



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103154187 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201180048041. 2

(22) 申请日 2011. 09. 09

(30) 优先权数据

2010-225037 2010. 10. 04 JP

2011-122827 2011. 05. 31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/071165 2011. 09. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/046560 EN 2012. 04. 12

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川

(72) 发明人 能渡广美 濑尾哲史 尾坂晴惠

高须贵子

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 吴宗颐

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

H05B 33/12(2006. 01)

H05B 33/26(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0116633 A1, 2005. 06. 02,

US 2007/0290604 A1, 2007. 12. 20,

JP 200763501 A, 2007. 03. 15,

CN 102484923 A, 2012. 05. 30,

CN 101627102 A, 2010. 01. 13,

CN 102449800 A, 2012. 05. 09,

审查员 张丹

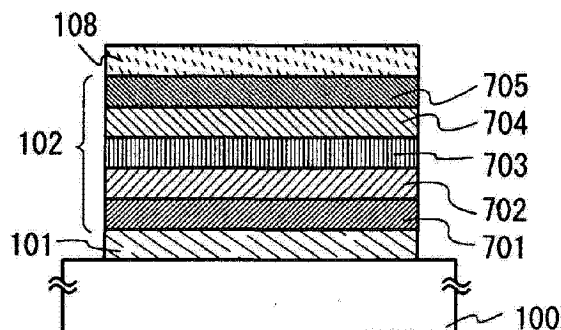
权利要求书5页 说明书70页 附图33页

(54) 发明名称

复合材料、发光元件、发光装置、电子装置以及照明装置

(57) 摘要

本发明提供：一种包含有机化合物和无机化合物且载流子传输性高的复合材料；一种对有机化合物的载流子注入性高的复合材料；一种不容易发生由电荷转移相互作用导致的光吸收的复合材料；一种包含上述复合材料而具有高发光效率的发光元件；一种具有低驱动电压的发光元件；一种具有长使用寿命的发光元件；以及一种复合材料，该复合材料包含具有二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的杂环化合物和对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。



1. 一种复合材料,包括:

包括键合于二苯并呋喃骨架的 4 位上的取代基的杂环化合物,该取代基包括 6 至 70 个碳原子;以及

对所述杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物,

其中所述杂环化合物包括多个取代基,并且

其中所述取代基的每一个环分别是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种,

其中所述无机化合物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

2. 一种复合材料,包括:

包括键合于二苯并呋喃骨架的 4 位上的苯基的杂环化合物,该苯基包括一个或更多的取代基,所述苯基和所述一个或更多的取代基一共包括 12 至 70 个碳原子;以及

对所述杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物,

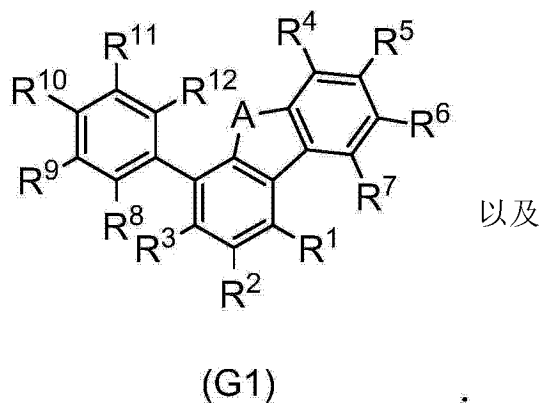
其中所述苯基包括一个取代基,

其中所述取代基的环是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种,并且

其中所述无机化合物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

3. 一种复合材料,包括:

由通式 (G1) 表示的杂环化合物:



对所述杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物,

其中, A 表示氧,

R^1 至 R^7 分别独立表示氢、包括 1 至 4 个碳原子的烷基和包括 6 至 25 个环上碳原子的芳基中的一种,

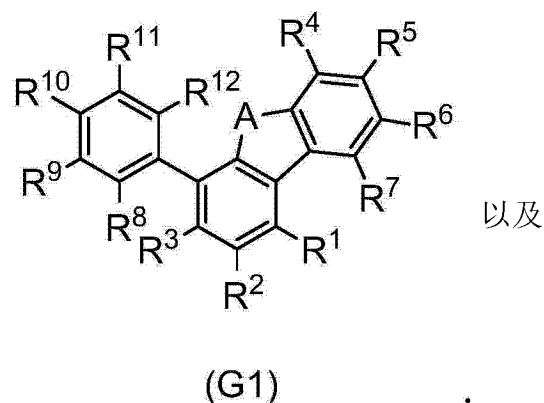
R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、未取代的苯基、未取代的萘基、未取代的菲基、未取代的三亚苯基、未取代的芴基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种,

R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示未取代的苯基、未取代的萘基、未取代的菲基、未取代的三亚苯基、未取代的芴基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种,并且

其中所述无机化合物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

4. 一种复合材料,包括:

由通式 (G1) 表示的杂环化合物:



;

对所述杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物,

其中, A 表示氧,

R^1 至 R^7 分别独立表示氢、包括 1 至 4 个碳原子的烷基和包括 6 至 25 个环上碳原子的芳基中的一种,

R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、未取代的苯基、未取代的苧基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种,

R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示未取代的苯基、未取代的苧基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种, 并且

其中所述无机化合物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

5. 一种复合材料,包括:

包括键合于二苯并呋喃骨架的 4 位上的取代基的杂环化合物,该取代基包括 6 至 70 个碳原子;以及

过渡金属氧化物,

其中所述杂环化合物包括一个取代基,

其中所述取代基的环是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、苧环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种, 并且

其中所述过渡金属氧化物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

6. 一种复合材料,包括:

包括键合于二苯并呋喃骨架的 4 位上的苯基的杂环化合物,该苯基包括一个或更多的取代基,所述苯基和所述一个或更多的取代基一共包括 12 至 70 个碳原子;以及

过渡金属氧化物,

其中所述苯基包括一个取代基,

其中所述取代基的环是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、苧环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种, 并且

其中所述过渡金属氧化物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

7. 根据权利要求 5 所述的复合材料,其中所述取代基的环是选自苯环、茱环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。

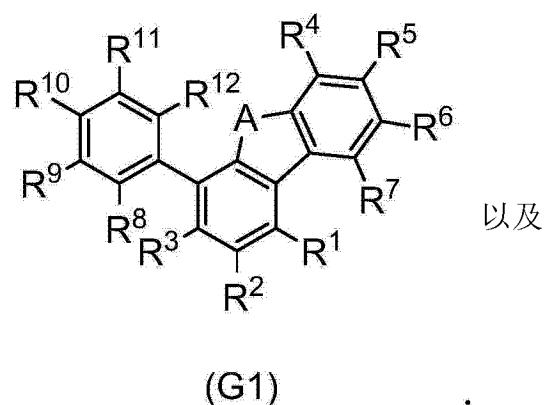
8. 根据权利要求 1 所述的复合材料,其中所述取代基的每一个环分别是选自苯环、茱环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。

9. 根据权利要求 6 所述的复合材料,其中所述取代基的环是选自苯环、茱环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。

10. 根据权利要求 2 所述的复合材料,其中所述取代基的每一个环分别是选自苯环、茱环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。

11. 一种复合材料,包括:

由通式 (G1) 表示的杂环化合物:



过渡金属氧化物,

其中, A 表示氧,

R^1 至 R^7 分别独立表示氢、包括 1 至 4 个碳原子的烷基和包括 6 至 25 个环上碳原子的芳基中的一种,

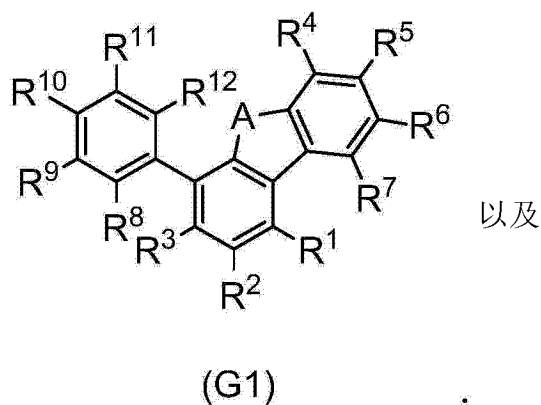
R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、未取代的苯基、未取代的萘基、未取代的菲基、未取代的三亚苯基、未取代的茱基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种,

R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示未取代的苯基、未取代的萘基、未取代的菲基、未取代的三亚苯基、未取代的茱基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种,并且

其中所述过渡金属氧化物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铪、氧化钇、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

12. 一种复合材料,包括:

由通式 (G1) 表示的杂环化合物:



过渡金属氧化物，

其中，A 表示氧，

R^1 至 R^7 分别独立表示氢、包括 1 至 4 个碳原子的烷基和包括 6 至 25 个环上碳原子的芳基中的一种，

R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、未取代的苯基、未取代的苧基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种，

R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示未取代的苯基、未取代的苧基、未取代的二苯并噻吩基以及未取代的二苯并呋喃基中的一种，并且

其中所述过渡金属氧化物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铪、氧化钇、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种或多种。

13. 根据权利要求 5、6、11 以及 12 中任一项所述的复合材料，其中所述过渡金属氧化物是氧化钼。

14. 根据权利要求 1、2、5 以及 6 中任一项所述的复合材料，其中利用光电子能谱法而测定的所述杂环化合物的最高占据分子轨道能级等于或低于 -5.7eV 。

15. 一种发光元件，包括：

一对电极间的包含发光物质的层，

其中，所述包含发光物质的层包括包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的复合材料的层。

16. 一种发光元件，包括：

包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的复合材料的层，

其中，所述层被夹在一对电极之间并与所述一对电极中的一方接触。

17. 一种发光元件，包括：

一对电极间的多个包含发光物质的层；以及

包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的复合材料的层，

其中，所述包含复合材料的层被夹在所述多个包含发光物质的层之间。

18. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的复合材料，其中所述杂环化合物和所述无机化合物混合。

19. 根据权利要求 5、6、11 和 12 中任一项所述的复合材料，其中所述杂环化合物和所述过渡金属氧化物混合。

20. 一种发光装置，包括：

包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的复合材料的层，
其中，所述层配置在显示部中。

21. 一种照明装置，包括：

包含根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的复合材料的层，
其中，所述层配置在发光部中。

复合材料、发光元件、发光装置、电子装置以及照明装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含有机化合物和无机化合物的复合材料、发光元件、发光装置、电子装置以及照明装置。

背景技术

[0002] 近年来,对利用有机电致发光 (EL:Electroluminescence) 的发光元件的研究开发日益火热。在上述发光元件的基础结构中,将包含发光有机化合物的层插入一对电极之间。通过对上述元件施加电压,可以得到来自发光有机化合物的发光。

[0003] 因为上述发光元件是自发光型,所以该发光元件被认为具有优越于液晶显示器的如下优点,即其像素的可见度高且不需要背光灯等,而适合用作平面显示元件。另外,上述发光元件可被制造为是薄且轻的,这是极大的优点。再者,响应速度非常快也是其特征之一。

[0004] 再者,因为这些发光元件可以形成膜状,所以可以容易形成大面积的元件。在以白炽灯和 LED 为代表的点光源或以荧光灯为代表的线光源中难以得到上述特征。因此,发光元件的作为可应用于照明装置等的面光源的利用价值也高。

[0005] 如上所述,使用有机 EL 的发光元件被期待应用于发光装置或照明装置等。另一方面,有关使用有机 EL 的发光元件的课题很多。作为上述课题之一,可以举出耗电量的降低。为了降低耗电量,降低发光元件的驱动电压是重要的。另外,使用有机 EL 的发光元件的发光强度取决于流过其中的电流量。因此,必须以低电压供应大量电流,以降低驱动电压。

[0006] 作为降低驱动电压的方法,早先已经尝试在电极与包含发光有机化合物的层之间设置缓冲层的方法。例如已知的是,通过在铟锡氧化物(ITO:indium tin oxide)与发光层之间设置包含掺杂有樟脑磺酸的聚苯胺(PANI)的缓冲层,可以降低驱动电压(例如,参照非专利文献 1)。这被认为是因为 PANI 向发光层的载流子注入性优良的缘故。注意,在非专利文献 1 中,作为缓冲层的 PANI 还被看作电极的一部分。

[0007] 然而,如非专利文献 1 所述,PANI 有当其膜厚度变厚时透光率降低的问题。有如下具体报告:在约 250nm 的膜厚度中透光率小于 70%。换句话说,由于用作缓冲层的材料本身的透光率问题,在元件中产生的光不能有效引出。

[0008] 根据专利文献 1,为了提高每单位电流密度的亮度,即电流效率,已经尝试将发光元件(其在专利文献 1 中被称为发光单元)串联连接的方法。在专利文献 1 中,对于串联连接的发光元件的连接部,使用有机化合物和金属氧化物(具体地,氧化钒及氧化铪)的混合层,该层可以被认为将空穴和电子注入到发光单元中。

[0009] 然而,由实施方式可知,在公开在专利文献 1 中的有机化合物和金属氧化物的混合层中,不仅在红外区,而且在可见光区(500nm 附近)中观察到高吸收峰值,并且还发生透光率问题。这是由于因电荷转移相互作用而发生的吸收带的影响。因此,在元件内产生的光还是不能被有效地提取,因此降低了元件的发光效率。

[0010] [参考文献]

[0011] [专利文献 1] 日本专利申请公开 2003-272860 号公报

[0012] [非专利文献 1] Y. Yang 等人, Applied Physics Letters, Vol. 64(10), 1245-1247 (1994)

发明内容

[0013] 鉴于上述问题,本发明的一实施方式的目的是:提供一种包含有机化合物和无机化合物且其载流子传输性高的复合材料;提供一种对有机化合物的载流子注入性高的复合材料;以及提供一种不容易发生由电荷转移相互作用导致的光吸收的复合材料。

[0014] 另外,本发明的一实施方式的目的是:通过将上述复合材料应用于发光元件,提供一种具有高发光效率的发光元件;提供一种具有低驱动电压的发光元件;提供一种具有长使用寿命的发光元件;以及提供一种包括上述发光元件的发光装置、包括该发光装置的电子装置或照明装置。

[0015] 注意,后面描述的发明的目的是为了达到上述目的中的至少一个。

[0016] 本发明的一实施方式是一种复合材料,包括:具有二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的杂环化合物;以及对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。

[0017] 因为噻吩和呋喃为富 π 电子杂芳环,所以它们都呈现空穴传输性。因此,上述复合材料具有高载流子传输性。

[0018] 上述复合材料还具有对有机化合物的高载流子注入性。在该复合材料中,不容易发生由电荷转移相互作用导致的光吸收,并且对可见光的透光性(以下称为透光性)高。

[0019] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:具有取代基的杂环化合物,该取代基具有 6 至 70 个碳原子并键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上;以及对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。

[0020] 优选将在二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上具有取代基的杂环化合物用于复合材料,这是因为如下缘故:可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生;以及可以使复合材料的膜质量得到稳定。

[0021] 优选的是,上述复合材料中的取代基的环是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。由此,不仅可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生,而且还可以将杂环化合物本身的吸收峰控制为发生在比可见光区(380nm 至 760nm)更短的波长处,因此可以得到透光性特别高的复合材料。

[0022] 特别优选的是,取代基的环是选自苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。在此情况下,在与上述无机化合物之间几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收。

[0023] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:具有键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上的苯基的杂环化合物,该苯基具有一个或更多的取代基,并且苯基和一个或更多的取代基一共有 12 至 70 个碳原子;以及,对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。

[0024] 优选将具有键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上的共轭小的苯基的杂环化合物用于复合材料,这是因为如下缘故:可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生;可以使复合材料的膜质量得到稳定;以及可以使共轭不容易扩展,在从提高透

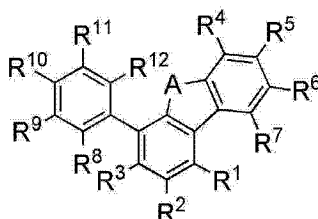
光性的观点来看时这也是有效的。

[0025] 优选的是,上述复合材料中的一个或更多的取代基的环分别独立是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、蒽环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。由此,不仅可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生,而且还可以将杂环化合物本身的吸收峰控制为发生在比可见光区更短的波长处,因此可以得到透光性特别高的复合材料。

[0026] 特别优选的是,一个或更多的取代基的环分别独立是选自苯环、蒽环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。在此情况下,几乎不发生基于与上述无机化合物之间的电荷转移相互作用的光吸收。

[0027] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:由通式(G1)表示的杂环化合物;以及对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。

[0028]



(G1)

[0029] 在式中,A表示氧或硫, R^1 至 R^7 分别独立表示氢、具有1至4个碳原子的烷基或具有6至25个环上碳原子的芳基,并且 R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。注意, R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。

[0030] 特别优选的是, R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。注意, R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示取代或未取代的苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。

[0031] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:具有二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的杂环化合物;以及过渡金属氧化物。

[0032] 上述复合材料具有高载流子传输性。上述复合材料还具有对有机化合物的高载流子注入性。在该复合材料中,不容易发生由电荷转移相互作用导致的光吸收,并且该复合材料的透光性高。

[0033] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:具有取代基的杂环化合物,该取代基具有6至70个碳原子并键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的4位上;以及过渡金属氧化物。

[0034] 优选将在二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的4位上具有取代基的杂环化合物用于复合材料,这是因为如下缘故:可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生;以及可以使复合材料的膜质量得到稳定。

[0035] 优选的是,上述复合材料中的取代基的环是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。由此,不仅可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生,而且还可以将杂环化合物本身的吸收峰控制为发生在比可见光区更短的波长处,因此可以得到透光性特别高的复合材料。

[0036] 特别优选的是,取代基的环是选自苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。在此情况下,几乎不发生基于与上述过渡金属氧化物之间的电荷转移相互作用的光吸收。

[0037] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:具有键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的4位上的苯基的杂环化合物,该苯基具有一个或更多的取代基,并且苯基和一个或更多的取代基一共有12至70个碳原子;以及过渡金属氧化物。

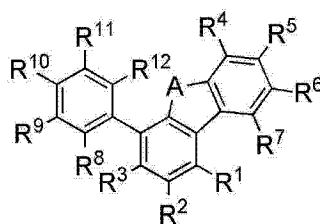
[0038] 优选将具有键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的4位上的共轭小的苯基的杂环化合物用于复合材料,这是因为如下缘故:可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生;可以使复合材料的膜质量得到稳定;以及可以使共轭不容易扩展,在从提高透光性的观点来看,这也是有效的。

[0039] 优选的是,上述复合材料中的一个或更多的取代基的环分别独立是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。由此,不仅可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生,而且还可以将杂环化合物本身的吸收峰控制为发生在比可见光区更短的波长处,因此可以得到透光性特别高的复合材料。

[0040] 特别优选的是,一个或更多的取代基的环分别独立是选自苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。在此情况下,几乎不发生基于与上述过渡金属氧化物之间的电荷转移相互作用的光吸收。

[0041] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:由通式(G1)表示的杂环化合物;以及过渡金属氧化物。

[0042]



(G1)

[0043] 在式中,A表示氧或硫, R^1 至 R^7 分别独立表示氢、具有1至4个碳原子的烷基、或具有6至25个环上碳原子的芳基,并且 R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。注意, R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。

[0044] 特别优选的是, R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。注意, R^8 至 R^{12} 中

的至少一个表示取代或未取代的苯基、取代或未取代的苄基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。

[0045] 优选的是,包含在上述复合材料中的过渡金属氧化物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化锆、氧化钨、氧化铈和氧化银中的一种或多种。

[0046] 优选的是,利用光电子能谱法而测定的用于上述复合材料的杂环化合物的最高占据分子轨道能级(HOMO 能级)等于或低于 -5.7eV 。

[0047] 本发明的另一实施方式是一种发光元件,包括:一对电极间的包含发光物质的层(以下也称为 EL 层),该包含发光物质的层包括包含上述复合材料的层。

[0048] 在上述发光元件中,包含复合材料的层优选与一对电极中的用作阳极的一个电极接触。包含复合材料的层也优选与一对电极中的用作阴极的一个电极接触。

[0049] 上述发光元件也可以包括两个包含复合材料的层,并且优选的是,该两个包含复合材料的层中的一方与一对电极中的用作阳极的一个电极接触,而该两个层中的另一方与一对电极中的用作阴极的另一个电极接触。

[0050] 本发明的另一实施方式是一种发光元件,包括一对电极间的多个包含发光物质的层,在该多个包含发光物质的层之间包括包含上述复合材料的层。就是说,可以将上述复合材料应用于层叠有多个发光单元的有机 EL 发光元件(串联型有机 EL 发光元件)中的中间层(也称为电荷产生层)。

[0051] 本发明的另一实施方式是包括上述发光元件的发光装置。本发明的另一实施方式是在显示部包括上述发光装置的电子装置。本发明的另一实施方式是在发光部包括上述发光元件的照明装置。

[0052] 根据本发明的一实施方式,可以提供一种包含有机化合物和无机化合物且其载流子传输性高的复合材料;可以提供一种对有机化合物的载流子注入性高的复合材料;以及可以提供一种不容易发生由电荷转移相互作用导致的光吸收的复合材料。

[0053] 根据本发明的一实施方式,通过将上述复合材料应用于发光元件,可以提供一种具有高发光效率的发光元件;可以提供一种具有低驱动电压的发光元件;可以提供一种具有长使用寿命的发光元件;以及可以提供一种包括上述发光元件的发光装置或者包括该发光装置的电子装置或照明装置。

附图说明

[0054] 图 1A 至 1C 示出本发明的一实施方式的发光元件;

[0055] 图 2A 和 2B 示出本发明的一实施方式的发光元件;

[0056] 图 3A 和 3B 示出本发明的一实施方式的发光装置;

[0057] 图 4A 和 4B 示出本发明的一实施方式的发光装置;

[0058] 图 5A 至 5E 分别示出本发明的一实施方式的电子装置;

[0059] 图 6 示出本发明的一实施方式的照明装置;

[0060] 图 7A 和 7B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率;

[0061] 图 8A 和 8B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率;

[0062] 图 9A 和 9B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率;

[0063] 图 10A 和 10B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率;

- [0064] 图 11A 和 11B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0065] 图 12A 和 12B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0066] 图 13A 和 13B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0067] 图 14A 和 14B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0068] 图 15A 和 15B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0069] 图 16A 和 16B 示出实施例的发光元件；
- [0070] 图 17 示出实施例 2 的发光元件的电压 - 亮度特性；
- [0071] 图 18 示出实施例 2 的发光元件的亮度 - 电流效率特性；
- [0072] 图 19 示出实施例 2 的发光元件的可靠性试验的结果；
- [0073] 图 20 示出实施例 3 的发光元件的电压 - 亮度特性；
- [0074] 图 21 示出实施例 3 的发光元件的亮度 - 电流效率特性；
- [0075] 图 22 示出实施例 3 的发光元件的可靠性试验的结果；
- [0076] 图 23 示出实施例 4 的发光元件的电压 - 亮度特性；
- [0077] 图 24 示出实施例 4 的发光元件的亮度 - 电流效率特性；
- [0078] 图 25A 和 25B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0079] 图 26A 和 26B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0080] 图 27A 和 27B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0081] 图 28A 和 28B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0082] 图 29A 和 29B 示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0083] 图 30 示出实施例 6 的发光元件的电压 - 亮度特性；
- [0084] 图 31 示出实施例 6 的发光元件的亮度 - 电流效率特性；
- [0085] 图 32 示出实施例 6 的发光元件的可靠性试验的结果；
- [0086] 图 33 示出实施例 7 的发光元件的电压 - 亮度特性；
- [0087] 图 34 示出实施例 7 的发光元件的亮度 - 电流效率特性；
- [0088] 图 35 示出实施例 8 的发光元件的电压 - 亮度特性；
- [0089] 图 36 示出实施例 8 的发光元件的亮度 - 电流效率特性；
- [0090] 图 37 示出实施例 9 的发光元件的电压 - 亮度特性；
- [0091] 图 38 示出实施例 9 的发光元件的亮度 - 电流效率特性；
- [0092] 图 39A 和 39B 示出 PCzPA 及其复合材料的吸收率；
- [0093] 图 40A 和 40B 示出 NPB 及其复合材料的吸收率；
- [0094] 图 41 示出实施例 10 的 ESR 测定的结果；
- [0095] 图 42A 和 42B 示出实施例 10 的 ESR 测定的结果。

具体实施方式

[0096] 将参照附图对实施方式及实施例进行详细描述。注意，本发明不局限于以下描述，而所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式及详细内容在不脱离本发明的精神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局限在以下所示的实施方式及实施例所记载的内容中。注意，在不同的附图中共同使用相同的附图标记表示相同的部分或具有相同功能的部分，而省略重复描述。

[0097] 首先,描述本发明的背景技术与本发明之间的差异的概要。如专利文献1所示,包含芳族胺和电子接收性无机化合物的混合物的复合材料被解释为:电子接收性无机化合物从芳族胺夺取电子,而在芳族胺中产生空穴并在无机化合物中产生电子。换言之,上述复合材料被解释为:芳族胺和电子接收性无机化合物形成电荷转移络合物。已报告了有一些复合材料利用上述现象而具有优良载流子传输及/或载流子注入性。

[0098] 但是,一般来说,在此情况下发生基于电荷转移相互作用的吸收带。该吸收带被认为发生在深红色至近红外区,其实在很多情况下也发生在可见光区中。例如,包含4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:NPB或 α -NPB)和氧化钒的混合物或NPB和氧化钼的混合物的复合材料的吸收带不仅在1300nm附近而且还在500nm附近。对于发光元件等光学装置来说,这一点成为很大的缺点。

[0099] 本发明人发现:具有二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架的杂环化合物和电子接收性无机化合物的复合材料或上述杂环化合物和过渡金属氧化物的复合材料虽然不能确认基于电荷转移相互作用的光吸收(几乎不发生光吸收),但是可以呈现优良的载流子传输及/或载流子注入性。以往被认为因电荷转移相互作用而产生的空穴及电子是呈现载流子传输及/或载流子注入性的要素,因此虽然不能明确观察到基于电荷转移相互作用的光吸收但是可以提供优良的载流子传输及/或载流子注入性的本发明可以说是与一般理论产生矛盾,而可以提供预测不到的惊人的功能。

[0100] 另外,二苯并噻吩或二苯并呋喃本身中具有大能隙。因此,通过包含二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架,可以将上述杂环化合物本身设计为不在可见光区具有吸收峰的化合物。因此,从提高透光性的观点来看,具有大的优点。

[0101] 再者,循环伏安法(CV)测定表明,二苯并噻吩或二苯并呋喃的HOMO能级非常低,即等于或低于-6eV。因此,可以被认为是:包含二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架的杂环化合物本身虽然对其他有机化合物具有优良的空穴注入性,但是难以从以Al或ITO为代表的导电材料(具有约3eV至5eV的功函数)接收空穴。但是,通过形成如本发明的一实施方式所示的复合材料,可以在保持对其他有机化合物的优良的空穴注入性的同时,解决来自电极的空穴的注入性的问题。上述复合材料的性质作用于被用于发光元件时的驱动电压的下降。因为透光性高,所以可以提高发光效率。再者,因为可以利用深的HOMO能级防止发光元件中的载流子的累积,所以可以实现长寿老化。

[0102] 以下,举出具体例子来描述本发明的实施方式。

[0103] (实施方式1)

[0104] 在本实施方式中,描述本发明的一实施方式的复合材料。

[0105] 本发明的一实施方式的复合材料是具有特定的骨架的有机化合物和无机化合物的复合材料。对本发明的一实施方式的复合材料的制造方法没有限定,例如,可以利用同时沉积上述有机化合物和无机化合物的共蒸镀法而形成。在本发明的一实施方式的复合材料中,有机化合物和无机化合物的混合比例优选按质量比大约为8:1至1:2(=有机化合物:无机化合物),更优选为4:1至1:1(=有机化合物:无机化合物)。在利用共蒸镀法形成复合材料的情况下,可以通过分别调节有机化合物和无机化合物的沉积速率而控制混合比例。

[0106] 首先,可以应用于本发明的一实施方式的复合材料的有机化合物是具有二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的杂环化合物。

[0107] 通过将上述杂环化合物应用于复合材料,可以得到载流子传输性高的材料。另外,可以得到对有机化合物的载流子注入性高的材料。另外,可以得到不容易发生由与无机化合物之间的电荷转移相互作用导致的光吸收的材料。再者,通过将上述杂环化合物应用于复合材料,可以得到透光性高的材料。

[0108] 尤其是,优选使用具有取代基的杂环化合物,该取代基具有 6 至 70 个碳原子并键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上。这是因为如下缘故:通过将在二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上具有取代基的杂环化合物应用于复合材料,可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生。在二苯并噻吩或二苯并呋喃的 4 位上具有庞大的取代基(例如,具有 6 个或更多的碳原子)的情况下,因二苯并噻吩或二苯并呋喃与上述取代基之间的位阻而使分子整体成为立体的骨架。由此,复合材料的膜质量得到稳定。在制造上述复合材料时,优选共蒸镀上述杂环化合物和无机化合物,在此情况下,优选的是,上述杂环化合物容易被汽化。因此,从分子量的观点来看,上述取代基的碳原子数优选等于或小于 70。注意,上述杂环化合物的分子量优选大约为等于或小于 1200。

[0109] 注意,作为本发明人进行实验及研讨的结果,发现:在无机化合物相对于芳族化合物的混合比例低时,组合芳族烃化合物(如蒽化合物)和无机化合物而成的复合材料容易结晶化。与此相反,在无机化合物的混合比例高时,虽然可以抑制结晶化,但是由芳族烃化合物的骨架(如蒽骨架)与无机化合物之间的电荷转移相互作用导致的微小的吸收峰在可见光区增大。另一方面,在根据本发明的一实施方式使用在二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上键合有取代基的杂环化合物时,例如,即使在上述取代基包含蒽骨架且无机化合物的混合比例低的情况下,复合材料的结晶化也可以被抑制而使复合材料的膜质量得到稳定。因此,在使用本发明的一实施方式的复合材料时,即使杂环化合物包含蒽骨架,也不需要提高无机化合物的混合比例以抑制结晶化,而可以防止在可见光区观察到由电荷转移相互作用导致的吸收峰。

[0110] 另外,作为本发明人至此进行实验及研讨的结果,发现:在无机化合物相对于芳基咪唑化合物的混合比例低时,组合芳基咪唑化合物和无机化合物而成的复合材料也容易结晶化。与此相反,在无机化合物的混合比例高时,虽然可以抑制结晶化,但是由芳基咪唑骨架与无机化合物之间的电荷转移相互作用导致的微小的吸收峰在可见光区增大。另一方面,在根据本发明的一实施方式使用在二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上键合有取代基的杂环化合物时,例如,即使在上述取代基包含芳基咪唑骨架且无机化合物的混合比例低的情况下,复合材料的结晶化也可以被抑制而使复合材料的膜质量得到稳定。因此,在使用本发明的一实施方式的复合材料时,即使杂环化合物包含芳基咪唑骨架,也不需要提高无机化合物的混合比例以抑制结晶化,而可以防止在可见光区观察到由电荷转移相互作用导致的吸收峰。

[0111] 优选的是,上述取代基的环是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、芴环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。这些环都是为呈现载流子传输性(尤其是空穴传输性)起到重要作用的共轭环,与此同时,也是能隙宽的共轭环。因此,在上述取代基的环限定于这些环时,不仅可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生,而且可以将杂环化合物的吸收峰控制为发生在比可见光区更短的波长处,由此,通过使用上述杂环化合物,可以得到透光性高的复合材料。

[0112] 特别优选的是,上述取代基的环是选自苯环、茚环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。本发明人发现:在此情况下,几乎不发生基于与有机化合物之间的电荷转移相互作用的光吸收。尤其是,即使无机化合物相对于杂环化合物的混合比例高,也几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收。具体地说,即使杂环化合物和无机化合物的混合比例按质量比为 4:1 至 1:1 (= 杂环化合物:无机化合物),也几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收。注意,优选的是,无机化合物的浓度高,因为复合材料的导电性也得到提高。另外,本发明人发现:本发明的一实施方式的复合材料虽然几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收,但是在应用于发光元件时可以呈现优良的载流子传输及 / 或载流子注入性以及可靠性。

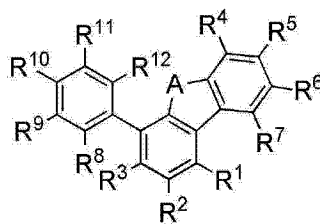
[0113] 再者,优选的是,使用一种具有键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上的苯基的杂环化合物,该苯基具有一个或更多的取代基,并且苯基和一个或更多的取代基一共有 12 至 70 个碳原子。这是因为如下缘故:通过将在二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的 4 位上键合有共轭小的苯基的杂环化合物应用于复合材料,可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生。另外,因为苯基的共轭小,所以即使在苯基上另外键合取代基而增大分子量,也可以保持宽的能隙,这也是从透光性提高的观点来看有效的。再者,在二苯并噻吩或二苯并呋喃的 4 位具有庞大的部分(例如,包含上述苯基的碳原子数的总和为 12 或更多的骨架)时,因二苯并噻吩或二苯并呋喃与上述庞大的部分之间的位阻而使分子整体成为立体的骨架。由此,复合材料的膜质量得到稳定。在制造上述复合材料时,优选共蒸镀上述杂环化合物和无机化合物,在此情况下,优选的是,上述杂环化合物容易被汽化。因此,从分子量的观点来看,上述庞大的部分的碳原子数的总和优选等于或小于 70。注意,上述杂环化合物的分子量优选大约为等于或小于 1200。

[0114] 优选的是,上述一个或更多的取代基的环分别独立是选自苯环、萘环、菲环、三亚苯环、茚环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。这些环都是为呈现载流子传输性(尤其是空穴传输性)起到重要作用的共轭环,与此同时,也是能隙宽的共轭环。因此,在上述一个或更多的取代基的环限定于这些环时,不仅可以抑制基于电荷转移相互作用的光吸收的发生,而且可以将杂环化合物的吸收峰控制为发生在比可见光区更短的波长处,由此,通过使用上述杂环化合物,可以得到透光性高的复合材料。

[0115] 特别优选的是,上述一个或更多的取代基的环分别独立是选自苯环、茚环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。本发明人发现:在此情况下,几乎不发生基于与有机化合物之间的电荷转移相互作用的光吸收。尤其是,即使无机化合物相对于杂环化合物的混合比例高,也几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收。具体地说,即使杂环化合物和无机化合物的混合比例按质量比为 4:1 至 1:1 (= 杂环化合物:无机化合物),也几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收。注意,优选的是,无机化合物的浓度高,因为复合材料的导电性也得到提高。另外,本发明人发现:本发明的一实施方式的复合材料虽然几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收,但是在应用于发光元件时可以呈现优良的载流子传输及 / 或载流子注入性以及可靠性。

[0116] 可以用于本发明的一实施方式的复合材料的有机化合物之另一是由通式(G1)表示的杂环化合物。

[0117]



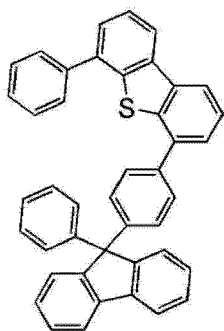
(G1)

[0118] 在通式(G1)中,A表示氧或硫, R^1 至 R^7 分别独立表示氢、具有1至4个碳原子的烷基、或具有6至25个环上碳原子的芳基,并且 R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。注意, R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。

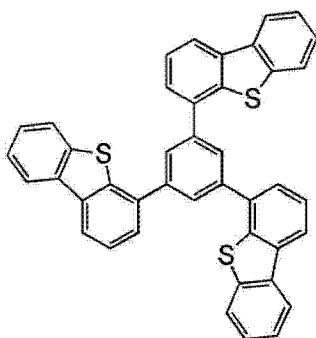
[0119] 特别优选的是, R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。注意, R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示取代或未取代的苯基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。

[0120] 以下结构式(100)至(128)示出可以应用于本发明的一实施方式的复合材料的有机化合物的例子。

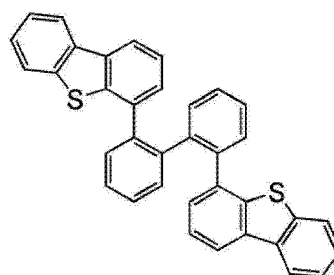
[0121]



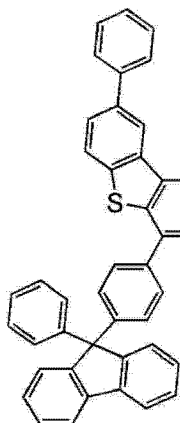
(100)



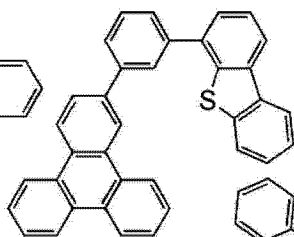
(101)



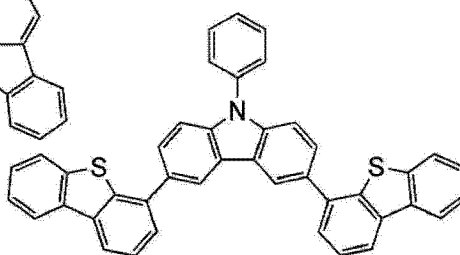
(102)



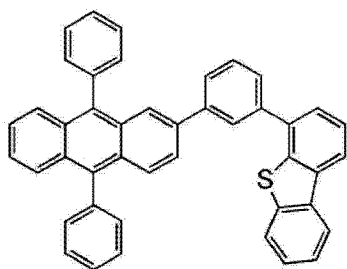
(103)



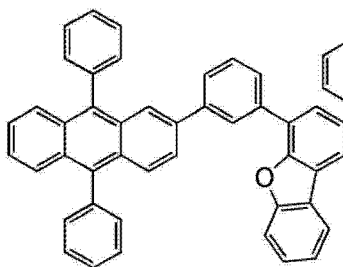
(104)



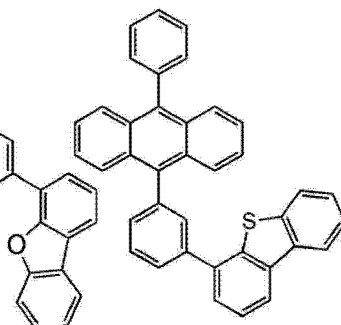
(105)



(106)

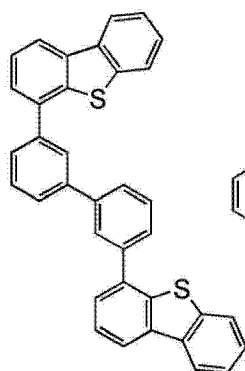


(107)

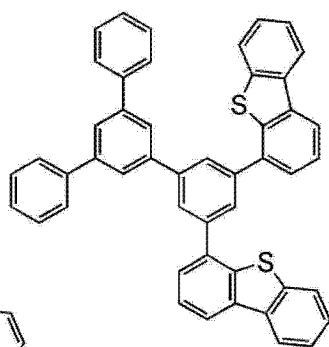


(108)

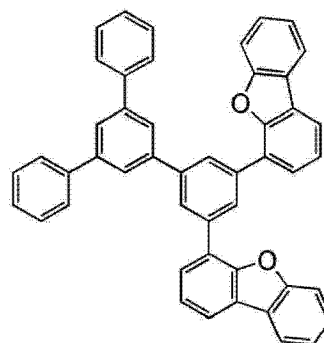
[0122]



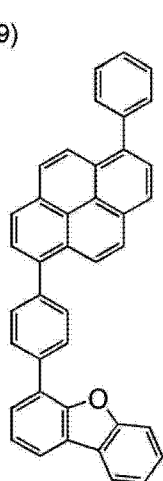
(109)



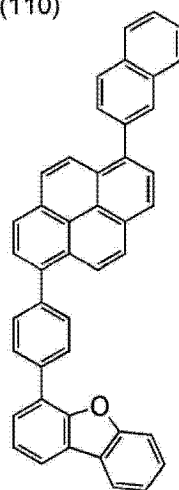
(110)



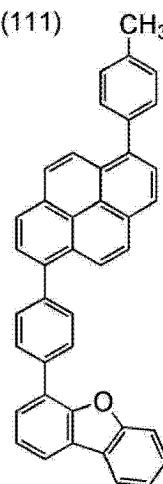
(111)



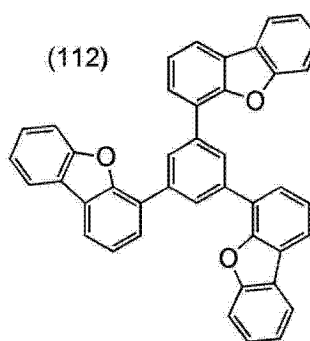
(112)



(113)

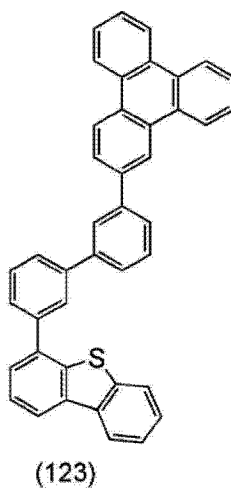
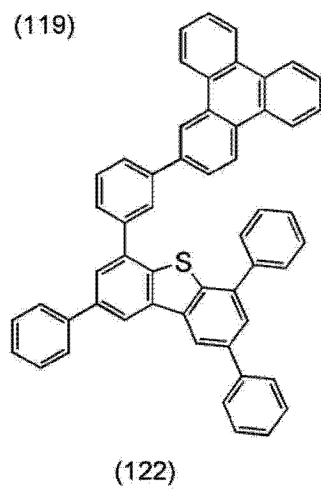
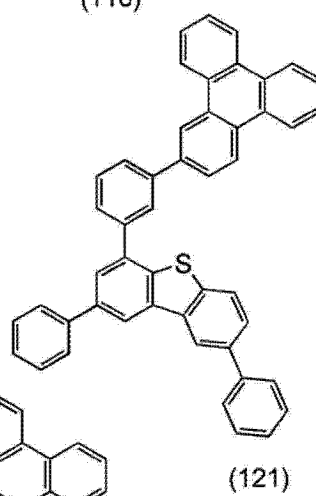
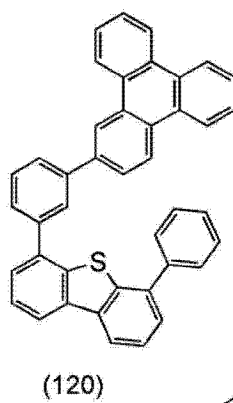
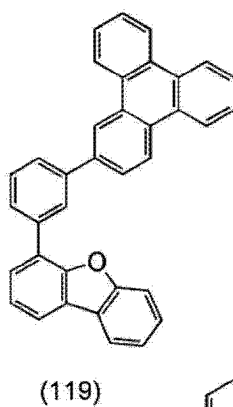
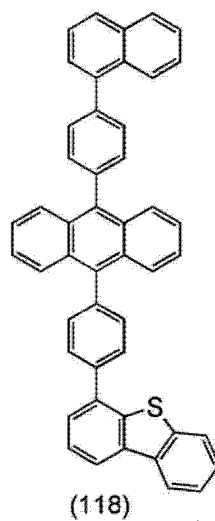
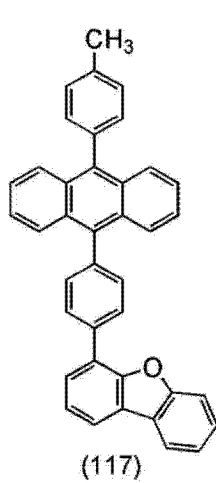
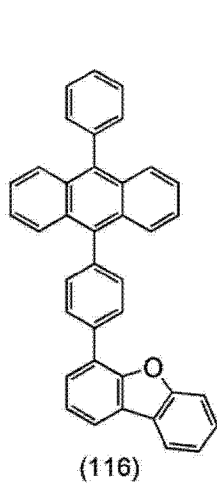


(114)

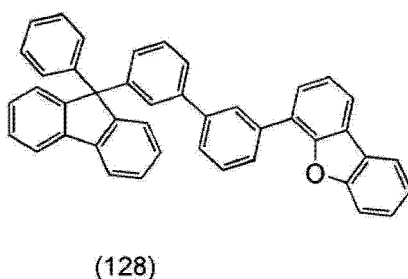
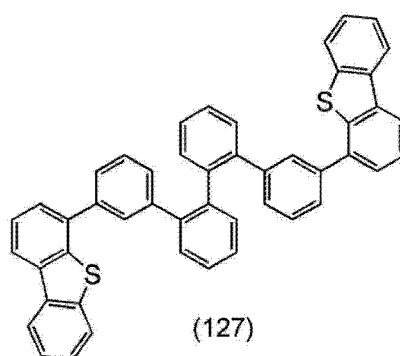
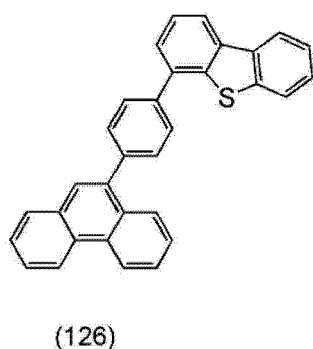
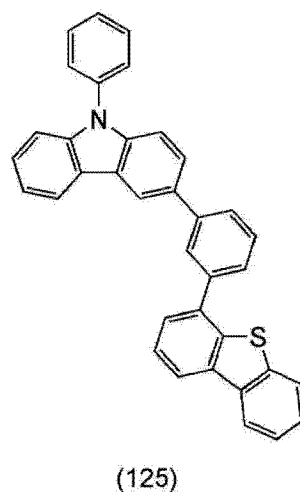
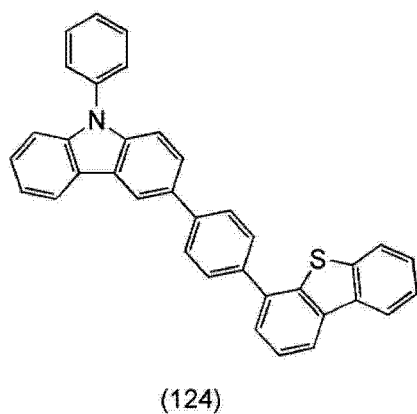


(115)

[0123]



[0124]



[0125] 接着,描述可以应用于本发明的一实施方式的复合材料的无机化合物。

[0126] 可以使用对用于本发明的一实施方式的复合材料的杂环化合物呈现电子接受性的无机化合物。例如,氯化铁(III)或氯化铝等是电子接收性高的无机化合物的例子。

