



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0006609
(43) 공개일자 2019년01월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 409/10 (2006.01) **C09K 11/06** (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 409/10 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7000975(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2012년02월20일
심사청구일자 2019년01월10일
- (62) 원출원 특허 10-2013-7020972
원출원일자(국제) 2012년02월20일
심사청구일자 2017년02월15일
- (85) 번역문제출일자 2019년01월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/054678
- (87) 국제공개번호 WO 2012/127990
국제공개일자 2012년09월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2011-064553 2011년03월23일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와Ken 아쓰기시 하세 398
- (72) 발명자
세오 사토시
일본 2430036 가나가와Ken 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
시타가키 사토코
일본 2430036 가나가와Ken 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

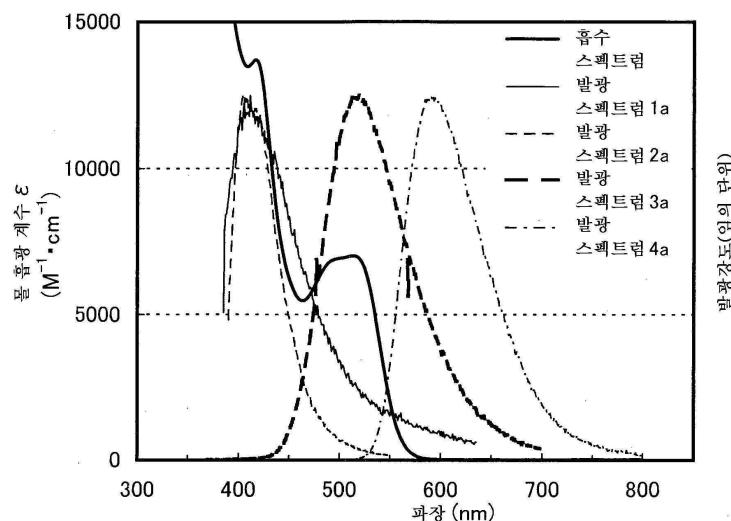
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **발광 소자**

(57) 요 약

본 발명은, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 제공한다. 또한, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공한다. 인광성 화합물, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극간에 갖고, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이, 여기 착체(엑사이플렉스)를 형성하는 조합이며, 여기 착체의 발광 스펙트럼이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와 중첩되고, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장 이상인 발광 소자를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0072 (2013.01)

H01L 51/0074 (2013.01)

H01L 51/0085 (2013.01)

H01L 51/5016 (2013.01)

H01L 51/5028 (2013.01)

H05B 33/14 (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

스즈키 구니히코

일본 2430036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가부

시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

게스트 재료로서 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대의 몰 흡광 계수가 $2000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상인 인광성 화합물과,

호스트 재료로서 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 가지며,

상기 제1 유기 화합물과 상기 제2 유기 화합물은 여기 착체를 형성할 수 있는 조합이고,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대의 피크 파장 이상인, 발광 장치.

청구항 2

게스트 재료로서 인광성 화합물과,

호스트 재료로서 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 가지며,

상기 제1 유기 화합물과 상기 제2 유기 화합물은 여기 착체를 형성할 수 있는 조합이고,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대의 피크 파장 이상인, 발광 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장은 상기 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장 이하인, 발광 장치.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과 상기 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장의 차가 30nm 이하인, 발광 장치.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 유기 화합물 및 상기 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 형광성 화합물인, 발광 장치.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 인광성 화합물은 이리듐 착체인, 발광 장치.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 유기 화합물 및 상기 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 복소 방향족 화합물인, 발광 장치.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 유기 화합물 및 상기 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 방향족 아민 화합물 또는 카르바졸 화합물인, 발광 장치.

청구항 9

흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대의 몰 흡광 계수가 $2000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상인 인광성 화합물을 가지는 발광층에 사용되는 재료로서,

제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물을 포함하며,

상기 제1 유기 화합물과 상기 제2 유기 화합물은 여기 착체를 형성할 수 있는 조합이며,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대의 피크 파장 이상인, 재료.

청구항 10

인광성 화합물을 갖는 발광층에 사용되는 재료로서,

제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물을 포함하며,

상기 제1 유기 화합물과 상기 제2 유기 화합물은 여기 착체를 형성할 수 있는 조합이고,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대와 중첩되고,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이 상기 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장 측의 흡수대의 피크 파장 이상인, 재료.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장은 상기 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장 이하인, 재료.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과 상기 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장의 차가 30 nm 이하인, 재료.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 제1 유기 화합물 및 상기 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 형광성 화합물인, 재료.

청구항 14

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 인광성 화합물은 이리듐 착체인, 재료.

청구항 15

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 제1 유기 화합물 및 상기 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 복소 방향족 화합물인, 재료.

청구항 16

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 제1 유기 화합물 및 상기 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 방향족 아민 화합물 또는 카르바졸 화합물인, 재료.

청구항 17

제9항 또는 제10항에 있어서,

상기 인광성 화합물을 게스트 재료로 하는 발광층에서, 호스트 재료로 사용되는, 재료.

청구항 18

제9항 또는 제10항에 따르는 재료를 호스트 재료로 하고, 상기 인광성 화합물을 게스트 재료로 하는 발광층을 구비하는 발광 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 일렉트로 루미네센스(EL: Electroluminescence) 현상을 이용한 발광 소자(이하, 유기 EL 소자라고도 함)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 EL 소자의 연구 개발이 활발히 행해지고 있다. 유기 EL 소자의 기본적인 구성은, 한 쌍의 전극간에 발광성의 유기 화합물을 포함하는 층(이하, 발광층이라고도 함)이 개재된 것이다. 유기 EL 소자는 박형 경량화할 수 있고, 입력 신호에 고속으로 응답할 수 있으며, 직류 저전압 구동이 가능한 특성으로부터, 차세대의 플랫 패널 디스플레이 소자로서 주목받고 있다. 또한, 이러한 발광 소자를 사용한 디스플레이는, 콘트라스트 및 화질이 우수하고, 시야각이 넓다는 특징도 갖고 있다. 또한, 유기 EL 소자는 면 광원이기 때문에, 액정 디스플레이의 백라이트 및 조명 등의 광원으로서의 응용도 생각할 수 있다.

[0003] 유기 EL 소자의 발광 기구는 캐리어 주입형이다. 즉, 전극간에 발광층을 끼워서 전압을 인가함으로써, 전극으로부터 주입된 전자 및 홀이 결합하여 발광 물질이 여기 상태로 되고, 그 여기 상태가 기저 상태로 복귀될 때에 발광한다. 그리고, 여기 상태의 종류로는 2가지가 있으며, 여기 상태(S^*)와 삼중항 여기 상태(T^*)가 가능하다. 또한, 발광 소자에서의 그 통계적인 생성 비율은, $S^*:T^*=1:3$ 으로 여겨지고 있다.

[0004] 발광성의 유기 화합물은 통상, 기저 상태가 일중항 상태이다. 따라서, 일중항 여기 상태(S^*)로부터의 발광은, 동일한 스픬 다중도간의 전자 천이이기 때문에 형광이라고 불린다. 한편, 삼중항 여기 상태(T^*)로부터의 발광은, 서로 다른 스픬 다중도간의 전자 천이이기 때문에 인광이라고 불린다. 여기서, 형광을 발하는 화합물(이하, 형광성 화합물이라 함)은 실온에서, 통상, 인광은 관측되지 않고 형광만이 관측된다. 따라서, 형광성 화합물을 사용한 발광 소자에서의 내부 양자 효율(주입한 캐리어에 대하여 발생하는 포톤의 비율)의 이론적 한계는, $S^*:T^*=1:3$ 인 것을 근거로 25%로 되어 있다고 가정한다.

[0005] 한편, 인광을 발하는 화합물(이하, 인광성 화합물이라 함)을 사용하면, 내부 양자 효율은 100%까지 이론상으로는 가능하게 된다. 즉, 형광성 화합물에 비해 높은 발광 효율을 얻는 것이 가능하게 된다. 이러한 이유로 인

해, 고효율의 발광 소자를 실현하기 위해서, 인광성 화합물을 사용한 발광 소자의 개발이 최근에 활발히 행해지고 있다. 특히, 인광성 화합물로는, 그 인광 양자 수율이 높다는 이유로, 이리듐 등을 중심 금속으로 하는 유기 금속 착체가 주목받고 있으며; 예를 들어 특허문헌 1에는, 이리듐을 중심 금속으로 하는 유기 금속 착체가 인광 재료로서 개시되어 있다.

[0006] 상술한 인광성 화합물을 사용하여 발광 소자의 발광층을 형성하는 경우, 인광성 화합물의 농도 소광이나 삼중항-삼중항 소멸에 의한 소광을 억제하기 위해서, 다른 화합물을 포함하여 이루어지는 매트릭스 중에 상기 인광성 화합물이 분산되도록 하여 형성하는 경우가 많다. 이때, 매트릭스가 되는 화합물은 호스트 재료, 인광성 화합물과 같이 매트릭스 중에 분산되는 화합물은 게스트 재료라고 불린다.

[0007] [선행기술문헌]

[0008] (특허문헌 1) 국제 공개 WO 00/70655호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 일반적으로, 유기 EL 소자에서의 광 취출 효율은 20% 내지 30% 정도로 되어 있다. 따라서, 반사 전극이나 투명 전극에 의한 광의 흡수를 고려하면, 인광성 화합물을 사용한 발광 소자의 외부 양자 효율의 한계는 최대 25% 정도로 되어 있다.

[0010] 또한, 상술한 바와 같이, 유기 EL 소자는 디스플레이나 조명에 대한 응용을 생각할 수 있다. 이때, 과제의 하나로서, 소비 전력의 저감을 들 수 있다. 소비 전력을 낮게 하기 위해서는, 유기 EL 소자의 구동 전압을 낮게 하는 것이 중요하다.

[0011] 따라서, 본 발명의 일 형태는 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 본 발명의 다른 형태는, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0012] 또한, 이하에 개시하는 발명은, 상기 과제 중 적어도 어느 하나를 해결하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 형태는, 인광성 화합물, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극간에 포함하고, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이, 여기 착체를 형성하는 조합이며, 여기 착체의 발광 스펙트럼이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와 중첩되고, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장 이상인 발광 소자이다.

[0014] 본 발명의 다른 형태는, 인광성 화합물, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극간에 포함하고, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이, 여기 착체를 형성하는 조합이며, 여기 착체의 발광 스펙트럼이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와 중첩되고, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장과의 차가 30nm 이하인 발광 소자이다.

[0015] 본 발명의 다른 형태는, 인광성 화합물, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극간에 포함하고, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이, 여기 착체를 형성하는 조합이며, 여기 착체의 발광 스펙트럼이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와 중첩되고, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장 이상, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장 이하인 발광 소자이다. 또한, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장의 차가 30nm 이하인 것이 바람직하다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 형태는, 제1 유기 화합물의 일중항 여기자로부터 여기 착체가 형성되는 상기 발광 소자이다.

[0017] 또한, 본 발명의 일 형태는, 제1 유기 화합물의 음이온 및 제2 유기 화합물의 양이온으로부터 여기 착체가 형성되는 상기 발광 소자이다.

[0018] 상기 발광 소자에서, 여기 착체의 여기 에너지가 인광성 화합물로 전이하여, 상기 인광성 화합물이 인광을 발하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 발광 소자에서, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 형광성 화합물인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 발광 소자에서, 인광성 화합물을, 유기 금속 착체인 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 일 형태의 발광 소자는, 발광 장치, 전자 기기 및 조명 장치에 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 형태에 따르면, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태에서는, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실시예 1에 관한 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 2는 실시예 1에 관한 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 3은 실시예 1에 관한 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 4는 실시예 1에 관한 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 형태의 개념을 설명하는 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 형태에 적용되는 여기 착체의 에너지 준위를 설명하는 도면이다.

도 7a 내지 도 7c는 본 발명의 일 형태의 발광 소자를 도시하는 도면이다.

도 8은 실시예 2의 발광 소자의 구성을 도시하는 도면이다.

도 9는 실시예 2의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 도시하는 도면이다.

도 10은 실시예 2의 발광 소자의 전압-전류 특성을 도시하는 도면이다.

도 11은 실시예 2의 발광 소자의 휘도-전력 효율 특성을 도시하는 도면이다.

도 12는 실시예 2의 발광 소자의 휘도-외부 양자 효율 특성을 도시하는 도면이다.

도 13은 실시예 2의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

도 14는 실시예 2의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타내는 도면이다.

도 15는 실시예 3에 관한 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과 물질 X의 HOMO 준위의 관계를 도시하는 도면이다.

도 16은 실시예 3에 관한 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과 발광 소자의 외부 양자 효율의 관계를 도시하는 도면이다.

도 17은 본 발명의 일 형태에 관한 계산 결과를 나타내는 도면이다.

도 18a, 도 18b, 도 18c, 도 18d, 도 18e, 도 18f는 본 발명의 일 형태에 관한 계산 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 실시 형태에 대해서, 도면을 사용하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 설명에 한정되지 않고, 본 발명의 취지 및 그 범위로부터 일탈하지 않고 그 형태 및 상세를 다양하게 변경할 수 있음은 당업자라면 용이하게 이해된다. 따라서, 본 발명은 이하에 나타내는 실시 형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것이 아니다. 또한, 이하에 설명하는 발명의 구성에 있어서, 동일 부분 또는 마찬가지의 기능을 갖는 부분에는 동일한 부호를 서로 다른 도면간에서 공통되게 사용하고, 그 반복의 설명은 생략한다.

[0025] (실시 형태 1)

[0026] 본 실시 형태에서는, 본 발명의 일 형태의 발광 소자에 대하여 설명한다.

[0027] 본 실시 형태의 발광 소자는, 발광 물질인 게스트 재료와, 제1 유기 화합물과, 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 갖는다. 구체적으로는, 게스트 재료로서 인광성 화합물을 사용한다. 또한, 본 명세서에서는, 제1 유기

화합물 및 제2 유기 화합물 중, 발광층에 포함되는 비율이 많은 재료를 호스트 재료라고 한다.

[0028] 게스트 재료를 호스트 재료에 분산시킨 구성으로 함으로써, 발광층의 결정화를 억제할 수 있다. 또한, 게스트 재료의 농도가 높음으로 인한 농도 소광을 억제하여, 발광 소자의 발광 효율을 높게 할 수 있다.

[0029] 또한, 본 실시 형태에서, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물 각각의 삼중향 여기 에너지의 준위(T_1 준위)는, 게스트 재료의 준위보다 높은 것이 바람직하다. 제1 유기 화합물(또는 제2 유기 화합물)의 T_1 준위가 게스트 재료의 준위보다 낮으면, 발광에 기여하는 게스트 재료의 삼중향 여기 에너지를 제1 유기 화합물(또는 제2 유기 화합물)이 소광시켜서, 발광 효율의 저하를 초래하기 때문이다.

[0030] <발광의 소과정(Elementary Processes)>

[0031] 우선, 인광성 화합물을 게스트 재료로서 사용하는 발광 소자에서의 발광의 일반적인 소과정을 설명한다.

[0032] (1) 전자 및 훌이 게스트 분자에 있어서 재결합하여, 게스트 분자가 여기 상태로 될 경우(직접 재결합 과정).

[0033] (1-1) 게스트 분자의 여기 상태가 삼중향 여기 상태일 때, 게스트 분자는 인광을 발한다.

[0034] (1-2) 게스트 분자의 여기 상태가 일중향 여기 상태일 때, 일중향 여기 상태의 게스트 분자는 삼중향 여기 상태로 항간 교차하여, 인광을 발한다.

[0035] 즉, 상기 (1)의 직접 재결합 과정에서는, 게스트 분자의 항간 교차 효율 및 인광 양자 수율만 높으면, 높은 발광 효율이 얻어지게 된다. 또한, 상술한 바와 같이, 호스트 분자의 T_1 준위는 게스트 분자의 T_1 준위보다 높은 것이 바람직하다.

[0036] (2) 전자 및 훌이 호스트 분자에 있어서 재결합하여, 호스트 분자가 여기 상태로 될 경우(에너지 전이 과정).

[0037] (2-1) 호스트 분자의 여기 상태가 삼중향 여기 상태이고 호스트 분자의 T_1 준위가 게스트 분자의 준위보다 높은 경우, 호스트 분자에서 게스트 분자로 여기 에너지가 전이하여, 게스트 분자가 삼중향 여기 상태로 된다. 삼중향 여기 상태로 된 게스트 분자는 인광을 발한다. 또한, 게스트 분자의 일중향 여기 에너지의 준위(S_1 준위)로의 에너지 전이도 이론상 발생할 수 있지만, 대부분의 경우 게스트 분자의 S_1 준위쪽이 호스트 분자의 T_1 준위보다 고에너지측에 위치하고 있어, 주된 에너지 전이 과정이 되기 어렵기 때문에, 여기에서는 생략한다.

[0038] (2-2) 호스트 분자의 여기 상태가 일중향 여기 상태이고 호스트 분자의 S_1 준위가 게스트 분자의 S_1 준위 및 T_1 준위보다 높은 경우, 호스트 분자에서 게스트 분자로 여기 에너지가 전이하여, 게스트 분자가 일중향 여기 상태 또는 삼중향 여기 상태로 된다. 삼중향 여기 상태로 된 게스트 분자는 인광을 발한다. 또한, 일중향 여기 상태로 된 게스트 분자는, 삼중향 여기 상태로 항간 교차하여, 인광을 발한다.

[0039] 즉, 상기 (2)의 에너지 전이 과정에서는, 호스트 분자의 삼중향 여기 에너지 및 일중향 여기 에너지 양쪽이, 어떻게 게스트 분자로 효율적으로 전이할 수 있는지가 중요하다.

[0040] 이 에너지 전이 과정을 감안하면, 호스트 분자에서 게스트 분자로 여기 에너지가 전이하기 전에, 호스트 분자 자체가 그 여기 에너지를 광 또는 열로서 방출하여 불활성화되면, 발광 효율이 저하되게 된다. 여기서 본 발명자들은, 호스트 분자가 일중향 여기 상태인 경우(상기 (2-2))에는, 호스트 분자가 삼중향 여기 상태인 경우(상기 (2-1))에 비해, 인광성 화합물인 게스트 분자로의 에너지 전이가 일어나기 어려워, 발광 효율이 저하되기 쉬운 것을 발견하였다. 따라서, 본 발명자들은 이러한 사실을 하나의 과제로서 주목하였다. 그 이유는, 이하와 같이, 보다 상세하게 에너지 전이 과정을 고려함으로써 도출되었다.

[0041] <에너지 전이 과정>

[0042] 이하에서는, 문자간의 에너지 전이 과정에 대하여 상세하게 설명한다.

[0043] 우선, 문자간의 에너지 전이의 기구로서, 이하의 2개의 기구가 제안되어 있다. 여기서, 여기 에너지를 부여하는 측의 문자를 호스트 문자, 여기 에너지를 수취하는 측의 문자를 게스트 문자라고 기재한다.

[0044] 『펠스터 기구(쌍극자-쌍극자 상호 작용)』

[0045] 펠스터 기구는, 에너지 전이에, 문자간의 직접적 접촉을 필요로 하지 않는다. 호스트 문자 및 게스트 문자간의 쌍극자 진동의 공명 현상을 통해서 에너지 전이가 일어난다. 쌍극자 진동의 공명 현상에 의해 호스트 문자가

게스트 분자에 에너지를 제공하기 때문에, 호스트 분자가 기저 상태가 되고, 게스트 분자가 여기 상태가 된다. 펠스터 기구의 속도 상수 $k_h^* \rightarrow_g$ 를 수학식 1에 나타내었다.

수학식 1

$$[0046] k_{h^* \rightarrow g} = \frac{9000c^4 K^2 \phi \ln 10}{128\pi^5 n^4 N \tau R^6} \int \frac{f'_h(\nu) \varepsilon_g(\nu)}{\nu^4} d\nu$$

[0047] 수학식 1에서, ν 는 진동수를 나타내고, $f'_h(\nu)$ 는 호스트 분자의 규격화된 발광 스펙트럼(일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 형광 스펙트럼, 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 인광 스펙트럼)을 나타내고, $\varepsilon_g(\nu)$ 는 게스트 분자의 몰 흡광 계수를 나타내고, N 은 아보가드로수를 나타내고, n 은 매체의 굴절률을 나타내고, R 은 호스트 분자와 게스트 분자의 분자간 거리를 나타내고, τ 는 실측되는 여기 상태의 수명(형광 수명이나 인광 수명)을 나타내고, c 는, 광속을 나타내고, Φ 는 발광 양자 수율(일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 형광 양자 수율, 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 인광 양자 수율)을 나타내고, K^2 는 호스트 분자와 게스트 분자의 천이 쌍극자 모멘트의 배향을 나타내는 계수(0 내지 4)이다. 또한, 랜덤 배향의 경우에는 $K^2=2/3$ 이다.

