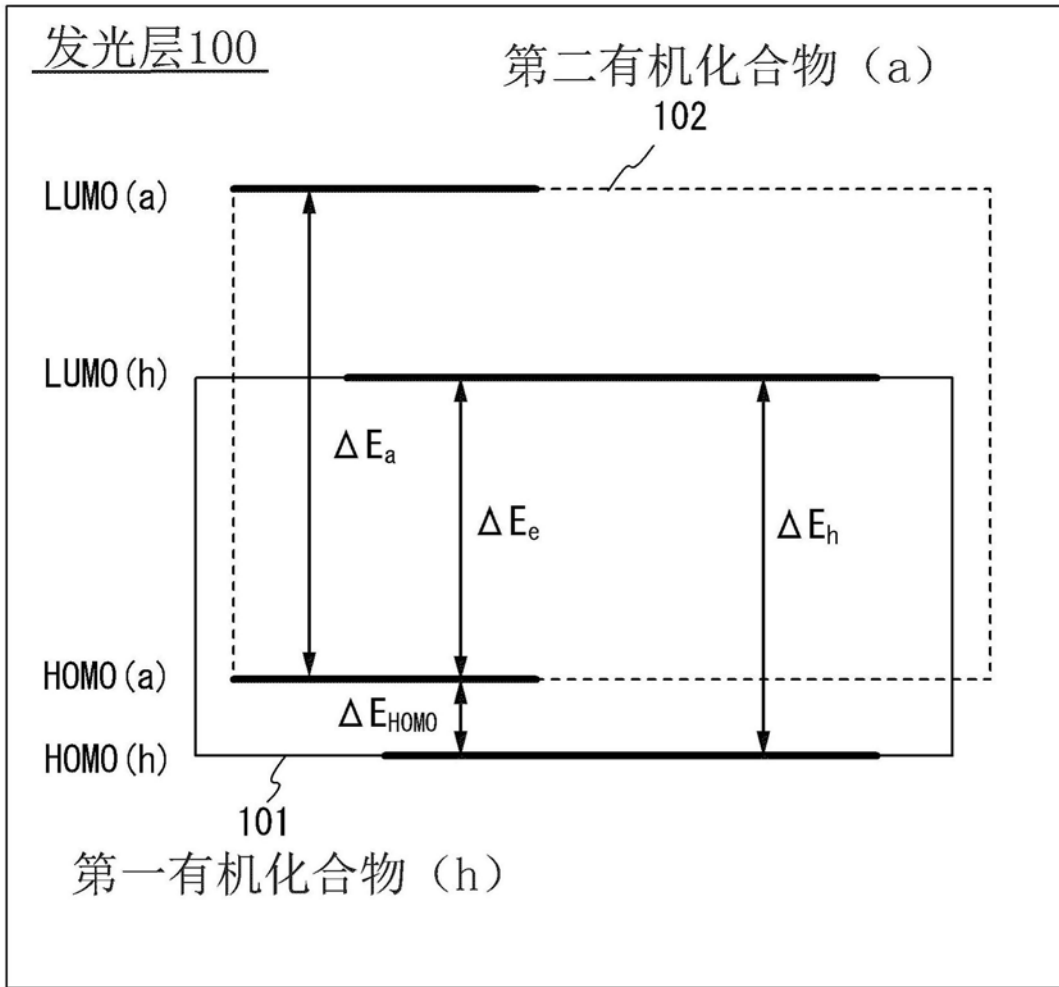


图1

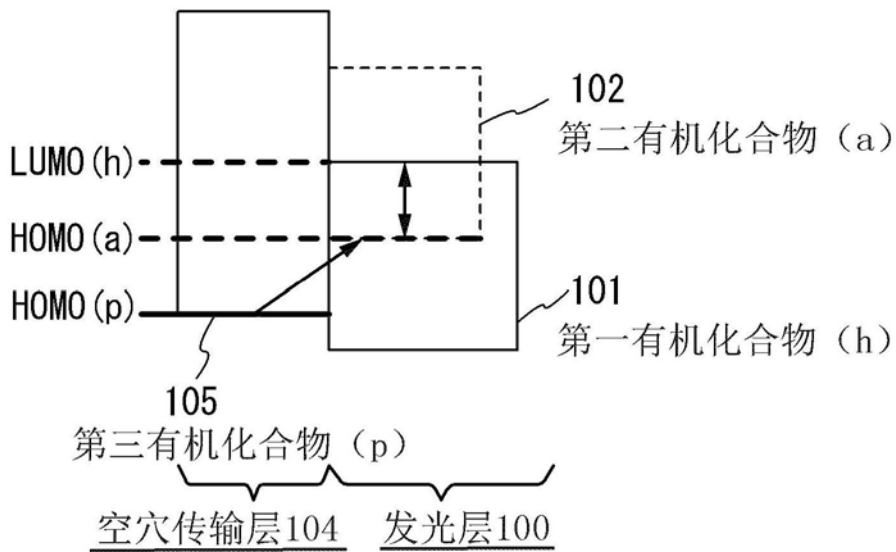


图2

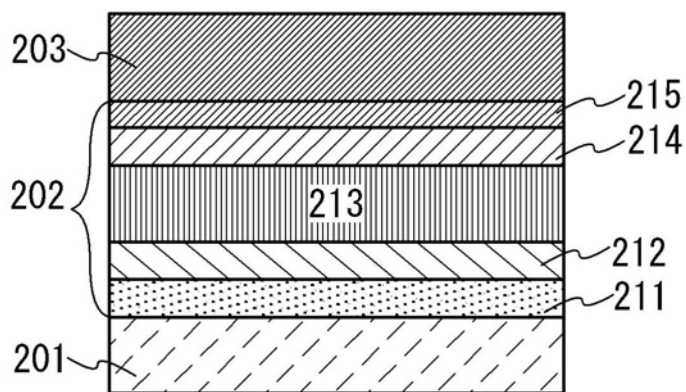


图3A

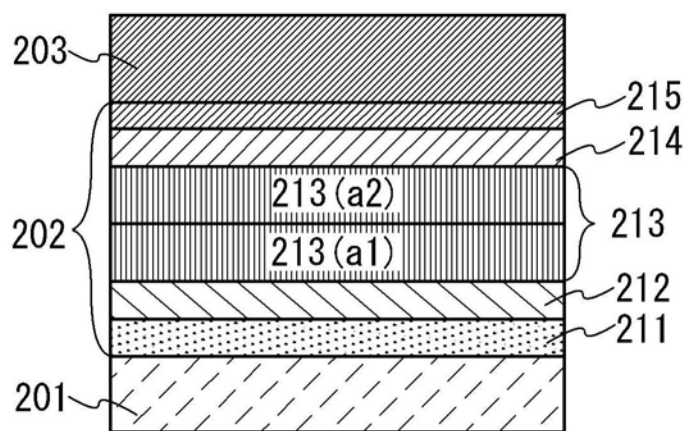


图3B

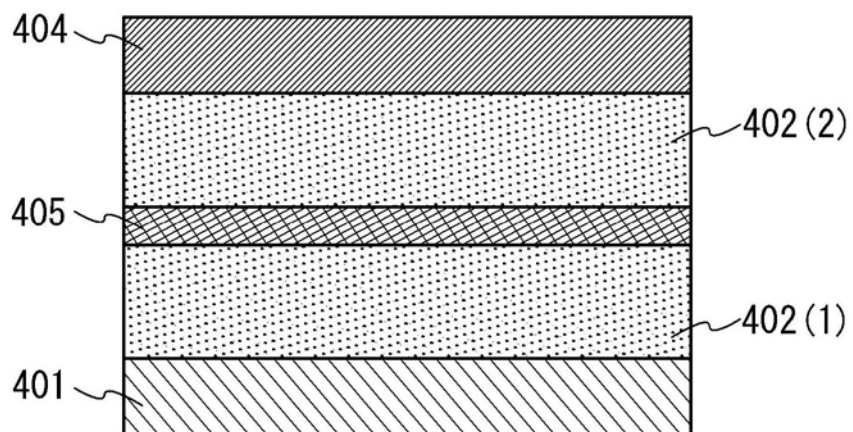


图4A

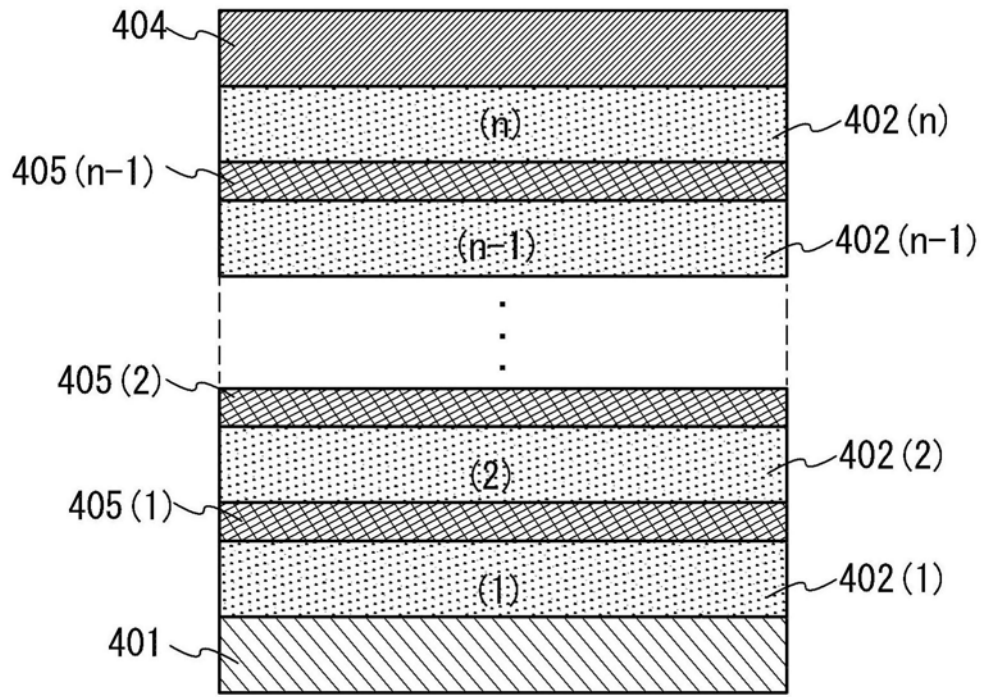


图4B

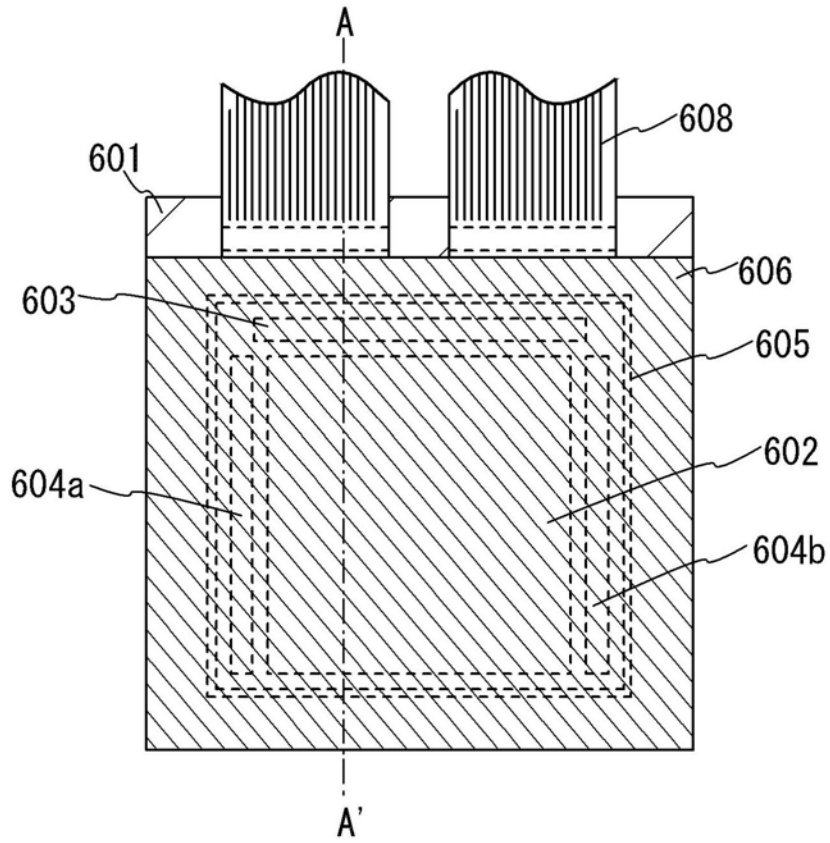


图6A

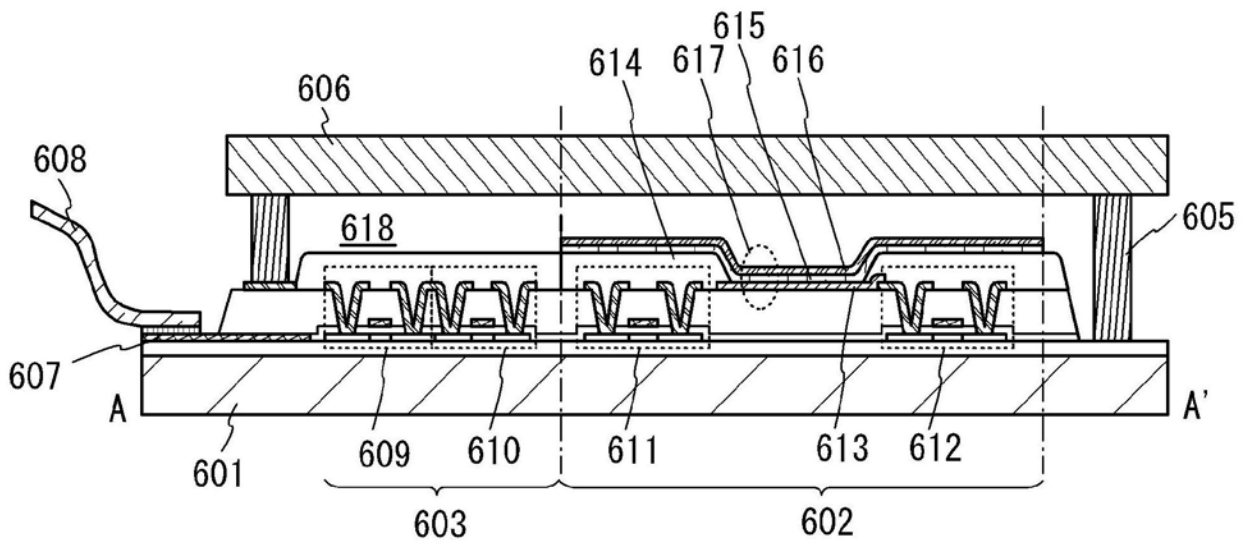


图6B

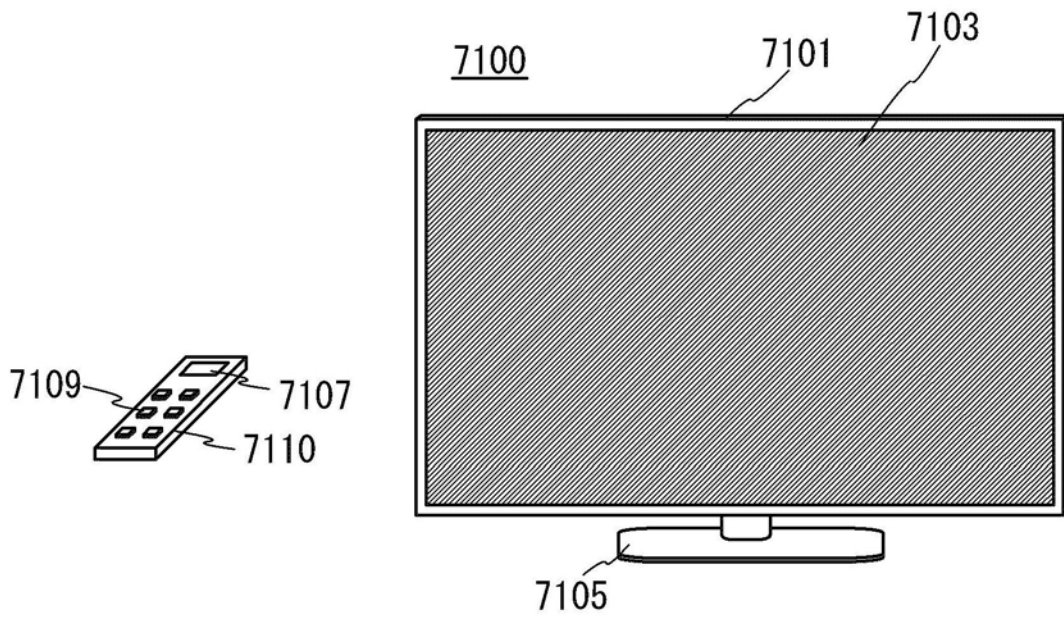


图7A

