



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102832349 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201210296067. 5

C09K 11/06(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 101083307 A, 2007. 12. 05, 全文.

2009-011410 2009. 01. 21 JP

US 2008/0261075 A1, 2008. 10. 23, 说明书第 59、67 段、及附图 1A、10.

(62) 分案原申请数据

W0 2006/101018 A1, 2006. 09. 28, 说明书第 76-95 段、及附图 1.

201010004670. 2 2010. 01. 20

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

审查员 丁钰丰

地址 日本神奈川

(72) 发明人 濑尾哲史 铃木恒德

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

C07D 209/86(2006. 01)

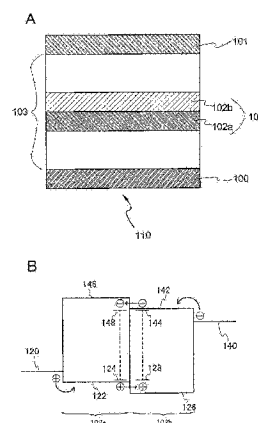
权利要求书5页 说明书51页 附图15页

(54) 发明名称

发光元件、发光装置及电子设备

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种使用寿命提高了的发光元件。该发光元件包括形成在第一电极上的第一发光层、与第一发光层接触地形成在第一发光层上的第二发光层、形成在第二发光层上的第二电极,其中,第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物,并且第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物。选择物质,以便第一和第二发光物质的最低空分子轨道能级与电子传输性的有机化合物的最低空分子轨道能级之差各自是 0. 2eV 以下,并且,空穴传输性的有机化合物的最高占有分子轨道能级与第一和第二发光物质的最高占有分子轨道能级之差各自是 0. 2eV 以下,并且空穴传输性的有机化合物的最低空分子轨道能级和第一发光物质的最低空分子轨道能级之差大于 0. 3eV。



1. 一种发光元件,包括:

第一电极;

形成在所述第一电极上的第一发光层;

与所述第一发光层接触地形成在所述第一发光层上的第二发光层;以及

形成在所述第二发光层上的第二电极,

其中,所述第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物,

所述第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物,

其中,所述第一发光物质的最低空分子轨道能级、所述第二发光物质的最低空分子轨道能级和所述电子传输性的有机化合物的最低空分子轨道能级之差均为 0.2eV 以下,

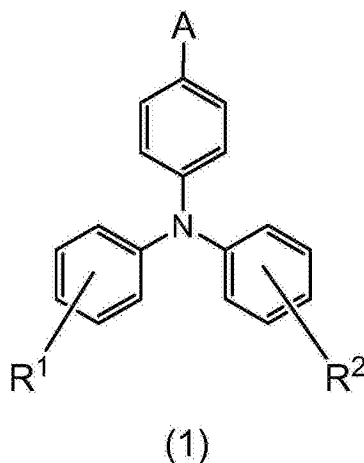
其中,所述空穴传输性的有机化合物的最高占有分子轨道能级、所述第一发光物质的最高占有分子轨道能级和所述第二发光物质的最高占有分子轨道能级之差均为 0.2eV 以下,

其中,所述空穴传输性的有机化合物的最低空分子轨道能级和所述第一发光物质的最低空分子轨道能级之差大于 0.3eV,

其中,所述电子传输性的有机化合物的能隙大于所述第二发光物质的能隙,

其中,所述空穴传输性的有机化合物是由下述通式(1)表示的化合物,

其中,所述空穴传输性的有机化合物只包括一个芳基胺骨架并且不包括蒽骨架、茈骨架、**蒹**骨架、二苯并 [g, p] **蒹**骨架,



在所述通式(1)中, A 表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个,并且 R<sup>1</sup>及 R<sup>2</sup>分别表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的咪唑基中的任一个。

2. 根据权利要求 1 所述的发光元件,其中,所述第一发光层和所述第二发光层发出相同颜色的光。

3. 根据权利要求 1 所述的发光元件,其中,来自所述第一发光层及所述第二发光层的发射光谱的最大峰值位于 430nm 以上且 470nm 以下的波长。

4. 一种包括根据权利要求 1 所述的发光元件的发光装置。

5. 一种包括根据权利要求 4 所述的发光装置电子设备。

6. 一种发光元件,包括:

第一电极；

形成在所述第一电极上的第一发光层；

与所述第一发光层接触地形成在所述第一发光层上的第二发光层；以及

形成在所述第二发光层上的第二电极，

其中，所述第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物，

所述第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物，

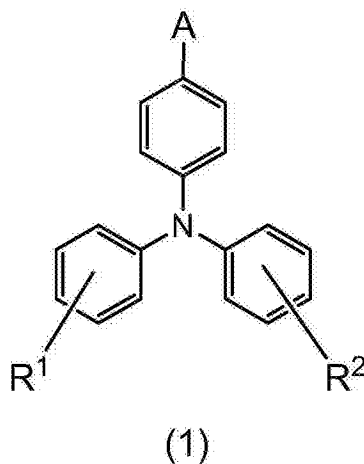
其中，所述电子传输性的有机化合物是包括三环、四环、五环、或者六环的芳烃骨架的化合物，

其中，所述电子传输性的有机化合物的能隙大于所述第二发光物质的能隙，

其中，所述空穴传输性的有机化合物是由下述通式(1)表示的化合物，

所述空穴传输性的有机化合物只包括一个芳基胺骨架并且不包括蒽骨架、芘骨架、~~蒹~~骨架、二苯并[g,p]~~蒹~~骨架，

并且，所述第一发光物质及所述第二发光物质分别包括芳基胺骨架和蒽骨架、芘骨架、~~蒹~~骨架、二苯并[g,p]~~蒹~~骨架中的一个，



在所述通式(1)中，A表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个，并且R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别表示氢、碳数为1至4的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的咪唑基中的任一个。

7. 根据权利要求6所述的发光元件，其中，所述第一发光层中的所述第一发光物质的比例为30wt%以上且70wt%以下。

8. 根据权利要求6所述的发光元件，其中，所述第一发光层和所述第二发光层发出相同颜色的光。

9. 根据权利要求6所述的发光元件，其中，来自所述第一发光层及所述第二发光层的发射光谱的最大峰值位于430nm以上且470nm以下的波长。

10. 一种包括根据权利要求6所述的发光元件的发光装置。

11. 一种包括根据权利要求10所述的发光装置电子设备。

12. 一种发光元件，包括：

第一电极；

形成在所述第一电极上的第一发光层；

与所述第一发光层接触地形成在所述第一发光层上的第二发光层；以及  
形成在所述第二发光层上的第二电极，

其中，所述第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物，

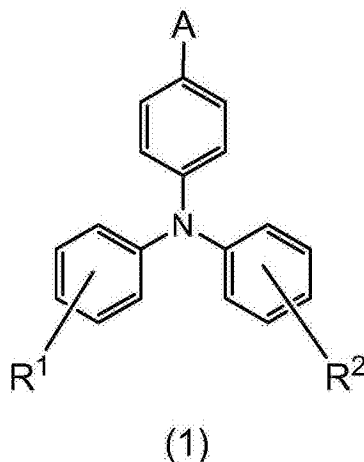
所述第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物，

其中，所述电子传输性的有机化合物是包括三环、四环、五环、或者六环的芳烃骨架的化合物，

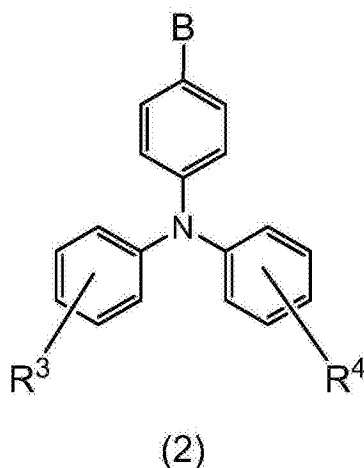
其中，所述电子传输性的有机化合物的能隙大于所述第二发光物质的能隙，

所述空穴传输性的有机化合物是以下的通式(1)所表示的化合物，

所述第一发光物质及所述第二发光物质分别是以下的通式(2)所表示的化合物，



在所述通式(1)中，A 表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个，并且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分别表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的咪唑基中的任一个，



在通式(2)中，B 表示蒽骨架、茚骨架、**蒽**骨架、二苯并 [g, p] **蒽**骨架，并且 R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 分别表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的咪唑基中的任一个。

13. 根据权利要求 12 所述的发光元件，其中，所述第一发光层中的所述第一发光物质的比例为 30wt% 以上且 70wt% 以下。

14. 根据权利要求 12 所述的发光元件，其中，所述第一发光层和所述第二发光层发出

相同颜色的光。

15. 根据权利要求 12 所述的发光元件, 其中, 来自所述第一发光层及所述第二发光层的发射光谱的最大峰值位于 430nm 以上且 470nm 以下的波长。

16. 一种包括根据权利要求 12 所述的发光元件的发光装置。

17. 一种包括根据权利要求 16 所述的发光装置的电子设备。

18. 一种发光元件, 包括:

第一电极;

形成在所述第一电极上的第一发光层;

与所述第一发光层接触地形成在所述第一发光层上的第二发光层;

形成在所述第二发光层上的第二电极,

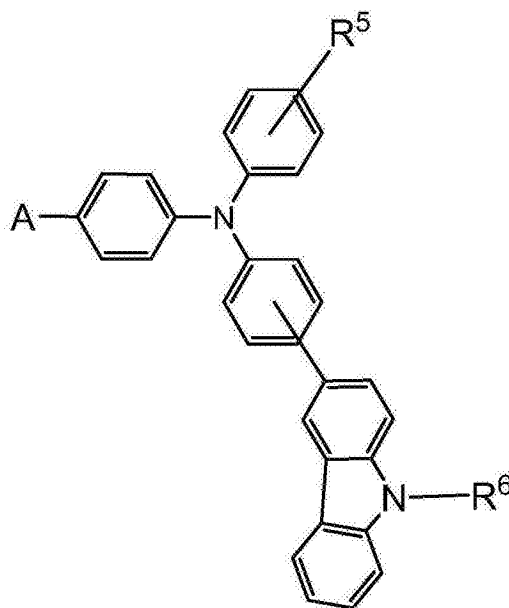
其中, 所述第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物,

所述第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物,

其中, 所述电子传输性的有机化合物是包括三环、四环、五环、或者六环的芳烃骨架的化合物,

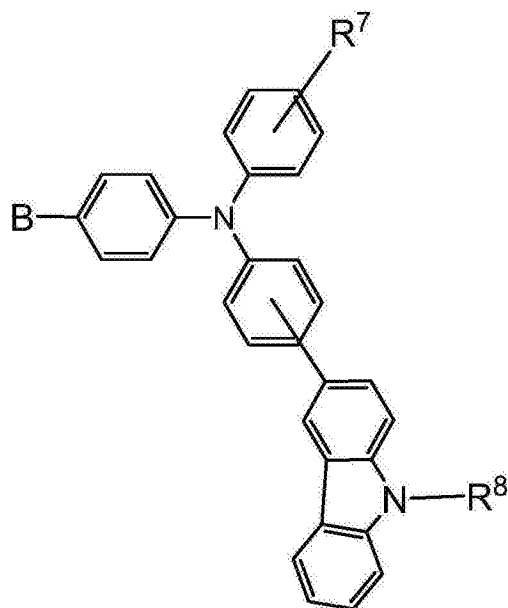
所述空穴传输性的有机化合物是以下的通式(3)所表示的化合物,

所述第一发光物质及所述第二发光物质分别是以下的通式(4)所表示的化合物,



(3)

在通式(3)中, A 表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个, R<sup>5</sup>表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个, 并且 R<sup>6</sup>表示碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个,



(4)

在通式(4)中, B表示蒽骨架、茚骨架、~~蒽~~骨架、二苯并[g,p]~~蒽~~骨架,  $R^7$ 表示氢、碳数为1至4的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个, 并且  $R^8$ 表示碳数为1至4的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。

19. 根据权利要求18所述的发光元件, 其中, 所述第一发光层中的所述第一发光物质的比例为30wt%以上且70wt%以下。

20. 根据权利要求18所述的发光元件, 其中, 所述第一发光层和所述第二发光层发出相同颜色的光。

21. 根据权利要求18所述的发光元件, 其中, 来自所述第一发光层及所述第二发光层的发射光谱的最大峰值位于430nm以上且470nm以下的波长。

22. 一种包括根据权利要求18所述的发光元件的发光装置。

23. 一种包括根据权利要求22所述的发光装置的设备。

## 发光元件、发光装置及电子设备

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 1 月 20 日、申请号为 201010004670.2 的中国专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种电流激发型发光元件,特别涉及一种在电极之间设置包含有机化合物的层的发光元件。此外,本发明还涉及一种具有该发光元件的发光装置、电子设备。

### 背景技术

[0003] 近年来,对利用电致发光(EL:Electro Luminescence)的发光元件进行积极研究和开发。这些发光元件的基本结构是将发光性物质夹在一对电极之间的结构。通过对这种发光元件施加电压,可以得到来自发光物质的发光。

[0004] 因为这种发光元件是自发光型,所以具有与液晶显示器相比其像素的可见性高并且不需要背光灯等的优点。因此,这种发光元件适宜作为平板显示器元件。此外,这种发光元件还具有可以制造为薄膜轻量的大优点。另外,响应速度极快也是这种发光元件的特征之一。

[0005] 另外,因为这些发光元件可以被形成为膜状,所以通过形成大面积的元件,可以容易得到面状发光。这是在使用以白炽灯泡、LED 为代表的点光源或者以荧光灯为代表的线光源时不容易得到的特点,因而,上述发光元件作为能够应用于照明等的面光源的利用价值也高。

[0006] 具有多个优点的这种发光元件以及使用该发光元件的发光装置在实际应用上受到限制的主要原因之一是发光元件退化。发光元件产生即使在流过相同电流量的情况下也伴随驱动时间的蓄积而其亮度降低的退化。为了广泛地普及该发光装置,一定要得到其退化程度是作为实际产品可以容许的程度的发光元件。对发光元件在驱动电路的方面、密封的方面、元件结构的方面、材料的方面等多方面上进行研究(例如,专利文件 1)。

[0007] [专利文件 1] 日本专利申请公开 2008-204934 号公报

### 发明内容

[0008] 本发明的一个方式的目的之一在于谋求实现发光元件的长使用寿命化。此外,本发明的一个方式的目的之一还在于提供一种利用使用寿命长的发光元件的电子设备。

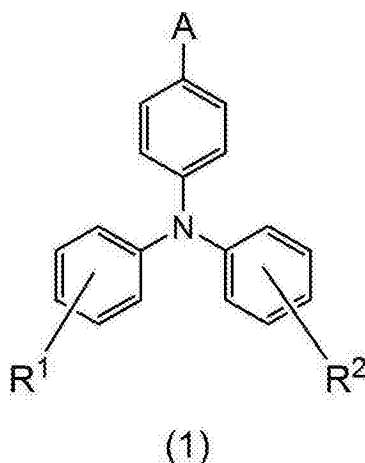
[0009] 本发明的一个方式是发光元件,该发光元件包括第一电极、形成在第一电极上的第一发光层、与第一发光层接触地形成在该第一发光层上的第二发光层、形成在第二发光层上的第二电极,其中,第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物,并且第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物。此外,在该发光元件中,第一发光物质的最低空轨道能级、第二发光物质的最低空轨道能级和电子传输性的有机化合物的最低空轨道能级之差均为 0.2eV 以下,并且空穴传输性的有机化合物的最高占有轨道能级、第一发光物质的最高占有轨道能级和第二发光物质的最高占有轨道能级之差均为 0.2eV

以下,并且空穴传输性的有机化合物的最低空轨道能级和第一发光物质的最低空轨道能级之差大于 0.3eV。

[0010] 此外,本发明的一个方式是发光元件,该发光元件包括第一电极、形成在第一电极上的第一发光层、与第一发光层接触地形成在该第一发光层上的第二发光层、形成在第二发光层上的第二电极,其中,第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物,并且第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物。此外,在该发光元件中,空穴传输性的有机化合物是具有芳基胺骨架的化合物,并且,电子传输性的有机化合物是具有三环以上六环以下的多环芳烃骨架的化合物,并且,第一发光物质及第二发光物质是具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架及芳基胺骨架的化合物。

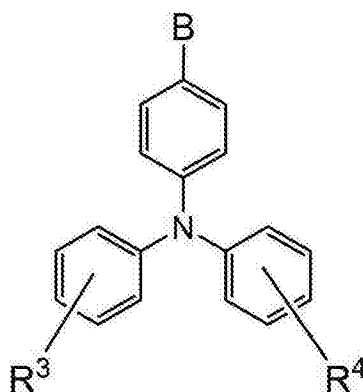
[0011] 此外,本发明的一个方式是发光元件,该发光元件包括第一电极、形成在第一电极上的第一发光层、与第一发光层接触地形成在该第一发光层上的第二发光层、形成在第二发光层上的第二电极,其中,第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物,并且第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物。此外,在该发光元件中,空穴传输性的有机化合物是以下的通式(1)所表示的化合物,并且电子传输性的有机化合物是具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架的化合物,并且,第一发光物质及第二发光物质是以下的通式(2)所表示的化合物。

[0012]



[0013] 在通式中,A 表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个。此外, $R^1$ 及 $R^2$ 分别表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的呋唑基中的任一个。

[0014]

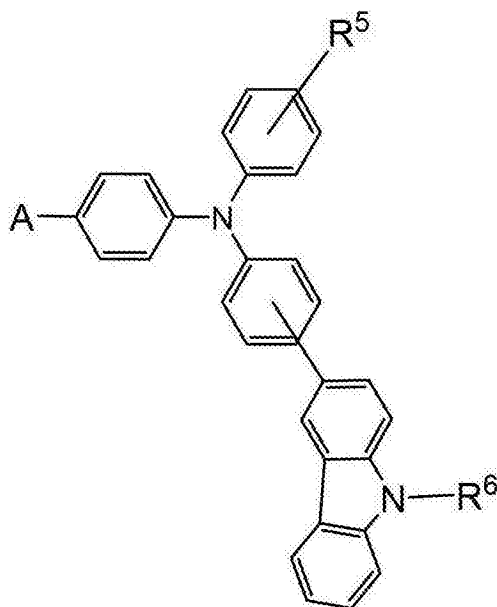


(2)

[0015] 在通式中, B 表示三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架, 也可以具有取代基。此外,  $R^3$  及  $R^4$  分别表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的咔唑基中的任一个。

[0016] 此外, 本发明的一个方式是发光元件, 该发光元件包括第一电极、形成在第一电极上的第一发光层、与第一发光层接触地形成在该第一发光层上的第二发光层、形成在第二发光层上的第二电极, 其中, 第一发光层包括第一发光物质及空穴传输性的有机化合物, 并且第二发光层包括第二发光物质及电子传输性的有机化合物。此外, 在该发光元件中, 空穴传输性的有机化合物是以下的通式(3)所表示的化合物, 并且电子传输性的有机化合物是具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架的化合物, 并且, 第一发光物质及第二发光物质是以下的通式(4)所表示的化合物。

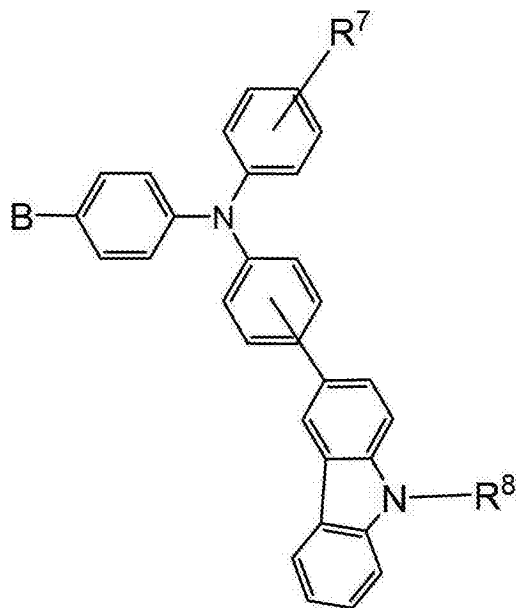
[0017]



(3)

[0018] 在通式中, A 表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个。此外,  $R^5$  表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。此外,  $R^6$  表示碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。

[0019]



(4)

[0020] 在通式中, B 表示三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架, 也可以具有取代基。此外,  $R^7$  表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。此外,  $R^8$  表示碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。

[0021] 此外, 本发明的一个方式是在上述结构中第一发光层中的第一发光物质的比例为 30wt% 以上且 70wt% 以下的发光元件。

[0022] 此外, 本发明的一个方式是在上述结构中第一发光层和第二发光层呈现相同的发光颜色的发光元件。

[0023] 此外, 本发明的一个方式是在上述结构中来自第一发光层及第二发光层的发射光谱的最大峰值位于 430nm 以上且 470nm 以下的区域的发光元件。

[0024] 此外, 本发明的一个方式是包括具有上述结构中的任一个的发光元件的发光装置或者包括该发光装置的电子设备。

[0025] 上述本发明的方式解决上述目的中的至少一个。

[0026] 注意, 本说明书中的发光装置包括使用发光元件的图像显示装置或照明装置。此外, 如下模块也都包括在发光装置中: 对发光元件安装有连接器如各向异性导电膜、TAB (卷带式自动接合, Tape Automated Bonding) 带或 TCP (带载封装, Tape Carrier Package) 的模块; TAB 带或 TCP 的尖端设置有印刷布线板的模块; 或者通过 COG (玻璃覆晶封装, Chip On Glass) 方式将 IC (集成电路) 直接安装在发光元件上的模块。

[0027] 注意, 在本说明书中, 为方便起见使用附加了第一或第二等的序数词, 而其并不表示工序顺序或叠层顺序。此外, 在本说明书中其不表示用来特定发明的事项的固有名称。

[0028] 此外, 在本说明书中, “电子传输性的有机化合物” 是指至少其电子的传输性高于空穴的传输性的有机化合物, 而“空穴传输性的有机化合物” 是指至少其空穴的传输性高于电子的传输性的有机化合物。

[0029] 通过实施本发明的一个方式,可以得到实现了长使用寿命化的发光元件。

## 附图说明

- [0030] 图 1A 和 1B 是示出发光元件的元件结构及能带图的图;
- [0031] 图 2 是示出发光元件的元件结构的图;
- [0032] 图 3A 至 3D 是示出无源矩阵型发光装置的图;
- [0033] 图 4 是示出无源矩阵型发光装置的图;
- [0034] 图 5A 和 5B 是示出有源矩阵型发光装置的图;
- [0035] 图 6A 至 6E 是示出电子设备的图;
- [0036] 图 7 是示出照明设备的图;
- [0037] 图 8 是示出实施例 1 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0038] 图 9 是示出实施例 1 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0039] 图 10 是示出实施例 1 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0040] 图 11 是示出实施例 1 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0041] 图 12 是示出实施例 2 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0042] 图 13 是示出实施例 2 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0043] 图 14 是示出实施例 2 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0044] 图 15 是示出实施例 2 的发光元件及对照发光元件的特性的图;
- [0045] 图 16 是示出实施例 3 的发光元件的特性的图;
- [0046] 图 17 是示出实施例 3 的发光元件的特性的图;
- [0047] 图 18 是示出实施例 3 的发光元件的特性的图;
- [0048] 图 19 是示出实施例 3 的发光元件的特性的图;
- [0049] 图 20 是示出实施例 6 的发光元件的特性的图;
- [0050] 图 21 是示出实施例 6 的发光元件的特性的图;
- [0051] 图 22 是示出实施例 6 的发光元件的特性的图;
- [0052] 图 23 是示出实施例 6 的发光元件的特性的图。

## 具体实施方式

[0053] 下面,参照附图说明本发明的实施方式。但是,所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是,本发明可以以多种不同方式来实施,其形式及详细内容可以在不脱离本发明的宗旨及其范围的情况下被变换为各种各样。因此,本发明不应该被解释为仅限定在本实施方式所记载的内容中。注意,当在本说明书中说明量关系时,在没有特别的说明的情况下,进行质量换算。此外,本说明书中的阳极是指将空穴注入到包含发光材料的层中的电极,而阴极是指将电子注入到包含发光材料的层中的电极。

### [0054] 实施方式 1

[0055] 图 1A 表示本实施方式的发光元件 110 的示意图。本实施方式的发光元件 110 在阳极 100 和阴极 101 之间具有由多个层构成的 EL 层 103。EL 层 103 至少具有发光层 102,并且发光层 102 通过从阳极 100 一侧层叠第一发光层 102a、第二发光层 102b 的两层来构成。注意,该两层彼此接触地形成。

[0056] 第一发光层 102a 是包括第一发光物质和空穴传输性的有机化合物的层。此外,第二发光层 102b 是包括第二发光物质和电子传输性的有机化合物的层。作为发光元件 110,当对阳极 100 和阴极 101 之间施加正向电压时,在第一发光层 102a 中得到来自第一发光物质的发光,而在第二发光层 102b 中得到来自第二发光物质的发光。

[0057] 图 1B 示出本实施方式所记载的发光元件 110 的能带图的一个例子。在图 1B 中,附图标记 120 表示阳极 100 的费米能级,并且附图标记 140 表示阴极 101 的费米能级。此外,附图标记 122 表示包含在第一发光层 102a 中的空穴传输性的有机化合物的 HOMO (最高占有轨道能级: Highest Occupied Molecular Orbital) 能级,附图标记 146 表示空穴传输性的有机化合物的 LUMO (最低空分子轨道: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 能级,附图标记 124 表示包含在第一发光层 102a 中的第一发光物质的 HOMO 能级,并且附图标记 148 表示第一发光物质的 LUMO 能级。此外,附图标记 126 表示包含在第二发光层 102b 中的电子传输性的有机化合物的 HOMO 能级,附图标记 142 表示电子传输性的有机化合物的 LUMO 能级,附图标记 128 表示包含在第二发光层 102b 中的第二发光物质的 HOMO 能级,并且附图标记 144 表示第二发光物质的 LUMO 能级。

[0058] 从阳极 100 注入的空穴被注入到第一发光层 102a。注入到第一发光层 102a 的空穴被传输在第一发光层 102a 中,并且在第一发光层 102a 和第二发光层 102b 的界面附近其一部分与从第二发光层 102b 注入的电子重新结合,而未重新结合的空穴被注入到第二发光层 102b。

[0059] 如图 1B 所示,当包含在第一发光层 102a 中的空穴传输性的有机化合物的 HOMO 能级 122、第一发光物质的 HOMO 能级 124 以及包含在第二发光层 102b 中的第二发光物质的 HOMO 能级 128 为相同程度时,可以在空穴传输性的有机化合物、第一发光物质以及第二发光物质之间容易进行作为载流子的空穴的传输。具体地,各物质的 HOMO 能级之差优选为 0.2eV 以下。再者,因为包含在第二发光层 102b 中的电子传输性的有机化合物是其电子传输性高于空穴传输性的物质,所以注入到第二发光层 102b 的空穴不容易被传输。其结果,第二发光层 102b 中的载流子的重新结合的概率提高,从而抑制空穴不与电子重新结合而穿过到阴极一侧的现象。

[0060] 另一方面,从阴极 101 注入的电子被注入到第二发光层 102b。注入到第二发光层 102b 的电子被传输在第二发光层 102b 中,并且在第二发光层 102b 和第一发光层 102a 的界面附近其一部分与从第一发光层 102a 注入的空穴重新结合,而未重新结合的电子被注入到第一发光层 102a。

[0061] 在发光元件 110 中,当包含在第一发光层 102a 中的第一发光物质的 LUMO 能级 148、包含在第二发光层 102b 中的第二发光物质的 LUMO 能级 144 以及电子传输性的有机化合物的 LUMO 能级 142 为相同程度时,可以在第一发光物质、第二发光物质以及电子传输性的有机化合物之间容易进行作为载流子的电子的传输。因而,可以抑制在第一发光层 102a 和第二发光层 102b 的界面蓄积电子,所以可以抑制发光元件的随时间的退化。具体地,各物质的 LUMO 能级之差优选为 0.2eV 以下。

[0062] 此外,为了防止电子从第一发光层 102a 向阳极 100 一侧的穿行,而作为空穴传输性的有机化合物,使用其 LUMO 能级 146 高于第一发光物质的 LUMO 能级 148 的物质。就是说,使用电子阻挡性的物质。由此,从第一发光物质到空穴传输性的有机化合物的电子的注

入势垒变高,并且,与采用第一发光物质的单层的情况相比,不容易在第一发光层 102a 内传输电子。其结果,第一发光层 102a 中的载流子的重新结合的概率提高,从而抑制电子不与空穴重新结合而穿过到阳极一侧的现象。此外,可以抑制第一发光层 102a 中的重新结合区域不必要地扩大,而发射光谱变宽(色度降低)的现象。注意,具体地,空穴传输性的有机化合物的 LUMO 能级 146 和第一发光物质的 LUMO 能级 148 之差必须至少大于 0.2eV,更优选大于 0.3eV。

[0063] 如上所述,可以在抑制第一发光层 102a 和第二发光层 102b 的界面附近的电子的蓄积的同时提高该界面附近的电子和空穴的重新结合的概率。

[0064] 注意,作为最高占有轨道能级(HOMO 能级)及最低空轨道能级(LUMO 能级)的测定方法,有利用循环伏安法(CV)测定算出的方法。或者,可以通过利用光电子能谱仪测定在薄膜状态下的电离电位,来算出 HOMO 能级。此外,由其结果和从在薄膜状态下的吸收光谱可以求出的能隙,可以算出 LUMO 能级。

[0065] 接着,参照制造方法而更具体地说明如上所述的发光元件。另外,在此说明的元件结构、制造方法不过是一个例示,而在不脱离本实施方式的宗旨的范围内可以应用其它结构、材料、制造方法。

