



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0000936
(43) 공개일자 2019년01월03일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01L 51/5016 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7037707(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년02월07일
심사청구일자 2018년12월26일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2017-7034082
원출원일자(국제) 2012년02월07일
심사청구일자 2017년11월24일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년12월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/053202</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2012/111580
국제공개일자 2012년08월23일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2011-031426 2011년02월16일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시킴가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398</p> <p>(72) 발명자
시타가키 사토코
일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시킴가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
세오 사토시
일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시킴가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|--|--|

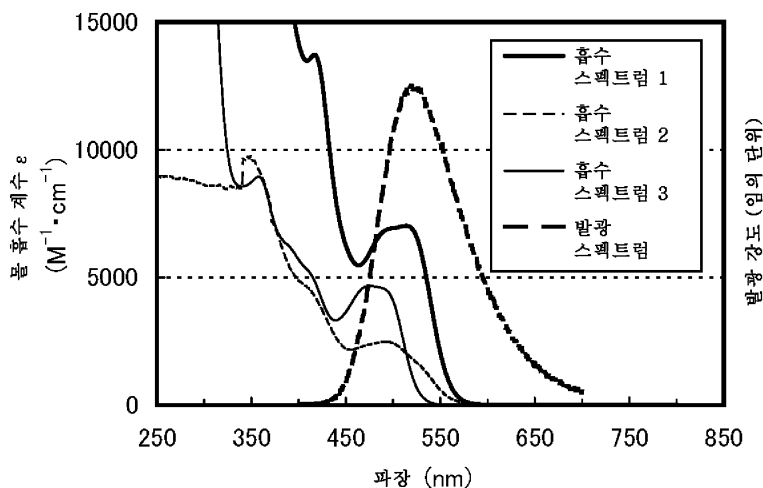
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 발광 소자

(57) 요약

외부 양자 효율이 높은 발광 소자 또는 수명이 긴 발광 소자가 제공된다. 발광 소자는 한 쌍의 전극 사이에 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하고, 여기서 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 게스트 재료의 흡수 스펙트럼과 중첩되고, 호스트 재료의 여기 에너지가 게스트 재료의 여기 에너지로 전환됨으로써 인광이 발광된다. 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩을 사용하여, 호스트 재료로부터 게스트 재료로 에너지가 원활하게 이동하여 발광 소자의 에너지 이동 효율이 높다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/0085 (2013.01)

H01L 51/5024 (2013.01)

H05B 33/14 (2013.01)

H01L 2251/55 (2013.01)

(72) 발명자

오사와 노부하루

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

이노우에 히데코

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

타카하시 마사히로

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

스즈키, 쿠니히코

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

발광 소자로서,

한 쌍의 전극과;

상기 한 쌍의 전극 사이에 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 호스트 재료는 카르바졸 화합물을 포함하는 혼합 재료이고,

상기 카르바졸 화합물은 카르바졸-3-일 기를 포함하는, 발광 소자.

청구항 2

발광 소자로서,

한 쌍의 전극과;

상기 한 쌍의 전극 사이에 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 호스트 재료는 제1 카르바졸 고리와 제2 카르바졸 고리를 포함하는 카르바졸 화합물을 포함하는 혼합 재료이고,

상기 제1 카르바졸 고리의 3-위치는 상기 제2 카르바졸 고리의 3-위치에 결합하는, 발광 소자.

청구항 3

발광 소자로서,

한 쌍의 전극과;

상기 한 쌍의 전극 사이에 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 호스트 재료는 카르바졸 화합물을 포함하는 혼합 재료이고,

상기 카르바졸 화합물은 두개의 카르바졸 고리를 포함하는, 발광 소자.

청구항 4

발광 소자로서,

한 쌍의 전극과;

상기 한 쌍의 전극 사이에 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 가장 긴 파장 측의 흡수대의 피크 파장이 490nm 이상 530nm 이하의 범위에 있는, 발광 소자.

청구항 5

발광 소자로서,

한 쌍의 전극과;

상기 한 쌍의 전극 사이에 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고,

상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼은 제1 흡수 피크 및 제2 흡수 피크를 포함하고,

상기 제1 흡수 피크는 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대에 위치하고,

상기 제2 흡수 피크는 상기 흡수 스펙트럼에서 제1 흡수 피크보다 짧은 파장에 위치하고,

상기 제2 흡수 피크는 상기 제1 흡수 피크의 옆에 위치하고,

상기 호스트 재료의 방출 스펙트럼의 피크는 상기 제2 흡수 피크보다 긴 파장에 위치하는, 발광 소자.

청구항 6

발광 소자로서,

한 쌍의 전극과;

상기 한 쌍의 전극 사이에 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고,

상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼은 제1 흡수 피크 및 제2 흡수 피크를 포함하고,

상기 제1 흡수 피크는 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대에 위치하고,

상기 제2 흡수 피크는 상기 흡수 스펙트럼에서 제1 흡수 피크보다 짧은 파장 측에 위치하고,

상기 제2 흡수 피크는 상기 제1 흡수 피크의 옆에 위치하고,

상기 호스트 재료의 방출 스펙트럼의 피크는 상기 제2 흡수 피크보다 상기 제1 흡수 피크에 더 가까운, 발광 소자.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합 재료는 헤테로시클릭 화합물을 포함하는, 발광 소자.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

정공 주입층을 더 포함하고,

상기 정공 주입층은 방향족 아민 화합물 및 전자 수용체를 포함하는, 발광 소자.

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

정공 수송층을 더 포함하고,

상기 정공 수송층은 방향족 아민 화합물을 포함하고,

상기 방향족 아민 화합물은 플루오렌일 기를 포함하는, 발광 소자.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극 중 하나는 이테르븀을 포함하는, 발광 소자.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

전자 주입층을 더 포함하고,

상기 전자 주입층은 이테르븀을 포함하는, 발광 소자.

청구항 12

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가장 긴 파장 측의 흡수대는 단일항 기저 상태에서부터 삼중항 여기 상태로의 직접 전이에 해당하는 흡수 과정인, 발광 소자.

청구항 13

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 호스트 재료의 삼중항 여기 에너지의 준위가 상기 게스트 재료의 삼중항 여기 에너지의 준위보다 높은, 발광 소자.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 호스트 재료의 형광 스펙트럼과 상기 호스트 재료의 인광 스펙트럼이 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩하는, 발광 소자.

청구항 15

제1항 내지 제4항, 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지 값과 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대의 피크의 에너지 값의 차이는 0.2 eV 이하인, 발광 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지 값과 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대의 피크의 에너지 값의 차이는 0.1 eV 이하인, 발광 소자.

청구항 17

제3항에 있어서,

상기 두개의 카르바졸 고리는 서로 직접 결합된, 발광 소자.

청구항 18

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 호스트 재료의 형광 스펙트럼과 상기 호스트 재료의 인광 스펙트럼이 상기 게스트 재료의 상기 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩하는, 발광 소자.

청구항 19

제5항에 있어서,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼의 상기 피크의 에너지 값과 상기 게스트 재료의 상기 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대의 피크의 에너지 값의 차이는 0.2 eV 이하인, 발광 소자.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 호스트 재료의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지 값과 상기 게스트 재료의 상기 흡수 스펙트럼에서 가장 긴

파장 측의 흡수대의 피크의 상기 에너지 값의 차이는 0.1 eV 이하인, 발광 소자.

청구항 21

발광 소자로서,

한 쌍의 전극과;

발광층을 포함하고,

상기 발광층은 게스트 재료와 호스트 재료를 포함하고,

상기 호스트 재료의 형광 스펙트럼과 상기 호스트 재료의 인광 스펙트럼이 상기 게스트 재료의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩하는, 발광 소자.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 호스트 재료는 1종의 화합물인, 발광 소자.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 호스트 재료는 복수종의 화합물인, 발광 소자.

청구항 24

제21항에 있어서,

상기 게스트 재료는 상기 호스트 재료에 분산되어 있는, 발광 소자.

청구항 25

제21항에 있어서,

상기 호스트 재료의 삼중항 여기 에너지의 준위가 상기 게스트 재료의 삼중항 여기 에너지의 준위보다 높은, 발광 소자.

청구항 26

제21항에 있어서,

상기 호스트 재료로부터의 형광은 실질적으로 관찰되지 않는, 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 전계 발광(EL) 현상을 사용한 발광 소자에 관련된다(이하, 발광 소자는 또한 유기 EL 소자로 지칭한다).

배경 기술

[0002] 유기 EL 소자는 활발하게 연구되고 개발되고 있다. 유기 EL 소자의 기본적 구조에서, 발광 유기 화합물을 포함하는 층(이하 또한 발광층으로 지칭함)이 한 쌍의 전극 사이에 끼워진다. 유기 EL 소자는 보다 얇고 가벼울 수 있는 가능성, 입력 신호에 대한 고속 응답 및 직류 저전압 구동이 가능함과 같은 특성에 의해 차세대 평판 디스플레이 소자로서 주목받고 있다. 또한, 이러한 발광 소자를 사용한 디스플레이는 콘트라스트 및 화질이 우수하고, 시야각이 넓다는 특징을 갖는다. 또한, 면 광원이므로, 유기 EL 소자는 액정 디스플레이의 백라이트 및 조명 장치와 같은 광원으로서 응용이 시도되어 왔다.

- [0003] 유기 EL 소자의 발광 기작은 캐리어 주입형이다. 즉, 전극 간에 발광층을 끼워서 전압을 인가함으로써 전극으로부터 주입된 전자 및 정공이 재결합하여 발광 물질이 여기되고, 여기 상태가 기저 상태로 이완될 때 발광한다. 2 종의 여기 상태의 유형: 단일항 여기 상태(S^*) 및 삼중항 여기 상태(T^*)가 있을 수 있다. 발광 소자에서 여기 상태의 통계적 생성 비율은 $S^*:T^* = 1:3$ 으로 생각된다.
- [0004] 일반적으로, 발광 유기 화합물의 기저 상태는 단일항 상태이다. 따라서, 단일항 여기 상태(S^*)로부터의 발광은, 그것이 동일 스핀 다중도 간의 전자 전이에 의해 야기되므로 형광으로 지칭된다. 반면에, 삼중항 여기 상태(T^*)로부터의 발광은, 전자 전이가 다른 스핀 다중도 간에서 발생하는 인광이라고 지칭된다. 여기에서, 형광을 발하는 화합물(이하 형광 화합물로 지칭함)에서 일반적으로 인광은 실온에서는 관찰되지 않고, 오직 형광만 관찰된다. 따라서, 형광 화합물을 포함하는 발광 소자에서 내부 양자 효율(주입된 캐리어에 대한 발생 광자의 비율)은 $S^*:T^* = 1:3$ 에 근거하여 25 %의 이론적 한계를 갖는다고 추측된다.
- [0005] 반면에, 인광을 발하는 화합물(이하 인광 화합물로 지칭함)을 사용할 때, 내부 양자 효율 100 %를 이론적으로 달성할 수 있다. 즉, 형광 화합물을 사용할 때보다 높은 발광 효율을 달성할 수 있다. 이러한 이유로, 고효율 발광 소자를 얻기 위해, 인광 화합물을 포함하는 발광 소자가 최근 활발하게 개발되고 있다. 인광 화합물로서, 이리듐 등을 중심 금속으로 가진 유기금속 착물이 그들의 높은 인광 양자 수율 때문에 특히 주목받고 있고, 예를 들어 이리듐을 중심 금속으로 가진 유기금속 착물이 특허 문헌 1에 인광 재료로서 개시되어 있다.
- [0006] 상술한 인광 화합물을 사용하여 발광 소자의 발광층을 제조할 때, 인광 화합물의 농도 켄칭이나 삼중항-삼중항 소멸에 의한 켄칭을 억제하기 위해, 대개 다른 화합물의 매트릭스 중 인광 화합물이 분산되도록 발광층을 제조한다. 이 때, 매트릭스로 작용하는 화합물은 호스트 재료로, 매트릭스 내에 분산된 화합물, 예컨대 인광 화합물은 게스트 재료로 불린다.
- [0007] [참조]
- [0008] [특허 문헌]
- [0009] [특허 문헌 1] 국제 공보 WO 00/70655 팜플렛

발명의 내용

- [0010] 그러나 일반적으로, 유기 EL 소자의 광 추출 효율은 대략 20 % 내지 30 %라고 말해진다. 따라서, 반사 전극 및 투명 전극에 의한 광 흡수를 고려하면, 인광 화합물을 포함하는 발광 소자의 외부 양자 효율은 최대한 대략 25 %의 한계를 갖는다.
- [0011] 본 발명의 한 실시양태의 목적은 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 제공하는 것이다. 본 발명의 한 실시양태의 또 다른 목적은 수명이 긴 발광 소자를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 한 실시양태는 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극 사이에 포함하는 발광 소자이고, 여기서 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 게스트 재료의 흡수 스펙트럼과 중첩되고, 호스트 재료의 여기 에너지가 게스트 재료의 여기 에너지로 전환됨으로써 인광이 발광된다.
- [0013] 본 발명의 다른 실시양태는 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극 사이에 포함하는 발광 소자이고, 여기서 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의(저 에너지 측의) 흡수대와 중첩되고, 호스트 재료의 여기 에너지가 게스트 재료의 여기 에너지로 전환됨으로써 인광이 발광된다.
- [0014] 상기 발광 소자에서, 가장 긴 파장 측의 흡수대가 삼중항 MLCT(금속의 리간드로의 전하 이동) 전이에 기반한 흡수를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 발광 소자에서, 호스트 재료의 발광 스펙트럼은 바람직하게는 형광 스펙트럼이다.
- [0016] 상기 발광 소자에서, 게스트 재료는 바람직하게는 유기금속 착물, 보다 바람직하게는 이리듐 착물이다.
- [0017] 상기 발광 소자에서, 발광 스펙트럼의 피크의 에너지 값과 흡수 스펙트럼의 가장 낮은 에너지 측의 흡수대의 피크의 에너지 값 사이의 차이는 바람직하게는 0.3 eV 이하이다.

[0018] 상기 발광 소자에서, 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의 흡수대의 몰 흡수 계수는 바람직하게는 $5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이다.

[0019] 본 발명의 한 실시양태에 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자가 제공될 수 있다. 본 발명의 다른 실시양태에 따라서, 수명이 긴 발광 소자가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 수반된 도면에서,

도 1a 및 1b는 실시예 1에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고,

도 2는 실시예의 발광 소자의 구조를 나타내고;

도 3은 실시예 2의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;

도 4는 실시예 2의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;

도 5는 실시예 2의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;

도 6은 실시예 2의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고;

도 7은 실시예 2의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내고;

도 8은 실시예 2의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타내고;

도 9는 실시예 3의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;

도 10은 실시예 3의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;

도 11은 실시예 3의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;

도 12는 실시예 3의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고;

도 13은 실시예 3의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내고;

도 14는 실시예 3의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타내고;

도 15는 본 발명의 실시양태의 발광 소자를 나타내고;

도 16은 실시예 1에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고;

도 17은 실시예 4에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고;

도 18은 실시예 5의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;

도 19는 실시예 5의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;

도 20은 실시예 5의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;

도 21은 실시예 5의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고;

도 22는 실시예 5의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내고;

도 23은 실시예 6에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고;

도 24는 실시예 7의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;

도 25는 실시예 7의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;

도 26은 실시예 7의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;

도 27은 실시예 7의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고;

도 28은 실시예 7의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내고;

도 29는 실시예 7의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타내고;

도 30은 실시예 8에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고;

- 도 31은 실시예 9의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 32는 실시예 9의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 33은 실시예 9의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;
- 도 34는 실시예 9의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고;
- 도 35는 실시예 9의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내고;
- 도 36은 실시예 9의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타내고;
- 도 37은 실시예 10에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고;
- 도 38은 실시예 11의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 39는 실시예 11의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 40은 실시예 11의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;
- 도 41은 실시예 11의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고;
- 도 42는 실시예 11의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내고;
- 도 43은 실시예 12에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고;
- 도 44는 실시예 13의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 45는 실시예 13의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 46은 실시예 13의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;
- 도 47은 실시예 13의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고;
- 도 48은 실시예 13의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타내고;
- 도 49는 실시예 14에 따른 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 나타내고;
- 도 50은 실시예 15의 발광 소자의 전류 밀도 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 51는 실시예 15의 발광 소자의 전압 대 휘도 특성을 나타내고;
- 도 52는 실시예 15의 발광 소자의 휘도 대 전류 효율 특성을 나타내고;
- 도 53은 실시예 15의 발광 소자의 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 나타내고; 및
- 도 54는 실시예 15의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 실시양태는 도면을 참조하여 기술될 것이다. 본 발명은 이하의 설명에 제한되지 않고, 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어나지 않고 다양한 변경 및 수정이 만들어질 수 있음은 통상의 기술자에게 쉽게 이해될 것임을 유의한다. 따라서, 본 발명은 이하의 실시양태에서의 설명으로 제한되는 것으로 이해되어서는 안 된다. 이하 기재된 본 발명의 구조에서 동일한 부분 또는 유사한 기능을 가진 부분은 다른 도면에서 동일한 참조 번호로 나타내고, 이러한 부분의 설명은 반복되지 않음을 유의한다.
- [0022] (실시양태 1)
- [0023] 실시양태 1은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 나타낸다.
- [0024] 본 실시양태의 발광 소자는 발광 물질인 게스트 재료와 게스트 재료가 분산되어 있는 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함한다. 게스트 재료는 인광 화합물을 사용한다. 호스트 재료는 1 종 이상의 유기 화합물을 사용할 수 있다.
- [0025] 게스트 재료가 호스트 재료에 분산되어 있는 구조는 발광층의 결정화를 방지할 수 있다. 또한, 게스트 재료의 고농도에 의해 농도 켄칭을 억제하는 것이 가능하고, 따라서 발광 소자는 보다 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

[0026] 본 실시양태에 따라서, 호스트 재료로서 사용한 유기 화합물의 삼중항 여기 에너지의 준위(T_1 준위)가 게스트 재료의 것보다 높은 것이 바람직하다. 이는 호스트 재료의 T_1 준위가 게스트 재료의 것보다 낮을 때, 발광에 기여하는, 게스트 재료의 삼중항 여기 에너지가 호스트 재료에 의해 퀸칭되어, 발광 효율이 감소하기 때문이다.

[0027] (발광의 기초 과정)

[0028] 먼저, 인광 화합물을 게스트 재료로서 사용하는 발광 소자에서 발광의 일반적인 기초 과정을 설명한다.

[0029] (1) 게스트 분자에서 전자 및 정공이 재결합하고, 게스트 분자가 여기되는 경우 (직접 재결합 과정)

[0030] (1-1) 게스트 분자의 여기 상태가 삼중항 여기 상태일 때, 게스트 분자는 인광을 발한다.

[0031] (1-2) 게스트 분자의 여기 상태가 단일항 여기 상태일 때, 단일항 여기 상태의 게스트 분자는 삼중항 여기 상태로 향간 교차(intersystem crossing)하고, 인광을 발한다.

[0032] 즉, (1)의 직접 재결합 과정에서, 게스트 분자의 향간 교차 효율 및 인광 양자 수율이 높은 한, 높은 발광 효율을 얻을 수 있다. 상술한 대로, 호스트 분자의 T_1 준위가 게스트 분자의 것보다 높은 것이 바람직하다.

[0033] (2) 호스트 분자에서 전자 및 정공이 재결합하고, 호스트 분자가 여기 상태에 놓이는 경우 (에너지 이동 과정)

[0034] (2-1) 호스트 물질의 여기 상태가 삼중항 여기 상태이고, 호스트 분자의 T_1 준위가 게스트 분자의 것보다 높을 때, 호스트 분자로부터 게스트 분자로 여기 에너지가 이동하고, 따라서 게스트 분자는 삼중항 여기 상태에 놓인다. 삼중항 여기 상태에서 게스트 분자는 인광을 발한다. 이론상으로 에너지가 게스트 분자의 단일항 여기 에너지 상태(S_1 준위)로 이동할 수 있음을 유의한다: 그러나 많은 경우 게스트 분자의 S_1 준위는 호스트 분자의 T_1 준위보다 높은 에너지를 가지기 때문에, 게스트 분자의 S_1 준위로의 에너지 이동은 주된 에너지 이동 과정이 되기 어렵고; 따라서 이의 설명은 여기에서는 하지 않는다.

[0035] (2-2) 호스트 분자의 여기 상태가 단일항 여기 상태이고, 호스트 분자의 S_1 준위가 게스트 분자의 S_1 준위 및 T_1 준위보다 높을 때, 호스트 분자로부터 게스트 분자로 여기 에너지가 이동하고, 따라서 게스트 분자는 단일항 여기 상태 또는 삼중항 여기 상태에 놓인다. 삼중항 여기 상태의 게스트 분자는 인광을 발한다. 또한, 단일항 여기 상태의 게스트 분자는 삼중항 여기 상태로 향간 교차하고 인광을 발한다.

[0036] 즉, (2)의 에너지 이동 과정에서, 호스트 분자의 삼중항 여기 에너지 및 단일항 여기 에너지 모두가 게스트 분자로 얼마나 효율적으로 이동할 수 있는지가 중요하다.

[0037] (에너지 이동 과정)

[0038] 이하 분자 간의 에너지 이동 과정을 자세히 설명한다.

[0039] 우선, 분자 간의 에너지 이동의 메커니즘로서, 이하 2 개의 메커니즘이 제안된다. 여기 에너지를 제공하는 분자는 호스트 분자로 지칭하고, 여기 에너지를 받아들이는 분자는 게스트 분자로 지칭한다.

[0040] (포스터(Foerster) 메커니즘 (쌍극자-쌍극자 상호작용))

[0041] 포스터 메커니즘(또한 포스터 공명 에너지 이동으로 지칭함)에서 에너지 이동에, 직접적인 분자간의 접촉은 필요하지 않다. 호스트 분자 및 게스트 분자 간의 쌍극자 진동의 공명 현상을 통해, 에너지 이동이 일어난다. 쌍극자 진동의 공명 현상은 호스트 분자가 게스트 분자로 에너지를 제공하게 하고, 따라서 호스트 분자는 기저 상태로 이완되고, 게스트 분자는 여기 상태에 놓인다. 포스터 메커니즘의 속도 상수 $k_{h^* \rightarrow g}$ 를 수식(1)에 나타낸다.

수학식 1

[0042]
$$k_{h^* \rightarrow g} = \frac{9000 c^4 K^2 \phi \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N \tau R^6} \int \frac{f_h(\nu) \epsilon_g(\nu)}{\nu^4} d\nu$$

[0043] 수식 (1)에서, ν 는 진동수를 나타내고, $f'_h(\nu)$ 는 호스트 분자의 정규화된 발광 스펙트럼 (단일항 여기 상태에서부터의 에너지 이동의 형광 스펙트럼 및 삼중항 여기 상태에서부터 에너지 이동의 인광 스펙트럼)을 나타내고, $\epsilon'_g(\nu)$ 는 게스트 분자의 흡수 계수를 나타내고, N 은 아보가드로 수를 나타내고, n 은 매질의 굴절률을 나타내고, R 은 호스트 분자와 게스트 분자 사이의 분자간 거리를 나타내고, τ 는 측정된 여기 상태의 수명(형광 수명 또는 인광 수명)을 나타내고, c 는 광속을 나타내고, ϕ 는 발광 양자 수율(단일항 여기 상태에서부터의 에너지 이동의 형광 양자 수율 및 삼중항 여기 상태에서부터 에너지 이동의 인광 양자 수율)을 나타내고 및 K^2 는 호스트 분자와 게스트 분자 간의 전이 쌍극자 모멘트의 배향의 계수(0 내지 4)를 나타낸다. 무작위 배향에서 $K^2 = 2/3$ 임을 유의한다.

[0044] (텍스터(Dexter) 메커니즘 (전자 교환 상호작용))

[0045] 텍스터 메커니즘(또한 텍스터 전자 이동으로도 지칭함)에서, 호스트 분자 및 게스트 분자는 그들의 궤도가 중첩되는 접촉 유효 범위로 근접하고, 여기 상태의 호스트 분자 및 기저 상태의 게스트 분자는 그들의 전자를 교환하여, 에너지 이동이 일어난다. 텍스터 메커니즘의 속도 상수 $k_{h^* \rightarrow g}$ 를 수식(2)에 나타낸다.

수학식 2

[0046]
$$k_{h^* \rightarrow g} = \left(\frac{2\pi}{h} \right) K^2 \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \int f'_h(\nu) \epsilon'_g(\nu) d\nu$$

[0047] 수식(2)에서, h 는 플랑크 상수를 나타내고, K 는 에너지 차원을 갖는 상수를 나타내고, ν 는 진동수를 나타내고, $f'_h(\nu)$ 는 호스트 분자의 정규화된 발광 스펙트럼(단일항 여기 상태에서부터의 에너지 이동의 형광 스펙트럼 및 삼중항 여기 상태에서부터 에너지 이동의 인광 스펙트럼)을 나타내고, $\epsilon'_g(\nu)$ 는 게스트 분자의 정규화된 흡수 스펙트럼을 나타내고, L 은 실효 분자 반경(effective molecular radius)을 나타내고 및 R 은 호스트 분자와 게스트 분자 사이의 분자간 거리를 나타낸다.

[0048] 이 때, 호스트 분자로부터 게스트 분자로의 에너지 이동 효율(에너지 이동 효율 Φ_{ET})은 수식 (3)으로 표시된다고 생각된다. 수식에서, k_r 은 호스트 분자의 발광 과정 (단일항 여기 상태에서부터의 에너지 이동의 형광 및 삼중항 여기 상태에서부터 에너지 이동의 인광)의 속도 상수를 나타내고, k_n 은 호스트 분자의 비발광 과정(열적 비활성화 또는 항간 교차)의 속도 상수를 나타내고 및 τ 는 호스트 물질의 측정된 여기 상태의 수명을 나타낸다.

수학식 3

[0049]
$$\Phi_{ET} = \frac{k_{h^* \rightarrow g}}{k_r + k_n + k_{h^* \rightarrow g}} = \frac{k_{h^* \rightarrow g}}{\left(\frac{1}{\tau}\right) + k_{h^* \rightarrow g}}$$

[0050] 우선, 수식 (3)에 따라서, 에너지 이동 효율 Φ_{ET} 를 증가시키기 위해, 에너지 이동의 속도 상수 $k_{h^* \rightarrow g}$ 를 다른 경합하는 속도 상수 $k_r + k_n (=1/\tau)$ 에 비해 더 증가시킬 수 있다. 그리고, 에너지 이동의 속도 상수 $k_{h^* \rightarrow g}$ 를 증가시키기 위해, 수식 (1) 및 (2)에 기초하여, 포스터 메커니즘 및 텍스터 메커니즘에서, 호스트 분자의 발광 스펙트럼(단일항 여기 상태에서부터의 에너지 이동의 형광 스펙트럼이 삼중항 여기 상태에서부터의 에너지 이동의 인광 스펙트럼과 크게 중첩된다) 및 게스트 분자의 흡수 스펙트럼이 바람직하다.

[0051] 이 때, 본 발명의 한 실시양태는 한 쌍의 전극 사이에, 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고, 호스트 재료의 발광 스펙트럼이 게스트 재료의 흡수 스펙트럼과 중첩되고, 호스트 재료의 여기 에너지가

게스트 재료의 여기 에너지로 전환됨에 의해 인광을 발하는 발광 소자이다.

- [0052] 본 발명의 한 실시양태에 따라서, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩을 사용하여, 호스트 재료로부터 게스트 재료로 에너지가 원활하게 이동하여 에너지 이동 효율이 높다. 따라서, 본 발명의 한 실시양태에 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자가 실현될 수 있다.
- [0053] 상술한 에너지 이동 과정에 비추어, 호스트 분자의 여기 에너지가 게스트 분자로 이동하기 전에, 호스트 분자 자체가 여기 에너지를 광 또는 열로서 방출하여 비활성화될 때, 발광 효율은 감소하고, 수명은 단축된다. 그러나 본 발명의 한 실시양태에 따라서, 에너지가 원활하게 이동하여 여기 에너지의 비활성화가 억제될 수 있다. 따라서 수명이 긴 발광 소자가 실현될 수 있다.
- [0054] 여기서, 본 발명자들은 호스트 분자의 발광 스펙트럼과 게스트 분자의 흡수 스펙트럼 간의 중첩을 고려할 때, 게스트 분자의 흡수 스펙트럼에서 가장 긴 파장 측의(가장 낮은 에너지 측의) 흡수대가 중요함을 고려하였다.
- [0055] 본 실시양태에 따라서, 게스트 재료로 인광 화합물을 사용하였다. 인광 화합물의 흡수 스펙트럼에서, 발광에 가장 크게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대는 단일항 기저 상태에서부터 삼중항 여기 상태로의 직접 전이에 해당하는 흡수 파장 및 그 흡수 파장의 근방이며, 이는 가장 긴 파장 측의 위에 있다. 따라서, 호스트 재료의 발광 스펙트럼(형광 스펙트럼 및 인광 스펙트럼)이 인광 화합물의 흡수 스펙트럼에의 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되는 것이 바람직한 것으로 생각된다.
- [0056] 예를 들면, 대부분의 유기금속 착물, 특히 발광 이리듐 착물은 가장 긴 파장 측의 흡수대로서 500 nm 내지 600 nm 부근의 넓은 흡수대를 가진다(사실상, 넓은 흡수대는 발광 파장에 따라서 보다 짧거나 또는 보다 긴 파장 측의 위에 있을 수 있다). 상기 흡수대는 주로 삼중항 MLCT(금속의 리간드로의 전하 이동) 전이에 기반한다. 흡수대는 또한 삼중항 $\pi-\pi^*$ 전이 및 단일항 MLCT 전이에 기반한 흡수를 포함하고, 상기 흡수는 서로 중첩되어 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의 위에 넓은 흡수대를 형성함을 유의한다. 따라서, 상술된 바와 같이, 게스트 재료로 유기금속 착물(특히 이리듐 착물)을 사용할 때, 가장 긴 파장 측의 위의 넓은 흡수대가 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 크게 중첩되는 것이 바람직하다.
- [0057] 따라서 본 발명의 다른 실시양태는 한 쌍의 전극 사이에, 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고, 호스트 재료의 발광 스펙트럼이 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되고, 호스트 재료의 여기 에너지가 게스트 재료의 여기 에너지로 전환됨에 의해 인광을 발하는 발광 소자이다.
- [0058] 상기 발광 소자에서, 흡수대는 바람직하게는 삼중항 MLCT 전이에 기반한 흡수를 포함한다. 삼중항 MLCT 여기 상태는 게스트 재료인 인광 화합물의 가장 낮은 삼중항 여기 상태이고, 따라서 인광 화합물은 이로부터 인광을 발한다. 즉, 삼중항 MLCT 여기 상태에서부터의 인광은 발광 이외의 비활성화 과정에 관련되지 않고, 따라서 상기 여기 상태의 존재율을 가능한 높게 만들어서 고 발광 효율을 얻을 수 있다고 생각된다. 상기 이유로, 삼중항 MLCT 전이에 기반한 흡수를 사용하여, 호스트 재료로부터 삼중항 MLCT 여기 상태로 에너지가 직접 이동하는, 많은 에너지 이동 과정이 바람직하다. 상기 발광 소자에서, 게스트 재료는 바람직하게는 유기금속 착물, 보다 바람직하게는 이리듐 착물이다.
- [0059] 본 발명자들은 호스트 분자가 삼중항 여기 상태에 있을 때(상기 (2-1))와 비교하여, 호스트 분자가 단일항 여기 상태일 때(상기 (2-2)), 에너지가 게스트 분자, 즉 인광 화합물로 거의 이동하지 않기 쉽고, 발광 효율은 감소하기 쉽다는 것을 발견하였다. 따라서 본 발명자들은 그 사실을 과제로서 주목하였다.
- [0060] 호스트 재료로 형광 화합물이 일반적으로 사용되나, 이의 형광 수명(τ)은 나노초의 단위로, 매우 짧다(k_f+k_{nr} 은 높다). 이는 단일항 여기 상태에서부터 기저 상태(단일항)로의 전이가 허용된 전이이기 때문이다. 수식 (3)으로부터, 이는 에너지 이동 효율 Φ_{ET} 에는 불리하다. 이를 고려하면, 일반적으로 단일항 여기 상태의 호스트 재료로부터 게스트 재료로의 에너지 이동은 거의 일어나기 어렵다.
- [0061] 그러나, 본 발명의 한 실시양태는 이러한, 단일항 여기 상태의 호스트 재료로부터 게스트 재료로의 에너지 이동 효율의 문제점을 극복할 수 있다. 즉, 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 발광 소자는 한 쌍의 전극 사이에, 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함하는 발광층을 포함하고, 호스트 재료의 형광 스펙트럼은 바람직하게는 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되고, 그 중첩을 사용하여 호스트 재료의 여기 에너지가 게스트 재료의 여기 에너지로 전환됨에 의해 인광을 발한다.
- [0062] 즉, 본 발명의 한 실시양태에 따른 발광 소자에서, 호스트 재료의 형광 스펙트럼은 게스트 재료의 흡수 스펙트

럼의 가장 긴 파장 측의 흡수대와 중첩되고, 그 중첩을 사용하여 호스트 재료의 여기 에너지가 게스트 재료의 여기 에너지로 전환됨에 의해 인광을 발한다. 이러한 구성은 단일항 여기 에너지의 비활성화를 억제할 수 있다. 따라서 본 발명의 한 실시양태를 응용하면, 소자의 효율 및 이의 수명에도 영향을 줄 수 있는, 호스트 재료의 단일항 여기 에너지의 비활성화를 억제할 수 있어서, 수명이 긴 발광 소자를 실현할 수 있다. 이 때, 호스트 재료의 여기 에너지가 충분히 인광 화합물로 이동하고, 단일항 여기 상태에서부터의 형광은 실질적으로 관찰되지 않는 것이 바람직하다.