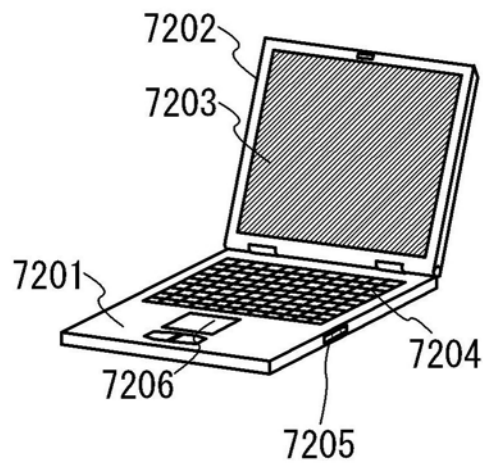


图7B

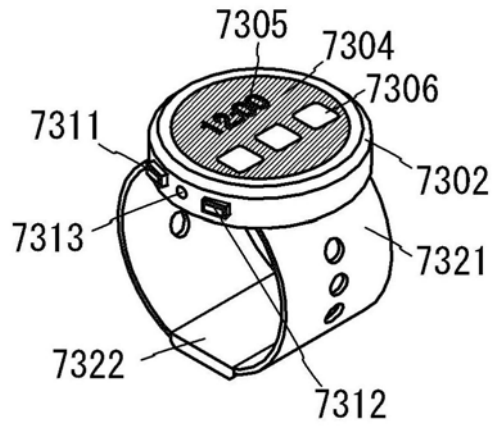


图7C

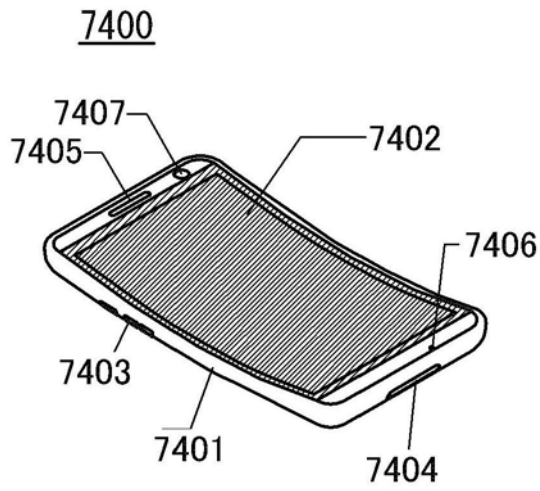


图7D

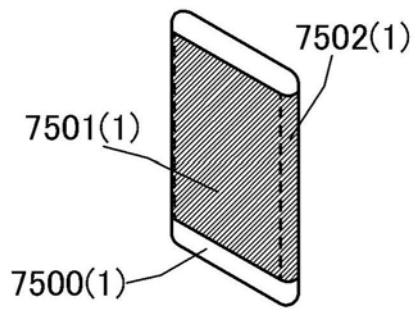


图7D' 1

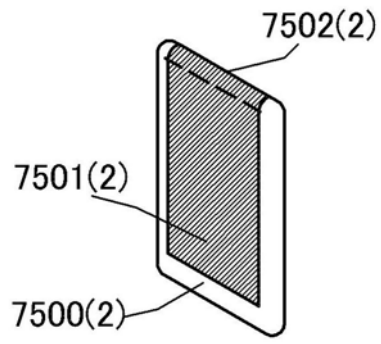


图7D' 2

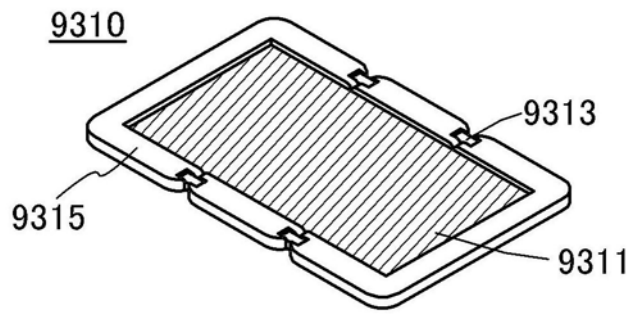


图8A

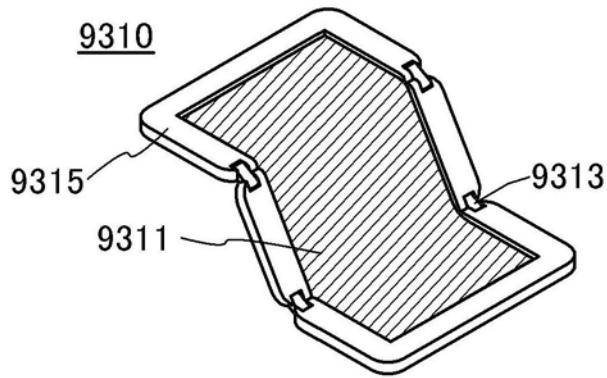


图8B

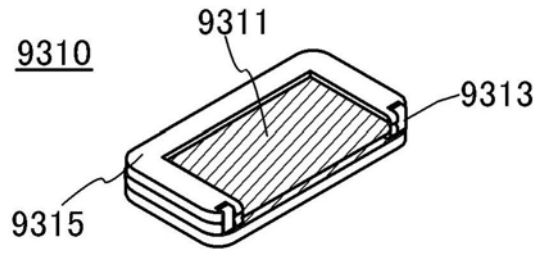


图8C

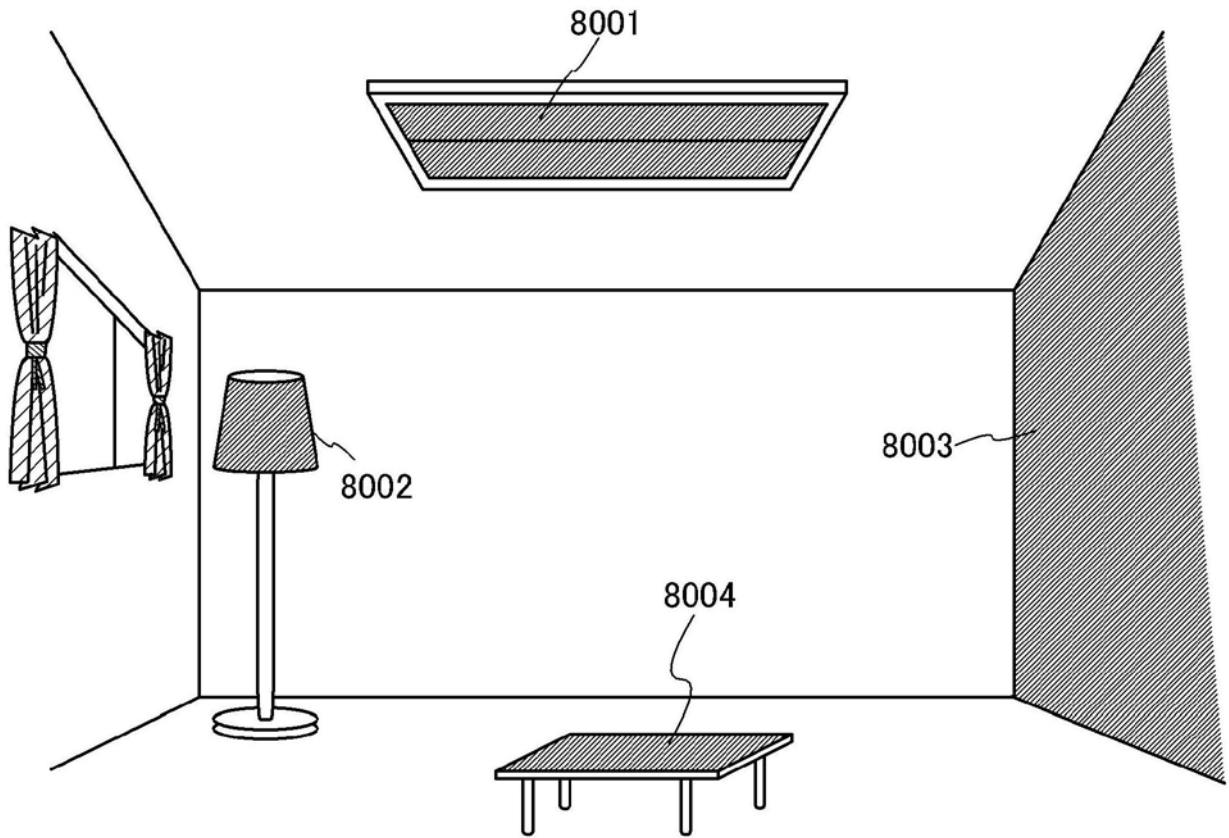


图9