[0127] 或者,可以使用过渡金属氧化物作为本发明的一实施方式的复合材料的无机化合物。优选的是,使用属于周期表第4族至第8族的任何的金属的氧化物。尤其是,优选使用氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铌、氧化钨、氧化铬、氧化锆、氧化铪或氧化银。尤其是,氧化钼因容易沉积,吸湿性低,所以稳定而容易处理。

[0128] 与上述氯化铁(III)等的强力的路易斯酸相比,过渡金属氧化物的电子接收性被认为不太高(被认为其反应性低)。如上所述,在本发明的一实施方式的复合材料中,基于电荷转移相互作用的光吸收的发生被抑制(或者几乎不发生光吸收)。由此,不容易证明在本发明中过渡金属氧化物用作一般意义上的电子接收体。但是,如后面的实施例所述,在实验中有如下事实:本发明的一实施方式的复合材料在被施加电场时可以传导比只有杂环化合物

时更大的电流。因此,在将过渡金属氧化物用于本发明的一实施方式的复合材料时,可以被认为是至少借助于电场施加而容易产生载流子。因此,在本说明书中,只要至少借助于电场施加而产生载流子,就将复合材料中的无机化合物(如上述过渡金属氧化物等)看作具有电子接收性的物质。

[0129] 利用光电子能谱法而测定的包含在上述本发明的一实施方式的复合材料中的杂环化合物的 HOMO 能级优选等于或低于 -5.7eV 。如上所述, CV 测定示出:二苯并噻吩或二苯并呋喃的 HOMO 能级非常低,即等于或低于 -6eV 。因此,包含二苯并呋喃骨架或二苯并噻吩骨架的杂环化合物单质的 HOMO 能级也可以容易降低到 -5.7eV 或更低。

[0130] 在杂环化合物具有低的 HOMO 能级时,被认为虽然该杂环化合物对其他有机化合物的空穴注入性优良,但是难以从以 Al 或 ITO 为代表的导电材料(具有约 3eV 至 5eV 的功函数)接收空穴。但是,通过形成如本发明的一实施方式所示的复合材料,可以在保持对其他有机化合物的优良的空穴注入性的同时,解决来自电极的空穴的注入性的问题。上述复合材料的性质作用于被用于发光元件时的驱动电压的下降。因为透光性高,所以可以提高发光效率。再者,因为可以利用深的 HOMO 能级防止载流子的累积,所以可以实现长寿命化。

[0131] 如上所述,本发明的一实施方式的复合材料是 HOMO 能级低且载流子传输性高的材料。另外,本发明的一实施方式的复合材料是对有机化合物的载流子注入性优良的材料。再者,本发明的一实施方式的复合材料是不容易发生基于电荷转移相互作用的光吸收的材料。

[0132] 因此,本发明的一实施方式的复合材料可用于发光元件或如光电转换元件、晶体管等半导体元件。

[0133] 再者,本发明的一实施方式的复合材料因具有优良的载流子传输性及对有机化合物的载流子注入性而可以在应用于发光元件等时降低驱动电压。

[0134] 本发明的一实施方式的复合材料因具有透光性而可以在应用于发光元件等时实现高发光效率。

[0135] 本发明的一实施方式的复合材料因抑制电荷的累积而可以在应用于发光元件等时实现长寿命元件。

[0136] 注意,本实施方式可以与任何其他实施方式适当地组合。

[0137] (实施方式 2)

[0138] 在本实施方式中,将参照图 1A 至 1C 描述本发明的一实施方式的发光元件。

[0139] 在本实施方式的发光元件中,EL 层(包含发光物质的层)插入在一对电极之间。EL 层至少包括包含实施方式 1 所示的本发明的一实施方式的复合材料的层和发光层。EL 层还可以包括其他的层。例如,EL 层还可以包括包含载流子注入性高的物质的层或包含载流子传输性高的物质的层,以使发光区域形成在远离电极的区域,即,以使载流子在远离电极的区域中重新结合。在本说明书中,上述包含载流子注入性或载流子传输性高的物质的层也被称为功能层,该功能层例如用来注入或传输载流子。作为功能层,可以使用空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层等。另外,在本实施方式中,将包含本发明的一实施方式的复合材料的层用作空穴注入层。

[0140] 优选在包含本发明的一实施方式的复合材料的层与发光层之间设置一个或更多的层(如空穴传输层等)。由此,可以抑制由于在发光层中产生的激发能传到上述包含复合

材料的层导致的猝灭(效率下降),而可以得到更高效率的元件。

[0141] 在图 1A 所示的发光元件中,在第一电极 101 与第二电极 108 之间设置有 EL 层 102。在 EL 层 102 中,在第一电极 101 上依次层叠有空穴注入层 701、空穴传输层 702、发光层 703、电子传输层 704 和电子注入层 705。在本实施方式所述的发光元件中,第一电极 101 用作阳极,而第二电极 108 用作阴极。

[0142] 作为发光元件的支撑体(参照图 1A 的衬底 100),例如,可以使用玻璃衬底、石英衬底或塑料衬底等。再者,还可以使用柔性衬底。柔性衬底是可以弯曲的衬底,例如由聚碳酸酯、聚芳酯或者聚醚砜构成的塑料衬底。还可以使用膜(由聚丙烯、聚酯、乙烯、聚氟乙烯、氯乙烯等构成)、通过蒸镀形成的无机膜等。注意,也可以使用除此以外的其他材料,只要这些材料能用作发光元件的支撑体。

[0143] 第一电极 101 可以使用各种金属、合金、导电化合物或它们的混合物等。例如,可以举出氧化铟-氧化锡(ITO:indium tin oxide)、含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡、氧化铟-氧化锌(IZO:indium zinc oxide)、含氧化钨和氧化锌的氧化铟(IWZO)等。这些导电金属氧化物的膜通常利用溅射法而形成,但是也可以利用溶胶-凝胶法等而形成。例如,IZO 膜可以通过利用在氧化铟中加入 1wt% 至 20wt% 的氧化锌而获取的靶的溅射法而形成。IWZO 膜可以通过利用在氧化铟中加入 0.5wt% 至 5wt% 的氧化钨和 0.1wt% 至 1wt% 的氧化锌而获取的靶的溅射法而形成。作为其他例子,可以举出金、铂、镍、钨、铬、钼、铁、钴、铜、钡、金属氮化物材料(如氮化钛)等。

[0144] 作为第一电极 101 的材料,优选使用高功函数(功函数等于或高于 4.0eV)材料。注意,在具有第一电极 101 与包含本发明的一实施方式的复合材料的层彼此接触的结构 of 发光元件中,用于第一电极 101 的材料不局限于高功函数材料,也可以使用低功函数材料。例如,可以使用铝、银、含铝合金(如 Al-Si)等。

[0145] 空穴注入层 701 是包含本发明的一实施方式的复合材料的层。

[0146] 用于本发明的一实施方式的复合材料的杂环化合物(参照实施方式 1)的 HOMO 能级低,且对空穴传输层 702 及发光层 703 的空穴注入性优良。另一方面,在第一电极 101 与杂环化合物之间产生注入势垒,而不容易从第一电极 101 注入空穴。

[0147] 但是,在本发明的一实施方式的发光元件中,使用本发明的一实施方式的复合材料(包含上述杂环化合物和对上述杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物的材料)作为空穴注入层 701,由此可以减小第一电极 101 与空穴注入层 701 之间的注入势垒。因此,可以实现从第一电极 101 到发光层 703 的注入势垒小且载流子注入性高的元件,而可以提供具有低驱动电压的发光元件。

[0148] 再者,本发明的一实施方式的复合材料具有高载流子产生效率及高载流子传输性。因此,通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以实现具有高发光效率的发光元件。

[0149] 另外,通过使用上述杂环化合物,在可见光区不产生高吸收峰。再者,上述杂环化合物的 HOMO 能级低,且不容易发生基于与上述无机化合物之间的电荷转移相互作用的光吸收。因此,本发明的一实施方式的复合材料在可见光区不容易产生吸收峰,而该复合材料具有高透光性。由此可知:通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以实现具有高发光效率的发光元件。

[0150] 另外,本发明的一实施方式的复合材料可以抑制电荷的累积,而可以提供具有长使用寿命的发光元件。

[0151] 空穴传输层 702 是包含具有高空穴传输性的物质的层。作为空穴传输层 702 的材料,也可以使用用于本发明的一实施方式的复合材料的杂环化合物。作为具有高空穴传输性的物质的其他例子,有芳族胺化合物如 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:NPB 或 α -NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(缩写:TPD)、4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(缩写:BPAFLP)、4,4'-双[N-(9,9-二甲基芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:DFLDPBi)以及 4,4'-双[N-(螺-9,9'-联芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:BSPB)等。上述物质主要是具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的空穴迁移率的物质。注意,只要是空穴传输性高于电子传输性的物质,就可以使用上述物质之外的物质。注意,包含空穴传输性高的物质的层不局限于单层,而可以层叠两个或更多的包含任何上述物质的层。

[0152] 作为空穴传输层 702,也可以使用咪唑衍生物如 4,4'-二(N-咪唑基)联苯(缩写:CBP)、9-[4-(10-苯基-9-萘基)苯基]-9H-咪唑(缩写:CzPA)或 9-苯基-3-[4-(10-苯基-9-萘基)苯基]-9H-咪唑(缩写:PCzPA);萘衍生物如 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)萘(缩写:t-BuDNA)、9,10-二(2-萘基)萘(缩写:DNA)或 9,10-二苯基萘(缩写:DPAnth)。

[0153] 尤其是,因为本发明的一实施方式的复合材料中的杂环化合物的 HOMO 能级低,所以也可以将 HOMO 能级低的材料应用于空穴传输层。通过使用上述结构,可以防止发光层与空穴传输层的界面的电荷的累积,而可以实现发光元件的长寿命化。具体地说,空穴传输层的 HOMO 能级优选等于或低于 -5.6eV 。从上述观点来看,作为用于空穴传输层的化合物,优选使用咪唑衍生物、二苯并噻吩衍生物、二苯并呋喃衍生物、萘衍生物等。

[0154] 作为空穴传输层 702,也可以使用高分子化合物如聚(N-乙烯基咪唑)(缩写:PVK)、聚(4-乙烯基三苯胺)(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)甲基丙烯酰胺](缩写:PTPDMA)或聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺](缩写:Poly-TPD)等。

[0155] 发光层 703 是包含发光有机化合物的层。作为发光有机化合物,例如可以使用发射荧光的荧光化合物或发射磷光的磷光化合物。

[0156] 作为可用于发光层 703 的荧光化合物的例子,有如下发光材料:发射蓝光的材料如 N,N'-双[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基二苯乙烯-4,4'-二胺(缩写:YGA2S)、4-(9H-咪唑-9-基)-4'-(10-苯基-9-萘基)三苯胺(缩写:YGAPA)以及 4-(10-苯基-9-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(缩写:PCBAPA)等;发射绿光的材料如 N-(9,10-二苯基-2-萘基)-N,9-二苯基-9H-咪唑-3-胺(缩写:2PCAPA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-2-萘基]-N,9-二苯基-9H-咪唑-3-胺(缩写:2PCABPhA)、N-(9,10-二苯基-2-萘基)-N,N',N'-三苯基-1,4-亚苯基二胺(缩写:2DPAPA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-2-萘基]-N,N',N'-三苯基-1,4-亚苯基二胺(缩写:2DPABPhA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)]-N-[4-(9H-咪唑-9-基)苯基]-N-苯基萘-2-胺(缩写:2YGABPhA)以及 N,N,9-三苯基萘-9-胺(缩写:DPhAPhA)等;发射黄光的材料如红荧烯和 5,12-双(1,1'-联苯-4-基)-6,11-二苯基并四苯(缩写:BPT)等;以及发射红光的材料如 N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)并四苯-5,11-二胺

(缩写:p-mPhTD)和7,14-二苯基-N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)茚并(acenaphtho)[1,2-a]茚-3,10-二胺(缩写:p-mPhAFD)等。

[0157] 作为可用于发光层703的磷光化合物的例子,有如下发光材料:发射蓝光的材料如四(1-吡唑基)硼酸双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}]铱(III)(缩写:FIr6)、吡啶甲酸双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}]铱(III)(缩写:FIrpic)、吡啶甲酸双{2-[3',5'-双(三氟甲基)苯基]吡啶-N,C^{2'}}铱(III)(缩写:Ir(CF₃ppy)₂(pic))以及乙酰丙酮双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}]铱(III)(缩写:FIr(acac))等;发射绿光材料如三(2-苯基吡啶-N,C^{2'})铱(III)(缩写:Ir(ppy)₃)、乙酰丙酮双(2-苯基吡啶-N,C^{2'})铱(III)(缩写:Ir(ppy)₂(acac))、乙酰丙酮双(1,2-二苯基-1H-苯并咪唑)铱(III)(缩写:Ir(pbi)₂(acac))、乙酰丙酮双(苯并[h]喹啉)铱(III)(缩写:Ir(bzq)₂(acac))以及三(苯并[h]喹啉)铱(III)(缩写:Ir(bzq)₃)等;发射黄光材料如乙酰丙酮双(2,4-二苯基-1,3-噁唑-N,C^{2'})铱(III)(缩写:Ir(dpo)₂(acac))、乙酰丙酮双[2-(4'-(五氟苯基)苯基)吡啶]铱(III)(缩写:Ir(p-PF-ph)₂(acac))、乙酰丙酮双(2-苯基苯并噻唑-N,C^{2'})铱(III)(缩写:Ir(bt)₂(acac))、(乙酰丙酮)双[2,3-双(4-氟苯基)-5-甲基吡嗪]铱(III)(缩写:Ir(Fdppr-Me)₂(acac))以及(乙酰丙酮)双{2-(4-甲氧基苯基)-3,5-二甲苯吡嗪}铱(III)(缩写:Ir(dmmoppr)₂(acac))等;发射橙色光材料如三(2-苯基喹啉-N,C^{2'})铱(III)(缩写:Ir(pq)₃)、乙酰丙酮双(2-苯基喹啉-N,C^{2'})铱(III)(缩写:Ir(pq)₂(acac))、(乙酰丙酮)双(3,5-二甲基-2-苯基吡嗪)铱(III)(缩写:Ir(mppr-Me)₂(acac))以及(乙酰丙酮)双(5-异丙基-3-甲基-2-苯基吡嗪)铱(III)(缩写:Ir(mppr-iPr)₂(acac))等;以及发射红光材料,例如有机金属络合物如乙酰丙酮双[2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶-N,C^{3'}]铱(III)(缩写:Ir(btp)₂(acac))、乙酰丙酮双(1-苯基异喹啉-N,C^{2'})铱(III)(缩写:Ir(piq)₂(acac))、(乙酰丙酮)双[2,3-双(4-氟苯基)喹啉]铱(III)(缩写:Ir(Fdpq)₂(acac))、(乙酰丙酮)双[2,3,5-三苯基吡嗪]铱(III)(缩写:Ir(tppr)₂(acac))、(二新戊酰基甲烷)双(2,3,5-三苯基吡嗪)铱(III)(缩写:Ir(tppr)₂(dpm))和(2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉)铂(II)(缩写:PtOEP)。因为如下稀土金属络合物中的发光是来自于稀土金属离子的(在不同多重性之间的电子跃迁),所以可以使用如下稀土金属络合物作为磷光化合物:三(乙酰丙酮)(单菲咯啉)铽(III)(缩写:Tb(acac)₃(Phen))、三(1,3-二苯基-1,3-丙二酮(propanedionato))(单菲咯啉)铕(III)(缩写:Eu(DBM)₃(Phen))和三[1-(2-噻吩甲酰基)-3,3,3-三氟乙酸](单菲咯啉)铕(III)(缩写:Eu(TTA)₃(Phen))。

[0158] 注意,发光层703也可以采用将任何上述发光有机化合物(客体材料)分散在另一物质(主体材料)中的结构。作为主体材料,可以使用各种各样的物质,优选使用其最低空分子轨道能级(LUMO能级)高于发光物质的最低空分子轨道能级而其HOMO能级低于发光物质的HOMO能级的物质。

[0159] 作为主体材料的具体例子,可以使用如下材料:金属络合物如三(8-羟基喹啉)铝(III)(缩写:Alq₃)、三(4-甲基-8-羟基喹啉)铝(III)(缩写:Almq₃)、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍(II)(缩写:BeBq₂)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚(phenylphenolato))铝(III)(缩写:BA1q₃)、双(8-羟基喹啉)锌(II)(缩写:Znq₂)、双[2-(2-苯并噻唑基)苯酚(phenolato)]锌(II)(缩写:ZnPB0)以及双[2-(2-苯并噻唑基)苯酚]锌(II)(缩

写:ZnBTZ)等;杂环化合物如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-噁二唑基-2-基]苯(缩写:OXD-7)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(缩写:TAZ)、2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(缩写:TPBI)、红菲咯啉(缩写:BPhen)以及浴铜灵(缩写:BCP)等;稠合芳族化合物如9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(缩写:CzPA)、3,6-二苯基-9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(缩写:DPCzPA)、9,10-双(3,5-二苯基苯基)蒽(缩写:DPPA)、9,10-二(2-萘基)蒽(缩写:DNA)、2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(缩写:t-BuDNA)、9,9'-联蒽(缩写:BANT)、9,9'-(芪-3,3'-二基)二菲(缩写:DPNS)、9,9'-(芪-4,4'-二基)二菲(缩写:DPNS2)、3,3',3''-(苯-1,3,5-三基)三芘(缩写:TPB3)、9,10-二苯基蒽(缩写:DPAnth)以及6,12-二甲氧基-5,11-二苯基蒽(diphenylchrysene)等;芳族胺化合物如N,N-二苯基-9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(缩写:CzA1PA)、4-(10-苯基-9-蒽基)三苯胺(缩写:DPhPA)、N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(缩写:PCAPA)、N,9-二苯基-N-{4-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]苯基}-9H-咔唑-3-胺(缩写:PCAPBA)、N-(9,10-二苯基-2-蒽基)-N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(缩写:2PCAPA)、NPB(或 α -NPD)、TPD、DFLDPBi以及BSPB等。

[0160] 还可以使用多种主体材料。例如,为了抑制结晶化还可以添加抑制结晶化的物质如红荧烯等。另外,为了高效地将能量移动到客体材料,还可以添加NPB或Alq等。

[0161] 通过采用将客体材料分散在主体材料中的结构,可以抑制发光层703的结晶化。另外,也可以抑制由于客体材料的浓度高而导致的浓度猝灭。

[0162] 作为发光层703,还可以使用高分子化合物。蓝色发光材料的具体例子如下:聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)(缩写:PF0)、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-(2,5-二甲氧基苯-1,4-二基)]共聚物(缩写:PF-DMOP)、{(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-[N,N'-二-(对-丁基苯基)-1,4-二氨基苯]}共聚物(缩写:TAB-PFH)等。绿色发光材料的具体例子如下:聚(对亚苯基亚乙烯基)(缩写:PPV)、[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-(苯并[2,1,3]噻二唑-4,7-二基)]交替共聚物(缩写:PFBT)、[(9,9-二辛基-2,7-二亚乙烯基亚芴基(divinylene fluorenylene))-(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基)]交替共聚物等。橙色至红色发光材料的具体例子如下:聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基](缩写:MEH-PPV)、聚(3-丁基噻吩-2,5-二基)(缩写:R4-PAT)、{[9,9-二己基-2,7-双(1-氰基亚乙烯基)亚芴基]-[2,5-双(N,N'-二苯基氨基)-1,4-亚苯基]}交替共聚物、{[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-双(1-氰基亚乙烯基亚苯基)]-[2,5-双(N,N'-二苯基氨基)-1,4-亚苯基]}交替共聚物(缩写:CN-PPV-DPD)等。

[0163] 另外,通过设置多个发光层且使各发光层的发光颜色不同,可以使发光元件整体发射所需颜色的光。例如,在具有两个发光层的发光元件中,使第一发光层及第二发光层的发光颜色互补,由此可以使发光元件整体发射白色光。注意,词语“互补”意味着当颜色混合时得到非彩色的颜色关系。也即是说,通过混合从其发光颜色为互补颜色的物质发射的光,可以得到白色发光。另外,同样原理可以应用于具有三个或更多的发光层的发光元件。

[0164] 电子传输层704是包含电子传输性高的物质的层。电子传输性高的物质的例子是

具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属络合物如三(8-羟基喹啉)铝(缩写:Alq)、三(4-甲基-8-羟基喹啉)铝(缩写:Almq₃)、双(10-羟基苯并[h]-喹啉)铍(缩写:BeBq₂)以及双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝(缩写:BA1q)。金属络合物的其他例子是具有噻唑基或噻唑基配体的金属络合物如双[2-(2-羟基苯基)苯并噻唑]锌(缩写:Zn(BOX)₂)和双[2-(2-羟基苯基)苯并噻唑]锌(缩写:Zn(BTZ)₂)。除了金属络合物以外,还可以使用如下物质:2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(缩写:PBD)、1,3-双[5-(对-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑-2-基]苯(缩写:OXD-7)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(缩写:TAZ)、红菲咯啉(缩写:BPhen)、浴铜灵(缩写:BCP)等。上述物质主要是具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的电子迁移率的物质。再者,电子传输层不局限于单层,而可以层叠两个或更多的包含任何上述物质的层。

[0165] 电子注入层 705 是包含电子注入性高的物质的层。可以用于电子注入层 705 的物质的例子是:碱金属、碱土金属和它们的化合物,例如锂、铯、钙、氟化锂、氟化铯、氟化钙和氧化锂;稀土金属化合物如氟化钪;以及上述用于电子传输层 704 的物质。

[0166] 注意,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 的每一个可以分别利用蒸镀法(如真空蒸镀法)、喷墨法或涂敷法而形成。

[0167] 在图 2A 所示的发光元件中,EL 层 102 设置在衬底 100 上的一对电极之间,即第一电极 101 与第二电极 108 之间。EL 层 102 包括空穴注入层 701、空穴传输层 702、发光层 703、电子传输层 704 和电子注入层 705。图 2A 所示的发光元件包括在衬底 100 上用作阴极的第二电极 108、依次层叠在第二电极 108 上的电子注入层 705,电子传输层 704,发光层 703,空穴传输层 702 和空穴注入层 701,这些层按照上述顺序层叠在第二电极 108 上;以及设置在其上的用作阳极的第一电极 101。

[0168] 再者,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 层及第二 EL 层的发光颜色互补,由此可以使发光元件整体发射白色光。另外,同样原理可以应用于具有三个或更多的 EL 层的发光元件。

[0169] 如图 1B 所示,也可以在第一电极 101 与第二电极 108 之间层叠有多个 EL 层。在此情况下,优选在层叠的第一 EL 层 800 与第二 EL 层 801 之间设置有电荷产生层 803。电荷产生层 803 可以使用本发明的一实施方式的复合材料而形成。本发明的一实施方式的复合材料被施加电压时的载流子产生效率及空穴传输性高。因此,通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以实现具有低驱动电压的发光元件。另外,可以实现具有高发光效率的发光元件。

[0170] 另外,通过使用上述杂环化合物,在可见光区不容易产生吸收峰。再者,上述杂环化合物的 HOMO 能级低,且不容易发生基于与上述无机化合物之间的电荷转移相互作用的光吸收。因此,本发明的一实施方式的复合材料在可见光区不容易产生吸收峰,而该复合材料具有高透光性。由此可知,通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以实现具有高发光效率的发光元件。

[0171] 此外,电荷产生层 803 也可以采用叠层结构,该叠层结构包括包含本发明的一实施方式的复合材料的层和包含其他材料的层。在此情况下,作为包含其他材料的层,可以使用包含电子给予性物质和高电子传输性物质的层、由透明导电膜构成的层等。在具有这种

结构的发光元件中,不容易发生能量迁移和猝灭等问题,并且因为材料选择的范围扩大,而可以容易实现具有高发光效率和长使用寿命双方的发光元件。此外,也可以容易得到从一方的 EL 层发射磷光而从另一方的 EL 层发射荧光的发光元件。注意,该结构可以与上述 EL 层的结构组合。

[0172] 与此同样,也可以采用图 2B 所示的层叠有三个或更多的 EL 层 802 的发光元件,如图 2B 所示。如本实施方式的发光元件所示,通过在一对电极之间隔着电荷产生层配置多个 EL 层,可以实现在保持低电流密度的状态下以高亮度发光的长寿命元件。

[0173] 如图 1C 所示,EL 层也可以在第一电极 101 与第二电极 108 之间包括空穴注入层 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、电子中继层 707 以及第二电极 108 接触的复合材料层 708。

[0174] 优选设置与第二电极 108 接触的复合材料层 708,在此情况下,可以降低特别是在利用溅射法形成第二电极 108 时的 EL 层 102 所接受的损伤。复合材料层 708 可以使用本发明的一实施方式的复合材料而形成。

[0175] 再者,通过设置电子注入缓冲层 706,可以减小复合材料层 708 与电子传输层 704 之间的注入势垒,所以可以将复合层 708 中产生的电子容易注入到电子传输层 704。

[0176] 作为电子注入缓冲层 706,可以使用高电子注入性物质如碱金属、碱土金属、稀土金属、上述金属的化合物(例如,碱金属化合物(如氧化锂等氧化物、卤化物、碳酸锂或碳酸铯等碳酸盐)、碱土金属化合物(如氧化物、卤化物、碳酸盐)或稀土金属化合物(如氧化物、卤化物、碳酸盐))。

[0177] 另外,在电子注入缓冲层 706 包含高电子传输性物质和施主物质的情况下,优选在施主物质与高电子传输性物质的质量比在 0.001:1 至 0.1:1 的范围内的条件下添加施主物质。注意,作为施主物质,除了碱金属、碱土金属、稀土金属、上述金属的化合物(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)以及稀土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐))以外,还可以使用四硫萘并萘(tetrathianaphthacene)(缩写:TTN)、二茂镍、十甲基二茂镍等有机化合物。注意,作为高电子传输性物质,可以使用与用于上述电子传输层 704 的材料同样的材料。

[0178] 再者,优选在电子注入缓冲层 706 与复合材料层 708 之间形成电子中继层 707。虽然不一定必须设置电子中继层 707,但是通过设置电子传输性高的电子中继层 707,可以将电子迅速传输到电子注入缓冲层 706。

[0179] 在复合材料层 708 与电子注入缓冲层 706 之间夹有电子中继层 707 的结构是包含在复合材料层 708 中的受主物质与包含在电子注入缓冲层 706 中的施主物质不容易发生相互作用而不容易阻碍彼此的功能的结构。因此,可以抑制驱动电压的上升。

[0180] 电子中继层 707 包含高电子传输性物质,并形成成为该高电子传输性物质的 LUMO 能级位于包含在复合材料层 708 中的受主物质的 LUMO 能级与包含在电子传输层 704 中的高电子传输性物质的 LUMO 能级之间。在电子中继层 707 包含施主物质的情况下,该施主物质的施主能级也被控制为位于包含在复合材料层 708 中的受主物质的 LUMO 能级与包含在电子传输层 704 中的高电子传输性物质的 LUMO 能级之间。作为具体的能级的数值,包含在电子中继层 707 中的高电子传输性物质的 LUMO 能级优选等于或高于 -5.0eV,更优选等于或高

于 -5.0eV 且等于或低于 -3.0eV 。

[0181] 作为包含在电子中继层 707 中的高电子传输性物质,优选使用酞菁基材料或具有金属-氧键及芳族配体的金属络合物。

[0182] 作为包含在电子中继层 707 中的酞菁基材料,例如,优选使用如下任何材料: CuPc、酞菁锡(II)络合物(SnPc)、酞菁锌络合物(ZnPc)、酞菁钴(II)、 β 型酞菁钴(II)(CoPc)、酞菁铁(FePc)以及氧钒基-2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁(PhO-VOPc)。

[0183] 作为包含在电子中继层 707 中的具有金属-氧键及芳族配体的金属络合物,优选使用具有金属-氧双键的金属络合物。因为金属-氧双键具有受主性(容易接收电子的性质),所以电子能够更容易地转移(授受)。另外,具有金属-氧双键的金属络合物被认为处于稳定状态。因此,通过使用具有金属-氧双键的金属络合物,可以以低电压更稳定地驱动发光元件。

[0184] 作为具有金属-氧键及芳族配体的金属络合物,优选使用酞菁基材料。具体地说,优选使用氧钒酞菁(VOPc)、氧化锡(IV)酞菁络合物(SnOPc)、以及氧化钛酞菁络合物(TiOPc)中的任何一种,因为在分子结构方面,金属-氧双键容易对其他分子起作用,并且受主性高。

[0185] 注意,作为上述酞菁基材料,优选使用具有苯氧基的酞菁基材料。具体地说,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因可溶于溶剂而具有在形成发光元件时易于处理的优点及用于成膜的装置的维修变得容易的优点。

[0186] 电子中继层 707 还可以包含施主物质。作为施主物质,除了碱金属、碱土金属、稀土金属以及上述金属的化合物(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)以及稀土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐))以外,还可以使用四硫萘并萘(tetrathianaphthacene)(缩写:TTN)、二茂镍、十甲基二茂镍等有机化合物。在这些施主物质包含在电子中继层 707 中时,可以使电子的转移变得容易,而可以以更低的电压驱动发光元件。

[0187] 在使施主物质包含在电子中继层 707 中的情况下,除了作为高电子传输性物质描述的上述材料以外,还可以使用其 LUMO 能级高于包含在复合材料层 708 中的受主物质的受主能级的物质。具体而言,优选使用其 LUMO 能级等于或高于 -5.0eV ,优选等于或高于 -5.0eV 且等于或低于 -3.0eV 的物质。作为该物质的例子,可以举出茈萘衍生物和含氮稠合芳族化合物等。注意,因为含氮稠合芳族化合物是稳定的化合物,所以优选将其用于电子中继层 707。

[0188] 茈萘衍生物的具体例子是 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-茈萘四羧酸二酐亚胺(缩写:PTCDI-C8H)、N,N'-二己基-3,4,9,10-茈萘四羧酸二酐亚胺(缩写:Hex PTC)等。

[0189] 含氮稠合芳族化合物的具体例子是吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二甲腈(缩写:PPDN)、2,3,6,7,10,11-六氰基-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。

[0190] 除了上述以外,还可以使用 7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(缩写:TCNQ)、1,4,5,8-萘四甲酸二酐(缩写:NTCDA)、全氟并五苯、十六氟酞菁铜(缩写:F₁₆CuPc)、N,N'-双

(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-十五氟辛基)-1, 4, 5, 8-萘四甲酸二酰亚胺(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)以及亚甲基富勒烯(例如,[6, 6]-苯基C₆₁丁酸甲酯)等。

[0191] 注意,在使施主物质包含在电子中继层 707 中的情况下,可以利用高电子传输性物质和施主物质的共蒸镀等方法形成电子中继层 707。

[0192] 空穴注入层 701、空穴传输层 702、发光层 703 以及电子传输层 704 分别可以使用上述任何材料而形成。

[0193] 注意,本实施方式可以与任何其他实施方式适当地组合使用。

[0194] (实施方式 3)

[0195] 在本实施方式中,参照图 3A 和 3B 描述包括本发明的一实施方式的发光元件的发光装置。注意,图 3A 是示出发光装置的顶视图,而图 3B 是沿图 3A 的线 A-B 和 C-D 的截面图。

[0196] 在图 3A 中,附图标记 401 表示驱动电路部(源极侧驱动电路)、附图标记 402 表示像素部,附图标记 403 表示驱动电路部(栅极侧驱动电路),它们分别由虚线示出。附图标记 404 表示密封衬底,附图标记 405 表示密封材料,并且被密封材料 405 包围的部分是空间 407。

[0197] 注意,引线 408 用于传输信号,该信号被输入到源极侧驱动电路 401 和栅极侧驱动电路 403,并接收来自柔性印刷电路(FPC) 409 的视频信号、时钟信号、起始信号、复位信号等,所述 FPC409 用作外部输入终端。尽管只显示了 FPC,但是可以将印刷线路板(PWB)连接于 FPC。本说明书中的发光装置不仅包括发光装置本身,而且还包括连接有 FPC 或 PWB 的发光装置。

[0198] 下面,参照图 3B 描述截面结构。在元件衬底 410 上形成有驱动电路部和像素部。这里,图中显示了驱动电路部的源极侧驱动电路 401 和像素部 402 中的一个像素。

[0199] 注意,作为源极侧驱动电路 401,形成有包括 n 沟道 TFT423 和 p 沟道 TFT424 的 CMOS 电路。该驱动电路可以是任意种类的使用 TFT 形成的电路,例如 CMOS 电路、PMOS 电路或 NMOS 电路。虽然在本实施方式中描述的是驱动电路形成在衬底上的驱动器-集成型装置,但是本发明不限于这种类型,也可以在该衬底外部形成驱动电路。

[0200] 像素部 402 包括多个像素,所述像素包括开关 TFT411、电流控制 TFT412 和与电流控制 TFT412 的漏极电连接的第一电极 413。注意,绝缘体 414 形成为覆盖第一电极 413 的端部。在此,使用正性光敏丙烯酸树脂膜形成绝缘体 414。

[0201] 为了改进覆盖率,绝缘体 414 设置为使其上端部或下端部形成具有曲率的曲面。例如,在使用正性光敏丙烯酸树脂作为绝缘体 414 的材料时,优选只在绝缘体 414 的上端部形成具有曲率半径(0.2 μm 至 3 μm)的曲面。作为绝缘体 414,既可使用通过光照射而不溶于蚀刻剂的负性光敏材料又可使用通过光照射而可溶于蚀刻剂的正性光敏材料。

[0202] 在第一电极 413 上形成有 EL 层 416 和第二电极 417。这里,优选使用高功函数材料作为用来形成用作阳极的第一电极 413 的材料。例如,可以使用单层 ITO 膜、包含硅的氧化铟锡膜、包含 2wt% 至 20wt% 氧化锌的氧化铟膜、氮化钛膜、铬膜、钨膜、Zn 膜、Pt 膜等、氮化钛膜和主要包含铝的膜的叠层、氮化钛膜、主要包含铝的膜和氮化钛膜的三层结构等。在

采用层叠结构时,布线电阻低,可得到优良的欧姆接触。

[0203] 另外,EL 层 416 使用如下各种方法形成,例如,利用蒸镀掩模的蒸镀法、如喷墨法的液滴排放法、印刷法和旋涂法。EL 层 416 包含实施方式 1 中所述的复合材料。另外,包含在 EL 层 416 中的其他材料也可以是低分子材料、低聚物、枝状聚合物、高分子材料等。

[0204] 作为在 EL 层 416 上形成的用作阴极的第二电极 417 的材料,优选使用低功函数材料(例如,Al, Mg, Li, Ca, 或者它们的合金或化合物如 Mg-Ag, Mg-In, Al-Li)。为了使产生在 EL 层 416 中的光透过第二电极 417,第二电极 417 优选使用厚度薄的金属薄膜和透明导电膜(如 ITO、含 2wt% 至 20wt% 氧化锌的氧化铟、含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡或氧化锌)的叠层形成。

[0205] 另外,用密封材料 405 将密封衬底 404 贴附于元件衬底 410,以将发光元件 418 提供于由元件衬底 410、密封衬底 404 和密封材料 405 围绕的空间 407 中。空间 407 用填料而填充,也可以填充有惰性气体(如氮或氩)或密封材料 405。

[0206] 注意,优选使用环氧基树脂作为密封材料 405。所用的材料优选为尽量不透过水分或氧气的材料。作为用于密封衬底 404 的材料,除了玻璃衬底或石英衬底以外,还可以使用由玻璃纤维强化塑料(FRP)、聚氟乙烯(PVF)、聚酯或丙烯酸树脂等构成的塑料衬底。

[0207] 如上所述,可以得到包括本发明的一实施方式的发光元件的有源矩阵发光装置。

[0208] 另外,本发明的一实施方式的发光元件除了可以用于上述有源矩阵发光装置以外,而且还可以用于无源矩阵发光装置。图 4A 和 4B 显示包括本发明的发光元件的无源矩阵发光装置的透视图和截面图。注意,图 4A 是发光装置的透视图,而图 4B 是沿图 4A 的线 X-Y 的截面图。

[0209] 在图 4A 和 4B 中,在衬底 501 上,在第一电极 502 和第二电极 503 之间设置有 EL 层 504。第一电极 502 的端部被绝缘层 505 覆盖。另外,在绝缘层 505 上设置有分隔层 506。分隔层 506 的侧壁为倾斜的,使两个侧壁之间的距离向衬底表面方向逐渐变窄。也就是说,分隔层 506 的短方向的截面为梯形,并且底边(与绝缘层 505 接触的一侧)短于顶边(不与绝缘层 505 接触的一侧)。上述分隔层 506 可以防止由串扰等导致的发光元件的故障。

[0210] 如上所述,可以得到包括本发明的一实施方式的发光元件的无源矩阵发光装置。

[0211] 在本实施方式中所述的发光装置(有源矩阵发光装置和无源矩阵发光装置)都使用本发明的一实施方式的发光元件形成,由此其耗电量低。

[0212] 注意,本实施方式可以与任何其他实施方式适当地组合使用。

[0213] (实施方式 4)

[0214] 在本实施方式中,参照图 5A 至 5E 以及图 6 描述使用本发明的一实施方式的发光装置完成的各种各样的电子装置以及照明装置的例子。

[0215] 使用发光装置电子装置的例子是电视装置(也称为电视或电视接收机)、用于计算机等的监视器、影像拍摄装置如数码相机和数码摄像机、数码相框、移动电话(也称为移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、音频再现装置、大型游戏机如弹珠机等。图 5A 至 5E 示出这些电子装置及照明装置的具体例子。

[0216] 图 5A 示出电视装置的一例。在电视装置 7100 中,机壳 7101 组装有显示部 7103。显示部 7103 能够显示图像,并可以将发光装置用于显示部 7103。另外,这里,利用支架 7105 支撑机壳 7101。

[0217] 可以利用机壳 7101 的操作开关或另外提供的遥控操作机 7110 进行电视装置 7100 的操作。通过利用遥控操作机 7110 的操作键 7109, 可以控制频道及音量, 并可以控制在显示部 7103 上显示的图像。再者, 也可以在遥控操作机 7110 中设置用来显示从该遥控操作机 7110 输出的数据的显示部 7107。

[0218] 注意, 电视装置 7100 具备接收机及调制解调器等。可以利用接收机接收一般的电视广播。再者, 在电视装置 7100 通过调制解调器连接到有线或无线方式的通信网络时, 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之间等)的数据通信。

[0219] 图 5B 示出计算机的一例。该计算机包括主体 7201、机壳 7202、显示部 7203、键盘 7204、外接端口 7205、指向装置 7206 等。该计算机是通过将发光装置用于其显示部 7203 来制造的。

[0220] 图 5C 示出便携式游戏机的一例。该便携式游戏机包括两个机壳, 即机壳 7301 和机壳 7302, 它们通过连接部 7303 可以开闭地连接。机壳 7301 中组装有显示部 7304, 而机壳 7302 中组装有显示部 7305。另外, 图 5C 所示的便携式游戏机包括扬声器部 7306、记录介质插入部 7307、LED 灯 7308、输入单元(操作键 7309、连接端子 7310、传感器 7311 (用来测定如下因素: 力量、位移、位置、速度、加速度、角速度、转动频率、距离、光、液体、磁性、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射、流量、湿度、斜率、振动、气味或红外线) 以及麦克风 7312 等。当然, 便携式游戏机的结构不局限于上述结构, 只要在显示部 7304 和显示部 7305 中的双方或一方中使用发光装置即可, 而可以适当地包括其他附属设备。图 5C 所示的便携式游戏机具有如下功能: 读出存储在存储介质中的程序或数据, 以将其显示在显示部上; 以及通过与其他便携式游戏机进行无线通信而实现信息共享。图 5C 所示的便携式游戏机的功能不局限于上述功能, 而可以具有各种各样的功能。

[0221] 图 5D 示出移动电话的一例。该移动电话 7400 具备组装在机壳 7401 中的显示部 7402、操作按钮 7403、外部连接端口 7404、扬声器 7405、麦克风 7406 等。注意, 移动电话 7400 是通过将发光装置用于其显示部 7402 来制造的。

[0222] 在用手指等触摸图 5D 所示的移动电话 7400 的显示部 7402 时, 可以将数据输入到移动电话 7400。另外, 可以用手指等触摸显示部 7402 来进行打电话或制作电子邮件等的操作。

[0223] 显示部 7402 主要有三种屏幕模式。第一模式是主要用于显示图像的显示模式。第二模式是主要用于输入诸如文字等信息的输入模式。第三模式是混合显示模式和输入模式这两种模式的显示 - 输入模式。

[0224] 例如, 在打电话或制作电子邮件的情况下, 对显示部 7402 选择主要用于输入文字的文字输入模式以便可以输入在屏幕上显示的文字。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。

[0225] 通过在移动电话 7400 内部设置包括如陀螺仪或加速度传感器等用来检测倾斜度的传感器的检测装置, 判断移动电话 7400 的方向(判断移动电话位于水平方向或位于垂直方向, 以分别对应于横向模式或竖向模式), 由此可以自动切换显示部 7402 的屏幕上的显示。

[0226] 通过触摸显示部 7402 或对机壳 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,当用于显示在显示部上的图像的信号为动态图像的数据时,将屏幕模式切换成显示模式。当该信号为文字数据时,将屏幕模式切换成输入模式。

[0227] 再者,在输入模式中,若检测由显示部 7402 中的光传感器检测出的信号而得知在一定期间内没有显示部 7402 的触摸输入,则可以控制以将屏幕模式从输入模式切换成显示模式。

[0228] 还可以将显示部 7402 用作图像传感器。例如,通过用手掌或手指触摸显示部 7402,来拍摄掌纹、指纹等,而可以进行个人识别。另外,通过将发出近红外光的背光灯或传感用光源用于显示部,还可以拍摄手指静脉、手掌静脉等。

[0229] 图 5E 示出台灯,其包括照明部 7501、灯罩 7502、可调支架(adjustable arm)7503、支柱 7504、基台 7505、电源开关 7506。该台灯是通过将发光装置用于其照明部 7501 来制造的。注意,“照明装置”还包括天花灯、壁灯等。

[0230] 图 6 示出将发光装置用于室内照明装置 811 的例子。上述发光装置可以实现大面积化,从而可以用作大面积照明装置。再者,还可以将发光装置用于卷动型(roll-type)照明装置 812。如图 6 所示,也可以在具备室内照明装置 811 的房间内使用图 5E 所示的台灯 813。

[0231] 以上述方式,通过使用发光装置,可以得到电子装置或照明装置。该发光装置的应用范围极宽,而可以应用于各种各样的领域的电子装置。

[0232] 注意,本实施方式所示的结构可以与实施方式 1 至实施方式 3 所示的任何结构适当地组合。

[0233] [实施例 1]

[0234] 在本实施例中,描述本发明的一实施方式的复合材料的具体例子。本发明的一实施方式的复合材料包含具有二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的杂环化合物和对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。表 1 示出用于本实施例的构成例 1 至 9 的杂环化合物及该杂环化合物的 HOMO 能级(利用光电子能谱法而测定)。另外,以下示出上述杂环化合物的结构式。

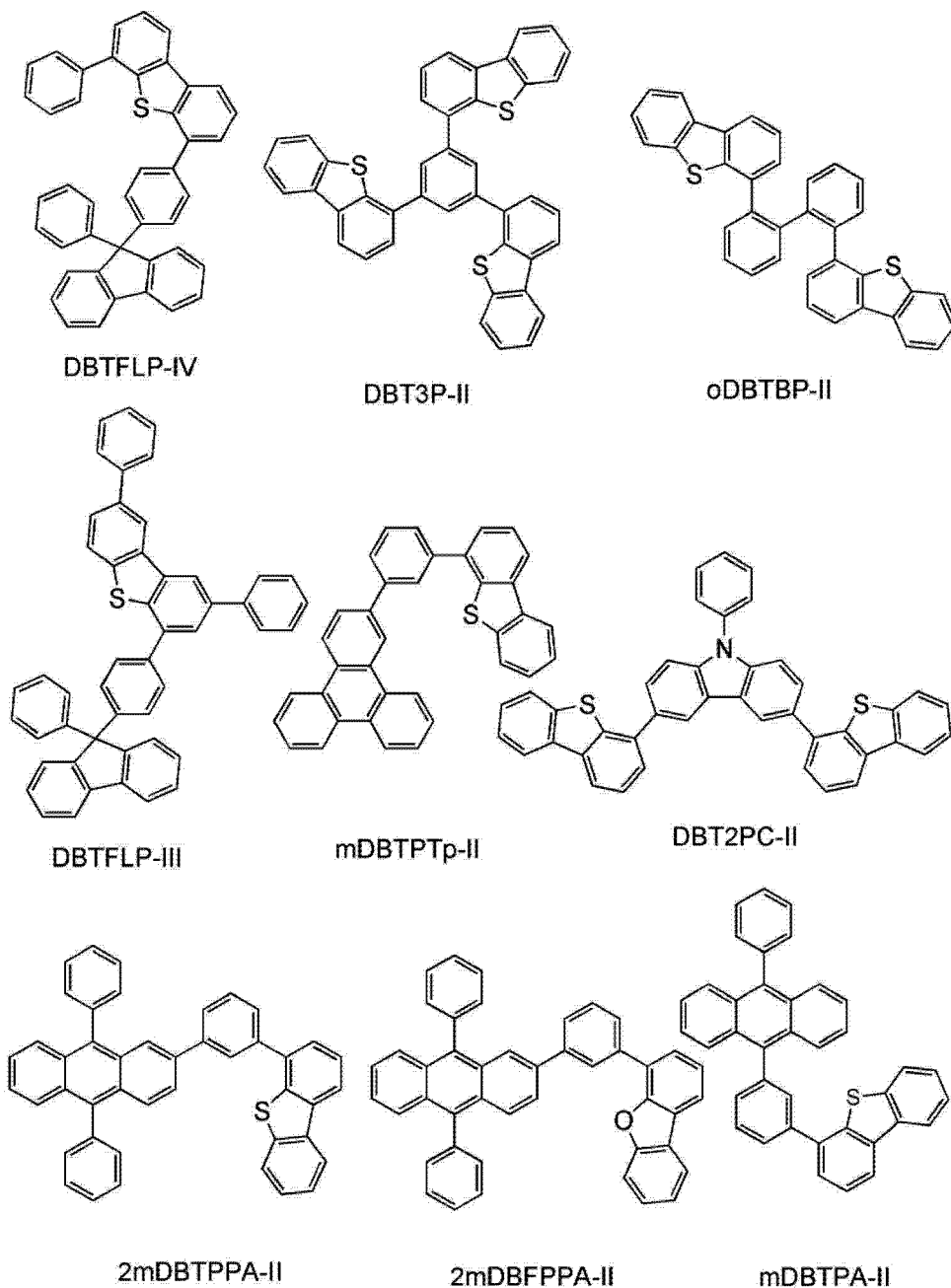
[0235] [表 1]