- [0063] 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼이 충분히 중첩되게 하기 위해, 발광 스펙트럼의 피크의 에너지 값과 흡수 스펙트럼의 가장 낮은 에너지 측의 흡수대의 피크의 에너지 값의 차이는 바람직하게는 0.3 eV 이하이다. 차이는 더 바람직하게는 0.2 eV 이하이며, 보다 더 바람직하게는 0.1 eV 이하이다.
- [0064] 또한 단일항 여기 상태의 호스트 재료로부터의 에너지 이동에서, 포스터 메커니즘이 중요하게 생각된다. 이를 고려하면, 수식 (1)로부터 게스트 재료의 가장 긴 파장 측의 흡수대의 몰 흡수 계수는 바람직하게는 $2000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이고, 보다 바람직하게는 $5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이다.
- [0065] 본 실시양태는 다른 실시양태와 적당히 조합할 수 있음을 유의한다.
- [0066] (실시양태 2)
- [0067] 본 실시양태는 도 15를 참조하여 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 나타낸다.
- [0068] 도 15의 (a)는 제1 전극(103)과 제2 전극(108) 사이에 EL층(102)을 포함하는 발광 소자를 나타낸다. 도 15의 (a)의 발광 소자는 제1 전극(103) 위에 순서대로 적층한, 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704) 및 전자 주입층(705)과 그 위에 제공된 제2 전극(108)을 포함한다.
- [0069] 제1 전극(103)은 바람직하게는 높은 일 함수(구체적으로는, 4.0 eV 이상)를 가진, 금속, 합금, 전도성 화합물, 이들의 혼합물 등을 사용하여 제조된다. 구체적 예는 산화 인듐-산화 주석(ITO: 산화 인듐 주석), 규소 또는 산화 규소를 함유한 산화 인듐-산화 주석, 산화 인듐-산화 아연(산화 인듐 아연), 산화 텅스텐 및 산화 아연을 함유한 산화 인듐(IWZO) 등을 포함한다. 상기 전도성 금속 산화물의 필름은 보통 스퍼터링법에 의해 제조되지만, 졸-겔법 등을 응용하여 제조될 수도 있다. 예를 들면, 산화 인듐-산화 아연 필름은, 산화 아연을 산화 인듐에 1 중량% 내지 20 중량%로 첨가한 표적물을 사용하여 스퍼터링법에 의해 제조할 수 있다. 또한 IWZO 필름은, 산화 텅스텐을 산화 인듐에 0.5 중량% 내지 5 중량%로, 산화 아연을 산화 인듐에 0.1 중량% 내지 1 중량%로 첨가한 표적물을 사용해서 스퍼터링법에 의해 제조할 수 있다. 기타 예는 그래핀(graphene), 금, 백금, 니켈, 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 구리, 팔라듐, 금속 재료의 질화물(예를 들면, 질화 티탄) 등이 있다.
- [0070] EL층(102)에 포함되고, 제1 전극(103)에 접하여 제조되는 층이, 유기 화합물과 전자 수용체(수용체)를 혼합하여 제조되는 후술하는 복합 재료를 사용하여 제조될 때, 제1 전극(103)은 일 함수에 상관없이, 임의의 다양한 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물 등을 사용하여 제조할 수 있고; 예를 들어 알루미늄, 은, 알루미늄을 함유하는 합금(예를 들면, Al-Si) 등도 또한 사용할 수 있다.
- [0071] 제1 전극(103)은, 예를 들면 스퍼터링법이나 증착법(진공 증착법을 포함) 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0072] 제2 전극(108)은 바람직하게는 낮은 일 함수(바람직하게는 3.8 eV 이하)를 가진, 임의의 금속, 합금, 전기 전도성 화합물, 이들의 혼합물 등을 사용하여 제조한다. 구체적인 예는 주기율표의 1족 및 2족에 속하는 원소, 즉 알칼리 금속, 예컨대 리튬 및 세슘, 알칼리 토금속, 예컨대 칼슘 및 스트론튬, 마그네슘, 이들의 합금(예를 들면, Mg-Ag 및 Al-Li), 희토류 금속, 예컨대 유토포 및 이테르븀, 이들의 합금, 알루미늄, 은 등을 포함한다.
- [0073] EL층(102)에 포함되고, 제2 전극(108)에 접하여 제조되는 층이, 유기 화합물과 전자 공여체(공여체)를 혼합해서 제조되는 후술하는 복합 재료를 사용하여 제조될 때, 제2 전극(108)은 일 함수에 상관없이, 임의의 다양한 전도성 재료, 예컨대 Al, Ag, ITO, 규소 또는 산화 규소를 함유한 산화 인듐-산화 주석을 사용하여 제조할 수 있다.
- [0074] 제2 전극(108)을 제조할 때, 진공 증착법이나 스퍼터링법을 사용할 수 있음을 유의한다. 은 페이스트 등을 사용할 경우에는 코팅법, 잉크젯법 등을 사용할 수 있다.
- [0075] EL층(102)은 적어도 발광층(703)을 포함한다. EL층(102)의 일부로는 공지된 물질을 사용할 수 있고, 저분자 화합물 또는 고분자 화합물의 어느 하나를 사용할 수 있다. EL층(102)을 제조하는 물질은 유기 화합물을 포함할 수 있거나 무기 화합물을 일부로서 포함할 수 있음을 유의한다.

- [0076] 또한, 도 15의 (a)에 나타난 바와 같이, EL층(102)은 발광층(703) 뿐만 아니라 이하 층들: 높은 정공 주입성을 가진 물질을 포함하는 정공 주입층(701), 높은 정공 수송성을 가진 물질을 포함하는 정공 수송층(702), 높은 전자 수송성을 가진 물질을 포함하는 전자 수송층(704), 높은 전자 주입성을 가진 물질을 포함하는 전자 주입층(705) 등의 적합한 조합을 포함한다.
- [0077] 정공 주입층(701)은 높은 정공 주입성을 가진 물질을 포함하는 층이다. 높은 정공 주입성을 가진 물질의 예는 금속 산화물, 예컨대 몰리브덴 산화물, 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 레늄 산화물, 루테튬 산화물, 크롬 산화물, 지르코늄 산화물, 하프늄 산화물, 탄탈륨 산화물, 은 산화물, 텅스텐 산화물 및 망간 산화물을 포함한다. 다르게는, 프탈로시아닌계 화합물, 예컨대 프탈로시아닌(약칭: H₂Pc), 구리(II) 프탈로시아닌(약칭: CuPc)를 사용할 수 있다.
- [0078] 다른 예는 저분자 유기 화합물인 방향족 아민 화합물 등, 예컨대 4,4',4"-트리스(*N,N'*-디페닐아미노)트리페닐아민(약칭: TDATA), 4,4',4"-트리스[*N'*-(3-메틸페닐)-*N'*-페닐아미노]트리페닐아민(약칭: MTDATA), 4,4'-비스[*N'*-(4-디페닐아미노페닐)-*N'*-페닐아미노]비페닐(약칭: DPAB), 4,4'-비스[*N'*-(4-[*N'*-(3-메틸페닐)-*N'*-페닐아미노]페닐)-*N'*-페닐아미노]비페닐(약칭: DNTPD), 1,3,5-트리스[*N'*-(4-디페닐아미노페닐)-*N'*-페닐아미노]벤젠(약칭: DPA3B), 3-[*N'*-(9-페닐카르바졸-3-일)-*N'*-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA1), 3,6-비스[*N'*-(9-페닐카르바졸-3-일)-*N'*-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA2) 및 3-[*N'*-(1-나프틸)-*N'*-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCN1)을 포함한다.
- [0079] 또 다른 예는 고분자 화합물(예를 들어, 올리고머, 덴드리머 및 폴리머), 예컨대 폴리(*N'*-비닐카르바졸)(약칭: PVK), 폴리(4-비닐트리페닐아민)(약칭: PVTPA), 폴리[*N'*-(4-[*N'*-(4-디페닐아미노)페닐]페닐)-*N'*-페닐아미노]페닐]메타크릴아미드(약칭: PTPDMA) 및 폴리[*N,N'*-비스(4-부틸페닐)-*N,N'*-비스(페닐)벤지딘](약칭: 폴리-TPD) 및 산을 첨가한 고분자 화합물, 예컨대 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌술폰산)(PEDOT/PSS) 및 폴리아닐린/폴리(스티렌술폰산)(PAni/PSS)을 포함한다.
- [0080] 정공 주입층(701)은 유기 화합물과 전자 수용체(수용체)를 결합하여 제조되는 복합 재료를 사용하여 제조할 수 있다. 이러한 복합 재료는 전자 수용체에 의해 유기 화합물에 정공이 발생하기 때문에 높은 정공 주입성 및 정공 수송성을 갖는다. 상기 경우에, 유기 화합물은 바람직하게는 발생한 정공의 수송에 우수한 재료(높은 정공 수송성을 가진 물질)이다.
- [0081] 복합 재료로 사용하는 유기 화합물의 예는 다양한 화합물, 예컨대 방향족 아민 화합물, 카르바졸 유도체, 방향족 탄화수소 및 고분자 화합물(예를 들어, 올리고머, 덴드리머 및 폴리머)이 될 수 있다. 복합 재료로 사용하는 유기 화합물은 바람직하게는 높은 정공 수송성을 갖는 유기 화합물이고, 구체적으로 바람직하게는 10⁻⁶ cm²/V·s 이상의 정공 이동도를 갖는 물질이다. 상기 물질 외에, 전자보다 정공을 더 수송하는 성질을 가진 임의의 물질을 사용할 수 있다. 이하에서는, 복합 재료로 사용할 수 있는 유기 화합물을 구체적으로 기술한다.
- [0082] 복합 재료로 사용할 수 있는 유기 화합물의 예는 방향족 아민 화합물, 예컨대 TDATA, MTDATA, DPAB, DNTPD, DPA3B, PCzPCA1, PCzPCA2, PCzPCN1, 4,4'-비스[*N'*-(1-나프틸)-*N'*-페닐아미노]비페닐(약칭: NPB 또는 α-NPD), *N,N'*-비스(3-메틸페닐)-*N,N'*-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'디아민(약칭: TPD) 및 4-페닐-4'-(9-페닐플루오렌-9-일)트리페닐아민(약칭: BPAFLP) 및 카르바졸 유도체, 예컨대 4,4'-디(*N'*-카르바졸릴)비페닐(약칭: CBP), 1,3,5-트리스[4-(*N'*-카르바졸릴)페닐]벤젠(약칭: TCPB), 9-[4-(*N'*-카르바졸릴)페닐]-10-페닐안트라센(약칭: CzPA), 9-페닐-3-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9-*H'*-카르바졸(약칭: PCzPA) 및 1,4-비스[4-(*N'*-카르바졸릴)페닐]-2,3,5,6-테트라페닐벤젠이다.
- [0083] 다른 예는 방향족 탄화수소 화합물, 예컨대 2-*tert*-부틸-9,10-디(2-나프틸)안트라센(약칭: t-BuDNA), 2-*tert*-부틸-9,10-디(1-나프틸)안트라센, 9,10-비스(3,5-디페닐페닐)안트라센(약칭: DPPA), 2-*tert*-부틸-9,10-비스(4-페닐페닐)안트라센(약칭: t-BuDBA), 9,10-디(2-나프틸)안트라센(약칭: DNA), 9,10-디페닐안트라센(약칭: DPAnth), 2-*tert*-부틸안트라센(약칭: t-BuAnth), 9,10-비스(4-메틸-1-나프틸)안트라센(약칭: DMNA), 9,10-비스[2-(1-나프틸)페닐]-2-*tert*-부틸 안트라센, 9,10-비스[2-(1-나프틸)페닐]안트라센 및 2,3,6,7-테트라메틸-9,10-디(1-나프틸)안트라센이다.
- [0084] 또한 다른 예는 방향족 탄화수소 화합물, 예컨대 2,3,6,7-테트라메틸-9,10-디(2-나프틸)안트라센, 9,9'-비안트릴, 10,10'-디페닐-9,9'비안트릴, 10,10'-비스(2-페닐페닐)-9,9'비안트릴, 10,10'-비스[(2,3,4,5,6-펜타페닐)페닐]-9,9'비안트릴, 안트라센, 테트라센, 루브렌, 페릴렌, 2,5,8,11-테트라(*tert*-부틸)페릴렌, 펜타센, 코로넨, 4,4'-비스(2,2-디페닐비닐)비페닐(약칭: DPVBi) 및 9,10-비스[4-(2,2-디페닐비닐)페닐]안트라센(약칭:

DPVPA)이다.

- [0085] 또한 전자 수용체의 예는 유기 화합물, 예컨대 7,7,8,8-테트라시아노-2,3,5,6-테트라플루오로퀴노디메탄(약칭: F₄-TCNQ) 및 클로라닐, 전이 금속 산화물, 주기율표에서 4족 내지 8족에 속하는 금속의 산화물 등이다. 구체적으로는 산화 바나듐, 산화 니오븀, 산화 탄탈륨, 산화 크롬, 산화 몰리브덴, 산화 텅스텐, 산화 망간 및 산화 레늄은 전자 수용성이 높기 때문에 바람직하다. 그 중에서도 산화 몰리브덴은 공기 중에서 안정하고, 흡습성이 낮고, 취급하기 쉽기 때문에 특히 바람직하다.
- [0086] 상술한 전자 수용체 및 상술한 고분자 화합물, 예컨대 PVK, PVTPA, PTPDMA 또는 폴리-TPD를 사용하여 복합 재료를 제조할 수 있고, 정공 주입층(701)에 사용할 수 있다.
- [0087] 정공 수송층(702)은 정공 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 정공 수송성이 높은 물질의 예는 방향족 아민 화합물, 예컨대 NPB, TPD, BPAFLP, 4,4'-비스[N-(9,9-디메틸플루오렌-2-일)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: DFLDPBi) 및 4,4'-비스[N-(스피로-9,9'-비플루오렌-2-일)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: BSPB)이다. 여기에 언급한 물질은 주로 10⁻⁶ cm²/V·s 이상의 정공 이동도를 갖는 물질이다. 상기 물질 외에, 전자보다 정공을 더 수송하는 성질을 가진 임의의 물질을 사용할 수 있음을 유의한다. 정공 수송성이 높은 물질을 포함하는 층은 단일 층으로 한정되지 않고, 임의의 상기 물질을 포함하는 2 이상의 층으로 적층한 것도 될 수 있음을 유의한다.
- [0088] 다르게는, 정공 수송층(702)은 카르바졸 유도체, 예컨대 CBP, CzPA 또는 PCzPA, 또는 안트라센 유도체, 예컨대 t-BuDNA, DNA 또는 DPAnth를 사용하여 제조할 수 있다.
- [0089] 또 다르게는, 정공 수송층(702)은 고분자 화합물, 예컨대 PVK, PVTPA, PTPDMA 또는 폴리-TPD를 사용하여 제조할 수 있다.
- [0090] 발광층(703)은 발광 물질을 포함하는 층이다. 본 실시양태의 발광층(703)은 게스트 재료 및 호스트 재료를 포함한다. 호스트 재료로서 복수의 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는 실시양태 1을 참조할 수 있다.
- [0091] 인광 화합물로서는, 유기 금속 착물이 바람직하고, 특히 이리듐 착물이 바람직하다. 상술한 포스터 메커니즘에 의한 에너지 이동을 고려하면, 인광 화합물의 가장 긴 파장 측의 흡수대의 몰 흡수 계수는 바람직하게는 2000 M⁻¹·cm⁻¹ 이상이고, 보다 바람직하게는 5000 M⁻¹·cm⁻¹ 이상이다. 이러한 높은 몰 흡수 계수를 갖는 화합물의 구체적 예는 비스(3,5-디메틸-2-페닐피라지나토)(디피발로일메타나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]), (아세틸아세토나토)비스(4,6-디페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(dppm)₂(acac)]), 비스(2,3,5-트리페닐피라지나토)(디피발로일메타나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(tppr)₂(dpm)]), (아세틸아세토나토)비스(6-메틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(mppm)₂(acac)]), (아세틸아세토나토)비스(6-tert-부틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(tBuppm)₂(acac)]) 등을 포함한다. 특히, [Ir(dppm)₂(acac)]와 같이, 몰 흡수 계수가 5000 M⁻¹·cm⁻¹ 이상인 재료는 외부 양자 효율이 약 30 %인 고효율 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [0092] 호스트 재료로 전자를 받아들이기 쉬운 화합물(대표적으로는, 헤테로시클릭 화합물)과 정공을 받아들이기 쉬운 화합물(대표적으로는, 방향족 아민 화합물 또는 카르바졸 화합물)의 혼합 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로, 발광층은 정공 수송과 전자 수송 사이에 우수한 캐리어 밸런스를 갖출 수 있고, 이에 따라 발광 효율 및 수명을 향상시킬 수 있다. 호스트 재료의 구체적 예는 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f,h]퀴놀살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)과 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP)의 혼합 재료, 2mDBTPDBq-II와 4, 4'-디(1-나프틸)-4"-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)-트리페닐아민(약칭: PCBNBB)의 복합 재료, 2-[4-(3,6-디페닐-9H-카르바졸-9-일)페닐]디벤조[f,h]퀴놀살린(약칭: 2CzPDBq-III)과 PCBNBB의 복합 재료, 2-[4-(디벤조티오펜-4-일)페닐]-1-페닐-1H-벤조이미다졸(약칭: DBTBIIm-II)과 4,4',4"-트리스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]-트리페닐아민(약칭: 1'-TNATA)의 복합 재료 등을 포함한다. 다르게는, 호스트 재료로 2mDBTPDBq-II와 다음의 것: 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: NPB), 4-(1-나프틸)-4'-페닐트리페닐아민(약칭: αNBA1BP), 2,7-비스[N-(디페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]-스피로-9,9'-비플루오렌(약칭: DPA2SF), 9-페닐-9H-3-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)카르바졸(약칭: PCCP) 및 1'-TNATA 중 임의의 것의 혼합 재료를 사용하는 것도 가능하다. 상기 물질에 제한되지 않고, 임의의 다른 공지된 호스트 재료를 또한 사용할 수 있음을 유의한다.
- [0093] 또한, 복수의 층을 제공하고 이들의 발광 색상을 상이하게 함으로써, 발광 소자 전체로서 원하는 색상의 발광을

얻을 수 있다. 예를 들어, 발광층을 2 개 갖는 발광 소자에서 제1의 발광층의 발광 색상과 제2의 발광층의 발광 색상을 보색으로 하여, 발광 소자 전체로서 백색 발광하는 발광 소자를 제조할 수 있다. 단어 "보색"은 색상이 혼합될 때 무채색이 되는 색상 관계를 의미함을 유의한다. 즉, 발광 색상이 보색인 물질들로부터 얻어진 광을 혼합하여 백색 발광을 얻을 수 있다. 이는 발광층을 3 개 이상 갖는 발광 소자에도 적용할 수 있다.

[0094] 전자 수송층(704)은 전자 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 수송성이 높은 물질의 예는 금속 착물, 예컨대 Alq_3 , 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀레이토)알루미늄(약칭: $Almq_3$), 비스(10-히드록시벤조[*h*]퀴놀리나토)베릴륨(약칭: $BeBq_2$), $BAlq$, $Zn(BOX)_2$ 및 비스[2-(2-히드록시페닐)벤조티아졸라토]아연(약칭: $Zn(BTZ)_2$)이다. 다른 예는 헤테로방향족 화합물, 예컨대 2-(4-비페닐릴)-5-(4-*tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(약칭: PBD), 1,3-비스[5-(*p-tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠(약칭: OXD-7), 3-(4-*tert*-부틸페닐)-4-페닐-5-(4-비페닐릴)-1,2,4-트리아졸(약칭: TAZ), 3-(4-*tert*-부틸페닐)-4-(4-에틸페닐)-5-(4-비페닐릴)-1,2,4-트리아졸(약칭: *p*-EtTAZ), 바소페난트롤린(약칭: BPhen), 바소큐프로인(약칭: BCP), 4,4'-비스(5-메틸벤조사졸-2-일)스틸벤(약칭: BzOs)이다. 또 다른 예는 고분자 화합물, 예컨대 폴리(2,5-피리딘-디일)(약칭: PPy), 폴리[(9,9-디헥실플루오렌-2,7-디일)-*코*-(피리딘-3,5-디일)](약칭: PF-Py) 및 폴리[(9,9-디옥틸플루오렌-2,7-디일)-*코*-(2,2-비피리딘-6,6'-디일)](약칭: PF-BPy)이다. 여기에 언급한 물질은 주로 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상의 전자 이동도를 갖는 물질이다. 상기 물질 외에, 전자보다 정공을 더 수송하는 성질을 가진 임의의 물질을 전자 수송층으로 사용할 수 있음을 유의한다.

[0095] 또한, 전자 수송층은 단일층으로 제한되지 않고, 임의의 상기 물질을 포함하는 2 이상의 층으로 적층한 것도 될 수 있다.

[0096] 전자 주입층(705)은 전자 주입성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 주입층(705)에 사용할 수 있는 물질의 예는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 이들의 화합물, 예컨대 리튬, 세슘, 칼슘, 플루오린화 리튬, 플루오린화 세슘, 플루오린화 칼슘 및 리튬 산화물, 희토류 금속 화합물, 예컨대 플루오린화 에르븀 및 상술한 전자 수송층(704)에 사용되는 물질이다.

[0097] 다르게는, 전자 주입층(705)에 유기 화합물과 전자 공여체(공여체)를 혼합하여 제조되는 복합 재료를 사용할 수 있다. 이러한 복합 재료는 전자 공여체에 의해 유기 화합물에 전자가 발생하기 때문에, 전자 주입성 및 전자 수송성이 높다. 여기서 유기 화합물은 발생한 전자의 수송에 우수한 재료인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 상술한 전자 수송층(704)을 위한 임의의 물질(예컨대, 금속 착물 및 헤테로방향족 화합물)을 사용할 수 있다. 전자 공여체로서는 유기 화합물에 대해 전자 공여성을 나타내는 물질을 사용할 수 있다. 전자 공여체의 바람직한 구체적인 예는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속, 예컨대 리튬, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 에르븀 및 이테르븀 및 알칼리 금속 산화물 및 알칼리 토금속 산화물, 예컨대 리튬 산화물, 칼슘 산화물 및 바륨 산화물이다. 또한, 산화 마그네슘과 같은 루이스 염기 또는 테트라티아폴발렌(약칭: TTF)과 같은 유기 화합물도 사용할 수 있다.

[0098] 상술한 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704) 및 전자 주입층(705)은 각각 증착법(진공 증착법을 포함한다), 잉크젯법 또는 코팅법 등의 방법으로 제조할 수 있음을 유의한다.

[0099] 복수의 EL층은 도 15의 (b)에 나타낸 바와 같이, 제1 전극(103)과 제2 전극(108) 사이에 적층될 수 있다. 이 경우, 적층된 제1 EL층(800)과 제2 EL층(801) 사이에 전하 발생층(803)을 제공하는 것이 바람직하다. 전하 발생층(803)은 상술한 복합 재료를 사용하여 제조할 수 있다. 또한, 전하 발생층(803)은 복합 재료를 포함하는 층과 다른 재료를 포함하는 층의 적층 구조일 수 있다. 이 경우, 다른 재료를 포함하는 층으로서, 전자 공여 물질과 전자 수송성이 높은 물질을 포함하는 층, 투명 전도성 필름으로 제조되는 층 등을 사용할 수 있다. 이러한 구성을 갖는 발광 소자는 에너지의 이동 및 쉐딩 문제가 일어나기 어렵고, 재료의 선택의 폭이 넓으므로, 높은 발광 효율 및 긴 수명을 모두 갖는 발광 소자를 용이하게 얻을 수 있다. 또한, 한 EL층에서는 인광 발광을 그리고 다른 EL층에서는 형광 발광을 제공하는 발광 소자도 쉽게 얻을 수 있다. 상기 구조는 상술한 EL층의 임의의 구조와 조합시킬 수 있다.

[0100] 또한, EL층의 발광 색상을 상이하게 함으로써, 발광 소자 전체로서 원하는 색상의 발광을 얻을 수 있다. 예를 들면, EL층을 2 개 갖는 발광 소자에서 제1 및 제2 EL층의 발광 색상을 보색으로 하여, 발광 소자 전체로서 백색 발광하는 발광 소자를 제조할 수 있다. 또한, 이는 EL층을 3 개 이상 갖는 발광 소자에도 동일하게 적용된다.

[0101] 도 15의 (c)에 나타낸 바와 같이, EL층(102)은 제1 전극(103)과 제2 전극(108) 사이에 정공 주입층(701), 정공

수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입 버퍼층(706), 전자 계전(relay)층(707) 및 제2 전극(108)에 접하는 복합 재료층(708)을 포함할 수 있다.

- [0102] 특히 스퍼터링법으로 제2 전극(108)을 제조할 때 EL층(102)이 받는 손상을 감소시킬 수 있으므로, 제2 전극(108)에 접하는 복합 재료층(708)을 제공하는 것이 바람직하다. 복합 재료층(708)은 정공 수송성이 높은 유기 화합물에 수용체 물질을 함유시킨, 상술한 복합 재료를 사용하여 제조할 수 있다.
- [0103] 또한, 전자 주입 버퍼층(706)을 제공함으로써, 복합 재료층(708)과 전자 수송층(704) 사이의 주입 장벽을 감소시킬 수 있고, 따라서 복합 재료층(708)에 발생한 전자를 전자 수송층(704)에 용이하게 주입할 수 있다.
- [0104] 전자 주입 버퍼층(706)은 전자 주입성이 높은 물질, 예컨대 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 상기 금속의 화합물(예를 들어, 알칼리 금속 화합물(산화 리튬 등의 산화물, 할로겐화물 및 탄산 리튬 또는 탄산 세슘 등의 탄산염을 포함), 알칼리 토금속 화합물(산화물, 할로겐화물 및 탄산염을 포함) 또는 희토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물 및 탄산염을 포함))을 사용하여 제조할 수 있다.
- [0105] 또한, 전자 주입 버퍼층(706)이 전자 수송성이 높은 물질과 공여체 물질을 함유하는 경우에는, 전자 수송성이 높은 물질에 대한 공여체 물질의 질량비가 0.001:1 내지 0.1:1의 범위에 있도록 공여체 물질을 첨가하는 것이 바람직하다. 공여체 물질로서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 상기 금속의 화합물(예를 들어, 알칼리 금속 화합물(산화 리튬 등의 산화물, 할로겐화물 및 탄산 리튬 또는 탄산 세슘 등의 탄산염을 포함), 알칼리 토금속 화합물(산화물, 할로겐화물 및 탄산염을 포함) 및 희토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물 및 탄산염을 포함)) 뿐 아니라 유기 화합물, 예컨대 테트라티아나프타센(약칭: TTN), 니켈로센 또는 데카메틸니켈로센이 사용될 수 있음을 유의한다. 전자 수송성이 높은 물질로서, 상기 기재한 전자 수송층(704)의 재료와 유사한 재료도 사용될 수 있음을 유의한다.
- [0106] 또한, 전자 주입 버퍼층(706)과 복합 재료층(708) 사이에 전자 계전층(707)을 형성하는 것이 바람직하다. 전자 계전층(707)은 반드시 제공할 필요는 없으나, 전자 수송성이 높은 전자 계전층(707)을 제공함으로써 전자 주입 버퍼층(706)에 전자를 신속하게 수송할 수 있다.
- [0107] 복합 재료층(708)과 전자 주입 버퍼층(706) 사이에 전자 계전층(707)이 끼워져 있는 구조에서, 복합 재료층(708)에 포함되는 수용체 물질과 전자 주입 버퍼층(706)에 포함되는 공여체 물질은 서로 상호작용하기 어렵고, 따라서 그들의 기능을 서로 저해하기 어렵다. 따라서, 구동 전압의 상승을 방지할 수 있다.
- [0108] 전자 계전층(707)은 전자 수송성이 높은 물질을 포함하고, 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위가, 복합 재료층(708)에 포함되는 수용체 물질의 LUMO 준위와 전자 수송층(704)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위 사이에 위치하도록 제조된다. 전자 계전층(707)이 공여체 물질을 포함하는 경우에는, 또한 공여체 물질의 공여체 준위도 또한 복합 재료층(708)에 포함되는 수용체 물질의 LUMO 준위와 전자 수송층(704)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위 사이에 위치하도록 조절된다. 구체적인 에너지 준위의 값으로서, 전자 계전층(707)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위는 바람직하게는 -5.0 eV 이상이고, 보다 바람직하게는 -5.0 eV 이상 및 -3.0 eV 이하이다.
- [0109] 전자 계전층(707)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질로서는 프탈로시아닌계 재료 또는 금속-산소 결합 및 방향족 리간드를 갖는 금속 착물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0110] 전자 계전층(707)에 포함되는 프탈로시아닌계 재료로, 구체적으로는 CuPc, 프탈로시아닌 주석(II) 착물(SnPc), 프탈로시아닌 아연 착물(ZnPc), 코발트(II) 프탈로시아닌, β-형태(CoPc), 프탈로시아닌 철(FePc) 및 바나딜 2,9,16,23-테트라페녹시-29H,31H-프탈로시아닌(PhO-VOpc) 중 임의의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0111] 전자 계전층(707)에 포함되는, 금속-산소 결합과 방향족 리간드를 갖는 금속 착물로 금속-산소의 이중 결합을 갖는 금속 착물을 사용하는 것이 바람직하다. 금속-산소의 이중 결합은 수용체 성질(전자를 수용하기 쉬운 성질)을 갖고, 따라서 전자가 보다 용이하게 이동(공여되고 수용됨)할 수 있다. 또한, 금속-산소의 이중 결합을 갖는 금속 착물은 안정한 것으로 생각된다. 따라서, 금속-산소의 이중 결합을 갖는 금속 착물을 사용함으로써 발광 소자를 저전압에서 더 안정적으로 구동하는 것이 가능하게 된다.
- [0112] 금속-산소 결합과 방향족 리간드를 갖는 금속 착물로서는 프탈로시아닌계 재료가 바람직하다. 구체적으로는, 바나딜 프탈로시아닌(VOpc), 프탈로시아닌 주석(IV) 산화물 착물(SnOPc) 및 프탈로시아닌 티타늄 산화물 착물(TiOPc) 중 임의의 것이, 분자 구조적으로 금속-산소의 이중 결합이 다른 분자에 대하여 작용하기 쉽고, 수용성이 높기 때문에 바람직하다.

