



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I583253 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：101141148

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 28 日

(51) Int. Cl. : H05B33/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

C07D209/86 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30) 優先權：2009/01/21 日本

2009-011410

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

日本

(72) 發明人：瀨尾哲史 SEO, SATOSHI (JP) ; 鈴木恒德 SUZUKI, TSUNENORI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 6528188B1

US 2008/0124572A1

US 2008/0268284A1

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：23 共 125 頁

(54) 名稱

發光元件，發光裝置以及電子裝置

LIGHT-EMITTING ELEMENT, LIGHT-EMITTING DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

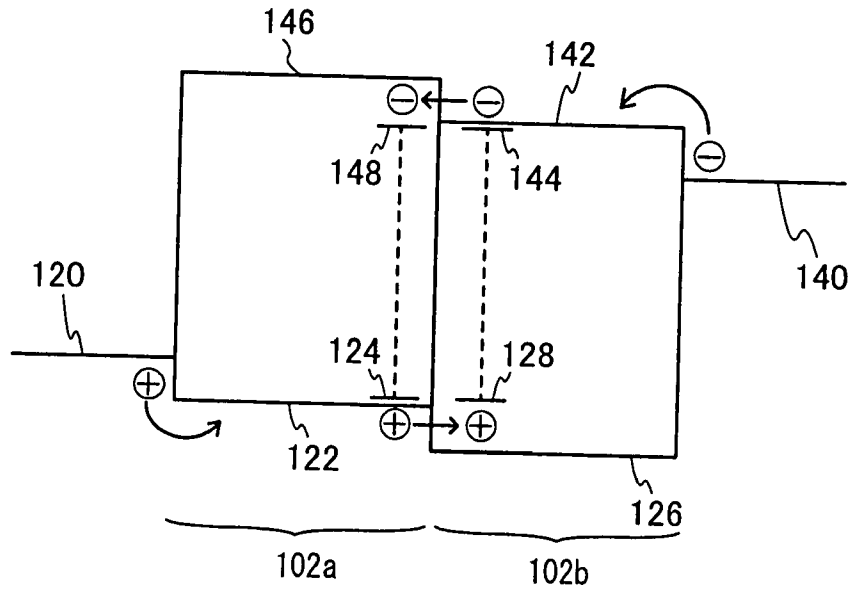
(57) 摘要

本發明提供一種發光元件，包括第一發光層、與第一發光層接觸的第二發光層、第二電極。第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，並且第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物。選擇物質，以便第一和第二發光物質的最低空分子軌域能級與電子傳輸性的有機化合物的最低空分子軌域能級之差是 0.2eV 或以下，並且，電洞傳輸性的有機化合物的最高佔有分子軌域能級與第一和第二發光物質的最高佔有分子軌域能級之差是 0.2eV 或以下，並且電洞傳輸性的有機化合物的最低空分子軌域能級和第一發光物質的最低空分子軌域能級之差大於 0.3eV。

A light-emitting element includes a first electrode, a first light-emitting layer formed over the first electrode, a second light-emitting layer formed on and in contact with the first light-emitting layer to be in contact therewith, and a second electrode formed over the second light-emitting layer. The first light-emitting layer includes a first light-emitting substance and a hole-transporting organic compound, and the second light-emitting layer includes a second light-emitting substance and an electron-transporting organic compound. Substances are selected such that a difference in LUMO levels between the first light-emitting substance, the second light-emitting substance, and the electron-transporting organic compound is 0.2 eV or less, a difference in HOMO levels between the hole-transporting organic compound, the first light-emitting substance, and the second light-emitting substance is 0.2 eV or less, and a difference in LUMO levels between the hole-transporting organic compound and the first light-emitting substance is greater than 0.3 eV.

指定代表圖：

圖 1B



符號簡單說明：

102a . . . 第一發光層

102b . . . 第二發光層

120 . . . 陽極 100  
的費米能級

122 . . . 第一發光層

102a 中的電洞傳輸性  
的有機化合物的

HOMO 能級

124 . . . 第一發光層

102a 中的第一發光物  
質的 HOMO 能級

126 . . . 第二發光層

102b 中的電子傳輸性  
的有機化合物的

HOMO 能級

128 . . . 第二發光層

102b 中的第二發光物  
質的 HOMO 能級

140 . . . 陰極 101

的費米能級

142 . . . 電子傳輸性  
的有機化合物的

LUMO 能級

144 . . . 第二發光物

質的 LUMO 能級

146 . . . 電洞傳輸性  
的有機化合物的

LUMO 能級

148 . . . 第一發光物

質的 LUMO 能級

## 公告本

分割案

## 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101141148

※申請日期： 98.12.28

※IPC分類：H05B<sup>33/14</sup> (2006.01)C09K<sup>11/06</sup> (2006.01)

原申請案號：098145314

C07D<sup>209/86</sup> (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L<sup>51/54</sup> (2006.01)

發光元件，發光裝置以及電子裝置

Light-emitting element, light-emitting device, and electronic device

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種發光元件，包括第一發光層、與第一發光層接觸的第二發光層、第二電極。第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，並且第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物。選擇物質，以便第一和第二發光物質的最低空分子軌域能級與電子傳輸性的有機化合物的最低空分子軌域能級之差是 0.2 eV 或以下，並且，電洞傳輸性的有機化合物的最高佔有分子軌域能級與第一和第二發光物質的最高佔有分子軌域能級之差是 0.2 eV 或以下，並且電洞傳輸性的有機化合物的最低空分子軌域能級和第一發光物質的最低空分子軌域能級之差大於 0.3 eV。



## 三、英文發明摘要：

A light-emitting element includes a first electrode, a first light-emitting layer formed over the first electrode, a second light-emitting layer formed on and in contact with the first light-emitting layer to be in contact therewith, and a second electrode formed over the second light-emitting layer. The first light-emitting layer includes a first light-emitting substance and a hole-transporting organic compound, and the second light-emitting layer includes a second light-emitting substance and an electron-transporting organic compound. Substances are selected such that a difference in LUMO levels between the first light-emitting substance, the second light-emitting substance, and the electron-transporting organic compound is 0.2 eV or less, a difference in HOMO levels between the hole-transporting organic compound, the first light-emitting substance, and the second light-emitting substance is 0.2 eV or less, and a difference in LUMO levels between the hole-transporting organic compound and the first light-emitting substance is greater than 0.3 eV.

**四、指定代表圖：**

(一) 本案指定代表圖為：第(1B)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

102a：第一發光層

102b：第二發光層

120：陽極 100 的費米能級

122：第一發光層 102a 中的電洞傳輸性的有機化合物的 HOMO 能級

124：第一發光層 102a 中的第一發光物質的 HOMO 能級

126：第二發光層 102b 中的電子傳輸性的有機化合物的 HOMO 能級

128：第二發光層 102b 中的第二發光物質的 HOMO 能級

140：陰極 101 的費米能級

142：電子傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級

144：第二發光物質的 LUMO 能級

146：電洞傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級

148：第一發光物質的 LUMO 能級

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種電流激發型發光元件，特別關於一種在電極之間設置有包含有機化合物的層的發光元件。此外，本發明還關於一種具有該發光元件的發光裝置與電子裝置。

### 【先前技術】

近年來，對利用電致發光(EL:Electroluminescence)的發光元件進行積極研究和開發。這種發光元件的基本結構是將發光性物質夾在一對電極之間的結構。藉由對這種發光元件施加電壓，可以得到來自發光物質的發光。

因為這種發光元件是自發光型，所以具有與液晶顯示器相比其畫素的可見性高並且不需要背光等的優點。因此，這種發光元件適宜作為平板顯示器元件。此外，這種發光元件還具有可以製造為薄且輕量的大優點。另外，回應速度極快也是這種發光元件的特徵之一。

另外，因為這種發光元件可以被形成為膜狀，所以藉由形成大面積的元件，可以容易得到面狀發光。這是在使用以白熾燈泡、LED為代表的點光源或者以螢光燈為代表的線光源時不容易得到的特點，因而，上述發光元件的作為能夠應用於照明等的面光源的利用價值也高。

具有多個優點的這種發光元件以及使用該發光元件的發光裝置在實際應用上受到限制的主要原因之一是發光元

件退化。發光元件即使在流過相同電流量的情況下也發生伴隨驅動時間的蓄積而其亮度降低的退化。爲了廣泛地普及該發光裝置，一定要得到其退化程度是作爲實際產品可以容許的程度的發光元件。對發光元件在驅動電路的方面、密封的方面、元件結構的方面、材料的方面等多方面上進行研究(例如，專利文獻 1)。

[專利文獻 1]日本專利申請公開第 2008-204934 號公報

### 【發明內容】

本發明的一個方式的目的之一在於謀求實現發光元件的長使用壽命化。此外，本發明的一個方式的目的之一還在於提供一種利用使用壽命長的發光元件的電子裝置。

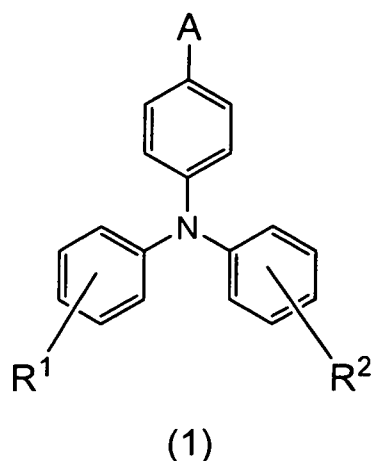
本發明的一個方式是發光元件，該發光元件包括第一電極、形成在第一電極上的第一發光層、與第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層、形成在第二發光層上的第二電極，其中，第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，並且第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物。此外，在該發光元件中，第一發光物質的最低空軌域能級、第二發光物質的最低空軌域能級和電子傳輸性的有機化合物的最低空軌域能級之差均是小於或等於  $0.2\text{eV}$ ，並且電洞傳輸性的有機化合物的最高佔有軌域能級、第一發光物質的最高佔有軌域能級和第二發光物質的最高佔有軌域能級之差均是小於或等於  $0.2\text{eV}$ ，並且電洞傳輸性的有機化合物的最低空軌域



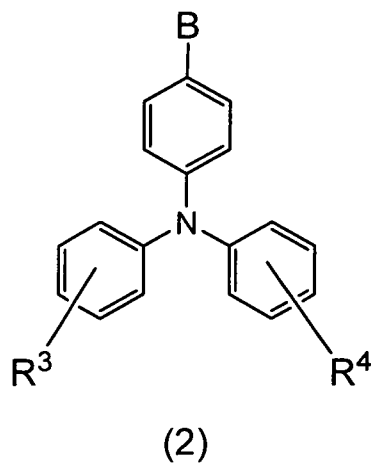
能級和第一發光物質的最低空軌域能級之差大於  $0.3\text{eV}$ 。

此外，本發明的另一個方式是發光元件，該發光元件包括第一電極、形成在第一電極上的第一發光層、與第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層、形成在第二發光層上的第二電極，其中，第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，並且第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物。此外，在該發光元件中，電洞傳輸性的有機化合物是具有芳基胺骨架的化合物，並且，電子傳輸性的有機化合物是具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架的化合物，並且，第一發光物質及第二發光物質各是具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架及芳基胺骨架的化合物。

此外，本發明的另一個方式是發光元件，該發光元件包括第一電極、形成在第一電極上的第一發光層、與第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層、形成在第二發光層上的第二電極，其中，第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，並且第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物。此外，在該發光元件中，電洞傳輸性的有機化合物是以下的通式(1)所表示的化合物，並且電子傳輸性的有機化合物是具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架的化合物，並且，第一發光物質及第二發光物質是以下的通式(2)所表示的化合物。



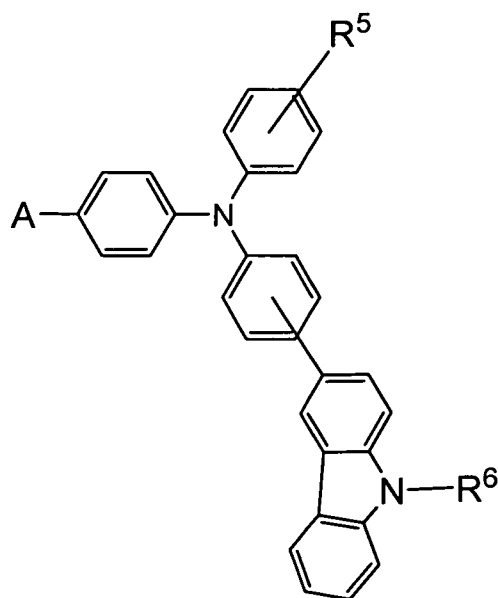
在通式中，A 表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個。此外，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分別表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的咪唑基中的任一個。



在通式中，B 表示三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，也可以具有取代基。此外，R<sup>3</sup> 及 R<sup>4</sup> 分別表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的咪唑基中的任一個。

此外，本發明的一個方式是發光元件，該發光元件包

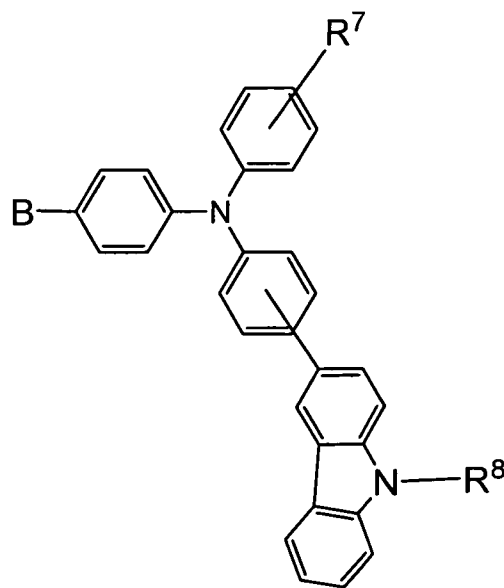
括第一電極、形成在第一電極上的第一發光層、與第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層、形成在第二發光層上的第二電極，其中，第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，並且第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物。此外，在該發光元件中，電洞傳輸性的有機化合物是以下的通式(3)所表示的化合物，並且電子傳輸性的有機化合物是具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架的化合物，並且，第一發光物質及第二發光物質是以下的通式(4)所表示的化合物。



(3)

在通式中，A 表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個。此外，R<sup>5</sup> 表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。此外，R<sup>6</sup> 表示碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代

的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。



(4)

在通式中，B 表示三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，也可以具有取代基。此外，R<sup>7</sup> 表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。此外，R<sup>8</sup> 表示碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。

此外，本發明的一個方式是在上述結構中第一發光層中的第一發光物質的比例為 30wt% 至 70wt%(含)的發光元件。

此外，本發明的一個方式是在上述結構中第一發光層和第二發光層呈現相同的發光顏色的發光元件。

此外，本發明的一個方式是在上述結構中來自第一發光層及第二發光層的發射光譜的最大峰值位於 430nm 至 470nm(含)的波長的發光元件。

此外，本發明的一個方式是包括具有上述結構中的任一個的發光元件的發光裝置或者包括該發光裝置的電子裝置。

上述本發明的方式解決上述目的中的至少一個。

注意，本說明書中的發光裝置包括圖像顯示裝置與使用發光元件的照明裝置。此外，如下模組也都包括在發光裝置中：對發光元件安裝有連接器如異方性導電膜、TAB(Tape Automated Bonding，卷帶式自動接合)帶或TCP(Tape Carrier Package，帶載封裝)的模組；TAB帶或TCP的尖端設置有印刷佈線板的模組；或者藉由COG(玻璃覆晶，Chip On Glass)方式將IC(積體電路)直接安裝在發光元件上的模組。

注意，在本說明書中，為方便起見使用附加了第一或第二等的序數詞，而其並不表示製程順序或疊層順序。此外，在本說明書中序數詞不表示用來指示發明事項的特定名稱。

此外，在本說明書中，“電子傳輸性的有機化合物”是指至少其電子的傳輸性高於電洞的傳輸性的有機化合物，而“電洞傳輸性的有機化合物”是指至少其電洞的傳輸性高於電子的傳輸性的有機化合物。

藉由實施本發明的一個方式，可以得到實現了長使用壽命化的發光元件。

## 【實施方式】

下面，參照圖式說明本發明的實施方式。但是，所屬技術領域的普通技術人員可以很容易地理解一個事實就是，本發明可以以多種不同方式來實施，其形式及詳細內容可以在不脫離本發明的宗旨及其範圍的情況下被變換為各種各樣。因此，本發明不應該被解釋為僅限定在本實施例模式所記載的內容中。注意，當在本說明書中說明量關係時，在沒有特別的說明的情況下係指質量。此外，本說明書中的「陽極」是指將電洞注入到包含發光材料的層中的電極，而「陰極」是指將電子注入到包含發光材料的層中的電極。

#### 實施例模式 1

圖 1A 表示本實施例模式的發光元件 110 的示意圖。本實施例模式的發光元件 110 在陽極 100 和陰極 101 之間具有由多個層構成的 EL 層 103。EL 層 103 至少具有發光層 102，並且發光層 102 藉由從陽極 100 一側層疊第一發光層 102a、第二發光層 102b 的兩層來構成。注意，該兩層彼此接觸地形成。

第一發光層 102a 是包括第一發光物質和電洞傳輸性的有機化合物的層。此外，第二發光層 102b 是包括第二發光物質和電子傳輸性的有機化合物的層。作為發光元件 110，當對陽極 100 和陰極 101 之間施加正向電壓時，在第一發光層 102a 中得到來自第一發光物質的發光，而在第二發光層 102b 中得到來自第二發光物質的發光。

圖 1B 示出本實施例模式所記載的發光元件 110 的帶圖的一個例子。在圖 1B 中，附圖標記 120 表示陽極 100 的費米能級，並且附圖標記 140 表示陰極 101 的費米能級。此外，附圖標記 122 表示包含在第一發光層 102a 中的電洞傳輸性的有機化合物的 HOMO(最高佔有軌域：Highest Occupied Molecular Orbital)能級，附圖標記 146 表示電洞傳輸性的有機化合物的 LUMO(最低空分子軌域：Lowest Unoccupied Molecular Orbital)能級，附圖標記 124 表示包含在第一發光層 102a 中的第一發光物質的 HOMO 能級，並且附圖標記 148 表示第一發光物質的 LUMO 能級。此外，附圖標記 126 表示包含在第二發光層 102b 中的電子傳輸性的有機化合物的 HOMO 能級，附圖標記 142 表示電子傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級，附圖標記 128 表示包含在第二發光層 102b 中的第二發光物質的 HOMO 能級，並且附圖標記 144 表示第二發光物質的 LUMO 能級。

從陽極 100 注入的電洞被注入到第一發光層 102a。注入到第一發光層 102a 的電洞被傳輸在第一發光層 102a 中，並且在第一發光層 102a 和第二發光層 102b 的介面附近一部分電洞與從第二發光層 102b 注入的電子再結合 (recombine)，而其他的電洞被注入到第二發光層 102b。

如圖 1B 所示，當包含在第一發光層 102a 中的電洞傳輸性的有機化合物的 HOMO 能級 122、第一發光物質的 HOMO 能級 124 以及包含在第二發光層 102b 中的第二發

光物質的 HOMO 能級 128 為實質相同程度時，可以在電洞傳輸性的有機化合物、第一發光物質以及第二發光物質之間容易進行作為載流子的電洞的傳輸。具體地，各物質的 HOMO 能級之差較佳為小於或等於  $0.2\text{eV}$ 。再者，因為包含在第二發光層 102b 中的電子傳輸性的有機化合物是其電子傳輸性高於電洞傳輸性的物質，所以注入到第二發光層 102b 的電洞不容易被傳輸。其結果，第二發光層 102b 中的載流子的再結合機率提高，從而抑制電洞不與電子再結合而穿過到陰極一側的現象。

另一方面，從陰極 101 注入的電子被注入到第二發光層 102b。注入到第二發光層 102b 的電子被傳輸在第二發光層 102b 中，並且在第二發光層 102b 和第一發光層 102a 的介面附近其一部分與從第一發光層 102a 注入的電洞再結合，而其他的電子被注入到第一發光層 102a。

在發光元件 110 中，當包含在第一發光層 102a 中的第一發光物質的 LUMO 能級 148、包含在第二發光層 102b 中的第二發光物質的 LUMO 能級 144 以及電子傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級 142 為實質相同程度時，可以在第一發光物質、第二發光物質以及電子傳輸性的有機化合物之間容易進行作為載流子的電子的傳輸。因而，可以抑制在第一發光層 102a 和第二發光層 102b 的介面蓄積電子，所以可以抑制發光元件的隨時間的退化。具體地，各物質的 LUMO 能級之差較佳為小於或等於  $0.2\text{eV}$ 。

此外，為了防止電子從第一發光層 102a 穿過陽極 100



一側，而作為電洞傳輸性的有機化合物，使用其 LUMO 能級 146 高於第一發光物質的 LUMO 能級 148 的物質。就是說，使用電子阻擋性的物質。由此，從第一發光物質到電洞傳輸性的有機化合物的電子的注入勢壘(barrier)變高，並且，與採用第一發光物質的單層的情況相比，不容易在第一發光層 102a 中傳輸電子。其結果，第一發光層 102a 中的載流子的再結合機率提高，從而抑制電子不與電洞再結合而穿過到陽極一側的現象。此外，可以抑制第一發光層 102a 中的再結合區域不必要地擴大，而發射光譜變寬(色度降低)的現象。注意，具體地，電洞傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級 146 和第一發光物質的 LUMO 能級 148 之差必須至少大於 0.2eV，更較佳大於 0.3eV。

如上述，可以在抑制第一發光層 102a 和第二發光層 102b 的介面附近的電子的蓄積的同時提高該介面附近的電子和電洞的再結合機率。

作為最高佔有軌域能級(HOMO 能級)及最低空軌域能級(LUMO 能級)的測定方法，有利用迴圈伏安法(CV)測定的計算方法。或者，可以藉由利用光電子能譜儀測定在薄膜狀態下的電離電位，來算出 HOMO 能級。此外，由其結果和從在薄膜狀態下的吸收光譜可以求出的能隙，可以算出 LUMO 能級。

接著，參照製造方法而更具體地說明如上述的發光元件。另外，在此說明的元件結構、製造方法不過是一個例示，而在不脫離本實施例模式的宗旨的範圍內可以應用其

他結構、材料、製造方法。

首先，在具有絕緣表面的支架臺上形成陽極 100。作為陽極 100，較佳使用功函數高（具體地，大於或等於  $4.0\text{eV}$ ）的金屬、合金、導電化合物、以及這些的混合物等。具體而言，可以舉出銦錫氧化物（以下示為 ITO）、或者包含矽或氧化矽的銦錫氧化物、包含氧化鋅（ZnO）的氧化銦、包含氧化鎢及氧化鋅的氧化銦（IWZO）等。這些導電金屬氧化物膜通常藉由濺射法形成，但是，也可以應用溶膠-凝膠法等來製造。例如，包含氧化鋅（ZnO）的氧化銦可以使用對氧化銦添加 1wt%至 20wt%的氧化鋅的靶並且藉由濺射法形成。另外，包含氧化鎢及氧化鋅的氧化銦（IWZO）可以使用對氧化銦包含 0.5wt%至 5wt%的氧化鎢和 0.1wt%至 1wt%的氧化鋅的靶並且藉由濺射法形成。另外，也可以使用金（Au）、鉑（Pt）、鎳（Ni）、鎢（W）、鉻（Cr）、鉬（Mo）、鐵（Fe）、鈷（Co）、銅（Cu）、鈀（Pd）、或者金屬材料的氮化物（例如，氮化鈦）等。

接著，形成 EL 層 103。EL 層 103 藉由至少包括具有第一發光層 102a 及第二發光層 102b 的發光層 102 來形成即可，並且也可以採用形成有發光層以外的層的疊層結構。作為 EL 層 103，可以使用低分子系材料或高分子系材料。注意，用來形成 EL 層 103 的材料不局限於只含有有機化合物材料的材料，還包括部分包含無機化合物的構成。另外，作為發光層以外的層，可以舉出具有各種功能的功能層如電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層（hole

blocking layer)、電子傳輸層、電子注入層等。EL 層 103 也可以由同時具有兩種以上的各層所具有的功能的層形成。當然，也可以設置有上述功能層以外的層。在本實施例模式中，以如下發光元件為例進行說明：作為 EL 層 103，如圖 2 所示地採用從陽極 100 一側按順序層疊有電洞注入層 104、電洞傳輸層 105、發光層 102(第一發光層 102a 及第二發光層 102b)、電子傳輸層 106、電子注入層 107 的疊層結構。

電洞注入層 104 是包含電洞注入性高的物質的層。作為電洞注入性高的物質，例如可以舉出氧化釩、氧化鉬、氧化鈦、氧化鋁等的金屬氧化物等。或者，當使用有機化合物時，卟啉基化合物是有效的，可以使用酞菁(簡稱： $H_2Pc$ )、酞菁銅(簡稱： $CuPc$ )等。另外，作為電洞注入層 104，也可以使用高分子化合物(低聚物、樹枝狀聚合物、聚合物等)。例如，可以舉出高分子化合物如聚(N-乙基基吡啶)(簡稱： $PVK$ )、聚(4-乙基基三苯胺)(簡稱： $PVTPA$ )、聚[N-(4-{N'-[4-(4-二苯基胺基)苯基]苯基-N'-苯基胺基}苯基)甲基丙烯酸醯胺](簡稱： $PTPDMA$ )、聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺](簡稱： $Poly-TPD$ )等。另外，可以使用添加了酸的高分子化合物如聚(3,4-伸乙二氧基(ethylenedioxy)噻吩)/聚(苯乙烯磺酸鹽)( $PEDOT/PSS$ )、聚苯胺/聚(苯乙烯磺酸鹽)( $PAni/PSS$ )等。與陽極接觸地形成電洞注入層，並且藉由使用電洞注入層 104，減少載流子的注入勢壘，而將載流子高效地注入到發光元件中，其結

果，可以謀求實現驅動電壓的降低。

另外，作為電洞注入層 104，也可以使用在電洞傳輸性高的物質中包含受體物質而成的材料(以下，稱為複合材料)。注意，藉由使用在電洞傳輸性高的物質中包含受體物質而成的材料，可以實現電洞注入層 104 與電極之間的歐姆接觸，而可以不考慮功函數地選擇形成電極的材料。換言之，作為陽極，除了可以使用功函數高的材料以外，還可以使用功函數不太高的材料、或功函數低的材料。作為受體物質，可以舉出 7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氰醌二甲烷(tetrafluoroquinodimethane)(簡稱：F<sub>4</sub>-TCNQ)、氰醌等的有機化合物、過渡金屬氧化物。另外，可以舉出屬於元素週期表中第 4 族至第 8 族的金屬的氧化物。具體地，氧化釩、氧化鈮、氧化鉭、氧化鉻、氧化鈿、氧化鎢、氧化錳和氧化銻等是較佳的材料，因為其電子接受性高。其中，氧化鉭尤其是較佳的材料，因為它在大氣中也穩定並且其吸濕性低，容易處理。

另外，在本說明書中，「組合物」(composition)不只指兩種材料的簡單混合物，亦指多種材料的混合物而得到能夠在材料之間進行電荷的授受的狀態。

作為用於複合材料的電洞傳輸性高的物質，可以使用各種化合物如芳族胺化合物、吡啶衍生物、芳烴、高分子化合物(低聚物、樹枝狀聚合物、聚合物等)等。注意，作為用於複合材料的電洞傳輸性高的物質，較佳是具有大於或等於  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  電洞遷移率的物質。但是，只要是其電

洞傳輸性高於電子傳輸性的物質，就可以使用上述以外的物質。在下文中，具體地列舉可用於複合材料的有機化合物。

例如，作為可用於複合材料的芳族胺化合物，可以舉出 4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯(簡稱：NPB 或  $\alpha$ -NPD)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-二苯基-對-苯二胺(簡稱：DTDPPA)、4,4'-雙[N-(4-二苯胺基苯基)-N-苯基胺基]聯苯(簡稱：DPAB)、4,4'-雙(N-{4-[N'-(3-甲基苯基)-N'-苯基胺基]苯基}-N-苯基胺基)聯苯(簡稱：DNTPD)、1,3,5-三[N-(4-二苯胺基苯基)-N-苯基胺基]苯(簡稱：DPA3B)等。

作為可用於複合材料的咔唑衍生物，具體地可以使用 3-[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咔唑(簡稱：PCzPCA1)、3,6-雙[N-(9-苯基咔唑-3-基)-N-苯基胺基]-9-苯基咔唑(簡稱：PCzPCA2)、3-[N-(1-萘基)-N-(9-苯基咔唑-3-基)胺基]-9-苯基咔唑(簡稱：PCzPCN1)、4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(簡稱：CBP)、1,3,5-三[4-(N-咔唑基)苯基]苯(簡稱：TCPB)、9-[4-(10-苯基-9-蒽基)苯基]-9H-咔唑(簡稱：CzPA)、1,4-雙[4-(N-咔唑基)苯基]-2,3,5,6-四苯基苯等。

另外，作為可用於複合材料的芳烴，例如可以舉出 2-叔-丁基-9,10-二(2-萘基)蒽(簡稱：t-BuDNA)、2-叔-丁基-9,10-二(1-萘基)蒽、9,10-雙(3,5-二苯基苯基)蒽(簡稱：DPPA)、2-叔-丁基-9,10-雙(4-苯基苯基)蒽(簡稱：t-BuDBA)、9,10-二(2-萘基)蒽(簡稱：DNA)、9,10-二苯基蒽