[0048] ≪텍스터 기구(전자 교환 상호 작용)≫

[0049] 텍스터 기구에서는, 호스트 분자와 게스트 분자가 궤도의 중첩을 발생하는 접촉 유효 거리에 근접하여, 여기 상태의 호스트 분자의 전자와 기저 상태의 게스트 분자의 전자의 교환을 통해 에너지 전이가 일어난다. 텍스터 기구의 속도 상수 $k_h^* \rightarrow_g$ 를 수학식 2에 나타내었다.

수학식 2

$$[0050] k_{h^* \rightarrow g} = \left(\frac{2\pi}{h} \right) K^2 \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \int f'_h(\nu) \varepsilon'_g(\nu) d\nu$$

[0051] 수학식 2에서, h 는 프랑크 정수이며, K 는 에너지의 차원을 갖는 상수이며, ν 는 진동수를 나타내고, $f'_h(\nu)$ 는 호스트 분자의 규격화된 발광 스펙트럼(일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 형광 스펙트럼, 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 인광 스펙트럼)을 나타내고, $\varepsilon'_g(\nu)$ 는 게스트 분자의 규격화된 흡수 스펙트럼을 나타내고, L 은 실효 분자 반경을 나타내고, R 은 호스트 분자와 게스트 분자의 분자간 거리를 나타낸다.

[0052] 여기서, 호스트 분자에서 게스트 분자로의 에너지 전이 효율(에너지 전이 효율 Φ_{ET})은, 수학식 3으로 표현된다. 이 수학식에서, k_r 은 호스트 분자의 발광 과정(일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 형광, 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 인광)의 속도 상수를 나타내고, k_n 은 호스트 분자의 비발광 과정(열 불활성화나 항간 교차)의 속도 상수를 나타내고, τ 는 측정된 호스트 분자의 여기 상태의 수명을 나타낸다.

수학식 3

$$[0053] \Phi_{ET} = \frac{k_{h^* \rightarrow g}}{k_r + k_n + k_{h^* \rightarrow g}} = \frac{k_{h^* \rightarrow g}}{\left(\frac{1}{\tau}\right) + k_{h^* \rightarrow g}}$$

[0054] 우선, 수학식 3으로부터, 에너지 전이 효율(Φ_{ET})을 높게 하기 위해서는, 에너지 전이의 속도 상수 $k_h^* \rightarrow_g$ 를, 다

른 경합하는 속도 상수 $k_r+k_n(=1/\tau)$ 에 비해 훨씬 크게 하면 됨을 알 수 있다. 그리고, 그 에너지 전이의 속도 상수 $k_h^* \rightarrow g$ 를 크게 하기 위해서는, 수학식 1 및 수학식 2에 기초하여, 펠스터 기구, 텍스터 기구의 어느 쪽의 기구에서도, 호스트 분자의 발광 스펙트럼(일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 형광 스펙트럼, 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 논하는 경우에는 인광 스펙트럼)과 게스트 분자의 흡수 스펙트럼의 중첩이 큰 것이 좋음을 알 수 있다.

[0055] 여기서, 본 발명자들은 호스트 분자의 발광 스펙트럼과 게스트 분자의 흡수 스펙트럼의 중첩을 고려하여, 게스트 분자의 흡수 스펙트럼에서의 가장 장파장(저 에너지)측의 흡수대가 중요하다고 생각하였다.

[0056] 본 실시 형태에서는, 게스트 재료로서 인광성 화합물을 사용한다. 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에 있어서, 가장 발광에 강하게 기여하는 것으로 여겨지고 있는 흡수대는, 일중항 기저 상태에서 삼중항 여기 상태로의 직접 천이에 상당하는 흡수 파장과 그 근방이며, 그것은 가장 장파장측에 나타나는 흡수대이다. 이로부터, 호스트 재료의 발광 스펙트럼(형광 스펙트럼 및 인광 스펙트럼)은 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측의 흡수대와 중첩되는 것이 바람직하다고 생각된다.

[0057] 예를 들어, 유기 금속 착체, 특히 발광성의 이리듐 착체에 있어서, 가장 장파장측의 흡수대는, 500nm 내지 600nm 부근에 브로드한 흡수대가 나타나는 경우가 많다(물론, 브로드한 흡수대는 발광 파장에 따라서는, 보다 단파장측이나 보다 장파장측에 나타나는 경우도 있음). 이 흡수대는, 주로, 삼중항 MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer) 천이에 따라 좌우된다. 단, 상기 흡수대에는 삼중항 $\pi-\pi^*$ 천이나 일중항 MLCT 천이에 따라 좌우되는 흡수도 포함되며, 이것들이 중첩되어 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 브로드한 흡수대를 형성하고 있는 것으로 생각된다. 바꾸어 말하면, 최저 일중항 여기 상태와 최저 삼중항 여기 상태의 차는 작고, 이것들에 좌우되는 흡수가 중첩되어, 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 브로드한 흡수대를 형성하고 있는 것으로 생각된다. 따라서, 상술한 바와 같이, 게스트 재료에, 유기 금속 착체(특히 이리듐 착체)를 사용할 때는, 가장 장파장측에 존재하는 브로드한 흡수대와, 호스트 재료의 발광 스펙트럼이 크게 중첩하는 상태가 바람직하다.

[0058] 여기에서 우선, 호스트 재료의 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이를 생각해 본다. 상술한 논의로부터, 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이에서는, 호스트 재료의 인광 스펙트럼과 게스트 재료의 가장 장파장측의 흡수대의 중첩이 큰 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 통상, 호스트 재료에는 형광성 화합물을 사용하기 때문에, 인광 수명(τ)은 밀리 초 이상으로 매우 길다(즉, k_r+k_n 이 작다). 이것은 삼중항 여기 상태에서 기저 상태(일중항)로의 천이가 금지된 천이이기 때문이다. 수학식 3으로부터, 이것은 에너지 전이 효율(Φ_{ET})에 대하여 유리하게 작용한다. 이것도 고려하면, 호스트 재료의 삼중항 여기 상태에서 게스트 재료의 삼중항 여기 상태로의 에너지 전이는, 일반적으로 일어나기 쉬운 경향이 있다.

[0060] 그러나, 이때 문제가 되는 것은, 호스트 재료의 일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이이다. 삼중항 여기 상태로부터의 에너지 전이 외에, 일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이도 효율적으로 행하기 위해서는, 상술한 논의로부터, 호스트 재료의 인광 스펙트럼뿐만 아니라, 형광 스펙트럼도 게스트 재료의 가장 장파장측의 흡수대와 중첩되게 설계해야 한다. 바꾸어 말하면, 호스트 재료의 형광 스펙트럼이, 인광 스펙트럼과 동일한 위치에 오도록 호스트 재료를 설계하지 않으면, 호스트 재료의 일중항 여기 상태 및 삼중항 여기 상태의 양쪽으로부터의 에너지 전이를 효율적으로 행할 수는 없게 된다.

[0061] 그러나, 일반적으로, S_1 준위와 T_1 준위는 크게 다르기(S_1 준위> T_1 준위) 때문에, 형광의 발광 파장과 인광의 발광 파장도 크게 다르다(형광의 발광 파장<인광의 발광 파장). 예를 들어, 인광성 화합물을 포함하는 발광 소자에 있어서, 호스트 재료로서 주로 사용되는 4,4'-디(N-카르바졸릴)비페닐(약칭: CBP)은 500nm 부근에 인광 스펙트럼을 갖지만, 한편으로 형광 스펙트럼은 400nm 부근에서, 100nm 정도의 격차가 있다. 이러한 예는 호스트 재료의 형광 스펙트럼이 인광 스펙트럼과 동일한 위치에 오도록 호스트 재료를 설계하는 것은 매우 곤란하다는 것을 나타낸다. 따라서, 호스트 재료의 일중항 여기 상태로부터의 게스트 재료로의 에너지 전이 효율의 향상은, 큰 과제라고 본 발명자들은 생각하였다.

[0062] 또한, 호스트 재료로서 사용할 수 있는 형광성 화합물의 형광 수명(τ)은 나노초 레벨로 매우 짧다(즉, k_r+k_n 이 크다). 이것은, 일중항 여기 상태에서 기저 상태(일중항)로의 천이가 허용 천이이기 때문이다. 수학식 3은, 이것이 에너지 전이 효율(Φ_{ET})에 대하여 불리하게 작용한다는 것을 나타낸다. 이것도 고려하면, 호스트 재료의

일중항 여기 상태에서 게스트 재료로의 에너지 전이는, 일반적으로 일어나기 어려운 경향이 있다.

[0063] 본 발명의 일 형태는, 이러한 호스트 재료의 일중항 여기 상태로부터의 게스트 재료로의 에너지 전이 효율에 관한 문제점을 극복할 수 있는 유용한 방법이다.

[0064] 또한 지금까지, 인광성 화합물은, 항간 교차를 이용하면, 일중항 여기 상태 및 삼중항 여기 상태 양쪽을 발광으로 변환할 수 있기 때문에(상술한 "(1) 직접 재결합 과정" 참조), 인광성 화합물을 사용한 발광 소자의 내부 양자 효율은, 이론적으로 100%가 가능한 것으로 고려되어 왔다. 그리고, 광 취출 효율이 20%라는 가정하에, 외부 양자 효율이 20%에 달하는 발광 소자는, 내부 양자 효율도 거의 100%를 달성할 수 있다는 논의가 이루어져 왔다. 그러나, 이들 종래의 발광 소자에서는, 상술한 호스트 재료의 일중항 여기 상태로부터의 에너지 전이가 간과되어 왔기 때문에, 사실은 내부 양자 효율 100%에는 달하지 못한 것으로 생각된다. 왜냐하면, 이하에서 설명하는 본 발명의 일 형태를 실시함으로써, 본 발명자들은 외부 양자 효율 27% 이상을 달성할 수 있었기 때문이다(도 12 및 실시예 2 참조). 이것은 외부 양자 효율의 종래의 이론 한계와 동등 이상의 값이라고 할 수 있다. 즉, 적어도 외부 양자 효율 27% 이상이 내부 양자 효율 100%에 상당하는 것으로, 본 발명의 일 형태는, 그것을 달성하기에 유용한 방법이다. 또한, 이것으로부터, 종래의 외부 양자 효율 20%라는 것은, 내부 양자 효율로 해서 75% 이하에 상당하는 것으로 추정된다.

[0065] 이와 같이, 본 발명의 일 형태를 적용함으로써, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 제공할 수 있다.

<본 발명의 일 형태>

[0067] 본 발명의 일 형태는, 인광성 화합물, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극 간에 포함하고, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이, 여기 착체를 형성하는 조합이며, 여기 착체의 발광 스펙트럼이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측의 흡수대와 중첩되고, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장 이상인 발광 소자이다.

[0068] 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물은, 캐리어(즉, 전자 및 홀)의 재결합(또는 일중항 여기자)에 의해, 여기 착체(익사이티드 컴플렉스(excited complex)라고도 함)를 형성한다. 형성된 여기 착체가 발광할 경우, 그 발광 파장은, 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물 각각의 발광 파장(형광 파장)에 비해 장파장측에 존재한다. 바꾸어 말하면, 여기 착체를 형성함으로써, 제1 유기 화합물의 형광 스펙트럼이나 제2 유기 화합물의 형광 스펙트럼을, 보다 장파장측에 위치하는 발광 스펙트럼으로 변환할 수 있다.

[0069] 따라서, 도 5에 도시한 바와 같이, 제1 유기 화합물(또는 제2 유기 화합물)의 형광 스펙트럼이, 가령 인광성 화합물의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대에 비해 단파장측에 위치하여, 상기 흡수대와의 중첩이 없어도, 여기 착체를 형성함으로써, 장파장의 발광 스펙트럼이 얻어져, 상기 흡수대와의 중첩을 크게 할 수 있다. 본 발명의 일 형태의 발광 소자는, 이 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩을 이용하여 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 높다. 따라서, 본 발명의 일 형태에서는, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 구할 수 있다.

[0070] 또한, 여기 착체는 여기 상태로만 존재하기 때문에, 에너지를 흡수할 수 있는 기저 상태가 존재하지 않는다. 따라서, 인광성 화합물의 일중항 여기 상태 및 삼중항 여기 상태가 상기 여기 착체로 역 에너지 전이해 버려, 인광성 화합물이 발광하기 전에 불활성화되는(즉, 발광 효율이 저하되는) 현상은, 원칙적으로 발생하지 않는다고 생각된다. 이것도, 외부 양자 효율을 높게 할 수 있는 한 요인이다.

[0071] 또한, 여기 착체는 일중항 여기 에너지와 삼중항 여기 에너지의 차가 매우 작다고 생각된다. 바꾸어 말하면, 여기 착체의 일중항 상태로부터의 발광 스펙트럼과 삼중항 상태로부터의 발광 스펙트럼은, 매우 근접하게 된다. 따라서, 상술한 바와 같이 여기 착체의 발광 스펙트럼(일반적으로는, 여기 착체의 일중항 상태로부터의 발광 스펙트럼)을 인광성 화합물의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대에 중첩되도록 설계했을 경우, 여기 착체의 삼중항 상태로부터의 발광 스펙트럼(상온에서는 관측되지 않고, 저온에서도 관측되지 않는 경우가 많다)도, 인광성 화합물의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대에 중첩되게 된다. 보다 구체적으로, 이것은 여기 착체의 일중항 상태 및 삼중항 상태 양쪽으로부터, 인광성 화합물에 대하여 효율적으로 에너지 전이할 수 있음을 의미한다.

[0072] 실제로 여기 착체가 이러한 특성을 갖고 있는지 여부에 관하여, 이하에서는, 분자 궤도 계산을 사용해서 검증하였다. 일반적으로, 복소 방향족 화합물과 방향족 아민의 조합은, 방향족 아민의 최저 비점유 분자 궤도(LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 준위에 비교하여 깊은 복소 방향족 화합물의 LUMO 준위(전자가 들어가기 쉬운 성질)와 복소 방향족 화합물의 최고 점유 분자 궤도(HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) 준위

에 비교하여 얇은 방향족 아민의 HOMO 준위(홀이 들어가기 쉬운 성질)의 영향으로, 여기 착체를 형성하는 경우가 많다. 따라서, 복소 방향족 화합물의 LUMO를 구성하는 대표적인 골격의 디벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: DBq)과, 방향족 아민의 HOMO를 구성하는 대표적인 골격의 트리페닐아민(약칭: TPA)의 조합을 사용하여 계산하였다.

[0073] 우선, DBq 단체(alone)와 TPA 단체의 최저 여기 일중항 상태(S_1)와 최저 여기 삼중항 상태(T_1)에서의 최적 분자 구조 및 여기 에너지를, 시간 의존 밀도 범함수법(TD-DFT)을 사용하여 계산하였다. 또한, DBq와 TPA의 2량체에 대해서도 여기 에너지를 계산하였다. DFT의 전체 에너지는 퍼텐셜 에너지, 전자간 정전 에너지, 전자의 운동 에너지 및 복잡한 전자간의 상호 작용을 모두 포함하는 교환 상관 에너지의 합으로 표현된다. DFT에서는, 교환 상관 상호 작용을 전자 밀도로 표현된 1 전자 포텐셜의 범함수(다른 함수의 함수의 뜻)로 근사하고 있기 때문에, 계산은 고속이면서도 또한 고정밀도이다. 여기에서는, 혼합 범함수인 B3LYP를 사용하여, 교환과 상관 에너지에 관한 각 파라미터의 가중치를 규정하였다. 또한, 기저 함수로서, 6-311(각각의 원자가 궤도에 3개의 단축 함수를 사용한 트리플 스플릿 벨런스(triple split valence) 기저계의 기저 함수)을 모든 원자에 적용하였다. 상술한 기저 함수에 의해, 예를 들어 수소 원자이면, 1s 내지 3s의 궤도가 고려되고, 또한, 탄소 원자이면, 1s 내지 4s, 2p 내지 4p의 궤도가 고려되게 된다. 또한, 계산 정밀도 향상을 위하여, 분극 기저계로서, 수소 원자에는 p 함수를, 수소 원자 이외에는 d 함수를 가하였다.

[0074] 또한, 양자 화학 계산 프로그램으로는, 카우시안(Gaussian) 09를 사용하였다. 계산은, 고성능 컴퓨터(SGI사 제조, Altix4700)를 사용하여 행하였다.

[0075] 우선, DBq 단체, TPA 단체 및 DBq와 TPA의 2량체에 관해서, HOMO 준위 및 LUMO 준위를 산출하였다. HOMO 준위 및 LUMO 준위를 도 17에, HOMO 및 LUMO의 분포를 도 18a, 도 18b, 도 18c, 도 18d, 도 18e, 도 18f에 각각 나타낸다.

[0076] 도 18a는 DBq 단체의 LUMO의 분포를 나타내고, 도 18b는 DBq 단체의 HOMO의 분포를 나타내고, 도 18c는 TPA 단체의 LUMO의 분포를 나타내고, 도 18d는 TPA 단체의 HOMO의 분포를 나타내고, 도 18e는 DBq와 TPA의 2량체의 LUMO의 분포를 나타내고, 도 18f는 DBq와 TPA의 2량체의 HOMO의 분포를 나타낸다.

[0077] 도 17에 도시한 바와 같이, DBq와 TPA의 2량체는, TPA의 LUMO 준위에 비교하여 깊은(낮은) DBq의 LUMO 준위(-1.99eV)와 DBq의 HOMO 준위에 비교하여 얕은(높은) TPA의 HOMO 준위(-5.21eV)의 영향으로, DBq와 TPA의 여기 착체를 형성하는 것이 제시되어 있다. 실제로, 도 18e 및 도 18f로부터 알 수 있는 바와 같이, DBq와 TPA의 2량체의 LUMO는 DBq측에, HOMO는 TPA측에 분포하고 있다.

[0078] 이어서, DBq 단체의 S_1 과 T_1 에서의 최적 분자 구조로부터 얻어진 여기 에너지를 나타낸다. 여기서, S_1 과 T_1 의 여기 에너지는, DBq 단체가 발하는 형광과 인광의 파장에 각각 상당한다. DBq 단체의 S_1 의 여기 에너지는 3.294eV이며, 형광 파장은 376.4nm이다. 또한, DBq 단체의 T_1 의 여기 에너지는 2.460eV이며, 인광 파장은 504.1nm이다.

[0079] 또한, TPA 단체의 S_1 과 T_1 에서의 최적 분자 구조로부터 얻어진 여기 에너지를 나타낸다. 여기서, S_1 과 T_1 의 여기 에너지는, TPA 단체가 발하는 형광과 인광의 파장에 각각 상당한다. TPA 단체의 S_1 의 여기 에너지는 3.508eV이며, 형광 파장은 353.4nm이다. 또한, TPA 단체의 T_1 의 여기 에너지는 2.610eV이며, 인광 파장은 474.7nm이다.

[0080] 또한, DBq와 TPA의 2량체의 S_1 과 T_1 에서의 최적 분자 구조로부터 얻어진 여기 에너지를 나타낸다. S_1 과 T_1 의 여기 에너지는, DBq와 TPA의 2량체가 발하는 형광과 인광의 파장에 각각 상당한다. DBq와 TPA의 2량체의 S_1 의 여기 에너지는 2.036eV이며, 형광 파장은 609.1nm이다. 또한, DBq와 TPA의 2량체의 T_1 의 여기 에너지는 2.030eV이며, 인광 파장은 610.0nm이다.

[0081] 이상으로부터, DBq 단체, TPA 단체의 어떤 경우든, 형광 파장에 비해 인광 파장이 약 100nm만큼 장파장 시프트하고 있음을 알 수 있다. 이것은, 상술한 CBP(실측값)와 마찬가지의 경향이며, 계산의 타당성을 지지하는 결과이다.

[0082] 한편, DBq와 TPA의 2량체의 형광 파장은, DBq 단체나 TPA 단체의 형광 파장에 비해, 보다 장파장측에 존재하는 것을 알 수 있다. 이것은, 후술하는 실시예(실측값)에서도 마찬가지의 경향이며, 계산의 타당성을 지지하는 결과이다. 그리고, DBq와 TPA의 2량체의 형광 파장과 인광 파장의 차는 불과 0.9nm로, 거의 동일한 파장인 것을

알 수 있다.

[0083] 이 결과로부터, 여기 착체는 일중항 여기 에너지와 삼중항 여기 에너지를 거의 동일한 에너지로 집약할 수 있다고 할 수 있다. 따라서, 상술한 바와 같이, 여기 착체는 그 일중항 상태 및 삼중항 상태 양쪽으로부터, 인광성 화합물에 대하여 효율적으로 에너지 전이할 수 있음이 시사되었다.

[0084] 이러한 효과는, 여기 착체를 에너지 전이의 매체에 사용함으로 인한 특이한 효과이다. 일반적으로는, 호스트 재료의 일중항 여기 상태 또는 삼중항 여기 상태에서 인광성 화합물로의 에너지 전이가 고려된다. 한편, 본 발명의 일 형태에서는, 호스트 재료와 다른 재료의 여기 착체(제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물의 여기 착체)를 우선 형성시키고, 그 여기 착체로부터의 에너지 전이를 사용하고 있는 점에서 종래 기술과 크게 다르다. 또한, 이 상위점에 의해, 종래에 없는 높은 발광 효율이 얻어지고 있는 것이다.