[0066] 首先,在具有绝缘表面的支持体上形成阳极 100。作为阳极 100,优选使用功函数高(具体地,4.0eV 以上)的金属、合金、导电化合物、以及这些的混合物等。具体而言,可以举出铟锡氧化物(以下示为 ITO)、或者包含硅或氧化硅的铟锡氧化物、包含氧化锌(ZnO)的氧化铟、包含氧化钨及氧化锌的氧化铟(IWZO)等。这些导电金属氧化物膜通常通过溅射法形成,但是,也可以应用溶胶-凝胶法等来制造。例如,包含氧化锌(ZnO)的氧化铟可以使用相对于氧化铟添加了 1wt%至 20wt%的氧化锌的靶并且通过溅射法形成。另外,包含氧化钨及氧化锌的氧化铟(IWZO)可以使用相对于氧化铟包含 0.5wt%至 5wt%的氧化钨和 0.1wt%至 1wt%的氧化锌的靶并且通过溅射法形成。另外,也可以使用金(Au)、铂(Pt)、镍(Ni)、钨(W)、铬(Cr)、钼(Mo)、铁(Fe)、钴(Co)、铜(Cu)、钯(Pd)、或者金属材料的氮化物(例如,氮化钛)等。

[0067] 接着,形成 EL 层 103。EL 层 103 通过至少包括具有第一发光层 102a 及第二发光层 102b 的发光层 102 来形成即可,并且也可以采用形成有发光层以外的层的叠层结构。作为 EL 层 103,可以使用低分子系材料或高分子系材料。注意,用来形成 EL 层 103 的材料不局限于只含有有机化合物材料的材料,还包括部分包含无机化合物的构成。另外,作为发光层以外的层,可以举出具有各种功能的功能层如空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层(hole blocking layer)、电子传输层、电子注入层等。EL 层 103 也可以由同时具有两种以上的各层所具有的功能的层形成。当然,也可以设置有上述功能层以外的层。在本实施方式中,以如下发光元件为例进行说明:作为 EL 层 103,如图 2 所示地采用从阳极 100 一侧按顺序层叠有空穴注入层 104、空穴传输层 105、发光层 102(第一发光层 102a 及第二发光层 102b)、电子传输层 106、电子注入层 107 的叠层结构。

[0068] 空穴注入层 104 是包含空穴注入性高的物质的层。作为空穴注入性高的物质,例如可以举出氧化钒、氧化钼、氧化钨、氧化铝等的金属氧化物等。或者,当使用有机化合物时,卟啉类化合物是有效的,可以使用酞菁(简称:  $H_2Pc$ )、酞菁铜(简称:  $CuPc$ )等。另外,作为空穴注入层 104,也可以使用高分子化合物(低聚物、树枝状聚合物、聚合物等)。例如,可以

举出高分子化合物如聚(N-乙烯基咔唑)(简称:PVK)、聚(4-乙烯基三苯胺)(简称:PVTPA)、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基氨基)苯基]苯基-N'-苯基氨基}苯基)甲基丙烯酰胺](简称:PTPDMA)、聚[N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺](简称:Poly-TPD)等。另外,可以使用添加了酸的高分子化合物如聚(3,4-亚乙基二氧(ethylenedioxy)噻吩)/聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/聚(苯乙烯磺酸)(PAni/PSS)等。与阳极接触地形成空穴注入层,并且通过使用空穴注入层 104,减少载流子的注入势垒,而将载流子高效地注入到发光元件中,其结果,可以谋求实现驱动电压的降低。

[0069] 另外,作为空穴注入层 104,也可以使用在空穴传输性高的物质中包含受体物质而成的材料(以下,称为复合材料)。注意,通过使用在空穴传输性高的物质中包含受体物质而成的材料,可以实现与电极之间的欧姆接触,而可以不考虑功函数地选择形成电极的材料。换言之,作为阳极,除了可以使用功函数高的材料以外,还可以使用功函数不太高的材料、功函数低的材料。作为受体物质,可以举出 7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟quinodimethane(简称:F4-TCNQ)、氯醌等的有机化合物、过渡金属氧化物。另外,可以举出属于元素周期表中第 4 族至第 8 族的金属的氧化物。具体地,氧化钒、氧化铌、氧化钽、氧化铬、氧化钼、氧化钨、氧化锰和氧化镱等是优选的材料,因为其电子接受性高。其中,氧化钼尤其是优选的材料,因为它在大气中也稳定并且其吸湿性低,容易处理。

[0070] 另外,在本说明书中,“复合”是指通过不仅混合两种材料,而且混合多种材料而成为能够在材料之间进行电荷的授受的状态。

[0071] 作为用于复合材料的空穴传输性高的物质,可以使用各种化合物如芳香胺化合物、咔唑衍生物、芳烃、高分子化合物(低聚物、树枝状聚合物、聚合物等)等。注意,作为用于复合材料的空穴传输性高的物质,优选是具有  $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上的空穴迁移率的物质。但是,只要是其空穴传输性高于电子传输性的物质,也可以使用上述以外的物质。在下文中,具体地列举可用于复合材料的有机化合物。

[0072] 例如,作为可用于复合材料的芳香胺化合物,可以举出 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB 或  $\alpha$ -NPD)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-二苯基-对-苯二胺(简称:DTDPPA)、4,4'-双[N-(4-二苯氨基苯基)-N-苯基氨基]联苯(简称:DPAB)、4,4'-双(N-{4-[N'-(3-甲基苯基)-N'-苯基氨基]苯基}-N-苯基氨基)联苯(简称:DNTPD)、1,3,5-三[N-(4-二苯氨基苯基)-N-苯基氨基]苯(简称:DPA3B)等。

[0073] 作为可用于复合材料的咔唑衍生物,具体地可以使用 3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA1)、3,6-双[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCA2)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咔唑-3-基)氨基]-9-苯基咔唑(简称:PCzPCN1)、4,4'-二(N-咔唑基)联苯(简称:CBP)、1,3,5-三[4-(N-咔唑基)苯基]苯(简称:TCPB)、9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)、1,4-双[4-(N-咔唑基)苯基]-2,3,5,6-四苯基苯等。

[0074] 另外,作为可用于复合材料的芳烃,例如可以举出 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(简称:t-BuDNA)、2-叔丁基-9,10-二(1-萘基)蒽、9,10-双(3,5-二苯基苯基)蒽(简称:DPPA)、2-叔丁基-9,10-双(4-苯基苯基)蒽(简称:t-BuDBA)、9,10-二(2-萘基)蒽(简称:DNA)、9,10-二苯基蒽(简称:DPAnth)、2-叔丁基蒽(简称:t-BuAnth)、9,10-双(4-甲基-1-萘基)蒽(简称:DMNA)、9,10-双[2-(1-萘基)苯基]-2-叔丁基-蒽、9,10-双

[2-(1-萘基)苯基]蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(1-萘基)蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(2-萘基)蒽、9,9'-联蒽、10,10'-二苯基-9,9'-联蒽、10,10'-双(2-苯基苯基)-9,9'-联蒽、10,10'-双[(2,3,4,5,6-五苯基)苯基]-9,9'-联蒽、蒽、并四苯、红荧烯、二萘嵌苯、2,5,8,11-四(叔丁基)二萘嵌苯等。此外,也可以使用并五苯、晕苯等。如此,更优选使用具有  $1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上的空穴迁移率且碳数为 14 至 42 的芳烃。

[0075] 注意,可用于复合材料的芳烃也可以具有乙烯基骨架。作为具有乙烯基的芳烃,例如可以举出 4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯(简称:DPVBi)、9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽(简称:DPVPA)等。

[0076] 另外,还可以将复合材料用作空穴注入层,该复合材料由作为空穴注入层的材料而上述的 PVK、PVTBA、PTPDMA、Poly-TPD 等的高分子化合物以及上述的受体物质形成。

[0077] 在使用如上所述的复合材料作为空穴注入层 104 的情况下,作为阳极 100,可以不考虑功函数的高低地使用各种金属、合金、导电化合物、以及它们的混合物等。因此,作为阳极,除了可以使用上述材料以外,还可以使用诸如铝(Al)、银(Ag)、包含铝的合金(AlSi)等。另外,也可以使用作为功函数低的材料的属于元素周期表中第 1 族或第 2 族的元素,即锂(Li)、铯(Cs)等的碱金属、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)等的碱土金属、以及包含它们的合金(MgAg、AlLi);铕(Eu)、镱(Yb)等的稀土金属、以及包含这些的合金等。由碱金属、碱土金属、包含它们的合金构成的膜可以通过真空蒸镀法来形成。另外,包含碱金属或碱土金属的合金还可以通过溅射法来形成。另外,还可以通过喷墨法等来将银膏等成膜。

[0078] 空穴传输层 105 是包含空穴传输性高的物质的层。作为空穴传输性高的物质,例如可以使用如下适当的材料,即 N,N'-双(螺环-9,9'-联芴-2-基)-N,N'-二苯基联苯胺(简称:BSPB)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB 或  $\alpha$ -NPD)、4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苯(简称:TPD)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯基胺(简称:TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯基胺(简称:MTDATA)、4,4'-双{N-[4-(N,N-二-间甲苯基氨基)苯基]-N-苯基氨基}联苯(简称:DNTPD)、1,3,5-三[N,N-二(间甲苯基)氨基]苯(简称:m-MTDAB)、4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺(简称:TCTA)、酞菁(简称:H2Pc)、酞菁铜(简称:CuPc)、酞菁氧钒(简称:VOpc)等。作为空穴传输层,优选使用具有  $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上的空穴迁移率的物质,但是,只要是其空穴传输性高于电子传输性的物质,就可以用作空穴传输层。此外,空穴传输层除了可以使用单层结构以外,还可以使用其中组合两层以上的由适合上述条件的物质构成的层而成的多层结构。空穴传输层可以通过利用真空蒸镀法等来形成。

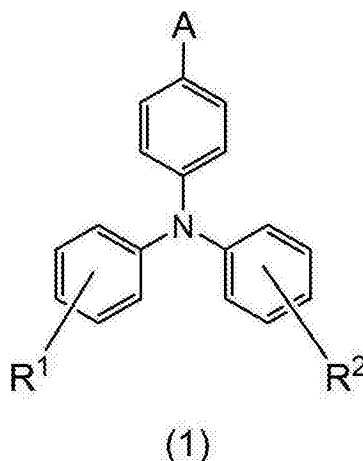
[0079] 另外,作为空穴传输层 105,还可以使用作为空穴传输层 104 的材料而上述的高分子化合物,如 PVK、PVTBA、PTPDMA、Poly-TPD 等。在此情况下,可以使用喷墨法、旋涂法等溶液工艺。

[0080] 发光层 102 通过从空穴传输层 105 一侧层叠第一发光层 102a、第二发光层 102b 的两层来形成。第一发光层 102a 包括第一发光物质和空穴传输性的有机化合物。此外,第二发光层 102b 包括第二发光物质和电子传输性的有机化合物。

[0081] 作为包含在第一发光层 102a 中的空穴传输性的有机化合物,必须使用具有空穴传输性及电子阻挡性的化合物,以使空穴注入到第一发光层 102a 并且防止电子穿过到阳极一侧。作为这种空穴传输性的有机化合物,优选使用具有芳基胺骨架的化合物。

[0082] 此外,当空穴传输性的有机化合物具有芳基胺骨架和三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架时,因为三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架的电子接受性高,并且该骨架具有电子传输性,所以即使该有机化合物通过具有芳基胺骨架而成为空穴传输性高的材料,也保持一定程度的传输电子的能力。在将这种空穴传输性的有机化合物用于第一发光层的情况下,由于电子的穿过而发生的退化的影响及效率的降低根据条件而有可能变大。于是,作为空穴传输性的有机化合物,更优选使用以下的通式(1)所表示的具有芳基胺骨架并且不具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架的化合物。

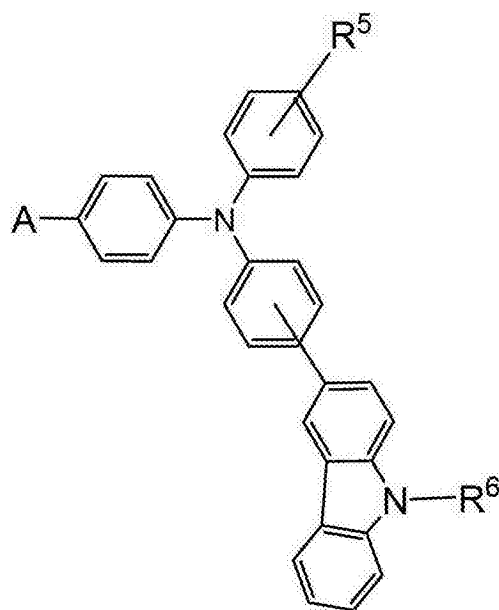
[0083]



[0084] 在通式中,A 表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个。此外, $R^1$ 及 $R^2$ 分别表示氢、碳数为1至4的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的咪唑基中的任一个。注意,作为可与A、 $R^1$ 及 $R^2$ 结合的取代基,例如可以举出甲基、乙基或者丙基等烷基;或者苯基、萘基等由二环以下的芳烃骨架构成的芳基。

[0085] 或者,因为以下的通式(3)所表示的化合物示出高空穴传输性、化学稳定性以及耐热性,所以优选用作空穴传输性的有机化合物。

[0086]



(3)

[0087] 在通式中, A 表示取代或无取代的苯基和取代或无取代的萘基中的任一个。此外,  $R^5$  表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。此外,  $R^6$  表示碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。注意, 作为可与 A、 $R^5$  及  $R^6$  结合的取代基, 可以举出甲基、乙基或者丙基等烷基; 或者苯基、萘基等二环以下的芳基。

[0088] 作为用于第一发光层 102a 的空穴传输性的有机化合物, 具体地优选使用诸如 4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBANB)、4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBA1BP)、4,4'-二苯基-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBBi1BP)、4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNBB)、4-(1-萘基)-4'-苯基-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBBiNB)、4-[9-(联苯-4-基)-9H-咔唑-3-基]-4'-苯基-三苯胺(简称:BCBA1BP)、4-[9-(联苯-4-基)-9H-咔唑-3-基]-4'-(1-萘基)三苯胺(简称:BCBANB)、4-[9-(联苯-4-基)-9H-咔唑-3-基]-4'-(1-萘基)-4''-苯基-三苯胺(简称:BCBBiNB)、4-{9-[4-(1-萘基)苯基]-9H-咔唑-3-基}-4'-苯基-三苯胺(简称:NBCBA1BP)、4-[9-(1-萘基)-9H-咔唑-3-基]-4'-苯基-三苯胺(简称:NCBA1BP)、4,4'-二苯基-4''-(6,9-二苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBBi1BP111)、4-(1-萘基)-4'-苯基三苯胺(简称: $\alpha$ NBA1BP)、4,4'-二-(1-萘基)-4''-苯基三苯胺(简称: $\alpha$ NBB1BP)等。

[0089] 第一发光物质是能够在第一发光层 102a 中成为发光中心物质的物质。此外, 第二发光物质是能够在第二发光层 102b 中成为发光中心物质的物质。各自的发光可以是荧光或者磷光。

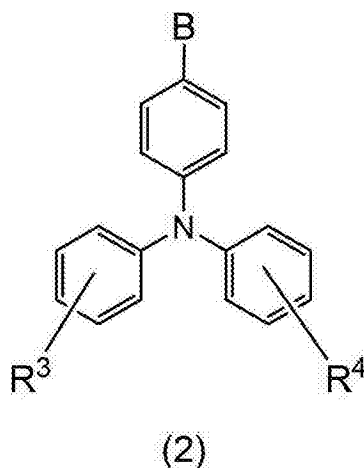
[0090] 此外, 如使用图 1B 而预先说明, 为了在第一发光层 102a 和第二发光层 102b 之间容易进行空穴及电子的授受, 而作为第一发光物质及第二发光物质, 使用满足如下条件的材料: 第一发光物质、第二发光物质各自的 HOMO 能级及空穴传输性的有机化合物的 HOMO 能级是相同程度, 优选 3 种物质的 HOMO 能级之差为 0.2eV 以下, 并且第一发光物质、第二发

光物质的 LUMO 能级及电子传输性的有机化合物的 LUMO 能级是相同程度, 优选 3 种物质的 LUMO 能级之差为 0.2eV 以下。此外, 为了防止从第二发光层 102b 注入到第一发光层 102a 的电子穿过到阳极一侧, 而作为第一发光物质, 使用其 LUMO 能级低于空穴传输性的有机化合物的 LUMO 能级且其差优选大于 0.3eV 的材料。作为这种第一发光物质及第二发光物质, 优选使用具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架及芳基胺骨架的化合物。

[0091] 第一发光物质及第二发光物质具有芳基胺骨架, 所以作为第一发光物质及第二发光物质而使用的化合物可以是具有与具有芳基胺骨架的空穴传输性的有机化合物的 HOMO 能级相同程度的 HOMO 能级的化合物。此外, 通过具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架, 可以使第一发光物质及第二发光物质的 LUMO 能级和空穴传输性的有机化合物的 LUMO 能级之差大于 0.3eV。再者, 通过使第一发光物质、第二发光物质以及电子传输性的有机化合物中的多环芳烃骨架采用相同的骨架, 可以使它们的 LUMO 能级进一步接近。注意, 作为三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架, 可以具体地举出蒽骨架、苝骨架、~~蒹~~骨架、二苯并 [g, p] ~~蒹~~骨架等。

[0092] 此外, 作为第一发光物质及第二发光物质所具有的芳基胺骨架优选是与空穴传输性的有机化合物所具有的芳基胺骨架相同的骨架。因此, 第一发光物质及第二发光物质优选为以下的通式(2)所表示的化合物。

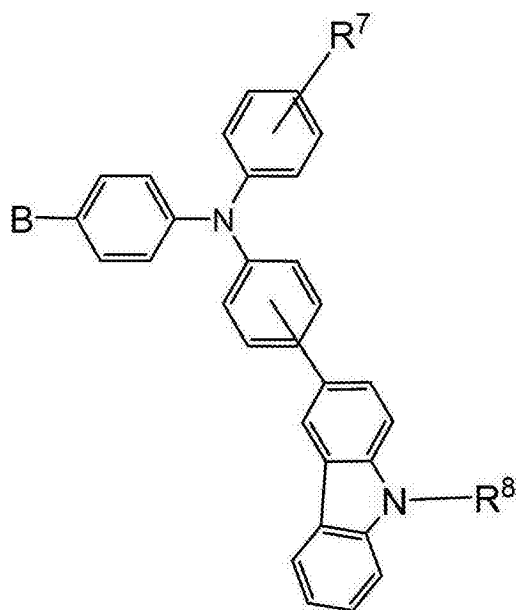
[0093]



[0094] 在通式中, B 表示三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架, 也可以具有取代基。此外, R<sup>3</sup>及 R<sup>4</sup>分别表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基、取代或无取代的咪唑基中的任一个。注意, 作为可与 B、R<sup>3</sup>及 R<sup>4</sup>结合的取代基, 例如可以举出甲基、乙基或者丙基等烷基; 或者苯基、萘基等由二环以下的芳烃骨架构成的芳基。

[0095] 此外, 因为第一发光物质及第二发光物质具有高发光效率、化学稳定性、以及耐热性, 所以优选使用以下的通式(4)所表示的化合物。

[0096]



(4)

[0097] 在通式中, B 表示三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架, 也可以具有取代基。此外,  $R^7$  表示氢、碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。此外,  $R^8$  表示碳数为 1 至 4 的烷基、取代或无取代的苯基、取代或无取代的萘基中的任一个。注意, 作为可与 B、 $R^7$  及  $R^8$  结合的取代基, 可以举出甲基、乙基或者丙基等烷基; 或者苯基、萘基等二环以下的芳基。

[0098] 作为第一发光物质或者第二发光物质, 可以具体地使用诸如 4-(10-苯基-9-蒎基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)、4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-蒎基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNAPA)、4-(9,10-二苯基-2-蒎基)三苯胺(简称:2TPPA)等。第一发光物质和第二发光物质也可以不为相同的物质。但是, 因为第一发光物质和第二发光物质的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为相同程度, 所以第一发光层 102a 和第二发光层 102b 呈现相同的发光颜色。从而, 本实施方式所示的发光元件的结构适宜于呈现单色发光的发光元件。此外, 一般说, 在发光物质呈现蓝色发光的情况下, 发光物质不容易捕捉载流子, 而容易发生从发光层的载流子的穿过, 但是本实施方式所示的发光元件包括具有电子阻挡性的空穴传输性的有机化合物, 所以可以抑制电子向阳极一侧穿过, 因而本实施方式所示的发光元件特别有效于呈现蓝色的发光元件, 即来自第一发光层及第二发光层的发射光谱的最大峰值位于 430nm 以上且 470nm 以下的区域的发光元件。

[0099] 此外, 优选将第一发光层 102a 中的第一发光物质的比例设定为 30wt% 以上且 70wt% 以下。通过第一发光层 102a 包含 30wt% 以上的第一发光物质, 它可以第二发光层 102b 容易接收电子。此外, 通过将第一发光物质的含量设定为 70wt% 以下(就是说, 将空穴传输性的有机化合物的含量设定为 30wt% 以上), 可以抑制电子向阳极一侧穿过。

[0100] 此外, 电子传输性的有机化合物在第二发光层 102b 中用作分散作为发光中心物质的第二发光物质的主体。在第二发光层 102b 中, 电子传输性的有机化合物是最多成分, 并且第二发光物质优选以 0.001wt% 以上且小于 50wt% 的比例被包含。作为电子传输性的

有机化合物,优选使用其能隙大于第二发光物质的能隙的物质。此外,作为电子传输性的有机化合物,使用其 LUMO 能级与第一发光物质及第二发光物质的 LUMO 能级相同程度的材料。作为这种电子传输性的有机化合物,可以使用具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架的化合物。作为具有三环、四环、五环、或者六环的多环芳烃骨架的化合物,例如可以举出蒽衍生物、芘衍生物、~~蒹~~衍生物、二苯并 [g, p] ~~蒹~~衍生物等。特别地,通过使第一发光物质、第二发光物质以及电子传输性的有机化合物中的多环芳烃骨架采用相同的骨架,可以使它们的 LUMO 能级进一步接近。

[0101] 作为电子传输性的有机化合物,具体地可以使用 9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)、3,6-二苯基-9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:DPCzPA)、9,10-双(3,5-二苯基苯基)蒽(简称:DPPA)、9,10-二(2-萘基)蒽(简称:DNA)、2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(简称:t-BuDNA)、9,9'-联蒽(简称:BANT)、3,3',3''-(苯-1,3,5-三基)三芘(tripylene)(简称:TPB3)等。

[0102] 在使用电子传输层 106 的情况下,它设置在发光层 102 和电子注入层 107 之间。电子传输层 106 是包含电子传输性高的物质的层。作为电子传输性高的物质,例如可以使用三(8-羟基喹啉)铝(简称:Alq)、三(4-甲基-8-羟基喹啉)铝(简称:Almq<sub>3</sub>)、双(10-羟基苯并[h]-喹啉)铍(简称:BeBq<sub>2</sub>)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)-(4-羟基-联苯基)铝(简称:BA1q)等具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属配合物等。另外,除了这些以外,还可以使用双[2-(2-羟基苯基)-苯并噁唑]锌(简称:Zn(BOX)<sub>2</sub>)、双[2-(2-羟基苯基)-苯并噻唑]锌(简称:Zn(BTZ)<sub>2</sub>)等的具有噁唑类配位体、噻唑类配位体的金属配合物等。此外,除了金属配合物以外,还可以使用 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)、红菲咯啉(简称:BPhen)、浴铜灵(简称:BCP)等。作为电子传输层优选使用具有  $10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上的电子迁移率的物质,但是,只要是其电子传输性高于空穴传输性的物质,就可以用作电子传输层。此外,电子传输层除了具有单层结构以外,还可以具有其中组合了两层以上由适合上述条件的物质形成的层而成的多层结构。电子传输层可以通过使用真空蒸镀法等来制造。

[0103] 另外,作为电子传输层,还可以使用高分子化合物。例如,可以使用聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-共-(吡啶-3,5-二基)](简称:PF-Py)、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)等。在此情况下,可以应用喷墨法、旋涂法等溶液工艺。

[0104] 注意,与第二发光层 102b 接触的电子传输层 106 优选使用具有比作为第二发光层 102b 的发光中心物质的第二发光物质大的能隙(或者三重态能量)的物质。通过采用这种结构,可以抑制从发光层 102 到电子传输层 106 的能量迁移,以可以实现高发光效率。

[0105] 电子注入层 107 是包含电子注入性高的物质的层。作为电子注入性高的物质,例如优选使用氟化钙、氟化锂、氧化锂或氯化锂等的碱金属化合物、碱土金属化合物等。或者,还可以使用对三(8-羟基喹啉)铝(简称:Alq)、浴铜灵(简称:BCP)等的所谓的电子传输性材料组合了锂、镁等的碱金属或碱土金属而成的层。与阴极接触地形成电子注入层,并且通过使用电子注入层,减少载流子的注入势垒,而将载流子高效地注入到发光元件中,其结果,可以谋求实现驱动电压的降低。注意,作为电子注入层使用将具有电子传输性的物质和

碱金属或碱土金属组合而成的层的结构是优选的结构,因为从阴极高效地注入电子。电子注入层可以通过使用真空蒸镀法等来制造。通过设置电子注入层 107,不考虑到功函数的高低,而可以使用 Al、Ag、ITO、包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡等各种各样的导电材料。

[0106] 另外,作为 EL 层 103 的形成方法,除了上述的制造方法以外,还可以使用蒸镀法、喷墨法、旋涂法、浸渍涂布法等,而不拘泥于是湿法还是干法。

[0107] 之后,形成阴极 101,以完成发光元件 110。作为阴极 101,优选使用功函数低(具体地,3.8eV 以下)的金属、合金、导电化合物、以及它们的混合物等。具体而言,可以举出属于元素周期表中第 1 族或第 2 族的金属,即锂(Li)、铯(Cs)等的碱金属、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)等的碱土金属、包含它们的合金(MgAg、AlLi 等);铕(Eu)、镱(Yb)等的稀土金属、以及包含它们的合金等。可以通过利用真空蒸镀法来形成由碱金属、碱土金属、包含它们的合金构成的膜。另外,包含碱金属或碱土金属的合金还可以通过溅射法来形成。另外,也可以通过喷墨法等来使银膏等成膜。此外,通过在阴极 101 和电子传输层 106 之间设置电子注入层 107,不考虑到功函数的高低,而可以使用 Al、Ag、ITO、包含硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡等各种各样的导电材料。

[0108] 注意,作为阳极 100 或阴极 101,也可以使用包含导电高分子(也称为导电聚合物)的导电组合物。在将导电组合物形成为阳极 100 或阴极 101 的情况下,薄膜的片电阻优选为  $10000 \Omega / \square$  以下,波长 550nm 处的透光率优选为 70% 以上。另外,所包含的导电高分子的电阻率优选为  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$  以下。

[0109] 作为导电高分子,可以使用所谓的  $\pi$  电子共轭类导电高分子。例如,可以举出聚苯胺及 / 或其衍生物、聚吡咯及 / 或其衍生物、聚噻吩及 / 或其衍生物、它们中的两种以上的共聚物等。

[0110] 作为共轭导电高分子的具体实例,可以举出聚吡咯、聚(3-甲基吡咯)、聚(3-丁基吡咯)、聚(3-辛基吡咯)、聚(3-癸基吡咯)、聚(3,4-二甲基吡咯)、聚(3,4-二丁基吡咯)、聚(3-羟基吡咯)、聚(3-甲基-4-羟基吡咯)、聚(3-甲氧基吡咯)、聚(3-乙氧基吡咯)、聚(3-辛氧基吡咯)、聚(3-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基吡咯)、聚 N-甲基吡咯、聚噻吩、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-丁基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-癸基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-辛氧基噻吩)、聚(3-羧基噻吩)、聚(3-甲基-4-羧基噻吩)、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)、聚苯胺、聚(2-甲基苯胺)、聚(2-辛基苯胺)、聚(2-异丁基苯胺)、聚(3-异丁基苯胺)、聚(2-苯胺磺酸)、聚(3-苯胺磺酸)等。

[0111] 上述导电高分子既可以单独用于阳极 100 或阴极 101,又可以为调节膜特性而添加有机树脂以形成导电组合物来使用。

[0112] 只要可以与导电高分子相容或混合分散,有机树脂就可以是热固性树脂、热塑性树脂、或光固化性树脂。例如,可以举出聚酯类树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等;聚酰亚胺类树脂如聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等;聚酰胺树脂如聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 12、聚酰胺 11 等;氟树脂如聚偏二氟乙烯、聚氟化乙烯、聚四氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯等;乙烯基树脂如聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯醇缩丁醛、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯等;环氧树脂;二甲苯树脂;芳族聚酰胺树脂;聚氨酯类树脂;聚脲类树脂;蜜胺树脂;酚醛类树脂;聚醚;丙烯酸类树脂;以及它们的共聚物等。

[0113] 再者,为了调节上述导电高分子或导电组合物的电导率,也可以通过掺杂受体掺杂剂或供体掺杂剂,来改变共轭导电高分子的共轭电子的氧化还原电位。

[0114] 作为受体掺杂剂,可以使用卤素化合物、有机氰基化合物、有机金属化合物等。作为卤素化合物,可以举出氯、溴、碘、氯化碘、溴化碘、氟化碘等。作为有机氰基化合物,可以使用在共轭键中包含两个以上的氰基的化合物。此外,还可以使用五氟化磷、五氟化砷、五氟化锑、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼等、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、氟硼酸、氢氟酸、高氯酸等的无机酸、有机羧酸、有机磺酸等的有机酸。作为有机羧酸及有机磺酸,可以使用上述羧酸化合物及磺酸化合物。例如,可以举出四氰基乙烯、四氰基乙烯氧化物、四氰基苯、四氰基quinodimethane、四氰基氮杂萘等。

[0115] 作为供体掺杂剂,可以举出碱金属、碱土金属等。

[0116] 可以通过将上述导电高分子或导电组合物溶解于水或有机溶剂(醇类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、烃类溶剂、芳香类溶剂等)并且利用湿法来形成用作阳极 100 或阴极 101 的薄膜。

[0117] 对用来溶解上述导电高分子或导电组合物的溶剂没有特别的限制,使用溶解上述导电高分子及有机树脂等的高分子树脂化合物的溶剂即可。例如,可溶解于水、甲醇、乙醇、碳酸亚丙酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、环己酮、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、甲苯等单独一种或它们的混合溶剂。