(簡稱：DPAnth)、2-叔-丁基蒽(簡稱：t-BuAnth)、9,10-雙(4-甲基-1-萘基)蒽(簡稱：DMNA)、9,10-雙[2-(1-萘基)苯基]-2-叔-丁基-蒽、9,10-雙[2-(1-萘基)苯基]蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(1-萘基)蒽、2,3,6,7-四甲基-9,10-二(2-萘基)蒽、9,9'-聯蒽、10,10'-二苯基-9,9'-聯蒽、10,10'-雙(2-苯基苯基)-9,9'-聯蒽、10,10'-雙[(2,3,4,5,6-五苯基)苯基]-9,9'-聯蒽、蒽、稠四苯、紅熒烯、芘、2,5,8,11-四(叔-丁基)芘等。此外，也可以使用稠五苯、蒽等。如此，更較佳使用具有大於或等於  $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  電洞遷移率且碳數為 14 至 42 的芳烴。

注意，可用於複合材料的芳烴也可以具有乙烯基骨架。作為具有乙烯基的芳烴，例如可以舉出 4,4'-雙(2,2-二苯基乙烯基)聯苯(簡稱：DPVBi)、9,10-雙[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽(簡稱：DPVPA)等。

另外，還可以將複合材料用作電洞注入層，該複合材料由上述的 PVK、PVTTPA、PTPDMA、Poly-TPD 等的高分子化合物以及上述的受體物質形成。

在使用如上述的複合材料作為電洞注入層 104 的情況下，作為陽極 100，可以不考慮功函數的高低地使用各種金屬、合金、導電化合物、以及這些的混合物等。因此，作為陽極，除了可以使用上述材料以外，還可以使用諸如鋁(Al)、銀(Ag)、包含鋁的合金(AlSi)等。另外，也可以使用作為功函數低的材料的屬於元素週期表中第 1 族或第 2 族的元素，即鋰(Li)、銫(Cs)等的鹼金屬、鎂(Mg)、鈣

(Ca)、鐳 (Sr) 等的鹼土金屬、以及包含這些的合金 (MgAg、AlLi)；銻 (Eu)、鐳 (Yb) 等的稀土金屬、以及包含這些的合金等。由鹼金屬、鹼土金屬、包含這些的合金構成的膜可以藉由真空蒸鍍法來形成。另外，包含鹼金屬或鹼土金屬的合金還可以藉由濺射法來形成。另外，還可以藉由噴墨法等來形成銀膏等。

電洞傳輸層 105 是包含電洞傳輸性高的物質的層。作為電洞傳輸性高的物質，例如可以使用如下適當的材料，即 N,N'-雙(螺-9,9'-聯萘-2-基)-N,N'-二苯基聯苯胺(簡稱：BSPB)、4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯(簡稱：NPB或 $\alpha$ -NPD)、4,4'-雙[N-(3-甲基苯基)-N-苯基胺基]聯苯(簡稱：TPD)、4,4',4''-三(N,N-二苯基胺基)三苯基胺(簡稱：TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基胺基]三苯基胺(簡稱：MTDATA)、N,N'-雙[4-[雙(3-甲基苯基)胺基]苯基]-N,N'-二苯基-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二胺(簡稱：DNTPD)、1,3,5-三[N,N-二(間甲苯基)胺基]苯(簡稱：m-MTDAB)、4,4',4''-三(N-吡啶基)三苯基胺(簡稱：TCTA)、酞菁(簡稱：H<sub>2</sub>Pc)、酞菁銅(簡稱：CuPc)、釩氧酞菁(簡稱：VOPc)等。作為電洞傳輸層，較佳使用具有大於或等於  $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$  電洞遷移率的物質，但是，只要是其電洞傳輸性高於電子傳輸性的物質，就可以用作電洞傳輸層。此外，電洞傳輸層除了可以使用單層結構以外，還可以使用其中組合兩層以上的由適合上述條件的物質構成的層而成的多層結構。電洞傳輸層可以藉由利用真空蒸鍍法等來形成。

另外，作為電洞傳輸層 105，還可以使用上述作為電洞傳輸層 104 的材料的高分子化合物，如 PVK、PVTBA、PTPDMMA、Poly-TPD 等。在此情況下，可以使用噴墨法、旋塗法等溶液工藝。

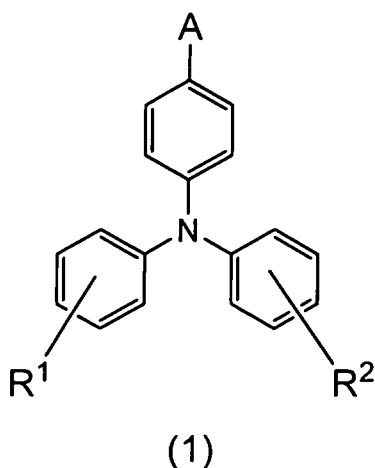
發光層 102 藉由從電洞傳輸層 105 一側層疊第一發光層 102a、第二發光層 102b 的兩層來形成。第一發光層 102a 包括第一發光物質和電洞傳輸性的有機化合物。此外，第二發光層 102b 包括第二發光物質和電子傳輸性的有機化合物。

作為包含在第一發光層 102a 中的電洞傳輸性的有機化合物，必須使用具有電洞傳輸性及電子阻擋性的化合物，以使電洞注入到第一發光層 102a 並且防止電子穿過到陽極一側。作為這種電洞傳輸性的有機化合物，較佳使用具有芳基胺骨架的化合物。

此外，當電洞傳輸性的有機化合物具有芳基胺骨架和三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架時，因為三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架的電子接受性高，並且該骨架具有電子傳輸性，所以即使該有機化合物藉由具有芳基胺骨架而成為電洞傳輸性高的材料，也保持一定程度的傳輸電子的能力。在將這種電洞傳輸性的有機化合物用於第一發光層的情況下，由於電子的穿過而發生的退化的影響及效率的降低根據條件而有可能變大。於是，作為電洞傳輸性的有機化合物，更較佳使用以下的通式(1)所表示的具有芳基胺骨架並且不具有三環、四環、五環、或者六環芳

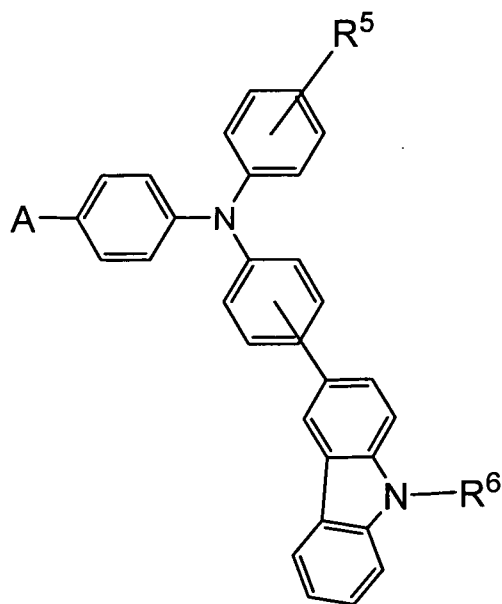


經骨架的化合物。



在通式中，A 表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個。此外， $R^1$  及  $R^2$  分別表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的呋唑基中的任一個。注意，作為可鍵結至 A、 $R^1$  及  $R^2$  的取代基，例如可以舉出甲基、乙基或者丙基等烷基；苯基、萘基等由二環或單環的芳烴骨架構成的芳基。

或者，因為以下的通式(3)所表示的化合物示出高電洞傳輸性、化學穩定性以及耐熱性，所以較佳用作電洞傳輸性的有機化合物。



(3)

在通式中，A 表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個。此外， $R^5$  表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。此外， $R^6$  表示碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。注意，作為可鍵結至 A、 $R^5$  及  $R^6$  的取代基，可以舉出甲基、乙基或者丙基等烷基；苯基、萘基等二環或單環的芳基。

作為用於第一發光層 102a 的電洞傳輸性的有機化合物，具體地較佳使用諸如 4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBANB)、4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBA1BP)、4,4'-二苯基-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBBi1BP)、4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBNBB)、4-(1-萘基)-4'-苯基-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：

PCBBiNB)、4-[9-(聯苯-4-基)-9H-咔唑-3-基]-4'-苯基-三苯胺(簡稱:BCBA1BP)、4-[9-(聯苯-4-基)-9H-咔唑-3-基]-4'-(1-萘基)三苯胺(簡稱:BCBANB)、4-[9-(聯苯-4-基)-9H-咔唑-3-基]-4'-(1-萘基)-4"-苯基-三苯胺(簡稱:PCBBiNB)、4-{9-[4-(1-萘基)苯基]-9H-咔唑-3-基}-4'-苯基-三苯胺(簡稱:NBCBA1BP)、4-[9-(1-萘基)-9H-咔唑-3-基]-4'-苯基-三苯胺(簡稱:NCBA1BP)、4,4'-二苯基-4"-(6,9-二苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱:PCBBi1BP111)、4-(1-萘基)-4'-苯基三苯胺(簡稱: $\alpha$ NBA1BP)、4,4'-二-(1-萘基)-4"-苯基三苯胺(簡稱: $\alpha$ NBB1BP)等。

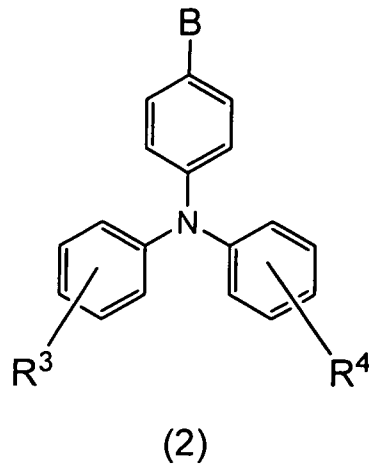
第一發光物質是能夠在第一發光層 102a 中成爲發光中心物質的物質。此外,第二發光物質是能夠在第二發光層 102b 中成爲發光中心物質的物質。各發光物質的發光可以是螢光或者磷光。

此外,如使用圖 1B 而預先說明,爲了在第一發光層 102a 和第二發光層 102b 之間容易進行電洞及電子的授受,而作爲第一發光物質及第二發光物質,使用滿足如下條件的材料:第一發光物質、第二發光物質的 HOMO 能級及電洞傳輸性的有機化合物的 HOMO 能級是實質相同程度,較佳具有小於或等於 0.2eV 之差,並且第一發光物質、第二發光物質的 LUMO 能級及電子傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級是實質相同程度,較佳具有小於或等於 0.2eV 之差。此外,爲了防止從第二發光層 102b 注入到第一發光層 102a 的電子穿過到陽極一側,而作爲第一發光物質

，使用其 LUMO 能級低於電洞傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級且其差較佳大於  $0.3\text{eV}$  的材料。作為這種第一發光物質及第二發光物質，較佳使用具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架及芳基胺骨架的化合物。

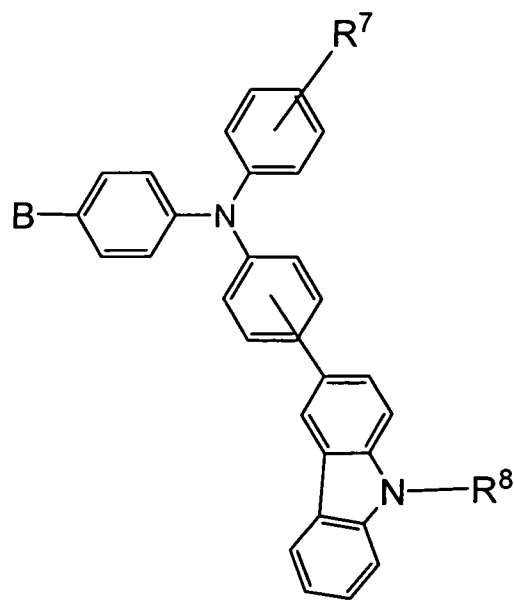
第一發光物質及第二發光物質具有芳基胺骨架，所以作為第一發光物質及第二發光物質而使用的化合物可以是具有與具有芳基胺骨架的電洞傳輸性的有機化合物的 HOMO 能級實質相同程度的 HOMO 能級的化合物。此外，第一發光物質及第二發光物質具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，可以使第一發光物質及第二發光物質的 LUMO 能級和電洞傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級之差大於  $0.3\text{eV}$ 。再者，當第一發光物質、第二發光物質以及電子傳輸性的有機化合物採用相同的多環芳烴骨架，可以使它們的 LUMO 能級進一步接近。注意，作為三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，可以具體地舉出蔥骨架、茈骨架、蒽骨架、二苯並[g,p]蒽骨架等。

此外，作為第一發光物質及第二發光物質所具有的芳基胺骨架較佳是與電洞傳輸性的有機化合物所具有的芳基胺骨架相同的骨架。因此，第一發光物質及第二發光物質較佳為以下的通式(2)所表示的化合物。



在通式中，B 表示三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，也可以具有取代基。此外， $R^3$  及  $R^4$  分別表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的咪唑基中的任一個。注意，作為可鍵結至 B、 $R^3$  及  $R^4$  的取代基，例如可以舉出甲基、乙基或者丙基等烷基；苯基、萘基等由二環或單環的芳烴骨架構成的芳基。

此外，因為第一發光物質及第二發光物質具有高發光效率、化學穩定性、以及耐熱性，所以較佳使用以下的通式(4)所表示的化合物。



(4)

在通式中，B 表示三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，也可以具有取代基。此外， $R^7$  表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。此外， $R^8$  表示碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。注意，作為可鍵結至 B、 $R^7$  及  $R^8$  的取代基，可以舉出甲基、乙基或者丙基等烷基；苯基、萘基等二環或單環的芳基。

作為第一發光物質或者第二發光物質，可以具體地使用諸如 4-(10-苯基-9-蔥基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBAPA)、4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-蔥基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBNAPA)、4-(9,10-二苯基-2-蔥基)三苯胺(簡稱：2TPPA)等。第一發光物質和第二發光物質也可以不為相同的物質。但是，因為第一發光物質和第二發光物質的 HOMO 能級和 LUMO 能級分別為實質相同程度，所以第一發光層 102a 和第二發

光層 102b 呈現相同的發光顏色。從而，本實施例模式所示的發光元件的結構適宜於呈現單色發光的發光元件。此外，一般說，在發光物質呈現藍色發光的情況下，發光物質不容易捕捉載流子，而容易發生從發光層的載流子的穿過，但是本實施例模式所示的發光元件包括具有電子阻擋性的電洞傳輸性的有機化合物，所以可以抑制電子穿過陽極一側，因而本實施例模式所示的發光元件特別有效於呈現藍色的發光元件，即來自第一發光層及第二發光層的發射光譜的最大峰值位於 430nm 至 470nm(含)的波長的發光元件。

此外，較佳將第一發光層 102a 中的第一發光物質的比例設定為 30wt%至 70wt%(含)。藉由第一發光層 102a 包含高於或等於 30wt%的第一發光物質，它可以從第二發光層 102b 容易接收電子。此外，藉由將第一發光物質的含量設定為少於或等於 70wt%(就是說，將電洞傳輸性的有機化合物的含量設定為高於或等於 30wt%)，可以抑制電子穿過陽極一側。

此外，電子傳輸性的有機化合物在第二發光層 102b 中用作其中分散有作為發光中心物質的第二發光物質的主體。在第二發光層 102b 中，電子傳輸性的有機化合物是最多成分，並且第二發光物質較佳以高於或等於 0.001wt%且小於 50wt%的比例被包含。作為電子傳輸性的有機化合物，較佳使用其能隙大於第二發光物質的能隙的物質。此外，作為電子傳輸性的有機化合物，使用其

LUMO 能級與第一發光物質及第二發光物質的 LUMO 能級實質相同程度的材料。作為這種電子傳輸性的有機化合物，可以使用具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架的化合物。作為具有三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架的化合物，例如可以舉出蔥衍生物、芘衍生物、蒽衍生物、二苯並[g,p]蒽衍生物等。特別地，當第一發光物質、第二發光物質以及電子傳輸性的有機化合物採用相同的多環芳烴骨架，可以使它們的 LUMO 能級進一步接近。

作為電子傳輸性的有機化合物，具體地可以使用 9-[4-(10-苯基-9-蔥基)苯基]-9H-咔唑(簡稱：CzPA)、3,6-二苯基-9-[4-(10-苯基-9-蔥基)苯基]-9H-咔唑(簡稱：DPCzPA)、9,10-雙(3,5-二苯基苯基)蔥(簡稱：DPPA)、9,10-二(2-萘基)蔥(簡稱：DNA)、2-叔-丁基-9,10-二(2-萘基)蔥(簡稱：t-BuDNA)、9,9'-聯蔥(簡稱：BANT)、3,3',3''-(苯-1,3,5-三基)三芘(tripylene)(簡稱：TPB3)等。

在使用電子傳輸層 106 的情況下，它設置在發光層 102 和電子注入層 107 之間。電子傳輸層 106 是包含電子傳輸性高的物質的層。作為電子傳輸性高的物質，例如可以使用三(8-羥基喹啉)鋁(簡稱：Alq)、三(4-甲基-8-羥基喹啉)鋁(簡稱：Almq<sub>3</sub>)、雙(10-羥基苯並[h]-喹啉)鈹(簡稱：BeBq<sub>2</sub>)、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-(4-羥基-聯苯基)鋁(簡稱：BAlq)等具有喹啉骨架或苯並喹啉骨架的金屬錯合物等。另外，除了這些以外，還可以使用雙[2-(2-羥基苯基)-苯並噁唑]鋅(簡稱：Zn(BOX)<sub>2</sub>)、雙[2-(2-羥基苯基)-苯



並噻唑]鋅(簡稱：Zn(BTZ)<sub>2</sub>)等的具有噻唑類配位體、噻唑類配位體的金屬錯合物等。此外，除了金屬錯合物以外，還可以使用 2-(4-聯苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(簡稱：PBD)、1,3-雙[5-(對-叔-丁基苯基)-1,3,4-噻二唑-2-基]苯(簡稱：OXD-7)、紅菲繞啉(簡稱：BPhen)、浴銅靈(簡稱：BCP)等。作為電子傳輸層較佳使用具有大於或等於  $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$  電子遷移率的物質，但是，只要是其電子傳輸性高於電洞傳輸性的物質，就可以用作電子傳輸層。此外，電子傳輸層除了具有單層結構以外，還可以具有其中組合了兩層以上由適合上述條件的物質形成的層而成的多層結構。電子傳輸層可以藉由使用真空蒸鍍法等來製造。

另外，作為電子傳輸層，還可以使用高分子化合物。例如，可以使用聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-共聚-(吡啶-3,5-二基)](簡稱：PF-Py)、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(2,2'-聯吡啶-6,6'-二基)](簡稱：PF-BPy)等。在此情況下，可以應用噴墨法、旋塗法等溶液工藝。

注意，與第二發光層 102b 接觸的電子傳輸層 106 較佳使用具有比作為第二發光層 102b 的發光中心物質的第二發光物質的能隙(或者三重態能量)大的物質。藉由採用這種結構，可以抑制從發光層 102 到電子傳輸層 106 的能量移動，以可以實現高發光效率。

電子注入層 107 是包含電子注入性高的物質的層。作為電子注入性高的物質，例如較佳使用氟化鈣、氟化鋰、氧化鋰或氯化鋰等的鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物等。

或者，還可以使用對三(8-羥基喹啉)鋁(簡稱：Alq)、浴銅靈(簡稱：BCP)等的所謂的電子傳輸性材料組合了鋰、鎂等的鹼金屬或鹼土金屬而成的層。與陰極接觸地形成電子注入層，並且藉由使用電子注入層，減少載流子的注入勢壘，而將載流子高效地注入到發光元件中，其結果，可以謀求實現驅動電壓的降低。注意，作為電子注入層使用將具有電子傳輸性的物質和鹼金屬或鹼土金屬組合而成的層的結構是較佳的結構，因為從陰極高效地注入電子。電子注入層可以藉由使用真空蒸鍍法等來製造。藉由設置電子注入層 107，可以使用 Al、Ag、ITO、包含矽或氧化矽的氧化銮-氧化錫等各種各樣的導電材料而不用考慮到功函數的高低。

另外，作為 EL 層 103 的形成方法，除了上述的製造方法以外，還可以使用蒸鍍法、噴墨法、旋塗法、浸漬塗布法等，而不拘泥於是濕式法還是乾式法。

之後，形成陰極 101，以完成發光元件 110。作為陰極 101，較佳使用功函數低(具體地，低於或等於 3.8eV)的金屬、合金、導電化合物、以及它們的混合物等。具體而言，可以舉出屬於元素週期表中第 1 族或第 2 族的金屬，即鋰(Li)、銫(Cs)等的鹼金屬、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Sr)等的鹼土金屬、包含它們的合金(MgAg、AlLi 等)；鎔(Eu)、鐿(Yb)等的稀土金屬、以及包含它們的合金等。可以藉由利用真空蒸鍍法來形成由鹼金屬、鹼土金屬、包含它們的合金構成的膜。另外，包含鹼金屬或鹼土金屬的合金還可

以藉由濺射法來形成。另外，也可以藉由噴墨法等來形成銀膏等。此外，藉由在陰極 101 和電子傳輸層 106 之間設置電子注入層 107，可以使用 Al、Ag、ITO、包含矽或氧化矽的氧化銦-氧化錫等各種各樣的導電材料而不用考慮到功函數的高低。

注意，作為陽極 100 或陰極 101，也可以使用包含導電高分子(也稱為導電聚合物)的導電組合物。在將導電組合物形成為陽極 100 或陰極 101 的情況下，薄膜的片電阻較佳為低於或等於  $10000\Omega/\square$ ，波長 550nm 處的透光率較佳為高於或等於 70%。另外，所包含的導電高分子的電阻率較佳為低於或等於  $0.1\Omega\cdot\text{cm}$ 。

作為導電高分子，可以使用所謂的  $\pi$  電子共軛導電高分子。例如，可以舉出聚苯胺及 / 或其衍生物、聚吡咯及 / 或其衍生物、聚噻吩及 / 或其衍生物、它們中的兩種以上的共聚物等。

作為共軛導電高分子的具體實例，可以舉出聚吡咯、聚(3-甲基吡咯)、聚(3-丁基吡咯)、聚(3-辛基吡咯)、聚(3-癸基吡咯)、聚(3,4-二甲基吡咯)、聚(3,4-二丁基吡咯)、聚(3-羥基吡咯)、聚(3-甲基-4-羥基吡咯)、聚(3-甲氧基吡咯)、聚(3-乙氧基吡咯)、聚(3-辛氧基吡咯)、聚(3-羧基吡咯)、聚(3-甲基-4-羧基吡咯)、聚 N-甲基吡咯、聚噻吩、聚(3-甲基噻吩)、聚(3-丁基噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-癸基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-辛氧基噻吩)、聚(3-羧基噻吩)、聚

(3-甲基-4-羧基噻吩)、聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)、聚苯胺、聚(2-甲基苯胺)、聚(2-辛基苯胺)、聚(2-異丁基苯胺)、聚(3-異丁基苯胺)、聚(2-苯胺磺酸)、聚(3-苯胺磺酸)等。

上述導電高分子既可以以單獨用於陽極 100 或陰極 101，又可以為調節膜特性而添加有機樹脂至此等導電高分子以作為導電組合物來使用。

只要可以與導電高分子相容或混合分散，有機樹脂就可以是熱固性樹脂、熱塑性樹脂、或光固化性樹脂。例如，可以舉出聚酯類樹脂如聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等；聚醯亞胺類樹脂如聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等；聚醯胺樹脂如聚醯胺 6、聚醯胺 6,6、聚醯胺 12、聚醯胺 11 等；氟樹脂如聚偏二氟乙烯、聚氟化乙烯、聚四氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯等；乙烯基樹脂如聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯醇縮丁醛、聚醋酸乙烯、聚氯乙烯等；環氧樹脂；二甲苯樹脂；芳族聚醯胺樹脂；聚胺酯類樹脂；聚脲類樹脂；蜜胺樹脂；酚類樹脂；聚醚；丙烯酸類樹脂；以及這些任一者的共聚物等。

再者，為了調節上述導電高分子或導電組合物的電導率，也可以藉由摻雜受體摻雜劑或供體摻雜劑，來改變共軛導電高分子的共軛電子的氧化還原電位。

作為受體摻雜劑，可以使用鹵素化合物、有機氰基化合物、有機金屬化合物等。作為鹵素化合物，可以舉出氯、溴、碘、氯化碘、溴化碘、氟化碘等。作為有機氰基化

合物，可以使用在共軛鍵中包含兩個或以上的氰基的化合物。此外，還可以使用五氟化磷、五氟化砷、五氟化銻、三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼等、鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、氟硼酸、氟化氫酸、過氯酸等的無機酸、有機羧酸、有機磺酸等的有機酸。作為有機羧酸及有機磺酸，可以使用上述羧酸化合物及磺酸化合物。例如，可以舉出四氰基乙烯、四氰基乙烯氧化物、四氰基苯、四氰基對醌二甲烷、四氰基氮雜萘等。

作為供體摻雜劑，可以舉出鹼金屬、鹼土金屬等。

可以藉由將上述導電高分子或導電組合物溶解於水或有機溶劑(例如，醇類溶劑、酮類溶劑、酯類溶劑、烴類溶劑、芳香族類溶劑等)並且利用濕式法來形成用作陽極 100 或陰極 101 的薄膜。

對用來溶解上述導電高分子或導電組合物的溶劑沒有特別的限制，使用溶解上述導電高分子及有機樹脂等的高分子樹脂化合物的溶劑即可。例如，可溶解於水、甲醇、乙醇、碳酸丙二酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、環己酮、丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、甲苯等單體或它們的混合溶劑即可。

可以在上述那樣將導電組合物溶解於溶劑中之後，藉由塗布法、塗敷法、液滴噴射法(也稱為噴墨法)、印刷法等等的濕式法，來形成由導電組合物構成的膜。既可以進行熱處理來使溶劑乾燥，又可以在減壓下使溶劑乾燥。另外，在有機樹脂具有熱固化性的情況下，進一步進行加熱處

理，而在有機樹脂具有光固化性的情況下，進行光照射處理即可。

另外，藉由改變陽極 100、陰極 101 的材料，本實施例模式的發光元件可以提供各種各樣的變化。例如，藉由使陽極 100 具有透光性，得到從陽極 100 一側射出光的結構，另外，藉由使陽極 100 具有遮光性(尤其為反射性)並使陰極 101 具有透光性，得到從陰極 101 一側射出光的結構。再者，藉由使陽極 100 及陰極 101 的雙方具有透光性，也可以得到從陽極一側和陰極一側的雙方射出光的結構。

如上述的本實施例模式的發光元件可以成為能夠實現長使用壽命化的發光元件。

## 實施例模式 2

在本實施例模式中，作為使用實施例模式 1 所說明的發光元件而製造的發光裝置的一個例子，說明被動矩陣型發光裝置及主動矩陣型發光裝置。

圖 3A 至 3D 和圖 4 示出被動矩陣型發光裝置的例子。

在被動矩陣型(也稱為單純矩陣型)發光裝置中，並列為條形(帶形)的多個陽極和並列為條形的多個陰極被設置為互相正交，並且發光層被夾住在其交叉部。從而，在被選擇(施加了電壓)的陽極和被選擇的陰極的交叉點上的畫素點亮。

圖 3A 至 3C 是示出密封之前的畫素部的俯視圖的圖，而圖 3D 是沿著圖 3A 至 3C 中的虛線 A-A' 的截面圖。

在基板 601 上作為基底絕緣層而形成絕緣層 602。另外，若不需要基底絕緣層，則不必特意形成絕緣層 602。在絕緣層 602 上以條形等間距地配置有多個第一電極 603(參照圖 3A)。注意，第一電極 603 相當於實施例模式 1 所示的陽極 100。

另外，在第一電極 603 上設置有具有對應於各畫素的開口部的分隔壁 604。具有開口部的分隔壁 604 由絕緣材料(光敏或非光敏有機材料(聚醯亞胺、丙烯酸類、聚醯胺、聚醯亞胺醯胺、抗蝕劑或苯並環丁烯)或 SOG 膜(例如，包含烷基的氧化矽膜))構成。注意，對應於各畫素的開口部 605 成為發光區域(參照圖 3B)。

在具有開口部的分隔壁 604 上設置與第一電極 603 交叉並彼此平行的多個倒錐形的分隔壁 606(參照圖 3C)。根據光刻法利用未被曝光的部分作為圖案而留下的正型光敏樹脂，並藉由調節曝光量或顯影時間，以使圖案下方的部分更多地受到蝕刻，來形成倒錐形的分隔壁 606。

在如圖 3C 所示形成倒錐形的分隔壁 606 之後，如圖 3D 所示依次形成 EL 層 607 及第二電極 608。另外，本實施例模式所示的 EL 層 607 相當於實施例模式 1 中所示的 EL 層 103，至少包括發光層，並且發光層藉由從陽極一側層疊第一發光層以及接觸於第一發光層的第二發光層的兩層來構成。注意，在本實施例模式中，第二電極 608 相當

於實施例模式 1 的陰極 101。將具有開口部的分隔壁 604 及倒錐形的分隔壁 606 加在一起的高度被設定得大於 EL 層 607 及第二電極 608 的膜厚度，所以如圖 3D 所示形成分離為多個區域的 EL 層 607、第二電極 608。注意，分離為多個的區域彼此電獨立。

第二電極 608 是在與第一電極 603 交叉的方向上延伸的彼此平行的條形電極。另外，在倒錐形的分隔壁 606 上也形成 EL 層 607 的一部分及用來形成第二電極 608 的導電層的一部分，但是它們與 EL 層 607 及第二電極 608 分開。

