



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104934535 B

(45)授权公告日 2017.09.15

(21)申请号 201510244010.4

(22)申请日 2011.09.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104934535 A

(43)申请公布日 2015.09.23

(30)优先权数据

2010-225037 2010.10.04 JP

2011-122827 2011.05.31 JP

(62)分案原申请数据

201180048041.2 2011.09.09

(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 贾成功

(51)Int.Cl.

H01L 51/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

US 2006/0134538 A1, 2006.06.22,

US 7651791 B2, 2010.01.26,

CN 101331626 A, 2008.12.24,

JP 特开2007-126403 A, 2007.05.24,

CN 1735298 A, 2006.02.15,

审查员 王小峰

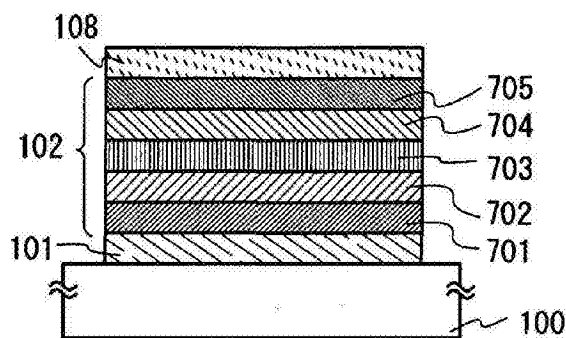
权利要求书4页 说明书69页 附图35页

(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:

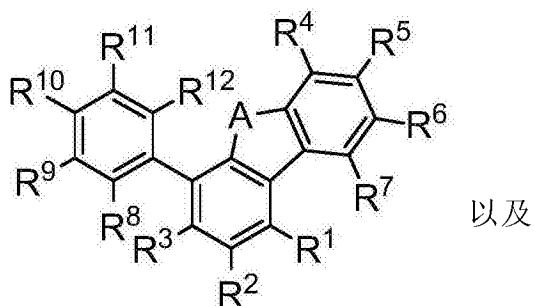
包括键合于二苯并噻吩骨架的4位上的苯基的杂环化合物, 其中所述苯基具有一个或更多的取代基且所述苯基和所述一个或更多的取代基一共包括12至70个碳原子; 以及

属于周期表第4族至第8族的任何的金属的氧化物,

其中所述一个或更多的取代基的环独立地是选自茚环、二苯并噻吩环和二苯并呋喃环的一个或更多的环。

2. 一种复合材料, 包括:

由通式 (G1) 表示的杂环化合物:



(G1)

;

属于周期表第4族至第8族的任何的金属的氧化物,

其中A表示硫,

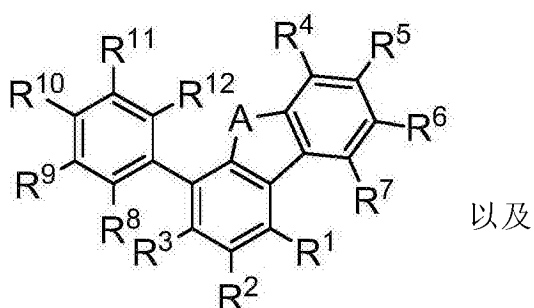
其中R¹至R⁷分别独立表示氢、包括1至4个碳原子的烷基和包括6至25个环上碳原子的芳基中的一种,

其中R⁸至R¹²分别独立表示氢、苯基、萘基、菲基、三亚苯基、茚基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种, 和

其中R⁸至R¹²中的至少一个表示苯基、萘基、菲基、茚基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种。

3. 一种复合材料, 包括:

由通式 (G1) 表示的杂环化合物:



(G1)

;

属于周期表第4族至第8族的任何的金属的氧化物,

其中A表示硫,

其中R¹至R⁷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

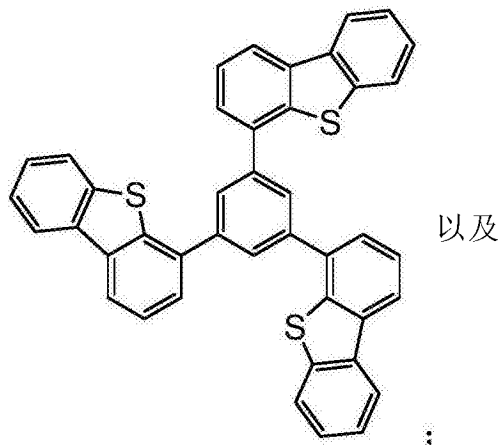
基中的一种，

其中 R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、苯基、萘基、菲基、三亚苯基、芴基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种，和

其中 R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示芴基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种。

4. 一种复合材料，包括：

由下式表示的杂环化合物：



属于周期表第4族至第8族的任何的金属的氧化物。

5. 根据权利要求1-4的任一项所述的复合材料，其中所述氧化物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铌、氧化钨、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种。

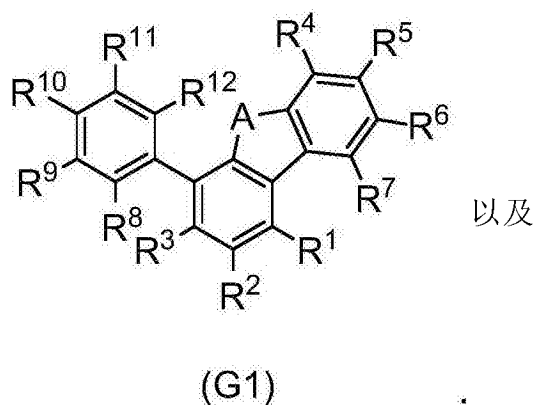
6. 根据权利要求5所述的复合材料，其中所述氧化物是氧化钼。

7. 根据权利要求1-4的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HOMO能级等于或低于 -5.7eV 。

8. 根据权利要求1-4的任一项所述的复合材料，其中所述杂环化合物和所述氧化物混合。

9. 一种复合材料，包括：

由通式 (G1) 表示的杂环化合物：



属于周期表第4族至第8族的任何的金属的氧化物的无机化合物，

其中A表示硫，

其中 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，

其中R⁸至R¹²分别独立表示氢、苯基、萘基、菲基、三亚苯基、茚基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种，

其中R⁸至R¹²中的至少一个表示苯基、萘基、菲基、茚基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种，和

其中利用光电子能谱法而测定的所述杂环化合物的HOMO能级等于或低于-5.7eV。

10. 根据权利要求9所述的复合材料，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。

11. 一种发光元件，包含根据权利要求1-4、9和10的任一项所述的复合材料。

12. 一种电子装置，包含根据权利要求1-4、9和10的任一项所述的复合材料。

13. 一种发光元件，包括：

一对电极；和

在所述一对电极之间的含发光物质的层，所述层包含：

包括键合于二苯并噻吩骨架的4位上的苯基的杂环化合物，其中所述苯基具有一个或更多的取代基且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

属于周期表第4族至第8族的任何的金属的过渡金属氧化物，

其中所述一个或更多的取代基的环独立地是选自茚环、二苯并噻吩环和二苯并呋喃环的一个或更多的环，和

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、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种。

14. 根据权利要求13所述的发光元件，其中所述层与所述一对电极中的一方接触。

15. 一种发光元件，包括：

一对电极；

在所述一对电极之间的多个含发光物质的层；和

在所述多个含发光物质的层之间的层，所述层包含：

包括键合于二苯并噻吩骨架的4位上的苯基的杂环化合物，其中所述苯基具有一个或更多的取代基且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

属于周期表第4族至第8族的任何的金属的过渡金属氧化物，

其中所述一个或更多的取代基的环独立地是选自茚环、二苯并噻吩环和二苯并呋喃环的一个或更多的环，和

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、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种。

16. 根据权利要求13-15的任一项所述的发光元件，其中所述发光元件包含有所述杂环化合物和所述过渡金属氧化物的两个层。

17. 一种发光元件，包括：

一对电极；和

在所述一对电极之间的含发光物质的层，所述层包含：

各包含以下的两个层：

包括键合于二苯并噻吩骨架的4位上的苯基的杂环化合物，其中所述苯基具有一个或更多的取代基且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

属于周期表第4族至第8族的任何的金属的过渡金属氧化物，

其中所述一个或更多的取代基的环独立地是选自茚环、二苯并噻吩环和二苯并呋喃环的一个或更多的环，

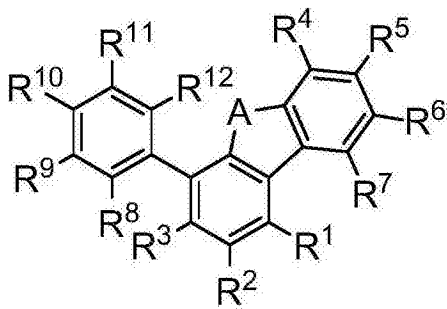
其中所述过渡金属氧化物是选自氧化钛、氧化钒、氧化钽、氧化钼、氧化钨、氧化铪、氧化钇、氧化铬、氧化锆、氧化铪和氧化银的一种，

其中所述两个层中的一方与所述一对电极中的一个接触，和

其中所述两个层中的另一方与所述一对电极中的另一个接触。

18. 根据权利要求13-15和17的任一项所述的发光元件，

其中所杂环化合物由通式 (G1) 表示：



(G1)

其中A表示硫，

其中R¹至R⁷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，

其中R⁸至R¹²分别独立表示氢、苯基、萘基、菲基、三亚苯基、茚基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种，和

其中R⁸至R¹²中的至少一个表示茚基、二苯并噻吩基以及二苯并呋喃基中的一种。

19. 根据权利要求13-15和17的任一项所述的发光元件，其中所述过渡金属氧化物是氧化钼。

20. 一种电子装置，包含权利要求13-15和17的任一项所述的发光元件。

21. 一种照明装置，包含权利要求13-15和17的任一项所述的发光元件。

复合材料、发光元件、发光装置、电子装置以及照明装置

[0001] 本申请是申请日为2011年9月9日、申请号为201180048041.2、发明名称为“复合材料、发光元件、发光装置、电子装置以及照明装置”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 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

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 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。

[0006] 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。

[0007] 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。

[0008] 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。

[0009] 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,氧化钒及氧化铯)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。

[0010] 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。

[0011] [参考文献]

[0012] [专利文献1] 日本专利申请公开2003-272860号公报

[0013] [非专利文献1] Y.Yang等人, Applied Physics Letters, Vol.64(10), 1245-1247 (1994)

发明内容

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

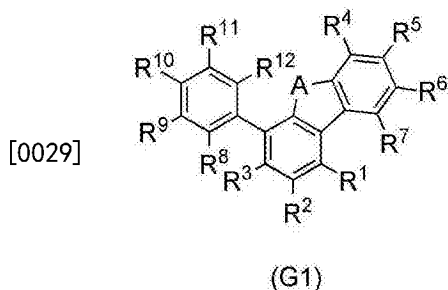
[0024] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:具有键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的4位上的苯基的杂环化合物,该苯基具有一个或更多的取代基,并且苯基和一个或更多的取代基一共有12至70个碳原子;以及,对该杂环化合物呈现电子接收性的无机化合物。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。



[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

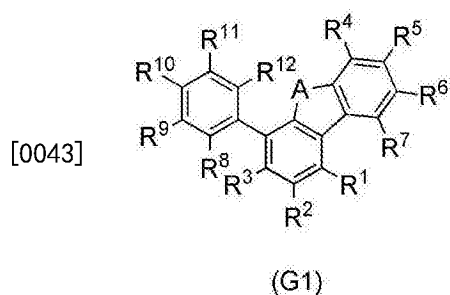
[0038] 本发明的另一实施方式是一种复合材料,包括:具有键合于二苯并噻吩骨架或二苯并呋喃骨架的4位上的苯基的杂环化合物,该苯基具有一个或更多的取代基,并且苯基和一个或更多的取代基一共有12至70个碳原子;以及过渡金属氧化物。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。



[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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、氧化钪、氧化铪和氧化银中的一种或多种。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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)。

[0052] 本发明的另一实施方式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。

[0053] 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。

[0054] 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

[0055] 图1A至1C示出本发明的一实施方式的发光元件；

[0056] 图2A和2B示出本发明的一实施方式的发光元件；

[0057] 图3A和3B示出本发明的一实施方式的发光装置；

[0058] 图4A和4B示出本发明的一实施方式的发光装置；

[0059] 图5A至5E分别示出本发明的一实施方式的电子装置；

[0060] 图6示出本发明的一实施方式的照明装置；

[0061] 图7A和7B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；

[0062] 图8A和8B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；

[0063] 图9A和9B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；

- [0064] 图10A和10B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0065] 图11A和11B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0066] 图12A和12B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0067] 图13A和13B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0068] 图14A和14B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0069] 图15A和15B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0070] 图16A和16B示出实施例的发光元件；
- [0071] 图17示出实施例2的发光元件的电压-亮度特性；
- [0072] 图18示出实施例2的发光元件的亮度-电流效率特性；
- [0073] 图19示出实施例2的发光元件的可靠性试验的结果；
- [0074] 图20示出实施例3的发光元件的电压-亮度特性；
- [0075] 图21示出实施例3的发光元件的亮度-电流效率特性；
- [0076] 图22示出实施例3的发光元件的可靠性试验的结果；
- [0077] 图23示出实施例4的发光元件的电压-亮度特性；
- [0078] 图24示出实施例4的发光元件的亮度-电流效率特性；
- [0079] 图25A和25B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0080] 图26A和26B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0081] 图27A和27B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0082] 图28A和28B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0083] 图29A和29B示出本发明的一实施方式的复合材料的吸收率；
- [0084] 图30示出实施例6的发光元件的电压-亮度特性；
- [0085] 图31示出实施例6的发光元件的亮度-电流效率特性；
- [0086] 图32示出实施例6的发光元件的可靠性试验的结果；
- [0087] 图33示出实施例7的发光元件的电压-亮度特性；
- [0088] 图34示出实施例7的发光元件的亮度-电流效率特性；
- [0089] 图35示出实施例8的发光元件的电压-亮度特性；
- [0090] 图36示出实施例8的发光元件的亮度-电流效率特性；
- [0091] 图37示出实施例9的发光元件的电压-亮度特性；
- [0092] 图38示出实施例9的发光元件的亮度-电流效率特性；
- [0093] 图39A和39B示出PCzPA及其复合材料的吸收率；
- [0094] 图40A和40B示出NPB及其复合材料的吸收率；
- [0095] 图41示出实施例10的ESR测定的结果；
- [0096] 图42A和42B示出实施例10的ESR测定的结果。

具体实施方式

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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)和氧化钇的混合物或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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 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,所以可以实现长寿理化。

[0103] 以下,举出具体例子来描述本发明的实施方式。

[0104] (实施方式1)

[0105] 在本实施方式中,描述本发明的一实施方式的复合材料。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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咔唑化合物的混合比例低时,组合芳基咔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,但是由芳基咔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咔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咔唑骨架,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。

[0112] 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。

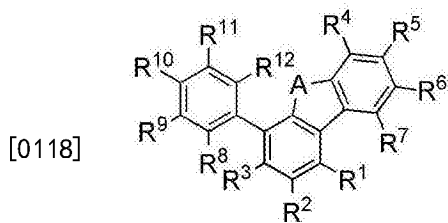
[0113] 特别优选的是,上述取代基的环是选自苯环、茚环、二苯并噻吩环以及二苯并呋喃环中的一种或多种。本发明人发现:在此情况下,几乎不发生基于与有机化合物之间的电荷转移相互作用的光吸收。尤其是,即使无机化合物相对于杂环化合物的混合比例高,也几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收。具体地说,即使杂环化合物和无机化合物的混合比例按质量比为4:1至1:1(=杂环化合物:无机化合物),也几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收。注意,优选的是,无机化合物的浓度高,因为复合材料的导电性也得到提高。另外,本发明人发现:本发明的一实施方式的复合材料虽然几乎不发生基于电荷转移相互作用的光吸收,但是在应用于发光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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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。

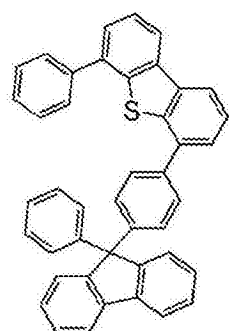


(G1)

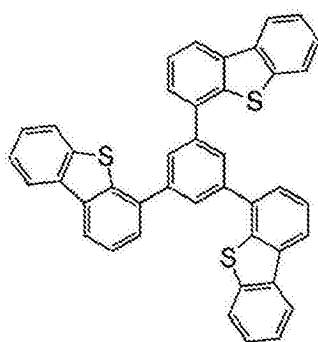
[0119] 在通式 (G1) 中, A 表示氧或硫, R^1 至 R^7 分别独立表示氢、具有 1 至 4 个碳原子的烷基、或具有 6 至 25 个环上碳原子的芳基, 并且 R^8 至 R^{12} 分别独立表示氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。注意, R^8 至 R^{12} 中的至少一个表示取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的二苯并噻吩基、或者取代或未取代的二苯并呋喃基。

[0120] 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、取代或未取代的茚基、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、取代或未取代的茚基、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。

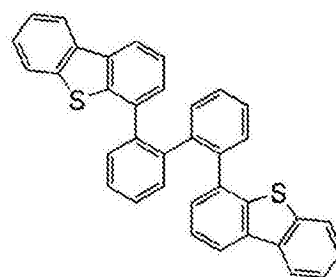
[0121] 以下结构式 (100) 至 (128) 示出可以应用于本发明的一实施方式的复合材料的有机化合物的例子。



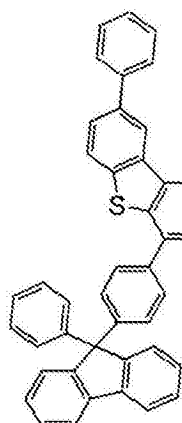
(100)



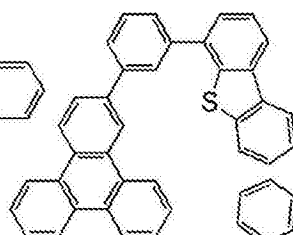
(101)



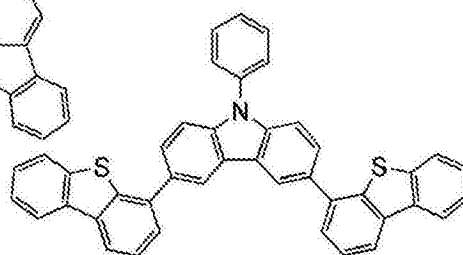
(102)



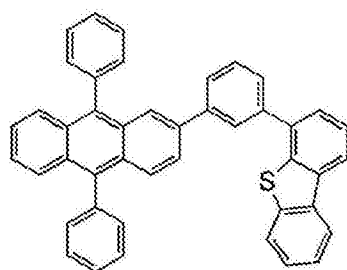
(103)



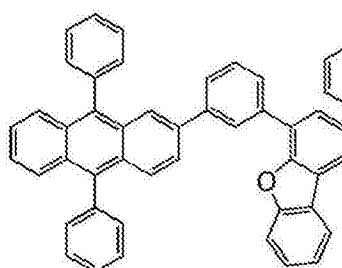
(104)



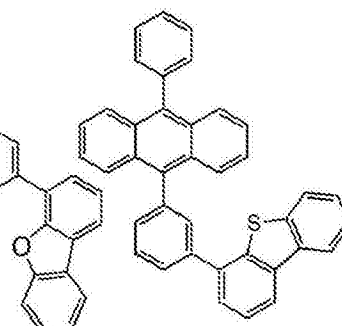
(105)



(106)

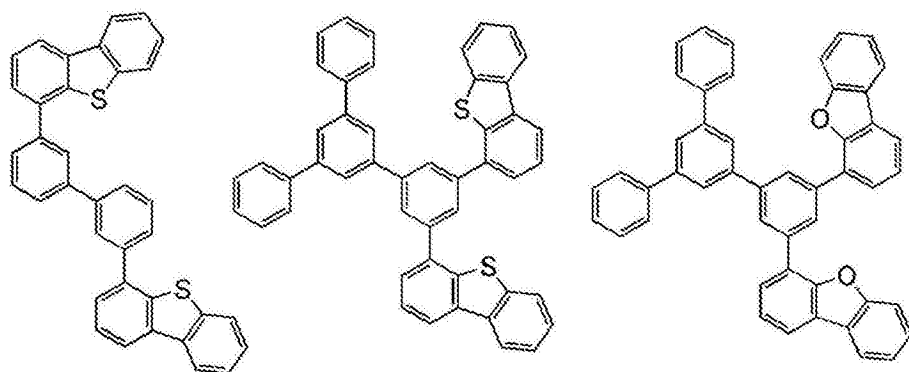


(107)



(108)

[0122]

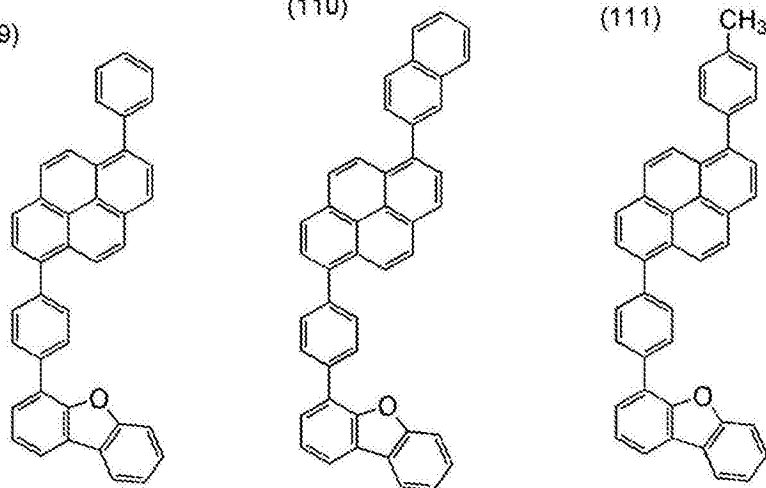


(109)

(110)

(111)

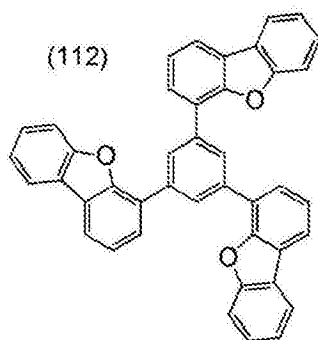
[0123]



(112)

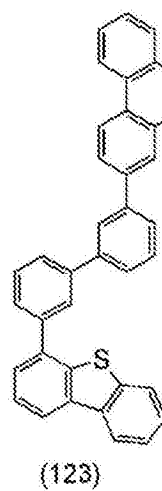
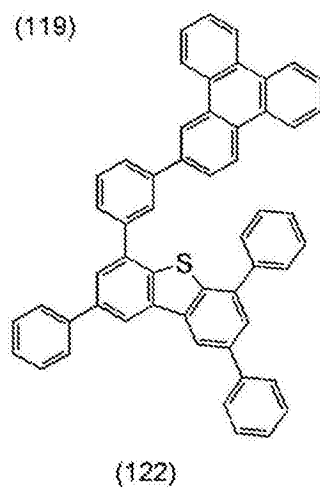
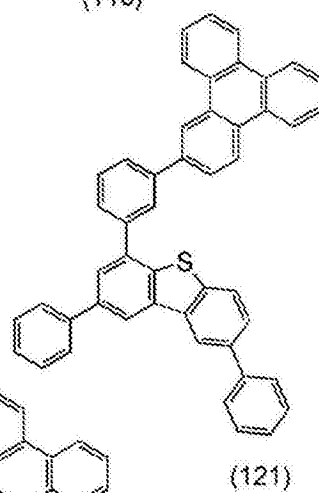
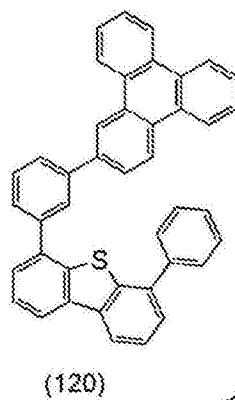
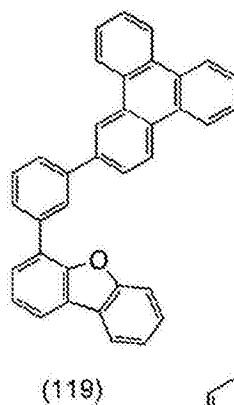
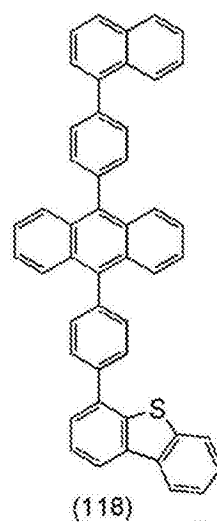
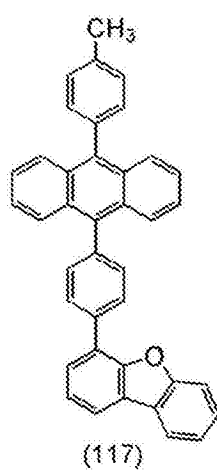
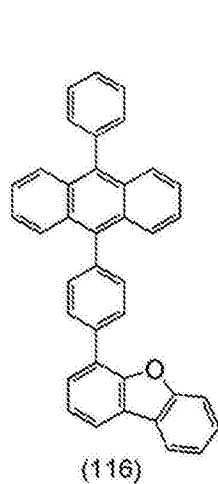
(113)

(114)



(115)

[0124]



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。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 注意，本实施方式可以与任何其他实施方式适当地组合。

[0138] （实施方式2）

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 作为空穴传输层702,也可以使用咔唑衍生物如4,4'-二(N-咔唑基)联苯(缩写:CBP)、9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(缩写:CzPA)或9-苯基-3-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(缩写:PCzPA);蒽衍生物如2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(缩写:t-BuDNA)、9,10-二(2-萘基)蒽(缩写:DNA)或9,10-二苯基蒽(缩写:DPAnth)。

[0154] 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,优选使用咔唑衍生物、二苯并噻吩衍生物、二苯并呋喃衍生物、蒽衍生物等。

[0155] 作为空穴传输层702,也可以使用高分子化合物如聚(N-乙基基咔唑)(缩写:PVK)、聚(4-乙基基三苯胺)(缩写:PVTPA)、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基氨基)苯基]苯基-N'-苯基氨基}苯基)甲基丙烯酸酰胺](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。

[0156] 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。

[0157] 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-咔唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基二苯乙烯-4,4'-二胺(缩写:YGA2S)、4-(9H-咔唑-9-基)-4'-(10-苯基-9-蒽基)三苯胺(缩写:YGAPA)以及4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(缩写:PCBAPA)等;发射绿光的材料如N-(9,10-二苯基-2-蒽基)-N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(缩写:2PCAPA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-2-蒽基]-N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(缩写:2PCABPhA)、N-(9,10-二苯基-2-蒽基)-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-蒽基]-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-咔唑-9-基)苯基]-N-苯基蒽-2-胺(缩写:2YGABPhA)以及N,N,9-三苯基蒽-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)萘并(acenaphtho) [1,2-a] 荧蒽-3,10-二胺(缩写:p-mPhAFD)等。

[0158] 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;发射绿光的材料如三(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;发射黄光的材料如乙酰丙酮双(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-苯基苯并噁唑-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;发射橙色光的材料如三(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;以及发射红光的材料,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))。

[0159] 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。

[0160] 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:Alq)、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:BA1q)、双(8-羟基喹啉)锌(II)(缩写:Znq)、双[2-(2-苯并噁唑基)苯酚(phenolato)]锌(II)(缩写:ZnPB0)以及双[2-(2-苯并噁唑基)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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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]噁二唑-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。

[0164] 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。

[0165] 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-噁二唑(缩写:PBD)、1,3-双[5-(对-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(缩写:OXD-7)、3-(4-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。

[0166] 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铈;以及上述用于电子传输层704的物质。

[0167] 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。

[0168] 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。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 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。

[0174] 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以及与第二电极108接触的复合材料层708。

[0175] 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。

[0176] 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,所以可以将在复合材料层708中产生的电子容易注入到电子传输层704。

[0177] 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))。

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] 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。

[0181] 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。

[0182] 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。

[0183] 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)。

[0184] 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。

[0185] 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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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-茈萘四羧酸二酰亚胺(缩写:PTCDI-C8H)、N,N'-二己基-3,4,9,10-茈萘四羧酸二酰亚胺(缩写:Hex PTC)等。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] 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。

[0194] 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。

[0195] (实施方式3)

[0196] 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。

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] 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。

[0206] 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。

[0207] 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。

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] 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。

[0213] 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。

[0214] (实施方式4)

[0215] 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。

[0216] 使用发光装置的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。

[0217] 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。

[0218] 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。

[0219] 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。

[0220] 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。

[0221] 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。

[0222] 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。

[0223] 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。

[0224] 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。

[0225] 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。

[0226] 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。

[0227] 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。

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 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。

[0231] 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滚动型 (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。

[0232] 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。

[0233] 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。

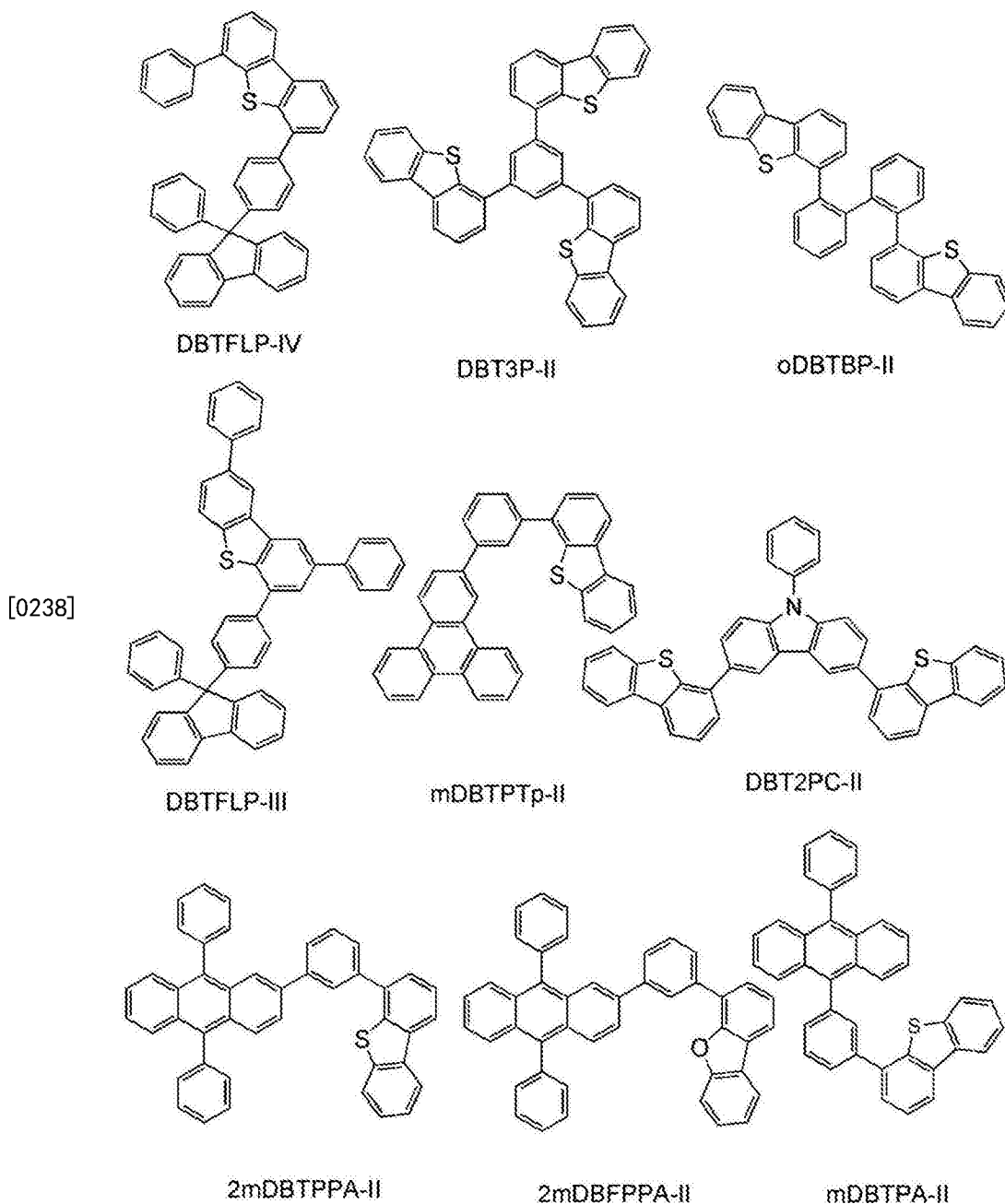
[0234] [实施例1]

