



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112513034 A

(43) 申请公布日 2021.03.16

(21) 申请号 201980050973.7

(22) 申请日 2019.07.24

(30) 优先权数据

2018-144189 2018.07.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.01.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/056303 2019.07.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/026077 JA 2020.02.06

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 川上祥子 岛崎里奈 奥山拓梦

铃木恒德 濑尾哲史

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 张桂霞 杨戩

(51) Int.Cl.

G07D 405/12 (2006.01)

G09K 11/06 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

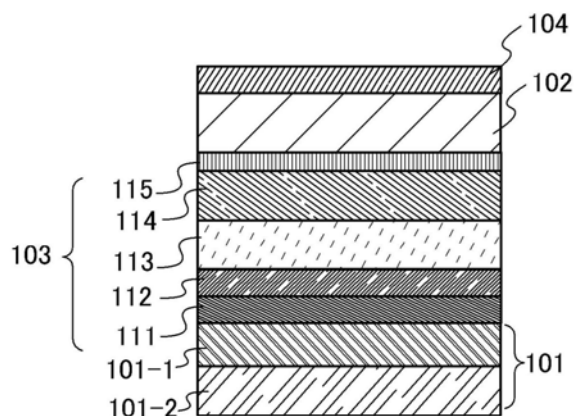
权利要求书3页 说明书100页 附图38页

(54) 发明名称

有机化合物、发光元件、发光装置、电子设备
及照明装置

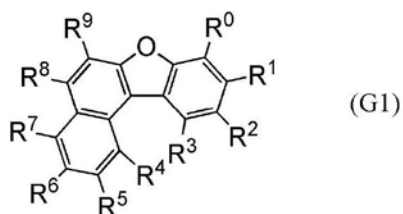
(57) 摘要

提供一种新颖的有机化合物。提供一种具有空穴传输性的新颖的有机化合物。提供一种新颖的空穴传输材料。提供一种新颖的发光元件。提供一种寿命良好的发光元件。提供一种发光效率良好的发光元件。提供一种具有取代或未取代的苯并蔡并呋喃骨架、取代或未取代的咪唑骨架、取代或未取代的胺骨架的有机化合物。或者,提供一种使用该空穴传输材料的发光元件。



1. 一种由下述通式 (G1) 表示的有机化合物：

[化学式1]

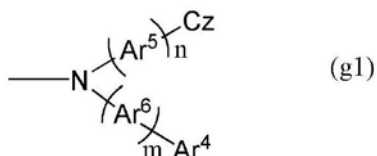


在通式 (G1) 中：

R^0 至 R^9 中的一个是由下述通式 (g1) 表示的基；

其余的分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基中的任一个；以及

[化学式2]



在通式 (g1) 中：

Cz 表示取代或未取代的咪唑基；

Ar^4 表示取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基和取代或未取代的咪唑基中的任一个；

Ar^5 、 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个；

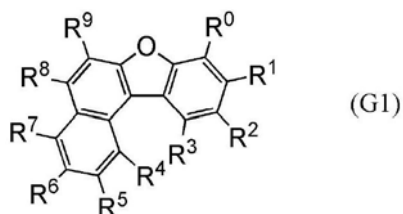
n 表示1至3的整数中的任一个， m 表示0至3的整数中的任一个，在 Ar^4 是咪唑基时， m 是1至3的整数中的任一个；

根据 n 或 m 的数值，有时包括多个 Ar^5 或 Ar^6 ，该多个 Ar^5 或多个 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个；

Cz 和 Ar^5 的碳原子数的总数以及 Ar^4 和 Ar^6 的碳原子数的总数分别是60以下。

2. 一种由下述通式 (G1) 表示的有机化合物：

[化学式3]



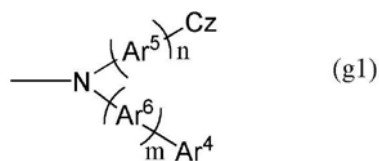
在通式 (G1) 中：

R^0 至 R^9 中的一个是由下述通式 (g1) 表示的基；

其余的分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子

数为6至60的芳香烃基中的任一个；

[化学式4]



在通式 (g1) 中：

Cz表示由下述通式 (g2) 表示的基；

Ar⁴表示取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基和由下述通式 (g3) 表示的基中的任一个；

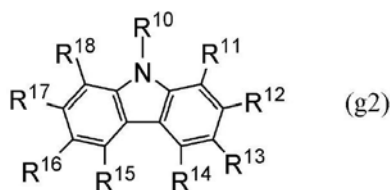
Ar⁵、Ar⁶分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个；

n表示1至3的整数中的任一个，m表示0至3的整数中的任一个，在Ar⁴是咪唑基时，m是1至3的整数中的任一个；

根据n或m的数值，有时包括多个Ar⁵或Ar⁶，该多个Ar⁵或多个Ar⁶分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个；

Cz和Ar⁵的碳原子数的总数以及Ar⁴和Ar⁶的碳原子数的总数分别是60以下；

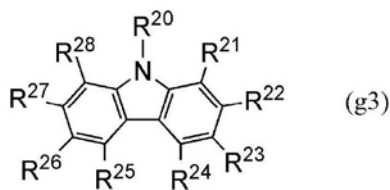
[化学式5]



在通式 (g2) 中：

R¹⁰至R¹⁸中的一个表示与Ar⁵键合的键，其余的分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基中的任一个；以及

[化学式6]



在通式 (g3) 中：

R²⁰至R²⁸中的一个表示与Ar⁶键合的键；

其余的分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基中的任一个。

3. 根据权利要求1或2所述的有机化合物，

其中所述R⁰或R⁹是由上述通式 (g1) 表示的基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机化合物，

其中所述 n 是1至3的整数中的任一个。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的有机化合物，
其中 Ar^4 是取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基中的任一个。

6. 根据权利要求5所述的有机化合物，
其中 Ar^4 是取代或未取代的苯基。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的有机化合物，
其中所述 Ar^5 及所述 Ar^6 是取代或未取代的亚苯基。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的有机化合物，
其中所述通式 (G1) 中的 R^0 是由所述通式 (g1) 表示的基。

9. 根据权利要求8所述的有机化合物，
其中所述通式 (G1) 中的 R^9 是取代或未取代的苯基。

10. 根据权利要求2至9中任一项所述的有机化合物，
其中所述通式 (g2) 中的 R^{10} 是键。

11. 根据权利要求2至9中任一项所述的有机化合物，
其中所述通式 (g2) 中的 R^{16} 是键。

12. 根据权利要求11所述的有机化合物，
其中所述 R^{10} 是取代或未取代的苯基。

13. 一种发光元件，包括：

阳极；

阴极；以及

EL层，

其中，所述EL层位于所述阳极和所述阴极之间，

并且，所述EL层包含权利要求1至12中任一项所述的有机化合物。

14. 一种发光装置，包括：

权利要求13所述的发光元件；以及
晶体管或衬底。

15. 一种电子设备，包括：

权利要求14所述的发光装置；以及
传感器、操作按钮、扬声器和麦克风中的至少一个。

16. 一种照明装置，包括：

权利要求14所述的发光装置；以及
外壳。

有机化合物、发光元件、发光装置、电子设备及照明装置

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种发光元件、显示模块、照明模块、显示装置、发光装置、电子设备及照明装置。注意,本发明的一个方式不局限于上述技术领域。本说明书等所公开的发明的一个方式的技术领域涉及一种物体、方法或制造方法。或者,本发明的一个方式涉及一种程序(process)、机器(machine)、产品(manufacture)或者组合物(composition of matter)。因此,更具体而言,作为本说明书所公开的本发明的一个方式的技术领域的例子,可以举出半导体装置、显示装置、液晶显示装置、发光装置、照明装置、蓄电装置、存储装置、摄像装置、它们的驱动方法以及它们的制造方法。

背景技术

[0002] 使用有机化合物且利用电致发光(EL:Electroluminescence)的发光元件(有机EL元件)的实用化非常活跃。在这些发光元件的基本结构中,在一对电极之间夹有包含发光材料的有机化合物层(EL层)。通过对该元件施加电压,注入载流子,利用该载流子的复合能量,可以获得来自发光材料的发光。

[0003] 因为这种发光元件是自发光型发光元件,所以适合用于可见度比液晶显示器高的显示器的像素。另外,使用这种发光元件的显示器不需要背光源因此可以被制造成薄且轻,这也是极大的优点。再者,非常高速的响应也是该发光元件的特征之一。

[0004] 因为这种发光元件的发光层可以在二维上连续地形成,所以可以获得面发光。因为这是在以白炽灯或LED为代表的点光源或者以荧光灯为代表的线光源中难以得到的特征,所以作为可应用于照明等的面光源,上述发光元件的利用价值也高。

[0005] 如上所述,虽然使用发光元件的显示器或照明装置适合用于各种各样的电子设备,但是追求具有更良好的效率及寿命的发光元件的研究开发日益活跃。

[0006] 发光元件的特性明显得到了提高,但是还不足以对应对效率和耐久性等各种特性的高度要求。

[先行技术文献]

[专利文献]

[0007] [专利文献1]国际公开第2010/036027号小册子

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0008] 于是,本发明的一个方式的目的是提供一种新颖的有机化合物。另外,本发明的一个方式的目的是提供一种具有空穴传输性的新颖的有机化合物。另外,本发明的一个方式的目的是提供一种新颖的空穴传输材料。另外,本发明的一个方式的目的是提供一种新颖的发光元件。另外,本发明的一个方式的目的是提供一种寿命良好的发光元件。另外,本发明的一个方式的目的是提供一种发光效率良好的发光元件。另外,本发明的一个方式的目的是提供一种起因于驱动时间的积累的电压变化小的元件。

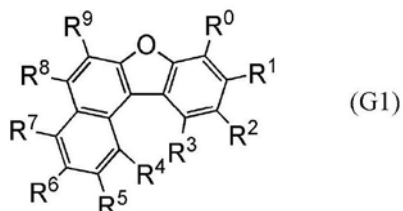
[0009] 另外,本发明的其他的一个方式的目的是提供一种可靠性高的发光装置、电子设备及显示装置。另外,本发明的其他的一个方式的目的是提供一种功耗低的发光装置、电子设备及显示装置。

[0010] 本发明只要实现上述目的中的任一个即可。

解决技术问题的手段

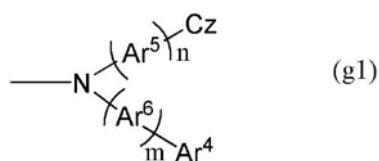
[0011] 本发明的一个方式是一种由下述通式 (G1) 表示的有机化合物。

[0012] [化学式1]



[0013] 在通式 (G1) 中, R^0 至 R^9 中的一个是由下述通式 (g1) 表示的基, 其余的分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基中的任一个。

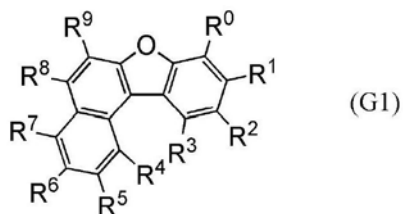
[0014] [化学式2]



[0015] 在通式 (g1) 中, Cz表示取代或未取代的咪唑基。另外, Ar^4 表示取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基和取代或未取代的咪唑基中的任一个。另外, Ar^5 、 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个。另外, n表示1至3的整数中的任一个, m表示0至3的整数中的任一个, 在 Ar^4 是咪唑基时, m是1至3的整数中的任一个。注意, 根据n或m的数值, 有时包括多个 Ar^5 或 Ar^6 , 该多个 Ar^5 或多个 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个。另外, Cz和 Ar^5 的碳原子数的总数以及 Ar^4 和 Ar^6 的碳原子数的总数分别是60以下。

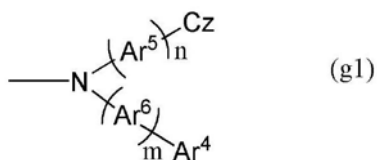
[0016] 本发明的其他一个方式是一种由下述通式 (G1) 表示的有机化合物。

[0017] [化学式3]



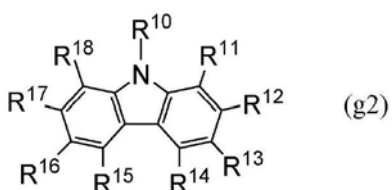
[0018] 在通式 (G1) 中, R^0 至 R^9 中的一个是由下述通式 (g1) 表示的基, 其余的分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基中的任一个。

[0019] [化学式4]



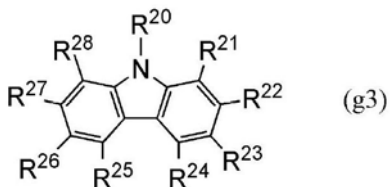
[0020] 在通式 (g1) 中, Cz 表示由下述通式 (g2) 表示的基。另外, Ar⁴ 表示取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基和由下述通式 (g3) 表示的基中的任一个。另外, Ar⁵、Ar⁶ 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为 6 至 54 的二价芳香烃基中的任一个。另外, n 表示 1 至 3 的整数中的任一个, m 表示 0 至 3 的整数中的任一个, 在 Ar⁴ 是咪唑基时, m 是 1 至 3 的整数中的任一个。注意, 根据 n 或 m 的数值, 有时包括多个 Ar⁵ 或 Ar⁶, 该多个 Ar⁵ 或多个 Ar⁶ 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为 6 至 54 的二价芳香烃基中的任一个。另外, Cz 和 Ar⁵ 的碳原子数的总数以及 Ar⁴ 和 Ar⁶ 的碳原子数的总数分别是 60 以下。

[0021] [化学式 5]



[0022] 在通式 (g2) 中, R¹⁰ 至 R¹⁸ 中的一个表示与 Ar⁵ 键合的键, 其余的分别独立地表示氢、碳原子数为 1 至 6 的烃基、碳原子数为 3 至 6 的环式烃基、碳原子数为 1 至 6 的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为 1 至 6 的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基中的任一个。

[0023] [化学式 6]



[0024] 在通式 (g3) 中, R²⁰ 至 R²⁸ 中的一个表示与 Ar⁶ 键合的键, 其余的分别独立地表示氢、碳原子数为 1 至 6 的烃基、碳原子数为 3 至 6 的环式烃基、碳原子数为 1 至 6 的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为 1 至 6 的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基中的任一个。

[0025] 另外, 本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物, 其中 R⁰ 或 R⁹ 是由所述通式 (g1) 表示的基。

[0026] 另外, 本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物, 其中所述 n 是 1 至 3 的整数中的任一个。

[0027] 另外, 本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物, 其中 Ar⁴ 是取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基中的任一个。

[0028] 另外, 本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物, 其中 Ar⁴ 是取代或未取代的苯基。

[0029] 另外, 本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物, 其中 Ar⁵ 及 Ar⁶ 是取代或未取代的亚苯基。

[0030] 另外,本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物,其中通式(G1)中的 R^0 是由通式(g1)表示的基。

[0031] 另外,本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物,其中通式(G1)中的 R^9 是由通式(g1)表示的基。

[0032] 另外,本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物,其中通式(G1)中的 R^9 是取代或未取代的苯基。

[0033] 另外,本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物,其中通式(g2)中的 R^{10} 是键。

[0034] 另外,本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物,其中通式(g2)中的 R^{16} 是键。

[0035] 另外,本发明的其他方式是一种具有上述结构的有机化合物,其中所述 R^{10} 是取代或未取代的苯基。

[0036] 另外,本发明的其他方式是一种发光元件,该发光元件包括阳极、阴极以及EL层,所述EL层位于所述阳极和所述阴极之间,所述EL层包含上述有机化合物。

[0037] 另外,本发明的其他方式是一种包括具有上述结构的发光元件、以及晶体管或衬底的发光装置。

[0038] 另外,本发明的其他方式是一种电子设备,该电子设备包括上述发光装置、以及传感器、操作按钮、扬声器和麦克风中的至少一个。

[0039] 另外,本发明的其他方式是一种照明装置,该照明装置包括具有上述结构的发光装置以及外壳。

[0040] 另外,本说明书中的发光装置包括使用发光元件的图像显示器件。另外,发光装置有时包括如下模块:发光元件安装有连接器诸如各向异性导电膜或TCP(Tape Carrier Package:带载封装)的模块;在TCP的端部设置有印刷线路板的模块;通过COG(Chip On Glass:玻璃覆晶封装)方式在发光元件上直接安装有IC(集成电路)的模块。再者,照明器具等有时包括发光装置。

发明效果

[0041] 本发明的一个方式可以提供一种新颖的有机化合物。另外,本发明的一个方式可以提供一种具有空穴传输性的新颖的有机化合物。另外,本发明的一个方式可以提供一种新颖的空穴传输材料。本发明的一个方式可以提供一种新颖的发光元件。另外,本发明的一个方式可以提供一种寿命良好的发光元件。另外,本发明的一个方式可以提供一种发光效率良好的发光元件。另外,本发明的一个方式可以提供一种驱动电压低的发光元件。另外,本发明的一个方式可以提供一种起因于驱动时间的积累的电压变化小的元件。

[0042] 另外,本发明的其他方式可以提供一种可靠性高的发光装置、电子设备及显示装置。另外,本发明的其他方式可以提供一种功耗小的发光装置、电子设备及显示装置。

[0043] 注意,这些效果的记载不妨碍其他效果的存在。此外,本发明的一个方式并不需要具有所有上述效果。另外,从说明书、附图、权利要求书等的记载看来除这些效果外的效果是显然的,从而可以从说明书、附图、权利要求书等的记载中抽出除这些效果外的效果。

附图简要说明

- [0044] [图1]图1A至图1C是发光元件的示意图。
- [图2]图2A及图2B是有源矩阵型发光装置的概念图。
- [图3]图3A及图3B是有源矩阵型发光装置的概念图。
- [图4]有源矩阵型发光装置的概念图。
- [图5]图5A及图5B是无源矩阵型发光装置的概念图。
- [图6]图6A及图6B是示出照明装置的图。
- [图7]图7A至图7C是示出电子设备的图。
- [图8]图8A至图8C是示出电子设备的图。
- [图9]示出照明装置的图。
- [图10]示出照明装置的图。
- [图11]示出车载显示装置及照明装置的图。
- [图12]图12A及图12B是示出电子设备的图。
- [图13]图13A至图13C是示出电子设备的图。
- [图14]图14A及图14B是YGBBiBnf的 ^1H NMR谱。
- [图15]YGBBiBnf的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱。
- [图16]YGBBiBnf的薄膜的吸收光谱及发射光谱。
- [图17]图17A及图17B是YGTBiBnf的 ^1H NMR谱。
- [图18]YGTBiBnf的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱。
- [图19]YGTBiBnf的薄膜的吸收光谱及发射光谱。
- [图20]图20A及图20B是PCBBiBnf的 ^1H NMR谱。
- [图21]PCBBiBnf的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱。
- [图22]PCBBiBnf的薄膜的吸收光谱及发射光谱。
- [图23]发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的亮度-电流密度特性。
- [图24]发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的电流效率-亮度特性。
- [图25]发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的亮度-电压特性。
- [图26]发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的电流-电压特性。
- [图27]发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的外部量子效率-亮度特性。
- [图28]发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的发射光谱。
- [图29]示出发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的相对于驱动时间的亮度变化的图表。
- [图30]发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的亮度-电流密度特性。
- [图31]发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的电流效率-亮度特性。
- [图32]发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的亮度-电压特性。
- [图33]发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的电流-电压特性。
- [图34]发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的外部量子效率-亮度特性。
- [图35]发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的发射光谱。
- [图36]发光元件5及比较发光元件3的亮度-电流密度特性。
- [图37]发光元件5及比较发光元件3的电流效率-亮度特性。
- [图38]发光元件5及比较发光元件3的亮度-电压特性。

[图39]发光元件5及比较发光元件3的电流-电压特性。

[图40]发光元件5及比较发光元件3的外部量子效率-亮度特性。

[图41]发光元件5及比较发光元件3的发射光谱。

[图42]示出发光元件5及比较发光元件3的电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的相对于驱动时间的亮度变化的图表。

[图43]发光元件6及比较发光元件4的亮度-电流密度特性。

[图44]发光元件6及比较发光元件4的电流效率-亮度特性。

[图45]发光元件6及比较发光元件4的亮度-电压特性。

[图46]发光元件6及比较发光元件4的电流-电压特性。

[图47]发光元件6及比较发光元件4的外部量子效率-亮度特性。

[图48]发光元件6及比较发光元件4的发射光谱。

[图49]示出发光元件6及比较发光元件4的电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的相对于驱动时间的亮度变化的图表。

[图50]示出发光元件6及比较发光元件4的电流密度为 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的相对于驱动时间的驱动电压变化的图表。

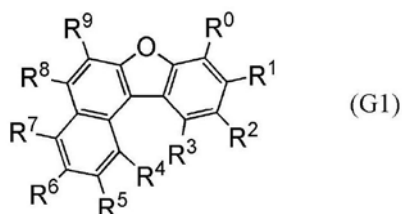
实施发明的方式

[0045] 以下,参照附图详细地说明本发明的实施方式。但是,本发明不局限于以下说明,而所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式及详细内容在不脱离本发明的宗旨及其范围的情况下可以被变换为各种各样的形式。因此,本发明不应该被解释为仅局限在以下所示的实施方式所记载的内容中。

[0046] (实施方式1)

本发明的一个方式的有机化合物是由下述通式(G1)表示的有机化合物。

[0047] [化学式7]

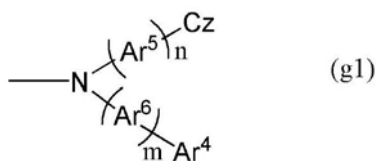


[0048] 注意,在由通式(G1)表示的有机化合物中, R^0 至 R^9 中的一个是由下述通式(g1)表示的基,其余的分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基以及取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基中的任一个。

[0049] 注意,在由上述通式(G1)表示的有机化合物中, R^0 或 R^9 是由下述通式(g1)表示的基的有机化合物具有较深的HOMO能级,因此向包括在HOMO能级深的发光层中的主体材料的空穴注入性得到提高,所以是优选的。此外,尤其是,当 R^0 是由下述通式(g1)表示的基时,可以提供一种T1能级高的空穴传输材料。此外,此时,在 R^9 是氢、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素和碳原子数为1至6的卤代烷基中的任一个的情况下,T1能级较高所以是优选的,另外,在 R^9 是取代或未取代的苯基的情况下,可以提供一种可靠性高的元件,所以是优选的。可以将具有高T1能级的空穴传输材料适

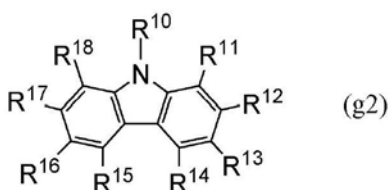
合用于磷光发光层中的主体材料或者构成相邻于磷光发光层的空穴传输层的材料。

[0050] [化学式8]



[0051] 在通式 (g1) 中, Cz 表示取代或未取代的咪唑基。因为在这个位置处包括该咪唑基, 所以使用本发明的一个方式的有机化合物的发光元件可以实现良好的发光效率。此外, Cz 也可以是由下述通式 (g2) 表示的基。

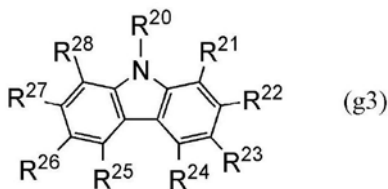
[0052] [化学式9]



[0053] 在通式 (g2) 中, R^{10} 至 R^{18} 中的一个表示与由上述通式 (g1) 表示的基的 Ar^5 键合的键。 R^{10} 或 R^{16} 优选为该键, 此时可以提供具有高空穴传输性的有机化合物。此外, 在 R^{16} 为该键时, R^{10} 优选为取代或未取代的苯基, 此时可以提供一种具有高空穴传输性的有机化合物。键以外的 R^{10} 至 R^{18} 分别独立地表示氢、碳原子数为 1 至 6 的烷基、碳原子数为 3 至 6 的环式烷基、碳原子数为 1 至 6 的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为 1 至 6 的卤代烷基和取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基中的任一个。

[0054] 另外, 在通式 (g1) 中, Ar^4 表示取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基和取代或未取代的咪唑基中的任一个。该咪唑基也可以是由下述通式 (g3) 表示的基。注意, Ar^4 优选为取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基, 这是因为可以提供一种具有高空穴传输性且其 HOMO 能级较深的有机化合物。通过将具有高空穴传输性且其 HOMO 能级较深的有机化合物用于与发光层相邻的空穴传输层, 向发光层的空穴注入性得到提高, 从而可以提供发光效率高的元件。此外, Ar^4 更优选为取代或未取代的苯基, 特别优选为未取代的苯基, 以便提供具有高空穴传输性的有机化合物。

[0055] [化学式10]



[0056] 在通式 (g3) 中, R^{20} 至 R^{28} 中的一个表示与由上述通式 (g1) 表示的基的 Ar^6 键合的键。 R^{20} 或 R^{26} 优选为该键, 此时可以提供具有高空穴传输性的有机化合物。此外, 在 R^{26} 为该键时, R^{20} 优选为取代或未取代的苯基, 此时可以提供一种具有高空穴传输性的有机化合物。键以外的 R^{20} 至 R^{28} 分别独立地表示氢、碳原子数为 1 至 6 的烷基、碳原子数为 3 至 6 的环式烷基、碳原子数为 1 至 6 的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为 1 至 6 的卤代烷基和取代或未取代的碳原子数为 6 至 60 的芳香烃基中的任一个。

[0057] 由上述通式 (g1) 表示的基的 Ar^5 和 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为

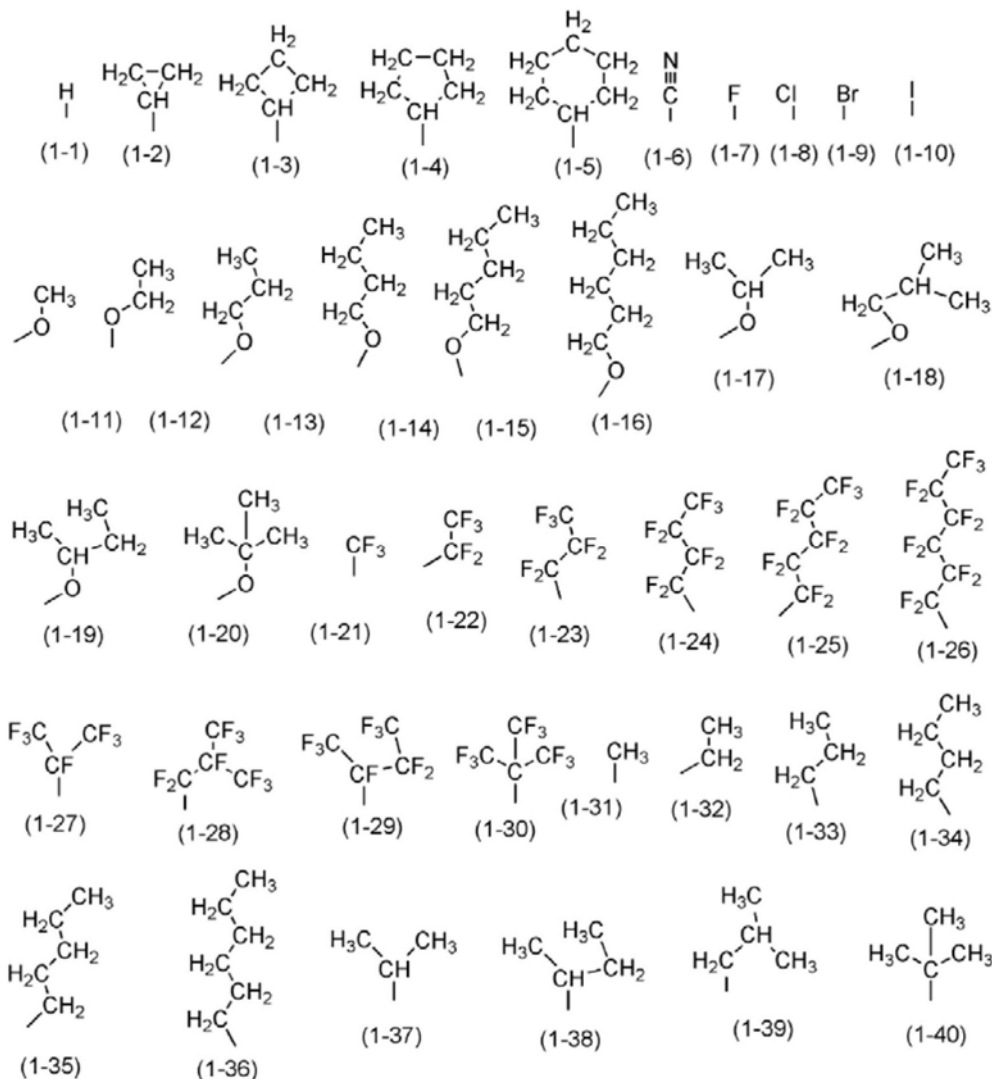
6至54的二价芳香烃基。注意,Ar⁵和Ar⁶优选为取代或未取代的亚苯基,这是因为可以提供一种具有高空穴传输性且其HOMO能级较深的有机化合物。通过将具有高空穴传输性且其HOMO能级较深的有机化合物用于与发光层相邻的空穴传输层,向发光层的空穴注入性得到提高,从而可以提供发光效率高的元件。此外,为了提供具有高空穴传输性的有机化合物,Ar⁵和Ar⁶更优选为未取代的亚苯基。

[0058] 在此,由上述通式(g1)表示的基的n表示1至3的整数中的任一个,m表示0至3的整数中的任一个。注意,在Ar⁴是唑基时,m是1至3的整数中的任一个。注意,根据n或m的数值,有时包括多个Ar⁵或Ar⁶,该多个Ar⁵或多个Ar⁶分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个。

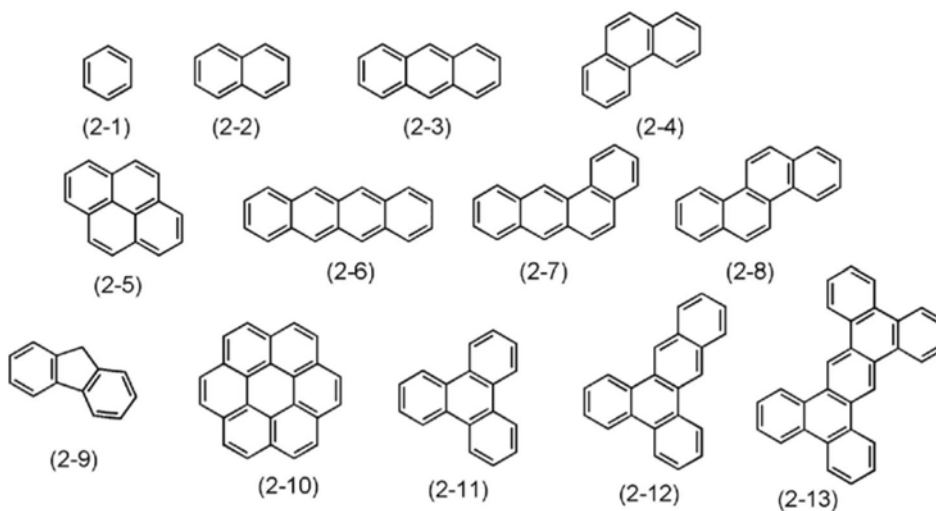
[0059] 另外,为了提供具有高空穴传输性的有机化合物,Cz和Ar⁵的碳原子数的总数以及Ar⁴和Ar⁶的碳原子数的总数分别是60以下。

[0060] 作为可用于上述通式R⁰至R⁹、R¹⁰至R¹⁸及R²⁰至R²⁸的取代基,具体而言,可以举出由下述结构式(1-1)至(1-40)表示的取代基或由下述结构式(2-1)至(2-13)等表示的取代基。注意,对下述结构式(2-1)至(2-13)的取代位置没有限制,并且它们也可以还包括取代基。

[0061] [化学式11]

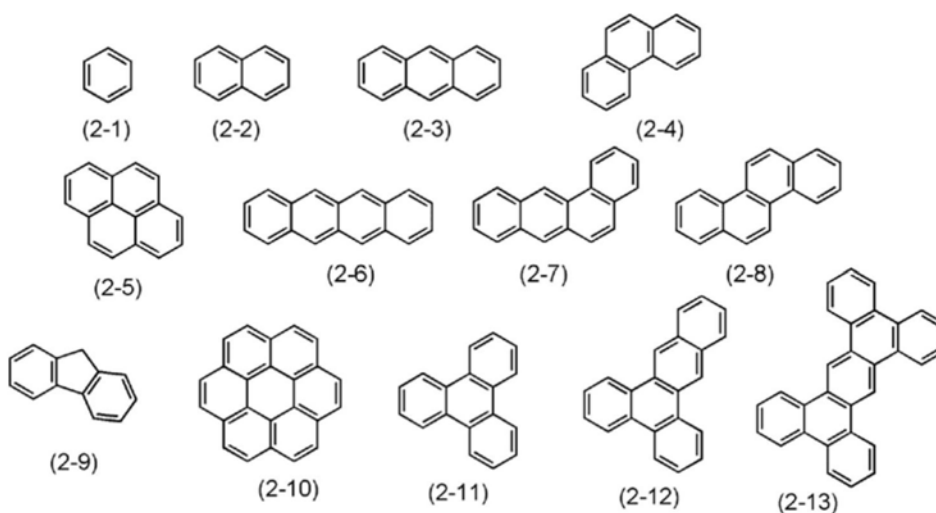


[0062] [化学式12]



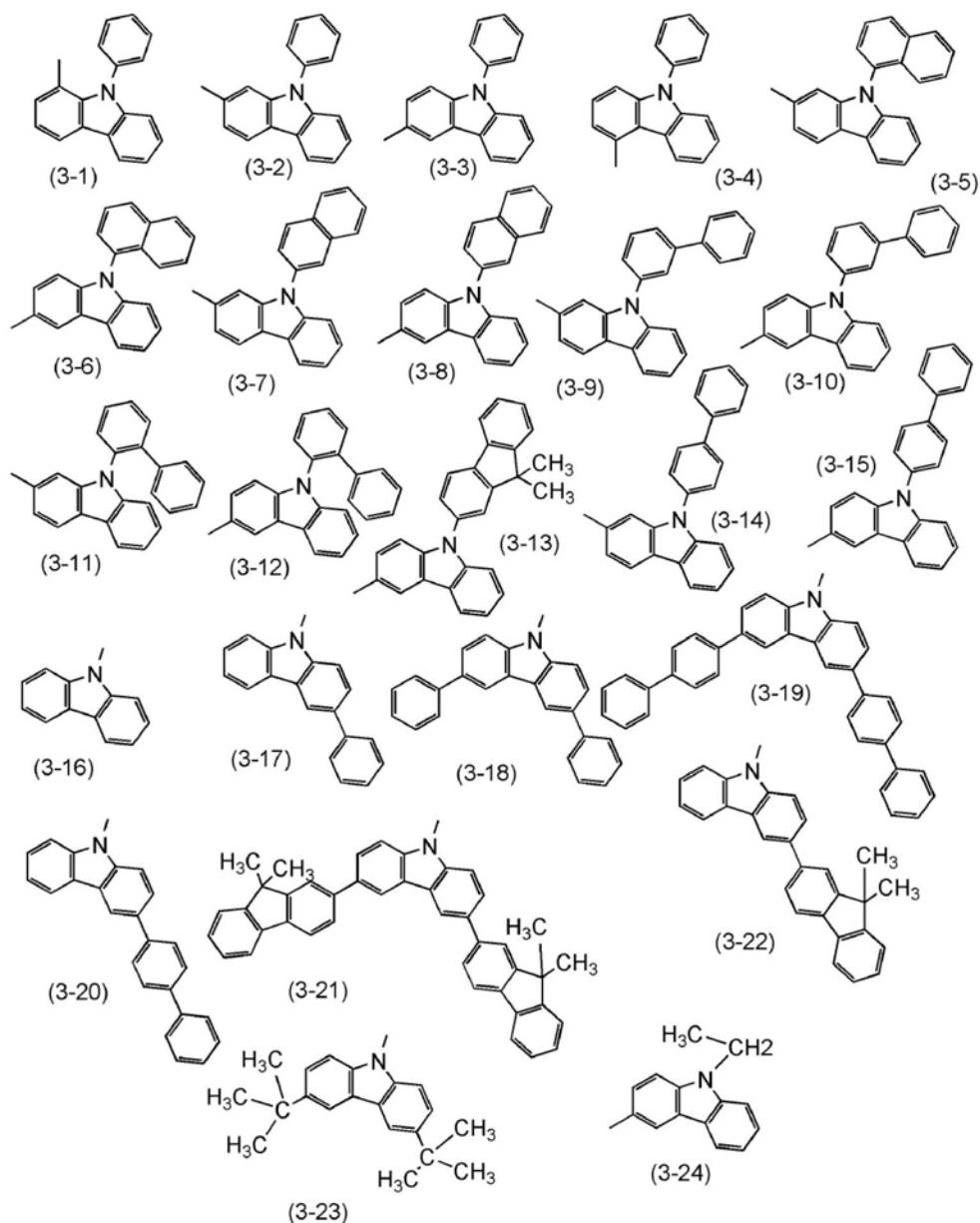
[0063] Ar^4 表示取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基和取代或未取代的呋唑基中的任一个。作为取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基,具体而言,例如可以举出由下述结构式(2-1)至(2-13)等表示的取代基。注意,对下述结构式(2-1)至(2-13)的取代位置没有限制。另外,它们也可以还包括取代基。

[0064] [化学式13]



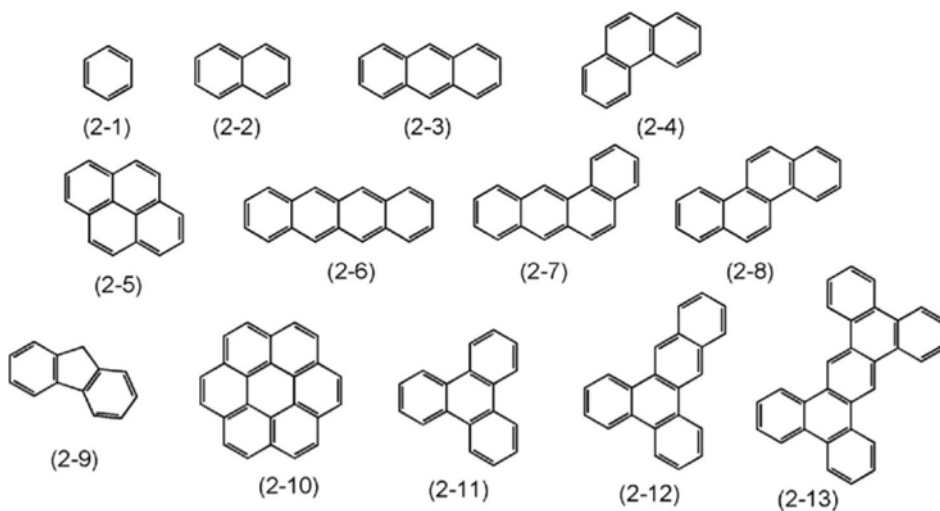
[0065] 另外,上述 Cz 表示取代或未取代的呋唑基,上述 Ar^4 有时为取代或未取代的呋唑基,作为该 Cz 及 Ar^4 ,具体而言,例如可以举出由下述结构式(3-1)至(3-24)等表示的取代基。另外,它们也可以还包括取代基。

[0066] [化学式14]



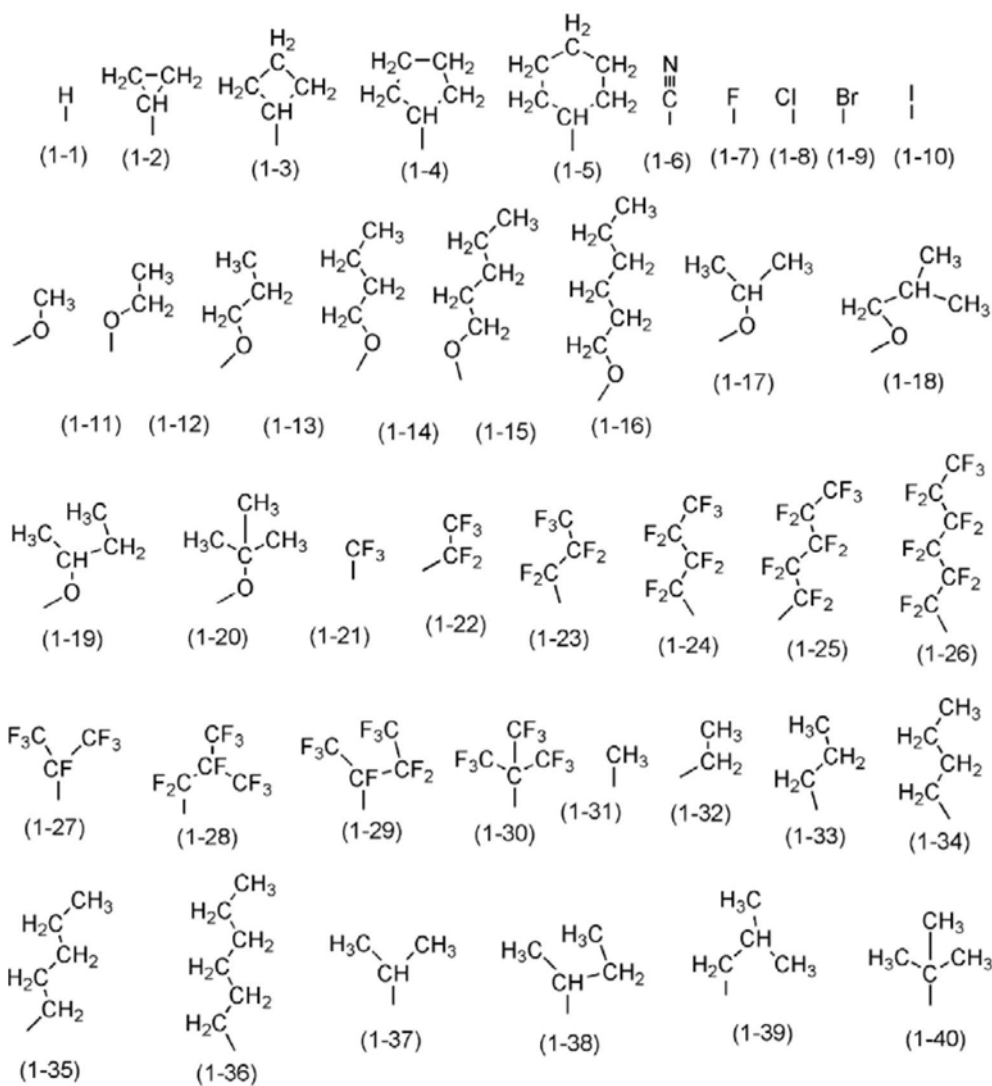
[0067] 另外, Ar^5 和 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基。作为该取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基, 具体而言, 例如可以使用由下述结构式 (2-1) 至 (2-13) 表示的基。注意, 对下述结构式 (2-1) 至 (2-13) 的取代位置没有限制。另外, 它们也可以还包括取代基。

[0068] [化学式15]



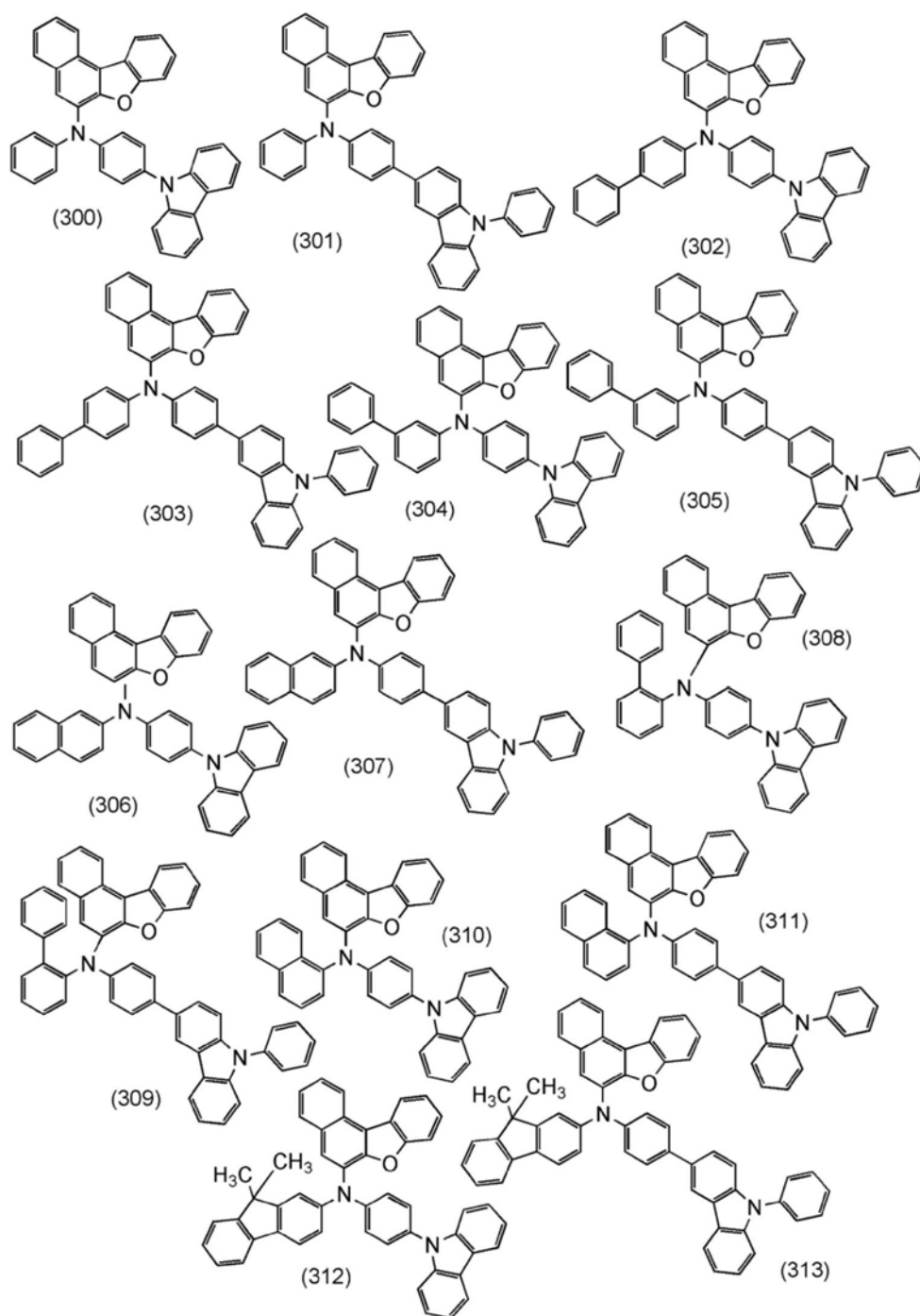
[0069] 当 R^0 至 R^9 、 R^{10} 至 R^{18} 及 R^{20} 至 R^{28} 为芳香烃基且包括取代基并且 Ar^4 、Cz、 Ar^5 及 Ar^6 还包括取代基时,该取代基可以为碳原子数为6至10的芳香烃基、碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素及碳原子数为1至6的卤代烷基中的一个或多个,作为碳原子数为1至6的烃基、碳原子数为3至6的环式烃基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基的具体例子,可以举出下述结构式(1-1)至结构式(1-40)。另外,作为碳原子数为6至10的芳香烃基,例如,可以举出苯基、萘基等。

[0070] [化学式16]

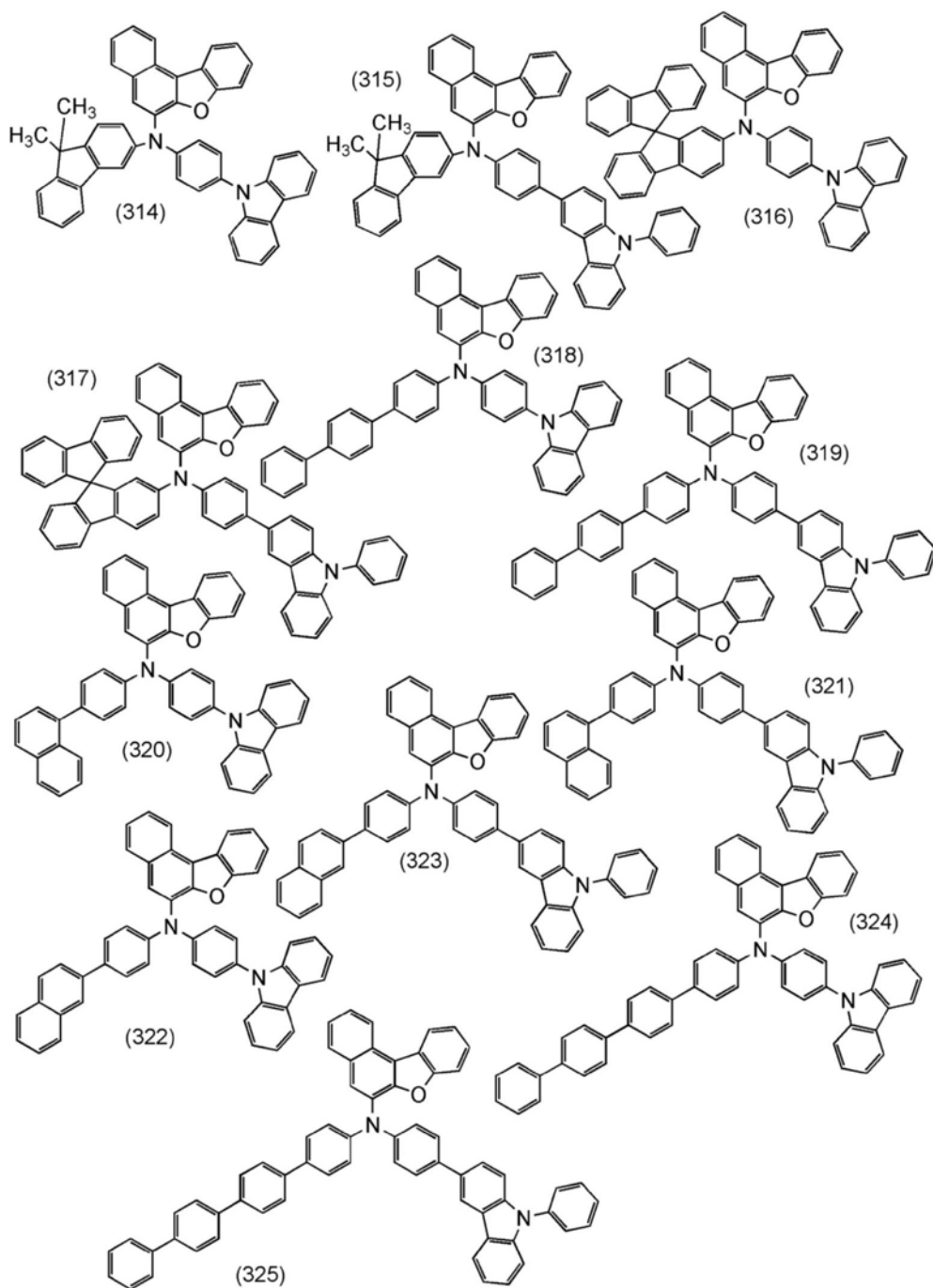


[0071] 以下示出具有上述结构的有机化合物的具体例子。

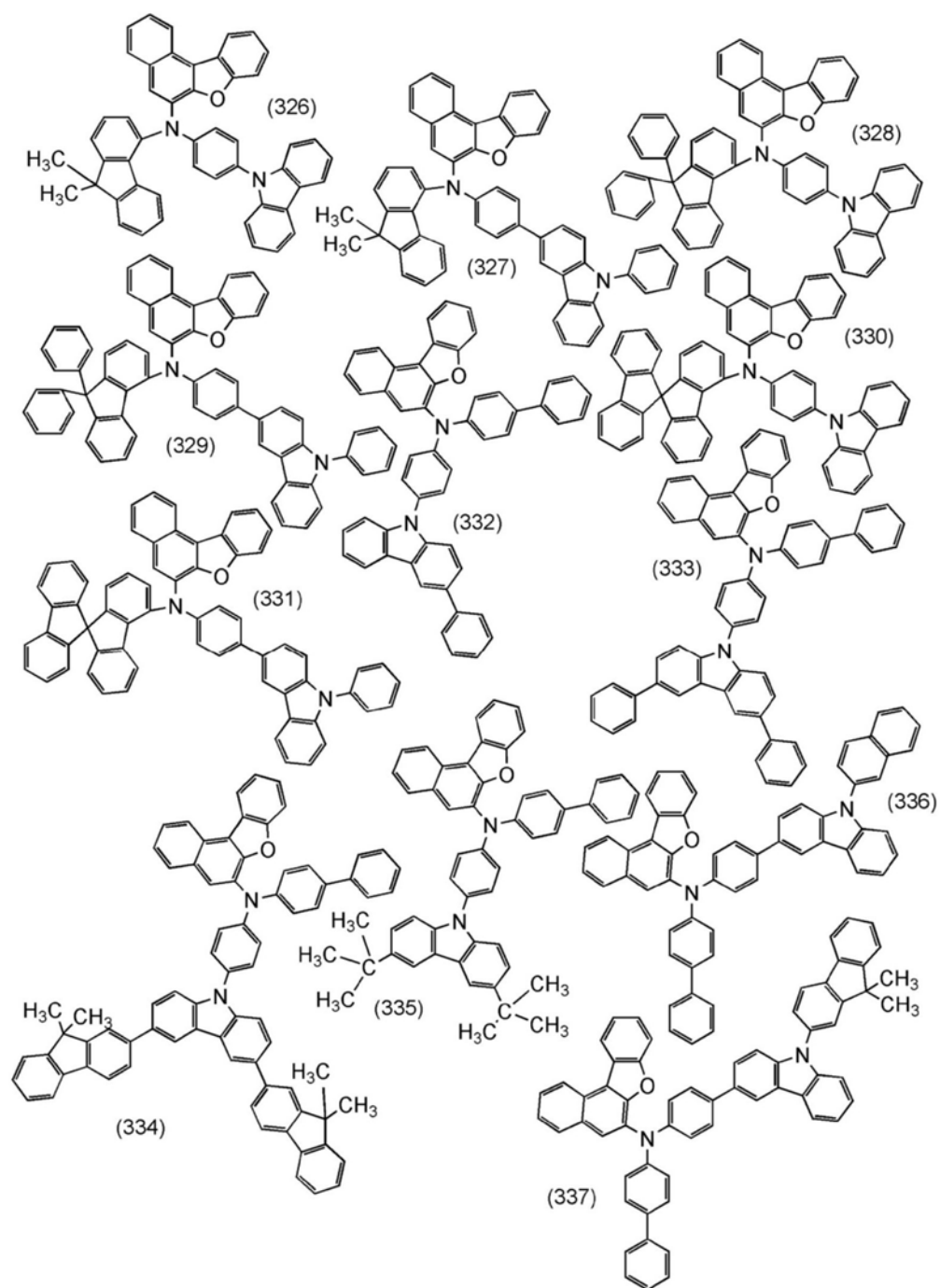
[0072] [化学式17]



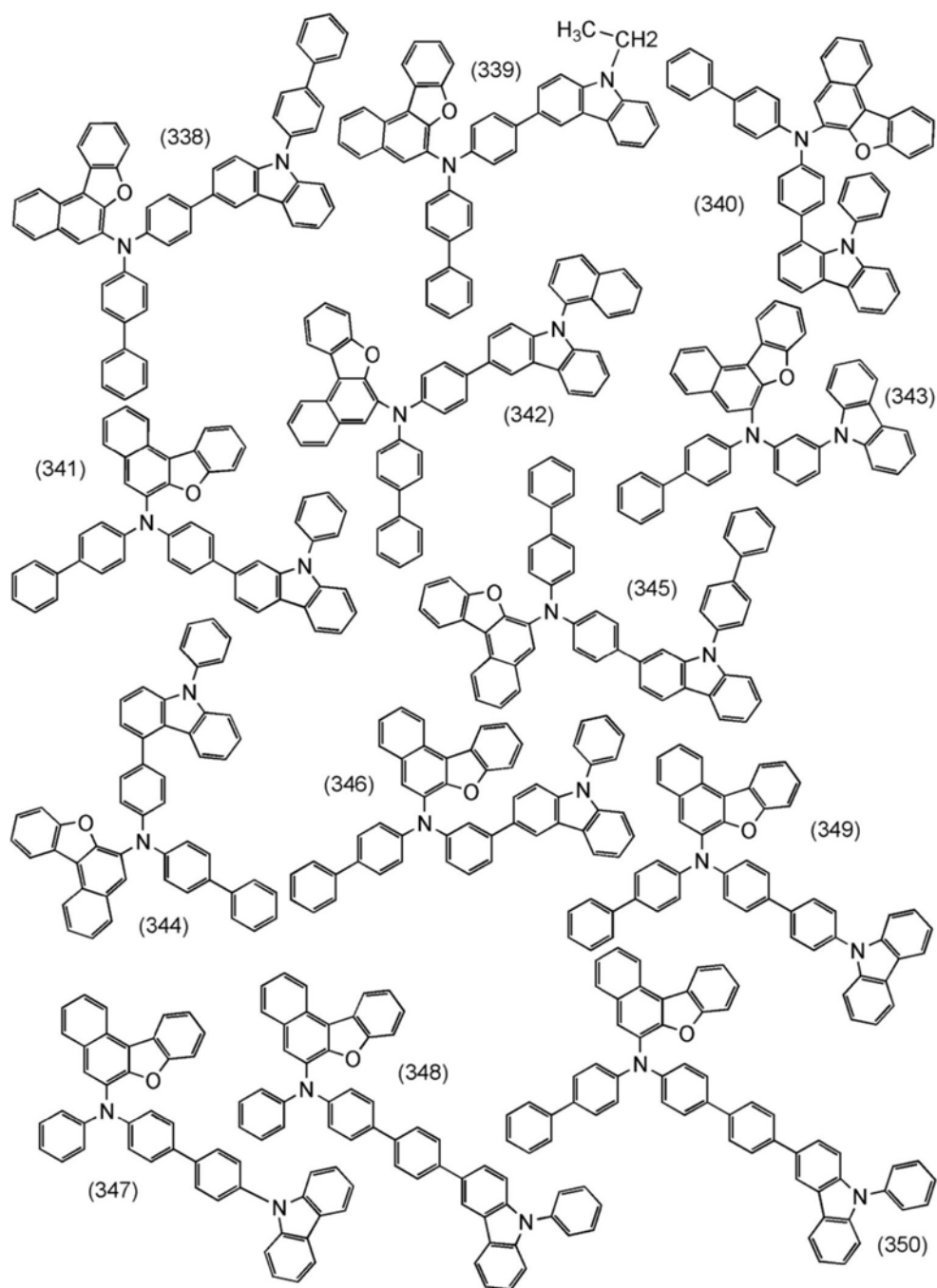
[0073] [化学式18]



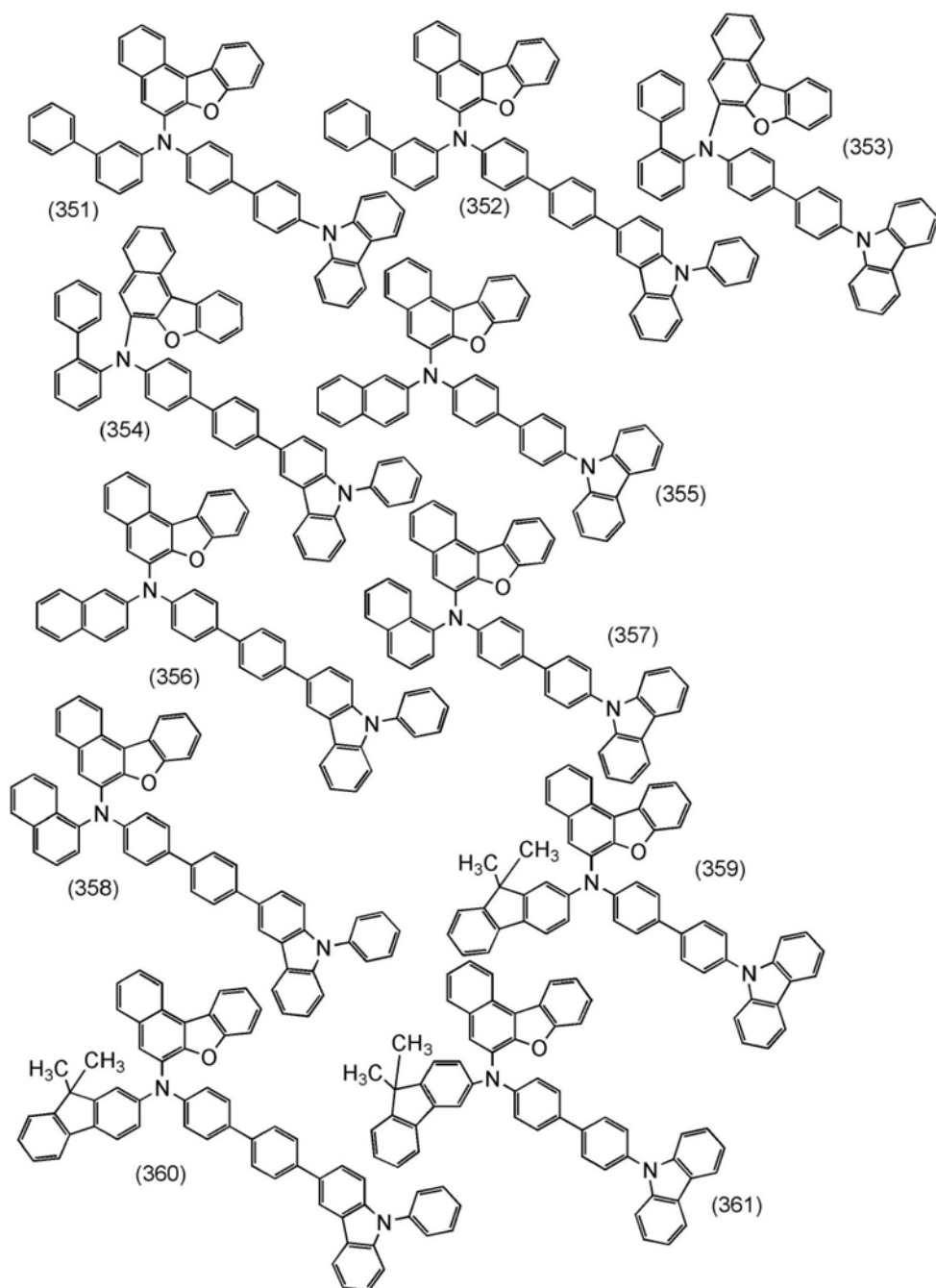
[0074] [化学式19]