[0118] 可以在上述那样将导电组合物溶解于溶剂中之后,通过涂布法、涂敷法、液滴喷射法(也称为喷墨法)、印刷法等湿法,来形成由导电组合物构成的膜。既可以进行热处理来使溶剂干燥,又可以在减压下使溶剂干燥。另外,在有机树脂具有热固化性的情况下,进一步进行加热处理,而在有机树脂具有光固化性的情况下,进行光照射处理即可。

[0119] 另外,通过改变阳极 100、阴极 101 的材料,本实施方式的发光元件可以提供各种各样的变化。例如,通过使阳极 100 具有透光性,得到从阳极 100 一侧射出光的结构,另外,通过使阳极 100 具有遮光性(尤其为反射性)并使阴极 101 具有透光性,得到从阴极 101 一侧射出光的结构。再者,通过使阳极 100 及阴极 101 的双方具有透光性,也可以得到从阳极一侧和阴极一侧的双方射出光的结构。

[0120] 如上所述的本实施方式的发光元件可以成为能够实现长使用寿命化的发光元件。

[0121] 实施方式 2

[0122] 在本实施方式中,作为使用实施方式 1 所说明的发光元件而制造的发光装置的一个例子,说明无源矩阵型发光装置及有源矩阵型发光装置。

[0123] 图 3A 至 3D 和图 4 示出无源矩阵型发光装置的例子。

[0124] 在无源矩阵型(也称为单纯矩阵型)发光装置中,并列为条形(带形)的多个阳极和并列为条形的多个阴极被设置为互相正交,并且发光层被夹住在其交叉部。从而,在被选择(施加了电压)的阳极和被选择的阴极的交叉点上的像素点亮。

[0125] 图 3A 至 3C 是示出密封之前的像素部的俯视图的图,而图 3D 是沿着图 3A 至 3C 中的虚线 A-A' 切断的截面图。

[0126] 在衬底 601 上作为基底绝缘层而形成绝缘层 602。另外,若不需要基底绝缘层,则不必特意形成绝缘层 602。在绝缘层 602 上以条形等间距地配置有多个第一电极 603(参照图 3A)。注意,第一电极 603 相当于实施方式 1 所示的阳极 100。

[0127] 另外,在第一电极 603 上设置有具有对应于各像素的开口部的分隔壁 604。具有开口部的分隔壁 604 由绝缘材料(光敏或非光敏有机材料(聚酰亚胺、丙烯酸类、聚酰胺、聚酰亚胺酰胺、抗蚀剂或苯并环丁烯)或 SOG 膜(例如,包含烷基的氧化硅膜))构成。注意,对应于各像素的开口部 605 成为发光区域(参照图 3B)。

[0128] 在具有开口部的分隔壁 604 上设置与第一电极 603 交叉并彼此平行的多个反锥形的分隔壁 606 (参照图 3C)。根据光刻法利用未被曝光的部分作为图案而留下的正型光敏树脂,并通过调节曝光量或显影时间,以使图案下方的部分更多地受到蚀刻,来形成反锥形的分隔壁 606。

[0129] 在如图 3C 所示形成反锥形的分隔壁 606 之后,如图 3D 所示依次形成 EL 层 607 及第二电极 608。另外,本实施方式所示的 EL 层 607 相当于实施方式 1 中所示的 EL 层 103,至少包括发光层,并且发光层通过从阳极一侧层叠第一发光层以及接触于第一发光层的第二发光层的两层来构成。注意,在本实施方式中,第二电极 608 相当于实施方式 1 的阴极 101。将具有开口部的分隔壁 604 及反锥形的分隔壁 606 加在一起的高度被设定得大于 EL 层 607 及第二电极 608 的膜厚度,所以如图 3D 所示形成分离为多个区域的 EL 层 607、第二电极 608。注意,分离为多个的区域彼此电独立。

[0130] 第二电极 608 是在与第一电极 603 交叉的方向上延伸的彼此平行的条形电极。另外,在反锥形的分隔壁 606 上也形成 EL 层 607 的一部分及用来形成第二电极 608 的导电层的一部分,但是它们与 EL 层 607 及第二电极 608 分开。

[0131] 另外,若有需要,则也可以使用密封剂等粘合剂将密封罐或玻璃衬底等的密封材料贴合到衬底 601 来进行密封,以将发光元件配置在被密封的空间中。因此,可以防止发光元件的退化。注意,还可以对被密封的空间填充填充剂或干燥了的惰性气体。再者,还可以对衬底和密封材料之间封入干燥剂等,以防止水分等所引起的发光元件的退化。借助于干燥剂而清除少量的水分,以充分干燥。另外,作为干燥剂,可以使用通过化学吸附来吸收水分的物质如氧化钙或氧化钡等的碱土金属的氧化物。作为其他干燥剂,也可以使用通过物理吸附来吸附水分的物质如沸石、硅胶等。

[0132] 接下来,图 4 示出当在图 3A 至 3D 所示的无源矩阵型发光装置安装 FPC 等时的俯视图。

[0133] 在图 4 中,构成图像显示的像素部具有彼此正交的扫描线组和数据线组。

[0134] 这里,图 3A 至 3D 中的第一电极 603 相当于图 4 中的扫描线 703,且图 3A 至 3D 中的第二电极 608 相当于图 4 中的数据线 708,并且反锥形的分隔壁 606 相当于分隔壁 706。在数据线 708 和扫描线 703 之间夹有图 3A 至 3D 所示的 EL 层 607,并且由区域 705 表示的交叉部对应于一个像素。

[0135] 另外,扫描线 703 在布线端部与连接布线 709 电连接,且连接布线 709 通过输入端子 710 连接到 FPC711b。并且,数据线 708 通过输入端子 712 连接到 FPC711a。

[0136] 此外,若有必要,则也可以在射出面上适当地设置光学薄膜例如偏振片、或圆偏振片(包括椭圆偏振片)、相位差片( $\lambda/4$  片、 $\lambda/2$  片)、滤色器等。另外,也可以在偏振片或圆偏振片上设置抗反射膜。例如,可以执行防眩光处理(anti-glare treatment),该防眩光处理是通过利用表面的凹凸使反射光漫射,而可以降低反射眩光的处理。

[0137] 另外,虽然在图 4 中示出了在衬底上不设置驱动电路的例子,但是,也可以在衬底

上安装具有驱动电路的 IC 芯片。

[0138] 此外,在安装 IC 芯片的情况下,利用 COG 方式在像素部的周围(外侧)区域中分别安装数据线侧 IC 和扫描线侧 IC,该数据线侧 IC 和扫描线侧 IC 形成有用来将各信号传送到像素部的驱动电路。作为 COG 方式以外的安装技术,还可以采用 TCP 或引线接合方式来进行安装。TCP 是一种安装有 IC 的 TAB 带,并且通过将 TAB 带连接到形成元件的衬底上的布线来安装 IC。数据线侧 IC 及扫描线侧 IC 可以使用硅衬底,也可以使用在其上形成了由 TFT 形成的驱动电路的玻璃衬底、石英衬底、或塑料衬底。

[0139] 接着,使用图 5A 和 5B 说明有源矩阵型发光装置的例子。另外,图 5A 是表示发光装置的俯视图,而图 5B 是沿着图 5A 的虚线 A-A' 切断的截面图。根据本实施方式的有源矩阵型发光装置包括设置在元件衬底 801 上设置的像素部 802、驱动电路部(源极侧驱动电路)803 以及驱动电路部(栅极侧驱动电路)804。将像素部 802、驱动电路部 803 及驱动电路部 804 用密封剂 805 密封在元件衬底 801 和密封衬底 806 之间。

[0140] 此外,在元件衬底 801 上设置用于连接外部输入端子的引导布线 807,该外部输入端子将来自外部的信号(例如,视频信号、时钟信号、起始信号、或者复位信号等)或电位传送到驱动电路部 803 及驱动电路部 804。在此,示出了作为外部输入端子而设置 FPC(柔性印刷电路)808 的例子。注意,虽然在此仅示出了 FPC,但是也可以在该 FPC 安装有印刷线路板(PWB)。本说明书中的发光装置不仅包括发光装置主体,而且包括其中安装有 FPC 或 PWB 的状态。

[0141] 接着,参照图 5B 说明截面结构。虽然在元件衬底 801 上形成有驱动电路部以及像素部,但是在此示出作为源极侧驱动电路的驱动电路部 803 和像素部 802。

[0142] 示出在驱动电路部 803 中形成有组合 n 沟道型 TFT809 和 p 沟道型 TFT810 而成的 CMOS 电路的例子。此外,形成驱动电路部的电路也可以由多种 CMOS 电路、PMOS 电路或 NMOS 电路形成。此外,虽然在本实施方式中,示出了将驱动电路形成在衬底上的驱动器一体型,但是并不一定要如此,也可以将驱动电路形成在外部而不形成在衬底上。

[0143] 此外,像素部 802 由多个像素形成,该多个像素分别包括开关 TFT811、电流控制 TFT812 和电连接到电流控制 TFT812 的布线(源电极或漏电极)的阳极 813。注意,覆盖阳极 813 的端部地形成有绝缘物 814。在此,绝缘物 814 通过采用正型光敏丙烯酸树脂来形成。

[0144] 此外,为了改善层叠形成在上层的膜的覆盖性,而优选在绝缘物 814 的上端部或下端部形成具有曲率的曲面。例如,在使用正型光敏丙烯酸树脂作为绝缘物 814 的材料的情况下,优选将绝缘物 814 成型为其上端部具有有曲率半径(0.2  $\mu\text{m}$  至 3  $\mu\text{m}$ )的曲面。此外,因感光性的光而变得不溶于蚀刻剂的负型光敏材料或因感光性的光而变得可溶于蚀刻剂的正型光敏材料都可用于绝缘物 814,并且除了有机化合物以外,还可以使用诸如氧化硅、氮化硅等无机化合物。

[0145] 在阳极 813 上层叠形成有 EL 层 815 及阴极 816。另外,当使用 ITO 膜作为阳极 813,并且使用氮化钛膜和包含铝作为其主要成分的膜的叠层膜或者氮化钛膜、包含铝作为其主要成分的膜和氮化钛膜的叠层膜作为连接到阳极 813 的电流控制 TFT812 的布线时,该布线的电阻低,并且可以得到良好的与 ITO 膜的欧姆接触。注意,虽然在此未图示,但是阴极 816 电连接到作为外部输入端子的 FPC808。

[0146] 如上所述,发光元件由阳极 813、EL 层 815 及阴极 816 构成,但是,因为对发光元件

的详细结构及材料已在实施方式 1 中进行说明,所以省略重复说明。注意,图 5A 和 5B 中的阳极 813、EL 层 815 以及阴极 816 分别相当于实施方式 1 所示的阳极 100、EL 层 103、阴极 101。

[0147] 此外,虽然在图 5B 所示的截面图中仅图示出一个发光元件 817,但是在像素部 802 中,以矩阵形状配置有多个发光元件。在像素部 802 中分别选择性地形成能够得到三种(R、G、B)发光的发光元件,而可以形成能够进行全彩色显示的发光装置。此外,也可以通过与滤色器的组合来形成能够进行全彩色显示的发光装置。

[0148] 再者,通过利用密封剂 805 将密封衬底 806 和元件衬底 801 贴合在一起,得到在由元件衬底 801、密封衬底 806 及密封剂 805 包围的空间 818 中具备发光元件 817 的结构。除了有空间 818 填充有惰性气体(氮、氩等)的结构以外,还有空间 818 填充有密封剂 805 的结构。

[0149] 注意,优选使用环氧类树脂作为密封剂 805。另外,这些材料优选为允许水分、氧尽可能地不渗入的材料。此外,作为用于密封衬底 806 的材料,除了玻璃衬底、石英衬底以外,还可以使用由 FRP(玻璃纤维增强塑料)、PVF(聚氟乙烯)、聚酯或丙烯酸等构成的塑料衬底。

[0150] 如上所述,可以得到有源矩阵型发光装置。

[0151] 注意,本实施方式所示的结构可以适当地组合其他实施方式所示的结构而使用。

[0152] 实施方式 3

[0153] 在本实施方式中,参照图 6A 至 6E 而说明通过利用实施方式 2 所示的发光装置来完成的各种各样的电子设备以及照明设备。

[0154] 作为本实施方式所示的电子设备,例如可以举出电视装置(也称为电视或电视接收机)、用于计算机等的监视器、数码相机或数码摄影机等影像拍摄装置、数码相框、移动电话机(也称为移动电话、移动电话装置)、便携式游戏机、便携式信息终端、声音再现装置、弹珠机等的大型游戏机等。图 6A 至 6E 示出这些电子设备以及照明设备的具体例子。

[0155] 图 6A 示出电视装置 9100 的一个例子。在电视装置 9100 中,框体 9101 安装有显示部 9103。由显示部 9103 可以显示图像,并且可以将实施方式 2 所示的发光装置用于显示部 9103。此外,在此示出利用支持架 9105 支撑框体 9101 的结构。

[0156] 可以通过利用框体 9101 所具备的操作开关、另行提供的遥控操作机 9110 进行电视装置 9100 的操作。通过利用遥控操作机 9110 所具备的操作键 9109,可以进行频道和音量的操作,并且可以对显示于显示部 9103 上的图像进行操作。此外,也可以采用在遥控操作机 9110 中设置显示从该遥控操作机 9110 输出的信息的显示部 9107 的结构。

[0157] 注意,电视装置 9100 采用具备接收机、调制解调器等结构。通过利用接收机,可以接收一般的电视广播。再者,通过调制解调器连接到有线或无线方式的通信网络,可以进行单向(从发送者到接收者)或双向(在发送者和接收者之间或在接收者之间等)的信息通信。

[0158] 另外,因为应用上述实施方式而形成的发光装置是使用寿命长的发光装置,所以通过将其用于电视装置的显示部 9103,可以提供使用寿命长的电视装置。此外,因为发光装置呈现良好的色度,所以通过将发光装置用于电视装置的显示部 9103,可以显示图像质量提高了的图像。

[0159] 图 6B 示出计算机,其包括主体 9201、框体 9202、显示部 9203、键盘 9204、外部连接端口 9205、鼠标 9206 等。注意,计算机通过将应用上述实施方式而形成的发光装置用于其显示部 9203 来制造。

[0160] 注意,因为应用上述实施方式而形成的发光装置是使用寿命长的发光装置,所以通过将其用于计算机的显示部 9203,可以提供使用寿命长的计算机。此外,因为发光装置呈现良好的色度,所以通过将发光装置用于计算机的显示部 9203,可以显示图像质量提高了的图像。

[0161] 图 6C 示出便携式游戏机,其由框体 9301 和框体 9302 的两个框体构成,并且它们通过连接部 9303 连接为能够开闭。在框体 9301 中安装有显示部 9304,而在框体 9302 中安装有显示部 9305。此外,图 6C 所示的便携式游戏机还具备操作键 9309、连接端子 9310、传感器 9311 (包括测定如下因素的功能:力量、位移、位置、速度、加速度、角速度、转动圈数、距离、光、液、磁、温度、化学物质、声音、时间、硬度、电场、电流、电压、电力、辐射线、流量、湿度、倾斜度、振动、气味或红外线等)、麦克风 9312 等输入手段。此外,还可以具备扬声器部 9306、记录介质插入部 9307、LED 灯 9308 等。当然,便携式游戏机的结构不局限于上述结构,而只要至少在显示部 9304 及显示部 9305 的双方或一方中使用通过应用上述实施方式而形成的发光装置,即可,可以采用适当地设置有其它附属设备的结构。

[0162] 图 6C 所示的便携式游戏机具有将储存在记录介质中的程序或者数据读出并显示在显示部上的功能、通过与其他便携式游戏机之间进行无线通信以共享信息的功能。注意,图 6C 所示的便携式游戏机所具有的功能不局限于此,而可以具有各种各样的功能。

[0163] 注意,因为应用上述实施方式而形成的发光装置实现长使用寿命化,所以通过将其用于便携式游戏机的显示部(9304、9305),可以提供使用寿命长的便携式游戏机。此外,因为发光装置呈现良好的色度,所以通过将发光装置用于便携式游戏机的显示部(9304、9305),可以显示图像质量提高了的图像。

[0164] 图 6D 示出移动电话机的一个例子。移动电话机 9500 除了具备安装在框体 9501 中的显示部 9502 之外,还具备操作按钮 9503、外部连接端口 9504、扬声器 9505、麦克风 9506 等。另外,移动电话机 9500 通过将应用上述实施方式而形成的发光装置用于显示部 9502 来制造。

[0165] 图 6D 所示的移动电话机 9500 可以通过利用手指等触摸显示部 9502 来输入信息。此外,可以通过利用手指等触摸显示部 9502 来进行打电话或制作电子邮件等的操作。

[0166] 显示部 9502 的画面主要有如下三种模式:第一是以图像的显示为主的显示模式;第二是以文字等信息的输入为主的输入模式;第三是混合了显示模式和输入模式的两种模式的显示及输入模式。

[0167] 例如,在打电话或制作电子邮件的情况下,可以将显示部 9502 设定为以文字的输入为主的文字输入模式,并进行显示在画面上的文字的输入操作,即可。在此情况下,优选的是,在显示部 9502 的画面的大部分上显示键盘或者号码按钮。

[0168] 另外,通过在移动电话机 9500 内部设置具有回转仪、加速度传感器等检测倾斜度的传感器的检测装置,判断移动电话机 9500 的方向(竖向还是横向),而可以对显示部 9502 的画面显示进行自动切换。

[0169] 此外,通过触摸显示部 9502 或利用框体 9501 的操作按钮 9503 进行操作,来切换

画面模式。还可以根据显示在显示部 9502 上的图像种类而切换画面模式。例如,当显示在显示部上的图像信号为动态图像的数据时,将画面模式切换成显示模式,而当显示在显示部上的图像信号为文字数据时,将画面模式切换成输入模式。

[0170] 另外,当在输入模式中通过检测出显示部 9502 的光传感器所检测的信号得知在一定期间中没有利用显示部 9502 的触摸操作的输入时,也可以以将画面模式从输入模式切换成显示模式的方式进行控制。

[0171] 显示部 9502 还可作为图像传感器发挥功能。例如,通过利用手掌或手指触摸显示部 9502,来拍摄掌纹、指纹等,而可以进行个人识别。此外,通过在显示部中使用发射近红外光的背光灯或发射近红外光的感测光源,也可以拍摄手指静脉、手掌静脉等。

[0172] 注意,因为应用上述实施方式而形成的发光装置是使用寿命长的发光装置,所以通过将其用于移动电话机的显示部 9502,可以提供使用寿命长的移动电话机。此外,因为发光装置呈现良好的色度,所以通过将发光装置用于移动电话机的显示部 9502,可以显示图像质量提高了的图像。

[0173] 图 6E 示出台式照明设备,其包括照明部 9401、灯罩 9402、可调臂(adjustable arm)9403、支柱 9404、底座(base)9405、电源 9406。注意,台式照明设备通过将应用上述实施方式而形成的发光装置用于照明部 9401 来制造。注意,照明设备还包括天花板固定型照明设备或者壁挂型照明设备等。

[0174] 注意,因为应用上述实施方式而形成的发光装置实现长使用寿命化,所以通过将其应用于台式照明设备的照明部 9401,可以提供使用寿命长的台式照明设备。

[0175] 图 7 示出将应用上述实施方式而形成的发光装置用于室内照明装置 1001 的例子。因为上述实施方式所示的发光装置还可以实现大面积化,所以可以用于大面积的照明装置。此外,上述实施方式所示的发光装置可以实现薄型化,所以也可以用于卷动型照明装置 1002。注意,应用上述实施方式而形成的发光装置具有使用寿命长的发光元件,所以可以用于使用寿命长的照明装置。注意,如图 7 所示,也可以在具备室内照明装置 1001 的房间内同时使用图 6E 所说明的台式照明设备 1003。

[0176] 如上所述,通过应用上述实施方式所示的发光装置,可以得到电子设备、照明设备。该发光装置的应用范围极为宽,而可以应用于所有领域的电子设备。

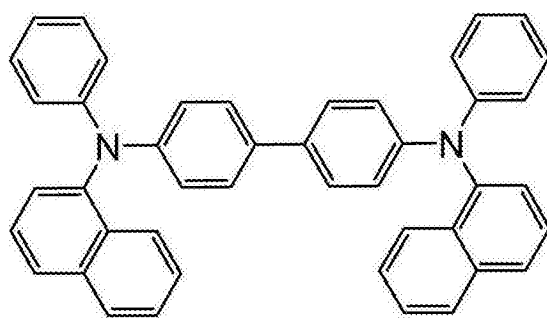
[0177] 注意,本实施方式所示的结构可以适当地组合其他实施方式所示的结构而使用。

[0178] 实施例 1

[0179] 在示出对照元件的结果的同时说明实施例 1 的发光元件。

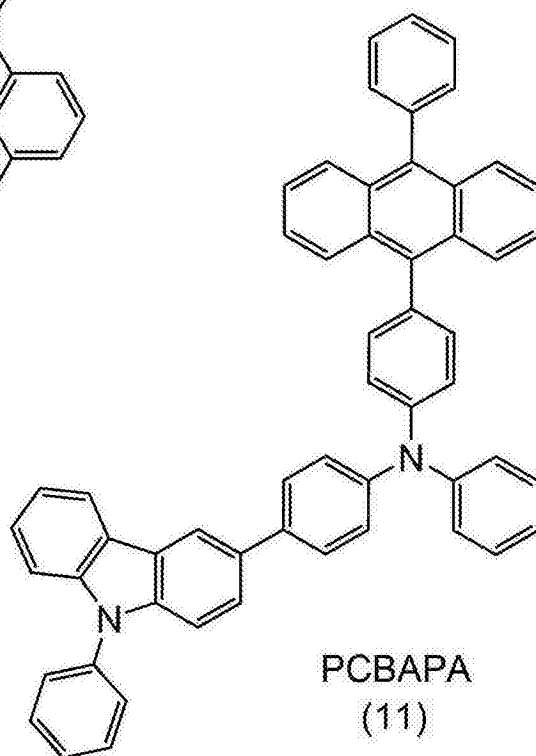
[0180] 注意,将在本实施例中使用的有机化合物的分子结构示出于以下的结构式(10)至(16)。元件结构与图 2 同样。

[0181]



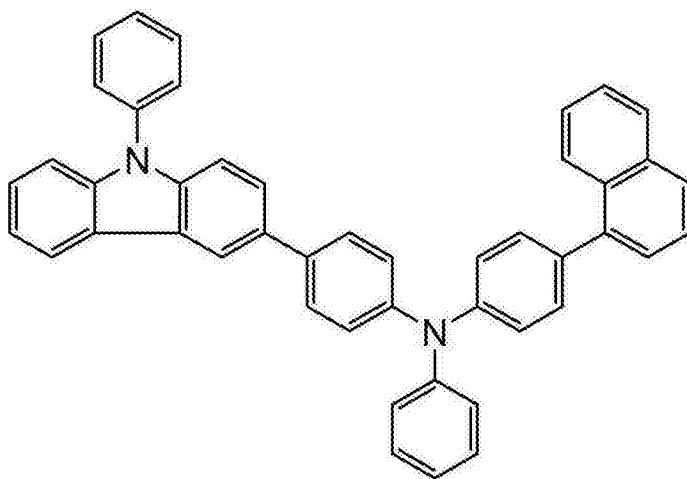
NPB

(10)



PCBAPA

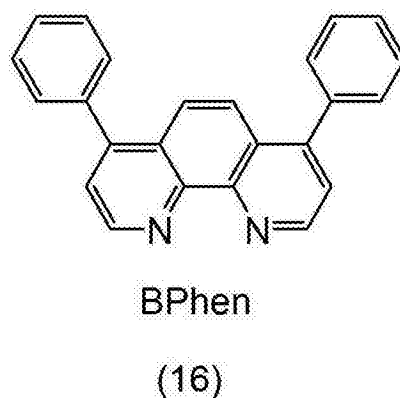
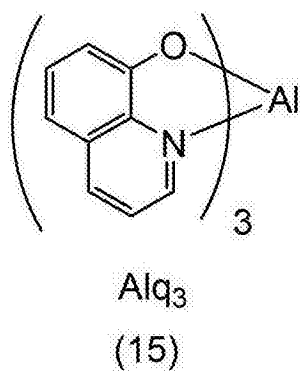
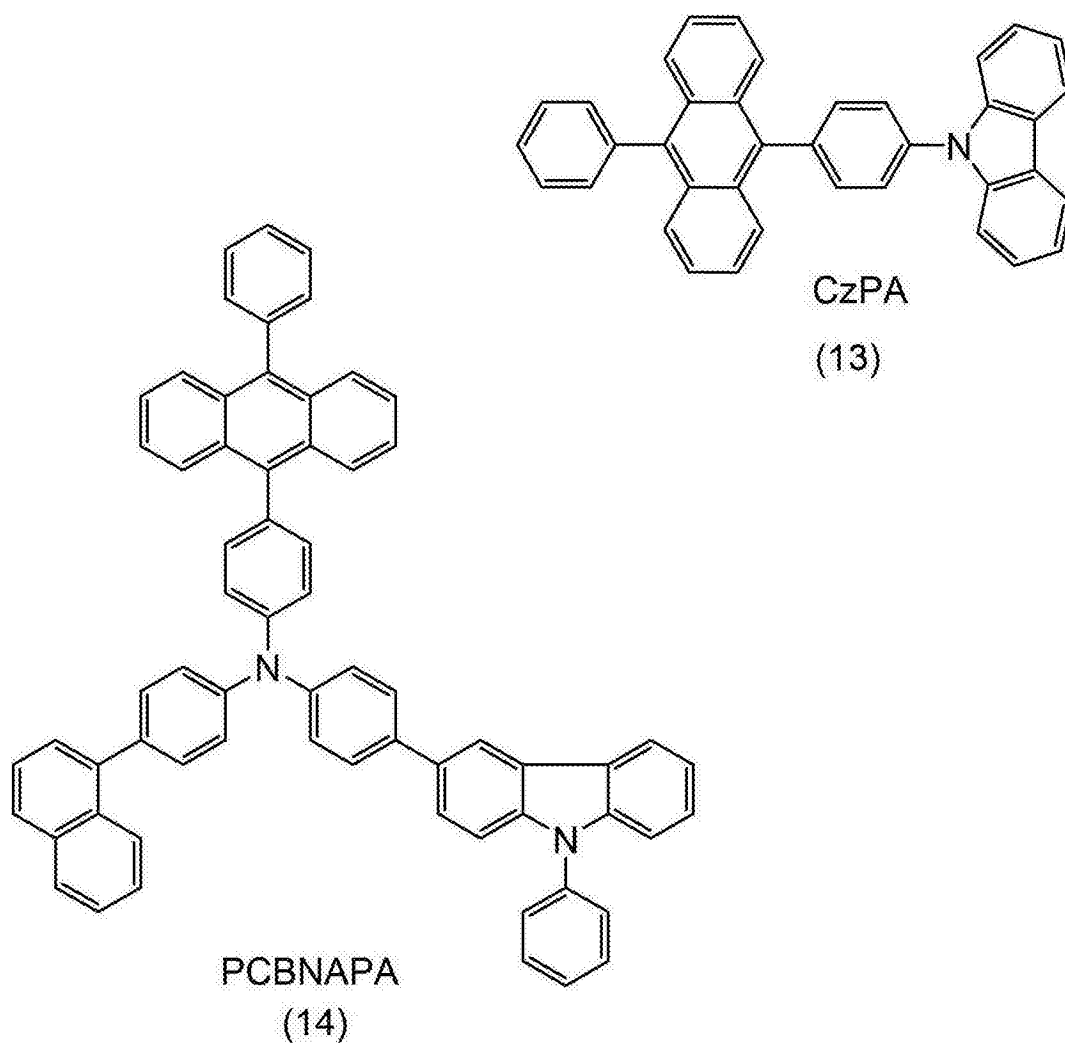
(11)



PCBANB

(12)

[0182]



[0183] 下面,示出发光元件 1、发光元件 2、对照发光元件 1 以及对照发光元件 2 的制造方法。

[0184] 首先,准备玻璃衬底,其上作为阳极 100 以 110nm 的膜厚度形成有由铟锡硅氧化物(ITSO)构成的膜。以 2mm 平方的大小露出其表面的方式使用聚酰亚胺膜覆盖 ITS0 表面

的四周,并且将电极面积设定为  $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。作为用来在该衬底上形成发光元件的预处理,用水洗涤衬底表面,在  $200^\circ\text{C}$  下焙烧 1 小时,然后进行 370 秒的 UV 臭氧处理。之后,将衬底引入在其内部压力降低到  $10^{-4}\text{Pa}$  左右的真空蒸镀装置中,在真空蒸镀装置内的加热室中在  $170^\circ\text{C}$  下进行 30 分钟的真空焙烧。然后,将衬底放置冷却 30 分钟左右。

[0185] 随后,将衬底固定到设置在真空蒸镀装置内的支架,以使形成有 ITS0 的面朝下。

[0186] 在将真空蒸镀装置内的压力降低到  $10^{-4}\text{Pa}$  之后,将结构式(10)所表示的 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)和氧化钼(VI)共蒸镀以满足 NPB:氧化钼(VI)=4:1(质量比),从而形成空穴注入层 104。将其膜厚度设定为 50nm。注意,共蒸镀是一种将多种不同的物质从各自不同的蒸发源同时蒸发的蒸镀法。接着,将 NPB 蒸镀为 10nm,以形成空穴传输层 105。

[0187] 再者,在空穴传输层 105 上形成第一发光层 102a。

[0188] 对发光元件 1 及发光元件 2 来说,通过共蒸镀作为第一发光物质的上述结构式(11)所表示的 4-(10-苯基-9-蒎基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)和作为空穴传输性的有机化合物的上述结构式(12)所表示的 4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBANB)来形成第一发光层 102a。对第一发光层 102a 中它们的质量比来说,在发光元件 1 中,以 PCBAPA:PCBANB = 1:0.5 的方式进行成膜,并且在发光元件 2 中,以 PCBAPA:PCBANB = 1:2 的方式进行成膜(都是质量比)。此外,在对照发光元件 1 中,蒸镀 PCBAPA 并以其为第一发光层 102a,并且在对照发光元件 2 中,蒸镀 PCBANB 并以其为第一发光层 102a。在各发光元件中,将第一发光层 102a 的膜厚度设定为 25nm。