[0235] 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。

[0236] [表1]

[0237]

	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



[0239] 另外,在构成例1至9中,作为无机化合物,使用氧化钼。

[0240] 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。

[0241] (构成例1)

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] 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。

[0248] 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。

[0249] 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。

[0250] 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。

[0251] 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。

[0252] 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)。

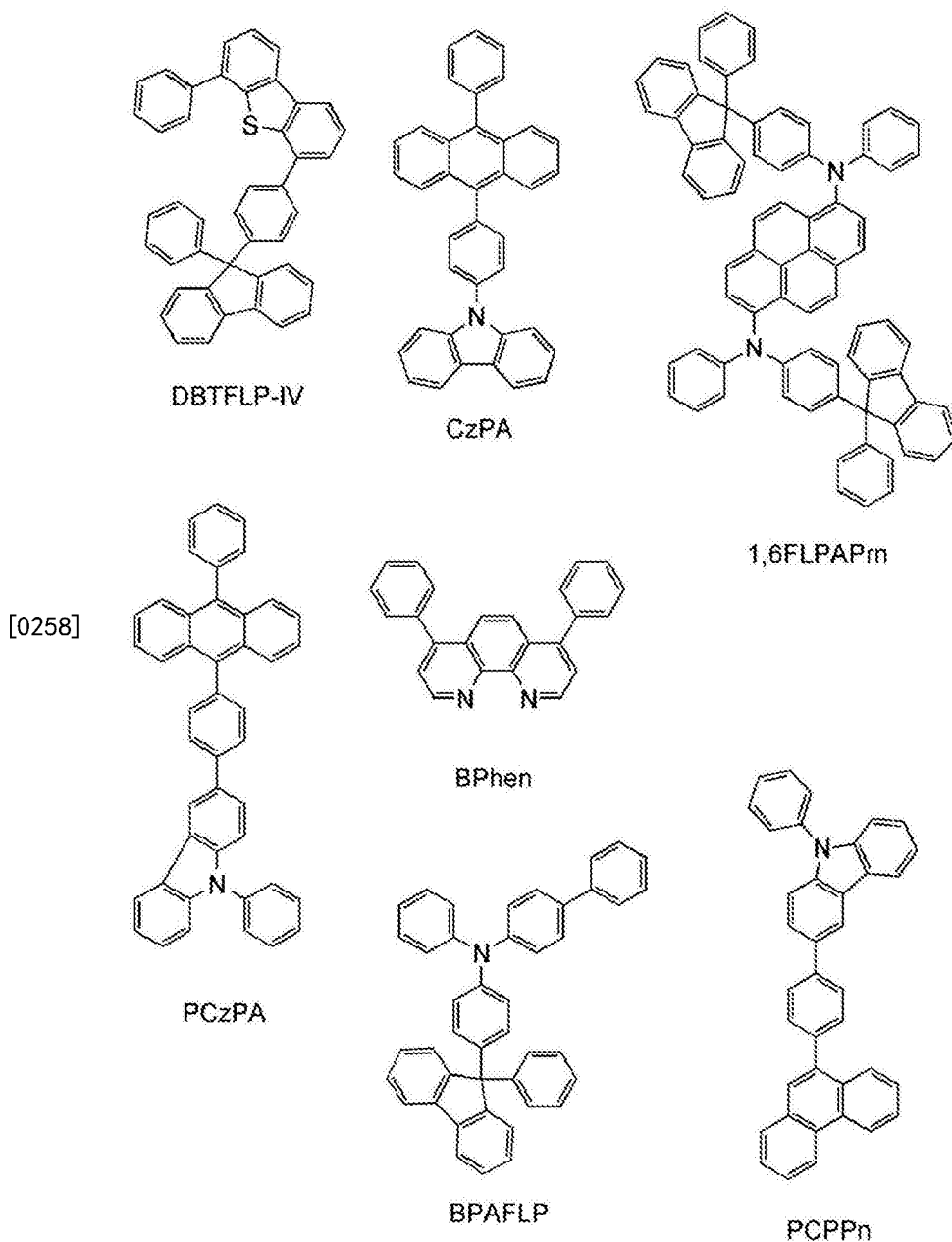
[0253] 根据图7A至图15B可知:构成例1至9所示的本发明的一实施方式的复合材料是在可见光区几乎没有显著的吸收峰且透光性高的材料。构成例7至9都具有蒽骨架。在本发明的一实施方式的复合材料包含具有蒽骨架、并四苯骨架或二萘嵌苯骨架等的杂环化合物且其厚度厚时,在可见光区观察来自上述骨架的微小的吸收峰。另一方面,构成例1至6是在波长为360nm或更长的区域中观察不到显著的吸收峰且透光性特别高的材料。

[0254] 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。

[0255] 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。

[0256] [实施例2]

[0257] 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。



[0259] 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。

[0260] (发光元件1)

[0261] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成含氧化硅的氧化锡铟(ITSO)膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。注意,将其厚度设定为110nm,而将其电极面积设定为2mm×2mm。

[0262] 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℃下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0263] 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℃进行30分钟的真空焙烧后,将衬底1100冷却30分钟左右。

[0264] 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。

[0265] 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。

[0266] 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。

[0267] 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。

[0268] 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。

[0269] 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。

[0270] 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。

[0271] 注意,在上述所有蒸镀过程中,均利用电阻加热法进行蒸镀。

[0272] (对比发光元件2)

[0273] 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。

[0274] (对比发光元件3)

[0275] 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。

[0276] 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。

[0277] [表2]

[0278]

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

	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℃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/m²)。图18示出亮度-电流效率特性。在图18中，横轴表示亮度(cd/m²)，纵轴表示电流效率(cd/A)。此外，表3示出每一发光元件在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(%)。

[0282] [表3]

	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 1000cd/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 5000cd/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。

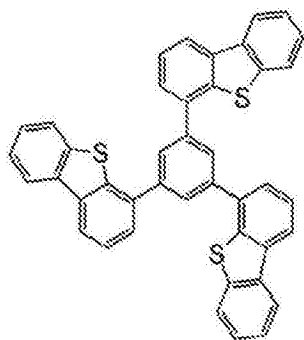
[0289] 由此可见,本发明的一实施方式的发光元件1的寿命比对比发光元件2及对比发光元件3长。

[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]

	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:MoO _x (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1, 6FLPAPrn (=1: 0.05) 30nm

[0299]

	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

[0300] 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℃的气氛中)进行测定。

[0301] 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/m²)。图21示出亮度-电流效率特性。在图21中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流

效率 (cd/A)。此外,表5示出发光元件4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 (%)。

[0302] [表5]

[0303]	表5			
	电压 (V)	CIE 色品坐标 (x, y)	电流效率 (cd/A)	外量子效率 (%)
	3.0	(0.15, 0.22)	11	7.4

[0304] 如表5所示,当亮度为1000cd/m²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。

[0305] 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。

[0306] 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)。

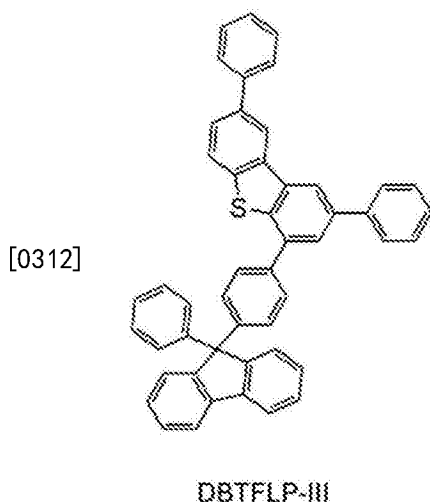
[0307] 在可靠性测试中,在起始亮度被设定为5000cd/m²,并且电流密度恒定的条件下驱动本实施例的发光元件。

[0308] 图22表示:在过了310小时后,发光元件4保持起始亮度的55%。

[0309] 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。

[0310] [实施例4]

[0311] 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] 以下,描述本实施例的发光元件5的制造方法。

[0314] (发光元件5)

[0315] 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DBTFPLP-III与氧化钼(VI)的质量比调节为4:2(=DBTFPLP-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。

[0316] 表6示出如上所述得到的发光元件5的元件结构。

[0317] [表6]

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

[0318]

	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

[0319] 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℃的气氛中)进行测定。

[0320] 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/m^2)。图24示出亮度-电流效率特性。在图24中,横轴表示亮度(cd/m^2),纵轴表示电流效率(cd/A)。此外,表7示出发光元件5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(%)。

[0321] [表7]

	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

[0323] 如表7所示,当亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 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。

[0324] 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。

[0325] 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。

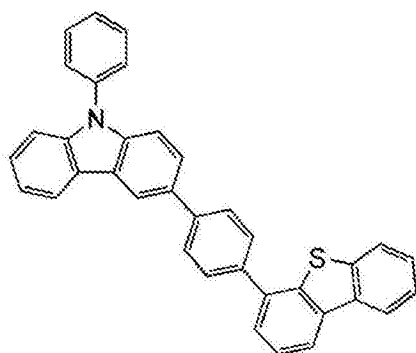
[0326] [实施例5]

[0327] 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。

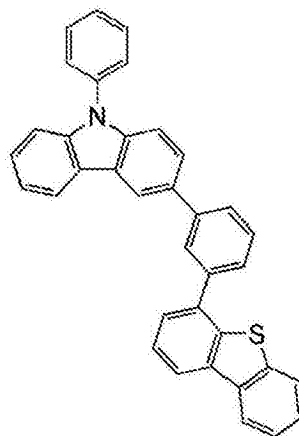
[0328] [表8]

[0329]

	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	DBTPP _n -Ⅱ	-5.9
构成例 13	mmDBFFLBi-Ⅱ	-5.9
构成例 14	mZ-DBT2-Ⅱ	

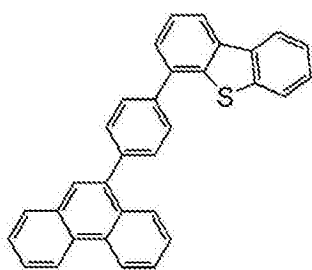


DBTPPC-II

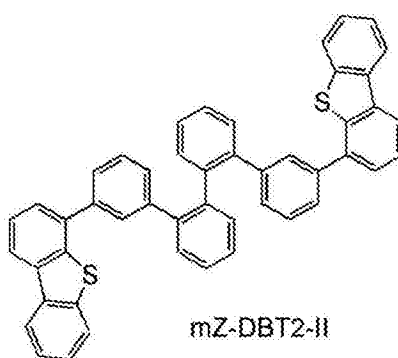


mDBTPPC-II

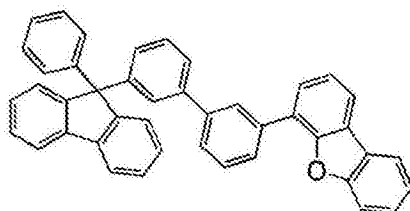
[0330]



DBTPPn-II



mZ-DBT2-II



mmDBFFLBI-II

[0331] 在构成例10至14的每一个中,作为无机化合物,使用氧化钼。

[0332] 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。

[0333] (构成例10)

[0334] 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。

[0335] 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。

[0336] 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。

[0337] 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。

[0338] 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)。

[0339] 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。

[0340] 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)。

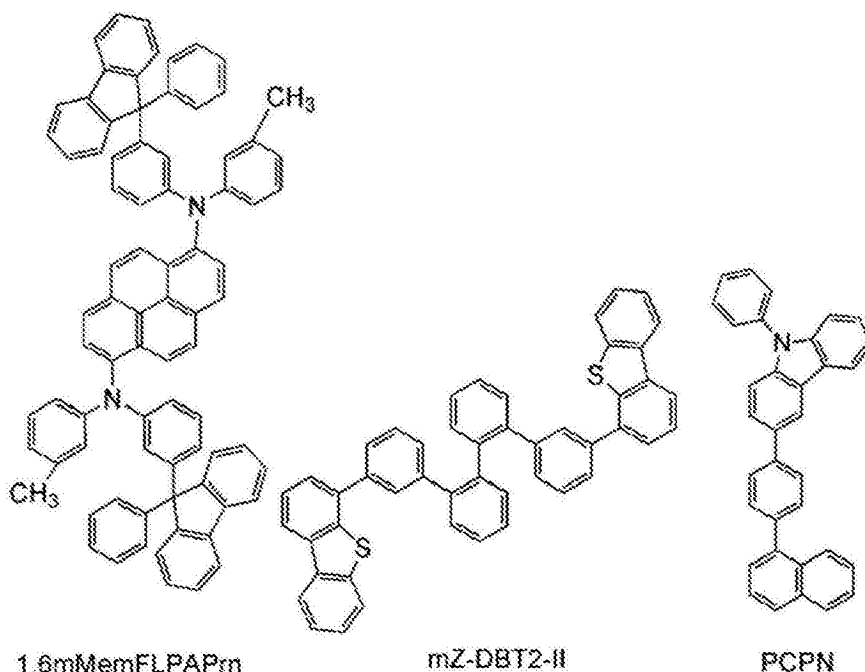
[0341] 图25A至图29B表示:构成例10至14所示的本发明的一实施方式的复合材料在可见光区几乎没有显著的吸收峰,并具有高透光性。构成例10至14所示的本发明的一实施方式的复合材料在红外区(即,波长为700nm或更长的区域)中几乎没有显著的吸收峰。

[0342] 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。

[0343] [实施例6]

[0344] 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。

[0345]



[0346] 以下,描述本实施例的发光元件6的制造方法。

[0347] (发光元件6)

[0348] 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。

[0349] 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)。

[0350] 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。

[0351] 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]-萘-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。

[0352] 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。

[0353] 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。

[0354] 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。

[0355] 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。

[0356] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0357] 表9示出如上所述得到的发光元件6的元件结构。

[0358] [表9]

	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:MoOx (=4:2) 50nm	PCPN 10nm	CzPA:1, 6mMemFLPAPrn (=1: 0.04) 30nm

[0359]

	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

[0360] 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℃的气氛中)进行测定。

[0361] 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/m^2)。图31示出亮度-电流效率特性。在图31中,横轴表示亮度(cd/m^2),纵轴表示电流效率(cd/A)。此外,表10示出发光元件6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(%)。

[0362] [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

[0364] 如表10所示,当亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 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。

[0365] 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。

[0366] 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)。

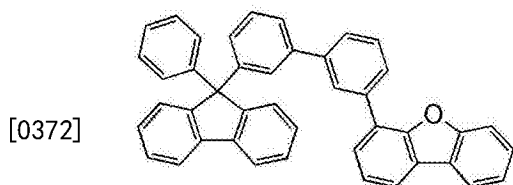
[0367] 在可靠性测试中,在起始亮度被设定为 $5000\text{cd}/\text{m}^2$,并且电流密度恒定的条件下驱动发光元件6。

[0368] 图32表示:在过了280小时后,发光元件6保持起始亮度的54%。

[0369] 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。

[0370] [实施例7]

[0371] 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。



mmDBFFLBI-II

[0373] 以下，描述本实施例的发光元件7的制造方法。

[0374] (发光元件7)

[0375] 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)。

[0376] 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。

[0377] 表11示出如上所述得到的发光元件7的元件结构。

[0378] [表11]

	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

[0379]

	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

[0380] 在包含氮气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℃的气氛中)进行测定。

[0381] 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/m^2)。图34示出亮度-电流效率特性。在图34中,横轴表示亮度(cd/m^2),纵轴表示电流效率(cd/A)。此外,表12示出发光元件7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(%)。

[0382] [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

[0383]

[0384] 如表12所示,当亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 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。

[0385] 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。

[0386] 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。

[0387] [实施例8]

[0388] 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。

[0389] 以下,描述本实施例的发光元件8的制造方法。

[0390] (发光元件8)

[0391] 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)。

[0392] 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。

[0393] 表13示出如上所述得到的发光元件8的元件结构。

[0394] [表13]

	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:1,6mMcMFLPAPrn (=1:0.04) 30nm

[0395]

	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

[0396] 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℃的气氛中)进行测定。

[0397] 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(%)。

[0398] [表14]

[0399]		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

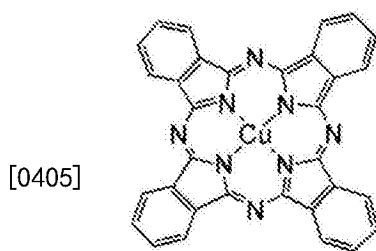
[0400] 如表14所示,当亮度为1000cd/m²时的发光元件8的CIE色品坐标是(x, y) = (0.14, 0.18)。其结果表示:从发光元件8得到来源于1,6mMemFLPAPrn的蓝色发光。

[0401] 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。

[0402] 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。

[0403] [实施例9]

[0404] 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。



CuPc

[0406] 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。

[0407] (发光元件9)

[0408] 首先,在玻璃衬底1100上通过溅射法形成ITO膜,由此形成用作阳极的第一电极1101。注意,将其厚度设定为110nm,并将电极面积设定为2mm×2mm。

[0409] 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℃下进行焙烧1小时之后,进行UV臭氧处理370秒。

[0410] 此后,将衬底转移到被减压到10⁻⁴Pa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℃进行30分钟的真空焙烧,然后将衬底1100冷却30分钟左右。

[0411] 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10⁻⁴Pa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)。

[0412] 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。

[0413] 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。

[0414] 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。

[0415] 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(Li₂O)膜,以形成第一电子注入层1115a。

[0416] 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。

[0417] 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。

[0418] 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。

[0419] 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。

[0420] 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。

[0421] 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。

[0422] 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。

[0423] (对比发光元件10)

[0424] 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)。

[0425] 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。

[0426] 注意,在上述所有蒸镀过程中,均采用电阻加热法进行蒸镀。

[0427] 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。

[0428] [表15]

[0429]	第一电极						
	ITSO 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

[0430] 在包含氮气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℃的气氛中)进行测定。

[0431] 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。

[0432] 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(%)。

[0433] [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 (%)
[0434] 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

[0435] 如表16所示,当亮度为1000cd/m²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)。

[0436] 由图38和表16可知:发光元件9具有比对比发光元件10高的电流效率、功率效率以及外量子效率。

[0437] 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。

[0438] 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)。

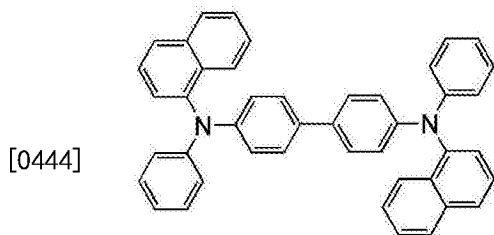
[0439] 如图39A和39B所示,包含PCzPA和氧化钼的复合材料在可见光区具有吸收峰。另一方面,如实施例1所示,包含DBT3P-Ⅱ和氧化钼的复合材料在可见光区几乎没有显著的吸收峰(图8A和8B)。

[0440] 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具有比对比发光元件10高的电流效率。

[0441] 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。

[0442] [实施例10]

[0443] 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。



NPB

[0445] <对复合材料的吸收光谱的比较>

[0446] 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。

[0447] 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)。

[0448] 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。

[0449] 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。

[0450] <ESR测定用样品>

[0451] 以下,描述本实施例的样品1至6及对比样品1至13。

[0452] 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。

[0453] 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)。

[0454] 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。

[0455] 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。

[0456] [表17]

	有机化合物	质量比	摩尔比	g 值	
		(有机化合物:MoOx)			
[0457]	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

[0458] <ESR测定>

[0459] 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。

[0460] <测定结果>

[0461] 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。

[0462] 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。

[0463] 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。

[0464] 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。

[0465] 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。

[0466] 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。

[0467] 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。

[0468] 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。

[0469] <结论>

[0470] 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。

[0471] 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。

[0472] 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。

[0473] 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。

[0474] 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。

[0475] 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

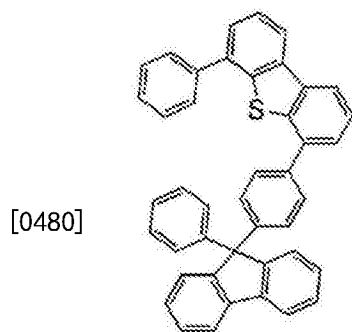
也被聚集。因此,产生在硫原子上的少量的空穴也留在硫原子上,并且不容易用作用于传导的载流子。上述考察表明:在DBT3P-II中,不容易发生电荷转移相互作用,并且即使在DBT3P-II中产生空穴,其也不容易用作载流子。

[0476] 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。

[0477] 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。

[0478] (参考例1)

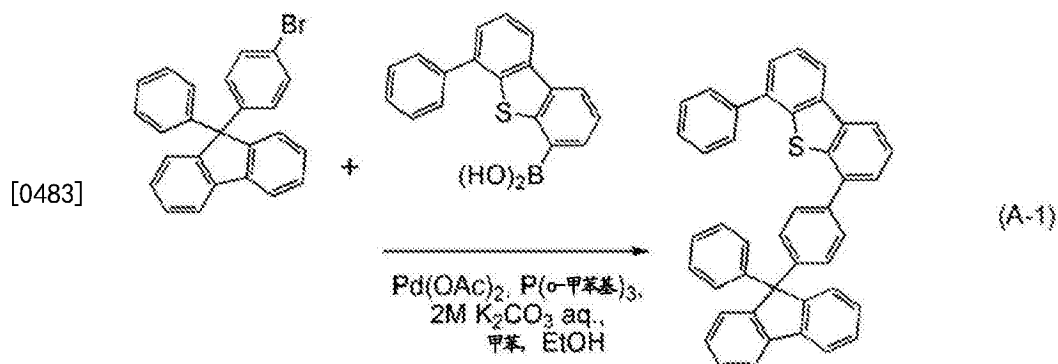
[0479] 以下描述在上述实施例中使用的4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-6-苯基二苯并噻吩(缩写:DBTFLP-IV)的合成方法。以下示出DBTFLP-IV的结构。



DBTFLP-IV

[0481] 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。

[0482] 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。



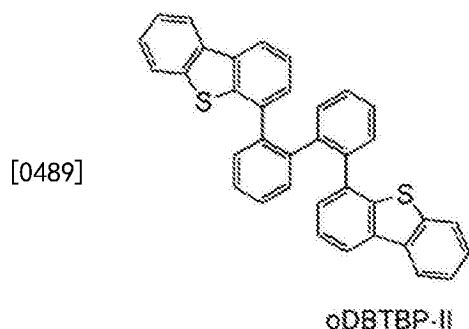
[0484] 本合成的目的物的Rf值和9-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-芴的Rf值分别为0.40和0.48,这些Rf值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

[0485] 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。

[0486] 所得到的化合物的¹H NMR数据如下:¹H NMR(CDCl₃,300MHz):7.16-7.59(m,22H),7.69-7.71(m,2H),7.79(d,J=7.5Hz,2H),8.14-8.18(m,2H)。

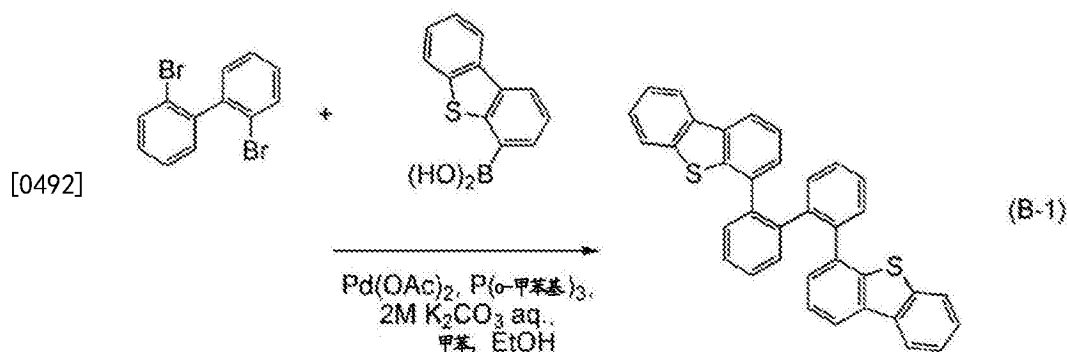
[0487] (参考例2)

[0488] 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。



[0490] 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℃进行10小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

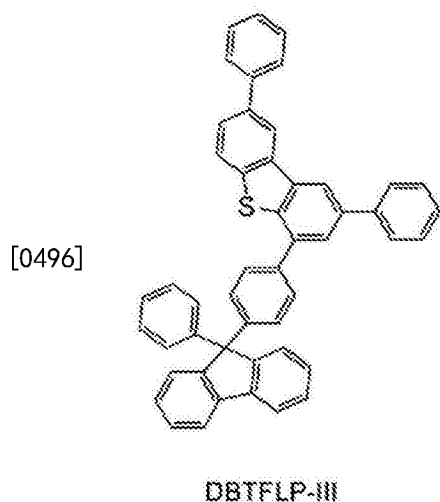
[0491] 在反应后,将甲苯150mL加入到该反应混合溶液中,并将有机层通过硅酸镁和硅藻土按照该顺序依次过滤而得到滤液。利用硅胶柱色谱(使用比例为1:3的甲苯和己烷的展开溶剂)对所得到的滤渣进行纯化。浓缩所得级分,并添加丙酮和甲醇。在对该混合物施加超声波照射后进行重结晶,以69%的收率得到本合成的目的物的oDBTBP-II的白色粉末1.8g。下述(B-1)表示上述合成方法的反应方案。



[0493] 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。

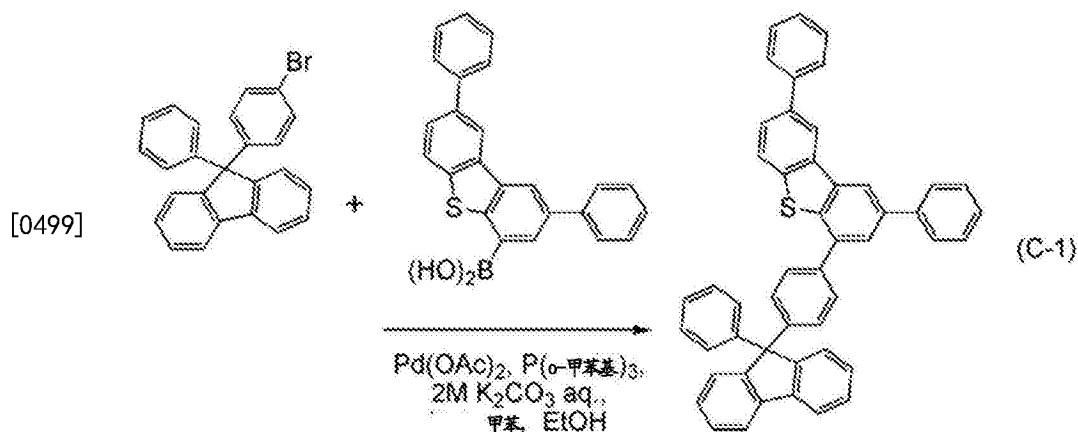
[0494] (参考例3)

[0495] 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。



[0497] 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,在氮气氛下以90℃进行6.5小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0498] 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2.3g。下述(C-1)表示上述合成方法的反应方案。



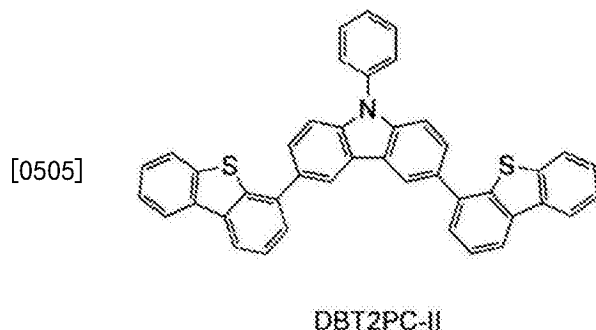
[0500] 本合成的目的物的Rf值和9-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-芴的Rf值分别为0.33和0.60,这些Rf值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

[0501] 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。

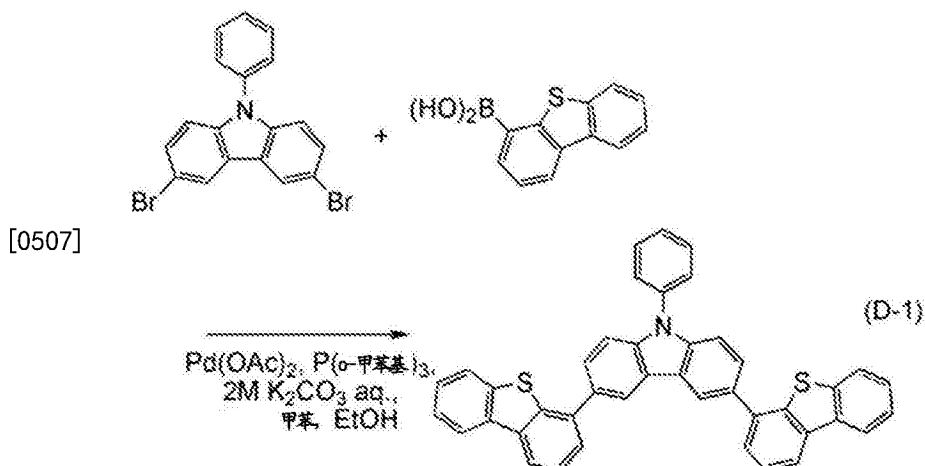
[0502] 所得到的化合物的 ^1H NMR数据如下: ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz): 7.23-7.52(m, 20H), 7.65-7.76(m, 8H), 7.81(d, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.88(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H), 8.40(dd, $J=11.7\text{Hz}$, 1.5Hz, 2H)。

[0503] (参考例4)