另外，若有需要，則也可以使用密封材料等黏合劑將密封罐或玻璃基板等的密封件貼合到基板 601 來進行密封，以將發光元件配置在被密封的空間中。因此，可以防止發光元件的退化。注意，還可以對被密封的空間填充填充劑或乾燥了的惰性氣體。再者，還可以對基板和密封材料之間封入乾燥劑等，以防止水分等所引起的發光元件的退化。借助於乾燥劑而清除少量的水分，以充分乾燥。另外，作為乾燥劑，可以使用藉由化學吸附來吸收水分的物質如氧化鈣或氧化鋇等的鹼土金屬的氧化物。作為其他乾燥劑，也可以使用藉由物理吸附來吸附水分的物質如沸石、矽膠等。

接下來，圖 4 示出當在圖 3A 至 3D 所示的被動矩陣型發光裝置安裝 FPC 等時的俯視圖。

在圖 4 中，構成圖像顯示的畫素部具有彼此正交的掃



描線組和資料線組。

這裏，圖 3A 至 3D 中的第一電極 603 相當於圖 4 中的掃描線 703，且圖 3A 至 3D 中的第二電極 608 相當於圖 4 中的資料線 708，並且倒錐形的分隔壁 606 相當於分隔壁 706。在資料線 708 和掃描線 703 之間夾有圖 3D 所示的 EL 層 607，並且由區域 705 表示的交叉部對應於一個畫素。

另外，掃描線 703 在端部與連接佈線 709 電連接，且連接佈線 709 藉由輸入端子 710 連接到 FPC 711b。並且，資料線 708 藉由輸入端子 712 連接到 FPC 711a。

此外，若有必要，則也可以在射出面上適當地設置光學薄膜例如偏光板、或圓偏光板(包括橢圓偏光板)、相位差片( $\lambda/4$ 片、 $\lambda/2$ 片)、濾色片等。另外，也可以在偏光板或圓偏光板上設置抗反射膜。例如，可以執行防眩光處理(anti-glare treatment)，該防眩光處理是藉由利用表面的凹凸來擴散反射光，而可以降低眩光的處理。

另外，雖然在圖 4 中示出了在基板上不設置驅動電路的例子，但是，也可以在基板上安裝具有驅動電路的 IC 晶片。

此外，在安裝 IC 晶片的情況下，利用 COG 方式在畫素部的周圍(外側)區域中分別安裝資料線側 IC 和掃描線側 IC，該資料線側 IC 和掃描線側 IC 形成有用來將各信號傳送到畫素部的驅動電路。作為 COG 方式以外的安裝技術，還可以採用 TCP 或引線接合方式來進行安裝。TCP 是一

種安裝有 IC 的 TAB 帶，並且藉由將 TAB 帶連接到形成元件的基板上的佈線來安裝 IC。資料線側 IC 及掃描線側 IC 可以使用矽基板，也可以使用在其上形成了由 TFT 形成的驅動電路的玻璃基板、石英基板、或塑膠基板。

接著，使用圖 5A 和 5B 說明主動矩陣型發光裝置的例子。另外，圖 5A 是表示發光裝置的俯視圖，而圖 5B 是沿著圖 5A 的虛線 A-A' 的截面圖。根據本實施例模式的主動矩陣型發光裝置包括設置在元件基板 801 上設置的畫素部 802、驅動電路部(源極側驅動電路)803 以及驅動電路部(閘極側驅動電路)804。將畫素部 802、驅動電路部 803 及驅動電路部 804 用密封材料 805 密封在元件基板 801 和密封基板 806 之間。

此外，在元件基板 801 上設置用於連接外部輸入端子的引導佈線 807，該外部輸入端子將來自外部的信號(例如，視頻信號、時鐘信號、起始信號、或者重定信號等)或電位傳送到驅動電路部 803 及驅動電路部 804。在此，示出了作為外部輸入端子而設置 FPC(撓性印刷電路)808 的例子。注意，雖然在此僅示出了 FPC，但是也可以在該 FPC 安裝有印刷線路板(PWB)。本說明書中的發光裝置不僅包括發光裝置主體，而且包括其中安裝有 FPC 或 PWB 的狀態。

接著，參照圖 5B 說明截面結構。雖然在元件基板 801 上形成有驅動電路部以及畫素部，但是在此示出作為源極側驅動電路的驅動電路部 803 和畫素部 802。

示出在驅動電路部 803 中形成有組合 n 通道型 TFT 809 和 p 通道型 TFT 810 而成的 CMOS 電路的例子。此外，形成驅動電路部的電路也可以由多種 CMOS 電路、PMOS 電路或 NMOS 電路形成。此外，雖然在本實施例模式中，示出了將驅動電路形成在基板上的驅動器一體型，但是並不一定要如此，也可以將驅動電路形成在外部而不形成在基板上。

此外，畫素部 802 由多個畫素形成，該多個畫素分別包括開關 TFT 811、電流控制 TFT 812 和電連接到電流控制 TFT 812 的佈線(源極電極或汲極電極)的陽極 813。注意，形成絕緣物 814 以覆蓋陽極 813 的端部。在此，絕緣物 814 藉由採用正型光敏丙烯酸類樹脂來形成。

此外，爲了改善層疊形成在上層的膜的覆蓋性，而較佳在絕緣物 814 的上端部或下端部形成具有曲率的曲面。例如，在使用正型光敏丙烯酸類樹脂作爲絕緣物 814 的材料的情況下，較佳將絕緣物 814 成型爲其上端部具有有曲率半徑(0.2 $\mu\text{m}$  至 3 $\mu\text{m}$ )的曲面。此外，因光而變得不溶於蝕刻劑的負型光敏材料或因光而變得可溶於蝕刻劑的正型光敏材料都可用於絕緣物 814，並且除了有機化合物以外，還可以使用諸如氧化矽、氮化矽等無機化合物。

在陽極 813 上層疊形成有 EL 層 815 及陰極 816。另外，當使用 ITO 膜作爲陽極 813，並且使用氮化鈦膜和包含鋁作爲其主要成分的膜的疊層膜或者氮化鈦膜、包含鋁作爲其主要成分的膜和氮化鈦膜的疊層膜作爲連接到陽極

813 的電流控制 TFT 812 的佈線時，該佈線的電阻低，並且可以得到良好的與 ITO 膜的歐姆接觸。注意，雖然在此未圖示，但是陰極 816 電連接到作為外部輸入端子的 FPC 808。

如上述，發光元件由陽極 813、EL 層 815 及陰極 816 構成，但是，因為對發光元件的詳細結構及材料已在實施例模式 1 中進行說明，所以省略重複說明。注意，圖 5A 和 5B 中的陽極 813、EL 層 815 以及陰極 816 分別相當於實施例模式 1 所示的陽極 100、EL 層 103、陰極 101。

此外，雖然在圖 5B 所示的截面圖中僅圖示出一個發光元件 817，但是在畫素部 802 中，以矩陣形狀配置有多個發光元件。在畫素部 802 中分別選擇性地形成能夠得到三種顏色 (R、G、B) 發光的發光元件，而可以形成能夠進行全彩色顯示的發光裝置。此外，也可以藉由與濾色片的組合來形成能夠進行全彩色顯示的發光裝置。

再者，藉由利用密封材料 805 將密封基板 806 和元件基板 801 貼合在一起，得到在由元件基板 801、密封基板 806 及密封材料 805 包圍的空間 818 中具備發光元件 817 的結構。除了有空間 818 填充有惰性氣體 (氮、氬等) 的結構以外，還有空間 818 填充有密封材料 805 的結構。

注意，較佳使用環氧類樹脂作為密封材料 805。另外，這些材料較佳為盡可能少地允許水分或氧滲入的材料。此外，作為用於密封基板 806 的材料，除了玻璃基板、石英基板以外，還可以使用由 FRP (玻璃纖維強化塑膠)、

PVF(聚氟乙烯)、聚酯或丙烯酸類等構成的塑膠基板。

如上述，可以得到主動矩陣型發光裝置。

注意，本實施例模式所示的結構可以適當地組合其他實施例模式所示的結構而使用。

### 實施例模式 3

在本實施例模式中，參照圖 6A 至 6E 而說明藉由利用實施例模式 2 所示的發光裝置來完成的各種各樣的電子裝置以及照明裝置。

作為本實施例模式所示的電子裝置，例如可以舉出電視裝置(也稱為電視或電視接收機)、用於電腦等的監視器、數位相機或數位攝影機等影像拍攝裝置、數位相框、行動電話機(也稱為行動電話、行動電話裝置)、可攜式遊戲機、可攜式資訊終端、聲音再現裝置、彈珠機等的大型遊戲機等。圖 6A 至 6E 示出這些電子裝置以及照明裝置的具體例子。

圖 6A 示出電視裝置 9100 的一個例子。在電視裝置 9100 中，框體 9101 安裝有顯示部 9103。顯示部 9103 可以顯示圖像，並且可以將實施例模式 2 所示的發光裝置用於顯示部 9103。此外，在此示出利用支撐架 9105 支撐框體 9101 的結構。

可以藉由利用框體 9101 所具備的操作開關、另行提供的遙控器 9110 進行電視裝置 9100 的操作。藉由利用遙控器 9110 所具備的操作鍵 9109，可以進行頻道和音量的

操作，並且可以對顯示於顯示部 9103 上的圖像進行操作。此外，也可以採用在遙控器 9110 中設置顯示從該遙控器 9110 輸出的資訊的顯示部 9107 的結構。

注意，電視裝置 9100 採用具備接收機、數據機等的結構。藉由利用接收機，可以接收一般的電視廣播。再者，電視裝置 9100 藉由數據機連接到有線或無線方式的通信網路，可以進行單向(從發送者到接收者)或雙向(在發送者和接收者之間或在接收者之間等)的資訊通信。

另外，因為應用上述實施例模式而形成的發光裝置是使用壽命長的發光裝置，所以藉由將其用於電視裝置的顯示部 9103，可以提供使用壽命長的電視裝置。此外，因為發光裝置呈現良好的色度，所以藉由將發光裝置用於電視裝置的顯示部 9103，可以顯示品質提高了的圖像。

圖 6B 示出電腦，其包括主體 9201、框體 9202、顯示部 9203、鍵盤 9204、外部連接埠 9205、指向裝置 9206 等。注意，電腦藉由將應用上述實施例模式而形成的發光裝置用於其顯示部 9203 來製造。

注意，因為應用上述實施例模式而形成的發光裝置是使用壽命長的發光裝置，所以藉由將其用於電腦的顯示部 9203，可以提供使用壽命長的電腦。此外，因為發光裝置呈現良好的色度，所以藉由將發光裝置用於電腦的顯示部 9203，可以顯示品質提高了的圖像。

圖 6C 示出可攜式遊戲機，其由框體 9301 和框體 9302 的兩個框體構成，並且它們藉由連接部 9303 連接為

能夠開閉。在框體 9301 中安裝有顯示部 9304，而在框體 9302 中安裝有顯示部 9305。此外，圖 6C 所示的可攜式遊戲機還具備操作鍵 9309、連接端子 9310、感測器 9311(包括測定如下因素的功能：力量、位移、位置、速度、加速度、角速度、轉動數、距離、光、液、磁、溫度、化學物質、聲音、時間、硬度、電場、電流、電壓、電力、輻射線、流量、濕度、傾斜度、振動、氣味或紅外線等)、麥克風 9312 等輸入手段。此外，還可以具備揚聲器部 9306、記錄媒體插入部 9307、LED 燈 9308 等。當然，可攜式遊戲機的結構不局限於上述結構，而只要至少在顯示部 9304 及顯示部 9305 的雙方或一方中使用藉由應用上述實施例模式而形成的發光裝置即可。可攜式遊戲機還可適當地含有其他配件。

圖 6C 所示的可攜式遊戲機具有將儲存在記錄媒體中的程式或者資料讀出並顯示在顯示部上的功能、藉由與其他可攜式遊戲機之間進行無線通信以共用資訊的功能。注意，圖 6C 所示的可攜式遊戲機所具有的功能不局限於此，而可以具有各種各樣的功能。

注意，因為應用上述實施例模式而形成的發光裝置實現長使用壽命化，所以藉由將其用於可攜式遊戲機的顯示部(9304、9305)，可以提供使用壽命長的可攜式遊戲機。此外，因為發光裝置呈現良好的色度，所以藉由將發光裝置用於可攜式遊戲機的顯示部(9304、9305)，可以顯示品質提高了的圖像。

圖 6D 示出行動電話機的一個例子。行動電話機 9500 除了具備安裝在框體 9501 中的顯示部 9502 之外，還具備操作按鈕 9503、外部連接埠 9504、揚聲器 9505、麥克風 9506 等。另外，行動電話機 9500 藉由將應用上述實施例模式而形成的發光裝置用於顯示部 9502 來製造。

圖 6D 所示的行動電話機 9500 可以藉由利用手指等觸摸顯示部 9502 來輸入資訊。此外，可以藉由利用手指等觸摸顯示部 9502 來進行打電話或製作電子郵件等的操作。

顯示部 9502 的畫面主要有如下三種模式：第一是以圖像的顯示為主的顯示模式；第二是以文字等資訊的輸入為主的輸入模式；第三是混合了顯示模式和輸入模式的兩種模式的顯示及輸入模式。

例如，在打電話或製作電子郵件的情況下，將顯示部 9502 設定為以文字的輸入為主的文字輸入模式，並進行顯示在畫面上的文字的輸入操作，即可。在此情況下，較佳的是，在顯示部 9502 的畫面的大部分上顯示鍵盤或者號碼按鈕。

另外，藉由在行動電話機 9500 內部設置具有陀螺儀、加速度感測器等檢測傾斜度的感測器的檢測裝置，判斷行動電話機 9500 的方向而可以對顯示部 9502 的畫面顯示進行自動切換(視行動電話機 9500 為橫向還是豎向放置而顯示為橫向還是豎向模式)。

此外，藉由觸摸顯示部 9502 或利用框體 9501 的操作



按鈕 9503 進行操作，來切換畫面模式。還可以根據顯示在顯示部 9502 上的圖像種類而切換畫面模式。例如，當顯示在顯示部上的視頻信號為動態圖像的資料時，將畫面模式切換成顯示模式，而當顯示在顯示部上的視頻信號為文字資料時，將畫面模式切換成輸入模式。

另外，當在輸入模式中藉由檢測出顯示部 9502 的光感測器所檢測的信號得知在一定期間中沒有利用顯示部 9502 的觸摸操作的輸入時，也可以以將畫面模式從輸入模式切換成顯示模式的方式進行控制。

還可以將顯示部 9502 用作圖像感測器。例如，藉由利用手掌或手指觸摸顯示部 9502，來拍攝掌紋、指紋等，而可以進行個人識別。此外，藉由在顯示部中使用發射近紅外光的背光燈或發射近紅外光的感測光源，也可以拍攝手指靜脈、手掌靜脈等。

注意，因為應用上述實施例模式而形成的發光裝置是使用壽命長的發光裝置，所以藉由將其用於行動電話機的顯示部 9502，可以提供使用壽命長的行動電話機。此外，因為發光裝置呈現良好的色度，所以藉由將發光裝置用於行動電話機的顯示部 9502，可以顯示品質提高了的圖像。

圖 6E 示出桌燈，其包括照明部 9401、燈罩 9402、可調臂 (adjustable arm) 9403、支柱 9404、底座 (base) 9405、電源開關 9406。此桌燈藉由將應用上述實施例模式而形成的發光裝置用於照明部 9401 來製造。注意，照明設備還包括天花板燈或者壁燈等。

注意，因為應用上述實施例模式而形成的發光裝置實現長使用壽命化，所以藉由將其應用於桌燈的照明部 9401，可以提供使用壽命長的桌燈。

圖 7 示出將應用上述實施例模式而形成的發光裝置用於室內照明裝置 1001 的例子。因為上述實施例模式所示的發光裝置還可以實現大面積化，所以可以用於大面積的照明裝置。此外，上述實施例模式所示的發光裝置可以實現薄型化，所以也可以用於捲動型照明裝置 1002。注意，應用上述實施例模式而形成的發光裝置具有使用壽命長的發光元件，所以可以用於使用壽命長的照明裝置。注意，如圖 7 所示，也可以在具備室內照明裝置 1001 的房間內同時使用圖 6E 所說明的桌燈 1003。

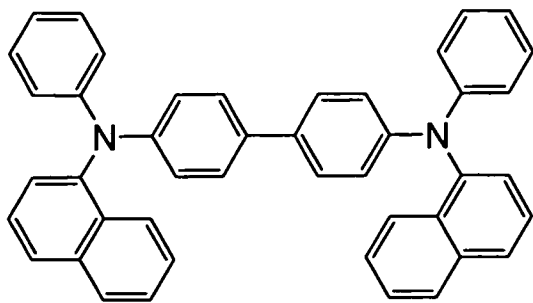
如上述，藉由應用上述實施例模式所示的發光裝置，可以得到電子裝置或照明裝置。該發光裝置的應用範圍極為寬，而可以應用於各種領域的電子裝置。

注意，本實施例模式所示的結構可以適當地組合其他實施例模式所示的結構而使用。

#### 實施例 1

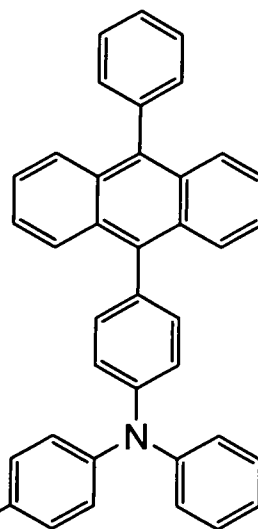
在示出對照元件的結果的同時說明實施例 1 的發光元件。

注意，將在本實施例中使用的有機化合物的分子結構示出於以下的結構式(10)至(16)。元件結構與圖 2 同樣。



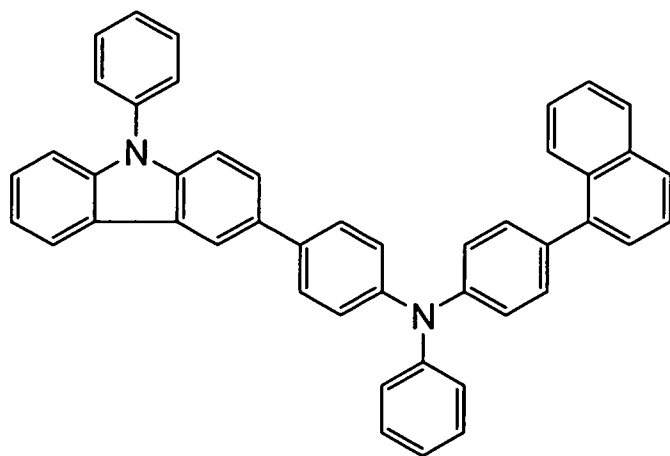
NPB

(10)



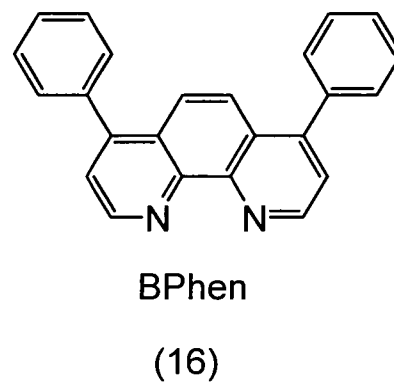
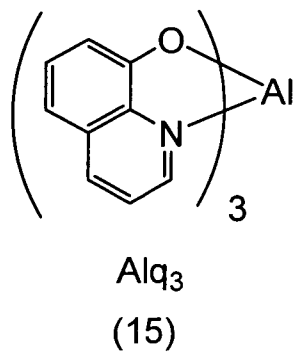
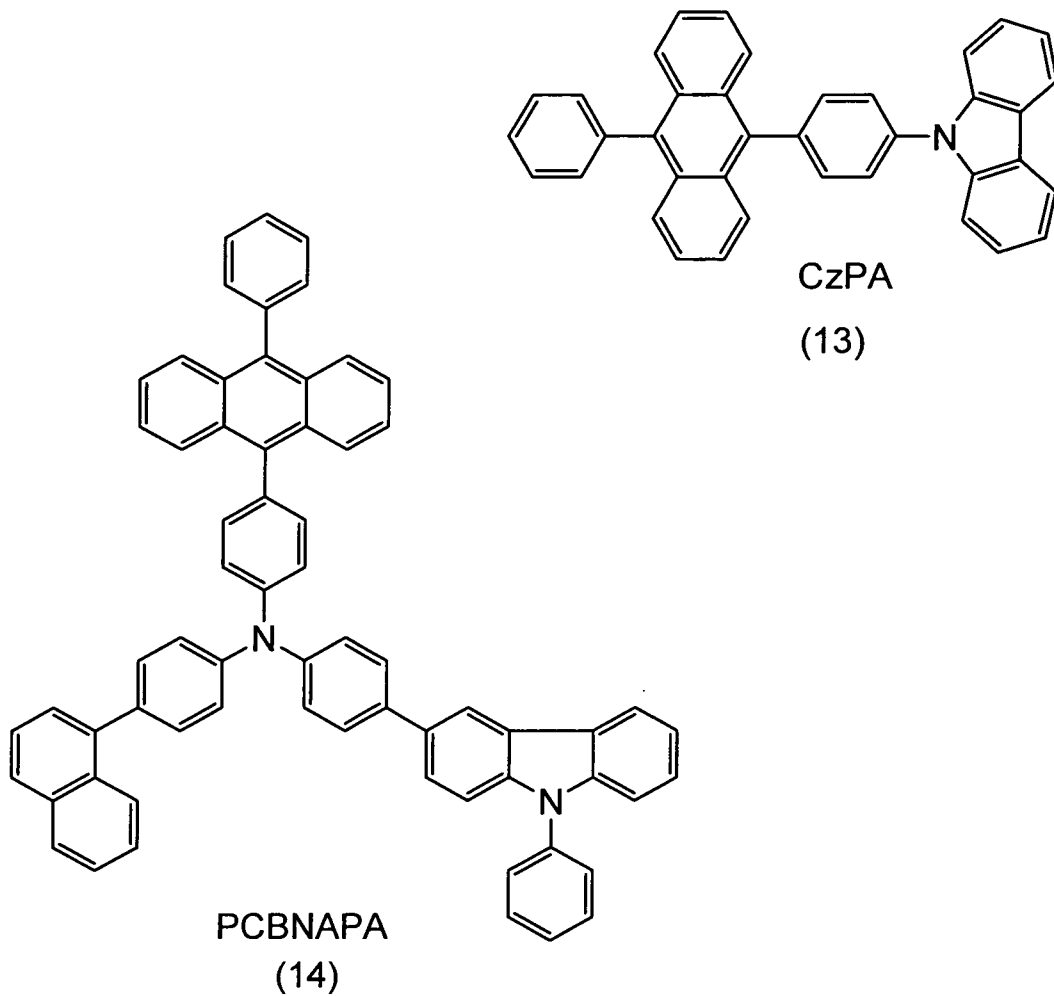
PCBAPA

(11)



PCBANB

(12)



下面，示出發光元件 1、發光元件 2、對照發光元件 1 以及對照發光元件 2 的製造方法。

首先，準備玻璃基板，其上作為陽極 100 以 110nm 的

膜厚度形成有由銦錫矽氧化物 (ITSO) 構成的膜。以  $2\text{mm}\times 2\text{mm}$  的大小露出其表面的方式使用聚醯亞胺膜覆蓋 ITSO 表面的四周，並且將電極面積設定為  $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 。作為用來在該基板上形成發光元件的預處理，用水洗滌基板表面，在  $200^\circ\text{C}$  下焙燒 1 小時，然後進行 370 秒的 UV 臭氧處理。之後，將基板引入在其內部壓力降低到  $10^{-4}\text{Pa}$  左右的真空蒸鍍裝置中，在真空蒸鍍裝置內的加熱室中在  $170^\circ\text{C}$  下進行 30 分鐘的真空焙燒。然後，將基板放置冷卻 30 分鐘左右。

隨後，將基板固定到設置在真空蒸鍍裝置內的支架，以使形成有 ITSO 的面朝下。

在將真空蒸鍍裝置內的壓力降低到  $10^{-4}\text{Pa}$  之後，將結構式 (10) 所表示的 4,4'-雙 [N-(1-萘基)-N-苯基胺基] 聯苯 (簡稱：NPB) 和氧化鋁 (VI) 共蒸鍍以滿足 NPB : 氧化鋁 (VI) = 4 : 1 (質量比)，從而形成電洞注入層 104。將其膜厚度設定為  $50\text{nm}$ 。注意，共蒸鍍是一種將多種不同的物質從各自不同的蒸發源同時蒸發的蒸鍍法。接著，將 NPB 蒸鍍為  $10\text{nm}$  厚，以形成電洞傳輸層 105。

再者，在電洞傳輸層 105 上形成第一發光層 102a。

對發光元件 1 及發光元件 2 來說，藉由共蒸鍍作為第一發光物質的上述結構式 (11) 所表示的 4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-吡啶-3-基) 三苯胺 (簡稱：PCBAPA) 和作為電洞傳輸性的有機化合物的上述結構式 (12) 所表示的 4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-吡啶-3-基) 三苯胺 (簡稱：PCBANB) 來

形成第一發光層 102a。對第一發光層 102a 中的這些的質量比來說，在發光元件 1 中，以 PCBAPA : PCBANB=1 : 0.5 的方式進行成膜，並且在發光元件 2 中，以 PCBAPA : PCBANB=1 : 2 的方式進行成膜(都是質量比)。此外，在對照發光元件 1 中，蒸鍍 PCBAPA 並以其為第一發光層 102a，並且在對照發光元件 2 中，蒸鍍 PCBANB 並以其為第一發光層 102a。在各發光元件中，將第一發光層 102a 的膜厚度設定為 25nm。

接著，在各發光元件的第一發光層 102a 上藉由共蒸鍍作為電子傳輸性的有機化合物的上述結構式(13)所表示的 9-[4-(10-苯基-9-蔥基)苯基]-9H-咪唑(簡稱：CzPA)和作為第二發光物質的上述結構式(14)所表示的 4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-蔥基)-4''-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBNAPA)來形成第二發光層 102b。由此，形成由第一發光層 102a 和第二發光層 102b 構成的發光層 102。注意，將第二發光層 102b 中的 CzPA 和 PCBNAPA 的質量比設定為 CzPA : PCBNAPA=1 : 0.1，並且將第二發光層 102b 的膜厚度設定為 30nm。

接著，藉由將上述結構式(15)所表示的三(8-羥基喹啉)鋁(III)(簡稱：Alq)蒸鍍為 10nm 厚，並且將上述結構式(16)所表示的紅菲繞啉(簡稱：BPhen)蒸鍍為 15nm 厚，來形成電子傳輸層 106。再者，藉由在電子傳輸層 106 上將氟化鋰形成為 1nm 厚，來形成電子注入層 107。最後，將鋁形成為 200nm 厚而作為陰極 101，以完成發光元件。在

上述的蒸鍍過程中，作為蒸鍍都使用電阻加熱法。

將如上述製造的發光元件 1、發光元件 2、對照發光元件 1 及對照發光元件 2 的元件結構示出於表 1。在此，發光元件 1 及發光元件 2 是具有實施例模式 1 所記載的結構的發光元件。此外，對照發光元件 1 具有設置有由作為第一發光物質的 PCBAPA 構成的第一發光層 102a 的結構，並且對照發光元件 2 具有設置有由作為電洞傳輸性的有機化合物的 PCBANB 構成的第一發光層 102a 的結構。

表 1

	陽極	電洞 注入層	電洞 傳輸層	第一發 光層	第二發 光層	電子 傳輸層		電子 注入層	陰極
發光 元件1	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1)50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBANB (=1:0.5) 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
發光 元件2	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1)50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBANB (=1:2) 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
對照發 光元件1	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1)50nm	NPB 10nm	PCBAPA 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
對照發 光元件2	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1)50nm	NPB 10nm	PCBANB 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

在對藉由上述方式而得到的發光元件 1、發光元件 2、對照發光元件 1 以及對照發光元件 2 在氮氣氛的手套箱內進行密封工作以使這些發光元件不暴露於大氣之後，對

這些發光元件的工作特性進行測定。注意，在室溫(保持為 25°C 的氣氛)下進行測定。

圖 8 示出各發光元件的電流密度-亮度特性，圖 9 示出電壓-亮度特性，圖 10 示出亮度-外部量子效率特性。此外，表 2 示出 1000cd/m<sup>2</sup> 附近的各發光元件的電壓、外部量子效率、色度以及發光峰值波長。

表 2

	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	電壓 (V)	外部量子 效率(%)	色度 (x,y)	發光峰值 波長(nm)
發光元件 1	1130	4.4	4.64	(0.15,0.19)	466
發光元件 2	1010	4.6	4.93	(0.15,0.20)	471
對照發光元件 1	910	4.4	4.51	(0.15,0.22)	472
對照發光元件 2	1120	4.6	5.15	(0.15,0.15)	461

根據圖 10 及表 2，發光元件 1 及發光元件 2 得到比對照發光元件 1 高的外部量子效率。此外，發光元件 1 及發光元件 2 得到其色度比對照發光元件 1 良好的藍色發光。可以認為這是因為如下緣故：在發光元件 1 及發光元件 2 中，第一發光層 102a 包含第一發光物質(在本實施例中，是 PCBAPA)和電洞傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 PCBANB)，所以在第一發光層 102a 中控制電子的傳輸，而在第一發光層和第二發光層的介面附近形成發光區域，另一方面，在第一發光層由第一發光物質的單膜構成的對照發光元件 1 中，在第一發光層 102a 中容易進行電子的傳輸，而可能會在第一發光層 102a 的整個區域中形成