[0189] 接着,在各发光元件的第一发光层 102a 上通过共蒸镀作为电子传输性的有机化合物的上述结构式(13)所表示的 9-[4-(10-苯基-9-蒎基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)和作为第二发光物质的上述结构式(14)所表示的 4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-蒎基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNAPA)来形成第二发光层 102b。由此,形成由第一发光层 102a 和第二发光层 102b 构成的发光层 102。注意,将第二发光层 102b 中的 CzPA 和 PCBNAPA 的质量比设定为 CzPA:PCBNAPA = 1:0.1,并且将第二发光层 102b 的膜厚度设定为 30nm。

[0190] 接着,通过将上述结构式(15)所表示的三(8-羟基喹啉)铝(III)(简称:Alq)蒸镀为 10nm,并且将上述结构式(16)所表示的红菲咯啉(简称:BPhen)蒸镀为 15nm,来形成电子传输层 106。再者,通过在电子传输层 106 上将氟化锂形成为 1nm,来形成电子注入层 107。最后,将铝形成为 200nm 而作为阴极 101,以完成发光元件。在上述的蒸镀过程中,作为蒸镀都使用电阻加热法。

[0191] 将如上所述制造的发光元件 1、发光元件 2、对照发光元件 1 及对照发光元件 2 的元件结构示出于表 1。在此,发光元件 1 及发光元件 2 是具有实施方式 1 所记载的结构 of 发光元件。此外,对照发光元件 1 具有设置有由作为第一发光物质的 PCBAPA 构成的第一发光层 102a 的结构,并且对照发光元件 2 具有设置有由作为空穴传输性的有机化合物的 PCBANB 构成的第一发光层 102a 的结构。

[0192] 表 1

|          |              |                              |             |                                     |                                    |                              |            |             |
|----------|--------------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------|-------------|
|          | 阳极           | 空穴注入层                        | 空穴传输层       | 第一发光层                               | 第二发光层                              | 电子传输层                        | 电子注入层      | 阴极          |
| 发光元件 1   | ITO<br>110nm | NPB; MoOx<br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBAPa; PCBANB<br>(=1: 0.5)<br>25nm | CzPA; PCBNApA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm<br>Bphen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 发光元件 2   | ITO<br>110nm | NPB; MoOx<br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBAPa; PCBANB<br>(=1: 2)<br>25nm   | CzPA; PCBNApA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm<br>Bphen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 对照发光元件 1 | ITO<br>110nm | NPB; MoOx<br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBAPa<br>25nm                      | CzPA; PCBNApA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm<br>Bphen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 对照发光元件 2 | ITO<br>110nm | NPB; MoOx<br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBANB<br>25nm                      | CzPA; PCBNApA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm<br>Bphen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |

[0193]

[0194] \* 混合比都是重量比

[0195] 在对通过上述方式而得到的发光元件 1、发光元件 2、对照发光元件 1 以及对照发光元件 2 在氮气氛的手套箱内进行密封工作以使这些发光元件不暴露于大气之后,对这些发光元件的工作特性进行测定。注意,在室温(保持为 25℃的气氛)下进行测定。

[0196] 图 8 示出各发光元件的电流密度 - 亮度特性,图 9 示出电压 - 亮度特性,图 10 示

出亮度-外量子效率特性。此外,表 2 示出  $1000\text{cd/m}^2$ 附近的各发光元件的电压、外量子效率、色度以及发光峰值波长。

[0197] 表 2

[0198]

|          | 亮度 ( $\text{cd/m}^2$ ) | 电压 (V) | 外量子效率 (%) | 色度 (x, y)    | 发光峰值波长 (nm) |
|----------|------------------------|--------|-----------|--------------|-------------|
| 发光元件 1   | 1130                   | 4.4    | 4.64      | (0.15, 0.19) | 466         |
| 发光元件 2   | 1010                   | 4.6    | 4.93      | (0.15, 0.20) | 471         |
| 对照发光元件 1 | 910                    | 4.4    | 4.51      | (0.15, 0.22) | 472         |
| 对照发光元件 2 | 1120                   | 4.6    | 5.15      | (0.15, 0.15) | 461         |

[0199] 根据图 10 及表 2,发光元件 1 及发光元件 2 得到比对照发光元件 1 高的外量子效率。此外,发光元件 1 及发光元件 2 得到其色度比对照发光元件 1 良好的蓝色发光。可以认为这是因为如下缘故:在发光元件 1 及发光元件 2 中,第一发光层 102a 包含第一发光物质(在本实施例中,是 PCBAPA)和空穴传输性的有机化合物(在本实施例中,是 PCBANB),所以在第一发光层 102a 中控制电子的传输,而在第一发光层和第二发光层的界面附近形成发光区域,另一方面,在第一发光层由第一发光物质的单膜构成的对照发光元件 1 中,在第一发光层 102a 中容易进行电子的传输,而可能会在第一发光层 102a 的整个区域中形成发光区域。

[0200] 此外,对所制造的发光元件 1、发光元件 2、对照发光元件 1 以及对照发光元件 2 进行可靠性测试。在可靠性测试中,在起始亮度为  $1000\text{cd/m}^2$ 且电流密度为一定的条件下,驱动这些元件,并且,每经过一定时间,测定亮度。图 11 示出通过可靠性测试而得到的结果。在图 11 中,横轴表示通电时间(小时),而纵轴表示在每个时间中的相对于起始亮度的亮度的比例,即归一化亮度(%)。

[0201] 根据图 11,在 930 小时的驱动后,发光元件 1 也保持起始亮度的 76%的亮度,并且,发光元件 2 也保持起始亮度的 72%的亮度。另一方面,930 小时的驱动后的对照发光元件 1 保持起始亮度的 71%的亮度,但是对照发光元件 2 退化到起始亮度的 65%的亮度。因而,可知如下事实:发光元件 1 及发光元件 2 与本实施例所示的对照发光元件、尤其是对照发光元件 2 相比,不容易发生时间的经过所引起的亮度的降低,而使用寿命长。

[0202] 在发光元件 1 及发光元件 2 中,第一发光层 102a 包含具有与第二发光层 102b 所包含的电子传输性的有机化合物(在本实施例中,是 CzPA)相同程度的 LUMO 能级的第一发光物质,所以在第二发光层 102b 和第一发光层 102a 之间容易进行电子的传输。另一方面,对第一发光层 102a 由空穴传输性的有机化合物的单膜构成的对照发光元件 2 来说,注入势垒高,而不容易注入电子,所以在第一发光层 102a 和第二发光层 102b 的界面蓄积电子,而发生发光元件的历时退化。

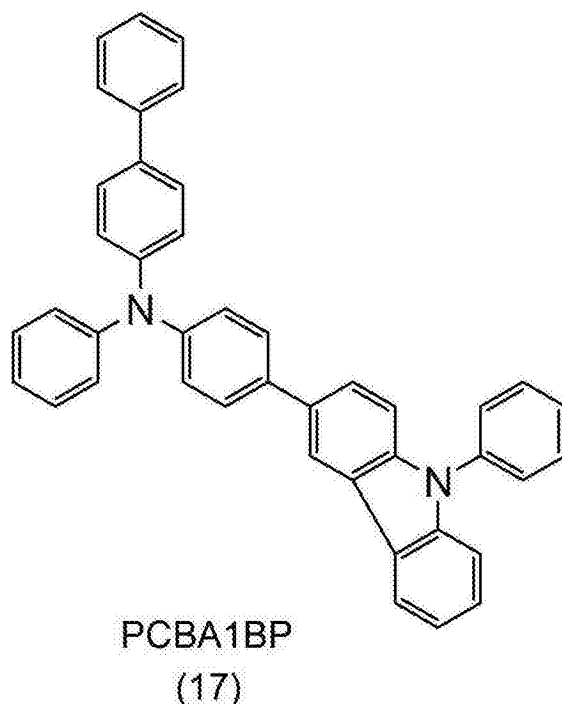
[0203] 根据上述事实,本实施例所示的发光元件 1 及发光元件 2 可以成为实现了发光效率的改善及长使用寿命化的发光元件。此外,本实施例所示的发光元件 1 及发光元件 2 也可以成为色纯度高的发光元件。

[0204] 实施例 2

[0205] 在本实施例中,在示出对照元件的结果的同时说明具有与实施例 1 不同的结构的发光元件。此外,将在本实施例中使用的有机化合物的分子结构示出于以下的结构式(17)。

注意,省略对于已在其他实施例中示出分子结构的有机化合物的记载。元件结构与实施例 1 同样,而参照图 2。

[0206]



[0207] 下面,示出本实施例的发光元件 3、发光元件 4、发光元件 5 以及对照发光元件 3 的制造方法。注意,本实施例所示的对照发光元件 1 以与实施例 1 所示的对照发光元件 1 同样的制造方法来制造。

[0208] 发光元件 3、发光元件 4、发光元件 5 以及对照发光元件 3 都直到形成空穴传输层 105 为止与实施例 1 所示的发光元件 1、2 及对照发光元件 1、2 同样地制造。

[0209] 接着,在各发光元件中,在空穴传输层 105 上形成第一发光层 102a。对发光元件 3、发光元件 4 及发光元件 5 来说,通过共蒸镀作为第一发光物质的 4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)和作为空穴传输性的有机化合物的上述结构式(17)所表示的 4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBA1BP)来形成第一发光层 102a。对第一发光层 102a 中它们的质量比来说,在发光元件 3 中,以 PCBAPA:PCBA1BP=1:0.5 的方式进行成膜,并在发光元件 4 中,以 PCBAPA:PCBA1BP=1:1 的方式进行成膜,并且在发光元件 5 中,以 PCBAPA:PCBA1BP=1:2 的方式进行成膜(都是质量比)。此外,在对照发光元件 3 中,蒸镀 PCBA1BP 并以其为第一发光层 102a。在各发光元件中,将第一发光层 102a 的膜厚度设定为 25nm。

[0210] 接着,在第一发光层 102a 上层叠第二发光层 102b,以形成由第一发光层 102a 及第二发光层 102b 构成的发光层 102。之后,在发光层 102 上按顺序层叠电子传输层 106、电子注入层 107 以及阴极 101,以完成发光元件或者对照发光元件。这些层与实施例 1 所示的发光元件 1、2 以及对照发光元件 1、2 同样地制造。

[0211] 将如上所述制造的发光元件 3、发光元件 4、发光元件 5、对照发光元件 1 及对照发光元件 3 的元件结构示出于表 3。在此,发光元件 3、发光元件 4 及发光元件 5 是具有实施方式 1 所记载的结构 of 发光元件。此外,对照发光元件 1 具有设置有由作为第一发光物质

的 PCBAPA 构成的第一发光层 102a 的结构,并且对照发光元件 2 具有设置有由作为空穴传输性的有机化合物的 PCBA1BP 构成的第一发光层 102a 的结构。

[0212] 表 3

|          | 阳极           | 空穴注入层                                    | 空穴传输层       | 第一发光层                        | 第二发光层                              | 电子传输层       |               | 电子注入层      | 阴极          |
|----------|--------------|------------------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------------|-------------|---------------|------------|-------------|
| 发光元件 3   | ITO<br>110nm | NPB: MoO <sub>x</sub><br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBA1BP<br>(=1: 0.5)<br>25nm | CzPA: PCBNAPA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | BPhen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 发光元件 4   | ITO<br>110nm | NPB: MoO <sub>x</sub><br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBA1BP<br>(=1: 1)<br>25nm   | CzPA: PCBNAPA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | BPhen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 发光元件 5   | ITO<br>110nm | NPB: MoO <sub>x</sub><br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBA1BP<br>(=1: 2)<br>25nm   | CzPA: PCBNAPA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | BPhen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 对照发光元件 1 | ITO<br>110nm | NPB: MoO <sub>x</sub><br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBA1BP<br>25nm              | CzPA: PCBNAPA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | BPhen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 对照发光元件 3 | ITO<br>110nm | NPB: MoO <sub>x</sub><br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBA1BP<br>25nm              | CzPA: PCBNAPA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | BPhen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |

[0213]

[0214] \* 混合比都是重量比  
[0215] 在对通过上述方式而得到的发光元件 3、发光元件 4、发光元件 5、对照发光元件 1

以及对对照发光元件 3 在氮气氛的手套箱内进行密封工作以使这些发光元件不暴露于大气之后,对这些发光元件的工作特性进行测定。注意,在室温(保持为 25℃的气氛)下进行测定。

[0216] 图 12 示出各发光元件的电流密度-亮度特性,图 13 示出电压-亮度特性,图 14 示出亮度-外量子效率特性。此外,表 4 示出 1000cd/m<sup>2</sup>附近的各发光元件的电压、外量子效率、色度以及发光峰值波长。

[0217] 表 4

[0218]

|          | 亮度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 电压 (V) | 外量子效<br>率 (%) | 色度 (x, y)    | 发光峰值波长<br>(nm) |
|----------|----------------------------|--------|---------------|--------------|----------------|
| 发光元件 3   | 1010                       | 4.6    | 4.66          | (0.15, 0.20) | 471            |
| 发光元件 4   | 1050                       | 4.8    | 4.79          | (0.15, 0.19) | 472            |
| 发光元件 5   | 860                        | 4.8    | 4.84          | (0.15, 0.20) | 471            |
| 对照发光元件 1 | 910                        | 4.4    | 4.51          | (0.15, 0.22) | 472            |
| 对照发光元件 3 | 940                        | 4.8    | 4.80          | (0.15, 0.15) | 461            |

[0219] 根据图 14 及表 4,发光元件 3、发光元件 4 及发光元件 5 得到比对照发光元件 1 高的外量子效率。此外,发光元件 3、发光元件 4 及发光元件 5 得到其色度比对照发光元件 1 良好的蓝色发光。可以认为这是因为如下缘故:在发光元件 3、发光元件 4 及发光元件 5 中,第一发光层 102a 包含第一发光物质(在本实施例中,是 PCBAPA)和空穴传输性的有机化合物(在本实施例中,是 PCBA1BP),所以在第一发光层 102a 中控制电子的传输,而在第一发光层和第二发光层的界面附近形成发光区域,另一方面,在第一发光层由第一发光物质的单膜构成的对照发光元件 1 中,在第一发光层中容易进行电子的传输,而可能会在第一发光层 102a 的整个区域中形成发光区域。

[0220] 此外,对所制造的发光元件 3、发光元件 4、发光元件 5、对照发光元件 1 以及对照发光元件 3 进行可靠性测试。在可靠性测试中,在将起始亮度设定为 1000cd/m<sup>2</sup>且电流密度为一定的条件下,驱动这些元件,并且,每经过一定时间,测定亮度。图 15 示出通过可靠性测试而得到的结果。在图 15 中,横轴表示通电时间(小时),而纵轴表示在每个时间中的相对于起始亮度的亮度的比例,即归一化亮度(%)。

[0221] 根据图 15,即便在 930 小时的驱动后,发光元件 3 也保持起始亮度的 78%的亮度,并且,发光元件 4 及发光元件 5 也保持起始亮度的 75%的亮度。另一方面,930 小时的驱动后的对照发光元件 1 保持起始亮度的 71%的亮度,但是对照发光元件 3 退化到起始亮度的

64%的亮度。因而,可知如下事实:发光元件3、发光元件4及发光元件5与本实施例所示的对照发光元件、尤其是对照发光元件3相比,不容易发生时间的经过所引起的亮度的降低,而使用寿命长。

[0222] 在发光元件3、发光元件4及发光元件5中,第一发光层102a包含具有与第二发光层102b所包含的电子传输性的有机化合物(在本实施例中,是CzPA)相同程度的LUMO能级的第一发光物质,所以在第二发光层102b和第一发光层102a之间容易进行电子的传输。另一方面,对第一发光层102a由空穴传输性的有机化合物的单膜构成的对照发光元件3来说,注入势垒高,而不容易注入电子,所以在第一发光层102a和第二发光层102b的界面蓄积电子,而发生发光元件的历时退化。

[0223] 根据上述事实,本实施例所示的发光元件3、发光元件4及发光元件5可以成为实现了发光效率的改善及长使用寿命化的发光元件。此外,本实施例所示的发光元件3、发光元件4及发光元件5也可以成为色纯度高的发光元件。

[0224] 实施例3

[0225] 在本实施例中,说明具有与实施例1、实施例2不同的结构的发光元件。注意,在本实施例中使用的有机化合物是已在其他实施例中示出分子结构的有机化合物,所以省略其记载。元件结构与实施例1同样,而参照图2。

[0226] 以下说明本实施例的发光元件6的制造方法。注意,直到形成空穴传输层105为止与实施例1所示的发光元件1同样地制造。

[0227] 接着,在空穴传输层105上,通过共蒸镀作为第一发光物质的4-(10-苯基-9-蒎基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)和作为空穴传输性的有机化合物的4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBANB)来形成第一发光层102a。对第一发光层102a中它们的质量比来说,以PCBAPA:PCBANB=1:1的方式进行成膜(质量比)。将第一发光层102a的膜厚度设定为25nm。

[0228] 接着,在第一发光层102a上层叠第二发光层102b,以形成由第一发光层102a及第二发光层102b构成的发光层102。之后,在发光层102上按顺序层叠电子传输层106、电子注入层107以及阴极101,以完成发光元件6。这些层与实施例1所示的发光元件1同样地制造。

[0229] 将如上所示制造的发光元件6的元件结构示出于表5。

[0230] 表5

[0231]

|        | 阳极           | 空穴注入层                                       | 空穴传输层       | 第一发光层                                | 第二发光层                                 | 电子传输层       |               | 电子注入层      | 阴极          |
|--------|--------------|---------------------------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------|---------------|------------|-------------|
| 发光元件 6 | ITO<br>110nm | NPB:<br>MoO <sub>x</sub><br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBAPA:<br>PCBANB<br>(=1: 1)<br>25nm | CzPA:<br>PCBNAPA<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | BPhen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |

[0232] \* 混合比都是重量比

[0233] 在对通过上述方式而得到的发光元件 6 在氮气氛的手套箱内进行密封工作以使该发光元件不暴露于大气之后,对该发光元件的工作特性进行测定。注意,在室温(保持为 25℃的气氛)下进行测定。

[0234] 图 16 示出发光元件的电流密度-亮度特性,图 17 示出电压-亮度特性,图 18 示出亮度-外量子效率特性。此外,表 6 示出 1000cd/m<sup>2</sup>附近的发光元件的电压、外量子效率、色度以及发光峰值波长。

[0235] 表 6

[0236]

|        | 亮度(cd/m <sup>2</sup> ) | 电压(V) | 外量子效率(%) | 色度(x, y)     | 发光峰值波长(nm) |
|--------|------------------------|-------|----------|--------------|------------|
| 发光元件 6 | 1170                   | 4.4   | 4.81     | (0.16, 0.20) | 466        |

[0237] 根据图 18 及表 6 可知,发光元件 6 得到高的外量子效率。此外,根据表 6,发光元件 6 得到色度良好的蓝色发光。可以认为这是因为如下缘故:在发光元件 6 中,第一发光层 102a 包含第一发光物质(在本实施例中,是 PCBAPA)和空穴传输性的有机化合物(在本实施例中,是 PCBANB),所以在第一发光层 102a 中控制电子的传输,而在第一发光层和第二发光层的界面附近形成发光区域。

[0238] 此外,对所制造的发光元件 6 进行可靠性测试。在可靠性测试中,在将起始亮度设定为 1000cd/m<sup>2</sup>且电流密度为一定的条件下,驱动该元件,并且,每经过一定时间,测定亮度。图 19 示出通过可靠性测试而得到的结果。在图 19 中,横轴表示通电时间(小时),而纵轴表示在各个时间中的相对于起始亮度的亮度的比例,即归一化亮度(%)。

[0239] 根据图 19 可知:即便在 1100 小时的驱动后,发光元件 6 也保持起始亮度的 86% 的亮度,发光元件 6 不容易发生时间的经过所引起的亮度的降低,而使用寿命长。可以认为这是因为如下缘故:在发光元件 6 中,第一发光层 102a 包含具有与第二发光层 102b 所包含的电子传输性的有机化合物(在本实施例中,是 CzPA)相同程度的 LUMO 能级的第一发光物质,所以在第二发光层 102b 和第一发光层 102a 之间容易进行电子的传输,而抑制电子蓄积在界面的现象。

[0240] 根据上述事实,本实施例所示的发光元件 6 可以成为实现了发光效率的改善及长

使用寿命化的发光元件。此外,本实施例所示的发光元件 6 也可以成为色纯度高的发光元件。

[0241] 实施例 4

[0242] 在本实施例中,说明在其他实施例中使用的材料。

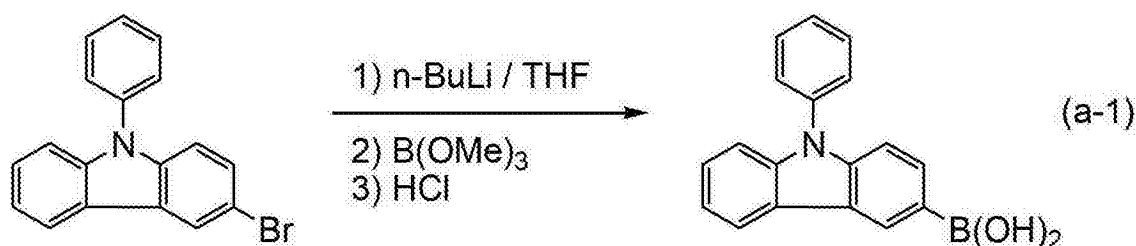
[0243] 《PCBAPA 的合成例》

[0244] 下面,记载在实施例 1 至实施例 3 中使用的结构式(11)所表示的 4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)的合成方法的一个例子。

[0245] [步骤 1:9-苯基-9H-吡唑-3-硼酸的合成]

[0246] 将 9-苯基-9H-吡唑-3-硼酸的合成图解示出于以下的反应式(a-1)。

[0247]

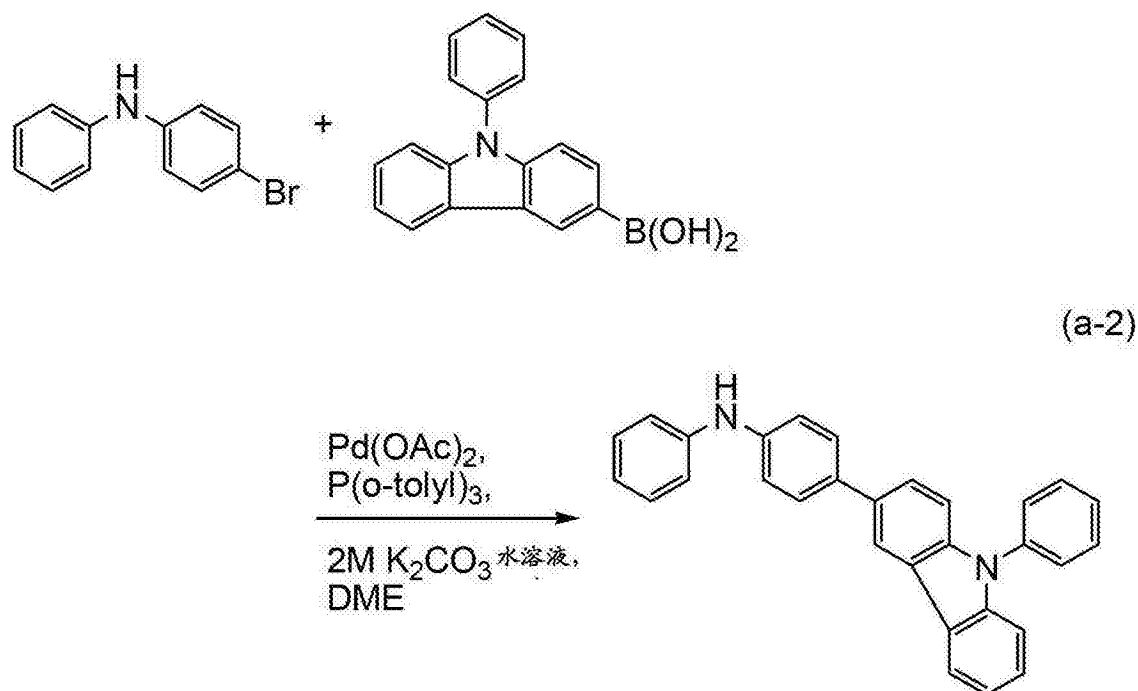


[0248] 将 10g(31mmol)的 3-溴-9-苯基-9H-吡唑放在 500mL 的三口烧瓶中,并且对烧瓶的内部进行氮气置换。将 150mL 的四氢呋喃(THF)加入烧瓶中,来使 3-溴-9-苯基-9H-吡唑溶解。将该溶液冷却到 -80℃。从注射器将 20mL(32mmol)的正丁基锂(1.58mol/L 己烷溶液)滴下而加入该溶液中。在滴下结束后,以相同温度搅拌该溶液 1 小时。在搅拌之后,将 3.8mL(34mmol)的硼酸三甲酯加入该溶液中,并且在将温度退回室温的同时搅拌大约 15 小时。搅拌后,将大约 150mL 的稀盐酸(1.0mol/L)加入该溶液中,并且搅拌 1 小时。搅拌后,利用乙酸乙酯萃取该混合物的水层,将萃取溶液和有机层混合在一起,利用饱和碳酸氢钠进行洗涤。利用硫酸镁使有机层干燥,干燥后对该混合物进行自然过滤。当浓缩所得到的滤液时,得到淡褐色的油状物。当对该油状物进行减压干燥时,以 86% 的收率得到 7.5g 的目的物的淡褐色固体。

[0249] [步骤 2:4-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)二苯基胺(简称:PCBA)的合成]

[0250] 将 PCBA 的合成图解示出于以下的反应式(a-2)。

[0251]



[0252] 将 6.5g (26mmol) 的 4-溴二苯基胺、7.5g (26mmol) 的在步骤 1 中合成的 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸、400mg (1.3mmol) 的三(邻甲苯基)膦放在 500mL 的三口烧瓶中, 并且对烧瓶的内部进行氮气置换。对该混合物加入 100mL 的甲苯、50mL 的乙醇、14mL 的碳酸钾水溶液(0.2mol/L)。通过在减压下进行搅拌的同时对该混合物进行脱气, 脱气后加入 67mg (30mmol) 的醋酸钯(II)。对该混合物进行 100℃ 且 10 小时的回流。回流后, 利用甲苯萃取该混合物的水层, 将萃取溶液和有机层混合在一起, 利用饱和食盐水进行洗涤。当利用硫酸镁使有机层干燥, 干燥后对该混合物进行自然过滤, 浓缩所得到的滤液时, 得到淡褐色的油状物。通过硅胶柱色谱(展开溶剂: 己烷: 甲苯=4:6)精制该油状物, 利用二氯甲烷和己烷的混合溶剂使精制后得到的白色固体重结晶, 以 45% 的收率得到 4.9g 的目的物的白色固体。

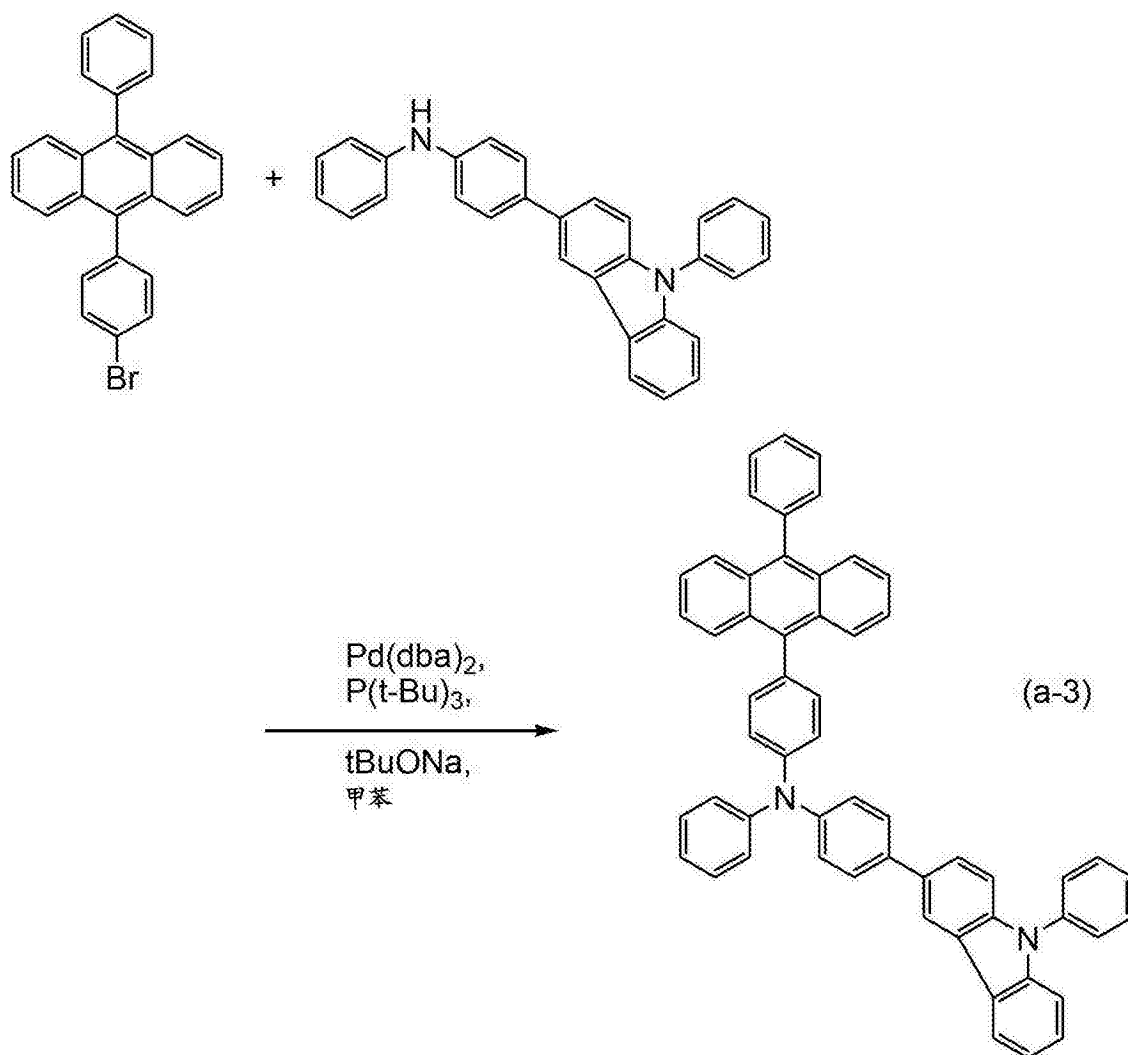
[0253] 注意, 通过核磁共振法(NMR)测定在上述步骤 2 中得到的白色固体。下面示出  $^1\text{H}$  NMR 的测定结果。根据测定结果, 可以知道如下事实: 得到作为用来合成 PCBAPA 的原料的 PCBA。

