



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I553934 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：104134878 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01L51/50 (2006.01) H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2011/03/30 日本 2011-074272

(71)申請人：半導體能源研究所股份有限公司 (日本) SEMICONDUCTOR ENERGY
LABORATORY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山崎舜平 YAMAZAKI, SHUNPEI (JP)；瀨尾哲史 SEO, SATOSHI (JP)；下垣智
子 SHITAGAKI, SATOKO (JP)；大澤信晴 OHSAWA, NOBUHARU (JP)；井上英
子 INOUE, HIDEKO (JP)；門間裕史 KADOMA, HIROSHI (JP)；尾阪晴惠 OSAKA,
HARUE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 519770

TW 200932039A

TW 201107289A

US 2005/0106415A1

US 2009/0322217A1

審查人員：楊鴻偉

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：8 共 70 頁

(54)名稱

發光元件

LIGHT-EMITTING ELEMENT

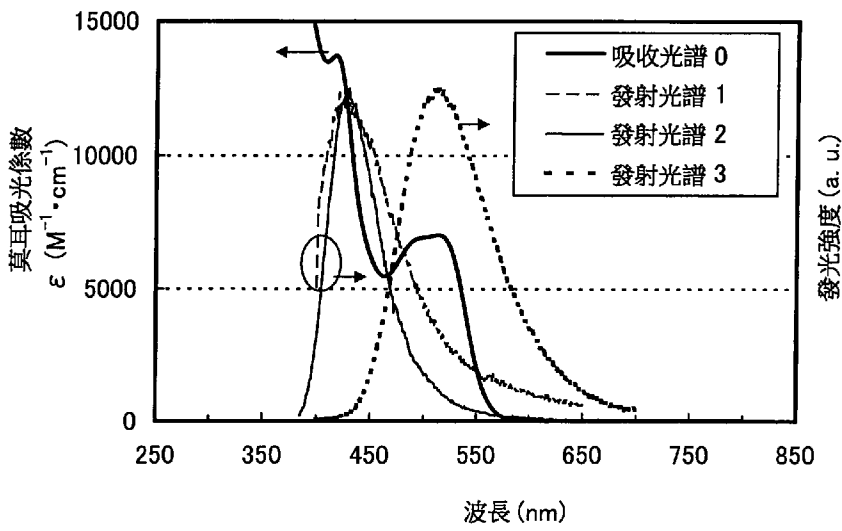
(57)摘要

本發明提供一種效率極高的發光元件，其效率為 25%左右的。發光元件包括包含磷光客體、n 型主體及 p 型主體的發光層，發光層夾在含 n 型主體的 n 型層與含 p 型主體的 p 型層之間，並且在發光層中 n 型主體和 p 型主體可以形成激基複合物。在實現 1200cd/m² 的亮度的低驅動電壓(2.6V)下發光元件顯示極高的發光效率(74.3lm/W 的功率效率，24.5%的外部量子效率，19.3%的能量效率)。

A light-emitting element having extremely high efficiency of approximately 25 % is provided. The light-emitting element includes a light-emitting layer which contains a phosphorescent guest, an n-type host, and a p-type host, where the light-emitting layer is interposed between an n-type layer including the n-type host and a p-type layer including the p-type host, and where the n-type host and the p-type host are able to form an exciplex in the light-emitting layer. The light-emitting element exhibits an extremely high emission efficiency (power efficiency of 74.3 lm/W, external quantum efficiency of 24.5 %, energy efficiency of 19.3 %) at a low driving voltage (2.6 V) at which luminance of 1200 cd/m² is attainable.

指定代表圖：

圖 6A



發明摘要

※申請案號：104134878 (由101108555變)

※申請日：101年03月28日

※IPC分類：H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

發光元件

Light-emitting element

【中文】

本發明提供一種效率極高的發光元件，其效率為 25% 左右的。發光元件包括包含磷光客體、n 型主體及 p 型主體的發光層，發光層夾在含 n 型主體的 n 型層與含 p 型主體的 p 型層之間，並且在發光層中 n 型主體和 p 型主體可以形成激基複合物。在實現 1200cd/m^2 的亮度的低驅動電壓（2.6V）下發光元件顯示極高的發光效率（74.3lm/W 的功率效率，24.5% 的外部量子效率，19.3% 的能量效率）。

【英文】

A light-emitting element having extremely high efficiency of approximately 25 % is provided. The light-emitting element includes a light-emitting layer which contains a phosphorescent guest, an n-type host, and a p-type host, where the light-emitting layer is interposed between an n-type layer including the n-type host and a p-type layer including the p-type host, and where the n-type host and the p-type host are able to form an exciplex in the light-emitting layer. The light-emitting element exhibits an extremely high emission efficiency (power efficiency of 74.3 lm/W, external quantum efficiency of 24.5 %, energy efficiency of 19.3 %) at a low driving voltage (2.6 V) at which luminance of 1200cd/m^2 is attainable.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(6A)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

發光元件

Light-emitting element

【技術領域】

本發明的一個方式係關於一種利用有機電致發光(EL: Electroluminescence)現象的發光元件(以下，也稱為有機 EL 元件)。

【先前技術】

對有機 EL 元件積極地進行研究開發。有機 EL 元件的基本結構是在一對電極之間夾有包含發光性有機化合物的層(以下，也稱為發光層)的結構，並且有機 EL 元件由於具有可實現薄型輕量化、能夠對輸入信號進行高速回應、能夠實現直流低電壓驅動等的特性，所以作為下一代的平板顯示元件受到關注。此外，使用這種發光元件的顯示器還具有優異的對比度、清晰的影像品質以及廣視角的特徵。再者，由於有機 EL 元件為面光源，因此期望將有機 EL 元件應用於液晶顯示器的背光、照明等的光源。

有機 EL 元件的發光機理屬於載子注入型。換言之，藉由對夾有發光層的電極之間施加電壓，從電極注入的電子和電洞複合，以發光物質成為激發態，並且當該激發態

回到基態時發光。另外，作為激發態的種類，可以是單重激發態和三重激發態。此外，在發光元件中，單重激發態和三重激發態的統計學上的生成比例被認為前者是後者的三分之一。

發光性有機化合物的基態通常是單重態。因此，來自單重激發態的發光因是在相同的自旋多重態之間的電子躍遷而被稱為螢光。另一方面，來自三重激發態的發光因是不同的自旋多重態之間的電子躍遷而被稱為磷光。在此，在發射螢光的化合物（以下，稱為螢光化合物）中，通常，在室溫下無法觀察到磷光，且只能觀察到螢光。因此，基於上述單重激發態和三重激發態的比例，使用螢光化合物的發光元件中的內部量子效率（所生成的光子與所注入的載子之比）的理論上的極限被認為是 25%。

另一方面，如果使用發射磷光的化合物（以下稱為磷光化合物），則在理論上內部量子效率可提高到 100%。換言之，與螢光化合物相比，可以得到高發光效率。根據上述理由，為了實現高效率的發光元件，近年來積極地開發出使用磷光化合物的發光元件。

尤其是，作為磷光化合物，以銱等為中心金屬的有機金屬錯合物由於其高磷光量子效率而已受到關注。例如，專利文獻 1 公開有以銱為中心金屬的有機金屬錯合物作為磷光材料。

當使用上述磷光化合物形成發光元件的發光層時，為了抑制磷光化合物的濃度猝滅或者由三重態-三重態湮滅

導致的猝滅，通常以使該磷光化合物分散在包含另一種化合物的矩陣中的方式形成發光層。在此，用作矩陣的化合物被稱為主體，分散在矩陣中的化合物諸如磷光化合物被稱為客體。

作為這樣將磷光化合物用作客體的發光元件中的發光的一般的基本過程，有幾個過程，以下對此進行說明。

(1) 當在客體分子中電子和電洞複合，客體分子處於激發態的情況（直接複合過程）。

(1-1) 在客體分子的激發態為三重激發態時，客體分子發射磷光。

(1-2) 在客體分子的激發態為單重激發態時，單重激發態的客體分子系間跨越（intersystem crossing）到三重激發態而發射磷光。

換言之，在上述（1）的直接複合過程中，只要客體分子的系間跨越效率及磷光量子效率高，就可以獲得高發光效率。

(2) 當在主體分子中電子和電洞複合，主體分子處於激發態的情況（能量轉移過程）。

(2-1) 在主體分子的激發態為三重激發態時，在主體分子的三重激發態的能階（T1 能階）高於客體分子的 T1 能階時，激發能量從主體分子轉移到客體分子，而客體分子處於三重激發態。處於三重激發態的客體分子發射磷光。在此，需要考慮到對於主體分子的三重激發能階（T1 能階）的反向能量轉移，從而需要使主體分子的 T1

能階比客體分子的 T1 能階高。

(2-2) 在主體分子的激發態為單重激發態時，在主體分子的 S1 能階高於客體分子的 S1 能階及 T1 能階時，激發能量從主體分子轉移到客體分子，客體分子處於單重激發態或三重激發態。處於三重激發態的客體分子發射磷光。此外，處於單重激發態的客體分子系間跨越到三重激發態而發射磷光。

換言之，在上述 (2) 的能量轉移過程中，盡可能除了主體分子的三重激發能以外還使單重激發能高效地轉移到客體分子是重要的。

鑒於上述能量轉移過程，若在激發能量從主體分子轉移到客體分子之前，主體分子本身將該激發能量作為光或熱釋放而發生失活，則使發光效率降低。

〈能量轉移過程〉

以下，詳細說明分子間的能量轉移過程。

首先，作為分子間的能量轉移機理，提倡了以下兩個機理。在此，將賦予激發能量的分子記為主體分子，而將接受激發能量的分子記為客體分子。

《福斯特(Förster)機理(偶極-偶極相互作用)》

福斯特機理（也稱為福斯特共振能量轉移(Förster resonance energy transfer)）在能量轉移中不需要分子間的直接接觸。藉由主體分子和客體分子間的偶極振盪的共振

現象發生能量轉移。藉由偶極振盪的共振現象，主體分子給客體分子供應能量，主體分子處於基態，且客體分子處於激發態。公式（1）示出福斯特機理的速度常數 $k_{h^* \rightarrow g}$ 。

[公式 1]

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

在公式（1）中， ν 表示振盪數， $f'_h(\nu)$ 表示主體分子的被標準化的發射光譜（從單重激發態的能量轉移中的螢光光譜，從三重激發態的能量轉移中的磷光光譜）， $\epsilon_g(\nu)$ 表示客體分子的莫耳吸光係數， N 表示阿伏伽德羅數， n 表示介質的折射率， R 表示主體分子和客體分子的分子間距離， τ 表示所測量的激發態的壽命（螢光壽命或磷光壽命）， c 表示光速， ϕ 表示主體分子的發光量子效率（從單重激發態的能量轉移中的螢光量子效率，從三重激發態的能量轉移中的磷光量子效率）， K^2 表示主體分子和客體分子的躍遷偶極矩的配向的係數（0至4）。此外，在無規配向中 $K^2=2/3$ 。

《德克斯特(Dexter)機理(電子交換相互作用)》

在德克斯特機理（也稱為德克斯特電子轉移(Dexter electron transfer)）中，主體分子和客體分子接近於產生軌道的重疊的接觸有效距離，藉由交換激發態的主體分子的電子和基態的客體分子的電子，發生能量轉移。公式 2 示出德克斯特機理的速度常數 $k_{h^* \rightarrow g}$ 。

[公式 2]

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

在公式 (2) 中， h 表示普朗克常數， K 表示具有能量維數 (energy dimension) 的常數， ν 表示振盪數， $f'_h(\nu)$ 表示主體分子的被標準化的發射光譜 (從單重激發態的能量轉移中的螢光光譜，從三重激發態的能量轉移中的磷光光譜)， $\varepsilon'_g(\nu)$ 表示客體分子的被標準化的吸收光譜， L 表示有效分子半徑， R 表示主體分子和客體分子的分子間距離。

在此，可以認為以公式 (3) 表示從主體分子到客體分子的能量轉移效率 Φ_{ET} 。 k_r 表示主體分子的發光過程 (主體分子的從單重激發態的能量轉移中的螢光，主體分子的從三重激發態的能量轉移中的磷光) 的速度常數， k_n 表示非發光過程 (熱失活或系間跨越) 的速度常數， τ 表示主體分子的所檢測出的激發態的壽命。

[公式 3]

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

首先，從公式 (3) 可知，爲了提高能量轉移效率 Φ_{ET} ，使能量轉移的速度常數 $k_{h^* \rightarrow g}$ 比其他競爭的速度常數 $k_r + k_n (=1/\tau)$ 大得多即可。而且，爲了增大該能量轉移的速度常數 $k_{h^* \rightarrow g}$ ，從公式 (1) 及公式 (2) 可知，在福斯特機理和德克斯特機理中的任一機理中，主體分子的發射光譜 (從單重激發態的能量轉移中的螢光光譜，從三重激

發態的能量轉移中的磷光光譜)和客體分子的吸收光譜(通常是磷光，所以三重激發態與基態之間的能量差)的重疊越大越好。

[專利文獻 1]國際專利申請公開第 2000/070655 號

如上所述，藉由使用磷光化合物可以獲得高效率的發光元件。在考慮到能量轉移過程時，爲了實現高效率的發光元件，需要使主體分子的發射光譜與客體分子的吸收光譜的重疊大。再者，爲了抑制從客體分子的 T1 能階到主體分子的 T1 能階的反向能量轉移，需要使客體分子的 T1 能階比客體分子的 T1 能階高。

一般而言，用作磷光客體分子的有機金屬錯合物(例如銻錯合物)在相對長波長的區域中具有來源於三重態 MLCT(從金屬到配體的電荷轉移：Metal to Ligand Charge Transfer)轉移的吸收。其激發光譜提示該長波長區(主要位於 450nm 附近)的吸收非常有助於客體分子的發光。因此，較佳的是使該長波長區的吸收與主體分子的磷光光譜的重疊大。這是因爲從主體分子的三重激發態高效地進行能量轉移，高效地生成客體分子的三重激發態的緣故。

另一方面，由於主體分子的 S1 能階比 T1 能階高，所以與對應於 T1 能階的磷光光譜相比對應於 S1 能階的螢光光譜被觀察到更短的波長區中。這意味著主體分子的螢光光譜與客體分子的長波長區的吸收(來源於三重態 MLCT 轉移的吸收)的重疊變小，不能充分利用從主體分子的單

重激發態到客體分子的能量轉移。

換言之，在習知的磷光發光元件中經過如下過程的概率極低，即：能量從主體分子的單重激發態轉移到磷光客體分子而生成激發單重態，因系間跨越而生成磷光化合物的三重激發態。

【發明內容】

鑒於上述問題，本發明的一個方式是提供一種基於新原理的發光元件。此外，本發明的一個方式是提供一種外部量子效率高的發光元件。

本發明的一個方式是一種發光元件，該發光元件包括：一對電極（第一電極與第二電極）之間的包含磷光化合物（客體）、第一有機化合物及第二有機化合物的發光層；發光層與第一電極之間的包含第一有機化合物，且不包含第二有機化合物的層（第一層）；以及發光層與第二電極之間的包含第二有機化合物，且不包含第一有機化合物的層（第二層）。

在上述發光元件中，第一有機化合物的電子傳輸性比其電洞傳輸性高，並且第二有機化合物的電洞傳輸性比其電子傳輸性高。而且，第一有機化合物與第二有機化合物是形成激基複合物（exciplex）的材料。在上述結構中，經過從激基複合物到客體的能量轉移而客體被激發，而可以從客體的激發態獲得發光。此外，也可以使發光層以外的層具有藉由電流的注入發光的能力。