[0085] 또한, 일반적으로, 여기 착체를 발광 소자의 발광층에 사용하면, 발광색을 제어할 수 있는 등의 이용 가치는 있지만, 발광 효율은 크게 저하되는 것이 보통이다. 따라서, 여기 착체를 사용한 발광 소자는, 고효율의 발광 소자를 얻기에는 적합하지 않다고 종래에는 생각되어 왔다. 그러나, 본 발명의 일 형태에서 나타내는 바와 같이, 여기 착체를 인광성 화합물로의 에너지 전이의 매체에 사용함으로써 반대로 극한까지 발광 효율을 높일 수 있음을 본 발명자들은 알아냈다. 이것은, 종래의 고정 개념과는 상반되는 기술 사상이다.

[0086] 또한, 본 발명의 일 형태의 발광 소자에 있어서, 캐리어의 재결합(또는 일중항 여기자)에 의해 여기 착체가 형성되는 전압의 임계값은, 상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지에 의해 정해진다. 예를 들어, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가 620nm(2.0eV)이면, 그 여기 착체를 전기 에너지로 형성하는데 필요한 전압의 임계값도 약 2.0V이다.

[0087] 여기서, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지가 너무 높으면(파장이 너무 짧으면), 여기 착체가 형성되는 전압의 임계값도 증대된다. 이 경우, 여기 착체에서 인광성 화합물로 에너지 전이하여 인광성 화합물을 발광시키기 위해, 보다 큰 전압을 필요로 하게 되어, 여분인 에너지를 소비하기 때문에, 바람직하지 않다.

[0088] 이러한 관점에서, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크의 에너지가 낮을(파장이 길)수록, 상기 전압의 임계값은 작아지는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 일 형태의 발광 소자는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장 이상이기 때문에, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 얻을 수 있다. 게다가, 본 발명의 일 형태의 발광 소자는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 피크 파장 이상이어도, 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와의 중첩을 이용해서 에너지 전이가 가능하기 때문에, 높은 발광 효율을 얻을 수 있다. 이와 같이, 구동 전압을 저감하면서, 높은 발광 효율(외부 양자 효율)이 얻어짐으로써, 높은 전력 효율을 실현할 수 있다.

[0089] 상기 발광 소자는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이 특히 장파장이기 때문에, 보다 구동 전압이 낮은 발광 소자를 얻을 수 있다. 이것은 이하와 같이 설명할 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 형태에는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장 이상(즉, 여기 착체의 발광의 피크 에너지가, 인광성 화합물의 흡수의 피크 에너지 이하)인 발광 소자가 포함된다. 따라서, 상기 발광 소자는, 캐리어의 재결합에 의해 인광성 화합물이 발광을 시작하는 전압의 값보다, 캐리어의 재결합에 의해 여기 착체가 형성되는 전압의 값이 더 작다.

[0091] 즉, 발광 소자에 인가되는 전압이, 인광성 화합물이 발광을 시작하는 값 미만이어도, 캐리어가 재결합해서 여기 착체를 형성함으로써, 발광 소자에 재결합 전류가 흐르기 시작한다. 따라서, 보다 구동 전압이 낮은(전압-전류 특성이 좋은) 발광 소자를 제공할 수 있다.

[0092] 따라서, 이에 의해, 인광성 화합물이 발광을 시작하는 값에 전압이 도달했을 때에는, 발광층 중에 충분한 수의 캐리어가 존재하여, 인광성 화합물의 발광에 기여할 수 있는 캐리어의 재결합이 원활하면서도 또한 수많이 행해진다. 따라서, 인광성 화합물의 임계값 전압(발광 개시 전압) 부근에서, 휘도는 급격하게 높아진다. 즉, 전압-휘도 특성의 발광 개시 전압 부근의 상승을 급격하게 할 수 있기 때문에, 원하는 휘도에 필요한 구동 전압도 낮게 할 수 있다. 또한, 실용적인 휘도를 얻기 위해서는, 인광성 화합물의 임계값 전압(발광 개시 전압) 이상의 전압으로 구동하기 때문에, 인광성 화합물의 발광이 지배적이고, 발광 소자는 높은 전류 효율을 실현할 수도 있다.

[0093] 또한, 본 발명의 일 형태에서 사용하는 인광성 화합물은, 일중항 흡수 스펙트럼과 삼중항 흡수 스펙트럼이 서로

가까운 위치에 존재한다. 또한, 본 발명의 일 형태에서 형성하는 여기 착체는, 일중항 상태로부터의 발광 스펙트럼의 피크와, 삼중항 상태로부터의 발광 스펙트럼의 피크가 서로 가까운 위치에 존재한다고 생각된다. 따라서, 여기 착체의 발광 스펙트럼(통상은 일중항 상태로부터의 발광 스펙트럼)의 피크가, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크에 가까운 위치에 존재해도, 삼중항 상태의 여기 착체가, 인광성 화합물의 삼중항 여기 에너지를 소광하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 애당초, 여기 착체에는 흡수 스펙트럼이 존재하지 않으므로, 인광성 화합물의 삼중항 여기 에너지가 여기 착체로 에너지 전이하여 소광된다는 현상 자체가 일어나기 어렵다. 이것으로부터도, 본 발명의 일 형태의 발광 소자는 외부 양자 효율이 높은 값을 나타낸다고 할 수 있다. 이것도, 여기 착체를 사용하는 이점의 하나이다.

[0094] 또한, 본 발명의 일 형태는, 인광성 화합물, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극간에 포함하고, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이, 여기 착체를 형성하는 조합이며, 여기 착체의 발광 스펙트럼이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와 중첩되고, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장의 차가 30nm 이하인 발광 소자이다.

[0095] 상술한 바와 같이, 여기 착체의 발광 스펙트럼(통상은 일중항 상태로부터의 발광 스펙트럼)의 피크가, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크에 가까운 위치에 존재함으로써, 구동 전압이 낮고, 발광 효율도 충분히 높은 발광 소자가 얻어진다. 저전압화의 효과는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크로부터 파장이 30nm 긴 영역에서 현저하게 나타난다. 또한, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크로부터 파장이 30nm 짧은 영역이면, 비교적 높은 발광 효율도 유지할 수 있다.

[0096] 그러나, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크보다 장파장측에 존재하면, 발광 소자의 외부 양자 효율이 저하되는 경우가 있다. 그 이유는, 이 조건하에서는, 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와의 중첩이 줄어들기 때문에, 여기 착체에서 인광성 화합물로의 여기 에너지의 전이가 일어나기 어렵고, 여기 착체 자체가 그 여기 에너지를 광 또는 열로서 방출하여 불활성화되기 쉬워지기 때문이다.

[0097] 따라서, 매우 높은 발광 효율을 얻는 것을 고려하면, 본 발명의 다른 형태는, 인광성 화합물, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물을 포함하는 발광층을 한 쌍의 전극간에 포함하고, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이, 여기 착체를 형성하는 조합이며, 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와 중첩되고, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장 이상, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장 이하인 발광 소자이다.

[0098] 상기 발광 소자는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장 이하이기 때문에, 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대와의 중첩이 커지게 된다. 따라서, 여기 착체로부터 여기 에너지를 인광성 화합물에 효율적으로 전이시킬 수 있다. 따라서, 에너지의 불활성화를 억제할 수 있다. 따라서, 구동 전압이 낮고, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 구할 수 있다.

[0099] 특히, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장의 차가 30nm 이내이면 바람직하다.

[0100] 또한, 본 발명의 일 형태에서, 제1 유기 화합물 또는 제2 유기 화합물의 일중항 여기자로부터 여기 착체가 형성된다.

[0101] 본 발명의 일 형태의 발광 소자에서는, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물의 한쪽이 일중항 여기자를 형성한 후, 기저 상태의 다른 쪽과 상호 작용함으로써 여기 착체를 형성하는 소과정을 생각할 수 있다. 상술한 바와 같이, 여기 착체의 발광 스펙트럼과, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼을 크게 중첩될 수 있기 때문에, 에너지 전이 효율을 높게 할 수 있다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 구할 수 있다.

[0102] 또한, 일중항 여기자는 상술한 바와 같이, 여기 수명이 짧다(τ 가 작다). 따라서, 일중항 여기자에서 게스트 재료로 여기 에너지가 전이하기 전에, 여기 에너지의 일부는 불활성화(발광 또는 열 불활성화)된다는 문제가 있다(수학식 3에서의 Φ_{ET} 가 작아지기 쉬운 경향이 있음). 그러나, 본 발명의 일 형태에서는, 일중항 여기자가 빠르게 여기 착체를 형성하기 때문에, 이러한 여기 에너지의 불활성화를 억제할 수 있다. 게다가, 여기 착체의

여기 수명은 비교적 길기 때문에, 에너지 전이 효율(Φ_{ET})에 유리하다고 생각된다. 따라서, 소자의 효율뿐만 아니라 수명에도 영향을 미치는 것으로 생각되는 호스트 재료의 일중항 여기 에너지의 불활성화를, 본 발명의 일 형태를 적용함으로써 억제할 수 있어, 수명이 긴 발광 소자를 구할 수 있다.

[0103] 또한, 본 발명의 일 형태의 발광 소자에서, 여기 착체의 여기 에너지는 인광성 화합물로 충분히 에너지 전이하여, 여기 착체로부터의 발광은 실질적으로 관찰되지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 여기 착체를 통해 인광성 화합물로 에너지를 전이하여, 상기 인광성 화합물이 인광을 발하는 것이 바람직하다.

[0104] 또한, 상술한 에너지 전이의 개념으로부터, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 형광성 화합물(즉, 일중항 여기 상태로부터 발광이나 열 불활성화가 일어나기 쉬운 화합물)인 경우에, 본 발명의 일 형태가 유효해진다. 따라서, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물 중 적어도 한쪽이 형광성 화합물인 것이 바람직하다.

[0105] 또한, 호스트 재료에 사용하는 유기 화합물에 인광성 화합물을 사용하면, 상기 유기 화합물 자체가 발광하기 쉬워져서, 게스트 재료로 에너지 전이되기 어려워진다. 이 경우, 상기 유기 화합물이 효율적으로 발광하면 되는데, 호스트 재료인 상기 유기 화합물은 농도 소광의 문제가 발생하기 때문에, 높은 발광 효율을 달성하는 것은 곤란하다. 따라서, 상기 유기 화합물은 형광성 화합물이며, 상술한 구성에 의해 에너지 전이하는 것이 바람직하다.

[0106] 또한, 본 발명의 일 형태에서, 인광성 화합물이 유기 금속 착체인 것이 바람직하다.

[0107] 이하에, 본 발명의 일 형태에서 이용하는 여기 착체에 대하여 상세하게 설명한다.

[0108] <여기 착체>

[0109] 여기 착체(excited complex)는 여기 상태에서의 이종 분자간의 상호 작용에 의해 형성된다. 여기 착체는 비교적 깊은 LUMO 준위를 가지는 재료와, 얕은 HOMO 준위를 가지는 재료 사이에서 형성하기 쉬운 것으로 일반적으로 알려져 있다.

[0110] 발광 파장은 HOMO 준위와 LUMO 준위간의 에너지 차에 따라 좌우된다. 에너지 차가 크면 발광 파장은 짧아진다. 에너지 차가 작으면 발광 파장은 길어진다.

[0111] 여기서, 본 발명의 일 형태에서 적용하는 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물의 HOMO 준위 및 LUMO 준위는 상이하다. 구체적으로는, 에너지 준위는 제1 유기 화합물의 HOMO 준위<제2 유기 화합물의 HOMO 준위<제1 유기 화합물의 LUMO 준위<제2 유기 화합물의 LUMO 준위라는 순서로 높다(도 6 참조).

[0112] 그리고, 이 2개의 유기 화합물에 의해 여기 착체가 형성된 경우, 여기 착체의 LUMO 준위는, 제1 유기 화합물에 유래하고, HOMO 준위는, 제2 유기 화합물에 유래한다(도 6 참조). 따라서, 여기 착체의 에너지 차는, 제1 유기 화합물의 에너지 차 및 제2 유기 화합물의 에너지 차보다 작다. 즉, 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물 각각의 발광 파장에 비해, 여기 착체의 발광 파장은 장파장이 된다.

[0113] 본 발명의 일 형태에서 이용하는 여기 착체의 형성 과정은 크게 나누어서 2개의 과정이라고 생각된다.

[0114] <<일렉트로플렉스(electroplex)>>

[0115] 본 명세서에서, 일렉트로플렉스란, 기저 상태의 제1 유기 화합물 및 기저 상태의 제2 유기 화합물로부터, 직접, 여기 착체가 형성되는 것을 가리킨다.

[0116] 상술한 바와 같이, 일반적으로는, 전자 및 홀이 호스트 재료 중에서 재결합한 경우, 여기 상태의 호스트 재료에서 게스트 재료로 여기 에너지가 전이함으로써, 게스트 재료가 여기 상태로 되어 발광한다.

[0117] 이때, 호스트 재료에서 게스트 재료로 여기 에너지가 전이하기 전에, 호스트 재료 자체가 발광하거나, 또는 여기 에너지가 열에너지로 됨으로써, 여기 에너지의 일부를 불활성화한다. 특히, 호스트 재료가 일중항 여기 상태인 경우에는, 삼중항 여기 상태인 경우에 비해 여기 수명이 짧기 때문에, 일중항 여기 에너지의 불활성화가 일어나기 쉽다. 여기 에너지의 불활성화는, 발광 소자의 수명의 저하로 이어지는 요인의 하나이다.

[0118] 그러나, 본 발명의 일 형태에서는, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물이 캐리어를 가진 상태(양이온 또는 음이온)로부터, 일렉트로플렉스를 형성하기 때문에, 여기 수명이 짧은 일중항 여기자의 형성을 억제할 수 있다. 즉, 일중항 여기자를 형성하지 않고, 직접 여기 착체를 형성하는 과정이 존재할 수 있다. 이에 의해, 상기 일중항 여기 에너지의 불활성화도 억제할 수 있다. 따라서, 수명이 긴 발광 소자를 구할 수 있다.

- [0119] 예를 들어, 제1 유기 화합물이 전자 트랩 특성을 갖는 화합물이며, 제2 유기 화합물이 홀 트랩 특성을 갖는 화합물인 경우, 제1 유기 화합물의 음이온과 제2 유기 화합물의 양이온으로부터, 직접 일렉트로플렉스가 형성되게 된다. 이것은, 상술한 바와 같이, 호스트 재료의 일중항 여기 상태의 발생을 억제하고, 일렉트로플렉스에서 게스트 재료로 에너지 전이를 행하여 발광 효율이 높은 발광 소자를 얻는 새로운 개념이다. 또한, 호스트 재료의 삼중항 여기 상태의 발생도 마찬가지로 억제되어, 직접 일렉트로플렉스가 형성되기 때문에, 상기 일렉트로플렉스에서 게스트 재료로 에너지 전이하는 것으로 생각된다. 이 기구도 신규한 것이다.
- [0120] 형성된 일렉트로플렉스의 발광 스펙트럼은 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물 각각의 발광 파장에 비해 장파장 측에 존재한다.
- [0121] 제1 유기 화합물(또는 제2 유기 화합물)의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩보다, 일렉트로플렉스의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩이 크다. 본 발명의 일 형태의 발광 소자는 일렉트로플렉스의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩을 이용하여, 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 높다. 따라서, 본 발명의 일 형태에서는, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 구할 수 있다.
- [0122] 《여기자에 의한 여기 착체의 형성》
- [0123] 다른 과정으로는, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물의 한쪽이 일중항 여기자를 형성한 후, 기저 상태의 다른 쪽과 상호 작용하여 여기 착체를 형성하는 소과정을 생각할 수 있다. 일렉트로플렉스와는 달리, 이 경우에는 일단, 제1 유기 화합물 또는 제2 유기 화합물의 일중항 여기 상태가 생성되어, 이것은 빠르게 여기 착체로 변환되기 때문에, 역시 일중항 여기 에너지의 불활성화를 억제할 수 있다. 따라서, 제1 유기 화합물 또는 제2 유기 화합물이 여기 에너지를 불활성화하는 것을 억제할 수 있다. 이로 인해, 본 발명의 일 형태에서는, 수명이 긴 발광 소자를 구할 수 있다. 또한, 호스트 재료의 삼중항 여기 상태에 대해서도, 빠르게 여기 착체로 변환되어, 상기 여기 착체에서 게스트 재료로 에너지 전이하는 것으로 생각된다.
- [0124] 형성된 여기 착체의 발광 스펙트럼은 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물 각각의 발광 파장에 비해 장파장 측에 존재한다.
- [0125] 제1 유기 화합물(또는 제2 유기 화합물)의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩보다, 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩이 크다. 본 발명의 일 형태의 발광 소자는 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩을 이용하여, 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 높다. 따라서, 본 발명의 일 형태에서는, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 구할 수 있다.
- [0126] 예를 들어, 제1 유기 화합물이 전자 트랩 특성을 갖는 화합물이고, 한편으로 제2 유기 화합물이 홀 트랩 특성을 갖는 화합물이며, 이들 화합물의 HOMO 준위의 차 및 LUMO 준위의 차가 큰 경우(구체적으로는 0.3eV 이상), 전자는 선택적으로 제1 유기 화합물에 주입되고, 홀은 선택적으로 제2 유기 화합물에 주입된다. 이 경우, 일중항 여기자를 거쳐 여기 착체가 형성되는 과정보다, 일렉트로플렉스가 형성되는 과정이 더 우선된다고 생각된다.
- [0127] 본 실시 형태는 다른 실시 형태와 적절히 조합할 수 있다.
- [0128] (실시 형태 2)
- [0129] 본 실시 형태에서는 본 발명의 일 형태의 발광 소자에 대하여 도 7a 내지 도 7c를 참조하여 설명한다.
- [0130] 도 7a는 제1 전극(103)과 제2 전극(108)의 사이에 EL층(102)을 갖는 발광 소자를 도시한 도면이다. 도 7a에서의 발광 소자는 제1 전극(103) 위에 순서대로 적층한 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입층(705)과, 또한 그 위에 설치된 제2 전극(108)을 포함한다.
- [0131] 제1 전극(103)으로는 일함수가 큰(구체적으로는 4.0eV 이상) 금속, 합금, 도전성 화합물 및 이들의 혼합물 등을 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 산화인듐-산화주석(ITO: Indium Tin Oxide), 규소 또는 산화 규소를 함유한 산화인듐-산화주석, 산화인듐-산화아연(Indium Zinc Oxide), 산화텅스텐 및 산화아연을 함유한 산화인듐(IWZO) 등을 들 수 있다. 이들 도전성 금속 산화물막은, 통상 스퍼터링법에 의해 성막되지만, 졸-겔법 등을 응용하여 제조될 수도 있다. 예를 들어, 산화인듐-산화아연막은 산화인듐에 대하여 1wt% 내지 20wt%의 산화아연을 첨가한 타깃을 사용하여 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다. 또한, IWZO막은 산화인듐에 대하여 산화텅스텐을 0.5wt% 내지 5wt%, 산화아연을 0.1wt% 내지 1wt% 함유한 타깃을 사용하여 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다. 그 밖에, 그라핀, 금, 백금, 니켈, 텉스텐, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 구리, 팔라듐,

또는 금속 재료의 질화물(예를 들어, 질화티타늄) 등을 들 수 있다.

[0132] 단, EL층(102) 중, 제1 전극(103)에 접하여 형성되는 층이, 후술하는 유기 화합물과 전자 수용체(액셉터)를 혼합하여 이루어지는 복합 재료를 사용하여 형성되는 경우에는, 제1 전극(103)에 사용하는 물질은, 일함수의 대소에 관계없이, 다양한 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며; 예를 들어, 알루미늄, 은, 알루미늄을 포함하는 합금(예를 들어, Al-Si) 등을 사용할 수도 있다.

[0133] 제1 전극(103)은 예를 들어 스퍼터링법이나 증착법(진공 증착법을 포함함) 등에 의해 형성할 수 있다.

[0134] 제2 전극(108)은 일함수가 작은(바람직하게는 3.8eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물을 사용하여 형성하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 원소 주기율표의 제1족 또는 제2족에 속하는 원소, 즉 리튬이나 세슘 등의 알칼리 금속, 칼슘, 스트론튬 등의 알칼리 토금속, 마그네슘 및 이들을 포함하는 합금(예를 들어, Mg-Ag, Al-Li), 유로퓸, 이테르븀 등의 희토류 금속 및 이들을 포함하는 합금 외에, 알루미늄이나 은 등을 사용할 수 있다.

