



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104247076 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380020850.1

(22)申请日 2013.04.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104247076 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据
2012-096883 2012.04.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/061434 2013.04.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/157591 EN 2013.10.24

(73)专利权人 株式会社半导体能源研究所
地址 日本神奈川县厚木市

(72)发明人 濑尾哲史 濑尾广美 下垣智子

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 童春媛 庞立志

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 1656853 A,2005.08.17,

JP 特开2001-3044 A,2001.01.09,

JP 特开2000-133453 A,2000.05.12,

张丽娟等.同时掺杂磷光和荧光染料的白色有机电致发光器件性能研究.《物理学报》.2008,第57卷(第3期),

Yuichi Hino等.Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Mixture System of Small-Molecule and Polymer Host.《Japanese Journal of Applied Physics》.2005,第44卷(第4B期),

审查员 孙金岭

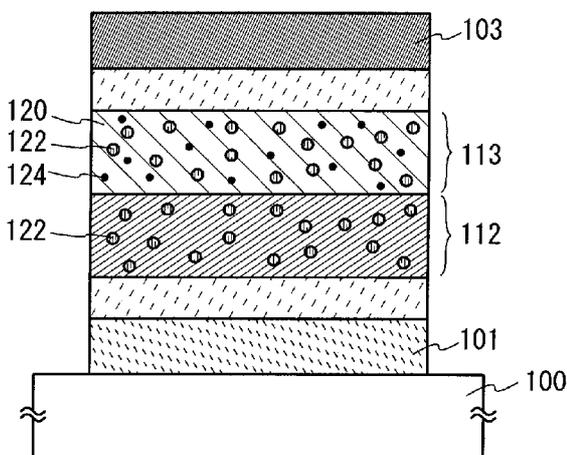
权利要求书1页 说明书63页 附图33页

(54)发明名称

发光元件、发光装置、电子设备以及照明装置

(57)摘要

提供一种驱动电压低且发光效率高的发光元件。该发光元件在一对电极之间包括空穴传输层以及在空穴传输层上的发光层。该发光层包括具有电子传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物以及将三重激发态能转换成发光的发光性第三有机化合物。第一有机化合物和第二有机化合物的组合形成激基复合物。空穴传输层使用两种或更多种有机化合物形成并至少具有第二有机化合物。



1. 一种发光元件,包括:

空穴传输层;以及

所述空穴传输层上的发光层,

其中,所述发光层包括具有电子传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物以及将三重激发态能转换成发光的第三有机化合物,

所述第一有机化合物和所述第二有机化合物的组合形成激基复合物,

所述空穴传输层包括所述第二有机化合物以及具有空穴传输性的第五有机化合物,

并且,进行利用所述第三有机化合物的吸收光谱与所述激基复合物的发射光谱之间的重叠的能量转移,所述激基复合物的发射光谱处于比所述第一有机化合物和所述第二有机化合物各自的发射波长更长波长一侧。

2. 一种发光元件,包括:

空穴注入层;

所述空穴注入层上的空穴传输层;

所述空穴传输层上的发光层;

所述发光层上的电子传输层;以及

所述电子传输层上的电子注入层,

其中,所述发光层包括具有电子传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物以及将三重激发态能转换成发光的第三有机化合物,

所述第一有机化合物和所述第二有机化合物的组合形成激基复合物,

所述空穴传输层包括所述第二有机化合物以及具有空穴传输性的第五有机化合物,

并且,进行利用所述第三有机化合物的吸收光谱与所述激基复合物的发射光谱之间的重叠的能量转移,所述激基复合物的发射光谱处于比所述第一有机化合物和所述第二有机化合物各自的发射波长更长波长一侧。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的发光元件,其中所述空穴传输层包括第四有机化合物,所述第四有机化合物的最低三重激发能级高于所述第一有机化合物的最低三重激发能级。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的发光元件,其中所述空穴传输层包括第四有机化合物,所述第四有机化合物的最低三重激发能级高于所述第二有机化合物的最低三重激发能级。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的发光元件,

其中所述第一有机化合物是缺 π 电子型杂芳族化合物,

所述第二有机化合物是芳族胺化合物或富 π 电子型杂芳族化合物,

并且所述第三有机化合物是磷光有机金属配合物。

6. 一种包括根据权利要求1或权利要求2所述的发光元件的发光装置。

7. 一种包括根据权利要求6所述的发光装置的设备。

8. 一种包括根据权利要求6所述的发光装置的照明装置。

发光元件、发光装置、电子设备以及照明装置

技术领域

[0001] 本发明的一个方式涉及一种发光元件,其中通过施加电场能够发光的有机化合物设置在一对电极之间;并且还涉及具有这种发光元件的发光装置、电子设备以及照明装置。

背景技术

[0002] 包含具有如薄型、轻量、高速响应及低电压直流驱动等的特征的有机化合物作为发光体的发光元件被期待应用于下一代平板显示器。尤其是,发光元件配置为矩阵状的显示装置与传统的液晶显示装置相比有视角宽且可见度高的优点。

[0003] 认为发光元件有如下发光机理:当在夹有包含发光体的发光层的一对电极之间施加电压时,从阴极注入的电子和从阳极注入的空穴在发光层的发光中心复合而形成分子激子,并且当该分子激子弛豫到基态时释放出能量且发射光。已知单重激发态和三重激发态为激发态,并且无论经过上述任一激发态都可以得到发光。从单重激发态(S^*)的发光被称为荧光,而从三重激发态(T^*)的发光被称为磷光。

[0004] 为了提高这种发光元件的元件特性,已积极地进行元件结构的改良、材料的开发等(例如,参照专利文献1)。

[0005] [参考文献]

[0006] [专利文献1]日本专利申请公开2010-182699号公报。

发明内容

[0007] 如专利文献1所公开,已开发了改良的元件结构等;但是,发光元件在发光效率、可靠性、发光特性等的方面上还需要改良,并被期待研发出具有更优越性能的发光元件。

[0008] 从上述观点来看,本发明的一个方式的目的是提供一种以低电压驱动且发光效率高的发光元件。

[0009] 本发明的一个方式是一种发光元件,该发光元件在一对电极之间包括空穴传输层和在该空穴传输层上的发光层。该发光层包括具有电子传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物以及将三重激发态能转换成发光的发光性第三有机化合物。第一有机化合物和第二有机化合物的组合形成激基复合物。空穴传输层使用两种或更多种的有机化合物(例如,第二有机化合物以及具有空穴传输性的第五有机化合物)形成且至少具有第二有机化合物。

[0010] 本发明的一个方式是一种发光元件,该发光元件在一对电极之间包括空穴注入层、在该空穴注入层上的空穴传输层、在该空穴传输层上的发光层、在该发光层上的电子传输层以及在该电子传输层上的电子注入层。该发光层包括具有电子传输性的第一有机化合物、具有空穴传输性的第二有机化合物以及将三重激发态能转换成发光的发光性第三有机化合物。第一有机化合物和第二有机化合物的组合形成激基复合物。空穴传输层使用两种或更多种的有机化合物(例如,第二有机化合物以及具有空穴传输性的第五有机化合物)形成且至少具有第二有机化合物。

[0011] 注意,优选的是,在上述各结构中,第一有机化合物用作主体材料,第二有机化合物用作辅助材料,并且第三有机化合物用作客体材料。换言之,发光层中的第三有机化合物的质量分数(或者体积分数)优选低于第一有机化合物及第二有机化合物各自的质量分数。

[0012] 此外,在上述各结构中,由第一有机化合物(主体材料)和第二有机化合物(辅助材料)形成的激基复合物的发射波长长于第一有机化合物(主体材料)和第二有机化合物(辅助材料)各自的发射波长(荧光波长);因此,第一有机化合物(主体材料)的荧光光谱和第二有机化合物(辅助材料)的荧光光谱可以变换为位于更长波长一侧的发射光谱。

[0013] 因此,当在本发明的一个方式的发光元件的发光层中形成激基复合物时,可以进行利用第三有机化合物(客体材料)的吸收光谱与激基复合物的处于比第一有机化合物(主体材料)和第二有机化合物(辅助材料)各自的发射波长(荧光波长)更长波长一侧的发射光谱之间的重叠的能量转移,来使能量转移效率提高,由此,该发光元件可以具有高发光效率。

[0014] 此外,空穴传输层使用两种或更多种的有机化合物形成且至少具有第二有机化合物(辅助材料),因此可以提高发光层的发光效率并且可以降低发光层的驱动电压。首先,由于空穴传输层具有用于发光层的第二有机化合物(辅助材料),在空穴传输层与发光层之间的空穴传输通过相同HOMO能级而进行,因此从空穴传输层到发光层的空穴注入势垒成为极小。由此可以降低元件的驱动电压。其次,由于空穴传输层具有与第二有机化合物(辅助材料)不同的有机化合物,所以可以抑制发光层的三重激发态能扩散到空穴传输层。由此可以提高元件的发光效率。

[0015] 该效果是只在空穴传输层使用两种或更多种的有机化合物形成且具有第二有机化合物(辅助材料)的情况下可获得的效果。例如,当空穴传输层不具有第二有机化合物时,在空穴传输层与发光层之间的空穴传输通过不同的HOMO能级而进行,这导致驱动电压的增高。另一方面,当空穴传输层只由第二有机化合物形成时,通过包括在发光层和空穴传输层的双方之中的第二有机化合物,发光层的三重激发态能扩散到空穴传输层,这导致发光效率的降低。

[0016] 此外,在上述各结构中,空穴传输层优选具有其最低三重激发能级(T_1 能级)高于第一有机化合物(主体材料)的第四有机化合物。此外,空穴传输层优选具有其 T_1 能级高于第二有机化合物(辅助材料)的第四有机化合物。

[0017] 此时,为了获得驱动电压降低的效果,空穴传输层中的第二有机化合物(辅助材料)的质量分数(或者体积分数)优选高于或等于20%。此外,为了防止发光层的三重激发态能扩散到空穴传输层,空穴传输层中的第二有机化合物(辅助材料)的质量分数(或者体积分数)优选低于或等于80%。因此,空穴传输层中的第四有机化合物的质量分数(或者体积分数)也优选高于或等于20%且低于或等于80%。

[0018] 此外,优选的是,在上述各结构中,第一有机化合物(主体材料)为缺 π 电子型杂芳族化合物,第二有机化合物(辅助材料)为富 π 电子型杂芳族化合物或芳族胺化合物,并且第三有机化合物(客体材料)为磷光有机金属配合物。

[0019] 此外,本发明的一个方式在其范围内包括具有发光元件的发光装置、具有发光装置的设备以及照明装置。因此,本说明书中的发光装置是指图像显示装置及光源(例如,照明装置)。另外,发光装置在其范围内包括下列全部:其中的发光装置连接到连接器诸

如柔性印刷电路(Flexible printed circuit:FPC)、载带封装(Tape Carrier Package:TCP)的模块、其中的印刷线路板设置于TCP端部的模块、以及通过覆晶玻璃(Chip On Glass:COG)方法将IC(集成电路)直接安装在发光元件上的模块。

[0020] 注意,当激基复合物形成在本发明的一个方式的发光元件的发光层中时,可以进行利用第三有机化合物(客体材料)的吸收光谱与激基复合物的处于比第一有机化合物(主体材料)和第二有机化合物(辅助材料)各自的发射波长(荧光波长)更长波长一侧的发射光谱之间的重叠的能量转移,来使能量转移效率提高,由此,该发光元件可以具有高发光效率。

[0021] 此外,本发明的一个方式的发光元件在空穴传输层中具有用于发光层的第二有机化合物(辅助材料),因此可以在维持高发光效率的同时降低发光元件的驱动电压(尤其是,接通电压(turn-on voltage))。

附图说明

[0022] 图1说明本发明的一个方式的发光元件。

[0023] 图2A和2B说明本发明的一个方式的概念。

[0024] 图3示出DBq(简称)的一个分子、TPA(简称)的一个分子以及DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的能级。

[0025] 图4A至4F说明DBq(简称)的一个分子、TPA(简称)的一个分子以及DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的HOMO及LUMO的分布。

[0026] 图5A至5C说明本发明的一个方式的概念。

[0027] 图6说明本发明的一个方式的发光元件。

[0028] 图7A和7B说明发光元件的结构。

[0029] 图8说明发光元件的结构。

[0030] 图9A和9B说明发光装置。

[0031] 图10A至10D说明电子设备。

[0032] 图11A至11D说明电子设备。

[0033] 图12A至12C说明照明装置。

[0034] 图13说明实施例中的发光元件的结构。

[0035] 图14示出实施例1所示的发光元件的亮度-电流密度特性。

[0036] 图15示出实施例1所示的发光元件的亮度-电压特性。

[0037] 图16示出实施例1所示的发光元件的电流效率-亮度特性。

[0038] 图17示出实施例1所示的发光元件的电流-电压特性。

[0039] 图18示出实施例1所示的发光元件的发射光谱。

[0040] 图19示出实施例2所示的发光元件的亮度-电流密度特性。

[0041] 图20示出实施例2所示的发光元件的亮度-电压特性。

[0042] 图21示出实施例2所示的发光元件的电流效率-亮度特性。

[0043] 图22示出实施例2所示的发光元件的电流-电压特性。

[0044] 图23示出实施例2所示的发光元件的发射光谱。

[0045] 图24示出实施例3所示的发光元件的亮度-电流密度特性。

- [0046] 图25示出实施例3所示的发光元件的亮度-电压特性。
- [0047] 图26示出实施例3所示的发光元件的电流效率-亮度特性。
- [0048] 图27示出实施例3所示的发光元件的电流-电压特性。
- [0049] 图28示出实施例3所示的发光元件的发射光谱。
- [0050] 图29示出实施例4所示的发光元件的亮度-电流密度特性。
- [0051] 图30示出实施例4所示的发光元件的亮度-电压特性。
- [0052] 图31示出实施例4所示的发光元件的电流效率-亮度特性。
- [0053] 图32示出实施例4所示的发光元件的电流-电压特性。
- [0054] 图33示出实施例4所示的发光元件的发射光谱。
- [0055] 图34示出实施例4所示的发光元件的归一化亮度-驱动时间特性。
- [0056] 图35示出实施例5所示的发光元件的亮度-电流密度特性。
- [0057] 图36示出实施例5所示的发光元件的亮度-电压特性。
- [0058] 图37示出实施例5所示的发光元件的电流效率-亮度特性。
- [0059] 图38示出实施例5所示的发光元件的电流-电压特性。
- [0060] 图39示出实施例5所示的发光元件的发射光谱。
- [0061] 图40示出实施例5所示的发光元件的归一化亮度-驱动时间特性。
- [0062] 图41示出实施例6所示的发光元件的亮度-电流密度特性。
- [0063] 图42示出实施例6所示的发光元件的亮度-电压特性。
- [0064] 图43示出实施例6所示的发光元件的电流效率-亮度特性。
- [0065] 图44示出实施例6所示的发光元件的电流-电压特性。
- [0066] 图45示出实施例6所示的发光元件的发射光谱。
- [0067] 图46示出实施例7所示的发光元件的亮度-电流密度特性。
- [0068] 图47示出实施例7所示的发光元件的亮度-电压特性。
- [0069] 图48示出实施例7所示的发光元件的电流效率-亮度特性。
- [0070] 图49示出实施例7所示的发光元件的电流-电压特性。
- [0071] 图50示出实施例7所示的发光元件的发射光谱。
- [0072] 图51示出2mDBTPDBq-II(简称)的磷光光谱。
- [0073] 图52示出PCzPCN1(简称)的磷光光谱。
- [0074] 图53示出DPA2SF(简称)的磷光光谱。
- [0075] 图54示出BPAFLP(简称)的磷光光谱。
- [0076] 图55示出PCPPn(简称)的磷光光谱。

具体实施方式

[0077] 下面,参照附图详细地说明本发明的实施方式。注意,本发明不局限于以下说明的内容,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各种各样的形式变换。因此,本发明不应该被解释为限定在下面所示的实施方式所记载的内容中。

[0078] 注意,为了容易理解,附图所示的各组分的位置、尺寸和范围等有时不表示准确的位置、尺寸和范围等。因此,所公开的发明不一定局限于附图等所公开的位置、尺寸、范围等。

[0079] 在本说明书等中,为了避免组分之间的混同而使用如“第一”、“第二”及“第三”等序数,并非限定组分数目。

[0080] 实施方式1

[0081] 在本实施方式中,将说明本发明的一个方式的发光元件的结构概念及该发光元件的具体结构。首先,参照图1说明本发明的一个方式的发光元件的元件结构。

[0082] 图1所示的元件结构包括在一对电极(第一电极101及第二电极103)之间的空穴传输层112和在该空穴传输层112上的发光层113。发光层113包括具有电子传输性的第一有机化合物120、具有空穴传输性的第二有机化合物122以及将三重激发态能转换成发光的发光性第三有机化合物124。第一有机化合物120和第二有机化合物122的组合形成激基复合物。空穴传输层112使用两种或更多种的有机化合物(例如,第二有机化合物122以及具有空穴传输性的第五有机化合物)形成并至少具有第二有机化合物122。

[0083] 注意,在图1中,如果需要,在第一电极101与空穴传输层112之间的区域中可以形成空穴注入层或空穴传输层。此外,在图1中,如果需要,在第二电极103与发光层113之间的区域中可以形成电子注入层或电子传输层。

[0084] 注意,优选的是,将第一有机化合物120用作主体材料,将第二有机化合物122用作辅助材料,并且将第三有机化合物124用作客体材料。换言之,发光层中的第三有机化合物的质量分数(或者体积分数)优选低于第一有机化合物及第二有机化合物各自的质量分数。在以下的说明中,有时将第一有机化合物120、第二有机化合物122和第三有机化合物124分别称为主体材料、辅助材料和客体材料。

[0085] 可以使用例如具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的电子迁移率的电子传输性材料作为第一有机化合物120(主体材料)。此外,可以使用例如具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的空穴迁移率的空穴传输性材料作为第二有机化合物122(辅助材料)。

[0086] 注意,在上述结构中,第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)各自的最低三重激发能级(T_1 能级)优选高于第三有机化合物124(客体材料)的 T_1 能级。这是因为如下缘故:当第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)各自的 T_1 能级低于第三有机化合物124(客体材料)的 T_1 能级时,有助于发光的第三有机化合物124(客体材料)的三重激发态能由第一有机化合物120(主体材料)及第二有机化合物122(辅助材料)猝灭(quench),这导致发光效率的降低。

[0087] 此外,为了改善从主体材料到客体材料的能量转移效率,考虑作为分子之间的能量转移机理已知的福斯特(Förster)机理(偶极-偶极相互作用)及德克斯特(Dexter)机理(电子交换相互作用)。根据这些机理,优选的是,主体材料的发射光谱(从单重激发态的能量转移中的荧光光谱,从三重激发态的能量转移中的磷光光谱)与客体材料的吸收光谱(具体地,最长波长(最低能量)一侧的吸收带中的光谱)大幅度重叠。

[0088] 但是,当例如使用磷光化合物作为客体材料时,难以得到主体材料的荧光光谱与客体材料的最长波长(最低能量)一侧的吸收带中的光谱之间的重叠。这是因为如下缘故:如果主体材料的荧光光谱与客体材料的最长波长(最低能量)一侧的吸收带中的光谱重叠,由于主体材料的磷光光谱位于比荧光光谱长的波长(更低能量)一侧,主体材料的 T_1 能级就成为比磷光化合物的 T_1 能级低,而导致上述猝灭的问题;然而,当为了避免猝灭的问题而设计主体材料,使主体材料的 T_1 能级高于用作客体材料的磷光化合物的 T_1 能级时,主体材料的

荧光光谱漂移到更短波长(更高能量)一侧,因此该荧光光谱不与客体材料的最长波长(最低能量)一侧的吸收带中的吸收光谱有任何重叠。据此,通常,难以获得主体材料的荧光光谱与客体材料的最长波长(最低能量)一侧的吸收带中的吸收光谱之间的重叠以使主体材料的从单重激发态的能量转移最大化。

[0089] 因此,在本发明的一个方式中,第一有机化合物120和第二有机化合物122的组合形成激基复合物(exciplex,也称为激发复合物:excited complex)。以下参照图2A和2B说明激基复合物。

[0090] 图2A是示出激基复合物的概念的示意图;其示出第一有机化合物120(或第二有机化合物122)的荧光光谱、第一有机化合物120(或第二有机化合物122)的磷光光谱、第三有机化合物124的吸收光谱以及激基复合物的发射光谱。

[0091] 例如,在发光层113中,第一有机化合物120(主体材料)的荧光光谱及第二有机化合物122(辅助材料)的荧光光谱转换为位于更长波长一侧的激基复合物的发射光谱。并且,选择第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料),使得激基复合物的发射光谱与第三有机化合物124(客体材料)的吸收光谱大幅度重叠,由此可以使从单重激发态的能量转移最大化(参照图2A)。

[0092] 注意,在三重激发态的情况下,同样认为发生从激基复合物的能量转移,而不发生从主体材料的能量转移。

[0093] 因此,因为所形成的激基复合物的发射波长长于第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)各自的发射波长(荧光波长),所以第一有机化合物120(主体材料)的荧光光谱或第二有机化合物122(辅助材料)的荧光光谱可以成为位于更长波长一侧的发射光谱。

[0094] 此外,激基复合物可具有极小的单重激发态能与三重激发态能之间的差异。换言之,激基复合物的从单重态的发射光谱与其从三重态的发射光谱彼此极为接近。因此,如上所述,在激基复合物的发射光谱(一般来说,从激基复合物的单重态的发射光谱)被设计为与第三有机化合物124(客体材料)的位于最长波长一侧的吸收带重叠的情况下,激基复合物的从三重态的发射光谱(在常温下观察不到,在很多情况下即使在低温下也观察不到)也与第三有机化合物124(客体材料)的位于最长波长一侧的吸收带重叠。就是说,除了从单重激发态的能量转移的效率以外,从三重激发态的能量转移的效率也可得到提高,其结果是,从单重激发态和三重激发态双方高效地得到发光。

[0095] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,通过利用形成在发光层113中的激基复合物的发射光谱与第三有机化合物124(客体材料)的吸收光谱之间的重叠而转移能量;因此能量转移的效率很高。

[0096] 此外,激基复合物只处于激发态;由此没有能够吸收能量的基态。因此,在原理上不可能发生如下现象:其中,由于第三有机化合物124(客体材料)的从单重激发态和三重激发态到激基复合物的能量转移,在发光之前第三有机化合物124(客体材料)失活(即,发光效率降低)的现象。

[0097] 注意,上述激基复合物通过激发态的异种分子间的相互作用形成。一般已知激基复合物在具有相对低的LUMO(LUMO:Lowest Unoccupied Molecular Orbital:最低未占据分子轨道)能级的材料和具有相对高的HOMO(HOMO:Highest Occupied Molecular

Orbital:最高占据分子轨道)能级的材料之间容易形成。

[0098] 在此,参照图2B说明第一有机化合物120、第二有机化合物122和激基复合物的能级的概念。注意,图2B示意性地示出第一有机化合物120、第二有机化合物122和激基复合物的能级。

[0099] 第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)的HOMO能级和LUMO能级彼此不同。具体地说,各个能级按如下顺序不同:第一有机化合物120的HOMO能级<第二有机化合物122的HOMO能级<第一有机化合物120的LUMO能级<第二有机化合物122的LUMO能级。当使用上述两种有机化合物形成激基复合物时,激基复合物的LUMO能级及HOMO能级分别来源于第一有机化合物120(主体材料)及第二有机化合物122(辅助材料)(参照图2B)。

[0100] 激基复合物的发射波长依赖于HOMO能级与LUMO能级之间的能量差。作为一般倾向,当能量差大时,发射波长短,并且当能量差小时,发射波长长。

[0101] 因此,激基复合物的能量差小于第一有机化合物120(主体材料)的能量差及第二有机化合物122(辅助材料)的能量差。换言之,激基复合物的发射波长长于第一有机化合物120和第二有机化合物122各自的发射波长。

[0102] 为了确认激基复合物实际上是否具有上述特性,如下述进行分子轨道计算。一般来说,杂芳族化合物和芳族胺的组合经常在比芳族胺的LUMO能级低的杂芳族化合物的LUMO能级(容易接受电子的性质)以及比杂芳族化合物的HOMO能级高的芳族胺的HOMO能级(容易接受空穴的性质)的影响下形成激基复合物。于是,使用为形成杂芳族化合物的LUMO的典型骨架的二苯并[f,h]喹啉(简称:DBq)(这是本发明的一个方式中的第一有机化合物120的模型)以及为形成芳族胺的HOMO的典型骨架的三苯胺(简称:TPA)(这是本发明的一个方式中的第二有机化合物122的模型)的组合来进行计算。

[0103] 首先,使用时间依赖密度泛函理论(TD-DFT)计算出DBq(简称)的一个分子和TPA(简称)的一个分子的最低单重激发态(S_1)和最低三重激发态(T_1)中的最佳分子结构及激发能量。再者,还计算出DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的激发能量。

[0104] 在密度泛函理论(DFT)中,总能量表示为电势能、电子间静电能、电子的运动能及包括所有的其他复杂的电子间的互相作用的交换相关能的总和。在DFT中,还使用以电子密度表示的单电子势的泛函(另一函数的函数)来近似表示交换相关作用,使得可以进行速度快且精度高的计算。在此,使用混合泛函B3LYP来规定涉及交换相关能的各参数的权重。

[0105] 此外,作为基底函数,将6-311(对每个价轨道使用三个收缩函数(contraction function)的三重分裂价层(triple-split valence)基底组的基底函数)应用于所有原子。

[0106] 通过上述基底函数,例如,在氢原子的情况下考虑1s至3s的轨道,而在碳原子的情况下考虑1s至4s以及2p至4p的轨道。再者,为了提高计算精度,p函数及d函数作为极化基底组分别加到氢原子及氢原子以外的原子。

[0107] 注意,使用Gaussian09作为量子化学计算程序。使用高性能计算机(Altix4700, SGI Japan, Ltd. 制造)进行计算。

[0108] 首先,算出DBq(简称)的一个分子、TPA(简称)的一个分子及DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的HOMO能级及LUMO能级。图3示出HOMO能级及LUMO能级。

[0109] 如图3所示,提示DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体在比TPA(简称)的LUMO能级低的

DBq(简称)的LUMO能级(-1.99eV)和比DBq(简称)的HOMO能级高的TPA(简称)的HOMO能级(-5.21eV)的影响下形成DBq(简称)和TPA(简称)的激基复合物。

[0110] 图4A至4F示出DBq(简称)的一个分子、TPA(简称)的一个分子及DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的HOMO和LUMO的分布。

[0111] 注意,图4A示出DBq(简称)的一个分子的LUMO分布,图4B示出DBq的一个分子的HOMO分布,图4C示出TPA(简称)的一个分子的LUMO分布,图4D示出TPA(简称)的一个分子的HOMO分布,图4E示出DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的LUMO分布,图4F示出DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的HOMO分布。

[0112] 如图4E和4F所示,DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的LUMO分布在DBq(简称)一侧,而其HOMO分布在TPA(简称)一侧,与图3所示的结果一致。

[0113] 本发明的一个方式的激基复合物的形成过程可以为如下两个过程的任一。

[0114] 激基复合物的一个形成过程如下:由具有载流子(阳离子或阴离子)的第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)形成激基复合物。

[0115] 一般来说,当电子和空穴在主体材料中复合时,激发能量从激发态的主体材料转移到客体材料,由此客体材料成为激发态而发光。在激发能量从主体材料转移到客体材料之前,主体材料本身发光或激发能量变为热能,这导致激发能量的部分失活。

[0116] 但是,在本发明的一个方式中,从具有载流子(阳离子或阴离子)的第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)形成激基复合物;因此可以抑制第一有机化合物120(主体材料)的单重态激子的形成。换言之,可以存在不形成单重态激子而直接形成激基复合物的过程。由此,可以避免上述单重激发态能的失活。因此,可以得到寿命长的发光元件。

[0117] 例如,在第一有机化合物120是电子传输性材料中的具有容易俘获电子(载流子)的性质(具有低LUMO能级)的电子俘获性的化合物并且第二有机化合物122是空穴传输性材料中的具有容易俘获空穴(载流子)的性质(具有高HOMO能级)的空穴俘获性的化合物的情况下,由第一有机化合物120的阴离子和第二有机化合物122的阳离子直接形成激基复合物。通过这种过程形成的激基复合物特别被称为电致激基复合物(electroplex)。

[0118] 以上述方式,通过抑制第一有机化合物120(主体材料)的单重激发态的产生,且将能量从电致激基复合物转移到第三有机化合物124(客体材料),可以得到发光效率高的发光元件。注意,在此情况下,同样地抑制第一有机化合物120(主体材料)的三重激发态的产生,而直接形成激基复合物;因此可发生从激基复合物到第三有机化合物124(客体材料)的能量转移。

[0119] 激基复合物的另一个形成过程是基本过程,其中,第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)中的一方形成单重态激子,然后与基态的另一方相互作用来形成激基复合物。与电致激基复合物不同,在此情况下,暂时生成第一有机化合物120(主体材料)或第二有机化合物122(辅助材料)的单重激发态,但是该单重激发态迅速地转换为激基复合物;由此可以避免单重激发态能的失活。因此,可以避免第一有机化合物120或第二有机化合物122的激发能量失活。注意,在此情况下,第一有机化合物120(主体材料)的三重激发态可类似地迅速地转换为激基复合物,并且能量从激基复合物转移到第三有机化合物124(客体材料)。

[0120] 注意,在第一有机化合物120(主体材料)为电子俘获性化合物,第二有机化合物122(辅助材料)为空穴俘获性化合物,这些化合物的HOMO能级的差异及LUMO能级的差异大(具体而言,差异为0.3eV或更大)的情况下,电子选择性地进入第一有机化合物120(主体材料)并且空穴选择性地进入第二有机化合物122(辅助材料)。此时,形成电致激基复合物的过程可优先于经过单重态激子形成激基复合物的过程。

[0121] 接着,示出激发能量的计算结果。DBq(简称)的一个分子的S₁激发能量为3.294eV,荧光波长为376.4nm。DBq(简称)一个分子的T₁激发能量为2.460eV,磷光波长为504.1nm。另一方面,TPA(简称)的一个分子的S₁激发能量为3.508eV,荧光波长为353.4nm。TPA(简称)一个分子的T₁激发能量为2.610eV,磷光波长为474.7nm。

[0122] 在此,示出从DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的S₁和T₁能级下的最佳分子结构获得的激发能量。DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的S₁激发能量为2.036eV,荧光波长为609.1nm。DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的T₁激发能量为2.030eV,磷光波长为610.0nm。

[0123] 上文表示DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的荧光波长长于DBq(简称)的一个分子的荧光波长和TPA(简称)一个分子的荧光波长。上文还表示DBq(简称)和TPA(简称)的二聚体的荧光波长与磷光波长之间的差异只为0.9nm,并且这些波长大致相同。

[0124] 从这些结果表明,激基复合物可以将单重激发态能和三重激发态能集成为大致相同的能量。因此,如上所述,表明激基复合物可以从单重激发态和三重激发态的双方高效地将能量转移到磷光化合物。

[0125] 这种效果是使用激基复合物作为用于能量转移的介质而获得的特定效果。一般而言,考虑从主体材料的单重激发态或三重激发态到磷光化合物的能量转移。另一方面,本发明的一个方式与传统技术的显著不同之处是首先形成主体材料和另一材料的激基复合物,并使用从该激基复合物的能量转移。此外,上述不同之处可以提供空前的高发光效率。

[0126] 注意,一般而言,将激基复合物用于发光元件的发光层有如可以抑制发光颜色等的优点,但是在很多情况下导致发光效率显著地降低。由此,以往激基复合物的使用被认为不适合于获得高效率的发光元件。然而,如本发明的一个方式所示,本发明人发现,将激基复合物用于能量转移的介质,反而使发光效率最大化。该技术思想与传统的固定观念冲突。

[0127] 为了使激基复合物的发射光谱与第三有机化合物124(客体材料)的吸收光谱充分地彼此重叠,发射光谱的峰值的能量与吸收光谱的最低能量一侧的吸收带的峰值的能量之间的差异优选为0.3eV或更小。该差异更优选为0.2eV或更小,进一步优选为0.1eV或更小。

[0128] 优选的是,在本发明的一个方式的发光元件中,激基复合物的激发能量充分地转移到第三有机化合物124(客体材料),并实质上观察不到来自激基复合物的发光。因此,能量优选通过激基复合物转移到第三有机化合物124(客体材料),使得第三有机化合物124发射磷光。注意,第三有机化合物124优选为将三重激发态能变换为发光的发光性材料,特别优选为磷光有机金属配合物。

[0129] 接着,参照图5A至5C说明本发明的一个方式的空穴传输层112和发光层113的能级概念。注意,图5A至5C示意性地示出空穴传输层112(空穴传输层112a、112b及112c)和发光层113的能级。

[0130] 注意,在图5A至5C所示的发光层113中,以上所说明的第一有机化合物120和第二有机化合物122的组合形成激基复合物。

[0131] 作为例子,图5A示出由其 T_1 能级高于第二有机化合物122(辅助材料)且其HOMO能级低于第二有机化合物122(辅助材料)的一种有机化合物形成的空穴传输层112a的能级。

[0132] 在图5A所示的结构的情况下,空穴传输层112a的 T_1 能级高于第二有机化合物122(辅助材料)的 T_1 能级;因此激发能量不容易从发光层113扩散到空穴传输层112a,这可以提高发光层113的发光效率。此外,通过适当地选择第二有机化合物(适当地控制激基复合物的发射波长)可以充分地降低接通电压。但是,实用亮度区域中的元件的驱动电压受到空穴传输层112a的HOMO能级的影响。就是说,由于空穴传输层112a的HOMO能级低于发光层113的HOMO能级,因此从空穴传输层112a到发光层113的空穴转移不顺利,特别是,高亮度(实用亮度)区域中的I-V特性降低。其结果是,降低驱动电压变困难。

[0133] 接着,作为例子,图5B示出由其 T_1 能级和HOMO能级与第二有机化合物122(辅助材料)相同的一种有机化合物形成的空穴传输层112b的能级。换言之,示出空穴传输层112b由与第二有机化合物122(辅助材料)类似的材料形成的情况。

[0134] 在图5B所示的结构的情况下,形成激基复合物的发光层113的HOMO能级和空穴传输层112b的HOMO能级相同;因此可以使发光层113的驱动电压最小化。但是,发生发光层113的发光效率降低的现象。该现象可能因如下原因而发生:由于将与发光层113中的第二有机化合物122(辅助材料)类似的材料用于形成空穴传输层112b,因此发光层113的三重激发态能扩散到空穴传输层112b。

[0135] 接着,作为例子,图5C示出由两种或更多种的有机化合物形成且至少包括第二有机化合物122(辅助材料)的空穴传输层112c的能级。此外,图5C示出包含其 T_1 能级高于第一有机化合物120及第二有机化合物122的 T_1 能级且其HOMO能级低于第二有机化合物122的HOMO能级的第四有机化合物126的空穴传输层112c的能级。

[0136] 在图5C所示的结构的情况下,由于第四有机化合物126的高 T_1 能级,第四有机化合物126的HOMO能级可以低于第二有机化合物122。因此,激发能量不容易从发光层113扩散到空穴传输层112c,这可以提高发光层113的发光效率。虽然空穴传输层112c具有HOMO能级低的第四有机化合物126,但是由于空穴传输层112c具有第二有机化合物122,所以可以降低实用亮度区域中元件的驱动电压,以及接通电压。

[0137] 当在本发明的一个方式所示的发光元件中将磷光化合物用于第一有机化合物120(主体材料)时,第一有机化合物120本身容易发光,不容易允许能量转移到第三有机化合物124(客体材料)。此时,第一有机化合物120若能高效地发光是有利的,但是由于第一有机化合物120(主体材料)导致浓度猝灭的问题,所以难以实现高发光效率。因此,第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)中的至少一个为荧光化合物(即,容易发生由单重激发态的发光或热失活的化合物)的情况是有效的。因此,优选的是,第一有机化合物120和第二有机化合物122中的至少一个为荧光化合物。

[0138] 如上所述,在本实施方式的发光元件中,由于利用激基复合物的发射光谱与第三有机化合物(客体材料)的吸收光谱之间的重叠的能量转移而能够提高能量转移的效率;由此,发光元件可以具有高发光效率。

[0139] 此外,本实施方式所示的发光元件具有用于发光层的具有空穴传输性的第二有机化合物也包括在空穴传输层中的元件结构。这种结构由于空穴传输层所具有的第二有机化合物而使得可以降低发光元件的驱动电压,尤其是,可以降低发光元件的接通电压。此外,

在本发明的一个方式的发光元件中,在空穴传输层中也包含第二有机化合物以外的材料;因此,与空穴传输层只由第二有机化合物形成的情况不同,由于第二有机化合物以外的材料可抑制从发光层的三重激发态能的扩散,从而可以实现发光效率高的良好的发光元件。

[0140] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的任何结构适当地组合。

[0141] 实施方式2

[0142] 在本实施方式中,参照图6说明实施方式1中的发光元件的变形例子。注意,对具有与实施方式1中的发光元件类似的功能的部分使用同一附图标记来表示,并省略该部分的说明。

[0143] 如图6所示,本实施方式所示的发光元件在一对电极(第一电极101及第二电极103)之间包括空穴注入层111、空穴注入层111上的空穴传输层112、空穴传输层112上的发光层113、发光层113上的电子传输层114以及电子传输层114上的电子注入层115。发光层113包括具有电子传输性的第一有机化合物120、具有空穴传输性的第二有机化合物122以及将三重激发态能转换成发光的发光性第三有机化合物124。第一有机化合物120和第二有机化合物122的组合形成激基复合物。空穴传输层112使用两种或更多种的有机化合物形成并至少具有第二有机化合物122。

[0144] 注意,在发光层113中,第三有机化合物124(客体材料)分散在第一有机化合物120(主体材料)及第二有机化合物122(辅助材料)中,由此可以抑制因发光层113中的高浓度而发生的浓度猝灭;因此,可以提高发光元件的发光效率。

[0145] 第一有机化合物120(主体材料)和第二有机化合物122(辅助材料)的组合形成激基复合物。

[0146] 以下说明制造本实施方式所示的发光元件的具体例子。

[0147] 衬底100用作发光元件的支承体。例如,可以将玻璃、石英或塑料等用于衬底100。或者,也可以使用柔性衬底。柔性衬底是可以弯曲的衬底,如例如由聚碳酸酯、聚芳酯或聚醚砜制成的塑料衬底。或者,可以使用薄膜(由聚丙烯、聚酯、聚氟乙烯、聚氯乙烯等制成)、通过蒸镀形成的无机薄膜等。注意,可以使用其它衬底,只要在发光元件的制造过程中可起到支承体的作用即可。

[0148] 作为第一电极101及第二电极103,可以使用金属、合金、导电化合物及它们的混合物等。具体而言,可以使用氧化铟-氧化锡(ITO:Indium Tin Oxide,氧化铟锡)、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、金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd)或钛(Ti)。此外,可以使用属于元素周期表中第1族或第2族的元素,例如碱金属诸如锂(Li)或铯(Cs)、碱土金属诸如镁(Mg)、钙(Ca)和锶(Sr)、包含此类元素的合金(例如,MgAg或AlLi)、稀土金属诸如铕(Eu)或镱(Yb)、包含此类元素的合金、石墨烯等。注意,第一电极101及第二电极103例如可以通过溅射法或蒸镀法(包括真空蒸镀法)等来形成。注意,在本实施方式中,第一电极101用作阳极,第二电极103用作阴极。

[0149] 作为用于空穴注入层111及空穴传输层112的空穴传输性高的物质,例如可以举出:芳族胺化合物诸如4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB或a-NPD)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(简称:TPD)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(简称:TCTA)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(简称:TDATA)、4,4',

4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺(简称:MTDATA)、4,4'-双[N-(螺环-9,9'-联苄-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:BSPB);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)等。还可以使用如下咪唑衍生物: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-咪唑(简称:CzPA)。也可以使用前述的空穴传输性材料。在此举出的这些物质主要是具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的空穴迁移率的物质。注意,只要是其空穴传输性高于电子传输性的物质,则也可以使用上述物质之外的任何物质。

[0150] 高分子化合物诸如聚(N-乙基咪唑)(简称:PVK)、聚(4-乙基三苯胺)(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)或聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺](简称:Poly-TPD)也可以用于空穴注入层111及空穴传输层112。

[0151] 作为可以用于空穴注入层111的受主物质的例子,可以举出过渡金属氧化物以及属于元素周期表中第4族至第8族的金属的氧化物。具体地说,氧化钼是特别优选的。