可認為激基複合物的單重激發能量與三重激發能量之間能量差異極小。換言之，來自激基複合物的單重態的發光和來自三重態的發光出現在彼此極近的波長區。此外，由於一般與單體狀態相比激基複合物的發光被觀察在長波長一側，所以可以使來源於出現在長波長區的磷光化合物的三重態 MLCT 轉移的吸收與激基複合物的發光的重疊大。這意味著可以將能量從激基複合物的單重態及三重態的兩者高效地轉移到磷光化合物，這有助於發光元件的效率的提高。

再者，激基複合物沒有基態。從而，由於沒有客體分子的三重態到主體分子的激基複合物的反向能量轉移的過程，所以可以忽略因經過該過程而導致的發光元件的效率的降低。

在本說明書中，從第一有機化合物及第二有機化合物的電子傳輸性或電洞傳輸性的特徵著眼，將第一有機化合物及第二有機化合物分別也稱為 N 型主體、P 型主體。N 型主體和 P 型主體中的任一方也可以是發射螢光的材料。此外，發光層中的 N 型主體及 P 型主體的比率較佳的是都為 10% 以上。

在第一層與發光層之間或在第二層與發光層之間也可以設置 N 型主體和 P 型主體的比率連續地變化的區域。此外，在發光層內也可以設定 N 型主體和 P 型主體的比率連續地變化。

本發明的其他方式是一種發光元件，該發光元件包

括：包含 N 型主體的 N 型主體層；包含 P 型主體的 P 型主體層；以及夾在 N 型主體的層和 P 型主體的層之間，且具有 N 型主體、P 型主體及客體的區域，其中，N 型主體和 P 型主體是形成激基複合物的材料。

此外，在上述發光元件中，磷光化合物較佳為有機金屬錯合物。磷光化合物除了發光層以外還可以包含在第一層或第二層中，或者在發光層與第一層之間、在發光層與第二層之間的區域。

在本發明的一個方式中，發光層具有 N 型主體分子、P 型主體分子及客體分子。當然，分子不需要有規律地排列，也可以是規律性極少的狀態。尤其是，當將發光層設定為 50nm 以下的薄膜時，較佳為處於非晶態，由此，較佳為選擇不容易晶化的材料的組合。此外，N 型主體層和 P 型主體層也可以由兩種以上的不同的化合物構成。

本發明的一個方式的發光元件可以應用於發光裝置、電子裝置及照明設備。

在適當的 N 型主體和 P 型主體的組合中，在成為激發態時，形成激基複合物。此外，形成激基複合物的必要條件是如下條件，即：N 型主體的 HOMO 能階 < P 型主體的 HOMO 能階 < N 型主體的 LUMO 能階 < P 型主體的 LUMO 能階，但這不是充分條件。例如，雖然 Alq₃ 和 NPB 滿足上述條件，但不形成激基複合物。

針對於此，在 N 型主體和 P 型主體可以形成激基複合物的情況下，藉由如上所述那樣將能量從激基複合物的

單重態和三重態的兩者轉移到客體分子，可以使客體分子激發，所以與習知的磷光元件相比可以提高發光效率。

另外，在發光元件具有不同層的接合時，由於在其介面產生能隙，所以驅動電壓增大，且功率效率降低（參照專利文獻 2）。於是，較佳的是在發光元件中儘量減少不同材料的接合。

在上述方式的任一個中，後面所述那樣在混合 N 型主體和 P 型主體的發光層與 N 型主體層之間的介面對電洞成為阻擋，但對電子幾乎沒有障礙，此外，在發光層與 P 型主體層之間的介面對電子成為阻擋，但對電洞幾乎沒有障礙。由此，電子和電洞封閉在發光層內或在 N 型主體層與 P 型主體層之間。其結果是，可以防止電子到達正極、電洞到達負極，因此可以改善發光效率。此外，一般而言，激基複合物提供寬的發射光譜。另一方面，在本發明的一個方式中，由於客體分子發光，所以可以獲得半寬度較小的光譜，其結果是可以獲得發光的顏色純度高的發光元件。

[專利文獻 2] 美國專利第 7572522 號說明書

【圖式簡單說明】

在圖式中：

圖 1A 至圖 1I 是本發明的示意圖；

圖 2A 至圖 2D 是說明本發明的原理的圖；

圖 3A 至圖 3E 是說明本發明的實施方式的例子的

圖；

圖 4A 至圖 4C 是說明本發明的實施方式的例子的

圖；

圖 5A 和圖 5B 是說明本發明的實施方式的例子的

圖；

圖 6A 和圖 6B 是說明本發明的實施方式的例子的

圖；

圖 7A 至圖 7C 是說明實施例 1 所得到的發光元件的特性的圖；

圖 8A 至圖 8C 是說明實施例 2 所得到的發光元件的特性的圖。

【實施方式】

參照圖式對實施方式進行詳細說明。但是，本發明不侷限於以下說明，而所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實就是其方式及詳細內容在不脫離本發明的宗旨及其範圍的情況下可以被變換為各種各樣的形式。因此，本發明不應該被解釋為僅侷限在以下所示的實施方式所記載的內容中。另外，在以下說明的發明的結構中，在不同的圖式之間共同使用相同的元件符號來表示相同的部分或具有相同功能的部分，而省略其重複說明。

實施方式 1

本實施方式的一個例子的發光元件 101a 如圖 1A 所示

那樣包括包含 N 型主體的 N 型主體層 103、包含 P 型主體的 P 型主體層 104、夾在這些層之間且具有 N 型主體和 P 型主體的層（以下稱為發光層 102）。在發光層 102 中分散有客體分子 105。

圖 1B 示出發光元件 101a 中的 N 型主體的濃度（在圖式中表示 N）和 P 型主體的濃度（在圖式中表示 P）的分佈。在發光元件 101a 中，發光層 102 中的 N 型主體的濃度為 80%，P 型主體的濃度為 20%。換言之，在發光層 102 中，N 型主體：P 型主體=4：1。該比例考慮 N 型主體、P 型主體的傳輸特性等而決定即可，較佳的是在發光層中 N 型主體、P 型主體的濃度都是 10%以上。

客體分子 105 如圖 1C 所示那樣分散在發光層 102 中，但不侷限於此，也可以分散在 N 型主體層 103 的一部分或 P 型主體層 104 的一部分中。此外，在圖式中，G 表示客體的濃度分佈。

此外，在 N 型主體層 103 中，P 型主體的濃度極低，即 0.1%以下，而在 P 型主體層 104 中，N 型主體的濃度極低，即 0.1%以下。當然，在發光層 102 與 N 型主體層 103 之間的介面及在發光層 102 與 P 型主體層 104 之間的介面的濃度變化不一定需要陡峭。

圖 1D 示出本實施方式的其他發光元件 101b 的例子。發光元件 101b 與發光元件 101a 相同包括 N 型主體層 103、P 型主體層 104、發光層 102，並在發光層 102 中分散有客體分子 105。

發光元件 101b 與發光元件 101a 不同之處在於在發光層 102 與 N 型主體層 103 之間設置有 N 型主體的濃度和 P 型主體的濃度變化緩慢的區域（以下，稱為 N 型過渡區 106），且在發光層 102 與 P 型主體層 104 之間設置有 N 型主體的濃度和 P 型主體的濃度變化緩慢的區域（以下，稱為 P 型過渡區 107）。

此外，也可以採用沒有 N 型過渡區 106 和 P 型過渡區 107 中的任一方的結構。此外，也有 N 型過渡區 106、P 型過渡區 107 具有發光功能的情況。從而，也可以認為在廣義上 N 型過渡區 106、P 型過渡區 107 為發光層。在此情況下，也可以認為發光層 102 為主要發光層。將 N 型過渡區 106、P 型過渡區 107 的厚度設定為 1nm 以上且 50nm 以下即可。

圖 1E 示出 N 型主體及 P 型主體的濃度分佈，在 N 型過渡區 106 及 P 型過渡區 107 中，N 型主體的濃度及 P 型主體的濃度連續地變化。此外，客體分子 105 如圖 1F 所示那樣不僅包含在發光層 102 中也可以包含在 N 型過渡區 106 和 P 型過渡區 107 中而設置，再者，也可以包含在 N 型主體層 103 和 P 型主體層 104 的一部分中而設置。當然，也可以只在發光層 102 中設置客體分子 105。

圖 1G 示出本實施方式的其他發光元件 101c。在發光元件 101c 中如圖 1H 所示那樣夾在 N 型主體層 103 與 P 型主體層 104 之間的區域中 N 型主體的濃度及 P 型主體的濃度連續地變化。在此情況下，發光元件 101a 及發光

元件 101b 中的發光層（或主要發光層）難以定義，但是 N 型主體和 P 型主體被混合且 N 型主體及 P 型主體的濃度都為 10%以上的區域在廣義上可稱為發光層。

此外，客體的濃度如圖 1I 所示那樣包含在廣義上的發光層中而設定即可。此外，在圖 1A 至圖 1I 中，P 型主體層 104 夾著發光層 102 設置在 N 型主體層 103 上。然而，從方便起見提供上述結構，可以很容易地理解如下事實就是反結構即 N 型主體層 103 位於 P 型主體層 104 上的結構也包括在本發明的方式中。

參照圖 2A 說明上述發光元件 101a 的能階。如上所述那樣，N 型主體、P 型主體的 HOMO 能階及 LUMO 能階有如下關係：N 型主體的 HOMO 能階 < P 型主體的 HOMO 能階 < N 型主體的 LUMO 能階 < P 型主體的 LUMO 能階。

另一方面，在混合有 N 型主體和 P 型主體的發光層 102 中，由於電洞利用 P 型主體的 HOMO 能階被傳輸，電子利用 N 型主體的 LUMO 能階被傳輸，所以從載子轉移的觀點來看，HOMO 能階與 P 型主體的 HOMO 能階相等，而 LUMO 能階與 N 型主體的 LUMO 能階相等。其結果是由於在發光層 102 與 P 型主體層 104 之間的介面在 LUMO 能階之間產生差異，所以這成為電子轉移的勢壘。同樣地，由於在發光層 102 與 N 型主體層 103 之間的介面在 HOMO 能階之間產生差異，所以這成為電洞轉移的勢壘。

另一方面，在發光層 102 與 P 型主體層 104 之間的介

面，由於 HOMO 能階處於連續狀態，所以對電洞轉移來說沒有勢壘，也在發光層 102 與 N 型主體層 103 之間的介面，由於 LUMO 能階處於連續狀態，所以對電子轉移來說沒有勢壘。

其結果是，電子容易從 N 型主體層 103 轉移到發光層 102，但是因發光層 102 與 P 型主體層 104 之間的 LUMO 能階的差異而導致阻礙電子從發光層 102 轉移到 P 型主體層 104。

同樣地，電洞容易從 P 型主體層 104 轉移到發光層 102，但是因發光層 102 與 N 型主體層 103 之間的 HOMO 能階的差異而阻礙電洞從發光層 102 轉移到 N 型主體層 103。其結果是，可以在發光層 102 中封入電子及電洞。

此外，參照圖 2B 說明上述發光元件 101b 的能階。如上所述那樣，發光層 102、N 型主體層 103、P 型主體層 104 的 HOMO 能階及 LUMO 能階與圖 2A 相等，但是需要關注 N 型過渡區 106、P 型過渡區 107。在這些區域，N 型主體的濃度及 P 型主體的濃度連續地變化。

然而，與無機半導體材料（例如， $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$)）的傳導帶及價電子帶隨著組成的變化連續地變化的情況不同，混合有機化合物的 LUMO 能階及 HOMO 能階幾乎沒有連續地變化。這是因為有機化合物的導電的方式與無機半導體不同的方式，即跳躍導電（hopping conduction）。

例如，在 N 型主體的濃度降低，P 型主體的濃度上升

時，電子不容易傳導，這不是 LUMO 能階連續地上升，而是由於 N 型主體分子彼此的距離變長而導致轉移概率降低，並且需要追加爲了向具有更高的 LUMO 能階的相鄰的 P 型主體跳躍的能量。

因此，在 N 型過渡區 106 中，其 HOMO 爲 N 型主體的 HOMO 和 P 型主體的 HOMO 的混合狀態，更詳細而言，離發光層 102 較近的部分其 HOMO 爲 P 型主體的 HOMO 的概率較高，而隨著接近於 N 型主體層 103，其 HOMO 爲 N 型主體的 HOMO 的概率較高。在 P 型過渡區中也是同樣的。

然而，即使有上述那樣的 N 型過渡區 106、P 型過渡區 107，也在發光層 102 與 P 型主體層 104 之間的介面在 LUMO 能階之間產生差異，所以成爲電子轉移的勢壘，而在發光層 102 與 N 型主體層 103 之間的介面在 HOMO 能階之間產生差異，所以與圖 2A 相同地成爲電洞轉移的勢壘。

但是，由於在如圖 2A 所示的濃度變化陡峭的介面例如電子集中留在該介面的概率較高，所以有介面附近容易劣化的問題。針對於此，由於如圖 2B 所示介面處於模糊的狀態，電子逗留的部分概率性地決定，所以特定的部分不劣化。換言之，可以緩和發光元件的劣化，而可以提高可靠性。

另一方面，由於在發光層 102 與 P 型過渡區 107 之間的介面、在 P 型過渡區 107 與 P 型主體層 104 之間的介

面，HOMO 能階處於連續狀態，所以對電洞的轉移來說沒有勢壘，而由於在發光層 102 與 N 型過渡區 106 之間的介面、在 N 型過渡區 106 與 N 型主體層 103 之間的介面，LUMO 能階處於連續狀態，所以對電子的轉移來說沒有勢壘。

其結果是，電子容易從 N 型主體層 103 轉移到發光層 102，但因 P 型過渡區 107 中的 LUMO 能階的差異，而導致阻礙電子從發光層 102 轉移到 P 型主體層 104。同樣地，電洞容易從 P 型主體層 104 轉移到發光層 102，但因 N 型過渡區 106 中的 HOMO 能階的差異，而導致阻礙電洞從發光層 102 轉移到 N 型主體層 103。

其結果是，可以在發光層 102 中封入電子及電洞。此外，也在 N 型主體層 103 與 P 型主體層 104 之間的 N 型主體的濃度及 P 型主體的濃度連續地變化的發光元件 101c 中，同樣地，高效地將電子及電洞封入在 N 型主體層 103 與 P 型主體層 104 之間。

接著，說明客體分子 105 的激發過程。在此，以發光元件 101a 為例說明，但發光元件 101b 及發光元件 101c 也同樣。如上所述，激發過程有直接複合過程和能量轉移過程。

圖 2C 是說明直接複合過程的圖，來自連接於負極的 N 型主體層 103 的電子、來自連接於正極的 P 型主體層 104 的電洞分別注入到發光層 102 的 LUMO 及 HOMO。由於在發光層 102 中存在有客體分子 105，所以在適當的條

件下藉由對客體分子的 LUMO 及 HOMO 注入電子及電洞，可以使客體分子處於激發態（分子激子、激子）。

然而，由於在發光層 102 中稀疏地存在的客體分子的 LUMO 及 HOMO 中高效地注入電子及電洞在技術上很困難，所以該過程的概率不足夠高。爲了進一步提高效率，由於客體的 LUMO 比 N 型主體的 LUMO 低 0.1 電子伏特至 0.3 電子伏特，所以優先地使客體分子俘獲電子。客體的 HOMO 比 P 型主體的 HOMO 高 0.1 電子伏特至 0.3 電子伏特也可以獲得同樣的效果。此外，在圖 2C 中，客體的 HOMO 比 P 型主體的 HOMO 低。但是，由於客體的 LUMO 充分低於 N 型主體及 P 型主體的 LUMO，所以高效地俘獲電子。