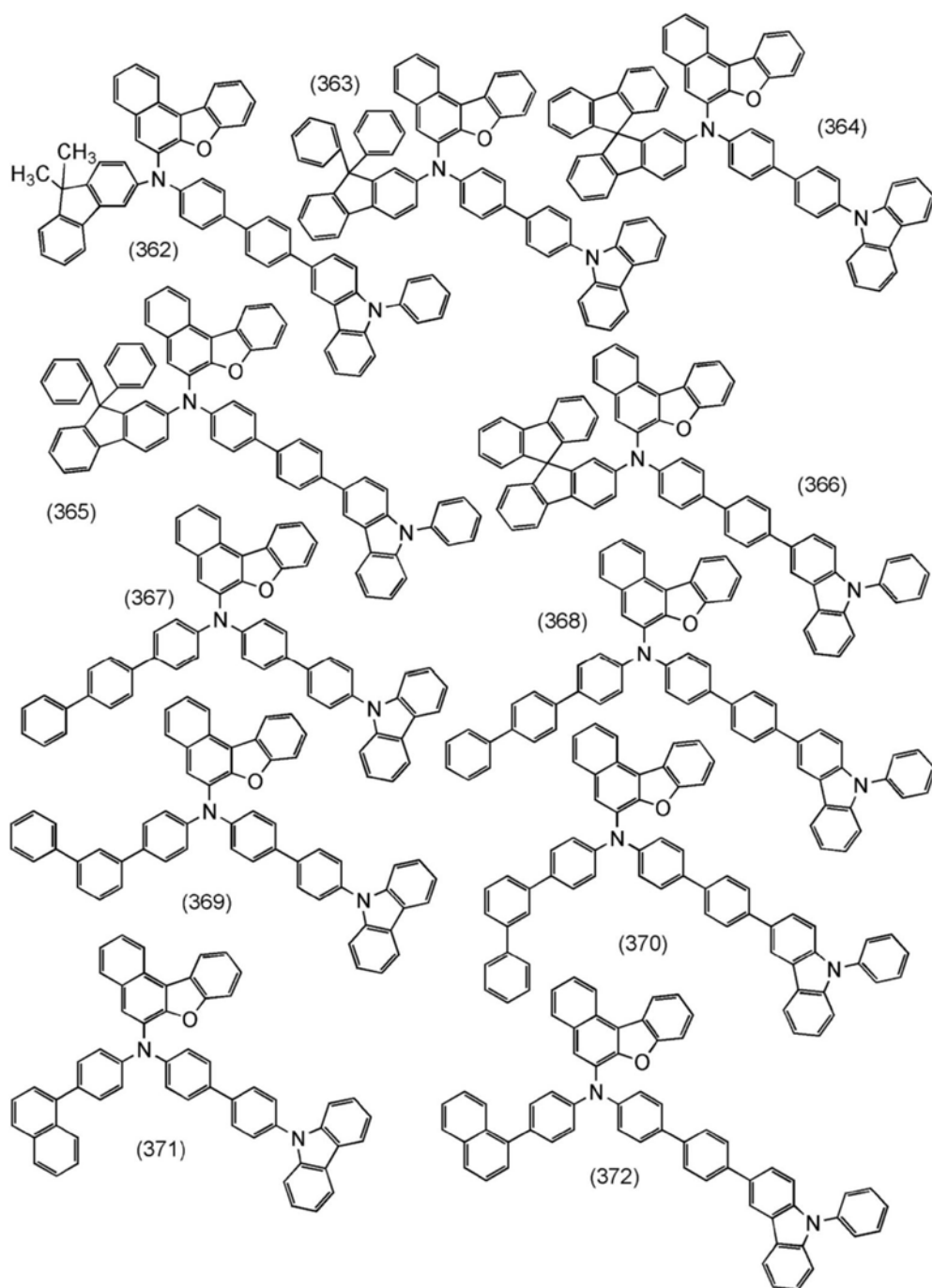
[0075] [化学式20]



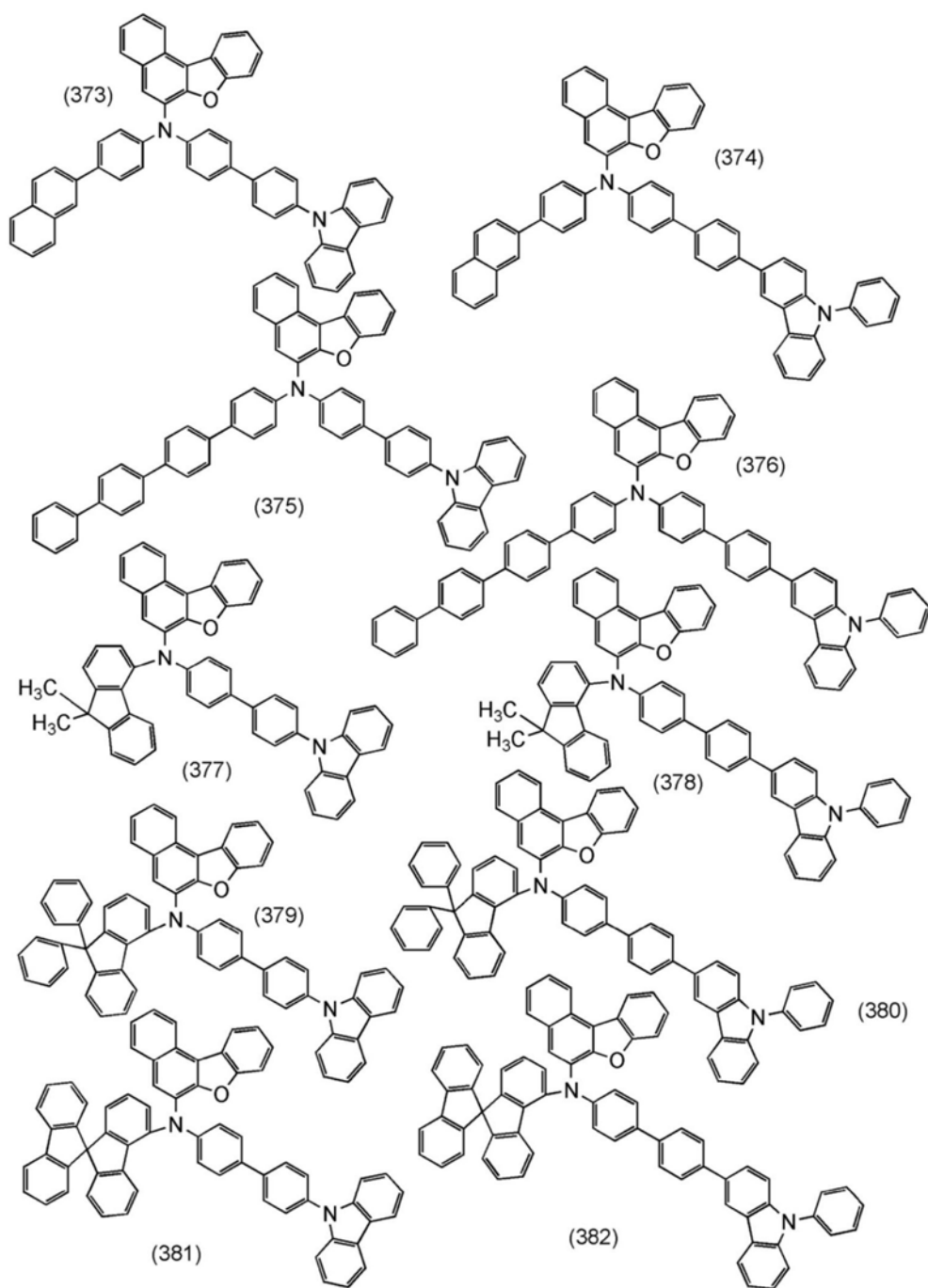
[0076] [化学式21]



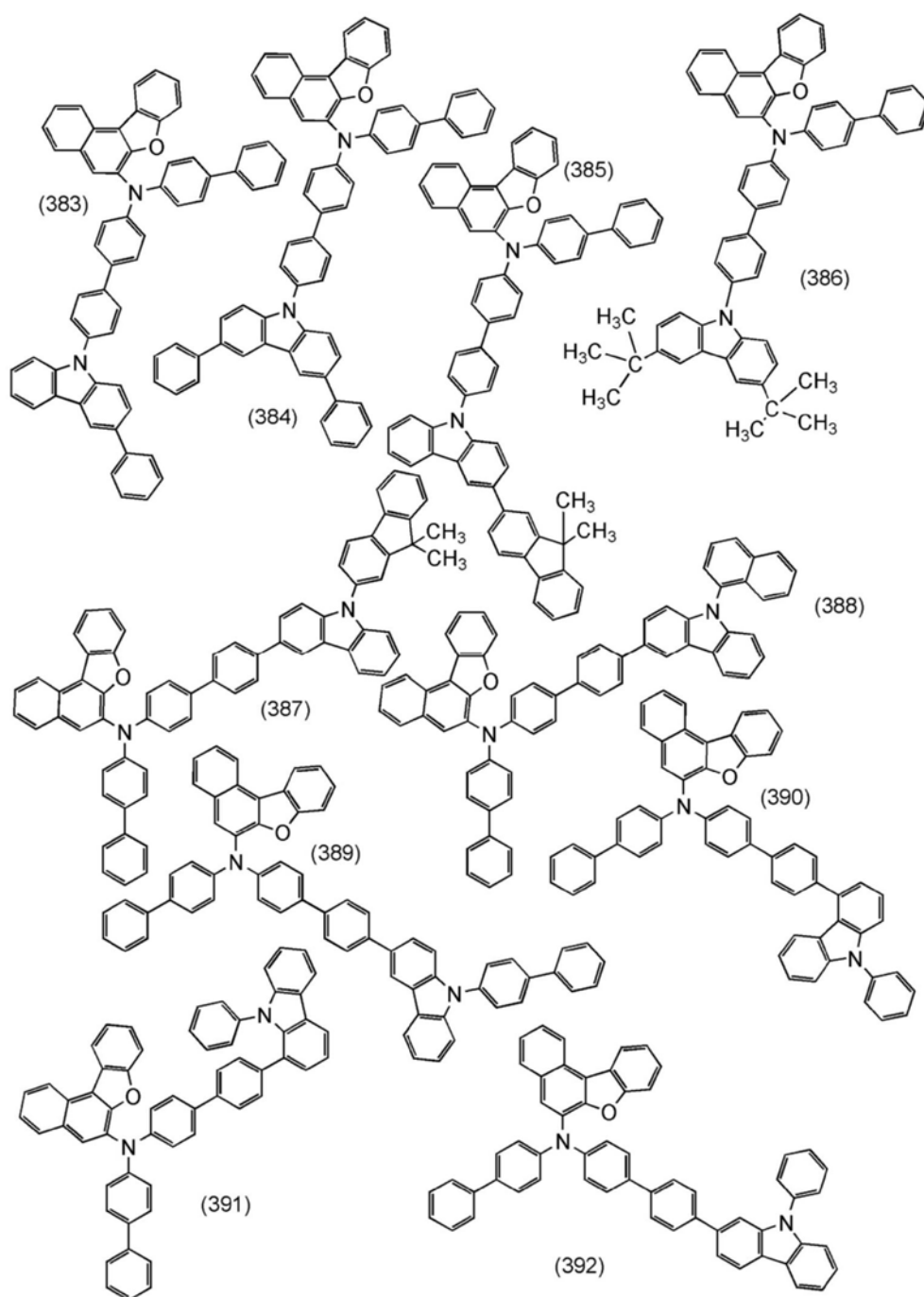
[0077] [化学式22]



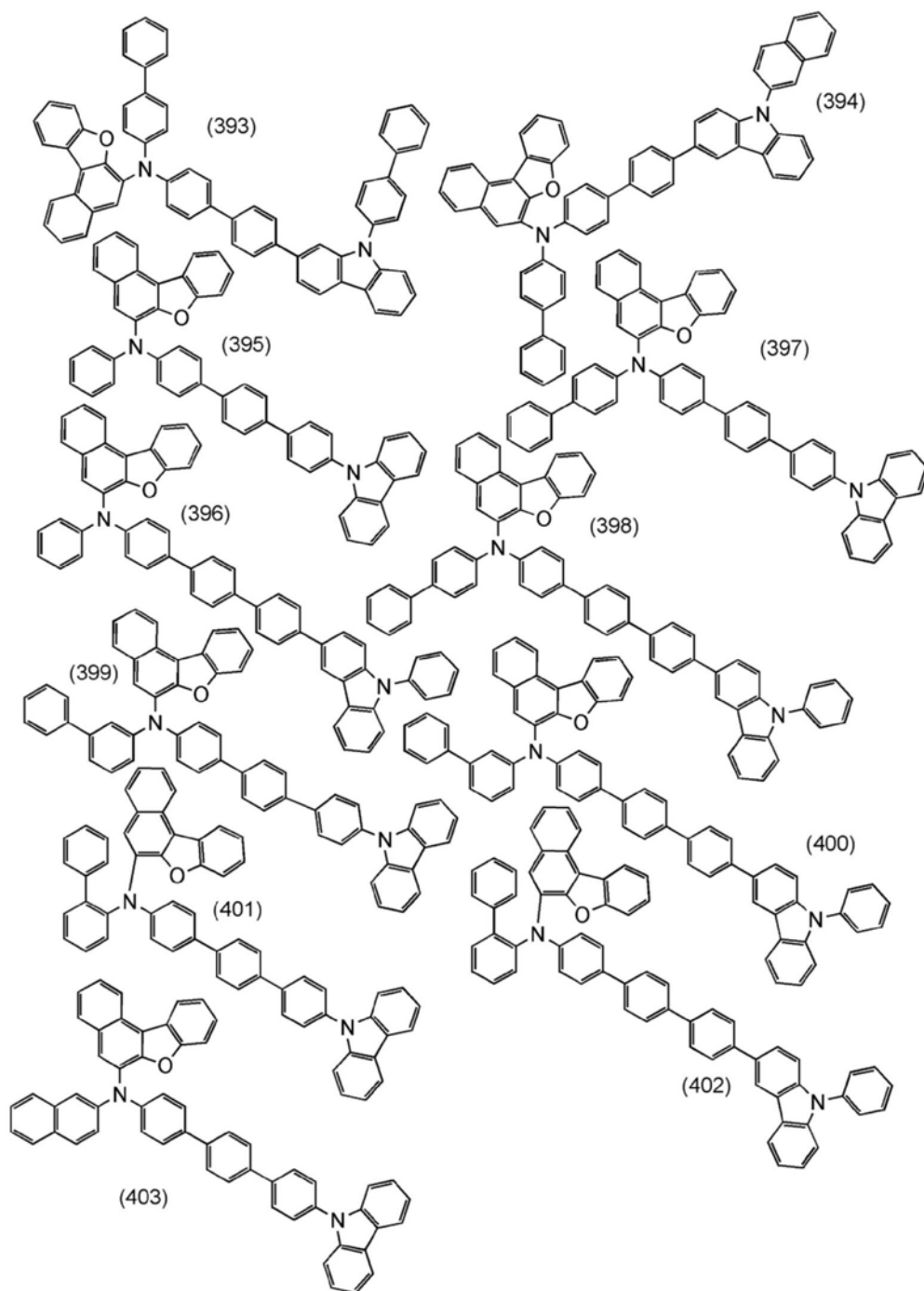
[0078] [化学式23]



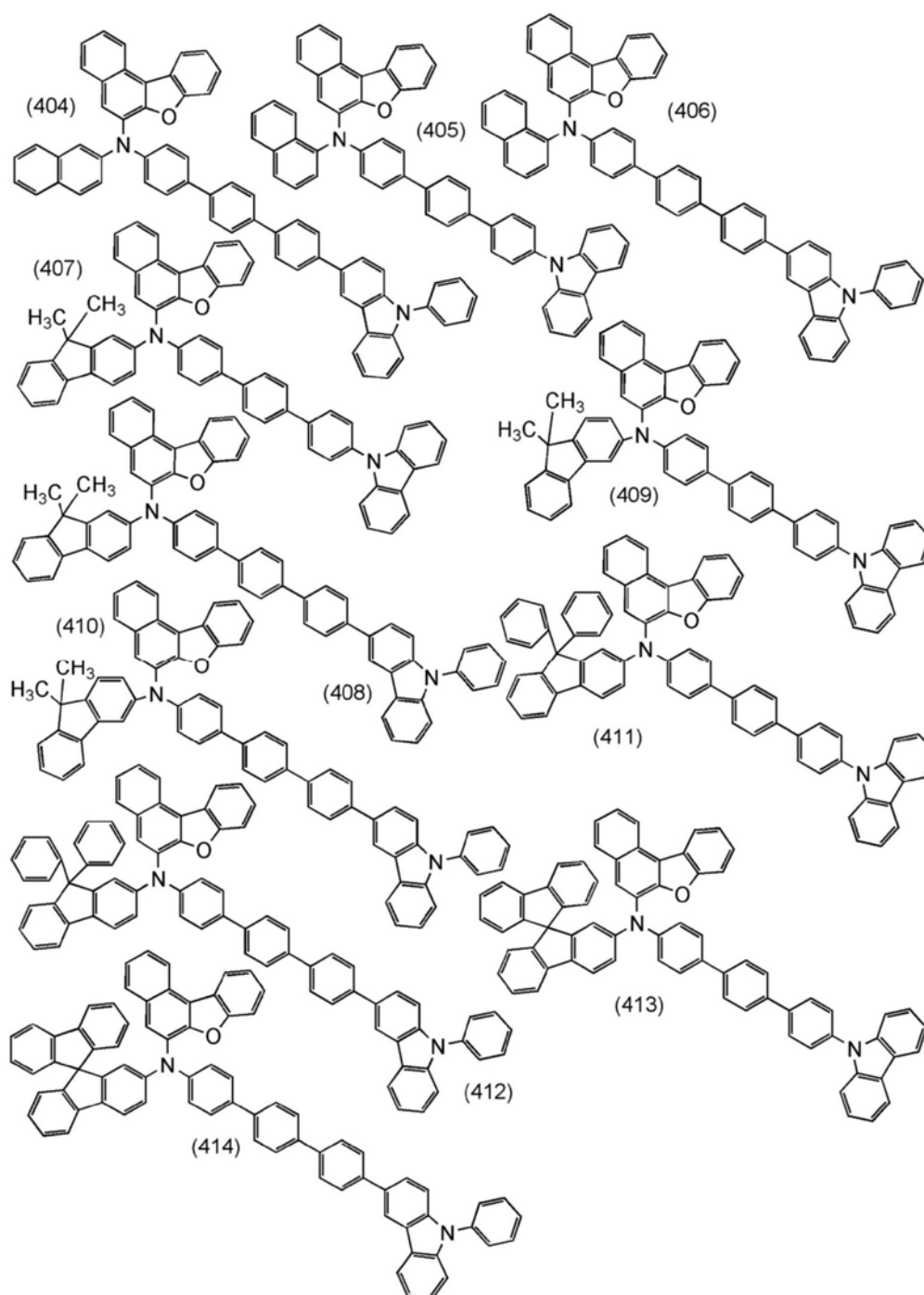
[0079] [化学式24]



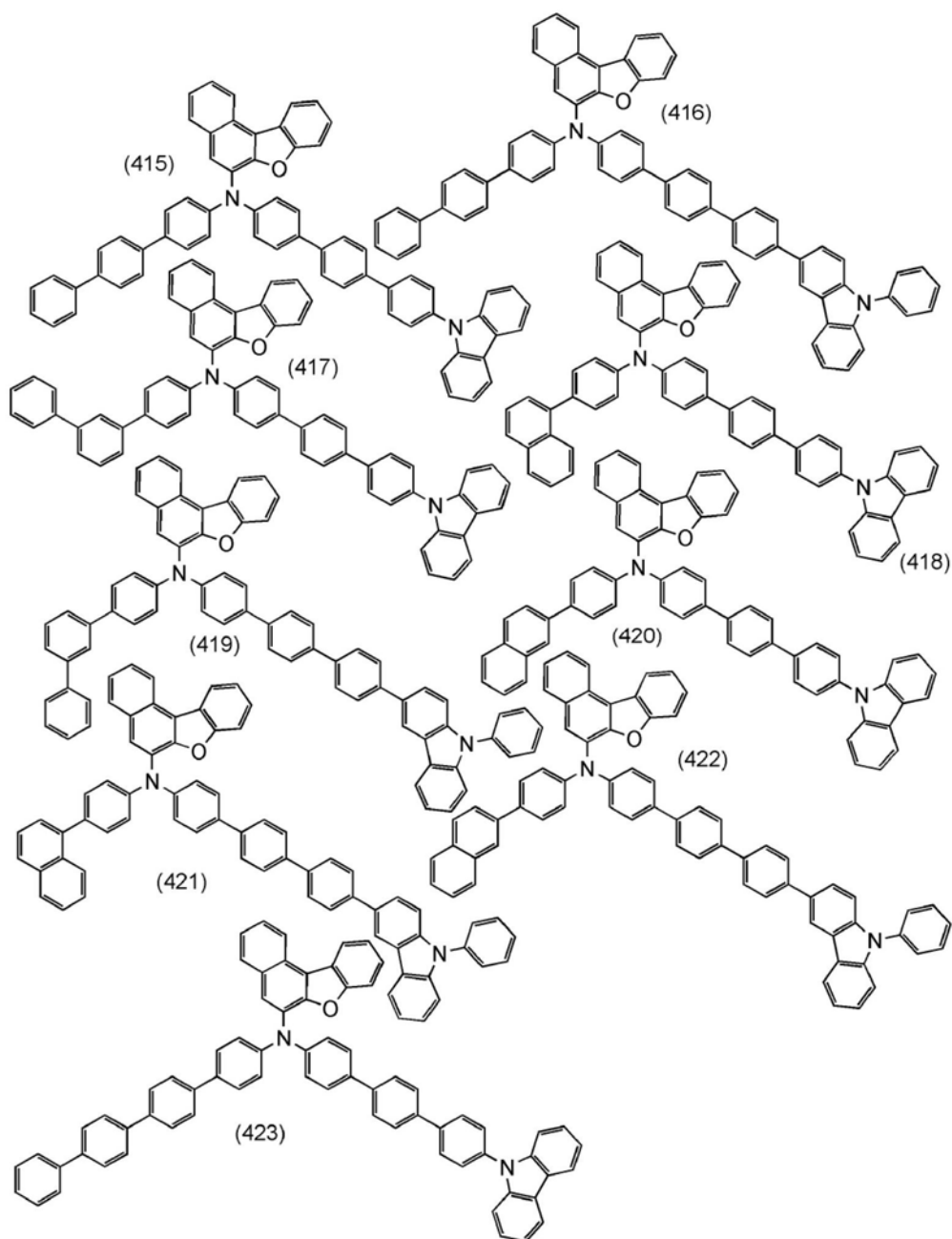
[0080] [化学式25]



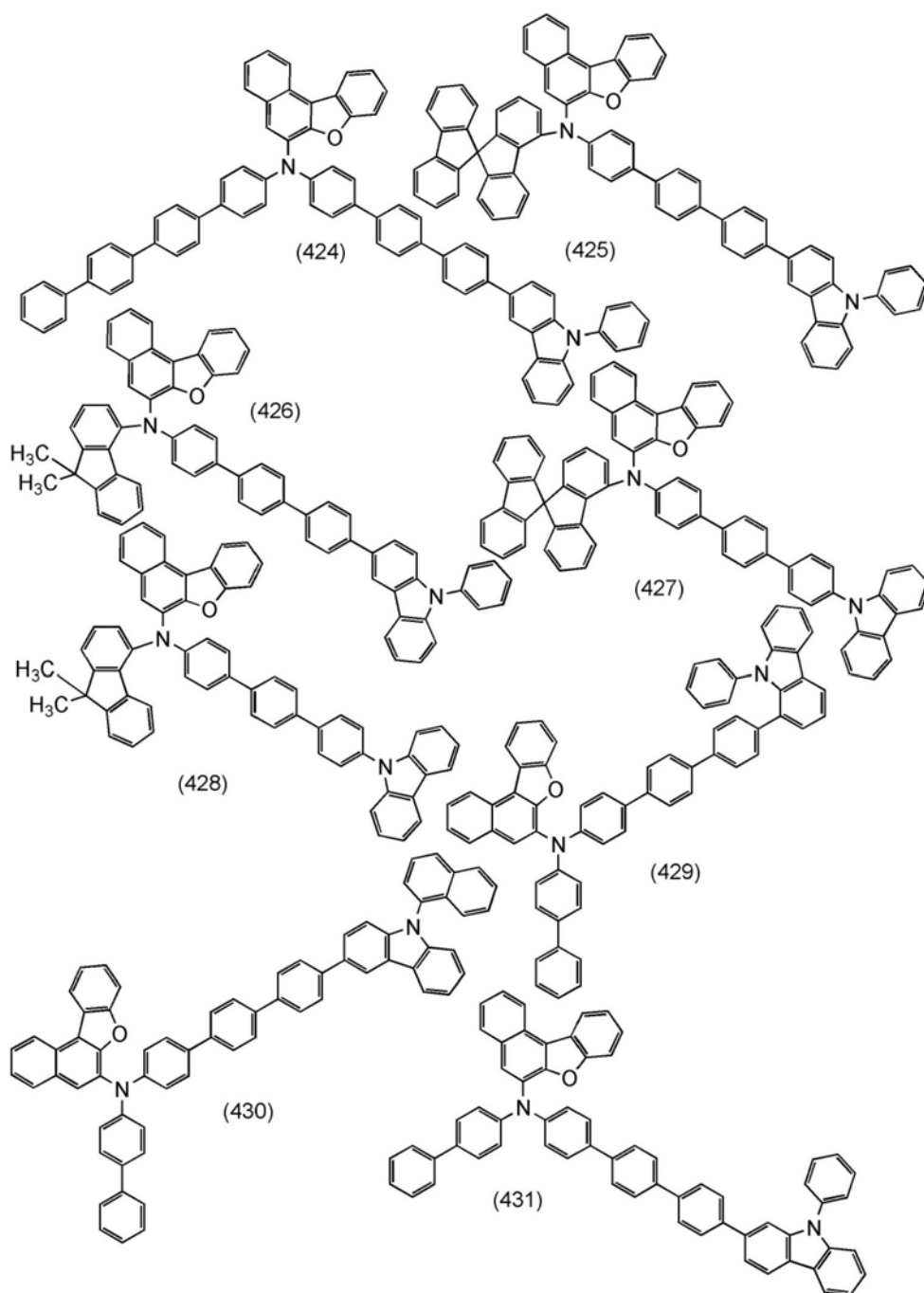
[0081] [化学式26]



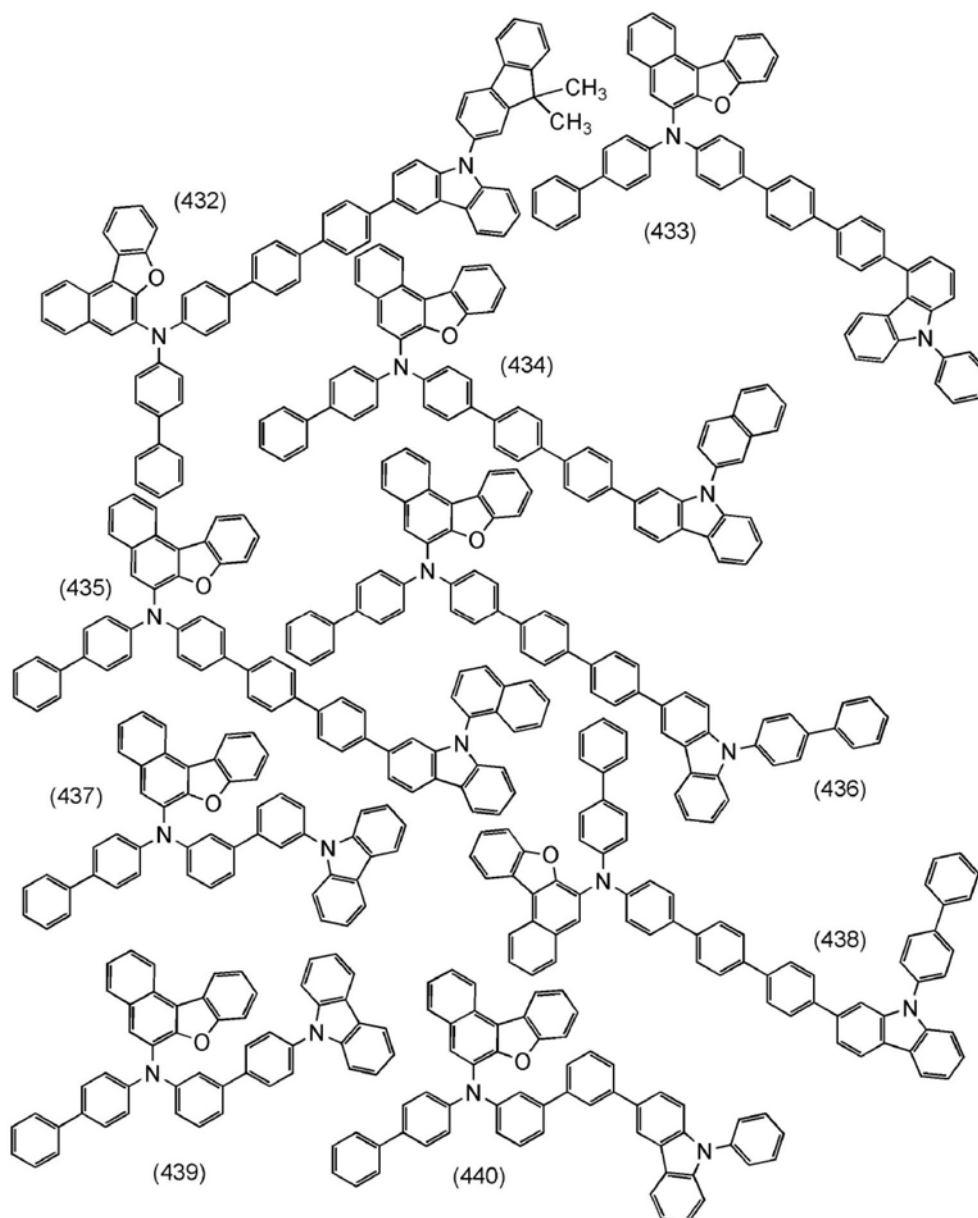
[0082] [化学式27]



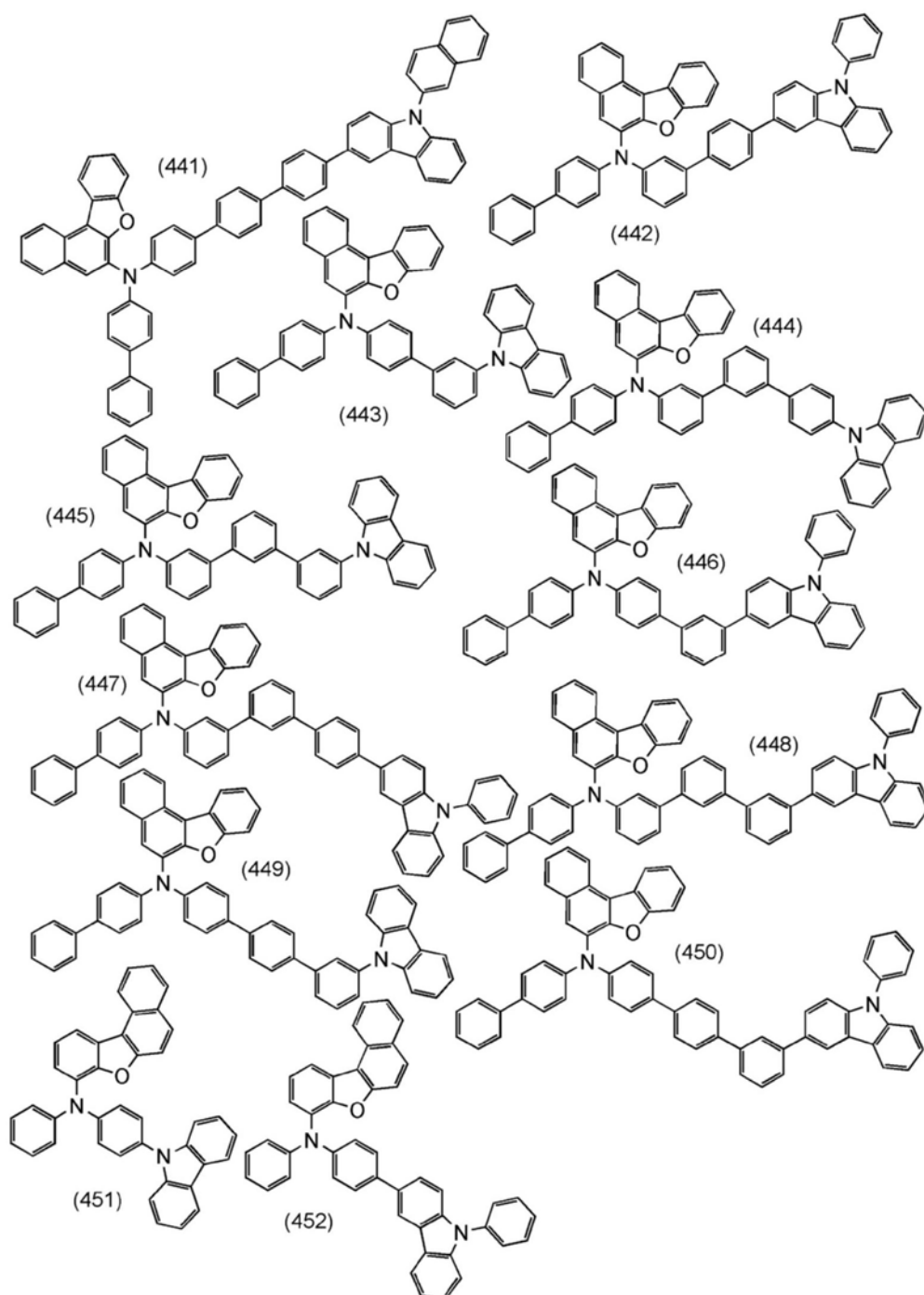
[0083] [化学式28]



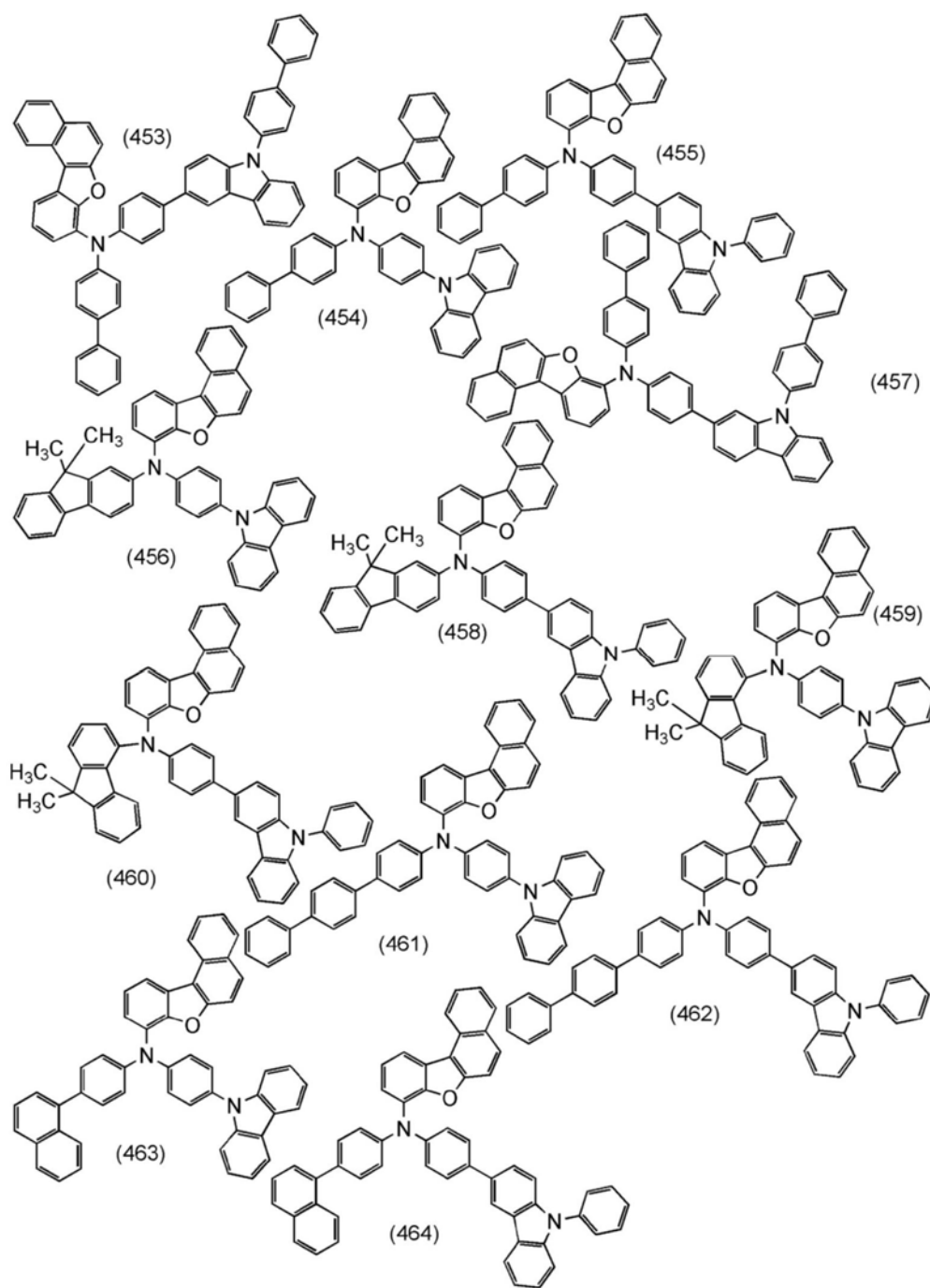
[0084] [化学式29]



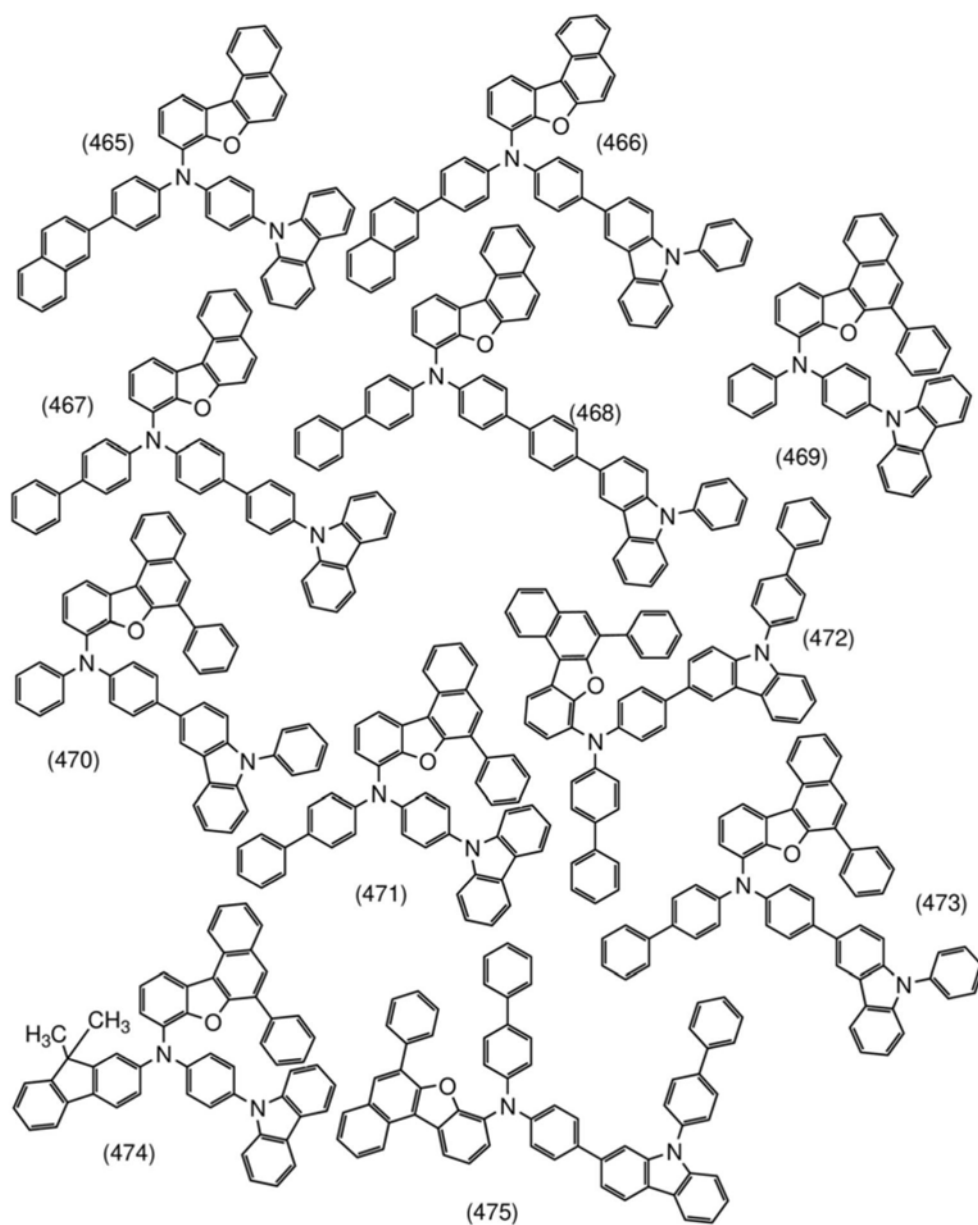
[0085] [化学式30]



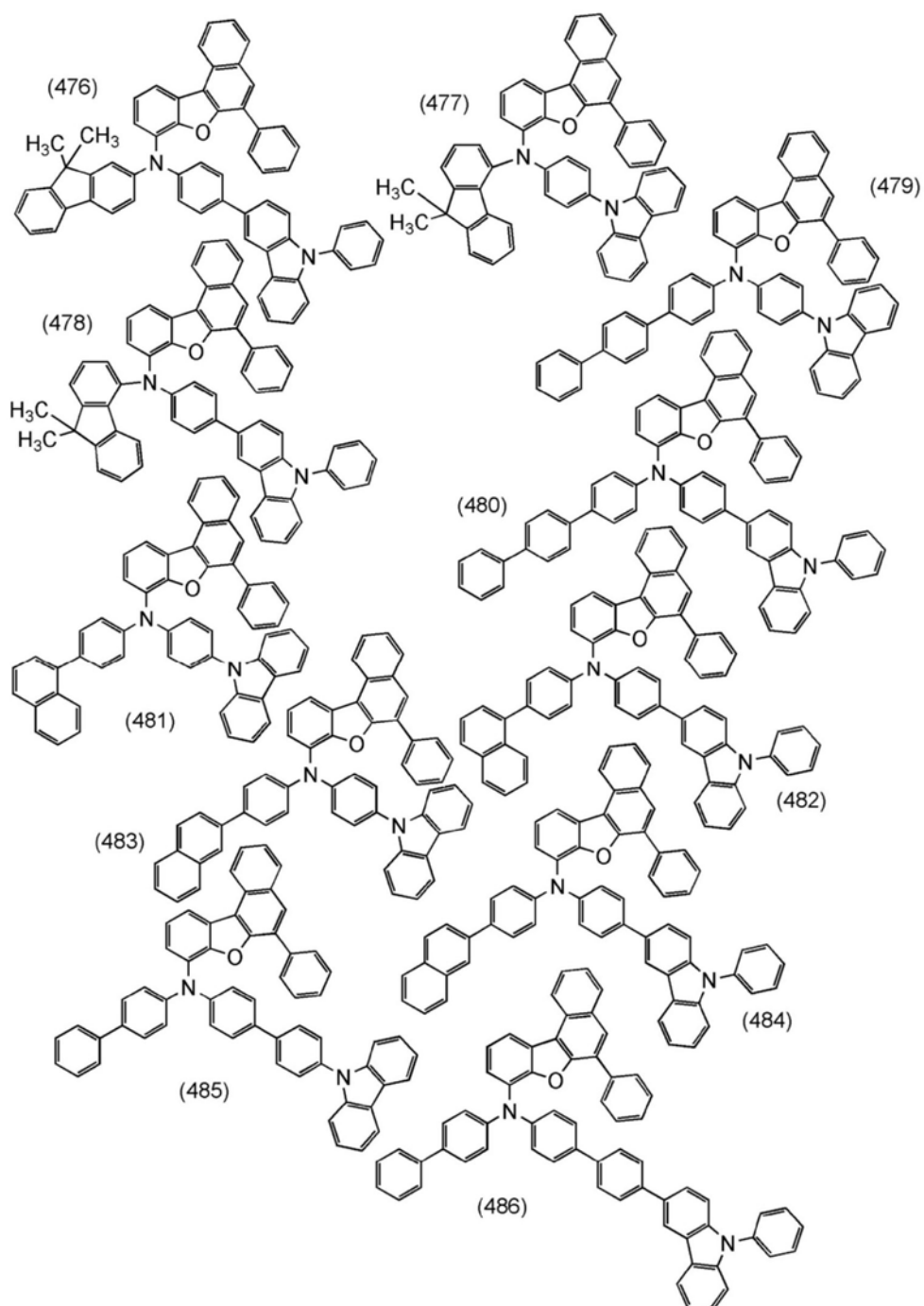
[0086] [化学式31]



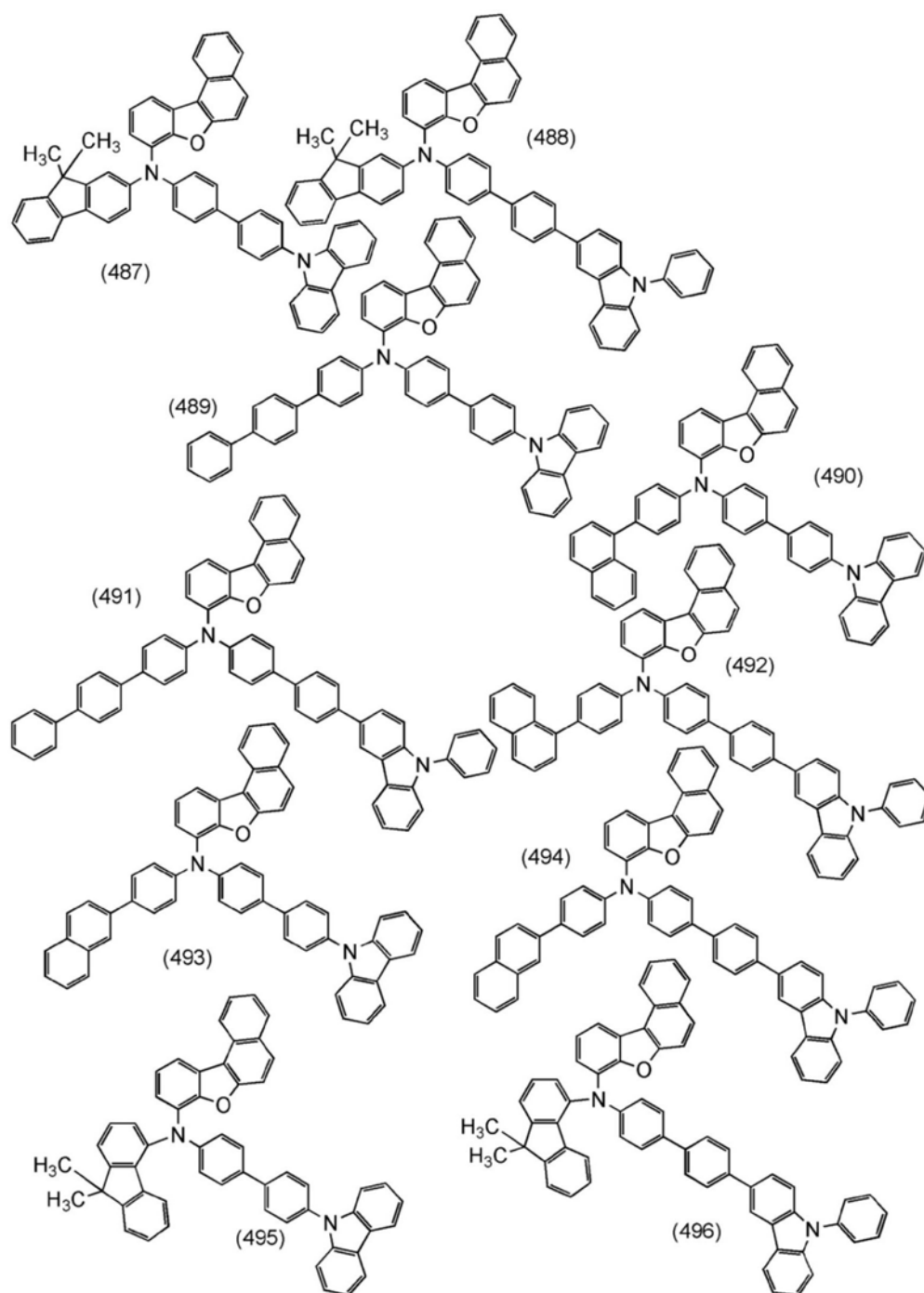
[0087] [化学式32]



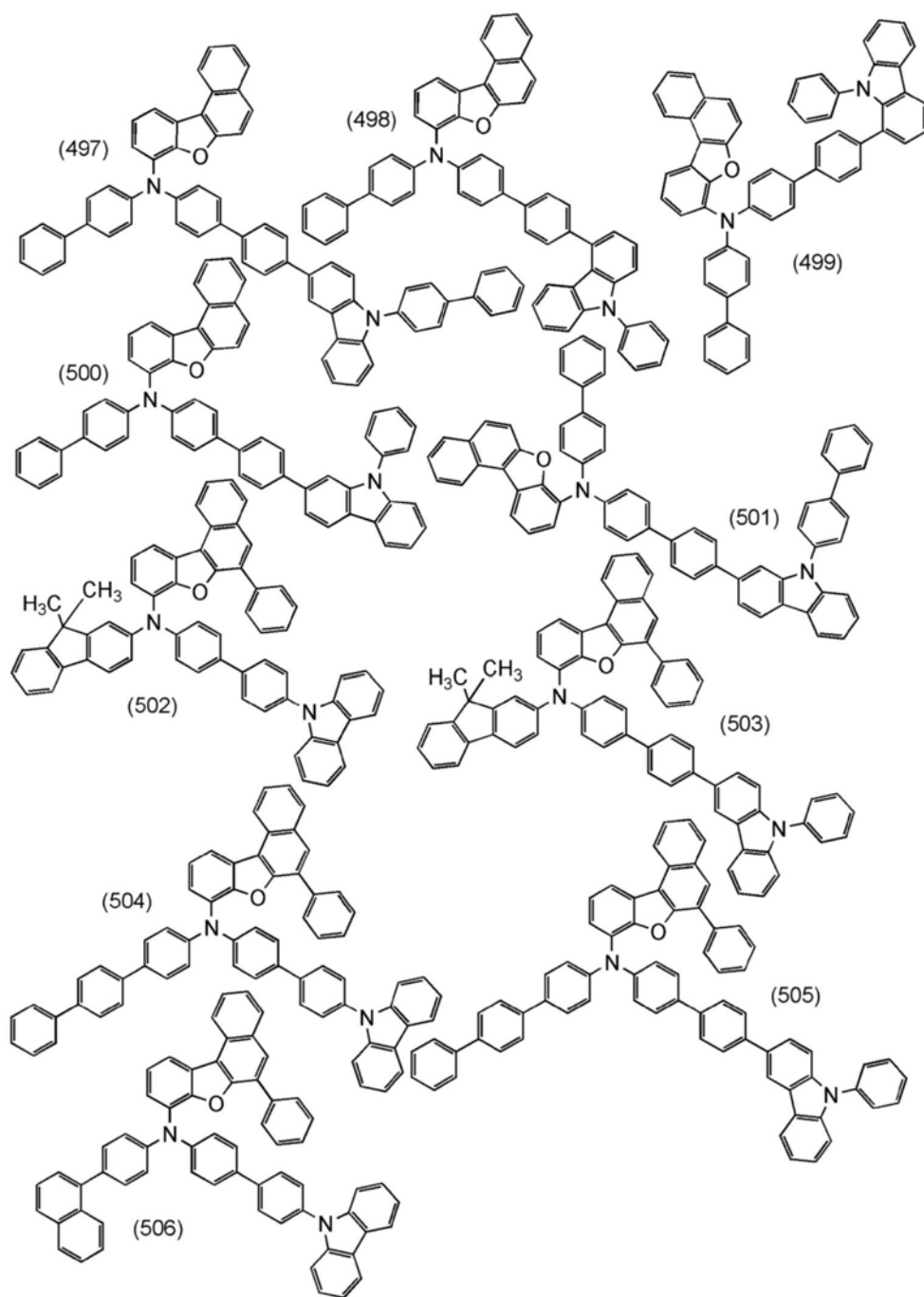
[0088] [化学式33]



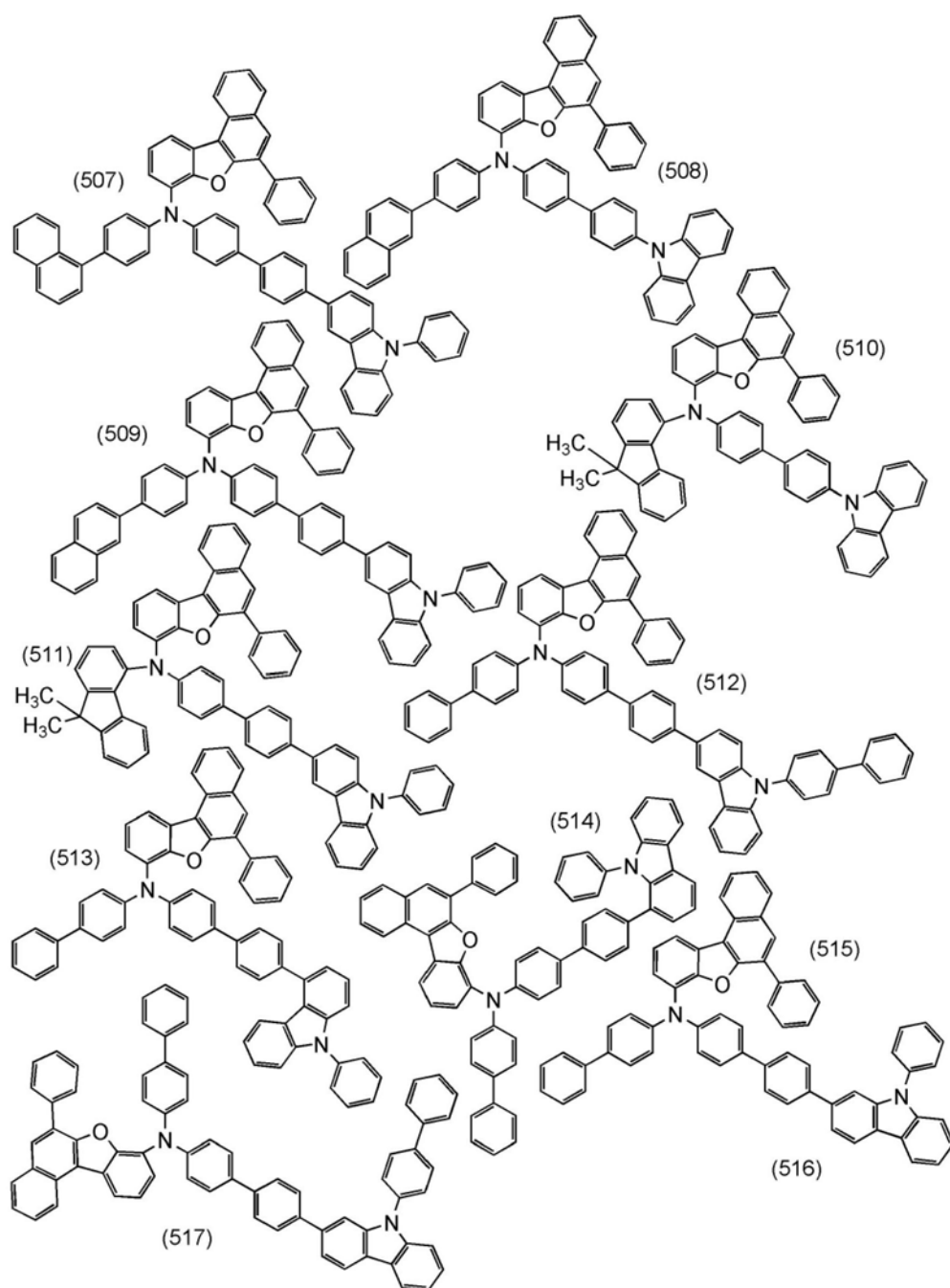
[0089] [化学式34]



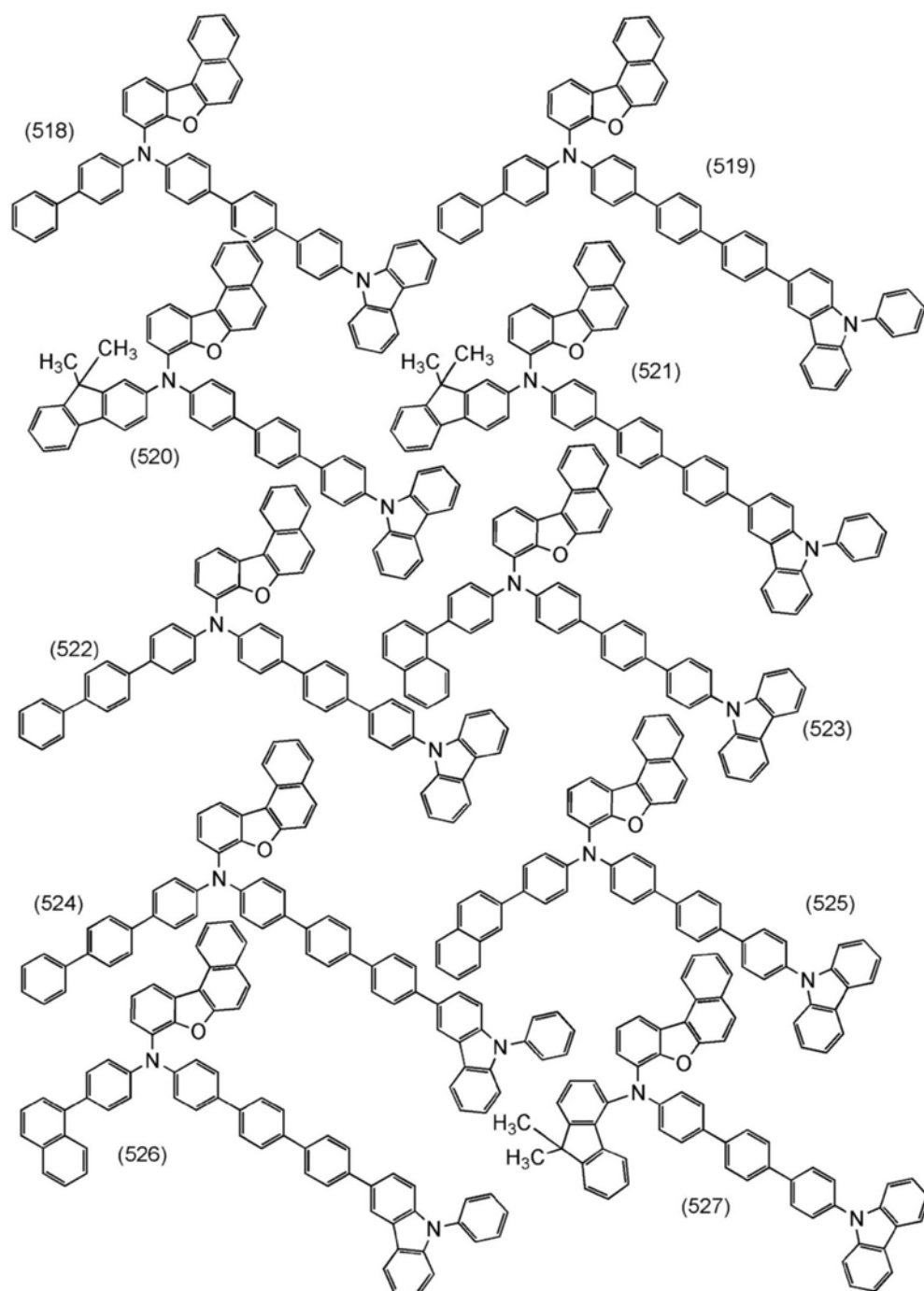
[0090] [化学式35]



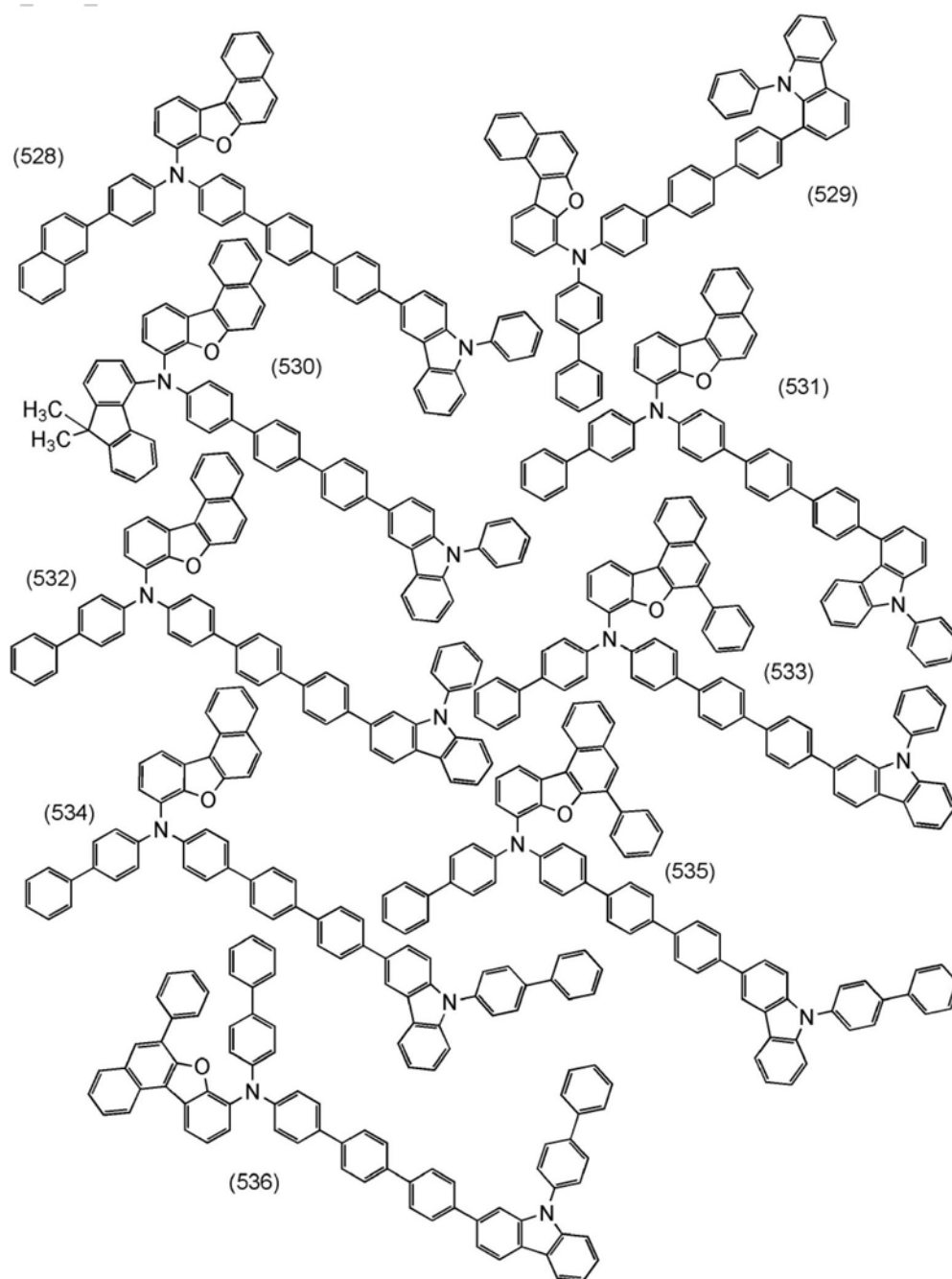
[0091] [化学式36]