[0152] 发光层113包括第一有机化合物120(主体材料)、第二有机化合物122(辅助材料)以及第三有机化合物124(客体材料)。

[0153] 电子传输性材料优选用作第一有机化合物120(主体材料)。空穴传输性材料优选用作第二有机化合物122(辅助材料)。将三重激发态能转换成发光的发光性材料优选用作第三有机化合物124(客体材料)。

[0154] 作为电子传输性材料,优选为缺 π 电子型杂芳族化合物诸如含氮杂芳族化合物;例如,可以举出如下物质:具有多唑骨架的杂环化合物(例如,噁二唑衍生物、咪唑衍生物以及三唑衍生物)诸如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)、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-咪唑(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);具有二噁骨架的杂环化合物(例如,吡嗪衍生物、噻啉衍生物、哒嗪衍生物、喹啉衍生物以及二苯并喹啉衍生物)诸如2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹啉(简称:2mDBTPDBq-II)、2-[3'-(二苯并噻吩-4-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹啉(简称:2mDBTBPDBq-II)、2-[3'-(9H-咪唑-9-基)联苯-3-基]二苯并[f,h]喹啉(简称:2mCzBPDBq)、4,6-双[3-(菲-9-基)苯基]噻啉(简称:4,6mPnP2Pm)、4,6-双[3-(4-二苯并噻吩基)苯基]噻啉(简称:4,6mDBTP2Pm-II);以及具有吡啶骨架的杂环化合物(例如,吡啶衍生物、喹啉衍生物以及二苯并喹啉衍生物)诸如3,5-双[3-(9H-咪唑-9-基)苯基]吡啶(简称:35DCzPPy)、1,3,5-三[3-(3-吡啶基)苯基]苯(简称:TmPyPB)。在上述材料中,具有二噁骨架的杂环化合物和具有吡啶骨架的杂环化合物具有高可靠性,所以是优选的。尤其是,具有二噁(噻啉或吡嗪)骨架的杂环化合物具有高电子传输性,这有助于驱动电压的降低。

[0155] 作为空穴传输性材料,优选为富 π 电子型杂芳族化合物(例如,咪唑衍生物或吡啶衍生物)或芳族胺化合物;例如,可以举出如下物质:具有芳族胺骨架的化合物诸如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'-联苈-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:BSPB)、4-苯基-4'-(9-苯基苈-9-基)三苯胺(简称:BPAFLP)、4-苯基-3'-(9-苯基苈-9-基)三苯胺(简称:mBPAFLP)、4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(简称:PCBA1BP)、4,4'-二苯基-4''-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(简称:PCBBi1BP)、4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(简称:PCBANB)、4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNBB)、9,9-二甲基-N-苯基-N-[4-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苈-2-胺(简称:PCBAF)、N-苯基-N-[4-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苈-2-胺(简称:PCBASF)];具有咪唑骨架的化合物诸如1,3-双(N-咪唑基)苈(简称:mCP)、4,4'-二(N-咪唑基)联苯(简称:CBP)、3,6-双(3,5-二苯基苈)-9-苯基咪唑(简称:CzTP)、3,3'-双(9-苯基-9H-咪唑)(简称:PCCP);具有噻吩骨架的化合物诸如4,4',4''-(苈-1,3,5-三基)三(二苈并噻吩)(简称:DBT3P-II)、2,8-二苯基-4-[4-(9-苯基-9H-苈-9-基)苈]二苈并噻吩(简称:DBTFLP-III)、4-[4-(9-苯基-9H-苈-9-基)苈]-6-苈基二苈并噻吩(简称:DBTFLP-IV);以及具有咪唑骨架的化合物诸如4,4',4''-(苈-1,3,5-三基)三(二苈并咪唑)(简称:DBF3P-II)、4-{3-[3-(9-苯基-9H-苈-9-基)苈]苈}二苈并咪唑(简称:mmDBFFLBI-II)。在上述材料中,优选为具有芳族胺骨架的化合物和具有咪唑骨架的化合物,因为这些化合物具有高可靠性和高空穴传输性,这有助于驱动电压的降低。

[0156] 注意,优选的是,这些电子传输性材料及空穴传输性材料在蓝色波长区域不具有吸收光谱。具体地说,吸收光谱的吸收端优选处于440nm或更小。

[0157] 另一方面,将三重激发态能转换成发光的发光性材料的例子包括磷光材料以及呈现热活化延迟荧光的热活化延迟荧光(TADF)材料。

[0158] 作为磷光材料,例如,在440nm至520nm具有发光峰值的磷光材料,其例子包括具有4H-三唑骨架的有机金属铱配合物诸如三{2-[5-(2-甲基苈)-4-(2,6-二甲基苈)-4H-1,2,4-三唑-3-基-kN²]苈-kC}铱(III)(简称:[Ir(mpptz-dmp)₃])、三(5-甲基-3,4-二苈基-4H-1,2,4-三唑)铱(III)(简称:Ir(Mptz)₃)、三[4-(3-联苈)-5-异丙基-3-苈基-4H-1,2,4-三唑]铱(III)(简称:Ir(iPrptz-3b)₃);具有1H-三唑骨架的有机金属铱配合物诸如三[3-甲基-1-(2-甲基苈)-5-苈基-1H-1,2,4-三唑]铱(III)(简称:[Ir(Mptz1-mp)₃])、三(1-甲基-5-苈基-3-丙基-1H-1,2,4-三唑)铱(III)(简称:Ir(Prptz1-Me)₃);具有咪唑骨架的有机金属铱配合物诸如fac-三[1-(2,6-二异丙基苈)-2-苈基-1H-咪唑]铱(III)(简称:Ir(iPrpmi)₃)、三[3-(2,6-二甲基苈)-7-甲基咪唑并[1,2-f]菲啶]铱(III)(简称:Ir(dmpimpt-Me)₃);以及以具有吸电子基的苈基吡啶衍生物为配体的有机金属铱配合物诸如双[2-(4',6'-二氟苈)吡啶-N,C^{2'}]铱(III)四(1-吡唑基)硼酸盐(酯)(简称:FIR6)、双[2-(4',6'-二氟苈)吡啶-N,C^{2'}]铱(III)吡啶甲酸盐(酯)(简称:FIRpic)、双{2-[3',5'-双(三氟甲基)苈]吡啶-N,C^{2'}}铱(III)吡啶甲酸盐(酯)(简称:Ir(CF₃ppy)₂(pic))、双[2-(4',6'-二氟苈)吡啶-N,C^{2'}]铱(III)乙酰丙酮化物(简称:FIR(acac))。在上述材料中,具有4H-三唑骨架的有机金属铱配合物具有高可靠性及高发光效率,所以是特别优选的。

[0159] 在520nm至600nm具有发光峰值的磷光材料的例子包括具有噻吩骨架的有机金属铱配合物诸如三(4-甲基-6-苈基噻吩)铱(III)(简称:Ir(mppm)₃)、三(4-叔丁基-6-苈基噻吩)铱(III)(简称:Ir(tBuppm)₃)、(乙酰丙酮)双(6-甲基-4-苈基噻吩)铱(III)(简称:Ir

(mppy)₂(acac))、(乙酰丙酮)双(6-叔丁基-4-苯基嘧啶)铱(III)(简称:Ir(tBuppm)₂(acac))、(乙酰丙酮)双[4-(2-降冰片基)-6-苯基嘧啶]铱(III)(内型、外型混合物)(缩写:Ir(nbppm)₂(acac))、(乙酰丙酮)双[5-甲基-6-(2-甲基苯基)-4-苯基嘧啶]铱(III)(简称:Ir(mpmpm)₂(acac))、(乙酰丙酮)双(4,6-二苯基嘧啶)铱(III)(简称:Ir(dppm)₂(acac)); 具有吡嗪骨架的有机金属铱配合物诸如(乙酰丙酮)双(3,5-二甲基-2-苯基吡嗪)铱(III)(简称:Ir(mppr-Me)₂(acac))、(乙酰丙酮)双(5-异丙基-3-甲基-2-苯基吡嗪)铱(III)(简称:Ir(mppr-iPr)₂(acac)); 具有吡啶骨架的有机金属铱配合物诸如三(2-苯基吡啶-N, C^{2'})铱(III)(简称:Ir(ppy)₃)、双(2-苯基吡啶-N, C^{2'})铱(III)乙酰丙酮化物(简称:Ir(ppy)₂acac)、双(苯并[h]喹啉)铱(III)乙酰丙酮化物(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)乙酰丙酮化物(简称:Ir(pq)₂(acac)); 以及稀土金属配合物诸如三(乙酰丙酮)(单菲咯啉)铽(III)(简称:Tb(acac)₃(Phen))。在上文中举出的材料中,具有嘧啶骨架的有机金属铱配合物具有特别高的可靠性及发光效率,因此是特别优选的。

[0160] 在600nm至700nm具有发光峰值的磷光材料的例子包括具有嘧啶骨架的有机金属铱配合物诸如双[4,6-双(3-甲基苯基)嘧啶](二异丁酰甲桥)铱(III)(简称:Ir(5mdppm)₂(dibm))、双[4,6-双(3-甲基苯基)嘧啶](二新戊酰基甲烷)铱(III)(简称:Ir(5mdppm)₂(dpm))、双[4,6-二(萘-1-基)嘧啶](二新戊酰基甲烷)铱(III)(简称:Ir(d1npm)₂(dpm)); 具有吡嗪骨架的有机金属铱配合物诸如(乙酰丙酮)双(2,3,5-三苯基吡嗪)铱(III)(简称:Ir(tppr)₂(acac))、双(2,3,5-三苯基吡嗪)(二新戊酰基甲烷)铱(III)(简称:Ir(tppr)₂(dpm))、(乙酰丙酮)双[2,3-双(4-氟苯基)喹喔啉]铱(III)(简称:Ir(Fdpq)₂(acac)); 具有吡啶骨架的有机金属铱配合物诸如三(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)乙酰丙酮化物(简称:Ir(piq)₂acac); 铂配合物诸如2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(II)(简称:PtOEP); 以及稀土金属配合物诸如三(1,3-二苯基-1,3-丙二酮)(单菲咯啉)铈(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)铈(III)(简称:Eu(TTA)₃(Phen))。在上文中举出的材料中,具有嘧啶骨架的有机金属铱配合物具有特别高的可靠性及发光效率,因此是特别优选的。另外,具有吡嗪骨架的有机金属铱配合物可以提供色度良好的红色发光。

[0161] 注意,TADF材料所呈现的“延迟荧光”是指具有与通常的荧光相同的光谱并且具有非常长的寿命的发光。该寿命为10⁻⁶秒或更长,优选为10⁻³秒或更长。TADF材料的具体例子包括富勒烯、其衍生物、如硫酸原黄素等吡啶衍生物、以及曙红(eosin)。也可以举出含金属卟啉诸如包含镁(Mg)、锌(Zn)、镉(Cd)、锡(Sn)、铂(Pt)、铟(In)或钯(Pd)的卟啉。该含金属卟啉的例子包括原卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Proto IX))、中卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Meso IX))、血卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Hemato IX))、粪卟啉四甲基酯-氟化锡配合物(SnF₂(Copro III-4Me))、八乙基卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(OEP))、初卟啉-氟化锡配合物(SnF₂(Etio I))、八乙基卟啉-氯化铂配合物(PtCl₂(OEP))。或者,可以使用具有富π电子型杂芳环及缺π电子型杂芳环的杂环化合物诸如2-(联苯-4-基)-4,6-双(12-苯基吡啶并[2,3-a]吡啶-11-基)-1,3,5-三嗪(简称:PIC-TRZ)。注意,特别优选使用其富π电子型杂芳环与缺π电子型杂芳环直接结合的物质,在此情况下,富π电子型杂芳环的施主性和缺π电子型杂芳环的受主性都提高,S₁能级和T₁能级之间的能量差变小。

[0162] 注意,可以用作上述第一有机化合物120(主体材料)、第二有机化合物122(辅助材料)以及第三有机化合物124(客体材料)的材料不局限于以上所举出的物质。确定组合,以便能够形成激基复合物,该激基复合物的发射光谱与第三有机化合物124(客体材料)的吸收光谱重叠,并且该激基复合物的发射光谱的峰值具有比第三有机化合物124(客体材料)的吸收光谱的峰值更长的波长。

[0163] 当电子传输性材料用作第一有机化合物120(主体材料)并且空穴传输性材料用作第二有机化合物122(辅助材料)时,载流子平衡可以由这些化合物的混合比控制。具体地说,第一有机化合物120与第二有机化合物122的比例优选为1:9至9:1。

[0164] 电子传输层114是包含电子传输性高的物质的层。作为电子传输层114,除了上述电子传输材料之外,可以使用金属配合物诸如三(8-羟基喹啉)铝(简称:Alq₃)、三(4-甲基-8-羟基喹啉)铝(简称:Almq₃)、双(10-羟基苯并[h]喹啉)铍(简称:BeBq₂)、BA1q、Zn(BOX)₂、双[2-(2-羟基苯基)-苯并噻唑]锌(简称:Zn(BTZ)₂)。也可以使用杂芳族化合物诸如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(简称:PBD)、1,3-双[5-(对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(简称:OXD-7)、3-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(简称:TAZ)、3-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-5-(4-联苯基)-1,2,4-三唑(简称:p-EtTAZ)、红菲咯啉(简称:BPhen)、浴铜灵(简称:BCP)或4,4'-双(5-甲基苯并噻唑-2-基)均二苯代乙烯(简称:BzOs)。也可以使用高分子化合物诸如聚(2,5-吡啶二基)(简称:PPy)、聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-共-(吡啶-3,5-二基)](简称:PF-Py)或聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(2,2'-联吡啶-6,6'-二基)](简称:PF-BPy)。在此所举出的物质主要是具有10⁻⁶cm²/Vs或更高的电子迁移率的物质。注意,只要是其电子传输性高于其空穴传输性的物质,上述物质之外的任何物质就可以用作电子传输层114。

[0165] 电子传输层114不局限于单层,而也可以为包含上述任何物质的两层或更多层的叠层。

[0166] 电子注入层115是包含电子注入性高的物质的层。作为电子注入层115,可以使用碱金属或碱土金属的化合物诸如氟化锂(LiF)、氟化铯(CsF)、氟化钙(CaF₂)或锂氧化物(LiO_x)。也可以使用如氟化铒(ErF₃)等稀土金属化合物。也可以使用上述用来形成电子传输层114的任何物质。

[0167] 混合有有机化合物与电子给体(供体)的复合材料也可以用于电子注入层115。这种复合材料的电子注入性及电子传输性优异,因为电子给体使得电子产生在有机化合物中。在此情况下,有机化合物优选是在传输所产生的电子方面优异的材料。具体地,例如,可以使用如上所述的形成电子传输层114的物质(例如,金属配合物和杂芳族化合物)。作为电子给体,也可以使用对有机化合物呈现给电子性的物质。具体地,优选为碱金属、碱土金属和稀土金属,可以举出锂、铯、镁、钙、钪、镱等。也优选为碱金属氧化物或碱土金属氧化物,其例子包括锂氧化物、钙氧化物、钡氧化物。也可以使用如氧化镁等路易斯碱。也可以使用如四硫富瓦烯(简称:TTF)等有机化合物。

[0168] 注意,上述空穴注入层111、空穴传输层112、发光层113、电子传输层114、电子注入层115中的每一个可以通过如蒸镀法(例如,真空蒸镀法)、喷墨法或涂敷法等方法形成。

[0169] 在上述发光元件的发光层113中得到的发光穿过第一电极101和第二电极103中的一方或双方取出到外部。因此,本实施方式中的第一电极101和第二电极103中的一方或双

方是具有透光性的电极。

[0170] 如上所述,在本实施方式所示的发光元件中,由于利用激基复合物的发射光谱与第三有机化合物(客体材料)的吸收光谱之间的重叠的能量转移而可以提高能量转移的效率;因此,该发光元件可以具有高发光效率。

[0171] 此外,本实施方式所示的发光元件具有其中用于发光层的具有空穴传输性的第二有机化合物也包括在空穴传输层中的元件结构。通过这种结构可以由空穴传输层所具有的第二有机化合物降低发光元件的驱动电压,尤其是接通电压。此外,在本发明的一个方式的发光元件中,第二有机化合物以外的材料也包含在空穴传输层中;因此,与空穴传输层只由第二有机化合物形成的情况不同,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现具有高发光效率的良好的发光元件。

[0172] 另外,本实施方式所示的发光元件是本发明的一个方式,且尤其通过空穴传输层和发光层的结构而表征。因此,当采用本实施方式所示的结构时,可以制造无源矩阵型发光装置及有源矩阵型发光装置等。这些发光装置都包括在本发明中。

[0173] 注意,在有源矩阵型发光装置的情况下,对TFT的结构没有特别的限制。例如,可以适当地使用交错型TFT或反交错型TFT。此外,形成在TFT衬底上的驱动电路也可以使用n型TFT和p型TFT中的双方或者仅使用n型TFT或p型TFT中的一方形成。并且,对于TFT的半导体膜的结晶性没有特别的限制。例如,可以使用非晶半导体膜、结晶半导体膜和氧化物半导体膜等。

[0174] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的任何结构适当地组合。

[0175] 实施方式3

[0176] 在本实施方式中,作为本发明的一个方式,将说明其中在多个发光层之间设置有电荷产生层的发光元件(以下,称为串联型(tandem)发光元件)。

[0177] 本实施方式所示的发光元件是如图7A所示的在一对电极(第一电极301与第二电极303)之间具有多个发光层(第一发光层311及第二发光层312)的串联型发光元件。

[0178] 在本实施方式中,第一电极301用作阳极,第二电极303用作阴极。注意,第一电极301及第二电极303可以具有与实施方式2所示的结构类似的结构。此外,虽然多个发光层(第一发光层311和第二发光层312)可以具有与实施方式1或2所示的结构类似的结构,但是任意发光层也可以具有与实施方式1或2所示的结构类似的结构。换言之,第一发光层311和第二发光层312的结构也可以是彼此相同或彼此不同的结构,并且可以是与实施方式1或2所示的结构类似的结构。

[0179] 另外,电荷产生层313设置在多个发光层(第一发光层311和第二发光层312)之间。该电荷产生层313具有当在第一电极301和第二电极303之间施加电压时将电子注入到一个发光层中的功能和将空穴注入到另一个发光层中的功能。在本实施方式中,当以第一电极301的电位高于第二电极303的方式施加电压时,电荷产生层313将电子注入到第一发光层311中并将空穴注入到第二发光层312中。

[0180] 注意,考虑到光提取效率,电荷产生层313优选具有使可见光透射的性质(具体而言,电荷产生层313具有40%或更高的可见光透射率)。另外,即使电荷产生层313的导电率低于第一电极301或第二电极303的导电率,电荷产生层313也发挥作用。

[0181] 电荷产生层313也可以具有电子受体(受体)添加于空穴传输性高的有机化合物的

结构或者电子给体(供体)添加于电子传输性高的有机化合物的结构。或者,也可以层叠有这两种结构。

[0182] 在电子受体添加于空穴传输性高的有机化合物的结构的情况下,作为空穴传输性高的有机化合物,例如,可以使用芳族胺化合物诸如NPB、TPD、TDATA、MTDATA或4,4'-双[N-(螺环-9,9'-联芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:BSPB)等。在此所述的物质主要是具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的空穴迁移率的物质。注意,上述物质之外的任何物质只要其空穴传输性高于其电子传输性,就可以使用。

[0183] 另外,电子受体的例子包括7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(简称:F4-TCNQ)、氯醌等。其他例子包括过渡金属氧化物。其他例子包括属于元素周期表中第4族至第8族的金属的氧化物。具体而言,优选为氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰和氧化镱,这是因为它们具有高受电子性。在这些金属的氧化物中,氧化钼是特别优选的,因为氧化钼在大气中稳定且具有低吸湿性,并且容易进行处理。

[0184] 另一方面,在电子给体添加于电子传输性高的有机化合物的结构的情况下,作为电子传输性高的有机化合物,例如,可以使用具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属配合物诸如Alq、Almq₃、BeBq₂、BA1q等。或者,可以使用具有噁唑基配体或噻唑基配体的金属配合物诸如Zn(BOX)₂或Zn(BTZ)₂。除了金属配合物之外,可以使用PBD、OXD-7、TAZ、BPhen、BCP等。在此所述的物质主要是具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的电子迁移率的物质。注意,上述物质之外的任何物质只要其电子传输性高于其空穴传输性,就可以使用。

[0185] 另外,作为电子给体,可以使用碱金属、碱土金属、稀土金属、属于元素周期表中第13族的金属或它们的氧化物或碳酸盐。具体而言,优选使用锂(Li)、铯(Cs)、镁(Mg)、钙(Ca)、镱(Yb)、铟(In)、氧化锂、碳酸铯等。也可以将如四硫萘并萘(tetrathianaphthacene)等的有机化合物用作电子给体。

[0186] 通过使用任何上述材料形成电荷产生层313,可以抑制当层叠发光层时导致的驱动电压的增大。

[0187] 虽然图7A示出具有两个发光层的发光元件,但是本发明也可以同样地应用于如图7B所示的层叠有n个(n是3以上)发光层的发光元件。在如本实施方式的发光元件中多个发光层设置在一对电极之间的情况下,通过将电荷产生层313设置在发光层之间,该发光元件可以在保持低电流密度的同时实现高亮度区域中的发光。由于可以保持低电流密度,所以该元件可以具有长寿命。当将该发光元件应用于照明时,可以减少因电极材料的电阻导致的电压下降,由此实现大面积的均匀发光。此外,可以实现能够进行低电压驱动且低耗电量的发光装置。

[0188] 此外,通过使各发光层的发射颜色互不相同,从发光元件整体可以得到所需颜色的光。例如,在具有两个发光层的发光元件中第一和第二发光层的发光颜色互补,可以使该发光元件整体发射白色光。注意,术语“互补”意味着当颜色混合时得到非彩色的颜色关系。换言之,通过从其发射颜色为互补色的物质发射的光的混合,可以得到白色发光。

[0189] 另外,上述内容应用于具有三个发光层的发光元件。例如,当第一发光层的发光颜色是红色,第二发光层的发光颜色是绿色并且第三发光层的发光颜色是蓝色时,发光元件整体可以发射白色光。

[0190] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的任何结构适当地组合。

[0191] 实施方式4

[0192] 在本实施方式中,将说明本发明的一个方式的发光装置。

[0193] 本实施方式所示的发光装置具有利用一对电极之间的光共振效应的光学微共振器(micro optical resonator)(微腔)结构。如图8所示,该发光装置具有多个发光元件,各发光元件在一对电极(反射电极451与半透射·半反射电极452)之间至少具有EL层455。另外,EL层455至少具有空穴传输层(未图示)和发光层454(454R、454G及454B),并且还可以包括空穴注入层、电子传输层、电子注入层、电荷产生层等。

[0194] 第一发光元件450R具有在反射电极451上依次层叠有第一透明导电层453a,其一部分包括第一发光层454B、第二发光层454G和第三发光层454R的EL层455,以及半透射·半反射电极452的结构。第二发光元件450G具有在反射电极451上依次层叠有第二透明导电层453b、EL层455以及半透射·半反射电极452的结构。第三发光元件450B具有在反射电极451上依次层叠有EL层455及半透射·半反射电极452的结构。

[0195] 注意,在上述发光元件(第一发光元件450R、第二发光元件450G、第三发光元件450B)中反射电极451、EL层455以及半透射·半反射电极452是共同的。第一发光层454B发射从420nm到480nm的波长区域中具有峰值的光(λ_B)。第二发光层454G发射从500nm到550nm的波长区域中具有峰值的光(λ_G)。第三发光层454R发射从600nm到760nm的波长区域中具有峰值的光(λ_R)。由此,在发光元件(第一发光元件450R、第二发光元件450G及第三发光元件450B)的每一个中,从第一发光层454B、第二发光层454G及第三发光层454R发射的光彼此重叠;由此,能够发射覆盖可见光区的宽(broad)发射光谱的光。注意,上述波长满足 $\lambda_B < \lambda_G < \lambda_R$ 的关系。

[0196] 本实施方式所示的各发光元件都具有在反射电极451与半透射·半反射电极452之间夹有EL层455的结构。从包括在EL层455中的各发光层向全方向射出的光由起光学微共振器(微腔)作用的反射电极451和半透射·半反射电极452共振。注意,反射电极451使用具有反射性的导电材料形成,且使用可见光反射率为40%至100%,优选为70%至100%,电阻率为 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 或更低的膜。另外,半透射·半反射电极452使用具有反射性的导电材料和具有透光性的导电材料形成,且使用可见光反射率为20%至80%,优选为40%至70%,电阻率为 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 或更低的膜。

[0197] 在本实施方式中,分别设置在第一发光元件450R和第二发光元件450G中的透明导电层(第一透明导电层453a及第二透明导电层453b)的厚度在各发光元件之间彼此不同,由此每个发光元件在从反射电极451到半透射·半反射电极452的光径长上彼此不同。换言之,在从各发光元件的发光层发射的发射光谱宽的光中,在反射电极451与半透射·半反射电极452之间被共振的波长的光可以增强,而在电极之间不共振的波长的光可以衰减。因此,当各元件在从反射电极451到半透射·半反射电极452的光径长上彼此不同时,可以取出不同波长的光。

[0198] 注意,光径长(也称为光学距离)表示为实际上的距离与折射率的乘积。在本实施方式中,光径长是实际上的厚度与n(折射率)的乘积;就是说,光径长=实际上的厚度 $\times n$ 。

[0199] 另外,在第一发光元件450R中从反射电极451到半透射·半反射电极452的光径长设定为 $m\lambda_R/2$ (m是1或更大的自然数);在第二发光元件450G中从反射电极451到半透射·半反射电极452的光径长设定为 $m\lambda_G/2$ (m是1或更大的自然数),在第三发光元件450B中从反射

电极451到半透射·半反射电极452的光径长设定为 $m\lambda_B/2$ (m 是1或更大的自然数)。

[0200] 以此方式,从第一发光元件450R主要取出在包括于EL层455中的第三发光层454R中发射的光(λ_R),从第二发光元件450G主要取出在包括于EL层455中的第二发光层454G中发射的光(λ_G),并且从第三发光元件450B主要取出在包括于EL层455中的第一发光层454B中发射的光(λ_B)。注意,从各发光元件取出的光穿过半透射·半反射电极452一侧而射出。

[0201] 另外,严格而言,从反射电极451到半透射·半反射电极452的光径长为从反射电极451中的反射区域到半透射·半反射电极452中的反射区域的距离。但是,难以准确地确定反射电极451和半透射·半反射电极452中的反射区域的位置;因此假定将反射电极451和半透射·半反射电极452中的任何位置设定为反射区域可以充分地获得上述效果。

[0202] 接着,因为在第一发光元件450R中,从第三发光层454R发射的光中的由反射电极451反射的光(第一反射光)与从第三发光层454R直接入射到半透射·半反射电极452的光(第一入射光)发生干涉,所以将从反射电极451到第三发光层454R的光径长调节为 $(2n_R-1)\lambda_R/4$ (n_R 是1或更大的自然数)。通过调节光径长,第一反射光与第一入射光的相位可以彼此匹配,并且可以放大从第三发光层454R发射的光。

[0203] 注意,严格而言,从反射电极451到第三发光层454R的光径长可以为从反射电极451中的反射区域到第三发光层454R中的发光区域的光径长。但是,难以准确地确定反射电极451中的反射区域和第三发光层454R中的发光区域的位置;因此假定将反射电极451和第三发光层454R中的任何位置分别设定为反射区域和发光区域可以充分地获得上述效果。

[0204] 接着,因为在第二发光元件450G中,从第二发光层454G发射的光中的由反射电极451反射的光(第二反射光)与从第二发光层454G直接入射到半透射·半反射电极452的光(第二入射光)发生干涉,所以将从反射电极451到第二发光层454G的光径长调节为 $(2n_G-1)\lambda_G/4$ (n_G 是1或更大的自然数)。通过调节光径长,第二反射光与第二入射光的相位可以彼此匹配,并且可以放大从第二发光层454G发射的光。

[0205] 注意,严格而言,从反射电极451到第二发光层454G的光径长可以为从反射电极451中的反射区域到第二发光层454G中的发光区域的光径长。但是,难以准确地确定反射电极451中的反射区域和第二发光层454G中的发光区域的位置;因此假定将反射电极451和第二发光层454G中的任何位置分别设定为反射区域和发光区域可以充分地获得上述效果。

[0206] 接着,因为在第三发光元件450B中,从第一发光层454B发射的光中的由反射电极451反射的光(第三反射光)与从第一发光层454B直接入射到半透射·半反射电极452的光(第三入射光)发生干涉,所以将从反射电极451到第一发光层454B的光径长调节为 $(2n_B-1)\lambda_B/4$ (n_B 是1或更大的自然数)。通过调节光径长,第三反射光与第三入射光的相位可以彼此匹配,并且可以放大从第一发光层454B发射的光。

[0207] 注意,严格而言,从反射电极451到第一发光层454B的光径长可以为从反射电极451中的反射区域到第一发光层454B中的发光区域的光径长。但是,难以准确地确定反射电极451中的反射区域和第一发光层454B中的发光区域的位置;因此假定将反射电极451和第一发光层454B中的任何位置分别设定为反射区域和发光区域可以充分地获得上述效果。

[0208] 注意,虽然在上述结构中的各发光元件都在EL层中包括多个发光层,但是本发明不局限于此;例如,可以组合实施方式3所说明的串联型(叠层型)发光元件的结构,在此情况下,在一个发光元件中设置多个发光层以在其间夹着电荷产生层。

[0209] 本实施方式所示的发光装置具有微腔结构,其中即使具有相同结构的EL层,也能够提取根据发光元件不同的波长的光,因此不需要形成用于R、G和B颜色的发光元件。因此,由于容易实现更高的分辨率显示等,上述结构有利于全彩色显示器。另外,因为能够加强预定波长的正面方向的发射强度,所以可以减小耗电量。上述结构在被应用于包括三种或更多种颜色的像素的彩色显示器(图像显示装置)的情况下特别有效,但是也可以被应用于照明等。

[0210] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的任何结构适当地组合。

[0211] 实施方式5

[0212] 在本实施方式中,将说明具有本发明的一个方式的发光元件的发光装置。

[0213] 该发光装置可以是无源矩阵型发光装置或有源矩阵型发光装置。注意,其他实施方式所示的任何发光元件可以应用于本实施方式所示的发光装置。

[0214] 在本实施方式中,参照图9A和9B说明有源矩阵型发光装置。

[0215] 图9A是示出发光装置的俯视图,图9B是沿图9A中的虚线A-B取的截面图。本实施方式的有源矩阵型发光装置具有设置在元件衬底501上的像素部502、驱动电路部(源极线驱动电路)503以及驱动电路部(栅极线驱动电路)504(504a及504b)。像素部502、驱动电路部503及驱动电路部504由密封剂505密封在元件衬底501与密封衬底506之间。

[0216] 此外,在元件衬底501上,设置有用来连接对驱动电路部503及驱动电路部504传输来自外部的信号(例如,视频信号、时钟信号、起始信号或复位信号等)或电位的外部输入端子的引导布线507。在此,示出作为外部输入端子设置柔性印刷电路板(FPC)508的例子。虽然在此只示出FPC,但是印刷线路板(PWB)可以连接FPC。本说明书中的发光装置在其范围内不仅包括发光装置本身,而且还包括设置有FPC或PWB的发光装置。

[0217] 接着,参照图9B说明截面结构。驱动电路部及像素部形成在元件衬底501上;在此示出为源极线驱动电路的驱动电路部503及像素部502。

[0218] 示出形成有为n沟道型TFT509和p沟道型TFT510的组分的CMOS电路作为驱动电路部503的例子。注意,包含在驱动电路部中的电路可以使用任意的各种电路诸如CMOS电路、PMOS电路或NMOS电路形成。在本实施方式中,虽然说明驱动电路形成在衬底上的驱动器一体型结构,但是驱动电路也可以形成在衬底的外部而不一定形成在衬底上。

[0219] 像素部502由多个像素形成,该像素中的每一个包括开关用TFT511、电流控制用TFT512及与电流控制用TFT512的布线(源电极或漏电极)电连接的第一电极513。以覆盖第一电极513的端部的方式形成有绝缘物514。在本实施方式中,使用正型的光敏丙烯酸树脂形成绝缘物514。注意,在本实施方式中第一电极513用作阳极。

[0220] 另外,为了得到层叠在绝缘物514上的膜的良好覆盖率,该绝缘物514优选形成为其上端部或下端部具有曲率的曲面。例如,在作为绝缘物514的材料使用正型的光敏丙烯酸树脂的情况下,绝缘物514优选形成为其上端部具备具有曲率半径(0.2 μm 至3 μm)的曲面。绝缘物514可以使用负型光敏树脂或正型光敏树脂形成。不局限于有机化合物,可以使用有机化合物或无机化合物诸如氧化硅、氮化硅等。

[0221] EL层515及第二电极516层叠在第一电极513上。在EL层515中,至少设置有空穴传输层和发光层。实施方式1或实施方式2所示的结构可以应用于空穴传输层及发光层。注意,在本实施方式中,第二电极516用作阴极。

[0222] 另外,发光元件517由第一电极513、EL层515及第二电极516的层叠结构形成。作为第一电极513、EL层515及第二电极516的每一个,可以使用实施方式2所示的任何材料。虽然未图示,但是第二电极516与外部输入端子FPC508电连接。

[0223] 虽然图9B的截面图仅示出一个发光元件517,但是在像素部502中以矩阵形状配置有多个发光元件。发射三种颜色(R、G、B)的光的发光元件选择性地形成在像素部502中,由此可以得到能够进行全彩色显示的发光装置。或者,也可以通过与滤色片组合来制造能够进行全彩色显示的发光装置。

[0224] 再者,密封衬底506通过密封剂505与元件衬底501连接,由此发光元件517设置在由元件衬底501、密封衬底506及密封剂505围绕的空间518中。注意,该空间518可以填充有惰性气体(例如,氮和氩)或密封剂505。

[0225] 环氧类树脂优选用于密封剂505。这类材料优选尽量不允许水分和氧透过。作为密封衬底506,除了玻璃衬底或石英衬底之外,可以使用由玻璃纤维增强塑料(Fiberglass-Reinforced Plastics:FRP)、聚氟乙烯(PVF)、聚酯或丙烯酸树脂等形成的塑料衬底。

[0226] 如上所述,可以得到有源矩阵型发光装置。

[0227] 注意,本实施方式所示的结构可以与其他实施方式所示的任何结构适当地组合。

[0228] 实施方式6

[0229] 在本实施方式中,将说明电子设备,该电子设备都包括上述实施方式所示的本发明的一个方式的发光装置。电子设备的例子包括影像拍摄装置诸如摄像机及数码相机、护目镜型显示器、导航系统、音频重放装置(例如,车载音响、组合音响)、计算机、游戏机、便携式信息终端(例如,便携式计算机、移动电话、智能手机、便携式游戏机、电子书阅读器及平板终端)、设置有记录介质的图像重放装置(具体来说,能够重放如数字通用光盘(DVD: Digital Versatile Disc)等记录介质且安装有可以显示图像的显示装置的装置)等。参照图10至10D、图11A至11D说明上述电子设备的具体例子。

[0230] 图10A示出本发明的一个方式的电视装置,该电视装置包括框体611、支撑基底612、显示部613、扬声器部614、视频输入端子615等。在该电视装置中,本发明的一个方式的发光装置可以应用于显示部613。因为本发明的一个方式的发光装置以低电压驱动且具有高电流效率,所以通过应用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的电视装置。

[0231] 图10B示出本发明的一个方式的计算机,该计算机包括主体621、框体622、显示部623、键盘624、外部连接端口625、指向装置626等。在该计算机中,本发明的一个方式的发光装置可以应用于显示部623。因为本发明的一个方式的发光装置以低电压驱动且具有高电流效率,所以通过应用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的计算机。

[0232] 图10C示出本发明的一个方式的移动电话,该移动电话包括主体631、框体632、显示部633、声音输入部634、声音输出部635、操作键636、外部连接端口637、天线638等。在该移动电话中,本发明的一个方式的发光装置可以应用于显示部633。因为本发明的一个方式的发光装置以低电压驱动且具有高电流效率,所以通过应用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的移动电话。

[0233] 图10D示出本发明的一个方式的摄像机,该摄像机包括主体641、显示部642、框体643、外部连接端口644、遥控接收部645、影像接收部646、电池647、声音输入部648、操作键

649、取景部650等。在该摄像机中,本发明的一个方式的发光装置可以应用于显示部642。因为本发明的一个方式的发光装置以低电压驱动且具有高电流效率,所以通过应用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的摄像机。

[0234] 图11A至11D示出本发明的一个方式的便携式终端的例子。图11A至11C示出便携式终端5000,图11D示出便携式终端6000。

[0235] 图11A、11B及11C分别是便携式终端5000的正视图、侧面图及后视图。图11D是便携式终端6000的正视图。

[0236] 便携式终端5000包括框体5001、显示部5003、电源按钮5005、正面相机5007、背面相机5009、第一外部连接端子5011以及第二外部连接端子5013等。

[0237] 另外,显示部5003被合并到框体5001中,且可以用作触摸面板。例如,通过触摸显示部5003上的图标5015等可以进行投递电子邮件或日程管理。另外,正面相机5007合并到框体5001的正面一侧,由此可以拍摄使用者一侧的图像。背面相机5009组装在框体5001的背面一侧,由此可以拍摄与使用者相反一侧的图像。另外,框体5001包括第一外部连接端子5011及第二外部连接端子5013。例如,通过第一外部连接端子5011可以将声音输出到耳机等,通过第二外部连接端子5013可以将数据移动。

[0238] 图11D中的便携式终端6000包括第一框体6001、第二框体6003、铰链部6005、第一显示部6007、第二显示部6009、电源按钮6011、第一相机6013、第二相机6015等。

[0239] 第一显示部6007被合并到第一框体6001中。第二显示部6009被合并到第二框体6003中。例如,第一显示部6007及第二显示部6009分别用作显示用面板及触摸面板。通过在看第一显示部6007上显示的文字图标6017的同时触摸第二显示部6009上显示的图标6019或键盘6021(实际上为第二显示部6009上显示的键盘图像),使用者可以进行图像的选择以及文字的输入等。或者,第一显示部6007及第二显示部6009也可以分别是触摸面板及显示用面板,或者,第一显示部6007及第二显示部6009可以是触摸面板。

[0240] 第一框体6001及第二框体6003由铰链部6005相连接并进行开闭。在上述结构中,当携带便携式终端6000时,合并到第一框体6001中的第一显示部6007与合并到第二框体6003中的第二显示部6009优选面向彼此,在此情况下,可以保护第一显示部6007和第二显示部6009的表面(例如,塑料衬底)。

[0241] 或者,第一框体6001及第二框体6003可以由铰链部6005分离(所谓可转换型)。由此,便携式终端6000的使用范围可以扩大,例如,以纵向使用第一框体6001且以横向使用第二框体6003。

[0242] 另外,第一相机6013及第二相机6015可以拍摄3D图像。

[0243] 便携式终端5000及便携式终端6000可以无线发送及接收数据。例如,通过无线网络连接,可以购买且下载所希望的数据。

[0244] 便携式终端5000及便携式终端6000可以具有其他功能,诸如显示各种各样的数据(例如,静止图像、活动图像和文字图像)的功能、将日历、日期或时刻等显示在显示部上的功能、对显示部上显示的数据进行操作或编辑的触摸输入的功能、通过各种各样的软件(程序)控制处理的功能。此外,也可以包括检测装置诸如根据外光量可以使显示亮度最优化的光检测器,或者如陀螺仪和加速度传感器的检测倾斜度的传感器。

[0245] 本发明的一个方式的发光装置可以应用于便携式终端5000的显示部5003和便携

式终端6000的第一显示部6007及/或便携式终端6000的第二显示部6009。因为本发明的一个方式的发光装置可以以低电压驱动且具有高电流效率,所以通过应用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的便携式终端。

[0246] 如上所述,本发明的一个方式的发光装置的应用范围非常广泛,以致于该发光装置可以用于各种领域的电子设备。通过使用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的电子设备。

[0247] 本发明的一个方式的发光装置也可以用作照明装置。参照图12A至12C说明照明装置的具体例子。

[0248] 图12A示出使用本发明的一个方式的发光装置作为背光灯的液晶显示装置的例子。图12A所示的液晶显示装置包括框体701、液晶面板702、背光灯703以及框体704。该液晶面板702与驱动器IC705连接。本发明的一个方式的发光装置被用作背光灯703,并且通过端子706供应电流。如上所述通过使用本发明的一个方式的发光装置作为液晶显示装置的背光灯,可以获得耗电量低的背光灯。另外,由于本发明的一个方式的发光装置是面发光的照明装置,并且能够扩大发光装置,所以可以扩大背光灯。因此,可以获得低耗电量的大面积液晶显示装置。