[0254]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  = 7.08–7.14 (m, 3H), 7.32–7.72 (m, 33H), 7.88 (d,  $J$ =7.8Hz, 2H), 8.19 (d,  $J$ =7.8Hz, 1H), 8.37 (d,  $J$ =1.5Hz, 1H)。

[0255] [步骤 3: PCBAPA 的合成]

[0256] 将 PCBAPA 的合成图解示出于以下的反应式(a-3)。

[0257]



[0258] 将 7.8g (12mmol) 的 9-(4-溴苯基)-10-苯基蒽、4.8g (12mmol) 的 PCBA、5.2g (52mmol) 的叔丁醇钠放在 300mL 的三口烧瓶中,并且对烧瓶的内部进行氮气置换。对该混合物加入 60mL 的甲苯、0.30mL 的三(叔丁基)膦(10wt% 己烷溶液)。在减压下进行搅拌的同时对该混合物进行脱气,脱气后加入 136mg (0.24mmol) 的双(二亚苄基丙酮)钯(0)。对该混合物进行 100℃ 且 3 小时的搅拌。搅拌后,对该混合物加入大约 50mL 的甲苯,经过 Celite (セライト)(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:531-16855)、氧化铝、Florisil (フロリジール)(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:540-00135)进行抽滤。浓缩所得到的滤液,而得到黄色固体。通过利用甲苯和己烷的混合溶剂使该固体重结晶,以 75% 的收率得到 6.6g 的目的物的 PCBAPA 的淡黄色固体。通过梯度升华法(train sublimation method)对所得到的 3.0g 的淡黄色粉末状固体进行升华精制。作为升华精制条件,在 8.7Pa 的压力且 3.0mL/min 的氩气流量下,以 350℃ 加热 PCBAPA。在升华精制后,以 90% 的收率得到 2.7g 的 PCBAPA 的淡黄色固体。

[0259] 通过核磁共振法(NMR)测定所得到的固体。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的测定结果。根据测定结果,可以知道如下事实:得到 PCBAPA。

[0260]  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 300MHz):  $\delta$  = 7.08–7.14 (m, 3H), 7.32–7.72 (m, 33H), 7.88 (d,  $J$ =7.8Hz, 2H), 8.19 (d,  $J$ =7.8Hz, 1H), 8.37 (d,  $J$ =1.5Hz, 1H)。

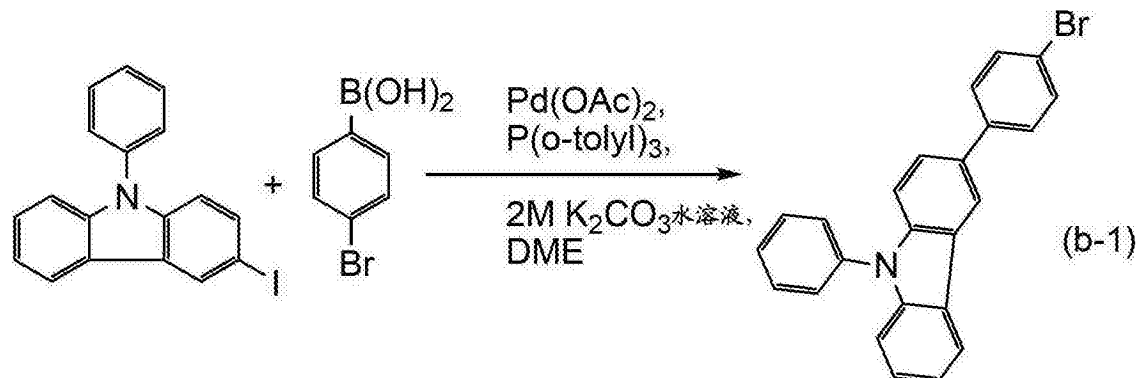
[0261] 《PCBANB 的合成例》

[0262] 下面,记载在实施例 1 及实施例 3 中使用的结构式(12)所表示的 4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBANB)的合成方法的一个例子。

[0263] [步骤 1:3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的合成]

[0264] 将 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑的合成图解示出于以下的反应式(b-1)。

[0265]



[0266] 将 3.7g (9.9mmol) 的 3-碘-9-苯基-9H-咔唑、2.0g (9.9mmol) 的 4-溴苯基硼酸、0.61g (2.0mmol) 的三(邻甲苯基)膦放在 200mL 的三口烧瓶中,并且对该混合物加入 50mL 的 1,2-二甲氧基乙烷(简称:DME)和 10mL 的 2mol/L 碳酸钾水溶液。通过在减压下搅拌该混合物的同时进行脱气,脱气后,对烧瓶的内部的气氛进行氮气置换。

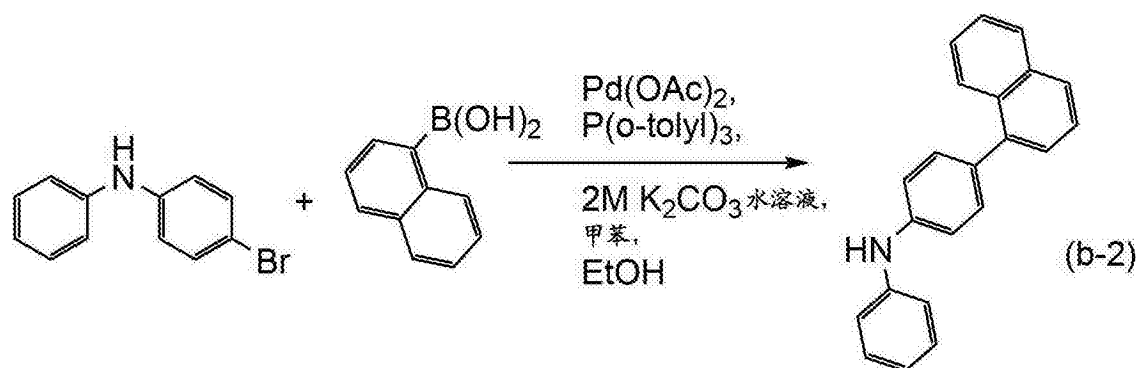
[0267] 对该混合物加入 0.11g (0.50mmol) 的醋酸钯(II)。以 80℃ 搅拌该混合物 9.5 小时。搅拌后,将该混合物冷却到室温,然后利用水进行两次洗涤。利用甲苯萃取所得到的水层两次,将萃取液和有机层混合在一起,利用饱和食盐水进行洗涤。利用硫酸镁使有机层干燥,对该混合物进行自然过滤,并且浓缩滤液。

[0268] 将所得到的油状物溶于大约 20mL 的甲苯,并且使该溶液经过 Celite(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:531-16855)、氧化铝、Florisil(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:540-00135)进行抽滤。利用硅胶柱色谱(展开溶剂:甲苯:己烷=1:4)精制通过浓缩所得到的滤液而得到的固体,其结果以 49% 的收率得到 1.9g 的目的物的白色粉末状固体。

[0269] [步骤 2:4-(1-萘基)二苯胺的合成]

[0270] 将 4-(1-萘基)二苯胺的合成图解示出于以下的反应式(b-2)。

[0271]



[0272] 将 12g (50mmol) 的 4-溴二苯胺、8.6g (50mmol) 的 1-萘基硼酸、22mg (0.1mmol) 的醋酸钯(II)、60mg (0.2mmol) 的三(邻甲苯基)膦放在 200mL 的三口烧瓶中,并且对该混

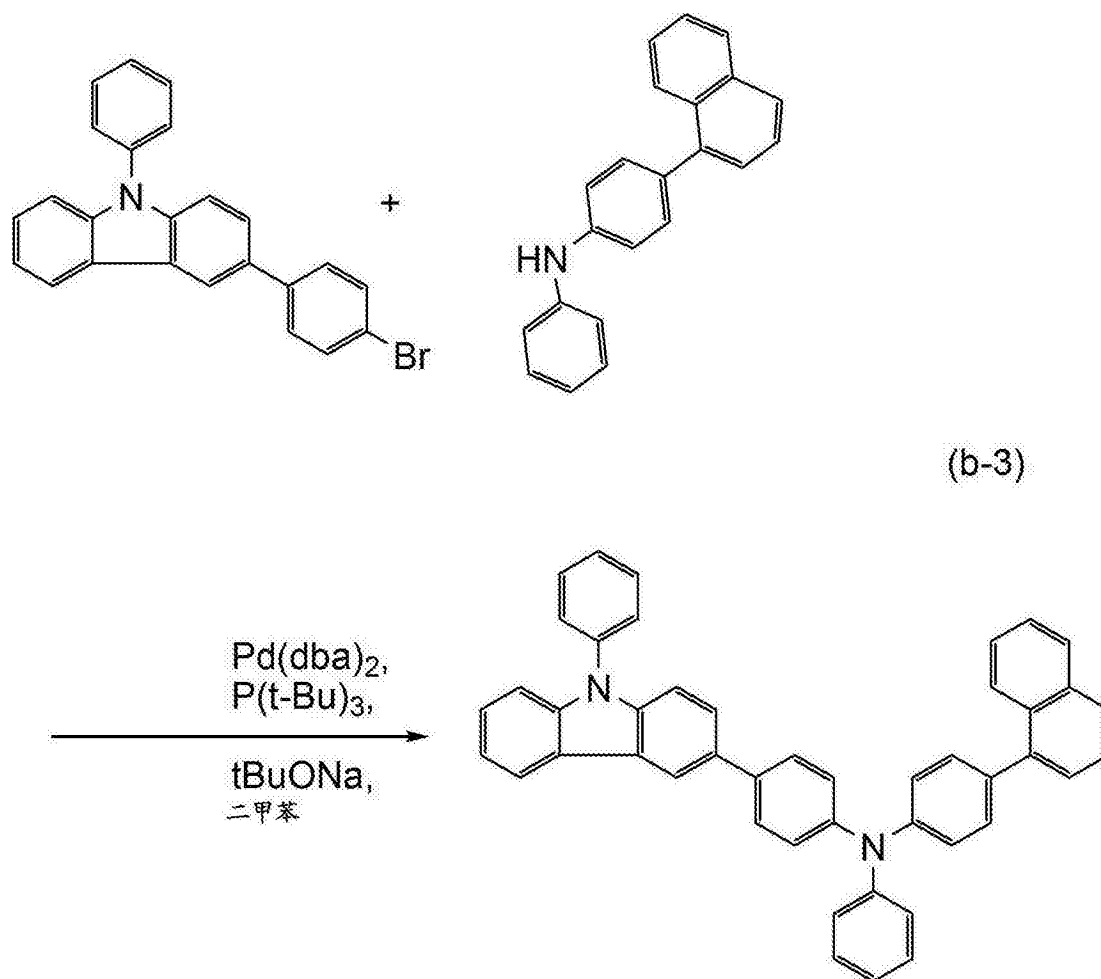
合物加入 50mL 的甲苯、20mL 的乙醇、35mL 的 2mol/L 碳酸钾水溶液。通过在减压下搅拌该混合物的同时进行脱气,然后,在氮气氛下以 90℃加热搅拌 2 小时。

[0273] 在搅拌后,对该混合物加入 100mL 的甲苯,并且使该混合物经过 Florisil(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:540-00135)、Celite(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:531-16855),进行过滤。利用水洗涤所得到的滤液,加入硫酸镁进行干燥。对该混合物进行过滤,并且通过利用硅胶柱色谱(展开溶剂:甲苯:己烷:乙酸乙酯=1:8:1)精制通过浓缩所得到的滤液而得到的化合物。对通过浓缩所得到的馏分而得到的化合物加入甲醇并照射超声波,进行重结晶,其结果以 20%的收率得到 3.0g 的目的物的白色粉末。

[0274] [步骤 3:4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺(简称:PCBANB)的合成]

[0275] 将 PCBANB 的合成图解示出于以下的反应式(b-3)。

[0276]



[0277] 将 1.2g (3.0mmol) 的 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡啶、0.9g (3.0mmol) 的 4-(1-萘基)二苯基胺、0.5g (5.0mmol) 的叔丁醇钠、6.0mg (0.01mmol) 的双(二亚苄基丙酮)钯(0)放在 50mL 的三口烧瓶中,并且对该混合物加入 15mL 的脱水二甲苯。通过在减压下进行搅拌的同时对该混合物进行脱气,脱气后加入 0.06mL (0.03mmol) 的三(叔丁基)膦(10wt%己烷溶液)。在氮气氛下以 120℃对该混合物进行 4.5 小时的加热搅拌。

[0278] 在搅拌后,对该混合物加入 250mL 的甲苯,并且使该混合物经过 Florisil(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:540-00135)、硅胶、氧化铝、Celite(日本和光纯药工业株

式会社、目录号码:531-16855),进行过滤。利用水洗涤所得到的滤液,加入硫酸镁进行干燥。使该混合物经过 Florisil (日本和光纯药工业株式会社、目录号码:540-00135)、氧化铝、硅胶、Celite (日本和光纯药工业株式会社、目录号码:531-16855),进行过滤,而得到滤液。浓缩所得到的滤液,加入丙酮和甲醇并照射超声波,进行重结晶,其结果以 82% 的收率得到 1.5g 的目的物的白色粉末。

[0279] 利用硅胶薄层色谱(TLC)而得到的 Rf 值(展开溶剂:乙酸乙酯:己烷=1:10)为如下:目的物为 0.34, 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡唑为 0.46, 并且 4-(1-萘基)二苯基胺为 0.25。

[0280] 通过核磁共振法(NMR)测定在上述步骤 3 中得到的化合物。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的测定结果。根据测定结果,可以知道如下事实:得到 PCBANB。

[0281]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  (ppm)=7.07 (t, J=6.6Hz, 1H), 7.25-7.67 (m, 26H), 7.84 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.89-7.92 (m, 1H), 8.03-8.07 (m, 1H), 8.18 (d, J=7.8Hz, 1H), 8.35 (d, J=0.9Hz, 1H)。

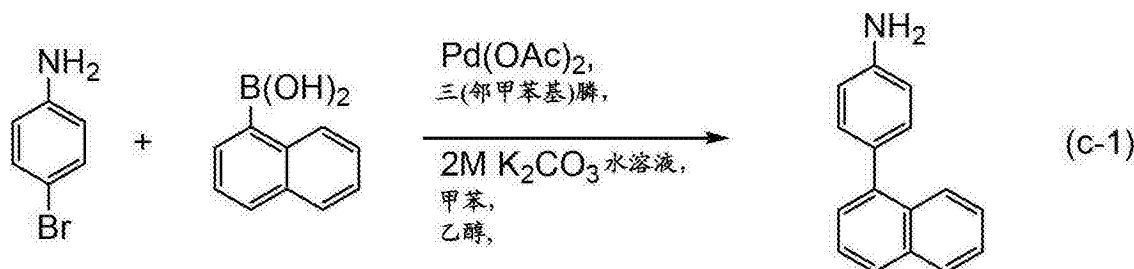
[0282] 《PCBNAPA 的合成例》

[0283] 下面,记载在实施例 1 至实施例 3 中使用的结构式(14)所表示的 4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNAPA)的合成方法的一个例子。

[0284] [步骤 1:4-(1-萘基)苯胺的合成]

[0285] 将 4-(1-萘基)苯胺的合成图解示出于以下的反应式(c-1)。

[0286]

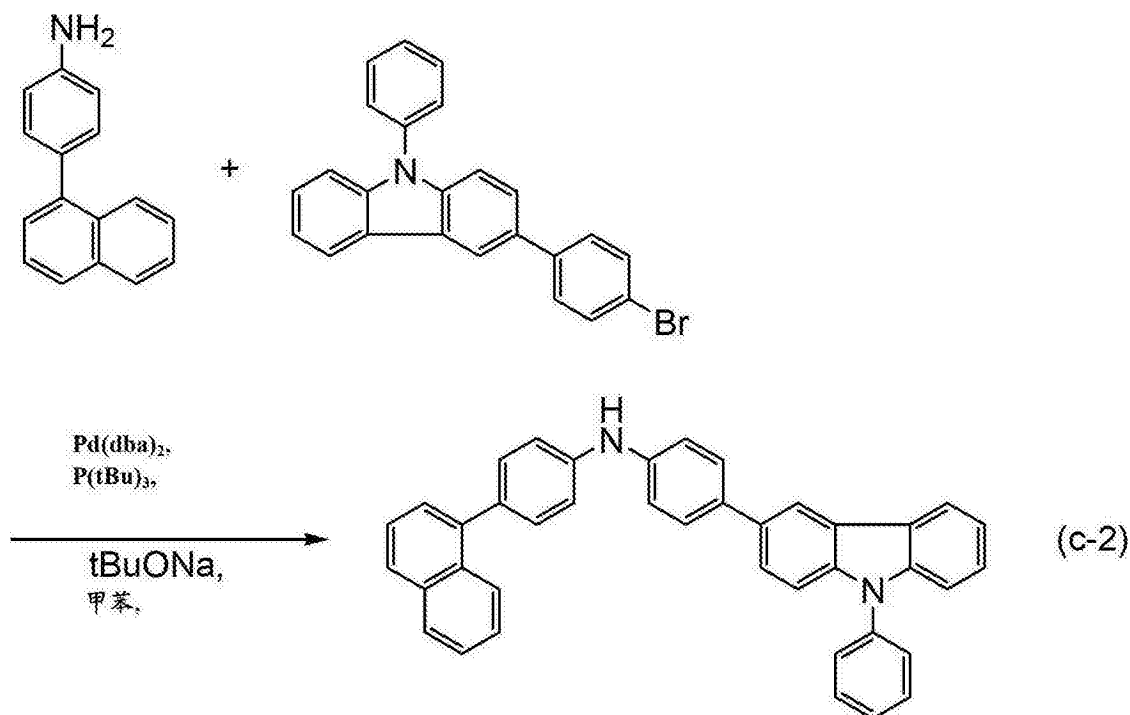


[0287] 将 5.0g (29mmol) 的 4-溴苯胺、5.0g (29mmol) 的 1-萘基硼酸、0.45mg (1.5mmol) 的三(邻甲苯基)膦放在 500mL 的三口烧瓶中,对烧瓶的内部进行氮气置换。对该混合物加入 100mL 的甲苯、50mL 的乙醇、31mL 的碳酸钾水溶液(2mol/L)。在对烧瓶的内部进行减压的同时进行搅拌来进行脱气。脱气后,使混合物的温度成为 60℃,然后加入 66.2mg (0.29mmol) 的醋酸钯(II)。以 80℃ 对该混合物进行 2.3 小时的回流。回流后,对该混合物加入甲苯和水,将有机层和水层分离,利用甲苯萃取水层两次。将该萃取溶液和有机层混合在一起,利用饱和食盐水进行洗涤,利用硫酸镁进行干燥。对该混合物进行自然过滤,去掉硫酸镁,浓缩滤液,以得到油状物。使该油状物经过 Florisil (日本和光纯药工业株式会社、目录号码:540-00135)、Celite (日本和光纯药工业株式会社、目录号码:531-16855)、氧化铝进行抽滤,而得到滤液。浓缩所得到的滤液,其结果以 40% 的收率得到 2.5g 的目的物的油状物。

[0288] [步骤 2:4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)二苯基胺(缩写:PCBNA)的合成]

[0289] 将 PCBNA 的合成图解示出于以下的反应式(c-2)。

[0290]



[0291] 将 0.8g (2.0mmol) 的 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咔唑、0.6g (6.0mmol) 的叔丁醇钠放在 50mL 的三口烧瓶中,对烧瓶的内部进行氮气置换。对该混合物加入溶于 4mL 甲苯中的 0.4g (2.0mmol) 的 4-(1-萘基)苯胺后,加入 1.8mL 的甲苯、0.1mL 的三(叔丁基)膦(10wt% 己烷溶液)。将该混合物的温度成为 60℃,然后加入 37mg (0.06mmol) 的双(二亚苄基丙酮)钯(0)。以 80℃ 搅拌该混合物 3 小时。搅拌后,对混合物加入甲苯,并且经过 Celite (日本和光纯药工业株式会社、目录号码:531-16855)、氧化铝进行抽滤,而得到滤液。通过利用硅胶柱色谱(展开溶剂:己烷:甲苯=3:2)精制通过浓缩所得到的滤液而得到的固体。浓缩所得到的馏分,其结果以 63% 的收率得到 0.7g 的目的物的褐色固体。

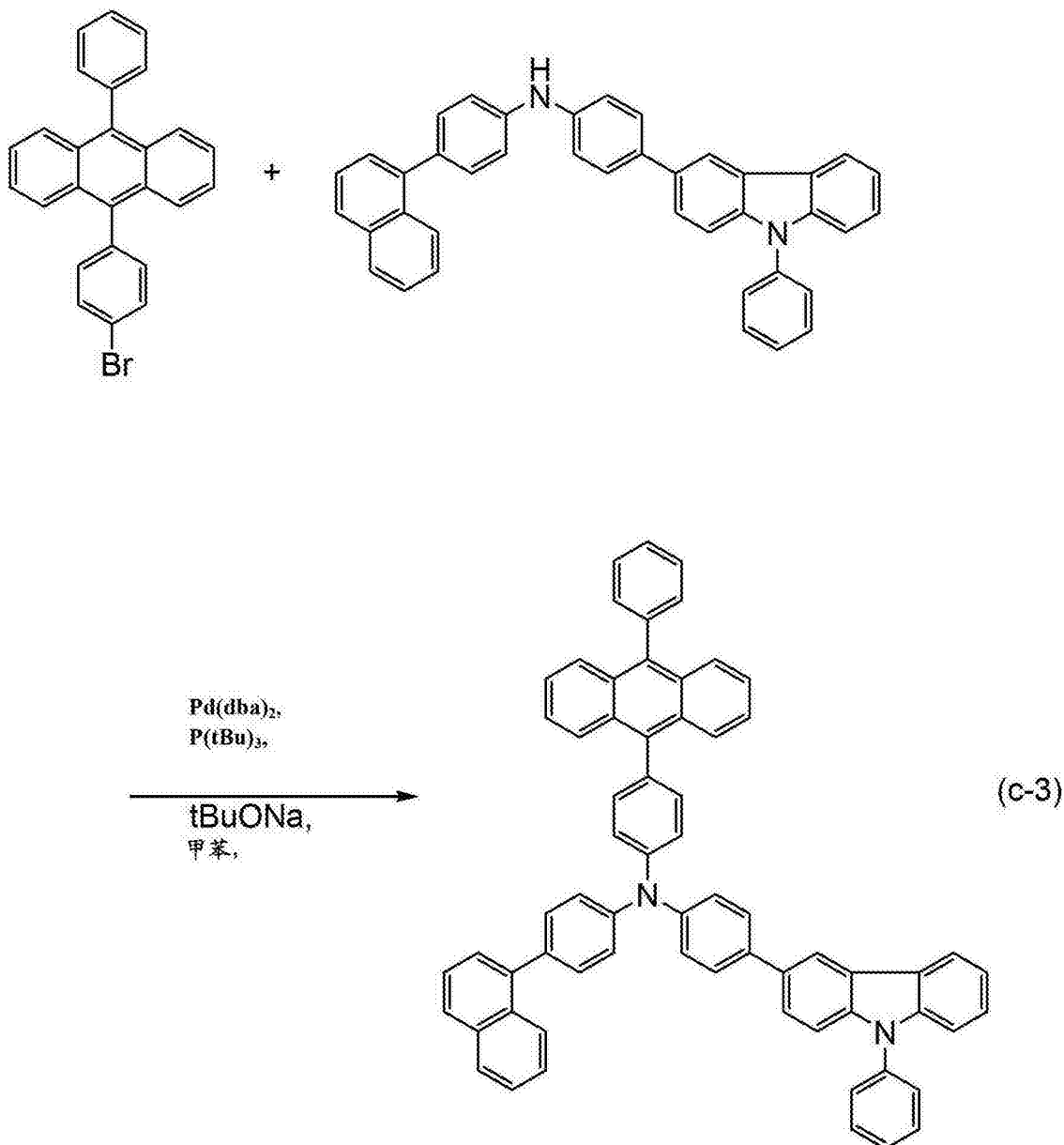
[0292] 注意,通过核磁共振法(NMR)测定在上述步骤 2 中得到的固体。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的测定结果。根据测定结果,可以知道如下事实:得到 PCBNA。

[0293]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  = 7.25-7.70 (m, 23H), 7.84 (d,  $J$ =7.8Hz, 1H), 7.91 (d,  $J$ =7.2Hz, 1H), 8.03 (d,  $J$ =8.1Hz, 1H), 8.12 (d,  $J$ =7.2Hz, 1H), 8.34 (s, 1H)。

[0294] [步骤 3:4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(缩写:PCBNAPA)的合成]

[0295] 将 PCBNAPA 的合成图解示出于以下的反应式(c-3)。

[0296]



[0297] 将 0.45g (1.1mmol) 的 9-(4-溴苯基)-10-苯基蒽、0.4g (4.3mmol) 的叔丁醇钠放在 50mL 的三口烧瓶中, 并且对烧瓶的内部进行氮气置换。对该混合物加入 0.8g (1.4mmol) 的溶解于 10mL 的甲苯的 PCBNA, 然后加入 4.3mL 的甲苯、0.1mL 的三(叔丁基)膦(10wt% 己烷溶液)。将该混合物的温度成为 60℃, 然后加入 23mg (4.0mmol) 的双(二亚苄基丙酮)钯(0)。以 80℃ 搅拌该混合物 2 小时。搅拌后, 经过 Florisil (日本和光纯药工业株式会社、目录号码: 540-00135)、Celite (日本和光纯药工业株式会社、目录号码: 531-16855)、氧化铝进行抽滤, 得到滤液。通过利用硅胶柱色谱(展开溶剂: 己烷: 甲苯 = 3:7)精制通过浓缩所得到的滤液而得到的固体, 并且浓缩所得到的馏分, 而得到目的物的黄色固体。通过利用甲苯和己烷的混合溶剂使所得到的固体重结晶, 以 85% 的收率得到 1.07g 的目的物的淡黄色粉末状固体。

[0298] 利用梯度升华法对所得到的 0.84g 的黄色固体进行升华精制。作为升华精制条件, 在 4.5Pa 的压力且 5mL/min 的氩气流量下, 以 380℃ 加热淡黄色固体。在升华精制后, 以 91% 的收率得到 0.76g 的目的物的黄色棱镜结晶。

[0299] 通过核磁共振法(NMR)测定在上述步骤3中得到的化合物。下面表示<sup>1</sup>H NMR的测定结果。根据测定结果,可以知道如下事实:得到PCBNAPA。

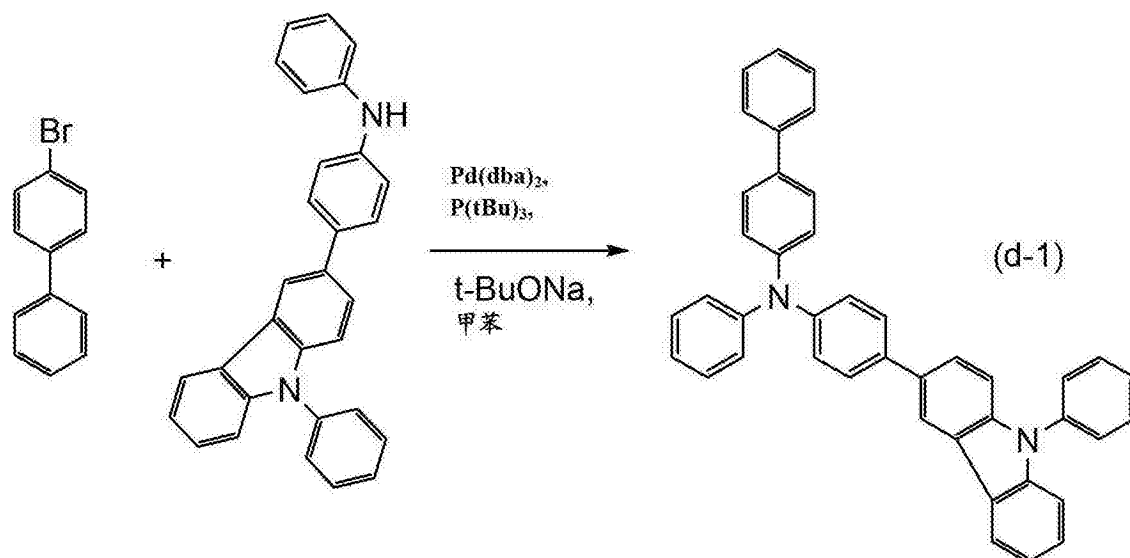
[0300] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz): δ=7.28-7.66 (m, 31H), 7.70-7.78 (m, 6H) 7.85-7.94 (m, 4H), 8.09-8.12 (m, 1H), 8.20 (d, J = 7.8Hz, 1H), 8.40 (d, J=1.2Hz, 1H)。

[0301] 《PCBA1BP的合成例》

[0302] 下面,记载在实施例2中使用的结构式(17)所表示的4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBA1BP)的合成方法的一个例子。

[0303] 将4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBA1BP)的合成图解示出于以下的反应式(d-1)。

[0304]