[0504] 描述在上述实施例中使用的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。



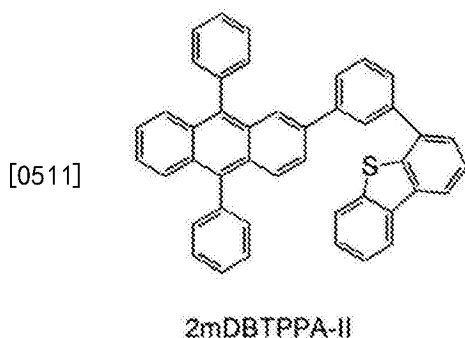
[0506] 将3,6-二溴-9-苯基-9H-咔唑2.0g (5.0mmol)、二苯并噻吩-4-硼酸3.2g (11mmol)、醋酸钯(II) 10mg (0.1mmol)、三(邻-甲基)膦30mg (0.1mmol)、甲苯50mL、乙醇5mL以及2mol/L的碳酸钾水溶液7.5mL加入200mL三颈烧瓶中。边在减压下搅拌该混合物边进行脱气,然后,在氮气氛下以90℃进行6小时的加热搅拌,以使该混合物反应。在反应后,将上述反应混合溶液冷却到室温,然后边利用水、乙醇、甲苯、己烷按照该顺序进行洗涤边进行过滤而得到滤渣。利用硅胶柱色谱(使用比例为1:3的甲苯和己烷的展开溶剂)对所得到的滤渣进行纯化。浓缩所得级分,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。



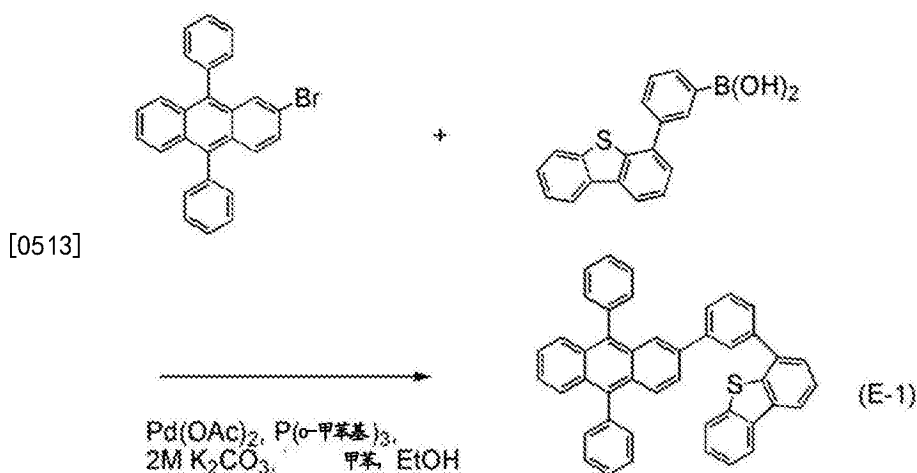
[0508] 对所得到的白色粉末进行核磁共振波谱分析(NMR)。测定数据如下:¹HNMR(CDC1₃, 300MHz): δ (ppm)=7.44-7.70 (m, 15H), 7.82-7.86 (m, 4H), 8.15-8.22 (m, 4H), 8.57 (d, J=1.5Hz, 2H)。

[0509] (参考例5)

[0510] 描述在上述实施例中所使用的4-[3-(9,10-二苯基-2-萘基)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。



[0512] 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。



[0514] 在100mL三颈烧瓶中加入2-溴-9,10-二苯基萘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。

[0515] 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。

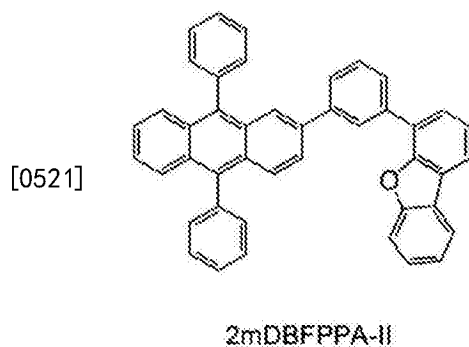
[0516] 通过梯度升华(train sublimation)法,对所得到的黄色粉末固体1.6g进行纯化。在升华纯化中,在3.0Pa压力和氩气流速为4.0mL/分钟的条件以下以290℃加热该黄色粉末固体。在升华纯化之后,以87%的收率得到本合成的目的物的黄色固体1.4g。

[0517] 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]二苯并噻吩(缩写:2mDBTPPA-II)。

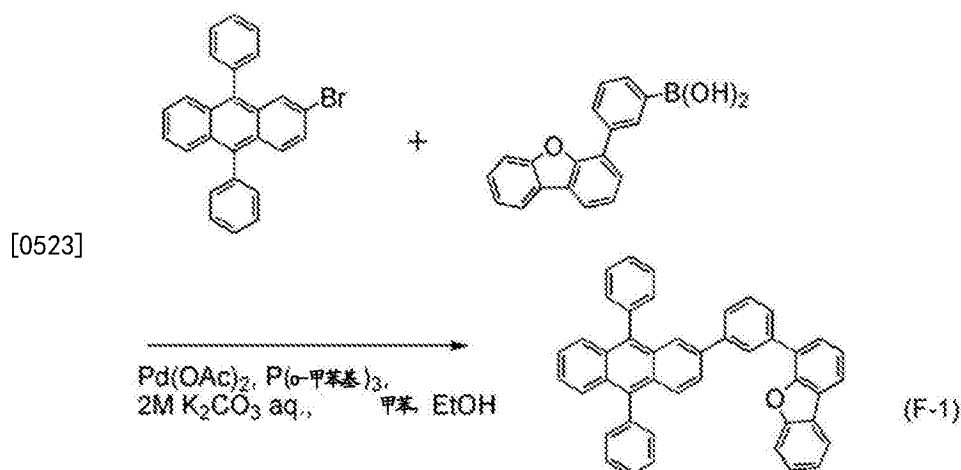
[0518] 所得到的物质的¹H NMR数据如下:¹H NMR(CDCl₃,300MHz): δ =7.33(q, J_1 =3.3Hz,2H),7.46-7.73(m,20H),7.80-7.87(m,2H),7.99(st, J_1 =1.8Hz,1H),8.03(sd, J_1 =1.5Hz,1H),8.14-8.20(m,2H)。

[0519] (参考例6)

[0520] 以下描述在上述实施例中使用的4-[3-(9,10-二苯基-2-蒽基)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。



[0522] 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。



[0524] 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。

[0525] 然后,在该混合物中加入醋酸钨(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。

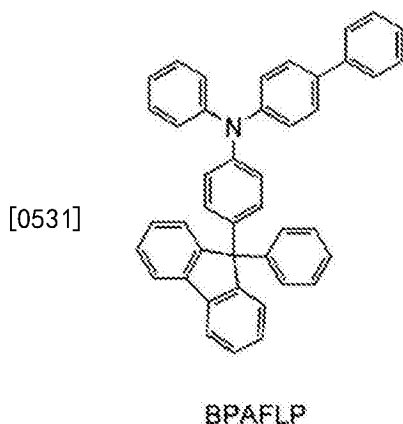
[0526] 通过梯度升华法,对所得到的黄色粉末固体1.4g进行纯化。在升华纯化中,在3.0Pa压力和氩气流速为4.0mL/分钟的条件以270℃加热该黄色粉末固体。在升华纯化之后,以81%的收率得到本合成的目的物的黄色固体1.1g。

[0527] 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]二苯并呋喃(缩写:2mDBFPPA-II)。

[0528] 所得到的物质的¹H NMR数据如下:¹H NMR(CDCl₃,300MHz): 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)。

[0529] (参考例7)

[0530] 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。



[0532] <步骤1:9-(4-溴苯基)-9-苯基芴的合成方法>

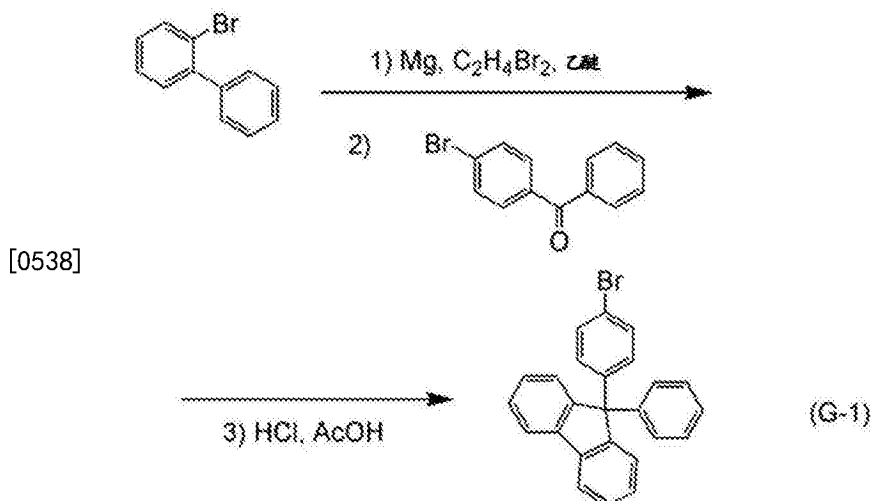
[0533] 在100mL三颈烧瓶中,在减压下对镁1.2g (50mmol)进行加热搅拌30分钟以使其活化。将该被活化的镁冷却至室温,并使烧瓶包含氮气氛。然后,通过加入几滴二溴乙烷,确认泡沫的形成和热量的产生。在将溶解于乙醚10mL中的2-溴联苯12g (50mmol)缓慢滴加到该混合物中后,在回流下加热搅拌该混合物2.5小时,由此制备格氏试剂。

[0534] 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。

[0535] 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。

[0536] 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℃加热搅拌该混合物1.5小时以使其反应。

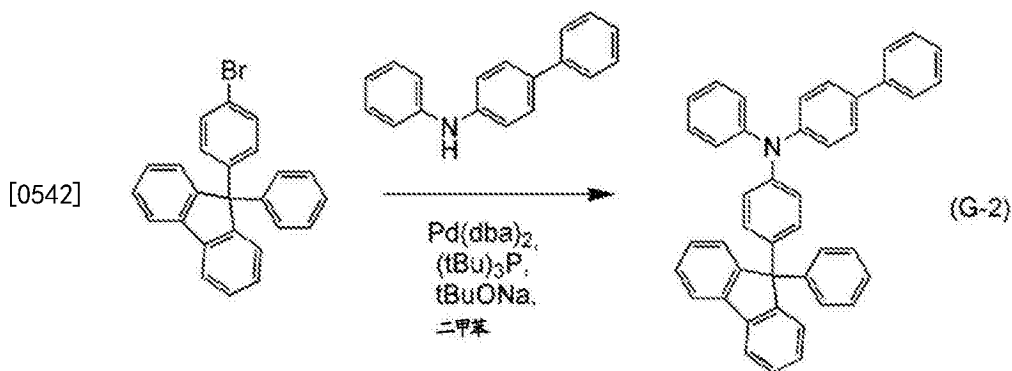
[0537] 在反应后,过滤反应混合溶液来得到滤渣。按照水、氢氧化钠水溶液、水、甲醇的顺序利用它们洗涤所得到的滤渣。然后,通过干燥该混合物,以69%的收率得到本合成的目的物的白色粉末11g。下述(G-1)表示上述合成方法的反应方案。



[0539] <步骤2:4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(缩写:BPAFLP)的合成方法>

[0540] 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)。在氮气氛中以110℃加热搅拌该混合物2小时,以使其反应。

[0541] 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。



[0543] 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。

[0544] 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。

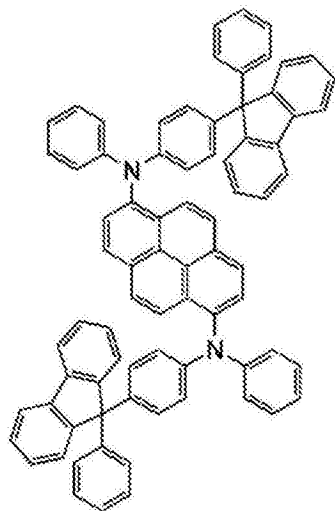
[0545] ¹H NMR(CDCl₃,300MHz):δ(ppm)=6.63-7.02(m,3H)、7.06-7.11(m,6H)、7.19-7.45

(m, 18H)、7.53-7.55 (m, 2H)、7.75 (d, J=6.9Hz, 2H)。

[0546] (参考例8)

[0547] 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'-二苯基苝-1,6-二胺(缩写:1,6FLPAPrn)的合成方法。以下示出1,6FLPAPrn的结构。

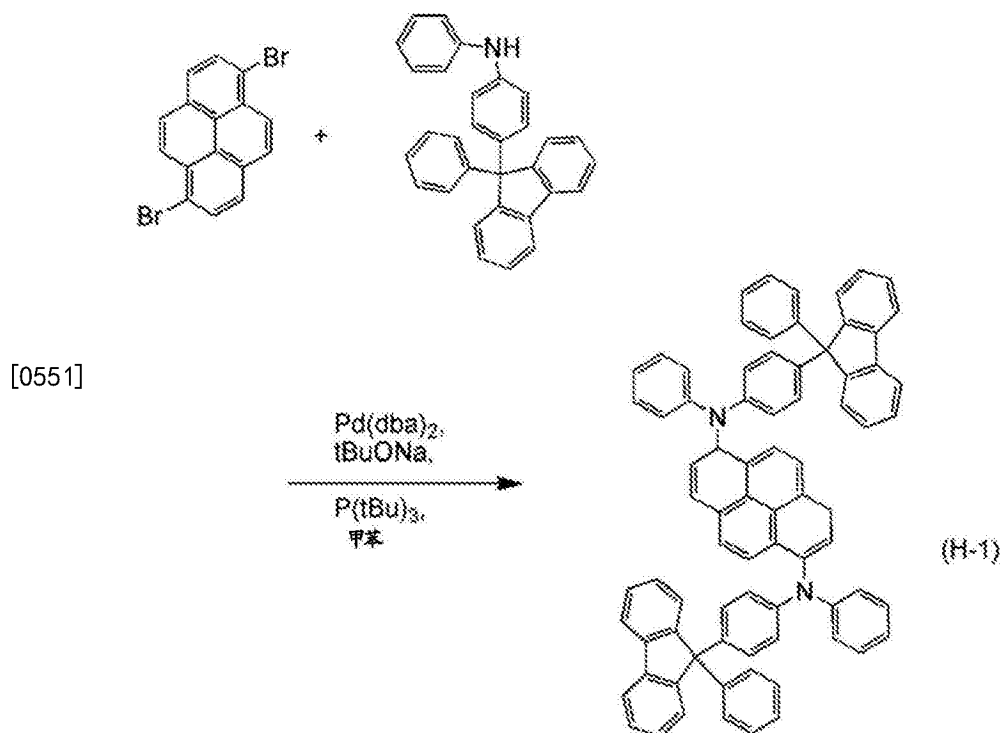
[0548]



1,6FLPAPrn

[0549] 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)钪(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。

[0550] 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。

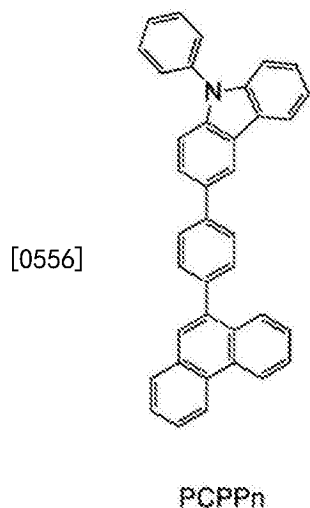


[0552] 通过核磁共振波谱分析 (NMR) 和质谱分析, 在本合成例中得到的化合物被鉴定为本合成的目的物的N,N'-双[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-N,N'-二苯基芘-1,6-二胺(缩写: 1,6FLPAPrn)。

[0553] 通过上述合成例得到的化合物的¹H NMR数据如下: ¹H NMR (CDCl₃, 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)。

[0554] (参考例9)

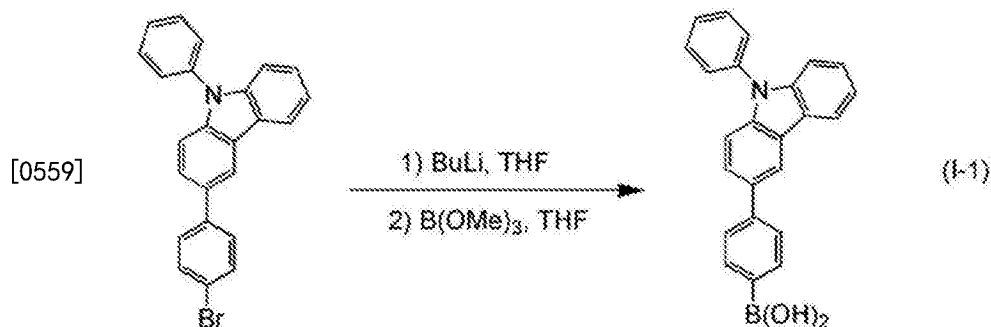
[0555] 以下详细描述3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(缩写: PCPPn)的合成方法。以下示出PCPPn的结构。



[0557] <步骤1: 4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基硼酸的合成方法>

[0558] 将3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑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℃。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℃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。

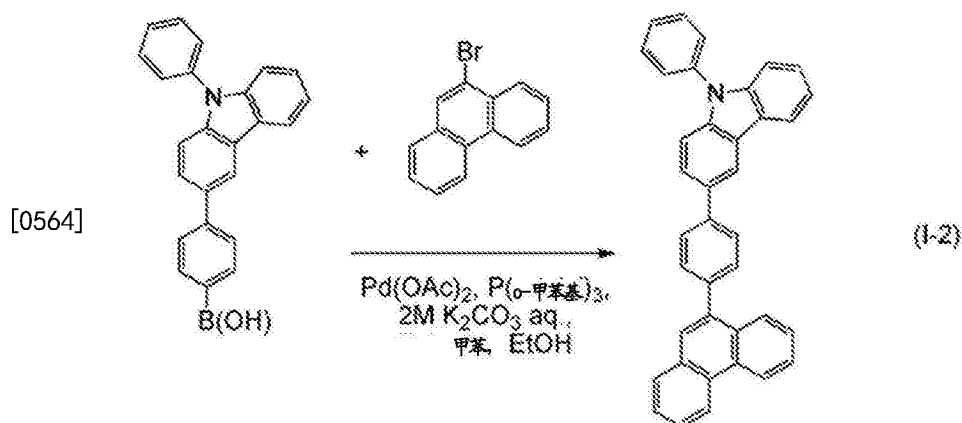


[0560] 本合成的目的物的物质的R_f值和3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的R_f值分别为0 (原点) 和0.53, 这些R_f值是通过硅胶薄层色谱 (TLC) (使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂) 测得的。另外, 在使用乙酸乙酯作为展开溶剂进行硅胶薄层色谱 (TLC) 时, 本合成的目的物的R_f值和3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的R_f值分别为0.72和0.93。

[0561] <步骤2: 3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑 (缩写: PCPPn) 的合成方法>

[0562] 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℃进行6小时的加热搅拌, 以使该混合物反应。

[0563] 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。

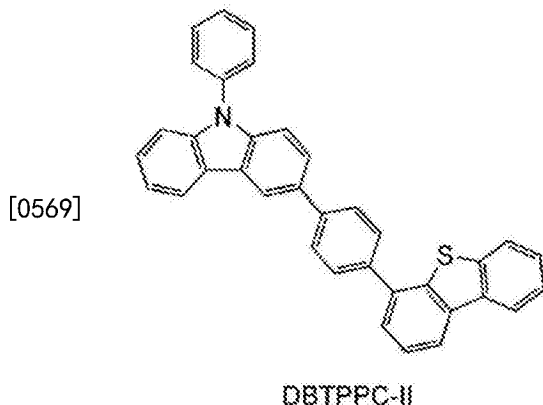


[0565] 本合成的目的物的Rf值和9-溴菲的Rf值分别为0.33和0.70,这些Rf值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

[0566] 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(CDC1₃, 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=0.9Hz, 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)。

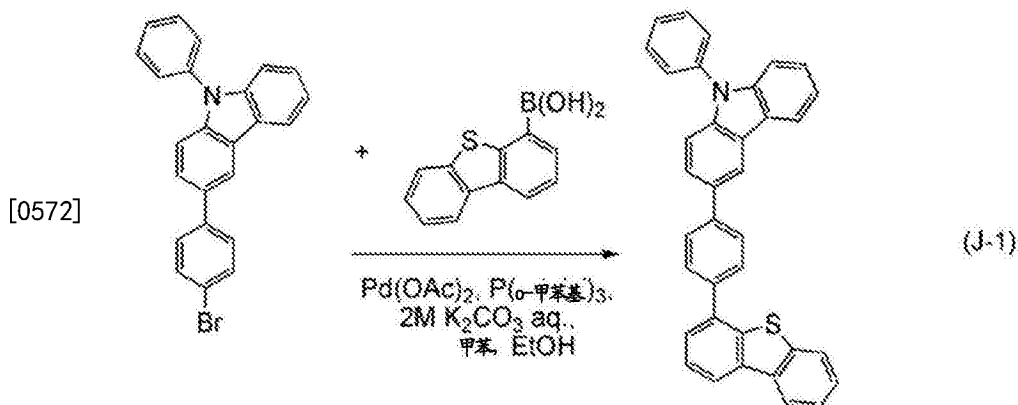
[0567] (参考例10)

[0568] 以下详细描述3-[4-(二苯并噻吩-4-基)-苯基]-9-苯基-9H-吡唑(缩写:DBTPPC-II)的合成方法。以下示出DBTPPC-II的结构。



[0570] 在100mL三颈烧瓶中,将3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡唑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。

[0571] 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。



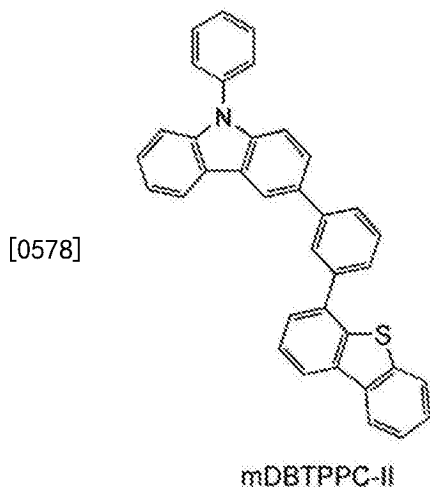
[0573] 通过上述反应得到的白色粉末的Rf值和3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡唑的Rf值分别为0.40和0.60,这些Rf值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

[0574] 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。

[0575] ^1H 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=8.7Hz,1.5Hz,1H),7.85-7.88(m,5H),8.16-8.24(m,3H),8.46(d,J=1.5Hz,1H)。

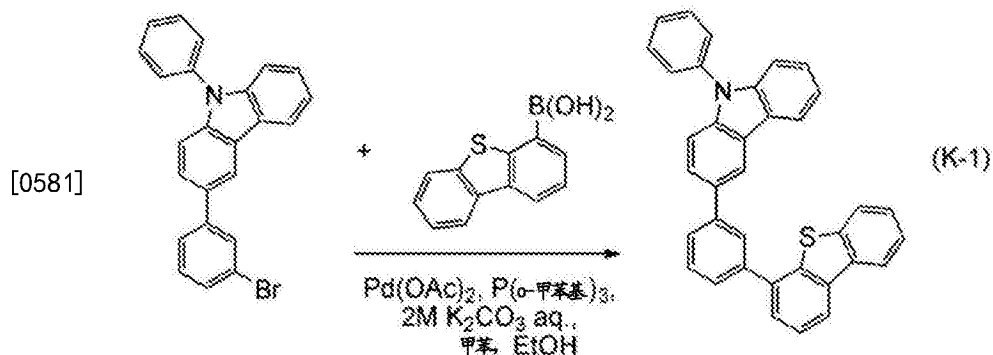
[0576] (参考例11)

[0577] 以下详细描述在上述实施例中使用的3-[3-(二苯并噻吩-4-基)-苯基]-9-苯基-9H-吡唑(缩写:mDBTPPC-II)的合成方法。以下示出mDBTPPC-II的结构。



[0579] 在100mL三颈烧瓶中,将3-(3-溴苯基)-9-苯基-9H-吡唑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6小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0580] 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。



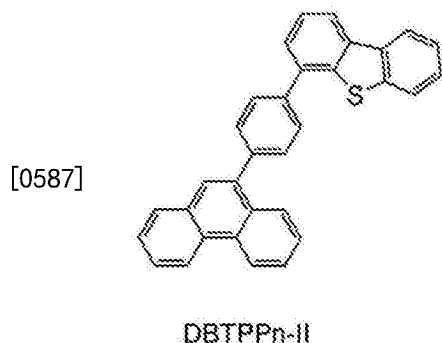
[0582] 通过上述反应得到的白色粉末的Rf值和3-(3-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的Rf值分别为0.38和0.54,这些Rf值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

[0583] 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。

[0584] $^1\text{H NMR}$ (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)。

[0585] (参考例12)

[0586] 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。

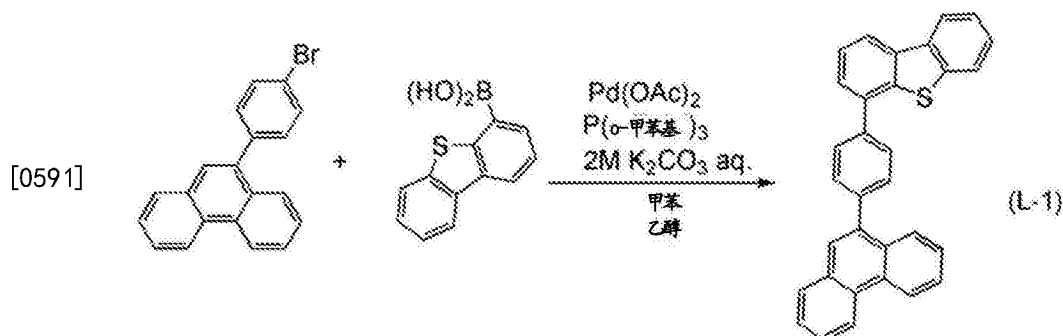


[0588] 将9-(4-溴苯基)菲1.2g (3.6mmol)、二苯并噻吩-4-硼酸0.8g (3.5mmol)以及三(邻-甲苯基)膦53mg (0.2mmol)加入50mL三颈烧瓶中。用氮气置换烧瓶中的空气。在该混合物中加入2.0M碳酸钾水溶液3.5mL、甲苯13mL以及乙醇4.0mL。在减压下搅拌该混合物,以使其脱气。然后,对该混合物加入醋酸钯(II)8.0mg (36 μmol),并在氮气流下以80℃搅拌该混合物7小时。在经过预定的时间之后,使用甲苯从所得混合物的水层中萃取有机物。

[0589] 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。

[0590] 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/分钟的条件以下以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。

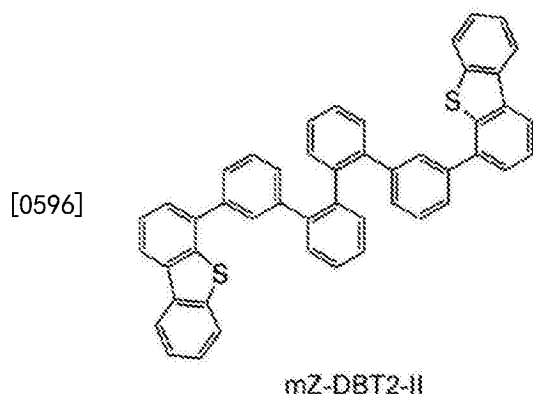


[0592] 通过核磁共振波谱分析(NMR),上述化合物被鉴定为本合成的目的物的4-[4-(9-菲基)苯基]二苯并噻吩(缩写:DBTPPn-II)。

[0593] 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)。

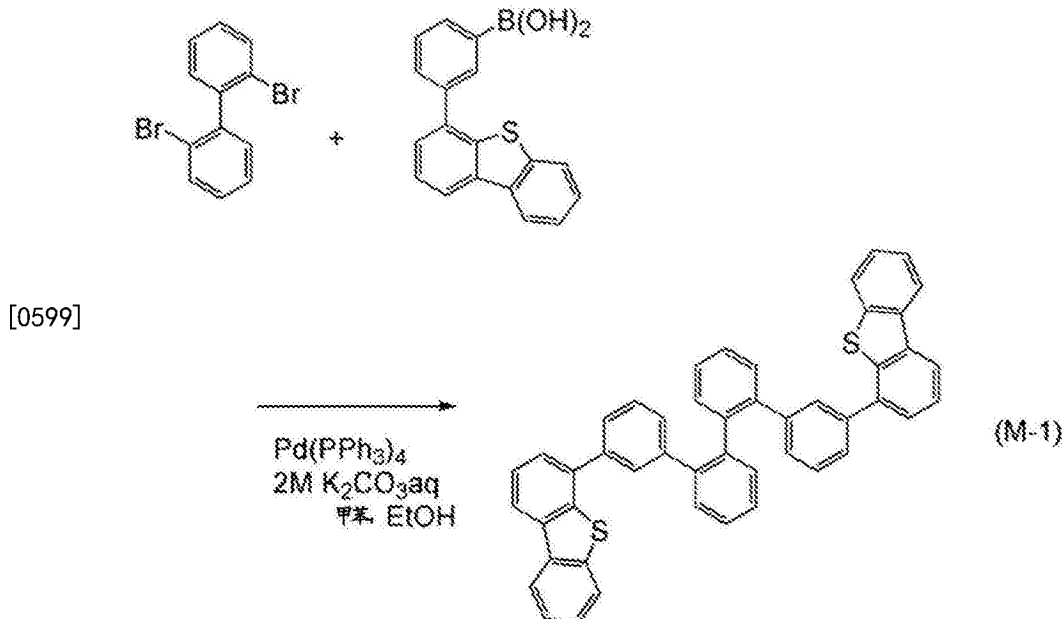
[0594] (参考例13)

[0595] 以下描述在上述实施例中使用的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)的合成方法。



[0597] 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(40μmol)、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(40μmol)加入混合物中,并且在氮气氛下以100℃进行2小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0598] 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。



[0600] 本合成的目的物的Rf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。

[0601] 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。

[0602] 所得到的化合物的¹H NMR数据如下:¹H NMR(CDC1₃,300MHz):δ(ppm)=6.73(td,J=0.98Hz,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=1.5Hz,6.8Hz,2H),8.08-8.11(m,2H)。

[0603] (参考例14)

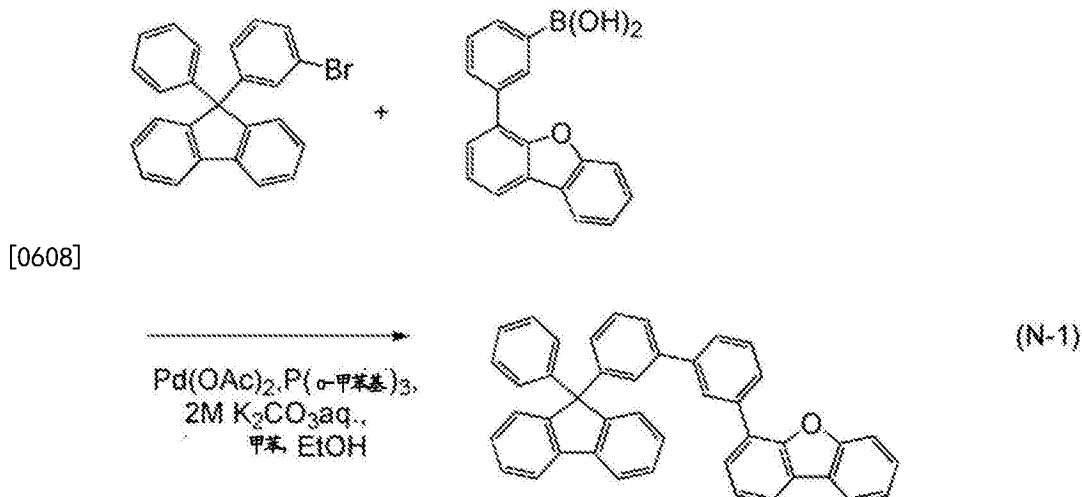
[0604] 描述在上述实施例中使用的4-{3-[3-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]苯基}二苯并呋喃(缩写:mmDBFFLBI-II)的合成方法。