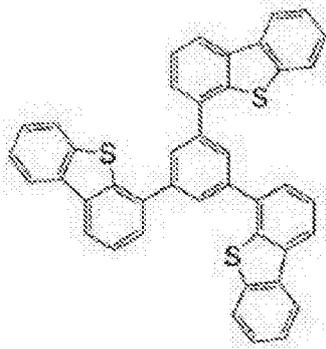
[0249] 图12B示出本发明的一个方式的发光装置用于照明装置台灯的例子。图12B所示的台灯包括框体801和光源802,并且本发明的一个方式的发光装置用作光源802。因为本发明的一个方式的发光装置以低电压驱动且具有高电流效率,所以通过应用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的台灯。

[0250] 图12C示出本发明的一个方式的发光装置用于室内照明装置901的例子。由于本发明的一个方式的发光装置也可以具有大面积,所以本发明的一个方式的发光装置可以用作具有大面积的照明装置。因为本发明的一个方式的发光装置以低电压驱动且具有高电流效率,所以通过应用本发明的一个方式的发光装置,可以获得耗电量降低的照明装置。在如此本发明的一个方式的发光装置用于室内照明装置901的房间内,可以安装参考图10A所说明的本发明的一个方式的电视装置902,来看公共广播及电影。

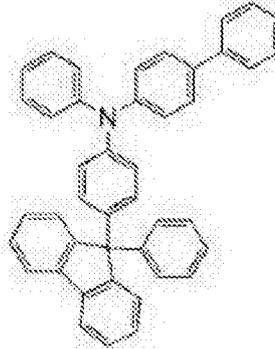
[0251] 注意,本实施方式可以与其他任何实施方式适当地自由组合。

[0252] 实施例1

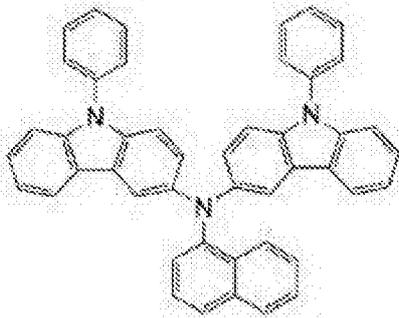
[0253] 在本实施例中,参照图13说明本发明的一个方式的发光元件(发光元件1)以及比较用发光元件(比较发光元件2、比较发光元件3、比较发光元件4)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。



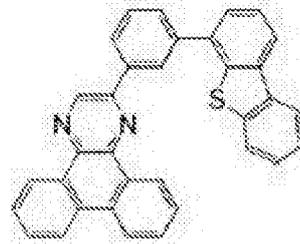
DBT3P-II



BPAFLP

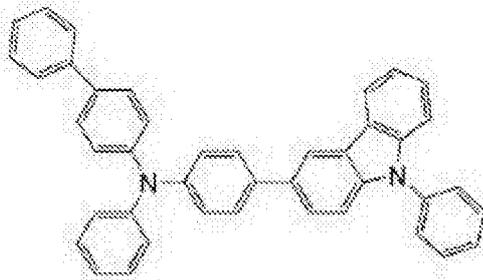


PCzPCN1

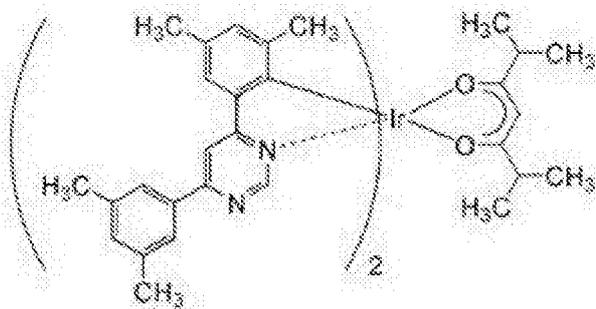


2mDBTPDBq-II

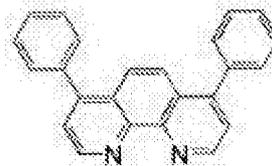
[0254]



PCBA1BP



[Ir(dmdppm)₂(dibm)]



BPhen

[0255] 以下说明发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4的制造方法。

[0256] (发光元件1)

[0257] 首先,在衬底1100上,通过溅射法沉积包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡化合物(ITO-SiO₂,以下简称为ITSO),由此形成第一电极1101。注意,所使用的靶材中的In₂O₃、SnO₂及SiO₂的组成比为85:10:5[wt%]。第一电极1101的厚度设定为110nm,其电极面积为2mm×2mm。在此,第一电极1101是用作发光元件的阳极的电极。

[0258] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在200℃下进行焙烧1小时,进行UV臭氧处理370秒。

[0259] 然后,将衬底1100转移到被减压到10⁻⁴Pa左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置的加热室中在170℃下进行30分钟的真空焙烧,然后使衬底1100冷却30分钟左右。

[0260] 然后,将形成有第一电极1101的衬底1100固定于设置在真空蒸镀装置内的衬底支架,以使形成有第一电极1101的面朝下。将真空蒸镀装置中的压力降低到10⁻⁴Pa左右。然后,在第一电极1101上,通过使用电阻加热的蒸镀法,用共蒸镀沉积4,4',4''-(苯-1,3,5-三基)三(二苯并噻吩)(简称:DBT3P-II)和氧化钼,来形成空穴注入层1111。空穴注入层1111的厚度设定为40nm,DBT3P-II(简称)与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。注意,共蒸镀法是指在一个处理室中从多个蒸发源同时进行蒸镀的蒸镀法。

[0261] 接着,在空穴注入层1111上用共蒸镀沉积4-苯基-4'-(9-苯基芴-9-基)三苯胺(简称:BPAFLP)与3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)氨基]-9-苯基咪唑(简称:PCzPCN1),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。BPAFLP(简称)与PCzPCN1(简称)的重量比调节为0.5:0.5(=BPAFLP:PCzPCN1)。

[0262] 接着,在空穴传输层1112上用共蒸镀沉积2-[3-(二苯并噻吩-4-基)苯基]二苯并[f,h]喹啉(简称:2mDBTPDBq-II)、PCzPCN1(简称)和双{2-[6-(3,5-二甲基苯基)-4-嘧啶基-kN3]-4,6-二甲基苯基-kC}(2,6-二甲基-3,5-庚二酮-κ²O,0')铱(III)(简称:[Ir(dmdppm)₂(dibm)]),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[Ir(dmdppm)₂(dibm)](简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(dmdppm)₂(dibm)])。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0263] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[Ir(dmdppm)₂(dibm)]是第三有机化合物(客体材料)。

[0264] 接着,在第一发光层1113a上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[Ir(dmdppm)₂(dibm)](简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[Ir(dmdppm)₂(dibm)](简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(dmdppm)₂(dibm)])。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0265] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[Ir(dmdppm)₂(dibm)](简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0266] 接着,在第二发光层1113b上,沉积厚度为10nm的2mDBTPDBq-II(简称),来形成第一电子传输层1114a。

[0267] 然后,在第一电子传输层1114a上,沉积厚度为20nm的红菲咯啉(简称:BPhen),来形成第二电子传输层1114b。

[0268] 接着,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀沉积厚度为1nm的氟化锂(LiF),来形成

电子注入层1115。

[0269] 最后,通过蒸镀沉积厚度为200nm的铝(A1)作为用作阴极的第二电极1103。由此,制造本实施例的发光元件1。

[0270] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,通过电阻加热法进行蒸镀。

[0271] (比较发光元件2)

[0272] 除了空穴传输层1112、第一发光层1113a以及第二发光层1113b的结构之外,比较发光元件2的结构与发光元件1相同。以下只说明不同的结构。

[0273] 通过蒸镀在空穴注入层1111上沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0274] 在空穴传输层1112上,用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯基胺(简称:PCBA1BP)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$)。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0275] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCBA1BP(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0276] 在第一发光层1113a上,用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$)。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0277] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCBA1BP(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0278] (比较发光元件3)

[0279] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件3的结构与发光元件1相同。以下只说明不同的结构。

[0280] 在空穴注入层1111上,通过蒸镀沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0281] (比较发光元件4)

[0282] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件4的结构与发光元件1相同。以下只说明不同的结构。

[0283] 在空穴注入层1111上通过蒸镀沉积PCzPCN1(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0284] 表1示出通过上述方式得到的发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4的元件结构。

[0285] [表1]

[0286]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	第一发光层	第二发光层	第一电子传输层	第一电子的阻挡	电子注入层	第二电极
发光元件1	ITO 150nm	NPB/TP-11, 80nm (=4.2) 30nm	NPB/TP-11, PCPCH1 (=0.5, 0.5) 20nm	见下表	见下表	CaO/TPB/TP-11 10nm	NPB/TP-11 20nm	LiF 3nm	Al 200nm
比较 发光元件2	ITO 150nm	NPB/TP-11, 80nm (=4.2) 30nm	NPB/TP-11 20nm	见下表	见下表	CaO/TPB/TP-11 10nm	NPB/TP-11 20nm	LiF 3nm	Al 200nm
比较 发光元件3	ITO 150nm	NPB/TP-11, 80nm (=4.2) 30nm	NPB/TP-11 20nm	见下表	见下表	CaO/TPB/TP-11 10nm	NPB/TP-11 20nm	LiF 3nm	Al 200nm
比较 发光元件4	ITO 150nm	NPB/TP-11, 80nm (=4.2) 30nm	PCPCH1 20nm	见下表	见下表	CaO/TPB/TP-11 10nm	NPB/TP-11 20nm	LiF 3nm	Al 200nm

	第一发光层	第二发光层
发光元件1	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.7, 0.5, 0.05) 20nm	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.5, 0.2, 0.05) 20nm
比较 发光元件2	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.7, 0.5, 0.05) 20nm	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.5, 0.2, 0.05) 20nm
比较 发光元件3	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.7, 0.5, 0.05) 20nm	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.5, 0.2, 0.05) 20nm
比较 发光元件4	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.7, 0.5, 0.05) 20nm	CaO/TPB/TP-11, PCPCH1, Ir (doped)/LiTBA (=0.5, 0.2, 0.05) 20nm

[0287] 在包含氮气气氛的手套箱中,使用玻璃衬底各自密封发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4以不暴露于大气(具体来说,当密封时在元件的外缘涂敷密封剂,以80℃进行1小时的热处理)。然后,测量这些发光元件的工作特性。注意,该测量在室温下(保持为25℃的气氛中)进行。

[0288] 图14示出发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4的亮度-电流密度特性。在图14中,横轴表示电流密度(mA/cm²),纵轴表示亮度(cd/m²)。图15示出发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4的亮度-电压特性。在图15中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图16示出发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4的电流效率-亮度特性。在图16中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。图17示出发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4的电流-电压特性。在图17中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。图18示出发光元件1、比较发光元件2、比较发光元件3以及比较发光元件4的发射光谱。在图18中,横轴表示波长(nm),纵轴表示发射强度(任意单位)。注意,在图18中,各发光元件的数据大致互相重叠。

[0289] 表2表示亮度为1000cd/m²附近时的各个发光元件中的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色度坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(%)。

[0290] [表2]

[0291]

	电压(V)	电流密度 (mA/cm ²)	CIE色度坐标		亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
			x	y			
发光元件1	2.6	2.0	0.63	0.38	1036	53	29
比较发光元件2	3.0	2.2	0.63	0.37	1162	53	29
比较发光元件3	2.9	1.6	0.63	0.37	841	53	29
比较发光元件4	2.6	2.6	0.63	0.37	1217	47	26

[0292] 如表2所示,亮度为1036cd/m²时的发光元件1的CIE色度坐标(x,y)为(0.63,0.38),亮度为1162cd/m²时的比较发光元件2的CIE色度坐标(x,y)为(0.63,0.37),亮度为841cd/m²时的比较发光元件3的CIE色度坐标(x,y)为(0.63,0.37),亮度为1217cd/m²时的比较发光元件4的CIE色度坐标(x,y)为(0.63,0.37)。

[0293] 亮度为1036cd/m²时的发光元件1的电压及电流效率为2.6V及53cd/A。亮度为1162cd/m²时的比较发光元件2的电压及电流效率为3.0V及53cd/A。亮度为841cd/m²时的比较发光元件3的电压及电流效率为2.9V及53cd/A。亮度为1217cd/m²时的比较发光元件4的电压及电流效率为2.6V及47cd/A。

[0294] 因此,本发明的一个方式的发光元件1的电压可以比比较发光元件2及3低0.3V至0.4V,并且发光元件1的电流效率可以与比较发光元件2及3同等。此外,本发明的一个方式的发光元件1的电压可以低到与比较发光元件4相同的程度,并且发光元件1的电流效率可以比比较发光元件4高6cd/A。

[0295] 以上结果可如下说明。在本实施例中使用的PCzPCN1(简称)、PCBA1BP(简称)以及BPAFLP(简称)的薄膜中的HOMO能级分别为-5.15eV、-5.42eV以及-5.63eV。注意,该HOMO能级值通过将大气中用光电子分光光度计(AC-2,日本理研计器株式会社制造)测量的电离电势值转化为负值而获得。这也适用于以下的其他实施例。

[0296] 因为用于比较发光元件2的发光层的第二有机化合物(PCBA1BP)的HOMO能级低于用于发光元件1的第二有机化合物(PCzPCN1)的HOMO能级,因此第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)与第二有机化合物(PCBA1BP)之间形成的激基复合物的波长向更短波长一侧漂移。其结果是,比较发光元件2的接通电压向更高电压一侧漂移。由于比较发光元件3及4都具有与发光元件1相同的发光层的结构,因此比较发光元件3及4各自的接通电压大致与发光元件1相同。

[0297] 但是,比较发光元件3的空穴传输层只由其HOMO能级比发光层中所用的第二有机化合物(PCzPCN1)低得多的BPAFLP形成;因此从空穴传输层到发光层的空穴转移不顺利,这导致高亮度(实用亮度)区域中的电流-电压特性差。其结果是,1000cd/m²附近的驱动电压最终与比较发光元件2的情况同样地向更高电压一侧漂移。

[0298] 比较发光元件4的空穴传输层使用还被用于发光层的第二有机化合物(PCzPCN1)而形成;因此,比较发光元件4具有与发光元件1大致相同的电流-电压特性。但是,因为该空穴传输层只由PCzPCN1形成,所以发光层的三重激发态能扩散到空穴传输层,这导致外部量

子效率(发光效率)及电流效率低。

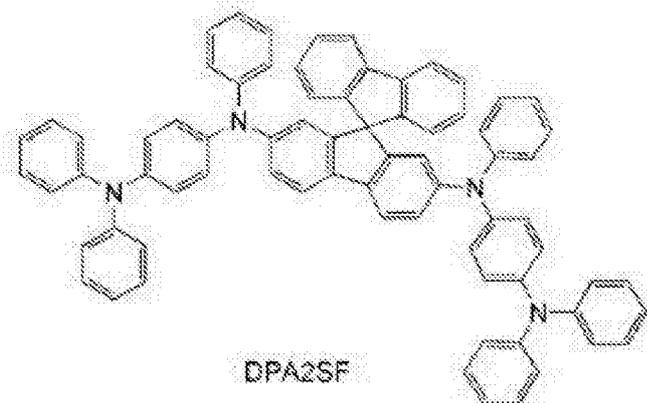
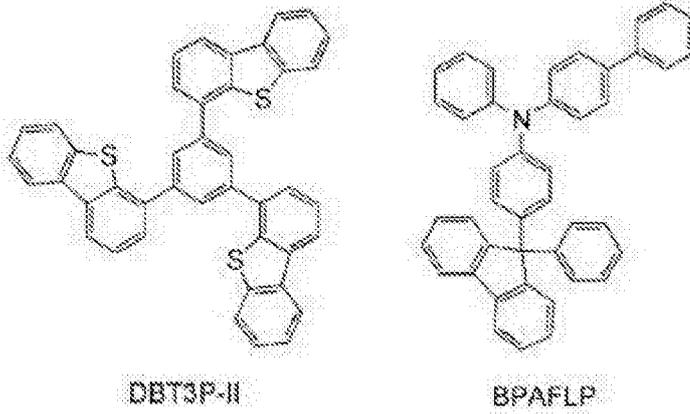
[0299] 如上所述,本发明的一个方式的发光元件1维持低于比较发光元件2至4的电压并具有高于比较发光元件2至4的电流效率。

[0300] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,用于发光层(第一发光层1113a及第二发光层1113b)的具有空穴传输性的第二有机化合物还包括在空穴传输层1112中。通过这种结构,由于空穴传输层所具有的第二有机化合物可以降低发光元件的电压(接通电压和实用亮度区域中的驱动电压的双方)。此外,本发明的一个方式的发光元件包含第二有机化合物以外的材料;因此,与只由第二有机化合物形成空穴传输层的发光元件相比,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现发光效率高的良好的发光元件。

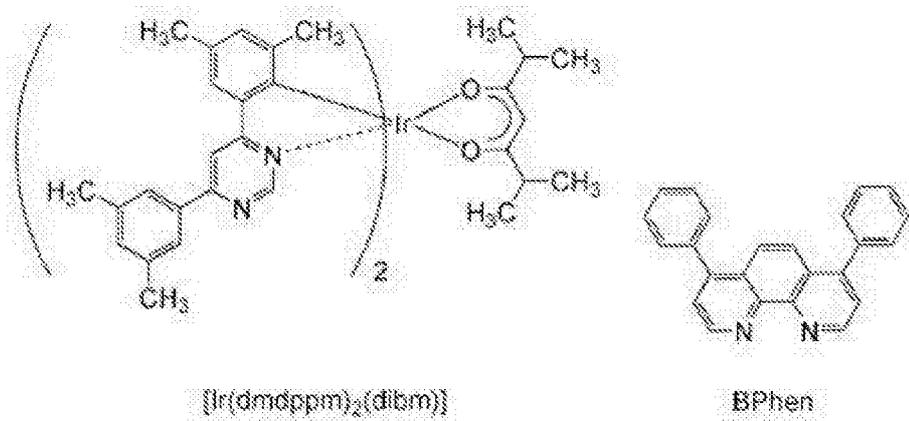
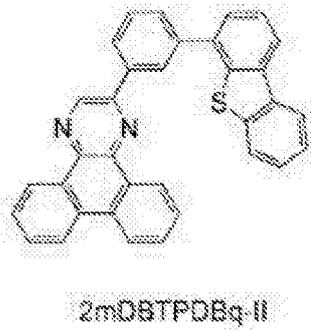
[0301] 注意,用于本实施例的(发光元件1的)发光层的第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)的薄膜的PL峰值波长为426nm,第二有机化合物(PCzPCN1)的PL峰值波长为479nm,这些有机化合物的混合物膜的PL峰值波长为571nm,这显示其波长向更长波长一侧漂移。因此,这两种有机化合物的组合形成激基复合物。

[0302] 实施例2

[0303] 在本实施例中,参照图13说明本发明的一个方式的发光元件(发光元件5)以及比较用发光元件(比较发光元件6、比较发光元件7、)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。



[0304]



[0305] 以下说明发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7的制造方法。

[0306] (发光元件5)

[0307] 首先,在衬底1100上,通过溅射法沉积包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡化合物(ITSO),由此形成第一电极1101。注意,所使用的靶材中的 In_2O_3 、 SnO_2 及 SiO_2 的组成比为85:10:5[wt%]。第一电极1101的厚度设定为110nm,其电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。在此,第一电极1101是用作发光元件的阳极的电极。

[0308] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在 200°C 下进行焙烧1小时,进行UV臭氧处理370秒。

[0309] 然后,将衬底1100转移到被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置的加热室中,在 170°C 下进行30分钟的真空焙烧,然后使衬底1100冷却30分钟左右。

[0310] 然后,将形成有第一电极1101的衬底1100固定于设置在真空蒸镀装置内的衬底支架,以使形成有第一电极1101的面朝下。将真空蒸镀装置中的压力降低到 10^{-4}Pa 左右。然后,在第一电极1101上,通过使用电阻加热的蒸镀法,用共蒸镀沉积DBT3P-II(简称)和氧化钼,来形成空穴注入层1111。空穴注入层1111的厚度设定为40nm,DBT3P-II(简称)与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0311] 接着,在空穴注入层1111上用共蒸镀沉积BPAFLP(简称)与2,7-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]-螺环-9,9'-联芴(简称:DPA2SF),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。BPAFLP(简称)与DPA2SF(简称)的重量比调节为0.5:0.5(=BPAFLP:DPA2SF)。

[0312] 接着,在空穴传输层1112上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:DPA2SF: $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$)。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0313] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),DPA2SF(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ 是第三有机化合物(客体材料)。

[0314] 接着,在第一发光层1113a上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:DPA2SF: $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$)。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0315] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),DPA2SF(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0316] 接着,在第二发光层1113b上,沉积厚度为10nm的2mDBTPDBq-II(简称),来形成第一电子传输层1114a。

[0317] 然后,在第一电子传输层1114a上,沉积厚度为20nm的BPhen(简称),来形成第二电子传输层1114b。

[0318] 接着,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀沉积厚度为1nm的氟化锂(LiF),来形成电子注入层1115。

[0319] 最后,通过蒸镀沉积厚度为200nm的铝(Al)作为用作阴极的第二电极1103。由此,制造本实施例的发光元件5。

[0320] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,通过电阻加热法进行蒸镀。

[0321] (比较发光元件6)

[0322] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件6的结构与发光元件5相同。以下只说明不同的结构。

[0323] 通过蒸镀在空穴注入层1111上沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0324] (比较发光元件7)

[0325] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件7的结构与发光元件5相同。以下只说明不同的结构。

[0326] 在空穴注入层1111上,通过蒸镀沉积DPA2SF(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0327] 表3示出通过上述方式得到的发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7的元件结构。

[0328] [表3]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	第一发光层	第二发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件5	ITO 110nm	NP73P-11: MoO ₃ (c=1.2) 40nm	BPAFLP DPA2SF (0.5: 0.5) 20nm	发光层	发光层	CaOEP200q-11 10nm	EP9m 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件6	ITO 110nm	NP73P-11: MoO ₃ (c=1.2) 40nm	BPAFLP 20nm	发光层	发光层	CaOEP200q-11 10nm	EP9m 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件7	ITO 110nm	NP73P-11: MoO ₃ (c=1.2) 40nm	DPA2SF 20nm	发光层	发光层	CaOEP200q-11 10nm	EP9m 20nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0329]

	第一发光层	第二发光层
发光元件5	2aD8TP200q-11: DPA2SF: Ir(Phen) ₃ (c=0.5) (c=0.5: 0.5: 0.05) 20nm	2aD8TP200q-11: DPA2SF: Ir(Phen) ₃ (c=0.5) (c=0.5: 0.5: 0.05) 20nm
比较 发光元件6	2aD8TP200q-11: DPA2SF: Ir(Phen) ₃ (c=0.5) (c=0.5: 0.5: 0.05) 20nm	2aD8TP200q-11: DPA2SF: Ir(Phen) ₃ (c=0.5) (c=0.5: 0.5: 0.05) 20nm
比较 发光元件7	2aD8TP200q-11: DPA2SF: Ir(Phen) ₃ (c=0.5) (c=0.5: 0.5: 0.05) 20nm	2aD8TP200q-11: DPA2SF: Ir(Phen) ₃ (c=0.5) (c=0.5: 0.5: 0.05) 20nm

[0330] 在包含氮气气氛的手套箱中,使用玻璃衬底各自密封发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7以不暴露于大气(具体来说,当密封时在元件的外缘涂敷密封剂,以80℃进行1小时的热处理)。然后,测量这些发光元件的工作特性。注意,该测量在室温下(保持为25℃的气氛中)进行。

[0331] 图19示出发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7的亮度-电流密度特性。在图19中,横轴表示电流密度(mA/cm²),纵轴表示亮度(cd/m²)。图20示出发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7的亮度-电压特性。在图20中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图21示出发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7的电流效率-亮度特性。在图21中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。图22示出发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7的电流-电压特性。在图22中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流

(mA)。图23示出发光元件5、比较发光元件6以及比较发光元件7的发射光谱。在图23中,横轴表示波长(nm),纵轴表示发射强度(任意单位)。注意,在图23中,各发光元件的数据大致互相重叠。

[0332] 表4表示亮度为1000cd/m²附近时的各个发光元件中的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色度坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(%)。

[0333] [表4]

[0334]

	电压(V)	电流密度 (mA/cm ²)	CIE色度坐标		亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
			x	y			
发光元件5	2.7	2.0	0.62	0.38	1025	50	26
比较发光元件6	2.9	1.7	0.62	0.38	875	53	28
比较发光元件7	2.5	1.7	0.62	0.38	739	44	24

[0335] 如表4所示,亮度为1025cd/m²时的发光元件5的CIE色度坐标(x,y)为(0.62, 0.38),亮度为875cd/m²时的比较发光元件6的CIE色度坐标(x,y)为(0.62,0.38),亮度为739cd/m²时的比较发光元件7的CIE色度坐标(x,y)为(0.62,0.38)。

[0336] 亮度为1025cd/m²时的发光元件5的电压及电流效率为2.7V及50cd/A。亮度为875cd/m²时的比较发光元件6的电压及电流效率为2.9V及53cd/A。亮度为739cd/m²时的比较发光元件7的电压及电流效率为2.5V及44cd/A。

[0337] 因此,本发明的一个方式的发光元件5的电压可以比比较发光元件6低0.2V,并且发光元件5的电流效率可以与比较发光元件6大致相同。此外,本发明的一个方式的发光元件5的电压可以与比较发光元件7大致相同,并且发光元件5的电流效率可以比比较发光元件7高6cd/A。

[0338] 以上结果可如下说明。在本实施例中使用的DPA2SF(简称)以及BPAFLP(简称)的薄膜的HOMO能级分别为-5.09eV以及-5.63eV。

[0339] 由于比较发光元件6及7都具有与发光元件5相同的发光层的结构,因此比较发光元件6及7各自的接通电压大致与发光元件5相同。但是,比较发光元件6的空穴传输层只由其HOMO能级比发光层中所用的第二有机化合物(DPA2SF)低得多的BPAFLP形成;因此从空穴传输层到发光层的空穴转移不顺利,这导致高亮度(实用亮度)区域中的电流-电压特性差。其结果是,1000cd/m²附近的驱动电压最终向更高电压一侧漂移。

[0340] 比较发光元件7的空穴传输层使用还被用于发光层的第二有机化合物(DPA2SF)而形成;因此,比较发光元件7具有与发光元件5大致相同的电流-电压特性。但是,因为该空穴传输层只由DPA2SF形成,所以发光层的三重激发态能扩散到空穴传输层,这导致外部量子效率(发光效率)及电流效率低。其结果是,发光元件5具有最高的功率效率。

[0341] 如上所述,本发明的一个方式的发光元件5维持低于比较发光元件6和7的电压并具有高于比较发光元件6和7的电流效率。

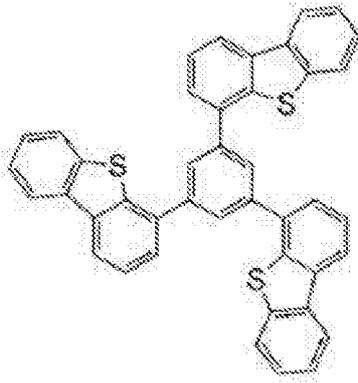
[0342] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,用于发光层(第一发光层1113a及第二发光层1113b)的具有空穴传输性的第二有机化合物还包括在空穴传输层1112中。这种

结构中,通过空穴传输层所具有的第二有机化合物可以降低发光元件的电压(接通电压和实用亮度区域中的驱动电压的双方)。此外,本发明的一个方式的发光元件包含第二有机化合物以外的材料;因此,与只由第二有机化合物形成空穴传输层的发光元件相比,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现发光效率高的良好的发光元件。

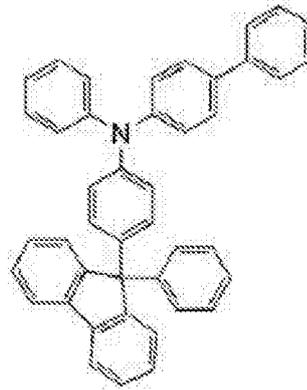
[0343] 注意,用于本实施例的(发光元件5的)发光层的第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)的薄膜的PL峰值波长为426nm,第二有机化合物(DPA2SF)的PL峰值波长为433nm,这些有机化合物的混合物膜的PL峰值波长为579nm,这显示其波长向更长波长一侧漂移。因此,这两种有机化合物的组合形成激基复合物。

[0344] 实施例3

[0345] 在本实施例中,参照图13说明本发明的一个方式的发光元件(发光元件8)以及比较用发光元件(比较发光元件9、比较发光元件10)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。

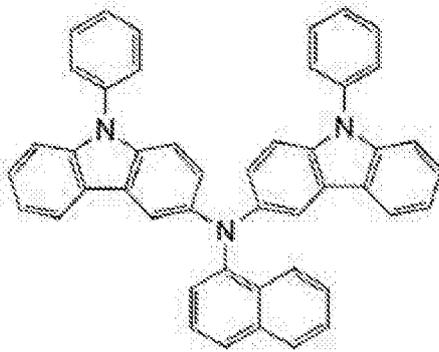


DBT3P-II

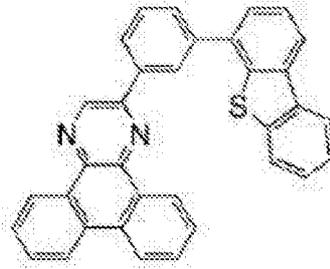


BPAFLP

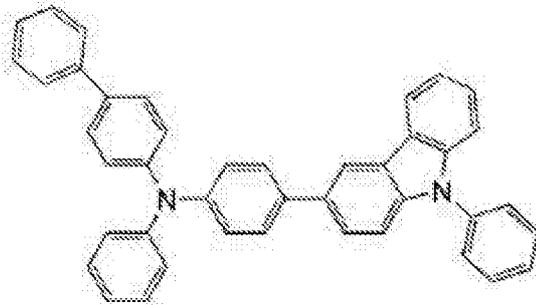
[0346]



PCzPCN1

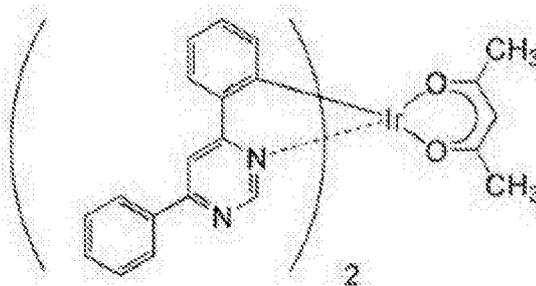


2mDBTPDBq-II

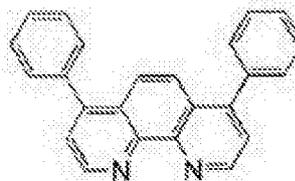


PCBA1BP

[0347]



[Ir(dppm)₂(acac)]



BPhen

[0348] 以下说明发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10的制造方法。

[0349] (发光元件8)

[0350] 首先,在衬底1100上,通过溅射法沉积包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡化合物(ITSO),由此形成第一电极1101。注意,所使用的靶材中的 In_2O_3 、 SnO_2 及 SiO_2 的组成比为85:10:5[wt%]。第一电极1101的厚度设定为110nm,其电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。在此,第一电极1101是用作发光元件的阳极的电极。

[0351] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在 200°C 下进行焙烧1小时,进行UV臭氧处理370秒。

[0352] 然后,将衬底1100转移到被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置的加热室中在 170°C 下进行30分钟的真空焙烧,然后使衬底1100冷却30分钟左右。

[0353] 然后,将形成有第一电极1101的衬底1100固定于设置在真空蒸镀装置内的衬底支架,以使形成有第一电极1101的面朝下。将真空蒸镀装置中的压力降低到 10^{-4}Pa 左右。然后,在第一电极1101上,通过使用电阻加热的蒸镀法,用共蒸镀沉积DBT3P-II(简称)和氧化钼,来形成空穴注入层1111。空穴注入层1111的厚度设定为40nm,DBT3P-II(简称)与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0354] 接着,在空穴注入层1111上用共蒸镀沉积BPAFLP(简称)与PCzPCN1(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。BPAFLP(简称)与PCzPCN1(简称)的重量比调节为0.5:0.5(=BPAFLP:PCzPCN1)。

[0355] 接着,在空穴传输层1112上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和(乙酰丙酮)双(4,6-二苯基嘧啶)铱(III)(简称:[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$]),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$](简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$])。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0356] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$]是第三有机化合物(客体材料)。

[0357] 接着,在第一发光层1113a上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$](简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$](简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$])。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0358] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[$\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})$](简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0359] 接着,在第二发光层1113b上,沉积厚度为10nm的2mDBTPDBq-II(简称),来形成第一电子传输层1114a。

[0360] 然后,在第一电子传输层1114a上,沉积厚度为20nm的BPhen(简称),来形成第二电子传输层1114b。

[0361] 接着,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀沉积厚度为1nm的氟化锂(LiF),来形成电子注入层1115。

[0362] 最后,通过蒸镀沉积厚度为200nm的铝(Al)作为用作阴极的第二电极1103。由此,

制造本实施例的发光元件8。

[0363] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,通过电阻加热法进行蒸镀。

[0364] (比较发光元件9)

[0365] 除了空穴传输层1112、第一发光层1113a以及第二发光层1113b的结构之外,比较发光元件9的结构与发光元件8相同。以下只说明不同的结构。

[0366] 通过蒸镀在空穴注入层1111上沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0367] 在空穴传输层1112上,用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (简称),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0368] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCBA1BP(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0369] 在第一发光层1113a上,用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0370] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCBA1BP(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0371] (比较发光元件10)

[0372] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件10的结构与发光元件8相同。以下只说明不同的结构。

[0373] 在空穴注入层1111上,通过蒸镀沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0374] 表5示出通过上述方式得到的发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10的元件结构。

[0375] [表5]

[0376]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	第一发光层	第二发光层	第一电子传输层	第一电子传输层 厚度	电子注入层	第二电极
发光元件8	ITO 130nm	DBP-11:MeOx (=4:2) 40nm	BPAPL PCPCH (0.5:0.05) 20nm	聚芘胺	聚芘胺	ZnO:PPHr-1 10nm	80nm 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件9	ITO 130nm	DBP-11:MeOx (=4:2) 40nm	BPAPL 20nm	聚芘胺	聚芘胺	ZnO:PPHr-1 10nm	80nm 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件10	ITO 130nm	DBP-11:MeOx (=4:2) 40nm	BPAPL 20nm	聚芘胺	聚芘胺	ZnO:PPHr-1 10nm	80nm 20nm	LiF 1nm	Al 200nm

	第一发光层	第二发光层
发光元件8	ZnO:PPHr-11: PCPCH, Ir(dppac) ₃ (acac) (=0.5:0.05:0.05) 20nm	ZnO:PPHr-12: PCPCH, Ir(dppac) ₃ (acac) (=0.5:0.05:0.05) 20nm
比较 发光元件9	ZnO:PPHr-11: PCPCH, Ir(dppac) ₃ (acac) (=0.5:0.05:0.05) 20nm	ZnO:PPHr-12: PCPCH, Ir(dppac) ₃ (acac) (=0.5:0.05:0.05) 20nm
比较 发光元件10	ZnO:PPHr-11: PCPCH, Ir(dppac) ₃ (acac) (=0.5:0.05:0.05) 20nm	ZnO:PPHr-12: PCPCH, Ir(dppac) ₃ (acac) (=0.5:0.05:0.05) 20nm

[0377] 在包含氮气气氛的手套箱中,使用玻璃衬底密封发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10以不暴露于大气(具体来说,当密封时在元件的外缘涂敷密封剂,以80℃进行1小时的热处理)。然后,测量这些发光元件的工作特性。注意,该测量在室温下(保持为25℃的气氛中)进行。

[0378] 图24示出发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10的亮度-电流密度特性。在图24中,横轴表示电流密度(mA/cm²),纵轴表示亮度(cd/m²)。图25示出发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10的亮度-电压特性。在图25中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图26示出发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10的电流效率-亮度特性。在图26中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。图27示出发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10的电流-电压特性。在图27中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。图28示出发光元件8、比较发光元件9以及比较发光元件10的发射光谱。在图28中,横轴表示波长(nm),纵轴表示发射强度(任意单位)。注意,在图28中,各发光元件的数据大致互相重叠。

[0379] 表6表示亮度为1000cd/m²附近时的各个发光元件中的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色度坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(%)。

[0380] [表6]

	电压(V)	电流密度 (mA/cm ²)	CIE色度坐标		亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
			x	y			
发光元件8	2.5	1.0	0.57	0.43	791	76	30
比较发光元件9	2.9	1.4	0.56	0.44	1029	74	29
比较发光元件10	2.9	1.7	0.57	0.43	1211	73	29

[0381]

[0382] 如表6所示,亮度为791cd/m²时的发光元件8的CIE色度坐标(x,y)为(0.57,0.43),亮度为1029cd/m²时的比较发光元件9的CIE色度坐标(x,y)为(0.56,0.44),亮度为1211cd/m²时的比较发光元件10的CIE色度坐标(x,y)为(0.57,0.43)。

[0383] 亮度为791cd/m²时的发光元件8的电压及电流效率为2.5V及76cd/A。亮度为1029cd/m²时的比较发光元件9的电压及电流效率为2.9V及74cd/A。亮度为1211cd/m²时的比较发光元件10的电压及电流效率为2.9V及73cd/A。

[0384] 因此,本发明的一个方式的发光元件8的电压可以比比较发光元件9及10低0.4V,并且发光元件8的电流效率可以与比较发光元件9及10大致相同。

[0385] 以上结果可如下说明。在本实施例中使用的PCzPCN1(简称)、PCBA1BP(简称)以及BPAFLP(简称)的薄膜的HOMO能级分别为-5.15eV、-5.42eV以及-5.63eV。

[0386] 因为用于比较发光元件9的发光层的第二有机化合物(PCBA1BP)的HOMO能级低于用于发光元件8的第二有机化合物(PCzPCN1)的HOMO能级,因此第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)与第二有机化合物(PCBA1BP)之间形成的激基复合物的波长向更短波长一侧漂移。其结果是,比较发光元件9的接通电压向更高电压一侧漂移。由于比较发光元件10具有与发光元件8相同的发光层的结构,因此比较发光元件10的接通电压大致与发光元件8相同。

[0387] 但是,比较发光元件10的空穴传输层只由其HOMO能级比发光层中所用的第二有机化合物(PCzPCN1)低得多的BPAFLP形成;因此从空穴传输层到发光层的空穴转移不顺利,这导致高亮度(实用亮度)区域中的电流-电压特性差。其结果是,1000cd/m²附近的驱动电压最终与比较发光元件9的情况同样地向更高电压一侧漂移。

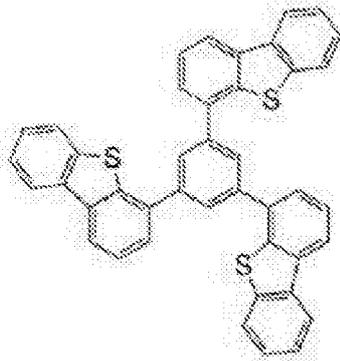
[0388] 如上所述,本发明的一个方式的发光元件8维持低于比较发光元件9及10的电压并具有高于比较发光元件9及10的电流效率。

[0389] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,用于发光层(第一发光层1113a及第二发光层1113b)的具有空穴传输性的第二有机化合物还包括在空穴传输层1112中。这种结构中,通过空穴传输层所具有的第二有机化合物可以降低发光元件的电压(接通电压和实用亮度区域中的驱动电压的双方)。此外,本发明的一个方式的发光元件包含第二有机化合物以外的材料;因此,与只由第二有机化合物形成空穴传输层的发光元件相比,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现发光效率高的良好的发光元件。

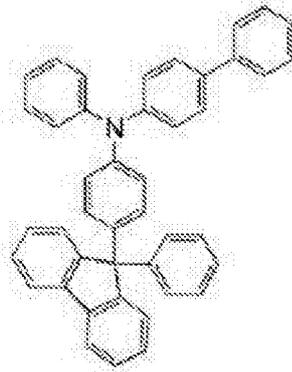
[0390] 注意,用于本实施例的(发光元件8的)发光层的第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)的薄膜的PL峰值波长为426nm,第二有机化合物(PCzPCN1)的PL峰值波长为479nm,这些有机化合物的混合物膜的PL峰值波长为571nm,这显示其波长向更长波长一侧漂移。因此,这两种有机化合物的组合形成激基复合物。

[0391] 实施例4

[0392] 在本实施例中,参照图13说明本发明的一个方式的发光元件(发光元件11)以及比较用发光元件(比较发光元件12)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。