在客體的 LUMO 比 N 型主體的 LUMO 低 0.5 電子伏特以上（或者客體的 HOMO 比 P 型主體的 HOMO 高 0.5 電子伏特以上），電子（電洞）的俘獲的概率提高，但發光層 102 的導電性降低，而且只集中激發負極一側（正極一側）的客體分子，因此不是較佳的。

圖 2D 是說明根據本發明適當地選擇 N 型主體及 P 型主體，形成激基複合物的情況的圖。在上述同樣地在發光層 102 中注入電子及電洞時，與電子和電洞在客體分子中碰到的概率相比，發光層 102 內的彼此鄰近的 N 型主體分子和 P 型主體分子中碰到的概率高。在此情況下，形成激基複合物。在此詳細說明激基複合物。

激基複合物在激發態的異種分子間的相互作用來形

成。眾所周知，激基複合物在具有較深的 LUMO 能階的有機化合物（N 型主體）和具有較淺的 HOMO 能階的有機化合物（P 型主體）之間容易形成。

來自激基複合物的發光波長依賴於 N 型主體及 P 型主體的 HOMO 能階與 LUMO 能階之間的能量差。在能量差大時發光波長短，而在能量差小時發光波長長。而且，在由 N 型主體分子和 P 型主體分子形成激基複合物時，激基複合物的 LUMO 能階來源於 N 型主體，而 HOMO 能階來源於 P 型主體。

因此，激基複合物的能量差比 N 型主體的能量差及 P 型主體的能量差小。換言之，與 N 型主體、P 型主體的各個發光波長相比，激基複合物的發光波長位於長波長。

激基複合物的形成過程大致分為兩種過程。

《電致激基複合物(electroplex)》

在本說明書中，電致激基複合物是指使用基態的 N 型主體及基態的 P 型主體直接形成激基複合物。例如，使用 N 型主體的陰離子及 P 型主體的陽離子直接形成的激基複合物是電致激基複合物。

如上所述，在習知的有機化合物的發光過程中的能量轉移過程中，在電子和電洞在主體分子中複合（激發），激發能量從激發態的主體分子轉移到客體分子，客體分子處於激發態，而發光。

在此，在激發能量從主體分子轉移到客體分子之前，

將主體分子本身的發光或激發能量轉換為熱能量，因此使激發能量失活。尤其是，在主體分子處於單重激發態時，由於與處於三重激發態的情況相比激發壽命短，所以容易發生激發能量的失活。激發能量的失活是導致發光元件的劣化及壽命降低的原因之一。

但是，若使用具有載子的狀態（陽離子或陰離子）的 N 型主體分子及 P 型主體分子形成電致激基複合物，則可以抑制激發壽命短的單重態激子的形成。換言之，存在有不形成單重態激子的狀態下直接形成激基複合物的過程。由此，還可以抑制 N 型主體分子或 P 型主體分子的單重激發能的失活。從而，可以實現壽命長的發光元件。

以前沒有如下概念，即：像這樣地抑制主體分子的單重激發態的發生，且能量從電致激基複合物轉移到客體分子而獲得發光效率高的發光元件。

《使用激子的激基複合物的形成》

作為另一個過程，可以考慮在 N 型主體分子和 P 型主體分子中的一方形成單重態激子之後，與基態的另一方相互作用而形成激基複合物的基本過程。與電致激基複合物不同，在此情況下，一次生成 N 型主體分子或 P 型主體分子的單重激發態，但是由於該單重激發態迅速地變換為激基複合物，所以可以抑制單重激發能的失活。從而，可以抑制主體分子的激發能量的失活。

此外，在 N 型主體、P 型主體的 HOMO 能階的差異

及 LUMO 能階的差異較大時（明確而言，差異為 0.3eV 以上），電子優先地進入 N 型主體分子中，而電洞優先地進入 P 型主體分子中。在此情況下，可以認為與經過單重態激子形成激基複合物的過程相比，優先進行形成電致激基複合物的過程。

此外，在考慮到來源於 MLCT 轉移的吸收的重要性時，爲了提高能量轉移過程的效率，較佳的是在上述福斯特機理和德克斯特機理中的任一機理中，與 N 型主體（或 P 型主體）單獨的發射光譜（或相當於其的能量差）與客體的吸收光譜的重疊相比，使電致激基複合物及/或激基複合物的發射光譜與客體的吸收光譜的重疊大。

此外，爲了提高能量轉移效率，較佳爲提高客體的濃度以濃度淬滅不成爲問題的程度，客體的濃度的重量比爲 N 型主體和 P 型主體的總量的 1% 至 9% 即可。

此外，以前不知如下概念，即：在上述直接激發複合過程或能量轉移過程中使存在於 N 型主體及 P 型主體中的客體分子藉由從 N 型主體和 P 型主體的激基複合物及/或電致激基複合物的能量轉移處於激發態。在本說明書中將該概念稱爲 Guest Coupled with Complementary Hosts（GCCH：客體與互補主體的耦合）。藉由利用該概念，在本實施方式中，不僅同時實現載子的封入及對於發光層的載子注入勢壘的降低，而且還可以形成主體分子的激基複合物，利用從其單重激發態和三重激發態的兩者的能量轉移過程，所以可以獲得高效率且低電壓驅動（換言之，

功率效率非常高)的發光元件。

實施方式 2

圖 3A 示出本實施方式的發光裝置的一個例子。圖 3A 所示的發光裝置是用負極 108、正極 109 夾住實施方式 1 所說明的發光元件 101 (實施方式 1 所說明的發光元件 101a、發光元件 101b、發光元件 101c 等)的裝置。此外，負極 108 和正極 109 中的至少一方較佳為透明。該發光裝置也可以設置在適當的基板上。

在發光元件 101 中，夾住發光層 102 的 N 型主體層 103、P 型主體層 104 分別用作電子傳輸層、電洞傳輸層，此外，如上所述，由於分別具有阻擋電洞、電子的功能，所以不需要另行設置相當於電子傳輸層、電洞傳輸層的層。由此，可以簡化圖 3A 所示的發光裝置的製造製程。

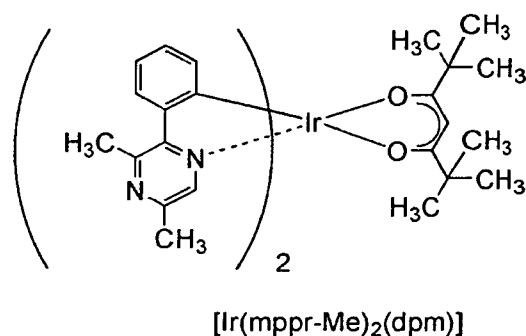
發光元件 101 如實施方式 1 所說明具有客體、N 型主體及 P 型主體。N 型主體 (或 P 型主體) 可以使用兩種以上的物質。

作為客體，較佳為使用有機金屬錯合物，尤其較佳為使用銱錯合物。此外，在考慮到上述福斯特機理的能量轉移時，位於磷光化合物的最長波長一側的吸收帶的莫耳吸光係數較佳為 $2000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上，尤其較佳為 $5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。

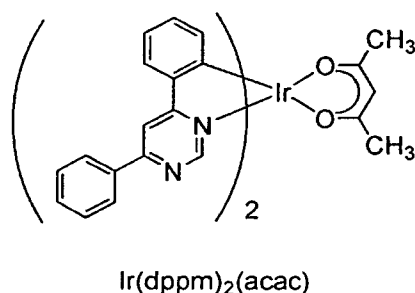
作為具有這樣大的莫耳吸光係數的化合物，例如，可

以舉出雙(3,5-二甲基-2-苯基吡嗪)(二新戊醯基甲烷基)銱(III)(縮寫： $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ ，參照下述化學式 1)、(乙醯丙酮根)雙(4,6-二苯基嘓啖根(diphenylpyrimidinato))銱(III)(縮寫： $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ ，參照下述化學式 2)等。尤其是藉由使用莫耳吸光係數達到 $5000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上的材料如 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ ，可以獲得外部量子效率達到 30% 左右的發光元件。

[化學式 1]



[化學式 2]



作為 N 型主體，可以舉出具有 π 電子缺乏型芳雜環 (π -electron deficient heteroaromatic ring) 的化合物。換言之，可以舉出包含以其電負性大於碳的雜原子 (氮或磷等) 為環的構成元素的具有六元芳香環的化合物。例如可以使用 2-[3-(二苯並噻吩-4-基)苯基]二苯並[f, h]噻啶 (縮寫：2mDBTPDBq-II)、2-[4-(二苯並噻吩-4-基)

苯基]二苯並[f, h]喹喔啉(縮寫: 2DBTPDBq-II)、2-[4-(3,6-二苯基-9H-呋啉-9-基)苯基]二苯並[f, h]喹喔啉(縮寫: 2CzPDBq-III)、7-[3-(二苯並噻吩-4-基)苯基]二苯並[f, h]喹喔啉(縮寫: 7mDBTPDBq-II)以及 6-[3-(二苯並噻吩-4-基)苯基]二苯並[f, h]喹喔啉(縮寫: 6mDBTPDBq-II)等容易接受電子的具有苯並喹喔啉(benzoquinoxaline)骨架的化合物(苯並喹喔啉衍生物)中的一種。

此外, 作為 P 型主體, 可以舉出芳香胺(氮原子至少與一個芳香環接合的化合物)或呋啉衍生物。例如, 可以使用 4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-呋啉-3-基)三苯胺(縮寫: PCBNBB)、4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]聯苯(縮寫: NPB 或 α -NPD)以及 4-苯基-4''-(9-苯基-9H-呋啉-3-基)三苯胺(縮寫: PCBA1BP)等容易接受電洞的化合物。注意, 不侷限於此, P 型主體和 N 型主體的組合是可形成激基複合物的組合即可。

作為正極 109, 較佳為使用具有高功函數(具體的是 4.0eV 以上)的金屬、合金、導電性化合物以及它們的混合物等。明確而言, 例如可以舉出氧化銦-氧化錫(ITO: Indium Tin Oxide, 氧化銦錫)、含有矽或氧化矽的氧化銦-氧化錫、氧化銦-氧化鋅、含有氧化鎢及氧化鋅的氧化銦(IWZO)等。這些導電金屬氧化物膜一般藉由濺射法形成, 但是, 也可以使用溶膠-凝膠法等形成。

例如, 藉由濺射法, 使用在氧化銦中添加有 1wt%至 20wt%的氧化鋅的靶材, 可以形成氧化銦-氧化鋅膜。此

外，藉由濺射法，使用在氧化銦中含有 0.5wt%至 5wt%的氧化鎢和 0.1wt%至 1wt%的氧化鋅的靶材，可以形成 IWZO 膜。此外，可以舉出石墨烯、金、鉑、鎳、鎢、鉻、鉬、鐵、鈷、銅、鈮或金屬材料的氮化物(例如氮化鈦)等。

但是，在發光元件 101 中，當與正極接觸地形成的層使用將後面所述的有機化合物和電子受體(acceptor)混合而構成的複合材料形成時，作為用於正極的物質可以使用金屬、合金、導電化合物以及它們的混合物等，而不考慮功函數的大小。例如，也可以使用鋁、銀、含鋁的合金(例如 Al-Si)等。正極例如可以藉由濺射法或蒸鍍法(包括真空蒸鍍法)等形成。

負極 108 較佳為使用具有低功函數(較佳為 3.8eV 以下)的金屬、合金、導電化合物以及它們的混合物等形成。明確而言，可以使用如下材料：屬於元素週期表中第 1 族或第 2 族的元素，即鹼金屬諸如鋰或鈉等、鹼土金屬諸如鈣或鎂等、鎂、包含上述金屬的合金(例如，Mg-Ag、Al-Li)、稀土金屬諸如鎳、鎳等、包含上述金屬的合金等。

但是，當在發光元件 101 中，在與負極接觸地形成的層使用將後面所述的有機化合物和電子施體(donor)混合而構成的複合材料時，可以使用各種導電材料諸如 Al、Ag、ITO、含有矽或氧化矽的氧化銦-氧化錫等，而不考慮功函數的大小。另外，在形成負極時可以使用真空蒸

鍍法或濺射法。此外，在使用銀漿等的情況，可以採用塗敷法、噴墨法等。

圖 3B 示出本實施方式的發光裝置的一個例子。圖 3B 所示的發光裝置是如下發光裝置，即：在圖 3A 所示的發光裝置中在發光元件 101 與負極 108 之間設置電子注入層 113，並且在發光元件 101 與正極 109 之間設置電洞注入層 114。

藉由設置電子注入層 113、電洞注入層 114，電子及電洞從負極 108、正極 109 高效地注入到發光元件 101 中，可以提高能量利用效率。在此，具有發光元件 101、電子注入層 113 及電洞注入層 114 的疊層體稱為 EL 層 110。

電洞注入層 114 是包含具有高電洞注入性的物質的層。作為具有高電洞注入性的物質，可以使用金屬氧化物，諸如氧化鋁、氧化鈦、氧化釩、氧化銻、氧化釷、氧化鉻、氧化鋯、氧化鉛、氧化鋇、氧化銀、氧化鎢和氧化錳。此外，也可以使用酞菁類化合物，諸如酞菁(縮寫： H_2Pc)或酞菁銅(II)(縮寫： $CuPc$)等。

或者，可以使用如下低分子有機化合物的芳香胺化合物等，諸如 4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(縮寫：TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺(縮寫：MTDATA)、4,4'-雙[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]聯苯(縮寫：DPAB)、4,4'-雙(N-{4-[N'-(3-甲基苯基)-N'-苯基氨基]苯基}-N-苯基氨基)聯苯(縮寫：DNTPD)、

1,3,5-三[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]苯(縮寫：DPA3B)、3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(縮寫：PCzPCA1)、3,6-雙[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(縮寫：PCzPCA2)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咔唑-3-基)氨基]-9-苯基咔唑(縮寫：PCzPCN1)等。

另外，可以使用高分子化合物(包括低聚物、樹枝狀聚合物)。例如可以使用高分子化合物，諸如聚(N-乙基基咔唑)(縮寫：PVK)、聚(4-乙基基三苯胺)(縮寫：PVTPA)、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基氨基)苯基]苯基-N'-苯基氨基}苯基)甲基丙烯醯胺](縮寫：PTPDMA)、聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺](縮寫：Poly-TPD)等。此外，還可以使用添加有酸的高分子化合物，諸如聚(3,4-乙基二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)或聚苯胺/聚(苯乙烯磺酸)(PAni/PSS)等。

可以將有機化合物與電子受體(acceptor)混合形成的複合材料用於電洞注入層 114。這種複合材料因為藉由電子受體在有機化合物中產生電洞而具有優異的電洞注入性和電洞傳輸性。在此情況下，有機化合物較佳的是在傳輸產生的電洞方面性能優異的材料(具有高電洞傳輸性的物質)。

作為用於複合材料的有機化合物，可以使用各種化合物，諸如芳族胺化合物、咔唑衍生物、芳香烴和聚合物(包括低聚物、樹枝狀聚合物)。作為該複合材料的有機化合物較佳為使用具有高電洞傳輸性的有機化合物。明確而

言，較佳為使用電洞遷移率為 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物質。注意，只要是電洞傳輸性大於電子傳輸性的物質，就還可以使用上述物質之外的物質。下面，舉出可以用於複合材料的有機化合物的具體例子。