- [0113] 상술한 프탈로시아닌계 재료로 페녹시 기를 갖는 프탈로시아닌계 재료가 바람직하다. 구체적으로는, 페녹시 기를 갖는 프탈로시아닌 유도체, 예컨대 PhO-VOPc가 바람직하다. 페녹시 기를 갖는 프탈로시아닌 유도체는 용매에 가용성이고, 따라서, 발광 소자를 제조하는 중에 취급이 용이하다는 이점 및 필름 제조에 사용하는 장치의 유지 보수를 용이하게 하는 이점을 갖는다.
- [0114] 전자 계전층(707)은 또한 공여체 물질을 포함할 수 있다. 공여체 물질로, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속 및 상기 금속의 화합물(예를 들어, 알칼리 금속 화합물(산화 리튬 등의 산화물, 할로겐화물 및 탄산 리튬 또는 탄산 세슘 등의 탄산염을 포함), 알칼리 토금속 화합물(산화물, 할로겐화물 및 탄산염을 포함) 및 희토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물 및 탄산염을 포함)) 뿐 아니라 유기 화합물, 예컨대 테트라티아나프타센(약칭: TTN), 니켈로센 또는 데카메틸니켈로센을 사용할 수 있다. 전자 계전층(707)에 이러한 공여체 물질이 포함될 때, 전자가 용이하게 이동할 수 있고, 발광 소자를 저전압에서 구동할 수 있다.
- [0115] 전자 계전층(707)에 공여체 물질이 포함되는 경우, 전자 수송성이 높은 물질로서 상기 주어진 재료 외에, 복합 재료층(708)에 포함되는 수용체 물질의 수용체 준위보다 높은 LUMO 준위를 갖는 물질을 사용할 수 있다. 구체적으로는, -5.0 eV 이상, 바람직하게는 -5.0 eV 이상 및 -3.0 eV 이하의 LUMO 준위를 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 물질의 예로, 페릴렌 유도체, 질소-함유 축합 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 질소-함유 축합 방향족 화합물은 그것의 높은 안정성에 의해 전자 계전층(707)에 사용하는데 바람직하다.
- [0116] 페릴렌 유도체의 구체적 예는 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물(약칭: PTCDA), 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산-비스-벤즈이미다졸(약칭: PTCBI), N,N'-디옥틸-3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 디이미드(약칭: PTCDI-C8H), N,N'-디헥실-3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 디이미드(약칭: Hex PTC) 등이다.
- [0117] 질소-함유 축합 방향족 화합물의 구체적 예는 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-디카르보닐트릴(약칭: PPDN), 2,3,6,7,10,11-헥사시아노-1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌(약칭: HAT(CN)₆), 2,3-디페닐피리도[2,3-b]피라진(약칭: 2PYPR), 2,3-비스(4-플루오로페닐)피리도[2,3-b]피라진(약칭: F2PYPR) 등이다.
- [0118] 이외에도, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(약칭: TCNQ), 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물(약칭: NTCDA), 퍼플루오로펜타센, 구리 헥사데카플루오로프탈로시아닌(약칭: F₁₆CuPc), N,N'-비스(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로옥틸)-1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 디이미드(약칭: NTCDI-C8F), 3',4'-디부틸-5,5"-비스(디시아노메틸렌)-5,5"-디히드로-2,2':5',2"-테르티오펜(약칭: DCMT), 메타노플레렌(예를 들면, [6,6]-페닐 C₆₁ 부티르산 메틸 에스테르) 등을 사용하는 것이 가능하다.
- [0119] 전자 계전층(707)에 공여체 물질이 포함되는 경우, 전자 수송성이 높은 물질과 공여체 물질과의 공-중착 등의 방법에 의해 전자 계전층(707)을 제조할 수 있다.
- [0120] 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703) 및 전자 수송층(704)은 각각 상술한 재료를 사용해서 제조할 수 있다.
- [0121] 상술한 바와 같이, 본 실시양태의 EL층(102)을 제조할 수 있다.
- [0122] 상술한 발광 소자에서, 제1 전극(103)과 제2 전극(108) 사이에 발생한 전위차에 의해 전류가 흐르고, EL층(102)에서 정공과 전자가 재결합함으로써 발광한다. 이어서, 상기 발광은, 제1 전극(103) 또는 제2 전극(108) 중 어느 하나 또는 양쪽을 통해서 외부로 추출된다. 따라서, 제1 전극(103) 또는 제2 전극(108) 중 어느 하나 또는 양쪽이 가시광에 대해 투광성을 갖는 전극이다.
- [0123] 제1 전극(103)과 제2 전극(108) 사이에 제공되는 층의 구조는 상술한 구조에 제한되지 않음을 유의한다. 다르게는, 발광 영역과 금속이 근접함으로써 발생하는 켈칭을 방지하도록 제1 전극(103) 및 제2 전극(108)으로부터 떨어진 부위에 정공과 전자가 재결합하는 발광 영역을 제공하는 한, 상기 이외의 구조도 사용할 수 있다.
- [0124] 즉, 층의 적층 구조에 관하여는 특별히 제한되지 않는다. 전자 수송성이 높은 물질, 정공 수송성이 높은 물질, 전자 주입성이 높은 물질, 정공 주입성이 높은 물질, 이극성 물질(전자 수송성 및 정공 수송성이 높은 물질), 정공 차단 재료 등을 포함하는 층을 발광층과 자유자재로 조합할 수 있다.
- [0125] 본 실시양태에서 기술한 발광 소자를 사용하여, 트랜지스터에 의해 발광 소자의 구동이 제어되는 패시브 매트릭스형의 발광 장치 또는 액티브 매트릭스형의 발광 장치를 제조할 수 있다. 또한, 발광 장치를 전자 장치, 조명 장치 등에 응용할 수 있다.

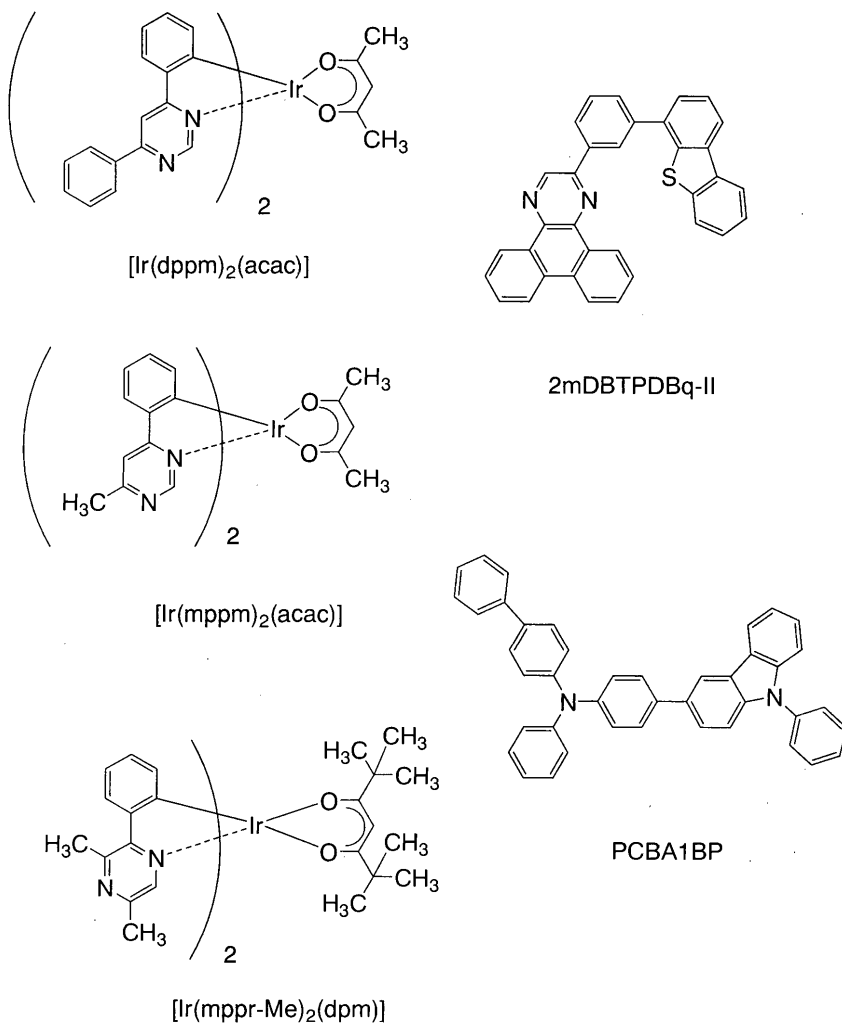
[0126] 상기 기재한 방식으로, 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 제조할 수 있다.

[0127] 본 실시양태는 다른 실시양태와 적당히 조합할 수 있음을 유의한다.

[0128] [실시예 1]

[0129] 실시예 1은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자에 포함될 수 있는 게스트 재료 및 호스트 재료에 대해, 도 1a 및 1b 및 도 16을 참조하여 나타낸다.

[0130] 본 실시예에서 사용하는 게스트 재료는 (아세틸아세토나토)비스(4,6-디페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(dppm)₂(acac)]), 비스(3,5-디메틸-2-페닐피라지나토)(디피발로일메타나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]) 및 (아세틸아세토나토)비스(6-메틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(mppm)₂(acac)])의 3 종류이다. 본 실시예에서 사용하는 호스트 재료는 또한, 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[*f,h*]퀴놀살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)과 4-페닐-4'-(9-페닐-9*H*-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP)의 혼합 재료이다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다.



[0131]

[0132] (게스트 재료의 흡수 스펙트럼 및 호스트 재료의 발광 스펙트럼의 측정 결과)

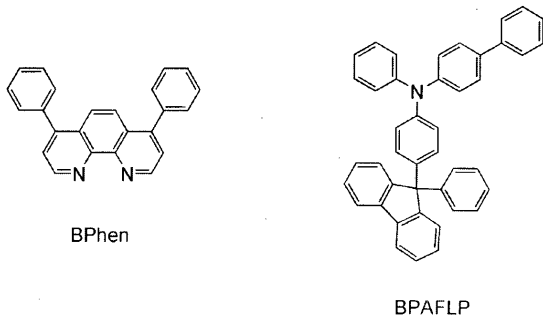
[0133] (흡수 스펙트럼)

[0134] 도 1a 및 도 16은 [Ir(dppm)₂(acac)]의 디클로로메탄 용액 중 [Ir(dppm)₂(acac)]의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(이하, 흡수 스펙트럼으로 간략하게 지칭)을 흡수 스펙트럼 1로 나타낸다. 마찬가지로, 도 1a 및 도 16은 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]의 디클로로메탄 용액 중 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]의 흡수 스펙트럼을 흡수 스펙트럼 2로, [Ir(mppm)₂(acac)]의 디클로로메탄 용액 중 [Ir(mppm)₂(acac)]의 흡수 스펙트럼을 흡수 스펙트럼 3으로 나타낸다.

- [0135] 각각의 흡수 스펙트럼의 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계(자스코 코퍼레이션(JASCO Corporation)에서 제조, V550 형)를 사용하여, 디클로로메탄 용액을 석영 셀에 넣고, 실온에서 행하였다.
- [0136] (발광 스펙트럼)
- [0137] 도 1a 및 도 16은 또한 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 1a에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 도 16에서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 ϵ ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.
- [0138] 도 1a 및 도 16은 흡수 스펙트럼 1 내지 3이 각각 발광 스펙트럼과 중첩됨을 나타낸다. 따라서, 본 실시예의 게스트 재료의 임의의 하나와 본 실시예의 호스트 재료를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자는, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 중첩을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에, 에너지 이동 효율이 높은 것임이 시사된다.
- [0139] 이 때, 도 1a 및 도 16에서, 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의(가장 낮은 에너지 측의) 흡수대(발광에 강하게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대)의 피크와 발광 스펙트럼의 피크에 주목한다. 흡수 스펙트럼 1 내지 3의 피크 중, 발광 스펙트럼의 피크와 가장 가까운 위치에 흡수 스펙트럼 1의 피크가 있고, 발광 스펙트럼의 피크와 가장 먼 위치에 흡수 스펙트럼 3의 피크가 있다.
- [0140] 구체적으로는, 도 16에서 흡수 스펙트럼 1의 피크와 발광 스펙트럼의 피크와의 차이는 0.02 eV이며, 흡수 스펙트럼 2의 피크와 발광 스펙트럼의 피크와의 차이는 0.12 eV이며, 흡수 스펙트럼 3의 피크와 발광 스펙트럼의 피크와의 차이는 0.23 eV이다.
- [0141] 다음으로, 도 1a에서 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의(가장 낮은 에너지 측의) 흡수대의 피크에서의 몰 흡수 계수에 주목한다. 흡수 스펙트럼 1 내지 3 중, 흡수 스펙트럼 1의 몰 흡수 계수가 가장 크고, 흡수 스펙트럼 2의 몰 흡수 계수가 가장 작다.
- [0142] 즉, 흡수 스펙트럼 1 내지 3 중, 흡수 스펙트럼 1의 가장 긴 파장 측의(가장 낮은 에너지 측의) 흡수대의 피크가 발광 스펙트럼의 피크와 가장 가깝고, 피크의 몰 흡수 계수가 가장 크다.
- [0143] 상기로부터, 흡수 스펙트럼 1은 발광 스펙트럼과 특히 크게 중첩됨을 발견하였다. 따라서, 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP의 혼합 재료를 호스트 재료로 그리고 $[Ir(dppm)_2(acac)]$ 를 게스트 재료로 포함하는 발광 소자는, 혼합 재료의 발광 스펙트럼과 $[Ir(dppm)_2(acac)]$ 의 흡수 스펙트럼의 중첩을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에, 에너지 이동 효율이 특히 높은 것임이 시사된다.
- [0144] (게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 계산 결과)
- [0145] 다음으로, 상기 측정에서 얻은, $[Ir(dppm)_2(acac)]$ 및 $[Ir(mppr-Me)_2(dpm)]$ 의 흡수 스펙트럼(도 1a의 흡수 스펙트럼 1 및 2)을 계산을 통해 재현을 시도하였다.
- [0146] $[Ir(dppm)_2(acac)]$ 및 $[Ir(mppr-Me)_2(dpm)]$ 의 흡수 스펙트럼을 얻기 위해, 각 분자의 기저 상태에서의 가장 안정된 구조를 사용하여 여기 에너지 및 진동자 강도를 계산하였다. 산출한 진동자 강도를 기초로 흡수 스펙트럼을 얻었다. 구체적인 계산 방법을 이하 나타낸다.
- [0147] 밀도 범함수법(DFT)을 사용하여, $[Ir(dppm)_2(acac)]$ 및 $[Ir(mppr-Me)_2(dpm)]$ 의 기저 상태의 가장 안정한 구조를 계산하였다. 다음으로, 시간-의존 밀도 범함수법(TD-DFT)을 사용하여, $[Ir(dppm)_2(acac)]$ 및 $[Ir(mppr-Me)_2(dpm)]$ 의 여기 에너지와 진동자 강도를 얻었고, 이 결과로부터 이들의 흡수 스펙트럼을 계산하였다. DFT에서 총 에너지는, 위치 에너지, 전자 간 정전기 에너지, 전자의 운동 에너지 및 전자 간 모든 복잡한 상호작용을 포함하는 교환-상관 에너지의 합으로 표시된다. 또한 DFT에서는, 교환-상관 상호작용을 전자 밀도로 표현된 하나의 전자 포텐셜의 함수(즉, 다른 함수의 함수)로 근사하여, 매우 정확한 계산이 가능하다. 이 때, 혼합 함수인 B3PW91을 사용하여 교환-상관 에너지에 관련된 각 매개변수의 가중값을 구체화하였다. 또한, 기저 함수로서, LanL2DZ를 Ir 원자에, 6-311(각 원자가 궤도에 세 개의 단축 함수를 사용한 삼중-갈라짐 원자가 기저 계의 기저 함수)을 Ir 원자 이외의 원자에 적용하였다. 상기 기저 함수는, 예를 들어 수소 원자의 경우 1s 내지 3s의 궤도 그리고 탄소 원자의 경우 1s 내지 4s 궤도 및 2p 내지 4p의 궤도가 관련된다. 또한, 계산 정밀도

향상을 위해, 분극 기저계로서 수소 원자 및 수소 이외의 원자, 각각에 p함수 및 d함수를 첨가하였다.

- [0148] 양자 화학 계산 프로그램으로서 가우시안(Gaussian) 09를 사용하였음을 유의한다. 고성능 컴퓨터(SGI 일본, Ltd. 제조, 알티스(Altix) 4700)를 사용하여 계산하였다.
- [0149] 도 1b는 계산으로 얻은 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 비교로서 도 1b는 또한 상술한, 측정하여 얻은 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 구체적으로는, 측정하여 얻은 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼을 흡수 스펙트럼 1로 나타내고, 계산으로 얻은 흡수 스펙트럼을 흡수 스펙트럼 1'로 나타낸다. 또한, 측정하여 얻은 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 의 흡수 스펙트럼을 흡수 스펙트럼 2로 나타내고, 계산으로 얻은 흡수 스펙트럼을 흡수 스펙트럼 2'로 나타낸다. 도 1b에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도 (임의 단위)를 나타낸다.
- [0150] 도 1b에 나타낸 바와 같이, 측정하여 얻은 흡수 스펙트럼 1 및 흡수 스펙트럼 2는 각각, 계산으로 얻은 흡수 스펙트럼 1' 및 흡수 스펙트럼 2'와 실질적으로 동일한 형상을 가진다. 특히, 흡수 스펙트럼 1 및 2의 이하의 2개의 경향을 흡수 스펙트럼 1' 및 2'에서도 또한 볼 수 있다.
- [0151] 경향 1: 흡수 스펙트럼 2 (2')의 피크 파장보다, 흡수 스펙트럼 1 (1')의 피크 파장이 발광 스펙트럼의 피크 파장에 더 가깝다.
- [0152] 경향 2: 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의 흡수대의 피크 파장의 몰 흡수 계수는, 흡수 스펙트럼 1 (1') 쪽이 흡수 스펙트럼 2 (2')보다 크다.
- [0153] [실시예 2]
- [0154] 실시예 2는 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 앞선 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서는 생략함을 유의한다.



- [0155]
- [0156] 이하는 본 실시예의 발광 소자 1 내지 3의 제조 방법을 나타낸다.
- [0157] (발광 소자 1)
- [0158] 우선, 유리 기판(1100) 위에 산화 규소를 포함하는 인듐 주석 산화물(ITSO)의 막을 스퍼터링법으로 제조하여, 애노드로서 기능하는 제1 전극(1101)을 제조하였다. 두께는 110 nm 이었고 전극 면적은 2 mm × 2 mm이었다.
- [0159] 다음으로, 기판(1100) 위에 발광 소자를 제조하기 위한 전처리로서, 기판 표면을 물로 세척하고, 200 °C로 1 시간 동안 소성(baking)하고, UV 오존 처리를 370 초간 행하였다.
- [0160] 그 후, 대략 10^{-4} Pa까지 감압한 진공 증착 장치에 기판(1100)을 옮기고, 진공 증착 장치의 가열실에서 170 °C로 30 분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 약 30 분간 냉각시켰다.
- [0161] 다음으로, 제1 전극(1101)이 제공된 표면이 하측이 되도록 제1 전극(1101)이 제공된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내의 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치의 압력을 약 10^{-4} Pa까지 감소시켰다. 이어서, 제1 전극(1101) 위로 4-페닐-4'-(9-페닐플루오렌-9-일)트리페닐아민(약칭: BPAFLP)과 산화 몰리브덴(VI)을 공-증착하여, 정공 주입층(1111)을 제조하였다. 정공 주입층(1111)의 두께는 40 nm이었고, BPAFLP의 산화 몰리브덴에 대한 중량비는 4:2(=BPAFLP:산화 몰리브덴)로 조절하였다.
- [0162] 다음으로, 정공 주입층(1111) 위로 BPAFLP 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 정공 수송층(1112)을 제조하

였다.

[0163] 또한, 2mDBTPDBq-II, PCBA1BP 및 [Ir(dppm)₂(acac)]를 공-증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCBA1BP 및 [Ir(dppm)₂(acac)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(dppm)₂(acac)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다.

[0164] 다음으로, 발광층(1113) 위로 2mDBTPDBq-II 막을 10 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다.

[0165] 다음으로, 제1 전자 수송층(1114a) 위로 바소페난트롤린(약칭: BPhen) 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 제조하였다.

[0166] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위로 플루오린화 리튬(LiF) 막을 1 nm의 두께가 되도록 증착하여, 전자 주입층(1115)을 제조하였다.

[0167] 마지막으로, 알루미늄 막을 200 nm의 두께가 되도록 증착하여 캐소드로서 기능하는 제2 전극(1103)을 제조하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 1을 제조하였다.

[0168] (발광 소자 2)

[0169] 발광 소자 2의 발광층(1113)은 2mDBTPDBq-II, PCBA1BP 및 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]을 공-증착하여 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCBA1BP 및 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(mppr-Me)₂(dpm)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm 이었다. 발광층(1113)이외의 층은 발광 소자 1과 동일한 방식으로 제조하였다.

[0170] (발광 소자 3)

[0171] 발광 소자 3의 발광층(1113)은 2mDBTPDBq-II, PCBA1BP 및 [Ir(mppm)₂(acac)]를 공-증착하여 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCBA1BP 및 [Ir(mppm)₂(acac)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(mppm)₂(acac)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm 이었다. 발광층(1113) 이외의 층은 발광 소자 1과 동일한 방식으로 제조하였다.

[0172] 상기 증착 과정에서 증착은 모두 저항 가열법으로 수행하였음을 유의한다.

[0173] 이상에 의해 얻은 발광 소자 1 내지 3의 소자 구조를 표 1에 나타낸다.

표 1

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 1	ITSO 110 nm	BPAFLP:M oOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: [Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
발광 소자 2	ITSO 110 nm	BPAFLP:M oOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(mppr-Me) ₂ (dpm)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
발광 소자 3	ITSO 110 nm	BPAFLP:M oOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(mppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0175] 질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서 상기 발광 소자가 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 상기 발광 소자의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0176] 발광 소자 1 내지 3의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 3에 나타낸다. 도 3에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm^2)를 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 4에 나타낸다. 도 4에서, 가로축은 전압(V)을, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 5에 나타낸다. 도 5에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 6에 나타낸다. 도 6에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0177] 또한, 발광 소자 1 내지 3의 휘도 약 $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm^2), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 2에 나타낸다.

표 2

[0178]

	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm^2)	색도 (x, y)	휘도 (cd/m^2)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 1	3.0	1.3	(0.56, 0.44)	840	65	68	26
발광 소자 2	3.0	1.6	(0.55, 0.45)	1000	63	66	24
발광 소자 3	3.0	1.3	(0.44, 0.55)	940	77	76	20

[0179] 발광 소자 1 내지 3에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 7에 나타낸다. 도 7에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 2에 나타낸 바와 같이, $840 \text{ cd}/\text{m}^2$ 의 휘도에서 발광 소자 1의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.56, 0.44)이었으며, $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 의 휘도에서 발광 소자 2의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.55, 0.45)이었으며, $940 \text{ cd}/\text{m}^2$ 의 휘도에서 발광 소자 3의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.44, 0.55)이었다. 그 결과는 발광 소자 1은 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 로부터 유래하는 발광을 하고, 발광 소자 2는 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 로부터 유래하는 발광을 하고, 발광 소자 3은 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 로부터 유래하는 발광을 함을 나타낸다.

[0180] 표 2 및 도 3 내지 6으로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 1 내지 3 각각은 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다.

[0181] 본 실시예의 발광 소자에서, 발광층은 실시예 1에서 기술한 호스트 재료 및 게스트 재료를 포함한다. 실시예 1에서 기재한 바와 같이, 발광 소자 1 내지 3에 포함된 게스트 재료의 각 흡수 스펙트럼은 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 중첩된다. 그 중첩을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 본 실시예의 발광 소자가 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다.

[0182] 또한, 발광 소자 1은 발광 소자 2 및 3에 비해 높은 외부 양자 효율을 가진다. 실시예 1의 결과에 따라서, 발광 소자 1에 포함된 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 낮은 에너지 측의 흡수대에 있어서, 이의 피크는 발광 스펙트럼의 피크와 가장 가깝고(피크 간의 차이는 0.02 eV 이다), 피크 파장의 몰 흡수 계수가 가장 크다($> 5000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). 따라서, 발광 소자 1의 에너지 이동 효율이 특히 높기 때문에, 외부 양자 효율이 높아짐이 시사된다.

[0183] 또한, 발광 소자 2는 발광 소자 3에 비해 더 높은 외부 양자 효율을 갖는다. 실시예 1의 결과에 따라서, 흡수 스펙트럼 3의 피크 파장보다 흡수 스펙트럼 2의 피크 파장이 발광 스펙트럼의 피크 파장에 더 가깝다. 따라서, 상기가 발광 소자 2와 3의 외부 양자 효율 특성이 서로 다른 이유임이 시사된다.

[0184] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 응용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 될 것을 시사한다.

[0185] 다음으로, 발광 소자 1 내지 3의 신뢰성 시험을 수행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 8에 나타낸다. 도 8에서, 세로축은 초기 휘도를 100 %로 할 때의 정규화된 휘도(%)를 나타내고, 가로축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.

- [0186] 신뢰성 시험에서, 초기 휘도를 5000 cd/m^2 에 설정하고, 전류 밀도가 일정한 조건에서 발광 소자 1 내지 3을 각각 구동하였다.
- [0187] 발광 소자 1은 470 시간 구동 후에 초기 휘도의 85 %를 유지하였다. 발광 소자 2는 470 시간 구동 후에 초기 휘도의 72 %를 유지하였다. 발광 소자 3은 280 시간 구동 후에 초기 휘도의 72 %를 유지하였다.
- [0188] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 응용하면 수명이 긴 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 시사한다.
- [0189] [실시예 3]
- [0190] 실시예 3은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용하는 재료는 앞선 실시예에서 사용하였으므로, 이의 화학식은 여기서는 생략한다.
- [0191] 이하, 본 실시예의 발광 소자 4의 제조 방법을 나타낸다.
- [0192] (발광 소자 4)
- [0193] 우선, 유리 기판(1100) 위에 산화 규소를 포함하는 인듐 주석 산화물(ITSO)의 막을 스퍼터링법으로 제조하여, 애노드로서 기능하는 제1 전극(1101)을 제조하였다. 두께는 110 nm 이었고 전극 면적은 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 이었다.
- [0194] 다음으로, 기판(1100) 위에 발광 소자를 제조하기 위한 전처리로서, 기판 표면을 물로 세척하고, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 1 시간 동안 소성하고, UV 오존 처리를 370 초간 행하였다.
- [0195] 그 후, 대략 10^{-4} Pa 까지 감압한 진공 증착 장치에 기판(1100)을 옮기고, 진공 증착 장치의 가열실에서 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 30 분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 약 30 분간 냉각시켰다.
- [0196] 다음으로, 제1 전극(1101)이 제공된 표면이 하층이 되도록, 제1 전극(1101)이 제공된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내의 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치의 압력을 약 10^{-4} Pa 까지 감소시켰다. 이어서, 제1 전극(1101) 위로 BPAFLP과 산화 몰리브덴(VI)을 공-증착하여, 정공 주입층(1111)을 제조하였다. 정공 주입층(1111)의 두께는 40 nm이었고, BPAFLP의 산화 몰리브덴에 대한 중량비는 4:2 (=BPAFLP:산화 몰리브덴)로 조절하였다.
- [0197] 다음으로, 정공 주입층(1111) 위로 BPAFLP 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 정공 수송층(1112)을 제조하였다.
- [0198] 또한, 2mDBTPDBq-II, PCBA1BP 및 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 를 공-증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCBA1BP 및 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.1 (= 2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다.
- [0199] 다음으로, 발광층(1113) 위로 2mDBTPDBq-II 막을 15 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다.
- [0200] 다음으로, 제1 전자 수송층(1114a) 위로 BPhen 막을 15 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 제조하였다.
- [0201] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위로 LiF 막을 1 nm의 두께가 되도록 증착하여, 전자 주입층(1115)을 제조하였다.
- [0202] 마지막으로, 알루미늄 막을 200 nm의 두께가 되도록 증착하여 제조하여 캐소드로서 기능하는 제2 전극(1103)을 제조하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 4를 제조하였다.
- [0203] 상기 증착 과정에서 증착은 모두 저항 가열법으로 수행하였음을 유의한다.
- [0204] 이상에 의해 얻은 발광 소자 4의 소자 구조를 표 3에 나타낸다.