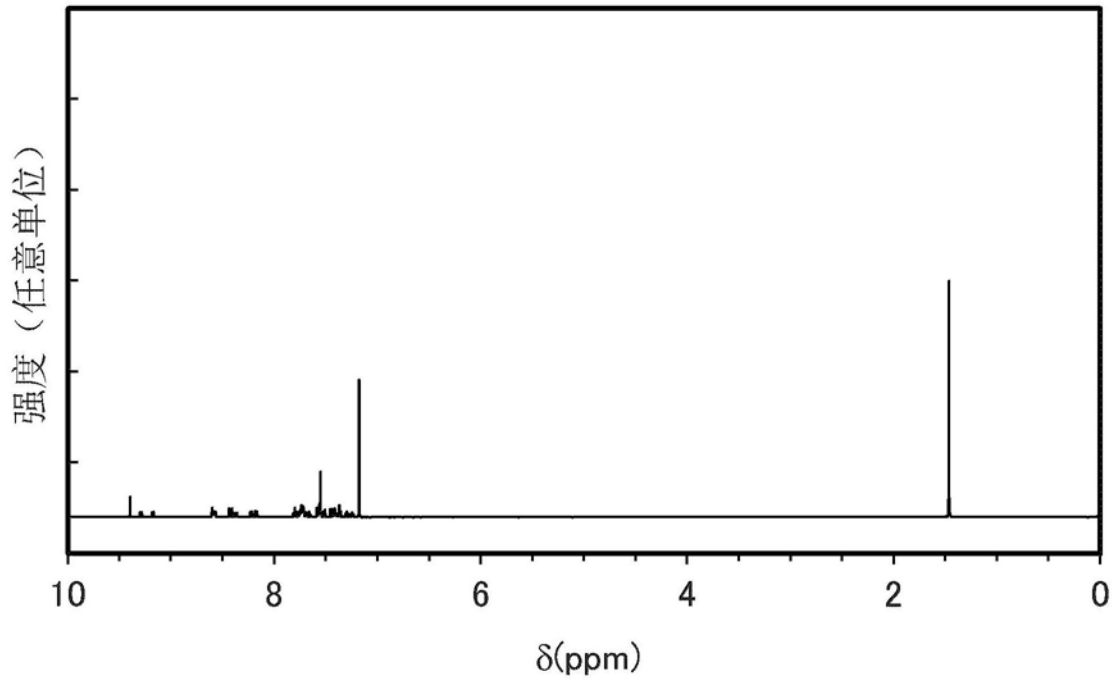


图10A

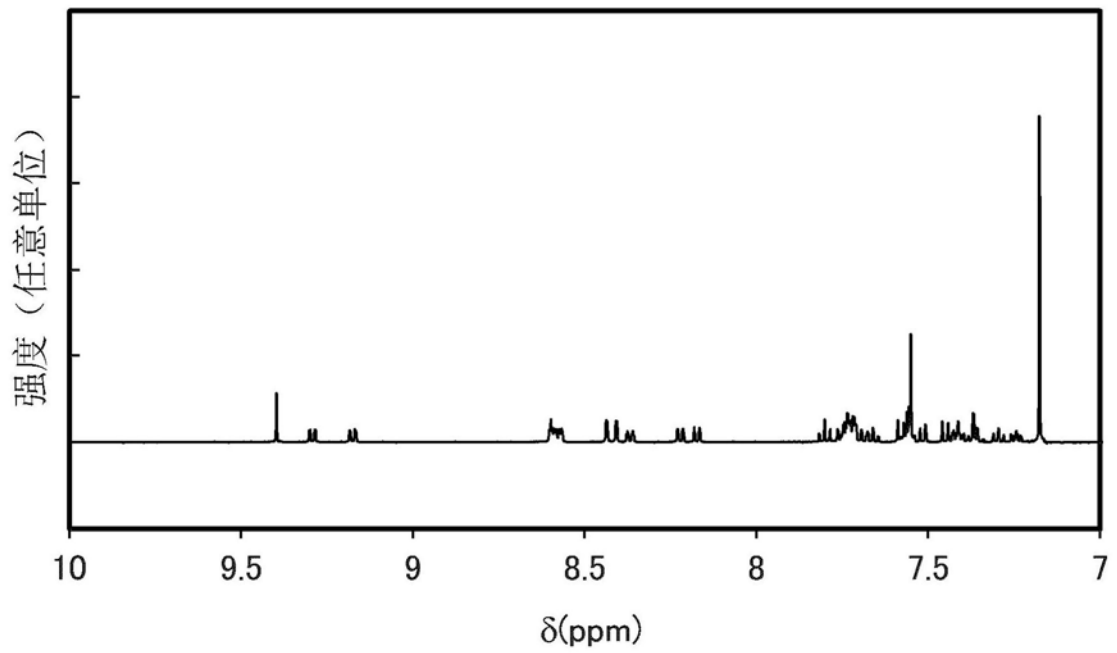


图10B

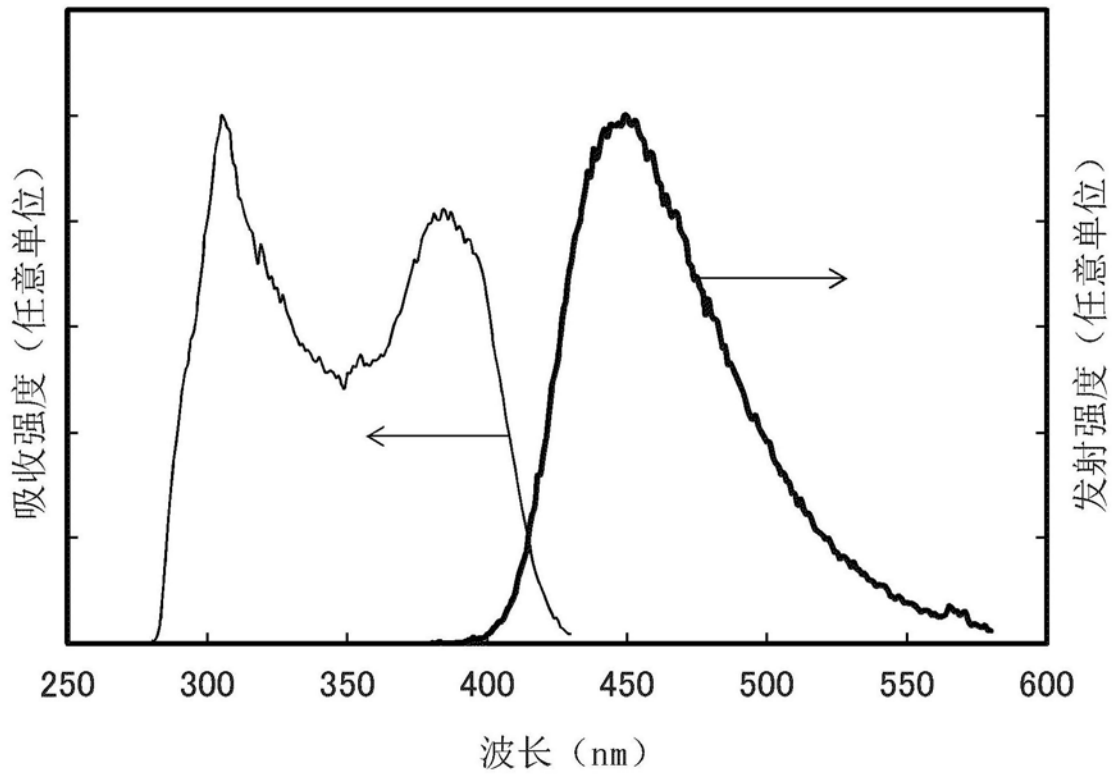


图11

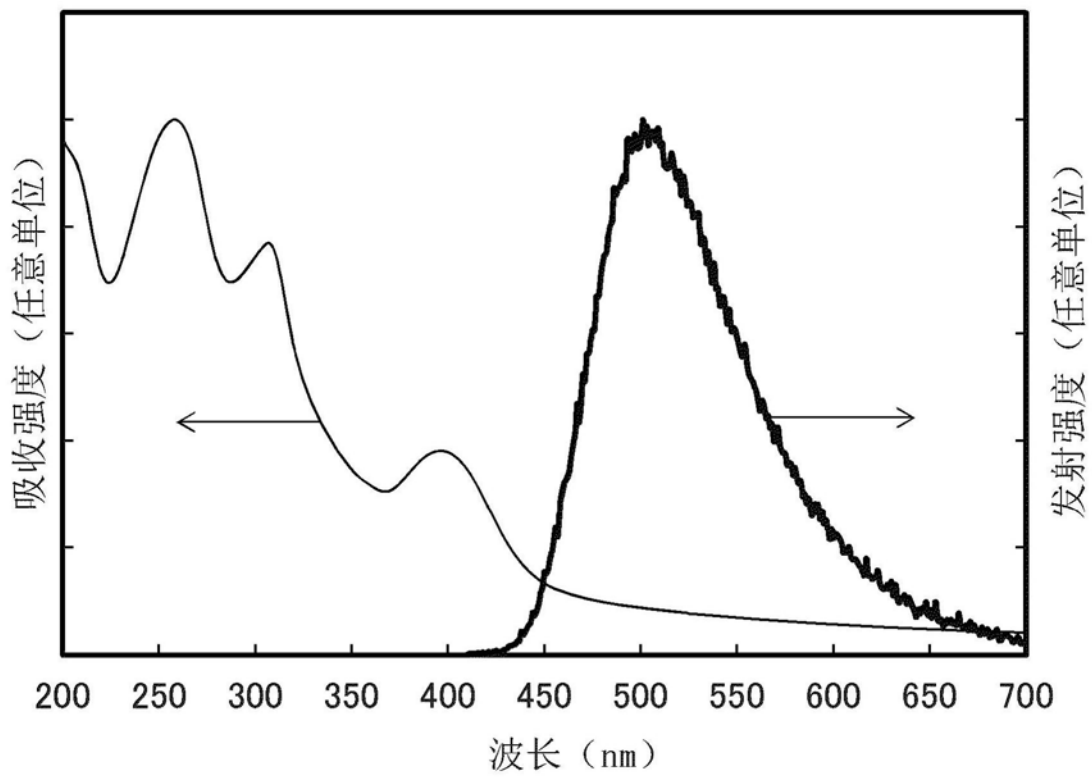


图12

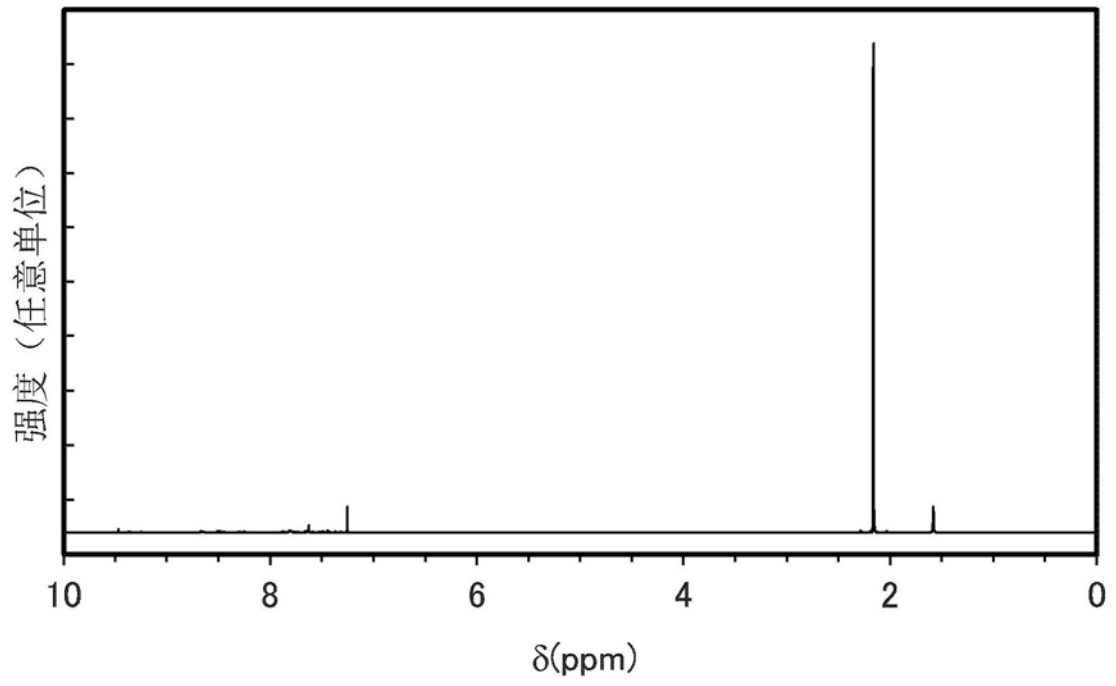


图13A

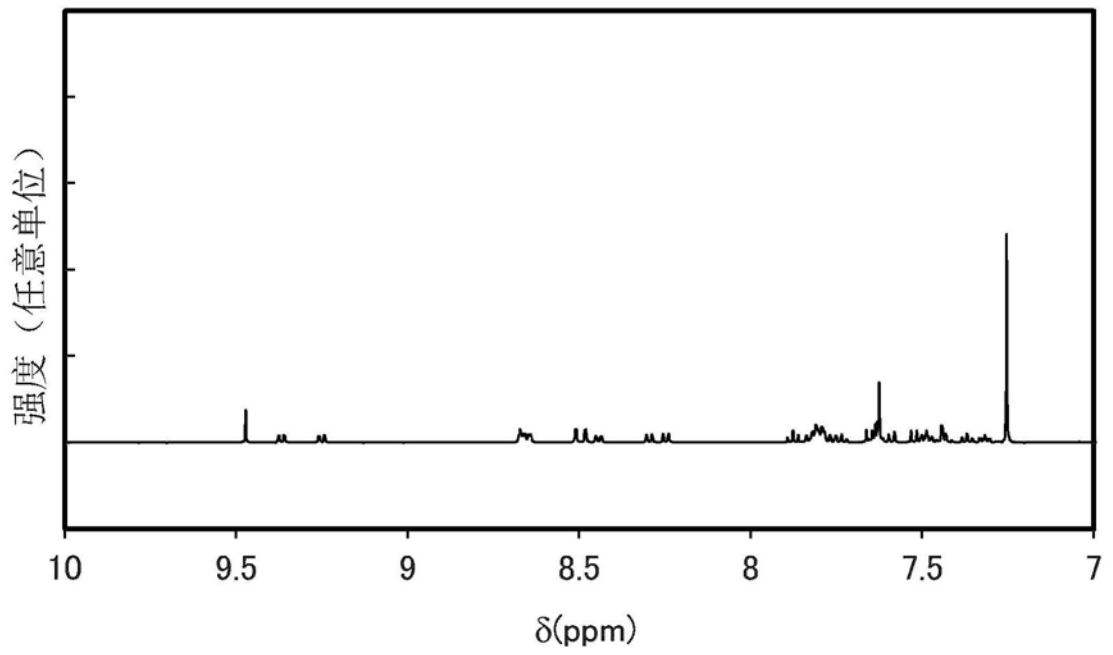


图13B

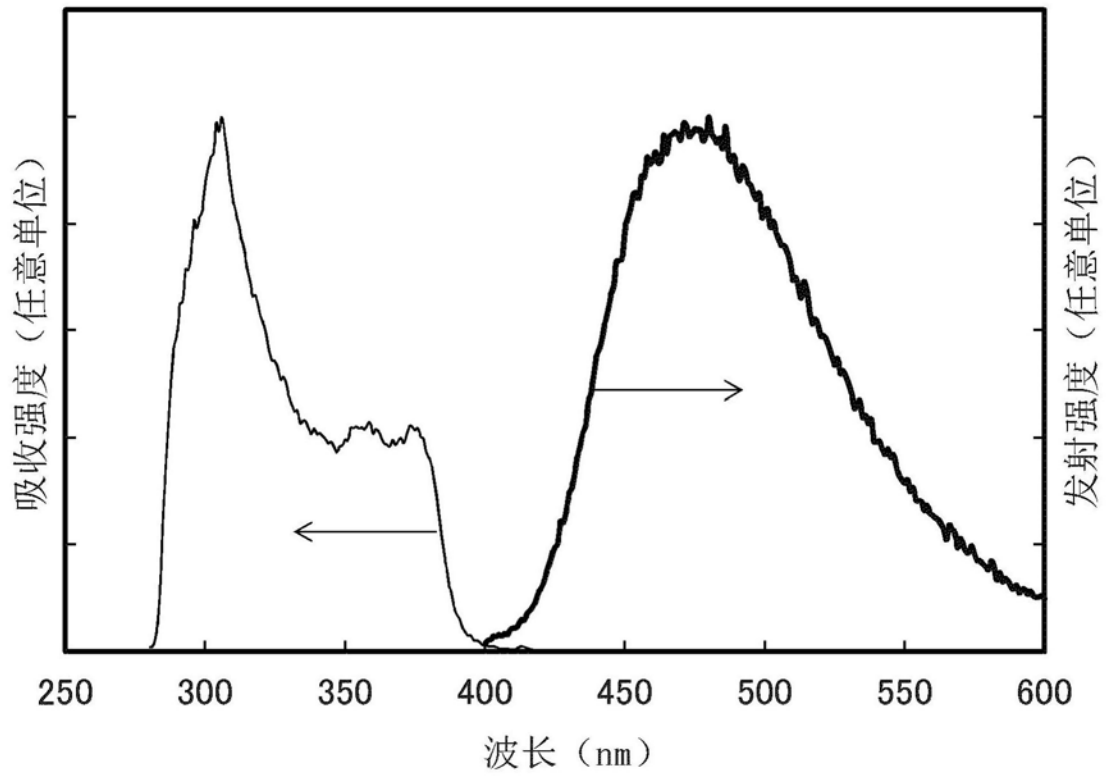


图14

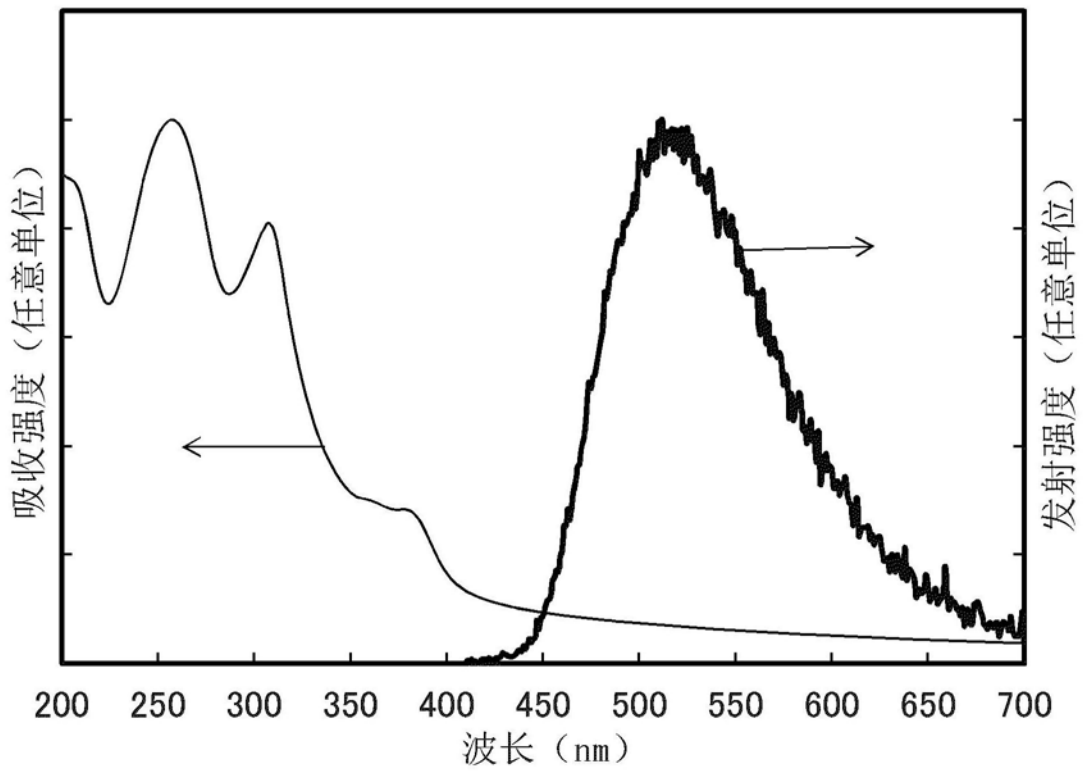


图15

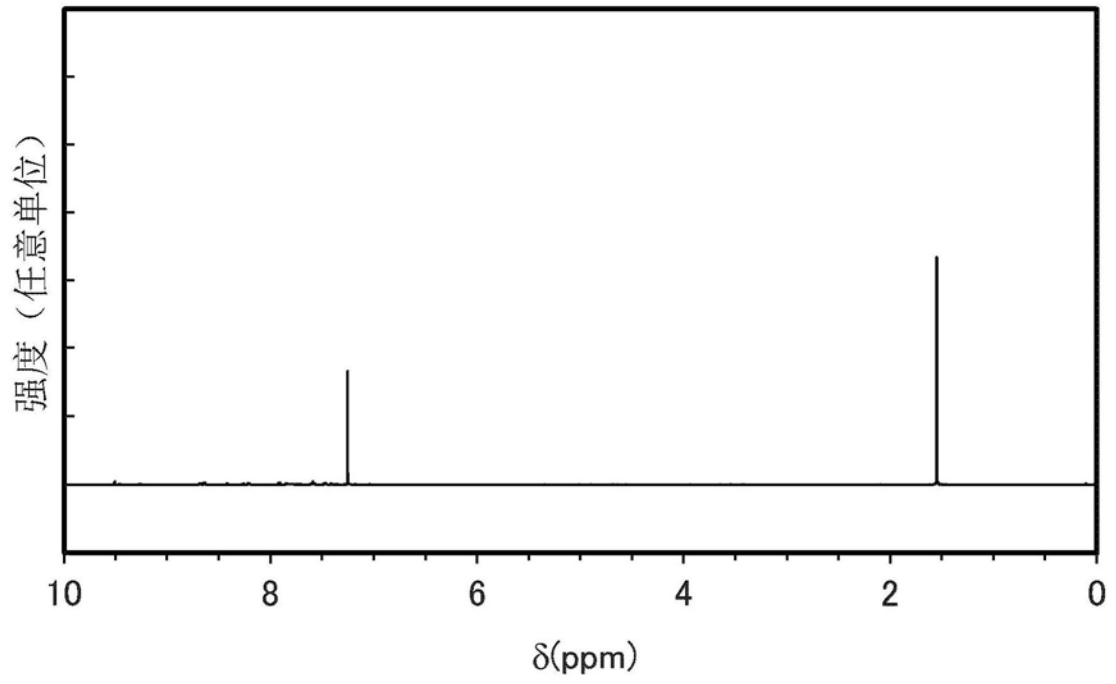


图16A