發光區域。

此外，對所製造的發光元件 1、發光元件 2、對照發光元件 1 以及對照發光元件 2 進行可靠性測試。在可靠性測試中，在起始亮度為  $1000\text{cd/m}^2$  且電流密度為一定的條件下，驅動這些元件，並且，每經過一定時間，測定亮度。圖 11 示出藉由可靠性測試而得到的結果。在圖 11 中，橫軸表示通電時間(小時)，而縱軸表示在每個時間中的相對於起始亮度的亮度的比例，即正規化亮度(%)。

根據圖 11，在 930 小時的驅動後，發光元件 1 也保持起始亮度的 76%的亮度，並且，發光元件 2 也保持起始亮度的 72%的亮度。另一方面，930 小時的驅動後的對照發光元件 1 保持起始亮度的 71%的亮度，但是對照發光元件 2 退化到起始亮度的 65%的亮度。因而，可知如下事實：發光元件 1 及發光元件 2 與本實施例所示的對照發光元件、尤其是對照發光元件 2 相比，不容易發生時間的經過所引起的亮度的降低，而使用壽命長。

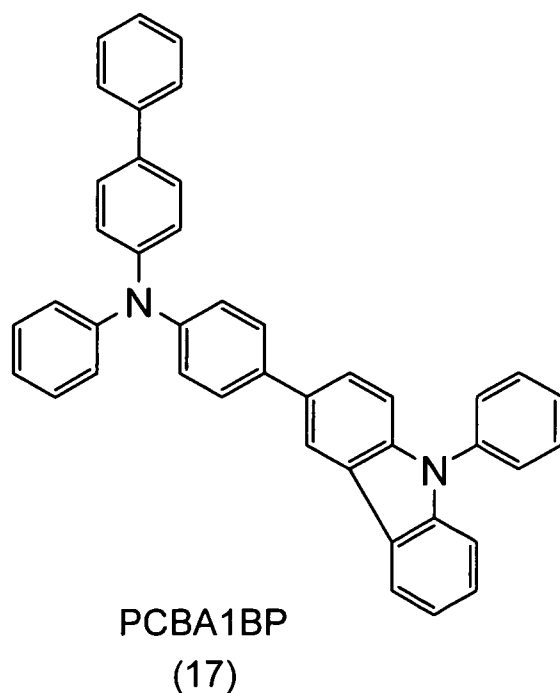
在發光元件 1 及發光元件 2 中，第一發光層 102a 包含具有與第二發光層 102b 所包含的電子傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 CzPA)實質相同程度的 LUMO 能級的第一發光物質，所以在第二發光層 102b 和第一發光層 102a 之間容易進行電子的傳輸。另一方面，對第一發光層 102a 由電洞傳輸性的有機化合物的單膜構成的對照發光元件 2 來說，注入勢壘高，而不容易注入電子，所以在第一發光層 102a 和第二發光層 102b 的介面蓄積電子，

而發生發光元件的經時退化。

根據上述事實，本實施例所示的發光元件 1 及發光元件 2 可以具有改善的發光效率及較長使用壽命，此外，色純度高。

## 實施例 2

在本實施例中，在示出對照元件的結果的同時說明具有與實施例 1 不同的結構的發光元件。此外，將在本實施例中使用的有機化合物的分子結構示出於以下的結構式 (17)。注意，省略對於已在其他實施例中示出分子結構的有機化合物的記載。元件結構與實施例 1 同樣，而參照圖 2。



下面，示出本實施例的發光元件 3、發光元件 4、發

光元件 5 以及對照發光元件 3 的製造方法。注意，本實施例所示的對照發光元件 1 與實施例 1 所示的對照發光元件 1 的製造方法同樣地製造。

發光元件 3、發光元件 4、發光元件 5 以及對照發光元件 3 都直到形成電洞傳輸層 105 為止與實施例 1 所示的發光元件 1、2 及對照發光元件 1、2 同樣地製造。

接著，在各發光元件中，在電洞傳輸層 105 上形成第一發光層 102a。對發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 來說，藉由共蒸鍍作為第一發光物質的 4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBAPA)和作為電洞傳輸性的有機化合物的上述結構式(17)所表示的 4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBA1BP)來形成第一發光層 102a。對第一發光層 102a 來說，在發光元件 3 中，以 PCBAPA：PCBA1BP=1：0.5 的方式進行成膜，並在發光元件 4 中，以 PCBAPA：PCBA1BP=1：1 的方式進行成膜，並且在發光元件 5 中，以 PCBAPA：PCBA1BP=1：2 的方式進行成膜(都是質量比)。此外，在對照發光元件 3 中，蒸鍍 PCBA1BP 並以其為第一發光層 102a。在各發光元件中，將第一發光層 102a 的膜厚度設定為 25nm。

接著，在第一發光層 102a 上層疊第二發光層 102b，以形成由第一發光層 102a 及第二發光層 102b 構成的發光層 102。之後，在發光層 102 上按順序層疊電子傳輸層 106、電子注入層 107 以及陰極 101，以完成發光元件或者

對照發光元件。這些層與實施例 1 所示的發光元件 1、2 以及對照發光元件 1、2 同樣地製造。

將如上述製造的發光元件 3、發光元件 4、發光元件 5、對照發光元件 1 及對照發光元件 3 的元件結構示出於表 3。在此，發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 是具有實施例模式 1 所記載的結構的發光元件。此外，對照發光元件 1 具有設置有由作為第一發光物質的 PCBAPA 構成的第一發光層 102a 的結構，並且對照發光元件 2 具有設置有由作為電洞傳輸性的有機化合物的 PCBA1BP 構成的第一發光層 102a 的結構。

表 3

	陽極	電洞 注入層	電洞 傳輸層	第一 發光層	第二 發光層	電子傳輸層		電子注 入層	陰極
發光 元件 3	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBA1BP (=1:0.5) 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
發光 元件 4	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBA1BP (=1:1) 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
發光 元件 5	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBA1BP (=1:2) 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
對照發 光元件 1	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
對照發 光元件 3	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1) 50nm	NPB 10nm	PCBA1BP 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1:0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

在對藉由上述方式而得到的發光元件 3、發光元件 4、發光元件 5、對照發光元件 1 以及對照發光元件 3 在氮氣氛的手套箱內進行密封工作以使這些發光元件不暴露於大氣之後，對這些發光元件的工作特性進行測定。注意，在室溫(保持為 25°C 的氣氛)下進行測定。

圖 12 示出各發光元件的電流密度-亮度特性，圖 13 示出電壓-亮度特性，圖 14 示出亮度-外部量子效率特性。此外，表 4 示出 1000cd/m<sup>2</sup> 附近的各發光元件的電壓、外部量子效率、色度以及發光峰值波長。

表 4

	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	電壓 (V)	外部量子 效率(%)	色度 (x,y)	發光峰值波 長(nm)
發光元件 3	1010	4.6	4.66	(0.15,0.20)	471
發光元件 4	1050	4.8	4.79	(0.15,0.19)	472
發光元件 5	860	4.8	4.84	(0.15,0.20)	471
對照發光元件 1	910	4.4	4.51	(0.15,0.22)	472
對照發光元件 3	940	4.8	4.80	(0.15,0.15)	461

根據圖 14 及表 4，發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 得到比對照發光元件 1 高的外部量子效率。此外，發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 得到其色度比對照發光元件 1 良好的藍色發光。可以認為這是因為如下緣故：在發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 中，第一發光層 102a 包含第一發光物質(在本實施例中，是 PCBAPA)和電

洞傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 PCBA1BP)，所以在第一發光層 102a 中控制電子的傳輸，而在第一發光層和第二發光層的介面附近形成發光區域，另一方面，在第一發光層由第一發光物質的單膜構成的對照發光元件 1 中，在第一發光層 102a 中容易進行電子的傳輸，而可能會在第一發光層 102a 的整個區域中形成發光區域。

此外，對所製造的發光元件 3、發光元件 4、發光元件 5、對照發光元件 1 以及對照發光元件 3 進行可靠性測試。在可靠性測試中，在將起始亮度設定為  $1000\text{cd/m}^2$  且電流密度為一定的條件下，驅動這些元件，並且，每經過一定時間，測定亮度。圖 15 示出藉由可靠性測試而得到的結果。在圖 15 中，橫軸表示通電時間(小時)，而縱軸表示在每個時間中的相對於起始亮度的亮度的比例，即正規化亮度(%)。

根據圖 15，在 930 小時的驅動後，發光元件 3 也保持起始亮度的 78% 的亮度，並且，發光元件 4 及發光元件 5 也保持起始亮度的 75% 的亮度。另一方面，930 小時的驅動後的對照發光元件 1 保持起始亮度的 71% 的亮度，但是對照發光元件 3 退化到起始亮度的 64% 的亮度。因而，可知如下事實：發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 與本實施例所示的對照發光元件、尤其是對照發光元件 3 相比，不容易發生時間的經過所引起的亮度的降低，而使用壽命長。

在發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 中，第一發

光層 102a 包含具有與第二發光層 102b 所包含的電子傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 CzPA)實質相同程度的 LUMO 能級的第一發光物質，所以在第二發光層 102b 和第一發光層 102a 之間容易進行電子的傳輸。另一方面，對第一發光層 102a 由電洞傳輸性的有機化合物的單膜構成的對照發光元件 3 來說，注入勢壘高，而不容易注入電子，所以在第一發光層 102a 和第二發光層 102b 的介面蓄積電子，而發生發光元件的經時退化。

根據上述事實，本實施例所示的發光元件 3、發光元件 4 及發光元件 5 可以具有改善的發光效率及較長使用壽命，此外，色純度高。

### 實施例 3

在本實施例中，說明具有與實施例 1、實施例 2 不同的結構的發光元件。注意，在本實施例中使用的有機化合物是已在其他實施例中示出分子結構的有機化合物，所以省略其記載。元件結構與實施例 1 同樣，而參照圖 2。

以下說明本實施例的發光元件 6 的製造方法。注意，直到形成電洞傳輸層 105 為止與實施例 1 所示的發光元件 1 同樣地製造。

接著，在電洞傳輸層 105 上，藉由共蒸鍍作為第一發光物質的 4-(10-苯基-9-蒽基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBAPA)和作為電洞傳輸性的有機化合物的 4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：

PCBANB)來形成第一發光層 102a。對第一發光層 102a 來說，以 PCBAPA : PCBANB=1 : 1 的方式進行成膜(質量比)。

將第一發光層 102a 的膜厚度設定為 25nm。

接著，在第一發光層 102a 上層疊第二發光層 102b，以形成由第一發光層 102a 及第二發光層 102b 構成的發光層 102。之後，在發光層 102 上按順序層疊電子傳輸層 106、電子注入層 107 以及陰極 101，以完成發光元件 6。這些層與實施例 1 所示的發光元件 1 同樣地製造。

將如上所示製造的發光元件 6 的元件結構示出於表 5。

表 5

	陽極	電洞 注入層	電洞 傳輸層	第一 發光層	第二 發光層	電子 傳輸層		電子 注入層	陰極
發光 元件6	ITSO 110nm	NPB: MoOx (=4: 1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBANB (=1: 1) 25nm	CzPA: PCBNAPA (=1: 0.1) 30nm	Alq 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

在對藉由上述方式而得到的發光元件 6 在氮氣氛的手套箱內進行密封工作以使該發光元件不暴露於大氣之後，對該發光元件的工作特性進行測定。注意，在室溫(保持為 25℃ 的氣氛)下進行測定。

圖 16 示出發光元件的電流密度-亮度特性，圖 17 示出電壓-亮度特性，圖 18 示出亮度-外部量子效率特性。此外，表 6 示出 1000cd/m<sup>2</sup> 附近的發光元件的電壓、外部量子效率、色度以及發光峰值波長。



表 6

	亮度 ( $\text{cd/m}^2$ )	電壓 (V)	外部量子 效率(%)	色度 (x,y)	發光峰值 波長(nm)
發光元件 6	1170	4.4	4.81	(0.16,0.20)	466

根據圖 18 及表 6 可知，發光元件 6 得到高的外部量子效率。此外，根據表 6，發光元件 6 得到色度良好的藍色發光。可以認為這是因為如下緣故：在發光元件 6 中，第一發光層 102a 包含第一發光物質(在本實施例中，是 PCBAPA)和電洞傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 PCBANB)，所以在第一發光層 102a 中控制電子的傳輸，而在第一發光層和第二發光層的介面附近形成發光區域。

此外，對所製造的發光元件 6 進行可靠性測試。在可靠性測試中，在將起始亮度設定為  $1000\text{cd/m}^2$  且電流密度為一定的條件下，驅動該元件，並且，每經過一定時間，測定亮度。圖 19 示出藉由可靠性測試而得到的結果。在圖 19 中，橫軸表示通電時間(小時)，而縱軸表示在各個時間中的相對於起始亮度的亮度的比例，即正規化亮度(%)。

根據圖 19，在 1100 小時的驅動後，發光元件 6 也保持起始亮度的 86% 的亮度，所以知道如下事實：發光元件 6 不容易發生時間的經過所引起的亮度的降低，而使用壽命長。可以認為這是因為如下緣故：在發光元件 6 中，第一發光層 102a 包含具有與第二發光層 102b 所包含的電子

傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 CzPA)實質相同程度的 LUMO 能級的第一發光物質，所以在第二發光層 102b 和第一發光層 102a 之間容易進行電子的傳輸，而抑制電子蓄積在介面的現象。

根據上述事實，本實施例所示的發光元件 6 可以具有改善的發光效率及較長使用壽命，此外，色純度高。

#### 實施例 4

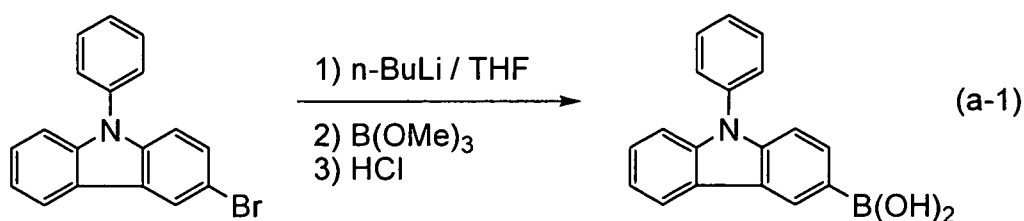
在本實施例中，說明在其他實施例中使用的材料。

#### 《 PCBAPA 的合成例 》

下面，記載在實施例 1 至實施例 3 中使用的結構式 (11) 所表示的 4-(10-苯基-9-蔥基)-4'-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺(簡稱：PCBAPA)的合成方法的一個例子。

#### [步驟 1：9-苯基-9H-吡啶-3-硼酸的合成]

將 9-苯基-9H-吡啶-3-硼酸的合成圖解示出於以下的反應式 (a-1)。

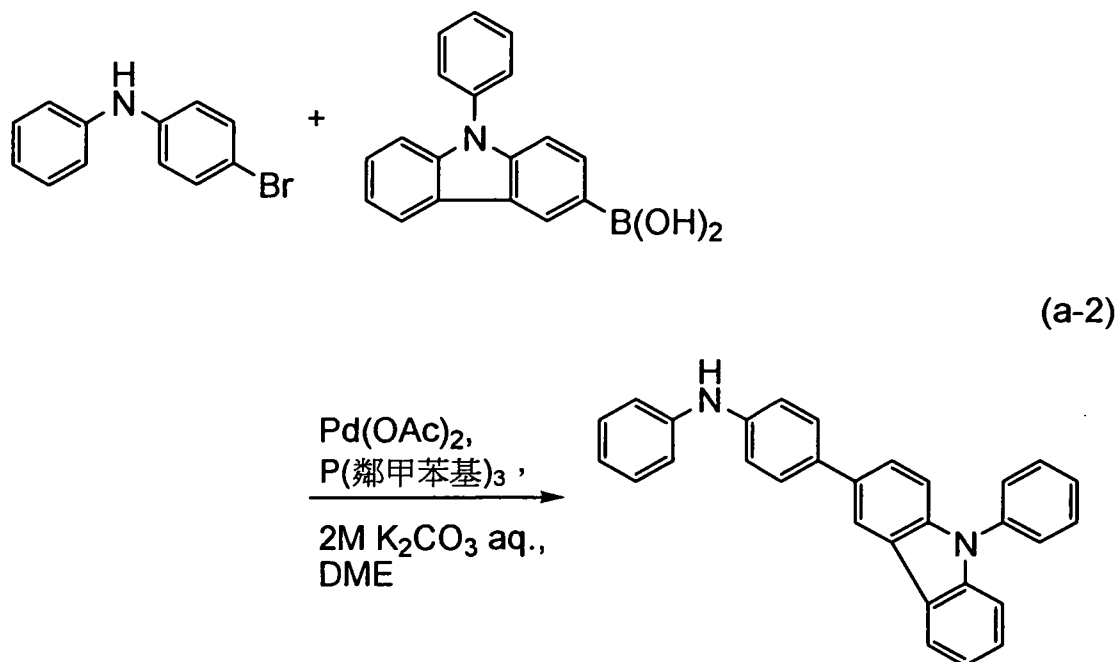


將 10g(31mmol)的 3-溴-9-苯基-9H-吡啶放在 500mL 的三頸燒瓶中，並且對燒瓶的內部進行氮氣置換。將 150mL 的

四氫呋喃 (THF) 加入燒瓶中，來使 3-溴-9-苯基-9H-吡啶溶解。將該溶液冷卻到  $-80^{\circ}\text{C}$ 。從注射器 (syringe) 將 20 mL (32 mmol) 的正丁鋰 (1.58 mol/L 己烷溶液) 滴下而加入該溶液中。在滴下結束後，以相同溫度攪拌該溶液 1 小時。在攪拌之後，將 3.8 mL (34 mmol) 的硼酸三甲酯加入該溶液中，並且在將溫度退回室溫的同時攪拌大約 15 小時。然後，將大約 150 mL 的稀鹽酸 (1.0 mol/L) 加入該溶液中，並且攪拌 1 小時。然後，利用乙酸乙酯萃取該混合物的水層，將萃取溶液和有機層混合在一起，利用飽和碳酸氫鈉進行洗滌。利用硫酸鎂使有機層乾燥，乾燥後對該混合物進行重力過濾。濃縮所得到的濾液，得到淡褐色油狀物。對該油狀物進行減壓乾燥，以 86% 的產率得到 7.5 g 的目的物的淡褐色固體。

[步驟 2：4-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)二苯基胺 (簡稱：PCBA) 的合成]

將 PCBA 的合成圖解示出於以下的反應式 (a-2)。



將 6.5 g (26 mmol) 的 4-溴二苯基胺、7.5 g (26 mmol) 的在步驟 1 中合成的 9-苯基-9H-咔唑-3-硼酸、400 mg (1.3 mmol) 的三(鄰甲苯基)膦放在 500 mL 的三頸燒瓶中，並且對燒瓶的內部進行氮氣置換。對該混合物加入 100 mL 的甲苯、50 mL 的乙醇、14 mL 的碳酸鉀水溶液 (0.2 mol/L)。藉由在減壓下進行攪拌的同時對該混合物進行脫氣，然後加入 67 mg (30 mmol) 的醋酸鈮 (II)。對該混合物進行 100 °C 且 10 小時的回流。然後，利用甲苯萃取該混合物的水層，將萃取溶液和有機層混合在一起，利用飽和食鹽水進行洗滌。利用硫酸鎂使有機層乾燥，然後對該混合物進行重力過濾，濃縮所得到的濾液，得到淡褐色的油狀物。藉由矽膠管柱層析 (展開溶劑 己烷 : 甲苯 = 4 : 6) 純化該油狀物，利用二氯甲烷和己烷的混合溶劑使純化後得到的白色固體再結晶，以 45% 的產率得到 4.9 g 的目的物的白色固

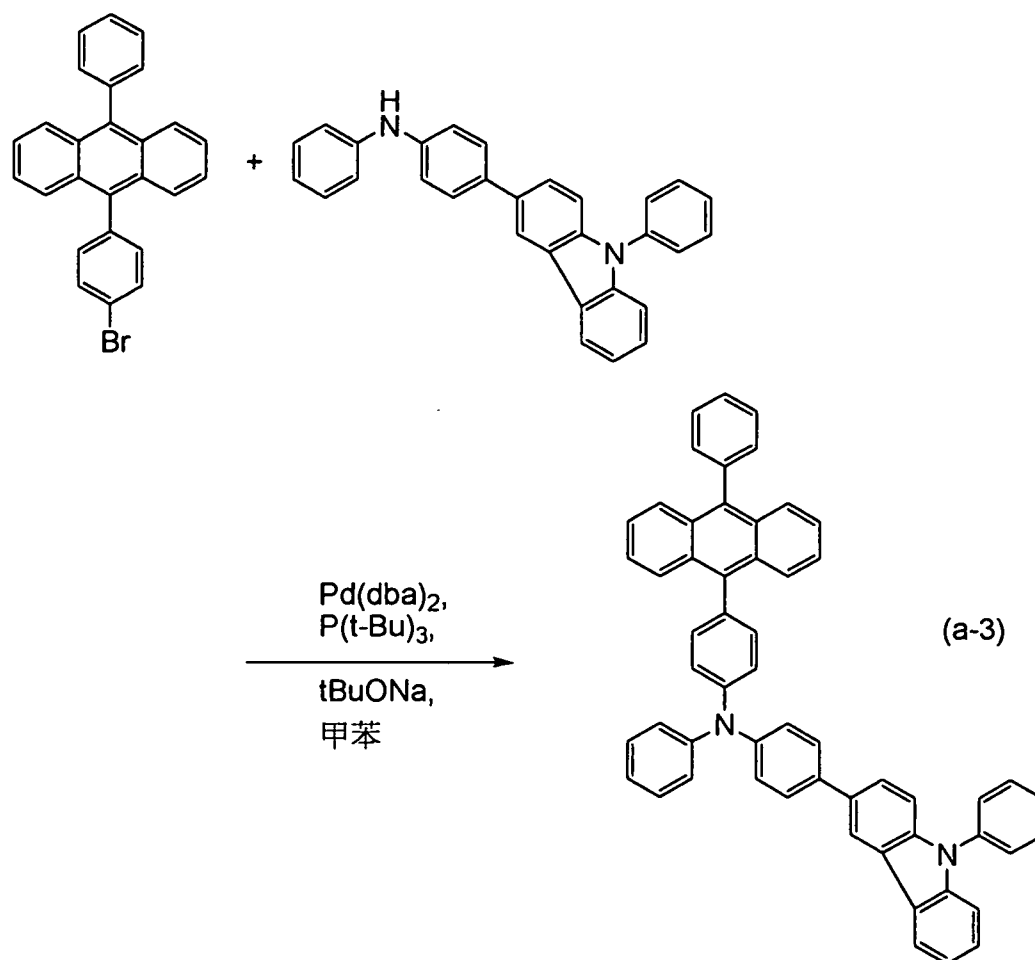
體。

藉由核磁共振法 (NMR) 測定在上述步驟 2 中得到的白色固體。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的測定結果。根據測定結果，可以知道如下事實：得到作為用來合成 PCBAPA 的原料的 PCBA。

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

[步驟 3：PCBAPA 的合成]

將 PCBAPA 的合成圖解示出於以下的反應式 (a-3)。



將 7.8g(12mmol)的 9-(4-溴苯基)-10-苯基蒽、4.8g(12mmol)的 PCBA、5.2g(52mmol)的叔丁醇鈉放在 300mL 的三頸燒瓶中，並且對燒瓶的內部進行氮氣置換。對該混合物加入 60mL 的甲苯、0.30mL 的三(叔-丁基)磷(10wt% 己烷溶液)。在減壓下進行攪拌的同時對該混合物進行脫氣，然後加入 136mg(0.24mmol)的雙(二亞苄基丙酮)鈦(0)。對該混合物進行 100℃ 且 3 小時的攪拌。攪拌後，對該混合物加入大約 50mL 的甲苯，經過 Celite(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：531-16855)、氧化鋁、Florisil(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：540-00135)進行抽濾。濃縮所得到的濾液，而得到黃色固體。藉由利用甲苯和己烷的混合溶劑使該固體再結晶，以 75%的產率得到 6.6g 的目的物的 PCBAPA 的淡黃色固體。藉由梯度昇華法(train sublimation method)對所得到的 3.0g 的淡黃色粉末狀固體進行昇華純化。作為昇華純化條件，在 8.7Pa 的壓力且 3.0mL/分鐘的氬流量下，以 350℃ 加熱 PCBAPA。在昇華純化後，以 90%的產率得到 2.7g 的 PCBAPA 的淡黃色固體。

藉由核磁共振法(NMR)測定所得到的固體。下面示出  $^1\text{H}$  NMR 的測定結果。根據測定結果，可以知道如下事實：得到 PCBAPA。

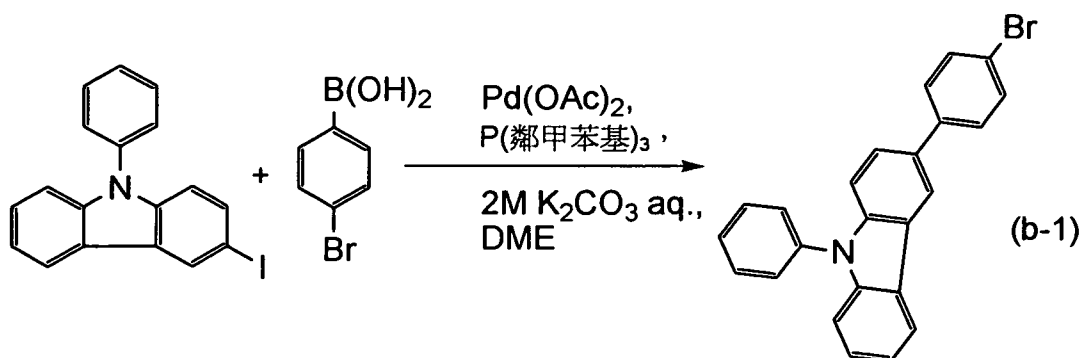
$^1\text{H}$  NMR(DMSO- $d_6$ , 300MHz):  $\delta$  = 7.08-7.14(m, 3H), 7.32-7.72(m, 33H), 7.88(d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 2H), 8.19(d,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H), 8.37(d,  $J=1.5\text{Hz}$ , 1H)。

## 《PCBANB 的合成例》

下面，記載在實施例 1 及實施例 3 中使用的結構式 (12) 所表示的 4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺 (簡稱：PCBANB) 的合成方法的一個例子。

## [步驟 1：3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡啶的合成]

將 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡啶的合成圖解示出於以下的反應式 (b-1)。



將 3.7g (9.9mmol) 的 3-碘-9-苯基-9H-吡啶、2.0g (9.9mmol) 的 4-溴苯基硼酸、0.61g (2.0mmol) 的三(鄰甲苯基)膦放在 200mL 的三頸燒瓶中，並且對該混合物加入 50mL 的 1,2-二甲氧基乙烷(簡稱：DME)和 10mL 的碳酸鉀水溶液(2mol/L)。藉由在減壓下攪拌該混合物的同時進行脫氣，脫氣後，對燒瓶的內部的氣氛進行氮氣置換。

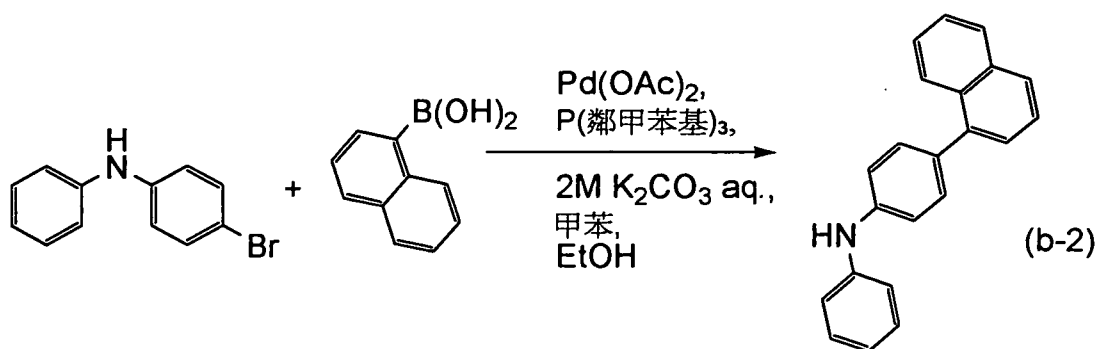
對該混合物加入 0.11g (0.50mmol) 的醋酸鈮(II)。以 80℃ 攪拌該混合物 9.5 小時。攪拌後，將該混合物冷卻到室

溫，然後利用水進行兩次洗滌。利用甲苯萃取所得到的水層兩次，將萃取液和有機層混合在一起，利用飽和鹽水進行洗滌。利用硫酸鎂使有機層乾燥，對該混合物進行重力過濾，並且濃縮濾液。

將所得到的油狀物溶於大約 20mL 的甲苯，並且使該溶液經過 Celite(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：531-16855)、氧化鋁、Florisil(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：540-00135)進行抽濾。利用矽膠管柱層析(展開溶劑 甲苯：己烷=1：4)純化藉由濃縮所得到的濾液而得到的固體，其結果以 49%的產率得到 1.9g 的目的物的白色粉末狀固體。

[步驟 2：4-(1-萘基)二苯胺的合成]