표 3

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 4	ITSO 110 nm	BPAFLP:M oOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: [Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.1) 40 nm	2mDBTPDBq-I 15 nm	BPhen 15 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0206] 질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서 발광 소자 4가 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 발광 소자의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0207] 발광 소자 4의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 9에 나타낸다. 도 9에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm²)를 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 10에 나타낸다. 도 10에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 11에 나타낸다. 도 11에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 12에 나타낸다. 도 12에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0208] 또한, 발광 소자 4의 휘도 약 1100 cd/m² 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm²), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 4에 나타낸다.

표 4

	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	색도 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 4	3.0	1.4	(0.57, 0.43)	76	70	31

[0210] 발광 소자 4에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 13에 나타낸다. 도 13에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 4에 나타낸 바와 같이, 1100 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 4의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.57, 0.43)이었다. 그 결과는 발광 소자 4는 [Ir(dppm)₂(acac)]로부터 유래하는 발광을 함을 나타낸다.

[0211] 표 4 및 도 9 내지 12로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 4는 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다. 특히, 발광 소자 4는 1100 cd/m²의 휘도에서 31 %로 매우 높은 외부 양자 효율을 가진다. 상술한대로, 외부 양자 효율의 한계는 대략 25 %라고 말해지고 있다. 그러나, 그 결과는 한계를 넘는다.

[0212] 본 실시예의 발광 소자에서, 발광층은 실시예 1에서 기재한 호스트 재료 및 게스트 재료를 포함한다. 실시예 1에서 기재한 바와 같이, 발광 소자 4에 포함된 게스트 재료의 흡수 스펙트럼은 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 중첩된다. 그 중첩을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 본 실시예의 발광 소자는 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다.

[0213] 또한, 실시예 1의 결과에 따라서, 발광 소자 4에 포함된 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의 흡수대에 있어서, 이의 피크 파장은 발광 스펙트럼의 피크 파장과 가깝고(피크 간의 차이는 0.02 eV이다), 피크 파장에서의 몰 흡수 계수는 높다(> 5000 M⁻¹ · cm⁻¹). 따라서, 발광 소자 4의 에너지 이동 효율이 특히 높기 때문에 외부 양자 효율이 종래에 없이 높아짐이 시사된다.

[0214] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.

[0215] 다음으로, 발광 소자 4의 신뢰성 시험을 수행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 14에 나타낸다. 도 14에서, 세

로측은 초기 휘도를 100 %로 할 때의 정규화된 휘도(%)를 나타내고, 가로축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.

[0216] 신뢰성 시험에서, 초기 휘도를 5000 cd/m^2 에 설정하고 전류 밀도가 일정한 조건에서 발광 소자 4를 구동하였다.

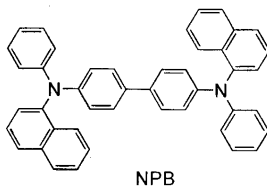
[0217] 발광 소자 4는 170 시간 구동 후에 초기 휘도의 95 %를 유지하였다.

[0218] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 신뢰성이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.

[0219] [실시예 4]

[0220] 실시예 4는 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자에 포함될 수 있는 게스트 재료 및 호스트 재료의 예에 대해 도 17을 참조하여 설명한다.

[0221] 본 실시예에 사용하는 게스트 재료는 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 이다. 본 실시예에서 사용하는 호스트 재료는 2mDBTPDBq-II와 4,4'-비스[*N*-(1-나프틸)-*N*-페닐아미노]비페닐(약칭: NPB)의 혼합 재료이다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 상기 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서는 생략함을 유의한다.



[0222]

[0223] (흡수 스펙트럼)

[0224] 도 17은 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 디클로로메탄 용액 중 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(흡수 스펙트럼 a)을 나타낸다. 흡수 스펙트럼의 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계(자스코 코포레이션에서 제조, V550 형)를 사용하여, 디클로로메탄 용액(0.093 mmol/L)을 석영 셀에 넣고, 실온에서 행하였다.

[0225] (발광 스펙트럼)

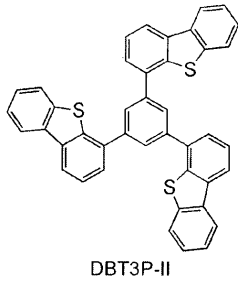
[0226] 또한, 도 17은 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 a)을 나타낸다. 도 17의 (a)에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 도 17의 (b)에서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.

[0227] 도 17의 (a)의 흡수 스펙트럼 a는 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 이 520 nm 부근에 넓은 흡수대를 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 흡수대가 발광에 크게 기여하는 것으로 생각된다.

[0228] 발광 스펙트럼 a의 피크는 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는, 흡수 스펙트럼 a 흡수대와 크게 중첩됨이 밝혀졌다. 구체적으로는, 흡수 스펙트럼 a에서 흡수대의 피크(515 nm)와 발광 스펙트럼 a의 피크의 차이는 0.09 eV이었다. 따라서, 본 실시예의 게스트 재료와 호스트 재료를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자는, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 시사된다.

[0229] [실시예 5]

[0230] 실시예 5는 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용하는 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 앞선 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서는 생략함을 유의한다.



- [0231]
- [0232] 이하, 본 실시예의 발광 소자 5의 제조 방법을 나타낸다.
- [0233] (발광 소자 5)
- [0234] 우선, 유리 기판(1100) 위에 ITSO의 막을 스퍼터링법으로 제조하여, 애노드로서 기능하는 제1 전극(1101)을 제조하였다. 두께는 110 nm 이었고 전극 면적은 2 mm × 2 mm이었다.
- [0235] 다음으로, 기판(1100) 위에 발광 소자를 제조하기 위한 전처리로서, 기판 표면을 물로 세척하고, 200 °C로 1 시간 동안 소성하고, UV 오존 처리를 370 초간 행하였다.
- [0236] 그 후, 대략 10⁻⁴ Pa까지 감압한 진공 증착 장치에 기판(1100)을 옮기고, 진공 증착 장치의 가열실에서 170 °C로 30 분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 약 30 분간 냉각시켰다.
- [0237] 다음으로, 제1 전극(1101)이 제공된 표면이 하층이 되도록, 제1 전극(1101)이 제공된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내의 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치의 압력을 약 10⁻⁴ Pa까지 감소시켰다. 이어서, 제1 전극(1101) 위로 4,4',4''-(1,3,5-벤젠트리일)트리(디벤조티오펜)(약칭: DBT3P-II)과 산화 몰리브덴(VI)을 공-증착하여 정공 주입층(1111)을 제조하였다. 정공 주입층(1111)의 두께는 40 nm이었고, DBT3P-II의 산화 몰리브덴에 대한 중량비는 4:2(= DBT3P-II:산화 몰리브덴)로 조절하였다.
- [0238] 다음으로, 정공 주입층(1111) 위로 BPAFLP 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 정공 수송층(1112)을 제조하였다.
- [0239] 또한, 2mDBTPDBq-II, NPB 및 [Ir(dppm)₂(acac)]를 공-증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 NPB 및 [Ir(dppm)₂(acac)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II: NPB: [Ir(dppm)₂(acac)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다.
- [0240] 다음으로, 발광층(1113) 위로 2mDBTPDBq-II 막을 10 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다.
- [0241] 다음으로, 제1 전자 수송층(1114a) 위로 BPhen 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 제조하였다.
- [0242] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위로 LiF 막을 1 nm의 두께가 되도록 증착하여, 전자 주입층(1115)을 제조하였다.
- [0243] 마지막으로, 알루미늄 막을 200 nm의 두께가 되도록 증착하여 제조하여 캐소드로서 기능하는 제2 전극(1103)을 제조하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 5를 제조하였다.
- [0244] 상기 증착 과정에서 증착은 모두 저항 가열법으로 수행하였음을 유의한다.
- [0245] 이상에 의해 얻은 발광 소자 5의 소자 구조를 표 5에 나타낸다.

표 5

[0246]

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 5	ITO 110 nm	DBT3P-II:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:NPB: [Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0247]

질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서, 발광 소자 5가 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 발광 소자의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0248]

발광 소자 5의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 18에 나타낸다. 도 18에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm²)를 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 19에 나타낸다. 도 19에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 20에 나타낸다. 도 20에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 21에 나타낸다. 도 21에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0249]

또한, 발광 소자 5의 휘도 약 1100 cd/m² 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm²), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 6에 나타낸다.

표 6

[0250]

	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	색도 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 5	2.9	1.5	(0.57, 0.43)	75	81	29

[0251]

발광 소자 5에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 22에 나타낸다. 도 22에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 6에 나타낸 바와 같이, 1100 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 5의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.57, 0.43)이었다. 그 결과는 발광 소자 5는 [Ir(dppm)₂(acac)]로부터 유래하는 발광을 함을 나타낸다.

[0252]

표 6 및 도 18 내지 21로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 5는 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다.

[0253]

발광 소자 5에서, 발광층은 실시예 4에서 기재한 2mDBTPDBq-II, NPB 및 [Ir(dppm)₂(acac)]를 포함한다. 실시예 4에서 기재한 바와 같이, 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은, [Ir(dppm)₂(acac)]의 흡수 스펙트럼에서 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대와 크게 중첩된다. 그 중첩을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 발광 소자 5는 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다.

[0254]

또한, 실시예 4의 결과에 따라서, 발광 소자 5에 포함된 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 긴 파장 측의 흡수대에 있어서, 이의 피크는 발광 스펙트럼의 피크와 가깝고, 피크에서의 몰 흡수 계수는 높다(> 5000 M⁻¹ · cm⁻¹). 따라서, 발광 소자 5의 에너지 이동 효율이 특히 높기 때문에 외부 양자 효율이 종래에 없이 높아짐이 시사된다.

[0255]

상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 될을 나타낸다.

[0256]

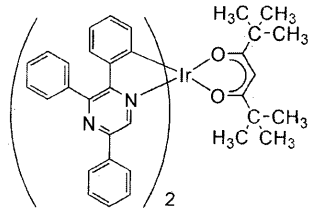
[실시예 6]

[0257]

실시예 6은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자에 포함될 수 있는 게스트 재료 및 호스트 재료의 예에 대해 도

23을 참조하여 나타낸다.

[0258] 본 실시예에서 사용하는 게스트 재료는 비스(2,3,5-트리페닐피라지나토)(디피발로일메타나토)이리듐(III)(약칭: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)이다. 본 실시예에서 사용하는 호스트 재료는 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료이다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 앞선 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서는 생략함을 유의한다.



$[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$

[0259]

[0260] (흡수 스펙트럼)

[0261] 도 23은 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 의 디클로로메탄 용액 중 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(흡수 스펙트럼 b)을 나타낸다. 흡수 스펙트럼의 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계(자스코 코포레이션에서 제조, V550 형)를 사용하여, 디클로로메탄 용액(0.094 mmol/L)을 석영 셀에 넣고, 실온에서 행하였다.

[0262] (발광 스펙트럼)

[0263] 또한, 도 23은 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 b)을 나타낸다. 도 23의 (a)에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 도 23의 (b)에서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.

[0264] 도 23의 (a)의 흡수 스펙트럼 b는 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 이 530 nm 부근에 넓은 흡수대를 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 흡수대가 발광에 크게 기여하는 것으로 생각된다.

[0265] 발광 스펙트럼 b의 피크는 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는, 흡수 스펙트럼 b 흡수대와 크게 중첩됨이 밝혀졌다. 구체적으로는, 흡수 스펙트럼 b에서 흡수대의 피크(530 nm 부근의 어깨(shoulder) 피크)와 발광 스펙트럼 b의 피크의 차이는 0.01 eV이었다. 따라서, 본 실시예의 게스트 재료와 호스트 재료를 함께 사용한 발광 층을 포함하는 발광 소자는, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 시사된다.

[0266] [실시예 7]

[0267] 실시예 7은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용하는 재료는 앞선 실시예에서 사용하였고, 따라서 이의 화학식은 여기서는 생략한다.

[0268] 이하, 본 실시예의 발광 소자 6의 제조 방법을 나타낸다.

[0269] (발광 소자 6)

[0270] 발광 소자 6의 발광층(1113)은 2mDBTPDBq-II, NPB 및 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 을 공-증착하여 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 NPB 및 $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$ 에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II: NPB: $[\text{Ir}(\text{tppr})_2(\text{dpm})]$)로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다. 발광층(1113) 이외에는, 실시예 5에서 기재한 발광 소자 5와 유사한 방식으로 발광 소자 6을 제조하였다.

[0271] 이상에 의해 얻은 발광 소자 6의 소자 구조를 표 7에 나타낸다.

표 7

[0272]

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 6	ITSO 110 nm	DBT3P-II:M oOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:NPB: [Ir(tppr) ₂ (dpm)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq- II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0273]

질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서 발광 소자 6이 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 발광 소자의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0274]

발광 소자 6의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 24에 나타낸다. 도 24에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm²)를 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 25에 나타낸다. 도 25에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 26에 나타낸다. 도 26에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 27에 나타낸다. 도 27에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0275]

또한, 발광 소자 6의 휘도 약 1100 cd/m² 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm²), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 8에 나타낸다.

표 8

[0276]

	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	색도 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 6	3.3	4.1	(0.66, 0.34)	26	25	22

[0277]

발광 소자 6에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 28에 나타낸다. 도 28에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 8에 나타낸 바와 같이, 1100 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 6의 CIE 색도 좌표는(x, y) = (0.66, 0.34)이었다. 그 결과는 발광 소자 6은 [Ir(tppr)₂(dpm)]으로부터 유래하는 발광을 함을 나타낸다.

[0278]

표 8 및 도 24 내지 27로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 6은 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다.

[0279]

발광 소자 6에서, 발광층은 실시예 6에서 기술한 2mDBTPDBq-II, NPB 및 [Ir(tppr)₂(dpm)]을 포함한다. 실시예 6에서 기술한 바와 같이, 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은, [Ir(tppr)₂(dpm)]의 흡수 스펙트럼에서 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대와 크게 중첩된다. 그 중첩됨을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 발광 소자 6은 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다.

[0280]

상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.

[0281]

다음으로, 발광 소자 6의 신뢰성 시험을 수행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 29에 나타낸다. 도 29에서, 세로축은 초기 휘도를 100 %로 할 때의 정규화된 휘도(%)를 나타내고, 가로축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.

[0282]

신뢰성 시험에서, 초기 휘도를 5000 cd/m²에 설정하고, 전류 밀도가 일정한 조건에서 발광 소자 6을 구동하였다.

[0283]

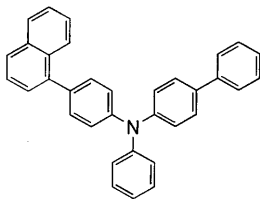
발광 소자 6은 98 시간 구동 후에 초기 휘도의 87 %를 유지하였다. 그 결과는 발광 소자 6이 긴 수명을 가짐을 나타낸다.

[0284] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 신뢰성이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.

[0285] [실시예 8]

[0286] 실시예 8은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자에 포함될 수 있는 게스트 재료 및 호스트 재료의 예에 대해 도 30을 참조하여 나타낸다.

[0287] 본 실시예에서 사용하는 게스트 재료는 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 이다. 본 실시예에서 또한 사용하는 호스트 재료는 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP의 혼합 재료 및 2mDBTPDBq-II와 4-(1-나프틸)-4'-페닐트리페닐아민(약칭: α -NBA1BP)의 혼합 재료의 2 종류이다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 상기 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서는 생략함을 유의한다.



α NBA1BP

[0288]

(흡수 스펙트럼)

[0289]

[0290] 도 30은 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 의 디클로로메탄 용액 중 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(흡수 스펙트럼 c)을 나타낸다. 흡수 스펙트럼의 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계(자스코 코포레이션에서 제조, V550 형)를 사용하여, 디클로로메탄 용액(0.10 mmol/L)을 석영 셀에 넣고, 실온에서 행하였다.

[0291]

(발광 스펙트럼)

[0292]

도 30은 또한, 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 c-1) 및 2mDBTPDBq-II와 α NBA1BP의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 c-2)를 나타낸다. 도 30의 (a)에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 도 30의 (b)에서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.

[0293]

도 30의 (a)의 흡수 스펙트럼 c는 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 이 490 nm 부근에 넓은 흡수대를 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 흡수대가 발광에 크게 기여하는 것으로 생각된다.

[0294]

발광 스펙트럼 c-1 및 c-2의 각 피크는, 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는, 흡수 스펙트럼 c의 흡수대와 크게 중첩됨이 밝혀졌다. 따라서, 본 실시예의 게스트 재료와 호스트 재료를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자는, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 시사된다.

[0295]

이 때, 발광 스펙트럼 c-2는 발광 스펙트럼 c-1보다 단파장(고 에너지) 측에 피크를 갖는다. 발광 스펙트럼 c-2의 피크는 발광 스펙트럼 c-1의 피크보다 상기 흡수대에 더 가까이 위치한다. 구체적으로는, 흡수 스펙트럼 c에서 흡수대의 피크(490 nm 부근의 어깨 피크)와 발광 스펙트럼 c-1의 피크의 차이는 0.15 eV이며, 흡수 스펙트럼 c에서 흡수대의 피크(490 nm 부근의 어깨 피크)와 발광 스펙트럼 c-2의 피크의 차이는 0.01 eV이다.

[0296]

발광 스펙트럼 c-1과 c-2의 피크의 차이는 PCBA1BP와 α NBA1BP의 HOMO 준위의 차이에 의한 것으로 생각된다. 구체적으로는, PCBA1BP의 HOMO 준위가 -5.43 eV인 것에 반해, α NBA1BP의 HOMO 준위는 -5.52 eV이었다(모든 값은 순환 전압 전류(CV) 측정에 의해 계산하였다). PCBA1BP에 비해 α NBA1BP는 HOMO 준위가 낮기(깊기) 때문에, 발광 스펙트럼 c-2의 피크는 발광 스펙트럼 c-1의 피크보다 단파장(고 에너지) 측 위에 있는 것으로 생각된다.

[0297]

[실시예 9]

- [0298] 실시예 9는 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용하는 재료는 앞선 실시예에서 사용하였고, 따라서 이의 화학식은 여기서는 생략한다.
- [0299] 이하, 본 실시예의 발광 소자 7 및 8의 제조 방법을 나타낸다.
- [0300] (발광 소자 7)
- [0301] 우선, 유리 기판(1100) 위에 ITSO의 막을 스퍼터링법으로 제조하여, 애노드로서 기능하는 제1 전극(1101)을 제조하였다. 두께는 110 nm 이었고 전극 면적은 2 mm × 2 mm이었다.
- [0302] 다음으로, 기판(1100) 위에 발광 소자를 제조하기 위한 전처리로서, 기판 표면을 물로 세척하고, 200 °C로 1 시간 동안 소성하고, UV 오존 처리를 370 초간 행하였다.
- [0303] 그 후, 대략 10^{-4} Pa까지 감압한 진공 증착 장치에 기판(1100)을 옮기고, 진공 증착 장치의 가열실에서 170 °C로 30 분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 약 30 분간 냉각시켰다.
- [0304] 다음으로, 제1 전극(1101)이 제공된 표면이 하층이 되도록, 제1 전극(1101)이 제공된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내의 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치의 압력을 약 10^{-4} Pa까지 감소시켰다. 이어서, 제1 전극(1101) 위로 BPAFLP와 산화 몰리브덴(VI)을 공-증착하여, 정공 주입층(1111)을 제조하였다. 정공 주입층(1111)의 두께는 40 nm이었고, BPAFLP의 산화 몰리브덴에 대한 중량비는 4:2(= BPAFLP:산화 몰리브덴)로 조절하였다.
- [0305] 다음으로, 정공 주입층(1111) 위로 BPAFLP 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 정공 수송층(1112)을 제조하였다.
- [0306] 또한, 2mDBTPDBq-II, PCBA1BP 및 [Ir(mppm)₂(acac)]를 공-증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCBA1BP 및 [Ir(mppm)₂(acac)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: [Ir(mppm)₂(acac)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다.
- [0307] 다음으로, 발광층(1113) 위로 2mDBTPDBq-II 막을 10 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다.
- [0308] 다음으로, 제1 전자 수송층(1114a) 위로 BPhen 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 제조하였다.
- [0309] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위로 LiF 막을 1 nm의 두께가 되도록 증착하여, 전자 주입층(1115)을 제조하였다.
- [0310] 마지막으로, 알루미늄 막을 200 nm의 두께가 되도록 증착하여 캐소드로서 기능하는 제2 전극(1103)을 제조하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 7을 제조하였다.
- [0311] (발광 소자 8)
- [0312] 발광 소자 8의 발광층(1113)을 2mDBTPDBq-II, αNBA1BP 및 [Ir(mppm)₂(acac)]를 공-증착하여 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 αNBA1BP 및 [Ir(mppm)₂(acac)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II: αNBA1BP: [Ir(mppm)₂(acac)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다. 발광층(1113) 이외의 층은 실시예 7에서 기재한 것과 동일한 방식으로 제조하였다.
- [0313] 상기 증착 과정에서 증착은 모두 저항 가열법으로 수행하였음을 유의한다.
- [0314] 이상에 의해 얻은 발광 소자 7 및 8의 소자 구조를 표 9에 나타낸다.

표 9

[0315]

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 7	ITSO 110 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP: [Ir(mppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
발광 소자 8	ITSO 110 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II: αNBA1BP: [Ir(mppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0316]

질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서 상기 발광 소자들을 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 발광 소자들의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0317]

발광 소자 7 및 8의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 31에 나타낸다. 도 31에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm²)를 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 32에 나타낸다. 도 32에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 33에 나타낸다. 도 33에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 34에 나타낸다. 도 34에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0318]

또한, 발광 소자 7 및 8의 휘도 약 1000 cd/m² 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm²), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 10에 나타낸다.

표 10

[0319]

	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	색도 (x, y)	휘도 (cd/m ²)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 7	3.2	1.6	(0.43, 0.56)	1100	69	68	20
발광 소자 8	3.0	1.1	(0.43, 0.56)	860	75	79	21

[0320]

발광 소자 7 및 8에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 35에 나타낸다. 도 35에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 10에 나타낸 바와 같이, 1100 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 7의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.43, 0.56)이었고, 860 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 8의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.43, 0.56)이었다. 그 결과는 발광 소자 7 및 8은 [Ir(mppm)₂(acac)]로부터 유래하는 황녹색 발광을 함을 나타낸다.

[0321]

표 10 및 도 31 내지 34로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 7 및 8 각각은 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다.

[0322]

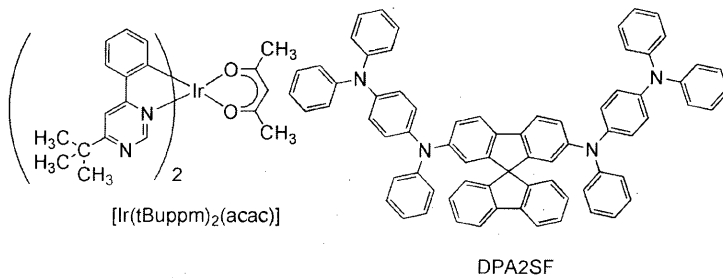
발광 소자 7의 발광층은 실시예 8에서 기재한 PCBA1BP, 2mDBTPDBq-II 및 [Ir(mppm)₂(acac)]를 포함하고, 발광 소자 8의 발광층은 실시예 8에서 기재한 αNBA1BP, 2mDBTPDBq-II 및 [Ir(mppm)₂(acac)]를 포함한다. 실시예 8에서 기재한 바와 같이, 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP의 혼합 재료 및 2mDBTPDBq-II와 αNBA1BP의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은 [Ir(mppm)₂(acac)]의 흡수 스펙트럼에서 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대와 크게 중첩된다. 그 중첩됨을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 발광 소자 7 및 8은 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다.

[0323]

상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨

을 나타낸다.

- [0324] 다음으로, 발광 소자 7 및 8의 신뢰성 시험을 수행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 36에 나타낸다. 도 36에서, 세로축은 초기 휘도를 100 %로 할 때의 정규화된 휘도(%)를 나타내고, 가로축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.
- [0325] 신뢰성 시험에서, 초기 휘도를 5000 cd/m^2 에 설정하고 전류 밀도가 일정한 조건에서 발광 소자 7 및 8을 각각 구동하였다.
- [0326] 발광 소자 7은 260 시간 구동 후에 초기 휘도의 74 %를 유지하였다. 발광 소자 8은 260 시간 구동 후에 초기 휘도의 75 %를 유지하였다. 그 결과는 발광 소자 7 및 8이 긴 수명을 가짐을 나타낸다.
- [0327] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 신뢰성이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.
- [0328] [실시에 10]
- [0329] 실시예 10은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자에 포함될 수 있는 게스트 재료 및 호스트 재료의 예에 대해서도 37을 참조하여 나타낸다.
- [0330] 본 실시예에서 사용하는 게스트 재료는 (아세틸아세토나토)비스(6-*tert*-부틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III) (약칭: $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$)이다. 본 실시예에서 또한 사용하는 호스트 재료는 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료 및 2mDBTPDBq-II와 2,7-비스[*N*-(디페닐아미노페닐)-*N*-페닐아미노]-스피로-9,9'-비플루오렌(약칭: DPA2SF)의 혼합 재료의 2 종류이다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 앞선 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서 생략함을 유의한다.



- [0331] (흡수 스펙트럼)
- [0332] 도 37은 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 의 디클로로메탄 용액 중 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 (흡수 스펙트럼 d)을 나타낸다. 흡수 스펙트럼의 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계(자스코 코포레이션에서 제조, V550 형)를 사용하여, 디클로로메탄 용액(0.093 mmol/L)을 석영 셀에 넣고, 실온에서 행하였다.
- [0334] (발광 스펙트럼)
- [0335] 도 37은 또한 2mDBTPDBq-II와 DPA2SF의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 d-1) 및 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 d-2)를 나타낸다. 도 37의 (a)에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 도 37의 (b)에서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.
- [0336] 도 37의 (a)의 흡수 스펙트럼 d는 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 가 490 nm 부근에 넓은 흡수대를 갖는다는 것을 나타낸다. 상기 흡수대가 발광에 크게 기여하는 것으로 생각된다.
- [0337] 발광 스펙트럼 d-1 및 d-2의 각 피크는 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는, 흡수 스펙트럼 d의 흡수대와 크게 중첩됨이 밝혀졌다. 따라서, 본 실시예의 게스트 재료와 호스트 재료를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자는, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩됨을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를

얻을 수 있음이 시사된다.

- [0338] 이 때, 발광 스펙트럼 d-2는 발광 스펙트럼 d-1보다 단파장(고 에너지) 측에 피크를 갖는다. 발광 스펙트럼 d-2의 피크는 발광 스펙트럼 d-1의 피크보다 상기 흡수대에 가까이 위치한다. 상기로부터, 도 37에서, 발광에 크게 기여하는, 흡수 스펙트럼 d의 흡수대와 가장 크게 중첩되는 발광 스펙트럼은 발광 스펙트럼 d-2임이 밝혀졌다. 구체적으로는, 흡수 스펙트럼 d의 흡수대의 피크와 발광 스펙트럼 d-1의 피크의 차이는 0.39 eV이며, 흡수 스펙트럼 d의 흡수대의 피크와 발광 스펙트럼 d-2의 피크의 차이는 0.19 eV이다.
- [0339] 발광 스펙트럼 d-1과 발광 스펙트럼 d-2의 피크의 차이는 DPA2SF와 NPB의 HOMO 준위의 차이에 의한 것으로 생각된다. 구체적으로는, DPA2SF의 HOMO 준위가 -5.09 eV인 것에 반해, NPB의 HOMO 준위는 -5.38 eV이었다(모든 값은 CV 측정에 의해 계산하였다). DPA2SF에 비해 NPB는 HOMO 준위가 낮기(깊기) 때문에, 발광 스펙트럼 d-2의 피크는 발광 스펙트럼 d-1보다 단파장(고 에너지) 측 위에 있는 것으로 생각된다.
- [0340] 상기로부터, 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료 및 [Ir(tBuppm)₂(acac)]를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자는, 2mDBTPDBq-II와 DPA2SF의 혼합 재료 및 [Ir(tBuppm)₂(acac)]를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자에 비해, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 크게 중첩됨을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 시사된다.
- [0341] [실시예 11]
- [0342] 실시예 11은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용하는 재료는 앞선 실시예에서 사용하였고, 따라서 이의 화학식은 여기서는 생략한다.
- [0343] 이하, 본 실시예의 발광 소자 9 및 10의 제조 방법을 나타낸다.
- [0344] (발광 소자 9)
- [0345] 우선, 유리 기판(1100) 위에 ITSO의 막을 스퍼터링법으로 제조하여, 애노드로서 기능하는 제1 전극(1101)을 제조하였다. 두께는 110 nm 이었고 전극 면적은 2 mm × 2 mm이었다.
- [0346] 다음으로, 기판(1100) 위에 발광 소자를 제조하기 위한 전처리로서, 기판 표면을 물로 세척하고, 200 °C로 1 시간 동안 소성하고, UV 오존 처리를 370 초간 행하였다.
- [0347] 그 후, 대략 10⁻⁴ Pa까지 감압한 진공 증착 장치에 기판(1100)을 옮기고, 진공 증착 장치의 가열실에서 170 °C로 30 분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 약 30 분간 냉각시켰다.
- [0348] 다음으로, 제1 전극(1101)이 제공된 표면이 하층이 되도록, 제1 전극(1101)이 제공된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내의 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치의 압력을 약 10⁻⁴ Pa까지 감소시켰다. 이어서, 제1 전극(1101) 위로 DBT3P-II와 산화 몰리브덴(VI)을 공-증착하여, 정공 주입층(1111)을 제조하였다. 정공 주입층(1111)의 두께는 40 nm이었고, DBT3P-II의 산화 몰리브덴에 대한 중량비는 4:2(= DBT3P-II:산화 몰리브덴)로 조절하였다.
- [0349] 다음으로, 정공 주입층(1111) 위로 BPAFLP 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 정공 수송층(1112)을 제조하였다.
- [0350] 또한, 2mDBTPDBq-II, DPA2SF 및 [Ir(tBuppm)₂(acac)]를 공-증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 DPA2SF 및 [Ir(tBuppm)₂(acac)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:DPA2SF:[Ir(tBuppm)₂(acac)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다.
- [0351] 다음으로, 발광층(1113) 위로 2mDBTPDBq-II 막을 10 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다.
- [0352] 다음으로, 제1 전자 수송층(1114a) 위로 BPhen 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 제조하였다.
- [0353] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위로 LiF 막을 1 nm의 두께가 되도록 증착하여, 전자 주입층(1115)을 제조하였다.