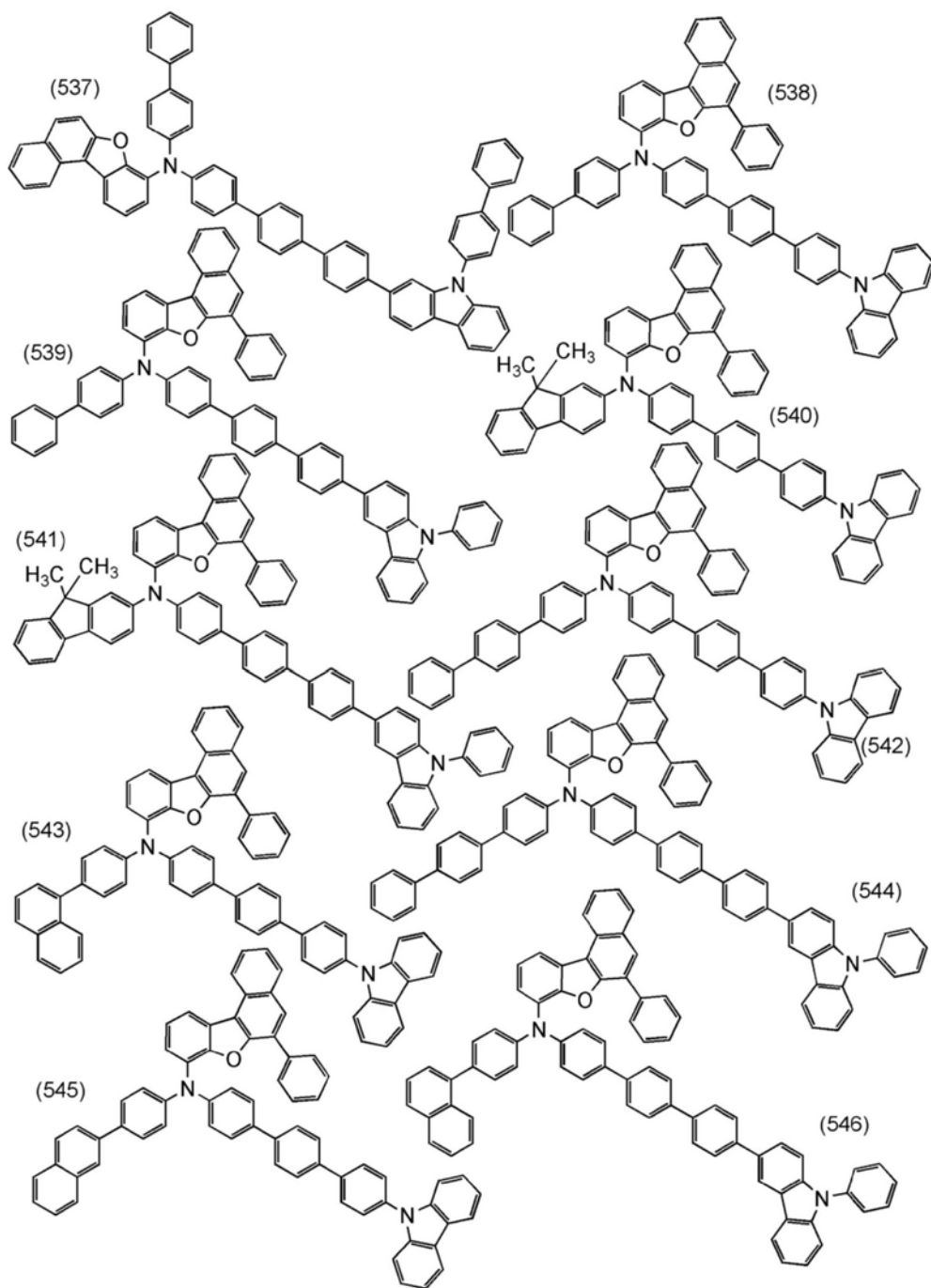
[0092] [化学式37]



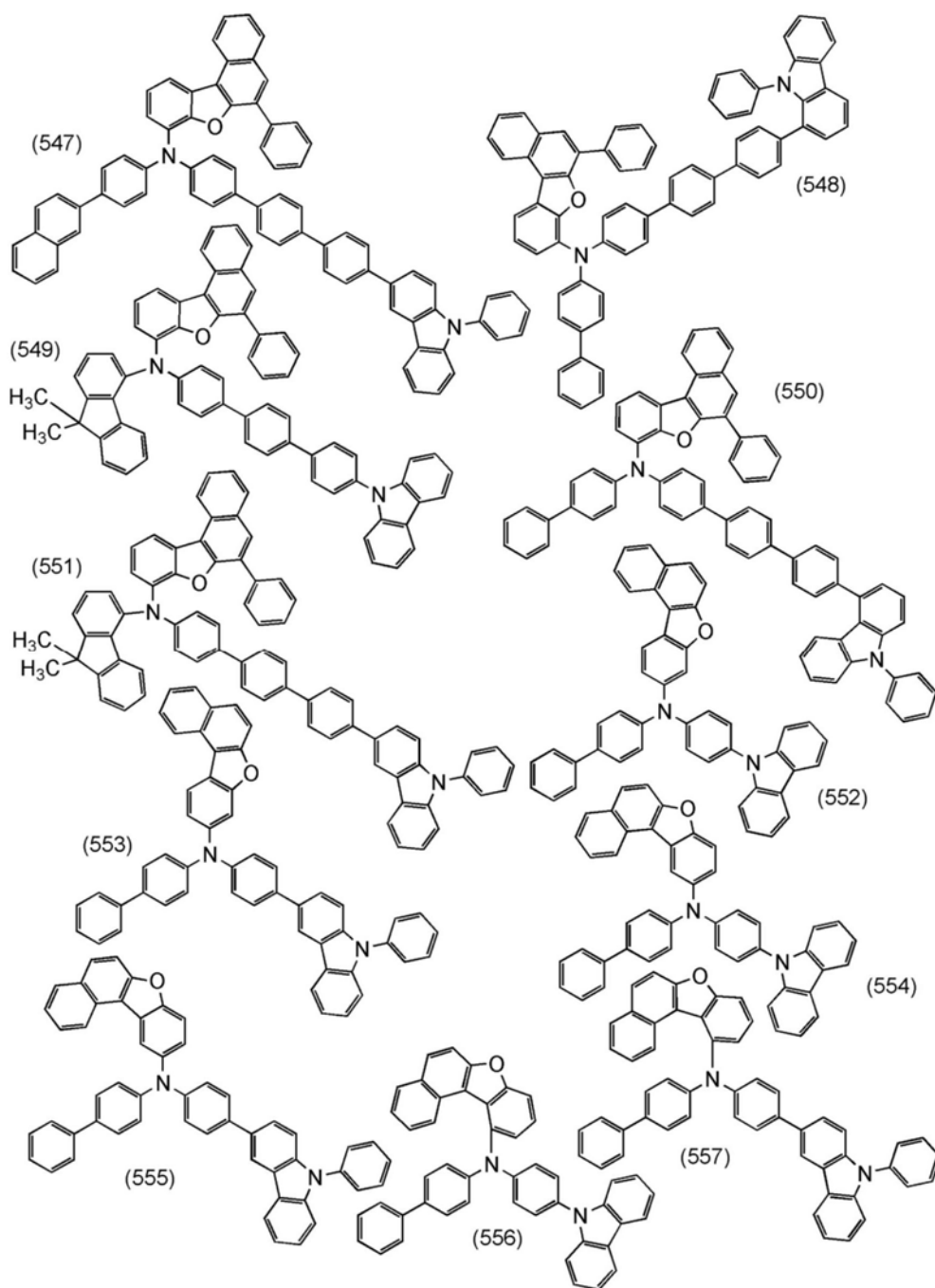
[0093] [化学式38]



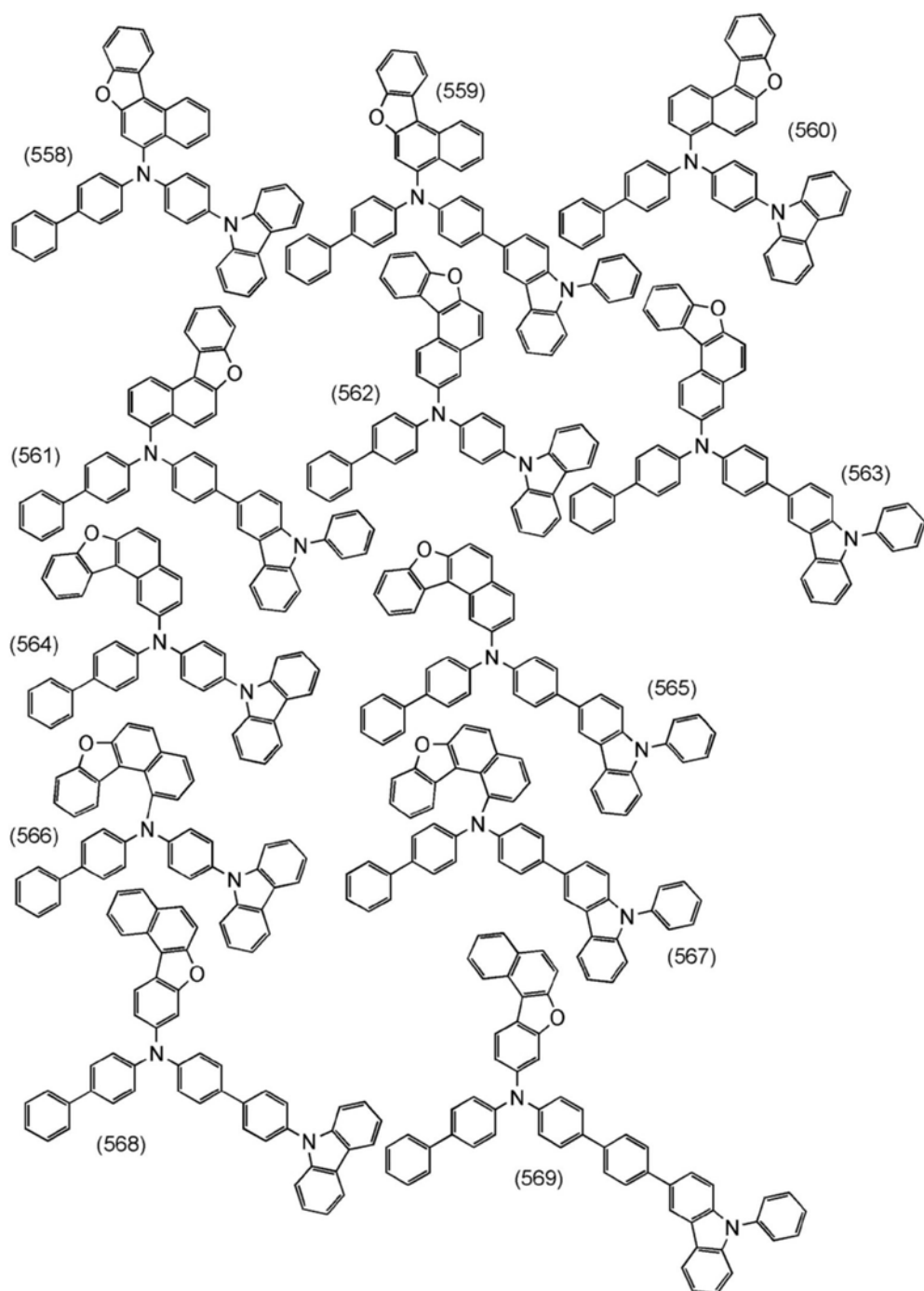
[0094] [化学式39]



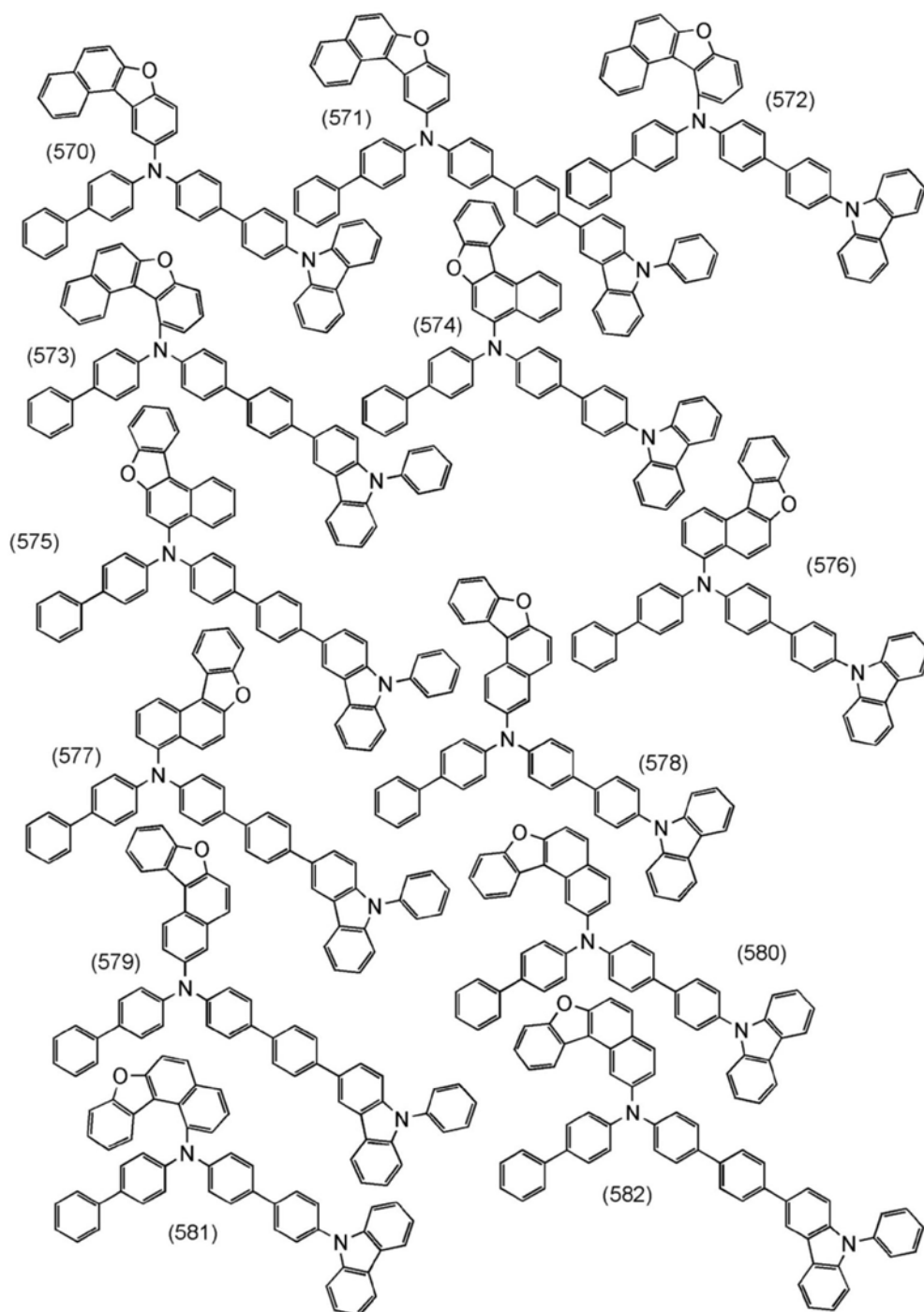
[0095] [化学式40]



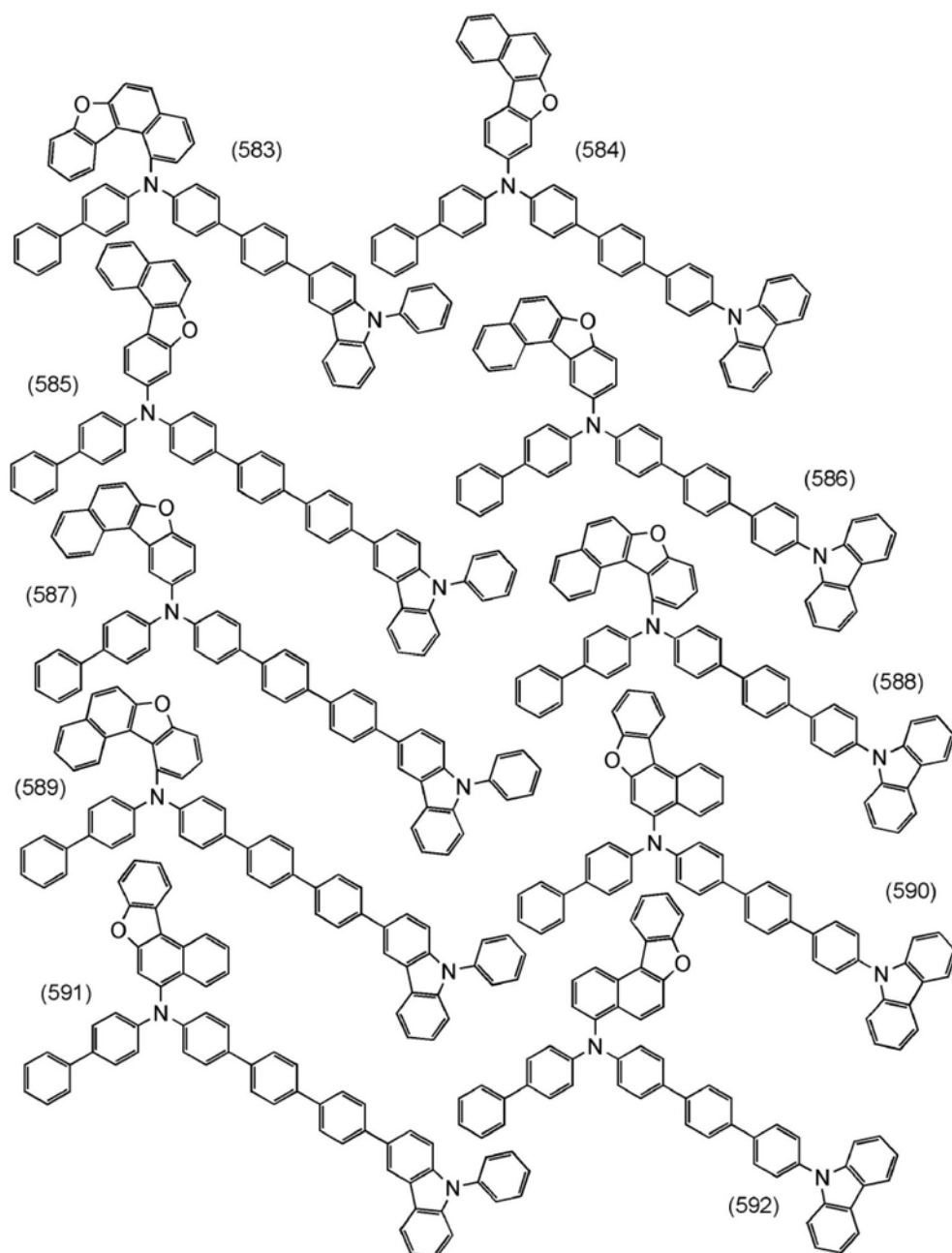
[0096] [化学式41]



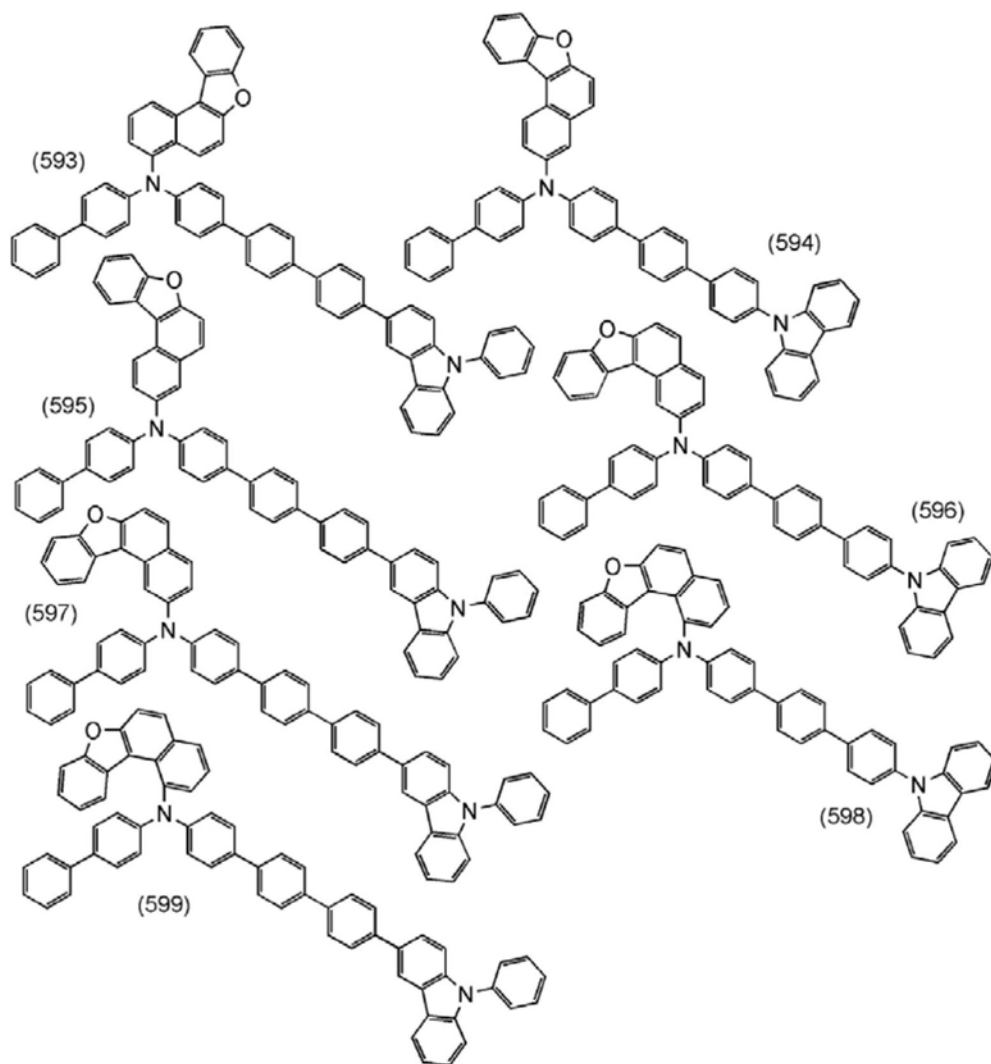
[0097] [化学式42]



[0098] [化学式43]



[0099] [化学式44]



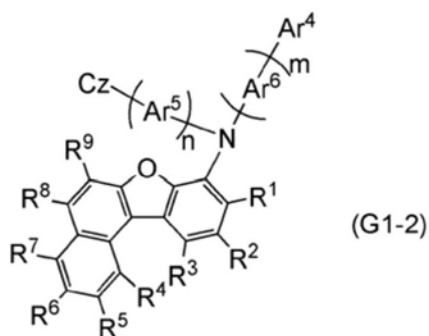
[0100] 可以通过下述合成方案等合成以上的有机化合物。

[0101] 在此,以如下情况为例说明上述通式 (G1) 的合成方法:在通式 (G1) 中由通式 (g1) 表示的基键合到 R^9 的情况;以及在通式 (G1) 中由通式 (g1) 表示的基键合到 R^0 的情况。注意,可以将上述通式 (G1) 中由通式 (g1) 表示的基键合到 R^9 的情况表示为下述通式 (G1-1),可以将上述通式 (G1) 中由通式 (g1) 表示的基键合到 R^0 的情况表示为下述通式 (G1-2)。注意,由下述通式 (G1-1) 表示的有机化合物及由下述通式 (G1-2) 表示的有机化合物中的Cz、 R^0 至 R^9 、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、n及m的说明与上述通式 (G1) 相同,因此省略其说明。

[0102] [化学式45]



[0103] [化学式46]



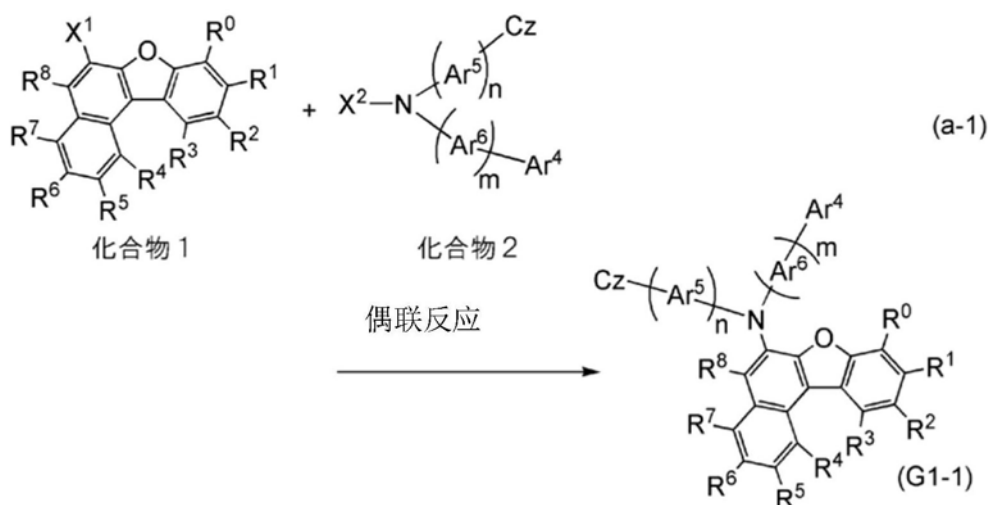
[0104] 作为由通式 (G1-1) 及 (G1-2) 表示的有机化合物的合成方法可以采用各种各样的反应。例如,通过进行以下示出的合成反应,可以合成由通式 (G1-1) 及 (G1-2) 表示的有机化合物。

[0105] <由通式 (G1-1) 表示的有机化合物的合成方法>

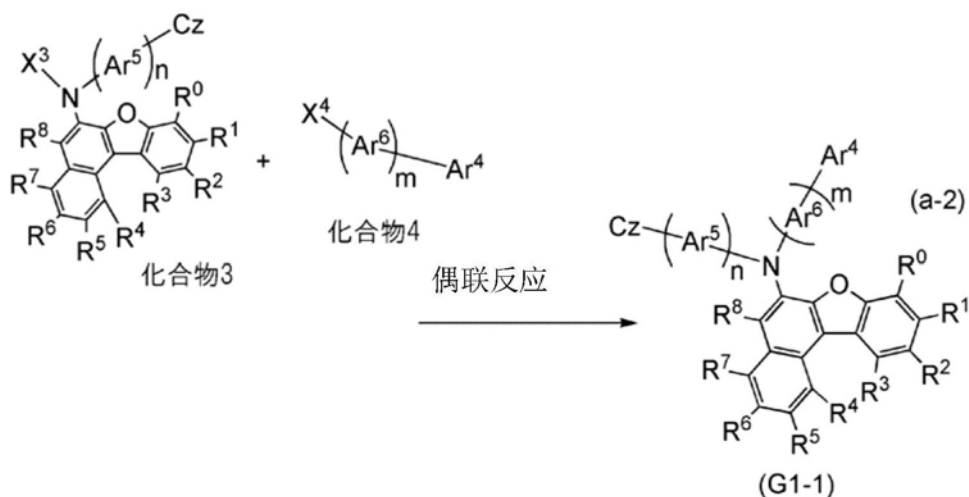
本发明的由通式 (G1-1) 表示的有机化合物可以经过下述合成方案 (a-1) 至 (a-3) 合成。

[0106] 也就是说,可以通过使苯并萘并呋喃化合物(化合物1)与二芳基胺(化合物2)偶联得到苯并萘并呋喃基胺化合物(G1-1)。或者,可以通过使苯并萘并呋喃基胺(化合物3)与具有芳基骨架的化合物(化合物4)偶联得到苯并萘并呋喃基胺化合物(G1-1)。或者,可以通过使苯并萘并呋喃基胺(化合物5)与具有芳基骨架的化合物(化合物6)偶联得到苯并萘并呋喃基胺化合物(G1-1)。下面示出合成方案(a-1)至(a-3)。

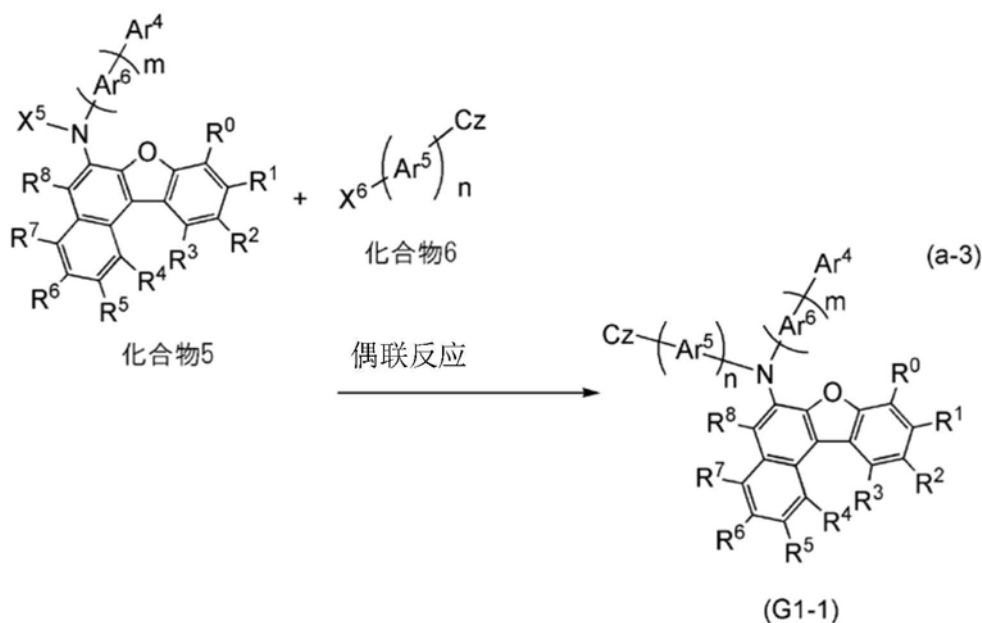
[0107] [化学式47]



[0108] [化学式48]



[0109] [化学式49]



[0110] 在合成方案(a-1)至(a-3)中, R^0 至 R^8 分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烷基、碳原子数为3至6的环烷基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基和取代或未取代的碳原子数为6至60的芳烃基中的任一个,Cz表示取代或未取代的呋唑基。另外, Ar^4 表示取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基和取代或未取代的呋唑基中的任一个。另外, Ar^5 、 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基。另外,n表示1至3的整数中的任一个,m表示0至3的整数中的任一个,在 Ar^4 是呋唑基时,m是1至3的整数中的任一个。注意,根据n或m的数值,有时包括多个 Ar^5 或 Ar^6 ,该多个 Ar^5 或多个 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基。另外,Cz和 Ar^5 的碳原子数的总数以及 Ar^4 和 Ar^6 的碳原子数的总数分别是60以下。

[0111] 在合成方案(a-1)至(a-3)中, X^1 、 X^4 及 X^6 分别独立地表示氯、溴、碘、三氟甲磺酸酯基等, X^2 、 X^3 及 X^5 分别独立地表示氢、有机锡基等。

[0112] 当使用钯催化剂的布赫瓦尔德-哈特维希(Buchwald-Hartwig)反应进行由合成方案(a-1)至(a-3)表示的反应时,可以将双(二亚苄基丙酮)钯(0)、醋酸钯(II)、[1,1-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(II)、四(三苯基膦)钯(0)、氯化烯丙基钯(II)二聚物等钯化合

物用作催化剂并使用三(叔丁基)膦、三(正己基)膦、三环己基膦、二(1-金刚烷基)-正丁基膦、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯、三(邻甲苯基)膦、(S)-(6,6'-二甲氧基联苯基-2,2'-二基)双(二异丙基膦)(简称:cBRIDP)等配体。在该反应中,可以使用有机碱诸如叔丁醇钠等、无机碱诸如碳酸钾、碳酸铯、碳酸钠等。在该反应中,作为溶剂,可以使用甲苯、二甲苯、苯、四氢呋喃、二氧六环等。注意,能够用于该反应的试剂类不局限于上述试剂类。

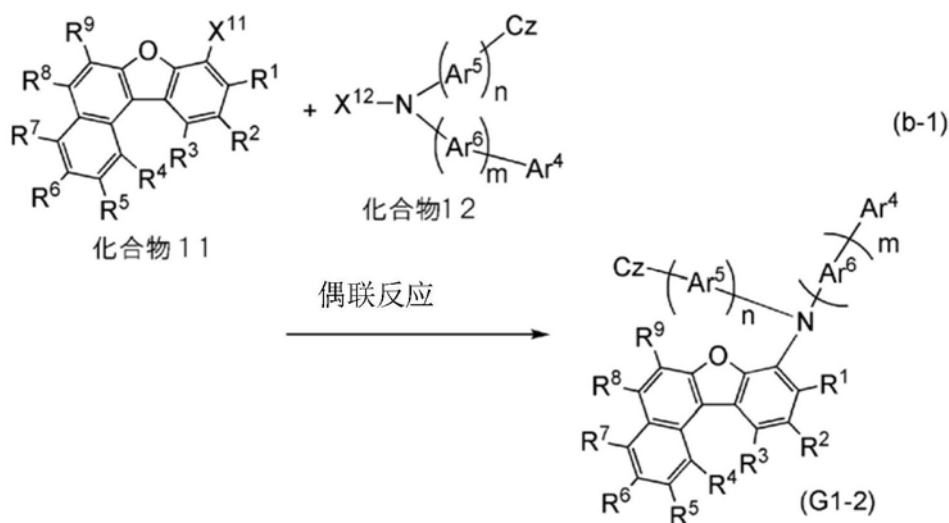
[0113] 另外,当将铜或铜化合物的乌尔曼(Ullmann)反应用于合成方案(a-1)至(a-3)表示的反应时, X^1 、 X^4 及 X^6 分别独立地表示氯、溴、碘,并且 X^2 、 X^3 及 X^5 表示氢。在该反应中,可以使用铜或铜化合物。作为用于该反应的碱,可以举出碳酸钾等无机碱。另外,作为在该反应中可以使用的溶剂,可以举出1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢化-2(1H)嘧啶酮(DMPU)、甲苯、二甲苯、苯等。在乌尔曼反应中,当反应温度为100℃以上时,可以以更短时间且以高收率得到目的物,所以优选使用沸点高的DMPU、二甲苯。另外,反应温度更优选为150℃以上的高温,所以更优选使用DMPU。注意,可以用于该反应的试剂类不局限于上述试剂类。

[0114] <由通式(G1-2)表示的有机化合物的合成方法>

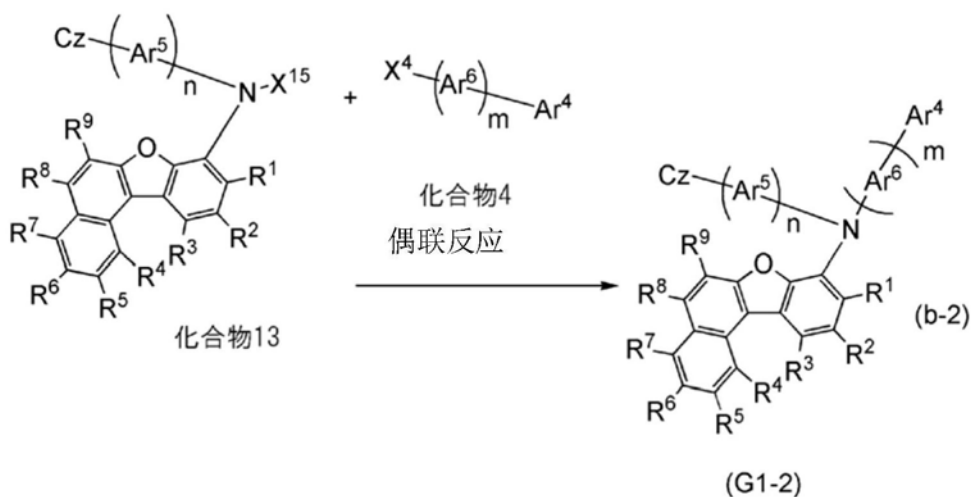
由通式(G1-2)表示的有机化合物可以经过下述合成方案(b-1)至(b-3)合成。

[0115] 也就是说,可以通过使苯并萘并呋喃化合物(化合物11)与二芳基胺(化合物12)偶联得到苯并萘并呋喃基胺化合物(G1-2)。或者说,可以通过使苯并萘并呋喃基胺(化合物13)与具有芳基骨架的化合物(化合物4)偶联得到苯并萘并呋喃基胺化合物(G1-2)。或者说,可以通过使苯并萘并呋喃基胺(化合物15)与具有芳基骨架的化合物(化合物6)偶联得到苯并萘并呋喃基胺化合物(G1-2)。下面示出合成方案(b-1)至(b-3)。

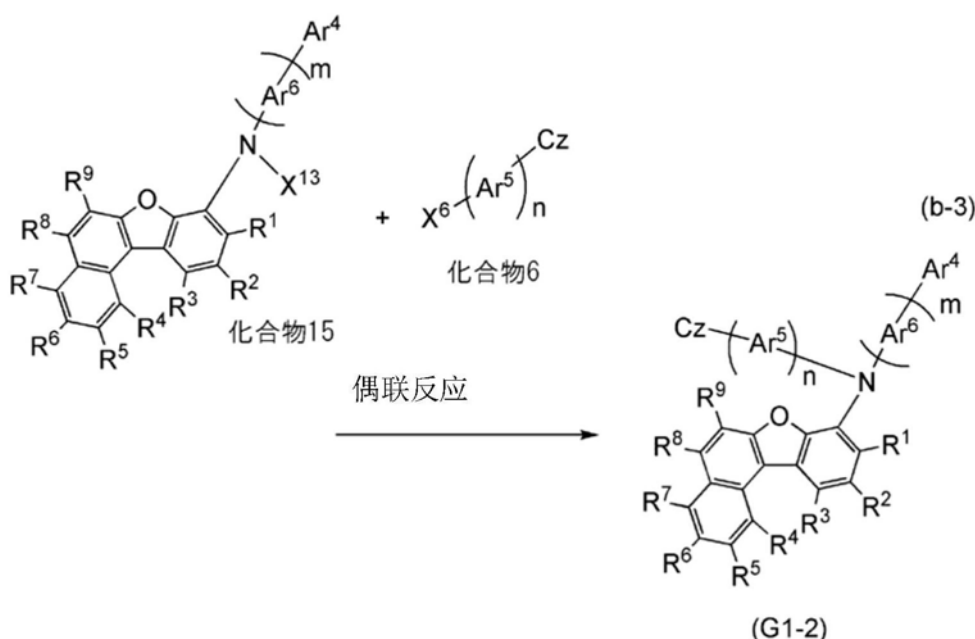
[0116] [化学式50]



[0117] [化学式51]



[0118] [化学式52]



[0119] 在合成方案(b-1)至(b-3)中, R^1 至 R^9 分别独立地表示氢、碳原子数为1至6的烷基、碳原子数为3至6的环烷基、碳原子数为1至6的烷氧基、氰基、卤素、碳原子数为1至6的卤代烷基和取代或未取代的碳原子数为6至60的芳烃基中的任一个,Cz表示取代或未取代的呋唑基。另外, Ar^4 表示取代或未取代的碳原子数为6至60的芳香烃基和取代或未取代的呋唑基中的任一个。另外, Ar^5 、 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个。另外,n表示1至3的整数中的任一个,m表示0至3的整数中的任一个,在 Ar^4 是呋唑基时,m是1至3的整数中的任一个。注意,根据n或m的数值,有时包括多个 Ar^5 或 Ar^6 ,该多个 Ar^5 或多个 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的碳原子数为6至54的二价芳香烃基中的任一个。另外,Cz和 Ar^5 的碳原子数的总数以及 Ar^4 和 Ar^6 的碳原子数的总数分别是60以下。

[0120] 在合成方案(b-1)至(b-3)中, X^{11} 、 X^4 及 X^6 分别独立地表示氯、溴、碘、三氟甲磺酸酯基, X^{12} 、 X^{13} 及 X^{15} 分别独立地表示氢、有机锡基等。

[0121] 当使用钯催化剂的布赫瓦尔德-哈特维希(Buchwald-Hartwig)反应进行由合成方案(b-1)至(b-3)表示的反应时,可以将双(二亚苄基丙酮)钯(0)、醋酸钯(II)、[1,1-双(二

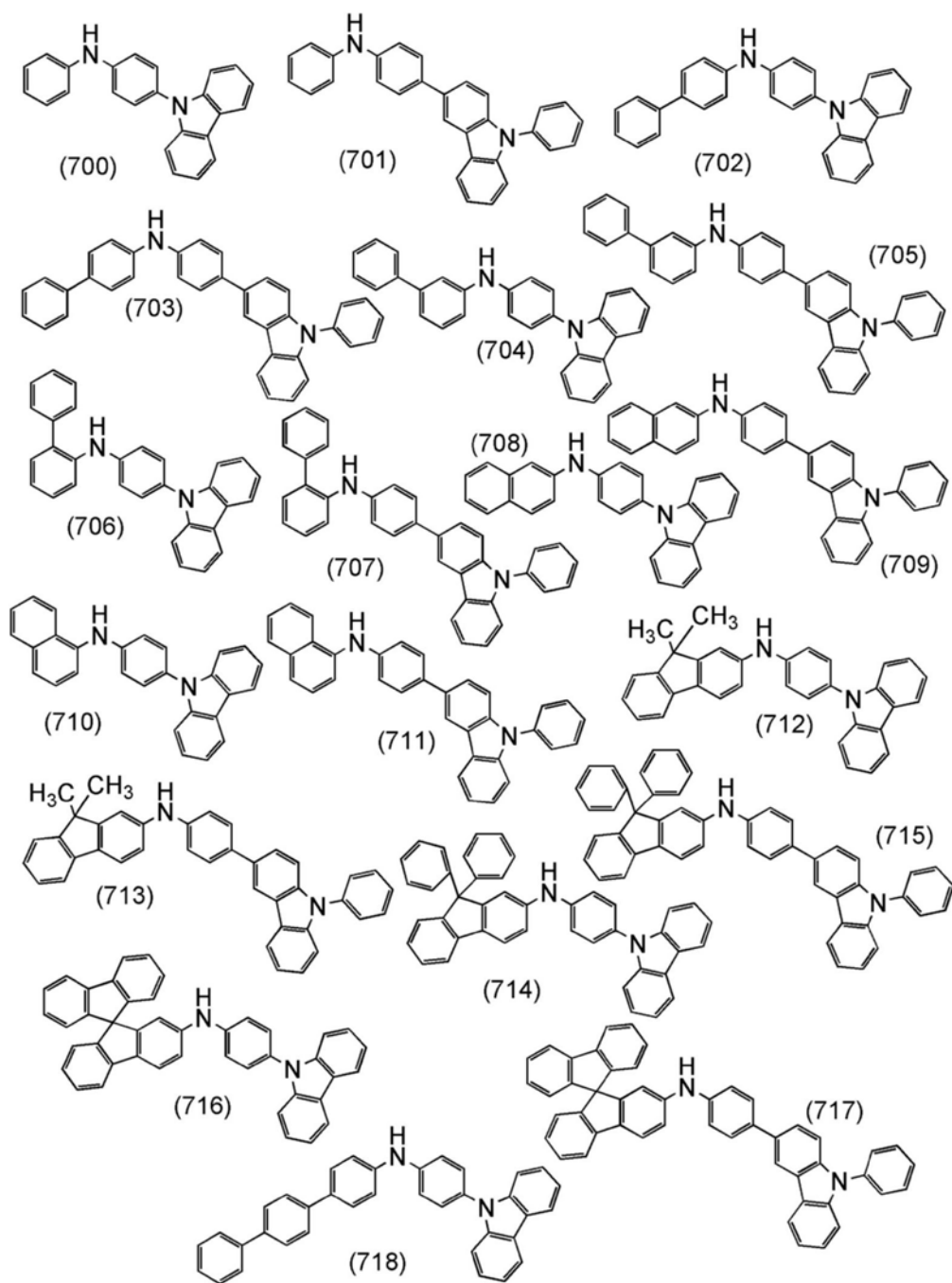
苯基膦基)二茂铁]二氯化钪(II)、四(三苯基膦)钪(0)、氯化烯丙基钪(II)二聚物等钪化合物用作催化剂并使用三(叔丁基)膦、三(正己基)膦、三环己基膦、二(1-金刚烷基)-正丁基膦、2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯、三(邻甲苯基)膦、(S)-(6,6'-二甲氧基联苯基-2,2'-二基)双(二异丙基膦)(简称:cBRIDP(注册商标))等配体。在该反应中,可以使用有机碱诸如叔丁醇钠等、无机碱诸如碳酸钾、碳酸铯、碳酸钠等。在该反应中,作为溶剂,可以使用甲苯、二甲苯、苯、四氢呋喃、二氧六环等。能够用于该反应的试剂类不局限于上述试剂类。

[0122] 另外,当将铜或铜化合物的乌尔曼(Ullmann)反应用于合成方案(b-1)至(b-3)表示的反应时, X^{11} 、 X^4 及 X^6 分别独立地表示氯、溴、碘,并且 X^{12} 、 X^{13} 及 X^{15} 表示氢。在该反应中,可以使用铜或铜化合物。作为用于该反应的碱,可以举出碳酸钾等无机碱。另外,作为在该反应中可以使用的溶剂,可以举出1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢化-2(1H)嘧啶酮(DMPU)、甲苯、二甲苯、苯等。在乌尔曼反应中,当反应温度为100℃以上时,可以以更短时间且以高收获率得到目的物,所以优选使用沸点高的DMPU、二甲苯。另外,反应温度更优选为150℃以上的高温,所以更优选使用DMPU。注意,可以应用于该反应的试剂类不局限于上述试剂类。

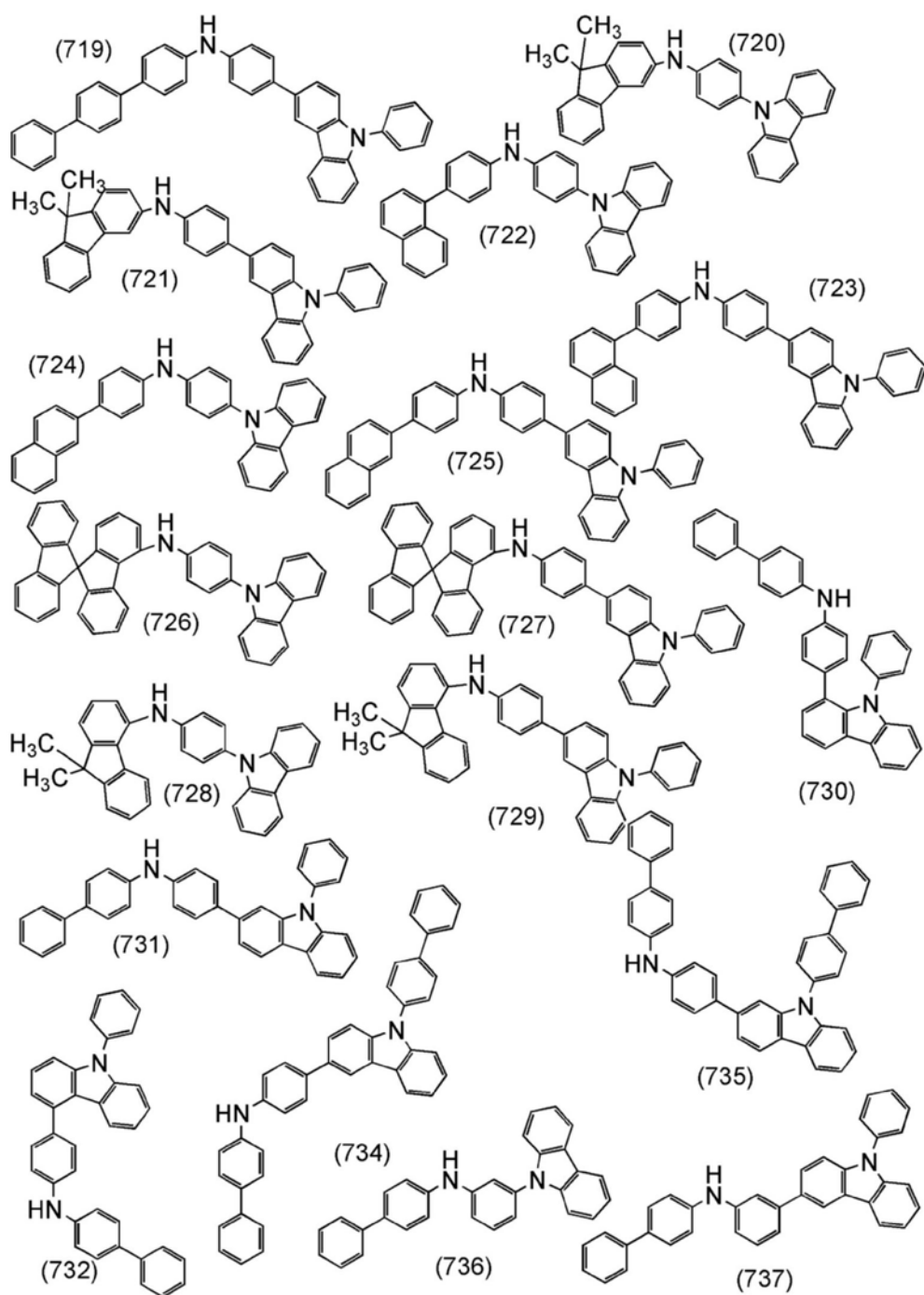
[0123] 以上是通式(G1)中的(g1)键合到 R^9 的情况以及上述通式(G1)中的(g1)键合到 R^0 的情况下的通式的合成方法的说明,在通式(G1)中的(g1)键合到 R^1 至 R^8 的情况下,也可以使用相同的合成方法。换言之,通过苯并萘并呋喃化合物与胺化合物的偶联反应或者苯并萘并呋喃基胺化合物与包括芳基的化合物的偶联反应,可以合成目的物的通式(G1)的化合物。由通式(G1)表示的化合物的合成方法不局限于此。

[0124] 以下示出可用于本发明的一个方式的有机化合物的合成的胺的例子。其中的(700)至(739)、(817)至(848)以及(884)至(926)相当于上述化合物2及化合物12,(740)至(816)、(849)至(883)以及(927)至(945)相当于上述化合物3、化合物5、化合物13及化合物15,是通过进行与适当的有机化合物的偶联反应可以合成本发明的一个方式的有机化合物的有机化合物。

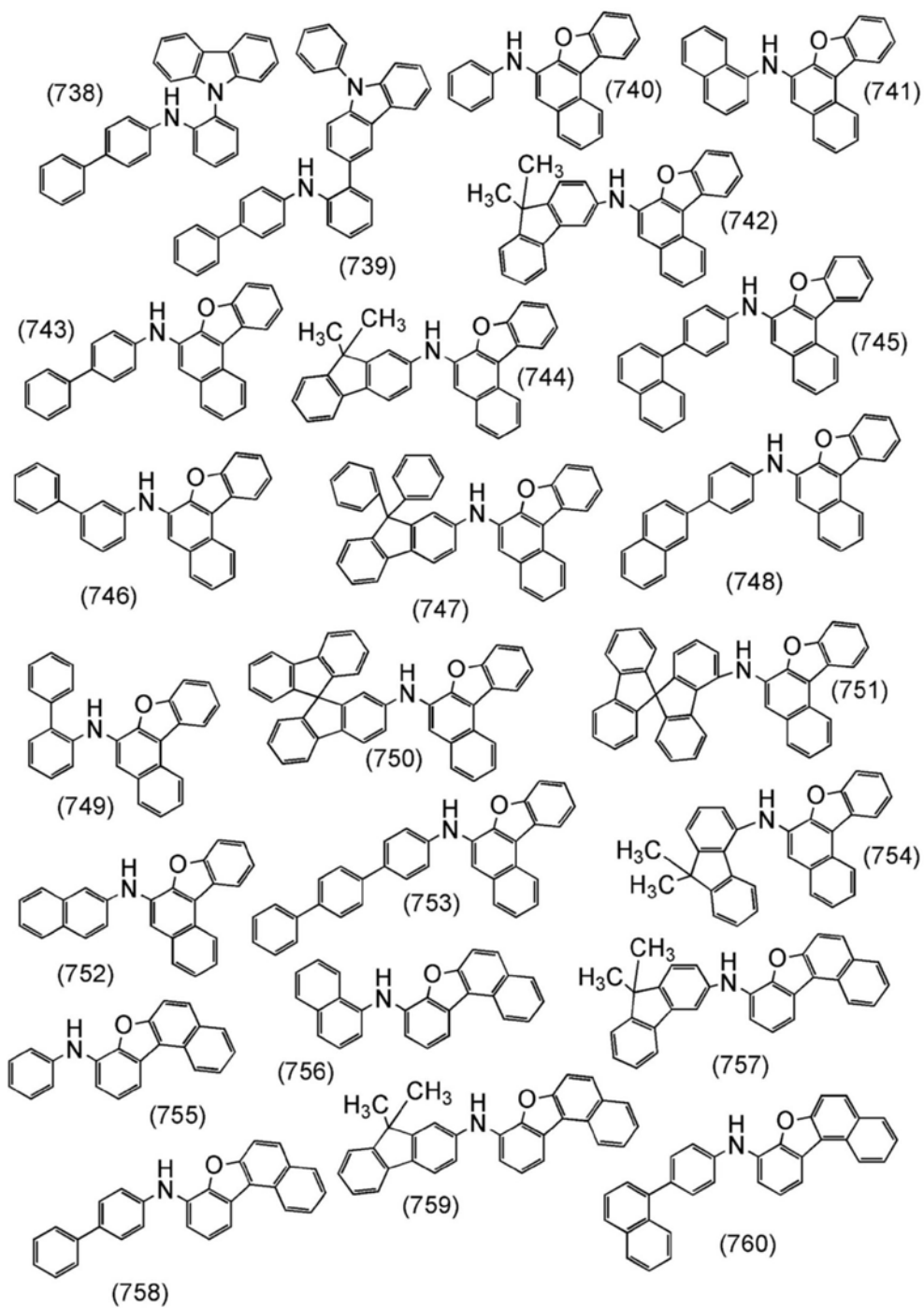
[0125] [化学式53]



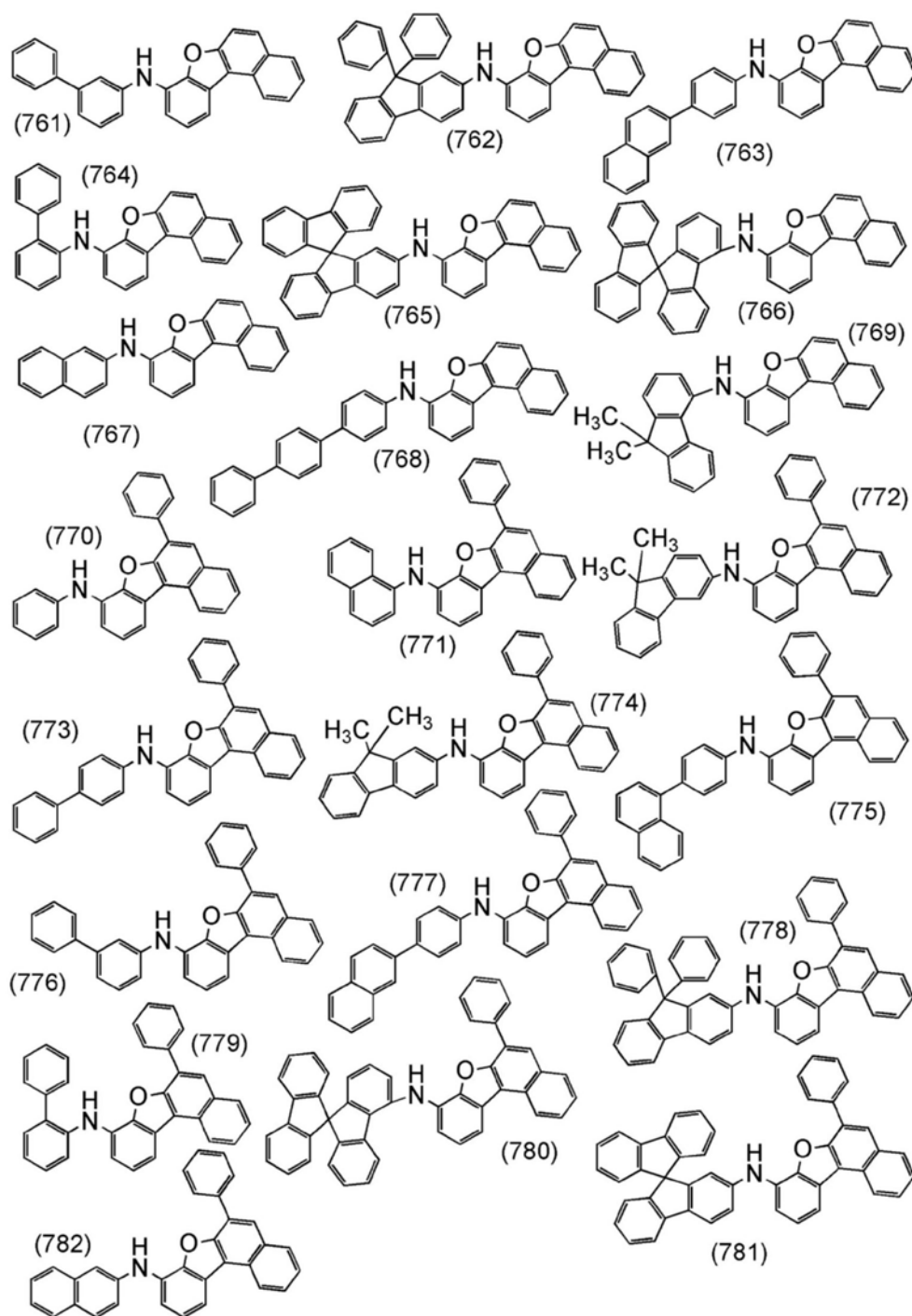
[0126] [化学式54]



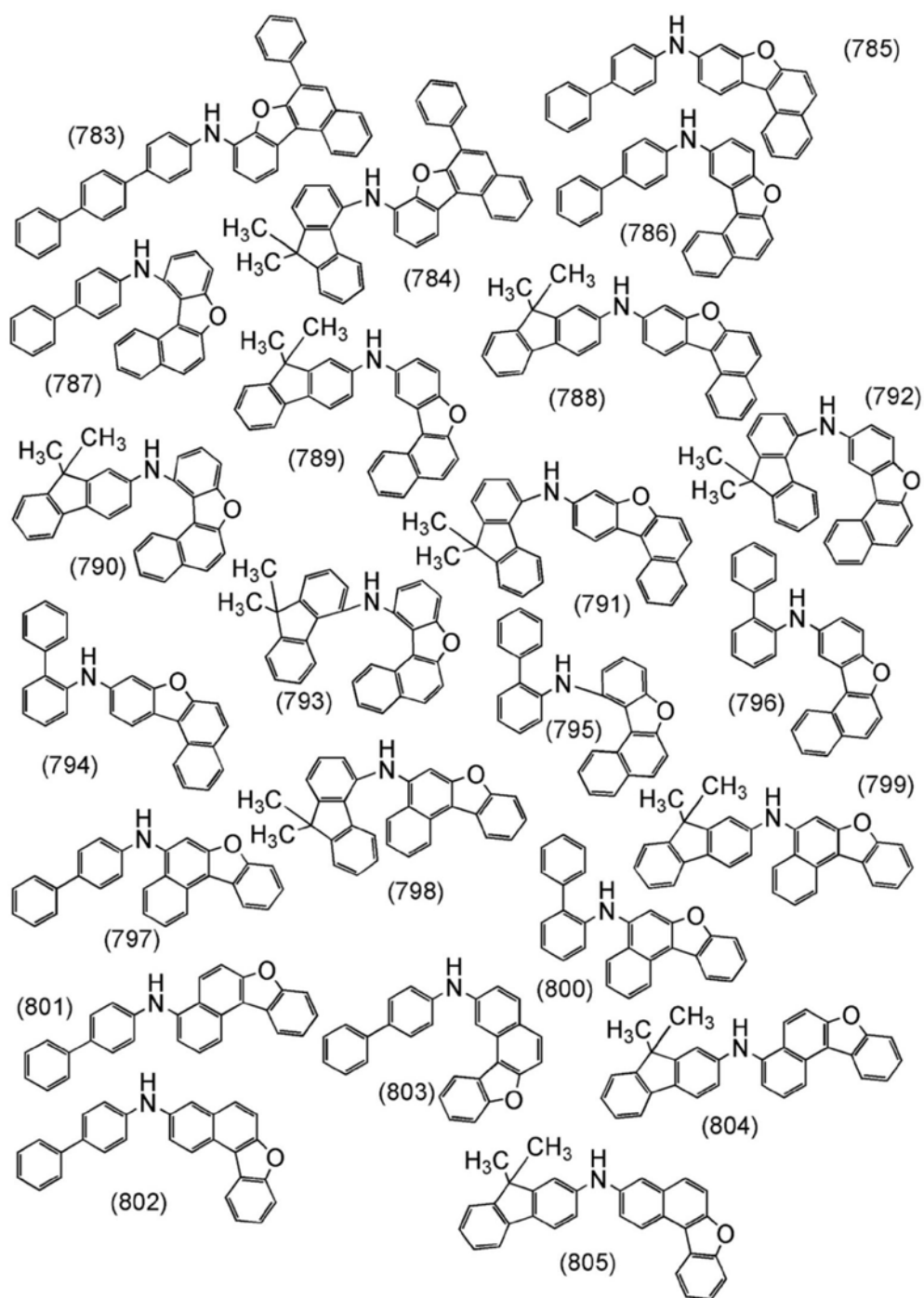
[0127] [化学式55]



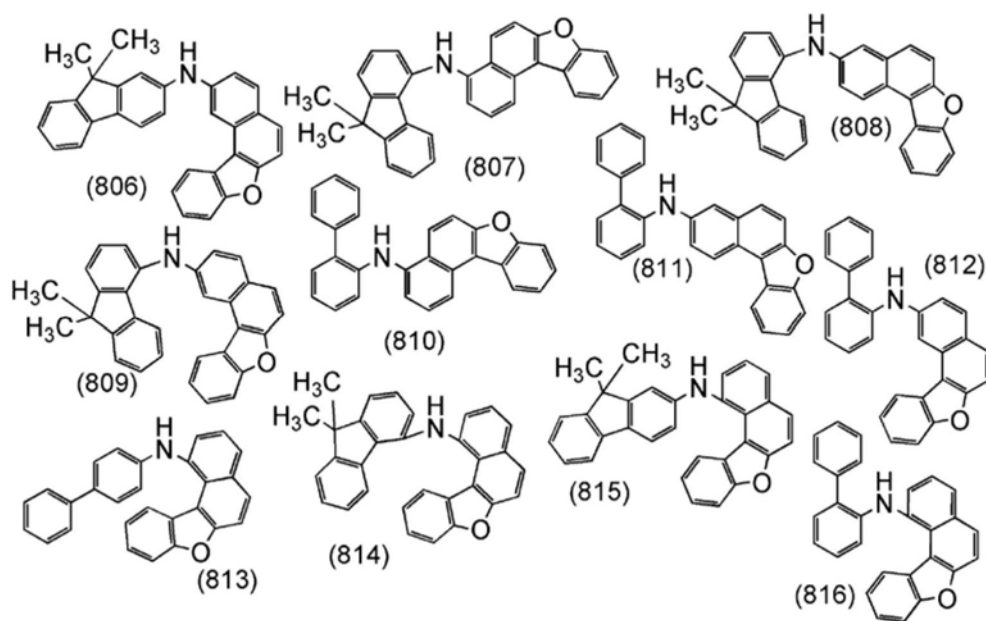
[0128] [化学式56]