[0305] 将2.0g (4.9mmol)的4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)二苯胺(简称:PCBA)、1.1g (4.9mmol)的4-溴联苯、2.0g (20mmol)的叔丁醇钠放在100mL的三口烧瓶中,并且对烧瓶的内部进行氮气置换。对该混合物加入50mL的甲苯、0.30mL的三(叔丁基)膦(10wt%己烷溶液)。在减压下进行搅拌的同时对该混合物进行脱气,脱气后加入0.10g的双(二亚苄基丙酮)钯(0)。

[0306] 接着,对该混合物进行80℃且5小时的加热搅拌。搅拌后,对该混合物加入甲苯,使该混合物经过Celite(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:531-16855)、氧化铝、Florisil(日本和光纯药工业株式会社、目录号码:540-00135)进行抽滤,而得到滤液。依次利用饱和碳酸钠水溶液、饱和食盐水而洗涤所得到的滤液。对有机层加入硫酸镁进行干燥。干燥后,对该混合物进行抽滤,去掉硫酸镁,得到滤液。

[0307] 通过利用硅胶柱色谱来精制通过浓缩所得到的滤液而得到的化合物。柱色谱通过首先利用甲苯:己烷=1:9的混合溶剂作为展开溶剂,接着利用甲苯:己烷=3:7的混合溶剂作为展开溶剂来进行。利用氯仿和己烷的混合溶剂使通过浓缩所得到的馏分而得到的固体重结晶,其结果以84%的收率得到收量为2.3g的粉末状白色固体。

[0308] 利用梯度升华法对所得到的1.2g的白色固体进行升华精制。在7.0Pa的减压下,将氩流量设定为3mL/min,以280℃进行20小时的升华精制。收量为1.1g,并且收率为89%。

[0309] 通过核磁共振法(NMR)测定所得到的化合物。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的测定结果。根据测定结果,可以知道如下事实:得到 PCBA1BP。

[0310]  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 300MHz):  $\delta$  (ppm)=7.05–7.20 (m, 7H), 7.28–7.78 (m, 21H), 8.34 (d,  $J = 7.8\text{Hz}$ , 1H), 8.57 (s, 1H)。

[0311] 实施例 5

[0312] 在本实施例中,测定用于在实施例 1 至 3 中制造的发光元件 1 至 6 以及对照发光元件 1 至 3 中的材料的 HOMO 能级以及 LUMO 能级。

[0313] (测定例 1:PCBAPA)

[0314] 在本测定例中,测定结构式(11)所表示的 PCBAPA 的 HOMO 能级以及 LUMO 能级。注意,在发光元件 1 至 6 以及对照发光元件 1 中使用 PCBAPA 而作为第一发光物质。当在大气中利用光电子能谱法(日本理研计器株式会社制造的 AC-2)测定 PCBAPA 的薄膜状态下的电离电位时,其为 5.40eV。其结果,知道如下事实:HOMO 能级为 -5.40eV。再者,当使用 PCBAPA 的薄膜的吸收能谱的数据,从假定为直接跃迁的  $T_{\text{auc}}$  曲线算出吸收端,以该吸收端为光学能隙进行估计时,该能隙为 2.82eV。当从所得到的能隙的值和 HOMO 能级算出 LUMO 能级时,其为 -2.58eV。

[0315] (测定例 2:PCBANB)

[0316] 在本测定例中,测定结构式(12)所表示的 PCBANB 的 HOMO 能级以及 LUMO 能级。注意,在发光元件 1、2、6 以及对照发光元件 2 中使用 PCBANB 而作为空穴传输性的有机化合物。当在大气中利用光电子能谱法(日本理研计器株式会社制造的 AC-2)测定 PCBANB 的薄膜状态下的电离电位时,其为 5.44eV。其结果,知道如下事实:HOMO 能级为 -5.44eV。再者,当使用 PCBANB 的薄膜的吸收能谱的数据,从假定为直接跃迁的  $T_{\text{auc}}$  曲线算出吸收端,以该吸收端为光学能隙进行估计时,该能隙为 3.25eV。当从所得到的能隙的值和 HOMO 能级算出 LUMO 能级时,其为 -2.19eV。

[0317] (测定例 3:PCBA1BP)

[0318] 在本测定例中,测定结构式(17)所表示的 PCBA1BP 的 HOMO 能级以及 LUMO 能级。注意,在发光元件 3 至 5 以及对照发光元件 3 中使用 PCBA1BP 而作为空穴传输性的有机化合物。当在大气中利用光电子能谱法(日本理研计器株式会社制造的 AC-2)测定 PCBA1BP 的薄膜状态下的电离电位时,其为 5.42eV。其结果,知道如下事实:HOMO 能级为 -5.42eV。再者,当使用 PCBA1BP 的薄膜的吸收能谱的数据,从假定为直接跃迁的  $T_{\text{auc}}$  曲线算出吸收端,以该吸收端为光学能隙进行估计时,该能隙为 3.21eV。当从所得到的能隙的值和 HOMO 能级算出 LUMO 能级时,其为 -2.21eV。

[0319] (测定例 4:PCBNAPA)

[0320] 在本测定例中,测定结构式(14)所表示的 PCBNAPA 的 HOMO 能级以及 LUMO 能级。注意,在发光元件 1 至 6 以及对照发光元件 1 至 3 中使用 PCBNAPA 而作为第二发光物质。当在大气中利用光电子能谱法(日本理研计器株式会社制造的 AC-2)测定 PCBNAPA 的薄膜状态下的电离电位时,其为 5.47eV。其结果,知道如下事实:HOMO 能级为 -5.47eV。再者,当使用 PCBNAPA 的薄膜的吸收能谱的数据,从假定为直接跃迁的  $T_{\text{auc}}$  曲线算出吸收端,以该吸收端为光学能隙进行估计时,该能隙为 2.92eV。当从所得到的能隙的值和 HOMO 能级算出 LUMO 能级时,其为 -2.55eV。

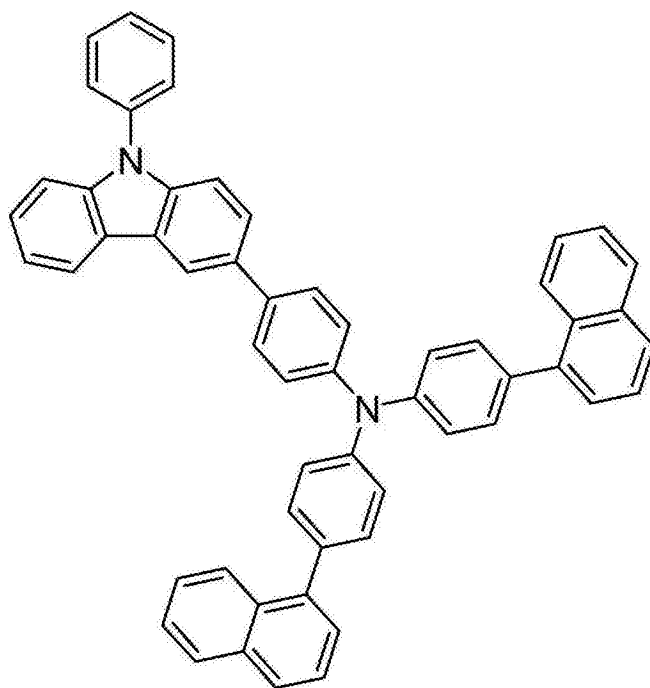
[0321] (测定例 5 :CzPA)

[0322] 在本测定例中,测定结构式(13)所表示的 CzPA 的 HOMO 能级以及 LUMO 能级。注意,在发光元件 1 至 6 以及对照发光元件 1 至 3 中使用 CzPA 而作为电子传输性的有机化合物。当在大气中利用光电子能谱法(日本理研计器株式会社制造的 AC-2)测定 CzPA 的薄膜状态下的电离电位时,其为 5.64eV。其结果,知道如下事实:HOMO 能级为 -5.64eV。再者,当使用 CzPA 的薄膜的吸收能谱的数据,从假定为直接跃迁的 Tauc 曲线算出吸收端,以该吸收端为光学能隙进行估计时,该能隙为 2.95eV。当从所得到的能隙的值和 HOMO 能级算出 LUMO 能级时,其为 -2.69eV。

[0323] 实施例 6

[0324] 在本实施例中,说明具有与实施例 1、实施例 2 以及实施例 3 不同的结构的发光元件。将在本实施例中使用的有机化合物的分子结构示出于以下的结构式(18)。注意,省略对于已在其他实施例中示出分子结构的有机化合物的记载。元件结构与实施例 1 同样,而参照图 2。

[0325]



(18)

[0326] 下面,示出本实施例的发光元件 7 及 8 的制造方法。注意,直到形成空穴传输层 105 为止与实施例 1 中的发光元件 1 同样地制造。

[0327] 接着,在空穴传输层 105 上,通过共蒸镀作为第一发光物质的 4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)和作为空穴传输性的有机化合物的上述结构式(18)所表示的 4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNBB)来形成第一发光层 102a。对第一发光层 102a 中的它们的质量比来说,在发光元件 7 中,以 PCBAPA:PCBNBB = 1:1 的方式进行成膜,并且在发光元件 8 中,以 PCBAPA:PCBNBB = 1:2 的方式进行成膜(都是质量比)。将第一发光层 102a 的膜厚度设定为 25nm。

[0328] 接着,在各发光元件的第一发光层 102a 上,通过共蒸镀作为电子传输性的有机化

合物的 9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)和作为第二发光物质的 4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(简称:PCBAPA)来形成第二发光层 102b。由此,形成由第一发光层 102a 和第二发光层 102b 构成的发光层 102。注意,在本实施例中,作为第一发光物质和第二发光物质,使用相同的化合物。将第二发光层 102b 中的 CzPA 和 PCBAPA 的质量比设定为 CzPA:PCBAPA=1:0.1,并且将第二发光层 102b 的膜厚度设定为 30nm。

[0329] 接着,在发光层 102 上依次层叠电子传输层 106、电子注入层 107 以及阴极 101,以完成发光元件 7 以及发光元件 8。这些层与实施例 1 所示的发光元件 1 同样地制造。

[0330] 将如上所述制造的发光元件 7 以及发光元件 8 的元件结构示出于表 7。

[0331] 表 7

|        | 阳极           | 空穴注入层                        | 空穴传输层       | 第一发光层                                | 第二发光层                             | 电子传输层       |               | 电子注入层      | 阴极          |
|--------|--------------|------------------------------|-------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-------------|---------------|------------|-------------|
| 发光元件 7 | ITO<br>110nm | NPB: MoOx<br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBAPa:<br>PCBNBB<br>(=1: 1)<br>25nm | CzPA: PCBAPa<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | Bphen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |
| 发光元件 8 | ITO<br>110nm | NPB: MoOx<br>(=4: 1)<br>50nm | NPB<br>10nm | PCBAPa:<br>PCBNBB<br>(=1: 2)<br>25nm | CzPA: PCBAPa<br>(=1: 0.1)<br>30nm | Alq<br>10nm | Bphen<br>15nm | LiF<br>1nm | Al<br>200nm |

[0332]

[0333] \* 混合比都是重量比

[0334] 在对通过上述方式而得到的发光元件 7 及发光元件 8 在氮气氛的手套箱内进行密封工作以使这些发光元件不暴露于大气之后,对这些发光元件的工作特性进行测定。注意,在室温(保持为 25℃的气氛)下进行测定。

[0335] 图 20 示出发光元件的电流密度 - 亮度特性,图 21 示出电压 - 亮度特性,图 22 示

出亮度-外量子效率特性。此外,表 8 示出 1000cd/m<sup>2</sup>附近的发光元件的电压、外量子效率、色度以及发光峰值波长。

[0336] 表 8

[0337]

|        | 亮度(cd/m <sup>2</sup> ) | 电压<br>(V) | 外量子效<br>率(%) | 色度(x, y)     | 发光峰值波长<br>(nm) |
|--------|------------------------|-----------|--------------|--------------|----------------|
| 发光元件 7 | 1160                   | 4.6       | 5.08         | (0.15, 0.18) | 466            |
| 发光元件 8 | 1070                   | 4.6       | 5.29         | (0.15, 0.18) | 464            |

[0338] 根据图 22 及表 8,知道如下事实:发光元件 7 及发光元件 8 得到高的外量子效率。此外,根据表 8,发光元件 7 及发光元件 8 得到其色度良好的蓝色发光。可以认为这是因为如下缘故:在发光元件 7 及发光元件 8 中,第一发光层 102a 包含第一发光物质(在本实施例中,是 PCBAPA)和空穴传输性的有机化合物(在本实施例中,是 PCBNBB),所以在第一发光层 102a 中控制电子的传输,而在第一发光层和第二发光层的界面附近形成发光区域。

[0339] 此外,对所制造的发光元件 7 及发光元件 8 进行可靠性测试。在可靠性测试中,在将起始亮度设定为 1000cd/m<sup>2</sup>且电流密度为一定的条件下,驱动这些元件,并且,每经过一定时间,测定亮度。图 23 示出通过可靠性测试而得到的结果。在图 23 中,横轴表示通电时间(小时),而纵轴表示在各个时间中的相对于起始亮度的亮度的比例,即归一化亮度(%)。

[0340] 根据图 23,即便在 1000 小时的驱动后,发光元件 7 也保持起始亮度的 75%的亮度,并且,发光元件 8 也保持起始亮度的 76%的亮度,而知道如下事实:本实施例所示的发光元件不容易发生时间的经过所引起的亮度的降低,而使用寿命长。在发光元件 7 及发光元件 8 中,第一发光层 102a 包含具有与第二发光层 102b 所包含的电子传输性的有机化合物(在本实施例中,是 CzPA)相同程度的 LUMO 能级的第一发光物质,并且,作为第一发光物质和第二发光物质而使用相同的化合物,所以在第二发光层 102b 和第一发光层 102a 之间容易进行电子的传输,抑制电子蓄积在界面的现象,而实现了发光元件的长使用寿命化。

[0341] 根据上述事实,本实施例所示的发光元件 7 及发光元件 8 可以成为实现了发光效率的改善及长使用寿命化的发光元件。此外,本实施例所示的发光元件 7 及发光元件 8 也可以成为色纯度高的发光元件。

[0342] 实施例 7

[0343] 在本实施例中,说明在其他实施例中使用的材料。

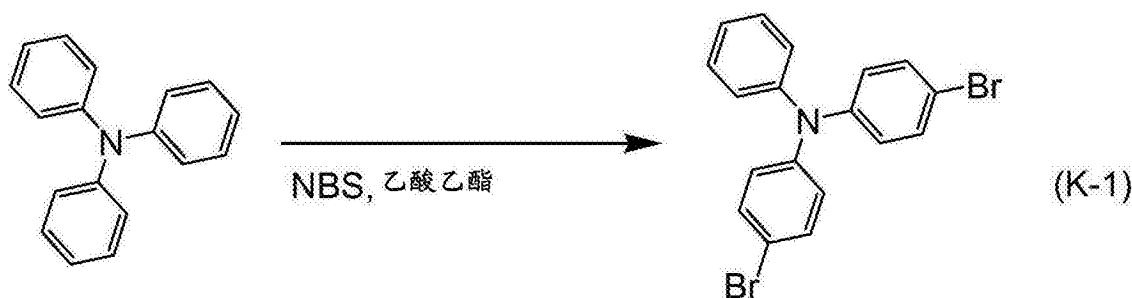
[0344] 《PCBNBB 的合成例》

[0345] 下面,示出在实施例 6 中使用的结构式(18)所表示的 4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNBB)的合成例。

[0346] [步骤 1:4,4'-二溴三苯胺的合成]

[0347] 将 4,4'-二溴三苯胺的合成图解示出于以下的反应式(K-1)。

[0348]

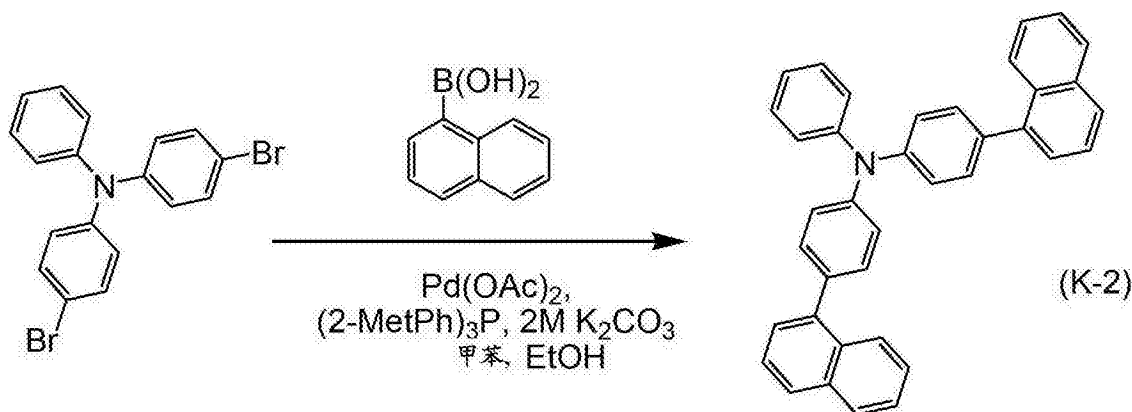


[0349] 在 500mL 的三角烧瓶中,使 12g (50mmol)的三苯胺溶于乙酸乙酯为 250mL 的混合溶剂,然后对此加入 18g (100mmol)的 N- 溴代琥珀酰亚胺(简称 :NBS),在室温下搅拌 24 小时。反应结束后,利用水洗涤该混合液,加入硫酸镁,去掉水分。对该混合液进行过滤,浓缩所得到的滤液而进行干燥固化,以 99%的收率得到收量为 20g 的目的物的白色固体。

[0350] [ 步骤 2 :4, 4' - 二(1- 萘基) 三苯胺的合成 ]

[0351] 将 4, 4' - 二(1- 萘基) 三苯胺的合成图解示出于以下的反应式(K-2)。

[0352]



[0353] 将 6.0g (15mmol) 的 4, 4' - 二溴三苯胺、5.2g (30mmol) 的 1- 萘基硼酸、2.0mg (0.01mmol) 的醋酸钯(II)、6.0mg (0.02mmol) 的三(邻甲苯基)膦放在 100mL 的三口烧瓶中,并且对该混合物加入 20mL 的甲苯、5mL 的乙醇、20mL 的 2mol/L 碳酸钾水溶液。通过在减压下搅拌该混合物的同时进行脱气,然后,在氮气氛下以 90℃加热搅拌 4.5 小时,发生反应。

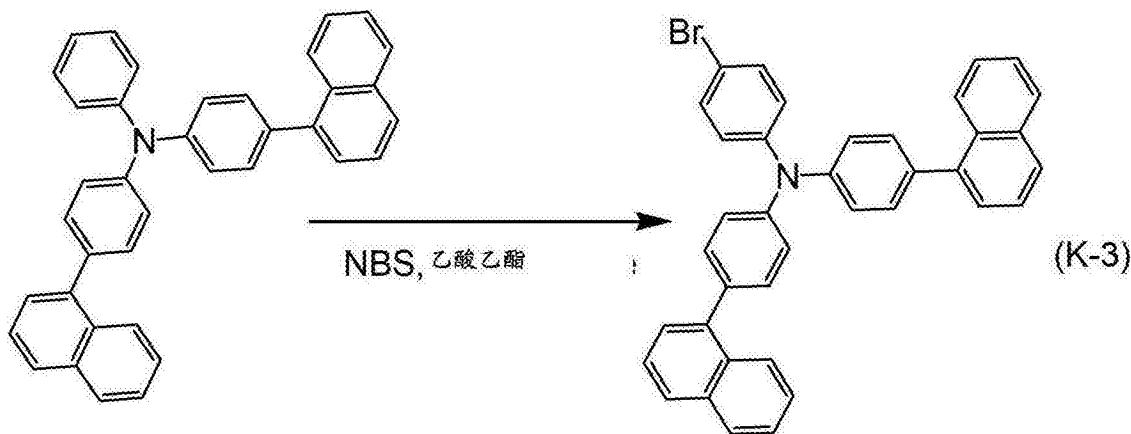
[0354] 反应后,对该反应混合物加入 150mL 的甲苯,并且使其悬浮液经过 Florisil、Celite 进行过滤。利用水洗涤所得到的滤液,加入硫酸镁,去掉水分。使其悬浮液经过 Florisil、氧化铝、硅胶、Celite 进行过滤,得到滤液。浓缩所得到的滤液,加入甲醇并照射超声波,然后进行重结晶,其结果以 86%的收率得到收量为 6.4g 的目的物的白色粉末。

[0355] 利用硅胶薄层色谱(TLC)而得到的 R<sub>f</sub> 值(展开溶剂:乙酸乙酯:己烷=1:10)为如下:目的物为 0.53, 4, 4' - 二溴三苯胺为 0.69。

[0356] [ 步骤 3 :4- 溴-4', 4'' - 二(1- 萘基) 三苯胺的合成 ]

[0357] 将 4- 溴-4', 4'' - 二(1- 萘基) 三苯胺的合成图解示出于以下的反应式(K-3)。

[0358]

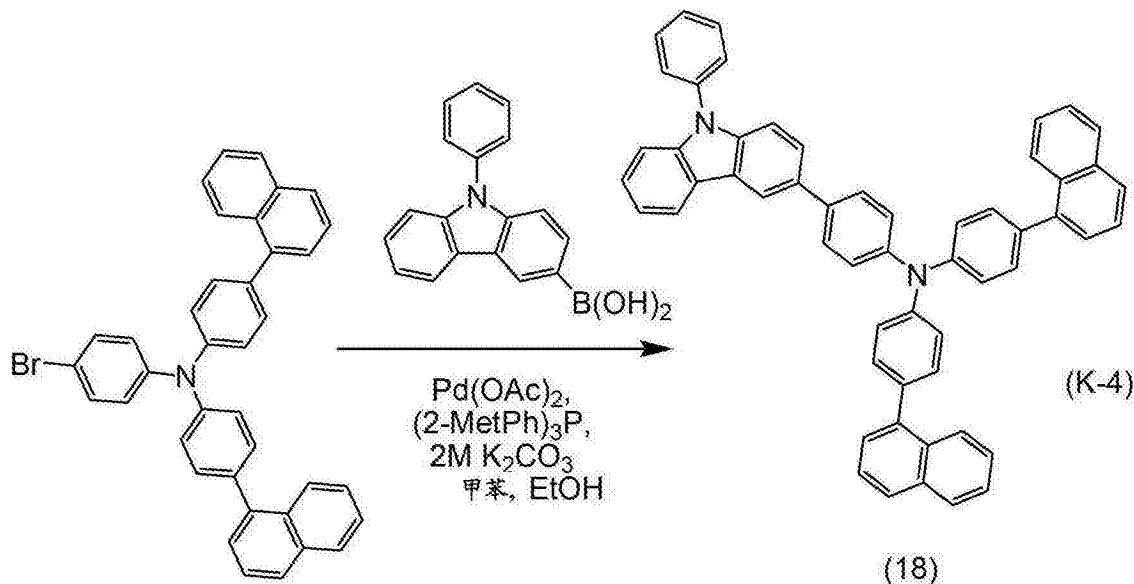


[0359] 在 300mL 的三角烧瓶中,使 6.4g (13mmol) 的 4,4'-二-(1-萘基)三苯胺溶于 150mL 的乙酸乙酯,然后对此加入 2.3g (13mmol) 的 N-溴代琥珀酰亚胺(简称:NBS),在室温下搅拌 24 小时。反应结束后,利用水洗涤该混合液,加入硫酸镁,去掉水分。对该混合液进行过滤,浓缩所得到的滤液。在对此加入甲醇并照射超声波后,进行重结晶,然后进行利用硅胶柱色谱(展开溶剂:甲苯:己烷=1:5)的精制。以 22% 的收率得到收量为 1.6g 的目的物的白色粉末。

[0360] [步骤 4:4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)三苯胺(简称:PCBNBB)的合成]

[0361] 将 4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吡唑-3-基)三苯胺的合成图解示出于以下的反应式(K-4)。

[0362]



[0363] 将 1.4g (2.5mmol) 的 4-溴-4',4''-二(1-萘基)三苯胺、0.7g (2.5mmol) 的 9-苯基-9H-吡唑-3-基-硼酸、4.0mg (0.02mmol) 的醋酸钯(II)、6.0mg (0.02mmol) 的三(邻甲苯基)膦放在 50mL 的三口烧瓶中,并且对该混合物加入 20mL 的甲苯、5mL 的乙醇、2.5mL 的 2mol/L 碳酸钾水溶液。通过在减压下搅拌该混合物的同时进行脱气,然后,在氮气氛下以 90℃ 加热搅拌 6.5 小时,发生反应。

[0364] 反应后,对该反应混合物加入 150mL 的甲苯,并且使其悬浮液经过 Florisil、Celite 进行过滤。利用水洗涤所得到的滤液,加入硫酸镁,去掉水分。使其悬浮液经过

Florisil、氧化铝、硅胶、Celite 进行过滤,得到滤液。浓缩所得到的滤液,进行利用硅胶柱色谱(展开溶剂:甲苯:己烷=1:4)的精制。浓缩所得到的馏分,加入甲醇并照射超声波,然后进行重结晶,其结果以 22%的收率得到收量为 0.4g 的目的物的白色粉末。

[0365] 通过核磁共振法(NMR)测定在上述步骤 4 中得到的化合物。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的测定数据。根据测定结果,可以知道如下事实:得到 PCBNBB。

[0366]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  (ppm)=7.28-7.72 (m, 30H), 7.85 (d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H), 7.90-7.93 (m, 2H), 8.06-8.09 (m, 2H), 8.19 (d,  $J=7.5\text{Hz}$ , 1H), 8.38 (d,  $J=1.5\text{Hz}$ , 1H)。

[0367] 此外,当在大气中利用光电子能谱法(日本理研计器株式会社制造的 AC-2)测定 PCBNBB 的薄膜状态下的电离电位时,其为 5.46eV。其结果,知道如下事实:HOMO 能级为 -5.46eV。再者,当使用 PCBNBB 的薄膜的吸收能谱的数据,从假定为直接跃迁的 Tauc 曲线算出吸收端,以该吸收端为光学能隙进行估计时,该能隙为 3.15eV。当从所得到的能隙和 HOMO 能级算出 LUMO 能级时,其为 -2.31eV。

[0368] 本说明书根据 2009 年 1 月 21 日在日本专利局受理的日本专利申请编号 2009-011410 而制作,所述申请内容包括在本说明书中。

[0369] 附图标记说明

|        |      |         |
|--------|------|---------|
| [0370] | 100  | 阳极      |
| [0371] | 101  | 阴极      |
| [0372] | 102  | 发光层     |
| [0373] | 102a | 第一发光层   |
| [0374] | 102b | 第二发光层   |
| [0375] | 103  | EL 层    |
| [0376] | 104  | 空穴注入层   |
| [0377] | 105  | 空穴传输层   |
| [0378] | 106  | 电子传输层   |
| [0379] | 107  | 电子注入层   |
| [0380] | 110  | 发光元件    |
| [0381] | 122  | HOMO 能级 |
| [0382] | 124  | HOMO 能级 |
| [0383] | 128  | HOMO 能级 |
| [0384] | 142  | LUMO 能级 |
| [0385] | 144  | LUMO 能级 |
| [0386] | 146  | LUMO 能级 |
| [0387] | 148  | LUMO 能级 |
| [0388] | 601  | 衬底      |
| [0389] | 602  | 绝缘层     |
| [0390] | 603  | 电极      |
| [0391] | 604  | 分隔壁     |
| [0392] | 605  | 开口部     |
| [0393] | 606  | 分隔壁     |

---

|        |      |           |
|--------|------|-----------|
| [0394] | 607  | EL 层      |
| [0395] | 608  | 电极        |
| [0396] | 703  | 扫描线       |
| [0397] | 705  | 区域        |
| [0398] | 706  | 分隔壁       |
| [0399] | 708  | 数据线       |
| [0400] | 709  | 连接布线      |
| [0401] | 710  | 输入端子      |
| [0402] | 711a | FPC       |
| [0403] | 711b | FPC       |
| [0404] | 712  | 输入端子      |
| [0405] | 801  | 元件衬底      |
| [0406] | 802  | 像素部       |
| [0407] | 803  | 驱动电路部     |
| [0408] | 804  | 驱动电路部     |
| [0409] | 805  | 密封剂       |
| [0410] | 806  | 密封衬底      |
| [0411] | 807  | 布线        |
| [0412] | 808  | FPC       |
| [0413] | 809  | n 沟道型 TFT |
| [0414] | 810  | p 沟道型 TFT |
| [0415] | 811  | 开关 TFT    |
| [0416] | 812  | 电流控制 TFT  |
| [0417] | 813  | 阳极        |
| [0418] | 814  | 绝缘物       |
| [0419] | 815  | EL 层      |
| [0420] | 816  | 阴极        |
| [0421] | 817  | 发光元件      |
| [0422] | 818  | 空间        |
| [0423] | 1001 | 照明装置      |
| [0424] | 1002 | 照明装置      |
| [0425] | 1003 | 台式照明设备    |
| [0426] | 9100 | 电视装置      |
| [0427] | 9100 | 电视装置      |
| [0428] | 9101 | 框体        |
| [0429] | 9103 | 显示部       |
| [0430] | 9105 | 支持架       |
| [0431] | 9107 | 显示部       |
| [0432] | 9109 | 操作键       |

---

|        |      |         |
|--------|------|---------|
| [0433] | 9110 | 远程操作机   |
| [0434] | 9201 | 主体      |
| [0435] | 9202 | 框体      |
| [0436] | 9203 | 显示部     |
| [0437] | 9204 | 键盘      |
| [0438] | 9205 | 外部连接端口  |
| [0439] | 9206 | 鼠标      |
| [0440] | 9301 | 框体      |
| [0441] | 9302 | 框体      |
| [0442] | 9303 | 连结部     |
| [0443] | 9304 | 显示部     |
| [0444] | 9305 | 显示部     |
| [0445] | 9306 | 扬声器部    |
| [0446] | 9307 | 记录介质插入部 |
| [0447] | 9308 | LED 灯   |
| [0448] | 9309 | 操作键     |
| [0449] | 9310 | 连接端子    |
| [0450] | 9311 | 传感器     |
| [0451] | 9312 | 麦克风     |
| [0452] | 9401 | 照明部     |
| [0453] | 9402 | 伞       |
| [0454] | 9403 | 可调臂     |
| [0455] | 9404 | 支柱      |
| [0456] | 9405 | 底座      |
| [0457] | 9406 | 电源      |
| [0458] | 9500 | 携带电话机   |
| [0459] | 9501 | 框体      |
| [0460] | 9502 | 显示部     |
| [0461] | 9502 | 显示部     |
| [0462] | 9503 | 操作按钮    |
| [0463] | 9504 | 外部连接端口  |