作為可以用於複合材料的有機化合物，例如可以使用如下材料：芳族胺化合物，諸如 TDATA、MTDATA、DPAB、DNTPD、DPA3B、PCzPCA1、PCzPCA2、PCzPCN1、1,3,5-三(二苯並噻吩-4-基)苯(縮寫：DBT3P-II)、4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]聯苯(縮寫：NPB 或 α -NPD)、N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(縮寫：TPD)、4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(縮寫：BPAFLP)等；咔唑衍生物，諸如 4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(縮寫：CBP)、1,3,5-三[4-(N-咔唑基)苯基]苯(縮寫：TCPB)、9-[4-(N-咔唑基)苯基]-10-苯基蒽(縮寫：CzPA)、9-苯基-3-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(縮寫：PCzPA)、1,4-雙[4-(N-咔唑基)苯基]-2,3,5,6-四苯基苯等。

此外，可以使用如下芳香烴化合物，諸如 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(縮寫：t-BuDNA)、2-叔丁基-9,10-二(1-萘基)蒽、9,10-雙(3,5-二苯基苯基)蒽(縮寫：DPPA)、2-叔丁基-9,10-雙(4-苯基苯基)蒽(縮寫：t-BuDBA)、9,10-二(2-萘基)蒽(縮寫：DNA)、9,10-二苯基蒽(縮寫：DPAnth)、2-叔丁基蒽(縮寫：t-BuAnth)、9,10-雙(4-甲基-1-萘基)蒽(縮寫：DMNA)、9,10-雙[2-(1-萘基)苯基]-2-叔丁基蒽、

9,10-雙[2-(1-萘基)苯基]蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(1-萘基)蒽等。

再者，可以使用如下芳香烴化合物，諸如 2,3,6,7-四甲基-9,10-二(2-萘基)蒽、9,9'-聯蒽、10,10'-二苯基-9,9'-聯蒽、10,10'-雙(2-苯基苯基)-9,9'-聯蒽、10,10'-雙[(2,3,4,5,6-五苯基)苯基]-9,9'-聯蒽、蒽、稠四苯、紅螢烯、茈、2,5,8,11-四(叔丁基)茈、稠五苯、蒽、4,4'-雙(2,2-二苯基乙烯基)聯苯(縮寫：DPVBi)、9,10-雙[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽(縮寫：DPVPA)等。

作為電子受體，可以舉出 7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(縮寫：F₄-TCNQ)、氰醌等有機化合物、屬於元素週期表第 4 族至第 8 族的金屬等過渡金屬的氧化物。明確而言，較佳為使用氧化釩、氧化鈮、氧化鉭、氧化鉻、氧化鋁、氧化鎢、氧化錳和氧化銻，因為這些金屬氧化物具有高電子接受性。其中，尤其較佳為使用氧化鋁，因為氧化鋁在大氣中也穩定，吸濕性低，容易處理。

另外，也可以使用上述聚合物例如 PVK、PVTPA、PTPDMA 或 Poly-TPD 以及上述電子受體形成複合材料，並將其用於電洞注入層 114。

電子注入層 113 是包含具有高電子注入性的物質的層。電子注入層 113 可以使用鹼金屬、鹼土金屬或者其化合物，諸如有鋰、銫、鈣、氟化鋰、氟化銫、氟化鈣或者氧化鋰。此外，可以使用氟化鋁等稀土金屬化合物。

此外，作為電子注入層 113 可以使用高電子傳輸性的

物質。作為高電子傳輸性的物質，可以舉出金屬錯合物諸如 Alq_3 、三(4-甲基-8-羥基喹啉)鋁(縮寫： Almq_3)、雙(10-羥基苯並[h]喹啉)鉍(縮寫： BeBq_2)、 BAlq 、 $\text{Zn}(\text{BOX})_2$ 、雙[2-(2-羥基苯基)苯並噻唑]鋅(縮寫： $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$)等。

此外，也可以使用雜芳族化合物諸如 2-(4-聯苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(縮寫： PBD)、1,3-雙[5-(對叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(縮寫： OXD-7)、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-聯苯基)-1,2,4-三唑(縮寫： TAZ)、3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-聯苯基)-1,2,4-三唑(縮寫： p-EtTAZ)、紅菲繞啉(縮寫： BPhen)、浴銅靈(縮寫： BCP)、4,4'-雙(5-甲基苯並噁唑-2-基)二苯乙烯(縮寫： BzOs)等。

此外，也可以使用聚合物諸如聚(2,5-吡啶-二基)(縮寫： PPy)、聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-共聚-(吡啶-3,5-二基)](縮寫： PF-Py)、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(2,2'-聯吡啶-6,6'-二基)](縮寫： PF-BPy)。在此所述的物質主要是具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的電子遷移率的物質。

注意，只要是其電子傳輸性高於電洞傳輸性，就可以使用上述物質之外的其他物質作為電子注入層 113。這些高電子傳輸性的物質也可以用於後面所述的電子傳輸層。

或者，也可以將有機化合物與電子施體(donor)混合形成的複合材料用於電子注入層 113。這種複合材料因為藉

由電子施體在有機化合物中產生電子而具有優異的電子注入性和電子傳輸性。在此情況下，有機化合物較佳的是在傳輸產生的電子方面性能優異的材料。明確而言，例如，可以使用上述構成電子傳輸層的物質(如，金屬錯合物或雜芳族化合物等)。

可以使用對有機化合物顯示電子給予性的物質作為電子施體。明確而言，較佳為使用鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬，可以舉出鋰、鈹、鎂、鈣、銦或釷等。此外，較佳為使用鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物，可以舉出氧化鋰、氧化鈣或氧化銦等。也可以使用路易士鹼如氧化鎂。此外，也可以使用有機化合物如四硫富瓦烯(縮寫：TTF)等。

圖 3C 示出本實施方式的發光裝置的一個例子。圖 3C 所示的發光裝置是如下發光裝置，即：在圖 3B 所示的發光裝置中在發光元件 101 與電子注入層 113 之間設置電子傳輸層 111，並且在發光元件 101 與電洞注入層 114 之間設置電洞傳輸層 112。

如上所述，發光元件 101 內的 N 型主體層 103 及 P 型主體層 104 分別具有電子傳輸層及電洞傳輸層的功能，為了電子及電洞高效地注入到發光元件 101 中，另行設置電子傳輸層 111 及電洞傳輸層 112 即可。

電子傳輸層 111 是包含具有高電子傳輸性的物質的層。作為電子傳輸層 111 可以使用上述具有高電子傳輸性的物質。此外，電子傳輸層不限於單層，可以層疊兩層以

上的由上述物質構成的層。

電洞傳輸層 112 是包含具有高電洞傳輸性的物質的層。作為具有高電洞傳輸性的物質，可以使用芳族胺化合物，諸如 NPB、TPD、BPAFLP、4,4'-雙[N-(9,9-二甲基芴-2-基)-N-苯基氨基]聯苯(縮寫：DFLDPBi)或 4,4'-雙[N-(螺環-9,9'-二芴-2-基)-N-苯基氨基]聯苯(縮寫：BSPB)等。在此所述的物質主要是其電洞遷移率為 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的物質。注意，只要是電洞傳輸性高於電子傳輸性的物質，就還可以使用上述物質之外的物質。另外，包含具有高電洞傳輸性的物質的層不限於單層，可以層疊兩層以上的由上述物質構成的層。

另外，作為電洞傳輸層 112，也可以使用 CBP、CzPA、PCzPA 等吡啶衍生物或 t-BuDNA、DNA、DPAnth 等蒽衍生物。此外，作為電洞傳輸層 112，也可以使用 PVK、PVTBA、PTPDMA 或 Poly-TPD 等高分子化合物。

上述電洞注入層 114、電洞傳輸層 112、發光元件 101、電子傳輸層 111、電子注入層 113 可以藉由蒸鍍法（包括真空蒸鍍法）、噴墨法、塗敷法等的方法而形成。注意，EL 層 110 不一定必須包括所有上述層。

此外，如圖 3D 所示，也可以在正極 109 與負極 108 之間層疊多個 EL 層 110a、110b。在此情況下，EL 層 110a、110b 分別至少具有圖 3A 所示的發光元件 101 或圖 3B 和圖 3C 所說明的結構。較佳的是在層疊的 EL 層 110a 與 EL 層 110b 之間設置電荷發生層 115。電荷發生層 115

可以由上述具有高電洞注入性的物質或複合材料形成。另外，電荷發生層 115 還可以採用層疊由複合材料構成的層和由其他材料構成的層的疊層結構。

在此情況下，作為由其他材料構成的層，可以使用包含具有電子給予性的物質和具有高電子傳輸性的物質的層，還可以使用由透明導電膜構成的層。另外，也可以從一方的 EL 層得到磷光發光，並從另一方的 EL 層得到螢光發光。上述磷光發光可以使用上述 EL 層的結構獲得。

另外，藉由使每個 EL 層的發光顏色互不相同，可以使發光裝置整體發射所需顏色的光。例如，使 EL 層 110a 和 EL 層 110b 發射的光互補，因此作為整體發光元件可以得到發射白光的發光裝置。同樣原理可以應用於具有三個以上的 EL 層的發光裝置。

或者，如圖 3E 所示，也可以在正極 109 與負極 108 之間形成包括電洞注入層 114、電洞傳輸層 112、發光元件 101、電子傳輸層 111、電子注入緩衝層 116、電子繼電層 117 以及接觸於負極 108 的複合材料層 118 的 EL 層 110。

藉由設置接觸於負極 108 的複合材料層 118，尤其當使用濺射法形成負極 108 時，可以減輕 EL 層 110 所受到的損傷，所以是較佳的。作為複合材料層 118，可以使用在具有高電洞傳輸性的有機化合物中包含有受體物質的複合材料。

並且，藉由設置電子注入緩衝層 116，可以削弱複合

材料層 118 與電子傳輸層 111 之間的注入壁壘，而可以將產生在複合材料層 118 的電子容易注入到電子傳輸層 111。

作為電子注入緩衝層 116，可以使用如下具有高電子注入性的物質：鹼金屬；鹼土金屬；稀土金屬及其化合物（鹼金屬化合物（包括氧化鋰等氧化物、鹵化物、碳酸鋰或碳酸銨等碳酸鹽）、鹼土金屬化合物（包括氧化物、鹵化物、碳酸鹽）、稀土金屬化合物（包括氧化物、鹵化物、碳酸鹽））等。

當包括具有高電子傳輸性的物質和施體物質來形成電子注入緩衝層 116 時，較佳為添加相對於具有高電子傳輸性的物質的質量比為 0.001 以上且 0.1 以下的施體物質。另外，作為具有高電子傳輸性的物質，可以使用與上述電子傳輸層 111 同樣的材料來形成。

另外，作為施體物質，可以使用如下物質：鹼金屬；鹼土金屬；稀土金屬及其化合物（鹼金屬化合物（包括氧化鋰等氧化物、鹵化物、碳酸鋰或碳酸銨等碳酸鹽）、鹼土金屬化合物（包括氧化物、鹵化物、碳酸鹽）、稀土金屬化合物（包括氧化物、鹵化物、碳酸鹽））等。除此之外，還可以使用四硫萘並萘（tetrathianaphthacene）（縮寫：TTN）、二茂鎳、十甲基二茂鎳等有機化合物。

再者，較佳的是在電子注入緩衝層 116 和複合材料層 118 之間形成電子繼電層 117。電子繼電層 117 並不是必須要設置的，但是藉由設置具有高電子傳輸性的電子繼電

層 117，可以將電子迅速傳輸到電子注入緩衝層 116。

在複合材料層 118 和電子注入緩衝層 116 之間夾持電子繼電層 117 的結構是複合材料層 118 所包含的受體物質和電子注入緩衝層 116 所包含的施體物質彼此不容易相互作用，並且不容易互相影響各自的功能的結構。因而，可以防止驅動電壓增高。

電子繼電層 117 包含具有高電子傳輸性的物質，並且將該具有高電子傳輸性的物質的 LUMO 能階設定為複合材料層 118 所包含的受體物質的 LUMO 能階與電子傳輸層 111 所包含的具有高電子傳輸性的物質的 LUMO 能階之間的值。

另外，當電子繼電層 117 包含施體物質時，將該施體物質的施體能階也設定為複合材料層 118 所包含的受體物質的 LUMO 能階與電子傳輸層 111 所包含的具有高電子傳輸性的物質的 LUMO 能階之間的值。至於能階的具體數值，較佳的是將電子繼電層 117 所包含的具有高電子傳輸性的物質的 LUMO 能階設定為 -5.0eV 以上，更佳的是設定為 -5.0eV 以上且 -3.0eV 以下。

作為電子繼電層 117 所包含的具有高電子傳輸性的物質，較佳為使用酞菁類的材料或具有金屬-氧接合和芳香配體的金屬錯合物。

作為電子繼電層 117 所包含的酞菁類材料，明確而言，較佳為使用如下物質中的任一種：CuPc；SnPc (Phthalocyanine tin (II) complex：酞菁錫(II)錯合物)；

ZnPc(Phthalocyanine zinc complex：酞菁鋅錯合物)；
CoPc(Cobalt (II) phthalocyanine, β -form：酞菁鈷(II)， β 型)；FePc(Phthalocyanine Iron：酞菁鐵)以及 PhO-VOPc (Vanadyl 2,9,16,23-tetraphenoxy-29H,31H-phthalocyanine：2,9,16,23-四苯氧基-29H,31H-酞菁氧釩)。

作為電子繼電層 117 所包含的具有金屬-氧接合和芳香配體的金屬錯合物，較佳為使用具有金屬-氧的雙鍵的金屬錯合物。由於金屬-氧的雙鍵具有受體性（容易接受電子的性質），因此電子的移動（授受）變得更加容易。並且，可以認為具有金屬-氧的雙鍵的金屬錯合物是穩定的。因而，藉由使用具有金屬-氧的雙鍵的金屬錯合物，可以提高發光裝置的壽命。

作為具有金屬-氧接合和芳香配體的金屬錯合物，較佳為使用酞菁類材料。明確而言，VOPc (Vanadyl phthalocyanine：釩氧酞菁)、SnOPc (Phthalocyanine tin (IV) oxide complex：酞菁氧化錫(IV)錯合物)以及 TiOPc (Phthalocyanine titanium oxide complex：酞菁氧化鈦錯合物)等具有高受體性，因此是較佳的。

另外，作為上述酞菁類材料，較佳為使用具有苯氧基的材料。明確而言，較佳為使用 PhO-VOPc 等具有苯氧基的酞菁衍生物。具有苯氧基的酞菁衍生物容易溶解於溶劑，因此，具有可以容易處理且容易維修用於成膜的裝置的優點。

電子繼電層 117 還可以包含施體物質。作為施體物質，可以使用如下物質：鹼金屬；鹼土金屬；稀土金屬及其化合物（鹼金屬化合物（包括氧化鋰等氧化物、鹵化物、碳酸鋰或碳酸銻等碳酸鹽）、鹼土金屬化合物（包括氧化物、鹵化物、碳酸鹽）、稀土金屬化合物（包括氧化物、鹵化物、碳酸鹽））等。除此之外，還可以使用四硫萘並萘（tetrathianaphthacene）（縮寫：TTN）、二茂鎳、十甲基二茂鎳等有機化合物。藉由將這些施體物質包含在電子繼電層 117 中，使電子容易移動而能夠以更低的電壓驅動發光裝置。