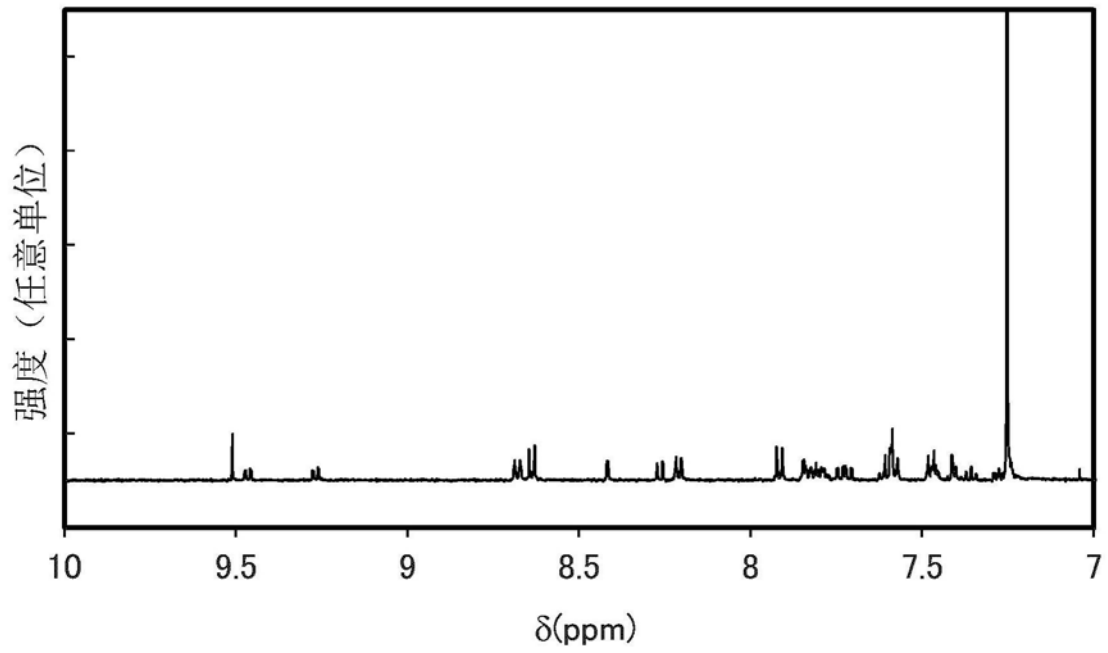


图16B

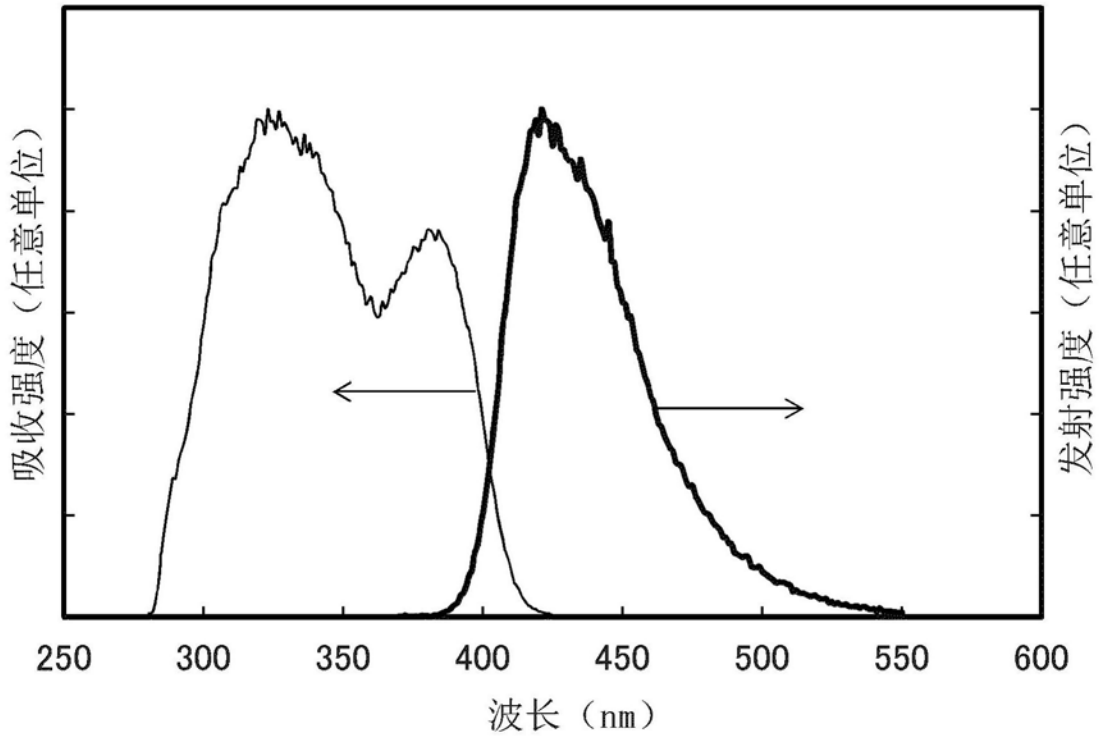


图17

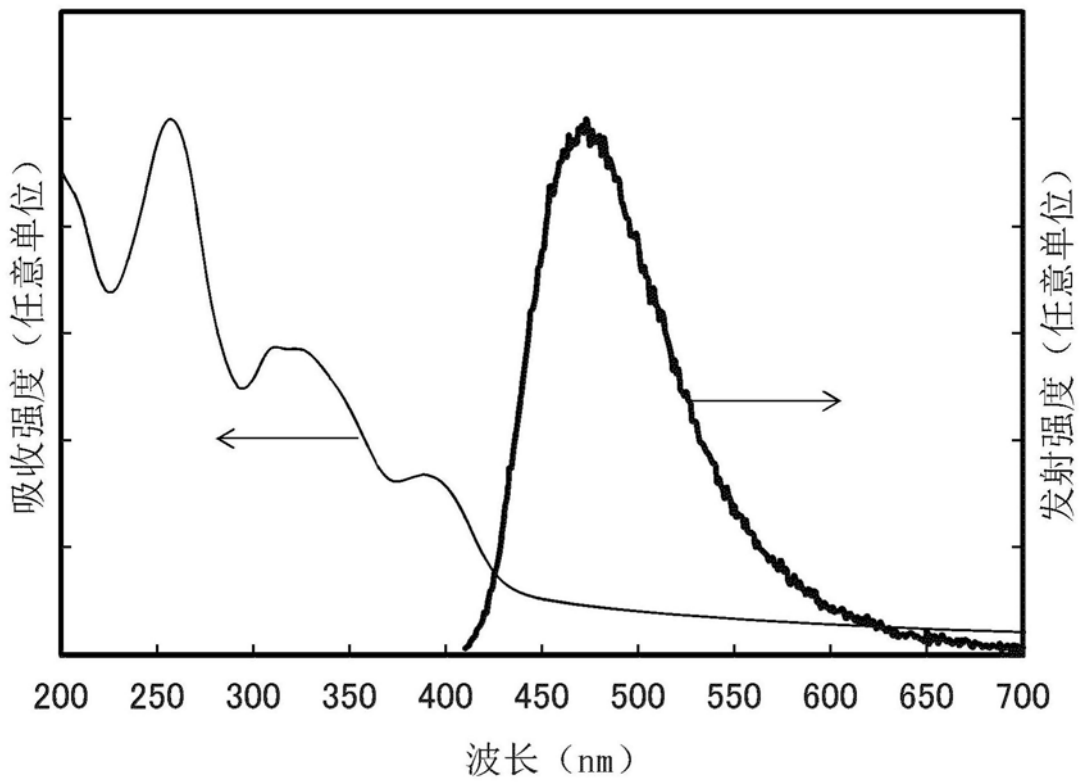


图18

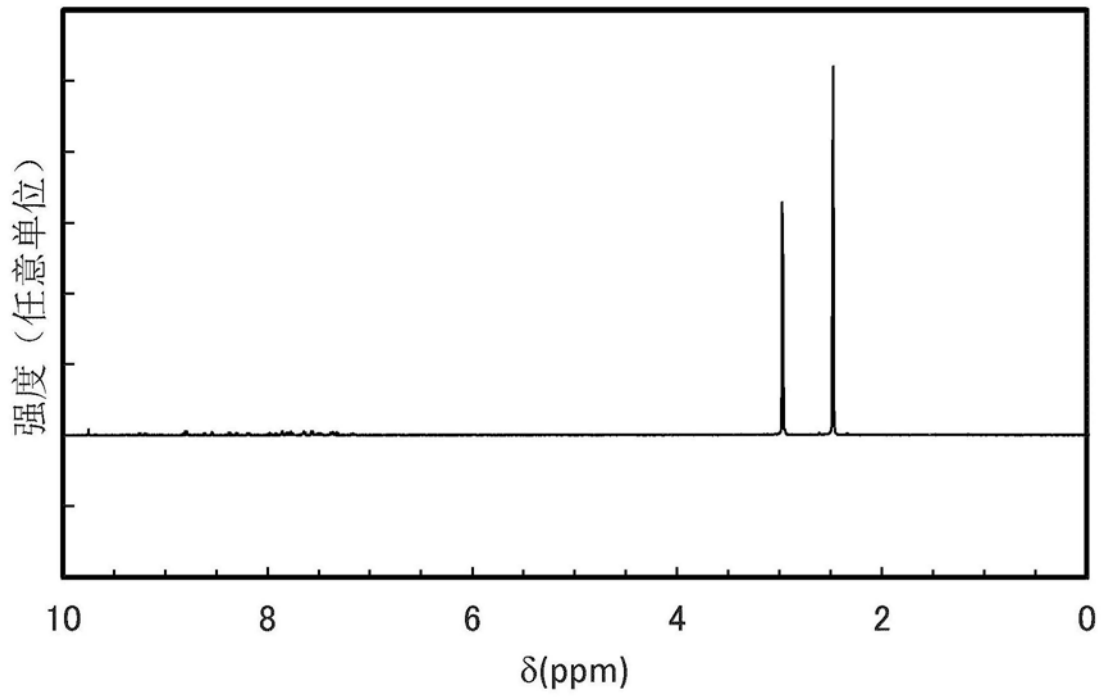


图19A

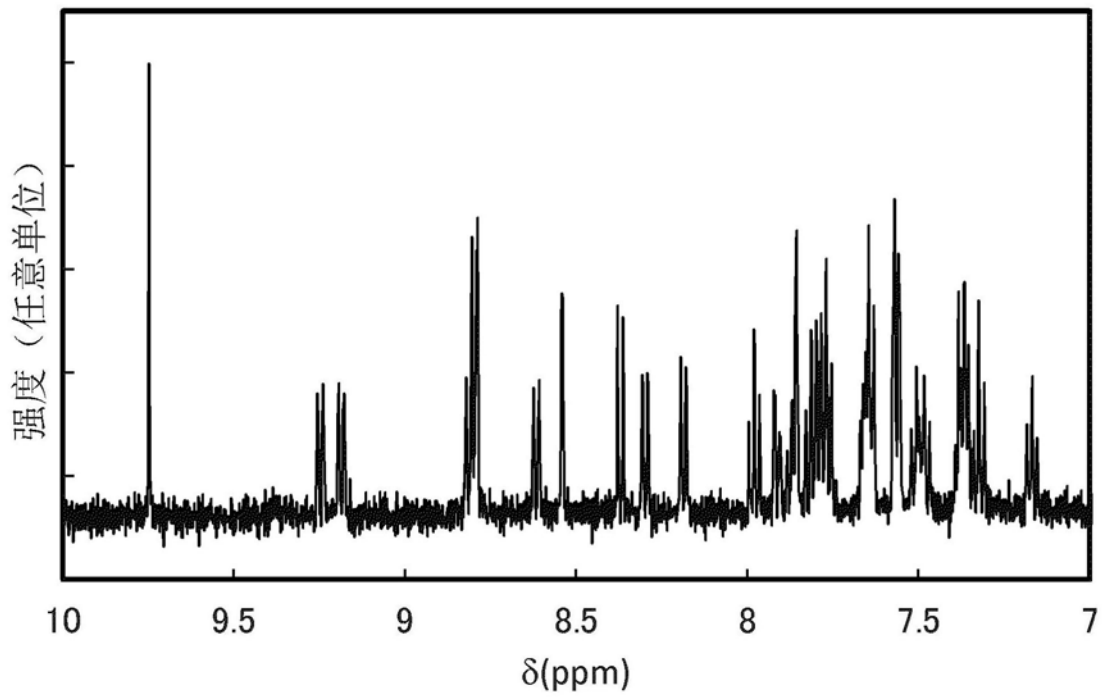


图19B

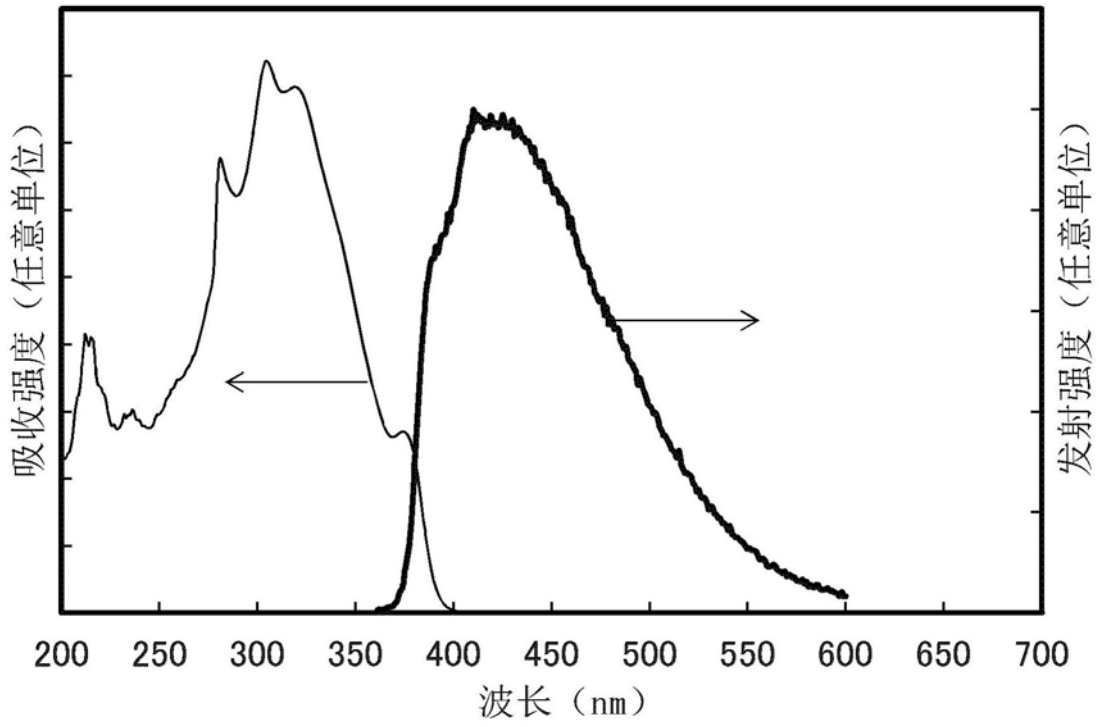


图20

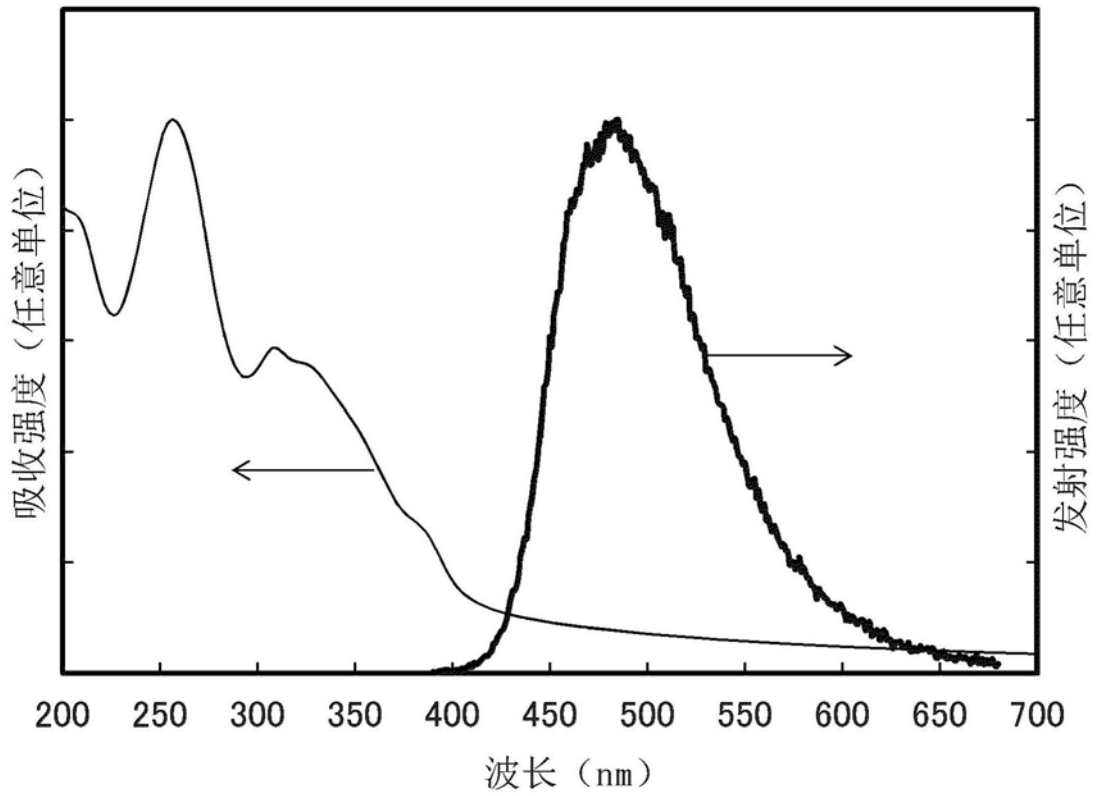


图21

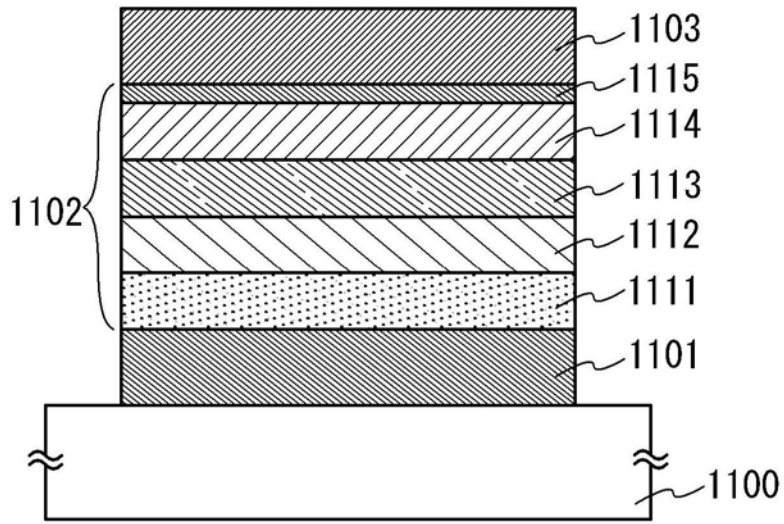


图22

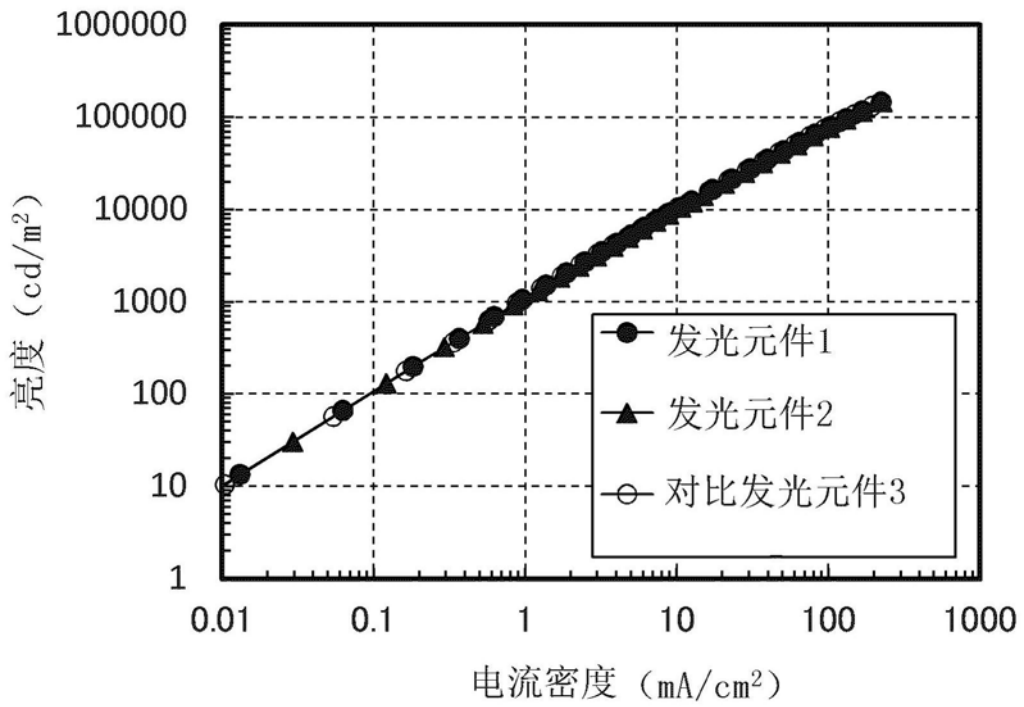


图23