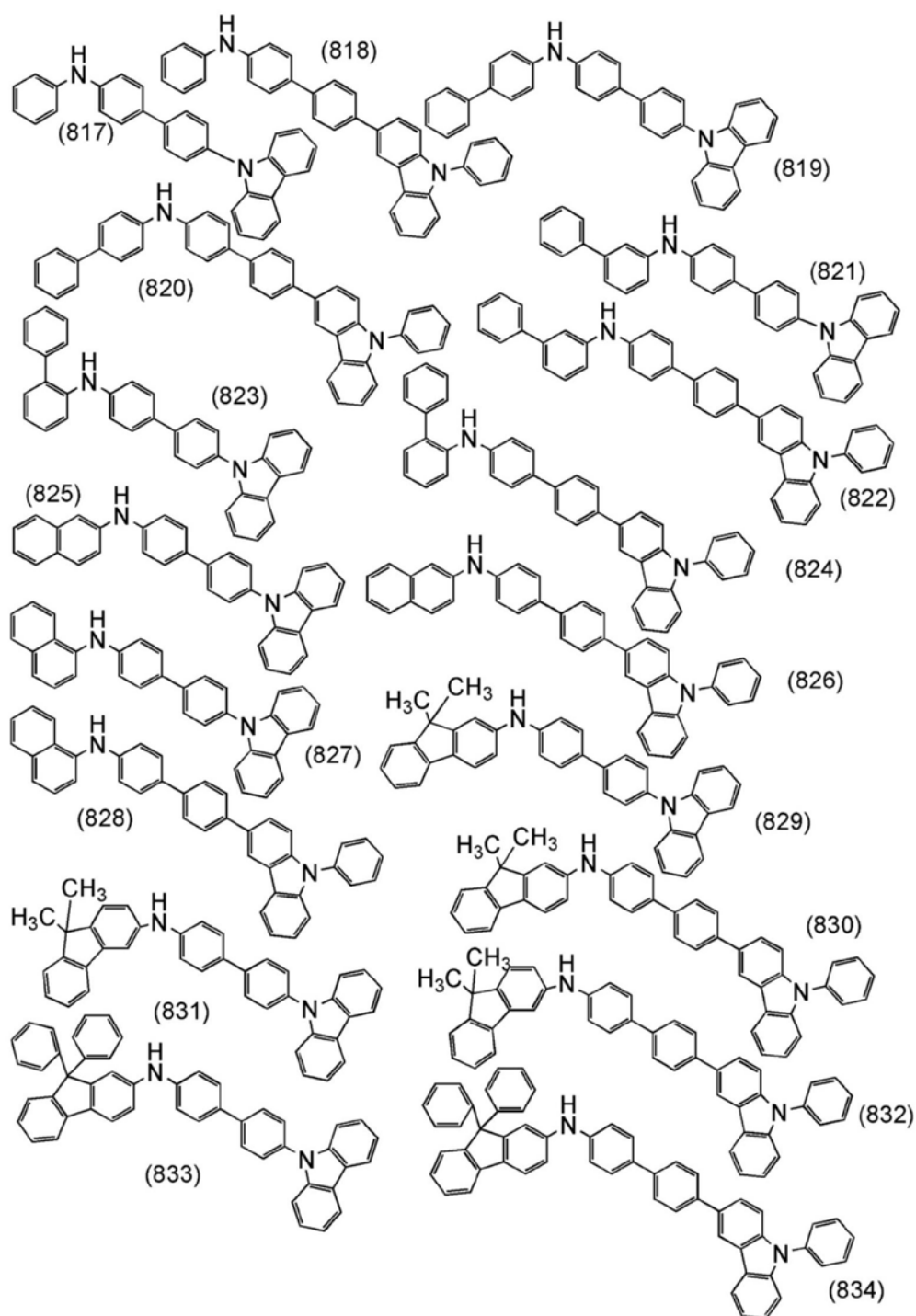
[0129] [化学式57]



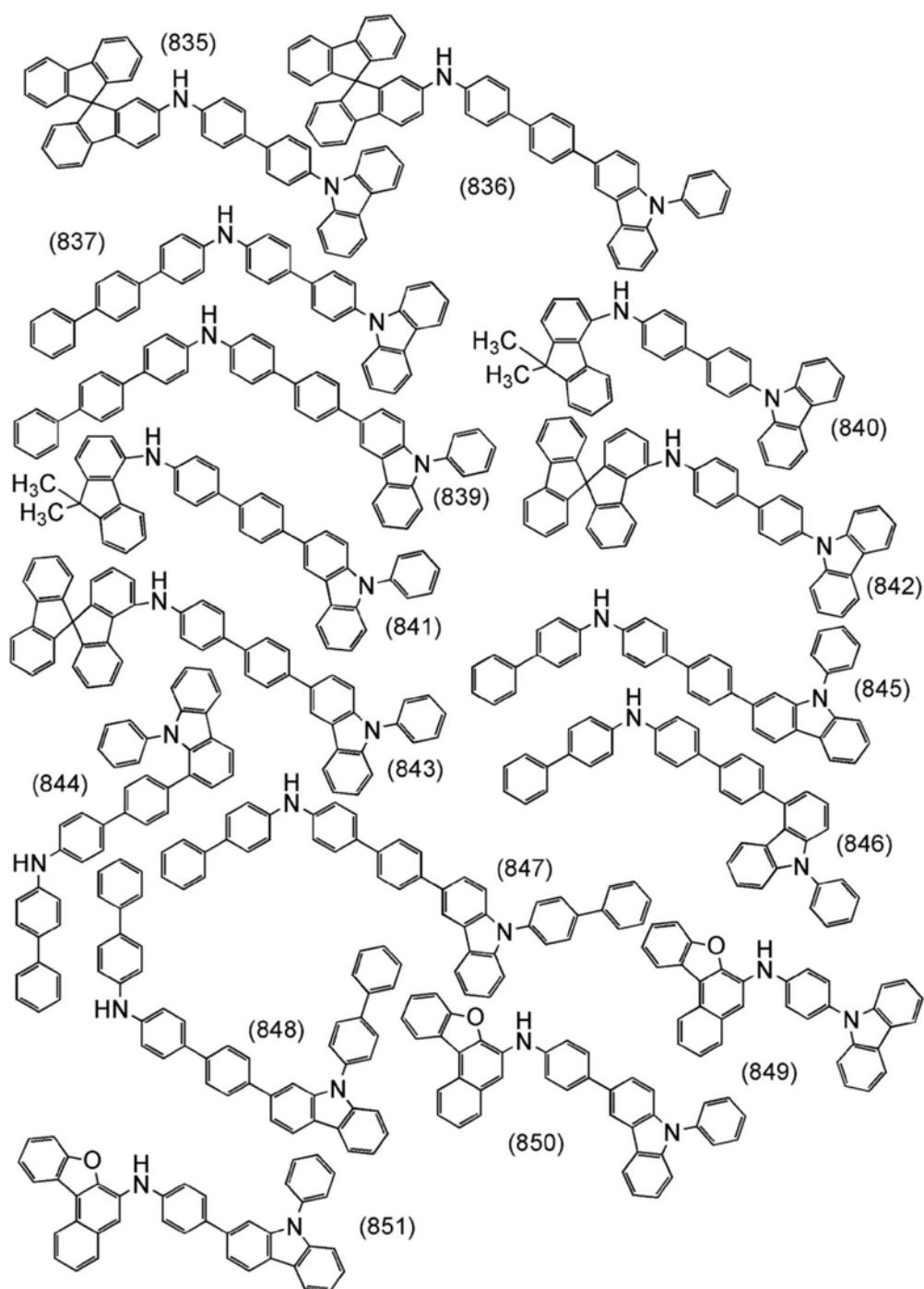
[0130] [化学式58]



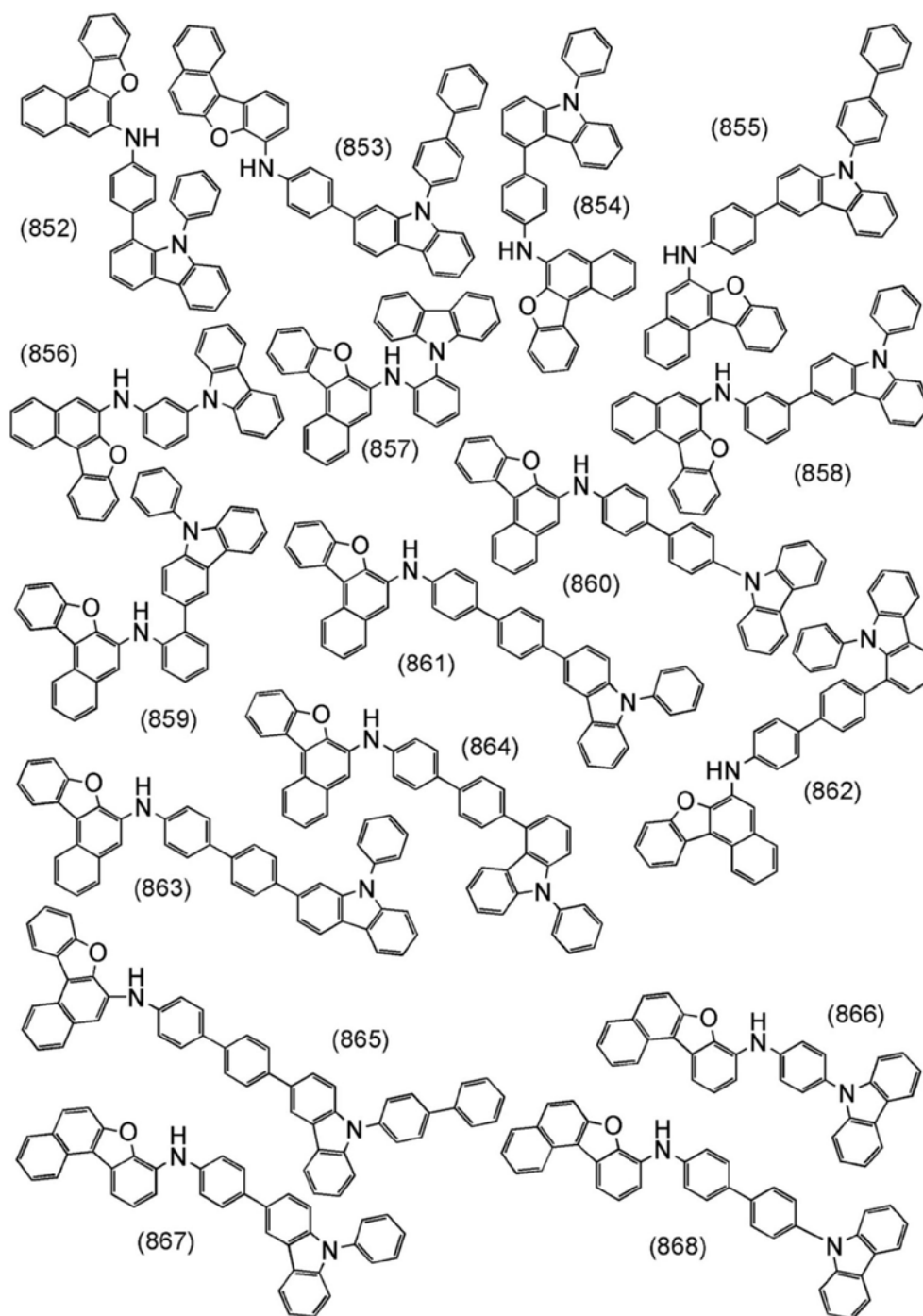
[0131] [化学式59]



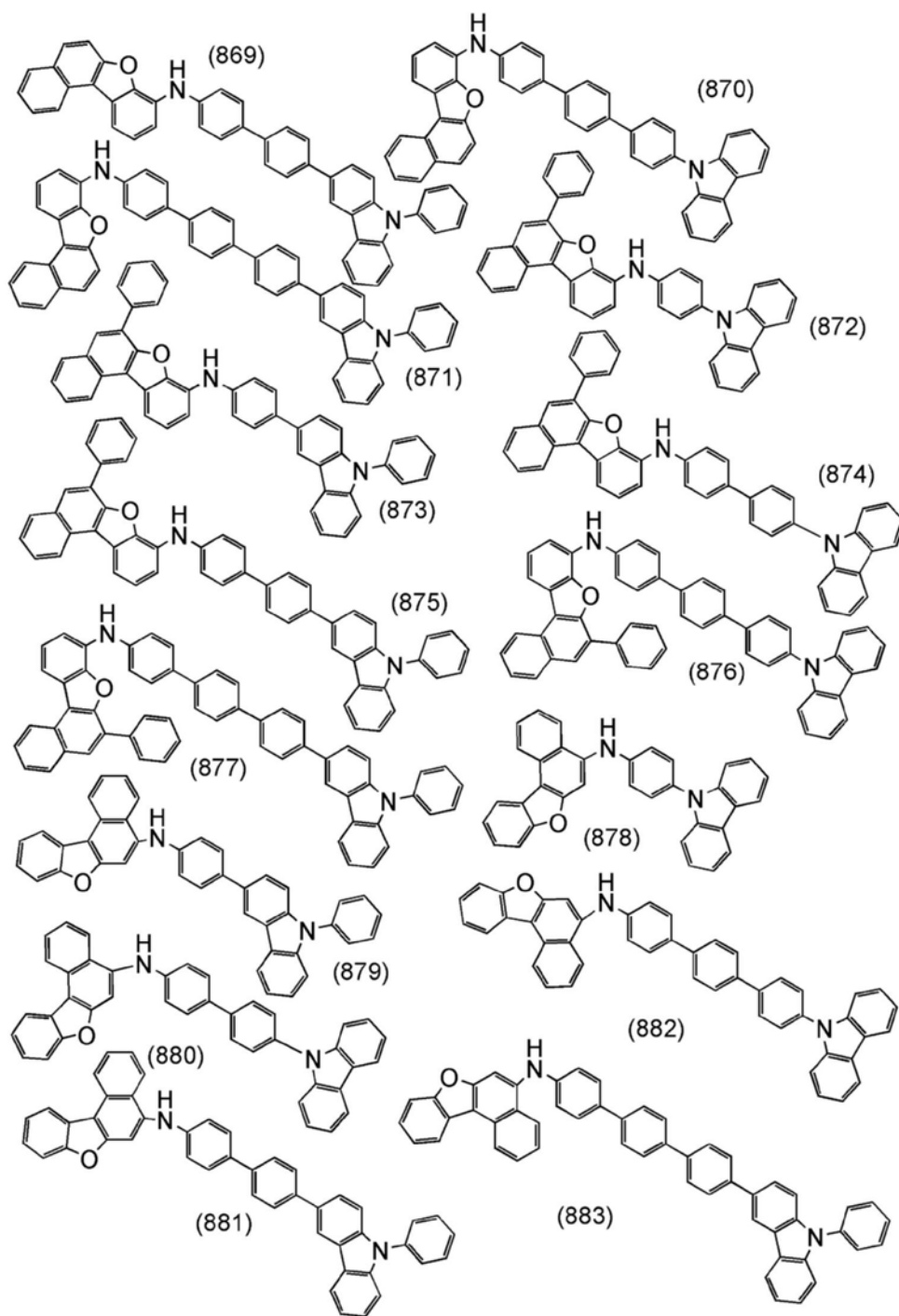
[0132] [化学式60]



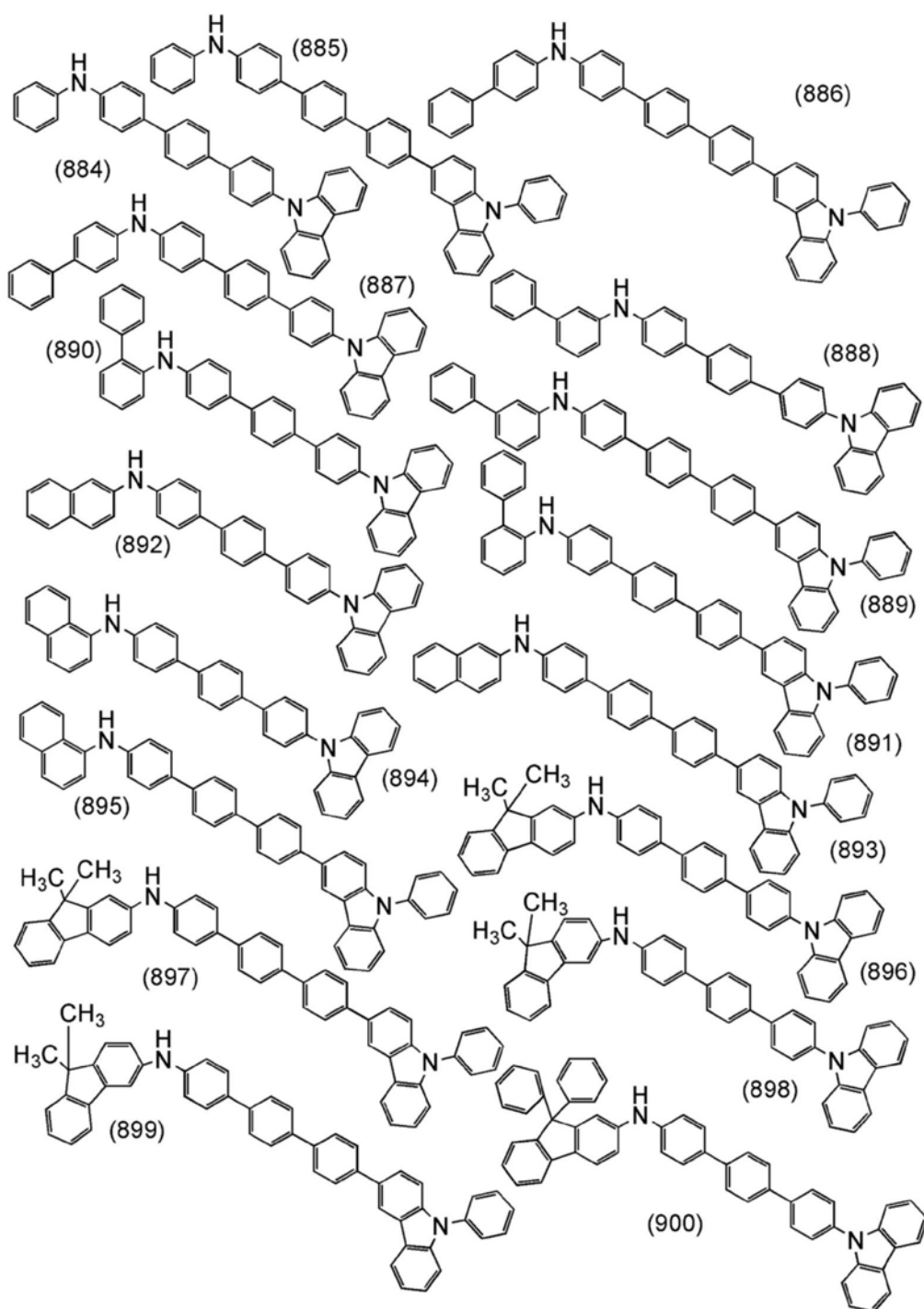
[0133] [化学式61]



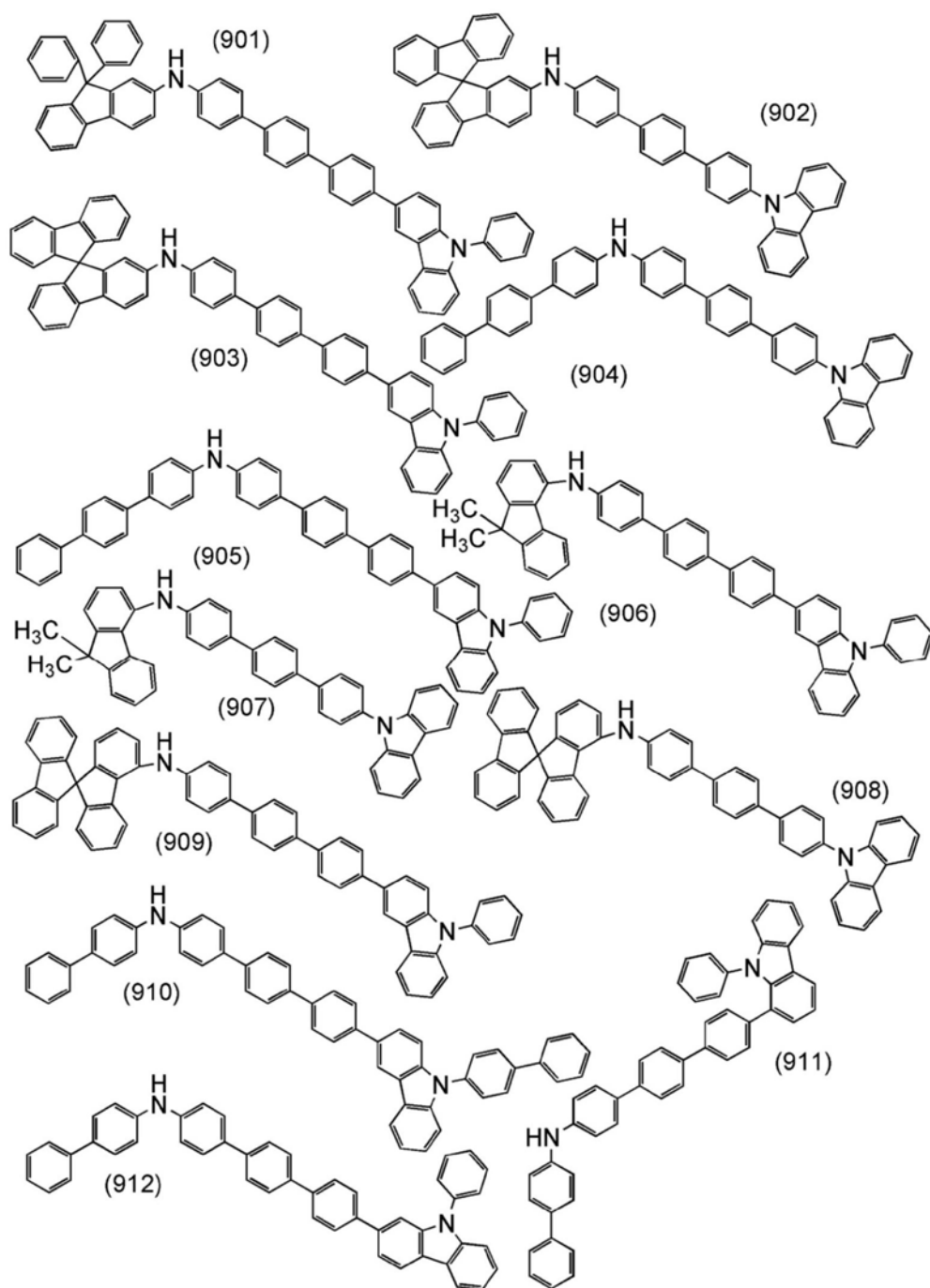
[0134] [化学式62]



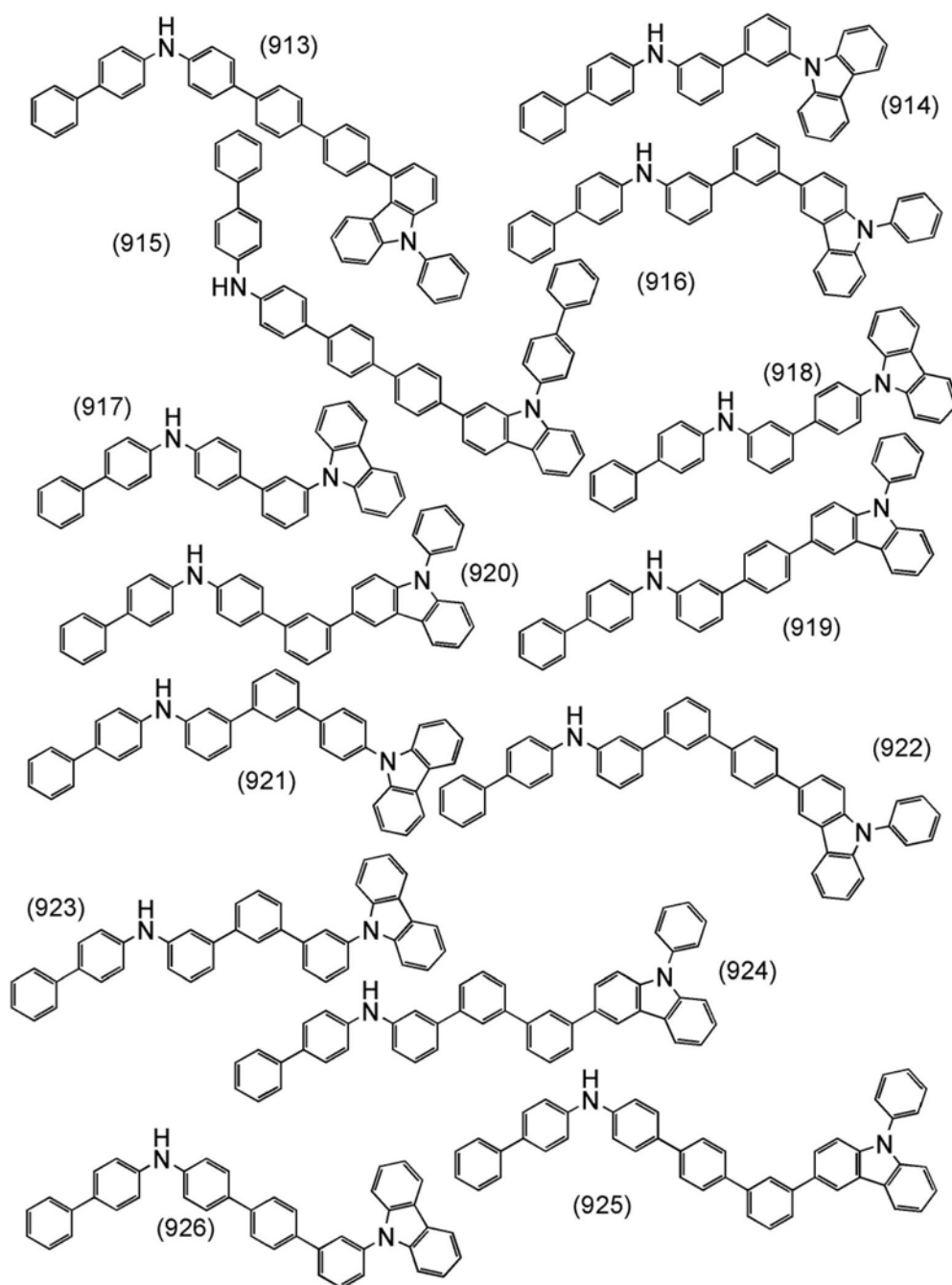
[0135] [化学式63]



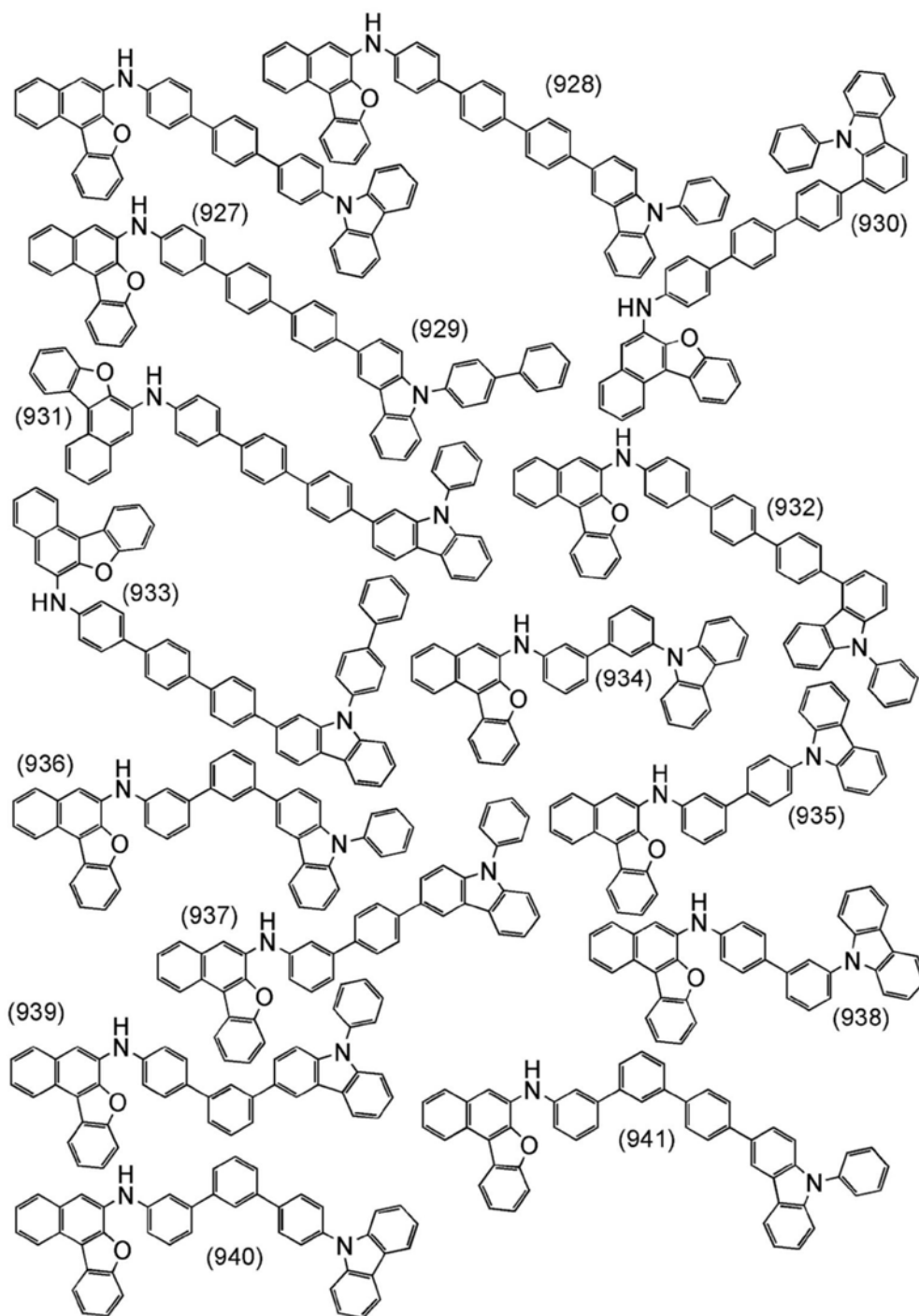
[0136] [化学式64]



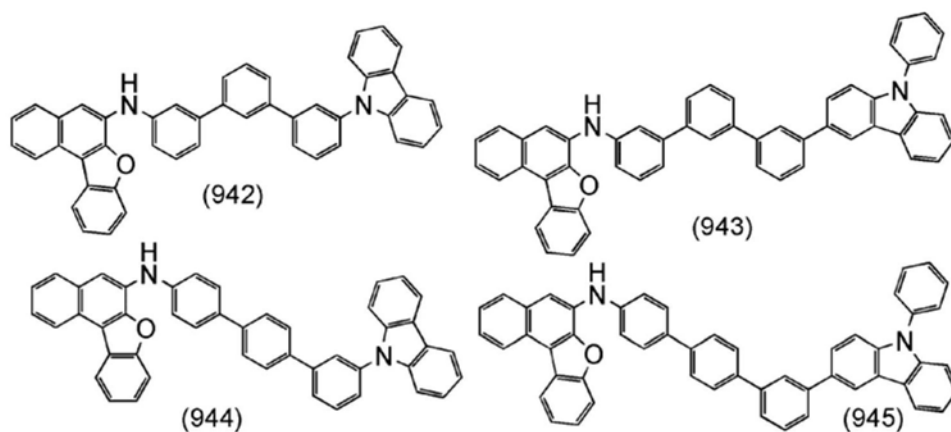
[0137] [化学式65]



[0138] [化学式66]



[0139] [化学式67]



[0140] (实施方式2)

图1示出本发明的一个方式的发光元件。本发明的一个方式的发光元件包括第一电极101、第二电极102及EL层103。该EL层包含上述有机化合物。

[0141] EL层103包括发光层113,也可以包括空穴注入层111、空穴传输层112、电子传输层114及电子注入层115等。本发明的一个方式的有机化合物因为具有空穴传输性所以适合用于空穴注入层111、空穴传输层112及发光层113。

[0142] 可以将该有机化合物用作包含在发光层113中的主体材料。也可以通过使该有机化合物与电子传输材料进行共蒸镀,由该电子传输材料与该有机化合物形成激基复合物。通过形成具有适当的发光波长的激基复合物,可以实现对发光材料的高效的能量转移,由此可以提供高效率且具有良好的寿命的发光元件。

[0143] 另外,由于上述空穴传输材料具有良好的空穴传输性而适合用于空穴注入层111或空穴传输层112。尤其适用于如下情况:空穴传输层112与第一电极101之间设置有空穴注入层111,该空穴注入层111使用易于从电极注入空穴的受体性的有机化合物。

[0144] 当利用具有受体性的有机化合物进行空穴注入时,与空穴注入层111接触的空穴传输层112所含有的化合物优选为HOMO能级比较浅的空穴传输材料,以便于通过该具有受体性的有机化合物抽出电子。但是,HOMO能级浅的空穴传输材料难以对发光层113注入空穴,当以与发光层113接触的方式形成由上述HOMO能级浅的空穴传输材料构成的空穴传输层112时,载流子积累于其界面上,而有可能导致发光元件的寿命及效率下降。因此,通过将含有在实施方式1中记载的有机化合物的层设置于HOMO能级浅的空穴传输材料与发光层113之间,可以顺利地向发光层注入空穴,从而可以提高发光元件的寿命及效率。

[0145] 即,如下发光元件可以具有良好的寿命及效率,所以是优选的,在该发光元件中:上述空穴传输层112从空穴注入层111一侧包括第一空穴传输层112-1及第二空穴传输层112-2,第一空穴传输层包含第一空穴传输材料,第二空穴传输层包含在实施方式1中记载的有机化合物,在实施方式1中记载的有机化合物的HOMO能级比第一空穴传输材料的HOMO能级深。另外,当第一空穴传输材料的HOMO能级为-5.4eV以上时,可以容易地从具有受体性的有机化合物抽出电子,因此是优选的。

[0146] 另外,当第一空穴传输材料的HOMO能级与在实施方式1中记载的有机化合物的HOMO能级之差为0.3eV以下,优选为0.2eV以下时,可以容易地从第一空穴传输层112-1向第二空穴传输层112-2注入空穴,因此是优选的。

[0147] 另外,空穴传输层112在第二空穴传输层112-2与发光层之间还包括第三空穴传输

层112-3,该第三空穴传输层112-3也可以包含第三空穴传输材料。此时,优选该第三空穴传输材料的HOMO能级比第二空穴传输层112-2所含有的在实施方式1中记载的有机化合物的HOMO能级深,第三空穴传输材料的HOMO能级与第二空穴传输层112-2所含有的在实施方式1中记载的有机化合物的HOMO能级之差优选为0.3eV以下,更优选为0.2eV以下。

[0148] 此外,优选第三空穴传输材料的HOMO能级与主体材料的HOMO能级相同或者第三空穴传输材料的HOMO能级位于更深的位置,由此可以将空穴适量地传输到发光层内而使发光元件具有良好的寿命及效率。

[0149] 另外,当发光材料的HOMO能级位于比主体材料的HOMO能级浅(高)的位置时,根据空穴传输层的HOMO能级,向发光材料注入的空穴增多,再者,因空穴被发光材料俘获发光区域出现偏差有时会导致寿命下降。上述情况下,优选采用上述发光元件的结构。作为容易具有上述结构的发光元件可以举出蓝色荧光元件。尤其优选对发射良好的蓝色荧光的芳族二胺化合物,尤其是茈二胺化合物、蔡并双苯并呋喃化合物等采用本发明的结构,由此可以得到寿命、效率、色度都好的发光元件。

[0150] 接着,对上述发光元件的详细结构和材料的例子进行说明。如上所述,本发明的一个方式的发光元件在第一电极101和第二电极102这一对电极间包括由多个层构成的EL层103,并且该EL层103包含本发明的一个方式的有机化合物。对EL层103中的层没有特别的限制,可以采用空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、载流子阻挡层、激子阻挡层、电荷产生层等各种层结构。

[0151] 第一电极101优选使用功函数大(具体为4.0eV以上)的金属、合金、导电化合物以及它们的混合物等形成。具体地,例如可以举出氧化铟-氧化锡(ITO:Indium Tin Oxide,铟锡氧化物)、包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡、氧化铟-氧化锌、包含氧化钨及氧化锌的氧化铟(IWZO)等。虽然通常通过溅射法形成这些导电金属氧化物膜,但是也可以应用溶胶-凝胶法等来形成。作为形成方法的例子,可以举出使用对氧化铟添加有1wt%至20wt%的氧化锌的靶材通过溅射法形成氧化铟-氧化锌的方法等。另外,可以使用对氧化铟添加有0.5wt%至5wt%的氧化钨和0.1wt%至1wt%的氧化锌的靶材通过溅射法形成包含氧化钨及氧化锌的氧化铟(IWZO)。另外,可以举出金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd)或金属材料的氮化物(例如,氮化钛)等。此外,也可以使用石墨烯。另外,通过将后面说明的复合材料用于EL层103中的接触于第一电极101的层,可以在选择电极材料时无需顾及功函数。

[0152] 在本实施方式中,作为EL层103的叠层结构,对如下两种结构进行说明:如图1A所示,采用包括空穴注入层111、空穴传输层112、发光层113、电子传输层114及电子注入层115的结构;如图1B所示,采用包括空穴注入层111、空穴传输层112、发光层113、电子传输层114、电子注入层115及电荷产生层116的结构。下面具体地示出构成各层的材料。

[0153] 空穴注入层111是含有具有受体性的物质的层。更优选将本发明的一个方式的结构用于使用具有受体性的有机化合物的情况。作为具有受体性的物质,可以使用具有吸电子基团(卤基或氰基)的化合物、7,7,8,8-四氟-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(简称:F4-TCNQ)、3,6-二氟-2,5,7,7,8,8-六氟基对醌二甲烷、氯醌、2,3,6,7,10,11-六氟-1,4,5,8,9,12-六氮杂三苯(简称:HAT-CN)、1,3,4,5,7,8-六氟四氰-蔡醌二甲烷(简称:F6-TCNNQ)等。作为具有受体性的有机化合物,吸电子基团键合于具有多个杂原子的稠合芳香环的化合物诸如

HAT-CN等在热方面稳定,所以是优选的。另外,包括吸电子基团(尤其是如氟基等卤基、氰基)的[3]轴烯衍生物的电子接收性非常高所以优选的,具体而言,可以举出: $\alpha, \alpha', \alpha''$ -1,2,3-环烷三亚基(ylidene)三[4-氰-2,3,5,6-四氟苯乙腈]、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -1,2,3-环丙三亚基三[2,6-二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯乙腈]、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -1,2,3-环烷三亚基三[2,3,4,5,6-五氟苯乙腈]等。作为具有受体性的物质,除了上述有机化合物以外可以使用钼氧化物、钒氧化物、钽氧化物、钨氧化物、锰氧化物等。另外,也可以使用酞菁类配合物化合物如酞菁(简称: H_2Pc)、铜酞菁($CuPc$)等;芳香胺化合物如4,4'-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]联苯(简称:DPAB)、N,N'-双{4-[双(3-甲基苯基)氨基]苯基}-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(简称:DNTPD)等;或者高分子如聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)(简称:PEDOT/PSS)等来形成空穴注入层111。具有受体性的物质借助于施加电场而能够从邻接的空穴传输层(或空穴传输材料)抽出电子。

[0154] 当不将具有受体性的有机化合物用于空穴注入层111时,作为具有受体性的物质可以采用钼氧化物、钒氧化物、钽氧化物、钨氧化物、锰氧化物等。另外,也可以使用酞菁类化合物如酞菁(简称: H_2Pc)、铜酞菁(简称: $CuPc$)等;芳香胺化合物如4,4'-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]联苯(简称:DPAB)、N,N'-双{4-[双(3-甲基苯基)氨基]苯基}-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(简称:DNTPD)等;或者高分子如聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)等来形成空穴注入层111。

[0155] 另外,作为空穴注入层111,可以使用在具有空穴传输性的物质中含有受体物质的复合材料。注意,通过使用在具有空穴传输性的物质中含有受体物质的复合材料,在选择形成电极的材料时可以无需顾及电极的功函数。换言之,作为第一电极101,不仅可以使使用功函数大的材料,还可以使用功函数小的材料。作为该受体性物质,可以举出7,7,8,8-四氰-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(简称:F4-TCNQ)、氯醌、1,3,4,5,7,8-六氟四氰-萘醌二甲烷(简称:F6-TCNNQ)等具有受体性的有机化合物及过渡金属氧化物。另外,可以举出属于元素周期表中第4族至第8族的金属的氧化物。作为属于元素周期表中第4族至第8族的金属氧化物,优选使用氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰、氧化铈等高电子接收性的金属氧化物。其中,由于氧化钼在大气中稳定且吸湿性低而易于处理,所以是优选的。

[0156] 作为用于复合材料的空穴传输物质,可以使用各种有机化合物如芳香胺化合物、咪唑衍生物、芳烃、高分子化合物(低聚物、树枝状聚合物、聚合物等)等。作为用于复合材料的空穴传输物质,优选使用空穴迁移率为 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物质。另外,也可以适当地使用本发明的一个方式的有机化合物。以下,具体地列举可以用作复合材料中的空穴传输物质的有机化合物。

[0157] 作为可以用于复合材料的芳香胺化合物,可以举出N,N'-二(对甲苯基)-N,N'-二苯基-对亚苯基二胺(简称:DTDPPA)、4,4'-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]联苯(简称:DPAB)、N,N'-双{4-[双(3-甲基苯基)氨基]苯基}-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(简称:DNTPD)、1,3,5-三[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]苯(简称:DPA3B)等。作为咪唑衍生物,可以具体地举出3-[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咪唑(简称:PCzPCA1)、3,6-双[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咪唑(简称:PCzPCA2)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)氨基]-9-苯基咪唑(简称:PCzPCN1)、4,4'-二(N-咪唑基)联苯(简称:CBP)、1,3,5-三[4-(N-咪唑基)苯基]苯(简称:TCPB)、9-[4-(10-苯基-9-

蒽基) 苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)、1,4-双[4-(N-咔唑基) 苯基]-2,3,5,6-四苯基苯等。作为芳烃,例如可以举出2-叔丁基-9,10-二(2-萘基) 蒽(简称:t-BuDNA)、2-叔丁基-9,10-二(1-萘基) 蒽、9,10-双(3,5-二苯基苯基) 蒽(简称:DPPA)、2-叔丁基-9,10-双(4-苯基苯基) 蒽(简称:t-BuDBA)、9,10-二(2-萘基) 蒽(简称:DNA)、9,10-二苯基蒽(简称:DPAnth)、2-叔丁基蒽(简称:t-BuAnth)、9,10-双(4-甲基-1-萘基) 蒽(简称:DMNA)、2-叔丁基-9,10-双[2-(1-萘基) 苯基] 蒽、9,10-双[2-(1-萘基) 苯基] 蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(1-萘基) 蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(2-萘基) 蒽、9,9'-联蒽、10,10'-二苯基-9,9'-联蒽、10,10'-双(2-苯基苯基)-9,9'-联蒽、10,10'-双[(2,3,4,5,6-五苯基) 苯基]-9,9'-联蒽、蒽、并四苯、红荧烯、二萘嵌苯、2,5,8,11-四(叔丁基) 二萘嵌苯等。另外,除此之外,还可以使用并五苯、晕苯等。也可以具有乙烯基骨架。作为具有乙烯基的芳烃,例如,可以举出4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基) 联苯(简称:DPVBi)、9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基) 苯基] 蒽(简称:DPVPA) 等。此外,也可以使用本发明的一个方式的有机化合物。

[0158] 另外,还可以使用聚(N-乙烯基咔唑)(简称:PVK)、聚(4-乙烯基三苯胺)(简称:PVTPA)、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基氨基) 苯基] 苯基-N'-苯基氨基} 苯基) 甲基丙烯酰胺](简称:PTPDMA)、聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基) 联苯胺](简称:Poly-TPD) 等高分子化合物。

[0159] 通过形成空穴注入层111,可以提高空穴注入性,从而可以获得驱动电压低的发光元件。另外,具有受体性的有机化合物可以利用蒸镀容易地形成,所以是易于使用的材料。

[0160] 空穴传输层112以包含空穴传输材料的方式形成。空穴传输材料优选具有 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上的空穴迁移率。空穴传输层112优选含有本发明的一个方式的空穴传输材料。通过使空穴传输层112含有在实施方式1中记载的本发明的一个方式的有机化合物,可以得到寿命长且效率良好的发光元件。

[0161] 尤其是当作为空穴注入层111使用具有受体性的有机化合物时,通过使空穴传输层112至少使用第一空穴传输层112-1和第二空穴传输层112-2两个层形成,使第一空穴传输层112-1含有HOMO能级比较浅的第一空穴传输材料,并使第二空穴传输层112-2含有在实施方式1中记载的有机化合物,由此可以得到寿命长且效率好的发光元件。

[0162] 具有受体性的有机化合物的LUMO能级与第一空穴传输材料的HOMO能级的差根据具有受体性的有机化合物的受体性的高低改变,因此没有特别的限制,只要该能级之差大约为1eV以下左右就可以注入空穴。当使用HAT-CN作为具有受体性的有机化合物时,HAT-CN的LUMO能级可以利用循环伏安法测量估计为-4.41eV,因此第一空穴传输材料的HOMO能级优选为-5.4eV以上。注意,如果第一空穴传输材料的HOMO能级过高,向第二空穴传输材料的空穴注入性则降低。另外,ITO等的阳极的功函数为-5eV左右,所以第一空穴传输材料的HOMO能级高于-5eV的情况也不利的。因此,第一空穴传输材料的HOMO能级优选为-5.0eV以下。

[0163] 另外,也可以在第二空穴传输层与发光层之间还形成第三空穴传输层112-3。第三空穴传输层包含第三空穴传输材料112-3。

[0164] 由于在上述说明中对第一空穴传输层112-1、第二空穴传输层112-2及第三空穴传输层112-3进行了说明,所以省略对其重复说明。另外,至于第一空穴传输层112-1、第二空穴传输层112-2及第三空穴传输层112-3所含有的空穴传输材料,可以从上述具有空穴传输

性的材料或者其他各种具有空穴传输性的材料中选择与上述层的关系一致的材料而使用。

[0165] 发光层113是包含发光材料的层。发光材料可以是荧光发光物质、磷光发光物质、呈现热活化延迟荧光(TADF)的物质或其他发光材料。另外,可以为单层,也可以由包含不同发光材料的多个层构成。本发明的一个方式可以在发光层113为呈现荧光发光的层,尤其是,为呈现蓝色荧光发光的层的情况更适合地使用。

[0166] 在发光层113中,作为可以用作荧光发光物质的材料,例如,可以举出如下物质。另外,除此之外,还可以使用其他荧光发光物质。

[0167] 可以举出5,6-双[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-2,2'-联吡啶(简称:PAP2BPy)、5,6-双[4'-(10-苯基-9-蒽基)联苯-4-基]-2,2'-联吡啶(简称:PAPP2BPy)、N,N'-二苯基-N,N'-双[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]茈-1,6-二胺(简称:1,6FLPAPrn)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双[3-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]茈-1,6-二胺(简称:1,6mMemFLPAPrn)、N,N'-双[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基二苯乙烯-4,4'-二胺(简称:YGA2S)、4-(9H-咔唑-9-基)-4'-(10-苯基-9-蒽基)三苯胺(简称:YGAPA)、4-(9H-咔唑-9-基)-4'-(9,10-二苯基-2-蒽基)三苯胺(简称:2YGAPPA)、N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)、二萘嵌苯-2,5,8,11-四(叔丁基)二萘嵌苯(简称:TBP)、4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)、N,N''-(2-叔丁基蒽-9,10-二基-2,4,1-亚苯基)双[N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺](简称:DPABPA)、N,9-二苯基-N-[4-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:2PCAPPA)、N-[4-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]-N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺(简称:2DPAPPA)、N,N,N',N',N'',N'',N'''-八苯基二苯并[g,p]蒽(chrysene)-2,7,10,15-四胺(简称:DBC1)、香豆素30、N-(9,10-二苯基-2-蒽基)-N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:2PCAPA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-2-蒽基]-N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:2PCABPhA)、N-(9,10-二苯基-2-蒽基)-N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺(简称:2DPAPA)、N-[9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-2-蒽基]-N,N',N'-三苯基-1,4-苯二胺(简称:2DPABPhA)、9,10-双(1,1'-联苯-2-基)-N-[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N-苯基蒽-2-胺(简称:2YGABPhA)、N,N,9-三苯基蒽-9-胺(简称:DPhAPhA)香豆素545T、N,N'-二苯基喹吖酮(简称:DPQd)、红荧烯、5,12-双(1,1'-联苯-4-基)-6,11-二苯基并四苯(简称:BPT)、2-(2-{2-[4-(二甲氨基)苯基]乙烯基}-6-甲基-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈(简称:DCM1)、2-{2-甲基-6-[2-(2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙二腈(简称:DCM2)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)并四苯-5,11-二胺(简称:p-mPhTD)、7,14-二苯基-N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)茈并[1,2-a]蒽-3,10-二胺(简称:p-mPhAFD)、2-{2-异丙基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙二腈(简称:DCJTI)、2-{2-叔丁基-6-[2-(1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙二腈(简称:DCJTB)、2-(2,6-双{2-[4-(二甲氨基)苯基]乙烯基}-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈(简称:BisDCM)、2-{2,6-双[2-(8-甲氧基-1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-亚基}丙二腈(简称:BisDCJTM)、N,N'-(茈-1,6-二基)双[(6,N-二苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃)-8-胺](简称:1,6BnfAPrn-03)等。尤其是,以1,6FLPAPrn、1,6mMemFLPAPrn、1,6BnfAPrn-03等茈二胺化合物为代表的耦合芳族二胺化合物具有高空穴俘获性且良好的发光效率及可靠性,所以是优选的。

[0168] 在发光层113中,作为可以用作磷光发光物质的材料,例如可以举出如下物质。

[0169] 可以举出:三{2-[5-(2-甲基苯基)-4-(2,6-二甲基苯基)-4H-1,2,4-三唑-3-基- κ N2]苯基- κ C}铱(III)(简称:[Ir(mpptz-dmp)₃])、三(5-甲基-3,4-二苯基-4H-1,2,4-三唑)铱(III)(简称:[Ir(Mptz)₃])、三[4-(3-联苯)-5-异丙基-3-苯基-4H-1,2,4-三唑]铱(III)(简称:[Ir(iPrptz-3b)₃])等具有4H-三唑骨架的有机金属铱配合物;三[3-甲基-1-(2-甲基苯基)-5-苯基-1H-1,2,4-三唑]铱(III)(简称:[Ir(Mptz1-mp)₃])、三(1-甲基-5-苯基-3-丙基-1H-1,2,4-三唑)铱(III)(简称:[Ir(Prptz1-Me)₃])等具有1H-三唑骨架的有机金属铱配合物;fac-三[1-(2,6-二异丙基苯基)-2-苯基-1H-咪唑]铱(III)(简称:[Ir(iPrpmi)₃])、三[3-(2,6-二甲基苯基)-7-甲基咪唑并[1,2-f]菲啉根(phenanthridinato)]铱(III)(简称:[Ir(dmpimpt-Me)₃])等具有咪唑骨架的有机金属铱配合物;以及双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶根-N,C^{2'}]铱(III)四(1-吡啶基)硼酸盐(简称:FIr6)、双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶根-N,C^{2'}]铱(III)吡啶甲酸酯(简称:FIrpic)、双{2-[3',5'-双(三氟甲基)苯基]吡啶根-N,C^{2'}}铱(III)吡啶甲酸酯(简称:[Ir(CF₃ppy)₂(pic)])、双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶根-N,C^{2'}]铱(III)乙酰丙酮(简称:FIr(acac))等以具有吸电子基团的苯基吡啶衍生物为配体的有机金属铱配合物。上述物质是发射蓝色磷光的化合物,并且在440nm至520nm具有发光的峰值。

[0170] 另外,可以举出:三(4-甲基-6-苯基嘧啶根)铱(III)(简称:[Ir(mppm)₃])、三(4-叔丁基-6-苯基嘧啶根)铱(III)(简称:[Ir(tBuppm)₃])、(乙酰丙酮根)双(6-甲基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(简称:[Ir(mppm)₂(acac)])、(乙酰丙酮根)双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶根)铱(III)(简称:[Ir(tBuppm)₂(acac)])、(乙酰丙酮根)双[6-(2-降冰片基)-4-苯基嘧啶根]铱(III)(简称:[Ir(nbppm)₂(acac)])、(乙酰丙酮根)双[5-甲基-6-(2-甲基苯基)-4-苯基嘧啶根]铱(III)(简称:[Ir(mpmppm)₂(acac)])、(乙酰丙酮根)双(4,6-二苯基嘧啶根)铱(III)(简称:[Ir(dppm)₂(acac)])等具有嘧啶骨架的有机金属铱配合物;(乙酰丙酮根)双(3,5-二甲基-2-苯基吡嗪根)铱(III)(简称:[Ir(mppr-Me)₂(acac)])、(乙酰丙酮根)双(5-异丙基-3-甲基-2-苯基吡嗪根)铱(III)(简称:[Ir(mppr-iPr)₂(acac)])等具有吡嗪骨架的有机金属铱配合物;三(2-苯基吡啶根-N,C^{2'})铱(III)(简称:[Ir(ppy)₃])、双(2-苯基吡啶根-N,C^{2'})铱(III)乙酰丙酮(简称:[Ir(ppy)₂(acac)])、双(苯并[h]喹啉)铱(III)乙酰丙酮(简称:[Ir(bzq)₂(acac)])、三(苯并[h]喹啉)铱(III)(简称:[Ir(bzq)₃])、三(2-苯基喹啉-N,C^{2'})铱(III)(简称:[Ir(pq)₃])、双(2-苯基喹啉-N,C^{2'})铱(III)乙酰丙酮(简称:[Ir(pq)₂(acac)])等具有吡啶骨架的有机金属铱配合物;以及三(乙酰丙酮根)(单菲咯啉)铽(III)(简称:[Tb(acac)₃(Phen)])等稀土金属配合物。上述物质是主要发射绿色磷光的化合物,并且在500nm至600nm具有发光的峰值。另外,由于具有嘧啶骨架的有机金属铱配合物具有特别优异的可靠性及发光效率,所以是特别优选的。

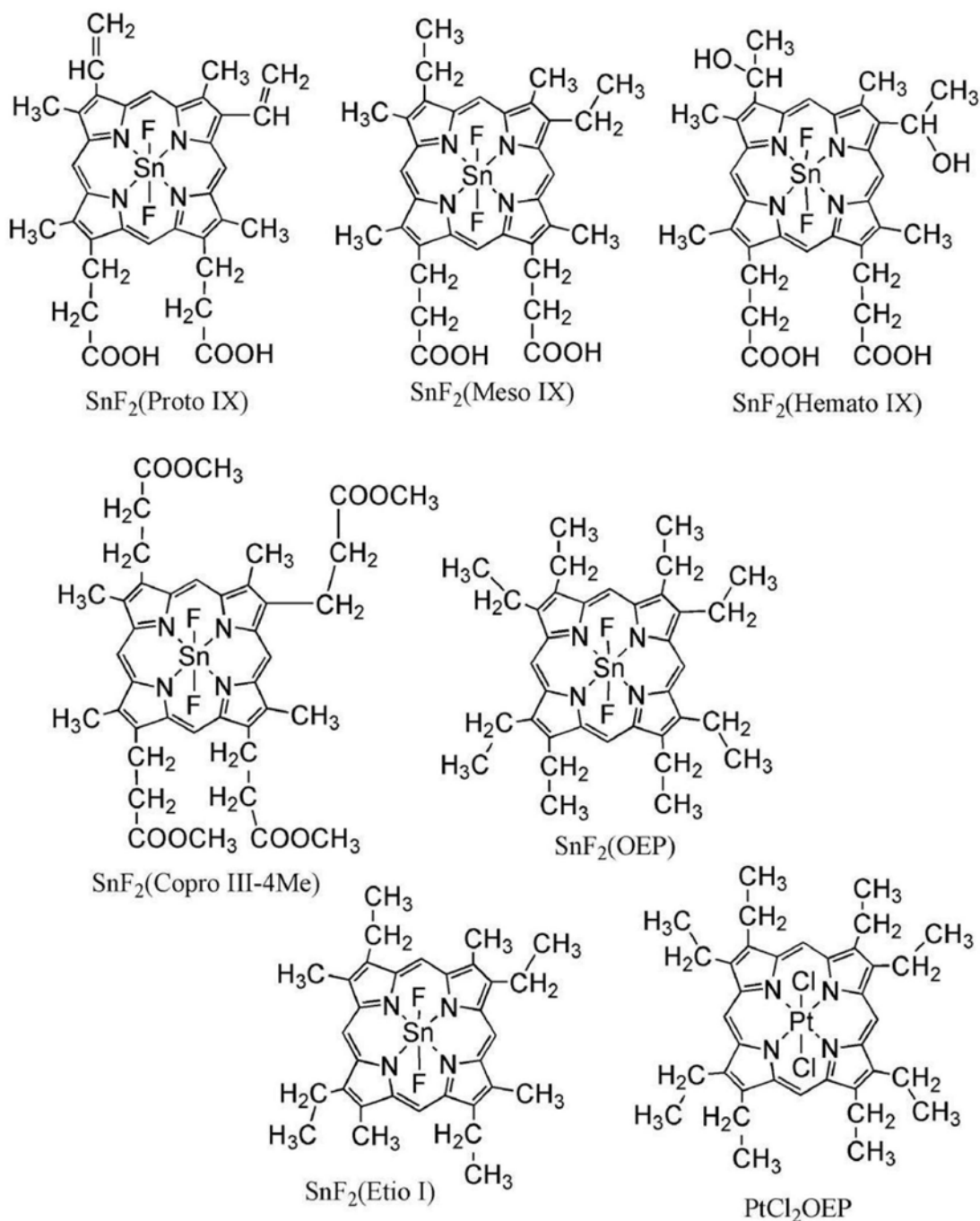
[0171] 另外,可以举出:(二异丁酰基甲烷根)双[4,6-双(3-甲基苯基)嘧啶基]铱(III)(简称:[Ir(5mdppm)₂(dibm)])、双[4,6-双(3-甲基苯基)嘧啶根](二新戊酰基甲烷根)铱(III)(简称:[Ir(5mdppm)₂(dpm)])、双[4,6-二(萘-1-基)嘧啶根](二新戊酰基甲烷根)铱(III)(简称:[Ir(dlnpm)₂(dpm)])等具有嘧啶骨架的有机金属铱配合物;(乙酰丙酮根)双(2,3,5-三苯基吡嗪根)铱(III)(简称:[Ir(tppr)₂(acac)])、双(2,3,5-三苯基吡嗪根)(二新戊酰基甲烷根)铱(III)(简称:[Ir(tppr)₂(dpm)])、(乙酰丙酮根)双[2,3-双(4-氟苯

基)喹喔啉合]铱(III)(简称:[Ir(Fdpq)₂(acac)])等具有吡嗪骨架的有机金属铱配合物;三(1-苯基异喹啉-N,C^{2'})铱(III)(简称:[Ir(piq)₃])、双(1-苯基异喹啉-N,C^{2'})铱(III)乙酰丙酮(简称:[Ir(piq)₂(acac)])等具有吡啶骨架的有机金属铱配合物;2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(II)(简称:PtOEP)等铂配合物;以及三(1,3-二苯基-1,3-丙二酮(propanedionato))(单菲咯啉)铕(III)(简称:[Eu(DBM)₃(Phen)])、三[1-(2-噻吩甲酰基)-3,3,3-三氟丙酮](单菲咯啉)铕(III)(简称:[Eu(TTA)₃(Phen)])等稀土金属配合物。上述物质是发射红色磷光的化合物,并且在600nm至700nm具有发光的峰值。另外,具有吡嗪骨架的有机金属铱配合物可以获得色度良好的红色发光。

[0172] 另外,除了上述磷光化合物以外,还可以选择已知的磷光发光材料而使用。

[0173] 作为TADF材料可以使用富勒烯及其衍生物、吡啶及其衍生物以及伊红衍生物等。另外,还可以举出包含镁(Mg)、锌(Zn)、镉(Cd)、锡(Sn)、铂(Pt)、铟(In)或钯(Pd)等的含金属卟啉。作为该含金属卟啉,例如,也可以举出由下述结构式表示的原卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Proto IX))、中卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Meso IX))、血卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Hemato IX))、粪卟啉四甲酯-氟化锡配合物(SnF₂(Copro III-4Me))、八乙基卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(OEP))、初卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Etio I))以及八乙基卟啉-氯化铂配合物(PtCl₂OEP)等。

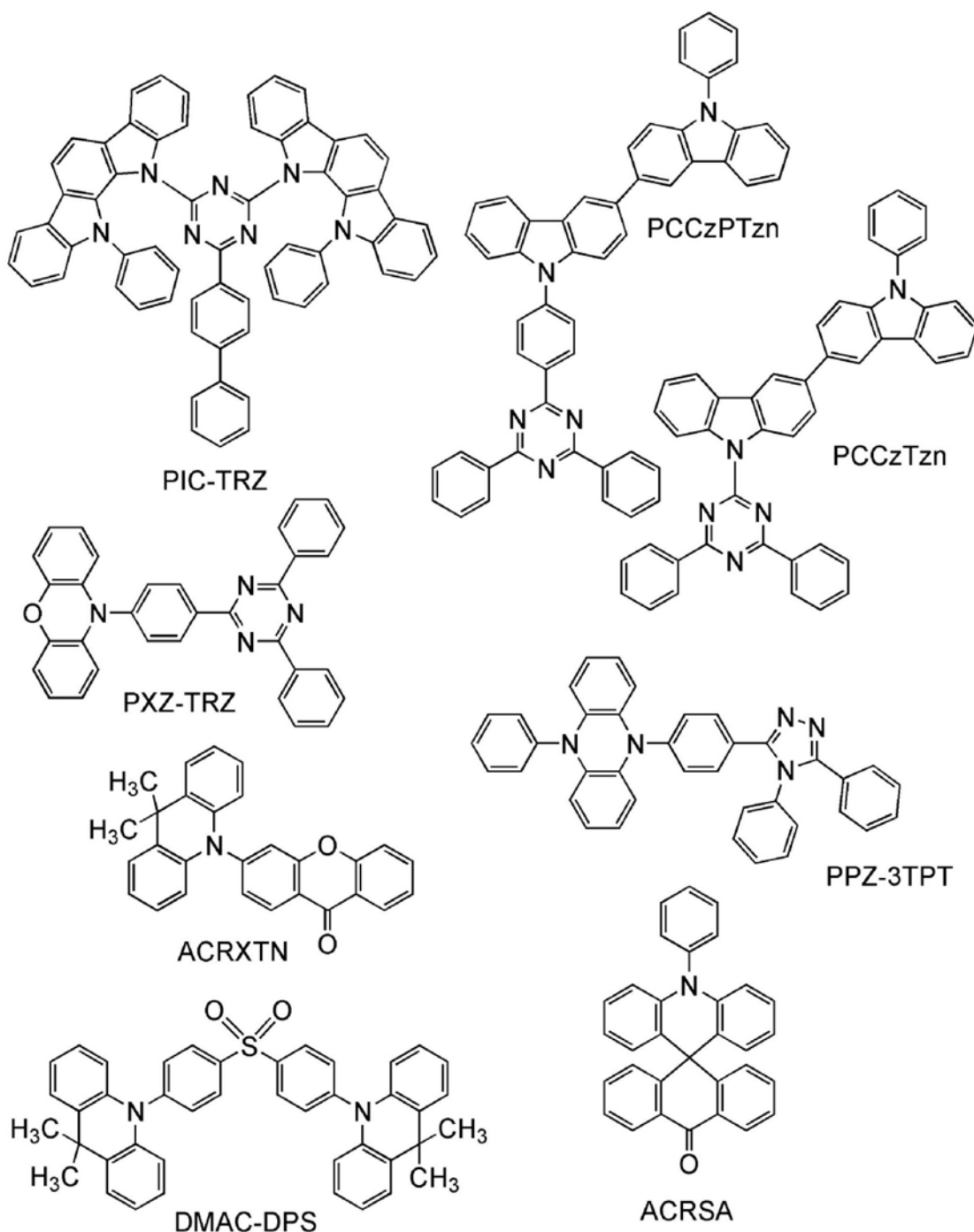
[0174] [化学式68]



[0175] 另外,还可以使用由下述结构式表示的2-(联苯-4-基)-4,6-双(12-苯基吡啶[2,3-a]吡啶-11-基)-1,3,5-三嗪(简称:PIC-TRZ)、9-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-9'-苯基-9H,9'-H-3,3'-联吡啶(简称:PCCzTzn)、2-{4-[3-(N-苯基-9H-吡啶-3-基)-9H-吡啶-9-基]苯基}-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(简称:PCCzPTzn)、2-[4-(10H-吩恶嗪-10-基)苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(简称:PXZ-TRZ)、3-[4-(5-苯基-5,10-二氢吩恶嗪-10-基)苯基]-4,5-二苯基-1,2,4-三唑(简称:PPZ-3TPT)、3-(9,9-二甲基-9H-吡啶-10-基)-9H-氧杂蒽-9-酮(简称:ACRXTN)、双[4-(9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶)苯基]硫砷(简称:DMAC-DPS)、10-苯基-10H,10'-H-螺[吡啶-9,9'-蒽]-10'-酮(简称:ACRSA)等具有富 π 电子型杂芳环和缺 π 电子型杂芳环的双方的杂环化合物。该杂环化合物具有富 π 电子型杂芳环和缺 π 电子型杂芳环,其电子传输性和空穴传输性都高,所以是优选的。在富 π 电子型杂芳环和缺 π 电子型杂芳环