[0236]

	杂环化合物	HOMO 能级
构成例 1	DBTFLP- IV	-6.0
构成例 2	DBT3P- II	-6.0
构成例 3	oDBTBP- II	-5.9
构成例 4	DBTFLP- III	-5.9
构成例 5	mDBTPTp- II	-5.9
构成例 6	DBT2PC- II	-5.7

构成例 7	2mDBTPPA- II	-5.7
构成例 8	2mDBFPPA- II	-5.7
构成例 9	mDBTPA- II	-5.7

[0237]



[0238] 另外,在构成例 1 至 9 中,作为无机化合物,使用氧化钼。

[0239] 以构成例 1 为例子描述本发明的一实施方式的复合材料的制备方法。因为构成例 2 至 9 利用与构成例 1 同样的方法而制备,所以省略其描述。

[0240] (构成例 1)

[0241] 首先,将玻璃衬底固定在真空蒸镀设备内的衬底支架上。然后,将 4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-6-苯基二苯并噻吩(缩写:DBTFLP-IV)和氧化钼(VI)分别放

在不同的电阻加热式蒸发源中,并且在真空状态下利用共蒸镀法形成包含 DBTFLP-IV 和氧化钼的膜。此时,以 DBTFLP-IV 与氧化钼(VI)的质量比为 4:2、4:1 和 4:0.5(=DBTFLP-IV : 氧化钼)的方式共蒸镀 DBTFLP-IV 和氧化钼(VI)。另外,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0242] 图 7A 和 7B 示出如上所述那样形成的 DBTFLP-IV 和氧化钼的复合膜(构成例 1)的吸收光谱的测定结果。为进行比较,还示出只有 DBTFLP-IV 的膜(膜厚度为 50nm)的吸收光谱。注意,至于构成例 2 至 9,作为比较,也示出仅为在各构成例中使用的杂环化合物的膜的吸收光谱。

[0243] 与此同样,图 8A 和 8B 示出 1,3,5-三(二苯并噻吩-4-基)-苯(缩写:DBT3P-II)和氧化钼的复合膜(构成例 2)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0244] 图 9A 和 9B 示出 4,4'-(联苯-2,2'-二基)-双-二苯并噻吩(缩写:oDBTBP-II)和氧化钼的复合膜(构成例 3)的吸收光谱的测定结果。注意,只是质量比为 4:1(=oDBTBP-II : 氧化钼)的 oDBTBP-II 和氧化钼(VI)的膜的厚度为 47nm。将其他膜的厚度设定为 50nm。

[0245] 图 10A 和 10B 示出 2,8-二苯基-4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]二苯并噻吩(缩写:DBTFLP-III)和氧化钼的复合膜(构成例 4)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0246] 图 11A 和 11B 示出 4-[3-(苯并菲-2-基)苯基]二苯并噻吩(缩写:mDBTPTp-II)和氧化钼的复合膜(构成例 5)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0247] 图 12A 和 12B 示出 3,6-二-(二苯并噻吩-4-基)-9-苯基-9H-吡啶(缩写:DBT2PC-II)和氧化钼的复合膜(构成例 6)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0248] 图 13A 和 13B 示出 4-[3-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]二苯并噻吩(缩写:2mDBTPPA-II)和氧化钼的复合膜(构成例 7)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0249] 图 14A 和 14B 示出 4-[3-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]二苯并呋喃(缩写:2mDBFPPA-II)和氧化钼的复合膜(构成例 8)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0250] 图 15A 和 15B 示出 4-[4-(9-苯基蒽-10-基)苯基]二苯并噻吩(缩写:mDBTPA-II)和氧化钼的复合膜(构成例 9)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0251] 在图 7A 至图 15B 的每个附图中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示吸收率(没有单位)。

[0252] 根据图 7A 至图 15B 可知:构成例 1 至 9 所示的本发明的一实施方式的复合材料是在可见光区几乎没有显著的吸收峰且透光性高的材料。构成例 7 至 9 都具有蒽骨架。在本发明的一实施方式的复合材料包含具有蒽骨架、并四苯骨架或二萘嵌苯骨架等的杂环化合物且其厚度厚时,在可见光区观察到来自上述骨架的微小的吸收峰。另一方面,构成例 1 至 6 是在波长为 360nm 或更长的区域中观察不到显著的吸收峰且透光性特别高的材料。

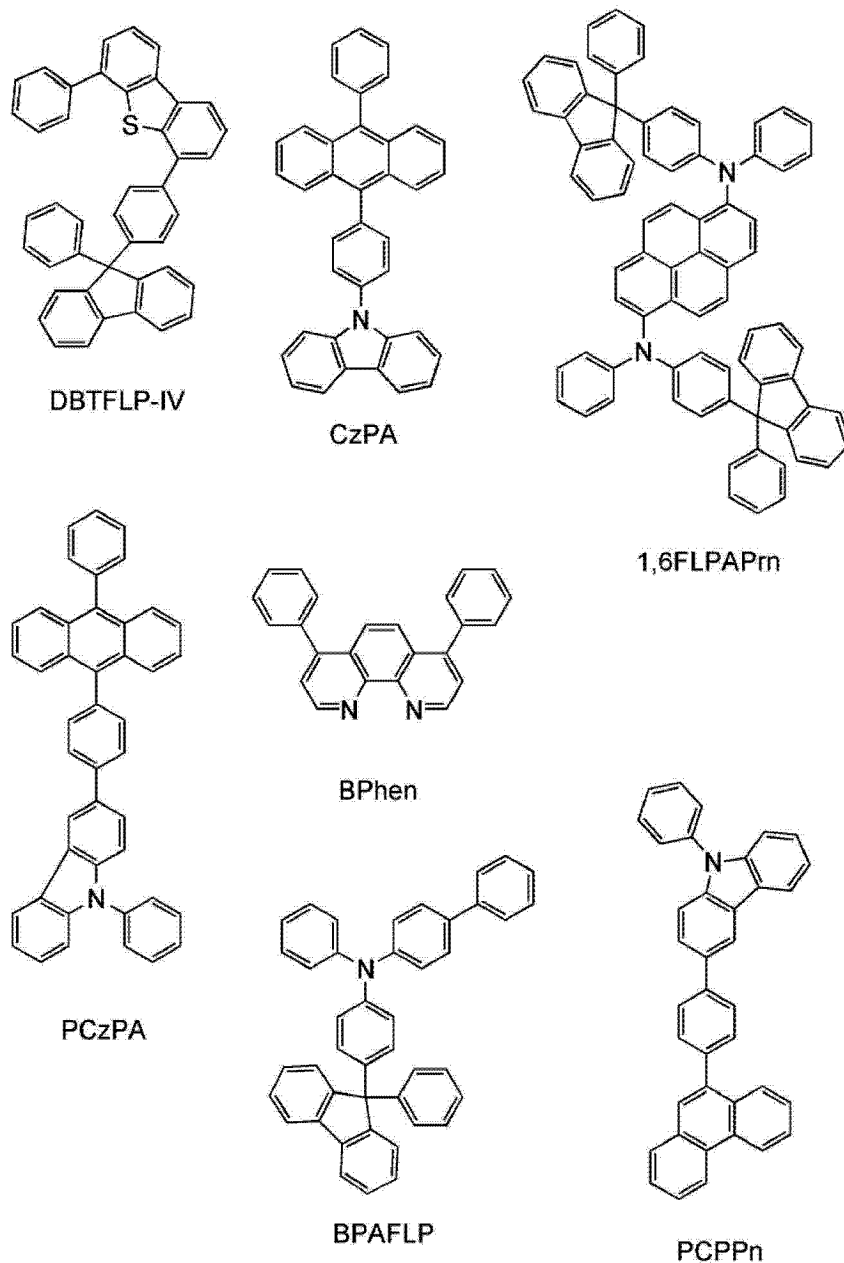
[0253] 构成例 1 至 9 所示的本发明的一实施方式的复合材料在红外区(即,波长为 700nm 或更长的区域)中也几乎没有显著的吸收峰。

[0254] 包含杂环化合物和氧化钼的本发明的一实施方式的复合材料的吸收光谱的形状与上述杂环化合物的吸收光谱几乎相同。氧化钼的浓度高的膜(具体地说,在各构成例中,杂环化合物与氧化钼的质量比为 4:2 的膜)也在可见光区至红外区几乎没有显著的吸收峰。由此可知,本发明的一实施方式的复合材料不容易发生基于电荷转移相互作用的光吸收。

[0255] [实施例 2]

[0256] 在本实施例中,参照图 16A 描述本发明的一实施方式的发光元件。以下,示出本实施例中使用的材料的结构式。

[0257]



[0258] 以下,描述本实施例的发光元件 1、对比发光元件 2 以及对比发光元件 3 的制造方法。

[0259] (发光元件 1)

[0260] 首先,在玻璃衬底 1100 上通过溅射法形成含氧化硅的氧化锡钨 (ITSO) 膜,由此

形成用作阳极的第一电极 1101。注意,将其厚度设定为 110nm,而将其电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0261] 接下来,在为了在衬底 1100 上形成发光元件的预处理中,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。

[0262] 此后,将衬底转移到被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀设备中,并且在真空蒸镀设备内的加热室中以 170°C 进行 30 分钟的真空焙烧后,将衬底 1100 冷却 30 分钟左右。

[0263] 接着,以设置有第一电极 1101 的表面朝向下方的方式将设置有第一电极 1101 的衬底 1100 固定于真空蒸镀设备内的衬底支架上。将真空蒸镀设备的压力减压到 10^{-4}Pa 左右。然后,在第一电极 1101 上共蒸镀 4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-6-苯基二苯并噻吩(缩写:DBTFLP-IV)和氧化钼(VI),以形成空穴注入层 1111。将空穴注入层 1111 的厚度设定为 50nm,并将 DBTFLP-IV 与氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2 (=DBTFLP-IV:氧化钼)。注意,共蒸镀法是指在一个处理室内从多个蒸发源同时进行蒸镀的方法。

[0264] 接着,在空穴注入层 1111 上形成 10nm 厚的 3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(缩写:PCPPn)膜,以形成空穴传输层 1112。

[0265] 再者,共蒸镀 9-[4-(N-咔唑基)]苯基-10-苯基蒽(缩写:CzPA)和 N,N'-双[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-N,N'-二苯基芘-1,6-二胺(缩写:1,6FLPAPrn),以在空穴传输层 1112 上形成发光层 1113。这里,将 CzPA 与 1,6FLPAPrn 的质量比调节为 1:0.05 (=CzPA:1,6FLPAPrn)。另外,将发光层 1113 的厚度设定为 30nm。

[0266] 接着,在发光层 1113 上形成 10nm 厚的 CzPA 膜,以形成第一电子传输层 1114a。

[0267] 然后,在第一电子传输层 1114a 上形成 15nm 厚的红菲咯啉(缩写:BPhen)膜,以形成第二电子传输层 1114b。

[0268] 再者,在第二电子传输层 1114b 上通过蒸镀形成 1nm 厚的氟化锂(LiF)膜,以形成电子注入层 1115。

[0269] 最后,通过蒸镀形成 200nm 厚的铝膜作为用作阴极的第二电极 1103。由此,制造本实施例的发光元件 1。

[0270] 注意,在上述所有蒸镀过程中,均利用电阻加热法进行蒸镀。

[0271] (对比发光元件 2)

[0272] 通过共蒸镀 9-苯基-3-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(缩写:PCzPA)和氧化钼(VI),形成对比发光元件 2 的空穴注入层 1111。将空穴注入层 1111 的厚度设定为 50nm,并将 PCzPA 与氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2 (=PCzPA:氧化钼)。空穴注入层 1111 以外的部件利用与发光元件 1 同样的方法制造。

[0273] (对比发光元件 3)

[0274] 通过共蒸镀 4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(缩写:BPAFLP)和氧化钼(VI),形成对比发光元件 3 的空穴注入层 1111。将空穴注入层 1111 的厚度设定为 50nm,并将 BPAFLP 与氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2 (=BPAFLP:氧化钼)。空穴注入层 1111 以外的部件利用与发光元件 1 同样的方法制造。

[0275] 表 2 示出如上所述得到的发光元件 1、对比发光元件 2 以及对比发光元件 3 的元件结构。

[0276] [表 2]

[0277]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层
发光元件 1	ITO 110nm	DBTFLP-IV:MoO _x (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1, 6FLPAPrn (=1: 0.05) 30nm
对比发光元件 2	ITO 110nm	PCzPA:MoO _x (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1, 6FLPAPrn (=1: 0.05) 30nm
对比发光元件 3	ITO 110nm	BPAFLP:MoO _x (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1, 6FLPAPrn (=1: 0.05) 30nm

[0278]

	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	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
对比发光元件 2	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
对比发光元件 3	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0279] 在包含氮气氛的手套箱内密封上述发光元件以使发光元件不暴露于大气。然后，对这些发光元件的工作特性进行测定。注意，在室温下（在保持于 25° C 的气氛中）进行测定。

[0280] 注意，上述三个发光元件形成在同一衬底上。另外，上述三个发光元件的第一电极、空穴传输层至第二电极分别同时形成，并且同时进行密封。

[0281] 图 17 示出发光元件 1、对比发光元件 2 以及对比发光元件 3 的电压-亮度特性。在图 17 中,横轴表示电压 (V),纵轴表示亮度 (cd/m^2)。图 18 示出亮度-电流效率特性。在图 18 中,横轴表示亮度 (cd/m^2),纵轴表示电流效率 (cd/A)。此外,表 3 示出每一发光元件在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度下的电压 (V)、CIE 色品坐标 (x, y)、电流效率 (cd/A) 和外量子效率 (%)。

[0282] [表 3]

[0283]		电压 (V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	外量子效率 (%)
	发光元件 1	3.1	(0.15, 0.23)	12	7.9
	对比发光元件 2	3.0	(0.15, 0.22)	11	7.1
	对比发光元件 3	3.4	(0.15, 0.22)	8.4	5.7

[0284] 如表 3 所示,当亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 左右时的发光元件 1 的 CIE 色品坐标是 (x, y) = (0.15, 0.23),对比发光元件 2 的 CIE 色品坐标是 (x, y) = (0.15, 0.22),并且对比发光元件 3 的 CIE 色品坐标是 (x, y) = (0.15, 0.22)。其结果表示:从发光元件 1、对比发光元件 2 以及对比发光元件 3 得到来源于 1,6FLPAPrn 的蓝色发光。

[0285] 根据图 17 可知,在同一电压下,发光元件 1 具有比对比发光元件 3 高的亮度及与对比发光元件 2 类似的亮度。另外,根据图 18 及表 3 可知,发光元件 1 具有比对比发光元件 2 及对比发光元件 3 高的电流效率和外量子效率。

[0286] 接着,对发光元件 1、对比发光元件 2 以及对比发光元件 3 进行可靠性测试。图 19 示出可靠性测试的结果。在图 19 中,纵轴表示起始亮度为 100% 时的归一化亮度 (%),横轴表示元件的驱动时间 (h)。

[0287] 在可靠性测试中,在起始亮度被设定为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,并且电流密度恒定的条件下驱动本实施例的发光元件。

[0288] 图 19 表示:在过了 260 小时后,发光元件 1 保持起始亮度的 54%。另一方面,对比发光元件 2 的 200 小时后的亮度为起始亮度的 50% 或更低。另外,对比发光元件 3 的 62 小时后的亮度为起始亮度的 50% 或更低。

[0289] 由此可见,本发明的一实施方式的发光元件 1 的寿命比对比发光元件 2 及对比发光元件 3 长。

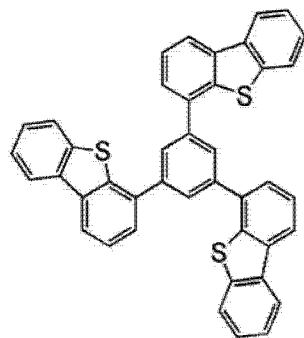
[0290] 上述结果表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层,可以实现具有高发光效率的发光元件。上述结果还表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层,可以提供具有低驱动电压的发光元件。上述结果还表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为空穴注入层,可以制造具有长使用寿命的发光元件。

[0291] [实施例 3]

[0292] 在本实施例中,参照图 16A 描述本发明的一实施方式的发光元件。以下,示出本实

施例中使用的材料的结构式。注意,省略已示出的材料的结构式。

[0293]



DBT3P-II

[0294] 以下,描述本实施例的发光元件 4 的制造方法。

[0295] (发光元件 4)

[0296] 通过共蒸镀 1, 3, 5- 三 (二苯并噻吩 -4- 基) - 苯 (缩写 :DBT3P- II) 及氧化钼 (VI), 形成发光元件 4 的空穴注入层 1111。将空穴注入层 1111 的厚度设定为 50nm, 并将 DBT3P- II 与氧化钼 (VI) 的质量比调节为 4:2 (=DBT3P- II :氧化钼)。空穴注入层 1111 以外的部件利用与实施例 2 所述的发光元件 1 同样的方法制造。

[0297] 表 4 示出如上所述得到的发光元件 4 的元件结构。

[0298] [表 4]

[0299]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层
发光元件 4	ITO 110nm	DBT3P-II:MoOx (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1, 6FLPAPrn (=1: 0.05) 30nm

[0300]

	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 4	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0301] 在包含氮气氛的手套箱内密封发光元件 4 以使发光元件 4 不暴露于大气。然后, 对发光元件 4 的工作特性进行测定。注意, 在室温下 (在保持于 25° C 的气氛中) 进行测定。

[0302] 图 20 示出发光元件 4 的电压 - 亮度特性。在图 20 中,横轴表示电压 (V),纵轴表示亮度 (cd/m^2)。图 21 示出亮度 - 电流效率特性。在图 21 中,横轴表示亮度 (cd/m^2),纵轴表示电流效率 (cd/A)。此外,表 5 示出发光元件 4 在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的亮度下的电压 (V)、CIE 色品坐标 (x, y)、电流效率 (cd/A) 和外量子效率 (%)。

[0303] [表 5]

[0304]		电压 (V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	外量子效率 (%)
	发光元件 4	3.0	(0.15, 0.22)	11	7.4

[0305] 如表 5 所示,当亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的发光元件 4 的 CIE 色品坐标是 (x, y) = (0.15, 0.22)。其结果表示:从发光元件 4 得到来源于 1,6FLPAPrn 的蓝色发光。

[0306] 由图 20、图 21 以及表 5 可知,发光元件 4 呈现高发光效率。发光元件 4 也可以被认为具有低驱动电压。

[0307] 接着,对发光元件 4 进行可靠性测试。图 22 示出可靠性测试的结果。在图 22 中,纵轴表示起始亮度为 100% 时的归一化亮度 (%),横轴表示元件的驱动时间 (h)。

[0308] 在可靠性测试中,在起始亮度被设定为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,并且电流密度恒定的条件下驱动本实施例的发光元件。

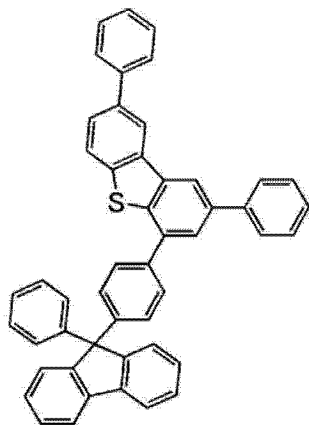
[0309] 图 22 表示:在过了 310 小时后,发光元件 4 保持起始亮度的 55%。

[0310] 上述结果表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以实现具有高发光效率的发光元件。其结果还表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以制造具有低驱动电压的发光元件。其结果还表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以提供具有长使用寿命的发光元件。

[0311] [实施例 4]

[0312] 在本实施例中,参照图 16A 描述本发明的一实施方式的发光元件。以下,示出本实施例中使用的材料的结构式。注意,省略已示出的材料的结构式。

[0313]



DBTFLP-III

[0314] 以下,描述本实施例的发光元件 5 的制造方法。

[0315] (发光元件 5)

[0316] 通过共蒸镀 2,8-二苯基-4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]二苯并噻吩(缩写:DBTFLP-III)和氧化钼(VI),形成发光元件 5 的空穴注入层 1111。将空穴注入层 1111 的厚度设定为 50nm,并将 DBTFLP-III 与氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2(=DBTFLP-III:氧化钼)。空穴注入层 1111 以外的部件利用与实施例 2 所述的发光元件 1 同样的方法制造。

[0317] 表 6 示出如上所述得到的发光元件 5 的元件结构。

[0318] [表 6]

[0319]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层
发光元件 5	ITO 110nm	DBTFLP-III:MoO _x (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1,6FLPAPrn (=1:0.05) 30nm

[0320]

	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 5	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0321] 在包含氮气氛的手套箱内密封发光元件 5 以使发光元件 5 不暴露于大气。然后,对发光元件 5 的工作特性进行测定。注意,在室温下(在保持于 25° C 的气氛中)进行测定。

[0322] 图 23 示出发光元件 5 的电压-亮度特性。在图 23 中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图 24 示出亮度-电流效率特性。在图 24 中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。此外,表 7 示出发光元件 5 在 1000cd/m²的亮度下的电压(V)、CIE 色品坐标(x,y)、电流效率(cd/A)和外量子效率(%)。

[0323] [表 7]

[0324]		电压 (V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	外量子效率(%)
	发光元件 5	3.0	(0.15, 0.23)	11	7.5

[0325] 如表 7 所示,当亮度为 1000cd/m²时的发光元件 5 的 CIE 色品坐标是(x, y) = (0.15, 0.23)。其结果表示:从发光元件 5 得到来源于 1,6FLPAPrn 的蓝色发光。

[0326] 由图 23、图 24 以及表 7 可知,发光元件 5 呈现高发光效率。发光元件 5 也可以被认为具有低驱动电压。

[0327] 上述结果表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以实现具有高发光效率的发光元件。上述结果还表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料,可以提供具有低驱动电压的发光元件。

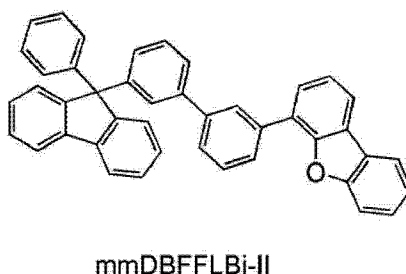
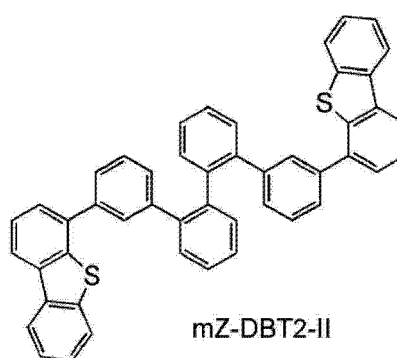
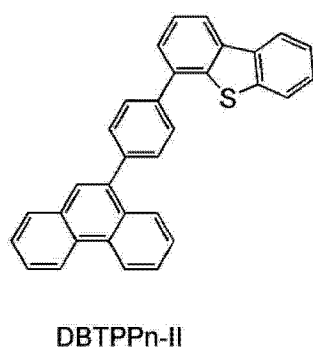
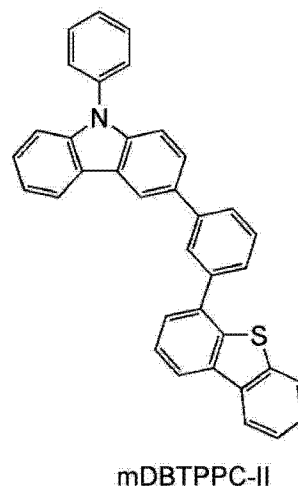
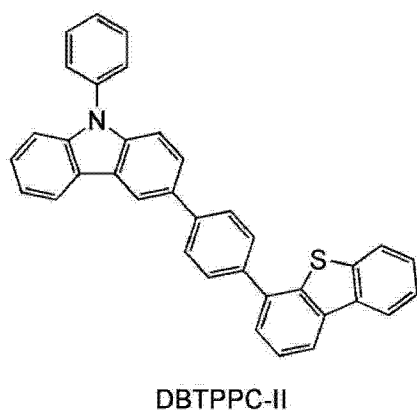
[0328] [实施例 5]

[0329] 在本实施例中,描述本发明的一实施方式的复合材料的具体例子。本发明的一实施方式的复合材料包含具有二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的杂环化合物和对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。表 8 示出用于本实施例的构成例 10 至 14 的杂环化合物及用于构成例 10 至 13 的杂环化合物的 HOMO 能级(利用光电子能谱法而测定)。另外,以下示出本实施例中使用的杂环化合物的结构式。

[0330] [表 8]

[0331]		杂环化合物	HOMO 能级
	构成例 10	DBTPPC- II	-5.7
	构成例 11	mDBTPPC- II	-5.6
	构成例 12	DBTPPn- II	-5.9
	构成例 13	mmDBFFLBi- II	-5.9
	构成例 14	mZ-DBT2- II	

[0332]



[0333] 在构成例 10 至 14 的每一个中,作为无机化合物,使用氧化钼。

[0334] 以构成例 10 为例子描述本发明的一实施方式的复合材料的制备方法。因为构成例 11 至 14 利用与构成例 10 同样的方法制备,所以省略其描述。

[0335] (构成例 10)

[0336] 首先,将玻璃衬底固定在真空蒸镀设备内的衬底支架上。然后,将 3-[4-(二苯并噻吩-4-基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(缩写:DBTPPC-II)和氧化钼(VI)分别放在不同的电阻加热式蒸发源中,并在真空状态下利用共蒸镀法形成包含 DBTPPC-II 和氧化钼的膜。此时,以 DBTPPC-II 与氧化钼(VI)的质量比为 4:2、4:1 和 4:0.5(=DBTPPC-II : 氧化钼)的方式共蒸镀 DBTPPC-II 和氧化钼(VI)。另外,将各膜的厚度设定为 50nm。

[0337] 图 25A 和 25B 示出如上所述那样形成的 DBTPPC-II 和氧化钼的复合膜(构成例 10)的吸收光谱的测定结果。再者,为进行比较,还示出只有 DBTPPC-II 的膜(其厚度为 50nm)的吸收光谱。注意,至于构成例 11、12 以及 14,为进行比较,还示出仅为在各构成例中使用

的杂环化合物的膜的吸收光谱。

[0338] 与此同样,图 26A 和 26B 示出 3-[3-(二苯并噻吩-4-基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(缩写:mDBTPPC- II)和氧化钼的复合膜(构成例 11)的吸收光谱的测定结果。另外,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0339] 图 27A 和 27B 示出 4-[4-(9-菲基)苯基]二苯并噻吩(缩写:DBTPPn- II)和氧化钼的复合膜(构成例 12)的吸收光谱的测定结果。注意,构成例 12 所示的复合膜只是其质量比为 4:2(=DBTPPn- II:氧化钼)的 DBTPPn- II 和氧化钼(VI)的膜。将上述复合膜和仅为 DBTPPn- II 的膜的厚度都设定为 50nm。

[0340] 图 28A 和 28B 示出 4,4'-{(1,1':2',1'':2'',1''')-四联苯-3,3'''-基}-双二苯并噻吩(缩写:mZ-DBT2- II)和氧化钼的复合膜(构成例 13)的吸收光谱的测定结果。构成例 13 所示的膜只是其质量比为 4:2(=mZ-DBT2- II:氧化钼)的 mZ-DBT2- II 和氧化钼(VI)的膜(其厚度为 50nm)。

[0341] 图 29A 和 29B 示出 4-{3-[3-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]苯基}二苯并呋喃(缩写:mmDBFFLBi- II)和氧化钼的复合膜(构成例 14)的吸收光谱的测定结果。注意,将每个膜的厚度设定为 50nm。

[0342] 在图 25A 至图 29B 的每一个中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示吸收率(没有单位)。

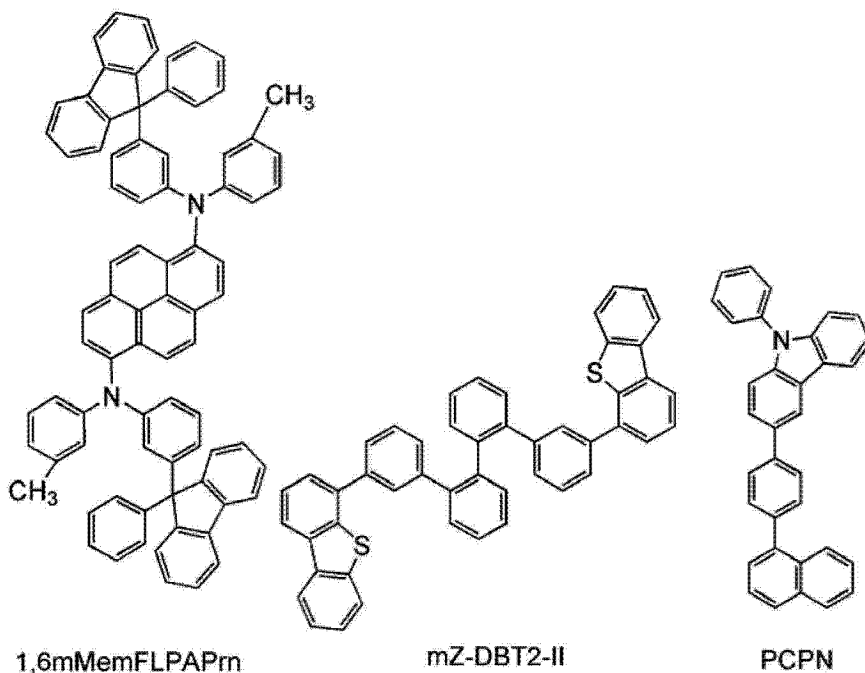
[0343] 图 25A 至图 29B 表示:构成例 10 至 14 所示的本发明的一实施方式的复合材料在可见光区几乎没有显著的吸收峰,并具有高透光性。构成例 10 至 14 所示的本发明的一实施方式的复合材料在红外区(即,波长为 700nm 或更长的区域)中几乎没有显著的吸收峰。

[0344] 包含杂环化合物和氧化钼的本发明的一实施方式的复合材料的吸收光谱具有基本上与上述杂环化合物的吸收光谱相同的形状。氧化钼的浓度高的膜(具体地说,在各构成例中,其质量比为 4:2 的杂环化合物和氧化钼的膜)也在可见光区至红外区的范围内几乎没有显著的吸收峰。由此可知,在本发明的一实施方式的复合材料中,不容易发生基于电荷转移相互作用的光吸收。

[0345] [实施例 6]

[0346] 在本实施例中,参照图 16A 描述本发明的一实施方式的发光元件。以下,示出本实施例中使用的材料的结构式。注意,省略已示出的材料的结构式。

[0347]



[0348] 以下,描述本实施例的发光元件6的制造方法。

[0349] (发光元件6)

[0350] 首先,与实施例2所示的发光元件1同样,在玻璃衬底1100上形成ITO膜,以形成第一电极1101。

[0351] 接着,以设置有第一电极1101的表面朝向下方的方式将设置有第一电极1101的衬底1100固定于真空蒸镀设备内的衬底支架上。将真空蒸镀设备的压力减压到 10^{-4} Pa左右。然后,在第一电极1101上共蒸镀4,4'-{(1,1':2',1'':2'',1''')-四联苯-3,3'''-基}-双二苯并噻吩(缩写:mZ-DBT2-II)和氧化钼(VI),以形成空穴注入层1111。将空穴注入层1111的厚度设定为50nm,并将mZ-DBT2-II与氧化钼(VI)的质量比调节为4:2(=mZ-DBT2-II:氧化钼)。

[0352] 接着,在空穴注入层1111上形成10nm厚的3-[4-(1-萘基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(缩写:PCPN)膜,以形成空穴传输层1112。

[0353] 再者,在空穴传输层1112上共蒸镀CzPA和N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双[3-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-茈-1,6-二胺(缩写:1,6mMemFLPAPrn),以形成发光层1113。这里,将CzPA与1,6mMemFLPAPrn的质量比调节为1:0.04(=CzPA:1,6mMemFLPAPrn)。另外,将发光层1113的厚度设定为30nm。

[0354] 另外,在发光层1113上形成10nm厚的CzPA膜,以形成第一电子传输层1114a。

[0355] 然后,在第一电子传输层1114a上形成15nm厚的BPhen膜,以形成第二电子传输层1114b。

[0356] 另外,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀形成1nm厚的LiF膜,以形成电子注入层1115。

[0357] 最后,作为用作阴极的第二电极1103,通过蒸镀形成200nm厚的铝膜。由此,制造本实施例的发光元件6。

[0358] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0359] 表 9 示出如上所述得到的发光元件 6 的元件结构。

[0360] [表 9]

[0361]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层
发光元件 6	ITO 110nm	mZ-DBT2-II:MoO _x (=4:2) 50nm	PCPN 10nm	CzPA:1, 6mMemFLPAPrn (=1: 0.04) 30nm

[0362]

	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 6	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0363] 在包含氮气氛的手套箱内密封发光元件 6 以使发光元件 6 不暴露于大气。然后, 对发光元件 6 的工作特性进行测定。注意, 在室温下(在保持于 25° C 的气氛中)进行测定。

[0364] 图 30 示出发光元件 6 的电压 - 亮度特性。在图 30 中, 横轴表示电压 (V), 纵轴表示亮度 (cd/m²)。图 31 示出亮度 - 电流效率特性。在图 31 中, 横轴表示亮度 (cd/m²), 纵轴表示电流效率 (cd/A)。此外, 表 10 示出发光元件 6 在 1000cd/m² 的亮度下的电压 (V)、CIE 色品坐标 (x, y)、电流效率 (cd/A) 和外量子效率 (%)。

[0365] [表 10]

	电压 (V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率(%)
发光元件 6	3.1	(0.14, 0.16)	10	8.8

[0367] 如表 10 所示, 当亮度为 1000cd/m² 时的发光元件 6 的 CIE 色品坐标是 (x, y) = (0.14, 0.16)。其结果表示: 从发光元件 6 得到来源于 1, 6mMemFLPAPrn 的蓝色发光。

[0368] 由图 30、图 31 以及表 10 可知, 发光元件 6 呈现高发光效率。发光元件 6 也可以被认为具有低驱动电压。

[0369] 接着, 对发光元件 6 进行可靠性测试。图 32 示出可靠性测试的结果。在图 32 中,

纵轴表示起始亮度为 100% 时的归一化亮度 (%), 横轴表示元件的驱动时间 (h)。

[0370] 在可靠性测试中, 在起始亮度被设定为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$, 并且电流密度恒定的条件下驱动发光元件 6。

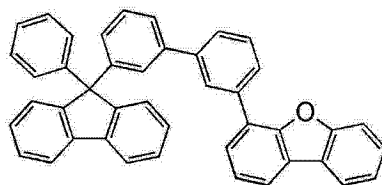
[0371] 图 32 表示: 在过了 280 小时后, 发光元件 6 保持起始亮度的 54%。

[0372] 上述结果表明: 通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层, 可以实现具有高发光效率的发光元件。上述结果还表明: 通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层, 可以提供具有低驱动电压的发光元件。上述结果还表明: 通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为空穴注入层, 可以制造具有长使用寿命的发光元件。

[0373] [实施例 7]

[0374] 在本实施例中, 参照图 16A 描述本发明的一实施方式的发光元件。以下, 示出本实施例中使用的材料的结构式。注意, 省略已示出的材料的结构式。

[0375]



mmDBFFLBI-II

[0376] 以下, 描述本实施例的发光元件 7 的制造方法。

[0377] (发光元件 7)

[0378] 通过共蒸镀 4-{3-[3-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]苯基}二苯并呋喃(缩写: mmDBFFLBI-II)及氧化钼(VI), 形成发光元件 7 的空穴注入层 1111。将空穴注入层 1111 的厚度设定为 50nm, 并将 mmDBFFLBI-II 与氧化钼(VI) 的质量比调节为 4:2 (=mmDBFFLBI-II : 氧化钼)。

[0379] 通过形成 10nm 厚的 mmDBFFLBI-II 膜, 形成发光元件 7 的空穴传输层 1112。空穴注入层 1111 及空穴传输层 1112 以外的部件利用与实施例 6 所述的发光元件 6 同样的方法制造。

[0380] 表 11 示出如上所述得到的发光元件 7 的元件结构。

[0381] [表 11]

[0382]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层
发光元件 7	ITO 110nm	mmDBFFLBi-II: MoOx (=4:2) 50nm	mmDBFFLBi-II 10nm	CzPA:1, 6mMemFLPAPrn (=1: 0.04) 30nm

[0383]

	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	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0384] 在包含氮气氛的手套箱内密封发光元件 7 以使发光元件 7 不暴露于大气。然后，对发光元件 7 的工作特性进行测定。注意，在室温下(在保持于 25° C 的气氛中)进行测定。

[0385] 图 33 示出发光元件 7 的电压 - 亮度特性。在图 33 中，横轴表示电压 (V)，纵轴表示亮度 (cd/m²)。图 34 示出亮度 - 电流效率特性。在图 34 中，横轴表示亮度 (cd/m²)，纵轴表示电流效率 (cd/A)。此外，表 12 示出发光元件 7 在 1000cd/m² 的亮度下的电压 (V)、CIE 色品坐标 (x, y)、电流效率 (cd/A) 和外量子效率 (%)。

[0386] [表 12]

	电压(V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	外量子效率(%)
发光元件 7	3.1	(0.14, 0.16)	10	8.8

[0388] 如表 12 所示，当亮度为 1000cd/m² 时的发光元件 7 的 CIE 色品坐标是 (x, y) = (0.14, 0.16)。其结果表示：从发光元件 7 得到来源于 1, 6mMemFLPAPrn 的蓝色发光。

[0389] 由图 32、图 33 以及表 12 可知，发光元件 7 呈现高发光效率。发光元件 7 也可以被认为具有低驱动电压。

[0390] 上述结果表明：通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层，可以实现具有高发光效率的发光元件。上述结果还表明：通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层，可以提供具有低驱动电压的发光元件。

[0391] [实施例 8]

[0392] 在本实施例中,参照图 16A 描述本发明的一实施方式的发光元件。因为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。

[0393] 以下,描述本实施例的发光元件 8 的制造方法。

[0394] (发光元件 8)

[0395] 通过共蒸镀 mmDBFFLBi- II 和氧化钼(VI),形成发光元件 8 的空穴注入层 1111。将空穴注入层 1111 的厚度设定为 50nm,并将 mmDBFFLBi- II 与氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2 (=mmDBFFLBi- II :氧化钼)。

[0396] 通过形成 10nm 厚的 PCzPA 膜,形成发光元件 8 的空穴传输层 1112。空穴注入层 1111 及空穴传输层 1112 以外的部件利用与实施例 6 所述的发光元件 6 同样的方法制造。

[0397] 表 13 示出如上所述得到的发光元件 8 的元件结构。

[0398] [表 13]

[0399]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	发光层
发光元件 8	ITO 110nm	mmDBFFLBi-II:MoO _x (=4:2) 50nm	PCzPA 10nm	CzPA:1, 6mMemFLPAPrn (=1: 0.04) 30nm

[0400]

	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 8	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0401] 在包含氮气氛的手套箱内密封发光元件 8 以使发光元件 8 不暴露于大气。然后,对发光元件 8 的工作特性进行测定。注意,在室温下(在保持于 25° C 的气氛中)进行测定。

[0402] 图 35 示出发光元件 8 的电压-亮度特性。在图 35 中,横轴表示电压 (V),纵轴表示亮度 (cd/m²)。图 36 示出亮度-电流效率特性。在图 36 中,横轴表示亮度 (cd/m²),纵轴表示电流效率 (cd/A)。此外,表 14 示出发光元件 8 在 1000cd/m²的亮度下的电压 (V)、CIE 色品坐标 (x, y)、电流效率 (cd/A) 和外量子效率 (%)。

[0403] [表 14]

[0404]		电压 (V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	外量子效率 (%)
	发光元件 8	3.2	(0.14, 0.18)	8.8	6.8

[0405] 如表 14 所示,当亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 时的发光元件 8 的 CIE 色品坐标是 $(x, y) = (0.14, 0.18)$ 。其结果表示:从发光元件 8 得到来源于 1,6mMemFLPAPrn 的蓝色发光。

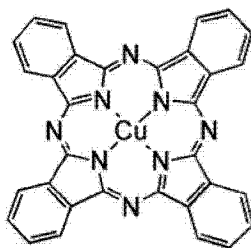
[0406] 由图 34、图 35 以及表 14 可知,发光元件 8 呈现高发光效率。发光元件 8 也可以被认为具有低驱动电压。

[0407] 上述结果表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层,可以实现具有高发光效率的发光元件。上述结果还表明:通过使用本发明的一实施方式的复合材料作为发光元件的空穴注入层,可以提供具有低驱动电压的发光元件。

[0408] [实施例 9]

[0409] 在本实施例中,参照图 16B 描述本发明的一实施方式的发光元件。以下,示出本实施例中使用的材料的结构式。注意,这里省略在上述实施例中使用的材料的结构式。

[0410]



CuPc

[0411] 以下,描述本实施例的发光元件 9 及对比发光元件 10 的制造方法。

[0412] (发光元件 9)

[0413] 首先,在玻璃衬底 1100 上通过溅射法形成 ITS0 膜,由此形成用作阳极的第一电极 1101。注意,将其厚度设定为 110nm ,并将电极面积设定为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0414] 在用于在衬底 1100 上形成发光元件而进行的预处理中,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。

[0415] 此后,将衬底转移到被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀设备中,并且在真空蒸镀设备的加热室中以 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。

[0416] 接着,以设置有第一电极 1101 的表面朝向下方的方式将设置有第一电极 1101 的衬底 1100 固定于真空蒸镀设备内的衬底支架上。将真空蒸镀设备的压力减压到 10^{-4}Pa 左右。然后,在第一电极 1101 上共蒸镀 DBT3P- II 和氧化钼(VI),以形成第一空穴注入层 1111a。将第一空穴注入层 1111a 的厚度设定为 50nm ,并将 DBT3P- II 和氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2 (=DBT3P- II :氧化钼)。

[0417] 接着,在第一空穴注入层 1111a 上形成 10nm 厚的 PCPN 膜,以形成第一空穴传输层 1112a。

[0418] 接着,在空穴传输层 1112a 上共蒸镀 CzPA 和 1,6FLPAPrn,以形成第一发光层 1113a。这里,将 CzPA 和 1,6FLPAPrn 的质量比调节为 1:0.05(=CzPA :1,6FLPAPrn)。将第一发光层 1113a 的厚度设定为 30nm。

[0419] 接着,在第一发光层 1113a 上形成 10nm 厚的 CzPA 膜和 15nm 厚的 BPhen 膜,以形成第一电子传输层 1114a。

[0420] 再者,在第一电子传输层 1114a 上,通过蒸镀形成 0.1nm 厚的氧化锂(Li_2O)膜,以形成第一电子注入层 1115a。

[0421] 然后,在第一电子注入层 1115a 上,通过蒸镀形成 2nm 厚的酞菁铜(缩写:CuPc),以形成电子中继层 1116。

[0422] 接着,在电子中继层 1116 上,共蒸镀 DBT3P- II 和氧化钼(VI)以形成第二空穴注入层 1111b。将第二空穴注入层 1111b 的厚度设定为 50nm,并将 DBT3P- II 与氧化钼(VI)的质量比设定为 4:2(=DBT3P- II :氧化钼)。注意,本实施例的第二空穴注入层 1111b 用作在上述实施方式中描述的电荷产生层。

[0423] 接着,在第二空穴注入层 1111b 上形成 10nm 厚的 PCPN 膜,以形成第二空穴传输层 1112b。

[0424] 再者,在第二空穴传输层 1112b 上共蒸镀 CzPA 和 1,6FLPAPrn,以形成第二发光层 1113b。这里,将 CzPA 和 1,6FLPAPrn 的质量比调节为 1:0.05(=CzPA :1,6FLPAPrn)。另外,将第二发光层 1113b 的厚度设定为 30nm。

[0425] 另外,在第二发光层 1113b 上形成 10nm 厚的 CzPA 膜和 15nm 厚的 BPhen 膜,以形成第二电子传输层 1114b。

[0426] 另外,在第二电子传输层 1114b 上形成 1nm 厚的 LiF 膜,以形成第二电子注入层 1115b。

[0427] 最后,通过蒸镀形成 200nm 厚的铝膜作为用作阴极的第二电极 1103。由此,制造本实施例的发光元件 9。

[0428] (对比发光元件 10)

[0429] 对比发光元件 10 的第一空穴注入层 1111a 通过共蒸镀 PCzPA 和氧化钼(VI)而形成。将第一空穴注入层 1111a 的厚度设定为 50nm,并将 PCzPA 和氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2(=PCzPA :氧化钼)。

[0430] 对比发光元件 10 的第二空穴注入层 1111b 通过共蒸镀 PCzPA 和氧化钼(VI)而形成。将第二空穴注入层 1111b 的厚度设定为 60nm,并将 PCzPA 和氧化钼(VI)的质量比调节为 4:2(=PCzPA :氧化钼)。第一空穴注入层 1111a 及第二空穴注入层 1111b 以外的部件利用与发光元件 9 同样的方法制造。

[0431] 注意,在上述所有蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0432] 表 15 示出如上所述得到的发光元件 9 和对比发光元件 10 的元件结构。注意,对于发光元件 9,表 15 中的物质 X 为 DBT3P- II,其厚度 Y 为 50nm。另外,对于对比发光元件 10,表 15 中的物质 X 为 PCzPA,而其厚度 Y 为 60nm。

[0433] [表 15]