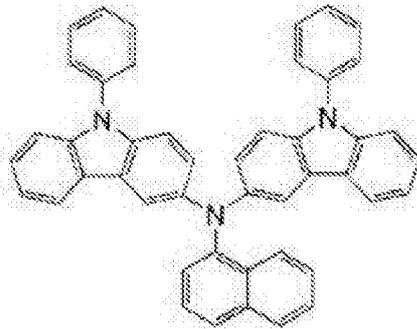


DBT3P-II

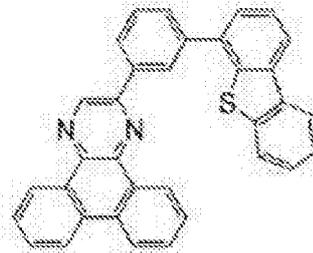


BPAFLP

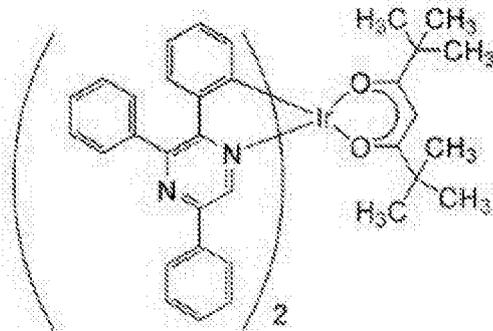
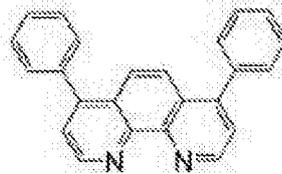
[0393]



PCzPCN1



2mDBTPDBq-II

[Ir(tppr)₂(dpm)]

BPhen

[0394] 以下说明发光元件11以及比较发光元件12的制造方法。

[0395] (发光元件11)

[0396] 首先,在衬底1100上,通过溅射法沉积包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡化合物(ITSO),由此形成第一电极1101。注意,所使用的靶材中的In₂O₃、SnO₂及SiO₂的组成比为85:10:5[wt%]。第一电极1101的厚度设定为110nm,其电极面积为2mm×2mm。在此,第一电极1101是用作发光元件的阳极的电极。

[0397] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在200℃下进行焙烧1小时,进行UV臭氧处理370秒。

[0398] 然后,将衬底1100转移到被减压到10⁻⁴Pa左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置的加热室中在170℃下进行30分钟的真空焙烧,然后使衬底1100冷却30分钟左右。

[0399] 然后,将形成有第一电极1101的衬底1100固定于设置在真空蒸镀装置内的衬底支架,以使形成有第一电极1101的面朝下。将真空蒸镀装置中的压力降低到 10^{-4} Pa左右。然后,在第一电极1101上,通过使用电阻加热的蒸镀法,用共蒸镀沉积DBT3P-II(简称)和氧化钼,来形成空穴注入层1111。空穴注入层1111的厚度设定为40nm,DBT3P-II(简称)与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0400] 接着,在空穴注入层1111上用共蒸镀沉积BPAFLP(简称)与PCzPCN1(简称),来形成空穴注入层1112。空穴注入层1112的厚度设定为20nm。BPAFLP(简称)与PCzPCN1(简称)的重量比调节为0.5:0.5(=BPAFLP:PCzPCN1)。

[0401] 接着,在空穴传输层1112上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和(二新戊酰甲烷)双(2,3,5-三苯基吡嗪)铱(III)(简称:[Ir(tppr)₂(dpm)]),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[Ir(tppr)₂(dpm)](简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(tppr)₂(dpm)])。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0402] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[Ir(tppr)₂(dpm)]是第三有机化合物(客体材料)。

[0403] 接着,在第一发光层1113a上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[Ir(tppr)₂(dpm)](简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[Ir(tppr)₂(dpm)](简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(tppr)₂(dpm)])。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0404] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[Ir(tppr)₂(dpm)](简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0405] 接着,在第二发光层1113b上,沉积厚度为10nm的2mDBTPDBq-II(简称),来形成第一电子传输层1114a。

[0406] 然后,在第一电子传输层1114a上,沉积厚度为20nm的BPhen(简称),来形成第二电子传输层1114b。

[0407] 接着,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀沉积厚度为1nm的氟化锂(LiF),来形成电子注入层1115。

[0408] 最后,通过蒸镀沉积厚度为200nm的铝(Al)作为用作阴极的第二电极1103。由此,制造本实施例的发光元件11。

[0409] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,通过电阻加热法进行蒸镀。

[0410] (比较发光元件12)

[0411] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件12的结构与发光元件11相同。以下只说明不同的结构。

[0412] 通过蒸镀在空穴注入层1111上沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0413] 表7示出发光元件11以及比较发光元件12的元件结构。

[0414] [表7]

[0415]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	第一发光层	第二发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件11	ITO 230nm	NPY-11: MeO (=0.2) 40nm	NPY-11 PCPDQ (0.8: 0.2) 20nm	发光层	发光层	ZnBTPDQ-11 20nm	NPQn 20nm	LiF 3nm	Al 200nm
比较发光元件12	ITO 230nm	NPY-11: MeO (=0.2) 40nm	NPY-11 20nm	发光层	发光层	ZnBTPDQ-11 20nm	NPQn 20nm	LiF 3nm	Al 200nm

	第一发光层	第二发光层
发光元件11	ZnBTPDQ-11: PCPDQ: Ir(ppy) ₃ (nm) (=0.7: 0.3: 0.05) 20nm	ZnBTPDQ-11: PCPDQ: Ir(ppy) ₃ (nm) (=0.8: 0.2: 0.05) 20nm
比较发光元件12	ZnBTPDQ-11: PCPDQ: Ir(ppy) ₃ (nm) (=0.7: 0.3: 0.05) 20nm	ZnBTPDQ-11: PCPDQ: Ir(ppy) ₃ (nm) (=0.8: 0.2: 0.05) 20nm

[0416] 在包含氮气气氛的手套箱中,使用玻璃衬底各自密封发光元件11以及比较发光元件12以不暴露于大气(具体来说,当密封时在元件的外缘涂敷密封剂,以80℃进行1小时的热处理)。然后,测量这些发光元件的工作特性。注意,该测量在室温下(保持为25℃的气氛中)进行。

[0417] 图29示出发光元件11以及比较发光元件12的亮度-电流密度特性。在图29中,横轴表示电流密度(mA/cm²),纵轴表示亮度(cd/m²)。图30示出发光元件11以及比较发光元件12的亮度-电压特性。在图30中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图31示出发光元件11以及比较发光元件12的电流效率-亮度特性。在图31中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。图32示出发光元件11以及比较发光元件12的电流-电压特性。在图32中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。图33示出发光元件11以及比较发光元件12的发射光谱。在图33中,横轴表示波长(nm),纵轴表示发射强度(任意单位)。注意,在图33中,各发光元件的数据大致互相重叠。

[0418] 表8表示亮度为1000cd/m²附近时的各个发光元件中的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色度坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(%)。

[0419] [表8]

[0420]

	电压(V)	电流密度 (mA/cm ²)	CIE色度坐标		亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
			x	y			
发光元件11	2.9	3.9	0.66	0.34	1002	25	22
比较发光元件12	3.3	3.7	0.66	0.34	947	25	22

[0421] 如表8所示,亮度为1002cd/m²时的发光元件11的CIE色度坐标(x,y)为(0.66, 0.34),亮度为947cd/m²时的比较发光元件12的CIE色度坐标(x,y)为(0.66,0.34)。

[0422] 亮度为1002cd/m²时的发光元件11的电压及电流效率为2.9V及25cd/A。亮度为947cd/m²时的比较发光元件12的电压及电流效率为3.3V及25cd/A。

[0423] 因此,本发明的一个方式的发光元件11的电压可以比比较发光元件12低0.4V,并

且发光元件11的电流效率可以与比较发光元件12相同。

[0424] 以上结果可如下说明。在本实施例中使用的PCzPCN1(简称)以及BPAFLP(简称)的薄膜的HOMO能级分别为-5.15eV以及-5.63eV。

[0425] 由于比较发光元件12具有与发光元件11相同的发光层的结构,因此比较发光元件12的接通电压大致与发光元件11相同。但是,比较发光元件12的空穴传输层只由其HOMO能级比发光层中所用的第二有机化合物(PCzPCN1)低得多的BPAFLP形成;因此从空穴传输层到发光层的空穴转移不顺利,这导致高亮度(实用亮度)区域中的电流-电压特性差。其结果是,1000cd/m²附近的驱动电压向更高电压一侧漂移。

[0426] 如上所述,本发明的一个方式的发光元件11维持低于比较发光元件12的电压并具有高的电流效率。

[0427] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,用于发光层(第一发光层1113a及第二发光层1113b)的具有空穴传输性的第二有机化合物还包括在空穴传输层1112中。这种结构中,通过空穴传输层所具有的第二有机化合物可以降低发光元件的电压(接通电压和实用亮度区域中的驱动电压的双方)。此外,本发明的一个方式的发光元件包括第二有机化合物以外的材料;因此,与只由第二有机化合物形成空穴传输层的发光元件相比,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现发光效率高的良好的发光元件。

[0428] 注意,用于本实施例的(发光元件11的)发光层的第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)的薄膜的PL峰值波长为426nm,第二有机化合物(PCzPCN1)的PL峰值波长为479nm,这些有机化合物的混合物膜的PL峰值波长为571nm,这显示其波长向更长波长一侧漂移。因此,这些两有机化合物的组合形成激基复合物。

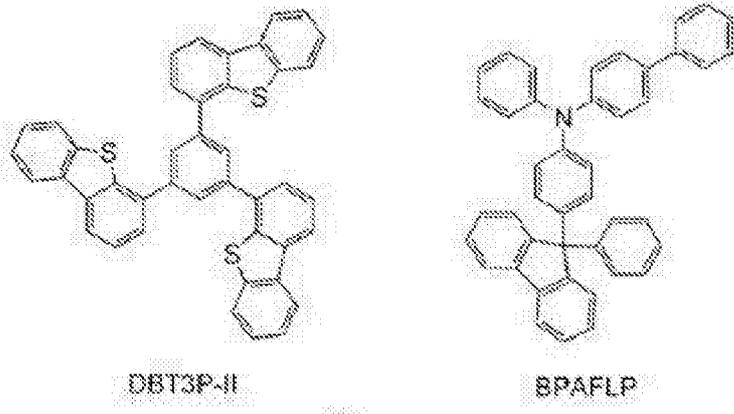
[0429] 接着,对发光元件11以及比较发光元件12进行可靠性试验。图34示出可靠性试验的结果。

[0430] 在可靠性试验中,在起始亮度为5000cd/m²并且电流密度固定的条件下驱动各发光元件。图34示出其结果。横轴表示驱动时间(h),纵轴表示假设起始亮度为100%时的归一化亮度(%)。根据图34,219小时的驱动之后的发光元件11及比较发光元件12的归一化亮度为82%。

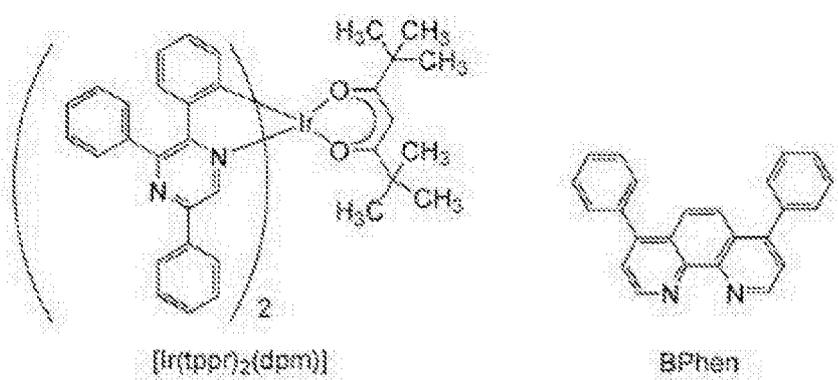
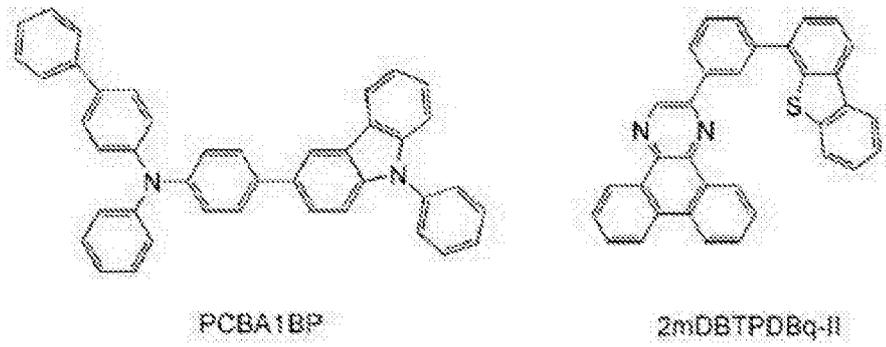
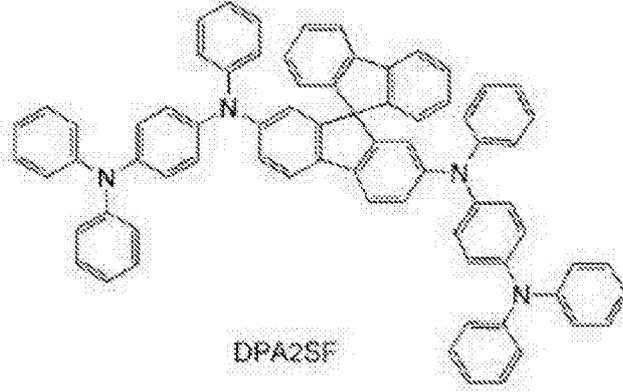
[0431] 如上所述,图34示出本发明的一个方式的发光元件11具有长寿命。

[0432] 实施例5

[0433] 在本实施例中,参照图13说明本发明的一个方式的发光元件(发光元件13)以及比较用发光元件(比较发光元件14、比较发光元件15)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。



[0434]



[0435] 以下说明发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15的制造方法。

[0436] (比较发光元件13)

[0437] 首先,在衬底1100上,通过溅射法沉积包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡化合物 (ITSO),由此形成第一电极1101。注意,所使用的靶材中的 In_2O_3 、 SnO_2 及 SiO_2 的组成比为 85:10:5[wt%]。第一电极1101的厚度设定为110nm,其电极面积为 $2mm \times 2mm$ 。在此,第一电极

1101是用作发光元件的阳极的电极。

[0438] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在200℃下进行焙烧1小时,进行UV臭氧处理370秒。

[0439] 然后,将衬底1100转移到被减压到 10^{-4} Pa左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置的加热室中在170℃下进行30分钟的真空焙烧,然后使衬底1100冷却30分钟左右。

[0440] 然后,将形成有第一电极1101的衬底1100固定于设置在真空蒸镀装置内的衬底支架,以使形成有第一电极1101的面朝下。将真空蒸镀装置中的压力降低到 10^{-4} Pa左右。然后,在第一电极1101上,通过使用电阻加热的蒸镀法,用共蒸镀沉积DBT3P-II(简称)和氧化钼,来形成空穴注入层1111。空穴注入层1111的厚度设定为40nm,DBT3P-II(简称)与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0441] 接着,在空穴注入层1111上用共蒸镀沉积BPAFLP(简称)与DPA2SF(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。BPAFLP(简称)与DPA2SF(简称)的重量比调节为0.5:0.5(=BPAFLP:DPA2SF)。

[0442] 接着,在空穴传输层1112上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})$ (简称),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:DPA2SF: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0443] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),DPA2SF(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 是第三有机化合物(客体材料)。

[0444] 接着,在第一发光层1113a上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、DPA2SF(简称)和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:DPA2SF: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0445] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),DPA2SF(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0446] 接着,在第二发光层1113b上,沉积厚度为10nm的2mDBTPDBq-II(简称),来形成第一电子传输层1114a。

[0447] 然后,在第一电子传输层1114a上,沉积厚度为20nm的BPhen(简称),来形成第二电子传输层1114b。

[0448] 接着,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀沉积厚度为1nm的氟化锂(LiF),来形成电子注入层1115。

[0449] 最后,通过蒸镀沉积厚度为200nm的铝(Al)作为用作阴极的第二电极1103。由此,制造本实施例的发光元件13。

[0450] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,通过电阻加热法进行蒸镀。

[0451] (比较发光元件14)

[0452] 除了空穴传输层1112、第一发光层1113a以及第二发光层1113b的结构之外,比较发光元件14的结构与发光元件13相同。以下只说明不同的结构。

[0453] 通过蒸镀在空穴注入层1111上沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0454] 在空穴传输层1112上,用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称)的重量比调节为0.7:0.3:0.06(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0455] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCBA1BP(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0456] 在第一发光层1113a上,用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCBA1BP(简称)和 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0457] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCBA1BP(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0458] (比较发光元件15)

[0459] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件15的结构与发光元件13相同。以下只说明不同的结构。

[0460] 在空穴注入层1111上,通过蒸镀沉积BPAFLP(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0461] 表9示出通过上述方式得到的发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15的元件结构。

[0462] [表9]

[0463]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	第一发光层	第二发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件13	ITO 110nm	NPB 110nm	NPB 20nm	发光层	发光层	TPBi 20nm	TPBi 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件14	ITO 110nm	NPB 110nm	NPB 20nm	发光层	发光层	TPBi 20nm	TPBi 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件15	ITO 110nm	NPB 110nm	NPB 20nm	发光层	发光层	TPBi 20nm	TPBi 20nm	LiF 1nm	Al 200nm

	第一发光层	第二发光层
发光元件13	CaMgZnS: SrMgZnS, Ir(ppy) ₃ (x: 0.7, y: 0.3, z: 0.05) 20nm	CaMgZnS: SrMgZnS, Ir(ppy) ₃ (x: 0.8, y: 0.2, z: 0.05) 20nm
比较 发光元件14	CaMgZnS: SrMgZnS, Ir(ppy) ₃ (x: 0.7, y: 0.3, z: 0.05) 20nm	CaMgZnS: SrMgZnS, Ir(ppy) ₃ (x: 0.8, y: 0.2, z: 0.05) 20nm
比较 发光元件15	CaMgZnS: SrMgZnS, Ir(ppy) ₃ (x: 0.7, y: 0.3, z: 0.05) 20nm	CaMgZnS: SrMgZnS, Ir(ppy) ₃ (x: 0.8, y: 0.2, z: 0.05) 20nm

[0464] 在包含氮气气氛的手套箱中,使用玻璃衬底各自密封发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15以不暴露于大气(具体来说,当密封时在元件的外缘涂敷密封剂,以80℃进行1小时的热处理)。然后,测量这些发光元件的工作特性。注意,该测量在室温下(保持为25℃的气氛中)进行。

[0465] 图35示出发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15的亮度-电流密度特性。在图35中,横轴表示电流密度(mA/cm²),纵轴表示亮度(cd/m²)。图36示出发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15的亮度-电压特性。在图36中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图37示出发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15的电流效率-亮度特性。在图37中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。图38示出发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15的电流-电压特性。在图38中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。图39示出发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15的发射光谱。在图39中,横轴表示波长(nm),纵轴表示发射强度(任意单位)。注意,在图39中,各发光元件的数据大致互相重叠。

[0466] 表10表示亮度为1000cd/m²附近时的各个发光元件中的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色度坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(%)。

[0467] [表10]

[0468]

	电压(V)	电流密度 (mA/cm ²)	CIE色度坐标		亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
			x	y			
发光元件13	2.9	4.0	0.66	0.34	995	25	22
比较发光元件14	3.3	4.1	0.66	0.34	1019	25	22
比较发光元件15	3.3	4.3	0.66	0.34	1050	25	22

[0469] 如表10所示,亮度为995cd/m²时的发光元件13的CIE色度坐标(x,y)为(0.66, 0.34),亮度为1019cd/m²时的比较发光元件14的CIE色度坐标(x,y)为(0.66,0.34),亮度为1050cd/m²时的比较发光元件15的CIE色度坐标(x,y)为(0.66,0.34)。

[0470] 亮度为995cd/m²时的发光元件13的电压及电流效率为2.9V及25cd/A。亮度为1019cd/m²时的比较发光元件14的电压及电流效率为3.3V及25cd/A。亮度为1050cd/m²时的比较发光元件15的电压及电流效率为3.3V及25cd/A。

[0471] 因此,本发明的一个方式的发光元件13的电压可以比比较发光元件14及15低0.4V,并且发光元件13的电流效率可以与比较发光元件14及15相同。

[0472] 以上结果可如下说明。在本实施例中使用的DPA2SF(简称)、PCBA1BP(简称)以及BPAFLP(简称)的薄膜的HOMO能级分别为-5.09eV、-5.42eV以及-5.63eV。

[0473] 因为用于比较发光元件14的发光层的第二有机化合物(PCBA1BP)的HOMO能级低于用于发光元件13的第二有机化合物(DPA2SF)的HOMO能级,因此第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)与第二有机化合物(PCBA1BP)之间形成的激基复合物的波长向更短波长一侧漂移。其结果是,比较发光元件14的接通电压向更高电压一侧漂移。由于比较发光元件15具有与发光元件13相同的发光层的结构,因此比较发光元件15的接通电压大致与发光元件13相同。

[0474] 但是,比较发光元件15的空穴传输层只由其HOMO能级比发光层中所用的第二有机化合物(DPA2SF)低得多的BPAFLP形成;因此从空穴传输层到发光层的空穴转移不顺利,这导致高亮度(实用亮度)区域中的电流-电压特性差。其结果是,1000cd/m²附近的驱动电压最终与比较发光元件14的情况同样地向更高电压一侧漂移。

[0475] 如上所述,本发明的一个方式的发光元件13维持低于比较发光元件14及15的电压并具有高的电流效率。

[0476] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,用于发光层(第一发光层1113a及第二发光层1113b)的具有空穴传输性的第二有机化合物还包括在空穴传输层1112中。这种结构中,通过空穴传输层所具有的第二有机化合物可以降低发光元件的电压(接通电压和实用亮度区域中的驱动电压的双方)。此外,本发明的一个方式的发光元件包含第二有机化合物以外的材料;因此,与只由第二有机化合物形成空穴传输层的发光元件相比,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现发光效率高的良好的发光元件。

[0477] 注意,用于本实施例的(发光元件13的)发光层的第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)的薄膜的PL峰值波长为426nm,第二有机化合物(DPA2SF)的PL峰值波长为433nm,这些有机

化合物的混合物膜的PL峰值波长为579nm,这显示其波长向更长波长一侧漂移。因此,这两种有机化合物的组合形成激基复合物。

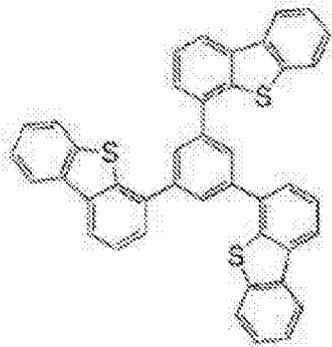
[0478] 接着,对发光元件13、比较发光元件14以及比较发光元件15进行可靠性试验。图40示出可靠性试验的结果。

[0479] 在可靠性试验中,在起始亮度为5000cd/m²并且电流密度固定的条件下驱动各发光元件。图40示出其结果。横轴表示驱动时间(h),纵轴表示假设起始亮度为100%时的归一化亮度(%)。根据图40,290小时的驱动之后的发光元件13、比较发光元件14及比较发光元件15的归一化亮度分别为85%、69%及81%。

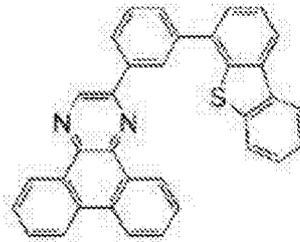
[0480] 如上所述,图40示出本发明的一个方式的发光元件13具有长寿命。

[0481] 实施例6

[0482] 在本实施例中,参照图13说明本发明的一个方式的发光元件(发光元件16)以及比较用发光元件(比较发光元件17)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。

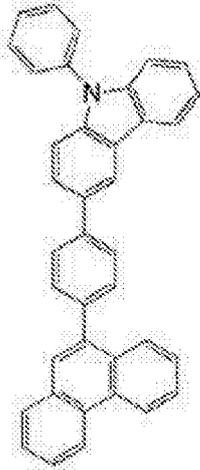


DBT3P-II

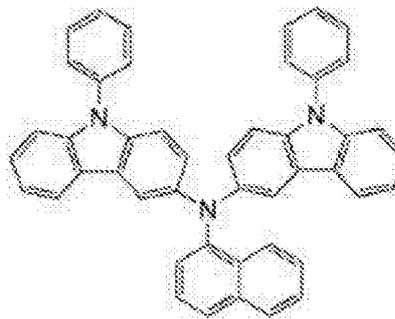


2mDBTPDBq-II

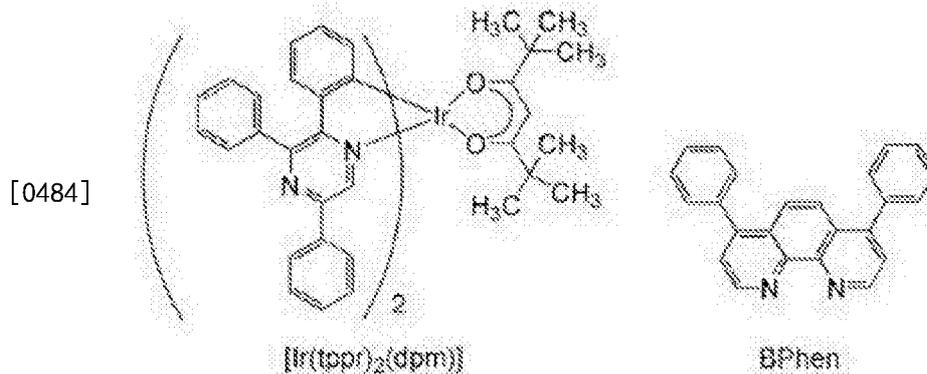
[0483]



PCPPn



PCzPCN1



[0485] 以下说明发光元件16以及比较发光元件17的制造方法。

[0486] (发光元件16)

[0487] 首先,在衬底1100上,通过溅射法沉积包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡化合物(ITSO),由此形成第一电极1101。注意,所使用的靶材中的 In_2O_3 、 SnO_2 及 SiO_2 的组成比为85:10:5[wt%]。第一电极1101的厚度设定为110nm,其电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。在此,第一电极1101是用作发光元件的阳极的电极。

[0488] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在 200°C 下进行焙烧1小时,进行UV臭氧处理370秒。

[0489] 然后,将衬底1100转移到被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置的加热室中在 170°C 下进行30分钟的真空焙烧,然后使衬底1100冷却30分钟左右。

[0490] 然后,将形成有第一电极1101的衬底1100固定于设置在真空蒸镀装置内的衬底支架,以使形成有第一电极1101的面朝下。将真空蒸镀装置中的压力降低到 10^{-4}Pa 左右。然后,在第一电极1101上,通过使用电阻加热的蒸镀法,用共蒸镀沉积DBT3P-II(简称)和氧化钼,来形成空穴注入层1111。空穴注入层1111的厚度设定为30nm,DBT3P-II(简称)与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0491] 接着,在空穴注入层1111上用共蒸镀沉积3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-吡啶(简称:PCPPn)与PCzPCN1(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。PCPPn(简称)与PCzPCN1(简称)的重量比调节为1:1(=PCPPn:PCzPCN1)。

[0492] 接着,在空穴传输层1112上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[[Ir(tppr)₂(dpm)](简称),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[[Ir(tppr)₂(dpm)](简称)的重量比调节为0.5:0.5:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(tppr)₂(dpm)])。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0493] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[[Ir(tppr)₂(dpm)](简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0494] 接着,在第一发光层1113a上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[[Ir(tppr)₂(dpm)](简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和[[Ir(tppr)₂(dpm)](简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(tppr)₂(dpm)])。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0495] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且[[Ir(tppr)₂(dpm)](简称)是第三

有机化合物(客体材料)。

[0496] 接着,在第二发光层1113b上,沉积厚度为10nm的2mDBTPDBq-II(简称),来形成第一电子传输层1114a。

[0497] 然后,在第一电子传输层1114a上,沉积厚度为20nm的红菲咯啉(简称:BPhen),来形成第二电子传输层1114b。

[0498] 接着,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀沉积厚度为1nm的氟化锂(LiF),来形成电子注入层1115。

[0499] 最后,通过蒸镀沉积厚度为200nm的铝(Al)作为用作阴极的第二电极1103。由此,制造本实施例的发光元件16。

[0500] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,通过电阻加热法进行蒸镀。

[0501] (比较发光元件17)

[0502] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件17的结构与发光元件16相同。以下只说明不同的结构。

[0503] 通过蒸镀在空穴注入层1111上沉积PCPPn(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0504] 表11示出发光元件16以及比较发光元件17的元件结构。

[0505] [表11]

[0506]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	第一发光层	第二发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件16	ITO 110nm	MoO ₃ -11: MoO ₃ (=4.2) 20nm	PCPPn: PCaPCh (1: 1) 20nm	发光层	发光层	2mDBTPDBq-II 10nm	BPhen 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件17	ITO 110nm	MoO ₃ -11: MoO ₃ (=4.2) 20nm	PCPPn 20nm	发光层	发光层	2mDBTPDBq-II 10nm	BPhen 20nm	LiF 1nm	Al 200nm

	第一发光层	第二发光层
发光元件16	2mDBTPDBq-11: PCaPCh: Ir(ppy) ₃ (6nm) (=0.5: 0.5: 0.05) 20nm	2mDBTPDBq-11: PCaPCh: Ir(ppy) ₃ (6nm) (=0.5: 0.5: 0.05) 20nm
比较 发光元件17	2mDBTPDBq-11: PCaPCh: Ir(ppy) ₃ (6nm) (=0.5: 0.5: 0.05) 20nm	2mDBTPDBq-11: PCaPCh: Ir(ppy) ₃ (6nm) (=0.5: 0.5: 0.05) 20nm

[0507] 在包含氮气气氛的手套箱中,使用玻璃衬底各自密封发光元件16以及比较发光元件17以不暴露于大气(具体来说,当密封时在元件的外缘涂敷密封剂,以80℃进行1小时的热处理)。然后,测量这些发光元件的工作特性。注意,该测量在室温下(保持为25℃的气氛中)进行。

[0508] 图41示出发光元件16以及比较发光元件17的亮度-电流密度特性。在图41中,横轴表示电流密度(mA/cm²),纵轴表示亮度(cd/m²)。图42示出发光元件16以及比较发光元件17的亮度-电压特性。在图42中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图43示出发光元件16以及比较发光元件17的电流效率-亮度特性。在图43中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。图44示出发光元件16以及比较发光元件17的电流-电压特性。在图44中,

横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。图45示出发光元件16以及比较发光元件17的发射光谱。在图45中,横轴表示波长(nm),纵轴表示发射强度(任意单位)。注意,在图45中,各发光元件的数据大致互相重叠。

[0509] 表12表示亮度为1000cd/m²附近时的各个发光元件中的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色度坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(%)。

[0510] [表12]

[0511]

	电压(V)	电流密度 (mA/cm ²)	CIE色度坐标		亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
			x	y			
发光元件16	2.9	3.5	0.66	0.34	1095	31	25
比较发光元件17	3.2	3.1	0.66	0.34	910	30	25

[0512] 如表12所示,亮度为1095cd/m²时的发光元件16的CIE色度坐标(x,y)为(0.66,0.34),亮度为910cd/m²时的比较发光元件17的CIE色度坐标(x,y)为(0.66,0.34)。

[0513] 亮度为1095cd/m²时的发光元件16的电压及电流效率为2.9V及31cd/A。亮度为910cd/m²时的比较发光元件17的电压及电流效率为3.2V及30cd/A。

[0514] 因此,本发明的一个方式的发光元件16的电压可以比比较发光元件17低0.3V,并且发光元件16的电流效率可以与比较发光元件17大致相同。

[0515] 以上结果可如下说明。在本实施例中使用的PCzPCN1(简称)以及PCPPn(简称)的薄膜的HOMO能级分别为-5.15eV以及-5.78eV。

[0516] 由于比较发光元件17具有与发光元件16相同的发光层的结构,因此比较发光元件17的接通电压大致与发光元件16相同。但是,比较发光元件17的空穴传输层只由其HOMO能级比发光层中所用的第二有机化合物(PCzPCN1)低得多的PCPPn形成;因此从空穴传输层到发光层的空穴转移不顺利,这导致高亮度(实用亮度)区域中的电流-电压特性差。其结果是,1000cd/m²附近的驱动电压向更高电压一侧漂移。

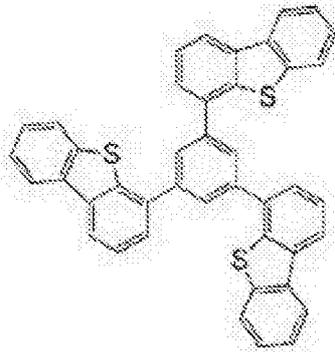
[0517] 如上所述,本发明的一个方式的发光元件16维持低于比较发光元件17的电压并具有高的电流效率。

[0518] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,用于发光层(第一发光层1113a及第二发光层1113b)的具有空穴传输性的第二有机化合物还包括在空穴传输层1112中。这种结构中,通过空穴传输层所具有的第二有机化合物可以降低发光元件的电压(接通电压和实用亮度区域中的驱动电压的双方)。此外,本发明的一个方式的发光元件包括第二有机化合物以外的材料;因此,与只由第二有机化合物形成空穴传输层的发光元件相比,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现发光效率高的良好的发光元件。

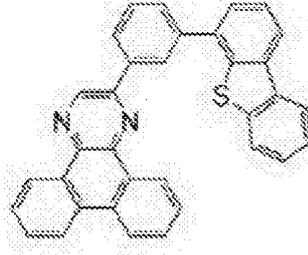
[0519] 注意,用于本实施例的(发光元件16的)发光层的第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)的薄膜的PL峰值波长为426nm,第二有机化合物(PCzPCN1)的PL峰值波长为479nm,这些有机化合物的混合物膜的PL峰值波长为571nm,这显示其波长向更长波长一侧漂移。因此,这两种有机化合物的组合形成激基复合物。

[0520] 实施例7

[0521] 在本实施例中,参照图13说明本发明的一个方式的发光元件(发光元件18)以及比较用发光元件(比较发光元件19)。以下示出在本实施例中使用的材料的化学式。

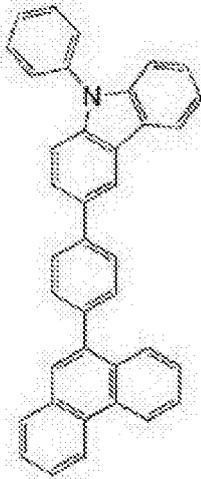


DBT3P-II

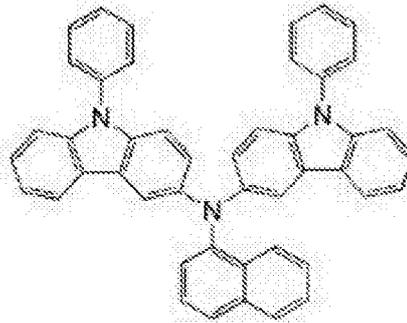


2mDBTPDBq-II

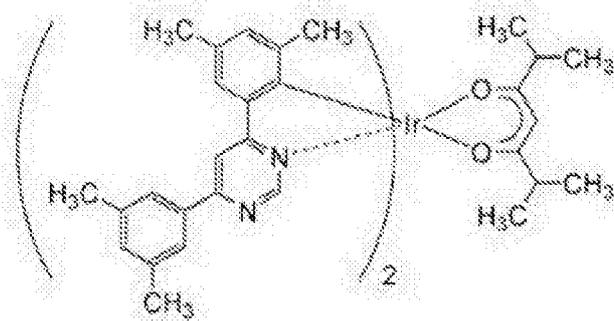
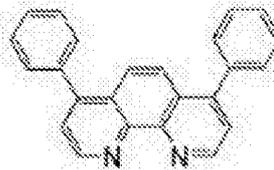
[0522]



PCPPn



PCzPCN1

[Ir(dmdppm)₂(dibm)]

BPhen

[0523] 以下说明发光元件18以及比较发光元件19的制造方法。

[0524] (发光元件18)

[0525] 首先,在衬底1100上,通过溅射法沉积包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡化合物(ITSO),由此形成第一电极1101。注意,所使用的靶材中的In₂O₃、SnO₂及SiO₂的组成为85:

10:5[wt%]。第一电极1101的厚度设定为110nm,其电极面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。在此,第一电极1101是用作发光元件的阳极的电极。

[0526] 接着,作为用来在衬底1100上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在 200°C 下进行焙烧1小时,进行UV臭氧处理370秒。

[0527] 然后,将衬底1100转移到被减压到 10^{-4}Pa 左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置的加热室中在 170°C 下进行30分钟的真空焙烧,然后使衬底1100冷却30分钟左右。

[0528] 然后,将形成有第一电极1101的衬底1100固定于设置在真空蒸镀装置内的衬底支架,以使形成有第一电极1101的面朝下。将真空蒸镀装置中的压力降低到 10^{-4}Pa 左右。然后,在第一电极1101上,通过使用电阻加热的蒸镀法,用共蒸镀沉积DBT3P-II(简称)和氧化钼,来形成空穴注入层1111。空穴注入层1111的厚度设定为30nm,DBT3P-II(简称)与氧化钼的重量比调节为4:2(=DBT3P-II:氧化钼)。

[0529] 接着,在空穴注入层1111上用沉积PCPPn(简称)与PCzPCN1(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。PCPPn(简称)与PCzPCN1(简称)的重量比调节为1:1(=PCPPn:PCzPCN1)。

[0530] 接着,在空穴传输层1112上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称),来形成第一发光层1113a。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)的重量比调节为0.5:0.5:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1: $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$)。第一发光层1113a的厚度设定为20nm。

[0531] 注意,在第一发光层1113a中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ 是第三有机化合物(客体材料)。

[0532] 接着,在第一发光层1113a上用共蒸镀沉积2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称),来形成第二发光层1113b。在此,2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)和 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)的重量比调节为0.8:0.2:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1: $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$)。第二发光层1113b的厚度设定为20nm。

[0533] 注意,在第二发光层1113b中,2mDBTPDBq-II(简称)是第一有机化合物(主体材料),PCzPCN1(简称)是第二有机化合物(辅助材料),并且 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)是第三有机化合物(客体材料)。

[0534] 接着,在第二发光层1113b上,沉积厚度为10nm的2mDBTPDBq-II(简称),来形成第一电子传输层1114a。

[0535] 然后,在第一电子传输层1114a上,沉积厚度为20nm的红菲咯啉(简称:BPhen),来形成第二电子传输层1114b。

[0536] 接着,在第二电子传输层1114b上通过蒸镀沉积厚度为1nm的氟化锂(LiF),来形成电子注入层1115。

[0537] 最后,通过蒸镀沉积厚度为200nm的铝(Al)作为用作阴极的第二电极1103。由此,制造本实施例的发光元件18。

[0538] 注意,在上述所有蒸镀步骤中,通过电阻加热法进行蒸镀。

[0539] (比较发光元件19)

[0540] 除了空穴传输层1112的结构之外,比较发光元件19的结构与发光元件18相同。以

下只说明不同的结构。

[0541] 通过蒸镀在空穴注入层1111上沉积PCPPn(简称),来形成空穴传输层1112。空穴传输层1112的厚度设定为20nm。

[0542] 表13示出发光元件18以及比较发光元件19的元件结构。

[0543] [表13]

[0544]

	第一电极	空穴注入层	空穴传输层	第一发光层	第二发光层	第一电子传输层	第二电子传输层	电子注入层	第二电极
发光元件18	ITO 110nm	MeO-TPD-11, MeO-Cu (4:1:2) 20nm	PCPPn, PCzPCE1 (1:1) 20nm	见下表	见下表	ZnO/BTPBz-11 10nm	TPBz 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
比较 发光元件19	ITO 110nm	MeO-TPD-11, MeO-Cu (4:1:2) 20nm	PCPPn, 20nm	见下表	见下表	ZnO/BTPBz-11 10nm	TPBz 20nm	LiF 1nm	Al 200nm

	第一发光层	第二发光层
发光元件18	ZnO/BTPBz-11, PCzPCE1, Ir(dacppm) ₂ (dibp) (4:0.5:0.5:0.05) 20nm	ZnO/BTPBz-11, PCzPCE1, Ir(dacppm) ₂ (dibp) (4:0.5:0.5:0.05) 20nm
比较 发光元件19	ZnO/BTPBz-11, PCzPCE1, Ir(dacppm) ₂ (dibp) (4:0.5:0.5:0.05) 20nm	ZnO/BTPBz-11, PCzPCE1, Ir(dacppm) ₂ (dibp) (4:0.5:0.5:0.05) 20nm

[0545] 在包含氮气气氛的手套箱中,使用玻璃衬底各自密封发光元件18以及比较发光元件19以不暴露于大气(具体来说,当密封时在元件的外缘涂敷密封剂,以80℃进行1小时的热处理)。然后,测量这些发光元件的工作特性。注意,该测量在室温下(保持为25℃的气氛中)进行。

