



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101931056 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 29

(21) 申请号 200910265658. 4

H01L 27/32(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 05. 23

(30) 优先权数据

2006-154077 2006. 06. 01 JP

2007-012700 2007. 01. 23 JP

(62) 分案原申请数据

200780020298. 0 2007. 05. 23

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川

(72) 发明人 大泽信晴

(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 王健

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

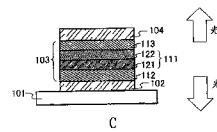
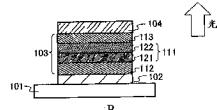
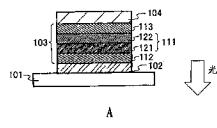
权利要求书 5 页 说明书 28 页 附图 23 页

(54) 发明名称

发光元件、发光器件和电子器件

(57) 摘要

本发明提供发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的电子传输层和空穴传输层；和在该电子传输层和空穴传输层之间的第一层和第二层，其中该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，和将电压施加到该第一电极和第二电极上，以致该第一有机化合物和第二有机化合物都发光。



1. 发光元件,包括:

第一电极;

在第一电极之上的第一层;

在第一层之上的并与第一层接触的第二层;

在第二层之上的第一电荷产生层;

在第一电荷产生层之上的第三层;

在第三层之上并与第三层接触的第四层;和

第四层之上的第二电极,

其中该第一层包括第一发光有机化合物和具有空穴传输性能的第一有机化合物,

其中该第二层包括第一发光有机化合物和具有电子传输性能的第二有机化合物,

其中该第三层包括第二发光有机化合物和具有空穴传输性能的第三有机化合物,和

其中该第四层包括第二发光有机化合物和具有电子传输性能的第四有机化合物。

2. 根据权利要求 1 的发光元件,其中该发光元件发射白光。

3. 根据权利要求 1 的发光元件,其中该发光元件用于照明设备。

4. 根据权利要求 1 的发光元件,其中该发光元件用于台灯,室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

5. 根据权利要求 1 的发光元件,进一步包括:

在第四层之上的第二电荷产生层;

在第二电荷产生层之上的第五层;和

在第五层之上并与第五层接触的第六层,

其中该第二电极在第六层之上。

6. 根据权利要求 5 的发光元件,其中该发光元件发射白光。

7. 根据权利要求 5 的发光元件,其中该发光元件用于照明设备。

8. 根据权利要求 5 的发光元件,其中该发光元件用于台灯,室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

9. 根据权利要求 1 的发光元件,

其中该第一发光有机化合物和该第一有机化合物在第一层中混合,

其中该第一发光有机化合物和该第二有机化合物在第二层中混合,

其中该第二发光有机化合物和该第三有机化合物在第三层中混合,和

其中该第二发光有机化合物和该第四有机化合物在第四层中混合。

10. 根据权利要求 1 的发光元件,其中该第一有机化合物,第二有机化合物,第三有机化合物和第四有机化合物包含三环稠合芳族化合物,四环稠合芳族化合物,五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物中的至少一种。

11. 根据权利要求 1 的发光元件,其中该第一有机化合物,第二有机化合物,第三有机化合物和第四有机化合物是蒽衍生物。

12. 发光元件,包括:

第一电极;

在第一电极之上的第一层;

在第一层之上的并与第一层接触的第二层;

在第二层之上的第一电荷产生层；

在第一电荷产生层之上的第三层；

在第三层之上并与第三层接触的第四层；和

第四层之上的第二电极，

其中该第一层包括第一发光有机化合物和具有空穴传输性能的第一有机化合物，

其中该第二层包括第一发光有机化合物和具有电子传输性能的第二有机化合物，

其中该第三层包括第二发光有机化合物和具有空穴传输性能的第三有机化合物，

其中该第四层包括第二发光有机化合物和具有电子传输性能的第四有机化合物，

其中该第一有机化合物的最高已占分子轨道能级大于或等于 -6.0eV 且小于或等于 -5.0eV，和该第一有机化合物的最低未占分子轨道能级大于或等于 -3.0eV 且小于或等于 -2.0eV，

其中该第二有机化合物的最高已占分子轨道能级大于或等于 -6.0eV 且小于或等于 -5.0eV，和该第二有机化合物的最低未占分子轨道能级大于或等于 -3.0eV 且小于或等于 -2.0eV，

其中该第三有机化合物的最高已占分子轨道能级大于或等于 -6.0eV 且小于或等于 -5.0eV，和该第三有机化合物的最低未占分子轨道能级大于或等于 -3.0eV 且小于或等于 -2.0eV，和

其中该第四有机化合物的最高已占分子轨道能级大于或等于 -6.0eV 且小于或等于 -5.0eV，和该第四有机化合物的最低未占分子轨道能级大于或等于 -3.0eV 且小于或等于 -2.0eV。

13. 根据权利要求 12 的发光元件，其中该发光元件发射白光。

14. 根据权利要求 12 的发光元件，其中该发光元件用于照明设备。

15. 根据权利要求 12 的发光元件，其中该发光元件用于台灯，室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

16. 根据权利要求 12 的发光元件，进一步包括：

在第四层之上的第二电荷产生层；

在第二电荷产生层之上的第五层；和

在第五层之上并与第五层接触的第六层，

其中该第二电极在第六层之上。

17. 根据权利要求 16 的发光元件，其中该发光元件发射白光。

18. 根据权利要求 16 的发光元件，其中该发光元件用于照明设备。

19. 根据权利要求 16 的发光元件，其中该发光元件用于台灯，室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

20. 根据权利要求 12 的发光元件，

其中该第一发光有机化合物和该第一有机化合物在第一层中混合，

其中该第一发光有机化合物和该第二有机化合物在第二层中混合，

其中该第二发光有机化合物和该第三有机化合物在第三层中混合，和

其中该第二发光有机化合物和该第四有机化合物在第四层中混合。

21. 根据权利要求 12 的发光元件，其中该第一有机化合物，第二有机化合物，第三有机

化合物和第四有机化合物包含三环稠合芳族化合物,四环稠合芳族化合物,五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物中的至少一种。

22. 根据权利要求 12 的发光元件,其中该第一有机化合物,第二有机化合物,第三有机化合物和第四有机化合物是蒽衍生物。

23. 发光元件,包括:

第一电极;

在第一电极之上的第一层;

在第一层之上的并与第一层接触的第二层;

在第二层之上的第一电荷产生层;

在第一电荷产生层之上的第三层;

在第三层之上并与第三层接触的第四层;和

第四层之上的第二电极,

其中该第一层包括第一发光有机化合物和具有空穴传输性能的第一有机化合物,

其中该第二层包括第一发光有机化合物和具有电子传输性能的第二有机化合物,

其中该第三层包括第二发光有机化合物和具有空穴传输性能的第三有机化合物,其中该第四层包括第二发光有机化合物和具有电子传输性能的第四有机化合物,和

其中该第一有机化合物,第二有机化合物,第三有机化合物和第四有机化合物对氧化反应和还原反应是可逆的。

24. 根据权利要求 23 的发光元件,其中该发光元件发射白光。

25. 根据权利要求 23 的发光元件,其中该发光元件用于照明设备。

26. 根据权利要求 23 的发光元件,其中该发光元件用于台灯,室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

27. 根据权利要求 23 的发光元件,进一步包括:

在第四层之上的第二电荷产生层;

在第二电荷产生层之上的第五层;和

在第五层之上并与第五层接触的第六层,

其中该第二电极在第六层之上。

28. 根据权利要求 27 的发光元件,其中该发光元件发射白光。

29. 根据权利要求 27 的发光元件,其中该发光元件用于照明设备。

30. 根据权利要求 27 的发光元件,其中该发光元件用于台灯,室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

31. 根据权利要求 23 的发光元件,

其中该第一发光有机化合物和该第一有机化合物在第一层中混合,

其中该第一发光有机化合物和该第二有机化合物在第二层中混合,

其中该第二发光有机化合物和该第三有机化合物在第三层中混合,和

其中该第二发光有机化合物和该第四有机化合物在第四层中混合。

32. 根据权利要求 23 的发光元件,其中该第一有机化合物,第二有机化合物,第三有机化合物和第四有机化合物包含三环稠合芳族化合物,四环稠合芳族化合物,五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物中的至少一种。

33. 根据权利要求 23 的发光元件, 其中该第一有机化合物, 第二有机化合物, 第三有机化合物和第四有机化合物是蒽衍生物。

34. 发光元件, 包括 :

第一电极 ;

在第一电极之上的第一层 ;

在第一层之上的并与第一层接触的第二层 ;

在第二层之上的第一电荷产生层 ;

在第一电荷产生层之上的第三层 ;

在第三层之上并与第三层接触的第四层 ; 和

第四层之上的第二电极,

其中该第一层包括第一发光有机化合物和具有空穴传输性能的第一有机化合物,

其中该第二层包括第一发光有机化合物和具有电子传输性能的第二有机化合物,

其中该第三层包括第二发光有机化合物和具有空穴传输性能的第三有机化合物, 其中该第四层包括第二发光有机化合物和具有电子传输性能的第四有机化合物,

其中该第一有机化合物的最高已占分子轨道能级和该第二有机化合物的最高已占分子轨道能级的差值是 0.3eV 或更低,

其中该第一有机化合物的最低未占分子轨道能级和该第二有机化合物的最低未占分子轨道能级的差值是 0.3eV 或更低,

其中该第三有机化合物的最高已占分子轨道能级和该第四有机化合物的最高已占分子轨道能级的差值是 0.3eV 或更低, 和

其中该第三有机化合物的最低未占分子轨道能级和该第四有机化合物的最低未占分子轨道能级的差值是 0.3eV 或更低。

35. 根据权利要求 34 的发光元件, 其中该发光元件发射白光。

36. 根据权利要求 34 的发光元件, 其中该发光元件用于照明设备。

37. 根据权利要求 34 的发光元件, 其中该发光元件用于台灯, 室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

38. 根据权利要求 34 的发光元件, 进一步包括 :

在第四层之上的第二电荷产生层 ;

在第二电荷产生层之上的第五层 ; 和

在第五层之上并与第五层接触的第六层,

其中该第二电极在第六层之上。

39. 根据权利要求 38 的发光元件, 其中该发光元件发射白光。

40. 根据权利要求 38 的发光元件, 其中该发光元件用于照明设备。

41. 根据权利要求 38 的发光元件, 其中该发光元件用于台灯, 室内照明设备及液晶显示器件的背灯中的一种。

42. 根据权利要求 34 的发光元件,

其中该第一发光有机化合物和该第一有机化合物在第一层中混合,

其中该第一发光有机化合物和该第二有机化合物在第二层中混合,

其中该第二发光有机化合物和该第三有机化合物在第三层中混合, 和

其中该第二发光有机化合物和该第四有机化合物在第四层中混合。

43. 根据权利要求 34 的发光元件, 其中该第一有机化合物, 第二有机化合物, 第三有机化合物和第四有机化合物包含三环稠合芳族化合物, 四环稠合芳族化合物, 五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物中的至少一种。

44. 根据权利要求 34 的发光元件, 其中该第一有机化合物, 第二有机化合物, 第三有机化合物和第四有机化合物是蒽衍生物。

## 发光元件、发光器件和电子器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电流激励型发光元件。此外，本发明涉及具有该发光元件的发光器件和电子器件。

### 背景技术

[0002] 近些年来，对于使用电致发光的发光元件进行了广泛地研究和开发。在此类发光元件的基本结构中，具有发光性能的物质插在一对电极之间。通过向这个元件施加电压，可以获得来自具有发光性能的物质的发光。

[0003] 因为此类发光元件是自发光型的，所以认为该发光元件优于液晶显示器的优点在于像素可见性高，不需要背灯等并因此适合作为平板显示元件。此外，此类发光元件的其它优点是该元件可以制造得薄且轻并且响应速度非常高。

[0004] 因为这种发光元件能形成为膜状，所以通过形成大面积元件就可以轻易得到表面发光。这是难以通过以白炽灯或 LED 为代表的点光源或以荧光灯为代表的线光源获得的特征。因此，这种发光元件作为适用于照明等的表面光源是极其有效的。

[0005] 使用电致发光的发光元件根据它们是否使用有机化合物或无机化合物作为具有发光性能的物质来进行广泛分类。

[0006] 当有机化合物用作发光物质时，通过施加电压到发光元件上，将 电子和空穴从一对电极注入包括发光有机化合物的层中，以致电流流过。电子和空穴（即载流子）重组，并因此，发光有机化合物被激发。该发光有机化合物从激发态返回到基态，因此发射光。基于这种机理，此类发光元件称作电流激励型发光元件。

[0007] 应指出的是，通过有机化合物产生的激发态可以为单重激发态或三重激发态，并且来自单重激发态的发光称为荧光，而来自三重激发态的发光称为磷光。

[0008] 在改进此类发光元件的元件特性中，存在大量取决于所使用的材料的问题，并且为了解决所述问题，已进行了元件结构、材料开发等的改进。

[0009] 例如，参考文献 1 描述了一种发光元件，其中客体物质分散在电极之间的整个有机功能层中以提高电子和空穴的注射和重组可能性。然而，参考文献 1 没有涉及发光元件的寿命。

[0010] 此种包括发光有机化合物的发光元件可以在比使用无机化合物的发光元件低的电压下驱动；然而，此种包括发光有机化合物的发光元件具有问题，因为其寿命短。因此，此类发光元件具有较长寿命是合乎需要的（参考文献 1：日本出版专利申请号 H6-158038）。

### 发明内容

[0011] 鉴于上述问题，本发明的目的是提供具有长寿命的发光元件。此外，本发明的另一个目的是提供具有长寿命的发光元件和电子器件。

[0012] 根据本发明，将发光元件中发光层的相当大的发光区域设置在该发光层的中心附近。换句话说，发光层由具有不同载流子传输性能的层的组合构成以致发光区域设置在该

发光层的中心附近,而不是设置 在发光层和空穴传输层间的界面或发光层和电子传输层间的界面处。

[0013] 因此,本发明一个方面是发光元件,其包括在第一电极和第二电极之间的电子传输层和空穴传输层;和在该电子传输层和空穴传输层之间的第一层和第二层。在该发光元件中,该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物,该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物,该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触,该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物,和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极,以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0014] 本发明另一个方面是发光元件,其包括在第一电极和第二电极之间的电子传输层和空穴传输层;和在该电子传输层和空穴传输层之间的第一层和第二层。在该发光元件中,该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物,该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级(HOMO能级)大于或等于-6.0eV且小于或等于-0.5eV,和该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级(LUMO能级)大于或等于-3.0eV且小于或等于-2.0eV,该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物,该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级(HOMO能级)大于或等于-6.0eV且小于或等于-0.5eV,和该具有电子传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级(LUMO能级)大于或等于-3.0eV且小于或等于-2.0eV,该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触,该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物,和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极,以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0015] 本发明另一个方面是发光元件,其包括在第一电极和第二电极之间的电子传输层和空穴传输层;和在该电子传输层和空穴传输层之间的第一层和第二层。在该发光元件中,该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物,该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物,该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触,该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物,该具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的化合物包含三环稠合芳族化合物、四环稠合芳族化合物、五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物中的至少一种,和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极,以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0016] 本发明另一个方面是发光元件,其包括在第一电极和第二电极之间的电子传输层和空穴传输层;和在该电子传输层和空穴传输层之间的第一层和第二层。在该发光元件中,该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物,该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物,该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触,该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物,该具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的化合物对氧化反应和还原反应是可逆的,和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极,以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0017] 本发明另一个方面是发光元件,其包括在第一电极和第二电极之间的电子传输层

和空穴传输层；和在该电子传输层和空穴传输层之间的第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，该具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的化合物是蒽衍生物，和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0018] 本发明另一个方面是发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的电子传输层和空穴传输层；和在该电子传输层和空穴传输层之间的第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级和该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级间的差值是0.3eV或更低，该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级和该具有电子传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级间的差值是0.3eV或更低，将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0019] 更优选，在上述结构中，该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级和该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级间的差值是0.1eV或更低，该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级和该具有电子传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级间的差值是0.1eV或更低。

[0020] 本发明另一个方面是发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的发光层，并且该发光层包括第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0021] 本发明另一个方面是发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的发光层，并且该发光层包括第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级(HOMO能级)大于或等于-6.0eV且小于或等于-0.5eV，和该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级(LUMO能级)大于或等于-3.0eV且小于或等于-2.0eV，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级(HOMO能级)大于或等于-6.0eV且小于或等于-0.5eV，和该具有电子传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级(LUMO能级)大于或等于-3.0eV且小于或等于-2.0eV，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层

中的第二有机化合物都发光。

[0022] 本发明另一个方面是发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的发光层，并且该发光层包括第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，该具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的化合物包含三环稠合芳族化合物、四环稠合芳族化合物、五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物中的至少一种，将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0023] 本发明另一个方面是发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的发光层，并且该发光层包括第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，该具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的化合物对氧化反应和还原反应是可逆的，和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0024] 本发明另一个方面是发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的发光层，并且该发光层包括第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，该具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的化合物是蒽衍生物，和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0025] 本发明另一个方面是发光元件，其包括在第一电极和第二电极之间的发光层，并且该发光层包括第一层和第二层。在该发光元件中，该第一层包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物，该第二层包括第二有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物，该第一层经形成与该第二层的第一电极面接触，该第一有机化合物和第二有机化合物是相同的化合物，该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级和该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级间的差值是 0.3eV 或更低，该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级和该具有电子传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级间的差值是 0.3eV 或更低，和将电压施加到该第一电极和第二电极上满足该第一电极的电势高于该第二电极，以致包括在该第一层中的第一有机化合物和包括在该第二层中的第二有机化合物都发光。

[0026] 更优选，在上述结构中，该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级和该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级间的差值是 0.1eV 或更低，该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级和该具有电子传输性能

的有机化合物的最低未占分子轨道能级间的差值是 0.1eV 或更低。

[0027] 此外,本说明书中的发光器件包括图像显示器、发光器件和光源(包括照明设备)。另外,所述发光器件包括下列所有模块:其中连接器如 FPC(挠性印刷电路)、TAB(带自动连接)带或 TCP(带载流子包装)附着于其中形成了发光元件的面板的模块;在 TAB 载带或者 TCP 的末端处具有印刷布线板的模块;和 IC(集成电路)通过 COG(玻璃覆晶)技术直接安装在发光器件上的模块。

[0028] 在其显示部分中使用本发明发光元件的电子器件也包括在本发明本发明范畴中。因此,本发明电子器件在其显示部分中安装有上述发光元件和控制该发光元件发光的控制器。

[0029] 在本发明的发光元件中,在发光层的中心附近,而不是在发光层和空穴传输层间的界面或发光层和电子传输层间的界面处形成发光区域,并因此,该发光元件由于发光区域与该空穴传输层或电子传输层邻接而引起的恶化更少。换句话说,亮度随时间的改变小并且可以提供具有长寿命的发光元件。

[0030] 此外,将本发明的发光元件应用于发光器件和电子器件,以致该发光器件和电子器件可以具有较长寿命。

[0031] 附图说明在附图中:图 1A-1C 显示根据本发明的发光元件;图 2 显示根据本发明的发光元件;图 3 显示根据本发明的发光元件;图 4A 和 4B 显示根据本发明的发光器件;图 5 显示根据本发明的发光器件;图 6A-6D 显示根据本发明的电子器件;图 7 显示根据本发明的电子器件;图 8 显示根据本发明的照明设备;图 9 显示根据本发明的照明设备;图 10 显示实施例的发光元件;图 11 是显示实施例 1 中形成的发光元件的电流效率 - 亮度特性的图;图 12 是显示实施例 1 中形成的发光元件的电压 - 亮度特性的图;图 13 是显示实施例 1 中形成的发光元件的亮度 - 电流效率特性的图;图 14 是显示实施例 1 中形成的发光元件的发射光谱的图;图 15 是显示实施例 1 中形成的发光元件的归一化亮度的时间依赖性的图;图 16A 和 16B 是显示 DPAnth 的氧化反应特性的图;图 17A 和 17B 是显示 DPAnth 的还原反应特征的图;图 18A 和 18B 是显示 CzPA 的氧化反应特性的图;图 19A 和 19B 是显示 CzPA 的还原反应特征的图;图 20 是显示根据本发明的发光元件的能级的视图;图 21 是显示实施例 3 中形成的发光元件的电流效率 - 亮度特性的图;图 22 是显示实施例 3 中形成的发光元件的电压 - 亮度特性的图;图 23 是显示实施例 3 中形成的发光元件的亮度 - 电流效率特性的图;图 24 是显示实施例 3 中形成的发光元件的发射光谱的图;图 25 是显示实施例 3 中形成的发光元件的归一化亮度的时间依赖性的图;图 26A 和 26B 是显示 N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:PCA)的<sup>1</sup>H-NMR 谱的图;图 27A 和 27B 是显示 N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:PCA)的<sup>1</sup>H-NMR 谱的图;图 28A 和 28B 是显示 N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:PCA)的<sup>13</sup>C-NMR 谱的图;图 29A 和 29B 是显示 N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)的<sup>1</sup>H-NMR 谱的图;图 30 是显示 N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)的吸收光谱的图;图 31 是显示 N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)的发射光谱的图;和图 32A 和 32B 是显示 N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)的 CV 测量结果的图。

[0032] 下文中,将参照附图描述本发明的实施方案模式。应指出,本发明可以按许多不

同模式进行。本领域技术人员容易理解的是，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可以对本文公开的模式和细节按各种方式作出修改。因此，应该指出，本发明不应该解释为限于下面给出的实施方案模式的描述。

[0033] 应指出的是，在本说明书中，单词“复合”不仅是指其中简单地混合两种材料的状态，而且是指其中混合多种材料并且电荷在该材料间传递的状态。

[0034] 实施方案模式 1 下文将参照图 1A 描述本发明发光元件的一个模式。

[0035] 本发明的发光元件包括在一对电极之间的多个层。在本说明书中，在该对电极间形成的多个层统称为 EL 层。

[0036] 在这个实施方案模式中，发光元件包括第一电极 102、第二电极 104 和在该第一电极 102 和第二电极 104 间形成的 EL 层 103。此外，在这个实施方案模式中，第一电极 102 用作阳极，第二电极 104 用作阴极。换句话说，当将电压施加到第一电极 102 和第二电极 104 上满足该第一电极 102 的电势高于该第二电极 104 时，可以获得光发射。下面将描述此种情形。

[0037] 基材 101 用作发光元件的支撑体。作为基材 101，可以例如使用玻璃、塑料等。应指出，可以使用除玻璃或塑料以外的材料，只要它们可以发挥作为发光元件支撑体的作用。

[0038] 第一电极 102 优选由各自具有高功函数（具体来说，4.0eV 或更高的功函数是优选的）的金属、合金、导电化合物、它们的混合物等形成。具体来说，给出例如，氧化铟-氧化锡 (ITO：氧化铟锡)、含 硅或氧化硅的氧化铟-氧化锡、氧化铟-氧化锌 (IZO：氧化铟锌)、含 氧化钨和氧化锌的氧化铟 (IWZO) 等。这些导电性金属氧化物的薄膜一般通过溅镀形成；然而，也可以使用溶胶-凝胶法等。例如，氧化铟-氧化锌 (IZO) 可以通过使用在氧化铟中掺入 1-20wt% 氧化锌的靶材进行溅射来形成。此外，含氧化钨和氧化锌的氧化铟 (IWZO) 可以通过使用在氧化铟中掺入 0.5-5wt% 氧化钨和 0.1-1wt% 氧化锌的靶材的溅射来形成。此外，还可以使用金 (Au)、铂 (Pt)、镍 (Ni)、钨 (W)、铬 (Cr)、钼 (Mo)、铁 (Fe)、钴 (Co)、铜 (Cu)、钯 (Pd)、钛 (Ti)、金属材料的氮化物（例如氮化钛：(TiN)）等。

[0039] 对 EL 层 103 的堆叠结构没有特别限制，并且可以酌情组合由具有高电子传输性的物质、具有高空穴传输性的物质、具有高电子注入性的物质、具有高空穴注入性的物质、双极性物质（具有高电子传输性和高空穴传输性的物质）等形成的层。例如，可以酌情组合空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层和 / 或类似物而构成 EL 层 103。下面将给出形成这些层中每一个的特定材料。图 1A-1C 示出了其中顺序堆叠第一电极 102、空穴传输层 112、发光层 111、电子传输层 113 和第二电极 104 的实例。

[0040] 空穴注入层可以在第一电极 102 和空穴传输层 112 之间形成。空穴注入层是具有高空穴注入性能的层。作为具有高空穴注入性能的材料，可以使用氧化钼 (MoO<sub>x</sub>)、氧化钒 (VO<sub>x</sub>)、氧化钌 (RuO<sub>x</sub>)、氧化钨 (WO<sub>x</sub>)、氧化锰 (MnO<sub>x</sub>) 等。此外，有可能使用酞菁基化合物例如酞菁 (H<sub>2</sub>Pc) 或铜酞菁 (CuPc)，高分子例如聚 (3,4-亚乙二氧噻吩) / 聚 (苯乙烯磺酸酯) (PEDOT/PSS) 等形成空穴注入层。

[0041] 或者，作为空穴注入层，可以使用包含受体物质的具有空穴传输性能的物质的复合材料。应指出的是，通过使用这样包含受体物质的具有高空穴传输性能的物质，可以选择用于形成电极的材料而不用顾 及其功函数。换句话说，除了具有高功函数的材料，还可使用具有低功函数的材料作为第一电极 102。作为受体物质，可给出 7,7,8,8-四氰基-2,3,