[0434]	第一电极						
	ITO 110nm						
	第一空穴注入层	第一空穴传输层	第一发光层	第一电子传输层		第一电子注入层	电子中继层
	物质 X:MoO _x (=4:2) 50 nm	PCPN 10 nm	CzPA:1, 6FLPAPrn (=1:0.05) 30 nm	CzPA 10 nm	Bphen 15 nm	Li ₂ O 0.1 nm	CuPc 2 nm
	第二空穴注入层	第二空穴传输层	第二发光层	第二电子传输层		第二电子注入层	第二电极
	物质 X:MoO _x (=4:2) 厚度 Y	PCPN 10 nm	CzPA:1, 6FLPAPrn (=1:0.05) 30 nm	CzPA 10 nm	Bphen 15 nm	LiF 1 nm	Al 200nm

[0435] 在包含氮气氛的手套箱内密封这些发光元件以使这些发光元件不暴露于大气。然后,对这些发光元件的工作特性进行测定。注意,在室温下(在保持于 25° C 的气氛中)进行测定。

[0436] 注意,上述两个发光元件形成在同一衬底上。另外,上述两个发光元件的第一电极、第一空穴传输层至电子中继层、以及第二空穴传输层至第二电极分别同时形成,并且同时进行密封。

[0437] 图 37 示出发光元件 9 及对比发光元件 10 的电压 - 亮度特性。在图 37 中,横轴表示电压 (V),纵轴表示亮度 (cd/m²)。图 38 示出亮度 - 电流效率特性。在图 38 中,横轴表示亮度 (cd/m²),纵轴表示电流效率 (cd/A)。此外,表 16 示出发光元件 9 及对比发光元件 10 在 1000cd/m²的亮度下的电压 (V)、CIE 色品坐标 (x, y)、电流效率 (cd/A)、功率效率 (lm/W) 和外量子效率 (%)。

[0438] [表 16]

	电 压 (V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	外量子效率 (%)
[0439] 发光元件 9	6.0	(0.14, 0.20)	23	12	16
对比发光元件 10	6.0	(0.14, 0.20)	21	11	15

[0440] 如表 16 所示,当亮度为 1000cd/m^2 时的发光元件 9 和对比发光元件 10 的 CIE 色品坐标都是 $(x, y) = (0.14, 0.20)$ 。

[0441] 由图 38 和表 16 可知:发光元件 9 具有对比发光元件 10 高的电流效率、功率效率以及外量子效率。

[0442] 这里,测定用于对比发光元件 10 的包含 PCzPA 和氧化钼的复合材料的吸收光谱,并与用于发光元件 9 的包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料(图 8A 和 8B)的吸收光谱进行比较。

[0443] 图 39A 和 39B 示出通过共蒸镀 PCzPA 和氧化钼(VI)(质量比为 4:2、4:1、4:0.5(=PCzPA:氧化钼))而形成的 50nm 厚的膜的吸收光谱。注意,在图 39A 和图 39B 中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示吸收率(没有单位)。

[0444] 如图 39A 和 39B 所示,包含 PCzPA 和氧化钼的复合材料在可见光区具有吸收峰。另一方面,如实施例 1 所示,包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料在可见光区几乎没有显著的吸收峰(图 8A 和 8B)。

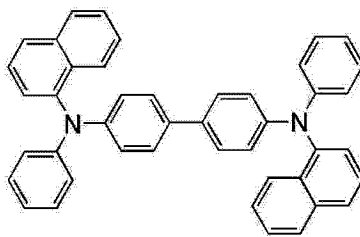
[0445] 这表明:与包含 PCzPA 和氧化钼的复合材料相比,包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料在可见光区中具有更高的透光率,因此,发光元件 9 具有对比发光元件 10 高的电流效率。

[0446] 上述结果表明:通过将本发明的一实施方式的复合材料用于串联发光元件的空穴注入层和电荷产生层,可以实现具有高发光效率的发光元件。上述结果还表明:通过将本发明的一实施方式的复合材料用于串联发光元件的空穴注入层和电荷产生层,可以提供具有低驱动电压的发光元件。上述结果还表明:本发明的一实施方式的复合材料虽然观察不到基于电荷转移相互作用的光吸收,但作为串联发光元件的电荷产生层起到极为有效的作用。

[0447] [实施例 10]

[0448] 在本实施例中,描述利用电子自旋共振(ESR)法评价本发明的一实施方式的复合材料的結果。在本实施例中,对本发明的一实施方式的包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料和现有的包含 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:NPB)和氧化钼的复合材料进行比较。以下示出 NPB 的结构式。

[0449]



NPB

[0450] <对复合材料的吸收光谱的比较>

[0451] 首先,测定现有的包含 NPB 和氧化钼的复合材料的吸收光谱,并与本发明的一实施方式的包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料(图 8A 和 8B)的吸收光谱进行比较。

[0452] 图 40A 和 40B 示出将 NPB 和氧化钼(VI) (以 4:2、4:1 和 4:0.5 (=NPB: 氧化钼) 的质量比)共蒸镀为 50nm 厚而形成的膜的吸收光谱。注意,在图 40A 和图 40B 中,横轴表示波长(nm),而纵轴表示吸收率(没有单位)。

[0453] 对图 40A 及 40B 与图 8A 及 8B 的比较证明:在将 NPB 用于复合材料时,在 500nm 附近及 1300nm 附近发生基于电荷转移相互作用的显著的光吸收(再者,随着氧化钼的浓度的增高,峰强度增强),而在使用 DBT3P- II 时可以解决上述问题。注意,NPB 的 HOMO 能级(利用光电子能谱法测定)为 -5.4eV,而 DBT3P- II 的 HOMO 能级为 -5.9eV。这还证明:与 DBT3P- II 相比,NPB 更倾向于具有电荷转移相互作用。

[0454] 像这样,根据吸收光谱可知电荷转移相互作用的发生的可能性,在本实施例中,利用 ESR 测定进一步进行定性及定量评价,来考察本发明的一实施方式的复合材料与现有的复合材料之间的差异。以下描述详细内容。

[0455] <ESR 测定用样品>

[0456] 以下,描述本实施例的样品 1 至 6 及对比样品 1 至 13。

[0457] 本发明的一实施方式的样品 1 至 6 是包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料的复合膜。对比样品 1 至 13 是包含 NPB 和氧化钼的复合材料的复合膜。

[0458] 每个样品通过在石英衬底上共蒸镀有机化合物(DBT3P- II 或 NPB)和氧化钼(VI)而形成。石英衬底的尺寸为 2.8mm×20mm (对比样品 1 至 3 为 3.0mm×20mm)。

[0459] 具体地说,以将复合材料的待沉积表面朝向下方的方式将石英衬底固定在真空蒸镀设备内的支架上。将真空蒸镀设备内的压力减压到 10^{-4} Pa。然后,通过共蒸镀有机化合物(DBT3P- II 或 NPB)和氧化钼(VI),在石英衬底上形成包含有机化合物(DBT3P- II 或 NPB)和氧化钼的复合材料的复合膜。将每个样品的复合膜的厚度调整为 50nm。

[0460] 根据沉积速率而调节各样品中的有机化合物与氧化钼(VI)的摩尔比。表 17 示出各样品中的有机化合物与氧化钼(VI)的质量比及摩尔比。注意,各样品分别制备四个(对比样品 3 制备八个),并在四个样品(对比样品 3 为八个样品)层叠的状态下进行 ESR 测定。表 17 还示出各样品的 g 值。

[0461] [表 17]

	有机化合物	质量比	摩尔比	g 值	
		(有机化合物:MoO _x)			
[0462]	样品 1	DBT3P- II	4:0.2	1:0.215	2.0054
	样品 2		4:0.5	1:0.538	2.0054
	样品 3		4:1	1:1.07	2.0055
	样品 4		4:2	1:2.15	2.0055
	样品 5		4:3	1:3.23	2.0055
	样品 6		4:4	1:4.30	2.0054
	对比样品 1	NPB	4:0.2	1:0.205	2.0026
	对比样品 2		4:1	1:1.03	2.0025
	对比样品 3		4:1	1:1.03	2.0024
	对比样品 4		4:0.5	1:0.512	2.0023
	对比样品 5		4:1	1:1.03	2.0021
	对比样品 6		4:2	1:2.05	2.0019
	对比样品 7		4:2	1:2.05	2.0020
对比样品 8	4:2		1:2.05	2.0021	
对比样品 9	4:3		1:3.04	2.0019	
对比样品 10	4:4		1:4.10	2.0016	
对比样品 11	4:4		1:4.10	2.0012	
对比样品 12	4:5		1:5.13	2.0011	
对比样品 13	4:6	1:6.15	2.0011		

[0463] <ESR 测定>

[0464] 利用电子自旋共振谱仪(JES-FA200,由日本电子株式会社制造)在如下条件下进行测定:共振频率大约是 9.4GHz;调制频率为 100kHz;调制宽度为 0.6mT;时间常数为 0.1 秒;扫描时间为 4 分钟;和测量温度为室温。根据 Mn²⁺第三及第四信号的位置而进行磁场校正。测得的电子自旋共振(ESR)谱的强度反映不成对电子的数量,并且通过比较上述谱的强度而可以间接地把握有机化合物与氧化钼之间的电荷转移相互作用的发生的可能性。注意,根据 ESR 谱的峰而算出的各 g 值均在 2.001 至 2.006 的范围,并在自由电子的 g 值(2.0023)的附近。

[0465] <测定结果>

[0466] 图 41 示出样品 6 及对比样品 11 的 ESR 谱。在图 41 中,横轴表示磁场(单位:mT),而纵轴表示强度。

[0467] 由图 41 可知,样品 6 在 336mT 至 340mT 附近的磁场中的强度对比样品 11 低得多。上述强度越低,复合材料内因电荷转移相互作用而产生的不成对电子的数量越少。就是说,与对比样品 11 相比,样品 6 可以说更不容易具有复合材料中的电荷转移相互作用。

[0468] 上述结果表明:与包含 NPB 和氧化钼的复合材料相比,作为本发明一实施方式的复合材料的包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料更不容易具有电荷转移相互作用,并可以抑制基于该电荷转移相互作用的光吸收的发生。

[0469] 图 42A 和 42B 是示出各样品的氧化钼(VI)相对于有机化合物的摩尔比与各样品的 ESR 谱的正峰值(A)相对于负峰值(B)的比值(A/B)之间的关系的图。作为例子,图 41 示出对比样品 11 的 A 及 B。在图 42A 和 42B 中,横轴表示各样品的有机化合物相对于氧化钼(VI)的摩尔比(1:X (=有机化合物:氧化钼))中的 X 的值,而纵轴表示各样品的 A/B 的值。

[0470] 图 42A 是分别包含 DBT3P- II 作为有机化合物的样品 1 至 6 的图,而图 42B 是分别包含 NPB 作为有机化合物的对比样品 1 至 13 的图。

[0471] 由图 42A 和 42B 可知,样品 1 至 6 中的大部分具有 1.0 左右的 A/B 值,而对比样品 1 至 13 中的大部分具有 1.1 至 1.2 左右的 A/B 值。这意味着作为本发明一实施方式的复合材料的包含 DBT3P- II 和氧化钼的复合材料的正峰值和负峰值附近的 ESR 谱的形状对称,而包含 NPB 和氧化钼的复合材料的正峰值和负峰值附近的 ESR 谱的形状不对称。

[0472] 这可以被认为:在正峰值和负峰值附近的 ESR 谱的形状对称时,不成对电子集中于复合材料内,而在正峰值和负峰值附近的 ESR 谱的形状不对称时,不成对电子如在半导体中那样被移位。

[0473] 这里,表 17 表示:样品 1 至 6 的 g 值为 2.005 至 2.006,而对比样品 1 至 13 的 g 值为 2.001 至 2.003。因为 g 值受到不成对电子附近的原子的自旋与轨道相互作用的影响,所以在附近有重原子时 g 值变大。这表明:样品 1 至 6 中的不成对电子受到 DBT3P- II 的硫原子(S)的很大影响,而对比样品 1 至 13 中的不成对电子受到 NPB 中的氮原子(N)或碳原子(C)的影响。

[0474] < 结论 >

[0475] 根据以上得到的 ESR 谱的峰强度、峰的对称性以及 g 值,得到如下结论。

[0476] 首先,包含 NPB 的复合材料的 ESR 谱的强度高,由此电荷转移相互作用的发生的可能性高。在对比样品 1 至 13 中,这可以被认为:氧化钼从 NPB 夺取电子,而主要在氮原子上产生不成对电子,该不成对电子集中在氮原子或邻近的碳原子上。这是因为如下缘故:g 值比较小,并且正峰值和负峰值附近的 ESR 谱的形状不对称。

[0477] 这里,在存在不成对电子的轨道中存在电子的空位,即产生空穴,这意味着该空穴也被移位。因此,可以推定:空穴在从氮原子至苯环的共轭体系上容易转移,并在分子之间也容易转移(这是芳族胺的空穴传输性优良的缘故)。就是说,产生在 NPB 上的空穴用作直接用于传导的载流子。

[0478] 上述考察表明:NPB 容易通过氮原子而具有电荷转移相互作用,并且因该电荷转移相互作用而在 NPB 上产生空穴,直接作用于载流子传输性及 / 或载流子注入性。

[0479] 另一方面,包含 DBT3P- II 的复合材料的 ESR 谱的强度低,暗示几乎不发生电荷转移相互作用。在样品 1 至 6 中,这可以被认为:氧化钼从 DBT3P- II 夺取电子,而在硫原子

上产生极少量的不成对电子,该不成对电子集中在硫原子上。这是因为如下缘故:g 值比较大,并且正峰值和负峰值附近的 ESR 谱的形状对称。

[0480] 这里,在存在不成对电子的轨道中存在电子的空位,即产生空穴,这意味着该空穴也被聚集。因此,产生在硫原子上的少量的空穴也留在硫原子上,并且不容易作用于传导的载流子。上述考察表明:在 DBT3P- II 中,不容易发生电荷转移相互作用,并且即使在 DBT3P- II 中产生空穴,其也不容易用作载流子。

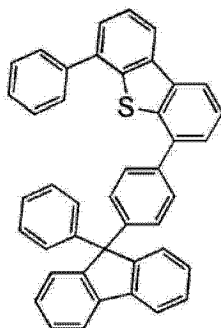
[0481] 但是,包含 DBT3P- II 的复合材料可以通过施加电压而注入及 / 或传输空穴。这可以如下面描述。就是说,这可以被认为:在如样品 1 至 6 等的复合材料中,通过施加电压使氧化钼从 DBT3P- II 进一步夺取电子,不是在硫原子上而是在碳原子上产生不成对电子(即,产生空穴)。该空穴被认为由于碳原子之间的 π 键而被移位,并在扩展到二苯并噻吩环(或苯环)的共轭体系上转移。这表明:包含 DBT3P- II 的复合材料虽然不容易发生电荷转移相互作用,但能够呈现优良的载流子传输性及 / 或载流子注入性。实际上,如上述实施例所示,包含本发明的一实施方式的复合材料的发光元件呈现高发光效率。

[0482] 如上所述,本实施例表明:本发明的一实施方式的复合材料不容易发生电荷转移相互作用,而可以抑制基于该电荷转移相互作用的光吸收的发生。本实施例还表明一种机制,即本发明的一实施方式的复合材料虽然不容易发生电荷转移相互作用,但呈现优良的载流子注入性及 / 或载流子传输性。

[0483] (参考例 1)

[0484] 以下描述在上述实施例中使用的 4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-6-苯基二苯并噻吩(缩写:DBTFLP-IV)的合成方法。以下示出 DBTFLP-IV 的结构。

[0485]



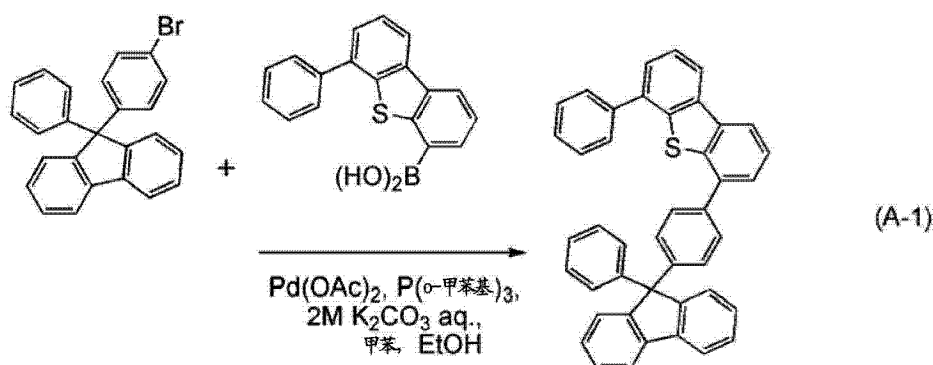
DBTFLP-IV

[0486] 将 9-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-芴 1.6g (4.0mmol)、4-苯基二苯并噻吩-6-硼酸 1.2g (4.0mmol)、醋酸钯(II) 4.0mg (20 μ mol)、三(邻-甲苯基)膦 12mg (40 μ mol)、甲苯 30mL、乙醇 3mL 以及 2mol/L 的碳酸钾水溶液 3mL 加入 100mL 三颈烧瓶中。边在减压下搅拌该混合物边进行脱气,然后,在氮气氛下以 90℃ 进行 6 小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0487] 在反应后,将甲苯 150mL 加入到该反应混合溶液中,并将有机层通过硅酸镁(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:540-00135)、氧化铝(由默克化工制造,中性)以及硅藻土(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:531-16855)按照该顺序依次过滤而得到滤液。利用硅胶柱色谱(使用比例为 1:3 的甲苯和己烷的展开溶剂)对所得到的滤

渣进行纯化。浓缩所得级分,并添加丙酮和甲醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以 73% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 1.6g。下述 (A-1) 表示上述合成方法的反应方案。

[0488]



[0489] 本合成的目的物的 Rf 值和 9-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-芴的 Rf 值分别为 0.40 和 0.48, 这些 Rf 值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。

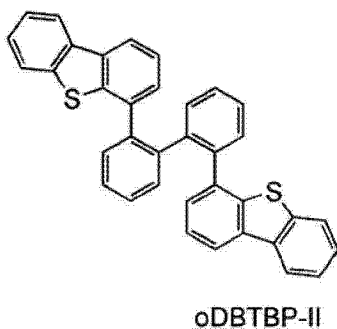
[0490] 通过核磁共振波谱分析 (NMR), 上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 DBTFLP-IV。

[0491] 所得到的化合物的 ^1H NMR 数据如下: ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): 7.16-7.59 (m, 22H), 7.69-7.71 (m, 2H), 7.79 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 8.14-8.18 (m, 2H)。

[0492] (参考例 2)

[0493] 以下描述在上述实施例中使用的 4,4'-(联苯-2,2'-二基)-双-二苯并噻吩 (缩写: oDBTBP-II) 的合成方法。以下示出 oDBTBP-II 的结构。

[0494]

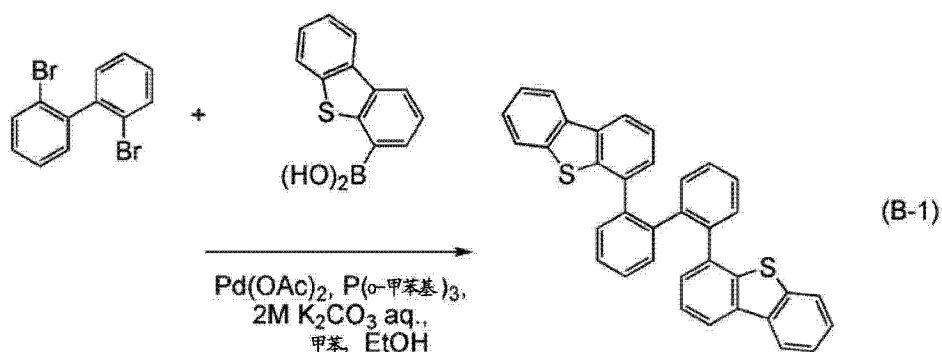


[0495] 将 2,2'-二溴联苯 1.6g (5.0mmol)、二苯并噻吩-4-硼酸 3.2g (11mmol)、醋酸钯(II) 44mg (0.2mmol)、三(邻-甲苯基)膦 120mg (0.4mmol)、甲苯 30mL、乙醇 3mL 以及 2mol/L 的碳酸钾水溶液 20mL 加入 100mL 三颈烧瓶中。边在减压下搅拌该混合物边进行脱气,然后,在氮气氛下以 90°C 进行 10 小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0496] 在反应后,将甲苯 150mL 加入到该反应混合溶液中,并将有机层通过硅酸镁和硅藻土按照该顺序依次过滤而得到滤液。利用硅胶柱色谱(使用比例为 1:3 的甲苯和己烷的展开溶剂)对所得到的滤渣进行纯化。浓缩所得级分,并添加丙酮和甲醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以 69% 的收率得到本合成的目的物的 oDBTBP-II 的白色粉

末 1.8g。下述 (B-1) 表示上述合成方法的反应方案。

[0497]

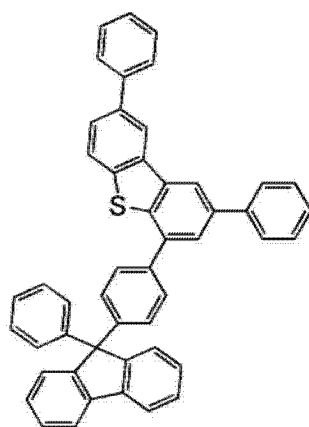


[0498] oDBTBP- II 的 Rf 值和 2,2'-二溴联苯的 Rf 值分别为 0.56 和 0.77, 这些 Rf 值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。

[0499] (参考例 3)

[0500] 描述在上述实施例中使用的 2,8-二苯基-4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]二苯并噻吩 (缩写: DBTFLP- III) 的合成方法。以下示出 DBTFLP- III 的结构。

[0501]

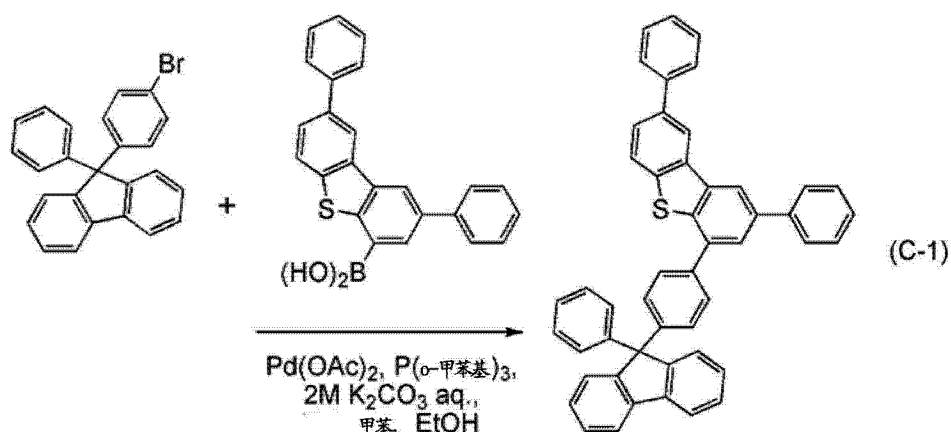


DBTFLP-III

[0502] 将 9-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-芴 1.6g (4.0mmol)、2,8-二苯基二苯并噻吩-4-硼酸 1.7g (4.4mmol)、醋酸钯(II) 11mg (0.1mmol)、三(邻-甲苯基)膦 30mg (0.1mmol)、甲苯 30mL、乙醇 3mL 以及 2mol/L 的碳酸钾水溶液 5mL 加入 100mL 三颈烧瓶中。边在减压下搅拌该混合物边进行脱气, 然后, 在氮气氛围下以 90℃ 进行 6.5 小时的加热搅拌, 以使该混合物反应。

[0503] 在反应后, 将甲苯 150mL 加入到该反应混合溶液中, 并将有机层通过硅酸镁、氧化铝以及硅藻土按照该顺序依次过滤而得到滤液。利用硅胶柱色谱 (使用比例为 1:3 的甲苯和己烷的展开溶剂) 对所得到的滤渣进行纯化。浓缩所得级分, 并添加丙酮和甲醇。在该混合物施加超声波照射后进行重结晶, 以 90% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 2.3g。下述 (C-1) 表示上述合成方法的反应方案。

[0504]



[0505] 本合成的目的物的 Rf 值和 9-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-芴的 Rf 值分别为 0.33 和 0.60, 这些 Rf 值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。

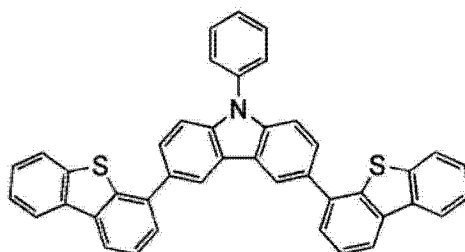
[0506] 通过核磁共振波谱分析 (NMR), 上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 DBTFLP-III。

[0507] 所得到的化合物的 ^1H NMR 数据如下: ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): 7.23-7.52 (m, 20H), 7.65-7.76 (m, 8H), 7.81 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.88 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 8.40 (dd, $J=11.7\text{Hz}$, 1.5Hz, 2H)。

[0508] (参考例 4)

[0509] 描述在上述实施例中所使用的 3,6-二-(二苯并噻吩-4-基)-9-苯基-9H-咔唑 (缩写: DBT2PC-II) 的合成方法。以下示出 DBT2PC-II 的结构。

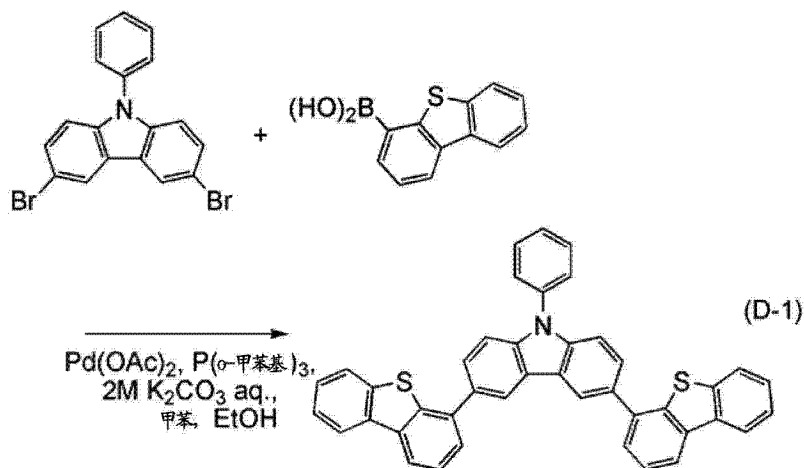
[0510]



DBT2PC-II

[0511] 将 3,6-二溴-9-苯基-9H-咔唑 2.0g (5.0mmol)、二苯并噻吩-4-硼酸 3.2g (11mmol)、醋酸钯(II) 10mg (0.1mmol)、三(邻-甲苯基)膦 30mg (0.1mmol)、甲苯 50mL、乙醇 5mL 以及 2mol/L 的碳酸钾水溶液 7.5mL 加入 200mL 三颈烧瓶中。边在减压下搅拌该混合物边进行脱气, 然后, 在氮气氛下以 90℃ 进行 6 小时的加热搅拌, 以使该混合物反应。在反应后, 将上述反应混合溶液冷却到室温, 然后边利用水、乙醇、甲苯、己烷按照该顺序进行洗涤边进行过滤而得到滤渣。利用硅胶柱色谱 (使用比例为 1:3 的甲苯和己烷的展开溶剂) 对所得到的滤渣进行纯化。浓缩所得级分, 并添加丙酮和乙醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶, 以 47% 的收率得到白色粉末 1.4g。下述 (D-1) 表示上述合成方法的反应方案。

[0512]

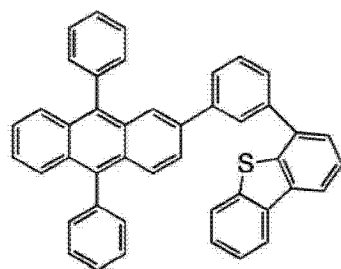


[0513] 对所得到的白色粉末进行核磁共振波谱分析(NMR)。测定数据如下： ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm)=7.44–7.70 (m, 15H), 7.82–7.86 (m, 4H), 8.15–8.22 (m, 4H), 8.57 (d, $J=1.5$ Hz, 2H)。

[0514] (参考例 5)

[0515] 描述在上述实施例中使用的 4-[3-(9,10-二苯基-2-噻基)苯基]二苯并噻吩(缩写:2mDBTPPA-II)的合成方法。以下示出 2mDBTPPA-II 的结构。

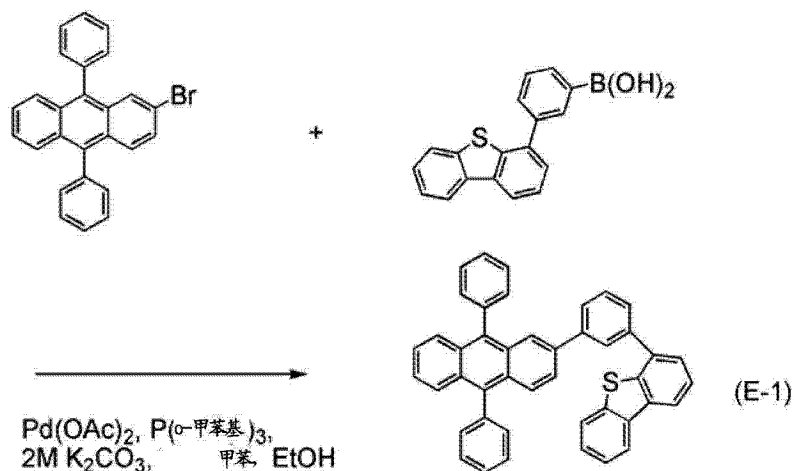
[0516]



2mDBTPPA-II

[0517] 2mDBTPPA-II 的合成方法可由合成方案(E-1)表示,下面详细描述合成中的反应。

[0518]



[0519] 在 100mL 三颈烧瓶中加入 2-溴-9,10-二苯基蒽 1.6g(4.0mmol)、3-(二苯并噻

吩-4-基)苯基硼酸 1.2g(4.0mmol)和三(邻甲苯基)膦 0.30g(1.0mmol)。用氮气置换烧瓶中的空气。向该混合物中加入甲苯 25mL、乙醇 5.0mL 和 2.0mol/L 的碳酸钾水溶液 5.0mL。在降低压力的同时,通过搅拌该混合物使其脱气。

[0520] 然后,在该混合物中加入醋酸钯(II) 45mg(0.20mmol),并且在氮气流中以 80℃ 搅拌该混合物 5 小时。然后,用甲苯萃取该混合物的水层,将萃取物的溶液和有机层合并,并且用饱和氯化钠水溶液洗涤。用硫酸镁干燥有机层。然后,对该混合物进行重力过滤。将所得滤液浓缩得到油状物。利用硅胶柱色谱对所得到的油状物进行纯化。该色谱通过使用比例为 5:1 的己烷和甲苯的混合溶剂作为展开溶剂而进行。通过使用甲苯和己烷的混合溶剂使所得到的固体重结晶,以 70% 的收率得到本合成的目的物的黄色粉末 1.6g。

[0521] 通过梯度升华(train sublimation)法,对所得到的黄色粉末固体 1.6g 进行纯化。在升华纯化中,在 3.0Pa 压力和氩气流速为 4.0mL/ 分钟的条件以 290℃ 加热该黄色粉末固体。在升华纯化之后,以 87% 的收率得到本合成的目的物的黄色固体 1.4g。

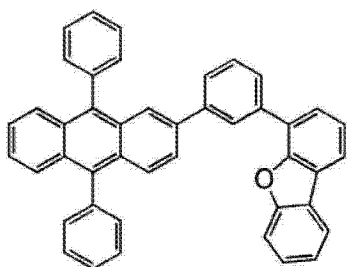
[0522] 通过核磁共振波谱分析(NMR),上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 4-[3-(9,10-二苯基-2-萘基)苯基]二苯并噻吩(缩写:2mDBTPPA-II)。

[0523] 所得到的物质的 ^1H NMR 数据如下: ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ =7.33(q, J_1 =3.3Hz, 2H), 7.46-7.73(m, 20H), 7.80-7.87(m, 2H), 7.99(st, J_1 =1.8Hz, 1H), 8.03(sd, J_1 =1.5Hz, 1H), 8.14-8.20(m, 2H)。

[0524] (参考例 6)

[0525] 以下描述在上述实施例中使用的 4-[3-(9,10-二苯基-2-萘基)苯基]二苯并呋喃(缩写:2mDBFPPA-II)的合成方法。以下示出 2mDBFPPA-II 的结构。

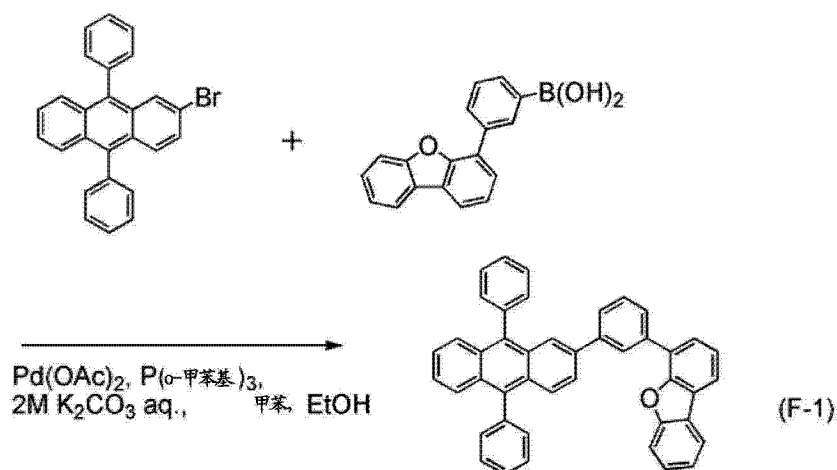
[0526]



2mDBFPPA-II

[0527] 2mDBFPPA-II 的合成方法可由合成方案(F-1)表示,下面详细描述合成中的反应。

[0528]



[0529] 在 100mL 三颈烧瓶中加入 2-溴-9,10-二苯基蒽 1.2g (3.0mmol)、3-(二苯并呋喃-4-基)苯基硼酸 0.87g (3.0mmol) 和三(邻甲苯基)膦 0.23g (0.75mmol)。用氮气置换烧瓶中的空气。向该混合物中加入甲苯 15mL、乙醇 5.0mL 和 2.0mol/L 的碳酸钾水溶液 3.0mL。在降低压力的同时,通过搅拌该混合物使其脱气。

[0530] 然后,在该混合物中加入醋酸钯(II) 34mg (0.15mmol),并且在氮气流中以 80℃ 搅拌该混合物 4 小时。然后,用乙酸乙酯萃取该混合物的水层,将萃取物的溶液和有机层合并,并且用饱和氯化钠水溶液洗涤。用硫酸镁干燥有机层。然后,对该混合物进行重力过滤。将所得到的滤液浓缩,并且利用硅胶柱色谱对所得到的固体进行纯化。该色谱通过使用比例为 5:1 的己烷和甲苯的混合溶剂作为展开溶剂而进行。通过使用甲苯和己烷的混合溶剂使所得到的固体重结晶,以 79% 的收率得到本合成的目的物的黄色粉末 1.4g。

[0531] 通过梯度升华法,对所得到的黄色粉末固体 1.4g 进行纯化。在升华纯化中,在 3.0Pa 压力和氩气流速为 4.0mL/分钟 的条件下以 270℃ 加热该黄色粉末固体。在升华纯化之后,以 81% 的收率得到本合成的目的物的黄色固体 1.1g。

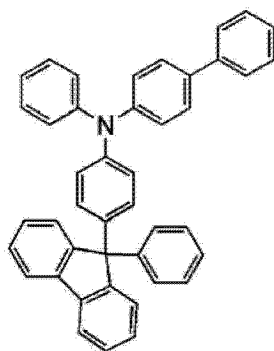
[0532] 通过核磁共振波谱分析(NMR),上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 4-[3-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]二苯并呋喃(缩写:2mDBFPPA-II)。

[0533] 所得到的物质的 ^1H NMR 数据如下: ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ = 7.31-7.67 (m, 19H), 7.69-7.73 (m, 3H), 7.80-7.86 (m, 2H), 7.95 (dd, J_1 =0.90Hz, J_2 =1.8Hz, 1H), 7.98-8.01 (m, 2H), 8.07 (s, 1H)。

[0534] (参考例 7)

[0535] 以下详细描述在上述实施例中使用的 4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(缩写:BPAFLP)的合成方法。以下示出 BPAFLP 的结构。

[0536]



BPAFLP

[0537] < 步骤 1: 9-(4-溴苯基)-9-苯基芴的合成方法 >

[0538] 在 100mL 三颈烧瓶中, 在减压下对镁 1.2g (50mmol) 进行加热搅拌 30 分钟以使其活化。将该被活化的镁冷却至室温, 并使烧瓶包含氮气氛。然后, 通过加入几滴二溴乙烷, 确认泡沫的形成和热量的产生。在将溶解于乙醚 10mL 中的 2-溴联苯 12g (50mmol) 缓慢滴加到该混合物中后, 在回流下加热搅拌该混合物 2.5 小时, 由此制备格氏试剂。

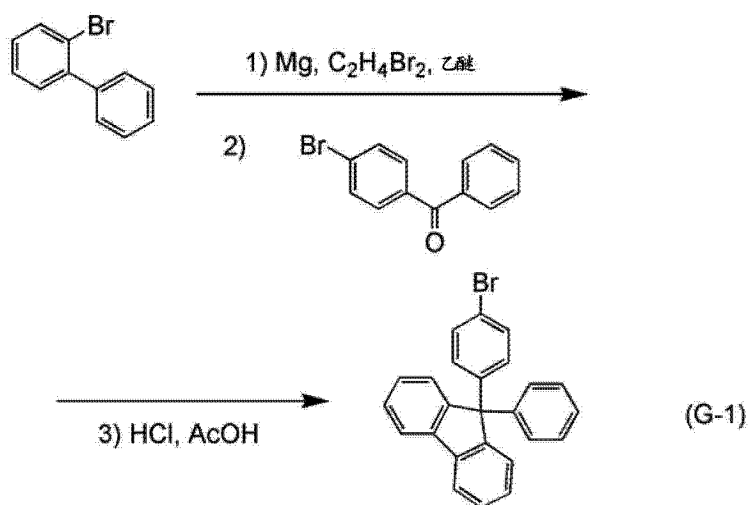
[0539] 在 500mL 三颈烧瓶中加入 4-溴二苯甲酮 10g (40mmol) 和乙醚 100mL。在将预先制备的格氏试剂缓慢滴加到该混合物之后, 在回流下加热搅拌该混合物 9 小时。

[0540] 在反应后, 过滤混合溶液得到滤渣。将所得到的滤渣溶解于乙酸乙酯 150mL 中, 并在该混合物中加入 1N-盐酸直到成为酸性, 然后搅拌 2 小时。该液体的有机层用水洗涤, 并在其中加入硫酸镁, 以除去水分。过滤该混悬液, 并将所得到的滤液浓缩来得到高粘性物质。

[0541] 在 500mL 回收烧瓶 (recovery flask) 中加入该高粘性物质、冰醋酸 50mL 和盐酸 1.0mL。在氮气氛中以 130°C 加热搅拌该混合物 1.5 小时以使其反应。

[0542] 在反应后, 过滤反应混合溶液来得到滤渣。按照水、氢氧化钠水溶液、水、甲醇的顺序利用它们洗涤所得到的滤渣。然后, 通过干燥该混合物, 以 69% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 11g。下述 (G-1) 表示上述合成方法的反应方案。

[0543]



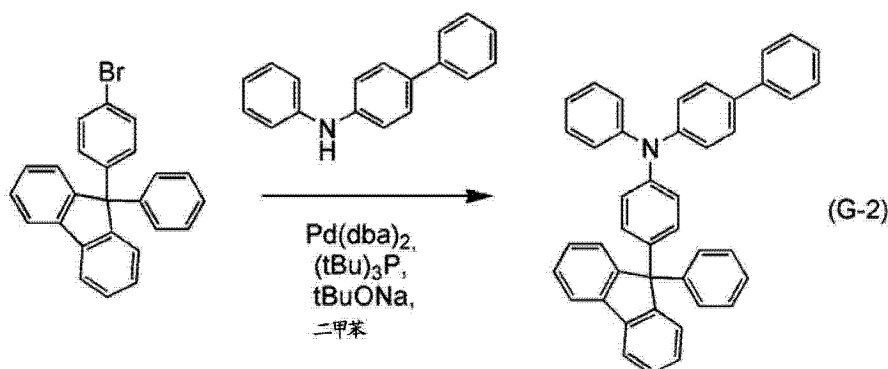
[0544] < 步骤 2: 4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺 (缩写: BPAFLP) 的合成方法 >

[0545] 在 100mL 三颈烧瓶中加入 9-(4-溴苯基)-9-苯基芴 3.2g (8.0mmol)、4-苯

基-二苯胺 2.0g(8.0mmol)、叔丁醇钠 1.0g(10mmol) 和双(二亚苄基丙酮)钯(0) 23mg(0.04mmol),并用氮气置换烧瓶中的空气。然后,在该混合物中加入脱水二甲苯 20mL。在减压下搅拌的同时使混合物脱气,然后在该混合物中加入三(叔丁基)膦(10wt% 己烷溶液)0.2mL(0.1mmol)。在氮气氛围中以 110℃加热搅拌该混合物 2 小时,以使其反应。

[0546] 在反应后,在反应混合溶液中加入甲苯 200mL,并将该混悬液通过硅酸镁和硅藻土过滤。将所得到的滤液浓缩,并利用硅胶柱色谱(使用比例为 1:4 的甲苯和己烷的展开溶剂)对所得到的物质进行纯化。浓缩所得级分,并添加丙酮和甲醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以 92% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 4.1g 白色粉状物。下述 (G-2) 表示上述合成方法的反应方案。

[0547]



[0548] 本合成的目的物的物质的 R_f 值、9-(4-溴苯基)-9-苯基芴的 R_f 值和 4-苯基-二苯胺的 R_f 值分别为 0.41、0.51 和 0.27,这些 R_f 值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。

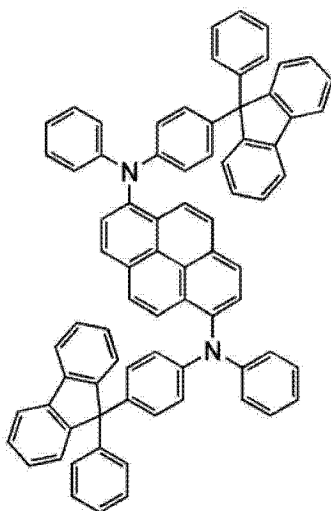
[0549] 对经上述步骤 2 得到的化合物进行核磁共振波谱分析 (NMR)。测量数据如下所示。测量结果表明所得到的化合物是 BPAFLP (缩写),是芴衍生物。

[0550] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ (ppm) = 6.63-7.02 (m, 3H)、7.06-7.11 (m, 6H)、7.19-7.45 (m, 18H)、7.53-7.55 (m, 2H)、7.75 (d, J=6.9Hz, 2H)。

[0551] (参考例 8)

[0552] 以下详细描述在上述实施例中使用的 N,N'-双[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-N,N'-二苯基芘-1,6-二胺(缩写:1,6FLPAPrn)的合成方法。以下示出 1,6FLPAPrn 的结构。

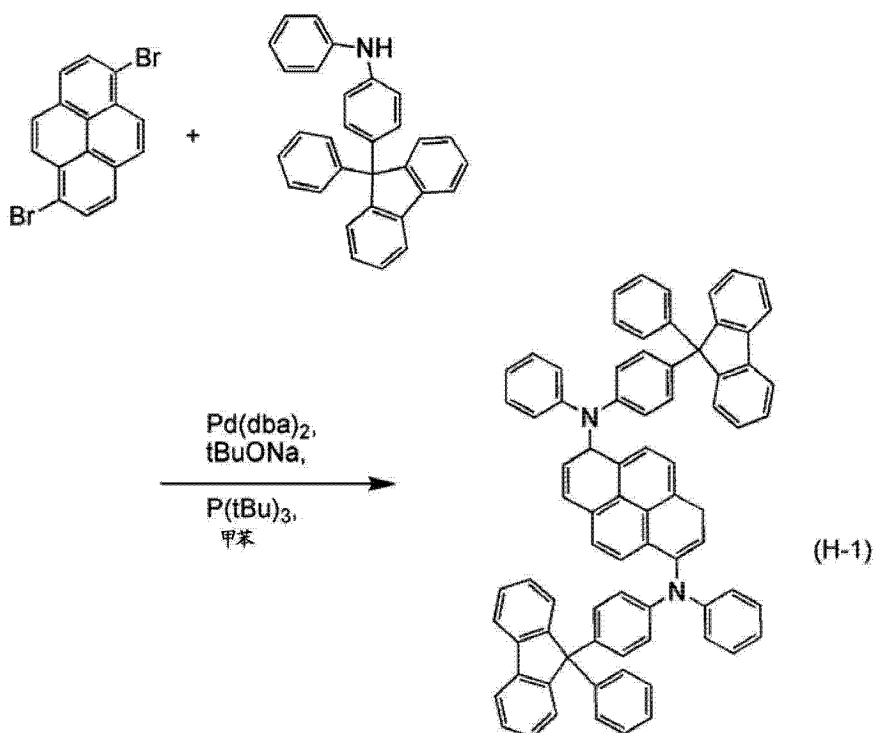
[0553]

**1,6FLPAPrn**

[0554] 在 300mL 三颈烧瓶中加入 1,6-二溴苝 3.0g(8.3mmol) 和 4-(9-苯基-9H-芴-9-基)二苯胺(缩写:FLPA)6.8g(17mmol)。用氮气置换烧瓶中的空气。向该混合物中加入甲苯 100mL、三(叔丁基)磷的 10wt% 己烷溶液 0.10mL 和叔丁醇钠 2.4g(25mmol)。边在减压下搅拌该混合物边使其脱气。以 80℃ 加热该混合物,并确认该物质溶解,然后加入双(二亚苄基丙酮)钯(0)48mg(0.083mmol)。以 80℃ 搅拌该混合物 1.5 小时。在搅拌之后,通过抽滤收集析出的黄色固体,而不冷却该混合物。将所得到的固体混悬在甲苯 3L 中并以 110℃ 加热。在将混悬液的温度保持为 110℃ 的同时,将该混悬液通过氧化铝、硅藻土和硅酸镁抽滤。进而,使用已加热至 110℃ 的甲苯 200mL 处理该混悬液。将所得到的滤液浓缩至约 300mL,然后重结晶。由此,以 67% 的收率得到本合成的目的物的物质 5.7g。