當使施體物質包含在電子繼電層 117 中時，作為具有高電子傳輸性的物質，除了上述物質以外還可以使用具有其 LUMO 能階高於含有在複合材料層 118 的受體物質的受體能階的物質。作為具體能階，較佳為使用在 -5.0eV 以上，更佳為使用在 -5.0eV 以上且 -3.0eV 以下的範圍內具有 LUMO 能階的物質。作為這種物質，例如可以舉出萘衍生物、含氮稠環芳香化合物等。另外，因為含氮稠環芳香化合物具有穩定性，所以作為用來形成電子繼電層 117 的材料是較佳的。

作為萘衍生物的具體例子，可以舉出如下物質：3,4,9,10-萘四羧酸二酐（縮寫：PTCDA）；3,4,9,10-萘四羧酸雙苯並咪唑（縮寫：PTCBI）；N,N'-二辛基-3,4,9,10-萘四羧酸二醯亞胺（縮寫：PTCDI-C₈H）；N,N'-二己基-3,4,9,10-萘四羧酸二醯亞胺（縮寫：Hex PTC）等。

另外，作為含氮稠環芳香化合物的具體例子，可以舉出如下物質：吡嗪並[2,3-f][1,10]啡啉-2,3-二甲腈（縮寫：PPDN）、2,3,6,7,10,11-六氰-1,4,5,8,9,12-六氮雜苯並菲（縮寫：HAT(CN)₆）；2,3-二苯基吡啶並[2,3-b]吡嗪（縮寫：2PYPR）；2,3-雙（4-氟苯基）吡啶並[2,3-b]吡嗪（縮寫：F2PYPR）等。

除了上述物質以外，還可以使用如下物質：7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷（縮寫：TCNQ）；1,4,5,8-萘四羧酸二酐（縮寫：NTCDA）、全氟稠五苯（perfluoropentacene）；十六氟代酞菁銅（縮寫：F₁₆CuPc）；N,N'-雙（2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟代辛基）-1,4,5,8-萘四羧酸二醯亞胺（縮寫：NTCDI-C₈F）；3',4'-二丁基-5,5''-雙（二氰基亞甲基）-5,5''-二氫-2,2':5',2''-三噻吩（縮寫：DCMT）、亞甲基富勒烯（例如，[6,6]-苯基 C₆₁ 酞酸甲酯）等。

另外，當使電子繼電層 117 包含施體物質時，可以藉由對具有高電子傳輸性的物質和施體物質進行共蒸鍍等來形成電子繼電層 117。

此外，如上所述，由於發光元件 101 內的 N 型主體層 103 及 P 型主體層 104 分別具有電子傳輸層及電洞傳輸層的功能，所以也可以不設置電子傳輸層 111 和電洞傳輸層 112 中的一者或兩者。此時，將 N 型主體層 103 用作電子傳輸層 111。

在上述發光裝置中，因在施加在正極和負極之間的電

位差，而電流流過，並因在 EL 層 110（或者，110a、110b）中電洞和電子複合而發光。而且，該發光穿過正極和負極中的任一者或兩者被取出到外部。因此，正極和負極中的任一者或兩者成為具有對可見光的透光性的電極。

另外，也可以將電洞阻擋層與發光元件 101 組合。

藉由使用本實施方式所示的發光裝置，可以製造被動矩陣型發光裝置或由電晶體控制發光裝置的驅動的主動矩陣型發光裝置。此外，可以將該發光裝置應用於電子裝置或照明設備等。

實施方式 3

在本實施方式中對用來製造實施方式 1 所說明的發光元件 101a 等的裝置及製造方法進行說明。圖 4A 所示的製造裝置在真空處理室 201 內包括第一蒸發源 202、第二蒸發源 203、第三蒸發源 204。第一至第三蒸發源 202 至 204 如圖 4C 所示那樣都具有線狀的開口部 223，藉由電阻加熱方式蒸發內部的有機化合物。

在此，第一蒸發源 202 使 N 型主體蒸發，第二蒸發源 203 使客體蒸發，第三蒸發源 204 使 P 型主體蒸發。此外，也可以在第一至第三蒸發源 202 至 204 中分別設置擋板。再者，較佳的是獨立地控制各蒸發源的溫度來可以適當地控制有機化合物的蒸氣壓。例如，也可以將 N 型主體蒸發量設定為 P 型主體蒸發量的 4 倍。此外，也可以將客體的蒸發量設定為 P 型主體的蒸發量的 1%。

再者，例如，以第一蒸發源 202 及第三蒸發源 204 能夠將有機化合物對準較廣區域而第二蒸發源 203 能夠將有機化合物對準較窄區域的方式各蒸發源的開口部 223 具有不同的形狀和大小等。或者，如圖 4A 所示，也可以使各蒸發源的開口部 223 的方向各不相同。

此外，在真空處理室 201 內配置一個以上的基板，較佳為配置兩個以上的基板（在圖 2A 中，基板 205 至 207），如圖式所示那樣，從左邊到右邊（換言之，與蒸發源的開口部 223 的方向大致成直角的方向）以適當的速度移動即可。另外，也可以使各蒸發源與基板 205 至 207 之間的距離不同。

在圖 4A 所示的製造裝置中，在 208 所示的部分主要從第一蒸發源 202 蒸發的 N 型主體沉積。此外，在 209 所示的部分從第一蒸發源 202 蒸發的 N 型主體、從第二蒸發源 203 蒸發的客體、從第三蒸發源 204 蒸發的 P 型主體以一定的比例沉積。再者，在 210 所示的部分主要從第三蒸發源 204 蒸發的 P 型主體沉積。

從而，在基板 205 至 207 從左邊移動到右邊的期間中，首先形成 N 型主體層 103，接著，形成發光層 102，然後，形成 P 型主體層 104。如發光元件 101b 那樣，在 N 型主體層 103 與發光層 102 之間形成 N 型過渡區 106，且在 P 型主體層 104 與發光層 102 之間形成 P 型過渡區 107。或者，如發光元件 101c 那樣，有時在發光層與 N 型主體層 103 之間或者在發光層與 P 型主體層 104 之間不形

成明顯的邊界。

圖 4B 所示的製造裝置是改善圖 4A 所示的製造裝置的裝置。換言之，在真空處理室 211 內包括第一蒸發源 212、第二蒸發源 213、第三蒸發源 214、第四蒸發源 215、第五蒸發源 216。在此，第一蒸發源 212 及第二蒸發源 213 使 N 型主體蒸發，第三蒸發源 214 使客體蒸發，第四蒸發源 215 及第五蒸發源 216 使 P 型主體蒸發。

與圖 4A 所示的製造裝置同樣，也可以使各蒸發源的開口部 223 的形狀、大小、各蒸發源的位置方向互不相同。此外，在真空處理室 211 內配置一個以上的基板，較佳為配置兩個以上的基板（在圖 2B 中，基板 217 至 219），如圖式所示那樣，從左邊到右邊以適當的速度移動即可。

在圖 4B 所示的製造裝置中，在 220 所示的部分主要從第一蒸發源 212 蒸發的 N 型主體沉積。此外，在 221 所示的部分從第二蒸發源 213 蒸發的 N 型主體、從第三蒸發源 214 蒸發的客體、從第四蒸發源 215 蒸發的 P 型主體以一定的比例沉積。再者，在 222 所示的部分主要從第五蒸發源 216 蒸發的 P 型主體沉積。

在圖 4B 所示的製造裝置中，如發光元件 101a 那樣可以使在發光層 102 與 N 型主體層 103 之間的介面、在發光層 102 與 P 型主體層 104 之間的介面的濃度變化為陡峭。

實施方式 4

在本實施方式中，對可用作 N 型主體的 2mDBTPDBq-II 及可用作 P 型主體的 PCBNBB、其激基複合物進行說明。表 1 示出 2mDBTPDBq-II、PCBNBB 及在用於這些材料時作為客體適當的 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 、 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的主要物性值。

[表 1]

物質	LUMO 能階	HOMO 能階	T1 能階
2mDBTPDBq-II	-2.78 eV	-5.88 eV	2.54 eV
PCBNBB	-2.31 eV	-5.46 eV	2.40 eV
$[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$	-2.98 eV	-5.56 eV	2.22 eV
$[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$	-2.77 eV	-5.50 eV	2.26 eV

在混合有 2mDBTPDBq-II 和 PCBNBB 的區域，LUMO 能階為 -2.78eV，而 HOMO 能階為 -5.46eV。這些能階分別與 2mDBTPDBq-II 和 PCBNBB 的激基複合物的 LUMO 能階、HOMO 能階相等。而且，作為客體的 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 的 LUMO 能階、HOMO 能階也是相等的能階。

另一方面，由於 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的 LUMO 能階、HOMO 能階都比上述能階低，所以可知 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 容易俘獲電子。由此，在使用 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 作為客體時，與使用 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 相比，直接複合過程的概率高。

此外，由於 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 及 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的三重激發態的能階（T1 能階）都比 2mDBTPDBq-II 及 PCBNBB 的三重激發態的能階低 0.1 電子伏特以上，所以

在 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 及 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 成爲三重激發態之後，在該狀態下轉移到 2mDBTPDBq-II 及 PCBNBB 的三重激發態的概率小。尤其是由於 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的 T1 能階比上述物質低 0.18 電子伏特以上， $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的發光效率比 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 高。

圖 5A 示出 2mDBTPDBq-II 的分子結構。一般而言，在對苯環等六元芳香環的構成原子導入氮原子等其電負性大於碳的原子（雜原子）時，環上的 π 電子吸引到雜原子，而芳香環易處於電子不足狀態。圖式中的由虛線圍繞的部分 A 示出 π 電子不足的部分，並且該部分易俘獲電子。一般而言，六元環雜芳香化合物易成爲 N 型主體。

圖 5B 示出 PCBNBB 的分子結構。一般而言，在氮原子在苯環等芳香環的外側而與環接合時，氮原子的非共有電子對被供應到苯環而苯環成爲富電子狀態，因此苯環易放出電子（即，易俘獲電洞）。在圖式中，由虛線圍繞的部分 B 示出處於富 π 電子狀態的部分，並且該部分易放出電子（俘獲電洞）。一般而言，芳香胺化合物易成爲 P 型主體。

此外，在 2mDBTPDBq-II 的 LUMO 與 PCBNBB 的 LUMO 之間有較大的差異，即 0.47 電子伏特，而在 HOMO 之間有較大的差異，即 0.42 電子伏特。該差異成爲電子及電洞的勢壘，可以防止載子不複合而穿過發光層。該勢壘的高度爲 0.3 電子伏特以上，較佳爲 0.4 電子伏特以上。

關於 N 型主體和 P 型主體是否形成激基複合物，測量光致發光即可。此外，可以說在所得到的激基複合物的光致發光的光譜與客體的吸收光譜重疊時藉由福斯特機理容易發生能量轉移過程。

圖 6A 及圖 6B 示出 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的二氯甲烷溶液的紫外可見吸收光譜（吸收光譜 0）。吸收光譜的測量使用紫外可見分光光度計（日本分光株式會社製造的 V550 型）將二氯甲烷溶液（ 0.093mmol/L ）放在石英皿中，並在室溫下進行。

此外，在圖 6A 及圖 6B 中示出 2mDBTPDBq-II 的薄膜的光致發光·光譜（發射光譜 1）、PCBNBB 的薄膜的光致發光·光譜（發射光譜 2）以及 2mDBTPDBq-II 和 PCBNBB 的混合材料的薄膜的光致發光·光譜（發射光譜 3）。混合材料的薄膜中的 2mDBTPDBq-II 和 PCBNBB 的比例為 0.8 : 0.2。

在圖 6A 中，橫軸表示波長（nm），而縱軸表示莫耳吸光係數 ε ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 及發光強度（任意單位）。在圖 6B 中，橫軸表示能量（eV），而縱軸表示莫耳吸光係數 ε ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) 及發光強度（任意單位）。

從圖 6A 的吸收光譜 0 可知， $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 在 520nm 附近具有寬吸收帶。可以認為該吸收帶是非常有助於發光的吸收帶。

與發射光譜 1、發射光譜 2 相比，發射光譜 3 的峰值位於長波長（低能量）一側。而且，與發射光譜 1、發射

光譜 2 的峰值相比，發射光譜 3 的峰值位於與 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收帶近的位置。明確而言， $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光譜 0 的峰值與發射光譜 3 的峰值之間的差異為 0.02eV 。

比單體的發射光譜相比，2mDBTPDBq-II 和 PCBNBB 的混合材料的發射光譜的峰值位於長波長（低能量）一側。從此可知，藉由混合 2mDBTPDBq-II 和 PCBNBB，形成激基複合物。另外，沒有觀察到來源於 2mDBTPDBq-II 及 PCBNBB 單體的發射光譜，因此這意味著使 2mDBTPDBq-II 及 PCBNBB 分別激發，也立刻形成激基複合物。

該混合材料的發射光譜的峰值與 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的吸收光譜 0 中的可認為非常有助於發光的吸收帶的重疊較大。因此，在包含 2mDBTPDBq-II、PCBNBB、 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的發光元件中從激基複合物到客體分子的能量轉移效率較高。

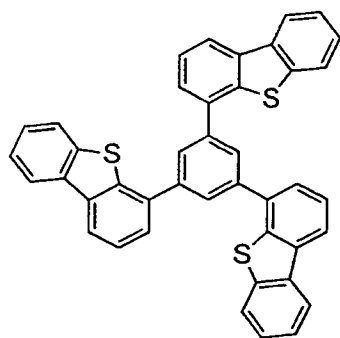
實施例 1

在本實施例中，製造本發明的一個方式的發光元件，且對該發光元件進行特性評價。在本實施例的發光元件中，作為 N 型主體使用 2DBTPDBq-II，作為 P 型主體使用 PCBA1BP。

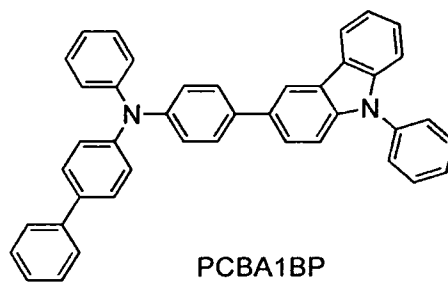
在本實施例中製造的發光元件的層結構從上向基板具有負極、電子注入層、電子傳輸層、第一層（N 型主體

層)、發光層(具有 N 型主體及 P 型主體的層)、第二層(P 型主體層)、電洞注入層、正極的結構。

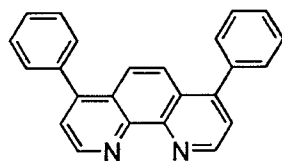
包括上述材料以下示出在本實施例中使用的材料的化學式(結構式)。注意,省略已經說明的材料。



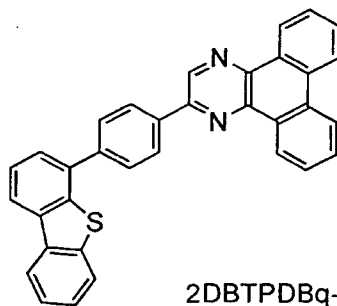
DBT3P-II



PCBA1BP



BPhen



2DBTPDBq-II

以下示出本實施例的發光元件的製造方法。首先,在玻璃基板上藉由濺射法形成含氧化矽的氧化錫銮(ITSO),由此形成正極。另外,將其厚度設定為 110nm,且將其電極面積設定為 2mm×2mm。