5,6-四氟醌二甲烷(简称;F<sub>4</sub>-TCNQ)、氯醌等。此外,可以给出过渡金属氧化物。此外,可给出属于周期表第4至8族的金属的氧化物。具体来说,氧化钒,氧化铌,氧化钽,氧化铬,氧化钼,氧化钨,氧化锰和氧化铼是优选的,因为它们的电子接受性能高。其中,氧化钼是特别优选的,因为它在空气中稳定并且其吸湿性能低并容易处理。

[0042] 作为用于复合材料的有机化合物,可以使用各种化合物,例如芳族胺化合物、咔唑衍生物、芳族烃和高分子化合物(例如低聚物、枝状体或聚合物)。用于复合材料的有机化合物优选是具有高空穴传输性能的有机化合物。具体地,优选使用具有10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/Vs或更高的空穴迁移率的物质。然而,还可以使用除上述材料之外的物质,只要该物质的空穴传输性高于其电子传输性。下面具体示出了可用于复合材料的有机化合物。

[0043] 例如,作为芳族胺化合物,可以给出以下:N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-二苯基-对亚苯基二胺(简称:DTDPPA);4,4'-双[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]联苯(简称:DPAB);4,4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯(简称:DNTPD);1,3,5-三[N-(4-二苯基氨基苯基)-N-苯基氨基]苯(简称:DPA3B)等。

[0044] 作为可以用于复合材料的咔唑衍生物,具体来说,可以给出以下: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)等。

[0045] 此外,作为可以用于复合材料的咔唑衍生物,还可以使用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。

[0046] 作为可以用于复合材料的芳族烃,可以给出以下,例如: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。除那些之外,还可以使用并五苯、六苯并苯等。具体来说,具有1×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/Vs或更高的空穴迁移率且具有14-42个碳原子的芳族烃是尤其优选的。

[0047] 可以用于复合材料的芳族烃可以具有乙烯基骨架。作为具有乙烯基的芳族烃,可举出以下,例如: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。

[0048] 此外,也可以使用高分子化合物例如聚(N-乙烯基咔唑)(简称:PVK)或聚(4-乙烯基三苯基胺)(简称:PVTpa)。

[0049] 空穴传输层112是包含具有高空穴传输性能的物质的层。作为具有高空穴传输性能的物质,例如,可以使用芳族胺化合物如4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯

(简称:NPB 或  $\alpha$ -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(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)、或4,4',4'' - 双[N-(螺-9,9'-联芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(简称:BSPB)。这些物质主要是各自具有 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 或更高的空穴迁移率的物质。然而,也可以使用除此这些物质之外的其它材料,只要该材料的空穴传输性高于其电子传输性。包含具有高空穴传输性能的物质层不限于单层,并且也可以堆叠两个或多个包含前述物质的层。

[0050] 发光层111是包括具有高发光性能的物质的层。在本发明的发光元件中,发光层包括第一层121和第二层122。第一层121包括第一有机化合物和具有空穴传输性能的有机化合物,并且第二层122包括该第一有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物。将该第一层提供在第二层的第一电极面上,换言之,提供在该第二层的阳极面上。

[0051] 第一有机化合物是具有高发光性能的物质,并且可以使用各种材料。具体来说,可以使用材料,例如N, N' - 二甲基喹吖啶酮(简称:DMQd)、N, N' - 二苯基喹吖啶酮(简称:DPQd)、香豆素6、香豆素545T、{2-[4-(二甲胺基)苯基]乙烯基}-6-甲基-4H-吡喃-4-叉基)丙二腈(简称:DCM1)、{2-甲基-6-[2-(2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹嗪-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-叉基}丙二腈(简称:DCM2)、{2-(1,1-二甲乙基)-6-[2-(2,3,6,7-四氢-1,1,7,7-四甲基-1H,5H-苯并[ij]喹嗪-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-4-叉基}丙二腈(简称:DCJTB)、5,12-二苯基并四苯(简称:DPT)、4-(9H-咔唑-9-基)-4' -(10-苯基-9-蒽基)三苯胺(简称:YGAPA)、4,4' -(2-叔丁基蒽-9,10-二基)双{N-[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N-苯基苯胺}(简称:YGABPA)、N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)、N,N'' -(2-叔丁基蒽-9,10-二基二-4,1-亚苯基)双[N, N', N' - 三苯基-1,4-亚苯基二胺](简称:DPABPA)、N,N' - 双[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N, N' - 二苯基二苯乙烯-4,4' - 二胺(简称:YGA2S)、N-[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N-苯基二苯乙烯-4-胺(简称:YGAS)、N, N' - 二苯基-N, N' - 双(9-苯基咔唑-3-基)二苯乙烯-4,4' - 二胺(简称:PCA2S)、4,4' - 双(2,2-二苯基乙烯基)联苯(简称:DPVBi)、2,5,8,11-四(叔丁基)二萘嵌苯(简称:TBP)、二萘嵌苯、红荧烯、1,3,6,8-四苯基芘等。

[0052] 包括在第一层121中的具有空穴传输性能的有机化合物是显示空穴传输性能比电子传输性能高的物质。包括在第二层122中的具有电子传输性能的有机化合物是显示电子传输性能比空穴传输性能高的物质。

[0053] 在此,图20示出了图1A和1B中所示的本发明发光元件的能带图的实例。在图20中,从第一电极102注射的空穴被注入第一层121。注入第一层121的空穴经由第一层121传输并进一步进入第二层122。在此,包括在第二层122中的具有电子传输性能的有机化合物是显示电子传输层比空穴传输层高的物质,并因此,注入第二层122的空穴难以运动。因此,在第一层121和第二层122间的界面附近存在许多空穴。此外,可以抑制其中空穴和电子到达电子传输层113而不重组的现象发生。

[0054] 另一方面,从第二电极104注射的电子被注入第二层122。注入第二层122的电子经由第二层122传输,并进一步注入第一层121。在此,包括在第一层121中的具有空穴传输性能的有机化合物是显示空穴传输性能比电子传输性能高的物质,并因此,注入第一层121

的电子难以运动。因此,在第一层 121 和第二层 122 间的界面附近存在许多电子。此外,可以抑制其中空穴和电子到达空穴传输层 112 而不重组的现象发生。

[0055] 如上所述,许多空穴和电子存在于第一层 121 和第二层 122 间的界面附近的区域 131 中,以致可以提高该界面附近的区域 131 中的重组度。换句话说,发光区域在该发光层 111 的中心附近形成。结果,可以抑制其中空穴到达电子传输层 113 和电子到达空穴传输层 112 而不重组的现象发生,以致可以防止重组度的降低。因此,可以防止载流子平衡随时间降低,这致使可靠性提高。

[0056] 为了将空穴和电子注入第一层 121,具有空穴传输性能的有机化合物是可以被氧化和还原的有机化合物是必要的。因此,该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 优选大于或等于 -6.0 eV 且小于或等于 -0.5 eV。此外,该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级 (LUMO 能级) 优选大于或等于 -3.0 eV 且小于或等于 -2.0 eV。

[0057] 类似地,为了将空穴和电子注入第二层 122,具有电子传输性能的有机化合物是可以被氧化和还原的有机化合物是必要的。因此,该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 优选大于或等于 -6.0 eV 且小于或等于 -0.5 eV。此外,该具有电子传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级 (LUMO 能级) 优选大于或等于 -3.0 eV 且小于或等于 -2.0 eV。

[0058] 作为最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 和最低未占分子轨道能级 (LUMO 能级) 的测量方法,存在使用循环伏安法 (CV) 测量值的计算方法。或者,采用光电子光谱器件测量呈薄膜状态的电离电势并且可以计算 HOMO 能级。然后,可以由该结果和从薄膜状态下的吸收光谱获得的能隙计算 LUMO 能级。

[0059] 作为此类可以氧化和还原的有机化合物,给出三环稠合芳族化合物、四环稠合芳族化合物、五环稠合芳族化合物和六环稠合芳族化合物。具体来说,给出蒽衍生物、菲衍生物、芘衍生物、**䓛**衍生物、二苯并 [g, p] **䓛**衍生物等。例如,作为可以用于第一层的具有空穴传输性能的化合物,可以给出 9,10- 二苯基蒽 (简称 :DPAanth)、N, N- 二苯基-9-[4-(10- 苯基-9- 蒽基) 苯基]-9H- 吲哚-3- 胺 (简称 :CzA1PA)、4-(10- 苯基-9- 蒽基) 三苯胺 (简称 :DPhPA)、N,9- 二苯基-N-[4-(10- 苯基-9- 蒽基) 苟基]-9H- 吲哚-3- 胺 (简称 :PCAPA)、N,9- 二苯基-N-{4-[4-(10- 苯基-9- 蒽基) 苟基] 苟基}-9H- 吲哚-3- 胺 (简称 :PCAPBA)、6,12- 二甲氨基-5,11- 二苯基 **䓛**、N, N, N', N', N'', N''', N'''', N''''''- 八苯基二苯并 [g, p] **䓛**-2,7,10,15- 四胺等。作为可以用于第二层的具有电子传输性能的化合物,可以给出 9-[4-(10- 苟基-9- 蒽基) 苟基]-9H- 吲哚 (简称 :CzPA)、3,6- 二苯基-9-[4-(10- 苟基-9- 蒽基) 苟基]-9H- 吲哚 (简称 :DPCzPA)、9,10- 双 (3,5- 二苯基苯基) 蒽 (简称 :DPPA)、9,10- 二 (2- 荚基) 蒽 (简称 :DNA)、2- 叔丁基-9,10- 二 (2- 荚基) 蒽 (简称 :t-BuDNA)、9,9- 联蒽 (简称 :BANT)、9,9'- -(二苯乙烯-3,3'- -二基) 二菲 (简称 :DPNS)、9,9'- -(二苯乙烯-4,4'- -二基) 二菲 (简称 :DPNS 2)、3,3',3''- (苯-1,3,5- 三基) 三芘 (简称 :TPB3) 等。

[0060] 如上面参照图 20 所述,本发明的发光元件经构造满足空穴从第一层 121 注入第二层 122。因此,该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 和该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 间的差异优选较

小。此外，本发明的发光元件经构造满足电子从第二层 122 注入第一层 121。因此，该具有空穴传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级 (LUMO 能级) 和该具有电子传输性能的有机化合物的最低未占分子轨道能级 (LUMO 能级) 间的差异优选较小。如果该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 和该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 间的差异较大，则 该发光区域到达第一层侧面或第二层侧面。类似地，如果该具有空穴传输性能的有机化合物的 LUMO 能级和该具有电子传输性能的有机化合物的 LUMO 能级间的差异较大，则该发光区域到达第一层侧面或第二层侧面。因此，该具有空穴传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 和该具有电子传输性能的有机化合物的最高已占分子轨道能级 (HOMO 能级) 间的差值优选是 0.3eV 或更低，更优选 0.1eV。此外，该具有空穴传输性能的有机化合物的 LUMO 能级和该具有电子传输性能的有机化合物的 LUMO 能级间的差值是 0.3eV 或更低，更优选 0.1eV 或更低。

[0061] 此外，发光元件通过电子和空穴的重组提供光发射，并因此，用于发光层 111 的有机化合物优选是稳定的，即使当重复氧化反应和还原反应的时候仍如此。换句话说，该有机化合物优选对氧化反应和还原反应是可逆的。具体来说，该具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物优选是稳定的，即使当重复氧化反应和还原反应的时候仍如此。可以通过采用循环伏安法 (CV) 测量确认当重复氧化反应和还原反应时该有机化合物是否是稳定的。

[0062] 具体来说，当在 CV 测量中重复氧化反应和还原反应时，观察到在有机化合物的氧化反应中氧化峰值电势 ( $E_{pa}$ ) 或还原反应中还原峰值电势 ( $E_{pc}$ ) 的改变，从而确认当重复该氧化反应和还原反应时该有机化合物是否是稳定的。氧化反应和还原反应的重复数目优选较大；然而，当重复反应 50–200 次时，可以估计相当大的稳定性。在象这样的测量中，在用于发光层 111 的具有空穴传输性能的有机化合物和具有电子传输性能的有机化合物中，氧化峰值电势的强度和还原峰值电势的强度的改变优选小于 50%，更优选小于 30%。换句话说，例如，优选保持 50% 或更高的峰强度，即使当氧化峰值电势减小时。更优选保持 70% 或更高的峰强度。此外，氧化峰值电势和还原峰值电势的值的改变优选是 0.05V 或更低。更优选该改变是 0.02V 或更低。

[0063] 作为即使当重复氧化反应和还原反应时仍可以稳定的有机化合物，换言之对氧化反应和还原反应可逆的有机化合物，蒽衍生物是尤其优选的。作为包括在第一层 121 中的具有空穴传输性能的有机化合物的实例，具体来说，可以给出 9,10-二苯基蒽（简称：DPAanth）、N,N-二苯基-9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺（简称：CzA1PA）、4-(10-苯基-9-蒽基)三苯胺（简称：DPhPA）、N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺（简称：PCAPA）、N,9-二苯基-N-{4-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺（简称：PCAPBA）等。作为包括在第二层 122 中的具有电子传输性能的有机化合物的实例，具体来说，给出 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）等。此类蒽衍生物是优选的，因为此类蒽衍生物是稳定的，即使当重复氧化反应和还原反应的时候仍如此。

[0064] 对于包括在第一层中的具有高发光性能的物质和包括在第二层中的具有高发光性能的物质,使用相同的物质,从而使得可能在该发光层的中心附近发光。另一方面,如果对于第一层和第二层使用具有高发光性能的不同物质,则存在光仅从第一层和第二层中的一个射出的可能性。当光仅从一个层射出时,难以在发光层的中心附近发光。此外,当使用具有高发光性能的不同物质形成第一层和第二层时,具有高发光性能的物质都发光,并因此,不能获得具有优异色纯度的光发射。此外,存在光发射的颜色改变的可能性。因此,包括在第一层中的具有发光性能的物质和包括在第二层中的具有发光性能的物质优选是相同的。

[0065] 用作发光层的第一层和第二层的材料可以鉴于上述观点酌情选择和组合。

[0066] 电子传输层 113 是包含具有高电子传输性能的物质的层。例如,可以使用包含具有喹啉骨架或苯并喹啉骨架的金属配合物的层,例如三 (8- 羟基喹啉合) 铝 (III) (简称 :Alq)、三 (4- 甲基 -8- 羟基喹啉合) 铝 (III) (简称 :Almq<sub>3</sub>)、双 (10- 羟基苯并 [h]- 喹啉合) 镍 (II) (简称 :BeBq<sub>2</sub>)、或双 (2- 甲基 -8- 羟基喹啉合) (4- 苯基苯酚合) 铝 (III) (简称 :BA1q)。或者,可以使用具有噁唑基或噻唑基配体的金属配合物,例如双 [2-(2- 羟苯基) 苯并噁唑合] 锌 (简称 :Zn(BOX)<sub>2</sub>) 或双 [2-(2- 羟苯基) 苯并噻唑合] 锌 (简称 :Zn(BTZ)<sub>2</sub>) 等。除金属配合物之外,还可以使用 2-(4- 联苯基)-5-(4- 叔丁基苯基)-1,3,4- 噁二唑 (缩写 :PBD)、1,3- 双 [5-(对 - 叔丁基苯基)-1,3,4- 噁二唑 -2- 基] 苯 (缩写 :OXD-7)、3-(4- 联苯基)-4- 苯基-5-(4- 叔丁基苯基)-1,2,4- 三唑 (缩写 :TAZ)、红菲绕啉 (缩写 :BPhen)、浴铜灵 (缩写 :BCP) 等。在此提及的材料主要是各自具有  $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$  或更高的电子迁移率的材料。电子传输层可以由除上述那些外的其它材料形成,只要该材料具有比空穴传输性能高的电子传输性能。另外,电子传输层不限于单层,并且可以堆叠由上述物质制成的两个或更多个层。

[0067] 此外,可以在第一电子传输层 113 和第二电极 104 之间提供电子注入层,其是包括高电子注入性能的层。作为电子注入层,可以使用碱金属、碱土金属或其化合物例如氟化锂 (LiF)、氟化铯 (CsF) 或氟化钙 (CaF<sub>2</sub>)。例如,可以使用包含碱金属、碱土金属或其化合物例如含镁 (Mg) 的 Alq 的具有电子传输性能的材料层。通过使用含碱金属或碱土金属的具有电子传输性能的物质的层作为电子注入层,有效地进行从第二电极 104 的电子注射,这是优选的。

[0068] 第二电极 104 可以由具有低功函数 (具体地,3.8eV 或更低的功函数是优选的) 的金属、合金、导电化合物或其混合物形成。作为此种阴极材料的典型实例,可以使用属于周期表第 1 族或第 2 族的元素,即碱金属如锂 (Li) 或铯 (Cs);或碱土金属如镁 (Mg)、钙 (Ca) 或锶 (Sr);包含这些的合金 (如 MgAg 或 AlLi);稀土金属如铕 (Er) 或镱 (Yb);包含此类稀土金属的合金等。然而,当在第二电极 104 和电子传输层之间提供电子注入层时,第二电极 104 可以由各种导电材料如 Al、Ag、ITO、或含有硅或氧化硅的氧化铟锡形成,而与其功函数无关。

[0069] 作为 EL 层 103 的形成方法,可以采用各种方法,并且可以使用湿法或干法。例如,可以使用真空蒸镀法、喷墨法、旋涂法等。对于每一电极或每一层可以采用不同的形成方法。

[0070] 在具有上述结构的本发明的发光元件中,电流由于第一电极 102 和第二电极 104

之间产生的电势差而流动并且空穴和电子在 EL 层 103 中重组以致发射光。更具体地说,在 EL 层 103 中的发光层 111 中,发光区域在第一层 121 和第二层 122 的中心附近形成。

[0071] 发射光经过第一电极 102 和第二电极 104 中的一个或两个提取出。因此,第一电极 102 和第二电极 104 中一个或两个是具有透光性能的电极。当仅第一电极 102 是具有透光性能的电极时,从基材那侧经过第一电极 102 提取光,如图 1A 所示。此外,当仅第二电极 104 是具有透光性能的电极时,光经过第二电极 104 从与基材相反的那侧提取,如图 1B 所示。此外,当第一电极 102 和第二电极 104 都是具有透光性的电极时,光经过第一电极 102 和第二电极 104 从基材那侧和与基材相反的那侧提取,如图 1C 所示。

[0072] 提供在第一电极 102 和第二电极 104 之间的层的结构不限于上述实例。除上述结构之外,还可以采用任何结构,其中将使空穴和电子 重组的发光区域提供在离开第一电极 102 和第二电极 104 的部分中,并且发光区域包括第一层 121 和第二层 122 以致可以防止由发光区域和金属的靠近而引起的光消失。

[0073] 换句话说,对该层的堆叠结构没有特别限制,可以将由具有高电子传输性的物质、具有高空穴传输性的材料、具有高电子注入性的物质、具有高空穴注入性的物质、双极性物质(具有高电子传输性和高空穴传输性的材料)、空穴阻挡材料等制成的层自由地组合。

[0074] 图 2 所示的发光元件具有这样的结构:其中在基材 301 上顺序地堆叠用作阴极的第二电极 304、EL 层 303、用作阳极的第一电极 302。EL 层 303 包括空穴传输层 312、发光层 311 和电子传输层 313,而发光层 311 包括第一层 321 和第二层 322。第一层 321 提供在第一电极面上,而不提供在第二层 322 面上,并且该第一电极用作阳极。

[0075] 在这个实施方案模式中,在由玻璃、塑料等制成的基材上形成发光元件。在一个基材上形成多个这样的发光元件,从而形成可以制造的无源发光器件。此外,可以在玻璃、塑料等的基材上形成薄膜晶体管(TFT),并且可在电连接到该 TFT 的电极上制造发光元件。通过这样,可以制造有源矩阵发光器件,其中 TFT 控制发光元件的驱动。应指出的是,对 TFT 的结构不存在特别限制。可以采用交错的 TFT 或反交错的 TFT。此外,在 TFT 基材上形成的驱动器电路可以使用 N 型沟道和 P 型沟道 TFT 形成或使用 N 型沟道或 P 型沟道 TFT 形成。对用于 TFT 的半导体薄膜的结晶度也没有特别限制。可以使用无定形半导体薄膜,或可以使用结晶半导体薄膜。

[0076] 在本发明的发光元件中,不是在发光层与空穴传输层之间的界面或发光层与电子传输层之间的界面处,而是在发光层的中心附近形成发光区域。因此,当发光区域与空穴传输层或电子传输层邻接时将可能引起的影响几乎不存在。因此,可以获得不容易退化的具有更长寿命的发光元件。此外,本发明的发光元件的发光层是使用即使当重复氧化反应和还原反应时仍稳定的化合物形成的,因此,即使当重复通过电子和空穴的重组引起的光发射时,也难以退化。因此,可以获得具有更长寿命的发光元件。

[0077] 应指出,这一实施方案模式可以自由地与其它实施方案模式和实施例组合。

[0078] 实施方案模式 2 实施方案模式 2 将参照图 3 描述发光元件(以下称为堆叠型元件)的模式,其中堆叠了多个根据本发明的发光单元。该发光元件是在第一电极和第二电极之间包括多个发光单元的发光元件。作为发光单元,可以使用实施方案模式 1 中所示的与 EL 层相似的结构。换句话说,实施方案模式 1 中所示的发光元件是具有一个发光单元的发光元件,实施方案模式 2 将描述具有多个发光单元的发光元件。

[0079] 在图 3 中,第一发光单元 511 和第二发光单元 512 堆叠在第一电极 501 和第二电极 502 之间。可以向该第一电极 501 和第二电极 502 施加与实施方案模式 1 中所示的那些类似的电极。第一发光单元 511 和第二发光单元 512 可以具有相同的结构或不同的结构,并且作为该结构,可以采用与实施方案模式 1 中所示出的类似的结构。

[0080] 电荷产生层 513 包括有机化合物和金属氧化物的复合材料。有机化合物和金属氧化物的复合材料是实施方案模式 1 中所示的复合材料,并且包括有机化合物和金属氧化物如氧化钒、氧化钼或氧化钨。作为有机化合物,可以使用各种化合物例如芳族胺化合物、咔唑衍生物、芳族烃和高分子化合物(低聚物、枝状体、聚合物等)。作为有机化合物,优选使用具有空穴传输性能的并且具有  $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$  或更大的空穴迁移率的有机化合物。然而,还可以使用除上述材料之外的其它物质,只要该物质的空穴传输性高于其电子传输性。该有机化合物和金属氧化物的复合材料由于优异的载流子注入性能及载流子传输性能所以可以实现低电压驱动及低电流驱动。

[0081] 应指出,电荷产生层 513 可以通过将该有机化合物和金属氧化物的复合材料与另一种材料结合而形成。例如,可以将含该有机化合物和金属氧化物的复合材料的层与含选自具有供电子性能的物质的化合物和具有高电子传输性能的化合物的层结合。此外,可以将含该有机化合物和金属氧化物的复合材料的层与透明导电性薄膜结合。

[0082] 在任何情况下,只要当将电压施加到第一电极 501 和第二电极 502 上时插在第一发光单元 511 和第二发光单元 512 之间的电荷产生层 513 将电子注入这些发光单元之一并将空穴注入另一个,则是可接受的。

[0083] 虽然这一实施方案模式描述了具有两个发光单元的发光元件,但是本发明可以类似地应用于其中将三个或更多发光单元堆叠的发光元件。当在该对电极之间提供电荷产生层时以致如同这一实施方案模式的发光元件分隔多个发光单元时,该元件可以具有长寿命以及高亮度,同时保持低电流密度。当该发光元件用于照明时,由于电极材料电阻引起的电压降可以得到降低,从而在大面积中实现均匀光发射。此外,可以实现低功耗的发光器件,它可以在低电压下驱动。

[0084] 该发光单元发射彼此具有不同颜色的光,从而在整个发光元件中获得具有所需颜色的光发射。例如,在具有两个发光单元的发光元件中,使第一发光单元和第二发光单元的发光颜色互补,以致可以获得在发光元件的整体上发射白光的发光元件。应指出,单词“互补”是指颜色之间的关系,其中当混合颜色时获得无色。也就是说,当将从发射互补色的物质获得的光混合时,可以获得白色发光。此外,具有三个发光单元的发光元件也与上述情况相同。例如,当第一发光单元发射红光,第二发光单元发射绿光和第三发光单元发射蓝光时,可以从整个发光元件发射白光。

[0085] 应指出,这一实施方案模式可以自由地与其它实施方案模式和实施例组合。实施方案模式 3

[0086] 实施方案模式 3 将描述具有本发明发光元件的发光器件。

[0087] 这一实施方案模式将参照图 4A 和 4B 对其像素部分具有本发明的发光元件的发光器件进行描述。图 4A 是显示发光器件的俯视图,而图 4B 是沿图 4A 的线 A-A' 和线 B-B' 切割的剖视图。由虚线显示的参考数字 601 表示驱动器电路部分(源侧驱动器电路),602 表示像素部分,603 表示驱动器电路部分(栅侧驱动器电路)。此外,参考数字 604 表示密

