

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95108807

※申請日期：95年03月15日

※IPC分類：C07D 209/82 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 複合材料及使用此複合材料的發光元件和發光裝置

(英) Composite material, and light emitting element and light emitting device using the composite material

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 半導體能源研究所股份有限公司
(英) SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.代表人：(中) 1. 山崎舜平
(英) 1. YAMAZAKI, SHUNPEI地址：(中) 日本國神奈川縣厚木市長谷三九八番地
(英) 398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken 243-0036, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 岩城裕司
(英) IWAKI, YUJI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 瀨尾哲史
(英) SEO, SATOSHI國籍：(中) 日本
(英) JAPAN3. 姓名：(中) 熊木大介
(英) KUMAKI, DAISUKE國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 中島晴惠

國籍：(英) NAKASHIMA, HARUE
(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 小島久味
(英) KOJIMA, KUMI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

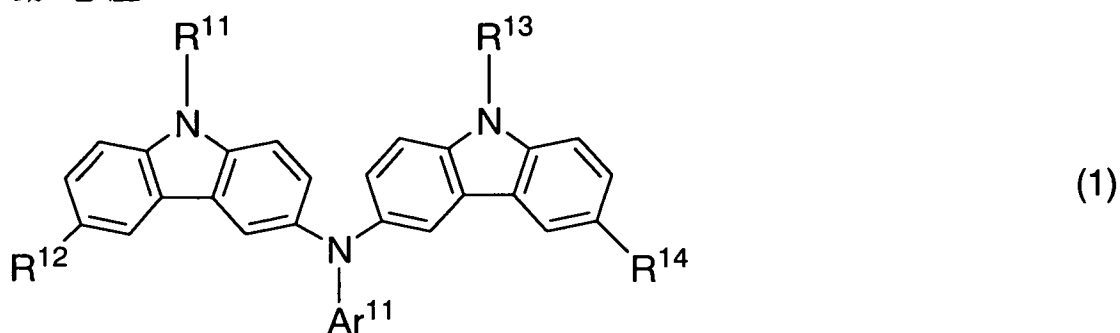
【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/03/23 ; 2005-085035 有主張優先權
2. 日本 ; 2005/04/27 ; 2005-130619 有主張優先權
3. 日本 ; 2005/05/17 ; 2005-144252 有主張優先權
4. 日本 ; 2005/06/24 ; 2005-185018 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：複合材料及使用此複合材料的發光元件和發光裝置

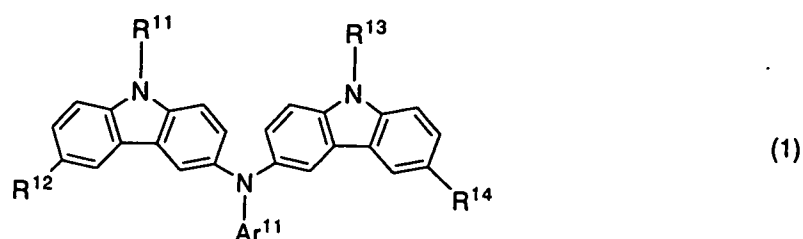
本發明目的是提供一種低驅動電壓的發光元件，該發光元件包含有機化合物和無機化合物。本發明發光元件的一個特徵是包含了在一對電極之間的含發光物質的層，其中該含發光物質的層具有一層含通式(1)表示的咔唑衍生物和對該通式(1)表示的咔唑衍生物顯示接受電子性質的無機化合物的層。以這樣的結構，無機化合物從咔唑衍生物接受電子，在內部產生載流子，並可降低發光元件的驅動電壓。



六、英文發明摘要

發明之名稱：**COMPOSITE MATERIAL, AND LIGHT EMITTING ELEMENT AND LIGHT EMITTING DEVICE USING THE COMPOSITE MATERIAL**

An object is to provide a light emitting element with low drive voltage which contains an organic compound and an inorganic compound. One feature of a light emitting element of the present invention is to include a layer containing a light emitting material between a pair of electrodes, in which the layer containing a light emitting material has a layer containing a carbazole derivative represented by General Formula (1) and an inorganic compound which exhibits an electron accepting property to the carbazole derivative represented by General Formula (1). With such a structure, the inorganic compound accepts electrons from the carbazole derivative, carriers are generated internally, and a drive voltage of the light emitting element can be reduced.



七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1A)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

102：第一電極

103：第一層

104：第二層

105：第三層

106：第四層

107：第二電極

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種有機化合物和無機化合物的複合材料，這種材料具有優良的載流子傳輸性質和載流子注入有機化合物的性質，並具有優良的可見光透光度。本發明還涉及使用這種複合材料的電流激發的發光元件。本發明還涉及具有這種發光元件的發光裝置。

【先前技術】

近年來，已經對使用發光有機化合物的發光元件進行了積極的研究與發展。這種發光元件的基本結構是一層夾在一對電極之間的含發光有機化合物的層。透過在該元件上施加電壓，電子和電洞從這對電極分開注入該含發光有機化合物的層中，而有電流的流動。然後，這些載流子(電子和電洞)重組，使該發光有機化合物形成激發態，當該激發態回到基態時發出光。由於這種機理，這種發光元件稱作電流激發發光元件。

注意到，有機化合物的激發態可以是單激發態和三激發態。從單激發態發射的光稱作螢光，從三激發態發射的光稱作磷光。

這種發光元件的一大優點是這種發光元件可製造得既薄重量又輕，因為是用有機薄膜，例如厚度約0.1微米的薄膜來形成該發光元件。此外，另一個優點是極高的回應速度，因為載流子注入和發光之間的時間間隔約為1微秒

(2)

或更小。這些特性被認為適合於平板顯示器元件。

這種發光元件製成薄膜形。因此，透過形成大面積的元件就能容易地獲得表面發射。以白熾燈或 LED 為代表的點光源或以螢光燈為代表的線光源難以達到這種特性。因此，上述發光元件作為表面光源還具有高的實用價值，能應用於照明等。

如上所述，期望能將使用發光有機化合物的電流激發的發光元件應用於發光裝置、照明等。但是，仍有許多課題。其中一個課題是降低能耗。為降低能耗，很重要的是降低發光元件的驅動電壓。由於電流激發的發光元件的發射強度取決於通過的電流量，因此必須使大量電流以低電壓通過，以降低驅動電壓。

迄今，人們一直試圖在電極和含發光有機化合物的層之間提供一層緩衝層，作為一種降低驅動電壓的方法。例如，已知透過在氧化銦錫 (ITO) 和發光層之間形成一層由摻雜樟腦磺酸的聚苯胺 (PANI) 所形成的緩衝層，來降低驅動電壓 (例如，參考文獻 1：Y. Yang 等，*Applied Physics Letters*, 64(10) 卷，第 1245-1247 頁 (1994))。據解釋，這是因為 PANI 具有將載流子注入發光層的優良性質。注意到，在參考文獻 1 中，作為緩衝層的 PANI 被視為是電極的一部分。

然而，如參考文獻 1 指出的，PANI 存在的一個問題是其透光度隨該緩衝層厚度增加而降低。具體而言，據報導，當厚度約為 250 nm 時透光度小於 70%。換句話說，存在

(3)

的問題是用於緩衝層的材料本身的透明度；因此，不能有效提取在元件內部產生的光。

根據參考文獻 2，試圖串聯發光元件(在參考文獻 2 中稱作發光單元)來提高一定電流密度下的亮度，即電流效率(參考文獻 2：日本專利公開 No.2003-272860)。在參考文獻 2 中，在串聯發光元件時，在連接部位使用有機化合物和金屬氧化物(具體地，釩氧化物和銻氧化物)的混合層，並假設這種混合層能在發光單元中注入電洞和電子。

然而，如從這種實施體系中所能理解的，參考文獻 2 揭示的有機化合物和金屬氧化物的混合層在可見光區(500nm 附近)以及紅外區有較強的吸收峰，因此也存在透明度的問題。結果，終究不能有效提取元件內部產生的光，因而降低元件的發光效率。

【發明內容】

本發明的一個目的是提供一種有機化合物和無機化合物的複合材料，這種複合材料具有優良的載流子傳輸性質和載流子注入有機化合物的性質，並具有優良的可見光透光度。

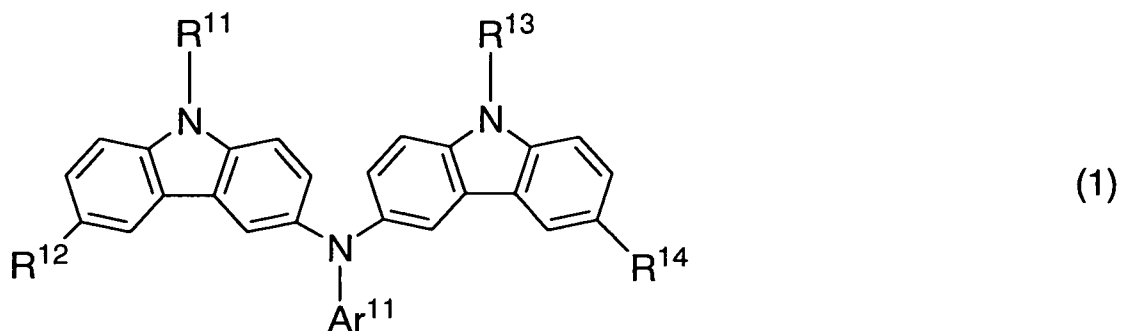
本發明另一個目的是提供一種在電流激發發光元件中使用上述複合材料的低驅動電壓的發光元件。還有一個目的是提供用這種發光元件製造的低能耗的發光裝置。

經過專門測試後，本發明人發現，使用含有有機化合物和對該有機化合物顯示接受電子性質的無機化合物的層可

(4)

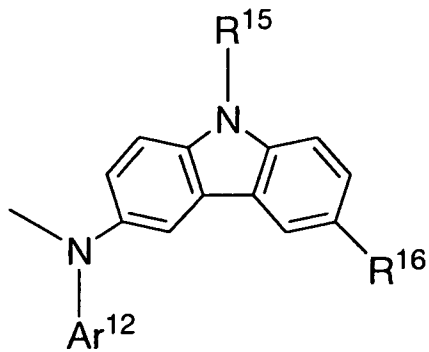
以達到上述目的。

換句話說，本發明複合材料的一個特徵是包含由通式(1)表示的咪唑衍生物和對由通式(1)表示的該咪唑衍生物顯示接受電子性質的無機化合物。



該式中， R^{11} 和 R^{13} 可以相同或不同，各自表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； Ar^{11} 表示有6-25個碳原子的芳基和有5-9個碳原子的雜芳基中的一種； R^{12} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基和有6-12個碳原子的芳基中的一種； R^{14} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-12個碳原子的芳基和由通式(2)表示的取代基中的任一種。在通式(2)表示的取代基中， R^{15} 表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； Ar^{12} 表示有6-25個碳原子的芳基和有5-9個碳原子的雜芳基中的一種； R^{16} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基和有6-12個碳原子的芳基中的任一種。

(5)



(2)

在上面結構中，無機化合物較好是能對通式(1)表示的咪唑衍生物顯示接受電子性質的材料。具體而言，無機化合物較佳為過渡金屬的氧化物，特別是氧化鈦、氧化鈮、氧化鉬、氧化鎢、氧化銻、氧化鈥、氧化鉻、氧化鋯、氧化鉛、氧化鋇和氧化銀中的任何一種或多種。

通式(1)中，R¹¹和R¹³的其中一個較好是有6-25個碳原子的芳基或有5-9個碳原子的雜芳基。更好地，R¹¹和R¹³各自是有6-25個碳原子的芳基和有5-9個碳原子的雜芳基中的一種。當連接在咪唑骨架上的氮的一個取代基是有6-25個碳原子的芳基或有5-9個碳原子的雜芳基時，能達到改進載流子傳輸性質的作用。

通式(1)中，R¹²較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

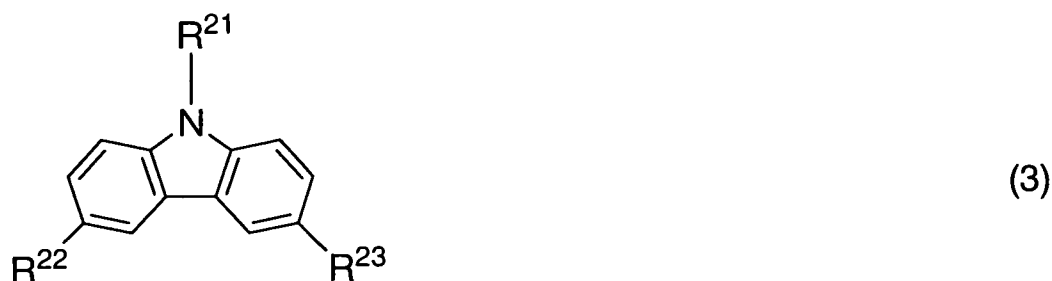
通式(1)中，R¹⁴較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

通式(1)中，R¹⁴較好是通式(2)表示的取代基。當R¹⁴是通式(2)表示的取代基時，可獲得較高耐熱性的咪唑衍生物。通式(2)中R¹⁵較好是有6-25個碳原子的芳基或有5-9個碳原子的雜芳基。當連接在咪唑骨架上的氮的取代基

(6)

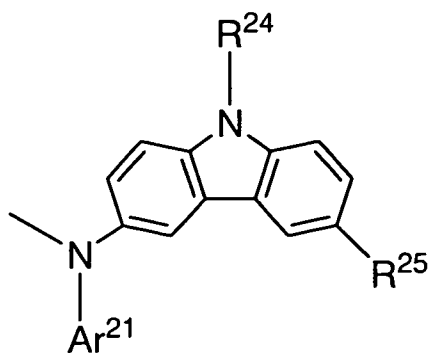
是有 6-25 個碳原子的芳基或有 5-9 個碳原子的雜芳基時，能達到改進載流子傳輸性質的作用。通式 (2) 中， R^{16} 較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

通式 (1) 表示的咪唑衍生物中，較佳為使用下面通式 (3) 表示的咪唑衍生物。



該式中， R^{21} 表示以下中的任一種：氫、有 1-6 個碳原子的烷基、有 6-25 個碳原子的芳基、有 5-9 個碳原子的雜芳基、芳烷基和有 1-7 個碳原子的醯基； R^{22} 表示氫、有 1-6 個碳原子的烷基和有 6-12 個碳原子的芳基中的任一種； R^{23} 由通式 (4) 表示的取代基。在通式 (4) 表示的取代基中， R^{24} 表示以下中的任一種：氫、有 1-6 個碳原子的烷基、有 6-25 個碳原子的芳基、有 5-9 個碳原子的雜芳基、芳烷基和有 1-7 個碳原子的醯基； Ar^{21} 表示有 6-25 個碳原子的芳基和有 5-9 個碳原子的雜芳基中的一種； R^{25} 表示氫、有 1-6 個碳原子的烷基和有 6-12 個碳原子的芳基中的任一種。

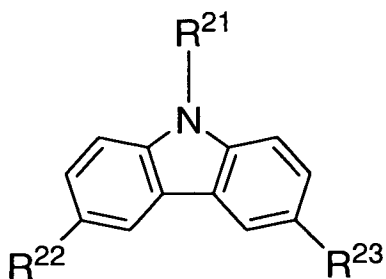
(7)



(4)

上面結構中， R^{22} 較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

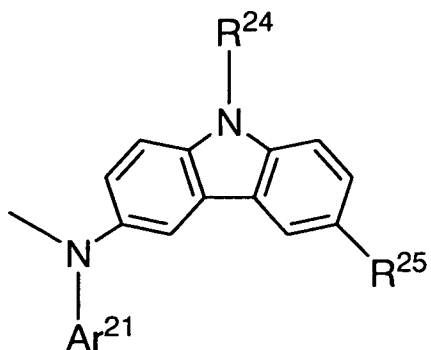
更好地，使用通式(5)表示的咪唑衍生物。



(5)

該式中， R^{21} 表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； R^{22} 和 R^{23} 各自表示由通式(6)表示的取代基。在通式(6)表示的取代基中， R^{24} 表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； Ar^{21} 表示有6-25個碳原子的芳基和有5-9個碳原子的雜芳基中的一種； R^{25} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基和有6-12個碳原子的芳基中的任一種。

(8)



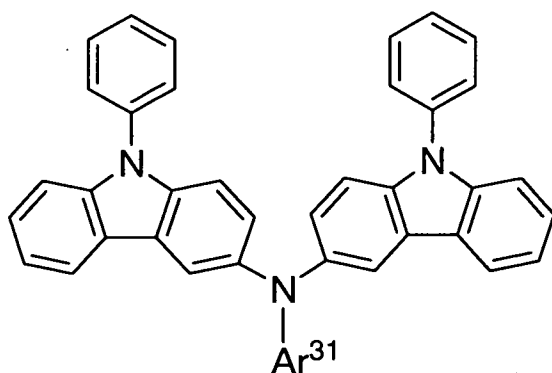
(6)

上面結構中， R^{25} 較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

上面結構中， R^{21} 較好是有6-25個碳原子的芳基或有5-9碳原子的雜芳基。

當連接在咪唑骨架上的氮的取代基是有6-25個碳原子的芳基或有5-9碳原子的雜芳基時，可以達到改進載流子傳輸性質的作用。

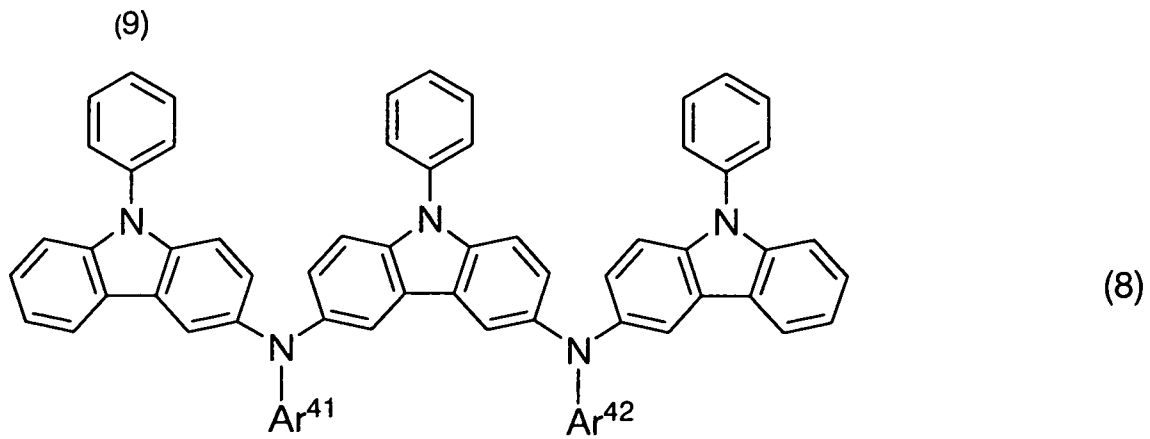
較好地，使用通式(7)表示的咪唑衍生物。



(7)

該式中， Ar^{31} 表示苯基或萘基。

較好地，使用通式(8)表示的咪唑衍生物。



該式中， Ar^{41} 和 Ar^{42} 可以相同或不同，各自表示苯基或萘基。

本發明的複合材料可用於發光元件。因此，本發明的發光元件的一個特徵是包含在一對電極之間的一層含發光材料的層，該含發光材料的層具有含上述複合材料的層。

上面的結構中，可使含本發明複合材料的層與該對電極中作為陽極的電極接觸，或者使該含本發明複合材料的層與用作陰極的電極接觸。或者，可提供多層含這種複合材料的層。具體地，使含複合材料的層中的一層與電極對中的一個電極接觸，並使含複合材料的層中的另一層與電極對中的另一個電極接觸。

本發明範圍包括具有上述發光元件的發光裝置。本說明書中的發光裝置包括影像顯示裝置和光源(包括照明裝置)。此外，發光裝置還包括以下所有模組：具有連接器如FPC(撓性印刷電路)、TAB(捲帶自動接合 Tape Automated Bonding)帶或TCP(捲帶式封裝，Tape Carrier Package)的發光裝置的模組；在端部具有印刷配線板的TAB帶或TCP的模組；和採用COG(玻璃覆晶，Chip On Glass)法直接將IC(積體電路)安裝在發光元件上的模組。

(10)

此外，在顯示部分使用本發明的發光元件的電子裝置也包含在本發明範圍之內。因此，本發明的電子裝置的一個特徵是包括顯示部分，該顯示部分設有上述發光元件以及控制該發光元件發光的控制工具。

通過本發明，可提供一種有機化合物和無機化合物的複合材料，這種複合材料具有優良的載流子傳輸性質和載流子注入有機化合物的性質，並具有優良的可見光透光度。

由於本發明的發光元件具有一層含通式(1)表示的咪唑衍生物和對通式(1)表示的該咪唑衍生物顯示接受電子性質的無機化合物的層，該無機化合物從咪唑衍生物接受電子，並在該層中產生載流子。由於內部產生載流子，可以降低驅動電壓。

此外，因為本發明的複合材料具有高度可見光透光度，將本發明的複合材料用於發光元件，可獲得高發光效率的發光元件。

此外，由於本發明的複合材料具有優良的耐熱性，可獲得具有優良耐熱性和持久性的發光元件。

此外，使用本發明的發光元件可提供低能耗和很少缺陷的發光裝置。

【實施方式】

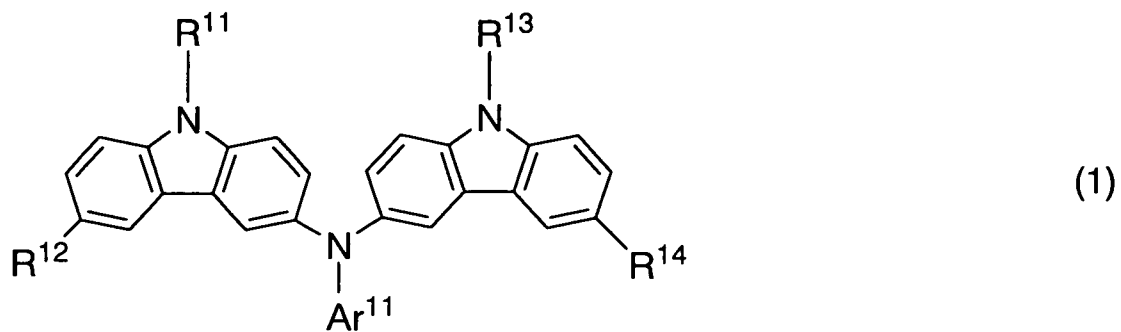
下面，參照附圖詳細說明本發明的實施體系。然而，本發明不限於下面的描述。如熟習本領域的人員所容易理

(11)

解的，在不偏離本發明精神和範圍下可以對本發明的模式和細節進行各種變動。因此，不能將本發明解釋為限於下面對實施體系的說明。

實施體系 1

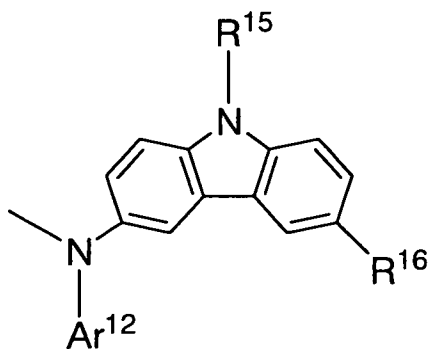
在此實施體系中，說明本發明的複合材料。本發明的複合材料含有下面通式(1)表示的咪唑衍生物和一種無機化合物。



在該式中， R^{11} 和 R^{13} 可以相同或不同，各自表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； Ar^{11} 表示有6-25個碳原子的芳基和有5-9個碳原子的雜芳基中的一種； R^{12} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基和有6-12個碳原子的芳基中的任一種； R^{14} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-12個碳原子的芳基和通式(2)表示的取代基中的任一種。在通式(2)表示的取代基中， R^{15} 表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和

(12)

有 1-7 個碳原子的醃基； Ar^{12} 表示有 6-25 個碳原子的芳基和有 5-9 個碳原子的雜芳基中的一種； R^{16} 表示氫、有 1-6 個碳原子的烷基和有 6-12 個碳原子的芳基中的任一種。



(2)

對有 1-6 個碳原子的烷基，具體者有甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基等。或者可以使用有支鏈的烷基，如異丙基或三級丁基。

對有 6-25 個碳原子的芳基，具體者有苯基、4-聯苯基、1-萘基、2-萘基、9-蔥基、9-菲基、1-芘基、9,9'-二甲基-2-萘基、螺-9,9'-聯萘-2-基等。或者，可以使用有取代基的芳基，如間甲苯基、對甲苯基、2-氟苯基、3-氟苯基或 4-氟苯基。

作為有 5-9 個碳原子的雜芳基，具體者有 2-吡啶基、8-喹啉基、3-喹啉基等。

作為芳烷基，具體者有苄基等。

作為有 1-7 個碳原子的醃基，具體者有乙醃基、苯甲醃基、丙醃基等。

通式 (1) 中， R^{11} 和 R^{13} 中的一個較好是有 6-25 個碳原子的芳基或有 5-9 個碳原子的雜芳基。更好地， R^{11} 和 R^{13}

(13)

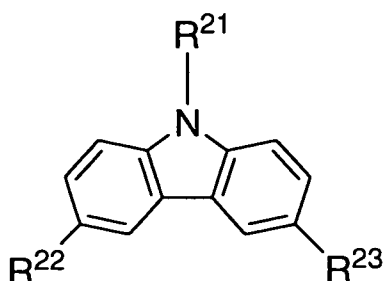
各自是有 6-25 個碳原子的芳基和有 5-9 個碳原子的雜芳基中的一種。當連接到咪唑骨架的氮上的取代基是有 6-25 個碳原子的芳基或有 5-9 個碳原子的雜芳基時，可以達到改進載流子傳輸性質的作用。

此外，通式 (1) 中， R^{12} 較好為氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

通式 (1) 中， R^{14} 較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

通式 (1) 中， R^{14} 較好是通式 (2) 表示的取代基。當 R^{14} 是通式 (2) 表示的取代基時，可獲得具有較高耐熱性的咪唑衍生物。通式 (2) 中， R^{15} 較好是有 6-25 個碳原子的芳基或有 5-9 個碳原子的雜芳基。當連接到咪唑骨架的氮上的取代基是有 6-25 個碳原子的芳基或有 5-9 個碳原子的雜芳基時，可以達到改進載流子傳輸性質的作用。此外，通式 (2) 中， R^{16} 較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

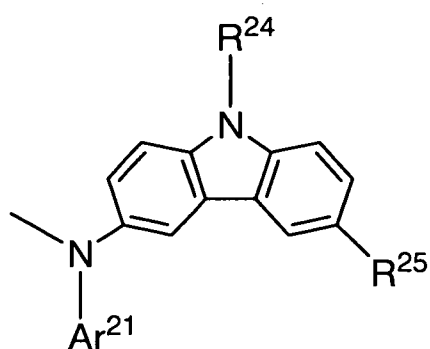
具有通式 (1) 表示的結構的咪唑衍生物中，較好是由下面通式 (3) 表示的咪唑衍生物，因為這種衍生物容易合成。



(3)

(14)

該式中， R^{21} 表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； R^{22} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基和有6-12個碳原子的芳基中的任一種； R^{23} 代表通式(4)表示的取代基。在通式(4)表示的取代基中， R^{24} 表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； Ar^{21} 表示有6-25個碳原子的芳基和有5-9個碳原子的雜芳基中的一種； R^{25} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基和有6-12個碳原子的芳基中的任一種。

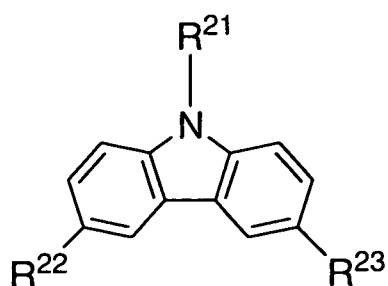


(4)

上面結構中， R^{22} 較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

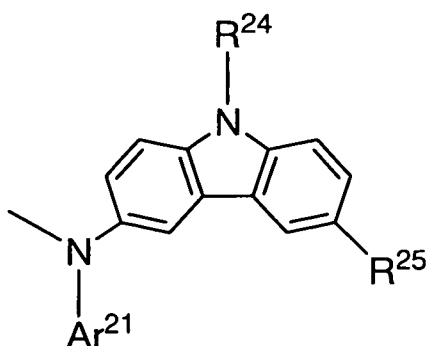
此外，較好是具有通式(5)表示的結構的咪唑衍生物。

(15)



(5)

該式中， R^{21} 表示以下任一種：氫、有 1-6 個碳原子的烷基、有 6-25 個碳原子的芳基、有 5-9 個碳原子的雜芳基、芳烷基和有 1-7 個碳原子的醯基； R^{22} 和 R^{23} 各自代表通式 (6) 表示的取代基。通式 (6) 表示的取代基中， R^{24} 表示以下的任一種：氫、有 1-6 個碳原子的烷基、有 6-25 個碳原子的芳基、有 5-9 個碳原子的雜芳基、芳烷基和有 1-7 個碳原子的醯基； Ar^{21} 表示有 6-25 個碳原子的芳基和有 5-9 個碳原子的雜芳基中的一種； R^{25} 表示氫、有 1-6 個碳原子的烷基和有 6-12 個碳原子的芳基中的任一種。



(6)

上面結構中， R^{25} 較好是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

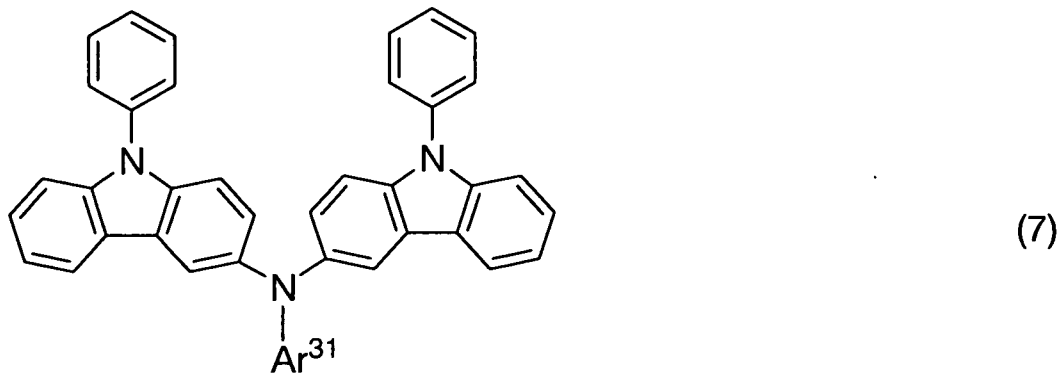
上面結構中， R^{24} 較好是有 6-25 個碳原子的芳基或有 5-9 個碳原子的雜芳基。

上面結構中， R^{21} 較好是有 6-25 個碳原子的芳基或有

(16)

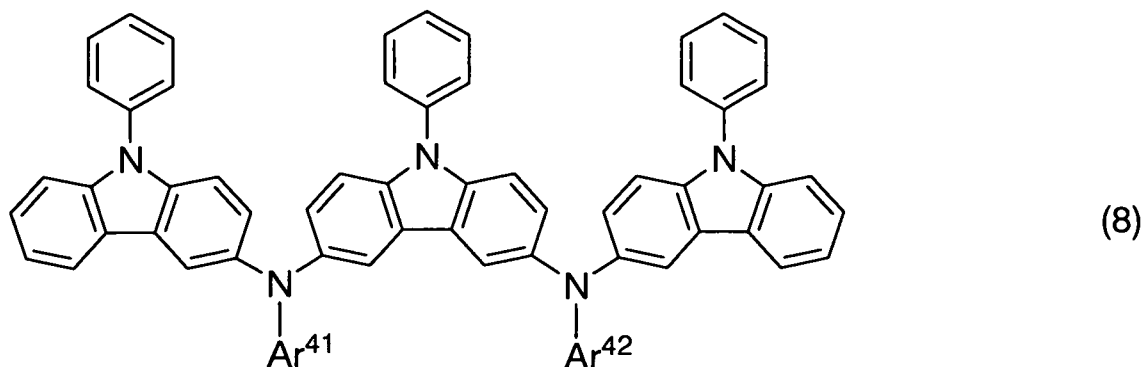
5-9個碳原子的雜芳基。

此外，較好是具有通式(7)表示的結構的咪唑衍生物。



該式中， Ar^{31} 表示苯基或萘基。

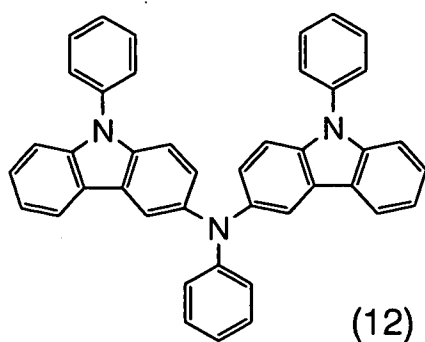
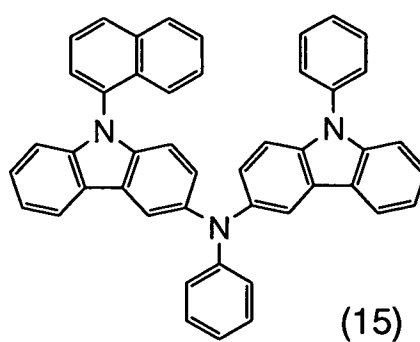
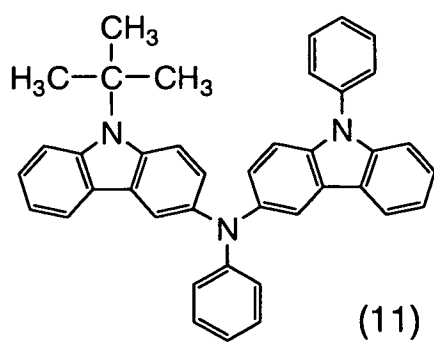
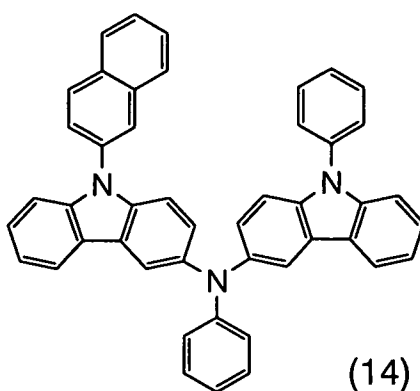
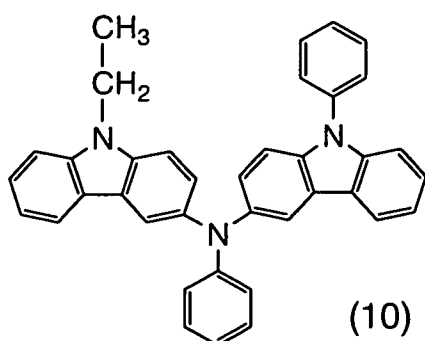
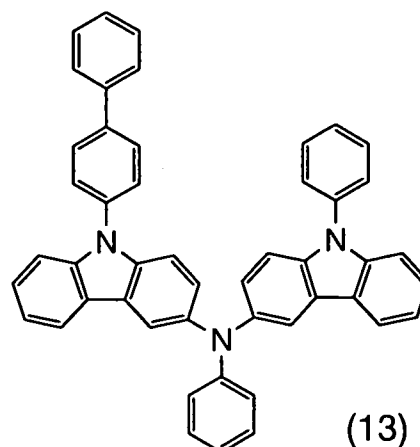
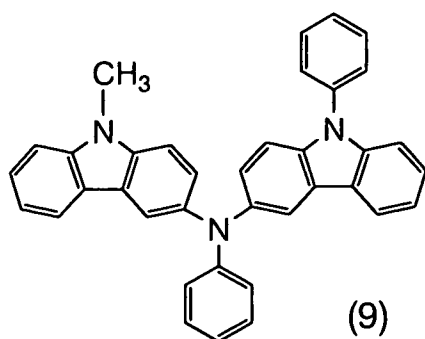
此外，較好是具有通式(8)表示的結構的咪唑衍生物。



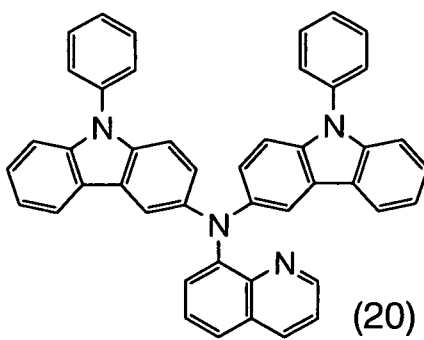
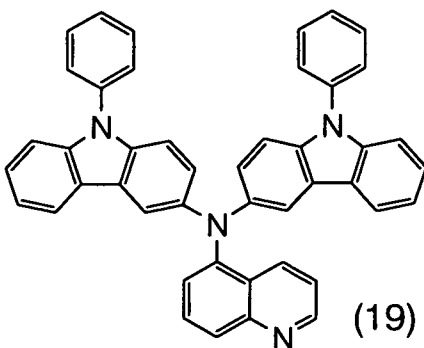
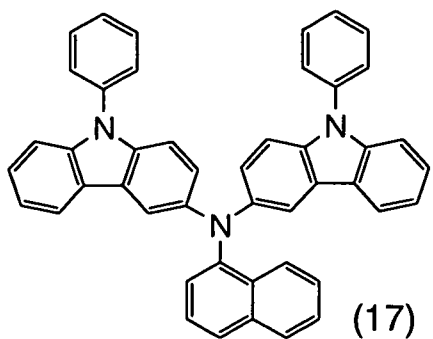
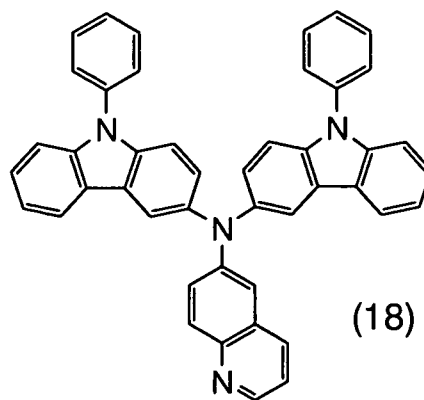
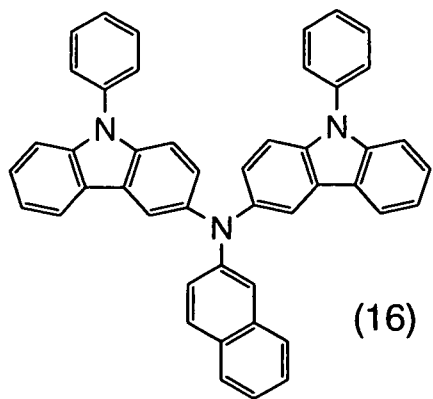
該式中， Ar^{41} 和 Ar^{42} 可以相同或不同，各自表示苯基或萘基。

作為用於本發明的咪唑衍生物的具體例子，有下面結構式(9)至(71)表示的咪唑衍生物。然而，本發明不限於這些咪唑衍生物。

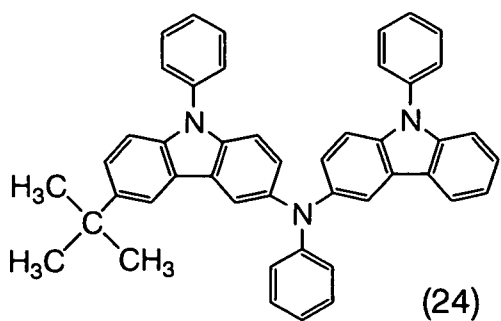
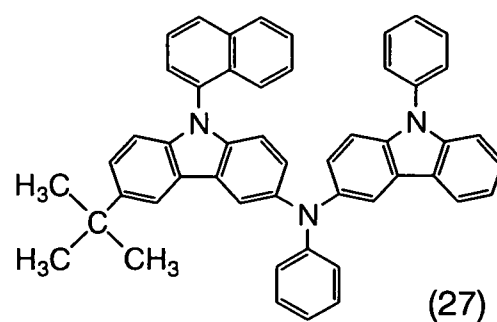
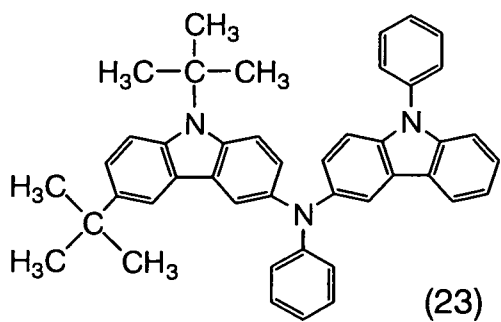
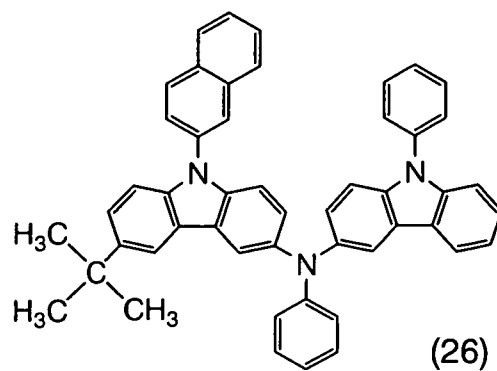
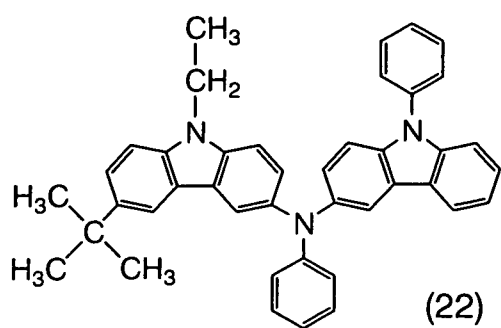
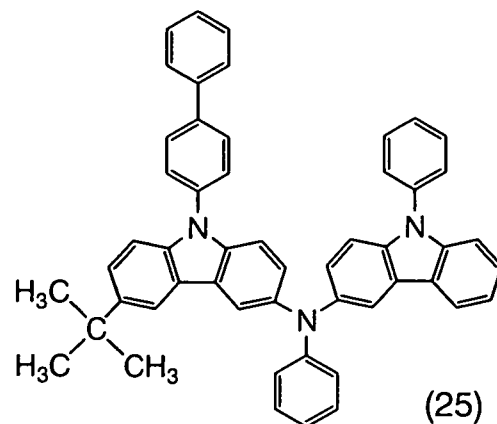
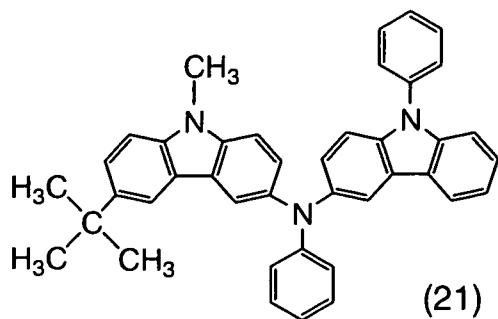
(17)



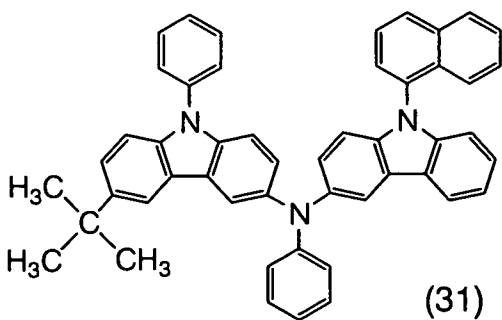
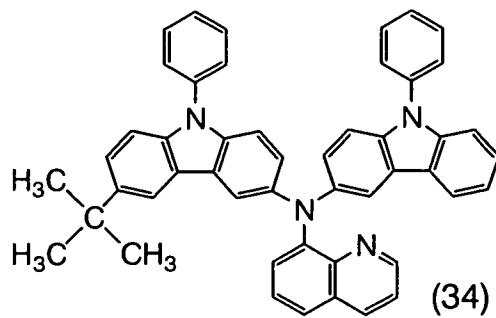
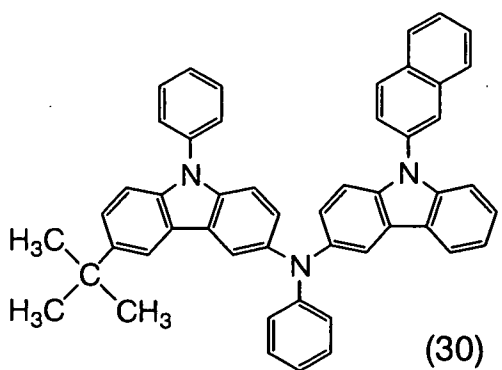
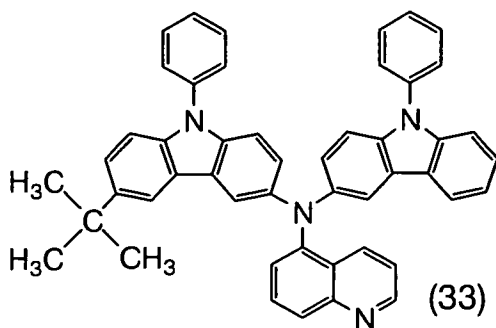
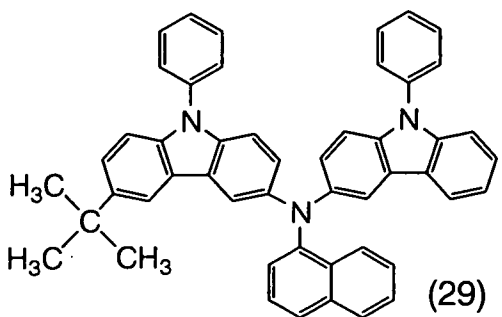
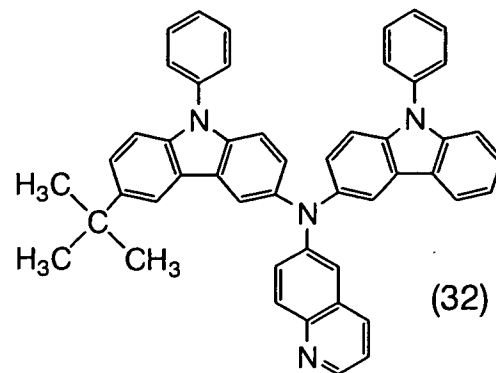
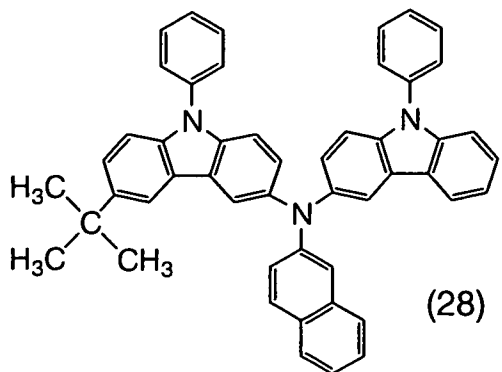
(18)



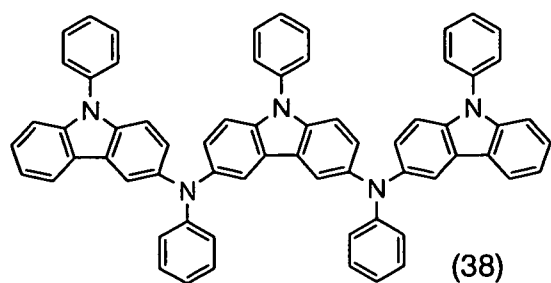
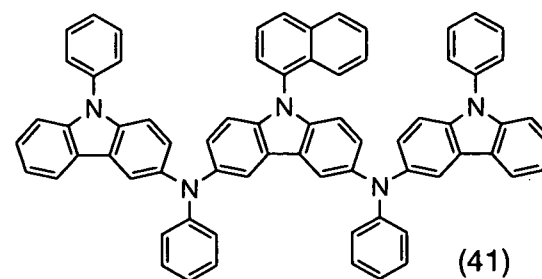
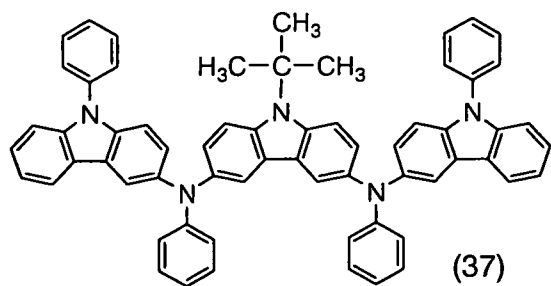
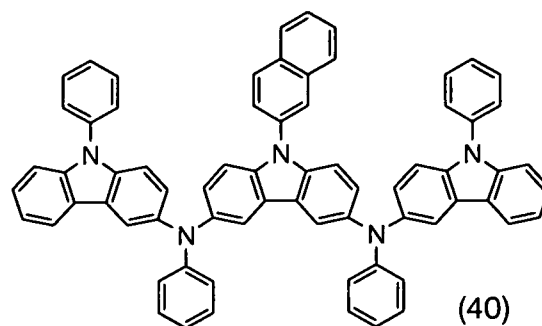
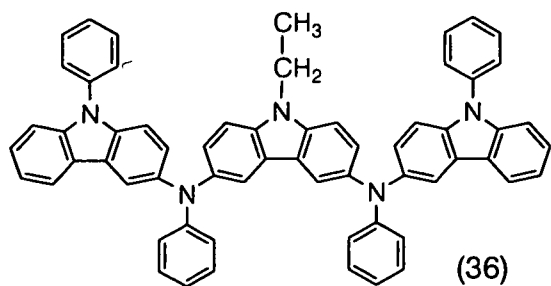
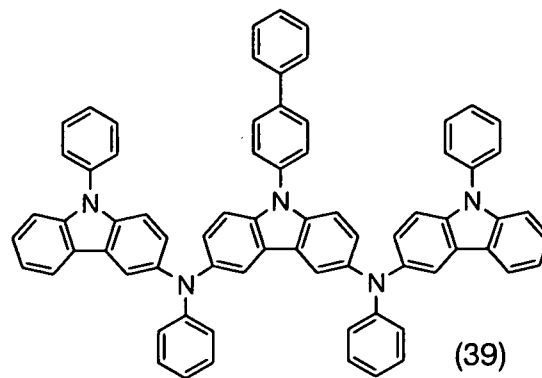
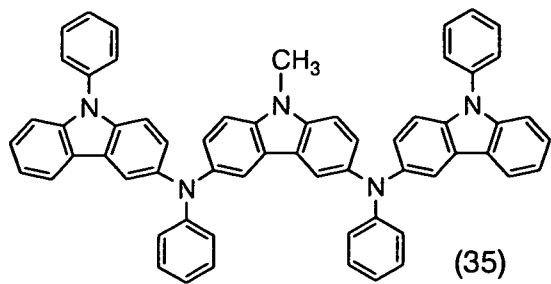
(19)



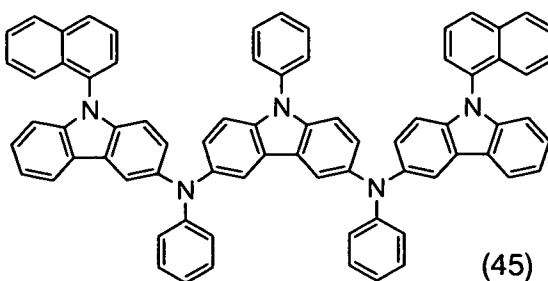
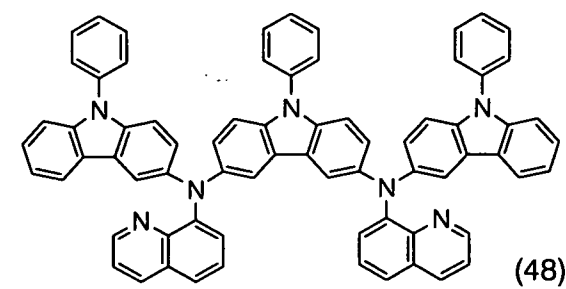
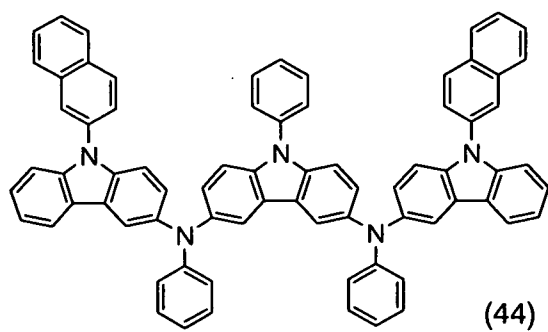
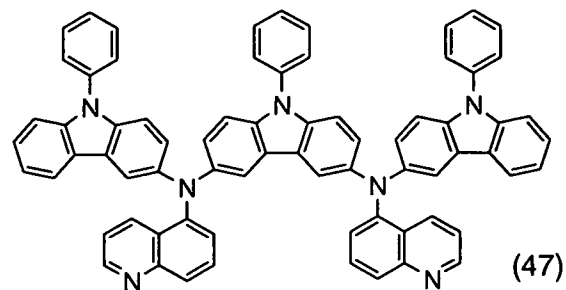
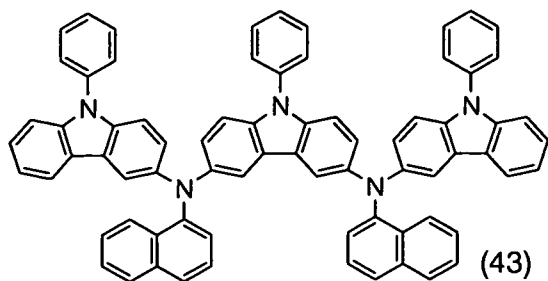
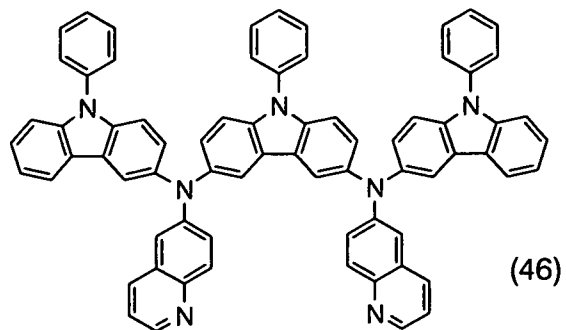
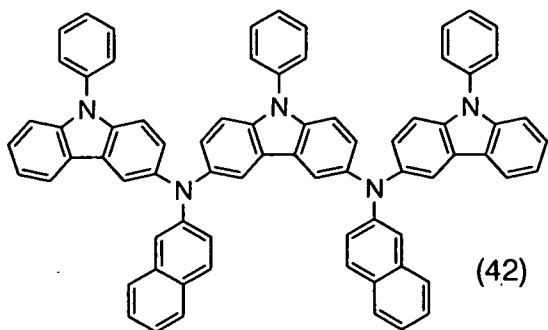
(20)

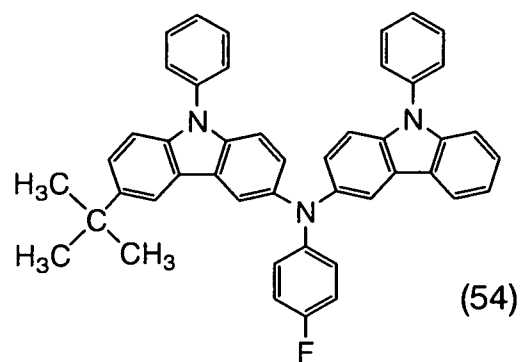
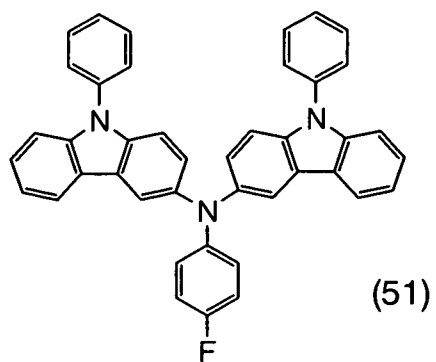
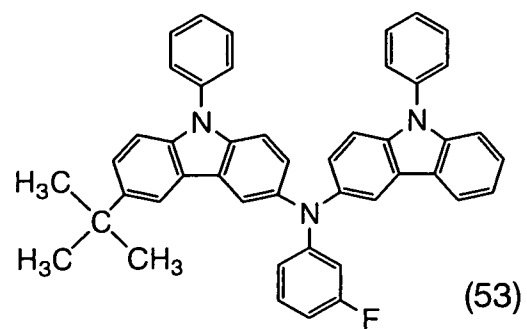
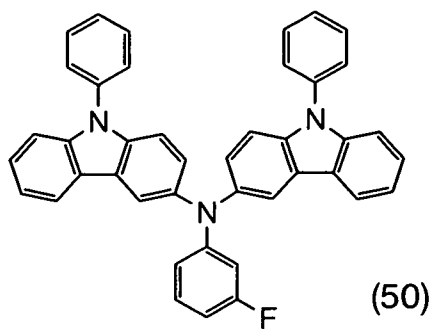
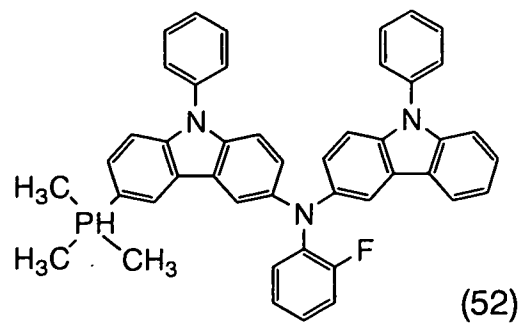
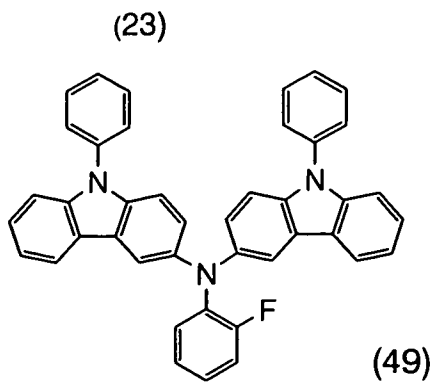


(21)

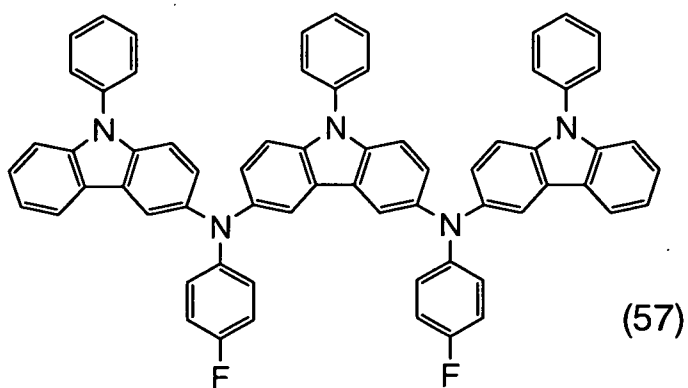
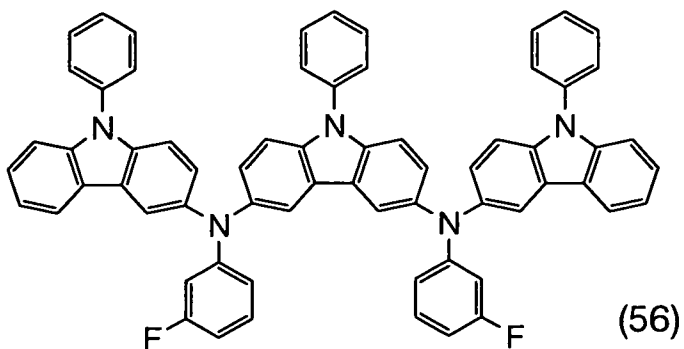
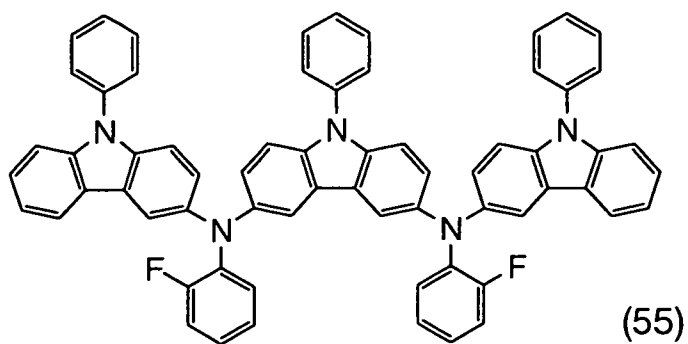


(22)

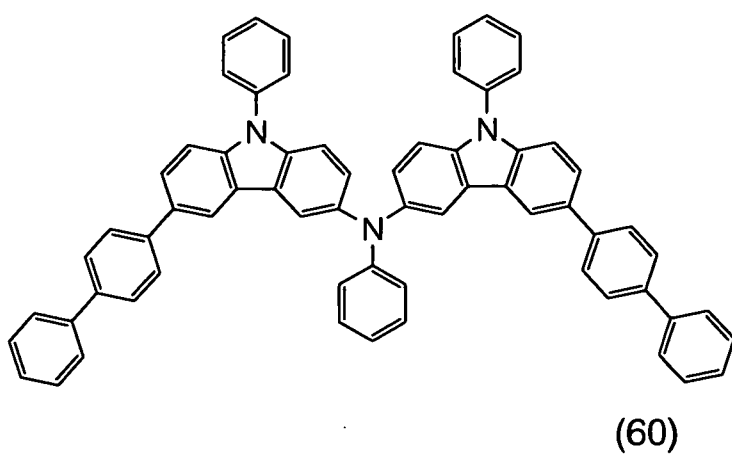
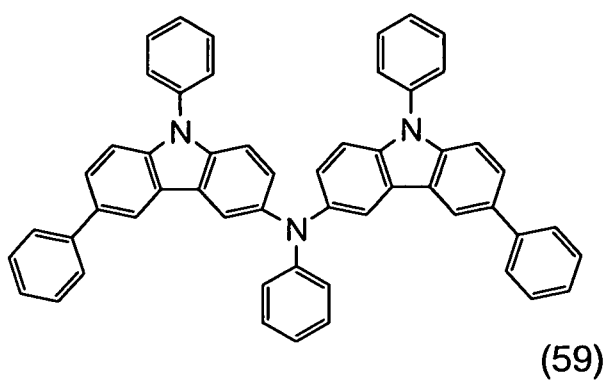
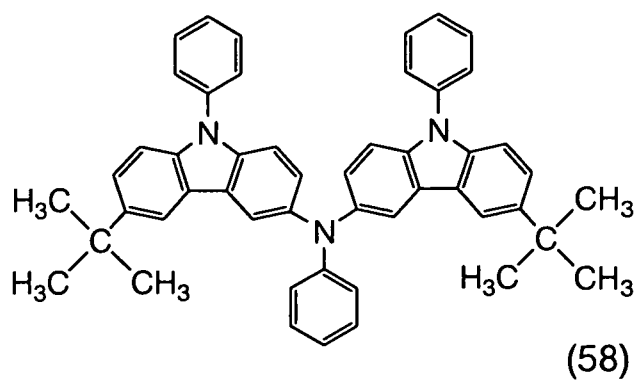