[0606] 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,然后在氮气氛围下以80℃进行15.5小时的加热搅拌,以使该混合物反应。

[0607] 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。在对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。



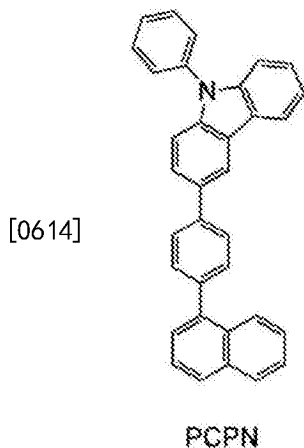
[0609] 作为本合成的目的物的物质的Rf值为0.33,该测量值是通过硅胶薄层色谱(TLC)(使用比例为1:10的乙酸乙酯和己烷的展开溶剂)测得的。

[0610] 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。

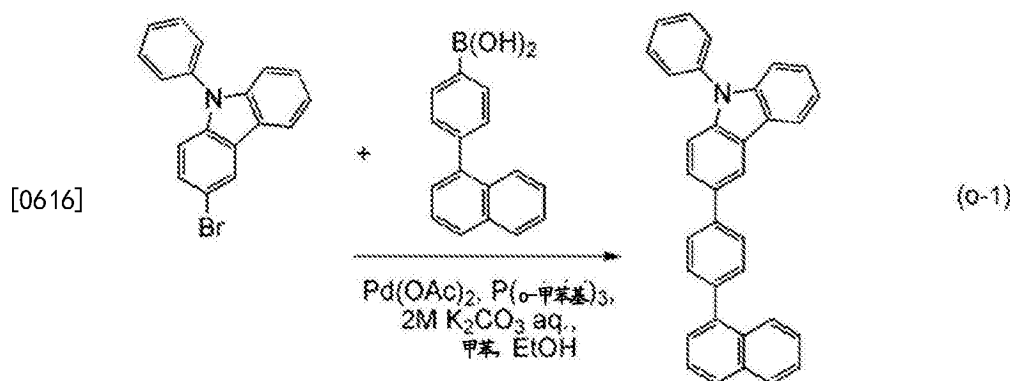
[0611] 所得到的化合物的¹H NMR数据如下:¹HNMR(CDCl₃,300MHz):δ(ppm)=7.18-7.60(m,22H),7.78(d,J=6.4Hz,2H),7.85(td,J=1.5Hz,7.3Hz,1H),7.96(dd,J=1.47Hz,7.81Hz,1H),7.99-8.00(m,2H)。

[0612] (参考例15)

[0613] 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。



[0615] 下述 (o-1) 示出PCPN的合成方案。



[0617] 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。

[0618] 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。

[0619] 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)。

[0620] 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, $J=8.7\text{Hz}, 1.8\text{Hz}, 1\text{H}$), 7.84-7.95 (m, 4H), 8.04 (d, $J=7.8, 1\text{H}$), 8.23 (d, $J=7.8, 1\text{H}$), 8.46 (d, $J=1.5, 1\text{H}$)。