封基材,605 表示密封材料;607 表示由密封材料 605 包围的空间。

[0088] 引入线 608 用于传送输入到源侧驱动器电路 601 和栅侧驱动器电路 603 的信号,且从作为外部输入端子的 FPC(柔性印刷电路)609 接受视频信号、时钟信号、起动信号、复位信号等。虽然在此仅示出了 FPC,但是该 FPC 可以装备有印刷线路板(PWB)。本说明书中的发光器件不但包括发光器件本身而且包括将 FPC 或 PWB 连接到发光器件上的状态。

[0089] 接下来,将参照图图 4B 描述横截面结构。在元件基材 610 上形成有驱动器电路部分和像素部分,在此,示出了源侧驱动器电路 601(其是驱动器电路部分)和在像素部分 602 中的一个像素。

[0090] 在源侧驱动器电路 601 中形成组合了 n 沟道型 TFT623 和 p 沟道型 TFT624 的 CMOS 电路。此种驱动器电路可以通过使用各种电路例如 CMOS 电路、PMOS 电路或 NMOS 电路形成。虽然这一实施方案模式示出了其中驱动器电路在基材上形成的驱动器集成型式,但本发明不局限于此,并且该驱动器电路可以在基材外部,而在该基材上形成。

[0091] 像素部分 602 由多个像素形成,每个像素包含开关 TFT611、电流控制 TFT612 和电连接到电流控制 TFT612 的漏极上的第一电极 613。形成绝缘体 614 从而覆盖第一电极 613 的端部。这里,通过使用正性光敏丙烯酸系树脂膜来形成绝缘体 614。

[0092] 为了提高覆盖性,形成绝缘物 614 的上端部或下端部以致具有曲率的曲面。例如,在将正性光敏丙烯酸系树脂用于绝缘体 614 的情况下,优选仅绝缘物 614 的上端部具有曲率( $0.2\text{--}3 \mu\text{m}$  的曲率半径)的曲面。作为绝缘体 614,可以使用通过光辐射变得在刻蚀剂中不能溶解的负性光敏材料或通过光辐射变得在刻蚀剂中能溶解的正性光敏材料。

[0093] 在第一电极 613 上形成 EL 层 616 和第二电极 617。在此,用作阳极的第一电极 613 可以使用各种金属、合金、导电化合物或它们的混合物形成。如果第一电极用作阳极,则优选在那些材料当中使用具有高功函数(功函数为  $4.0\text{eV}$  或更高)的材料等。例如,可以使用一层含硅的氧化铟锡、其中  $2\text{--}20\text{wt\%}$  氧化锌(ZnO)混入氧化铟的氧化铟锌(ITO)、氮化钛膜、铬膜、钨膜、Zn 膜、Pt 膜等。此外,也可使用包括含氮化钛的膜和含铝为主要成分的膜的多层;包括氮化钛膜、含铝为主要成分的膜和氮化钛膜的三层结构。该多层结构能够具有低电线电阻、有利的欧姆接触并发挥阳极作用。

[0094] EL 层 616 通过各种方法如使用蒸发掩模的蒸发法、喷墨法、旋涂法等形成。EL 层 616 具有实施方案模式 1 或实施方案模式 2 中描述的发光层。作为构成 EL 层 616 一部分的另一种材料,可以使用低分子材料、中分子材料(包括低聚物和枝状体)或高分子材料。作为用于 EL 层的材料,不但可以使用有机化合物而且可以使用无机化合物。

[0095] 作为用于第二电极 617 的材料,可以使用各种类型的金属、合金、导电化合物、这些材料的混合物等。在它们当中,优选各自具有低功函数(功函数为  $3.8\text{eV}$  或更低)的金属、合金、导电性化合物、它们的混合物等。作为实例,可以给出属于周期表第 1 或 2 族的元素,即碱金属如锂(Li)或铯(Cs)、碱土金属如镁(Mg)、钙(Ca)或锶(Sr)或包含任何这些的合金(例如 Mg:Ag 或 Al:Li)等。当 EL 层 616 中产生的光透过第二电极 617 时,第二电极 617 优选通过使用厚度薄的金属薄膜与透明导电膜(氧化铟-氧化锡(ITO)、含有硅或氧化硅的氧化铟锡,氧化铟锌(ITO)、包含氧化钨和氧化锌的氧化铟(IWZO)等)的多层形成。

[0096] 当通过用密封材料 605 将密封基材 604 和元件基材 610 彼此贴合时,在元件基材 610、密封基材 604 和密封材料 605 所包围的空间 607 中提供发光元件 618。空间 607 可以

填充有填料，并且可填充有惰性气体（如氮和氩），密封材料 605 等。

[0097] 对于密封材料 605，环氧基树脂是优选的。该材料优选允许尽可能少的水分和氧气穿透。作为密封基材 604 的材料，除了玻璃基材或石英基材之外，还可以使用由 FRP（纤维玻璃 - 增强塑料）、PVF（聚氟乙烯）、聚酯、丙烯酸系树脂等制成的塑料基材。

[0098] 这样，可以获得具有本发明的发光元件的发光器件。

[0099] 本发明发光器件具有实施方案模式 1 或实施方案模式 2 中所示的发光元件。因此，发光器件可以具有长寿命。

[0100] 虽然这一实施方案模式描述了其中通过晶体管控制发光元件的驱动的有源矩阵型发光器件，但是该发光器件也可以具有无源矩阵型，其中不特别提供用于驱动的元件，例如晶体管来驱动发光元件。图 5 是通过应用本发明而制造的无源型发光器件的透视图。在图 5 中，在基材 951 上的电极 952 和电极 956 之间提供 EL 层 955。电极 952 的端部被绝缘层 953 覆盖。然后，在绝缘层 953 上提供分隔层 954。分隔层 954 的侧壁具有这样的梯度以致一个侧壁和另一个侧壁之间的距离随着接近基材表面而变短。换句话说，分隔层 954 在较短一侧的方向上的横截面是梯形的，其中底面（朝与绝缘层 953 的表面方向相同的方向且与绝缘层 953 接触的那面）比上面（朝与绝缘层 953 的面方向相同的方向且不与绝缘层 953 接触的那面）短。这样，通过提供分隔层 954，可以防止发光元件由于静电等产生缺陷问题。此外，通过包括本发明的具有长寿命的发光元件，可以获得具有长寿命的无源型发光器件。

[0101] 实施方案模式 4 实施方案模式 4 将描述本发明的电子器件，其包括实施方案模式 3 中描述的发光器件作为其部件。本发明的电子器件各自具有实施方案模式 1 或实施方案模式 2 中描述的发光元件，和具有长寿命的显示部分。

[0102] 作为通过使用本发明的发光器件制造的电子器件，给出照相机如摄像机和数字照相机，护目显示器，导航系统，声音再现设备（例如，汽车音频组件或声频组件），计算机，游戏机，便携式信息端（便携式电脑、移动式电话、便携式游戏机或电子图书），装备有记录介质的图像再现设备（具体来说，配备有再现记录介质例如数字化通用光 盘 (DVD) 并且显示其图像的显示器件的设备）等。这些电子器件的具体实例在图图 6A-6D 中示出。

[0103] 图 6A 示出了根据本发明的电视机，其包括外壳 9101、支撑体 9102、显示部分 9103、扬声器部分 9104、视频输入端 9105 等。在该电视机中，将类似于实施方案模式 1 和 2 描述的那些的发光元件按矩阵排列成而形成显示部分 9103。该发光元件具有长寿命的优点。因为使用该发光元件形成的显示部分也具有类似的优点，所以该电视机具有长寿命。换句话说，可以提供承受长时间使用的电视机。

[0104] 图 6B 示出了根据本发明的计算机，其包括主体 9201、外壳 9202、显示部分 9203、键盘 9204、外接端口 9205、定点设备 9206 等。在该计算机中，将类似于实施方案模式 1 和 2 描述的那些的发光元件按矩阵排列成而形成显示部分 9203。该发光元件具有长寿命的优点。因为使用该发光元件形成的显示部分也具有类似的优点，所以该计算机具有长寿命。换句话说，可以提供承受长时间使用的计算机。

[0105] 图 6C 示出了根据本发明的移动电话，其包括主体 9401、外壳 9402、显示部分 9403、声音输入部分 9404、声频输出部分 9405、操作键 9406、外接端口 9407、天线 9408 等。通过将类似于实施方案模式 1 和 2 描述的那些的发光元件按矩阵排列成而形成显示部分 9403。

该发光元件具有长寿命的优点。因为使用该发光元件形成的显示部分 9403 也具有类似的优点，所以该移动电话具有长寿命。换句话说，可以提供承受长时间使用的移动电话。

[0106] 图 6D 示出了根据本发明的摄像机，其包括主体 9501、显示部分 9502、外壳 9503、外接端口 9504、遥控接收部分 9505、图像接收部分 9506、电池 9507、声音输入部分 9508、操作键 9509、目镜部分 9510 等。在该摄像机中，将类似于实施方案模式 1 和 2 描述的那些的发光元件按矩阵排列成而形成显示部分 9502。该发光元件具有长寿命的优点。因为使用该发光元件形成的显示部分 9502 也具有类似的优点，所以该摄像机具有长寿命。换句话说，可以提供承受长时间使用的摄像机。

[0107] 如上所述，本发明的发光器件的应用范围相当宽，并且该发光器件可以应用到所有领域的电子器件。通过使用本发明的发光器件，可以提供具有能够承受长时间使用的长寿命显示部分的电子器件。

[0108] 此外，本发明的发光器件可以用作照明设备。使用本发明发光元件作为照明设备的实例将参照图 7 进行描述。

[0109] 图 7 示出了液晶显示器件的实例，其中使用本发明发光器件作为背灯。图 7 所示的液晶显示器包括外壳 901、液晶层 902、背灯 903 和外壳 904，其中该液晶层 902 与驱动器 IC 905 与连接。该背灯 903 使用本发明的发光器件，并且经由端子 906 将电流供给该背灯 903。

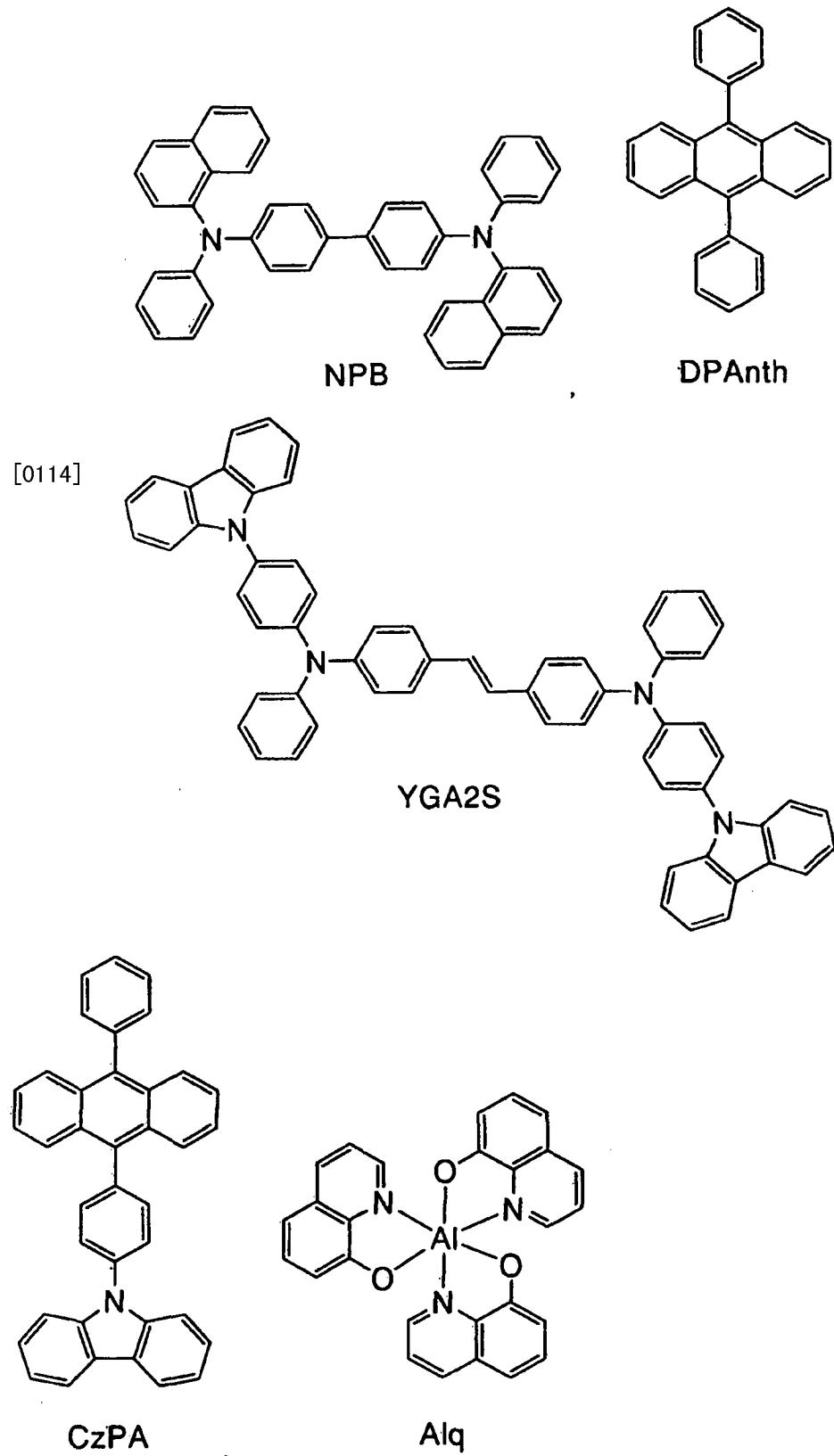
[0110] 当使用本发明发光器件作为液晶显示器件的背灯时，可以获得具有长寿命的背灯。此外，因为本发明的发光器件是表面光发射的照明设备并且该发光器件的放大是可能的，所以可以将背灯做得更大并且该液晶显示器件也可以具有更大的面积。此外，因为该发光器件是薄的并且耗电量少，从而显示器件的厚度和耗电量减小是可能的。

[0111] 图 8 示出了其中本发明发光器件用作台灯的实例，该台灯是照明设备。图 8 所示的台灯包括外壳 2001 和光源 2002。本发明的发光器件用作光源 2002。因为本发明的发光器件具有长寿命，所以该台灯也可以具有长寿命。

[0112] 图 9 示出了使用本发明的发光器件作为室内照明设备 3001 的实例。因为本发明的发光器件可以扩大，所以该发光器件可以用作大面积照明设备。此外，因为本发明的发光器件具有长寿命，所以该照明设备也可以具有长寿命。因此，可以将与参照图 6A 所述的电视机类似的本发明电视机 3002 安装在使用本发明的发光器件作为照明设备 3001 的房间内，以致可以欣赏公共播送或电影。在此情况下，由于该电视机和照明设备都具有长寿命，所以不必要经常购买新的照明设备或电视机（即置换数目小）并且有可能降低环境负担。

#### 实施例 1

[0113] 实施例 1 将参照图 10 具体描述本发明的发光元件。在这一实施例中使用的有机化合物的结构通式显示如下。



[0115] (发光元件 1) 首先,通过溅镀法在玻璃基材 2101 上形成包含氧化硅的氧化铟锡膜,并形成第一电极 2102。厚度是 110nm 并且电极面积是 2mm×2mm。

[0116] 接下来,将形成有第一电极 2102 的基材固定到被提供在真空蒸镀设备中的基材支架上,满足其上形成有第一电极 2102 的表面面向下。在将压力降至大约  $10^{-4}$ Pa 之后,在第一电极 2102 上共蒸发 4,4' - 双 [*N*-(1-萘基)-*N*-苯基氨基] 联苯 (简称 :NPB) 和氧化

钼(VI),并因此形成包含复合材料的层2103。其厚度为50nm,并且NPB与氧化钼(VI)的重量比调节为4:1(=NPB:氧化钼)。应指出的是,共蒸发法是其中在一个处理室中同时进行多个蒸发源的蒸发的蒸发法。

[0117] 接下来,通过使用电阻加热的蒸发法形成厚度为10nm的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)以形成空穴传输层2104。

[0118] 另外,在空穴传输层2104上形成发光层2105。首先,在空穴传输层2104上共蒸发9,10-二苯基蒽(简称:DPAanth)和N,N'-双[4(9H-咔唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基二苯乙烯-4,4'-二胺(简称:YGA2S)以形成厚度为30nm的第一发光层2121。在此,控制DPAanth与YGA2S的重量比为1:0.05(=DPAanth:YGA2S)。此外,在第一发光层2121上共蒸发9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)和N,N'-双[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基二苯乙烯-4,4'-二胺(简称:YGA2S)以形成厚度为30nm的第二发光层2122。在此,控制CzPA与YGA2S的重量比为1:0.05(=CzPA:YGA2S)。

[0119] 随后,通过使用电阻加热的蒸发法在发光层2105上形成厚度为10nm的三(8-羟基喹啉合)铝(简称:Alq)膜,以形成电子传输层2106。

[0120] 通过Alq和锂(Li)的共蒸发在电子传输层2106上形成厚度为10nm的电子注入层2107。Alq与锂的重量比调节到1:0.01(=Alq:锂)。

[0121] 最后,通过使用电阻加热的蒸发法形成厚度为200nm的铝膜以形成第二电极2108。这样,制造了发光元件1。

[0122] (对比发光元件2)首先,通过溅发法在玻璃基材上形成包含氧化硅的氧化铟锡膜;藉此形成第一电极。厚度是110nm并且电极面积是2mm×2mm。

[0123] 接下来,将形成有第一电极的基材固定到被提供在真空蒸发设备中的基材支架上,满足其上形成有第一电极的表面面向下。在将压力降至大约10<sup>-4</sup>Pa之后,在第一电极上共蒸发4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)和氧化钼(VI),并因此形成包含复合材料的层。其厚度为50nm,并且NPB与氧化钼(VI)的重量比调节为4:1(=NPB:氧化钼)。应指出的是,共蒸发法是其中在一个处理室中同时进行多个蒸发源的蒸发的方法。

[0124] 接下来,通过使用电阻加热的蒸发法形成厚度为10nm的4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称:NPB)以形成空穴传输层。

[0125] 另外,在空穴传输层上形成发光层。共蒸发9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(简称:CzPA)和N,N'-双[4-(9H-咔唑-9-基)苯基]-N,N'-二苯基二苯乙烯-4,4'-二胺(简称:YGA2S)以形成厚度为30nm的发光层。在此,控制CzPA与YGA2S的重量比为1:0.05(=CzPA:YGA2S)。

[0126] 然后,通过使用电阻加热的蒸发法在该发光层上形成厚度为10nm的Alq膜以形成电子传输层。

[0127] 通过Alq和锂(Li)的共蒸发在该电子传输层上形成厚度为20nm的电子注入层。Alq与锂的重量比调节到1:0.01(=Alq:锂)。

[0128] 最后,通过使用电阻加热的蒸发法形成厚度为200nm的铝膜,并因此,形成了第二电极。这样,制造了对比发光元件2。

[0129] 图 11 示出了发光元件 1 和对比发光元件 2 的电流密度 - 亮度特性。图 12 示出了电压 - 亮度特性。图 13 示出了亮度 - 电流效率特性。图 14 示出了当供给 1mA 的电流时的发射光谱。图 15 示出了当初始亮度是  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  时发光元件 1 和对比发光元件 2 的归一化亮度的时间依赖性。

[0130] 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下对比发光元件 2 的 CIE 色度坐标是  $x = 0.16, y = 0.17$  并且对比发光元件 2 发射蓝光。此外, 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下, 电流效率、电压和电流密度分别为  $3.9\text{cd}/\text{A}$ 、 $6.4\text{V}$  和  $25.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外, 根据图 15, 在电流流动开始后 910 小时对比发光元件 2 显示初始亮度的 56%。

[0131] 另一方面, 发光元件 1 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下的 CIE 色度坐标是  $x = 0.15, y = 0.17$ , 并且对比发光元件 2 发射蓝光。此外, 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下, 电流效率、电压和电流密度分别为  $4.0\text{cd}/\text{A}$ 、 $7.6\text{V}$  和  $25.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外, 根据图 15, 在电流开始后甚至 1050 小时发光元件 1 还显示初始亮度的 67%, 显而易见, 发光元件 1 是具有长寿命的发光元件。

[0132] 因此, 本发明的应用可以提供具有长寿命的发光元件。实施例 2

[0133] 在实施例 2 中, 通过循环伏安测量法 (CV) 测量用于发光元件 1 的发光层的 9, 10-二苯基蒽 (简称 :DPAnth) 和 9-[4-(10- 苯基 -9- 蔗基 ) 苯基 ]-9H- 咪唑 (简称 :CzPA) 的氧化反应特性和还原反应特征。此外, 根据该测量值, 计算 DPAnth 和 CzPA 的 HOMO 能级和 LUMO 能级。此外, 使用电化学分析器 (ALS 型 600A, 由 BASInc. 制造) 进行测量。

[0134] 对于用于 CV 测量的溶液, 使用脱水二甲基甲酰胺 (DMF, 由 AldrichInc. 制造, 99.8%, 目录编号 :22705-6) 作为溶剂。将是支持电解质的高氯酸四正丁基铵 ( $n\text{-Bu}_4\text{NCIO}_4$ , 由 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造, 目录编号 :T0836) 溶解于溶剂中, 满足该高氯酸四正丁基铵的浓度为  $100\text{mmol/L}$ 。此外, 将待测量的对象溶解, 满足将其浓度调节到  $1\text{mmol/L}$ 。另外, 将铂电极 (PTE 铂电极, 由 BAS Inc. 制造) 用作工作电极。将铂电极 (VC-3Pt 平衡电极 (5cm), 由 BAS Inc. 制造) 用作平衡电极。将  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  电极 (RE5 非水溶剂参考电极, 由 BASInc. 制造) 用作参考电极。应指出的是, 在室温下 ( $20\text{--}25^\circ\text{C}$ ) 进行测量。

[0135] (参考电极的相对于真空能级的势能的计算) 首先, 算出实施例 2 中使用的参考电极 ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  电极) 的相对于 真空能级的势能 (eV)。换句话说, 算出  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  电极的费密能级。已知的是, 在甲醇中的二茂铁的氧化还原电势相对于标准氢电极为  $+0.610\text{[V vs. SHE]}$  (参照文件 :ChristiaNR. Goldsmith et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 124, No. 1, 83-96, 2002)。另一方面, 当通过使用实施例 2 中使用的参考电极来计算在甲醇中的二茂铁的氧化还原电势时, 是  $+0.20\text{V}$  [vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ]。因此, 发现在实施例 2 中使用的参考电极的势能比标准氢电极的低  $0.41\text{[eV]}$ 。

[0136] 应指出, 众所周知, 标准氢电极相对于真空能级的势能是  $-4.44\text{eV}$  (参考文献 : Toshihiro Ohnishi and Tamami Koyama, HighmolecularELmaterial, Kyoritsu shuppan, pp. 64-67)。因此, 实施例 2 中使用的参考电极相对于真空能级的势能如下 : $-4.44-0.41 = -4.85\text{[eV]}$ 。

[0137] (测量实施例 1 :DPAnth) 在该测量实施例 1 中, 通过循环伏安测量法 (CV) 测量 DPAnth 的氧化反应特性和还原反应特征。扫描速度是  $0.1\text{V/sec}$  并进行 100 次测量循环。

[0138] 首先, 图 16A 示出了氧化反应特性的测量结果。在氧化反应特性的测量中, 将工作电极相对于参考电极的电势从  $-0.05$  扫描到  $1.20\text{V}$ , 然后从  $1.20\text{V}$  扫描到  $-0.05\text{V}$ , 这是一个

循环。

[0139] 如图 16A 所示, 氧化峰值电势  $E_{pa}$  保持在 0.93V, 在 100 个循环之前(初始状态)和之后没有改变。此外, 在氧化峰值电势中的电流量(氧化峰值电流  $I_{pa}$ )在初始状态下是  $-11.9 \mu A$ , 在 100 个循环之后是  $-8.49 \mu A$ 。甚至在 100 个循环之后, 保持初始状态下电流的 71%。因此, 可以说 DPAnth 是对氧化反应稳定的化合物。

[0140] 此外, 图 16B 示出了图 16A 中初始状态的图。可以观察到, 氧化峰值电势  $E_{pa}$  是上述的 0.93V, 还原峰值电势  $E_{pc}$  是 0.81V。因此, 半波电势( $E_{pa}$  和  $E_{pc}$  间的中间电势)可以计算为 0.87V。这表明 DPAnth 被 0.87[Vvs. Ag/Ag<sup>+</sup>] 的电能氧化, 并且该能量相当于 HOMO 能级。在此, 如上面所述, 用于实施例 2 的参考电极相对于真空能级的势能是 -4.85[eV], 并因此, 发现 DPAnth 的 HOMO 能级如下:  $-4.85 - 0.87 = -5.72$ [eV]。

[0141] 接下来, 图 17A 示出了还原反应特征的测量结果。在还原反应特性的测量中, 将工作电极相对于参考电极的电势从 -0.20 扫描到 -2.60V, 然后从 -2.60V 扫描到 -0.20V, 这是一个循环。