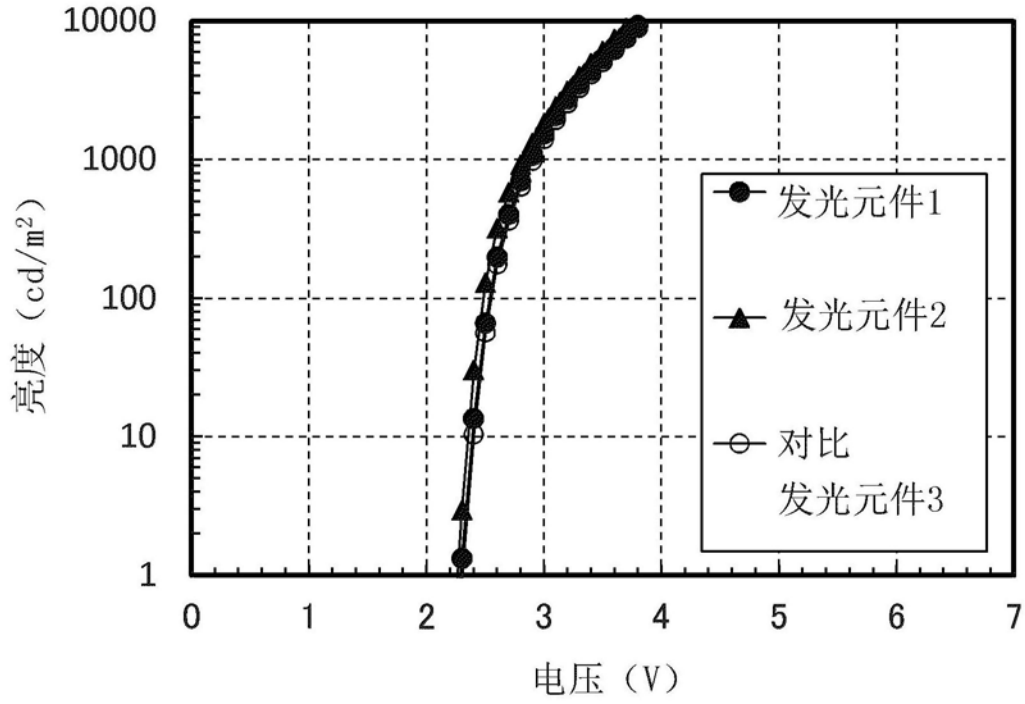


图24

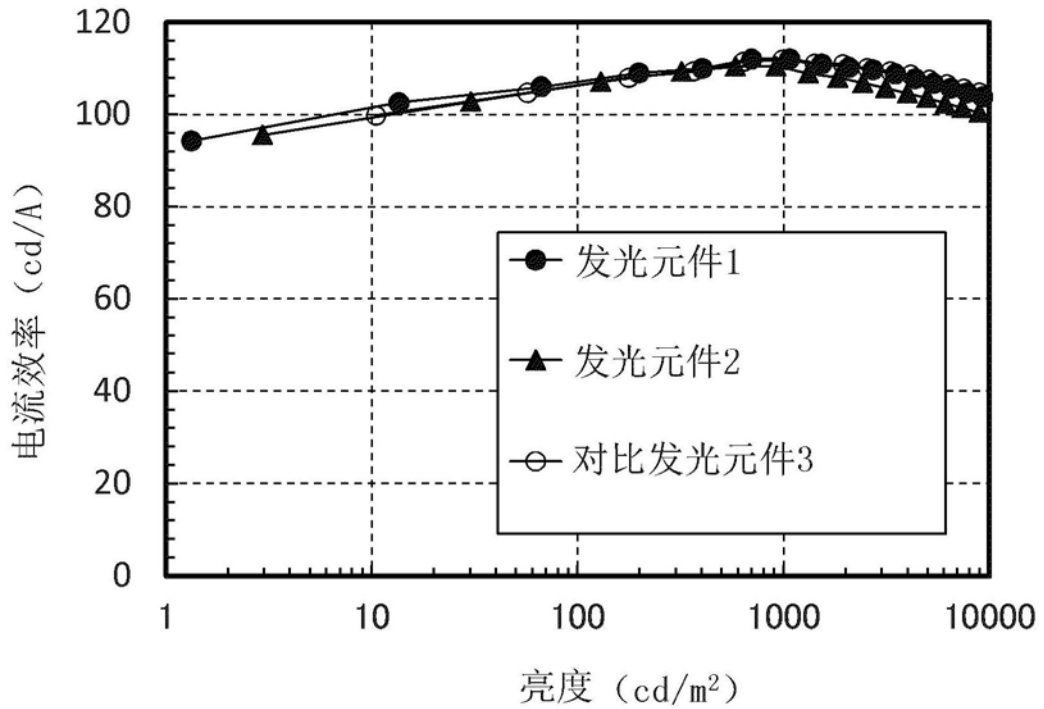


图25

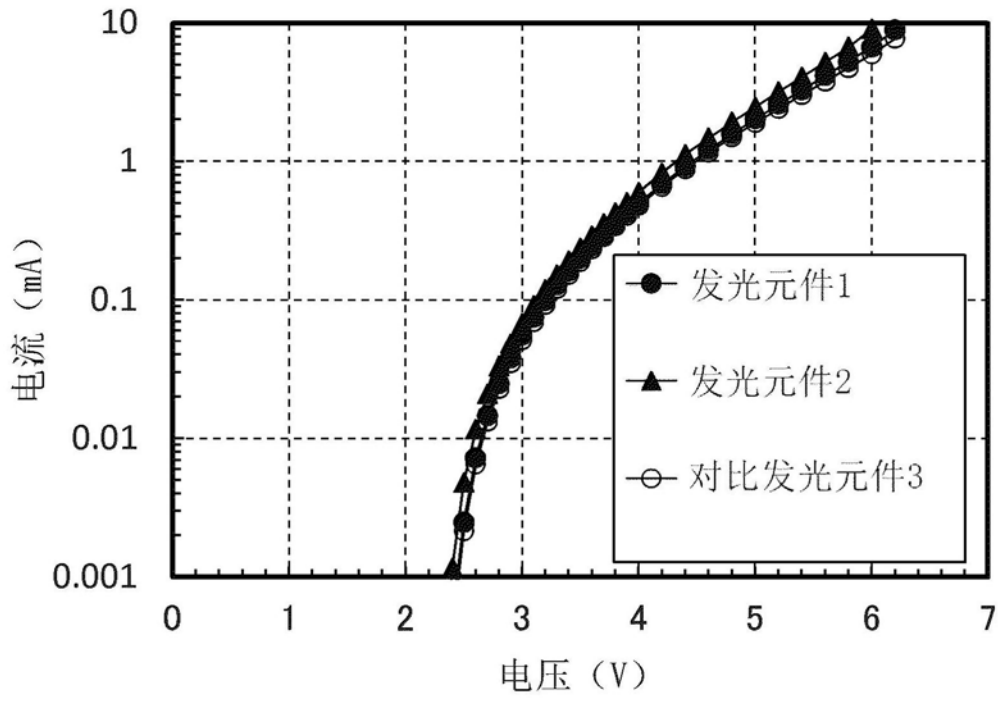


图26

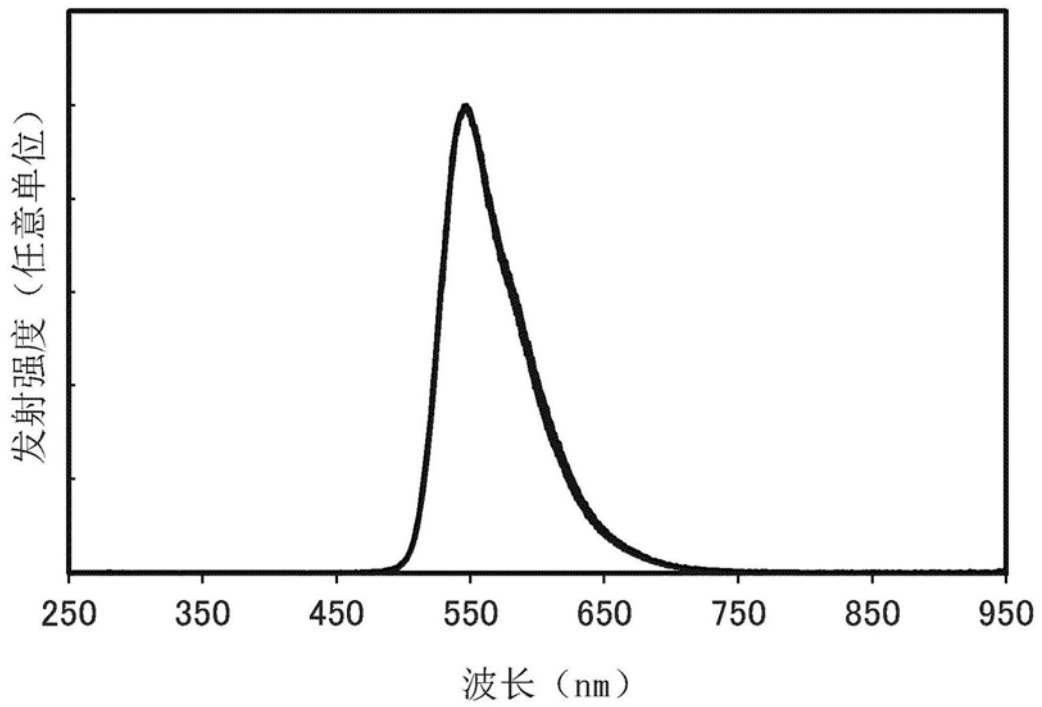


图27

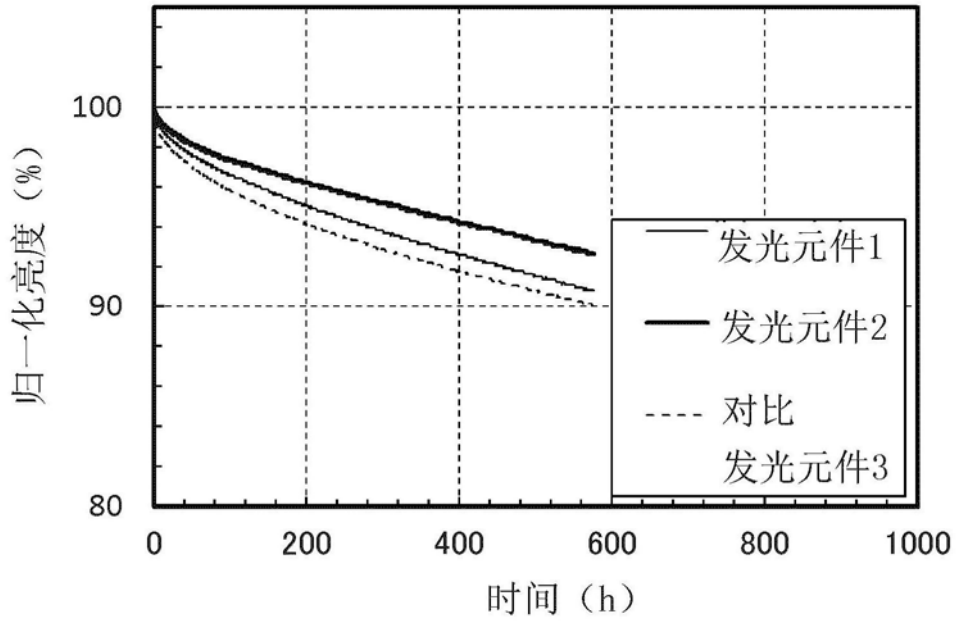


图28A

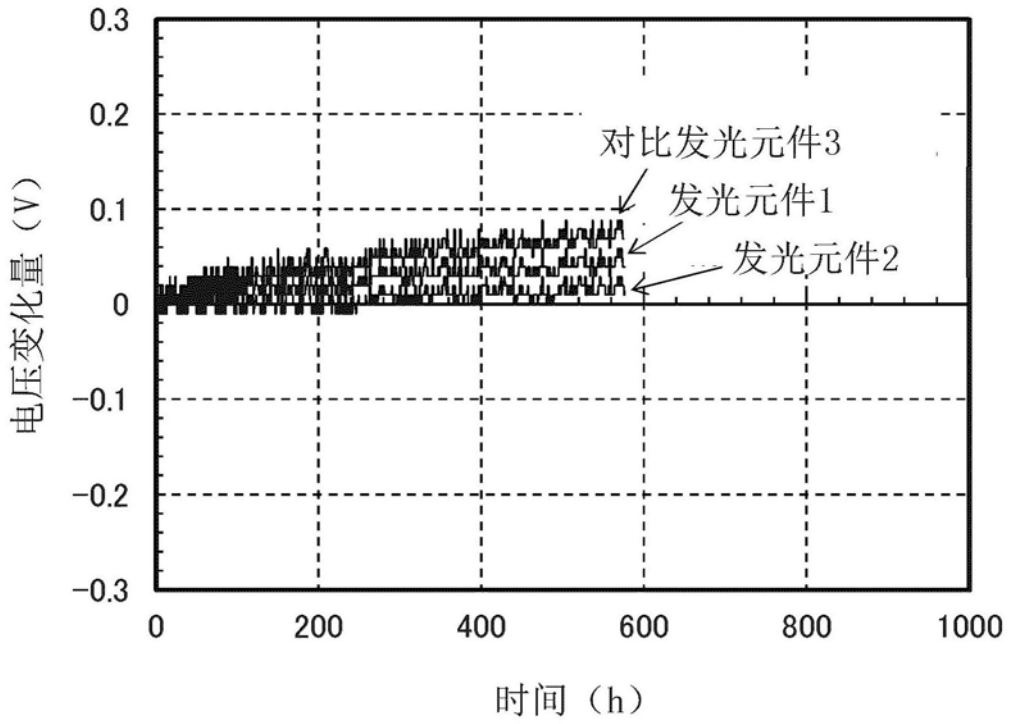


图28B

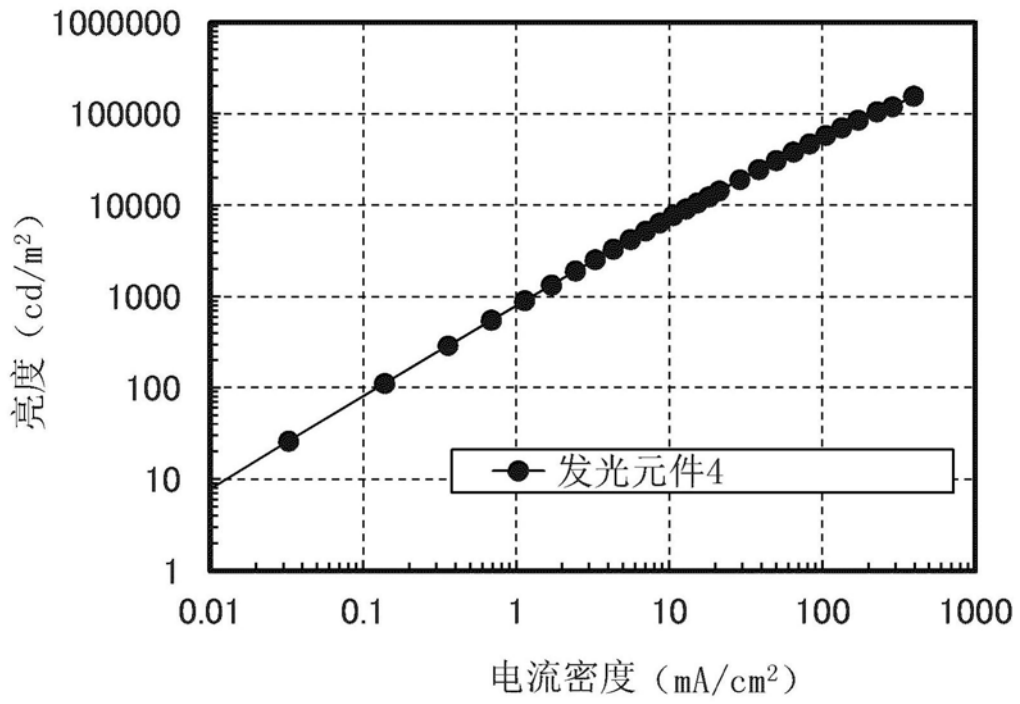


图29

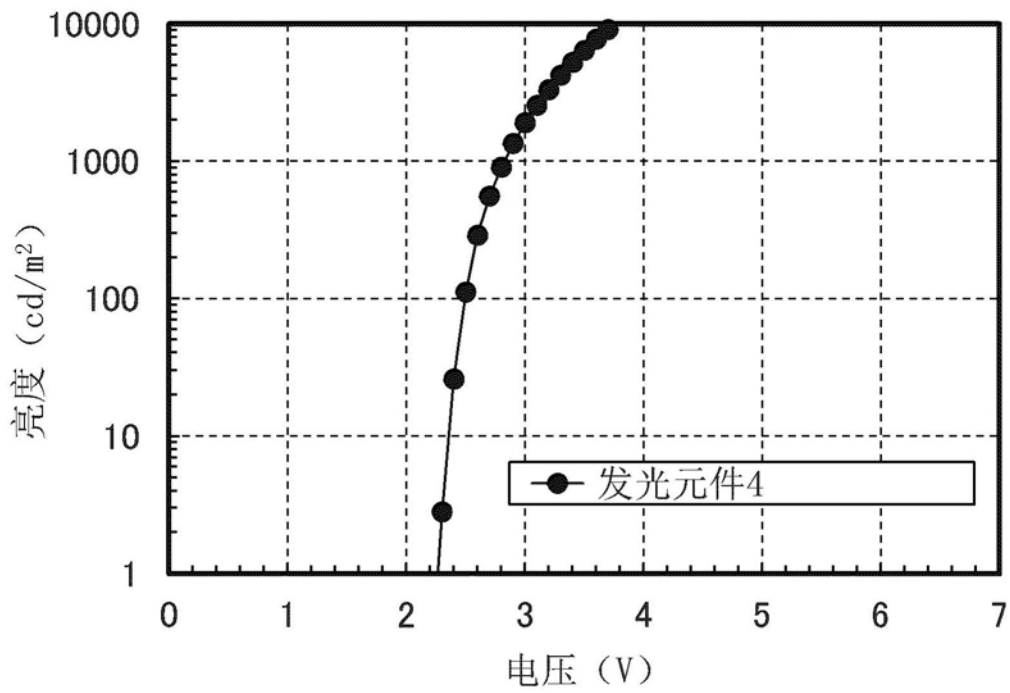


图30

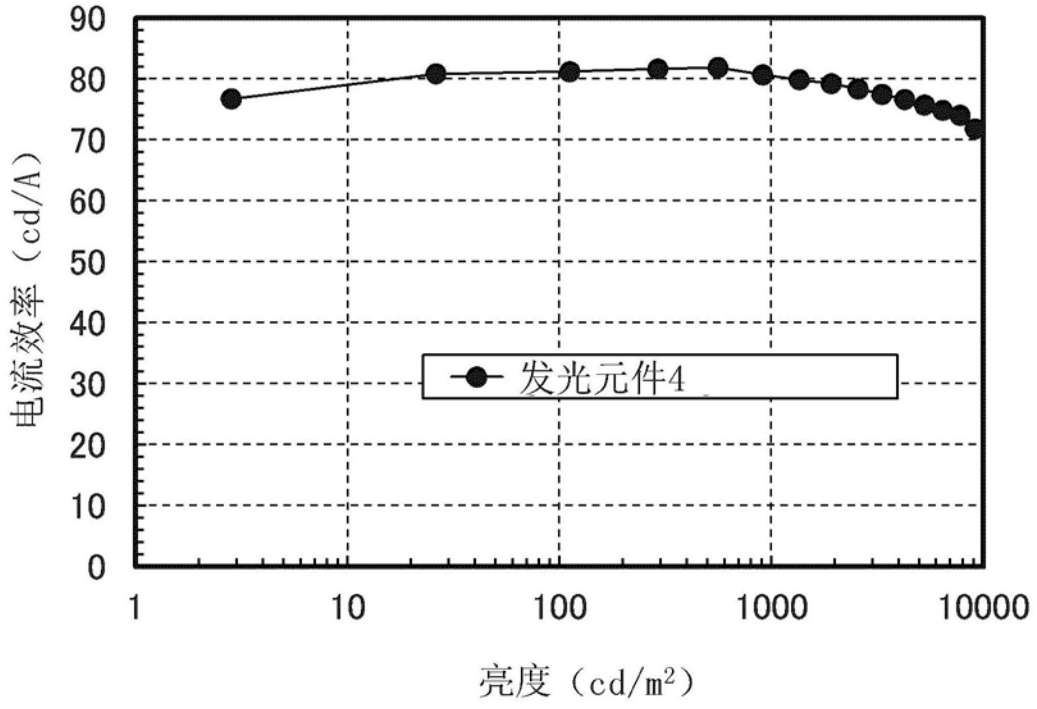


图31

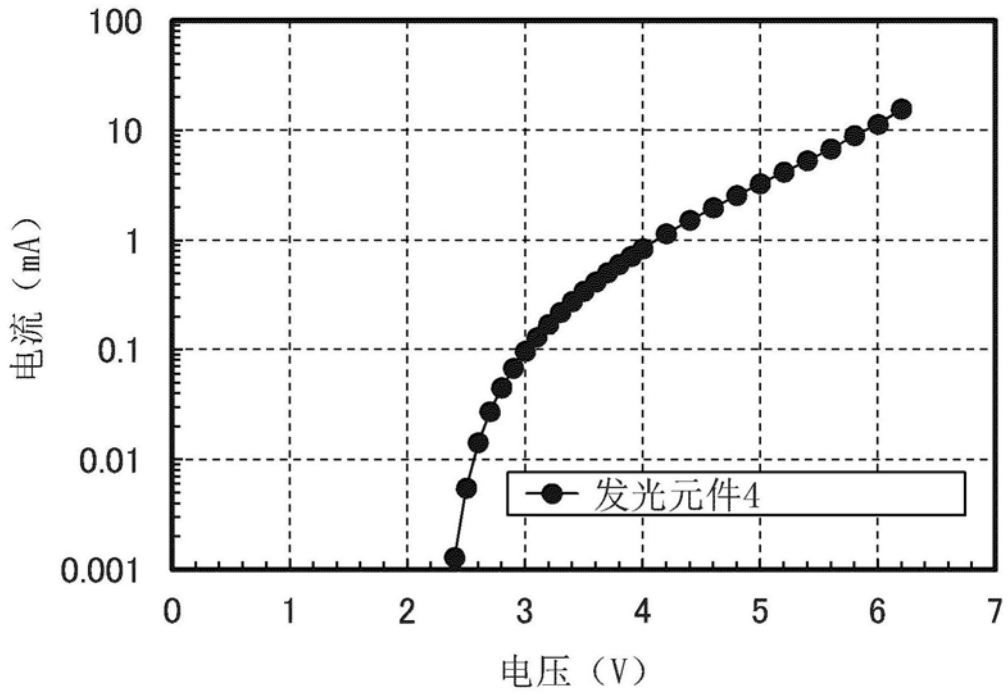