[0621] 符号说明

[0622] 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

[0623] 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。

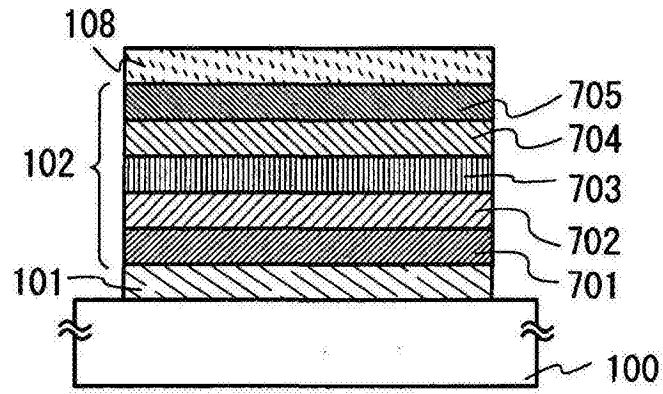


图1A

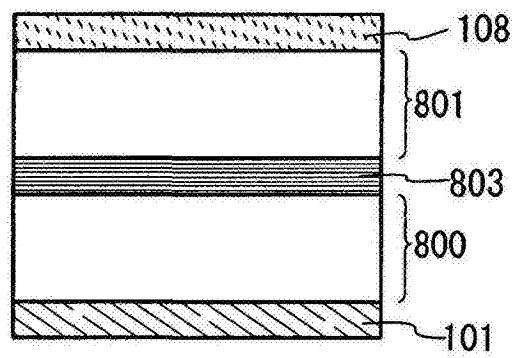


图1B

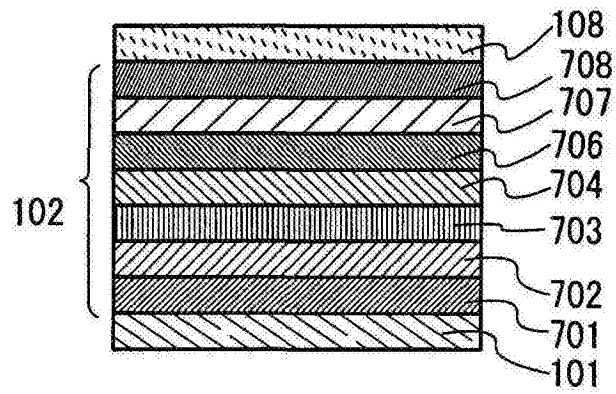


图1C

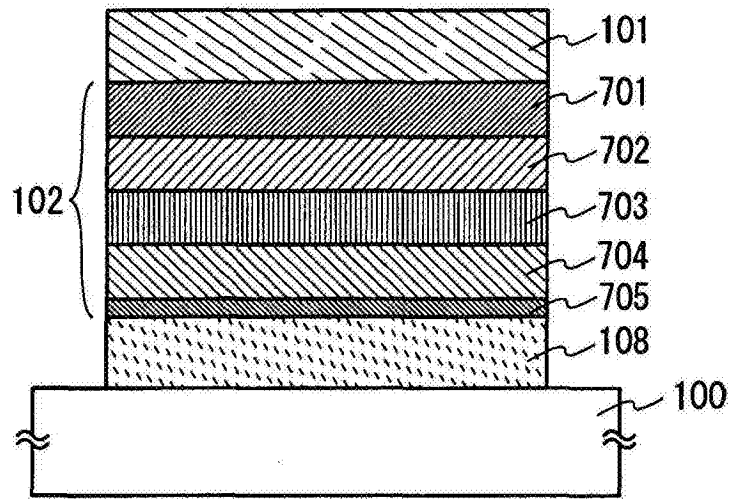


图2A

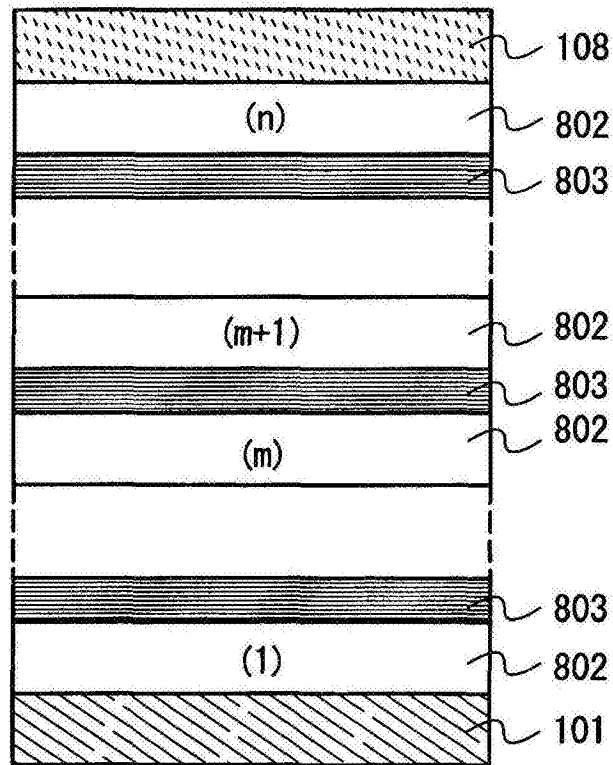


图2B

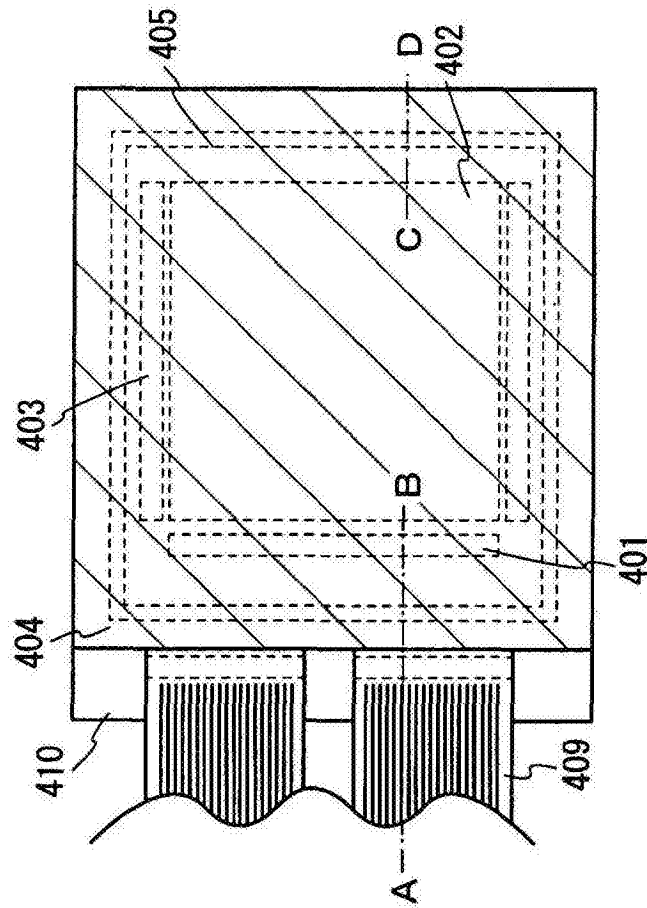


图3A

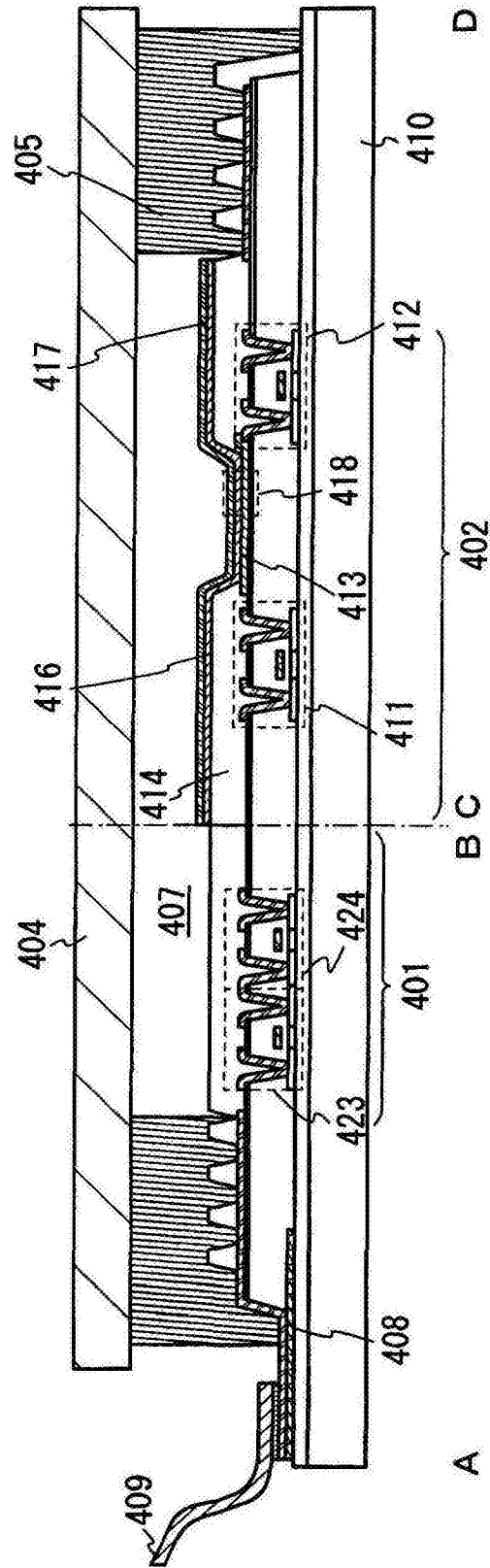


图3B

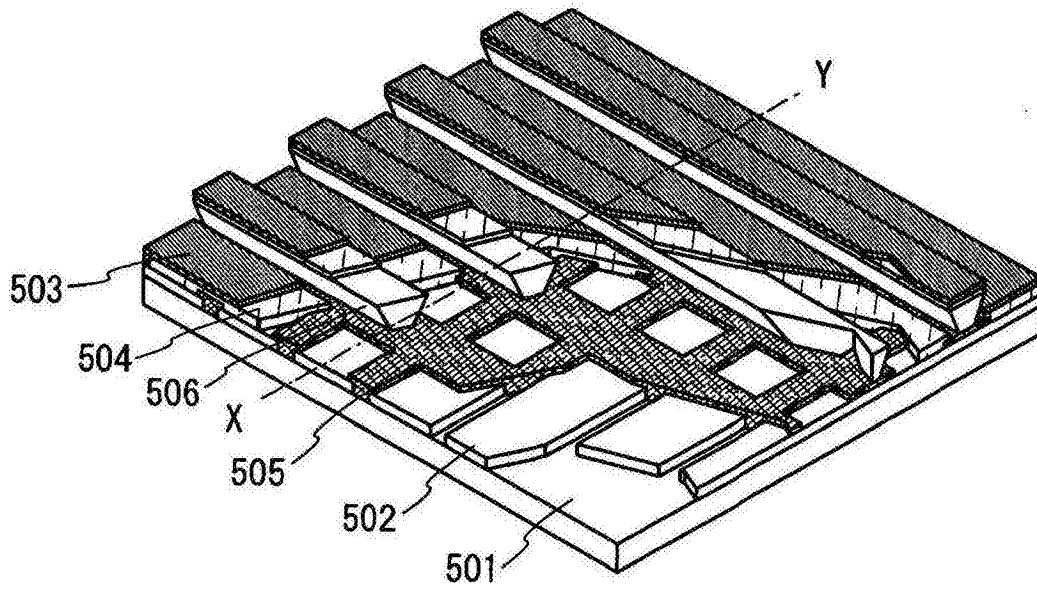


图4A

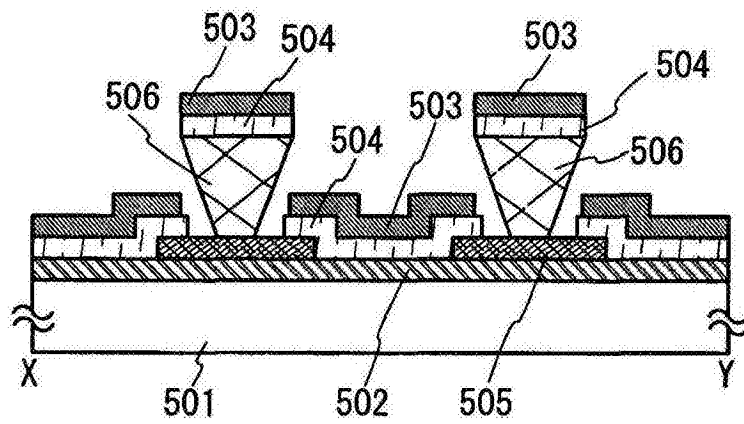


图4B

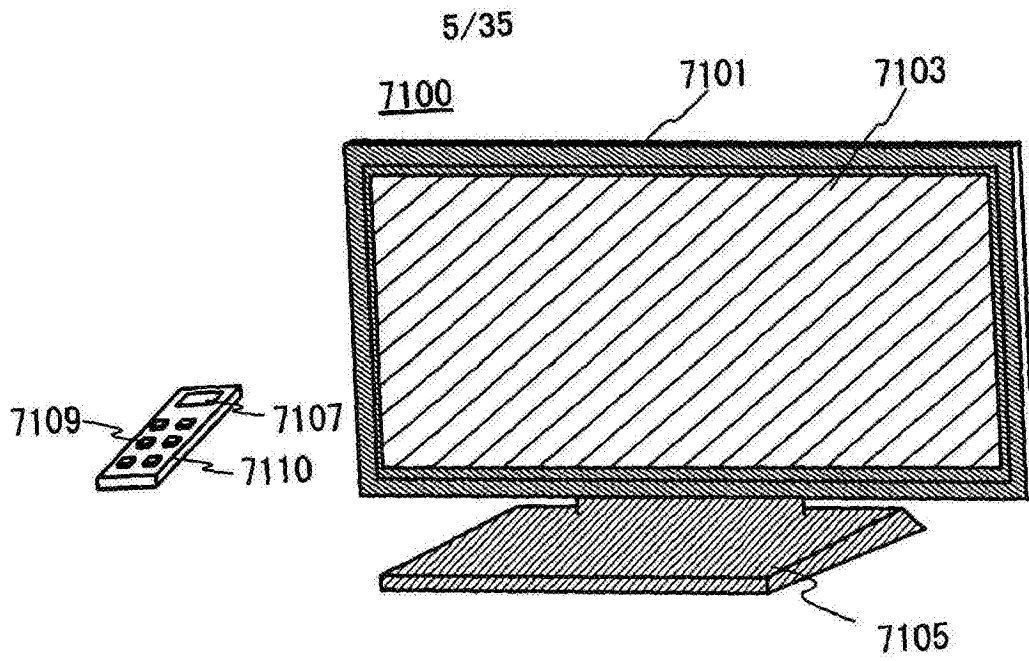


图5A

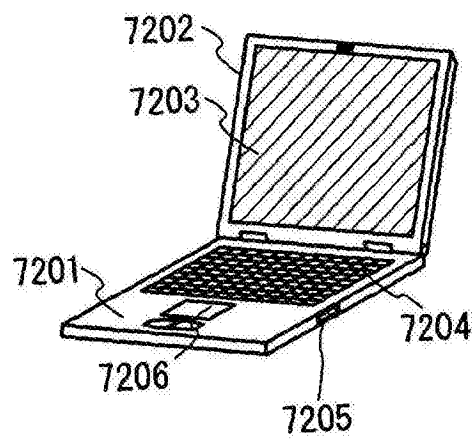


图5B

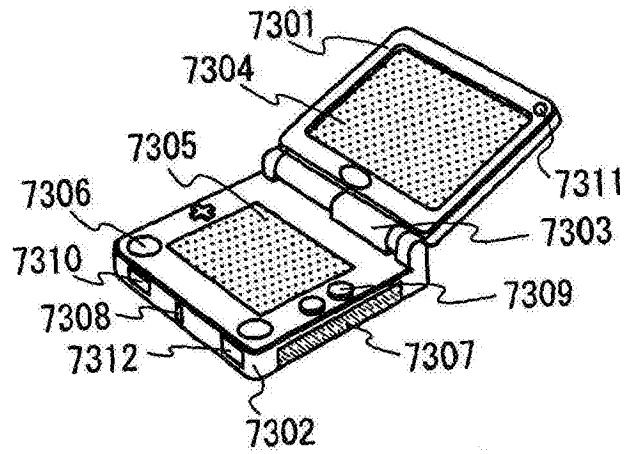


图5C

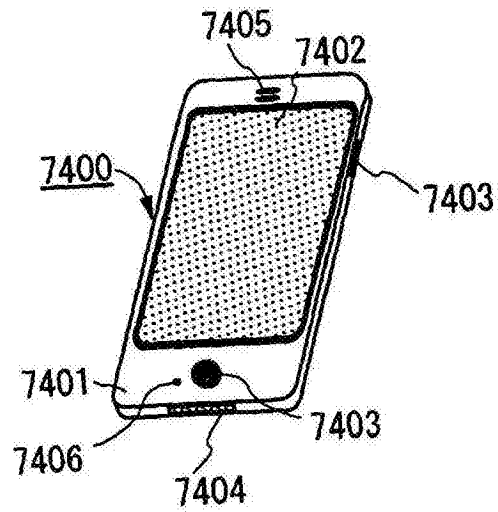


图5D

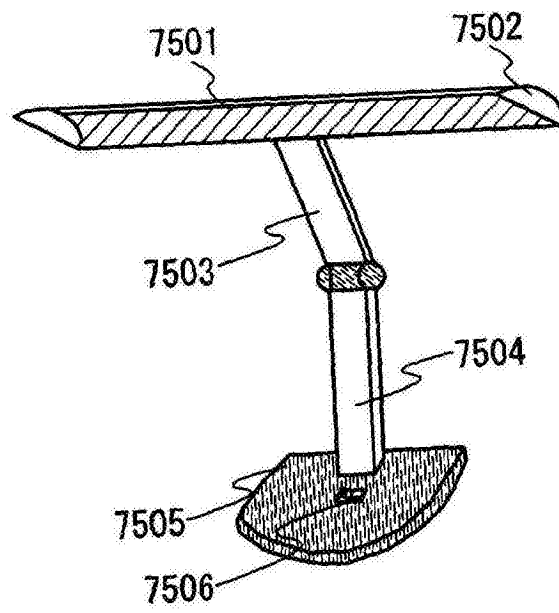


图5E

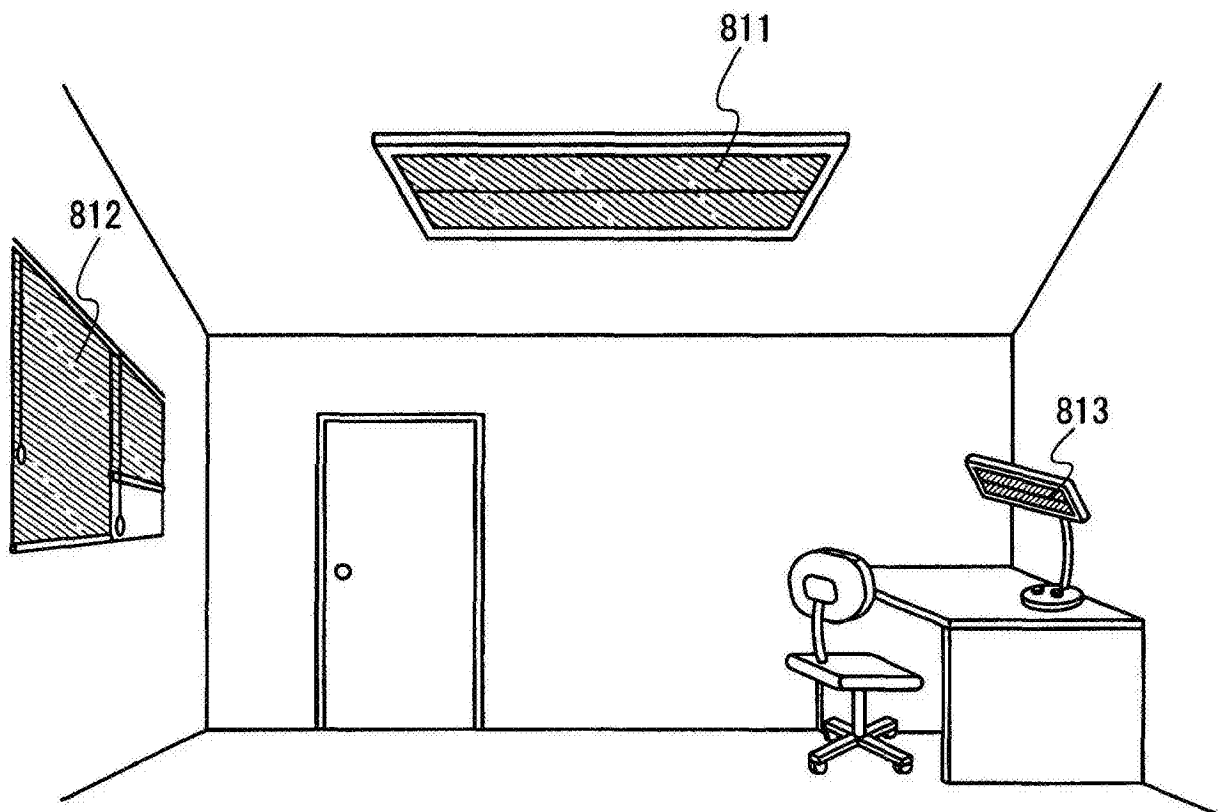


图6