[0354] 마지막으로, 알루미늄 막을 200 nm의 두께가 되도록 증착하여 캐소드로서 기능하는 제2 전극(1103)을 제조하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 9를 제조하였다.

[0355] (발광 소자 10)

[0356] 발광 소자 10의 발광층(1113)을 2mDBTPDBq-II, NPB 및 [Ir(tBuppm)₂(acac)]를 공-증착하여 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 NPB 및 [Ir(tBuppm)₂(acac)]에 대한 증량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:NPB:[Ir(tBuppm)₂(acac)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 40 nm이었다. 발광층(1113) 이외의 층은 발광 소자 9의 것과 동일한 방식으로 제조하였다.

[0357] 상기 증착 과정에서 증착은 모두 저항 가열법으로 수행하였음을 유의한다.

[0358] 이상에 의해 얻은 발광 소자 9 및 10의 소자 구조를 표 11에 나타낸다.

표 11

[0359]	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 9	ITSO 110 nm	DBT3P-II:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:DPA2SF:[Ir(tBuppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
발광 소자 10	ITSO 110 nm	DBT3P-II:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:NPB [Ir(tBuppm) ₂ (acac)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 10 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0360] 질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서 상기 발광 소자들을 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 상기 발광 소자들의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0361] 발광 소자 9 및 10의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 38에 나타낸다. 도 38에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm²)를 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 39에 나타낸다. 도 39에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 40에 나타낸다. 도 40에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 41에 나타낸다. 도 41에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0362] 또한, 발광 소자 9 및 10의 휘도 약 1000 cd/m² 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm²), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 12에 나타낸다.

표 12

[0363]	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	색도 (x, y)	휘도 (cd/m ²)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 9	2.9	1.7	(0.43, 0.56)	890	52	56	15
발광 소자 10	2.8	1.0	(0.42, 0.57)	820	84	95	23

[0364] 발광 소자 9 및 10에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 42에 나타낸다. 도 42에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 12에 나타낸 바와 같이, 890 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 9의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.43, 0.56)이었고, 820 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 10의 CIE 색도 좌표

는 $(x, y) = (0.42, 0.57)$ 이었다. 그 결과는 발광 소자 9 및 10은 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 로부터 유래하는 황녹색 발광을 함을 나타낸다.

[0365] 표 12 및 도 38 내지 41로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 9 및 10 각각은 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다.

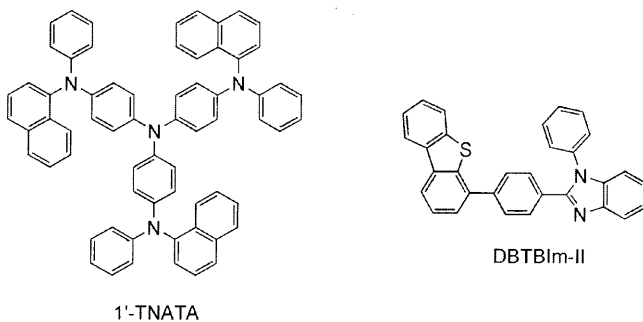
[0366] 발광 소자 9의 발광층은 실시예 10에서 기재한 DPA2SF, 2mDBTPDBq-II 및 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 를 포함하고, 발광 소자 10의 발광층은 실시예 10에서 기재한 NPB, 2mDBTPDBq-II 및 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 를 포함한다. 실시예 10에서 기재한 바와 같이, 2mDBTPDBq-II와 DPA2SF의 혼합 재료 및 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은 $[\text{Ir}(\text{tBuppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼에서 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대와 크게 중첩된다. 그 중첩을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 발광 소자 9 및 10은 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다. 특히, 2mDBTPDBq-II와 NPB의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은, 2mDBTPDBq-II와 DPA2SF의 혼합 재료의 발광 스펙트럼에 비해 흡수대와 중첩됨이 더 크다. 따라서, 발광 소자 10은 보다 큰 중첩을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 발광 소자 9에 비해 에너지 이동 효율과 외부 양자 효율이 높다고 생각된다. 실시예 10의 결과를 참조하면, 호스트 재료의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지 값과, 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 낮은 에너지 측의 흡수대의 피크의 에너지 값의 차이는 0.3 eV 이하인 것이 바람직함이 밝혀졌다.

[0367] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.

[0368] [실시예 12]

[0369] 실시예 12는 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자에 포함될 수 있는 게스트 재료 및 호스트 재료의 예에 대해 도 43을 참조하여 나타낸다.

[0370] 본 실시예에서 사용하는 게스트 재료는 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 이다. 본 실시예에서 또한 사용하는 호스트 재료는 2mDBTPDBq-II와 4,4',4"-트리스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]트리페닐아민(약칭: 1'-TNATA)의 혼합 재료 및 2-[4-(디벤조티오펜-4-일)페닐]-1-페닐-1H-벤즈이미다졸(약칭: DBTBIIm-II)과 1'-TNATA의 혼합 재료의 2 종류이다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 앞선 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서는 생략함을 유의한다.



[0371] (흡수 스펙트럼)

[0373] 도 43은 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 의 디클로로메탄 용액 중 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼(흡수 스펙트럼 e)을 나타낸다. 흡수 스펙트럼의 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계(자스코 코포레이션에서 제조, V550 형)를 사용하여, 디클로로메탄 용액(0.093 mmol/L)을 석영 셀에 넣고, 실온에서 행하였다.

[0374] *(발광 스펙트럼)

[0375] 도 43은 또한 2mDBTPDBq-II와 1'-TNATA의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 e-1) 및 DBTBIIm-II와 1'-TNATA의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 e-2)을 나타낸다. 도 43의 (a)에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 도 43의 (b)에서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나

타낸다.

- [0376] 도 43의 (a)의 흡수 스펙트럼 e는 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 이 520 nm 부근에 넓은 흡수대를 갖는다는 것을 시사한다. 상기 흡수대가 발광에 크게 기여하는 것으로 생각된다.
- [0377] 발광 스펙트럼 e-1 및 e-2의 각 피크는 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는, 흡수 스펙트럼 e의 흡수대와 크게 중첩됨이 밝혀졌다. 따라서, 본 실시예의 게스트 재료와 호스트 재료를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자는, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 시사된다.
- [0378] 이 때, 발광 스펙트럼 e-2는 발광 스펙트럼 e-1보다 단파장(고 에너지) 측에 피크를 갖는다. 발광 스펙트럼 e-2의 피크는 발광 스펙트럼 e-1의 피크보다 상기 흡수대에 더 가까이 위치한다. 상기로부터, 도 43에서, 발광에 크게 기여하는, 흡수 스펙트럼 e의 흡수대와 가장 크게 중첩되는 발광 스펙트럼은 발광 스펙트럼 e-2임이 밝혀졌다. 구체적으로는, 흡수 스펙트럼 e에서 흡수대의 피크(520 nm 부근의 어깨 피크)와 발광 스펙트럼 e-1의 피크의 차이는 0.35 eV이며, 흡수 스펙트럼 e에서 흡수대의 피크(520 nm 부근의 어깨 피크)와 발광 스펙트럼 e-2의 피크의 차이는 0.01 eV이다.
- [0379] 발광 스펙트럼 e-1과 발광 스펙트럼 e-2의 피크의 차이는 2mDBTPDBq-II와 DBTBIIm-II의 LUMO 준위의 차이에 의한 것으로 생각된다. 구체적으로는, 2mDBTPDBq-II의 LUMO 준위가 -2.95 eV인 것에 반해, DBTBIIm-II의 LUMO 준위는 -2.52 eV이었다(모든 값은 CV 측정에 의해 계산하였다). 2mDBTPDBq-II에 비해 DBTBIIm-II는 LUMO 준위가 높기(알기) 때문에, DBTBIIm-II를 HOMO 준위가 높은 1'-TNATA와 혼합할 때조차도, 복합 재료의 발광 스펙트럼의 피크가 위치한 파장 측은 너무 길지 않다(즉, 발광 스펙트럼 e-2의 피크가 발광 스펙트럼 e-1의 피크에 비해 단파장 측에 있다)고 생각된다.
- [0380] 상기로부터, DBTBIIm-II와 1'-TNATA의 혼합 재료 및 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 을 포함한 발광 소자는, 2mDBTPDBq-II와 1'-TNATA의 혼합 재료 및 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 을 포함한 발광 소자에 비해, 혼합 재료의 발광 스펙트럼과 인광 화합물의 흡수 스펙트럼 간의 큰 중첩을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 시사된다.
- [0381] [실시예 13]
- [0382] 실시예 13은 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용하는 재료는 앞선 실시예에서 사용하였고, 따라서 이의 화학식은 여기서는 생략한다.
- [0383] 이하, 본 실시예의 발광 소자 11 및 12의 제조 방법을 나타낸다.
- [0384] (발광 소자 11)
- [0385] 우선, 유리 기판(1100) 위에 ITSO의 막을 스퍼터링법으로 제조하여, 애노드로서 기능하는 제1 전극(1101)을 제조하였다. 두께는 110 nm 이었고 전극 면적은 2 mm × 2 mm이었다.
- [0386] 다음으로, 기판(1100) 위에 발광 소자를 제조하기 위한 전처리로서, 기판 표면을 물로 세척하고, 200 °C로 1 시간 동안 소성하고, UV 오존 처리를 370 초간 행하였다.
- [0387] 그 후, 대략 10^{-4} Pa까지 감압한 진공 증착 장치에 기판(1100)을 옮기고, 진공 증착 장치의 가열실에서 170 °C로 30 분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 약 30 분간 냉각시켰다.
- [0388] 다음으로, 제1 전극(1101)이 제공된 표면이 하층이 되도록, 제1 전극(1101)이 제공된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내의 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치의 압력을 약 10^{-4} Pa까지 감소시켰다. 이어서, 제1 전극(1101) 위로 BPAFLP와 산화 몰리브덴(VI)을 공-증착하여, 정공 주입층(1111)을 제조하였다. 정공 주입층(1111)의 두께는 40 nm이었고, BPAFLP의 산화 몰리브덴에 대한 중량비는 4:2(= BPAFLP:산화 몰리브덴)로 조절하였다.
- [0389] *다음으로, 정공 주입층(1111) 위로 BPAFLP 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 정공 수송층(1112)을 제조하였다.
- [0390] 또한, 2mDBTPDBq-II, 1'-TNATA 및 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 을 공-증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)

을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 1'-TNATA 및 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:1'-TNATA: [Ir(mppr-Me)₂(dpm)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 20 nm이었다.

[0391] 다음으로, 발광층(1113) 위로 2mDBTPDBq-II 막을 30 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다.

[0392] 다음으로, 제1 전자 수송층(1114a) 위로 BPhen 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 제조하였다.

[0393] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위로 LiF 막을 1 nm의 두께가 되도록 증착하여, 전자 주입층(1115)을 제조하였다.

[0394] 마지막으로, 알루미늄 막을 200 nm의 두께가 되도록 증착하여 캐소드로서 기능하는 제2 전극(1103)을 제조하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 11을 제조하였다.

[0395] (발광 소자 12)

[0396] 발광 소자 12의 발광층(1113)을 DBTBI_m-II, 1'-TNATA 및 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]을 공-증착하여 제조하였다. DBTBI_m-II의 1'-TNATA 및 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= DBTBI_m-II:1'-TNATA: [Ir(mppr-Me)₂(dpm)])로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 20 nm이었다.

[0397] DBTBI_m-II 막을 30 nm의 두께가 되도록 제조하여, 발광 소자 12의 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다. 발광층(1113) 및 제1 전자 수송층(1114a) 이외의 층은 발광 소자 11의 것과 동일한 방식으로 제조하였다.

[0398] 상기 증착 과정에서 증착은 모두 저항 가열법으로 수행하였음을 유의한다.

[0399] 이상에 의해 얻은 발광 소자 11 및 12의 소자 구조를 표 13에 나타낸다.

표 13

[0400]

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 11	ITSO 110 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:1'-TNATA: [Ir(mppr-Me) ₂ (dpm)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	2mDBTPDBq-II 30 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
발광 소자 12	ITSO 110 nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	DBTBI _m -II:1'-TNATA: [Ir(mppr-Me) ₂ (dpm)] (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	DBTBI _m -II 30 nm	BPhen 20 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0401] 질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서, 상기 발광 소자들을 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 상기 발광 소자들의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0402] 발광 소자 11 및 12의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 44에 나타낸다. 도 44에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm²)를 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 45에 나타낸다. 도 45에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 46에 나타낸다. 도 46에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 47에 나타낸다. 도 47에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를 나타내고, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0403] 또한, 발광 소자 11 및 12의 휘도 약 860 cd/m² 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm²), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 14에 나타낸다.

표 14

[0404]

	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm ²)	색도 (x, y)	휘도 (cd/m ²)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 11	3.1	2.9	(0.53, 0.46)	860	29	30	11
발광 소자 12	3.8	1.5	(0.53, 0.46)	860	58	48	21

[0405]

발광 소자 11 및 12에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 48에 나타낸다. 도 48에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 14에 나타낸 바와 같이, 860 cd/m²의 휘도에서 발광 소자 11 및 발광 소자 12의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.53, 0.46)이었다. 그 결과는 발광 소자 11 및 12는 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]으로부터 유래하는 오렌지색 발광을 함을 나타낸다.

[0406]

표 14 및 도 44 내지 47로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 11 및 12 각각은 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다.

[0407]

발광 소자 11의 발광층은 실시예 12에서 기재한 2mDBTPDBq-II, 1'-TNATA 및 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]을 포함하고, 발광 소자 12의 발광층은 실시예 12에서 기재한 DBTBIm-II, 1'-TNATA 및 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]을 포함한다. 실시예 12에서 기재한 바와 같이, 2mDBTPDBq-II와 1'-TNATA의 혼합 재료 및 DBTBIm-II와 1'-TNATA의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]의 흡수 스펙트럼에서 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대와 크게 중첩된다. 발광 소자 11 및 12는 중첩됨을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다. 특히, DBTBIm-II와 1'-TNATA의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은 2mDBTPDBq-II와 1'-TNATA의 혼합 재료의 발광 스펙트럼에 비해 흡수대와 중첩됨이 크다. 따라서, 발광 소자 12는 보다 큰 중첩됨을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 발광 소자 11에 비해 에너지 이동 효율과 외부 양자 효율이 높다고 생각된다. 실시예 12의 결과를 참조하면, 호스트 재료의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지 값과, 게스트 재료의 흡수 스펙트럼의 가장 낮은 에너지 측의 흡수대의 피크의 에너지 값과의 차이는 0.3 eV 이하인 것이 바람직함이 밝혀졌다.

[0408]

상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.

[0409]

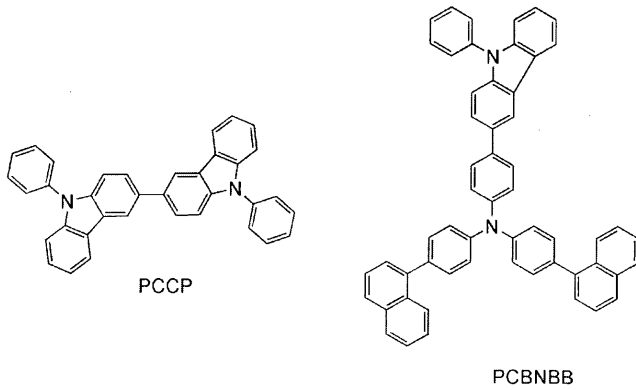
[실시예 14]

[0410]

실시예 14는 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자에 포함될 수 있는 게스트 재료 및 호스트 재료의 예에 대해 도 49를 참조하여 나타낸다.

[0411]

본 실시예에서 사용하는 게스트 재료는 [Ir(mppr-Me)₂(dpm)]이다. 본 실시예에서 또한 사용하는 호스트 재료는 2mDBTPDBq-II와 PCBNBB의 혼합 재료 및 2mDBTPDBq-II와 9-페닐-9H-3-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)카르바졸(약칭: PCCP)의 혼합 재료의 2 종류이다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하 나타낸다. 앞선 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 여기서는 생략함을 유의한다.



- [0412]
- [0413] (흡수 스펙트럼)
- [0414] 도 49는 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 의 디클로로메탄 용액 중 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 의 자외선-가시광선 흡수 스펙트럼 (흡수 스펙트럼 f)을 나타낸다. 흡수 스펙트럼의 측정은 자외선-가시광선 분광 광도계(자스코 코포레이션에서 제조, V550 형)를 사용하여, 디클로로메탄 용액(0.093 mmol/L)을 석영 셀에 넣고, 실온에서 행하였다.
- [0415] (발광 스펙트럼)
- [0416] 도 49는 또한, 2mDBTPDBq-II와 PCBNBB의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 f-1) 및 2mDBTPDBq-II와 PCPP의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 f-2)를 나타낸다. 도 49의 (a)에서, 가로축은 파장(nm)을 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 도 49의 (b)에서, 가로축은 에너지(eV)를 나타내고, 세로축은 몰 흡수 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.
- [0417] 도 49의 (a)의 흡수 스펙트럼 f는 $[\text{Ir}(\text{mppr-Me})_2(\text{dpm})]$ 이 500 nm 부근에 넓은 흡수대를 갖는다는 것을 시사한다. 상기 흡수대가 발광에 크게 기여하는 것으로 생각된다.
- [0418] 발광 스펙트럼 f-1 및 f-2의 각 피크는 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는, 흡수 스펙트럼 f의 흡수대와 크게 중첩됨이 밝혀졌다. 따라서, 본 실시예의 게스트 재료와 호스트 재료 중의 하나를 함께 사용한 발광층을 포함하는 발광 소자는, 호스트 재료의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼 간의 중첩됨을 사용하여 에너지가 이동하기 때문에 높은 에너지 이동 효율을 갖는다는 것이 시사된다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 시사된다.
- [0419] 실시예 14는 호스트 재료로서 카르바졸 화합물을 포함하는 혼합 재료 또는 방향족 아민계 화합물을 포함하는 복합 재료를 사용할 수 있음을 나타낸다.
- [0420] [실시예 15]
- [0421] 실시예 15는 본 발명의 한 실시양태의 발광 소자를 도 2를 참조하여 나타낸다. 본 실시예에서 사용하는 재료는 앞선 실시예에서 사용하였고, 따라서 이의 화학식은 여기서는 생략한다.
- [0422] 이하, 본 실시예의 발광 소자 13 및 14의 제조 방법을 나타낸다.
- [0423] (발광 소자 13)
- [0424] 우선, 유리 기판(1100) 위에 ITSO의 막을 스퍼터링법으로 제조하여, 애노드로서 기능하는 제1 전극(1101)을 제조하였다. 두께는 110 nm 이었고 전극 면적은 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 이었다.
- [0425] 다음으로, 기판(1100) 위에 발광 소자를 제조하기 위한 전처리로서, 기판 표면을 물로 세척하고, 200 °C로 1 시간 동안 소성하고, UV 오존 처리를 370 초간 행하였다.
- [0426] 그 후, 대략 10^{-4} Pa 까지 감압한 진공 증착 장치에 기판(1100)을 옮기고, 진공 증착 장치의 가열실에서 170 °C로 30 분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 약 30 분간 냉각시켰다.
- [0427] 다음으로, 제1 전극(1101)이 제공된 표면이 하층이 되도록, 제1 전극(1101)이 제공된 기판(1100)을 진공 증착

장치 내의 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치의 압력을 약 10^{-4} Pa까지 감소시켰다. 이어서, 제1 전극(1101) 위로 BPAFLP와 산화 몰리브덴(VI)을 공-증착하여, 정공 주입층(1111)을 제조하였다. 정공 주입층(1111)의 두께는 40 nm이었고, BPAFLP의 산화 몰리브덴에 대한 중량비는 4:2(= BPAFLP:산화 몰리브덴)로 조절하였다.

[0428] 다음으로, 정공 주입층(1111) 위로 BPAFLP 막을 20 nm의 두께가 되도록 제조하여, 정공 수송층(1112)을 제조하였다.

[0429] 또한, 2mDBTPDBq-II, PCBNBB 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 을 공-증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCBNBB 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$)로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 20 nm이었다.

[0430] 다음으로, 2mDBTPDBq-II, PCBNBB 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 을 발광층(1113) 위에 공-증착하여, 발광층(1113) 위에 제1 전자 수송층(1114a)을 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCBNBB 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$)로 조절하였다. 제1 전자 수송층(1114a)의 두께는 40 nm이었다.

[0431] 다음으로, 제1 전자 수송층(1114a) 위로 BPhen 막을 10 nm의 두께가 되도록 제조하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 제조하였다.

[0432] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위로 LiF 막을 1 nm의 두께가 되도록 증착하여, 전자 주입층(1115)을 제조하였다.

[0433] 마지막으로, 알루미늄 막을 200 nm의 두께가 되도록 증착하여 캐소드로서 기능하는 제2 전극(1103)을 제조하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 13을 제조하였다.

[0434] (발광 소자 14)

[0435] 발광 소자 14의 발광층(1113)을 2mDBTPDBq-II, 9-페닐-9H-3-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)카르바졸(약칭: PCCP) 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 을 공-증착하여 제조하였다. 2mDBTPDBq-II의 PCCP 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 에 대한 중량비는 0.8:0.2:0.05(= 2mDBTPDBq-II:PCCP: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$)로 조절하였다. 발광층(1113)의 두께는 20 nm이었다. 발광층(1113) 이외의 층은 발광 소자 13의 것과 동일한 방식으로 제조하였다.

[0436] 상기 증착 과정에서 증착은 모두 저항 가열법으로 수행하였음을 유의한다.

[0437] 이상에 의해 얻은 발광 소자 13 및 14의 소자 구조를 표 15에 나타낸다.

표 15

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광 소자 13	ITSO 110 nm	BPAFLP:MoO ₃ (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	BPhen 10 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm
발광 소자 14	ITSO 110 nm	BPAFLP:MoO ₃ (=4:2) 40 nm	BPAFLP 20 nm	DBTBIm-II:PCCP: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 20 nm	2mDBTPDBq-II:PCBNBB: $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ (=0.8:0.2:0.05) 40 nm	BPhen 10 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0439] 질소 분위기를 함유한 글로브 박스 안에서 상기 발광 소자들을 공기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 이어서, 상기 발광 소자들의 동작 특성을 측정하였다. 측정은 실온(25 °C로 유지된 분위기)에서 행하였음을 유의한다.

[0440] 발광 소자 13 및 14의 전류 밀도 대 휘도 특성을 도 50에 나타낸다. 도 50에서, 가로축은 전류 밀도(mA/cm^2)를 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 전압 대 휘도 특성을 도 51에 나타낸다. 도 51에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 휘도 대 전류 효율 특성을 도 52에 나타낸다. 도 52에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를 나타내고, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 휘도 대 외부 양자 효율 특성을 도 53에 나타낸다. 도 53에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를 나타내고, 세로축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0441] 또한, 발광 소자 13 및 14의 휘도 약 $1200 \text{ cd}/\text{m}^2$ 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm^2), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W) 및 외부 양자 효율(%)을 표 16에 나타낸다.

표 16

	전압 (V)	전류 밀도 (mA/cm^2)	색도 (x, y)	휘도 (cd/m^2)	전류 효율 (cd/A)	전력 효율 (lm/W)	외부 양자 효율 (%)
발광 소자 13	3.0	1.7	(0.54, 0.45)	1200	67	70	24
발광 소자 14	3.0	1.7	(0.54, 0.46)	1200	69	72	24

[0443] 발광 소자 13 및 14에 0.1 mA의 전류를 가할 때의 발광 스펙트럼을 도 54에 나타낸다. 도 54에서, 가로축은 파장(nm), 세로축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 표 16에 나타난 바와 같이, $1200 \text{ cd}/\text{m}^2$ 의 휘도에서 발광 소자 13의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.54, 0.45)이었고, $1200 \text{ cd}/\text{m}^2$ 의 휘도에서 발광 소자 14의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.54, 0.46)이었다. 그 결과는 발광 소자 13 및 14는 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 으로부터 유래하는 오렌지색 발광을 함을 나타낸다.

[0444] 표 16 및 도 50 내지 53으로부터 알 수 있듯이, 발광 소자 13 및 14 각각은 고 전류 효율, 고 전력 효율 및 고 외부 양자 효율을 가진다.

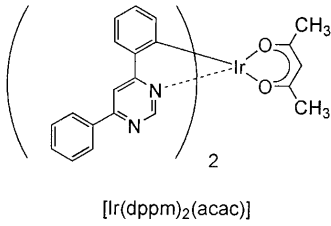
[0445] 발광 소자 13의 발광층은 실시예 14에서 기재한 2mDBTPDBq-II, PCBNBB 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 을 포함하고, 발광 소자 14의 발광층은 실시예 14에서 기재한 2mDBTPDBq-II, PCCP 및 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 을 포함한다. 실시예 14에서 기재한 바와 같이, 2mDBTPDBq-II와 PCBNBB의 혼합 재료 및 DBTBI-m-II와 PCCP의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은 $[\text{Ir}(\text{mppr}-\text{Me})_2(\text{dpm})]$ 의 흡수 스펙트럼에서 발광에 크게 기여하는 것으로 여겨지는 흡수대와 크게 중첩된다. 그 중첩됨을 이용하여 에너지가 이동하기 때문에, 발광 소자 13 및 14는 높은 에너지 이동 효율 및 외부 양자 효율을 갖는다고 생각된다.

[0446] 실시예 15는 발광층의 호스트 재료로서 방향족 아민 화합물(PCBNBB)을 포함하는 혼합 재료 대신에 카르바졸 화합물(PCCP)을 포함하는 혼합 재료를 사용해도, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 또한 얻을 수 있음을 시사한다.

[0447] 상기 결과는 본 발명의 한 실시양태를 적용하면 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현하는 것이 가능하게 됨을 나타낸다.

[0448] (참조 실시예 1)

[0449] 상기 실시예들에서 사용한 유기 금속 착물, (아세틸아세토나토)비스(4,6-디페닐피리미디나토)이리듐(III)(별칭: 비스[2-(6-페닐-4-피리미디닐-κN3)페닐-κC](2,4-펜탄디오나토-κ²O,O′)이리듐(III))(약칭: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)의 합성 예를 나타낸다. $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 구조를 이하 나타낸다.



[0450]

[0451]

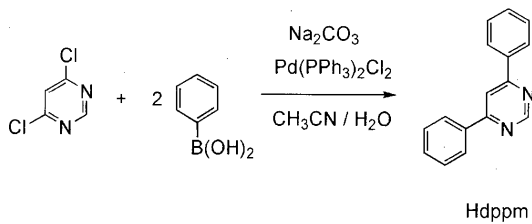
<1 단계: 4,6-디페닐피리미딘(약칭: Hdppm)의 합성>

[0452]

우선, 4,6-디클로로피리미딘 5.02 g, 페닐보론산 8.29 g, 탄산 나트륨 7.19 g, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(I)디클로라이드(약칭: Pd(PPh₃)₂Cl₂) 0.29 g, 물 20 mL 및 아세토니트릴 20 mL를 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고, 플라스크 내부 공기를 아르곤으로 치환하였다. 상기 반응 용기에 마이크로파(2.45 GHz, 100 W)를 60 분간 조사하여 가열하였다. 여기에 페닐보론산 2.08 g, 탄산 나트륨 1.79 g, Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.070 g, 물 5 mL 및 아세토니트릴 5 mL을 추가로 플라스크에 넣고, 혼합물을 다시 마이크로파(2.45 GHz, 100 W)를 60 분간 조사하여 가열하였다. 그 후 상기 용액에 물을 가하고, 디클로로메탄으로 유기층을 추출하였다. 얻어진 추출액을 물로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 건조 후의 용액을 여과하였다. 상기 용액의 용매를 증류로 제거한 후, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄을 전개 용매로 하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 피리미딘 유도체 Hdppm(황백색 분말, 수율 38 %)을 얻었다. 마이크로파로 조사는 마이크로파 합성 장치(CEM 코포레이션 제조, 디스커버(Discover))를 사용하였음을 유의한다. 이하 1 단계의 합성반응식(a-1)을 나타낸다.

[0453]

<반응식 a-1>



[0454]

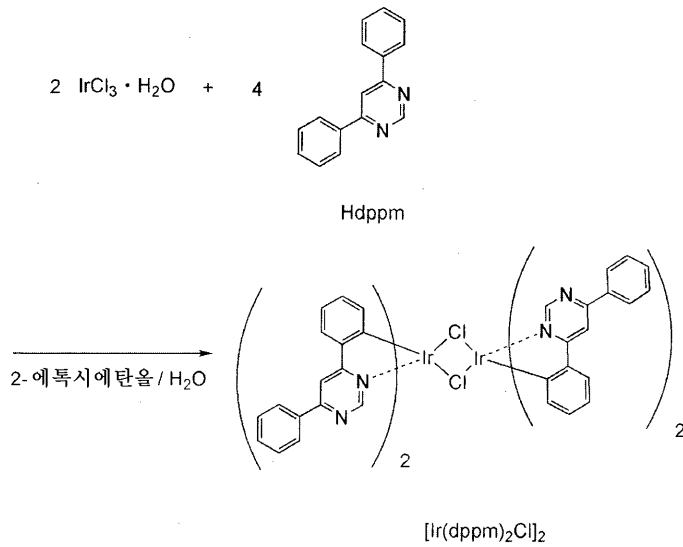
[0455]

<2 단계: 디-μ-클로로-비스[비스(4,6-디페닐피리미디나토)이리듐(III)](약칭: [Ir(dppm)₂Cl]₂)의 합성>

[0456]

다음으로, 2-에톡시에탄올 15 mL, 물 5 mL, 상기 1 단계에서 얻은 Hdppm 1.10 g 및 염화 이리듐 수화물(IrCl₃·H₂O) 0.69 g을 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고 환류 플라스크 안의 공기를 아르곤으로 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45 GHz, 100 W)를 1 시간 동안 조사하여, 반응시켰다. 용매를 증류로 제거 한 후, 얻어진 잔류물을 여과하고 에탄올로 세척하여, 복색 착물 [Ir(dppm)₂Cl]₂(적갈색 분말, 수율 88 %)를 얻었다. 이하 2 단계의 합성반응식(a-2)을 나타낸다.