直接键合的物质中,富 π 电子型杂芳环的施主性和缺 π 电子型杂芳环的受体性都高而 S_1 能级与 T_1 能级之间的能量差变小,可以高效地获得热活化延迟荧光,所以是特别优选的。另外,也可以使用键合有氰基等吸电子基团的芳环代替缺 π 电子型杂芳环。

[0176] [化学式69]



[0177] 作为发光层的主体材料,可以使用具有电子传输性的材料或具有空穴传输性的材料等各种载流子传输材料。

[0178] 作为具有空穴传输性的材料,可以举出:4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(简称:TPD)、4,4'-双[N-(螺-9,9'-二芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:BSPB)、4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-

基)三苯胺(简称:BPAFLP)、4-苯基-3'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(简称:mBPAFLP)、4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBA1BP)、4,4'-二苯基-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBBi1BP)、4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBANB)、4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNBB)、9,9-二甲基-N-苯基-N-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]芴-2-胺(简称:PCBAF)、N-苯基-N-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]螺-9,9'-二芴-2-胺(简称:PCBASF)等具有芳香胺骨架的化合物;1,3-双(N-咔唑基)苯(简称:mCP)、4,4'-二(N-咔唑基)联苯(简称:CBP)、3,6-双(3,5-二苯基苯基)-9-苯基咔唑(简称:CzTP)、3,3'-双(9-苯基-9H-咔唑)(简称:PCCP)等具有咔唑骨架的化合物;4,4',4''-(苯-1,3,5-三基)三(二苯并噻吩)(简称:DBT3P-II)、2,8-二苯基-4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]二苯并噻吩(简称:DBTFLP-III)、4-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]-6-苯基二苯并噻吩(简称:DBTFLP-IV)等具有噻吩骨架的化合物;以及4,4',4''-(苯-1,3,5-三基)三(二苯并呋喃)(简称:DBF3P-II)、4-{3-[3-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基]苯基}二苯并呋喃(简称:mmDBFFLBI-II)等具有呋喃骨架的化合物。其中,具有芳香胺骨架的化合物、具有咔唑骨架的化合物具有良好的可靠性和高空穴传输性并有助于降低驱动电压,所以是优选的。此外,可以适当地使用实施方式1所示的有机化合物。

[0179] 例如,作为具有电子传输性的材料,可以举出:双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍(II)(简称:BeBq₂)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝(III)(简称:BA1q)、双(8-羟基喹啉)锌(II)(简称:Znq)、双[2-(2-苯并噻唑基)苯酚]锌(II)(简称:ZnPB0)、双[2-(2-苯并噻唑基)苯酚]锌(II)(简称:ZnBTZ)等金属配合物;2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(简称:PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(简称:TAZ)、2-[3'-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-1,1'-联苯-3-基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(简称:mFBPTzn)、1,3-双[5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(简称:OXD-7)、9-[4-(5-苯基-1,3,4-噁二唑-2-基)苯基]-9H-咔唑(简称:C011)、2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(简称:TPBI)、2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]-1-苯基-1H-苯并咪唑(简称:mDBTBIIm-II)、2-{4-[9,10-二(萘-2-基)-2-萘基]苯基}-1-苯基-1H-苯并咪唑(简称:ZADN)等具有多唑骨架的杂环化合物;2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mDBTPDBq-II)、2-[3'-(二苯并噻吩-4-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mDBTBPDq-II)、2-[3'-(9H-咔唑-9-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mCzBPDBq)、4,6-双[3-(菲-9-基)苯基]嘧啶(简称:4,6mPnP2Pm)、4,6-双[3-(4-二苯并噻吩基)苯基]嘧啶(简称:4,6mDBTP2Pm-II)等具有二嗪骨架的杂环化合物;以及3,5-双[3-(9H-咔唑-9-基)苯基]吡啶(简称:35DCzPPy)、1,3,5-三[3-(3-吡啶基)-苯基]苯(简称:TmPyPB)等具有吡啶骨架的杂环化合物。其中,具有二嗪骨架的杂环化合物或具有吡啶骨架的杂环化合物具有良好的可靠性,所以是优选的。尤其是,具有二嗪(嘧啶或吡嗪)骨架的杂环化合物具有高电子传输性,也有助于降低驱动电压。

[0180] 在将荧光发光物质用作发光材料的情况下,作为主体材料,优选使用具有蒽骨架的材料。通过将具有蒽骨架的物质用作荧光发光物质的主体材料,可以实现发光效率及耐久性都良好的发光层。具有蒽骨架的材料大多具有较深的HOMO能级,因此可以适当地使用本发明的一个方式。在用作主体材料的具有蒽骨架的物质中,具有二苯基蒽骨架(尤其是9,10-二苯基蒽骨架)的物质在化学上稳定,所以是优选的。另外,在主体材料具有咔唑骨架的

情况下,空穴的注入/传输性得到提高,所以是优选的。在包含苯环稠合到咔唑的苯并咔唑骨架的情况下,其HOMO能级比咔唑浅0.1eV左右,空穴容易注入,所以是更优选的。尤其是,在主体材料具有二苯并咔唑骨架的情况下,其HOMO能级比咔唑浅0.1eV左右,不仅空穴容易注入,而且空穴传输性及耐热性也得到提高,所以是优选的。因此,进一步优选用作主体材料的物质是具有9,10-二苯基蒽骨架及咔唑骨架(或者苯并咔唑骨架或二苯并咔唑骨架)的物质。注意,从上述空穴注入/传输性的观点来看,也可以使用苯并芴骨架或二苯并芴骨架代替咔唑骨架。作为这种物质的例子,可以举出9-苯基-3-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:PCzPA)、3-[4-(1-萘基)-苯基]-9-苯基-9H-咔唑(简称:PCPN)、9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)、7-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-7H-二苯并[c,g]咔唑(简称:cgDBCzPA)、6-[3-(9,10-二苯基-2-蒽基)苯基]-苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃(简称:2mBnfPPA)、9-苯基-10-[4-(9-苯基-9H-芴-9-基)-联苯-4'-基]-蒽(简称:FLPPA)等。尤其是,CzPA、cgDBCzPA、2mBnfPPA、PCzPA呈现非常良好的特性,所以是优选的。

[0181] 本发明的一个方式的发光元件尤其优选用于呈现蓝色荧光发光的发光元件。

[0182] 另外,主体材料也可以是混合多种物质的材料,当使用混合的主体材料时,优选混合具有电子传输性的材料和具有空穴传输性的材料。通过混合具有电子传输性的材料和具有空穴传输性的材料,可以使发光层113的传输性的调整变得更加容易,也可以更简便地进行复合区域的控制。具有空穴传输性的材料和具有电子传输性的材料的含量比例为1:9至9:1即可。

[0183] 另外,也可以使用这些混合了的材料形成激基复合物。通过以形成发射与发光材料的最低能量一侧的吸收带的波长重叠的光的激基复合物的方式选择混合材料,可以使能量转移变得顺利,从而高效地得到发光,所以是优选的。另外,通过采用该结构可以降低驱动电压,因此是优选的。

[0184] 电子传输层114是包含具有电子传输性的物质的层。作为具有电子传输性的物质,可以使用以上所述的能够用于主体材料的具有电子传输性的物质。

[0185] 可以在电子传输层114和第二电极102之间设置包含氟化锂(LiF)、8-羟基喹啉-锂(简称:Liq)、氟化铯(CsF)、氟化钙(CaF₂)等的碱金属、碱土金属或它们的化合物的层作为电子注入层115。电子注入层115可以使用将碱金属、碱土金属或它们的化合物包含在由具有电子传输性的物质构成的层中的层或电子化合物(electride)。作为电子化合物,例如可以举出对钙和铝的混合氧化物以高浓度添加电子的物质等。

[0186] 另外,可以设置电荷产生层116,代替电子注入层115(参照图1B)。电荷产生层116是通过施加电位,可以对与该层的阴极一侧接触的层注入空穴,并且对与该层的阳极一侧接触的层注入电子的层。电荷产生层116至少包括P型层117。P型层117优选使用上述可构成空穴注入层111的复合材料来形成。另外,P型层117也可以将作为构成复合材料的材料分别包含上述受体材料和空穴传输材料的膜层叠来形成。通过对P型层117施加电位,电子和空穴分别注入到电子传输层114和用作阴极的第二电极102,使得发光元件工作。

[0187] 另外,电荷产生层116除了包括P型层117之外,优选还包括电子中继层118及电子注入缓冲层119中的任一个或两个。

[0188] 电子中继层118至少包含具有电子传输性的物质,并且能够防止电子注入缓冲层119和P型层117的相互作用,并顺利地传递电子。优选将电子中继层118所包含的具有电子

传输性的物质的LUMO能级设定在P型层117中的受体物质的LUMO能级与电子传输层114中的接触于电荷产生层116的层所包含的物质的LUMO能级之间。具体而言,电子中继层118中的具有电子传输性的物质的LUMO能级优选为-5.0eV以上,更优选为-5.0eV以上且-3.0eV以下。另外,作为电子中继层118中的具有电子传输性的物质,优选使用酞菁类材料或具有金属-氧键合和芳香配体的金属配合物。

[0189] 电子注入缓冲层119可以使用碱金属、碱土金属、稀土金属以及这些物质的化合物(碱金属化合物(包括氧化锂等氧化物、卤化物、碳酸锂或碳酸铯等碳酸盐)、碱土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐)或稀土金属的化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐))等电子注入性高的物质。

[0190] 另外,在电子注入缓冲层119包含具有电子传输性的物质及施主物质的情况下,作为施主物质,除了碱金属、碱土金属、稀土金属和这些物质的化合物(碱金属化合物(包括氧化锂等氧化物、卤化物、碳酸锂或碳酸铯等碳酸盐)、碱土金属化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐)或稀土金属的化合物(包括氧化物、卤化物、碳酸盐))以外,还可以使用四硫并四苯(tetrathianaphthacene)(简称:TTN)、二茂镍、十甲基二茂镍等有机化合物。另外,作为具有电子传输性的物质,可以使用与上面所说明的用于电子传输层114的材料同样的材料。

[0191] 作为形成第二电极102的物质,可以使用功函数小(具体为3.8eV以下)的金属、合金、导电化合物以及它们的混合物等。作为这种阴极材料的具体例子,可以举出锂(Li)或铯(Cs)等碱金属、镁(Mg)、钙(Ca)或者锶(Sr)等的属于元素周期表中的第1族或第2族的元素、包含它们的合金(MgAg、AlLi)、铕(Eu)、镱(Yb)等稀土金属以及包含它们的合金等。然而,通过在第二电极102和电子传输层之间设置电子注入层,可以不顾及功函数的大小而将各种导电材料诸如Al、Ag、ITO、包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡等用作第二电极102。这些导电材料可以通过真空蒸镀法、溅射法等干式法、喷墨法、旋涂法等形成。另外,可以通过利用溶胶-凝胶法等湿式法或利用金属材料的膏剂的湿式法形成。

[0192] 另外,作为EL层103的形成方法,不论干式法或湿式法,都可以使用各种方法。例如,也可以使用真空蒸镀法、凹版印刷法、照相凹版印刷法、丝网印刷法、喷墨法或旋涂法等。

[0193] 另外,也可以通过使用不同成膜方法形成上面所述的各电极或各层。

[0194] 注意,设置在第一电极101与第二电极102之间的层的结构不局限于上述结构。但是,优选采用在离第一电极101及第二电极102远的部分设置空穴与电子复合的发光区域的结构,以便抑制由于发光区域与用于电极或载流子注入层的金属接近而发生的猝灭。

[0195] 另外,为了抑制从在发光层中产生的激子的能量转移,接触于发光层113的如空穴传输层和电子传输层,尤其是靠近发光层113中的复合区域的载流子传输层优选使用如下物质构成,即具有比构成发光层的发光材料或者包含在发光层中的发光材料所具有的带隙大的带隙的物质。

[0196] 接着,参照图1C说明具有层叠有多个发光单元的结构的光发元件(以下也称为叠层型元件或串联元件)的方式。该发光元件是在阳极和阴极之间具有多个发光单元的发光元件。一个发光单元具有与图1A所示的EL层103大致相同的结构。就是说,可以说,图1C所示的发光元件是具有多个发光单元的发光元件,而图1A或图1B所示的发光元件是有一个发光单元的发光元件。

[0197] 在图1C中,在第一电极501和第二电极502之间层叠有第一发光单元511和第二发光单元512,并且在第一发光单元511和第二发光单元512之间设置有电荷产生层513。第一电极501和第二电极502分别相当于图1A中的第一电极101和第二电极102,并且可以应用与图1A的说明同样的材料。另外,第一发光单元511和第二发光单元512可以具有相同结构,也可以具有不同结构。

[0198] 电荷产生层513具有在对第一电极501和第二电极502间施加电压时,对一个发光单元注入电子并对另一个发光单元注入空穴的功能。就是说,在图1C中,在以阳极的电位比阴极的电位高的方式施加电压的情况下,电荷产生层513只要是对第一发光单元511注入电子并对第二发光单元512注入空穴的层即可。

[0199] 电荷产生层513优选具有与图1B所示的电荷产生层116同样的结构。因为有机化合物与金属氧化物的复合材料具有良好的载流子注入性及载流子传输性,从而能够实现低电压驱动及低电流驱动。注意,在发光单元的阳极一侧的面接触于电荷产生层513的情况下,电荷产生层513可以具有发光单元的空穴注入层的功能,所以在发光单元中也可以不设置空穴注入层。

[0200] 另外,在对电荷产生层513设置电子注入缓冲层119的情况下,因为该电子注入缓冲层119具有阳极一侧的发光单元中的电子注入层的功能,所以在阳极一侧的发光单元中不一定必须设置电子注入层。

[0201] 虽然在图1C中说明了具有两个发光单元的发光元件,但是可以同样地应用层叠三个以上的发光单元的发光元件。如根据本实施方式的发光元件,通过在一对电极之间将多个发光单元使用电荷产生层513隔开并配置,该元件可以在保持低电流密度的同时实现高亮度发光,并且能够实现使用寿命长的元件。另外,可以实现能够进行低电压驱动且低功耗的发光装置。

[0202] 另外,通过使各发光单元的发光颜色不同,可以以整个发光元件得到所希望的颜色发光。例如,通过在具有两个发光单元的发光元件中获得来自第一发光单元的红色和绿色的发光颜色以及来自第二发光单元的蓝色的发光颜色,可以得到在整个发光元件中进行白色发光的发光元件。

[0203] 另外,上述EL层103、第一发光单元511、第二发光单元512及电荷产生层等各层及电极例如可以利用蒸镀法(包括真空蒸镀法)、液滴喷射法(也称为喷墨法)、涂敷法、凹版印刷法等方法形成。此外,其也可以包含低分子材料、中分子材料(包括低聚物、树枝状聚合物)或者高分子材料。

[0204] (实施方式3)

在本实施方式中,对使用实施方式2所示的发光元件的发光装置进行说明。

[0205] 在本实施方式中,参照图2对使用实施方式2所示的发光元件而制造的发光装置进行说明。注意,图2A是示出发光装置的俯视图,并且图2B是沿图2A中的线A-B及线C-D切断的截面图。该发光装置作为用来控制发光元件的发光的单元包括由虚线表示的驱动电路部(源极线驱动电路)601、像素部602、驱动电路部(栅极线驱动电路)603。另外,附图标记604是密封衬底,附图标记605是密封材料,由密封材料605围绕的内侧是空间607。

[0206] 注意,引导布线608是用来传送输入到源极线驱动电路601及栅极线驱动电路603的信号的布线,并且从用作外部输入端子的FPC(柔性印刷电路)609接收视频信号、时钟信

号、起始信号、复位信号等。注意,虽然在此只图示出FPC,但是该FPC还可以安装有印刷线路板(PWB)。本说明书中的发光装置不仅包括发光装置主体,而且还包括安装有FPC或PWB的发光装置。

[0207] 下面,参照图2B说明截面结构。虽然在元件衬底610上形成有驱动电路部及像素部,但是在此示出作为驱动电路部的源极线驱动电路601和像素部602中的一个像素。

[0208] 元件衬底610除了可以使用由玻璃、石英、有机树脂、金属、合金、半导体等构成的衬底以外还可以使用由FRP(Fiber Reinforced Plastics:纤维增强塑料)、PVF(聚氟乙烯)、聚酯或丙烯酸树脂等构成的塑料衬底。

[0209] 对用于像素或驱动电路的晶体管的结构没有特别的限制。例如,可以采用反交错型晶体管或交错型晶体管。另外,顶栅型晶体管或底栅型晶体管都可以被使用。对用于晶体管的半导体材料没有特别的限制,例如可以使用硅、锗、碳化硅、氮化镓等。或者可以使用In-Ga-Zn类金属氧化物等的包含铟、镓、锌中的至少一个的氧化物半导体。

[0210] 对用于晶体管的半导体材料的结晶性也没有特别的限制,可以使用非晶半导体或结晶半导体(微晶半导体、多晶半导体、单晶半导体或其一部分具有结晶区域的半导体)。当使用结晶半导体时可以抑制晶体管的特性劣化,所以是优选的。

[0211] 在此,氧化物半导体优选用于设置在上述像素或驱动电路中的晶体管和用于在后面说明的触摸传感器等的晶体管等半导体装置。尤其优选使用其带隙比硅宽的氧化物半导体。通过使用带隙比硅宽的氧化物半导体,可以降低晶体管的关态电流(off-state current)。

[0212] 上述氧化物半导体优选至少包含铟(In)或锌(Zn)。另外,上述氧化物半导体更优选为包含以In-M-Zn类氧化物(M为Al、Ti、Ga、Ge、Y、Zr、Sn、La、Ce或Hf等金属)表示的氧化物的氧化物半导体。

[0213] 尤其是,作为半导体层,优选使用如下氧化物半导体膜:具有多个结晶部,该多个结晶部的c轴都朝向垂直于半导体层的被形成面或半导体层的顶面的方向,并且在相邻的结晶部间不具有晶界。

[0214] 通过作为半导体层使用上述材料,可以实现电特性的变动被抑制的可靠性高的晶体管。

[0215] 另外,由于具有上述半导体层的晶体管的关态电流较低,因此能够长期间保持经过晶体管而储存于电容器中的电荷。通过将这种晶体管用于像素,能够在保持各显示区域所显示的图像的灰度的状态下,停止驱动电路。其结果是,可以实现功耗极低的电子设备。

[0216] 为了实现晶体管的特性稳定化等,优选设置基底膜。作为基底膜,可以使用氧化硅膜、氮化硅膜、氧氮化硅膜、氮氧化硅膜等无机绝缘膜并以单层或叠层制造。基底膜可以通过溅射法、CVD(Chemical Vapor Deposition:化学气相沉积)法(等离子体CVD法、热CVD法、MOCVD(Metal Organic CVD:有机金属化学气相沉积)法等)或ALD(Atomic Layer Deposition:原子层沉积)法、涂敷法、印刷法等形成。注意,基底膜若不需要则也可以不设置。

[0217] 注意,FET623示出形成在驱动电路部601中的晶体管的一个。另外,驱动电路也可以利用各种CMOS电路、PMOS电路或NMOS电路形成。另外,虽然在本实施方式中示出在衬底上形成有驱动电路的驱动器一体型,但是不一定必须采用该结构,驱动电路也可以形成在外

部,而不形成在衬底上。

[0218] 另外,像素部602由多个像素形成,该多个像素都包括开关FET 611、电流控制FET 612以及与该电流控制FET 612的漏极电连接的第一电极613,但是并不局限于此,也可以采用组合三个以上的FET和电容器的像素部。

[0219] 注意,以覆盖第一电极613的端部的方式形成有绝缘物614。在此,可以使用正型感光丙烯酸树脂膜形成绝缘物614。

[0220] 另外,将绝缘物614的上端部或下端部形成为具有曲率的曲面,以获得后面形成的EL层等的良好的覆盖性。例如,在使用正型感光丙烯酸树脂作为绝缘物614的材料的情况下,优选只使绝缘物614的上端部包括具有曲率半径(0.2 μm 至3 μm)的曲面。作为绝缘物614,可以使用负型感光树脂或者正型感光树脂。

[0221] 在第一电极613上形成有EL层616及第二电极617。在此,作为用于被用作阳极的第一电极613的材料,优选使用具有大功函数的材料。例如,除了可以使用诸如ITO膜、包含硅的铟锡氧化物膜、包含2wt%至20wt%的氧化锌的氧化铟膜、氮化钛膜、铬膜、钨膜、Zn膜、Pt膜等的单层膜以外,还可以使用由氮化钛膜和以铝为主要成分的膜构成的叠层膜以及由氮化钛膜、以铝为主要成分的膜和氮化钛膜构成的三层结构等。注意,通过采用叠层结构,布线的电阻值可以较低,可以得到好的欧姆接触,并且,可以将其用作阳极。

[0222] 另外,EL层616通过使用蒸镀掩模的蒸镀法、喷墨法、旋涂法等各种方法形成。EL层616包括实施方式1所示的结构。另外,作为构成EL层616的其他材料,也可以使用低分子化合物或高分子化合物(包含低聚物、树枝状聚合物)。

[0223] 另外,作为用于形成于EL层616上并被用作阴极的第二电极617的材料,优选使用具有功函数小的材料(Al、Mg、Li、Ca、或它们的合金或化合物(MgAg、MgIn、AlLi等)等)。注意,当使产生在EL层616中的光透过第二电极617时,优选使用由厚度减薄了的金属薄膜和透明导电膜(ITO、包含2wt%至20wt%的氧化锌的氧化铟、包含硅的铟锡氧化物、氧化锌(ZnO)等)构成的叠层作为第二电极617。

[0224] 另外,发光元件由第一电极613、EL层616、第二电极617形成。该发光元件是实施方式2所示的发光元件。另外,像素部由多个发光元件构成,本实施方式的发光装置也可以包括实施方式2所示的发光元件和具有其他结构的发光元件的双方。

[0225] 另外,通过使用密封材料605将密封衬底604贴合到元件衬底610,将发光元件618设置在由元件衬底610、密封衬底604以及密封材料605围绕的空间607中。注意,空间607中填充有填料,作为该填料,可以使用惰性气体(氮或氩等),还可以使用密封材料。通过在密封衬底中形成凹部且在其中设置干燥剂,可以抑制水分所导致的劣化,所以是优选的。

[0226] 另外,优选使用环氧类树脂或玻璃粉作为密封材料605。另外,这些材料优选为尽可能地不使水分或氧透过的材料。另外,作为用于密封衬底604的材料,除了可以使用玻璃衬底或石英衬底以外,还可以使用由FRP(Fiber Reinforced Plastics;玻璃纤维增强塑料)、PVF(聚氟乙烯)、聚酯、丙烯酸树脂等构成的塑料衬底。

[0227] 虽然在图2中没有示出,但是也可以在第二电极上设置保护膜。保护膜可以由有机树脂膜或无机绝缘膜形成。另外,也可以以覆盖密封材料605的露出部分的方式形成保护膜。另外,保护膜可以覆盖一对衬底的表面及侧面、密封层、绝缘层等的露出侧面而设置。

[0228] 作为保护膜可以使用不容易透过水等杂质的材料。因此,可以能够高效地抑制水

等杂质从外部扩散到内部。

[0229] 作为构成保护膜的材料,可以使用氧化物、氮化物、氟化物、硫化物、三元化合物、金属或聚合物等。例如,可以使用含有氧化铝、氧化铅、硅酸铅、氧化镧、氧化硅、钛酸锶、氧化钽、氧化钛、氧化锌、氧化铌、氧化锆、氧化锡、氧化钇、氧化铈、氧化铪、氧化钒、氧化钽等的材料、含有氮化铝、氮化铅、氮化硅、氮化钽、氮化钛、氮化铌、氮化钼、氮化锆、氮化镓的材料、包含含有钛及铝的氮化物、含有钛及铝的氧化物、含有铝及锌的氧化物、含有锰及锌的硫化物、含有铈及锶的硫化物、含有铪及铝的氧化物、含有钇及锆的氧化物等的材料。

[0230] 保护膜优选通过台阶覆盖性(step coverage)良好的成膜方法来形成。这种方法中之一是原子层沉积(ALD:Atomic Layer Deposition)法。优选将可以通过ALD法形成的材料用于保护膜。通过ALD法可以形成致密且裂缝或针孔等缺陷被减少或具有均匀的厚度的保护膜。另外,可以减少在形成保护膜时加工构件受到的损伤。

[0231] 例如,通过ALD法可以将均匀且缺陷少的保护膜形成在具有复杂的凹凸形状的表面或触摸面板的顶面、侧面以及背面上。

[0232] 如上所述,可以得到使用实施方式2所示的发光元件制造的发光装置。

[0233] 因为本实施方式中的发光装置使用实施方式2所示的发光元件,所以可以具有优良特性。具体而言,实施方式2所示的发光元件是寿命长的发光元件,从而可以实现可靠性良好的发光装置。另外,使用实施方式2所示的发光元件的发光装置的发光效率良好,由此可以实现低功耗的发光装置。

[0234] 图3示出通过形成呈现白色发光的发光元件设置着色层(滤色片)等来实现全彩色化的发光装置的例子。图3A示出衬底1001、基底绝缘膜1002、栅极绝缘膜1003、栅电极1006、1007、1008、第一层间绝缘膜1020、第二层间绝缘膜1021、周边部1042、像素部1040、驱动电路部1041、发光元件的第一电极1024W、1024R、1024G、1024B、分隔壁1025、EL层1028、发光元件的第二电极1029、密封衬底1031、密封材料1032等。

[0235] 另外,在图3A中,将着色层(红色着色层1034R、绿色着色层1034G、蓝色着色层1034B)设置在透明基材1033上。另外,还可以设置黑矩阵1035。对设置有着色层及黑矩阵的透明基材1033进行对准而将其固定到衬底1001上。另外,着色层及黑矩阵1035被保护层1036覆盖。另外,图3A示出具有光不透过着色层而透射到外部的发光层及光透过各颜色的着色层而透射到外部的发光层,不透过着色层的光成为白色光且透过着色层的光成为红色光、绿色光、蓝色光,因此能够以四个颜色的像素显示图像。

[0236] 图3B示出将着色层(红色着色层1034R、绿色着色层1034G、蓝色着色层1034B)形成在栅极绝缘膜1003和第一层间绝缘膜1020之间的例子。如上述那样,也可以将着色层设置在衬底1001和密封衬底1031之间。

[0237] 另外,虽然以上说明了具有从形成有FET的衬底1001一侧取出光的结构(底部发射型)的发光装置,但是也可以采用具有从密封衬底1031一侧取出发光的结构(顶部发射型)的发光装置。图4示出顶部发射型发光装置的截面图。在此情况下,衬底1001可以使用不使光透过的衬底。到制造用来使FET与发光元件的阳极连接的连接电极为止的工序与底部发射型发光装置同样地进行。然后,以覆盖电极1022的方式形成第三层间绝缘膜1037。该第三层间绝缘膜1037也可以具有平坦化的功能。第三层间绝缘膜1037可以使用与第二层间绝缘

膜相同的材料或其他公知材料形成。

[0238] 虽然在此发光元件的第一电极1024W、1024R、1024G、1024B都是阳极,但是也可以是阴极。另外,在采用如图4所示那样的顶部发射型发光装置的情况下,第一电极优选为反射电极。EL层1028的结构采用实施方式1所示的EL层103的结构,并且采用能够获得白色发光的元件结构。

[0239] 在采用图4所示的顶部发射结构的情况下,可以使用设置有着色层(红色着色层1034R、绿色着色层1034G、蓝色着色层1034B)的密封衬底1031进行密封。密封衬底1031也可以设置有位于像素和像素之间的黑矩阵1035。着色层(红色着色层1034R、绿色着色层1034G、蓝色着色层1034B)、黑矩阵也可以被保护层1036覆盖。另外,作为密封衬底1031,使用具有透光性的衬底。另外,虽然在此示出了以红色、绿色、蓝色、白色的四个颜色进行全彩色显示的例子,但是并不局限于此。也可以以红色、黄色、绿色、蓝色的四个颜色或红色、绿色、蓝色的三个颜色进行全彩色显示。

[0240] 在顶部发射型发光装置中,可以优选地适用微腔结构。将反射电极用作第一电极且将半透射·半反射电极用作第二电极,由此可以得到具有微腔结构的发光元件。在反射电极与半透射·半反射电极之间至少含有EL层,并且至少含有成为发光区域的发光层。

[0241] 注意,反射电极的可见光反射率为40%至100%,优选为70%至100%,并且其电阻率为 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下。另外,半透射·半反射电极的可见光反射率为20%至80%,优选为40%至70%,并且其电阻率为 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下。

[0242] 从EL层所包含的发光层射出的光被反射电极和半透射·半反射电极反射,并且谐振。

[0243] 在该发光元件中,通过改变透明导电膜、上述复合材料或载流子传输材料等的厚度而可以改变反射电极与半透射·半反射电极之间的光程。由此,可以在反射电极与半透射·半反射电极之间加强谐振的波长的光且使不谐振的波长的光衰减。

[0244] 被反射电极反射回来的光(第一反射光)会给从发光层直接入射到半透射·半反射电极的光(第一入射光)带来很大的干涉,因此优选将反射电极与发光层的光程调节为 $(2n-1)\lambda/4$ (注意,n为1以上的自然数, λ 为要放大的光的波长)。通过调节该光程,可以使第一反射光与第一入射光的相位一致,由此可以进一步放大从发光层发射的光。

[0245] 另外,在上述结构中,EL层可以含有多个发光层,也可以只含有一个发光层。例如,可以组合上述结构与上述串联型发光元件的结构,其中在一个发光元件中以其间夹着电荷产生层的方式设置多个EL层,并且,在每个EL层中形成一个或多个发光层。

[0246] 通过采用微腔结构,可以加强指定波长的正面方向上的发光强度,由此可以实现低功耗化。注意,在为使用红色、黄色、绿色以及蓝色的四个颜色的子像素显示图像的发光装置的情况下,因为可以获得由于黄色发光的亮度提高效果,而且可以在所有的子像素中采用适合各颜色的波长的微腔结构,所以能够实现具有良好的特性的发光装置。

[0247] 因为本实施方式中的发光装置使用实施方式2所示的发光元件,所以可以具有优良特性。具体而言,实施方式2所示的发光元件是寿命长的发光元件,从而可以实现可靠性良好的发光装置。另外,使用实施方式2所示的发光元件的发光装置的发光效率良好,由此可以实现低功耗的发光装置。

[0248] 虽然到这里说明了有源矩阵型发光装置,但是下面说明无源矩阵型发光装置。图5

示出通过使用本发明制造的无源矩阵型发光装置。注意,图5A是示出发光装置的立体图,并且图5B是沿图5A的线X-Y切断而获得的截面图。在图5中,在衬底951上的电极952与电极956之间设置有EL层955。电极952的端部被绝缘层953覆盖。在绝缘层953上设置有隔离层954。隔离层954的侧壁具有如下倾斜,即越接近衬底表面,两个侧壁之间的间隔越窄。换句话说,隔离层954的短边方向的截面是梯形,底边(朝向与绝缘层953的面方向相同的方向并与绝缘层953接触的边)比上边(朝向与绝缘层953的面方向相同的方向并与绝缘层953不接触的边)短。如此,通过设置隔离层954,可以防止起因于静电等的发光元件的不良。另外,在无源矩阵型发光装置中,通过使用实施方式2所示的发光元件,也可以得到可靠性良好的发光装置或者低功耗的发光装置。

[0249] 以上说明的发光装置能够控制配置为矩阵状的微小的多个发光元件中的每一个,所以作为进行图像的显示的显示装置可以适当地利用。

[0250] 另外,本实施方式可以与其他实施方式自由地组合。

[0251] (实施方式4)

在本实施方式中,参照图6对将实施方式2所示的发光元件用于照明装置的例子进行说明。图6B是照明装置的俯视图,图6A是沿着图6B的线e-f的截面图。

[0252] 在本实施方式的照明装置中,在用作支撑体的具有透光性的衬底400上形成有第一电极401。第一电极401相当于实施方式1中的第一电极101。当从第一电极401一侧取出光时,第一电极401使用具有透光性的材料形成。

[0253] 在衬底400上形成用来对第二电极404供应电压的焊盘412。

[0254] 在第一电极401上形成有EL层403。EL层403相当于实施方式1中的EL层103的结构或组合发光单元511、发光单元512以及电荷产生层513的结构等。注意,作为它们的结构,参照各记载。

[0255] 以覆盖EL层403的方式形成第二电极404。第二电极404相当于实施方式1中的第二电极102。当从第一电极401一侧取出光时,第二电极404使用反射率高的材料形成。通过使第二电极404与焊盘412连接,将电压供应到第二电极404。

[0256] 如上所述,本实施方式所示的照明装置具备包括第一电极401、EL层403以及第二电极404的发光元件。由于该发光元件是发光效率高的发光元件,所以本实施方式的照明装置可以是低功耗的照明装置。

[0257] 使用密封材料405、406将形成有具有上述结构的发光元件的衬底400和密封衬底407固定来进行密封,由此制造照明装置。也可以仅使用密封材料405和406中的一个。另外,也可以使内侧的密封材料406(在图6B中未图示)与干燥剂混合,由此可以吸收水分而提高可靠性。

[0258] 另外,通过以延伸到密封材料405、406的外部的方式设置焊盘412和第一电极401的一部分,可以将其用作外部输入端子。另外,也可以在外部输入端子上设置安装有转换器等IC芯片420等。

[0259] 本实施方式所记载的照明装置作为EL元件使用实施方式2所示的发光元件,可以实现可靠性良好的发光装置。另外,可以实现低功耗的发光装置。

[0260] (实施方式5)

在本实施方式中,对在其一部分包括实施方式2所示的发光元件的电子设备的例

子进行说明。实施方式2所示的发光元件是寿命长且可靠性良好的发光元件。其结果是,本实施方式所记载的电子设备可以实现包括可靠性良好的发光部的电子设备。

[0261] 作为采用上述发光元件的电子设备,例如可以举出电视装置(也称为电视机或电视接收机)、用于计算机等的显示器、数码相机、数码摄像机、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等大型游戏机等。以下,示出这些电子设备的具体例子。

[0262] 图7A示出电视装置的一个例子。在电视装置中,外壳7101中组装有显示部7103。另外,在此示出利用支架7105支撑外壳7101的结构。可以利用显示部7103显示图像,并且将实施方式2所示的发光元件排列为矩阵状而构成显示部7103。

[0263] 可以通过利用外壳7101所具备的操作开关或另行提供的遥控操作机7110进行电视装置的操作。通过利用遥控操作机7110所具备的操作键7109,可以控制频道及音量,由此可以控制显示在显示部7103上的图像。另外,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输出的信息的显示部7107。

[0264] 另外,电视装置采用具备接收机、调制解调器等结构。可以通过接收机接收一般的电视广播。再者,通过调制解调器连接到有线或无线方式的通信网络,能够进行单向(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)的信息通信。

[0265] 图7B1示出计算机,该计算机包括主体7201、外壳7202、显示部7203、键盘7204、外部连接端口7205、指向装置7206等。另外,该计算机通过将实施方式2所示的发光元件排列为矩阵状并用于显示部7203而制造。图7B1中的计算机也可以为如图7B2所示的方式。图7B2所示的计算机设置有第二显示部7210代替键盘7204及指向装置7206。第二显示部7210是触摸面板,通过利用指头或专用笔操作显示在第二显示部7210上的输入用显示,能够进行输入。另外,第二显示部7210不仅能够显示输入用显示,而且可以显示其他图像。另外,显示部7203也可以是触摸面板。因为两个屏面通过铰链连接,所以可以防止在收纳或搬运时发生问题如屏面受伤、破坏等。

[0266] 图7C示出便携式终端的一个例子。移动电话机具备组装在外壳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。另外,移动电话机7400包括将实施方式2所示的发光元件排列为矩阵状而制造的显示部7402。

[0267] 图7C所示的便携式终端也可以具有用指头等触摸显示部7402来输入信息的结构。在此情况下,能够用指头等触摸显示部7402来进行打电话或编写电子邮件等的操作。

[0268] 显示部7402主要有三种屏面模式。第一是以图像的显示为主的显示模式,第二是以文字等的信息的输入为主的输入模式,第三是混合显示模式和输入模式的两个模式的显示输入模式。

[0269] 例如,在打电话或编写电子邮件的情况下,可以将显示部7402设定为以输入文字为主的文字输入模式而输入在屏面上显示的文字。在此情况下,优选在显示部7402的屏面的大多部分中显示键盘或号码按钮。

[0270] 另外,通过在便携式终端内部设置具有陀螺仪和加速度传感器等检测倾斜度的传感器的检测装置,可以判断便携式终端的方向(纵或横)而自动进行显示部7402的屏面显示的切换。

[0271] 另外,通过触摸显示部7402或对外壳7401的操作按钮7403进行操作,来进行屏面

模式的切换。或者,也可以根据显示在显示部7402上的图像的种类切换屏面模式。例如,当显示在显示部上的图像信号为动态图像的数据时,将屏面模式切换成显示模式,而当该图像信号为文字数据时,将屏面模式切换成输入模式。

[0272] 另外,当在输入模式下通过检测出显示部7402的光传感器所检测的信号而得知在一定期间内没有显示部7402的触摸操作输入时,也可以进行控制以将屏面模式从输入模式切换成显示模式。

[0273] 也可以将显示部7402用作图像传感器。例如,通过用手掌或指头触摸显示部7402,来拍摄掌纹、指纹等,能够进行个人识别。另外,通过在显示部中使用发射近红外光的背光源或发射近红外光的感测用光源,也能够拍摄指静脉、手掌静脉等。

[0274] 另外,本实施方式所示的结构可以与实施方式1至实施方式4所示的结构适当地组合来使用。

[0275] 如上所述,具备实施方式2所示的发光元件的发光装置的应用范围极为广泛,而能够将该发光装置用于各种领域的电子设备。通过使用实施方式2所示的发光元件,可以得到可靠性高的电子设备。

[0276] 图8A是示出扫地机器人的一个例子的示意图。

[0277] 扫地机器人5100包括顶面上的显示器5101及侧面上的多个照相机5102、刷子5103及操作按钮5104。虽然未图示,但是扫地机器人5100的底面设置有轮胎和吸入口等。此外,扫地机器人5100还包括红外线传感器、超音波传感器、加速度传感器、压电传感器、光传感器、陀螺仪传感器等各种传感器。另外,扫地机器人5100包括无线通信单元。

[0278] 扫地机器人5100可以自动行走,检测垃圾5120,可以从底面的吸入口吸引垃圾。

[0279] 另外,扫地机器人5100对照相机5102所拍摄的图像进行分析,可以判断墙壁、家具或台阶等障碍物的有无。另外,在通过图像分析检测布线等可能会绕在刷子5103上的物体的情况下,可以停止刷子5103的旋转。

[0280] 可以在显示器5101上显示电池的剩余电量和所吸引的垃圾的量等。可以在显示器5101上显示扫地机器人5100的行走路径。另外,显示器5101可以是触摸面板,可以将操作按钮5104显示在显示器5101上。

[0281] 扫地机器人5100可以与智能手机等便携式电子设备5140互相通信。照相机5102所拍摄的图像可以显示在便携式电子设备5140上。因此,扫地机器人5100的拥有者在出门时也可以知道房间的情况。另外,可以使用智能手机等便携式电子设备确认显示器5101的显示内容。

[0282] 可以将本发明的一个方式的发光装置用于显示器5101。

[0283] 图8B所示的机器人2100包括运算装置2110、照度传感器2101、麦克风2102、上部照相机2103、扬声器2104、显示器2105、下部照相机2106、障碍物传感器2107及移动机构2108。

[0284] 麦克风2102具有检测使用者的声音及周围的声音等的功能。另外,扬声器2104具有发出声音的功能。机器人2100可以使用麦克风2102及扬声器2104与使用者交流。

[0285] 显示器2105具有显示各种信息的功能。机器人2100可以将使用者所希望的信息显示在显示器2105上。显示器2105可以安装有触摸面板。显示器2105可以是可拆卸的信息终端,通过将该信息终端设置在机器人2100的所定位置,可以进行充电及数据的收发。

[0286] 上部照相机2103及下部照相机2106具有对机器人2100的周围环境进行摄像的功

能。另外,障碍物传感器2107可以检测机器人2100使用移动机构2108移动时的前方的障碍物的有无。机器人2100可以使用上部照相机2103、下部照相机2106及障碍物传感器2107认知周围环境而安全地移动。可以将本发明的一个方式的发光装置用于显示器2105。

[0287] 图8C是示出护目镜型显示器的一个例子的图。护目镜型显示器例如包括外壳5000、显示部5001、扬声器5003、LED灯5004、操作键5005(包括电源开关或操作开关)、连接端子5006、传感器5007(它具有测量如下因素的功能:力、位移、位置、速度、加速度、角速度、转速、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、倾斜度、振动、气味或红外线)、麦克风5008、显示部5002、支撑部5012、耳机5013等。

[0288] 可以将本发明的一个方式的发光装置用于显示部5001及第二显示部5002。

[0289] 图9示出将实施方式2所示的发光元件用于作为照明装置的台灯的例子。图9所示的台灯包括外壳2001和光源2002,并且作为光源2002使用实施方式3所记载的照明装置。

[0290] 图10示出将实施方式2所示的发光元件用于室内的照明装置3001的例子。实施方式2所示的发光元件是可靠性高的发光元件,从而可以实现可靠性高的照明装置。另外,因为实施方式2所示的发光元件能够实现大面积化,所以能够用于大面积的照明装置。另外,因为实施方式2所示的发光元件的厚度薄,所以能够制造实现薄型化的照明装置。

[0291] 还可以将实施方式2所示的发光元件安装在汽车的挡风玻璃或仪表盘上。图11示出将实施方式2所示的发光元件用于汽车的挡风玻璃或仪表盘的一个方式。显示区域5200至显示区域5203是使用实施方式2所示的发光元件设置的显示。

[0292] 显示区域5200和显示区域5201是设置在汽车的挡风玻璃上的安装有实施方式2所示的发光元件的显示装置。通过使用具有透光性的电极制造实施方式2所示的发光元件的第一电极和第二电极,可以得到能看到对面的景色的所谓的透视式显示装置。若采用透视式显示,即使设置在汽车的挡风玻璃上,也不妨碍视界。另外,在设置用来驱动的晶体管等的情况下,优选使用具有透光性的晶体管,诸如使用有机半导体材料的有机晶体管或使用氧化物半导体的晶体管等。

[0293] 显示区域5202是设置在立柱部分的安装有实施方式2所示的发光元件的显示装置。通过在显示区域5202上显示来自设置在车厢上的成像单元的图像,可以补充被立柱遮挡的视界。另外,同样地,设置在仪表盘部分上的显示区域5203通过显示来自设置在汽车外侧的成像单元的图像,能够补充被车厢遮挡的视界的死角,而提高安全性。通过显示图像以补充不看到的部分,更自然且简单地确认安全。

[0294] 显示区域5203可以通过显示导航信息、速度表、转速表、行车距离、加油量、排挡状态、空调的设定等提供其他的各种信息。使用者可以适当地改变显示内容及布置。另外,这些信息也可以显示在显示区域5200至显示区域5202上。另外,也可以将显示区域5200至显示区域5203用作照明装置。

[0295] 图12A和图12B示出可折叠的便携式信息终端5150。可折叠的便携式信息终端5150包括外壳5151、显示区域5152及弯曲部5153。图12A示出展开状态的便携式信息终端5150。图12B示出折叠状态的便携式信息终端。虽然便携式信息终端5150具有较大的显示区域5152,但是通过将便携式信息终端5150折叠,便携式信息终端5150变小而可便携性好。

[0296] 可以由弯曲部5153将显示区域5152折叠成一半。弯曲部5153由可伸缩的构件和多

个支撑构件构成,在折叠时,可伸缩的构件被拉伸。以弯曲部5153具有2mm以上,优选为3mm以上的曲率半径的方式进行折叠。

[0297] 另外,显示区域5152也可以为统管触摸传感器(输入装置)的触摸面板(输入/输出装置)。可以将本发明的一个方式的发光装置用于显示区域5152。

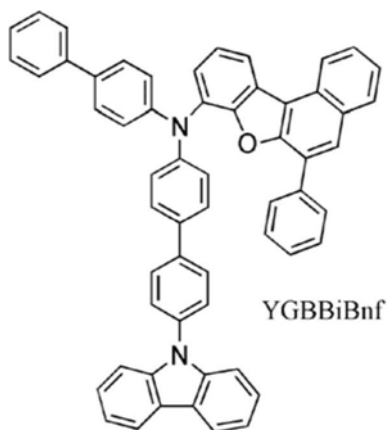
[0298] 此外,图13A至图13C示出能够折叠的便携式信息终端9310。图13A示出展开状态的便携式信息终端9310。图13B示出从展开状态和折叠状态中的一个状态变为另一个状态的中途的状态的便携式信息终端9310。图13C示出折叠状态的便携式信息终端9310。便携式信息终端9310在折叠状态下可携带性好,在展开状态下因为具有无缝拼接的较大的显示区域所以显示一览性强。

[0299] 显示面板9311由铰链9313所连接的三个外壳9315支撑。注意,显示面板9311也可以为安装有触摸传感器(输入装置)的触控面板(输入输出装置)。另外,通过在两个外壳9315之间的铰链9313处弯折显示面板9311,可以使便携式信息终端9310从展开状态可逆性地变为折叠状态。可以将本发明的一个方式的发光装置用于显示面板9311。

[实施例1]

[0300] 在本实施例中,详细地说明本发明的一个方式的有机化合物N-[4'-(9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGBBiBnf)的合成方法。以下,示出YGBBiBnf的结构式。

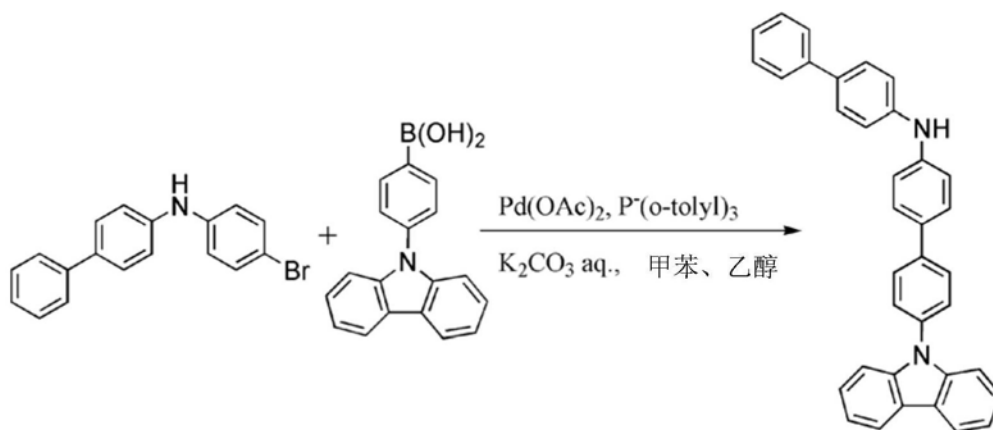
[0301] [化学式70]



[0302] <步骤1:4'-(9H-咔唑-9-基)双(1,1'-联苯-4-基)胺的合成>

对200mL三口烧瓶放入1.6g (5.0mmol)的N-(4-溴苯基)-4-联苯胺、1.4g (5.0mmol)的4-(9H-咔唑-9-基)苯硼酸、46mg (0.15mmol)的三(邻甲苯基)膦、7.5mL的碳酸钾水溶液(2.0mmol/L)、甲苯20mL以及乙醇5mL。在对该混合物进行减压脱气之后,用氮气置换烧瓶内的空气。在将该混合物加热至60℃之后,添加11mg (50μmol)的醋酸钯(II),以80℃进行搅拌7.5小时。搅拌后,通过抽滤收集所析出的固体,利用甲苯、乙醇及水对所得到的固体进行洗涤。利用索氏提取器并利用甲苯对所洗涤的固体进行萃取,浓缩所得到的溶液,由此以63%的收率得到白色固体1.5g。以下,示出步骤1的合成方案。

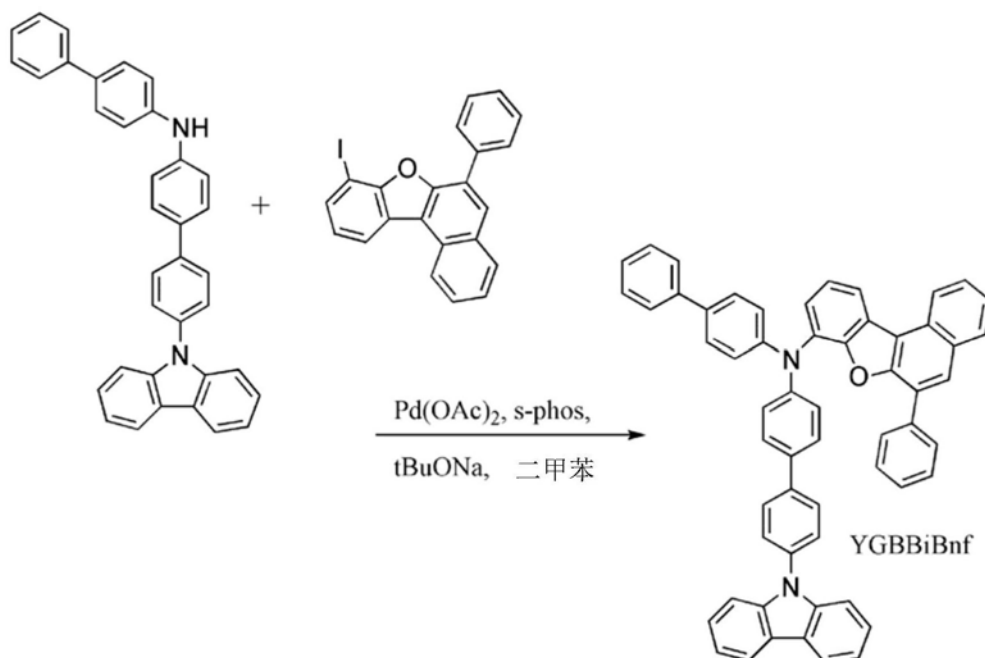
[0303] [化学式71]



[0304] <步骤2:N-[4'-(9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGBBiBnf)的合成>

对200mL三口烧瓶放入在步骤1中得到的1.4g (2.9mmol)的4'-(9H-咔唑-9-基)双(1,1'-联苯-4-基)胺、1.2g (2.9mmol)的8-碘-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃、0.10g (0.25mmol)的2-二环己磷-2',6'-二甲氧基联苯(简称:s-phos)、0.59g (6.1mmol)的叔丁醇钠以及30mL的二甲苯,在该混合物进行减压脱气之后,用氮气置换系统内的空气。对该混合物添加71mg (0.12mmol)的醋酸钯(II),以80℃对该混合物进行搅拌13小时。搅拌后,通过抽滤去除所析出的固体,然后通过矾土、硅酸镁(日本和光纯药工业公司、目录号码:066-05265)、硅藻土(日本和光纯药工业公司、目录号码:537-02305)进行对所得到的滤液进行过滤。利用甲苯使浓缩所得到的滤液而得的固体重结晶,由此以65%的收率得到白色固体1.5g。以下,示出步骤2的合成方案。

[0305] [化学式72]



[0306] 图14示出所得到的固体的¹H NMR数据,以下示出数值数据。由此可知,得到N-[4'-(9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGBBiBnf)。

[0307] ^1H NMR (二氯甲烷- d_2 , 500MHz): $\delta=7.18-7.23$ (m, 3H), $7.25-7.29$ (m, 6H), 7.31 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 1H), 7.37 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), $7.40-7.52$ (m, 9H), $7.58-7.64$ (m, 7H), 7.68 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.75 (td, $J_1=7.5\text{Hz}$, $J_2=1.0\text{Hz}$, 1H), 7.85 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 8.04 (s, 1H), 8.08 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 8.14 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 8.28 (dd, $J_1=8.0\text{Hz}$, $J_2=1\text{Hz}$, 1H), 8.69 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H)

[0308] 对所得到的固体进行升华纯化。在氩流量为 $10\text{mL}/\text{min}$ 且压力为 2.2Pa 的条件下,将固体加热到 340°C 至 350°C 来进行升华纯化。在升华纯化之后,以84%的回收率得到目的化合物的淡黄色固体 1.2g 。

[0309] 接着,图15示出YGBBiBnf的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱的测量结果。此外,图16示出YGBBiBnf的薄膜的吸收光谱及发射光谱。在石英衬底上通过真空蒸镀法制造固体薄膜。甲苯溶液的吸收光谱的测量使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造的V550型),减去仅将甲苯放入石英皿中测得的光谱。在薄膜的吸收光谱的测量中,使用分光光度计(日立高新技术(Hitachi High-Technologies Corporation)制造的分光光度计U4100)。在发射光谱的测量中,使用荧光分光光度计(由日本滨松光子学株式会社制造的FS920)。

[0310] 由图15可知,在 344nm 附近观察到YGBBiBnf的甲苯溶液的吸收峰值,发光波长的峰值在于 421nm (激发波长 344nm)。另外,由图16可知,在 347nm 、 330nm 、 298nm 、 252nm 附近观察到YGBBiBnf的薄膜的吸收峰值,在 430nm 、 449nm 附近(激发波长 360nm)观察到发光波长的峰值。由上述结果确认到YGBBiBnf发射蓝色光,并且,可知,可以将其用作发光物质的主体或者可见区域的荧光发光物质的主体。

[0311] 另外,可知,YGBBiBnf的薄膜在大气下不容易凝集,形态变化小,具有良好的膜质。

[0312] 接着,示出利用循环伏安法(CV)测量计算出YGBBiBnf的HOMO能级及LUMO能级的结果。以下,示出计算方法。

[0313] 作为测量装置,使用电化学分析仪(BAS株式会社(BAS Inc.)制造的ALS型号600A或600C)。以如下方法调制用于CV测量的溶液:作为溶剂,使用脱水二甲基甲酰胺(DMF)(株式会社Aldrich制造,99.8%,目录号码:22705-6),使作为支持电解质的高氯酸四正丁铵($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$)(东京化成工业株式会社(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)制造,目录号码:T0836)以 $100\text{mmol}/\text{L}$ 的浓度溶解,且使测量对象以 $2\text{mmol}/\text{L}$ 的浓度溶解而调制。作为工作电极使用铂电极(由BAS株式会社制造,PTE铂电极),作为辅助电极使用铂电极(BAS株式会社(BAS Inc.)制,VC-3用Pt对电极(5cm)),作为参考电极使用 Ag/Ag^+ 电极(BAS株式会社(BAS Inc.)制,RE7非水溶剂型参考电极)。注意,在室温下(20°C 至 25°C)进行测量。将CV测量时的扫描速度统一为 $0.1\text{V}/\text{sec}$,测量出相对于参考电极的氧化电位 $E_a[\text{V}]$ 及还原电位 $E_c[\text{V}]$ 。 E_a 为氧化-还原波之间的中间电位, E_c 为还原-氧化波之间的中间电位。在此,已知在本实施例中所使用的参考电极的相对于真空能级的势能为 $-4.94[\text{eV}]$,因此利用HOMO能级 $[\text{eV}]=-4.94-E_a$ 、LUMO能级 $[\text{eV}]=-4.94-E_c$ 这两个算式分别求得HOMO能级及LUMO能级。

[0314] 反复进行CV测量100次,比较第100次测量中的氧化-还原波与第1次测量中的氧化-还原波,来调查化合物的电性稳定性。

[0315] 由该结果可知:YGBBiBnf的HOMO能级为 -5.56eV ,LUMO能级为 -2.51eV 。由这个测量结果可知,YGBBiBnf是HOMO能级较深的有机化合物。因此,即使作为发光层的主体材料使用HOMO能级深的有机化合物也可以呈现向主体材料的良好空穴注入性。另外,根据氧化-还

原波的反复测量中的第1次测量与第100次测量的波形比较,在氧化电位 E_a [V]测量中保持了81%的峰强度且在还原电位 E_c [eV]测量中保持了95%的峰强度,由此可知YGBBiBnf的耐氧化性及耐还原性非常高。

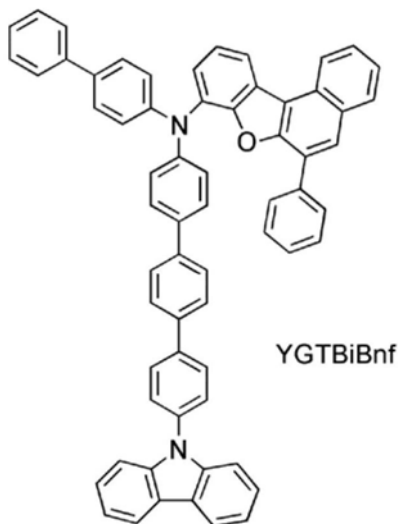
[0316] 另外,使用由珀金埃尔默股份有限公司(PerkinElmer, Inc.)制造的Pyris1DSC进行YGBBiBnf的差示扫描量热测量(Differential scanning calorimetry: DSC)。在差示扫描量热测量中,连续地进行如下操作两次:以 $40^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从 -10°C 升温到 320°C ,然后以相同温度保持3分钟后以 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速度冷却到 -10°C ,以 -10°C 保持3分钟。由第二次循环的DSC测量结果可知,YGBBiBnf的玻璃化转变温度为 159°C ,即,YGBBiBnf是具有非常高的耐热性的物质。

[0317] 另外,对YGBBiBnf进行热重-差热分析(Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis: TG-DTA)。在测量中,使用高真空差式型差热天平(由Bruker AXS公司制造, TG-DTA 2410SA)。在大气压下,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度,在氮气流下(流速为 $200\text{mL}/\text{min}$)进行测量。由热重-差热分析可知,YGBBiBnf的通过热重测得的重量为测量开始时的重量的-5%时的温度(分解温度)为 500°C 以上,这意味着YGBBiBnf是具有高耐热性的物质。

[实施例2]

[0318] 在本实施例中,详细地说明本发明的一个方式的有机化合物N-[4''-(9H-咔唑-9-基)1,1':4',1''-三联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]咪唑-8-胺(简称:YGTBiBnf)的合成方法。以下,示出YGTBiBnf的结构式。

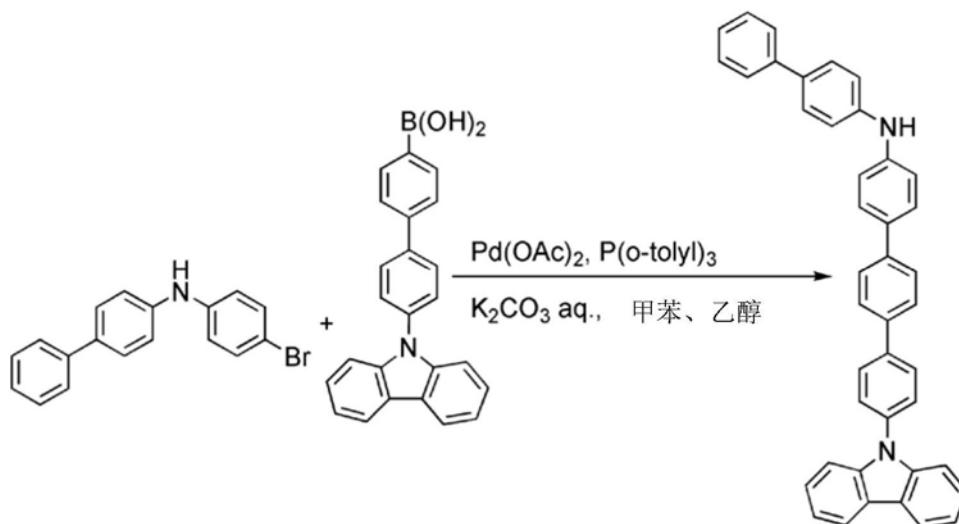
[0319] [化学式73]



[0320] <步骤1:N-(1,1'-联苯-4-基)-4''-(9H-咔唑-9-基)(1,1';4',1''-三联苯-4-基)胺的合成>

对200mL三口烧瓶放入1.6g (5.0mmol)的N-(4-溴苯基)-4-联苯胺、1.8g (5.0mmol)的4'-(9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯-4-硼酸、46mg (0.15mmol)的三(邻甲苯基)膦、7.5mL的碳酸钾水溶液(2.0mmol/L)、甲苯40mL以及乙醇10mL,在该混合物进行减压脱气之后,用氮气置换烧瓶内的空气。在将该混合物加热至 60°C 之后,添加12mg (50 μmol)的醋酸钯(II),以 80°C 对该混合物进行搅拌12小时。搅拌后,通过抽滤收集所析出的固体,利用甲苯、乙醇及水对所得到的固体进行洗涤。利用索氏提取器并利用甲苯对所洗涤的固体进行洗涤,由此以63%的收率得到目的物的淡灰色固体1.8g。以下,示出步骤1的合成方案。

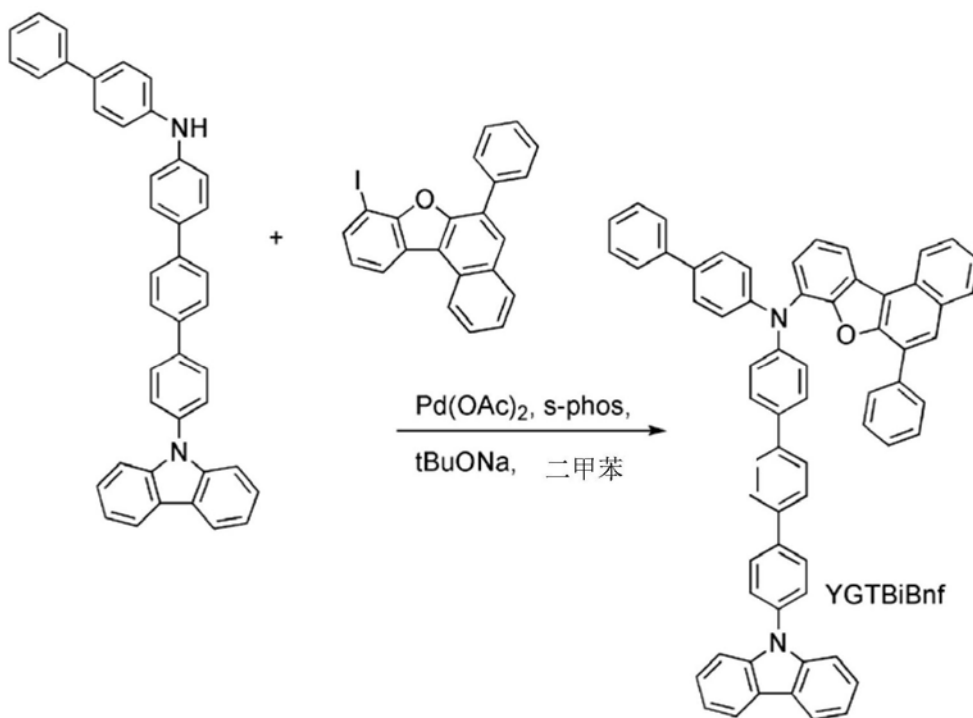
[0321] [化学式74]



[0322] <步骤2:N-[4''-(9H-咔唑-9-基)1,1':4',1''-三联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGTBiBnf)的合成>

对200mL三口烧瓶放入在步骤1中得到的1.8g (3.2mmol) 的N-(1,1'-联苯-4-基)-4''-(9H-咔唑-9-基)(1,1';4',1''-三联苯-4-基)胺、1.3g (3.2mmol) 的8-碘-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃、0.13g (0.32mmol) 的2-二环己磷-2',6'-二甲氧基联苯(简称:s-phos)、0.62g (6.4mmol) 的叔丁醇钠以及32mL的二甲苯,在该混合物进行减压脱气之后,用氮气置换烧瓶内的空气。对该混合物添加92mg (0.16mmol) 的醋酸钯(II),以80℃对该混合物进行搅拌3小时。搅拌后,通过薄层层析确认反应,确认到原料的残留。对该混合物追加67mg (0.16mmol) 的s-phos以及90mg (0.16mmol) 的醋酸钯(II),以100℃再进行加热搅拌13小时。通过抽滤去除所析出的固体,然后通过矾土、硅酸镁(日本和光纯药工业公司、目录号码:066-05265)、硅藻土(日本和光纯药工业公司、目录号码:537-02305)对所得到的滤液进行过滤,浓缩所得到的滤液。利用任意溶剂通过硅胶柱层析法对浓缩后得到的固体进行纯化,由此以65%的收率得到目的物的固体1.5g。以下,示出步骤2的合成方案。