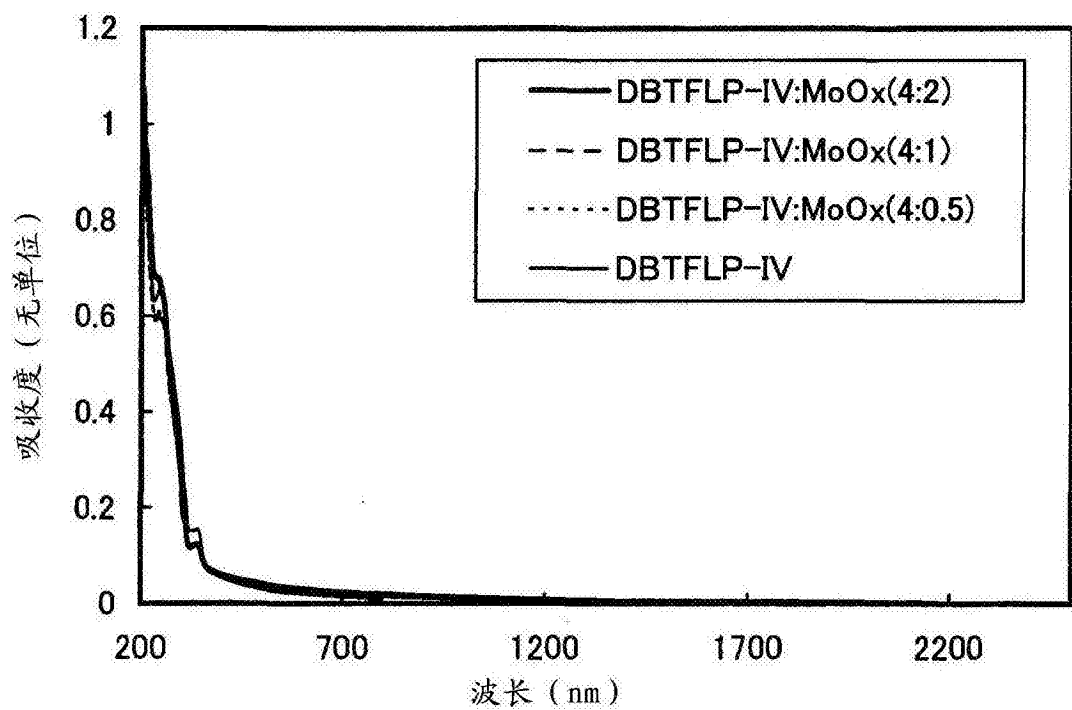


图7A

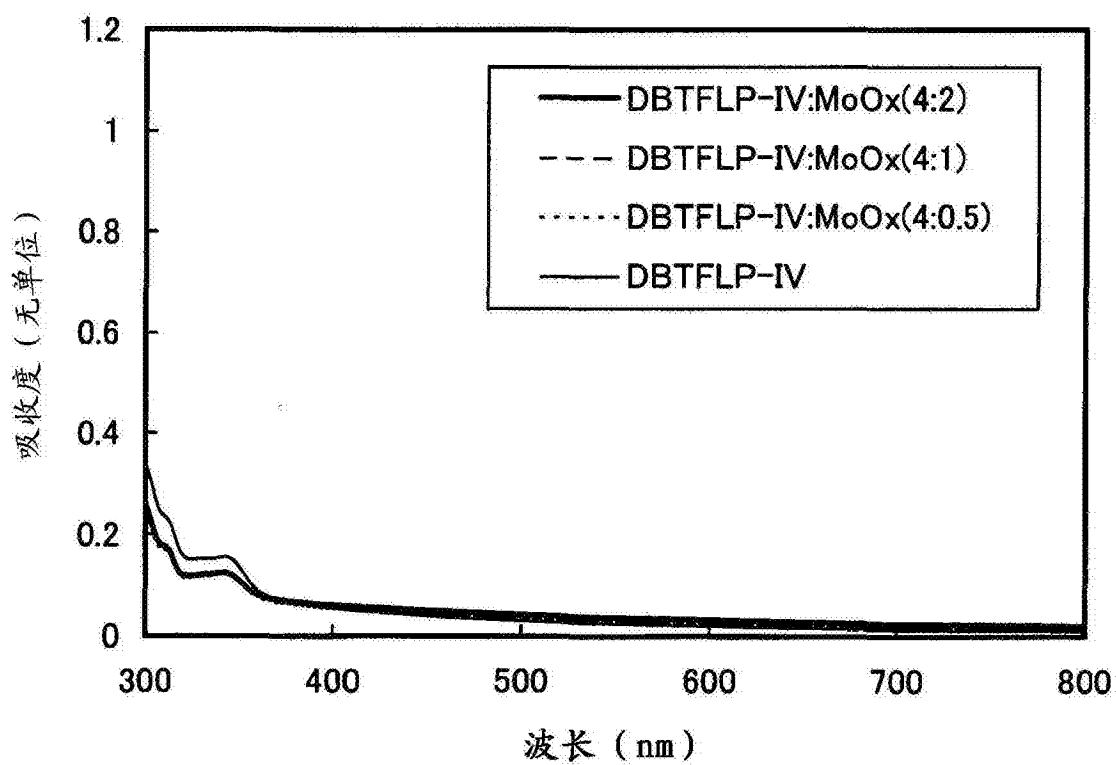


图7B

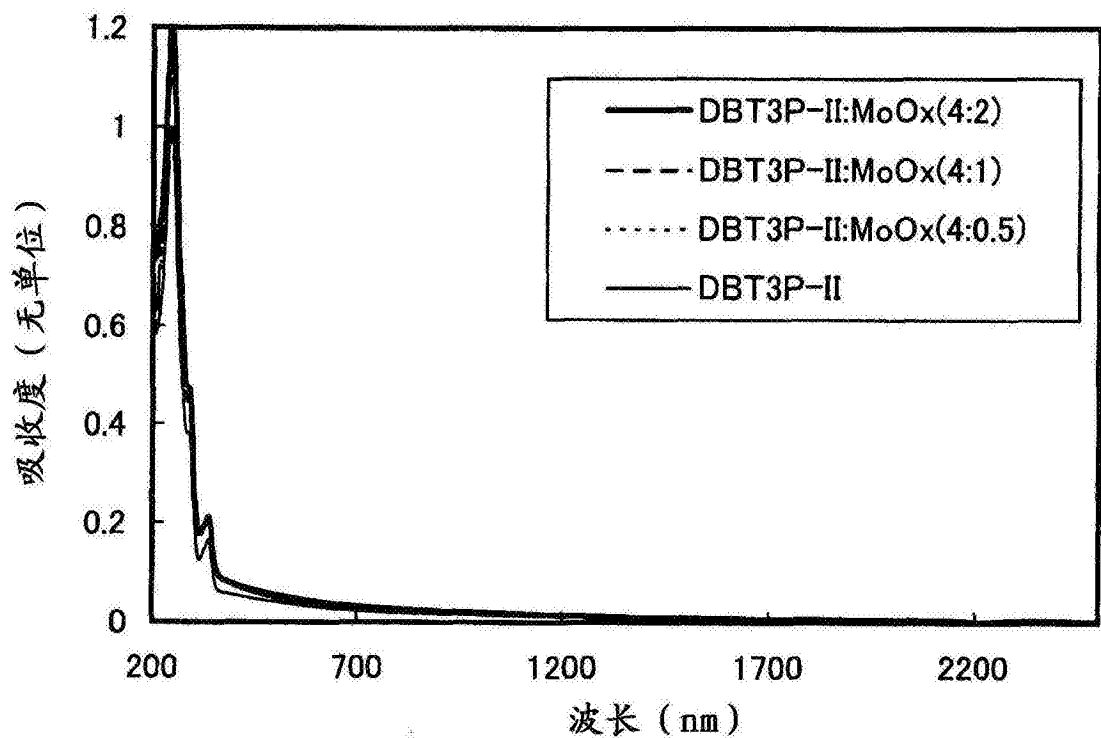


图8A

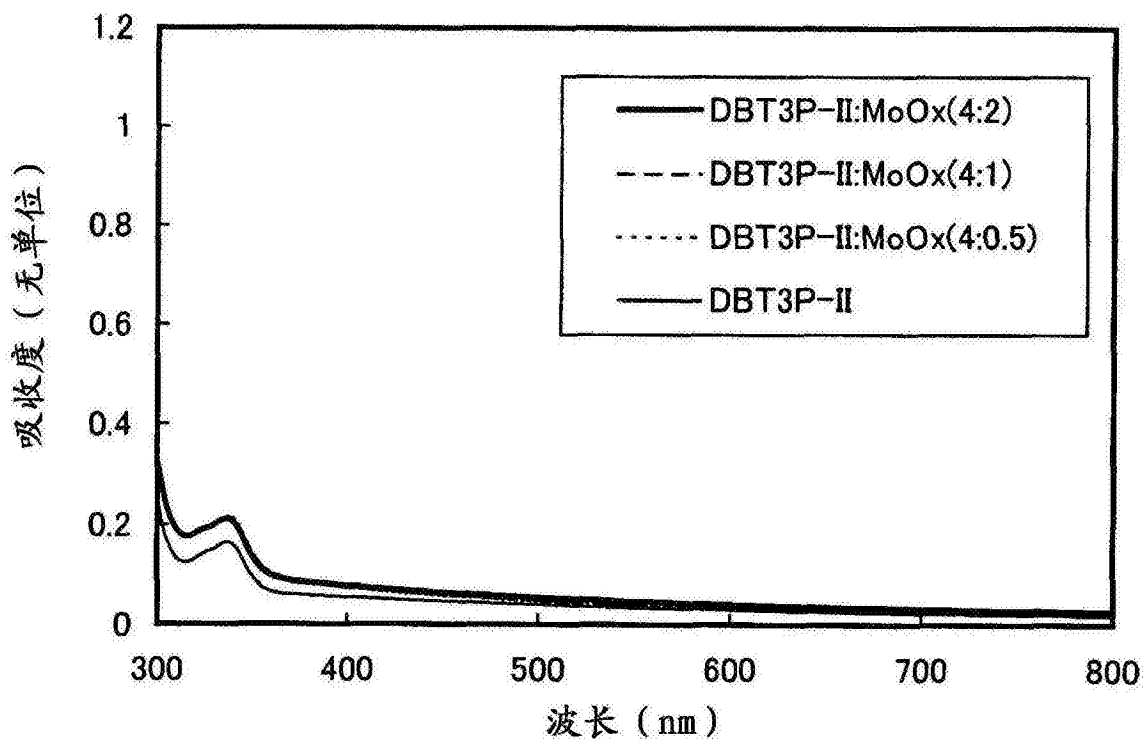


图8B

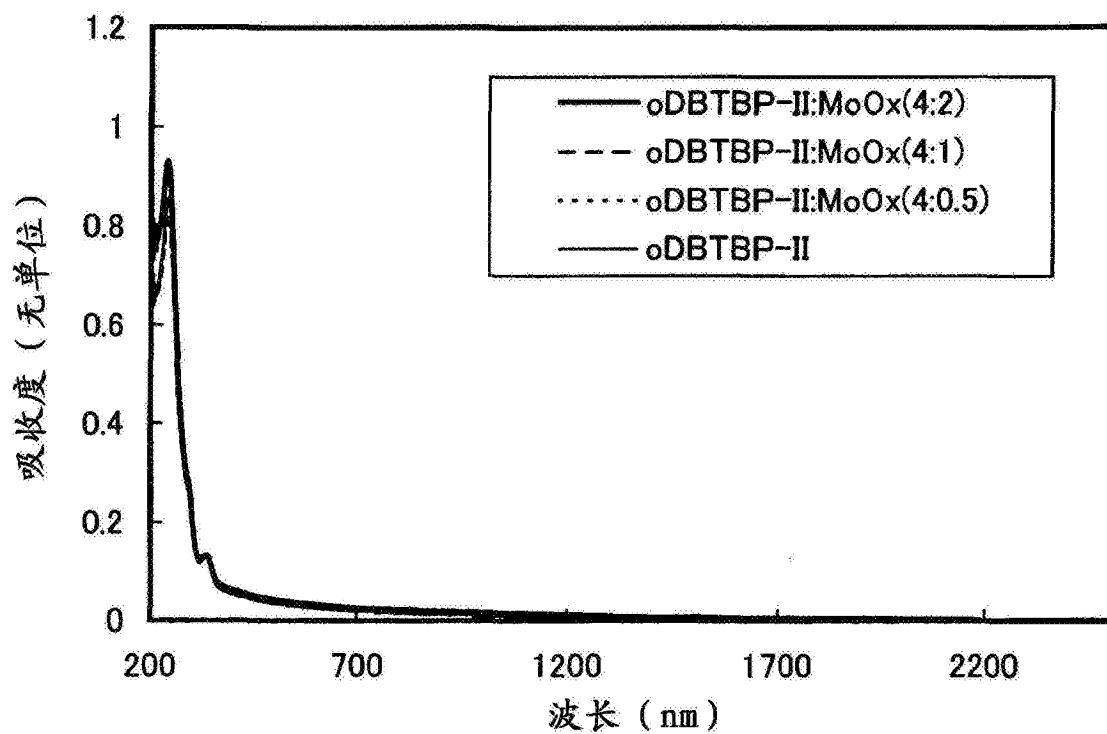


图9A

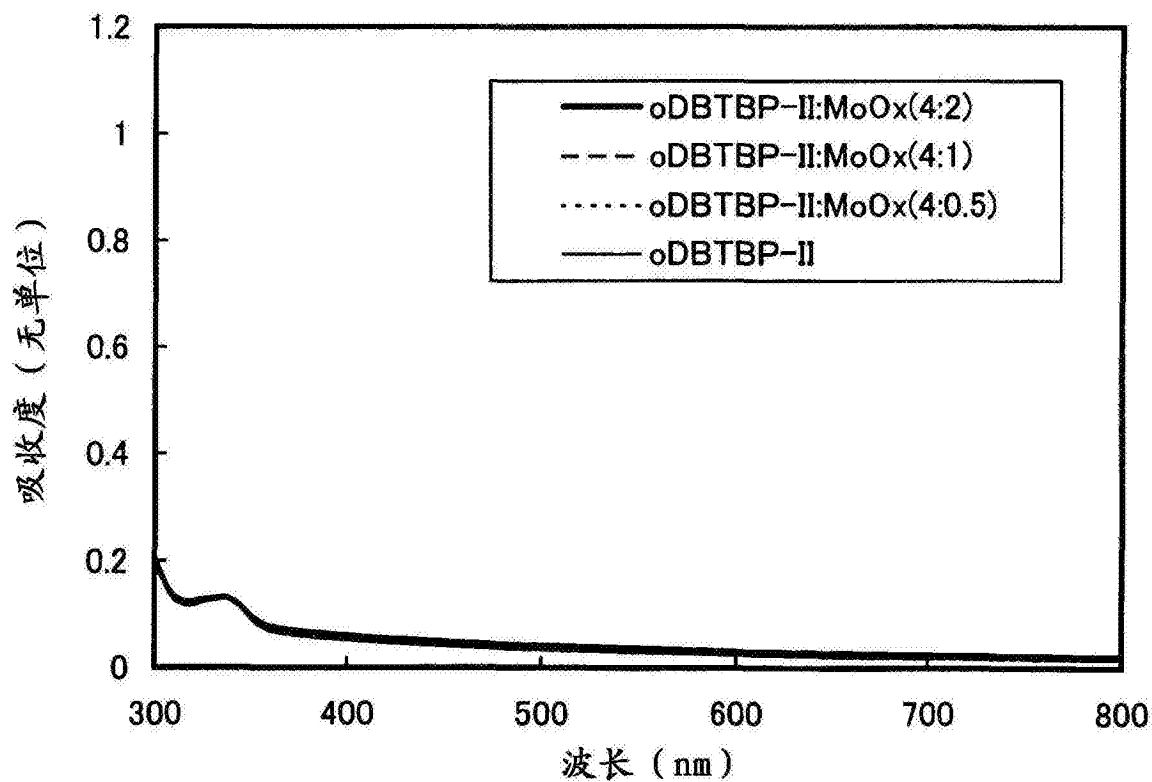


图9B

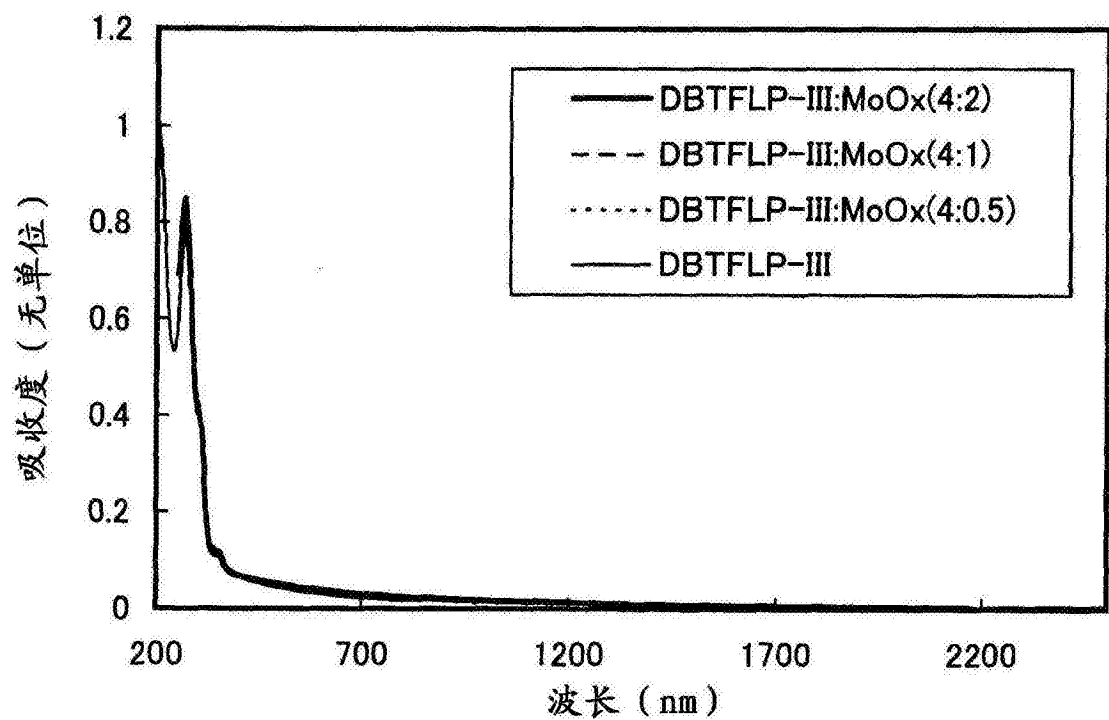


图10A

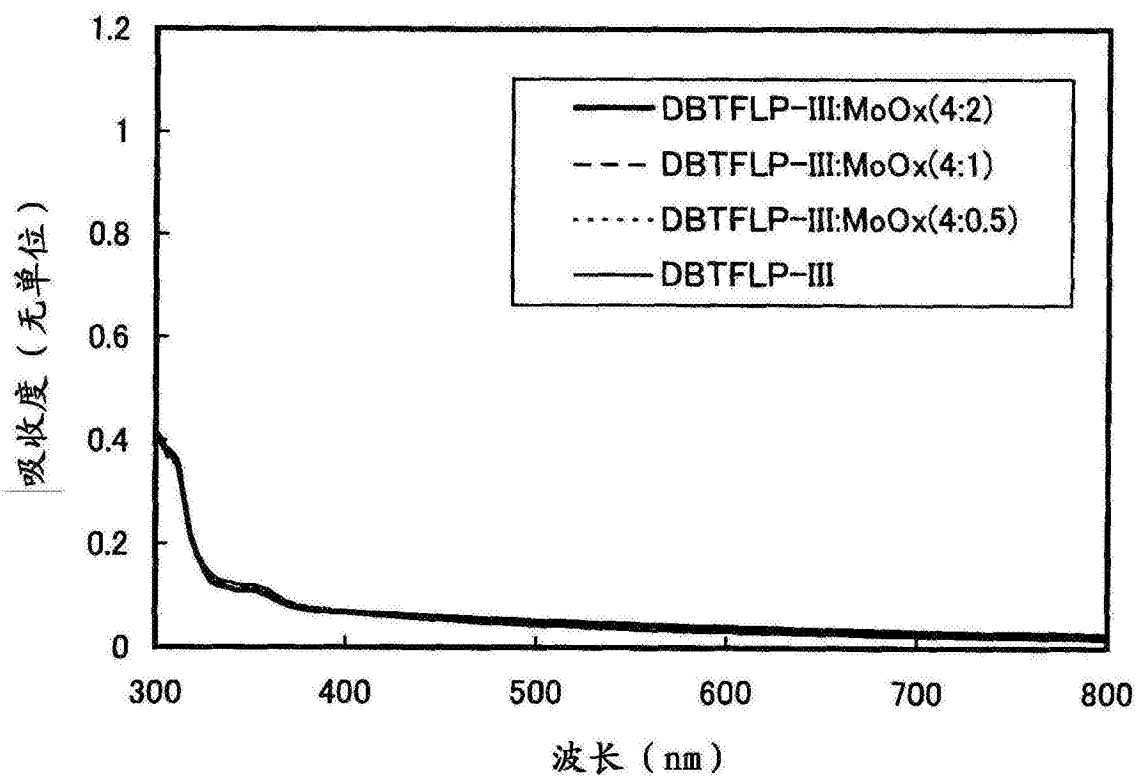


图10B

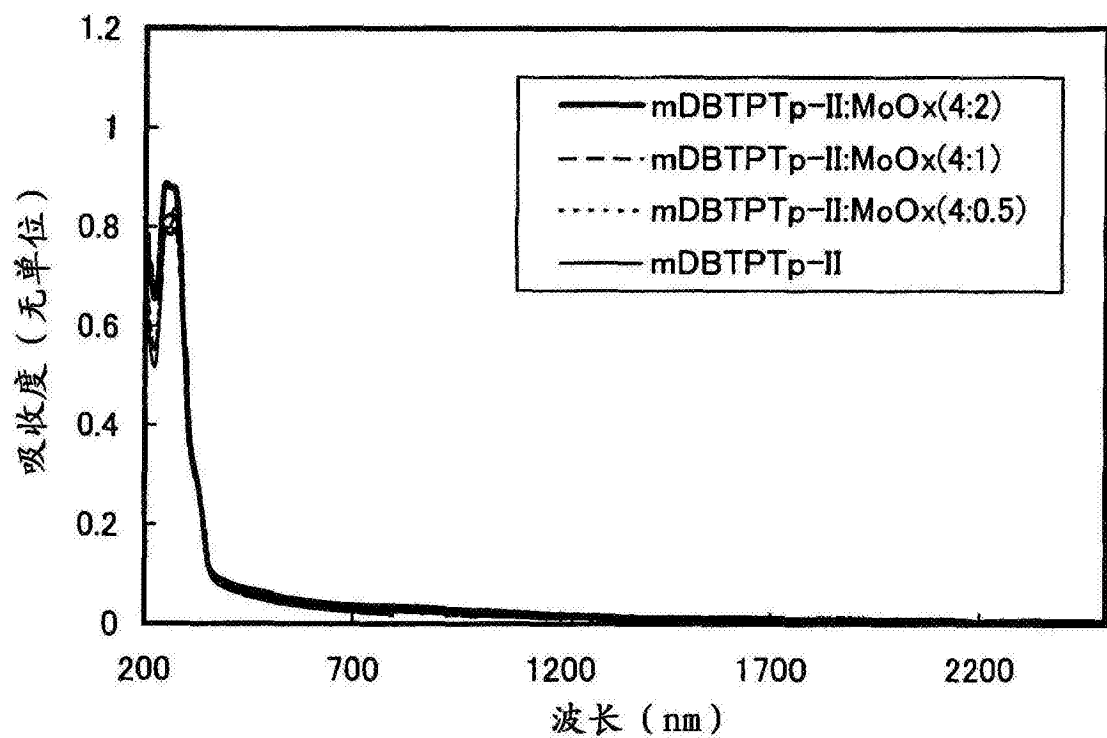


图11A

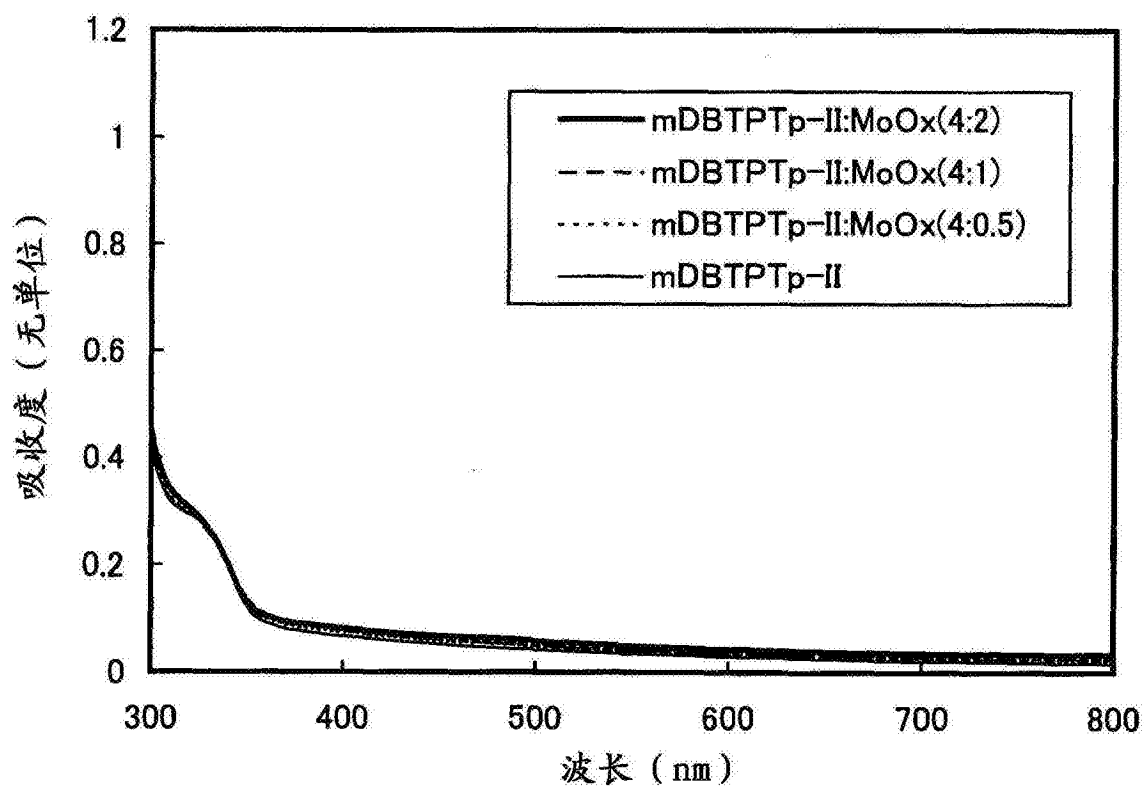


图11B

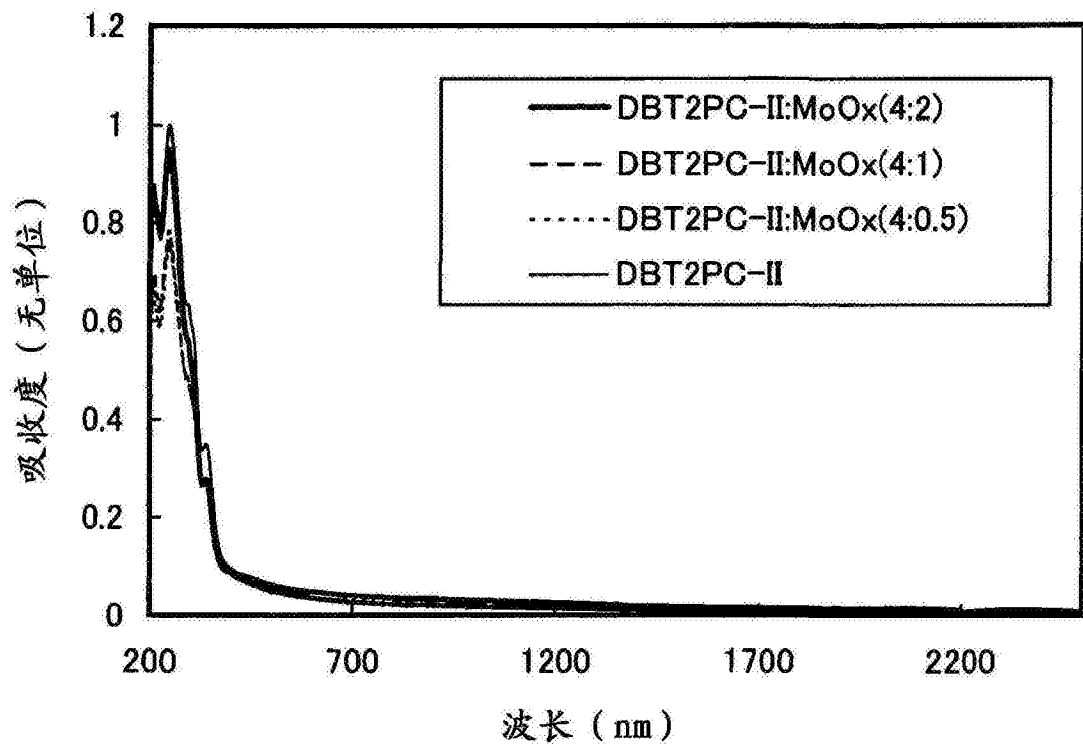


图12A

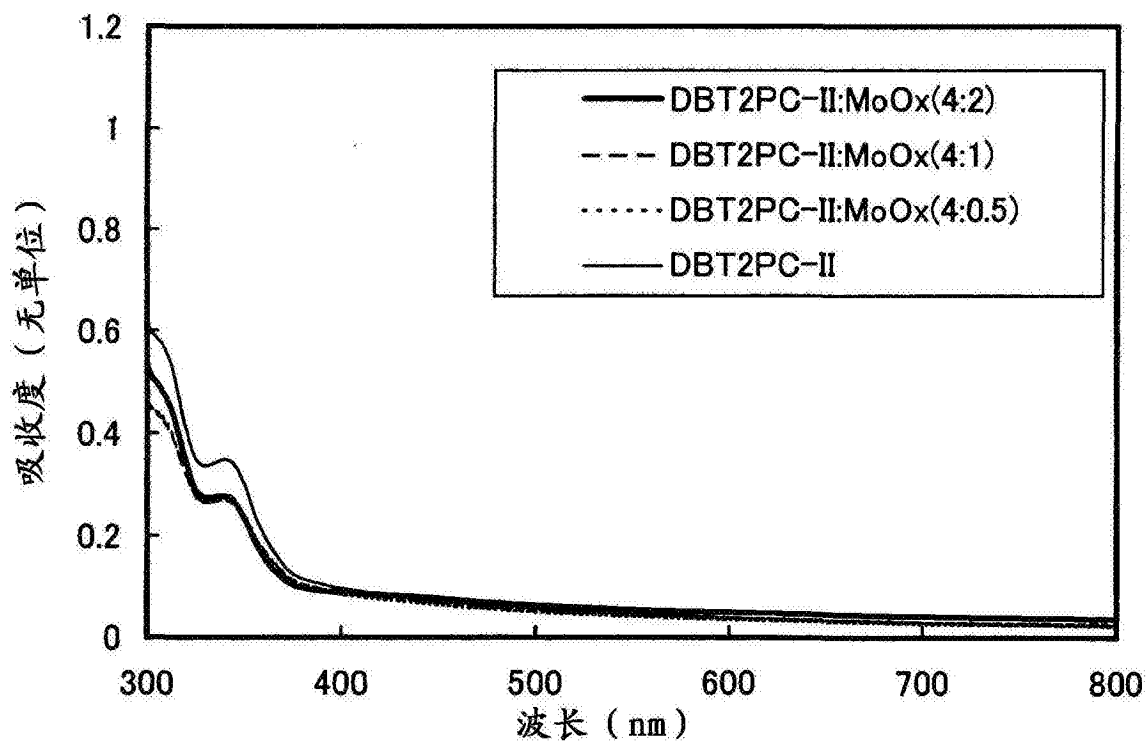


图12B

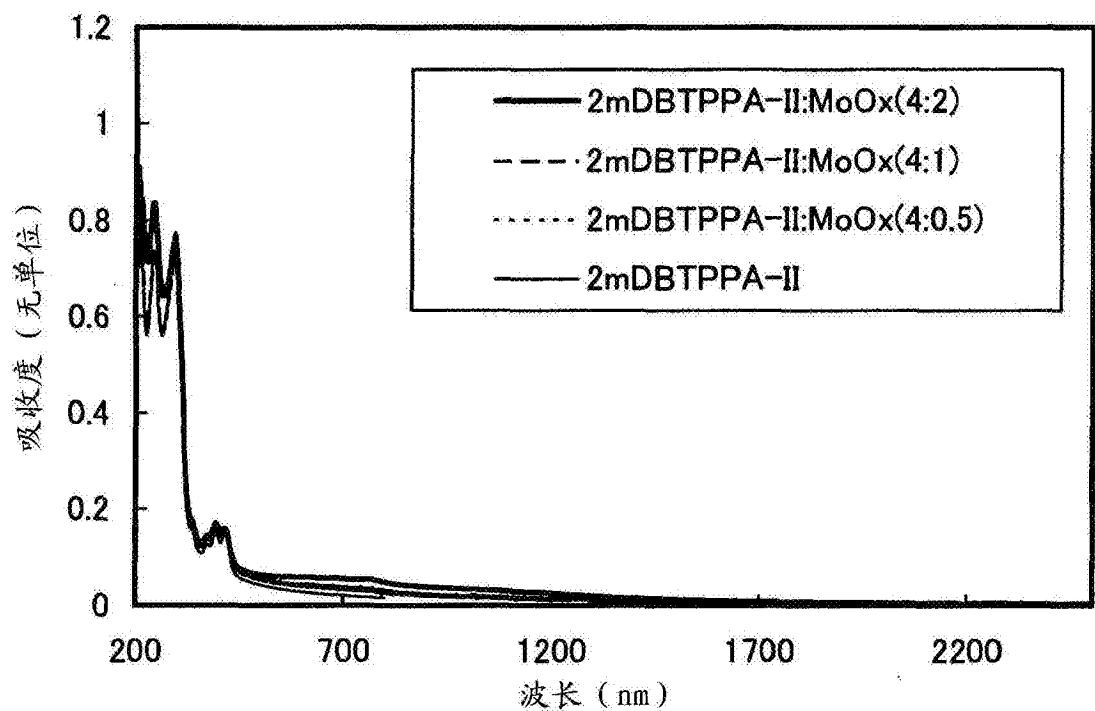


图13A

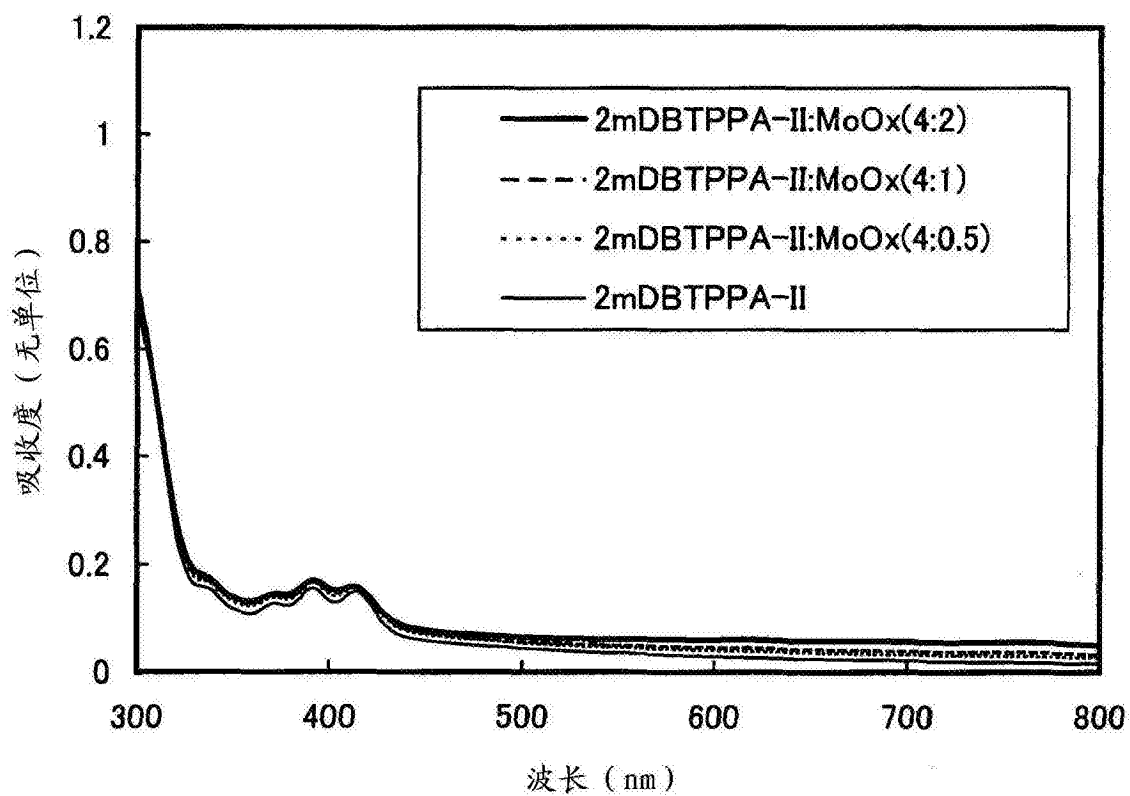


图13B

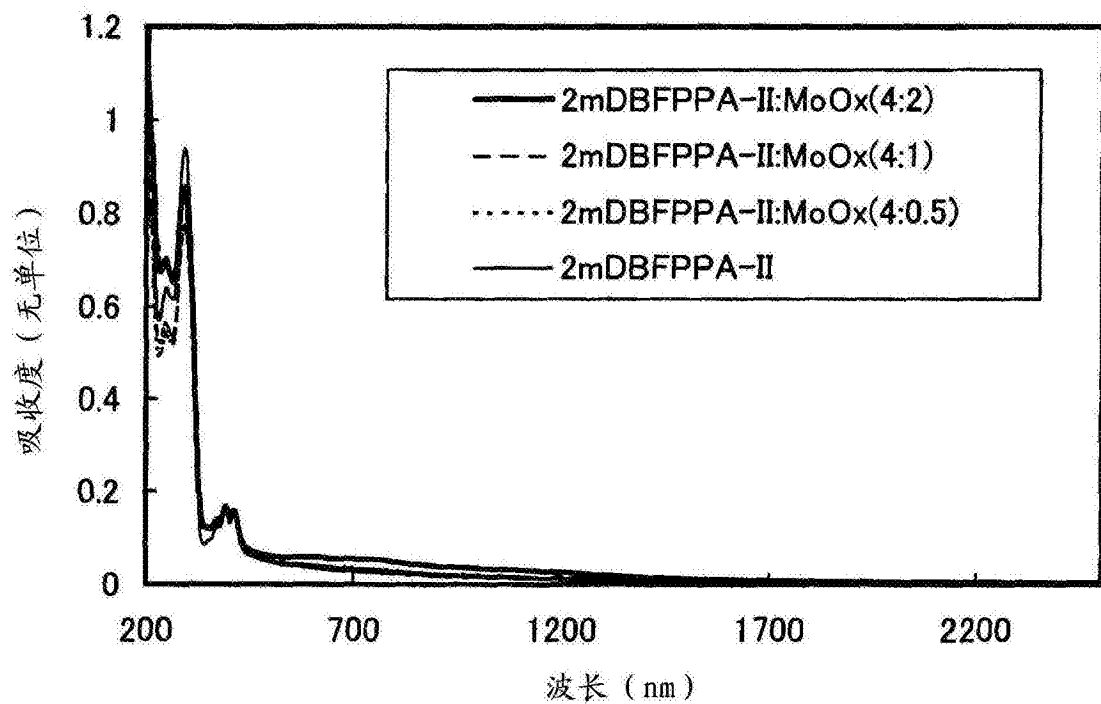


图14A

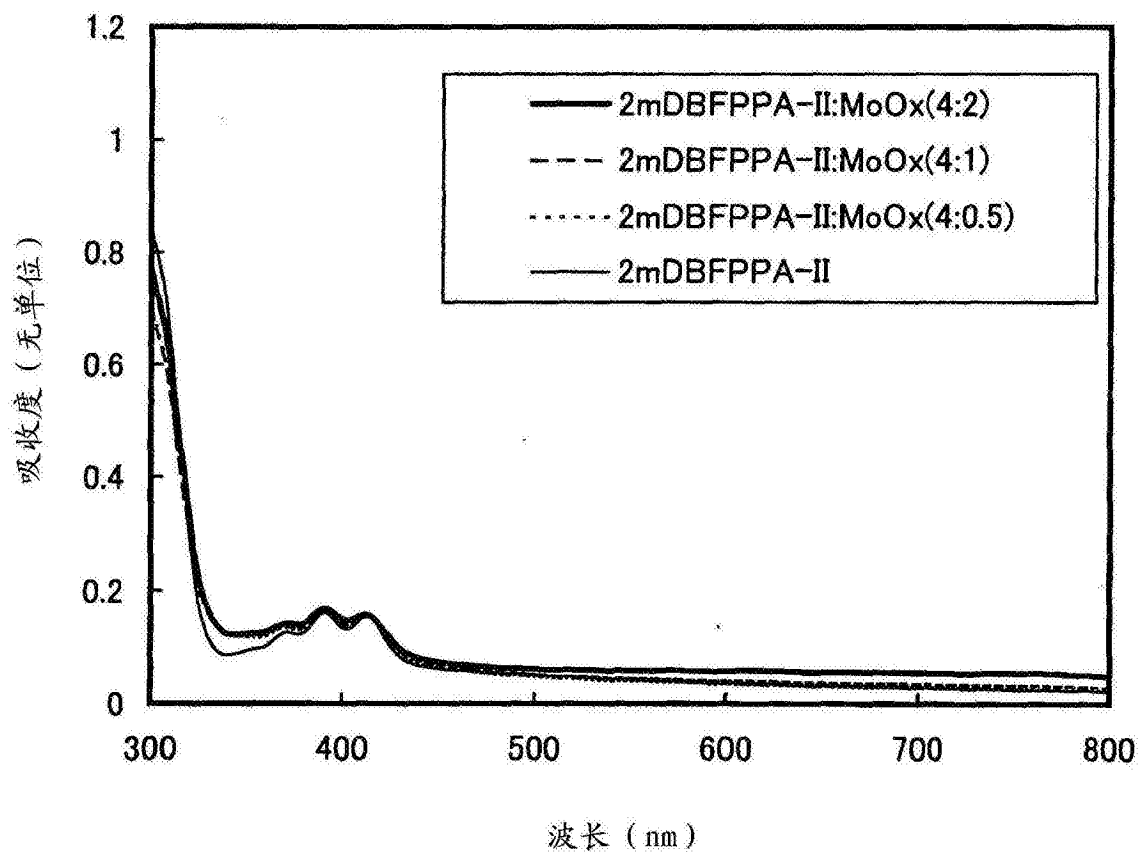


图14B

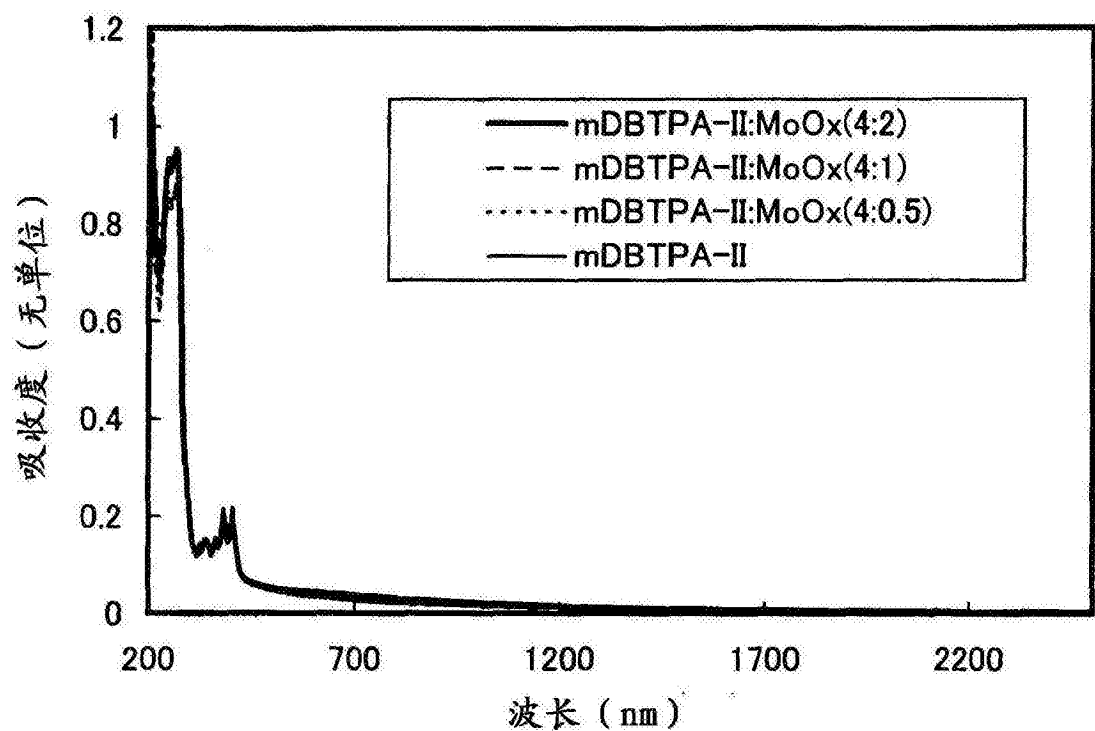


图15A

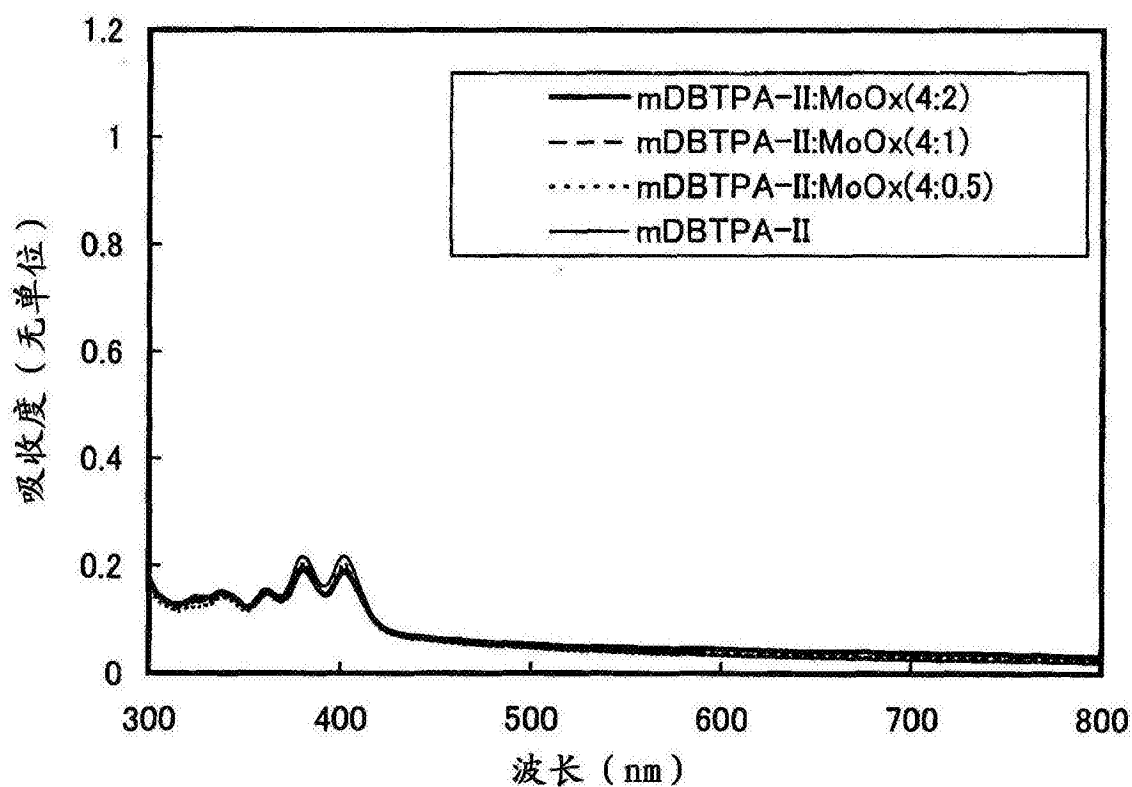


图15B

