



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월29일
(11) 등록번호 10-1912675
(24) 등록일자 2018년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/12 (2006.01) H05B 33/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7011100
(22) 출원일자(국제) 2011년09월09일
심사청구일자 2016년09월08일
(85) 번역문제출일자 2013년04월29일
(65) 공개번호 10-2013-0120473
(43) 공개일자 2013년11월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/071165
(87) 국제공개번호 WO 2012/046560
국제공개일자 2012년04월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-225037 2010년10월04일 일본(JP)
JP-P-2011-122827 2011년05월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20070141387 A1*
JP2006074022 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼
일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
(72) 발명자
노와타리 히로미
일본국 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
세오 사토시
일본국 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부
시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
황의만

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 송이화

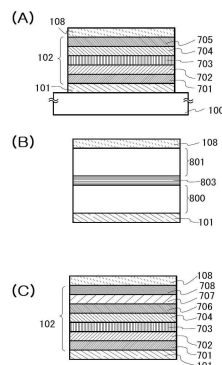
(54) 발명의 명칭 복합 재료, 발광 소자, 발광 장치, 전자 기기, 및 조명 장치

(57) 요약

본 발명은 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합 재료로서, 캐리어 수송성이 높은 복합 재료를 제공한다. 또, 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 높은 복합 재료를 제공한다. 또, 전하 이동 상호 작용에 의한 흡수가 생기기 어려운 복합 재료를 제공한다. 또, 이 복합 재료를 발광 소자에 적용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 제공한다. 또, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공한다. 또, 긴 수명의 발광 소자를 제공한다.

다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격을 가지는 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합 재료를 제공한다.

대표도



(72) 발명자

오사카 하루에

일본국 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

타카수 타카코

일본국 2430036 가나가와 아쓰기시 하세 398 가부
시키키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

발광 소자로서,

천이 금속 산화물과 복소 고리 화합물을 포함하는 복합 재료를 포함하는 제 1 층을 포함하고,

상기 천이 금속 산화물은 바나듐 산화물 또는 몰리브덴 산화물이고,

상기 복소 고리 화합물은 다이벤조티오펜 골격 및 다이벤조퓨란 골격 중 하나의 4위에 결합된 페닐기를 포함하고,

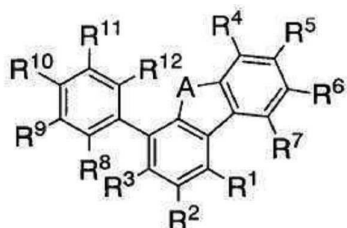
상기 페닐기는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 트라이페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 및 다이벤조퓨란 고리 중 하나를 포함하는 치환기를 포함하고,

상기 페닐기와 상기 치환기는 총 12 이상 70 이하의 탄소 원자를 포함하는, 발광 소자.

청구항 2

발광 소자로서,

천이 금속 산화물과 식 (G1)으로 나타내어지는 복소 고리 화합물을 포함하는 복합 재료를 포함하는 제 1 층을 포함하고,



(G1)

상기 천이 금속 산화물은 바나듐 산화물 또는 몰리브덴 산화물이고,

A는 산소 또는 유황을 나타내고,

$R^1 \sim R^7$ 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 및 탄소수 6~25의 아릴기 중 어느 하나를 나타내고,

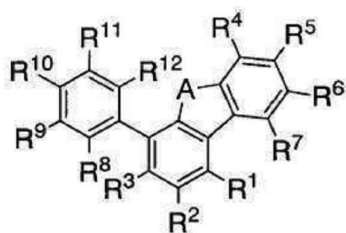
$R^8 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소, 페닐기, 나프틸기, 페난트릴기, 트라이페닐레닐기, 플루오레닐기, 다이벤조티오펜에닐기, 및 다이벤조퓨라닐기 중 어느 하나를 나타내고,

$R^8 \sim R^{12}$ 중 적어도 하나는 수소 외의 치환기를 나타내는, 발광 소자.

청구항 3

발광 소자로서,

천이 금속 산화물과 식 (G1)으로 나타내어지는 복소 고리 화합물을 포함하는 복합 재료를 포함하는 제 1 층을 포함하고,



(G1)

상기 천이 금속 산화물은 바나듐 산화물 또는 몰리브덴 산화물이고,

A는 산소 또는 유황을 나타내고,

$R^1 \sim R^7$ 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 및 탄소수 6~25의 아릴기 중 어느 하나를 나타내고,

$R^8 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소, 페닐기, 플루오레닐기, 다이벤조티오펜일기, 및 다이벤조푸라닐기 중 어느 하나를 나타내고,

$R^8 \sim R^{12}$ 중 적어도 하나는 수소 외의 치환기를 나타내는, 발광 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 복소 고리 화합물은 다이벤조티오펜 골격을 가지는, 발광 소자.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

$R^8 \sim R^{12}$ 에서, 상기 페닐기, 상기 나프틸기, 상기 페난트릴기, 상기 트라이페닐레닐기, 상기 플루오레닐기, 상기 다이벤조티오펜일기, 및 상기 다이벤조푸라닐기 중 어느 하나는 적어도 하나의 페닐기를 포함하는 치환기를 포함하는, 발광 소자.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

$R^8 \sim R^{12}$ 에서, 상기 페닐기, 상기 플루오레닐기, 상기 다이벤조티오펜일기, 및 상기 다이벤조푸라닐기 중 어느 하나는 적어도 하나의 페닐기를 포함하는 치환기를 포함하는, 발광 소자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

한쌍의 전극; 및

상기 한쌍의 전극 사이의 발광층을 더 포함하고,

상기 제 1 층은 상기 발광층과 상기 한쌍의 전극 중 하나 사이에 있는, 발광 소자.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

가시광 영역에서의 상기 복합 재료의 흡수는, 상기 가시광 영역에서의 상기 복소 고리 화합물의 흡수보다 적은, 발광 소자.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 발광 소자를 포함하는 발광 장치.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합 재료, 발광 소자, 발광 장치, 전자 기기, 및 조명 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 유기 일렉트로루미네선스(EL: Electroluminescence)를 이용한 발광 소자의 연구 개발이 활발히 행해지고 있다. 이들 발광 소자의 기본적인 구성에 있어서, 발광성의 유기 화합물을 포함하는 층은 한쌍의 전극 사이에 게재되어 있다. 이 소자에 전압을 인가함으로써, 발광성의 유기 화합물로부터의 발광이 얻어질 수 있다.

[0003] 이러한 발광 소자는 자기 발광형이기 때문에, 액정 디스플레이에 비해 화소의 시인성이 높고, 백 라이트가 불필요하다는 등의 이점이 있어, 플랫 패널 디스플레이 소자로서 적합하다고 생각되고 있다. 또, 이러한 발광 소자는 박형 경량으로 제작할 수 있다는 것도 큰 이점이다. 또한, 응답 속도가 매우 빠른 것도 특징의 하나이다.

[0004] 또, 이러한 발광 소자는 막상(膜狀)으로 형성하는 것이 가능하기 때문에, 대면적의 소자를 용이하게 형성할 수 있다. 이것은 백열 전구나 LED로 대표되는 점 광원, 혹은 형광등으로 대표되는 선 광원에서는 얻기 어려운 특색이기 때문에, 조명 장치 등에 응용할 수 있는 면 광원으로서의 이용가치도 높다.

[0005] 이와 같이, 유기 EL을 이용한 발광 소자는 발광 장치나 조명 장치 등에 대한 응용이 기대되고 있다. 한편, 유기 EL을 이용한 발광 소자에는 과제도 많다. 그 과제의 하나로서, 소비 전력의 저감을 들 수 있다. 소비 전력을 저감하기 위해서는 발광 소자의 구동 전압을 저감하는 것이 중요하다. 그리고, 유기 EL을 이용한 발광 소자는 흐르는 전류량에 의해 발광 강도가 정해지기 때문에, 구동 전압을 저감하기 위해서는 낮은 전압으로 많은 전류를 흘리는 것이 필요하게 된다.

[0006] 지금까지, 구동 전압을 저감시키기 위한 방법으로서, 전극과 발광성의 유기 화합물을 포함하는 층과의 사이에 버퍼층을 형성하는 것이 시도되어 왔다. 예를 들면, 캄퍼설펜산을 도핑한 폴리아닐린(PANI)으로 이루어지는 버퍼층을 인듐 주석 산화물(ITO: indiumtinoxide)과 발광층과의 사이에 형성함으로써, 구동 전압을 저감할 수 있는 것이 알려져 있다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조). 이것은 발광층에 대한 PANI의 캐리어 주입성이 우수하기 때문이라고 설명되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에서는 버퍼층인 PANI도 전극의 일부라고 보고 있다는 점을 주목하라.

[0007] 그러나, 비특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, PANI는 막두께를 두껍게 하면 투과율이 나빠진다는 문제점이 있다. 구체적으로는 250 nm 정도의 막두께에서, 투과율은 70%를 밑돈다고 보고되어 있다. 즉, 버퍼층에 이용하고 있는 재료 자체의 투명성에 문제가 있기 때문에, 소자 내부에서 발생한 광을 효율 좋게 꺼낼 수 없다.

[0008] 또, 특허문헌 1에 의하면, 발광 소자(특허문헌 1에서는 발광 유닛이라고 기재되어 있음)를 직렬로 접속함으로써, 어느 전류 밀도당의 휘도, 즉 전류 효율을 높이려는 시도가 이루어져 왔다. 특허문헌 1에서는 발광 소자를 직렬로 접속할 때의 접속 부분에, 유기 화합물과 금속 산화물(구체적으로는 산화 바나듐 및 산화 레늄)을 혼합한 층을 적용하고 있고, 이 층은 홀(정공)이나 전자를 발광 유닛에 주입할 수 있다고 생각되고 있다.

[0009] 그러나, 특허문헌 1에 개시되어 있는 유기 화합물과 금속 산화물과의 혼합층은 실시예를 보아도 알 수 있는 바와 같이, 적외 영역뿐만 아니라 가시광 영역(500 nm 부근)에도 큰 흡수 피크를 볼 수 있어, 역시 투명성에 문제가 생기고 있다. 이것은 전하 이동 상호 작용에 의해 발생하는 흡수 밴드의 영향이다. 따라서, 역시 소자 내부에서 발생한 광을 효율 좋게 꺼내지 못하고, 소자의 발광 효율이 저하된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본국 특개 2003-272860호 공보

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) Y. Yang et al., Applied Physics Letters, Vol. 64 (10), 1245-1247 (1994)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 일 양태에서는 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합 재료로서, 캐리어 수송성이 높은 복합 재료를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 높은 복합 재료를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 생기기 어려운 복합 재료를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0013] 또, 본 발명의 일 양태는 이 복합 재료를 발광 소자에 적용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 긴 수명의 발광 소자를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다. 또, 이 발광 소자를 이용한 발광 장치, 이 발광 장치를 이용한 전자 기기, 또는 조명 장치를 제공하는 것을 과제의 하나로 한다.

[0014] 또한, 이하에 개시하는 발명은 상기 과제의 적어도 어느 하나를 해결하는 것을 목적으로 한다는 점을 주목하라.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 양태는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격을 가지는 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합 재료이다.

[0016] 티오펜 및 퓨란은 π 과잉계 헤테로 방향 고리이기 때문에, 모두 홀 수송성을 나타낸다. 따라서, 상기 복합 재료는 캐리어 수송성이 높다.

[0017] 또, 상기 복합 재료는 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 높다. 또, 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 생기기 어렵다. 또, 가시광에 대한 투광성(이하, 투광성이라고 기재함)이 높다.

[0018] 또, 본 발명의 일 양태는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 탄소수 6 이상 70 이하의 치환기가 결합한 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합 재료이다.

[0019] 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 치환기를 가지는 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 바람직하고, 또 복합 재료의 막질이 안정화되기 때문에 바람직하다.

[0020] 상기 복합 재료에 있어서, 이 치환기가 가지는 고리는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 트라이페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 뿐만 아니라, 복소 고리 화합물 자체의 흡수 피크가 가시광 영역(380 nm~760 nm)보다 단파장측에 생기도록 제어할 수 있기 때문에, 투광성이 특히 높은 복합 재료를 얻을 수 있다.

[0021] 특히, 치환기가 가지는 고리는 벤젠 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 이 무기 화합물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않게 된다.

[0022] 또, 본 발명의 일 양태는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 페닐기가 결합하여, 페닐기가 1 이상의 치환기를 가지고, 페닐기 및 1 이상의 치환기의 탄소수의 총합이 12 이상 70 이하인 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합 재료이다.

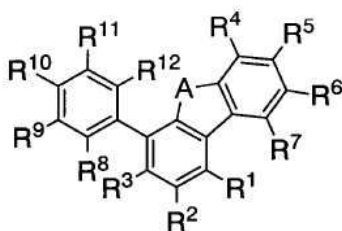
[0023] 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 공액이 작은 페닐기가 결합한 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 바람직하다. 또, 복합 재료의 막질이 안정화되기 때문에 바람직하로, 또 공액이 퍼지기 어려워지기 때문에, 투광성 향상의 관점에서도 유효하다.

[0024] 상기 복합 재료에 있어서, 이 1 이상의 치환기가 가지는 고리는 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 트라이페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 뿐만 아니라, 복소 고리 화합물 자체의 흡수 피크가 가시광 영역보다 단파장측에 생기도록 제어할 수 있기 때문에, 특히 투광성이 높은 복합 재료를 얻을 수 있다.

[0025] 특히, 이 1 이상의 치환기가 가지는 고리는 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 이 무기 화합물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않게 된다.

[0026] 또, 본 발명의 일 양태는 일반식 (G1)로 나타내어지는 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합 재료이다.

[0027] [일반식 (G1)]



(G1)

[0028]

[0029] 식 중, A는 산소 또는 유황을 나타내고, $R^1 \sim R^7$ 은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 고리를 구성하는 탄소수가 6~25의 아릴기를 나타내고, $R^8 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 나프틸기, 치환 혹은 무치환의 페난트릴기, 치환 혹은 무치환의 트라이페닐레닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜에닐기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타낸다. 단, $R^8 \sim R^{12}$ 중, 적어도 하나는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 나프틸기, 치환 혹은 무치환의 페난트릴기, 치환 혹은 무치환의 트라이페닐레닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜에닐기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타냄을 주목하라.

[0030] 특히, $R^8 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜에닐기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타내는 것이 바람직하다. 단, $R^8 \sim R^{12}$ 중, 적어도 하나는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜에닐기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타냄을 주목하라.

[0031] 또, 본 발명의 일 양태는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격을 가지는 복소 고리 화합물과 천이 금속 산화물을 포함하는 복합 재료이다.

[0032] 상기 복합 재료는 캐리어 수송성이 높다. 또, 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 높다. 또, 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 생기기 어렵다. 또, 투광성이 높다.

[0033] 또, 본 발명의 일 양태는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 탄소수 6 이상 70 이하의 치환기가 결합한 복소 고리 화합물과, 천이 금속 산화물을 포함하는 복합 재료이다.

[0034] 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 치환기를 가지는 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있기 때문에, 바람직하다. 또, 복합 재료의 막질이 안정화되기 때문에, 바람직하다.

[0035] 상기 복합 재료에 있어서, 이 치환기가 가지는 고리는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 트라이페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 뿐만 아니라, 복소 고리 화합물 자체의 흡수 피크가 가시광 영역보다 단파장측에 생기도록 제어할 수 있기 때문에, 특히 투광성이 높은 복합 재료를 얻을 수 있다.

[0036] 특히, 이 치환기가 가지는 고리는 벤젠 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 이 천이 금속 산화물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않게 된다.

[0037] 또, 본 발명의 일 양태는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 페닐기가 결합하여, 페닐기가 1 이상의 치환기를 가지고, 페닐기 및 1 이상의 치환기의 탄소수의 총합이 12 이상 70 이하인 복소 고리 화합물과 천이 금속 산화물을 포함하는 복합 재료이다.

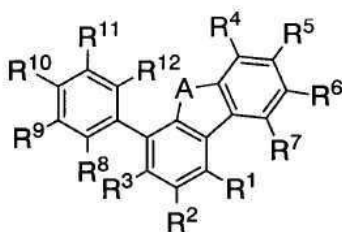
[0038] 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 공액이 작은 페닐기가 결합한 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 복합 재료의 막질이 안정화되기 때문에, 바람직하다. 또, 공액이 퍼지기 어려워지기 때문에, 투광성 향상의 관점에서도 유효하다.

[0039] 상기 복합 재료에 있어서, 이 1 이상의 치환기가 가지는 고리는 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 트라이페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 뿐만 아니라, 복소 고리 화합물 자체의 흡수 피크가 가시광 영역보다 단파장측에 생기도록 제어할 수 있기 때문에, 특히 투광성이 높은 복합 재료를 얻을 수 있다.

[0040] 특히, 이 1 이상의 치환기가 가지는 고리는 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 이 천이 금속 산화물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않게 된다.

[0041] 또, 본 발명의 일 양태는 일반식 (G1)로 나타내어지는 복소 고리 화합물과 천이 금속 산화물을 포함하는 복합 재료이다.

[0042] [일반식 (G1)]



(G1)

[0043]

[0044] 식 중, A는 산소 또는 유황을 나타내고, R¹~R⁷은 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 고리를 구성하는 탄소수가 6~25의 아릴기를 나타내고, R⁸~R¹²는 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 나프틸기, 치환 혹은 무치환의 페난트릴기, 치환 혹은 무치환의 트라이페닐레닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜에닐기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타낸다. 단, R⁸~R¹² 중, 적어도 하나는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 나프틸기, 치환 혹은 무치환의 페난트릴기, 치환 혹은 무치환의 트라이페닐레닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜에닐기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타냄을 주목하라.

- [0045] 특히, $R^8 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜일기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타내는 것이 바람직하다. 단, $R^8 \sim R^{12}$ 중, 적어도 하나는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜일기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타냄을 주목하라.
- [0046] 또, 상기 복합 재료에 포함되는 천이 금속 산화물로서는 티탄 산화물, 마나뎀 산화물, 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물, 레늄 산화물, 루테튬 산화물, 크롬 산화물, 지르코늄 산화물, 하프늄 산화물, 탄탈 산화물, 은 산화물로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 복합 재료에 이용하는 복소 고리 화합물의 최고 피점유 궤도 준위(HOMO 준위)는 광전자 분광법에서의 측정값이 -5.7 eV 이하인 것이 바람직하다.
- [0048] 또, 본 발명의 일 양태는 한쌍의 전극 간에 발광 물질을 포함하는 층(이하, EL층이라고도 기재함)을 가진다. 발광 물질을 포함하는 층은 상기 복합 재료를 포함하는 층을 가진다.
- [0049] 상기 발광 소자에 있어서, 복합 재료를 포함하는 층은 한쌍의 전극 중, 양극으로서 기능하는 전극과 접하는 것이 바람직하다. 또, 복합 재료를 포함하는 층은 한쌍의 전극 중, 음극으로서 기능하는 전극과 접하는 것이 바람직하다.
- [0050] 또, 상기 발광 소자는 복합 재료를 포함하는 층을 2층 가지고 있어도 좋고, 이 복합 재료를 포함하는 층 중, 한쪽의 층은 한쌍의 전극 중 양극으로서 기능하는 전극과 접하고, 다른 한쪽의 층은 음극으로서 기능하는 전극과 접하는 것이 바람직하다.
- [0051] 또, 본 발명의 일 양태는 한쌍의 전극 간에 발광 물질을 포함하는 층을 복수 가지고, 복수의 발광 물질을 포함하는 층의 사이에, 상기 복합 재료를 포함하는 층을 가지는 발광 소자이다. 즉, 복수의 발광 유닛을 적층한 구성의 유기 EL 발광 소자(탠덤형의 유기 EL 발광 소자)에서의 중간층(전하 발생층이라고도 기재함)에, 상기 복합 재료를 이용할 수 있다.
- [0052] 또, 본 발명의 일 양태는 상기 발광 소자를 가지는 발광 장치이다. 또, 이 발광 장치를 표시부에 가지는 전자 기기이다. 또, 이 발광 소자를 발광부에 가지는 조명 장치이다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명의 일 양태에 따르면, 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합 재료이며, 캐리어 수송성이 높은 복합 재료를 제공할 수 있다. 또, 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 높은 복합 재료를 제공할 수 있다. 또, 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 생기기 어려운 복합 재료를 제공할 수 있다.
- [0054] 또, 본 발명의 일 양태에 따르면, 이 복합 재료를 발광 소자에 적용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 제공할 수 있다. 또, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있다. 또, 긴 수명의 발광 소자를 제공할 수 있다. 또, 이 발광 소자를 이용한 발광 장치, 이 발광 장치를 이용한 전자 기기, 또는 조명 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은 본 발명의 일 양태의 발광 소자를 나타낸 도면.
 도 2는 본 발명의 일 양태의 발광 소자를 나타낸 도면.
 도 3은 본 발명의 일 양태의 발광 장치를 나타낸 도면.
 도 4는 본 발명의 일 양태의 발광 장치를 나타낸 도면.
 도 5는 본 발명의 일 양태의 전자 기기를 나타낸 도면.
 도 6은 본 발명의 일 양태의 조명 장치를 나타낸 도면.
 도 7은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.

- 도 8은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 9는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 10은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 11은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 12는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 13은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 14는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 15는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 16은 실시예의 발광 소자를 나타낸 도면.
- 도 17은 실시예 2의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 도면.
- 도 18은 실시예 2의 발광 소자의 휘도-전류 효율 특성을 나타낸 도면.
- 도 19는 실시예 2의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타낸 도면.
- 도 20은 실시예 3의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 도면.
- 도 21은 실시예 3의 발광 소자의 휘도-전류 효율 특성을 나타낸 도면.
- 도 22는 실시예 3의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타낸 도면.
- 도 23은 실시예 4의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 도면.
- 도 24는 실시예 4의 발광 소자의 휘도-전류 효율 특성을 나타낸 도면.
- 도 25는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 26은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 27은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 28은 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 29는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 30은 실시예 6의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 도면.
- 도 31은 실시예 6의 발광 소자의 휘도-전류 효율 특성을 나타낸 도면.
- 도 32는 실시예 6의 발광 소자의 신뢰성 시험의 결과를 나타낸 도면.
- 도 33은 실시예 7의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 도면.
- 도 34는 실시예 7의 발광 소자의 휘도-전류 효율 특성을 나타낸 도면.
- 도 35는 실시예 8의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 도면.
- 도 36은 실시예 8의 발광 소자의 휘도-전류 효율 특성을 나타낸 도면.
- 도 37은 실시예 9의 발광 소자의 전압-휘도 특성을 나타낸 도면.
- 도 38은 실시예 9의 발광 소자의 휘도-전류 효율 특성을 나타낸 도면.
- 도 39는 PCzPA와 그 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 40은 NPB와 그 복합 재료의 흡광도를 나타낸 도면.
- 도 41은 실시예 10의 ESR 측정의 결과에 관한 도면.
- 도 42는 실시예 10의 ESR 측정의 결과에 관한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 실시형태에 대하여, 도면을 이용하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 설명에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 취지 및 그 범위로부터 이탈하는 일 없이 그 형태 및 상세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다. 또한, 이하에 설명하는 발명의 구성에 있어서, 동일 부분 또는 동일한 기능을 가지는 부분에는 동일한 부호를 다른 도면간에 공통으로 이용하고 그 반복의 설명은 생략한다.
- [0057] 우선, 본 발명의 배경이 되는 기술과 본 발명과의 차이에 대하여, 개요를 설명한다. 특허문헌 1에 나타내는 바와 같이, 방향족 아민과 전자 수용성의 무기 화합물이 혼합된 복합 재료는 전자 수용성의 무기 화합물이 방향족 아민으로부터 전자를 빼앗음으로써, 방향족 아민에 홀이, 무기 화합물에 전자가 발생한다고 해석되어 있다. 바꿔 말하면, 이러한 복합 재료는 방향족 아민과 전자 수용성의 무기 화합물이 전하 이동 착체를 형성하고 있다고 해석된다. 그리고, 이러한 현상을 이용하여, 지금까지 캐리어 수송성, 캐리어 주입성이 뛰어난 복합 재료가 몇 개인가 보고되어 있다.
- [0058] 그러나 이러한 경우, 일반적으로는 전하 이동 상호 작용에 기초한 흡수 밴드가 발생하는 것이 알려져 있다. 이 흡수 밴드는 짙은 적색~근적외 영역에 발생한다고 알려져 있지만, 실제로는 많은 경우, 가시광 영역에도 흡수 밴드가 생긴다. 예를 들면, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(약칭: NPB 또는 α -NPD)과 산화 바나듐, 또는 NPB와 산화 몰리브덴을 혼합한 복합 재료는 1300 nm 부근의 흡수 밴드 이외에, 500 nm 부근에도 흡수 밴드가 생긴다. 이것은 발광 소자와 같은 광학 디바이스에서는 큰 단점이 된다.
- [0059] 본 발명자들은 다이벤조퓨란 골격 혹은 다이벤조티오펜 골격을 포함하는 복소 고리 화합물과 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물, 또는 이 복소 고리 화합물과 전이 금속 산화물을 복합시킴으로써, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수를 확인할 수 없음(거의 발생하지 않음)에도 불구하고, 뛰어난 캐리어 수송성이나 캐리어 주입성을 발현할 수 있다는 것을 알아냈다. 종래, 전하 이동 상호 작용에 의해 발생하는 홀 및 전자가, 캐리어 수송성·캐리어 주입성 발현의 요소라고 생각되고 있었기 때문에, 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 명확하게 관찰되지 않음에도 불구하고 뛰어난 캐리어 수송성이나 캐리어 주입성을 발현할 수 있는 본 발명은, 그 일반론과는 모순되어, 예측 불가능의 놀랄만한 기능이라고 할 수 있다.
- [0060] 또한, 다이벤조티오펜이나 다이벤조퓨란은 그 자체의 에너지 갭이 크다. 따라서, 다이벤조퓨란 골격 혹은 다이벤조티오펜 골격을 포함함으로써, 이 복소 고리 화합물 자체가 가시광 영역에 흡수 피크를 가지지 않는 화합물이 되도록 설계할 수 있다. 따라서, 투광성 향상의 관점에서 큰 이점이 있다.
- [0061] 또, 다이벤조티오펜이나 다이벤조퓨란은 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정에 의하면, HOMO 준위가 -6 eV 이하로 매우 낮다. 따라서, 다이벤조퓨란 골격 또는 다이벤조티오펜 골격을 포함하는 복소 고리 화합물 단체는 다른 유기 화합물에 대한 정공 주입성은 우수하다고 생각되지만, Al이나 ITO로 대표되는 도전 재료(일 함수가 3~5 eV 정도)로부터 정공을 받는 것은 곤란하다고 생각된다. 그러나, 본 발명의 일 양태와 같은 복합 재료를 형성함으로써, 다른 유기 화합물에 대한 뛰어난 정공 주입성을 유지하면서, 전극으로부터의 정공 주입성의 문제점을 극복할 수 있다. 이러한 복합 재료의 성질은 발광 소자에 이용했을 때에, 구동 전압의 저감에 기여한다. 또, 투광성이 높기 때문에, 발광 효율을 높일 수 있다. 또, 깊은 HOMO 준위에 의해 발광 소자 중에 캐리어의 축적을 방지할 수 있다고 생각되기 때문에, 장수명화를 달성할 수 있다.
- [0062] 이하에서는 본 발명의 양태에 대해, 구체적인 예를 열거하면서 설명한다.
- [0063]
- [0064] (실시형태 1)
- [0065] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 대해 설명한다.
- [0066] 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 특정 골격을 가지는 유기 화합물과 무기 화합물과의 복합 재료이다. 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 제작 방법에 한정은 없고, 예를 들면, 이 유기 화합물과 무기 화합물을 동시에 증착하는 공증착법에 의해 형성할 수 있다. 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 있어서, 유기 화합물과 무기 화합물의 혼합비는 질량비로 8:1~1:2(= 유기 화합물: 무기 화합물) 정도가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 4:1~1:1(= 유기 화합물: 무기 화합물)이다. 혼합비는 복합 재료를 공증착법에 의해 형성하는 경우는 유기 화합물과 무기 화합물의 증착 레이트를 각각 조절하는 것에 의해 제어할 수 있다.

- [0067] 우선, 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 이용하는 것이 가능한 유기 화합물은 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격을 가지는 복소 고리 화합물이다.
- [0068] 이 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 캐리어 수송성이 높은 재료로 할 수 있다. 또, 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 높은 재료로 할 수 있다. 또, 무기 화합물과의 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 생기기 어려운 재료로 할 수 있다. 또, 이 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 투광성이 높은 재료로 할 수 있다.
- [0069] 특히, 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 탄소수 6 이상 70 이하의 치환기가 결합한 복소 고리 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 치환기를 가지는 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있기 때문이다. 또, 다이벤조티오펜이나 다이벤조퓨란이 4위에 벌키한(부피가 큰) 치환기(예를 들면 탄소수가 6 이상)를 가지는 경우, 다이벤조티오펜이나 다이벤조퓨란과 이 치환기와의 입체 장애에 의해, 분자 전체가 입체적인 골격이 된다. 이것에 의해, 복합 재료의 막질이 안정화된다. 또, 이 복합 재료를 제작할 때에는, 이 복소 고리 화합물과 무기 화합물을 공증착하는 것이 바람직하지만, 이 경우는 이 복소 고리 화합물이 기화하기 쉬운 것이 바람직하다. 따라서, 분자량의 관점으로부터, 이 치환기의 탄소수는 70 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 복소 고리 화합물의 분자량으로서는 1200 이하 정도가 바람직하다.
- [0070] 또한, 본 발명자들이 지금까지 실험 및 검토를 행해 온 결과로는 방향족 탄화 수소 화합물(예를 들면 안트라센 화합물)과 무기 화합물을 혼합했을 때, 방향족 탄화 수소 화합물과 무기 화합물의 혼합비에서의 무기 화합물의 비율이 낮은 경우에는 혼합에 의해 형성되는 복합 재료는 결정화하기 쉽다. 반대로, 무기 화합물의 비율이 높은 경우에는 결정화는 억제할 수 있지만, 방향족 탄화 수소 화합물이 가지는 골격(예를 들면 안트라센 골격)과 무기 화합물과의 전하 이동 상호 작용에 유래한 약간의 흡수 피크가 가시광 영역에서 증대한다. 한편, 본 발명의 일 양태에 나타내는 바와 같이, 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 치환기가 결합한 복소 고리 화합물을 이용하는 경우는 예를 들면 이 치환기에 안트라센 골격을 포함하고, 또한 무기 화합물의 비율이 낮은 경우에도, 복합 재료의 결정화는 억제되어 복합 재료의 막질이 안정화된다. 따라서, 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 경우에는 복소 고리 화합물이 안트라센 골격을 포함하고 있었다고 하더라도, 결정화를 억제할 목적으로 무기 화합물의 비율을 높게 할 필요가 없고, 전하 이동 상호 작용에 유래하는 흡수 피크가 가시광 영역에 관측되는 것을 막을 수 있다.
- [0071] 또, 본 발명자들이 지금까지 실험 및 검토를 행해 온 결과로는 아릴 카바졸 화합물과 무기 화합물을 혼합했을 때, 아릴 카바졸 화합물과 무기 화합물의 혼합비에 있어서의 무기 화합물의 비율이 낮은 경우에는 혼합에 의해 형성되는 복합 재료는 결정화하기 쉽다. 반대로, 무기 화합물의 비율이 높은 경우에는 결정화는 억제할 수 있지만, 아릴 카바졸 골격과 무기 화합물과의 전하 이동 상호 작용에 유래한 약간의 흡수 피크가 가시광 영역에서 증대한다. 한편, 본 발명의 일 양태에 나타내는 바와 같이, 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 치환기가 결합한 복소 고리 화합물을 이용하는 경우는 예를 들면 이 치환기에 아릴 카바졸 골격을 포함하고, 또한 무기 화합물의 비율이 낮은 경우에도, 복합 재료의 결정화는 억제되어 복합 재료의 막질이 안정화된다. 따라서, 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 경우에는 복소 고리 화합물이 아릴 카바졸 골격을 포함하고 있었다고 하더라도, 결정화를 억제할 목적으로 무기 화합물의 비율을 높게 할 필요가 없고, 전하 이동 상호 작용에 유래하는 흡수 피크가 가시광 영역에 관측되는 것을 막을 수 있다.
- [0072] 상기 치환기가 가지는 고리는 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 트라이페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이러한 고리는 모두 캐리어 수송성(특히 정공 수송성)을 발현하는데 중요한 공액 고리이지만, 그것과 동시에, 에너지 갭이 넓은 공액 고리이기도 하다. 따라서, 상기 치환기가 가지는 고리가 이들 고리뿐이므로, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 뿐만 아니라, 복소 고리 화합물의 흡수 피크가 가시광 영역보다 단파장측에 생길도록 제어할 수 있기 때문에, 이 복소 고리 화합물을 이용함으로써, 투광성이 높은 복합 재료를 얻을 수 있다.
- [0073] 특히, 상기 치환기가 가지는 고리는 벤젠 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 무기 화합물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않게 되는 것을 본 발명자들은 발견했다. 특히, 복소 고리 화합물과 무기 화합물의 혼합비에 있어서, 무기 화합물의 비율을 높여도, 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수는 거의 생기지 않는다. 구체적으로는 복소 고리 화합물과 무기 화합물의 혼합비가 질량비로 4:1~1:1(= 복소 고리 화합물:무기 화

합물)이어도, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않는다. 또한, 무기 화합물의 농도가 높으면 복합 재료의 도전성이 높아지기 때문에 바람직하다. 또, 본 발명자들은 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 거의 생기지 않음에도 불구하고, 발광 소자에 이용했을 때에는 양호한 캐리어 수송성·캐리어 주입성, 신뢰성을 발현할 수 있는 것을 알아냈다.