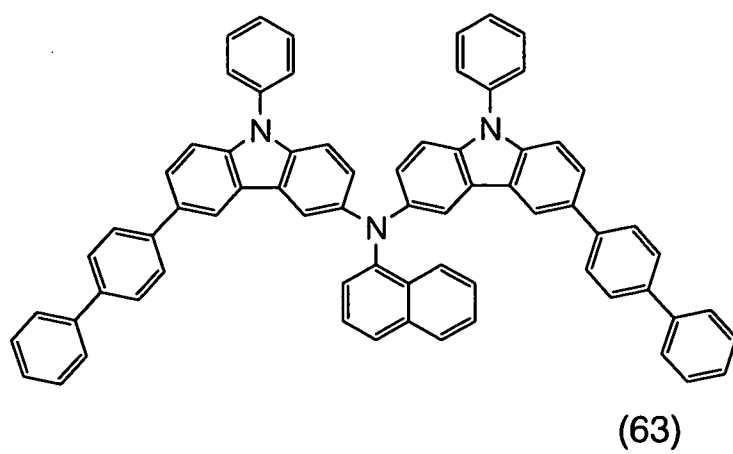
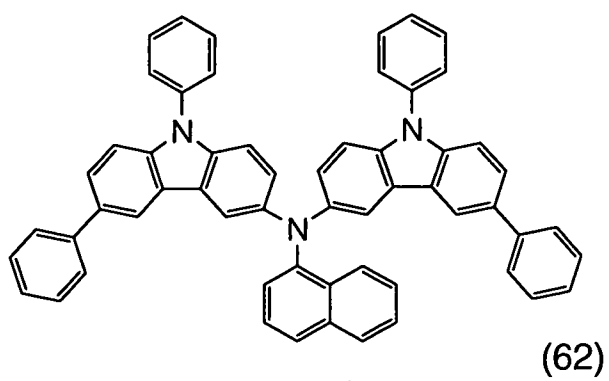
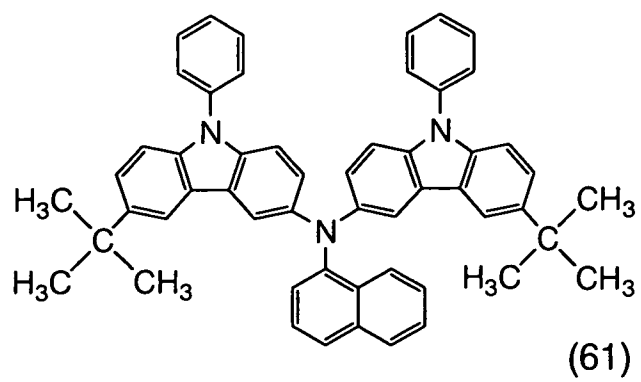
(24)



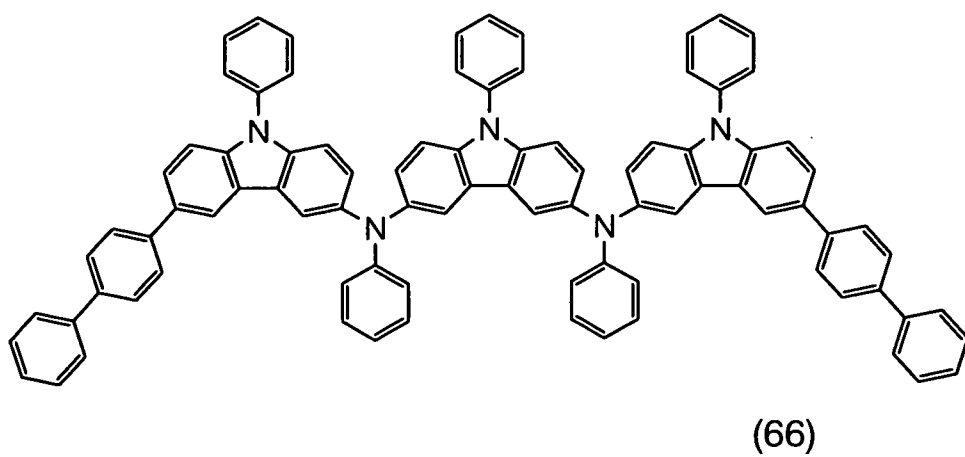
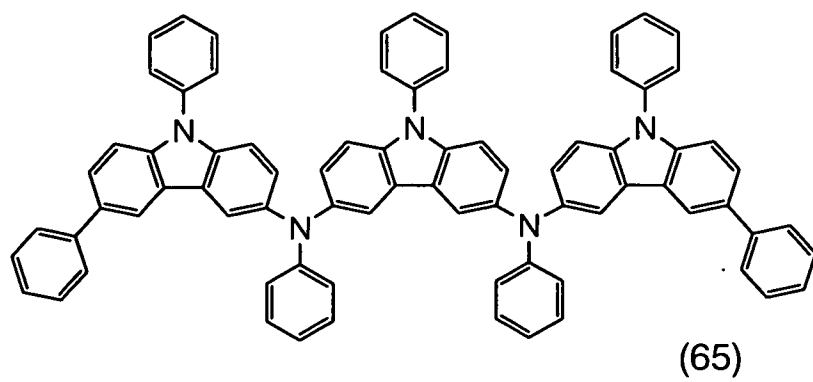
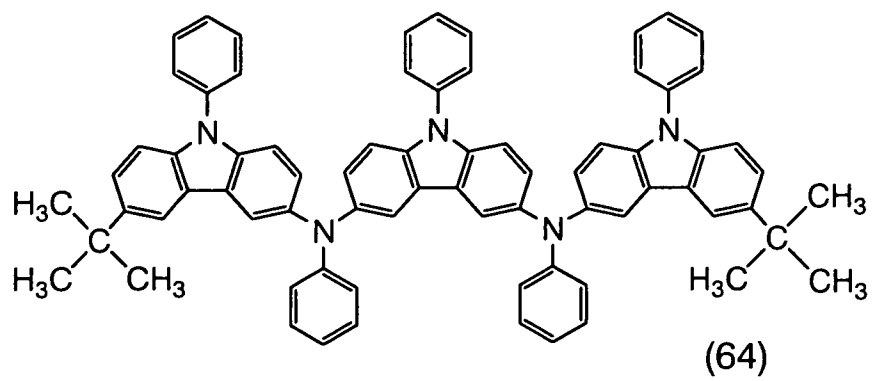
(25)



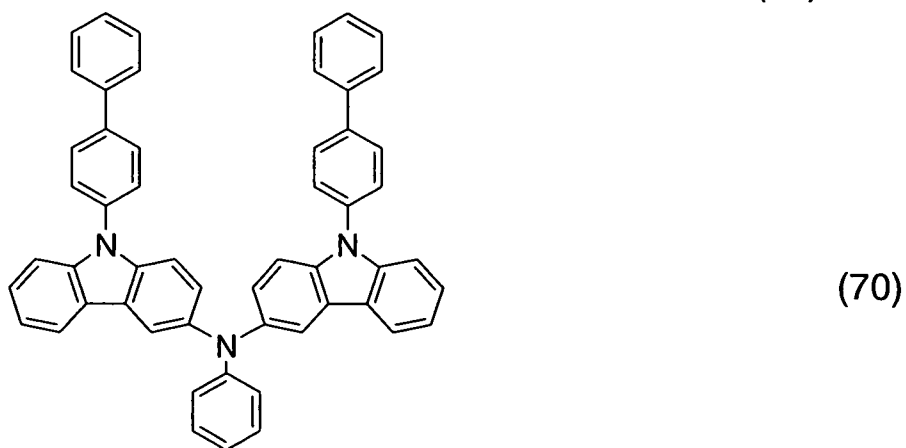
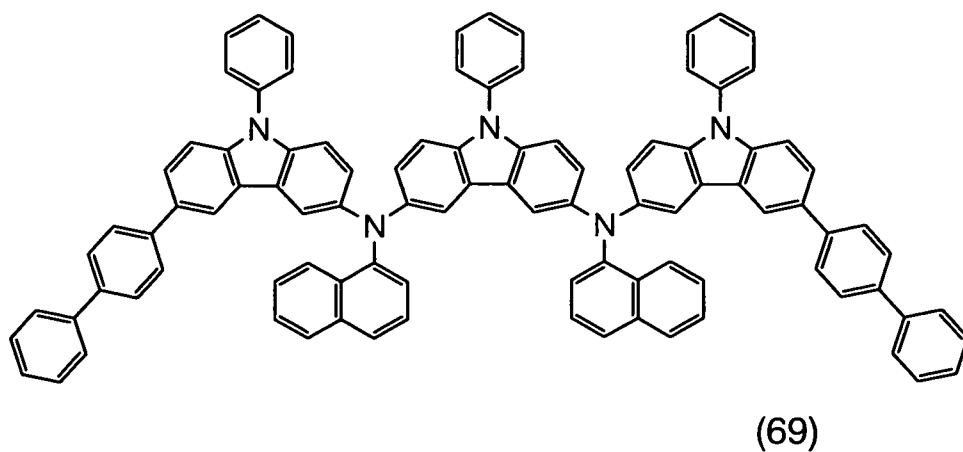
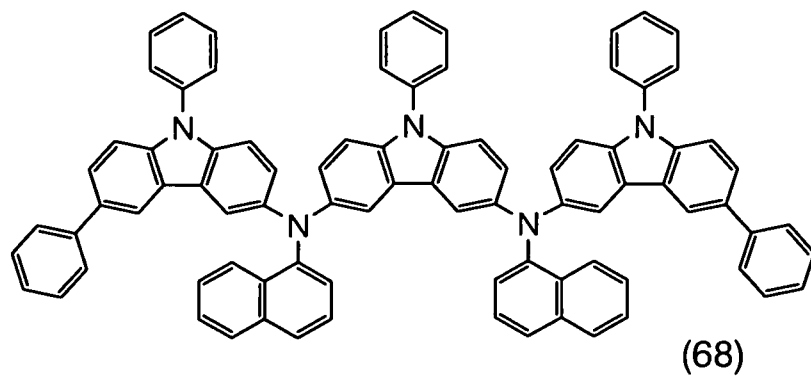
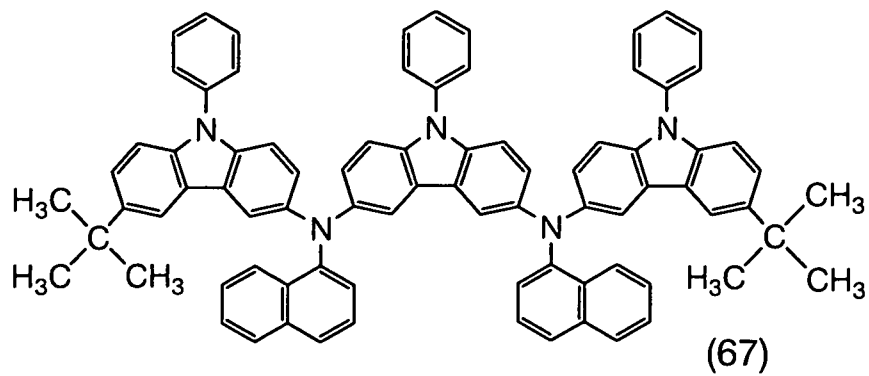
(26)



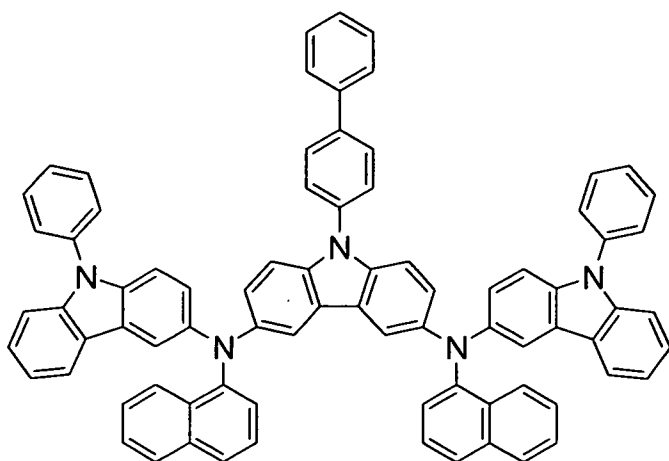
(27)



(28)



(29)



(71)

結構式(9)至(20)表示的咪唑衍生物具有氫作為通式(1)中的 R^{12} ，而結構式(21)至(34)表示的咪唑衍生物具有烷基作為通式(1)中的 R^{12} 。

結構式(35)至(48)表示的各咪唑衍生物具有的結構中，相同的取代基連接在咪唑骨架上，這些衍生物比連接了不同取代基的結構的咪唑衍生物容易合成。換句話說，當通式(3)中的 R^{22} 和 R^{23} 具有用通式(4)表示的相同結構時，可以用相同的取代基連接到咪唑骨架；因此，容易進行合成。

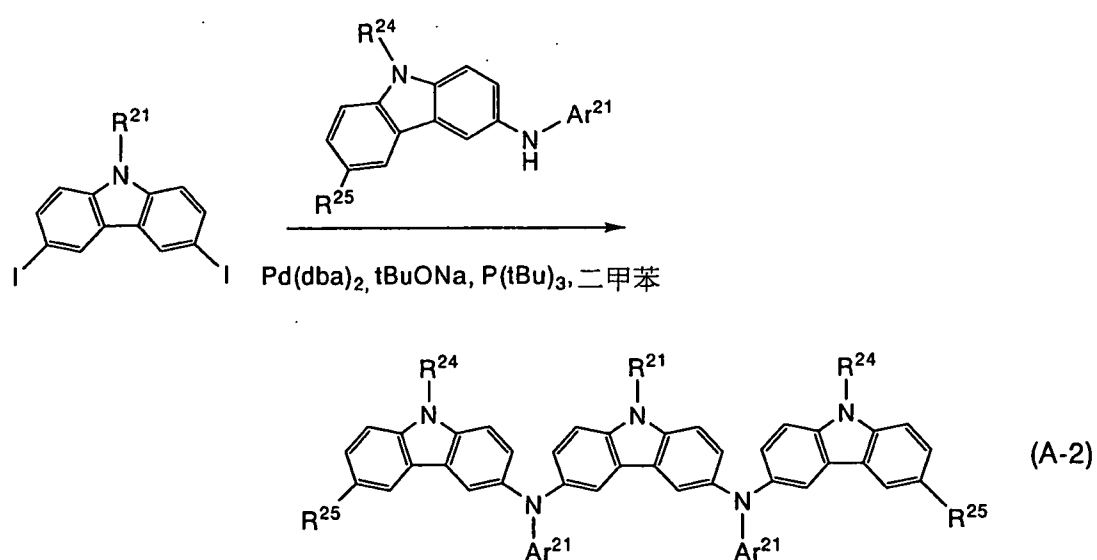
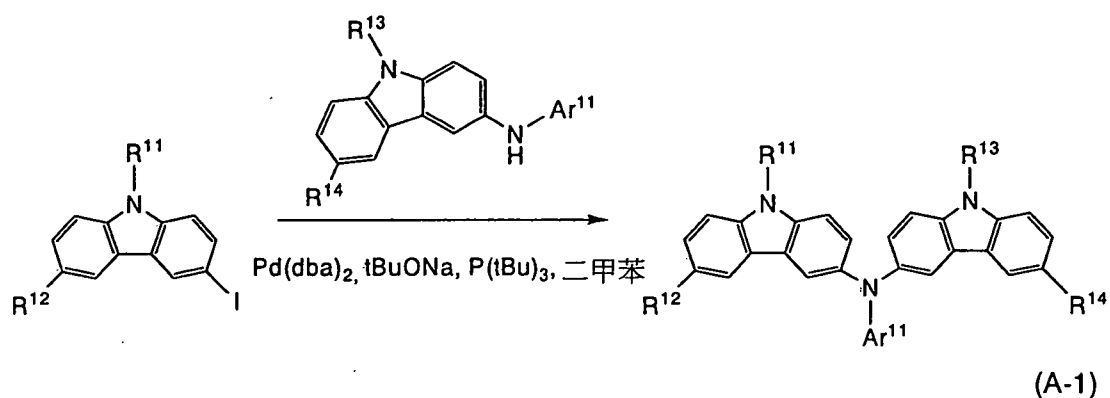
本發明的咪唑衍生物可含有氟，如結構式(49)至(57)所表示的。

有1-6個碳原子的烷基或有6-12個碳原子的芳基較好連接到咪唑骨架的6位置，如結構式(58)至(69)表示的。由於在咪唑骨架的6位置存在有1-6個碳原子的烷基或有6-12個碳原子的芳基的取代基，這種咪唑骨架成為化學穩定的，可以抑制副反應。

可採用各種反應作為用於本發明的咪唑衍生物的合成

(30)

方法。例如，有下面反應式(A-1)和(A-2)表示的方法。然而，用於本發明的咪唑衍生物的合成方法不限於這些方法。



作為用於本發明的複合材料的無機化合物，較好是過渡金屬的氧化物，具體可使用：氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化鈮、氧化鋯、氧化鉻、氧化鉬、氧化鎢、氧化錳、氧化銻等。特別是氧化鈮、氧化鉬、氧化鎢和氧化銻是較好者，因為它們具有較高的接受電子性質。這些氧化物中，特佳為氧化鉬，因為氧化鉬甚至在大氣中也很

(31)

穩定並且容易處理。

注意到，濕法和乾法兩種方法任何技術都可用作製備本發明複合材料的方法。例如，本發明的複合材料可透過咪唑衍生物和無機化合物的共蒸發來製備。注意到，氧化鋁容易在真空下蒸發，從製備方法而言是較好的。

當複合材料含有通式(1)表示的咪唑衍生物和無機化合物時，可獲得在可見光區沒有吸收峰的複合材料。因此，能製得可見光透光度高的複合材料。

此外，當複合材料含有通式(1)表示的咪唑衍生物和無機化合物時，通式(1)表示的咪唑衍生物與無機化合物會相互作用；因此，能製得具有優良的載流子注入性質和載流子傳輸性質的複合材料。注意到，當通式(1)表示的咪唑衍生物和無機化合物相互強烈作用時，在近紅外區產生吸收光譜；因此，本發明的複合材料較好在800-1300 nm有吸收峰。

由於通式(1)表示的咪唑衍生物具有高玻璃轉變點，本發明的複合材料具有優良的耐熱性。

因此，本發明的複合材料可用於發光元件或半導體元件，如光電轉換元件或薄膜電晶體。透過使用本發明的複合材料可以降低驅動電壓。因為本發明的複合材料具有優良的可見光透光度，將本發明的複合材料用於發光元件或光電轉換元件時，可以製得高效率的半導體元件。

實施體系 2

(32)

本發明的發光元件具有在電極對之間的許多層。這些層是由具有高載流子注入性質的物質和具有高載流子傳輸性質的物質形成的層的組合的層疊物，使得遠離電極形成發光區，換句話說，使載流子在距電極一定距離的部分處重組。

下面參照圖 1A，說明本發明發光元件的一種模式。

在此實施體系中，發光元件包括第一電極 102，依序層疊在第一電極 102 上的第一層 103、第二層 104、第三層 105 和第四層 106，在這些層上還有第二電極 107。應注意，下面假設第一電極 102 用作陽極，第二電極 107 用作陰極，對此實施體系進行說明。

基板 101 用作發光元件的支撐。例如可使用玻璃、塑膠等作為基板 101。注意到，也可以使用另一種材料，只要這種材料能在發光元件製造過程中作為支撐即可。

第一電極 102 可以由各種金屬、合金、導電性化合物或它們的混合物製成。例如，可以使用氧化銦錫 (ITO)，含矽之氧化銦錫，氧化銦鋅 (IZO) 其中氧化銦與 2-20 重量 % 的氧化鋅 (ZnO) 混合，金 (Au)，鉑 (Pt)，鎳 (Ni)，鎢 (W)，鉻 (Cr)，鉬 (Mo)，鐵 (Fe)，鈷 (Co)，鈦 (Ti)，銅 (Cu)，鈀 (Pd)，鋁 (Al)，鋁-矽 (Al-Si)，鋁-鈦 (Al-Ti)，鋁-矽-銅 (Al-Si-Cu)，金屬氮化物 (TiN 等) 等。第一電極用作陽極時，該電極宜由上述材料中具有高功函數 (大於或等於 4.0 eV 的功函數) 的材料製成。

注意到，在本發明的發光元件中，第一電極 102 不限

(33)

於具有高功函數的材料，也可以使用低功函數的材料。

第一層 103 是含實施體系 1 所述複合材料的層。即該層含有通式 (1) 表示的咪唑衍生物和無機化合物。

第二層 104 是由高電洞傳輸性質的物質形成的層，例如，芳族胺化合物 (即有苯環 - 氮鍵的化合物)，如 4,4'-雙 [N-(1-萘基)-N-苯基胺基] 聯苯 (縮寫：α-NPD)、N,N'-雙 (3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二胺 (縮寫：TPD)、4,4',4''-參 (N,N-二苯基胺基) 三苯基胺 (縮寫：TDATA) 或 4,4',4''-參 [N-(3-甲基苯基)-N-苯基胺基] 三苯基胺 (縮寫：MTDATA)。在此所述的物質主要是電洞遷移率大於或等於 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 的物質。但是，也可以使用上述物質外的其他物質，只要其電洞傳輸性質大於電子傳輸性質。注意到，第二層 104 可為單層，也可以是兩層或兩層以上的上述物質的層疊層。

第三層 105 是包含高發光性質的物質的層。例如，可以透過自由組合高發光性質的物質如 N,N'-二甲基喹吖酮 (N,N'-dimethylquinacridon, 縮寫：DMQd) 或 3-(2-苯並噻唑基)-7-二乙基胺基香豆素 (縮寫：香豆素 6) 與具有高載流子傳輸性質和高薄膜品質 (即，難以結晶化) 的物質如參 (8-喹啉醇) 鋁 (tris(8-quinolinolato)aluminum) (縮寫：Alq₃) 或 9,10-二 (2-萘基) 蒽 (縮寫：DNA) 來形成。但是，Alq₃ 和 DNA 各自是一種還具有高發光性質的物質；因此，只使用這種物質的結構可以用作第三層 105。

第四層 106 是由高電子傳輸性質的物質形成的層，例

(34)

如具有喹啉骨架或苯並喹啉骨架的金屬錯合物，如參(8-喹啉醇)鋁(縮寫：Alq₃)、參(5-甲基-8-喹啉醇)鋁(縮寫：Almq₃)，雙(10-羥基苯並[h]-喹啉)鈹(縮寫：BeBq₂)或雙(2-甲基-8-喹啉醇)-4-苯基酚-鋁(縮寫：BAIq)等。或者，可以使用具有噁唑或噻唑配位子的金屬錯合物，如雙[2-(2-羥基苯基)-苯並噁唑]鋅(縮寫：Zn(BOX)₂)或雙[2-(2-羥基苯基)-苯並噻唑]鋅(縮寫：Zn(BTZ)₂)等。除金屬錯合物外，可以使用2-(4-聯苯基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(縮寫：PBD)、1,3-雙[5-(對-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(縮寫：OXD-7)、3-(4-三級丁基苯基)-4-苯基-5-(4-聯苯基)-1,2,4-三唑(縮寫：TAZ)、3-(4-三級丁基苯基)-4-(4-乙苯基)-5-(4-聯苯基)-1,2,4-三唑(縮寫：p-EtTAZ)、紅菲繞啉(bathophenanthroline，縮寫：BPhen)、浴銅靈(bathocuproin 縮寫：BCP)等。在此所述的物質主要是電子遷移率大於或等於 10^{-6} cm²/Vs的物質。注意到，可以使用上述物質以外的其他物質作為第四層106，只要這些物質的電子傳輸性質大於其電洞傳輸性質。此外，第四層106可以是單層，也可以是兩層或兩層以上的上述物質的層疊層。

可以使用金屬、合金或具有低功函數(功函數小於或等於3.8 eV)的導電性化合物、它們的混合物等作為形成第二電極107的物質。這種陰極物質的具體例子有，屬於周期表第1或第2族的元素，即鹼金屬如鋰(Li)或銫(Cs)，鹼土金屬如鎂(Mg)、鈣(Ca)或銣(Sr)，或含這些元素的合

(35)

金 (Mg : Ag, Al : Li)。但是，藉由在第二電極 107 和發光層之間提供具有促進電子注入功能的層，使其與第二電極層疊，則可以使用各種導電性材料如 Al、Ag、ITO 或含矽之 ITO 作為第二電極 107，而不必考慮功函數的大小。

注意到，對具有促進電子注入功能的層而言，可使用鹼金屬或鹼土金屬之化合物，如氟化鋰 (LiF)、氟化銫 (CsF) 或氟化鈣 (CaF₂)。或者，可以使用由具有電子傳輸性質的物質形成的層，其中包含鹼金屬或鹼土金屬，例如其中含有鎂 (Mg) 的 Alq₃ 等。

第一層 103、第二層 104、第三層 105 和第四層 106 例如可透過蒸發法、噴墨法、旋塗法、或類似方法形成。此外，可另外採用不同的方法來形成電極或這些層。

本發明具有上述結構的發光元件中，電流由於第一電極 102 和第二電極 107 之間的電位差而流動；電洞和電子在第三層 105 即含有高發光物質的層中重組；然後，發射光。換句話說，在第三層 105 中形成發光區。但是，不需要整個第三層 105 都用作發光區。例如，發光區可以只在第三層 105 的第二層 104 側或第四層 106 側上形成。

透過第一電極 102 或第二電極 107 或這兩個電極將發射的光提取到外部。因此，第一電極 102 或第二電極 107 或這兩個電極是由透光材料形成的。當只有第一電極 102 是由透光材料形成時，如圖 1A 所示，從基板側提取發射通過第一電極 102 的光。當只有第二電極 107 是由透光材料形成時，如圖 1B 所示，從與基板相反的一側提取發射通過第

(36)

二電極 107 的光。當第一電極 102 和第二電極 107 都是由透光材料形成時，如圖 1C 所示，從基板側和相反側提取發射通過第一電極 102 和第二電極 107 的光。

注意到，在第一電極 102 和第二電極 107 之間所提供的層不限於上述的結構。可以使用另一種結構，只要該結構中在與第一電極 102 和第二電極 107 一段距離的部分處具有電洞和電子相互重組的區，以抑制光發射區靠近金屬而引起的猝滅，並且具有含實施體系 1 所述的複合材料的層。

換句話說，對多層的層疊結構沒有特別的限制，可以透過將由高電子傳輸性質的物質、高電洞傳輸性質的物質、高電子注入性質的物質、高電洞注入性質的物質、具有雙極性質的物質(具有高電子和電洞傳輸性質的物質)等形成的層與含有本發明複合材料的層進行組合來構造這些層。或者，可以使用一種結構，其中，藉由在第一電極 102 上面提供由氧化矽膜等形成的層來控制載流子的重組部分。

圖 2 所示的發光元件的結構如下，在作為陰極的第一電極 302 上面依序層疊由高電子傳輸性質的物質形成的第一層 303，含高發光性質物質的第二層 304，由高電洞傳輸性質的物質形成的第三層 305，含本發明複合材料的第四層 306，和用作陽極的第二電極 307。注意標號 301 指基板。

在此實施體系中，在玻璃、塑膠等形成的基板上製造發光元件。透過在一個基板上製造複數個這種發光元件，

(37)

可以製造被動顯示裝置。發光元件可以在該由玻璃、塑膠等所形成的基板以外的例如薄膜電晶體(TFT)陣列基板上製造。這樣能製造主動矩陣發光裝置，其中，發光元件的驅動由TFT控制。應注意，對TFT的結構沒有特別的限制。TFT可以是交錯型或反交錯型。此外，在TFT陣列基板上形成的驅動電路可以包括n-型TFT或p-型TFT，或兩種都有。

本發明的發光元件具有一層含實施體系1中所述複合材料，即通式(1)表示的唑啉衍生物和無機化合物的層。本發明的複合材料由於能在內部產生載流子而具有高的導電率，能達到在較低電壓下對發光元件的驅動。

此外，本發明中所用的複合材料具有高可見光透光度；因此，能從外部有效提取發光層中產生的光。

此外，本發明中所用的複合材料具有高可見光透光度；因此，即使在含複合材料的層厚度增加時，也能抑制光提取效率方面的降低。結果，能夠使含複合材料層的厚度達到最佳，從而在抑制驅動電壓提高的同時，能夠提高外部的光提取效率。

而且，可以透過光學設計來提高色純度，而不需要增加驅動電壓。

此外，本發明的複合材料含有無機化合物以及具有高玻璃轉變點的有機化合物，而且具有優良耐熱性；因此，本發明的發光元件具有優良的耐熱性和耐久性。

此外，透過增加含複合材料層的厚度，可以防止由於

(38)

粉塵、撞擊等導致的短路，因而可製得可靠的發光元件。例如，典型的發光元件的電極之間的厚度為100-150 nm，而使用含複合材料層的發光元件的電極之間的厚度可以是100-500 nm，較好200-500 nm。

此外，用於本發明發光元件的含複合材料的層可以和電極形成歐姆接觸 (ohmic contact)，並且其與電極的接觸電阻低。因此，在選擇電極材料時不必考慮功函數等。換句話說，能從寬範圍的各種材料中選擇電極材料。

實施體系3

在此實施體系中，發光元件的結構不同於實施體系2中所述的結構，下面參照圖5A至5C和6A至6C進行說明。在此實施體系中所述的結構中，提供一層含本發明的複合材料的層以與用作陰極的電極進行接觸。

本發明的一個發光元件的結構例子示於圖5A。這種結構中，在第一電極401和第二電極402之間層疊了第一層411、第二層412和第三層413。在此實施體系中說明第一電極401用作陽極而第二電極402用作陰極的情況。

第一電極401和第二電極402可以採用和實施體系2相同的結構。第一層411是含高發光性質物質的層。第二層412是含有選自供電子物質的化合物和高電子傳輸性質的化合物的層，第三層413是含實施體系1中所述複合材料的層。第二層412中所含的供電子物質較好是鹼金屬、鹼土金屬，或它們的氧化物或鹽。具體者有鋰、鉍、鈣、氧化

(39)

鋰、氧化鈣、氧化鋇、碳酸銫等。

對上述這種結構，如圖 5A 所示，透過施加電壓，可以在第二層 412 和第三層 413 之間的介面附近發生電子被供出和接受；產生電子和電洞；第三層 413 將電洞傳輸到第二電極 402，而第二層 412 將電子傳輸到第一層 411。換句話說，第二層 412 和第三層 413 總體用作載流子產生層。此外，可以說第三層 413 的功能是將電洞傳輸到第二電極 402。

此外，第三層 413 顯示很高的電洞注入性質和電洞傳輸性質。因此，可以降低驅動電壓。此外，當第三層 413 厚度增加時，可以抑制驅動電壓的增加。

此外，即使增加第三層 413 的厚度時，可以抑制驅動電壓的增加。因此，可以隨意設定第三層 413 的厚度。並能提高從第一層 411 發射的光的提取效率。此外，可以設定第三層 413 厚度，從而提高從第一層 411 發射的光的色純度。此外，第三層 413 具有高的可見光透光度，此可抑制由於層的增厚而導致的發射的光的外部提取效率的下降。

以圖 5A 為例子，例如透過濺鍍形成第二電極 402 時，也可以減少對其中有發光材料的第一層 411 的損害。

注意到，透過改變第一電極 401 和第二電極 402 的材料，此實施體系的發光元件也會有不同的變化。該元件示意圖示於圖 5B 和 5C 以及圖 6A 至 6C。注意到，在圖 5B 和 5C 以及圖 6A 至 6C 中也使用了圖 5A 中的標號，並且標號 400 指用來支撐本發明發光元件的基板。

(40)

圖 5A 至 5C 所示是第一層 411、第二層 412 和第三層 413 順序層疊在基板 400 上的情況的例子。在這些例子中，當第一電極 401 具有透光性質而第二電極 402 具有阻光性質(特別是反射性)時，從基板 400 側發射光，如圖 5A 所示。當第一電極 401 具有阻光性質(特別是反射性)而第二電極 402 具有透光性質時，從與基板 400 相反的一側發射光，如圖 5B 所示。此外，當第一電極 401 和第二電極 402 兩個電極都具有透光性質時，可以從基板 400 側和與之相反的一側發射光，如圖 5C 所示。

圖 6A 至 6C 所示是在基板 400 上順序層疊第三層 413、第二層 412 和第一層 411 的情況的例子。這些例子中，當第一電極 401 具有阻光性質(特別是反射性)而第二電極 402 具有透光性質時，從基板 400 側提取光，如圖 6A 所示。當第一電極 401 具有透光性質而第二電極 402 具有阻光性質(特別是反射性)時，從與基板 400 相反的一側提取光，如圖 6B 所示。此外，當第一電極 401 和第二電極 402 都具有透光性質時，可從基板 400 側和與之相反的一側發射光，如圖 6C 所示。

注意到，在製造此實施體系的發光元件時可以採用濕法和乾法的各種方法。

如圖 5A 至 5C 所示，在形成第一電極 401 之後，可順序層疊第一層 411、第二層 412 和第三層 413，然後形成第二電極 402。或者，如圖 6A 至 6C 所示，在形成第二電極 402 之後，可順序層疊第三層 413、第二層 412 和第一層 411

(41)

，然後形成第一電極401。

應注意，此實施體系可以和其他實施體系適當組合。

實施體系4

在此實施體系中，發光元件的結構不同於實施體系2和3中所述的結構，下面參照圖3A至3C和4A至4C進行說明。在此實施體系所要說明的結構中，提供含本發明複合材料的層，使它們分別與發光元件的兩個電極接觸。

本發明一個發光元件結構的例子示於圖3A中。在該結構中，在第一電極201和第二電極202之間層疊第一層211、第二層212、第三層213和第四層214。下面說明此實施體系中第一電極201用作陽極而第二電極202用作陰極的情況。

第一電極201和第二電極202可採用和實施體系2中相同的結構。第一層211是含實施體系1所述複合材料的層。第二層212是含高發光性質材料的層。第三層213是含供電子物質和具有高電子傳輸性質的化合物的層，第四層214是含實施體系1中所述複合材料的層。第三層213中所含的供電子物質較好是鹼金屬、鹼土金屬，或它們的氧化物或鹽。具體者有鋰、鉍、鈣、氧化鋰、氧化鈣、氧化鉍、碳酸鉍等。

在有上面所述的這種結構下，如圖3A所示，透過施加電壓，可以在第三層213和第四層214之間的介面附近發生電子被供出和接受；產生電子和電洞；第四層214將電

(42)

洞傳輸到第二電極 202，而第三層 213 將電子傳輸到第二層 212。換句話說，第三層 213 和第四層 214 總體用作載流子產生層。此外，可以說第四層 214 的功能是將電洞傳輸到第二電極 202。注意到，透過在第四層 214 和第二電極 202 之間再層疊第二層和第三層，還可以形成串級的發光元件。

此外，第一層 211 和第四層 214 顯示很高的電洞注入性質和電洞傳輸性質。因此，可以降低發光元件的驅動電壓。此外，當第一層 211 和第四層 214 的厚度增加時，可以抑制驅動電壓的增加。

此外，即使增加第一層 211 和第四層 214 的厚度時，也可以抑制驅動電壓的增加。因此，可以隨意設定第一層 211 和第四層 214 的厚度，並能提高從第二層 212 發射的光的提取效率。此外，可以設定第一層 211 和第四層 214 的厚度，從而提高從第二層 212 發射的光的色純度。此外，第一層 211 和第四層 214 具有高可見光透光度，可抑制由於層增厚而導致的發射的光的外部提取效率的下降。

此外，此實施體系的發光元件中，在具有發光功能的第二層與陽極之間的層以及第二層與陰極之間的層可以很厚，能有效防止發光元件的短路。以圖 3A 為例子，還可以降低例如透過濺鍍形成第二電極 202 時對有發光材料的第二層 212 的損害。此外，透過以相同材料形成第一層 211 和第四層 214，可以在兩側形成相同材料的層，夾住具有發光功能的層，因此還可以具有抑制應力變形的作用。

(43)

注意到，透過改變第一電極 201 和第二電極 202 的材料，此實施體系的發光元件也存在各種變化。該元件示意圖示於圖 3B 和 3C 以及圖 4A 至 4C。注意到，在圖 3B 和 3C 以及圖 4A 至 4C 也使用了圖 3A 中的標號，並且標號 200 指用來支撐本發明發光元件的基板。

圖 3A 至 3C 所示第一層 211、第二層 212、第三層 213 和第四層 214 順序層疊在基板 200 上的情況的例子。在這些例子中，當第一電極 201 具有透光性質而第二電極 202 具有阻光性質(特別是反射性)時，從基板 200 側發射光，如圖 3A 所示。當第一電極 201 具有阻光性質(特別是反射性)而第二電極 202 具有透光性質時，從與基板 200 相反的一側發射光，如圖 3B 所示。此外，當第一電極 201 和第二電極 202 兩個電極都具有透光性質時，可以從基板 200 側和與之相反的一側發射光，如圖 3C 所示。

圖 4A 至 4C 所示為第四層 214、第三層 213、第二層 212 和第一層 211 順序層疊在基板 200 上的情況的例子。在這些例子中，當第一電極 201 具有阻光性質(特別是反射性)而第二電極 202 具有透光性質時，從基板 200 側提取光，如圖 4A 所示。當第一電極 201 具有透光性質而第二電極 202 具有阻光性質(特別是反射性)時，從與基板 200 相反的一側提取光，如圖 4B 所示。此外，當第一電極 201 和第二電極 202 兩個電極都具有透光性質時，可以從基板 200 側和與之相反的一側發射光，如圖 4C 所示。

注意到，還可以採用另一種結構，其中第一層 211 含

(44)

有選自供電子物質的化合物和具有高電子傳輸性質的化合物；第二層 212 含有發光物質；第三層 213 是含實施體系 1 中所述複合材料的層；第四層 214 含有選自供電子物質的化合物和具有高電子傳輸性質的化合物。

注意到，在製造此實施體系的發光元件時可以採用濕法和乾法的各種方法。

如圖 3A 至 3C 所示，在形成第一電極 201 之後，順序層疊第一層 211、第二層 212、第三層 213 和第四層 214，然後形成第二電極 202。或者，如圖 4A 至 4C 所示，在形成第二電極 202 之後，順序層疊第四層 214、第三層 213、第二層 212 和第一層 211，然後形成第一電極 201。

應注意，此實施體系可以和其他實施體系適當組合。

實施體系 5

在此實施體系中，發光元件的結構不同於實施體系 2 和 4 中所述的結構。在此實施體系所述的結構是，在發光元件的電荷產生區提供本發明的複合材料，該元件的結構中層疊了複數個發光單元。

下面說明此實施體系的發光元件的結構，該結構中層疊了複數個發光單元(下面稱作串級元件)。換句話說，這是一種在第一電極和第二電極之間有多個發光單元的發光元件。圖 31 所示是其中層疊了兩個發光單元的串級元件。

圖 31 中，第一發光單元 511 和第二發光單元 512 層疊在第一電極 501 和第二電極 502 之間。在第一發光單元 511 和第二發光單元 512 之間形成電荷產生層 513。

(45)

各種材料都可用於第一電極 501 和第二電極 502。

第一發光單元 511 和第二發光單元 512 各自可以具有各種不同的結構。

電荷產生層 513 含有在實施體系 1 中所述的本發明複合材料。由於本發明的複合材料具有高可見光透光度，它對在第一發光單元和第二發光單元產生的光具有高透光度；因此，可以提高外部提取效率。

注意到，電荷產生層 513 可以用本發明的複合材料與各種材料的組合來形成。例如，如實施體系 3 中所述，電荷產生層 513 可以用本發明複合材料的層與含有選自供電子物質的化合物和高電子傳輸性質的化合物的層組合來形成。此外，可以由本發明材料形成的層與透明導電膜的組合來形成。

在此實施體系中，說明了具有兩個發光單元的發光元件，但是本發明的材料同樣可應用於其中層疊了三個或更多個發光單元的發光元件。例如，在層疊有三個發光單元的發光元件中，順序層疊了第一發光單元、第一電荷產生層、第二發光單元、第二電荷產生層和第三發光單元。本發明的複合材料可以只包含在其中一個電荷產生層中，或包含在該兩個電荷產生層中。

應注意，此實施體系可以和其他實施體系適當組合。

實施體系 6

在此實施體系中，說明發光元件的光學設計。

(46)

在實施體系 2 至 5 中所述的各發光元件中，透過區別發射每一種發射色 (emission color) 的發光元件中第一電極和第二電極以外的至少一層的厚度，可以提高每一種發射色的光提取效率。

例如，如圖 10 所示，獨立發射紅色光 (R)、綠色光 (G) 和藍色光 (B) 的發光元件共用為反射電極的第一電極 1101 和具有透光性質的第二電極 1102，並具有第一層 1111R、1111G 和 1111B，第二層 1112R、1112G 和 1112B，第三層 1113R、1113G 和 1113B，第四層 1114R、1114G 和 1114B。則第一層 1111R、1111G 和 1111B 的厚度可以區別於每一種發射色。

注意到，在圖 10 所示的每一發光元件中，當施加電壓，使第一電極 1101 的電位高於第二電極 1102 的電位時，電洞從第一層 1111(R,G,B) 注入第二層 1112(R,G,B)。電子在第三層 1113(R,G,B) 和第四層 1114(R,G,B) 之間的介面附近被供出和接受；產生電子和電洞；第四層 1114(R,G,B) 將電洞傳輸到第二電極 1102，而第三層 1113(R,G,B) 將電子傳輸到第二層 1112(R,G,B)。電洞和電子在第二層 1112(R,G,B) 中重組，激發發光物質。然後，被激發的發光物質在返回基態時發射光。

如圖 10 所示，透過區別對每一種發射色的第一層 1111R、1111G 和 1111B 的厚度，可以防止光提取效率的下降，這種提取光效率下降是由辨認直接通過第二電極的光情況和辨認由第一電極反射通過第二電極的光情況下光

(47)

路徑差別所引起的。

具體地，當光進入第一電極時，在被反射的光中發生相位逆轉，從而產生光干涉效果。結果，在光發射區和反射電極之間的光學距離(即，折射率×距離)是發射波長乘以 $(2m-1)/4$ (m 是一定的正整數)或為發射波長的 $1/4$ 、 $3/4$ 、 $5/4$...等時，光的外部提取效率提高。其間，在光學距離是發射波長乘以 $m/2$ (m 是一定的正整數)或為發射波長的 $1/2$ 、 1 、 $3/2$...等情況，光的外部提取效率下降。

因此，在本發明的發光元件之中，對第一層至第四層任一層的厚度進行區別，使光發射區和反射電極之間的光學距離(即，折射率×距離)是發射波長乘以 $(2m-1)/4$ (m 是正整數)。

特別是，在第一層至第四層中，最好區別在發生電子和電洞重組的層與反射電極之間的層的厚度。或者，可以區別發生電子和電洞重組的層與透光電極之間的層的厚度。還可以對這兩個層的厚度都進行區別。結果，能從外部有效地提取光。

爲了區別第一層至第四層中任一層的厚度，該層需要增厚。本發明發光元件的一個特徵是將含實施體系1中所述的複合材料的層用於要增厚的層。

通常，並不宜增加發光元件的層的厚度，因爲會提高驅動電壓。但是，透過將實施體系1所述的複合材料用於要增厚的層，驅動電壓本身可以降低，這樣可以抑制由於增厚導致的驅動電壓的增加。

(48)

注意到，圖 10 所示是紅色 (R) 發光元件的光發射區和反射電極之間的光學距離是 $1/4$ 發射波長；綠色 (G) 發光元件的光發射區和反射電極之間的光學距離是 $3/4$ 發射波長；藍色 (B) 發光元件的光發射區和反射電極之間的光學距離是 $5/4$ 發射波長。應注意，本發明不限於這些值，可以適當設定 m 值。如圖 10 所示，這些發光元件的發射波長的 $(2m-1)/4$ 中的 m 值可以不同。

透過增加第一層至第四層中任一層的厚度，可以防止第一和第二電極之間的短路，並提高生產率，這是極佳的。

如上所述，可對每一種發射色區別發光元件的至少第一層至第四層的厚度。此時，較好對每一種發射色區別發生電子和電洞重組的層與反射電極之間的層的厚度。如果將含實施體系 1 所述的複合材料的層用於需要增厚的層，則不會增加驅動電壓，這種情況是較佳的。

注意到，用具有實施體系 4 所述結構的發光元件來說明這種實施體系，但是這種實施體系可以和其他實施體系適當組合。

實施體系 7

在此實施體系中，說明具有本發明發光元件的發光裝置。

參照圖 7A 和 7B，說明在此實施體系中，在像素部分具有本發明發光元件的發光裝置。注意到，圖 7A 是發光

(49)

裝置的頂視圖，圖 7B 是圖 7A 沿 A-A' 和 B-B' 線的截面圖。由虛線標出的標號 601 指驅動器電路部分 (源極側驅動器電路)；602 是像素部分；603 是驅動器電路部分 (閘極側驅動器電路 (gate side driver circuit))。標號 604 指密封基板；605 是密封劑；被密封劑 605 包圍的部分是一空間 607。

注意到，引線 608 是用來將待輸入信號傳送到源極側驅動器電路 601 和閘極側驅動器電路 603 的線路，該引線從 FPC (撓性印刷電路) 609 接受視頻信號、時鐘信號、啓動信號、重設信號等，FPC 是一個外部輸入端。注意到在此只示出了 FPC；但是，該 FPC 可設有印刷電路板 (PWB)。本說明書中發光裝置不僅包括發光裝置本身，還包括連接有 FPC 或 PWB 的發光裝置。

隨後，參見圖 7B 說明截面結構。在一個元件基板 610 上形成驅動器電路部分和像素部分。在此，示出作為驅動器電路部分的源極側驅動器電路 601 和像素部分 602 中的一個像素。

注意到，屬於 n-通道 TFT 623 和 p-通道 TFT 624 的組合之 CMOS 電路，可形成為源極側驅動器電路 601。用來形成驅動器電路的 TFT 可以用 CMOS 電路、PMOS 電路或 NMOS 電路形成。在此實施體系中描述了一種在一個基板上形成驅動器電路的驅動器集成類型，但這種類型並不是必需的，可以在基板外部形成驅動器電路。

像素部分 602 有許多個像素，每一個像素包括切換 TFT 611、電流控制 TFT 612 和第一電極 613，該電極電連

(50)

接到電流控制 TFT 612的汲極。注意到，形成一個絕緣體 614，以覆蓋第一電極 613的一端。在此，使用正型的光敏性丙烯酸系樹脂膜。

形成絕緣體 614使其上端和下端具有彎曲的表面，以達到較佳覆蓋狀態。例如，在使用正型光敏性丙烯酸系作為絕緣體 614材料時，形成的絕緣體 614較好只在上端具有一曲率半徑(0.2-3 μm)的彎曲表面。可使用照光後不溶於蝕刻劑的負型材料或照光後能溶於蝕刻劑的正型材料作為絕緣體 614。

在第一電極 613上形成含發光物質的層 616和第二電極 617。在此，宜使用具有高功函數的材料作為其功能為陽極的第一電極 613的材料。例如，第一電極 613可以用以下所述者形成：單層膜，如 ITO 膜、含矽之氧化銮錫膜、含 2-20重量%氧化鋅的氧化銮膜、氮化鈦膜、鉻膜、鎢膜、Zn 膜或 Pt 膜；氮化鈦膜和含鋁作為主要組分的膜的層疊層；氮化鈦膜、含鋁作為主要組分的膜和另一氮化鈦膜的三層結構等等。當第一電極 613為層疊結構時，該電極具有作為線路的低電阻，並且形成有利的歐姆接觸。此外，第一電極可用作陽極。

此外，含發光物質的層 616可採用各種方法形成，如使用蒸發掩膜的蒸發法、噴墨法和旋塗法。含發光物質的層 616具有一層含實施體系 1中所述的複合材料的層。此外，在含發光物質的層 616中包含的另一種物質可以是低分子物質、中等分子物質(包括低聚物和樹枝狀聚合物

(51)

(dendrimer))或高分子物質。此外，一般使用有機化合物的單層或層疊層作為用於該含發光物質層的材料。但是，本發明也包括在有機化合物形成的膜的一部分使用無機化合物的結構。

對在含發光物質的層616上所形成並用作陰極的第二電極617所用材料，宜使用低功函數材料(Al、Ag、Li、Ca，或其合金，如MgAg、MgIn、AlLi、CaF₂或氮化鈣)。在含發光物質的層616產生的光傳輸通過第二電極617的情況，宜使用厚度薄的金屬薄膜與透明導電膜(ITO、含2-20重量%氧化鋅的氧化銦、含矽之氧化銦錫、氧化鋅(ZnO)等)的層疊層作為第二電極617。

用密封劑605將密封基板604連接到元件基板610上，在被元件基板610、密封基板604和密封劑605包圍的空間607中提供發光元件618。注意到，空間607中填充了填料，但是，也可以在空間607中填充密封劑605以及惰性氣體(氮氣、氬氣等)。

注意到，宜使用環氧系樹脂作為密封劑605。這種材料較好應使盡可能少的水分和氧滲透。除玻璃基板或石英基板外，也可以使用FRP(玻璃纖維增強的塑膠)、PVF(聚氟乙烯)、Myler、聚酯、丙烯酸類等形成的塑膠基板作為密封基板604。

如上所述，可以製得具有本發明發光元件的發光裝置。

由於本發明的發光裝置具有含實施體系1中所述的複

(52)

合材料，即通式(1)表示的咪唑衍生物和無機化合物的層，因此可以降低驅動電壓和能耗。

由於本發明中所用的複合材料具有高可見光透光度，能在外部有效提取在該發光層中產生的光。

此外，本發明的發光裝置能夠抑制驅動電壓的增加，即使在含複合材料的層的厚度增加的情況。此外，本發明所用的複合材料具有高的可見光透光度。因此，藉增加該含複合材料層的厚度，能夠防止該發光元件的短路。此外，透過光學設計可以改善光的外部提取效率。因此，能製得低能耗的可靠的發光裝置。

如上所述，在此實施體系中說明一種用電晶體來控制發光元件驅動的主動發光裝置。但是，也可以採用被動發光裝置，該裝置中，在不特別提供驅動元件如電晶體之下驅動發光元件。圖8所示是採用本發明製造的被動發光裝置的透視圖。圖8中，在基板951上面的電極952和電極956之間提供一含發光物質的層955。電極952的端部用絕緣層953覆蓋。然後，在絕緣層953上提供分隔層954。分隔層954的側壁傾斜，使得一個側壁和另一個側壁間的距離朝基板表面變窄。換句話說，分隔層954在窄的一側方向上的橫截面為梯形，並且其底(係面向與絕緣層953的平面方向相同方向，並與絕緣層953接觸的那一側)比頂側係面向(與絕緣層953的平面方向相同方向，但並不與絕緣層953接觸的那一側)為短。藉這種方式提供分隔層954，可以防止靜電等導致的發光元件的缺陷。此外，當含有在低驅動

(53)

電壓下操作的本發明發光元件，被動發光裝置也可以低能耗驅動。

實施體系 8

在此實施體系中，說明包括在實施體系 7 中所述的發光裝置的本發明的電器。本發明電器含有實施體系 1 中所述的複合材料，並具有低能耗的顯示部分。此外，具有可靠的顯示部分，該部分中由於粉塵、衝擊等導致的短路被抑制。

使用本發明發光裝置製造的電器的例子如下：攝影機如視頻攝機或數位攝影機、護目鏡型顯示器、航行系統、聲音再現裝置(車用音響、音響組件等)、電腦、遊戲機、攜帶型資訊終端(可移動電腦、攜帶型電話、攜帶型遊戲機、電子書等)、設有記錄介質的影像再生裝置(具體地，一種能再生記錄媒介如數位多功能光碟(DVD)的裝置，包括能顯示其影像的顯示裝置)等。其具體例子示於圖 9A 至 9E。

圖 9A 所示是一個電視接收器，它包括機殼 9101、支架 9102、顯示部分 9103、喇叭部分 9104、視頻輸入端 9105 等。用本發明的發光裝置來製造電視接收器的顯示部分 9103。透過將本發明的發光裝置用於顯示部分，可形成具有低能耗的可靠顯示部分的電視接收器。注意到，電視接收器包括用於顯示資訊的所有裝置，例如，對個人電腦，對 TV 廣播接收，對廣告顯示器等。

(54)

圖 9B 所示是一電腦，它包括主體 9201、機殼 9202、顯示部分 9203、鍵盤 9204、外部連接埠 9205、指示滑鼠 9206 等。用本發明的發光裝置來製造電腦的顯示部分 9203。透過將本發明的發光裝置用於顯示部分，可形成具有低能耗的可靠顯示部分的電腦。

圖 9C 所示是護目鏡型顯示器，它包括主體 9301、顯示部分 9302 和臂部分 9303。用本發明的發光裝置來製造這種護目鏡型顯示器的顯示部分 9302。透過將本發明的發光裝置用於顯示部分，可形成具有低能耗的可靠顯示部分的護目鏡型顯示器。

圖 9D 所示是一種攜帶型電話，它包括主體 9401、機殼 9402、顯示部分 9403、音頻輸入部分 9404、音頻輸出部分 9405、操作鍵 9406、外部連接埠 9407、天線 9408 等。用本發明的發光裝置來製造攜帶型電話的顯示部分 9403。注意到，當顯示部分 9403 在黑色背景中顯示白色字體時能降低攜帶型電話的能耗。透過將本發明的發光裝置用於顯示部分，可形成具有低能耗的可靠顯示部分的攜帶型電話。

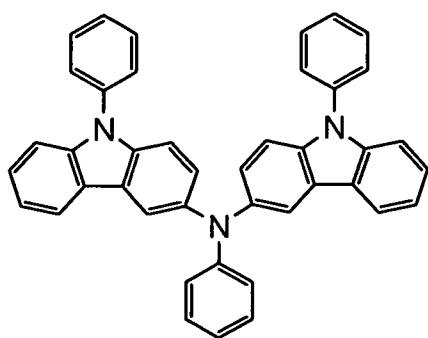
圖 9E 所示是一種攝影機，它包括主體 9501、顯示部分 9502、機殼 9503、外部連接埠 9504、遠端控制接收部分 9505、影像接收部分 9506、電池 9507、音頻輸入部分 9508、操作鍵 9509、目鏡部分 9510 等。用本發明的發光裝置來製造攝影機的顯示部分 9502。透過將本發明的發光裝置用於顯示部分，可形成具有低能耗的可靠顯示部分的攝影機。

(55)

如上面所述，本發明的發光裝置的應用範圍很廣，可應用於各種領域的電器。透過使用本發明的發光裝置，可形成具有低能耗的可靠顯示部分的電器。

實施例 1

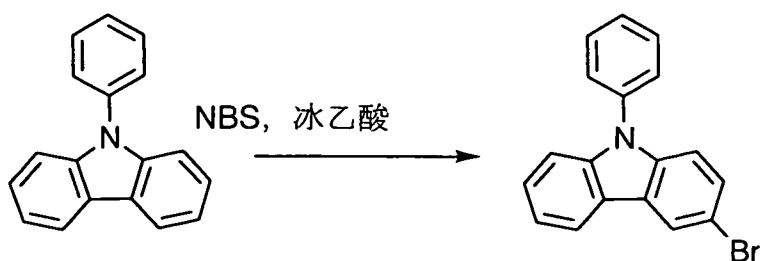
下面說明合成本發明咪唑衍生物的一個例子，以結構式(10)表示的3-[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑(縮寫：PCzPCA1)的方法。



(12)

[步驟 1]

首先說明3-溴-9-苯基咪唑的合成方法。3-溴-9-苯基咪唑的合成路線示於(A-3)。



(A-3)

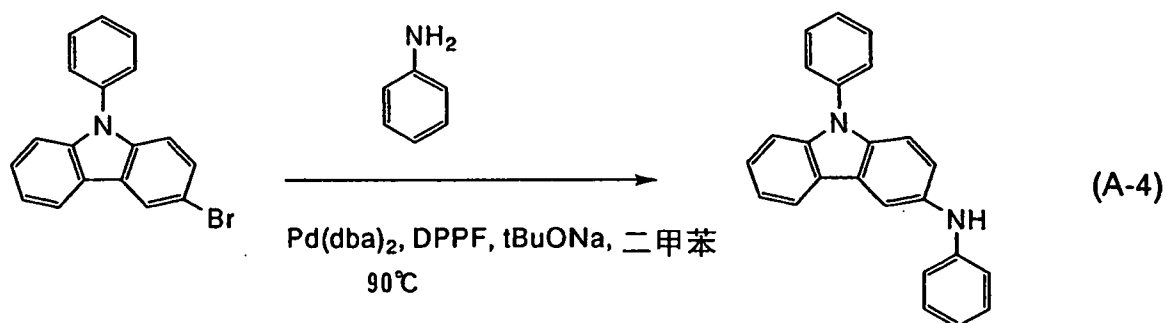
首先，將24.3克(100毫莫耳)9-苯基咪唑溶於600 mL冰乙酸(glacial acetic acid)中，在其中緩慢加入17.8克(100毫莫耳)N-溴琥珀醯亞胺。在室溫下攪拌該混合物一

(56)

夜。在攪拌下將此冰乙酸溶液滴入 1 L 冰水中。用水洗滌沈澱出的白色固體三次。將固體溶於 150 mL 乙醚中，用飽和碳酸氫鈉水溶液和水進行洗滌。有機相用硫酸鎂乾燥後過濾，將獲得的濾液濃縮。在形成的殘餘物中加入約 50 mL 甲醇，均勻溶解。使該溶液靜置，沈澱出白色固體。收集該固體並乾燥，獲得 28.4 克 (產率：88%) 3-溴-9-苯基咪唑，為白色粉末。

[步驟 2]

下面說明 3-(N-苯基氨基)-9-苯基咪唑 (縮寫：PCA) 的合成方法。PCA 的合成路線示於 (A-4)。



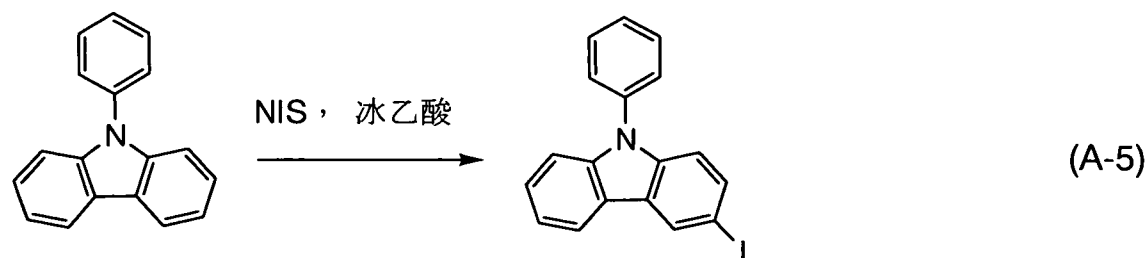
在氮氣氛中，將 110 mL 脫水二甲苯和 7.0 克 (75 毫莫耳) 苯胺加到 19 克 (60 毫莫耳) 3-溴-9-苯基咪唑、340 毫克 (0.6 毫莫耳) 雙(二亞苧基丙酮)鈀(0)、1.6 克 (3.0 毫莫耳) 1,1-雙(二苯基膦)二茂鐵和 13 克 (180 毫莫耳) 三級丁醇鈉的混合物中。在氮氣氛中，在 90°C 加熱同時，攪拌該混合物 7.5 小時。反應結束後，在該懸浮液中加入約 500 mL 熱甲苯，並通過矽酸鎂 (florisil)、氧化鋁和 Celite® 進行過濾。將

(57)

獲得的濾液濃縮，其殘餘物與己烷-乙酸乙酯混合，並輻照超音波。製得的懸浮液進行過濾，殘餘物進行乾燥，獲得 15 克 (產率：75%) 3-(N-苯基胺基)-9-苯基吡啶，為乳脂色 (cream-colored) 粉末。NMR 數據如下。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ = 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) 。 $^1\text{H-NMR}$ 光譜示於圖 25，圖 25 中 5.0-9.0 ppm 部分的放大圖示於圖 26。

[步驟 3]

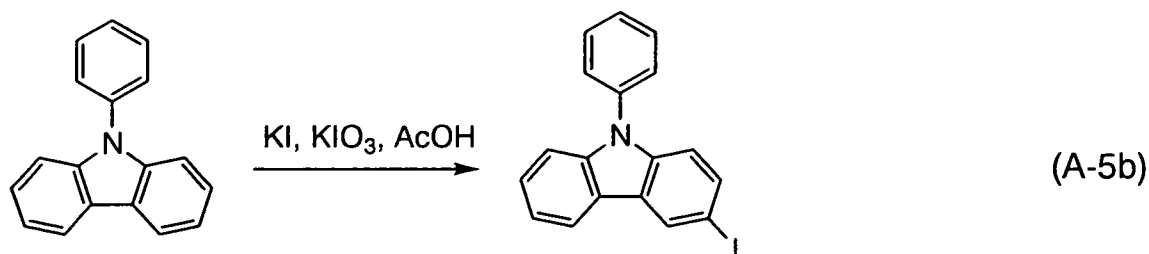
說明 3-碘-9-苯基吡啶的合成方法。3-碘-9-苯基吡啶的合成路線示於 (A-5)。



將 24.3 克 (100 毫莫耳) 9-苯基吡啶溶於 600 mL 冰乙酸中，在該溶液中緩慢加入 22.5 克 (100 毫莫耳) N-碘琥珀醯亞胺，然後在室溫下攪拌該混合物一夜。形成的沈澱物進行過濾，殘餘物用飽和碳酸氫鈉水溶液、水和甲醇進行洗滌後進行乾燥。獲得 24.7 克 (產率：67%) 3-碘-9-苯基吡啶，為白色粉末。

注意到，也可以採用下面方法合成 3-碘-9-苯基吡啶。3-碘-9-苯基吡啶的合成路線示於 (A-5b)。

(58)