[0555] 通过利用梯度升华法,对所得到的黄色固体 3.56g 进行纯化。在 5.0Pa 压力和氩气流速 5.0mL/ 分钟 的条件下,以 353℃ 进行升华纯化。在升华纯化之后,以 71% 的收率得到本合成的目的物的黄色固体 2.54g。下述 (H-1) 表示上述合成方法的反应方案。

[0556]



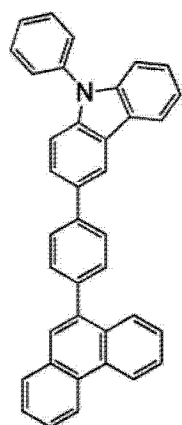
[0557] 通过核磁共振波谱分析(NMR)和质谱分析,在本合成例中得到的化合物被鉴定为本合成的目的物的N,N'-双[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-N,N'-二苯基芘-1,6-二胺(缩写:1,6FLPAPrn)。

[0558] 通过上述合成例得到的化合物的 ^1H NMR数据如下: ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ =6.88-6.91 (m, 6H), 7.00-7.03 (m, 8H), 7.13-7.40 (m, 26H), 7.73-7.80 (m, 6H), 7.87 (d, J =9.0Hz, 2H), 8.06-8.09 (m, 4H)。

[0559] (参考例 9)

[0560] 以下详细描述 3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-吡唑(缩写:PCPPn)的合成方法。以下示出 PCPPn 的结构。

[0561]



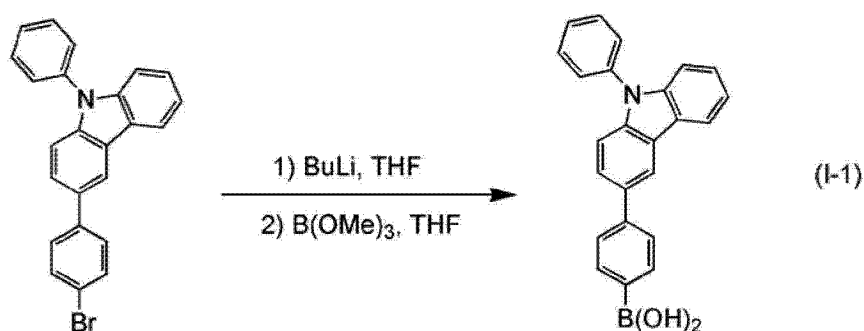
PCPPn

[0562] <步骤 1:4-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)苯基硼酸的合成方法>

[0563] 将 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡唑 8.0g (20mmol) 加入 300mL 三颈烧瓶中,并

用氮气置换烧瓶中的气氛,加入脱水四氢呋喃(缩写:THF)100mL,并将温度降低到 -78°C 。向上述混合溶液滴加 1.65mol/L 的正丁基锂己烷溶液 15mL(24mmol),并搅拌该添加有正丁基锂己烷溶液的混合溶液 2 小时。对上述混合物加入硼酸三甲酯 3.4mL(30mmol),并且将该混合物以 -78°C 搅拌 2 小时并在室温搅拌 18 小时。反应后,在该反应溶液中加入 1M 稀盐酸直到成为酸性,并搅拌该添加有稀盐酸的溶液 7 小时。对该溶液用乙酸乙酯进行萃取,并用饱和氯化钠水溶液洗涤得到的有机层。在洗涤后,对有机层加入硫酸镁,以吸附水分。过滤该混悬液,将得到的滤液浓缩,并对其添加己烷。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以 88% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 6.4g。下述(I-1)表示上述步骤 1 的反应方案。

[0564]



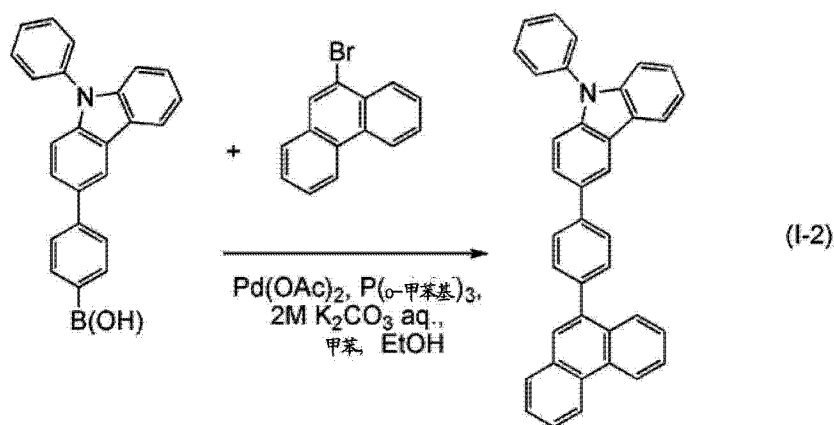
[0565] 本合成的目的物的物质的 R_f 值和 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的 R_f 值分别为 0 (原点) 和 0.53, 这些 R_f 值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。另外, 在使用乙酸乙酯作为展开溶剂进行硅胶薄层色谱 (TLC) 时, 本合成的目的物的 R_f 值和 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的 R_f 值分别为 0.72 和 0.93。

[0566] < 步骤 2: 3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑 (缩写: PCPPn) 的合成方法 >

[0567] 在 200mL 三颈烧瓶中, 将 9-苯基-9H-咔唑-3-基-苯基-4-硼酸 1.5g(5.0mmol)、9-溴菲 3.2g(11mmol)、醋酸钯(II) 11mg(0.1mmol)、三(邻-甲苯基)膦 30mg(0.1mmol)、甲苯 30mL、乙醇 3mL 和 2mol/L 的碳酸钾水溶液 5mL 的混合物边在减压下搅拌边进行脱气, 并且在氮气氛下以 90°C 进行 6 小时的加热搅拌, 以使该混合物反应。

[0568] 在反应后, 将甲苯 200mL 加入到该反应混合溶液中, 并将该混合溶液的有机层通过硅酸镁、氧化铝以及硅藻土过滤。用水洗涤所得到的滤液, 并加入硫酸镁, 以吸附水分。过滤该混悬液, 以得到滤液。将所得到的滤液浓缩, 并通过硅胶柱色谱进行纯化。此时, 作为用于色谱的展开溶剂, 使用甲苯和己烷的混合溶剂(甲苯:己烷=1:4)。浓缩所得级分, 并添加丙酮和甲醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶, 以 75% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 2.2g。下述(I-2)示出步骤 2 的反应方案。

[0569]



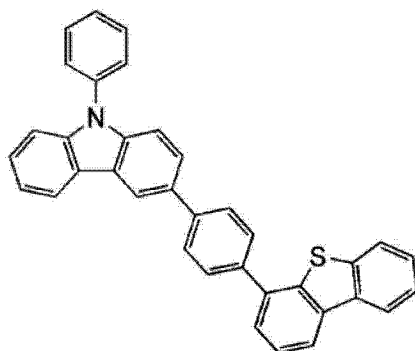
[0570] 本合成的目的物的Rf值和9-溴菲的Rf值分别为0.33和0.70,这些Rf值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

[0571] 对所得到的化合物进行核磁共振波谱分析(NMR)。测定数据如下:¹HNMR(CDCl₃, 300MHz): δ(ppm)=7.30-7.35(m, 11H), 7.43-7.78(m, 16H), 7.86-7.93(m, 3H), 8.01(dd, J=0.9 Hz, 7.8Hz, 1H), 8.23(d, J=7.8Hz, 1H), 8.47(d, J=1.5Hz, 1H), 8.74(d, J=8.1Hz, 1H), 8.80(d, J=7.8Hz, 1H)。

[0572] (参考例 10)

[0573] 以下详细描述 3-[4-(二苯并噻吩-4-基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(缩写: DBTPPC-II)的合成方法。以下示出 DBTPPC-II 的结构。

[0574]



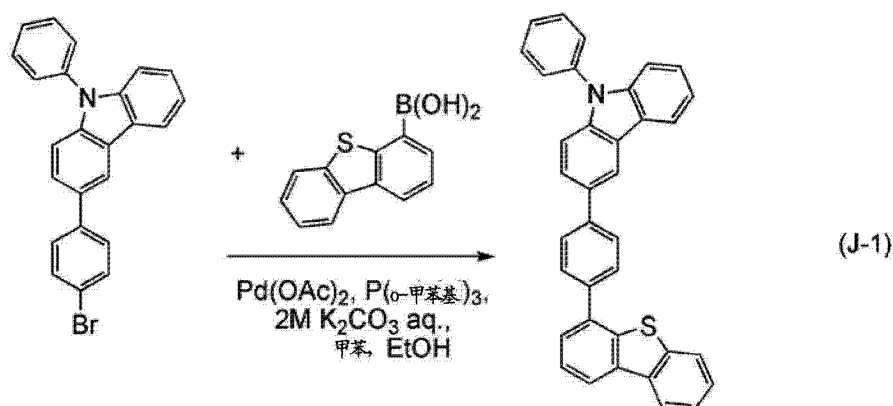
DBTPPC-II

[0575] 在 100mL 三颈烧瓶中,将 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑 2.4g(6.0mmol)、二苯并噻吩-4-硼酸 1.7g (6.0mmol)、醋酸钯(II) 13mg (0.1mmol)、三(邻-甲苯基)膦 36mg (0.1mmol)、甲苯 20mL、乙醇 3mL 和 2mol/L 的碳酸钾水溶液 5mL 的混合物边在减压下搅拌边进行脱气,并且在氮气氛下以 90℃进行 4 小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0576] 在反应后,将甲苯 200mL 加入到该反应混合溶液中,并将该混合溶液的有机层通过硅酸镁(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:540-00135)、氧化铝(由默克化工制造,中性)以及硅藻土(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:531-16855)过滤。在用水洗涤所得到的滤液之后,加入硫酸镁,以吸附水分。过滤该混悬液,以得到滤液。将所得到的滤液浓缩,并通过硅胶柱色谱进行纯化。作为用于色谱的展开溶剂,使用甲苯和己烷的混合溶剂(甲苯:己烷=1:4)。浓缩所得级分,并添加丙酮和甲醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以 77% 的收率得到白色粉末 2.3g。下述(J-1)示出上述合成方

法的反应方案。

[0577]



[0578] 通过上述反应得到的白色粉末的 Rf 值和 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的 Rf 值分别为 0.40 和 0.60, 这些 Rf 值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。

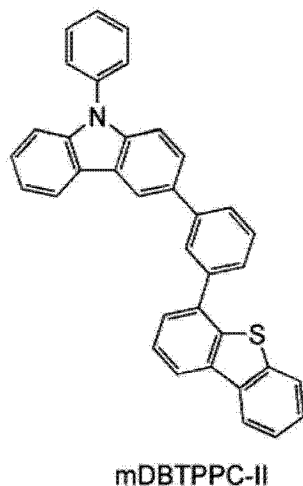
[0579] 对通过上述反应得到的白色粉末进行核磁共振波谱分析 (NMR)。以下示出测定数据。根据测定数据, 通过上述反应得到的白色粉末被鉴定为本合成的目的物的 DBTPPC- II。

[0580] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm) = 7.30–7.36 (m, 1H), 7.44–7.52 (m, 6H), 7.55–7.67 (m, 6H), 7.75 (dd, $J=8.7\text{Hz}$, 1.5Hz, 1H), 7.85–7.88 (m, 5H), 8.16–8.24 (m, 3H), 8.46 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 1H)。

[0581] (参考例 11)

[0582] 以下详细描述在上述实施例中使用 3-[3-(二苯并噻吩-4-基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑 (缩写: mDBTPPC- II) 的合成方法。以下示出 mDBTPPC- II 的结构。

[0583]

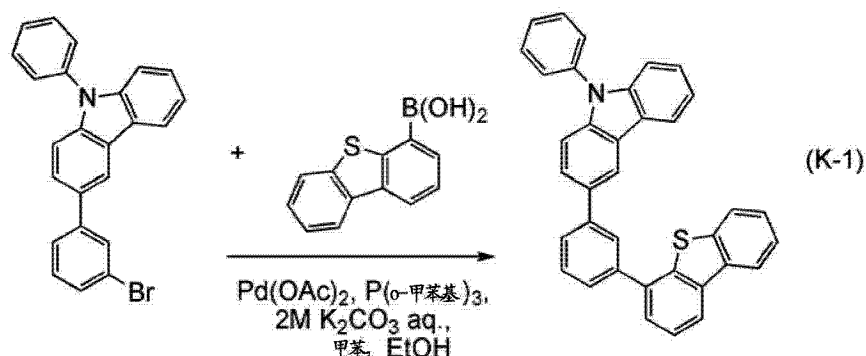


[0584] 在 100mL 三颈烧瓶中, 将 3-(3-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑 2.4g (6.0mmol)、二苯并噻吩-4-硼酸 1.7g (6.0mmol)、醋酸钯 (II) 13mg (0.1mmol)、三(邻-甲苯基)膦 36mg (0.1mmol)、甲苯 20mL、乙醇 3mL 和 2mol/L 的碳酸钾水溶液 5mL 的混合物边在减压下搅拌边进行脱气, 并且在氮气氛围下以 90℃ 进行 6 小时的加热搅拌, 以使该混合物反应。

[0585] 在反应后, 将甲苯 200mL 加入到该反应混合溶液中, 并将该混合溶液的有机层通过硅酸镁 (由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码: 540-00135)、氧化铝 (由默克化工

制造,中性)以及硅藻土(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:531-16855)过滤。在用水洗涤所得到的滤液之后,加入硫酸镁,以吸附水分。过滤该混悬液,以得到滤液。将所得到的滤液浓缩,并通过硅胶柱色谱进行纯化。作为用于色谱的展开溶剂,使用甲苯和己烷的混合溶剂(甲苯:己烷=1:4)。浓缩所得级分,并添加丙酮和己烷。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以87%的收率得到白色粉末2.6g。下述(K-1)示出上述合成方法的反应方案。

[0586]



[0587] 通过上述反应得到的白色粉末的Rf值和3-(3-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的Rf值分别为0.38和0.54,这些Rf值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

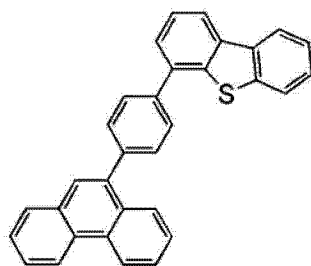
[0588] 对通过上述反应得到的白色粉末进行核磁共振波谱分析(NMR)。以下示出测定数据。根据测定数据,通过上述反应得到的白色粉末被鉴定为本合成的目的物的mDBTPPC-II。

[0589] ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm)=7.27-7.33(m, 1H), 7.41-7.51(m, 6H), 7.58-7.65(m, 7H), 7.70-7.86(m, 4H), 8.12(t, $J=1.5\text{Hz}$, 1H), 8.17-8.22(m, 3H), 8.44(d, $J=1.8\text{Hz}$, 1H)。

[0590] (参考例12)

[0591] 以下详细描述4-[4-(9-菲基)苯基]二苯并噻吩(缩写:DBTPPn-II)的合成方法。以下示出DBTPPn-II的结构。

[0592]



DBTPPn-II

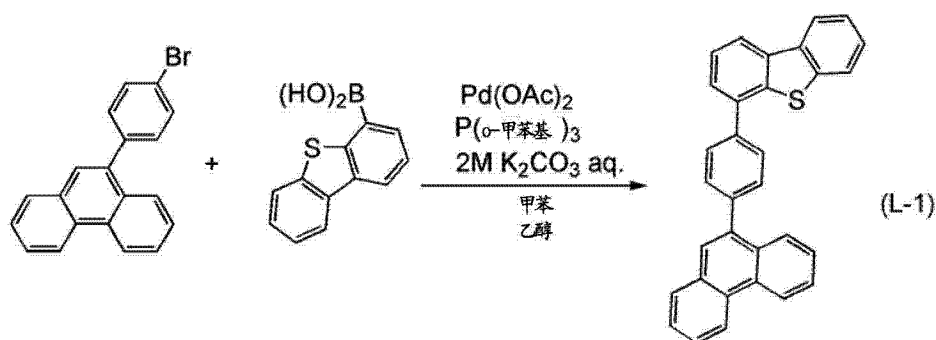
[0593] 将9-(4-溴苯基)菲1.2g(3.6mmol)、二苯并噻吩-4-硼酸0.8g(3.5mmol)以及三(邻-甲苯基)膦53mg(0.2mmol)加入50mL三颈烧瓶中。用氮气置换烧瓶中的空气。在该混合物中加入2.0M碳酸钾水溶液3.5mL、甲苯13mL以及乙醇4.0mL。在减压下搅拌该混合物,以使其脱气。然后,对该混合物加入醋酸钯(II)8.0mg(36 μmol),并在氮气流下以80℃搅拌该混合物7小时。在经过预定的时间之后,使用甲苯从所得混合物的水层中萃取

有机物。

[0594] 将萃取物的溶液和有机层合并,使用饱和氯化钠水溶液洗涤,并且使用硫酸镁干燥。通过重力过滤分离该混合物,将滤液浓缩得到油状物。通过硅胶柱色谱对所得到的油状物进行纯化。该硅胶柱色谱通过使用比例为 20:1 的己烷和甲苯的展开溶剂而进行。将得到的组分浓缩来得到油状物。通过使用甲苯和己烷的混合溶剂使上述油状物重结晶,以 53% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 0.8g。

[0595] 通过梯度升华法,对所得到的白色粉末 0.8g 进行纯化。在升华纯化中,在 2.4Pa 压力和氩气流速为 5mL/ 分钟的条件下以 240℃ 加热白色粉末。在升华纯化之后,以 88% 的收率得到白色粉末 0.7g。下述 (L-1) 示出上述合成方案。

[0596]



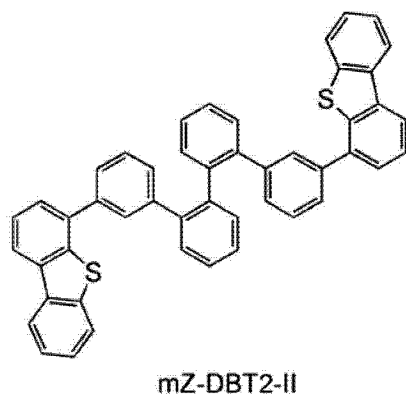
[0597] 通过核磁共振波谱分析(NMR),上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 4-[4-(9-菲基)苯基]二苯并噻吩(缩写:DBTPPn- II)。

[0598] 所得到的化合物的¹H NMR数据如下:¹HNMR(CDCl₃, 300MHz): δ (ppm)=7.46-7.53(m, 2H), 7.58-7.73(m, 8H), 7.80(s, 1H), 7.87-7.96(m, 4H), 8.07(d, J=8.1Hz, 1H), 8.18-8.24(m, 2H), 8.76(d, J=8.1Hz, 1H), 8.82(d, J=7.8Hz, 1H)。

[0599] (参考例 13)

[0600] 以下描述在上述实施例中使用的 4,4'-{(1,1':2',1'':2'',1''':2''',1'''')-四联苯-3,3''''-基}-双二苯并噻吩(缩写:mZ-DBT2-II)的合成方法。

[0601]

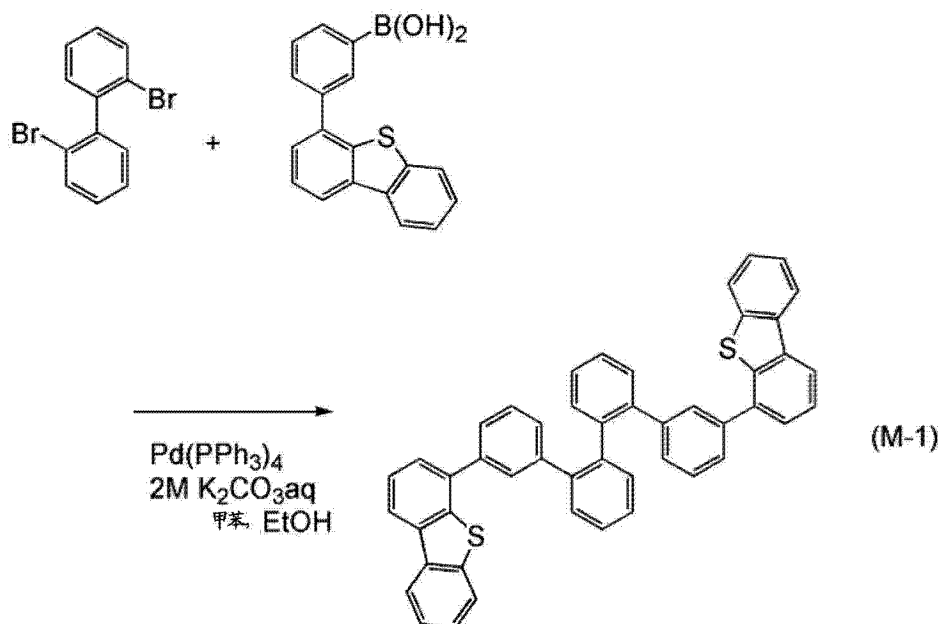


[0602] 在 200ml 三颈烧瓶中,将 2,2'-二溴联苯 1.0g(3.2mmol)、3-(二苯并噻吩-4-基)苯基硼酸 2.1g (6.7mmol)、四(三苯基膦)钯 (0)47mg (40 μmol)、甲苯 20mL、乙醇 2mL 和 2mol/L 的碳酸钾水溶液 7mL 的混合物边在减压下搅拌边进行脱气,然后在氮气氛下将该混合物先以 85℃ 进行 6 小时的加热搅拌,再以 100℃ 进行 6 小时的加热搅拌,以使它们反应。

再者,将四(三苯基膦)钯(0)47mg (40 μ mol)加入混合物中,并且在氮气氛围下以 100℃进行 2 小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0603] 在反应后,将甲苯 300mL 加入到该反应混合溶液中,并将该混合溶液的有机层通过硅酸镁(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:540-00135)、氧化铝(由默克化工制造,中性)以及硅藻土(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:531-16855)过滤。用水洗涤所得到的滤液,并加入硫酸镁,以吸附水分。过滤该混悬液,以得到滤液。将得到的滤液浓缩,并通过硅胶柱色谱进行纯化。此时,作为用于色谱的展开溶剂,使用甲苯和己烷的混合溶剂(甲苯:己烷=1:5)。浓缩所得级分,并添加己烷。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以 51% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 2.2g。下述 (M-1) 示出上述合成方法的反应方案。

[0604]



[0605] 本合成的目的物的 R_f 值为 0.25,该测量值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。

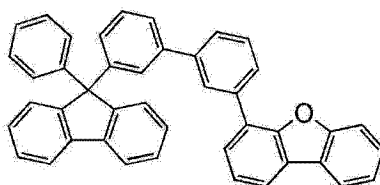
[0606] 通过核磁共振波谱分析 (NMR), 上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 mZ-DBT2- II。

[0607] 所得到的化合物的 ^1H NMR 数据如下: ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm)=6.73 (td, $J=0.98\text{Hz}$, 1.95Hz, 7.4Hz, 2H), 7.01-7.06 (m, 4H), 7.34-7.39 (m, 4H), 7.41-7.47 (m, 11H), 7.53-7.59 (m, 3H), 7.69-7.72 (m, 2H), 7.98 (dd, $J=1.5\text{Hz}$, 6.8Hz, 2H), 8.08-8.11 (m, 2H)。

[0608] (参考例 14)

[0609] 描述在上述实施例中使用的 4-{3-[3-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]苯基}二苯并呋喃(缩写:mmDBFFLi- II)的合成方法。

[0610]

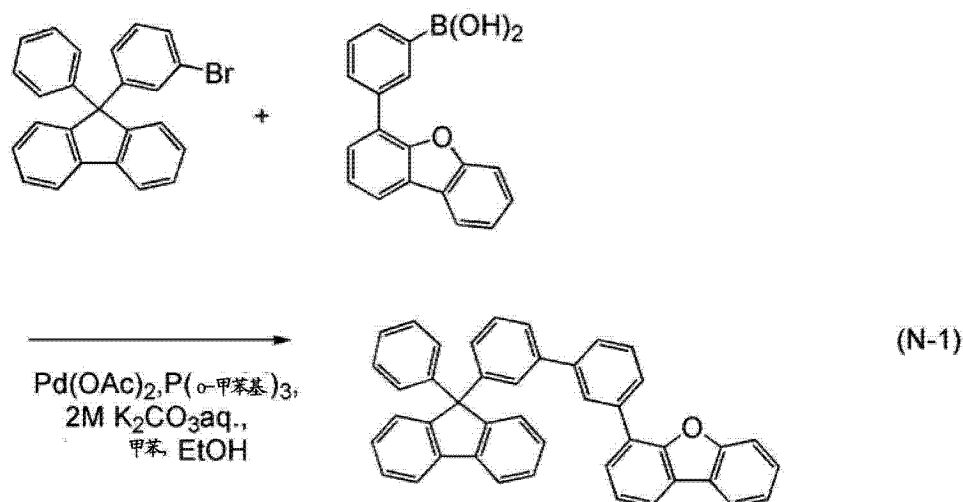


mmDBFFLBI-II

[0611] 在 200mL 三颈烧瓶中,将 9-(3-溴苯基)-9-苯基芴 3.5g (8.9mmol)、3-(二苯并呋喃-4-基)苯基硼酸 2.8g (9.8mmol)、醋酸钯(II) 22mg (0.1mmol)、三(邻-甲苯基)膦 89.5mg(0.3mmol)、甲苯 38mL、乙醇 3.8mL 和 2mol/L 的碳酸钾水溶液 12.7mL 的混合物边在减压下搅拌边进行脱气,然后在氮气氛下以 80℃进行 15.5 小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0612] 在反应后,将甲苯 300mL 加入到该反应混合溶液中,并将该混合溶液的有机层通过氧化铝(由默克化工制造,中性)以及硅藻土(由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码:531-16855)过滤。用水洗涤所得到的滤液,并加入硫酸镁,以吸附水分。过滤该混悬液,以得到滤液。将得到的滤液浓缩,并通过硅胶柱色谱进行纯化。此时,作为用于色谱的展开溶剂,使用甲苯和己烷的混合溶剂(甲苯:己烷=2:5)。浓缩所得级分,添加甲醇。在该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以 60% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 3.0g。下述 (N-1) 示出上述合成方法的反应方案。

[0613]



[0614] 作为本合成的目的物的物质的 R_f 值为 0.33,该测量值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为 1:10 的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。

[0615] 通过核磁共振波谱分析(NMR),上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 mmDBFFLBI-II。

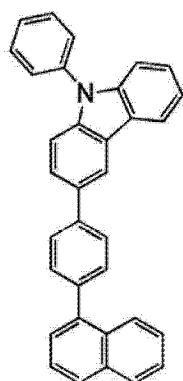
[0616] 所得到的化合物的 ¹H NMR 数据如下:¹HNMR(CDCl₃, 300MHz): δ (ppm)=7.18-7.60 (m, 22H), 7.78 (d, J=6.4Hz, 2H), 7.85 (td, J=1.5Hz, 7.3Hz, 1H), 7.96 (dd, J=1.47Hz, 7.81Hz, 1H), 7.99-8.00 (m, 2H)。

[0617] (参考例 15)

[0618] 描述制备在上述实施例中使用的 3-[4-(1-萘基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(缩

写 :PCPN) 时的合成例。

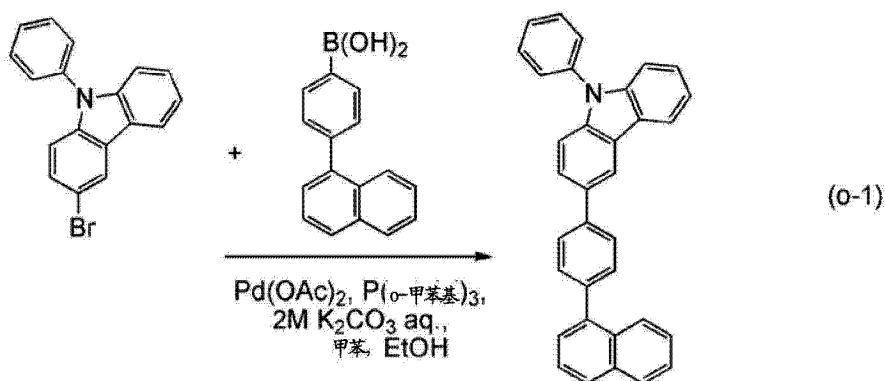
[0619]



PCPN

[0620] 下述 (o-1) 示出 PCPN 的合成方案。

[0621]



[0622] 在 200mL 三颈烧瓶中, 将 3- 溴基 -9- 苯基 -9H- 咔唑 5.0g (15.5mmol)、4- (1- 萘基) 苯基硼酸 4.2g (17.1mmol)、醋酸钯 (II) 38.4mg (0.2mmol)、三 (邻 - 甲苯基) 膦 104mg (0.3mmol)、甲苯 50mL、乙醇 5mL 和 2mol/L 的碳酸钾水溶液 30mL 的混合物边在减压下搅拌边进行脱气, 然后在氮气氛下以 85℃ 进行 9 小时的加热搅拌, 以使该混合物反应。

[0623] 在反应后, 将甲苯 500mL 加入到该反应混合溶液中, 并将该混合溶液的有机层通过硅酸镁 (由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码 :540-00135)、氧化铝以及硅藻土 (由日本和光纯药工业株式会社制造、目录号码 :531-16855) 过滤。用水洗涤所得到的滤液, 并加入硫酸镁, 以吸附水分。过滤该混悬液, 以得到滤液。将得到的滤液浓缩, 并通过硅胶柱色谱进行纯化。此时, 作为用于色谱的展开溶剂, 使用甲苯和己烷的混合溶剂 (甲苯 : 己烷 =1:4)。浓缩所得级分, 并添加甲醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶, 以 90% 的收率得到本合成的目的物的白色粉末 6.24g。

[0624] 通过核磁共振波谱分析 ($^1\text{H-NMR}$), 上述化合物被鉴定为本合成的目的物的 3-[4- (1- 萘基) - 苯基] -9- 苯基 -9H- 咔唑 (缩写 :PCPN)。

[0625] 所得到的物质的 $^1\text{H NMR}$ 数据如下 : $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$: δ (ppm) = 7.30-7.35 (m, 1H), 7.44-7.67 (m, 14H), 7.76 (dd, $J=8.7\text{Hz}, 1.8\text{Hz}$, 1H), 7.84-7.95 (m, 4H), 8.04 (d, $J=7.8$, 1H), 8.23 (d, $J=7.8$, 1H), 8.46 (d, $J=1.5$, 1H)。

[0626] 符号说明

[0627] 100 :衬底,101 :第一电极,102 :EL 层,108 :第二电极,401 :源极侧驱动电路,402 :像素部,403 :栅极侧驱动电路,404 :密封衬底,405 :密封材料,407 :空间,408 :布线,409 :柔性印刷电路 (FPC),410 :元件衬底,411 :开关 TFT,412 :电流控制 TFT,413 :第一电极,414 :绝缘体,416 :EL 层,417 :第二电极,418 :发光元件,423 :n 沟道 TFT,424 :p 沟道 TFT,501 :衬底,502 :第一电极,503 :第二电极,504 :EL 层,505 :绝缘层,506 :分隔层,701 :空穴注入层,702 :空穴传输层,703 :发光层,704 :电子传输层,705 :电子注入层,706 :电子注入缓冲层,707 :电子中继层,708 :复合材料层,800 :EL 层,801 :EL 层,802 :EL 层,803 :电荷产生层,811 :照明装置,812 :照明装置,813 :台灯,1100 :衬底,1101 :第一电极,1103 :第二电极,1111 :空穴注入层,1111a :第一空穴注入层,1111b :第二空穴注入层,1112 :空穴传输层,1112a :第一空穴传输层,1112b :第二空穴传输层,1113 :发光层,1113a :第一发光层,1113b :第二发光层,1114a :第一电子传输层,1114b :第二电子传输层,1115 :电子注入层,1115a :第一电子注入层,1115b :第二电子注入层,1116 :电子中继层,7100 :电视装置,7101 :机壳,7103 :显示部,7105 :支架,7107 :显示部,7109 :操作键,7110 :遥控操作机,7201 :主体,7202 :机壳,7203 :显示部,7204 :键盘,7205 :外部连接端口,7206 :指向装置,7301 :机壳,7302 :机壳,7303 :连接部,7304 :显示部,7305 :显示部,7306 :扬声器部,7307 :记录媒体插入部,7308 :LED 灯,7309 :操作键,7310 :连接端子,7311 :传感器,7312 :麦克风,7400 :移动电话,7401 :机壳,7402 :显示部,7403 :操作按钮,7404 :外部连接端口,7405 :扬声器,7406 :麦克风,7501 :照明部,7502 :灯罩,7503 :可调支架,7504 :支柱,7505 :基台,7506 :电源开关

[0628] 本申请基于 2010 年 10 月 4 日提交到日本专利局的日本专利申请 No. 2010-225037 及 2011 年 5 月 31 日提交到日本专利局的日本专利申请 No. 2011-122827,通过引用将其完整内容并入在此。