[0135] 단, EL층(102) 중, 제2 전극(108)에 접하여 형성되는 층이, 후술하는 유기 화합물과 전자 공여체(도너)를 혼합하여 이루어지는 복합 재료를 사용하는 경우에는, 일함수의 대소에 관계없이, Al, Ag, ITO, 규소 또는 산화 규소를 함유한 산화인듐-산화주석 등 다양한 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0136] 제2 전극(108)을 형성하는 경우에는, 진공 증착법이나 스퍼터링법을 사용할 수 있다. 은 페이스트 등을 사용하는 경우에는, 도포법이나 잉크젯법 등을 사용할 수 있다.

[0137] EL층(102)은 적어도 발광층(703)을 포함한다. EL층(102)의 일부에는 공지된 물질을 사용할 수도 있고, 저분자계 화합물 및 고분자계 화합물 중 어느 것이든 사용할 수 있다. EL층(102)을 형성하는 물질에는, 유기 화합물을 포함하여 이루어지는 것뿐만 아니라, 무기 화합물을 일부에 포함하는 구성도 포함할 수 있다.

[0138] 또한, EL층(102)은 발광층(703) 외에, 도 7a에 도시한 바와 같이 정공 주입 특성이 높은 물질을 포함하여 이루어지는 정공 주입층(701), 정공 수송 특성이 높은 물질을 포함하여 이루어지는 정공 수송층(702), 전자 수송 특성이 높은 물질을 포함하여 이루어지는 전자 수송층(704), 전자 주입 특성이 높은 물질을 포함하여 이루어지는 전자 주입층(705) 등을 적절히 조합하여 적층함으로써 형성된다.

[0139] 정공 주입층(701)은 정공 주입 특성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 정공 주입 특성이 높은 물질로는, 몰리브덴 산화물, 티타늄 산화물, 바나듐 산화물, 레니움 산화물, 루테늄 산화물, 크롬 산화물, 지르코늄 산화물, 하프늄 산화물, 탄탈 산화물, 은 산화물, 텅스텐 산화물, 망간 산화물 등의 금속 산화물을 사용할 수 있다. 또한, 프탈로시아닌(약칭: H₂Pc), 구리(II)프탈로시아닌(약칭: CuPc) 등의 프탈로시아닌계의 화합물을 사용할 수 있다.

[0140] 또한, 이러한 물질의 다른 예로는, 저분자의 유기 화합물인 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐 아미노)트리페닐아민(약칭: TDATA), 4,4',4"-트리스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐 아미노]트리페닐아민(약칭: MTDATA), 4,4'-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]비페닐(약칭: DPAB), 4,4'-비스[N-{4-[N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐 아미노]페닐}-N-페닐 아미노]비페닐(약칭: DNTPD), 1,3,5-트리스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]벤젠(약칭: DPA3B), 3-[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCA1), 3,6-비스[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCA2), 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐 카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCN1) 등의 방향족 아민 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0141] 또한, 이러한 물질의 또 다른 예로는, 고분자 화합물(올리고머, 덴드리머, 중합체 등), 예를 들어, 폴리(N-비닐 카르바졸)(약칭: PVK), 폴리(4-비닐 트리페닐아민)(약칭: PVTPA), 폴리[N-(4-(N'-[4-(4-디페닐 아미노)페닐]-페닐-N'-페닐 아미노)페닐)메타크릴아미드](약칭: PTPDMA), 폴리[N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤ز딘](약칭: Poly-TPD) 등을 들 수 있으며, 또한, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌솔폰산)(PEDOT/PSS), 폴리아닐린/폴리(스티렌솔폰산)(PAni/PSS) 등의 산을 첨가한 고분자 화합물을 사용할 수 있다.

[0142] 또한, 정공 주입층(701)으로서, 유기 화합물과 전자 수용체(액셉터)를 혼합하여 이루어지는 복합 재료를 사용할 수도 있다. 이러한 복합 재료는, 전자 수용체에 의해 유기 화합물에 정공이 발생하기 때문에, 정공 주입 특성 및 정공 수송 특성이 우수하다. 이 경우, 유기 화합물로는, 발생한 정공의 수송에 우수한 재료(정공 수송 특성이 높은 물질)인 것이 바람직하다.

[0143] 복합 재료에 사용하는 유기 화합물로는, 방향족 아민 화합물, 카르바졸 유도체, 방향족 탄화수소, 고분자 화합

물(올리고머, 텐드리머, 중합체 등) 등, 다양한 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 복합 재료에 사용하는 유기 화합물로는, 정공 수송 특성이 높은 유기 화합물인 것이 바람직하며, 구체적으로는, $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 갖는 물질인 것이 바람직하다. 단, 전자보다 정공의 수송 특성이 높은 물질이면, 이것 이외의 것을 사용해도 된다. 이하에서는, 복합 재료에 사용할 수 있는 유기 화합물을 구체적으로 열거한다.

[0144] 복합 재료에 사용할 수 있는 유기 화합물로는, 예를 들어 TDATA, MTDATA, DPAB, DNTPD, DPA3B, PCzPCA1, PCzPCA2, PCzPCN1, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐 아미노]비페닐(약칭: NPB 또는 α -NPD), N,N'-비스(3-메틸 페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(약칭: TPD), 4-페닐-4'-(9-페닐 플루오렌-9-일)트리페닐아민(약칭: BPAFLP) 등의 방향족 아민 화합물이나, 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-페닐 안트라센(약칭: CzPA), 9-페닐-3-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(약칭: PCzPA), 1,4-비스[4-(N-카르바졸릴)페닐]-2,3,5,6-테트라페닐 벤젠 등의 카르바졸 유도체를 사용할 수 있다.

[0145] 또한, 유기 화합물의 다른 예로는, 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-디페닐 페닐)안트라센(약칭: DPPA), 2-tert-부틸-9,10-비스(4-페닐 페닐)안트라센(약칭: t-BuDBA), 9,10-디(2-나프틸)안트라센(약칭: DNA), 9,10-디페닐 안트라센(약칭: DPAnth), 2-tert-부틸 안트라센(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, 2,3,6,7-테트라메틸-9,10-디(1-나프틸)안트라센 등의 방향족 탄화수소 화합물을 사용할 수 있다.

[0146] 또한, 유기 화합물의 다른 예로는, 2,3,6,7-테트라메틸-9,10-디(2-나프틸)안트라센, 9,9'-비안트릴, 10,10'-디페닐-9,9'-비안트릴, 10,10'-비스(2-페닐 페닐)-9,9'-비안트릴, 10,10'-비스 [(2,3,4,5,6-펜타 페닐)페닐]-9,9'-비안트릴, 안트라센, 테트라센, 투브렌, 페릴렌, 2,5,8,11-테트라(tert-부틸)페릴렌, 펜타센, 코로넨, 4,4'-비스(2,2-디페닐 비닐)비페닐(약칭: DPVBi), 9,10-비스 [4-(2,2-디페닐 비닐)페닐]안트라센(약칭: DPVPA) 등의 방향족 탄화수소 화합물을 사용할 수 있다.

[0147] 또한, 전자 수용체로는, 7,7,8,8-테트라시아노-2,3,5,6-테트라플루오로 퀴노디메탄(약칭: F₄-TCNQ), 클로라닐 등의 유기 화합물이나, 전이 금속 산화물, 원소 주기율표에서의 제4족 내지 제8족에 속하는 금속의 산화물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 산화바나듐, 산화니오븀, 산화탄탈, 산화크롬, 산화몰리브덴, 산화텅스텐, 산화망간, 산화레니뮴은 전자 수용 특성이 높기 때문에 바람직하다. 그 중에서도 특히, 산화몰리브덴은 대기 중에서도 안정되고, 흡습성이 낮아, 취급하기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0148] 또한, 상술한 PVK, PVTPA, PTPDMA, Poly-TPD 등의 고분자 화합물과, 상술한 전자 수용체를 사용해서 복합 재료를 형성하여, 정공 주입층(701)에 사용해도 된다.

[0149] 정공 수송층(702)은 정공 수송 특성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 정공 수송 특성이 높은 물질로는, NPB, TPD, BPAFLP, 4,4'-비스[N-(9,9-디메틸 플루오렌-2-일)-N-페닐 아미노]비페닐(약칭: DFLDPBi), 4,4'-비스[N-(스페로-9,9'-비플루오렌-2-일)-N-페닐 아미노]비페닐(약칭: BSPB) 등의 방향족 아민 화합물을 사용할 수 있다. 여기에 설명한 물질은, 주로 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 갖는 물질이다. 단, 전자보다 정공의 수송 특성이 높은 물질이면, 이것 이외의 것을 사용해도 된다. 정공 수송 특성이 높은 물질을 포함하는 층은, 단층의 것뿐만 아니라, 상기 물질을 포함하여 이루어지는 층이 2층 이상 적층된 것으로 해도 된다.

[0150] 정공 수송층(702)에는, CBP, CzPA, PCzPA와 같은 카르바졸 유도체나, t-BuDNA, DNA, DPAnth와 같은 안트라센 유도체를 사용해도 된다.

[0151] 정공 수송층(702)에는, PVK, PVTPA, PTPDMA, Poly-TPD 등의 고분자 화합물을 사용할 수도 있다.

[0152] 발광층(703)은 발광 물질을 포함하는 층이다. 본 실시 형태의 발광층(703)은 인광성 화합물과, 제1 유기 화합물과, 제2 유기 화합물을 포함한다. 인광성 화합물은 발광 물질(게스트 재료)이다. 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물 중, 발광층(703)에 포함되는 양이 많은 것이 호스트 재료이다. 구체적으로는 실시 형태 1을 참조 할 수 있다.

[0153] 인광성 화합물로는, 유기 금속 착체가 바람직하고, 이리듐 착체가 특히 바람직하다. 또한, 상술한 펠스터 기구에 의한 에너지 전이를 고려하면, 인광성 화합물의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 몰 흡광 계수는, $2000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이 바람직하고, $5000\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이 특히 바람직하다. 이러한 큰 몰 흡광 계수를 갖는 화합물로는,

예를 들어 비스(3,5-디메틸-2-페닐파라지네이토)(디피발로일메타네이토)이리듐(III)(약칭: [Ir(mppr-Me)₂(dpm)])이나, (아세틸아세토네이토)비스(4,6-디페닐파리미디네이토)이리듐(III)(약칭: [Ir(dppm)₂(acac)]) 등을 들 수 있다.

[0154] 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물로는, 전자를 수취하기 쉬운 화합물(전자 트랩 특성을 갖는 화합물)과, 홀을 수취하기 쉬운 화합물(정공 트랩 특성을 갖는 화합물)을 조합하는 것이 바람직하다. 이러한 구성으로 함으로써, 여기 착체로부터의 에너지 전이에 의한 발광 효율 및 수명의 향상의 효과뿐만 아니라, 발광층 내에서의 홀 수송과 전자 수송의 캐리어 밸런스를 조정함으로써 발광 효율 및 수명 향상의 효과도 얻어진다.

[0155] 전자를 수취하기 쉬운 화합물로는, 대표적으로는, 복소 방향족 화합물을 들 수 있다. 예를 들어, 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 2_mDBTPDBq-II), 2-[4-(3,6-디페닐-9H-카르바졸-9-일)페닐]디벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 2CzPDBq-III), 7-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 7_mDBTPDBq-II) 및 6-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 6_mDBTPDBq-II)을 들 수 있다.

[0156] 홀을 수취하기 쉬운 화합물로는, 대표적으로는, 방향족 아민 화합물이나 카르바졸 화합물을 들 수 있다. 예를 들어, 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP), 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐 카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCN1), 4,4',4"-트리스[N-(1-나프틸)-N-페닐 아미노]트리페닐아민(약칭: 1'-TNATA, 또는 1-TNATA), 2,7-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]-스피로-9,9'-비플루오렌(약칭: DPA2SF), N,N'-비스(9-페닐 카르바졸-3-일)-N,N'-디페닐 벤젠-1,3-디아민(약칭: PCA2B), N-(9,9-디메틸-2-N',N'-디페닐 아미노-9H-플루오렌-7-일)디페닐아민(약칭: DPNF), N,N',N"-트리페닐-N,N',N"-트리스(9-페닐 카르바졸-3-일)벤젠-1,3,5-트리아민(약칭: PCA3B), 2-[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]스피로-9,9'-비플루오렌(약칭: PCASF), 2-[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]스피로-9,9'-비플루오렌(약칭: DPASF), N,N'-비스[4-(카르바졸-9-일)페닐]-N,N'-디페닐-9,9-디메틸 플루오렌-2,7-디아민(약칭: YGA2F), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(약칭: TPD), 4,4'-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]비페닐(약칭: DPAB), N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-N-{9,9-디메틸-2-[N'-페닐-N'-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노]-9H-플루오렌-7-일}페닐아민(약칭: DFLADFL), 3-[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCA1), 3-[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzDPA1), 3,6-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzDPA2), 4,4'-비스(N-{4-[N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐 아미노]페닐}-N-페닐 아미노)비페닐(약칭: DNTPD), 3,6-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-(1-나프틸)아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzTPN2), 3,6-비스[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCA2)을 들 수 있다.

[0157] 단, 제1 유기 화합물 및 제2 유기 화합물의 경우, 본 발명은 이것들에 한정되지 않는다. 여기 착체를 형성할 수 있는 조합이며, 상기 여기 착체의 발광 스펙트럼이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼과 중첩되어, 상기 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 피크보다 장파장이면 된다.

[0158] 또한, 전자를 수취하기 쉬운 화합물과 홀을 수취하기 쉬운 화합물로 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물을 구성하는 경우, 그 혼합비에 의해 캐리어 밸런스를 제어할 수 있다. 즉, 그 혼합비에 의해, 발광층 내의 정공과 전자의 재결합 확률과 발광 효율을 높이는 최적의 캐리어 밸런스를 설계할 수 있는 점도, 본 발명의 일 형태의 특징 중 하나이다. 이 캐리어 밸런스의 관점과, 여기 착체를 형성시키는 관점에서, 제1 유기 화합물과 제2 유기 화합물의 비율은 현저하게 다르지 않은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 제1 유기 화합물:제2 유기 화합물은 1:9 내지 9:1인 것이 바람직하다.

[0159] 또한, 여기 착체는 2층의 계면에 형성될 수도 있다. 예를 들어, 제2 유기 화합물을 포함하는 층과 제1 유기 화합물을 포함하는 층을 적층하면, 그 계면 근방에서는 여기 착체가 형성된다. 이 2층은 본 발명의 일 형태에서의 발광층으로 사용될 수도 있다. 이 경우, 인광성 화합물은, 상기 계면 근방에 첨가된다. 인광성 화합물은 2층 중 적어도 어느 한쪽 또는 양쪽에 첨가될 수 있다.

[0160] 전자 수송층(704)은, 전자 수송 특성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 수송 특성이 높은 물질로는, Alq₃, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(약칭: Almq₃), 비스(10-히드록시 벤조[h]퀴놀리네이토)베릴륨(약칭: BeBq₂), BA1q, Zn(BOX)₂, 비스[2-(2-히드록시페닐)벤조티아졸라토]아연(약칭: Zn(BTZ)₂) 등의 금속 착체를 들 수 있다. 다른 예로는, 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-메틸 벤조옥사졸-2-일)스틸벤(약칭: BzOs) 등의 복소 방향족 화합물도 사용할 수 있다. 또 다른 예로는, 폴리(2,5-피리딘-디일)(약칭: PPy), 폴리 [(9,9-디헥실 플루오렌-2,7-디일)-co-(피리딘-3,5-디일)](약칭: PF-Py), 폴리 [(9,9-디옥틸 플루오렌-2,7-디일)-co-(2,2'-비피리딘-6,6'-디일)](약칭: PF-BPy)과 같은 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 여기에 설명한 물질은, 주로 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 전자 전이도를 갖는 물질이다. 또한, 정공보다 전자의 수송 특성이 높은 물질이면, 상기 이외의 물질을 전자 수송층으로서 사용해도 된다.

[0161] 또한, 전자 수송층은 단층인 것뿐만 아니라, 상기 물질을 포함하여 이루어지는 층이 2층 이상 적층된 것으로 해도 된다.

[0162] 전자 주입층(705)은 전자 주입 특성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 주입층(705)에는 리튬, 세슘, 칼슘, 불화리튬, 불화세슘, 불화칼슘, 리튬 산화물 등과 같은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 그러한 화합물, 불화에르븀과 같은 희토류 금속 화합물, 및 상술한 전자 수송층(704)을 구성하는 물질을 사용할 수도 있다.

[0163] 대안적으로, 전자 주입층(705)에, 유기 화합물과 전자 공여체(도너)를 혼합하여 이루어지는 복합 재료를 사용해도 된다. 이러한 복합 재료는, 전자 공여체에 의해 유기 화합물에 전자가 생성되기 때문에, 전자 주입 특성 및 전자 수송 특성이 우수하다. 이 경우, 유기 화합물로는, 발생한 전자의 수송에 우수한 재료인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들어 상술한 전자 수송층(704)을 구성하는 물질(금속 치자나 복소 방향족 화합물 등)을 사용할 수 있다. 전자 공여체로는, 유기 화합물에 대하여 전자 공여 특성을 갖는 물질이면 된다. 구체적으로는, 알칼리 금속이나 알칼리 토금속이나 희토류 금속이 바람직하고, 리튬, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 에르븀, 이테르븀 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속 산화물이나 알칼리 토금속 산화물이 바람직하고, 리튬 산화물, 칼슘 산화물, 바륨 산화물 등을 들 수 있으며, 산화마그네슘과 같은 루이스 염기나, 또는 테트라티아풀발렌(약칭: TTF) 등의 유기 화합물을 사용할 수도 있다.

[0164] 또한, 상술한 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입층(705)은 각각, 중착법(진공 중착법을 포함함), 잉크젯법, 도포법 등의 방법으로 형성할 수 있다.

[0165] EL층은, 도 7b에 도시한 바와 같이, 제1 전극(103)과 제2 전극(108)의 사이에 복수 적층되어 있어도 된다. 이 경우, 적층된 제1 EL층(800)과 제2 EL층(801)의 사이에는, 전하 발생층(803)을 제공하는 것이 바람직하다. 전하 발생층(803)은 상술한 복합 재료로 형성할 수 있다. 또한, 전하 발생층(803)은 복합 재료를 포함하여 이루어지는 층과 다른 재료를 포함하여 이루어지는 층의 적층 구조이어도 된다. 이 경우, 다른 재료를 포함하여 이루어지는 층으로는, 전자 공여성 물질과 전자 수송 특성이 높은 물질을 포함하는 층이나, 투명 도전막을 포함하여 이루어지는 층 등을 사용할 수 있다. 이와 같은 구성을 갖는 발광 소자는, 에너지의 전이나 소광 등의 문제가 일어나기 어려워, 재료의 선택의 폭이 넓어짐으로써 높은 발광 효율과 긴 수명을 겸비한 발광 소자로 하는 것이 용이하다. 또한, 한쪽의 EL층에서는 인광 발광, 다른 쪽에서는 형광 발광을 제공하는 발광 소자를 즉시 구할 수 있다. 이 구조는 상술한 EL층의 구조와 조합하여 사용할 수 있다.

[0166] 또한, 각각의 EL층의 발광색을 상이한 것으로 함으로써, 발광 소자 전체적으로 원하는 색의 발광을 얻을 수 있다. 예를 들어, 2개의 EL층을 갖는 발광 소자에 있어서, 제1 EL층의 발광색과 제2 EL층의 발광색을 보색의 관계가 되도록 함으로써, 발광 소자 전체적으로 백색 발광하는 발광 소자를 얻는 것도 가능하다. 또한, 3개 이상의 EL층을 갖는 발광 소자의 경우에도 마찬가지이다.

[0167] EL층(102)은 도 7c에 도시한 바와 같이, 제1 전극(103)과 제2 전극(108)의 사이에, 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입 베퍼층(706), 전자 릴레이층(707) 및 제2 전극(108)과 접하는 복합 재료층(708)을 포함할 수 있다.

[0168] 제2 전극(108)과 접하는 복합 재료층(708)을 제공함으로써, 특히 스퍼터링법을 사용하여 제2 전극(108)을 형성할 때에, EL층(102)이 받는 대미지를 저감할 수 있기 때문에 바람직하다. 복합 재료층(708)은 상술한 정공 수송 특성이 높은 유기 화합물에 억셉터성 물질을 함유시킨 복합 재료를 사용하여 형성될 수 있다.

[0169] 또한, 전자 주입 베퍼층(706)을 제공함으로써, 복합 재료층(708)과 전자 수송층(704)의 사이의 주입 장벽을 완화할 수 있기 때문에, 복합 재료층(708)에서 발생한 전자를 전자 수송층(704)에 용이하게 주입할 수 있다.

[0170] 전자 주입 베퍼층(706)에는, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속 및 이들 화합물(알칼리 금속 화합물(산화리튬 등의 산화물, 할로겐화물, 탄산리튬이나 탄산세슘 등의 탄산염을 포함함), 알칼리 토금속 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함) 또는 희토류 금속의 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함

함)) 등의 전자 주입 특성이 높은 물질을 사용하는 것이 가능하다.