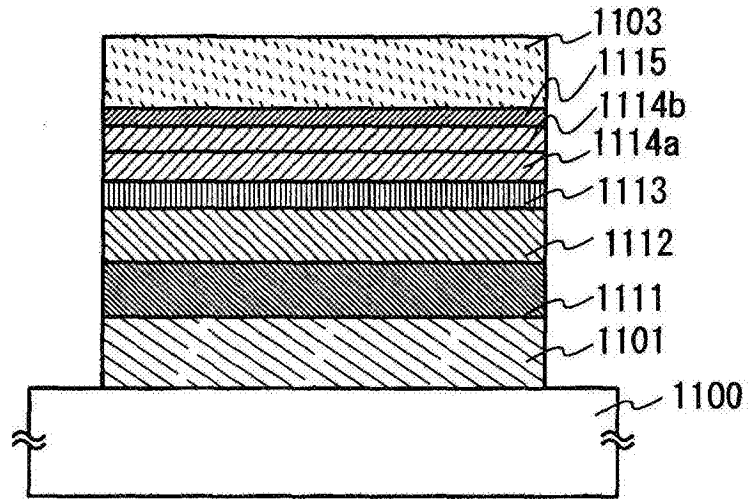


图16A

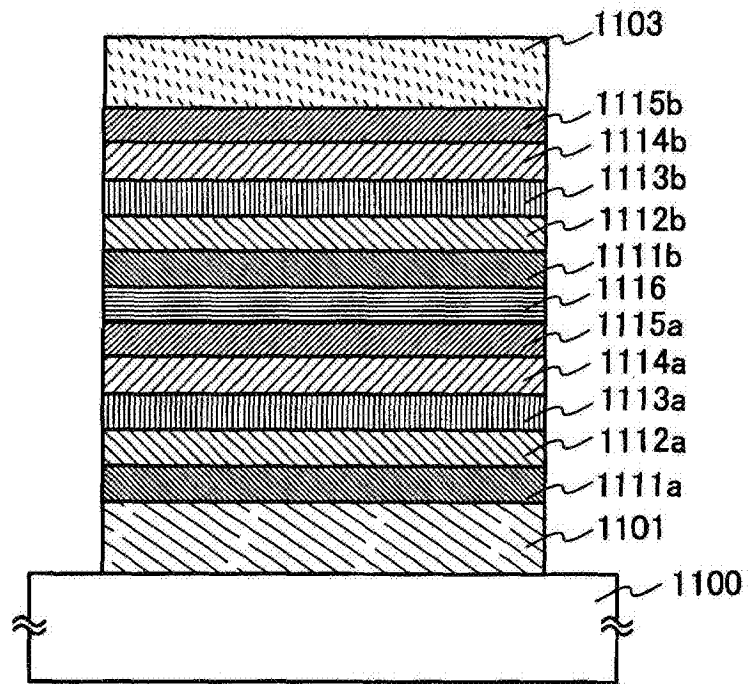


图16B

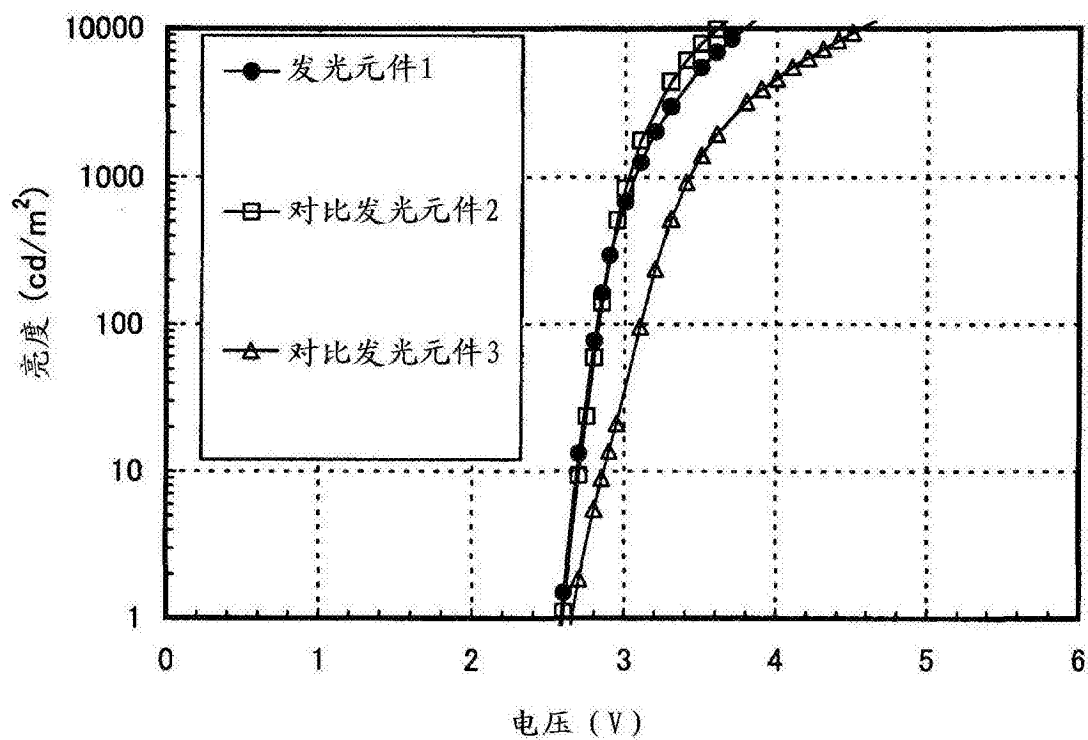


图17

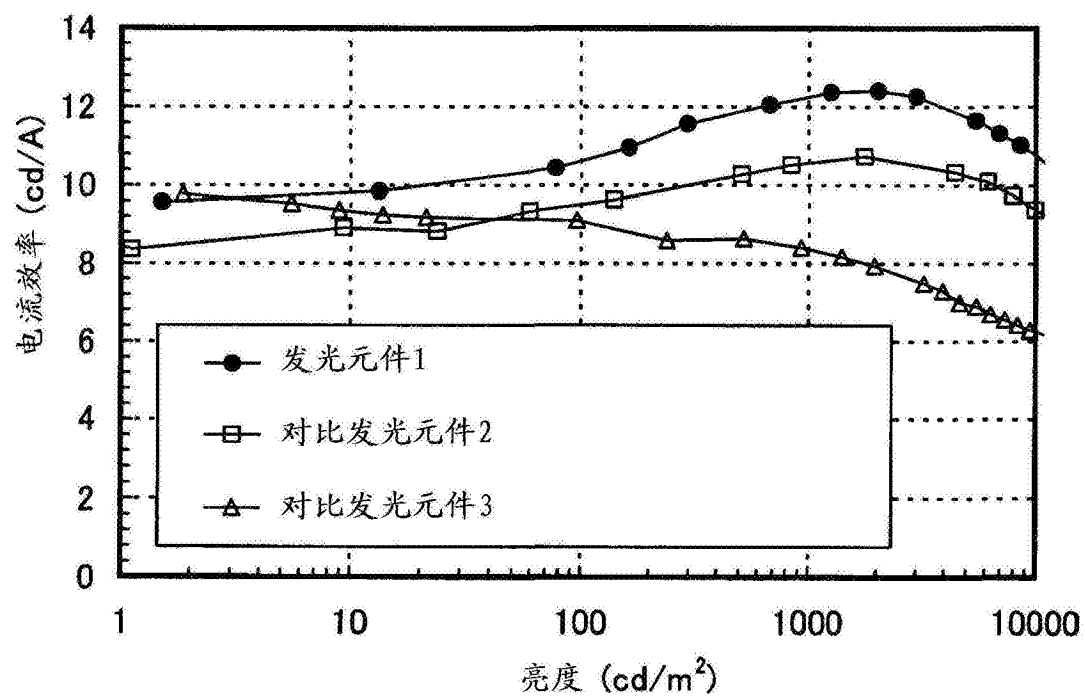


图18

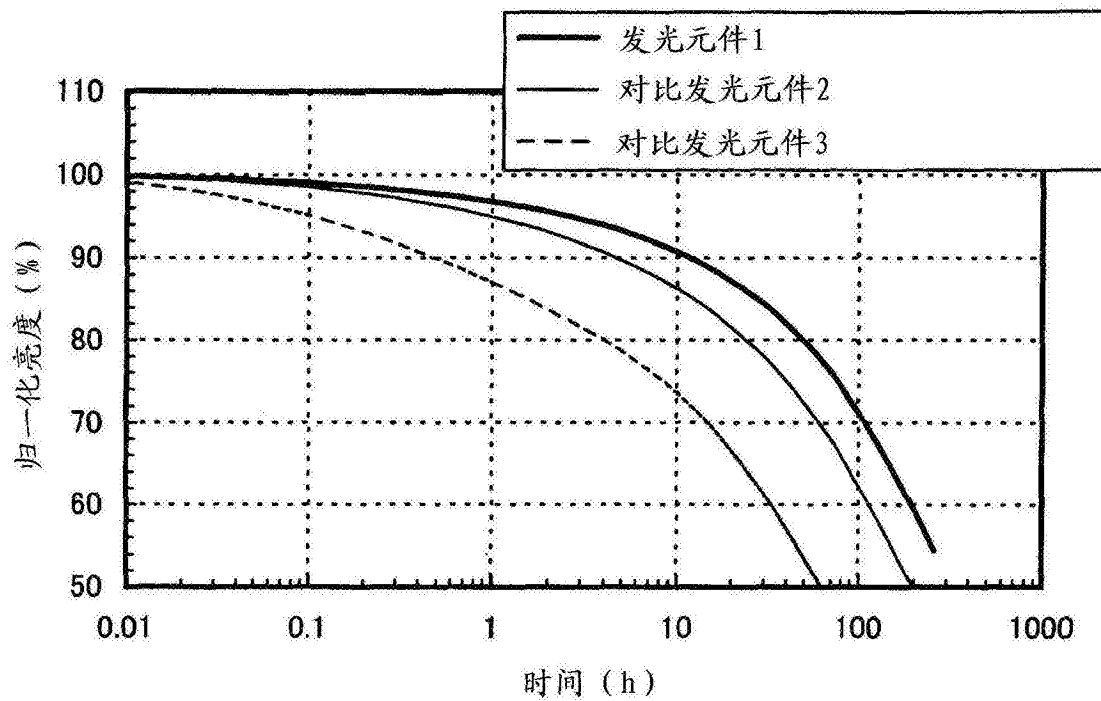


图19

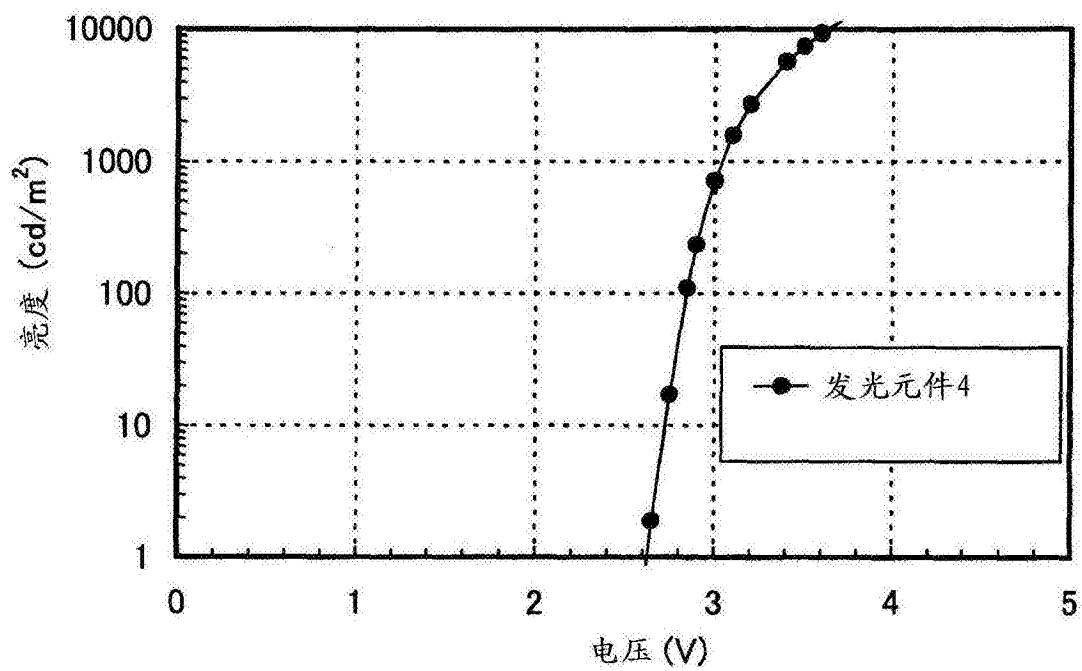


图20

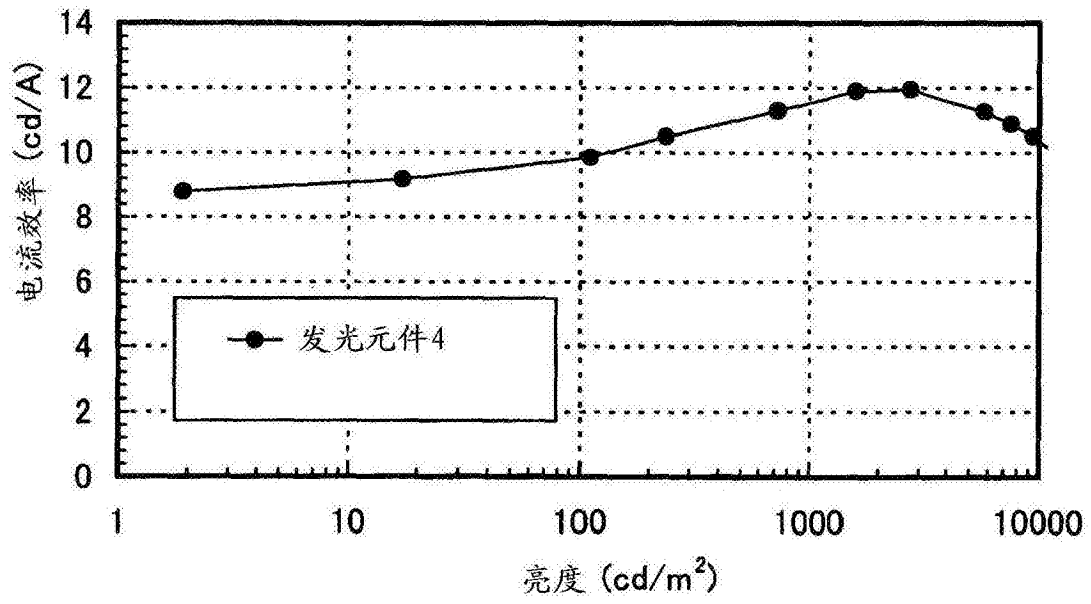


图21

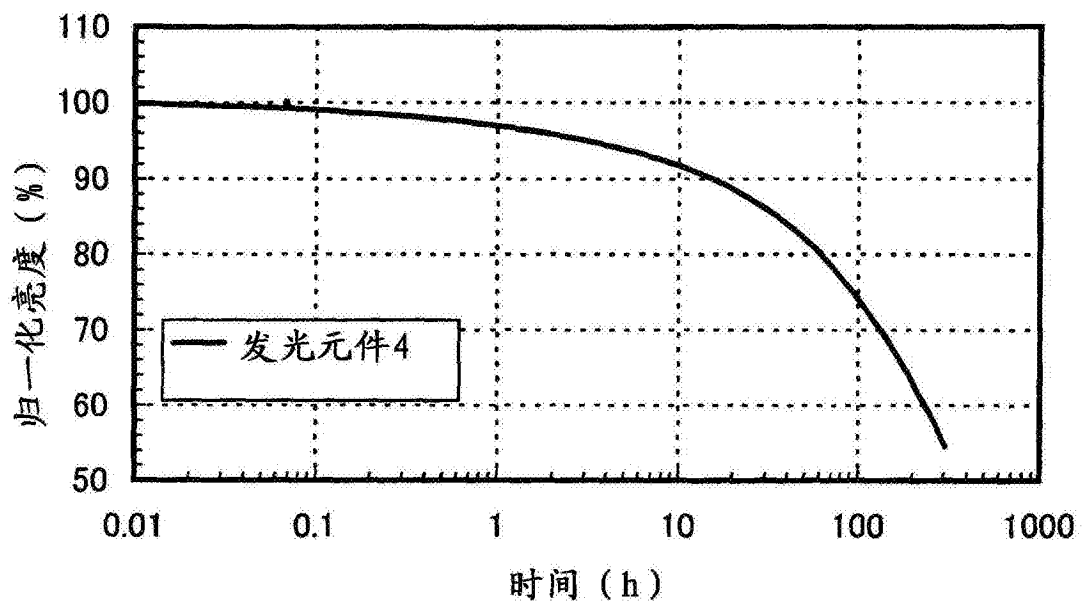


图22

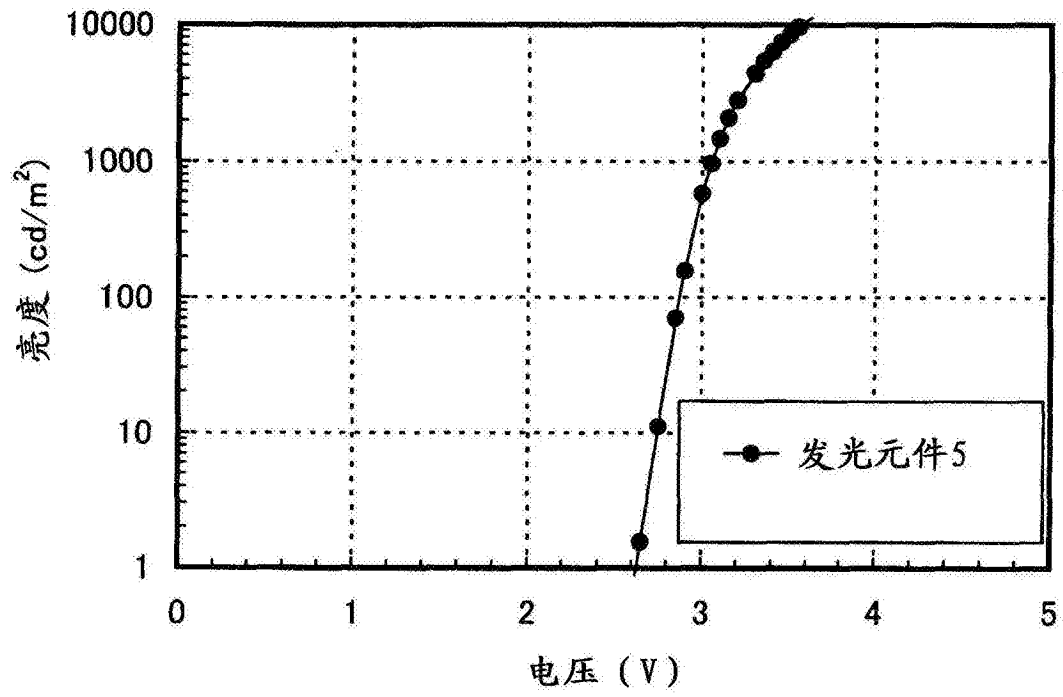


图23

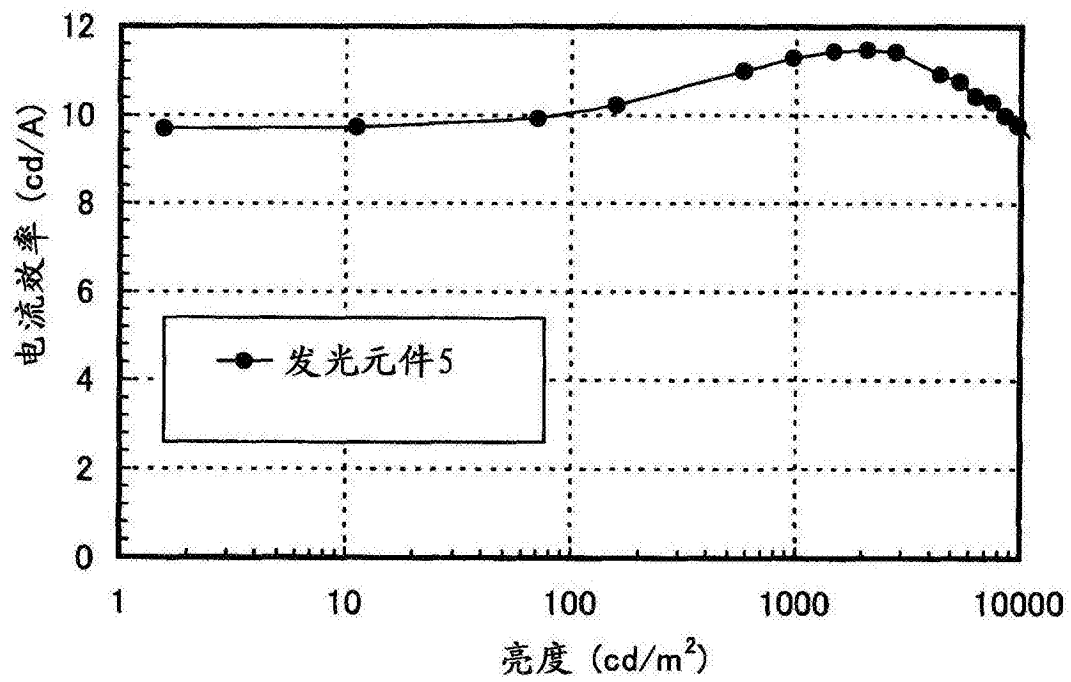


图24

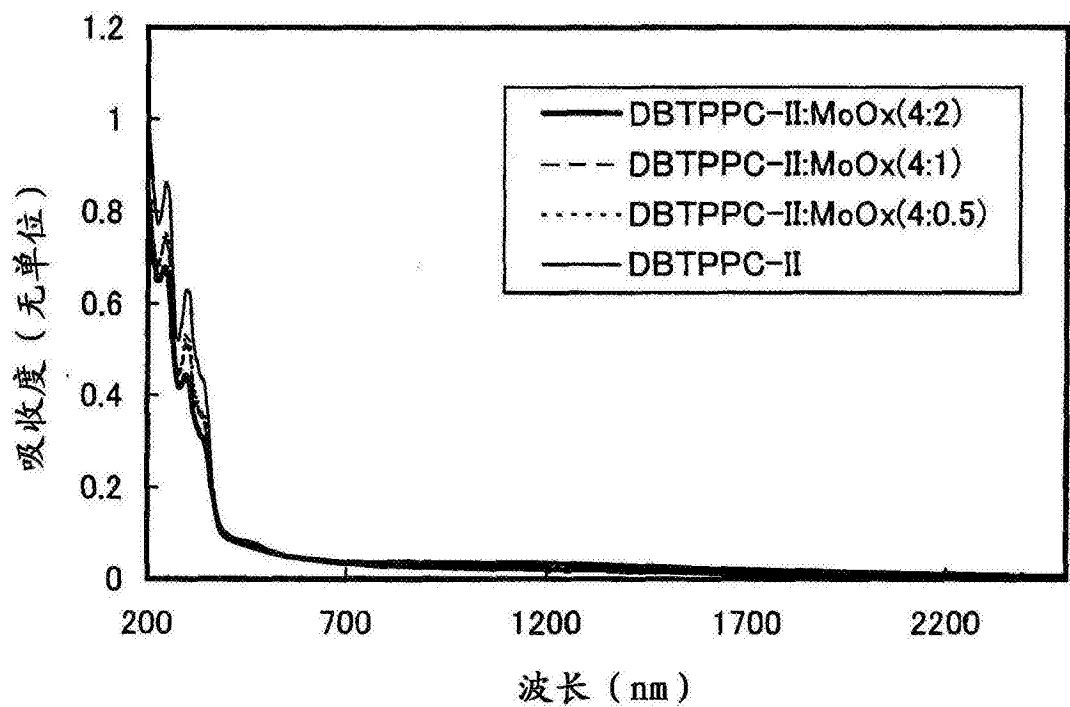


图25A

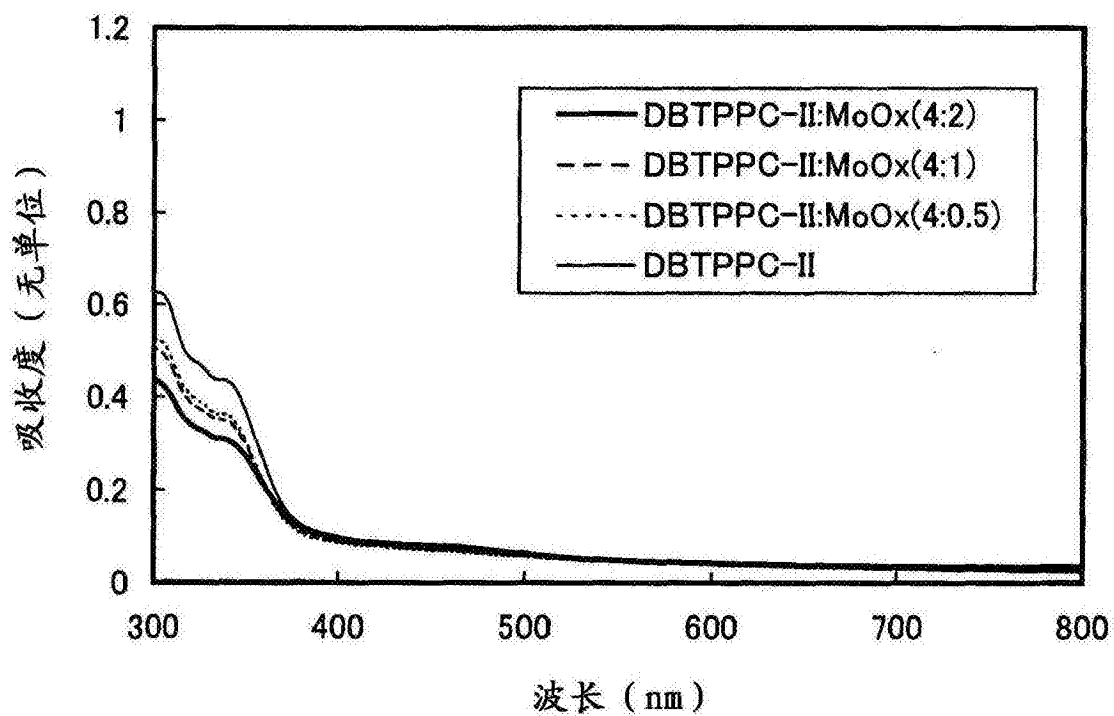


图25B

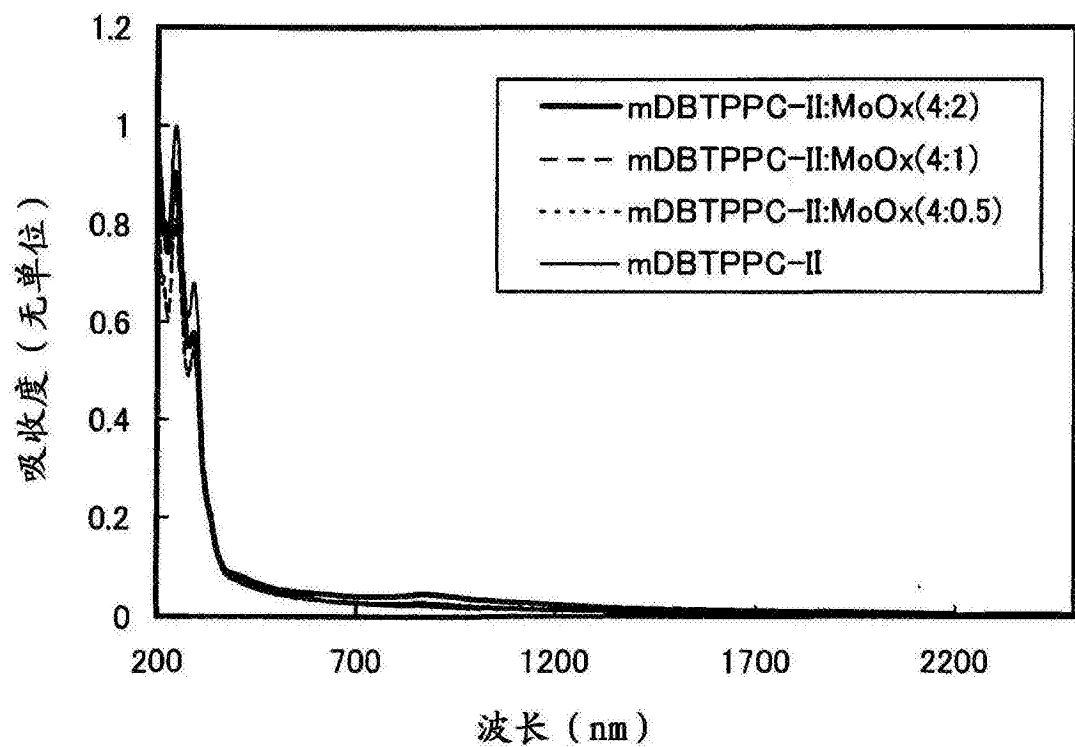


图26A

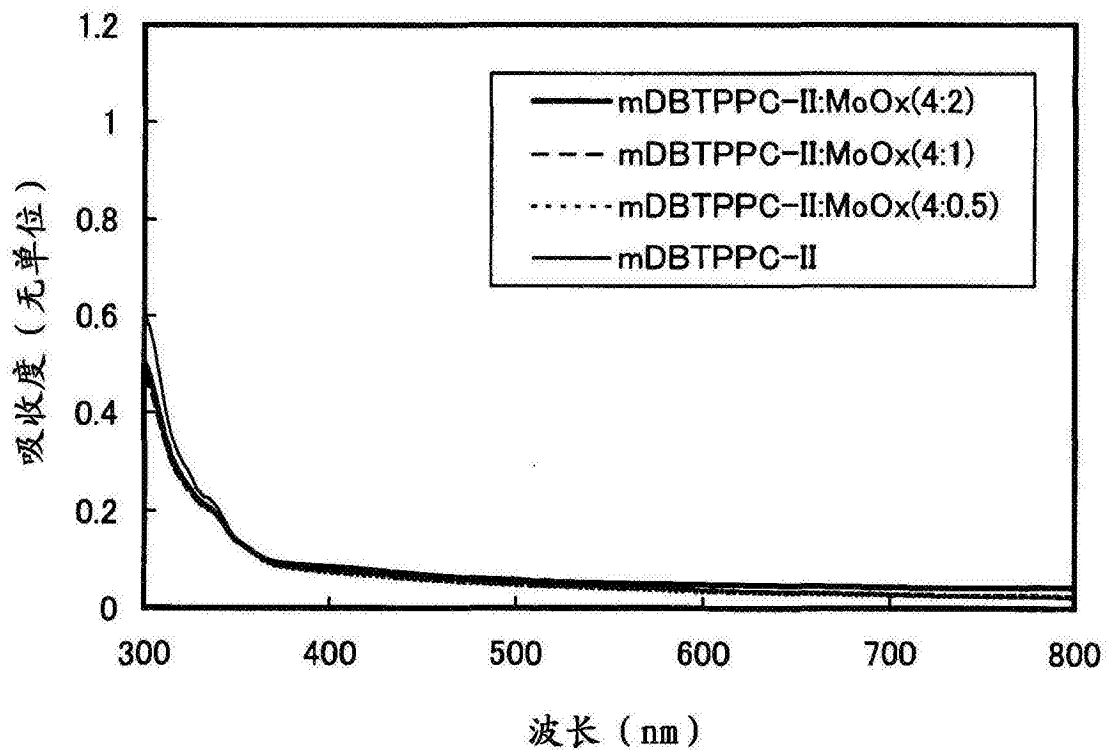


图26B

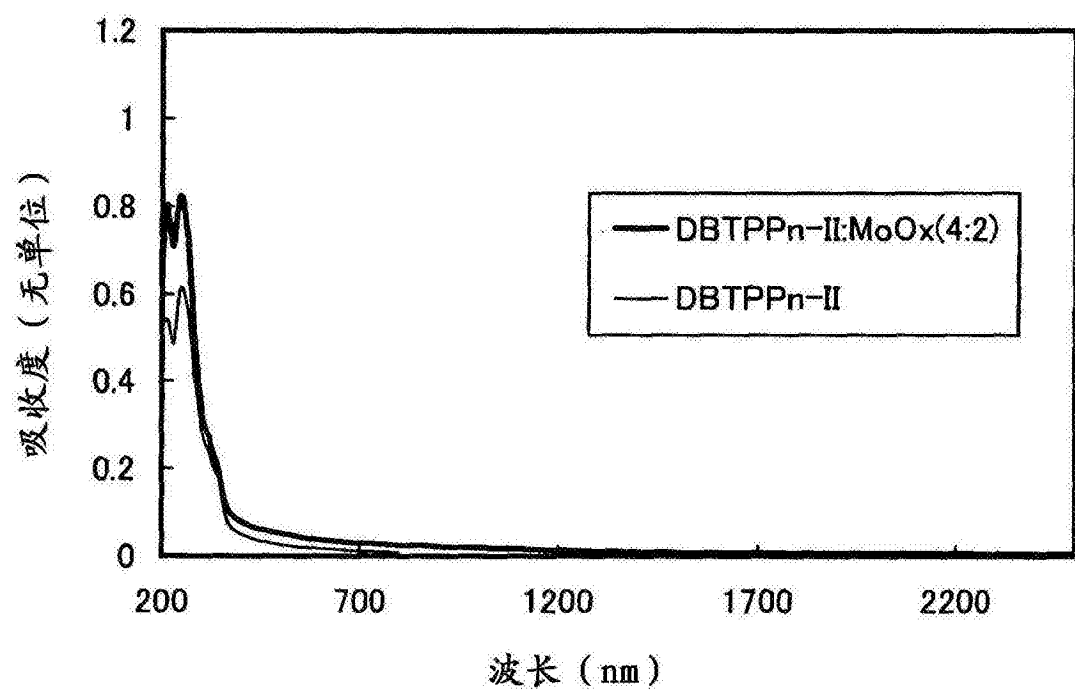


图27A

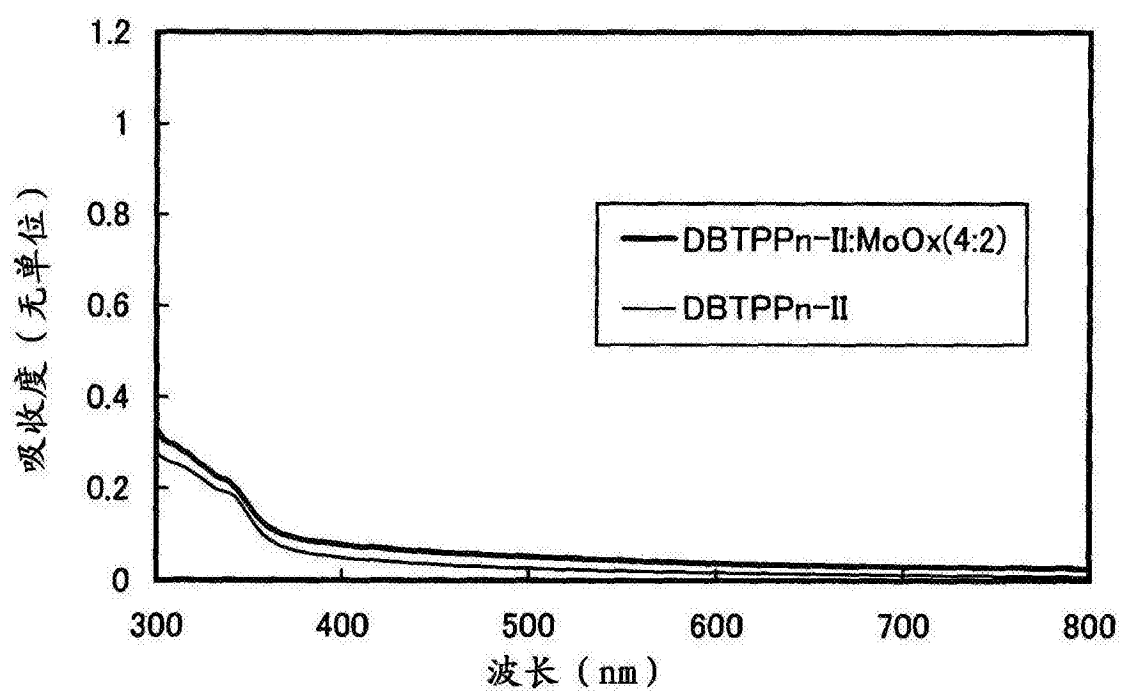


图27B

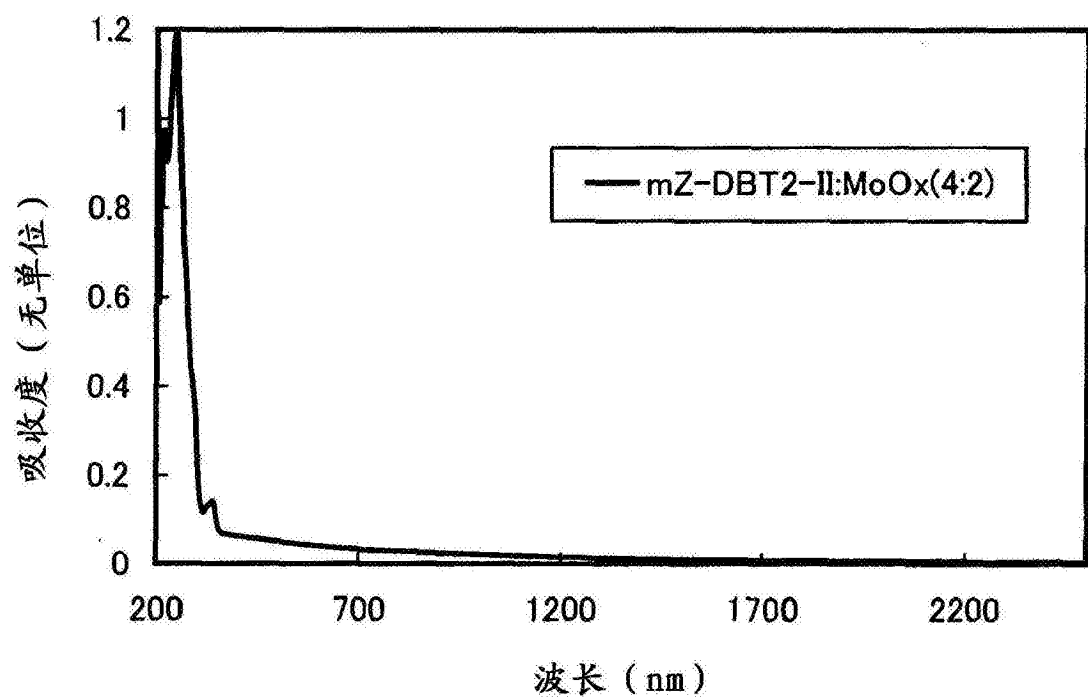


图28A

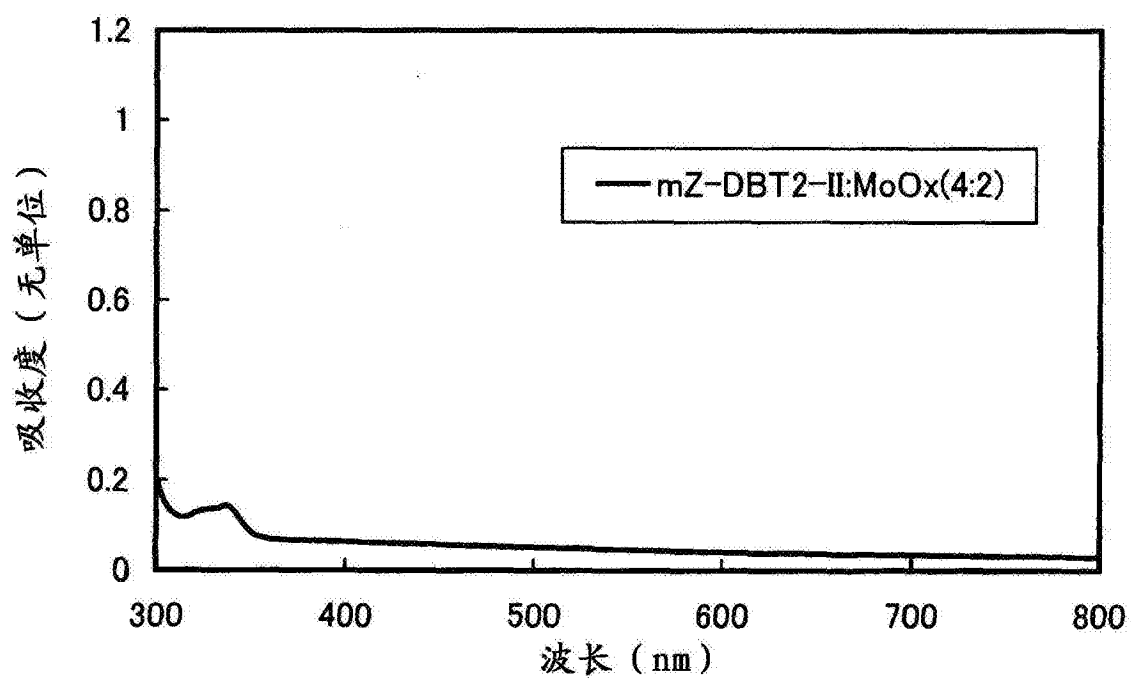


图28B