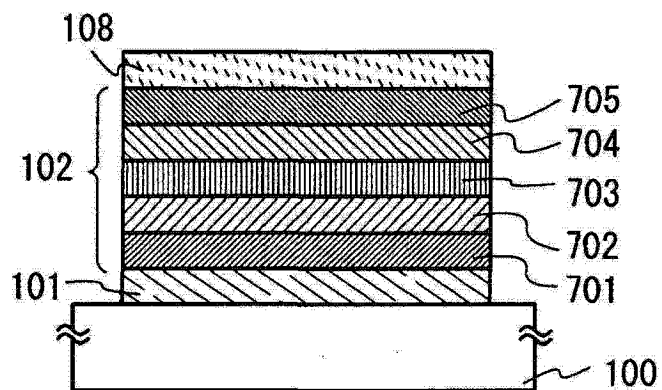


图 1A

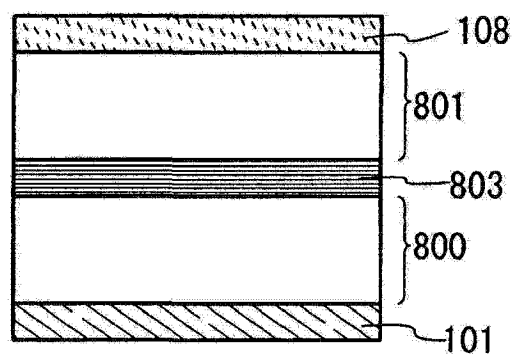


图 1B

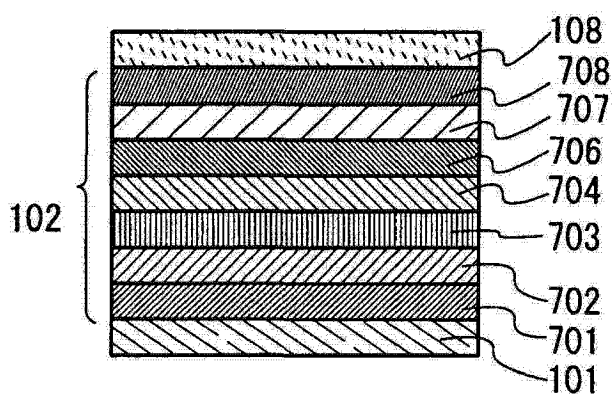


图 1C

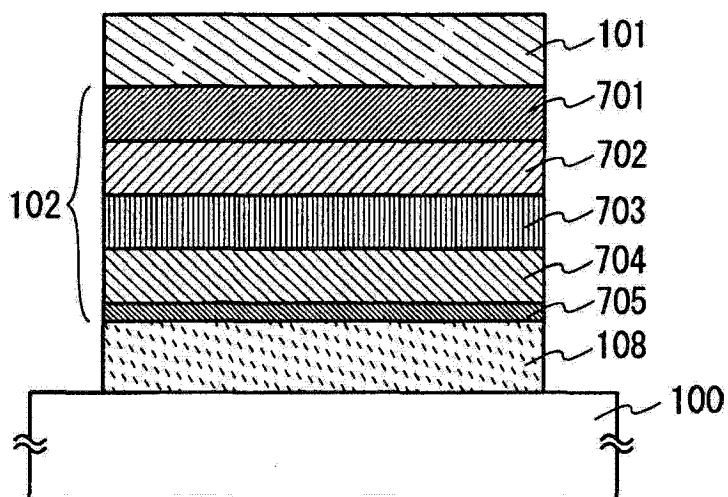


图 2A

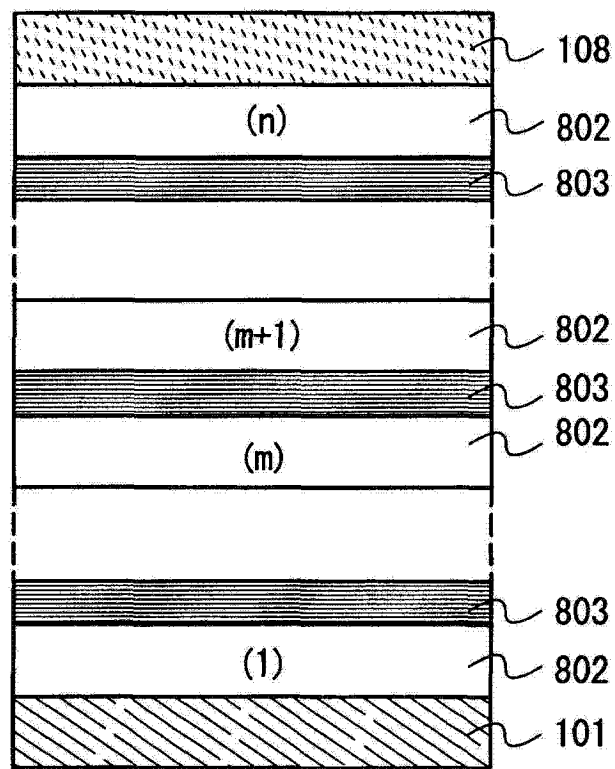


图 2B

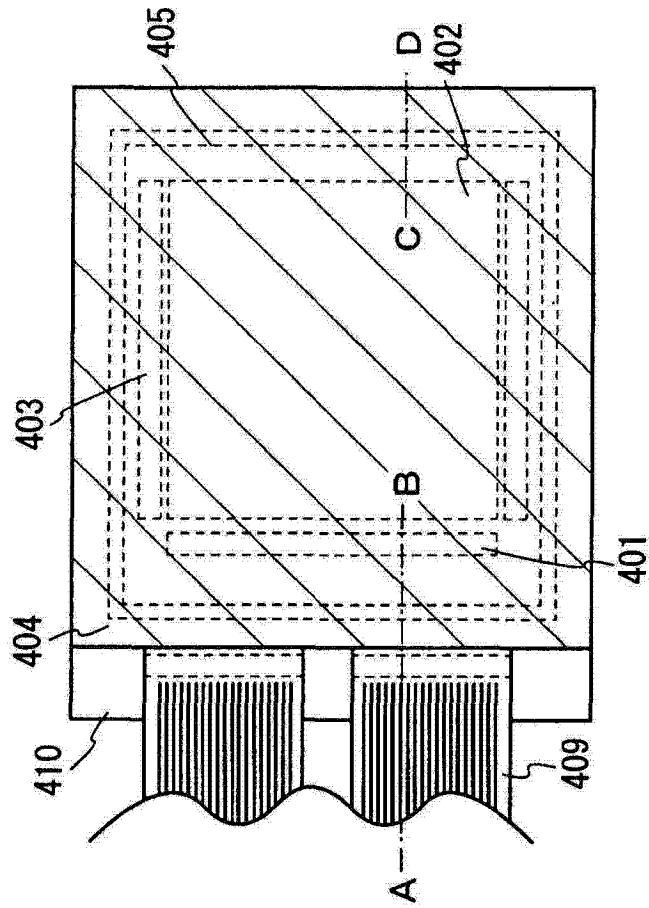


图 3A

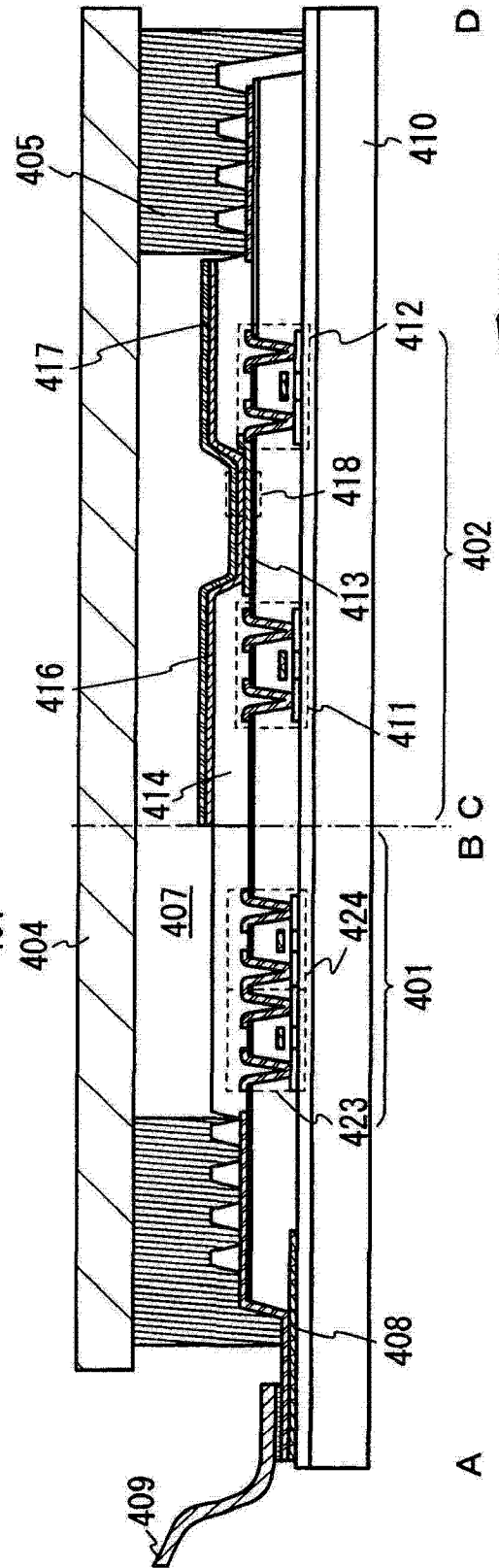


图 3B

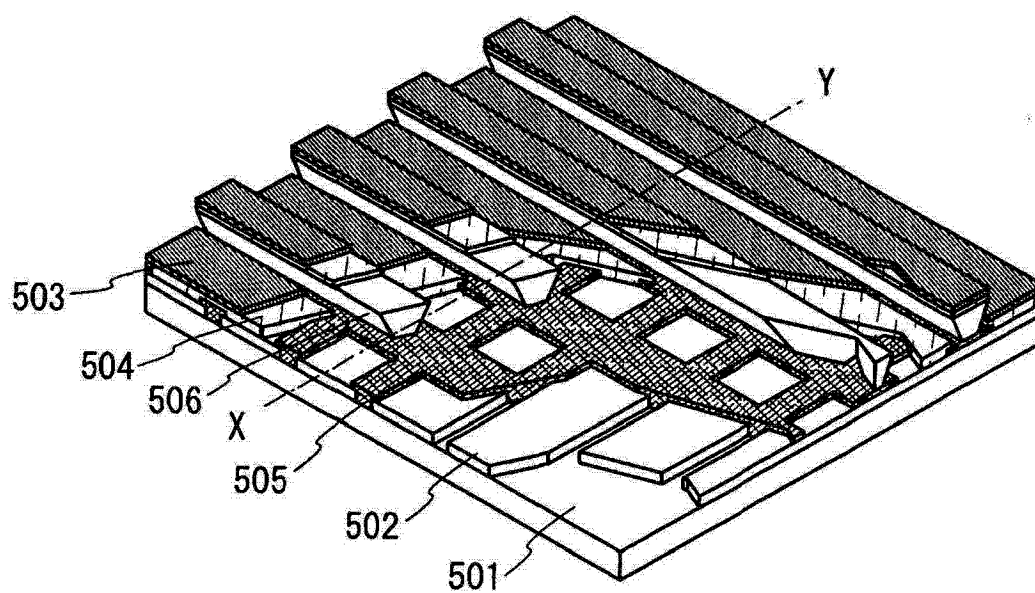


图 4A

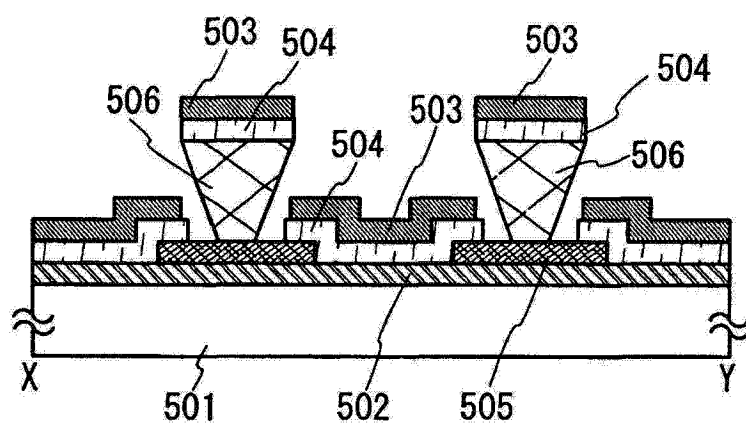


图 4B

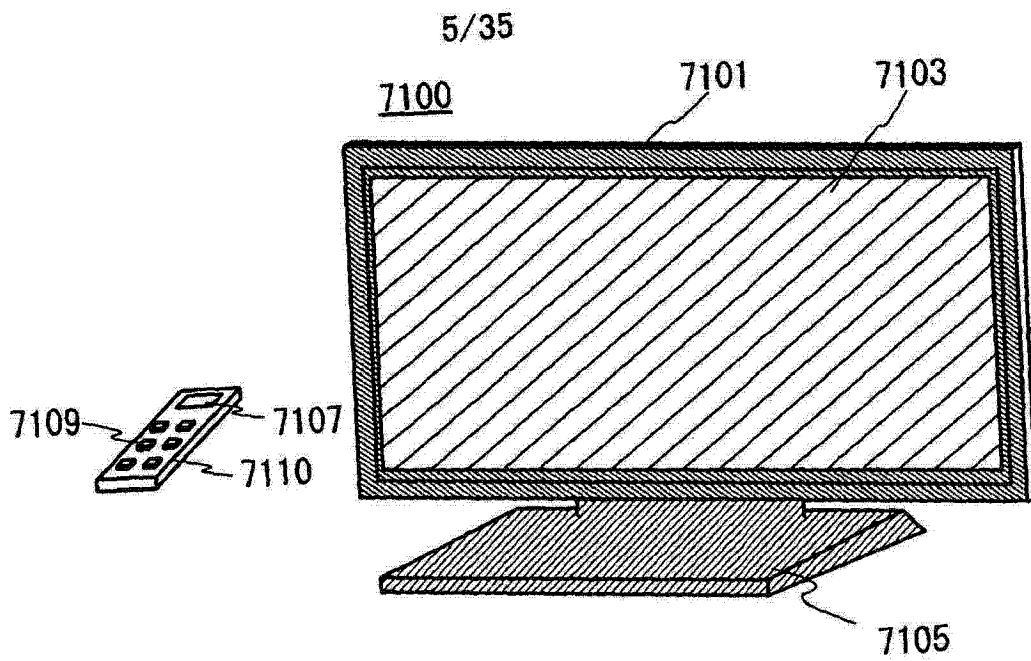


图 5A

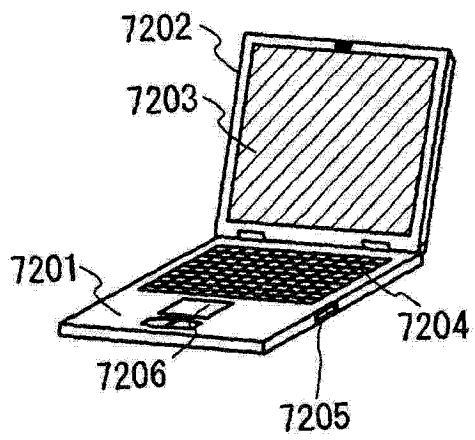


图 5B

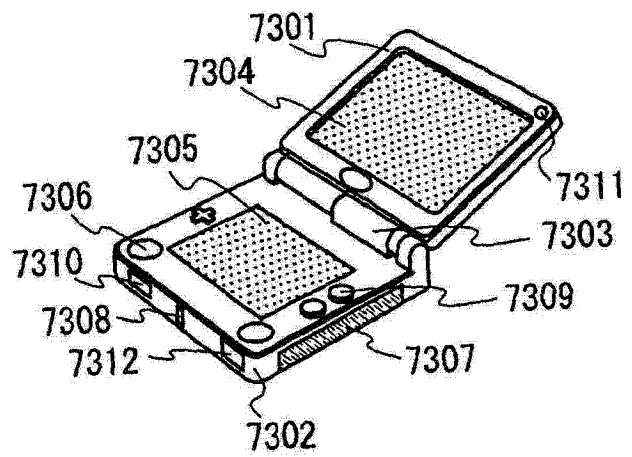


图 5C

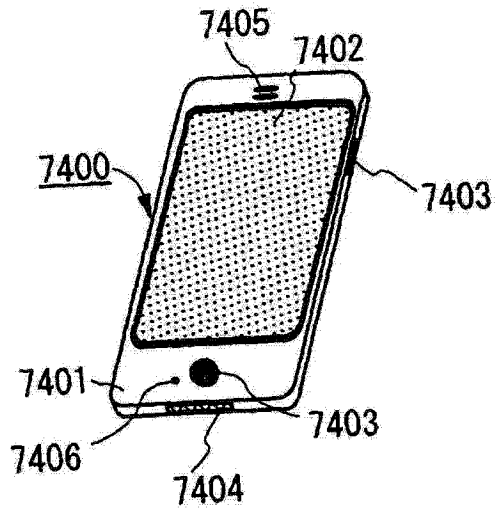


图 5D

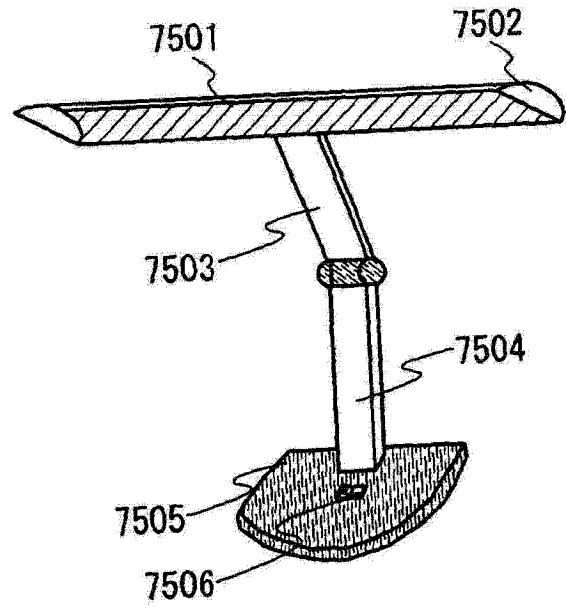


图 5E

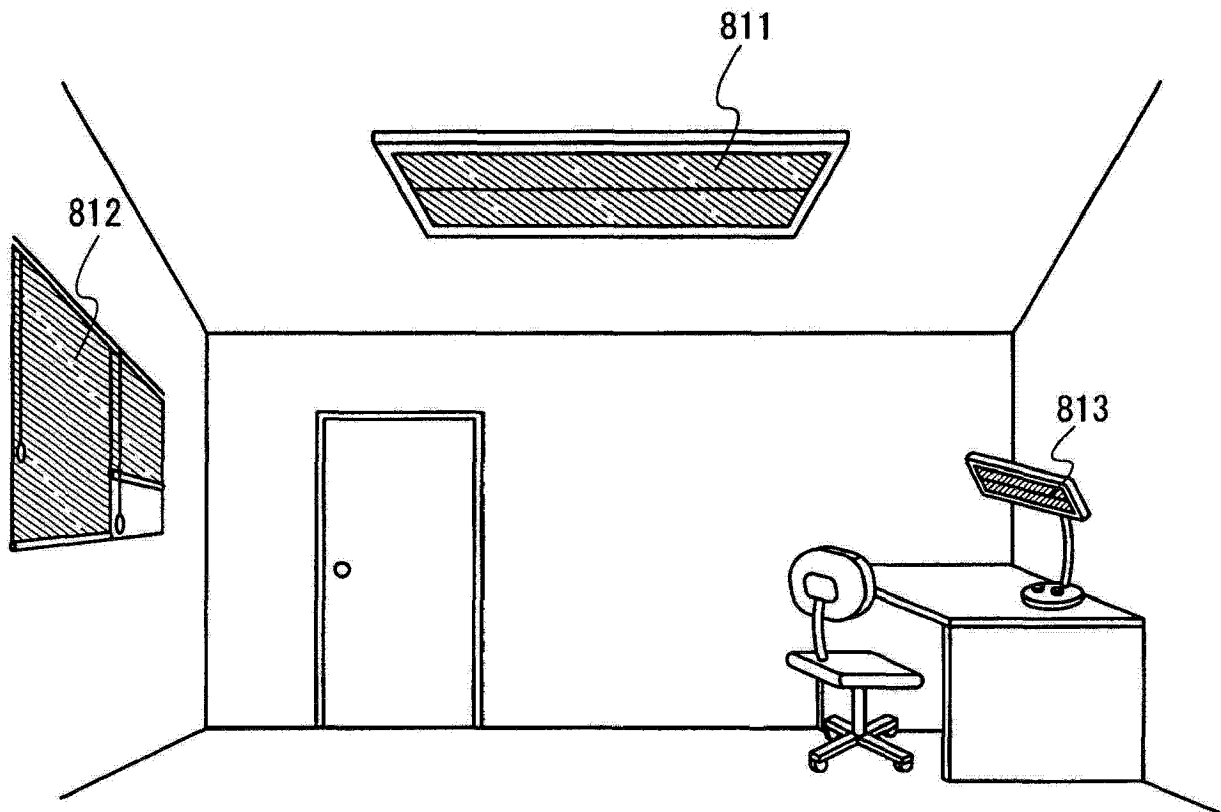


图 6

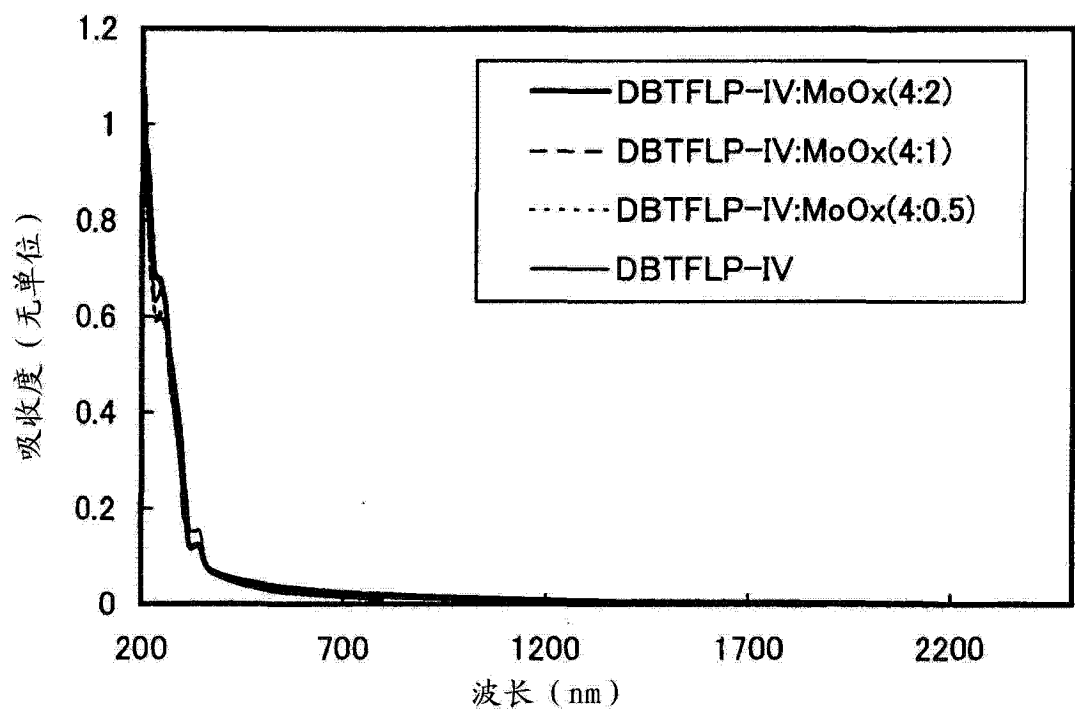


图 7A

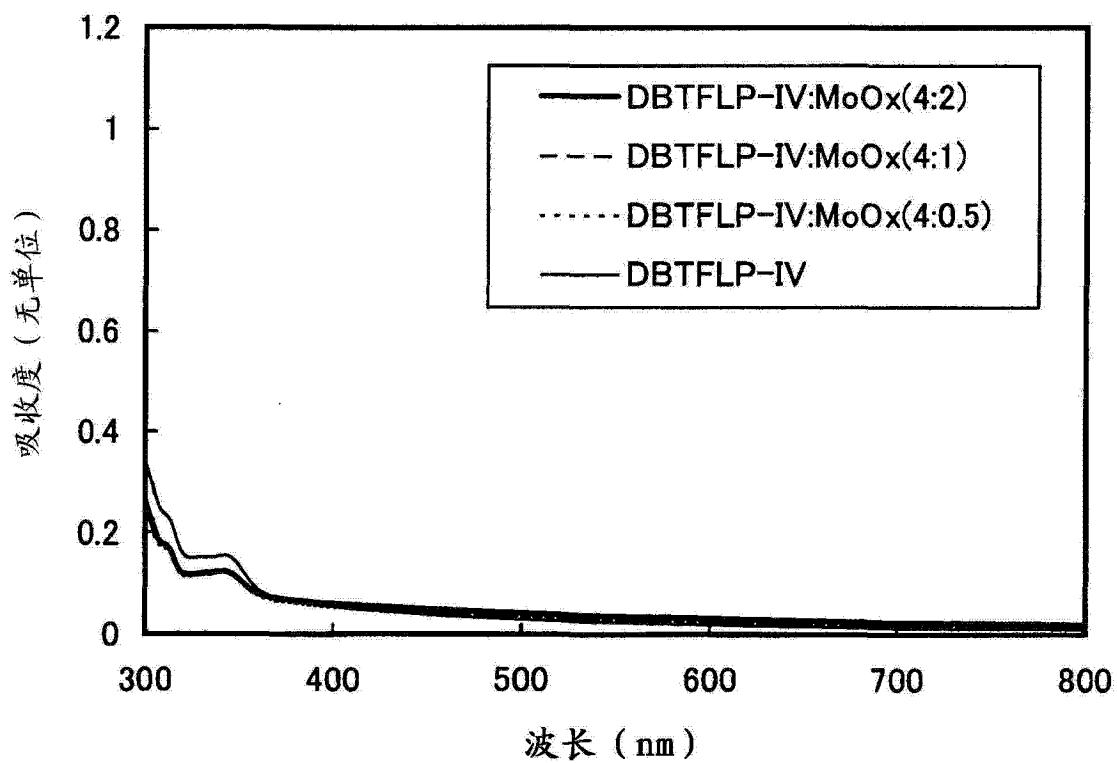


图 7B

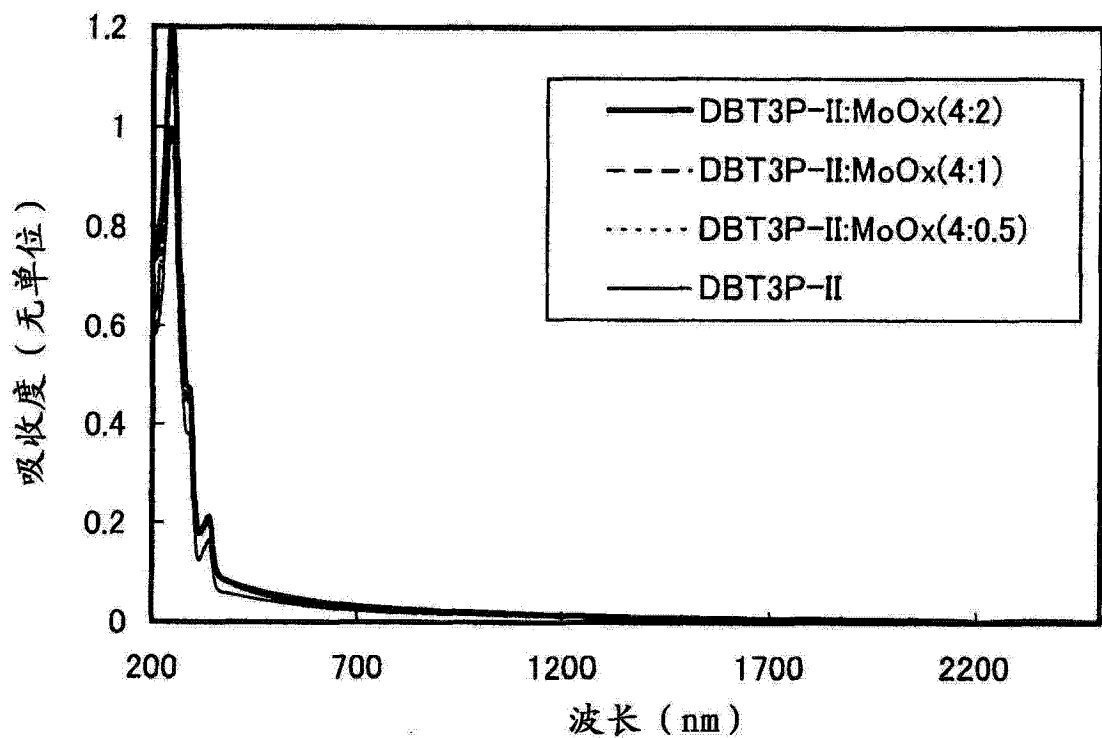


图 8A

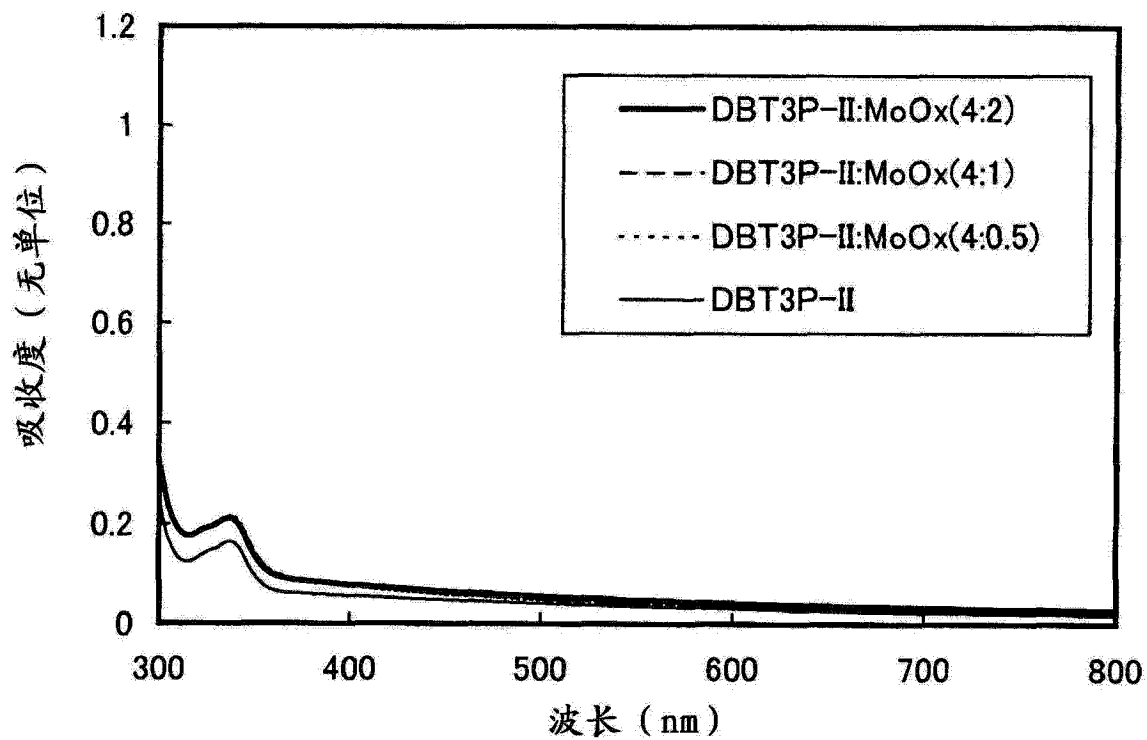


图 8B

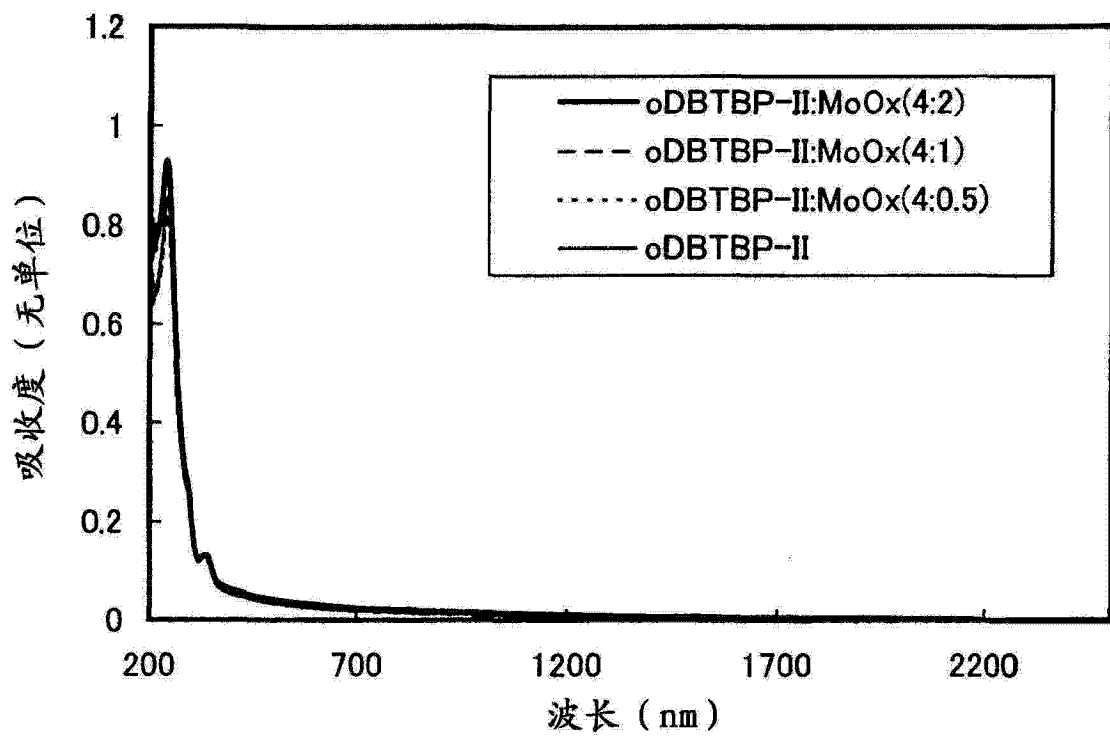


图 9A

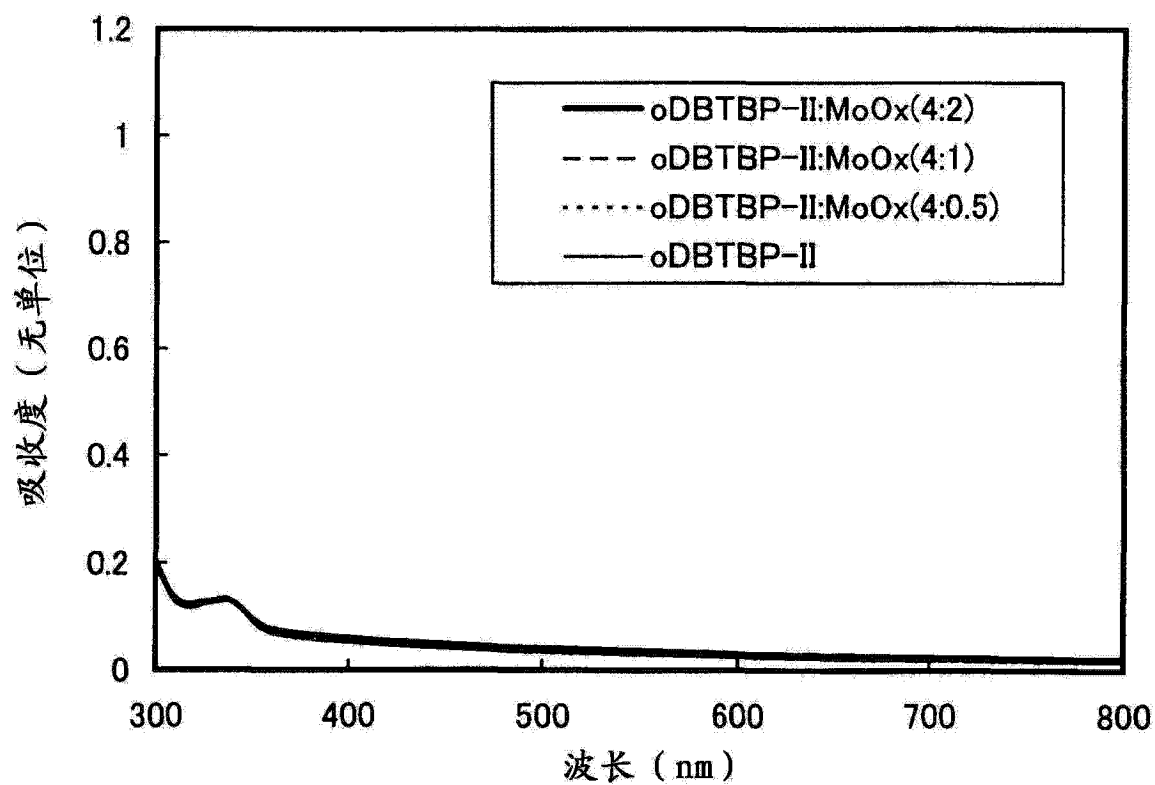


图 9B

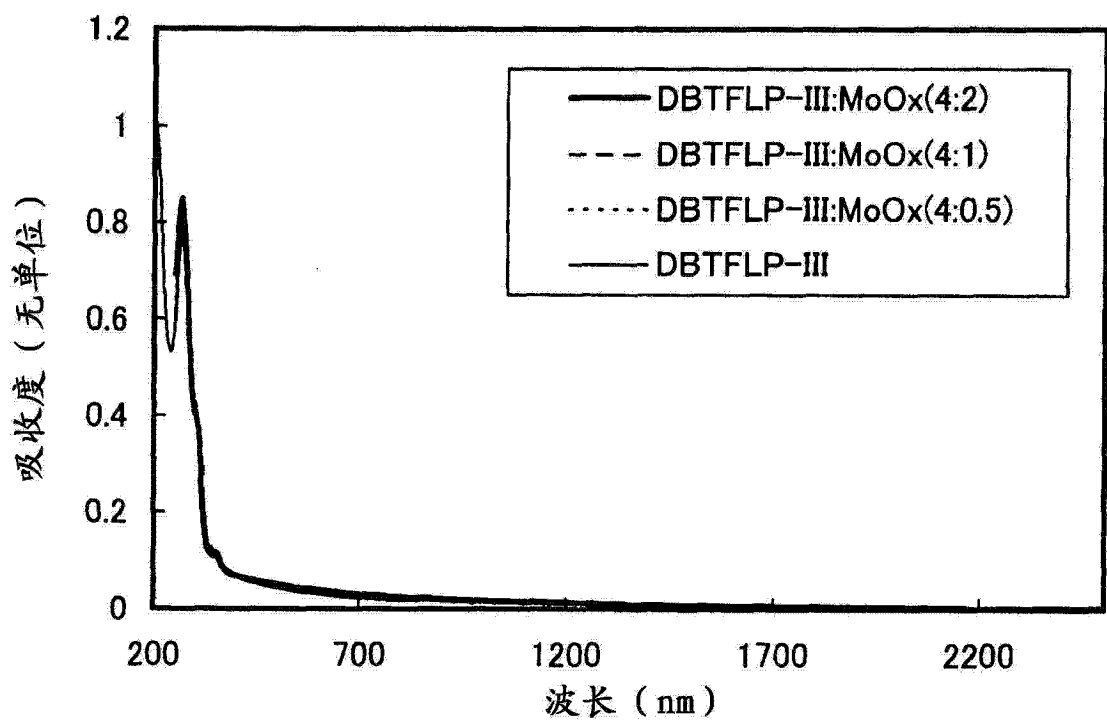


图 10A

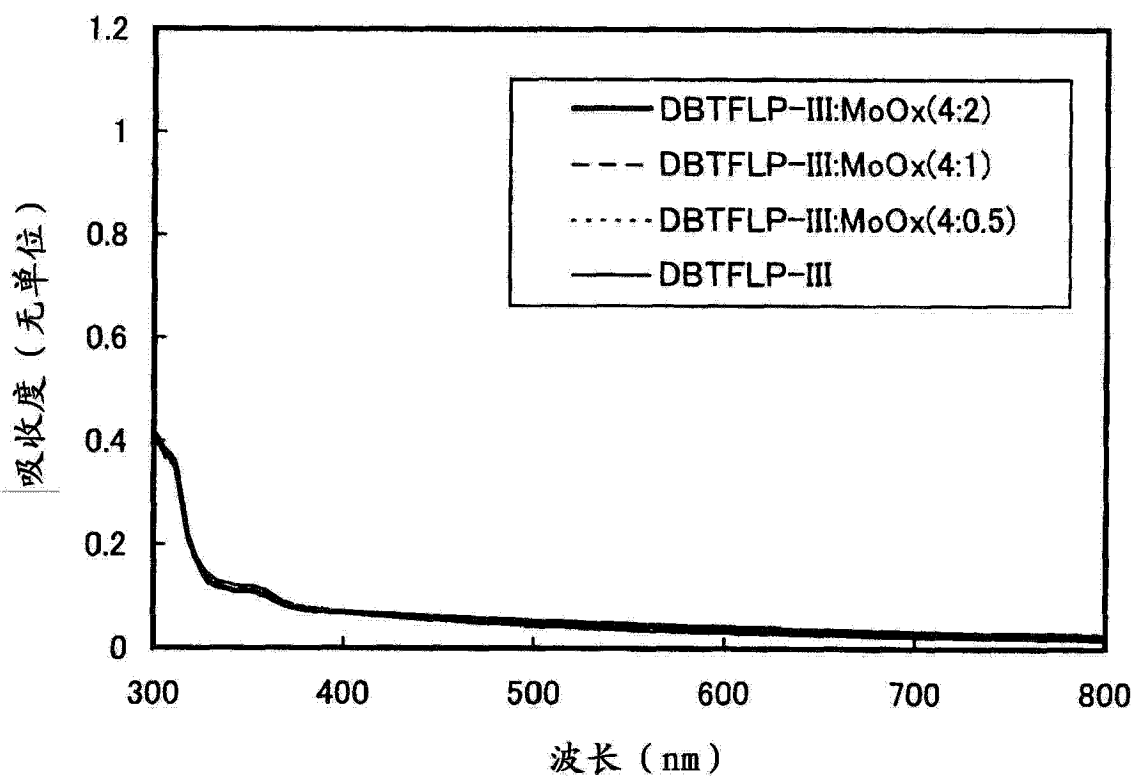


图 10B