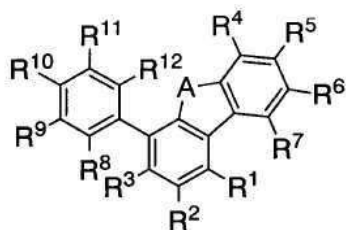
[0074] 또한, 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 페닐기가 결합하여, 페닐기가 1 이상의 치환기를 가지고, 페닐기 및 1 이상의 치환기의 탄소수의 총합이 12 이상 70 이하인 복소 고리 화합물을 이용하는 것이 바람직하다. 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격의 4위에 공액이 작은 페닐기가 결합한 복소 고리 화합물을 복합 재료에 이용함으로써, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있기 때문이다. 또, 페닐기는 공액이 작기 때문에, 페닐기에 치환기를 더 결합시켜 분자량을 증대시켰다고 하더라도, 넓은 에너지 갭을 유지할 수 있어 투광성 향상의 관점에서도 유효하다. 또한, 다이벤조티오펜이나 다이벤조퓨란이 4위에 별키한 부위(예를 들면, 상기의 페닐기를 포함하여 탄소수의 총합이 12 이상의 골격)를 가지는 경우, 다이벤조티오펜이나 다이벤조퓨란과 이 별키한 부위와의 입체 장애에 의해, 분자 전체가 입체적인 골격이 된다. 이것에 의해, 복합 재료의 막질이 안정화된다. 또, 이 복합 재료를 제작하려면, 이 복소 고리 화합물과 무기 화합물을 공중착하는 것이 바람직하지만, 이 경우는 이 복소 고리 화합물이 기화하기 쉬운 것이 바람직하다. 따라서, 분자량의 관점으로부터, 이 별키한 부위는 탄소수의 총합이 70 이하인 것이 바람직하다. 또한, 이 복소 고리 화합물의 분자량으로서는 1200 이하 정도가 바람직하다.

[0075] 이 1 이상의 치환기가 가지는 고리는 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 페난트렌 고리, 트라이페닐렌 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이러한 고리는 모두 캐리어 수송성(특히 정공 수송성)을 발현하는데 중요한 공액 고리이지만, 거기에 더하여, 에너지 갭이 넓은 공액 고리이기도 하다. 따라서, 치환기가 가지는 고리가 이들 고리뿐이므로, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 뿐만 아니라, 복소 고리 화합물의 흡수 피크가 가시광 영역보다 단파장측에 생기도록 제어할 수 있기 때문에, 이 복소 고리 화합물을 이용함으로써, 투광성이 높은 복합 재료를 얻을 수 있다.

[0076] 특히, 상기 1 이상의 치환기가 가지는 고리는 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 플루오렌 고리, 다이벤조티오펜 고리, 다이벤조퓨란 고리로부터 선택되는 일종 또는 복수종인 것이 바람직하다. 이것에 의해, 무기 화합물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않게 되는 것을, 본 발명자들은 찾아냈다. 특히, 복소 고리 화합물과 무기 화합물의 혼합비에 있어서, 무기 화합물의 비율을 높여도, 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수는 거의 생기지 않는다. 구체적으로는 복소 고리 화합물과 무기 화합물의 혼합비가 질량비로 4:1~1:1(=복소 고리 화합물:무기 화합물)이어도, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 거의 생기지 않는다. 또한, 무기 화합물의 농도가 높으면 복합 재료의 도전성이 높아지기 때문에 바람직하다. 또, 본 발명자들은 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 거의 생기지 않음에도 불구하고, 발광 소자에 이용했을 때에는 양호한 캐리어 수송성·캐리어 주입성, 신뢰성을 발현할 수 있는 것을 발견했다.

[0077] 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 이용할 수 있는 유기 화합물은 일반식 (G1)로 나타내어지는 복소 고리 화합물이다.

[0078] [일반식 (G1)]



(G1)

[0079]

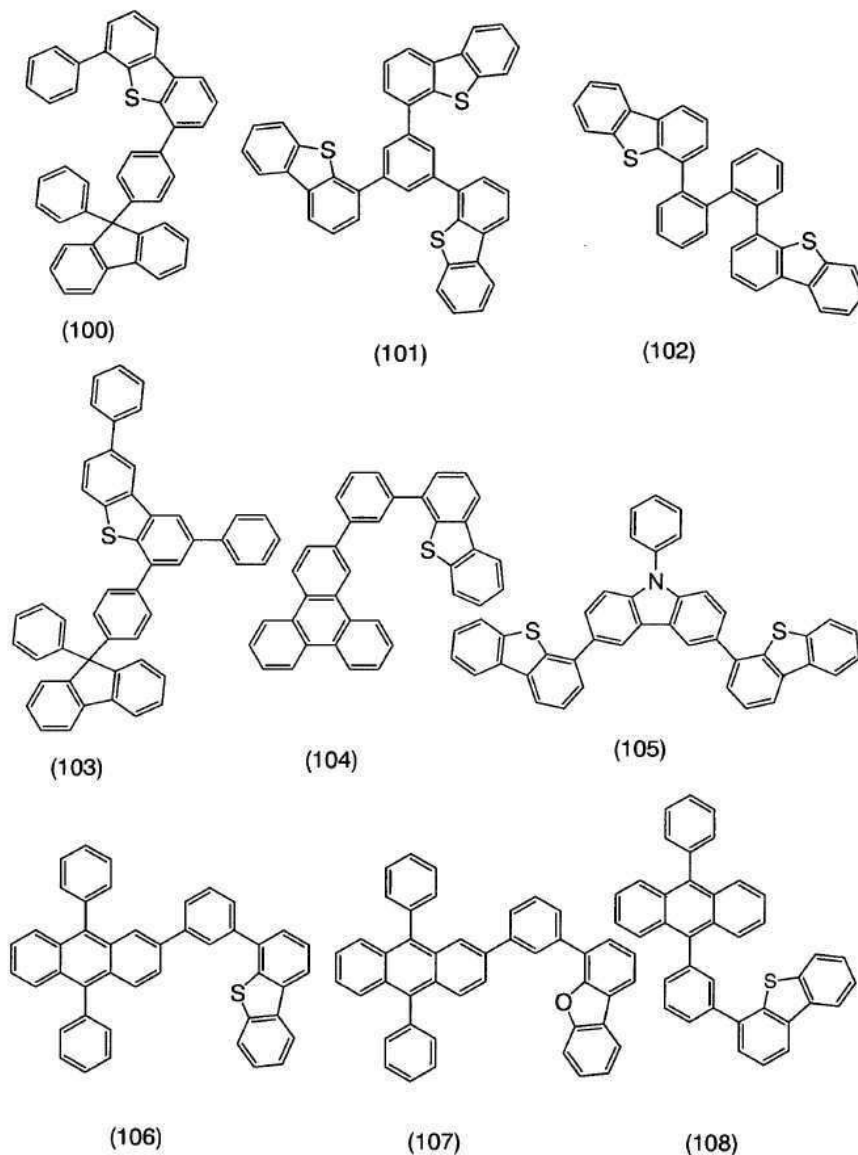
[0080] 일반식 (G1) 중, A는 산소 또는 유황을 나타내고, $R^1 \sim R^7$ 는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 고리를 구성하는 탄소수가 6~25의 아릴기를 나타내고, $R^8 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 나프틸기, 치환 혹은 무치환의 페난트릴기, 치환 혹은 무치환의 트라이페닐레닐기,

치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜일기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타낸다. 단, $R^8 \sim R^{12}$ 중, 적어도 하나는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 나프틸기, 치환 혹은 무치환의 페난트릴기, 치환 혹은 무치환의 트라이페닐레닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜일기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타낸다.

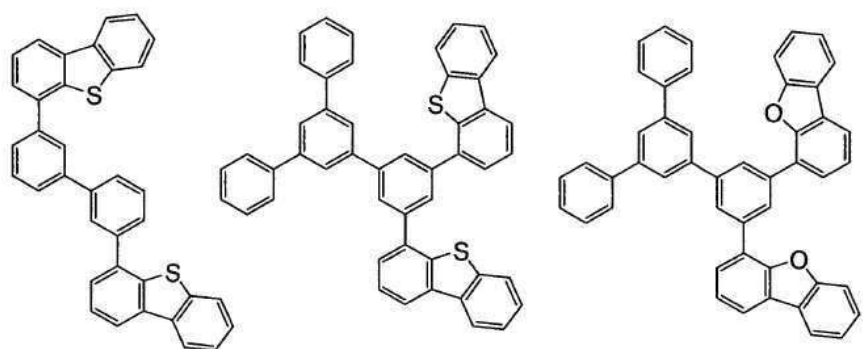
[0081] 특히, $R^8 \sim R^{12}$ 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜일기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타내는 것이 바람직하다. 단, $R^8 \sim R^{12}$ 중, 적어도 하나는 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 플루오레닐기, 치환 혹은 무치환의 다이벤조티오펜일기, 또는 치환 혹은 무치환의 다이벤조퓨라닐기를 나타낸다.

[0082] 이하의 구조식 (100)~구조식 (128)에 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 이용하는 것이 가능한 유기 화합물의 일례를 나타낸다.

[0083] [구조식 (100)~구조식 (128)]



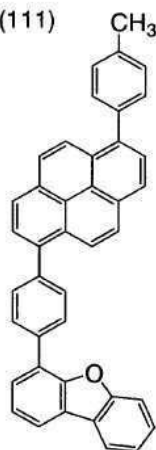
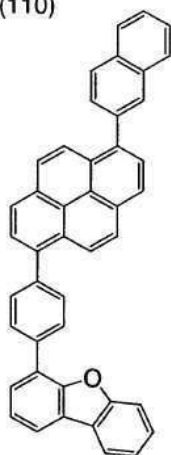
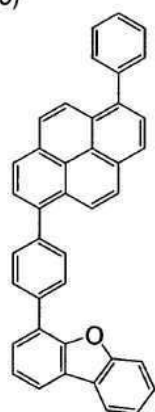
[0084]



(109)

(110)

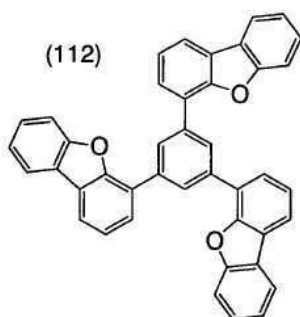
(111)



(112)

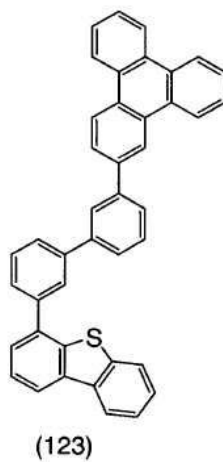
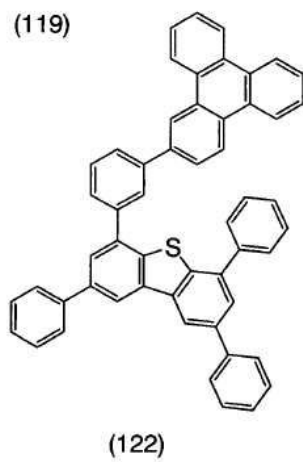
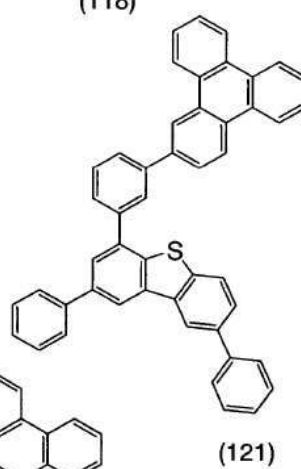
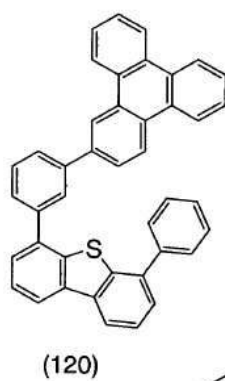
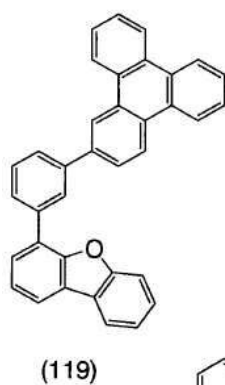
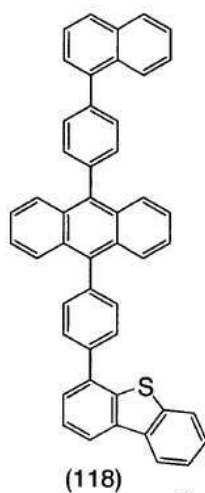
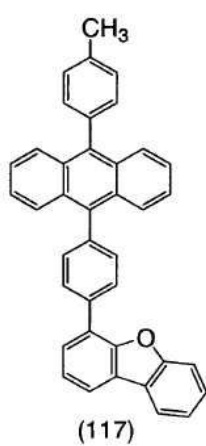
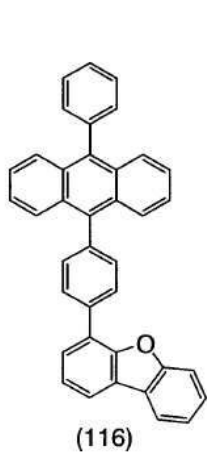
(113)

(114)

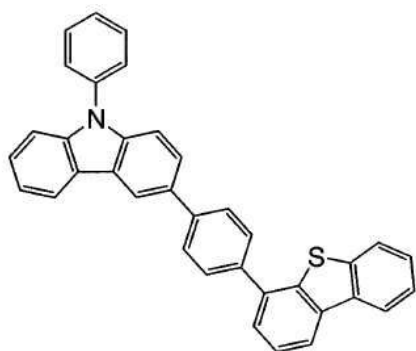


(115)

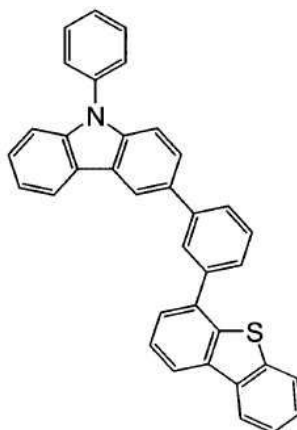
[0085]



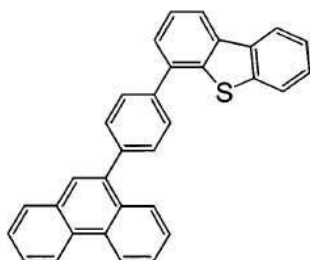
[0086]



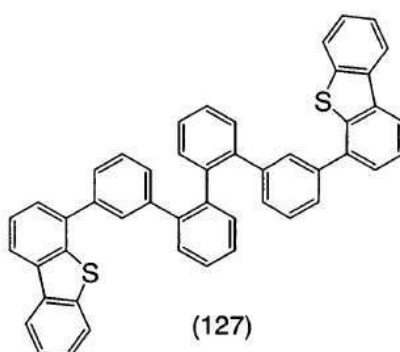
(124)



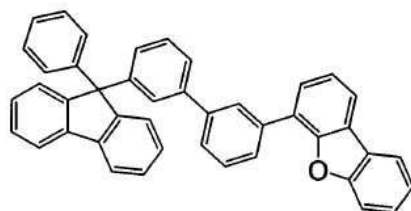
(125)



(126)



(127)



(128)

[0087]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

계속하여, 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 이용할 수 있는 무기 화합물에 대해 설명한다.

본 발명의 일 양태의 복합 재료에 이용하는 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 이용할 수 있다. 예를 들면, 염화철(III)이나 염화 알루미늄 등은 전자 수용성이 높은 무기 화합물의 일례이다.

또는 본 발명의 일 양태의 복합 재료에는 무기 화합물로서 천이 금속 산화물을 이용할 수 있다. 바람직하게는 원소 주기표에서의 4~8족에 속하는 금속의 산화물이 바람직하다. 특히 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 탄탈 산화물, 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물, 레늄 산화물, 루테튬 산화물, 크롬 산화물, 지르코늄 산화물, 하프늄 산화물, 은 산화물이 바람직하다. 이 중에서도 몰리브덴 산화물은 증착이 하기 쉽고, 흡습성이 낮고, 안정적이기 때문에 특히 취급하기 쉬운 재료이다.

천이 금속 산화물은 상술한 염화철(III) 등의 강력한 루이스산에 비하면, 전자 수용성은 그다지 높지 않다(반응성은 낮다)고 생각된다. 또, 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 양태인 복합 재료에 있어서는 전하 이동 상호작용에 기초한 광흡수의 발생이 억제된다(혹은 거의 발생하지 않는다). 이러한 것으로부터, 본 발명에 있어서, 천이 금속 산화물은 일반적인 의미에서의 전자 수용체로서 작용하고 있다는 증명은 하기 어렵다. 그러나 한편,

실시예에서 후술하는 바와 같이, 실험적으로는 전계를 인가했을 때에는 복소 고리 화합물 단체(單體)에서는 홀릴 수 없을 정도의 전류를 홀릴 수 있다는 사실이 있다. 따라서, 본 발명의 일 양태인 복합 재료에 있어서 전이 금속 산화물을 이용한 경우, 적어도 전계 인가의 어시스트에 의해 용이하게 캐리어가 발생하고 있는 것이라고 생각된다. 따라서 본 명세서에서는 적어도 전계 인가의 어시스트에 의해 캐리어가 발생하고 있다면, 복합 재료 중의 무기 화합물(상술한 바와 같은 전이 금속 산화물 등)은 전자 수용성을 가지는 것으로서 취급한다.

[0092] 이상에 설명한 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 포함되는 복소 고리 화합물의 HOMO 준위는 광전자 분광법에서의 측정값이 -5.7 eV 이하인 것이 바람직하다. 상술한 바와 같이, 다이벤조티오펜이나 다이벤조퓨란은 CV 측정에 의하면, HOMO 준위가 -6 eV 이하로 매우 낮다. 따라서, 다이벤조퓨란 골격 또는 다이벤조티오펜 골격을 포함하는 복소 고리 화합물 단체도, HOMO 준위를 -5.7 eV 이하라는 낮은 값을 취하는 것이 용이하다.

[0093] 복소 고리 화합물이 낮은 HOMO 준위를 가지는 경우, 다른 유기 화합물에 대한 정공 주입성은 우수하다고 생각되지만, Al이나 ITO로 대표되는 도전 재료(일 함수가 3~5 eV 정도)로부터 정공을 받는 것은 곤란하다고 생각된다. 그러나, 본 발명의 일 양태와 같은 복합 재료를 형성함으로써, 다른 유기 화합물에 대한 뛰어난 정공 주입성을 유지하면서, 전극으로부터의 정공 주입성의 문제점을 극복할 수 있다. 이러한 복합 재료의 성질은 발광 소자에 이용했을 때에, 구동 전압의 저감에 기여한다. 또, 투광성이 높기 때문에, 발광 효율을 높일 수 있다. 또, 깊은 HOMO 준위에 의해 캐리어의 축적을 방지할 수 있기 때문에, 장수명화를 달성할 수 있다.

[0094] 이상에 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 HOMO 준위가 낮고, 캐리어 수송성이 높은 재료이다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 뛰어난 재료이다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 생기기 어려운 재료이다.

[0095] 따라서, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 발광 소자나, 광전 변환 소자, 트랜지스터 등의 반도체 소자에 이용하는 것이 가능하다.

[0096] 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 캐리어 수송성 및 유기 화합물에 대한 캐리어 주입성이 뛰어나기 때문에, 발광 소자 등에 이용함으로써, 구동 전압을 저하시킬 수 있다.

[0097] 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료가 투광성을 가지기 때문에, 발광 소자 등에 이용함으로써, 높은 발광 효율을 실현할 수 있다.

[0098] 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전하의 축적을 억제하므로, 발광 소자 등에 이용함으로써, 긴 수명의 소자를 제작할 수 있다.

[0099] 또한, 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하는 것이 가능하다.

[0100]

[0101] (실시형태 2)

[0102] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대해 도 1을 이용하여 설명한다.

[0103] 본 실시형태의 발광 소자는 한쌍의 전극 간에 EL층(발광 물질을 포함하는 층)을 협지하여 형성된다. EL층은 적어도, 실시형태 1에 나타낸 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 포함하는 층과 발광층을 가진다. 또한, EL층은 그 다른 층을 가지고 있어도 좋다. 예를 들면, 전극으로부터 떨어진 곳에 발광 영역이 형성되도록, 즉 전극으로부터 떨어진 부위에서 캐리어의 재결합을 하도록, 캐리어 주입성이 높은 물질이나 캐리어 수송성이 높은 물질로 이루어지는 층을 구비하고 있어도 좋다. 본 명세서에서는 캐리어 주입성이 높은 물질이나 캐리어 수송성이 높은 물질로 이루어지는 층을 캐리어의 주입, 수송 등의 기능을 가지는 기능층이라고도 부른다. 기능층으로서 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 주입층, 전자 수송층 등을 이용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에서, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 포함하는 층은 정공 주입층으로서 이용한다.

[0104] 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 포함하는 층과 발광층과의 사이에, 한층 이상의 층(정공 수송층 등)을 형성하는 것이 바람직하다. 그럼으로써, 발광층에서 생긴 여기 에너지가, 이 복합 재료를 포함하는 층에 전해지는 것에 의한 소광(효율 저하)을 억제할 수 있어, 보다 고효율인 소자를 얻을 수 있다.

[0105] 도 1에 나타내는 발광 소자는 제 1 전극(101) 및 제 2 전극(108)의 한쌍의 전극 간에 EL층(102)이 형성되어 있다. EL층(102)은 제 1 전극(101) 위에 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입층(705)의 순으로 적층되어 있다. 또한, 본 실시형태에 나타내는 발광 소자에 있어서, 제 1 전극(101)은 양극으로서 기능하고, 제 2 전극(108)은 음극으로서 기능한다.

- [0106] 발광 소자의 지지체(도 1(A)의 기판(100) 참조)로서는 예를 들면 유리 기판, 석영 기판, 또는 플라스틱 기판 등을 이용할 수 있다. 또 가요성 기판을 이용해도 좋다. 가요성 기판이란, 굽힐 수 있는(flexible) 기판으로, 예를 들면, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에테르 설폰으로 이루어지는 플라스틱 기판 등을 들 수 있다. 또, 필름(폴리프로필렌, 폴리에스테르, 비닐, 폴리 불화 비닐, 염화 비닐 등으로 이루어짐), 무기 증착 필름 등을 이용할 수도 있다. 또한, 발광 소자의 지지체로서 기능하는 것이라면, 이것들 이외의 것이어도 좋다.
- [0107] 제 1 전극(101)로서는 다양한 금속, 합금, 도전성 화합물, 및 이들의 혼합물 등을 이용할 수 있다. 예를 들면, 산화 인듐 산화 주석(ITO: Indium Tin Oxide), 규소 혹은 산화 규소를 함유한 산화 인듐 산화 주석, 산화 인듐 산화 아연(Indium Zinc Oxide), 산화 텅스텐 및 산화 아연을 함유한 산화 인듐(IWZO) 등을 들 수 있다. 이러한 도전성 금속 산화물막은 통상 스퍼터링에 의해 성막되지만, 졸-겔법 등을 응용하여 제작해도 상관없다. 예를 들면, 산화 인듐 산화 아연막은 산화 인듐에 대해 1~20 wt%의 산화 아연을 더한 타겟을 이용하여 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다. 또, IWZO막은 산화 인듐에 대해 산화 텅스텐을 0.5~5 wt%, 산화 아연을 0.1~1 wt% 함유한 타겟을 이용하여 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다. 이 외에, 금, 백금, 니켈, 텅스텐, 크롬, 몰리브덴, 철, 코발트, 구리, 팔라듐, 또는 금속 재료의 질화물(예를 들면, 질화 티탄) 등을 들 수 있다.
- [0108] 제 1 전극(101)의 재료로서는 일 함수가 큰(일 함수가 4.0 eV 이상) 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 제 1 전극(101)과 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 포함하는 층이 접하는 구성의 발광 소자에 대해서는 제 1 전극(101)에 이용하는 재료는 일 함수가 큰 재료로 한정되지 않고, 일 함수가 작은 재료를 이용할 수도 있다. 예를 들면, 알루미늄, 은, 알루미늄을 포함하는 합금(예를 들면, Al-Si) 등을 이용할 수도 있다.
- [0109] 정공 주입층(701)은 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 포함하는 층이다.
- [0110] 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 이용하는 복소 고리 화합물(실시형태 1 참조)은 HOMO 준위가 낮고, 정공 수송층(702) 및 발광층(703)으로의 정공 주입성이 양호하다. 한편, 제 1 전극(101)과의 사이에 주입 장벽이 생겨, 제 1 전극(101)으로부터 정공이 주입되기 어렵다.
- [0111] 그러나, 본 발명의 일 양태의 발광 소자는 정공 주입층(701)에, 본 발명의 일 양태의 복합 재료(이 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 재료)를 이용하기 때문에, 제 1 전극(101)과 정공 주입층(701) 사이의 주입 장벽을 완화할 수 있다. 따라서, 제 1 전극(101)으로부터 발광층(703)까지의 주입 장벽이 작고, 캐리어 주입성이 높은 소자의 실현이 가능하게 되어, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 캐리어의 발생 효율이 높고, 캐리어 수송성이 높다. 그 때문에, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있다.
- [0113] 또, 이 복소 고리 화합물은 가시광 영역에 큰 흡수 피크가 생기지 않는다. 또한, 이 복소 고리 화합물은 HOMO 준위가 낮고, 이 무기 화합물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 생기기 어렵다. 따라서, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 가시광 영역에 흡수 피크가 생기기 어렵고, 높은 투광성을 가진다. 따라서, 이것으로부터도, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있다고 할 수 있다.
- [0114] 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전하의 축적을 억제할 수 있기 때문에, 긴 수명의 발광 소자를 제공할 수 있다.
- [0115] 정공 수송층(702)은 정공 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 정공 수송층(702)의 재료로서, 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 이용하는 복소 고리 화합물을 이용해도 좋다. 그 외, 정공 수송성이 높은 물질로서는 예를 들면, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(약칭: NPB 또는 α -NPB), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-다이페닐-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민(약칭: TPD), 4-페닐-4'-(9-페닐플루오렌-9-일)트라이페닐아민(약칭: BPAFLP), 4,4'-비스[N-(9,9-다이메틸플루오렌-2-일)-N-페닐아미노]바이페닐(약칭: DFDPBi), 4,4'-비스[N-(스피로-9,9'-바이플루오렌-2-일)-N-페닐아미노]바이페닐(약칭: BSPB) 등의 방향족 아민 화합물을 이용할 수 있다. 여기에 설명한 물질은 주로 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 가지는 물질이다. 단, 전자보다 정공의 수송성이 높은 물질이면, 이것들 이외의 것을 이용해도 좋다. 또한, 정공 수송성이 높은 물질을 포함하는 층은 단층의 것뿐만 아니라, 상기 물질로 이루어지는 층이 2층 이상 적층한 것으로 해도 좋다.
- [0116] 또, 정공 수송층(702)에는 4,4'-다이(N-카바졸릴)바이페닐(약칭: CBP), 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카바졸(약칭: CzPA), 9-페닐-3-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카바졸(약칭: PCzPA)와 같은 카바졸 유도체나, 2-

tert-부틸-9,10-다이(2-나프틸)안트라센(약칭 : t-BuDNA), 9,10-다이(2-나프틸)안트라센(약칭 : DNA), 9,10-다이페닐안트라센(약칭 : DPAnth)과 같은 안트라센 유도체를 이용해도 좋다.

[0117] 특히, 본 발명의 일 양태인 복합 재료에 있어서의 복소 고리 화합물은 낮은 HOMO 준위를 가지기 때문에, 정공 수송층에도 낮은 HOMO 준위를 가지는 재료를 적용할 수 있다. 이러한 구성으로 함으로써, 발광층과 정공 수송층과의 계면에서의 전하의 축적을 막을 수 있어, 발광 소자를 장수명화 할 수 있다. 구체적으로는 정공 수송층의 HOMO 준위는 -5.6 eV 이하인 것이 바람직하다. 또, 이러한 관점으로부터, 정공 수송층에 이용하는 화합물로서는 카바졸 유도체, 다이벤조티오펜 유도체, 다이벤조퓨란 유도체, 안트라센 유도체 등이 바람직하다.

[0118] 또한, 정공 수송층(702)에는 폴리(N-비닐카바졸)(약칭 : PVK), 폴리(4-비닐트라이페닐아민)(약칭 : PVTTPA), 폴리[N-(4-{N'-[4-(4-다이페닐아미노)페닐]페닐-N'-페닐아미노}페닐)메타크릴아미드](약칭 : PTPDMA), 폴리[N,N'-비스(4-부틸페닐)-N,N'-비스(페닐)벤지딘](약칭 : Poly-TPD) 등의 고분자 화합물을 이용할 수도 있다.

[0119] 발광층(703)은 발광성의 유기 화합물을 포함하는 층이다. 발광성의 유기 화합물로서는 예를 들면, 형광을 발광하는 형광성 화합물이나 인광을 발광하는 인광성 화합물을 이용할 수 있다.

[0120] 발광층(703)에 이용할 수 있는 형광성 화합물로서는 예를 들면, 청색계의 발광 재료로서, N,N'-비스[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N,N'-다이페닐스티벤-4,4'-다이아민(약칭 : YGA2S), 4-(9H-카바졸-9-일)-4'-(10-페닐-9-안트릴)트라이페닐아민(약칭 : YGAPA), 4-(10-페닐-9-안트릴)-4'-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)트라이페닐아민(약칭 : PCBAPA) 등을 들 수 있다. 또, 녹색계의 발광 재료로서, N-(9,10-다이페닐-2-안트릴)-N,9-다이페닐-9H-카바졸-3-아민(약칭 : 2PCAPA), N-[9,10-비스(1,1'-바이페닐-2-일)-2-안트릴]-N,9-다이페닐-9H-카바졸-3-아민(약칭 : 2PCABPhA), N-(9,10-다이페닐-2-안트릴)-N,N',N'-트라이페닐-1,4-페닐렌다이아민(약칭 : 2DPAPA), N-[9,10-비스(1,1'-바이페닐-2-일)-2-안트릴]-N,N',N'-트라이페닐-1,4-페닐렌다이아민(약칭 : 2DPABPhA), N-[9,10-비스(1,1'-바이페닐-2-일)]-N-[4-(9H-카바졸-9-일)페닐]-N-페닐안트라센-2-아민(약칭 : 2YGABPhA), N,N,9-트라이페닐안트라센-9-아민(약칭 : DPhAPhA) 등을 들 수 있다. 또, 황색계의 발광 재료로서, 루브렌, 5,12-비스(1,1'-바이페닐-4-일)-6,11-다이페닐테트라센(약칭 : BPT) 등을 들 수 있다. 또, 적색계의 발광 재료로서, N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)테트라센-5,11-다이아민(약칭 : p-mPhTD), 7,14-다이페닐-N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)아세나프토[1,2-a]플루오란텐-3,10-다이아민(약칭 : p-mPhAFD) 등을 들 수 있다.