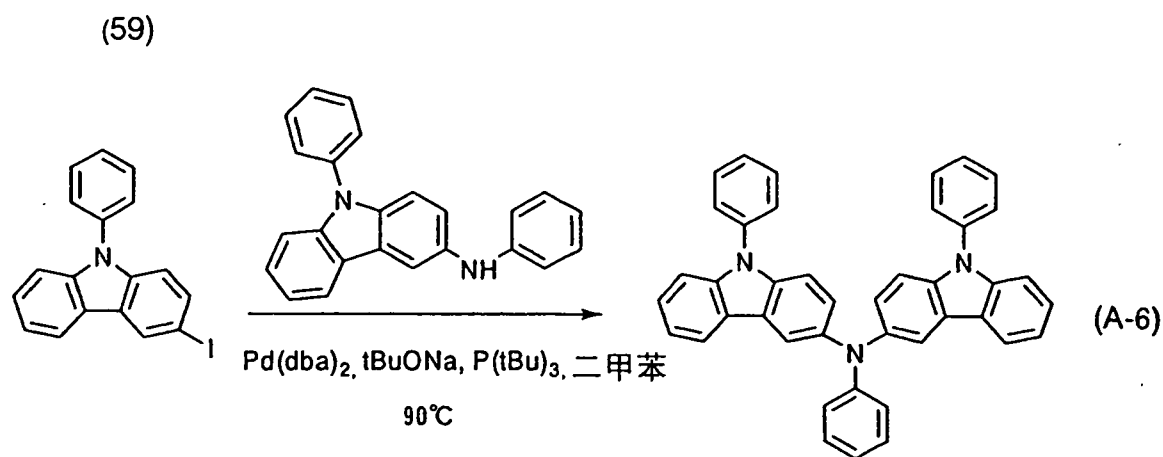


將 10 克 (10.0 毫莫耳) 9-苯基咔唑、838 毫克 (5.0 毫莫耳) 碘化鉀、1.1 克 (5.0 毫莫耳) 碘酸鉀和 30 mL 冰乙酸投入一個三頸燒瓶中，在 120°C 回流 1 小時。反應後，充分冷卻該反應溶液，將其加入水中，並用甲苯萃取。有機相用飽和氯化鈉溶液洗滌一次，用硫酸鎂乾燥。該溶液自然過濾，將獲得的濾液濃縮，並用丙酮和甲醇進行再結晶。獲得 8.0 克 (產率：50%) 的目標物，為白色固體。

採用合成路線 (A-5b) 所示的合成方法，可以使用較價廉的原料來合成 3-碘-9-苯基咔唑，從而降低成本。

[步驟 4]

說明 3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咔唑 (縮寫：PCzPCA1) 的合成方法。PCzPCA1 的合成路線示於 (A-6)。



在氮氣氛中，將 40 mL 脫水二甲苯加到 3.7 克 (10 毫莫耳) 3-碘 -9- 苯基卡唑、3.4 克 (10 毫莫耳) PCA、57 毫克 (0.1 毫莫耳) 雙 (二亞苄基丙酮) 鈀 (0)、200 mL (0.5 毫莫耳) 49 重量 % 三 (三級丁基) 膦的己烷溶液和 3.0 克 (30 毫莫耳) 三級丁醇鈉的混合物中。在氮氣氛中，在 90°C 加熱同時，攪拌該混合物 6.5 小時。反應結束後，在懸浮液中加入約 500 mL 熱甲苯，該懸浮液通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite® 進行過濾。獲得的濾液進行濃縮，其殘餘物利用矽膠管柱層析法 (甲苯 : 己烷 = 1 : 1) 進行分離。進行濃縮，並在形成的殘餘物中加入乙酸乙酯 - 己烷以進行再結晶。得到 3.2 克 (產率 : 56%) 3-[N-(9-苯基卡唑 -3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基卡唑，為乳脂色粉末。NMR 數據如下。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d) : $\delta = 6.85$ (t, J = 7.5, 1H), 6.92 (d, J = 7.8, 2H), $7.17-7.70$ (m, 22H), 8.05 (d, J = 2.1, 2H), 8.12 (d, J = 7.8, 2H)。¹H-NMR 光譜示於圖 11，圖 11 中 6.50-8.50 ppm 部分的放大圖示於圖 12。

對獲得的 PCzPCA1 進行熱重 - 微差熱分析 (thermogravimetry-differential thermal analysis, TG-DTA)。結果示於圖 19。圖 19 中，左側的縱軸表示微差熱分析 (DTA) 中的微差熱 (differential heat) (熱電偶電動力 (μV))，右側縱軸表示在熱重分析 (TG) 中

(60)

的重力(%)；假設在測定開始時重力為100%所表示的重力)。此外，下面的橫軸表示溫度(°C)。用熱重/微差熱分析儀(TG/DTA 320, Seiko Instruments Inc.製造)，在氮氣氛中，以10°C/分鐘的升溫速度測定熱物理性質。結果，由重力和溫度之間的關係(熱重分析)，在常壓下，重力為開始測定時重力的95%或更小時的溫度為375°C。

PCzPCA1的甲苯溶液和PCzPCA1薄膜的吸收光譜示於圖13。用紫外光-可見光分光光度計(V-550, JASCO Corporation 製造)進行這種測定。將該溶液放在一個石英槽中，在石英基板上蒸發薄膜作為樣品，減去了石英的吸收光譜後的吸收光譜示於圖13。在圖13中，橫軸表示波長(nm)而縱軸表示吸收強度(任意單位)。在PCzPCA1的甲苯溶液情況，最大吸收波長是320 nm，而在PCzPCA1薄膜情況的最大吸收波長是321 nm。PCzPCA1的甲苯溶液和PCzPCA1薄膜的發射光譜示於圖14。圖14中，橫軸表示波長(nm)而縱軸表示發射強度(任意單位)。在PCzPCA1的甲苯溶液情況，最大發射波長是435 nm(激發波長：325 nm)，而在PCzPCA1薄膜情況，最大發射波長是443 nm(激發波長：380 nm)。

此外，測定PCzPCA1在薄膜態的HOMO能階和LUMO能階。HOMO能階值採用下面方式獲得，即，將光電子分光計(photoelectron spectrometer)(AC-2, Riken Keiki Co.,Ltd.製造)測得的離子化電位值轉變為負值。LUMO能階值透過下面方式獲得，即，用圖13中的薄膜的

(61)

吸收邊緣作為能隙 (energy gap)，並將該吸收邊緣的值加到 HOMO 能階值上。結果，HOMO 能階和 LUMO 能階分別為 -5.17 eV 和 -1.82 eV 。

此外，透過循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 測定，來檢視 PCzPCA1 的氧化反應特性。注意到，用電化學分析儀 (ALS 型號 600A, BAS Inc. 製造) 進行該測定。

至於進行 CV 測定中所用的溶液，可使用脫水二甲基甲醯胺 (DMF) 作為溶劑。高氯酸四正丁銨 ($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$) 是一種支援電解質，將其溶於溶劑，使高氯酸四正丁銨濃度達 100 毫莫耳/L 。此外，將待測定物件 PCzPCA1 溶於其中，並加以配製使其濃度為 1 毫莫耳/L 。此外，鉑電極 (PTE 鉑電極, BAS Inc. 製造) 用作工作電極。鉑電極 (VC-3 Pt 相對電極 (5cm), BAS Inc. 製造) 用作輔助電極。Ag/Ag⁺ 電極 (RE 5 非水性參考電極, BAS Inc. 製造) 用作參考電極。

按照下面所述測定氧化反應特性。在電位從 -0.16 V 改變到 0.5 V 後，將工作電極相對於參考電極的電位從 0.5 V 變化至 -0.16 V 的一次掃描作為一個循環，進行 100 次循環的測定。此外，CV 測定的掃描速度設定為 0.1 V/s 。

測試 PCzPCA1 的氧化反應特性的結果示於圖 21。圖 21 中，橫軸表示工作電極相對於參考電極的電位 (V)，而縱軸表示在工作電極和輔助電極之間流動的電流值 ($1 \times 10^{-6}\text{ A}$)。

根據圖 21，發現到氧化電位為 0.27 V (對 Ag/Ag⁺ 電極)。雖然重複掃描了 100 次循環，在該氧化反應中幾乎未觀

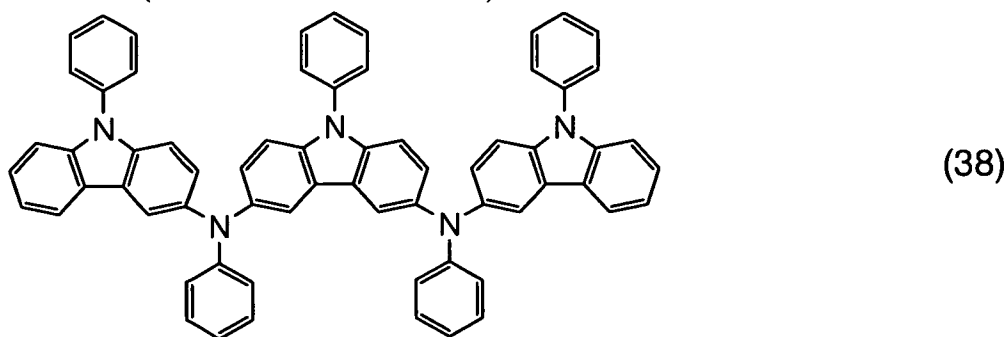
(62)

察到 CV 曲線上峰位置和峰強度的變化。因此，發現本發明的咪唑衍生物對該氧化反應極為穩定。

用微差掃描量熱器 (Pyris 1 DSC, Perkin Elmer Co., Ltd. 製造) 測定所獲化合物 PCzPCA1 的玻璃轉變溫度。採用 DSC 的測定結果示於圖 23。根據該測定結果，發現所獲化合物的玻璃轉變溫度為 112°C。正如所述者，獲得的化合物的玻璃轉變點高達 112°C，並且具有良好的耐熱性。此外，圖 23 中，沒有顯示所獲化合物結晶化的峰，因此發現，所獲化合物難以結晶化。

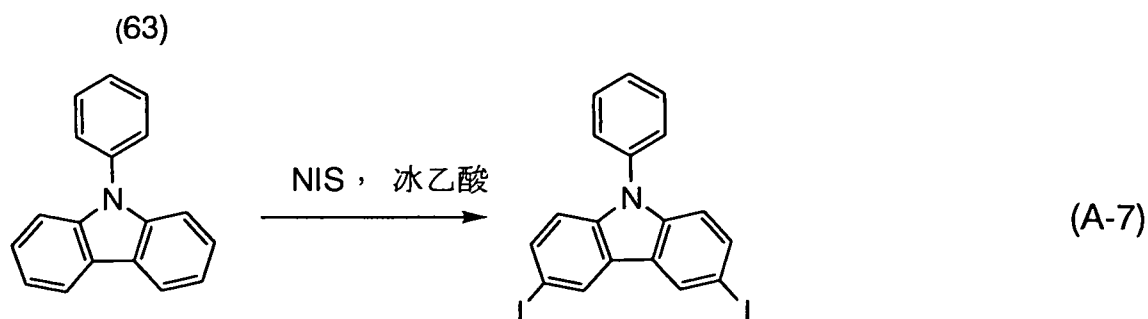
實施例 2

下面說明合成本發明的咪唑衍生物的一個例子，以結構式 (36) 表示的 3,6-雙 [N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑 (縮寫：PCzPCA2) 的方法。



[步驟 1]

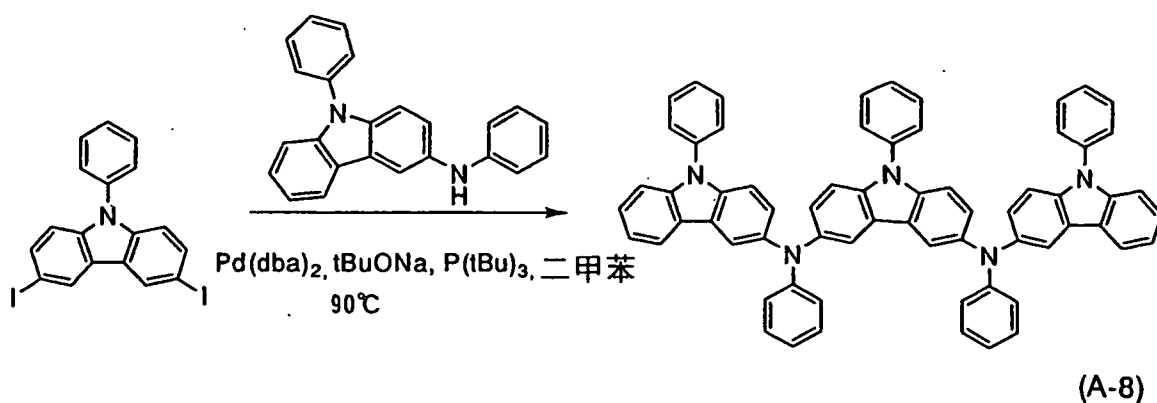
說明合成 3,6-二碘-9-苯基咪唑的方法。3,6-二碘-9-苯基咪唑的合成路線示於 (A-7)。



首先，將 24.3 克 (100 毫莫耳) 9-苯基咔唑溶於 700 mL 冰乙酸中，在其中緩慢加入 44.9 克 (200 毫莫耳) N-碘琥珀醯亞胺。在室溫下攪拌該混合物一夜。過濾產生的沈澱物，殘餘物用飽和碳酸氫鈉水溶液、水和甲醇進行洗滌，然後乾燥。獲得 47.0 克 (產率：95%) 3,6-二碘-9-苯基咔唑，為白色粉末。

[步驟 2]

說明 3,6-雙 [N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咔唑 (縮寫：PCzPCA2) 的合成方法。PCzPCA2 的合成路線示於 (A-8)。



在氮氣氛中，將 30 mL 脫水二甲苯加到 2.5 克 (5 毫莫耳) 3,6-二碘-9-苯基咔唑、3.4 克 (10 毫莫耳) PCA、30 毫克 (0.05 毫莫耳) 雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)、0.2 mL (0.5 毫莫耳)

(64)

)49重量%三(三級丁基)膦的己烷溶液和3.0克(30毫莫耳)三級丁醇鈉的混合物中。在氮氣氛中，90°C加熱同時，攪拌該混合物6.5小時。反應結束後，在懸浮液中加入約500 mL熱甲苯，該懸浮液通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite®進行過濾。獲得的濾液進行濃縮，濃縮後溶液以矽膠管柱層析法(甲苯：己烷=1：1)進行純化。將該溶液濃縮，並在其中加入乙酸乙酯-己烷以進行再結晶。獲得2.5克(產率：55%)3,6-雙[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑，為乳脂色粉末。NMR數據如下。¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d)： δ =6.74-6.80(m, 6H)，7.08-7.64(m, 33H)，7.94-8.04(m, 6H)。¹H-NMR光譜示於圖15，圖15中6.50-8.50 ppm部分的放大圖示於圖16。

對獲得的 PCzPCA2進行熱重-微差熱分析(TG-DTA)。結果示於圖20。圖20中，左側的縱軸表示在微差熱分析(DTA)中的微差熱(熱電偶的電動力(μ V))，而右側的縱軸表示在熱重分析(TG)中的重力(%；假設開始測定時的重力為100%所表示的重力)。此外，下面的橫軸表示溫度(°C)。用熱重/微差熱分析儀(TG/DTA 320, Seiko Instruments Inc.製造)，在氮氣氛中，以10°C/分鐘的升溫速度測定熱物理性質。結果，由重力和溫度之間的關係(熱重分析)，在常壓下，重力為開始測定時重力的95%或更小時的溫度為476°C。

PCzPCA2的甲苯溶液和 PCzPCA2薄膜的吸收光譜示於圖17。用紫外光-可見光分光光度計(V-550, JASCO

(65)

Corporation 製造)進行這種測定。將該溶液放在一個石英槽中，在石英基板上蒸發薄膜作為樣品，減去了石英的吸收光譜後的吸收光譜示於圖 17。在圖 17 中，橫軸表示波長 (nm) 而縱軸表示吸收強度 (任意單位)。在 PCzPCA2 的甲苯溶液情況，最大吸收波長是 320 nm，而在 PCzPCA2 薄膜情況的最大吸收波長是 320 nm。PCzPCA2 的甲苯溶液和 PCzPCA2 薄膜的發射光譜示於圖 18。圖 18 中，橫軸表示波長 (nm) 而縱軸表示發射強度 (任意單位)。在 PCzPCA2 的甲苯溶液情況，最大發射波長是 442 nm (激發波長：325 nm)，而在 PCzPCA2 薄膜情況，最大發射波長是 449 nm (激發波長：320 nm)。

此外，測定 PCzPCA2 在薄膜態的 HOMO 能階和 LUMO 能階。HOMO 能階值採用下面方式獲得，即，將光電子分光計 (AC-2, Riken Keiki Co., Ltd. 製造) 測得的離子化電位值轉變為負值。LUMO 能階值透過下面方式獲得，即，用圖 17 中的薄膜的吸收邊緣作為能隙，並將該吸收邊緣的值加到 HOMO 能階值上。結果，HOMO 能階和 LUMO 能階分別為 -5.10 eV 和 -1.75 eV。

此外，透過循環伏安法 (CV) 測定，來測定 PCzPCA2 的氧化反應特性。注意到，用電化學分析儀 (ALS 型號 600A, BAS Inc. 製造) 進行該測定。

至於進行 CV 測定中所用的溶液，可使用脫水二甲基甲醯胺 (DMF) 作為溶劑。高氯酸四正丁銨 ($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$) 是一種支援電解質，將其溶於溶劑，使高氯酸四正丁銨濃度

(66)

達 100 毫莫耳/L。此外，將待測定物件 PCzPCA2 溶於其中，並加以配製使其濃度為 1 毫莫耳/L。此外，鉑電極 (PTE 鉑電極，BAS Inc. 製造) 用作工作電極。鉑電極 (VC-3 Pt 相對電極 (5cm)，BAS Inc. 製造) 用作輔助電極。Ag/Ag⁺電極 (RE 5 非水性參考電極，BAS Inc. 製造) 用作參考電極。

按照下面所述測定氧化反應特性。在電位從 -0.01 V 改變到 0.33 V 後，將工作電極相對於參考電極的電位從 0.33 V 變化至 -0.01 V 的一次掃描作為一個循環，進行 100 個循環的測定。此外，CV 測定的掃描速度設定為 0.1 V/s。

測試 PCzPCA2 的氧化反應特性的結果示於圖 22。圖 22 中，橫軸表示工作電極相對於參考電極的電位 (V)，而縱軸表示在工作電極和輔助電極之間流動的電流值 (1×10^{-6} A)。

根據圖 22，發現，氧化電位為 0.22V (對 Ag/Ag⁺電極)。雖然重複掃描了 100 個循環，在該氧化反應中幾乎未觀察到 CV 曲線上峰位置和峰強度的變化。因此，發現本發明的咪唑衍生物對該氧化反應極為穩定。

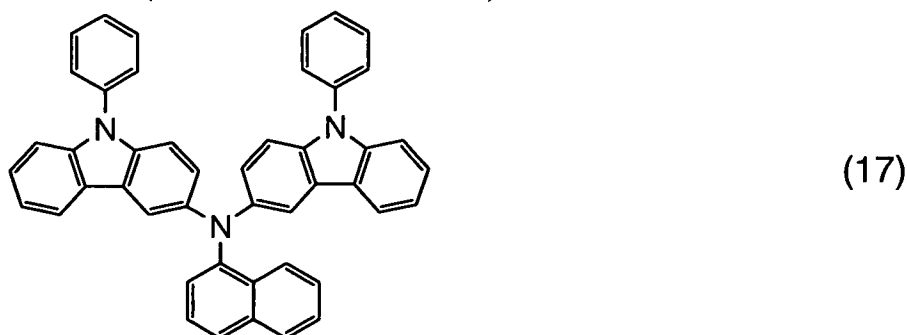
用微差掃描量熱器 (Pyris 1 DSC, Perkin Elmer Co., Ltd. 製造) 測定所獲化合物 PCzPCA2 的玻璃轉變溫度。採用 DSC 的測定結果示於圖 24。根據該測定結果，發現所獲化合物的玻璃轉變溫度為 168°C。正如所述的，獲得的化合物的玻璃轉變點高達 168°C，並且有良好的耐熱性。此外，圖 24 中，沒有顯示所獲化合物結晶化的峰，因此

(67)

發現，所獲化合物難以結晶化。

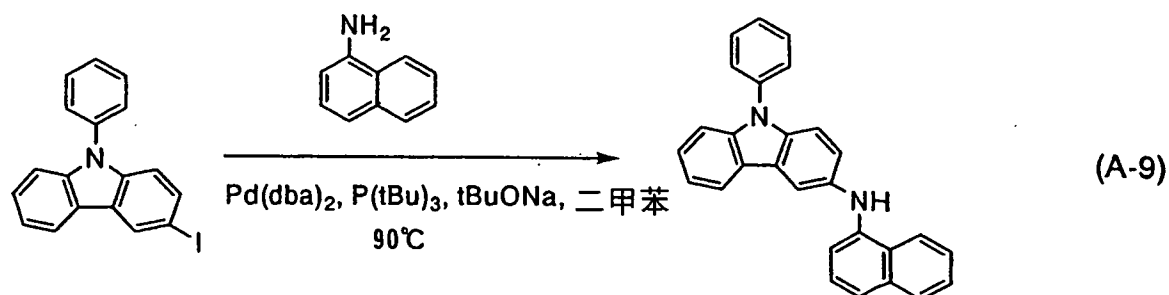
實施例 3

下面說明合成本發明的咪唑衍生物的一個例子，以結構式 (17) 表示的 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑 (縮寫：PCzPCN1) 的方法。



[步驟 1]

下面說明合成 3-[N-(1-萘基)胺基]-9-苯基咪唑 (縮寫：PCN) 的方法。PCN 的合成路線示於 (A-9)。



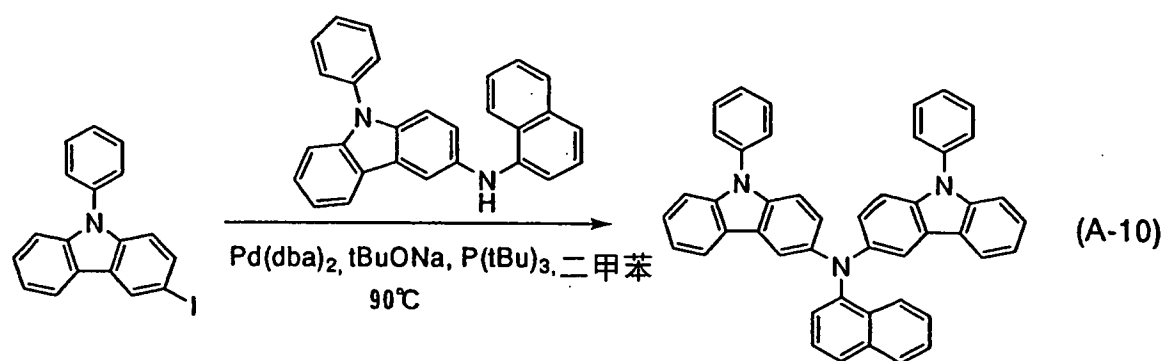
在氮氣氛中，將 12 mL 脫水二甲苯加到 3.7 克 (10 毫莫耳) 3-碘-9-苯基咪唑、1.6 克 (5 毫莫耳) 1-胺基萘、60 毫克 (0.1 毫莫耳) 雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)、0.2 mL 49 重量%三(三級丁基)磷的己烷溶液和 3 克 (30 毫莫耳) 三級丁醇鈉的混合物中。在氮氣氛中，90°C 加熱的同時攪拌該混合物 7 小時。反應結束後，在懸浮液中加入約 200 mL 熱甲苯，該

(68)

懸浮液通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite® 進行過濾。獲得的濾液進行濃縮，濃縮後的溶液以矽膠管柱層析法(甲苯：己烷=1：1)進行純化。經濃縮後，獲得的濃縮溶液用乙酸乙酯-己烷進行再結晶。獲得 1.5 克(產率：79%)3-[N-(1-萘基)胺基]-9-苯基吡啶，為乳脂色粉末。NMR 數據如下。
 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d) : $\delta=7.13-7.71(\text{m}, 15\text{H})$, $7.85-7.88(\text{m}, 1\text{H})$, $8.03(\text{s}, 1\text{H})$, $8.15(\text{d}, J=7.8, 1\text{H})$, $8.24(\text{s}, 1\text{H})$, $8.36-8.39(\text{m}, 1\text{H})$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 光譜示於圖 27，圖 27 中 6.50-8.50 ppm 部分的放大圖示於圖 28。

[步驟 2]

接下來，說明 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基吡啶-3-基)胺基]-9-苯基吡啶(縮寫：PCzPCN1)的合成方法。PCzPCN1 的合成路線示於(A-10)。



在氮氣氛中，將 7 mL 脫水二甲苯加入 1.8 克(5 毫莫耳)3-碘-9-苯基吡啶、2.5 克(6.6 毫莫耳)PCN、30 毫克(0.05 毫莫耳)雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)、0.2 mL(0.5 毫莫耳)49 重量%三(三級丁基)磷的己烷溶液和 700 毫克(7 毫莫耳)三級丁醇鈉的混合物中。在氮氣氛中，90°C 加熱的同時，攪拌該

(69)

混合物 4.5 小時。反應結束後，在懸浮液中加入約 500 mL 熱甲苯，該懸浮液通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite[®] 進行過濾。獲得的濾液進行濃縮，該濃縮溶液以矽膠管柱層析法 (甲苯：己烷 = 1：1) 進行純化。經濃縮後，獲得的濃縮溶液用乙酸乙酯-己烷進行再結晶。獲得 2.1 克 (產率：62%) PCzPCN1，為黃色粉末。NMR 數據如下。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d)： δ = 7.04-7.65 (m, 24H)，7.78 (d, J = 8.4, 1H)，7.82 (d, J = 2.1, 2H)，7.88 (d, J = 7.8, 2H)，7.95 (d, J = 8.4, 1H)，8.10 (d, J = 9.0, 1H)。¹H-NMR 光譜示於圖 29，圖 29 中 6.50-8.50 ppm 部分的放大圖示於圖 30。

按照和實施例 1 和 2 相同的方式對所獲的 PCzPCN1 進行熱重量-微差熱分析 (TG-DTA)。結果示於圖 40。在圖 40 中，左側的縱軸表示在微差熱分析 (DTA) 中的微差熱 (熱電偶的電動力 (μ V))，而右側的縱軸表示在熱重分析 (TG) 中的重力 (%；假設開始測定時的重力為 100% 所表示的重力)。此外，下面的橫軸表示溫度 ($^{\circ}$ C)。用熱重/微差熱分析儀 (TG/DTA 320, Seiko Instruments Inc. 製造)，在氮氣氛中，以 10° C /分鐘的升溫速度測定熱物理性質。結果，由重力和溫度之間的關係 (熱重分析)，在常壓下，重力為開始測定時重力的 95% 或更小時的溫度為 400° C。

PCzPCN1 的甲苯溶液和 PCzPCN1 薄膜的吸收光譜示於圖 41。用紫外光-可見光分光光度計 (V-550, JASCO Corporation 製造) 進行這種測定。將該溶液放在一個石英槽中，在石英基板上蒸發薄膜作為樣品，減去了石英的吸

(70)

收光譜後的吸收光譜示於圖 41。在圖 41 中，橫軸表示波長 (nm) 而縱軸表示吸收強度 (任意單位)。在 PCzPCN1 的甲苯溶液情況，最大吸收波長是 314 nm，而在 PCzPCN1 薄膜情況的最大吸收波長是 320 nm。PCzPCN1 的甲苯溶液和 PCzPCN1 薄膜的發射光譜示於圖 42。圖 42 中，橫軸表示波長 (nm) 而縱軸表示發射強度 (任意單位)。在 PCzPCN1 的甲苯溶液情況，最大發射波長是 475 nm (激發波長：320 nm)，而在 PCzPCN1 薄膜情況，最大發射波長是 485 nm (激發波長：320 nm)。

此外，測定 PCzPCN1 在薄膜態的 HOMO 能階和 LUMO 能階。HOMO 能階值採用下面方式獲得，即，將光電子分光計 (AC-2, Riken Keiki Co., Ltd. 製造) 測得的離子化電位值轉變為負值。LUMO 能階值透過下面方式獲得，即，用圖 41 中的薄膜的吸收邊緣作為能隙，並將該吸收邊緣的值加到 HOMO 能階值上。結果，HOMO 能階和 LUMO 能階分別為 -5.15eV 和 -2.82eV 。

此外，透過循環伏安法 (CV) 測定，來檢視 PCzPCN1 的氧化反應特性。注意到，用電化學分析儀 (ALS 型號 600A, BAS Inc. 製造) 進行該測定。

至於進行 CV 測定中所用的溶液，可使用脫水二甲基甲醯胺 (DMF) 作為溶劑。高氯酸四正丁銨 ($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$) 是一種支援電解質，將其溶於溶劑，使高氯酸四正丁銨濃度達 100 毫莫耳/L。此外，將待測定物件 PCzPCN1 溶解，並加以配製使其濃度為 1 毫莫耳/L。此外，鉑電極 (PTE 鉑電

(71)

極，BAS Inc.製造)用作工作電極。鉑電極(VC-3 Pt 相對電極(5cm)，BAS Inc.製造)用作輔助電極。Ag/Ag⁺電極(RE 5非水性參考電極，BAS Inc.製造)用作參考電極。

按照下面所述測定氧化反應特性。在電位從-0.20 V 改變到0.50 V 後，將工作電極相對於參考電極的電位從0.50 V 變化至-0.20 V 的一次掃描作為一個循環，進行100個循環的測定。注意，CV 測定的掃描速度設定為0.1 V/s。

測試 PCzPCN1的氧化反應特性的結果示於圖49。圖49中，橫軸表示工作電極相對於參考電極的電位(V)，而縱軸表示在工作電極和輔助電極之間流動的電流值(1×10^{-6} A)。根據圖49，發現，氧化電位為0.25 V(對Ag/Ag⁺電極)。雖然重複掃描了100個循環，在該氧化反應中幾乎未觀察到CV曲線上峰位置和峰強度的變化。因此，發現本發明的吡啶衍生物對該氧化反應極為穩定。

用微差掃描量熱器(Pyris 1 DSC，Perkin Elmer Co.,Ltd.製造)測定所獲化合物PCzPCN1的玻璃轉變溫度。採用DSC的測定結果示於圖50。根據該測定結果，發現所獲化合物的玻璃轉變溫度為142°C。正如所述的，獲得的化合物的玻璃轉變溫度高達142°C，並且有良好的耐熱性。此外，圖50中，沒有顯示所獲化合物結晶化的峰，因此發現，所獲化合物難以結晶化。

實施例4

(72)

在此實施例中，提供含通式(1)表示的咪唑衍生物和對該咪唑衍生物顯示接受電子性質的無機化合物的層的具體例子。使用在實施例1中合成的通式(10)表示的3-[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑(縮寫：PCzPCA1)作為咪唑衍生物，並使用氧化鋁作為無機化合物。

首先，將玻璃基板固定在真空蒸發設備中的基板固定器中。接下來，在不同的電阻加熱蒸發源中分別投入PCzPCA1和氧化鋁(VI)，採用共蒸發法，在真空下形成含PCzPCA1和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發，使PCzPCA1與氧化鋁的重量比值為4：1。因此，PCzPCA1與氧化鋁的莫耳比值為1.0：1.0。注意到，該層厚度為90 nm。

按照這種方式形成的PCzPCA1-氧化鋁混合膜的吸收光譜測定結果以圖32中的C曲線表示。為進行比較，還示出了只有PCzPCA1的膜的吸收光譜(在該圖中的A曲線)。

如圖32所示，在C混合膜中觀察到在只有PCzPCA1的膜所觀察不到的新的吸收(該圖中由虛線包圍的部分，並在1070 nm附近有一個峰)。這被認為是因為氧化鋁顯示對PCzPCA1的電子傳輸性質；而且氧化鋁從PCzPCA1接受電子，而在PCzPCA1中產生電洞。

結果，在此實施例中形成的PCzPCA1-氧化鋁混合膜的內部產生載流子，這種混合膜能降低發光元件的驅動電壓。

此外，如圖32所示，對PCzPCA1-氧化鋁混合膜，在

(73)

可見光區 (400 nm-700 nm) 未觀察到顯著的吸收峰。

實施例 5

在此實施例中，提供含通式 (1) 表示的咪唑衍生物和對該咪唑衍生物顯示接受電子性質的無機化合物的層的具體例子。使用在實施例 1 中合成的結構式 (36) 表示的 3,6-雙 [N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑 (縮寫：PCzPCA2) 作為咪唑衍生物，並使用氧化鋁作為無機化合物。

首先，將玻璃基板固定在真空蒸發設備中的基板固定器中。接下來，在不同的電阻加熱蒸發源中分別投入 PCzPCA2 和氧化鋁 (VI)，採用共蒸發法，在真空下形成含 PCzPCA2 和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發，使 PCzPCA2 與氧化鋁的重量比值為 4 : 1。因此，PCzPCA2 與氧化鋁的莫耳比值為 1.0 : 1.6。注意到，該層厚度為 90 nm。

按照這種方式形成的 PCzPCA2-氧化鋁混合膜的吸收光譜測定結果以圖 33 中的 C 曲線表示。為進行比較，還示出了只有 PCzPCA2 的膜的吸收光譜 (在該圖中的 A 曲線)。

如圖 33 所示，在 C 混合膜中觀察到在只有 PCzPCA2 的膜所觀察不到的新的吸收 (該圖中由虛線包圍的部分，並在 960 nm 附近有一個峰)。這被認為是因為氧化鋁顯示對 PCzPCA2 的電子接受性質；而且氧化鋁從 PCzPCA2 接受電子，而在 PCzPCA2 中產生電洞。

結果，在此實施例中形成的 PCzPCA2-氧化鋁混合膜

(74)

的內部產生載流子，這種混合膜能降低發光元件的驅動電壓。

此外，如圖 33 所示，對 PCzPCA2-氧化鉬混合膜，在可見光區 (400 nm-700 nm) 未觀察到顯著的吸收。

實施例 6

下面，將實施例 4 和 5 中製造的混合膜的可見光透光度示於圖 34 中。

圖 34 所示的是將圖 32 和 33 中的縱軸由吸光度轉換為透光度並在同一圖中進行比較。注意到，圖 34 中，橫軸波長被限制在可見光區 (400-700 nm)。如圖 34 所示，在實施例 4 中製造的 PCzPCA1-氧化鉬混合膜以及實施例 5 中製造的 PCzPCA2-氧化鉬混合膜的可見光區透光度都約為 90% 或更高。

此外，將實施例 4 中製造的 PCzPCA1-氧化鉬混合膜以及實施例 5 中製造的 PCzPCA2-氧化鉬混合膜在藍色 (450 nm) 到紅色 (650 nm) 範圍的每微米吸光度示於圖 71。如圖 71 所示，本發明複合材料在各種情況下每微米的吸光度都小於或等於 $2(\mu\text{m})^{-1}$ ，而在藍色 (450 nm) 至紅色 (650 nm) 區為低值。因此，本發明的複合材料在藍色 (450 nm)、綠色 (520 nm) 和紅色 (650 nm) 具有高透光度，因此適用於全彩顯示器。

根據上面所述，發現，本發明的複合材料比習用的複合材料具有優良的可見光透光度。

(75)

實施例 7

在此實施例中，說明使用本發明的複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銦錫透明導電膜作為材料，透過濺鍍法形成電極尺寸為 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的陽極。

接下來，將上面形成了第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使形成有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成 50nm 厚的含 PCzPCA1 和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發，使 PCzPCA1 與氧化鋁的重量比值為 4 : 2。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可以使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD 形成 10nm 厚度的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用 Alq3 用作主體物質，香豆素 6 用作客體物質，透過共蒸發法形成 40nm 厚的發光層，使香豆素 6 以 1 重量 % 的比例包含在 Alq3 裡。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，

(76)

用 Alq_3 形成 10 nm 厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，採用共蒸發法，用 Alq_3 和鋰形成 30 nm 厚的電子注入層，使鋰以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

按照這種方式即層疊含本發明複合材料的層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層和電子注入層來形成含發光物質的層後，透過濺鍍法或蒸發法形成第二電極。在此實施例中，第二電極用作陰極。在此實施例中，透過蒸發法，用 Al 形成第二電極。

按照上面所述，製造此實施例的發光元件。在此實施例中製造的發光元件的電流-電壓特性示於圖 35；其亮度-電壓特性示於圖 36；其電流效率-亮度特性示於圖 37。

圖 35 顯示，將本發明複合材料用於發光元件，能使電流更容易流動。此外，圖 36 顯示降低了發光元件的驅動電壓。圖 37 顯示提高了發光效率。可以認為由於本發明複合材料的高可見光透光度而提高了光的提取效率。

換句話說，發現透過將本發明複合材料用於發光元件，降低了達到一定亮度的光發射所需的驅動電壓。具體而言，在此實施例製造的發光元件情形下，達到 1000 cd/m^2 亮度的光發射所需的電壓為 5.2 V，此時電流密度為 8.4 mA/cm^2 。換言之，發現將本發明複合材料用於發光元件，使低電壓驅動和低電流驅動成為可能。

(77)

實施例 8

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銦錫透明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成電極尺寸為 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使形成有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成 50 nm 厚的含 PCzPCA1 和氧化鉬的層。此時，進行共蒸發使 PCzPCA1 與氧化鉬的重量比為 4 : 1。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 $\alpha\text{-NPD}$ 形成 10 nm 厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用 Alq_3 用作主體物質，香豆素 6 用作客體物質，透過共蒸發法形成 40 nm 厚的發光層，使香豆素 6 以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 Alq_3 形成 10 nm 厚的電子傳輸層。

(78)

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，採用共蒸發法，用 Alq_3 和鋰形成 30 nm 厚的電子注入層，使鋰以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

按照這種方式即將含本發明複合材料的層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層和電子注入層進行層疊來形成含發光物質的層後，透過濺鍍法或蒸發法形成第二電極。在此實施例中，第二電極用作陰極。在此實施例中，透過蒸發法，用 Al 形成第二電極。

此外，在此實施例中製造的發光元件的歸一化亮度隨時間的變化示於圖 38，其電壓隨時間的變化示於圖 39。作為測定方法，在將最初亮度設定為 3000 cd/m^2 並保持恆定的電流流動的同時，測定亮度以及電壓隨時間的變化。

圖 38 顯示在此實施例製造的發光元件的亮度隨時間變化出現的下降很小。此外，圖 39 顯示此實施例製造的發光元件的電壓隨時間而增加也很小。因此，發現使用本發明複合材料的發光元件其壽命長而且可靠性高。

實施例 9

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銦錫透明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成電極尺寸為

(79)

2 mm × 2 mm 的陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成 50 nm 厚的含 PCzPCA1 和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發使 PCzPCA1 與氧化鋁的重量比為 4 : 2。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD 形成 10 nm 厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用 Alq₃ 用作主體物質，香豆素 6 用作客體物質，透過共蒸發法形成 40 nm 厚的發光層，使香豆素 6 以 1 重量 % 的比例包含在 Alq₃ 中。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 Alq₃ 形成 10 nm 厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，採用共蒸發法，用 Alq₃ 和鋰形成 10 nm 厚的電子注入層，使鋰以 1 重量 % 的比例包含在 Alq₃ 中。

按照這種方式即將含本發明複合材料的層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層和電子注入層進行層疊來形成含

(80)

發光物質的層後，透過濺鍍法或蒸發法形成第二電極。在此實施例中，第二電極用作陰極。在此實施例中，透過蒸發法，用 Al 形成第二電極。此實施例中製造的發光元件稱作元件 1。

實施例 10

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銻錫透明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成電極尺寸為 2 mm×2 mm 的陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成 50 nm 厚的含 PCzPCN1 和氧化鉬的層。此時，進行共蒸發使 PCzPCN1 與氧化鉬的重量比為 4 : 2。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD 形成 10 nm 厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用 Alq₃ 用作主體物質，香豆素 6 用作客體物質，透過共蒸發法形成 40 nm

(81)

厚的發光層，使香豆素 6 以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 Alq_3 形成 10 nm 厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，採用共蒸發法，用 Alq_3 和鋰形成 10 nm 厚的電子注入層，使鋰以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

按照這種方式即將含本發明複合材料的層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層和電子注入層進行層疊來形成含發光物質的層後，透過濺鍍法或蒸發法形成第二電極。在此實施例中，第二電極用作陰極。在此實施例中，透過蒸發法，用 Al 形成第二電極。此實施例中製造的發光元件稱作元件 2。

實施例 9 製造的元件 1 和實施例 10 製造的元件 2 的電流 - 電壓特性示於圖 43；它們的亮度 - 電壓特性示於圖 44；電流效率 - 亮度特性示於圖 45。

圖 43 顯示，將本發明複合材料用於發光元件，能使電流更容易流動。此外，圖 44 顯示降低了發光元件的驅動電壓。圖 45 顯示提高了發光效率。可以認為由於本發明複合材料的高可見光透光度而提高了光的提取效率。還認為因元件 2 載流子平衡的改變，而進一步提高了發光效率。

換句話說，發現透過將本發明複合材料用於發光元件

(82)

，降低了達到一定亮度的光發射所需的驅動電壓。具體而言，在元件1的情況，達到 1000 cd/m^2 亮度的光發射所需的電壓為 5.0 V ，此時電流密度為 9.9 mA/cm^2 。而在元件2的情況，達到 1000 cd/m^2 亮度的光發射所需的電壓為 5.0 V ，此時電流密度為 7.5 mA/cm^2 。換言之，發現將本發明複合材料用於發光元件，使低電壓驅動和低電流驅動成為可能。

實施例 11

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銻錫透明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成電極尺寸為 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成 50 nm 厚的含PCzPCA1和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發使PCzPCA1與氧化鋁的重量比為4：2。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD形成 10 nm 厚的電洞傳輸層。

(83)

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用 Alq_3 用作主體物質，香豆素 6 用作客體物質，透過共蒸發法形成 40 nm 厚的發光層，使香豆素 6 以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 Alq_3 形成 10 nm 厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，採用共蒸發法，用 Alq_3 和鋰形成 10 nm 厚的電子注入層，使鋰以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

接下來，採用共蒸發法形成 20 nm 厚的含 PCzPCA1 和氧化鉬的層。此時，進行共蒸發，使 PCzPCA1 與氧化鉬的重量比為 4 : 2。

按照這種方式即將含本發明複合材料的層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層、和含本發明複合材料的層進行層疊來形成含發光物質的層後，透過濺鍍法或蒸發法形成第二電極。在此實施例中，第二電極用作陰極。在此實施例中，透過蒸發法，用 Al 形成第二電極。此實施例中製造的發光元件稱作元件 3。

實施例 12

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件

(84)

。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銻錫透明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成電極尺寸為 2 mm×2 mm 的陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成 50 nm 厚的含 PCzPCN1 和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發，使 PCzPCN1 與氧化鋁的重量比為 4 : 2。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD 形成 10 nm 厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用 Alq_3 用作主體物質，香豆素 6 用作客體物質，透過共蒸發法形成 40 nm 厚的發光層，使香豆素 6 以 1 重量 % 的比例包含在 Alq_3 中。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 Alq_3 形成 10 nm 厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，採用共蒸發法，用

(85)

Alq₃和鋰形成 10 nm 厚的電子注入層，使鋰以 1 重量 % 的比例包含在 Alq₃中。

接下來，採用共蒸發法形成 20 nm 厚的含 PCzPCN1 和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發，使 PCzPCN1 與氧化鋁的重量比為 4 : 2。

按照這種方式即將含本發明複合材料的層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層、和含本發明複合材料的層進行層疊來形成含發光物質的層後，透過濺鍍法或蒸發法形成第二電極。在此實施例中，第二電極用作陰極。在此實施例中，透過蒸發法，將 Al 蒸發。此實施例中製造的發光元件稱作元件 4。

實施例 11 製造的元件 3 和實施例 12 製造的元件 4 的電流 - 電壓特性示於圖 46；它們的亮度 - 電壓特性示於圖 47；電流效率 - 亮度特性示於圖 48。

圖 46 顯示，將本發明複合材料用於發光元件，能使電流更容易流動。此外，圖 47 顯示降低了發光元件的驅動電壓。圖 48 顯示提高了發光效率。可以認為由於本發明複合材料的高可見光透光度而提高了光的提取效率。

換句話說，發現透過將本發明複合材料用於發光元件，降低了達到一定亮度的光發射所需的驅動電壓。具體而言，在元件 3 的情況，達到 1000 cd/m²亮度的光發射所需的電壓為 5.6 V，此時電流密度為 9.7 mA/cm²。而在元件 4 的情況，達到 1000 cd/m²亮度的光發射所需的電壓為 5.6 V，此時電流密度為 8.8 mA/cm²。換言之，發現將本發明複

(86)

合材料用於發光元件，使低電壓驅動和低電流驅動成爲可能。

實施例 13

在此實施例中，說明用來形成含本發明複合材料的層的蒸發設備。圖 51A 所示是蒸發設備一例子的透視圖。下面簡要說明該蒸發設備的機理。

事先將基板 701 與蒸發掩膜 702 對準。該基板在對準狀態下沿箭頭 706 所示方向傳送，使該基板在蒸發護罩 703a 上通過。蒸發護罩 703a 上有開孔 703b，蒸發物質從蒸發源 704 昇華通過開孔 703b。加熱該蒸發護罩 703a，使蒸發物質不會黏附在蒸發護罩上，以保持蒸發物質的昇華方向（箭頭 710 所示的方向）。

蒸發源 704 可設有多個坩鍋，該蒸發源可按箭頭 705 所示的方向移動。採用電阻加熱法作爲蒸發方法。此外，蒸發源的移動範圍宜比基板寬度 W_a 大。此外，蒸發護罩的寬度 W_b 也宜大於基板的寬度 W_a ，從而提高蒸發膜的厚度均勻性。

換句話說，圖 51A 所示的蒸發設備包括膜形成室，該室設有蒸發護罩，用來保持蒸發物質的昇華方向，並且蒸發護罩有多個開孔。蒸發物質通過這些開孔昇華。在蒸發護罩下面設有可以垂直於基板移動方向（也稱作轉移方向）的方向移動的蒸發源。此外，蒸發護罩的寬度 W_b 大於基板寬度 W_a ，從而提高蒸發膜的厚度均勻性。

(87)

注意到，在圖 51A 的蒸發設備中，開孔 703b 的形狀和數量沒有特別的限制。

爲了向蒸發源中的坩鍋提供蒸發物質，可提供沈降室 (setting chamber)，該沈降室透過一個門連接到膜形成室。此外，在一個膜形成室中可有多個蒸發源和蒸發護罩。圖 51B 是蒸發設備的頂視圖，其中有多個蒸發源和沈降室。在蒸發源的移動方向 (箭頭 705 所示的方向) 上提供沈降室 707。藉由將蒸發源移動到沈降室來提供蒸發物質。如果蒸發源固定在膜形成室中，則在大氣壓下，將蒸發物質供應到膜形成室中的蒸發源。因此，需要一些時間對膜形成室進行抽真空，以進行再蒸發。當提供有沈降室 707 時，只有沈降室 707 可在大氣壓和真空之間切換，而膜形成室 700 保持真空；因此，可以在短時間內供給蒸發物質。

此外，可提供第二蒸發護罩 709 平行於蒸發護罩 703a，第二蒸發源 708 以垂直於基板轉移方向的方向移動。在一個膜形成室內可提供多個蒸發源，此膜形成室能連續形成層疊的層。在此，說明在一個膜形成室內提供兩個蒸發源的例子；但是，在一個膜形成室內可以提供兩個以上的蒸發源。

換句話說，一個膜形成室在垂直於基板轉移方向的方向上可以有兩個蒸發護罩，每個蒸發護罩可有蒸發源以連續蒸發同一蒸發物質。使用這樣的蒸發設備可以提高膜形成速度。注意到，這兩個蒸發護罩係彼此平行設置且兩者

(88)

之間相隔足夠的距離。

或者，將不同的蒸發物質沈降在兩個蒸發源中，連續形成層疊的層。例如，在第一蒸發源的兩個坩鍋中分別沈降第一有機化合物(咪唑衍生物)和無機化合物，並使基板在第一蒸發源上通過，使含本發明複合材料的層在該基板上面蒸發。隨後，移動基板，將第二有機化合物沈降在第二蒸發源的坩鍋中，並使基板在第二蒸發源上面通過，使發光層在含本發明複合材料的層上蒸發。

實施例 14

在此實施例中，說明多個發光元件的元件特性，這些元件各自的含複合材料層具有不同的有機化合物和無機化合物混合比，其區域示於圖 52 至 54。在此實施例製造的發光元件的元件組成列於表 1。

[表 1]

	陽極	含複合材料的層	電洞 傳輸 層	發光層	電子 傳輸 層	電子 注入 層	陰 極
材料	ITSO	PCzPCN1 : MoOx	NPB	Alq : C6(1 : 0.01)	Alq	LiF	Al
厚度 (nm)	-	50	10	40	40	1	-

首先，說明在此實施例中製造發光元件的方法。在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銦錫透明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成電極尺寸為 2 mm × 2 mm 的陽極。

(89)

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成50nm厚的含PCzPCN1和氧化鉬的複合材料層。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，用 α -NPD形成10nm厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，形成主-客發光層作為該發光層；使用Alq₃作為主體物質，香豆素6用作客體物質。透過共蒸發法形成40nm厚的發光層，使Alq₃與香豆素6的重量比值為1:0.01。

形成發光層後，隨後形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用Alq₃形成40nm厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，透過蒸發氟化鋰，形成1nm厚的電子注入層。

最後，形成第二電極，從而製得本實施例的發光元件。在此實施例中，透過蒸發法，用Al形成第二電極。

注意到，在此實施例中，製造了六種發光元件(元件5至10)，各元件的含複合材料層具有不同的有機化合物和無機化合物混合比。其資料示於圖52至54。應注意，各元件的混合比值(PCzPCN1:氧化鉬)以重量比值表示，元件

(90)

5的比值為4:0.5; 元件6為4:1; 元件7為4:2; 元件8為4:3; 元件9為4:4和元件10為4:5。

圖52所示是元件5至10的電流效率-亮度特性。根據該圖所示,發現在此實施例製造的發光元件的複合材料混合比值範圍之內,隨著含複合材料層中無機化合物量的減少,電流效率變得更有利。

圖53所示是元件5至10的電流-電壓特性。根據該圖所示,發現在此實施例製造的發光元件的複合材料混合比值範圍之內,隨著含複合材料層中無機化合物量的增加,電流-電壓特性變得更有利。

圖54所示是元件5至10的亮度-電壓特性。根據該圖所示,發現在此實施例製造的發光元件的複合材料混合比值範圍之內,每個元件都顯示有利的亮度-電壓特性。

此外,圖67所示是在此實施例製造的元件5至10的功率效率-亮度特性。功率效率越高意味著越低的能耗。根據圖67,發現在此實施例製造的發光元件的複合材料混合比值範圍之內,隨著含複合材料層中無機化合物量的減少,功率效率變得更有利。

實施例15

此實施例是含有通式(1)表示的咪唑衍生物以及對該咪唑衍生物顯示接受電子性質的無機化合物的層的一個特定例子。使用PCzPCN1作為咪唑衍生物,氧化鉬為無機化合物。

(91)

首先，將玻璃基板固定在真空蒸發設備的基板固定器。接下來，在不同的電阻加熱蒸發源中分別投入 PCzPCN1 和氧化鉬 (VI)，採用共蒸發法，在減壓下形成含 PCzPCN1 和氧化鉬的層。此時，進行共蒸發法使 PCzPCN1 與氧化鉬的重量比值為 4 : 2。注意到該層厚度為 100 nm。

按照這種方式製造的 PCzPCN1-氧化鉬混合膜的吸收光譜測定結果示於圖 55。

如圖 55 所示，在 PCzPCN1-氧化鉬混合膜中觀察到新的吸收(該圖中用虛線包圍的部分，在 1120 nm 附近有一個峰)，這在只有 PCzPCN1 的膜中未觀察到這樣的峰。這可以被認為是因為氧化鉬對 PCzPCN1 具有接受電子性質，氧化鉬從 PCzPCN1 接受電子，而在 PCzPCN1 中產生電洞。

結果，在此實施例中形成的 PCzPCN1-氧化鉬混合膜內部產生載流子，因此該膜能降低發光元件的驅動電壓。

此外，如圖 55 所示，對於 PCzPCN1-氧化鉬混合膜，在可見光區(400 nm-700 nm)未觀察到顯著吸收。

實施例 16

下面，在圖 56 示出實施例 15 製造的混合膜的可見光透光度。

將圖 55 的縱軸由吸光度轉換為透光度後示於圖 56。注意到圖 56 中，橫軸的波長限於可見光區(400 nm-700 nm)。如圖 56 所示，實施例 15 製造的 PCzPCN1-氧化鉬混合膜

(92)

在可見光區的透光度約為90%或更大。

此外，圖72示出實施例15製造的PCzPCN1-氧化鉬混合膜在藍色(450 nm)至紅色(650 nm)範圍的每微米吸光度。如圖72所示，本發明複合材料的每微米吸光度小於或等於 $2(\mu\text{m})^{-1}$ ，並且在藍色(450 nm)至紅色(650 nm)範圍較低。因此，本發明的複合材料在藍色(450 nm)、綠色(520 nm)和紅色(650 nm)具有高透光度，因此適用於全彩顯示器。

根據上面所述，發現本發明複合材料的可見光透光度優於習用的複合材料。

實施例17

在此實施例中，測定了含本發明複合材料的層的電流-電壓特性。

首先，採用濺鍍方法，將含氧化矽的氧化銦錫(ITSO)蒸發在玻璃基板上，形成第一電極。該第一電極的尺寸為 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。

隨後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。

之後，在對真空蒸發設備抽真空並減壓後，將PCzPCN1和氧化鉬(VI)共蒸發在該第一電極上，形成本發明的複合材料的層。該層厚度為200 nm。注意到，該共蒸發法中，同時從一個處理室的多個蒸發源進行蒸發。PCzPCN1與氧化鉬(VI)的重量比值調節為4:2。

(93)

採用電阻加熱蒸發法，藉由將鋁 (Al) 蒸發在含本發明複合材料的層上，形成第二電極，從而製造本發明的發光元件。

採用兩端點法測定電流-電壓特性，在 ITSO 是陽極，Al 是陰極情況，視為向前方向，而在 ITSO 是陰極，Al 是陽極情況，視為相反的方向。

室溫 (25°C) 下的電流-電壓特性的結果示於圖 57。發現，在此實施例製造的元件中電流以向前和相反兩個方向流動，其電流-電壓特性相對於起源處是對稱的。由於儘管使用 ITSO 和 Al 的不同電極時電流-電壓特性是對稱的，可認為在電極和含本發明複合材料層之間的介面並未形成肖特基 (Schottky) 接觸。

實施例 18

在此實施例中，製造具有含複合材料的層的發光元件，並測試有機化合物和無機化合物的混合比值對元件的發光性質的影響。其結果示於圖 58 至 60。在此實施例製造的發光元件的元件組成列於表 2。

[表 2]

	陽極	含複合材料的層	電洞 傳輸 層	發光層	電子 傳輸 層	電子 注入 層	陰極
材料	ITSO	PCzPCN1 : MoOx	NPB	Alq : C6(1 : 0.01)	Alq	LiF	Al
厚度 (nm)	-	120	10	40	30	1	-

(94)

首先，說明在此實施例中製造發光元件的方法。在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銦錫透明導電膜作為電極材料，採用濺鍍法形成第一電極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成120nm厚的含PCzPCN1和氧化鋁的複合材料層。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，用 α -NPD形成10nm厚的電洞傳輸層。

因此，形成發光層。電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，形成主-客發光層作為該發光層，使用Alq₃作為主體物質，香豆素6用作客體物質。透過共蒸發法形成40nm厚的發光層，使Alq₃與香豆素6的重量比為1:0.01。

形成發光層後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用Alq₃形成30nm厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，透過蒸發氟化鋰形成1nm厚的電子注入層。

最後，形成第二電極，從而製成此實施例的發光元件。在此實施例中，透過蒸發法，將Al蒸發而形成200nm

(95)

厚的第二電極。

注意到，在此實施例中，製造了三種發光元件(元件 11至 13)，各元件的含複合材料層中具有不同的有機化合物和無機化合物混合比。其資料示於圖 58至 60。應注意，各元件的混合比值(PCzPCN1：氧化鉬)以重量比值表示，元件 11的比值為 4：0.5；元件 12為 4：1；元件 13為 4：2。

圖 58所示是元件 11至 13的電流-電壓特性。根據圖 58所示，發現在此實施例製造的發光元件的複合材料混合比值範圍之內，隨著含複合材料層中無機化合物量的增加，電流-電壓特性變得更有利。

圖 59所示是元件 11至 13的電流效率-亮度特性。根據圖 59所示，發現在此實施例製造的發光元件的複合材料混合比值範圍之內，每個元件都呈現有利的電流效率-亮度特性。

圖 60所示是元件 11至 13的亮度-電壓特性。根據圖 60所示，發現在此實施例製造的發光元件的複合材料混合比值範圍之內，隨著含複合材料層中無機化合物量的增加，亮度-電壓特性變得更有利。

實施例 19

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銦錫透

(96)

明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成120nm厚的含PCzPCN1和氧化鉬的層。此時，進行共蒸發使PCzPCN1與氧化鉬的重量比為4：2。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD形成10 nm厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用Alq₃用作主體物質，香豆素6用作客體物質，透過共蒸發法形成37.5 nm厚的發光層，使香豆素6以1重量%的比例包含在Alq₃中。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用Alq₃形成37.5 nm厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，透過蒸發氟化鋰形成1 nm厚的電子注入層。

最後，形成第二電極，從而製成此實施例的發光元件。在此實施例中，透過蒸發法，藉蒸發Al而形成200 nm厚的第二電極。在此實施例製造的發光元件稱作元件14。

(97)

此實施例製造的元件 14 的電流 - 電壓特性示於圖 61；電流效率 - 亮度特性示於圖 62；亮度 - 電壓特性示於圖 63。

如圖 61 至 63 所示，此實施例製造的元件 14 在電流 - 電壓特性、電流效率 - 亮度特性和亮度 - 電壓特性方面都很優良。這部分是因為含本發明複合材料的層在可見光區沒有強吸收峰。此外，由於含本發明複合材料的層具有高導電率，因此顯示有利的電流 - 電壓特性。

換句話說，發現將本發明複合材料用於發光元件，能降低達到一定亮度的光發射所需的驅動電壓。具體而言，達到 1000 cd/m^2 亮度的光發射所需的電壓為 5.8 V ，此時電流密度為 8.5 mA/cm^2 。換言之，發現將本發明複合材料用於發光元件，則低電壓驅動和低電流驅動成為可能。

此外，圖 64 示出此實施例製造的元件 14 的功率效率 - 亮度特性。功率效率越高意味著能耗越低，由圖 64 可知，本發明的發光元件具有有利的功率效率。

圖 65 示出此實施例製造的元件 14 的歸一化亮度隨時間的變化。按照下面所述進行測定，即設定最初亮度為 3000 cd/m^2 ，在恒定電流條件下，於室溫下施加電流，並監測亮度和電壓隨時間的變化。

圖 65 顯示此實施例製造的發光元件的亮度隨時間變化出現的下降很小。因此，發現使用本發明複合材料的發光元件具有較長壽命和高可靠性。

實施例 20

(98)

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銦錫透明導電膜作為電極材料，採用濺鍍法形成陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成120nm厚的含PCzPCN1和氧化鋁的複合材料層。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD形成10nm厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用Alq₃用作主體物質，香豆素6用作客體物質，透過共蒸發法形成37.5nm厚的發光層，使香豆素6以1重量%的比例包含在Alq₃中。

然後，形成電子傳輸層。可使用各種電子傳輸物質作為形成電子傳輸層的材料。在此實施例中，採用蒸發法，用Alq₃形成37.5nm厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。對於電子注入層，可以使用各種電子注入物質。在此實施例中，透過蒸發氟化鋰形成1nm厚的電子注入層。

(99)

按照這種方式即將含本發明複合材料的層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層和電子注入層進行層疊來形成含發光物質的層後，透過濺鍍法或蒸發法形成第二電極。在此實施例中，第二電極用作陰極。在此實施例中，透過蒸發法，用 Al 形成 200 nm 厚的第二電極。

注意到，在此實施例中，製造了兩種發光元件(元件 15 和 16)，各元件的含複合材料層具有不同的有機化合物和無機化合物混合比，並示出資料。應注意，各元件的混合比值(PCzPCN1：氧化鋁)以重量比值表示，元件 15 的比值為 4：1；元件 16 為 4：2。

圖 66 示出此實施例製造的元件 15 和 16 的歸一化亮度隨時間的變化。按照下面所述進行測定，即設定最初亮度為 3000 cd/m^2 ，在恒定電流條件下，於 60°C 下施加電流，並測定亮度和電壓隨時間的變化。

圖 66 顯示此實施例製造的發光元件的亮度隨時間變化出現的下降很小。特別是元件 15，其氧化鋁濃度較低，亮度隨時間變化出現的下降很小。因此，發現使用本發明複合材料的發光元件具有較長壽命和高可靠性。

實施例 21

在此實施例中，測定含本發明複合材料的層的電子狀態。

採用共蒸發法，在石英基板上形成 200 nm 厚的含 PCzPCA1 和氧化鋁的層，此時，進行共蒸發使 PCzPCA1 與

(100)

氧化鋁的重量比值為 1 : 0.5。對該含 PCzPCA1和氧化鋁的層進行 ESR(電子自旋共振)測定。其結果示於圖 68。ESR 測定是一種測定方法，其中在具有未成對電子的樣品上施加強磁場，引起未成對電子的能階的塞曼(Zeeman)分裂，並採用微波共振吸收躍遷，該躍遷相當於能階之間的能量差。這種 ESR 測定透過測定發生吸收時的磁場頻率和強度來顯示是否存在未成對電子以及自旋態。此外，由吸收強度可獲得電子自旋濃度。使用電子自旋共振分光計(JES-TE200, JEOL Ltd.製造)，在下面條件下進行測定：共振頻率，9.3 GHz；調變頻率，100 kHz；調變寬度，0.63 mT；放大度，50；時間常數，0.1秒；微波輸入，1 mW；掃描時間，4分鐘；測定時溫度，室溫。注意到，使用氧化鎂載持的錳作為磁場校準用的樣品。此外，作為比較例，還在 PCzPCA1單膜(厚度：200 nm)和氧化鋁單膜(厚度：200 nm)上進行 ESR 測定。PCzPCA1單膜的 ESR 測定結果示於圖 69，氧化鋁單膜的 ESR 測定結果示於圖 70。