[0546] 图46示出发光元件18以及比较发光元件19的亮度-电流密度特性。在图46中,横轴表示电流密度(mA/cm²),纵轴表示亮度(cd/m²)。图47示出发光元件18以及比较发光元件19的亮度-电压特性。在图47中,横轴表示电压(V),纵轴表示亮度(cd/m²)。图48示出发光元件18以及比较发光元件19的电流效率-亮度特性。在图48中,横轴表示亮度(cd/m²),纵轴表示电流效率(cd/A)。图49示出发光元件18以及比较发光元件19的电流-电压特性。在图49中,横轴表示电压(V),纵轴表示电流(mA)。图50示出发光元件18以及比较发光元件19的发射光谱。在图50中,横轴表示波长(nm),纵轴表示发射强度(任意单位)。注意,在图50中,各发光元件的数据大致互相重叠。

[0547] 表14表示亮度为1000cd/m²附近时的各个发光元件中的电压(V)、电流密度(mA/cm²)、CIE色度坐标(x,y)、电流效率(cd/A)、外部量子效率(%)。

[0548] [表14]

[0549]

	电压(V)	电流密度 (mA/cm ²)	CIE色度坐标		亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	外部量子效率 (%)
			x	y			
发光元件18	2.6	1.3	0.61	0.39	931	62	30
比较发光元件19	3.0	1.6	0.61	0.39	941	59	29

[0550] 如表14所示,亮度为 $931\text{cd}/\text{m}^2$ 时的发光元件18的CIE色度坐标(x,y)为(0.61, 0.39),亮度为 $941\text{cd}/\text{m}^2$ 时的比较发光元件19的CIE色度坐标(x,y)为(0.61,0.39)。

[0551] 亮度为 $931\text{cd}/\text{m}^2$ 时的发光元件18的电压及电流效率为2.6V及 $62\text{cd}/\text{A}$ 。亮度为 $941\text{cd}/\text{m}^2$ 时的比较发光元件19的电压及电流效率为3.0V及 $59\text{cd}/\text{A}$ 。

[0552] 因此,本发明的一个方式的发光元件18的电压可以比比较发光元件19低0.4V,并且发光元件18的电流效率可以与比较发光元件19大致相同。

[0553] 以上结果可如下说明。在本实施例中使用的PCzPCN1(简称)以及PCPPn(简称)的薄膜的HOMO能级分别为 -5.15eV 以及 -5.78eV 。

[0554] 由于比较发光元件19具有与发光元件18相同的发光层的结构,因此比较发光元件19的接通电压大致与发光元件18相同。但是,比较发光元件19的空穴传输层只由其HOMO能级比发光层中所用的第二有机化合物(PCzPCN1)低得多的PCPPn形成;因此从空穴传输层到发光层的空穴转移不顺利,这导致高亮度(实用亮度)区域中的电流-电压特性差。其结果是, $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 附近的驱动电压向更高电压一侧漂移。

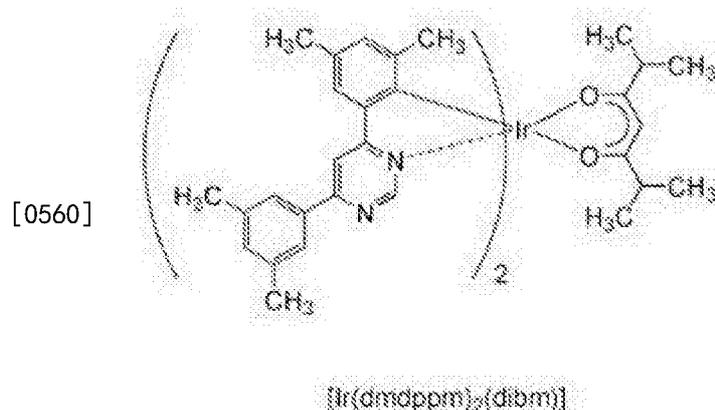
[0555] 如上所述,本发明的一个方式的发光元件18维持低于比较发光元件19的电压并具有高的电流效率。

[0556] 如上所述,在本发明的一个方式的发光元件中,用于发光层(第一发光层1113a及第二发光层1113b)的具有空穴传输性的第二有机化合物还包括在空穴传输层1112中。这种结构中,通过空穴传输层所具有的第二有机化合物可以降低发光元件的电压(接通电压和实用亮度区域中的驱动电压的双方)。此外,本发明的一个方式的发光元件包括第二有机化合物以外的材料;因此,与只由第二有机化合物形成空穴传输层的发光元件相比,由于第二有机化合物以外的材料可以抑制从发光层的三重激发态能的扩散,而可以实现发光效率高且良好的发光元件。

[0557] 注意,用于本实施例的(发光元件18的)发光层的第一有机化合物(2mDBTPDBq-II)的薄膜的PL峰值波长为 426nm ,第二有机化合物(PCzPCN1)的PL峰值波长为 479nm ,这些有机化合物的混合物膜的PL峰值波长为 571nm ,这显示其波长向更长波长一侧漂移。因此,这两种有机化合物的组合形成激基复合物。

[0558] (参考例子1)

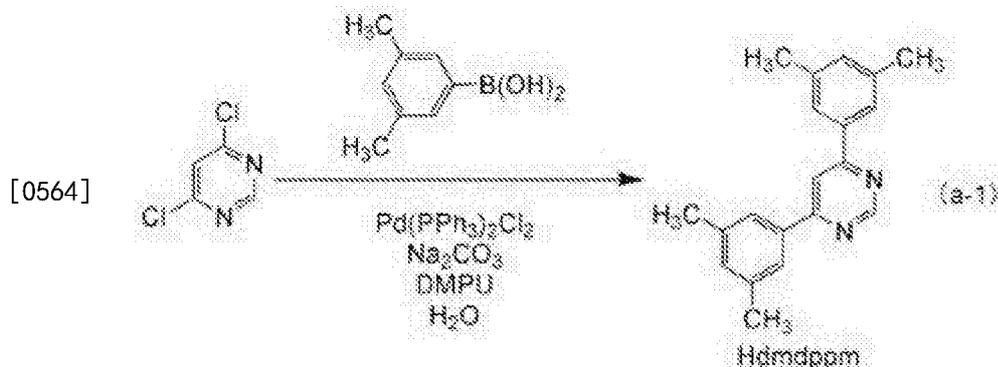
[0559] 具体说明在上述实施例中使用的双{2-[6-(3,5-二甲基苯基)-4-嘧啶基- $\kappa\text{N}3$]-4,6-二甲基苯基- κC }(2,6-二甲基-3,5-庚二酮- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)铱(III)(简称:[Ir(dmdppm)₂(dibm)])的合成方法。以下示出[Ir(dmdppm)₂(dibm)](简称)的结构。



[0561] 〈步骤1:4,6-双(3,5-二甲基苯基)嘧啶(简称:Hdmdppm)的合成方法〉

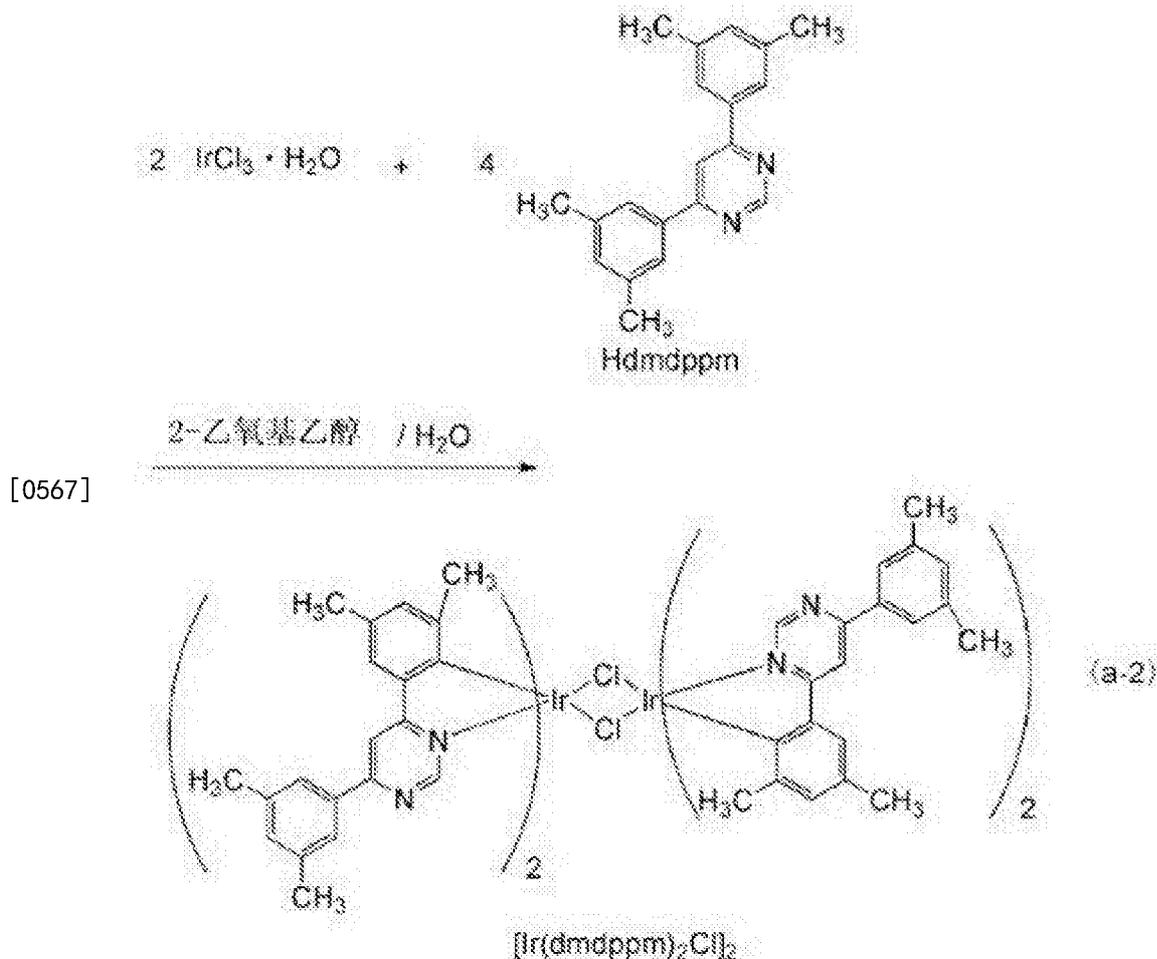
[0562] 将5.97g的4,6-二氯嘧啶、12.04g的3,5-二甲基苯基亚硼酸、8.48g的碳酸钠、0.34g的双(三苯基膦)二氯化钯(II)($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、20mL的水以及20mL的1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮(简称:DMPU)放入到安装有回流管的回收烧瓶中,并利用氩置换烧瓶中的空气。对该反应容器照射60分钟的微波(2.45GHz,100W)来进行加热。在此,进一步将2.58g的3,5-二甲基苯基亚硼酸、1.78g的碳酸钠、0.070g的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 、5mL的水、5mL的DMPU放入到烧瓶中,再次照射60分钟的微波(2.45GHz,100W)来进行加热。

[0563] 然后,将所得到的残渣使用水抽滤且使用水和乙醇洗涤。将所得到的固体溶解于二氯甲烷中,通过依次层叠有硅藻土、氧化铝、硅藻土的助滤材进行过滤,然后使用乙醇洗涤,来获得为目的物的嘧啶衍生物Hdmdppm作为白色粉末(收率为56%)。注意,使用微波合成装置(Discover,CEM公司制造)照射微波。下述(a-1)示出步骤1的合成方案。



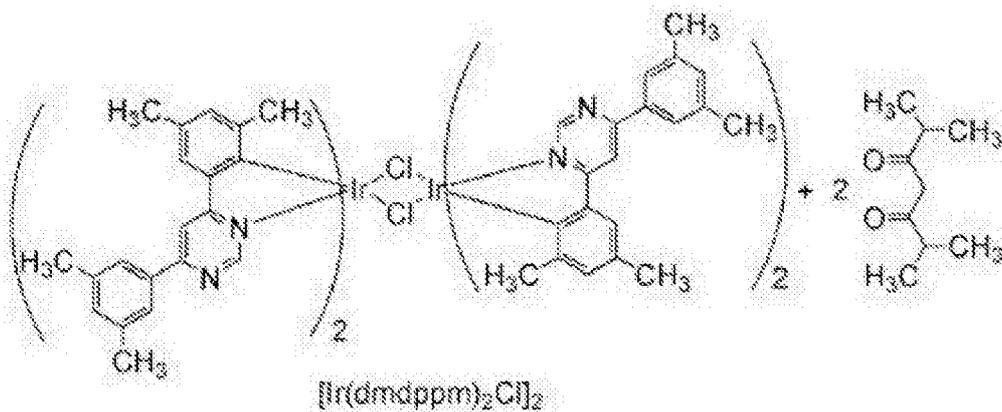
[0565] 〈步骤2:二- μ -氯-四{2-[6-(3,5-二甲基苯基)-4-嘧啶基-kN3]-4,6-二甲基苯基-kC}二铱(III)(简称:[$\text{Ir}(\text{dmdppm})_2\text{Cl}]_2$)的合成方法〉

[0566] 接着,将15mL的2-乙氧基乙醇、5mL的水、2.10g的在上述步骤1中得到的Hdmdppm(简称)和1.07g的氯化铱水合物($\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$)(西格玛奥德里奇公司制造)放入到安装有回流管的回收烧瓶中,并利用氩置换烧瓶中的空气。然后,照射微波(2.45GHz,100W)60分钟而使其起反应。蒸馏而去除溶剂,然后将所得到的残渣使用乙醇抽滤并洗涤,而得到双核配合物[$\text{Ir}(\text{dmdppm})_2\text{Cl}]_2$ (简称)作为红褐色粉末(收率为74%)。下述(a-2)示出步骤2的合成方案。

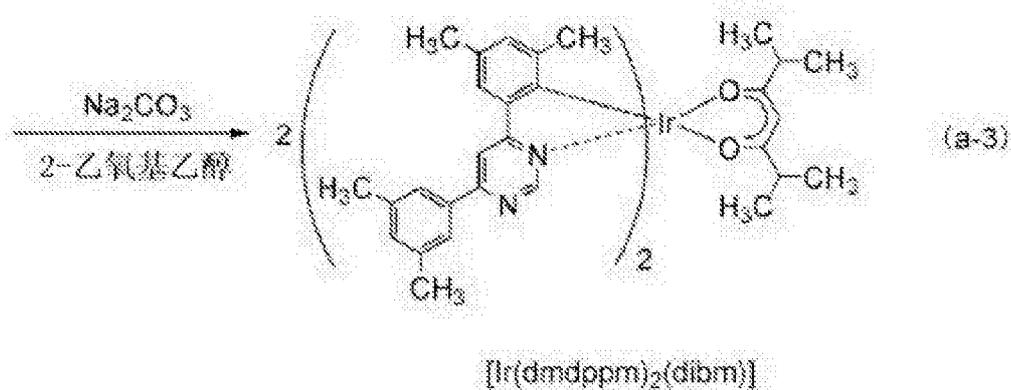


[0568] 〈步骤3:双{2-[6-(3,5-二甲基苯基)-4-咪唑基-kN3]-4,6-二甲基苯基-kC}(2,6-二甲基-3,5-庚二酮-κ²O,0')铱(III)(简称:[Ir(dmdppm)₂(dibm)])的合成方法〉

[0569] 进而,将30mL的2-乙氧基乙醇、1.09g的在上述步骤2中得到的双核配合物[Ir(dmdppm)₂Cl]₂(简称)、0.32g的二异丁酰甲基(简称:Hdibm)和0.72g的碳酸钠放入到安装有回流管的回收烧瓶中,并利用氩置换烧瓶中的空气。然后,照射60分钟的微波(2.45GHz, 120W)来进行加热。蒸馏而去除溶剂,并使用乙醇抽滤所得到的残渣。使用水、乙醇对所得到的固体进行洗涤并使用二氯甲烷和乙醇的混合溶剂使该固体重结晶,来得到上述实施例中使用的有机金属配合物[Ir(dmdppm)₂(dibm)](简称)作为红色粉末(收率为62%)。下述(a-3)示出步骤3的合成方案。



[0570]



[0571] 注意,利用核磁共振($^1\text{H-NMR}$)波谱对通过上述合成方法得到的化合物进行分析。该分析结果显示得到了 $[\text{Ir}(\text{dmdppm})_2(\text{dibm})]$ (简称)。

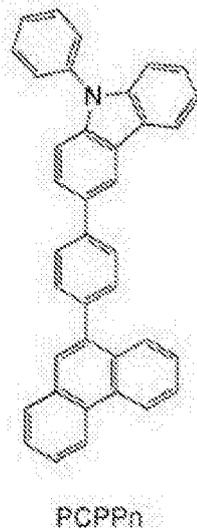
[0572] 所得到的物质的 $^1\text{H-NMR}$ 数据如下:

[0573] $^1\text{H-NMR}$. $\delta(\text{CDCl}_3)$: 0.69(d, 6H), 0.82(d, 6H), 1.51(s, 6H), 2.17-2.23(m, 2H), 2.31(s, 6H), 2.45(s, 12H), 5.19(s, 1H), 6.61(s, 2H), 7.17(s, 2H), 7.56(s, 2H), 7.82(s, 4H), 8.11(d, 2H), 8.88(d, 2H)。

[0574] (参考例子2)

[0575] 具体说明3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-咪唑(简称:PCPPn)的合成方法。以下示出PCPPn(简称)的结构。

[0576]

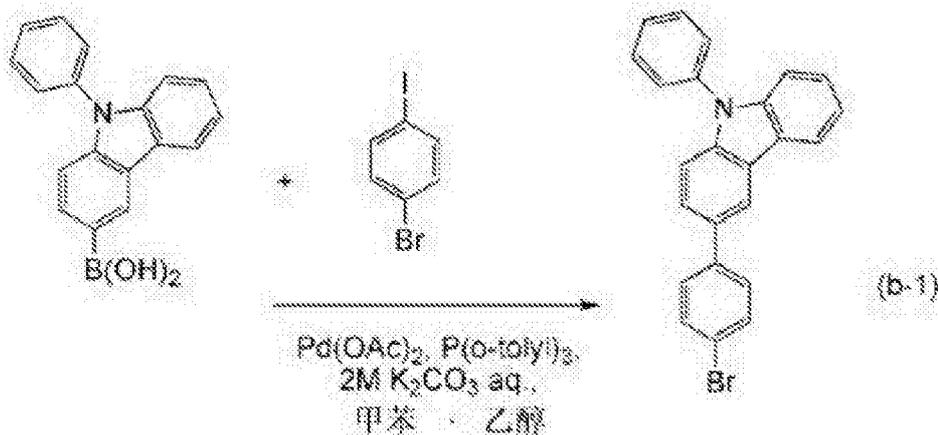


[0577] 〈步骤1:3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咪唑的合成方法〉

[0578] 在300mL三颈烧瓶中,将14g(50mmol)的4-溴碘代苯、14g(50mmol)9-苯基-9H-咪唑-3-亚硼酸、110mg(0.5mmol)的乙酸钯(II)、300mg(1.0mmol)的三(邻-甲苯基)膦、50mL的甲苯、10mL的乙醇和25mL的碳酸钾水溶液(2mol/L)的混合物在减压下搅拌并脱气,然后在氮气气氛下以80℃加热并搅拌6小时,来起反应。

[0579] 在该反应之后,对反应混合物中加入200mL的甲苯,通过硅酸镁(Florisil)和硅藻土过滤该悬浮液。用水洗涤所得到的滤液,在其中加入硫酸镁以吸附水分。将该悬浮液过滤而得到滤液。将所得到的滤液浓缩,并通过硅胶柱层析进行纯化。此时,使用甲苯和己烷(甲苯:己烷=1:4)的混合溶剂作为层析的展开溶剂。浓缩所得到的级分,并对其添加己烷。对该混合物辐射超声波,然后使其重结晶化,以75%的收率得到15g的目的物作为白色粉末。下述(b-1)示出上述步骤1的合成方案。

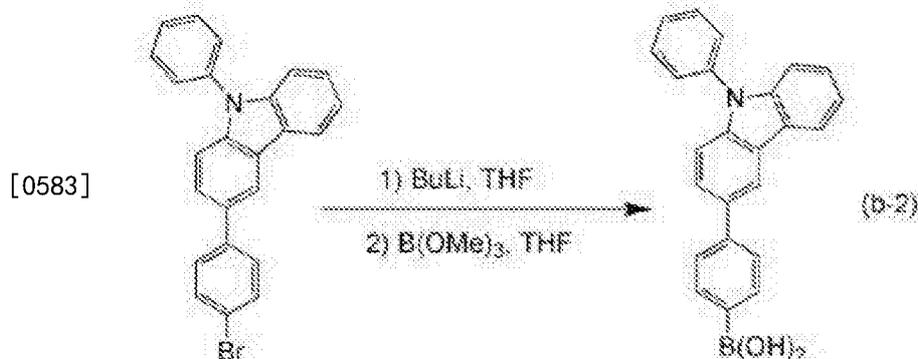
[0580]



[0581] 〈步骤2:4-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苯基亚硼酸的合成方法〉

[0582] 在300mL三颈烧瓶中加入8.0g(20mmol)的在上述反应方案(b-1)中得到的3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咪唑,利用氮置换烧瓶中的气氛,然后对烧瓶中加入100mL的脱水四氢呋喃(简称:THF),并将温度降低为-78℃。对上述混合液中,滴加15mL(24mmol)的1.65mol/L正丁基锂己烷溶液,并搅拌添加有该正丁基锂己烷溶液的混合溶液2小时。对该混合物,加入3.4mL(30mmol)的硼酸三甲酯,将添加有该硼酸三甲酯的混合物在-78℃下搅拌2小时,并在室温下搅拌18小时。在该反应之后,对该反应溶液中加入1M稀盐酸,到溶液变酸性为止,将

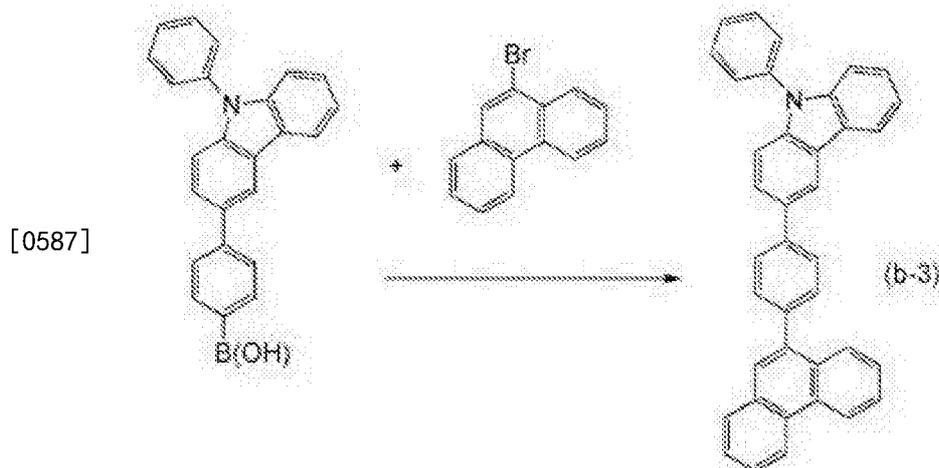
添加有该稀盐酸的溶液搅拌7小时。对该溶液进行乙酸乙酯萃取,用饱和盐水洗涤所得到的有机层。在该洗涤之后,对有机层中加入硫酸镁以吸附水分。将悬浮液过滤,将所得到的滤液浓缩,在其中加入己烷。对该混合物辐射超声波,然后使该滤液重结晶化,来以88%的收率得到6.4g的目的物作为白色粉末。下述(b-2)示出上述步骤2的反应方案。



[0584] 〈步骤2:3-[4-(9-菲基)-苯基]-9-苯基-9H-吡啶(简称:PCPPn)的合成方法〉

[0585] 在200mL三颈烧瓶中,将1.5g(5.0mmol)的9-苯基-9H-吡啶-3-基-苯基-4-亚硼酸、3.2g(11mmol)的9-溴菲、11mg(0.1mmol)的醋酸钯(II)、30mg(0.1mmol)的三(邻-甲苯基)膦、30mL的甲苯、3mL的乙醇以及5mL碳酸钾水溶液(2mol/L)的混合物在减压下搅拌并脱气,然后在氮气气氛下以90℃加热并搅拌6小时,来起反应。

[0586] 在该反应之后,对该反应混合液加入200mL的甲苯,通过硅酸镁、氧化铝以及硅藻土过滤该混合液的有机层。用水洗涤所得到的滤液,在其中加入硫酸镁以吸附水分。将该悬浮液过滤而得到滤液。将所得到的滤液浓缩,并通过硅胶柱层析进行纯化。此时,使用甲苯和己烷(甲苯:己烷=1:4)的混合溶剂作为层析的展开溶剂。浓缩所得到的级分,在其中添加丙酮和甲醇。对该混合物辐射超声波,然后使该混合物重结晶化,来以75%的收率得到2.2g的目的物作为白色粉末。下述(b-3)示出步骤3的反应方案。



[0588] 注意,利用核磁共振(¹H-NMR)波谱对通过上述合成方法得到的化合物进行分析。该分析结果显示得到了PCPPn(简称)。

[0589] 所得到的物质的¹H-NMR数据如下:

[0590] ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz): δ(ppm)=7.30-7.35(m, 11H), 7.43-7.78(m, 16H), 7.86-7.93(m, 3H), 8.01(dd, J=0.9Hz, 7.8Hz, 1H), 8.23(d, J=7.8Hz, 1H), 8.47(d, J=1.5Hz,

1H), 8.74(d, J=8.1Hz, 1H), 8.80(d, J=7.8Hz, 1H)。

[0591] (参考例子3)

[0592] 对在上述实施例中用于各发光元件的2mDBTPDBq-II(简称)、PCzPCN1(简称)、DPA2SF(简称)、BPAFLP(简称)以及PCPPn(简称)的T₁能级进行测量。注意,该T₁能级的测量通过测量各物质的磷光发射且将磷光发射波长换算为电子伏特而进行。在测量中,对各物质照射波长为325nm的激发光,测量温度为10K。注意,在能级的测量中,根据吸收波长的计算比根据发射波长的计算更正确。但是,在此,T₁能级的吸收极微弱而难以测量;由此,通过测量位于磷光光谱的最短波长一侧的峰值波长来测量T₁能级。因此,测量值有若干误差。

[0593] 图51、图52、图53、图54及图55分别示出所测量的2mDBTPDBq-II(简称)的磷光、所测量的PCzPCN1(简称)的磷光、所测量的DPA2SF(简称)的磷光、所测量的BPAFLP(简称)的磷光以及所测量的PCPPn(简称)的磷光。表15示出测量结果。从这些结果明显看出,对空穴传输层添加的BPAFLP(简称)及相当于第四有机化合物的PCPPn(简称)的T₁能级高于在上述实施例中用作第一有机化合物的2mDBTPDBq-II(简称)以及在上述实施例中用作第二有机化合物的PCzPCN1(简称)和DPA2SF(简称)的T₁能级。

[0594] [表15]

[0595]

化合物名称	磷光发光波长 (nm)	T ₁ 能级 (eV)
2mDBTPDBq-II (简称)	516	2.40
PCzPCN1 (简称)	560	2.21
DPA2SF (简称)	534	2.32
BPAFLP (简称)	497	2.49
PCPPn (简称)	502	2.47

[0596] 符号说明

[0597] 100:衬底、101:第一电极、103:第二电极、111:空穴注入层、112:空穴传输层、112a:空穴传输层、112b:空穴传输层、112c:空穴传输层、113:发光层、114:电子传输层、115:电子注入层、120:第一有机化合物、122:第二有机化合物、124:第三有机化合物、126:第四有机化合物、301:第一电极、303:第二电极、311:第一发光层、312:第二发光层、313:电荷产生层、450R:第一发光元件、450G:第二发光元件、450B:第三发光元件、451:反射电极、452:半透射·半反射电极、453a:第一透明导电层、453b:第二透明导电层、454:发光层、454B:第一发光层、454G:第二发光层、454R:第三发光层、455:EL层、501:元件衬底、502:像素部、503:驱动电路部、504:驱动电路部、505:密封剂、506:密封衬底、507:布线、508:FPC、509:n沟道型TFT、510:p沟道型TFT、511:开关用TFT、512:电流控制用TFT、513:第一电极、514:绝缘物、515:EL层、516:第二电极、517:发光元件、518:空间、611:框体、612:支撑体、613:显示部、614:扬声器部、615:视频输入端子、621:主体、622:框体、623:显示部、624:键盘、625:外部连接端口、626:指向装置、631:主体、632:框体、633:显示部、634:声音输入部、635:声音输出部、636:操作键、637:外部连接端口、638:天线、641:主体、642:显示部、643:框体、644:外部连接端口、645:遥控接收部、646:影像接收部、647:电池、648:声音输入部、649:操作键、650:取景部、701:框体、702:液晶面板、703:背光灯、704:框体、705:驱动器IC、

706:端子、801:框体、802:光源、901:照明装置、902:电视装置、1100:衬底、1101:第一电极、1103:第二电极、1111:空穴注入层、1112:空穴传输层、1113a:第一发光层、1113b:第二发光层、1114a:第一电子传输层、1114b:第二电子传输层、1115:电子注入层、5000:便携式终端、5001:框体、5003:显示部、5005:电源按钮、5007:正面相机、5009:背面相机、5011:外部连接端子、5013:外部连接端子、5015:图标、6000:便携式终端、6001:框体、6003:框体、6005:铰链部、6007:显示部、6009:显示部、6011:电源按钮、6013:相机、6015:相机、6017:文字图标、6019:图标、6021:键盘。