[0142] 如图 17A 所示, 还原峰值电势  $E_{pc}$  保持 -2.30V, 在 100 个循环之前(初始状态)和之后没有改变。此外, 在还原峰值电势中的电流量(还原峰值电流  $I_{pc}$ )在初始状态下  $8.37 \mu A$ , 在 100 个循环之后是  $7.72 \mu A$ 。甚至在 100 个循环之后, 保持初始状态下电流的 92%。因此, 可以说 DPAnth 是氧化反应中稳定的化合物。

[0143] 此外, 图 17B 示出了图 17A 中初始状态的图。可以观察到, 还原峰值电势  $E_{pc}$  是上述的 -2.30V, 氧化峰值电势  $E_{pa}$  是 -2.23V。因此, 半波电势( $E_{pc}$  和  $E_{pa}$  间的中间电势)可以计算为 -2.27V。这表明 DPAnth 被 -2.27[Vvs. Ag/Ag<sup>+</sup>] 的电能还原, 并且该能量相当于 LUMO 能级。在此, 如上面所述, 用于实施例 2 的参考电极相对于真空能级的势能是 -4.85[eV], 并因此, 发现 DPAnth 的 LUMO 能级如下:  $-4.85 - (-2.27) = -2.58$ [eV]。

[0144] (测量实施例 2 :CzPA) 在测量实施例 2 中, 通过循环伏安测量法(CV) 测量 CzPA 的氧化反应特性和还原反应特征。扫描速度是 0.1V/sec 并进行 100 次测量循环。

[0145] 首先, 图 18A 示出了氧化反应特性的测量结果。在氧化反应特性的测量中, 将工作电极相对于参考电极的电势从 -0.41 扫描到 1.20V, 然后从 1.20V 扫描到 -0.41V, 这是一个循环。

[0146] 如图 18A 所示, 氧化峰值电势  $E_{pa}$  保持在 0.87V, 在 100 个循环之前(初始状态)和之后没有改变。此外, 在氧化峰值电势中的电流量(氧化峰值电流  $I_{pa}$ )在初始状态下是  $-12.5 \mu A$ , 在 100 个循环之后是  $-12.0 \mu A$ 。甚至在 100 个循环之后, 保持初始状态下电流的 96%。因此, 可以说 CzPA 是对氧化反应稳定的化合物。

[0147] 此外, 图 18B 示出了图 18A 中初始状态的图。可以观察到, 氧化峰值电势  $E_{pa}$  是上述的 0.87V, 还原峰值电势  $E_{pc}$  是 0.79V。因此, 半波电势( $E_{pa}$  和  $E_{pc}$  间的中间电势)可以计算为 0.83V。这表明 CzPA 被 0.83[Vvs. Ag/Ag<sup>+</sup>] 的电能氧化, 并且该能量相当于 HOMO 能级。在此, 如上面所述, 用于实施例 2 的参考电极相对于真空能级的势能是 -4.85[eV], 并因此, 发现 CzPA 的 HOMO 能级如下:  $-4.85 - 0.83 = -5.68$ [eV]。

[0148] 接下来, 图 19A 示出了还原反应特性的测量结果。在还原反应特性的测量中, 将工作电极相对于参考电极的电势从 -0.63 扫描到 -2.40V, 然后从 -2.40V 扫描到 -0.63V, 这是一个循环。

[0149] 如图 19A 所示,还原峰值电势  $E_{pc}$  保持在 -2.27V,在 100 个循环之前(初始状态)和之后没有改变。此外,在还原峰值电势中的电流量(还原峰值电流  $I_{pc}$ )在初始状态下 6.15 μA,在 100 个循环之后是 4.88 μA。甚至在 100 个循环之后,保持初始状态下电流的 79%。因此,可以说 CzPA 是对氧化反应稳定的化合物。

[0150] 此外,图 19B 示出了图 19A 中初始状态的图。可以观察到,还原 峰值电势  $E_{pc}$  是上述的 -2.27V,氧化峰值电势  $E_{pa}$  是 -2.19V。因此,半波电势 ( $E_{pc}$  和  $E_{pa}$  间的中间电势) 可以计算为 -2.23V。这表明 DPAnth 被 -2.23[Vvs. Ag/Ag<sup>+</sup>] 的电能还原,并且该能量相当于 LUMO 能级。在此,如上面所述,用于实施例 2 的参考电极相对于真空能级的势能是 -4.85[eV],并因此,发现 DPAnth 的 LUMO 能级如下: $-4.85 - (-2.23) = -2.62[eV]$ 。

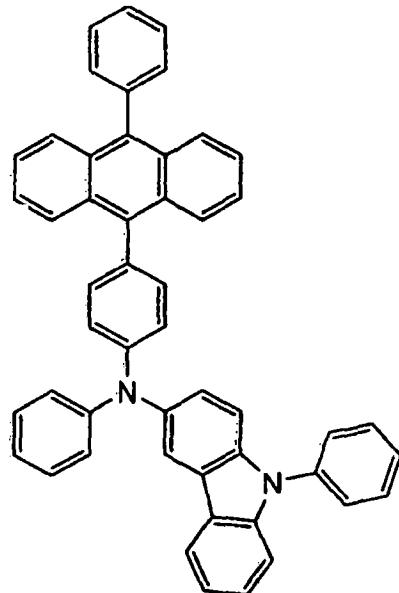
[0151] 上面获得的 DPAnth 和 CzPA 的 HOMO 能级和 LUMO 能级在表 1 中示出。从表 1 看出,DPAnth 和 CzPA 的 HOMO 能级间的差值是 0.04eV,它们的 LUMO 能级间的差值是 0.04eV。换句话说,DPAnth 和 CzPA 的 HOMO 能级间的能垒和 DPAnth 和 CzPA 的 LUMO 能级间的能垒都是 0.1eV 或更低。因此,实施例 1 所示的其中 DPAnth 在第一层中用作空穴传输化合物和 CzPA 在第二层中用作电子传输化合物的元件结构对本发明是优选的。[表 1]

	HOMO 能级 [eV]	LUMO 能级 [eV]
DPAnth	-5.72	-2.58
CzPA	-5.68	-2.62

### 实施例 3

[0152] 实施例 3 将参照图 10 具体描述本发明的发光元件。在这一实施例中使用的有机化合物的结构通式显示如下。

[0153]



### PCAPA

[0154] (发光元件 3) 首先,通过溅镀法在玻璃基材 2101 上形成包含氧化硅的氧化铟锡膜,并因此,形成第一电极 2102。厚度是 110nm 并且电极面积是 2mm×2mm。

[0155] 接下来,将形成有第一电极 2102 的基材固定到被提供在真空蒸镀设备中的基材支架上,满足其上形成有第一电极 2102 的表面面向下。在将压力降至大约 10<sup>-4</sup>Pa 之后,在

第一电极 2102 上共蒸发 4,4' - 双 [N-(1- 萘基 )-N- 苯基氨基 ] 联苯 (简称 :NPB) 和氧化钼 (VI), 以形成包含复合材料的层 2103。其厚度为 50nm, 并且 NPB 与氧化钼 (VI) 的重量比调节为 4 : 1 (= NPB : 氧化钼)。应指出的是, 共蒸发法是其中在一个处理室中同时进行多个蒸发源的蒸发的方法。

[0156] 接下来, 通过使用电阻加热的蒸发法形成厚度为 10nm 的 4,4' - 双 [N-(1- 萘基 )-N- 苯基氨基 ] 联苯 (简称 :NPB), 并因此形成空穴传输层 2104。

[0157] 另外, 在空穴传输层 2104 上形成发光层 2105。最初, 在空穴传输层 2104 上共蒸发 9,10- 二苯基蒽 (简称 :DPAanth) 和 N,9- 二苯基 -N-[4-(10- 苯基 -9- 葸基 ) 苯基 ]-9H- 吲唑 -3- 胺 (简称 :PCAPA) 以形成厚度为 30nm 的第一发光层 2121。在此, 控制 DPAanth 和 PCAPA 的重量比为 1 : 0.05 (= DPAanth : PCAPA)。此外, 在第一发光层 2121 上共蒸发 9-[4-(10- 苯基 -9- 葸基 ) 苯基 ]-9H- 吲唑 (简称 :CzPA) 和 N,9- 二苯基 -N-[4-(10- 苯基 -9- 葸基 ) 苟基 ]-9H- 吲唑 -3- 胺 (简称 :PCAPA) 以形成厚度为 30nm 的第二发光层 2122。在此, 控制 CzPA 与 PCAPA 的重量比为 1 : 0.05 (= CzPA : PCAPA)。

[0158] 然后, 通过使用电阻加热的蒸发法在该发光层 2105 上形成厚度为 10nm 的 Alq 膜以形成电子传输层 2106。

[0159] 通过 Alq 和锂 (Li) 的共蒸发在电子传输层 2106 上形成厚度为 10nm 的电子注入层 2107。Alq 与锂的重量比调节到 1 : 0.01 (= Alq : 锂)。

[0160] 最后, 通过使用电阻加热的蒸发法形成厚度为 200nm 的铝膜以形成第二电极 2108。这样, 制造了发光元件 3。

[0161] (对比发光元件 4) 首先, 通过溅镀法在玻璃基材上形成包含氧化硅的氧化铟锡膜以形成第一电极。厚度是 110nm 并且电极面积是 2mm × 2mm。

[0162] 接下来, 将形成有第一电极的基材固定到被提供在真空蒸镀设备中的基材支架上, 满足其上形成有第一电极的表面面向下。在将压力降至大约 10<sup>-4</sup>Pa 之后, 在第一电极上共蒸发 4,4' - 双 [N-(1- 萘基 )-N- 苟基氨基 ] 联苯 (简称 :NPB) 和氧化钼 (VI), 以形成包含复合材料的层。其厚度为 50nm, 并且 NPB 与氧化钼 (VI) 的重量比调节为 4 : 1 (= NPB : 氧化钼)。应指出的是, 共蒸发法是其中在一个处理室中同时进行多个蒸发源的蒸发的方法。

[0163] 接下来, 通过使用电阻加热的蒸发法将 4,4' - 双 [N-(1- 萘基 )-N- 苟基氨基 ] 联苯 (简称 :NPB) 形成 10nm 的厚度以形成空穴传输层。

[0164] 另外, 在空穴传输层上形成发光层。共蒸发 9-[4-(10- 苟基 -9- 葸基 ) 苟基 ]-9H- 吲唑 (简称 :CzPA) 和 N,9- 二苯基 -N-[4-(10- 苟基 -9- 葸基 ) 苟基 ]-9H- 吲唑 -3- 胺 (简称 :PCAPA) 以形成厚度为 30nm 的发光层。在此, 控制 CzPA 和 PCAPA 的重量比为 1 : 0.05 (= CzPA : PCAPA)。

[0165] 然后, 通过使用电阻加热的蒸发法在该发光层上形成厚度为 10nm 的 Alq 膜以形成电子传输层。

[0166] 通过 Alq 和锂 (Li) 的共蒸发在该电子传输层上形成厚度为 20nm 的电子注入层。Alq 与锂的重量比调节到 1 : 0.01 (= Alq : 锂)。

[0167] 最后, 通过使用电阻加热的蒸发法形成厚度为 200nm 的铝膜; 藉此形成第二电极。这样, 制造了对比发光元件 4。

[0168] 图 21 示出了发光元件 3 和对比发光元件 4 的电流密度 - 亮度特性。图 22 示出了电压 - 亮度特性。图 23 示出了亮度 - 电流效率特性。图 24 示出了当供给 1mA 的电流时的发射光谱。图 25 示出了当初始亮度是  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  时发光元件 3 和对比发光元件 4 的归一化亮度的时间依赖性。

[0169] 在  $1100\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下对比发光元件 4 的 CIE 色度坐标是  $x = 0.16, y = 0.22$  并且对比发光元件 2 发射蓝光。此外, 在  $1100\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下 电流效率和外量子效率分别是  $4.6\text{cd}/\text{A}$  和  $3.0\%$ 。在  $1100\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下电压和电流密度是  $5.6\text{V}$  和  $23.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外, 根据图 25, 在电流流动开始后 710 小时对比发光元件 2 显示初始亮度的  $72\%$ 。

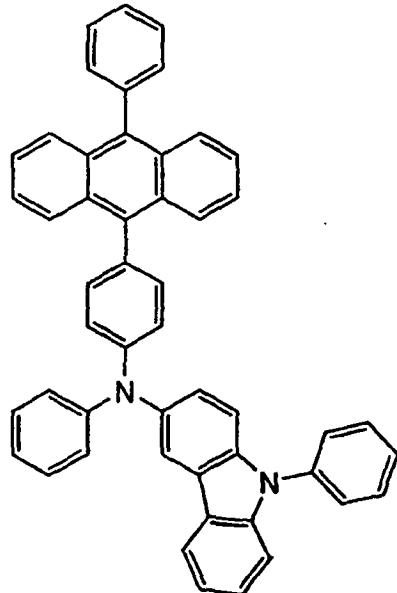
[0170] 另一方面, 发光元件 3 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下的 CIE 色度坐标是  $x = 0.15, y = 0.20$ , 并且对比发光元件 2 发射蓝光。此外, 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下电流效率和外量子效率分别是  $4.8\text{cd}/\text{A}$  和  $3.4\%$ 。在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度下电压和电流密度是  $7.0\text{V}$  和  $21.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外, 根据图 25, 在电流流动开始后 1900 小时发光元件 3 显示初始亮度的  $73\%$ 。其中亮度是初始亮度的  $50\%$  的半衰期通过计算估计为 13000 小时并且发光元件 3 是具有极其长寿命的发光元件。

[0171] 因此, 本发明的应用可以提供具有长寿命的发光元件。实施例 4

[0172] 实施例 4 将描述用于其它实施例的材料。

[0173] <PCAPA 的合成实施例> 描述表示为结构通式 (101) 的 N,9- 二苯基 -N-[4-(10- 苯基 -9- 蔷基 ) 苯基 ]-9H- 咪唑 -3- 胺 ( 简称 :PCAPA ) 的合成方法。

[0174]

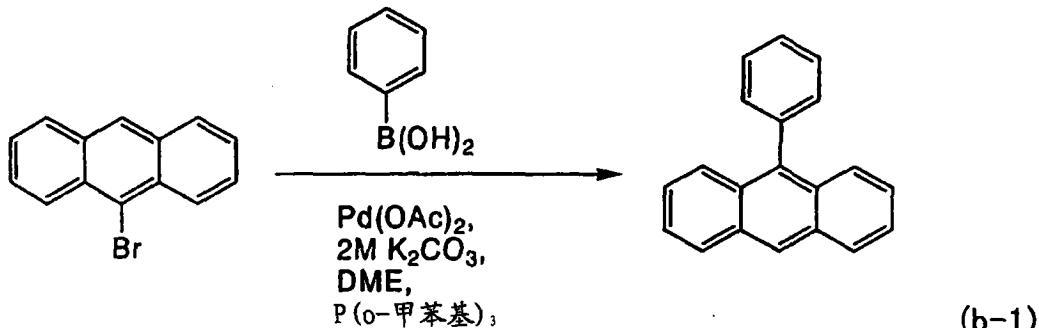


(101)

[0175] [ 步骤 1 :9-(4- 溴苯基 )-10- 苯基蒽 ( 简称 :PA ) 的合成方法 ] (I) 9- 苯基蒽的合成将  $5.4\text{g}$  ( $21.1\text{mmol}$ ) 9- 溴代蒽、 $2.6\text{g}$  ( $21.1\text{mmol}$ ) 苯基硼酸、 $60\text{mg}$  ( $0.21\text{mmol}$ ) 乙酸钯 (II) ( 简称 :Pd(OAc)<sub>2</sub> )、 $10\text{mL}$  ( $20\text{mmol}$ ) 碳酸钾水溶液 ( $2\text{mol/L}$ )、 $263\text{mg}$  ( $0.84\text{mmol}$ ) 三 ( 邻 - 甲苯基 ) 脲 ( 简称 :P(o- 甲苯基)<sub>3</sub> ) 和  $20\text{mL}$  1,2- 二甲氧基乙烷 ( 简称 :DME ) 装入  $200\text{mL}$  三颈烧瓶, 然后在  $80^\circ\text{C}$  下在氮气流中搅拌九小时。在反应之后, 通过抽吸过滤收集沉淀固体。然后, 将该固体溶于甲苯然后滤过 Florisil 、硅藻土和氧化铝。在用水和饱和盐水洗涤该滤液

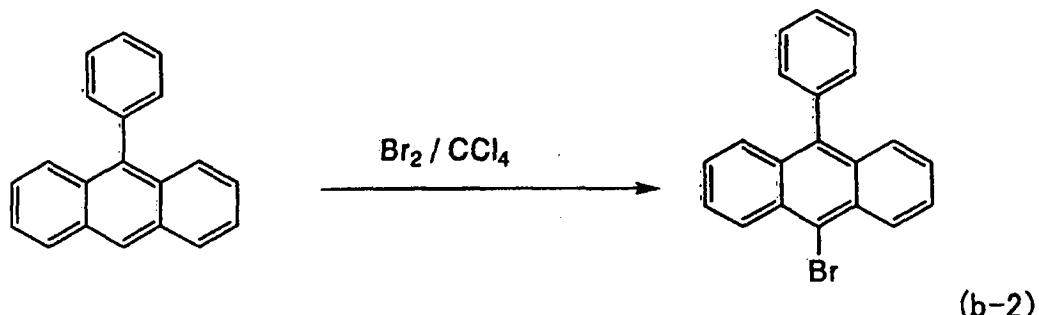
后,用硫酸镁将它干燥。在对该混合物进行自然过滤后,当浓缩该滤液时,以 85% 的产率获得 21.5g 为浅棕色固体的目标物质 9- 苯基蒽 (合成流程 (b-1))。

[0176]



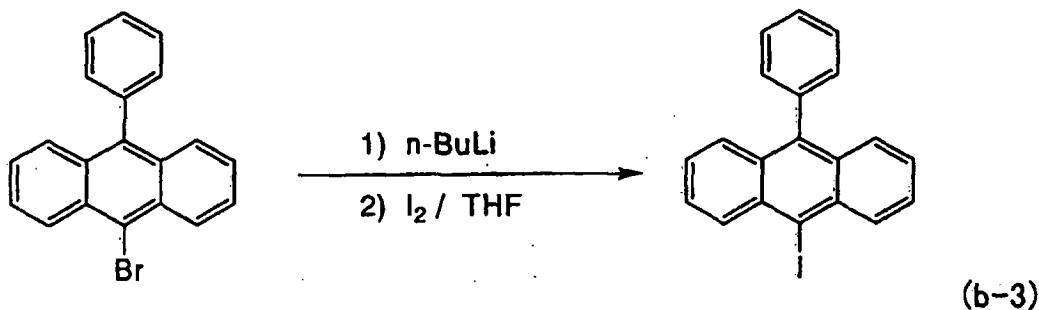
[0177] (2) 9- 溴 -10- 苯基蒽的合成将 6.0g (23.7mmol) 9- 苯基蒽溶于 80mL 四氯化碳, 然后在它们的反应溶液中通过滴液漏斗滴加其中 3.80g (21.1mmol) 溴溶于 10mL 四氯化碳的溶液。在滴加后, 在室温下搅拌一小时。在反应后, 向其中添加硫代硫酸钠水溶液并搅拌。用氢氧化钠水溶液和饱和盐水洗涤有机层, 然后用硫酸镁干燥。在对该混合物进行自然过滤后, 浓缩该滤液并溶于甲苯, 然后使用 florisil、硅藻土和氧化铝进行过滤。当浓缩该滤液, 然后用二氯甲烷和己烷的混合溶液再结晶时, 以 89% 的产率获得 7.0g 为淡黄色固体的目标物质 9- 溴 -10- 苯基蒽 (合成流程 (b-2))。

[0178]



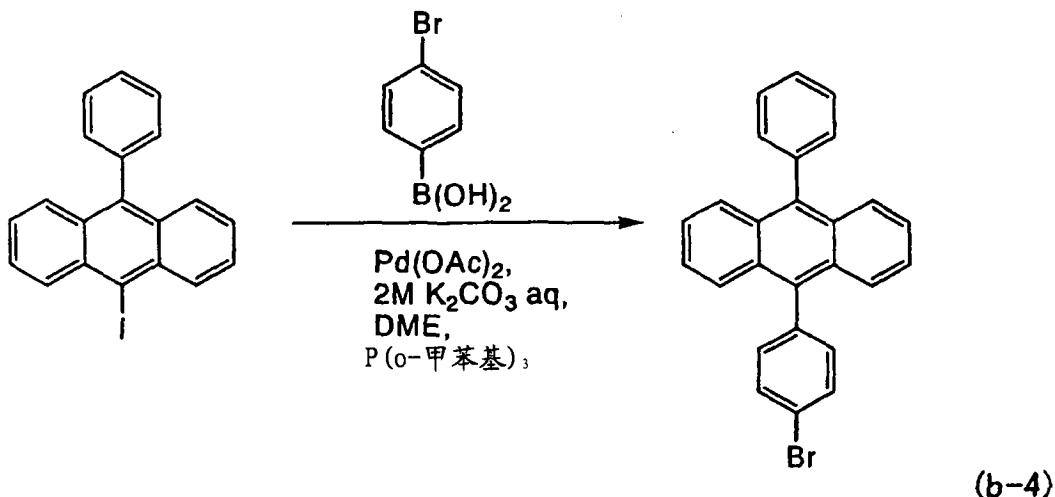
[0179] (3) 9- 碘 -10- 苯基蒽的合成将 3.33g (10mmol) 9- 溴 -10- 苯基蒽溶于 80mL 四氢呋喃 (简称 :THF), 并冷却到 -78 °C。然后, 在它们的反应溶液中通过滴液漏斗滴加 7.5mL (12.0mmol) 正丁基锂 (简称 :n-BuLi) (1.6mol/L 己烷溶液) 然后搅拌一小时。在其中滴加其中 5g (20.0mmol) 碘溶于 20ml THF 的溶液, 并在 -78°C 下再搅拌 2 小时。在反应后, 向其中添加硫代硫酸钠水溶液并搅拌。用硫代硫酸钠水溶液和饱和盐水洗涤有机层, 然后用硫酸镁干燥。自然滤液该混合物, 然后浓缩该滤液, 然后用乙醇再结晶, 以 83% 的产率获得 3.1g 为淡黄色固体的目标物质 9- 碘 -10- 苯基蒽 (合成流程 (b-3))。

[0180]



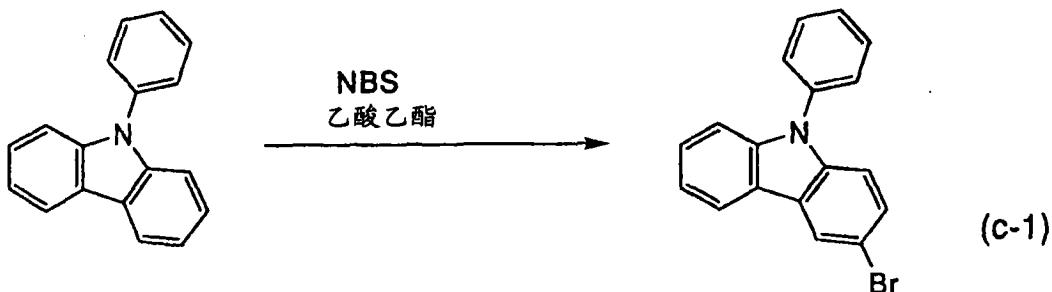
[0181] (4) 9- 苯基 -10-(4- 溴苯基 ) 蔓 (简称 :PA) 的合成在 80 °C 下搅拌 1.0g (2.63mmol) 9- 碘 -10- 苯基蒽、542mg (2.70mmol) 对溴基苯基硼酸、46mg (0.03mmol) 四 (三苯基膦) 钯 (0) (简称 :Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 、3mL (6mmol) 碳酸钾水溶液 (2mol/L) 和 10mL 甲苯的混合物九小时。在反应之后, 添加甲苯, 并使用 Florisil、硅藻土和氧化铝进行过滤。在用水和饱和盐水洗涤该滤液后, 然后用硫酸镁干燥。在对该混合物进行自然过滤后, 浓缩该滤液, 并当用氯仿和己烷将它再结晶时, 以 45% 的产率获得 562mg 为浅棕色固体的目标物质 9- 苯基 -10-(4- 溴苯基 ) 蔓 (合成流程 (b-4))。

[0182]



[0183] [步骤 2 :N,9- 二苯基 -9H- 咪唑 -3- 胺 (简称 :PCA) 的合成方法] (1) 3- 溴 -9- 苯基咪唑的合成首先将 24.3g (100mmol) N- 苯基咪唑溶于 600mL 冰乙酸, 并向其中缓慢地添加 17.8g (100mmol) N- 溴基琥珀酰亚胺。在室温下搅拌该混合物大约 12 小时。在一升冰水中滴加这一冰乙酸溶液同时搅拌它们。用水洗涤沉淀的白色固体三次。将这一固体溶于 150mL 二乙醚中, 并用饱和碳酸氢钠溶液和水洗涤。用硫酸镁干燥该有机层, 并过滤。浓缩所获得的滤液。用甲醇将所获得的残余物再结晶而获得 28.4g (产率 :88%) 为白色粉末的 3- 溴 -9- 苯基咪唑 (合成流程 (c-1))。