將 4-(1-萘基)二苯胺的合成圖解示出於以下的反應式 (b-2)。



將 12g(50mmol)的 4-溴二苯胺、8.6g(50mmol)的 1-萘基硼酸、22mg(0.1mmol)的醋酸鈹(II)、60mg(0.2mmol)的

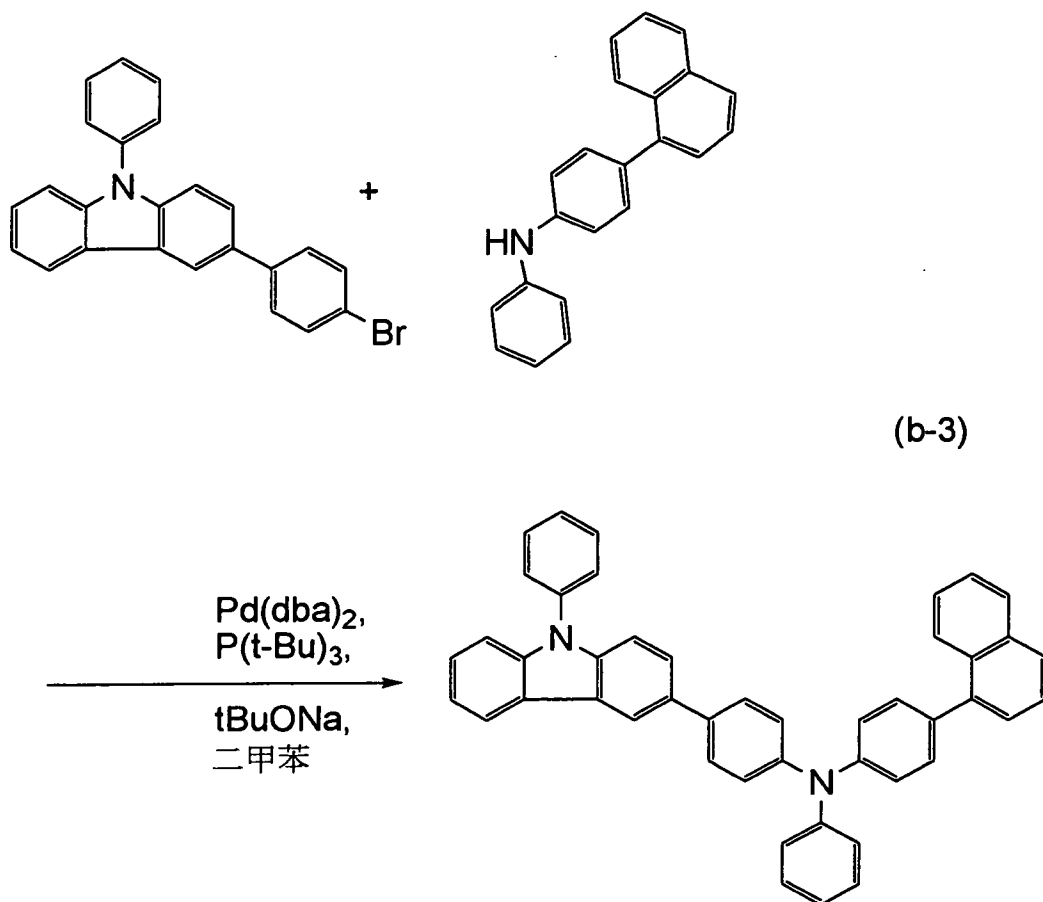


三(鄰甲苯基)膦放在 200mL 的三頸燒瓶中，並且對該混合物加入 50mL 的甲苯、20mL 的乙醇、35mL 的碳酸鉀水溶液(2mol/L)。藉由在減壓下攪拌該混合物的同時進行脫氣，然後，在氮氣氛下以 90℃ 加熱攪拌 2 小時。

在攪拌後，對該混合物加入 100mL 的甲苯，並且使該混合物經過 Florisil(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：540-00135)、Celite(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：531-16855)，進行過濾。利用水洗滌所得到的濾液，加入硫酸鎂進行乾燥。對該混合物進行過濾，並且藉由利用矽膠管柱層析(展開溶劑 甲苯：己烷：乙酸乙酯=1：8：1)純化藉由濃縮所得到的濾液而得到的化合物。濃縮所得到的流分而得到化合物，加入甲醇。此混合物照射超聲波，進行再結晶，其結果以 20%的產率得到 3.0g 的目的物的白色粉末。

[步驟 3：4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBANB)的合成]

將 PCBANB 的合成圖解示出於以下的反應式(b-3)。



將 1.2g(3.0mmol)的 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咪唑、0.9g(3.0mmol)的 4-(1-萘基)二苯基胺、0.5g(5.0mmol)的叔丁醇鈉、6.0mg(0.01mmol)的雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)放在 50mL 的三頸燒瓶中，並且對該混合物加入 15mL 的脫水二甲苯(dehydrated xylene)。藉由在減壓下進行攪拌的同時對該混合物進行脫氣，然後加入 0.06mL(0.03mmol)的三(叔丁基)膦(10wt%己烷溶液)。在氮氣氛下以 120°C 對該混合物進行 4.5 小時的加熱攪拌。

在攪拌後，對該混合物加入 250mL 的甲苯，並且使該混合物經過 Florisil(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：540-00135)、矽膠、氧化鋁、Celite(日本和光純藥工

業株式會社、目錄號碼：531-16855)，進行過濾。利用水洗滌所得到的濾液，加入硫酸鎂進行乾燥。使該混合物經過 Florisil(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：540-00135)、氧化鋁、矽膠、Celite(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：531-16855)，進行過濾，而得到濾液。濃縮所得到的濾液，加入丙酮和甲醇並照射超聲波，進行再結晶，其結果以 82% 的產率得到 1.5g 的目的物的白色粉末。

利用矽膠薄層層析(TLC)而得到的 Rf 值(展開溶劑 乙酸乙酯：己烷=1：10)為如下：目的物為 0.34，3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-吡啶為 0.46，並且 4-(1-萘基)二苯基胺為 0.25。

藉由核磁共振法(NMR)測定在上述步驟 3 中得到的化合物。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的測定結果。根據測定結果，可以知道如下事實：得到 PCBANB。

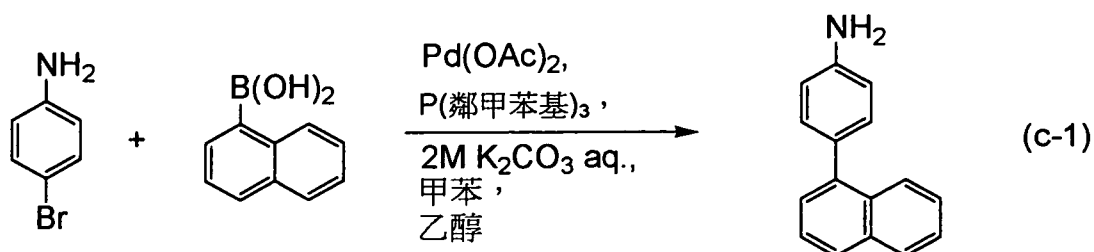
$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  (ppm)=7.07(t, J=6.6Hz, 1H), 7.25-7.67(m, 26H), 7.84(d, J=7.8Hz, 1H), 7.89-7.92(m, 1H), 8.03-8.07(m, 1H), 8.18(d, J=7.8Hz, 1H), 8.35(d, J=0.9Hz, 1H)。

#### 《PCBNAPA 的合成例》

下面，記載在實施例 1 至實施例 3 中使用的結構式(14)所表示的 4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-蒽基)-4''-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺(簡稱：PCBNAPA)的合成方法的一個例子。

## [步驟 1：4-(1-萘基)苯胺的合成]

將 4-(1-萘基)苯胺的合成圖解示出於以下的反應式(c-1)。

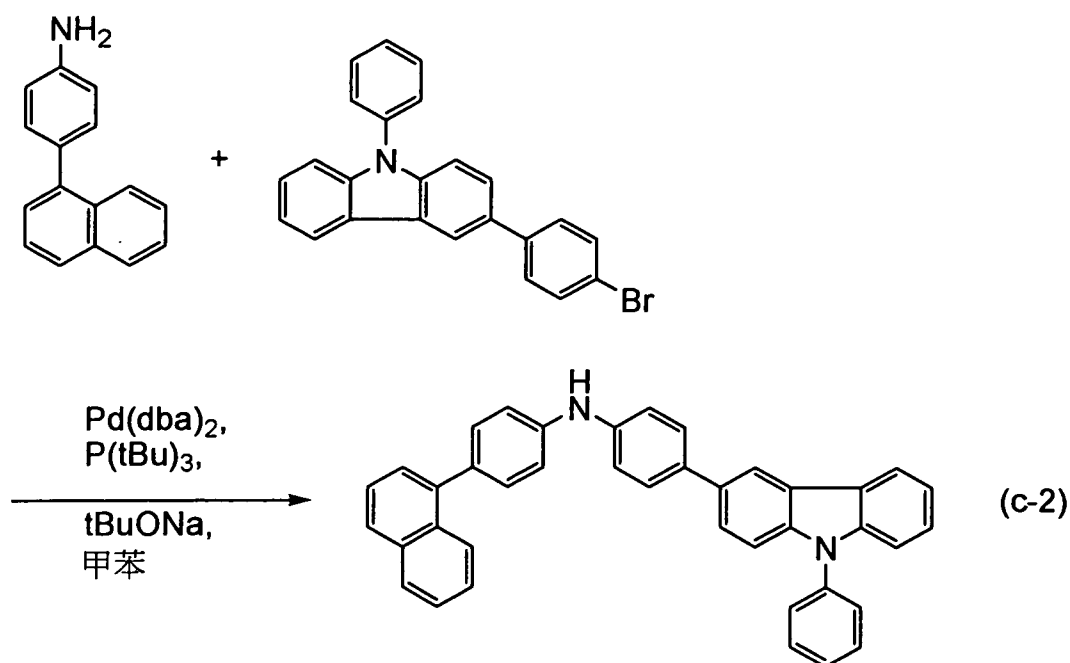


將 5.0g(29mmol)的 4-溴苯胺、5.0g(29mmol)的 1-萘基硼酸、0.45mg(1.5mmol)的三(鄰甲苯基)膦放在 500mL 的三頸燒瓶中，對燒瓶的內部進行氮氣取代。對該混合物加入 100mL 的甲苯、50mL 的乙醇、31mL 的碳酸鉀水溶液(2mol/L)。在對燒瓶的內部進行減壓的同時進行攪拌來進行脫氣。脫氣後，將混合物的溫度成爲 60℃，然後加入 66.2mg(0.29mmol)的醋酸鈮(II)。以 80℃ 對該混合物進行 2.3 小時的回流。回流後，對該混合物加入甲苯和水，將有機層和水層分離，利用甲苯萃取水層兩次。將該萃取溶液和有機層混合在一起，利用飽和鹽水進行洗滌，利用硫酸鎂進行乾燥。對該混合物進行重力過濾，去掉硫酸鎂，濃縮濾液，以得到油狀物。使該油狀物經過 Florisil(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：540-00135)、Celite(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：531-16855)、氧

化鋁進行抽濾，而得到濾液。濃縮所得到的濾液，其結果以 40% 的產率得到 2.5 g 的目的物的油狀物。

[步驟 2：4-(1-萘基)-4'-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)二苯基胺 (縮寫：PCBNA) 的合成]

將 PCBNA 的合成圖解示出於以下的反應式 (c-2)。



將 0.8 g (2.0 mmol) 的 3-(4-溴苯基)-9-苯基-9H-咪唑、0.6 g (6.0 mmol) 的叔丁醇鈉放在 50 mL 的三頸燒瓶中，對燒瓶的內部進行氮氣取代。對該混合物加入溶於 4 mL 的甲苯中的 0.4 g (2.0 mmol) 的 4-(1-萘基)苯胺後，加入 1.8 mL 的甲苯、0.1 mL 的三(叔丁基)膦 (10 wt% 己烷溶液)。將該混合物的溫度成爲 60℃，然後加入 37 mg (0.06 mmol) 的雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)。以 80℃ 攪拌該混合物 3 小時。攪拌後，

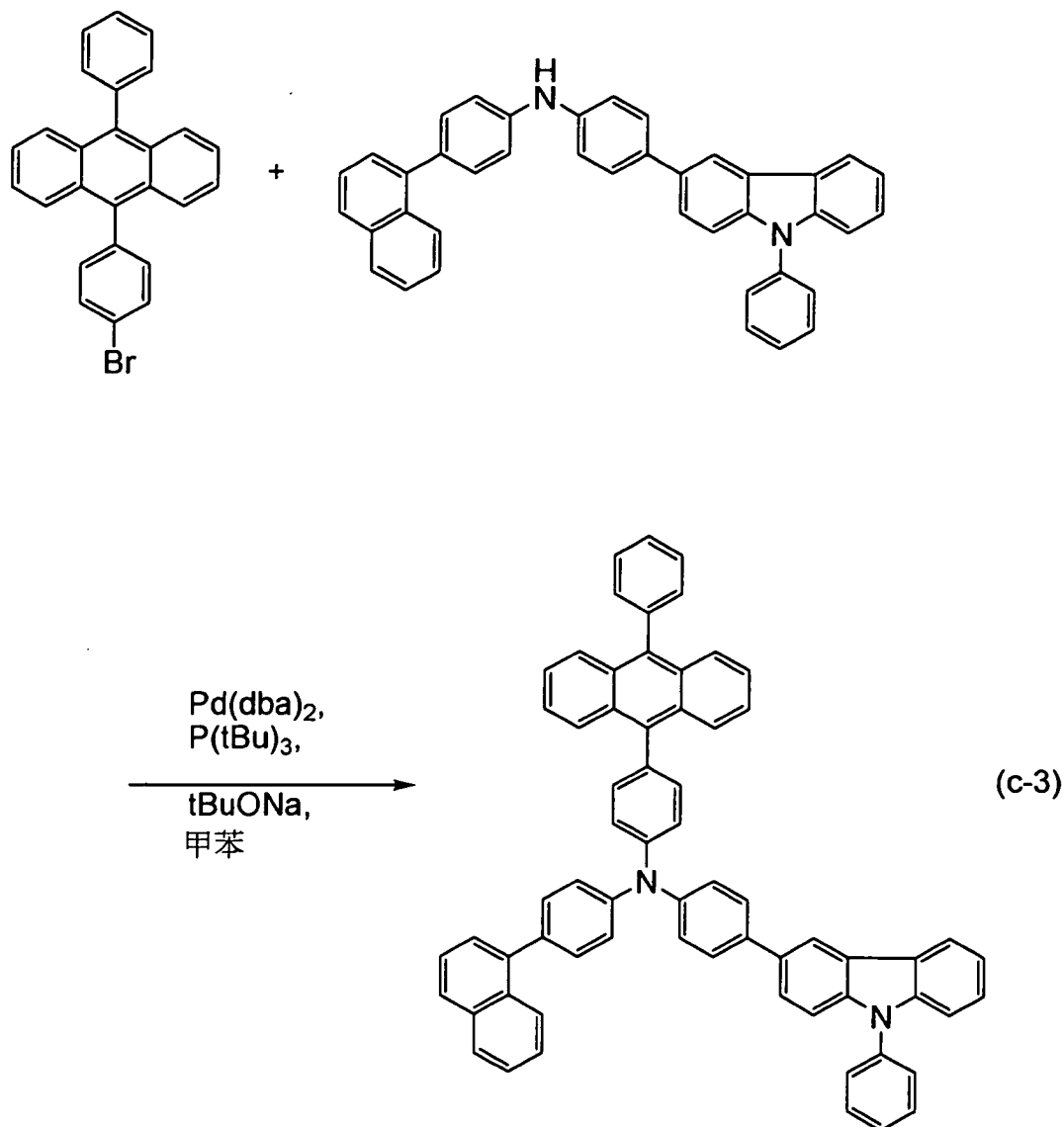
對混合物加入甲苯，並且經過 Celite(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：531-16855)、氧化鋁進行抽濾，而得到濾液。藉由利用矽膠管柱層析(展開溶劑 己烷：甲苯=3：2)純化藉由濃縮所得到的濾液而得到的固體。濃縮所得到的流分，其結果以 63%的產率得到 0.7g 的目的物的褐色固體。

注意，藉由核磁共振法(NMR)測定在上述步驟 2 中得到的固體。下面示出  $^1\text{H}$  NMR 的測定結果。根據測定結果，可以知道如下事實：得到 PCBNA。

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

[步驟 3：4-(1-萘基)-4'-(10-苯基-9-蔥基)-4''-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺(縮寫：PCBNAPA)的合成]

將 PCBNAPA 的合成圖解示出於以下的反應式(c-3)。



將 0.45g(1.1mmol) 的 9-(4-溴苯基)-10-苯基蔥、0.4g(4.3mmol)的叔丁醇鈉放在 50mL 的三頸燒瓶中，並且對燒瓶的內部進行氮氣置換。對該混合物加入 0.8g(1.4mmol)的溶解於 10mL 的甲苯的 PCBNA，然後加入 4.3mL 的甲苯、0.1mL 的三(叔丁基)膦(10wt%己烷溶液)。使該混合物的溫度成爲 60℃，然後加入 23mg(4.0mmol)的雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)。以 80℃ 攪拌該混合物 2 小時。攪拌後，經過 Florisil(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：540-

00135)、Celite(日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼：531-16855)、氧化鋁進行抽濾，得到濾液。藉由利用矽膠管柱層析(展開溶劑 己烷：甲苯=3：7)純化藉由濃縮所得到的濾液而得到的固體，並且濃縮所得到的流分，而得到目的物的黃色固體。藉由利用甲苯和己烷的混合溶劑使所得到的固體再結晶，以 85%的產率得到 1.07g 的目的物的淡黃色粉末狀固體。

利用梯度昇華法對所得到的 0.84g 的黃色固體進行昇華純化。作為昇華純化條件，在 4.5Pa 的壓力且 5mL/分鐘的氫氣流量下，以 380℃ 加熱淡黃色固體。在昇華純化後，以 91%的產率得到 0.76g 的目的物的黃色稜狀結晶。

藉由核磁共振法(NMR)測定在上述步驟 3 中得到的化合物。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的測定結果。根據測定結果，可以知道如下事實：得到 PCBNAPA。

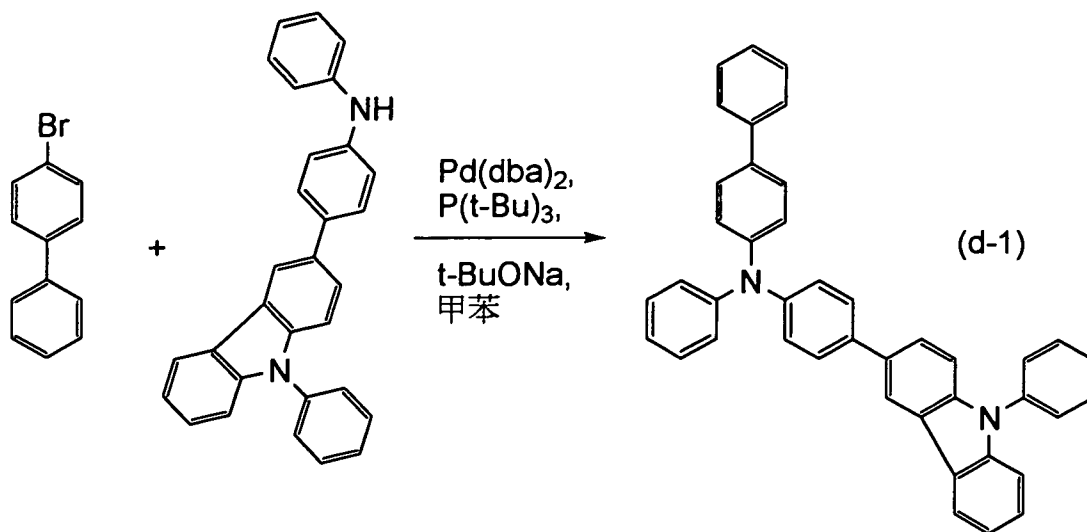
$^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta = 7.28-7.66(\text{m}, 3\text{H})$ ,  $7.70-7.78(\text{m}, 6\text{H})$ ,  $7.85-7.94(\text{m}, 4\text{H})$ ,  $8.09-8.12(\text{m}, 1\text{H})$ ,  $8.20(\text{d}, J=7.8\text{Hz}, 1\text{H})$ ,  $8.40(\text{d}, J=1.2\text{Hz}, 1\text{H})$ 。

#### 《PCBA1BP 的合成例》

下面，記載在實施例 2 中使用的結構式(17)所表示的 4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBA1BP)的合成方法的一個例子。

將 4-苯基-4'-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBA1BP)的合成圖解示出於以下的反應式(d-1)。





將 2.0 g (4.9 mmol) 的 4-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)二苯胺 (簡稱: PCBA)、1.1 g (4.9 mmol) 的 4-溴聯苯、2.0 g (20 mmol) 的叔丁醇鈉放在 100 mL 的三頸燒瓶中，並且對燒瓶的內部進行氮氣置換。對該混合物加入 50 mL 的甲苯、0.30 mL 的三(叔-丁基)膦 (10 wt% 己烷溶液)。在減壓下進行攪拌的同時對該混合物進行脫氣，脫氣後加入 0.10 g 的雙(二亞苄基丙酮)鈀(0)。

接著，對該混合物進行 80°C 且 5 小時的加熱攪拌。攪拌後，對該混合物加入甲苯，使該混合物經過 Celite (日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼: 531-16855)、氧化鋁、Florisil (日本和光純藥工業株式會社、目錄號碼: 540-00135) 進行抽濾，而得到濾液。依次利用飽和碳酸鈉水溶液、飽和食鹽水而洗滌所得到的濾液。對有機層加入硫酸鎂進行乾燥。乾燥後，對該混合物進行抽濾，去掉硫酸鎂，得到濾液。

藉由利用矽膠管柱層析來純化藉由濃縮所得到的濾液而得到的化合物。管柱層析藉由首先利用甲苯：己烷=1：9的混合溶劑作為展開溶劑，接著利用甲苯：己烷=3：7的混合溶劑作為展開溶劑來進行。利用氯仿和己烷的混合溶劑使藉由濃縮所得到的流分而得到的固體再結晶，其結果以84%的產率得到產量為2.3g的粉末狀白色固體。

利用梯度昇華法對所得到的1.2g的白色固體進行昇華純化。在7.0Pa的減壓下，將氬流量設定為3mL/分鐘，以280℃進行20小時的昇華純化。產量為1.1g，並且產率為89%。

藉由核磁共振法(NMR)測定所得到的化合物。下面表示 $^1\text{H}$  NMR的測定結果。根據測定結果，可以知道如下事實：得到PCBA1BP。

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

#### 實施例 5

在本實施例中，測定用於在實施例1至3中製造的發光元件1至6以及對照發光元件1至3的材料的HOMO能級以及LUMO能級。

#### (測定例 1：PCBAPA)

在本測定例中，測定結構式(11)所表示的PCBAPA的HOMO能級以及LUMO能級。注意，在發光元件1至6以

及對照發光元件 1 中使用 PCBAPA 而作為第一發光物質。當在大氣中利用光電子光譜法(photoelectron spectrometer)(日本理研計器株式會社製造的 AC-2)測定 PCBAPA 的薄膜狀態下的電離電位時，其為  $5.40\text{eV}$ 。其結果，知道如下事實：HOMO 能級為  $-5.40\text{eV}$ 。再者，當使用 PCBAPA 的薄膜的吸收光譜的資料，從假定為直接躍遷的 Tauc 曲線算出吸收端，以該吸收端為光學能隙進行估計時，該能隙為  $2.82\text{eV}$ 。當從所得到的能隙的值和 HOMO 能級算出 LUMO 能級時，其為  $-2.58\text{eV}$ 。

(測定例 2：PCBANB)

在本測定例中，測定結構式(12)所表示的 PCBANB 的 HOMO 能級以及 LUMO 能級。注意，在發光元件 1、2、6 以及對照發光元件 2 中使用 PCBANB 而作為電洞傳輸性的有機化合物。當在大氣中利用光電子光譜法(日本理研計器株式會社製造的 AC-2)測定 PCBANB 的薄膜狀態下的電離電位時，其為  $5.44\text{eV}$ 。其結果，知道如下事實：HOMO 能級為  $-5.44\text{eV}$ 。再者，當使用 PCBANB 的薄膜的吸收光譜的資料，從假定為直接躍遷的 Tauc 曲線算出吸收端，以該吸收端為光學能隙進行估計時，該能隙為  $3.25\text{eV}$ 。當從所得到的能隙的值和 HOMO 能級算出 LUMO 能級時，其為  $-2.19\text{eV}$ 。

(測定例 3：PCBA1BP)

在本測定例中，測定結構式(17)所表示的 PCBA1BP 的 HOMO 能級以及 LUMO 能級。注意，在發光元件 3 至 5 以及對照發光元件 3 中使用 PCBA1BP 而作為電洞傳輸性的有機化合物。當在大氣中利用光電子光譜法(日本理研計器株式會社製造的 AC-2)測定 PCBA1BP 的薄膜狀態下的電離電位時，其為 5.42eV。其結果，知道如下事實：HOMO 能級為 -5.42eV。再者，當使用 PCBA1BP 的薄膜的吸收光譜的資料，從假定為直接躍遷的  $T_{auc}$  曲線算出吸收端，以該吸收端為光學能隙進行估計時，該能隙為 3.21eV。當從所得到的能隙的值和 HOMO 能級算出 LUMO 能級時，其為 -2.21eV。

(測定例 4：PCBNAPA)

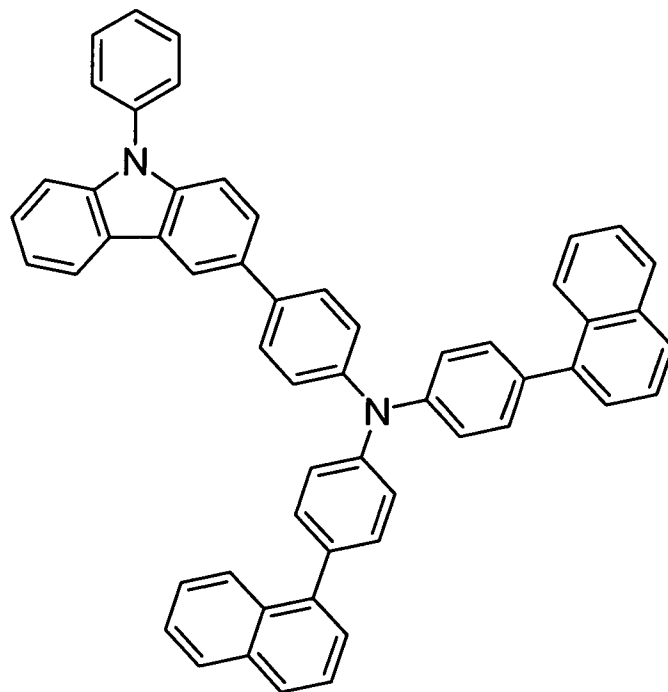
在本測定例中，測定結構式(14)所表示的 PCBNAPA 的 HOMO 能級以及 LUMO 能級。注意，在發光元件 1 至 6 以及對照發光元件 1 至 3 中使用 PCBNAPA 而作為第二發光物質。當在大氣中利用光電子光譜法(日本理研計器株式會社製造的 AC-2)測定 PCBNAPA 的薄膜狀態下的電離電位時，其為 5.47eV。其結果，知道如下事實：HOMO 能級為 -5.47eV。再者，當使用 PCBNAPA 的薄膜的吸收光譜的資料，從假定為直接躍遷的  $T_{auc}$  曲線算出吸收端，以該吸收端為光學能隙進行估計時，該能隙為 2.92eV。當從所得到的能隙的值和 HOMO 能級算出 LUMO 能級時，其為 -2.55eV。

## (測定例 5 : CzPA)

在本測定例中，測定結構式(13)所表示的 CzPA 的 HOMO 能級以及 LUMO 能級。注意，在發光元件 1 至 6 以及對照發光元件 1 至 3 中使用 CzPA 而作為電子傳輸性的有機化合物。當在大氣中利用光電子光譜法(日本理研計器株式會社製造的 AC-2)測定 CzPA 的薄膜狀態下的電離電位時，其為 5.64eV。其結果，知道如下事實：HOMO 能級為 -5.64eV。再者，當使用 CzPA 的薄膜的吸收光譜的資料，從假定為直接躍遷的 Tauc 曲線算出吸收端，以該吸收端為光學能隙進行估計時，該能隙為 2.95eV。當從所得到的能隙的值和 HOMO 能級算出 LUMO 能級時，其為 -2.69eV。

## 實施例 6

在本實施例中，說明具有與實施例 1、實施例 2 以及實施例 3 不同的結構的發光元件。將在本實施例中使用的有機化合物的分子結構示出於以下的結構式(18)。注意，省略對於已在其他實施例中示出分子結構的有機化合物的記載。元件結構與實施例 1 同樣，而參照圖 2。



(18)

下面，示出本實施例的發光元件 7 及 8 的製造方法。注意，直到形成電洞傳輸層 105 為止與實施例 1 中的發光元件 1 同樣地製造。

接著，在電洞傳輸層 105 上，藉由共蒸鍍作為第一發光物質的 4-(10-苯基-9-蔥基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBAPA)和作為電洞傳輸性的有機化合物的上述結構式(18)所表示的 4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBNBB)來形成第一發光層 102a。對第一發光層 102a 中的這些的質量比來說，在發光元件 7 中，以 PCBAPA：PCBNBB=1：1 的方式進行成膜，並且在發光元件 8 中，以 PCBAPA：PCBNBB=1：2 的方式進行成膜(都是質量比)。將第一發光層 102a 的膜厚度設定為 25nm。