[0171] 또한, 전자 주입 베퍼층(706)이 전자 수송 특성이 높은 물질과 도너성 물질을 포함하여 형성되는 경우에는, 전자 수송 특성이 높은 물질에 대하여 질량비로, 0.001:1 내지 0.1:1의 비율로 도너성 물질을 첨가하는 것이 바람직하다. 도너성 물질로는, 알칼리 금속, 알칼리 희토류 금속 및 이들 화합물(알칼리 금속 화합물(산화리튬 등의 산화물, 할로겐화물, 탄산리튬이나 탄산세슘 등의 탄산염을 포함함), 알칼리 희토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함) 또는 희토류 금속의 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함)) 외에, 테트라티아나프타센(약칭: TTN), 니켈로센, 데카메틸니켈로센 등의 유기 화합물을 사용할 수도 있다. 또한, 전자 수송 특성이 높은 물질로는, 앞서 설명한 전자 수송층(704)의 재료와 마찬가지의 재료를 사용하여 형성할 수 있다.

[0172] 또한, 전자 주입 베퍼층(706)과 복합 재료층(708)의 사이에, 전자 릴레이층(707)을 형성하는 것이 바람직하다. 전자 릴레이층(707)은 반드시 제공할 필요는 없지만, 전자 수송 특성이 높은 전자 릴레이층(707)을 제공함으로써, 전자 주입 베퍼층(706)에 전자를 빠르게 보내는 것이 가능하게 된다.

[0173] 복합 재료층(708)과 전자 주입 베퍼층(706)의 사이에 전자 릴레이층(707)이 개재된 구조는, 복합 재료층(708)에 포함되는 억셉터성 물질과, 전자 주입 베퍼층(706)에 포함되는 도너성 물질이 상호 작용을 받기 어렵기 때문에, 서로의 기능을 간섭하기 어려운 구조이다. 따라서, 구동 전압의 상승을 방지할 수 있다.

[0174] 전자 릴레이층(707)은 전자 수송 특성이 높은 물질을 포함하고, 상기 전자 수송 특성이 높은 물질의 LUMO 준위는, 복합 재료층(708)에 포함되는 억셉터성 물질의 LUMO 준위와, 전자 수송층(704)에 포함되는 전자 수송 특성이 높은 물질의 LUMO 준위의 사이가 되도록 형성한다. 또한, 전자 릴레이층(707)이 도너성 물질을 포함하는 경우에는, 당해 도너성 물질의 도너 준위도 복합 재료층(708)에 포함되는 억셉터성 물질의 LUMO 준위와, 전자 수송층(704)에 포함되는 전자 수송 특성이 높은 물질의 LUMO 준위의 사이가 되도록 제어된다. 구체적인 에너지 준위의 수치로는, 전자 릴레이층(707)에 포함되는 전자 수송 특성이 높은 물질의 LUMO 준위는 -5.0eV 이상, 바람직하게는 -5.0eV 이상 -3.0eV 이하로 하면 된다.

[0175] 전자 릴레이층(707)에 포함되는 전자 수송 특성이 높은 물질로는 프탈로시아닌계의 재료 또는 금속-산소 결합과 방향족 배위자를 갖는 금속 착체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0176] 전자 릴레이층(707)에 포함되는 프탈로시아닌계 재료로는, 구체적으로는 CuPc, SnPc(Phthalocyanine tin(II) complex), ZnPc(Phthalocyanine zinc complex), CoPc(Cobalt(II) phthalocyanine, β -form), FePc(Phthalocyanine Iron) 및 PhO-VOPc(Vanadyl 2,9,16,23-tetraphenoxy-29H,31H-phthalocyanine) 중 어느 하나를 사용하는 것이 바람직하다.

[0177] 전자 릴레이층(707)에 포함되는 금속-산소 결합과 방향족 배위자를 갖는 금속 착체로는, 금속-산소의 이중 결합을 갖는 금속 착체를 사용하는 것이 바람직하다. 금속-산소의 이중 결합은 억셉터성(전자를 수용하기 쉬운 성질)을 갖기 때문에, 전자의 이동(주고 받음)이 보다 용이해진다. 또한, 금속-산소의 이중 결합을 갖는 금속 착체는 안정하다고 생각된다. 따라서, 금속-산소의 이중 결합을 갖는 금속 착체를 사용함으로써 발광 소자를 저전압으로 보다 안정적으로 구동하는 것이 가능하게 된다.

[0178] 금속-산소 결합과 방향족 배위자를 갖는 금속 착체로는 프탈로시아닌계 재료가 바람직하다. 구체적으로는, VOPc(Vanadyl phthalocyanine), SnOPc(Phthalocyanine tin(IV) oxide complex) 및 TiOPc(Phthalocyanine titanium oxide complex) 중 어느 하나는, 분자 구조적으로 금속-산소의 이중 결합이 다른 분자에 대하여 작용하기 쉽고, 억셉터성이 높기 때문에 바람직하다.

[0179] 또한, 상술한 프탈로시아닌계 재료로는, 폐녹시기를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 PhO-VOPc와 같은, 폐녹시기를 갖는 프탈로시아닌 유도체가 바람직하다. 폐녹시기를 갖는 프탈로시아닌 유도체는, 용매에 용해 가능하기 때문에, 발광 소자를 형성하는 동안 취급하기 쉽다는 이점을 갖고, 성막에 사용하는 장치의 유지 보수가 용이해진다는 이점을 갖는다.

[0180] 전자 릴레이층(707)은 또한 도너성 물질을 포함하고 있어도 된다. 도너성 물질로는, 알칼리 금속, 알칼리 희토류 금속 및 이들 화합물(알칼리 금속 화합물(산화리튬 등의 산화물, 할로겐화물, 탄산리튬이나 탄산세슘 등의 탄산염을 포함함), 알칼리 희토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함)), 또는 희토류 금속의 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함)) 외에, 테토라티아나프타센(약칭: TTN), 니켈로센, 데카메틸니켈로센 등의 유기 화합물을 사용할 수 있다. 전자 릴레이층(707)에 이들 도너성 물질을 포함시킴으로써, 전자의

이동이 용이하게 되어, 발광 소자를 보다 저전압으로 구동하는 것이 가능하게 된다.

[0181] 전자 릴레이총(707)에 도너성 물질을 포함시키는 경우, 전자 수송 특성이 높은 물질로는 상기한 재료 외에, 복합 재료총(708)에 포함되는 억셉터성 물질의 억셉터 준위보다 높은 LUMO 준위를 갖는 물질을 사용할 수 있다. 구체적인 에너지 준위로는, -5.0eV 이상, 바람직하게는 -5.0eV 이상 -3.0eV 이하의 범위에 LUMO 준위를 갖는 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 물질로는 예를 들어, 페릴렌 유도체나 질소 함유 축합 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 질소 함유 축합 방향족 화합물은, 안정적이기 때문에, 전자 릴레이총(707)을 형성하기 위해 사용하는 것이 바람직하다.

[0182] 페릴렌 유도체의 구체예로는, 3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복실산 이무수물(약칭: PTCDA), 3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복실릭비스벤조이미다졸(약칭: PTCBI), N,N'-디옥틸-3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복실산 디이미드(약칭: PTCDI-C8H), N,N'-디헥실-3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복실산 디이미드(약칭: HexPTC) 등을 들 수 있다.

[0183] 또한, 질소 함유 축합 방향족 화합물의 구체예로는, 피라지노[2,3-f] [1,10]페난트롤린-2,3-디카르보니트릴(약칭: PPDN), 2,3,6,7,10,11-헥사 시아노-1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌(약칭: HAT(CN)₆), 2,3-디페닐 피리드 [2,3-b]피라진(약칭: 2PYPR), 2,3-비스(4-플루오로 폐닐)피리드 [2,3-b]피라진(약칭: F2PYPR) 등을 들 수 있다.

[0184] 그 밖에도, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노디메탄(약칭: TCNQ), 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(약칭: NTCDA), 퍼플루오로 펜타센, 구리 핵사데카플루오로프탈로시아닌(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"-터티오펜)(약칭: DCMT), 메타노 폴리렌(예를 들어, [6,6]-페닐C₆₁ 부티르산 메틸에스테르) 등을 사용할 수 있다.

[0185] 또한, 전자 릴레이총(707)에 도너성 물질을 포함시키는 경우, 전자 수송 특성이 높은 물질과 도너성 물질의 공증착 등의 방법에 의해 전자 릴레이총(707)을 형성하면 된다.

[0186] 정공 주입총(701), 정공 수송총(702), 발광총(703) 및 전자 수송총(704)은 상술한 재료를 사용하여 각각 형성하면 된다.

[0187] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태의 EL총(102)을 형성할 수 있다.

[0188] 상술한 발광 소자는, 제1 전극(103)과 제2 전극(108)의 사이에 발생한 전위차에 의해 전류가 흘러, EL총(102)에서 정공과 전자가 재결합함으로써 발광한다. 그리고, 이 발광은 제1 전극(103) 또는 제2 전극(108) 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 통해 외부로 취출된다. 따라서, 제1 전극(103) 또는 제2 전극(108) 중 어느 한쪽 또는 양쪽이 가시광에 대한 투광성을 갖는 전극이 된다.

[0189] 또한, 제1 전극(103)과 제2 전극(108)의 사이에 제공되는 총의 구성은, 상술한 구성에 한정되지 않는다. 발광 영역과 금속이 근접함으로써 발생하는 소광을 방지하기 위해, 제1 전극(103) 및 제2 전극(108)으로부터 이격된 부위에 정공과 전자가 재결합하는 발광 영역을 형성한 구성이면 상기 이외의 것이어도 된다.

[0190] 즉, 총의 적층 구조에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 전자 수송 특성이 높은 물질, 정공 수송 특성이 높은 물질, 전자 주입 특성이 높은 물질, 정공 주입 특성이 높은 물질, 바이폴라성의 물질(전자 및 정공의 수송 특성이 높은 물질), 또는 정공 블록 재료 등을 포함하여 이루어지는 총을, 발광총과 자유롭게 조합하여 구성하면 된다.

[0191] 이상과 같이, 본 발명의 일 형태의 발광 소자를 제조할 수 있다.

[0192] 본 실시 형태에서 나타낸 발광 소자를 사용하여, 패시브 매트릭스형의 발광 장치나, 트랜지스터에 의해 발광 소자의 구동이 제어된 액티브 매트릭스형의 발광 장치를 제조할 수 있다. 또한, 상기 발광 장치를 전자 기기 또는 조명 장치 등에 적용할 수 있다.

[0193] 본 실시 형태는, 다른 실시 형태와 적절히 조합할 수 있다.

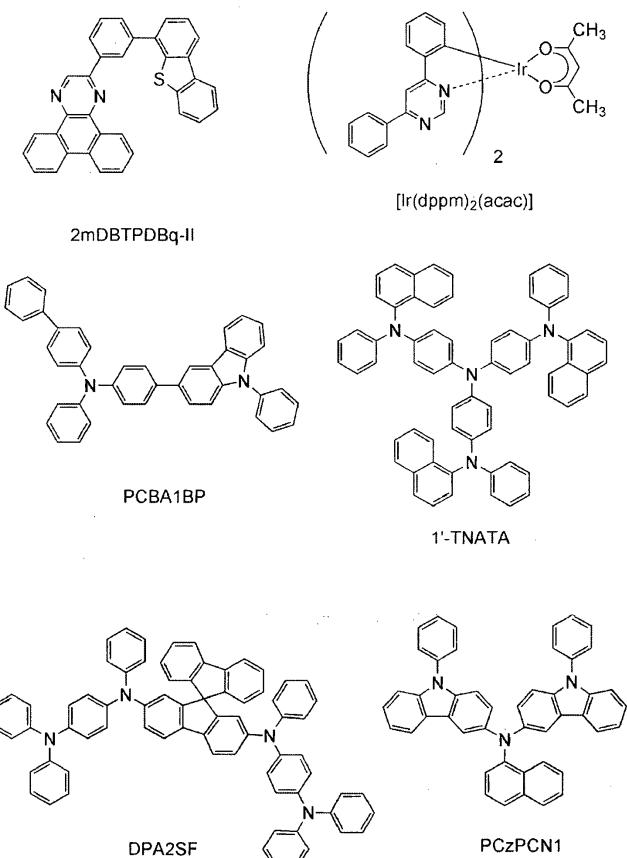
[0194] [실시 예 1]

[0195] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 발광 소자에 적용할 수 있는, 제1 유기 화합물, 제2 유기 화합물 및 인광성 화합물의 조합의 일례에 대하여 도 1, 도 2, 도 3 및 도 4를 사용하여 설명한다.

[0196] 본 실시예의 구성 예 1 내지 4에서 사용하는 인광성 화합물은, (아세틸아세토네이트)비스(4,6-디페닐피리미디네이토)이리듐(III)(약칭: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)이다. 본 실시예의 구성 예 1 내지 4에서 사용하는 제1 유기 화합물은, 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)이다. 본 실시예에서 사용하는 제2 유기 화합물은, 구성 예 1의, 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트리페닐아민(약칭: PCBA1BP), 구성 예 2가, 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐 카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCN1), 구성 예 3의, 4,4',4"-트리스[N-(1-나프틸)-N-페닐 아미노]트리페닐아민(약칭: 1'-TNATA, 또는 1-TNATA), 구성 예 4가, 2,7-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]-스페로-9,9'-비플루오レン(약칭: DPA2SF)이다.

[0197] 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하에 나타내었다.

화학식 1



[0198]

(구성 예 1)

[0200] 도 1은 제1 유기 화합물인 2mDBTPDBq-II의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 1a), 제2 유기 화합물인 PCBA1BP의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 2a) 및 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 3a)을 나타낸다. 또한, 인광성 화합물인 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 디클로로메탄 용액의 자외 가시 흡수 스펙트럼(이하, 간단히 흡수 스펙트럼이라고 함) 및 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 4a)을 나타낸다.

[0201] 또한, 본 실시예에서, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼의 측정에는, 자외 가시 분광 광도계(JASCO사에 의해 제조된 V550)를 사용하여, 디클로로메탄 용액(0.093mmol/L)을 석영 셀에 넣고, 실온에서 측정을 행하였다.

[0202] 도 1에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 몰 흡광 계수(ε)($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.

[0203] 도 1의 흡수 스펙트럼으로부터, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 가, 510nm 부근에 브로드한 흡수대를 가짐을 알 수 있다. 이

흡수대는 발광에 강하게 기여하는 흡수대라고 생각된다.

- [0204] 발광 스펙트럼 3a는 발광 스펙트럼 1a, 2a보다 장파장측에 피크를 갖는다. 또한, 발광 스펙트럼 3a의 피크는 발광 스펙트럼 1a, 2a의 피크에 비해, 상기 흡수대와 가까운 위치에 존재한다. 도 1은 흡수 스펙트럼의 발광에 강하게 기여하는 흡수대와 가장 중첩이 큰 발광 스펙트럼이 발광 스펙트럼 3a라는 것을 나타낸다.
- [0205] 2mDBTPDBq-II 및 PCBA1BP의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은, 단체의 발광 스펙트럼보다 장파장측에 피크를 가짐을 알았다. 이는 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP를 혼합함으로써, 여기 착체가 형성된다는 것을 나타낸다.
- [0206] 발광 스펙트럼 3a의 피크는, 흡수 스펙트럼에 있어서 발광에 강하게 기여하는 것으로 생각되는 흡수대와 중첩이 큰 것을 알았다. 따라서, 2mDBTPDBq-II와 PCBA1BP의 혼합 재료 및 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 를 사용한 발광 소자는, 상기 혼합 재료의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 큰 중첩을 이용하여 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 특히 높은 것으로 제시되었다. 따라서, 외부 양자 효율이 특히 높은 발광 소자를 얻어지는 것이 제시되었다.
- [0207] 또한, 발광 스펙트럼 3a의 피크는, 흡수 스펙트럼의 피크보다 장파장, 또한, 발광 스펙트럼 4a의 피크보다 단파장의 위치에 있다.
- [0208] 혼합 재료의 발광 스펙트럼의 피크가 장파장측에 있는 것으로부터, 상기 혼합 재료를 사용함으로써 구동 전압이 낮은 발광 소자를 얻을 수 있음이 제시되었다.
- [0209] (구성 예 2)
- [0210] 도 2는 제1 유기 화합물인 2mDBTPDBq-II의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 1b), 제2 유기 화합물인 PCzPCN1의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 2b) 및 2mDBTPDBq-II와 PCzPCN1의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 3b)을 나타낸다. 또한, 인광성 화합물인 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 디클로로메탄 용액의 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 4b)을 나타낸다.
- [0211] 도 2에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 몰 흡광 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.
- [0212] 도 2의 흡수 스펙트럼으로부터, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 가 510nm 부근에 브로드한 흡수대를 갖는 것을 알 수 있다. 이 흡수대는 발광에 강하게 기여하는 흡수대라고 생각된다.
- [0213] 발광 스펙트럼 3b는 발광 스펙트럼 1b, 2b보다 장파장측에 피크를 갖는다. 즉, 2mDBTPDBq-II 및 PCzPCN1의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은, 단체의 발광 스펙트럼보다 장파장측에 피크를 가짐을 알았다. 이는 2mDBTPDBq-II와 PCzPCN1을 혼합함으로써, 여기 착체가 형성된다는 것을 나타낸다.
- [0214] 또한, 발광 스펙트럼 3b의 피크는 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼과 중첩을 갖는다. 따라서, 2mDBTPDBq-II와 PCzPCN1의 혼합 재료 및 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 를 사용한 발광 소자는, 상기 혼합 재료의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩을 이용하여 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 높은 것으로 제시되었다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있음이 제시되었다.
- [0215] 또한, 발광 스펙트럼 3b의 피크는, 흡수 스펙트럼의 피크보다 장파장, 또한, 발광 스펙트럼 4b의 피크보다 단파장의 위치에 있다. 또한, 발광 스펙트럼 3b의 피크는, 발광 스펙트럼 4b의 피크와의 차가 21nm로, 매우 작다.
- [0216] 혼합 재료의 발광 스펙트럼의 피크가 특히 장파장측에 있다는 것으로부터, 상기 혼합 재료를 사용함으로써 특히 구동 전압이 낮은 발광 소자를 얻을 수 있음이 제시되었다.
- [0217] (구성 예 3)
- [0218] 도 3은 제1 유기 화합물인 2mDBTPDBq-II의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 1c), 제2 유기 화합물인 1'-TNATA의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 2c) 및 2mDBTPDBq-II와 1'-TNATA의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 3c)을 나타낸다. 또한, 인광성 화합물인 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 디클로로메탄 용액의 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 4c)을 나타낸다.
- [0219] 도 3에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 몰 흡광 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.

다.

[0220] 도 3의 흡수 스펙트럼으로부터, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 가, 510nm 부근에 브로드한 흡수대를 가짐을 알 수 있다. 이 흡수대는 발광에 강하게 기여하는 흡수대라고 생각된다.

[0221] 발광 스펙트럼 3c는 발광 스펙트럼 1c, 2c보다 장파장측에 피크를 갖는다. 즉, 2mDBTPDBq-II 및 1'-TNATA의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은, 단체의 발광 스펙트럼보다 장파장측에 피크를 가짐을 알았다. 이는 2mDBTPDBq-II와 1'-TNATA를 혼합함으로써, 여기 착체가 형성된다는 것을 나타낸다.

[0222] 또한, 발광 스펙트럼 3c의 피크가 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼과 중첩을 갖는다는 것을 발견하였다. 따라서, 2mDBTPDBq-II와 1'-TNATA의 혼합 재료 및 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 를 사용한 발광 소자는, 상기 혼합 재료의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩을 이용하여 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 높은 것으로 제시되었다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있다는 것이 제시되었다.

[0223] 또한, 발광 스펙트럼 3c의 피크는, 흡수 스펙트럼의 피크보다 장파장의 위치에 있다. 또한, 발광 스펙트럼 3c의 피크는 발광 스펙트럼 4c의 피크와의 차가 24nm로, 매우 작다.

[0224] 상기 혼합 재료를 사용한 발광 소자에서는, 캐리어의 재결합에 의해 인광성 화합물이 발광을 시작하는 전압값보다, 캐리어의 재결합에 의해 여기 착체가 형성되는 전압값이 더 작다고 생각된다. 즉, 발광 소자에 인가되는 전압이, 인광성 화합물이 발광을 시작하는 값 미만이라도, 캐리어가 재결합하여 여기 착체를 형성하기 때문에, 발광 소자에 전류가 흐르기 시작한다. 따라서, 특히 구동 전압이 낮은 발광 소자를 얻을 수 있음이 제시되었다.

[0225] (구성 예 4)

[0226] 도 4는 제1 유기 화합물인 2mDBTPDBq-II의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 1d), 제2 유기 화합물인 DPA2SF의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 2d) 및 2mDBTPDBq-II와 DPA2SF의 혼합 재료의 박막의 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 3d)을 나타낸다. 또한, 인광성 화합물인 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 디클로로메탄 용액의 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼(발광 스펙트럼 4d)을 나타낸다.