[0121] 또, 발광층(703)에 이용할 수 있는 인광성 화합물로서는 예를 들면, 청색계의 발광 재료로서, 비스[2-(4',6'-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}]이리듐(III)테트라키스(1-피라졸릴)보레이트(약칭 : FIr6), 비스[2-(4',6'-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}]이리듐(III)피콜리네이트(약칭 : FIrp_{pic}), 비스{2-[3',5'-비스(트라이플루오로메틸)페닐]피리디나토-N,C^{2'}}이리듐(III)피콜리네이트(약칭 : Ir(CF₃ppy)₂(pic)), 비스[2-(4',6'-다이플루오로페닐)피리디나토-N,C^{2'}]이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : FIr(acac)) 등을 들 수 있다. 또, 녹색계의 발광 재료로서, 트리스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)(약칭 : Ir(ppy)₃), 비스(2-페닐피리디나토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(ppy)₂(acac)), 비스(1,2-다이페닐-1H-벤즈이미다졸라토)이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(pbi)₂(acac)), 비스(벤조[h]퀴놀리나토)이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(bzq)₂(acac)), 트리스(벤조[h]퀴놀리나토)이리듐(III)(약칭 : Ir(bzq)₃) 등을 들 수 있다. 또, 황색계의 발광 재료로서, 비스(2,4-다이페닐-1,3-옥사졸라토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(dpo)₂(acac)), 비스[2-(4'-피플루오로페닐)피리디나토]이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(p-PF-ph)₂(acac)), 비스(2-페닐벤조티아졸라토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(bt)₂(acac)), (아세틸아세토나토)비스[2,3-비스(4-플루오로페닐)-5-메틸피라지나토]이리듐(III)(약칭 : Ir(Fdppr-Me)₂(acac)), (아세틸아세토나토)비스{2-(4-메톡시페닐)-3,5-다이메틸피라지나토}이리듐(III)(약칭 : Ir(dmmoppr)₂(acac)) 등을 들 수 있다. 또, 오렌지색계의 발광 재료로서, 트리스(2-페닐퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III)(약칭 : Ir(pq)₃), 비스(2-페닐퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(pq)₂(acac)), (아세틸아세토나토)비스(3,5-다이메틸-2-페닐피라지나토)이리듐(III)(약칭 : Ir(mppr-Me)₂(acac)), (아세틸아세토나토)비스(5-이소프로필-3-메틸-2-페닐피라지

나토)이리듐(III)(약칭 : Ir(mppr-iPr)₂(acac)) 등을 들 수 있다. 또, 적색계의 발광 재료로서, 비스[2-(2'-벤조[4,5- α]티에닐)페리디나토-N,C^{3'}]이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(btp)₂(acac)), 비스(1-페닐이소퀴놀리나토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭 : Ir(piq)₂(acac)), (아세틸아세토나토)비스[2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴녹살리나토]이리듐(III)(약칭 : Ir(Fdpq)₂(acac)), (아세틸아세토나토)비스(2,3,5-트라이페닐피라지나토)이리듐(III)(약칭 : Ir(tppr)₂(acac)), (디피발로일메타나토)비스(2,3,5-트라이페닐피라지나토)이리듐(III)(약칭 : Ir(tppr)₂(dpm)), (2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르피린)백금(II)(약칭 : PtOEP) 등의 유기 금속 착체를 들 수 있다. 또, 트리스(아세틸아세토나토)(모노페난트롤린)테르븀(III)(약칭 : Tb(acac)₃(Phen)), 트리스(1,3-다이페닐-1,3-프로판디옥사토)(모노페난트롤린)유로퓸(III)(약칭 : Eu(DBM)₃(Phen)), 트리스[1-(2-테노일)-3,3,3-트라이플루오로아세토나토](모노페난트롤린)유로퓸(III)(약칭 : Eu(TTA)₃(Phen)) 등의 희토류 금속 착체는 희토류 금속 이온으로부터의 발광(다른 다중도 간의 전자 천이)이기 때문에, 인광성 화합물로서 이용할 수 있다.

[0122] 또한, 발광층(703)으로서는 상술한 발광성의 유기 화합물(게스트 재료)을 다른 물질(호스트 재료)에 분산시킨 구성으로 해도 좋다. 호스트 재료로서는 각종의 것을 이용할 수 있고, 발광성의 물질보다 최저 공궤도 준위(LUMO 준위)가 높고, HOMO 준위가 낮은 물질을 이용하는 것이 바람직하다.

[0123] 호스트 재료로서는, 구체적으로는, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(약칭 : Alq), 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(약칭 : Almq₃), 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨(II)(약칭 : BeBq₂), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III)(약칭 : BA1q), 비스(8-퀴놀리놀라토)아연(II)(약칭 : Znq), 비스[2-(2-벤즈옥사졸릴)페놀라토]아연(II)(약칭 : ZnPBO), 비스[2-(2-벤조티아졸릴)페놀라토]아연(II)(약칭 : ZnBTZ) 등의 금속 착체, 2-(4-비페닐일)-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-비페닐일)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(약칭 : TAZ), 2,2',2''-(1,3,5-벤젠트리일)트리스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(약칭 : TPBI), 바소페난트롤린(약칭 : BPhen), 바소큐프로인(약칭 : BCP) 등의 복소 고리 화합물이나, 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카바졸(약칭 : CzPA), 3,6-다이페닐-9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카바졸(약칭 : DPCzPA), 9,10-비스(3,5-다이페닐페닐)안트라센(약칭 : DPPA), 9,10-다이(2-나프틸)안트라센(약칭 : DNA), 2-tert-부틸-9,10-다이(2-나프틸)안트라센(약칭 : t-BuDNA), 9,9'-바이안트릴(약칭 : BANT), 9,9'-(스틸벤-3,3'-다이일)다이페난트렌(약칭 : DPNS), 9,9'-(스틸벤-4,4'-다이일)다이페난트렌(약칭 : DPNS2), 3,3',3''-(벤젠-1,3,5-트리일)트라이피렌(약칭 : TPB3), 9,10-다이페닐안트라센(약칭 : DPAnth), 6,12-다이메톡시-5,11-다이페닐크리센 등의 축합 방향족 화합물, N,N-다이페닐-9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카바졸-3-아민(약칭 : CzA1PA), 4-(10-페닐-9-안트릴)트라이페닐아민(약칭 : DPhPA), N,9-다이페닐-N-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카바졸-3-아민(약칭 : PCAPA), N,9-다이페닐-N-{4-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]페닐}-9H-카바졸-3-아민(약칭 : PCAPBA), N-(9,10-다이페닐-2-안트릴)-N,9-다이페닐-9H-카바졸-3-아민(약칭 : 2PCAPA), NPB(또는 α -NPB), TPD, DFLDPBi, BSPB 등의 방향족 아민 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0124] 또, 호스트 재료는 복수종 이용할 수 있다. 예를 들면, 결정화를 억제하기 위해서 루브렌 등의 결정화를 억제하는 물질을 더 첨가해도 좋다. 또, 게스트 재료로의 에너지 이동을 보다 효율 좋게 행하기 위해 NPB, 혹은 Alq 등을 더 첨가해도 좋다.

[0125] 게스트 재료를 호스트 재료에 분산시킨 구성으로 함으로써, 발광층(703)의 결정화를 억제할 수 있다. 또, 게스트 재료의 농도가 높은 것에 의한 농도 소광을 억제할 수 있다.

[0126] 또, 발광층(703)으로서 고분자 화합물을 이용할 수 있다. 구체적으로는 청색계의 발광 재료로서, 폴리(9,9-다이옥틸플루오렌-2,7-다이일)(약칭 : PFO), 폴리[(9,9-다이옥틸플루오렌-2,7-다이일)-co-(2,5-다이메톡시벤젠-1,4-다이일)](약칭 : PF-DMOP), 폴리[(9,9-다이옥틸플루오렌-2,7-다이일)-co-[N,N'-다이-(p-부틸페닐)-1,4-다이아미노벤젠]](약칭 : TAB-PFH) 등을 들 수 있다. 또, 녹색계의 발광 재료로서, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(약칭 : PPV), 폴리[(9,9-다이헥실플루오렌-2,7-다이일)-alt-co-(벤조[2,1,3]티아디아졸-4,7-다이일)](약칭 : PFBT), 폴리[(9,9-다이옥틸-2,7-다이비닐렌플루오레닐렌)-alt-co-(2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-페닐렌)] 등을 들 수 있다. 또, 오렌지색~적색계의 발광 재료로서, 폴리[2-메톡시-5-(2'-에틸헥속시)-1,4-페닐렌비닐렌](약칭 : MEH-PPV), 폴리(3-부틸티오펜-2,5-다이일)(약칭 : R4-PAT), 폴리[(9,9-다이헥실-2,7-비스(1-시아노비닐렌)플루오

레닐렌]-alt-co-[2,5-비스(N,N'-다이페닐아미노)-1,4-페닐렌]}, 폴리{[2-메톡시-5-(2-에틸헥실록시)-1,4-비스(1-시아노비닐렌페닐렌)]-alt-co-[2,5-비스(N,N'-다이페닐아미노)-1,4-페닐렌]}(약칭 : CN-PPV-DPD) 등을 들 수 있다.

[0127] 또, 복수의 발광층을 형성하여 각각의 발광층의 발광색을 다른 것으로 함으로써, 발광 소자 전체적으로, 원하는 색의 발광을 얻을 수 있다. 예를 들면, 2개의 발광층을 가지는 발광 소자에 있어서, 제 1 발광층의 발광색과 제 2 발광층의 발광색을 보색의 관계가 되도록 함으로써, 발광 소자 전체적으로 백색 발광하는 발광 소자를 얻는 것도 가능하다. 또한, 보색이란, 혼합하면 무채색이 되는 색들간의 관계를 말한다. 즉, 보색의 관계에 있는 색을 발광하는 물질로부터 얻어진 광을 혼합하면, 백색 발광을 얻을 수 있다. 또, 3개 이상의 발광층을 가지는 발광 소자의 경우에도 마찬가지이다.

[0128] 전자 수송층(704)은 전자 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 수송성이 높은 물질로서는 예를 들면, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(약칭 : Alq), 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(약칭 : Almq₃), 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨(약칭 : BeBq₂), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(약칭 : BAAlq) 등, 퀴놀린 골격 또는 벤조퀴놀린 골격을 가지는 금속 착체 등을 들 수 있다. 또, 이 외에, 비스[2-(2-하이드록시페닐)벤즈옥사졸라토]아연(약칭 : Zn(BOX)₂), 비스[2-(2-하이드록시페닐)벤조티아졸라토]아연(약칭 : Zn(BTZ)₂) 등의 옥사졸계, 티아졸계 배위자를 가지는 금속 착체 등도 이용할 수 있다. 또한, 금속 착체 이외에도, 2-(4-비페닐일)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(약칭 : PBD)나, 1,3-비스[5-(p-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠(약칭 : OXD-7), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(약칭 : TAZ), 바소페난트롤린(약칭 : BPhen), 바소큐프로인(약칭 : BCP) 등도 이용할 수 있다. 여기에 설명한 물질은 주로 10^{-6} cm²/Vs 이상의 전자 이동도를 가지는 물질이다. 또, 전자 수송층은 단층의 것뿐만 아니라, 상기 물질로 이루어지는 층이 2층 이상 적층한 것으로 해도 좋다.

[0129] 전자 주입층(705)은 전자 주입성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 주입층(705)에는 리튬, 세슘, 칼슘, 불화 리튬, 불화 세슘, 불화 칼슘, 리튬 산화물 등과 같은 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 또는 그들의 화합물을 이용할 수 있다. 또, 불화 에르븀과 같은 희토류 금속 화합물을 이용할 수 있다. 또, 상술한 전자 수송층(704)을 구성하는 물질을 이용할 수도 있다.

[0130] 또한, 상술한 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입층(705)은 각각, 증착법(진공 증착법을 포함함), 잉크젯법, 도포법 등의 방법으로 형성할 수 있다.

[0131] 도 2(A)에 나타내는 발광 소자는 기판(100) 위에서, 제 1 전극(101) 및 제 2 전극(108)의 한쌍의 전극 사이에, EL층(102)이 형성되어 있다. EL층(102)은 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입층(705)을 가지고 있다. 도 2(A)에서의 발광 소자는 기판(100) 위에, 음극으로서 기능하는 제 2 전극(108)과 제 2 전극(108) 위에 순차로 적층한 전자 주입층(705), 전자 수송층(704), 발광층(703), 정공 수송층(702), 정공 주입층(701)과, 그 위에 형성된 양극으로서 기능하는 제 1 전극(101)으로 구성되어 있다.

[0132] 또, 각각의 EL층의 발광색을 다른 것으로 함으로써, 발광 소자 전체적으로, 원하는 색의 발광을 얻을 수 있다. 예를 들면, 2개의 EL층을 가지는 발광 소자에 있어서, 제 1 EL층의 발광색과 제 2 EL층의 발광색을 보색의 관계가 되도록 함으로써, 발광 소자 전체적으로 백색 발광하는 발광 소자를 얻는 것도 가능하다. 또, 3개 이상의 EL층을 가지는 발광 소자의 경우에도 마찬가지이다.

[0133] EL층은 도 1(B)에 나타내는 바와 같이, 제 1 전극(101)과 제 2 전극(108)과의 사이에 복수 적층되어 있어도 좋다. 이 경우, 적층된 제 1 EL층(800)과 제 2 EL층(801)과의 사이에는 전하 발생층(803)을 형성하는 것이 바람직하다. 전하 발생층(803)은 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용하여 형성할 수 있다. 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전압 인가 시의 캐리어의 발생 효율이 높고, 정공 수송성이 높다. 그 때문에, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 실현할 수 있다. 또, 발광 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있다.

[0134] 또, 이 복소 고리 화합물은 흡수 피크가 가시광 영역에 생기기 어렵다. 또, 이 복소 고리 화합물은 HOMO 준위가 낮고, 이 무기 화합물과의 사이에, 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수가 생기기 어렵고, 따라서, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 가시광 영역에 흡수 피크가 생기기 어렵고, 높은 투광성을 가진다. 따라서, 이것으로부터도, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있다고 할 수 있다.

- [0135] 또, 전하 발생층(803)은 본 발명의 일 양태의 복합 재료로 이루어지는 층과 다른 재료로 이루어지는 층이라는 적층 구조로 해도 좋다. 이 경우, 다른 재료로 이루어지는 층으로서는 전자 공여성 물질과 전자 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이나, 투명 도전막으로 이루어지는 층 등을 이용할 수 있다. 이러한 구성을 가지는 발광 소자는 에너지의 이동이나 소광 등의 문제가 일어나기 어렵고, 재료의 선택의 폭이 넓어짐으로써 높은 발광 효율과 긴 수명을 겸비하는 발광 소자로 하는 것이 용이하다. 또, 한쪽의 EL층에서 인광 발광, 다른 한쪽에서 형광 발광을 얻는 것도 용이하다. 이 구조는 상술한 EL층의 구조와 조합하여 이용할 수 있다.
- [0136] 마찬가지로, 도 2(B)에 나타내는 바와 같이, 3개 이상의 EL층(802)을 적층한 발광 소자도 적용할 수 있다. 본 실시형태에 관한 발광 소자와 같이, 한쌍의 전극 간에, 전하 발생층을 사이에 끼우고 복수의 EL층을 배치함으로써, 전류 밀도를 낮게 유지한 채로, 고휘도로 발광하는 긴 수명 소자를 실현할 수 있다.
- [0137] EL층은 도 1(C)에 나타내는 바와 같이, 제 1 전극(101)과 제 2 전극(108)과의 사이에, 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 전자 수송층(704), 전자 주입 버퍼층(706), 전자 릴레이층(707), 및 제 2 전극(108)과 접하는 복합 재료층(708)을 가지고 있어도 좋다.
- [0138] 제 2 전극(108)과 접하는 복합 재료층(708)을 형성함으로써, 특히 스퍼터링법을 이용하여 제 2 전극(108)을 형성할 때에, EL층(102)이 받는 데미지를 저감할 수 있기 때문에, 바람직하다. 복합 재료층(708)은 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용할 수 있다.
- [0139] 또한, 전자 주입 버퍼층(706)을 형성함으로써, 복합 재료층(708)과 전자 수송층(704)과의 사이의 주입 장벽을 완화할 수 있기 때문에, 복합 재료층(708)에서 생긴 전자를 전자 수송층(704)에 용이하게 주입할 수 있다.
- [0140] 전자 주입 버퍼층(706)에는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 및 이들의 화합물(알칼리 금속 화합물(산화 리튬 등의 산화물, 할로겐화물, 탄산 리튬이나 탄산 세슘 등의 탄산염을 포함함), 알칼리토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함), 또는 희토류 금속의 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함)) 등의 전자 주입성이 높은 물질을 이용하는 것이 가능하다.
- [0141] 또, 전자 주입 버퍼층(706)이, 전자 수송성이 높은 물질과 도너성 물질을 포함하여 형성되는 경우에는 전자 수송성이 높은 물질에 대하여 질량비로, 0.001 이상 0.1 이하의 비율로 도너성 물질을 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 도너성 물질로서는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속, 및 이들의 화합물(알칼리 금속 화합물(산화 리튬 등의 산화물, 할로겐화물, 탄산 리튬이나 탄산 세슘 등의 탄산염을 포함함), 알칼리토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함), 또는 희토류 금속의 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함)) 외, 테트라티아나프타센(약칭: TTN), 니켈로센, 데카메틸니켈로센 등의 유기 화합물을 이용할 수도 있다. 또한, 전자 수송성이 높은 물질로서는 앞에서 설명한 전자 수송층(704)의 재료와 같은 재료를 이용하여 형성할 수 있다.
- [0142] 또한, 전자 주입 버퍼층(706)과 복합 재료층(708) 사이에, 전자 릴레이층(707)을 형성하는 것이 바람직하다. 전자 릴레이층(707)은 반드시 형성할 필요는 없지만, 전자 수송성이 높은 전자 릴레이층(707)을 형성함으로써, 전자 주입 버퍼층(706)에 전자를 신속하게 보내는 것이 가능해진다.
- [0143] 복합 재료층(708)과 전자 주입 버퍼층(706) 사이에 전자 릴레이층(707)이 끼워진 구조는 복합 재료층(708)에 포함되는 엑셉터성 물질과 전자 주입 버퍼층(706)에 포함되는 도너성 물질이 상호 작용을 받기 어렵고, 서로의 기능을 저해하기 어려운 구조이다. 따라서, 구동 전압의 상승을 억제할 수 있다.
- [0144] 전자 릴레이층(707)은 전자 수송성이 높은 물질을 포함하고, 이 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위는 복합 재료층(708)에 포함되는 엑셉터성 물질의 LUMO 준위와, 전자 수송층(704)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위와의 사이가 되도록 형성한다. 또, 전자 릴레이층(707)이 도너성 물질을 포함하는 경우에는 이 도너성 물질의 도너 준위도 복합 재료층(708)에 포함되는 엑셉터성 물질의 LUMO 준위와 전자 수송층(704)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위와의 사이가 되도록 한다. 구체적인 에너지 준위의 수치로서는 전자 릴레이층(707)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질의 LUMO 준위는 -5.0 eV 이상, 바람직하게는 -5.0 eV 이상 -3.0 eV 이하로 하면 좋다.
- [0145] 전자 릴레이층(707)에 포함되는 전자 수송성이 높은 물질로서는 프탈로시아닌계의 재료 또는 금속-산소 결합과 방향족 배위자를 가지는 금속 착체를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0146] 전자 릴레이층(707)에 포함되는 프탈로시아닌계 재료로서는, 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)의 어느 것인가를 이용하는 것이 바람직하다.

- [0147] 전자 릴레이층(707)에 포함되는 금속-산소 결합과 방향족 배위자를 가지는 금속 착체로서는 금속-산소의 이중 결합을 가지는 금속 착체를 이용하는 것이 바람직하다. 금속-산소의 이중 결합은 엑셉터성(전자를 수용하기 쉬운 성질)을 가지기 때문에, 전자의 이동(수수)이 보다 용이하게 된다. 또, 금속-산소의 이중 결합을 가지는 금속 착체는 안정적이라고 생각된다. 따라서, 금속-산소의 이중 결합을 가지는 금속 착체를 이용함으로써 발광 소자를 저전압에서 보다 안정적으로 구동하는 것이 가능하게 된다.
- [0148] 금속-산소 결합과 방향족 배위자를 가지는 금속 착체로서는, 프탈로시아닌계 재료가 바람직하다. 구체적으로는 VOPc(Vanadyl phthalocyanine), SnOPc(Phthalocyanine tin(IV) oxide complex) 및 TiOPc(Phthalocyanine titanium oxide complex)의 어느 것인가는 분자 구조적으로 금속-산소의 이중 결합이 다른 분자에 대하여 작용하기 쉽고, 엑셉터성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0149] 또한, 상술한 프탈로시아닌계 재료로서는 폐녹시기를 가지는 것이 바람직하다는 점을 주목하라. 구체적으로는 PhO-VOPc와 같은 폐녹시기를 가지는 프탈로시아닌 유도체가 바람직하다. 폐녹시기를 가지는 프탈로시아닌 유도체는 용매에 가용이다. 따라서, 발광 소자를 형성하는데 있어서 취급하기 쉽다는 이점을 가진다. 또, 용매에 가용이기 때문에, 성막에 이용하는 장치의 유지(maintenance)가 용이하게 된다는 이점을 가진다.
- [0150] 전자 릴레이층(707)은 도너성 물질을 더 포함하고 있어도 좋다. 도너성 물질로서는 알칼리 금속, 알칼리토류 금속, 희토류 금속 및 이들의 화합물(알칼리 금속 화합물(산화 리튬 등의 산화물, 할로겐화물, 탄산 리튬이나 탄산 세슘 등의 탄산염을 포함함), 알칼리토류 금속 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함), 또는 희토류 금속의 화합물(산화물, 할로겐화물, 탄산염을 포함함)) 외, 테트라티아나프타센(약칭 : TTN), 니켈로센, 데카메틸니켈로센 등의 유기 화합물을 이용할 수 있다. 전자 릴레이층(707)에 이들 도너성 물질을 포함시킴으로써, 전자의 이동이 용이하게 되어, 발광 소자를 보다 저전압으로 구동하는 것이 가능하게 된다.
- [0151] 전자 릴레이층(707)에 도너성 물질을 포함시킨 경우, 전자 수송성이 높은 물질로서는 상기한 재료 외에, 복합 재료층(708)에 포함되는 엑셉터성 물질의 엑셉터 준위보다 높은 LUMO 준위를 가지는 물질을 이용할 수 있다. 구체적인 에너지 준위로서는 -5.0 eV 이상, 바람직하게는 -5.0 eV 이상 -3.0 eV 이하의 범위에 LUMO 준위를 가지는 물질을 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 물질로서는 예를 들면, 페릴렌 유도체나, 함질소 축합 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 함질소 축합 방향족 화합물은 안정적이기 때문에, 전자 릴레이층(707)을 형성하기 위해 이용하는 재료로서 바람직한 재료이다.
- [0152] 페릴렌 유도체의 구체적인 예로서는, 3,4,9,10-페릴렌테트라카본산 이무수물(약칭 : PTCDA), 3,4,9,10-페릴렌테트라카본산-비스-벤즈이미다졸(약칭 : PTCBI), N,N'-다이옥틸-3,4,9,10-페릴렌테트라카본산 다이이미드(약칭 : PTCDI-C8H), N,N'-다이헥실-3,4,9,10-페릴렌테트라카본산 다이이미드(약칭 : Hex PTC) 등을 들 수 있다.
- [0153] 또, 함질소 축합 방향족 화합물의 구체적인 예로서는, 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린-2,3-다이카보니트릴(약칭 : PPDN), 2,3,6,7,10,11-헥사시아노-1,4,5,8,9,12-헥사아자트리페닐렌(약칭 : HAT(CN)₆), 2,3-다이페닐피리도[2,3-b]피라진(약칭 : 2PYPR), 2,3-비스(4-플루오로페닐)피리도[2,3-b]피라진(약칭 : F2PYPR) 등을 들 수 있다.
- [0154] 그 외에도, 7,7,8,8-테트라시아노퀴노다이에탄(약칭 : TCNQ), 1,4,5,8-나프탈렌테트라카본산 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-나프탈렌테트라카본산 다이이미드(약칭 : NTCDI-C8F), 3',4'-다이부틸-5,5''-비스(다이시아노메틸렌)-5,5''-다이하이드로-2,2':5',2''-터티오펜(약칭 : DCMT), 메타노풀러렌(예를 들면, [6,6]-페닐 C₆₁ 낙산 메틸 에스테르) 등을 이용할 수 있다.
- [0155] 또한, 전자 릴레이층(707)에 도너성 물질을 포함시킨 경우, 전자 수송성이 높은 물질과 도너성 물질과의 공중착 등의 방법에 의해 전자 릴레이층(707)을 형성하면 좋다.
- [0156] 정공 주입층(701), 정공 수송층(702), 발광층(703), 및 전자 수송층(704)은 상술한 재료를 이용하여 각각 형성하면 좋다.
- [0157] 또한, 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하는 것이 가능하다.
- [0158]

- [0159] (실시형태 3)
- [0160] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 양태의, 발광 소자를 가지는 발광 장치에 대해 도 3을 이용하여 설명한다. 또한, 도 3(A)은 발광 장치를 나타내는 상면도, 도 3(B)은 도 3(A)을 A-B 및 C-D로 절단한 단면도이다.
- [0161] 도 3(A)에 있어서, 점선으로 나타난 부호 401은 구동 회로부(소스측 구동 회로), 부호 402는 화소부, 부호 403은 구동 회로부(게이트측 구동 회로)이다. 또한, 부호 404는 봉지(封止) 기관, 부호 405는 실재이며, 실재(405)로 둘러싸인 내측은 공간으로 되어 있다.
- [0162] 또한, 리드 배선(408)은 소스측 구동 회로(401) 및 게이트측 구동 회로(403)에 입력되는 신호를 전송하기 위한 배선이며, 외부 입력 단자가 되는 FPC(Flexible Printed Circuit)(409)로부터 비디오 신호, 클록 신호, 스타트 신호, 리셋 신호 등을 받는다. 또한, 여기에서는 FPC밖에 도시하지 않았지만, 이 FPC에는 프린트 배선 기관(PWB)이 부착되어 있어도 좋다. 본 명세서에서의 발광 장치에는 발광 장치 본체뿐만 아니라, 거기에 FPC 또는 PWB가 장착된 상태도 포함하는 것으로 한다.
- [0163] 다음에, 단면 구조에 대해 도 3(B)을 이용하여 설명한다. 소자 기관(410) 위에는 구동 회로부 및 화소부가 형성되어 있지만, 여기에서는 구동 회로부인 소스측 구동 회로(401)와 화소부(402) 중의 하나의 화소가 도시되어 있다.
- [0164] 또한, 소스측 구동 회로(401)는 n채널형 TFT(423)와 p채널형 TFT(424)를 조합한 CMOS 회로가 형성된다. 또한, 구동 회로는 TFT로 형성되는 다양한 CMOS 회로, PMOS 회로 또는 NMOS 회로로 형성해도 좋다. 또한, 본 실시형태에서는 기관 위에 구동 회로를 형성한 드라이버 일체형을 나타내지만, 반드시 그럴 필요는 없고, 구동 회로를 기관 위가 아니라 외부에 형성할 수도 있다.
- [0165] 또한, 화소부(402)는 스위칭용 TFT(411)와, 전류 제어용 TFT(412)와 그 드레인에 전기적으로 접속된 제 1 전극(413)을 포함하는 복수의 화소에 의해 형성된다. 또한, 제 1 전극(413)의 단부를 덮어 절연물(414)이 형성되어 있다. 여기에서는 포지티브형의 감광성 아크릴 수지막을 이용함으로써 형성한다.
- [0166] 또한, 피복성을 양호한 것으로 하기 위해, 절연물(414)의 상단부 또는 하단부에 곡률을 가지는 곡면이 형성되도록 한다. 예를 들면, 절연물(414)의 재료로서 포지티브형의 감광성 아크릴을 이용한 경우, 절연물(414)의 상단부에만 곡률 반경($0.2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$)을 가지는 곡면을 갖게 하는 것이 바람직하다. 또한, 절연물(414)로서 광의 조사에 의해 에천트에 불용해성이 되는 네거티브형, 혹은 광의 조사에 의해 에천트에 용해성이 되는 포지티브형의 어느 것도 사용할 수 있다.
- [0167] 제 1 전극(413) 위에는 EL층(416), 및 제 2 전극(417)이 각각 형성되어 있다. 여기서, 양극으로서 기능하는 제 1 전극(413)에 이용하는 재료로서는 일 함수가 큰 재료를 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, ITO막, 또는 규소를 함유한 인듐 주석 산화물막, 2~20 wt%의 산화 아연을 포함하는 산화 인듐막, 질화 티탄막, 크롬막, 텅스텐막, Zn막, Pt막 등의 단층막 외에, 질화 티탄막과 알루미늄을 주성분으로 하는 막과의 적층, 질화 티탄막과 알루미늄을 주성분으로 하는 막과 질화 티탄막과의 3층 구조 등을 이용할 수 있다. 또한, 적층 구조로 하면, 배선으로서의 저항도 낮고, 양호한 오믹 콘택트를 취할 수 있다.
- [0168] 또한, EL층(416)은 증착 마스크를 이용한 증착법, 잉크젯법 등의 액적 토출법, 인쇄법, 스핀 코트법 등의 다양한 방법에 의해 형성된다. EL층(416)은 실시형태 1에 나타난 복합 재료를 포함하고 있다. 또한, EL층(416)을 구성하는 다른 재료로서는 저분자 재료, 올리고머, 덴드리머, 또는 고분자 재료여도 좋다.
- [0169] 또한, EL층(416) 위에 형성되어 음극으로서 기능하는 제 2 전극(417)에 이용하는 재료로서는 일 함수가 작은 재료(Al, Mg, Li, Ca, 또는 이러한 합금이나 화합물, Mg-Ag, Mg-In, Al-Li 등)를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, EL층(416)에서 생긴 광이 제 2 전극(417)을 투과하기 위해서는 제 2 전극(417)으로서 막두께를 얇게 한 금속 박막과 투명 도전막(ITO, 2~20 wt%의 산화 아연을 포함하는 산화 인듐, 규소 혹은 산화 규소를 함유한 산화 인듐 산화 주석, 산화 아연 등)과의 적층을 이용하는 것이 좋다.
- [0170] 또한, 실재(405)로 봉지 기관(404)을 소자 기관(410)과 부착시킴으로써, 소자 기관(410), 봉지 기관(404), 및 실재(405)로 둘러싸인 공간(407)에 발광 소자(418)가 구비된 구조로 되어 있다. 또한, 공간(407)에는 충전제가 충전되어 있고, 불활성 기체(질소나 아르곤 등)가 충전되는 경우 외에, 실재(405)로 충전되는 경우도 있다.
- [0171] 또한, 실재(405)에는 예폭시계 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 재료는 가능한 한 수분이나 산소를 투과하지 않는 재료인 것이 바람직하다. 또한, 봉지 기관(404)에 이용하는 재료로서 유리 기관이나 석영 기관 외에, FRP(Fiberglass-Reinforced Plastics), PVF(polyvinyl fluoride), 폴리에스테르 또는 아크릴 등으로 이

루어지는 플라스틱 기판을 이용할 수 있다.

[0172] 이상과 같이 하여, 본 발명의 일 양태의 발광 소자를 가지는 액티브 매트릭스형의 발광 장치를 얻을 수 있다.

[0173] 또, 본 발명의 발광 소자는 상술한 액티브 매트릭스형의 발광 장치뿐만 아니라 패시브 매트릭스형의 발광 장치에 이용할 수도 있다. 도 4에 본 발명의 발광 소자를 이용한 패시브 매트릭스형의 발광 장치의 사시도 및 단면도를 나타낸다. 또한, 도 4(A)는 발광 장치를 나타내는 사시도, 도 4(B)는 도 4(A)를 X-Y로 절단한 단면도이다.

[0174] 도 4에서, 기판(501) 위의 제 1 전극(502)과 제 2 전극(503)과의 사이에는 EL층(504)이 형성되어 있다. 제 1 전극(502)의 단부는 절연층(505)으로 덮여 있다. 그리고, 절연층(505) 위에는 격벽층(506)이 형성되어 있다. 격벽층(506)의 측벽은 기판면에 가까워짐에 따라, 한쪽의 측벽과 다른 한쪽의 측벽과의 간격이 좁아지는 경사를 가진다. 즉, 격벽층(506)의 짧은 변 방향의 단면은 사다리꼴 형상이며, 바닥면(절연층(505)과 접하는 변)이 윗변(절연층(505)과 접하지 않는 변)보다 짧다. 이와 같이, 격벽층(506)을 형성함으로써, 크로스토크 등에 기인한 발광 소자의 불량을 막을 수 있다.

[0175] 이상에 의해, 본 발명의 일 양태의 발광 소자를 가지는 패시브 매트릭스형의 발광 장치를 얻을 수 있다.

[0176] 또한, 본 실시형태에 나타난 발광 장치(액티브 매트릭스형, 패시브 매트릭스형)는 모두 본 발명의 일 양태의 발광 소자를 이용하여 형성되기 때문에, 소비 전력이 낮은 발광 장치를 얻을 수 있다.

[0177] 또한, 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합하는 것이 가능하다.