[0598] 本申请基于2012年4月20日向日本专利局提交的日本专利申请第2012-096883号，其全部内容通过引用纳入本文。

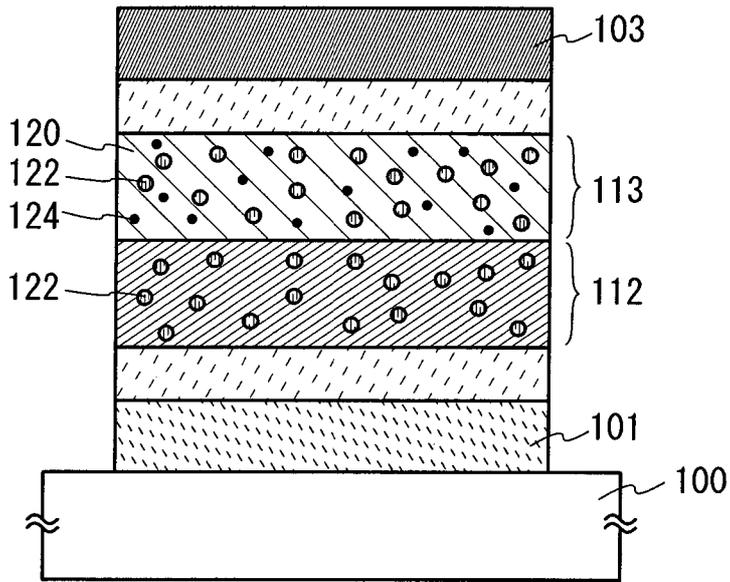


图 1

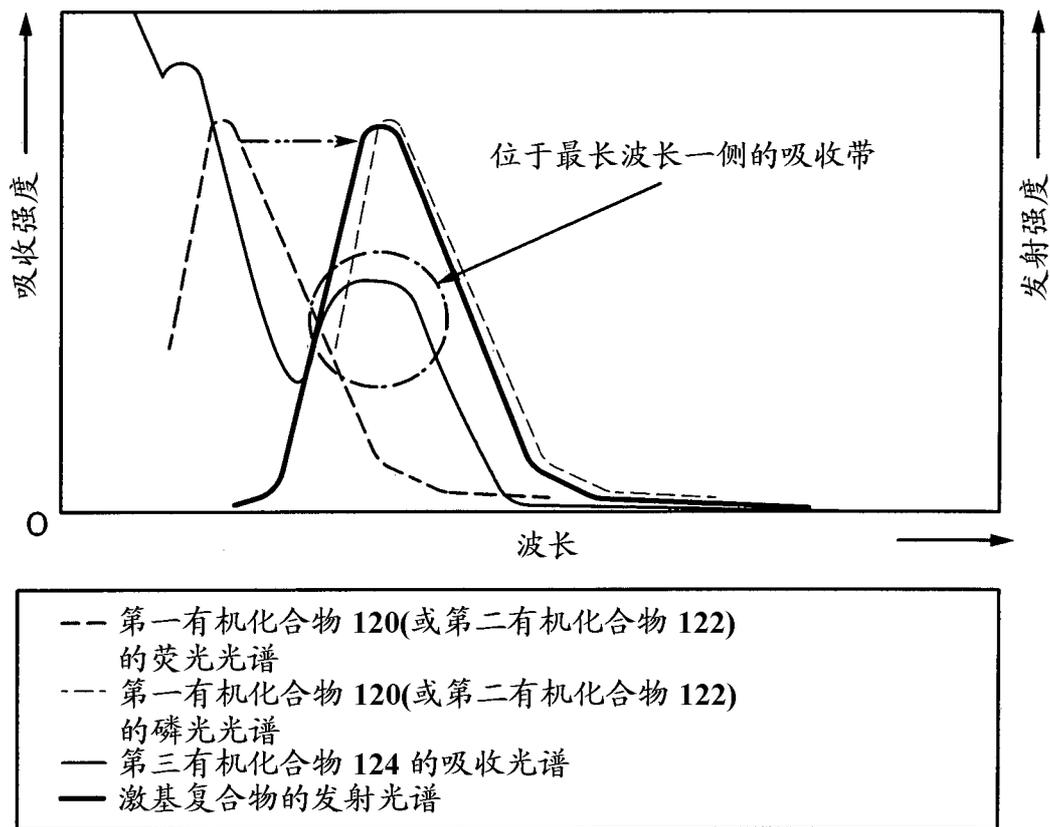


图 2A

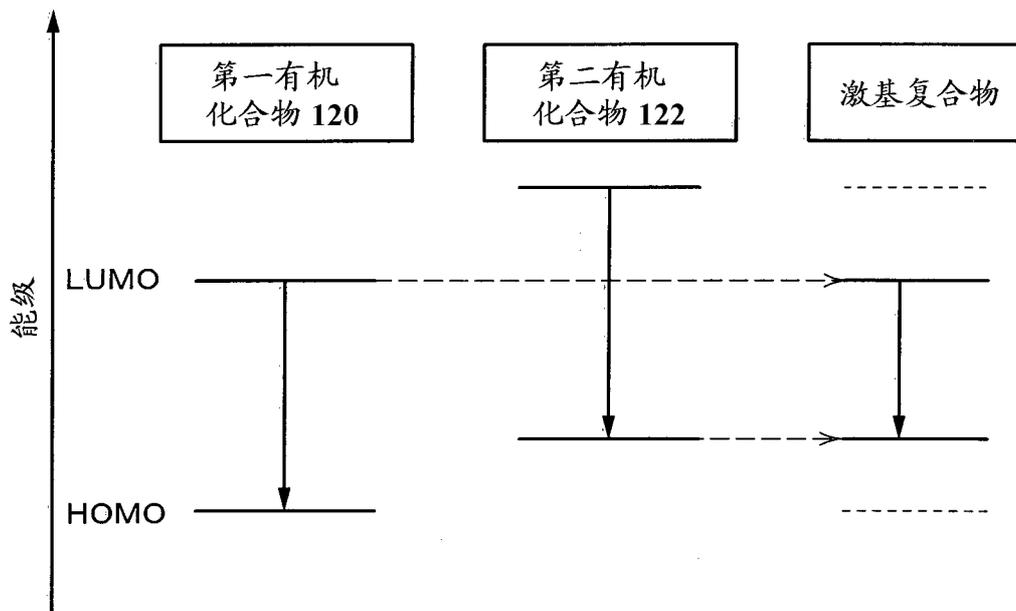


图 2B

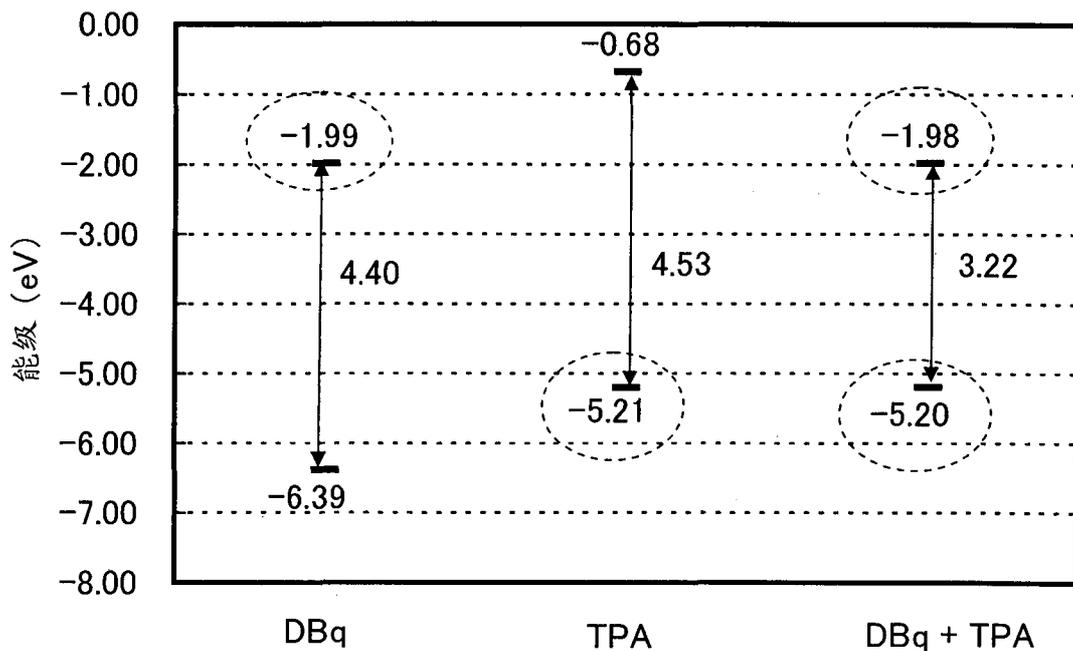


图 3

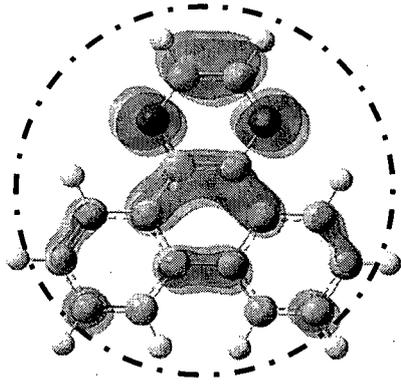


图 4A

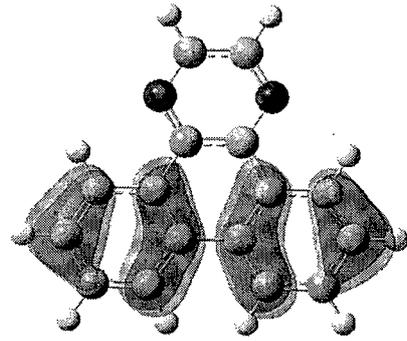


图 4B

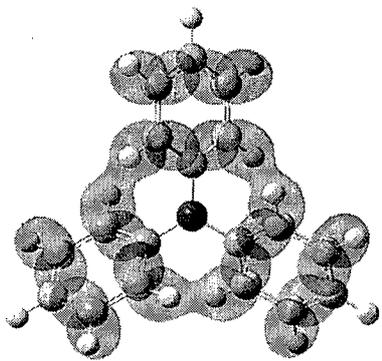


图 4C

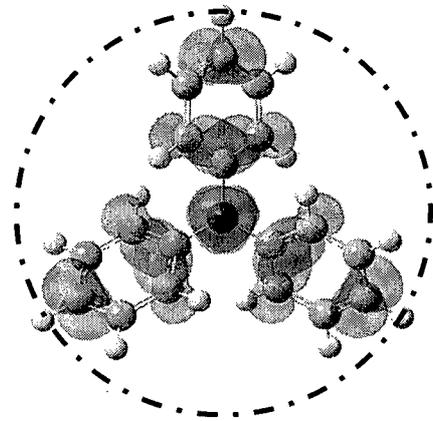


图 4D

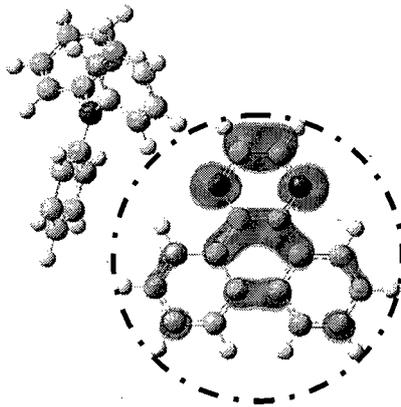


图 4E

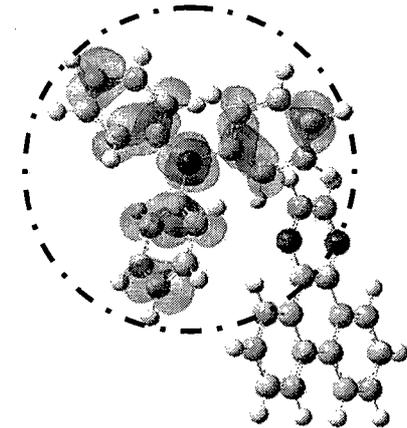


图 4F

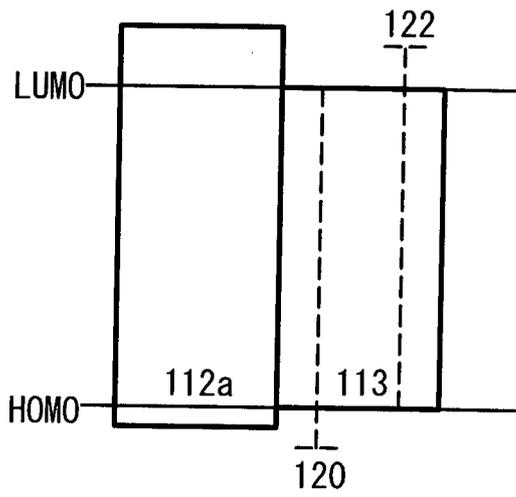


图 5A

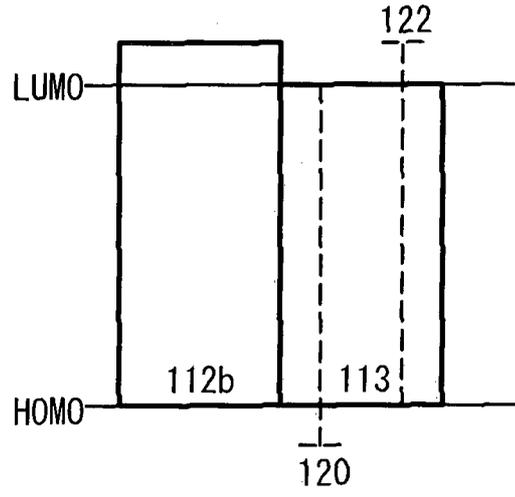


图 5B

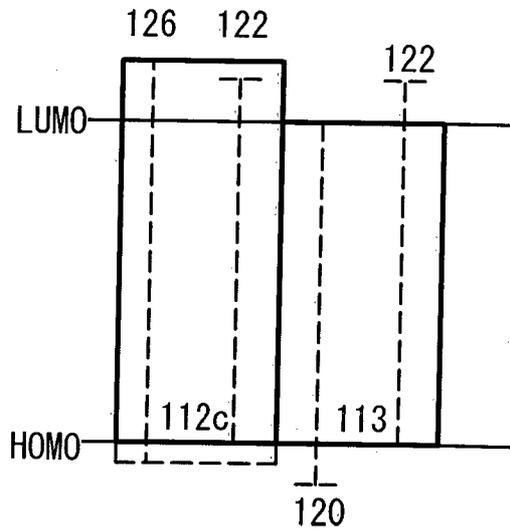


图 5C

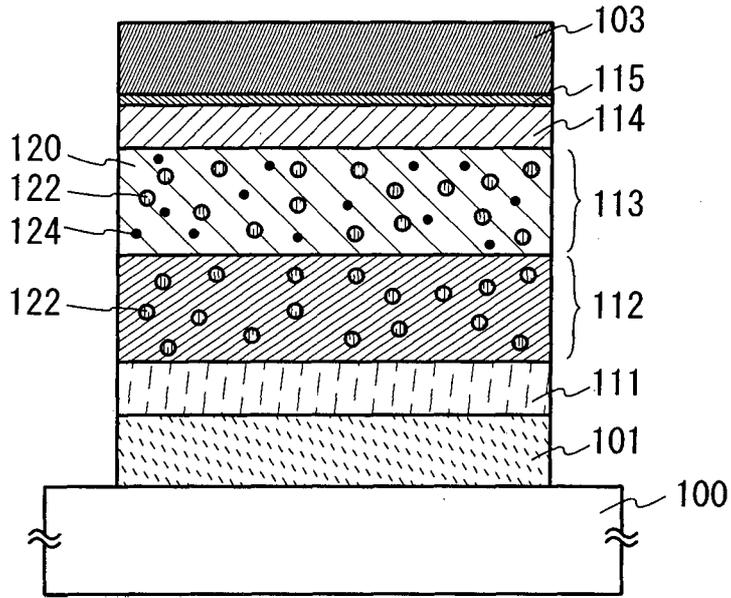


图 6

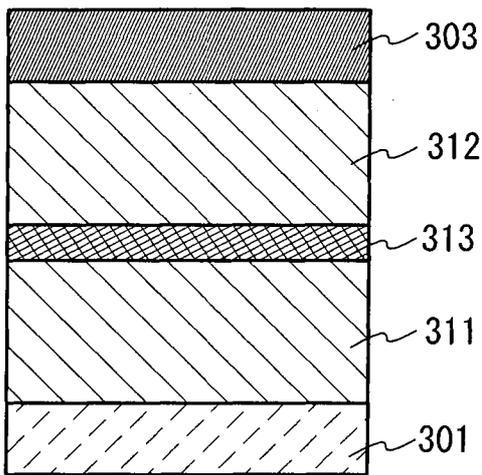


图 7A

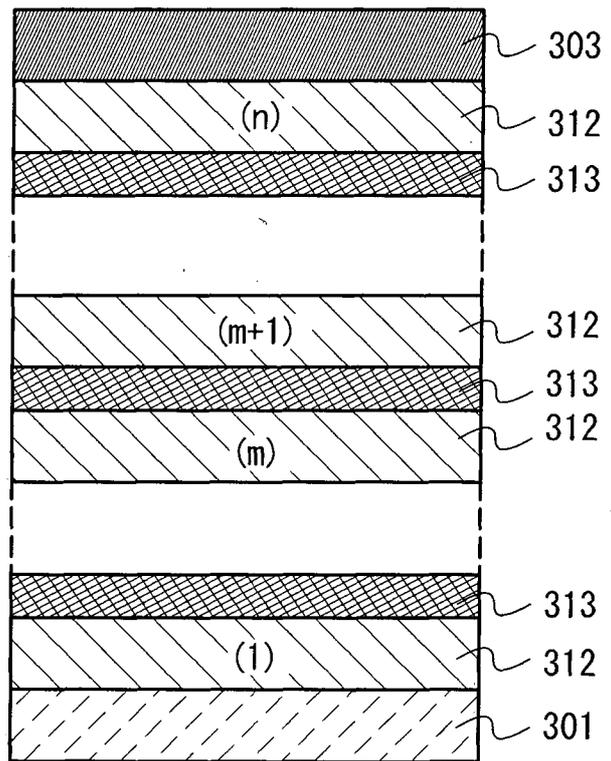


图 7B

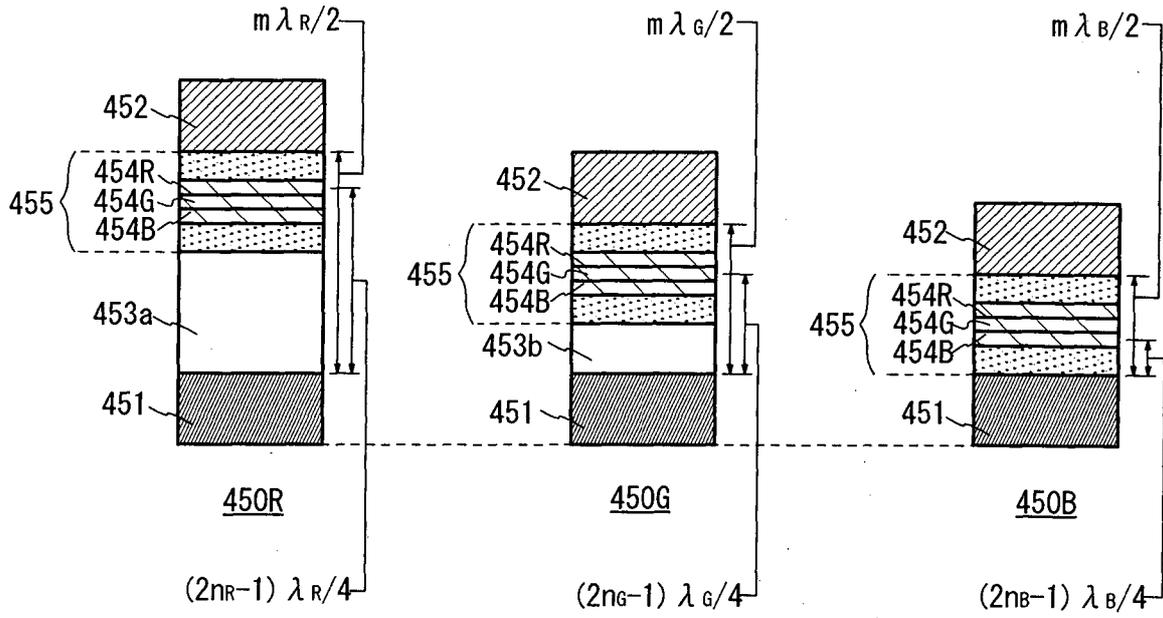


图 8

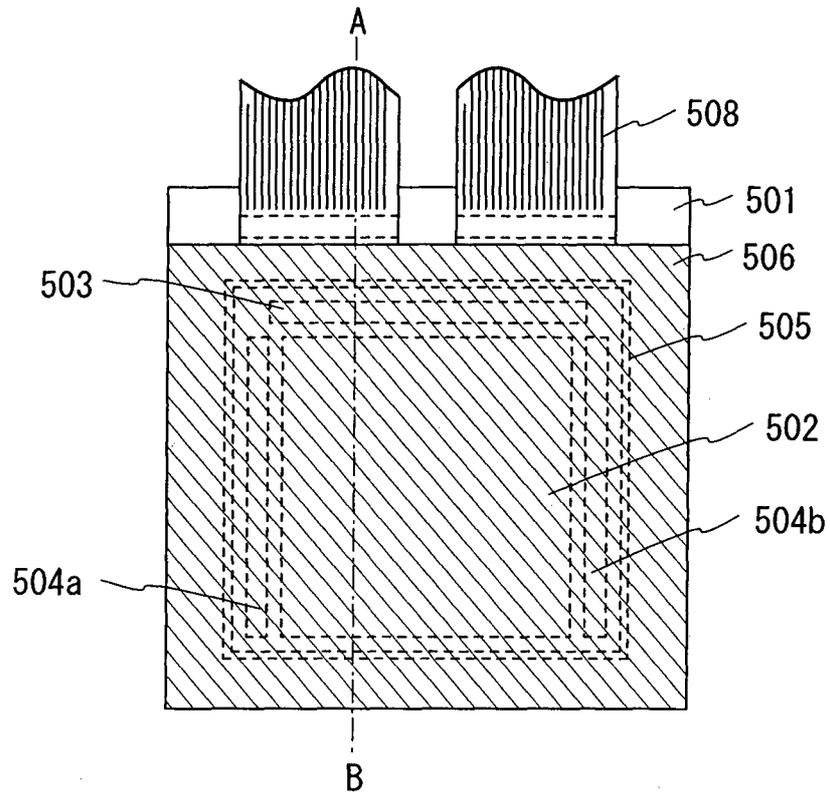


图 9A

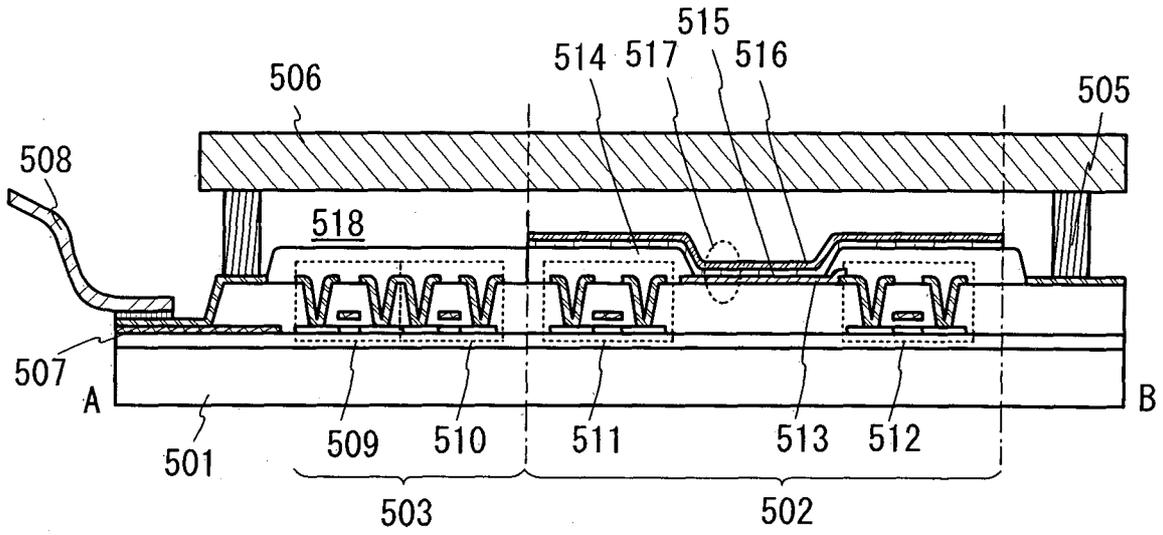


图 9B

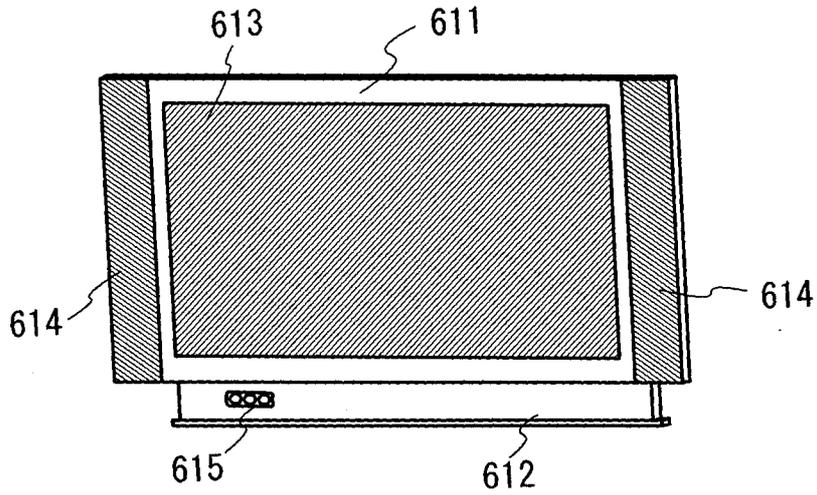


图 10A

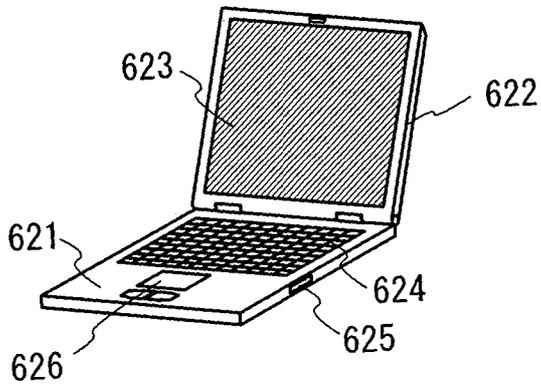


图 10B

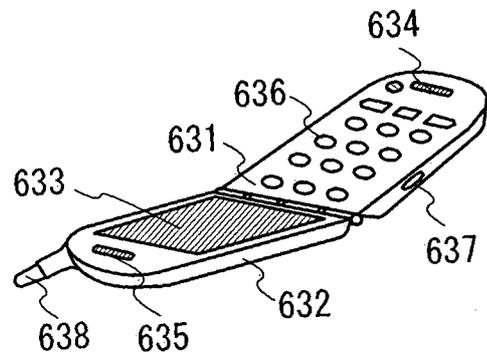


图 10C

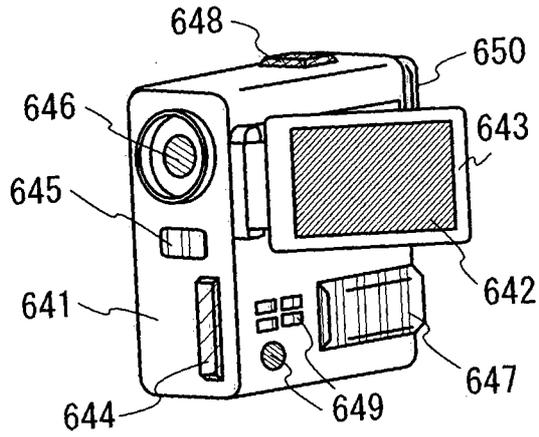
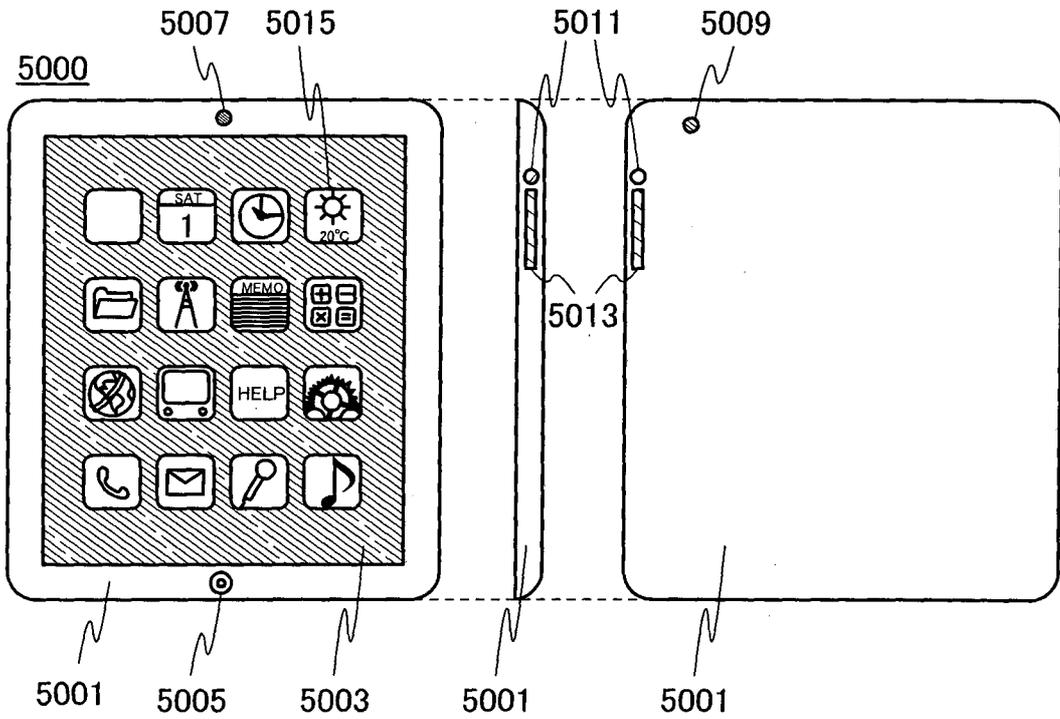