[0227] 도 4에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 몰 흡광 계수 $\epsilon (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 및 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다.

[0228] 도 4의 흡수 스펙트럼으로부터, $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 가, 510nm 부근에 브로드한 흡수대를 가짐을 알 수 있다. 이 흡수대는 발광에 강하게 기여하는 흡수대라고 생각된다.

[0229] 발광 스펙트럼 3d는 발광 스펙트럼 1d, 2d보다 장파장측에 피크를 갖는다. 즉, 2mDBTPDBq-II 및 DPA2SF의 혼합 재료의 발광 스펙트럼은 단체의 발광 스펙트럼보다 장파장측에 피크를 갖는 것을 알았다. 이는 2mDBTPDBq-II와 DPA2SF를 혼합함으로써 여기 착체가 형성된다는 것을 제시한다.

[0230] 또한, 발광 스펙트럼 3d의 피크가 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 의 흡수 스펙트럼과 중첩을 갖는다는 것을 발견하였다. 따라서, 2mDBTPDBq-II와 DPA2SF의 혼합 재료 및 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 를 사용한 발광 소자는, 상기 혼합 재료의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 중첩을 이용하여 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 높은 것으로 제시되었다. 따라서, 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 얻을 수 있다는 것이 제시되었다.

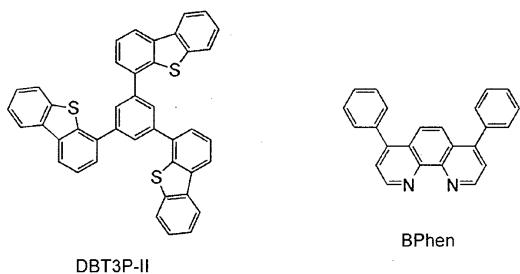
[0231] 또한, 발광 스펙트럼 3d의 피크는 흡수 스펙트럼의 피크보다 장파장의 위치에 있다. 또한, 발광 스펙트럼 3d의 피크는, 발광 스펙트럼 4d의 피크와의 차가 13nm로, 매우 작다.

[0232] 혼합 재료의 발광 스펙트럼의 피크가 특히 장파장측에 있다는 것으로부터, 상기 혼합 재료를 사용함으로써 특히 구동 전압이 낮은 발광 소자를 얻을 수 있음이 제시되었다.

[0233] [실시예 2]

[0234] 본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 발광 소자에 대하여 도 8을 사용해서 설명한다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하에 나타내었다. 상술한 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 생략한다.

화학식 2



[0235]

[0236] 이하에, 본 실시예의 발광 소자 1 내지 발광 소자 4의 제조 방법을 나타낸다.

[0237] (발광 소자 1)

[0238] 우선, 유리 기판(1100) 위에 산화 규소를 포함하는 인듐 주석 산화물(ITSO)을 스퍼터링법으로 성막하여, 양극으로서 기능하는 제1 전극(1101)을 형성하였다. 또한, 그 막 두께는 110nm로 하고, 전극 면적은 2mm×2mm로 하였다.

[0239] 이어서, 기판(1100) 위에 발광 소자를 형성하기 위한 전 처리로서, 기판 표면을 물로 세정하고, 200°C에서 1시간동안 소성한 후, UV 오존 처리를 370초 행하였다.

[0240] 그 후, 10^{-4} Pa 정도까지 내부가 감압된 진공 증착 장치에 기판을 도입하여, 진공 증착 장치 내의 가열실에서, 170°C에서 30분간의 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 30분 정도 냉각하였다.

[0241] 이어서, 제1 전극(1101)이 형성된 면이 하방이 되도록, 제1 전극(1101)이 형성된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내에 설치된 기판 홀더에 고정시켰다. 진공 증착 장치의 압력을, 10^{-4} Pa 정도까지 감압하였다. 다음으로, 제1 전극(1101) 위에 4,4',4"-((1,3,5-벤젠트리일)트리(디벤조티오펜)(약칭: DBT3P-II)과 산화몰리브덴(VI)을 공증착 함으로써, 정공 주입층(1111)을 형성하였다. 정공 주입층(1111)의 막 두께는, 40nm로 하고, DBT3P-II와 산화몰리브덴의 비율은, 질량비로 1:0.5(=DBT3P-II:산화몰리브덴)가 되도록 조절하였다.

[0242] 이어서, 정공 주입층(1111) 위에 PCBA1BP를 20nm의 막 두께가 되도록 성막하여, 정공 수송층(1112)을 형성하였다.

[0243] 또한, 2mDBTPDBq-II, PCBA1BP 및 [Ir(dppm)₂(acac)]를 공증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 형성하였다. 여기서, 2mDBTPDBq-II, PCBA1BP 및 [Ir(dppm)₂(acac)]의 중량비는, 0.7:0.3:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(dppm)₂(acac)])가 되도록 조절하였다. 또한, 발광층(1113)의 막 두께는 40nm로 하였다.

[0244] 이어서, 발광층(1113) 위에 2mDBTPDBq-II를 막 두께 10nm가 되도록 성막하여, 제1 전자 수송층(1114a)을 형성하였다.

[0245] 이어서, 제1 전자 수송층(1114a) 위에 바소페난트롤린(약칭: BPhen)을 막 두께 20nm가 되도록 성막하여, 제2 전자 수송층(1114b)을 형성하였다.

[0246] 또한, 제2 전자 수송층(1114b) 위에 불화리튬(LiF)을 1nm의 막 두께로 증착하여, 전자 주입층(1115)을 형성하였다.

[0247] 마지막으로, 음극으로서 기능하는 제2 전극(1103)으로서, 알루미늄을 200nm의 막 두께가 되도록 증착함으로써, 형성하였다. 따라서, 본 실시예의 발광 소자 1을 제조하였다.

[0248] (발광 소자 2)

[0249] 발광 소자 2의 정공 수송층(1112)은 PCzPCN1을 막 두께 20nm가 되도록 성막함으로써 형성하였다.

[0250] 또한, 발광 소자 2의 발광층(1113)은 2mDBTPDBq-II, PCzPCN1 및 [Ir(dppm)₂(acac)]를 공증착함으로써 형성하였다. 여기서, 2mDBTPDBq-II, PCzPCN1 및 [Ir(dppm)₂(acac)]의 중량비는 0.7:0.3:0.05(=2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(dppm)₂(acac)])가 되도록 조절하였다.

II:PCzPCN1:[Ir(dppm)₂(acac)])가 되도록 조절하였다. 또한, 발광층(1113)의 막 두께는 40nm로 하였다. 발광층(1113) 이외에는, 발광 소자 1과 마찬가지로 제조하였다.

[0251] (발광 소자 3)

[0252] 발광 소자 3의 정공 수송층(1112)은 1'-TNATA를 막 두께 20nm가 되도록 성막함으로써 형성하였다.

[0253] 또한, 발광 소자 3의 발광층(1113)은 2mDBTPDBq-II, 1'-TNATA 및 [Ir(dppm)₂(acac)]를 공증착함으로써 형성하였다. 여기서, 2mDBTPDBq-II, 1'-TNATA 및 [Ir(dppm)₂(acac)]의 중량비는, 0.7:0.3:0.05(=2mDBTPDBq-II:1'-TNATA:[Ir(dppm)₂(acac)])가 되도록 조절하였다. 또한, 발광층(1113)의 막 두께는 40nm로 하였다. 발광층(1113) 이외에는, 발광 소자 1과 마찬가지로 제조하였다.

[0254] (발광 소자 4)

[0255] 발광 소자 4의 정공 수송층(1112)은 DPA2SF를 막 두께 20nm가 되도록 성막함으로써 형성하였다.

[0256] 또한, 발광 소자 4의 발광층(1113)은 2mDBTPDBq-II, DPA2SF 및 [Ir(dppm)₂(acac)]를 공증착함으로써 형성하였다. 여기서, 2mDBTPDBq-II, DPA2SF 및 [Ir(dppm)₂(acac)]의 중량비는, 0.7:0.3:0.05(=2mDBTPDBq-II:DPA2SF:[Ir(dppm)₂(acac)])가 되도록 조절하였다. 또한, 발광층(1113)의 막 두께는 40nm로 하였다. 발광층(1113) 이외에는, 발광 소자 1과 마찬가지로 제조하였다.

[0257] 또한, 상술한 증착 과정에서, 증착은 모두 저항 가열법을 사용하였다.

[0258] 상술한 바와 같이 얻어진 발광 소자 1 내지 발광 소자 4의 소자 구조를 표 1에 나타내었다.

표 1

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광소자 1	ITSO 110nm	DBT3P-II:MoOx (=1:0.5) 40nm	PCBA1BP 20nm	2mDBTPDBq-II:PCBA1BP:[Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.7:0.3:0.05) 40nm	2mDBTPDBq-II 10nm	BPhen 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
발광소자 2	ITSO 110nm	DBT3P-II:MoOx (=1:0.5) 40nm	PCzPCN1 20nm	2mDBTPDBq-II:PCzPCN1:[Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.7:0.3:0.05) 40nm	2mDBTPDBq-II 10nm	BPhen 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
발광소자 3	ITSO 110nm	DBT3P-II:MoOx (=1:0.5) 40nm	1'-TNATA 20nm	2mDBTPDBq-II:1'-TNATA:[Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.7:0.3:0.05) 40nm	2mDBTPDBq-II 10nm	BPhen 20nm	LiF 1nm	Al 200nm
발광소자 4	ITSO 110nm	DBT3P-II:MoOx (=1:0.5) 40nm	DPA2SF 20nm	2mDBTPDBq-II:DPA2SF:[Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.7:0.3:0.05) 40nm	2mDBTPDBq-II 10nm	BPhen 20nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0260] 이들 발광 소자를, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 밀봉하였다. 다음으로, 발광 소자의 동작 특성에 대하여 측정을 행하였다. 측정은 실온(25°C로 유지된 분위기)에서 행하였다.

[0261] 발광 소자 1 내지 발광 소자 4의 전압-휘도 특성을 도 9에 나타내었다. 도 9에서, 횡축은 전압(V)을, 종축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 또한, 전압-전류 특성을 도 10에 도시한다. 도 10에서, 횡축은 전압(V)을, 종축은 전류(mA)를 나타낸다. 휘도-전력 효율 특성을 도 11에 도시한다. 도 11에서, 횡축은 휘도(cd/m²)를, 종축은 전력 효율(lm/W)을 나타낸다. 휘도-외부 양자 효율 특성을 도 12에 나타내었다. 도 12에서, 횡축은 휘도(cd/m²)를, 종축은 외부 양자 효율(%)을 나타낸다.

[0262] 또한, 발광 소자 1 내지 발광 소자 4에서의 휘도 1000cd/m² 부근일 때의 전압(V), 전류 밀도(mA/cm²), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 전력 효율(lm/W), 외부 양자 효율(%)을 표 2에 나타내었다.

표 2

	전압 (V)	전류밀도 (mA/cm ²)	색도 (x, y)	휘도 (cd/m ²)	전류효율 (cd/A)	전력효율 (lm/W)	외부 양자효율 (%)
발광소자 1	2.7	1.5	(0.56, 0.44)	1000	68	79	27
발광소자 2	2.5	1.6	(0.56, 0.43)	1000	67	84	26
발광소자 3	2.7	2.3	(0.56, 0.43)	780	34	39	14
발광소자 4	2.4	1.3	(0.56, 0.43)	800	62	81	25

[0263]

[0264] 또한, 발광 소자 1 내지 발광 소자 4에 0.1mA의 전류를 흘렸을 때의 발광 스펙트럼을, 도 13에 나타내었다. 도 13에서, 횡축은 파장(nm), 종축은 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 또한, 표 2에 나타내는 바와 같이, 1000cd/m²의 휘도일 때의 발광 소자 1의 CIE 색도 좌표는(x, y)=(0.56, 0.44)이며; 1000cd/m²의 휘도일 때의 발광 소자 2의 CIE 색도 좌표는(x, y)=(0.56, 0.43)이며; 780cd/m²의 휘도일 때의 발광 소자 3의 CIE 색도 좌표는(x, y)=(0.56, 0.43)이며; 800cd/m²의 휘도일 때의 발광 소자 4의 CIE 색도 좌표는(x, y)=(0.56, 0.43)이었다. 이 결과로부터, 발광 소자 1 내지 발광 소자 4는 [Ir(dppm)₂(acac)]에서 유래되는 주황색 발광이 얻어졌음을 알았다.

[0265]

표 2, 도 11 및 도 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 1 내지 발광 소자 4는, 전류 효율, 전력 효율, 외부 양자 효율이 각각 높은 값을 나타냈다.

[0266]

본 실시예의 발광 소자에서는, 실시예 1에 나타낸 제1 유기 화합물, 제2 유기 화합물 및 게스트 재료를 발광층에 사용하였다. 실시예 1로부터, 2mDBTPDBq-II와 제2 유기 화합물의 혼합 재료의 발광 스펙트럼(여기 착체의 발광 스펙트럼)은 [Ir(dppm)₂(acac)]의 흡수 스펙트럼과 중첩된다. 본 실시예의 발광 소자는 상기 중첩을 이용해서 에너지 전이를 하기 때문에, 에너지 전이 효율이 높고, 외부 양자 효율이 높다고 생각된다.

[0267]

본 실시예에서, 발광 소자 1, 2, 4는, 발광 소자 3에 비하여 외부 양자 효율이 높았다(도 12 참조). 이것은, 발광 소자 1, 2, 4는, 발광 소자 3에 비하여, 여기 착체의 발광 스펙트럼과 [Ir(dppm)₂(acac)]의 흡수 스펙트럼의 중첩이 크기 때문이라고 생각된다(도 1, 도 2, 도 3, 도 4 및 실시예 1 참조).

[0268]

도 9 및 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 1 내지 발광 소자 4는 발광 개시 전압이 낮다. 주황색의 유기 EL 소자의 발광 개시 전압의 이론값은 2.1V 정도로 되어 있는데, 본 발명의 일 형태의 발광 소자는, 거기에 매우 가까운 값을 나타내는 것을 알았다.

[0269]

본 실시예에서, 발광 소자 2 내지 발광 소자 4는, 발광 소자 1에 비하여 발광 개시 전압이 낮았다(도 10 및 도 11 참조). 이것은, 발광 소자 2 내지 발광 소자 4는 발광 소자 1에 비하여, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가 장파장측에 존재하기 때문이라고 생각된다(도 1, 도 2, 도 3, 도 4 및 실시예 1 참조).

[0270]

이상의 결과로부터, 본 발명의 일 형태를 적용함으로써, 외부 양자 효율이 높은 소자를 구할 수 있음이 나타났다. 또한, 본 발명의 일 형태를 적용함으로써, 구동 전압이 낮은 소자를 구할 수 있음이 나타났다.

[0271]

이어서, 발광 소자 4의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 14에 도시한다. 도 14에서, 종축은 초기 휘도를 100%로 했을 때의 규격화 휘도(%)를 나타내고, 횡축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.

[0272]

신뢰성 시험에서, 초기 휘도를 5000cd/m²로 설정하고, 전류 밀도를 일정하게 한 조건에서 발광 소자 4를 구동하였다.

[0273]

발광 소자 4는 260시간 후의 휘도가, 초기 휘도의 93%이었다. 이 결과로부터, 발광 소자 4는 수명이 긴 소자인 것을 알았다.

[0274]

이상의 결과로부터, 본 발명의 일 형태를 적용함으로써, 구동 전압이 낮고, 신뢰성이 높은 소자를 구할 수 있음이 나타났다.

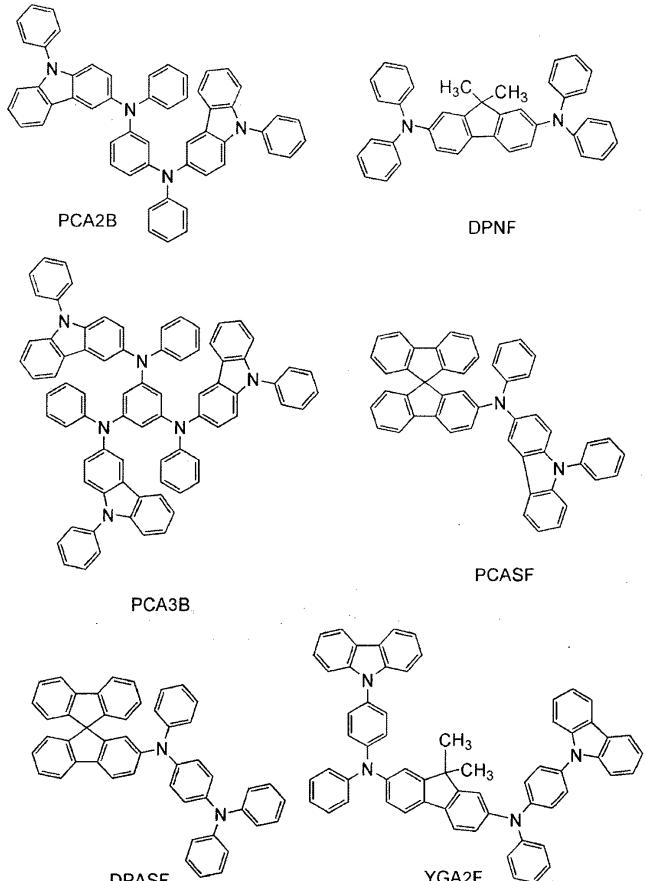
[0275]

[실시예 3]

[0276]

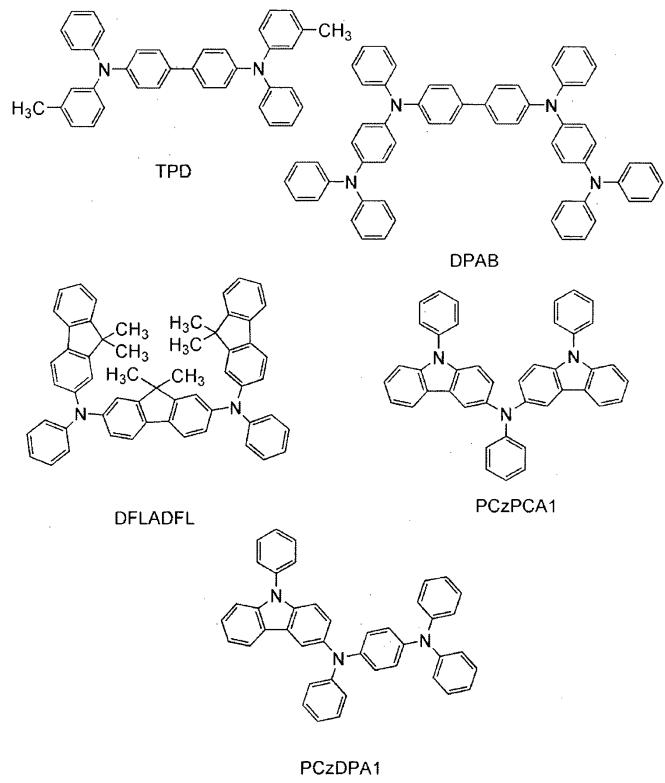
본 실시예에서는, 본 발명의 일 형태의 발광 소자에 대하여 설명한다. 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하에 나타내었다. 또한, 상술한 실시예에서 사용한 재료의 화학식은 생략한다.

화학식 3



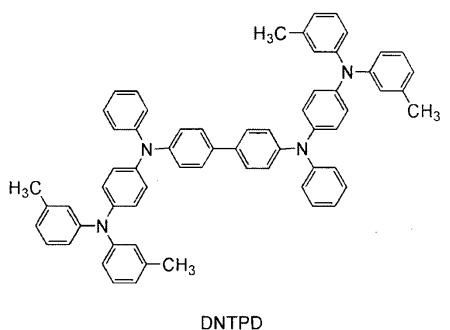
[0277]

화학식 4

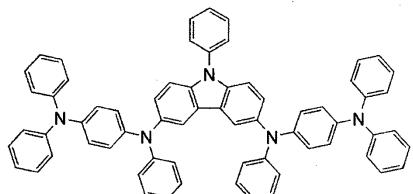


[0278]

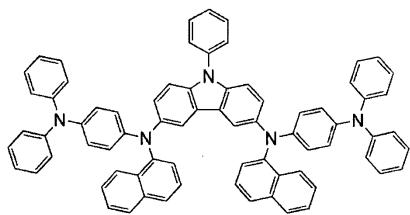
화학식 5



DNTPD



PCzDPA2



PCzTPN2

[0279]

[0280]

본 실시예에서 제조한 발광 소자는, 구성예 a 내지 구성예 s이다. 구성예 a 내지 구성예 s의 소자 구조를 표 3에 나타내었다. 또한, 구성예 a 내지 구성예 s의 차이는, 정공 수송층과, 발광층에 사용하는 물질 X이다. 이하에, 각각의 구성예에서의 물질 X의 재료명을 기재한다. 또한, 각각의 구성예에 사용한 물질 X의 HOMO 준위(eV) 및 각각의 구성예에서 형성되는 여기 착체의 발광 피크 파장(nm)을 표 4에 기재한다. 또한, 본 실시예에서, HOMO 준위의 측정에는, 광전자 분광 장치(리谮 게이끼사 제조의, AC-2)를 사용하였다.