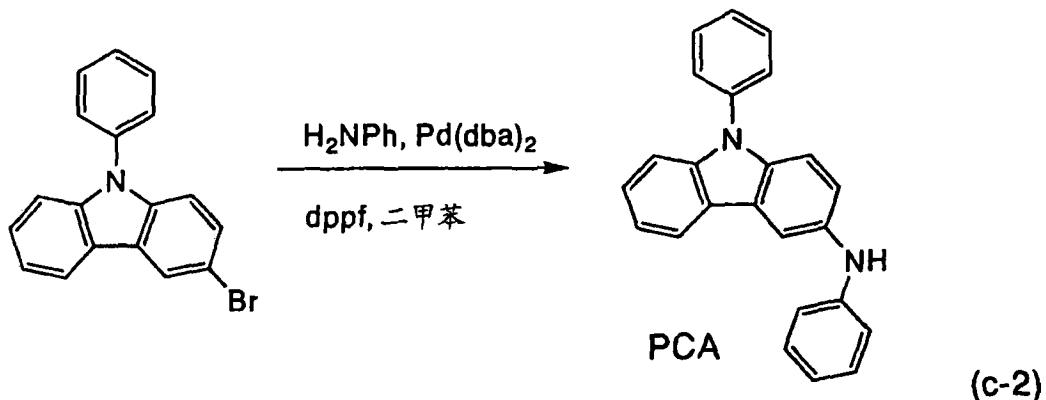
[0184]



[0185] (2) N,9- 二苯基 -9H- 咪唑 -3- 胺 (简称 :PCA) 将 19g (60mmol) 3- 溴 -9- 苯基咪唑、340mg (0.6mmol) 双 (二茂基丙酮合) 钯 (0) (简称 :Pd(dba)<sub>2</sub>) 、1.6g (3.0mmol) 1,1- 双 (二苯基膦基) 二茂铁 (简称 :dppf) 和 13g (180mmol) 叔丁氧基钠 (简称 :t-BuONa) 装入 500mL 三颈烧瓶。在用氮气代替该烧瓶中的空气后, 添加 110mL 脱水二甲苯和 7.0g (75mmol) 苯胺。在 90 °C 下搅拌同时加热 7.5 小时。在反应终止后, 将大约 500mL 加热到 50 °C 的热甲苯添加到反应溶液中并将该反应溶液滤过 florisil、氧化铝和硅藻土。浓缩该滤液。当用

己烷和乙酸乙酯的混合物溶液将所获得的固体再结晶时,以 75% 的产率获得 15g 为米色粉末的目标物质 N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:PCA)(合成流程(c-2))。

[0186]



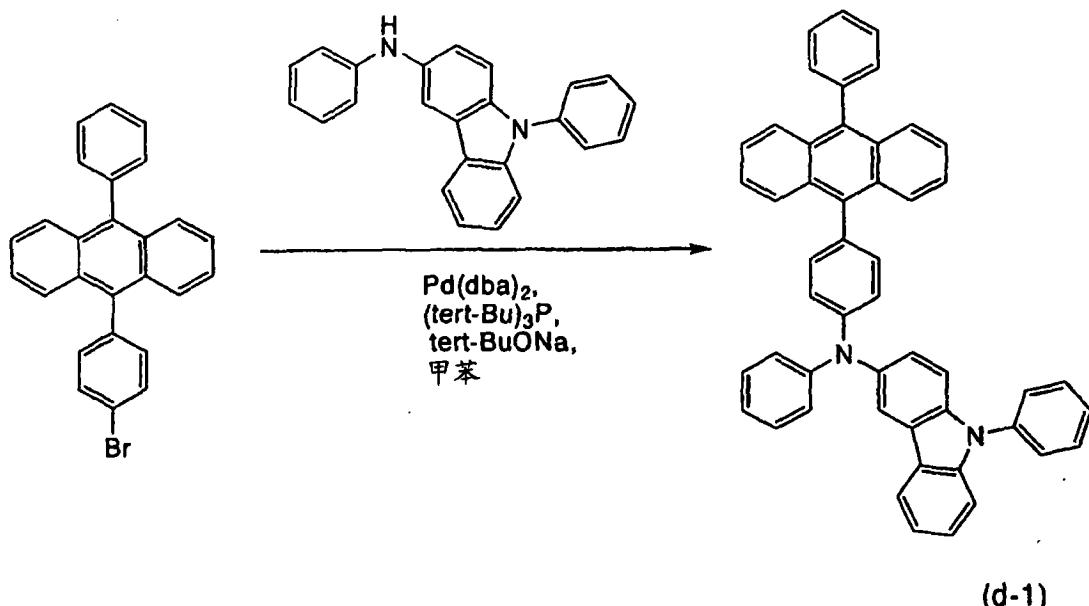
[0187] 在使用  $\text{CDCl}_3$  为所获得的 PCA 的重溶剂的情况下, $^1\text{H-NMR}$  显示如下。 $^1\text{H-NMR}$  谱在图 26A 中示出,并且图 26B 显示了图 26A 中 5.0–9.0 ppm 部分的扩大谱。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 6.84(t,  $j$  = 6.9, 1H), 6.97(d,  $j$  = 7.8, 2H), 7.20–7.61(m, 13H), 7.90(s, 1H), 8.04(d,  $j$  = 7.8, 1H)。

[0188] 接下来,在使用 DMSO 为所获得的 PCA 的重溶剂的情况下, $^1\text{H-NMR}$  显示如下。 $^1\text{H-NMR}$  谱在图 27A 中示出并且图 26B 显示了图 27A 中 6.5–8.5 ppm 部分的扩大谱。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz,  $\text{DMSO}-\text{d}_6$ ) :  $\delta$  = 6.73(t,  $j$  = 7.5, 1H), 7.02(d,  $j$  = 8.1, 2H), 7.16–7.70(m, 12H), 7.95(s, 1H), 8.06(s, 1H), 8.17(d,  $J$  = 7.8, 1H)。

[0189] 接下来,在使用 DMSO 为所获得的 PCA 的重溶剂的情况下, $^{13}\text{C-NMR}$  显示如下。 $^{13}\text{C-NMR}$  谱在图 28A 中示出并且图 28A 中 100–150 ppm 部分的扩大谱在图 28B 中示出。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5MHz,  $\text{DMSO}-\text{d}_6$ ) :  $\delta$  = 109.55, 110.30, 110.49, 114.71, 118.22, 119.70, 120.14, 120.61, 122.58, 123.35, 126.18, 126.48, 127.37, 129.15, 130.14, 135.71, 136.27, 137.11, 140.41, 145.61

[0190] [步骤 3:N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)的合成方法] 将 409mg(1.0mmol)9-苯基-10-(4-溴苯基)蒽(PA)、339mg(1.0mmol)N,9-二苯基-9H-咔唑-3-胺(简称:PCA)、6mg(0.01mmol) $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、500mg(5.2mol)叔丁氧基钠(简称: $\text{t-BuONa}$ )、0.1mL 三(叔丁基)膦(10wt%己烷溶液)(简称: $\text{P}(\text{tBu})_3$ )和10mL甲苯装入100mL三颈烧瓶并在80°C下搅拌四小时。在反应后,用水洗涤溶液,用甲苯萃取水层,并使用饱和盐水将它与有机层一起洗涤,然后用硫酸镁干燥。用硅胶柱层析(己烷:甲苯=7:3)将通过自然地过滤混合物并浓缩滤液获得的油质产物纯化,并使用二氯甲烷和己烷的混合物溶液再结晶而获得534mg是目标物质的黄色粉末状固体,产率为81%(合成流程(d-1))。当通过核磁共振(NMR)法测量这一化合物时,证实该化合物是N,9-二苯基-N-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑-3-胺(简称:PCAPA)。

[0191]



[0192] 该化合物的<sup>1</sup>H-NMR 显示如下。此外,<sup>1</sup>H-NMR 谱在图 29A 和 29B 中示出。图 29B 是图 10A 的 6.5–8.5ppm 部分的扩大谱。<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 8.11–8.08 (m, 2H), 7.91–7.88 (m, 2H), 7.70–7.67 (m, 2H), 7.63–7.30 (m, 28H)。

[0193] PCAPA 的吸收光谱在图 30 中示出。使用紫外线 – 可见光分光光度计 (V-550, 由 JASCO Corporation 制造) 进行测量。在图 30 中, 水平轴代表波长 (nm), 纵轴代表强度 (任意单位)。此外, 在图 30 中, 线 (a) 指示当 PCAPA 呈单一膜状态下的吸收光谱, 而线 (b) 指示当 PCAPA 溶于甲苯溶液的状态下的吸收光谱。PCAPA 的光发射光谱在图 31 中示出。在图 31 中, 水平轴代表波长 (nm), 纵轴代表强度 (任意单位)。线 (a) 指示当 PCAPA 呈单一膜的状态下的光发射光谱 (激发波长: 402nm), 线 (b) 指示当 PCAPA 溶于甲苯溶液的状态下的光发射光谱 (激发波长: 370nm)。从图 12 发现 PCAPA 的光发射在单一膜状态下在 486nm 具有峰值并且在溶于甲苯溶液的溶解状态下在 471nm 具有峰值。此外, 光发射认为是蓝光。因此, 发现 PCAPA 适合作为尤其是显示蓝光的发光物质。

[0194] 当用所获得的 PCAPA 通过蒸发法形成膜并通过使用光电子光谱分析仪 (AC-2, 由 RIKENKEIKI CO., LTD. 制造) 测量 PCAPA 呈薄膜状态的电离电势时, 该电离电势是 5.29eV。结果表明 HOMO 能级是 -5.29eV。通过使用紫外线 – 可见光分光光度计 (V-550, 由 JASCO Corporation 制造) 测量 PCAPA 呈薄膜状态的吸收光谱, 并且将在吸收光谱 (图 30 中的线 (a)) 的较长波长一侧的吸收边缘的波长设置为能隙 (2.74eV)。在这些条件下, 当测量 LUMO 能级时, 它是 -2.55eV。

[0195] 此外, 当通过热重 / 差热分析仪 (TG/DTA 320, 由 Seiko Instruments Inc. 制造) 测量所获得的 PCAPA 的分解温度 T<sub>d</sub> 时, 该 T<sub>d</sub> 是 402°C 或更高。因此, 发现该 PCAPA 具有有利的耐热性能。

[0196] 此外, 通过循环伏安测量法 (CV) 测量该 PCAPA 的氧化还原反应特性。此外, 使用电化学分析器 (ALS model 600A, 由 BAS Inc. 制造) 进行测量。

[0197] 至于用于 CV 测量的溶液, 使用脱水二甲基甲酰胺 (DMF) (99.8 %, 目录号: 22705-6, 由 Sigma-Aldrich Corp. 制造) 作为溶剂。将是支持电解质的高氯酸四正丁基铵 (n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) (目录号: T0836, 由 TokyoChemical Industry Co., Ltd. 制造) 溶解于该溶剂

中,满足该高氯酸四正丁基铵的浓度为 100mmol/L。此外,溶解是待测量的目标的 PCAPA 满足其浓度被调节到 1mmol/L。另外,将铂电极 (PTE 铂电极,由 BASInc. 制造) 用作工作电极。将铂电极 (VC-3Pt 平衡电极 (5cm),由 BAS Inc. 制造) 用作平衡电极。将 Ag/Ag<sup>+</sup> 电极 (RE5 非水溶剂参考电极,由 BAS Inc. 制造) 用作参考电极。在室温下 (20–25°C) 进行测量。

[0198] 如下测量氧化反应特性。将工作电极相对于参考电极的电势从 -0.27V 扫描到 0.70V,然后从 0.70V 扫描到 -0.27V,这是一个循环。测量 100 个循环的氧化反应特性。应指出,CV 测量的扫描速度被调节为 0.1V/s。

[0199] 如下测量还原反应特性。将工作电极相对于参考电极的电势从 -0.36V 扫描到 -2.60V,然后从 -2.60V 扫描到 -0.36V,这是一个循环。测量 100 个循环的还原反应特性。应当指出,CV 测量的扫描速度被调节为 0.1V/s。

[0200] PCAPA 的氧化反应特性的测量结果在图 32A 中示出。此外,PCAPA 的还原反应特性的测量结果在图 32B 中示出。在图 32A 和 32B 中,水平轴代表工作电极相对于参考电极的电势 (V),而纵轴代表工作电极和平衡电极间流动的电流量 ( $1 \times 10^{-5} A$ )。

[0201] 从图 32A 发现,氧化电势是 0.47V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup> 电极)。从图 32B 发现还原电势是 -2.26V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup> 电极)。虽然重复扫描 100 个循环,但是在氧化反应和还原反应中的每一个中清楚地观察到 CV 曲线的峰。因此,发现葱衍生物是在氧化还原反应方面显示有利可逆性的物质,并且尤其在氧化反应方面显示优异的可逆性。本申请基于向日本专利局提交的日本专利申请序列号 2006-154077 (于 2006 年 6 月 1 日提交);和日本专利申请序列号 2007-012700 (于 2007 年 1 月 23 日提交),它们的全部内容在此引入供参考。参考编号

101 : 基材, 102 : 第一电极, 103 : EL 层, 104 : 第二电极, 111 : 发光层, 112 : 空穴传输层, 113 : 电子传输层, 121 : 第一层, 122 : 第二层, 131 : 在界面邻近的区域, 301 : 基材, 302 : 第一电极, 303 : EL 层, 304 : 第二电极, 311 : 发光层, 312 : 空穴传输层, 313 : 电子传输层, 321 : 第一层, 322 : 第二层, 501 : 第一电极, 502 : 第二电极, 511 : 第一发光单元, 512 : 第二发光单元, 513 : 电荷产生层, 601 : 源侧驱动器电路, 602 : 像素部分, 603 : 栅侧驱动器电路, 604 : 密封基材, 605 : 密封材料, 607 : 空间, 608 : 线路, 609 : FPC (软性印刷电路), 610 : 元件基材, 611 : 开关 TFT, 612 : 电流控制 TFT, 613 : 第一电极, 614 : 绝缘体, 616 : EL 层, 617 : 第二电极, 618 : 发光元件, 623 : n 型沟道 TFT, 624 : P 型沟道 TFT, 901 : 外壳, 902 : 液晶层, 903 : 背灯, 904 : 外壳, 905 : 驱动器 IC, 906 : 端子, 951 : 基材, 952 : 电极, 953 : 绝缘层, 954 : 分割层, 955 : EL 层, 956 : 电极, 2001 : 外壳, 2002 : 光源, 2101 : 玻璃基材, 2102 : 第一电极, 2103 : 含复合材料的层, 2104 : 空穴传输层, 2105 : 发光层, 2106 : 电子传输层, 2107 : 电子 - 注入层, 2108 : 第二电极, 2121 : 第一发光层, 2122 : 第二发光层, 3001 : 照明设备, 3002 : 电视机, 9101 : 外壳, 9102 : 载体, 9103 : 显示部分, 9104 : 扬声器部分, 9105 : 视频输入端子, 9201 : 主体, 9202 : 外壳, 9203 : 显示部分, 9204 : 键盘, 9205 : 外接端口, 9206 : 定点设备, 9401 : 主体, 9402 : 外壳, 9403 : 显示部分, 9404 : 声频输入部分, 9405 : 声频输出部分, 9406 : 操作键, 9407 : 外接端口, 9408 : 天线, 9501 : 主体, 9502 : 显示部分, 9503 : 外壳, 9504 : 外接端口, 9505 : 遥控接收部分, 9506 : 图像接收部分, 9507 : 电池, 9508 : 声频输入部分, 9509 : 操作键, 9510 : 目镜部分。