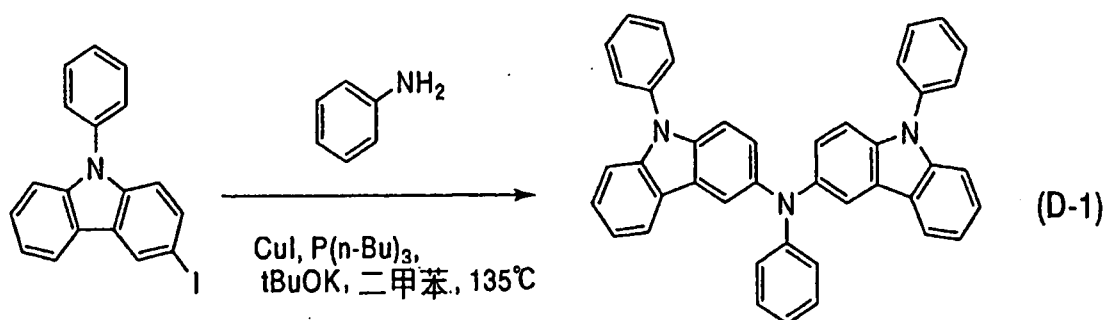
如圖 68至 70所示，在 PCzPCA1單膜和氧化鋁單膜上都未檢測到 ESR 訊號，而在含 PCzPCA1和氧化鋁的層中檢測到 ESR 訊號。根據這些結果，發現含 PCzPCA1和氧化鋁的層具有未成對電子，並且其電子狀態不同於不具有未成對電子的 PCzPCA1單膜和氧化鋁單膜。注意到，由圖 68發現含 PCzPCA1和氧化鋁的層的 g 值為 2.0024，很接近自由電子的 g 值即 2.0023。另一方面，發現線寬較窄，

(101)

0.67 mT，而自旋濃度為 3.4×10^{20} 自旋/cm³。

實施例 22

在此實施例中，說明合成不同於實施例 1、由結構式 (10) 表示的 3-[N-(9-苯基吡啶-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基吡啶 (縮寫：PCzPCA1) 的方法。PCzPCA1 的合成路線示於 (D-1)。



將 1.60 毫克 (4.33 毫莫耳) 3-碘-9-苯基吡啶、19.0 毫克 (0.1 毫莫耳) 碘化銅 (I)、1.10 克 (10 毫莫耳) 三級丁醇鉀、1.0 mL 三正丁基磷 (0.2 mol/L 脫水己烷溶液) 加到一個 200-mL 三頸燒瓶中，用氮氣置換該燒瓶中的氣氛。在其中加入 10 mL 二甲苯、0.2 mL (2.1 mmol, 195.6 mg) 苯胺，混合物在 135°C 回流 6 小時。將反應溶液冷卻至室溫，在其中加入 100 mL 甲苯，然後將混合物通過矽酸鎂和 Celite® 進行過濾。獲得的濾液用水洗滌兩次，水相用甲苯萃取兩次，含有機相的萃取溶液用飽和氯化鈉溶液洗滌，用硫酸鎂乾燥。該溶液自然過濾，濃縮該濾液獲得的化合物進行

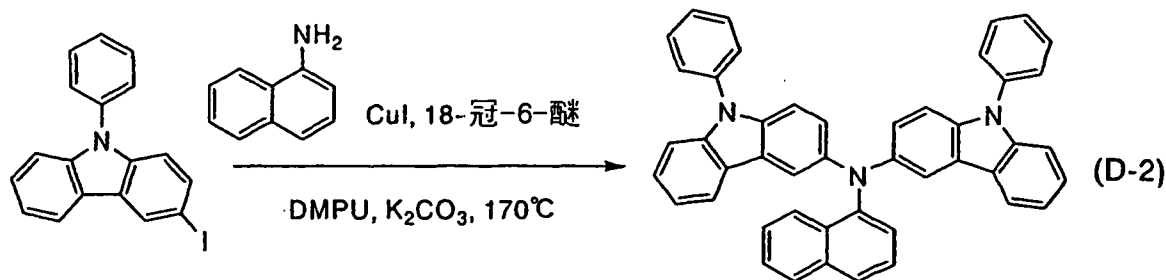
(102)

矽膠層析(甲苯-己烷混合溶液)，獲得目標物質。獲得140毫克(產率：21%)淡黃色固體。

採用此實施例的合成方法，可以透過一步驟反應獲得本發明的咪唑衍生物。

實施例 23

在此實施例中，說明合成不同於實施例3、由結構式(17)表示的3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑(縮寫：PCzPCN1)的方法。PCzPCN1的合成路線示於(D-2)。



在一個200-mL三頸燒瓶中加入3.69克(0.01 mol)3-碘-9-苯基咪唑、716毫克(5毫莫耳)1-萘胺、385毫克(2毫莫耳)碘化銅、2.74克(0.02 mol)碳酸鉀和771毫克(0.02 mol)18-冠-6-醚，用氮氣置換該燒瓶中的氣氛。在其中加入8 mL DMPU，於170°C攪拌該混合物24小時。將反應溶液冷卻至室溫，用水洗滌兩次，水相用甲苯萃取兩次，事先已經洗滌的含有機相的萃取溶液用飽和氯化鈉溶液洗滌，並用硫酸鎂乾燥。溶液自然過濾，濃縮濾液後獲得的化合物透過矽膠層析(己烷：甲苯=7：3)純化，獲得目標物質，即

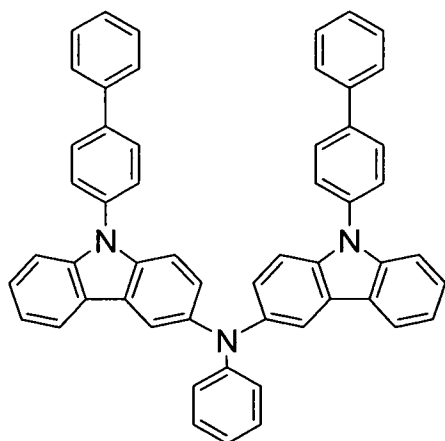
(103)

1.52克(產率：48%)淡黃色固體。

採用此實施例的合成方法，可以透過一步驟反應獲得本發明的咪唑衍生物。

實施例 24

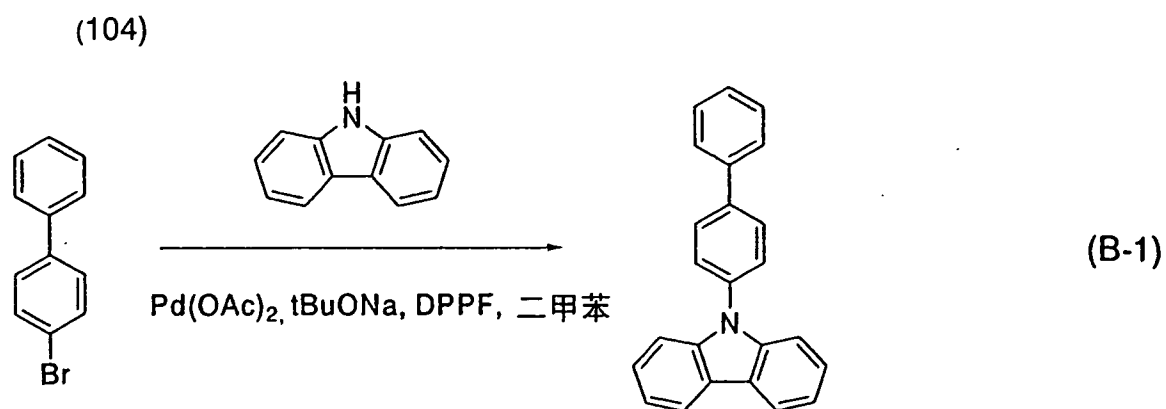
在此實施例中，說明合成屬於本發明咪唑衍生物的一個例子的結構式(70)表示的3-{N-[9-(4-聯苯基)咪唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咪唑(縮寫：BCzBCA1)的方法。



(70)

[步驟 1]

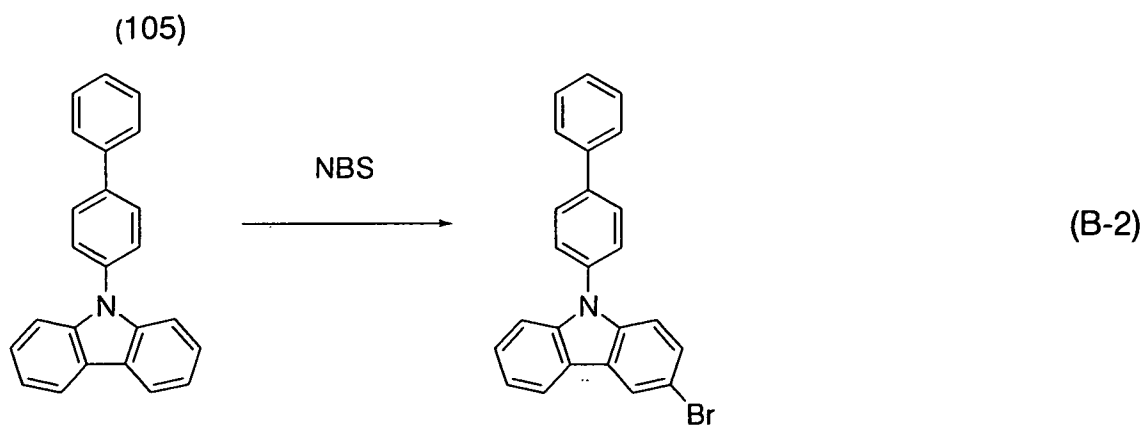
說明合成9-(4-聯苯基)咪唑的方法。9-(4-聯苯基)咪唑的合成路線示於(B-1)。



在一個三頸燒瓶中加入 12 克 (50 毫莫耳) 4-溴聯苯、8.4 克 (50 毫莫耳) 咔唑、230 毫克 (1 毫莫耳) 乙酸鈣、1.8 克 (3.0 毫莫耳) 1,1-雙(二苯基膦)二茂鐵和 13 克 (180 毫莫耳) 三級丁醇鈉，用氮氣置換該燒瓶中的氣氛，然後在其中加入 80 mL 脫水二甲苯，並進行脫氣。在氮氣氛中，在 120°C 加熱和攪拌 7.5 小時。反應結束後，在該懸浮液中加入約 600 mL 熱甲苯，通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite[®] 過濾兩次。獲得的濾液進行濃縮，在其中加入己烷，並進行再結晶。過濾後收集殘餘物，乾燥後獲得 14 克 (產率：87%) 9-(4-聯苯基) 咔唑，為乳脂色粉末。

[步驟 2]

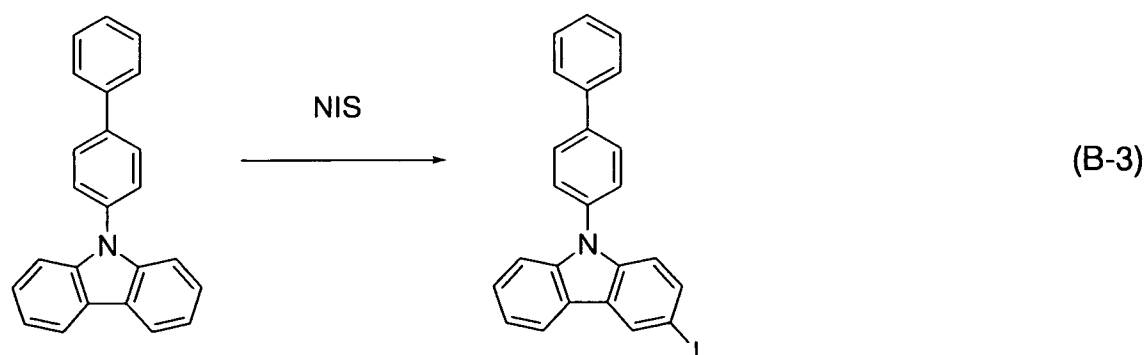
說明 3-溴-9-(4-聯苯基) 咔唑的合成方法。3-溴-9-(4-聯苯基) 咔唑的合成路線示於 (B-2)。



將 3.1 克 (10 毫莫耳) 9-(4-聯苯基) 咔唑溶於 100 mL 氯仿，在其中緩慢加入 1.8 克 (10 毫莫耳) N-溴琥珀醯亞胺。攪拌該混合物一夜 (約 24 小時)，然後用水洗滌。在其中加入硫酸鎂，以除去水並進行過濾。濾液進行濃縮、收集和乾燥。獲得 3.7 克 (產率：95%) 3-溴-9-(4-聯苯基) 咔唑，為灰棕色 (beige) 粉末。

[步驟 3]

說明 3-碘-9-(4-聯苯基) 咔唑的合成方法。3-碘-9-(4-聯苯基) 咔唑的合成路線示於 (B-3)。



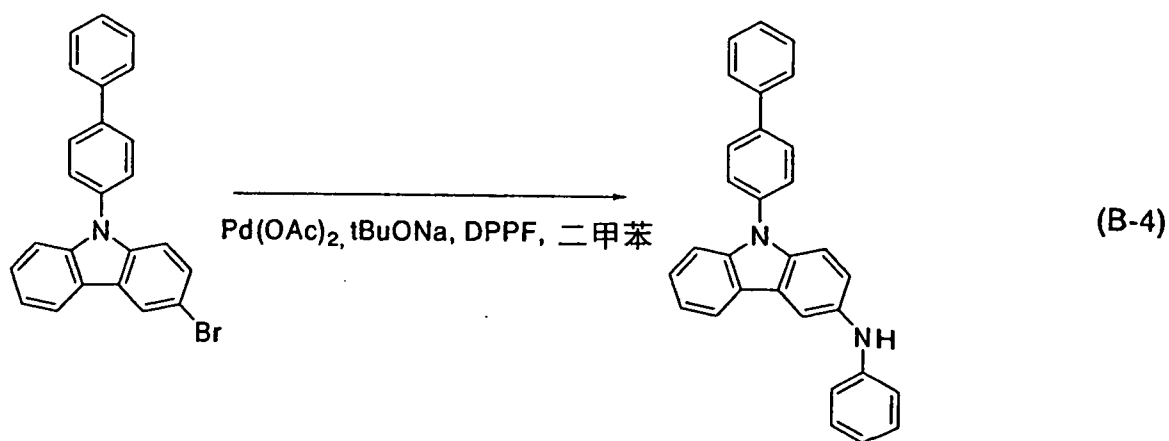
將 3.2 克 (10 毫莫耳) 9-(4-聯苯基) 咔唑溶於 200 mL 冰乙酸、200 mL 甲苯和 50 mL 乙酸乙酯的混合溶劑中。在其

(106)

中緩慢加入 2.3 克 (10 毫莫耳) N-碘琥珀醯亞胺。攪拌該混合物一夜 (約 24 小時)，然後用水、硫代硫酸鈉水溶液和飽和氯化鈉溶液進行洗滌。在其中加入硫酸鎂以除去水，過濾後獲得濾液。濾液進行濃縮，與丙酮和己烷混合，然後在超音波下再結晶。過濾後獲得殘餘物。收集該殘餘物並進行乾燥。獲得 4.4 克 (產率：98%) 3-碘-9-(4-聯苯基) 咪唑，為灰棕色粉末。

[步驟 4]

說明 N-[(4-聯苯基)咪唑-3-基]-N-苯胺 (縮寫：BCA) 的合成方法。BCA 的合成路線示於 (B-4)。



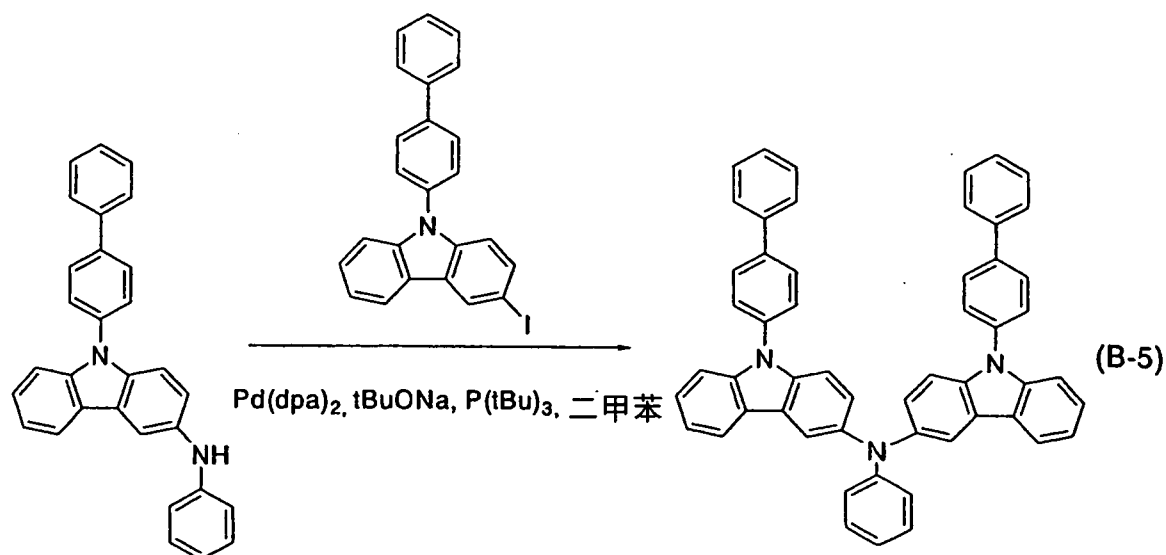
在一個三頸燒瓶中加入 3.7 克 (9.2 毫莫耳) 3-溴-9-(4-聯苯基) 咪唑、63 毫克 (0.3 毫莫耳) 乙酸鈣、330 毫克 (0.6 毫莫耳) 1,1-雙(二苯基膦)二茂鐵和 1.5 克 (15 毫莫耳) 三級丁醇鈉，用氮氣置換該燒瓶中的氣氛，然後加入 20 mL 脫水二甲苯，並進行脫氣。然後加入 9.3 克 (10 毫莫耳) 苯胺。在氮氣中，在 130°C 加熱和攪拌 4 小時。反應結束後，在該懸浮

(107)

液中加入約 300 mL 熱甲苯，該混合物通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite[®]進行過濾。獲得的濾液進行濃縮，並在其中加入己烷。然後，透過超音波沈澱。進行過濾，乾燥殘餘物，獲得 3.5 克 (產率：93 %) N-[(4-聯苯基)咪唑-3-基]-N-苯胺 (BCA)，為乳脂色粉末。

[步驟 5]

說明 3-{N-[9-(4-聯苯基)咪唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咪唑 (縮寫：BCzBCA1) 的合成方法。BCzBCA1 的合成路線示於 (B-5)。



在一個三頸燒瓶中加入 3.5 克 (7.9 毫莫耳) 3-碘-9-(4-聯苯基)咪唑、3.3 克 (8.0 毫莫耳) N-[(4-聯苯基)咪唑-3-基]-N-苯胺、230 毫克 (0.4 毫莫耳) 雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)和 1.2 克 (12 毫莫耳) 三級丁醇鈉，用氮氣置換該燒瓶中的氣氛，然後，在其中加入 30 mL 脫水二甲苯，並進行脫氣。在其中

(108)

加入 1.4 mL (1.2 毫莫耳) 10 重量 % 三 (三級丁基) 膦的己烷溶液。在氮氣氛中，在 110°C 加入和攪拌 3 小時。反應結束後，在該懸浮液中加入約 500 mL 熱甲苯，通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite® 進行過濾。用矽膠管柱層析法 (甲苯：己烷 = 1：1) 對所獲濾液進行濃縮，製得目標物質。該目標物質進行濃縮並在其中加入己烷。然後，透過超音波沈澱。獲得 1.1 克 (產率：19 %) 3- $\{N-[9-(4\text{-聯苯基})\text{咪唑}-3\text{-基}]-N\text{-苯基胺基}\}$ -9-(4-聯苯基)咪唑 (縮寫：BCzBCA1)，為乳脂色粉末。¹H-NMR 數據如下。¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d)： δ = 6.86 (t, J = 7.2, 1H), 6.94 (d, J = 7.8, 2H), 7.18 - 7.24 (m, 4H), 7.30 (dd, J = 8.9, 1.8, 2H), 7.41 - 7.54 (m, 12H), 7.70 (d, J = 8.4, 4H), 7.77 (d, J = 7.2, 4H), 7.94 (d, J = 8.4, 4H), 8.06 (d, J = 2.1, 2H), 8.12 (d, J = 7.8, 2H)。¹H-NMR 光譜示於圖 73A，圖 73A 中 6.0 ppm - 9.0 ppm 部分的放大圖示於圖 73B。¹³C-NMR 數據如下：(75.5 MHz, DMSO-d)： δ = 109.6, 110.7, 117.4, 119.4, 119.7, 119.8, 120.5, 120.5, 122.4, 123.7, 125.0, 126.2, 126.5, 126.8, 127.5, 128.1, 128.8, 136.0, 136.9, 139.1, 139.1, 140.6, 140.8, 149.3。¹³C-NMR 光譜示於圖 74A。圖 74A 的 6.0 ppm - 9.0 ppm 部分的放大圖示於圖 74B。

按照與實施例 1-3 相同的方式，對獲得的 BCzBCA1 進行熱重-微差熱分析 (TG-DTA)。用熱重/微差熱分析儀 (TG/DTA 320, Seiko Instruments Inc. 製造)，在氮氣氛中，以 10°C / 分鐘的升溫速度測定熱物理性質。結果，由重

(109)

力和溫度之間的關係(熱重分析)，在常壓下，重力為開始測定時重力的95%或更小時的溫度為425℃。

用微差掃描量熱器(Pyris 1 DSC, Perkin Elmer Co., Ltd.製造)測定玻璃轉變溫度(T_g)。以40℃/分鐘速度將樣品從-10℃加熱至400℃後，以40℃/分鐘速度冷卻到-10℃。之後，以10℃/分鐘加熱該樣品至400℃，因而獲得圖75所示的DSC圖譜。根據該圖譜，BCzBCA1的玻璃轉變溫度(T_g)為137℃。因此，發現BCzBCA1具有高玻璃轉變點。在此測定中，沒有觀察到顯示熔點的熱吸收峰。

圖76所示是BCzBCA1的甲苯溶液的吸收光譜。使用紫外光-可見光分光光度計(V-550, JASCO Corporation製造)進行該測定。將溶液放入石英槽中作為樣品，圖76所示為減去石英吸收光譜後的吸收光譜。圖76中，橫軸表示波長(nm)，縱軸表示吸收強度(任意單位)。BCzBCA1的甲苯溶液的最大吸收波長為395 nm。圖77所示是BCzBCA1的甲苯溶液的發射光譜。圖77中，橫軸表示波長(nm)，縱軸表示發射強度(任意單位)。BCzBCA1甲苯溶液的最大發射波長為434 nm(激發波長：323 nm)。

BCzBCA1薄膜的吸收光譜示於圖78。使用紫外光-可見光分光光度計(V-550, JASCO Corporation製造)進行該測定。將薄膜蒸發在石英基板上作為樣品，圖78所示為減去石英吸收光譜後的吸收光譜。圖78中橫軸表示波長(nm)，縱軸表示吸收強度(任意單位)。BCzBCA1薄膜的最大吸收波長為318 nm。BCzBCA1薄膜的發射光譜示於圖79。圖

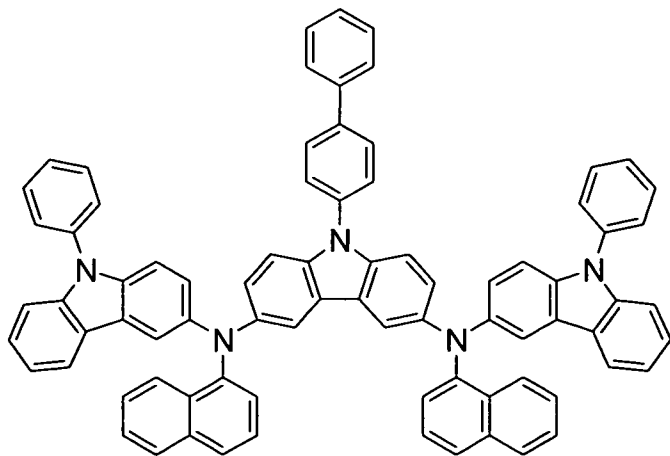
(110)

79中，橫軸表示波長(nm)，縱軸表示發射強度(任意單位)。BCzBCA1薄膜的最大發射波長為445 nm(激發波長：318 nm)。

此外，測定 BCzBCA1在薄膜態的 HOMO 能階和 LUMO 能階。HOMO 能階值採用下面方式獲得，即，將光電子分光計(AC-2，Riken Keiki Co.,Ltd.製造)測得的離子化電位值轉變為負值。LUMO 能階值透過下面方式獲得，即，用圖78中的薄膜的吸收邊緣作為能隙，並將該吸收邊緣的值加到 HOMO 能階值上。結果，HOMO 能階和 LUMO 能階分別為 -5.14 eV 和 -2.04 eV。

實施例 25

在此實施例中，說明合成屬於本發明咪唑衍生物的一個例子的結構式(71)表示的3,6-雙[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)咪唑(縮寫：BCzPCN2)的方法。

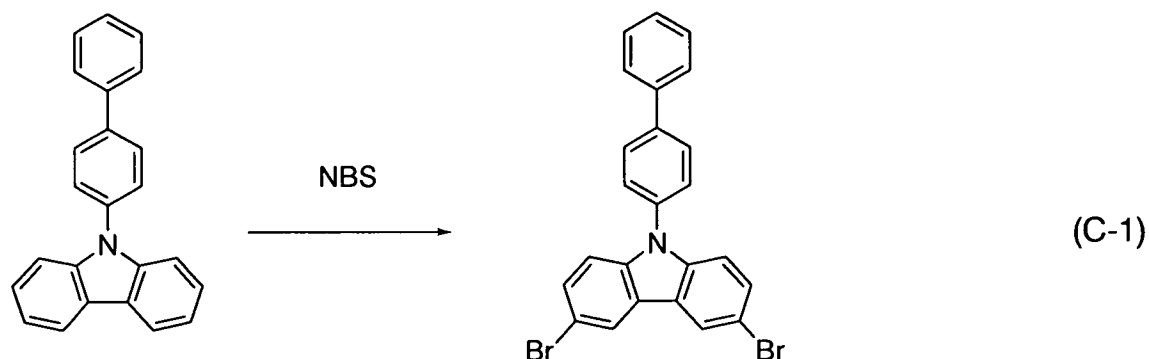


(71)

[步驟 1]

(111)

說明 3,6-二溴-9-(4-聯苯基)吡啶的合成方法。3,6-二溴-9-(4-聯苯基)吡啶的合成路線示於 (C-1)。



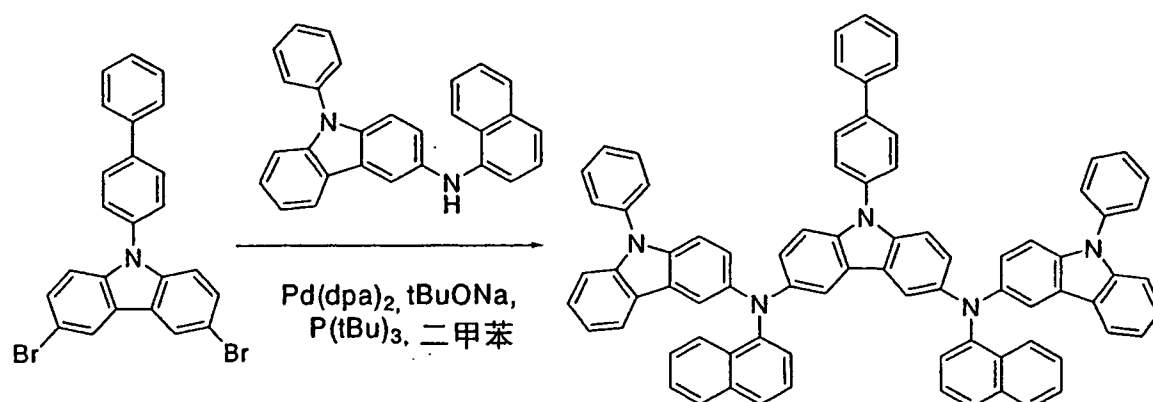
將 9.6 克 (30 毫莫耳) 9-(4-聯苯基)吡啶溶於 250 mL 甲苯、250 mL 乙酸乙酯和 50 mL 冰乙酸的混合溶液中。在其中緩慢加入 13 克 (75 毫莫耳) N-溴琥珀醯亞胺。攪拌該混合物 5 天 (約 100 小時)，用水和硫代硫酸鈉水溶液進行洗滌，用氫氧化鈉水溶液進行中和，然後再用水進行洗滌。在其中加入硫酸鎂，以除去水，過濾後獲得濾液。該濾液進行濃縮、收集和乾燥。獲得 15 克 (產率：100%) 3,6-二溴-9-(4-聯苯基)吡啶，為灰棕色粉末。NMR 數據如下。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃-d) : δ = 7.29 (d, J = 8.7, 2H), 7.40 (t, J = 7.5, 1H), 7.47-7.56 (m, 6H), 7.67 (d, J = 7.5, 2H), 7.81 (d, J = 8.4, 2H), 8.20 (d, J = 2.1, 2H)。¹H-NMR 光譜示於圖 80A。圖 80A 中 6.0 ppm 至 9.0 ppm 部分的放大圖示於圖 80B。¹³C-NMR 的數據如下。¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃-d) : δ = 111.6, 113.3, 123.3, 123.3, 124.2, 127.2, 127.3, 127.9, 128.8, 129.0, 129.5, 136.1, 140.1, 141.3。¹³C-NMR 光譜示於圖 81A 和 81B。圖 81A 中 100 ppm-150 ppm 部分的放

(112)

大圖示於圖 81B。

[步驟 2]

說明 3,6-雙 [N-(1-萘基)-N-(9-苯基吡啶-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)吡啶 (縮寫: BCzPCN2) 的合成方法。BCzPCN2 的合成路線示於 (C-2)。



在一個三頸燒瓶中加入 2.4 克 (5.0 毫莫耳) 3,6-二溴-9-(4-聯苯基)吡啶、3.8 克 (10 毫莫耳) PCN、580 毫克 (1.0 毫莫耳) 雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)、6.0 mL (3 毫莫耳) 10 重量%三(三級丁基)磷的己烷溶液和 3.0 克 (30 毫莫耳) 三級丁醇鈉，用氮氣置換該燒瓶中的氣氛。然後在其中加入 10 mL 脫水二甲苯，並進行脫氣。在 130°C 加熱和攪拌該混合物 12 小時。反應結束後，在該懸浮液中加入約 550 mL 熱甲苯，並通過矽酸鎂、氧化鋁和 Celite[®] 進行過濾。用矽膠管柱層析法 (甲苯: 己烷 = 2: 1) 對所獲濾液進行濃縮，得到目標物質。目標物質進行濃縮，並在其中加入己烷。然後透過超音波沈澱。獲得 2.7 克 (產率: 51%) 3,6-雙 [N-(1-萘基)-N-(9-苯基吡啶-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)吡啶 (縮寫:

(113)

BCzPCN2)，為檸檬色粉末。NMR 數據如下。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d) : $\delta=6.88-7.67(\text{m}, 45\text{H})$, $7.76-7.79(\text{d}, J=7.8, 4\text{H})$, $7.84-7.86(\text{d}, J=7.8, 2\text{H})$, $7.97-7.99(\text{d}, J=7.8, 2\text{H})$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 光譜示於圖 82A，圖 82A 中 6.0 ppm-9.0 ppm 部分的放大圖示於圖 82B。 $^{13}\text{C-NMR}$ 數據如下。 $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO-d) : $\delta=109.3$, 110.1 , 110.5 , 113.3 , 113.3 , 114.5 , 114.6 , 119.4 , 120.2 , 122.0 , 122.2 , 123.1 , 123.2 , 123.3 , 124.0 , 124.7 , 125.2 , 125.6 , 125.9 , 126.2 , 126.4 , 126.5 , 127.1 , 127.4 , 127.9 , 128.1 , 128.7 , 129.7 , 129.8 , 134.8 , 135.8 , 136.1 , 136.7 , 136.8 , 138.8 , 139.0 , 140.4 , 142.9 , 143.3 , 144.8 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜示於圖 83A。圖 83A 中 100 ppm 至 150 ppm 的放大圖示於圖 83B。

按照與實施例 1-4 相同的方式，對獲得的 BCzPCN2 進行熱重-微差熱分析 (TG-DTA)。用熱重/微差熱分析儀 (TG/DTA 320, Seiko Instruments Inc. 製造)，在氮氣氛中，以 10°C /分鐘的升溫速度測定熱物理性質。結果，由重力和溫度之間的關係 (熱重分析)，在常壓下，重力為開始測定時重力的 95% 或更小時的溫度為 500°C 或更高。

用微差掃描量熱器 (Pyris 1 DSC, Perkin Elmer Co., Ltd. 製造) 測定玻璃轉變點 (T_g)。以 40°C /分鐘速度將樣品從 -10°C 加熱至 400°C 後，以 40°C /分鐘速度冷卻到 -10°C 。之後，以 10°C /分鐘加熱該樣品至 400°C ，因而獲得圖 84 所示的 DSC 圖譜。根據該圖譜，發現 BCzPCN2 的玻璃轉變點 (T_g) 為 185°C 。因此，發現 BCzPCN2 具有高玻璃轉變

(114)

點。在此測定中，沒有觀察到顯示熔點的熱吸收峰。

圖 85 所示是 BCzPCN2 的甲苯溶液的吸收光譜。使用紫外光-可見光分光光度計 (V-550, JASCO Corporation 製造) 進行該測定。將溶液放入石英槽中作為樣品，圖 85 所示是減去石英吸收光譜後的吸收光譜。圖 85 中，橫軸表示波長 (nm)，縱軸表示吸收強度 (任意單位)。BCzPCN2 的甲苯溶液的最大吸收波長為 370 nm。圖 86 所示是 BCzPCN2 的甲苯溶液的發射光譜。圖 86 中，橫軸表示波長 (nm)，縱軸表示發射強度 (任意單位)。BCzPCN2 甲苯溶液的最大發射波長為 465 nm (激發波長：320 nm)。

實施例 26

在此實施例中，說明使用本發明複合材料的發光元件。

首先，在一基板上形成發光元件的第一電極。在此實施例中，第一電極用作陽極。使用含氧化矽的氧化銻錫透明導電膜作為材料，採用濺鍍法形成陽極。

然後，將上面形成有第一電極的基板固定在真空蒸發設備的基板固定器，使有第一電極的那一面向下。然後，採用共蒸發法，形成 50 nm 厚的含 BCzBCA1 和氧化鋁的層。此時，進行共蒸發，使 BCzBCA1 和氧化鋁的重量比值為 4 : 1 (= BCzBCA1 : 氧化鋁)。

隨後，由具有優良電洞傳輸性質的物質形成電洞傳輸層。可使用各種電洞傳輸物質作為形成電洞傳輸層的材料

(115)

。在此實施例中，採用蒸發法，用 α -NPD形成10 nm厚的電洞傳輸層。

隨後形成發光層。注意到，電洞和電子在該發光層中重組，導致發射光。在此實施例中，使用Alq₃用作主體物質，香豆素6用作客體物質，透過共蒸發法形成40 nm厚的發光層，使Alq₃與香豆素6的重量比值為1:0.01。

然後，形成電子傳輸層。在此實施例中，採用蒸發法，用Alq₃形成10 nm厚的電子傳輸層。

隨後，形成電子注入層。在此實施例中，透過蒸發Alq₃和鋰形成20 nm厚的電子注入層，調節重量比值為1:0.01(Alq₃:鋰)。

最後，形成第二電極，從而製成本發明的發光元件。在此實施例中，透過蒸發Al形成200 nm厚的第二電極。在此實施例製造的發光元件稱作元件17。

此實施例製造的元件17的電流-電壓特性示於圖87；電流效率-亮度特性示於圖88；亮度-電壓特性示於圖89。

如圖87至89所示，此實施例製造的發光元件17在電流-電壓特性、電流效率-亮度特性和亮度-電壓特性方面都很優良。這部分是因爲含本發明複合材料的層在可見光區沒有強吸收峰。此外，由於含本發明複合材料的層具有高導電率，因此顯示有利的電流-電壓特性。

換句話說，發現將本發明複合材料用於發光元件，能降低達到一定亮度的光發射所需的驅動電壓。具體而言，在元件17情況，達到1000 cd/m²亮度的光發射所需的電壓

(116)

為 5.8 V，此時電流密度為 9.1 mA/cm^2 。換言之，發現將本發明複合材料用於發光元件，低電壓驅動和低電流驅動成為可能。

此外，圖 90 示出此實施例製造的元件 17 的功率效率 - 亮度特性。功率效率越高意味著能耗越低，由圖 90 可知，本發明的發光元件具有有利的功率效率。

【圖式簡單說明】

圖 1A 至 1C 是說明本發明發光元件的圖。

圖 2 是說明本發明發光元件的圖。

圖 3A 至 3C 是說明本發明發光元件的圖。

圖 4A 至 4C 是說明本發明發光元件的圖。

圖 5A 至 5C 是說明本發明發光元件的圖。

圖 6A 至 6C 是說明本發明發光元件的圖。

圖 7A 和 7B 是說明本發明發光裝置的圖。

圖 8 是說明本發明發光裝置的圖。

圖 9A 至 9E 是說明使用本發明發光裝置的電器的圖。

圖 10 是說明本發明發光元件的圖。

圖 11 所示是 3-[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 12 所示是 3-[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 13 所示是 3-[N-(9-苯基咪唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咪唑的吸收光譜。

(118)

圖 26 所示是 3-(N-苯基胺基)-9-苯基咪唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 27 所示是 3-[N-(1-萘基)胺基]-9-苯基咪唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 28 所示是 3-[N-(1-萘基)胺基]-9-苯基咪唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 29 所示是 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 30 所示是 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 31 是說明本發明發光元件的圖。

圖 32 所示是本發明複合材料的吸收光譜。

圖 33 所示是本發明複合材料的吸收光譜。

圖 34 所示是本發明複合材料的透光度。

圖 35 所示是在實施例 7 製造的發光元件的電流-電壓特性。

圖 36 所示是在實施例 7 製造的發光元件的亮度-電壓特性。

圖 37 所示是在實施例 7 製造的發光元件的電流效率-亮度特性。

圖 38 所示是在實施例 7 製造的發光元件的歸一化亮度隨時間的變化。

圖 39 所示是在實施例 7 製造的發光元件的電壓隨時間的變化。

(119)

圖 40 所示是對作為本發明的咪唑衍生物的 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑的熱重分析結果。

圖 41 所示是對作為本發明的咪唑衍生物的 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑的吸收光譜。

圖 42 所示是對作為本發明的咪唑衍生物的 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑的發射光譜。

圖 43 所示是在實施例 9 和 10 製造的發光元件的電流-電壓特性。

圖 44 所示是在實施例 9 和 10 製造的發光元件的亮度-電壓特性。

圖 45 所示是在實施例 9 和 10 製造的發光元件的電流效率-亮度特性。

圖 46 所示是在實施例 11 和 12 製造的發光元件的電流-電壓特性。

圖 47 所示是在實施例 11 和 12 製造的發光元件的亮度-電壓特性。

圖 48 所示是在實施例 11 和 12 製造的發光元件的電流效率-亮度特性。

圖 49 所示是對作為本發明的咪唑衍生物的 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑的 CV 特性。

圖 50 所示是對作為本發明的咪唑衍生物的 3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-苯基咪唑的微差掃描量熱法的測量結果。

(120)

圖 51A 和 51B 是蒸發設備的透視圖。

圖 52 所示是實施例 14 製造的元件的電流效率 - 亮度特性。

圖 53 所示是實施例 14 製造的元件的電流 - 電壓特性。

圖 54 所示是實施例 14 製造的元件的亮度 - 電壓特性。

圖 55 所示是本發明複合材料的吸收光譜。

圖 56 所示是本發明複合材料的透光度。

圖 57 所示是實施例 17 製造的元件的電流 - 電壓特性。

圖 58 所示是實施例 18 製造的元件的電流 - 電壓特性。

圖 59 所示是實施例 18 製造的元件的電流效率 - 亮度特性。

圖 60 所示是實施例 18 製造的元件的亮度 - 電壓特性。

圖 61 所示是實施例 19 製造的元件的電流 - 電壓特性。

圖 62 所示是實施例 19 製造的元件的電流效率 - 亮度特性。

圖 63 所示是實施例 19 製造的元件的亮度 - 電壓特性。

圖 64 所示是實施例 19 製造的元件的功率效率 - 亮度特性。

圖 65 所示是實施例 19 製造的元件的歸一化亮度隨時間的變化。

圖 66 所示是實施例 20 製造的元件的歸一化亮度隨時間的變化。

圖 67 所示是實施例 14 製造的發光元件的功率效率 - 亮度特性。

(121)

圖 68 所示是含 PCzPCA1 和氧化鋁之層的 ESR 測定結果。

圖 69 所示是 PCzPCA1 單一膜的 ESR 測定結果。

圖 70 所示是氧化鋁單一膜的 ESR 測定結果。

圖 71 所示是每微米本發明複合材料的吸光度。

圖 72 所示是每微米本發明複合材料的吸光度。

圖 73A 和 73B 所示是 3-{N-[9-(4-聯苯基)咔唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咔唑的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜。

圖 74A 和 74B 所示是 3-{N-[9-(4-聯苯基)咔唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咔唑的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜。

圖 75 所示是 3-{N-[9-(4-聯苯基)咔唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咔唑的 DSC 圖譜。

圖 76 所示是作為本發明咔唑衍生物的 3-{N-[9-(4-聯苯基)咔唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咔唑的甲苯溶液的吸收光譜。

圖 77 所示是作為本發明咔唑衍生物的 3-{N-[9-(4-聯苯基)咔唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咔唑的甲苯溶液的發射光譜。

圖 78 所示是作為本發明咔唑衍生物的 3-{N-[9-(4-聯苯基)咔唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咔唑的薄膜的吸收光譜。

圖 79 所示是作為本發明咔唑衍生物的 3-{N-[9-(4-聯苯基)咔唑-3-基]-N-苯基胺基}-9-(4-聯苯基)咔唑的薄膜的發射光譜。

(122)

圖 80A 和 80B 所示是 3,6-二溴-9-(4-聯苯基)咪唑的 ^1H -NMR 光譜。

圖 81A 和 81B 所示是 3,6-二溴-9-(4-聯苯基)咪唑的 ^{13}C -NMR 光譜。

圖 82A 和 82B 所示是 3,6-雙[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)咪唑的 ^1H -NMR 光譜。

圖 83A 和 83B 所示是 3,6-雙[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)咪唑的 ^{13}C -NMR 光譜。

圖 84 所示是 3,6-雙[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)咪唑的 DSC 圖譜。

圖 85 所示是 3,6-雙[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)咪唑的吸收光譜。

圖 86 所示是 3,6-雙[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咪唑-3-基)胺基]-9-(4-聯苯基)咪唑的發射光譜。

圖 87 所示是實施例 26 製造的元件的電流-電壓特性。

圖 88 所示是實施例 26 製造的元件的電流效率-亮度特性。

圖 89 所示是實施例 26 製造的元件的亮度-電壓特性。

圖 90 所示是實施例 26 製造的元件的功率效率-亮度特性。

【主要元件符號說明】

101：基板

102：第一電極

(123)

103 : 第一層

104 : 第二層

105 : 第三層

106 : 第四層

107 : 第二電極

200 : 基板

201 : 第一電極

202 : 第二電極

211 : 第一層

212 : 第二層

213 : 第三層

214 : 第四層

301 : 基板

302 : 第一電極

303 : 第一層

304 : 第二層

305 : 第三層

306 : 第四層

307 : 第二電極

400 : 基板

401 : 第一電極

402 : 第二電極

411 : 第一層

412 : 第二層

(124)

- 413 : 第三層
- 501 : 第一電極
- 502 : 第二電極
- 511 : 第一發光單元
- 512 : 第二發光單元
- 513 : 電荷產生層
- 601 : 驅動器電路部分(源極側驅動器電路)
- 602 : 像素部分
- 603 : 驅動器電路部分(閘極側驅動器電路)
- 604 : 密封基板
- 605 : 密封劑
- 607 : 空間
- 608 : 引線
- 609 : FPC(撓性印刷電路)
- 610 : 元件基板
- 611 : 切換 TFT
- 612 : 電流控制 TFT
- 613 : 第一電極
- 614 : 絕緣體
- 616 : 含發光物質的層
- 617 : 第二電極
- 618 : 發光元件
- 623 : n-通道 TFT
- 624 : p-通道 TFT

(125)

700：膜形成室

701：基板

702：蒸發掩膜

703a：蒸發護罩

703b：蒸發護罩 703a 的開口

704：蒸發源

705：箭頭

706：箭頭

707：沈降室

708：蒸發源

709：蒸發護罩

710：箭頭

951：基板

952：電極

953：絕緣層

954：分隔層

955：含發光物質的層

956：電極

1101：第一電極

1102：第二電極

1111R、1111G、1111B：第一層

1112R、1112G、1112B：第二層

1113R、1113G、1113B：第三層

1114R、1114G、1114B：第四層

(126)

- 9101 : 機 殼
- 9102 : 支 架
- 9103 : 顯 示 部 分
- 9104 : 喇 叭 部 分
- 9105 : 視 頻 輸 入 端
- 9201 : 主 體
- 9202 : 機 殼
- 9203 : 顯 示 部 分
- 9204 : 鍵 盤
- 9205 : 外 部 連 接 埠
- 9206 : 指 示 滑 鼠
- 9301 : 主 體
- 9302 : 顯 示 部 分
- 9303 : 臂 部 分
- 9401 : 主 體
- 9402 : 機 殼
- 9403 : 顯 示 部 分
- 9404 : 音 頻 輸 入 部 分
- 9405 : 音 頻 輸 出 部 分
- 9406 : 操 作 鍵
- 9407 : 外 部 連 接 埠
- 9408 : 天 線
- 9501 : 主 體
- 9502 : 顯 示 部 分

(127)

9503 : 機 殼

9504 : 外 部 連 接 埠

9505 : 遠 端 控 制 接 收 部 分

9506 : 影 像 接 收 部 分

9507 : 電 池

9508 : 音 頻 輸 入 部 分

9509 : 操 作 鍵

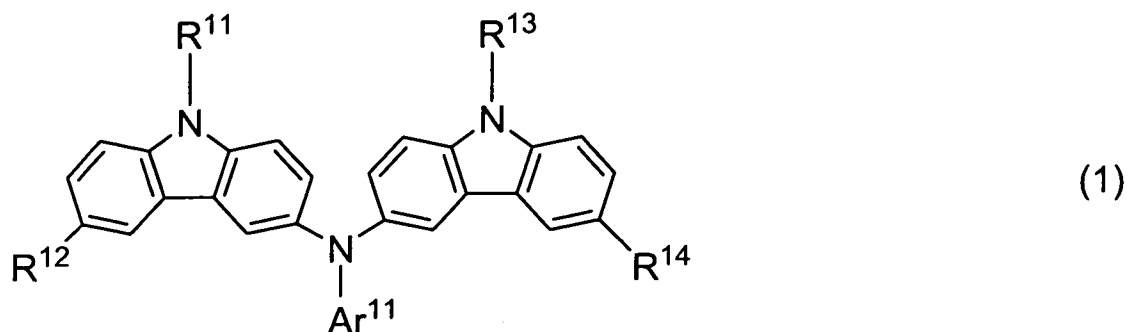
9510 : 目 鏡 部 分

十、申請專利範圍

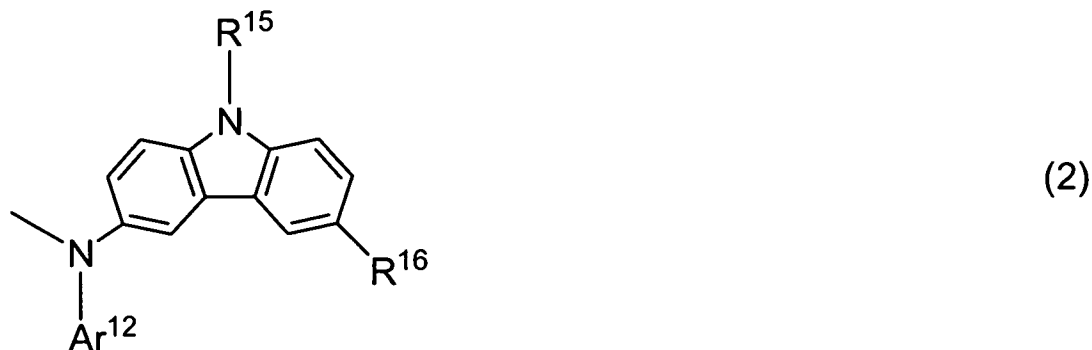
1. 一種複合材料，包含：

通式(1)表示的咪唑衍生物；及

氧化鋁；



式中， R^{11} 和 R^{13} 是相同或不同，各自表示以下中的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-25個碳原子的芳基、有5-9個碳原子的雜芳基、芳烷基和有1-7個碳原子的醯基； Ar^{11} 表示有6-25個碳原子的芳基和有5-9個碳原子的雜芳基中的一種； R^{12} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基和有6-12個碳原子的芳基中的任一種； R^{14} 表示氫、有1-6個碳原子的烷基、有6-12個碳原子的芳基和通式(2)表示的取代基中的任一種，



式中 R^{15} 表示以下的任一種：氫、有1-6個碳原子的烷

基、有 6-25 個碳原子的芳基、有 5-9 個碳原子的雜芳基、芳烷基和有 1-7 個碳原子的醯基； Ar^{12} 表示有 6-25 個碳原子的芳基和有 5-9 個碳原子的雜芳基中的一種； R^{16} 表示氫、有 1-6 個碳原子的烷基和有 6-12 個碳原子的芳基中的任一種。

2. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{11} 和 R^{13} 中至少一個是有 6-25 個碳原子的芳基或有 5-9 個碳原子的雜芳基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{11} 和 R^{13} 中有一個是苯基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{11} 和 R^{13} 各自是有 6-25 個碳原子的芳基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{11} 和 R^{13} 各自是有 5-9 個碳原子的雜芳基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{11} 和 R^{13} 各自是苯基。

7. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{12} 是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

8. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{14} 是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

9. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{16} 是氫、三級丁基、苯基和聯苯基中任一種。

10. 一種發光元件，包含在一對電極之間含有發光物質的層，其中該含有發光物質的層具有包含申請專利範

圖第 1 項所述複合材料的層。

11. 如申請專利範圍第 10 項之發光元件，其中該含複合材料的層係與該對電極中作為陽極的電極相接觸。

12. 如申請專利範圍第 10 項之發光元件，其中該含複合材料的層係與該對電極中作為陰極的電極相接觸。

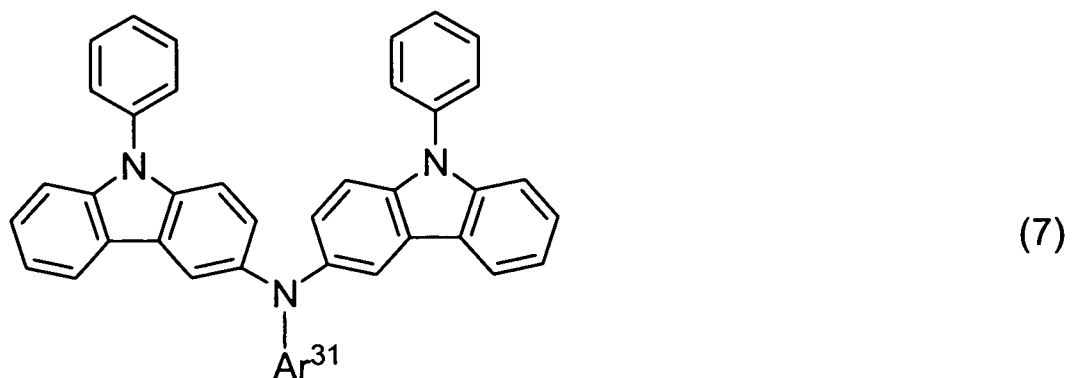
13. 一種發光裝置，包括申請專利範圍第 10 項之發光元件，和控制該發光元件發光的控制工具 (control means)。

14. 一種電器，包括顯示部分，其中此顯示部分設有申請專利範圍第 10 項之發光元件和控制該發光元件發光的控制工具。

15. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{14} 表示氫、有 1-6 個碳原子的烷基和有 6-12 個碳原子的芳基中的任一種。

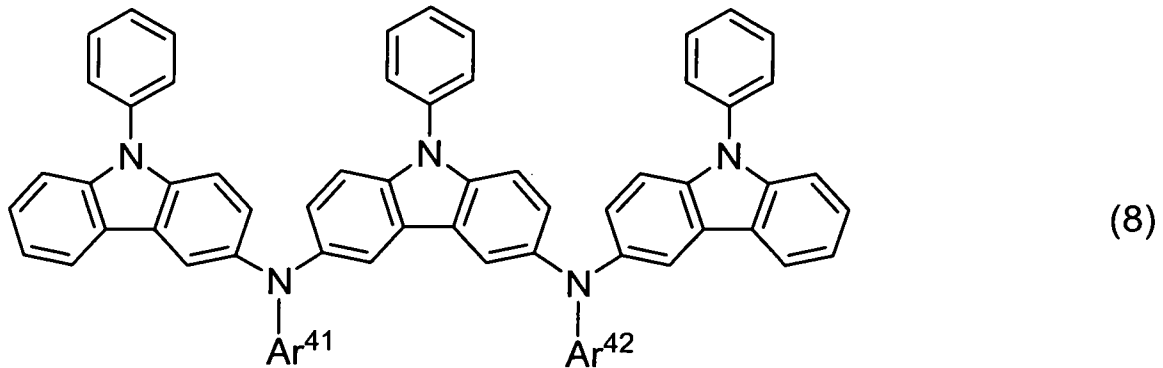
16. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中 R^{14} 表示通式 (2) 表示的取代基。

17. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中該咪唑衍生物是以通式 (7) 表示，



式中 Ar^{31} 表示苯基或萘基。

18. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中該咪唑衍生物是以通式 (8) 表示，



式中， Ar^{41} 和 Ar^{42} 可以相同或不同，且表示苯基或萘基。

19. 如申請專利範圍第 1 項之複合材料，其中該咪唑衍生物與氧化鋁係混合於該複合材料中。

圖 1A

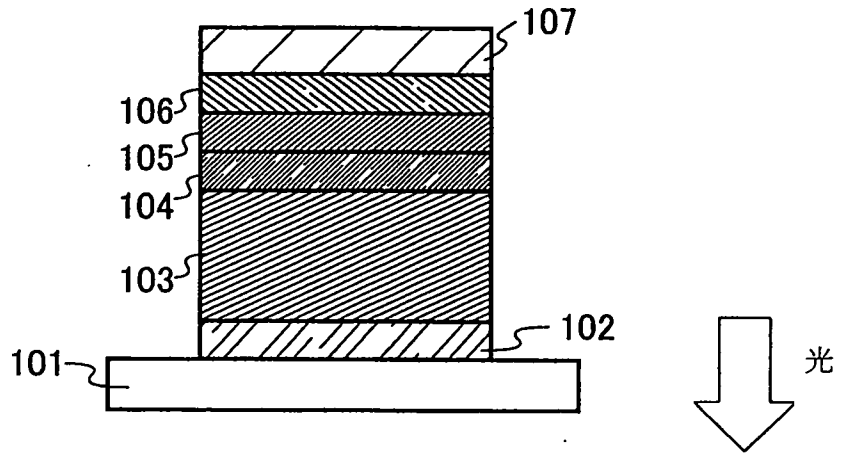


圖 1B

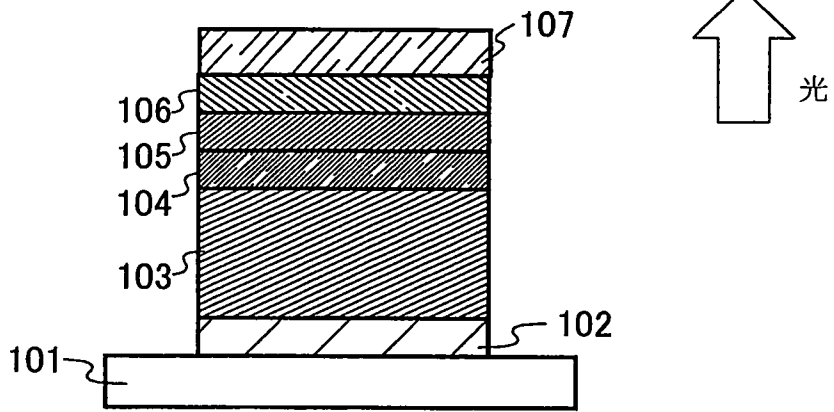


圖 1C

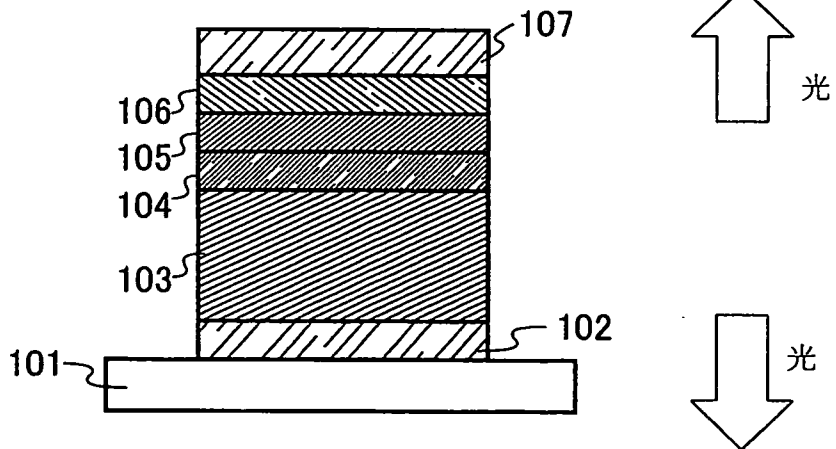


圖 2

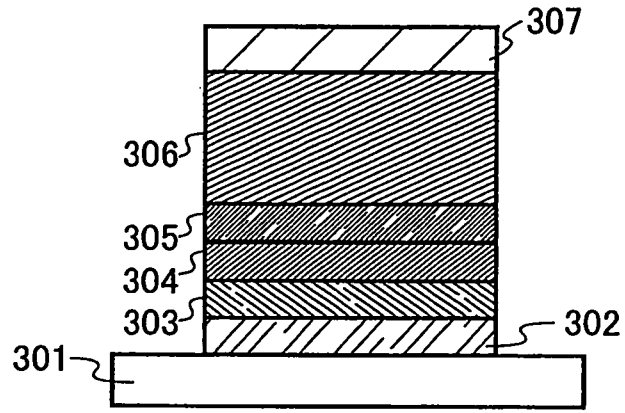


圖 3A

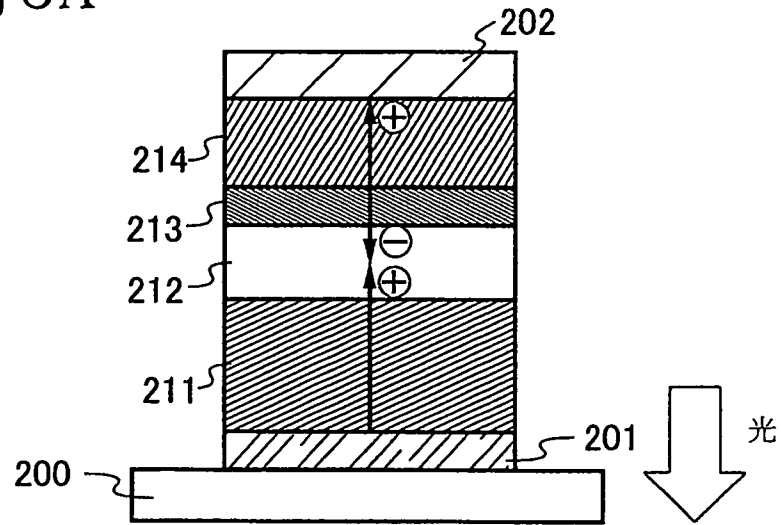


圖 3B

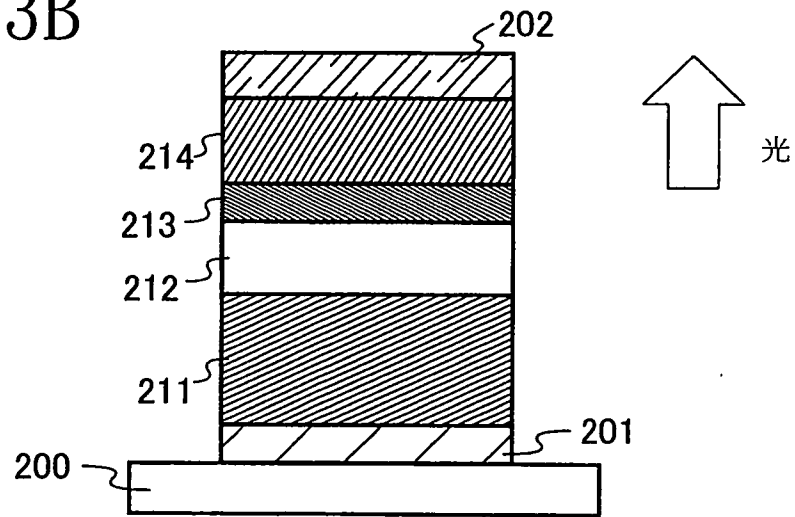


圖 3C

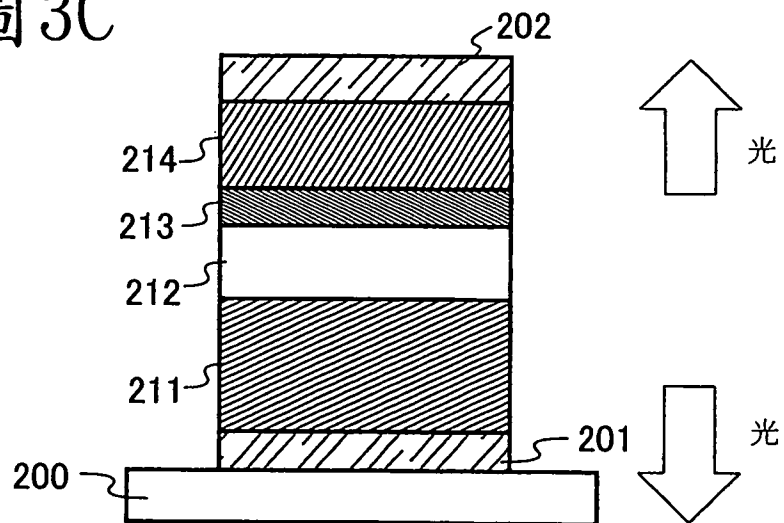


圖 4A

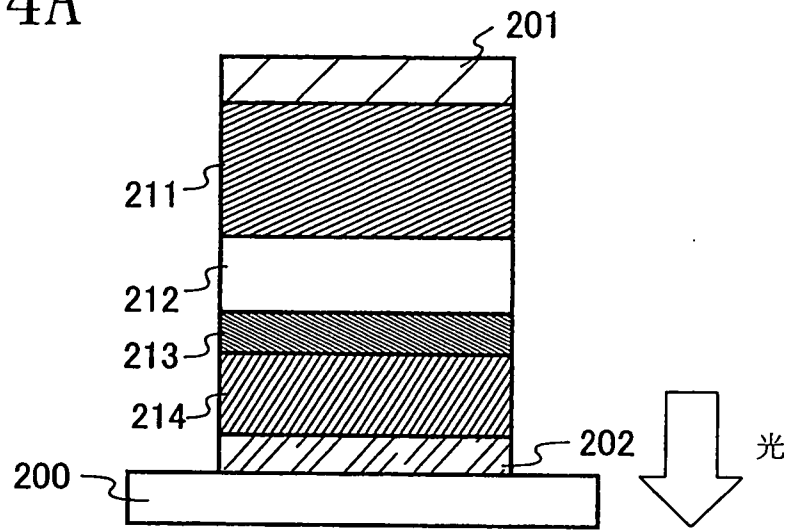


圖 4B

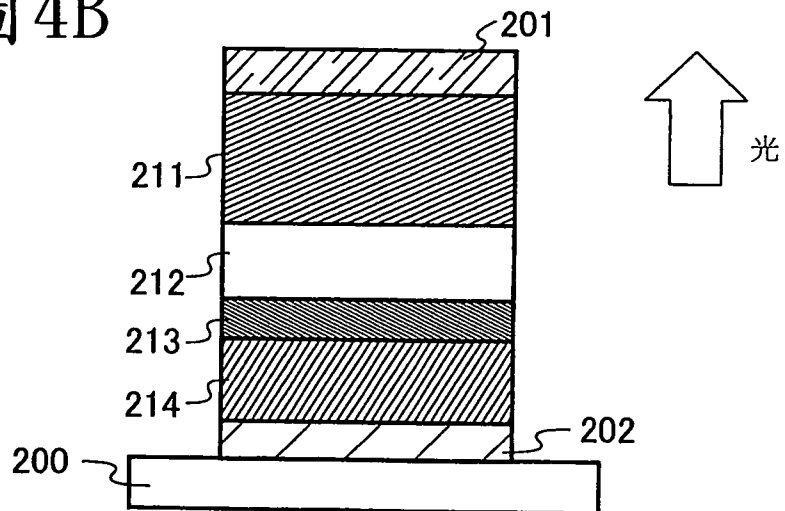


圖 4C

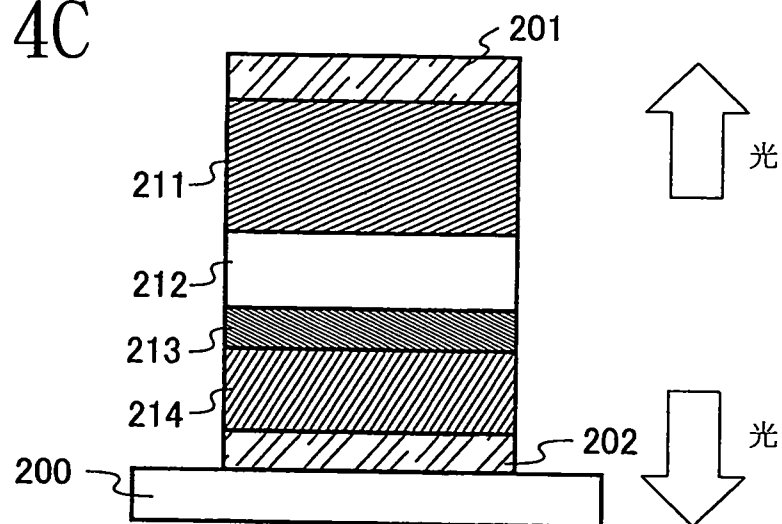


圖 5A

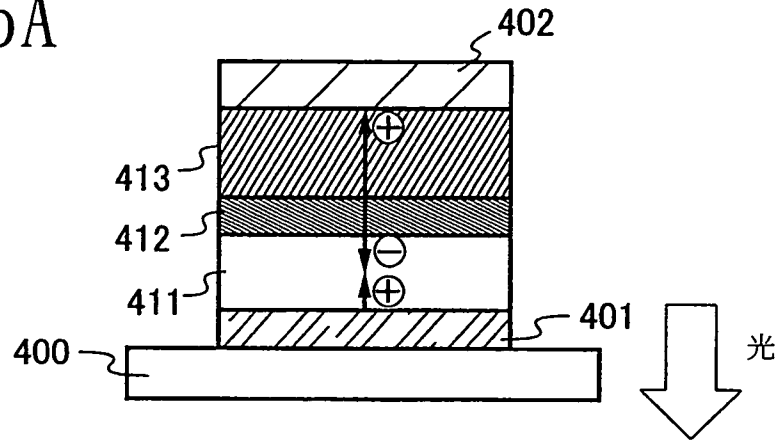


圖 5B

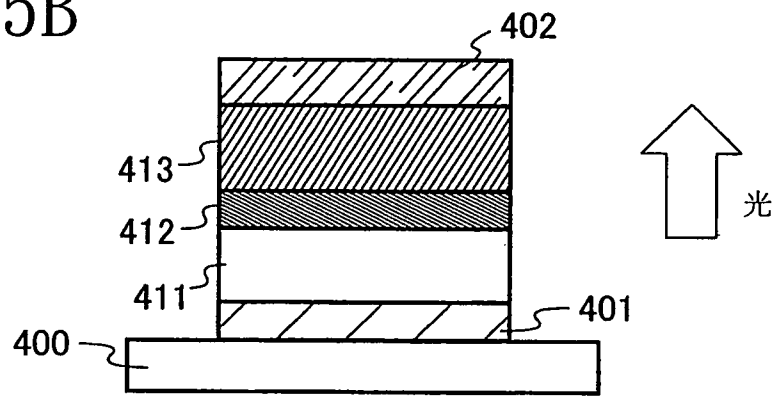


圖 5C

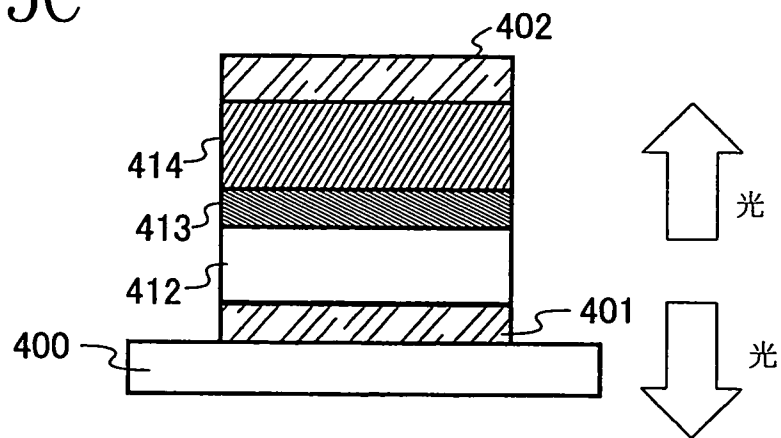


圖 6A

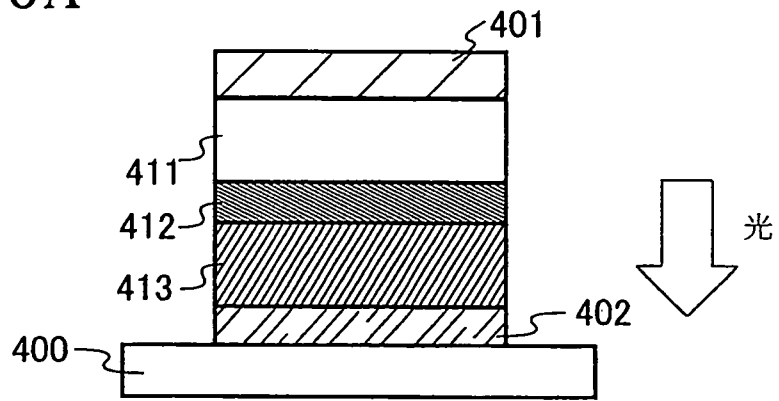


圖 6B

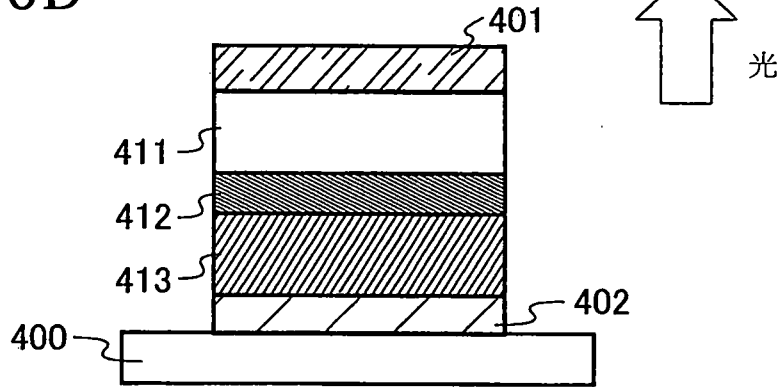


圖 6C

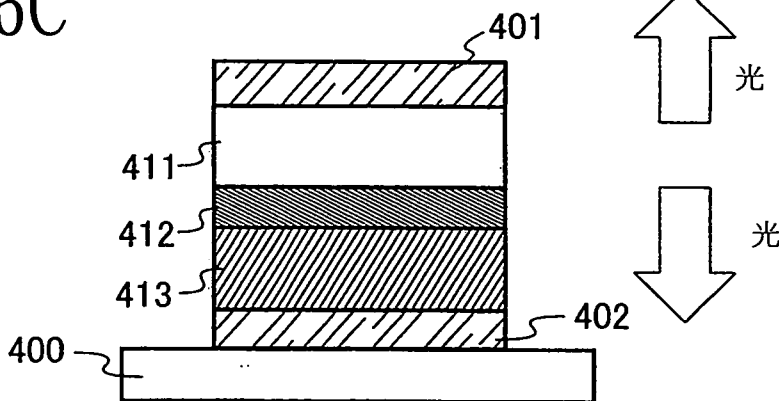


圖7A

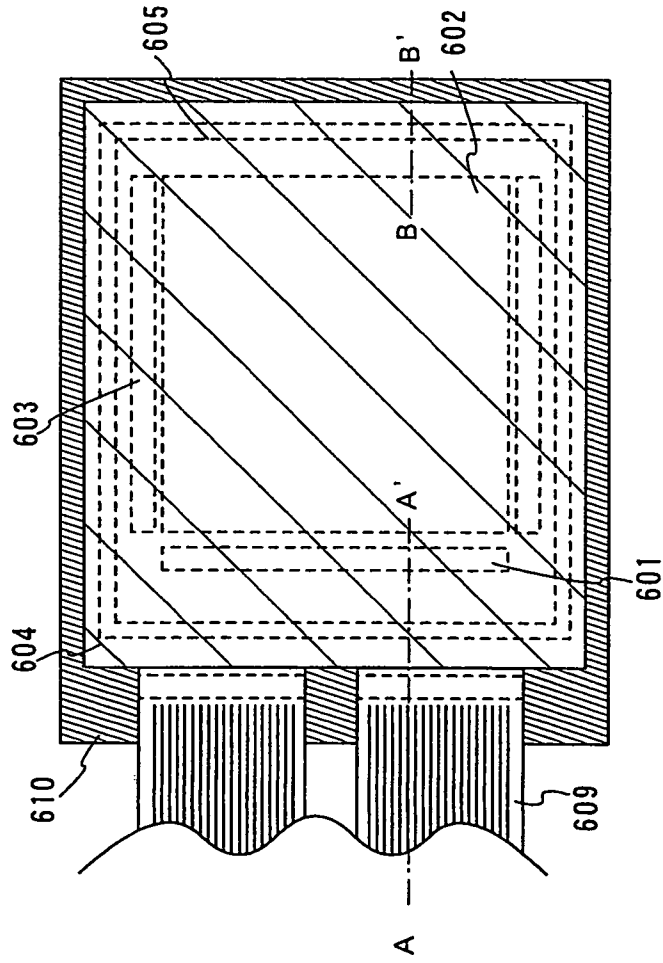


圖7B

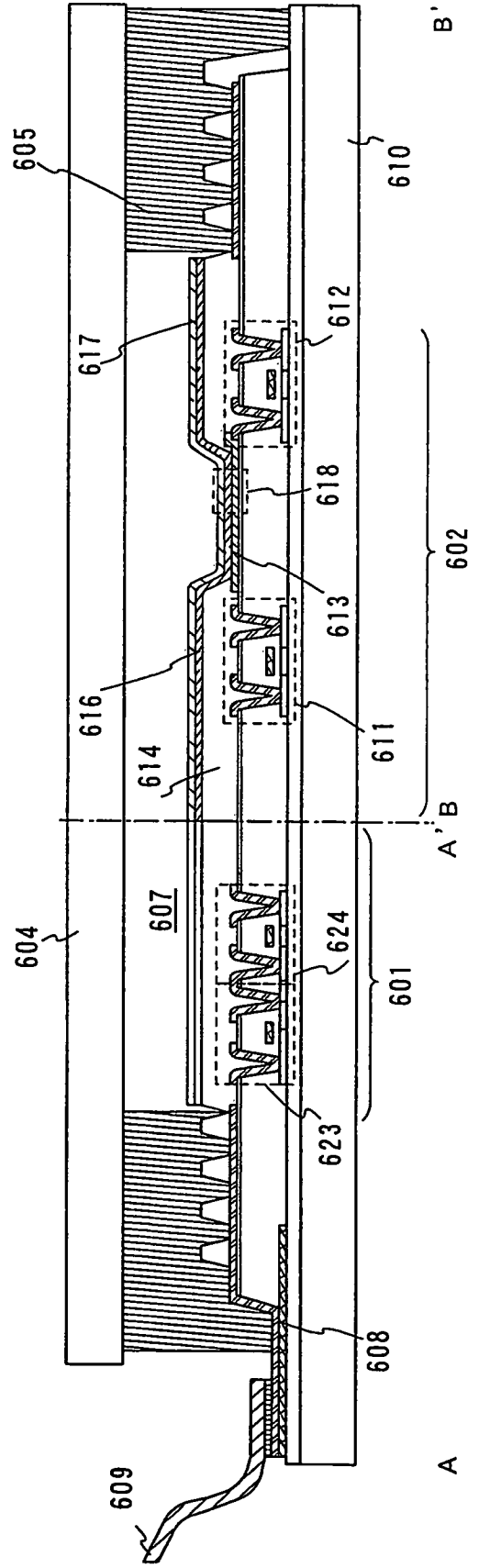


圖8

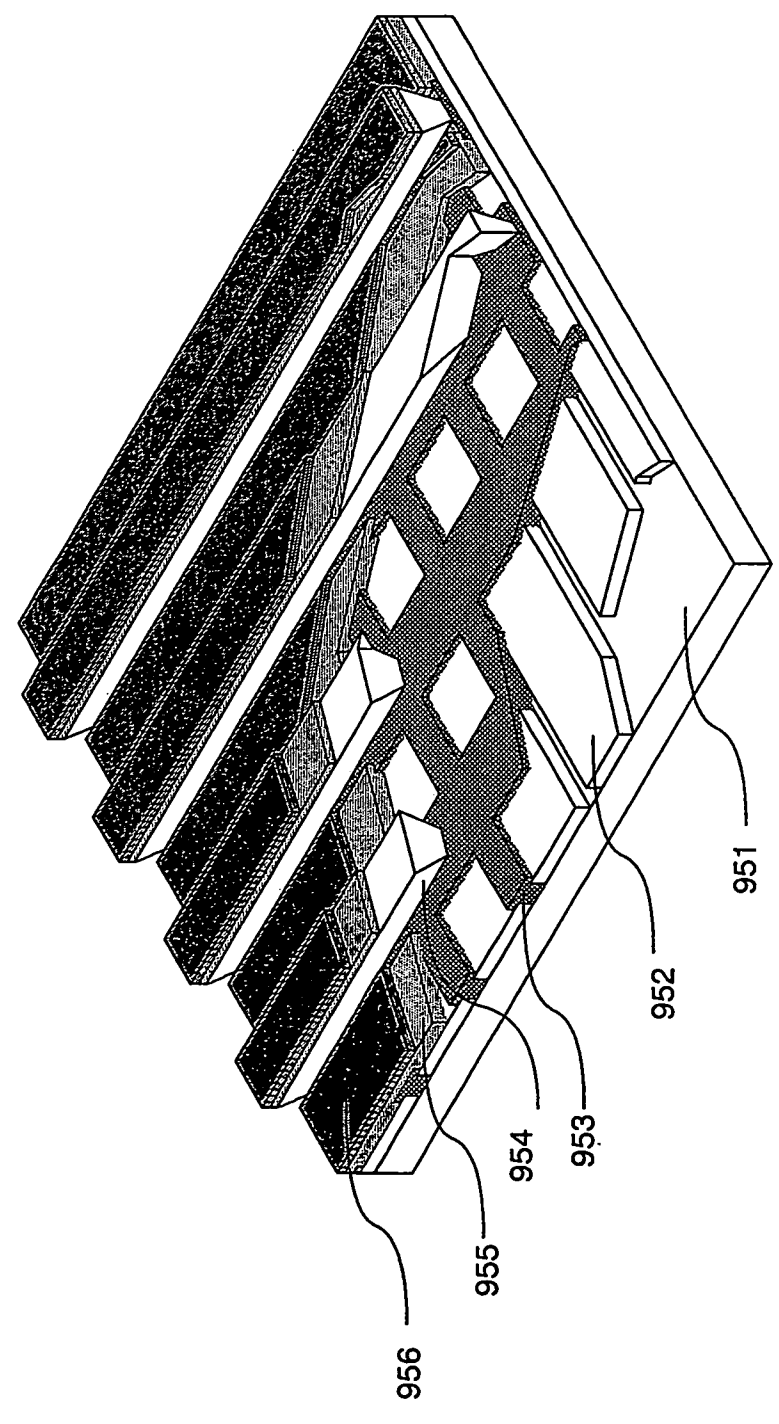


圖 9A

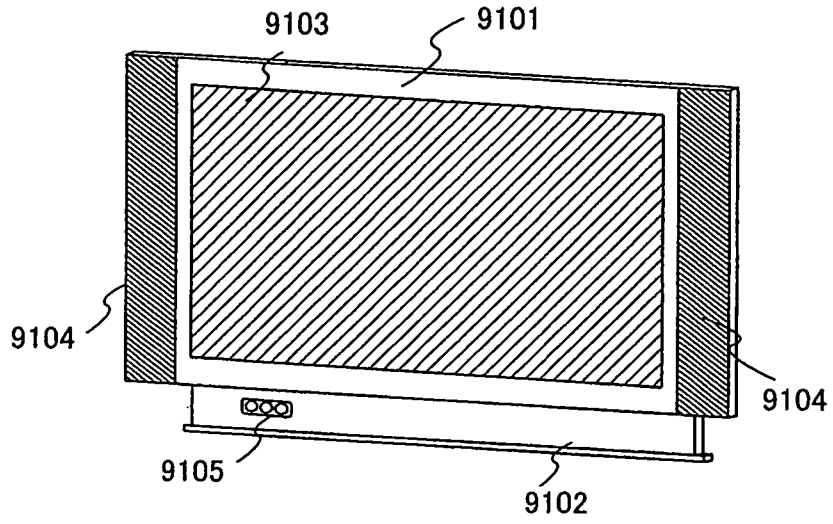


圖 9B

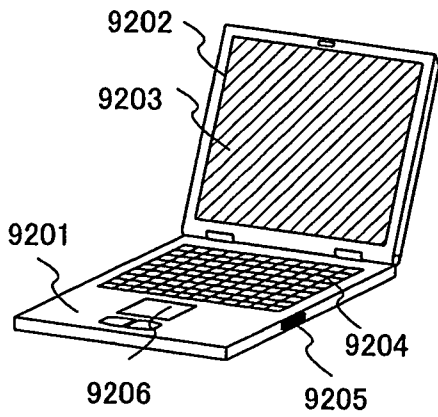


圖 9C

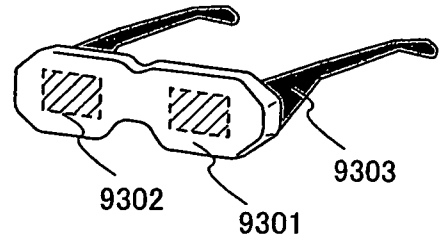