[0323] [化学式75]



[0324] 图17示出所得到的固体的 ^1H NMR数据,以下示出数值数据。由此可知,得到N-[4''-(9H-咔唑-9-基)1,1':4',1''-三联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]蔡并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGTBiBnf)。

[0325] ^1H NMR(二氯甲烷- d_2 ,500MHz): δ =7.16-7.23(m,3H),7.25-7.33(m,7H),7.35(d,J=8.0Hz,1H),7.42(tt,J1=7.0,J2=1.0Hz,4H),7.46-7.51(m,5H),7.57-7.63(m,5H),7.66(d,J=8.5Hz,4H),7.74-7.80(m,5H),7.90(d,J=8.5Hz,2H),8.03(s,1H),8.08(d,J=8.0Hz,1H),8.15(d,J=8.0Hz,2H),8.28(dd,J1=8.5Hz,J2=1.5Hz,1H),8.69(d,J=8.0Hz,1H)

[0326] 对所得到的1.5g固体进行升华纯化。在压力为 1.8×10^{-2} Pa的条件下,将固体加热到370℃来进行升华纯化。在升华纯化之后,以69%的回收率得到目的化合物的淡黄色固体1.0g。

[0327] 接着,图18及图19示出YGTBiBnf的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱的测量结果。与实施例1同样地进行测量。

[0328] 由图18可知,在345nm附近观察到YGTBiBnf的甲苯溶液的吸收峰值,发光波长的峰值在于416nm(激发波长345nm)。另外,由图19可知,在368nm、348nm、325nm、297nm、257nm附近观察到YGTBiBnf的薄膜的吸收峰值,在430nm、448nm附近(激发波长360nm)观察到发光波长的峰值。由上述结果确认到YGTBiBnf发射蓝光,并且,可知,可以将其用作发光物质的主体或者可见区域的荧光发光物质的主体。

[0329] 另外,可知,YGTBiBnf的薄膜在大气下不容易凝集,形态变化小,具有良好的膜质。

[0330] 接着,示出利用循环伏安法(CV)测量计算出YGTBiBnf的HOMO能级及LUMO能级的结果。计算方法与实施例1相同。

[0331] 由该结果可知:YGTBiBnf的HOMO能级为-5.55eV,LUMO能级为-2.51eV。由这个测量结果可知,YGTBiBnf是HOMO能级较深的有机化合物。因此,即使作为发光层的主体材料使用HOMO能级深的有机化合物也可以呈现向发光层的主体材料的良好空穴注入性。另外,根

据氧化-还原波的反复测量中的第1次测量与第100次测量的波形比较,在氧化电位 E_a [V]测量中保持了81%的峰强度且在还原电位 E_c [eV]测量中保持了93%的峰强度,由此可知YGTBiBnf的耐氧化性及耐还原性非常高。

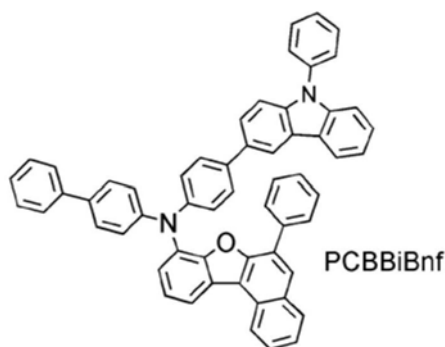
[0332] 另外,进行YGTBiBnf的DSC测量。与实施例1同样地进行DSC测量。由第二次循环的DSC测量结果可知,YGTBiBnf的玻璃化转变温度为167℃,即,YGTBiBnf是具有非常高的耐热性的物质。

[0333] 另外,对YGTBiBnf进行TG-DTA。与实施例1同样地进行测量。由此可知,YGTBiBnf的通过热重测得的重量为测量开始时的重量的-5%时的温度(分解温度)为500℃以上,这意味着YGTBiBnf是具有高耐热性的物质。

[实施例3]

[0334] 在本实施例中,详细地说明本发明的有机化合物N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基-N-[4-(9-苯基咔唑-3-基)苯基]苯并[b]萘并[d]呋喃-8-胺(简称:PCBBiBnf)的合成方法。以下,示出PCBBiBnf的结构式。

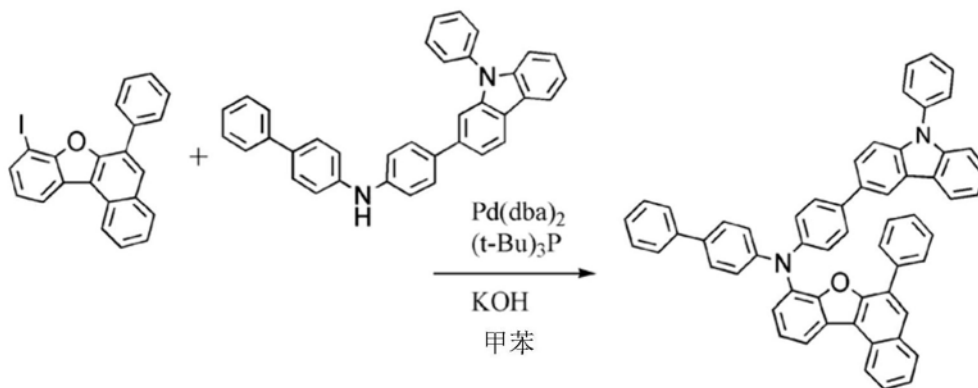
[0335] [化学式76]



[0336] <步骤1:N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基-N-[4-(9-苯基咔唑-3-基)苯基]苯并[b]萘并[d]呋喃-8-胺(简称:PCBBiBnf)的合成>

对安装有回流管的500mL四口烧瓶放入13g (30mmol)的8-碘-6-苯基苯并[b]萘并[d]呋喃、15g (32mmol)的4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-4'-苯基二苯基胺、7.8g (0.14mol)的氢氧化钾、2.4g (1.2mmol)的三(叔丁基)膦10wt%甲苯溶液、210mL的甲苯以及0.17g (0.30mmol)的双(二亚苄基丙酮)钯(II),用氮气置换系统内的空气。以110℃对该混合物进行搅拌29小时。对该混合物追加甲苯使固体溶解,用水对所得到的有机层进行洗涤。对所得到的有机层添加活性炭进行抽滤,浓缩所得到的滤液,由此得到褐色固体。将所得到的固体溶解于甲苯,滴加异丙基醇,由此得到淡黄色固体。将该固体溶解于甲苯,滴加异丙基醇来得到结晶,由此以86%的收率得到目的物的淡黄色结晶20g。以下,示出步骤1的合成方案。

[0337] [化学式77]



[0338] 图20示出所得到的固体的¹H NMR数据,以下示出数值数据。由此可知,得到N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基-N-[4-(9-苯基咔唑-3-基)苯基]苯并[b]萘并[d]呋喃-8-胺(简称:PCBBiBnf)。以下示出¹H NMR的测量结果。

[0339] ¹H NMR(二氯甲烷-d₂,500MHz): δ =7.15-7.19(m,3H),7.25(d,J=8.5Hz,2H),7.26-7.29(m,3H),7.31(dt,J₁=7.5Hz,J₂=1Hz,1H),7.35(dd,J₁=8.0Hz,J₂=1Hz,1H),7.39-7.50(m,9H),7.57-7.64(m,9H),7.69(dd,J₁=8.0Hz,J₂=1.5Hz,1H),7.70(d,J=8.5Hz,2H),7.76(td,J₁=7.0Hz,J₂=1.5Hz,1H),8.02(s,1H),8.07(d,J=8.5Hz,1H),8.17(d,J=7.5Hz,1H),8.26(dd,J₁=8.0Hz,J₂=1.5Hz,1H),8.38(sd,J=1.0Hz,1H),8.69(d,J=8.0Hz,1H)

[0340] 对所得到的17g固体进行升华纯化。在压力为2.0Pa且300℃的条件下对固体进行加热1小时10分钟,然后以360℃对固体进行加热2小时40分钟来进行升华纯化。在升华纯化之后,以91%的回收率得到目的物的淡黄色固体15.5g。

[0341] 接着,图21及图22示出PCBBiBnf的甲苯溶液的吸收光谱及发射光谱的测量结果。与实施例1同样地进行测量。

[0342] 由图21可知,在341nm附近观察到PCBBiBnf的甲苯溶液的吸收峰值,发光波长的峰值在于432nm(激发波长341nm)。另外,由图22可知,在376nm、336nm、272nm、254nm附近观察到PCBBiBnf的薄膜的吸收峰值,在430nm、449nm附近(激发波长360nm)观察到发光波长的峰值。由上述结果确认到PCBBiBnf发射蓝色光,并且,可知,可以将其用作发光物质的主体或者可见区域的荧光发光物质的主体。

[0343] 另外,可知,PCBBiBnf的薄膜在大气下不容易凝集,形态变化小,具有良好的膜质。

[0344] 接着,示出利用循环伏安法(CV)测量计算出PCBBiBnf的HOMO能级及LUMO能级的结果。计算方法与实施例1相同。

[0345] 由该结果可知:PCBBiBnf的HOMO能级为-5.47eV,LUMO能级为-2.50eV。由这个测量结果可知,PCBBiBnf是HOMO能级较深的有机化合物。因此,即使作为发光层的主体材料使用HOMO能级深的有机化合物也可以呈现向主体材料的良好空穴注入性。另外,根据氧化-还原波的反复测量中的第1次测量与第100次测量的波形比较,可知在氧化电位E_a[V]测量中保持了90%的峰强度且在还原电位E_c[eV]测量中保持了94%的峰强度,由此可知PCBBiBnf的耐氧化性及耐还原性非常高。

[0346] 另外,进行PCBBiBnf的DSC测量。与实施例1同样地进行DSC测量。由第二次循环的DSC测量结果可知,PCBBiBnf的玻璃化转变温度为153℃,即PCBBiBnf是具有非常高的耐热

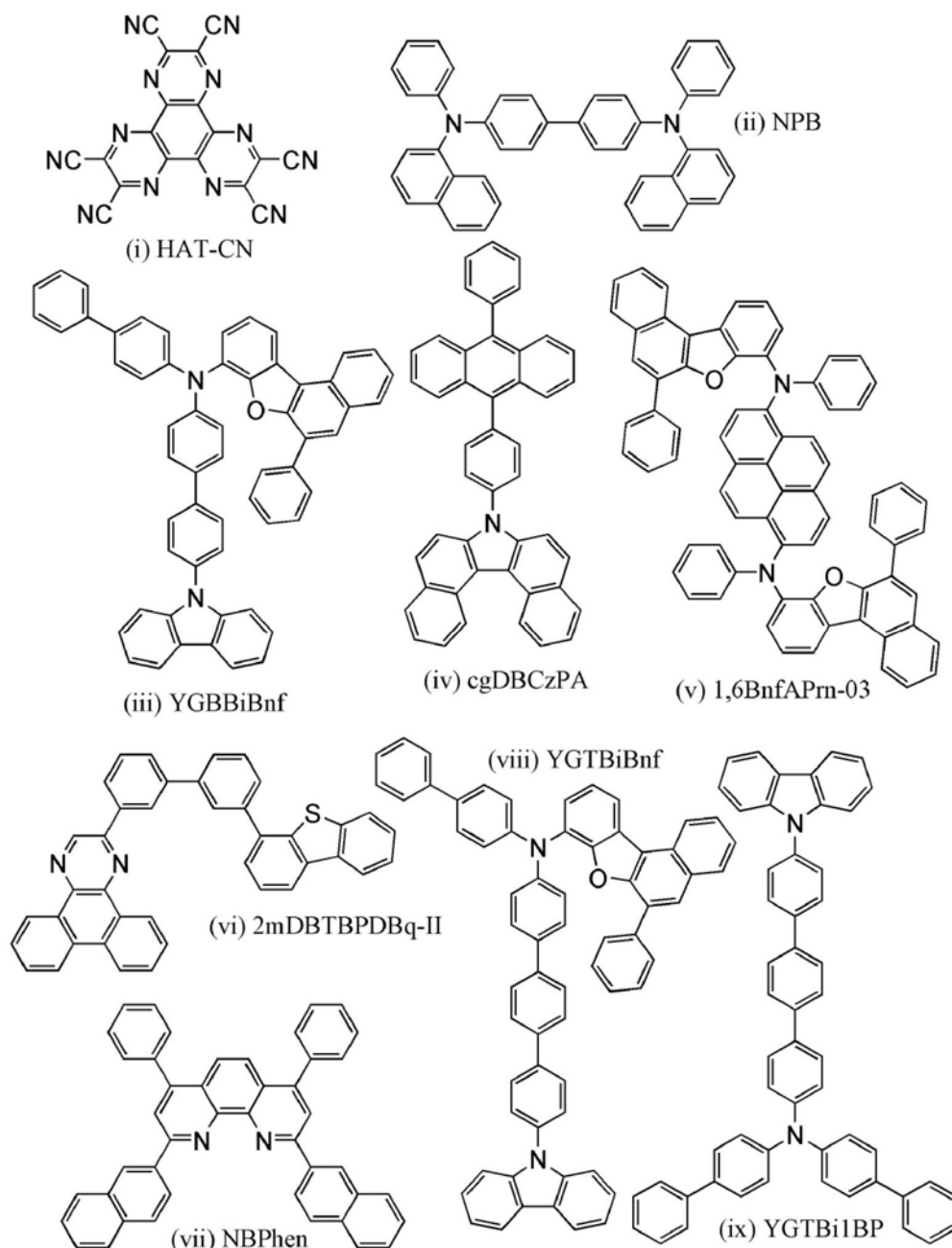
性的物质。

[0347] 另外,对PCBBiBnf进行TG-DTA。与实施例1同样地进行测量。由此可知,PCBBiBnf的通过热重测得的重量为测量开始时的重量的-5%时的温度(分解温度)为492℃,这意味着PCBBiBnf是具有高耐热性的物质。

[实施例4]

[0348] 在本实施例中,对在实施方式2中说明的本发明的一个方式的发光元件1及发光元件2进行说明。以下示出发光元件1及发光元件2使用的有机化合物的结构式。

[0349] [化学式78]



[0350] (发光元件1的制造方法)

首先,在玻璃衬底上利用溅射法形成含有氧化硅的铟锡氧化物(ITSO),由此形成第一电极101。第一电极101的厚度为70nm,电极面积为2mm×2mm。

[0351] 接着,作为为了在衬底上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,以200℃烘焙1小时,并进行370秒的UV臭氧处理。

[0352] 然后,将衬底引入到其内部压力被降低到 10^{-4} Pa左右的真空蒸镀装置中,并且在真空蒸镀装置内的加热室中以170℃进行30分钟的真空烘焙后,将衬底冷却30分钟左右。

[0353] 接着,以使形成有第一电极101的面朝下的方式将形成有第一电极101的衬底固定在设置于真空蒸镀装置内的衬底支架上,然后在第一电极101上通过利用电阻加热的蒸镀法以厚度为5nm的方式蒸镀由上述结构式(i)表示的2,3,6,7,10,11-六氰-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯(简称:HAT-CN),由此形成空穴注入层111。

[0354] 接着,在空穴注入层111上蒸镀20nm厚的由上述结构式(ii)表示的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)来形成第一空穴传输层112-1,在第一空穴传输层112-1上蒸镀10nm厚的由上述结构式(iii)表示的N-[4'-(9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGBBiBnf)来形成第二空穴传输层112-2。

[0355] 接着,以重量比为1:0.03(=cgDBCzPA:1,6BnfAPrn-03)且厚度为25nm的方式共蒸镀由上述结构式(iv)表示的7-[4-(10-苯基-9-蒎基)苯基]-7H-二苯并[c,g]咔唑(简称:cgDBCzPA)和由上述结构式(v)表示的N,N'-(萘-1,6-二基)双[(6,N-二苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃)-8-胺](简称:1,6BnfAPrn-03)来形成发光层113。

[0356] 然后,在发光层113上以厚度为15nm的方式蒸镀由上述结构式(vi)表示的2-[3'-(二苯并噻吩-4-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mDBTBPDQ-II),然后以厚度为10nm的方式蒸镀由上述结构式(vii)表示的2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(简称:NBPhen),来形成电子传输层114。

[0357] 在形成电子传输层114之后,通过以厚度为1nm的方式蒸镀氟化锂(LiF)来形成电子注入层115,接着,通过以厚度为200nm的方式蒸镀铝来形成第二电极102,由此制造出本实施例的发光元件1。

[0358] (发光元件2的制造方法)

在发光元件2中,使用由上述结构式(viii)表示的N-[4''-(9H-咔唑-9-基)1,1':4',1''-三联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGTBiBnf)代替用于第二空穴传输层112-2的YGBBiBnf。除此之外的制造工序与发光元件1相同。

[0359] (比较发光元件1的制造方法)

在比较发光元件1中,使用由上述结构式(ix)表示的4,4'-二苯基-4''-[4'-(咔唑-9-基)联苯-4-基]三苯胺(简称:YGTBi1BP)代替用于第二空穴传输层112-2的YGBBiBnf。除此之外的制造工序与发光元件1相同。

[0360] 以下的表示出发光元件1、发光元件2及比较发光元件1的元件结构。

[0361] [表1]

	空穴 注入层	空穴 传输层		发光层	电子 传输层		电子 注入层
		1	2				
	5nm	20nm	10nm	25nm	15nm	10nm	1nm
发光元件1	HAT-CN	NPB	YGBBiBnf	cgDBCzPA: 1,6BnfAPrn-03 (1:0.03)	2mDBTBPDq-II	NBPhen	LiF
发光元件2			YGTBiBnf				
比较发光元件1			YGTBiBP				

[0362] 在氮气氛的手套箱中,以不使发光元件1、发光元件2及比较发光元件1暴露于大气的方式使用玻璃衬底进行密封处理(将密封材料涂敷在元件的周围,在密封时进行UV处理并在80℃的温度下进行1小时的热处理),然后对这些发光元件的初期特性及可靠性进行测量。另外,测量在室温下进行。

[0363] 图23示出发光元件1、发光元件2及比较发光元件2的亮度-电流密度特性,图24示出电流效率-亮度特性,图25示出亮度-电压特性,图26示出电流-电压特性,图27示出外部量子效率-亮度特性,图28示出发射光谱。表2示出各发光元件的1000cd/m²附近中的主要特性。

[0364] [表2]

	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度 _x	色度 _y	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
发光元件1	3.4	0.37	9.2	0.14	0.13	10.6	10.5
发光元件2	3.3	0.44	11.0	0.14	0.11	10.3	11.2
比较发光元件1	3.2	0.36	9.1	0.14	0.12	10.2	10.6

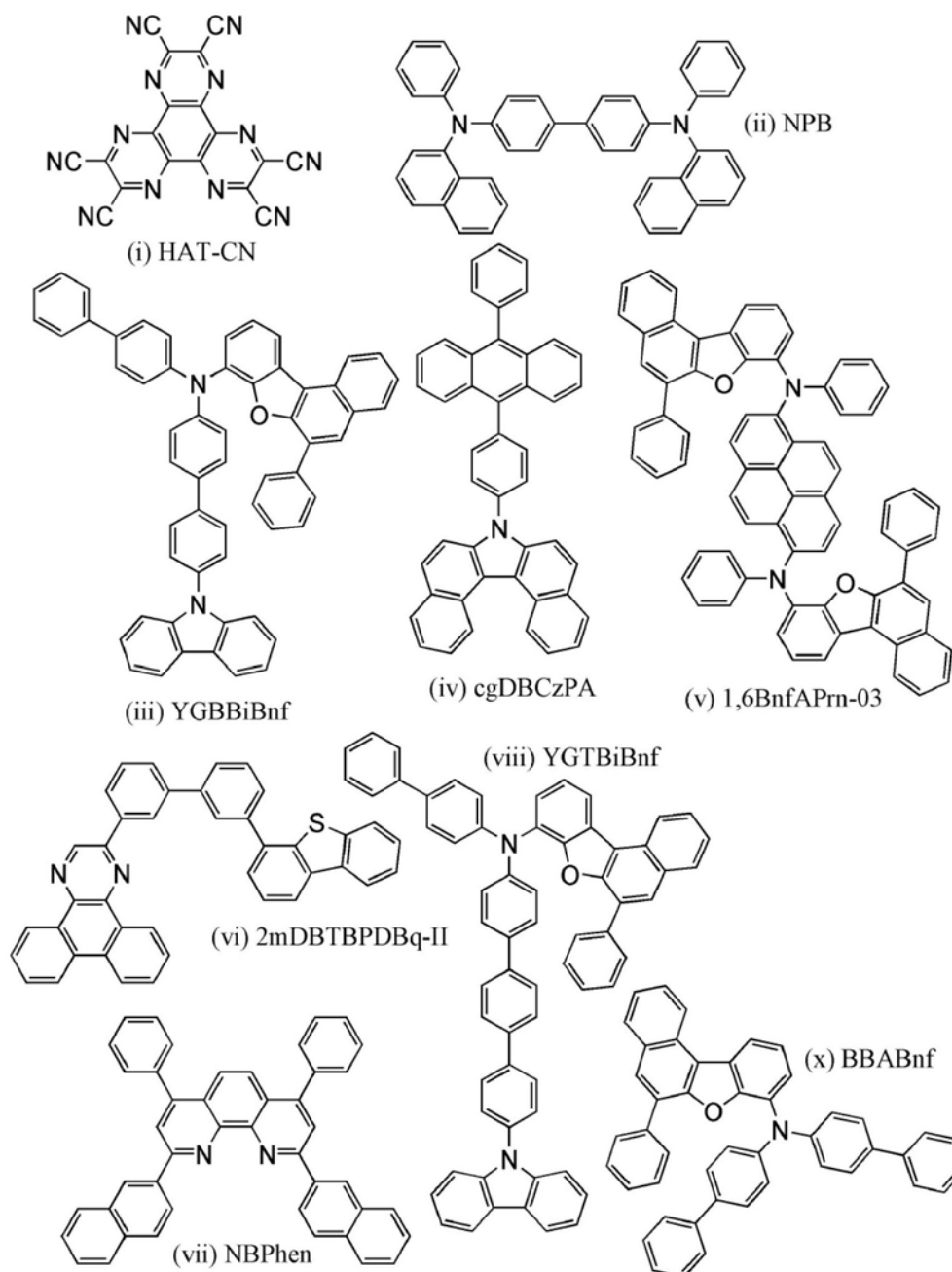
[0365] 由图23至图28及表2可知,本发明的一个方式的发光元件1及发光元件2是驱动电压及发光效率等特性良好的蓝色发光元件。

[0366] 另外,图29示出电流密度50mA/cm²的条件下的相对于驱动时间的亮度变化的图表。如图29所示,可知,本发明的一个方式的发光元件的发光元件1及发光元件2的随着驱动时间的累积的亮度下降比比较发光元件1小且使用将苯并蔡并呋喃基用作取代于胺的联苯基的本发明的一个方式的有机化合物,因此得到寿命良好的发光元件。

[实施例5]

[0367] 在本实施例中,对在实施方式2中说明的本发明的一个方式的发光元件3及发光元件4进行说明。以下示出发光元件3及发光元件4使用的有机化合物的结构式。

[0368] [化学式79]



[0369] (发光元件3的制造方法)

首先,在玻璃衬底上利用溅射法形成含有氧化硅的铟锡氧化物(ITSO),由此形成第一电极101。第一电极101的厚度为70nm,电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0370] 接着,作为为了在衬底上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,以 200°C 烘焙1小时,并进行370秒的UV臭氧处理。

[0371] 然后,将衬底引入到其内部压力被降低到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,并且在真空蒸镀装置内的加热室中以 170°C 进行30分钟的真空烘焙后,将衬底冷却30分钟左右。

[0372] 接着,以使形成有第一电极101的面朝下的方式将形成有第一电极101的衬底固定在设置于真空蒸镀装置内的衬底支架上,然后在第一电极101上通过利用电阻加热的蒸镀法以厚度为5nm的方式蒸镀由上述结构式(i)表示的2,3,6,7,10,11-六氰-1,4,5,8,9,12-六氮杂三亚苯(简称:HAT-CN),由此形成空穴注入层111。

[0373] 接着,在空穴注入层111上蒸镀20nm厚的由上述结构式(ii)表示的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)来形成第一空穴传输层112-1,在第一空穴传输层112-1上蒸镀10nm厚的由上述结构式(iii)表示的N-[4'-(9H-咔唑-9-基)-1,1'-联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺](简称:YGBBiBnf)来形成第二空穴传输层112-2。

[0374] 接着,以重量比为1:0.03(=cgDBCzPA:1,6BnfAPrn-03)且厚度为25nm的方式共蒸镀由上述结构式(iv)表示的7-[4-(10-苯基-9-蒎基)苯基]-7H-二苯并[c,g]咔唑(简称:cgDBCzPA)和由上述结构式(v)表示的N,N'-(萘-1,6-二基)双[(6,N-二苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃)-8-胺](简称:1,6BnfAPrn-03)来形成发光层113。

[0375] 然后,在发光层113上以厚度为15nm的方式蒸镀由上述结构式(vi)表示的2-[3'-(二苯并噻吩-4-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹喔啉(简称:2mDBTBPDQ-II),然后以厚度为10nm的方式蒸镀由上述结构式(vii)表示的2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(简称:NBPhen),来形成电子传输层114。

[0376] 在形成电子传输层114之后,通过以厚度为1nm的方式蒸镀氟化锂(LiF)来形成电子注入层115,接着,通过以厚度为200nm的方式蒸镀铝来形成第二电极102,由此制造出本实施例的发光元件1。

[0377] (发光元件4的制造方法)

在发光元件4中,使用由上述结构式(viii)表示的N-[4''-(9H-咔唑-9-基)1,1':4',1''-三联苯-4-基]-N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:YGTBiBnf)代替用于第二空穴传输层112-2的YGBBiBnf。除此之外的制造工序与发光元件3相同。

[0378] (比较发光元件2的制造方法)

在比较发光元件2中,使用由上述结构式(x)表示的N,N-双(4-联苯)-6-苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:BBABnf)代替将用于第二空穴传输层112-2的YGBBiBnf。除此之外的制造工序与发光元件3相同。

[0379] 以下的表示出发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的元件结构。

[0380] [表3]

	空穴注入层	空穴传输层		发光层	电子传输层		电子注入层
		1	2				
	5nm	20nm	10nm	25nm	15nm	10nm	1nm
发光元件3	HAT-CN	NPB	YGBBiBnf	cgDBCzPA: 1,6BnfAPrn-03 (1:0.03)	2mDBTBPDQ-II	NBPhen	LiF
发光元件4			YGTBiBnf				
比较发光元件2			BBABnf				

[0381] 在氮气气氛的手套箱中,以不使发光元件3、发光元件4及比较发光元件2暴露于大气的方式使用玻璃衬底进行密封处理(将密封材料涂敷在元件的周围,在密封时进行UV处理并在80℃的温度下进行1小时的热处理),然后对这些发光元件的初期特性进行测量。另外,测量在室温下进行。

[0382] 图30示出发光元件3、发光元件4及比较发光元件2的亮度-电流密度特性,图31示出电流效率-亮度特性,图32示出亮度-电压特性,图33示出电流-电压特性,图34示出外部

量子效率-亮度特性,图35示出发射光谱。表4示出各发光元件的1000cd/m²附近中的主要特性。

[0383] [表4]

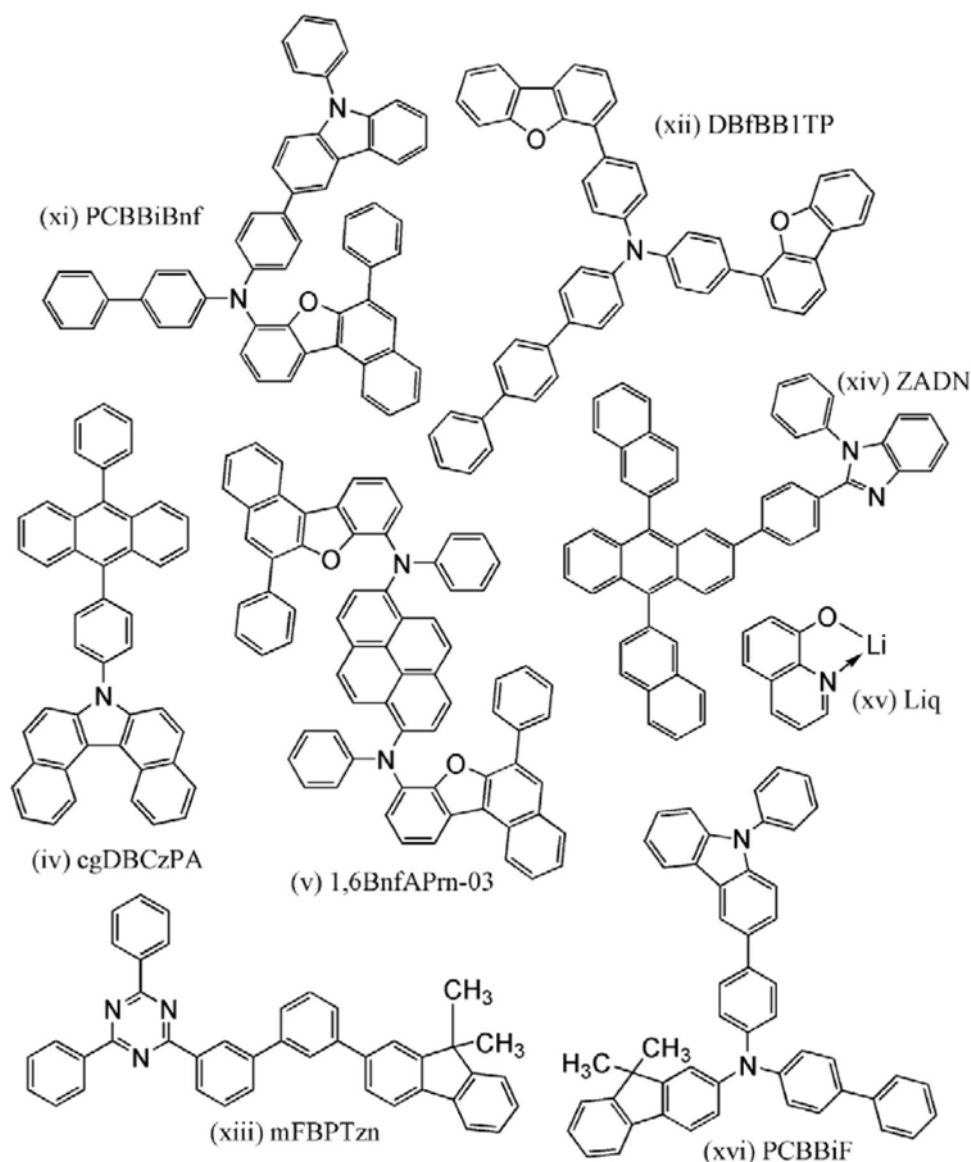
	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度 _x	色度 _y	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
发光元件3	3.4	0.37	9.2	0.14	0.13	10.6	10.5
发光元件4	3.3	0.44	11.0	0.14	0.11	10.3	11.2
比较发光元件2	3.3	0.39	9.8	0.14	0.12	9.6	9.8

[0384] 由图30至图35及表4可知,本发明的一个方式的发光元件3及发光元件4是驱动电压及发光效率等特性良好的蓝色发光元件。通过作为空穴传输材料使用作为取代基除了苯并萘并呋喃基以外咪唑基也键合到胺骨架的有机化合物,载流子平衡得到改善,因此可以制造效率高的元件。

[实施例6]

[0385] 在本实施例中,对本发明的一个方式的发光元件5及比较发光元件3进行说明。以下示出发光元件5及比较发光元件3使用的有机化合物的结构式。

[0386] [化学式80]



[0387] (发光元件5的制造方法)

首先,在玻璃衬底上利用溅射法形成含有氧化硅的铟锡氧化物(ITSO),由此形成第一电极101。第一电极101的厚度为70nm,电极面积为2mm×2mm。

[0388] 接着,作为为了在衬底上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,以200℃烘焙1小时,并进行370秒的UV臭氧处理。

[0389] 然后,将衬底引入到其内部压力被降低到 10^{-4} Pa左右的真空蒸镀装置中,并且在真空蒸镀装置内的加热室中以170℃进行30分钟的真空烘焙后,将衬底冷却30分钟左右。

[0390] 接着,以使形成有第一电极101的面朝下的方式将形成有第一电极101的衬底固定在设置于真空蒸镀装置内的衬底支架上,然后在第一电极101上通过利用电阻加热的蒸镀法以厚度为10nm且重量比为1:0.1(=PCBBiBnf:NDP-9)的方式共蒸镀由上述结构式(xi)表示的N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基-N-[4-(9-苯基咪唑-3-基)苯基]苯并[b]萘并[d]呋喃-8-胺(简称:PCBBiBnf)、NDP-9(分析工房株式会社,材料序列号:1S20170124),由此形成空穴注入层111。

[0391] 接着,在空穴注入层111上作为第一空穴传输层112-1以厚度为20nm的方式蒸镀

PCBBiBnf,然后作为第二空穴传输层112-2以厚度为10nm的方式蒸镀由上述结构式(xii)表示的N,N-双[4-(二苯并呋喃-4-基)苯基]-4-氨-对三联苯(简称:DBfBB1TP),由此形成空穴传输层112。

[0392] 接着,以由上述结构式(iv)表示的7-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-7H-二苯并[c,g]咪唑(简称:cgDBCzPA)和由上述结构式(v)表示的N,N'-(蒽-1,6-二基)双[(6,N-二苯基苯并[b]萘并[1,2-d]呋喃)-8-胺](简称:1,6BnfAPrn-03)的重量比为1:0.03(=cgDBCzPA:1,6BnfAPrn-03)且厚度为25nm的方式进行共蒸镀,由此形成发光层113。

[0393] 然后,在发光层113上以厚度为10nm的方式蒸镀由上述结构式(xiii)表示的2-[3'-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-1,1'-联苯-3-基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(简称:mFBPTzn),然后以由上述结构式(xiv)表示的2-{4-[9,10-二(萘-2-基)-2-蒽基]苯基}-1-苯基-1H-苯并咪唑(简称:ZADN)与由上述结构式(xv)表示的8-羟基喹啉-锂(简称:Liq)的重量比为1:1(=ZADN:Liq)且厚度为15nm的方式进行共蒸镀,由此形成电子传输层114。

[0394] 在形成电子传输层114之后,通过以厚度为1nm的方式蒸镀Liq来形成电子注入层115,接着,通过以厚度为200nm的方式蒸镀铝来形成第二电极102,由此制造本实施例的发光元件3。

[0395] (比较发光元件3的制造方法)

在比较发光元件3中,使用由上述结构式(xvi)表示的N-(1,1'-联苯-4-基)-9,9-二甲基-N-[4-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苯基]-9H-芴-2-胺(简称:PCBBiF)代替发光元件5中的PCBBiBnf。除此之外的制造工序与发光元件5相同。

[0396] 以下的表示出发光元件5及比较发光元件3的元件结构。

[0397] [表5]

	空穴注入层	空穴传输层		发光层	电子传输层		电子注入层
		1	2				
	10nm	20nm	10nm	25nm	10nm	15nm	1nm
发光元件5	PCBBiBnf: NDP-9 (1: 0.1)	PCBBiBnf	DBfBB1TP	cgDBCzPA: 1,6BnfAPrn-03 (1:0.03)	mFBPTzn	ZADN: Liq (1: 1)	Liq
比较发光元件3	PCBBiF: NDP-9 (1: 0.1)	PCBBiF					

[0398] 在氮气氛的手套箱中,以不使发光元件5及比较发光元件3暴露于大气的方式使用玻璃衬底进行密封处理(将密封材料涂敷在元件的周围,在密封时进行UV处理并在80℃的温度下进行1小时的热处理),然后对这些发光元件的初期特性及可靠性进行测量。另外,测量在室温下进行。

[0399] 图36示出发光元件5及比较发光元件3的亮度-电流密度特性,图37示出电流效率-亮度特性,图38示出亮度-电压特性,图39示出电流-电压特性,图40示出外部量子效率-亮度特性,图41示出发射光谱。表6示出各发光元件的1000cd/m²附近中的主要特性。

[0400] [表6]

	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度 _x	色度 _y	电流效率 (cd/A)	外部量子 效率(%)
发光元件5	3.1	0.37	9.3	0.14	0.12	9.5	9.6
比较发光元件3	3.1	0.36	8.9	0.14	0.12	10.0	10.1

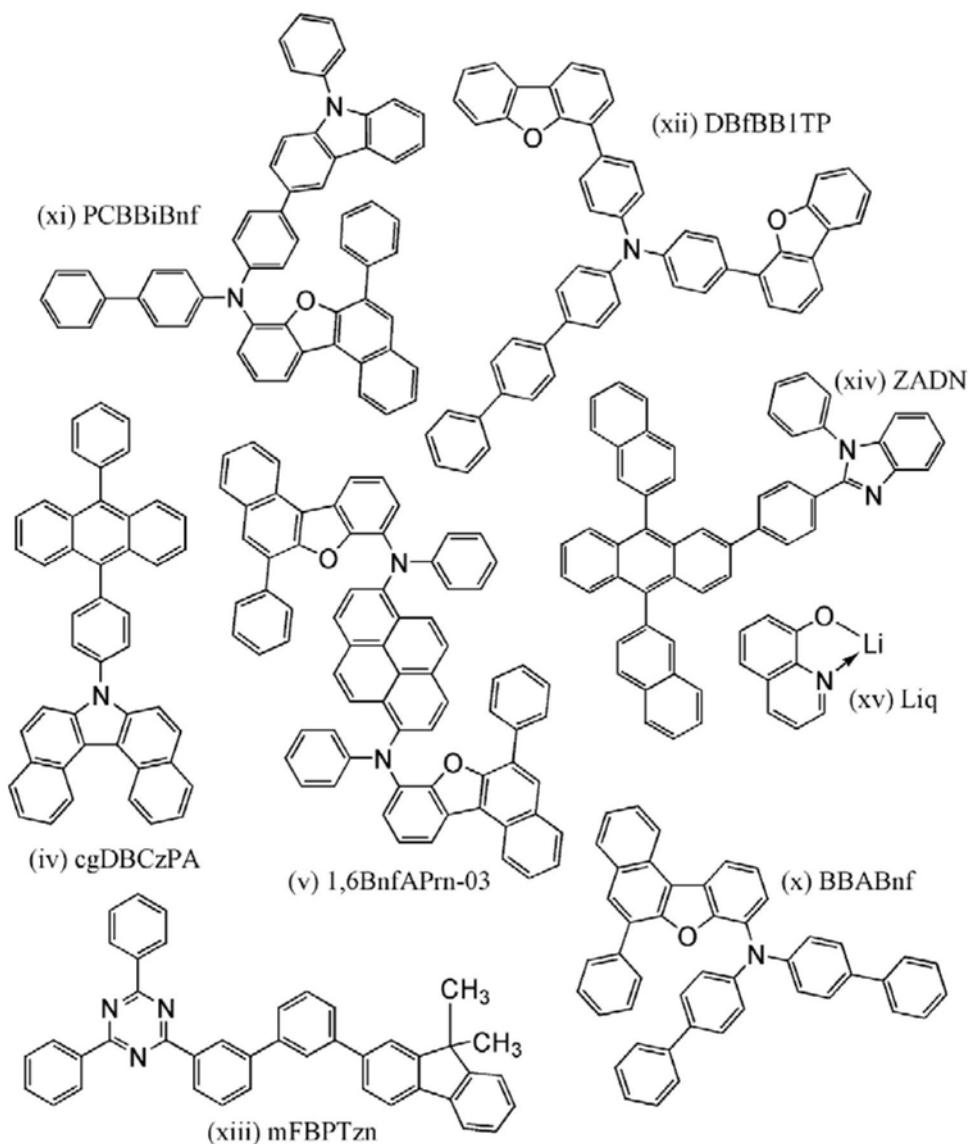
[0401] 由图36至图41及表6可知,本发明的一个方式的发光元件5是具有与比较发光元件3相等的良好特性的蓝色发光元件。

[0402] 另外,图42示出电流密度50mA/cm²的条件下的相对于驱动时间的亮度变化的图表。如图42所示,可知,本发明的一个方式的发光元件的发光元件5是随着驱动时间的累积的亮度下降比较发光元件3小且寿命良好的发光元件。

[实施例7]

[0403] 在本实施例中,对本发明的一个方式的发光元件6及比较发光元件4进行说明。以下示出发光元件6及比较发光元件4使用的有机化合物的结构式。

[0404] [化学式81]



[0405] (发光元件6的制造方法)

首先,在玻璃衬底上利用溅射法形成含有氧化硅的铟锡氧化物(ITSO),由此形成第一电极101。第一电极101的厚度为70nm,电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

[0406] 接着,作为为了在衬底上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,以 200°C 烘焙1小时,并进行370秒的UV臭氧处理。

[0407] 然后,将衬底引入到其内部压力被降低到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,并且在真空蒸镀装置内的加热室中以 170°C 进行30分钟的真空烘焙后,将衬底冷却30分钟左右。

[0408] 接着,以使形成有第一电极101的面朝下的方式将形成有第一电极101的衬底固定在设置于真空蒸镀装置内的衬底支架上,然后在第一电极101上通过利用电阻加热的蒸镀法以厚度为10nm且重量比为1:0.1(=PCBBiBnf:NDP-9)的方式共蒸镀由上述结构式(xi)表示的N-(1,1'-联苯-4-基)-6-苯基-N-[4-(9-苯基咪唑-3-基)苯基]苯并[b]蔡并[d]呋喃-8-胺(简称:PCBBiBnf)、NDP-9(分析工房株式会社,材料序列号:1S20170124),由此形成空穴注入层111。

[0409] 接着,在空穴注入层111上作为第一空穴传输层112-1以厚度为20nm的方式蒸镀PCBBiBnf,然后作为第二空穴传输层112-2以厚度为10nm的方式蒸镀由上述结构式(xii)表示的N,N-双[4-(二苯并呋喃-4-基)苯基]-4-氨基-对三联苯(简称:DBfBB1TP),由此形成空穴传输层112。

[0410] 接着,以由上述结构式(iv)表示的7-[4-(10-苯基-9-蒎基)苯基]-7H-二苯并[c,g]咪唑(简称:cgDBCzPA)和由上述结构式(v)表示的N,N'-(萘-1,6-二基)双[(6,N-二苯基苯并[b]蔡并[1,2-d]呋喃)-8-胺](简称:1,6BnfAPrn-03)的重量比为1:0.03(=cgDBCzPA:1,6BnfAPrn-03)且厚度为25nm的方式进行共蒸镀,由此形成发光层113。

[0411] 然后,在发光层113上以厚度为10nm的方式蒸镀由上述结构式(xiii)表示的2-[3'-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-1,1'-联苯-3-基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(简称:mFBPTzn),并且以由上述结构式(xiv)表示的2-{4-[9,10-二(蔡-2-基)-2-蒎基]苯基}-1-苯基-1H-苯并咪唑(简称:ZADN)与以上述结构式(xv)表示的8-羟基喹啉-锂(简称:Liq)的重量比为1:1(=ZADN:Liq)且厚度为15nm的方式进行共蒸镀,由此形成电子传输层114。

[0412] 在形成电子传输层114之后,通过以厚度为1nm的方式蒸镀Liq来形成电子注入层115,接着,通过以厚度为200nm的方式蒸镀铝来形成第二电极102,由此制造本实施例的发光元件3。

[0413] (比较发光元件4的制造方法)

在比较发光元件4中,使用由上述结构式(x)表示的N,N-双(4-联苯)-6-苯基苯并[b]蔡并[1,2-d]呋喃-8-胺(简称:BBABnf)代替发光元件5中的PCBBiBnf。除此之外的制造工序与发光元件6相同。

[0414] 以下的表示出发光元件5及比较发光元件3的元件结构。

[0415] [表7]

	空穴注入层	空穴传输层		发光层	电子传输层		电子注入层
		1	2				
	10nm	20nm	10nm	25nm	10nm	15nm	1nm
发光元件6	PCBBiBnf: NDP-9 (1: 0.1)	PCBBiBnf	DBfBB1TP	cgDBCzPA: 1, 6BnfAPrn-03 (1:0.03)	mFBPTzn	ZADN: Liq (1: 1)	Liq
比较发光元件4	BBABnf: NDP-9 (1: 0.1)	BBABnf					

[0416] 在氮气气氛的手套箱中,以不使发光元件6及比较发光元件4暴露于大气的方式使用玻璃衬底进行密封处理(将密封材料涂敷在元件的周围,在密封时进行UV处理并在80℃的温度下进行1小时的热处理),然后对这些发光元件的初期特性及可靠性进行测量。另外,测量在室温下进行。

[0417] 图43示出发光元件6及比较发光元件4的亮度-电流密度特性,图44示出电流效率-亮度特性,图45示出亮度-电压特性,图46示出电流-电压特性,图47示出外部量子效率-亮度特性,图48示出发射光谱。表6示出各发光元件的1000cd/m²附近中的主要特性。

[0418] [表8]

	电压 (V)	电流 (mA)	电流密度 (mA/cm ²)	色度x	色度y	电流效率 (cd/A)	外部量子 效率(%)
发光元件6	3.1	0.37	9.3	0.14	0.12	9.5	9.6
比较发光元件4	3.2	0.48	12.0	0.14	0.11	9.0	9.7

[0419] 由图43至图48及表8可知,本发明的一个方式的发光元件6是与比较发光元件4相比其驱动电压低且发光效率良好的蓝色发光元件。

[0420] 另外,图49和图50分别是示出电流密度50mA/cm²的条件下的相对于驱动时间的亮度变化的图表以及电压变化的图表。如图49所示,关于本发明的一个方式的发光元件的亮度变化幅度,发光元件6和发光元件4相等,但是如图50所示,发光元件6的电压变化幅度更小,可知发光元件6是可靠性良好的发光元件。

[符号说明]

[0421] 101:第一电极、102:第二电极、103:EL层、111:空穴注入层、112:空穴传输层、112-1:第一空穴传输层、112-2:第二空穴传输层、112-3:第三空穴传输层、113:发光层、114:电子传输层、115:电子注入层、116:电荷产生层、117:P型层、118:电子中继层、119:电子注入缓冲层、400:衬底、401:第一电极、403:EL层、404:第二电极、405:密封材料、406:密封材料、407:密封衬底、412:焊盘、420:IC芯片、501:阳极、502:阴极、511:第一发光单元、512:第二发光单元、513:电荷产生层、601:驱动电路部(源极线驱动电路)、602:像素部、603:驱动电路部(栅极线驱动电路)、604:密封衬底、605:密封材料、607:空间、608:布线、609:FPC(柔性印刷电路)、610:元件衬底、611:开关FET、612:电流控制FET、613:第一电极、614:绝缘物、616:EL层、617:第二电极、618:发光元件、951:衬底、952:电极、953:绝缘层、954:分隔壁层、955:EL层、956:电极、1001:衬底、1002:基底绝缘膜、1003:栅极绝缘膜、1006:栅电极、1007:栅电极、1008:栅电极、1020:第一层间绝缘膜、1021:第二层间绝缘膜、1022:电极、1024W:第

一电极、1024R:第一电极、1024G:第一电极、1024B:第一电极、1025:分隔壁、1028:EL层、1029:第二电极、1031:密封衬底、1032:密封材料、1033:透明基材、1034R:红色着色层、1034G:绿色着色层、1034B:蓝色着色层、1035:黑矩阵、1036:保护层、1037:第三层间绝缘膜、1040:像素部、1041:驱动电路部、1042:周边部、2001:外壳、2002:光源、2100:机器人、2110:运算装置、2101:照度传感器、2102:麦克风、2103:上部照相机、2104:扬声器、2105:显示器、2106:下部照相机、2107:障碍物传感器、2108:移动机构、3001:照明装置、5000:外壳、5001:显示部、5002:第二显示部、5003:扬声器、5004:LED灯、5005:操作键、5006:连接端子、5007:传感器、5008:麦克风、5012:支撑部、5013:耳机、5100:扫地机器人、5101:显示器、5102:照相机、5103:刷子、5104:操作按钮、5150:便携式信息终端、5151:外壳、5152:显示区域、5153:弯曲部、5120:垃圾、5200:显示区域、5201:显示区域、5202:显示区域、5203:显示区域、7101:外壳、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:外壳、7203:显示部、7204:键盘、7205:外部连接端口、7206:指向装置、7210:第二显示部、7401:外壳、7402:显示部、7403:操作按钮、7404:外部连接端口、7405:扬声器、7406:麦克风、7400:移动电话机、9310:便携式信息终端、9311:显示面板、9313:铰链、9315:外壳