[0457] <반응식 a-2>



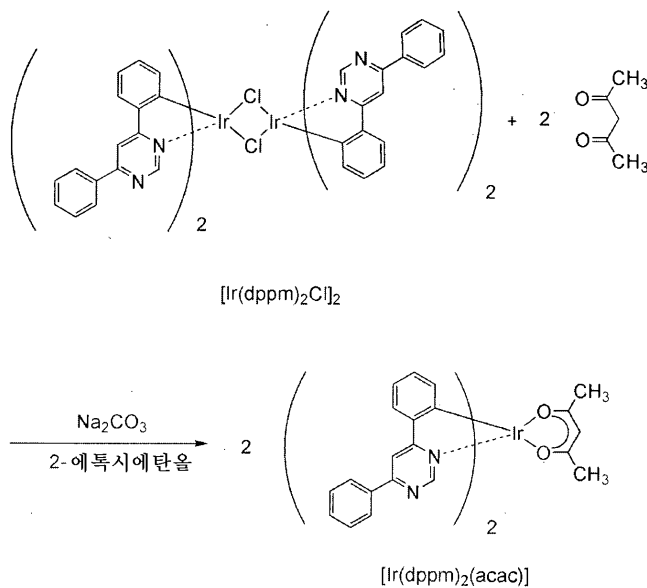
[0458]

[0459] <3 단계: (아세틸아세토나토)비스(4,6-디페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)의 합성>

[0460]

또한, 2-에톡시에탄올 40 mL, 2 단계에서 얻은 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2\text{Cl}]_2$ 1.44 g, 아세틸아세톤 0.30 g 및 탄산 나트륨 1.07 g을 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고, 회수 플라스크 안의 공기를 아르곤으로 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45 GHz, 120 W)를 60 분 동안 조사하여 반응시켰다. 용매를 증류로 제거하고, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄에 용해하고, 여과하여 불용물을 제거하였다. 얻어진 여과액을 물에 이어서 포화 식염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 건조 후의 용액을 여과하였다. 상기 용액의 용매를 증류로 제거한 후, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄:아세트산 에틸=50:1(부피비)을 전개 용매로 하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 그 후, 디클로로메탄과 hexan의 혼합 용매를 사용하여 재결정하여, 목적물인 오렌지색 분말(수율 32 %)을 얻었다. 이하 3 단계의 합성반응식(a-3)을 나타낸다.

[0461] <반응식 a-3>



[0462]

[0463] 3 단계에서 얻은 오렌지색 분말의 핵 자기 공명 분광법(^1H NMR)에 의한 분석 결과를 이하 나타낸다. 상기 결과는 유기 금속 착물 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 를 얻었음을 나타낸다.

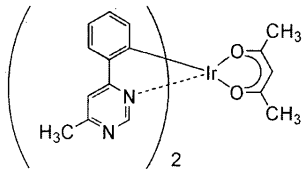
[0464]

^1H NMR. δ (CDCl_3): 1.83(s,6H), 5.29(s,1H), 6.48(d,2H), 6.80(t,2H), 6.90(t,2H), 7.55-7.63(m,6H),

7.77(d,2H), 8.17(s,2H), 8.24(d,4H), 9.17(s,2H).

[0465] (참조 실시예 2)

[0466] 상기 실시예들에서 사용한 유기 금속 착물, (아세틸아세토나토)비스(6-메틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)(별칭: $\text{bis}[2-(6\text{-메틸-4-피리미디닐-}\kappa\text{N3})\text{페닐-}\kappa\text{C}](2,4\text{-벤탄디오나토-}\kappa^2\text{O},\text{O}')\text{이리듐(III)}$)(약칭: $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$)의 합성 예를 나타낸다. $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 의 구조를 이하 나타낸다.

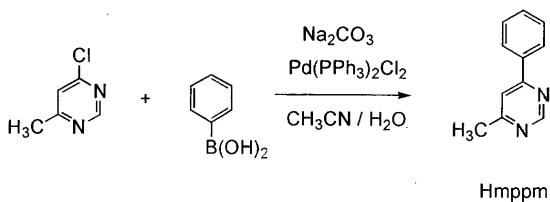


$[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$

[0467] <1 단계: 4-메틸-6-페닐피리미딘(약칭: Hmppm)의 합성>

[0469] 우선, 4-클로로-6-메틸피리미딘 4.90 g, 페닐보론산 4.80 g, 탄산 나트륨 4.03 g, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II)디클로라이드(약칭: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$) 0.16 g, 물 20 mL 및 아세토니트릴 10 mL를 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고, 플라스크 내부 공기를 아르곤으로 치환하였다. 상기 반응 용기에 마이크로파(2.45 GHz, 100 W)를 60 분간 조사하여 가열하였다. 여기에 페닐보론산 2.28 g, 탄산 나트륨 2.02 g, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 0.082 g, 물 5 mL 및 아세토니트릴 10 mL를 추가로 플라스크에 넣고, 혼합물을 다시 마이크로파(2.45 GHz, 100 W)를 60 분간 조사하여 가열하였다. 그 후 상기 용액에 물을 가하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 얻어진 추출액을 탄산 나트륨 포화 수용액, 물에 이어서 포화 식염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 건조 후의 용액을 여과하였다. 상기 용액의 용매를 증류로 제거한 후, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄:아세트산 에틸=9:1(부피비)을 전개 용매로 하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 목적물인 피리미딘 유도체 Hmppm(오렌지색 오일상 물질, 수율 46 %)을 얻었다. 마이크로파로 조사는 마이크로파 합성 장치(CEM 코포레이션 제조, 디스커버)를 사용하였음을 유의한다. 이하 1 단계의 합성반응식(b-1)을 나타낸다.

[0470] <반응식 b-1>

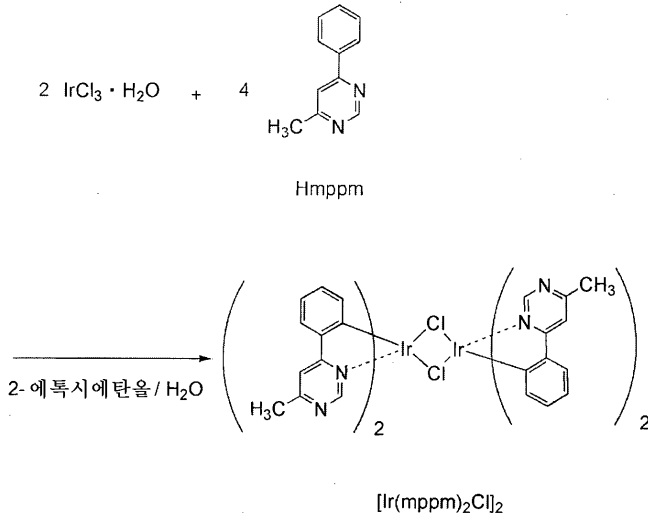


[0471]

[0472] <2 단계: 디- μ -클로로-비스[비스(6-메틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)](약칭: $[\text{Ir}(\text{mppm})_2\text{Cl}]_2$)의 합성>

[0473] 다음으로, 2-에톡시에탄올 15 mL, 물 5 mL, 1 단계에서 얻은 Hmppm 1.51 g 및 염화 이리듐 수화물($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.26 g을 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고 회수 플라스크 안의 공기를 아르곤으로 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45 GHz, 100 W)를 1 시간 동안 조사하여, 반응시켰다. 용매를 증류로 제거 한 후, 얻어진 잔류물을 에탄올로 세척하고 여과하여, 복핵 착물 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2\text{Cl}]_2$ (암녹색 분말, 수율 77 %)를 얻었다. 이하 2 단계의 합성반응식(b-2)을 나타낸다.

[0474] <반응식 b-2>

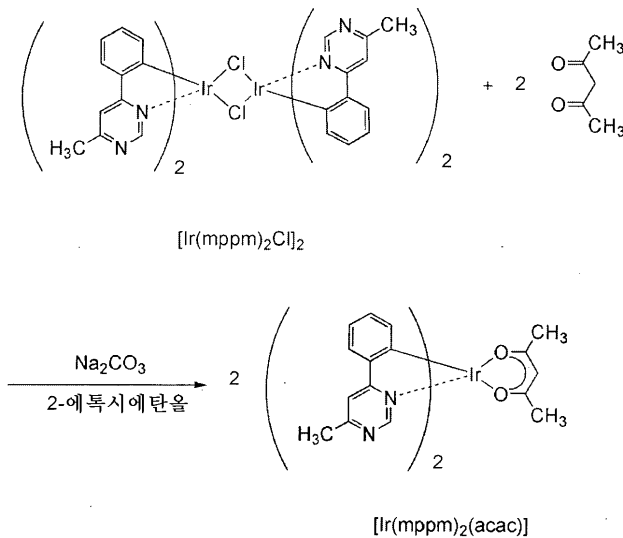


[0475]

[0476] <3 단계: (아세틸아세토나토)비스(6-메틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$)의 합성>

[0477] 또한, 2-에톡시에탄올 40 mL, 2 단계에서 얻은 복핵 착물 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2\text{Cl}]_2$ 1.84 g, 아세틸아세톤 0.48 g 및 탄산 나트륨 1.73 g을 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고, 회수 플라스크 안의 공기를 아르곤으로 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45 GHz, 120 W)를 60 분 동안 조사하여, 반응시켰다. 용매를 증류로 제거하고, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄에 용해하고, 여과하여 불용물을 제거하였다. 얻어진 여과액을 물에 이어서 포화 식염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 건조 후의 용액을 여과하였다. 상기 용액의 용매를 증류로 제거 한 후, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄:아세트산 에틸=4:1(부피비)을 전개 용매로 하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 그 후, 디클로로메탄과 hexan의 혼합 용매를 사용하여 재결정하여, 목적물인 황색 분말(수율 22 %)을 얻었다. 이하 3 단계의 합성반응식(b-3)을 나타낸다.

[0478] <반응식 b-3>



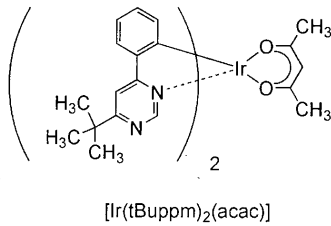
[0479]

[0480] 3 단계에서 얻은 황색 분말의 핵 자기 공명 분광법 (^1H NMR)에 의한 분석 결과를 하기에 나타낸다. 상기 결과는 유기 금속 착물 $[\text{Ir}(\text{mppm})_2(\text{acac})]$ 를 얻었음을 나타낸다.

[0481] ^1H NMR. δ (CDCl_3): 1.78(s,6H), 2.81(s,6H), 5.24(s,1H), 6.37(d,2H), 6.77(t,2H), 6.85(t,2H), 7.61-7.63(m,4H), 8.97(s,2H).

[0482] (참조 실시예 3)

[0483] 상기 실시예들에서 사용한 유기 금속 착물, (아세틸아세토나토)비스(6-*tert*-부틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)(별칭: 비스[2-(6-*tert*-부틸-4-피리미디닐- κ N3)페닐- κ C](2,4-펜탄디오나토- κ^2 O, O'))이리듐(III)(약칭: [Ir(tBuppm)₂(acac)])의 합성 예를 나타낸다. [Ir(tBuppm)₂(acac)]의 구조를 이하 나타낸다.

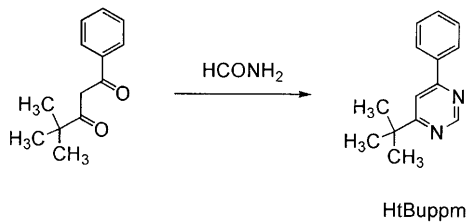


[0484]

[0485] <1 단계: 4-*tert*-부틸-6-페닐피리미딘(약칭: HtBuppm)의 합성>

[0486] 우선, 4,4-디메틸-1-페닐펜탄-1,3-디온 22.5 g 및 포름아미드 50 g을 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고, 플라스크 내부 공기를 질소로 치환하였다. 상기 반응 용기를 가열하여, 반응 용액을 5 시간 동안 환류시켰다. 그 후, 상기 용액을 수산화 나트륨 수용액에 붓고, 디클로로메탄으로 유기층을 추출하였다. 얻어진 유기층을 물 및 포화 식염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 건조 후의 용액을 여과하였다. 상기 용액의 용매를 증류로 제거한 후, 얻어진 잔류물을 헥산:아세트산 에틸=10:1(부피비)을 전개 용매로 하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 피리미딘 유도체 HtBuppm(무색 오일상 물질, 수율 14 %)을 얻었다. 이하 1 단계의 합성반응식(c-1)을 나타낸다.

[0487] <반응식 c-1>

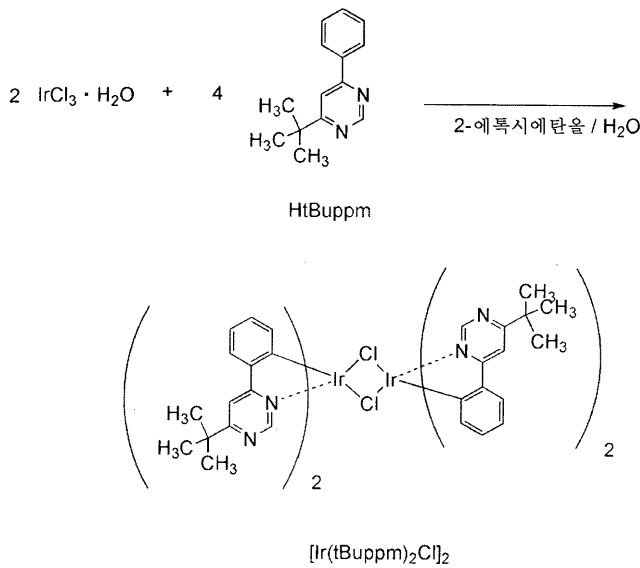


[0488]

[0489] <2 단계: 디- μ -클로로-비스[비스(6-*tert*-부틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)](약칭: [Ir(tBuppm)₂Cl]₂)의 합성>

[0490] 다음으로, 2-에톡시에탄올 15 mL, 물 5 mL, 1 단계에서 얻은 HtBuppm 1.49 g 및 염화 이리듐 수화물 (IrCl₃·H₂O) 1.04 g을 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고 플라스크 안의 공기를 아르곤으로 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45 GHz, 100 W)를 1 시간 동안 조사하여 반응시켰다. 용매를 증류로 제거한 후, 얻어진 잔류물을 흡입 여과하고 에탄올로 세척하여, 복합 착물 [Ir(tBuppm)₂Cl]₂(황녹색 분말, 수율 73 %)를 얻었다. 이하 2 단계의 합성반응식(c-2)을 나타낸다.

[0491] <반응식 c-2>

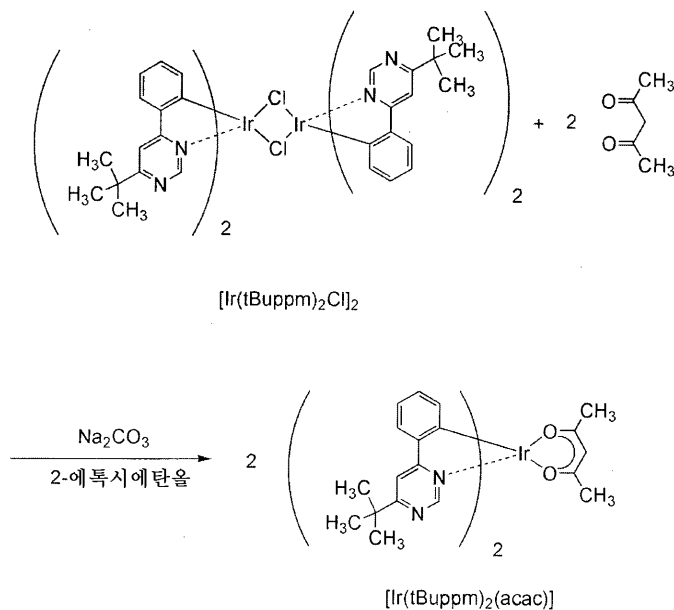


[0492]

[0493] <3 단계: (아세틸아세토나토)비스(6-tert-부틸-4-페닐피리미디나토)이리듐(III)(약칭: [Ir(tBuppm)₂(acac)])의 합성>

[0494] 또한, 2-에톡시에탄올 40 mL, 2 단계에서 얻은 복합 착물 [Ir(tBuppm)₂Cl]₂ 1.61 g, 아세틸아세톤 0.36 g 및 탄산 나트륨 1.27 g을 환류 관을 붙인 회수 플라스크에 넣고, 플라스크 안의 공기를 아르곤으로 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45 GHz, 120 W)를 60 분 동안 조사하여 반응시켰다. 용매를 증류로 제거하고, 얻어진 잔류물을 에탄올로 흡입 여과하고, 물 및 에탄올로 세척하였다. 상기 고체를 디클로로메탄에 용해시키고, 혼합물을 셀라이트(와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 리미티드(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)가 생산, 카탈로그 번호 531-16855), 알루미늄 및 셀라이트의 순으로 적층된 여과 보조체를 통해 여과하였다. 용매를 증류로 제거하고, 얻은 고체를 디클로로메탄 및 헥산의 혼합 용매로 재결정하여, 목적물을 황색 분말(수율 68 %)로 얻었다. 이하 3 단계의 합성반응식(c-3)을 나타낸다.

[0495] <반응식 c-3>



[0496]

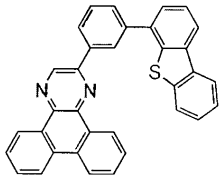
[0497] 3 단계에서 얻은 황색 분말의 핵 자기 공명 분광법(¹H NMR)에 의한 분석 결과를 하기에 나타낸다. 상기 결과는

유기 금속 착물 [Ir(tBuppm)₂(acac)]를 얻었음을 나타낸다.

[0498] ¹H NMR. δ (CDCl₃): 1.50(s,18H), 1.79(s,6H), 5.26(s,1H), 6.33(d,2H), 6.77(t,2H), 6.85(t,2H), 7.70(d,2H), 7.76(s,2H), 9.02(s,2H).

[0499] (참조 실시예 4)

[0500] 실시예들에서 사용한 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[*f,h*]퀴녹살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)의 합성 방법을 나타낸다.



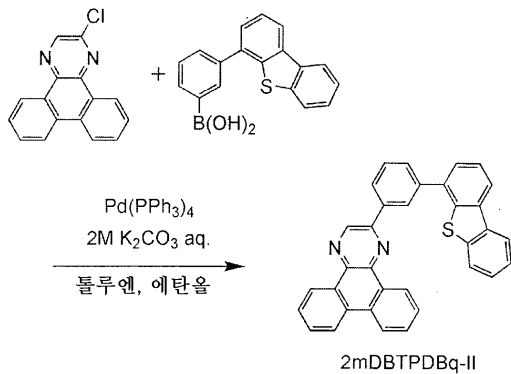
2mDBTPDBq-II

[0501]

[0502] <2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[*f,h*]퀴녹살린(약칭:2mDBTPDBq-II)의 합성>

[0503] 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[*f,h*]퀴녹살린(약칭:2mDBTPDBq-II)의 합성반응식(d-1)을 이하 나타낸다.

[0504] <반응식 d-1>



[0505]

[0506] 우선, 2-L 3구 플라스크에 2-클로로디벤조[*f,h*]퀴녹살린 5.3 g(20 mmol), 3-(디벤조티오펜-4-일)페닐보론산 6.1 g(20 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 460 mg(0.4 mmol), 톨루엔 300 mL, 에탄올 20 mL 및 2 M의 탄산 칼륨 수용액 20 mL를 넣었다. 혼합물을 감압하에서 교반하여 탈기하고, 3구 플라스크 안의 공기를 질소로 치환하였다. 이 혼합물을 질소 기류 하에 100 °C로 7.5 시간 동안 교반하였다. 실온까지 식힌 후, 얻은 혼합물을 여과하여 백색의 잔류물을 얻었다. 얻어진 잔류물을 물 및 에탄올의 순으로 세척한 후, 건조시켰다. 얻은 고체를 약 600 mL의 뜨거운 톨루엔에 녹이고, 셀라이트 및 플로리실(Florisil)을 통해 흡입 여과하고, 이로써 투명한 무색 여과액을 얻었다. 얻은 여과액을 농축하고, 약 700 mL의 실리카 겔을 사용하여 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 크로마토그래피는 뜨거운 톨루엔을 전개 용매로 사용하여 수행하였다. 여기에서 얻은 고체에 아세톤과 에탄올을 가하고, 초음파를 조사하였다. 이어서 발생한 현탁된 고체를 여과하여 수집하고, 얻은 고체를 건조시켜, 백색 분말 7.85 g을 수율 80 %로 얻었다.

[0507] 상기 목적물은 뜨거운 톨루엔에는 비교적 가용성이었지만, 냉각되면 석출되기 쉬운 재료이었다. 또한, 아세톤, 에탄올 등 다른 유기 용매에는 난용성이었다. 따라서, 상기 용해성의 차이를 사용하여, 상기와 같이 간편한 방법으로 높은 수율로 합성할 수 있었다. 구체적으로는, 반응 종료 후 혼합물을 실온으로 되돌리고, 석출된 고체를 여과하여 수집함으로써, 대부분의 불순물을 간편하게 제거할 수 있었다. 또한, 뜨거운 톨루엔을 전개 용매로 하여 칼럼 크로마토그래피를 함으로써, 석출되기 쉬운 목적물을 간편하게 정제할 수 있었다.

[0508] 얻은 백색 분말 4.0 g을 승화 정제법(train sublimation method)으로 정제하였다. 정제는 압력 5.0 Pa, 아르곤 기체 유량 5 mL/분의 조건에서 백색 분말을 300 °C로 가열하였다. 정제 후, 목적물을 백색 분말 3.5 g으로

서, 수율 88 %로 얻었다.

[0509] 핵 자기 공명 분광법(^1H NMR)에 의해, 상기 화합물이 목적하는 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[*f,h*]퀴놀살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)인 것을 확인하였다.

[0510] 얻어진 물질의 ^1H NMR 데이터를 이하 나타낸다.

[0511] ^1H NMR(CDC $_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 7.45-7.52(m, 2H), 7.59-7.65(m, 2H), 7.71-7.91(m, 7H), 8.20-8.25(m, 2H), 8.41(d, J=7.8Hz, 1H), 8.65(d, J=7.5Hz, 2H), 8.77-8.78(m, 1H), 9.23(dd, J=7.2Hz, 1.5Hz, 1H), 9.42(dd, J=7.8Hz, 1.5Hz, 1H), 9.48(s, 1H).

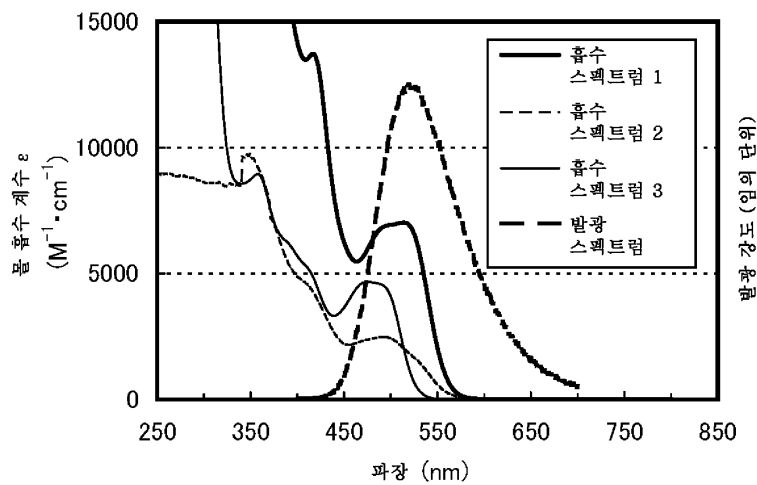
[0512] 부호의 설명

[0513] 102: EL층, 103: 제1 전극, 108: 제2 전극, 701: 정공 주입층, 702: 정공 수송층, 703: 발광층, 704: 전자 수송층, 705: 전자 주입층, 706: 전자 주입 버퍼층, 707: 전자 계전층, 708: 복합 재료층, 800: 제1 EL층, 801: 제2 EL층, 803: 전하 발생층, 1100: 기관, 1101: 제1 전극, 1103: 제2 전극, 1111: 정공 주입층, 1112: 정공 수송층, 1113: 발광층, 1114a: 제1 전자 수송층, 1114b: 제2 전자 수송층, 1115: 전자 주입층.

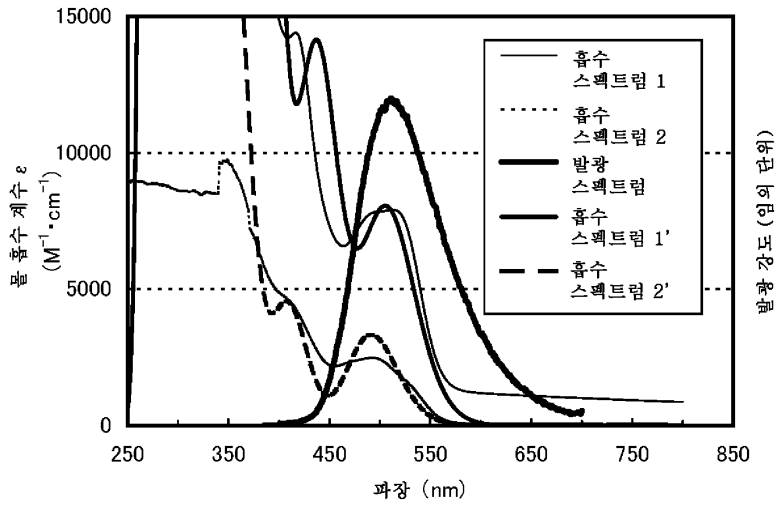
[0514] 본 출원은, 일본 특허청에 2011년 2월 16일에 출원된 일본 특허 출원 번호 2011-031426에 기반하고, 그의 전체 내용은 본원에 참조로서 도입되어 있다.