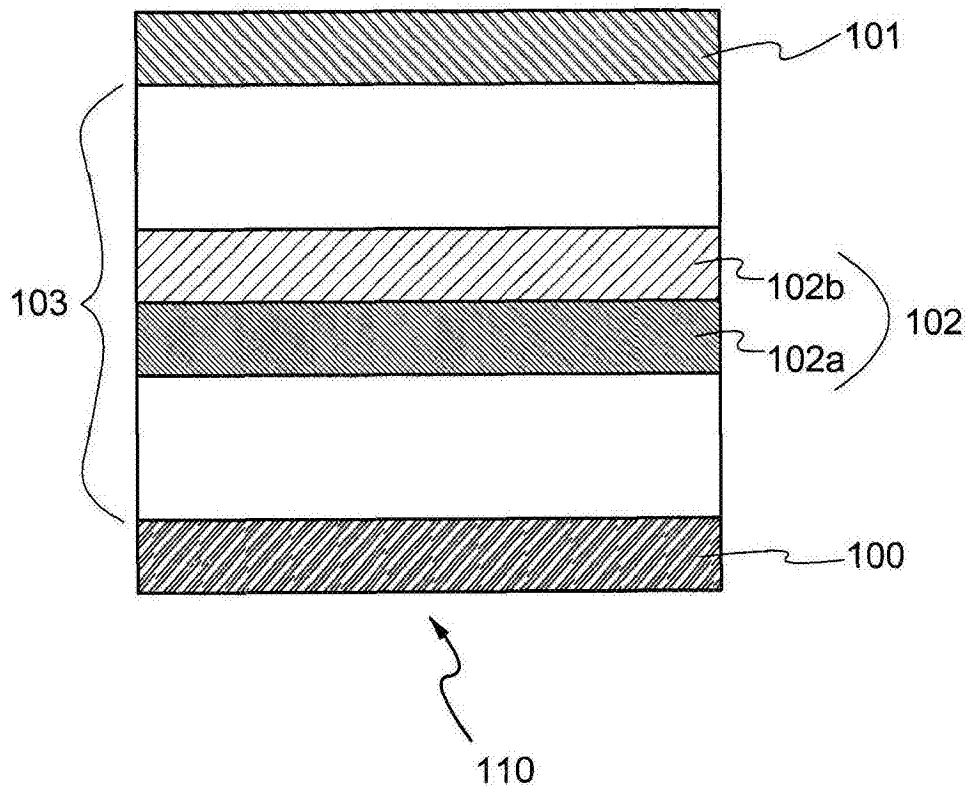


图 1A

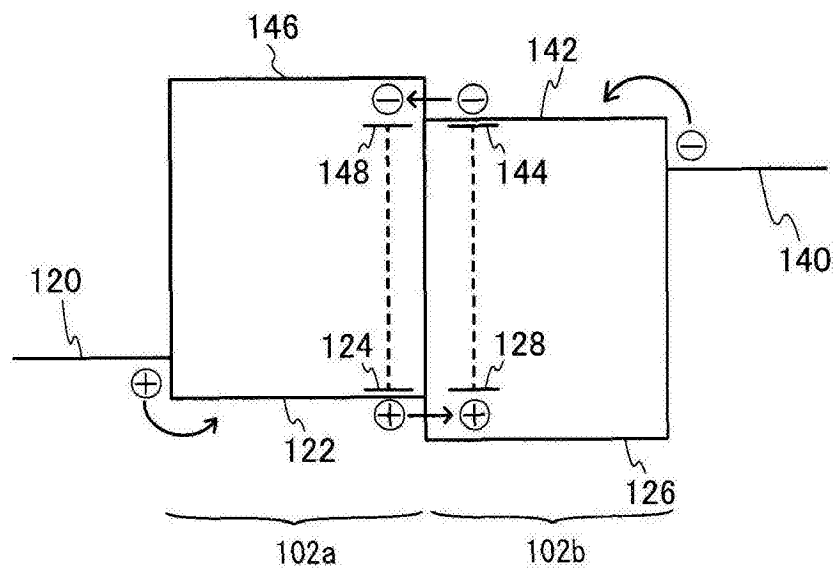


图 1B

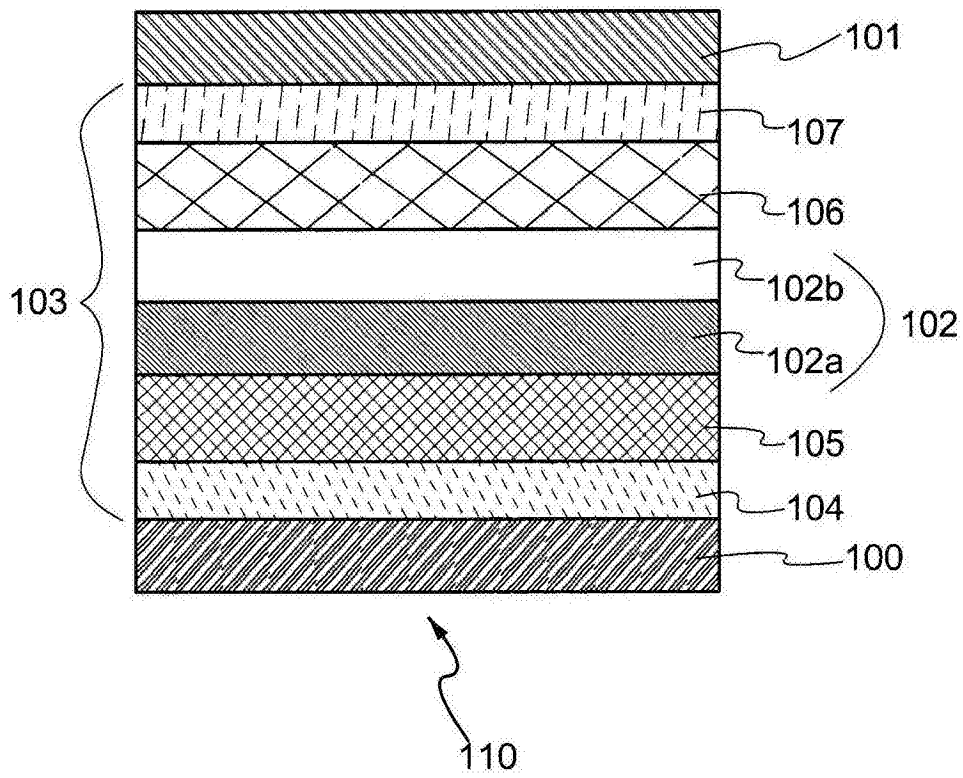


图 2

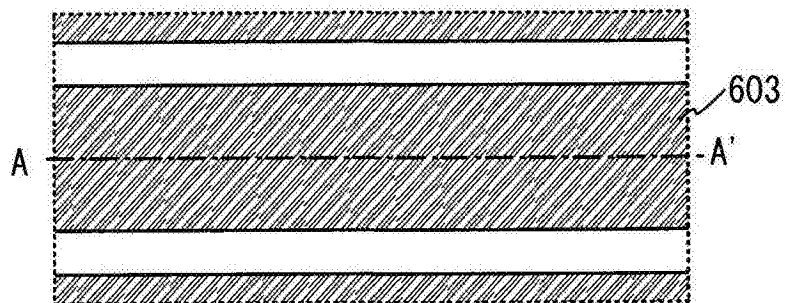


图 3A

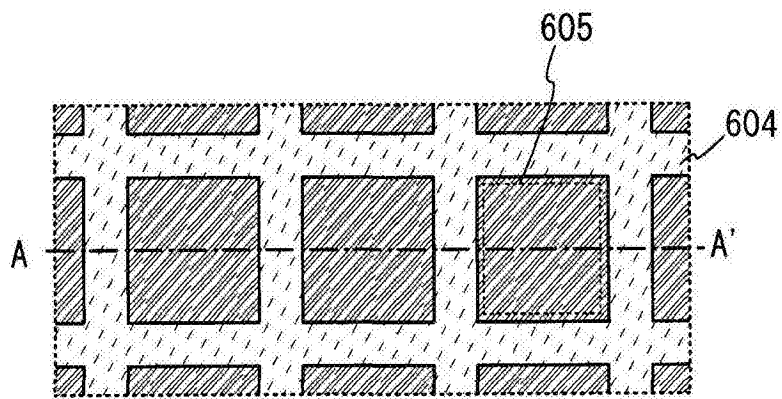


图 3B

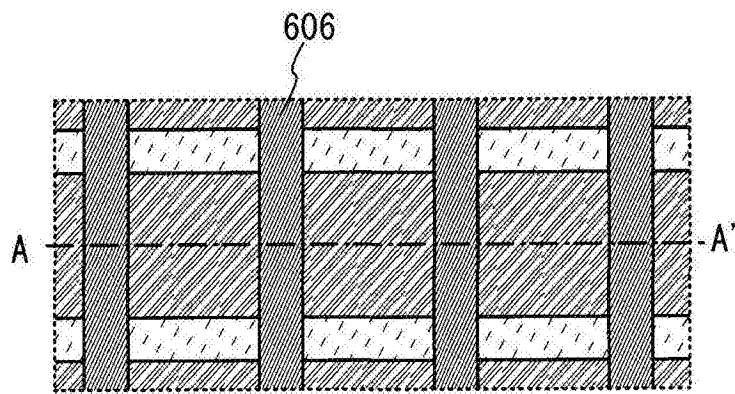


图 3C

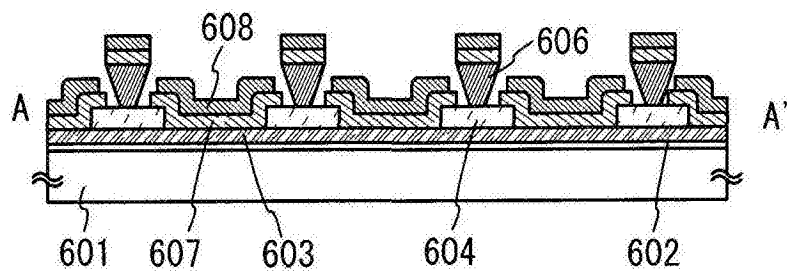


图 3D

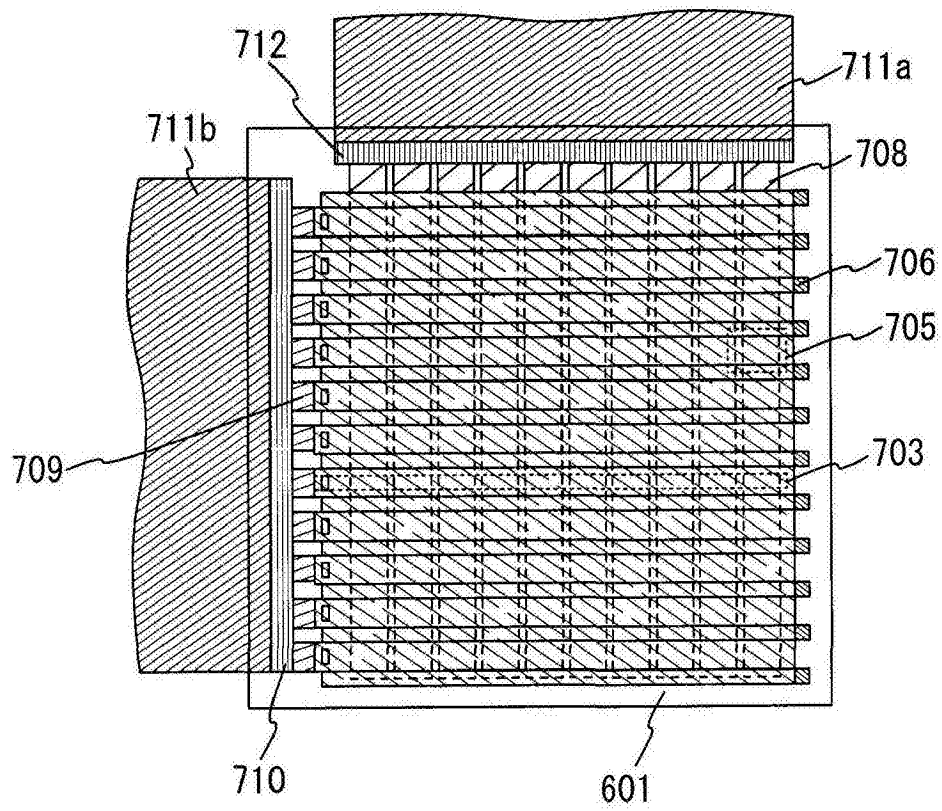


图 4

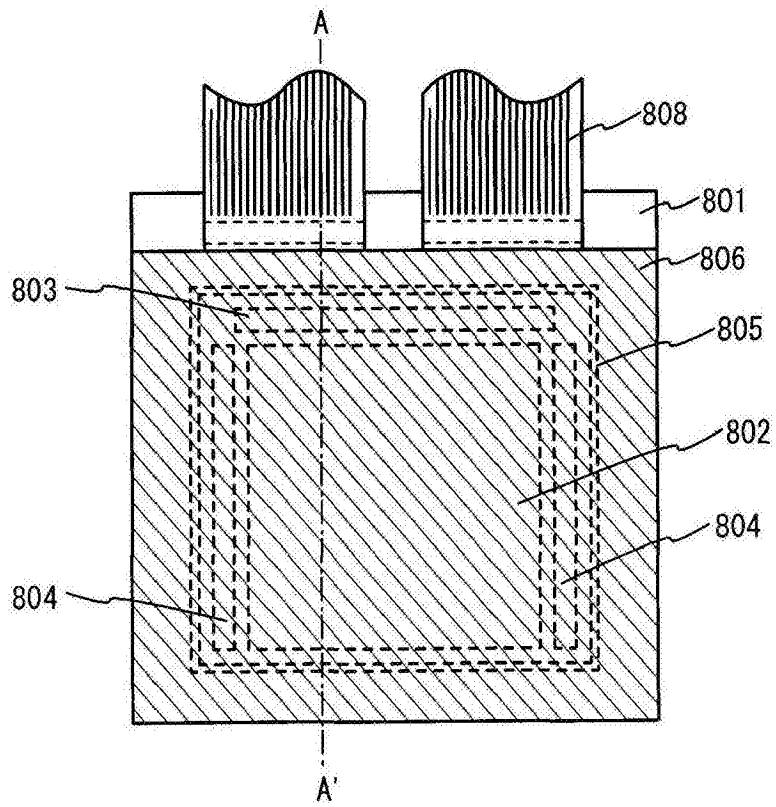


图 5A

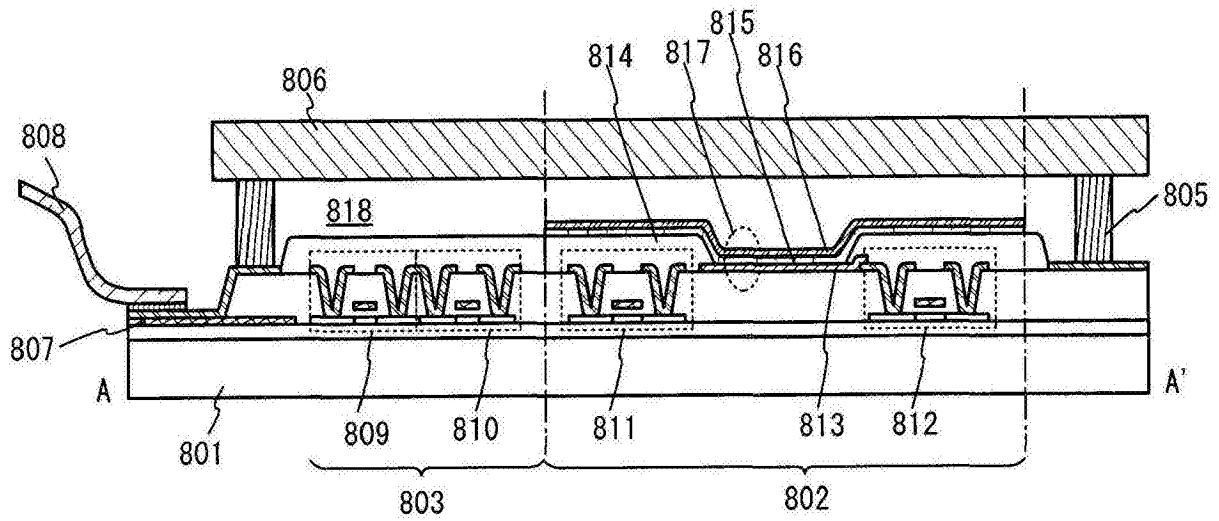


图 5B

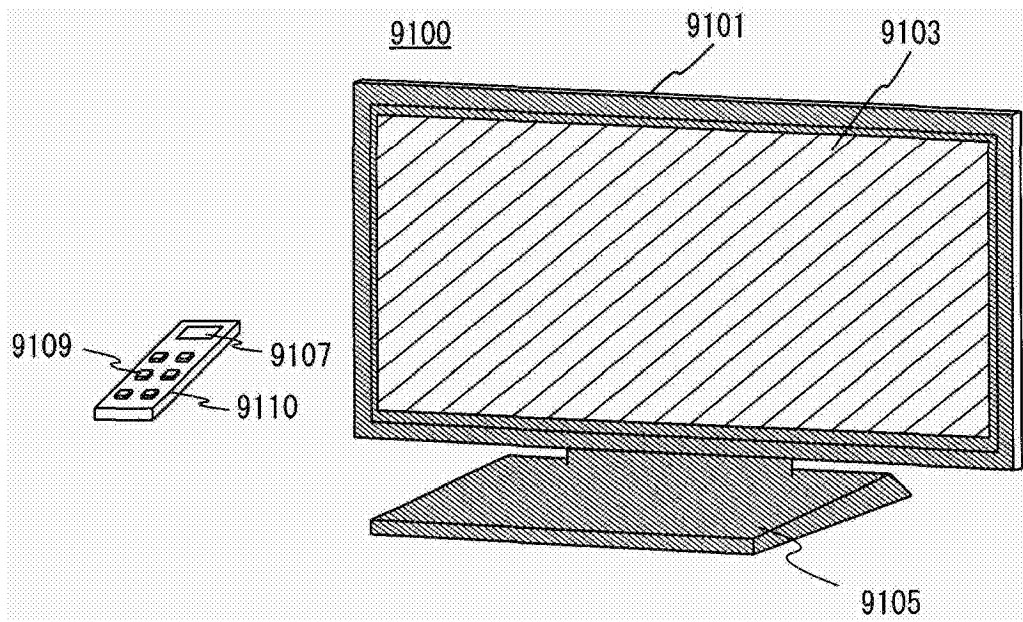


图 6A

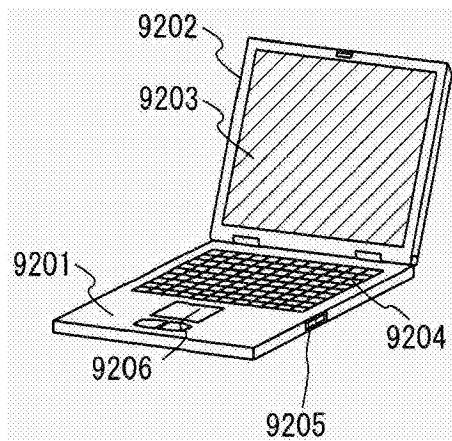


图 6B

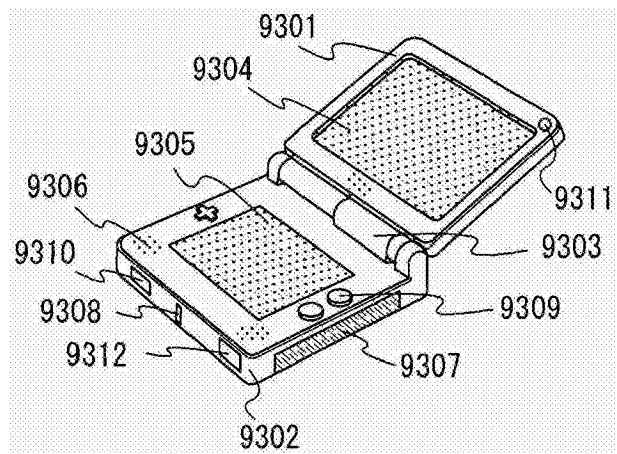


图 6C

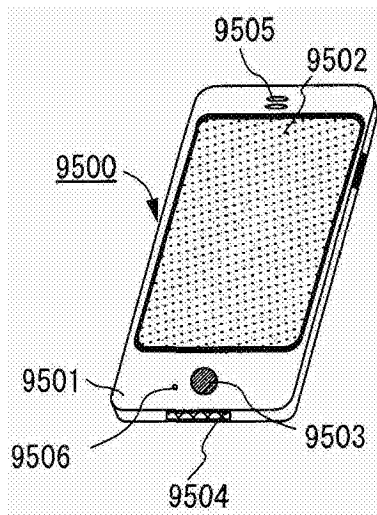


图 6D

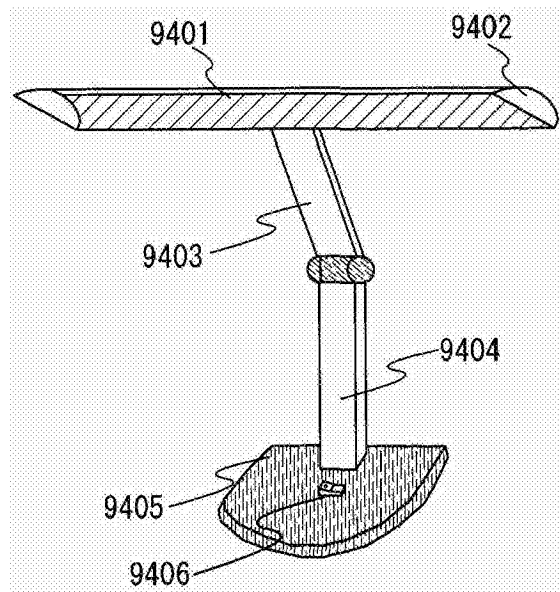


图 6E

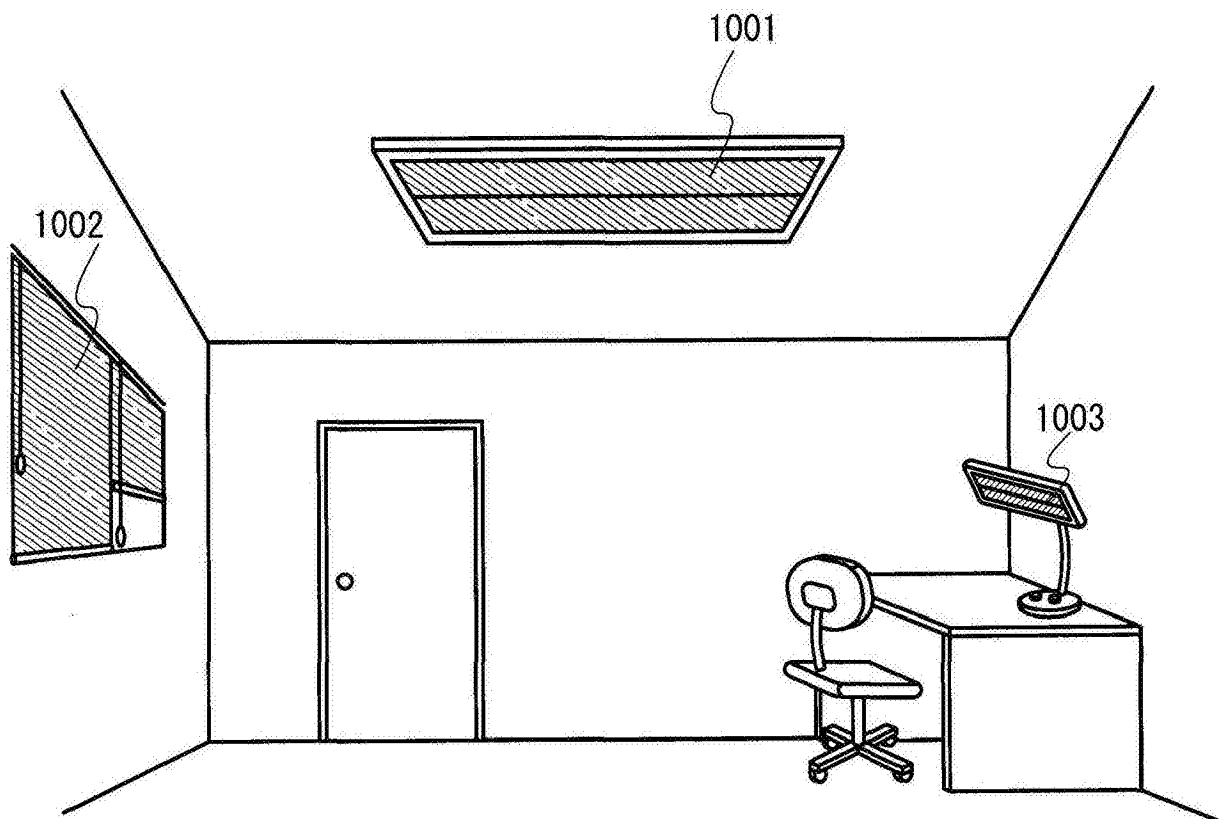


图 7