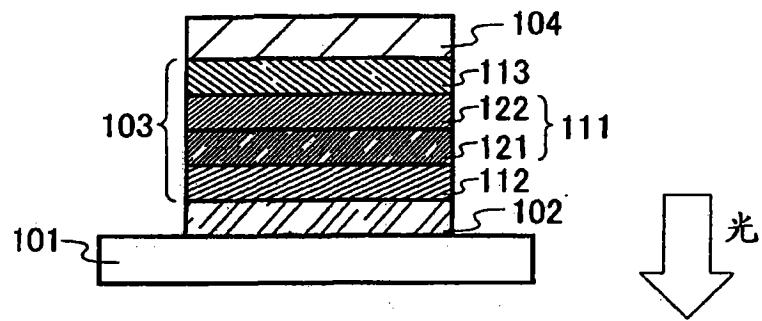


图 1A

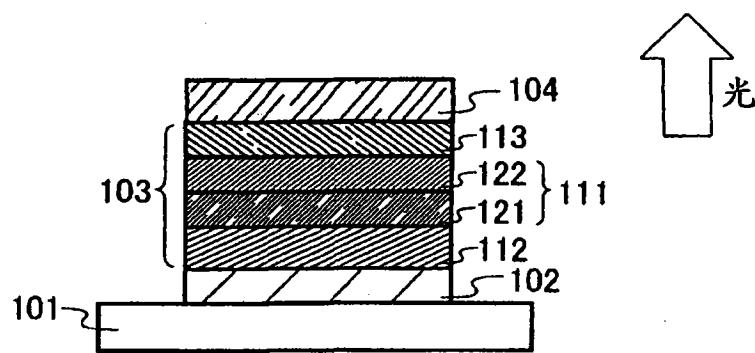


图 1B

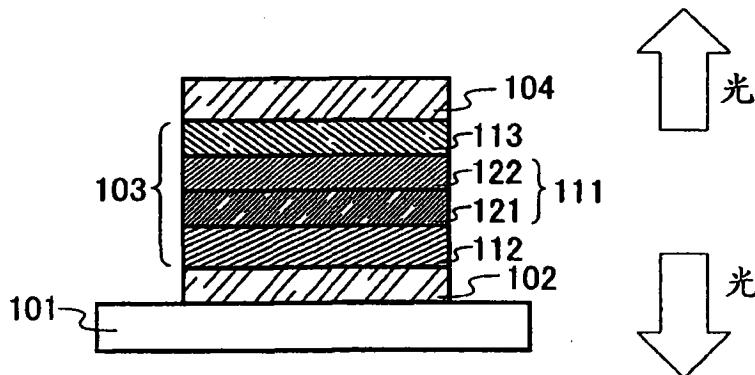


图 1C

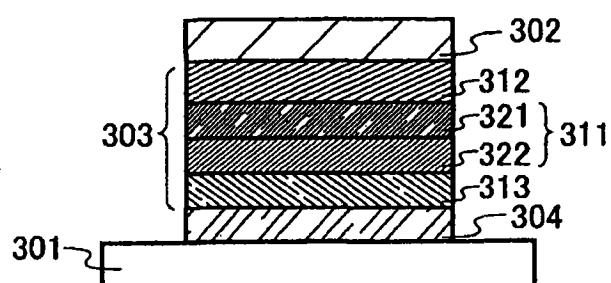


图 2

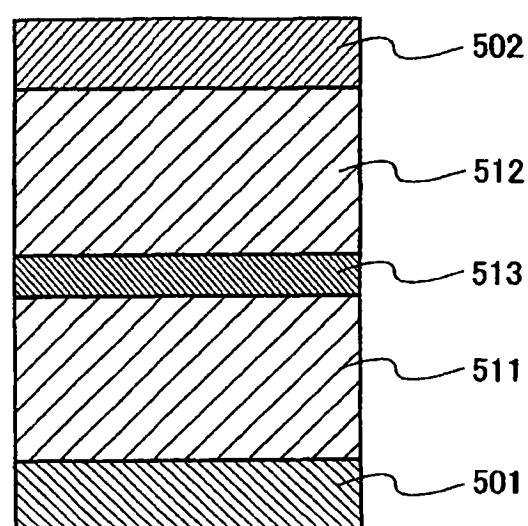


图 3

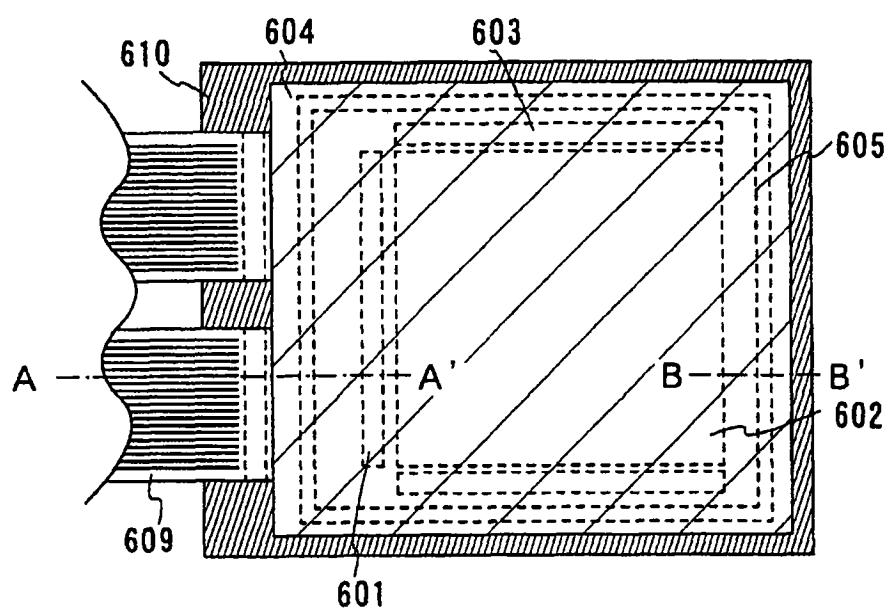


图 4A

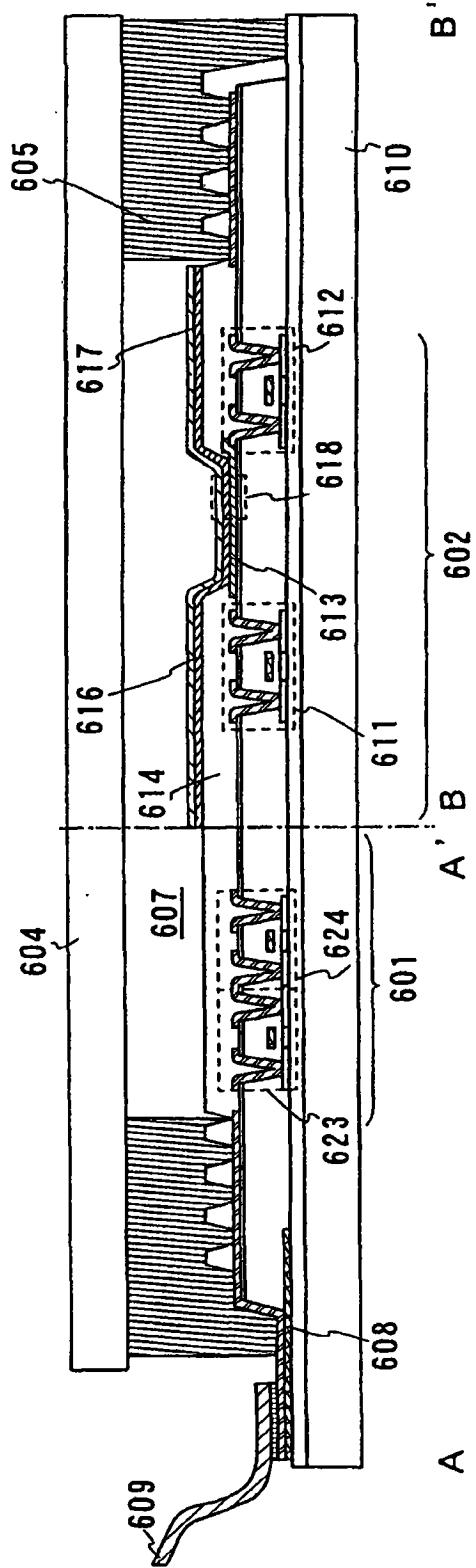


图 4B

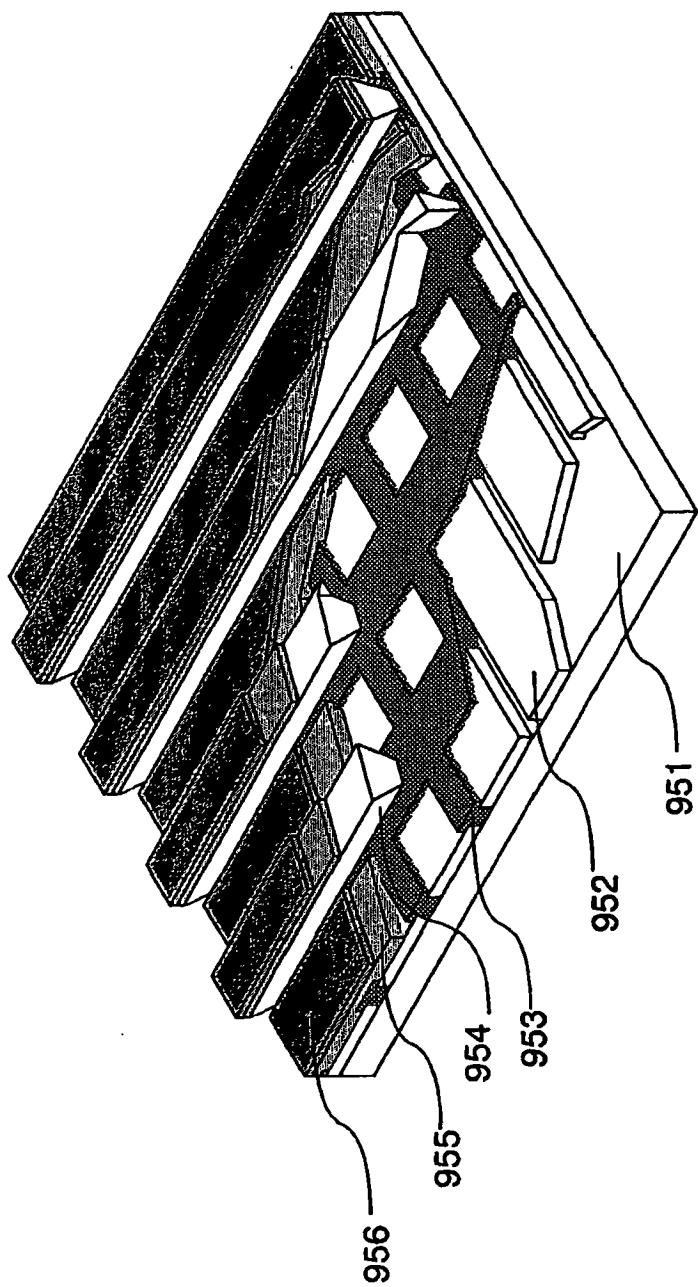


图 5

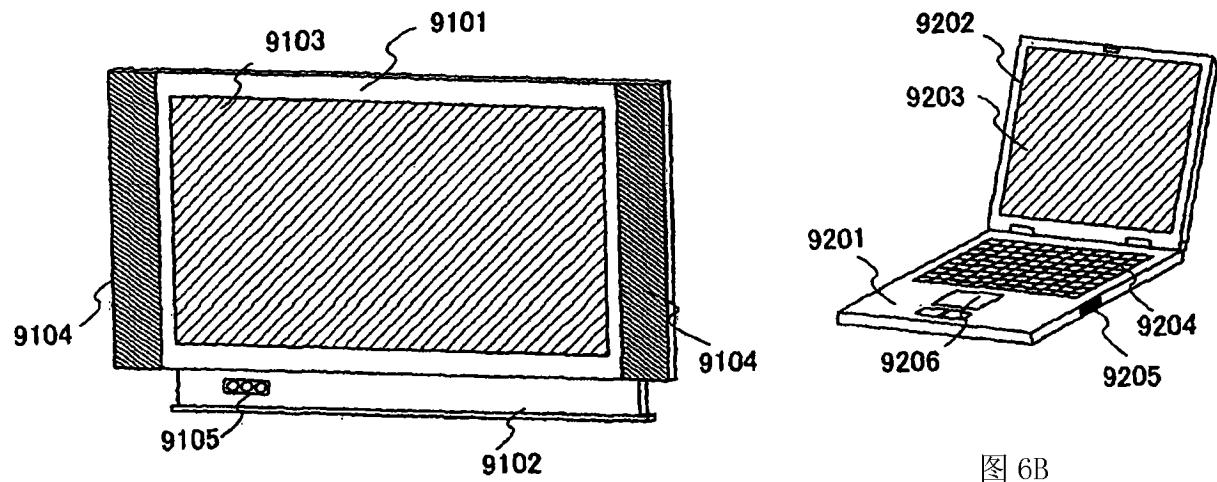


图 6B

图 6A

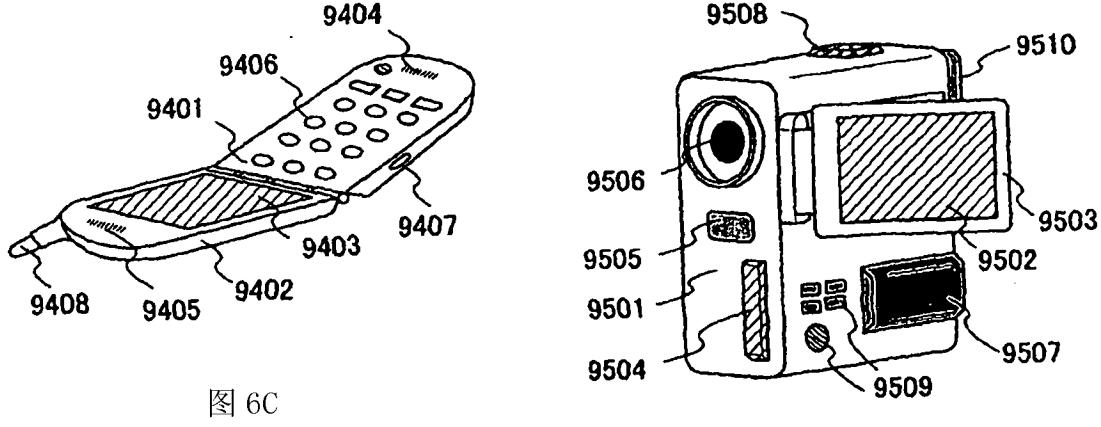


图 6C

图 6D

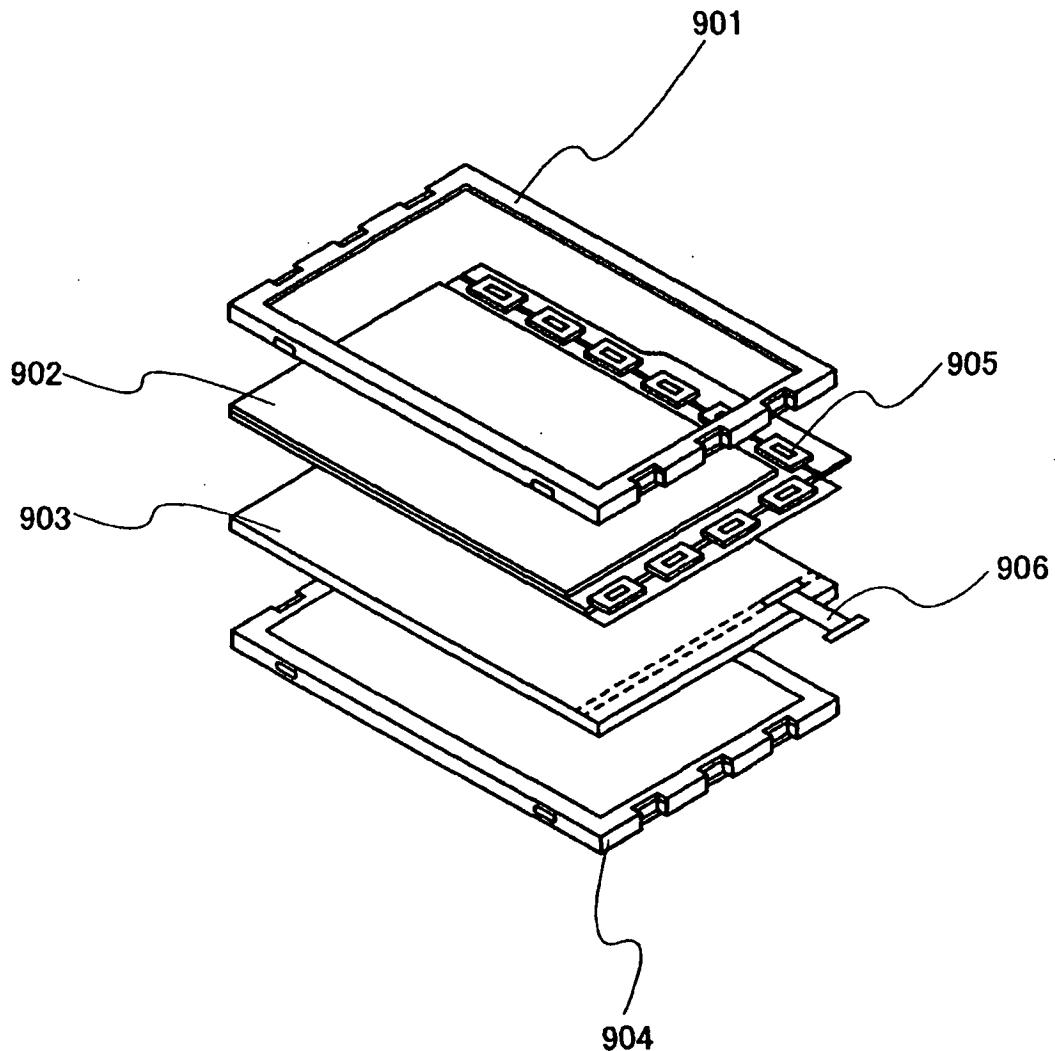


图 7

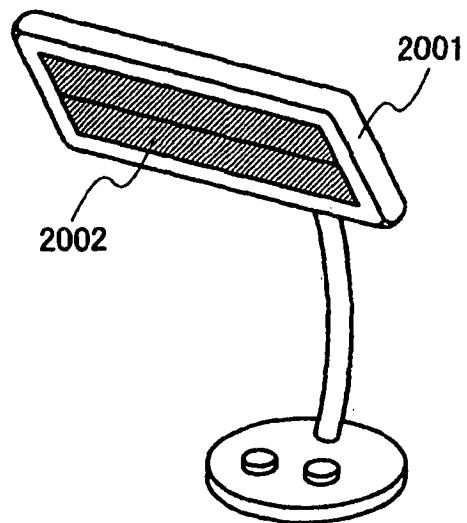


图 8

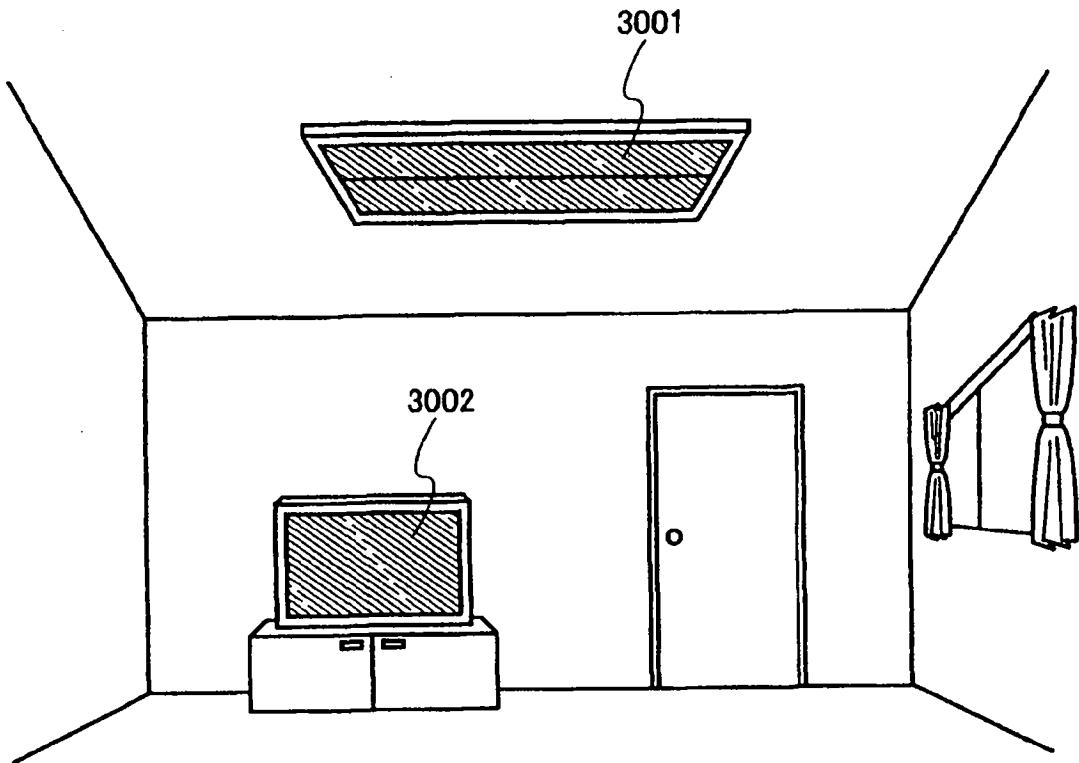


图 9

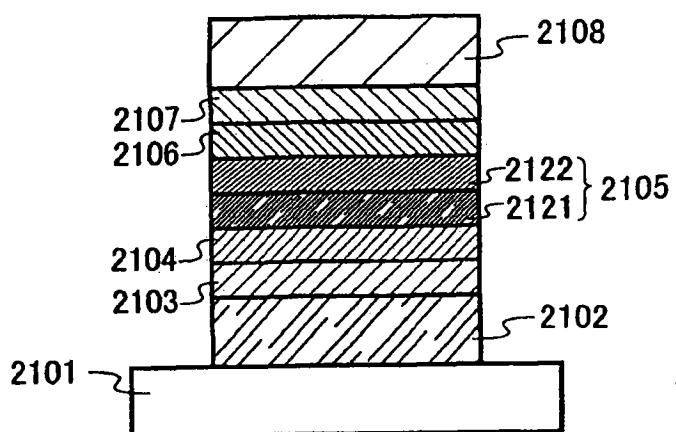


图 10

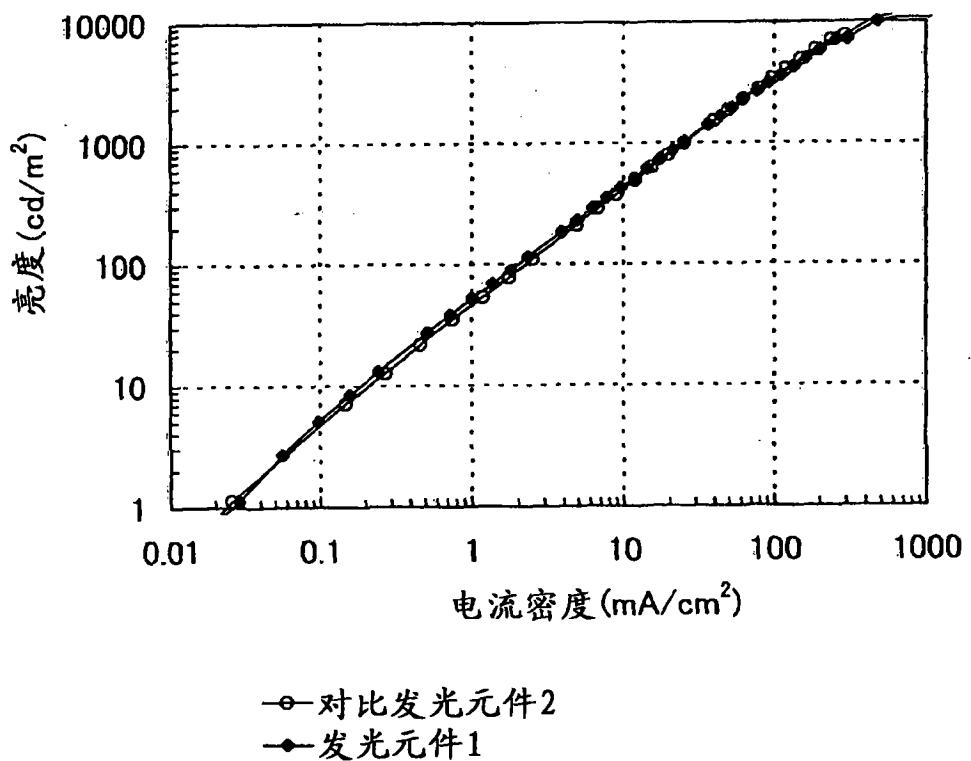


图 11