[0178]

[0179] (실시형태 4)

[0180] 본 실시형태에서는 본 발명을 적용한 일 양태인 발광 장치를 이용하여 완성시킨 다양한 전자 기기 및 조명 기구의 일례에 대하여, 도 5, 도 6을 이용하여 설명한다.

[0181] 발광 장치를 적용한 전자 기기로서 예를 들면, 텔레비전 장치(텔레비전, 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 포토 프레임, 휴대전화기(휴대전화, 휴대전화 장치라고도 함), 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 음향 재생 장치, 파칭코기 등의 대형 게임기 등을 들 수 있다. 이러한 전자 기기 및 조명 기구의 구체적인 예를 도 5에 나타낸다.

[0182] 도 5(A)는 텔레비전 장치의 일례를 나타내고 있다. 텔레비전 장치(7100)는 하우징(7101)에 표시부(7103)가 조립되어 있다. 표시부(7103)에 의해, 영상을 표시하는 것이 가능하고, 발광 장치를 표시부(7103)에 이용할 수 있다. 또, 여기에서는 스탠드(7105)에 의해 하우징(7101)을 지지한 구성을 나타내고 있다.

[0183] 텔레비전 장치(7100)의 조작은 하우징(7101)이 구비하는 조작 스위치나, 별체의 리모콘 조작기(7110)에 의해 행할 수 있다. 리모콘 조작기(7110)가 구비하는 조작 키(7109)에 의해, 채널이나 음량의 조작을 행할 수 있고, 표시부(7103)에 표시되는 영상을 조작할 수 있다. 또, 리모콘 조작기(7110)에 이 리모콘 조작기(7110)로부터 출력하는 정보를 표시하는 표시부(7107)를 형성하는 구성으로 해도 좋다.

[0184] 또한, 텔레비전 장치(7100)는 수신기나 모뎀 등을 구비한 구성으로 한다. 수신기에 의해 일반의 텔레비전 방송의 수신을 행할 수 있고, 또한 모뎀을 통하여 유선 또는 무선에 의한 통신 네트워크에 접속함으로써, 일방향(송신자로부터 수신자) 또는 쌍방향(송신자와 수신자 간, 혹은 수신자들 간 등)의 정보통신을 행하는 것도 가능하다.

[0185] 도 5(B)는 컴퓨터로서, 본체(7201), 하우징(7202), 표시부(7203), 키보드(7204), 외부 접속 포트(7205), 포인팅 디바이스(7206) 등을 포함한다. 또한, 컴퓨터는 발광 장치를 그 표시부(7203)에 이용함으로써 제작된다.

[0186] 도 5(C)는 휴대형 유기기이며, 하우징(7301)과 하우징(7302)의 2개의 하우징으로 구성되어 있고, 연결부(7303)에 의해, 개폐 가능하게 연결되어 있다. 하우징(7301)에는 표시부(7304)가 조립되고, 하우징(7302)에는 표시부(7305)가 조립되어 있다. 또, 도 5(C)에 나타내는 휴대형 유기기는 그 외에, 스피커부(7306), 기록 매체 삽입부(7307), LED 램프(7308), 입력 수단(조작 키(7309), 접속 단자(7310), 센서(7311)(힘, 변위, 위치, 속도, 가속도, 각속도, 회전수, 거리, 광, 액, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도, 전장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경도, 진동, 냄새 또는 적외선을 측정하는 기능을 포함하는 것), 마이크로폰(7312)) 등을 구비하고 있다. 물론, 휴대형 유기기의 구성은 상술한 것으로 한정되지 않고, 적어도 표시부(7304) 및 표시부

(7305)의 양쪽 모두, 또는 한쪽에 발광 장치를 이용하고 있으면 좋고, 그 외 부속 설비가 적절히 설치된 구성으로 할 수 있다. 도 5(C)에 나타내는 휴대형 유기기는 기록 매체에 기록되어 있는 프로그램 또는 데이터를 관독하여 표시부에 표시하는 기능이나, 다른 휴대형 유기기와 무선 통신을 행하여 정보를 공유하는 기능을 가진다. 또한, 도 5(C)에 나타내는 휴대형 유기기가 가지는 기능은 이것에 한정되지 않고, 다양한 기능을 가질 수 있다.

[0187] 도 5(D)는 휴대전화기의 일례를 나타낸다. 휴대전화기(7400)는 하우징(7401)에 조립된 표시부(7402) 외에, 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크(7406) 등을 구비하고 있다. 또한, 휴대전화기(7400)는 발광 장치를 표시부(7402)에 이용함으로써 제작된다.

[0188] 도 5(D)에 나타내는 휴대전화기(7400)는 표시부(7402)를 손가락 등으로 터치함으로써, 정보를 입력할 수 있다. 또, 전화를 걸거나, 혹은 문자를 작성하는 등의 조작은 표시부(7402)를 손가락 등으로 터치함으로써 행할 수 있다.

[0189] 표시부(7402)의 화면은 주로 3개의 모드가 있다. 첫번째는 화상의 표시를 주로 하는 표시 모드이며, 두번째는 문자 등의 정보의 입력을 주로 하는 입력 모드이다. 세번째는 표시 모드와 입력 모드의 2개의 모드가 혼합된 표시+입력 모드이다.

[0190] 예를 들면, 전화를 걸거나, 혹은 문자를 작성하는 경우는 표시부(7402)를 문자의 입력을 주로 하는 문자 입력 모드로 하고, 화면에 표시시킨 문자의 입력 조작을 행하면 좋다. 이 경우, 표시부(7402)의 화면의 대부분에 키보드 또는 번호 버튼을 표시시키는 것이 바람직하다.

[0191] 또, 휴대전화기(7400) 내부에, 자이로스코프, 가속도 센서 등의 기울기를 검출하는 센서를 가지는 검출 장치를 형성함으로써, 휴대전화기(7400)의 방향(세로인지 가로인지)을 판단하여, 표시부(7402)의 화면 표시를 자동적으로 전환하도록 할 수 있다.

[0192] 또, 화면 모드의 전환은 표시부(7402)를 터치하는 것, 또는 하우징(7401)의 조작 버튼(7403)의 조작에 의해 행해진다. 또, 표시부(7402)에 표시되는 화상의 종류에 의해 전환하도록 할 수도 있다. 예를 들면, 표시부에 표시하는 화상 신호가 동영상의 데이터이면 표시 모드, 텍스트 데이터이면 입력 모드로 전환한다.

[0193] 또, 입력 모드에 있어서, 표시부(7402)의 광 센서로 검출되는 신호를 검지하여, 표시부(7402)의 터치 조작에 의한 입력이 일정 기간 없는 경우에는 화면의 모드를 입력 모드로부터 표시 모드로 전환하도록 제어해도 좋다.

[0194] 표시부(7402)는 이미지 센서로서 기능시킬 수도 있다. 예를 들면, 표시부(7402)에 손바닥이나 손가락으로 터치하여 장문(掌紋), 지문(指紋) 등을 촬상함으로써, 본인 인증을 행할 수 있다. 또, 표시부에 근적외광을 발광하는 백 라이트 또는 근적외광을 발광하는 센싱용 광원을 이용하면, 손가락 정맥, 손바닥 정맥 등을 촬상할 수도 있다.

[0195] 도 5(E)는 탁상 조명 기구이며, 조명부(7501), 전등갓(7502), 가변 암(7503), 지주(7504), 받침대(7505), 전원(7506)을 포함한다. 또한, 탁상 조명 기구는 발광 장치를 조명부(7501)에 이용함으로써 제작된다. 또한, 조명 기구에는 천장 고정형의 조명 기구 또는 벽걸이형의 조명 기구 등도 포함된다.

[0196] 도 6은 발광 장치를, 실내의 조명 장치(811)로서 이용한 예이다. 발광 장치는 대면적화도 가능하기 때문에, 대면적의 조명 장치로서 이용할 수 있다. 그 외, 룰형의 조명 장치(812)로서 이용할 수도 있다. 또한, 도 6에 나타내는 바와 같이, 실내의 조명 장치(811)를 구비한 방에서, 도 5(E)에 설명한 탁상 조명 기구(813)를 병용해도 좋다.

[0197] 이상과 같이 하여, 발광 장치를 적용하여 전자 기기나 조명 기구를 얻을 수 있다. 발광 장치의 적용 범위는 매우 넓고, 모든 분야의 전자 기기에 적용하는 것이 가능하다.

[0198] 또한, 본 실시형태에 나타내는 구성은 실시형태 1 내지 실시형태 3에 나타난 구성을 적절히 조합하여 이용할 수 있다.

[0199]

[0200] [실시예 1]

[0201] 본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 구체적인 예를 예시한다. 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격을 가지는 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함한다. 본 실시예의 구성에 1~9에 이용한 복소 고리 화합물, 및 이

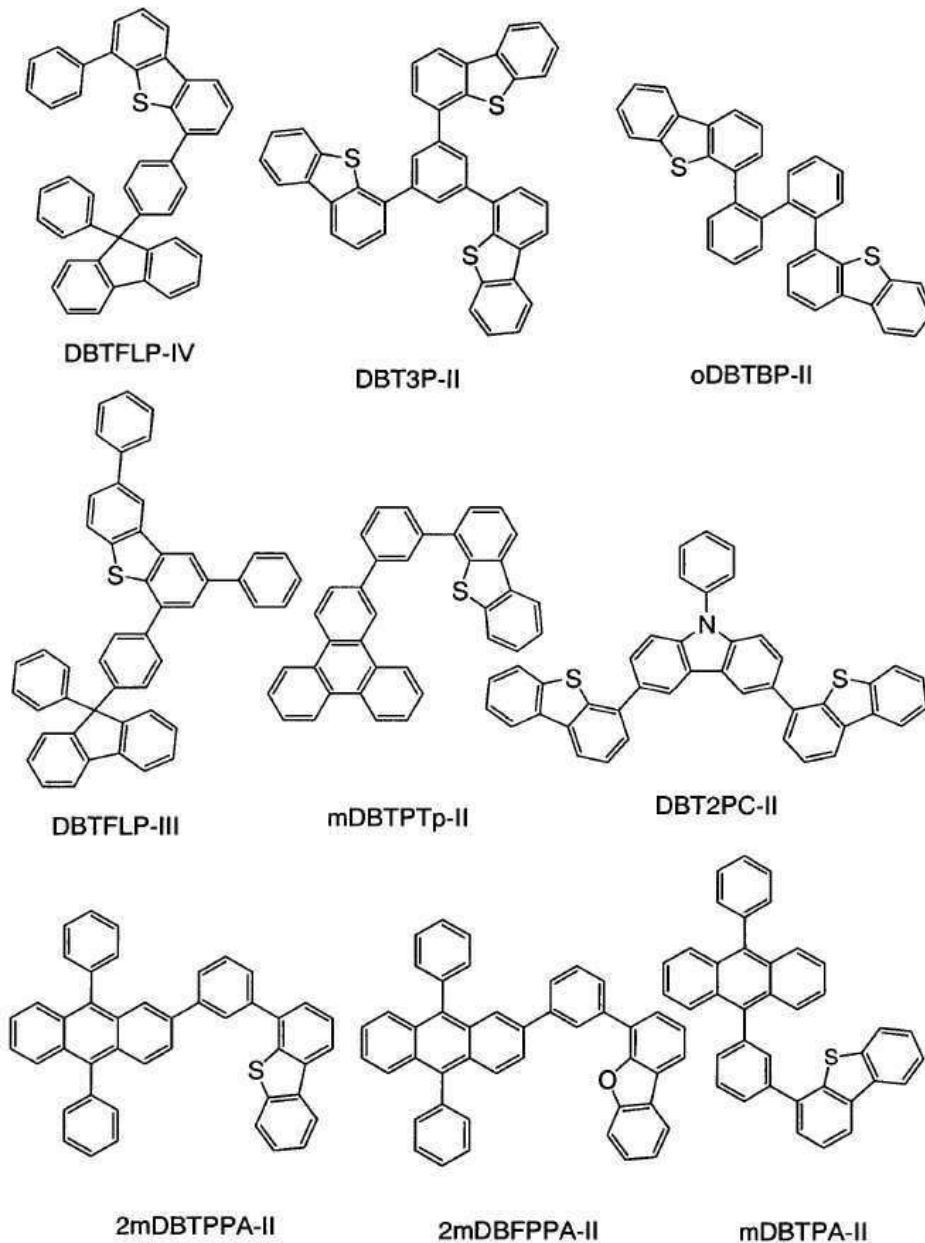
복소 고리 화합물의 HOMO 준위(광전자 분광법에서의 측정값)를 표 1에 나타낸다. 또, 이 복소 고리 화합물의 구조식을 이하에 나타낸다.

표 1

	복소환 화합물	HOMO 준위
구성예 1	DBTFLP-IV	-6.0
구성예 2	DBT3P-II	-6.0
구성예 3	oDBTBp-II	-5.9
구성예 4	DBTFLP-III	-5.9
구성예 5	mDBTPTp-II	-5.9
구성예 6	DBT2PC-II	-5.7
구성예 7	2mDBTPPA-II	-5.7
구성예 8	2mDBFPPA-II	-5.7
구성예 9	mDBTPA-II	-5.7

[0202]

[0203] [구조식]



[0204]

[0205] 또, 구성예 1~9에 있어서, 무기 화합물로서는 산화 몰리브덴을 이용했다.

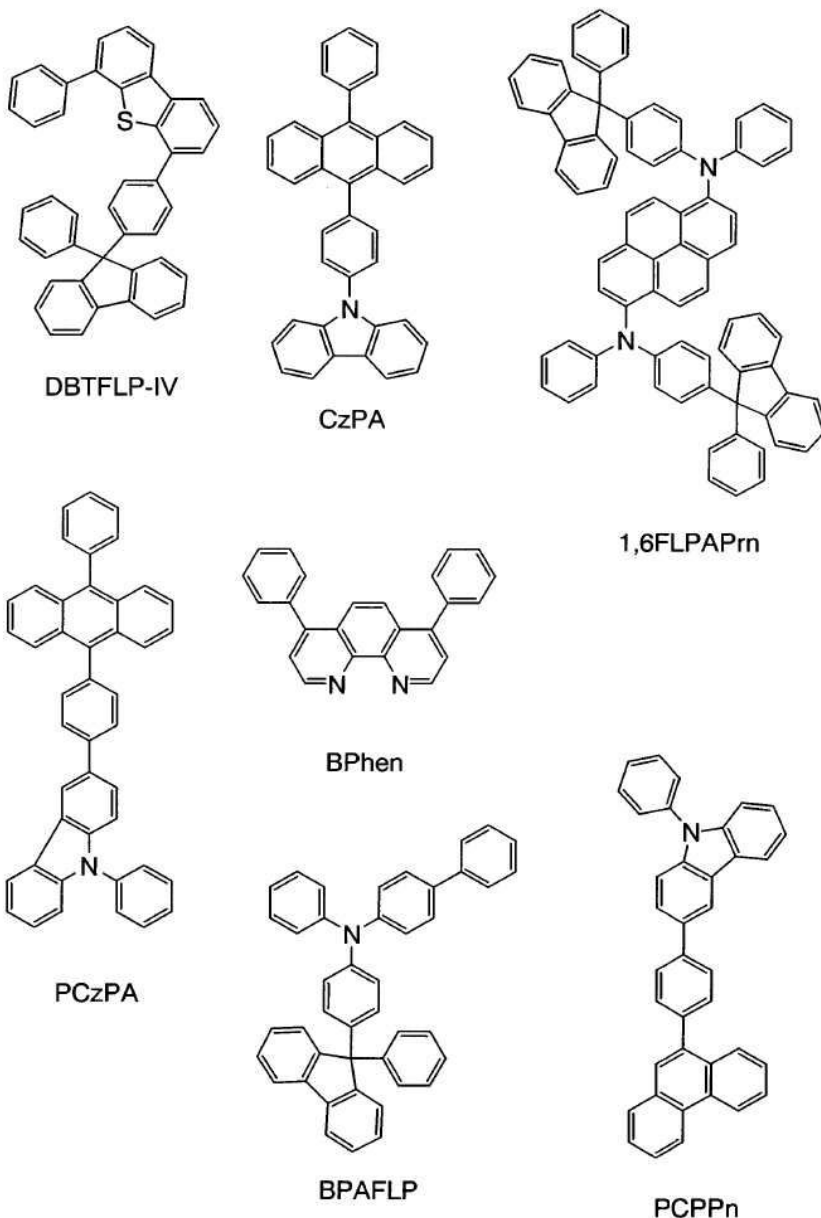
[0206] 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 제작 방법에 대해, 구성예 1을 예로 들어 설명한다. 구성예 2~9는 구성예 1과 마찬가지로 제작했기 때문에, 설명을 생략한다.

[0207] (구성예 1)

[0208] 우선, 유리 기판을 진공 증착 장치 내의 기관 홀더에 고정한다. 그리고, 4-[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-6-페닐다이벤조티오펜(약칭: DBTFLP-IV)과 산화 몰리브덴(VI)을 각각 다른 저항 가열식의 증발원에 넣어 진공 상태에서, 공증착법에 의해 DBTFLP-IV와 산화 몰리브덴을 포함하는 막을 형성했다. 이때, DBTFLP-IV와 산화 몰리브덴(VI)의 비율이 질량비로 4:2 (= DBTFLP-IV:산화 몰리브덴), 4:1, 4:0.5가 되도록 각각 공증착했다. 또한, 막두께는 50 nm로 했다.

[0209] 이와 같이 하여 성막한 DBTFLP-IV와 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 1)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 7에 나타낸다. 또, 비교를 위해, DBTFLP-IV로만 된 막(막두께 50 nm)의 흡수 스펙트럼도 함께 도시한다. 또한, 구성예 2~9도, 각각의 구성예에 이용한 복소 고리 화합물로만 된 막의 흡수 스펙트럼을 비교로서 나타냄을 주목하라.

- [0210] 마찬가지로, 1,3,5-트라이(다이벤조티오펜-4-일)-벤젠(약칭 : DBT3P-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 2)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 8에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했다.
- [0211] 또, 4,4'-(바이페닐-2,2'-다이일)-비스다이벤조티오펜(약칭 : oDBTBP-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 3)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 9에 나타낸다. 또한, oDBTBP-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율이 질량비로 4 : 1(= oDBTBP-II : 산화 몰리브덴)의 막으로만 된 막의 막두께는 47 nm였다. 그 외의 막의 막두께는 50 nm로 했다.
- [0212] 또, 2,8-다이페닐-4-[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : DBTFLP-III)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 4)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 10에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했다.
- [0213] 또, 4-[3-(트라이페닐렌-2-일)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : mDBTTPp-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 5)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 11에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했다.
- [0214] 또, 3,6-다이-(다이벤조티오펜-4-일)-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : DBT2PC-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 6)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 12에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했음을 주목하라.
- [0215] 또, 4-[3-(9,10-다이페닐-2-안트릴)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : 2mDBTPPA-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 7)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 13에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했다.
- [0216] 또, 4-[3-(9,10-다이페닐-2-안트릴)페닐]다이벤조퓨란(약칭 : 2mDBFPFA-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 8)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 14에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했음을 주목하라.
- [0217] 그리고, 4-[4-(9-페닐안트라센-10-일)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : mDBTPA-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 9)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 15에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했음을 주목하라.
- [0218] 도 7 내지 도 15에 있어서, 가로축은 파장(nm)을, 세로축은 흡광도(단위 없음)를 나타낸다.
- [0219] 도 7 내지 도 15로부터, 구성예 1~9에 나타내는 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 가시광 영역에 현저한 흡수 피크가 거의 관찰되지 않고, 투광성이 높은 재료인 것을 알 수 있었다. 구성예 7~9는 안트라센 골격을 가진다. 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 안트라센 골격, 테트라센 골격, 페릴렌 골격 등을 포함하는 복소 고리 화합물을 이용하면, 막을 두껍게 했을 때에, 이러한 골격에 유래한 약간의 흡수 피크가 가시광 영역에 관측된다. 한편, 구성예 1~6은 파장이 360 nm 이상의 영역에 현저한 흡수 피크가 관찰되지 않고, 특히 투광성이 높은 재료인 것을 알 수 있었다.
- [0220] 또, 구성예 1~9에 나타내는 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 적외 영역(파장이 700 nm 이상의 영역)에 있어서도, 현저한 흡수 피크를 거의 볼 수 없었다.
- [0221] 또, 복소 고리 화합물과 산화 몰리브덴으로 이루어지는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡수 스펙트럼은, 이 복소 고리 화합물의 흡수 스펙트럼과는 거의 같은 형상을 가지고 있다. 산화 몰리브덴의 농도가 높은 막(구체적으로는 각 구성예에 있어서, 복소 고리 화합물과 산화 몰리브덴의 비율이 질량비로 4 : 2의 막)에서도, 가시광 영역으로부터 적외 영역까지 현저한 흡수 피크를 거의 볼 수 없었다. 이것으로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 발생하기 어렵다는 것이 시사되었다.
- [0222]
- [0223] [실시예 2]
- [0224] 본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대해, 도 16(A)을 이용하여 설명한다. 본 실시예에서 이용한 재료의 구조식을 이하에 나타낸다.
- [0225] [구조식]



[0226]

[0227] 이하에, 본 실시예의 발광 소자 1, 비교 발광 소자 2, 및 비교 발광 소자 3의 제작 방법을 나타낸다.

[0228] (발광 소자 1)

[0229] 먼저, 유리 기판(1100) 위에, 산화 규소를 포함하는 인듐 주석 산화물(ITSO)을 스퍼터링법으로 성막하고, 양극으로서 기능하는 제 1 전극(1101)을 형성했다. 또한, 그 막두께는 110 nm로 하고, 전극 면적은 2 mm×2 mm로 했음을 주목하라.

[0230] 다음에, 기판(1100) 위에 발광 소자를 형성하기 위한 전처리로서 기판 표면을 물로 세정하고, 200℃에서 1시간 소성한 후, UV 오존 처리를 370초 행하였다.

[0231] 그 후, 10^{-4} Pa 정도까지 내부가 감압된 진공 증착 장치에 기판을 도입하고, 진공 증착 장치 내의 가열실에서, 170℃에서 30분간의 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 30분 정도 방랭(放冷)했다.

[0232] 다음에, 제 1 전극(1101)이 형성된 면이 하방이 되도록, 제 1 전극(1101)이 형성된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내에 설치된 기판 홀더에 고정한다. 진공 증착 장치 내의 압력은 10^{-4} Pa 정도까지 감소되었다. 그 후 제 1 전극(1101) 위에, 4-[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-6-페닐다이벤조티오펜(약칭: DBTFLP-IV)과 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써, 정공 주입층(1111)을 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, DBTFLP-IV와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4:2(= DBTFLP-IV:산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다. 또한, 공증착법이란, 하

나의 처리실 내에서, 복수의 증발원으로부터 동시에 증착을 행하는 증착법이라는 점을 주목하라.

- [0233] 다음에, 정공 주입층(1111) 위에, 3-[4-(9-페난트릴)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : PCPPn)을 10 nm의 막두께가 되도록 성막하여, 정공 수송층(1112)을 형성했다.
- [0234] 또한, 9-[4-(N-카바졸릴)]페닐-10-페닐안트라센(약칭 : CzPA), 및 N,N'-비스[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-N,N'-다이페닐피렌-1,6-다이아민(약칭 : 1,6FLPAPrn)을 공증착하여, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 형성했다. 여기서, CzPA, 및 1,6FLPAPrn의 질량비는 1 : 0.05(= CzPA : 1,6FLPAPrn)가 되도록 조절했다. 또, 발광층(1113)의 막두께는 30 nm로 했다.
- [0235] 다음에, 발광층(1113) 위에, CzPA를 막두께 10 nm가 되도록 성막하여, 제 1 전자 수송층(1114a)을 형성했다.
- [0236] 그 후, 제 1 전자 수송층(1114a) 위에 바소페난트롤린(약칭 : BPhen)을 막두께 15 nm가 되도록 성막하여, 제 2 전자 수송층(1114b)을 형성했다.
- [0237] 또한, 제 2 전자 수송층(1114b) 위에, 불화 리튬(LiF)을 1 nm의 막두께로 증착하여, 전자 주입층(1115)을 형성했다.
- [0238] 마지막으로, 음극으로서 기능하는 제 2 전극(1103)으로서 알루미늄을 200 nm의 막두께가 되도록 증착하였다. 이로 인해 본 실시예의 발광 소자 1을 제작했다.
- [0239] 또한, 상술한 증착 과정에 있어서, 증착은 모두 저항 가열법을 이용했다.
- [0240] (비교 발광 소자 2)
- [0241] 비교 발광 소자 2의 정공 주입층(1111)은 9-페닐-3-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카바졸(약칭 : PCzPA) 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, PCzPA와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= PCzPA : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다. 정공 주입층(1111) 이외는 발광 소자 1과 마찬가지로 제작했다.
- [0242] (비교 발광 소자 3)
- [0243] 비교 발광 소자 3의 정공 주입층(1111)은 4-페닐-4'-(9-페닐플루오렌-9-일)트라이페닐아민(약칭 : BPAFLP) 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, BPAFLP와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= BPAFLP : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다. 정공 주입층(1111) 이외는 발광 소자 1과 마찬가지로 제작했다.
- [0244] 이상에 의해 얻어진 발광 소자 1, 비교 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 3의 소자 구조를 표 2에 나타낸다.

표 2

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제 1 전자 수송층	제 2 전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 1	ITO 110nm	DBTFLP-IV:MoOx (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1,6FLPAPrn (=1:0.05) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
비교 발광 소자 2	ITO 110nm	PCzPA:MoOx (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1,6FLPAPrn (=1:0.05) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm
비교 발광 소자 3	ITO 110nm	BPAFLP:MoOx (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1,6FLPAPrn (=1:0.05) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

- [0245]
- [0246] 이들 발광 소자를 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 봉지하는 작업을 행하였다. 그 후, 이들 발광 소자의 동작 특성에 대해 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였음을 주목하라.
- [0247] 또한, 상기 3개의 발광 소자는 동일 기판 위에 형성했음을 주목하라. 또, 상기 3개의 발광 소자의 제 1 전극,

정공 수송층~제 2 전극, 봉지는 동시에 형성 및 조작을 행하였다.

발광 소자 1, 비교 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 3의 전압-휘도 특성을 도 17에 나타낸다. 도 17에서, 가로축은 전압(V)을, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 또, 휘도-전류 효율 특성을 도 18에 나타낸다. 도 18에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 또, 각 발광 소자에서의 휘도가 1000 cd/m^2 일 때의 전압(V), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 외부 양자 효율(%)을 표 3에 나타낸다.

표 3

	전압(V)	CIE 색도 좌표 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	외부 양자 효율(%)
발광 소자 1	3.1	(0.15, 0.23)	12	7.9
비교 발광 소자 2	3.0	(0.15, 0.22)	11	7.1
비교 발광 소자 3	3.4	(0.15, 0.22)	8.4	5.7

표 3에 나타내는 바와 같이, 각각 1000 cd/m^2 의 휘도일 때의 발광 소자 1의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.15, 0.23)이고, 비교 발광 소자 2의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.15, 0.22)이고, 비교 발광 소자 3의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.15, 0.22)였다. 이러한 결과로부터, 발광 소자 1, 비교 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 3은 1,6FLPAPrn에 유래하는 청색 발광이 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

도 17로부터 알 수 있는 바와 같이, 같은 전압에서, 발광 소자 1은 비교 발광 소자 3에 비해 높은 휘도가 얻어지고, 비교 발광 소자 2와 동등한 휘도가 얻어진다. 또, 도 18 및 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 1은 비교 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 3보다 높은 전류 효율, 외부 양자 효율이 얻어진다.

다음에, 발광 소자 1, 비교 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 3의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 19에 나타낸다. 도 19에서, 세로축은 초기 휘도를 100%로 했을 때의 정규화 휘도(%)를 나타내고, 가로축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.

신뢰성 시험은 초기 휘도를 5000 cd/m^2 로 설정하고, 전류 밀도를 일정하게 한 조건에서 본 실시예의 발광 소자를 구동했다.

도 19로부터, 발광 소자 1의 260시간 후의 휘도는 초기 휘도의 54%를 유지하고 있었다. 한편, 비교 발광 소자 2의 200시간 후의 휘도는 초기 휘도의 50% 이하였다. 또, 비교 발광 소자 3의 62시간 후의 휘도는 초기 휘도의 50% 이하였다.

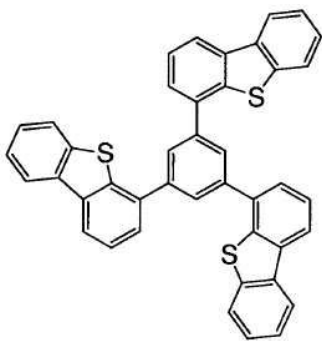
본 발명의 일 양태를 적용한 발광 소자 1은 비교 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 3에 비해, 긴 수명인 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 높은 발광 효율의 소자를 실현할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 정공 주입층으로서 이용함으로써, 긴 수명의 발광 소자를 제작할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[실시예 3]

본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대하여, 도 16(A)을 이용하여 설명한다. 본 실시예에 이용한 재료의 구조식을 이하에 나타낸다. 또한, 이미 나타난 재료에 대해서는 생략함을 주목하라.

[구조식]



DBT3P-II

이하에, 본 실시예의 발광 소자 4의 제작 방법을 나타낸다.

(발광 소자 4)

발광 소자 4의 정공 주입층(111)은 1,3,5-트라이(다이벤조티오펜-4-일)-벤젠(약칭 : DBT3P-II) 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, DBT3P-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량 비로 4 : 2(= DBT3P-II : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다. 정공 주입층(111) 이외의 성분들은 실시예 2에 나타낸 발광 소자 1과 마찬가지로 제작했다.

이상에 의해 얻어진 발광 소자 4의 소자 구조를 표 4에 나타낸다.

표 4

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제 1 전자 수송층	제 2 전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 4	ITO 110nm	DBT3P-II:MoOx (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1,6FLPAPrn (=1:0.05) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

발광 소자 4를, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자 4가 대기에 노출되지 않도록 봉지하는 작업을 행하였다. 그 후, 발광 소자 4의 동작 특성에 대해 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였음을 주목하라.

발광 소자 4의 전압-휘도 특성을 도 20에 나타낸다. 도 20에 있어서, 가로축은 전압(V)을, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 또, 휘도-전류 효율 특성을 도 21에 나타낸다. 도 21에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 또, 발광 소자 4에서의 휘도가 1000 cd/m^2 일 때의 전압(V), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 외부 양자 효율(%)을 표 5에 나타낸다.

표 5

	전압(V)	CIE 색도 좌표 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	외부 양자 효율(%)
발광 소자 4	3.0	(0.15, 0.22)	11	7.4

표 5에 나타내는 바와 같이, 1000 cd/m^2 의 휘도일 때의 발광 소자 4의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.15, 0.22)였다. 이 결과로부터, 발광 소자 4는 1,6FLPAPrn에 유래하는 청색 발광이 얻어진 것을 알 수 있었다.

도 20, 도 21 및 표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 4는 높은 발광 효율을 나타내고 있다. 또, 발광

소자 4는 구동 전압이 낮은 발광 소자인 것을 알 수 있다.

[0272] 다음에, 발광 소자 4의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 22에 나타낸다. 도 22에서, 세로축은 초기 휘도를 100%로 했을 때의 정규화 휘도(%)를 나타내고, 가로축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.

[0273] 신뢰성 시험은 초기 휘도를 5000 cd/m²로 설정하고, 전류 밀도를 일정하게 한 조건에서 본 실시예의 발광 소자를 구동했다.

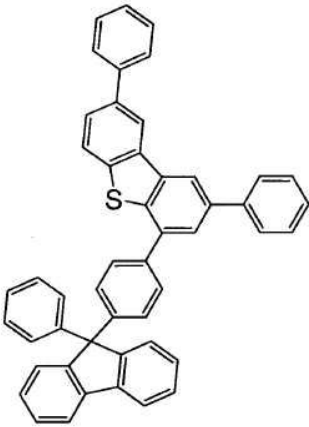
[0274] 도 22로부터, 발광 소자 4의 310시간 후의 휘도는 초기 휘도의 55%를 유지하고 있었다.

[0275] 이상의 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제작할 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 긴 수명의 발광 소자를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0276] [실시예 4]

[0277] 본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대해, 도 16(A)을 이용하여 설명한다. 본 실시예에 이용한 재료의 구조식을 이하에 나타낸다. 또한, 이미 설명한 재료에 대해서는 생략함을 주목하라.

[0278] [구조식]



DBTFLP-III

[0279]

[0280] 이하에, 본 실시예의 발광 소자 5의 제작 방법을 나타낸다.