接著,作為為了在基板上形成發光元件的預處理,在用水洗滌基板表面並在 200℃ 下進行焙燒 1 小時之後,進行 UV 臭氧處理 370 秒。然後,在將基板放入到其內部被減壓到 10^{-4} Pa 左右的真空蒸鍍裝置中,並在真空蒸鍍裝置的加熱室中,以 170℃ 進行 30 分鐘的真空焙燒之後,對基板進行 30 分鐘左右的冷卻。

接著，以使形成有正極的面成為下面的方式將形成有正極的基板固定在設置在真空蒸鍍裝置內的基板支架上，並在 10^{-4}Pa 左右的減壓下，然後在正極上共蒸鍍 DBT3P-II 和氧化鉬（VI），從而形成電洞注入層。將電洞注入層的厚度設定為 40nm ，DBT3P-II 與氧化鉬的重量比調節為 $4:2(=\text{DBT3P-II}:\text{氧化鉬})$ 。

接著，在電洞注入層上藉由蒸鍍法形成厚度為 20nm 的由 PCBA1BP 構成的第二層。

再者，共蒸鍍 PCBA1BP、2DBTPDBq-II、 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 來在第二層上形成發光層。在此，2DBTPDBq-II、PCBA1BP、 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 的重量比調節為 $0.8:0.2:0.05$ 。此外，將發光層的厚度設定為 40nm 。

接著，在發光層上藉由蒸鍍法形成厚度為 10nm 的各發光元件的 2DBTPDBq-II 膜，來形成第一層。

接著，在第一層上形成厚度為 20nm 的紅菲繞啉(縮寫：BPhen)膜，來形成電子傳輸層。

然後，在電子傳輸層上蒸鍍厚度為 1nm 的氟化鋰(LiF)膜，來形成電子注入層。

最後，作為負極，蒸鍍厚度為 200nm 的鋁膜。藉由上述步驟，製造發光元件。此外，在上述蒸鍍過程中，均採用電阻加熱方法進行蒸鍍。表 2 示出藉由上述步驟得到的發光元件的元件結構。

[表 2]

正極	電洞注入層	第二層	發光層
ITSO 110 nm	DBT3P- II:MoOx (=4:2) 40 nm	PCBA1B P 20 nm	2DBTPDBq- II:PCBA1BP:[Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm

[表 2] (接上表)

第一層	電子傳輸層	電子注入層	負極
2DBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

在氮氛圍的手套箱中，以不使發光元件暴露於大氣的方式對發光元件進行密封，然後對發光元件的工作特性進行測量。此外，在室溫下（在保持於 25℃ 的氛圍中）進行測量。

圖 7A 示出所得到的發光元件的亮度的電流密度依賴性，圖 7B 示出亮度的電壓依賴性，而圖 7C 示出電流效率的亮度依賴性。此外，表 3 示出所得到的發光元件的主要特性。在獲得 1000cd/m² 左右的亮度時需要的電壓極低（2.6V）。此外，獲得了功率效率為 70%以上的高效率的發光元件。

[表 3]

電壓 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	色度 (x,y)	亮度 (cd/m ²)	電流效率 (cd/A)
2.6	1.88	(0.56,0.44)	1154	61.5

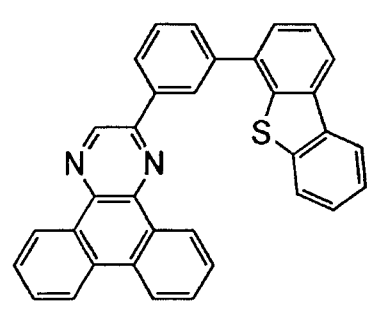
[表 3] (接上表)

功率效率 (lm/W)	外部量子效率 (%)	能量效率 (%)
74.3	24.5	19.3

實施例 2

在本實施例中，製造本發明的一個方式的發光元件，且測量該發光元件。在本實施例中，作為 N 型主體使用 2mDBTPDBq-II，作為 P 型主體使用 PCBA1BP，來製造發光元件。

在本實施例中製造的發光元件的層結構與實施例 1 的發光元件相同。此外，所使用的材料是已經說明的材料。再者，除了 N 型主體不同以外，製造方法與實施例 1 相同（換言之，使用 2mDBTPDBq-II 代替實施例 1 的 2DBTPDBq-II），所以省略詳細內容。此外，以下示出 2mDBTPDBq-II 的結構。



2mDBTPDBq-II

表 4 示出所得到的發光元件的元件結構。

[表 4]

正極	電洞注入層	第二層	發光層
ITSO	DBT3P-II:MoOx	PCBA1B	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(dppm) ₂ (acac)]
110 nm	(=4:2) 40 nm	P 20 nm	(=0.8:0.2:0.05) 40 nm

[表 4] (接上表)

第一層	電子傳輸層	電子注入層	負極
2mDBTPDBq-II	BPhen	LiF	Al
10 nm	20 nm	1 nm	200 nm

圖 8A 示出所得到的發光元件的亮度的電流密度依賴性，圖 8B 示出亮度的電壓依賴性，而圖 8C 示出電流效率的亮度依賴性。此外，表 5 示出所得到的發光元件的主要特性。在獲得 1000cd/m² 左右的亮度時需要的電壓極低（2.7V）。此外，獲得了外部量子效率為 25%以上的高效

率的發光元件。已知習知的發光元件起因於光取出效率而外部量子效率的上限為 20%左右，但是藉由使用 GCCH 的概念，可以獲得超過 25%的外部量子效率的發光元件。

[表 5]

電壓 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	色度 (x,y)	亮度 (cd/m ²)	電流效率 (cd/A)
2.7	1.35	(0.57, 0.43)	845	62.6

[表 5] (接上表)

功率效率 (lm/W)	外部量子效率 (%)	能量效率 (%)
72.9	25.5	19.3

【符號說明】

- 101：發光元件
- 101a：發光元件
- 101b：發光元件
- 101c：發光元件
- 102：發光層
- 103：N 型主體層
- 104：P 型主體層
- 105：客體分子
- 106：N 型過渡區
- 107：P 型過渡區
- 108：負極
- 109：正極

110 : EL 層

110a : EL 層

110b : EL 層

111 : 電子傳輸層

112 : 電洞傳輸層

113 : 電子注入層

114 : 電洞注入層

115 : 電荷發生層

116 : 電子注入緩衝層

117 : 電子繼電層

118 : 複合材料層

201 : 真空處理室

202 : 第一蒸發源

203 : 第二蒸發源

204 : 第三蒸發源

205 : 基板

206 : 基板

207 : 基板

211 : 真空處理室

212 : 第一蒸發源

213 : 第二蒸發源

214 : 第三蒸發源

215 : 第四蒸發源

216 : 第五蒸發源

217 : 基板

218 : 基板

219 : 基板

223 : 開口部

申請專利範圍

1. 一種發光元件，其包括：

第一電極；

在該第一電極上的電洞傳輸層；

在該第一電極上的發光層，該發光層包含磷光化合物、第一有機化合物以及第二有機化合物；

在該發光層上的電子注入層；及

在該電子注入層上的第二電極，

其中，在該發光層中，該第一有機化合物的濃度和該第二有機化合物的濃度在由該發光層之底部表面至頂部表面的方向上變化，

其中，選擇該第一有機化合物及該第二有機化合物，以便在其間形成激基複合物，及

其中，該磷光化合物是有機金屬錯合物，該有機金屬錯合物之源自於三重態金屬至配體電荷轉移的轉移之吸收與該激基複合物的發光重疊。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之發光元件，其中，該第二有機化合物具有 π 電子缺乏型芳雜環。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之發光元件，其中，該 π 電子缺乏型芳雜環是具有其陰電性大於碳的元素作為環的構成元素的六元環。

4. 根據申請專利範圍第 2 項之發光元件，其中，該 π 電子缺乏型芳雜環是苯並喹喔啉。

5. 根據申請專利範圍第 2 項之發光元件，其還包括

在該第二電極與該發光層之間的電子傳輸層。

6. 一種發光元件，其包括：

第一電極；

在該第一電極上的第二電極；

夾在該第一電極與第二電極之間的發光層，該發光層包含磷光化合物、第一有機化合物以及第二有機化合物；及

其中，在該發光層中，該第一有機化合物的濃度和該第二有機化合物的濃度在由該發光層之底部表面至頂部表面的方向上變化，

其中，選擇該第一有機化合物及該第二有機化合物，以便在其間形成激基複合物，及

其中，該磷光化合物是有機金屬錯合物，該有機金屬錯合物之源自於三重態金屬至配體電荷轉移的轉移之吸收與該激基複合物的發光重疊。

7. 一種發光元件，其包括：

第一電極；

在該第一電極上的第一 EL 層；

在該第一 EL 層上的電荷發生層；

在該電荷發生層上的第二 EL 層；以及

在該第二 EL 層上的第二電極，

其中，該第一 EL 層和該第二 EL 層中的至少一者包括：

發光層，該發光層包含磷光化合物、第一有機化

合物以及第二有機化合物，

其中，在該發光層中，該第一有機化合物的濃度和該第二有機化合物的濃度在由該發光層之底部表面至頂部表面的方向上變化，

其中，選擇該第一有機化合物及該第二有機化合物，以便在其間形成激基複合物，及

其中，該磷光化合物是有機金屬錯合物，該有機金屬錯合物之源自於三重態金屬至配體電荷轉移的轉移之吸收與該激基複合物的發光重疊。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之發光元件，其中，該第一 EL 層和該第二 EL 層中的另一者發射螢光。