표 3

	제1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제1 전자 수송층	제2 전자 수송층	전자 주입층	제2 전극
발광소자	ITSO 110nm	DBT3P-II:MoOx (=1:0.5) 40nm	물질 X 20nm	2mDBTPDBq-II: 물질 X: [Ir(dppm) ₂ (acac)] (=0.7:0.3:0.05) 40nm	2mDBTPDBq-II 10nm	BPhen 20nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0281]

표 4

구성 예	물질 X	물질 X의 HOMO 준위 (eV)	여기저기의 발광 스펙트럼의 광고 파장 (nm)
a	PCBA1BP	-5.42	519
b	PCA2B	-5.40	546
c	DPNF	-5.35	555
d	PCA3B	-5.31	553
e	PCASF	-5.30	543
f	DPASF	-5.30	571
g	YGA2F	-5.27	540
h	TPD	-5.25	537
i	DPAB	-5.23	573
j	DFLADFL	-5.20	557
k	PCzPCA1	-5.17	571
l	PCzDPA1	-5.16	581
m	PCzDPA2	-5.16	586
n	PCzPCN1	-5.15	571
o	DNTPD	-5.14	573
p	PCzTPN2	-5.13	582
q	DPA2SF	-5.09	579
r	1'-TNATA	-5.09	616
s	PCzPCA2	-5.08	575

[0282]

(구성 예 a)

[0284]

구성 예 a는 실시예 2에 나타낸 발광 소자 1이다. 물질 X로서, PCBA1BP를 사용하였다.

[0285]

(구성 예 b)

[0286]

물질 X로서, N,N'-비스(9-페닐 카르바졸-3-일)-N,N'-디페닐 벤젠-1,3-디아민(약칭: PCA2B)을 사용하였다.

[0287]

(구성 예 c)

[0288]

물질 X로서, N-(9,9-디메틸-2-N',N'-디페닐 아미노-9H-플루오レン-7-일)디페닐아민(약칭: DPNF)을 사용하였다.

[0289]

(구성 예 d)

[0290]

물질 X로서, N,N',N"-트리페닐-N,N',N"-트리스(9-페닐 카르바졸-3-일)벤젠-1,3,5-트리아민(약칭: PCA3B)을 사용하였다.

[0291]

(구성 예 e)

[0292]

물질 X로서, 2-[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]스피로-9,9'-비플루오렌(약칭: PCASF)을 사용하였다.

[0293]

(구성 예 f)

[0294]

물질 X로서, 2-[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]스피로-9,9'-비플루오렌(약칭: DPASF)을 사용하였다.

[0295]

(구성 예 g)

[0296]

물질 X로서, N,N'-비스 [4-(카르바졸-9-일)페닐]-N,N'-디페닐-9,9-디메틸 플루오렌-2,7-디아민(약칭: YGA2F)을 사용하였다.

[0297]

(구성 예 h)

[0298]

물질 X로서, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(약칭: TPD)을 사용하였다.

[0299]

(구성 예 i)

[0300]

물질 X로서, 4,4'-비스 [N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]비페닐(약칭: DPAB)을 사용하였다.

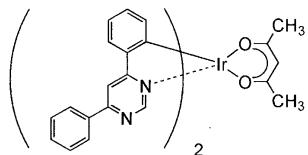
- [0301] (구성예 j)
- [0302] 물질 X로서, N-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-N-{9,9-디메틸-2-[N'-페닐-N'-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노]-9H-플루오렌-7-일}페닐아민(약칭: DFLADFL)을 사용하였다.
- [0303] (구성예 k)
- [0304] 물질 X로서, 3-[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCA1)을 사용하였다.
- [0305] (구성예 l)
- [0306] 물질 X로서, 3-[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzDPA1)을 사용하였다.
- [0307] (구성예 m)
- [0308] 물질 X로서, 3,6-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzDPA2)을 사용하였다.
- [0309] (구성예 n)
- [0310] 구성예 n은, 실시예 2에 나타낸 발광 소자 2이다. 물질 X로서, PCzPCN1을 사용하였다.
- [0311] (구성예 o)
- [0312] 물질 X로서, 4,4'-비스(N-{4-[N'-(3-메틸페닐)-N'-페닐 아미노]페닐}-N-페닐 아미노)비페닐(약칭: DNTPD)을 사용하였다.
- [0313] (구성예 p)
- [0314] 물질 X로서, 3,6-비스[N-(4-디페닐 아미노페닐)-N-(1-나프틸)아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzTPN2)을 사용하였다.
- [0315] (구성예 q)
- [0316] 구성예 q는, 실시예 2에 나타낸 발광 소자 4이다. 물질 X로서, DPA2SF를 사용하였다.
- [0317] (구성예 r)
- [0318] 구성예 r은, 실시예 2에 나타낸 발광 소자 3이다. 물질 X로서, 1'-TNATA를 사용하였다.
- [0319] (구성예 s)
- [0320] 물질 X로서, 3,6-비스[N-(9-페닐 카르바졸-3-일)-N-페닐 아미노]-9-페닐 카르바졸(약칭: PCzPCA2)을 사용하였다.
- [0321] 도 15는 각 구성예에서의 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과, 물질 X의 HOMO 준위의 관계를 나타낸다. 도 15에서, 횡축은 피크 파장(nm)을, 종축은 HOMO 준위(eV)를 나타낸다. 또한, 도 16은 각 구성예에서의 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장과 상대 외부 양자 효율의 관계를 나타낸다. 도 16에서, 횡축은 피크 파장(nm)을, 종축은 상대 외부 양자 효율(임의 단위)을 나타낸다. 도 16에서의 상대 외부 양자 효율은, 구성예 a의 발광 소자의 외부 양자 효율을 1로 한 상대적인 값으로서 나타낸다. 도 16에서는, 구성예 e 및 구성예 h의 상대 외부 양자 효율에 대해서는 나타내지 않았다.
- [0322] 도 15로부터, 물질 X의 HOMO 준위가 높을수록, 2mDBTPDBq-II와 물질 X로부터 형성되는 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크는 장파장측에 존재하는 것으로 나타났다. 따라서, 물질 X의 HOMO 준위가 높고, 또한 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가 장파장측에 존재할수록, 발광 소자의 발광 개시 전압을 낮게 할 수 있다. 이에 의해, 발광 소자의 구동 전압을 낮게 할 수 있다.
- [0323] 도 16으로부터, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이 너무 길면, 발광 소자의 외부 양자 효율은 저하되는 것을 알 수 있다. 외부 양자 효율이 높고, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 얻기 위해서는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장의 바람직한 범위가 있음이 제시되었다. 구체적으로는, 낮은 구동 전압과 높은 외부 양자 효율을 양립하기 위해서는, 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크 파장이, 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼의 가장 장파장측에 위치하는 흡수대의 피크 파장(본 실시예의 경우, 용액의 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼에서 약 510nm) 이상, 인광성 화합물의 발광 스펙트럼의 피크 파장(본 실시예의 경우, EL의 발광 스펙트럼에서 약

580nm) 이하인 것이 바람직한 것으로 제시되었다.

[0324] (참고예 1)

[0325] 상기 실시예에서 사용한 유기 금속 촉매, (아세틸아세토네이트)비스(4,6-디페닐피리미디네이토)이리듐(III)(별명: 비스 [2-(6-페닐-4-피리미디닐-κN3)페닐-κC](2,4-펜탄 디오네이토-κ²O,O')이리듐(III))(약칭: [Ir(dppm)₂(acac)])의 합성예를 나타낸다. 또한, [Ir(dppm)₂(acac)]의 구조를 이하에 나타내었다.

화학식 6



[Ir(dppm)₂(acac)]

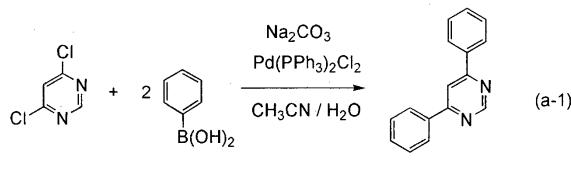
[0326]

<스텝 1; 4,6-디페닐 피리미딘(약칭: Hdppm)의 합성>

[0328]

우선, 4,6-디클로로 피리미딘 5.02g, 페닐붕소산 8.29g, 탄산나트륨 7.19g, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 디클로라이드(약칭: Pd(PPh₃)₂Cl₂) 0.29g, 물 20mL, 아세토니트릴 20mL를, 환류관을 구비한 나스 플라스크(recovery flask)에 넣고, 내부의 공기를 아르곤 치환하였다. 이 반응 용기에 마이크로파(2.45GHz 100W)를 60분간 조사함으로써 가열하였다. 여기에서 또한 페닐붕소산 2.08g, 탄산나트륨 1.79g, Pd(PPh₃)₂Cl₂ 0.070g, 물 5mL, 아세토니트릴 5mL를 플라스크로 넣고, 다시 마이크로파(2.45GHz 100W)를 60분간 조사함으로써 가열하였다. 그 후 이 용액에 물을加하고, 디클로로메탄으로 유기층을 추출하였다. 얻어진 추출액을 물로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조시켰다. 건조한 후의 용액을 여과하였다. 이 용액의 용매를 증류 제거한 후, 얻어진 잔사를, 디클로로메탄을 전개 용매로 하는 실리카 젤 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 피리미딘 유도체 Hdppm을 얻었다(황백색 분말, 수율 38%). 마이크로파의 조사는 마이크로파 합성 장치(CEM사 제조의 Discover)를 사용하였다. 이하에 스텝 1의 합성 스킴 (a-1)을 나타낸다.

화학식 7



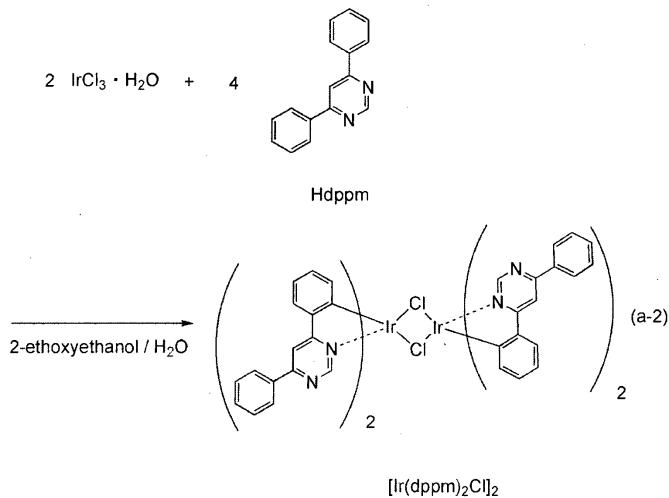
[0329]

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

[0331]

이어서, 2-에톡시에탄올 15mL, 물 5mL, 상기 스텝 1에서 얻은 Hdppm 1.10g, 염화이리듐 수화물(IrCl₃ · H₂O) 0.69g을, 환류관을 구비한 나스 플라스크에 넣고, 나스 플라스크 내의 공기를 아르곤 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45GHz 100W)를 1시간 조사하여 반응시켰다. 용매를 증류 제거한 후, 얻어진 잔사를 에탄올로 여과하고 세정하여, 복합 촉매 [Ir(dppm)₂Cl]₂를 얻었다(적갈색 분말, 수율 88%). 이하에 스텝 2의 합성 스킴 (a-2)를 나타낸다.

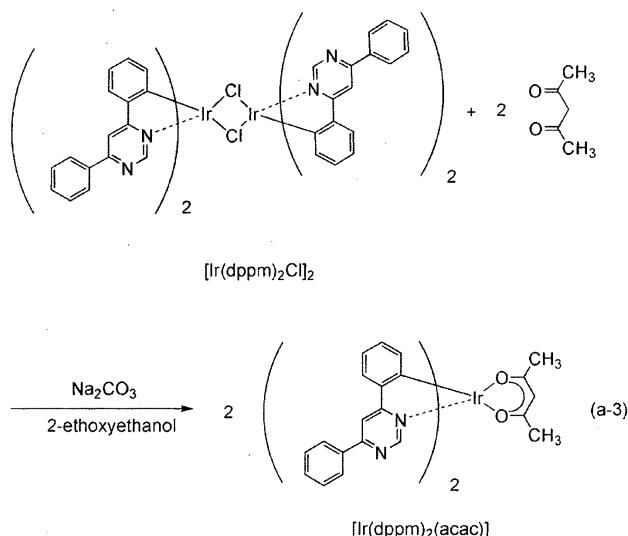
화학식 8



[0333] <스텝 3; (아세틸아세토네이트)비스(4,6-디페닐파리미디네이토)이리듐(III)(약칭: $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$)의 합성>

[0334] 또한, 2-에톡시에탄을 40mL, 상기 스텝 2에서 얻은 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2\text{Cl}]_2$ 1.44g, 아세틸아세톤 0.30g, 탄산나트륨 1.07g을, 환류관을 구비한 나스 플라스크에 넣고, 나스 플라스크 내의 공기를 아르곤 치환하였다. 그 후, 마이크로파(2.45GHz 120W)를 60분간 조사하여 반응시켰다. 용매를 증류 제거하고, 얻어진 잔사를 디클로로메탄에 용해하여 여과하고, 불용물을 제거하였다. 얻어진 여과액을 물로 세정하고나서 포화 식염수로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 건조한 후의 용액을 여과하였다. 이 용액의 용매를 증류 제거한 후, 얻어진 잔사를, 디클로로메탄과 아세트산에틸을 50:1의 체적비의 전개 용매로 하는 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 그 후, 디클로로메탄과 헥сан의 혼합 용매로 채결정함으로써, 목적물인 주황색 분말을 얻었다(수율 32%). 이하에 스텝 3의 합성 스킵 (a-3)을 나타낸다.

화학식 9



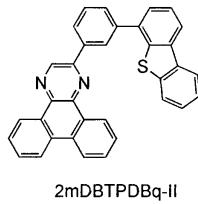
[0336] 상기 스텝 3에서 얻어진 주황색 분말의 핵자기 공명 분광법($^1\text{H NMR}$)에 의한 분석 결과를 하기에 나타내었다. 이 결과로부터, 유기 금속 촉매 $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{acac})]$ 가 얻어진 것을 알았다.

[0337] ^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).

[0338] (참고예 2)

[0339] 상기 실시 예에서 사용한 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f, h]퀴녹살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)의 합성 방법에 대하여 설명한다.

화학식 10

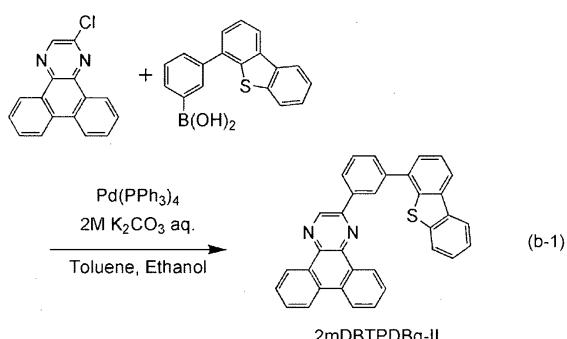


[0340]

«2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f, h]퀴녹살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)의 합성»

2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f, h]퀴녹살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)의 합성 스킴을 (b-1)에 나타내었다.

화학식 11



[0343]

[0344] 2L 3구 플라스크에 2-클로로 디벤조[f, h]퀴녹살린 5.3g(20mmol), 3-(디벤조티오펜-4-일)페닐붕소산 6.1g(20mmol), 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 460mg(0.4mmol), 톨루엔 300mL, 에탄올 20mL, 2M의 탄산칼륨 수용액 20mL를 첨가하였다. 이 혼합물을, 감압하에서 교반함으로써 탈기(degas)하고, 3구 플라스크 내의 공기를 질소 치환하였다. 이 혼합물을 질소 기류하에 100°C에서 7.5시간 교반하였다. 실온까지 식힌 후, 얻어진 혼합물을 여과하여 백색의 여과물을 얻었다. 얻어진 여과물을 물, 에탄올의 순으로 세정한 후, 건조시켰다. 얻어진 고체를 약 600mL의 열 톨루엔에 녹이고, 셀라이트(와코 퓨어 케미컬 제조사, 카탈로그 번호: 531-16855), 플로리실(와코 퓨어 케미컬 제조사, 카탈로그 번호: 540-00135)을 통해 흡인 여과하여, 무색 투명의 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 약 700mL의 실리카 젤 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 크로마토그래피는, 열 톨루エン을 전개 용매에 사용해서 행하였다. 여기에서 얻어진 고체에 아세톤과 에탄올을 첨가하여 초음파를 조사한 후, 발생한 혼탁물을 여과 취출하여 건조시킨 결과, 백색 분말을 수량 7.85g, 수율 80%로 얻었다.

[0345]

상기 목적물은, 열 톨루엔에는 비교적 용해 가능하였지만, 식으면 석출되기 쉬운 재료이었다. 또한, 아세톤, 에탄올 등 다른 유기 용제에는 용해하기 어려웠다. 그로 인해, 이 용해성의 차를 이용하여, 상기한 바와 같이 간편한 방법으로 수율 좋게 합성할 수 있었다. 구체적으로는, 반응 종료 후, 실온으로 되돌려서 석출시킨 고체를 여과 취출함으로써, 대부분의 불순물을 간편하게 제거할 수 있었다. 또한, 열 톨루엔을 전개 용매로 한 칼럼 크로마토그래피에 의해, 석출되기 쉬운 목적물도 간편하게 정제할 수 있었다.

- [0346] 얻어진 백색 분말 4.0g을 트레인 서블리메이션(train sublimation)법에 의해 승화 정제하였다. 승화 정제는, 압력 5.0Pa, 아르곤 유량 5mL/min의 조건에서, 백색 분말을 300°C에서 가열하여 행하였다. 승화 정제 후, 목적물인 백색 분말을 수량 3.5g, 수율 88%로 얻었다.
- [0347] 핵자기 공명 분광법(^1H NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 2-[3-(디벤조티오펜-4-일)페닐]디벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 2mDBTPDBq-II)인 것을 확인하였다.
- [0348] 얻어진 물질의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타내었다.
- [0349] ^1H NMR(CDCl₃, 300MHz): 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).

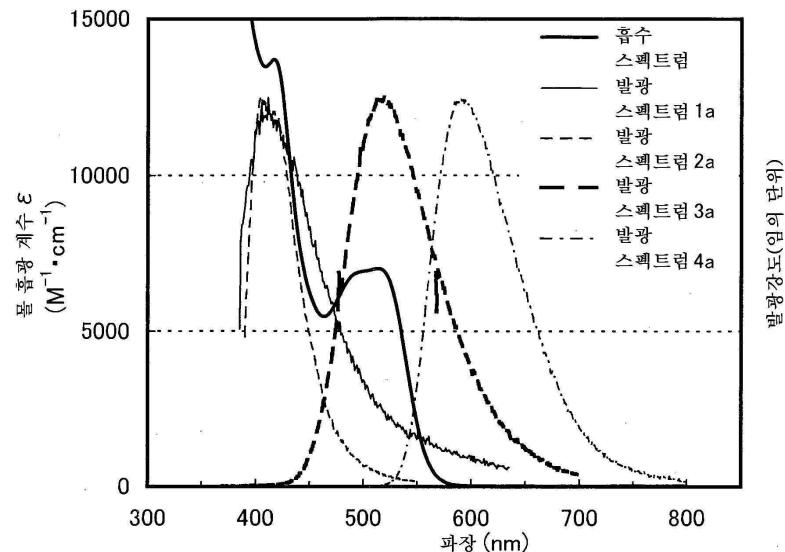
부호의 설명

- [0350]
- 102 : EL총 103 : 제1 전극
 - 108 : 제2 전극 701 : 정공 주입총
 - 702 : 정공 수송총 703 : 발광총
 - 704 : 전자 수송총 705 : 전자 주입총
 - 706 : 전자 주입 버퍼총 707 : 전자 릴레이총
 - 708 : 복합 재료총 800 : 제1 EL총
 - 801 : 제2 EL총 803 : 전하 발생총
 - 1100 : 기판 1101 : 제1 전극
 - 1103 : 제2 전극 1111 : 정공 주입총
 - 1112 : 정공 수송총 1113 : 발광총
 - 1114a : 제1 전자 수송총 1114b : 제2 전자 수송총
 - 1115 : 전자 주입총

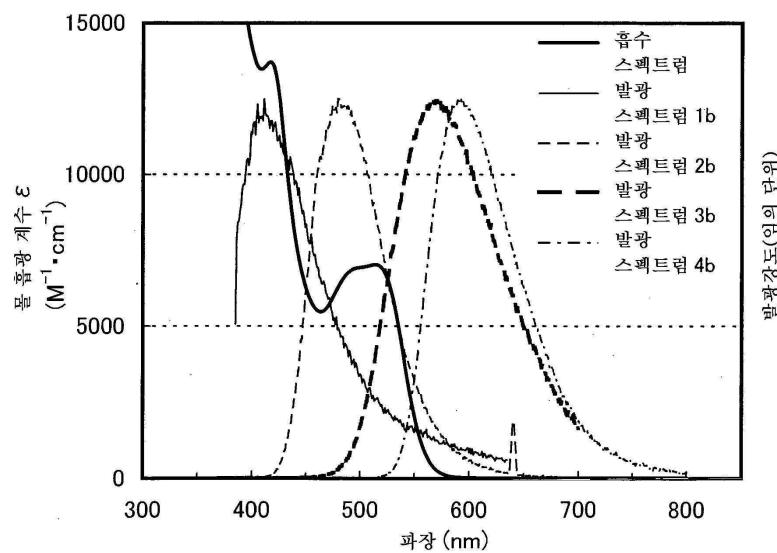
본 출원은 2011년 3월 23일자로 일본 특허청에 제출된 일본 특허 출원 번호 제2011-064553호에 기초한 것으로, 그 전체 내용은 참조로서 결합된다.