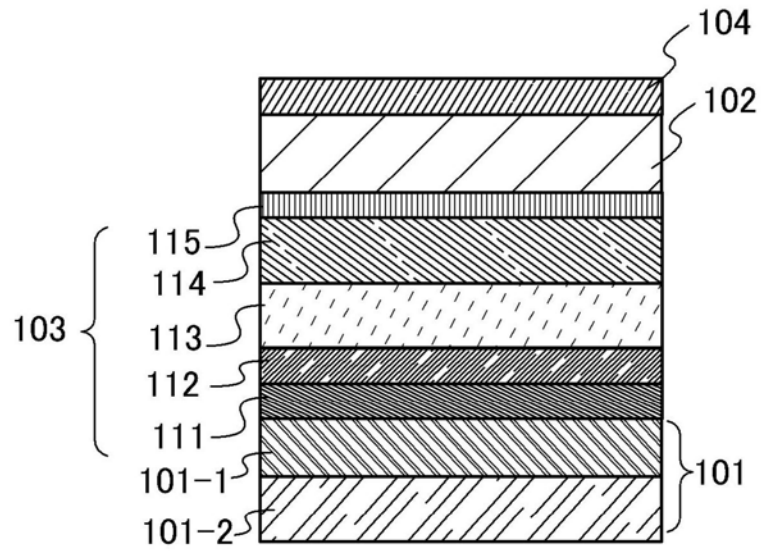


图1A

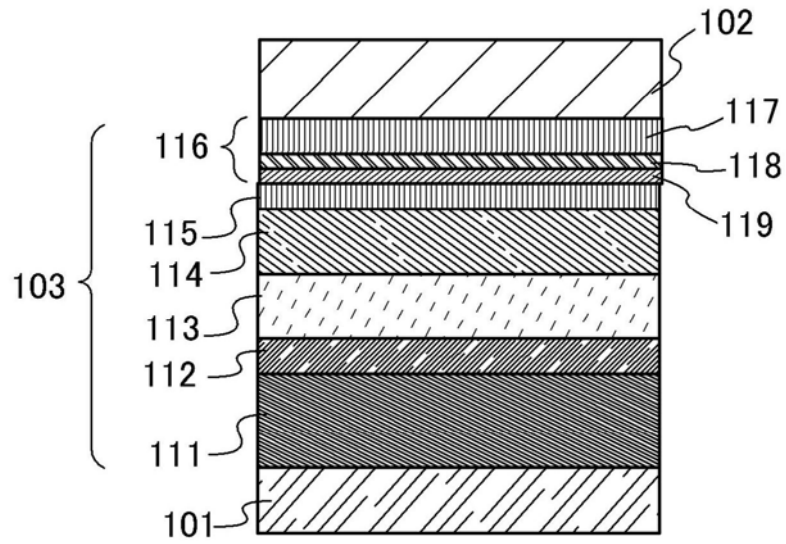


图1B

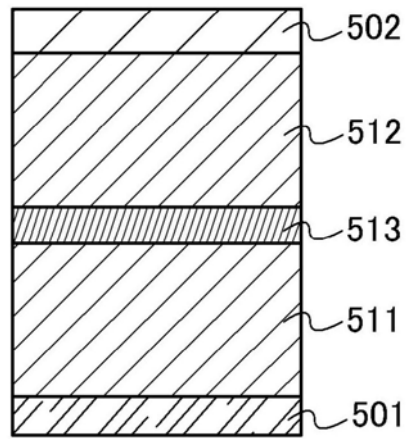


图1C

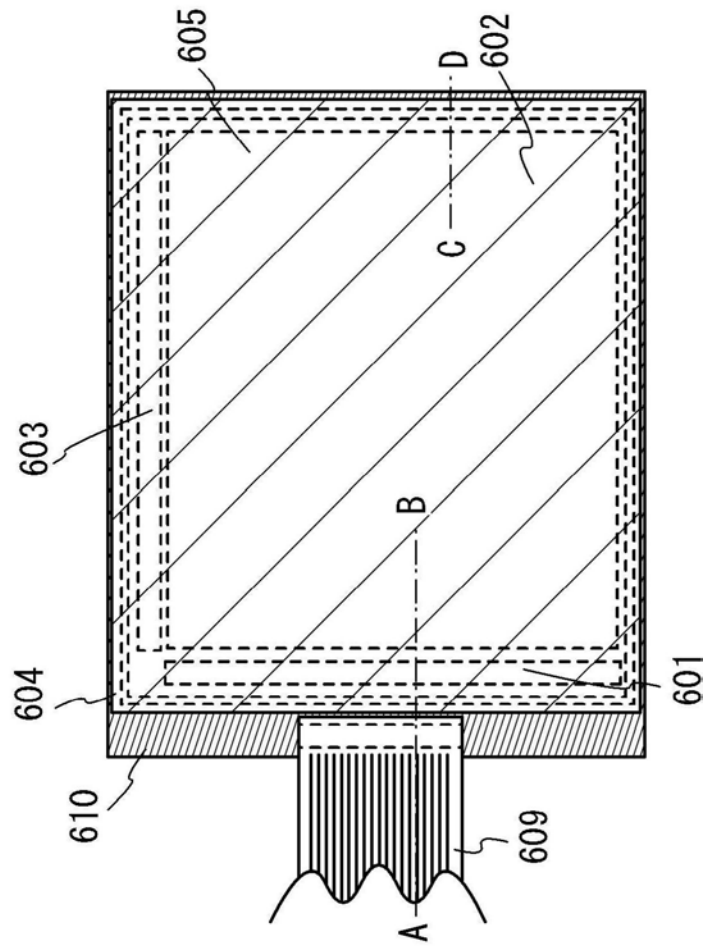


图2A

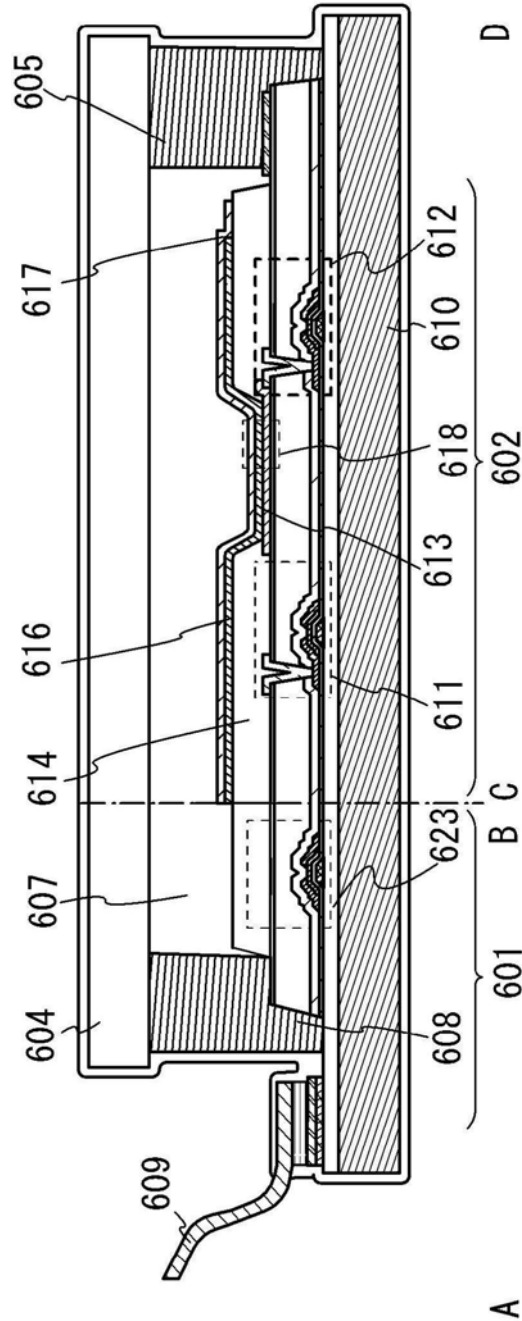


图2B

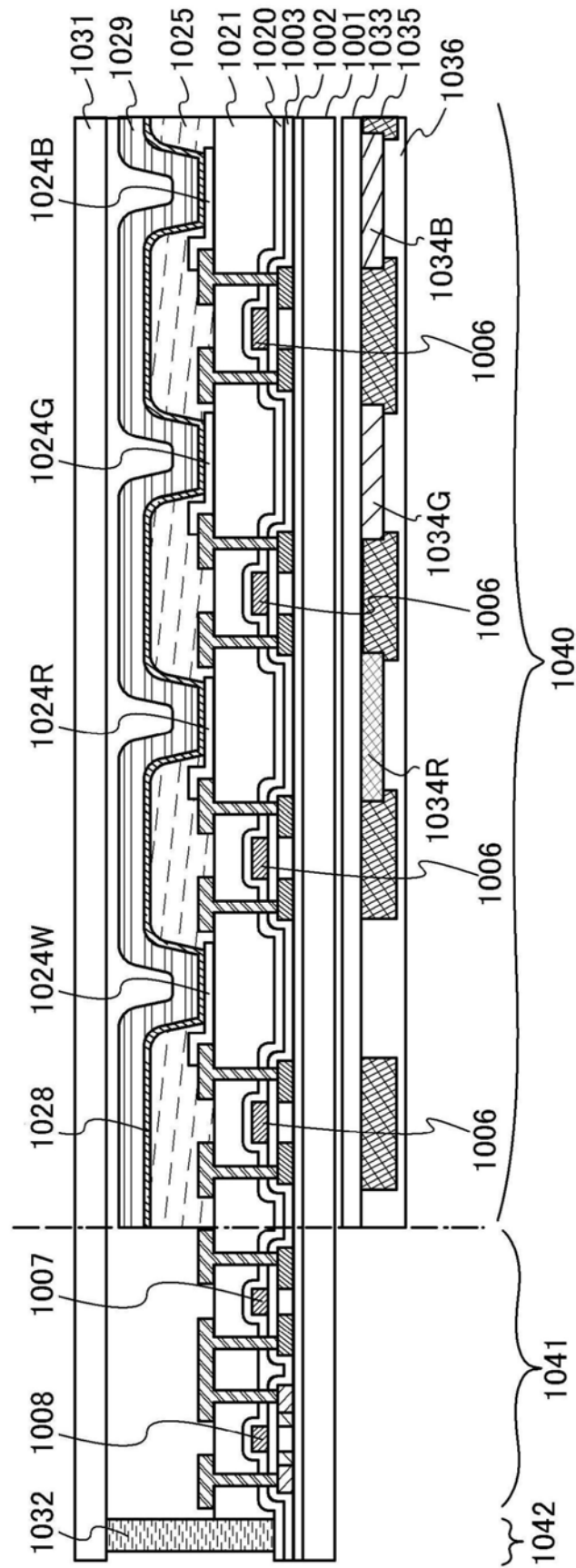


图3A

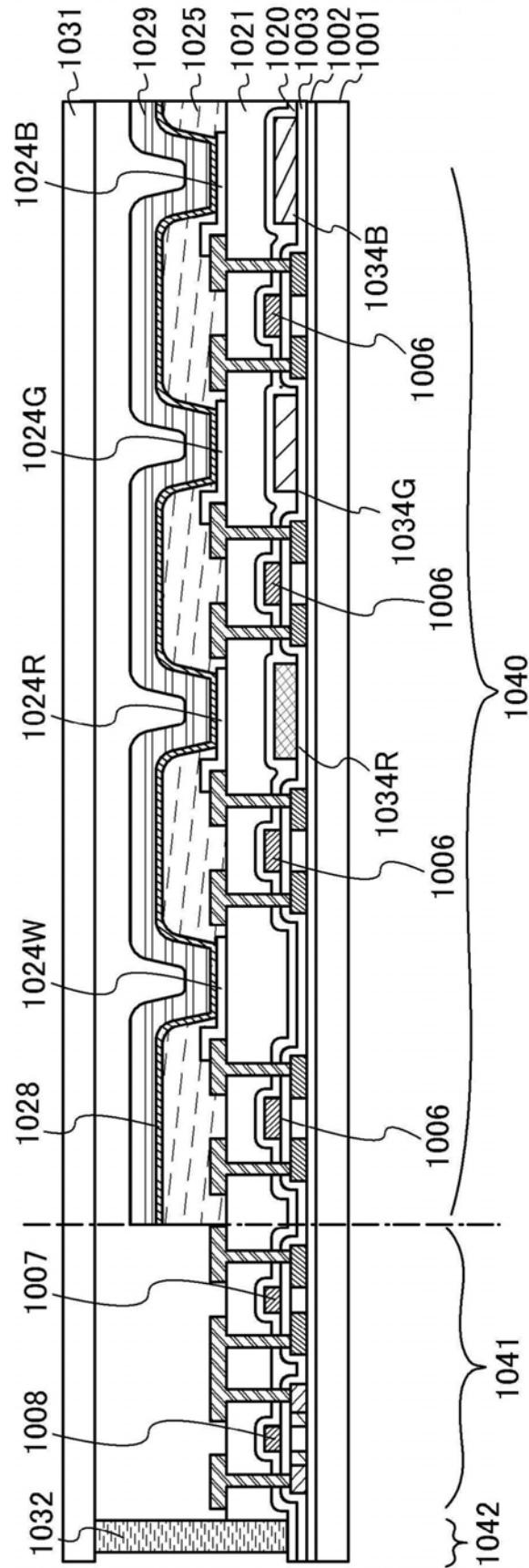


图3B

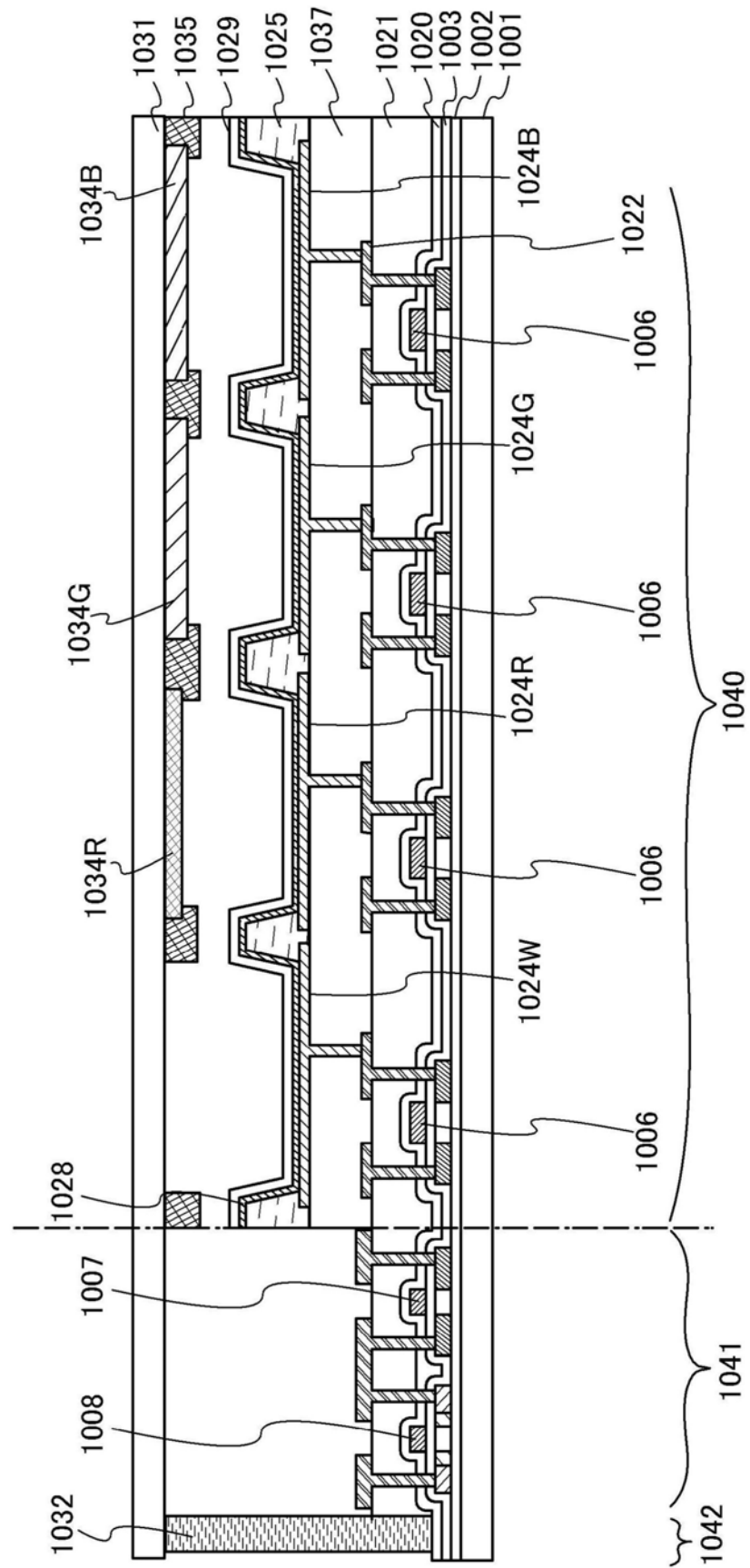


图4

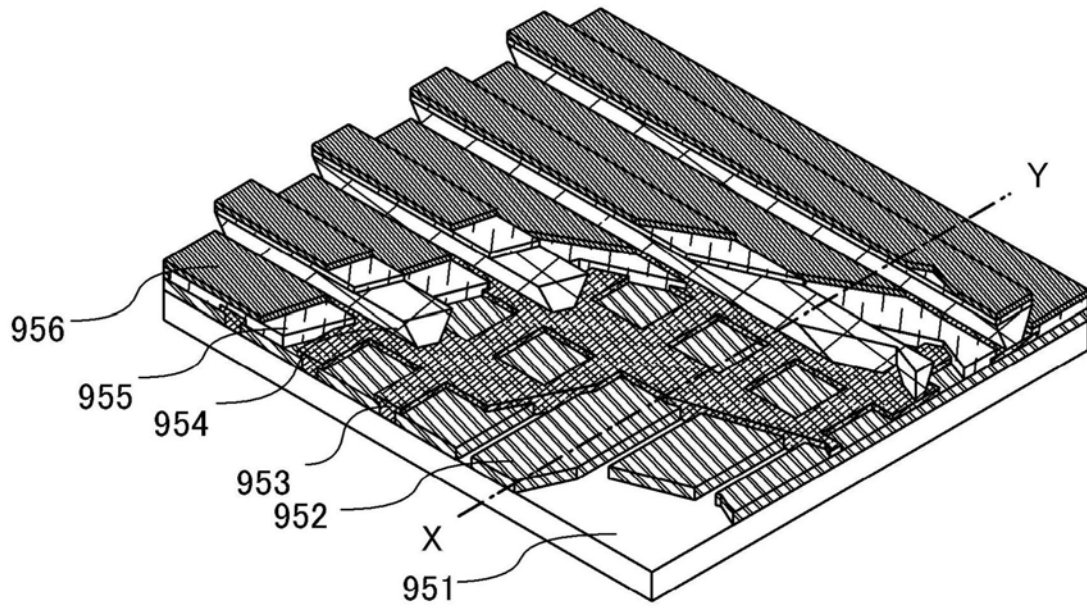


图5A

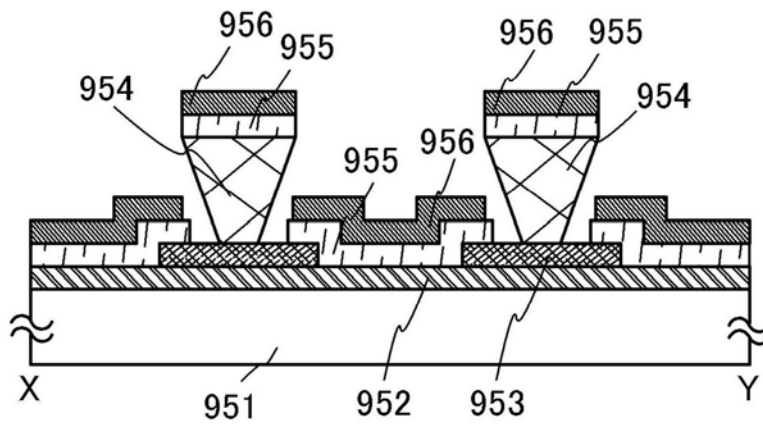


图5B

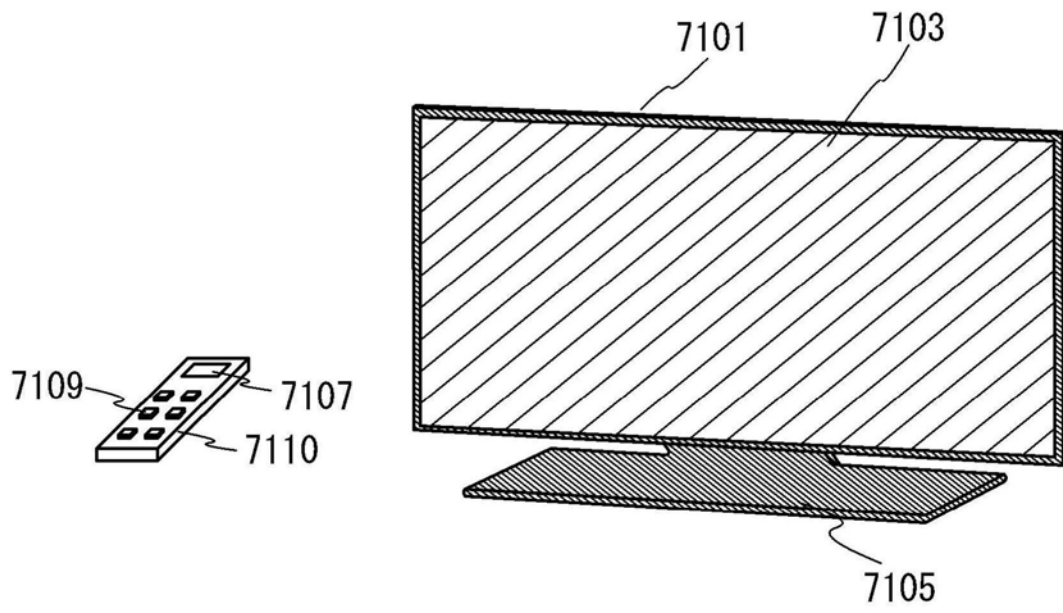


图7A

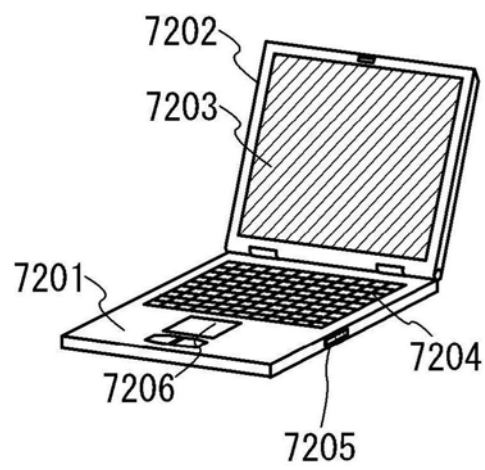


图7B1

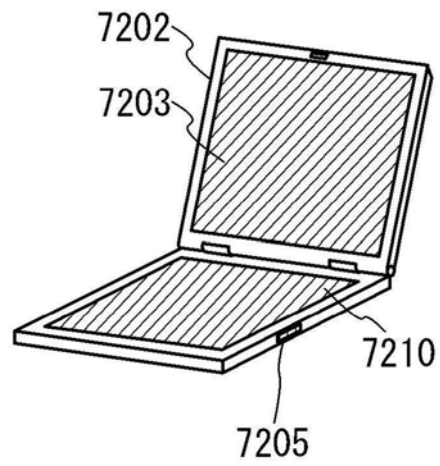


图7B2

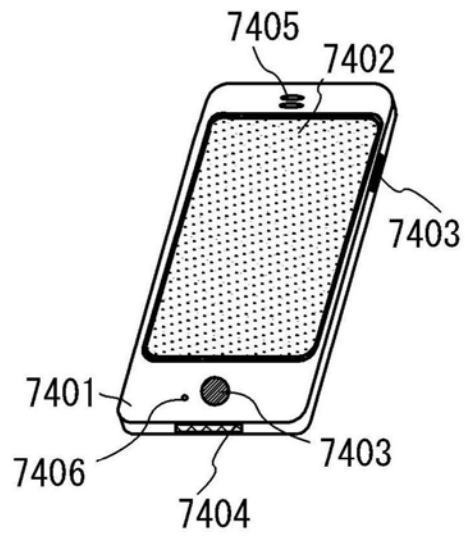


图7C

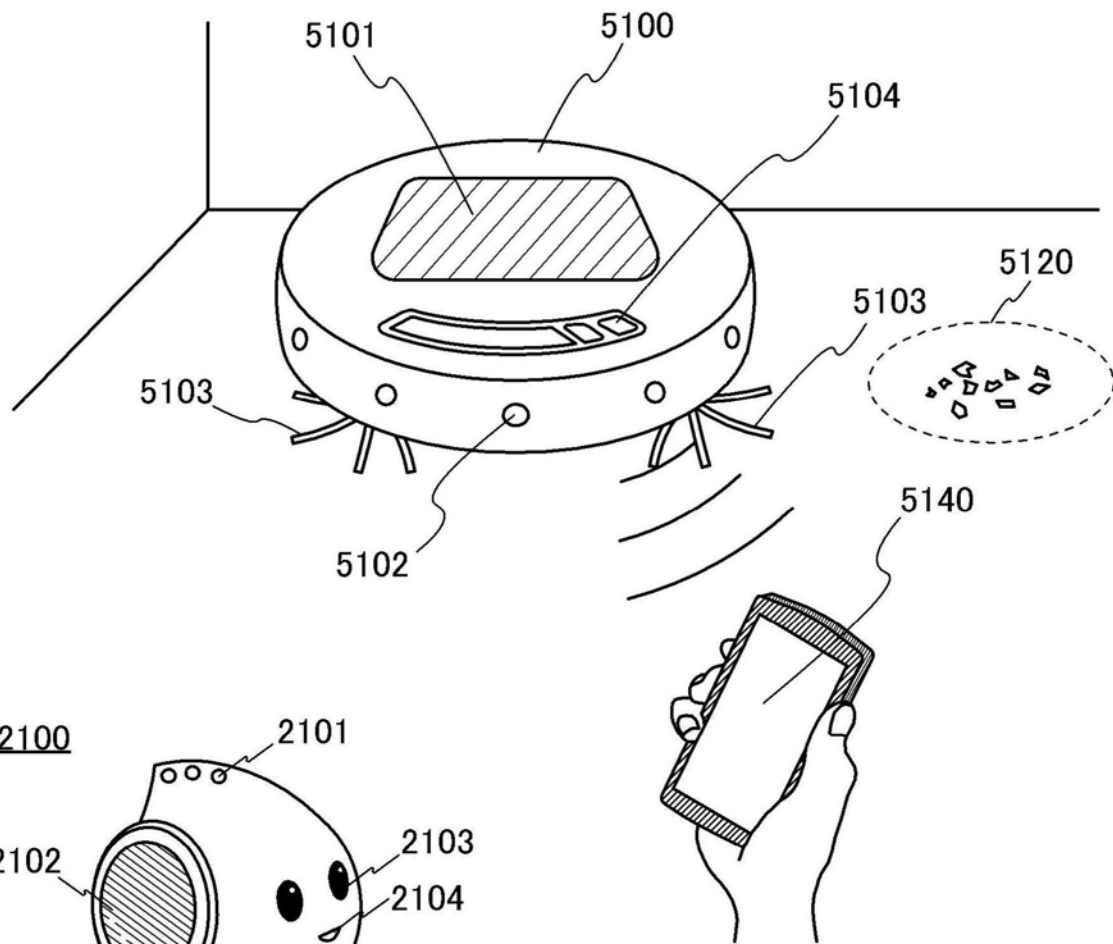


图8A

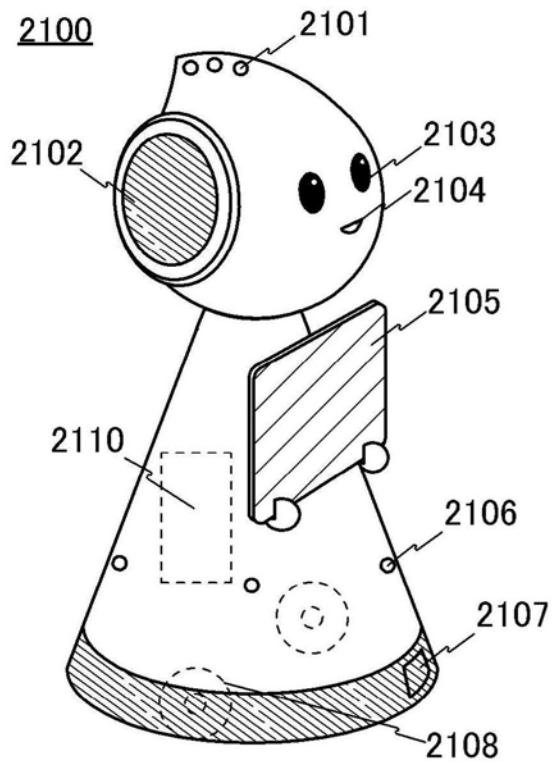


图8B

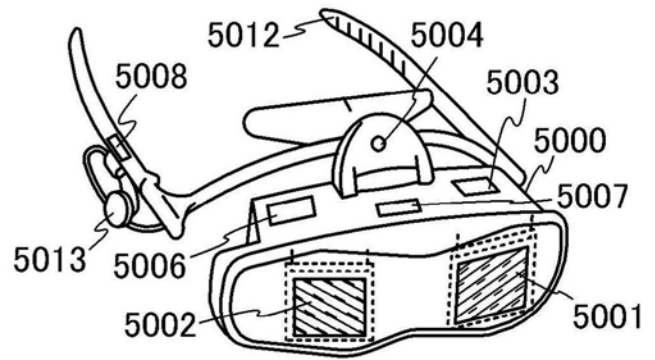


图8C

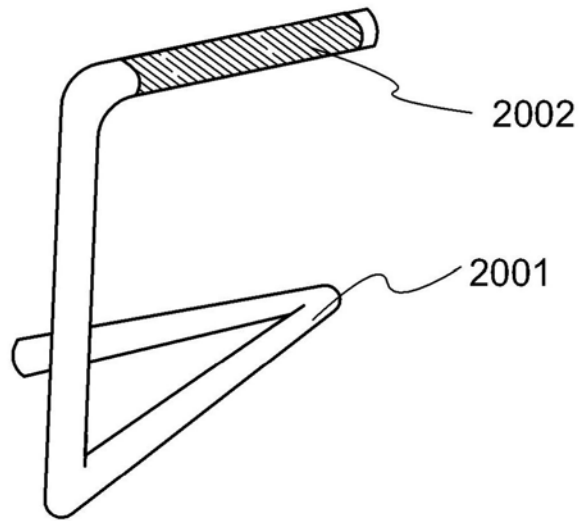


图9

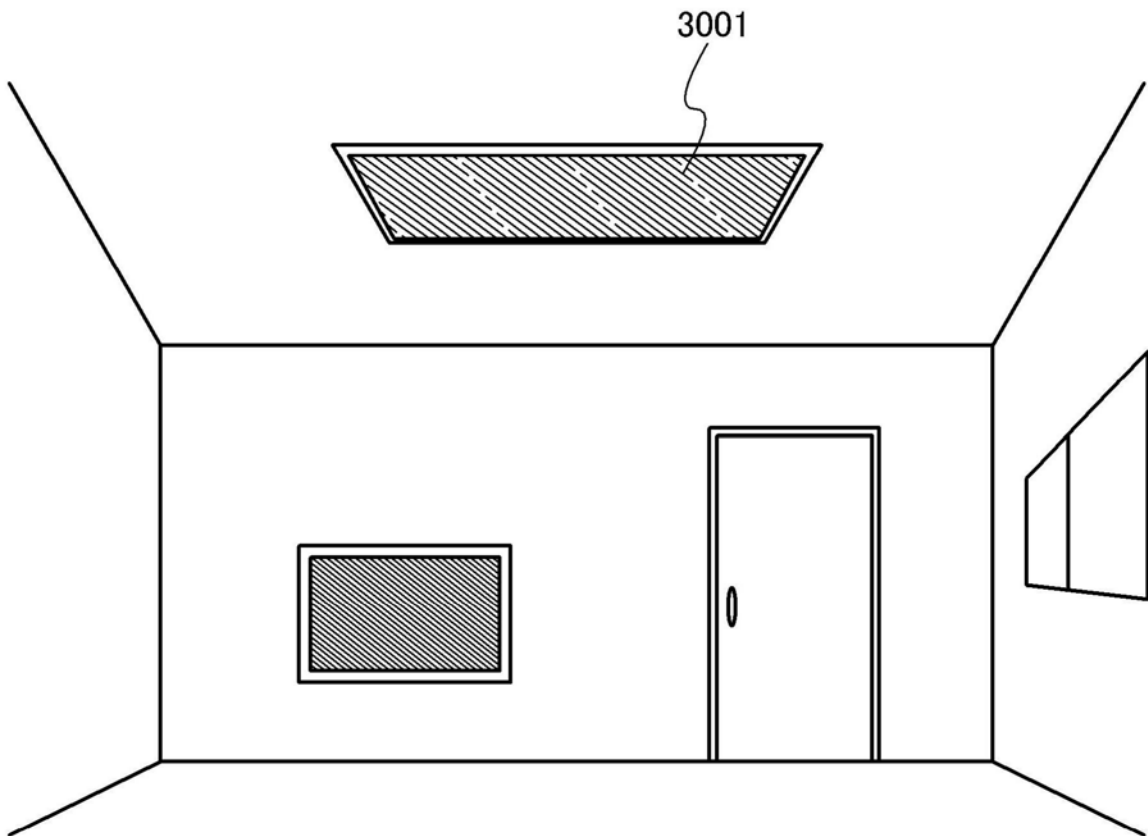


图10

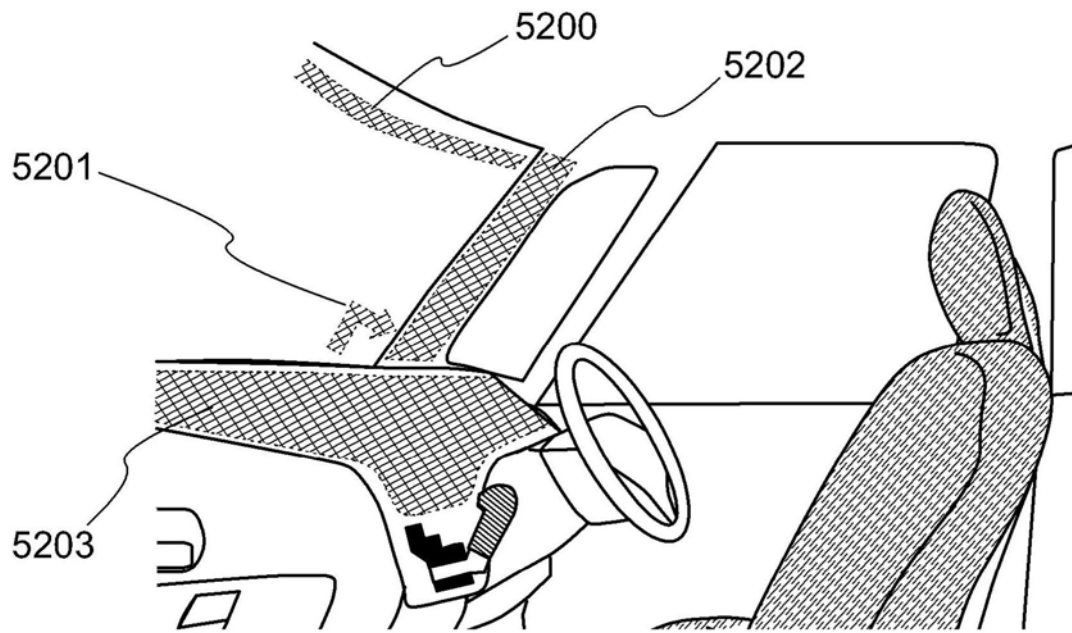


图11

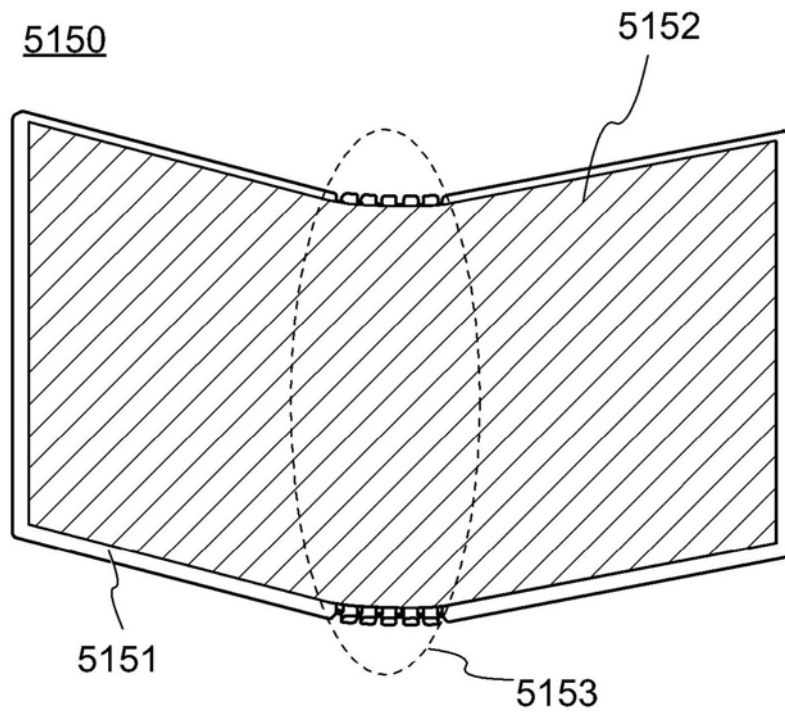


图12A

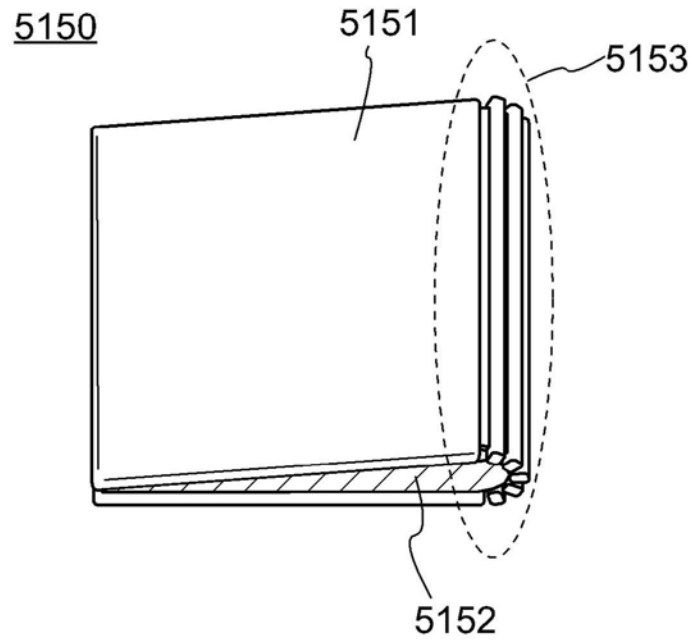


图12B

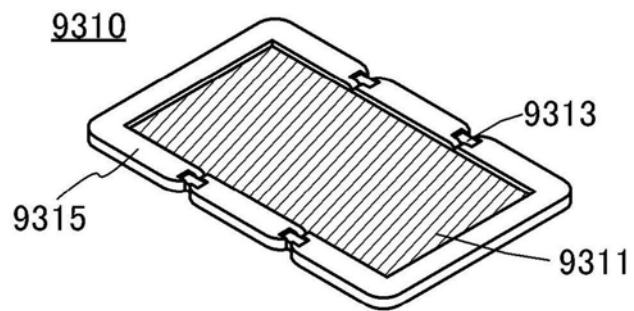


图13A

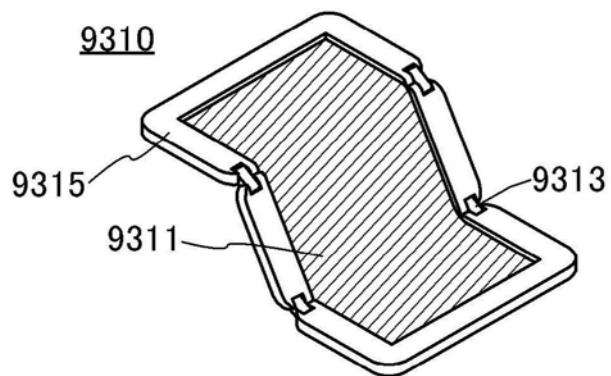


图13B

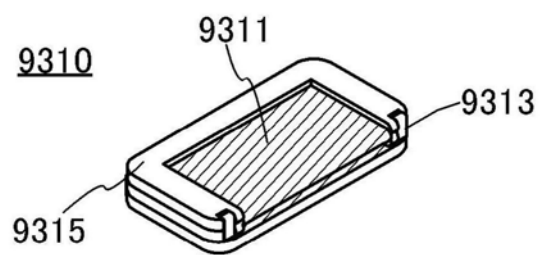


图13C

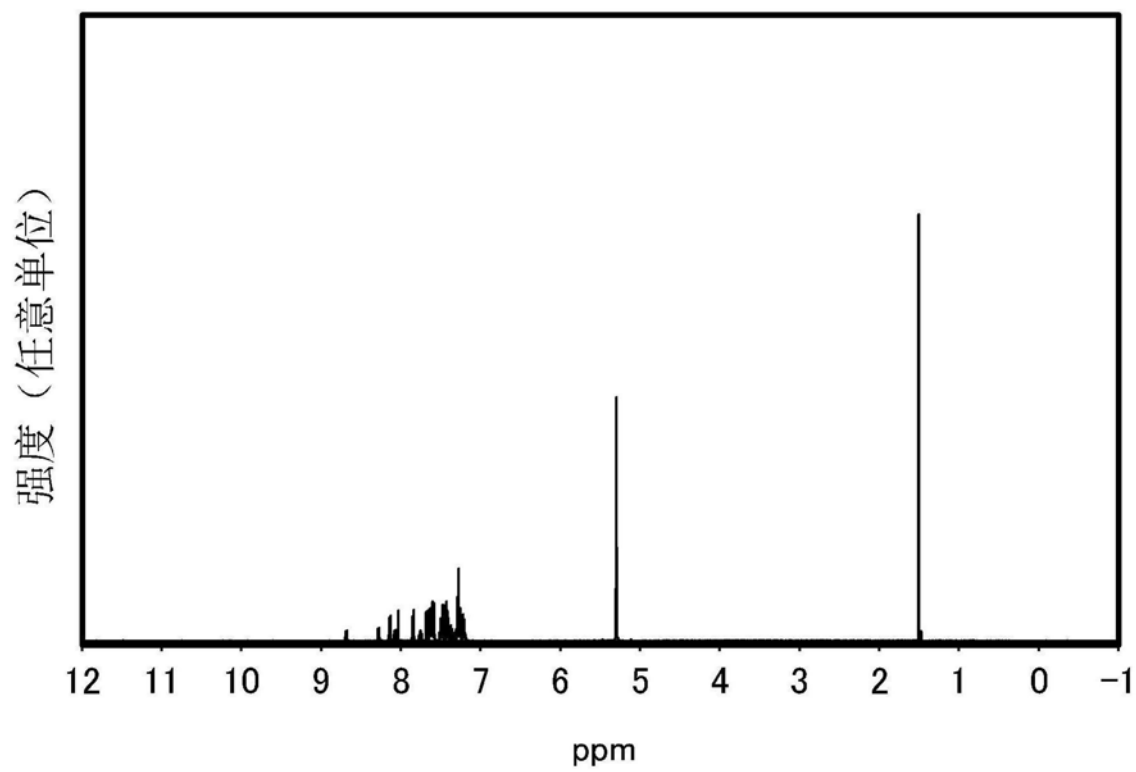


图14A

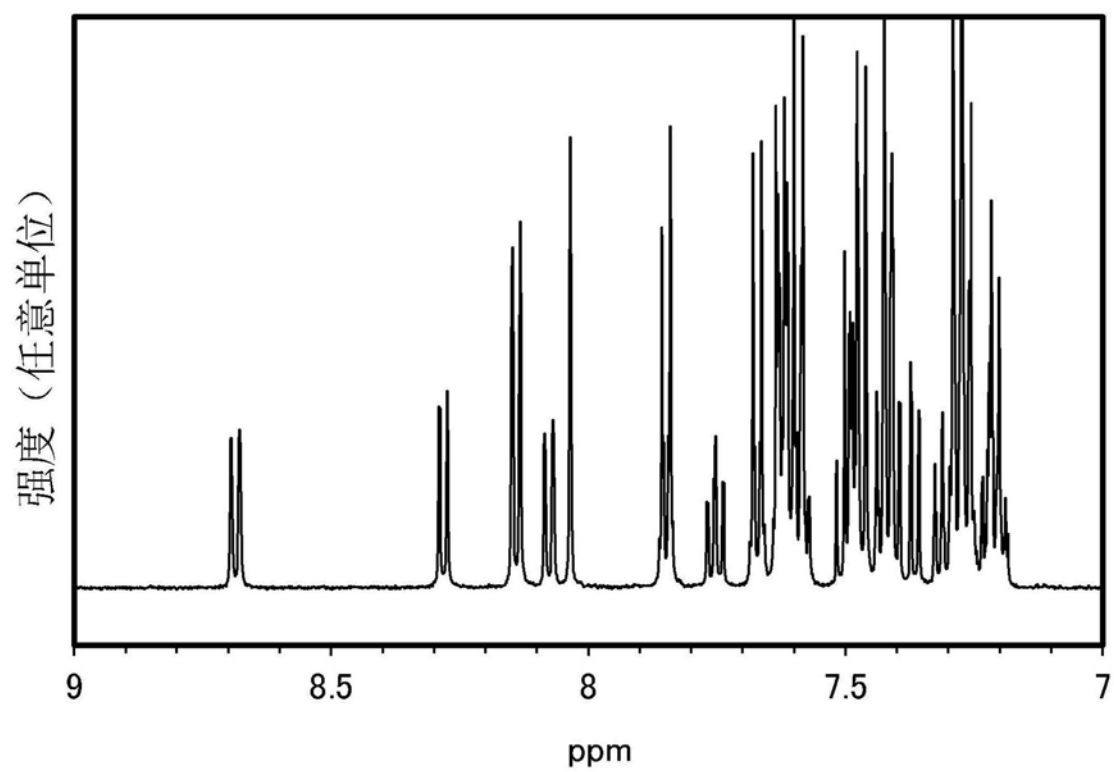


图14B

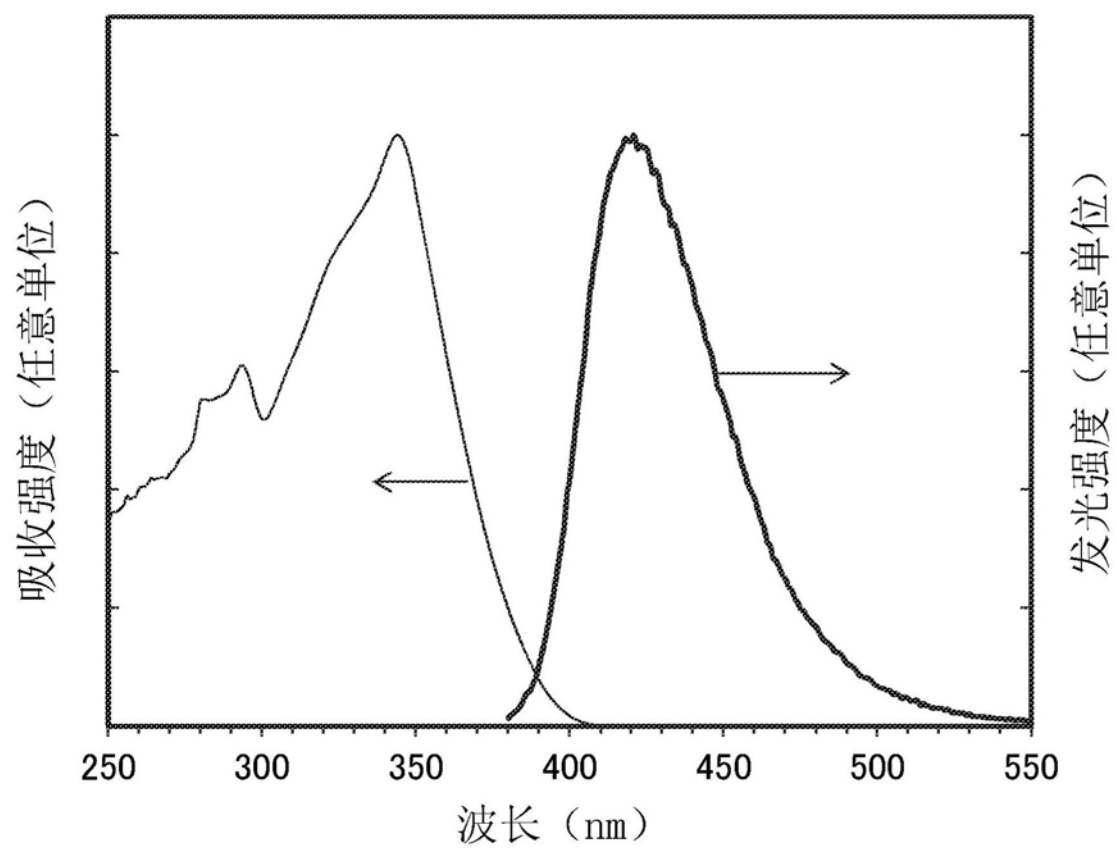


图15

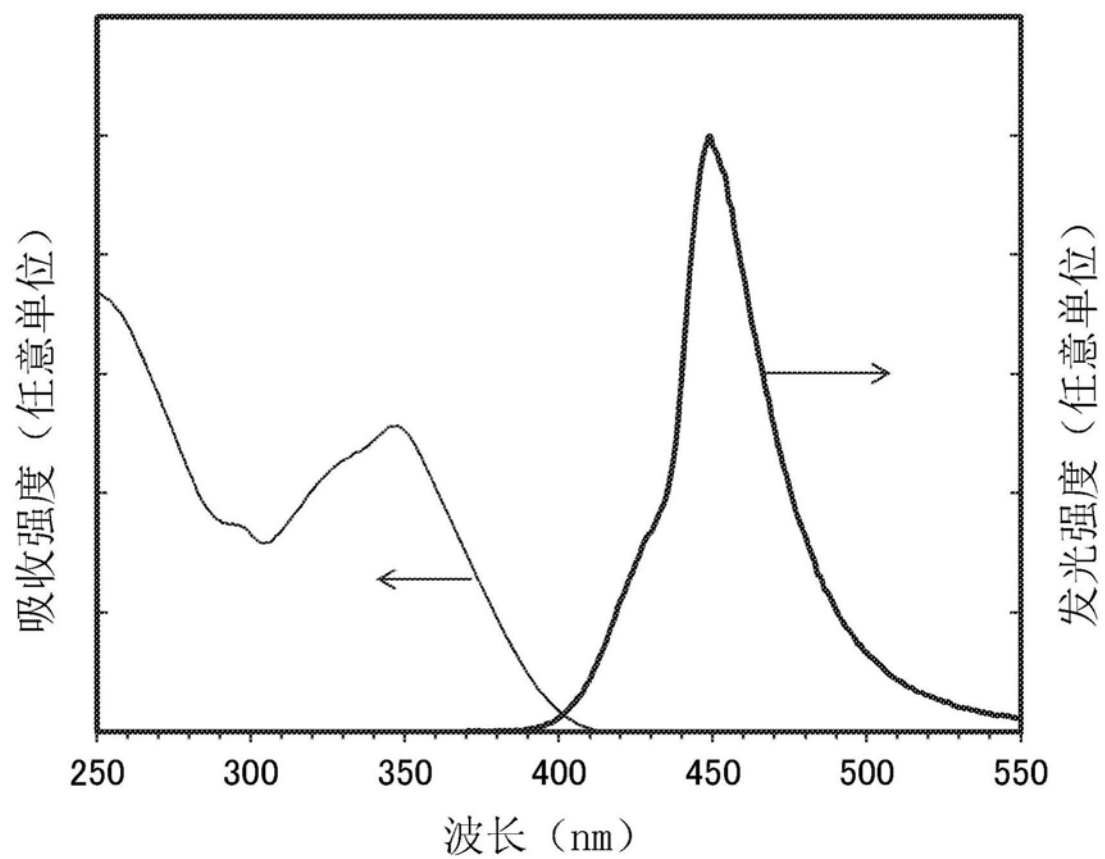


图16

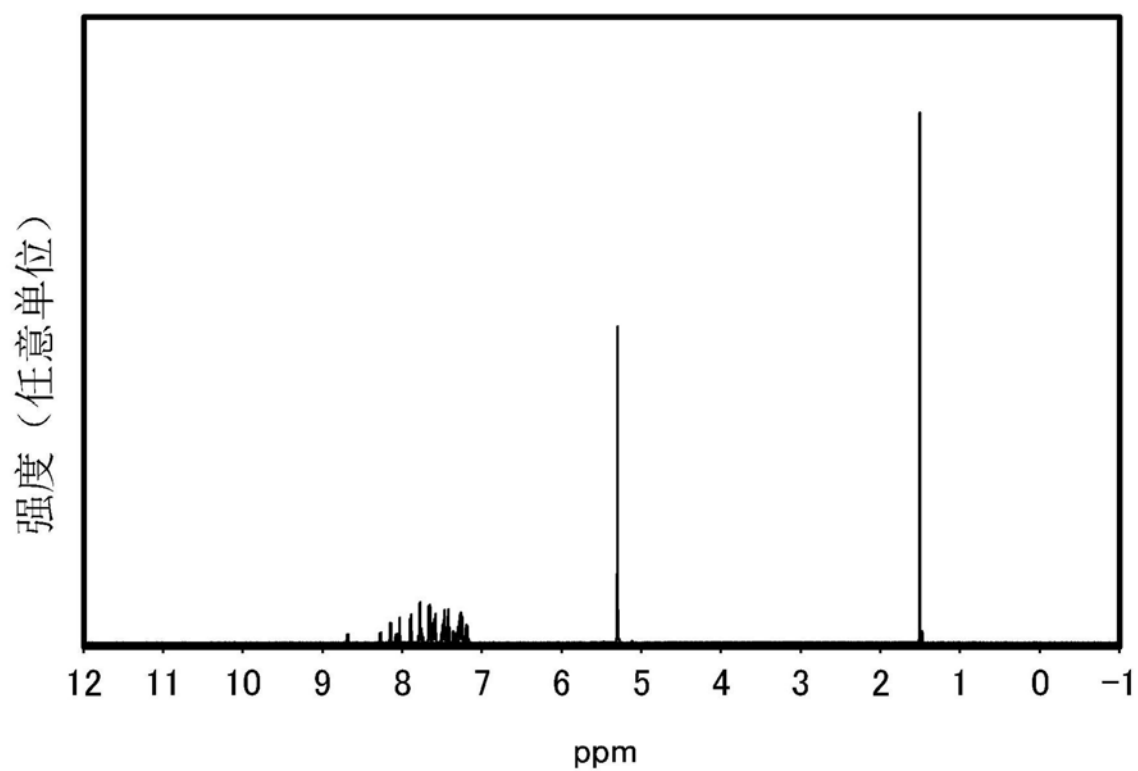


图17A

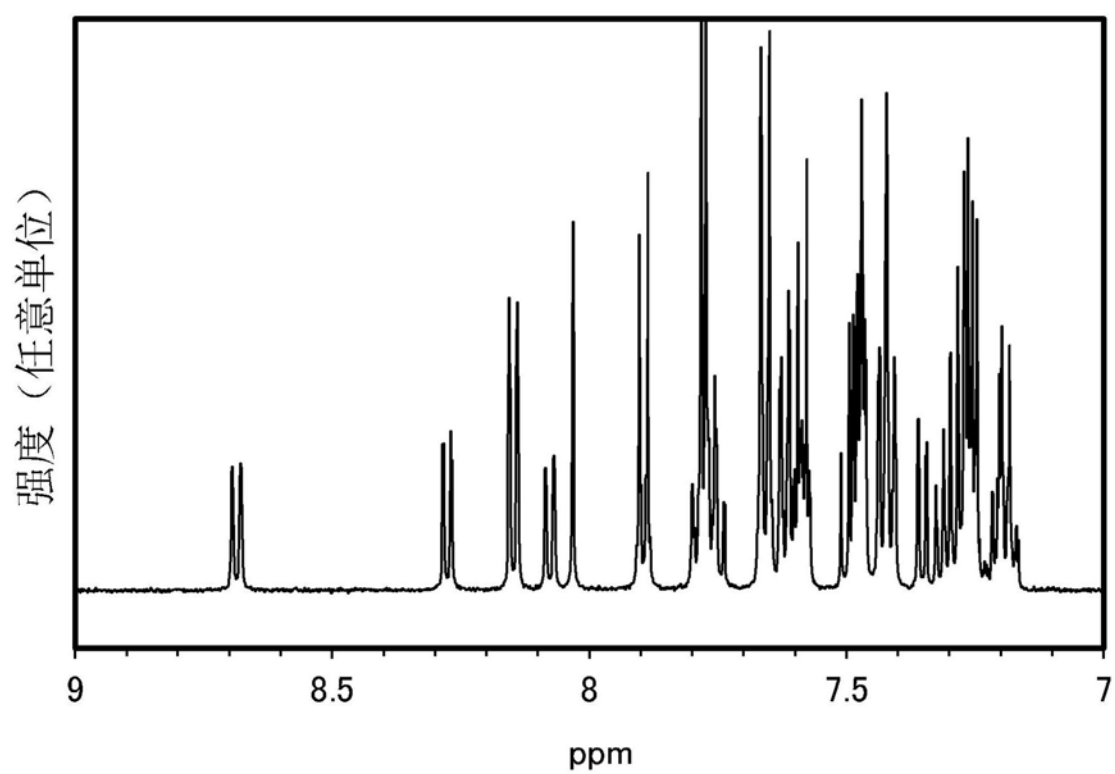


图17B

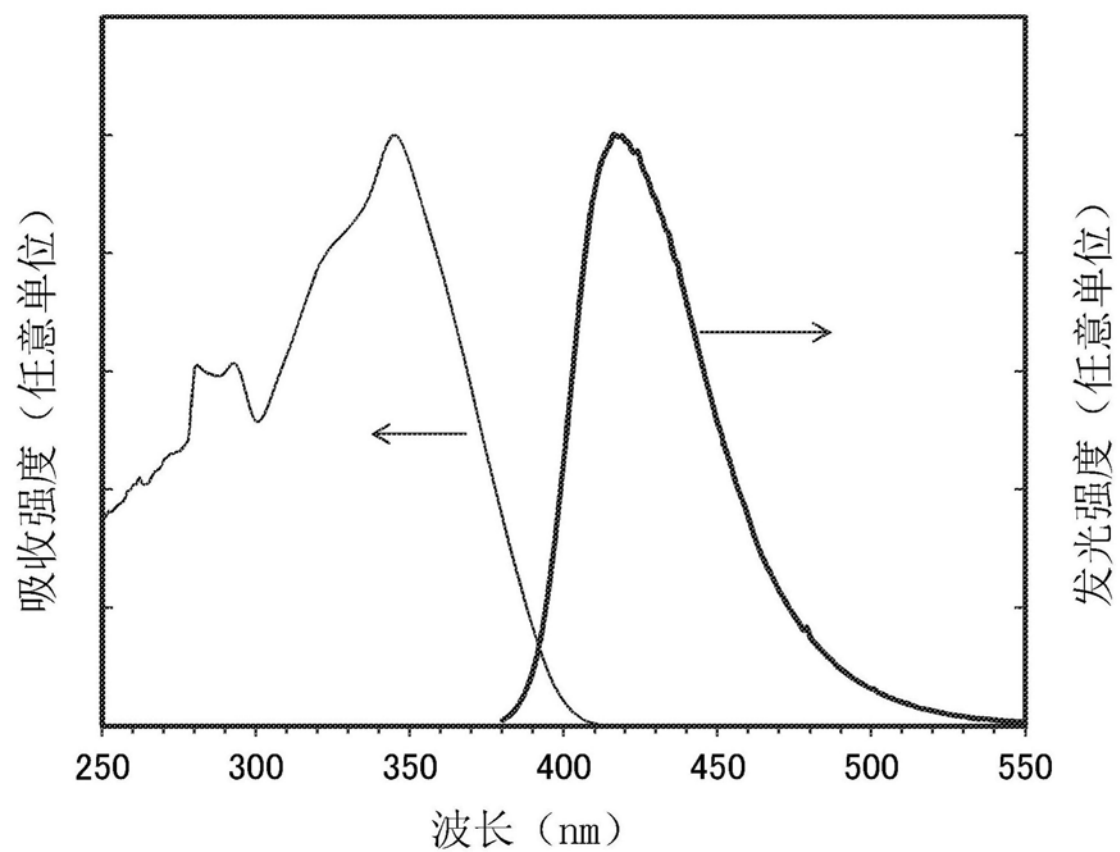


图18