接著，在各發光元件的第一發光層 102a 上，藉由共蒸鍍作為電子傳輸性的有機化合物的 9-[4-(10-苯基-9-蔥基)苯基]-9H-咔唑(簡稱：CzPA)和作為第二發光物質的 4-(10-苯基-9-蔥基)-4'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)三苯胺(簡稱：PCBAPA)來形成第二發光層 102b。由此，形成由第一發光層 102a 和第二發光層 102b 構成的發光層 102。注意，在本實施例中，作為第一發光物質和第二發光物質，使用相同的化合物。將第二發光層 102b 中的 CzPA 和 PCBAPA 的質量比設定為 CzPA : PCBAPA=1 : 0.1，並且將第二發光層 102b 的膜厚度設定為 30nm。

接著，在發光層 102 上依次層疊電子傳輸層 106、電子注入層 107 以及陰極 101，以完成發光元件 7 以及發光元件 8。這些層與實施例 1 中的發光元件 1 同樣地製造。

將如上述製造的發光元件 7 以及發光元件 8 的元件結構示於表 7。

表 7

	陽極	電洞 注入層	電洞 傳輸層	第一發 光層	第二發 光層	電子 傳輸層	電子 注入層	陰極
發光元 件 7	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBNBB (=1:1) 25nm	CzPA: PCBAPA (=1:0.1) 30nm	Alq : BPhen 10nm : 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
發光元 件 8	ITSO 110nm	NPB:MoOx (=4:1) 50nm	NPB 10nm	PCBAPA: PCBNBB (=1:2) 25nm	CzPA: PCBAPA (=1:0.1) 30nm	Alq : BPhen 10nm : 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

在對藉由上述方式而得到的發光元件 7 及發光元件 8

在氮氣氛的手套箱內進行密封工作以使這些發光元件不暴露於大氣之後，對這些發光元件的工作特性進行測定。注意，在室溫(保持為 25°C 的氣氛)下進行測定。

圖 20 示出發光元件的電流密度-亮度特性，圖 21 示出電壓-亮度特性，圖 22 示出亮度-外部量子效率特性。此外，表 8 中示出 1000cd/m<sup>2</sup> 附近的發光元件的電壓、外部量子效率、色度以及發光峰值波長。

表 8

	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	電壓 (V)	外部量子 效率(%)	色度 (x,y)	發光峰值 波長(nm)
發光元件 7	1160	4.6	5.08	(0.15,0.18)	466
發光元件 8	1070	4.6	5.29	(0.15,0.18)	464

根據圖 22 及表 8，知道如下事實：發光元件 7 及發光元件 8 得到高的外部量子效率。此外，根據表 8，發光元件 7 及發光元件 8 得到其色度良好的藍色發光。可以認為這是因為如下緣故：在發光元件 7 及發光元件 8 中，第一發光層 102a 包含第一發光物質(在本實施例中，是 PCBAPA)和電洞傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 PCBNBB)，所以在第一發光層 102a 中控制電子的傳輸，而在第一發光層和第二發光層的介面附近形成發光區域。

此外，對所製造的發光元件 7 及發光元件 8 進行可靠性測試。在可靠性測試中，在將起始亮度設定為 1000cd/m<sup>2</sup> 且電流密度為一定的條件下，驅動這些元件，



並且，每經過一定時間，測定亮度。圖 23 示出藉由可靠性測試而得到的結果。在圖 23 中，橫軸表示通電時間(小時)，而縱軸表示在各個時間中的相對於起始亮度的亮度的比例，即正規化亮度(%)。

根據圖 23，在 1000 小時的驅動後，發光元件 7 也保持起始亮度的 75%的亮度，並且，發光元件 8 也保持起始亮度的 76%的亮度，而知道如下事實：本實施例所示的發光元件不容易發生時間的經過所引起的亮度的降低，而使用壽命長。在發光元件 7 及發光元件 8 中，第一發光層 102a 包含具有與第二發光層 102b 所包含的電子傳輸性的有機化合物(在本實施例中，是 CzPA)實質相同程度的 LUMO 能級的第一發光物質，並且，作為第一發光物質和第二發光物質而使用相同的化合物，所以在第二發光層 102b 和第一發光層 102a 之間容易進行電子的傳輸，抑制電子蓄積在介面的現象，而實現了發光元件的長使用壽命化。

根據上述事實，本實施例所示的發光元件 7 及發光元件 8 可以成為實現了發光效率的改善及長使用壽命化的發光元件。此外，本實施例所示的發光元件 7 及發光元件 8 也可以成為色純度高的發光元件。

#### 實施例 7

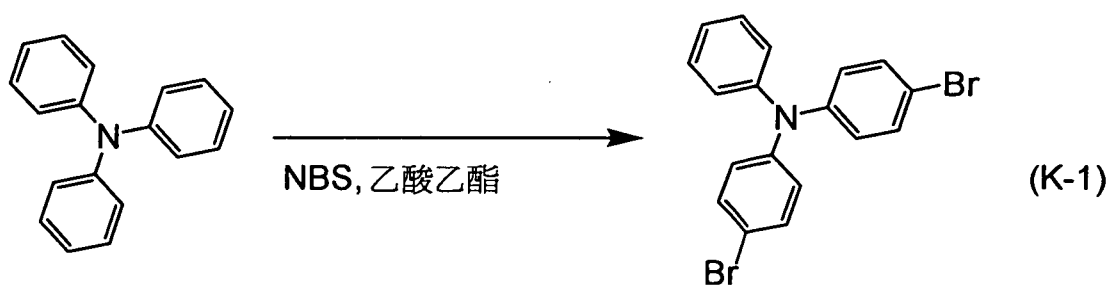
在本實施例中，說明在其他實施例中使用的材料。

### 《PCBNBB 的合成例》

下面，示出在實施例 6 中使用的結構式(18)所表示的 4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺(簡稱：PCBNBB)的合成例。

#### [步驟 1：4,4'-二溴三苯胺的合成]

將 4,4'-二溴三苯胺的合成圖解示出於以下的反應式 (K-1)。

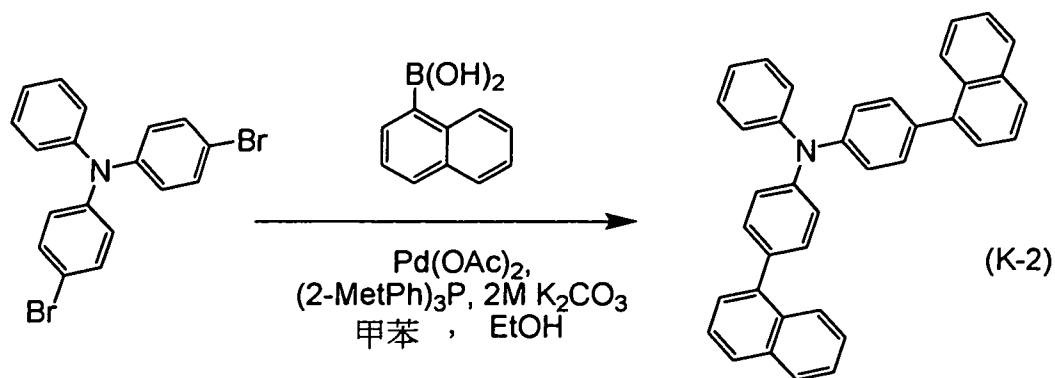


在 500mL 的錐形瓶中，使 12g(50mmol)的三苯胺溶於 250mL 乙酸乙酯的混合溶劑，然後對此加入 18g(100mmol)的 N-溴琥珀醯亞胺(簡稱：NBS)，在室溫下攪拌 24 小時。反應結束後，利用水洗滌該混合液，加入硫酸鎂，去掉水分。對該混合液進行過濾，濃縮所得到的濾液而進行乾燥固化，以 99%的產率得到產量為 20g 的目的物的白色固體。

#### [步驟 2：4,4'-二(1-萘基)三苯胺的合成]

將 4,4'-二(1-萘基)三苯胺的合成圖解示出於以下的反

應式 (K-2)。



將 6.0g(15mmol)的 4,4'-二溴三苯胺、5.2g(30mmol)的 1-萘硼酸、2.0mg(0.01mmol)的醋酸鈮(II)、6.0mg(0.02mmol)的三(鄰甲苯基)膦放在 100mL 的三頸燒瓶中，並且對該混合物加入 20mL 的甲苯、5mL 的乙醇、20mL 的碳酸鉀水溶液(2mol/L)。藉由在減壓下攪拌該混合物的同時進行脫氣，然後，在氮氣氛下以 90°C 加熱攪拌 4.5 小時，發生反應。

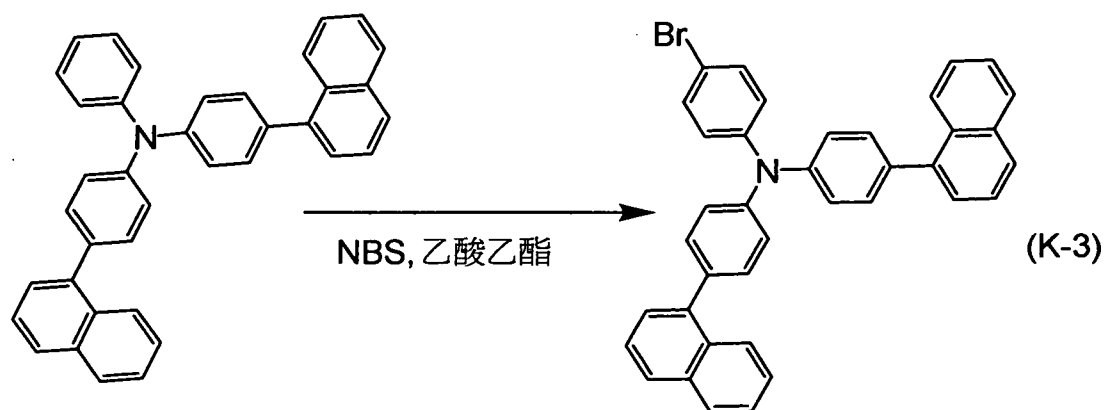
反應後，對該反應混合物加入 150mL 的甲苯，並且使其懸浮液經過 Florisil、Celite 進行過濾。利用水洗滌所得到的濾液，加入硫酸鎂，去掉水分。使其懸浮液經過 Florisil、氧化鋁、矽膠、Celite 進行過濾，得到濾液。濃縮所得到的濾液，加入甲醇並照射超聲波，然後進行再結晶，其結果以 86%的產率得到產量為 6.4g 的目的物的白色粉末。

利用矽膠薄層層析(TLC)而得到的 Rf 值(展開溶劑 乙酸乙酯：己烷=1：10)為如下：目的物為 0.53，4,4'-二溴

三苯胺為 0.69。

[步驟 3：4-溴-4',4''-二(1-萘基)三苯胺的合成]

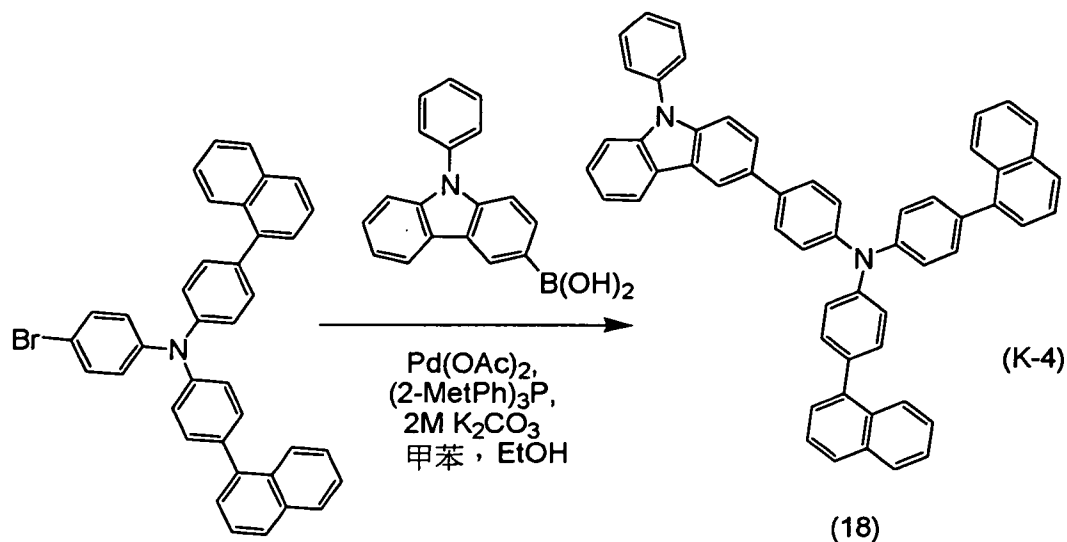
將 4-溴-4',4''-二(1-萘基)三苯胺的合成圖解示出於以下的反應式(K-3)。



在 300mL 的錐形瓶中，使 6.4g(13mmol)的 4,4'-二-(1-萘基)三苯胺溶於 150mL 的乙酸乙酯，然後對此加入 2.3g(13mmol)的 N-溴琥珀醯亞胺(簡稱：NBS)，在室溫下攪拌 24 小時。反應結束後，利用水洗滌該混合液，加入硫酸鎂，去掉水分。對該混合液進行過濾，濃縮所得到的濾液。對此加入甲醇並照射超聲波後，進行再結晶，然後進行利用矽膠管柱層析(展開溶劑 甲苯：己烷=1：5)的純化。以 22%的產率得到產量為 1.6g 的目的物的白色粉末。

[步驟 4：4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺(簡稱：PCBNBB)的合成]

將 4,4'-二(1-萘基)-4''-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)三苯胺的合成圖解示出於以下的反應式(K-4)。



將 1.4g(2.5mmol)的 4-溴-4',4''-二(1-萘基)三苯胺、0.7g(2.5mmol)的 9-苯基-9H-吡啶-3-基-硼酸、4.0mg(0.02mmol)的醋酸鈣(II)、6.0mg(0.02mmol)的三(鄰甲苯基)膦放在 50mL 的三頸燒瓶中，並且對該混合物加入 20mL 的甲苯、5mL 的乙醇、2.5mL 的碳酸鉀水溶液(2mol/L)。藉由在減壓下攪拌該混合物的同時進行脫氣，然後，在氮氣氛下以 90℃ 加熱攪拌 6.5 小時，發生反應。

反應後，對該反應混合物加入 150mL 的甲苯，並且使其懸浮液經過 Florisil、Celite 進行過濾。利用水洗滌所得到的濾液，加入硫酸鎂，去掉水分。使其懸浮液經過 Florisil、氧化鋁、矽膠、Celite 進行過濾，得到濾液。濃縮所得到的濾液，進行利用矽膠管柱層析(展開溶劑 甲苯：己烷=1：4)的純化。濃縮所得到的流分，加入甲醇並照

射超聲波，然後進行再結晶，其結果以 22% 的產率得到產量為 0.4g 的目的物的白色粉末。

藉由核磁共振法 (NMR) 測定在上述步驟 4 中得到的化合物。下面表示  $^1\text{H}$  NMR 的測定資料。根據測定結果，可以知道如下事實：得到 PCBNBB。

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

此外，當在大氣中利用光電子光譜法 (日本理研計器株式會社製造的 AC-2) 測定 PCBNBB 的薄膜狀態下的電離電位時，其為 5.46 eV。其結果，知道如下事實：HOMO 能級為 -5.46 eV。再者，當使用 PCBNBB 的薄膜的吸收光譜的資料，從假定為直接躍遷的 Tauc 曲線算出吸收端，以該吸收端為光學能隙進行估計時，該能隙為 3.15 eV。當從所得到的能隙和 HOMO 能級算出 LUMO 能級時，其為 -2.31 eV。

本說明書根據 2009 年 1 月 21 日在日本專利局受理的日本專利申請編號 2009-011410 而製作，該申請內容包括在本說明書中參考。

#### 【圖式簡單說明】

在附圖中：

圖 1A 是示出發光元件的元件結構和圖 1B 是示出發光元件的帶圖；

圖 2 是示出發光元件的元件結構的圖；

圖 3A 至 3D 是示出被動矩陣型發光裝置的圖；

圖 4 是示出被動矩陣型發光裝置的圖；

圖 5A 和 5B 是示出主動矩陣型發光裝置的圖；

圖 6A 至 6E 是示出電子裝置的圖；

圖 7 是示出照明設備的圖；

圖 8 是示出實施例 1 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 9 是示出實施例 1 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 10 是示出實施例 1 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 11 是示出實施例 1 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 12 是示出實施例 2 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 13 是示出實施例 2 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 14 是示出實施例 2 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 15 是示出實施例 2 的發光元件及對照發光元件的特性的圖；

圖 16 是示出實施例 3 的發光元件的特性的圖；

圖 17 是示出實施例 3 的發光元件的特性的圖；

圖 18 是示出實施例 3 的發光元件的特性的圖；

圖 19 是示出實施例 3 的發光元件的特性的圖；

圖 20 是示出實施例 6 的發光元件的特性的圖；

圖 21 是示出實施例 6 的發光元件的特性的圖；

圖 22 是示出實施例 6 的發光元件的特性的圖；

圖 23 是示出實施例 6 的發光元件的特性的圖。

### 【主要元件符號說明】

100：陽極

101：陰極

102：發光層

102a：第一發光層

102b：第二發光層

103：EL 層

104：電洞注入層

105：電洞傳輸層

106：電子傳輸層

107：電子注入層

110：發光元件

120：陽極 100 的費米能級

122：第一發光層 102a 中的電洞傳輸性的有機化合物的  
HOMO 能級

124：第一發光層 102a 中的第一發光物質的 HOMO 能級

126：第二發光層 102b 中的電子傳輸性的有機化合物的



## HOMO 能級

128 : 第二發光層 102b 中的第二發光物質的 HOMO 能級

140 : 陰極 101 的費米能級

142 : 電子傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級

144 : 第二發光物質的 LUMO 能級

146 : 電洞傳輸性的有機化合物的 LUMO 能級

148 : 第一發光物質的 LUMO 能級

601 : 基板

602 : 絕緣層

603 : 第一電極

604 : 分隔壁

605 : 開口部

606 : 分隔壁

607 : EL 層

608 : 第二電極

703 : 掃描線

705 : 畫素區域

706 : 分隔壁

708 : 資料線

709 : 連接佈線

710 : 輸入端子

711a、711b : FPC ( 撓性印刷電路 )

801 : 元件基板

802 : 畫素部

- 803 : 驅動電路部 (源極側驅動電路)
- 804 : 驅動電路部 (閘極側驅動電路)
- 805 : 密封材料
- 806 : 密封基板
- 807 : 引導佈線
- 808 : FPC (撓性印刷電路)
- 809 : n 通道型 TFT
- 810 : p 通道型 TFT
- 811 : 開關 TFT
- 812 : 電流控制 TFT
- 813 : 陽極
- 814 : 絕緣物
- 815 : EL 層
- 816 : 陰極
- 817 : 發光元件
- 818 : 空間
- 1001 : 室內照明裝置
- 1002 : 捲動型照明裝置
- 1003 : 桌燈
- 9100 : 電視裝置
- 9101 : 框體
- 9103 : 顯示部
- 9105 : 支撐架
- 9107 : 顯示部

9109 : 操作鍵

9110 : 遙控器

9201 : 主體

9202 : 框體

9203 : 顯示部

9204 : 鍵盤

9205 : 外部連接埠

9206 : 指向裝置

9301 : 框體

9302 : 框體

9303 : 連接部

9304 : 顯示部

9305 : 顯示部

9306 : 揚聲器部

9307 : 記錄媒體插入部

9308 : LED 燈

9309 : 操作鍵

9310 : 連接端子

9311 : 感測器

9312 : 麥克風

9401 : 照明部

9402 : 燈罩

9403 : 可調臂

9404 : 支柱

9405 : 底座

9406 : 電源開關

9500 : 行動電話機

9501 : 框體

9502 : 顯示部

9503 : 操作按鈕

9504 : 外部連接埠

9505 : 揚聲器

9506 : 麥克風

A-A' : 截面虛線

**七、申請專利範圍：**

1. 一種發光元件，包括：

第一電極；

形成在該第一電極上的第一發光層；

與該第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層；以及

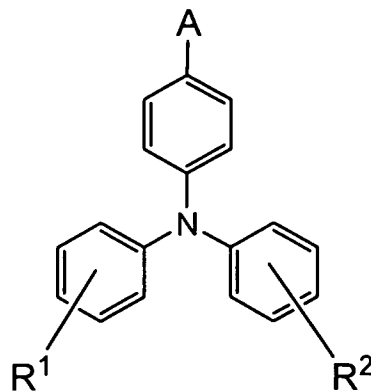
形成在該第二發光層上的第二電極，

其中，該第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，

其中，該第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物是以下的通式(1)所表示的化合物，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物包括僅一個芳基胺骨架且不包括三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，



(1)

並且其中，在該通式(1)中，A表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個，R<sup>1</sup>表示取代或無取代的呋唑基且R<sup>1</sup>鍵接在3-位，及R<sup>2</sup>表示氫、碳數為1至

4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的咪唑基中的任一個。

2. 一種發光元件，包括：

第一電極；

形成在該第一電極上的第一發光層；

與該第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層；以及

形成在該第二發光層上的第二電極，

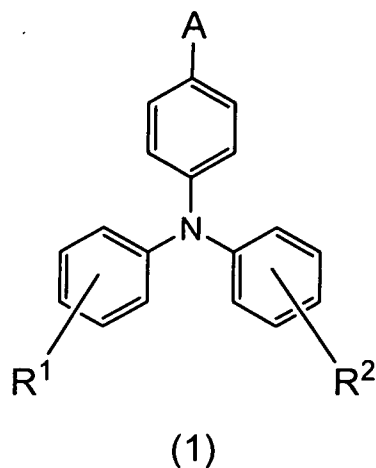
其中，該第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，

其中，該第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物的最低空分子軌域能級和該第一發光物質的最低空分子軌域能級之差大於  $0.3\text{ eV}$ ，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物是以下的通式(1)所表示的化合物，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物包括僅一個芳基胺骨架並且不包括三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，



並且其中，在該通式(1)中，A 表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個，並且 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 分別表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的咪唑基中的任一個。

3. 一種發光元件，包括：

第一電極；

形成在該第一電極上的第一發光層；

與該第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層；以及

形成在該第二發光層上的第二電極，

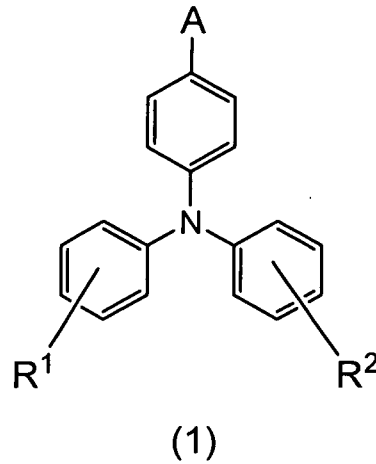
其中，該第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，

其中，該第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物是以下的通式(1)所表示的化合物，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物包括僅一個芳基胺骨架並且不包括三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，

其中，該第一發光物質及該第二發光物質分別包括芳基胺骨架並且包括蔥骨架、茈骨架、蒽骨架、二苯並[g,p]蒽骨架中的一個，



並且其中，在該通式(1)中，A表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個，R<sup>1</sup>表示取代或無取代的咪唑基且R<sup>1</sup>鍵接在3-位，及R<sup>2</sup>表示氫、碳數為1至4的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的咪唑基中的任一個。

4. 一種發光元件，包括：

第一電極；

形成在該第一電極上的第一發光層；

與該第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層；以及

形成在該第二發光層上的第二電極，

其中，該第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，

其中，該第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物，

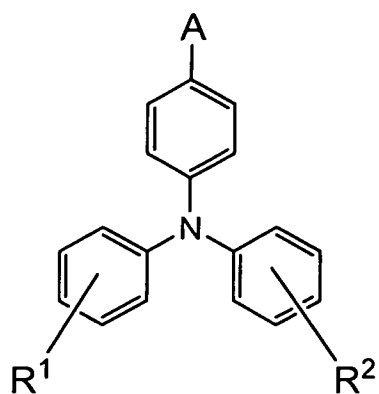


其中，該電洞傳輸性的有機化合物是以下的通式

(1) 所表示的化合物，

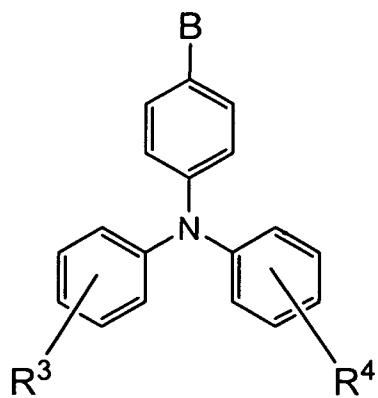
其中，該電洞傳輸性的有機化合物包括僅一個芳基胺骨架且不包括三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，

其中，該第一發光物質及該第二發光物質分別是以下的通式 (2) 所表示的化合物，



(1)

其中，在該通式 (1) 中，A 表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個，R<sup>1</sup> 表示取代或無取代的咪唑基且 R<sup>1</sup> 鍵接在 3-位，及 R<sup>2</sup> 表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的咪唑基中的任一個，



(2)

其中，在通式 (2) 中，B 表示蔥骨架、茈骨架、蒽骨

架、或二苯並[g,p]蒽骨架，並且  $R^3$  及  $R^4$  分別表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基、取代或無取代的呋唑基中的任一個。

5. 一種發光元件，包括：

第一電極；

形成在該第一電極上的第一發光層；

與該第一發光層接觸地形成在該第一發光層上的第二發光層；

形成在該第二發光層上的第二電極，

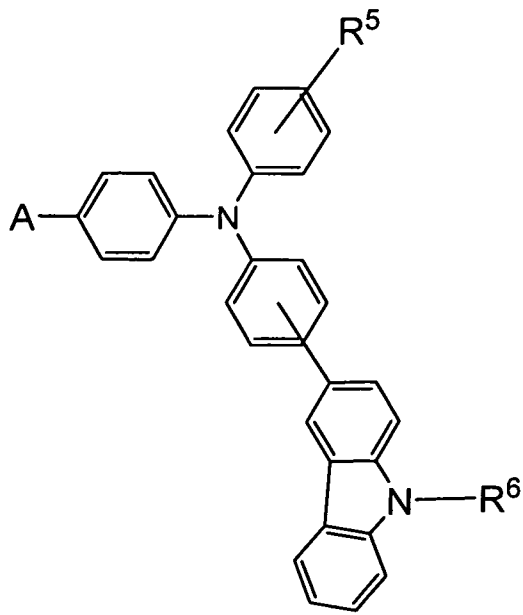
其中，該第一發光層包括第一發光物質及電洞傳輸性的有機化合物，

其中，該第二發光層包括第二發光物質及電子傳輸性的有機化合物，

其中，該電洞傳輸性的有機化合物是以下的通式（3）所表示的化合物，

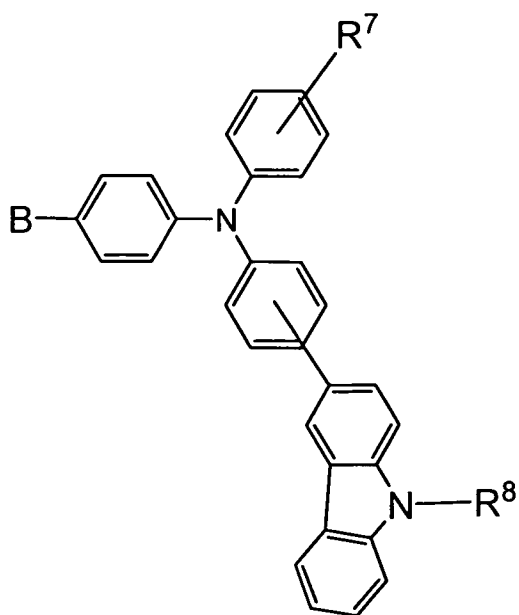
其中，該電洞傳輸性的有機化合物包括僅一個芳基胺骨架且不包括三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架，

其中，該第一發光物質及該第二發光物質分別是以下的通式（4）所表示的化合物，



(3)

其中，在通式（3）中，A 表示取代或無取代的苯基和取代或無取代的萘基中的任一個， $R^5$  表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個， $R^6$  表示碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個，並且該喹唑基鍵接在 3-位，



(4)

其中，在通式（4）中，B 表示三環、四環、五環、或者六環芳烴骨架， $R^7$  表示氫、碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個，並且  $R^8$  表示碳數為 1 至 4 的烷基、取代或無取代的苯基、取代或無取代的萘基中的任一個。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項的發光元件，其中，該第一發光層中的該第一發光物質的比例為高於或等於 30wt% 且少於或等於 70wt%。

7. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項的發光元件，其中，該第一發光層和該第二發光層發出相同顏色的光。

8. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項的發光元件，其中，來自該第一發光層及該第二發光層的發射光譜的最大峰值位於大於或等於 430nm 且小於或等於 470nm 的波長。