[0281] (발광 소자 5)

[0282] 발광 소자 5의 정공 주입층(1111)은 2,8-다이페닐-4-[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : DBTFLP-III) 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, DBTFLP-III와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= DBTFLP-III : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다. 정공 주입층(1111) 이외의 성분들은 실시예 2에 나타낸 발광 소자 1과 마찬가지로 제작했다.

[0283] 이상에 의해 얻어진 발광 소자 5의 소자 구조를 표 6에 나타낸다.

표 6

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제 1 전자 수송층	제 2 전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 5	ITO 110nm	DBTFLP-III:MoO ₃ (=4:2) 50nm	PCPPn 10nm	CzPA:1,6FLPAPm (=1:0.05) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0284]

[0285] 발광 소자 5를, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자 5가 대기에 노출되지 않도록 봉지하는 작업을 행하였다. 그 후, 발광 소자 5의 동작 특성에 대해 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였음을 주목하라.

[0286] 발광 소자 5의 전압-휘도 특성을 도 23에 나타낸다. 도 23에서, 가로축은 전압(V)을, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 또, 휘도-전류 효율 특성을 도 24에 나타낸다. 도 24에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 또, 발광 소자 5에서의 휘도 1000 cd/m^2 일 때의 전압(V), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 외부 양자 효율(%)을 표 7에 나타낸다.

표 7

	전압(V)	CIE 색도 좌표 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	외부 양자 효율(%)
발광 소자 5	3.0	(0.15, 0.23)	11	7.5

[0287]

[0288] 표 7에 나타내는 바와 같이, 1000 cd/m^2 의 휘도일 때의 발광 소자 5의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.15, 0.23)이었다. 이 결과로부터, 발광 소자 5는 1,6FLPAPrn에 유래하는 청색 발광이 얻어진 것을 알 수 있었다.

[0289] 도 23, 도 24 및 표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 5는 높은 발광 효율을 나타내고 있다. 또, 발광 소자 5는 구동 전압이 낮은 발광 소자인 것을 알 수 있다.

[0290] 이상의 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제작할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0291] [실시예 5]

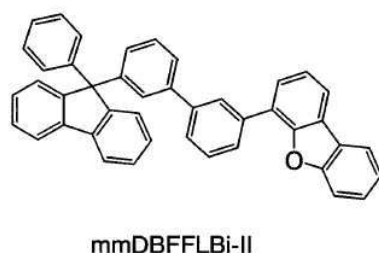
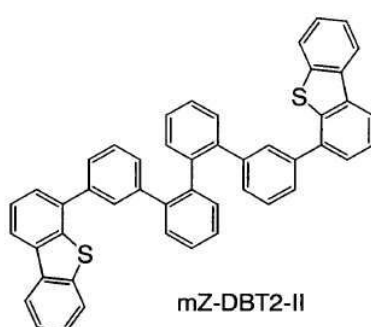
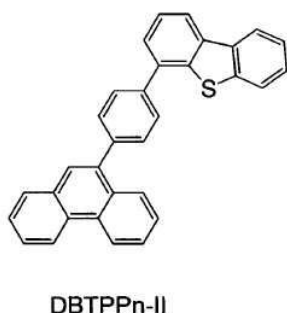
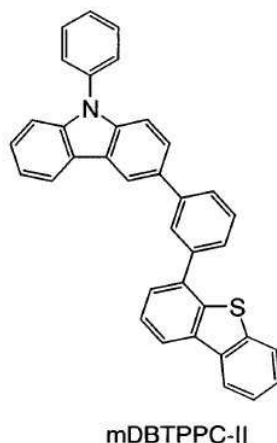
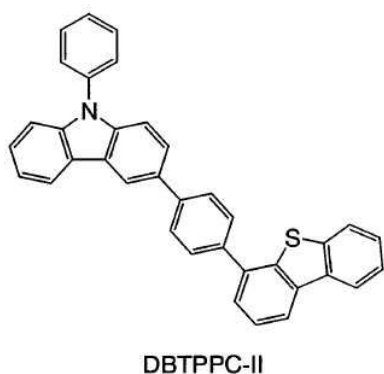
[0292] 본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 구체적인 예를 예시한다. 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 다이벤조티오펜 골격 또는 다이벤조퓨란 골격을 가지는 복소 고리 화합물과, 이 복소 고리 화합물에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함한다. 본 실시예의 구성예 10~14에 이용한 복소 고리 화합물, 및 구성예 10~13에 이용한 복소 고리 화합물의 HOMO 준위(광전자 분광법에서의 측정값)를 표 8에 나타낸다. 또, 본 실시예에 이용한 복소 고리 화합물의 구조식을 이하에 나타낸다.

표 8

	복소환 화합물	HOMO 준위
구성예 10	DBTPPC-II	-5.7
구성예 11	mDBTPPC-II	-5.6
구성예 12	DBTPPn-II	-5.9
구성예 13	mmDBFFLBi-II	-5.9
구성예 14	mZ-DBT2-II	

[0293]

[0294] [구조식]



[0295]

[0296] 또, 구성예 10~14에 있어서, 무기 화합물로서는 산화 몰리브덴을 이용했다.

[0297] 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 제작 방법에 대해, 구성예 10을 예로 들어 설명한다. 구성예 11~14는 구성예 10과 마찬가지로 제작했기 때문에, 설명을 생략한다.

[0298] (구성예 10)

[0299] 우선, 유리 기판을 진공 증착 장치 내의 기판 홀더에 고정한다. 그리고, 3-[4-(다이벤조티오펜-4-일)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : DBTPPC-II)와 산화 몰리브덴(VI)을 각각 다른 저장 가열식의 증발원에 넣고, 진공 상태에서, 공증착법에 의해 DBTPPC-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 막을 형성했다. 이때, DBTPPC-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율이 질량비로 4 : 2(= DBTPPC-II : 산화 몰리브덴), 4 : 1, 4 : 0.5가 되도록 각각 공증착했다. 또한, 막두께는 50 nm로 했다.

[0300] 이와 같이 하여 성막한 DBTPPC-II와 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 10)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 25에 나타낸다. 또, 비교를 위해, DBTPPC-II으로만 이루어진 막(막두께 50 nm)의 흡수 스펙트럼도 함께 나타낸다. 또한, 구성예 11, 12, 14도, 각각의 구성예에서 이용한 복소 고리 화합물로만 이루어진 막의 흡수 스펙트럼을 비교로서 나타냄을 주목하라.

[0301] 마찬가지로, 3-[3-(다이벤조티오펜-4-일)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : mDBTPPC-II)와 산화 몰리브덴의 복합막(구성예 11)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 26에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했음을 주목하라.

[0302] 또, 4-[4-(9-페난트릴)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : DBTPPn-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성에 12)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 27에 나타낸다. 또한, 구성에 12에 나타내는 복합막은 DBTPPn-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율이 질량비로 4 : 2(= DBTPPn-II : 산화 몰리브덴)의 막뿐이다. 또, 이 복합막, 및 DBTPPn-II로만 된 막의 막두께는 어느 것도 50 nm로 했음을 주목하라.

[0303] 또, 4,4'-{(1,1' : 2', 1'' : 2'', 1''' : 2''')-퀴터페닐-3,3'''-일}-비스다이벤조티오펜(약칭 : mZ-DBT2-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성에 13)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 28에 나타낸다. 또한, 구성에 13에서는 mZ-DBT2-II와 산화 몰리브덴의 비율이 질량비로 4 : 2(= mZ-DBT2-II : 산화 몰리브덴)로 이루어진 막만을 나타냄을 주목하라(막두께 50 nm).

[0304] 그리고, 4-{3-[3-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]페닐}다이벤조퓨란(약칭 : mmDBFFLBI-II)과 산화 몰리브덴의 복합막(구성에 14)의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 29에 나타낸다. 또한, 막두께는 모두 50 nm로 했음을 주목하라.

[0305] 도 25 내지 도 29에서, 가로축은 파장(nm)을, 세로축은 흡광도(단위 없음)를 나타낸다.

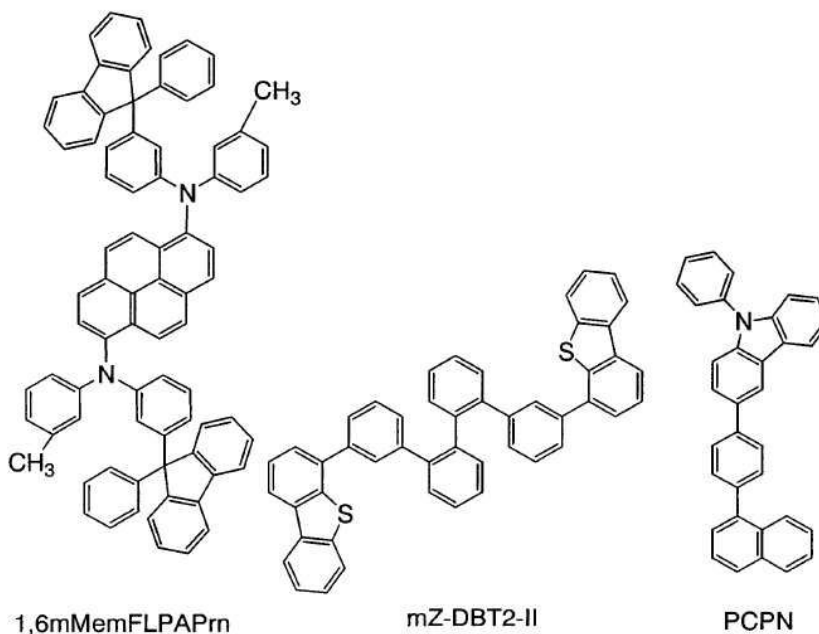
[0306] 도 25 내지 도 29로부터, 구성에 10~14에 나타내는 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 가시광 영역에 현저한 흡수 피크를 거의 관찰되지 않고, 투광성이 높은 재료인 것을 알 수 있었다. 또, 구성에 10~14에 나타내는 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 적외 영역(파장이 700 nm 이상의 영역)에서도, 현저한 흡수 피크가 거의 관찰되지 않았다.

[0307] 또, 복소 고리 화합물과 산화 몰리브덴으로 이루어지는 본 발명의 일 양태의 복합 재료의 흡수 스펙트럼은 이 복소 고리 화합물의 흡수 스펙트럼과는 거의 같은 형상을 가지고 있고, 산화 몰리브덴의 농도가 높은 막(구체적으로는 각 구성예에서, 복소 고리 화합물과 산화 몰리브덴의 비율이 질량비로 4 : 2인 막)에서도, 가시광 영역으로부터 적외 영역까지 현저한 흡수 피크가 거의 관찰되지 않았다. 이것으로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 생기기 어렵다는 것이 시사되었다.

[0308] [실시예 6]

[0309] 본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대해, 도 16(A)을 이용하여 설명한다. 본 실시예에 이용한 재료의 구조식을 이하에 나타낸다. 또한, 이미 나타낸 재료에 대해서는 생략함을 주목하라.

[0310] [구조식]



[0311] 이하에, 본 실시예의 발광 소자 6의 제작 방법을 나타낸다.

[0312] (발광 소자 6)

[0313]

- [0314] 우선, 실시예 2에 나타난 발광 소자 1과 마찬가지로, 유리 기판(1100) 위에 ITS0를 성막함으로써, 제 1 전극(1101)을 형성했다.
- [0315] 다음에, 제 1 전극(1101)이 형성된 면이 하방이 되도록, 제 1 전극(1101)이 형성된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내에 설치된 기판 홀더에 고정하였다. 그 후, 진공 증착 장치 내의 압력을 10^{-4} Pa 정도까지 감소시켰다. 이후 제 1 전극(1101) 위에, 4,4'-{(1,1':2', 1'':2'', 1''')-퀴터페닐-3,3'''-일}-비스다이벤조티오펜(약칭: mZ-DBT2-II)과 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써, 정공 주입층(1111)을 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, mZ-DBT2-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4:2(= mZ-DBT2-II:산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다.
- [0316] 다음에, 정공 주입층(1111) 위에, 3-[4-(1-나프틸)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭: PCPN)를 10 nm의 막두께가 되도록 성막하여, 정공 수송층(1112)을 형성했다.
- [0317] 또한, CzPA, 및 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-비스[3-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-피렌-1,6-다이아민(약칭: 1,6mMemFLPAPrn)을 공증착하고, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 형성했다. 여기서, CzPA, 및 1,6mMemFLPAPrn의 질량비는 1:0.04(= CzPA:1,6mMemFLPAPrn)가 되도록 조절했다. 또, 발광층(1113)의 막두께는 30 nm로 했다.
- [0318] 다음에, 발광층(1113) 위에, CzPA를 막두께 10 nm가 되도록 성막하여, 제 1 전자 수송층(1114a)을 형성했다.
- [0319] 그 후, 제 1 전자 수송층(1114a) 위에 BPhen을 막두께 15 nm가 되도록 성막하여, 제 2 전자 수송층(1114b)을 형성했다.
- [0320] 또한, 제 2 전자 수송층(1114b) 위에, LiF를 1 nm의 막두께로 증착하여, 전자 주입층(1115)을 형성했다.
- [0321] 마지막으로, 음극으로서 기능하는 제 2 전극(1103)으로서, 알루미늄을 200 nm의 막두께가 되도록 증착하였다. 그럼으로써 본 실시예의 발광 소자 6을 제작했다.
- [0322] 또한, 상술한 증착 과정에 있어서, 증착은 모두 저항 가열법을 이용했음을 주목하라.
- [0323] 이상에 의해 얻어진 발광 소자 6의 소자 구조를 표 9에 나타낸다.

표 9

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제 1 전자 수송층	제 2 전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 6	ITS0 110nm	mZ-DBT2-II:MoOx (=4:2) 50nm	PCPN 10nm	CzPA: 1,6mMemFLPAPrn (=1:0.04) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

- [0324]
- [0325] 발광 소자 6을, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 봉지하는 작업을 행하였다. 그 후, 발광 소자 6의 동작 특성에 대해 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였음을 주목하라.
- [0326] 발광 소자 6의 전압-휘도 특성을 도 30에 나타낸다. 도 30에서, 가로축은 전압(V)을, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 또, 휘도-전류 효율 특성을 도 31에 나타낸다. 도 31에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 또, 발광 소자 6에서의 휘도 1000 cd/m^2 일 때의 전압(V), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 외부 양자 효율(%)을 표 10에 나타낸다.

표 10

	전압(V)	CIE 색도 좌표 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	외부 양자 효율(%)
발광 소자 6	3.1	(0.14, 0.16)	10	8.8

[0327]

[0328] 표 10에 나타내는 바와 같이, 1000 cd/m²의 휘도일 때의 발광 소자 6의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.14, 0.16)이었다. 이 결과로부터, 발광 소자 6은 1,6mMemFLPAPr에 유래하는 청색 발광이 얻어진 것을 알 수 있었다.

[0329] 도 30, 도 31 및 표 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 6은 높은 발광 효율을 나타내고 있다. 또, 발광 소자 6은 구동 전압이 낮은 발광 소자인 것을 알 수 있다.

[0330] 다음에, 발광 소자 6의 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 32에 나타낸다. 도 32에서, 세로축은 초기 휘도를 100%로 했을 때의 정규화 휘도(%)를 나타내고, 가로축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다.

[0331] 신뢰성 시험은 초기 휘도를 5000 cd/m²로 설정하고, 전류 밀도를 일정한 조건으로 하여 발광 소자 6을 구동했다.

[0332] 도 32로부터, 발광 소자 6의 280시간 후의 휘도는 초기 휘도의 54%를 유지하고 있었다.

[0333] 이상의 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 높은 발광 효율의 소자를 실현할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있는 것을 알 수 있었다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 정공 주입층으로서 이용함으로써, 긴 수명인 발광 소자를 제작할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0334]

[0335] [실시예 7]

[0336] 본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대해, 도 16(A)을 이용하여 설명한다. 본 실시예에 이용한 재료의 구조식을 이하에 나타낸다. 또한, 이미 나타난 재료에 대해서는 생략함을 주목하라.

[0337] [구조식]



mmDBFFLBI-II

[0338]

[0339] 이하에, 본 실시예의 발광 소자 7의 제작 방법을 나타낸다.

[0340] (발광 소자 7)

[0341] 발광 소자 7의 정공 주입층(1111)은 4-{3-[3-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-페닐}다이벤조퓨란(약칭 : mmDBFFLBI-II) 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 해, mmDBFFLBI-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= mmDBFFLBI-II : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다.

[0342] 발광 소자 7의 정공 수송층(1112)은 mmDBFFLBI-II를 10 nm의 막두께로 성막함으로써 형성했다. 정공 주입층(1111) 및 정공 수송층(1112) 이외는 실시예 6에 나타난 발광 소자 6과 마찬가지로 제작했다.

[0343] 이상에 의해 얻어진 발광 소자 7의 소자 구조를 표 11에 나타낸다.

표 11

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제 1 전자 수송층	제 2 전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 7	ITO 110nm	mmDBFFLBI-II:MoOx (=4:2) 50nm	mmDBFFLBI-II 10nm	CzPA:1,6mMemFLPAPrn (=1:0.04) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0344]

[0345]

발광 소자 7을, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 봉지하는 작업을 행하였다. 그 후, 발광 소자 7의 동작 특성에 대해 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였음을 주목하라.

[0346]

발광 소자 7의 전압-휘도 특성을 도 33에 나타낸다. 도 33에서, 가로축은 전압(V)을, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 또, 휘도-전류 효율 특성을 도 34에 나타낸다. 도 34에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 또, 발광 소자 7에서의 휘도 1000 cd/m^2 일 때의 전압(V), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 외부 양자 효율(%)을 표 12에 나타낸다.

표 12

	전압(V)	CIE 색도 좌표 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	외부 양자 효율(%)
발광 소자 7	3.1	(0.14, 0.16)	10	8.8

[0347]

[0348]

표 12에 나타내는 바와 같이, 1000 cd/m^2 의 휘도일 때의 발광 소자 7의 CIE 색도 좌표는 $(x, y) = (0.14, 0.16)$ 이었다. 이 결과로부터, 발광 소자 7은 1,6mMemFLPAPrn에 유래하는 청색 발광이 얻어진 것을 알 수 있었다.

[0349]

도 32, 도 33 및 표 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 7은 높은 발광 효율을 나타내고 있다. 또, 발광 소자 7은 구동 전압이 낮은 발광 소자인 것을 알 수 있다.

[0350]

이상의 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 높은 발광 효율의 소자를 실현할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0351]

[실시예 8]

[0352]

본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대해, 도 16(A)을 이용하여 설명한다. 본 실시예에 이용한 재료는 앞의 실시예에 이용한 재료이기 때문에, 화학식은 생략한다.

[0353]

이하에, 본 실시예의 발광 소자 8의 제작 방법을 나타낸다.

[0354]

(발광 소자 8)

[0355]

발광 소자 8의 정공 주입층(1111)은 mmDBFFLBI-II 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 50 nm 로 하고, mmDBFFLBI-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4:2(=mmDBFFLBI-II:산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다.

[0356]

발광 소자 8의 정공 수송층(1112)은 PCzPA를 10 nm 의 막두께로 성막함으로써 형성했다. 정공 주입층(1111) 및 정공 수송층(1112) 이외의 성분들은 실시예 6에 나타난 발광 소자 6과 마찬가지로 제작했다.

[0357]

이상에 의해 얻어진 발광 소자 8의 소자 구조를 표 13에 나타낸다.

표 13

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층	제 1 전자 수송층	제 2 전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 8	ITO 110nm	mmDBFLBi-II:MoOx (=4:2) 50nm	PCzPA 10nm	CzPA:1,6mMemFLPAPrn (=1:0.04) 30nm	CzPA 10nm	BPhen 15nm	LiF 1nm	Al 200nm

[0358]

[0359]

발광 소자 8을, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 봉지하는 작업을 행하였다. 그 후, 발광 소자 8의 동작 특성에 대해 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였음을 주목하라.

[0360]

발광 소자 8의 전압-휘도 특성을 도 35에 나타낸다. 도 35에서, 가로축은 전압(V)을, 세로축은 휘도(cd/m^2)를 나타낸다. 또, 휘도-전류 효율 특성을 도 36에 나타낸다. 도 36에서, 가로축은 휘도(cd/m^2)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 또, 발광 소자 8에서의 휘도 1000 cd/m^2 일 때의 전압(V), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 외부 양자 효율(%)을 표 14에 나타낸다.

표 14

	전압(V)	CIE 색도 좌표 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	외부 양자 효율(%)
발광 소자 8	3.2	(0.14, 0.18)	8.8	6.8

[0361]

[0362]

표 14에 나타내는 바와 같이, 1000 cd/m^2 의 휘도일 때의 발광 소자 8의 CIE 색도 좌표는 (x, y) = (0.14, 0.18)였다. 이 결과로부터, 발광 소자 8은 1,6mMemFLPAPrn에 유래하는 청색 발광이 얻어진 것을 알 수 있었다.

[0363]

도 34, 도 35 및 표 14로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 8은 높은 발광 효율을 나타내고 있다. 또, 발광 소자 8은 구동 전압이 낮은 발광 소자인 것을 알 수 있다.

[0364]

이상의 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 높은 발광 효율의 소자를 실현할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 발광 소자의 정공 주입층으로서 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0365]

[0366]

[실시예 9]

[0367]

본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 발광 소자에 대해, 도 16(B)을 이용하여 설명한다. 본 실시예에 이용한 재료의 구조식을 이하에 나타낸다. 또한, 앞의 실시예에 이용한 재료의 구조식은 생략함을 주목하라.

[0368] [구조식]



CuPc

[0369]

[0370] 이하에, 본 실시예의 발광 소자 9, 비교 발광 소자 10의 제작 방법을 나타낸다.

[0371] (발광 소자 9)

[0372] 우선, 유리 기판(1100) 위에, ITO막을 스퍼터링법으로 성막하여, 양극으로서 기능하는 제 1 전극(1101)을 형성했다. 또한, 그 막두께는 110 nm로 하고, 전극 면적은 2 mm×2 mm로 했음을 주목하라.

[0373] 기판(1100) 위에 발광 소자를 형성하기 위한 전처리로서는 기판 표면을 물로 세정하고, 200℃에서 1시간 소성한 후, UV 오존 처리를 370초 행하였다.

[0374] 그 후, 10^{-4} Pa 정도까지 내부가 감압된 진공 증착 장치에 기판을 도입하고, 진공 증착 장치 내의 가열실에서, 170℃에서 30분간의 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 30분 정도 방랭했다.

[0375] 다음에, 제 1 전극(1101)이 형성된 면이 하방이 되도록, 제 1 전극(1101)이 형성된 기판(1100)을 진공 증착 장치 내에 설치된 기판 홀더에 고정하였다. 진공 증착 장치 내의 압력을 10^{-4} Pa 정도까지 감소시켰다. 그 후, 제 1 전극(1101) 위에, DBT3P-II와 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써, 제 1 정공 주입층(1111a)을 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, DBT3P-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= DBT3P-II : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다.

[0376] 다음에, 제 1 정공 주입층(1111a) 위에, PCPN을 10 nm의 막두께가 되도록 성막하여, 제 1 정공 수송층(1112a)을 형성했다.

[0377] 또한, CzPA, 및 1,6FLPAPrn를 공증착하여, 제 1 정공 수송층(1112a) 위에 제 1 발광층(1113a)을 형성했다. 여기서, CzPA, 및 1,6FLPAPrn의 질량비는 1 : 0.05(= CzPA : 1,6FLPAPrn)가 되도록 조절했다. 또, 제 1 발광층(1113a)의 막두께는 30 nm로 했다.

[0378] 다음에, 제 1 발광층(1113a) 위에, CzPA를 막두께 10 nm, BPhen를 막두께 15 nm가 되도록 성막하여, 제 1 전자 수송층(1114a)을 형성했다.

[0379] 또한, 제 1 전자 수송층(1114a) 위에, 산화 리튬(Li2O)을 0.1 nm의 막두께로 증착하여, 제 1 전자 주입층(1115a)을 형성했다.

[0380] 그 후, 제 1 전자 주입층(1115a) 위에, 구리 프탈로시아닌(약칭 CuPc)을 막두께 2 nm로 증착하여, 전자 릴레이 층(1116)을 형성했다.

[0381] 다음에, 전자 릴레이층(1116) 위에, DBT3P-II와 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써, 제 2 정공 주입층(1111b)을 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, DBT3P-II와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= DBT3P-II : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다. 또한, 본 실시예의 제 2 정공 주입층(1111b)은 앞의 실시형태에 설명한 전하 발생층으로서 기능함을 주목하라.

[0382] 다음에, 제 2 정공 주입층(1111b) 위에, PCPN을 10 nm의 막두께가 되도록 성막하여, 제 2 정공 수송층(1112b)을 형성했다.

[0383] 또한, CzPA, 및 1,6FLPAPrn를 공증착하여, 제 2 정공 수송층(1112b) 위에 제 2 발광층(1113b)을 형성했다. 여기서, CzPA, 및 1,6FLPAPrn의 질량비는 1 : 0.05(= CzPA : 1,6FLPAPrn)가 되도록 조절했다. 또, 제 2 발광층

(1113b)의 막두께는 30 nm로 했다.

[0384] 다음에, 제 2 발광층(1113b) 위에, CzPA를 막두께 10 nm, BPhen를 막두께 15 nm가 되도록 성막하여, 제 2 전자 수송층(1114b)을 형성했다.

[0385] 또한, 제 2 전자 수송층(1114b) 위에, LiF를 1 nm의 막두께로 증착하여, 제 2 전자 주입층(1115b)를 형성했다.

[0386] 마지막으로, 음극으로서 기능하는 제 2 전극(1103)으로서 알루미늄을 200 nm의 막두께가 되도록 증착하였다. 그 림으로써, 본 실시예의 발광 소자 9를 제작했다.

[0387] (비교 발광 소자 10)

[0388] 비교 발광 소자 10의 제 1 정공 주입층(1111a)은 PCzPA 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 50 nm로 하고, PCzPA와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= PCzPA : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다.

[0389] 비교 발광 소자 10의 제 2 정공 주입층(1111b)은 PCzPA 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써 형성했다. 그 막두께는 60 nm로 하고, PCzPA와 산화 몰리브덴(VI)의 비율은 질량비로 4 : 2(= PCzPA : 산화 몰리브덴)가 되도록 조절했다. 제 1 정공 주입층(1111a) 및 제 2 정공 주입층(1111b) 이외의 성분들은 발광 소자 9와 마찬가지로 제작했다.

[0390] 또한, 상술한 증착 과정에 있어서, 증착은 모두 저항 가열법을 이용했음을 주목하라.

[0391] 이상에 의해 얻어진 발광 소자 9, 비교 발광 소자 10의 소자 구조를 표 15에 나타낸다. 또한, 발광 소자 9는 표 15에서의 물질 X가 DBT3P-II이며, 막두께 Y가 50 nm임을 주목하라. 그리고, 비교 발광 소자 10은 표 15에서의 물질 X가 PCzPA이며, 막두께 Y가 60 nm이다.

표 15

제 1 전극						
ITO 110nm						
제 1 정공 주입층	제 1 정공 수송층	제 1 발광층	제 1 전자 수송층		제 1 전자 주입층	전자 릴레이층
물질 X:MoOx (=4:2) 50 nm	PCPN 10 nm	CzPA:1,6FLPAPrn (=1:0.05) 30 nm	CzPA 10 nm	Bphen 15 nm	Li ₂ O 0.1 nm	CuPc 2 nm
제 2 정공 주입층	제 2 정공 수송층	제 2 발광층	제 2 전자 수송층		제 2 전자 주입층	제 2 전극
물질 X:MoOx (=4:2) 막 두께 Y	PCPN 10 nm	CzPA:1,6FLPAPrn (=1:0.05) 30 nm	CzPA 10 nm	Bphen 15 nm	LiF 1 nm	Al 200 nm

[0392]

[0393] 이들 발광 소자를, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 발광 소자가 대기에 노출되지 않도록 봉지하는 작업을 행하였다. 그 후, 이들 발광 소자의 동작 특성에 대해 측정을 행하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였음을 주목하라.

[0394] 또한, 상기 2개의 발광 소자는 동일 기관 위에 형성했음을 주목하라. 또, 상기 2개의 발광 소자의 제 1 전극, 제 1 정공 수송층~전자 릴레이층, 제 2 정공 수송층~제 2 전극, 봉지는 동시에 형성 및 조작을 행하였다.

[0395] 발광 소자 9 및 비교 발광 소자 10의 전압-휘도 특성을 도 37에 나타낸다. 도 37에서, 가로축은 전압(V)을 나타내고, 세로축은 휘도(cd/m²)를 나타낸다. 또, 휘도-전류 효율 특성을 도 38에 나타낸다. 도 38에서, 가로축은 휘도(cd/m²)를, 세로축은 전류 효율(cd/A)을 나타낸다. 또, 발광 소자 9 및 비교 발광 소자 10에서의 휘도 1000 cd/m²일 때의 전압(V), CIE 색도 좌표(x, y), 전류 효율(cd/A), 파워 효율(lm/W), 외부 양자 효율(%)을 표 16에 나타낸다.

표 16

	전압(V)	CIE 색도 좌표 (x, y)	전류 효율 (cd/A)	파워 효율 (lm/W)	외부 양자 효율(%)
발광 소자 9	6.0	(0.14, 0.20)	23	12	16
비교 발광 소자 10	6.0	(0.14, 0.20)	21	11	15

[0396]

[0397] 표 16에 나타내는 바와 같이, 1000 cd/m²의 휘도일 때의 발광 소자 9 및 비교 발광 소자 10의 CIE 색도 좌표는 양쪽 모두 (x, y) = (0.14, 0.20)이었다.

[0398] 도 38, 표 16으로부터 알 수 있는 바와 같이, 발광 소자 9는 비교 발광 소자 10에 비해 높은 전류 효율, 파워 효율, 외부 양자 효율을 얻을 수 있다.

[0399] 여기서, 비교 발광 소자 10에 이용한 PCzPA와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료에 관하여, 흡수 스펙트럼을 측정하고, 발광 소자 9에 이용한 DBT3P-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료(도 8)와 비교했다.

[0400] PCzPA와 산화 몰리브덴(VI)을 50 nm의 막두께가 되도록 공증착하여 형성한 막(질량비로 4 : 2, 4 : 1, 4 : 0.5(= PCzPA : 산화 몰리브덴))의 흡수 스펙트럼을 도 39에 나타낸다. 또한, 도 39에서, 가로축은 파장(nm)을, 세로축은 흡광도(단위 없음)를 나타냄을 주목하라.

[0401] 도 39에 나타내는 바와 같이, PCzPA와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료는 가시광 영역에 흡수 피크를 가진다. 한편, 실시예 1에 나타난 바와 같이, DBT3P-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료는 가시광 영역에 현저한 흡수 피크가 거의 관찰되지 않는다(도 8).

[0402] 이것으로부터, DBT3P-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료는 PCzPA와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료에 비해 가시광 영역에서의 투과성이 높기 때문에, 발광 소자 9는 비교 발광 소자 10에 비해, 높은 전류 효율을 얻을 수 있었다고 생각된다.

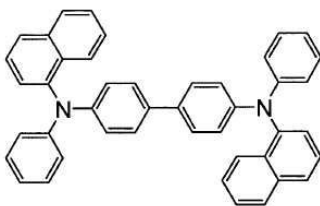
[0403] 이상의 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 탠덤형의 발광 소자의 정공 주입층, 전하 발생층에 이용함으로써, 높은 발광 효율의 소자를 실현할 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를, 탠덤형의 발광 소자의 정공 주입층, 전하 발생층에 이용함으로써, 구동 전압이 낮은 발광 소자를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전하 이동 상호 작용에 의한 광흡수가 관찰되지 않음에도 불구하고, 탠덤형의 발광 소자의 전하 발생층으로서 매우 효과하게 기능하는 것을 알 수 있었다.

[0404]

[0405] [실시예 10]

[0406] 본 실시예에서는 본 발명의 일 양태의 복합 재료에 대해, 전자 스핀 공명(ESR: Electron Spin Resonance)법을 이용하여 평가한 결과를 설명한다. 본 실시예에서는 DBT3P-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 본 발명의 일 양태의 복합 재료와 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐(약칭: NPB)과 산화 몰리브덴을 포함하는 종래의 복합 재료와의 비교를 행한다. NPB의 구조식을 이하에 나타낸다.