9. 根據申請專利範圍第 7 項之發光元件，其中，該第一 EL 層和該第二 EL 層中的另一者發射磷光。

10. 根據申請專利範圍第 6 或 7 項之發光元件，其中，該第二有機化合物具有 π 電子缺乏型芳雜環。

11. 根據申請專利範圍第 1、6 和 7 項中任一項之發光元件，其中，該第一有機化合物具有電洞傳輸性。

12. 根據申請專利範圍第 1、6 和 7 項中任一項之發光元件，其中，該第二有機化合物具有電子傳輸性。

13. 根據申請專利範圍第 1、6 和 7 項中任一項之發光元件，其中，該磷光化合物包含銦。

14. 根據申請專利範圍第 1、6 和 7 項中任一項之發光元件，其中，該第一有機化合物是芳香胺或吡啶衍生物。

15. 一種包括根據申請專利範圍第 1、6 和 7 項中任一項之發光元件的電子裝置。

16. 一種包括根據申請專利範圍第 1、6 和 7 項中任一項之發光元件的照明設備。

圖 式

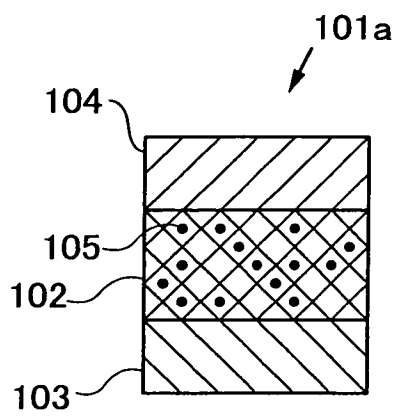


圖 1A

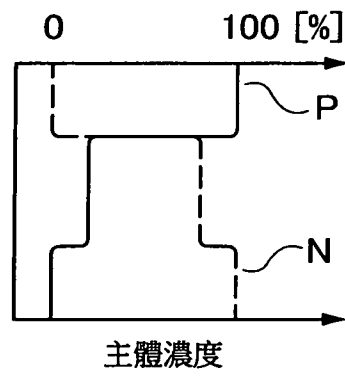


圖 1B

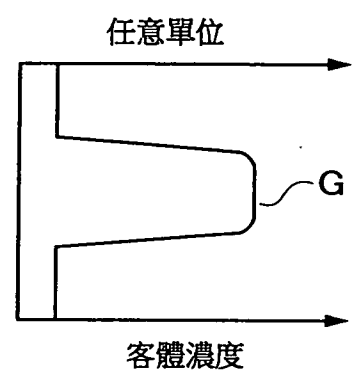


圖 1C

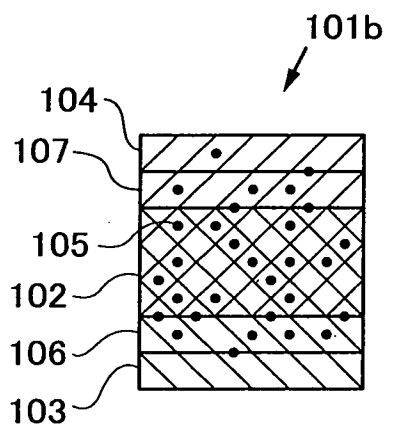


圖 1D

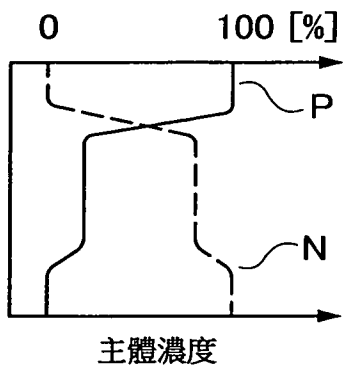


圖 1E

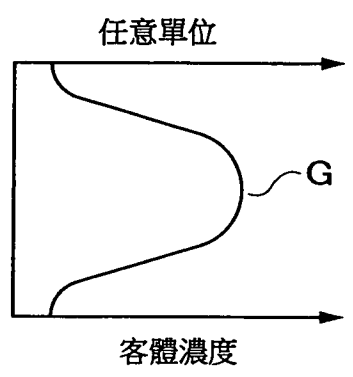


圖 1F

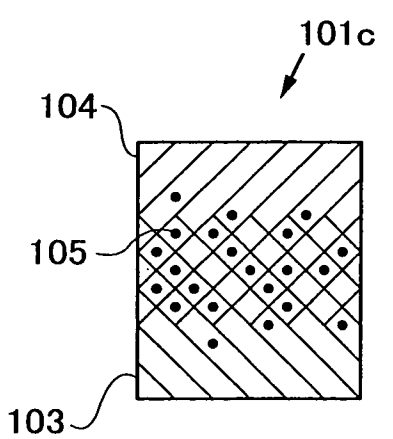


圖 1G

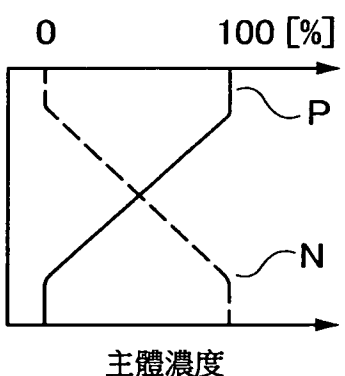


圖 1H

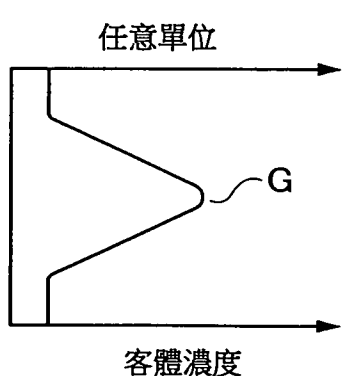


圖 1I

圖 2A

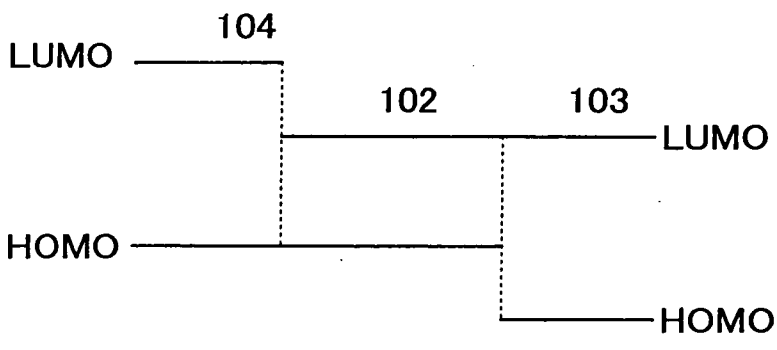


圖 2B

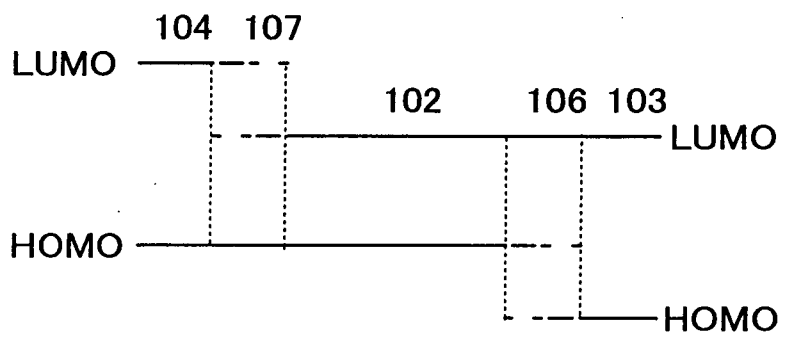