도면

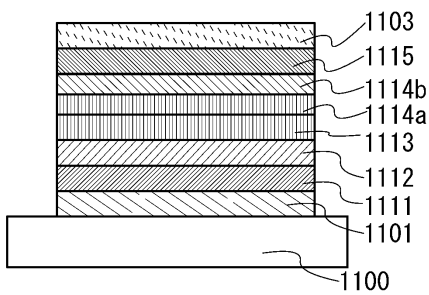
도면1a



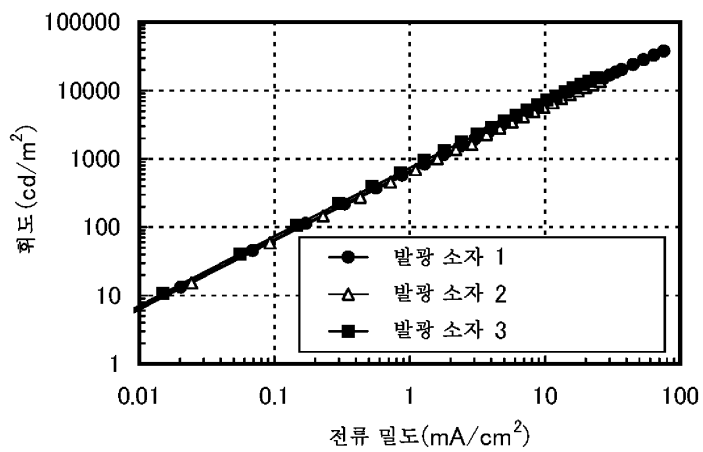
도면1b



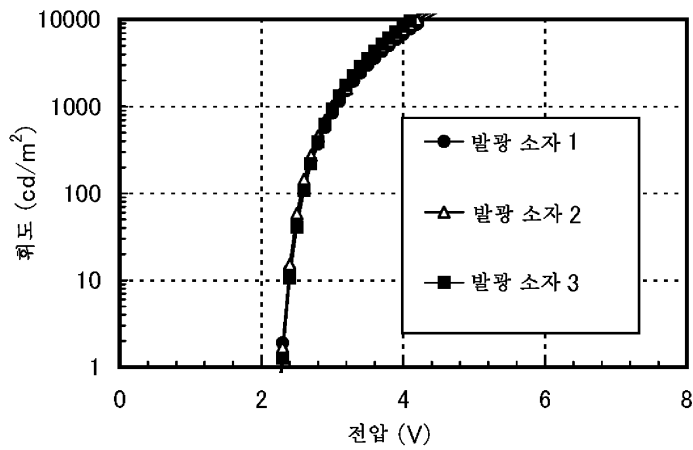
도면2



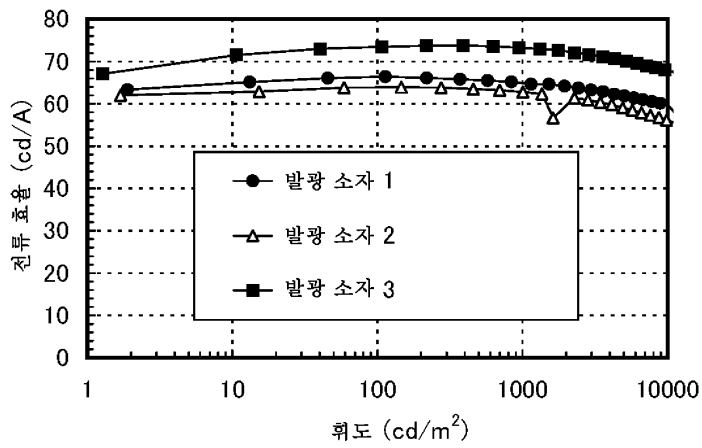
도면3



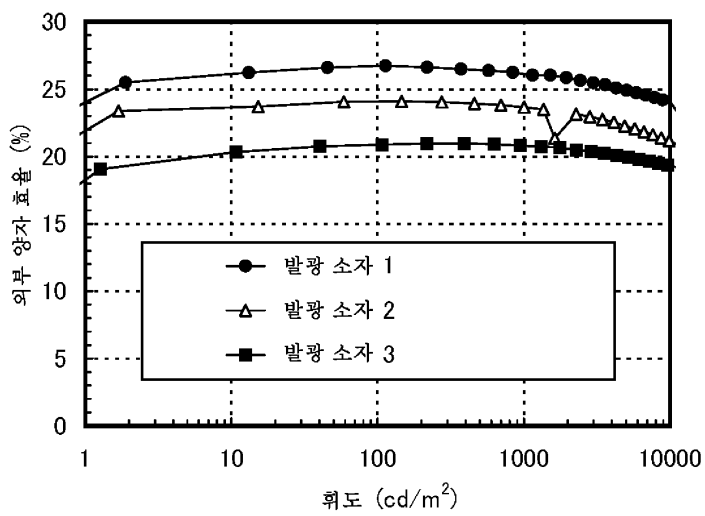
도면4



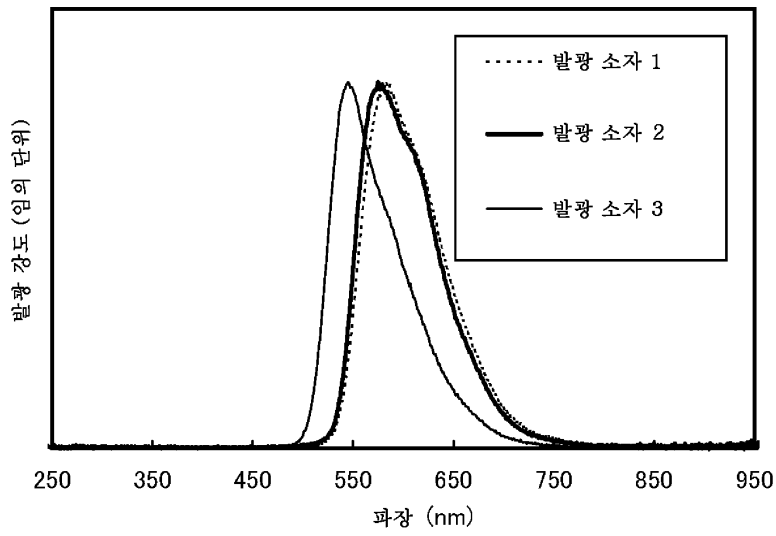
도면5



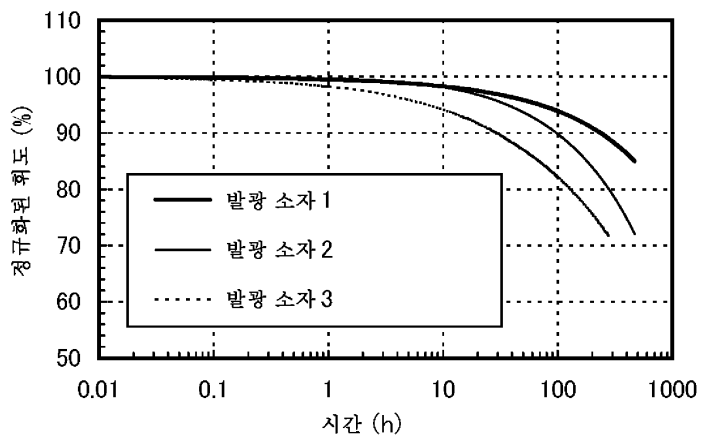
도면6



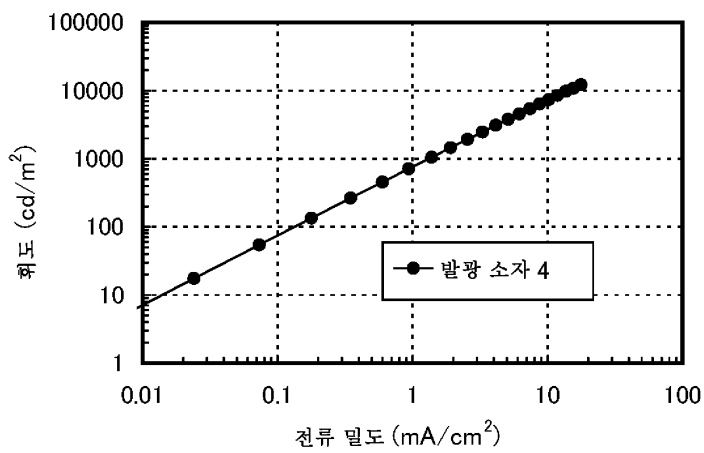
도면7



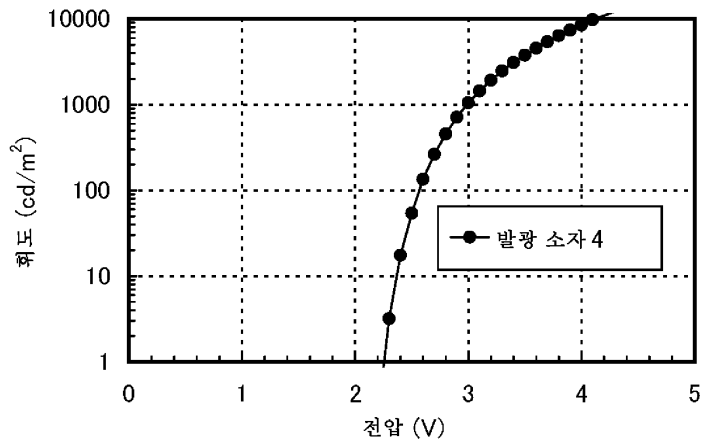
도면8



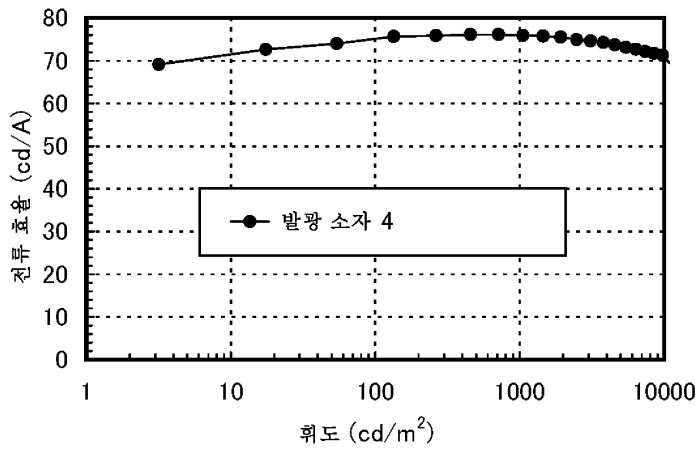
도면9



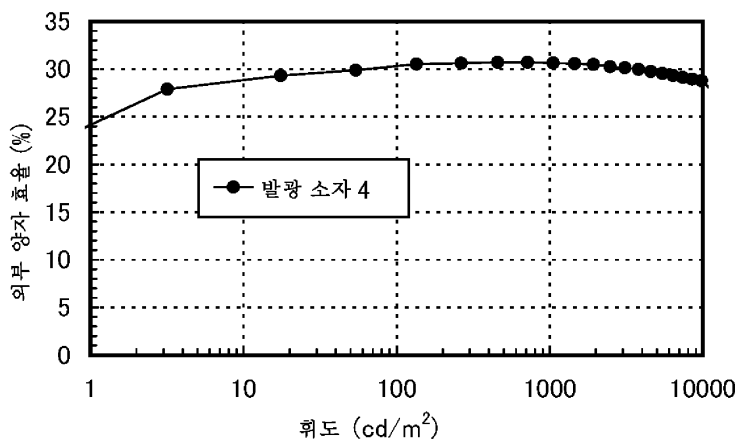
도면10



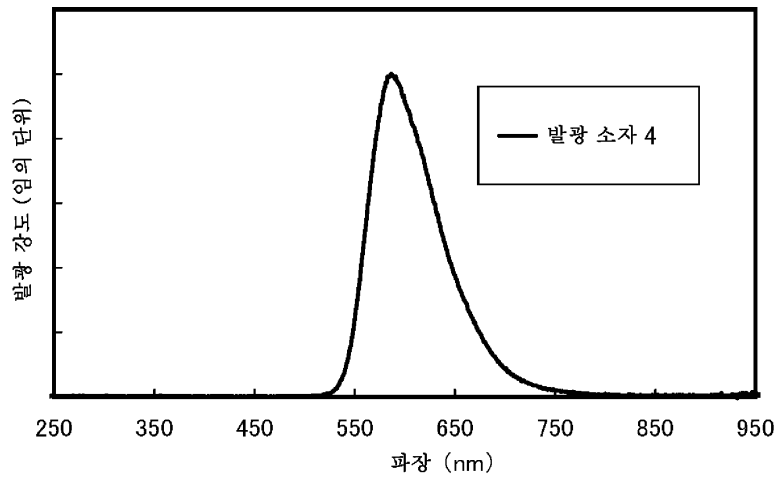
도면11



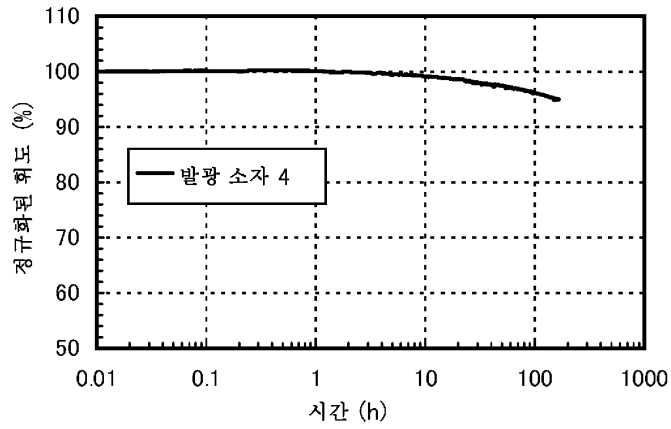
도면12



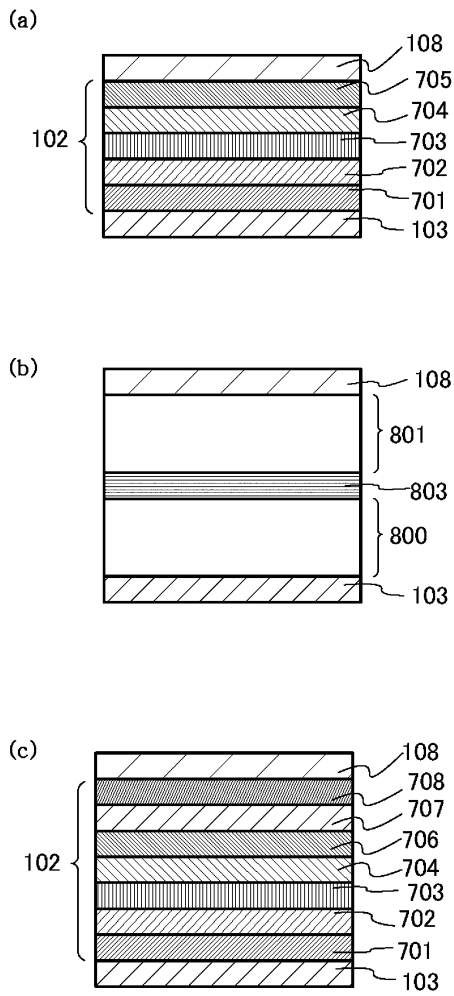
도면13



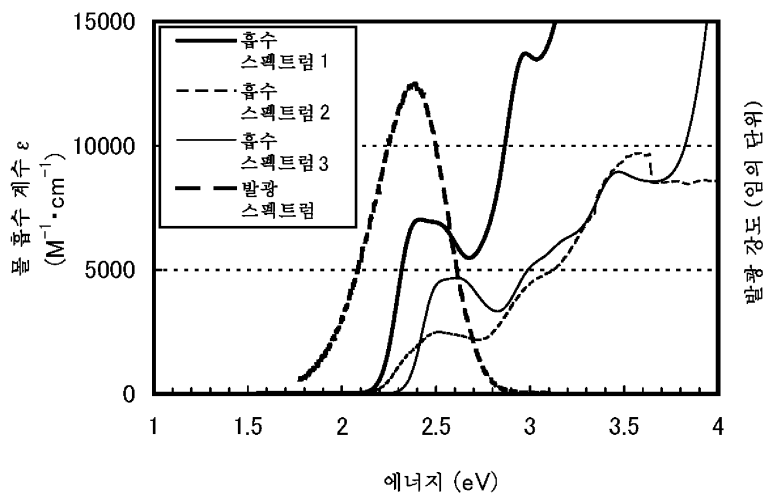
도면14



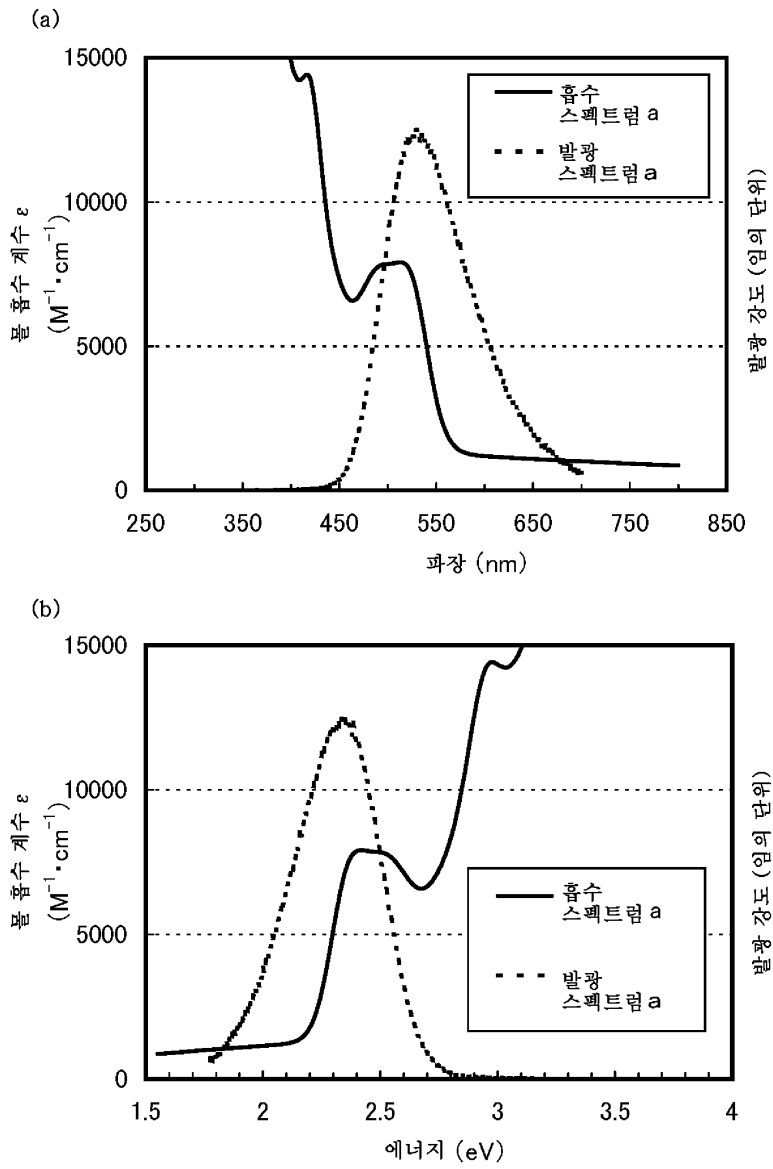
도면15



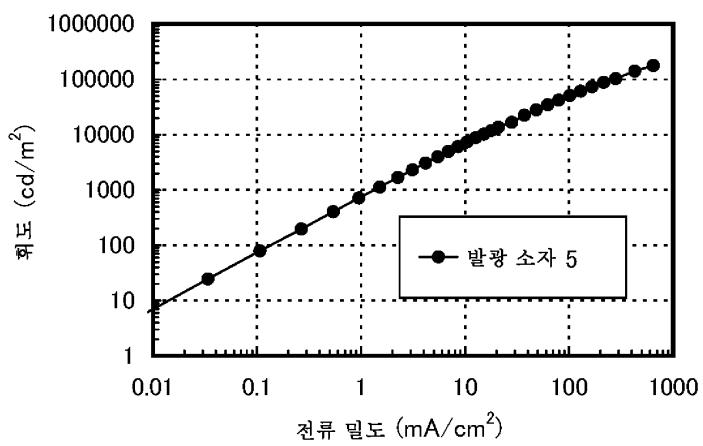
도면16



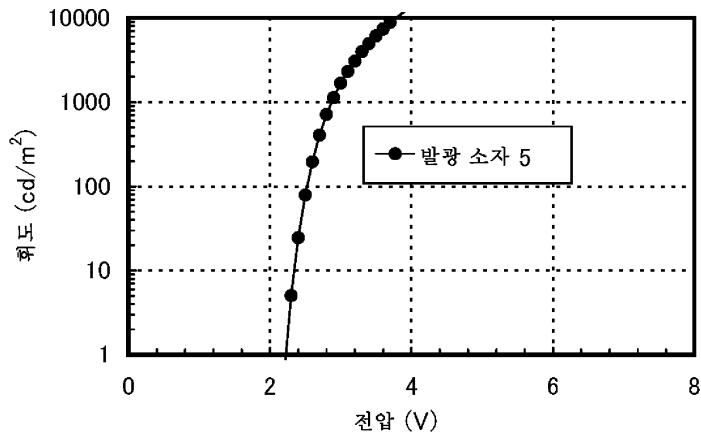
도면17



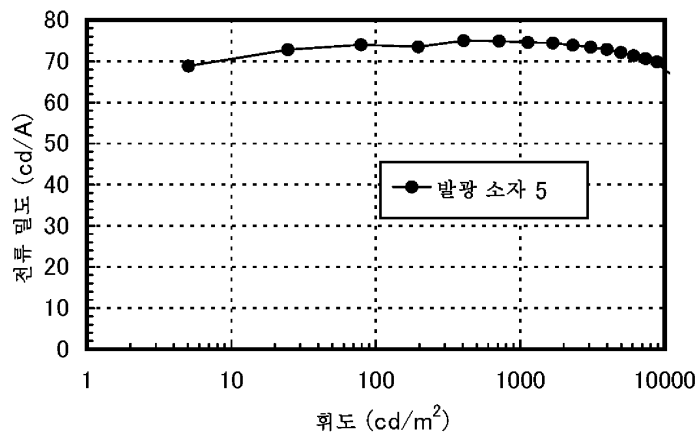
도면18



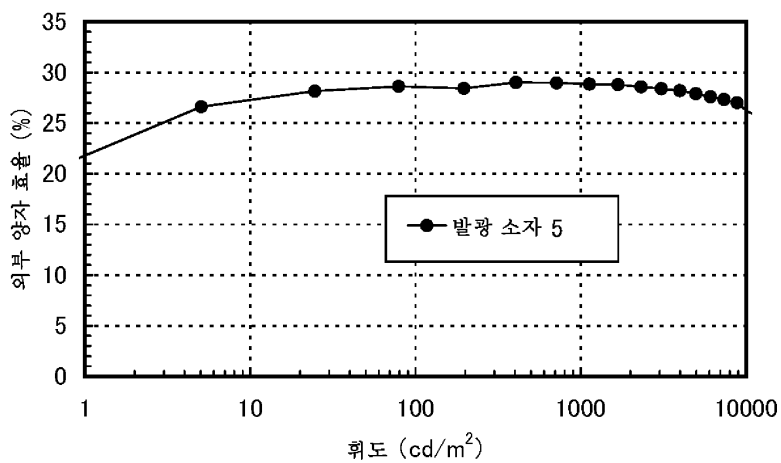
도면19



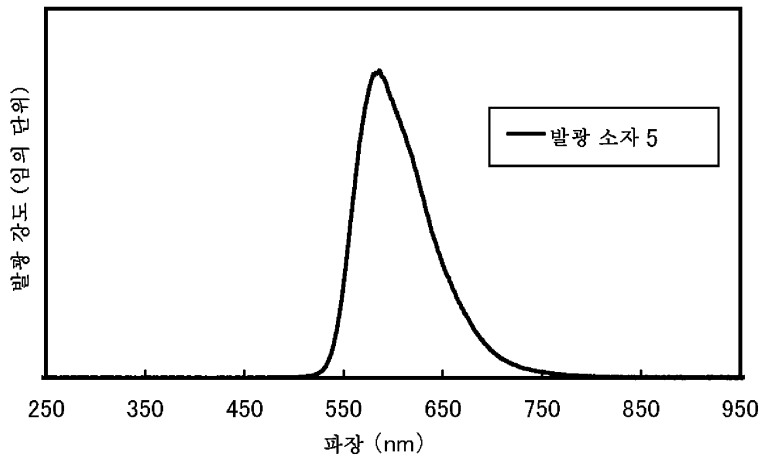
도면20



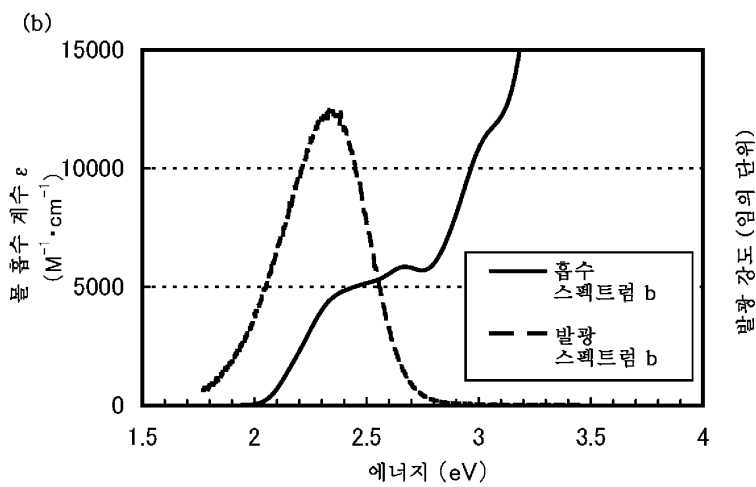
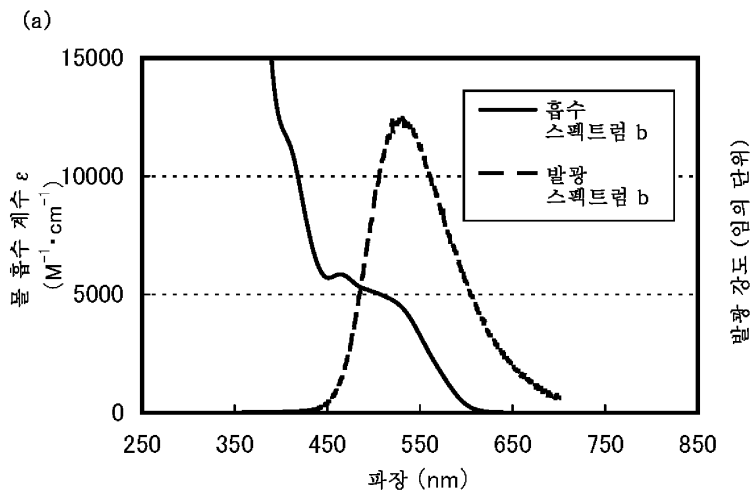
도면21