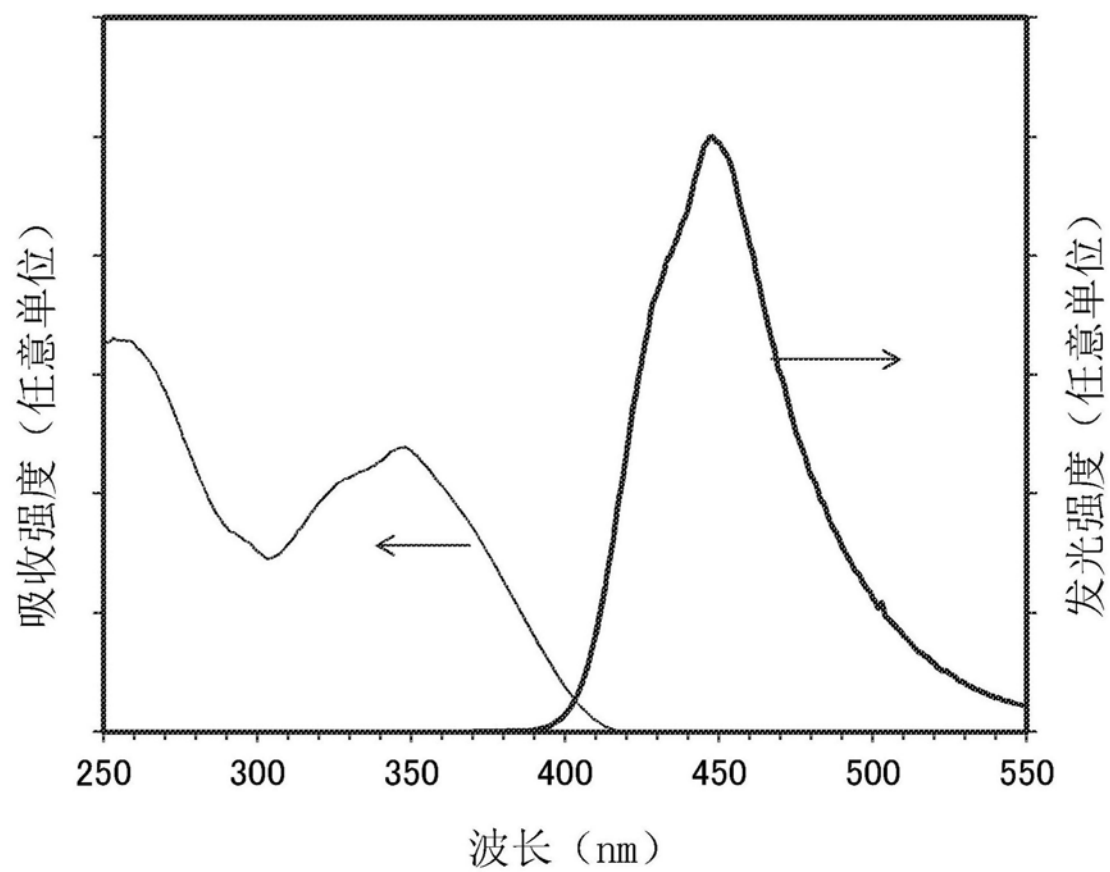


图19

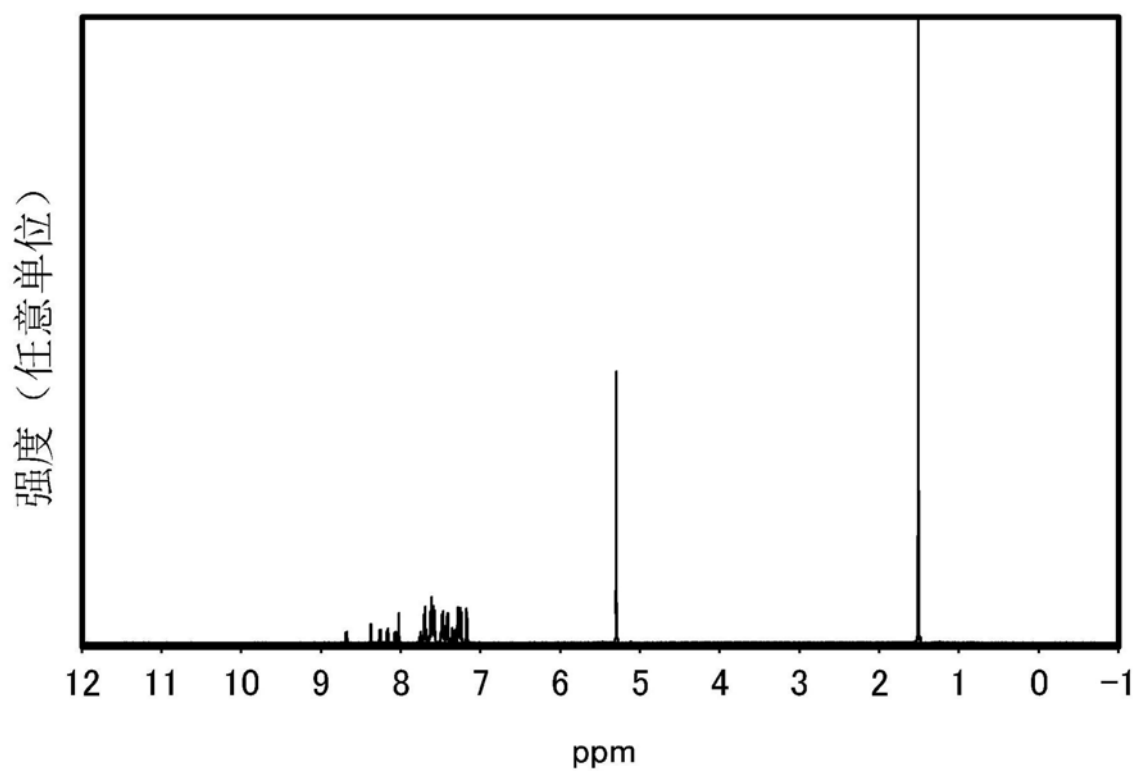


图20A

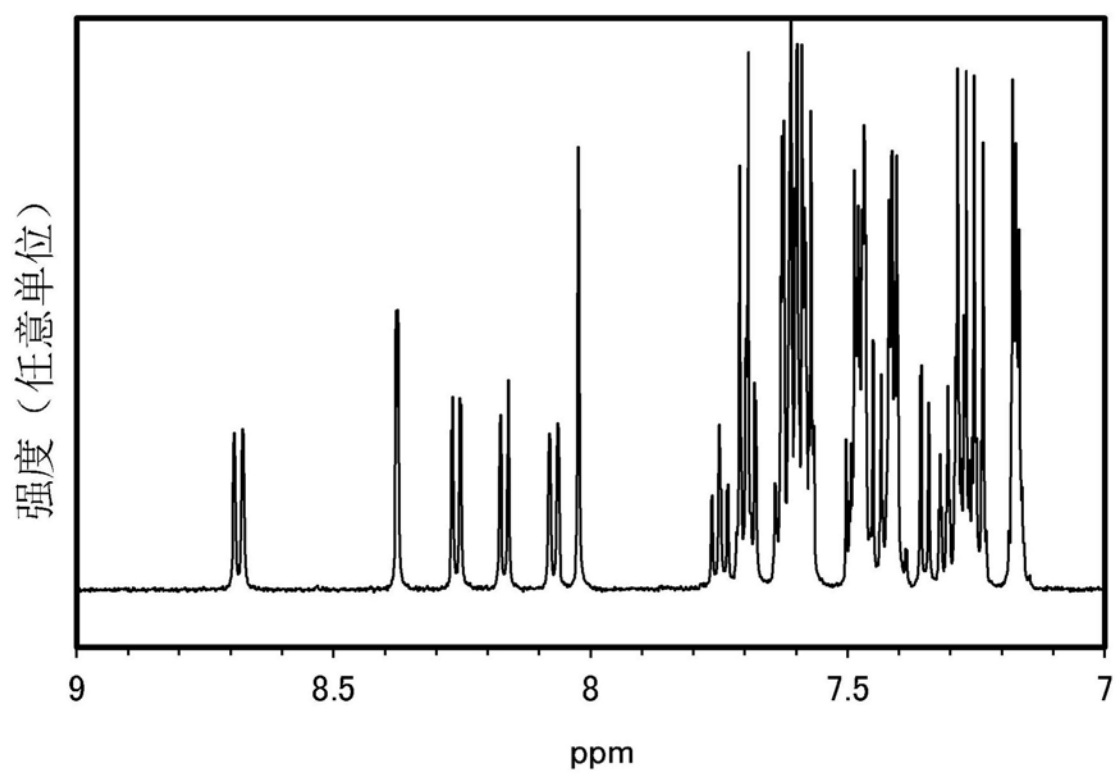


图20B

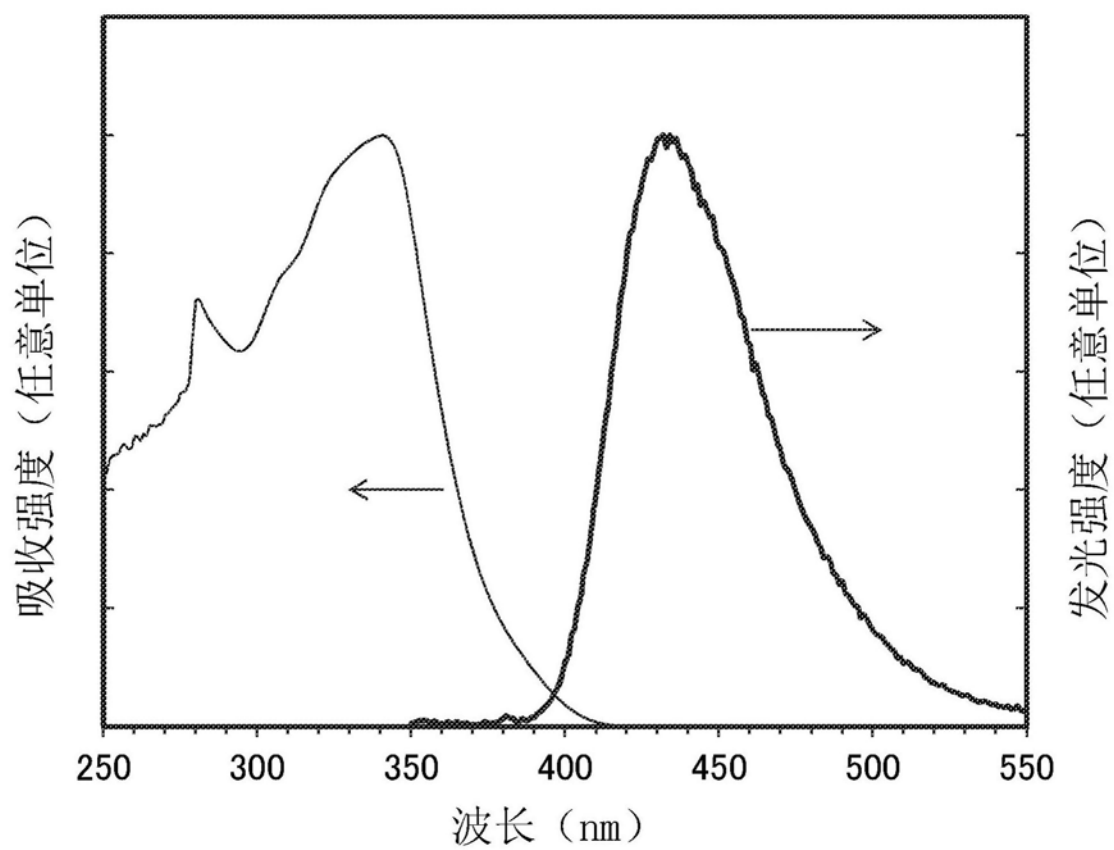


图21

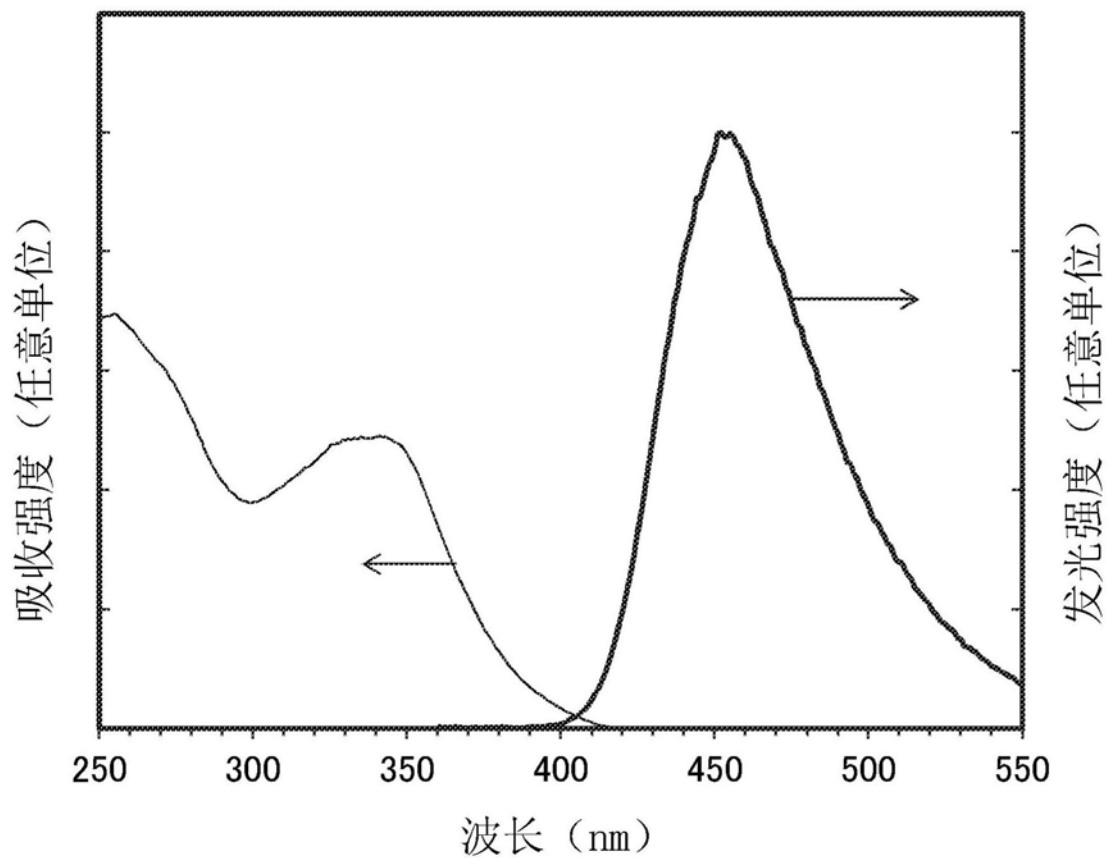


图22

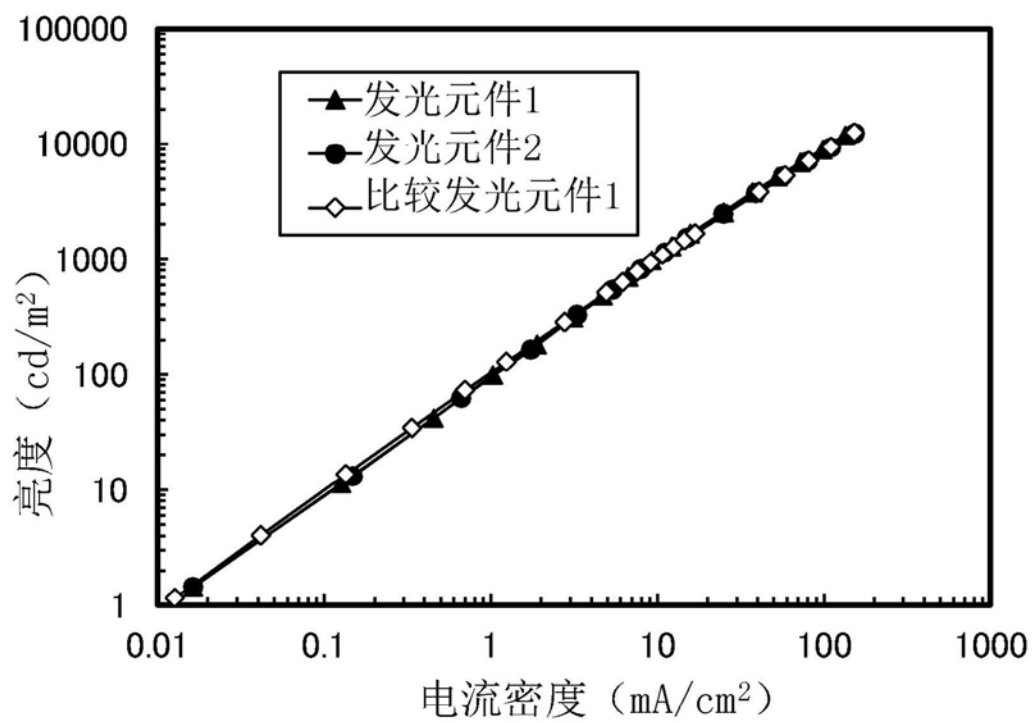


图23

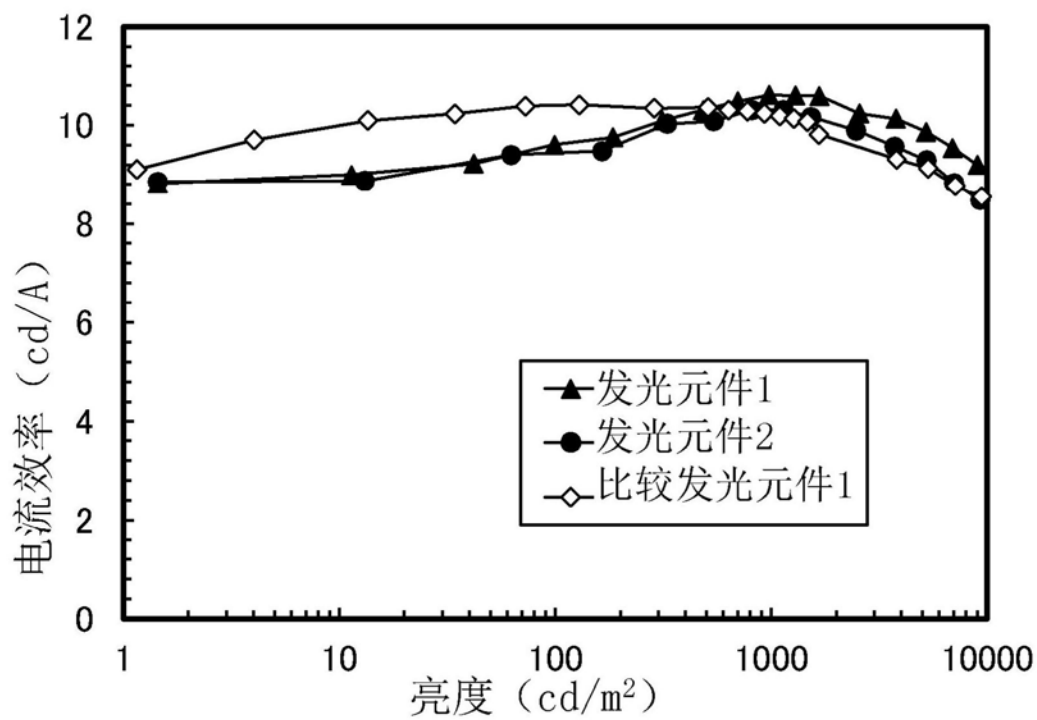


图24

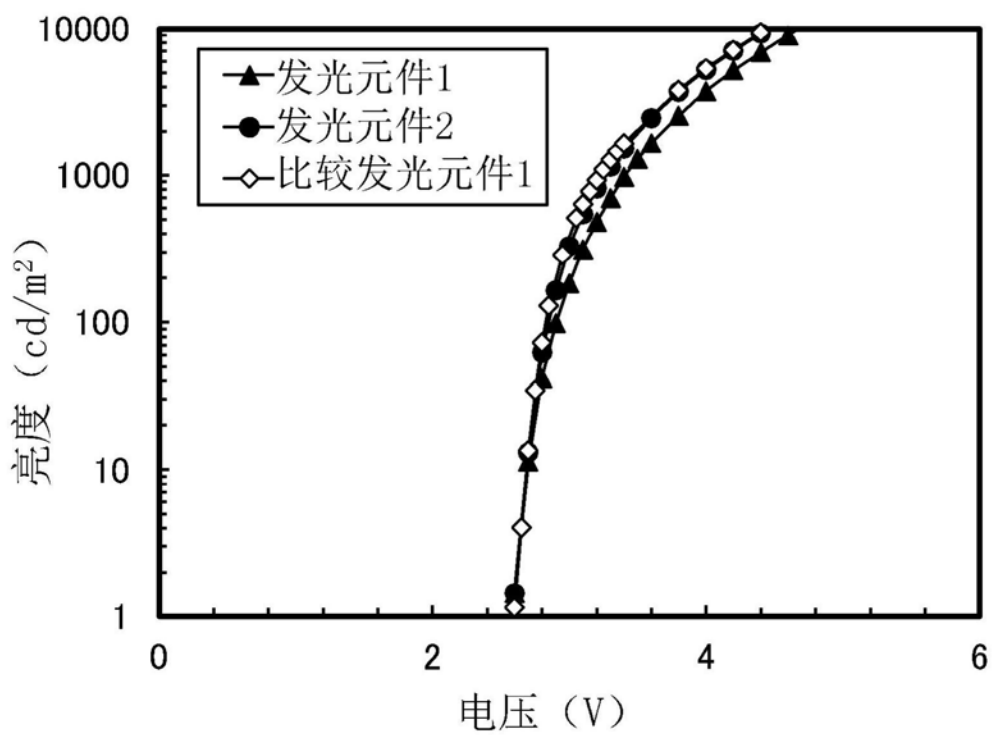


图25

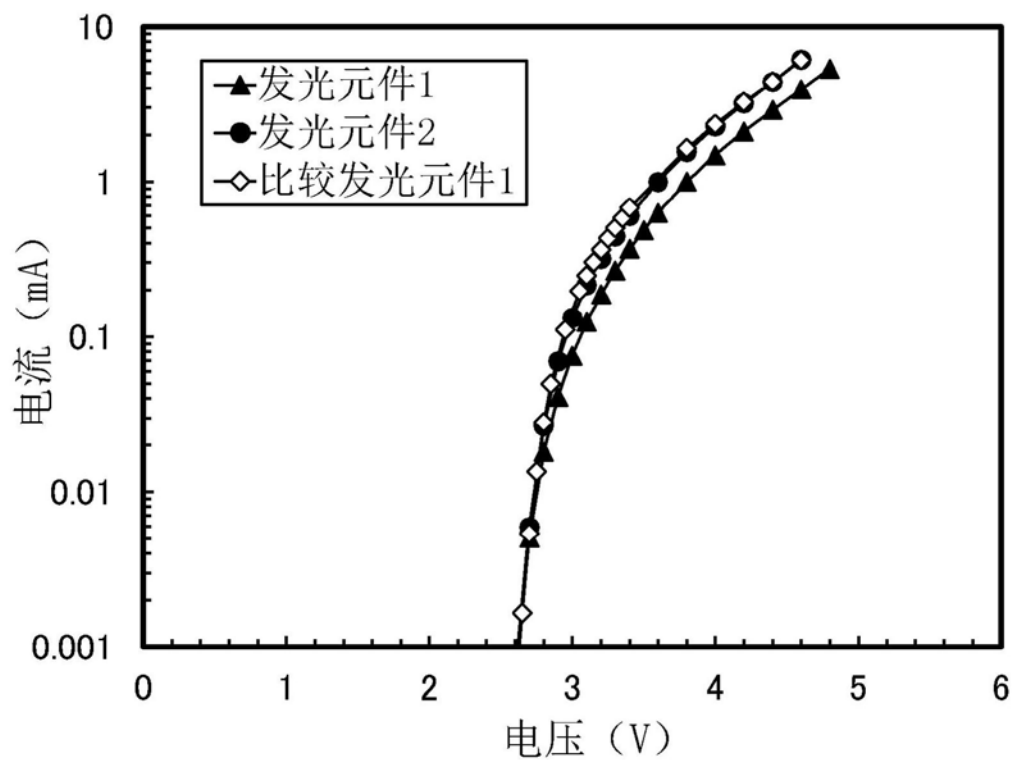


图26

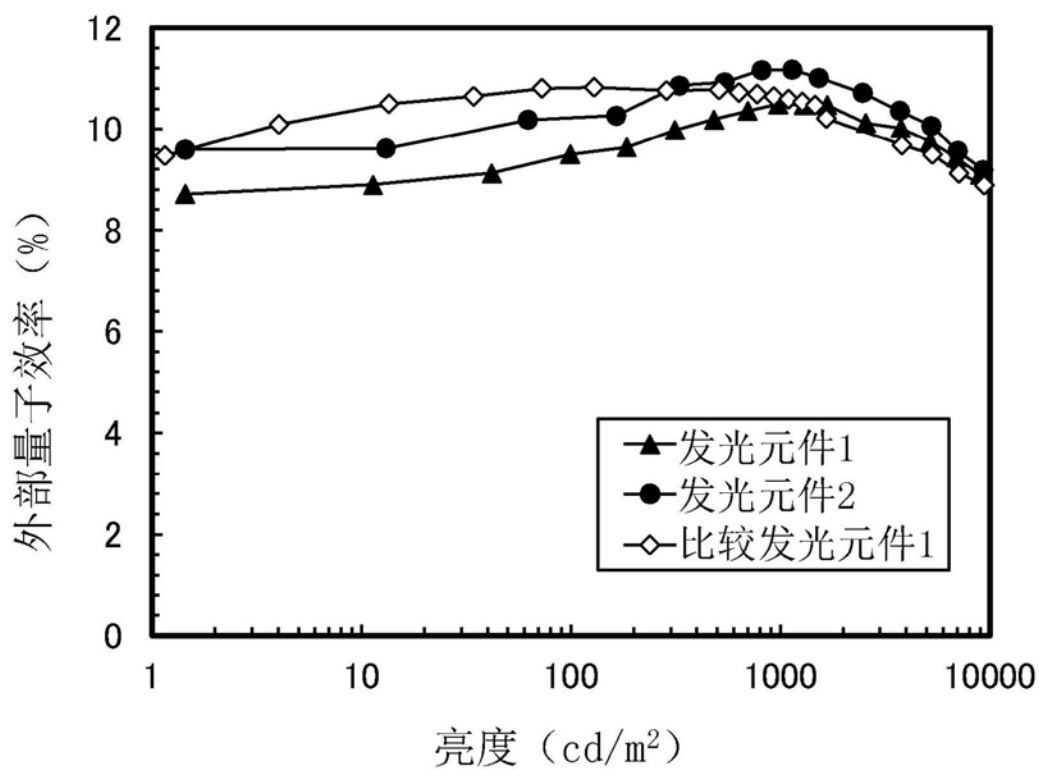


图27

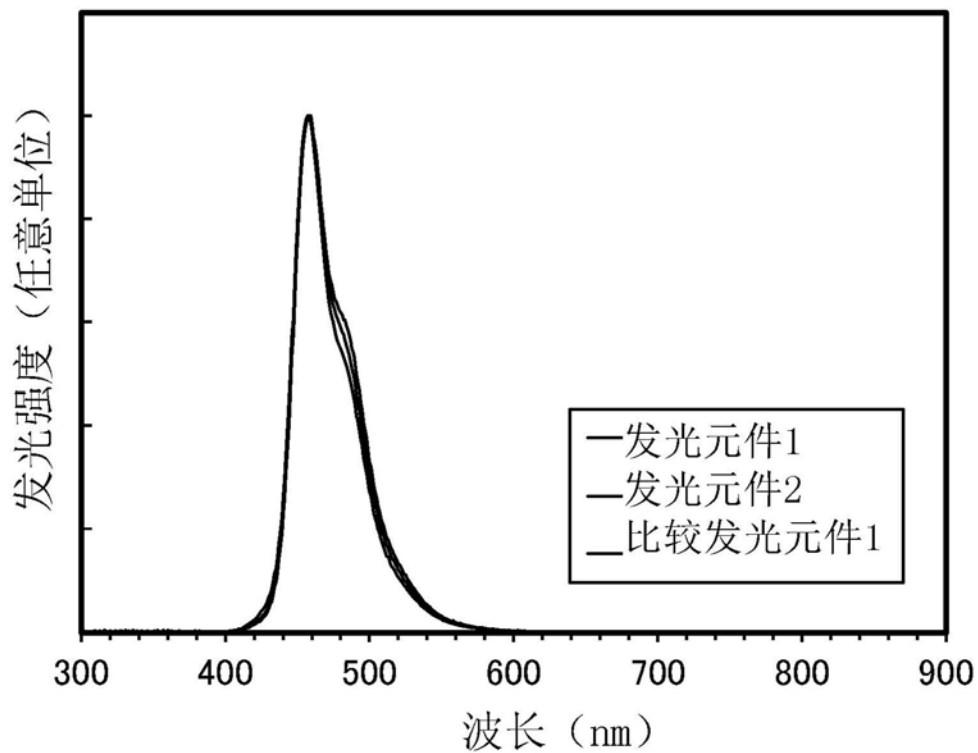


图28

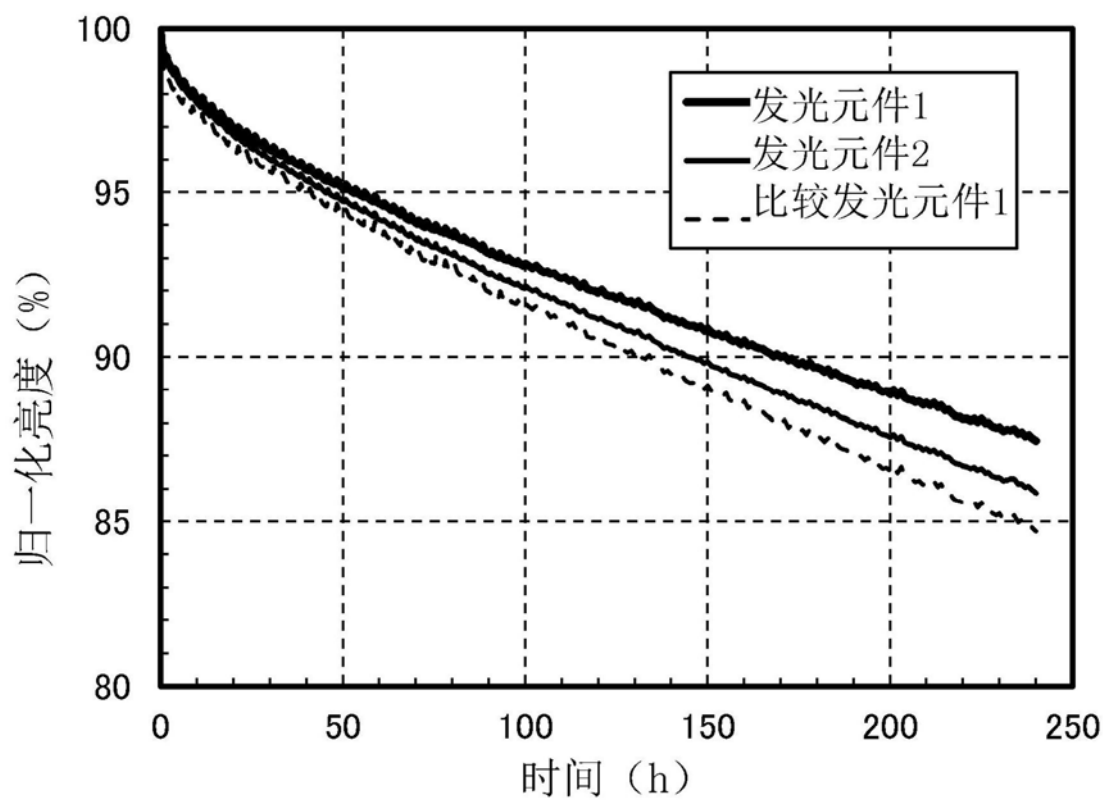


图29

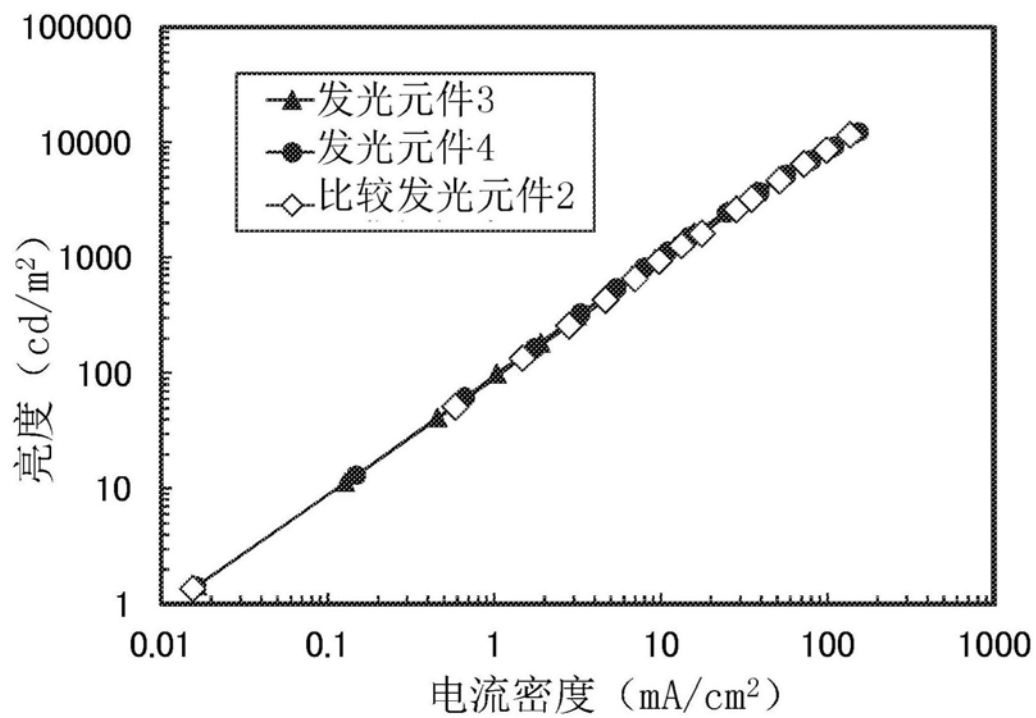


图30

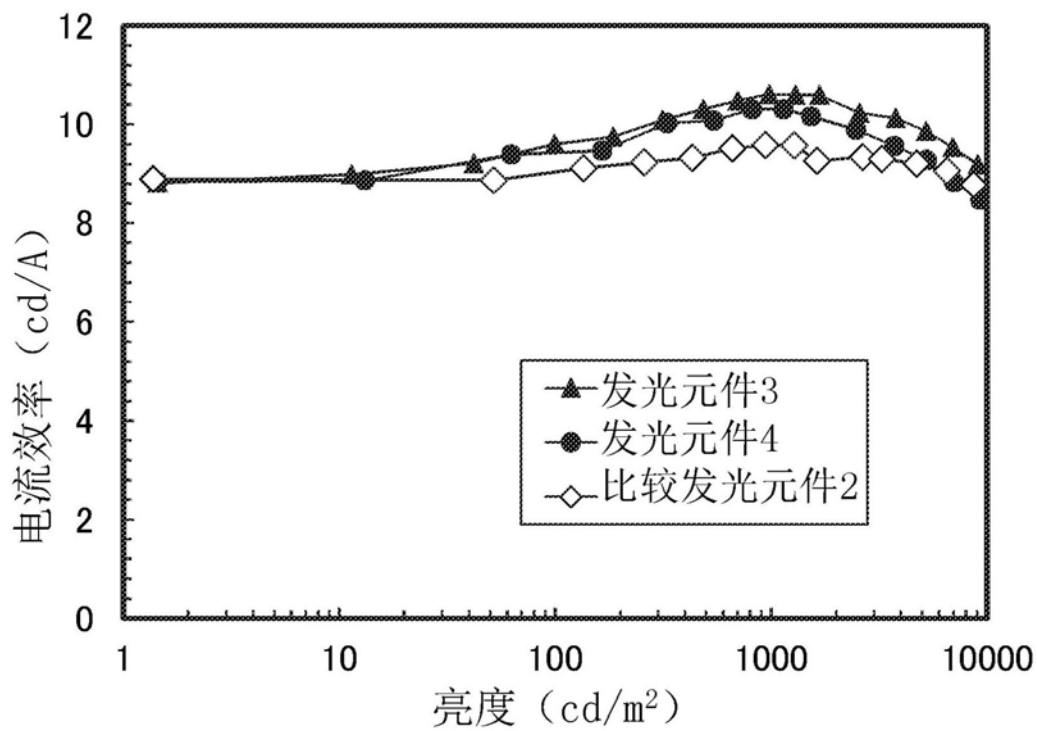


图31

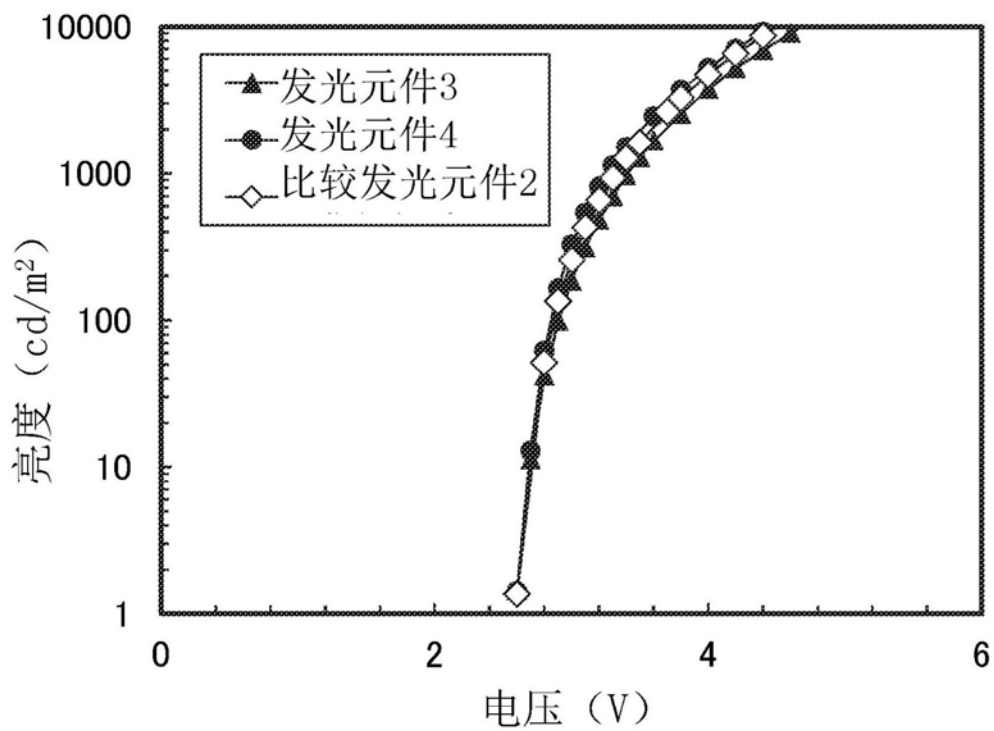


图32

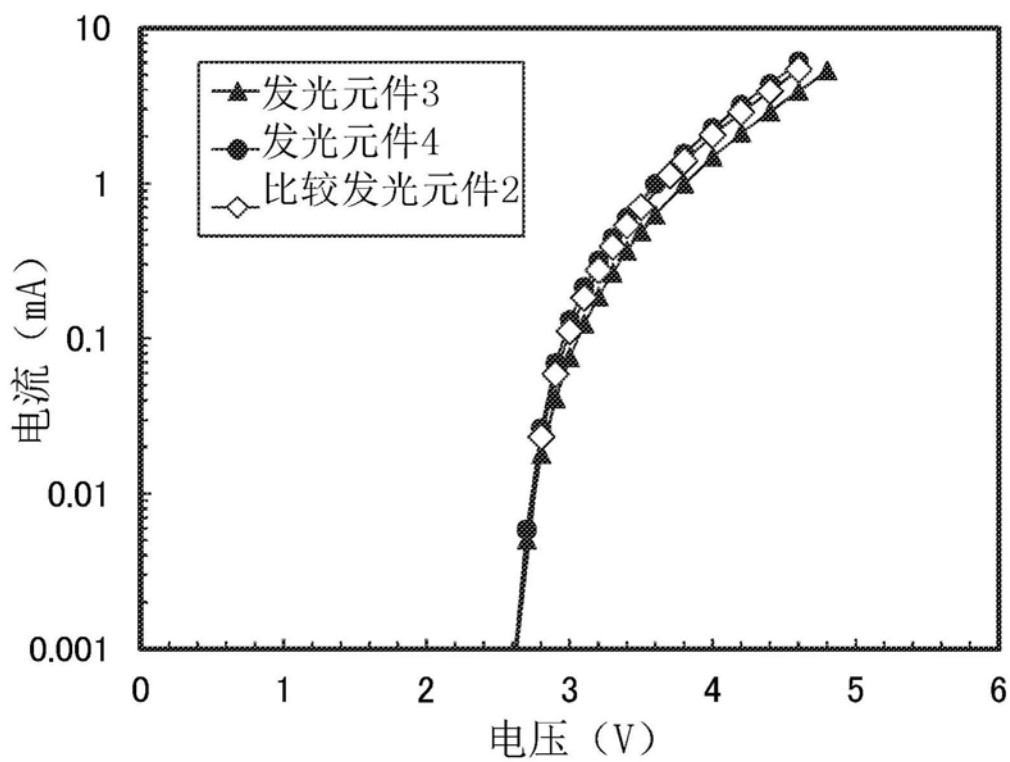


图33

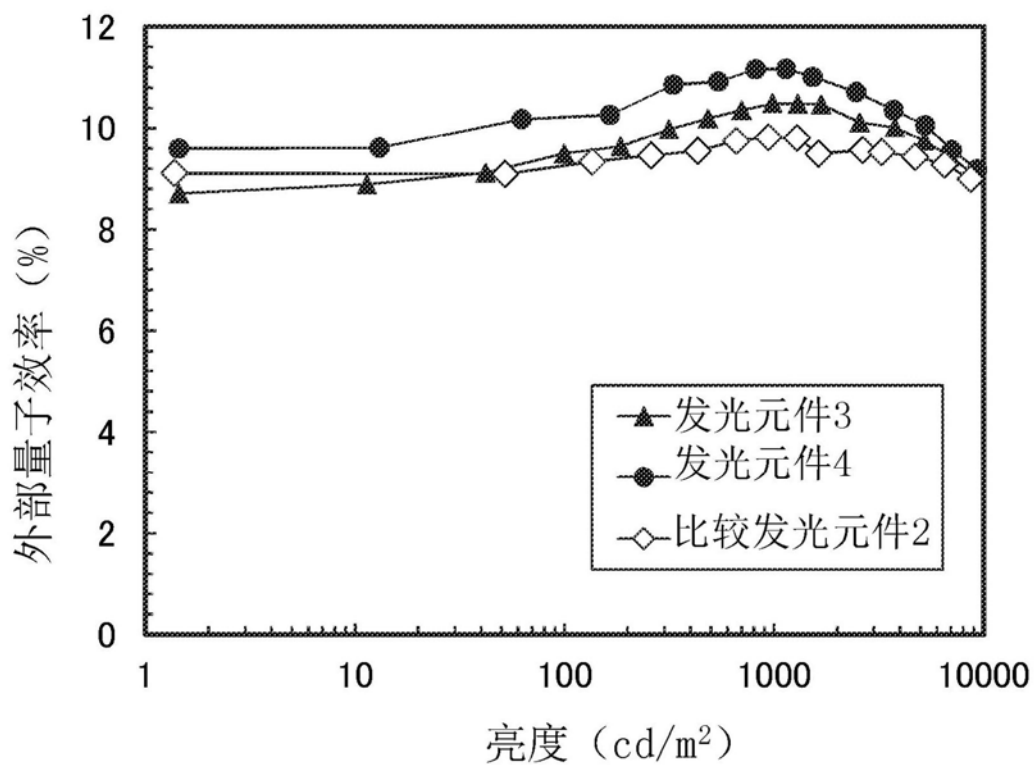


图34

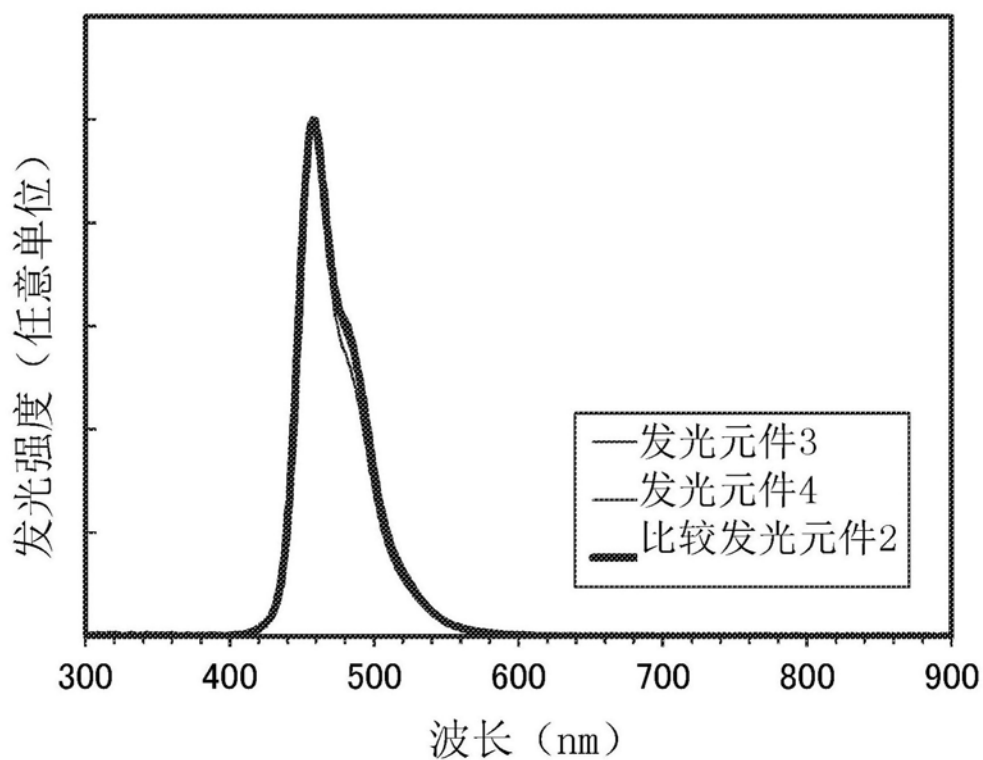


图35

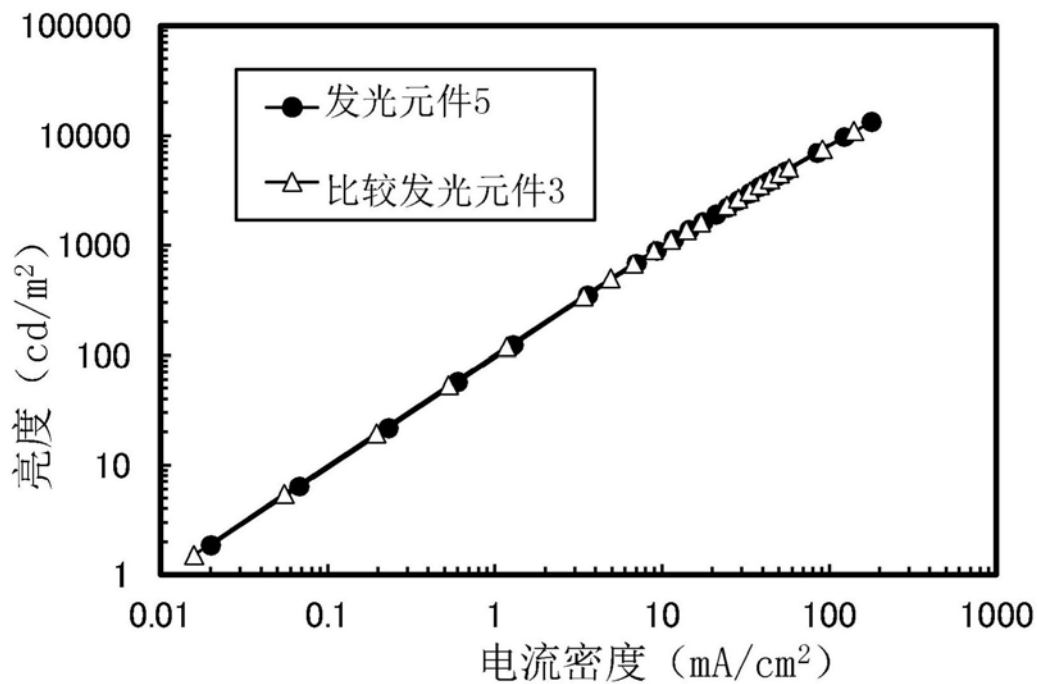


图36

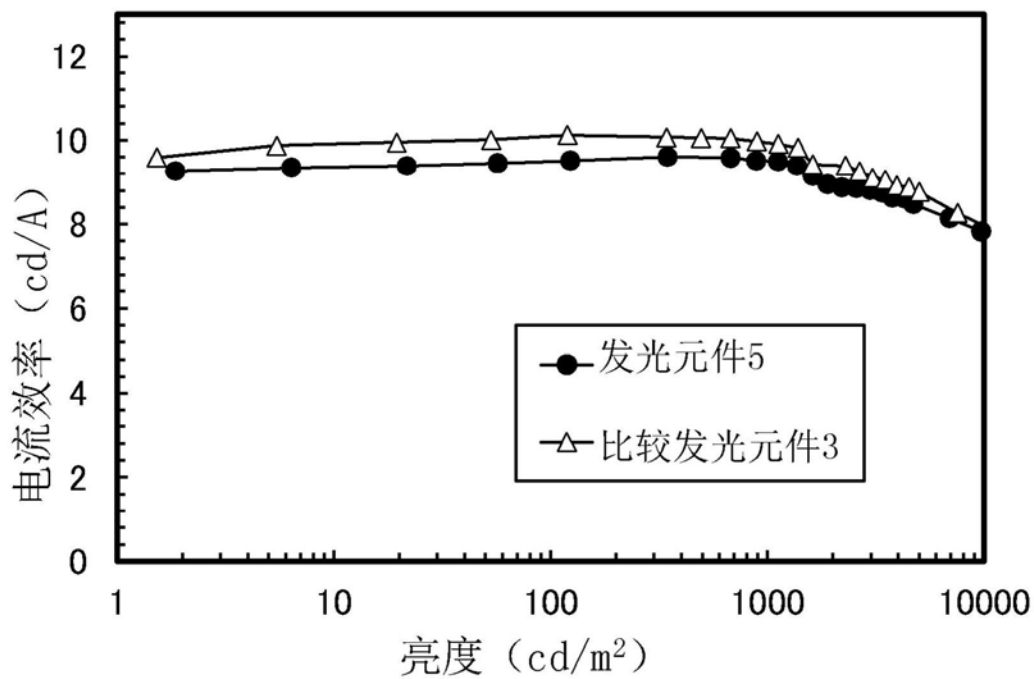


图37

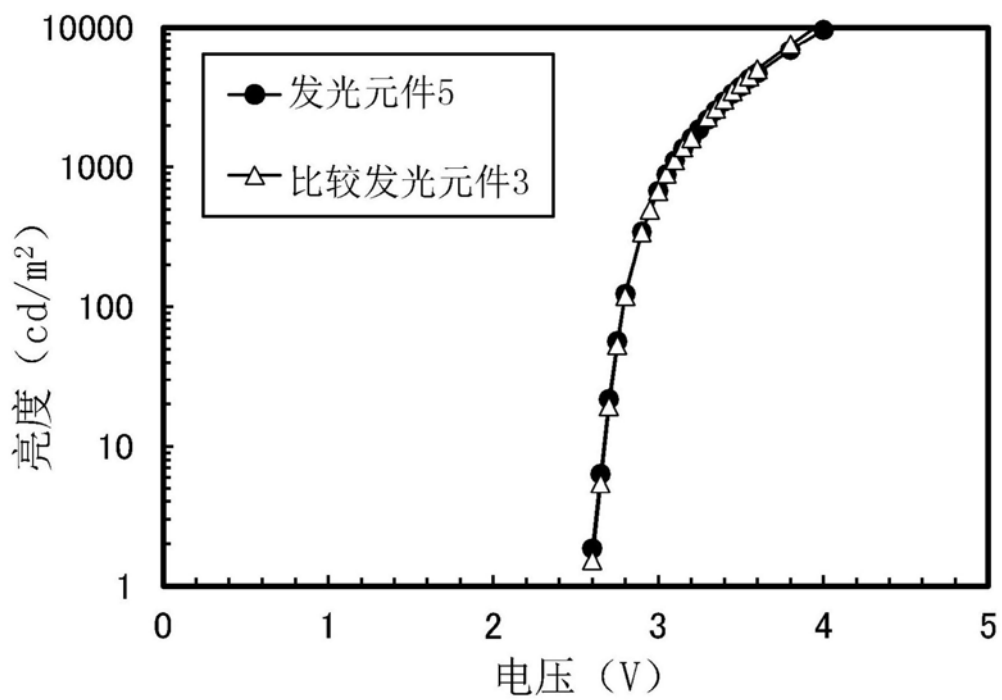


图38

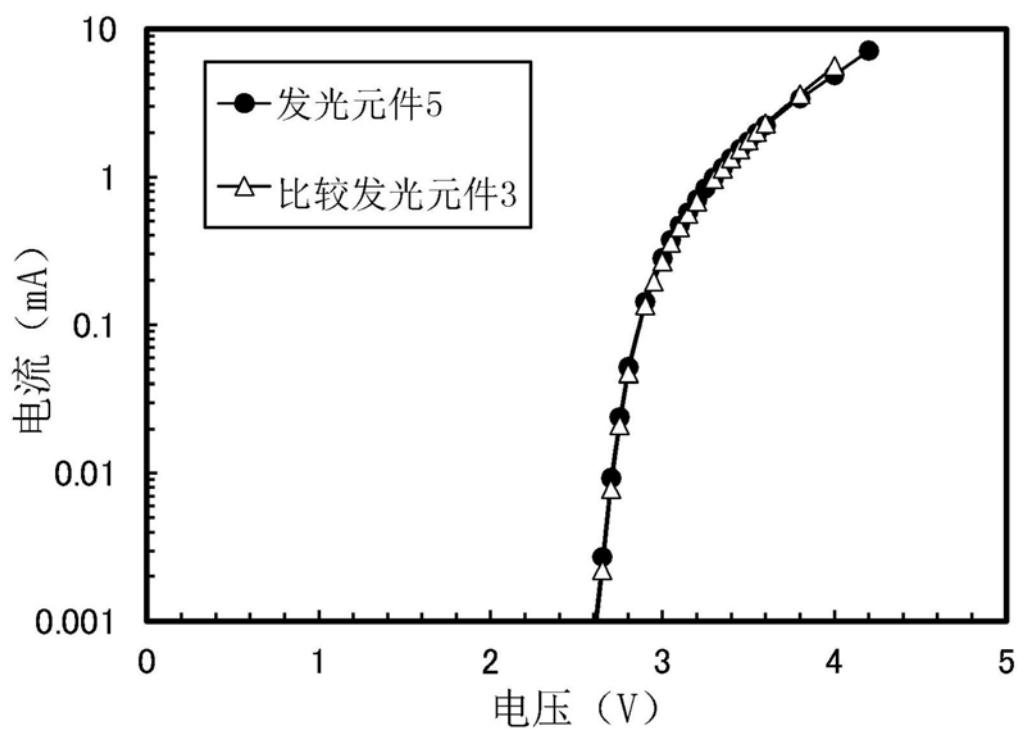


图39

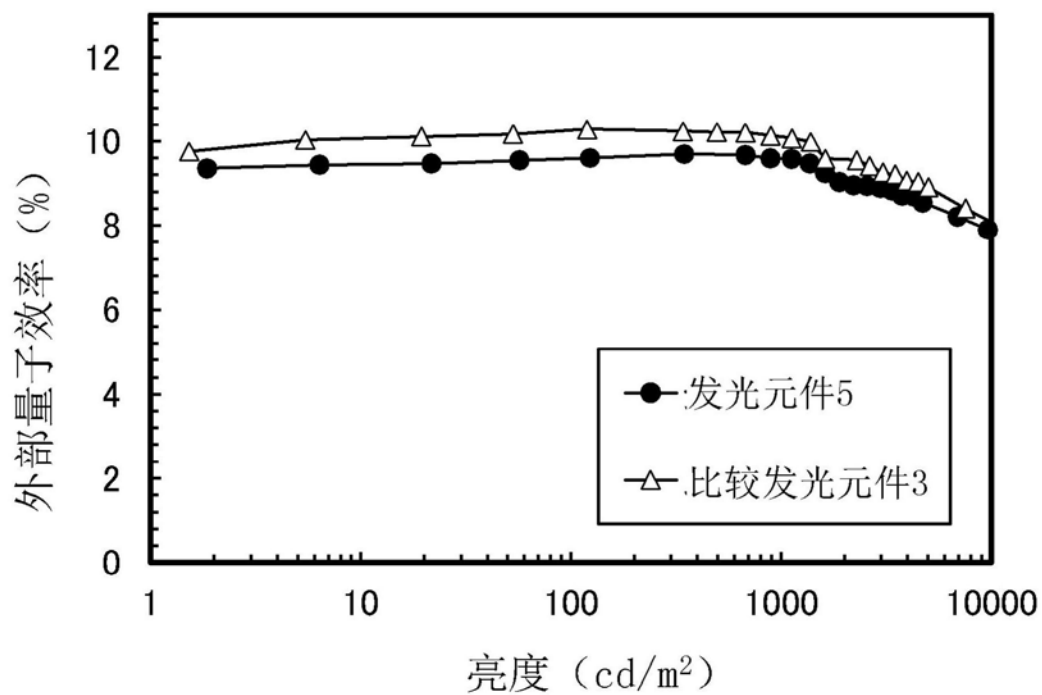


图40

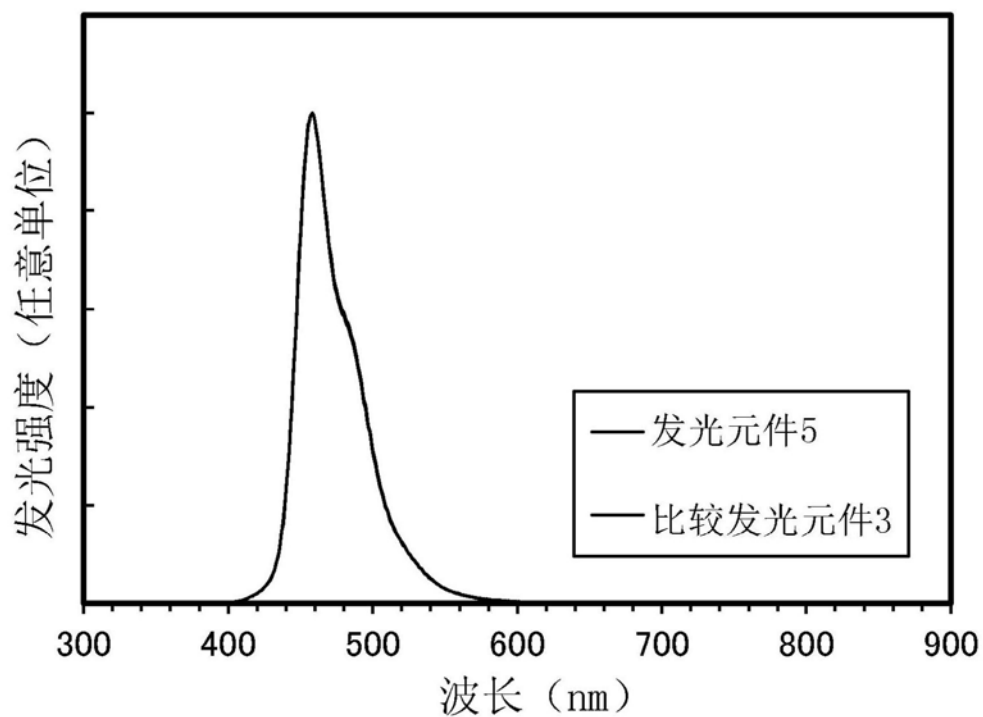


图41

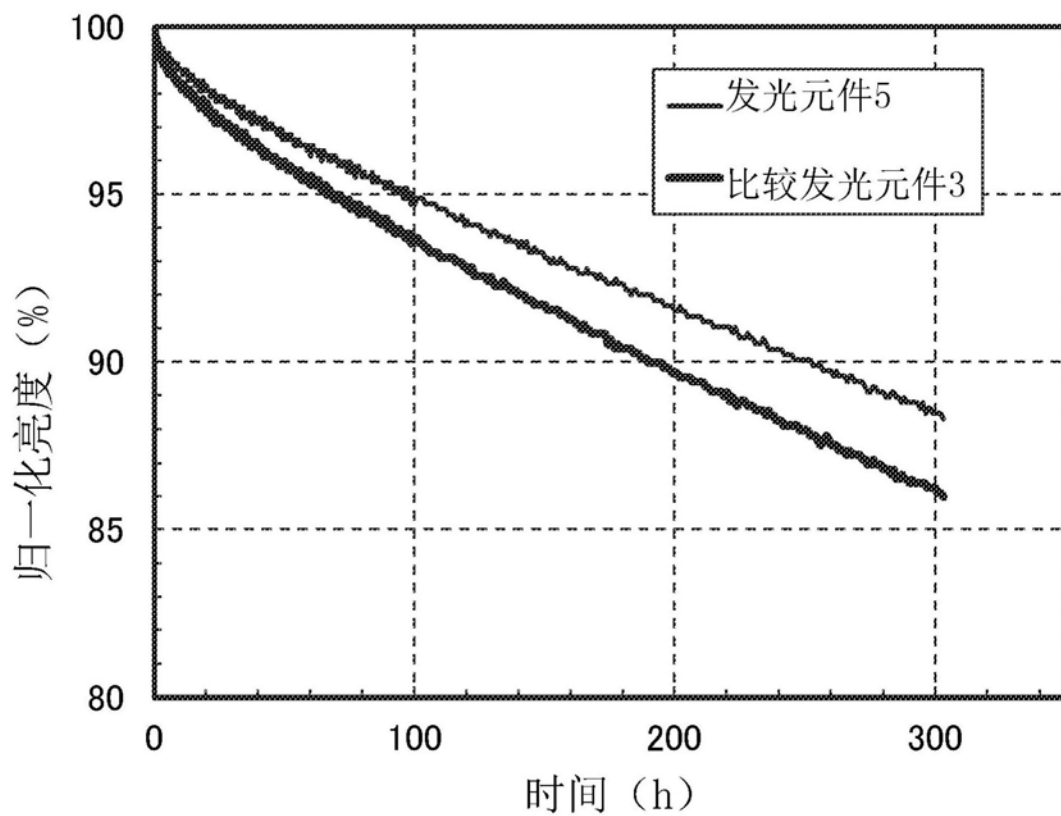


图42

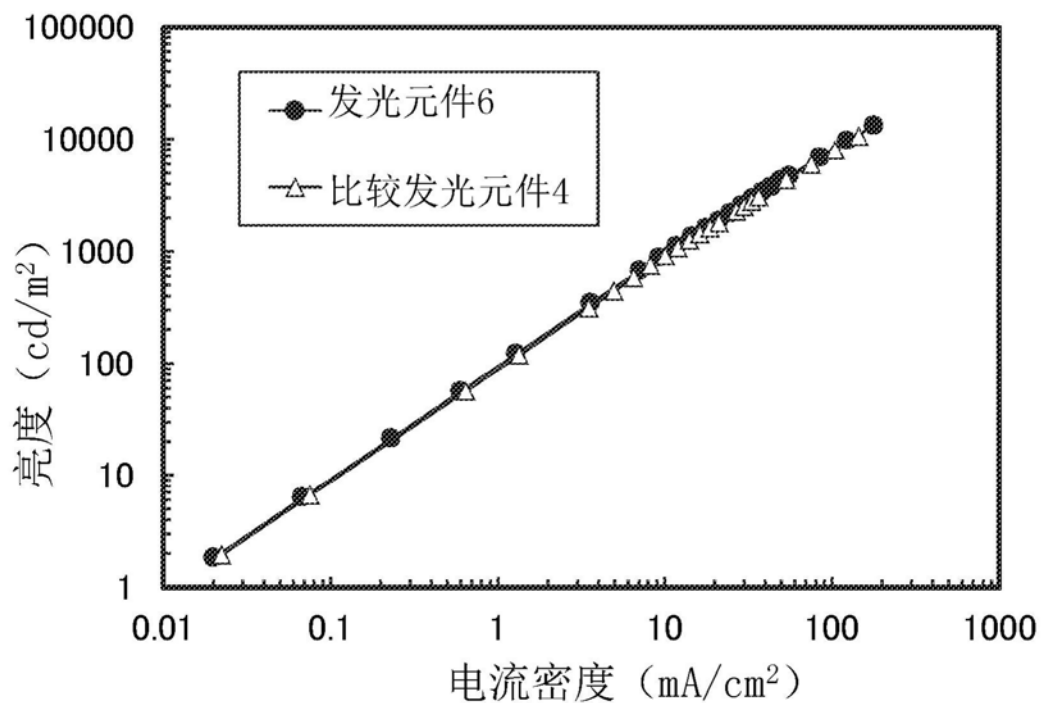


图43

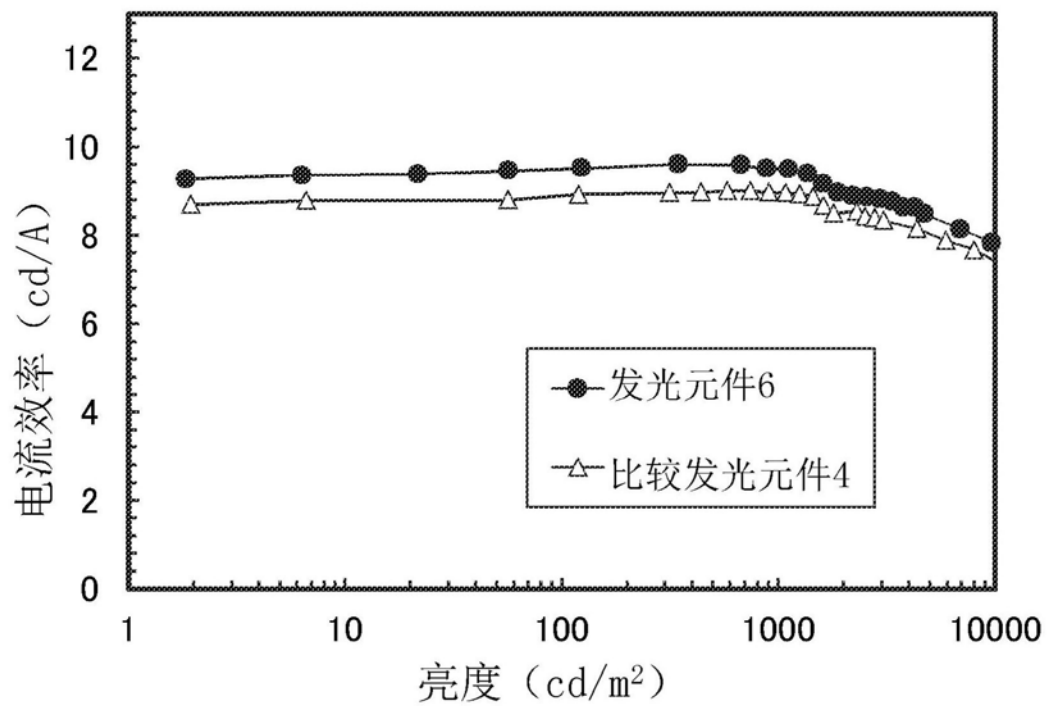


图44

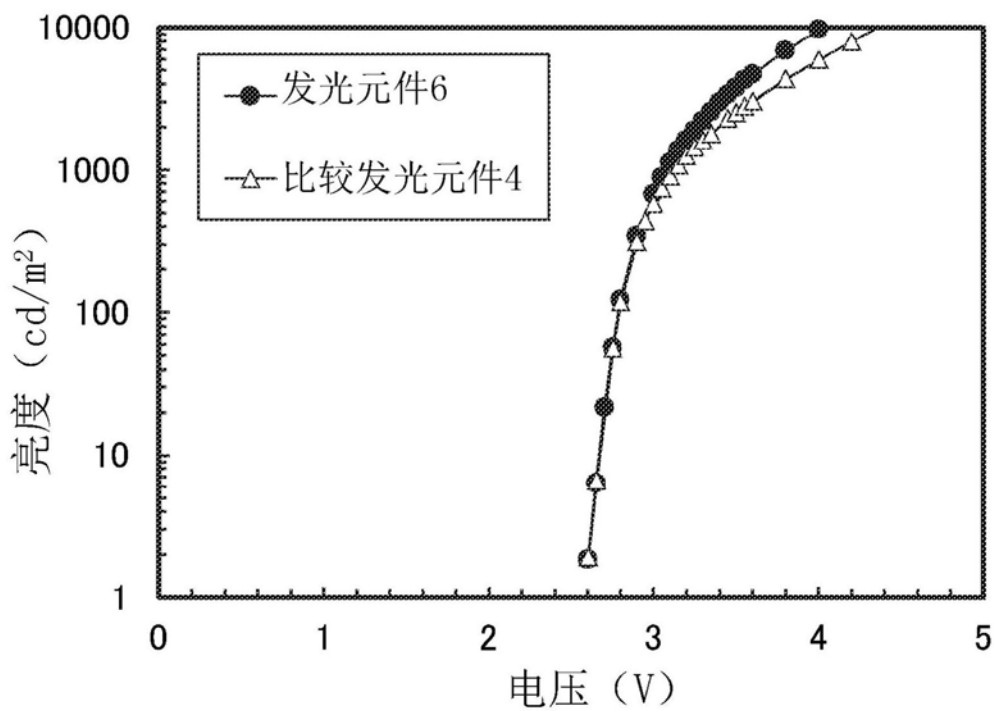


图45

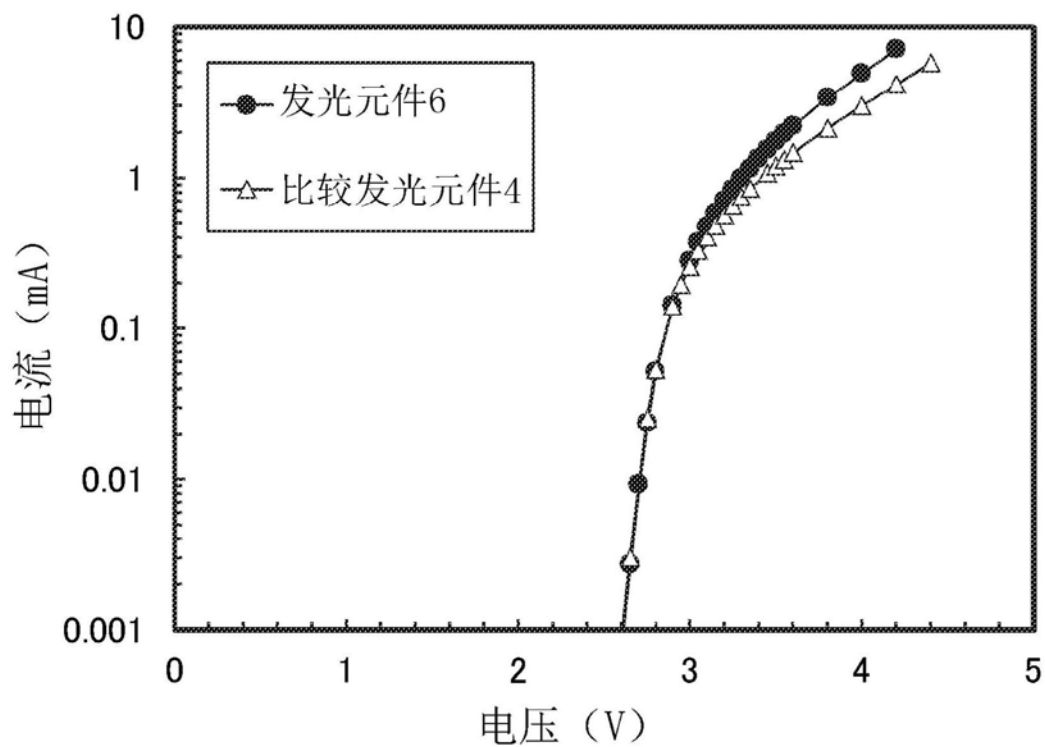


图46

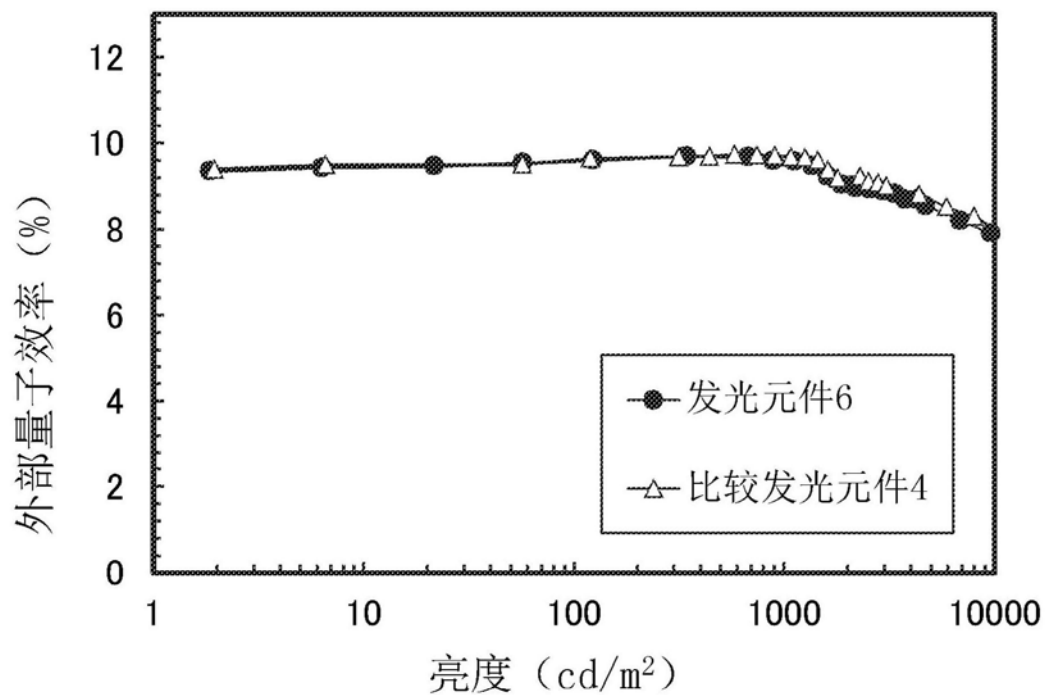


图47

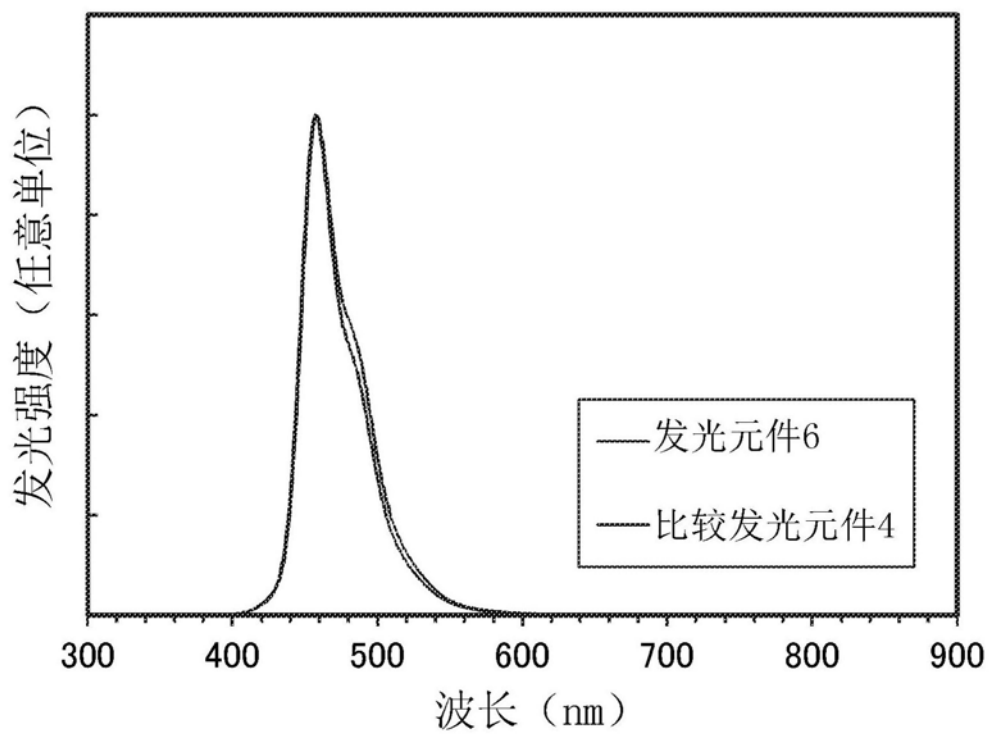


图48

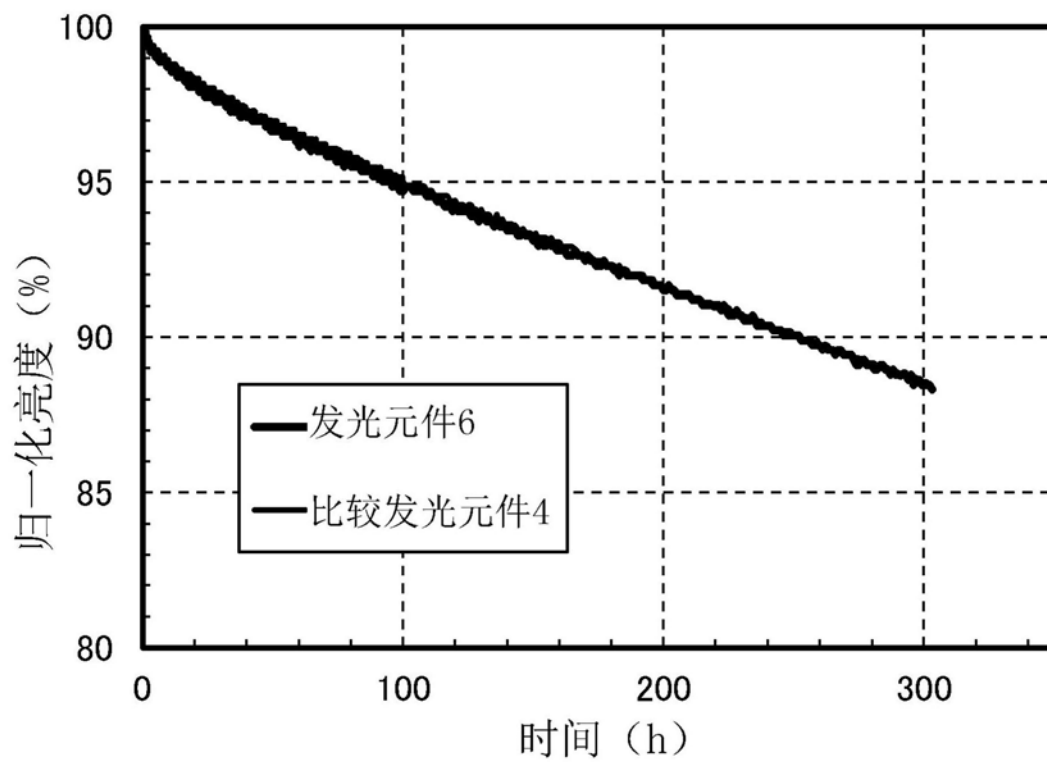


图49

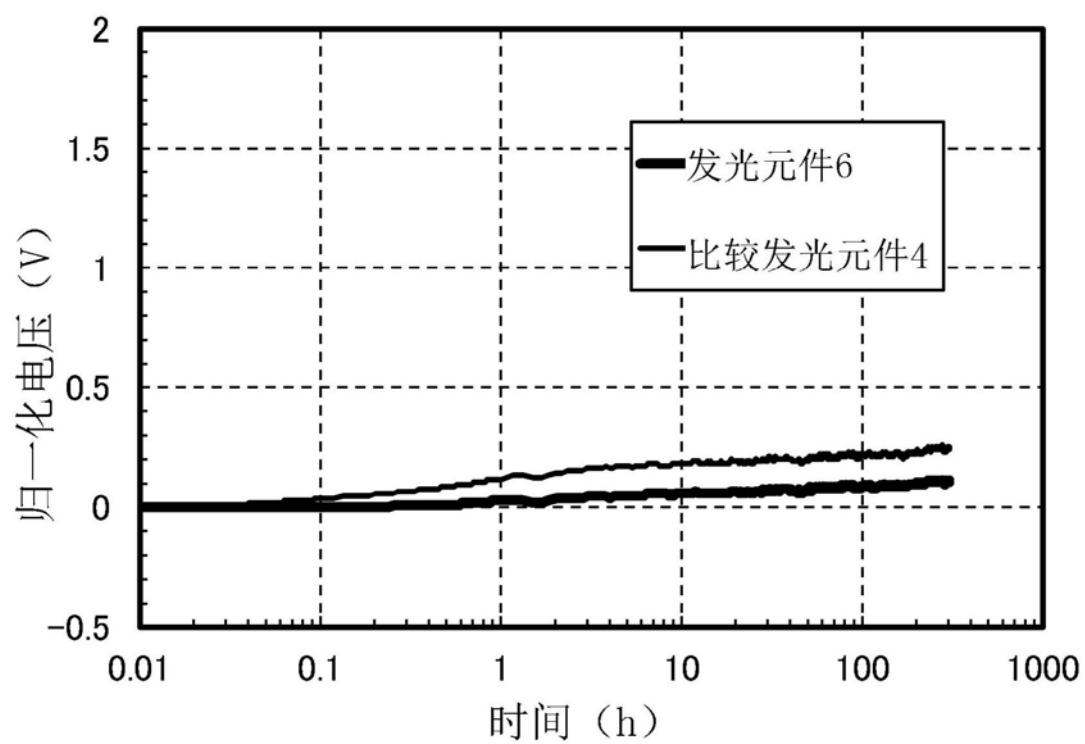


图50