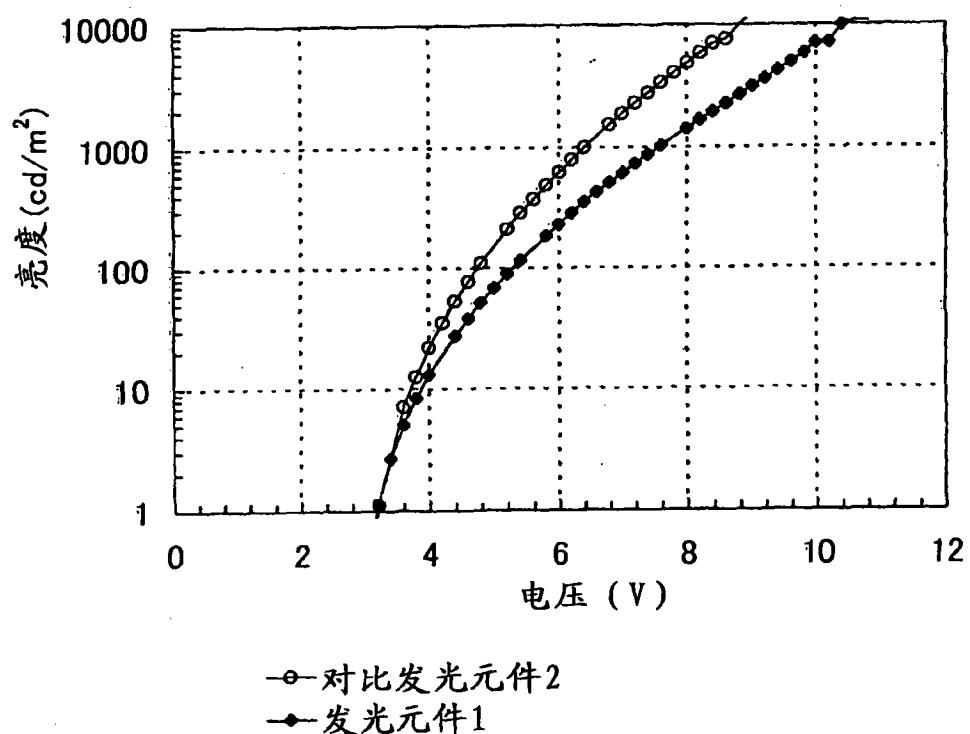


图 12

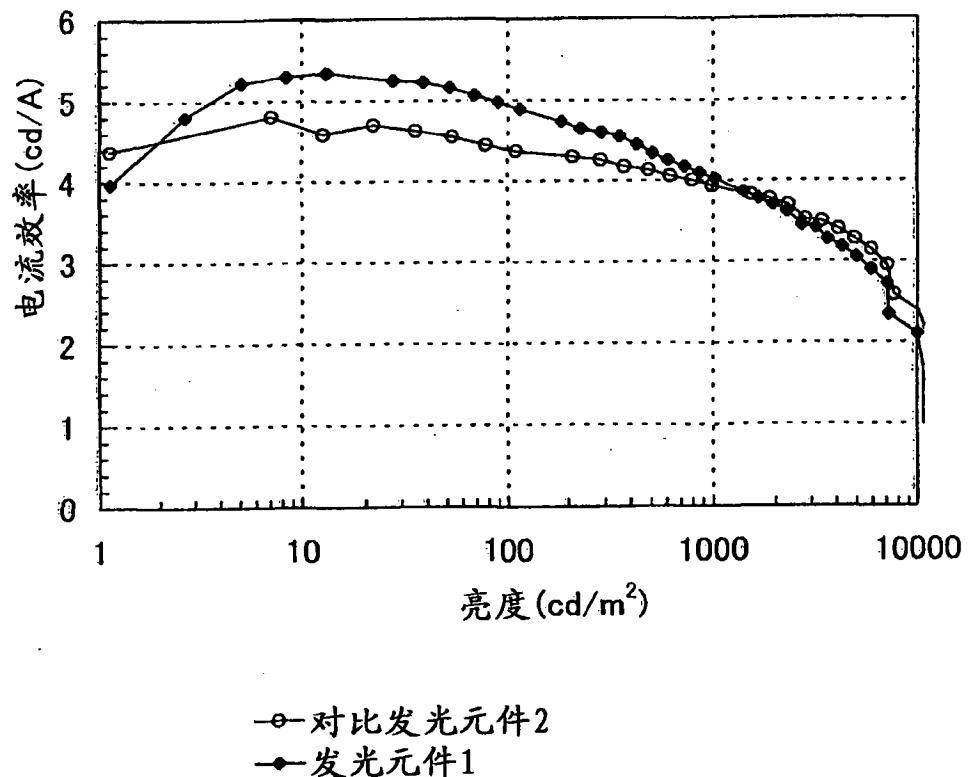


图 13

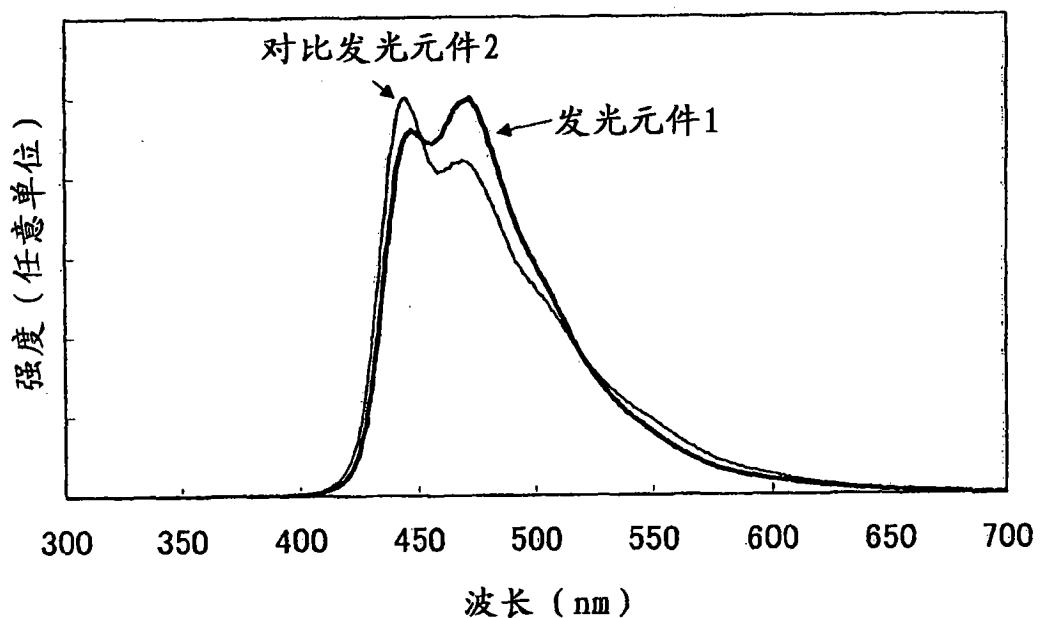


图 14

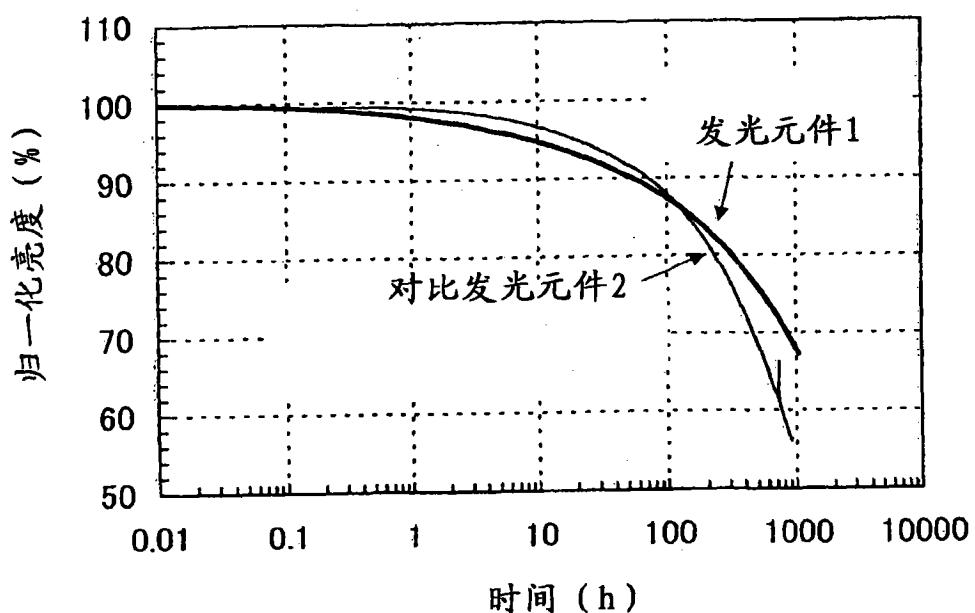


图 15

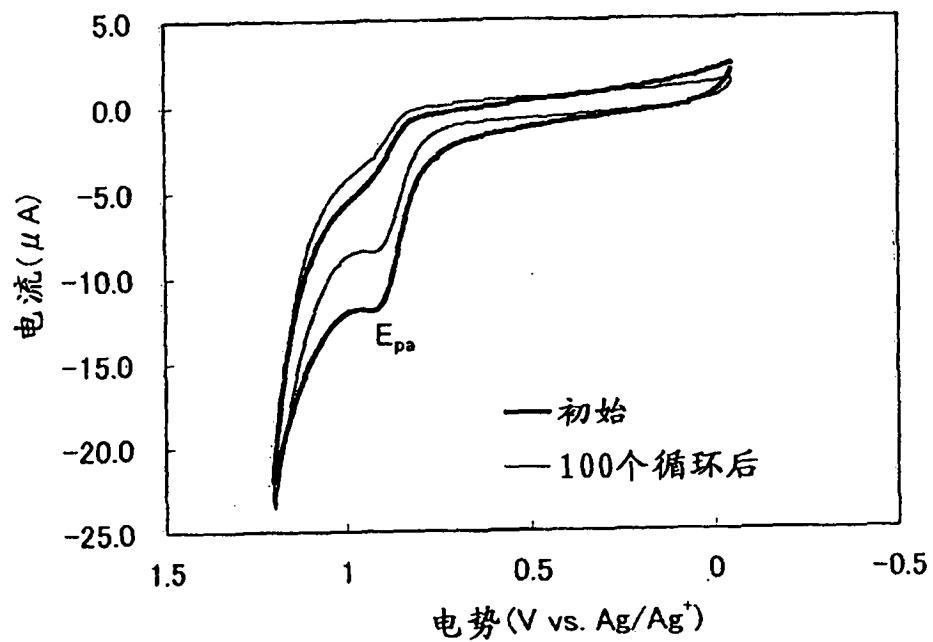


图 16A

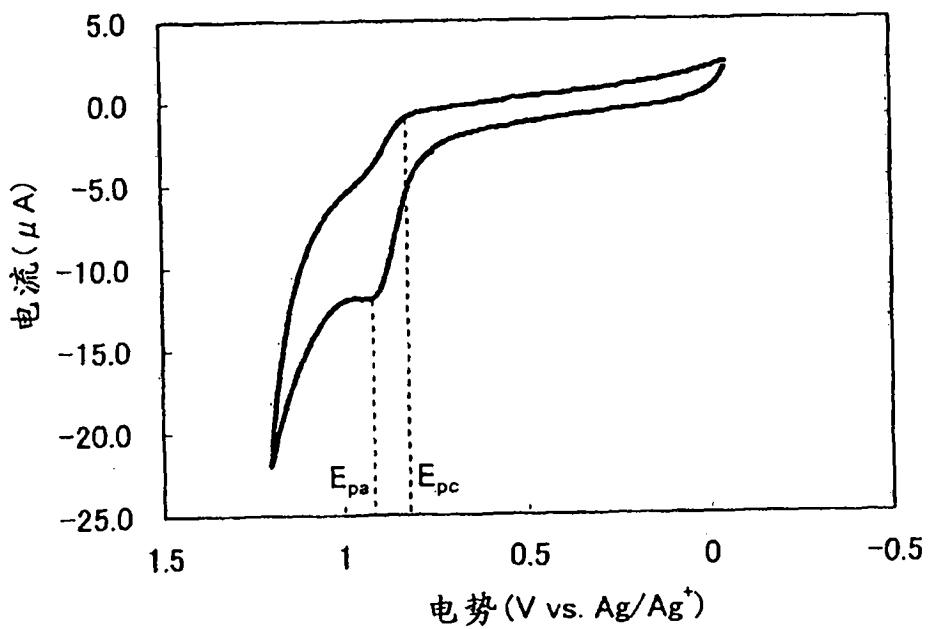


图 16B

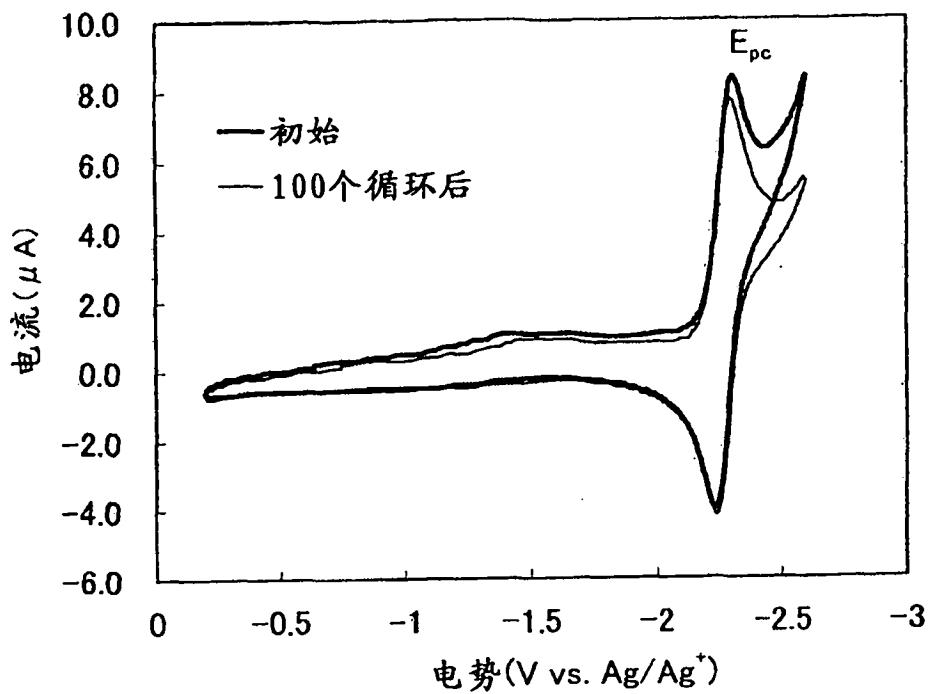


图 17A

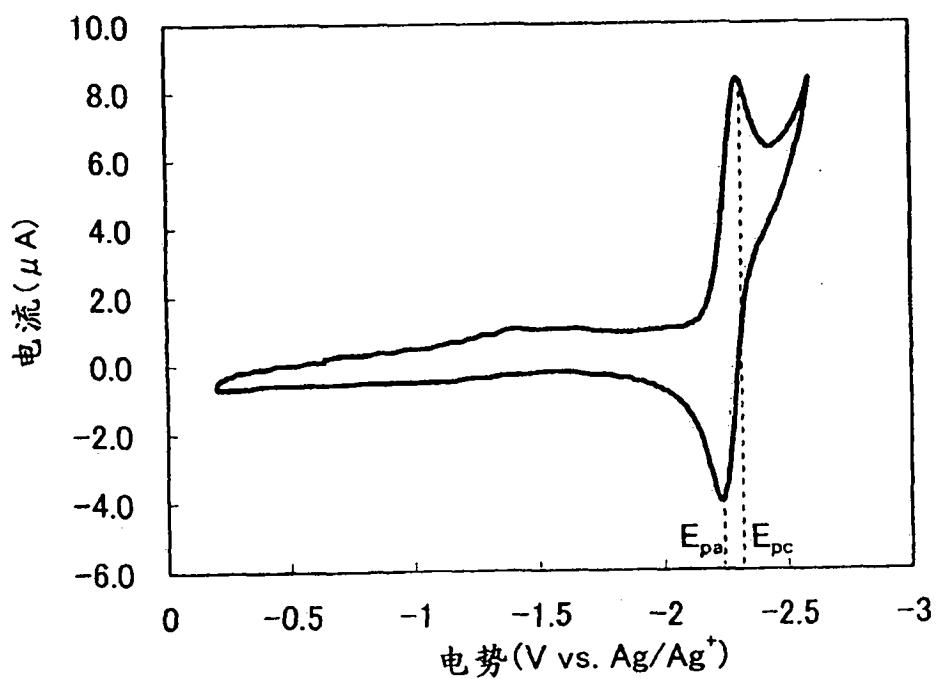


图 17B

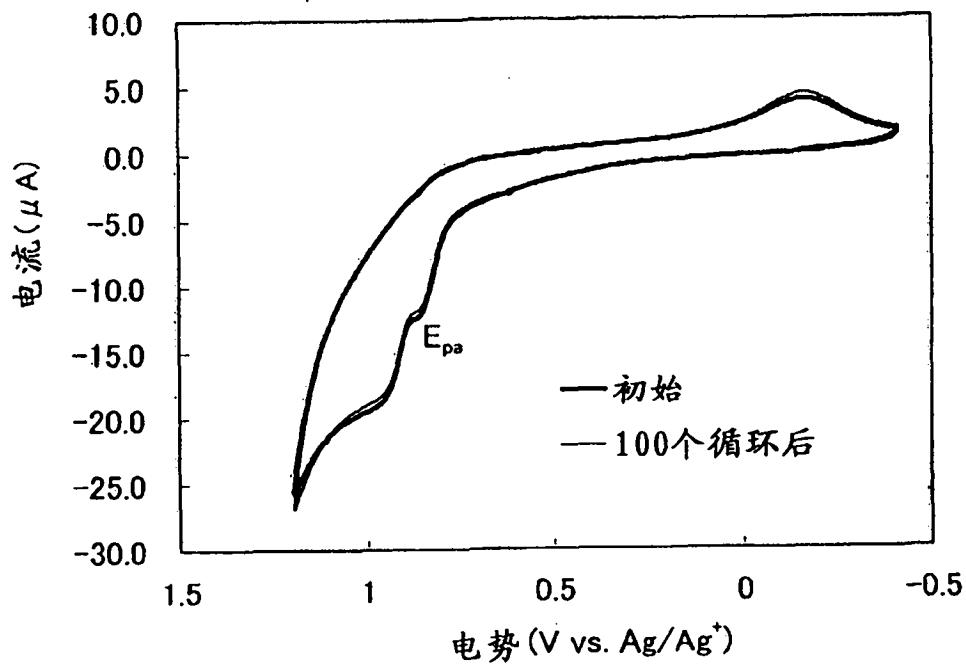


图 18A

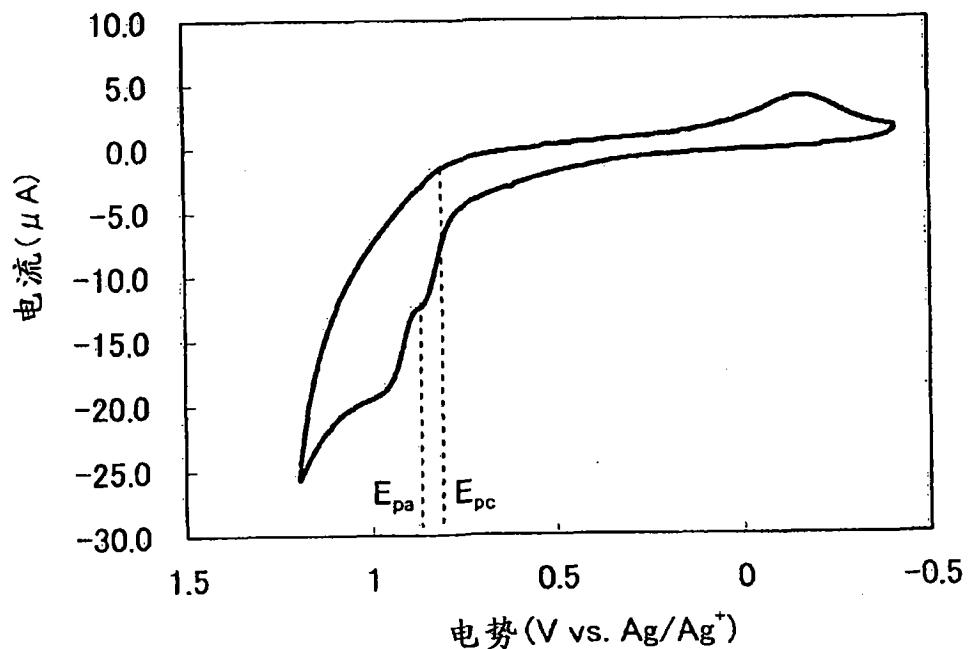


图 18B

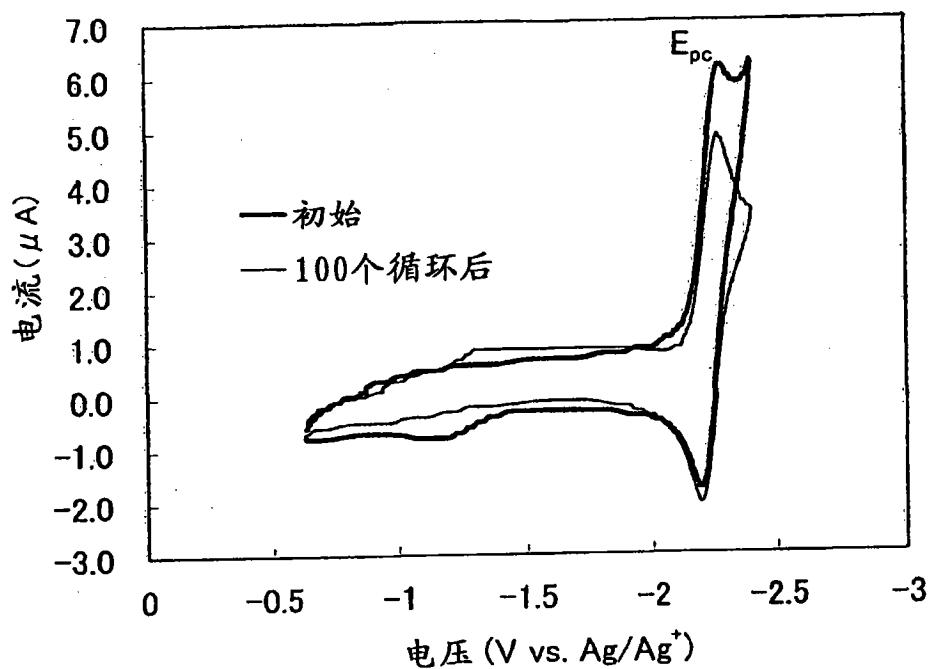


图 19A

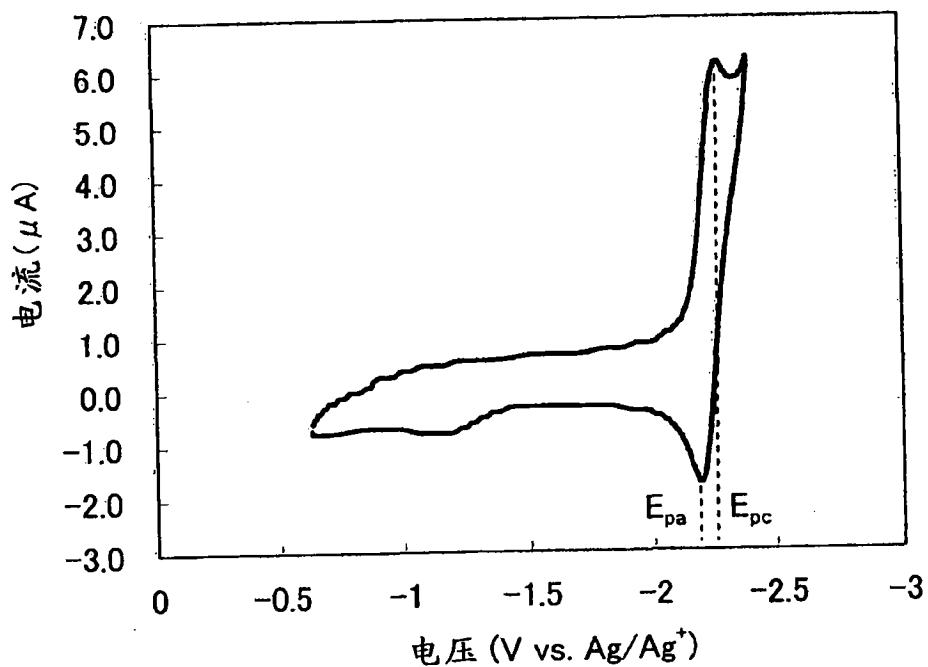


图 19B

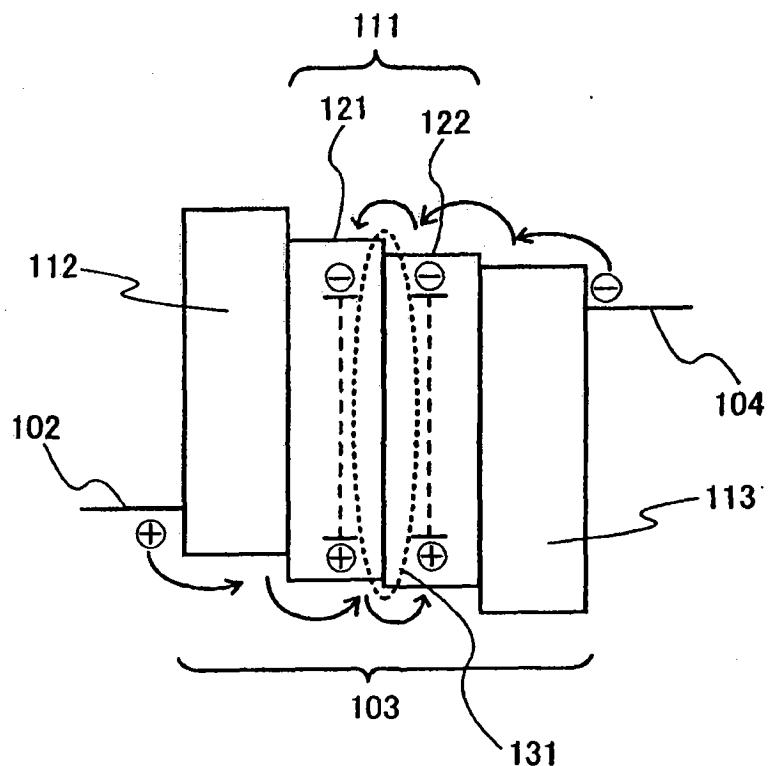


图 20

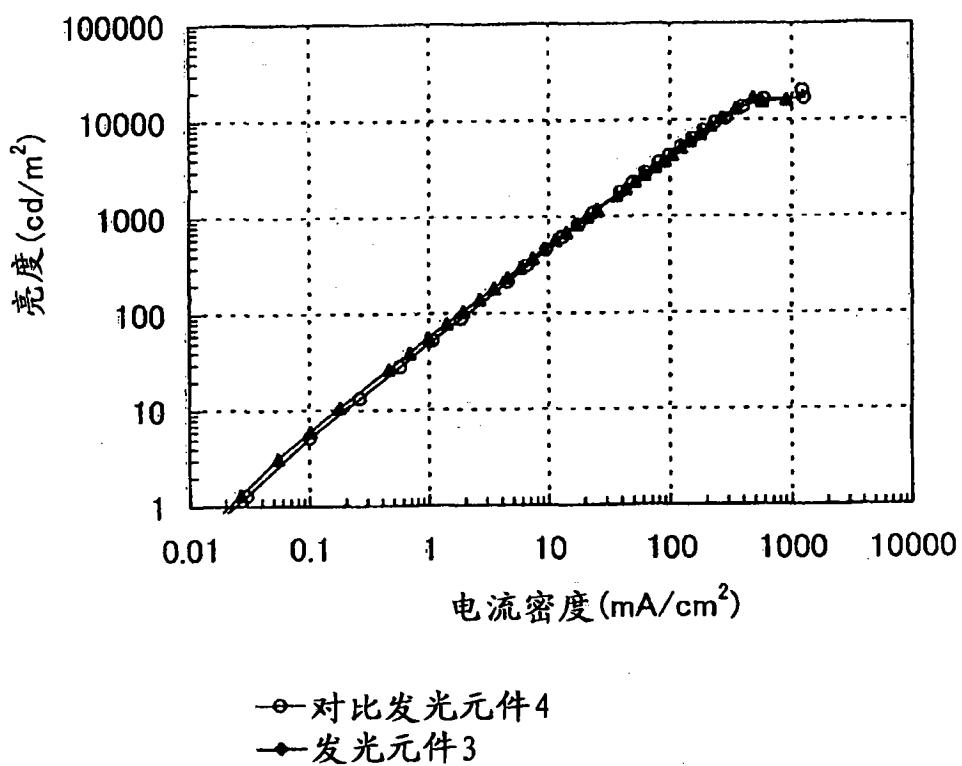


图 21

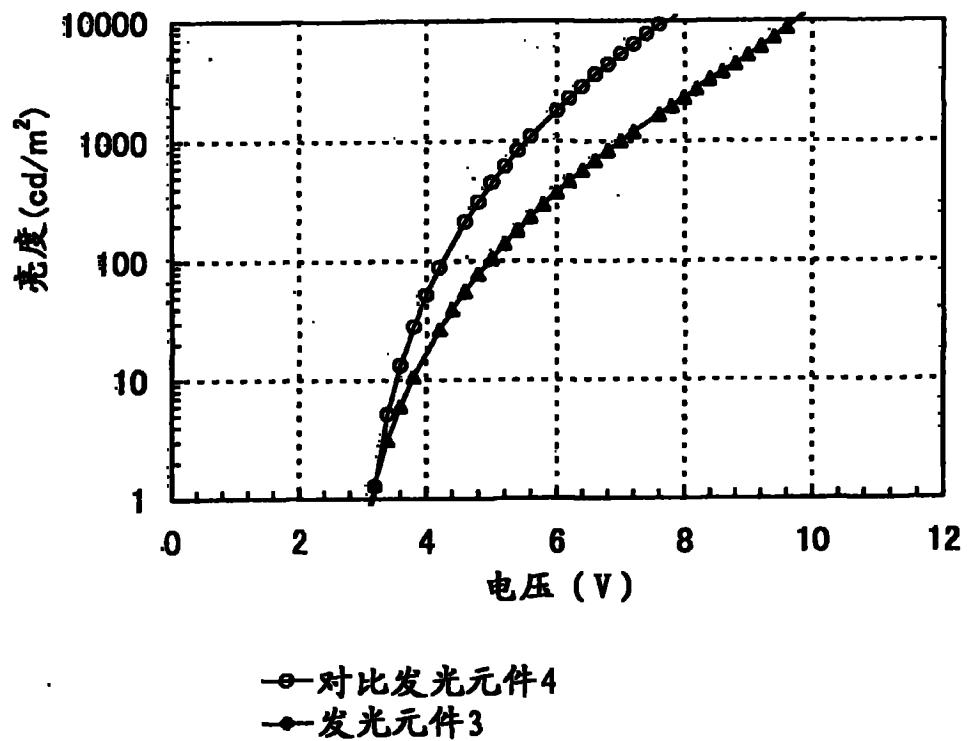


图 22