圖 9D

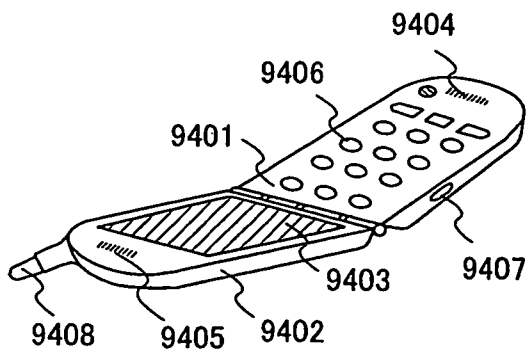


圖 9E

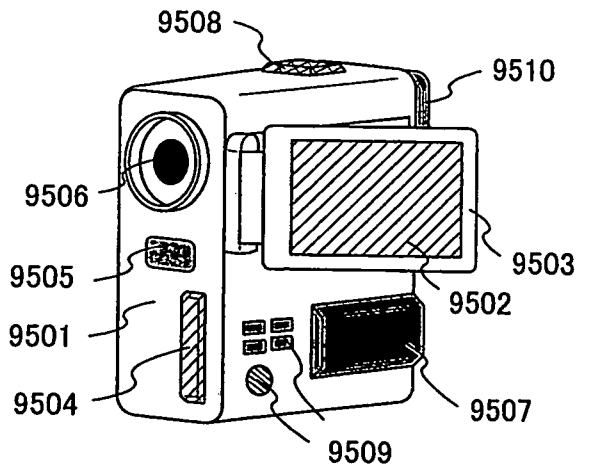


圖10

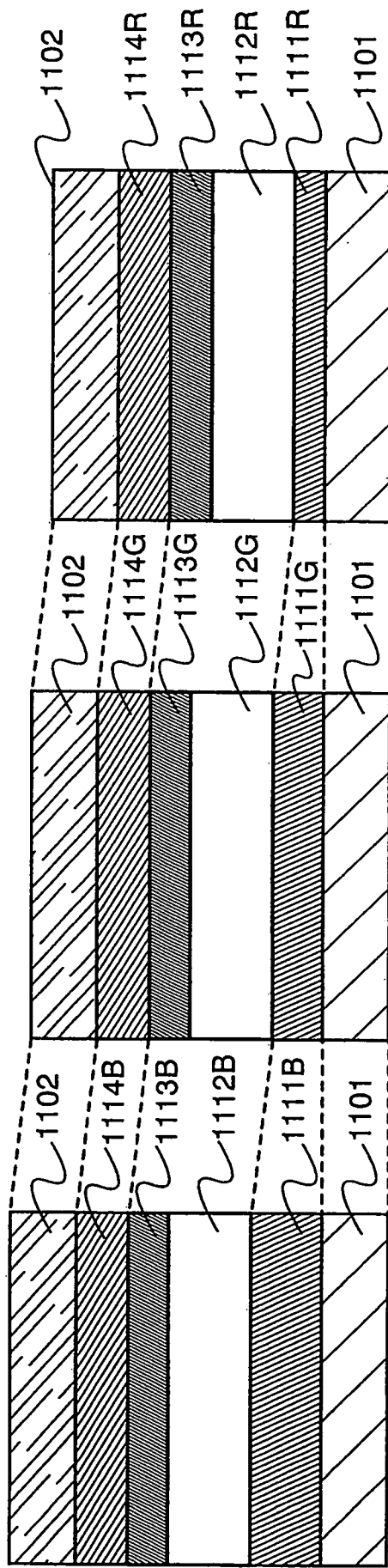


圖11

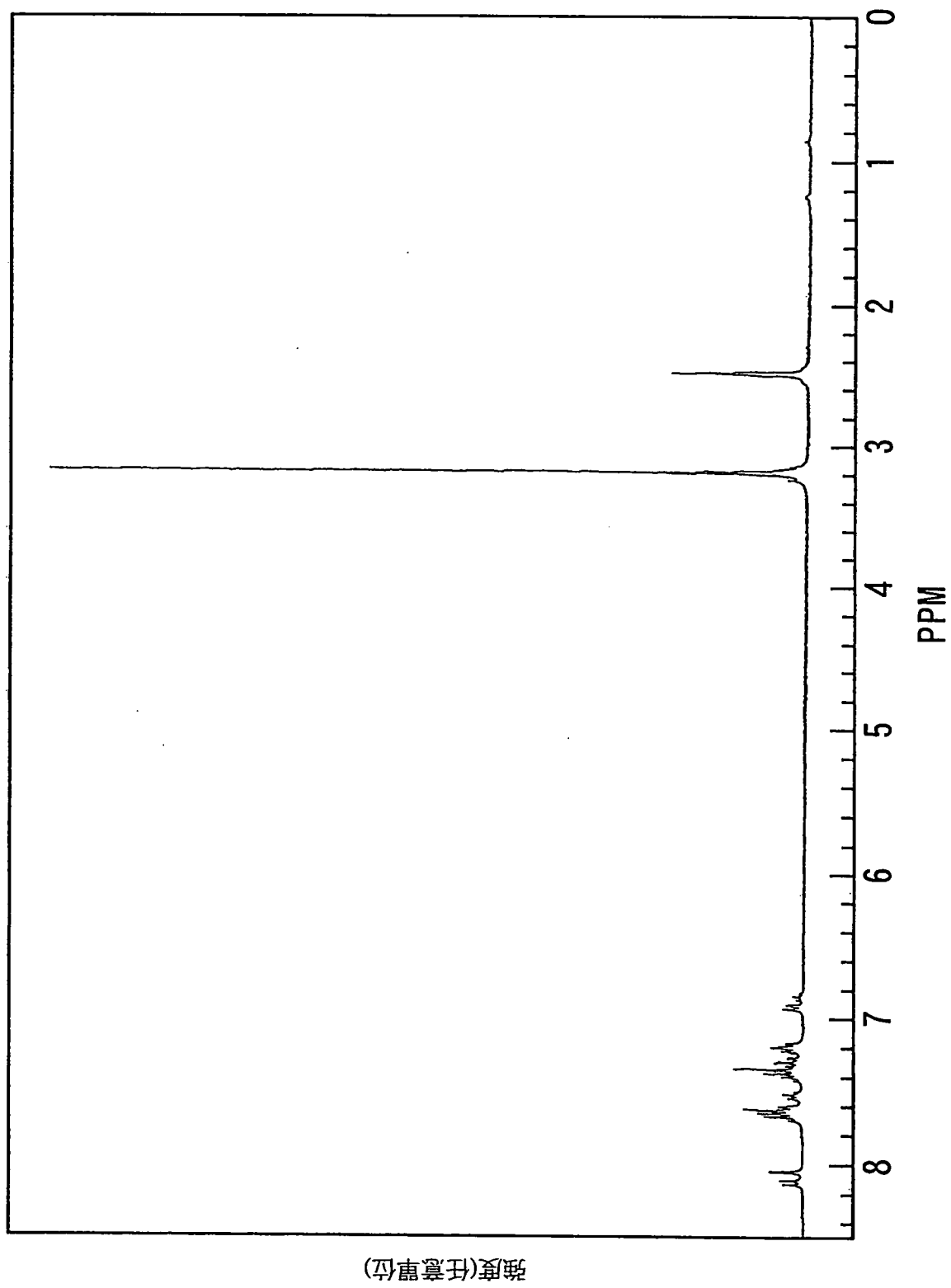


圖12

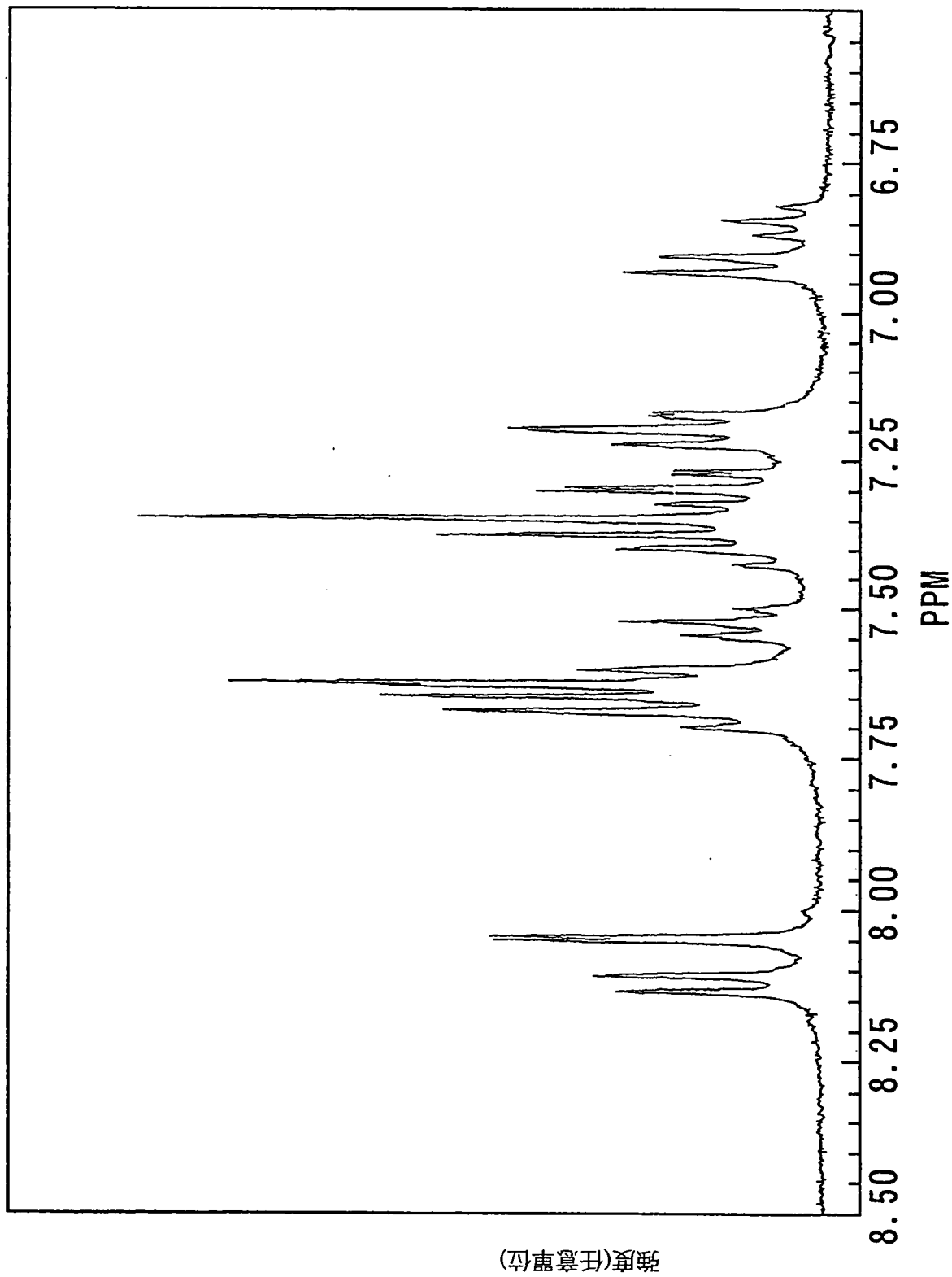


圖 13

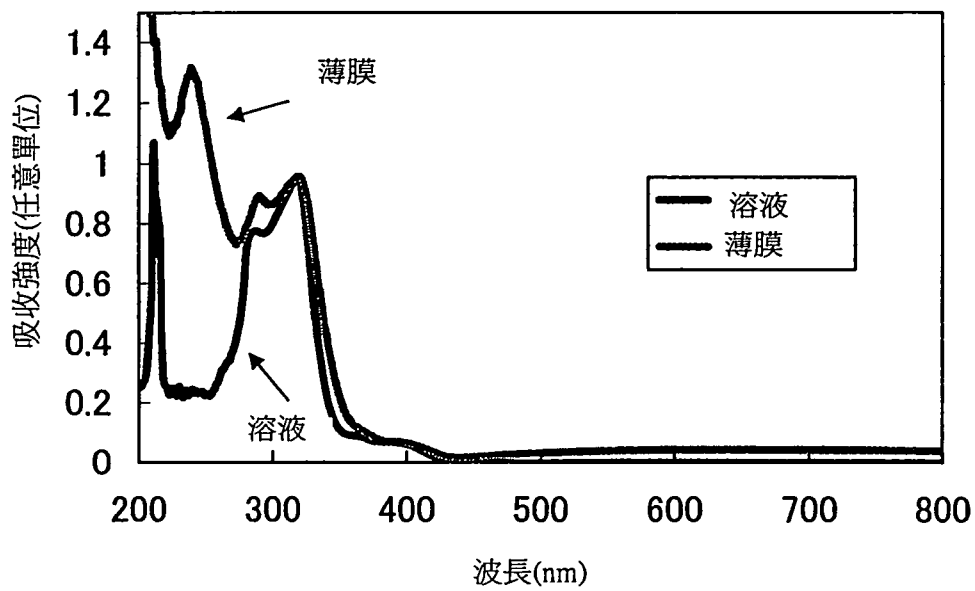


圖 14

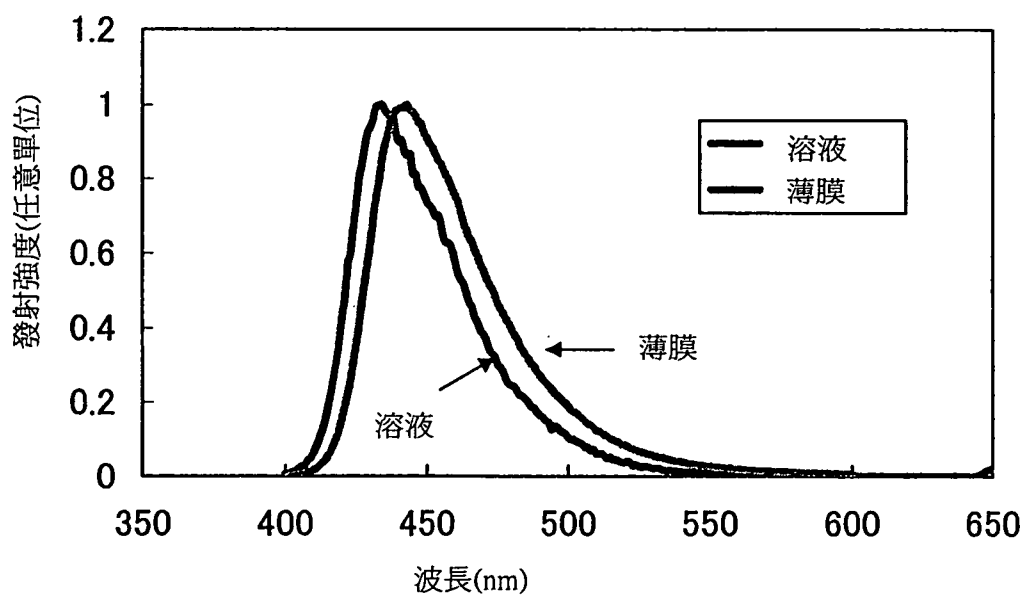


圖15

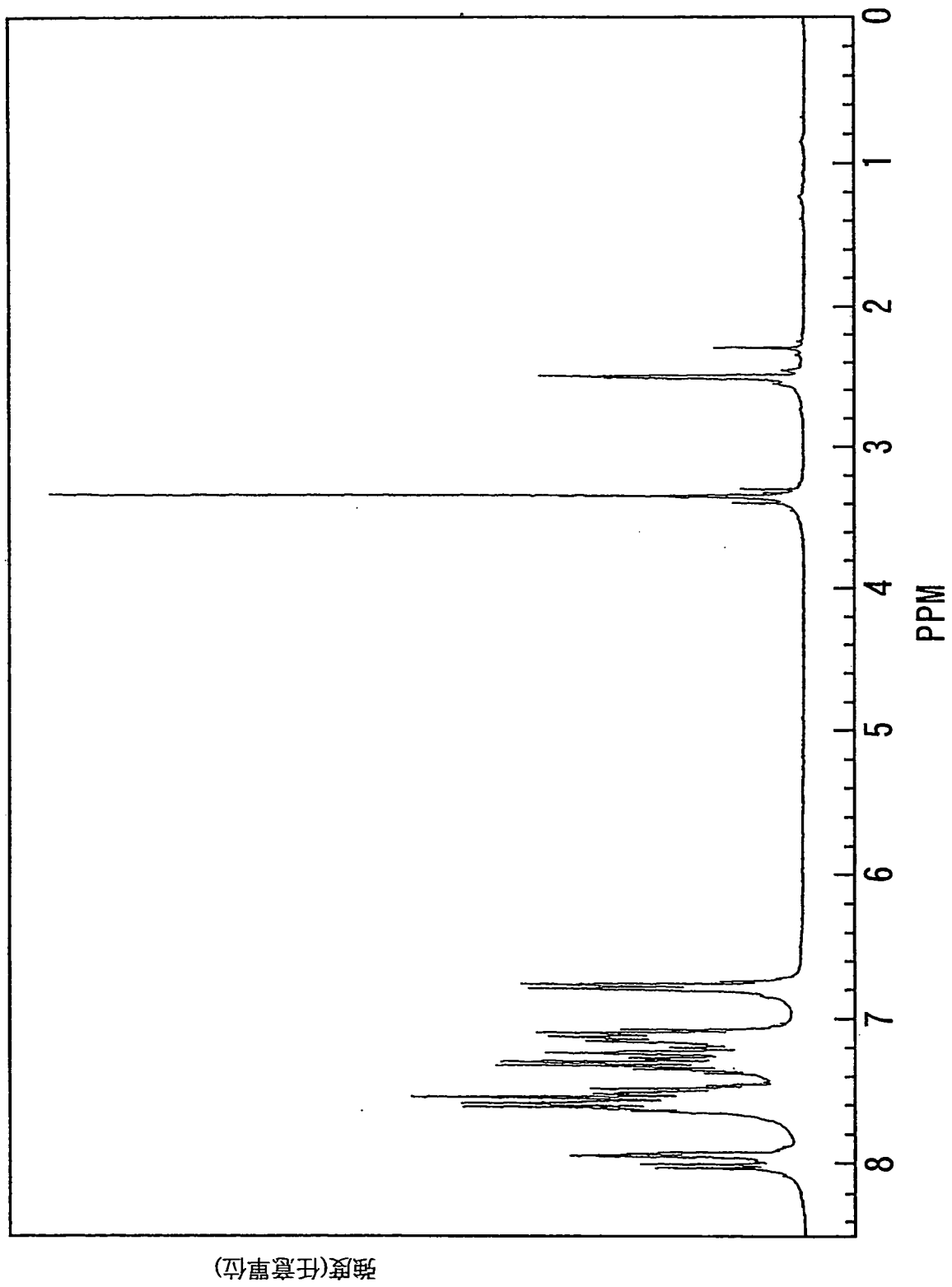


圖16

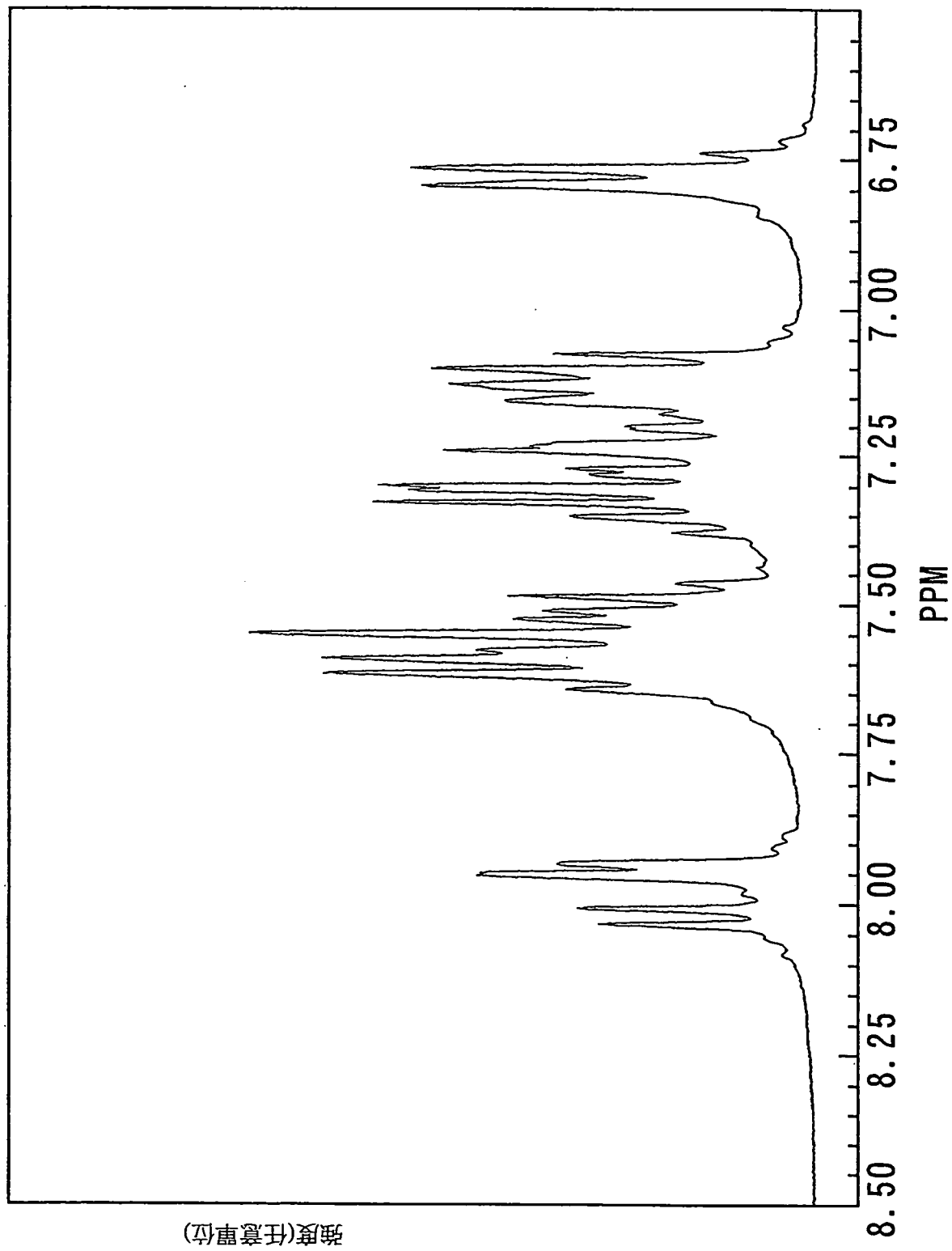


圖 17

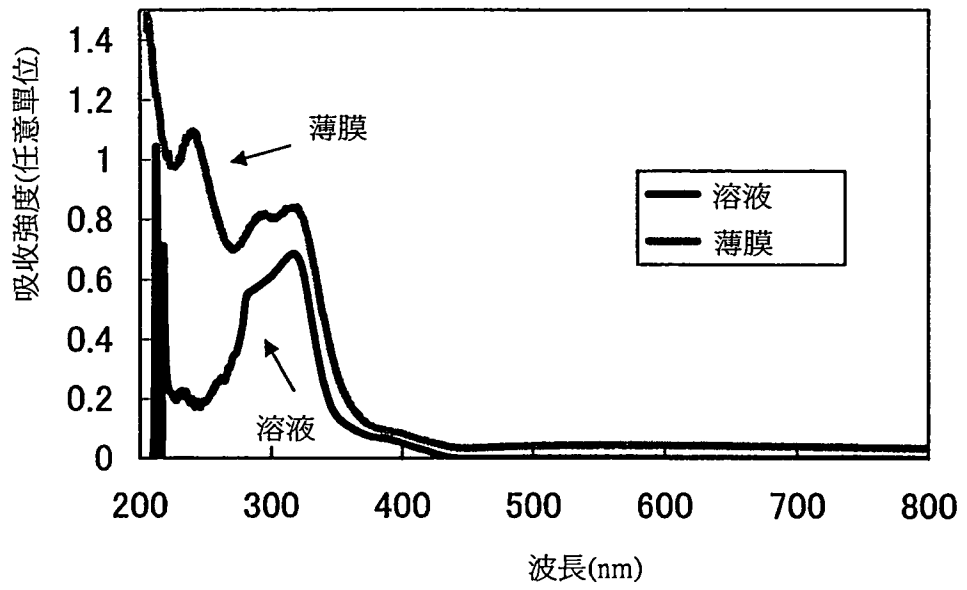


圖 18

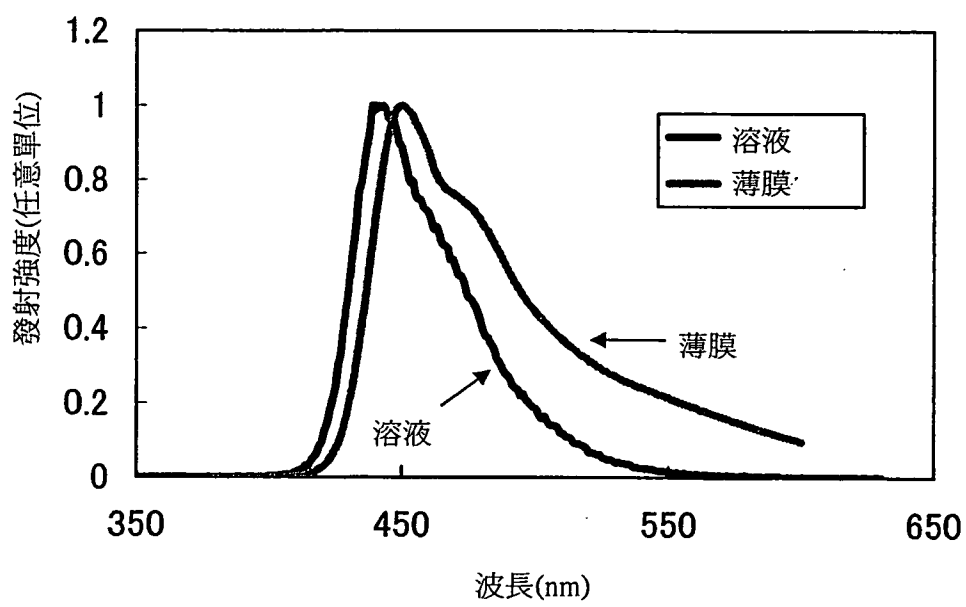


圖 19

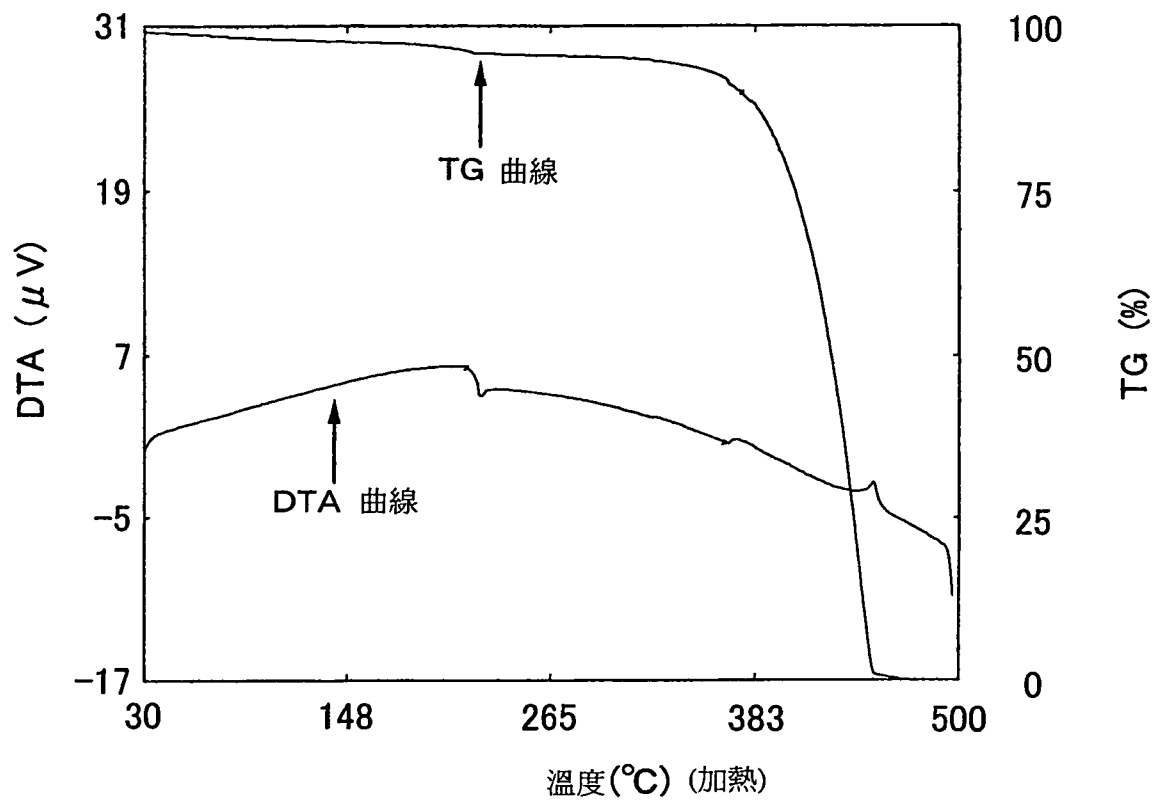


圖 20

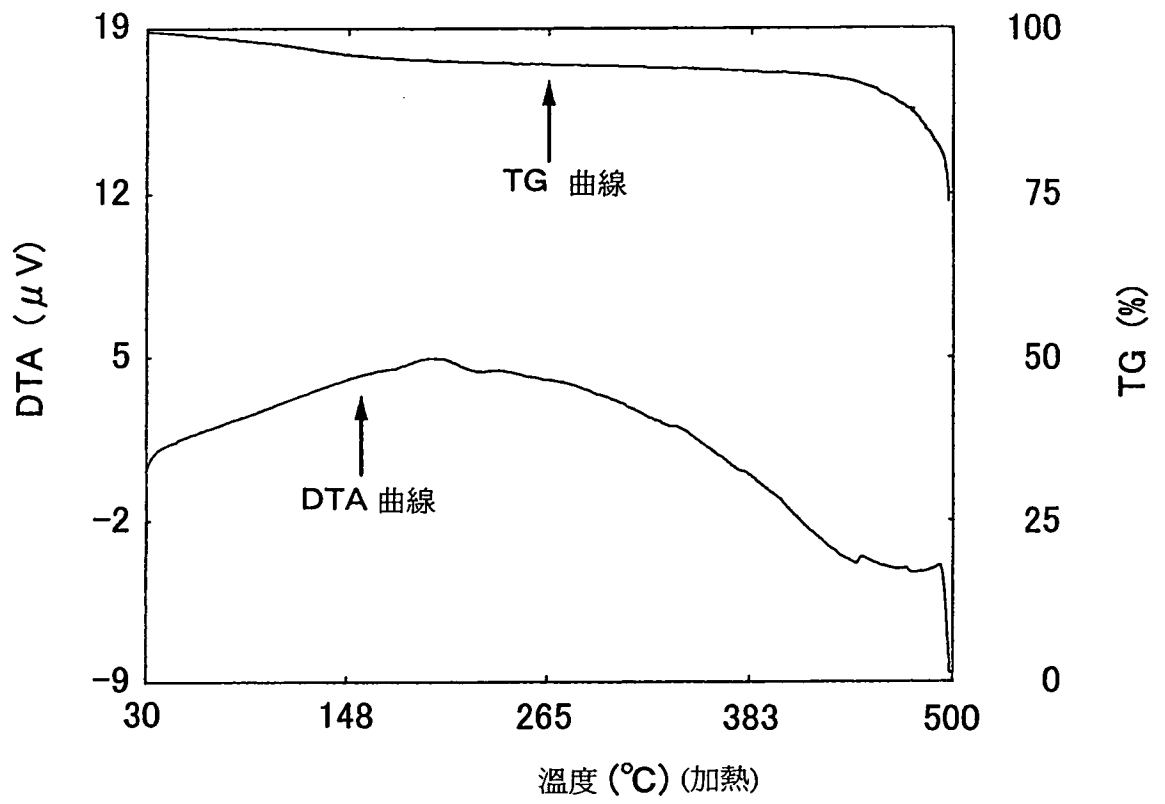


圖 21

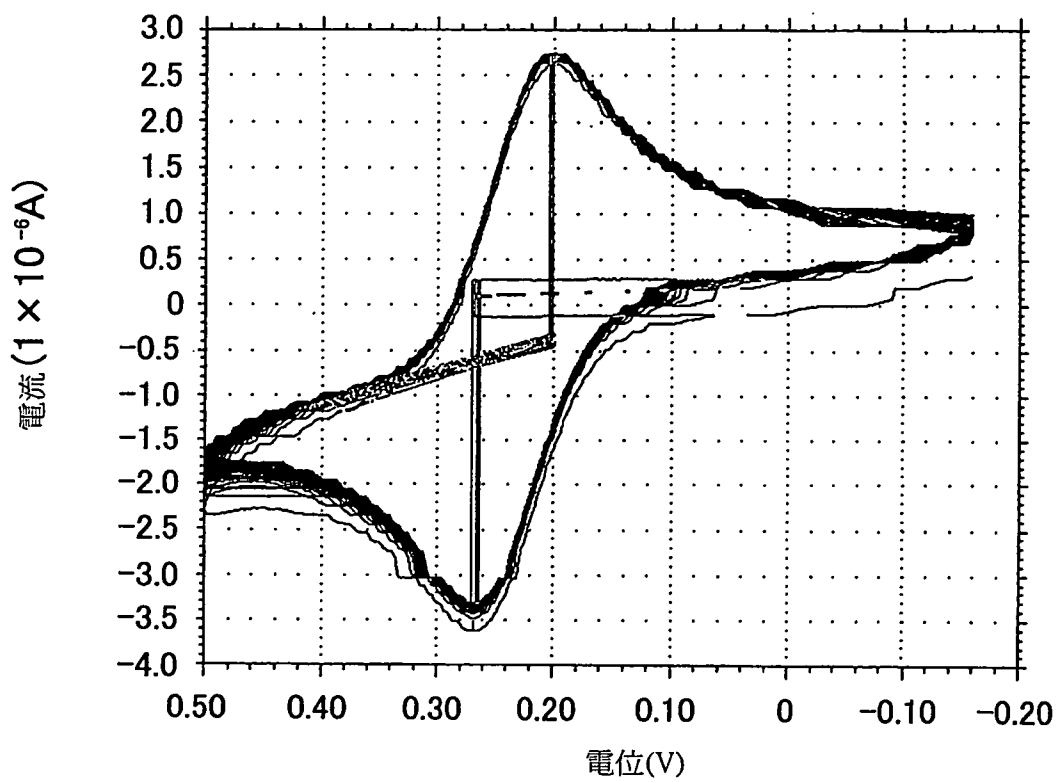


圖 22

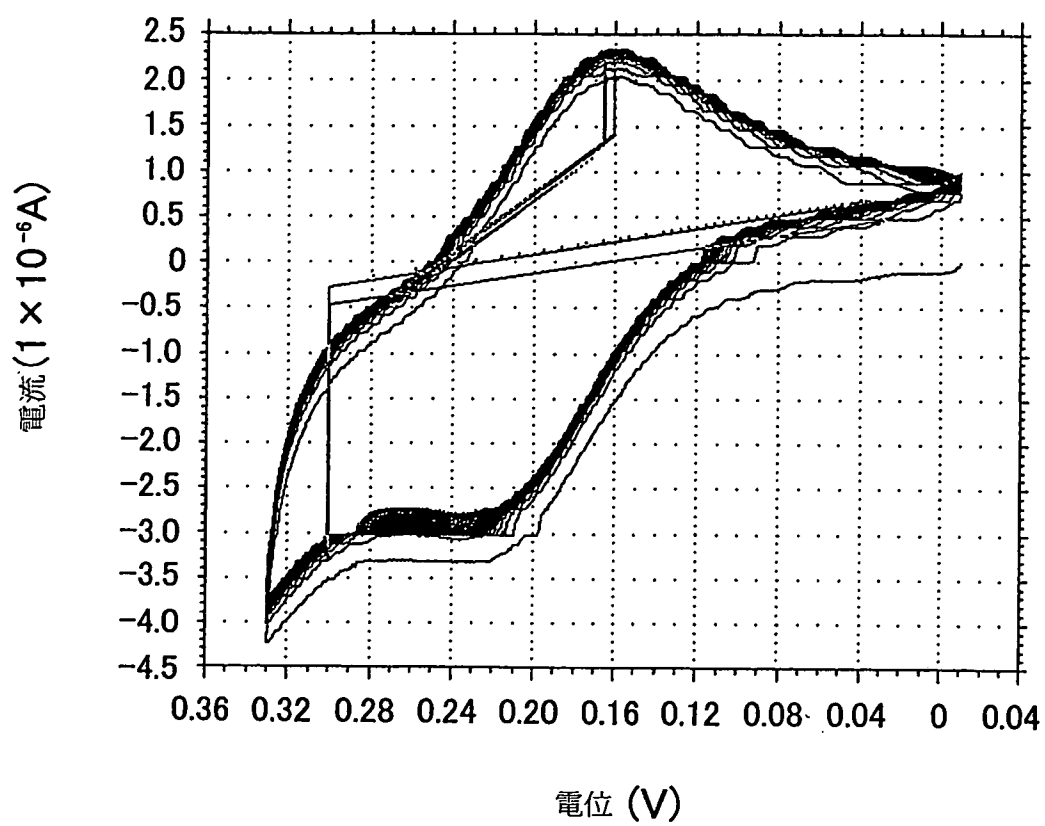


圖 23

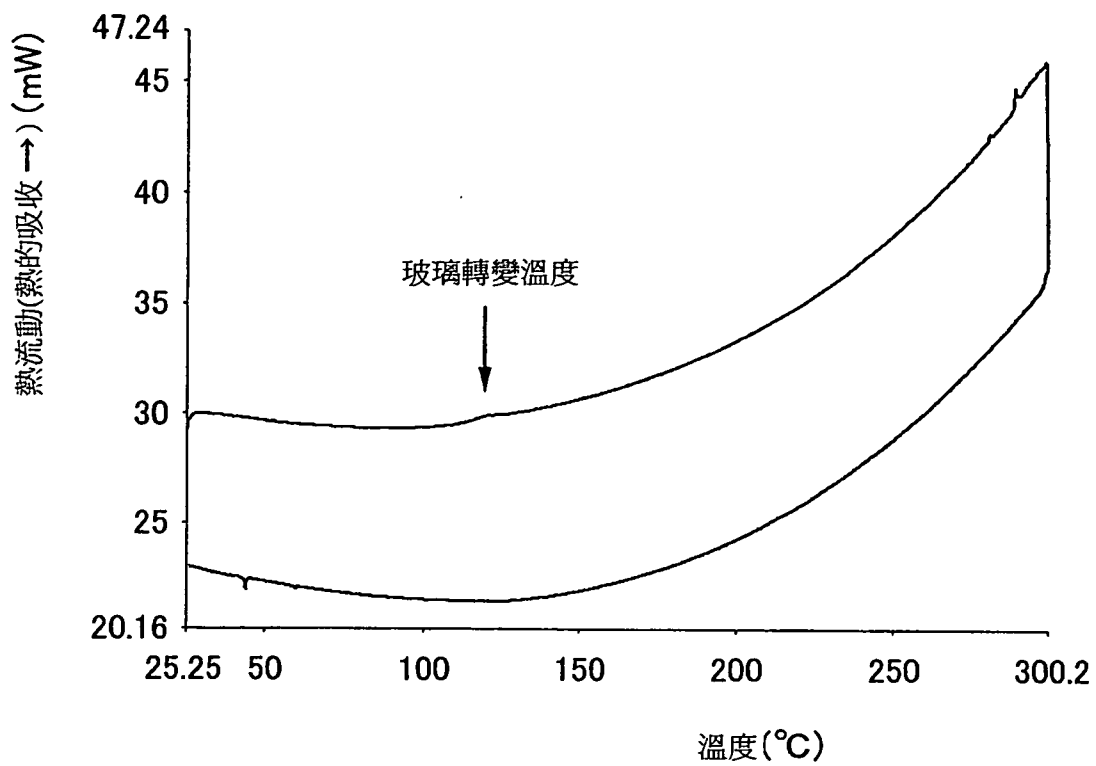


圖 24

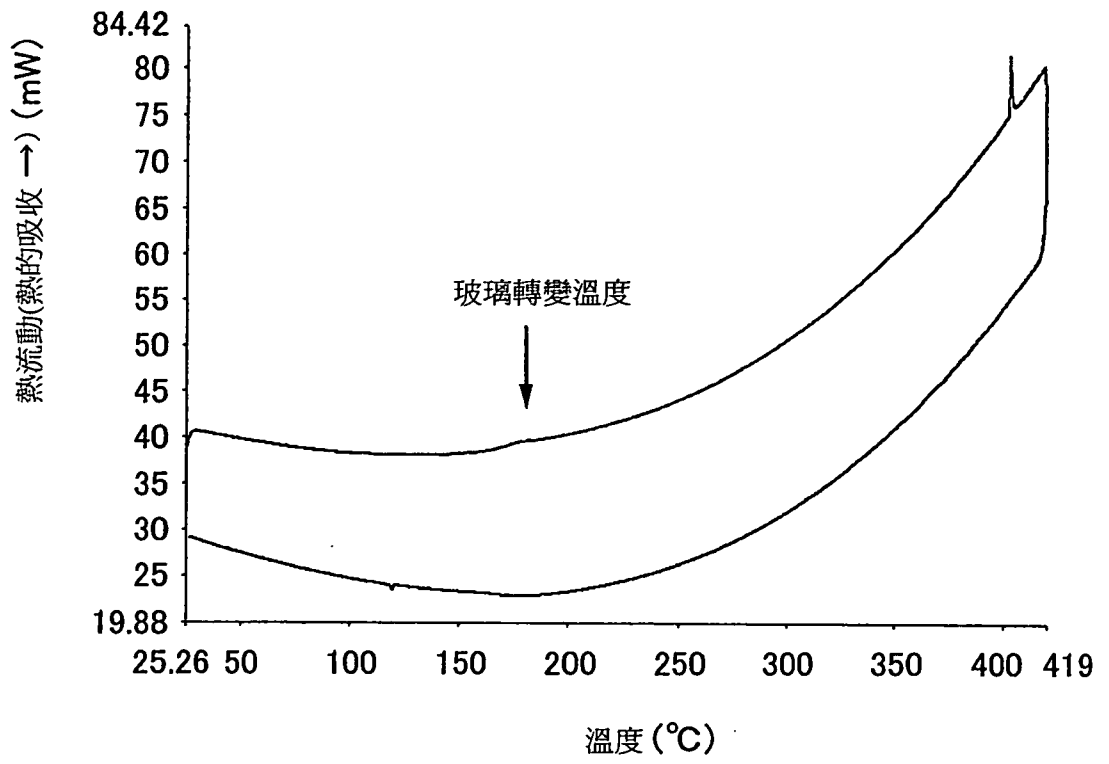


圖25

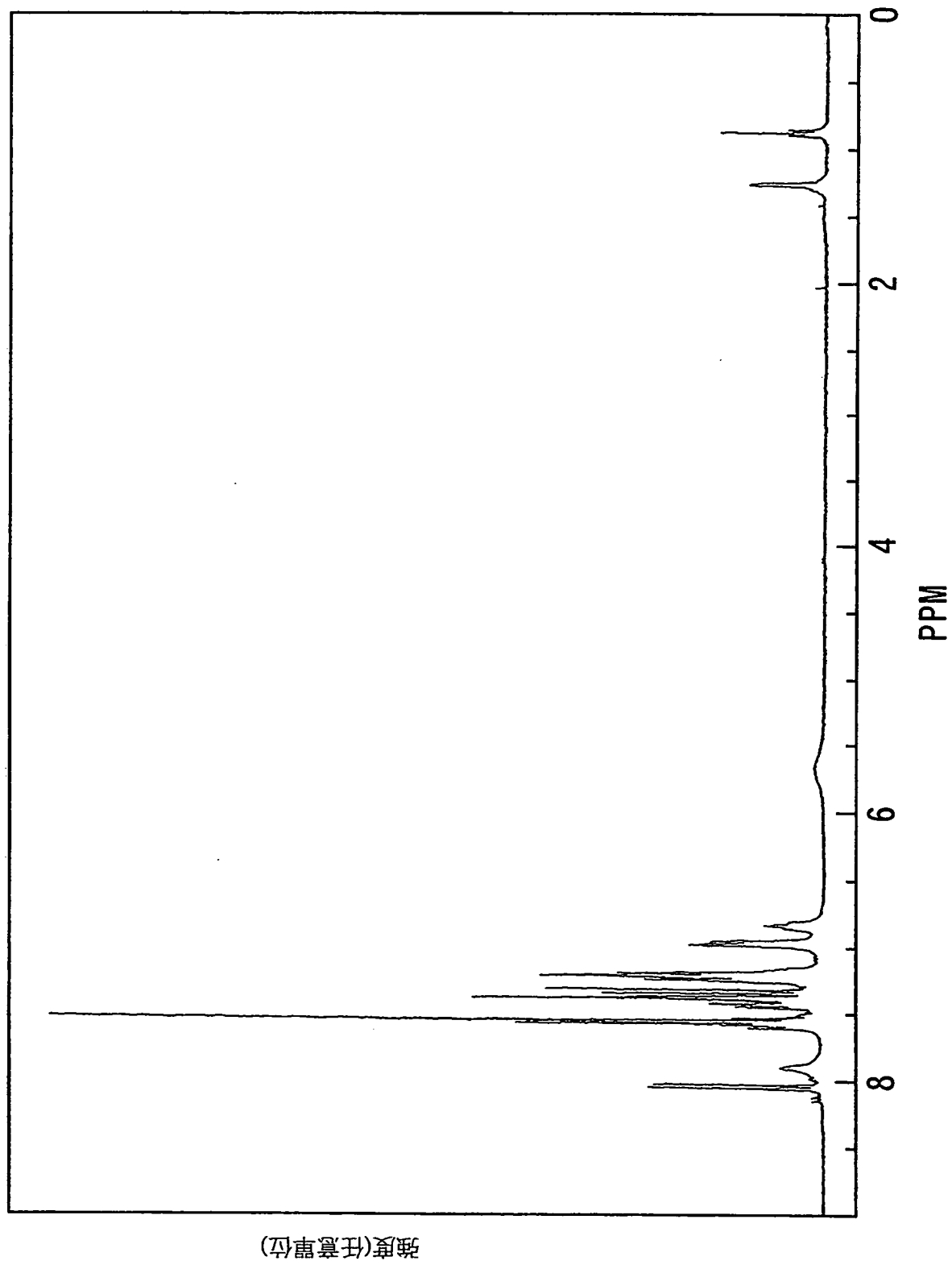


圖26

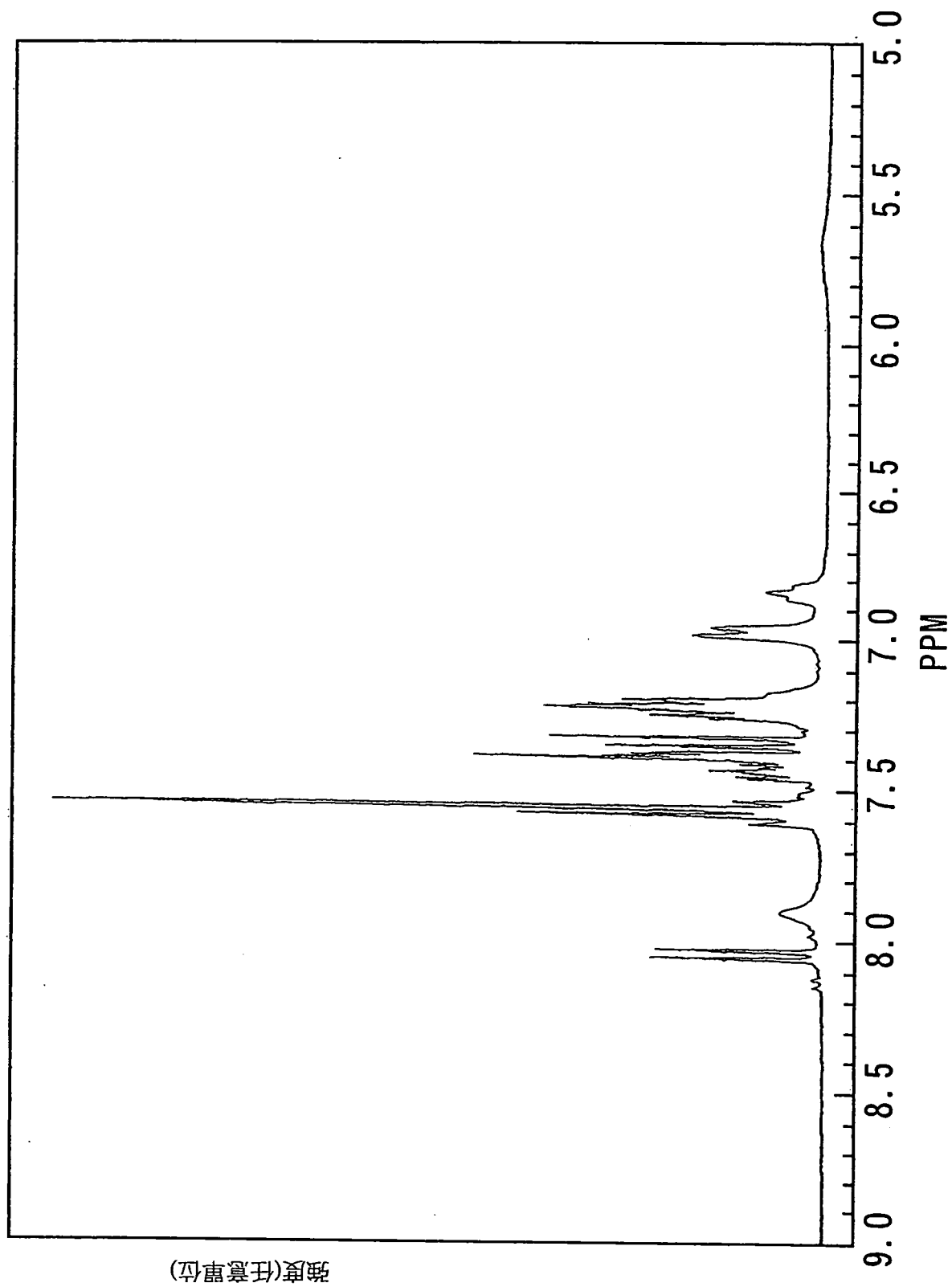


圖 27

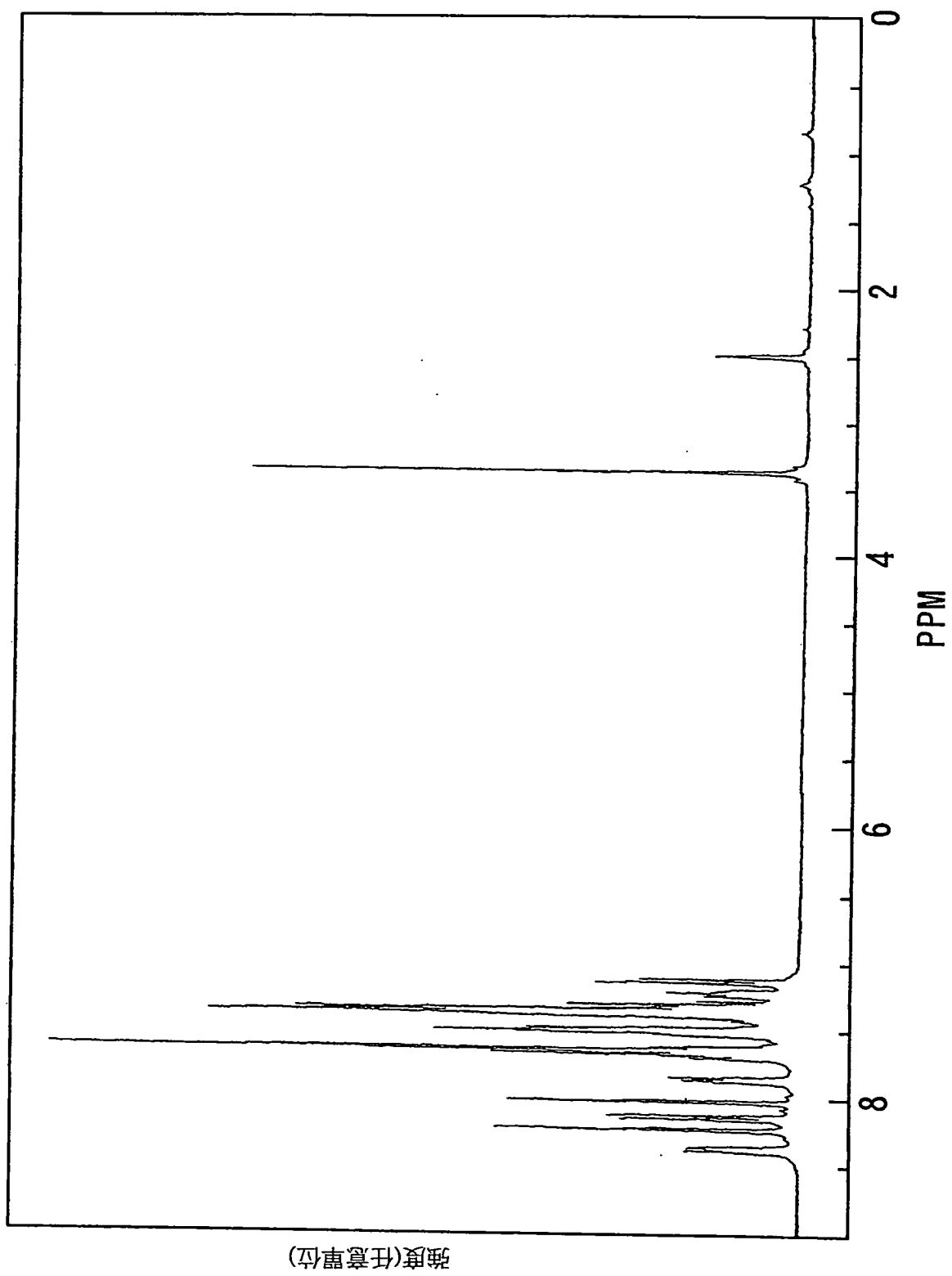


圖28

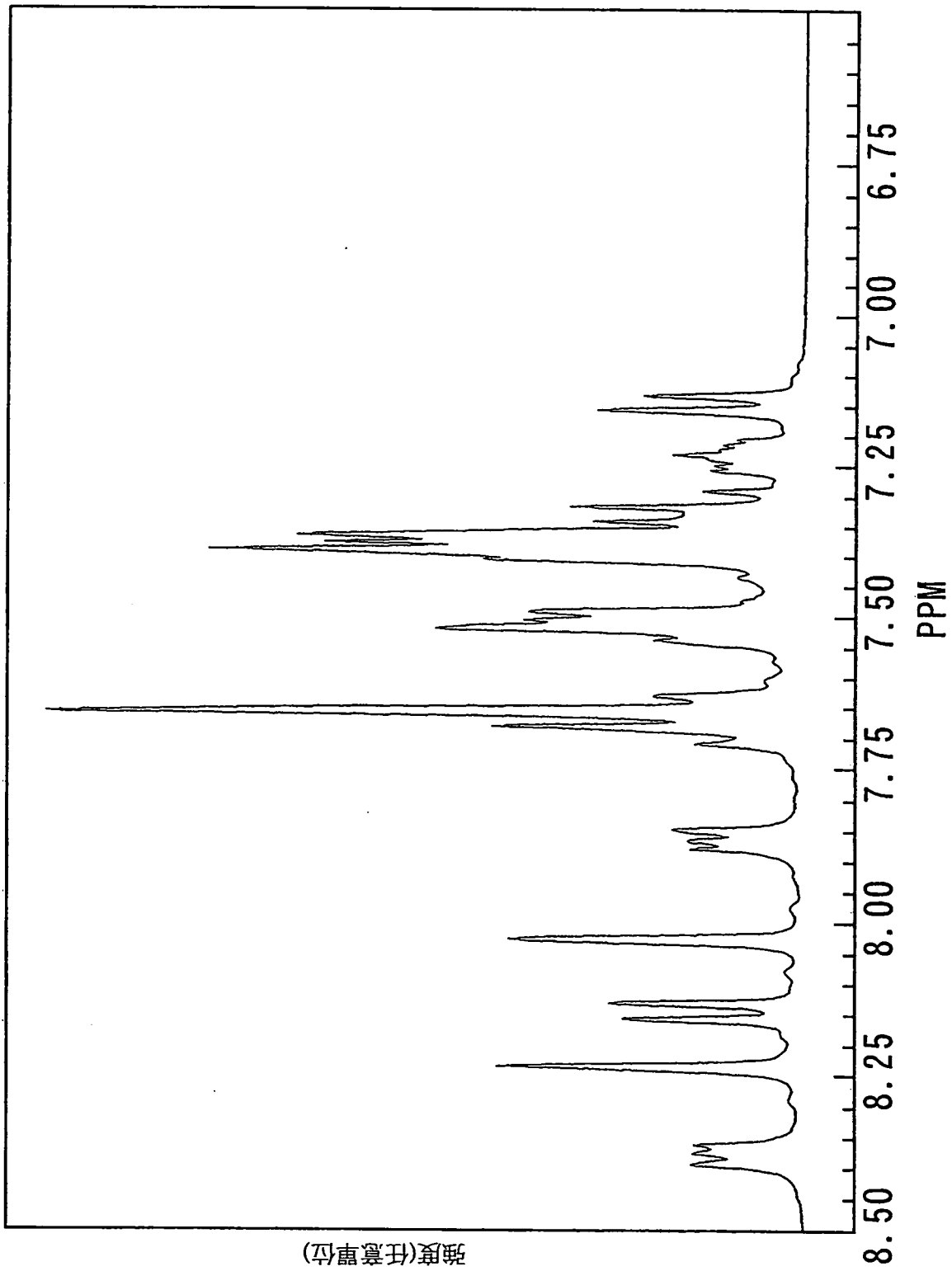


圖29

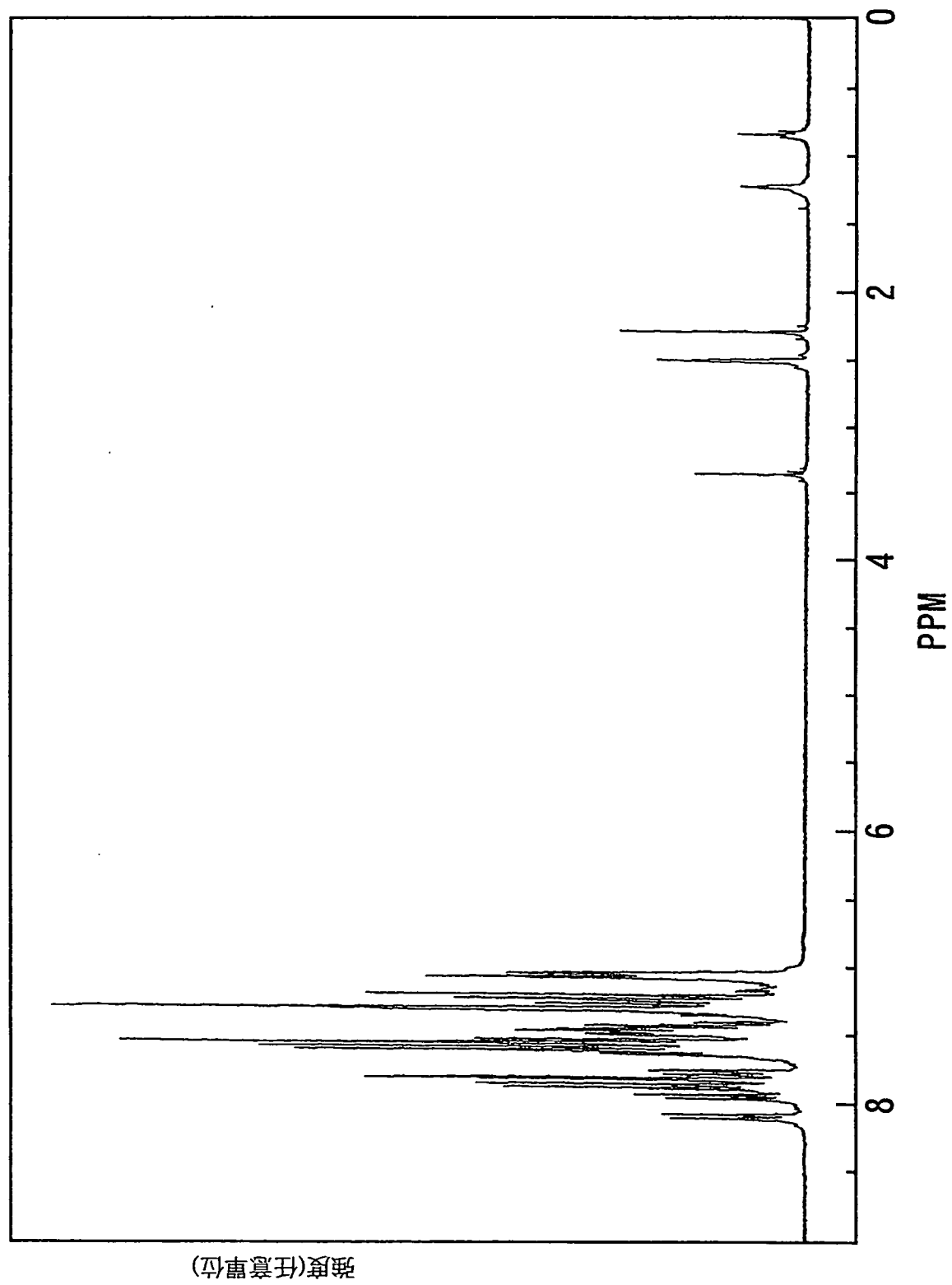


圖30

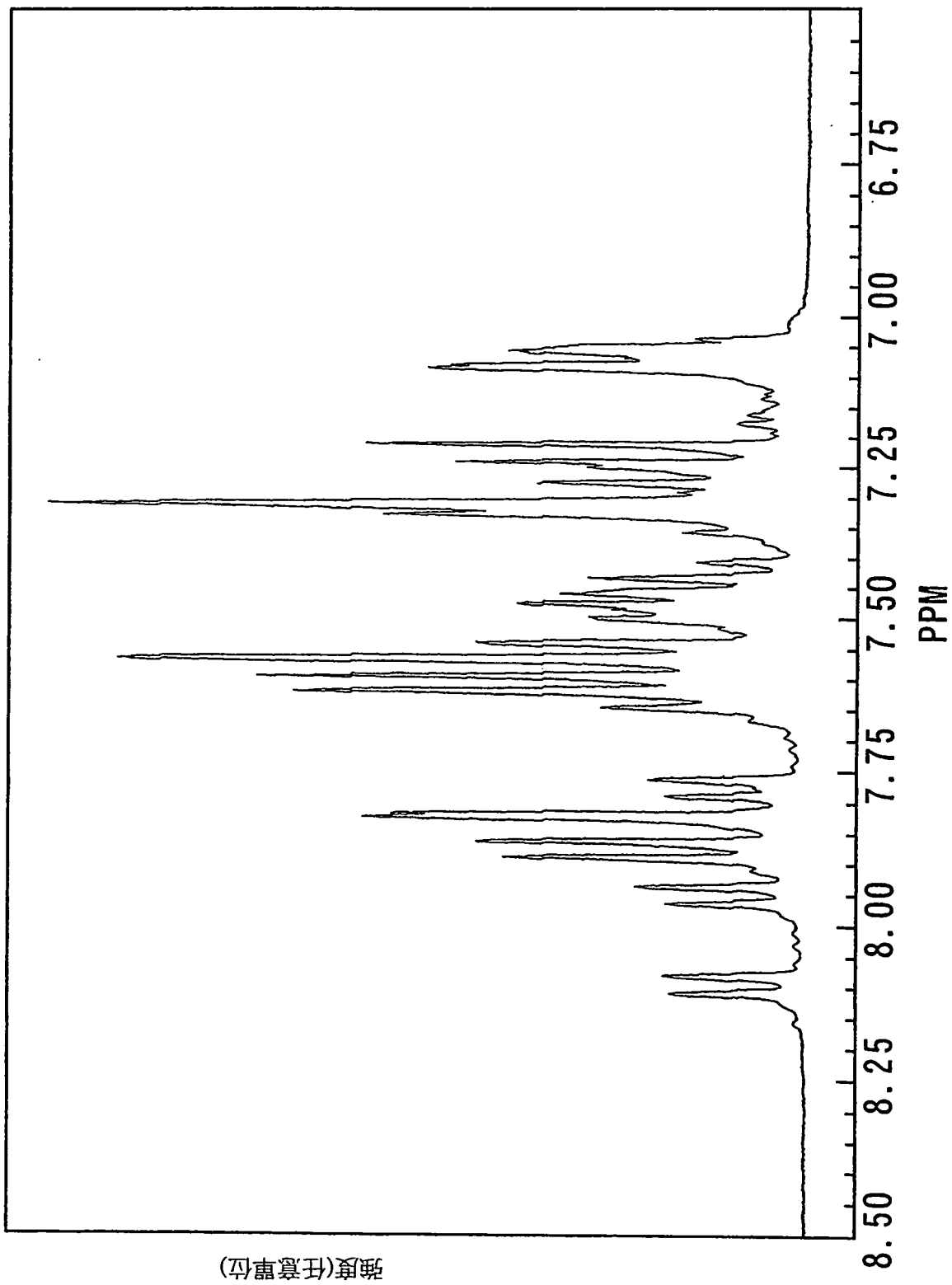


圖 31

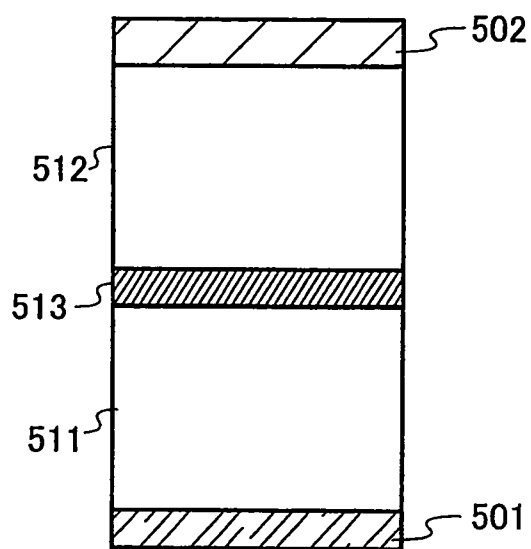


圖 32

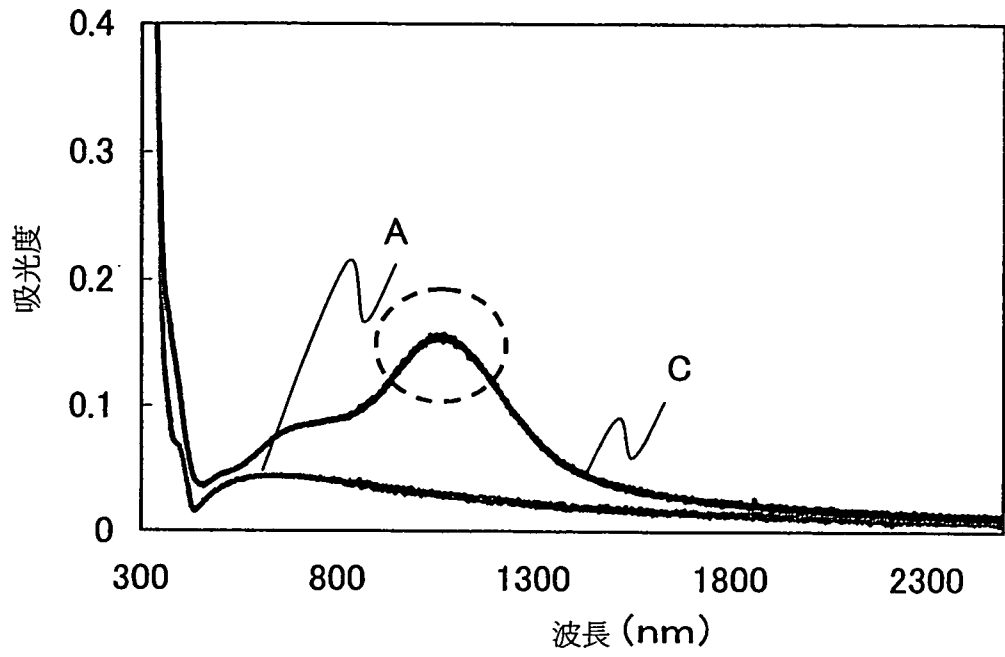


圖 33

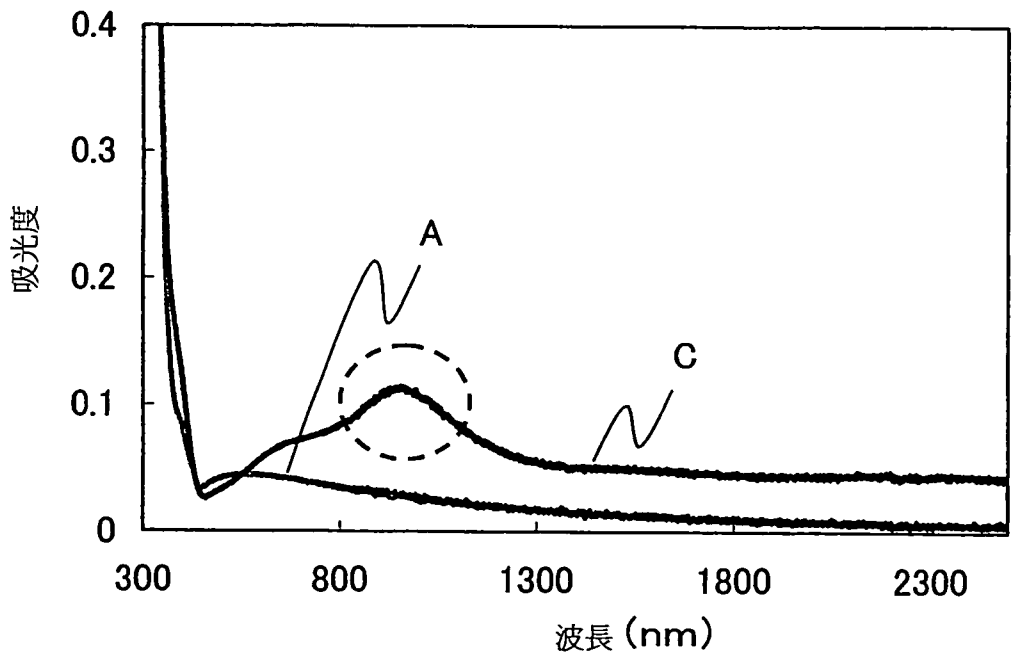


圖 34

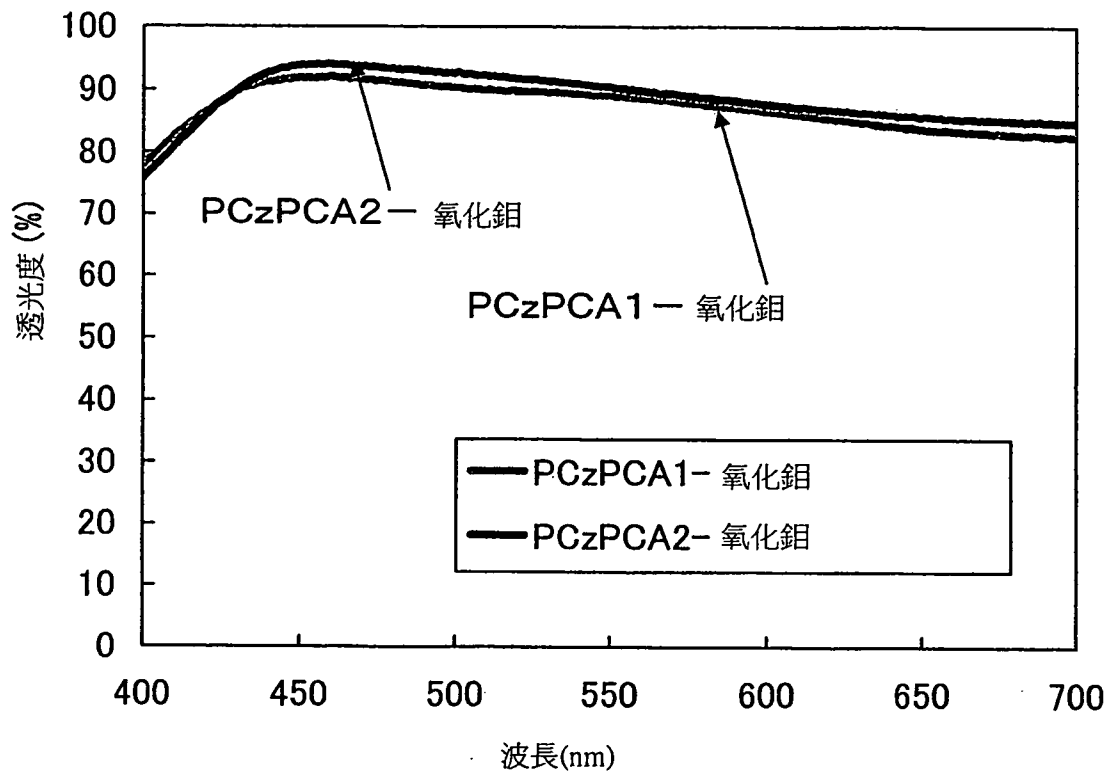


圖 35