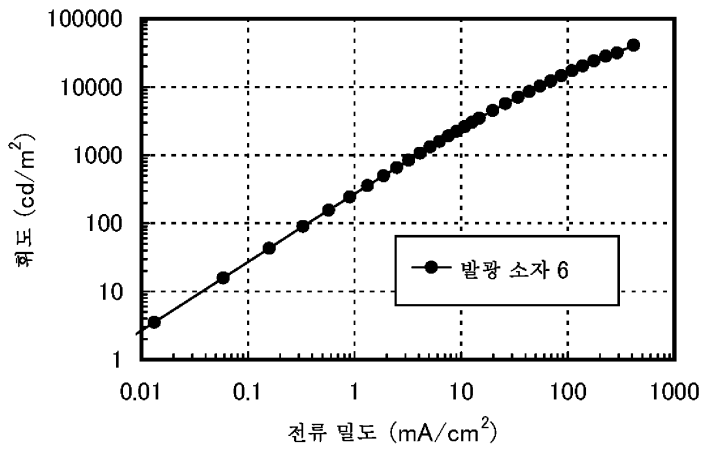
도면22



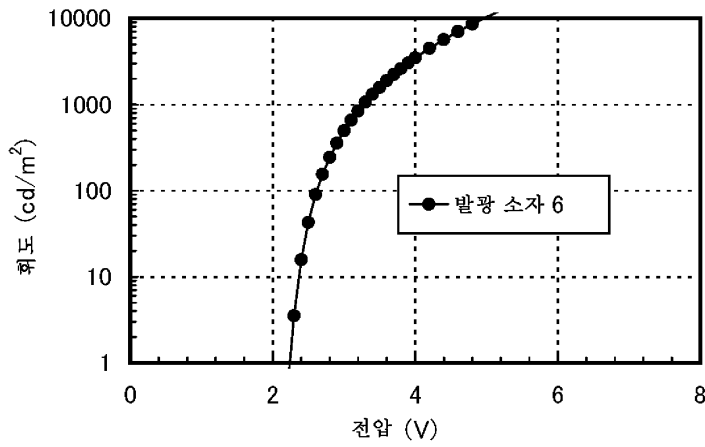
도면23



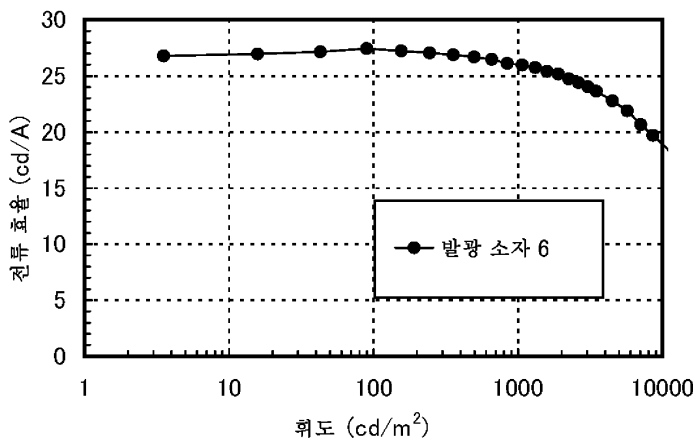
도면24



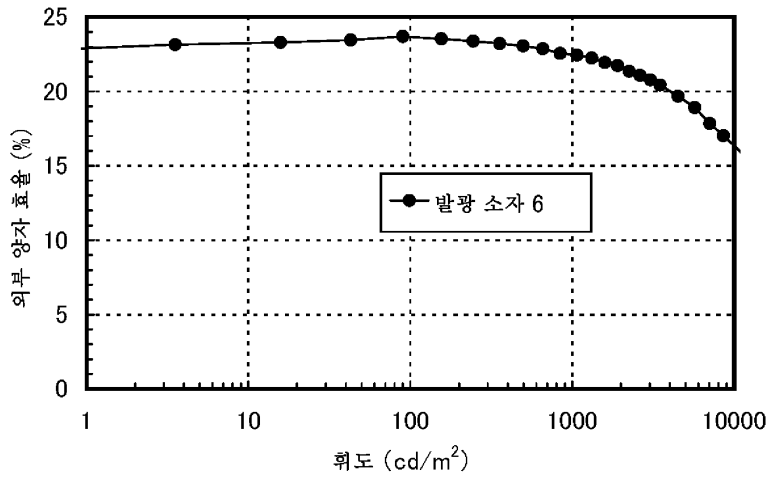
도면25



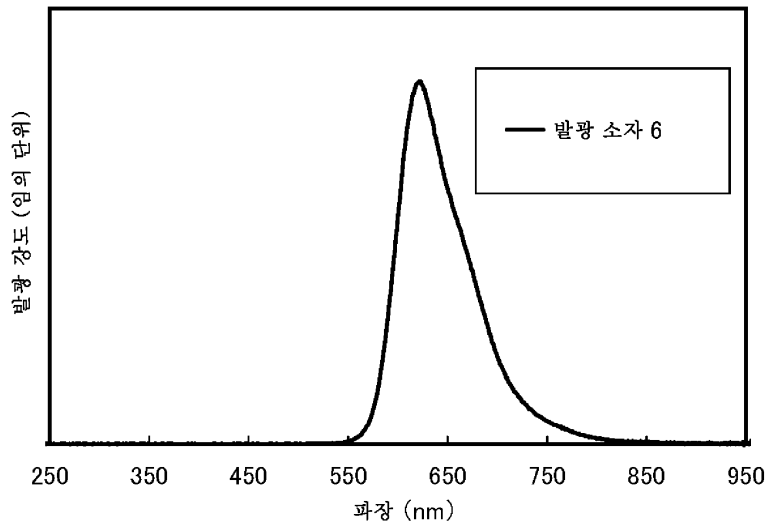
도면26



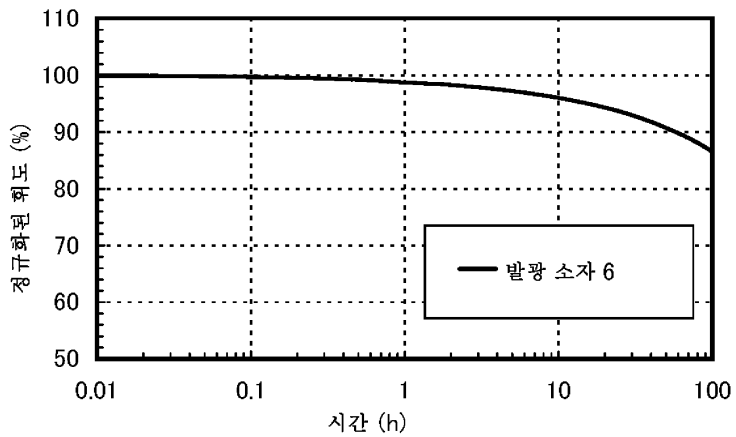
도면27



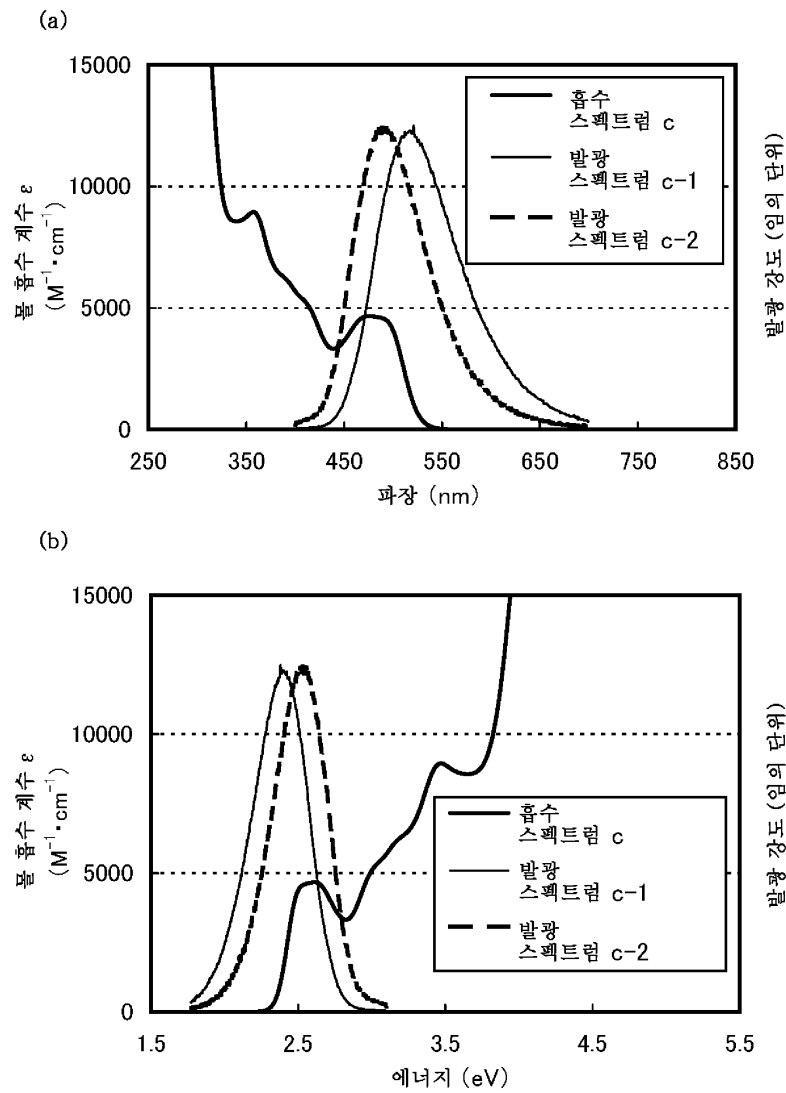
도면28



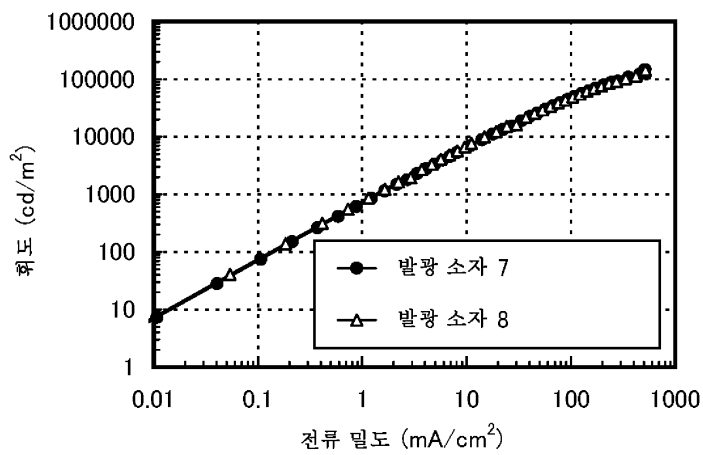
도면29



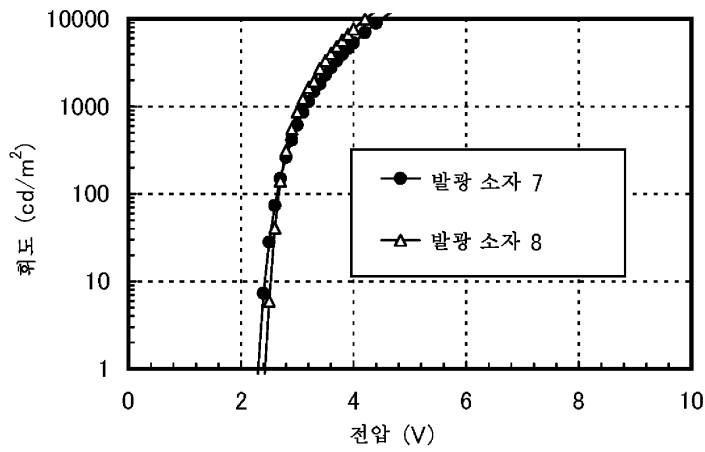
도면30



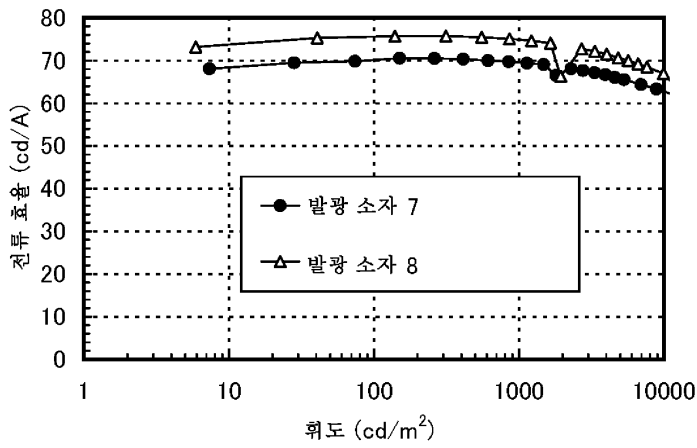
도면31



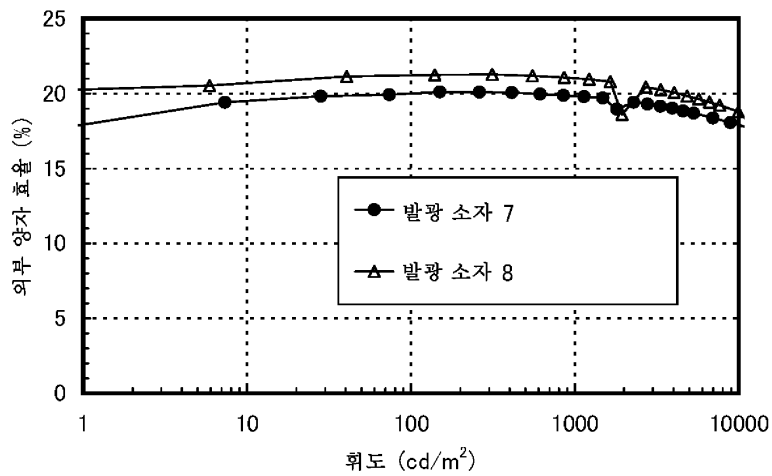
도면32



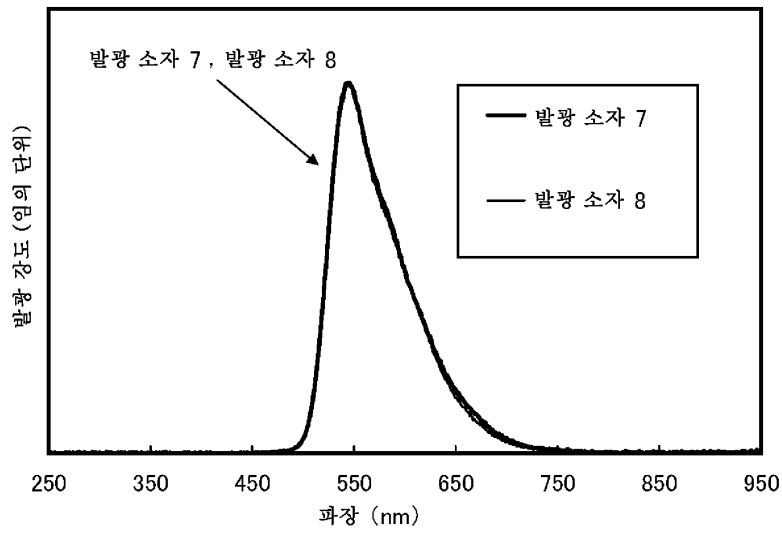
도면33



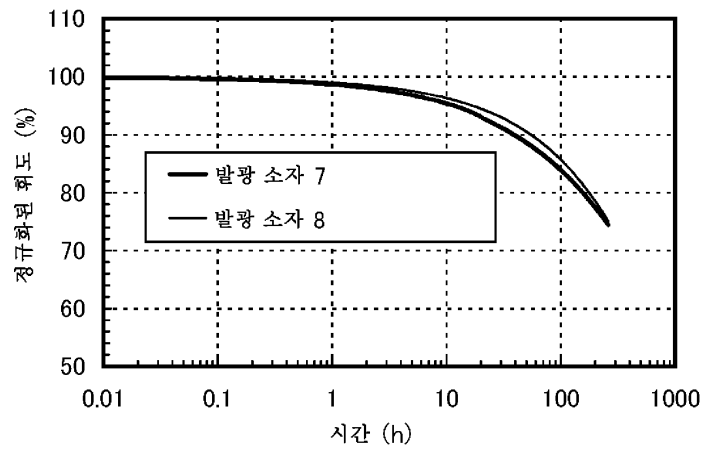
도면34



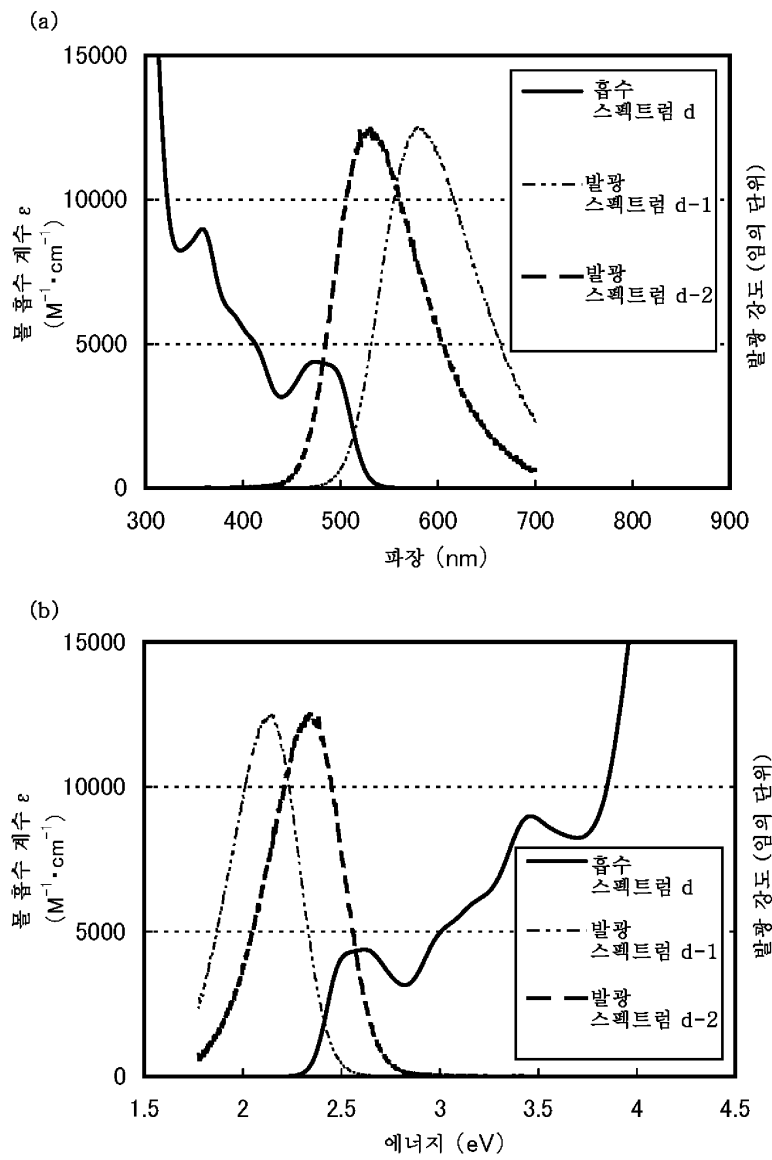
도면35



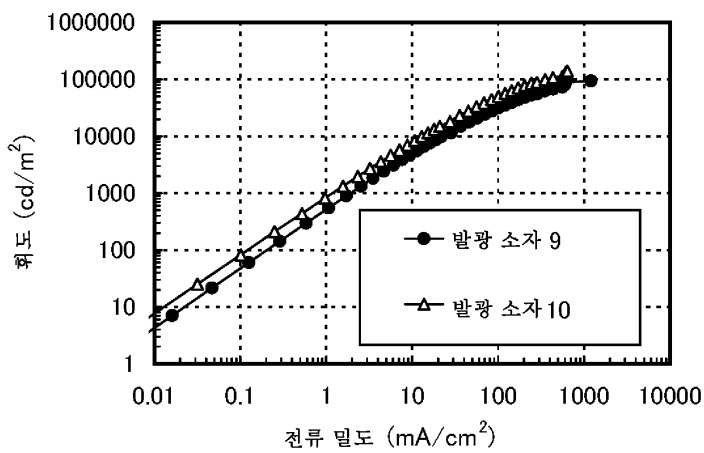
도면36



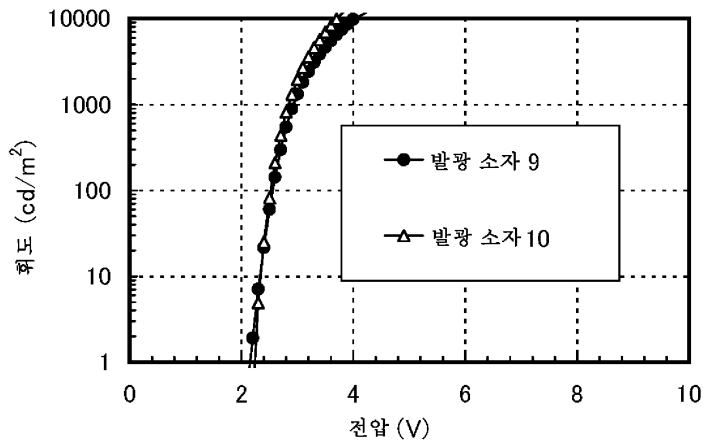
도면37



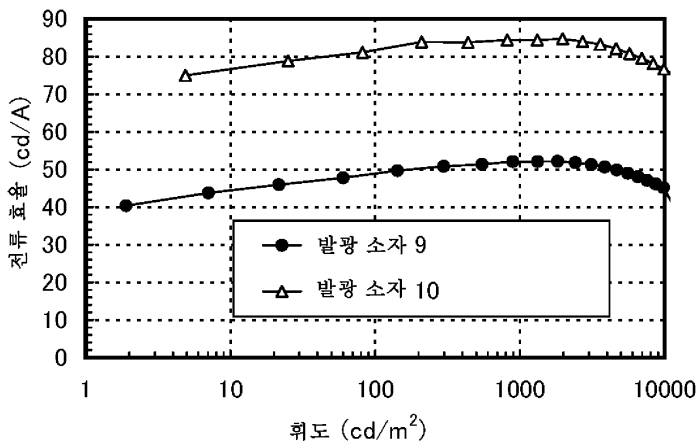
도면38



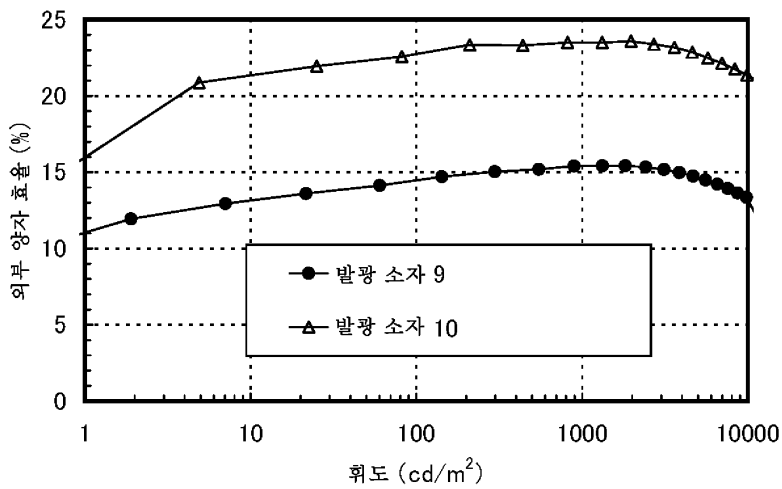
도면39



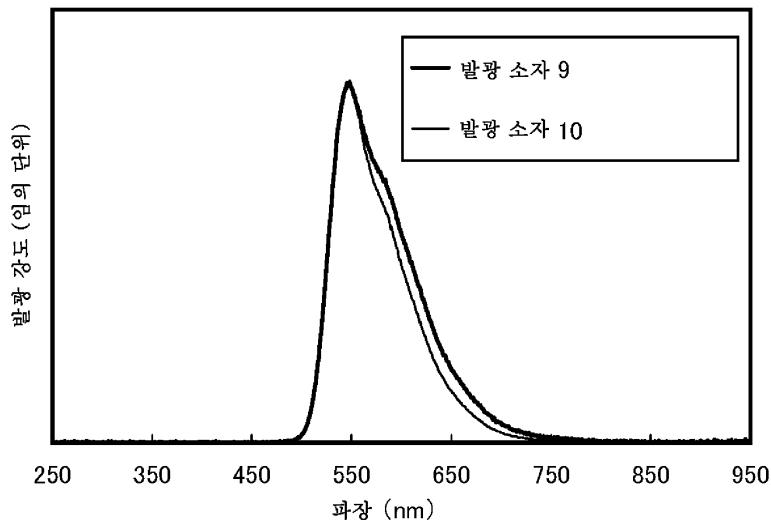
도면40



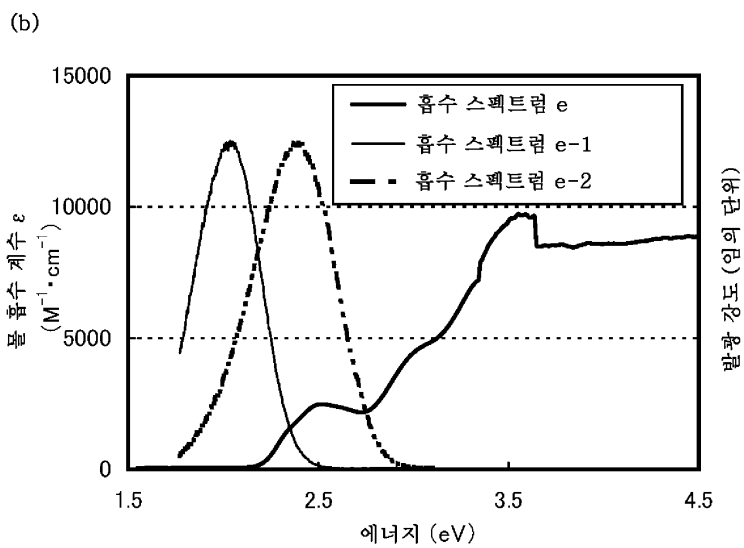
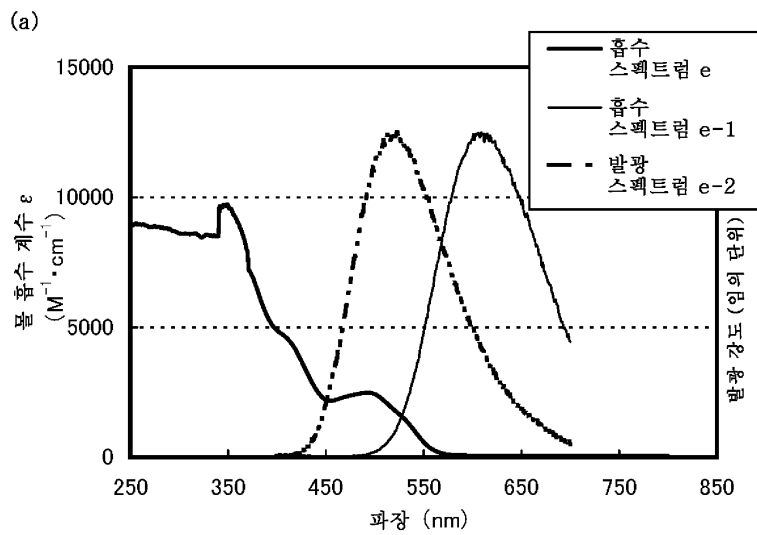
도면41



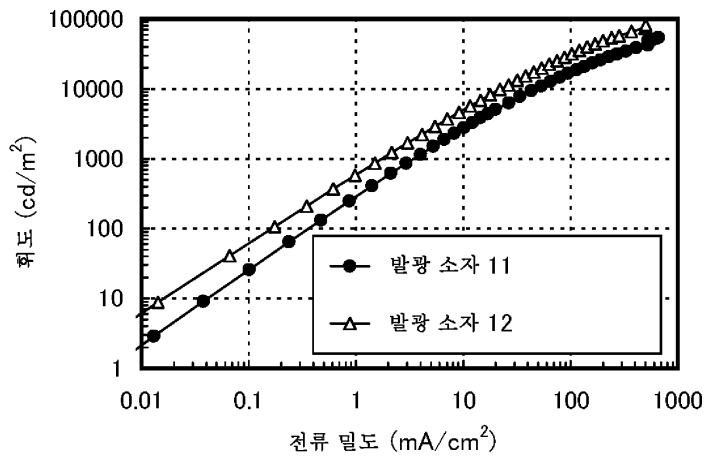
도면42



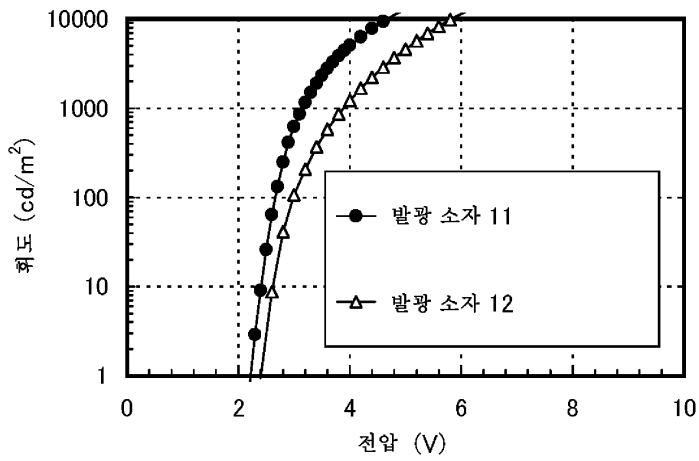
도면43



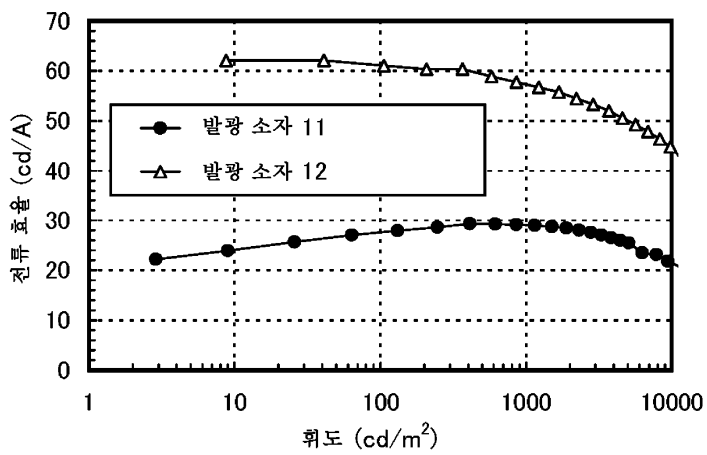
도면44



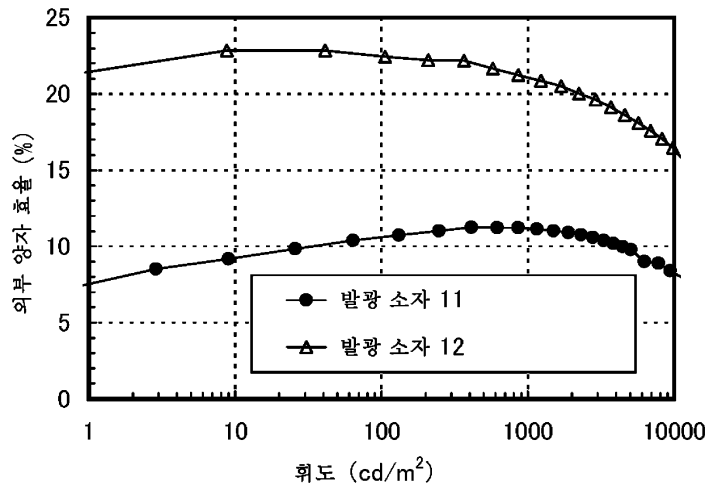
도면45



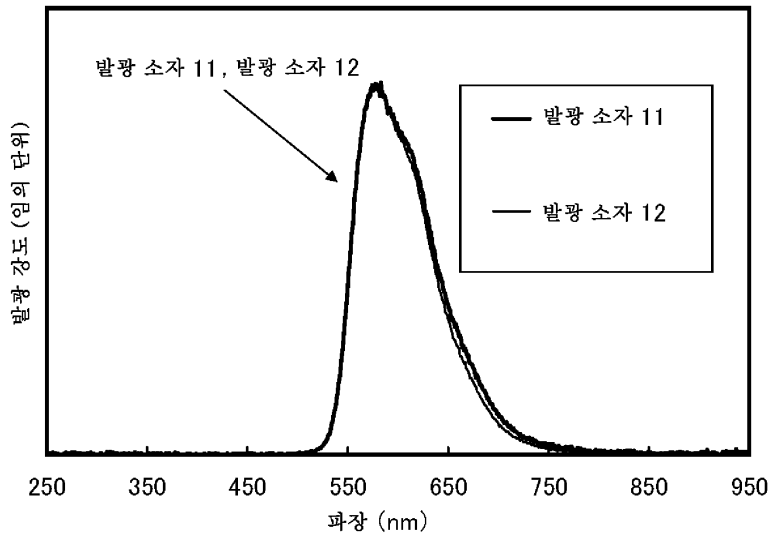
도면46



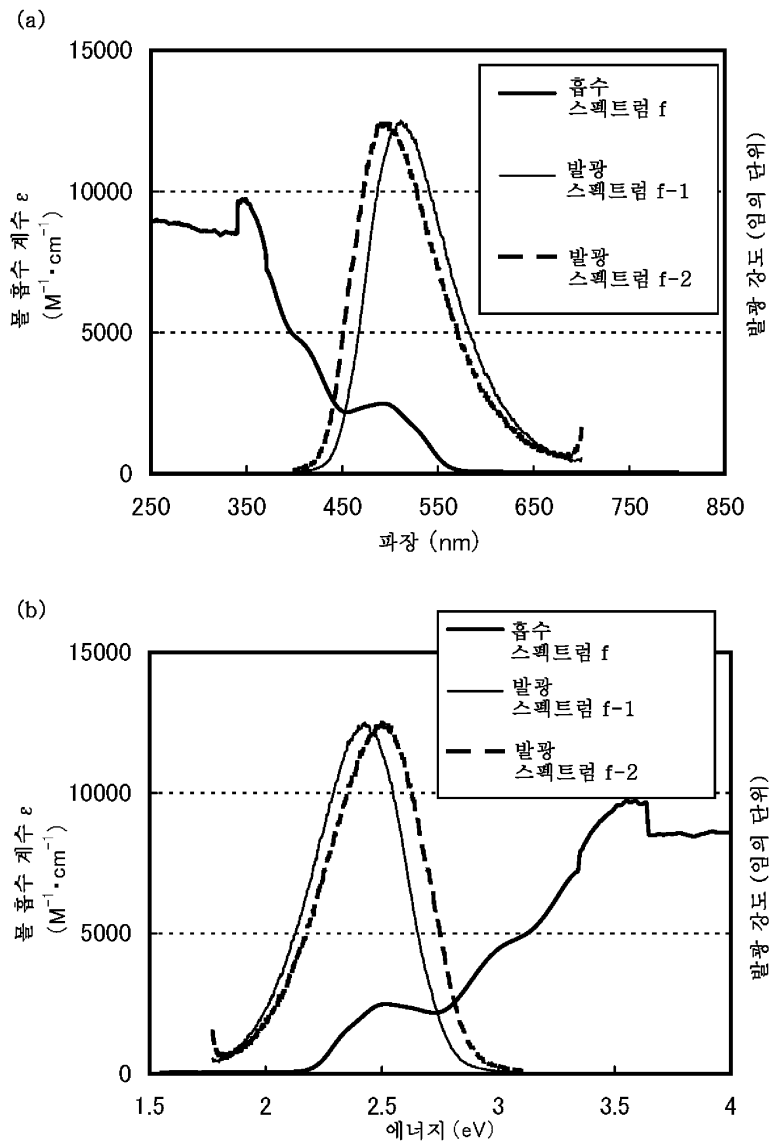
도면47



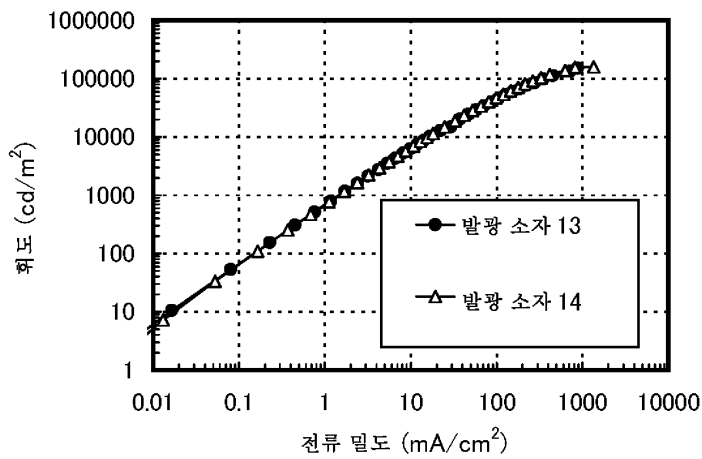
도면48



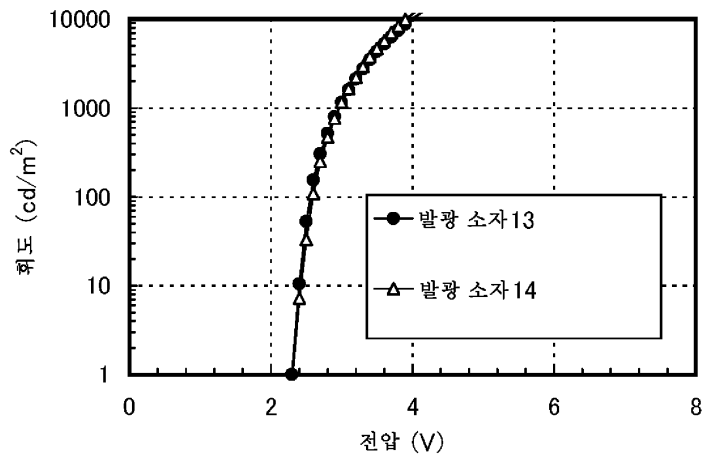
도면49



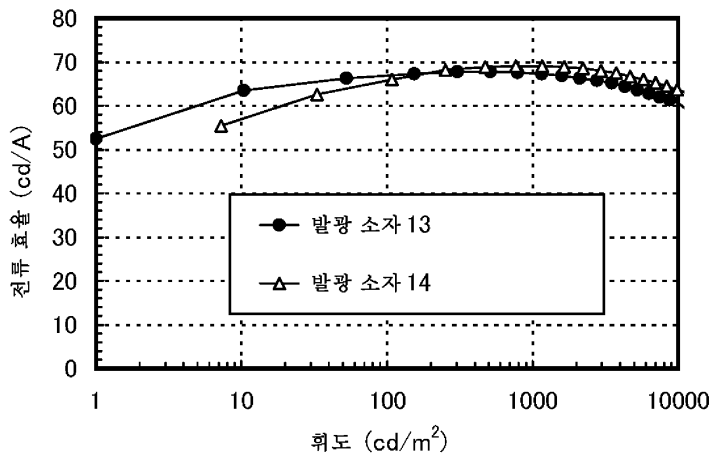
도면50



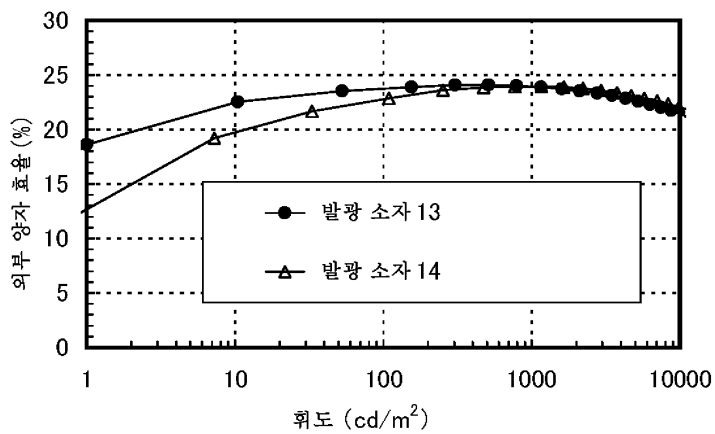
도면51



도면52



도면53



도면54