9. 一種包括如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項的發光元件的發光裝置。

10. 一種包括如申請專利範圍第 9 項的發光裝置的電子裝置。

圖 1A

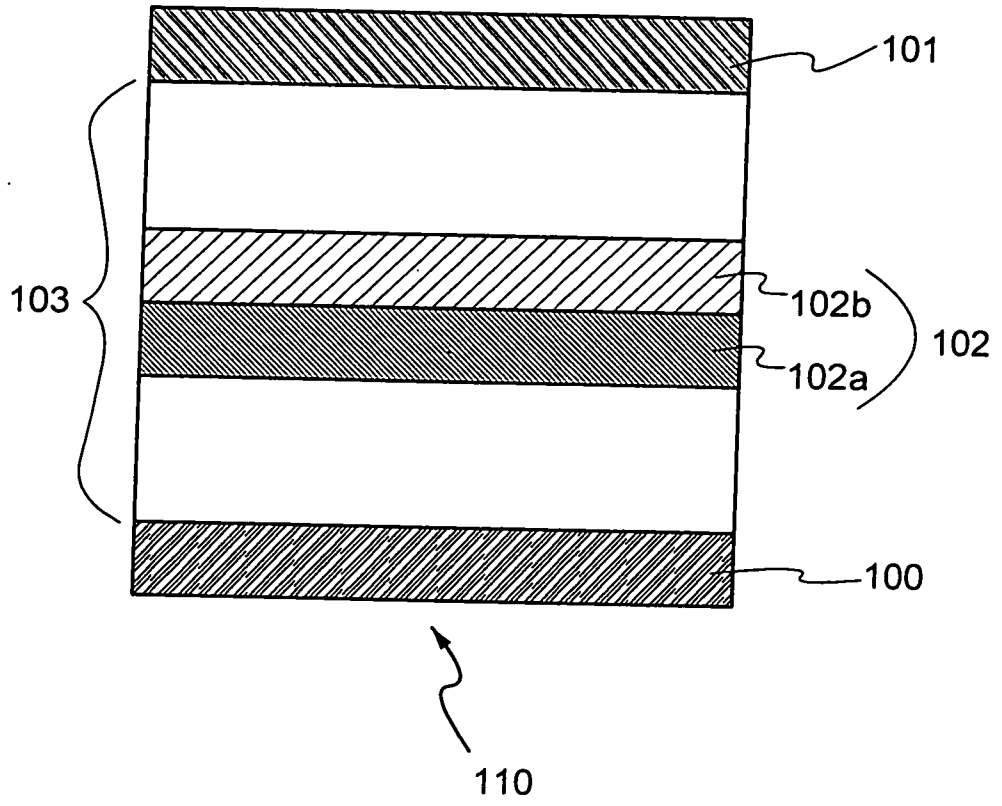


圖 1B

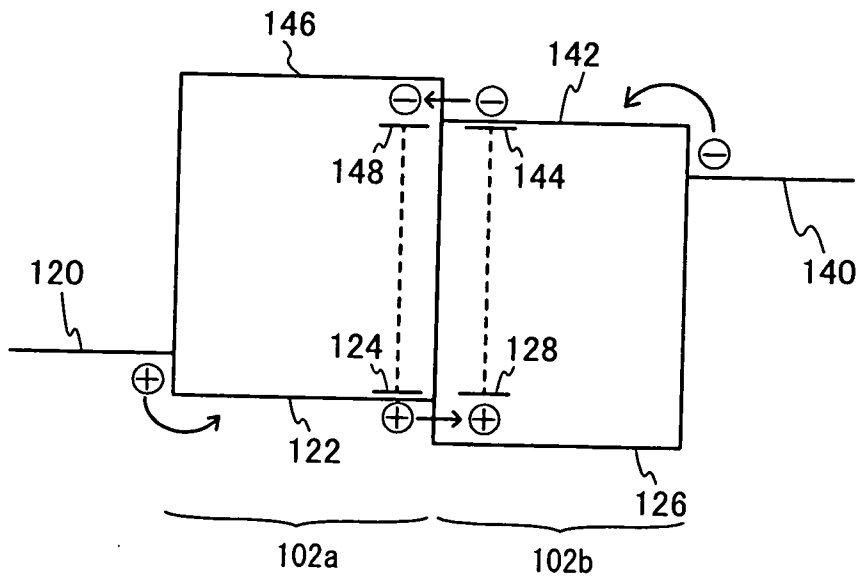


圖2

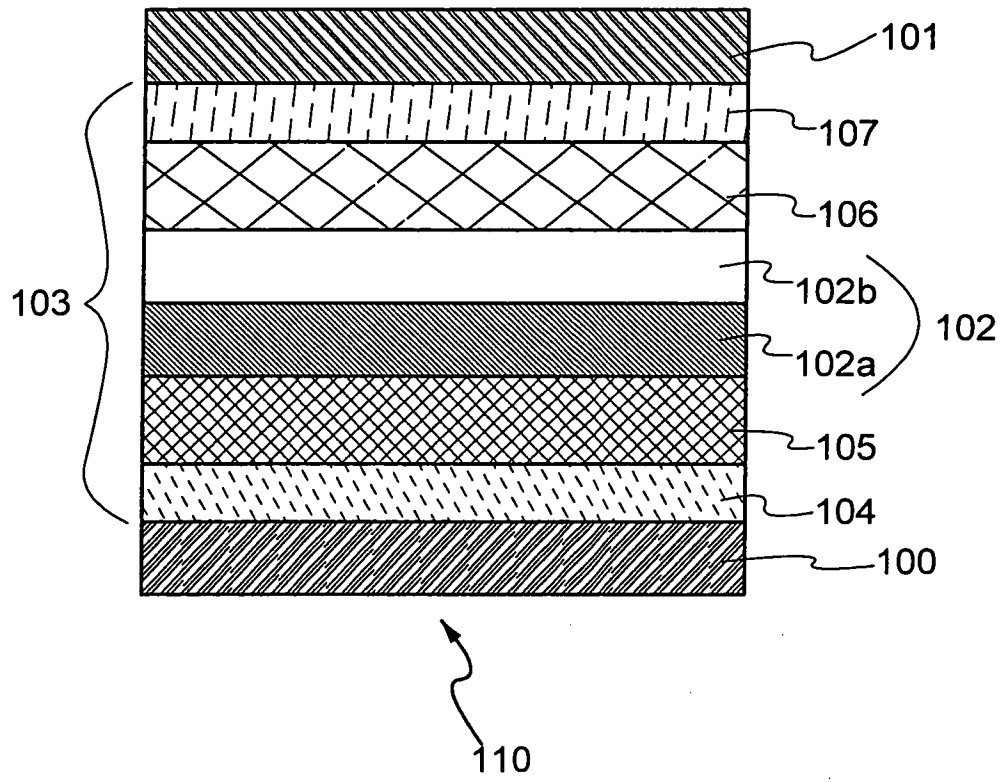


圖 3A

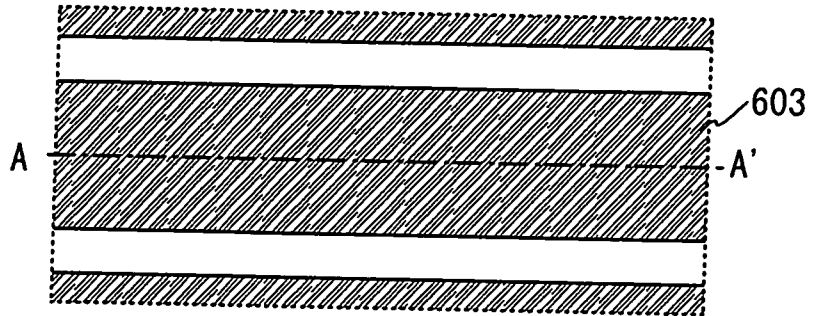


圖 3B

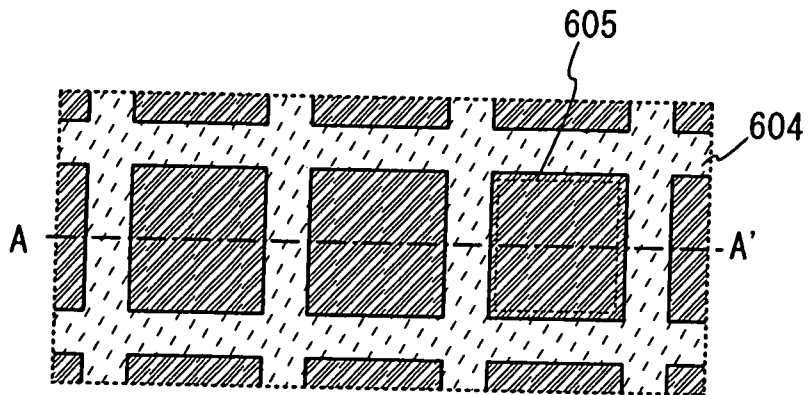


圖 3C

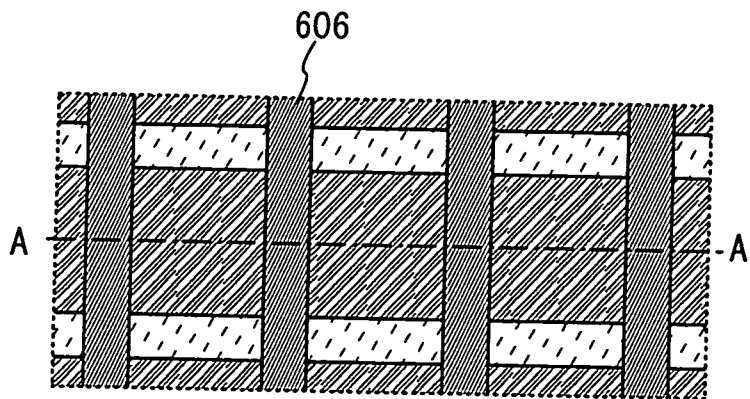


圖 3D

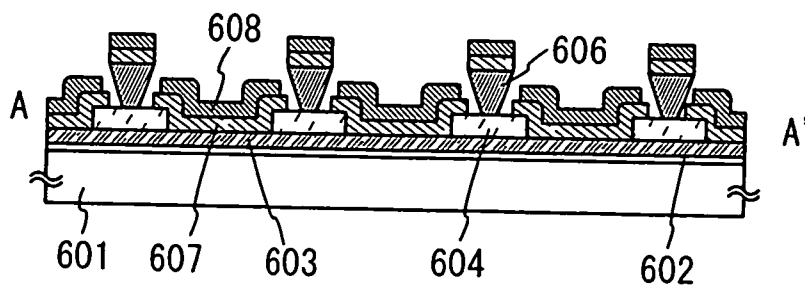


圖4

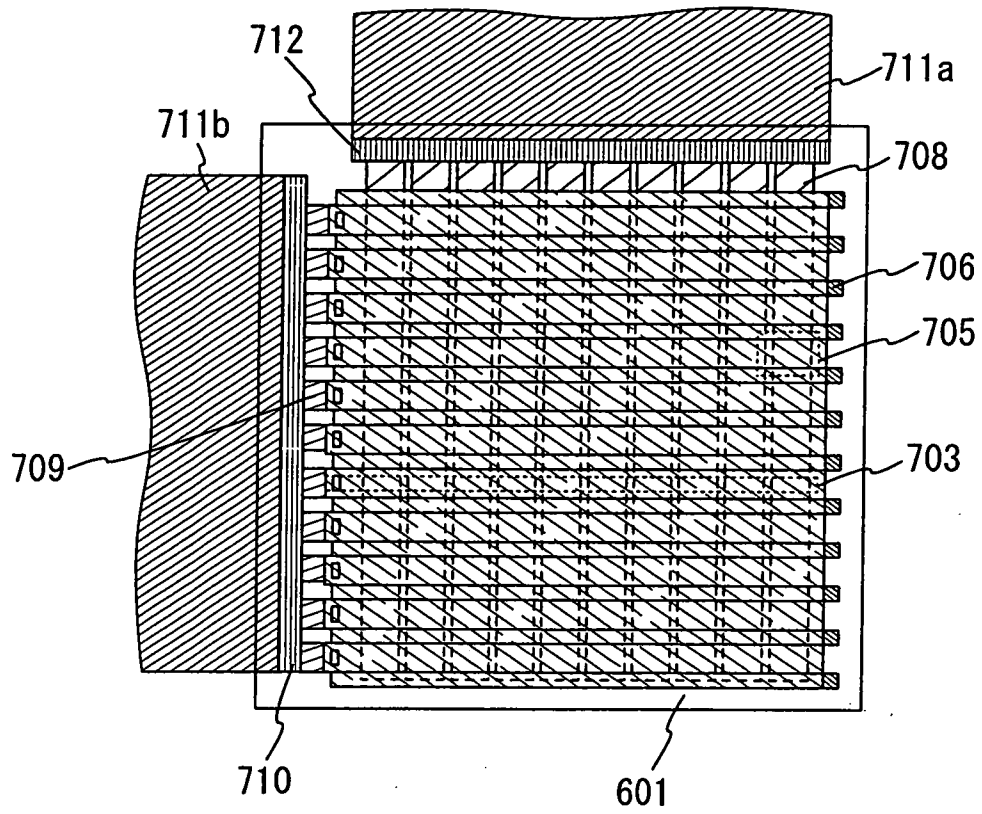




圖 5A

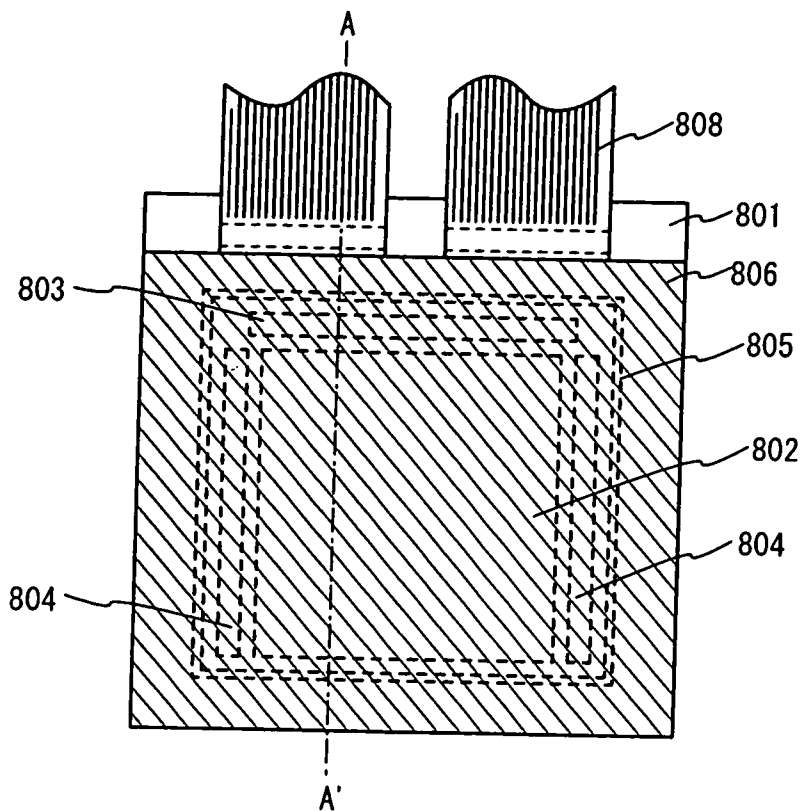


圖 5B

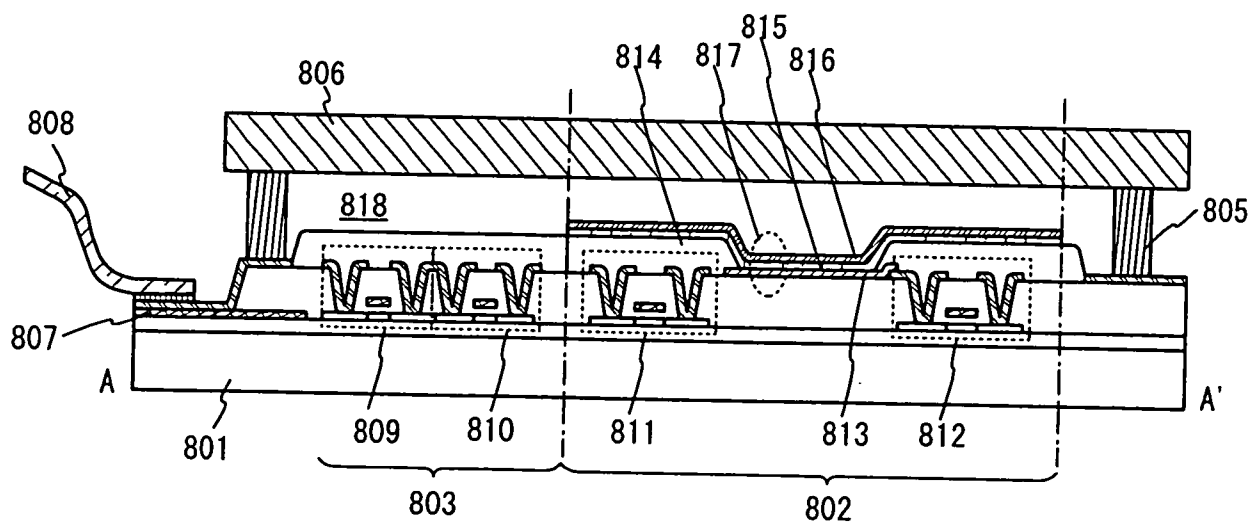


圖 6A

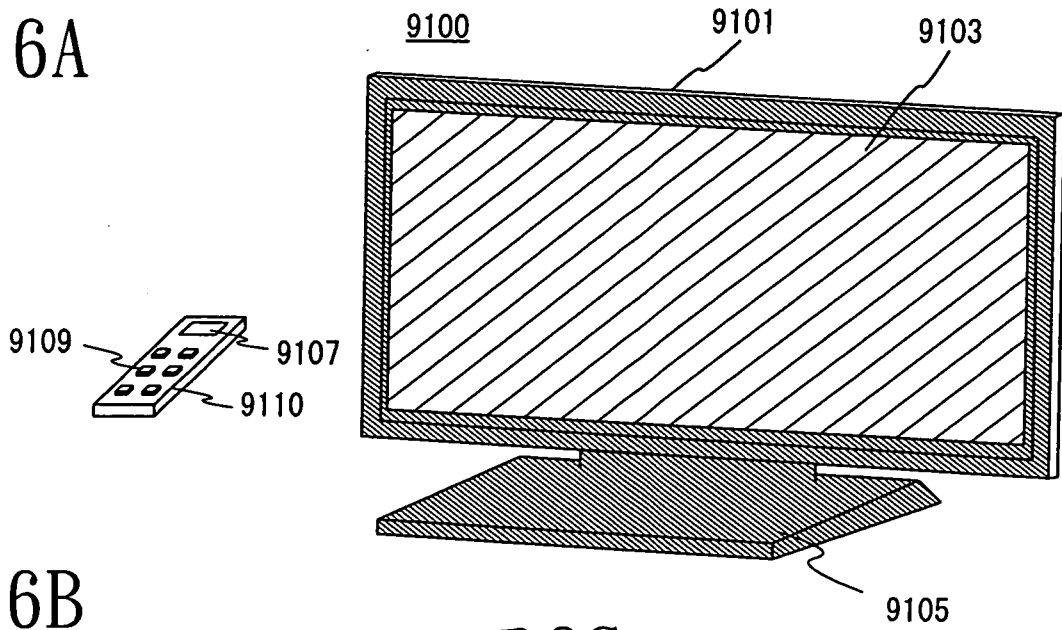


圖 6B

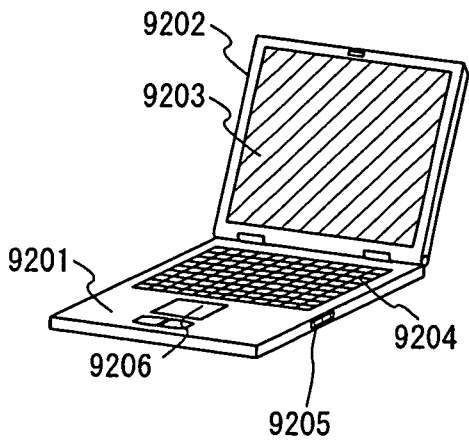


圖 6C

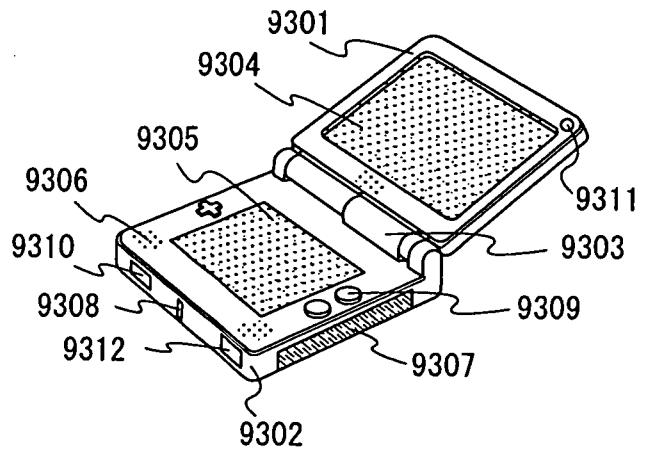


圖 6D

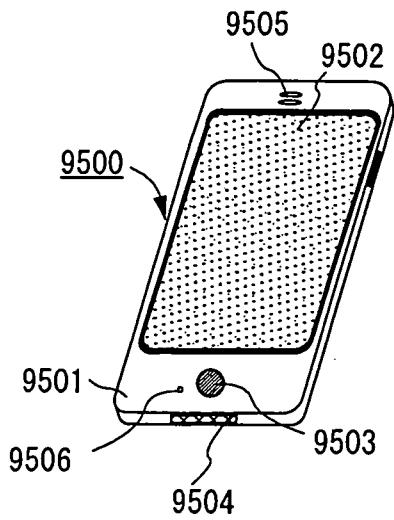


圖 6E