[0407] [NPB의 구조식]



NPB

[0408]

[0409] <복합 재료의 흡수 스펙트럼에 관한 비교>

- [0410] 우선, NPB와 산화 몰리브덴을 포함하는 종래의 복합 재료에 관해서, 흡수 스펙트럼을 측정하여, DBT3P-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 본 발명의 일 양태의 복합 재료(도 8)와 비교했다.
- [0411] NPB와 산화 몰리브덴(VI)을 50 nm의 막두께가 되도록 공증착하여 형성한 막(질량비로 4:2, 4:1, 4:0.5(= NPB:산화 몰리브덴)의 흡수 스펙트럼을 도 40에 나타낸다. 또한, 도 40에서, 가로축은 파장(nm)을, 세로축은 흡광도(단위 없음)를 나타냄을 주목하라.
- [0412] 도 40과 도 8을 비교하면 알 수 있는 바와 같이, NPB를 복합 재료에 이용하면, 500 nm 부근 및 1300 nm 부근에 전하 이동 상호 작용에 기초한 큰 광흡수가 생기게 되지만(게다가, 산화 몰리브덴의 농도를 늘리면 피크 강도가 커짐), DBT3P-II를 이용하면 그 문제점이 해소되는 것을 알 수 있다. 또한, NPB의 HOMO 준위(광전자 분광법에 의한 측정값)는 -5.4 eV이며, DBT3P-II의 HOMO 준위는 -5.9 eV임을 주목하라. 이것으로부터도, NPB는 DBT3P-II에 비해 전하 이동 상호 작용을 일으키기 쉬운 경향이 있다는 것이 시사된다.
- [0413] 이와 같이, 흡수 스펙트럼으로부터 전하 이동 상호 작용의 유무에 관한 경향은 얻을 수 있지만, 본 실시예에서는 ESR 측정에 의한 정성적(定性的)이고 정량적(定量的)인 평가를 더 행하여, 본 발명의 일 양태의 복합 재료와 종래의 복합 재료와의 차이를 고찰했다. 이하에 그 내용을 나타낸다.
- [0414] <ESR 측정용 시료>
- [0415] 본 실시예의 시료 1 내지 6, 및 비교 시료 1 내지 13에 대해 설명한다.
- [0416] 본 발명의 일 양태를 적용한 시료 1 내지 6은 DBT3P-II와 산화 몰리브덴과의 복합 재료를 포함하는 복합막이다. 비교 시료 1 내지 13은 NPB와 산화 몰리브덴과의 복합 재료를 포함하는 복합막이다.
- [0417] 모든 시료는 석영 기판 위에, 유기 화합물(DBT3P-II 또는 NPB) 및 산화 몰리브덴(VI)을 공증착시킴으로써 형성했다. 석영 기판의 사이즈는 2.8mm×20 mm(비교 시료 1~3은 3.0mm×20 mm)로 했다.
- [0418] 구체적으로는 우선, 복합 재료가 증착되는 면이 하방이 되도록, 석영 기판을 진공 증착 장치 내에 설치된 홀더에 고정했다. 그리고, 진공 장치 내를 10^{-4} Pa로 감압하였다. 그 후, 유기 화합물(DBT3P-II 또는 NPB)과 산화 몰리브덴(VI)을 공증착함으로써, 석영 기판 위에 유기 화합물(DBT3P-II 또는 NPB) 및 산화 몰리브덴과의 복합 재료를 포함하는 복합막을 형성했다. 상기 복합막의 막두께는 모든 시료에서 50 nm가 되도록 조정했다.
- [0419] 각 시료에서의 유기 화합물과 산화 몰리브덴(VI)의 몰비는 증착 레이트에 의해 조절했다. 표 17에, 각 시료에서의 유기 화합물과 산화 몰리브덴(VI)의 질량비 및 몰비를 나타낸다. 또한, 각 시료는 4개씩(비교 시료 3은 8개) 준비하고, ESR 측정에서는 4개(비교 시료 3은 8개)를 중첩하여 측정을 행하였음을 주목하라. 또한, 표 17에는 각 시료의 g값도 나타낸다.

표 17

	유기 화합물	질량비	몰비	g값
		(유기 화합물:MoOx)		
시료 1	DBT3P-II	4:0.2	1:0.215	2.0054
시료 2		4:0.5	1:0.538	2.0054
시료 3		4:1	1:1.07	2.0055
시료 4		4:2	1:2.15	2.0055
시료 5		4:3	1:3.23	2.0055
시료 6		4:4	1:4.30	2.0054
비교 시료 1	NPB	4:0.2	1:0.205	2.0026
비교 시료 2		4:1	1:1.03	2.0025
비교 시료 3		4:1	1:1.03	2.0024
비교 시료 4		4:0.5	1:0.512	2.0023
비교 시료 5		4:1	1:1.03	2.0021
비교 시료 6		4:2	1:2.05	2.0019
비교 시료 7		4:2	1:2.05	2.0020
비교 시료 8		4:2	1:2.05	2.0021
비교 시료 9		4:3	1:3.04	2.0019
비교 시료 10		4:4	1:4.10	2.0016
비교 시료 11		4:4	1:4.10	2.0012
비교 시료 12		4:5	1:5.13	2.0011
비교 시료 13		4:6	1:6.15	2.0011

[0420]

[0421]

<ESR 측정>

[0422]

측정은 전자 스핀 공명 측정 장치 JES-FA200(JEOL Ltd.제)를 사용하고, 공진 주파수 약 9.4 GHz, 변조 주파수 100 kHz, 변조폭 0.6 mT, 시정수 0.1 sec, 소인 시간(掃引時間) 4 min, 측정 온도는 실온의 조건에서 행하였다. 그리고, Mn^{2+} 제 3 및 제 4 시그널의 위치에 의해 자장 보정을 행하였다. 측정에 의해 얻어지는 전자 스핀 공명(ESR) 스펙트럼의 강도는 부대 전자의 수를 반영하고 있고, 그 강도를 비교함으로써 유기 화합물과 산화 몰리브덴의 사이에서의 전하 이동 상호 작용이 생기기 쉽다는 것을 간접적으로 파악할 수 있다. 또한, ESR 스펙트럼의 피크로부터 산출된 g값은 2.001~2.006의 범위이며, 자유 전자의 g값(2.0023) 근방의 수치를 나타내고 있음을 주목하라.

[0423]

<측정 결과>

[0424]

도 41에, 시료 6 및 비교 시료 11의 ESR 스펙트럼을 나타낸다. 도 41에서, 가로축은 자장(단위: mT)을, 세로축은 강도를 나타낸다.

[0425]

도 41로부터 알 수 있는 바와 같이, 시료 6은 비교 시료 11에 비해, 자장 336~340 mT 부근의 강도가 매우 낮다. 이 강도가 낮을수록, 복합 재료 내에서, 전하 이동 상호 작용에 의해 발생하는 부대 전자의 수가 적다. 즉, 시료 6은 비교 시료 11에 비해, 복합 재료 내에서, 전하 이동 상호 작용이 생기기 어렵다고 할 수 있다.

[0426]

이 결과로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료인, DBT3P-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료는 NPB와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료에 비해, 전하 이동 상호 작용이 생기기 어렵고, 이 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있다고 시사되었다.

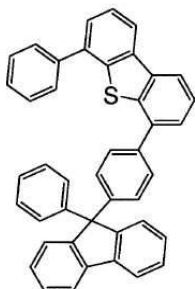
[0427]

도 42는 각 시료에서의 유기 화합물에 대한 산화 몰리브덴(VI)의 몰비와 각 시료의 ESR 스펙트럼에서의 정(正)의 피크의 값(A) 및 부(負)의 피크의 값(B)의 비의 값(A/B)과의 관계를 나타내는 그래프이다. 예로서 도 41에서는 비교 시료 11에서의 A 및 B를 나타냈다. 도 42(A), 도 42(B)에 있어서, 가로축은 각 시료에서의 유기 화합물 및 산화 몰리브덴(VI)의 몰비(1:X(= 유기 화합물 : 산화 몰리브덴))의 X의 값을 나타내고, 세로축은 각 시료에서의 A/B의 값을 나타낸다.

- [0428] 도 42(A)는 유기 화합물로서 DBT3P-II를 이용한 시료 1 내지 6에 대하여, 도 42(B)는 유기 화합물로서 NPB를 이용한 비교 시료 1 내지 13에 대하여 나타낸다.
- [0429] 도 42(A), 도 42(B)로부터 알 수 있는 바와 같이, 시료 1 내지 6의 상당수는 A/B의 값이 1.0 부근에 있고, 비교 시료 1 내지 13의 상당수는 A/B의 값이, 1.1~1.2 부근에 있었다. 이는 즉, 본 발명의 일 양태의 복합 재료인, DBT3P-II와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료는 ESR 스펙트럼의 정의 피크와 부의 피크의 형상이 대칭적인 것에 비해, NPB와 산화 몰리브덴을 포함하는 복합 재료는 그 형상을 비대칭이라고 할 수 있음을 의미한다.
- [0430] ESR 스펙트럼에 있어서, 정의 피크와 부의 피크의 형상이 대칭적인 경우는 복합 재료 내에서 부대 전자가 국재화되고, 비대칭인 경우는 부대 전자가 마치 반도체와 같이 비국재화된다고 생각된다.
- [0431] 여기서, 표 17로부터, 시료 1 내지 6의 g값은 2.005~2.006이며, 비교 시료 1 내지 13의 g값은 2.001~2.003인 것을 알 수 있다. g값은 부대 전자 근방의 원자의 스핀 궤도 상호 작용의 영향을 받기 때문에, 중원자가 근방에 있으면 큰 값을 나타낸다. 이것으로부터, 시료 1 내지 6에 있어서, 부대 전자는 DBT3P-II에서의 유황 원자(S)의 영향을 강하게 받고 있고, 한편, 비교 시료 1 내지 13에 있어서, 부대 전자는 NPB에서의 질소 원자(N)나 탄소 원자(C)의 영향을 받고 있다고 시사된다.
- [0432] <고찰>
- [0433] 이상에 의해 얻어진 ESR 스펙트럼의 강도, 피크의 대칭성, 및 g값으로부터, 이하와 같이 고찰을 행하였다.
- [0434] 우선, NPB를 이용한 복합 재료는 ESR 스펙트럼의 강도가 높기 때문에, 전하 이동 상호 작용이 생기기 쉽다는 것을 나타내고 있다. 또, 비교 시료 1 내지 13에서는 산화 몰리브덴이 NPB로부터 전자를 빼앗는 것에 의해, 주로 질소 원자에 부대 전자가 생기고, 이 부대 전자는 질소 원자나 주변의 탄소 원자에 비국재화된다고 생각된다. 왜냐하면, g값이 비교적 작고, 또, ESR 스펙트럼의 정의 피크와 부의 피크의 형상이 비대칭이기 때문이다.
- [0435] 여기서, 이 부대 전자가 존재하고 있는 궤도에는 전자가 빠진 구멍, 즉 홀이 발생하기 때문에, 그 홀도 비국재화되게 된다. 따라서, 질소 원자로부터 벤젠 고리에 걸쳐 퍼지는 공액계를, 홀이 이동하기 쉽게 되어 있어, 분자간을 이동하는 것도 용이하게 되어 있다고 생각된다(방향족 아민이 뛰어난 홀 수송성을 나타내는 이유임). 즉, NPB 위에 생긴 홀은 그대로 전도에 기여하는 캐리어로 되어 있다고 생각된다.
- [0436] 이상으로부터, NPB는 질소 원자를 통하여, 전하 이동 상호 작용이 생기기 쉽고, 이 전하 이동 상호 작용에 의해 발생하는 NPB 위의 홀이, 그대로 캐리어 수송성·캐리어 주입성에 기여하고 있다고 시사된다.
- [0437] 한편, DBT3P-II를 이용한 복합 재료는 ESR 스펙트럼의 강도가 매우 낮기 때문에, 전하 이동 상호 작용이 거의 생기지 않는다는 것을 나타내고 있다. 또, 시료 1 내지 6에서는 극히 약간이지만, 산화 몰리브덴이 DBT3P-II로부터 전자를 빼앗는 것에 의해 유황 원자 위에 부대 전자가 발생하고 있다고 생각되지만, 이 부대 전자는 유황 원자에 국재화된다고 생각된다. 왜냐하면, g값이 비교적 크고, 또 ESR 스펙트럼의 정의 피크와 부의 피크가 대칭 형상이기 때문이다.
- [0438] 여기서, 이 부대 전자가 존재하고 있는 궤도에는 전자가 빠진 구멍, 즉 홀이 발생되어 있기 때문에, 그 홀도 국재화되게 된다. 따라서, 유황 원자 위에 생긴 약간의 홀도, 유황 원자 위에 남게 되어, 전도에 기여하는 캐리어가 되기는 어렵다. 이상으로부터, DBT3P-II는 전하 이동 상호 작용이 생기기 어렵고, 또, 만일 DBT3P-II 위에 홀이 생성됐다고 하더라도, 캐리어가 되기는 어렵다는 것이 시사된다.
- [0439] 그러나, DBT3P-II를 이용한 복합 재료는 전압을 인가함으로써 홀을 주입·수송할 수 있다. 이것은 아래와 같이 설명할 수 있다. 즉, 시료 1 내지 6과 같은 복합 재료는 전압을 인가함으로써, 산화 몰리브덴이 DBT3P-II로부터 전자를 더 빼앗음으로써, 이번에는 유황 원자가 아니라, 탄소 원자 위에 부대 전자가 생긴다(즉 홀이 생긴다)고 생각된다. 이 홀은 탄소 원자들의 π 결합에 의해 비국재화되고, 다이벤조티오펜 고리(또는 벤젠 고리)에 퍼지는 공액계를 이동한다고 생각된다. 따라서, 전하 이동 상호 작용이 생기기 어려움에도 불구하고, 뛰어난 캐리어 수송성·캐리어 주입성을 발현할 수 있다고 시사된다. 실제로, 앞의 실시예에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 양태의 복합 재료를 이용한 발광 소자는 높은 발광 효율을 나타낸다.
- [0440] 이상, 본 실시예로부터, 본 발명의 일 양태의 복합 재료는 전하 이동 상호 작용이 생기기 어렵고, 이 전하 이동 상호 작용에 기초한 광흡수의 발생을 억제할 수 있다고 시사되었다. 또, 전하 이동 상호 작용이 생기기 어려움에도 불구하고, 뛰어난 캐리어 주입성·수송성을 나타내는 기구가 시사되었다.
- [0441] (참고예 1)

[0442] 상기 실시예에 이용한 4-[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-6-페닐다이벤조티오펜(약칭 : DBTFLP-IV)의 합성 방법에 대해 설명한다. DBTFLP-IV의 구조를 이하에 나타낸다.

[0443] [DBTFLP-IV]



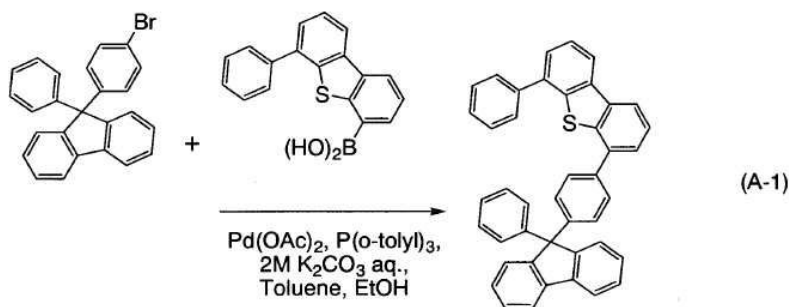
DBTFLP-IV

[0444]

[0445] 100 mL의 3구 플라스크에 9-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-플루오렌을 1.6 g(4.0 mmol), 4-페닐다이벤조티오펜-6-보론산을 1.2 g(4.0 mmol), 초산 팔라듐(II)을 4.0 mg(20 μmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀을 12 mg(40 μmol), 톨루엔 30 mL, 에탄올 3 mL, 2 mol/L의 탄산 칼륨 수용액 3 mL를 더했다. 이 혼합물을 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기하, 90℃에서 6시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0446] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 150 mL를 더한 후, 이 유기층을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 카탈로그 번호 : 540-00135), 알루미늄(Merck & Co., Inc., 중성), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 531-16855)의 순으로 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개 용매 톨루엔 : 헥산 = 1 : 3)에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 프랙션(fraction)을 농축하고, 아세톤과 메탄올을 더했다. 그 혼합물에 초음파를 가한 후, 재결정화한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 1.6 g, 수율 73%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (A-1)에 나타낸다.

[0447] [반응 스킴 (A-1)]



[0448]

[0449] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)는 목적물에서는 0.40, 9-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-플루오렌에서는 0.48이었다.

[0450] 핵자기 공명법(NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 DBTFLP-IV인 것을 확인했다.

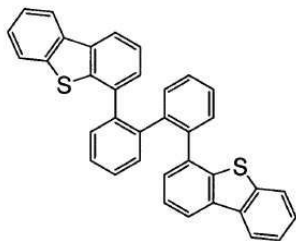
[0451] 얻어진 화합물의 ¹H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0452] ¹H NMR(CDC1₃, 300 MHz) : 7.16-7.59(m, 22H), 7.69-7.71(m, 2H), 7.79(d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.14-8.18(m, 2H).

[0453] (참고예 2)

[0454] 상기 실시예에 이용한 4,4'-(바이페닐-2,2'-다이일)-비스다이벤조티오펜(약칭 : oDBTBP-II)의 합성 방법에 대해 설명한다. oDBTBP-II의 구조를 이하에 나타낸다.

[0455] [oDBTBP-II]



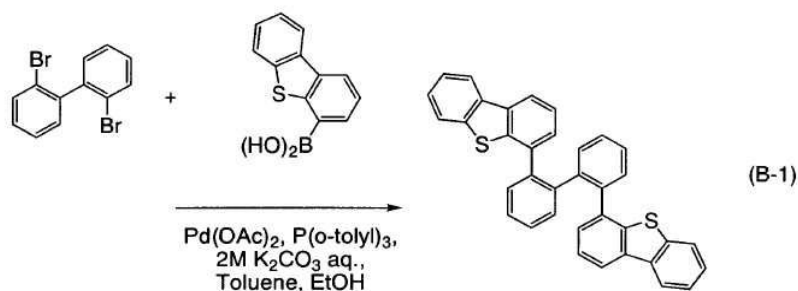
oDBTBP-II

[0456]

[0457] 100 mL의 3구 플라스크에 2,2'-다이브로모바이페닐을 1.6 g(5.0 mmol), 다이벤조티오펜-4-보론산을 3.2 g(11 mmol), 초산 팔라듐(II)을 44 mg(0.2 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀을 120 mg(0.4 mmol), 톨루엔 30 mL, 에탄올 3 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 20 mL를 더했다. 이 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기하, 90℃에서 10시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0458] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 150 mL를 더한 후, 이 유기층을 플로리실, 셀라이트의 순으로 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개 용매 톨루엔 : 헥산 = 1 : 3)에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 아세톤과 메탄올을 더했다. 이 혼합물에 초음파를 가한 후, 재결정화한 결과, 목적물인 oDBTBP-II의 백색 분말을 수량 1.8 g, 수율 69%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (B-1)에 나타낸다.

[0459] [반응 스킴 (B-1)]



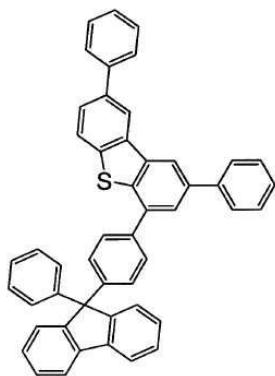
[0460]

[0461] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)는 oDBTBP-II에서는 0.56, 2,2'-다이브로모바이페닐에서는 0.77이었다.

[0462] (참고예 3)

[0463] 상기 실시예에 이용한 2,8-다이페닐-4-[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : DBTFLP-III)의 합성 방법에 대해 설명한다. DBTFLP-III의 구조를 이하에 나타낸다.

[0464] [DBTFLP-III]



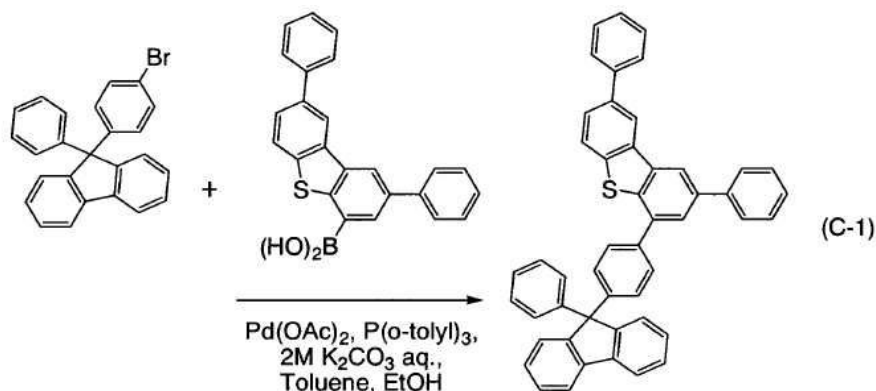
DBTFLP-III

[0465]

[0466] 100 mL의 3구 플라스크에 9-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-플루오렌을 1.6 g(4.0 mmol), 2,8-다이페닐다이벤조티오펜-4-보론산을 1.7 g(4.4 mmol), 초산 팔라듐(II)을 11 mg(0.1 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀을 30 mg(0.1 mmol), 톨루엔 30 mL, 에탄올 3 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 5 mL를 더했다. 이 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기하, 90℃에서 6.5 시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0467] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 150 mL를 더한 후, 이 유기층을 플로리실, 알루미늄, 셀라이트의 순으로 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개 용매 톨루엔 : 헥산 = 1 : 3)에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 아세톤과 메탄올을 더했다. 이 혼합물에 초음파를 가한 후, 재결정화한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 2.3 g, 수율 90%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (C-1)에 나타낸다.

[0468] [반응 스킴 (C-1)]



[0469]

[0470] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)은 목적물에서는 0.33, 9-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-플루오렌에서는 0.60이었다.

[0471] 핵자기 공명법(NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 DBTFLP-III인 것을 확인했다.

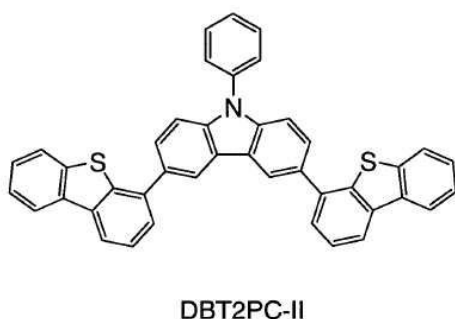
[0472] 얻어진 화합물의 ¹H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0473] ¹H NMR(CDC1₃, 300 MHz) : 7.23-7.52(m, 20H), 7.65-7.76(m, 8H), 7.81(d, J = 6.9 Hz, 1H), 7.88(d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.40(dd, J = 11.7 Hz, 1.5 Hz, 2H).

[0474] (참고예 4)

[0475] 상기 실시예에 이용한 3,6-다이-(다이벤조티오펜-4-일)-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : DBT2PC-II)의 합성 방법에 대해 설명한다. DBT2PC-II의 구조를 이하에 나타낸다.

[0476] [DBT2PC-II]

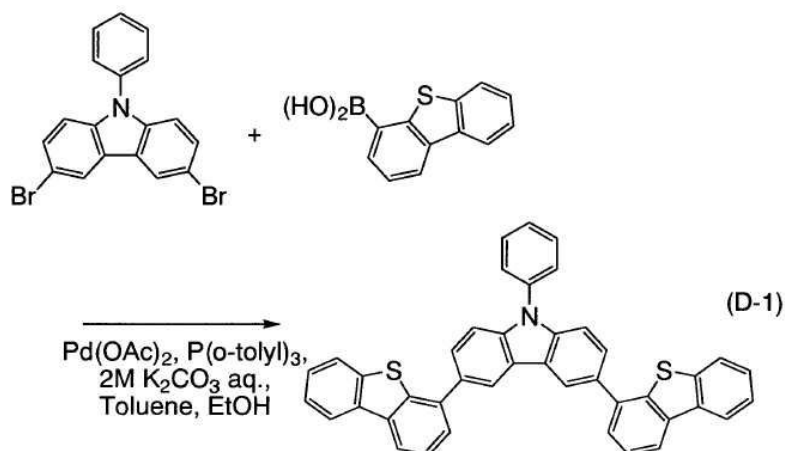


[0477]

[0478] 200 mL의 3구 플라스크에 3,6-다이브로모-9-페닐-9H-카바졸을 2.0 g(5.0 mmol), 다이벤조티오펜-4-보론산을 3.2 g(11 mmol), 초산 팔라듐(II)을 10 mg(0.1 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀을 30 mg(0.1 mmol), 톨루엔 50 mL, 에탄올 5 mL 및 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 7.5 mL를 더하였다. 이 혼합물을 감압하에서 교반하면서 탈기 한 후, 질소 분위기하, 90℃에서 6시간 가열 교반하여 반응시켰다. 반응 후, 이 반응 혼합액을 실온까지 식힌 후, 물, 에탄올, 톨루엔, 헥산의 순서로 세정하면서, 여과하여 여과물을 얻었다. 얻어진 여과물을 실리카겔 칼

럼 크로마토그래피(전개 용매 톨루엔 : 헥산 = 1 : 3)에 의해 정제를 행하였다. 이것에 의해 얻어진 프랙션을 농축하고, 아세톤과 에탄올을 더하였다. 이 혼합물에 초음파를 가한 후, 재결정화한 결과, 백색 분말을 수량 1.4 g, 수율 47%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (D-1)에 나타낸다.

[0479] [반응 스킴 (D-1)]



[0480]

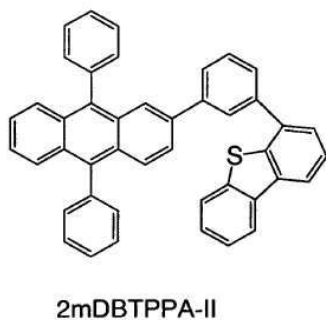
[0481] 얻어진 백색 분말을 핵자기 공명법(NMR)에 의해 측정했다. 이하에 측정 데이터를 나타낸다.

[0482] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 7.44-7.70(m, 15 H), 7.82-7.86(m, 4H), 8.15-8.22(m, 4H), 8.57(d, J = 1.5 Hz, 2H)

[0483] (참고예 5)

[0484] 상기 실시예에 이용한 4-[3-(9,10-다이페닐-2-안트릴)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : 2mDBTPPA-II)의 합성 방법에 대해 설명한다. 2mDBTPPA-II의 구조를 이하에 나타낸다.

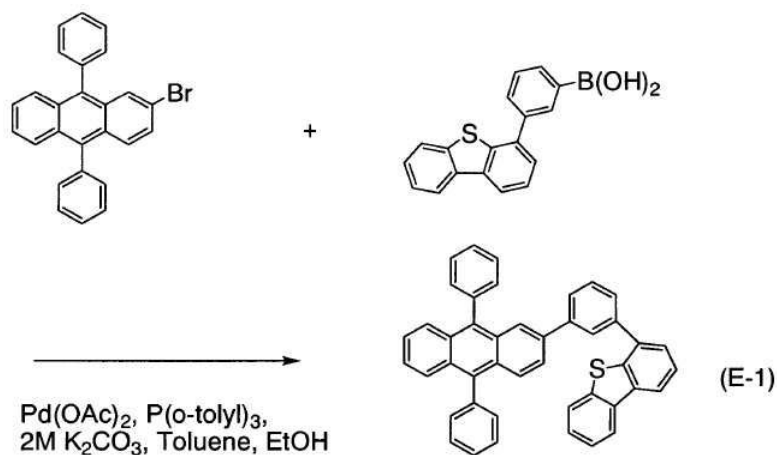
[0485] [2mDBTPPA-II]



[0486]

[0487] 2mDBTPPA-II의 합성 방법을 합성 스킴 (E-1)에 나타냄과 동시에, 그 반응에 관하여 이하에서 상세하게 설명한다.

[0488] [합성 스킴 (E-1)]



[0489]

[0490] 2-브로모-9,10-다이페닐안트라센 1.6 g(4.0 mmol), 3-(다이벤조티오펜-4-일)페닐 보론산 1.2 g(4.0 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀 0.30 g(1.0 mmol)를, 100 mL의 3구 플라스크에 넣었다. 그 후 플라스크 내를 질소 치환했다. 이 혼합물에, 톨루엔 25 mL, 에탄올 5.0 mL, 2.0mol/L 탄산 칼륨 수용액 5.0 mL를 더했다. 이 혼합물을 감압하면서 교반하여 탈기했다.

[0491] 이 혼합물에 초산 팔라듐(II) 45 mg(0.20 mmol)를 더해 질소 기류하, 80℃에서 5 시간 교반했다. 교반 후, 이 혼합물의 수층을 톨루엔으로 추출하고, 추출 용액과 유기층을 맞추어, 포화 식염수로 세정했다. 유기층을 황산 마그네슘에 의해 건조하였다. 건조 후 이 혼합물을 자연 여과했다. 얻어진 여과액을 농축하여, 유상물을 얻었다. 얻어진 유상물을, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 크로마토그래피는 헥산 : 톨루엔 = 5 : 1의 혼합 용매를 전개 용매로서 이용하여 행하였다. 얻어진 고체를 톨루엔과 헥산의 혼합 용매에 의해 재결정화한 결과, 목적물인 황색 분말을 1.6 g, 수율 70%로 얻었다.

[0492] 얻어진 황색 분말상 고체 1.6 g을 트레인 서블리메이션(train sublimation method)법에 의해 승화 정제했다. 승화 정제 조건은 압력 3.0 Pa, 아르곤 가스를 유량 4.0 mL/min로 흘리면서, 290℃에서 황색 분말상 고체를 가열했다. 승화 정제 후, 목적물인 황색 고체를 1.4 g, 수율 87%로 얻었다.

[0493] 핵자기 공명법(NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 4-[3-(9,10-다이페닐-2-안트릴)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : 2mDBTPPAII)인 것을 확인했다.

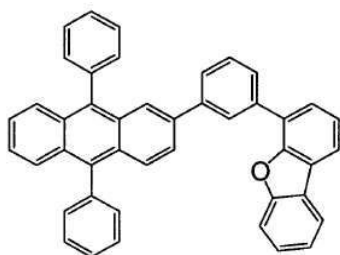
[0494] 얻어진 물질의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0495] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ = 7.33(q, J_1 = 3.3 Hz, 2H), 7.46-7.73(m, 20H), 7.80-7.87(m, 2H), 7.99(st, J_1 = 1.8 Hz, 1H), 8.03(sd, J_1 = 1.5 Hz, 1H), 8.14-8.20(m, 2H)

[0496] (참고예 6)

[0497] 상기 실시예에 이용한 4-[3-(9,10-다이페닐-2-안트릴)페닐]다이벤조퓨란(약칭 : 2mDBFPPA-II)의 합성 방법에 대해 설명한다. 2mDBFPPA-II의 구조를 이하에 나타낸다.

[0498] [2mDBFPPA-II]

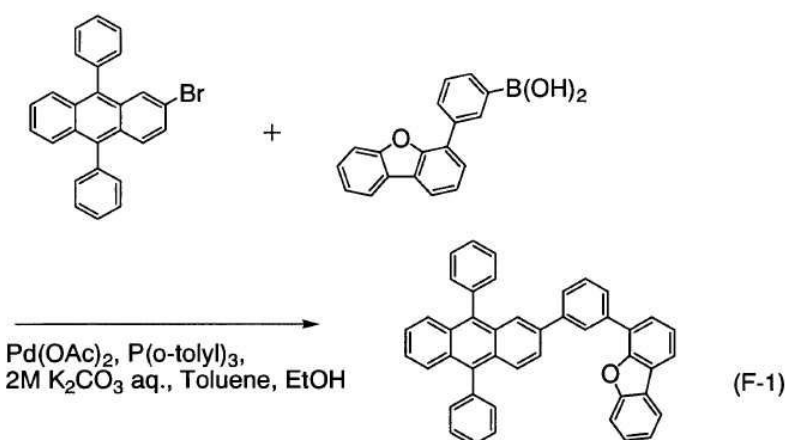


2mDBFPPA-II

[0499]

[0500] 2mDBFPPA-II의 합성 방법을 합성 스킴 (F-1)에 나타냄과 동시에, 그 반응에 관하여 이하에서 상세하게 설명한다.

[0501] [2mDBFPPA-II]



[0502]

[0503] 2-브로모-9,10-다이페닐안트라센 1.2 g(3.0 mmol), 3-(다이벤조퓨란-4-일)페닐 보론산 0.87 g(3.0 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀 0.23 g(0.75 mmol)을, 100 mL의 3구 플라스크에 넣었다. 그 후, 플라스크 내를 질소 치환했다. 이 혼합물에, 톨루엔 15 mL, 에탄올 5.0 mL, 2.0mol/L 탄산 칼륨 수용액 3.0 mL를 더했다. 이 혼합물을 감압하면서 교반하여 탈기했다.