图32

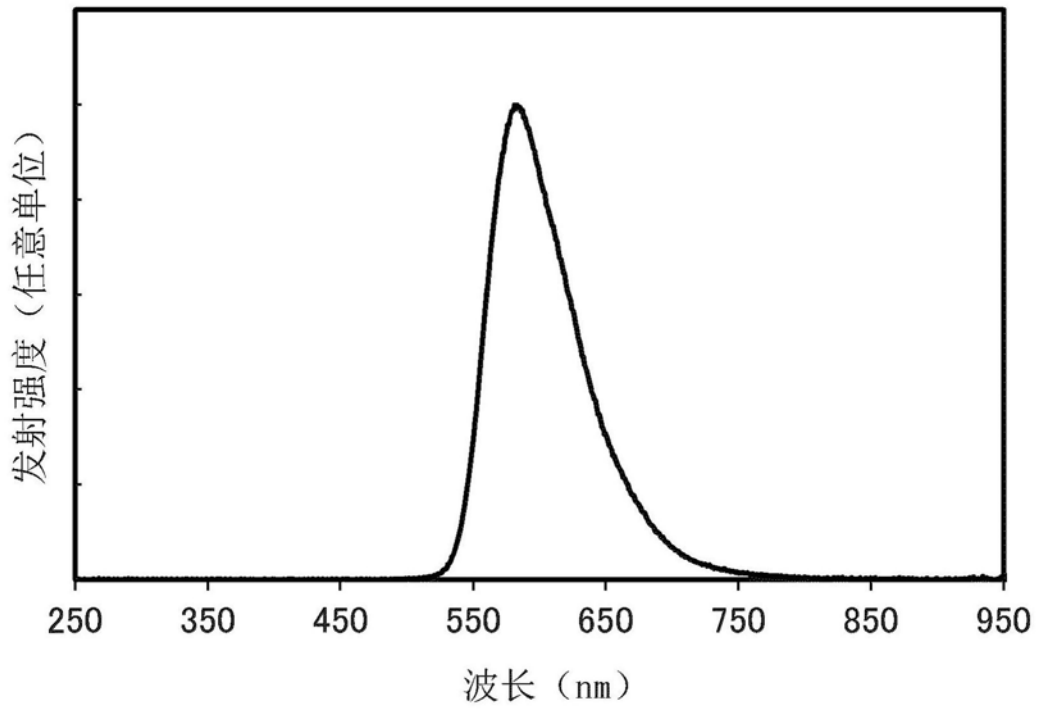


图33

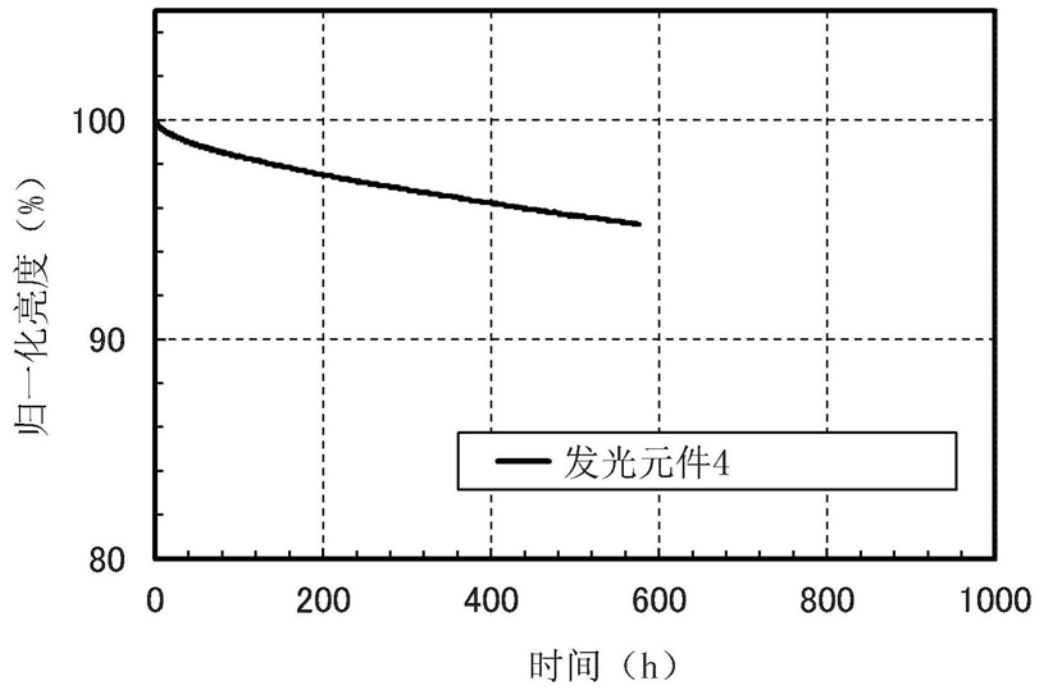


图34A

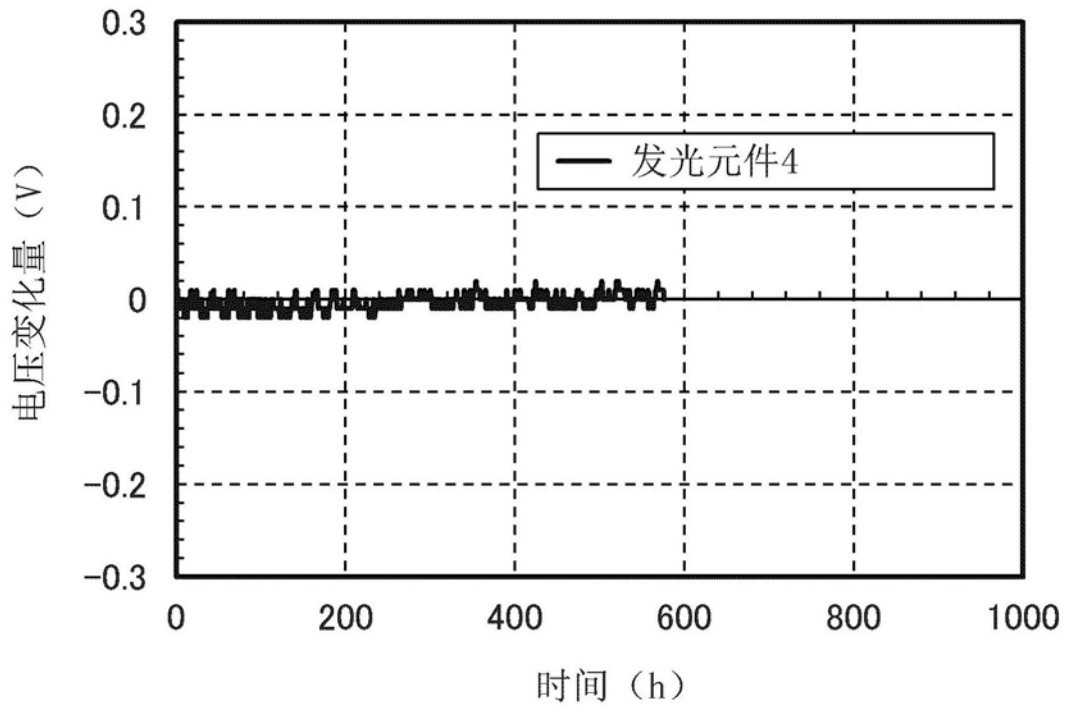


图34B

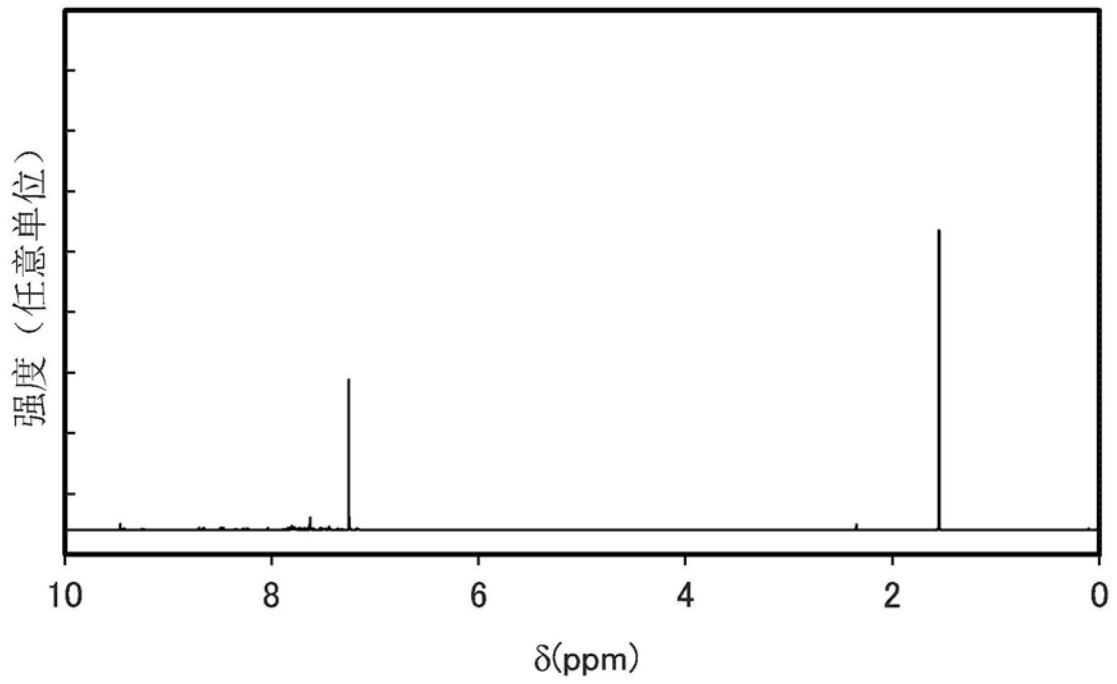


图35A

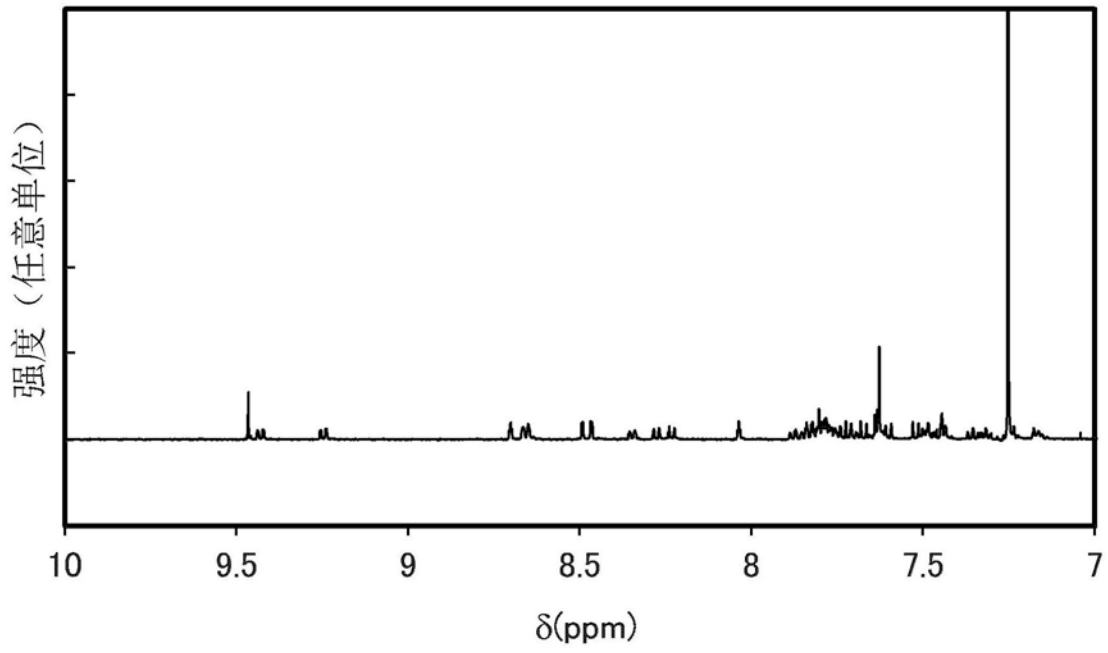


图35B

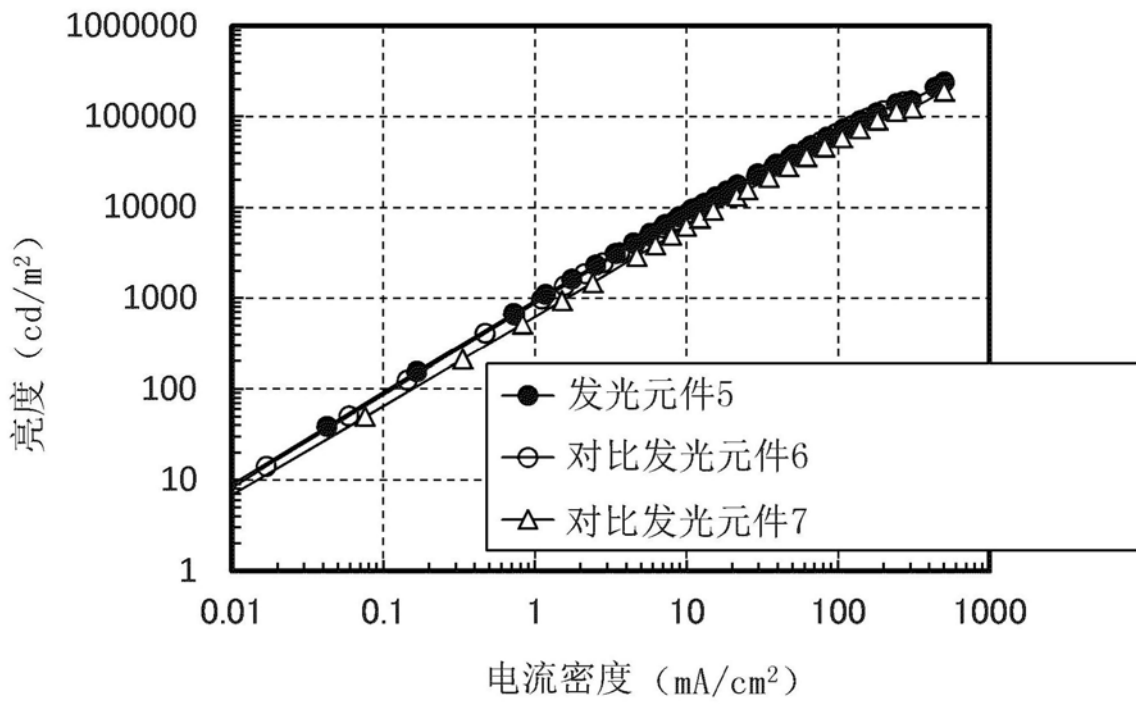


图36

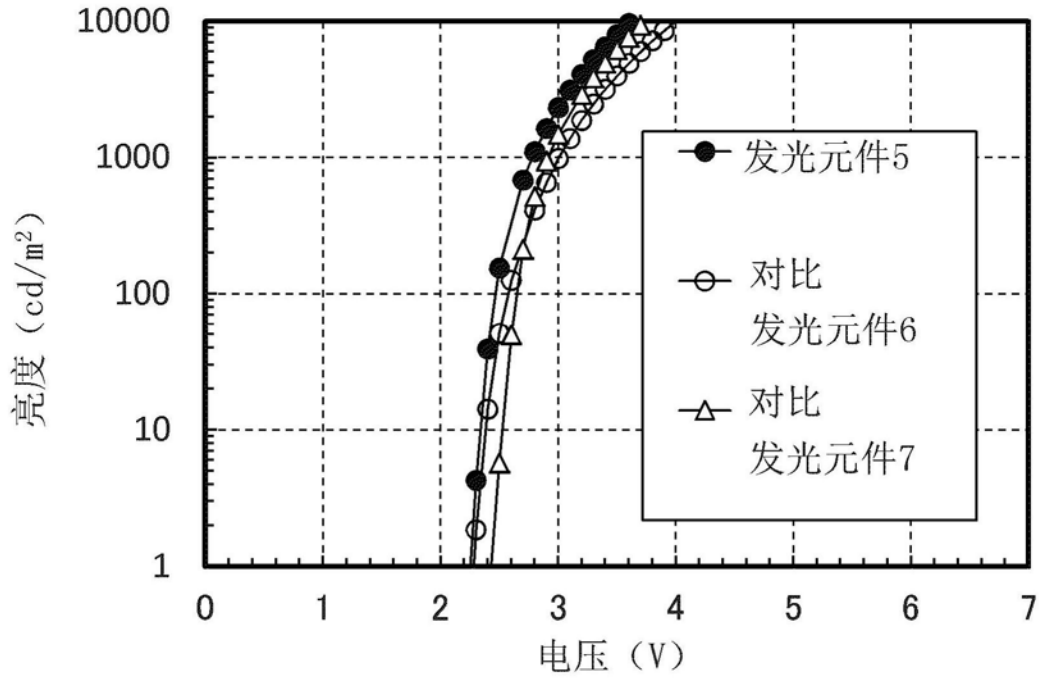


图37

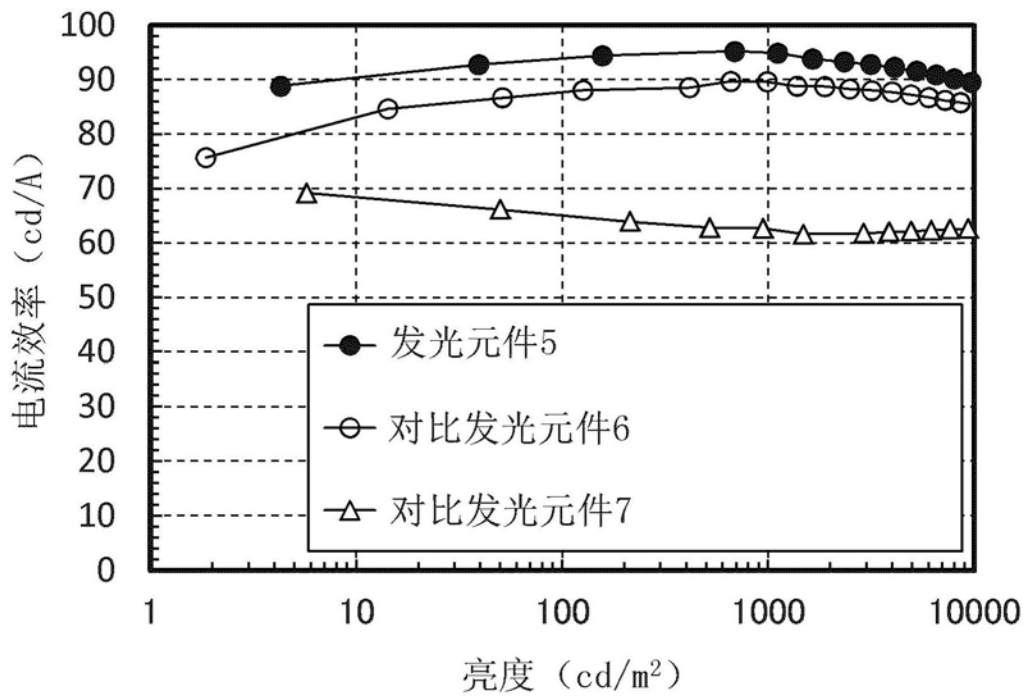


图38

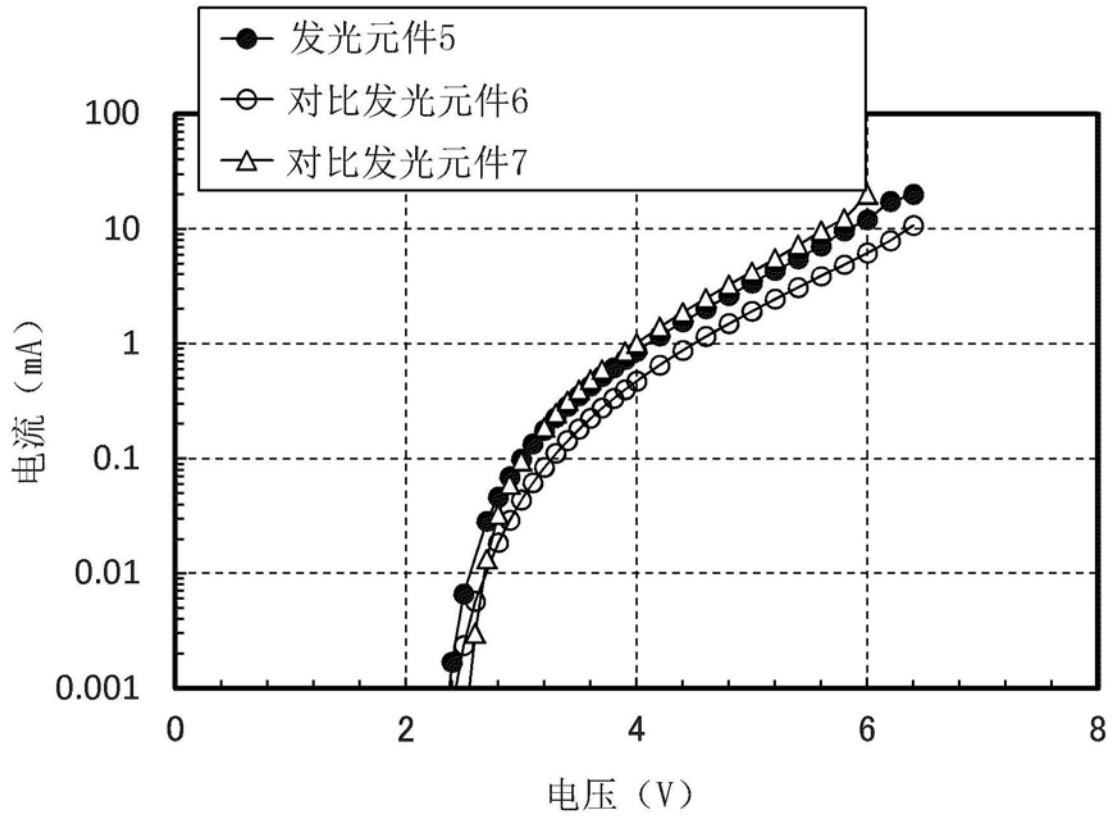