圖 2C

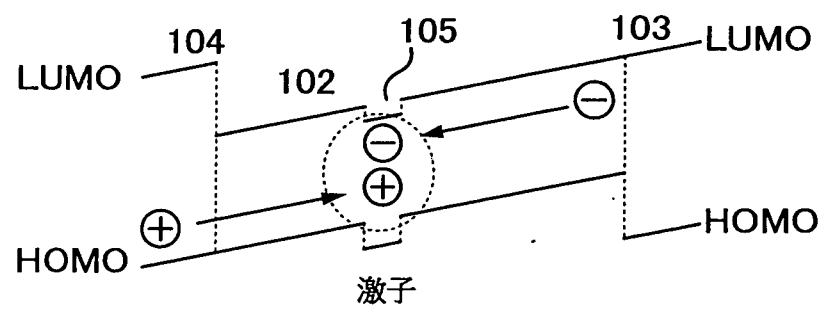


圖 2D

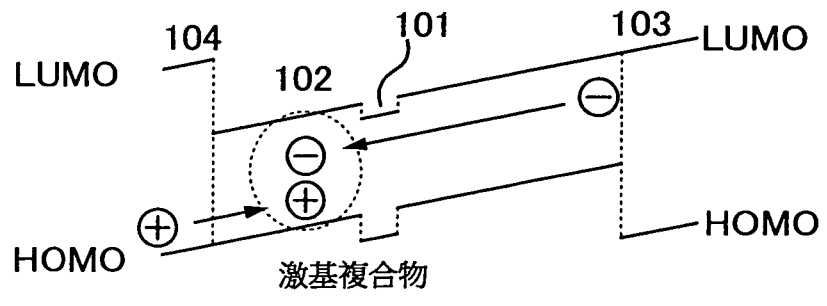


圖 3A

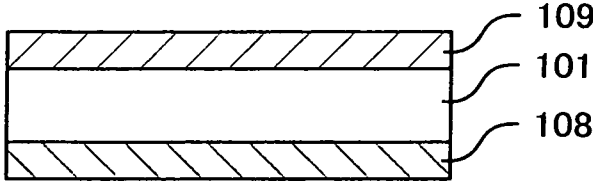


圖 3B

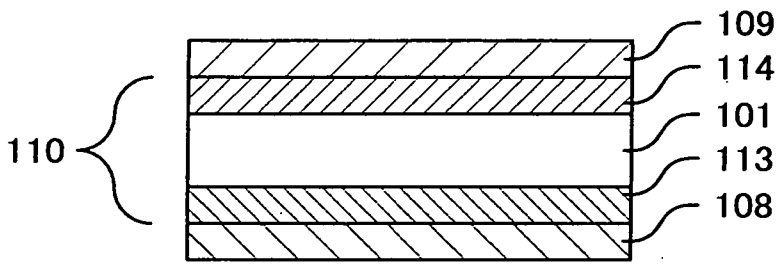


圖 3C

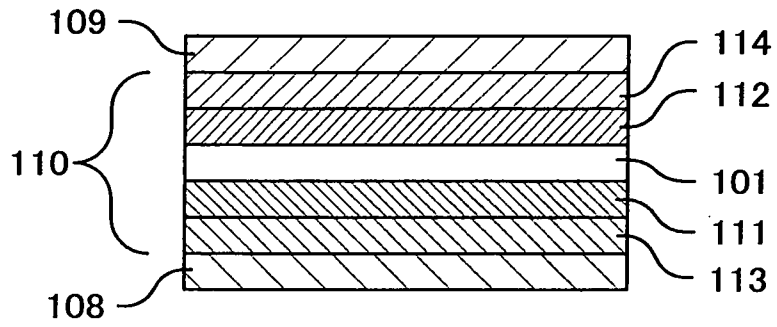


圖 3D

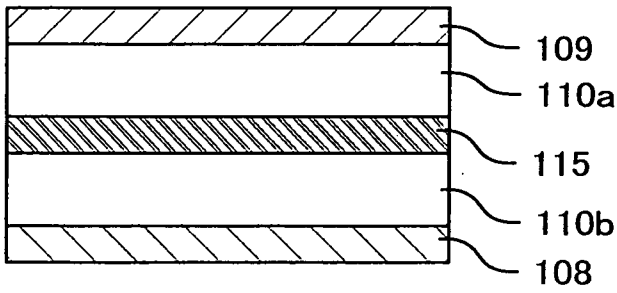


圖 3E

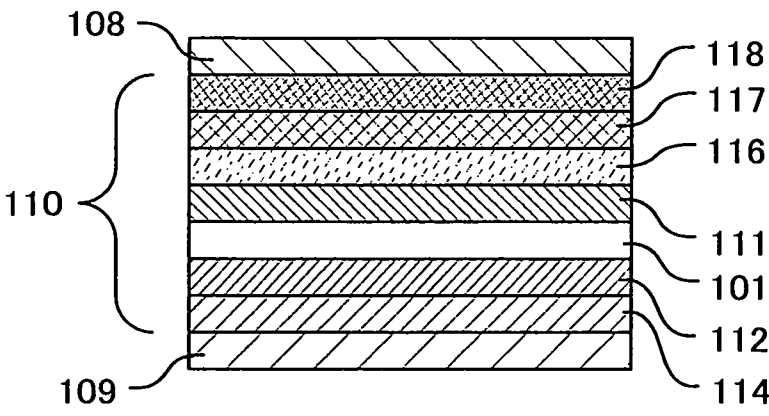


圖 4A

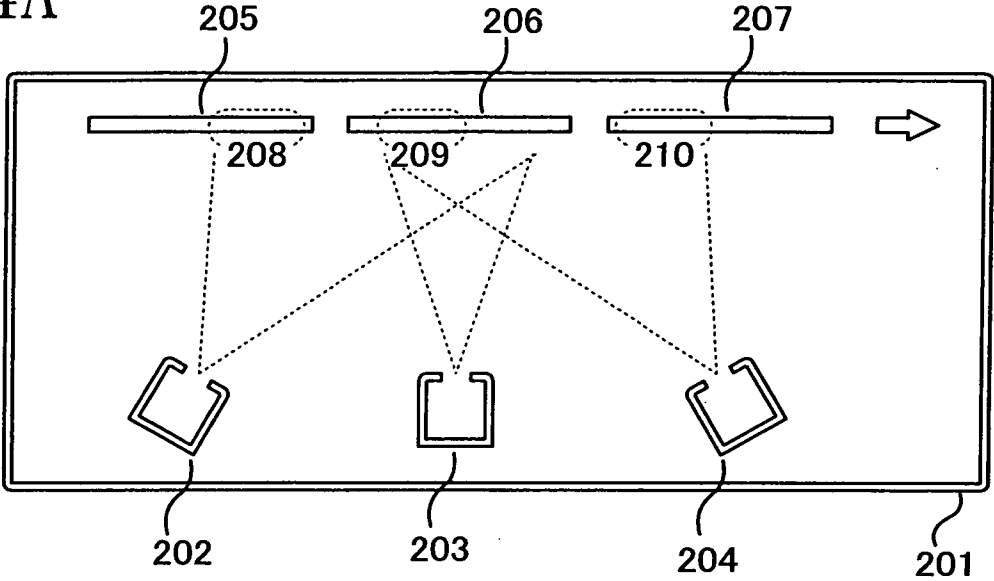


圖 4B

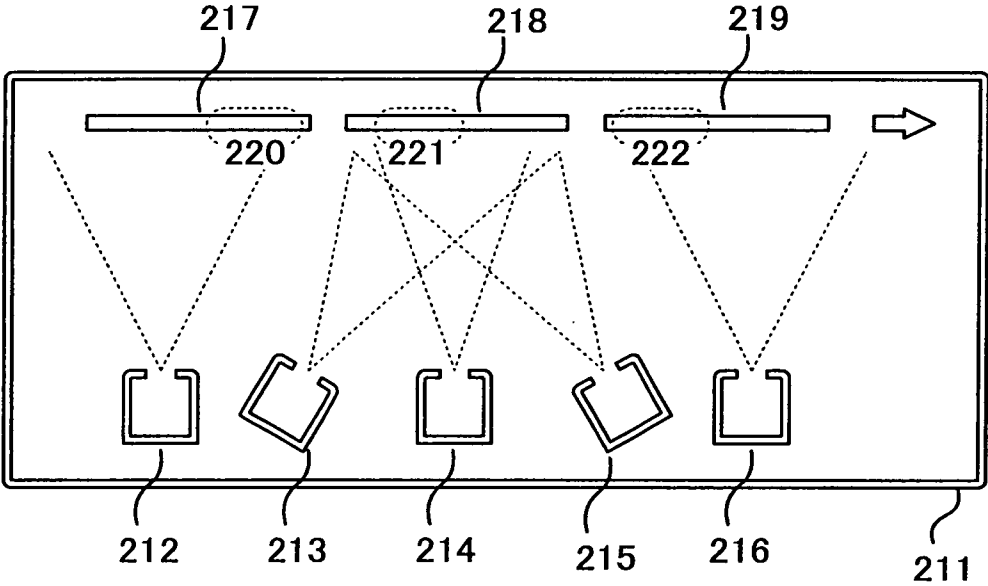


圖 4C

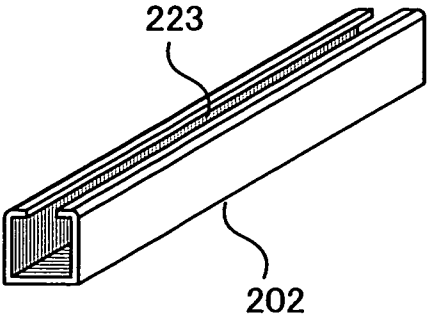


圖 5A

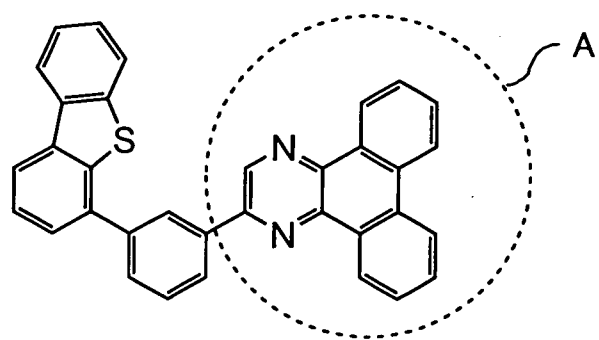


圖 5B

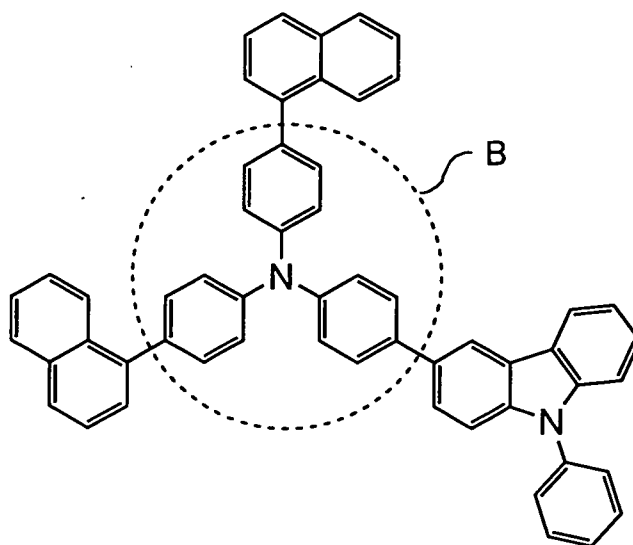


圖 6A

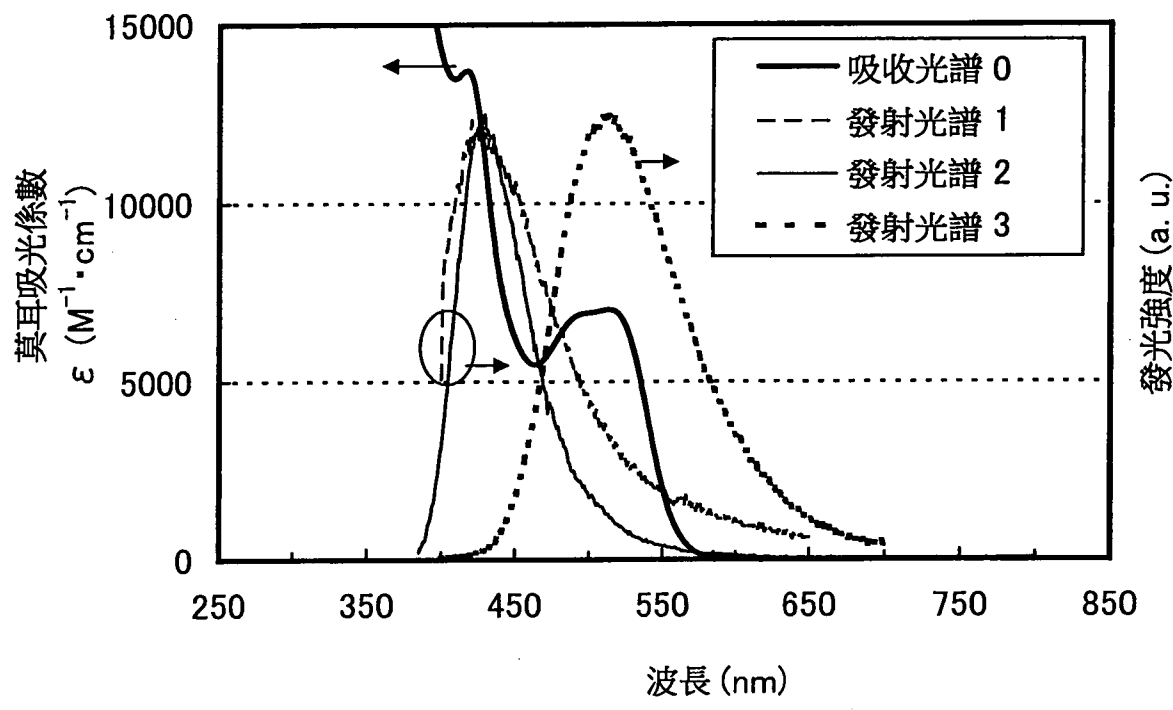


圖 6B

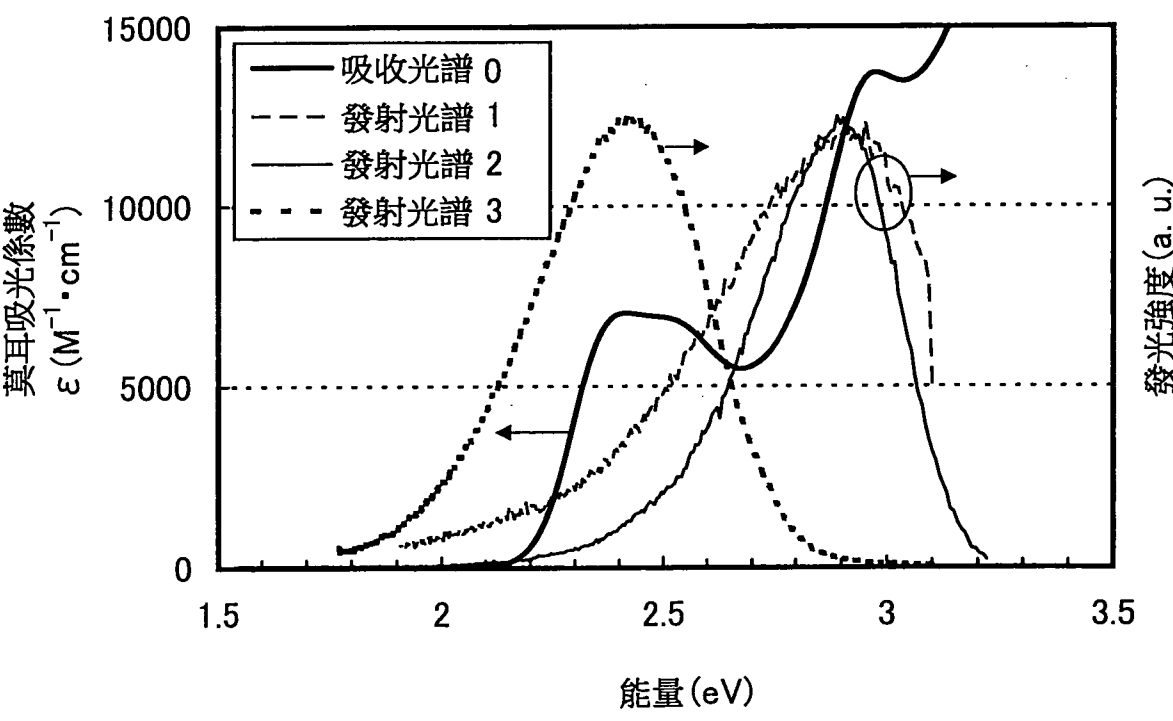


圖 7A

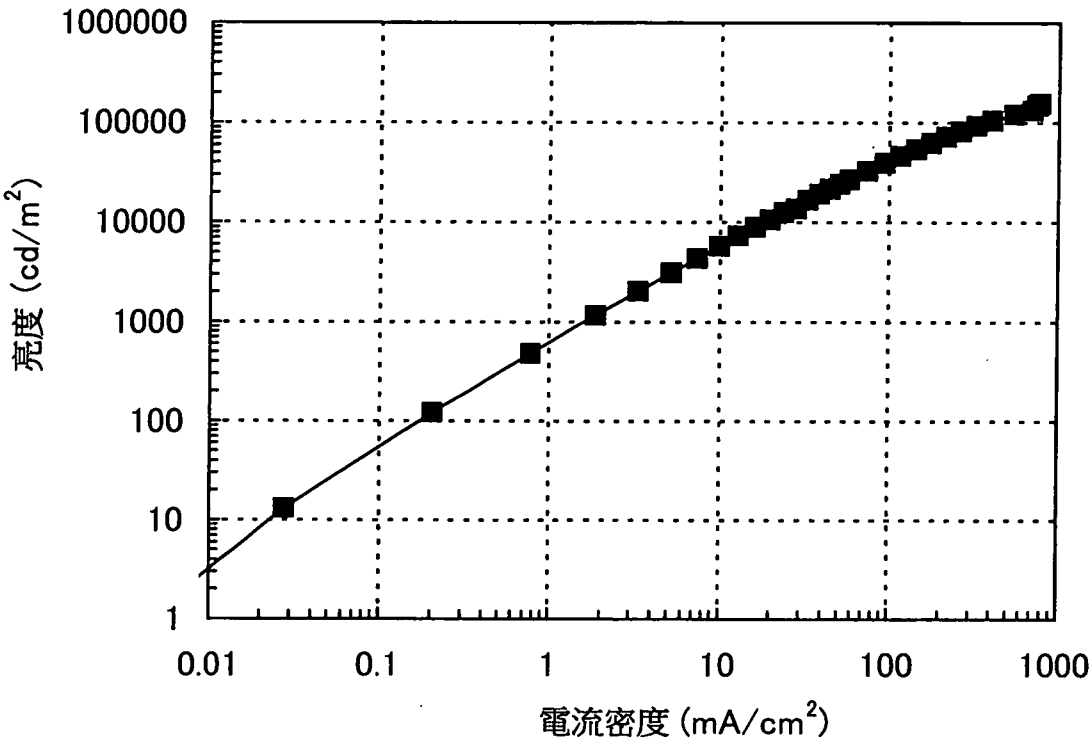


圖 7B

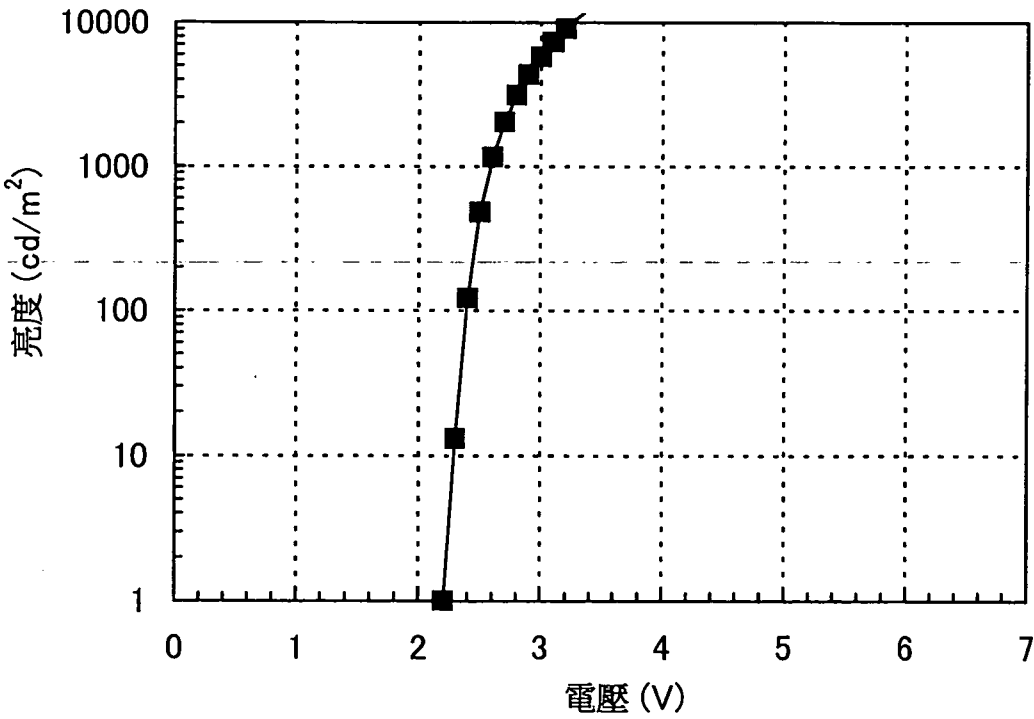


圖 7C

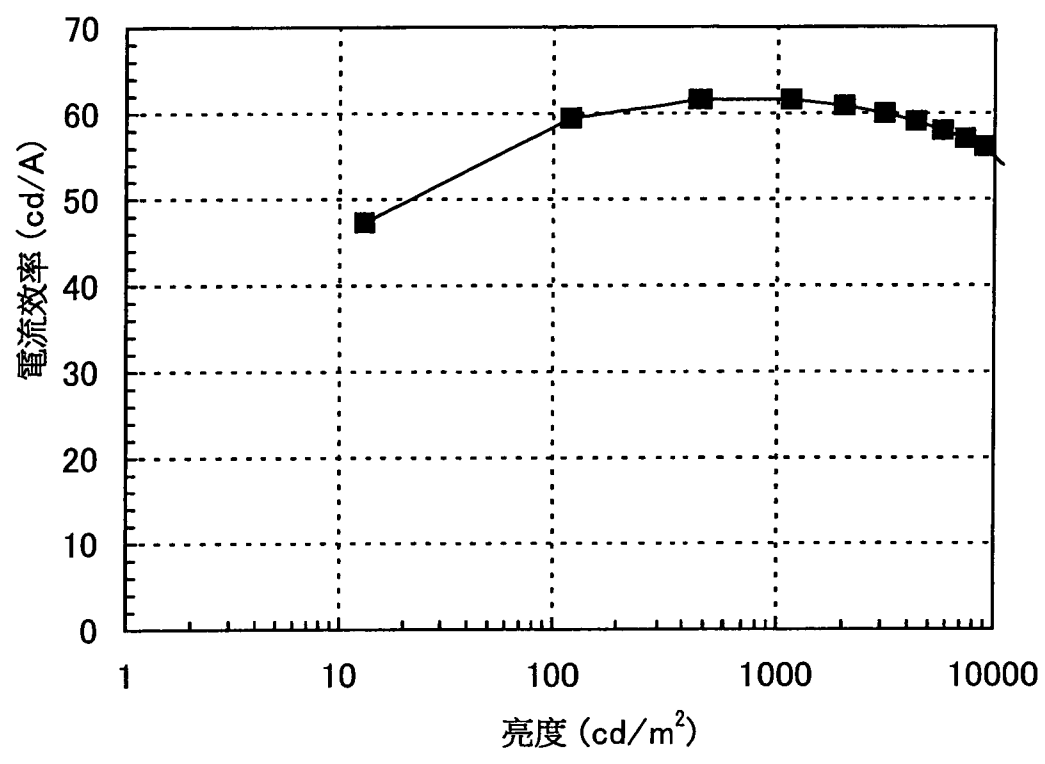


圖 8A

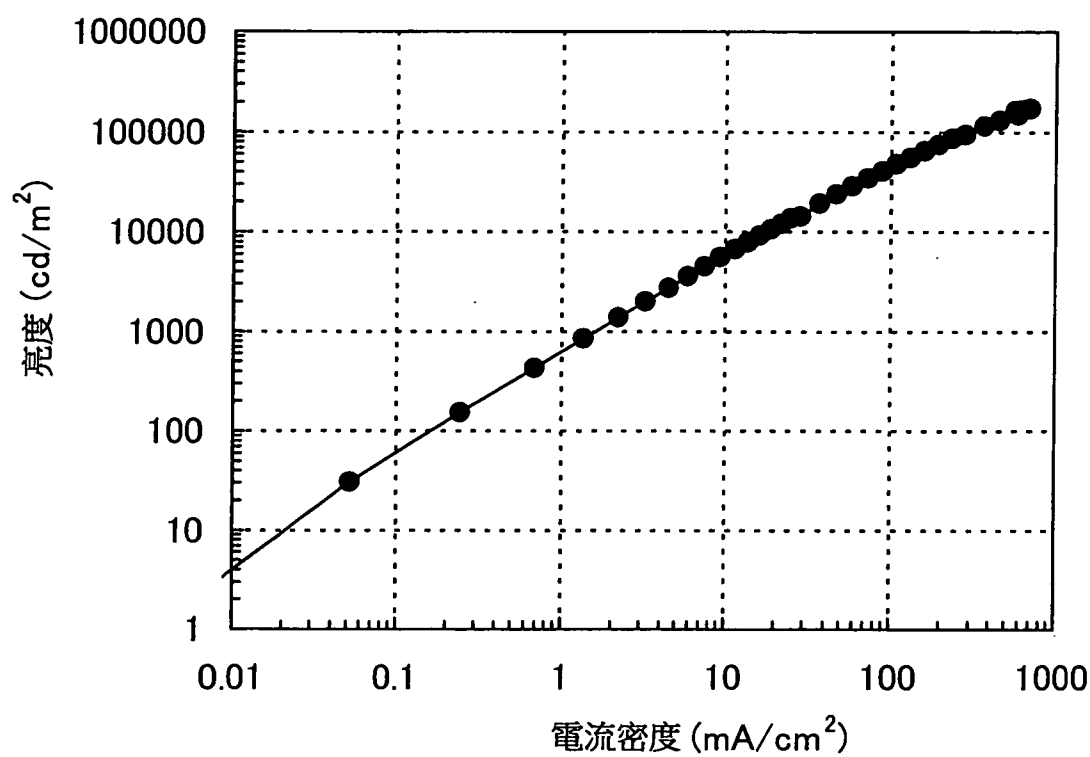


圖 8B

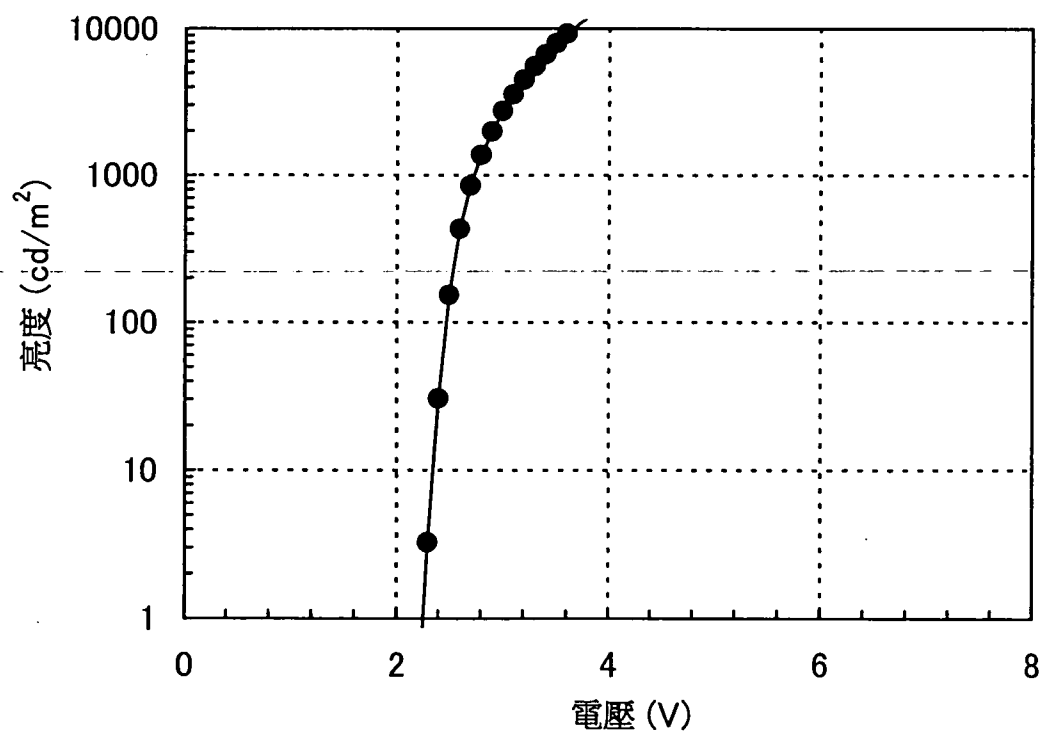


圖 8C