[0504] 이 혼합물에 초산 팔라듐(II) 34 mg(0.15 mmol)를 더하고, 질소 기류하, 80℃에서 4시간 교반했다. 교반 후, 이 혼합물의 수층을 초산에틸로 추출하고, 추출 용액과 유기층을 합하여, 포화 식염수로 세정했다. 유기층을 황산 마그네슘에 의해 건조하였다. 건조 후 이 혼합물을 자연 여과했다. 얻어진 여과액을 농축하여 얻은 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 크로마토그래피는 헥산 : 톨루엔 = 5 : 1의 혼합 용매를 전개 용매에 이용하여 행하였다. 얻어진 고체를 톨루엔과 헥산의 혼합 용매에 의해 재결정화한 결과, 목적물인 황색 분말을 1.4 g, 수율 79%로 얻었다.

[0505] 얻어진 황색 분말상 고체 1.4 g을 트레인 서블리메이션법에 의해 승화 정제했다. 승화 정제 조건은 압력 3.0 Pa, 아르곤 가스를 유량 4.0mL/min로 흘리면서, 270℃에서 황색 분말상 고체를 가열했다. 승화 정제 후, 목적물인 황색 고체를 1.1 g, 수율 81%로 얻었다.

[0506] 핵자기 공명법(NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 4-[3-(9,10-다이페닐-2-안트릴)페닐]다이벤조퓨란(약칭 : 2mDBFPPA-II)인 것을 확인했다.

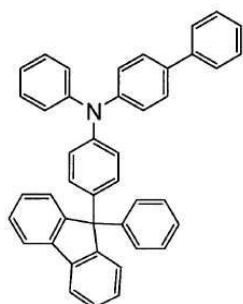
[0507] 얻어진 물질의 ¹H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0508] ¹H NMR(CDCl₃, 300 MHz) : δ = 7.31-7.67(m, 19H), 7.69-7.73(m, 3H), 7.80-7.86(m, 2H), 7.95(dd, J₁ = 0.90 Hz, J₂ = 1.8 Hz, 1H), 7.98-8.01(m, 2H), 8.07(s, 1H)

[0509] (참고예 7)

[0510] 상기 실시예에 이용한 4-페닐-4'-(9-페닐플루오렌-9-일)트라이페닐아민(약칭 : BPAFLP)의 합성 방법에 대해 구체적으로 설명한다. BPAFLP의 구조를 이하에 나타낸다.

[0511] [BPAFLP]



BPAFLP

[0512]

[0513] <스텝 1 : 9-(4-브로모페닐)-9-페닐플루오렌의 합성법>

[0514] 100 mL의 3구 플라스크에서, 마그네슘을 1.2 g(50 mmol) 감압하에서 30분 가열 교반하여, 마그네슘을 활성화시켰다. 이것을 실온까지 식혀 질소 분위기로 한 후, 다이브로모 에탄 물방울을 더해 발포, 발열하는 것을 확인했다. 여기에 다이에틸 에테르 10 mL 중에 녹인 2-브로모바이페닐 12 g(50 mmol)을 천천히 적하한 후, 2.5 시간 가열 환류 교반하여 그리냐르 시약으로 했다.

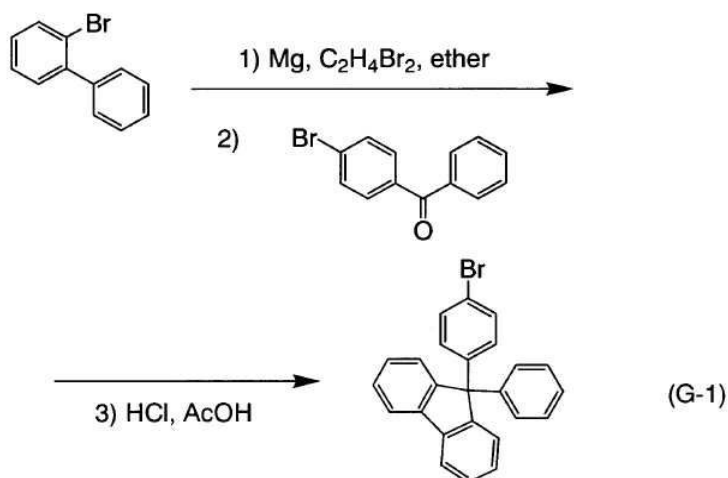
[0515] 4-브로모벤조페논을 10 g(40 mmol), 다이에틸 에테르를 100 mL를 500 mL의 3구 플라스크에 넣었다. 여기에 먼저 합성한 그리냐르 시약(Grignard reagent)을 천천히 적하시킨 후, 9시간 가열 환류 교반했다.

[0516] 반응 후, 이 혼합액을 여과하여 여과물을 얻었다. 얻어진 여과물을 초산에틸 150 mL에 녹이고, 여기에 1N-염산을 산성이 될 때까지 더해 2시간 교반했다. 이 액체의 유기층의 부분을 물로 세정하여, 황산 마그네슘을 더해 수분을 제거했다. 이 현탁액을 여과하고, 얻어진 여과액을 농축하여 점성이 높은 물질을 얻었다.

[0517] 500 mL 가지형 플라스크에, 이 점성이 높은 물질과 빙초산 50 mL로 염산 1.0 mL를 넣었다. 이 혼합물을 질소 분위기하, 130℃에서 1.5 시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0518] 반응 후, 이 반응 혼합액을 여과하여 여과물을 얻었다. 얻어진 여과물을 물, 수산화 나트륨 수용액, 물, 메탄올의 순서로 세정하였다. 그 후 건조시켜, 목적물인 백색 분말을 수량 11 g, 수율 69%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (G-1)에 나타낸다.

[0519] [반응 스킴 (G-1)]



[0520]

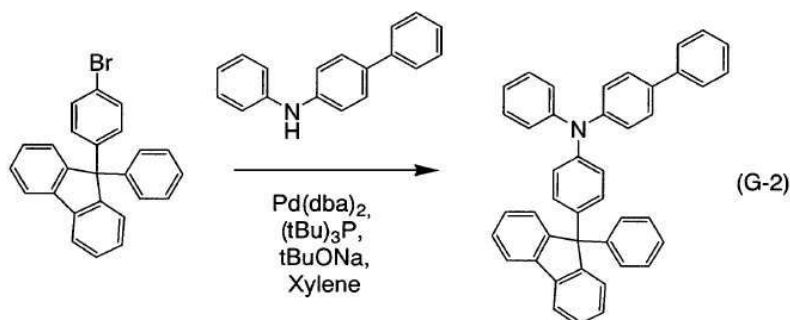
[0521] <스텝 2 : 4-페닐-4'-(9-페닐플루오렌-9-일)트라이페닐아민(약칭 : BPAFLP)의 합성법>

[0522] 100 mL의 3구 플라스크에, 9-(4-브로모페닐)-9-페닐플루오렌을 3.2 g(8.0 mmol), 4-페닐-다이페닐아민을 2.0

g(8.0 mmol), 나트륨 tert-부톡시드를 1.0 g(10 mmol), 비스(다이벤질리덴아세톤)팔라듐(0)을 23 mg(0.04 mmol) 더하여, 플라스크 내의 분위기를 질소 치환했다. 이 혼합물에, 탈수 크실렌 20 mL를 더했다. 이 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 트라이(tert-부틸)포스핀(10 wt% 헥산 용액) 0.2 mL(0.1 mmol)를 더했다. 이 혼합물을 질소 분위기하, 110°C에서 2시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0523] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 200 mL를 더한 후, 이 현탁액을 플로리실, 셀라이트를 통해 여과했다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개 용매 톨루엔 : 헥산 = 1 : 4)에 의한 정제를 행하였다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 아세톤과 메탄올을 더했다. 그 후 혼합물에 초음파를 가한 후, 재결정화한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 4.1 g, 수율 92%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (G-2)에 나타낸다.

[0524] [반응 스킴 (G-2)]



[0525]

[0526] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)은, 목적물은 0.41, 9-(4-브로모페닐)-9-페닐플루오렌은 0.51, 4-페닐-다이페닐아민은 0.27이었다.

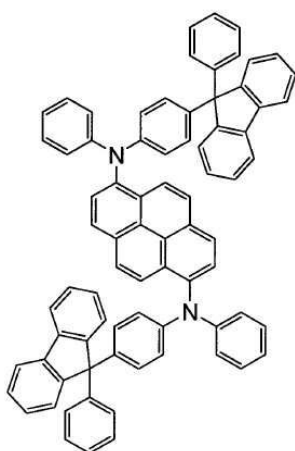
[0527] 상기 스텝 2에서 얻어진 화합물을 핵자기 공명법(NMR)에 의해 측정했다. 이하에 측정 데이터를 나타낸다. 측정 결과로부터, 플루오렌 유도체인 BPAFLP(약칭)가 얻어진 것을 알 수 있었다.

[0528] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 6.63-7.02(m, 3H), 7.06-7.11(m, 6H), 7.19-7.45(m, 18H), 7.53-7.55(m, 2H), 7.75(d, J = 6.9 Hz, 2H).

[0529] (참고예 8)

[0530] 상기 실시예에 이용한 N,N'-비스[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-N,N'-다이페닐피렌-1,6-다이아민(약칭 : 1,6FLPAPrN)의 합성 방법에 대해 구체적으로 설명한다. 1,6FLPAPrN의 구조를 이하에 나타낸다.

[0531] [1,6FLPAPrN]



1,6FLPAPrN

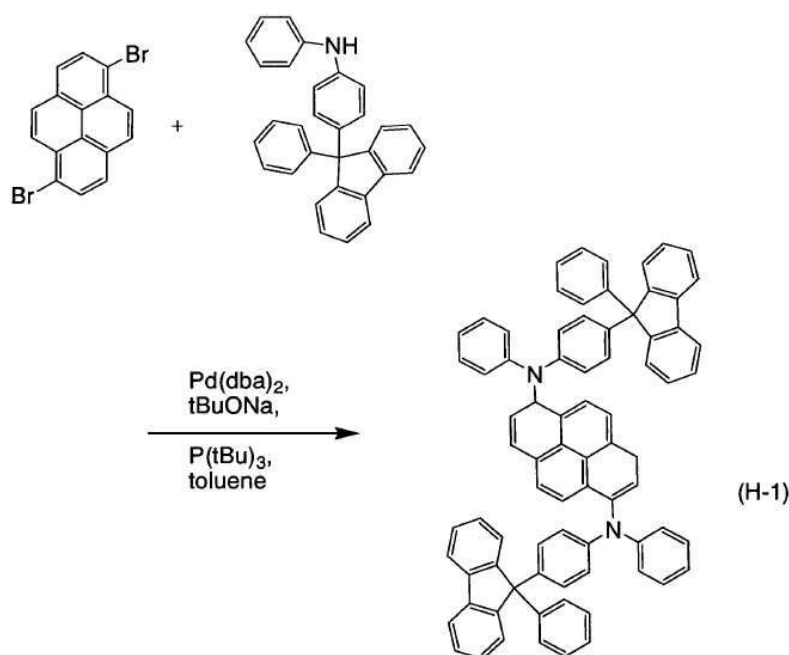
[0532]

[0533] 1,6-다이브로모피렌 3.0 g(8.3 mmol), 4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)다이페닐아민(약칭 : FLPA) 6.8 g(17 mmol)

을 300 mL의 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환했다. 이 혼합물에 100 mL의 톨루엔과, 트라이(tert-부틸)포스핀의 10 wt% 헥산 용액 0.10 mL와, 나트륨 tert-부톡사이드 2.4 g(25 mmol)를 더했다. 이 혼합물을 감압하에서 교반하면서 탈기했다. 이 혼합물을 80℃에서 가열하여 원료가 녹는 것을 확인하고 나서, 비스(다이벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 48 mg(0.083 mmol)을 더했다. 이 혼합물을 80℃에서 1.5 시간 교반했다. 교반 후, 식출한 황색 고체를, 혼합물을 식히지 않고 흡인 여과에 의해 회수했다. 얻어진 고체를 3L의 톨루엔에 현탁하고, 110℃에서 가열했다. 이 현탁액을 110℃인 채 알루미나, 셀라이트, 플로리실을 통해 흡인 여과하고, 또한, 110℃에 가열한 200 mL의 톨루엔을 흘렸다. 얻어진 여과액을 약 300 mL까지 농축하여 재결정화한 결과, 목적물을 5.7 g, 수율 67%로 얻었다.

[0534] 얻어진 황색 고체 3.56 g을 트레인 서블리메이션법에 의해 승화 정제했다. 승화 정제 조건은 압력 5.0 Pa, 아르곤 가스를 유량 5.0mL/min로 흘리면서, 353℃에서 가열했다. 승화 정제 후, 목적물인 황색 고체 2.54 g, 수율 71%로 얻었다. 상기 합성예의 합성 스킴을 하기 (H-1)에 나타낸다.

[0535] [합성 스킴 (H-1)]



[0536]

[0537] 핵자기 공명법(NMR) 및 MS 스펙트럼에 의해, 합성예에 의해 얻어진 화합물이 목적물인 N,N'-비스[4-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]-N,N'-다이페닐피렌 1,6-다이아민(약칭 : 1,6FLPAPrn)인 것을 확인했다.

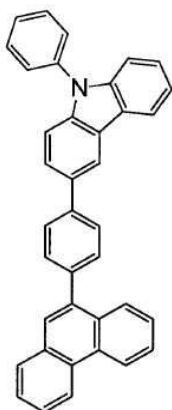
[0538] 상기 합성예로 얻어진 화합물의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0539] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ = 6.88-6.91(m, 6H), 7.00-7.03(m, 8H), 7.13-7.40(m, 26H), 7.73-7.80(m, 6H), 7.87(d, J = 9.0 Hz, 2H), 8.06-8.09(m, 4H)

[0540] (참고예 9)

[0541] 상기 실시예에 이용한 3-[4-(9-페난트릴)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : PCPPn)의 합성 방법에 대해 구체적으로 설명한다. PCPPn의 구조를 이하에 나타낸다.

[0542] [PCPPn]



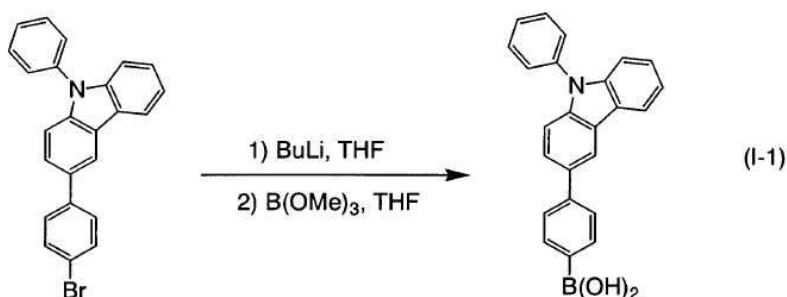
PCPPn

[0543]

[0544] <스텝 1 : 4-(9-페닐-9H-카바졸-3-일)페닐보론산의 합성법>

[0545] 300 mL의 3구 플라스크에, 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸을 8.0 g(20 mmol) 넣어 플라스크 내의 분위기를 질소 치환한 후, 탈수 테트라하이드로퓨란(약칭 : THF) 100 mL를 더해 -78℃로 했다. 이 혼합액에 1.65mol/L의 n-부틸 리튬 헥산 용액 15 mL(24 mmol)를 적하하여, 2시간 교반했다. 이 혼합물에 붕산 트라이메틸 3.4 mL(30 mmol)를 더해 -78℃에서 2시간, 실온에서 18시간 교반했다. 반응 후, 이 반응 용액에 1 M 희염산을 산성이 될 때까지 더해 7시간 교반했다. 이것을 초산에틸로 추출하고, 얻어진 유기층을 포화 식염수로 세정했다. 세정 후, 유기층에 황산 마그네슘을 더해 수분을 흡착시켰다. 이 현탁액을 여과하고, 얻어진 여과액을 농축하여, 헥산을 더하고 초음파를 가한 후, 재결정한 결과, 목적의 백색 분말을 수량 6.4 g, 수율 88%로 얻었다. 상기 스텝 1의 반응 스킴을 하기 (I-1)에 나타낸다.

[0546] [반응 스킴 (I-1)]



[0547]

[0548] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)는 목적물은 0(원점)이며, 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸은 0.53이었다. 또, 전개 용매에 초산에틸을 이용한 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값은, 목적물은 0.72이고, 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸은 0.93이었다.

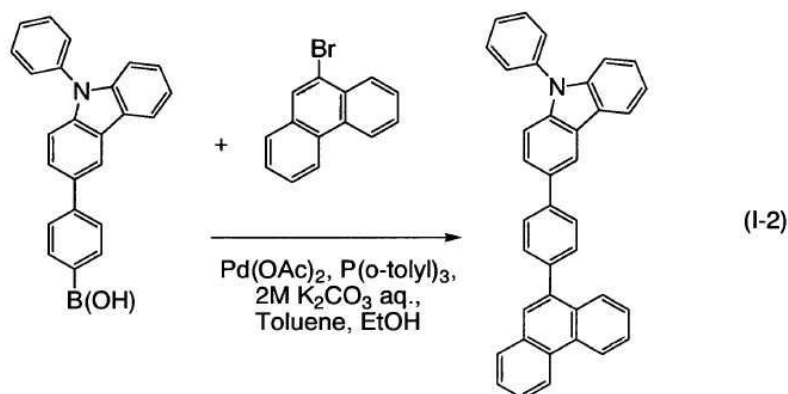
[0549] <스텝 2 : 3-[4-(9-페난트릴)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : PCPPn)의 합성법>

[0550] 200 mL의 3구 플라스크에 9-페닐-9H-카바졸-3-일-페닐-4-보론산을 1.5 g(5.0 mmol), 9-브로모페난트렌을 3.2 g(11 mmol), 초산 팔라듐(II)을 11 mg(0.1 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀을 30 mg(0.1 mmol), 톨루엔 30 mL, 에탄올 3 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 5 mL의 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기 하, 90℃에서 6시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0551] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 200 mL를 더한 후, 이 혼합액의 유기층을 플로리실, 알루미늄, 셀라이트를 통해 여과했다. 얻어진 여과액을 물로 세정하고, 황산 마그네슘을 더해 수분을 흡착시켰다. 이 현탁액을 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하였다. 이때, 크로마토그래피의 전개 용매로서 톨루엔과 헥산의 혼합 용매(톨루엔 : 헥산 = 1 : 4)를 이용했다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 아세톤과 메탄올을 더해 초음파를 가한 후, 재결정한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 2.2

g, 수율 75%로 얻었다. 스텝 2의 반응 스킴을 하기 (I-2)에 나타낸다.

[반응 스킴 (I-2)]



실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)은, 목적물은 0.33, 9-브로모페난트렌은 0.70이었다.

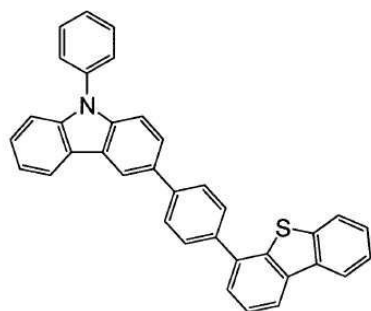
또, 얻어진 화합물을 핵자기 공명법(NMR)에 의해 측정했다. 이하에 측정 데이터를 나타낸다.

^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 7.30-7.35(m, 11H), 7.43-7.78(m, 16H), 7.86-7.93(m, 3H), 8.01(dd, J = 0.9 Hz, 7.8 Hz, 1H), 8.23(d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.47(d, J = 1.5 Hz, 1H), 8.74(d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.80(d, J = 7.8 Hz, 1H).

(참고예 10)

상기 실시예에 이용한 3-[4-(다이벤조티오펜-4-일)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : DBTPPC-II)의 합성 방법에 대해 구체적으로 설명한다. DBTPPC-II의 구조를 이하에 나타낸다.

[DBTPPC-II]

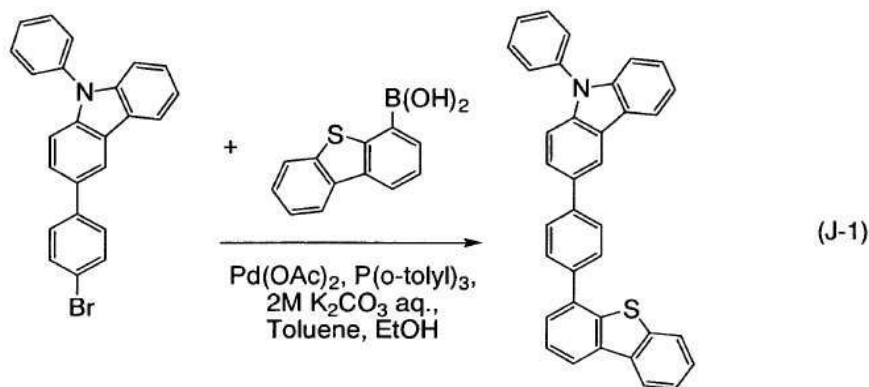


DBTPPC-II

100 mL의 3구 플라스크에서, 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸 2.4 g(6.0 mmol), 다이벤조티오펜-4-보론산 1.7 g(6.0 mmol), 초산 팔라듐(II) 13 mg(0.1 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀 36 mg(0.1 mmol), 톨루엔 20 mL, 에탄올 3 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 5 mL의 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기 하, 90°C에서 4시간 가열하면서 교반하여 반응시켰다.

반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 200 mL를 더한 후, 이 혼합액의 유기층을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 540-00135), 알루미늄(Merck & Co., Inc., 중성), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 531-16855)를 통해 여과했다. 얻어진 여과액을 물로 세정한 후, 황산 마그네슘을 더해 수분을 흡착시켰다. 이 현탁액을 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하였다. 크로마토그래피의 전개 용매로서는 톨루엔과 헥산의 혼합 용매(톨루엔 : 헥산 = 1 : 4)를 이용했다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 아세톤과 메탄올을 더해 초음파를 가한 후, 재결정한 결과, 백색 분말을 수량 2.3 g, 수율 77%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (J-1)에 나타낸다.

[0563] [반응 스킴 (J-1)]



[0564]

[0565] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)은, 상기 반응으로 얻어진 백색 분말은 0.40, 3-(4-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸은 0.60이었다.

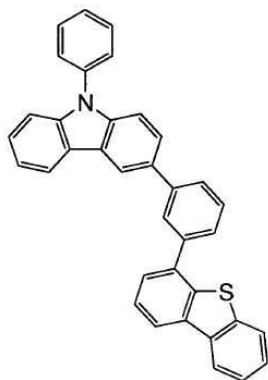
[0566] 상기 반응으로 얻어진 백색 분말을 핵자기 공명법(NMR)에 의해 측정했다. 이하에 측정 데이터를 나타낸다. 측정 결과로부터, 상기 반응으로 얻어진 백색 분말이 목적물인 DBTPPC-II인 것을 확인했다.

[0567] ^1H NMR(CDCl₃, 300 MHz) : δ (ppm) = 7.30-7.36(m, 1H), 7.44-7.52(m, 6H), 7.55-7.67(m, 6H), 7.75(dd, J = 8.7 Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.85-7.88(m, 5H), 8.16-8.24(m, 3H), 8.46(d, J = 1.5 Hz, 1H).

[0568] (참고예 11)

[0569] 상기 실시예에 이용한 3-[3-(다이벤조티오펜-4-일)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : mDBTPPC-II)의 합성 방법에 대해 구체적으로 설명한다. mDBTPPC-II의 구조를 이하에 나타낸다.

[0570] [mDBTPPC-II]



mDBTPPC-II

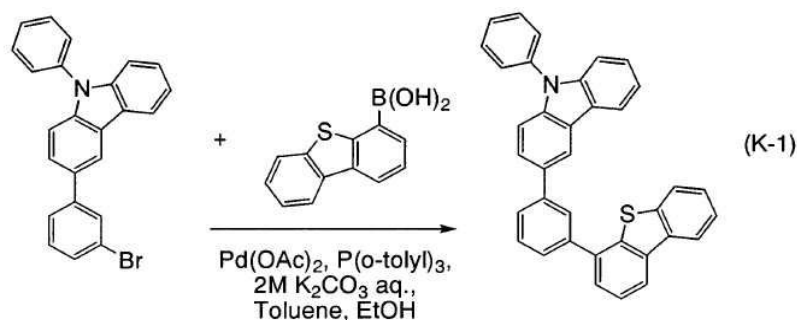
[0571]

[0572] 100 mL의 3구 플라스크에서 3-(3-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸 2.4 g(6.0 mmol), 다이벤조티오펜-4-보론산 1.7 g(6.0 mmol), 초산 팔라듐(II) 13 mg(0.1 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀 36 mg(0.1 mmol), 톨루엔 20 mL, 에탄올 3 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 5 mL의 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기 하, 90°C에서 6시간 가열하면서 교반하여 반응시켰다.

[0573] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 200 mL를 더하고, 이 혼합액의 유기층을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 540-00135), 알루미늄(Merck & Co., Inc., 중성), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 531-16855)를 통해 여과했다. 얻어진 여과액을 물로 세정한 후, 황산 마그네슘을 더해 수분을 흡착시켰다. 이 현탁액을 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하였다. 크로마토그래피의 전개 용매는 톨루엔과 헥산의 혼합 용매(톨루엔 : 헥산 = 1 : 4)를 이용했다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 아세톤과 헥산을 더해 초음파를 가한 후, 재결정한 결과, 백색 분말을 수량 2.6 g, 수율 87%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기

(K-1)에 나타낸다.

[0574] [반응 스킴 (K-1)]



[0575]

[0576] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)은, 상기 반응으로 얻어진 백색 분말은 0.38, 3-(3-브로모페닐)-9-페닐-9H-카바졸은 0.54였다.

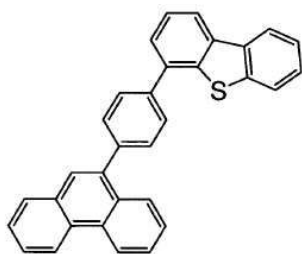
[0577] 상기 반응으로 얻어진 백색 분말을 핵자기 공명법(NMR)에 의해 측정했다. 이하에 측정 데이터를 나타낸다. 측정 결과로부터, 상기 반응으로 얻어진 백색 분말은 mDBTPPC-II인 것을 확인했다.

[0578] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 7.27-7.33(m, 1H), 7.41-7.51(m, 6H), 7.58-7.65(m, 7H), 7.70-7.86(m, 4H), 8.12(t, J = 1.5 Hz, 1H), 8.17-8.22(m, 3H), 8.44(d, J = 1.8 Hz, 1H).

[0579] (참고예 12)

[0580] 상기 실시예에 이용한 4-[4-(9-페난트릴)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : DBTPPn-II)의 합성 방법에 대해 구체적으로 설명한다. DBTPPn-II의 구조를 이하에 나타낸다.

[0581] [DBTPPn-II]



DBTPPn-II

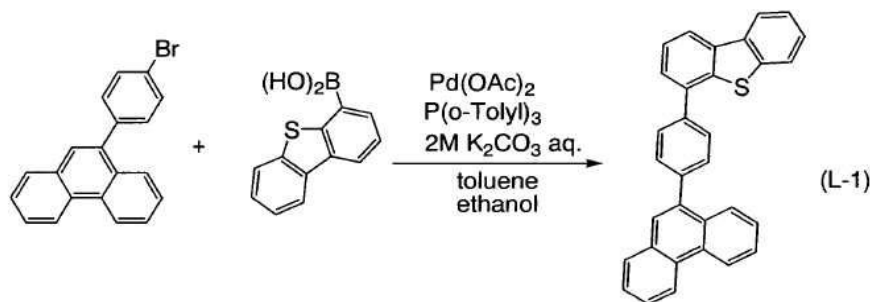
[0582]

[0583] 1.2 g(3.6 mmol)의 9-(4-브로모페닐)페난트렌과, 0.8 g(3.5 mmol)의 다이벤조티오펜-4-보론산과, 53 mg(0.2 mmol)의 트리(오르토-톨릴)포스핀을 50 mL의 3구 플라스크에 넣고, 플라스크 내를 질소 치환했다. 이 혼합물에 3.5 mL의 2.0 M 탄산 칼륨 수용액과, 13 mL의 톨루엔과, 4.0 mL의 에탄올을 더해 감압하에서 교반함으로써 탈기했다. 이 혼합물에 8.0 mg(36 μmol)의 초산 팔라듐(II)을 더하고, 질소 기류하, 80°C에서 7시간 교반했다. 소정 시간 경과 후, 얻어진 혼합물의 수증으로부터 유기물을 톨루엔으로 추출했다.

[0584] 얻어진 추출 용액과 유기층을 맞추어 포화 식염수로 세정한 후, 황산 마그네슘으로 건조했다. 이 혼합물을 자연 여과에 의해 분리하고, 여과액을 농축하여 유상물을 얻었다. 이 유상물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제했다. 칼럼 크로마토그래피는 헥산 : 톨루엔 = 20 : 1을 전개 용매로서 이용함으로써 행하였다. 얻어진 프랙션을 농축하여 유상물을 얻었다. 이 유상물을 톨루엔과 헥산의 혼합 용매로 재결정한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 0.8 g, 수율 53%로 얻었다.

[0585] 얻어진 백색 분말 0.8 g을 트레인 서블리메이션법에 의해 승화 정제했다. 승화 정제는 압력 2.4 Pa, 아르곤 유량 5 mL/min의 조건에서, 백색 분말을 240°C에서 가열하여 행하였다. 승화 정제 후, 백색 분말을 수량 0.7 g, 수율 88%로 얻었다. 상술한 합성 스킴을 하기 (L-1)에 나타낸다.

[0586] [합성 스킴 (L-1)]



[0587]

[0588] 핵자기 공명법(NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 4-[4-(9-페난트릴)페닐]다이벤조티오펜(약칭 : DBTPPn-II)인 것을 확인했다.

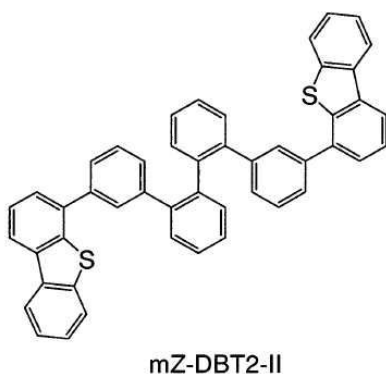
[0589] 얻어진 화합물의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0590] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 7.46-7.53(m, 2H), 7.58-7.73(m, 8H), 7.80(s, 1H), 7.87-7.96(m, 4H), 8.07(d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.18-8.24(m, 2H), 8.76(d, J = 8.1 Hz, 1H), 8.82(d, J = 7.8 Hz, 1H).

[0591] (참고예 13)

[0592] 상기 실시예에 이용한 4,4'-{(1,1' : 2', 1'' : 2'', 1''')-쿼터페닐 3,3'''-일}-비스다이벤조티오펜(약칭 : mZ-DBT2-II)의 합성 방법에 대해 설명한다.

[0593] [mZ-DBT2-II]

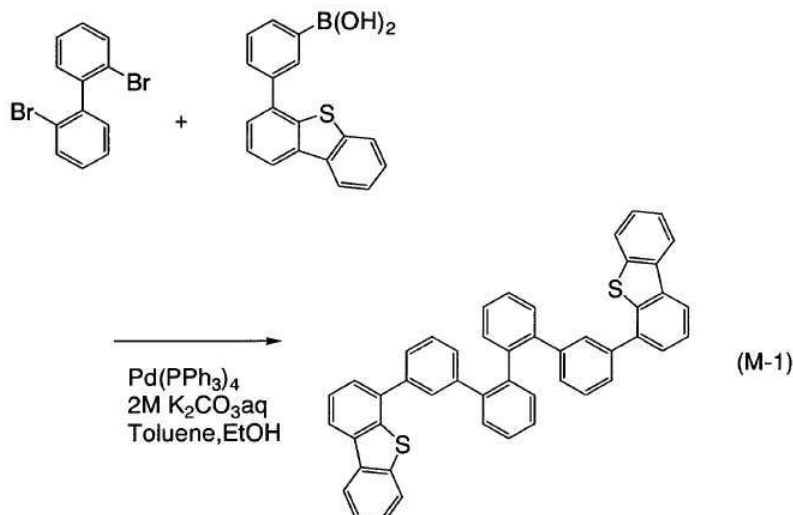


[0594]

[0595] 200 mL의 3구 플라스크에서, 2,2'-다이브로모바이페닐 1.0 g(3.2 mmol), 3-(다이벤조티오펜-4-일)-페닐보론산 2.1 g(6.7 mmol), 테트라키스(트라이페닐 포스핀)팔라듐(0) 47 mg(40 μmol), 톨루엔 20 mL, 에탄올 2 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 7 mL의 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기하, 85 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 가열 교반하고, 그 후, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 가열 교반하여 반응시켰다. 또한, 테트라키스(트라이페닐 포스핀)팔라듐(0) 47 mg(40 μmol)을 혼합물에 더하여, 질소 분위기하, 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0596] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 300 mL를 더한 후, 이 혼합액의 유기층을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 540-00135), 알루미나(Merck & Co., Inc., 중성), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 531-16855)를 통해 여과했다. 얻어진 여과액을 물로 세정하고, 황산 마그네슘을 더하여 수분을 흡착시켰다. 이 현탁액을 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하였다. 이때, 크로마토그래피의 전개 용매로서 톨루엔과 헥산의 혼합 용매(톨루엔 : 헥산 = 1 : 5)를 이용했다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 헥산을 더해 초음파를 가한 후, 재결정한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 2.2 g, 수율 51%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (M-1)에 나타낸다.