图 10D

图 11A

图 11B

图 11C



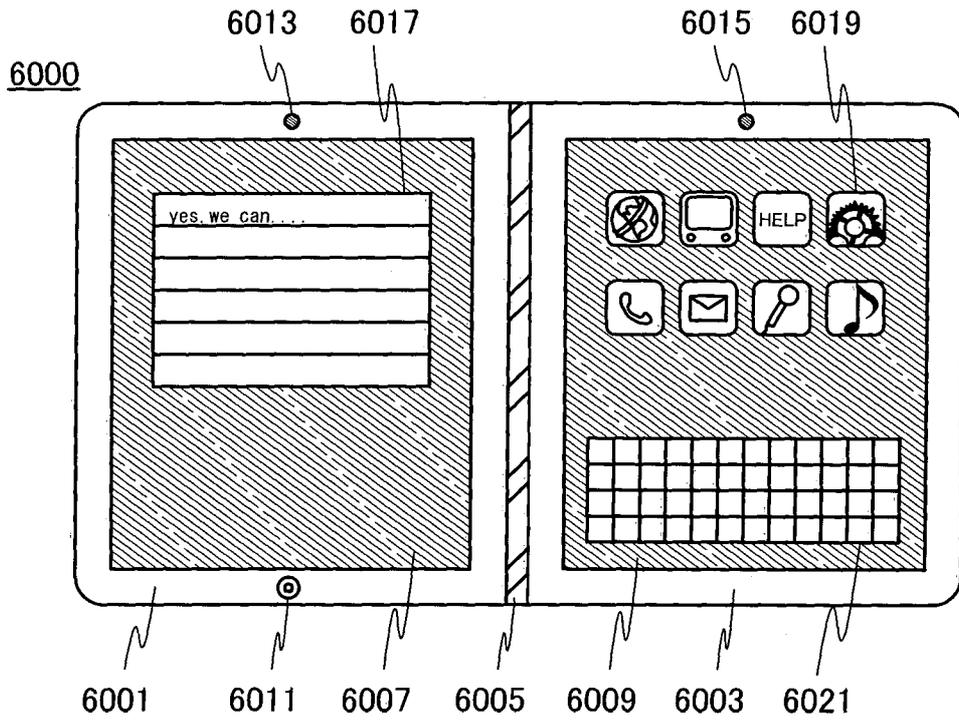


图 11D

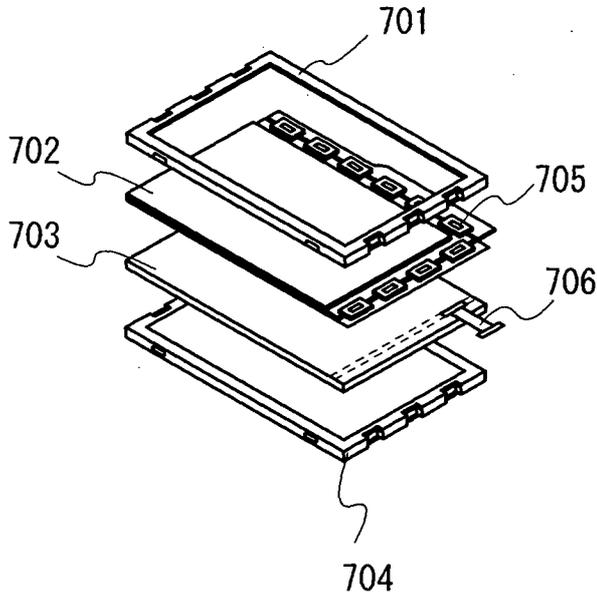


图 12A

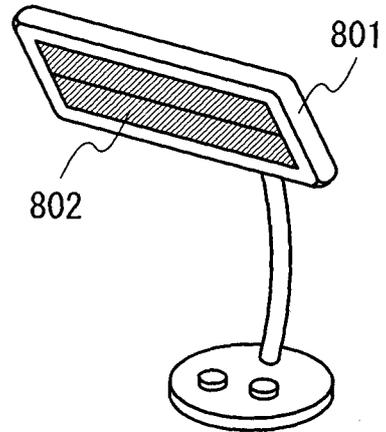


图 12B

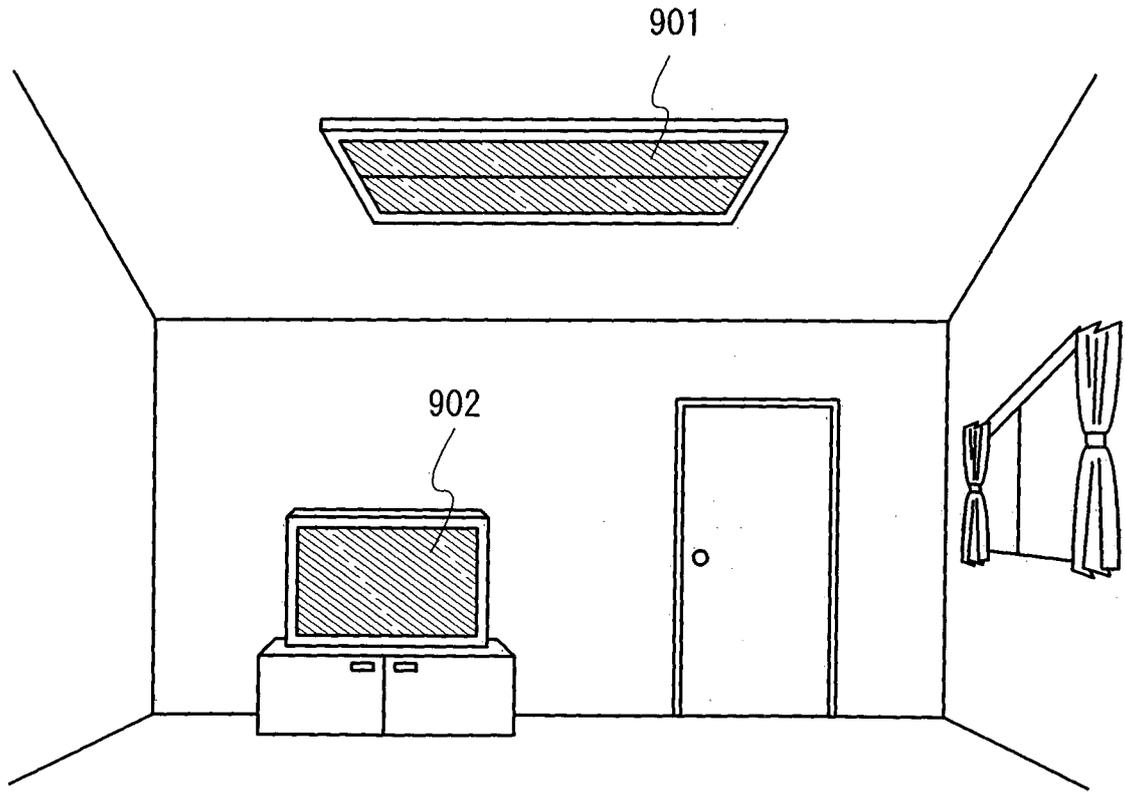


图 12C

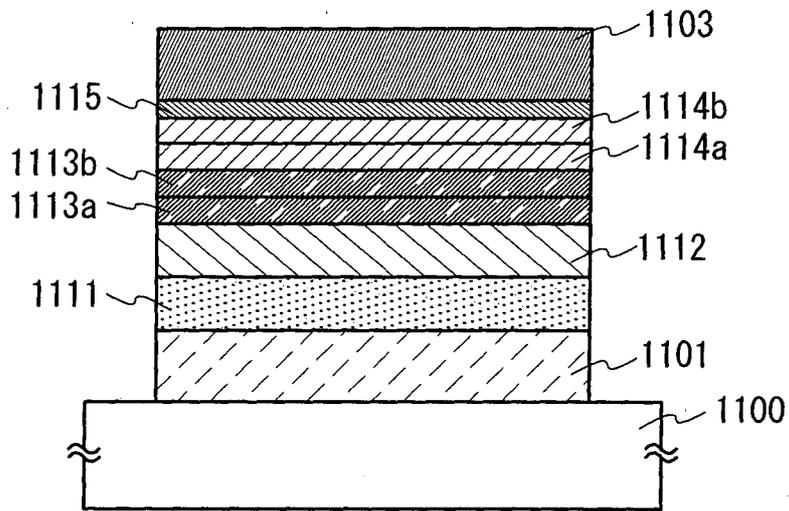


图 13

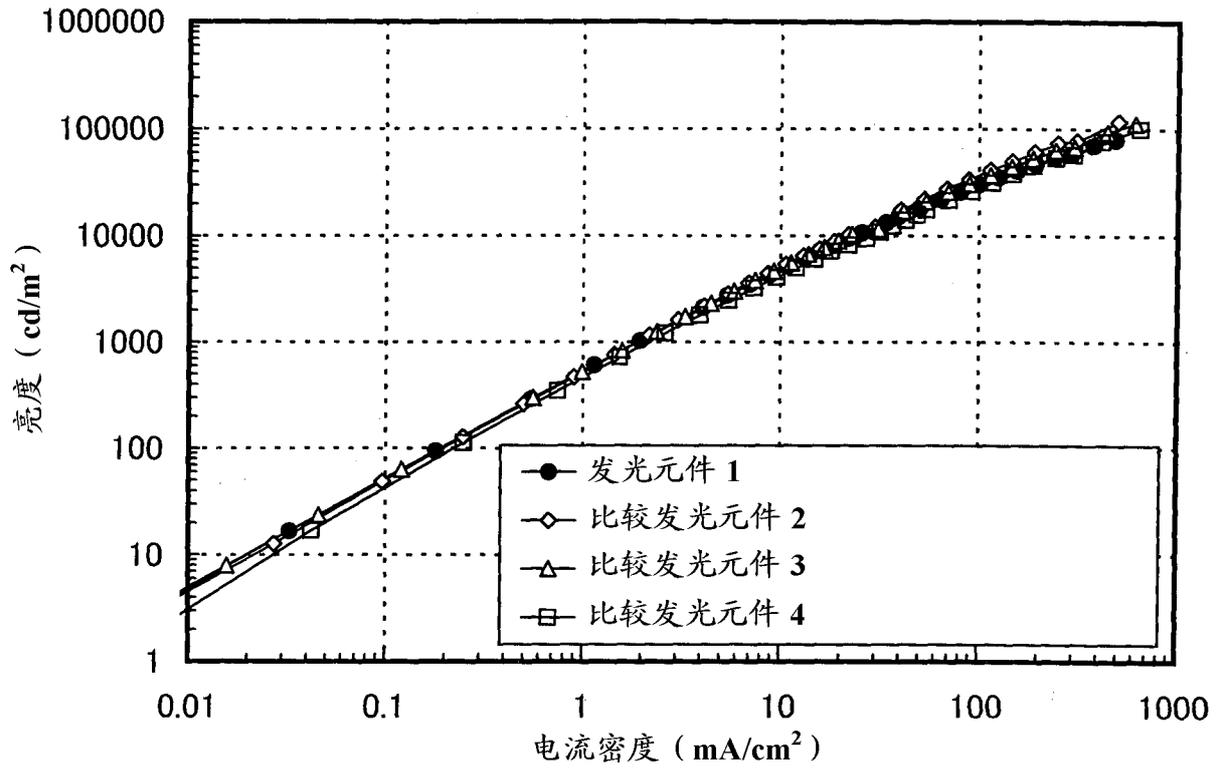


图 14

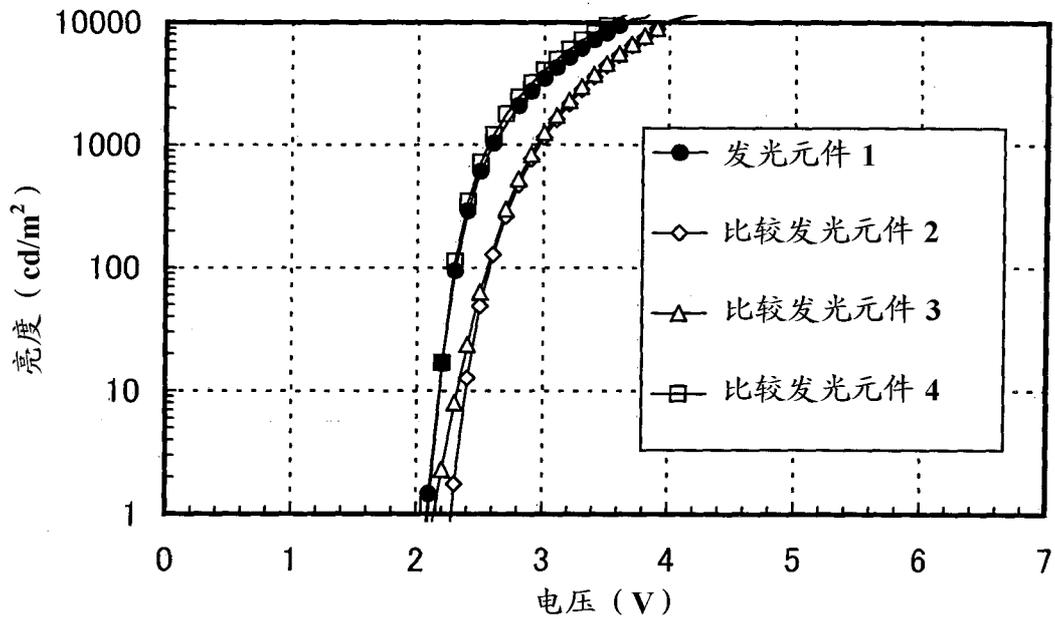


图 15

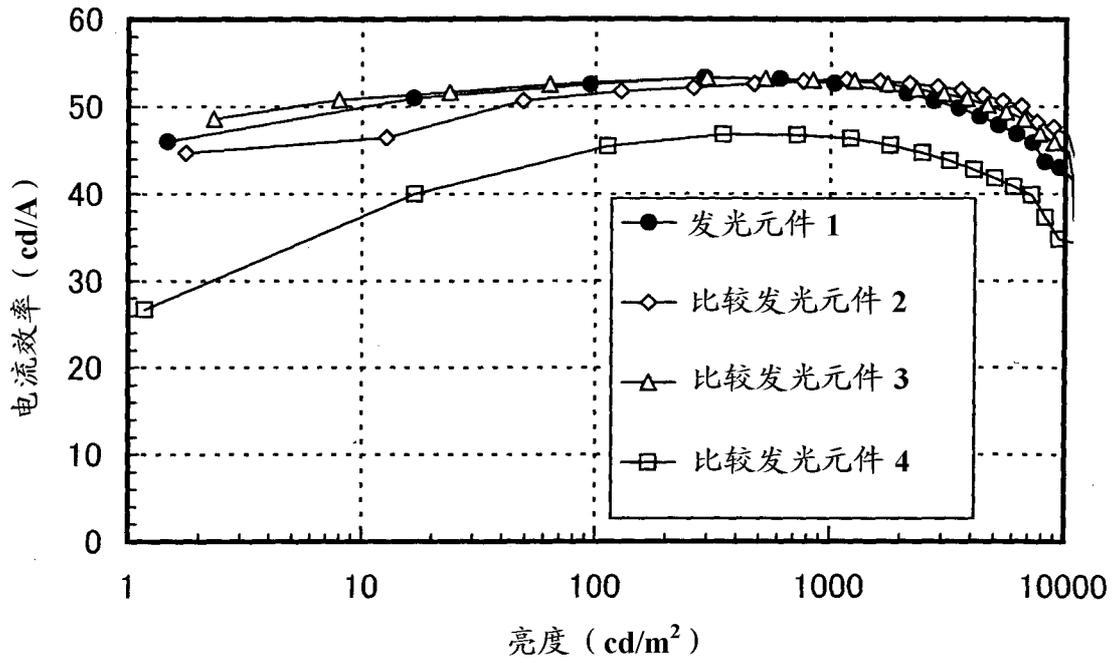


图 16

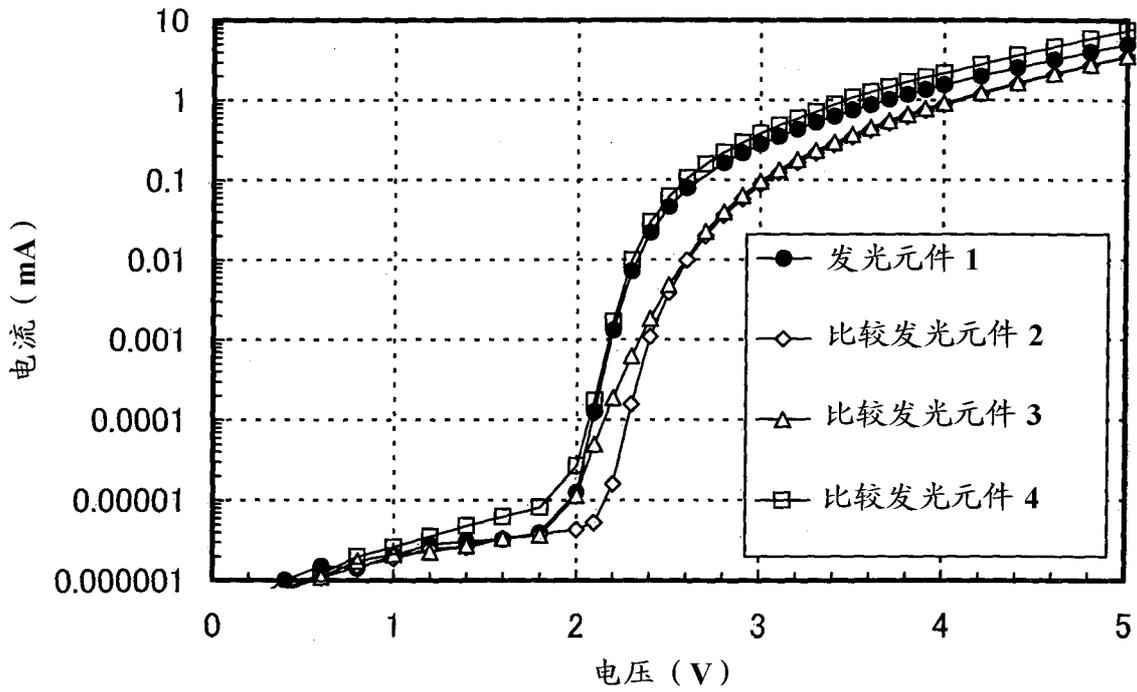


图 17

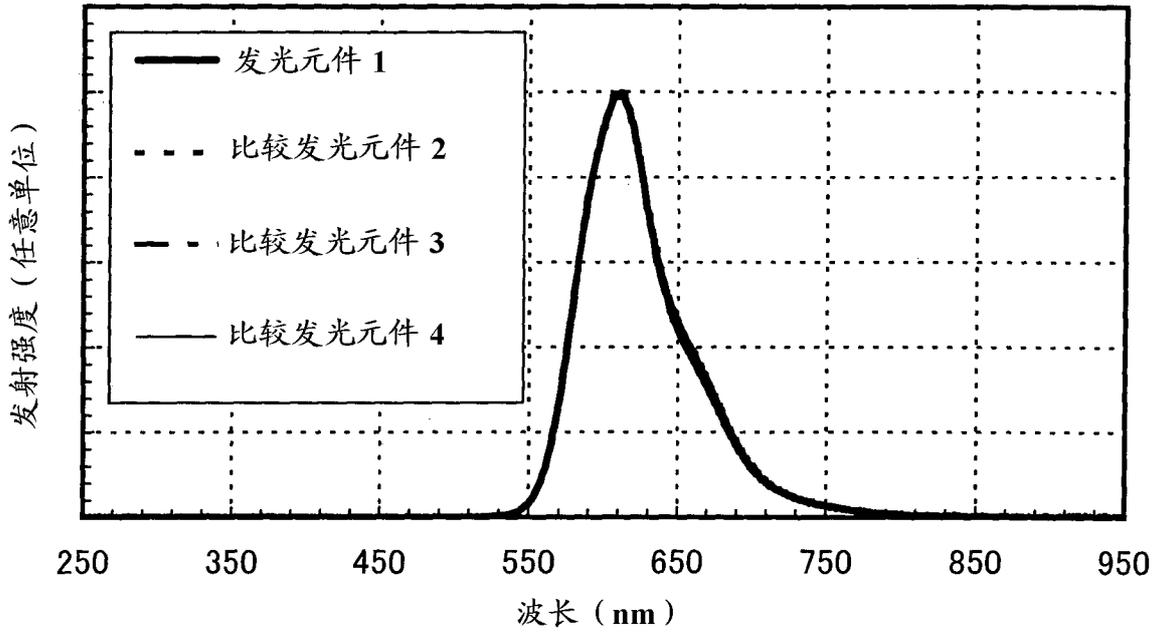


图 18

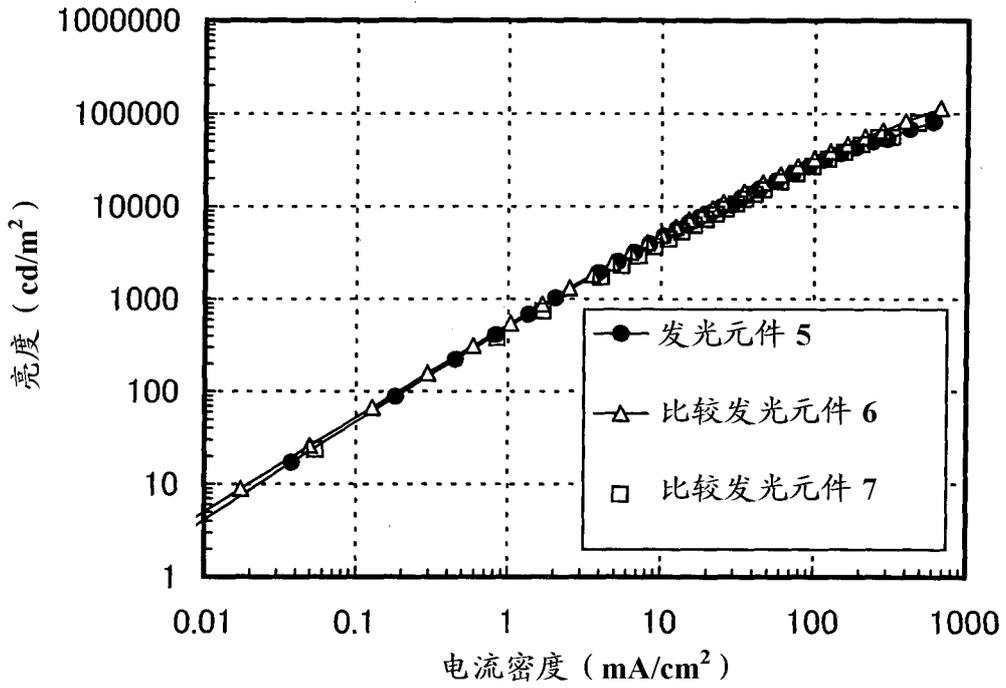


图 19

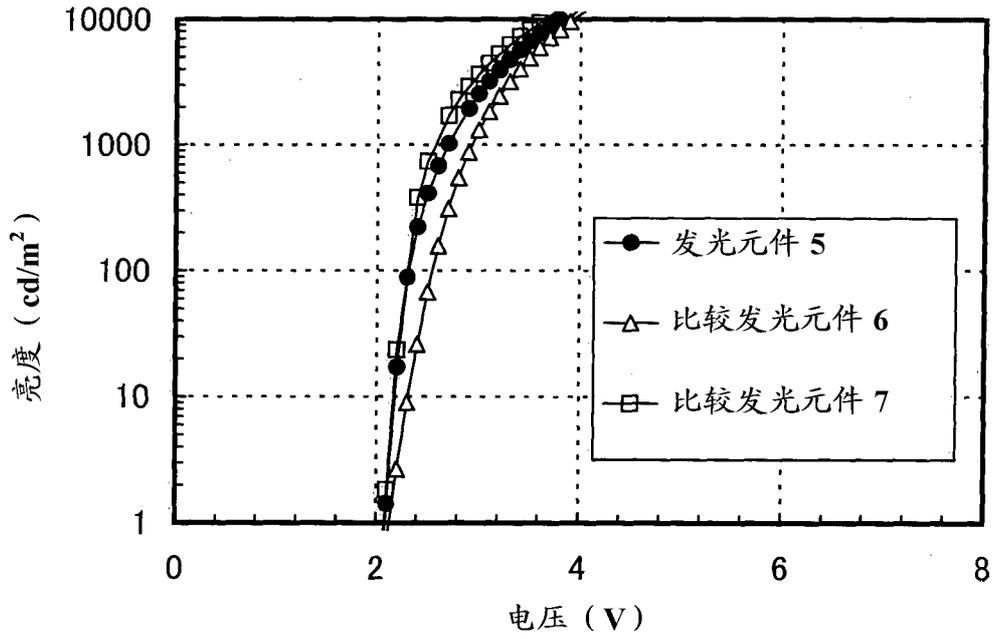


图 20

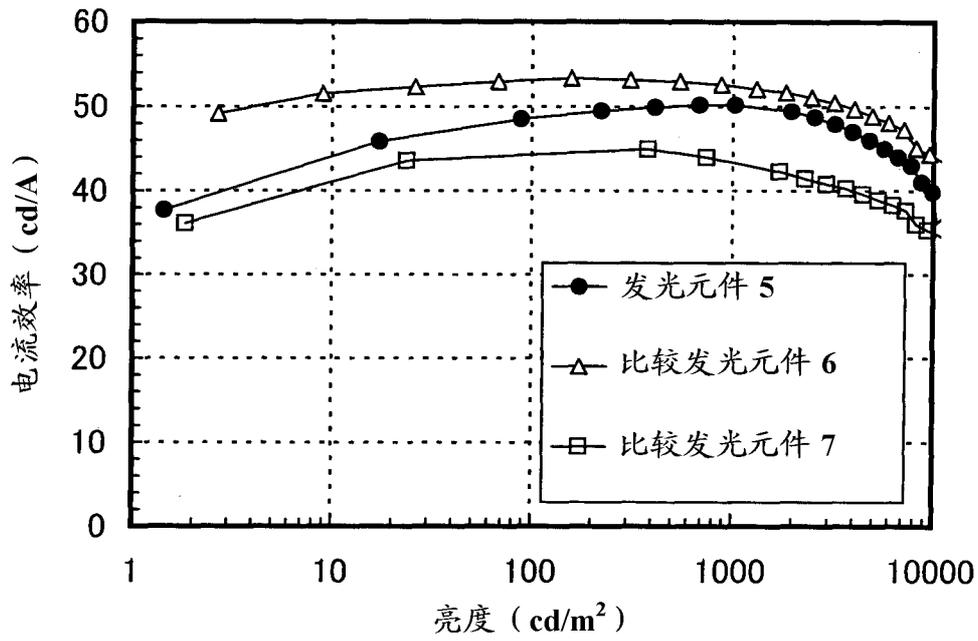


图 21

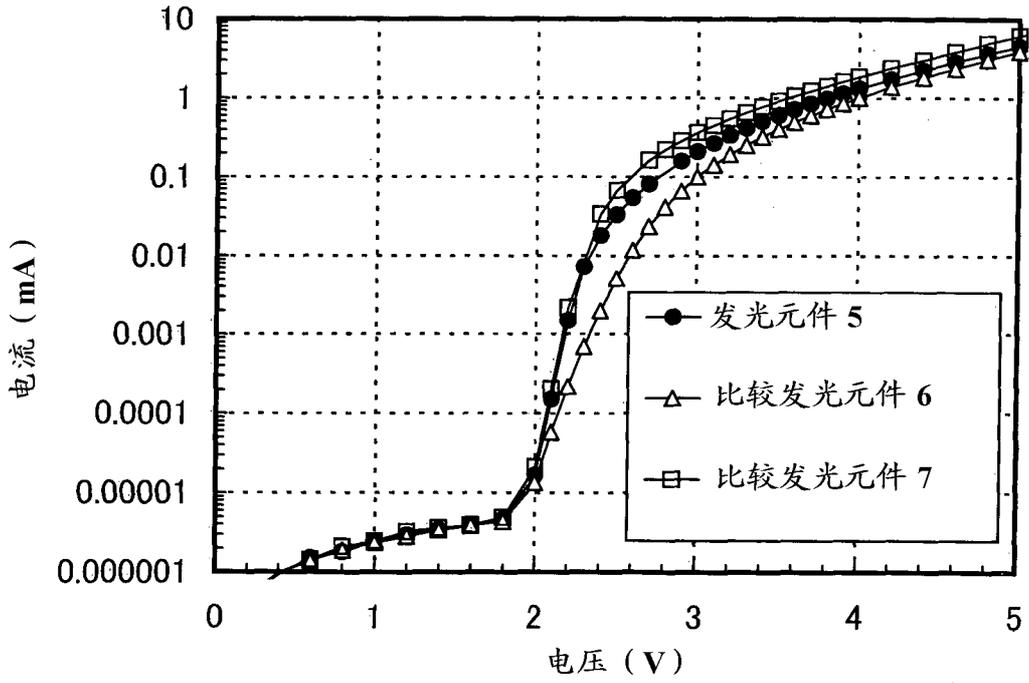


图 22

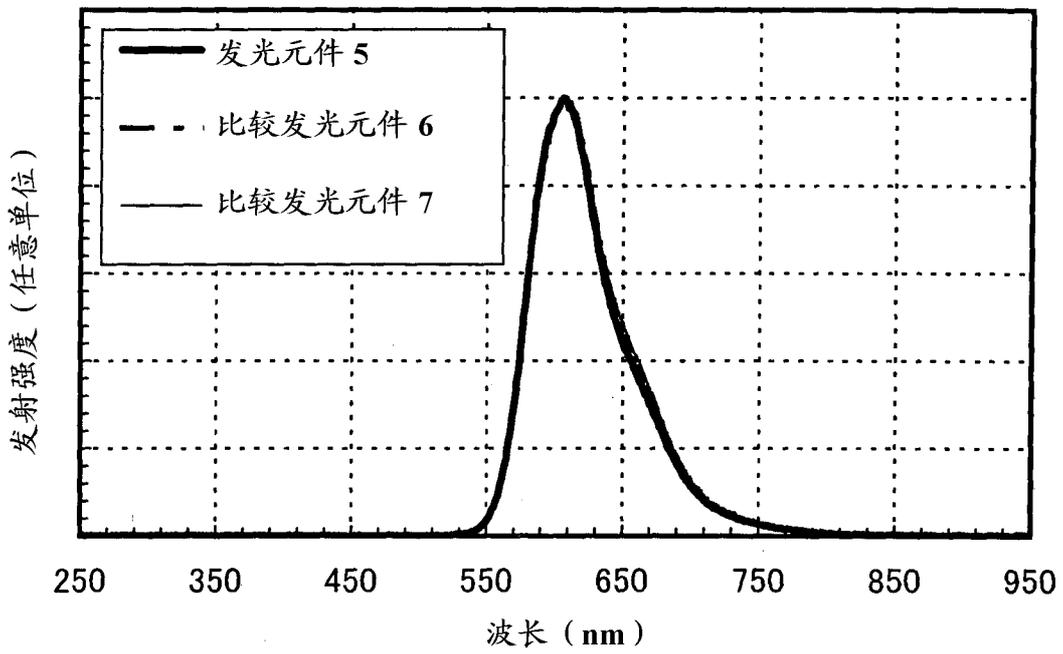


图 23

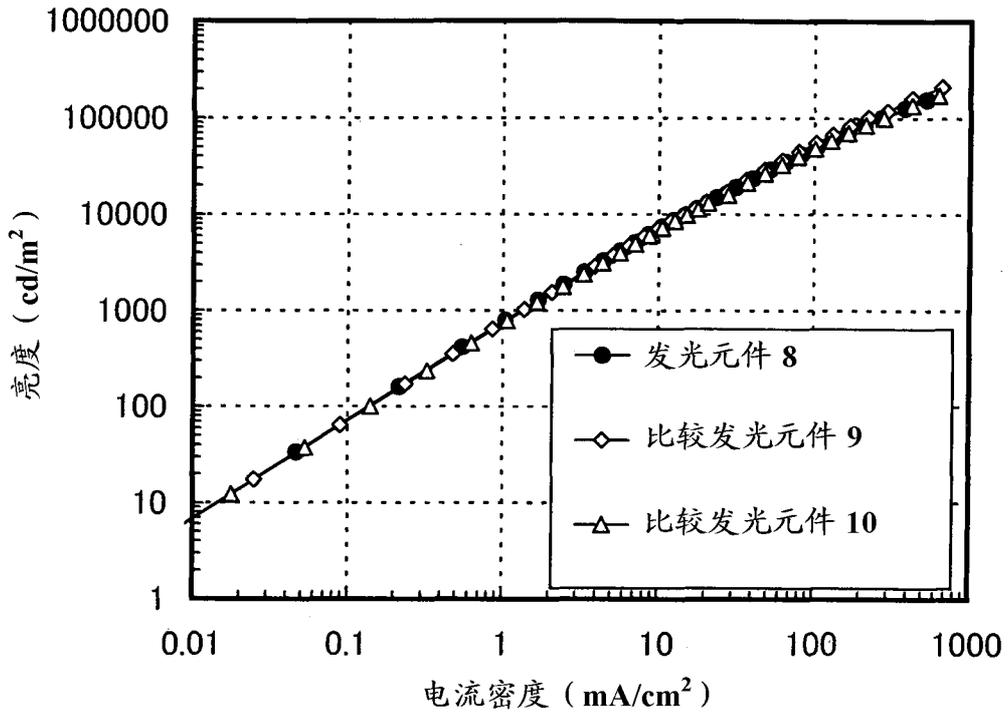


图 24

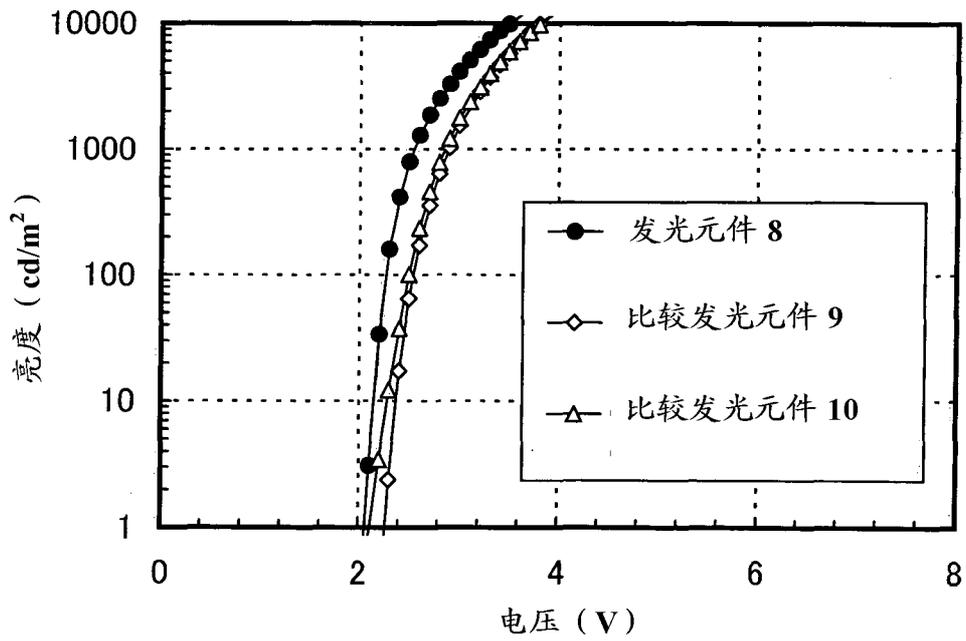


图 25

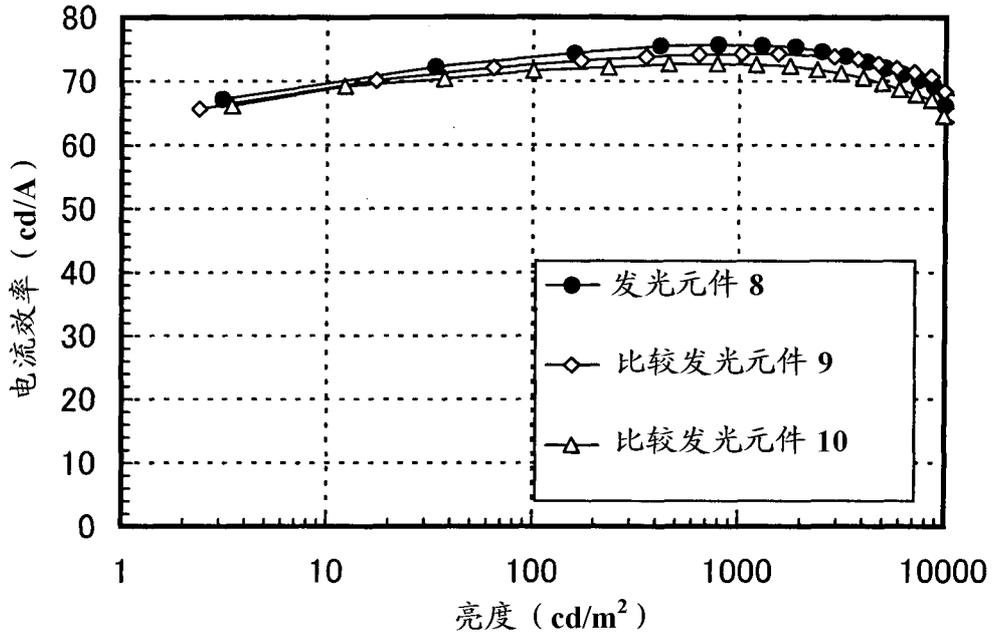


图 26

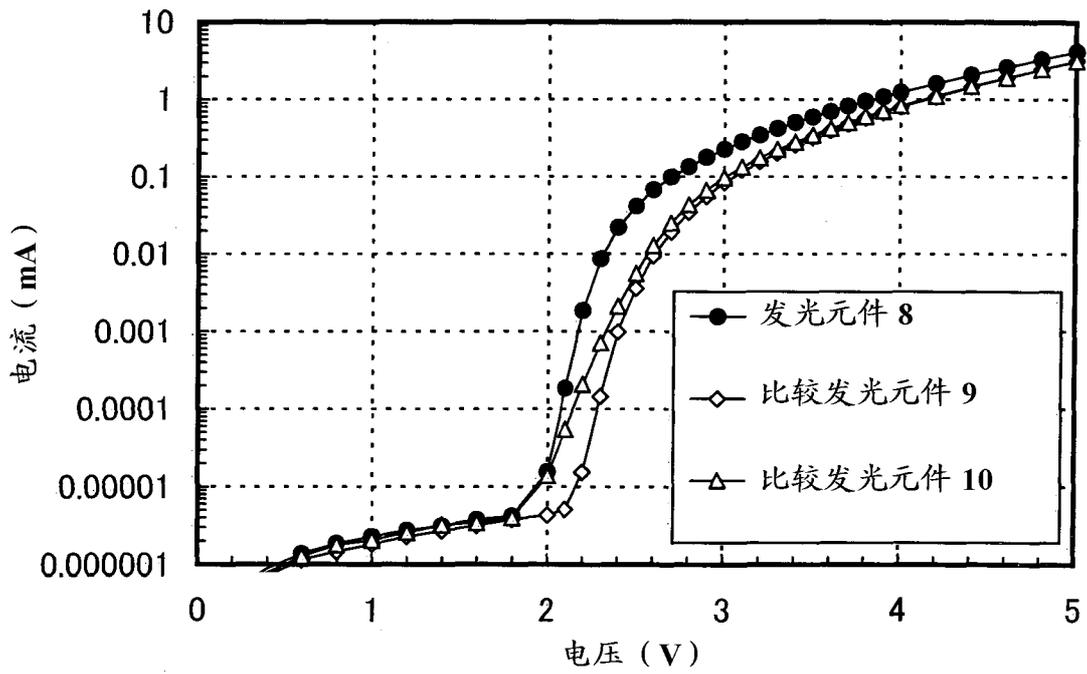


图 27

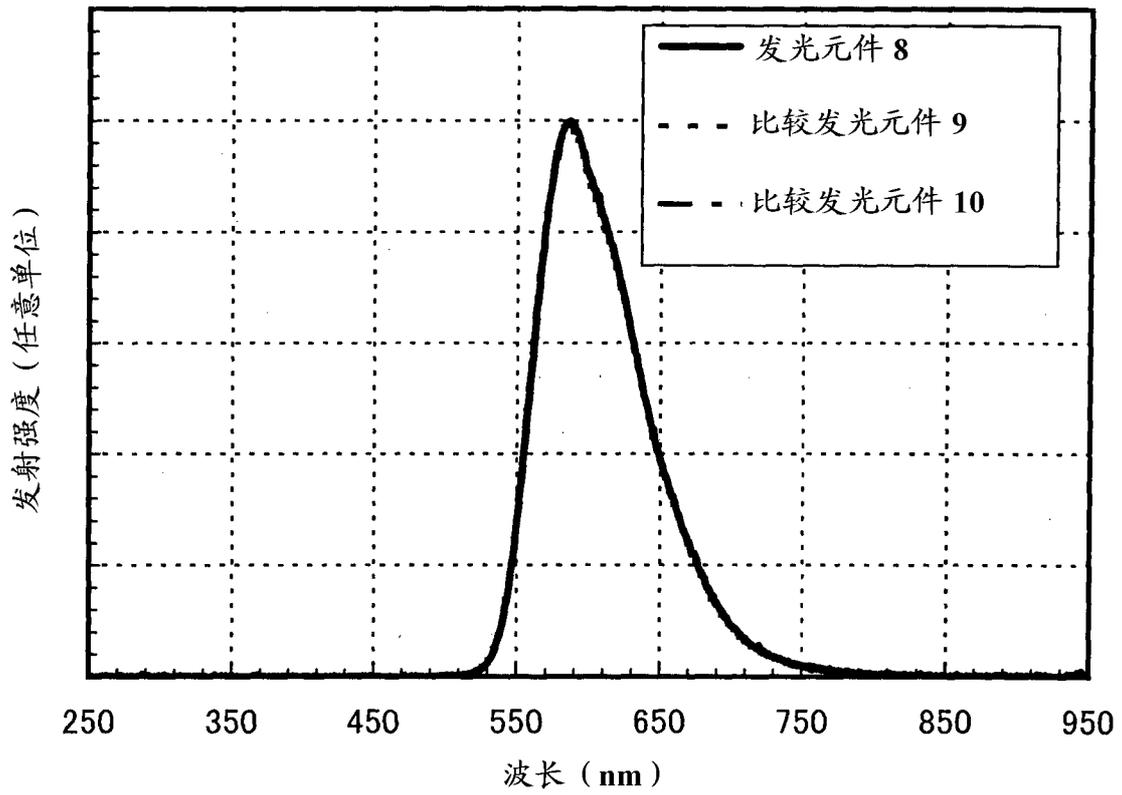


图 28

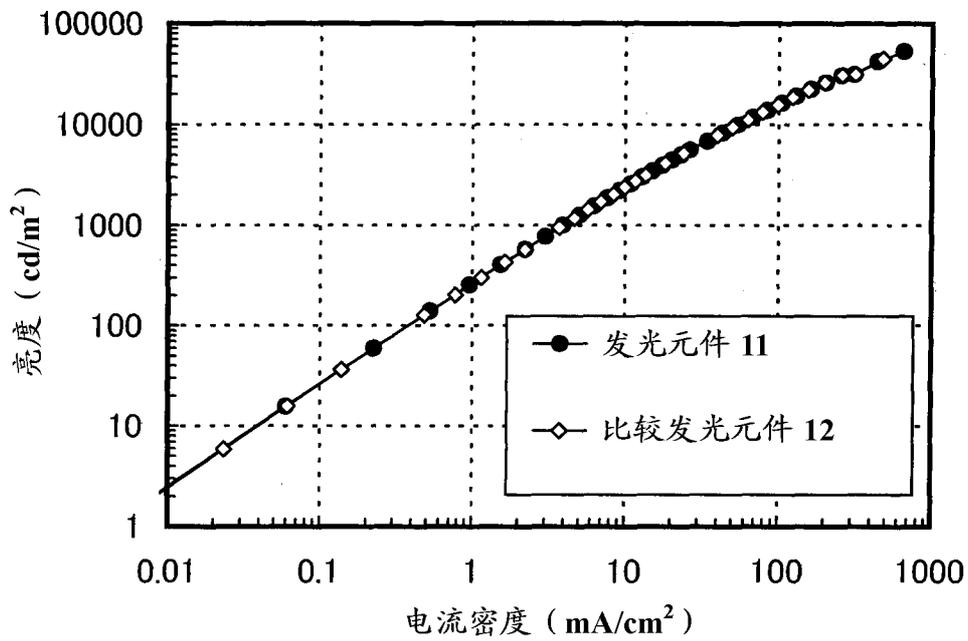


图 29

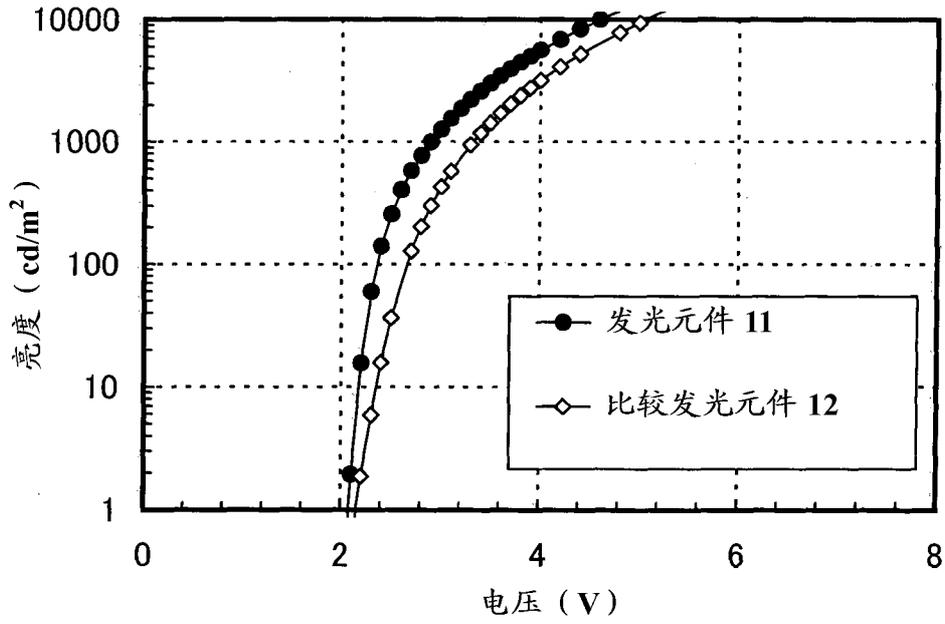


图 30

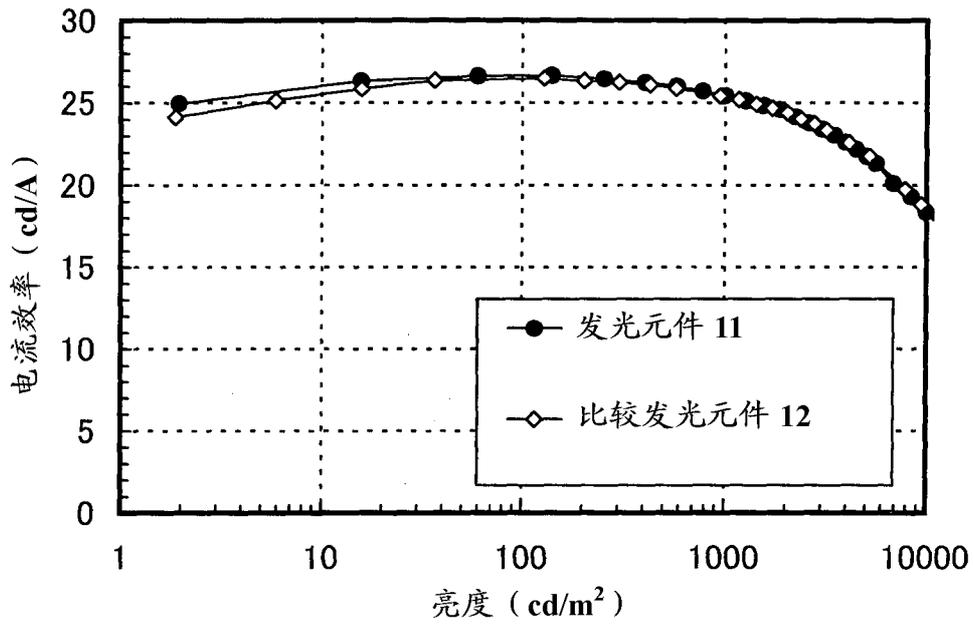


图 31