图39

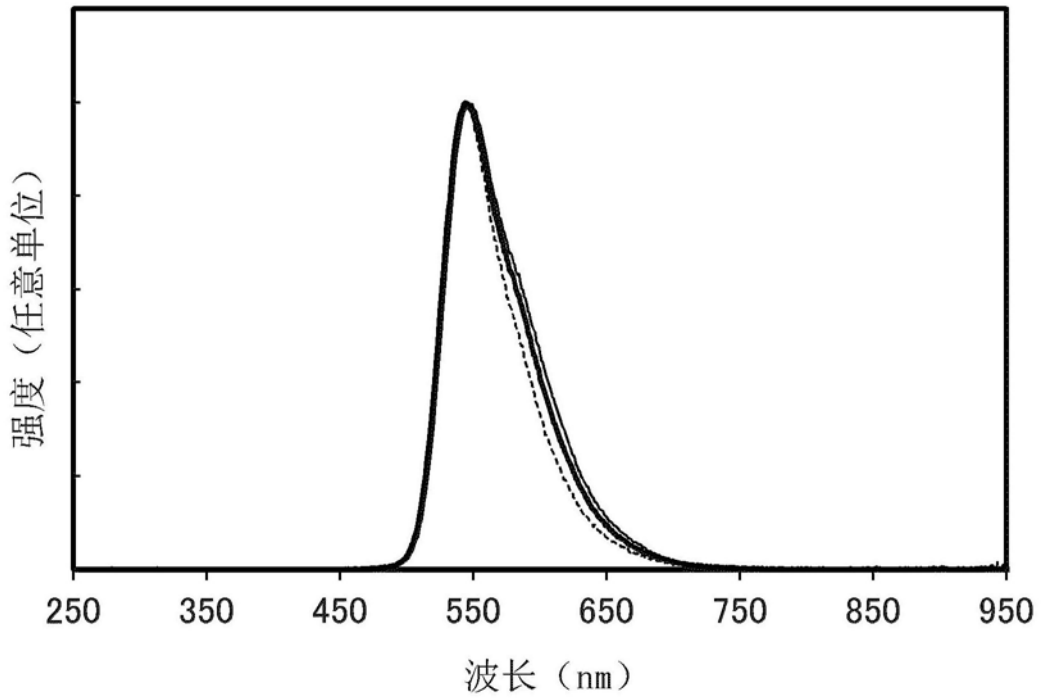


图40

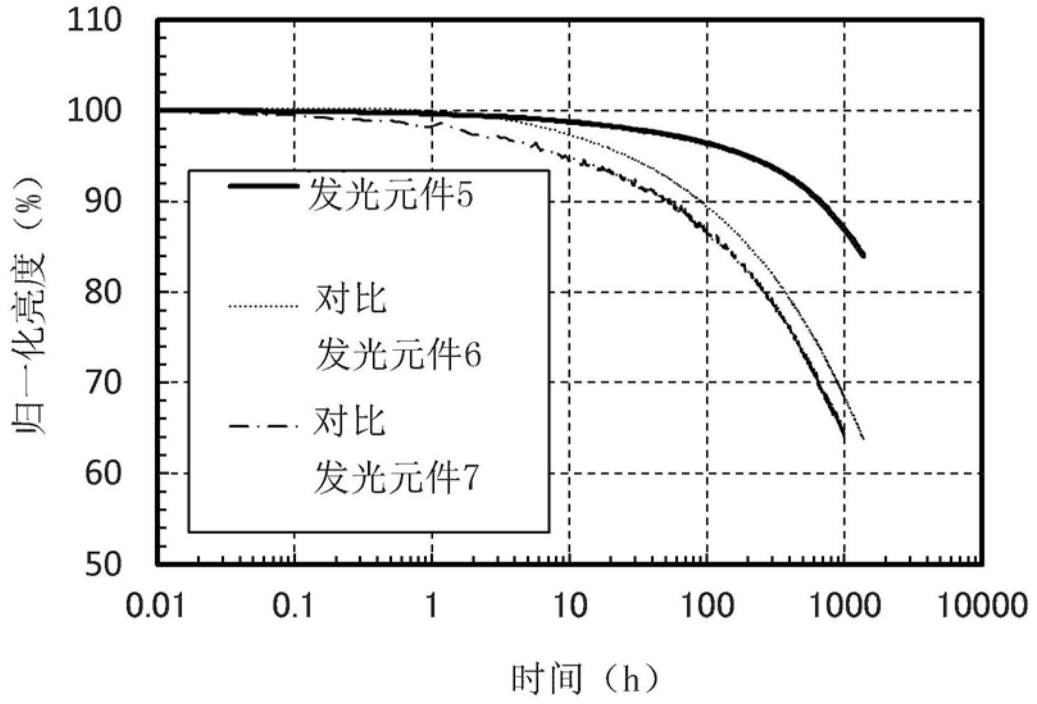


图41A

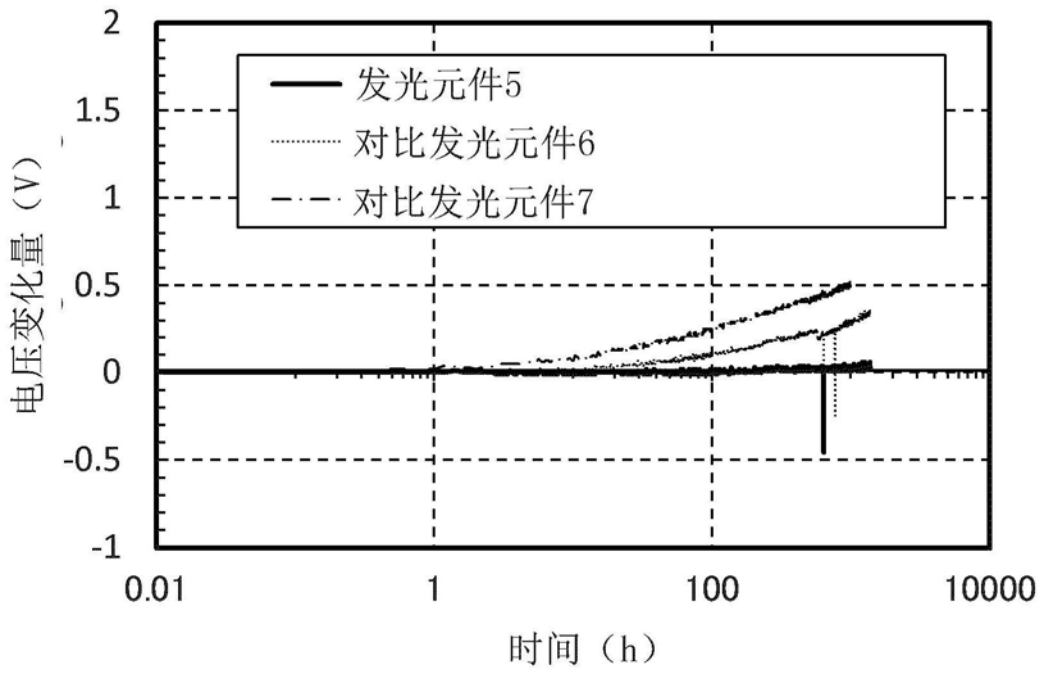


图41B

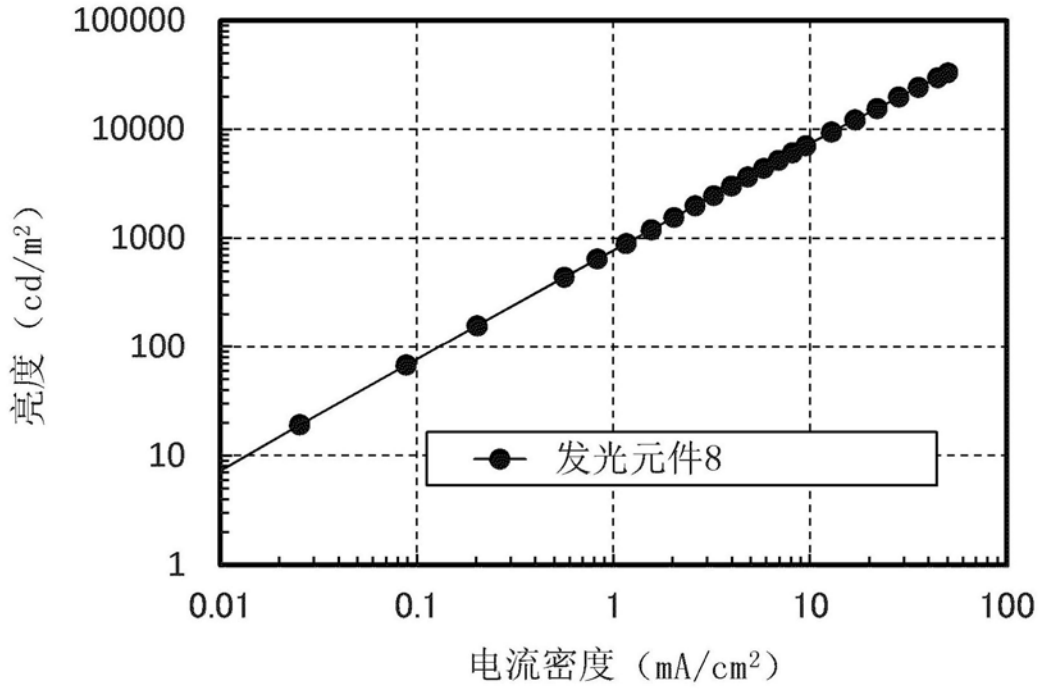


图42

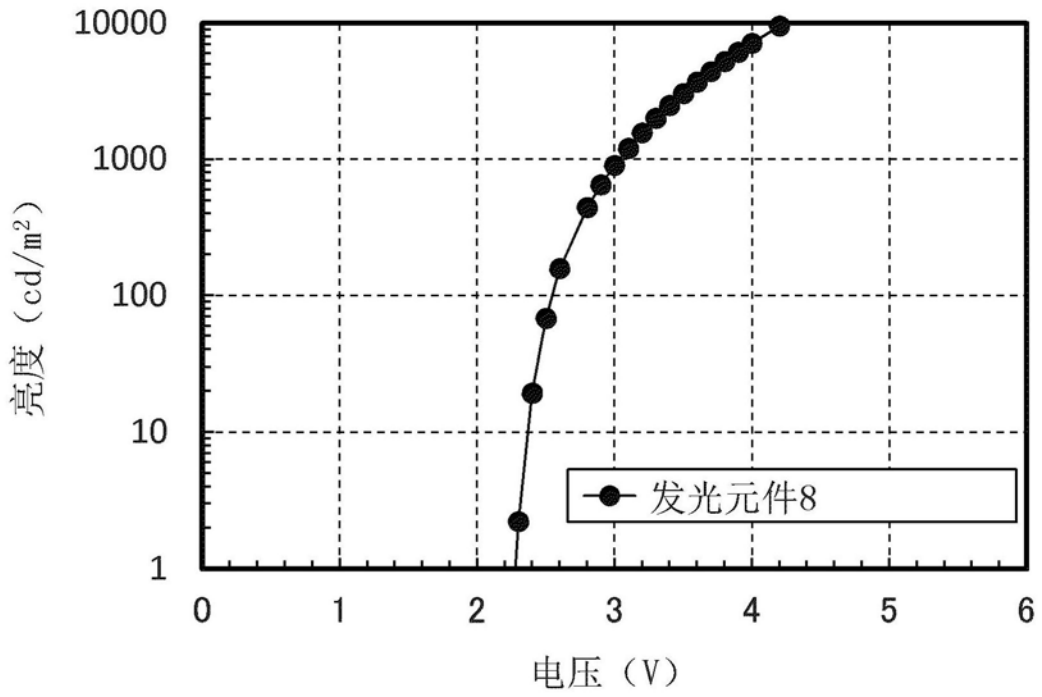


图43

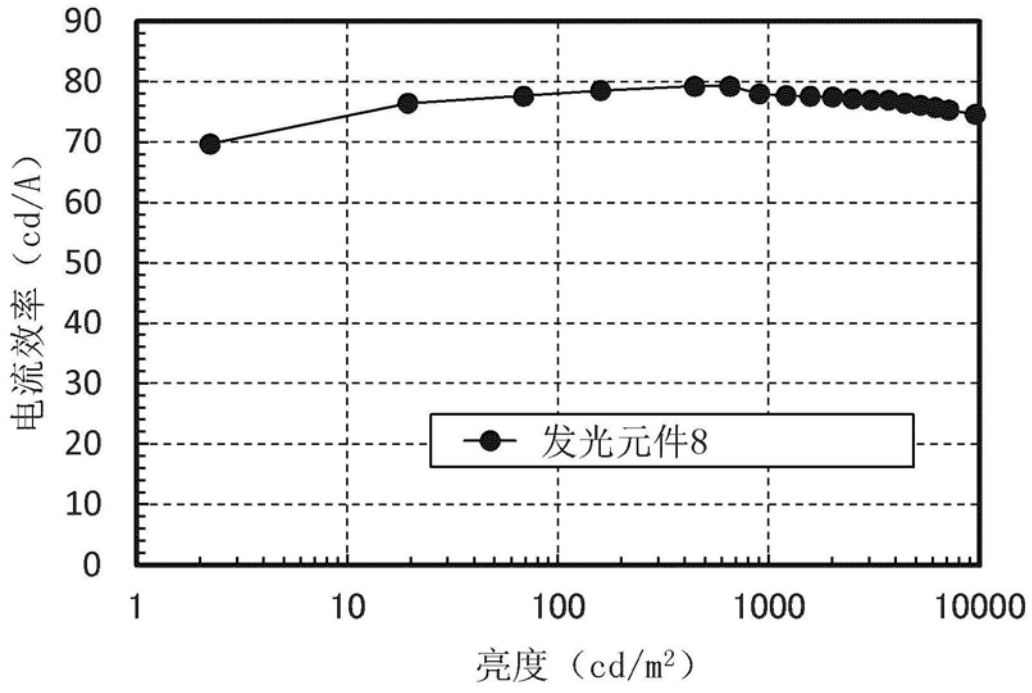


图44

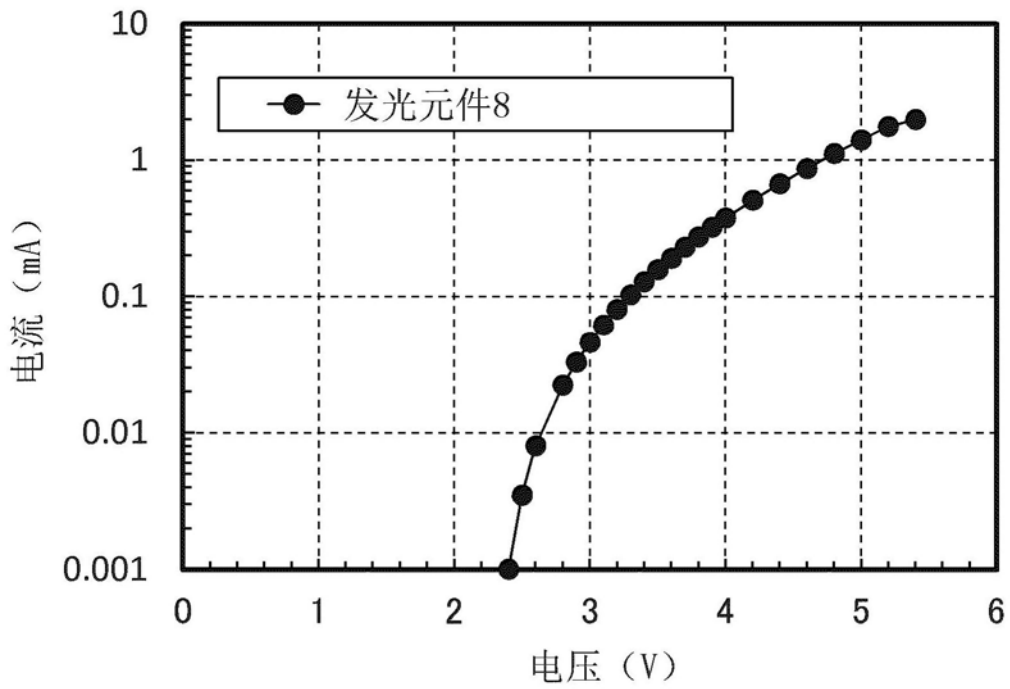


图45

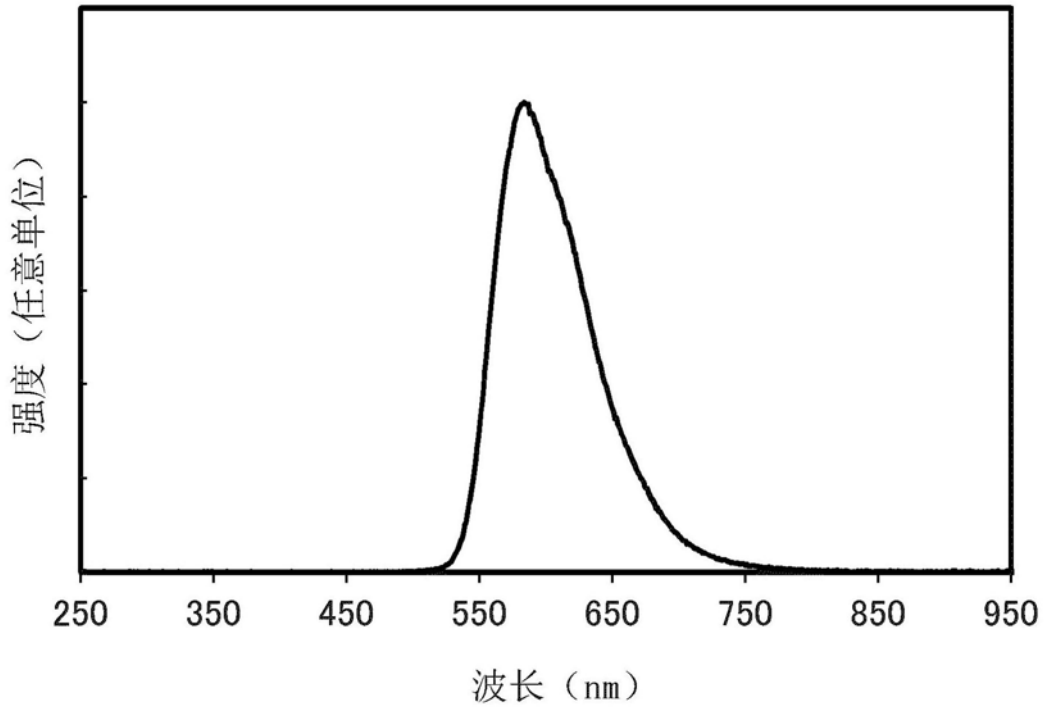


图46

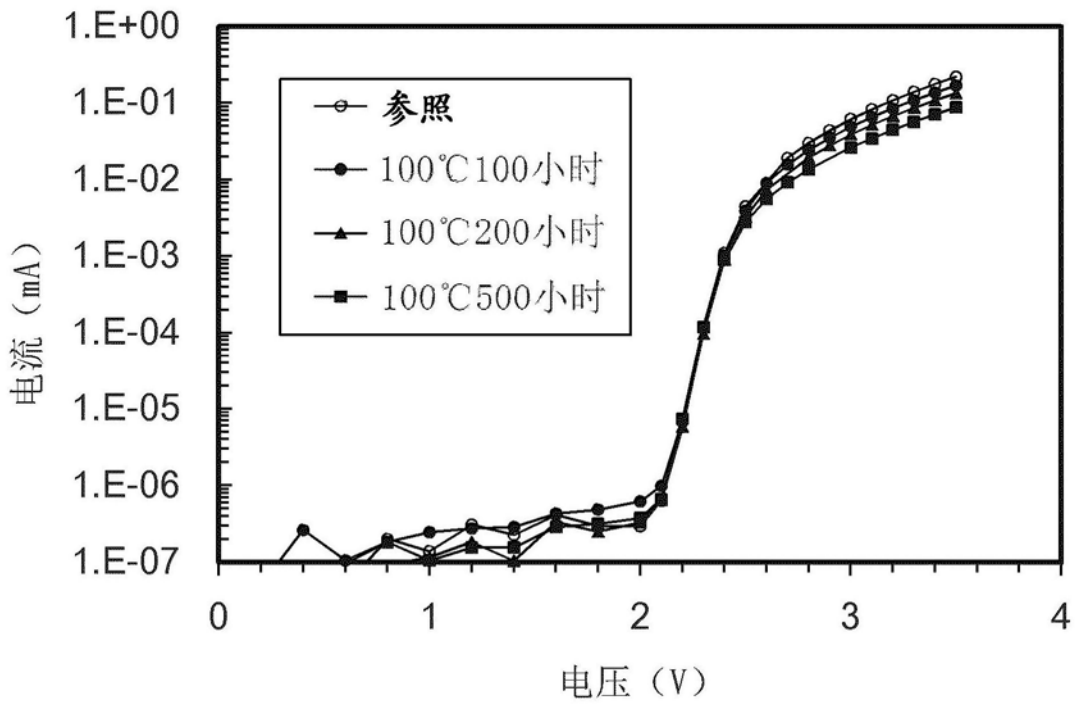