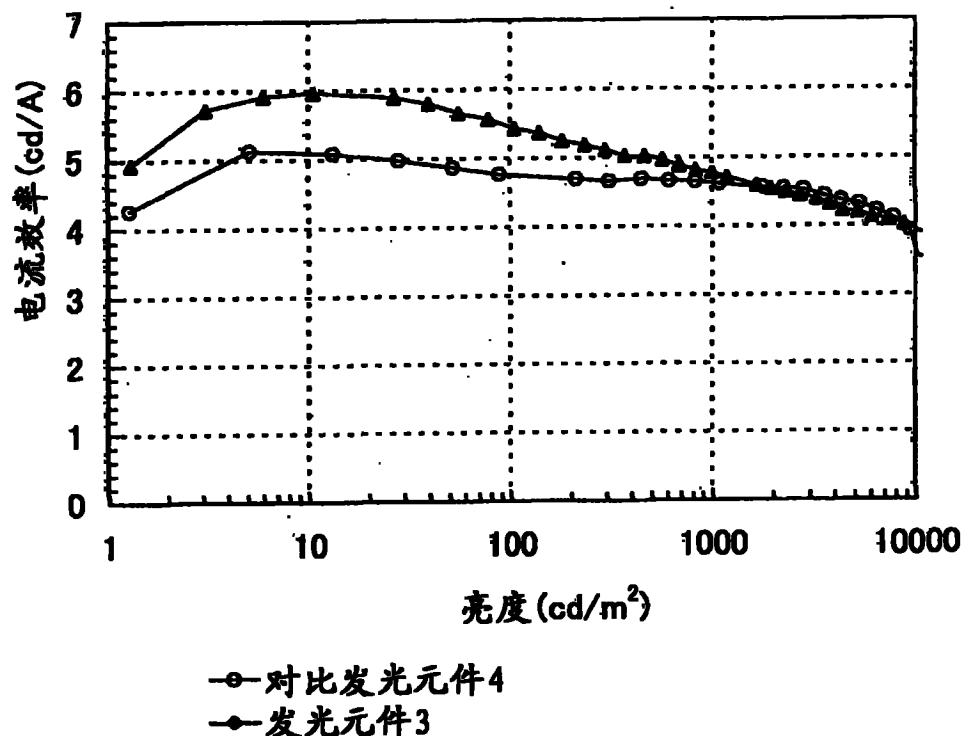


图 23

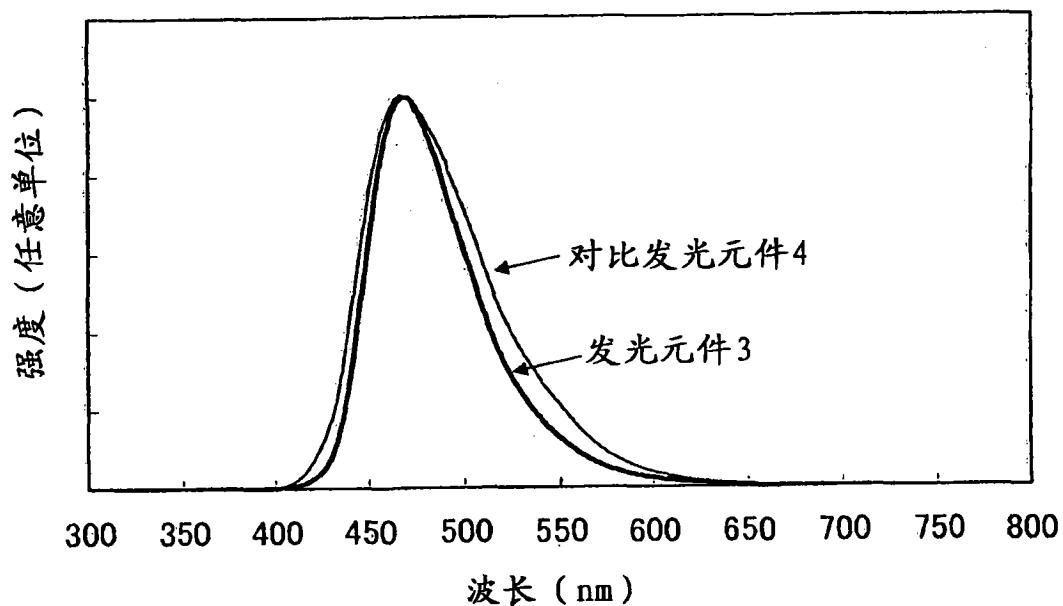


图 24

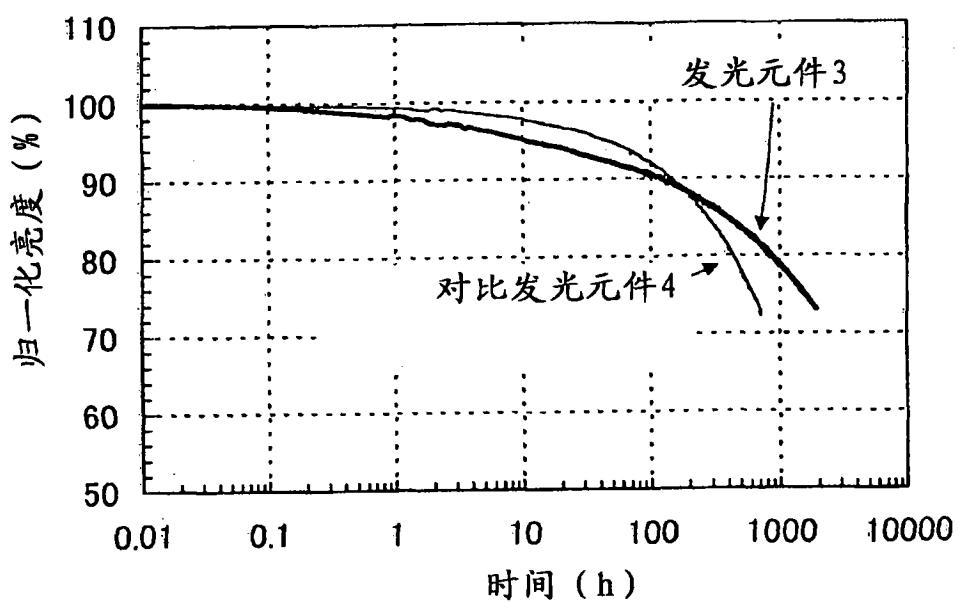


图 25

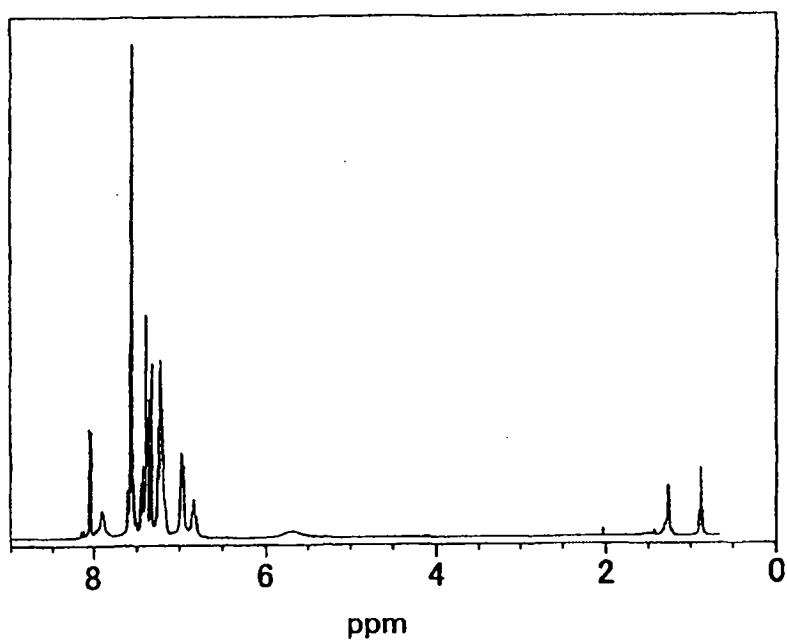


图 26A

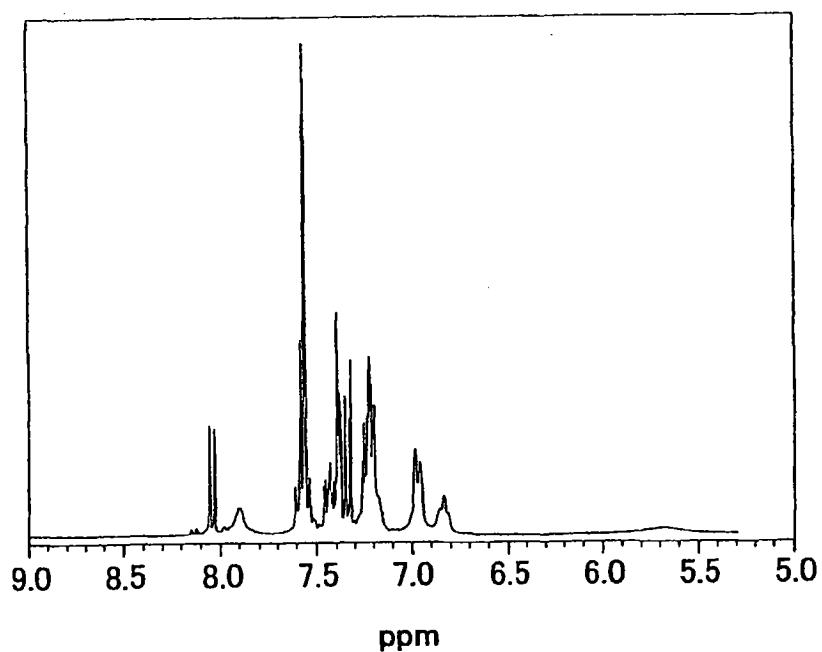


图 26B

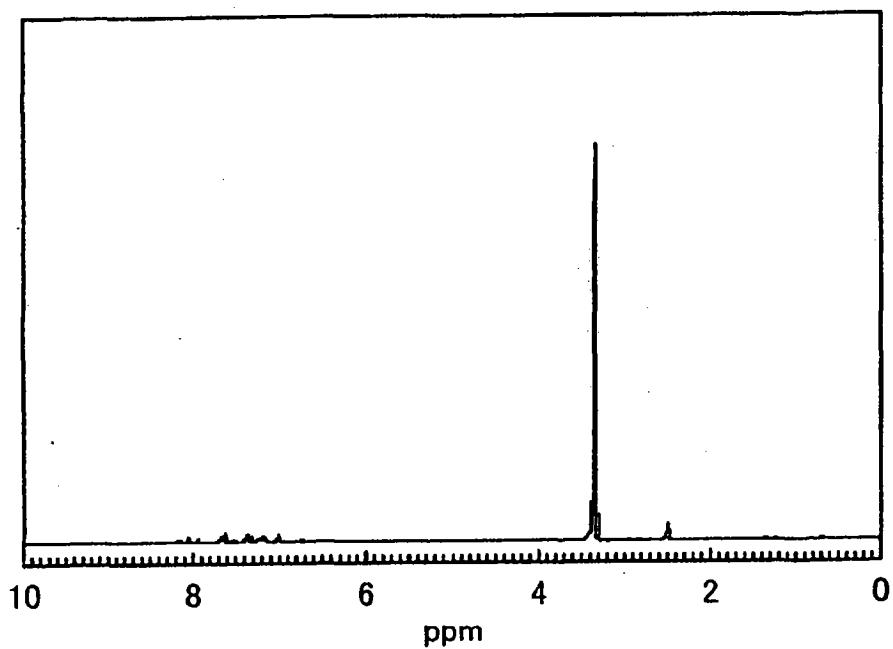


图 27A

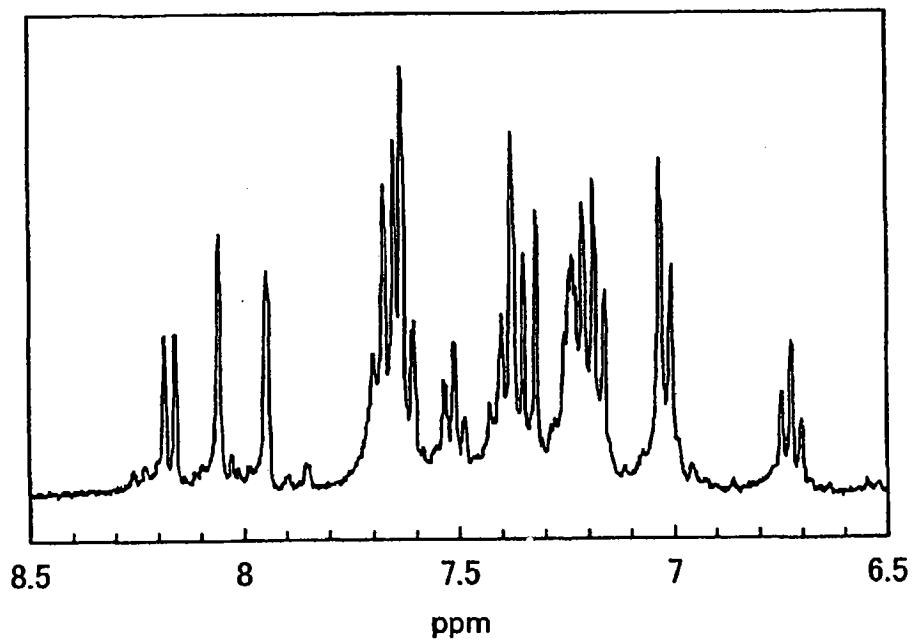


图 27B

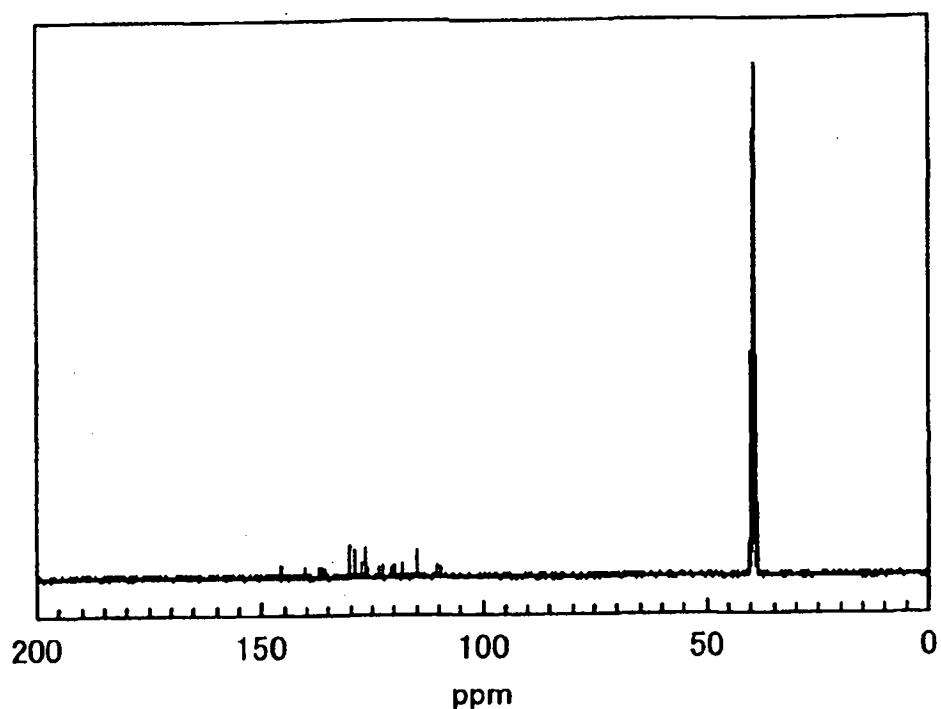


图 28A

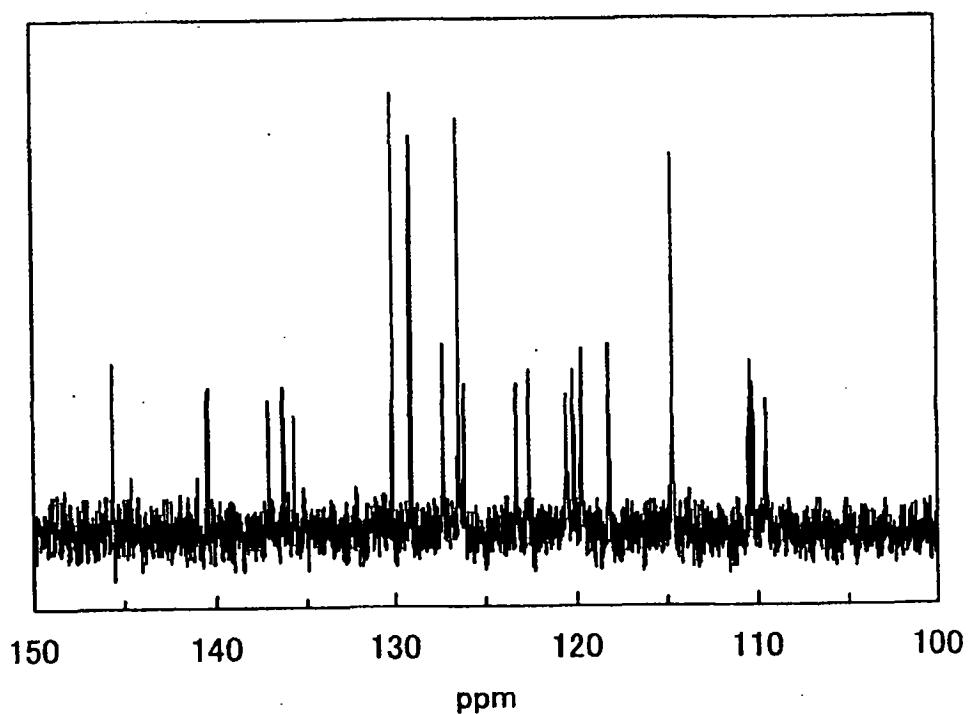


图 28B

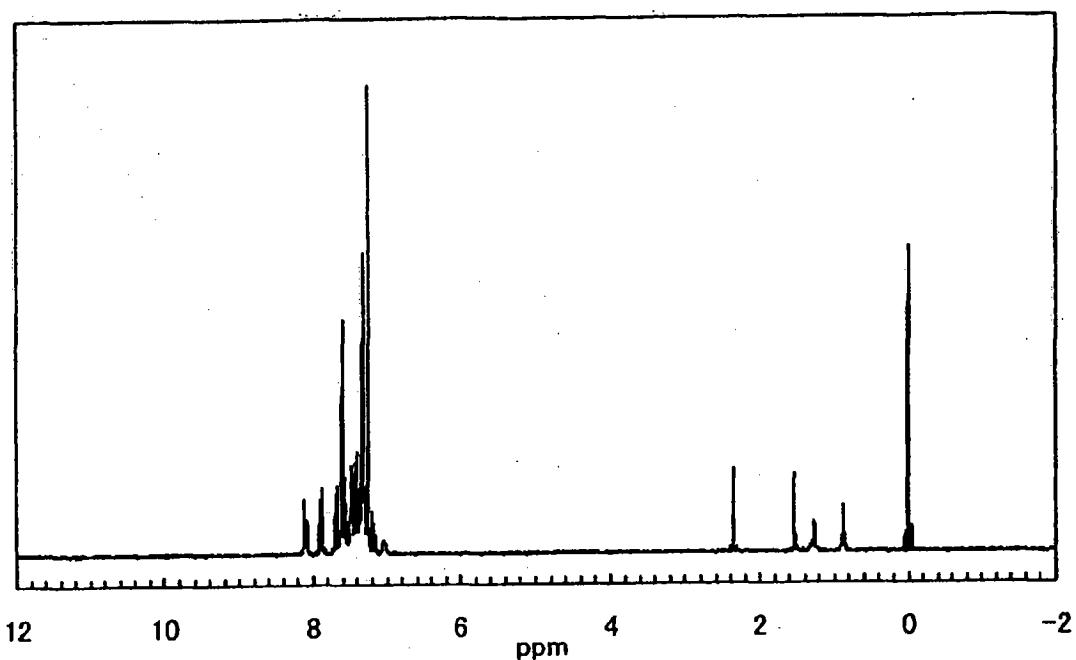


图 29A

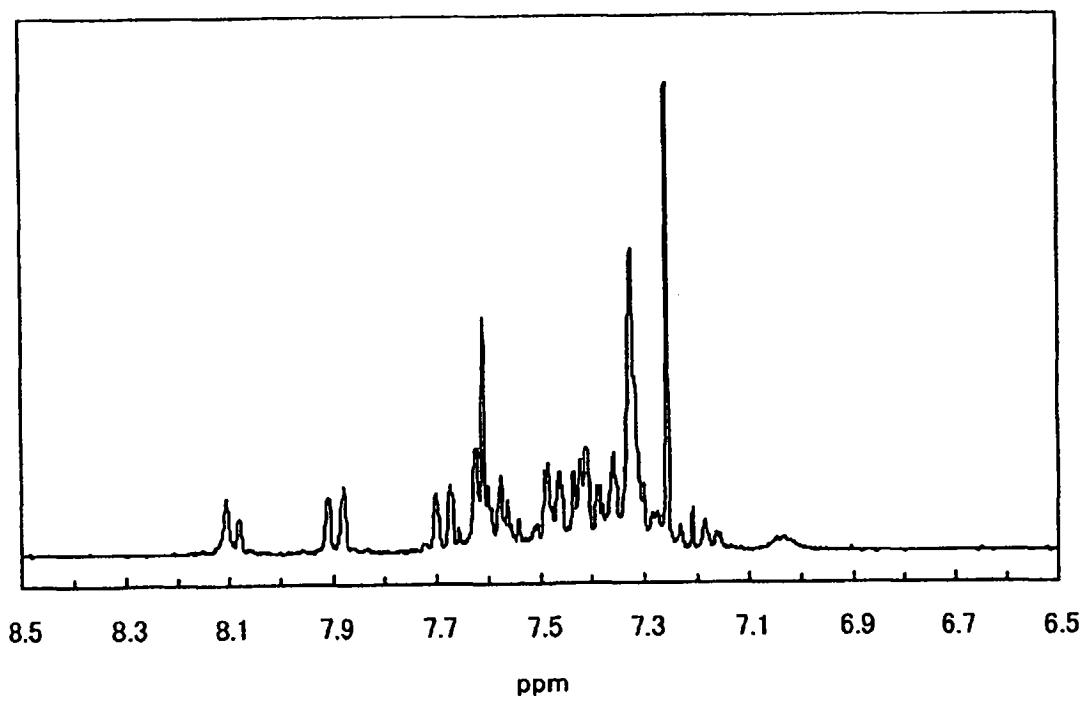


图 29B

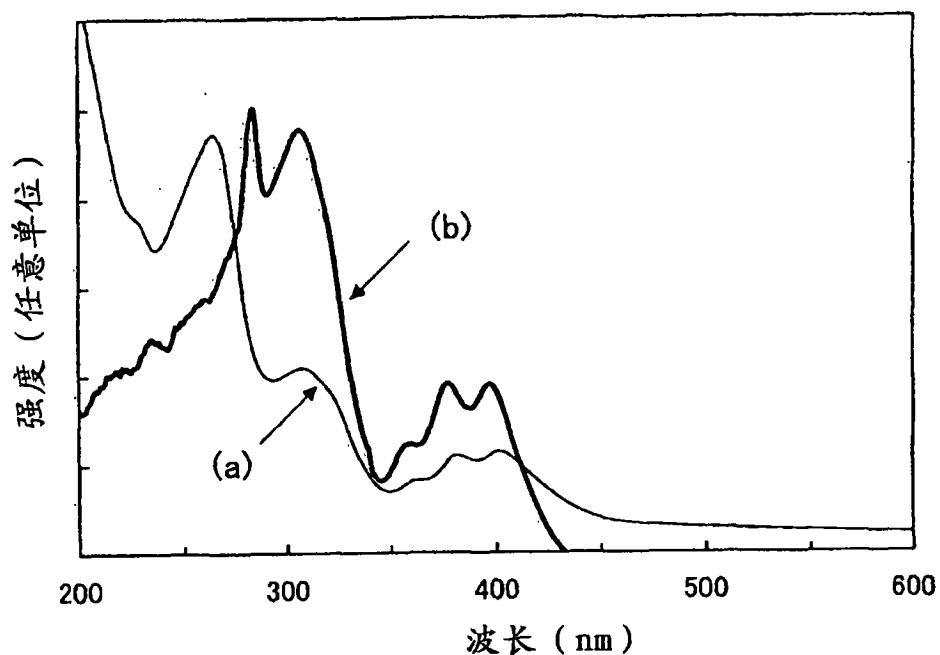


图 30

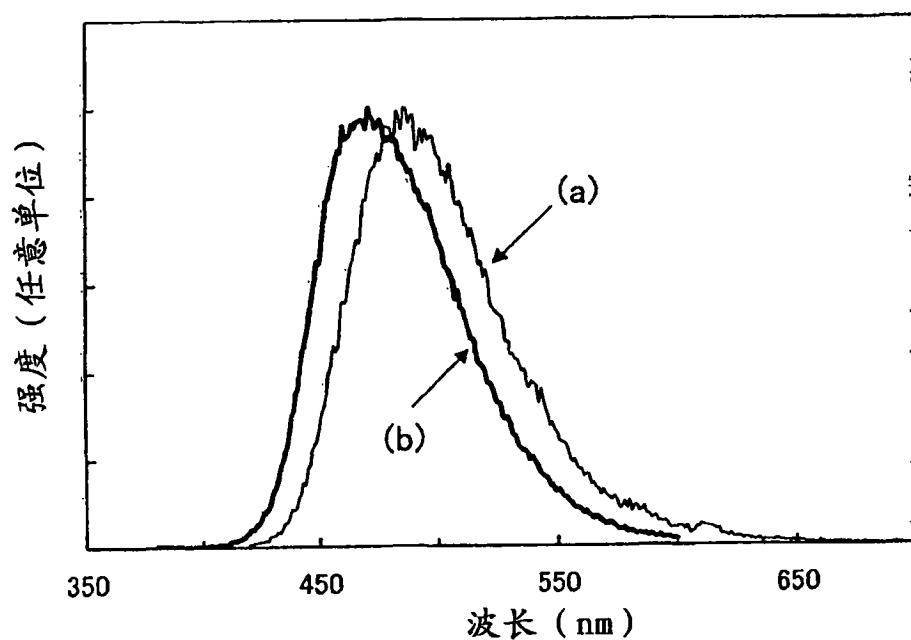


图 31

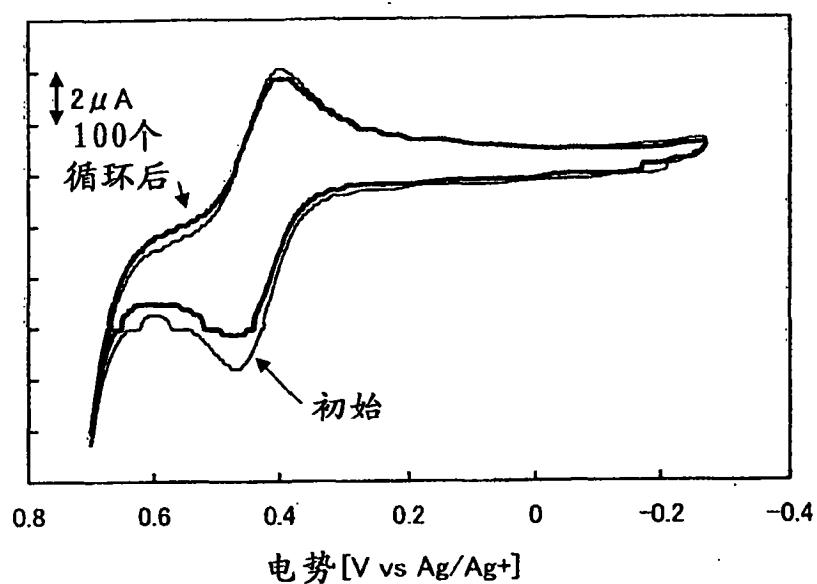


图 32A

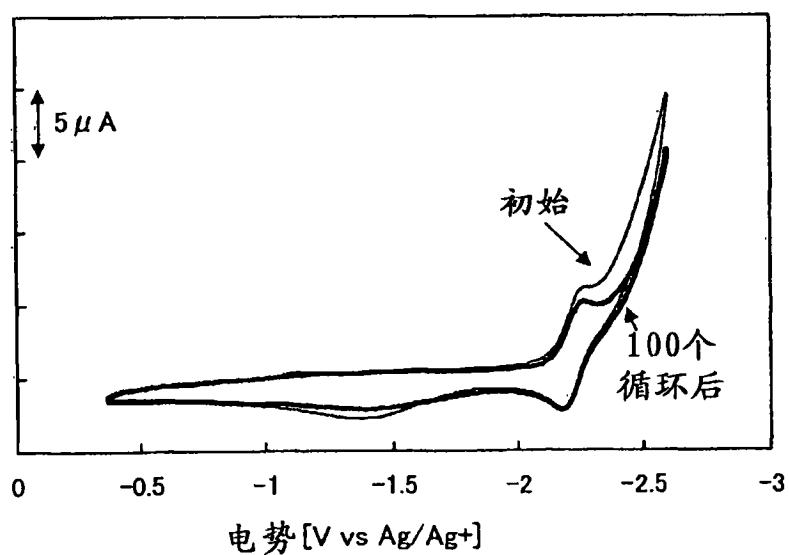


图 32B