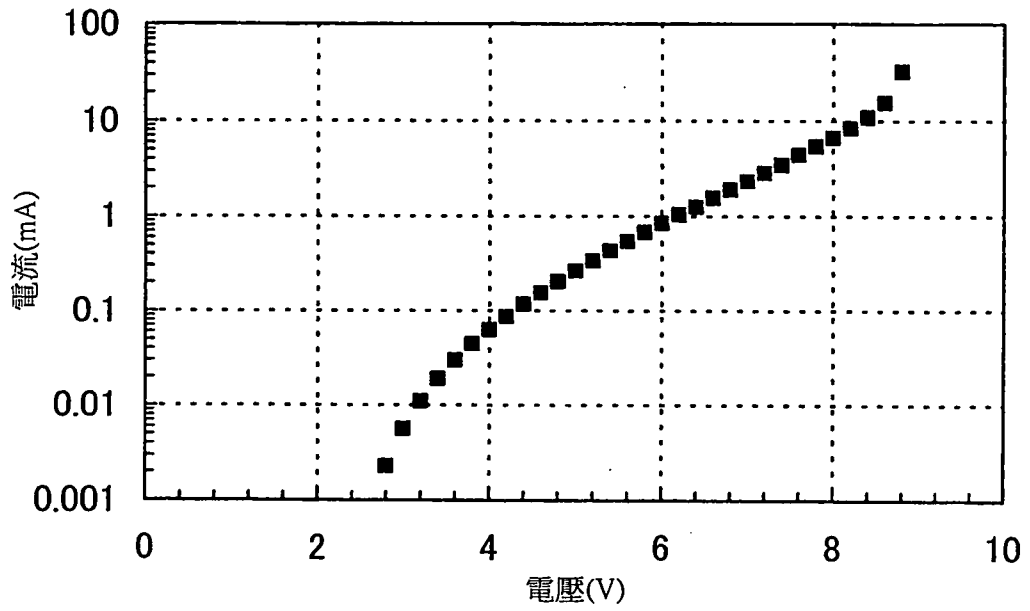


圖 36

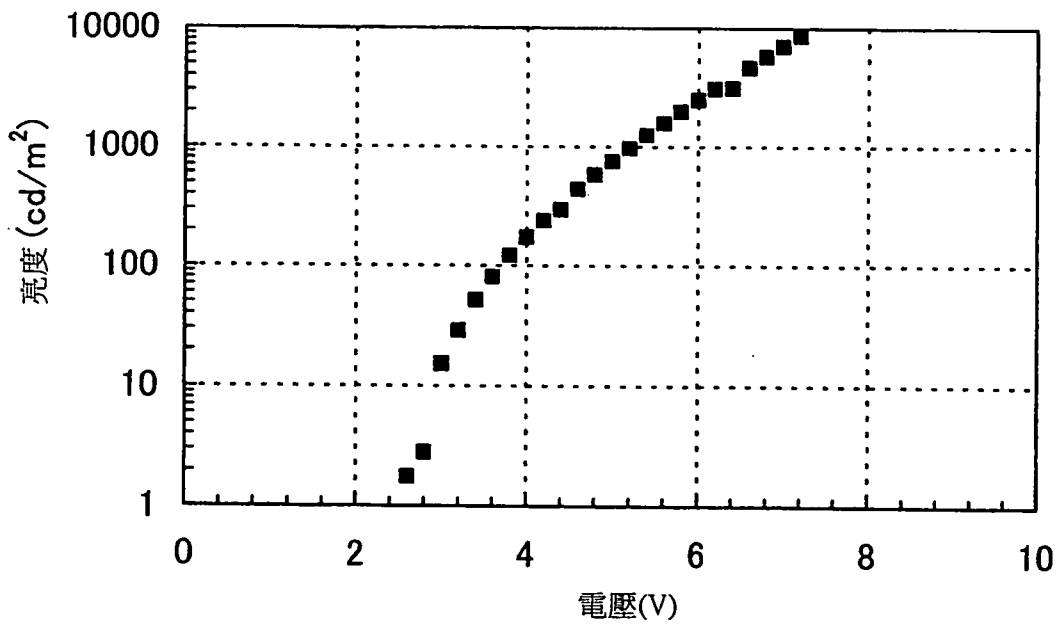


圖 37

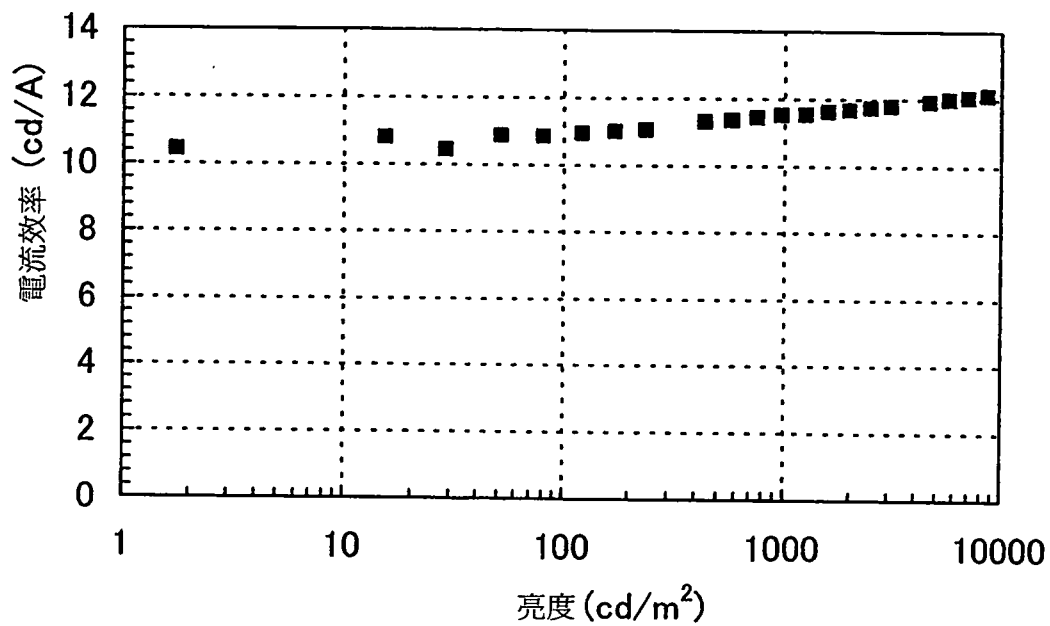


圖 38

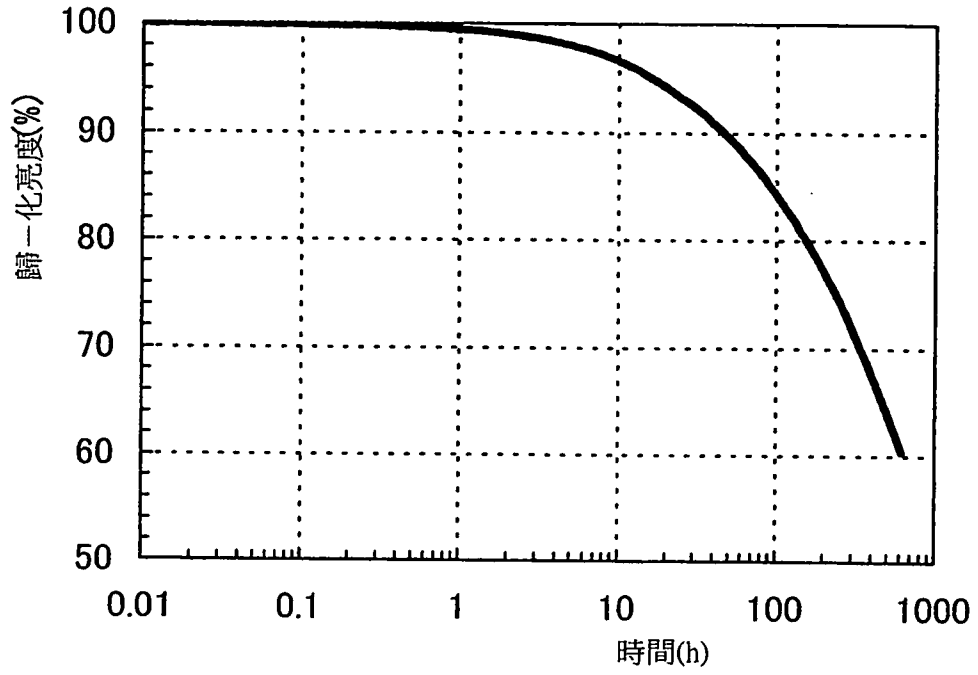


圖 39

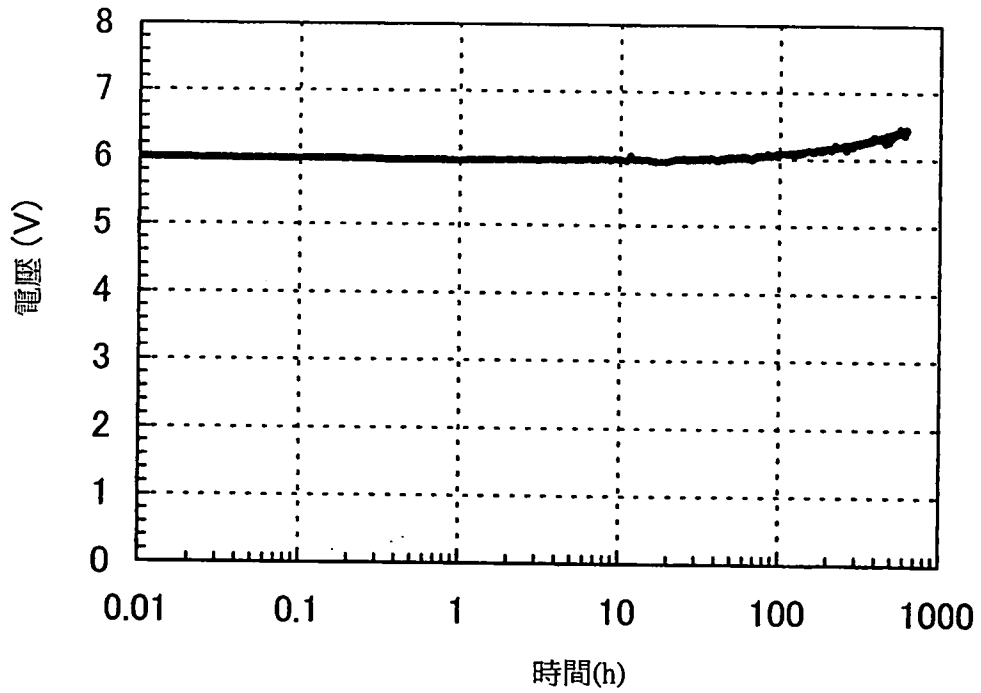


圖 40

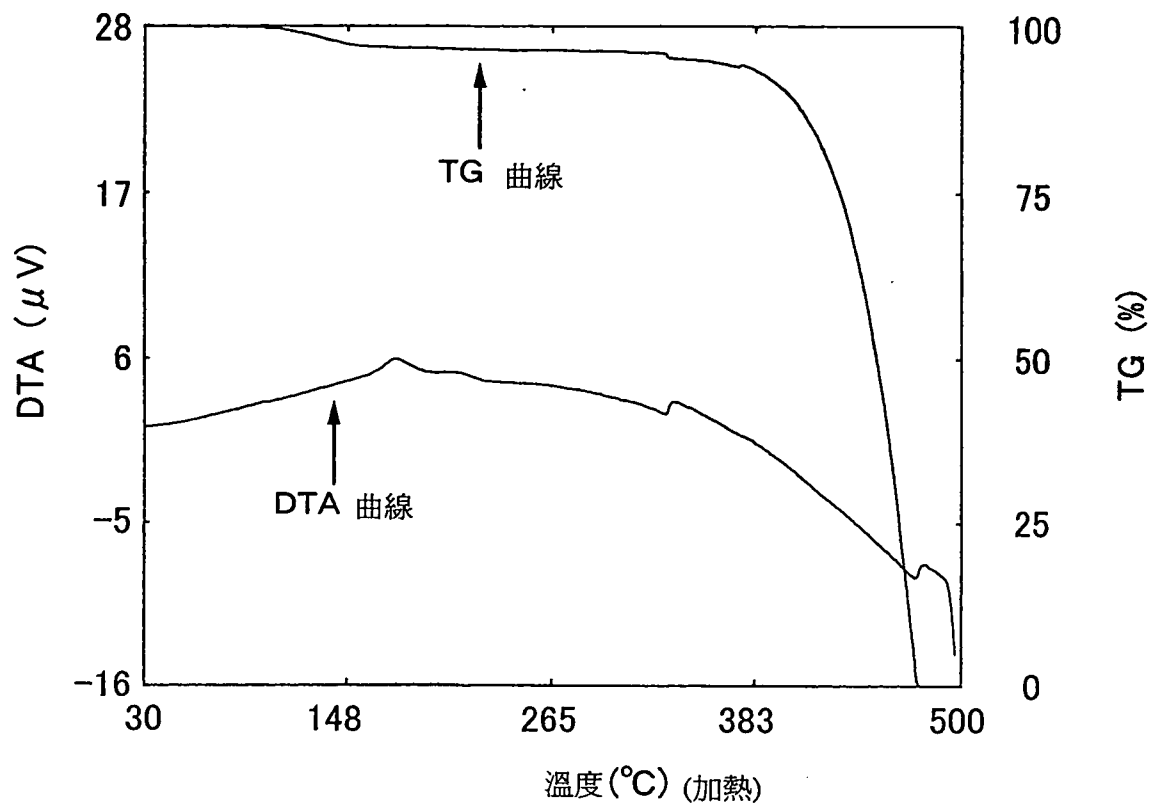


圖 41

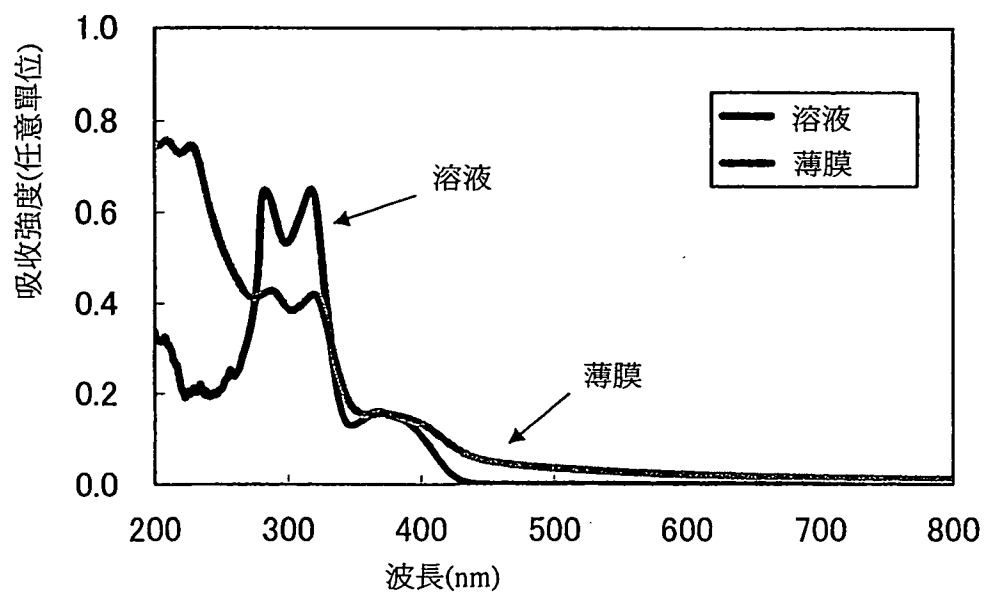


圖 42

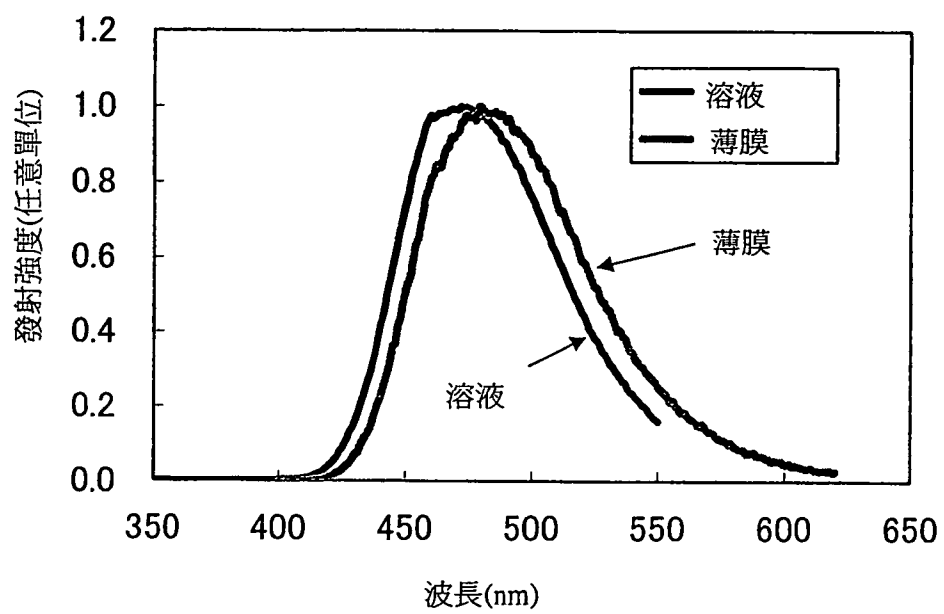


圖 43

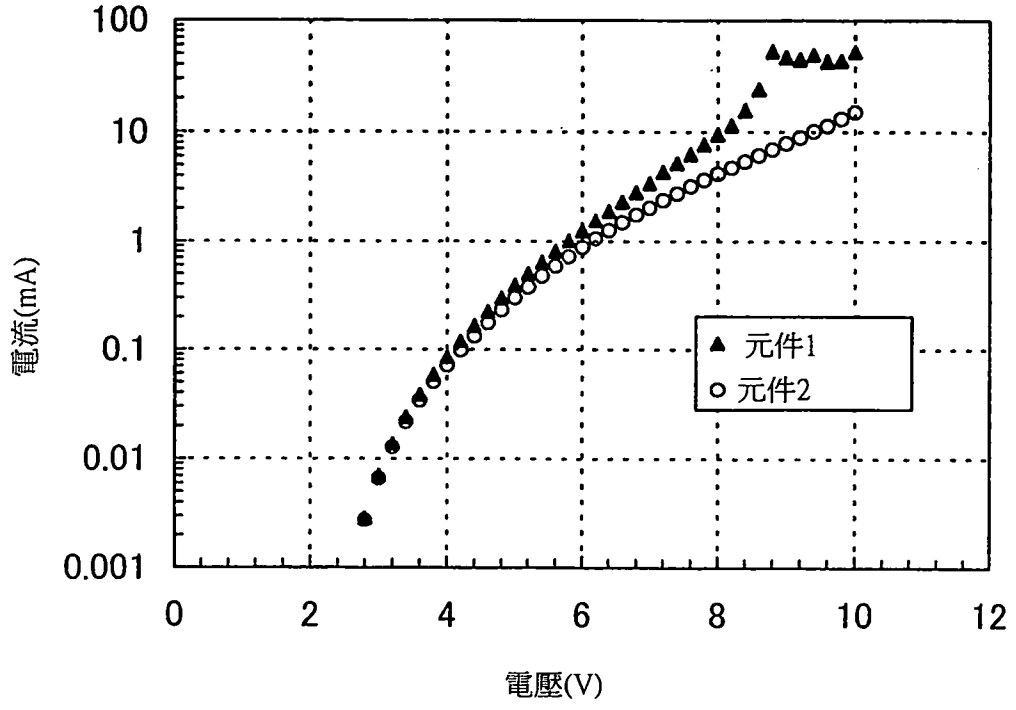


圖 44

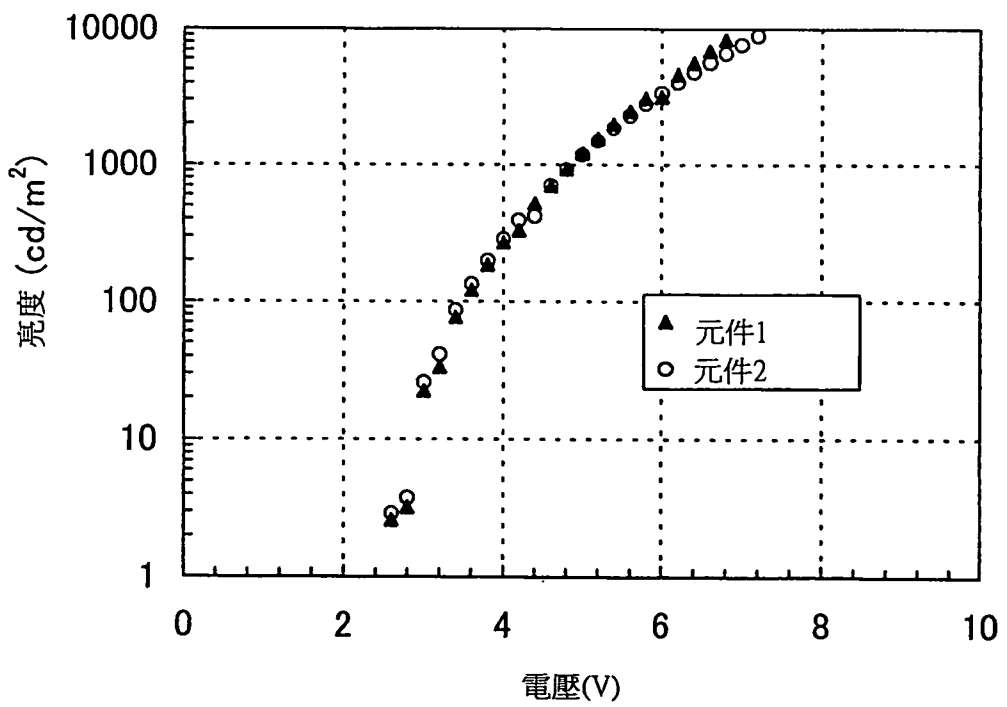


圖 45

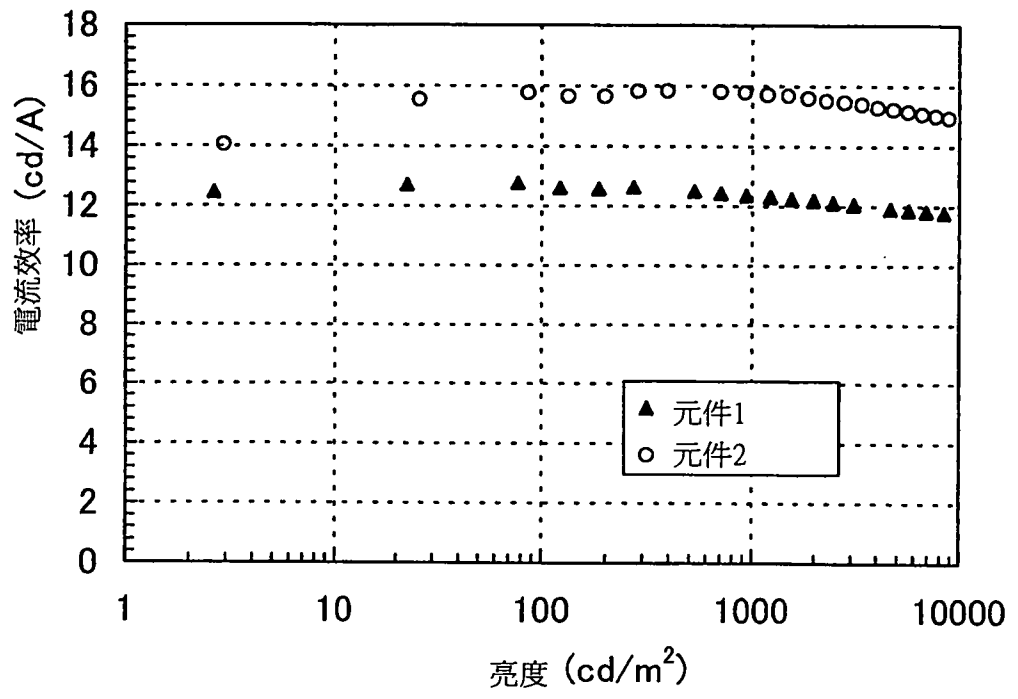


圖 46

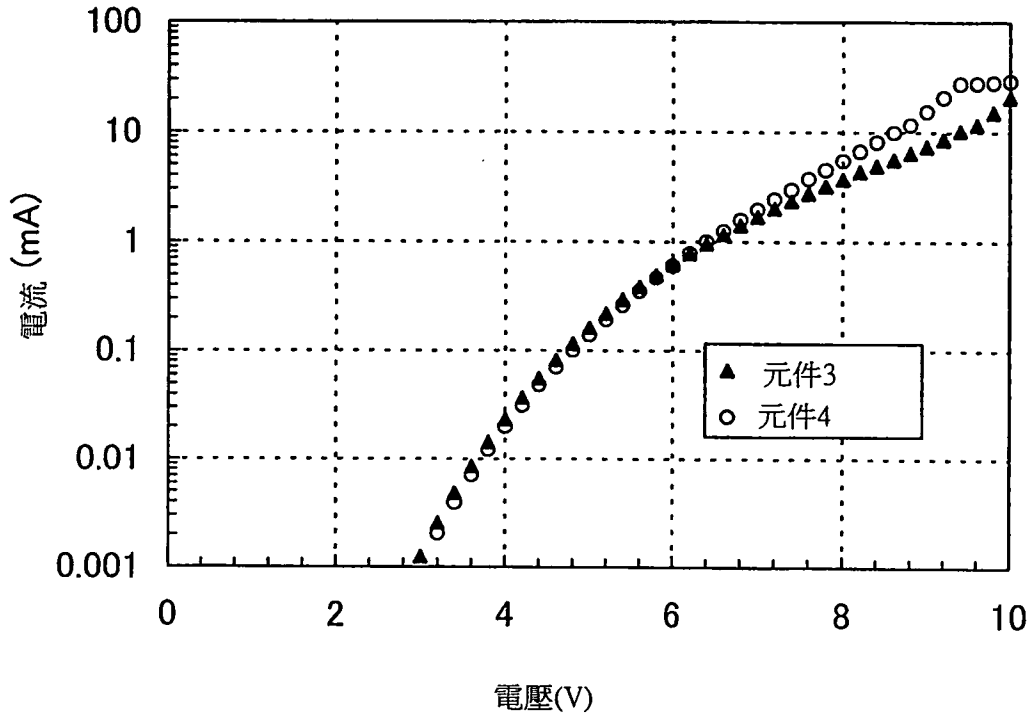


圖 47

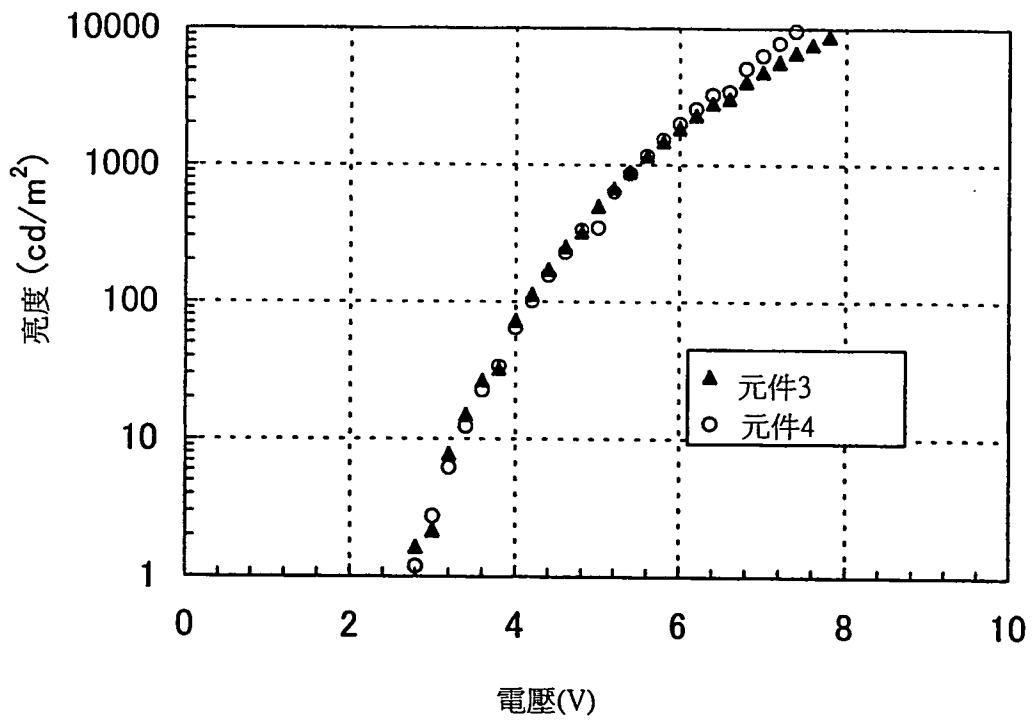


圖 48

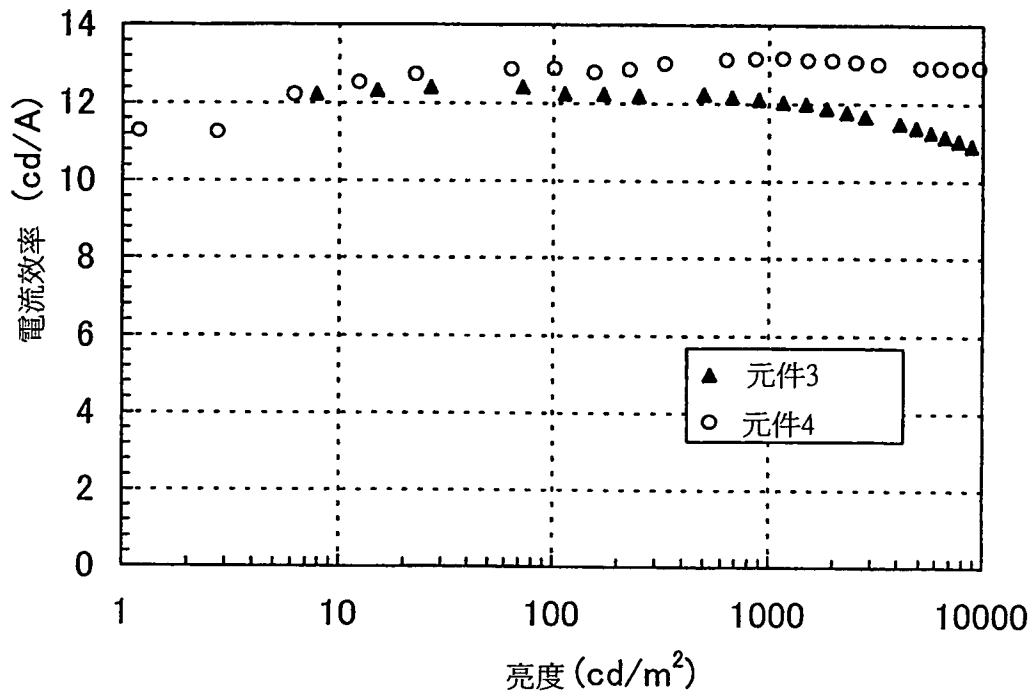


圖 49

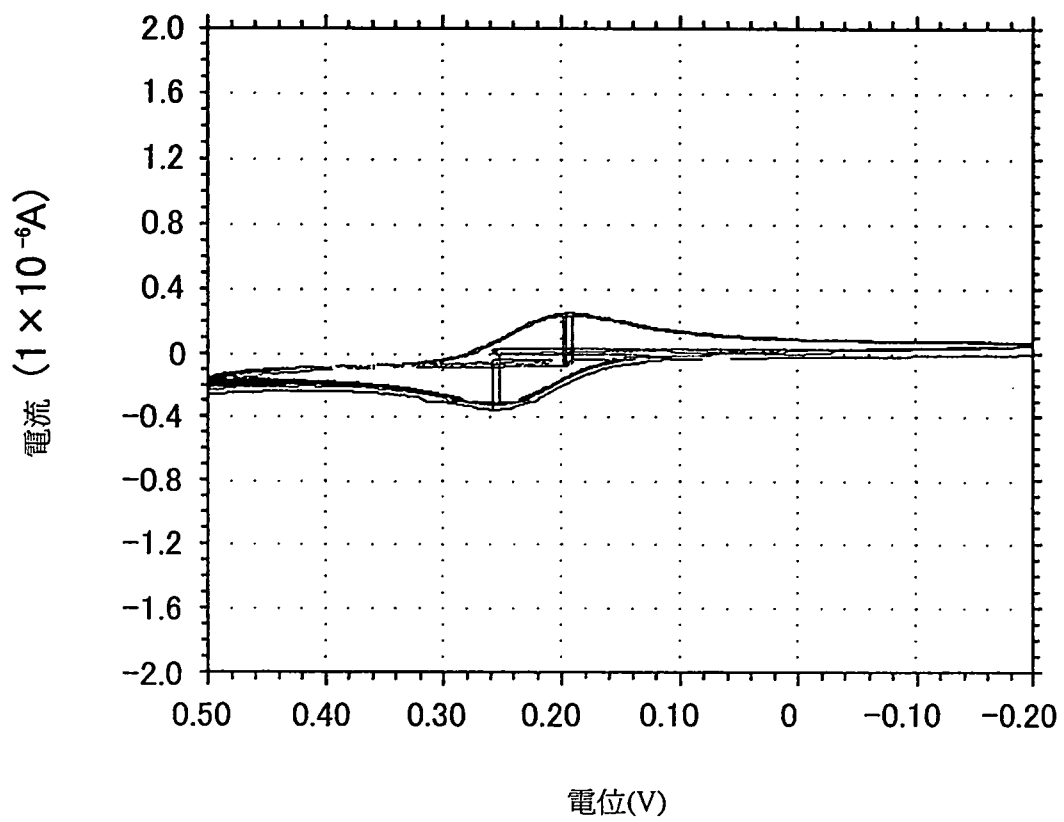


圖 50

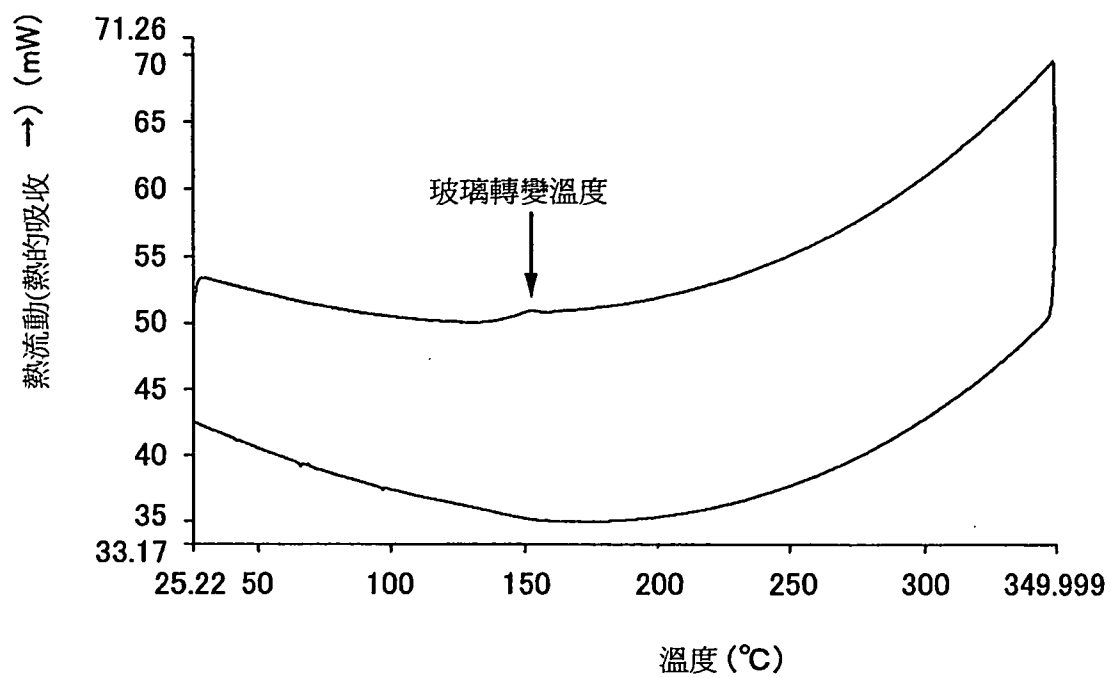


圖51A

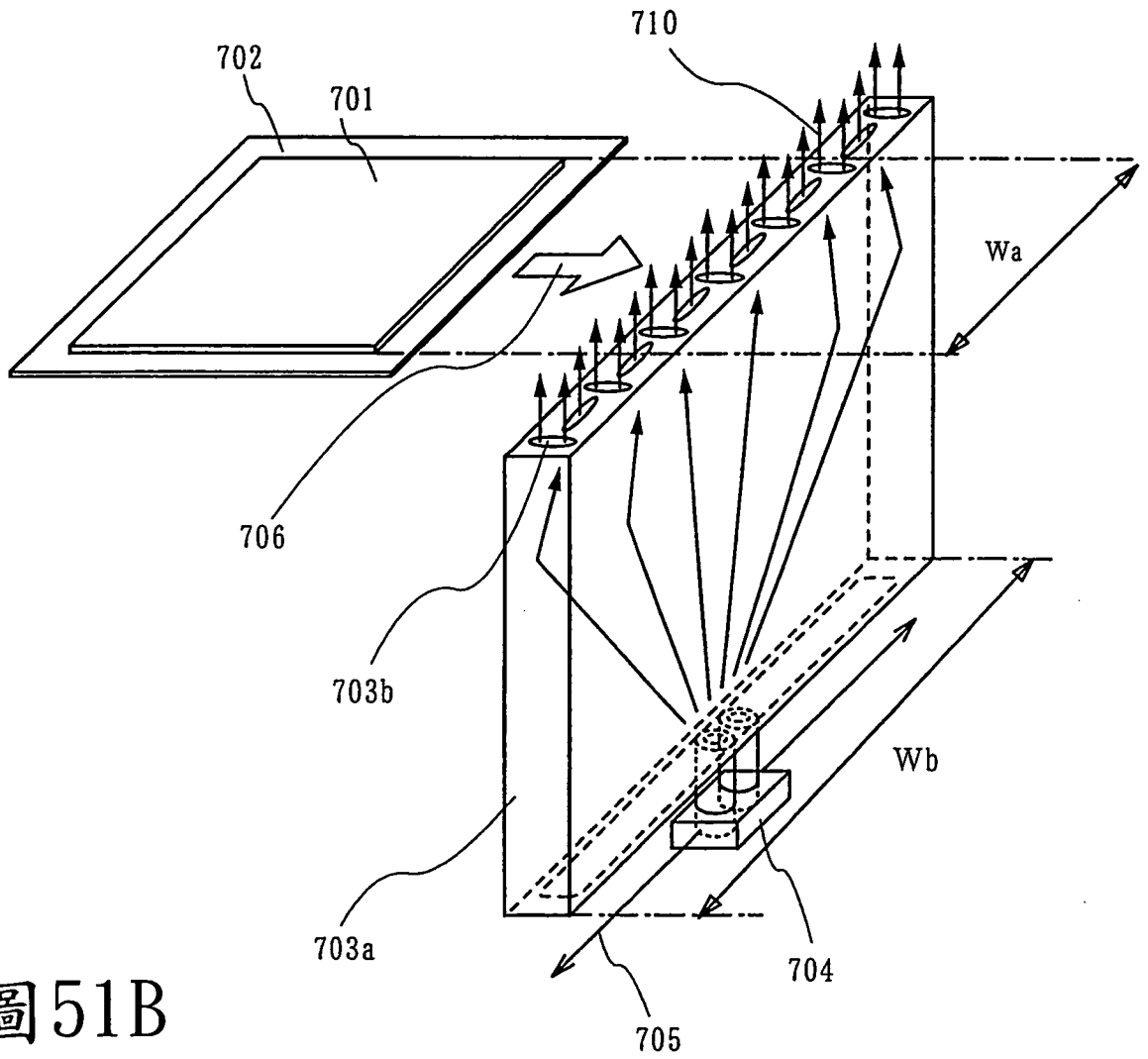


圖51B

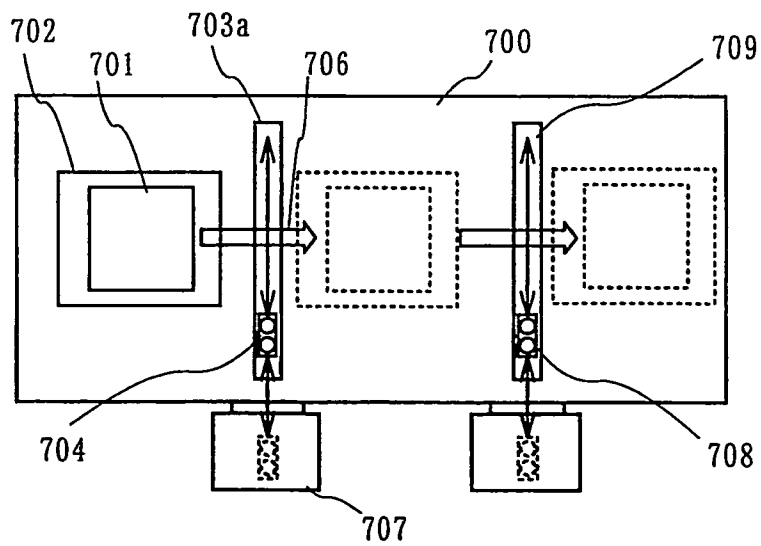


圖 52

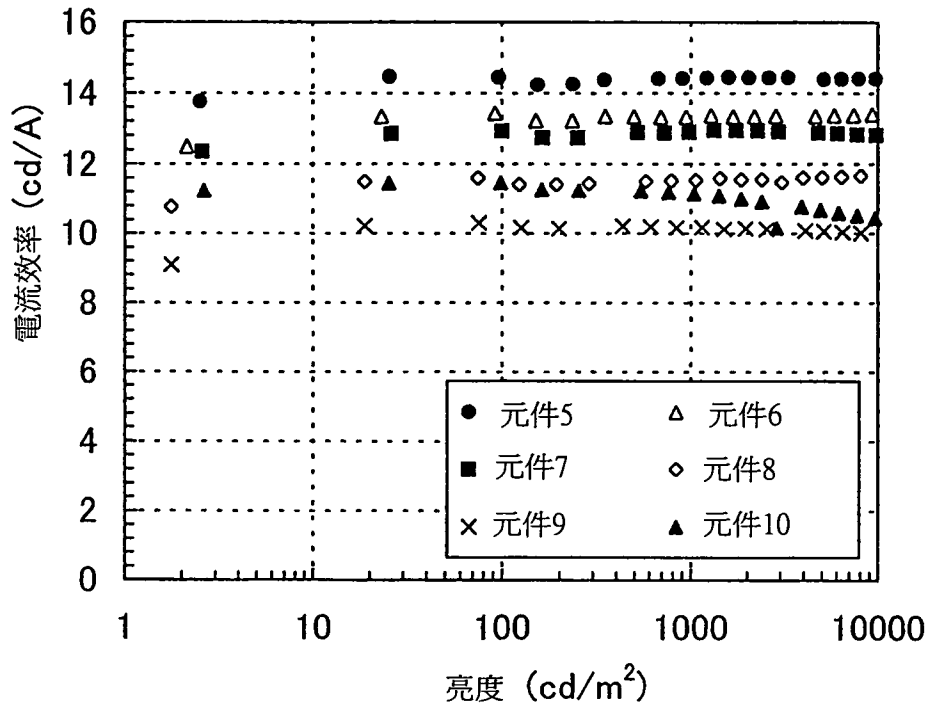


圖 53

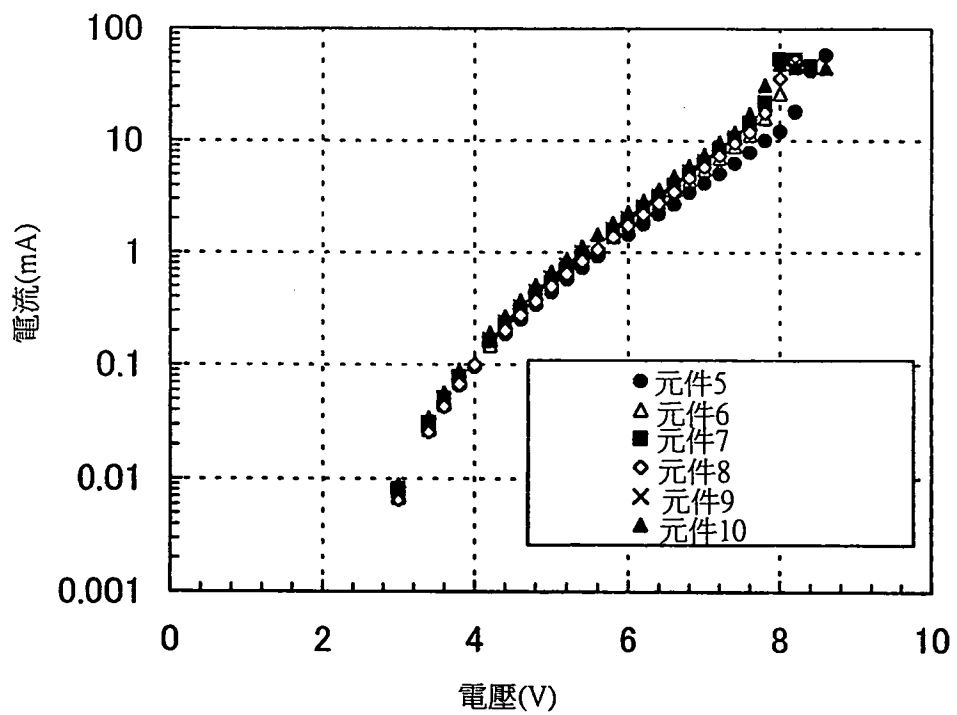
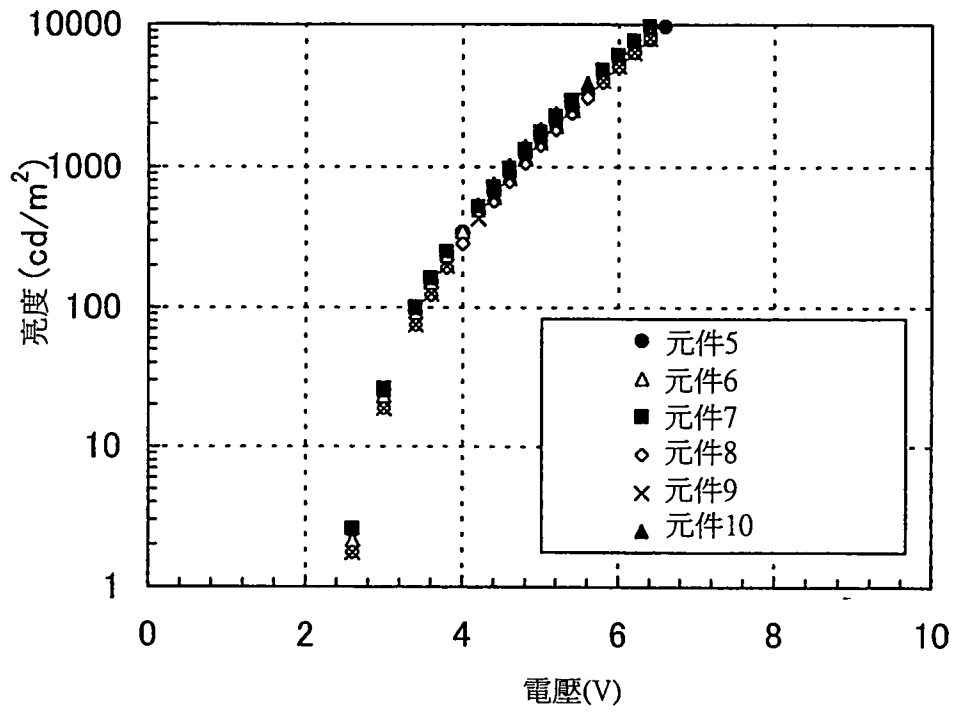


圖 54



98.3.11 修正
年 月 日 補充

圖 55

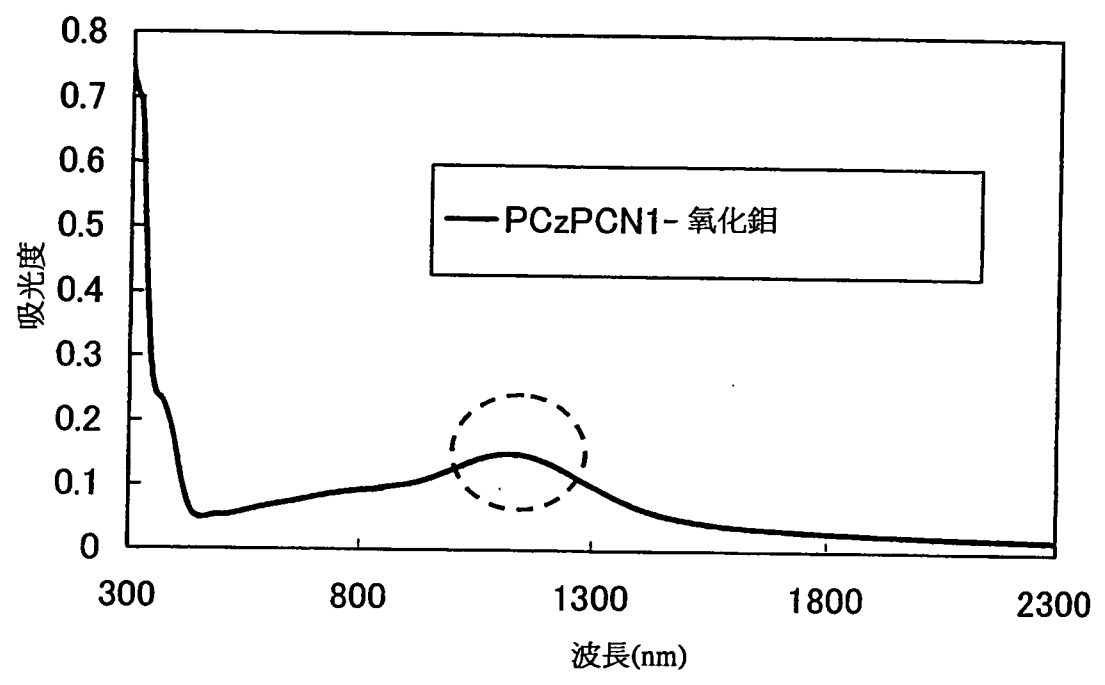


圖 56

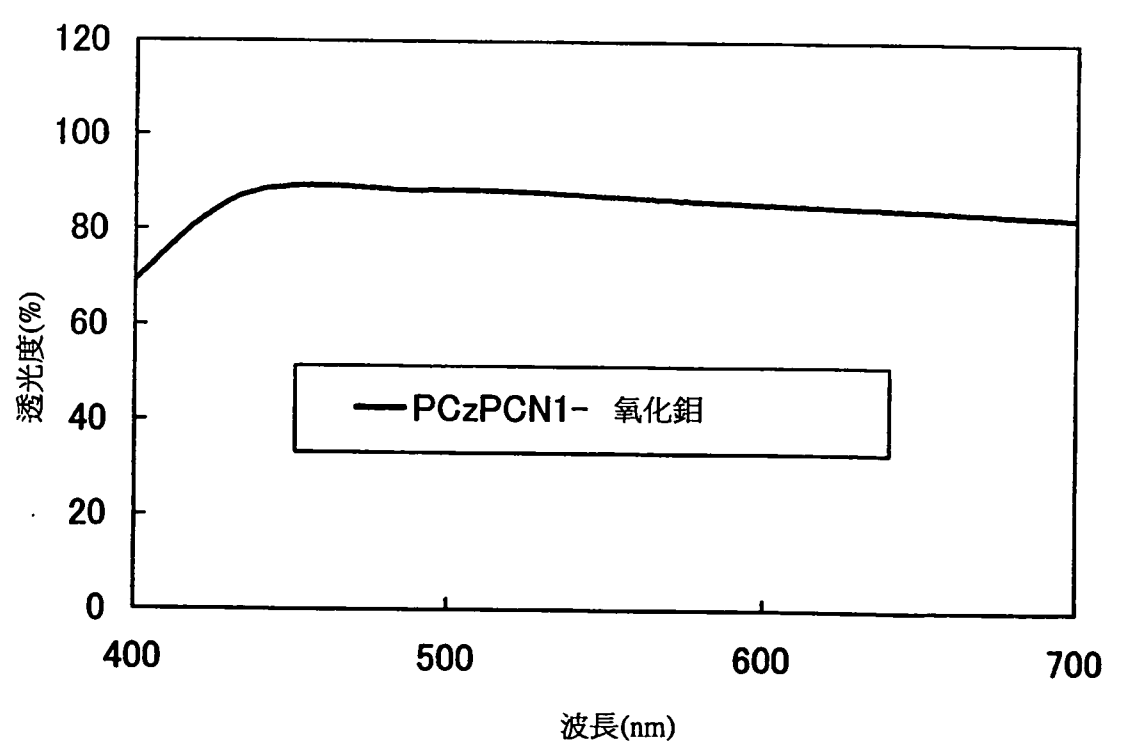


圖57

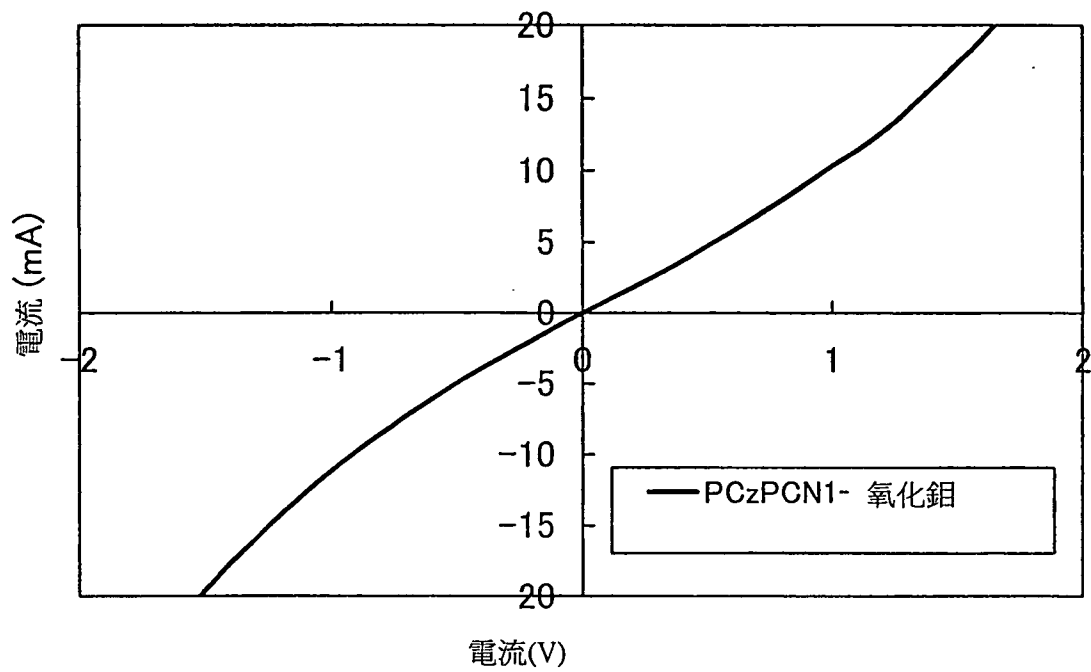


圖 58

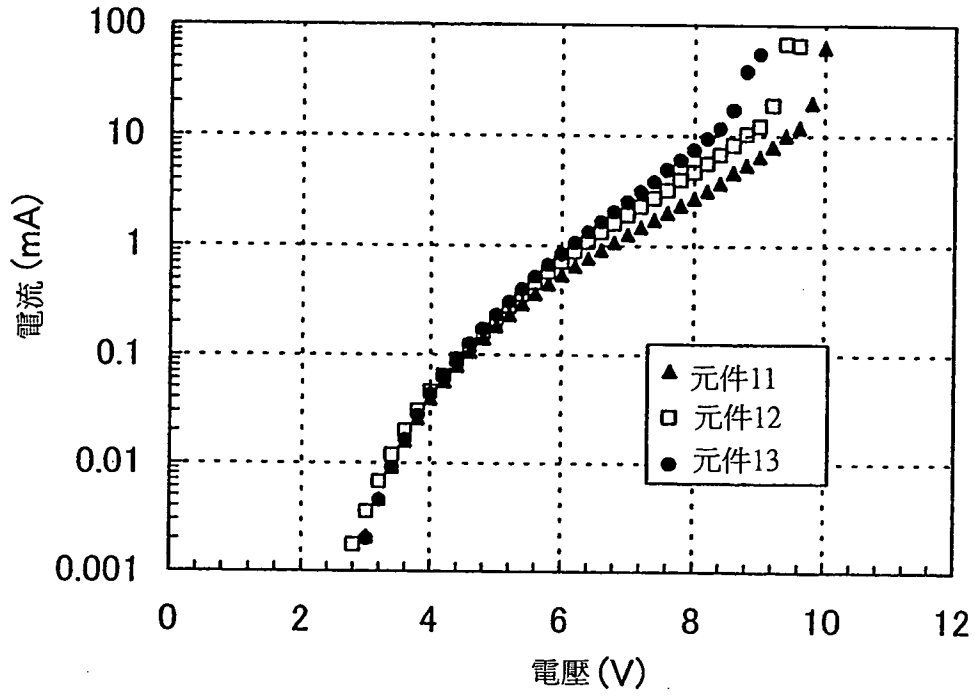


圖 59

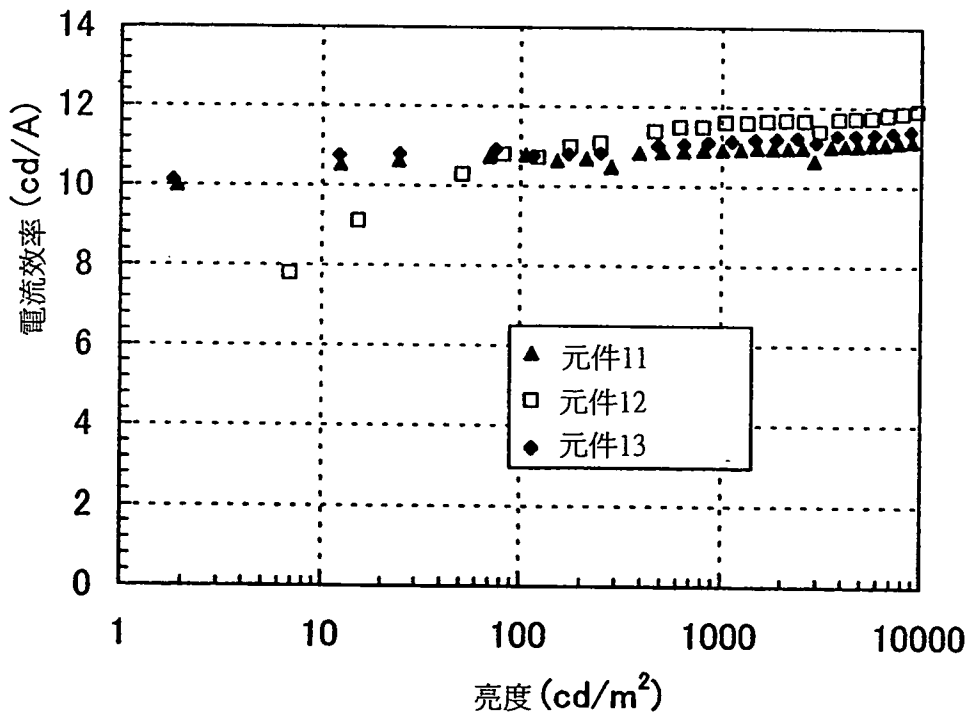
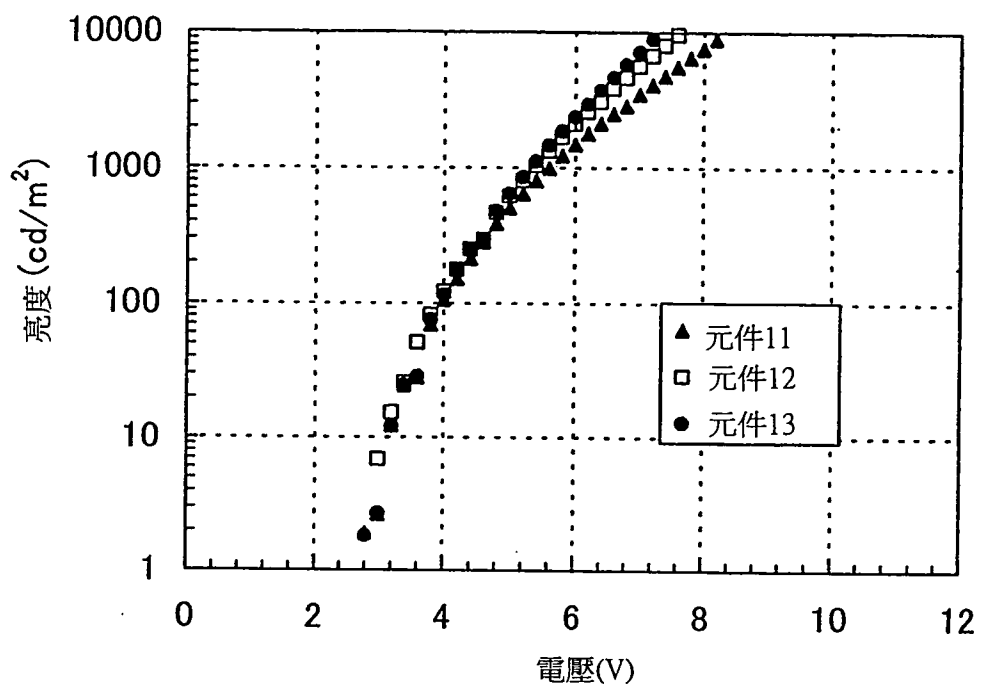