도면

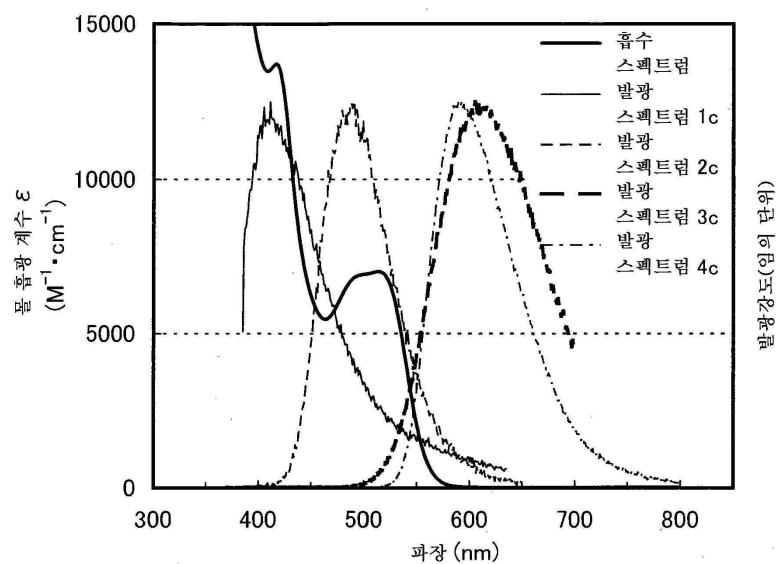
도면1



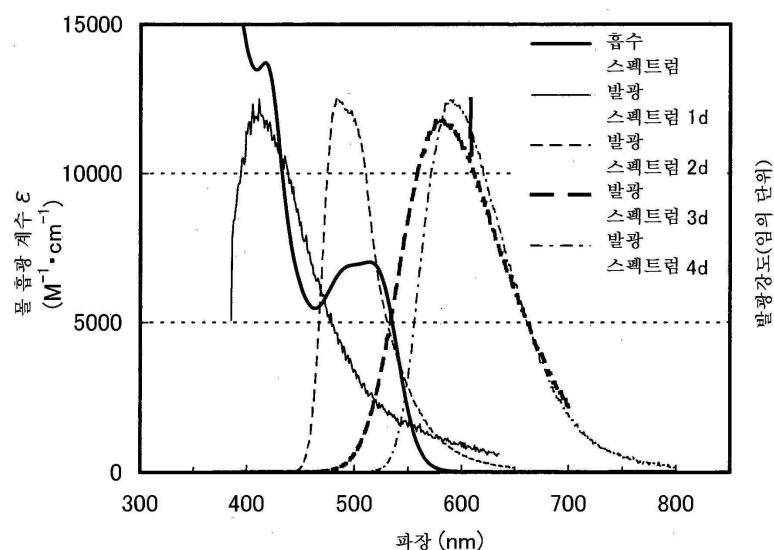
도면2



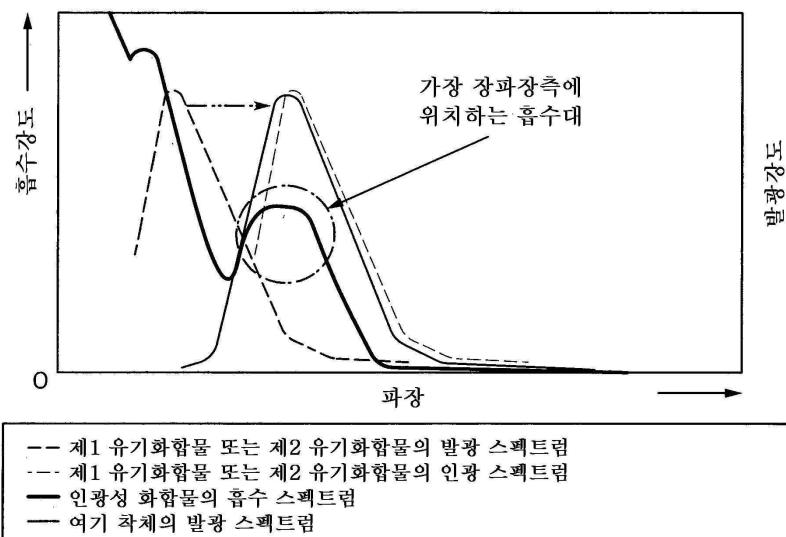
도면3



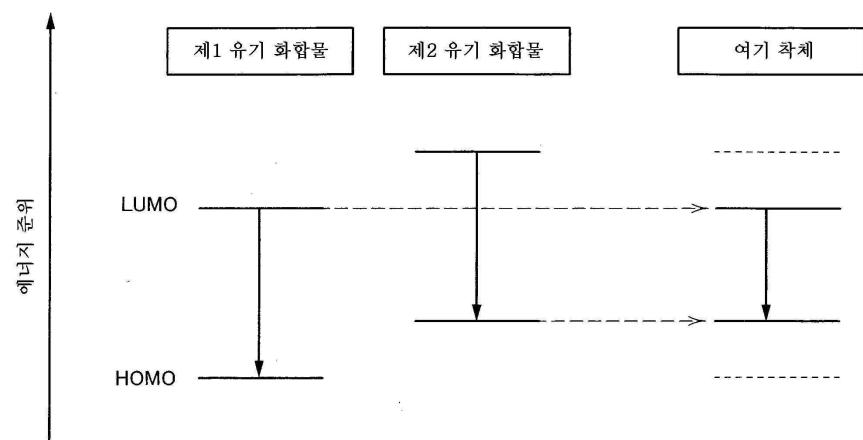
도면4



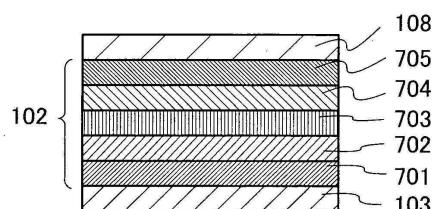
도면5



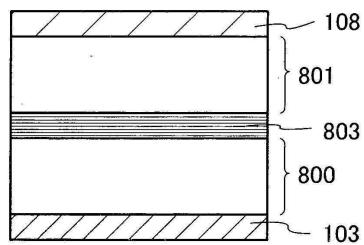
도면6



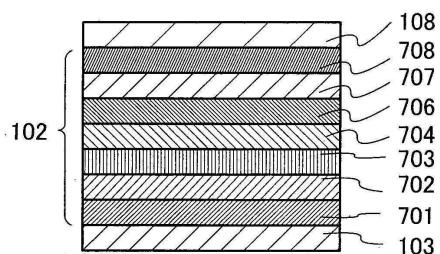
도면7a



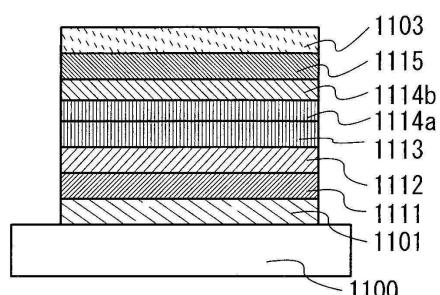
도면7b



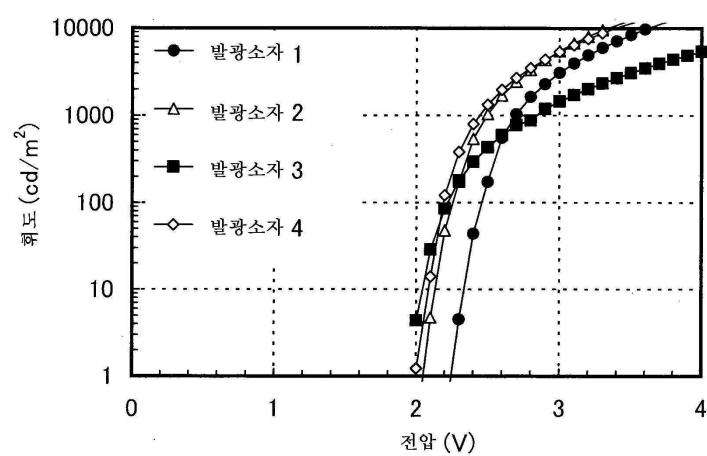
도면7c



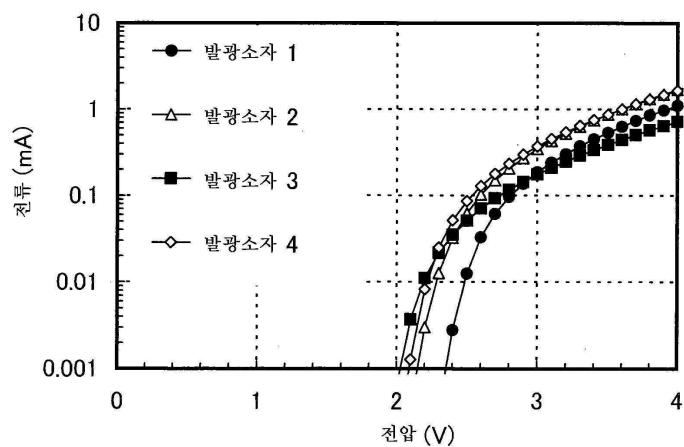
도면8



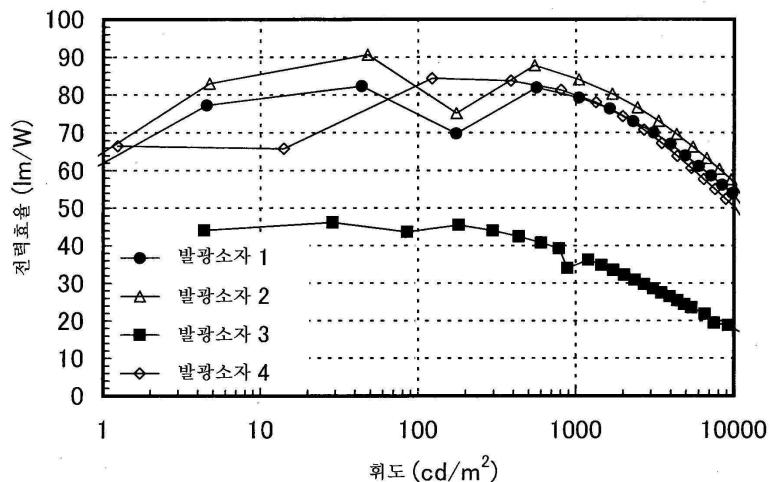
도면9



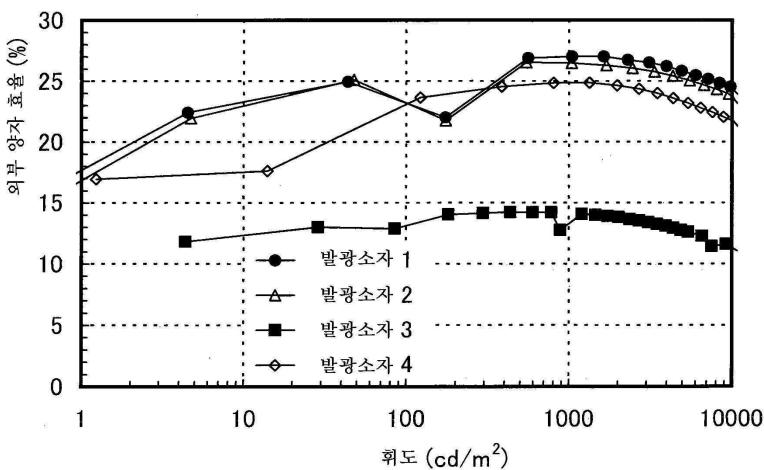
도면10



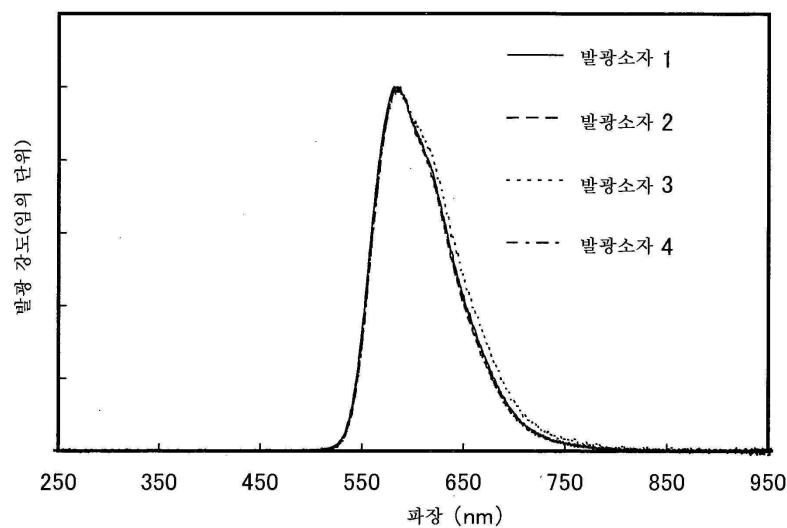
도면11



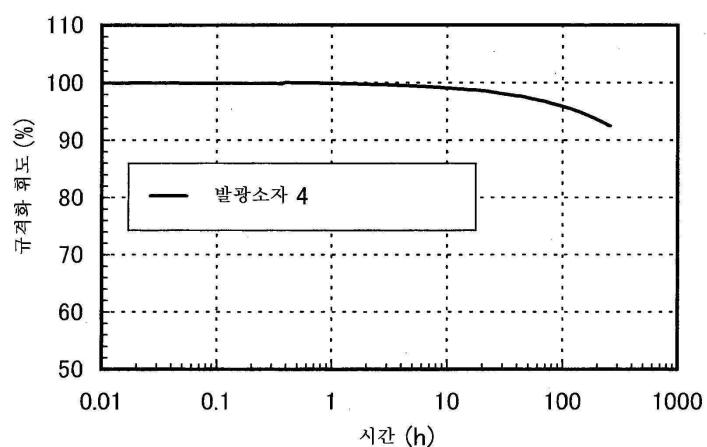
도면12



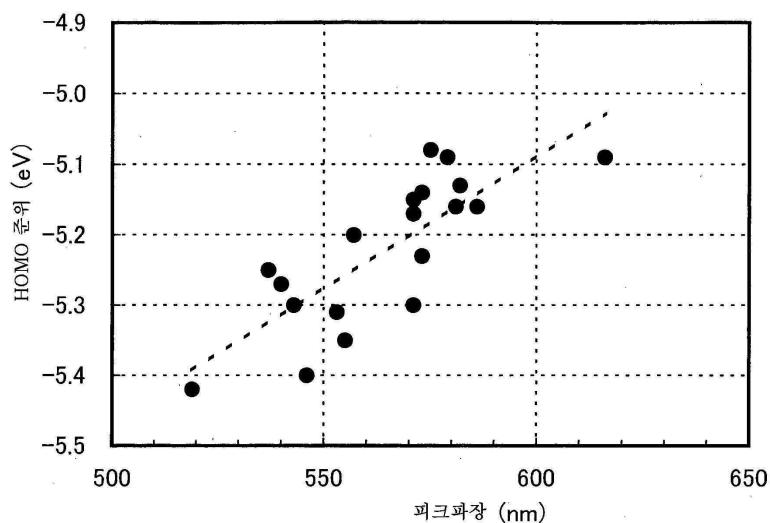
도면13



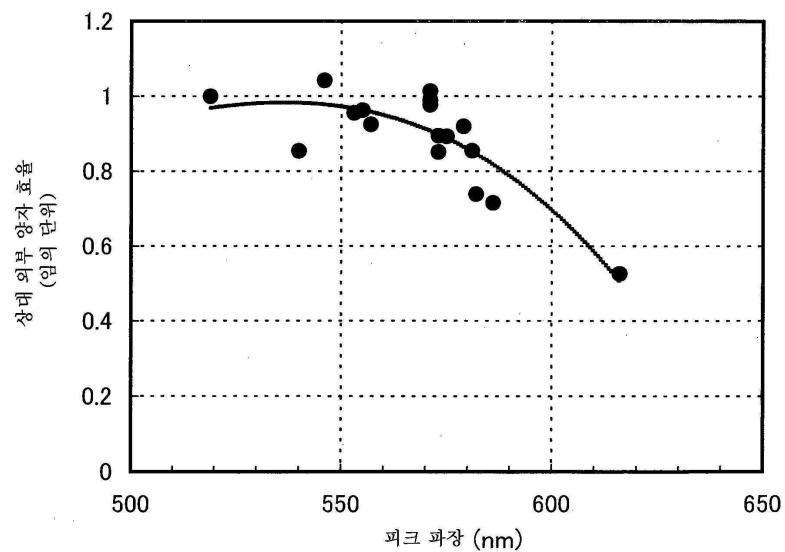
도면14



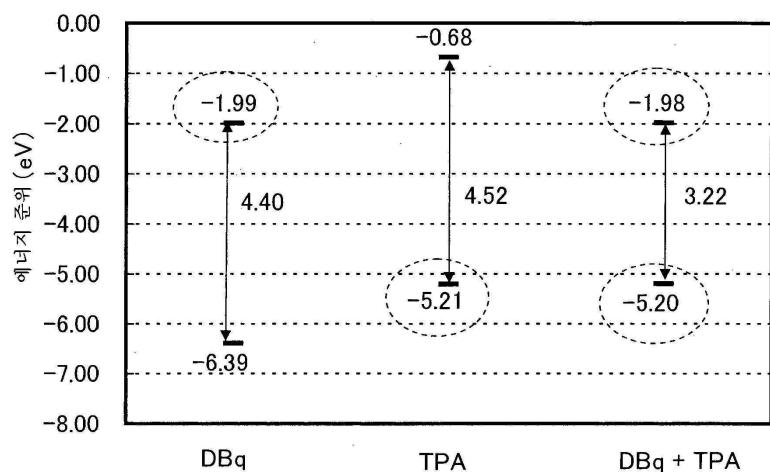
도면15



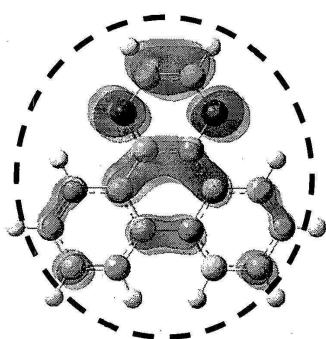
도면16



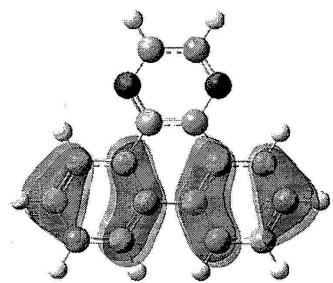
도면17



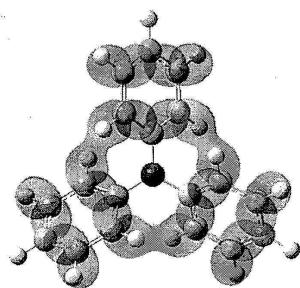
도면18a



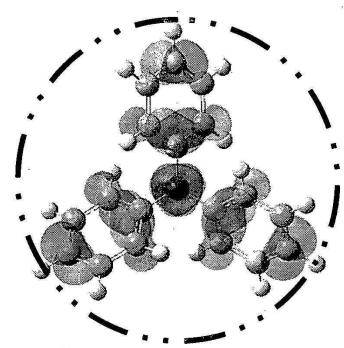
도면18b



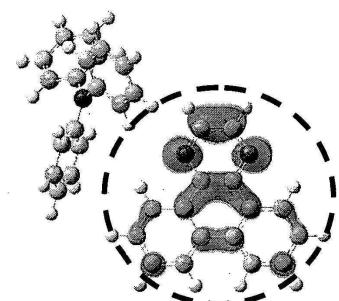
도면18c



도면18d



도면18e



도면18f