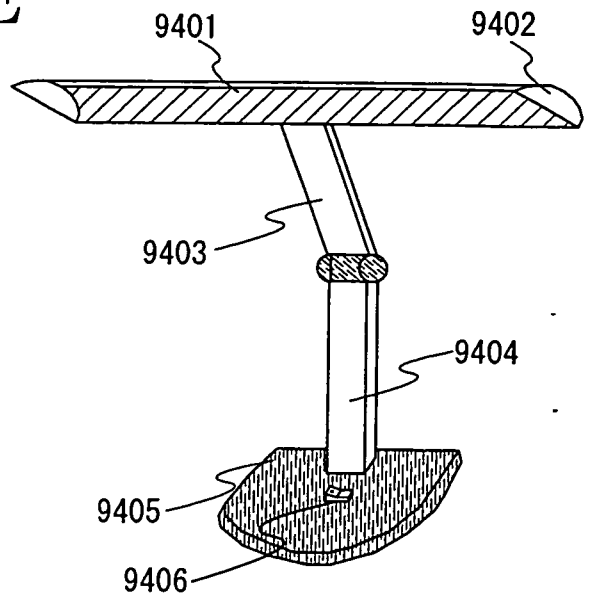


圖 7

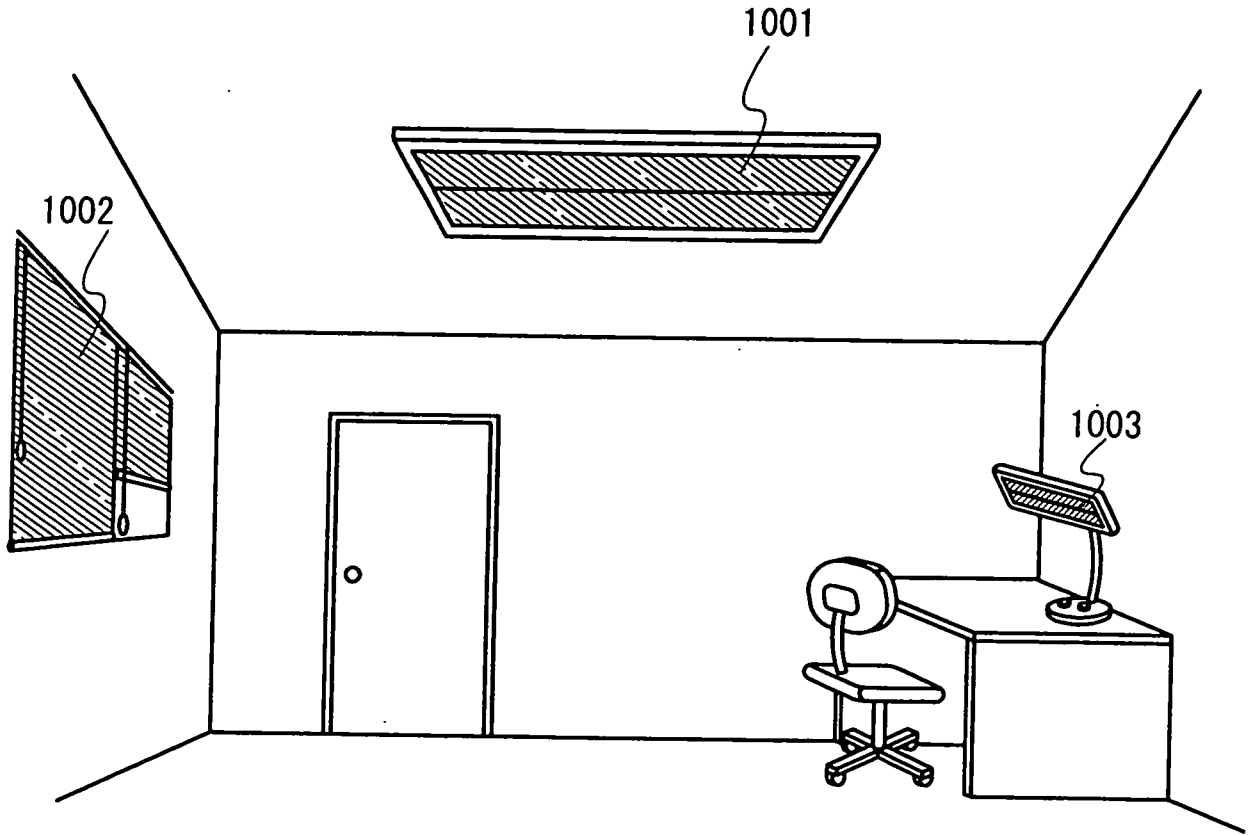


圖 8

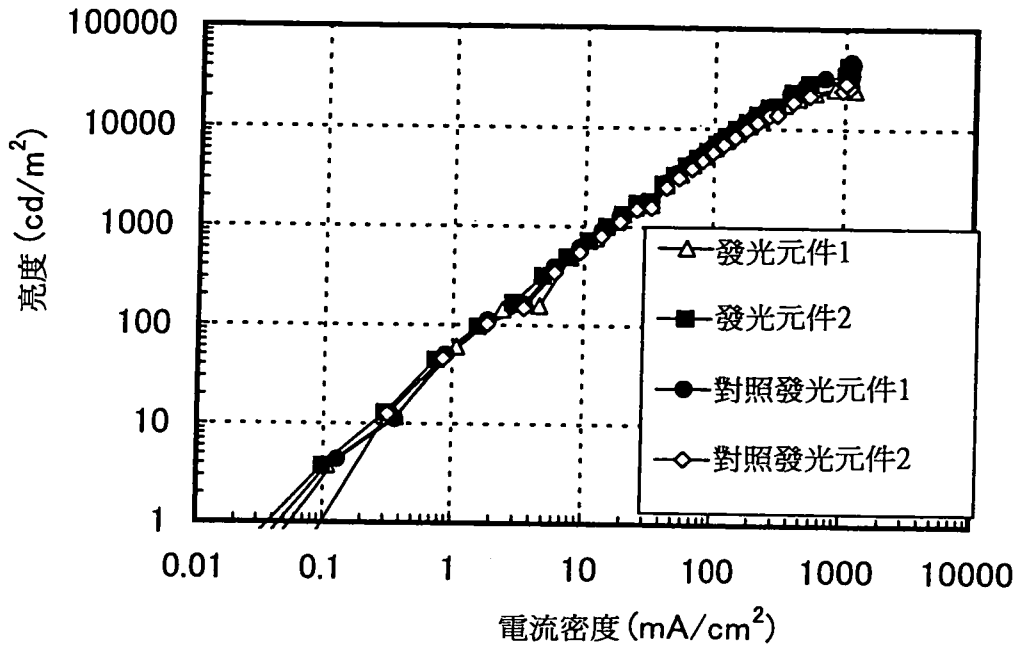


圖 9

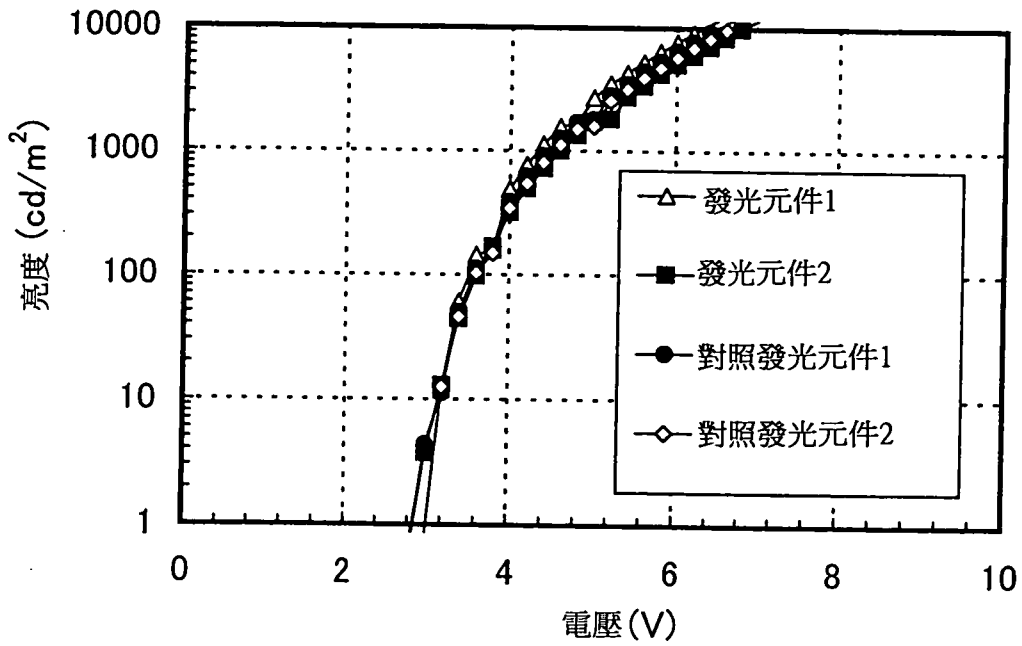


圖10

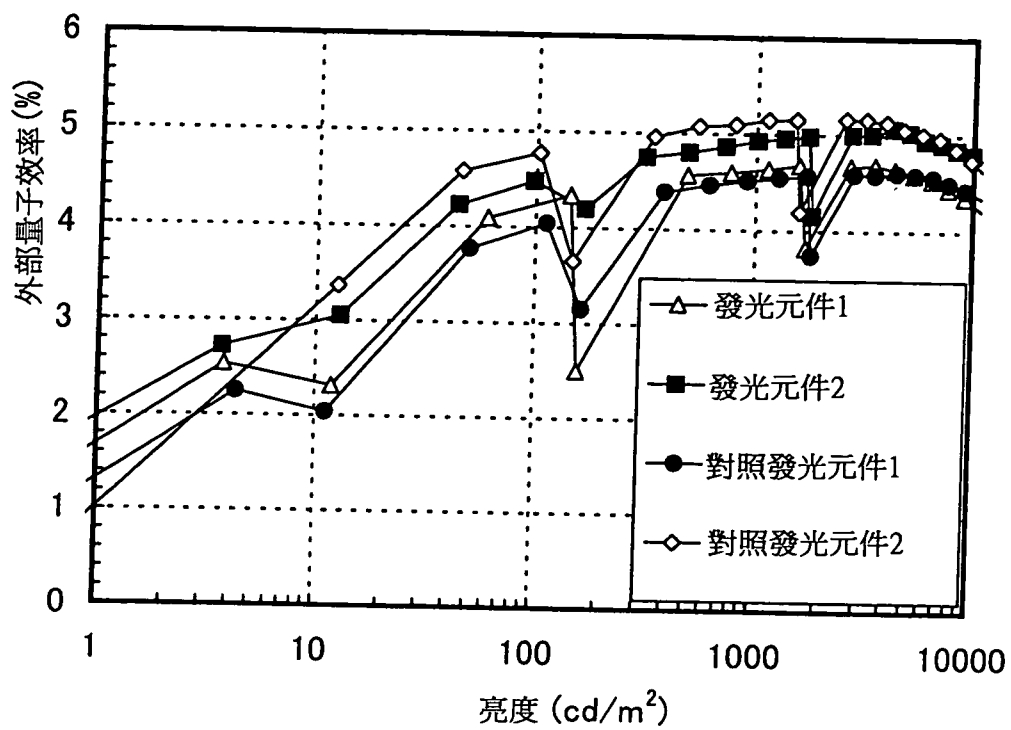


圖 11

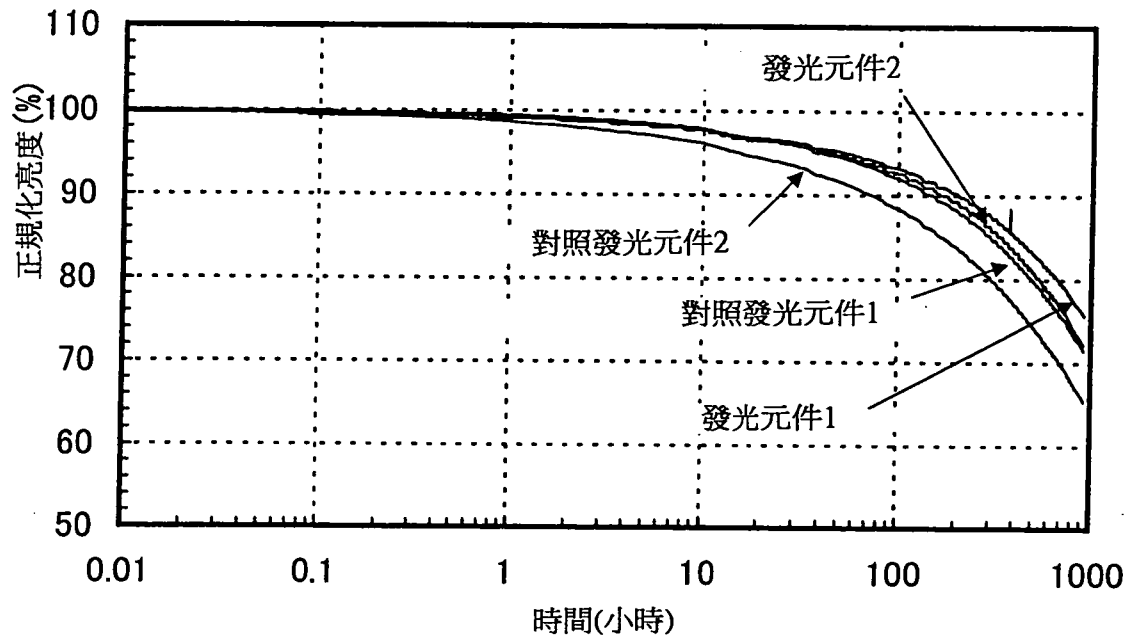


圖 12

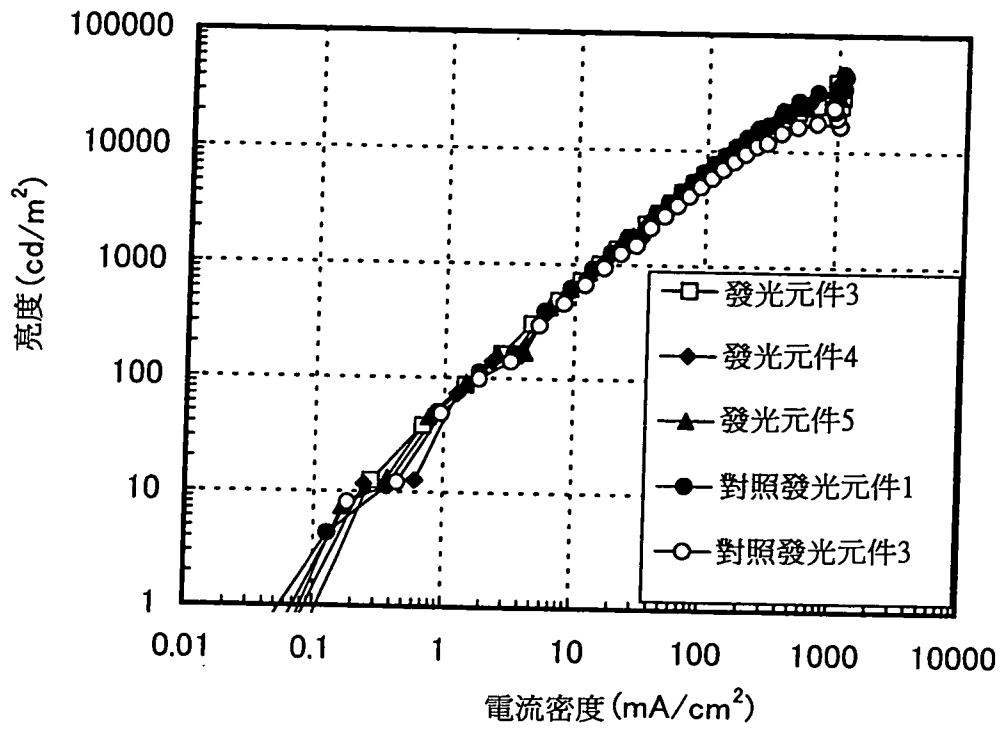


圖 13

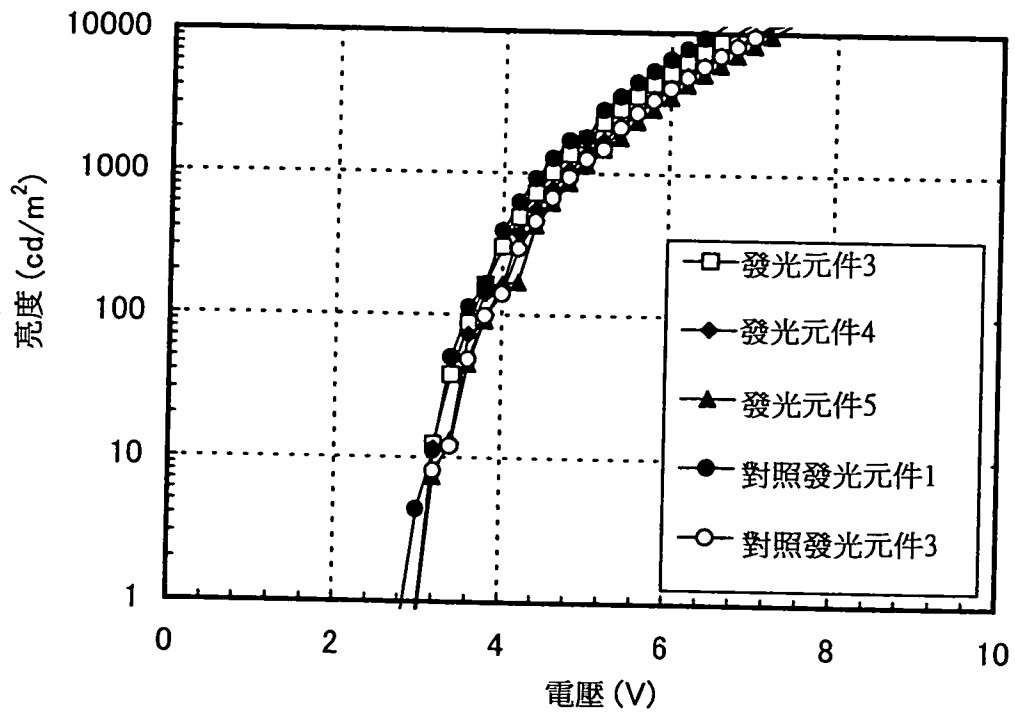


圖 14

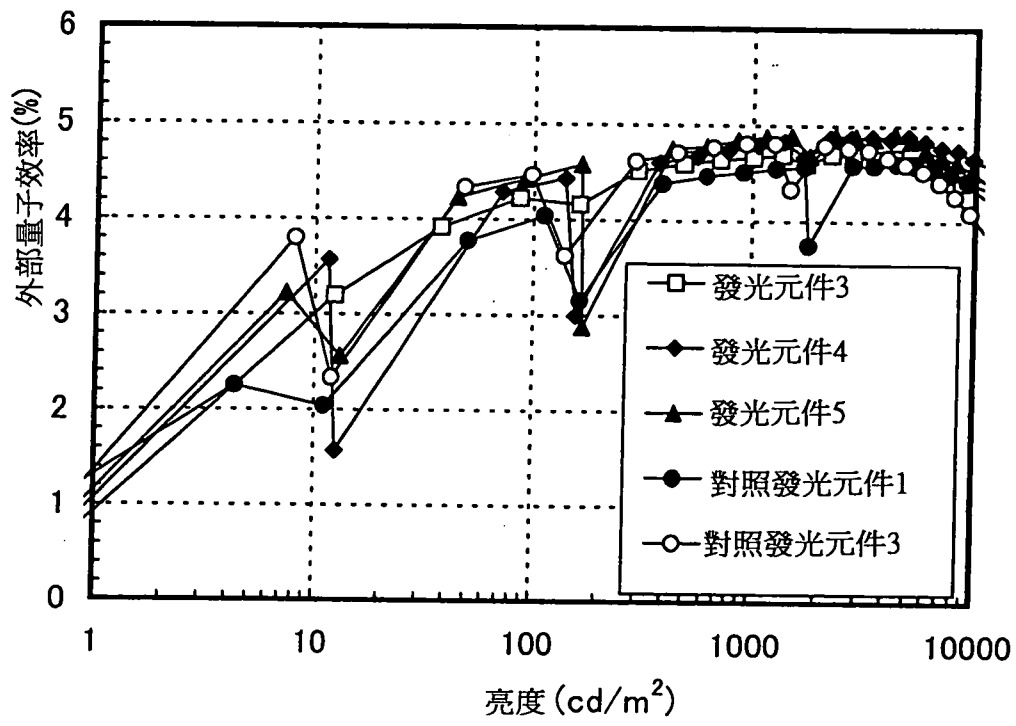




圖 15

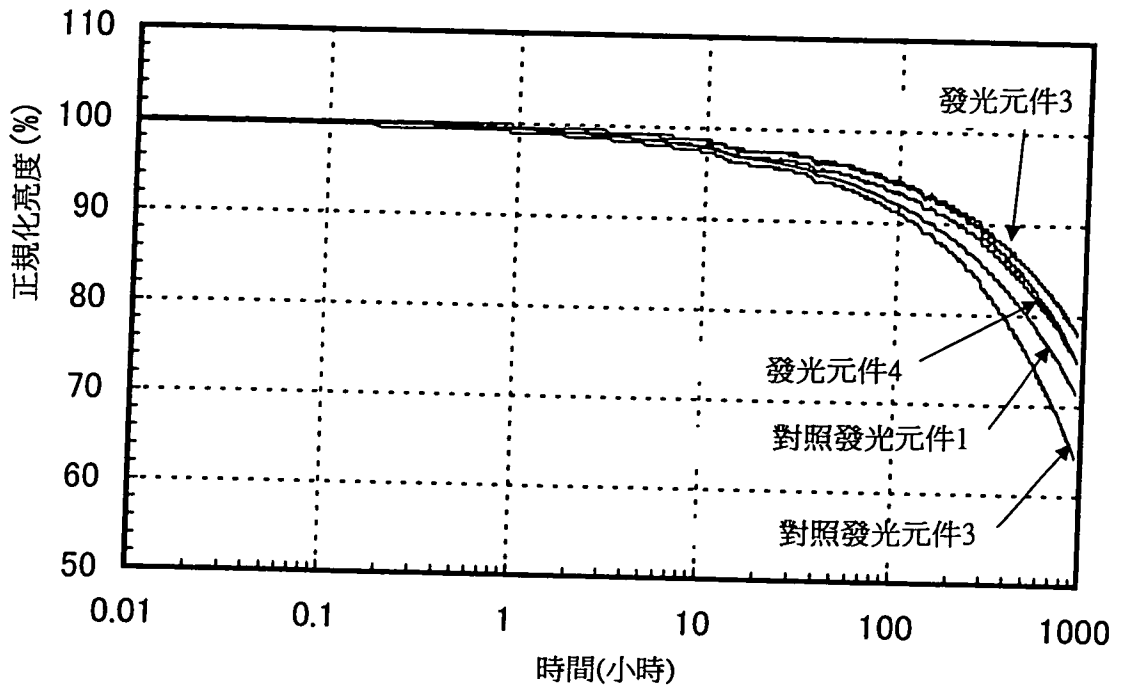


圖16

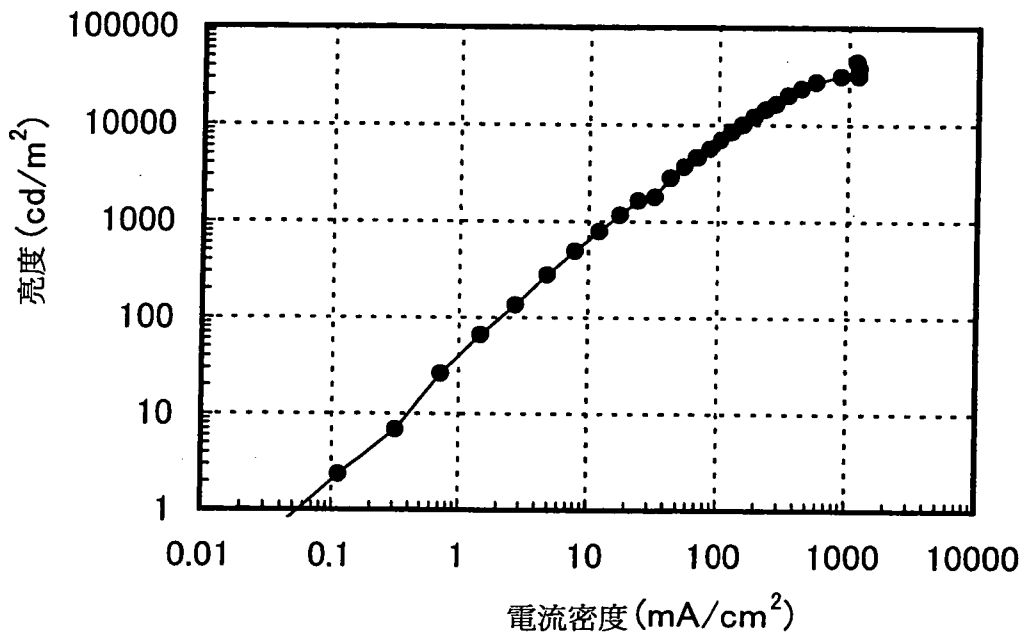


圖17

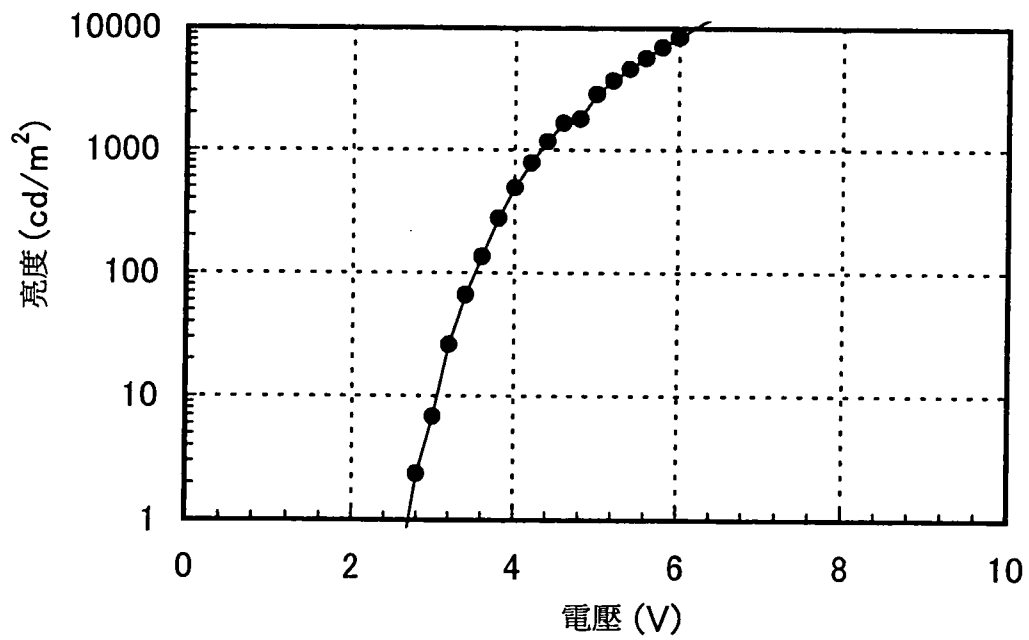


圖 18

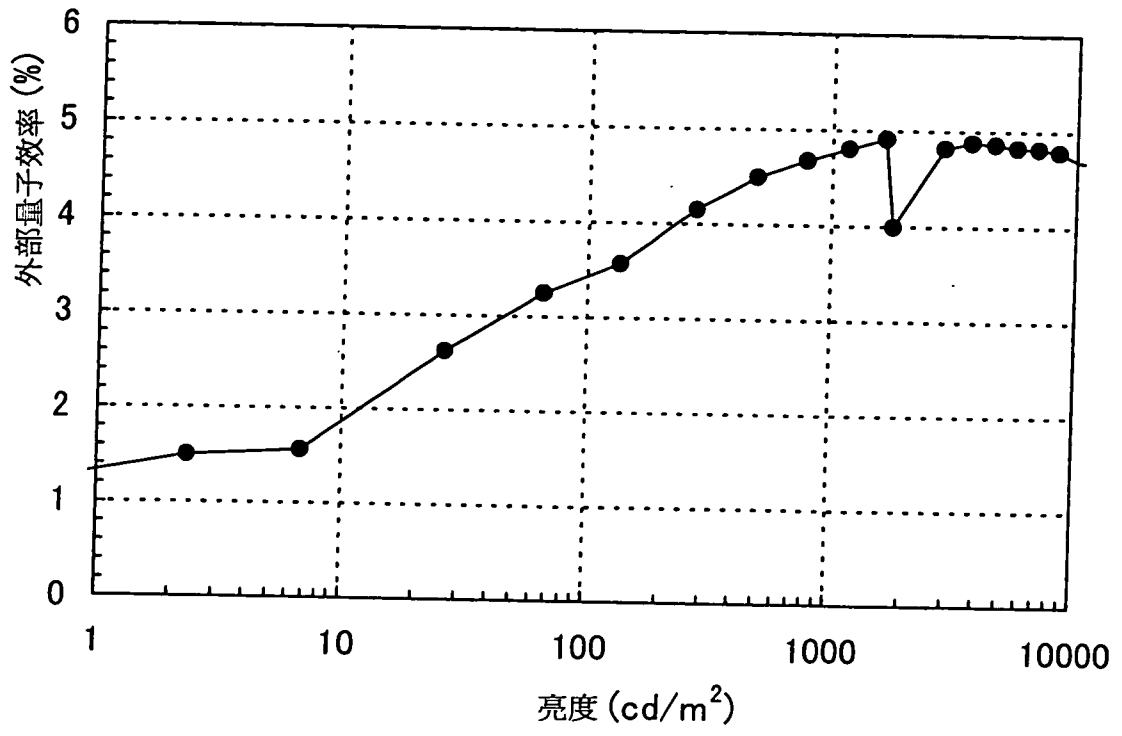


圖 19

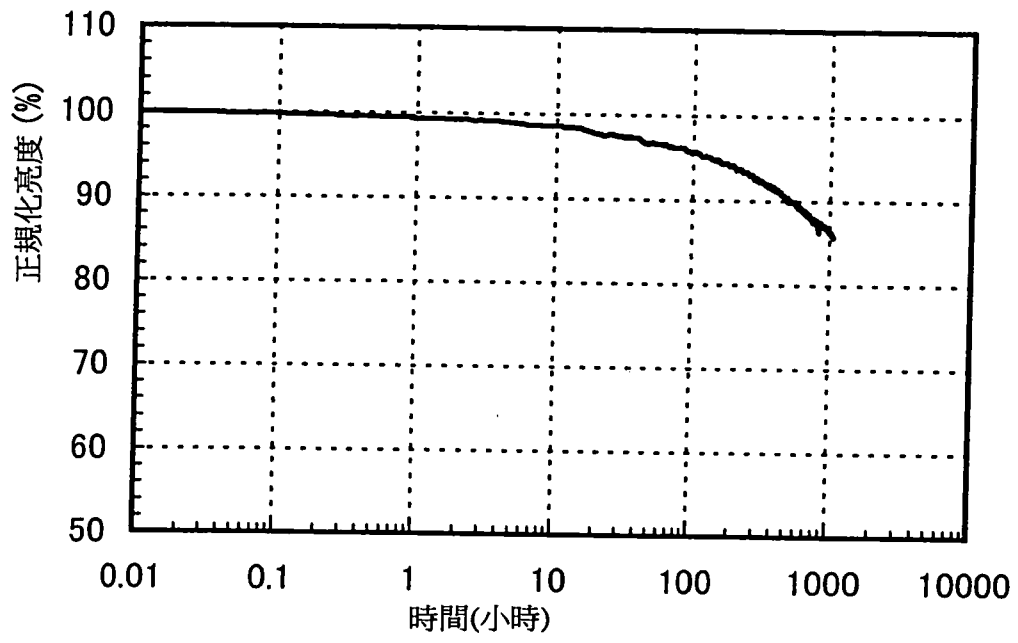


圖 20

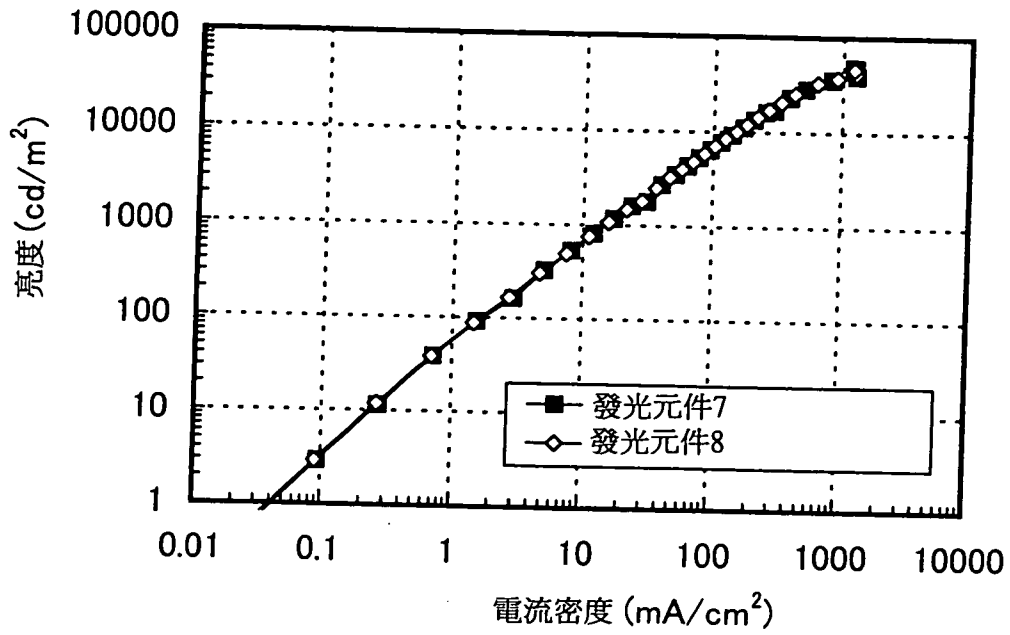


圖 21

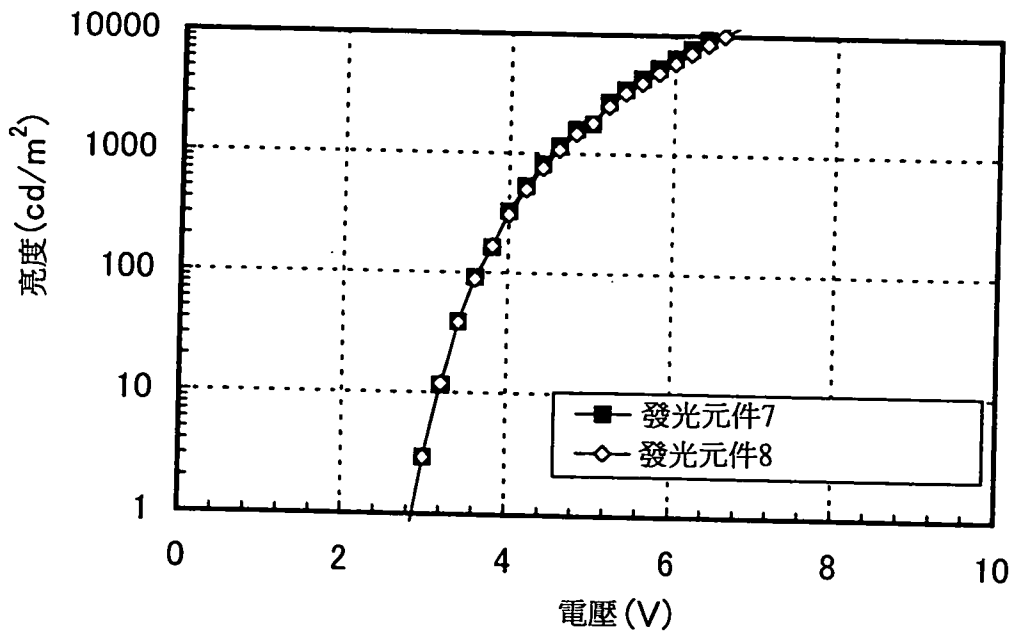


圖 22

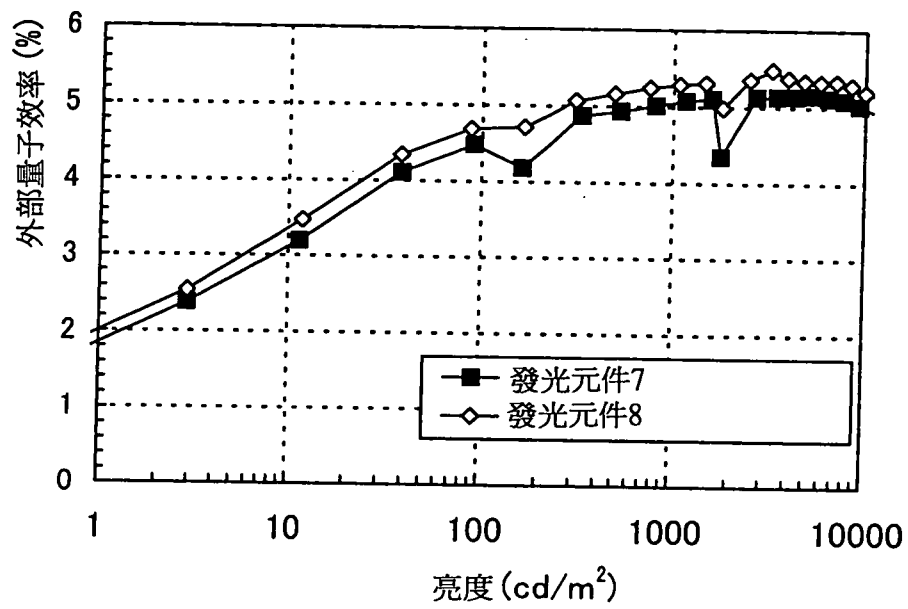


圖 23