圖 60



98.3.11 修正
年 月 日
補充

圖 61

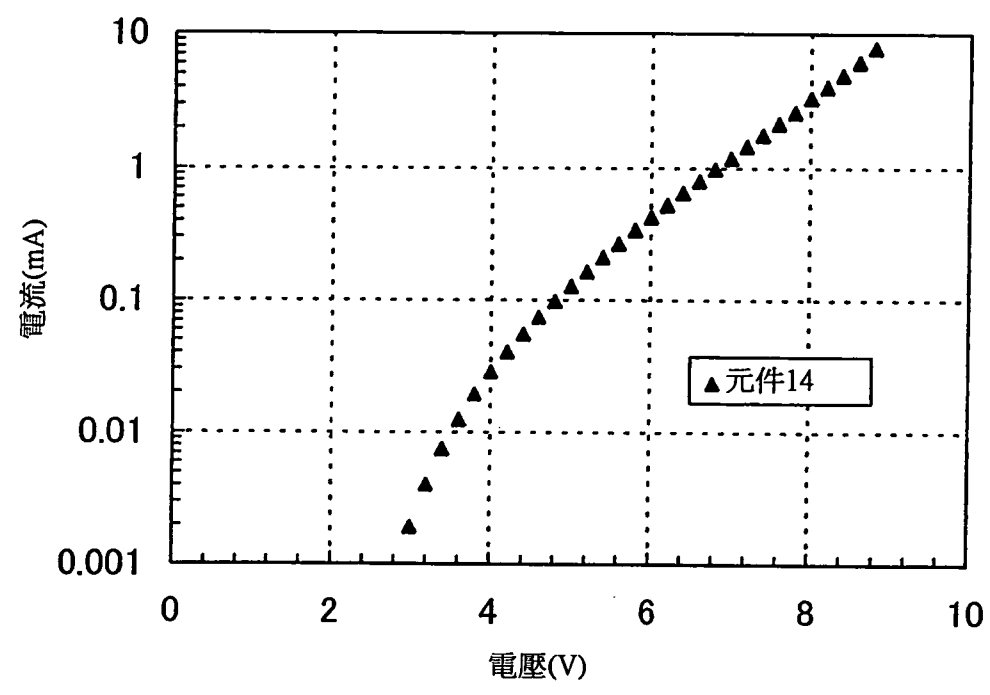


圖 62

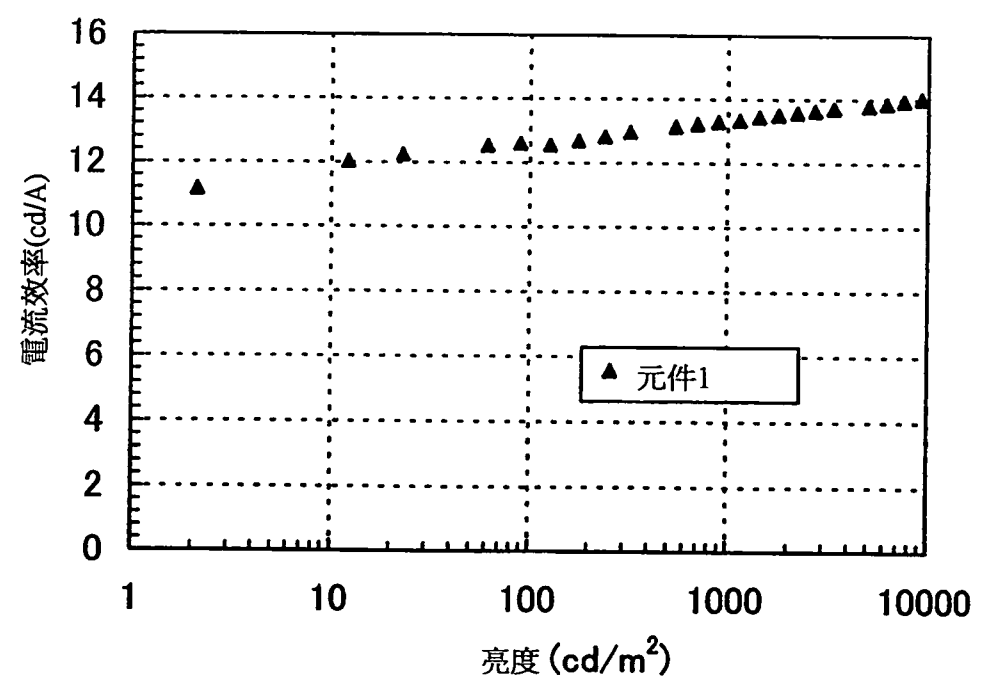


圖 63

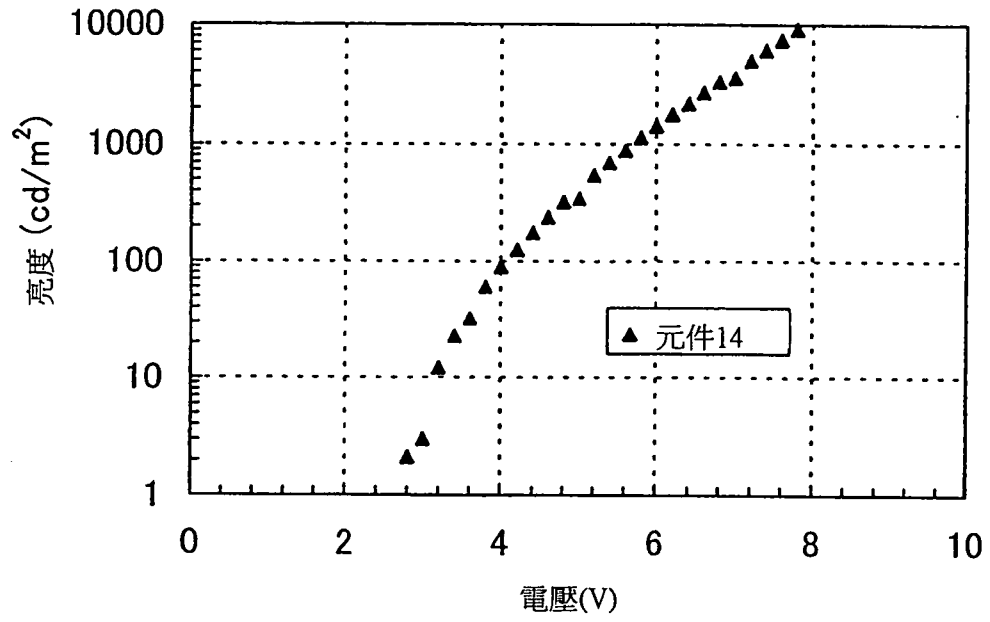


圖 64

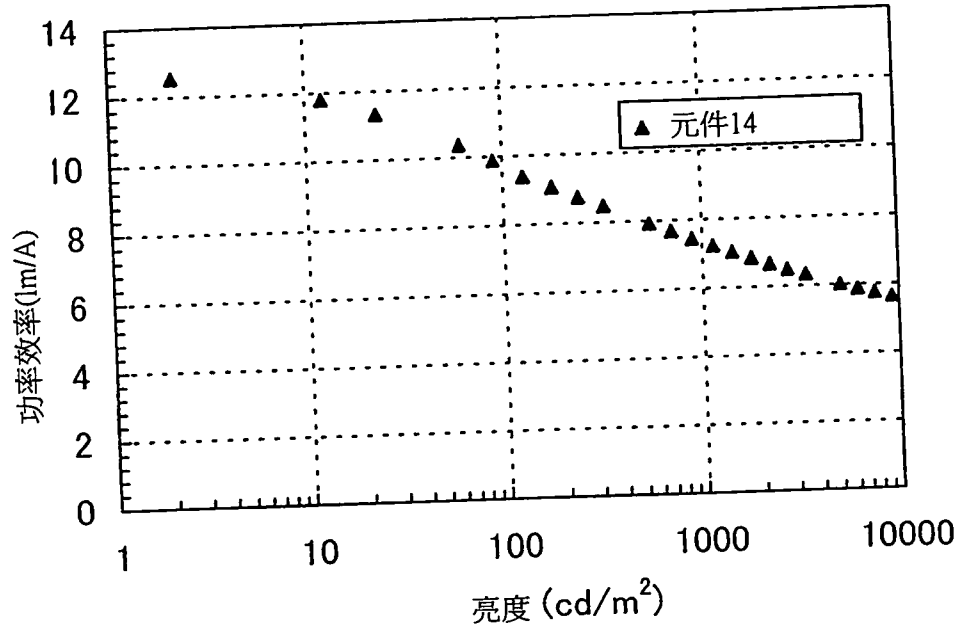


圖 65

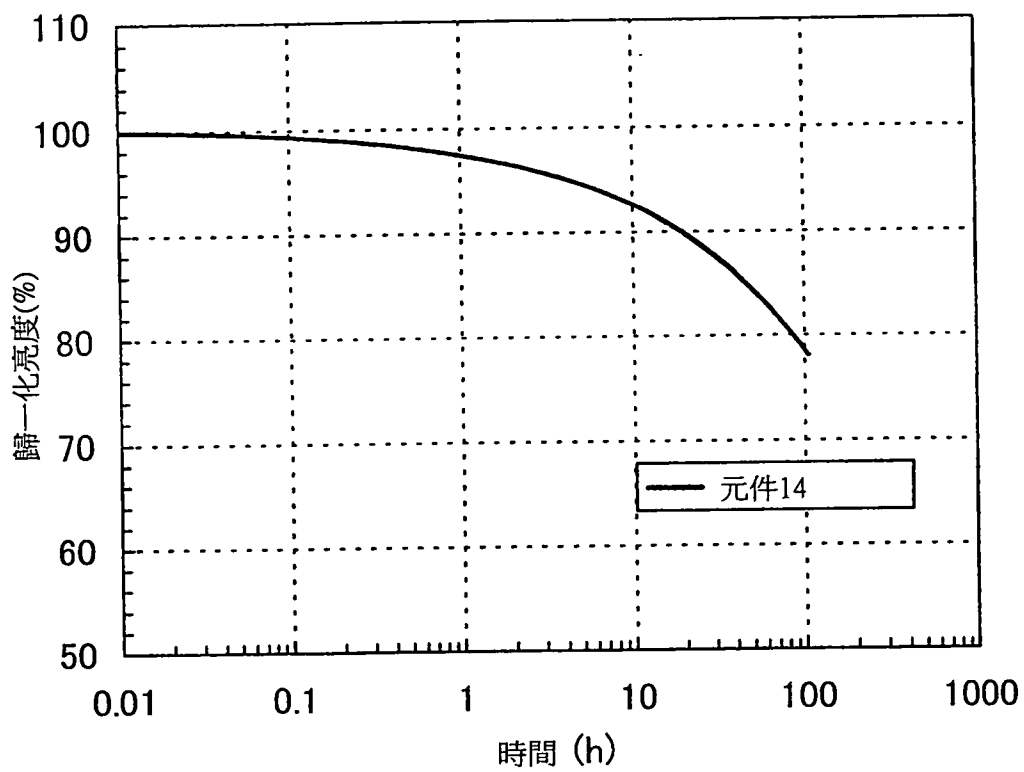


圖 66

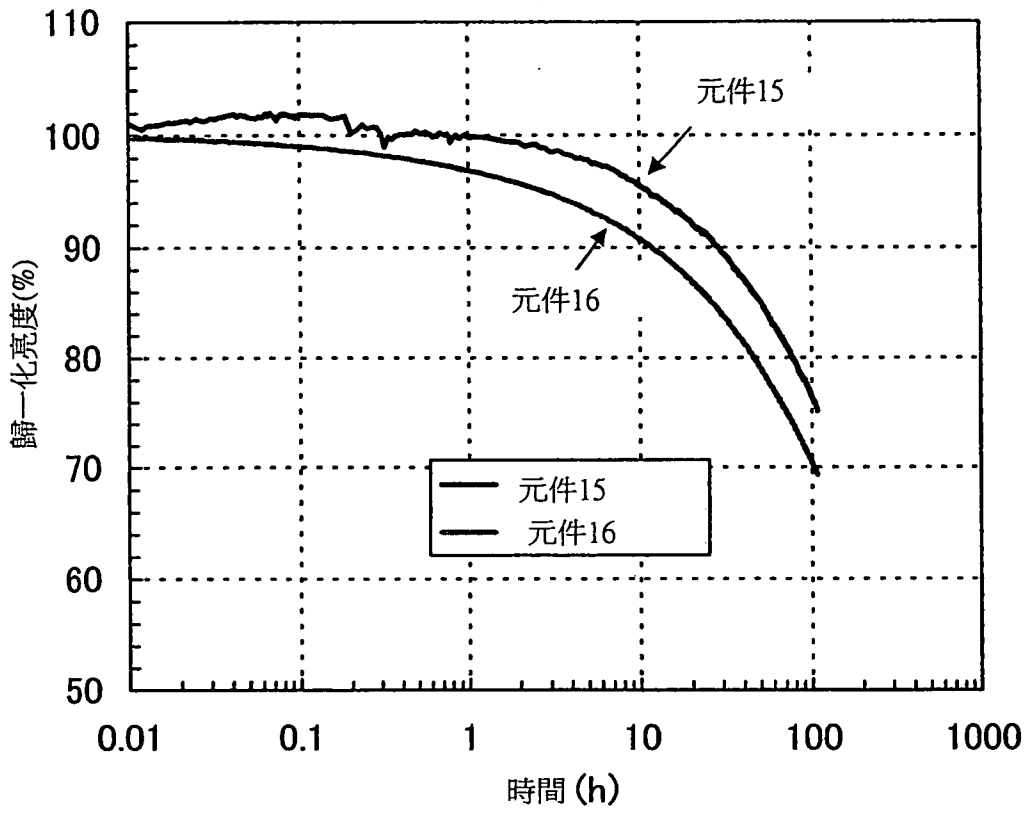


圖 67

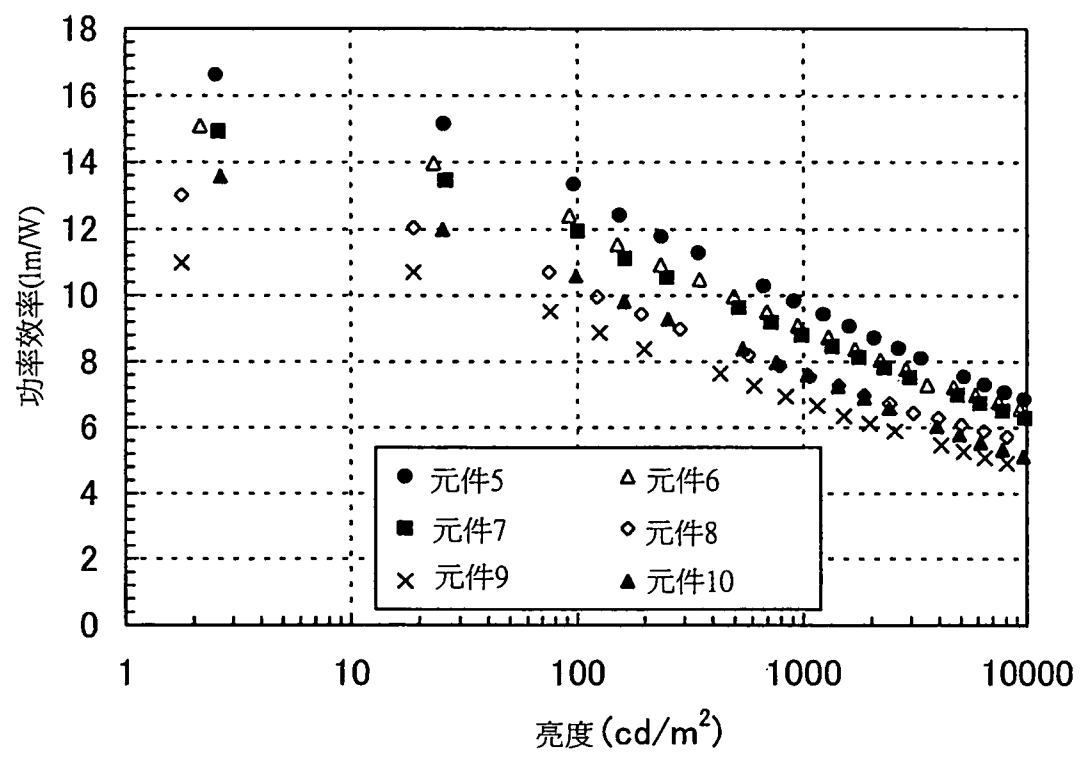


圖 68

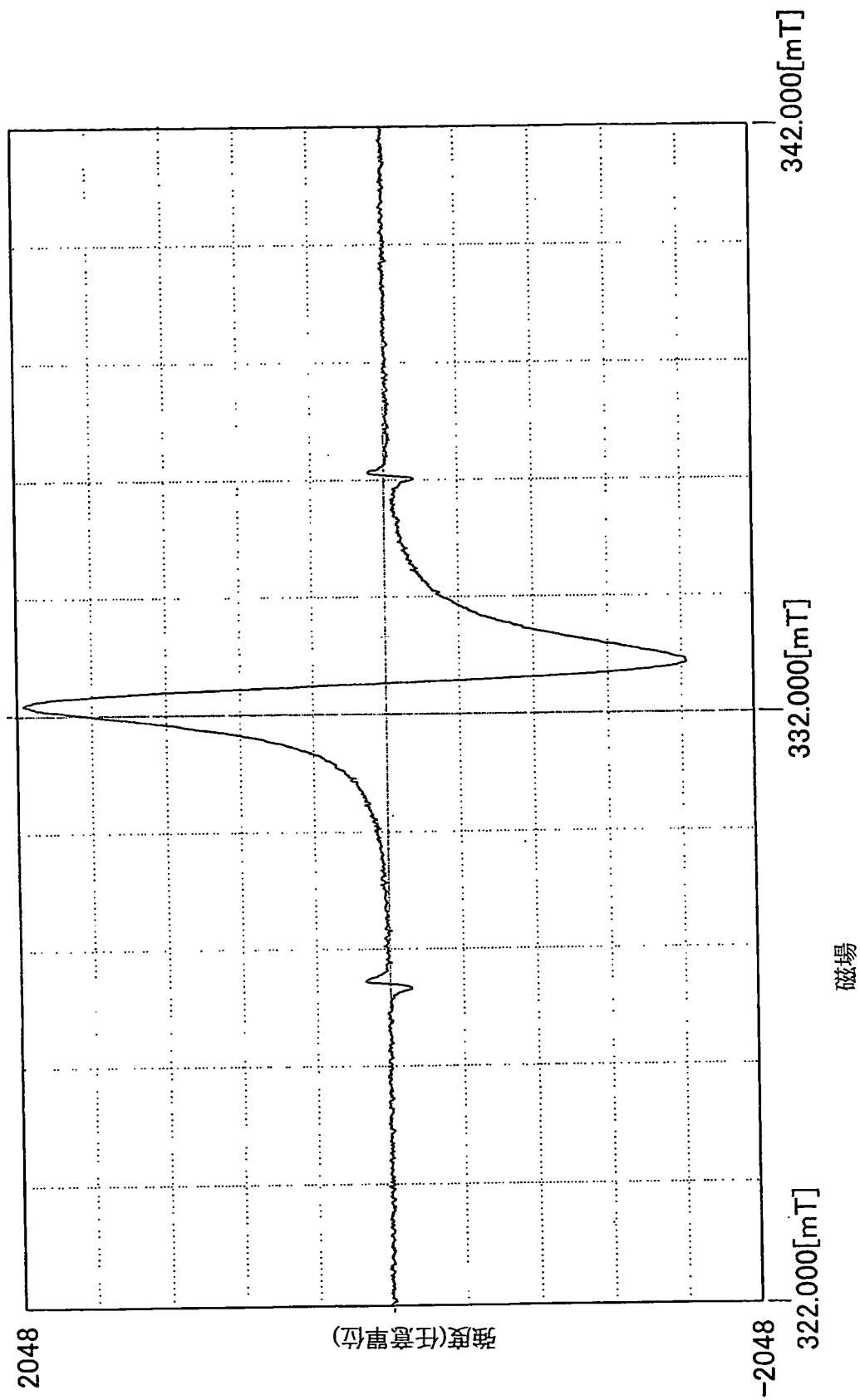


圖69

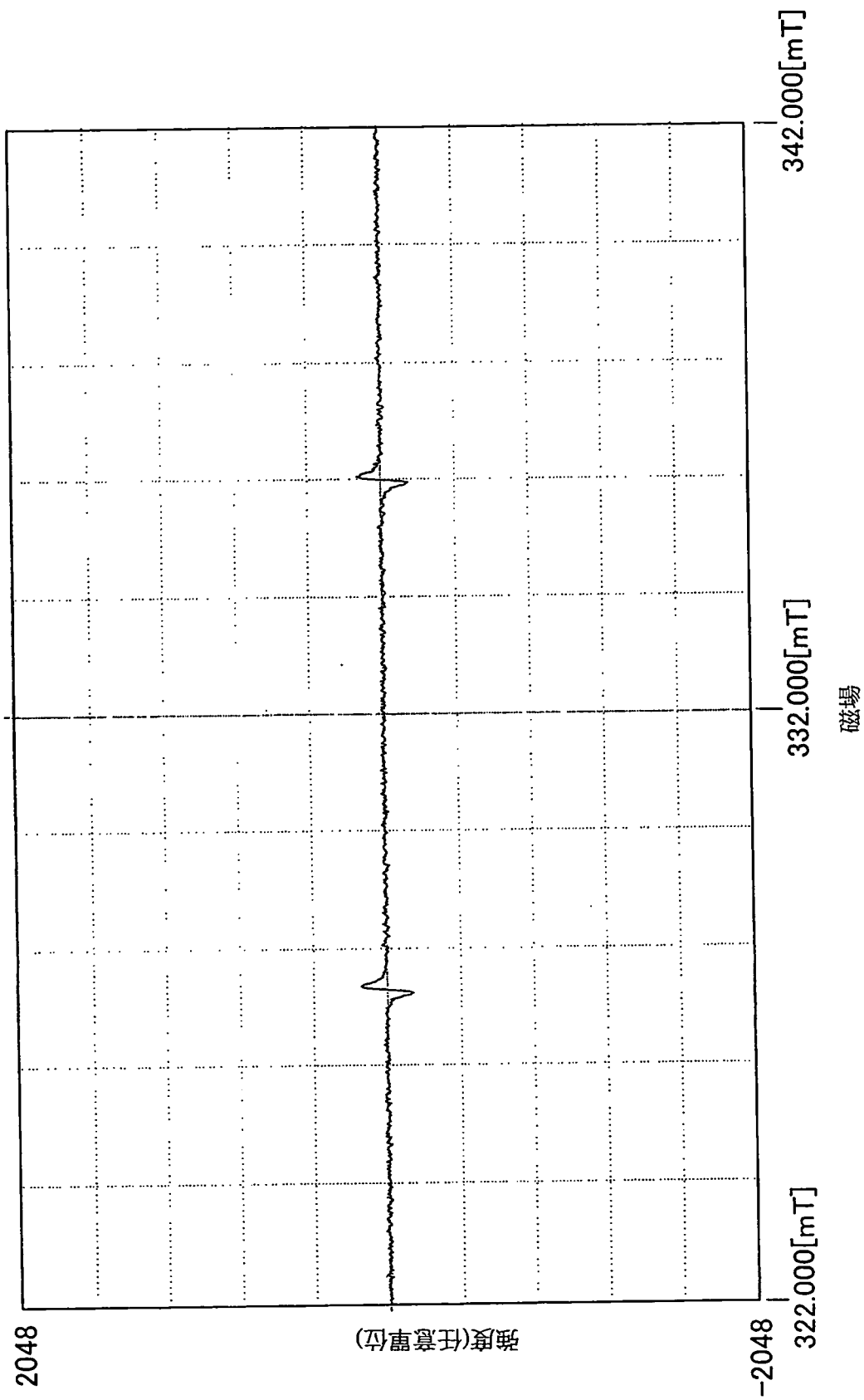


圖 70

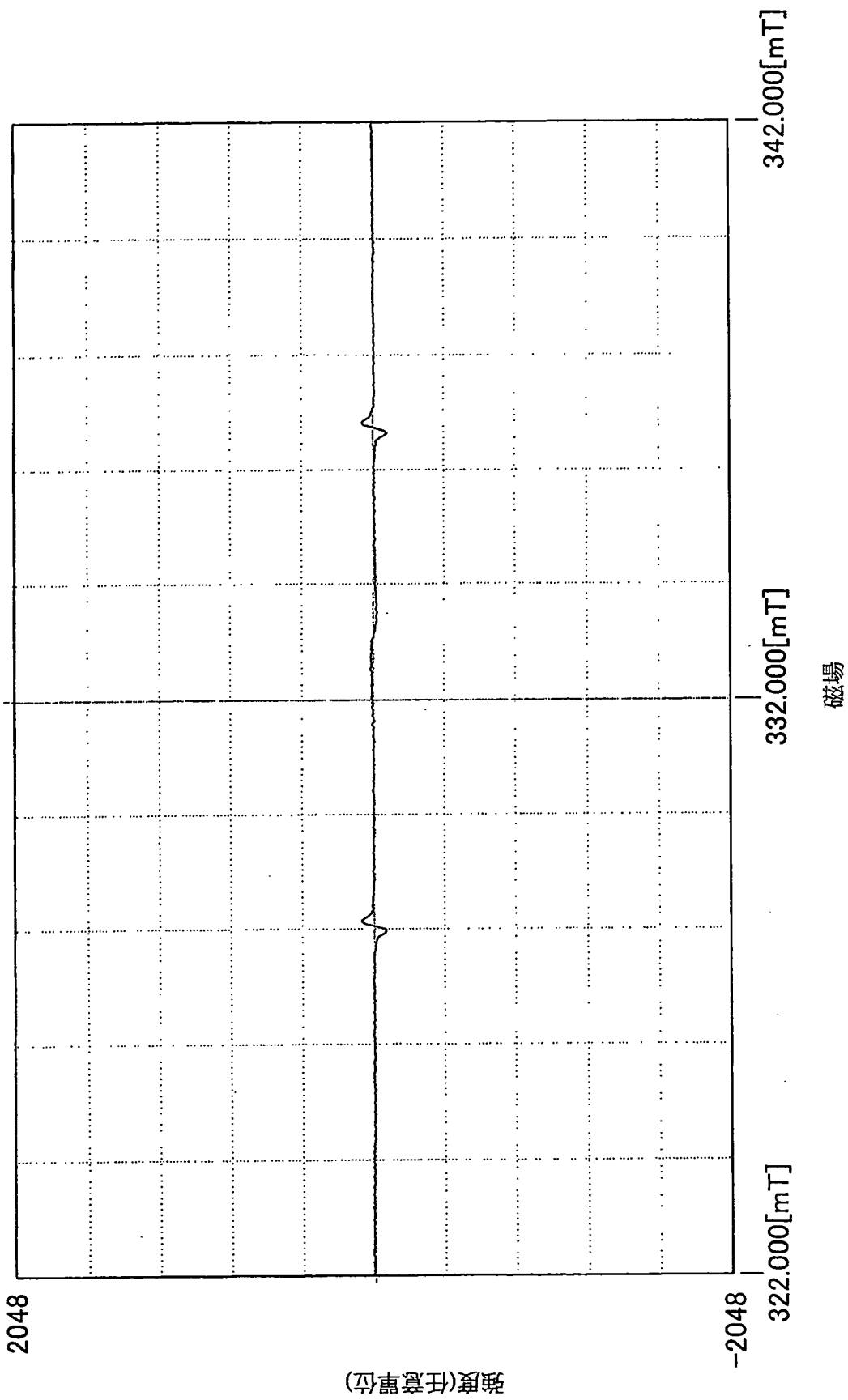


圖 71

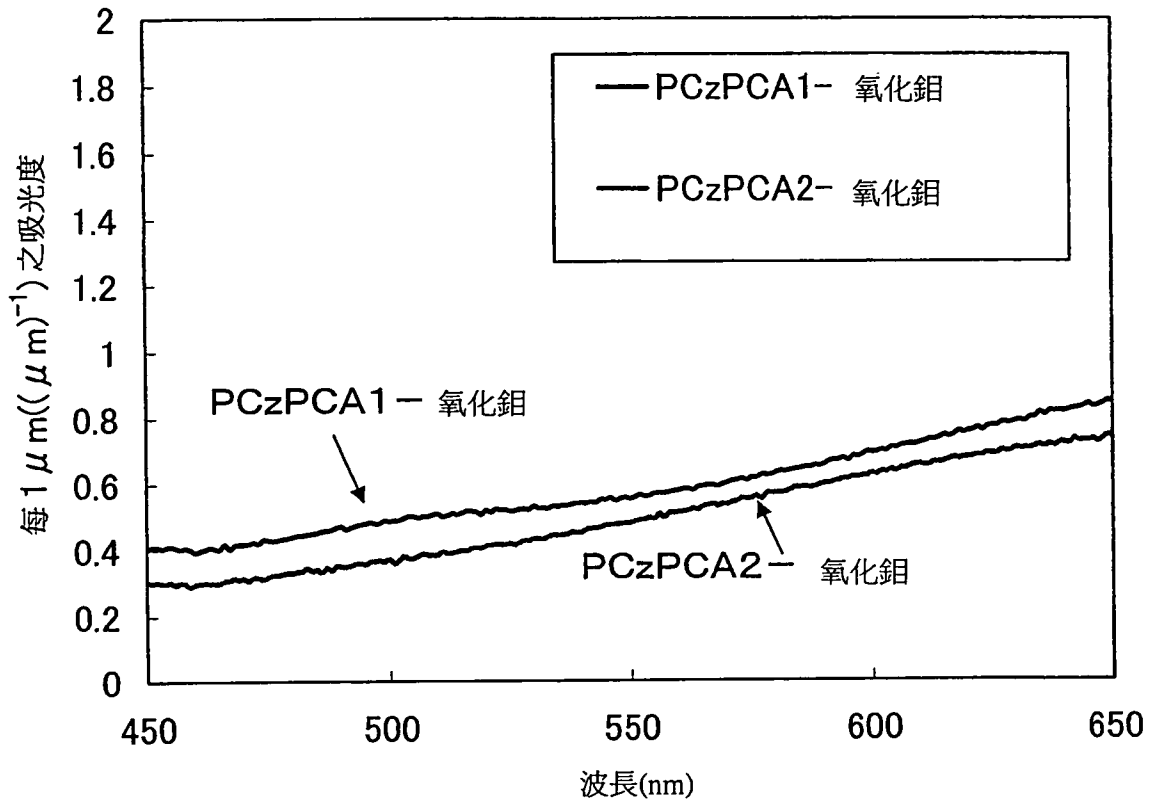


圖 72

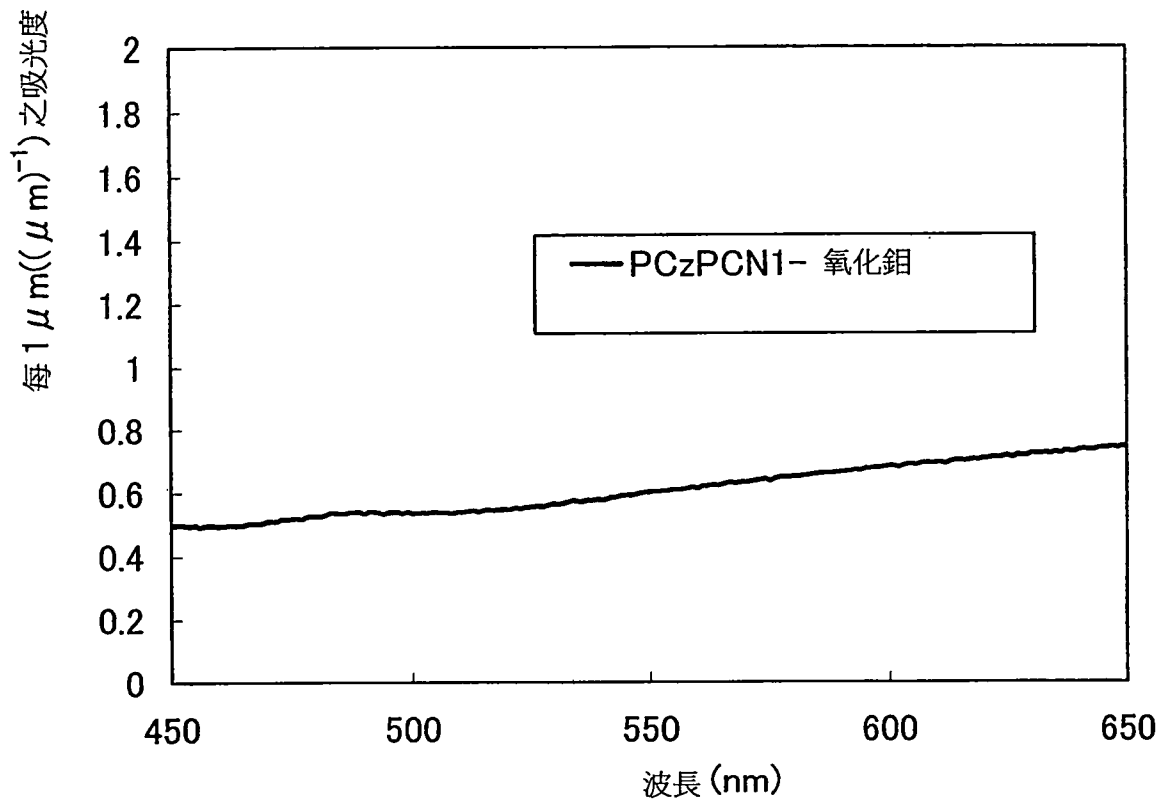


圖 73A

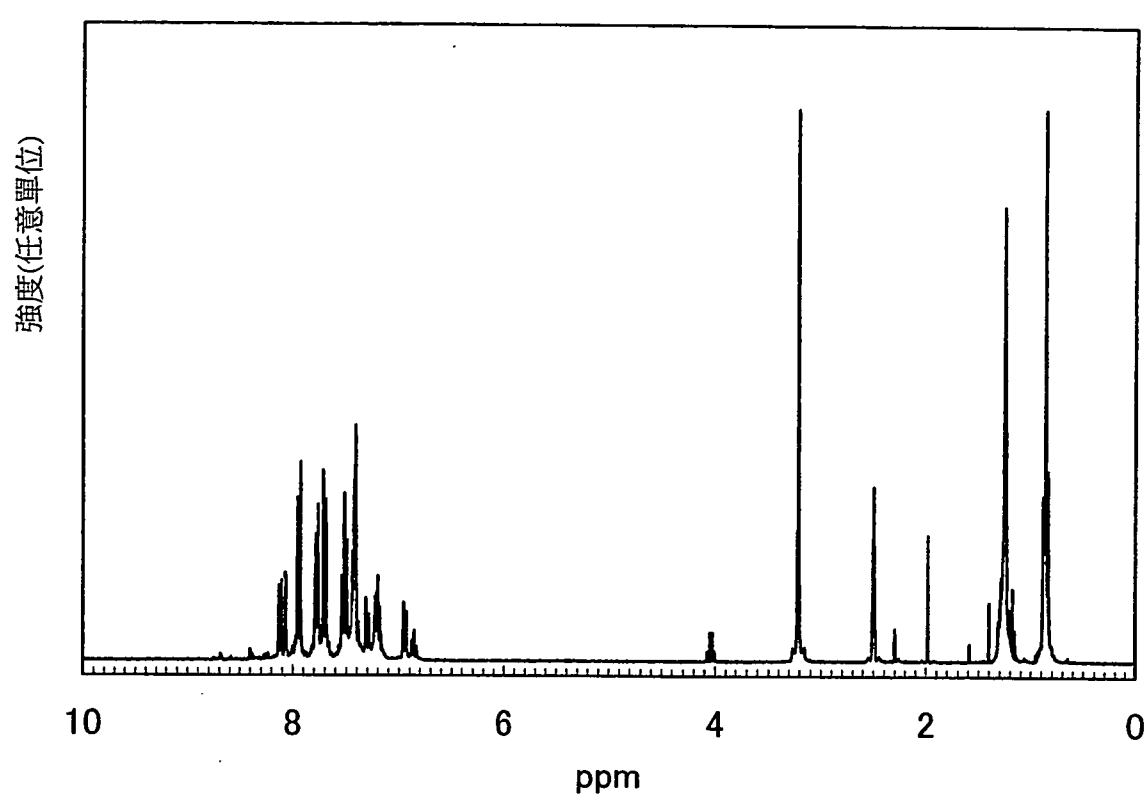


圖 73B

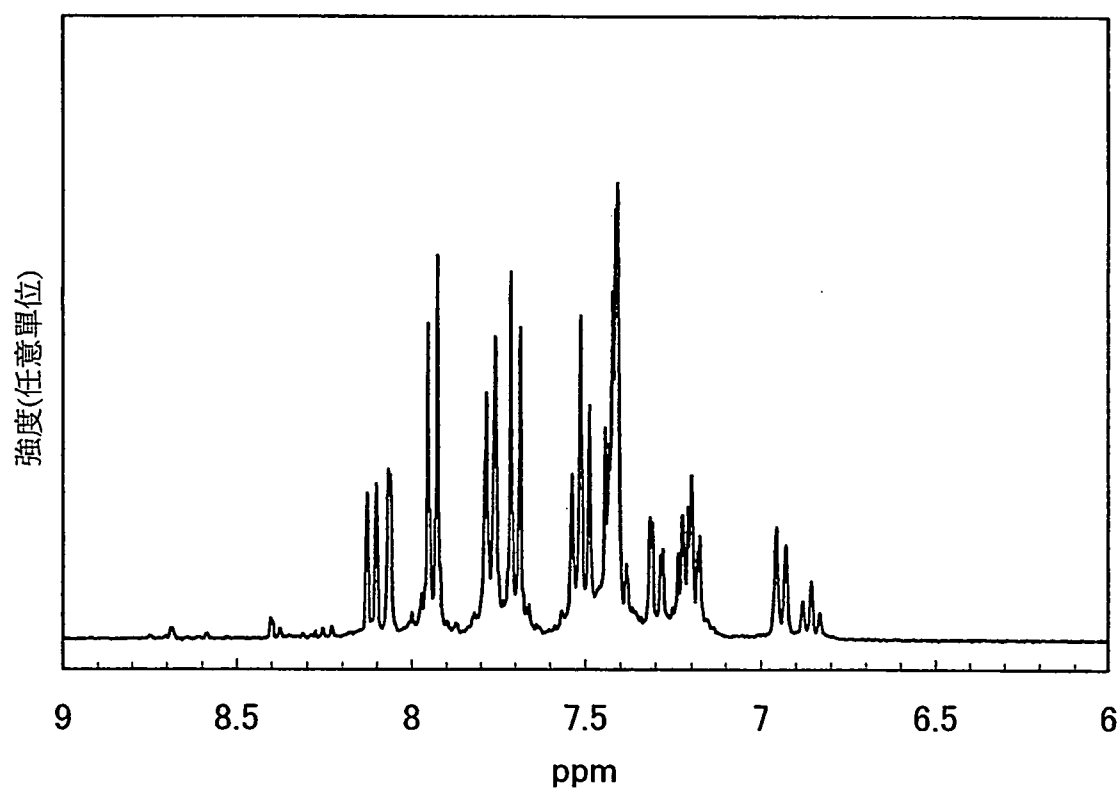


圖 74A

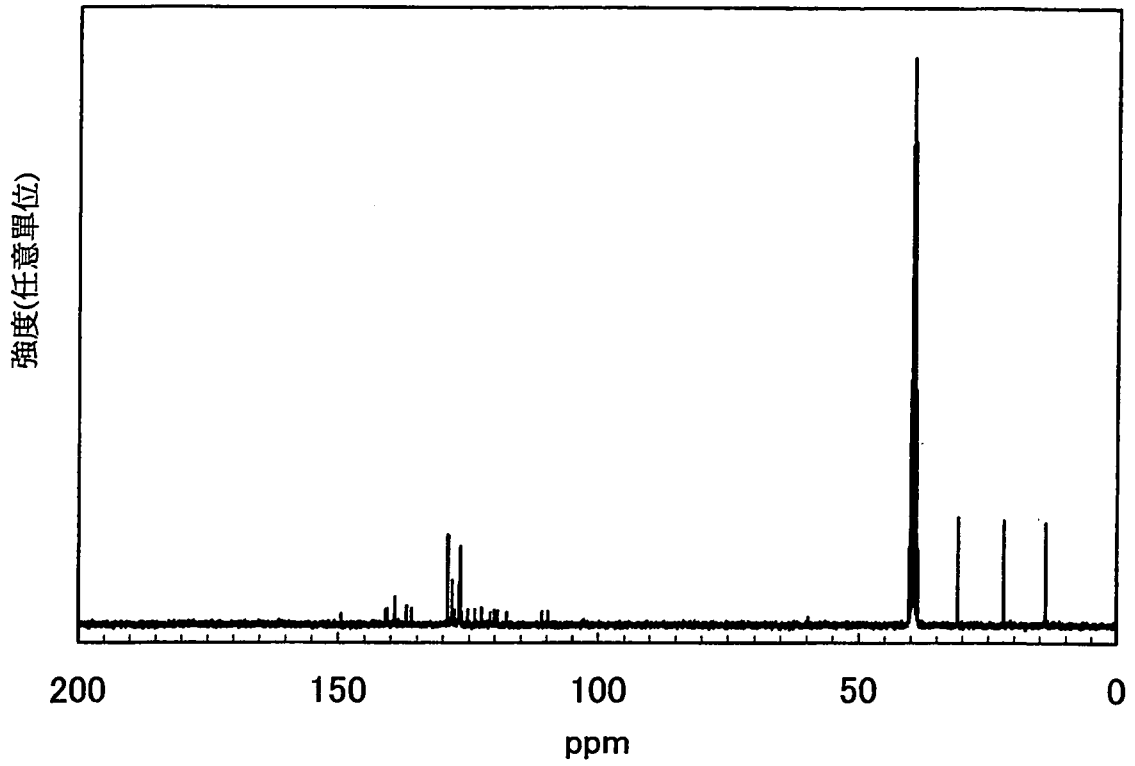


圖 74B

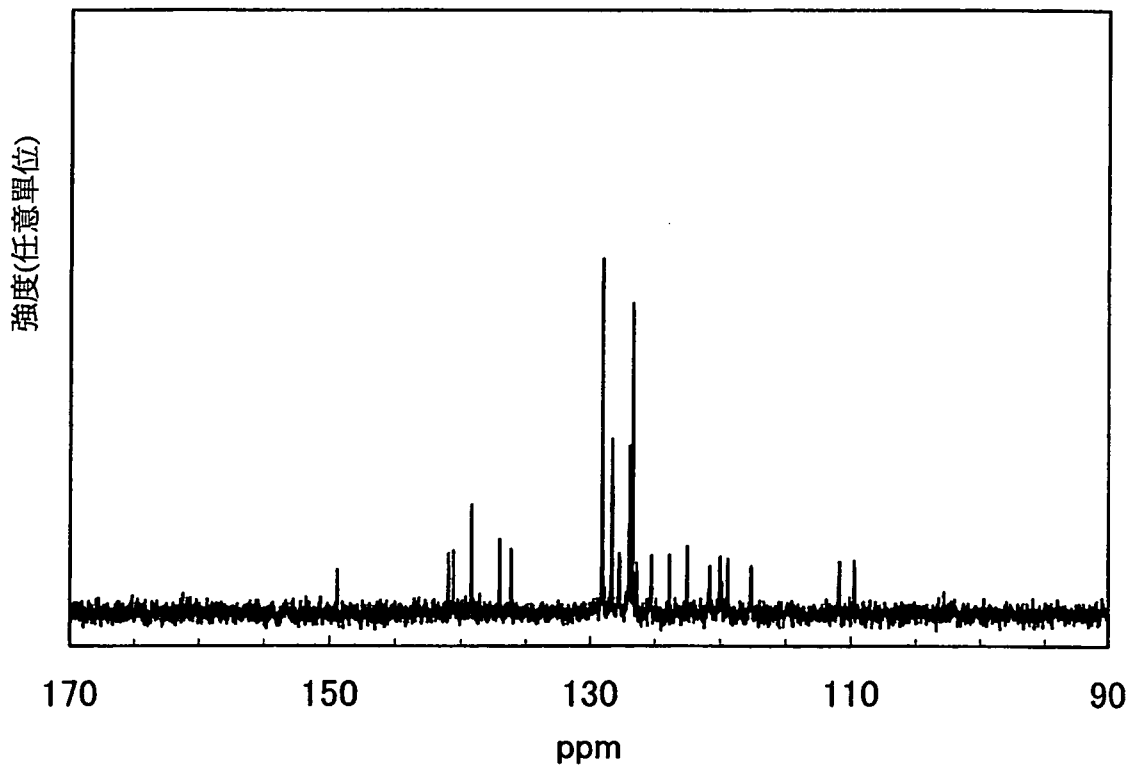


圖 75

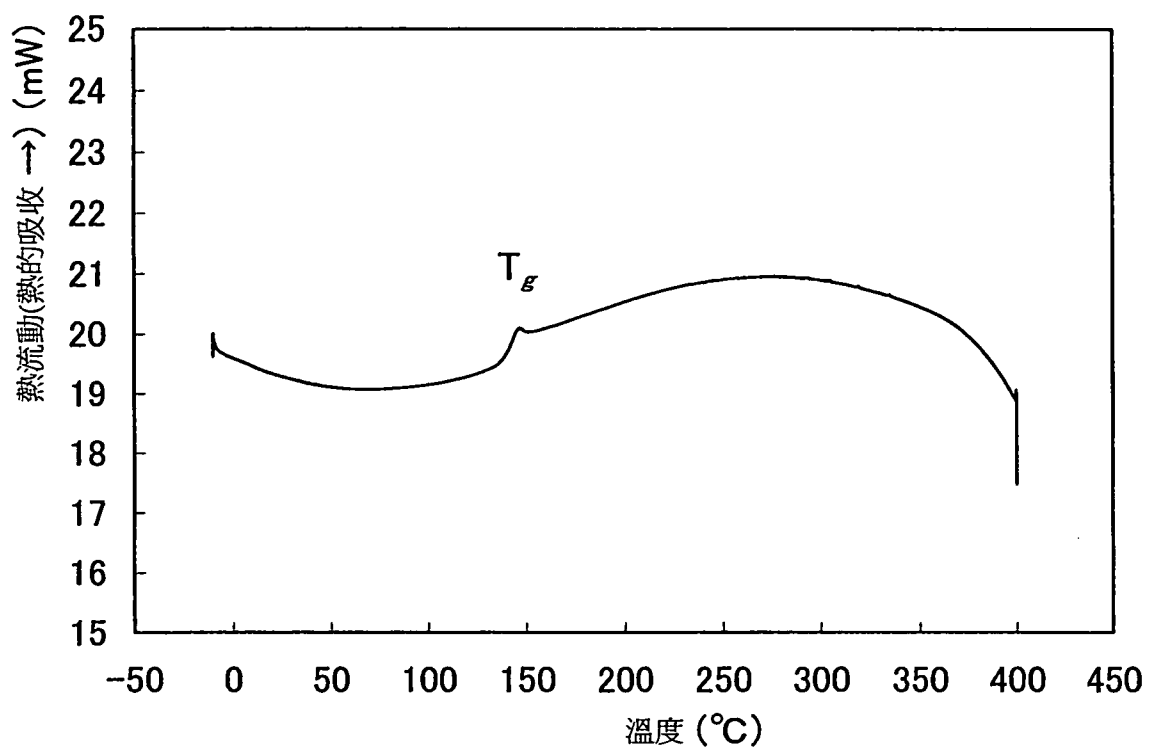


圖 76

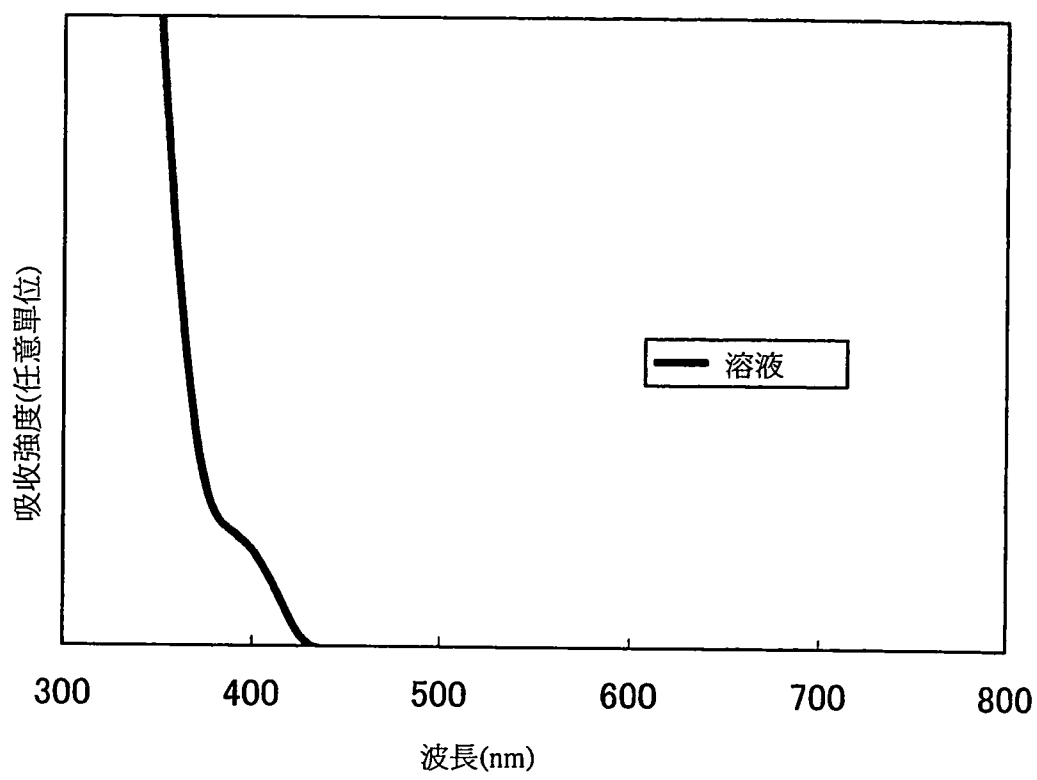


圖 77

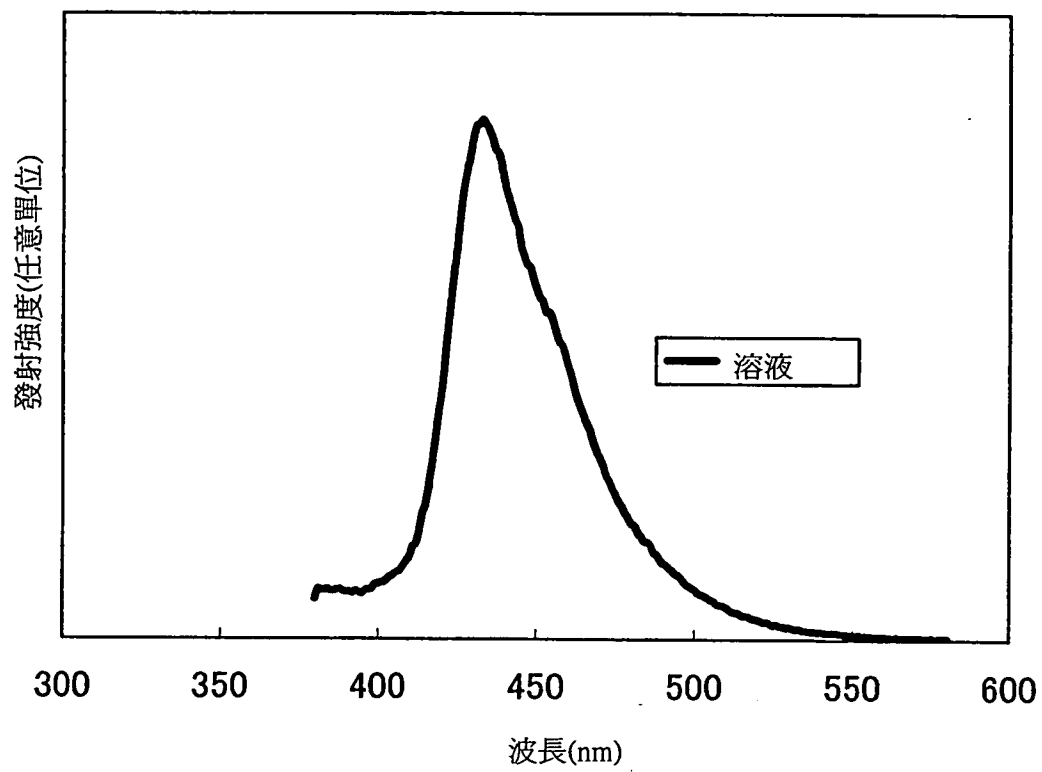


圖 78

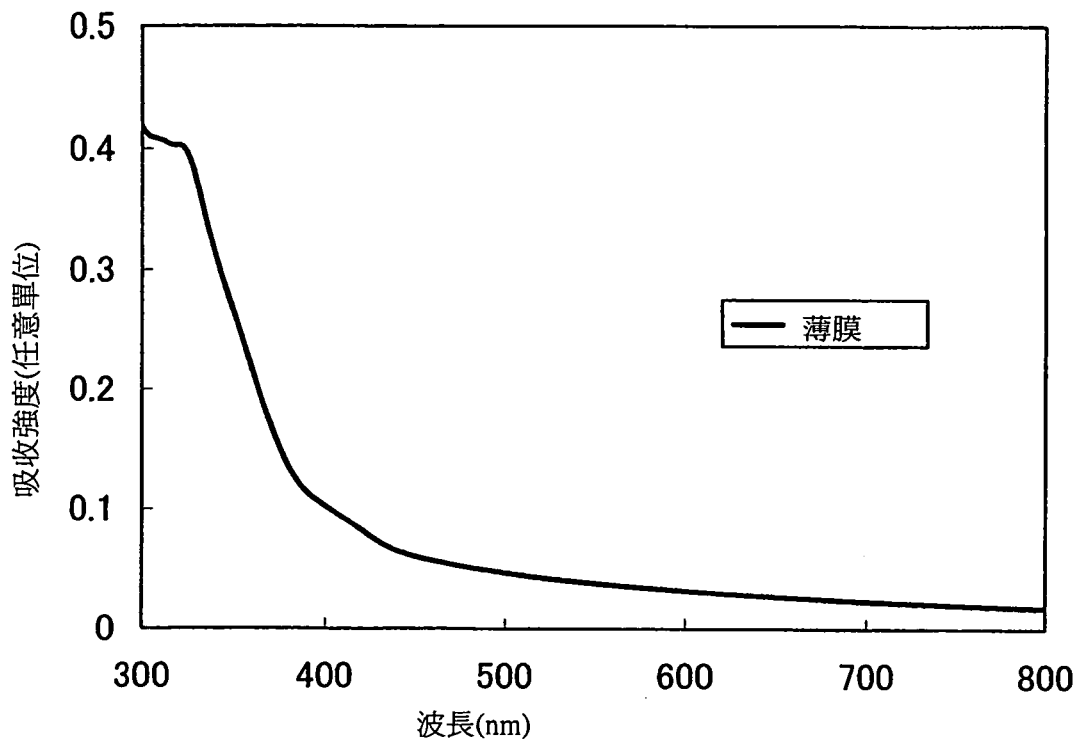


圖 79

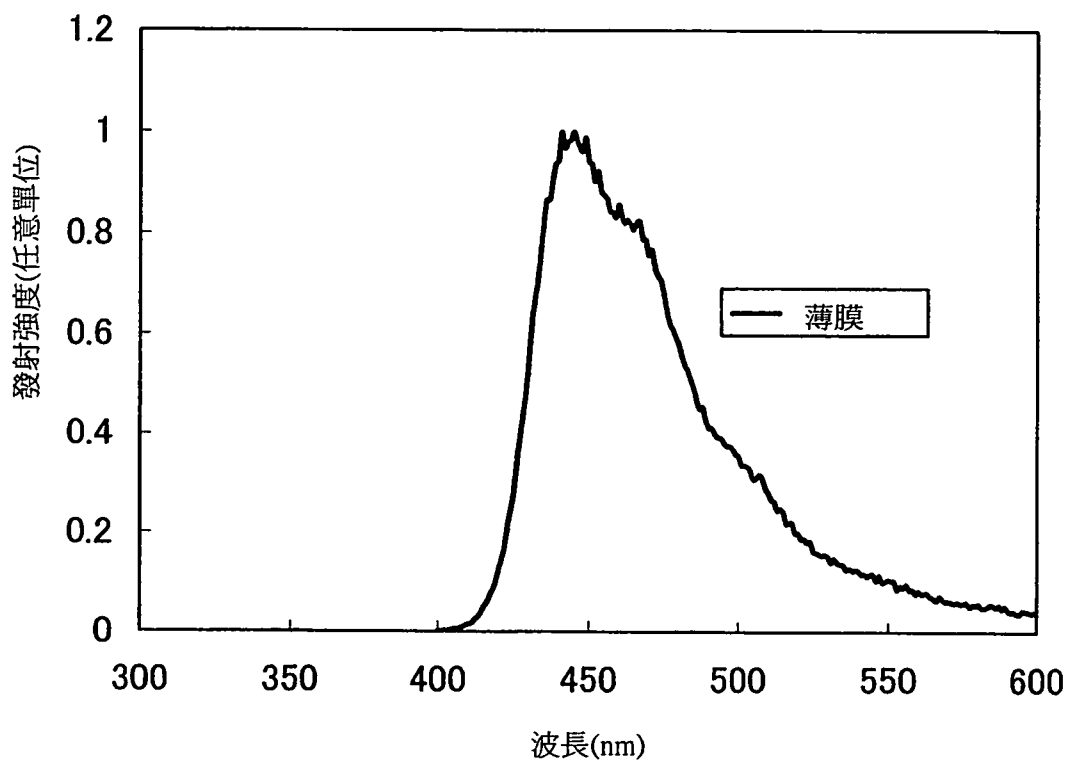


圖 80A

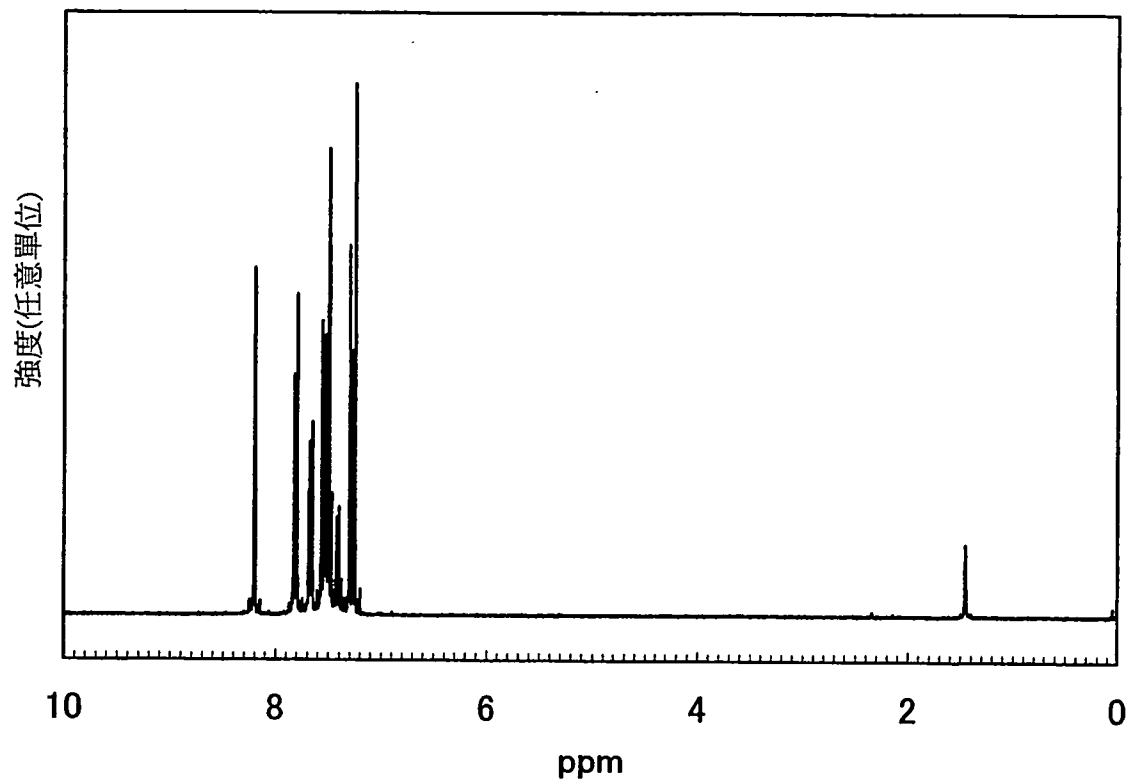


圖 80B

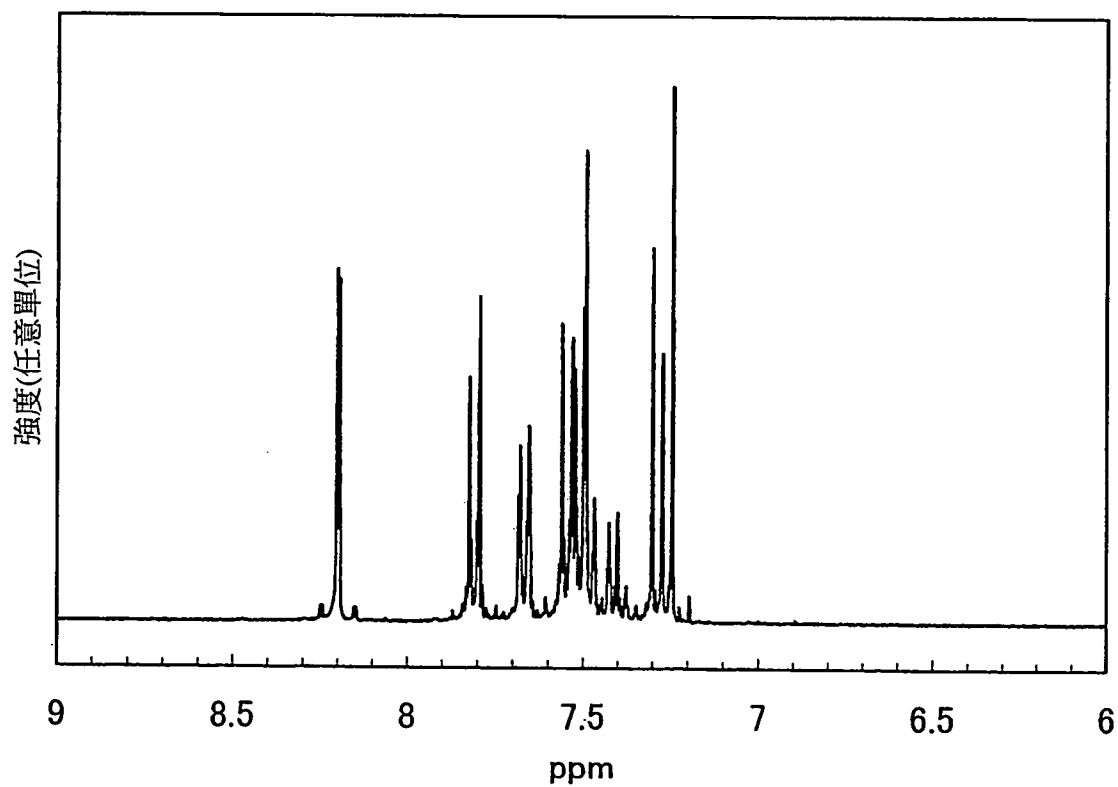


圖81A

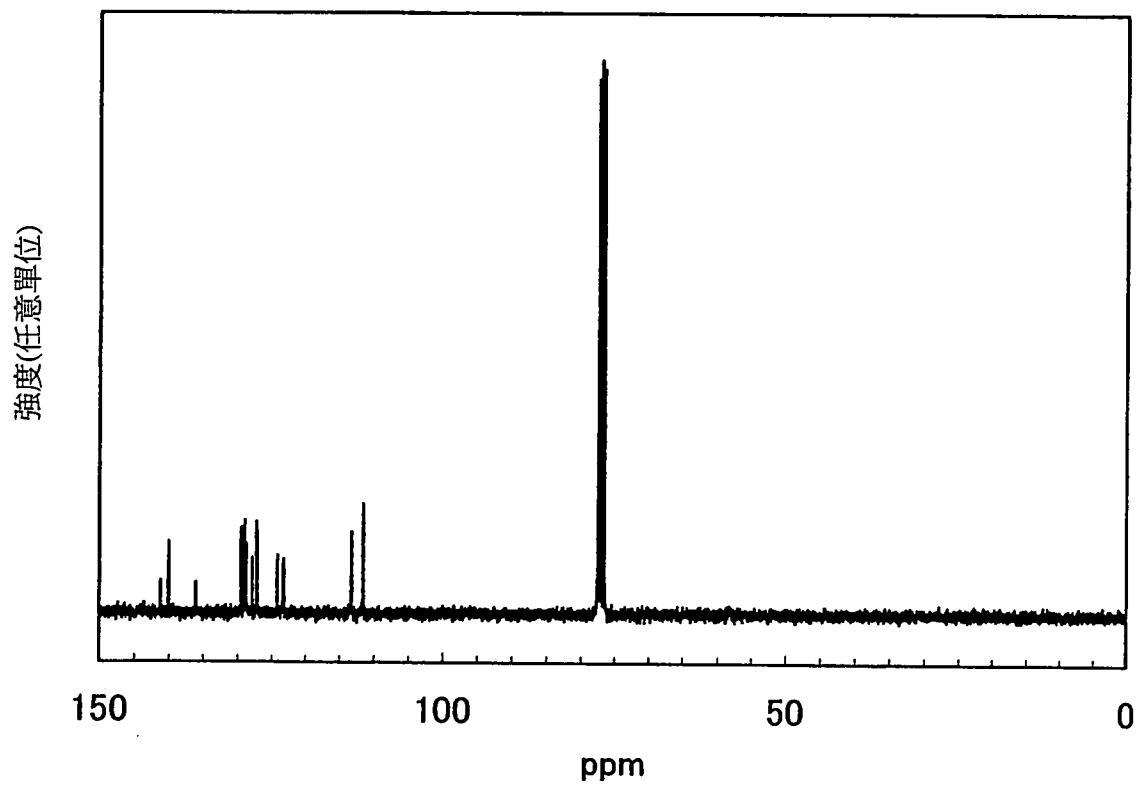


圖81B

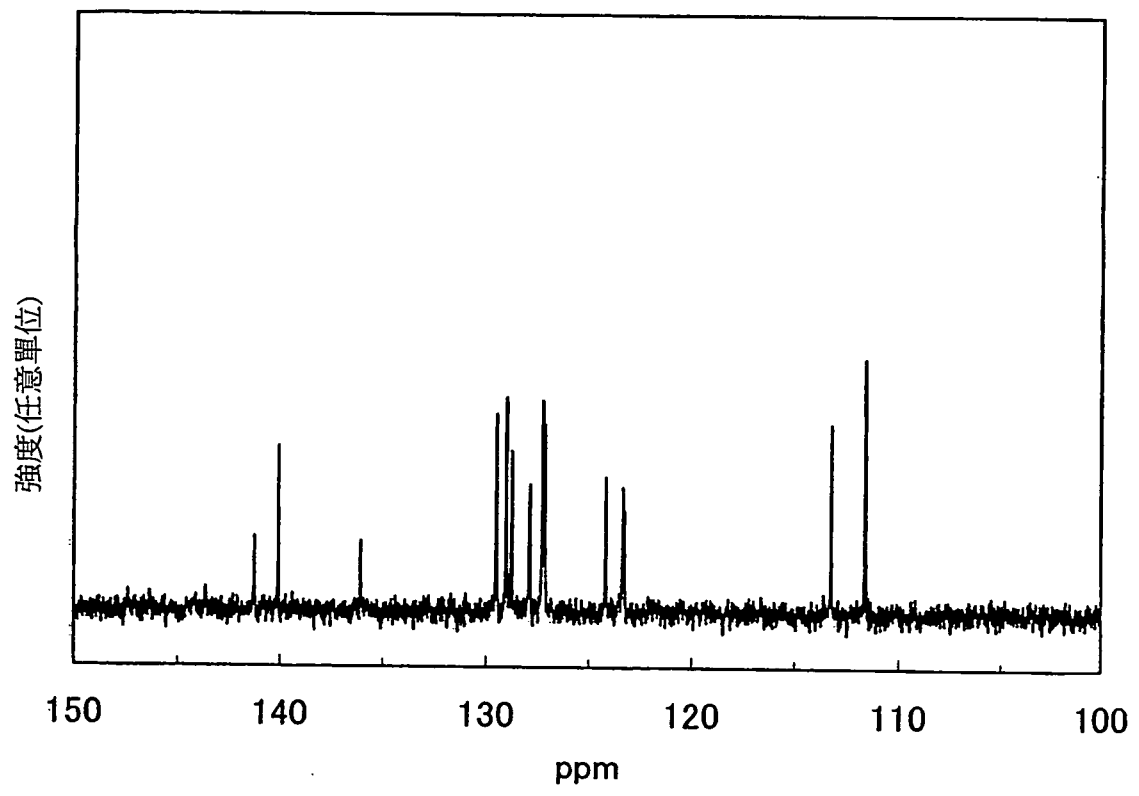


圖 82A

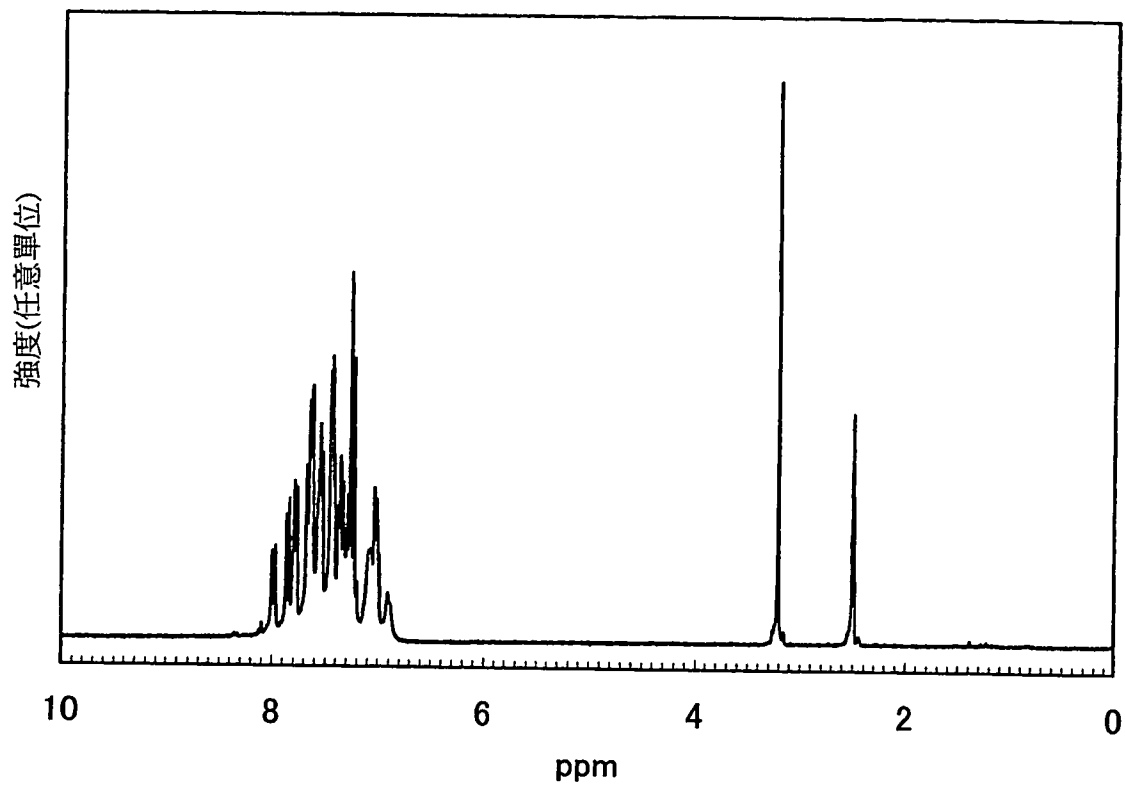


圖 82B

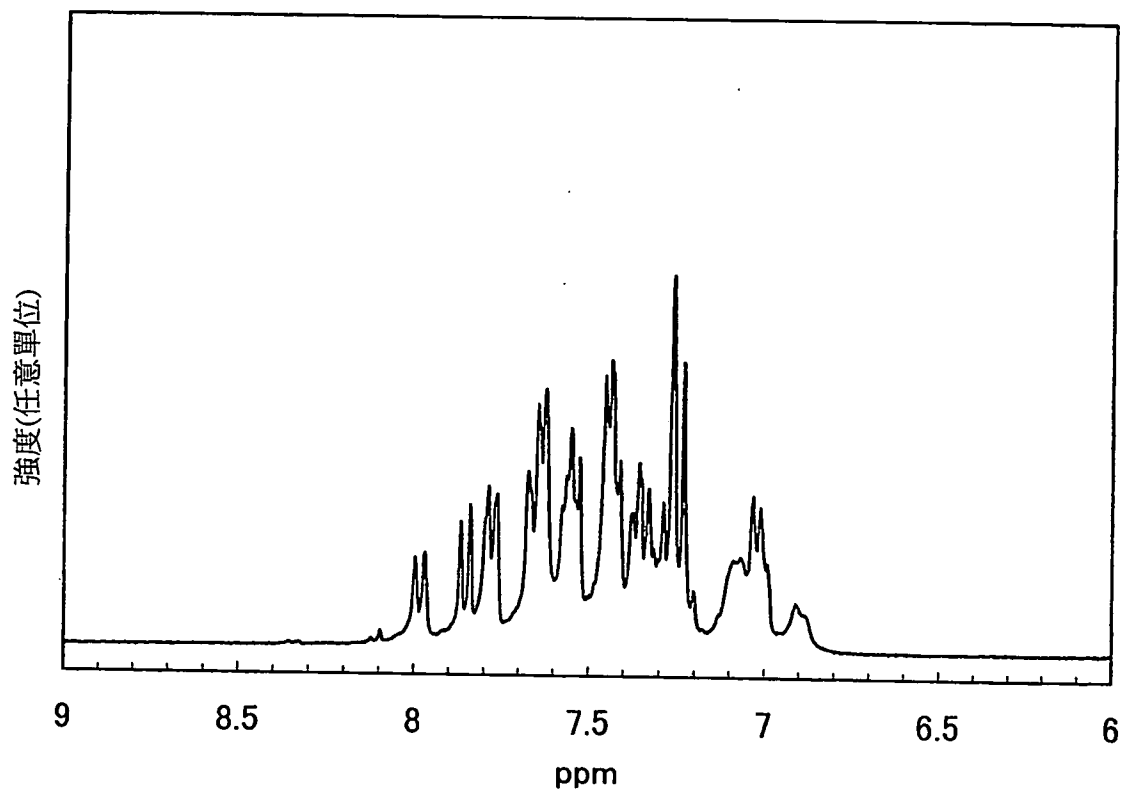


圖 83A

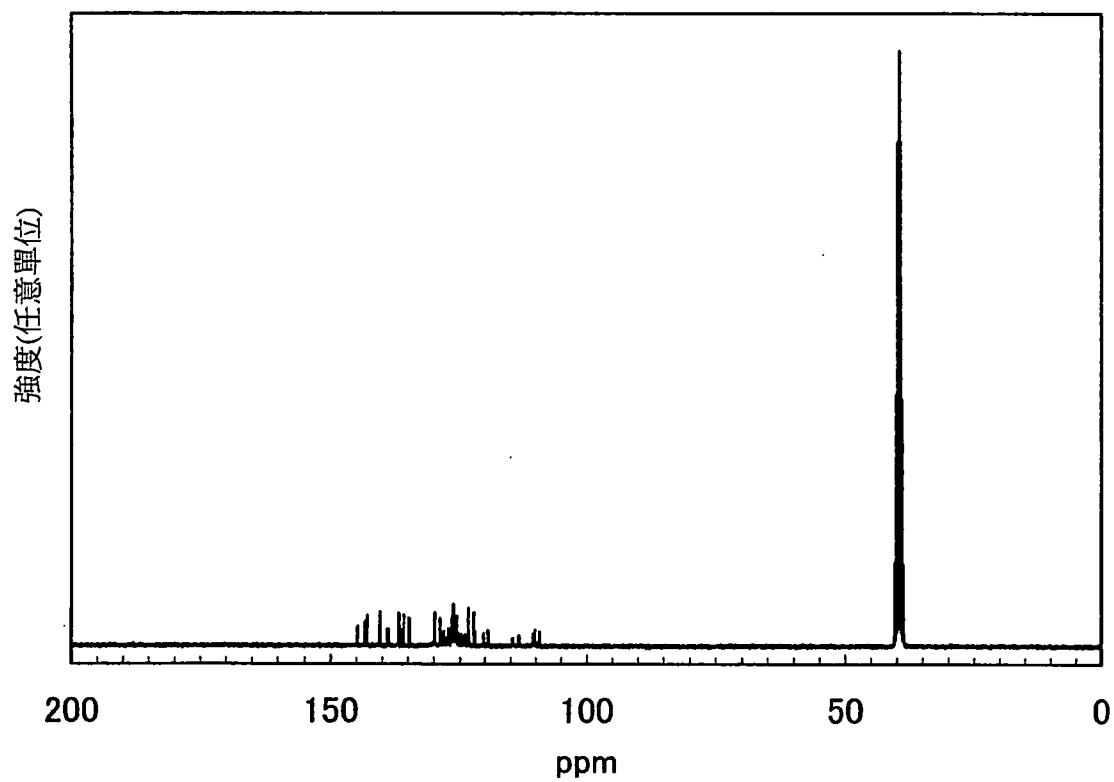


圖 83B

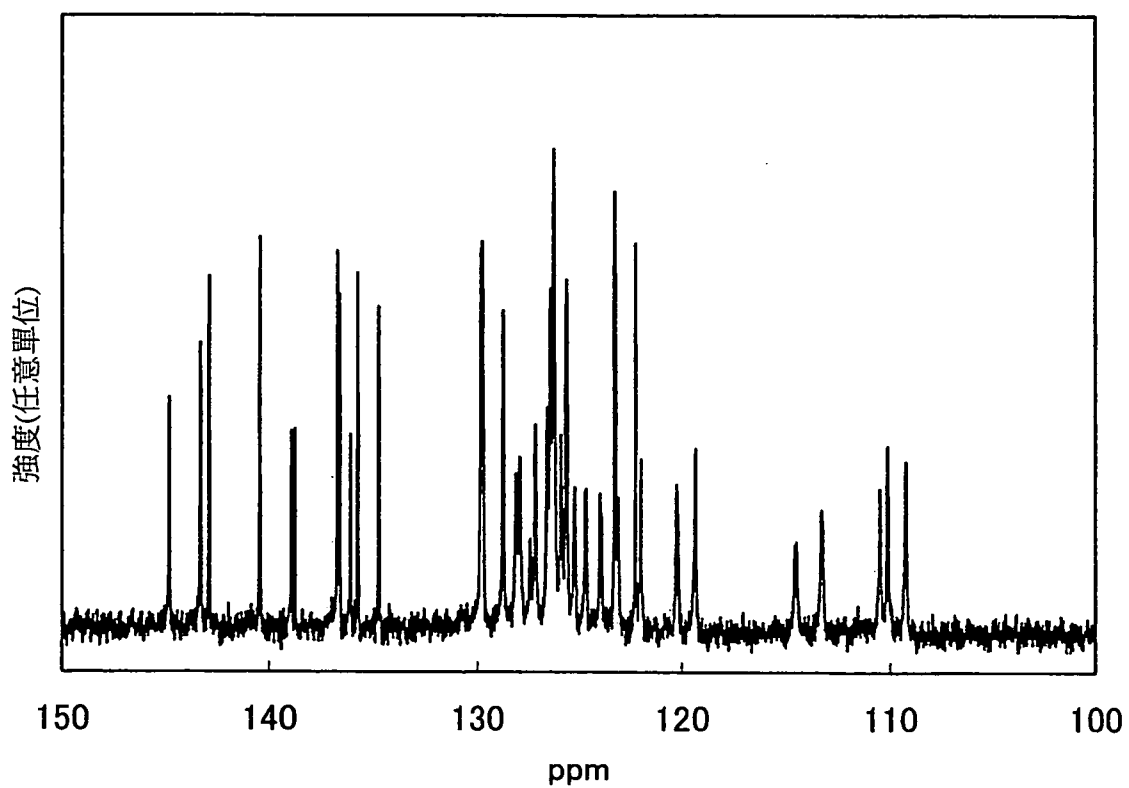


圖 84

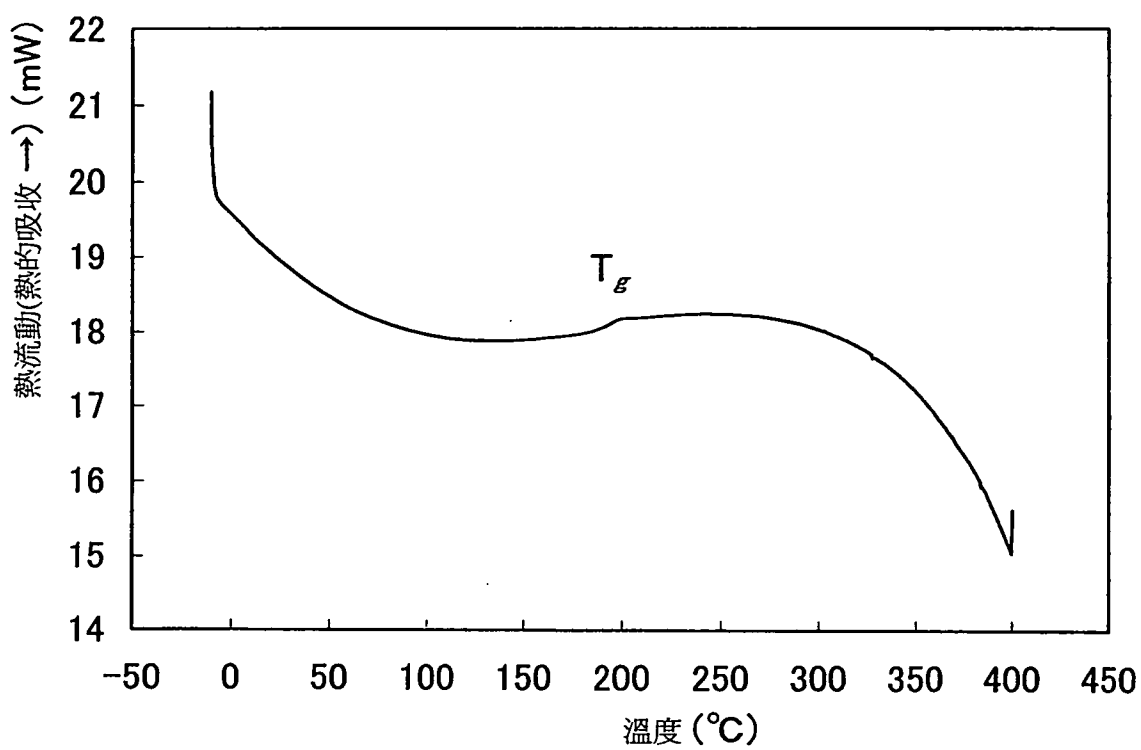


圖 85

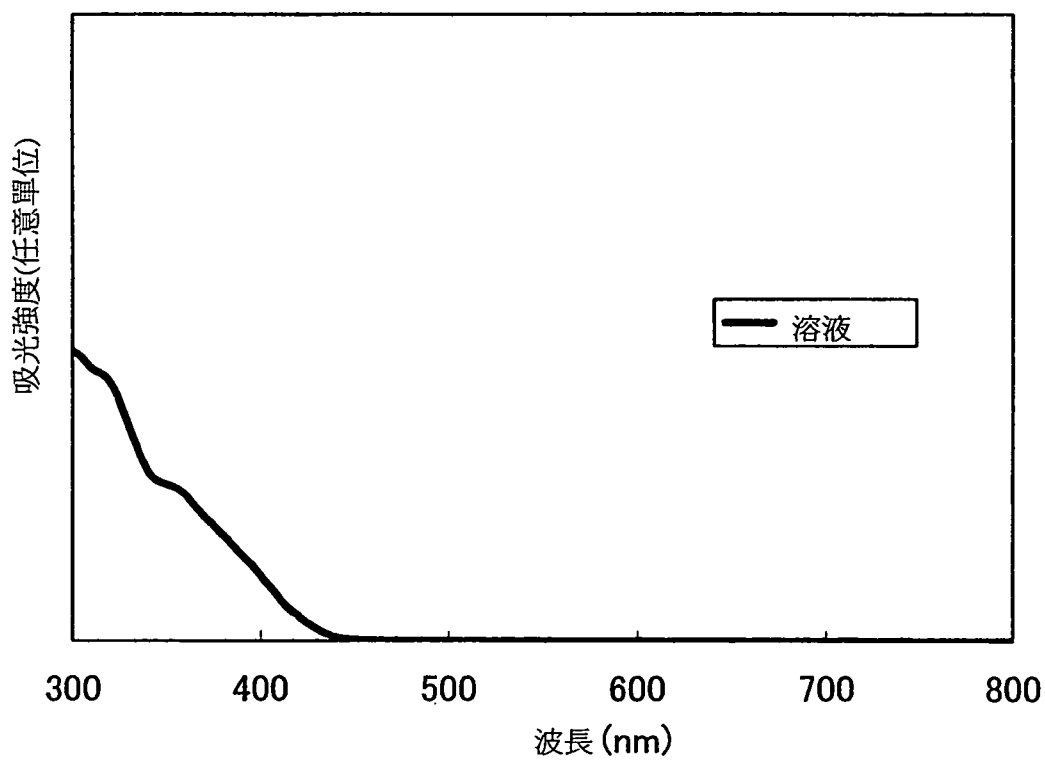


圖 86

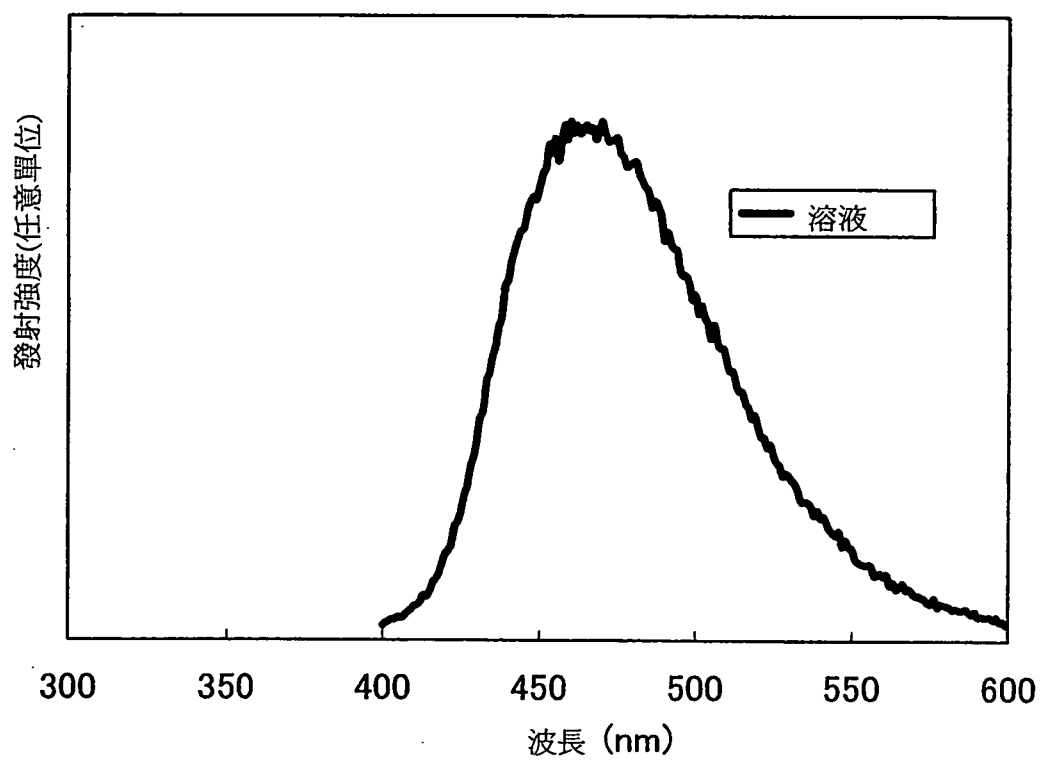


圖 87

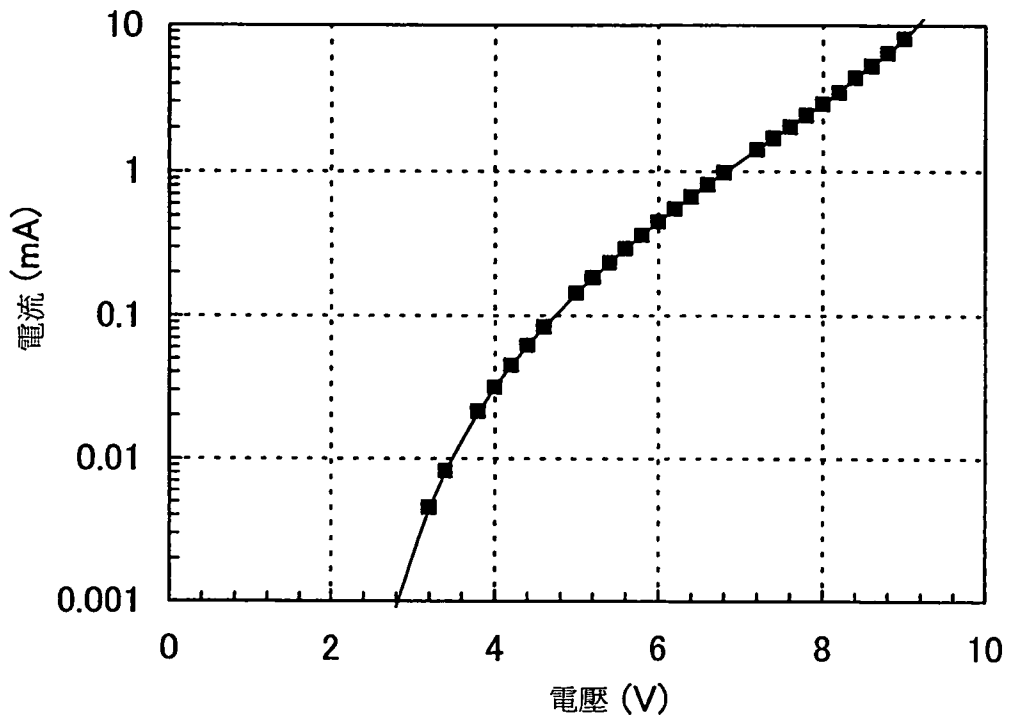


圖 88

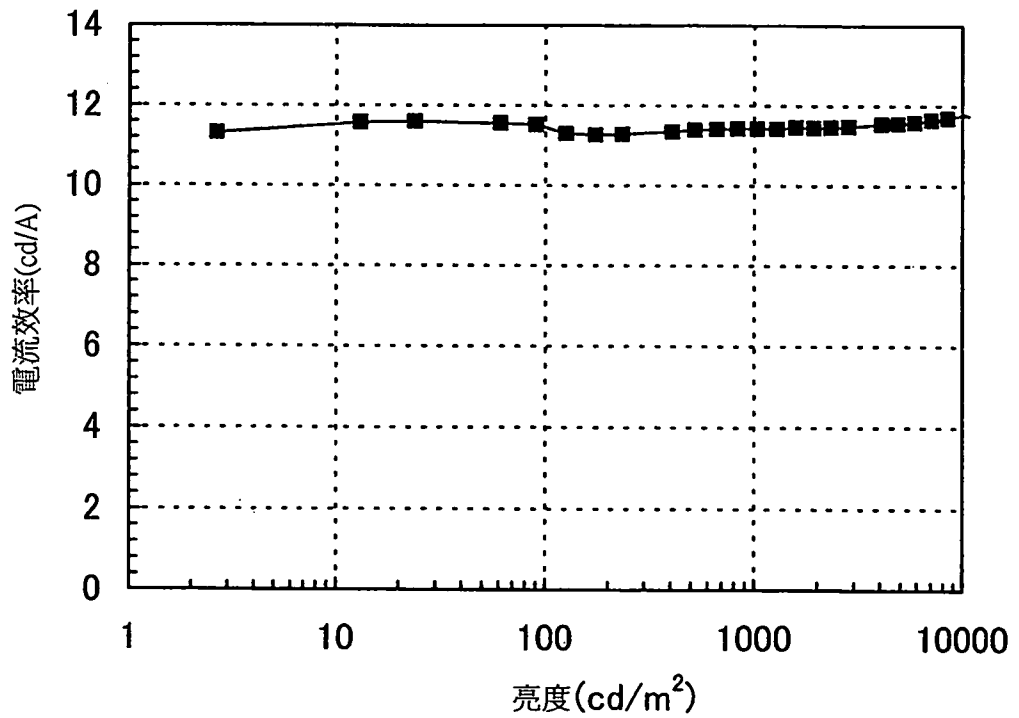


圖 89

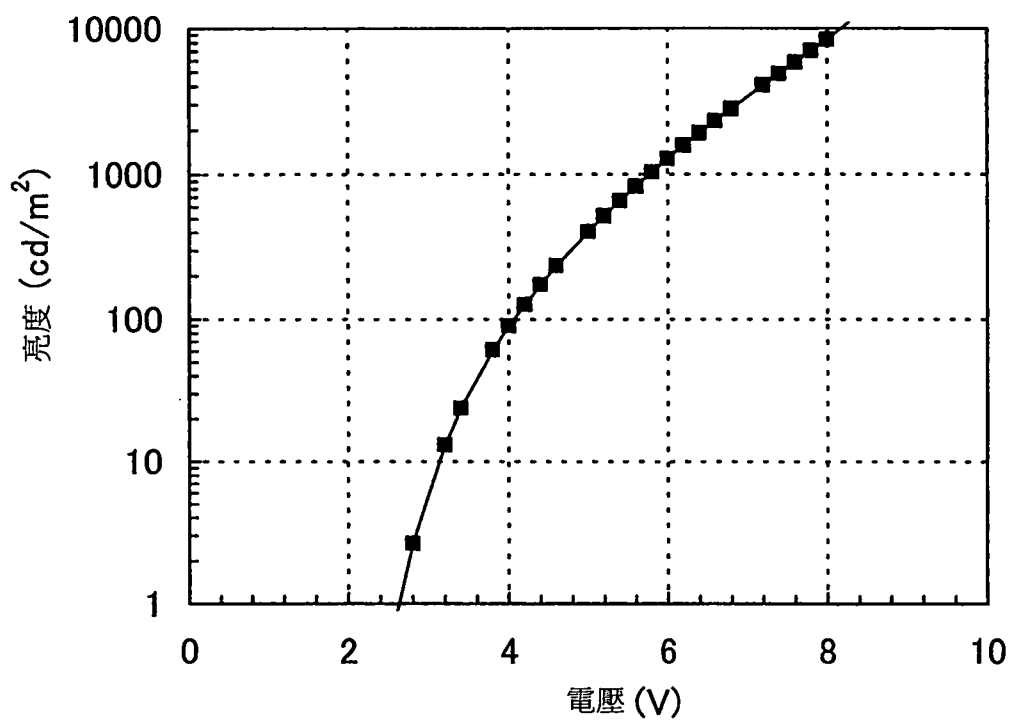


圖 90