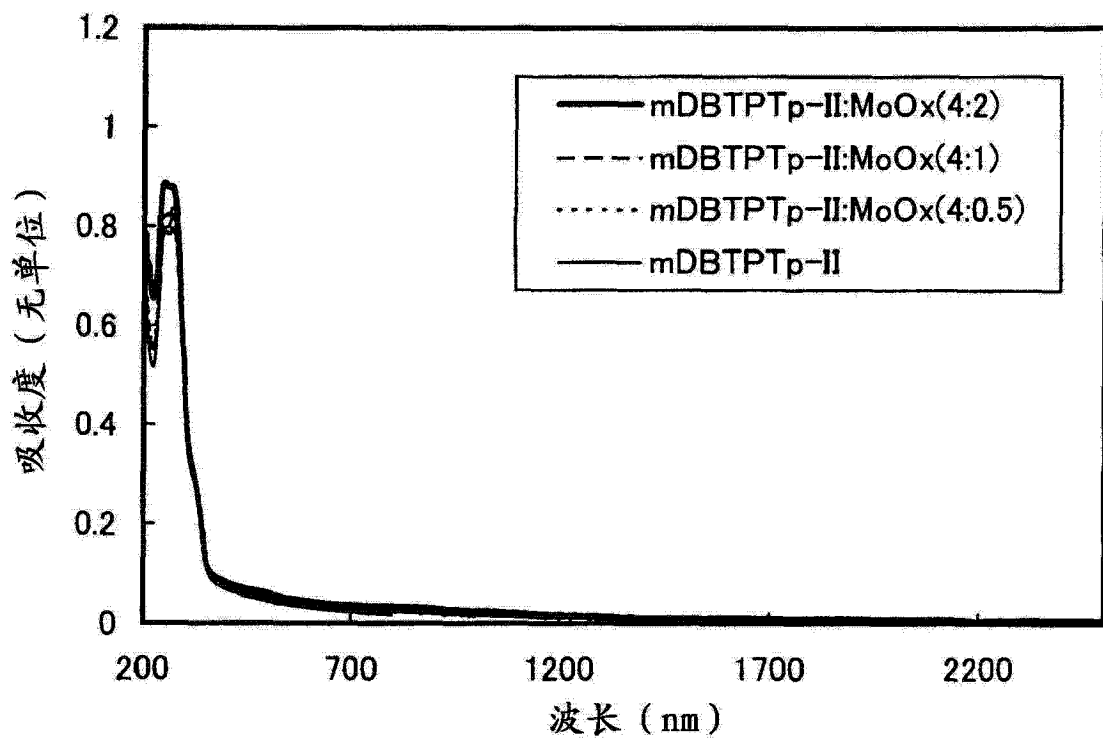


图 11A

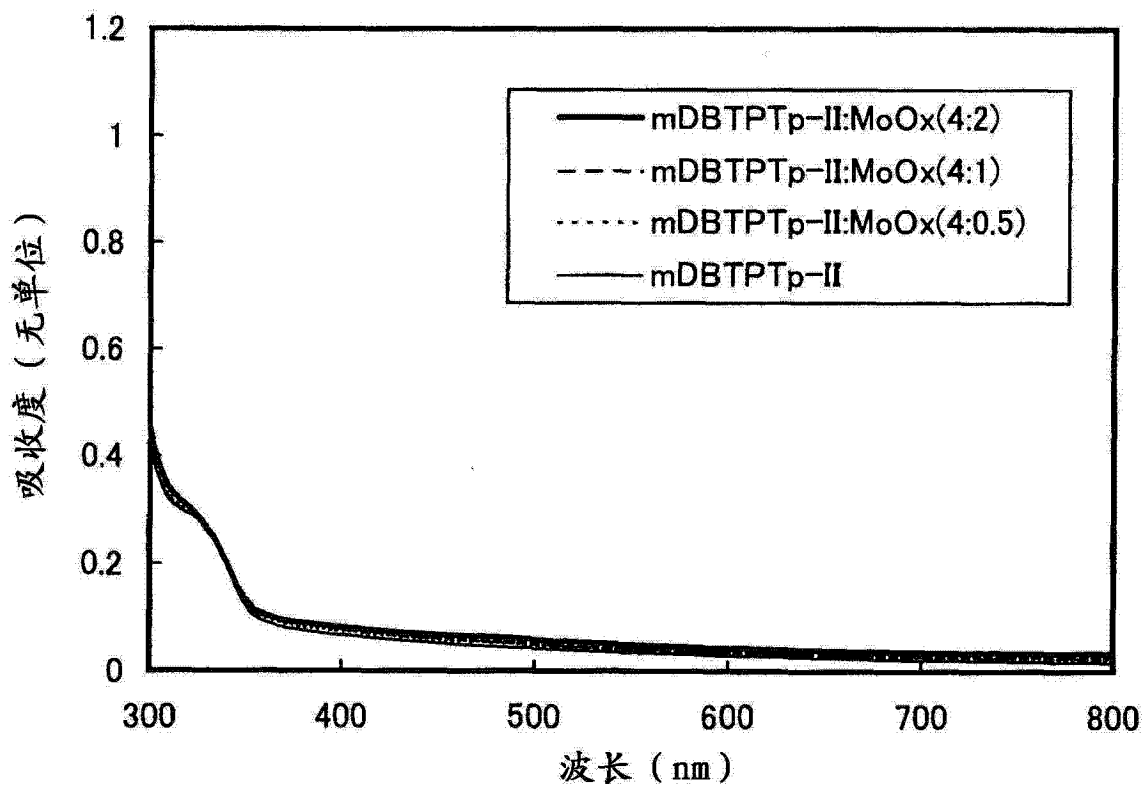


图 11B

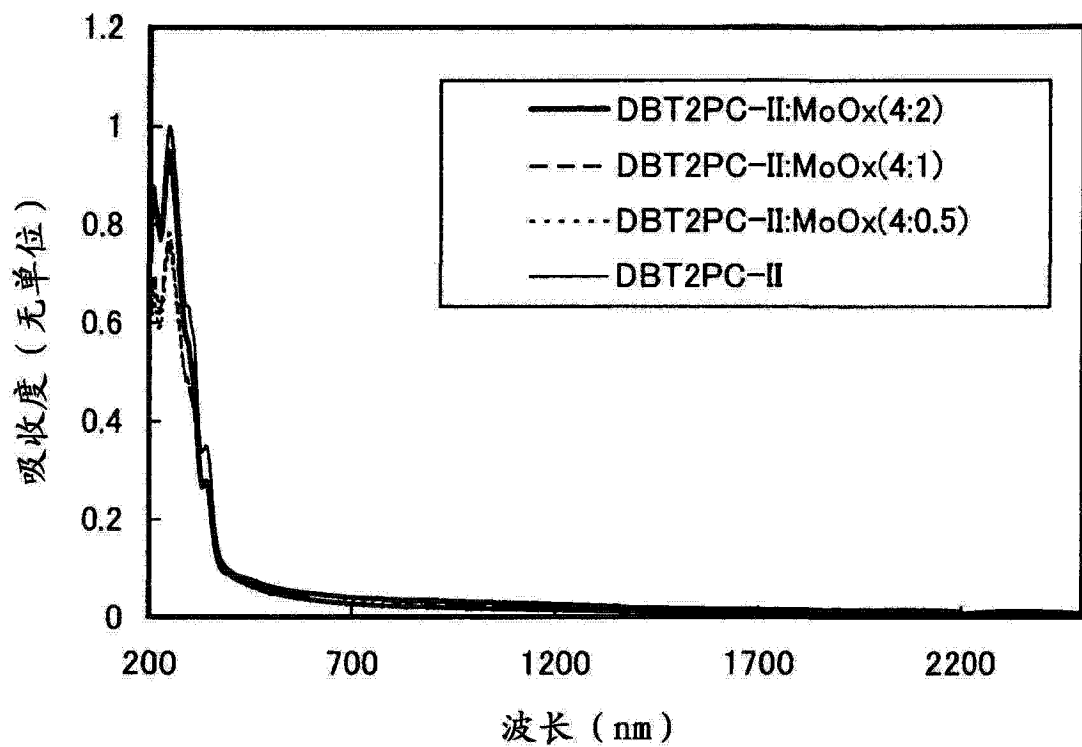


图 12A

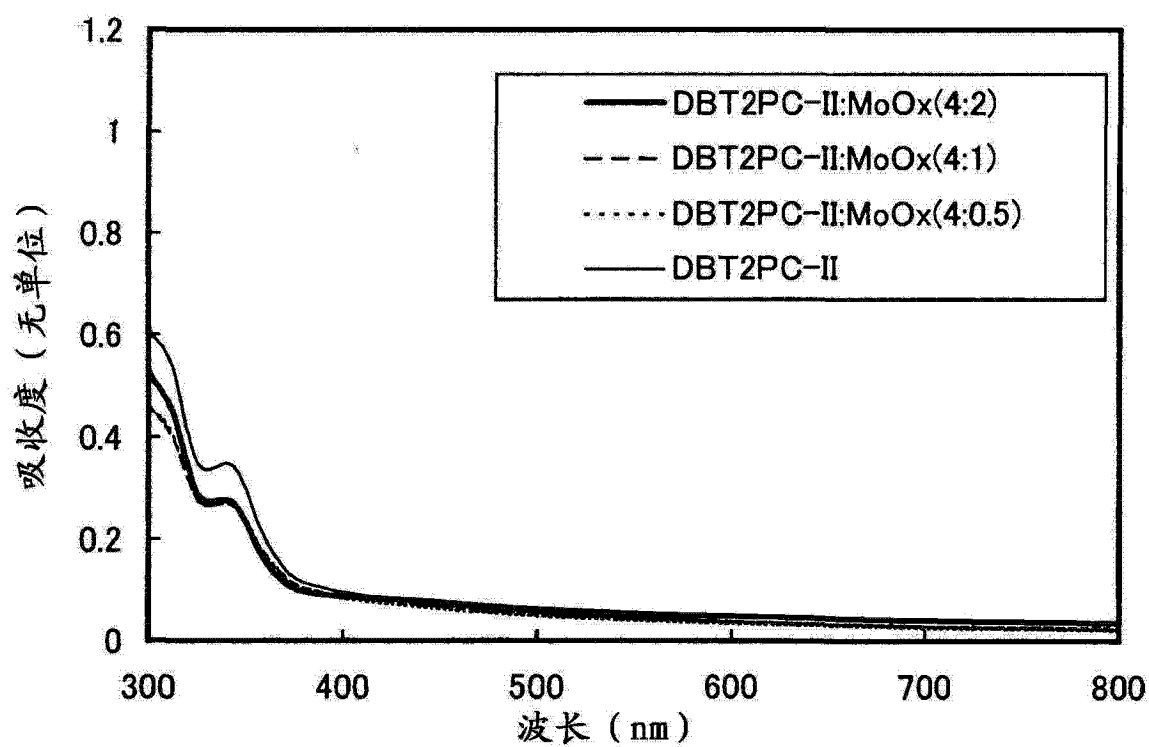


图 12B

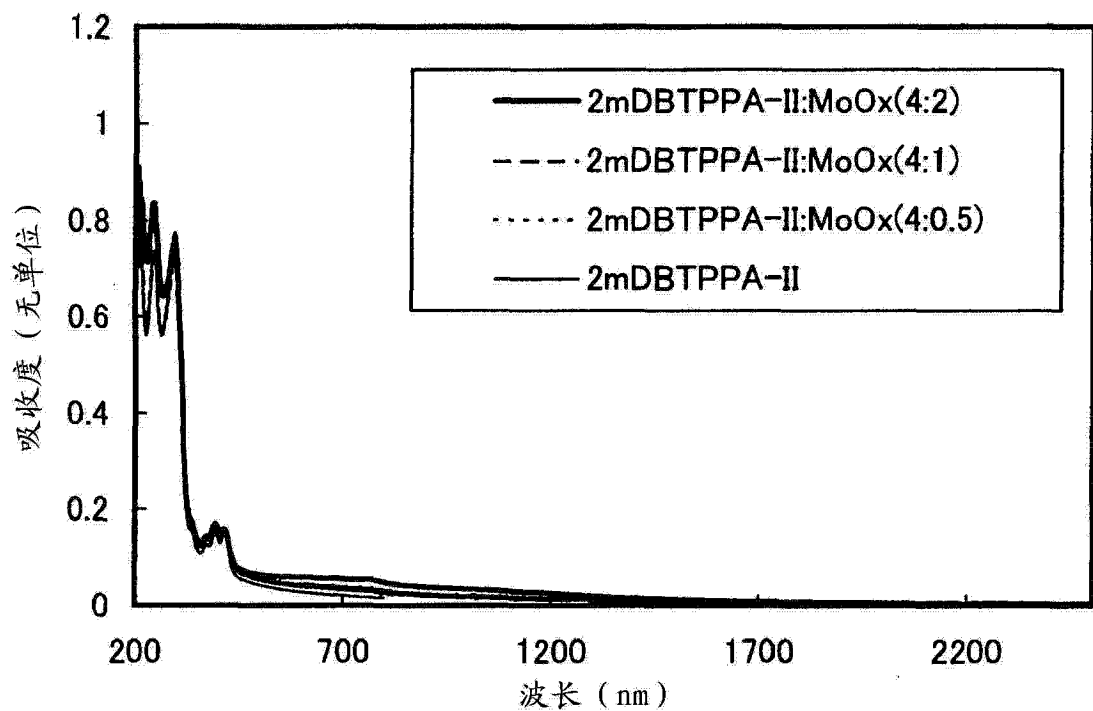


图 13A

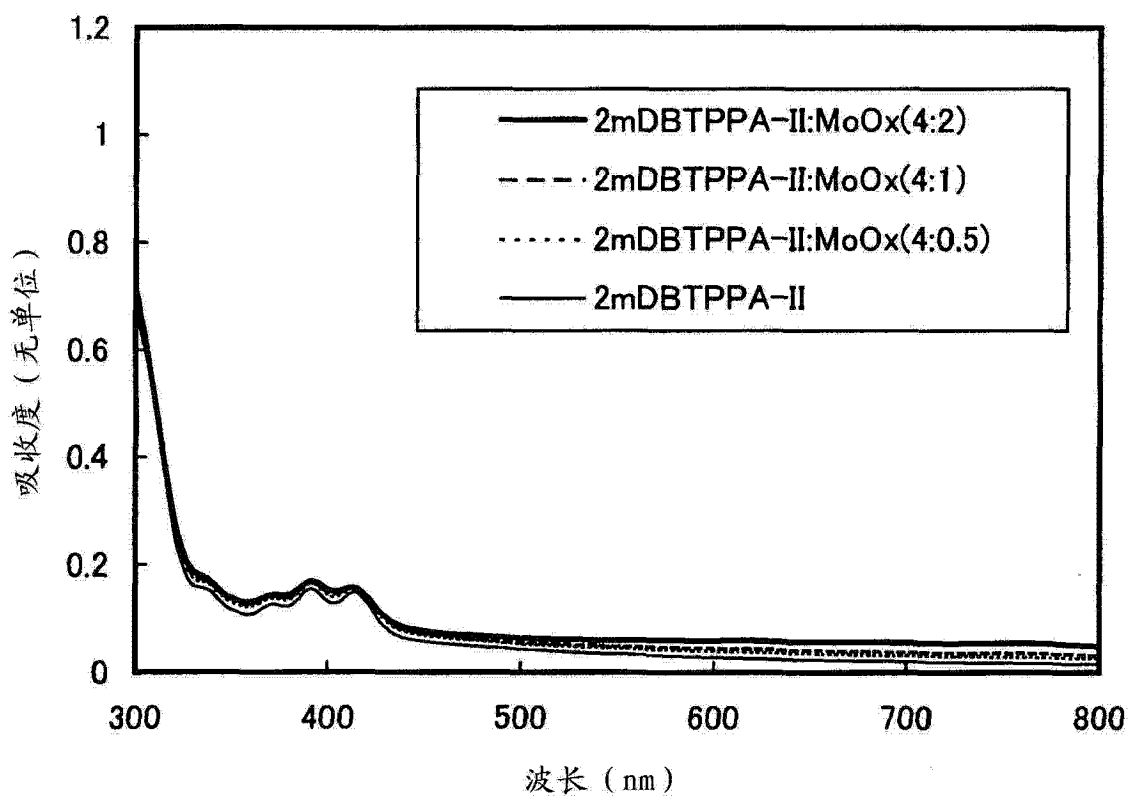


图 13B

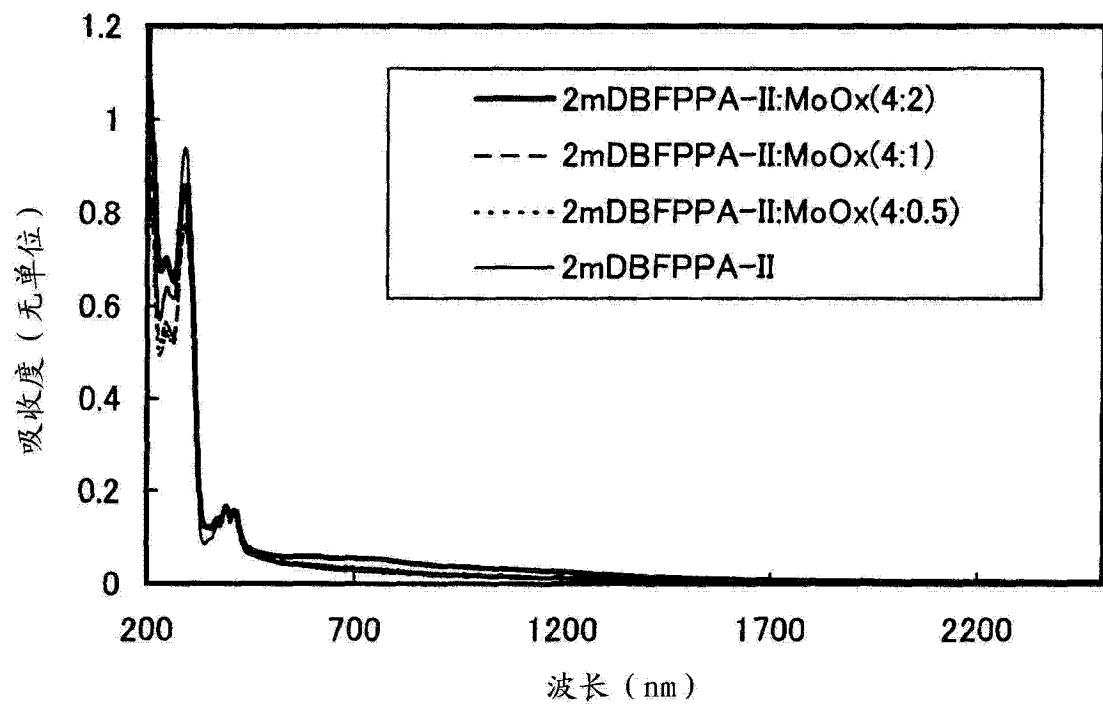


图 14A

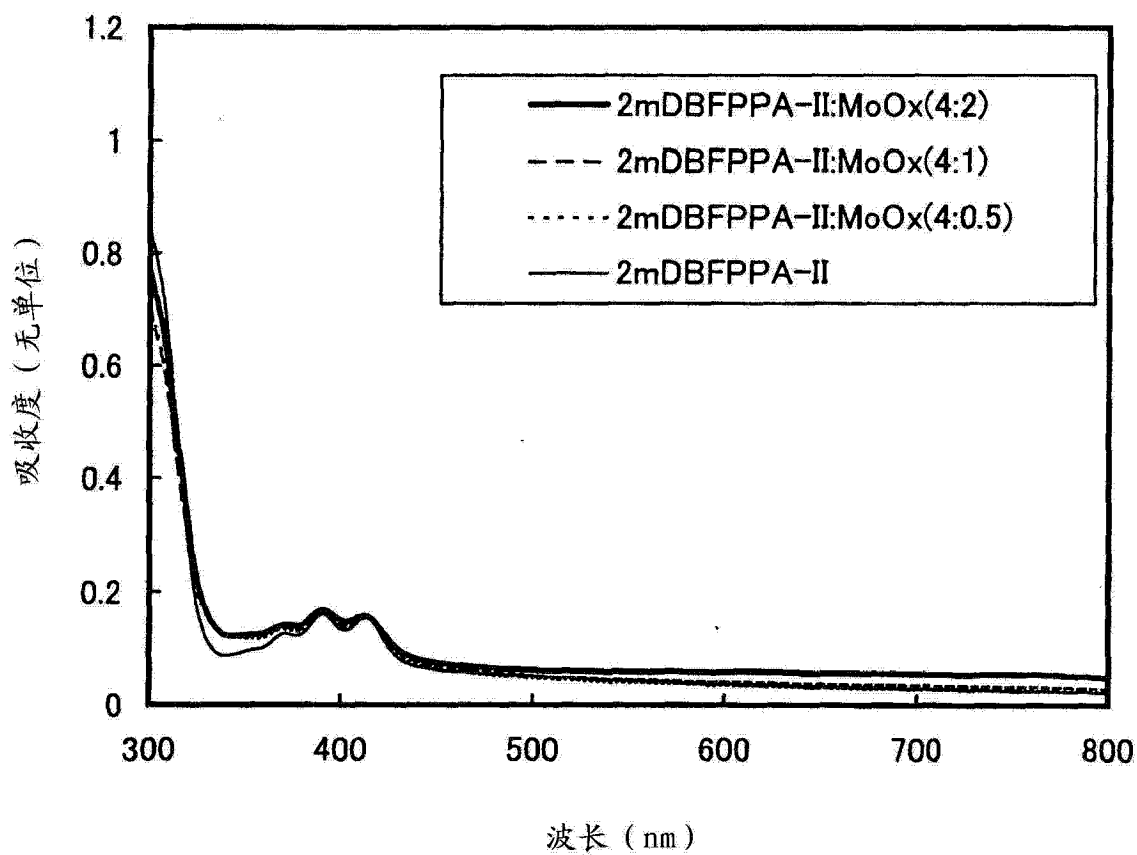


图 14B

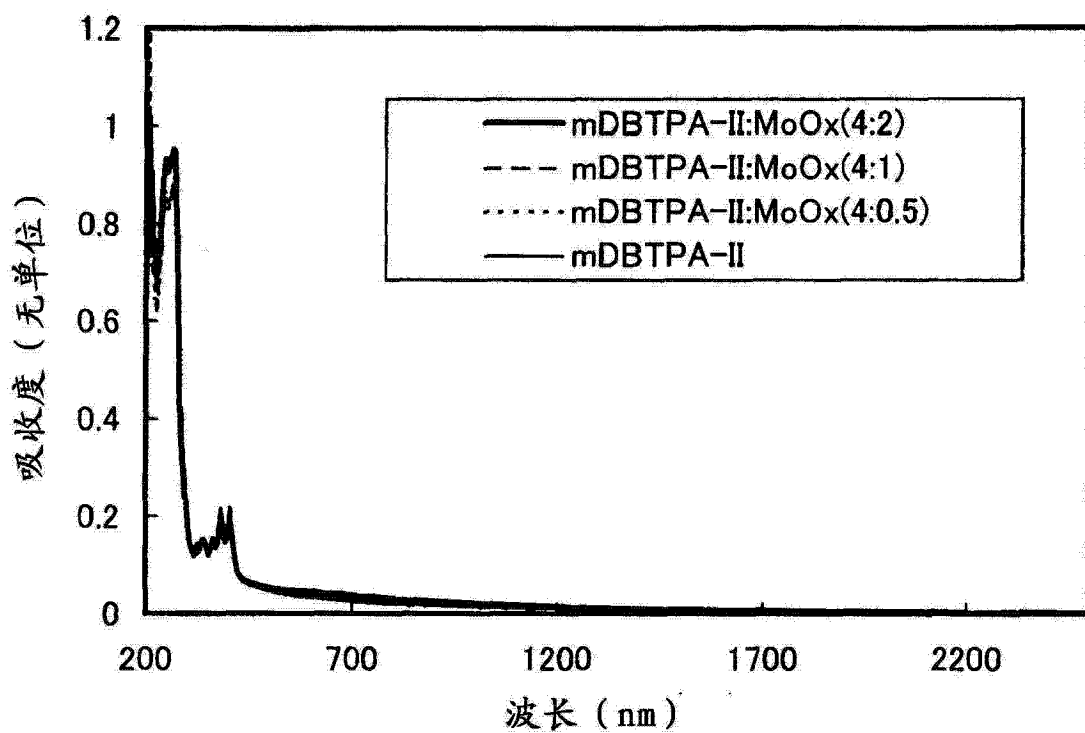


图 15A

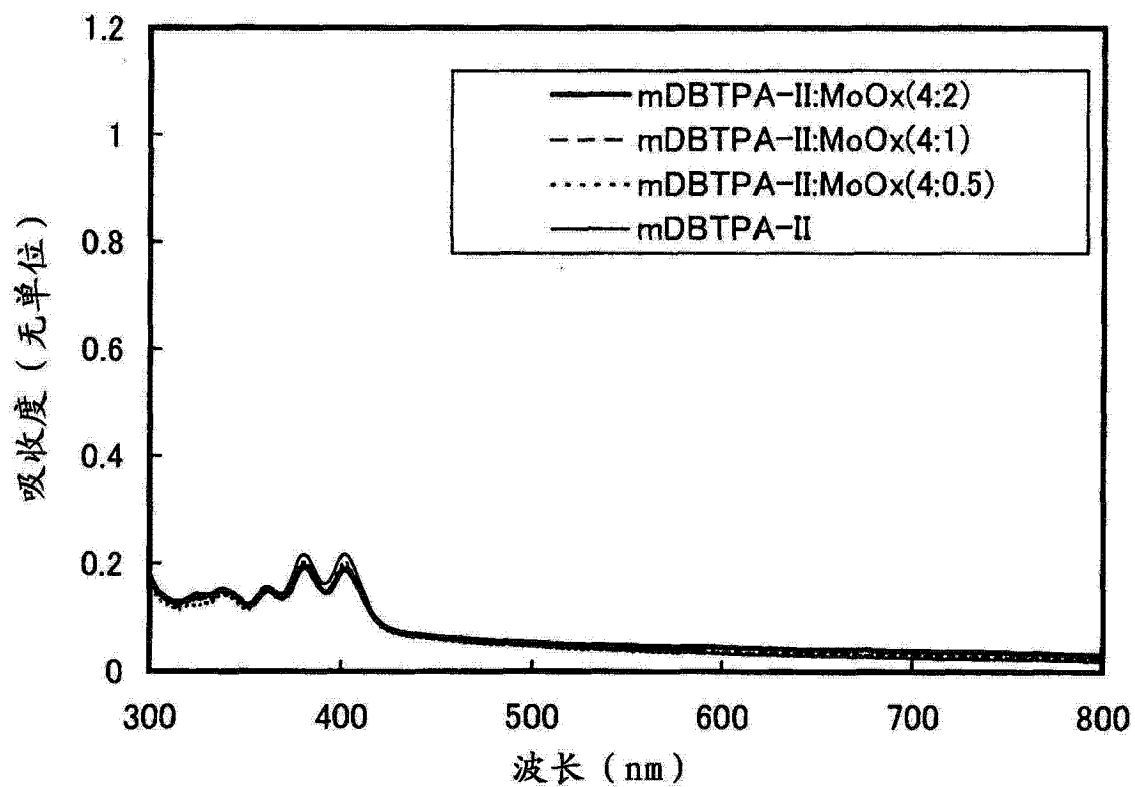


图 15B

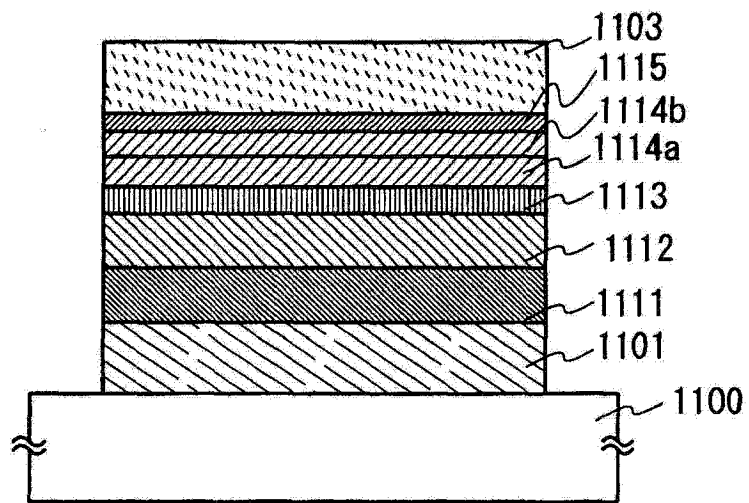


图 16A

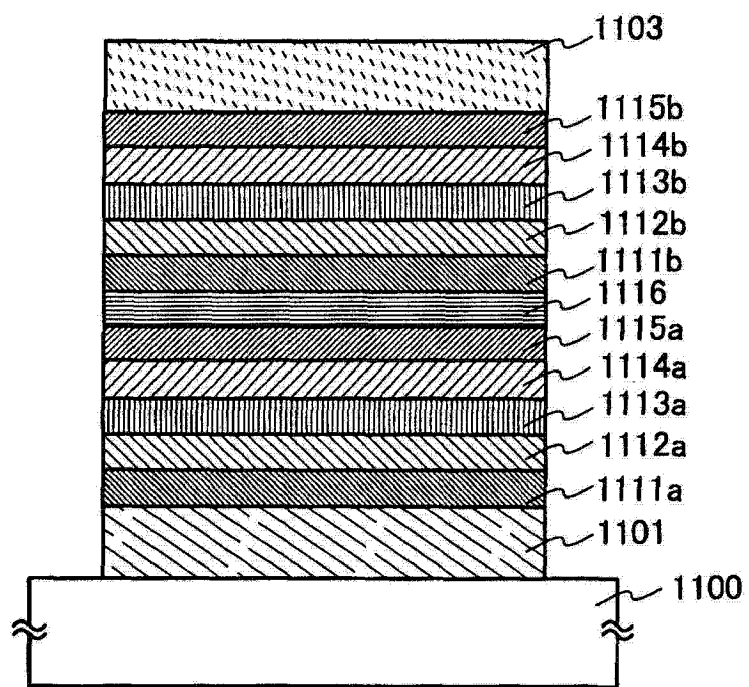


图 16B

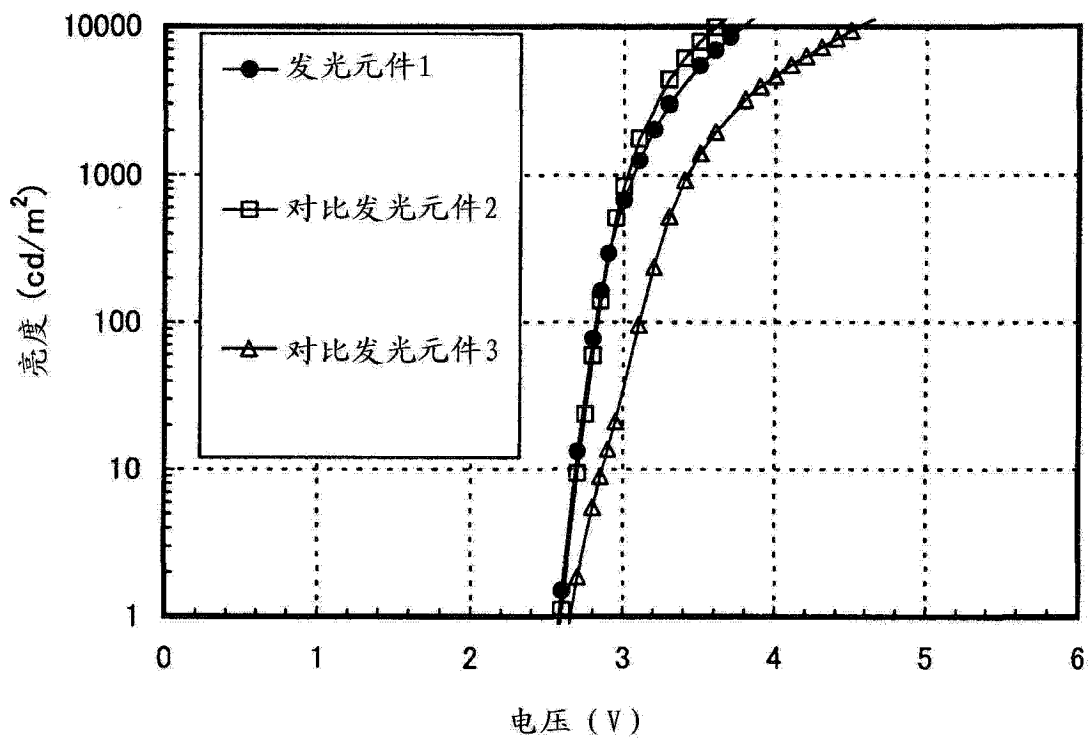


图 17

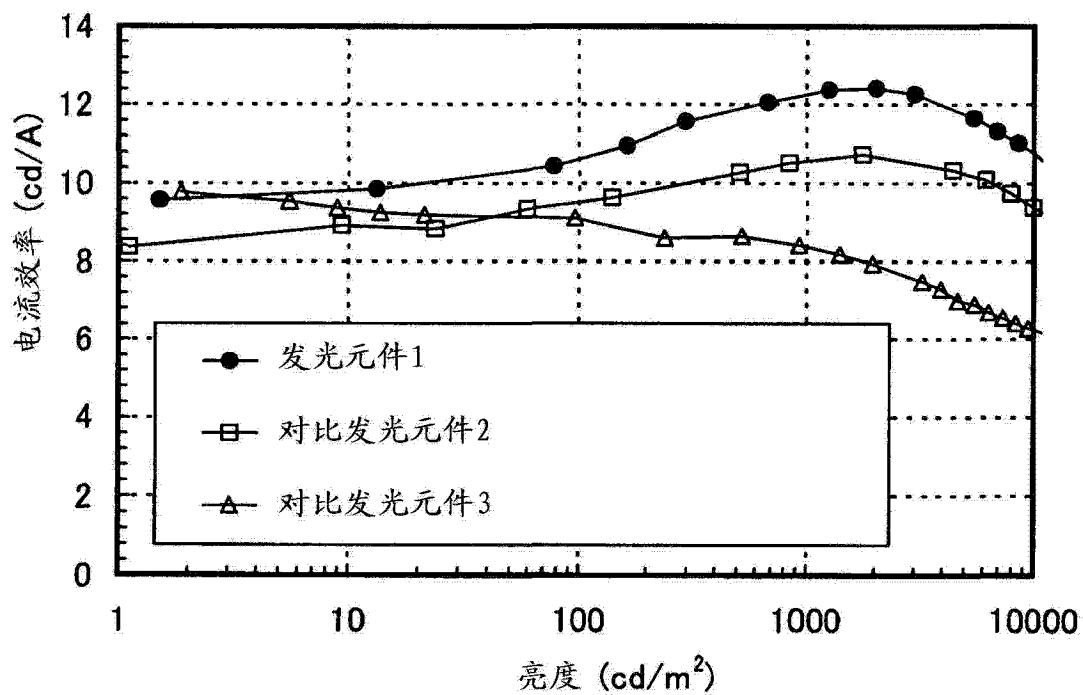


图 18

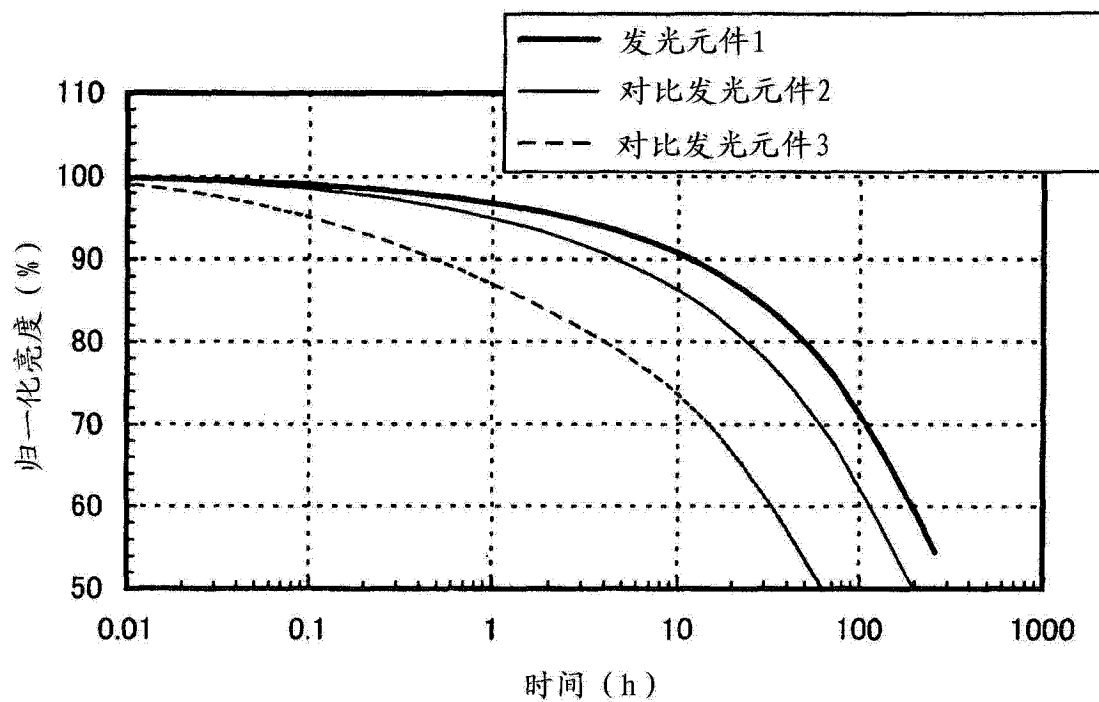


图 19

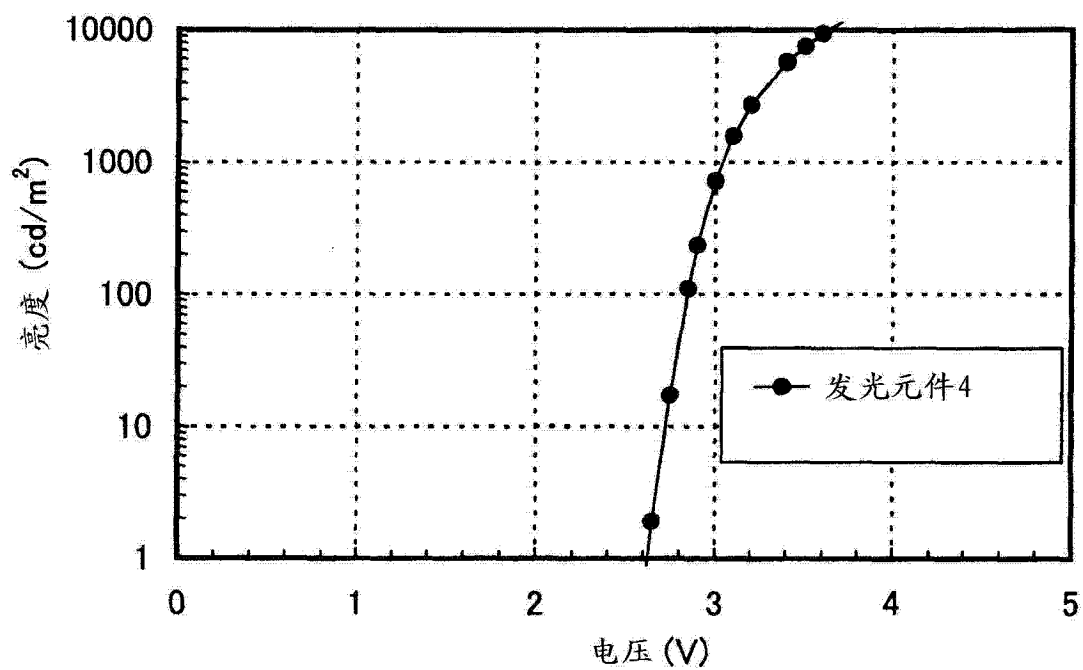


图 20

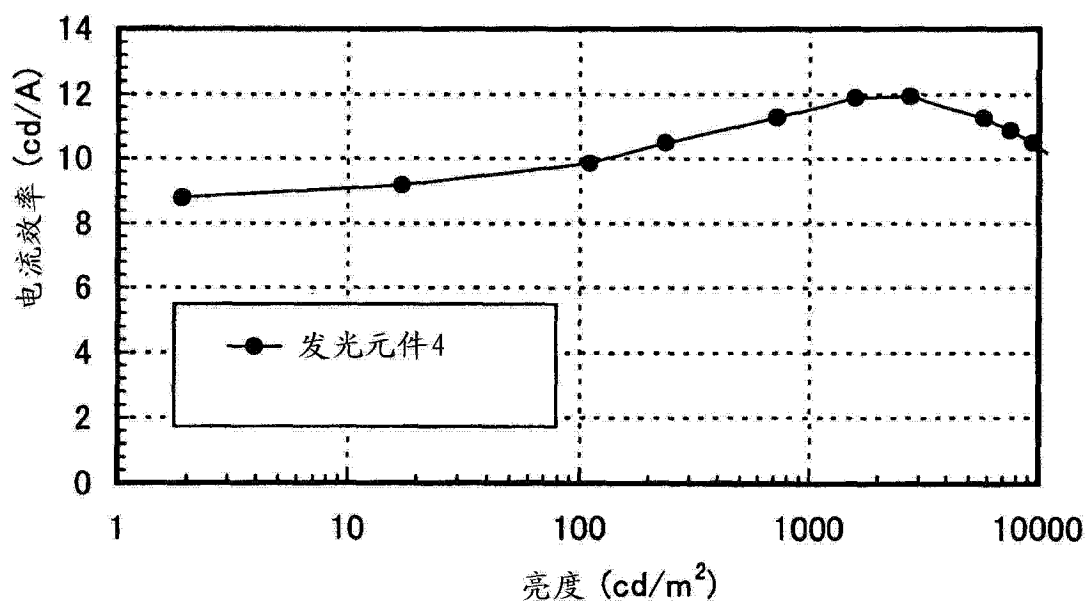


图 21

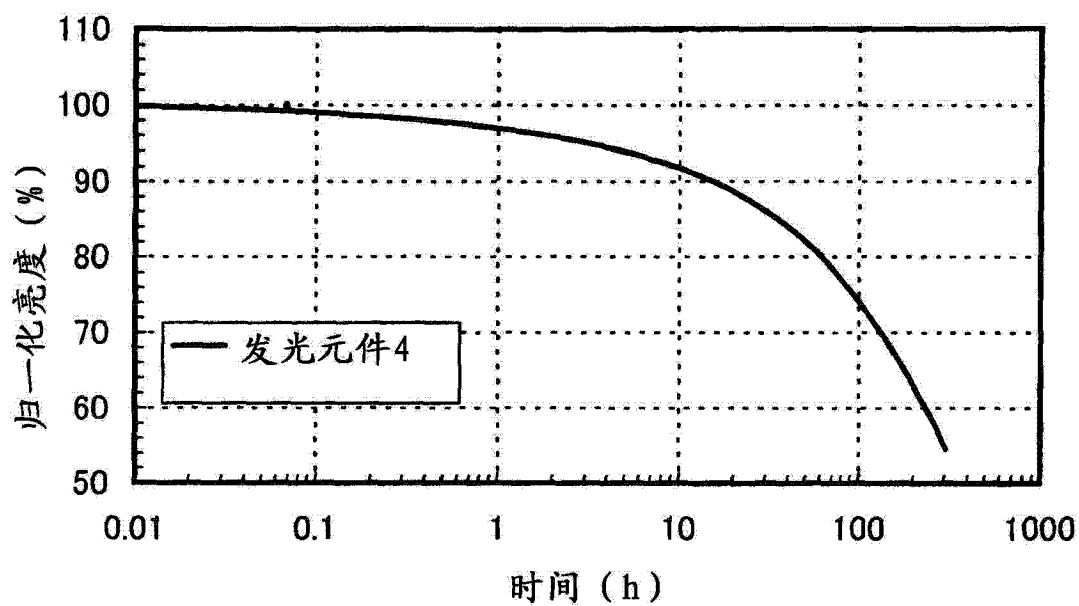


图 22

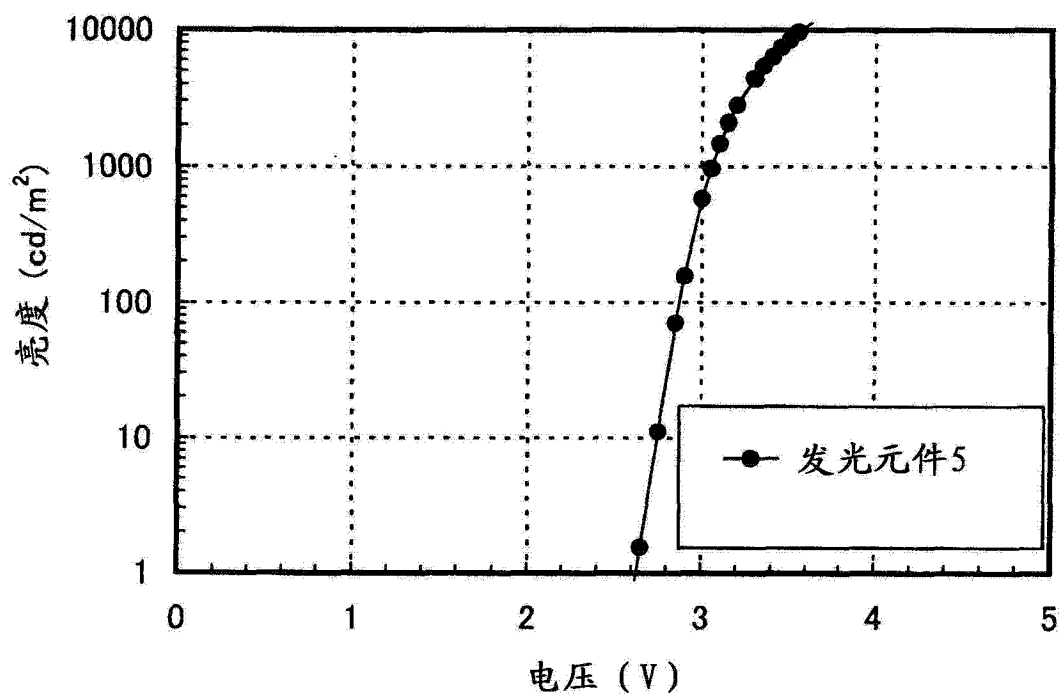


图 23

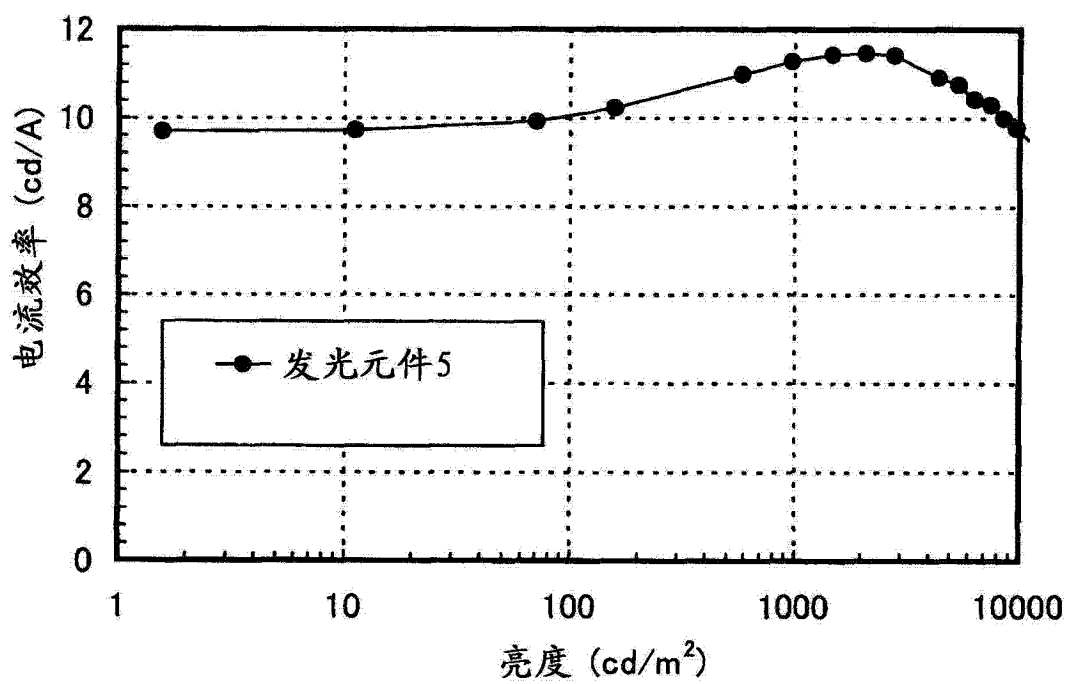


图 24

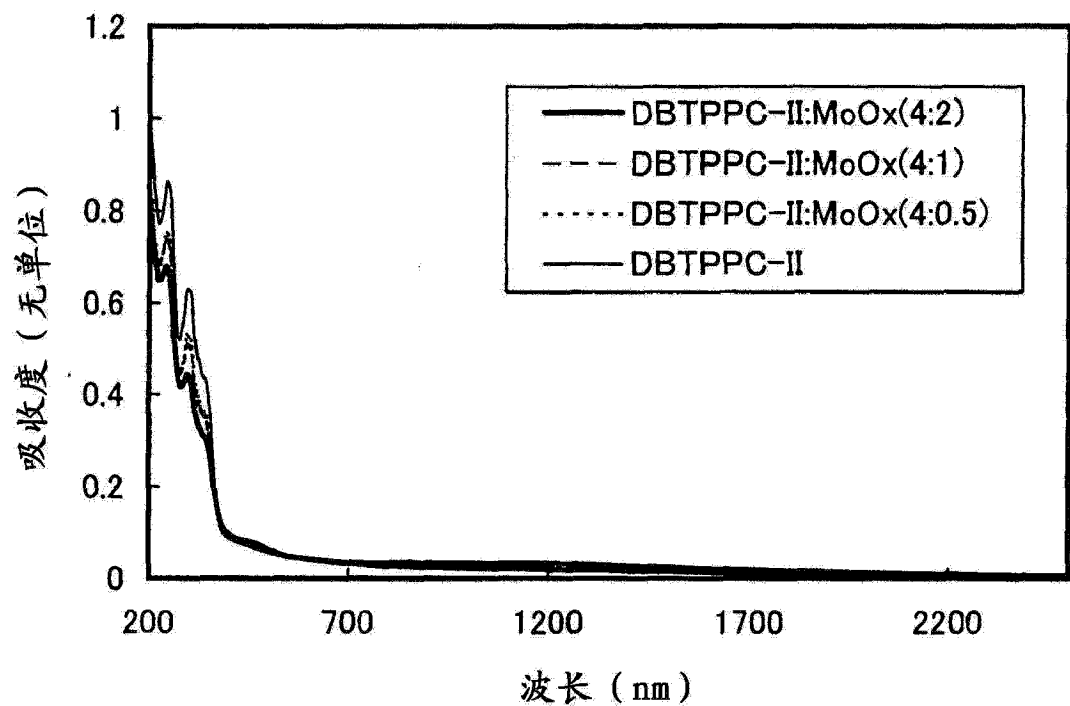


图 25A

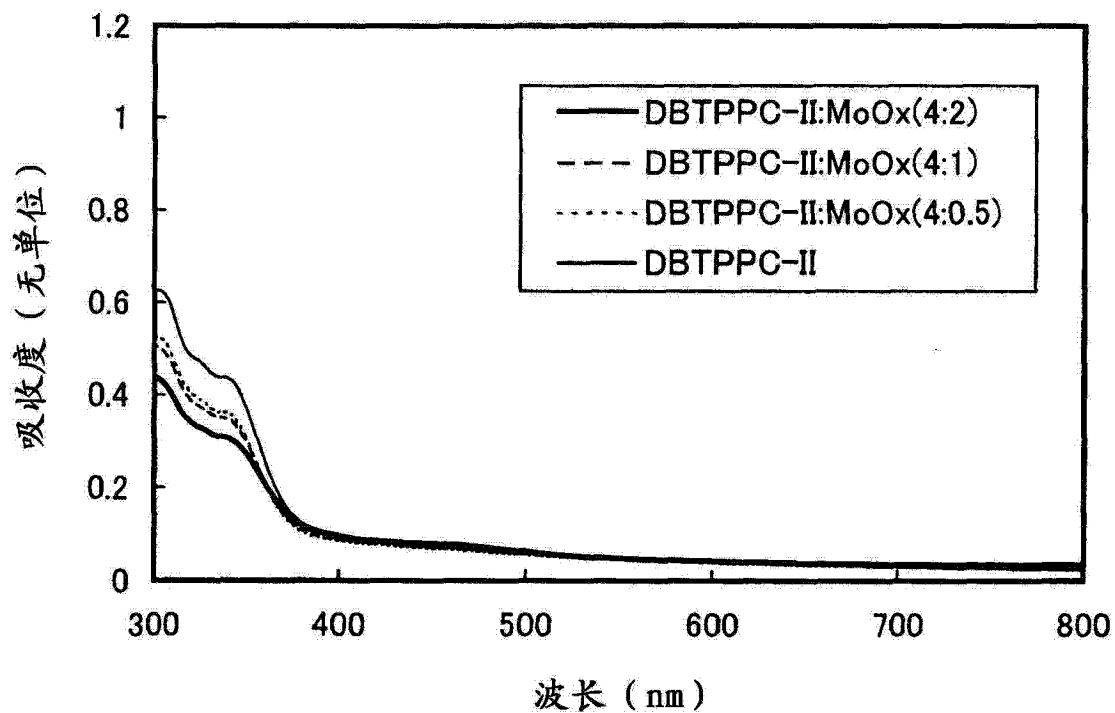


图 25B

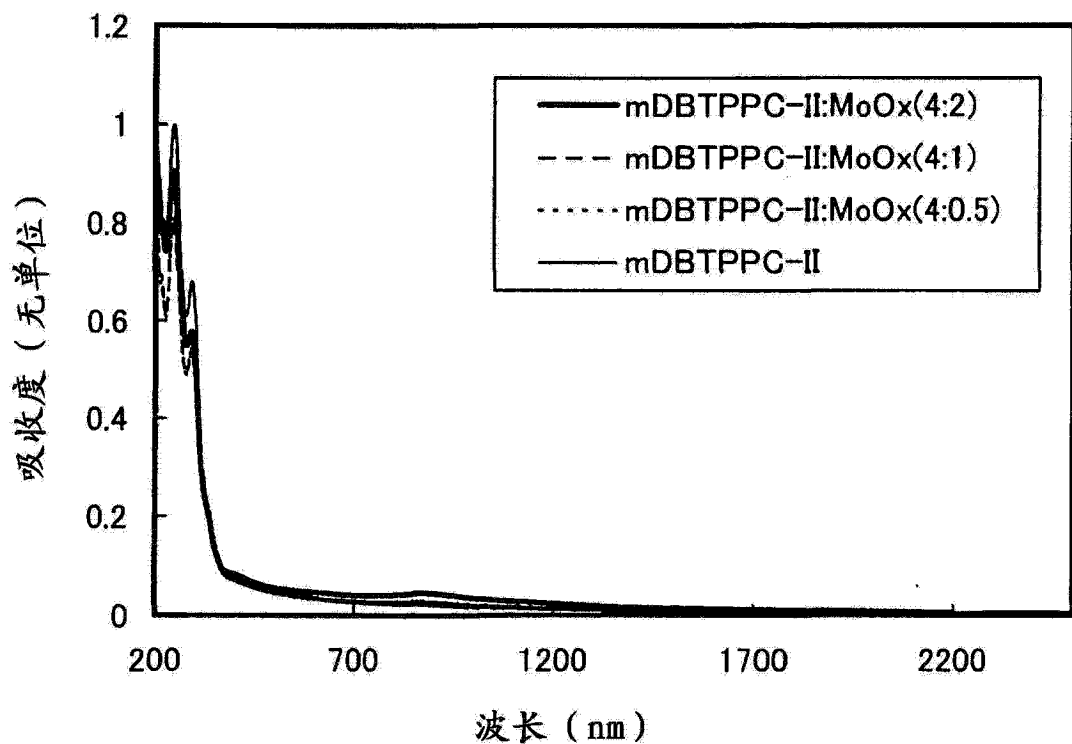


图 26A