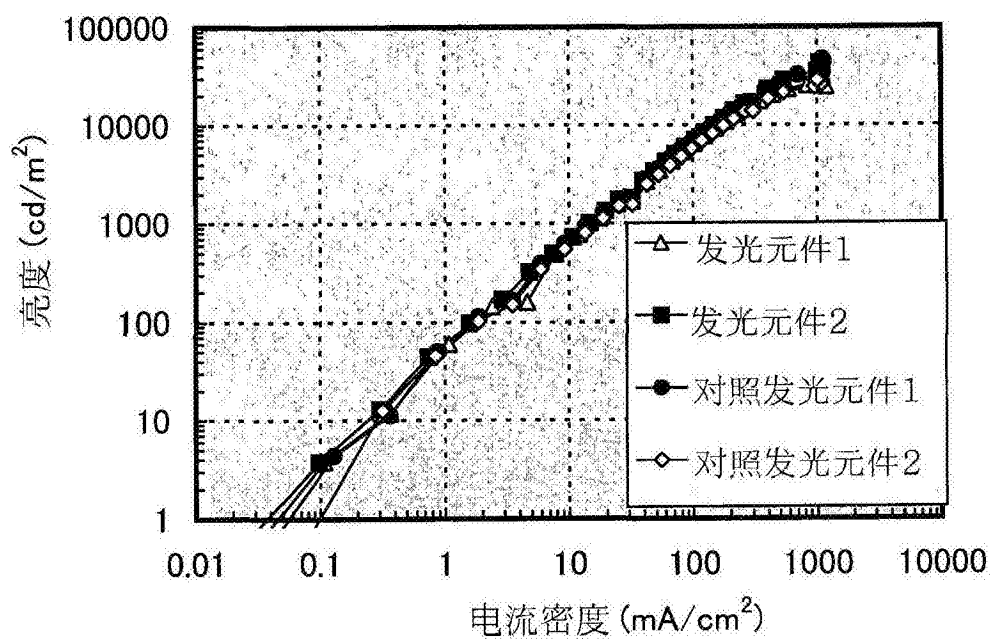


图 8

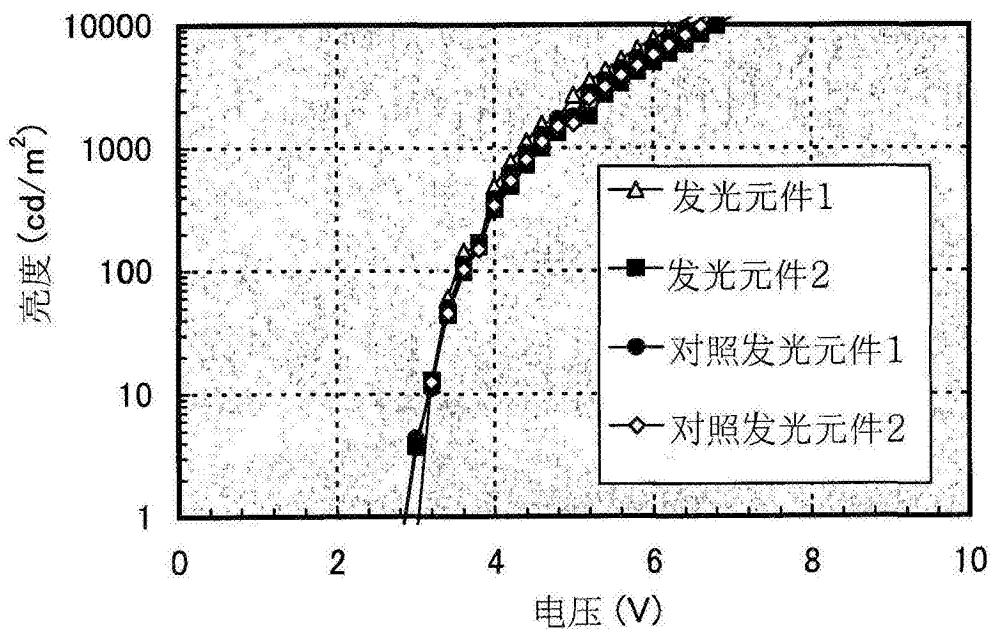


图 9

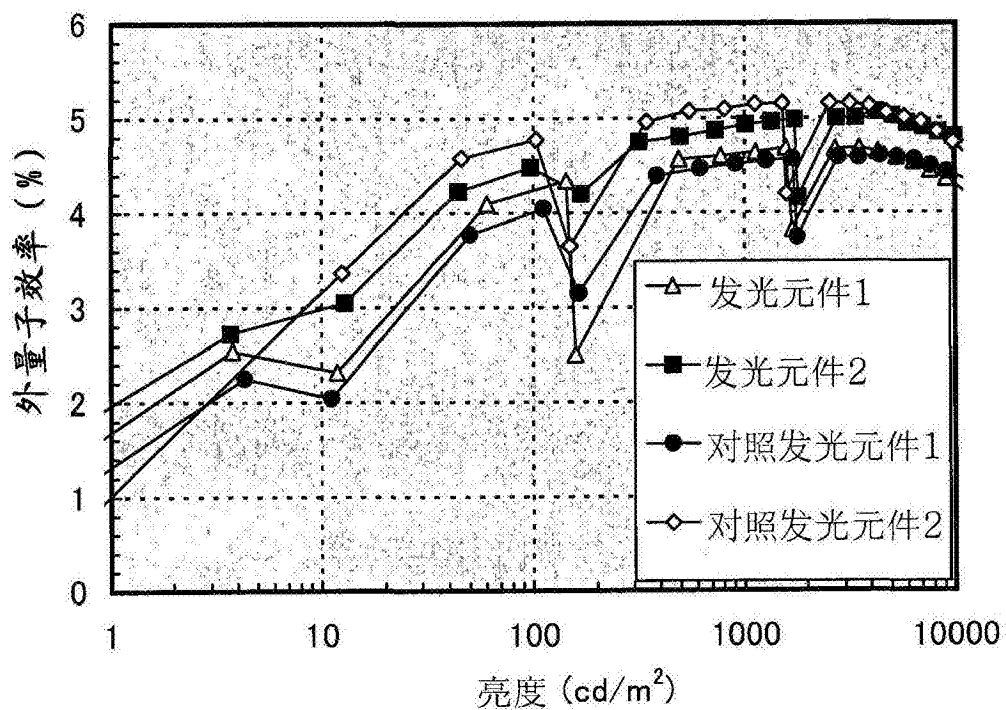


图 10

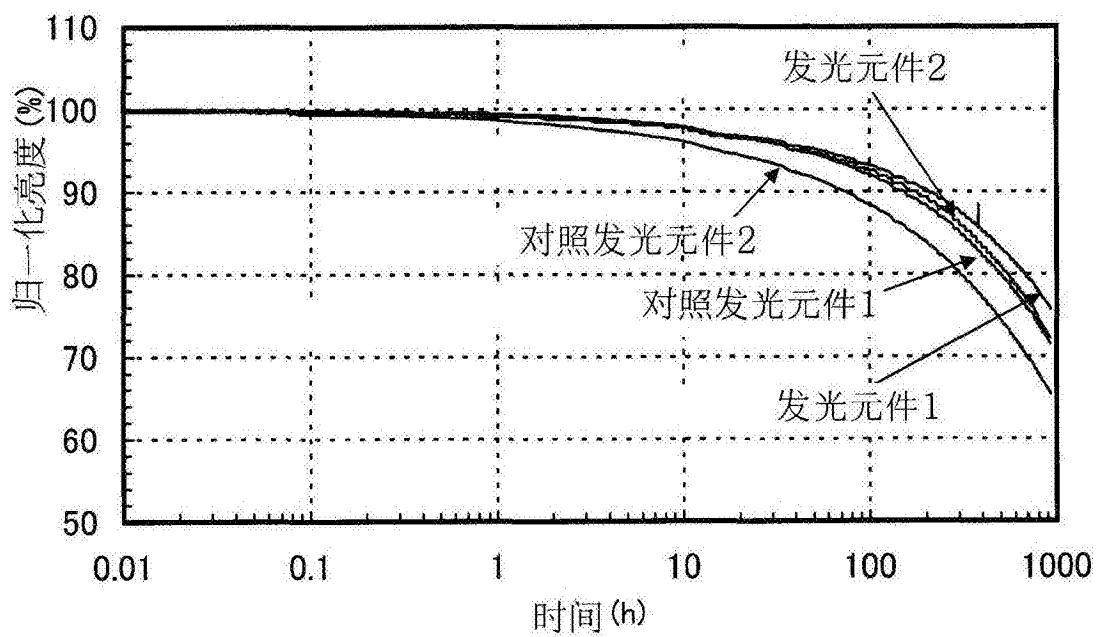


图 11

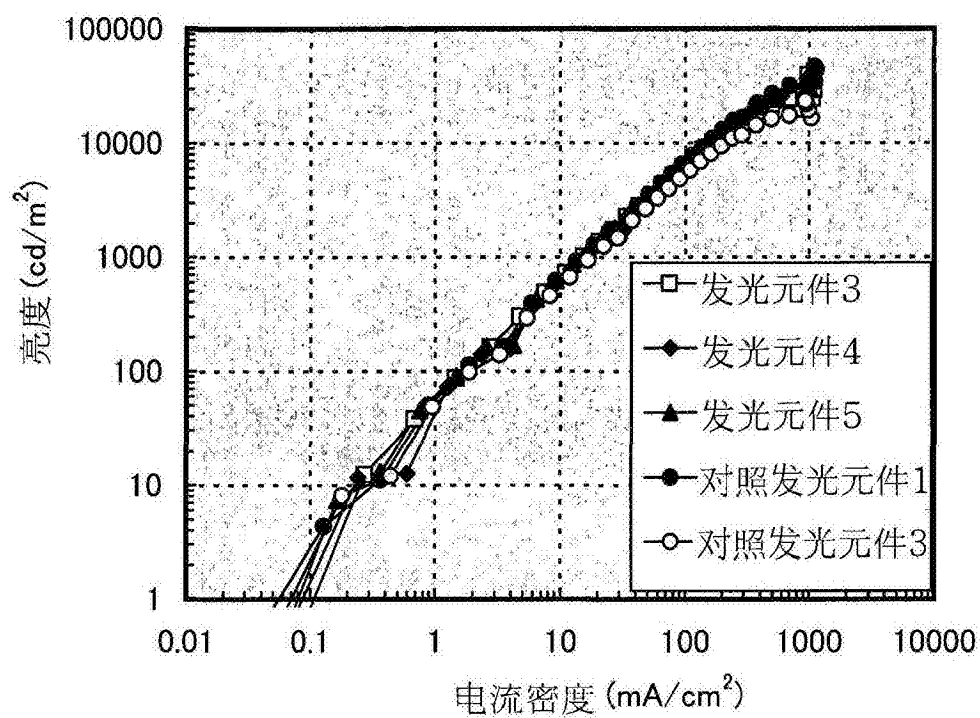


图 12

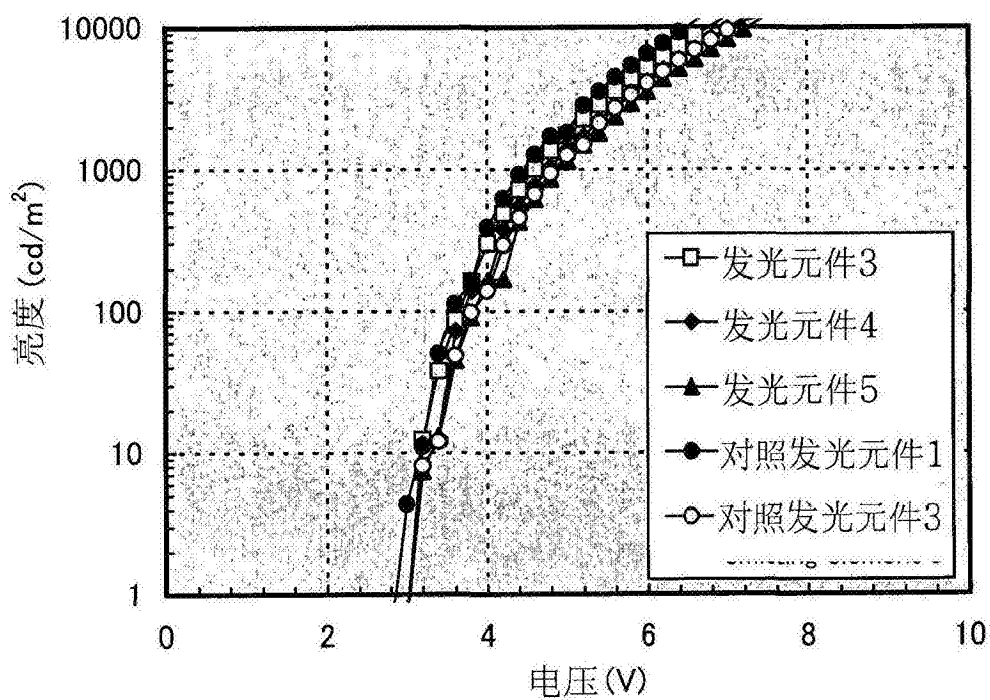


图 13

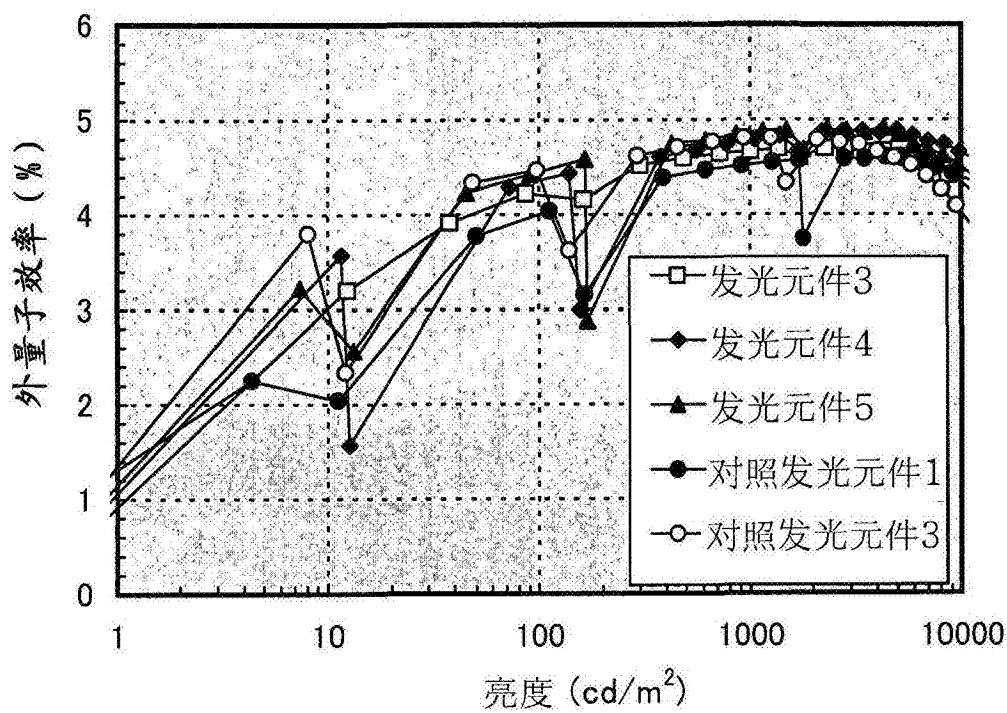


图 14

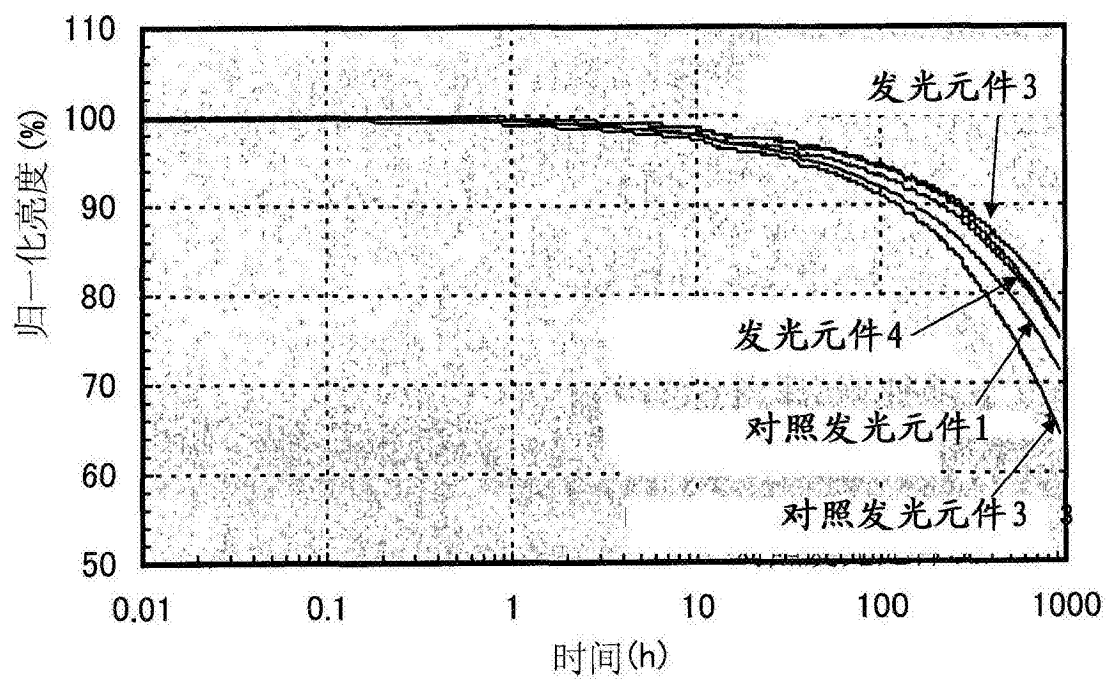


图 15

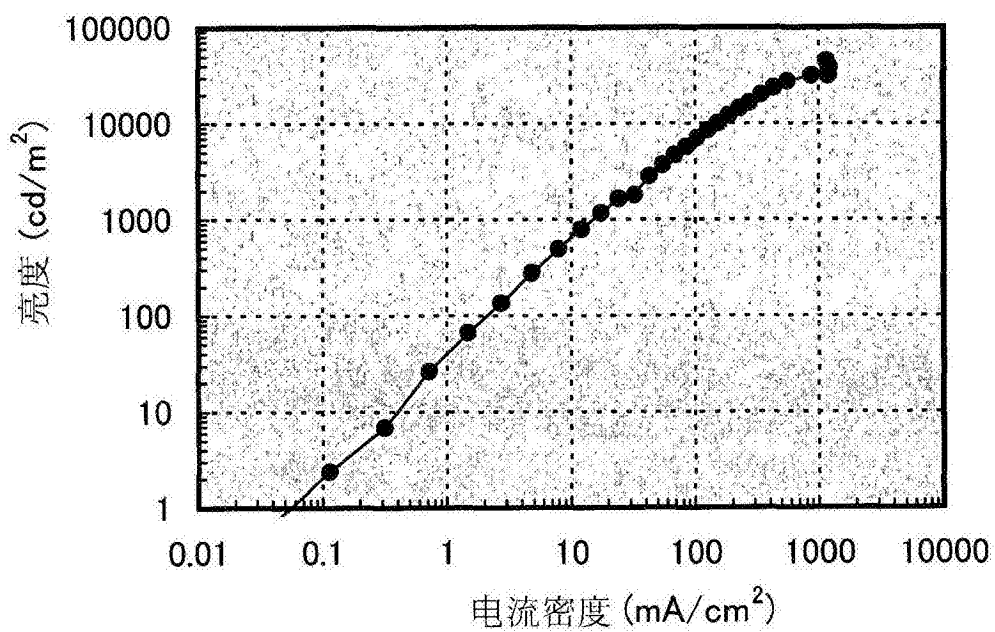


图 16

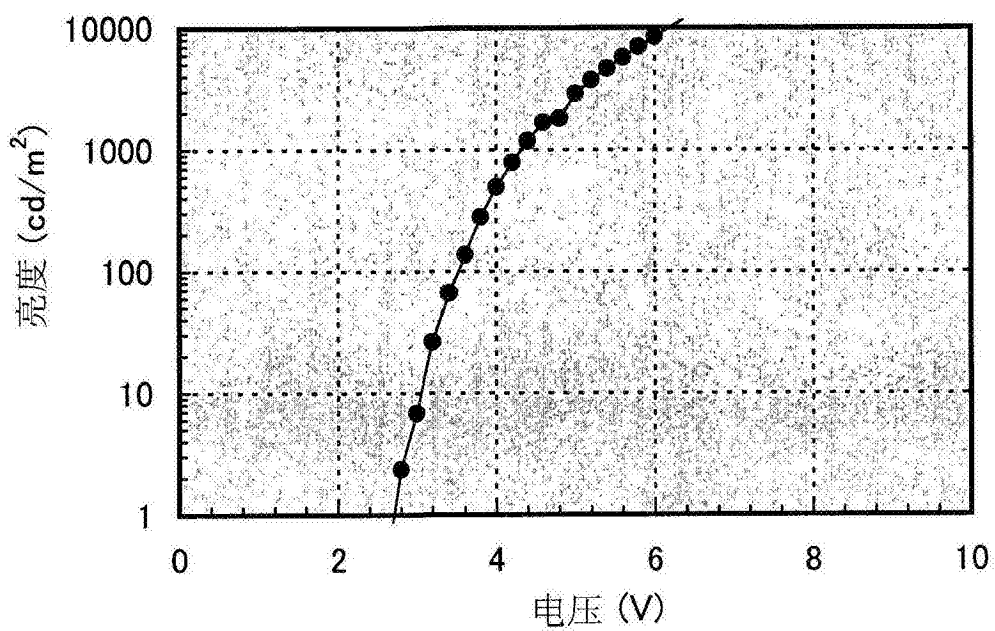


图 17

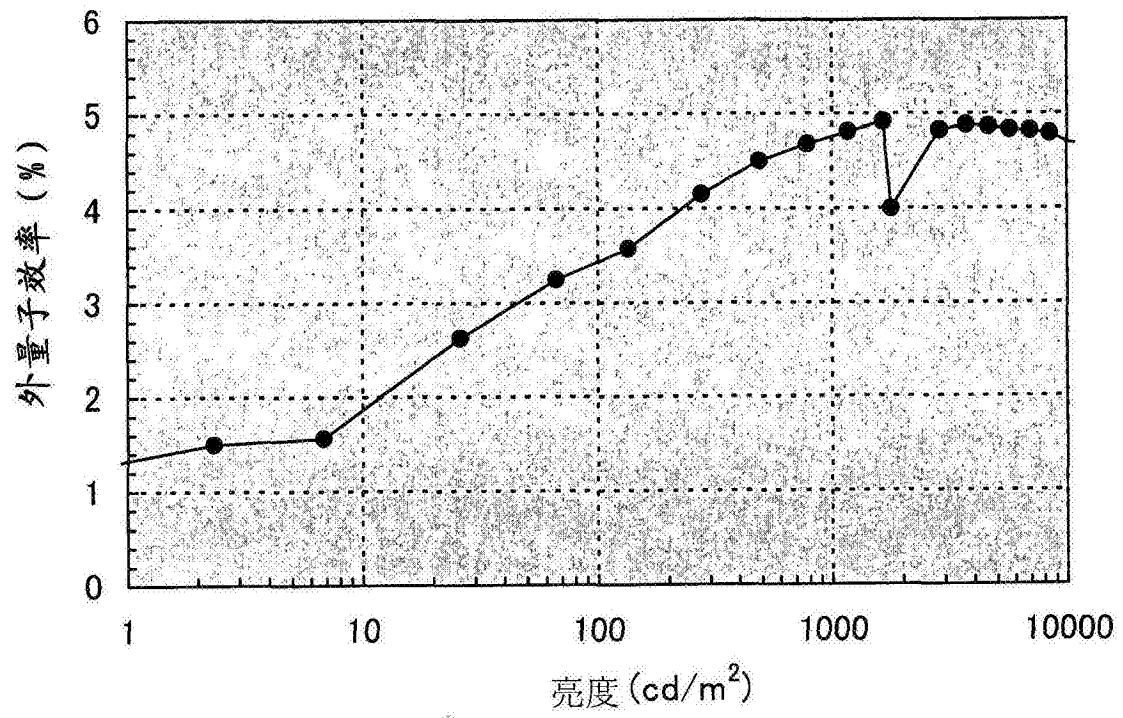


图 18

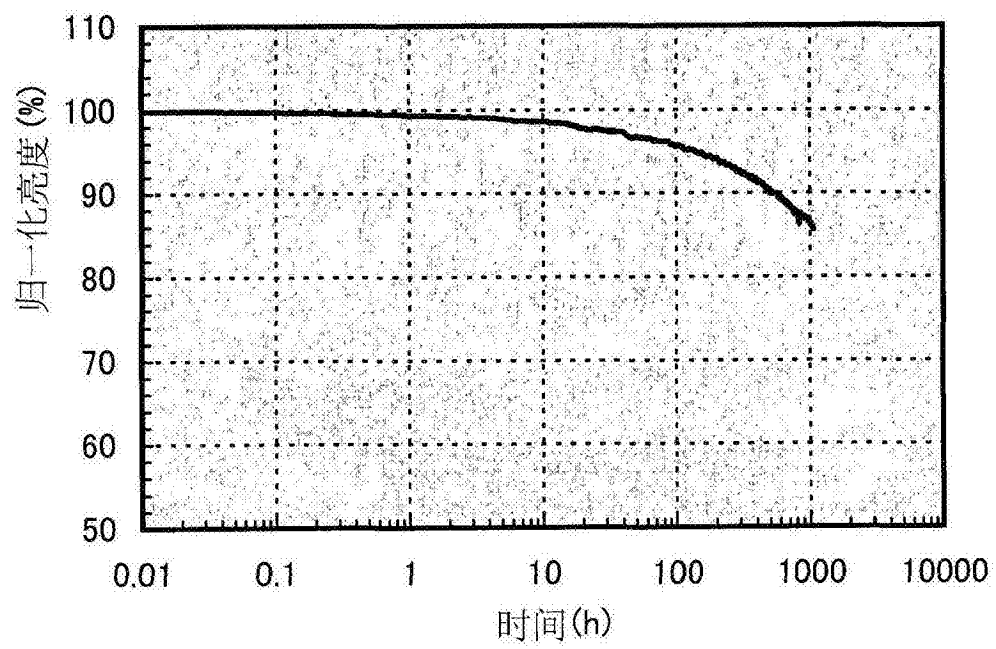


图 19

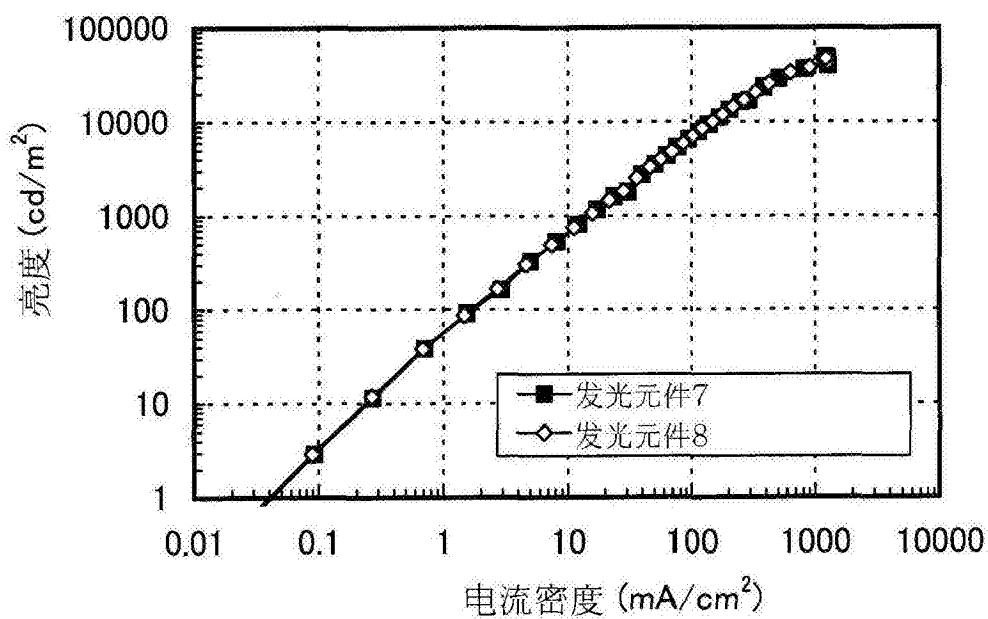


图 20

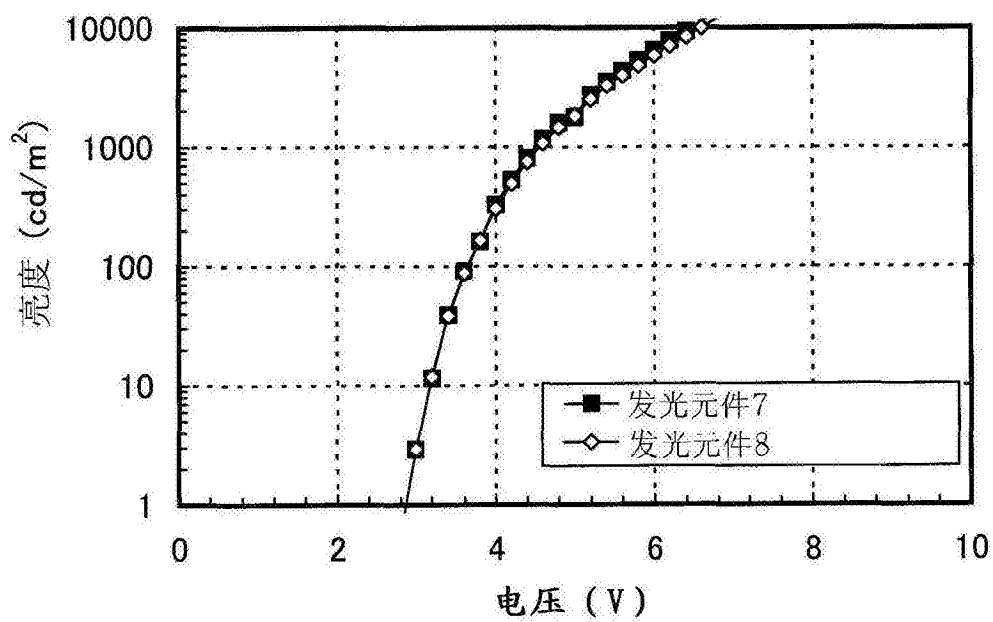


图 21

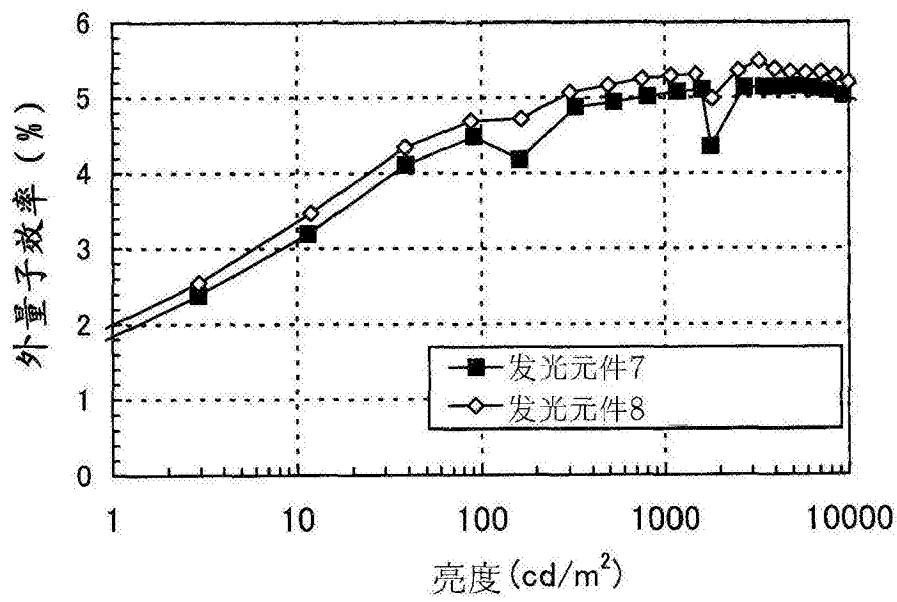


图 22

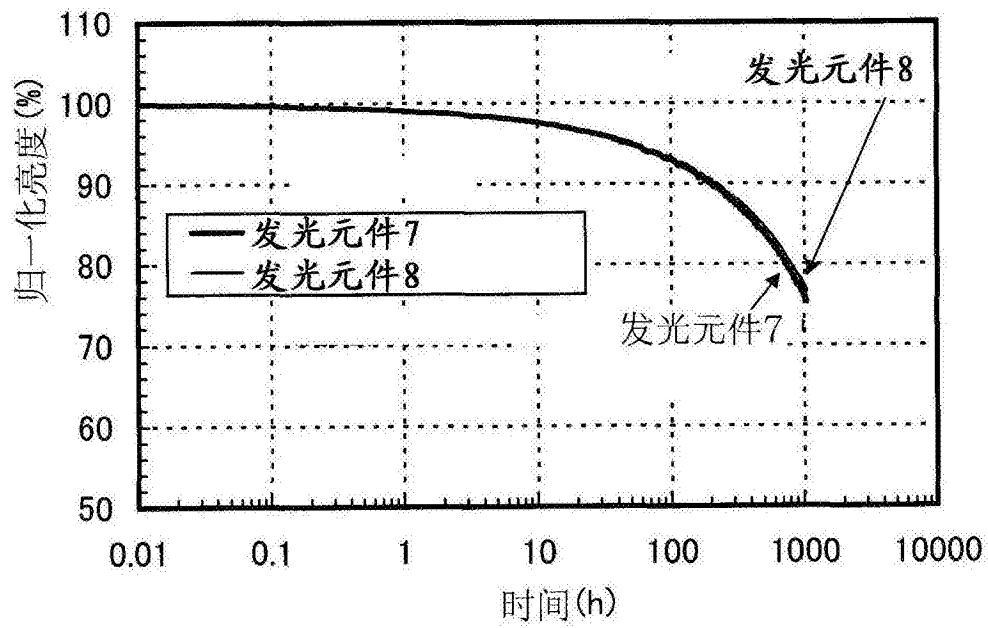


图 23