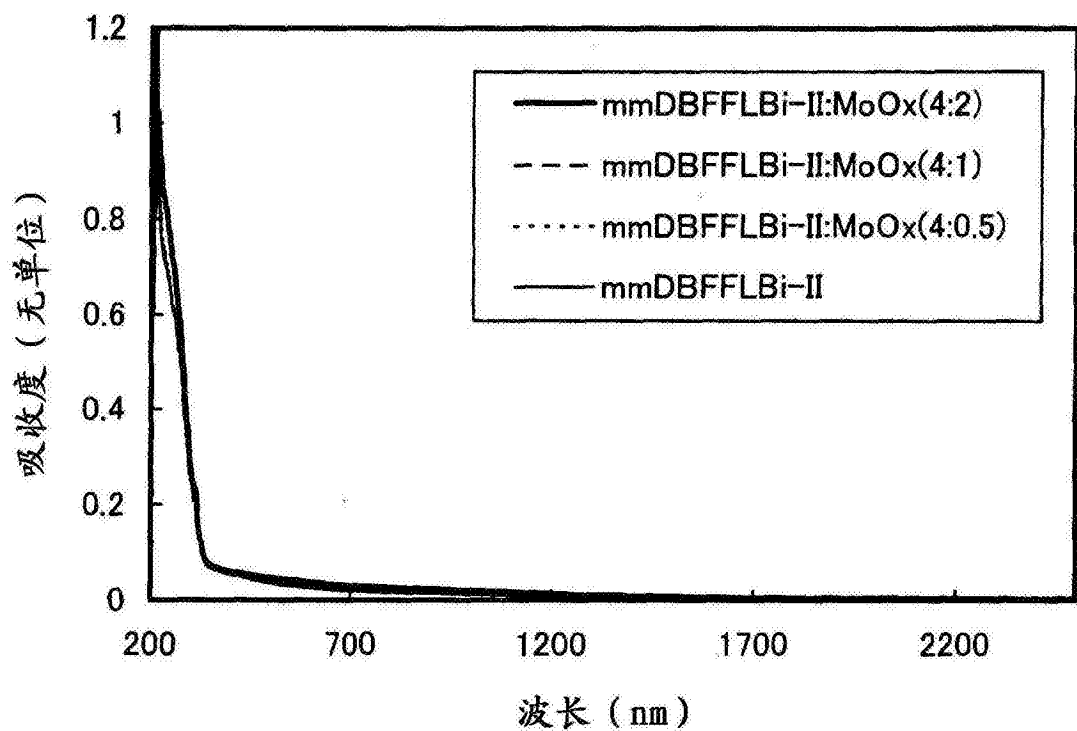


图29A

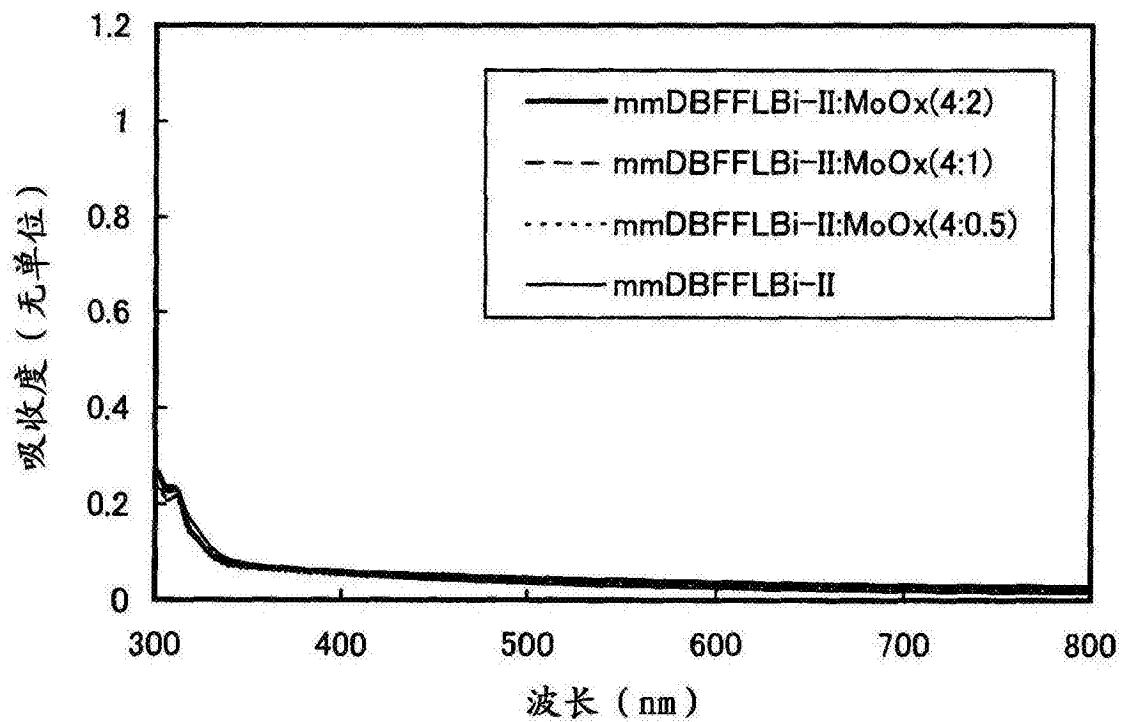


图29B

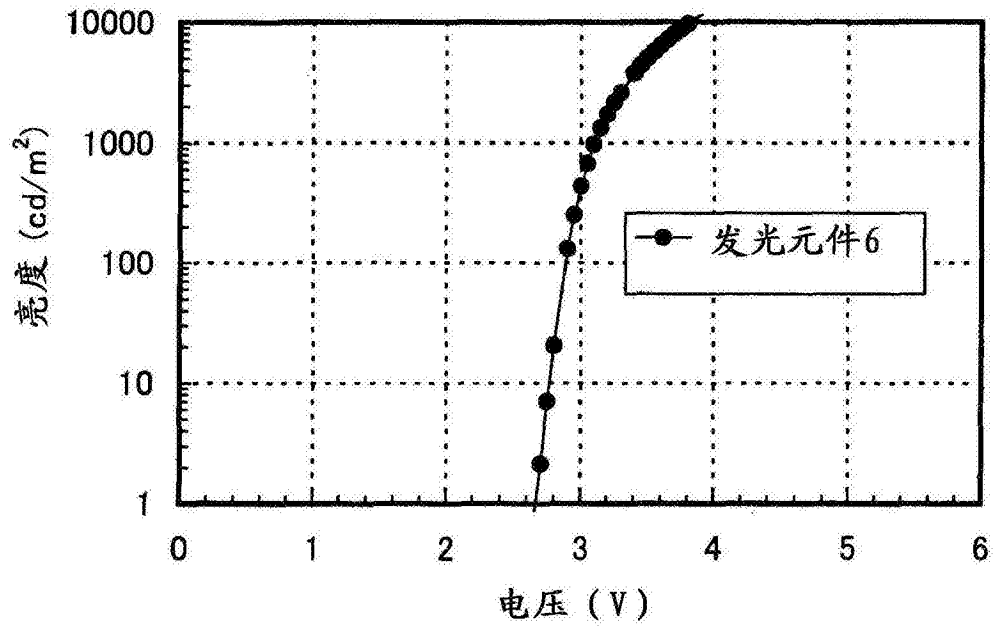


图30

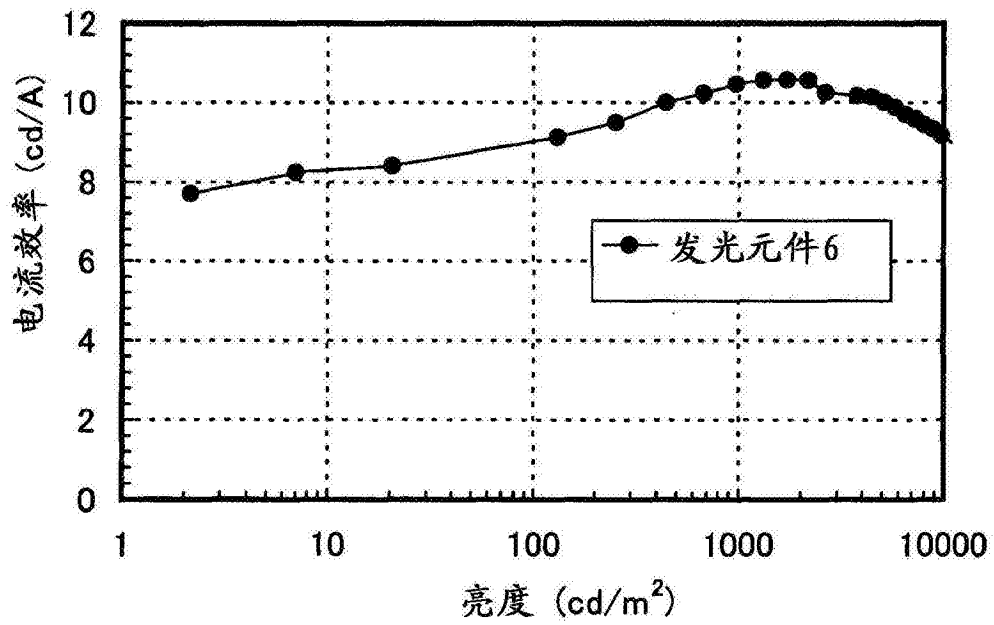


图31

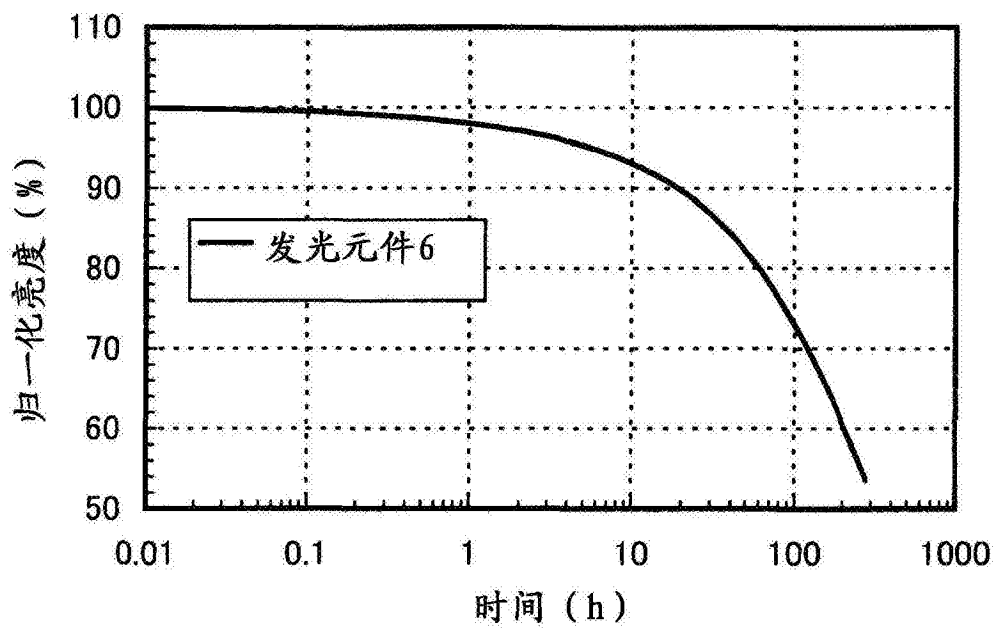


图32

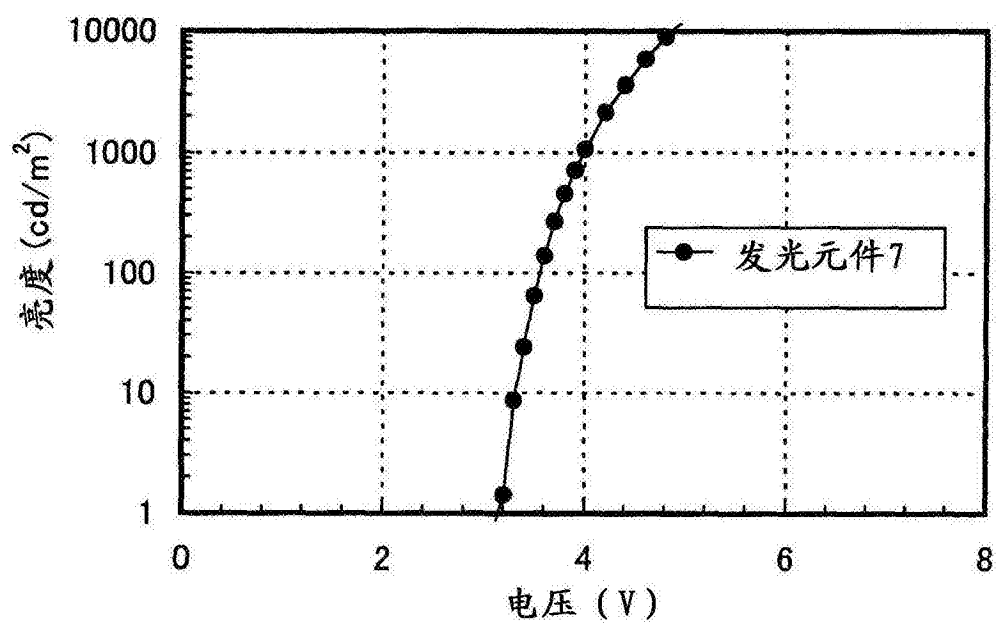


图33

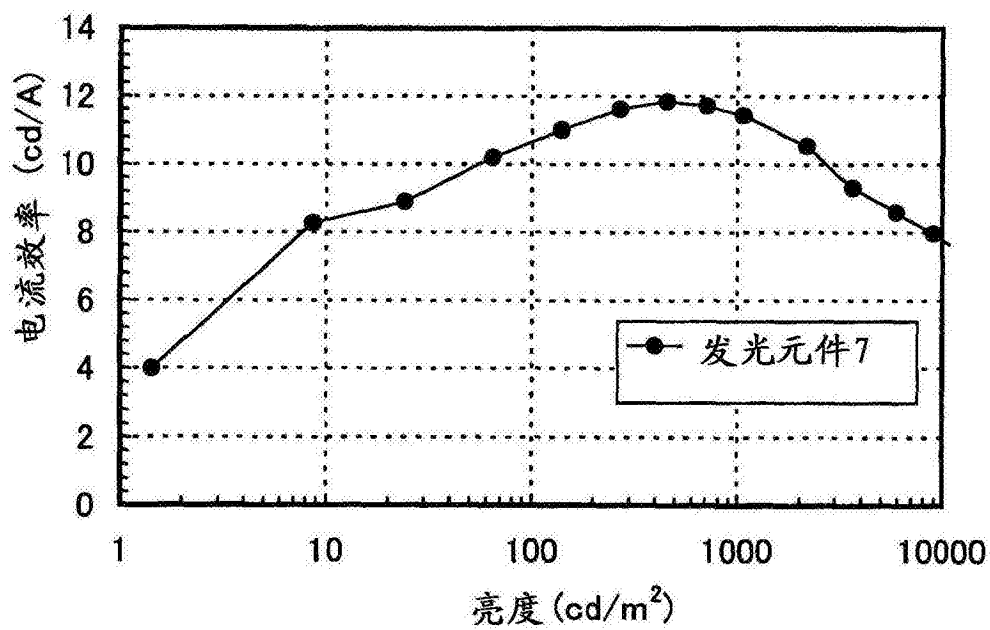


图34

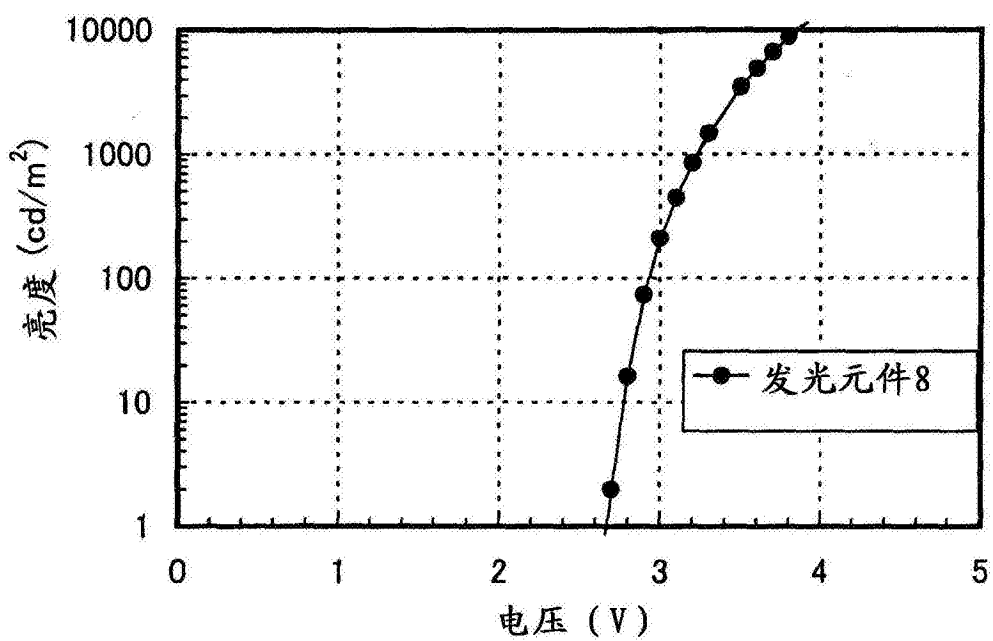


图35

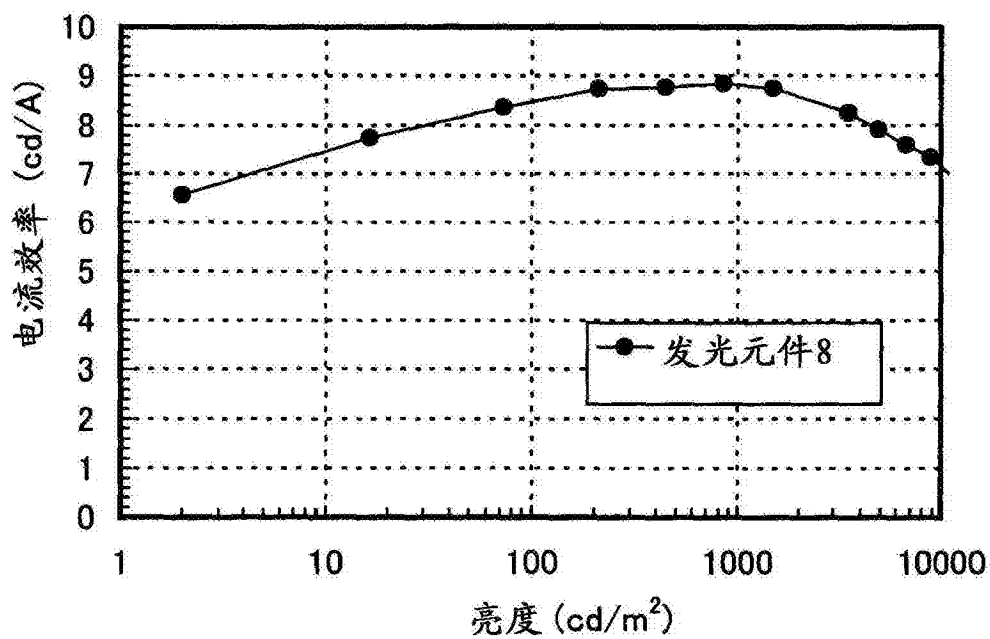


图36

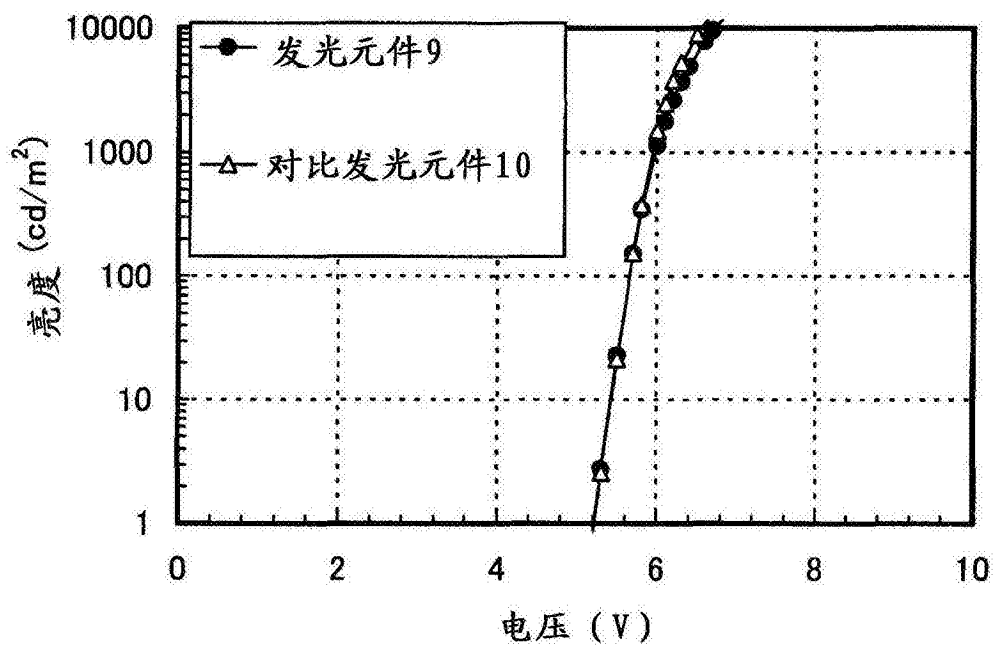


图37

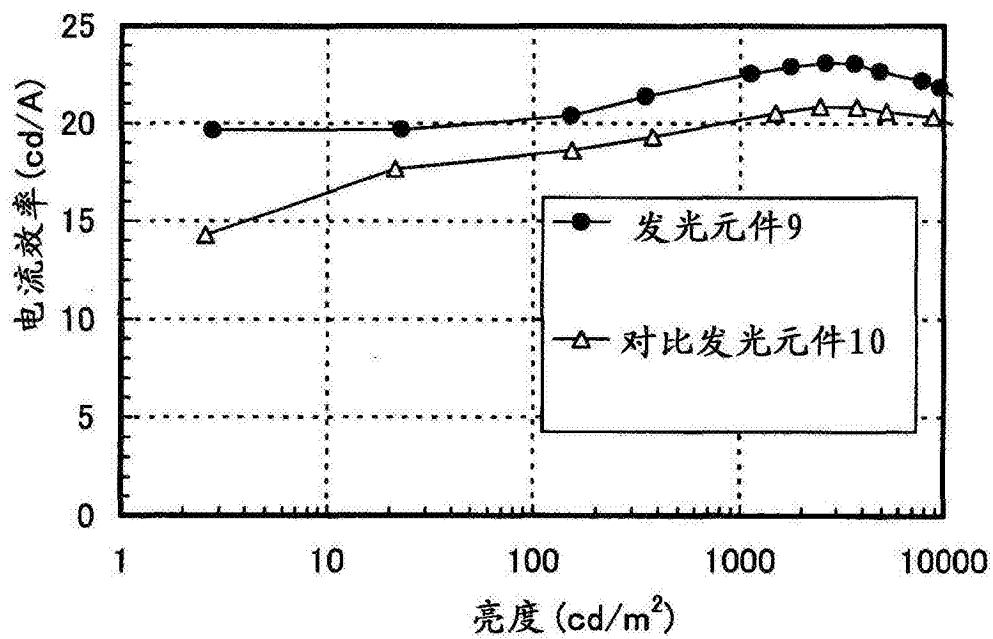


图38

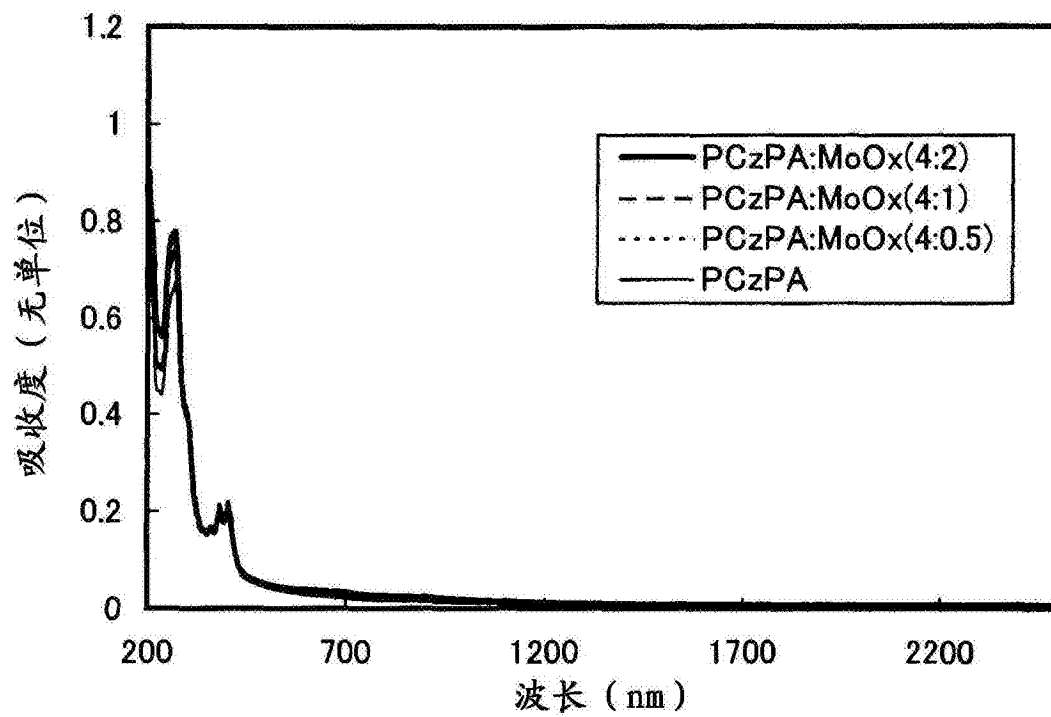


图39A

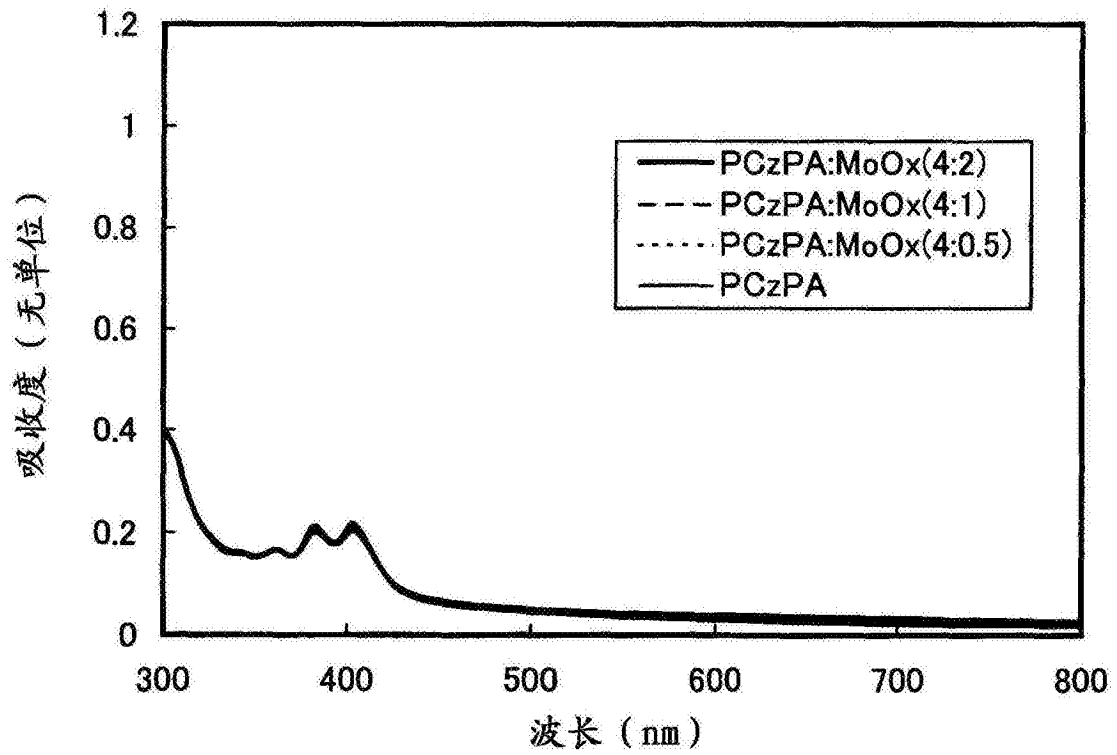


图39B

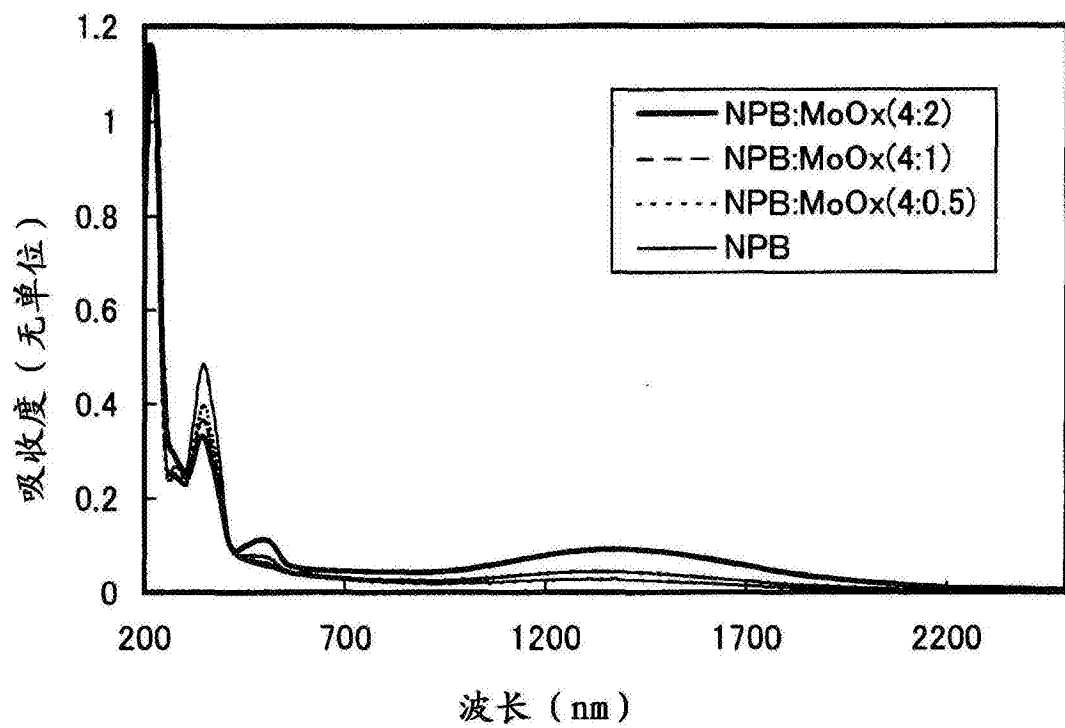


图40A

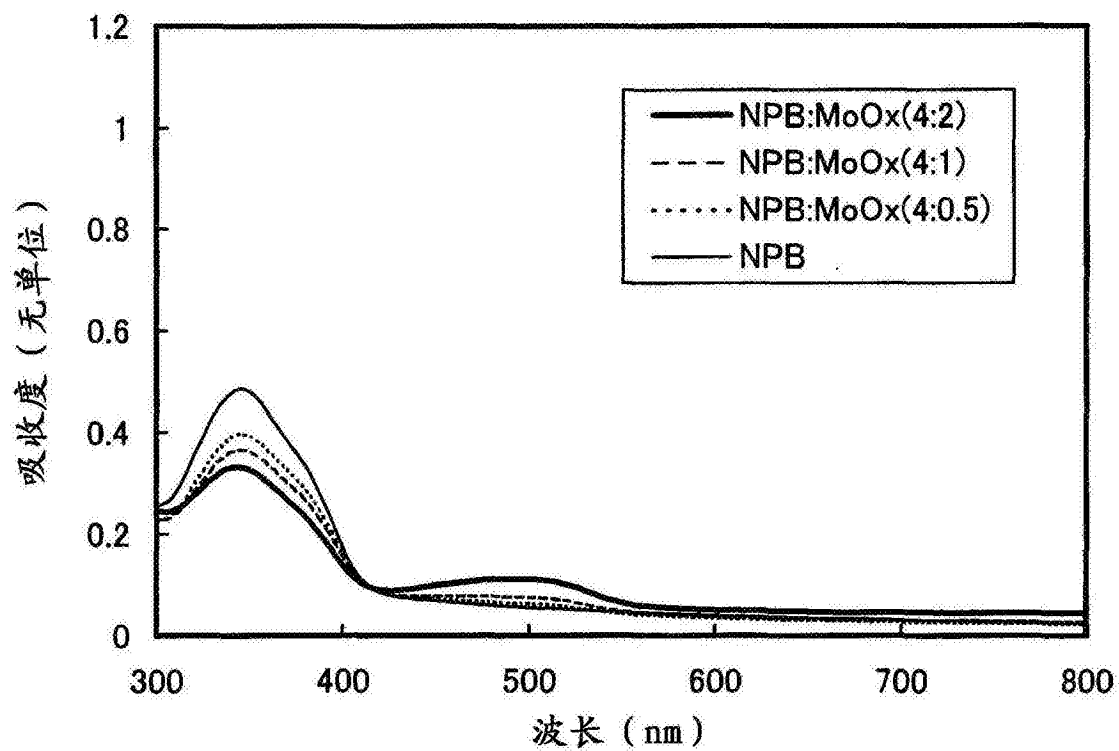


图40B

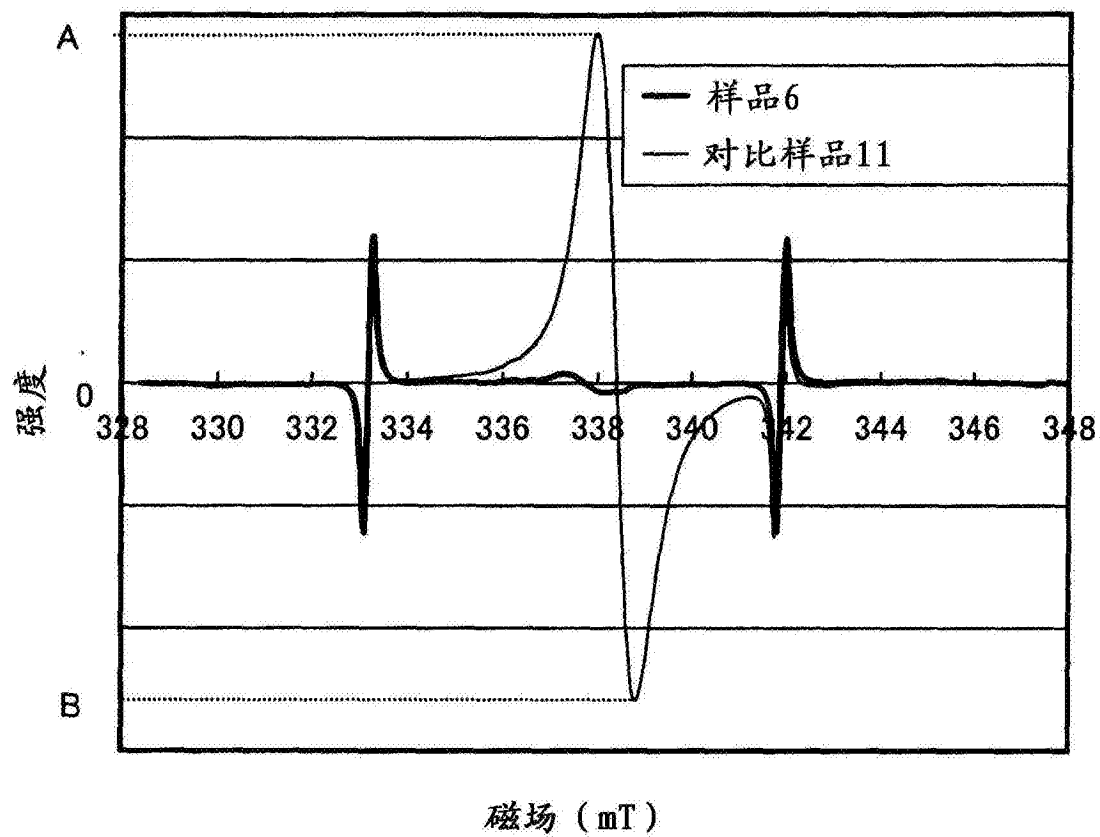


图41

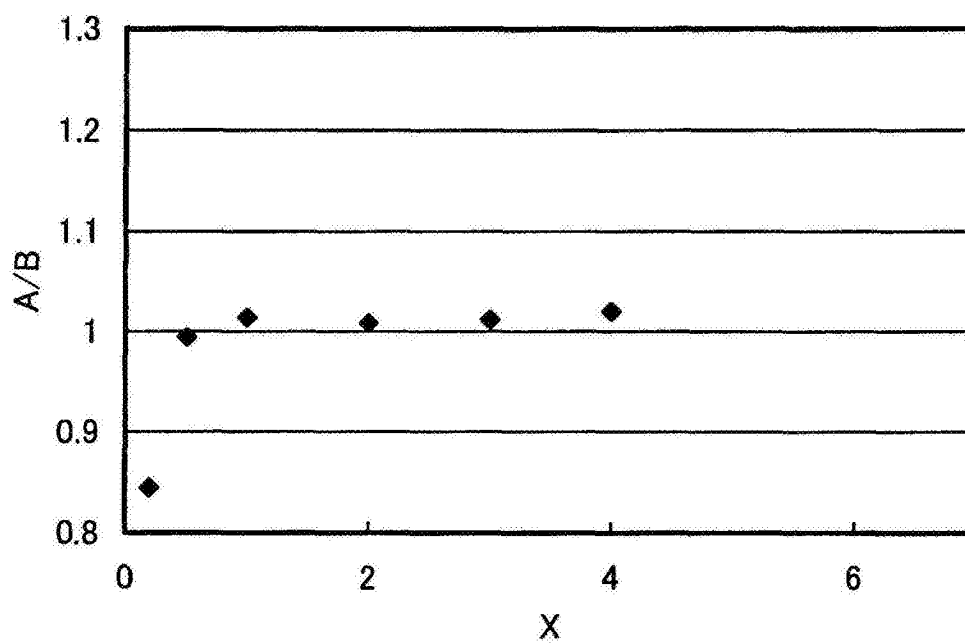


图42A

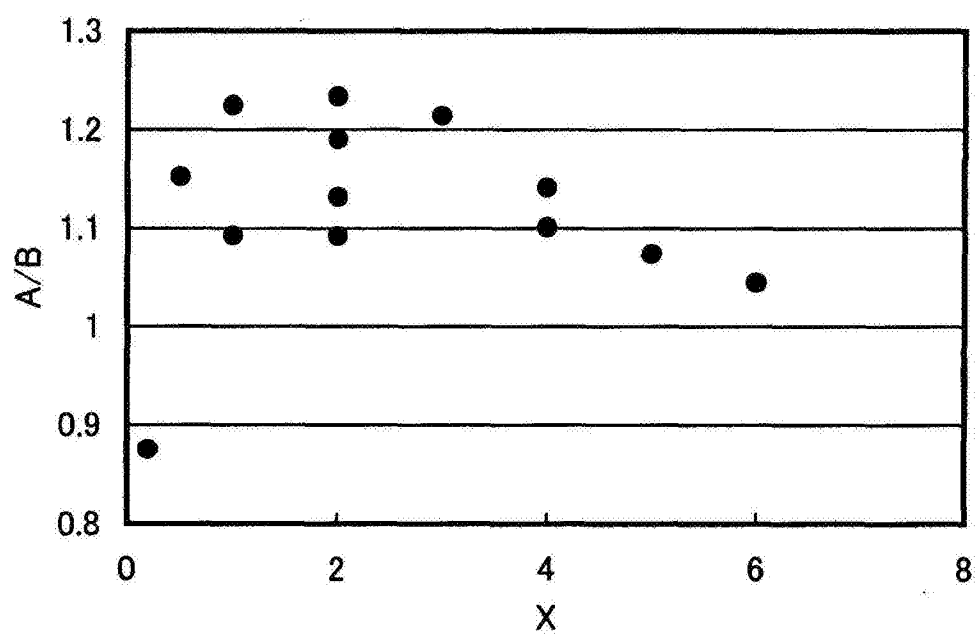


图42B