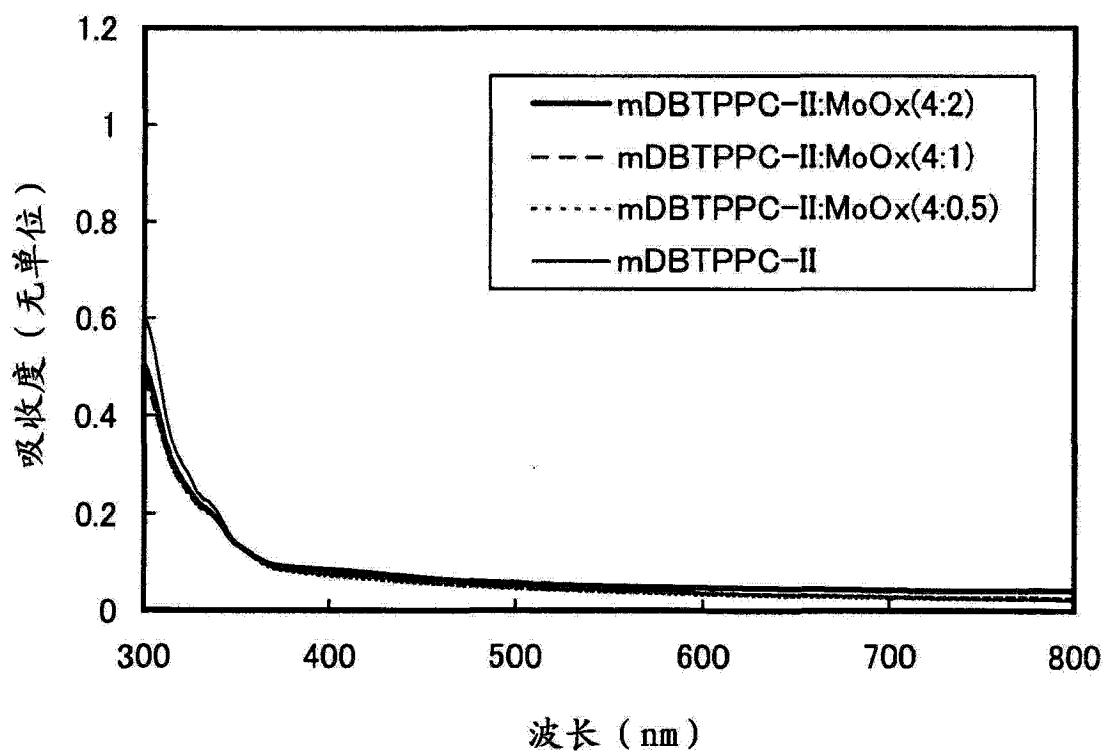


图 26B

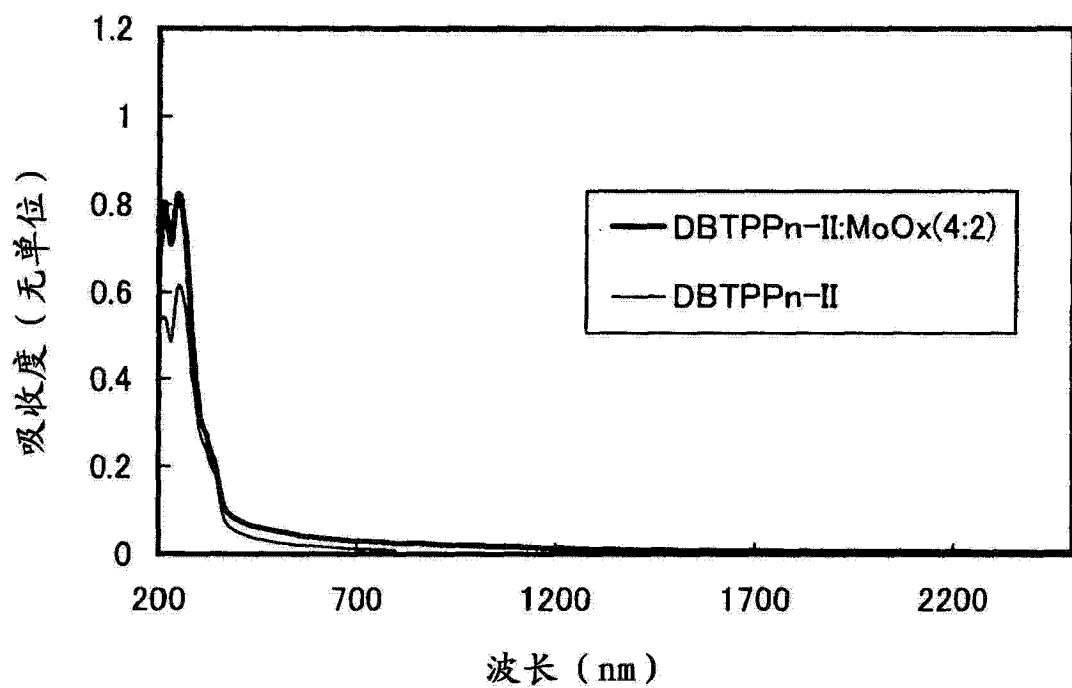


图 27A

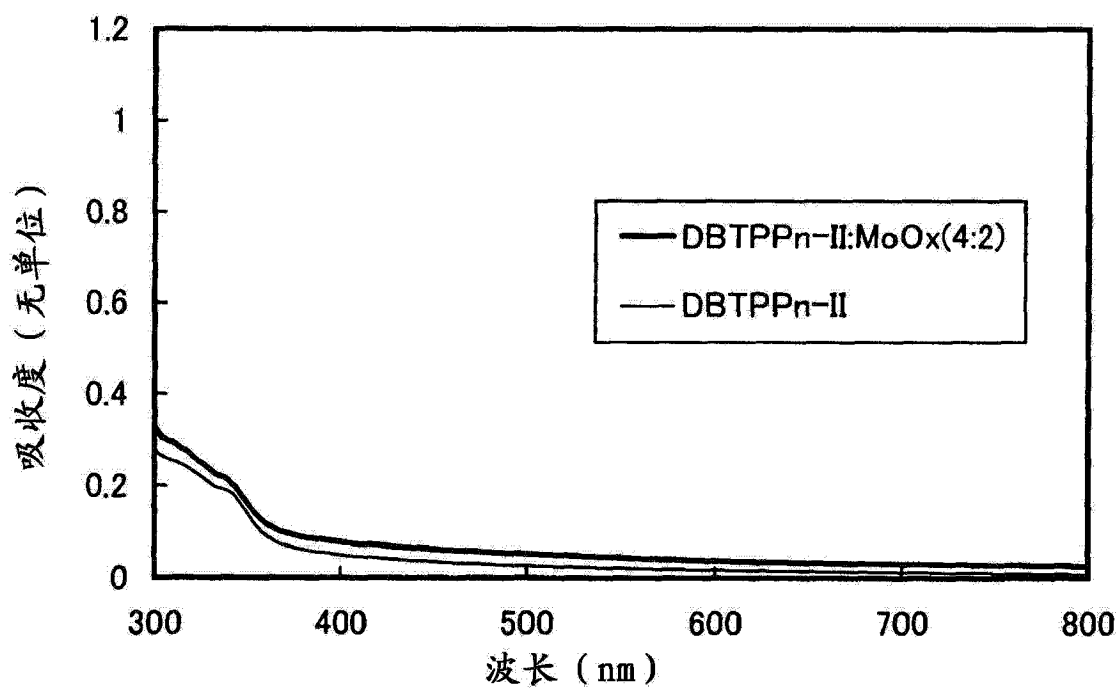


图 27B

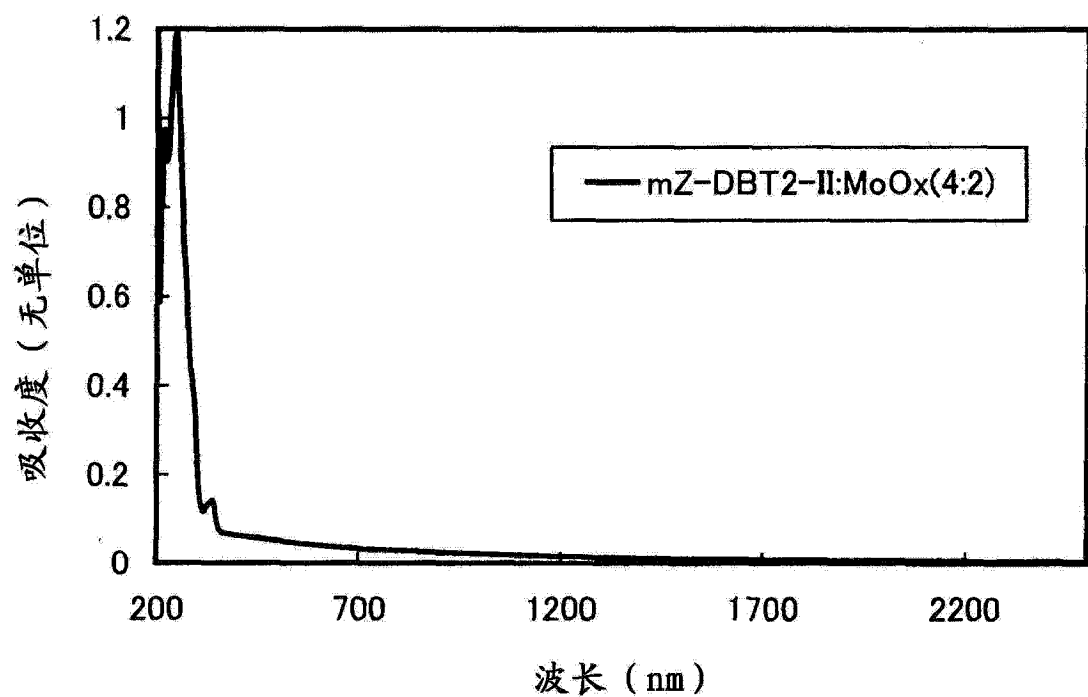


图 28A

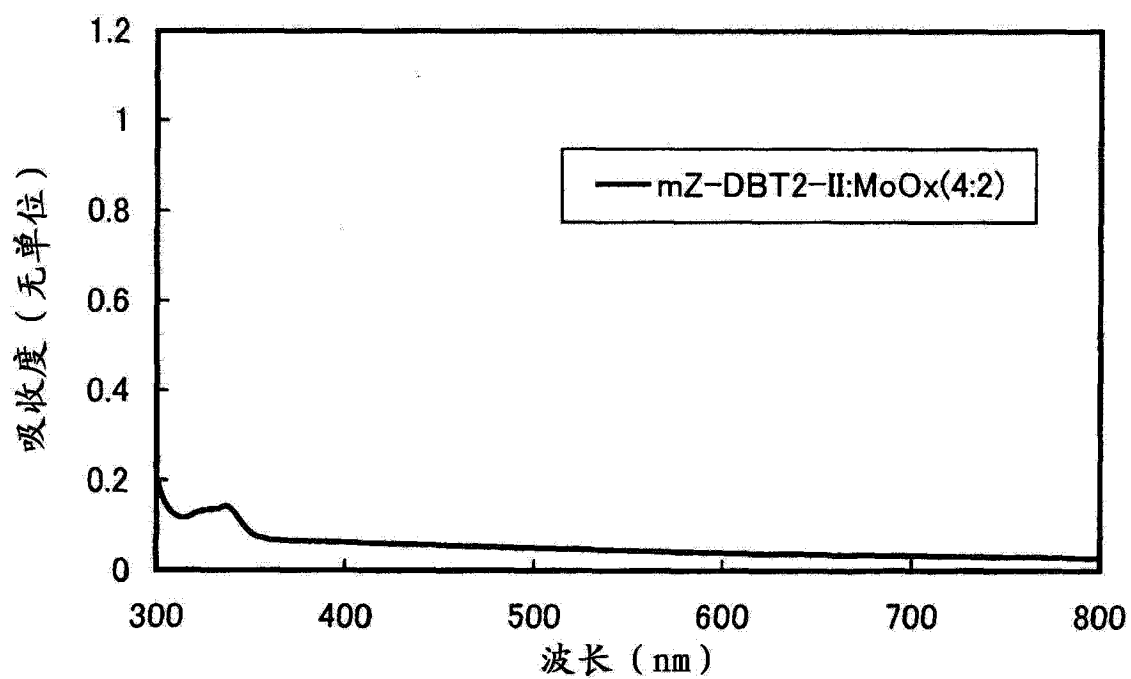


图 28B

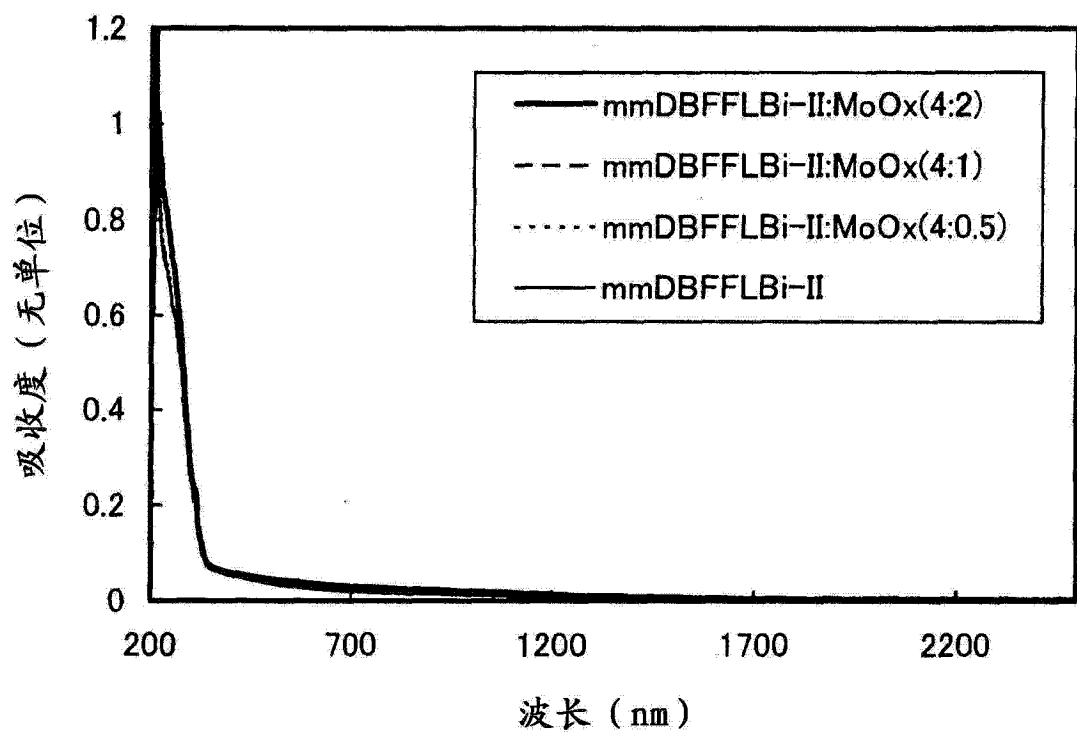


图 29A

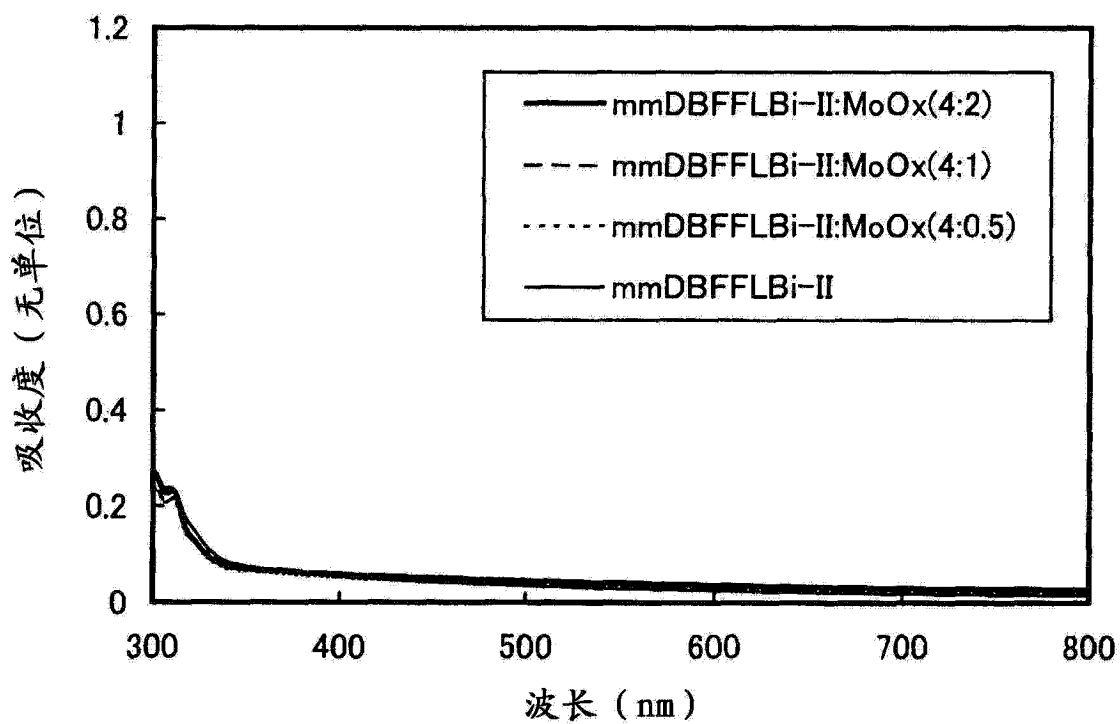


图 29B

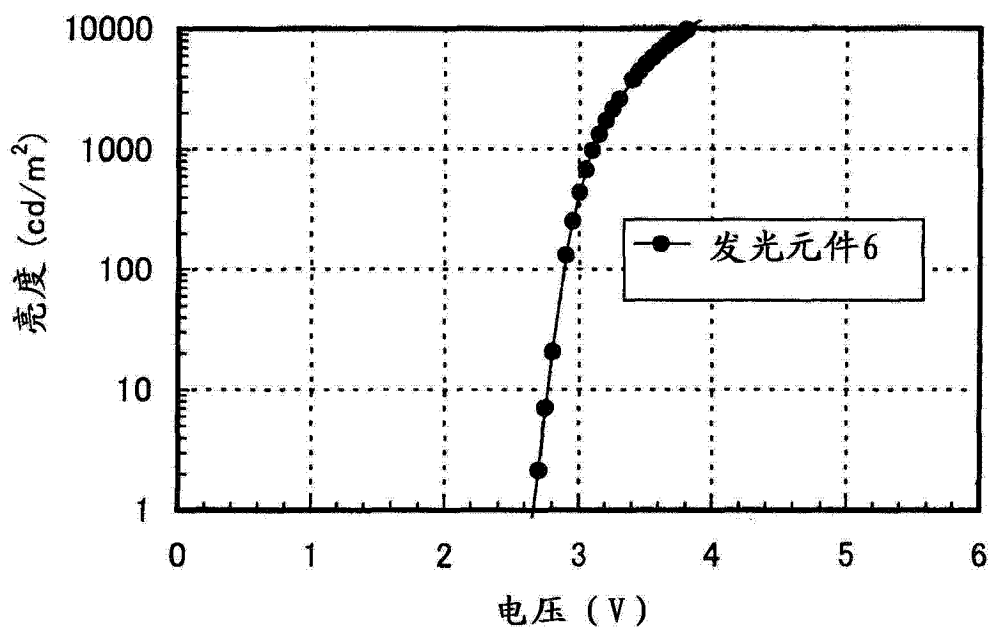


图 30

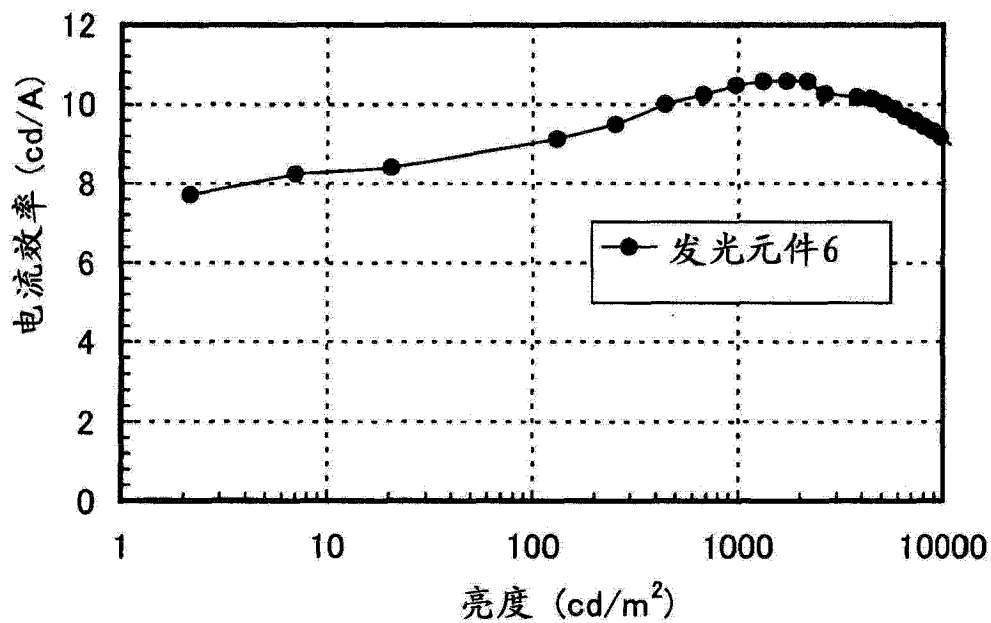


图 31

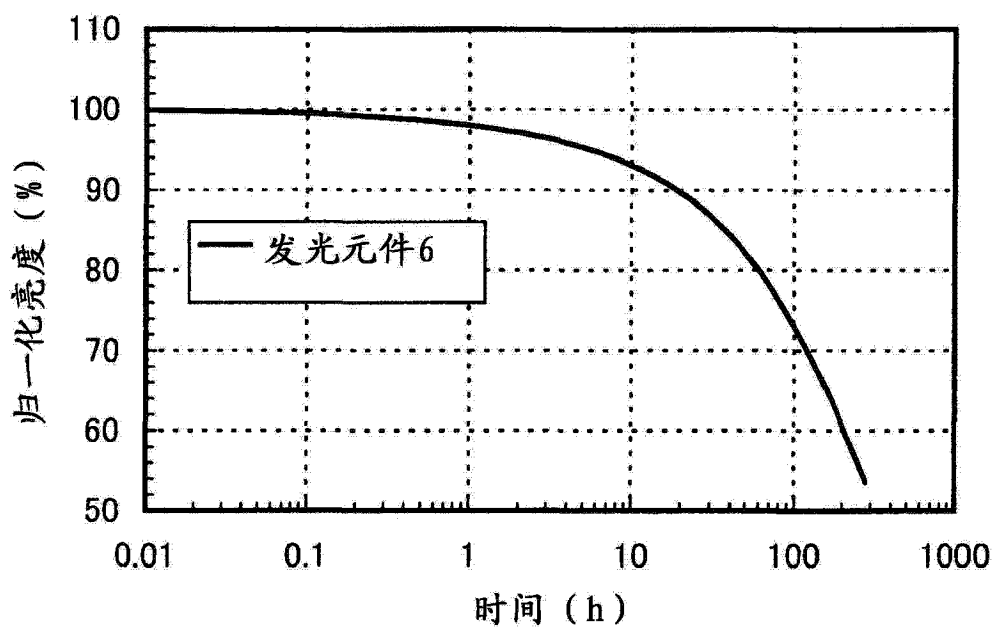


图 32

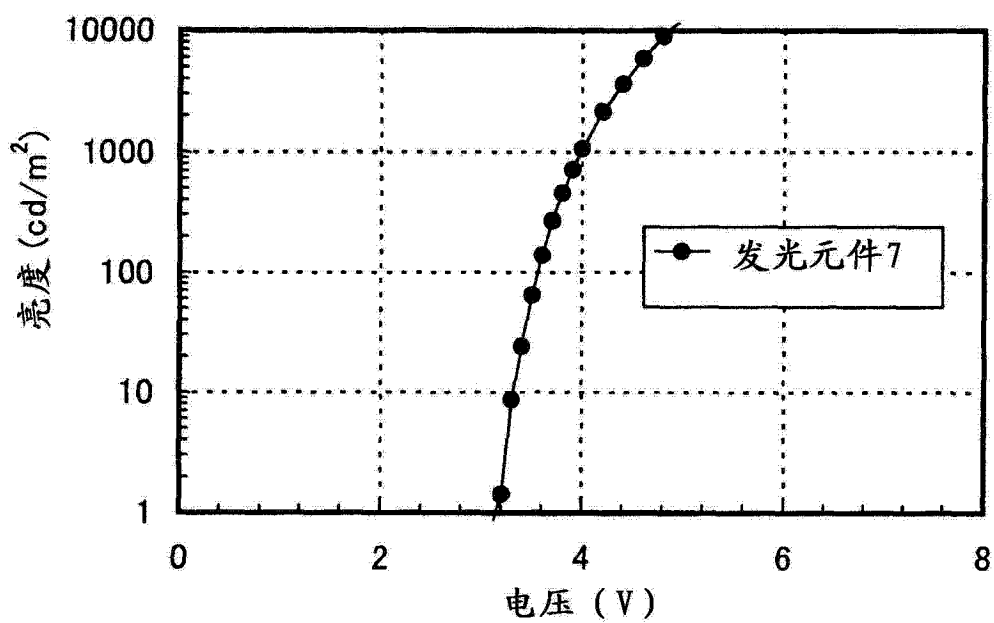


图 33

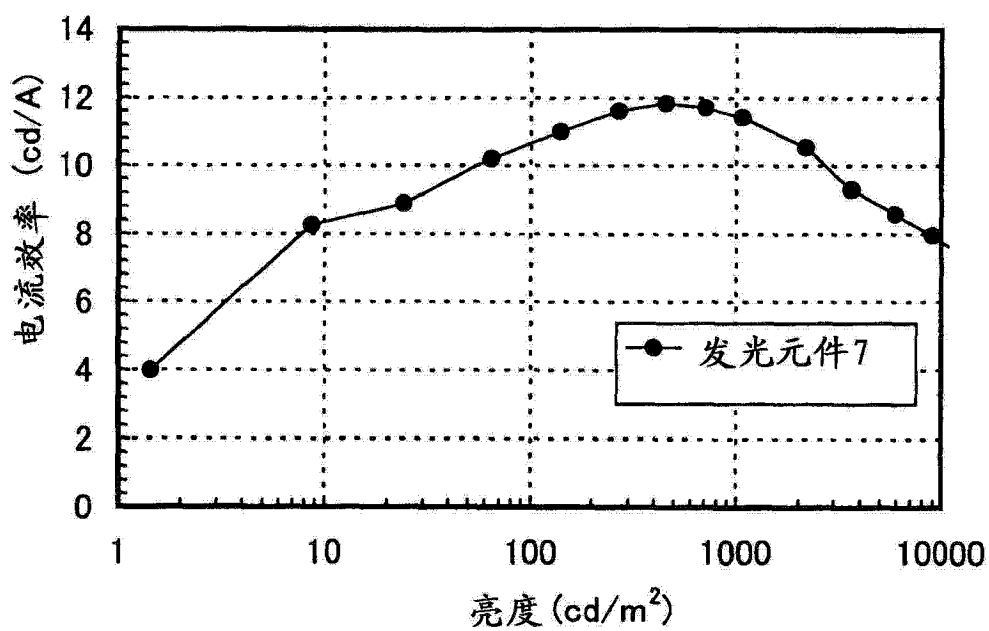


图 34

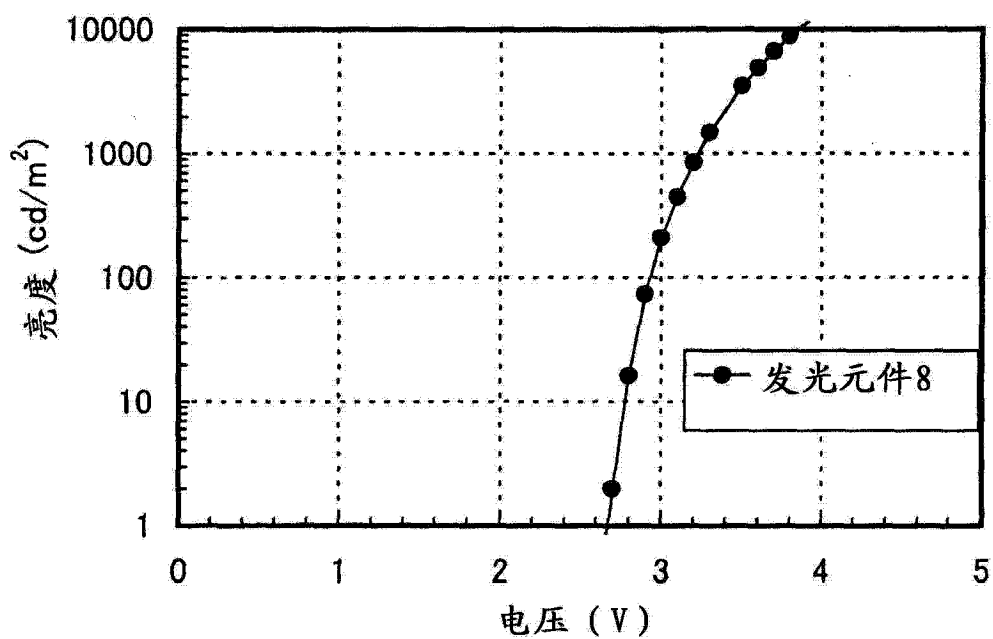


图 35

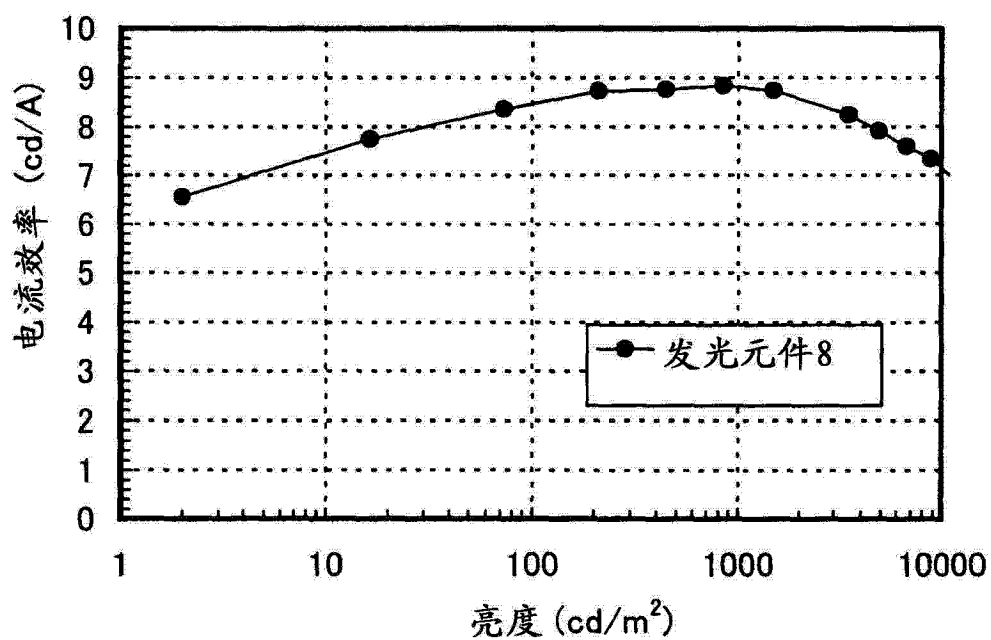


图 36

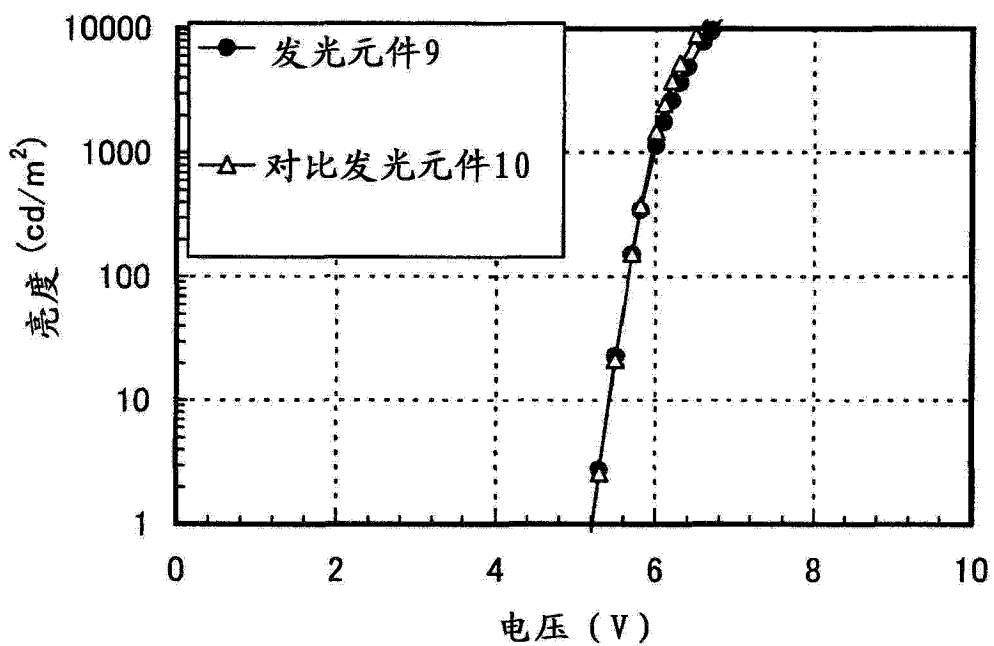


图 37

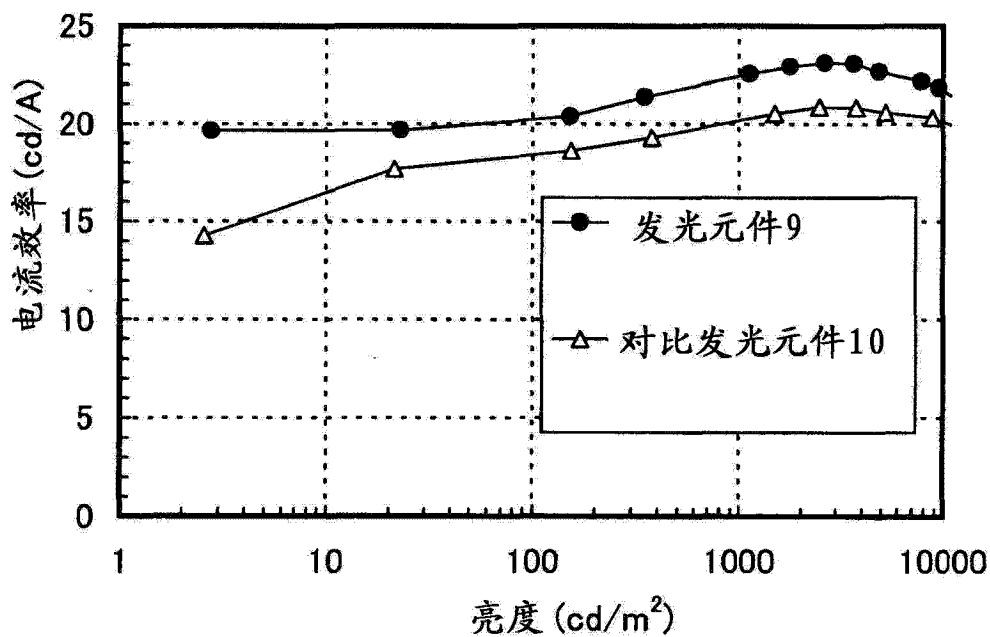


图 38

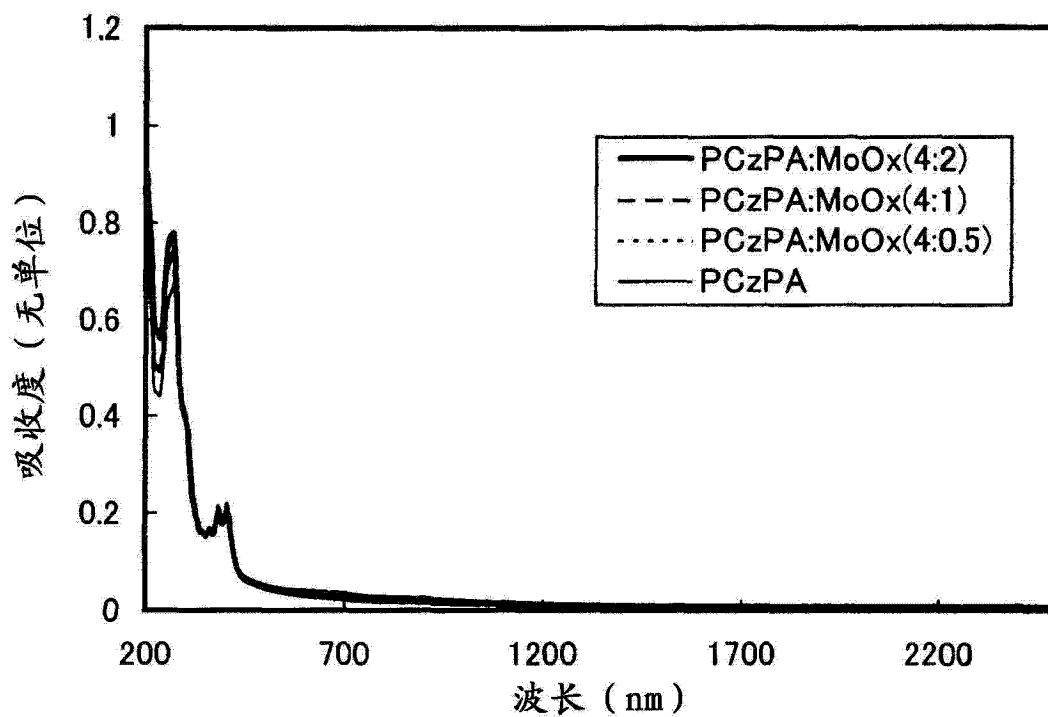


图 39A

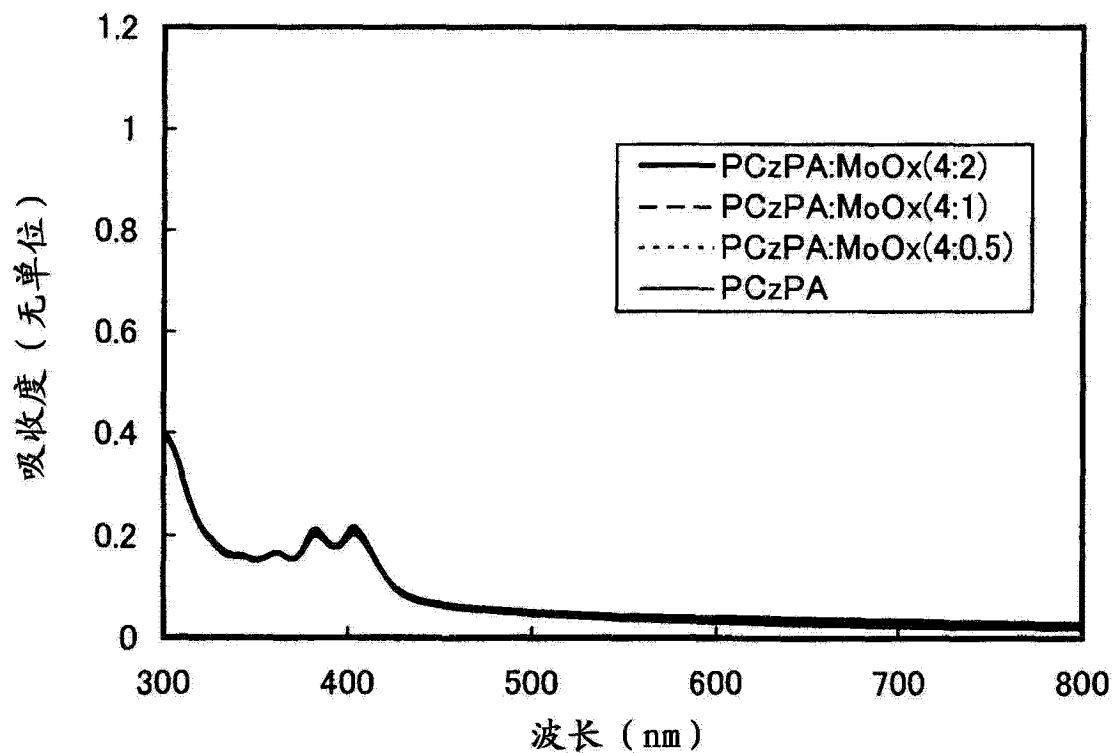


图 39B

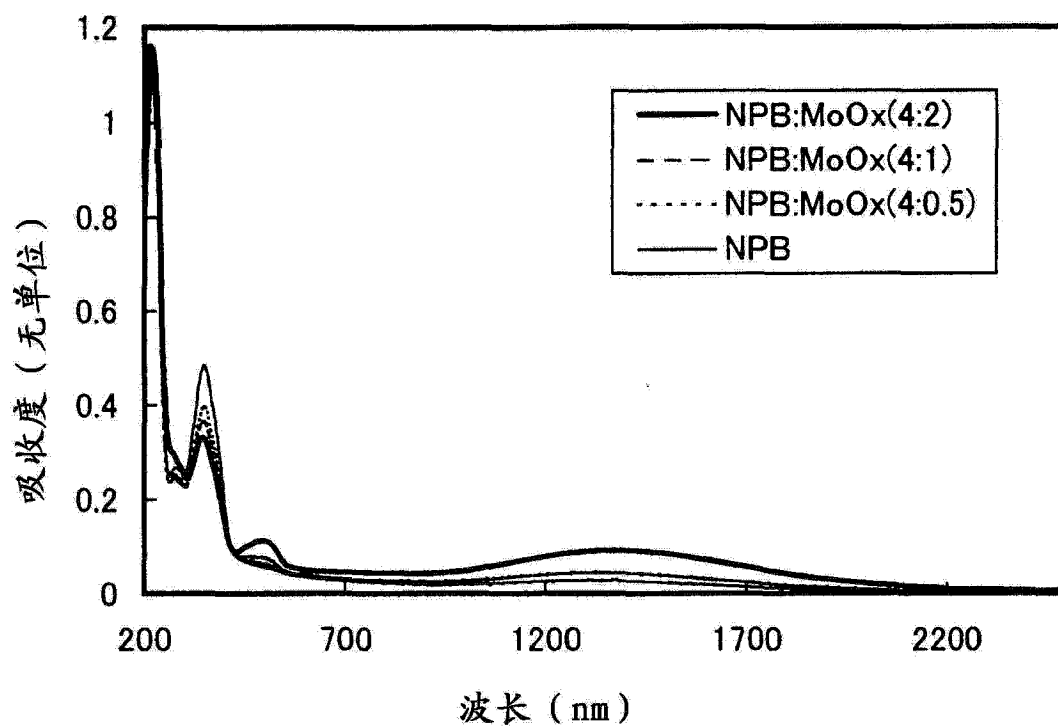


图 40A

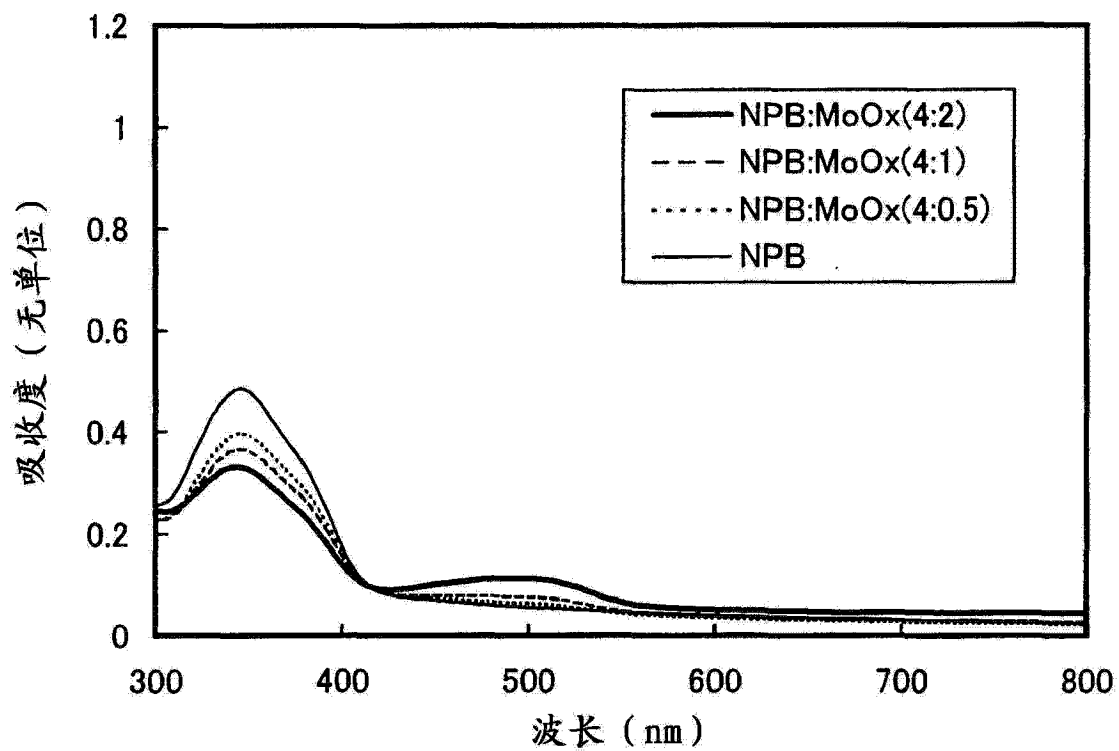


图 40B

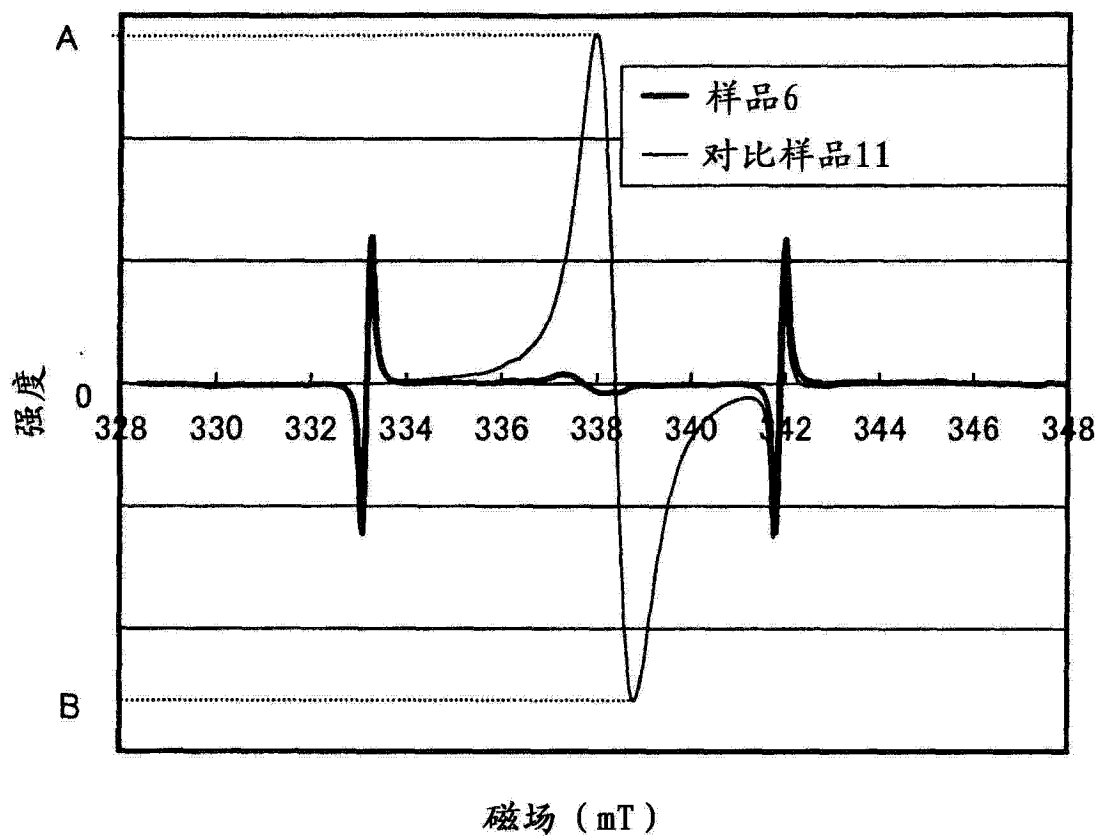


图 41

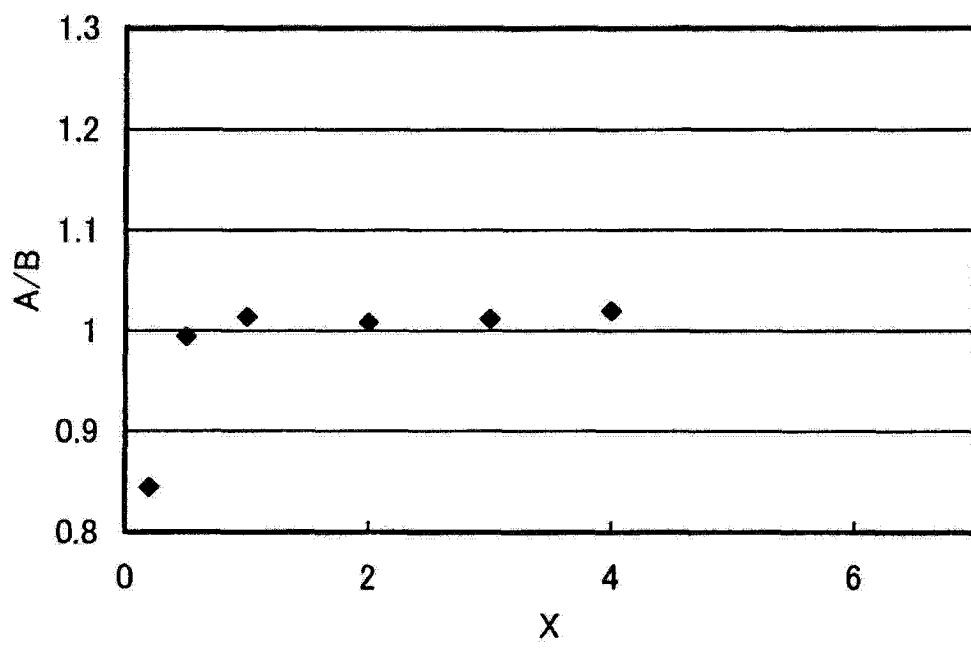


图 42A

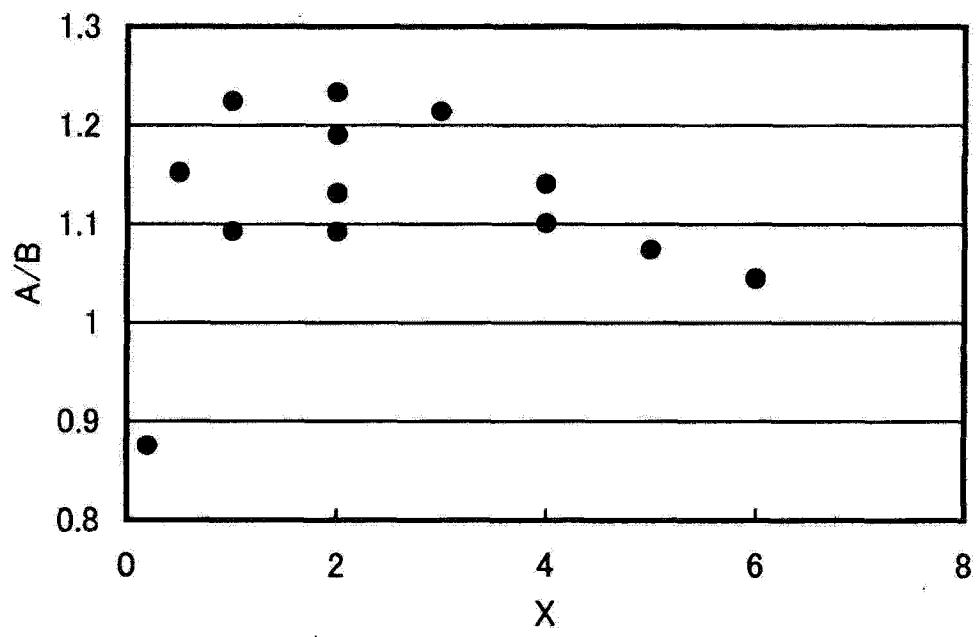


图 42B