图47

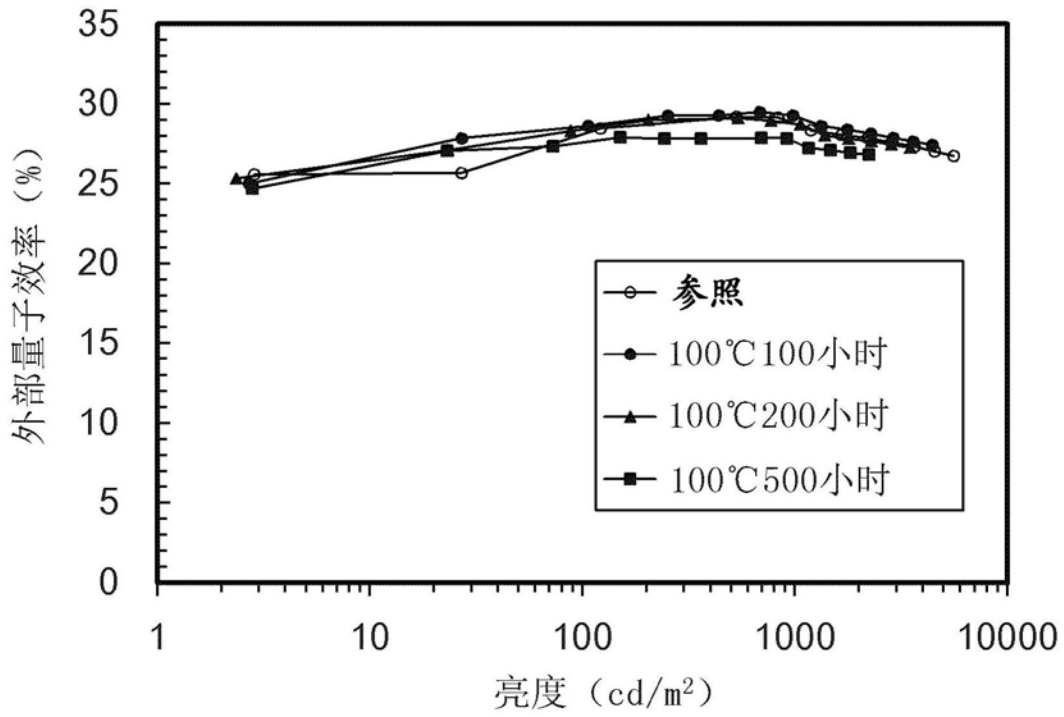


图48

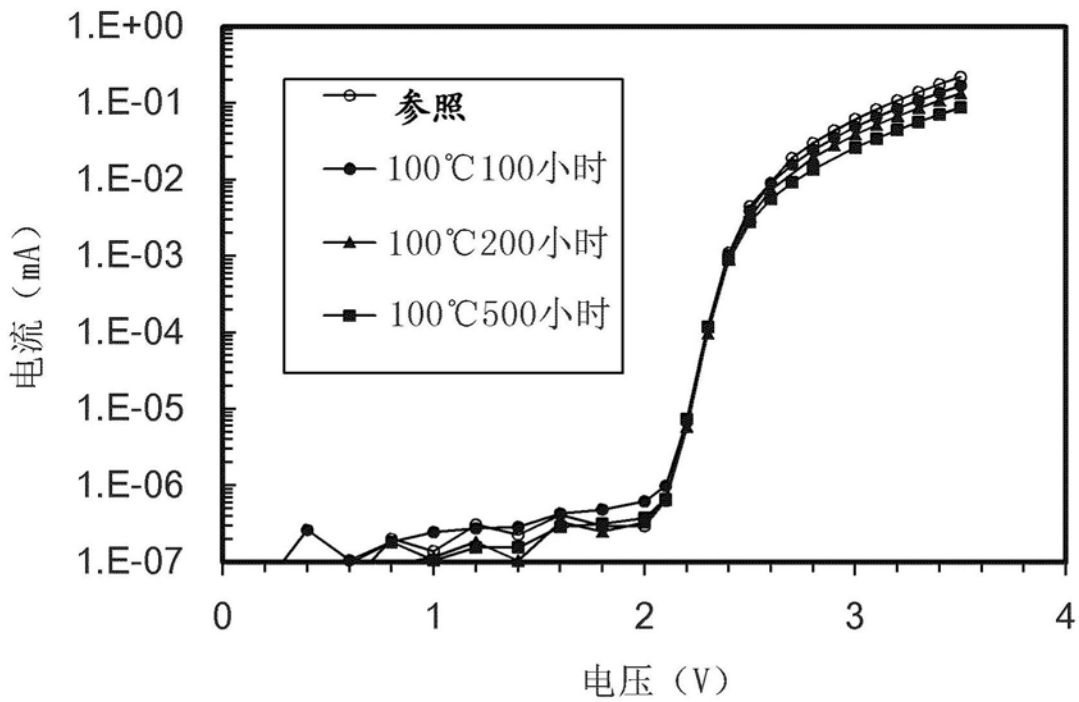


图49

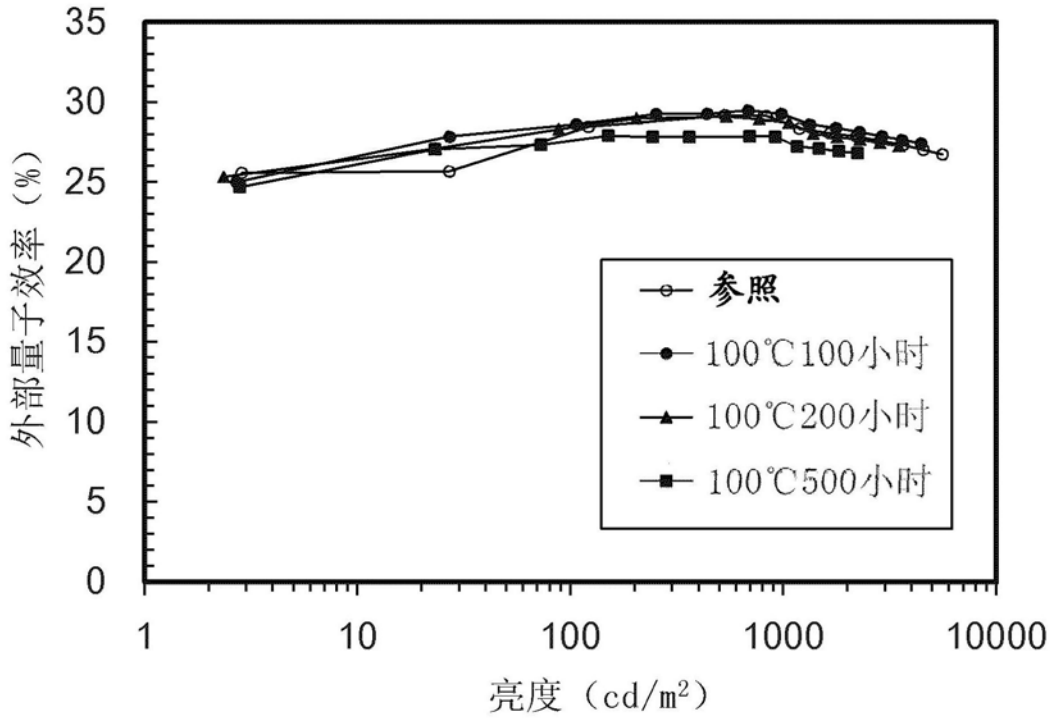


图50

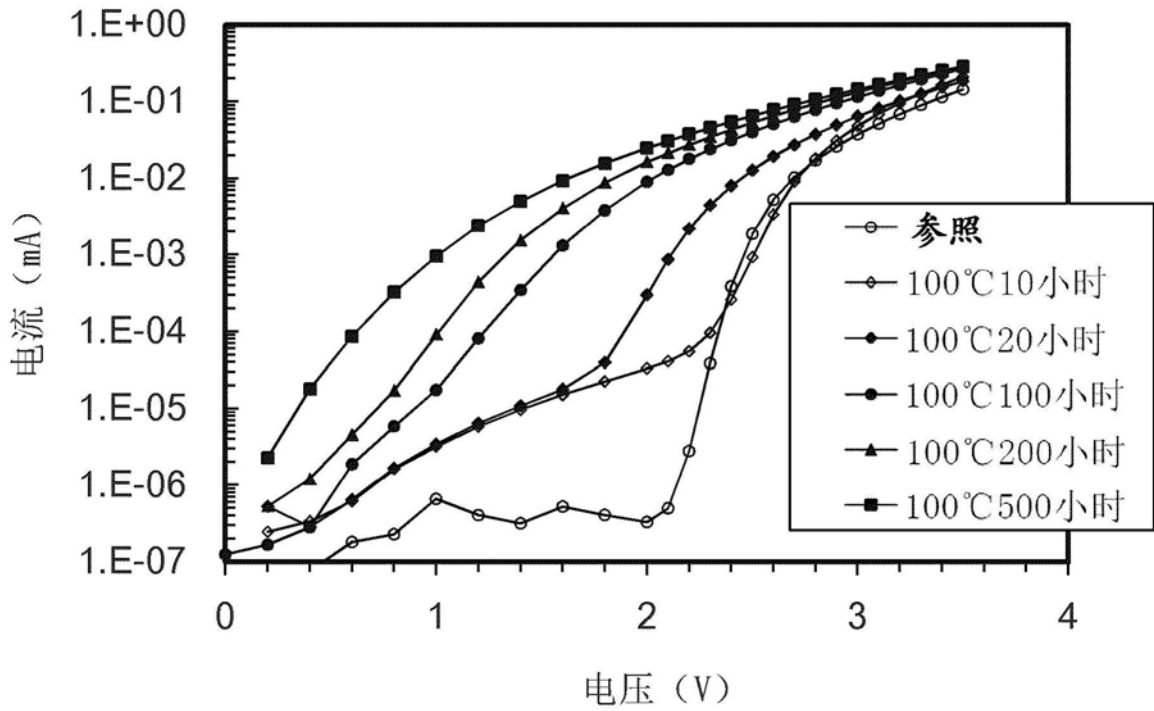


图51

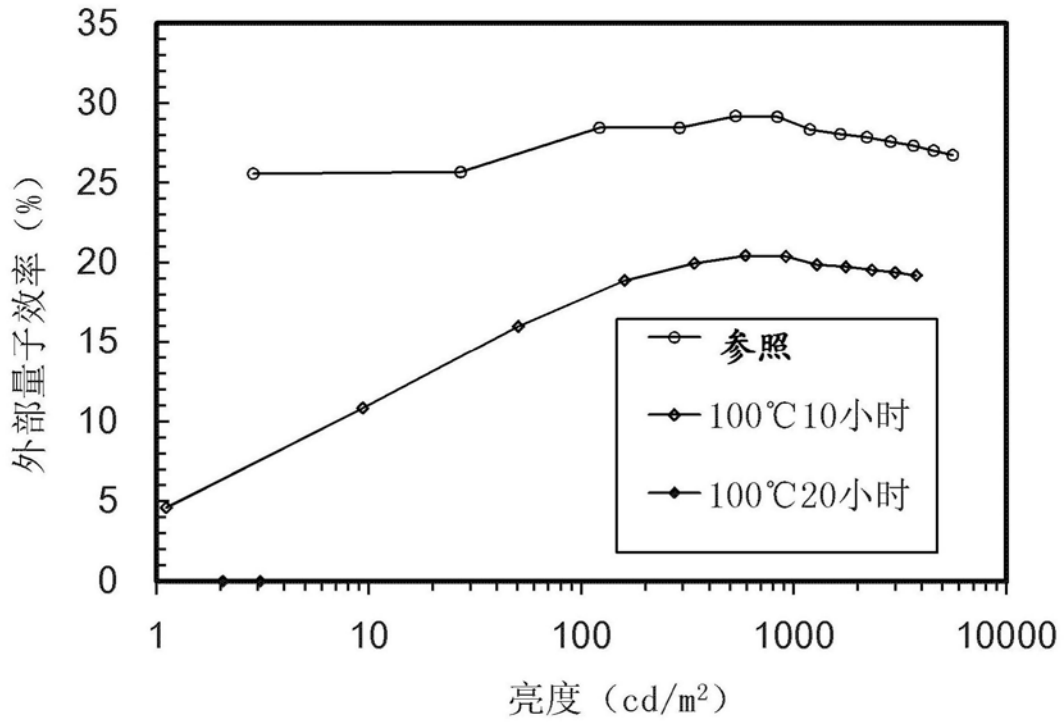


图52

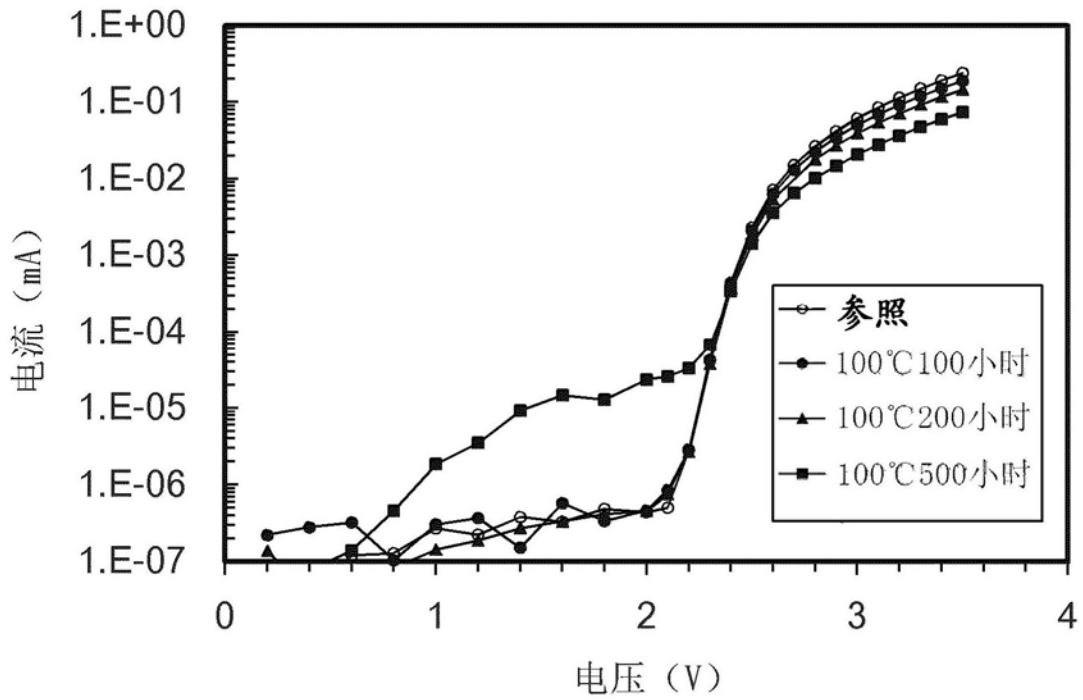


图53

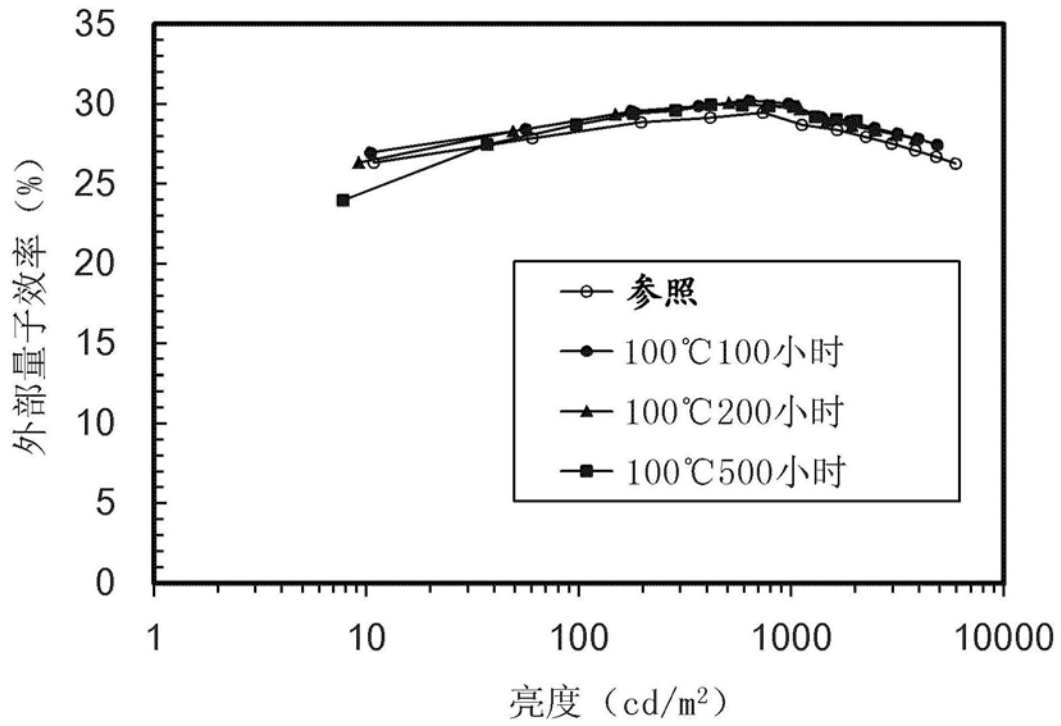


图54

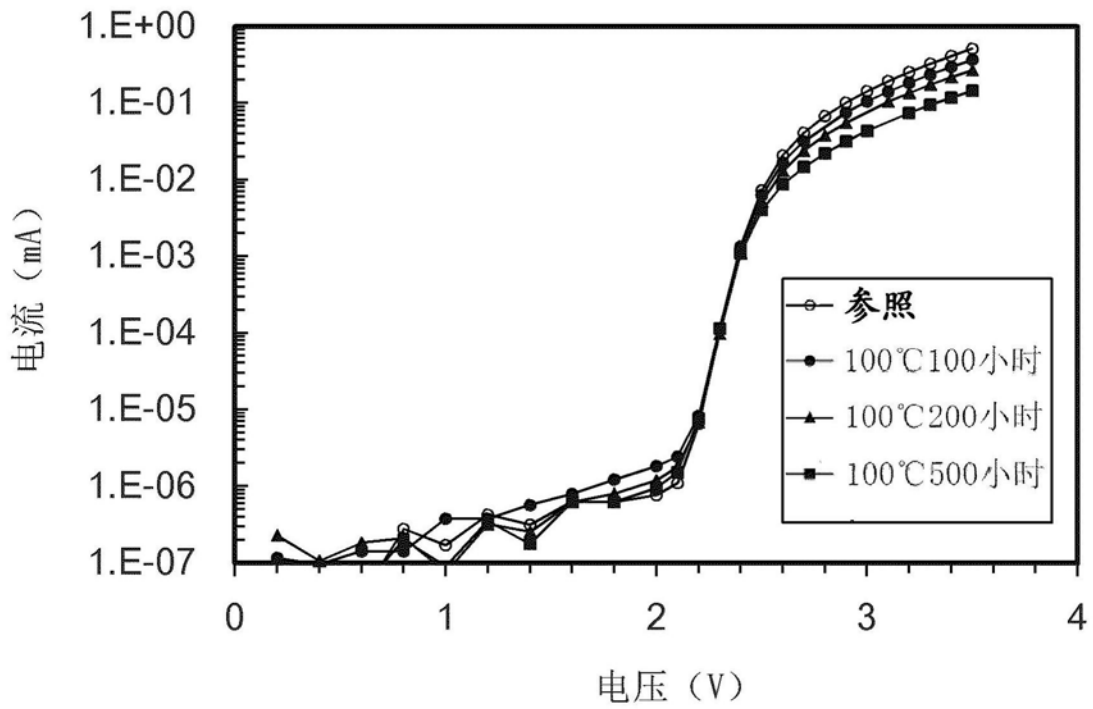


图55

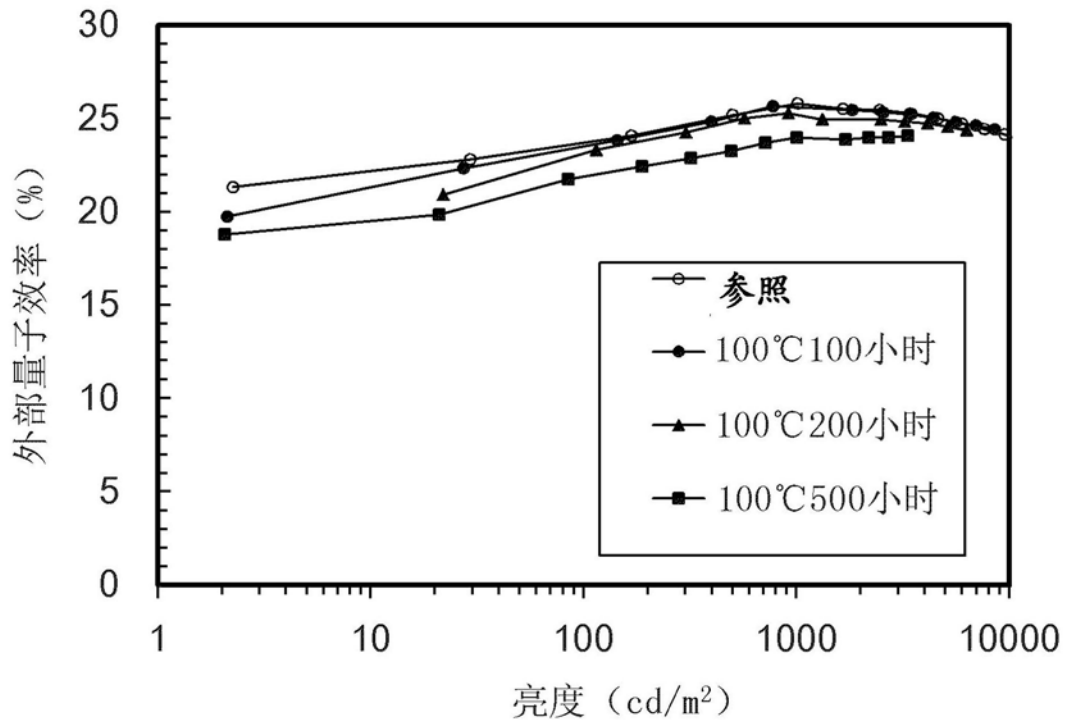


图56