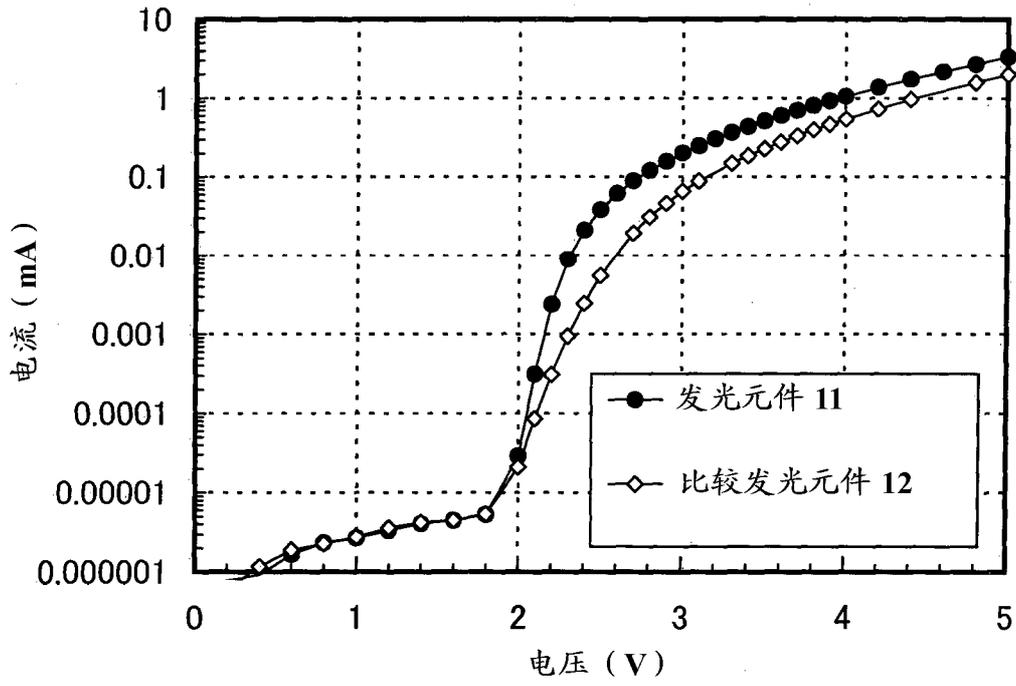


图 32

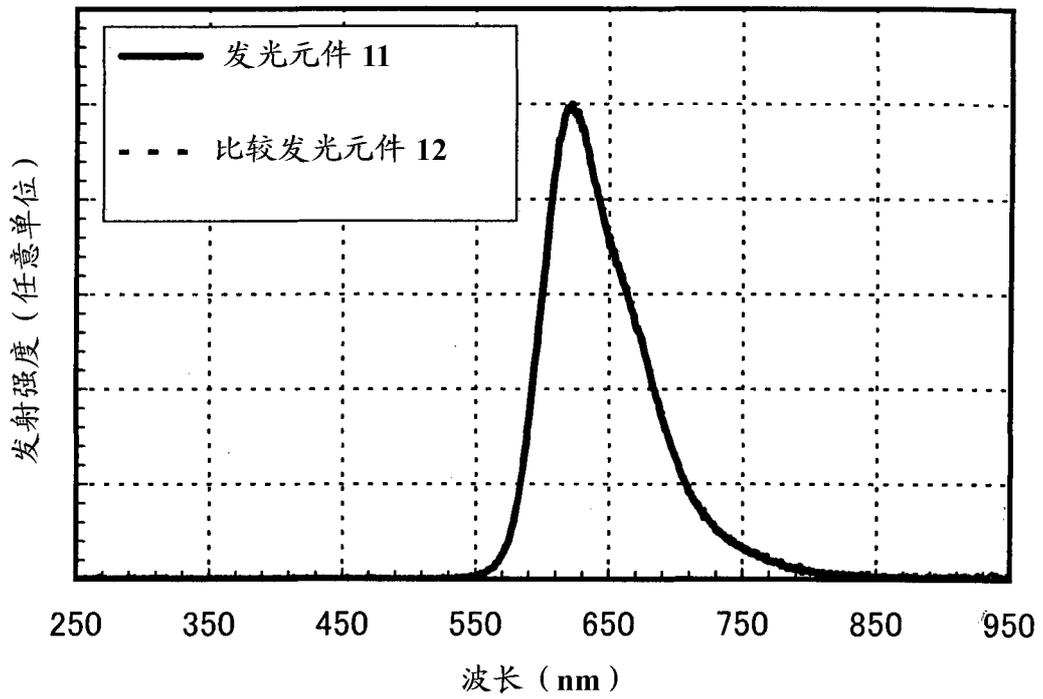


图 33

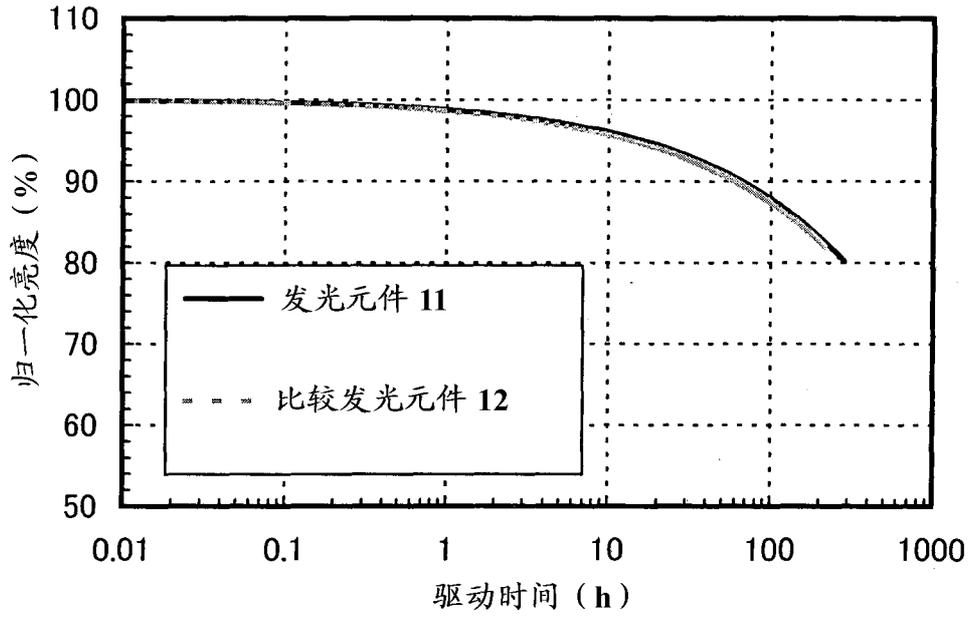


图 34

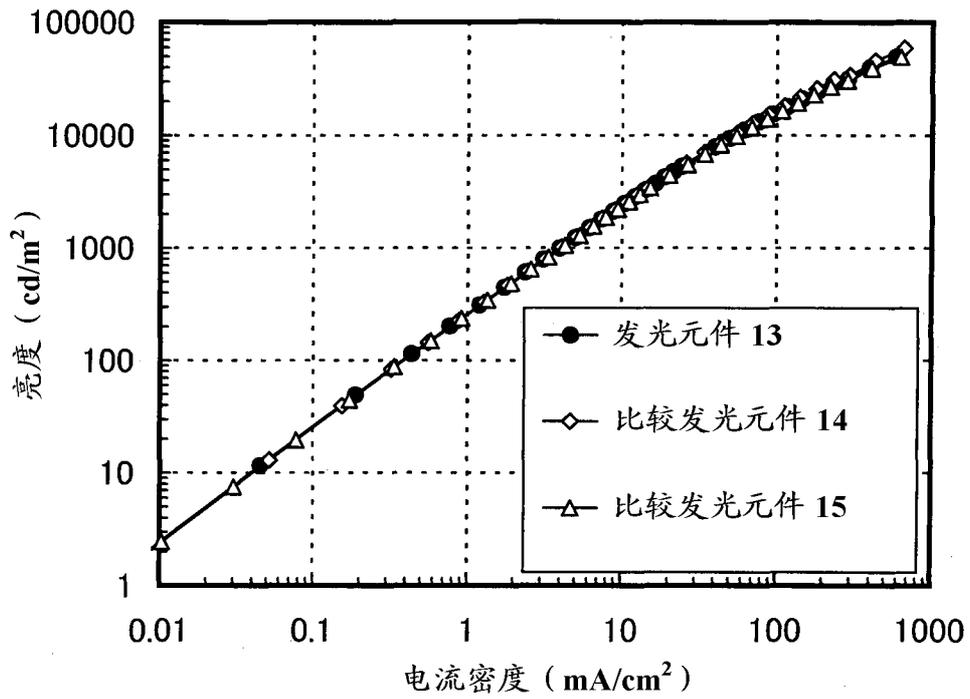


图 35

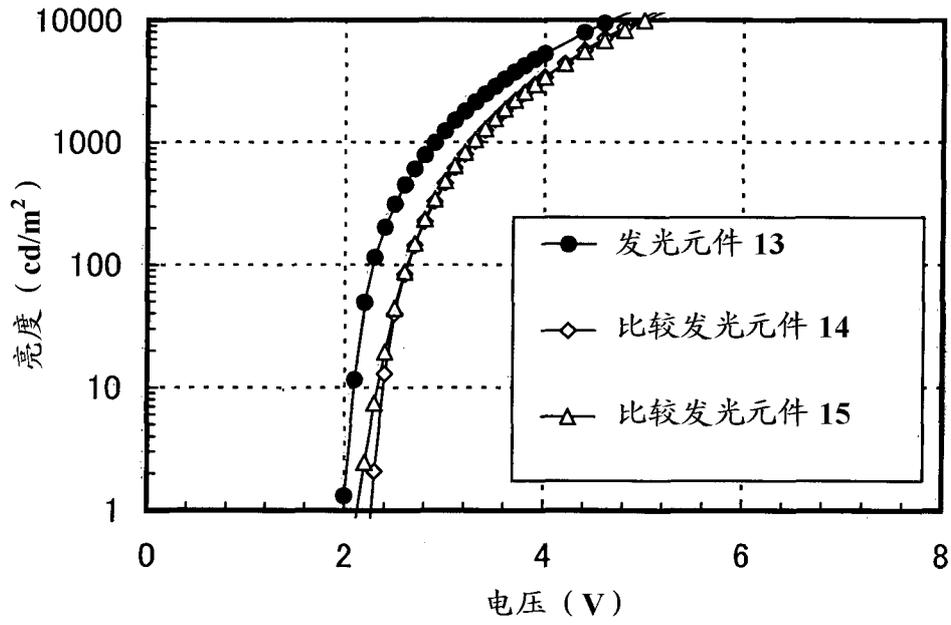


图 36

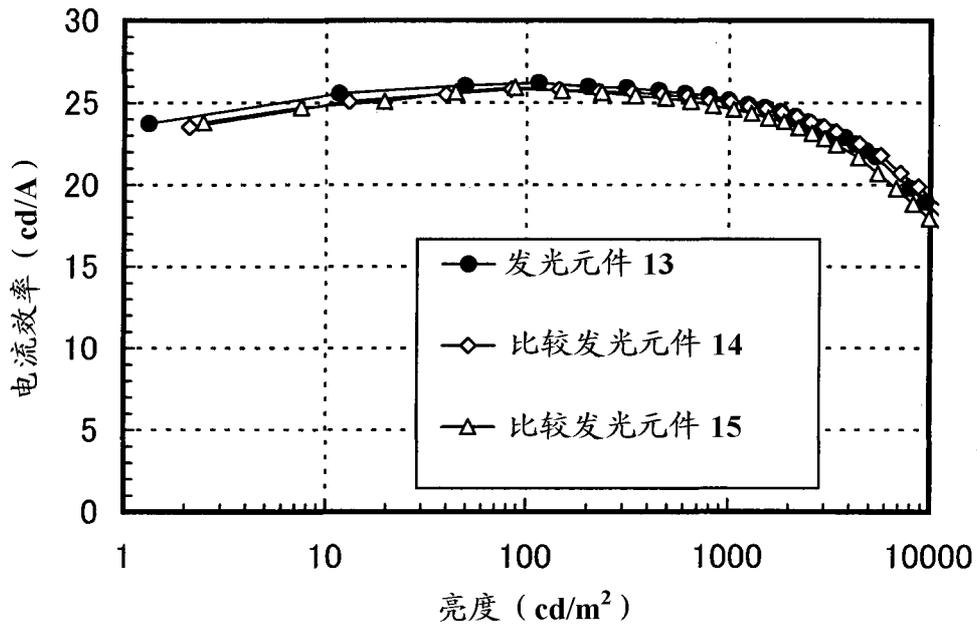


图 37

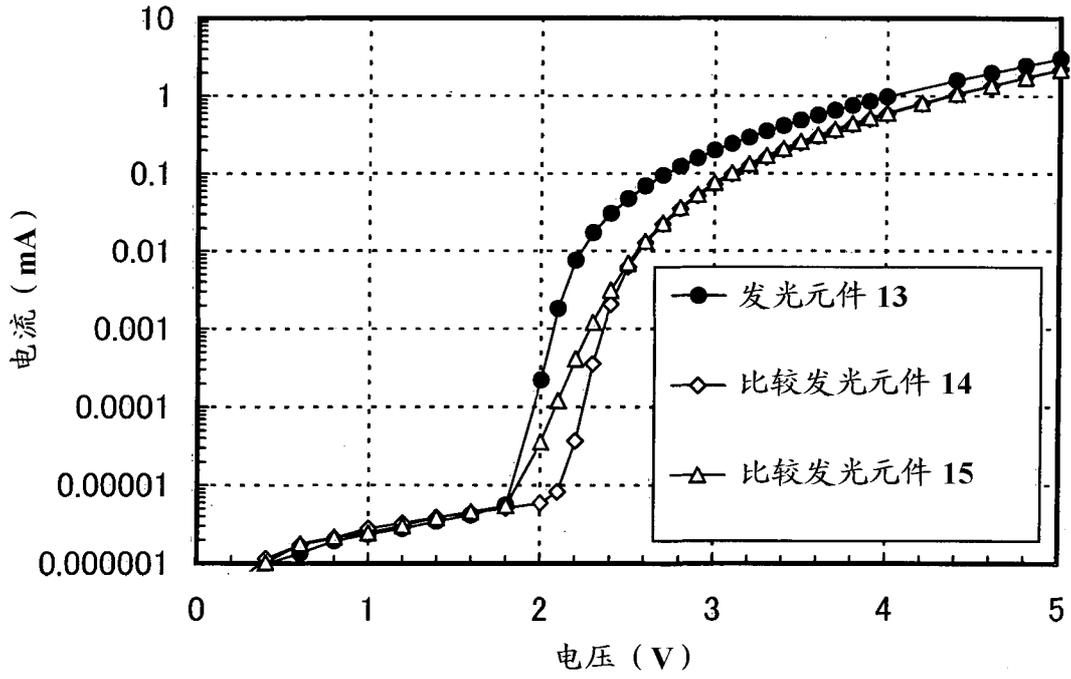


图 38

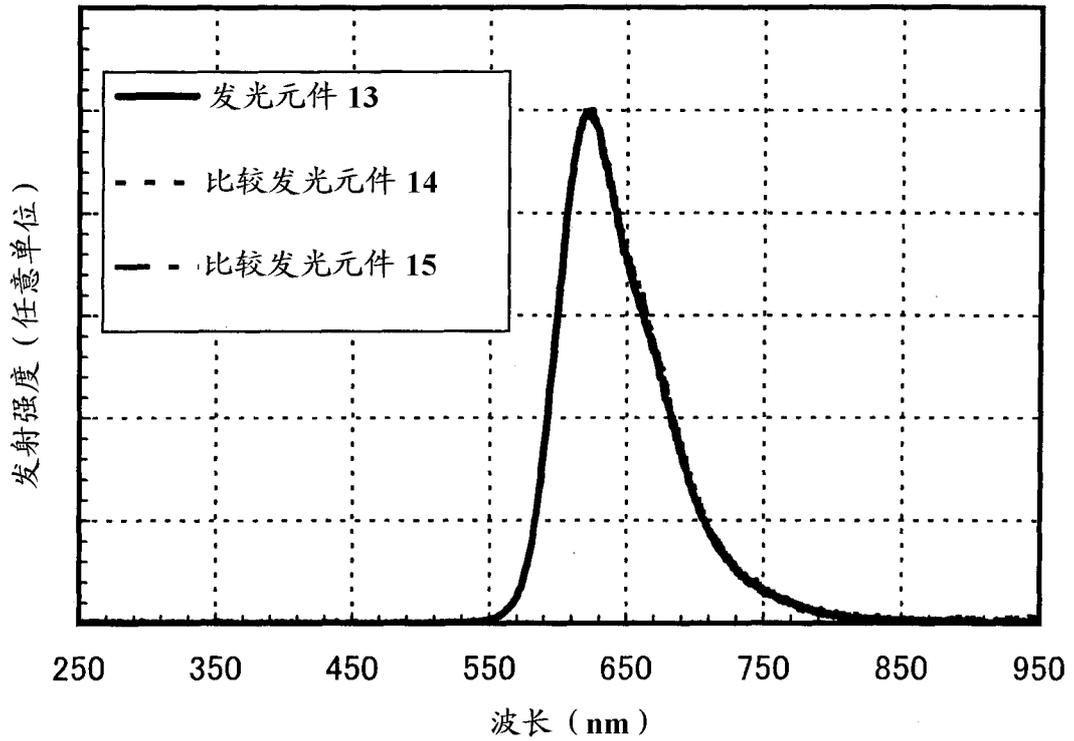


图 39

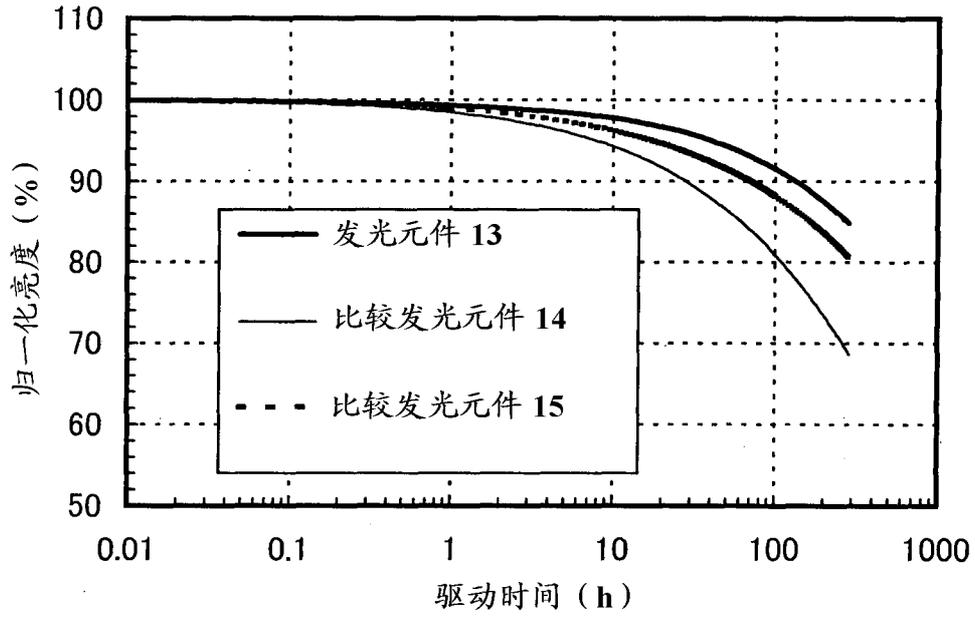


图 40

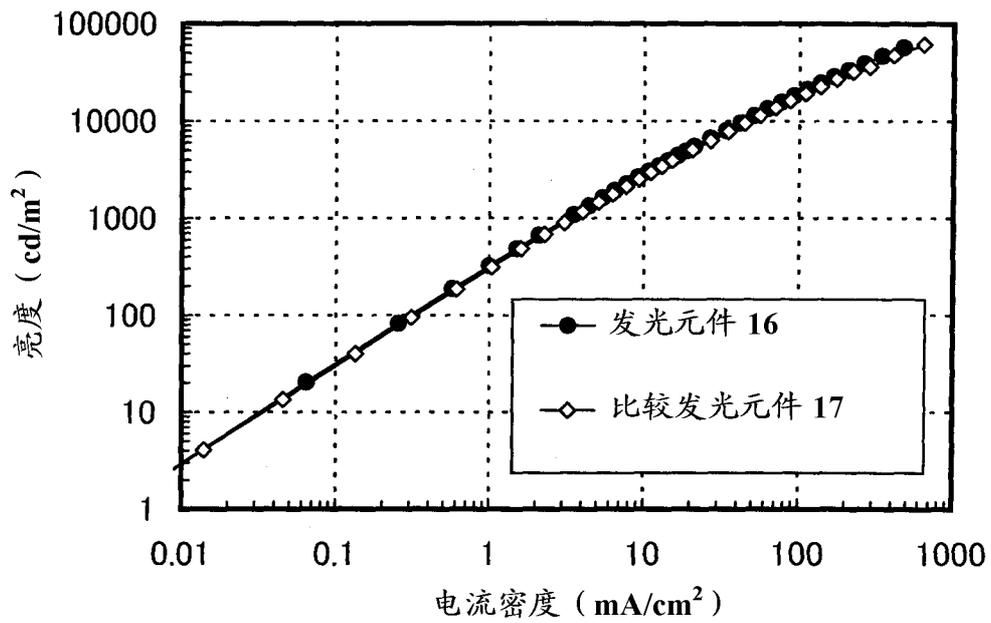


图 41

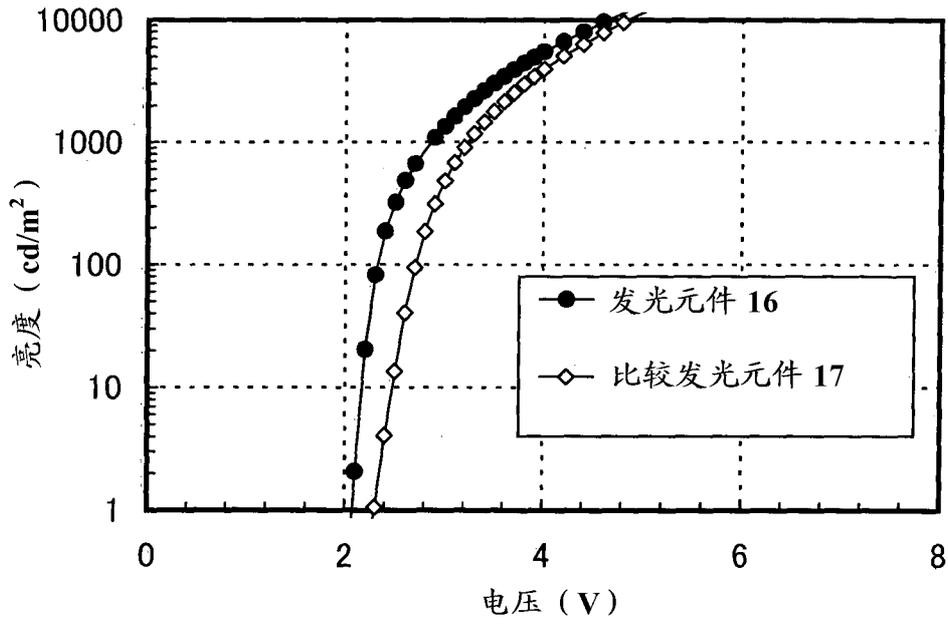


图 42

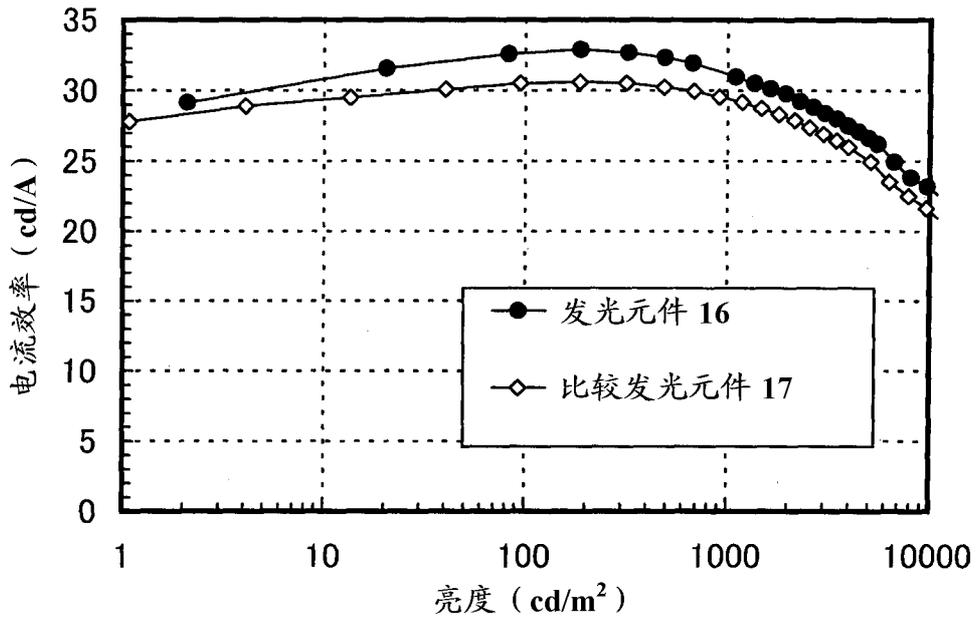


图 43

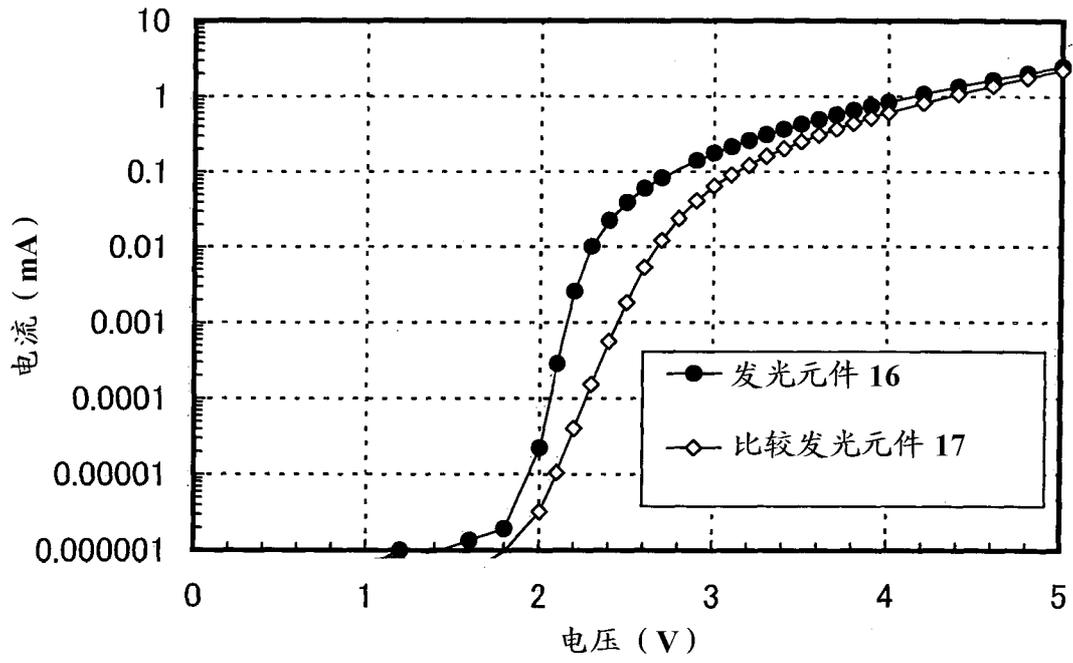


图 44

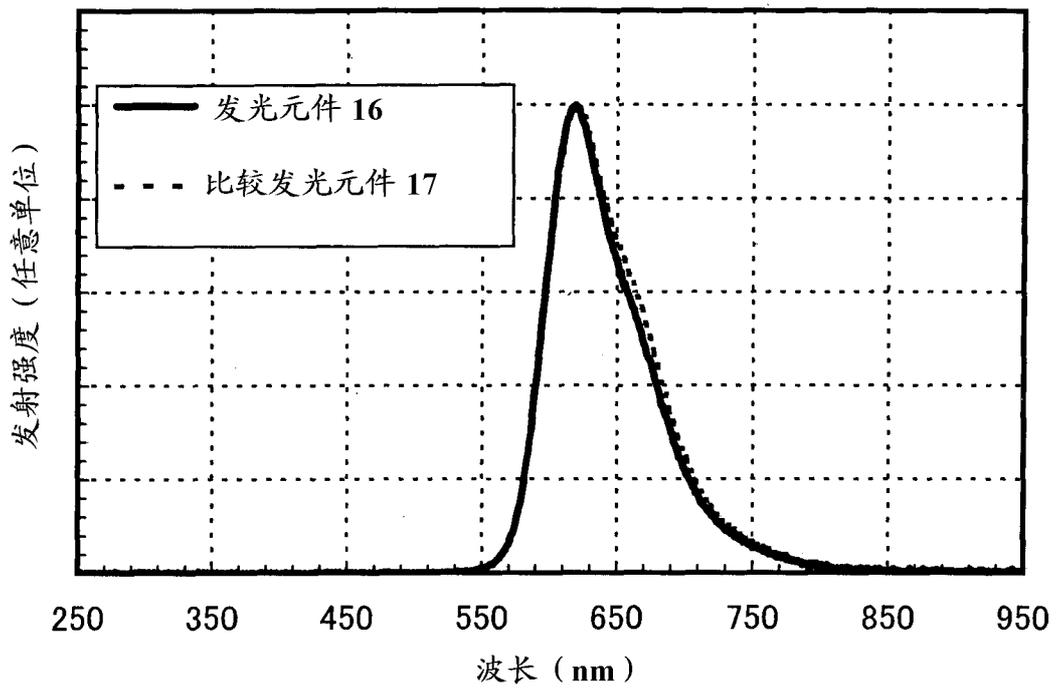


图 45

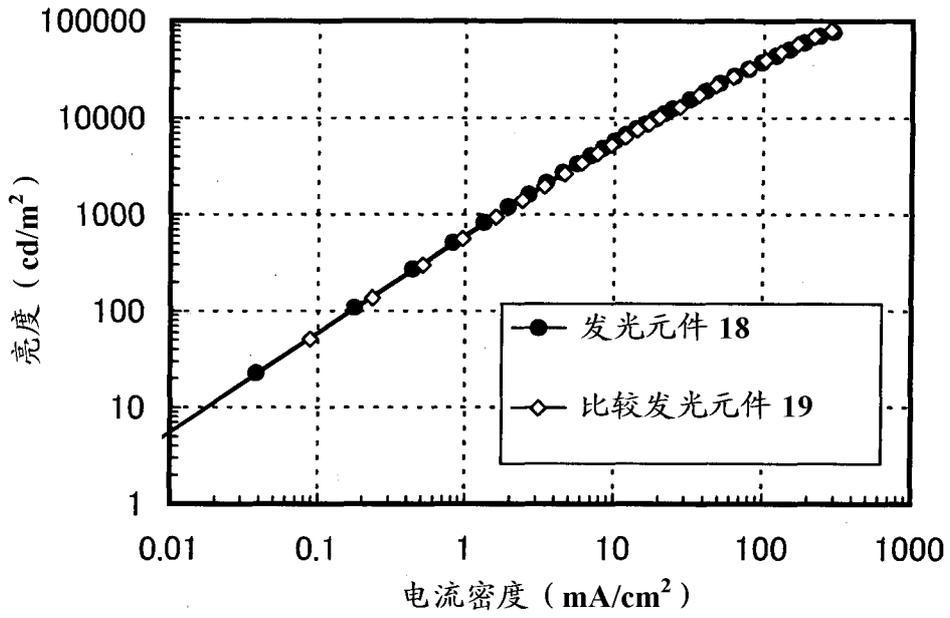


图 46

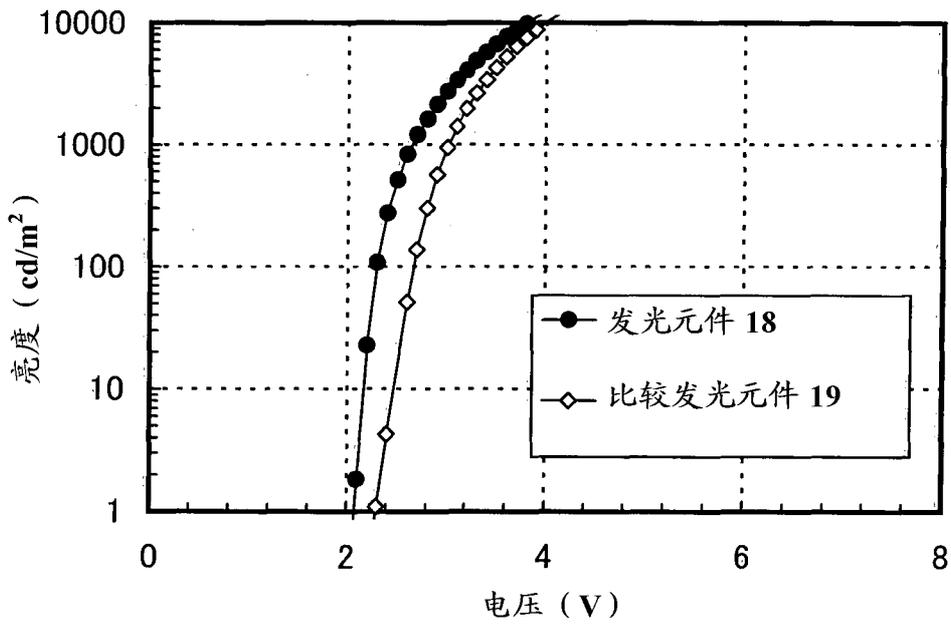


图 47

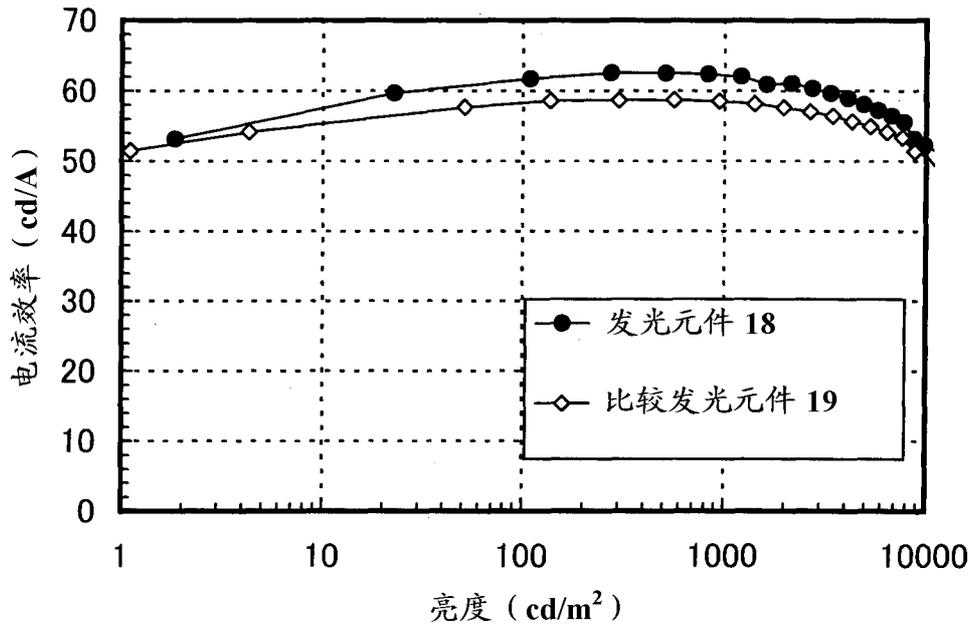


图 48

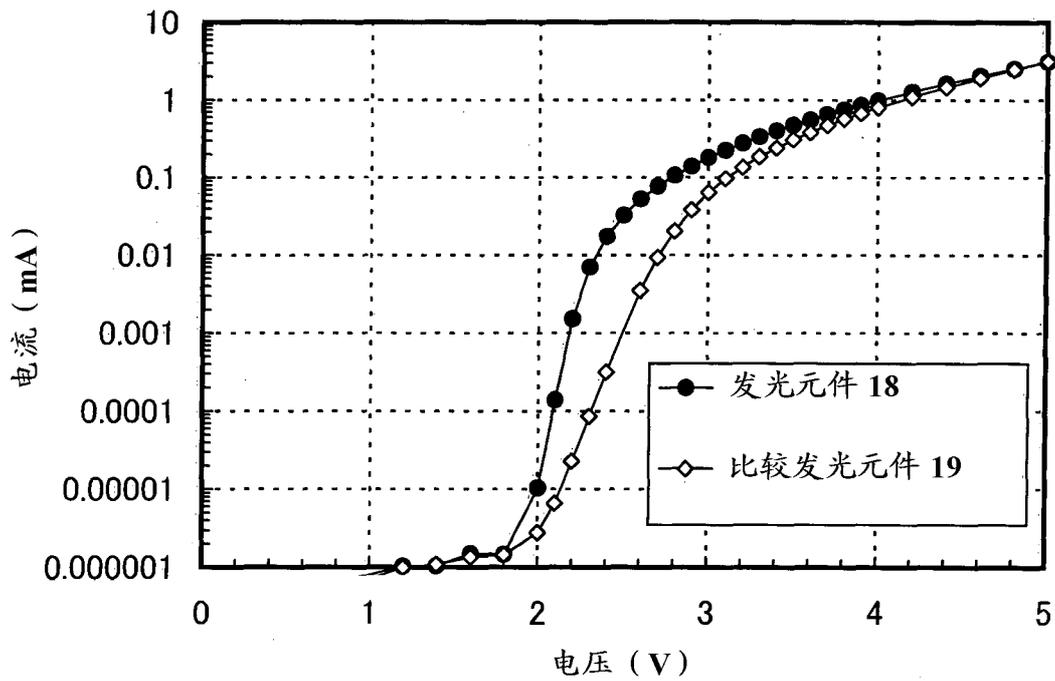


图 49

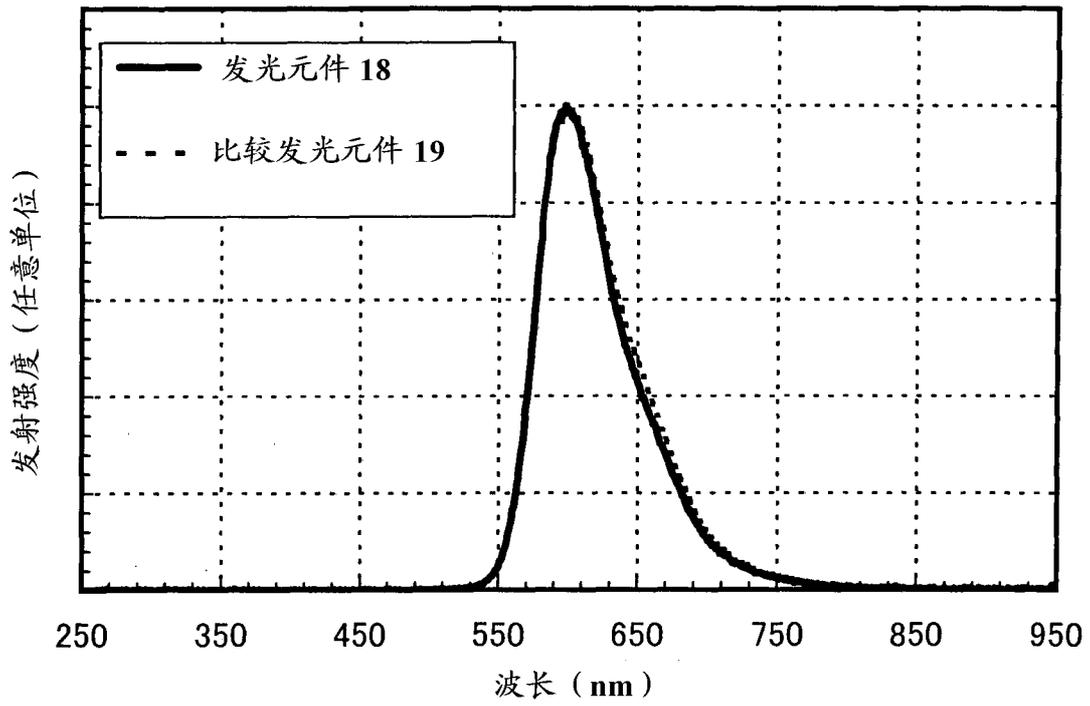


图 50

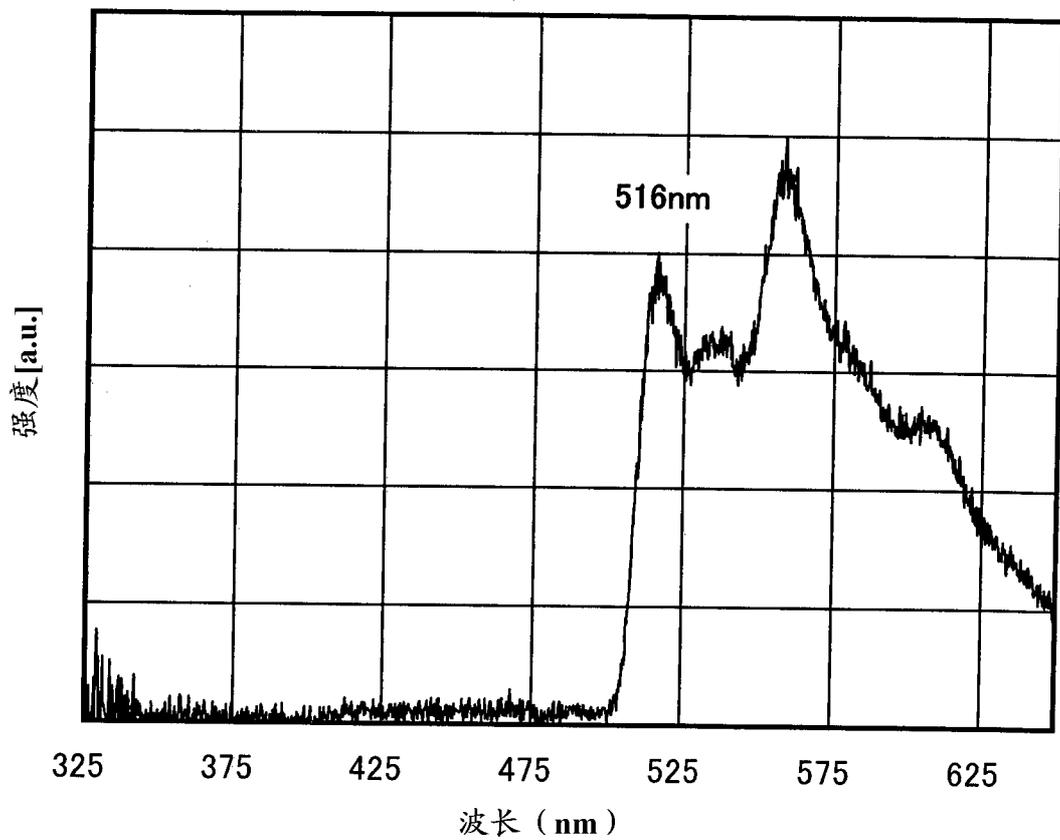


图 51

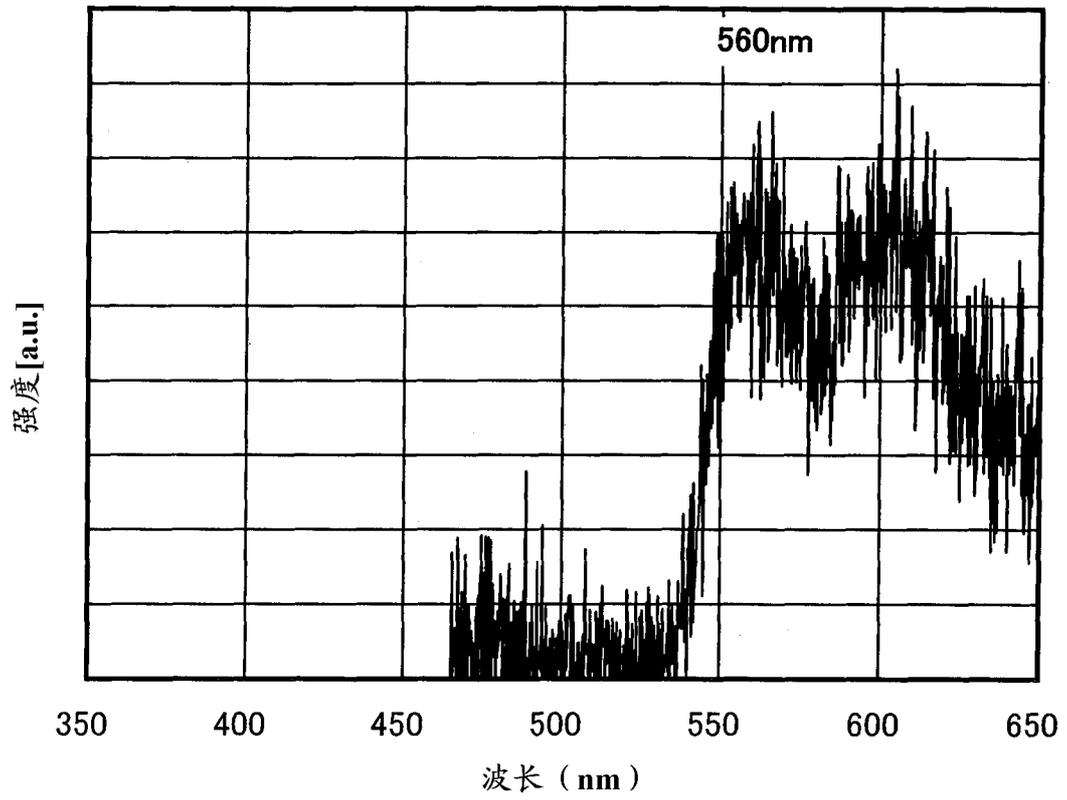


图 52

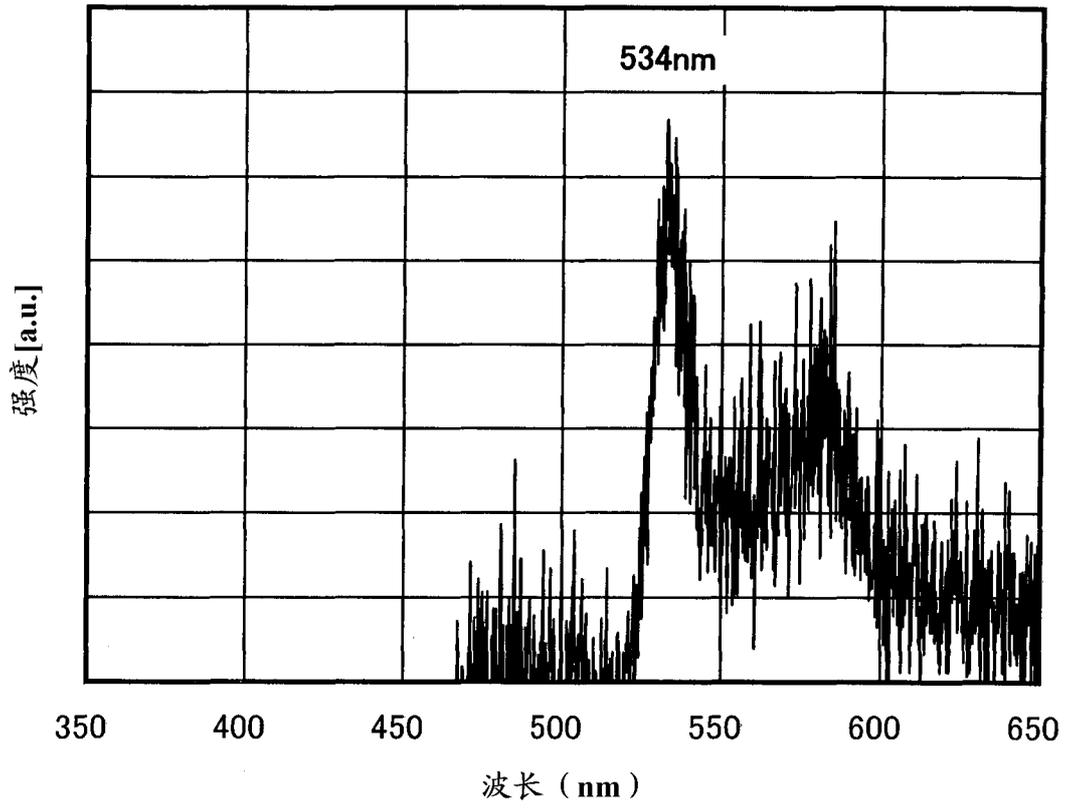


图 53

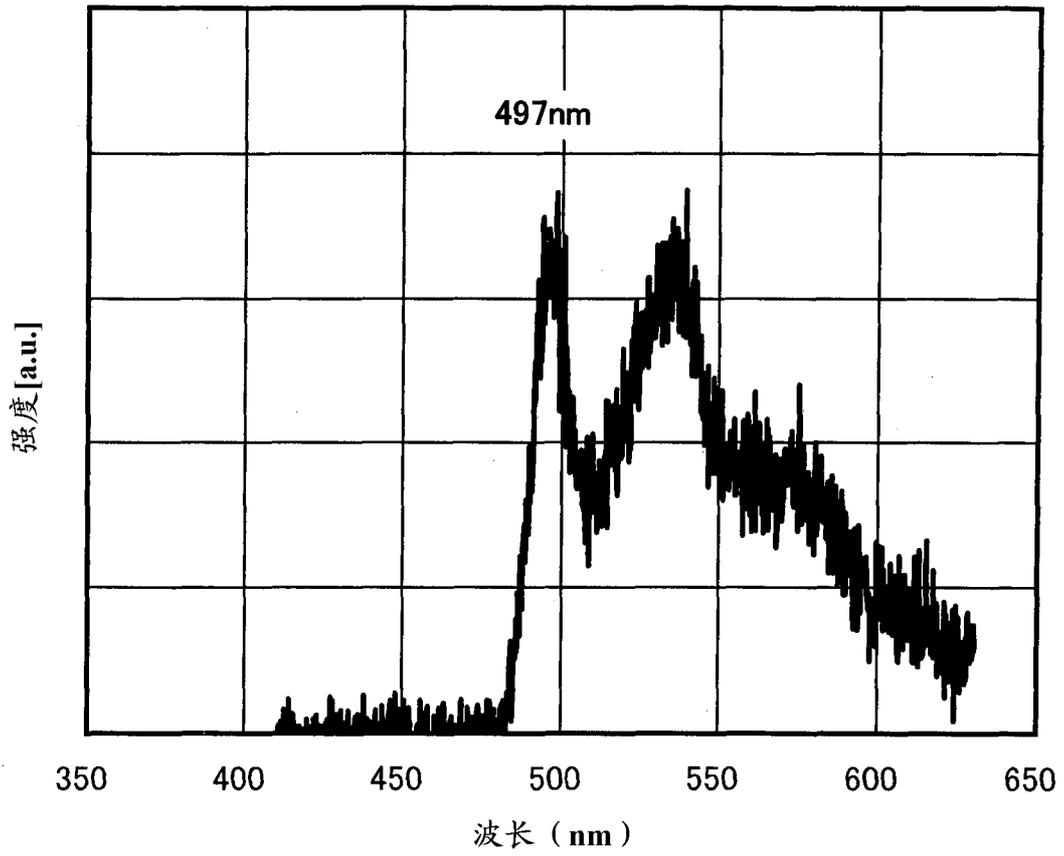


图 54

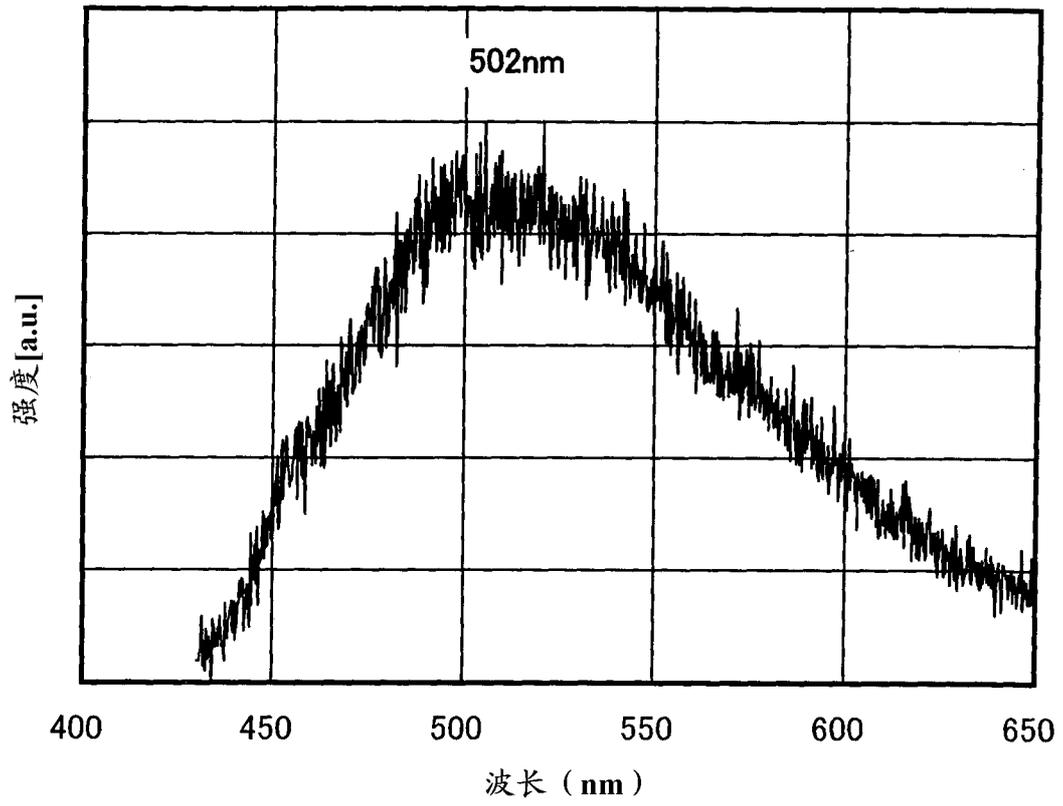


图 55