[0597] [반응 스킴 (M-1)]



[0598]

[0599] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)은, 목적물은 0.25였다.

[0600] 핵자기 공명법(NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 mZ-DBT2-II인 것을 확인했다.

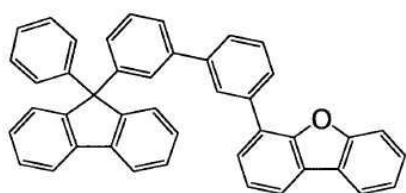
[0601] 얻어진 화합물의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0602] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 6.73(td, J = 0.98 Hz, 1.95 Hz, 7.4 Hz, 2H), 7.01-7.06(m, 4H), 7.34-7.39(m, 4H), 7.41-7.47(m, 11H), 7.53-7.59(m, 3H) 7.69-7.72(m, 2H), 7.98(dd, J = 1.5 Hz, 6.8 Hz, 2H), 8.08-8.11(m, 2H).

[0603] (참고예 14)

[0604] 상기 실시예에 이용한 4-{3-[3-(9-페닐-9H-플루오렌-9-일)페닐]페닐}다이벤조퓨란(약칭 : mmDBFFLBI-II)의 합성 방법에 대해 설명한다.

[0605] [mmDBFFLBI-II]



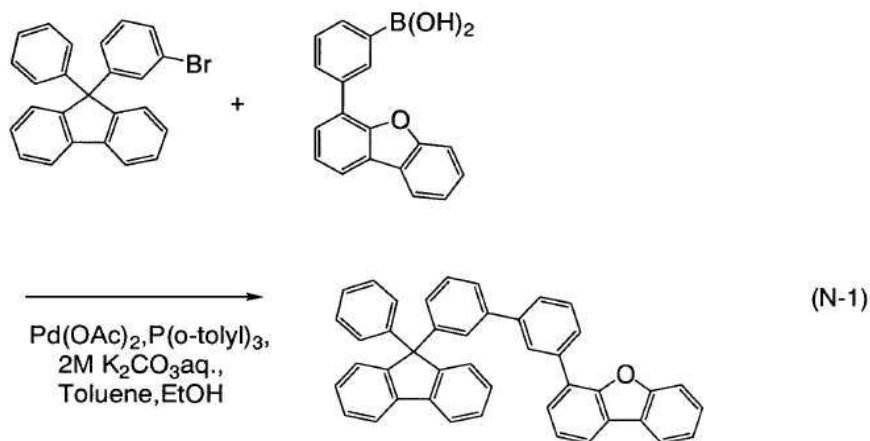
mmDBFFLBI-II

[0606]

[0607] 200 mL의 3구 플라스크에서, 9-(3-브로모페닐)-9-페닐플루오렌 3.5 g(8.9 mmol), 3-(다이벤조퓨란-4-일)페닐보론산 2.8 g(9.8 mmol), 초산 팔라듐(II) 22 mg(0.1 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀 89.5 mg(0.3 mmol), 톨루엔 38 mL, 에탄올 3.8 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 12.7 mL의 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기하, 80°C에서 15.5 시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0608] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔을 300 mL 더한 후, 이 혼합액의 유기층을 알루미늄(Merck & Co., Inc., 중성), 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 531-16855)를 통해 여과했다. 얻어진 여과액을 물로 세정하고, 황산 마그네슘을 더하여 수분을 흡착시켰다. 이 현탁액을 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하였다. 이때, 크로마토그래피의 전개 용매로서 톨루엔과 헥산의 혼합 용매(톨루엔 : 헥산 = 2 : 5)를 이용했다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 메탄올을 더해 초음파를 가한 후, 재결정을 한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 3.0 g, 수율 60%로 얻었다. 또, 상기 합성법의 반응 스킴을 하기 (N-1)에 나타낸다.

[0609] [반응 스킴 (N-1)]



[0610]

[0611] 실리카겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf 값(전개 용매 초산에틸 : 헥산 = 1 : 10)은 목적물은 0.33이었다.

[0612] 핵자기 공명법(NMR)에 의해, 이 화합물이 목적물인 mmDBFFLBi-II인 것을 확인했다.

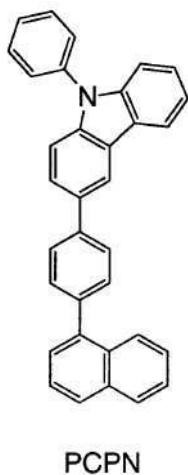
[0613] 얻어진 화합물의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타낸다.

[0614] ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 7.18-7.60(m, 22H), 7.78(d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.85(td, J = 1.5 Hz, 7.3 Hz, 1H), 7.96(dd, J = 1.47 Hz, 7.81 Hz, 1H), 7.99-8.00(m, 2H).

[0615] (참고예 15)

[0616] 상기 실시예에 이용한 3-[4-(1-나프틸)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : PCPN)을 제조하는 합성예를 나타낸다.

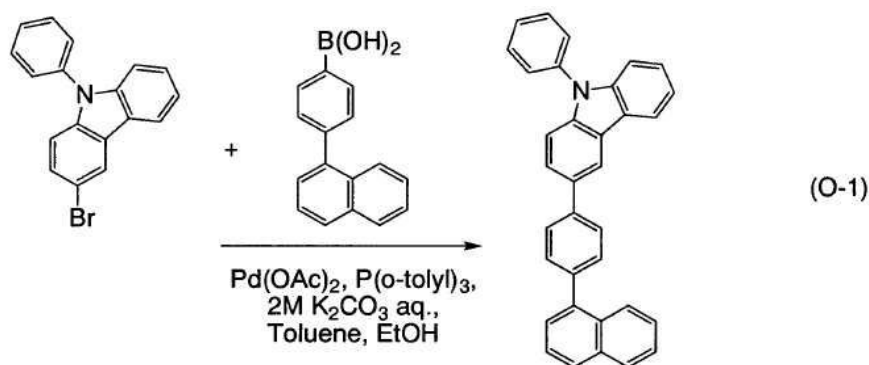
[0617] [PCPN]



[0618]

[0619] PCPN의 합성 스킴을 (o-1)에 나타낸다.

[0620] [합성 스킴 (o-1)]



[0621]

[0622] 200 mL의 3구 플라스크에서, 3-브로모-9-페닐-9H-카바졸 5.0 g(15.5 mmol), 4-(1-나프틸)페닐보론산 4.2 g(17.1 mmol), 초산 팔라듐(II) 38.4 mg(0.2 mmol), 트라이(오르토-톨릴)포스핀 104 mg(0.3 mmol), 톨루엔 50 mL, 에탄올 5 mL, 2 mol/L 탄산 칼륨 수용액 30 mL의 혼합물을, 감압하에서 교반하면서 탈기한 후, 질소 분위기 하, 85℃에서 9시간 가열 교반하여 반응시켰다.

[0623] 반응 후, 이 반응 혼합액에 톨루엔 500 mL를 더하고, 이 혼합액의 유기층을 플로리실(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 540-00135), 알루미늄, 셀라이트(Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 카탈로그 번호 : 531-16855)를 통해 여과했다. 얻어진 여과액을 물로 세정하고, 황산 마그네슘을 더해 수분을 흡착시켰다. 이 현탁액을 여과하여 여과액을 얻었다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의한 정제를 행하였다. 이때, 크로마토그래피의 전개 용매로서 톨루엔과 헥산의 혼합 용매(톨루엔 : 헥산 = 1 : 4)를 이용했다. 얻어진 프랙션을 농축하고, 메탄올을 더해 초음파를 가한 후, 재결정화한 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 6.24 g, 수율 90%로 얻었다.

[0624] 핵자기 공명 분광법($^1\text{H-NMR}$)에 따라, 이 화합물이 목적물인 3-[4-(1-나프틸)-페닐]-9-페닐-9H-카바졸(약칭 : PCPN)인 것을 확인했다.

[0625] 얻어진 물질의 $^1\text{H NMR}$ 데이터를 이하에 나타낸다.

[0626] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300 \text{ MHz}) : \delta (\text{ppm}) = 7.30\text{--}7.35(\text{m}, 1\text{H}), 7.44\text{--}7.67(\text{m}, 14 \text{ H}), 7.76(\text{dd}, J = 8.7 \text{ Hz}, 1.8 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.84\text{--}7.95(\text{m}, 4 \text{ H}), 8.04(\text{d}, J = 7.8, 1\text{H}), 8.23(\text{d}, J = 7.8, 1\text{H}), 8.46(\text{d}, J = 1.5, 1\text{H}).$

[0627] 본 출원은 전문이 참조로서 본 명세서에 통합되고, 2010년 10월 4일 일본 특허청에 출원된, 일련 번호가 2010-225037인 일본 특허 출원과, 2011년 5월 31일 일본 특허청에 출원된, 일련 번호가 2011-122827인 일본 특허 출원에 기초한다.

부호의 설명

[0628] 100 : 기관
101 : 제 1 전극
102 : EL층
108 : 제 2 전극
401 : 소스측 구동 회로
402 : 화소부
403 : 게이트측 구동 회로
404 : 봉지 기관
405 : 실재
407 : 공간

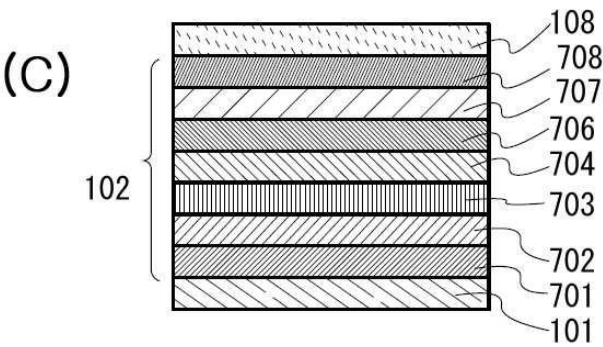
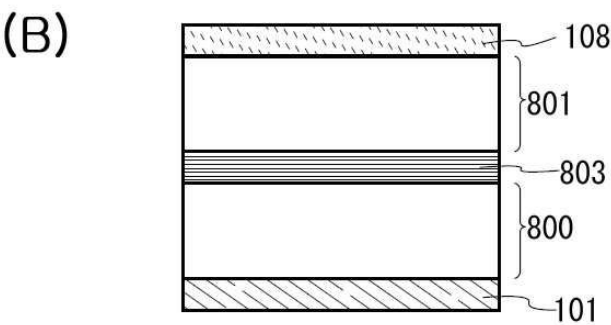
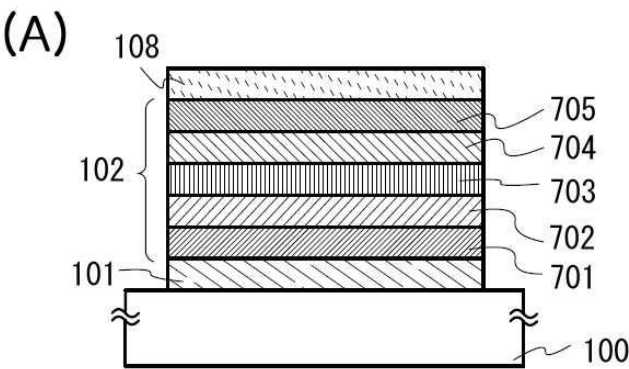
408 : 배선
 409 : FPC(Flexible Printed Circuit)
 410 : 소자 기판
 411 : 스위칭용 TFT
 412 : 전류 제어용 TFT
 413 : 제 1 전극
 414 : 절연물
 416 : EL층
 417 : 제 2 전극
 418 : 발광 소자
 423 : n채널형 TFT
 424 : p채널형 TFT
 501 : 기판
 502 : 제 1 전극
 503 : 제 2 전극
 504 : EL층
 505 : 절연층
 506 : 격벽층
 701 : 정공 주입층
 702 : 정공 수송층
 703 : 발광층
 704 : 전자 수송층
 705 : 전자 주입층
 706 : 전자 주입 버퍼층
 707 : 전자 릴레이층
 708 : 복합 재료층
 800 : EL층
 801 : EL층
 802 : EL층
 803 : 전하 발생층
 811 : 조명 장치
 812 : 조명 장치
 813 : 탁상 조명 기구
 1100 : 기판
 1101 : 제 1 전극
 1103 : 제 2 전극

1111 : 정공 주입층
 1111a : 제 1 정공 주입층
 1111b : 제 2 정공 주입층
 1112 : 정공 수송층
 1112a : 제 1 정공 수송층
 1112b : 제 2 정공 수송층
 1113 : 발광층
 1113a : 제 1 발광층
 1113b : 제 2 발광층
 1114a : 제 1 전자 수송층
 1114b : 제 2 전자 수송층
 1115 : 전자 주입층
 1115a : 제 1 전자 주입층
 1115b : 제 2 전자 주입층
 1116 : 전자 릴레이층
 7100 : 텔레비전 장치
 7101 : 하우징
 7103 : 표시부
 7105 : 스탠드
 7107 : 표시부
 7109 : 조작 키
 7110 : 리모콘 조작기
 7201 : 본체
 7202 : 하우징
 7203 : 표시부
 7204 : 키보드
 7205 : 외부 접속 포트
 7206 : 포인팅 디바이스
 7301 : 하우징
 7302 : 하우징
 7303 : 연결부
 7304 : 표시부
 7305 : 표시부
 7306 : 스피커부
 7307 : 기록 매체 삽입부
 7308 : LED 램프

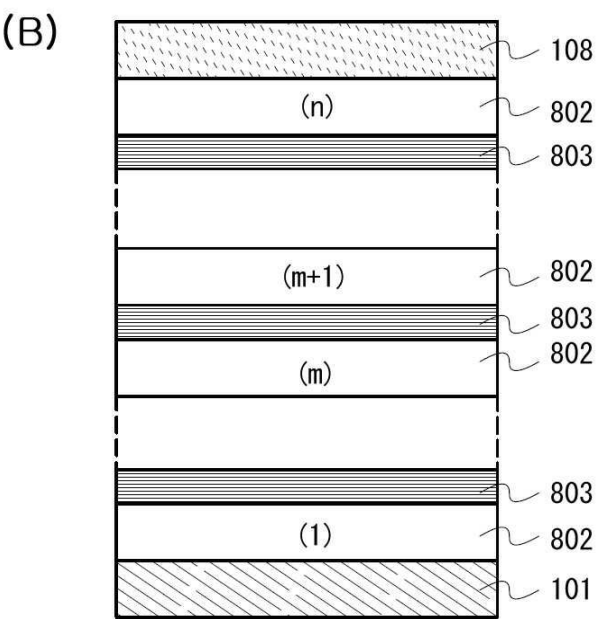
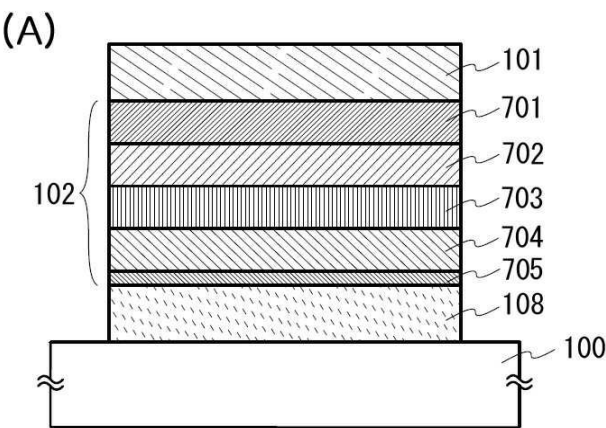
7309 : 조작 키
7310 : 접속 단자
7311 : 센서
7312 : 마이크로폰
7400 : 휴대전화기
7401 : 하우징
7402 : 표시부
7403 : 조작 버튼
7404 : 외부 접속 포트
7405 : 스피커
7406 : 마이크
7501 : 조명부
7502 : 전등갓
7503 : 가변 압
7504 : 지주
7505 : 받침대
7506 : 전원

도면

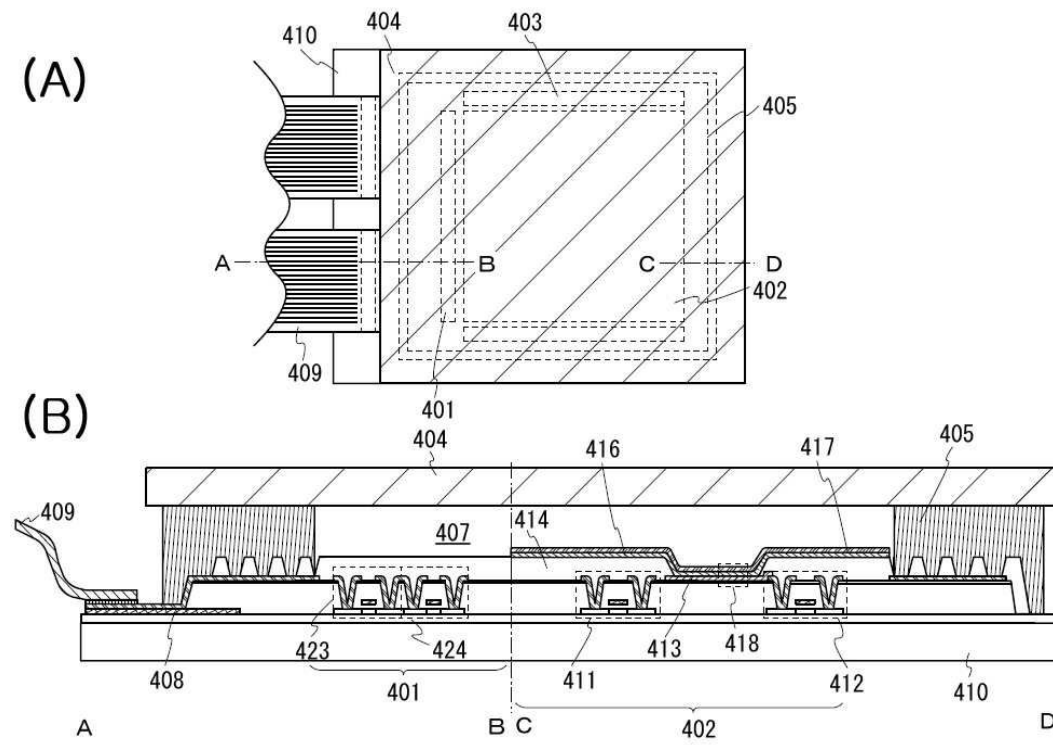
도면1



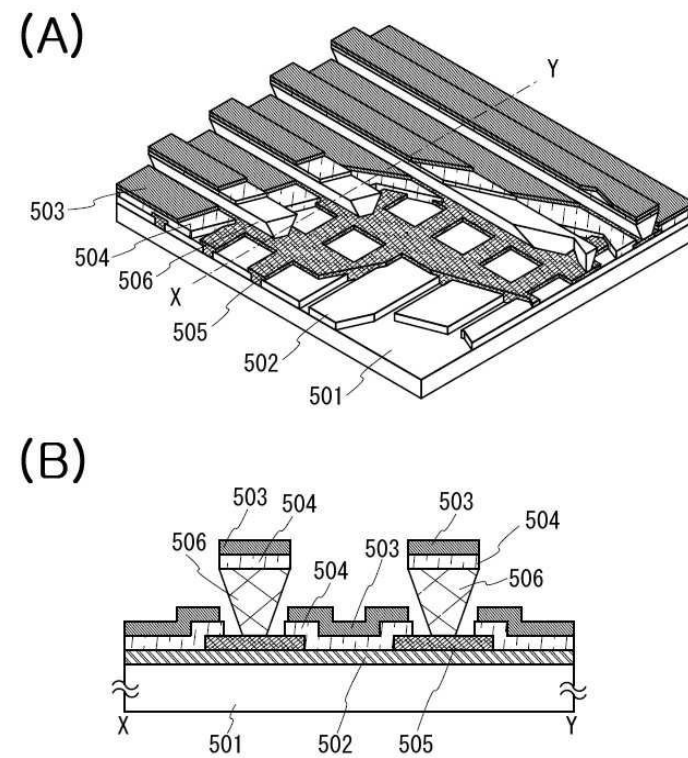
도면2



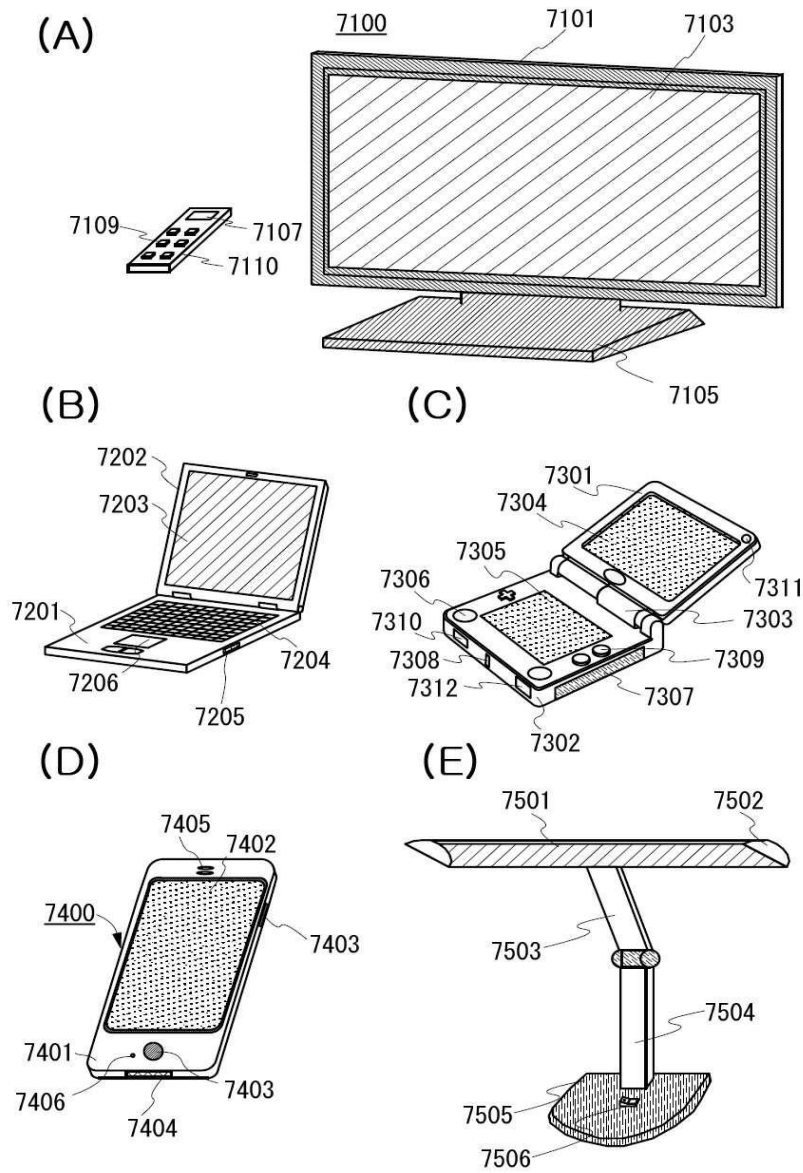
도면3



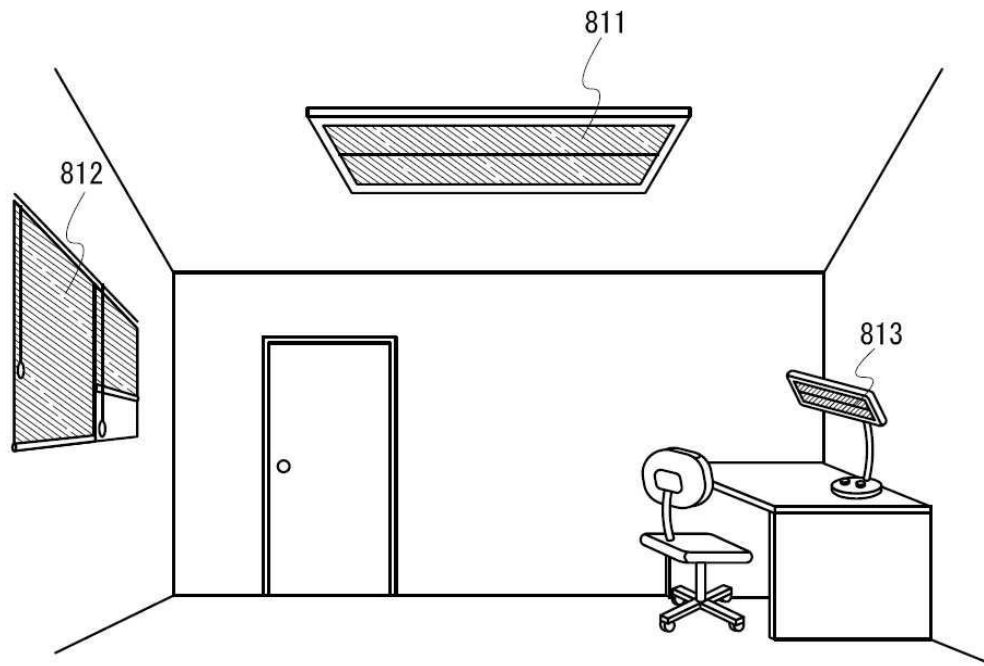
도면4



도면5

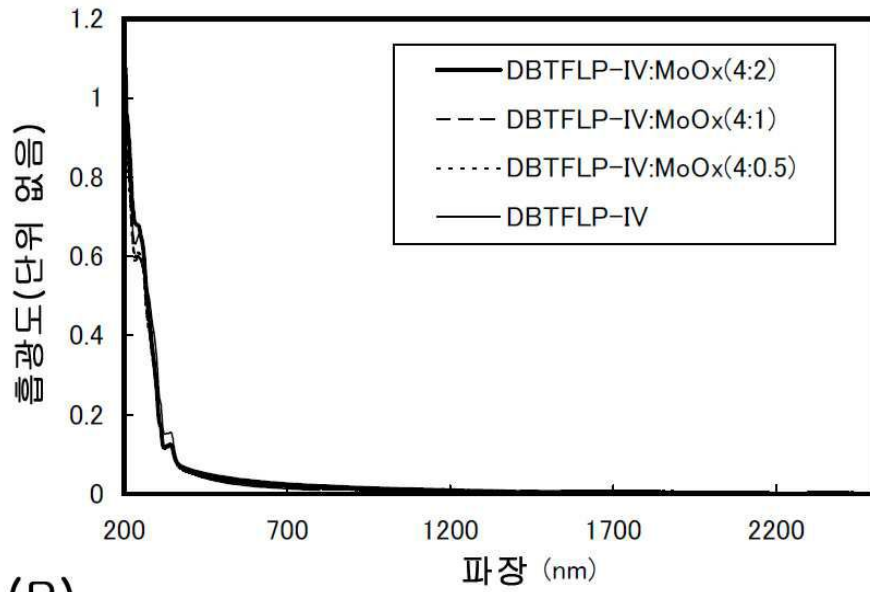


도면6

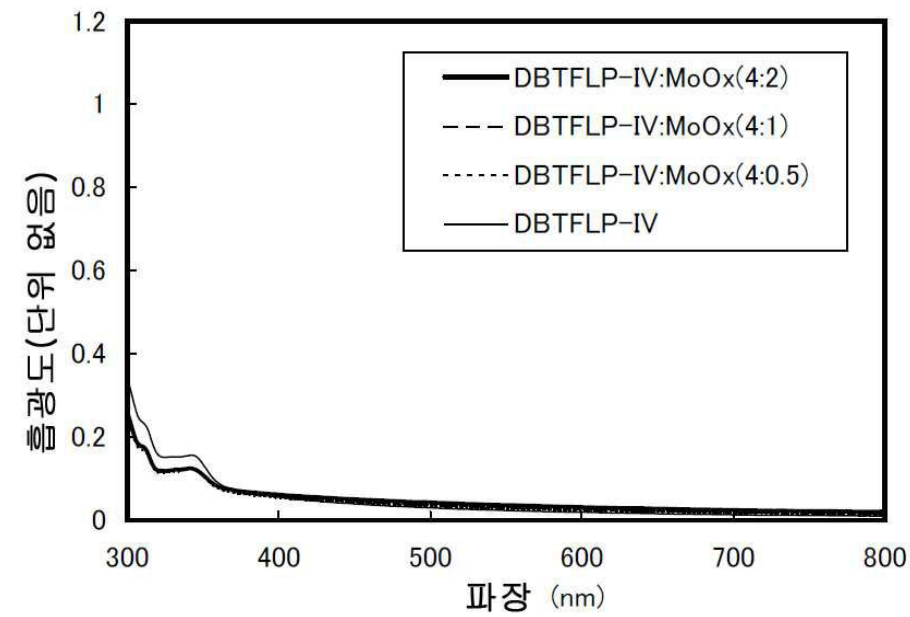


도면7

(A)

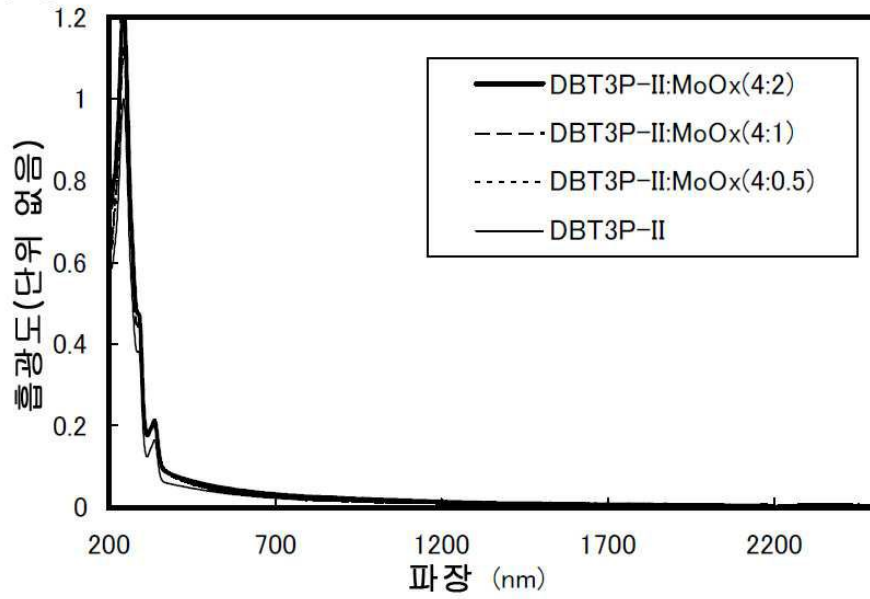


(B)

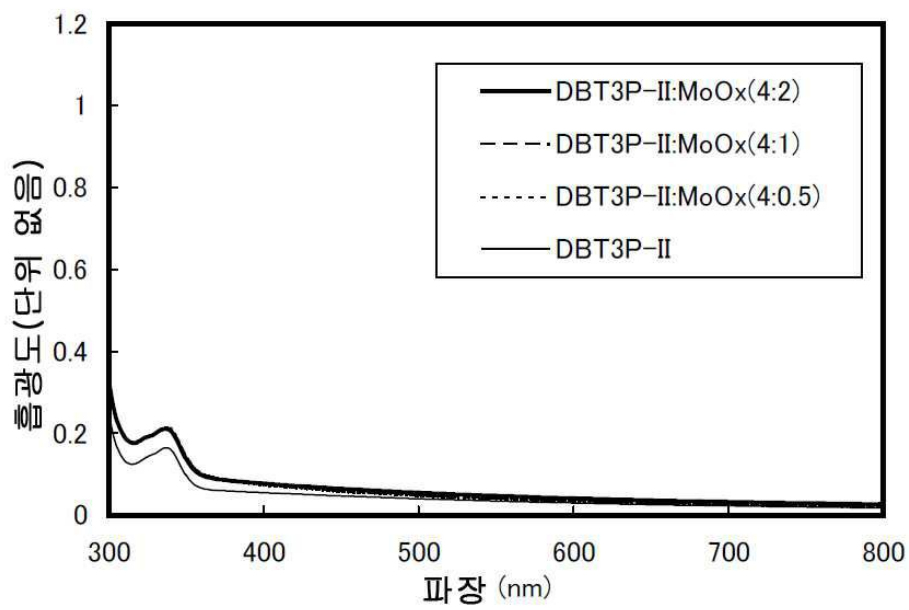


도면8

(A)

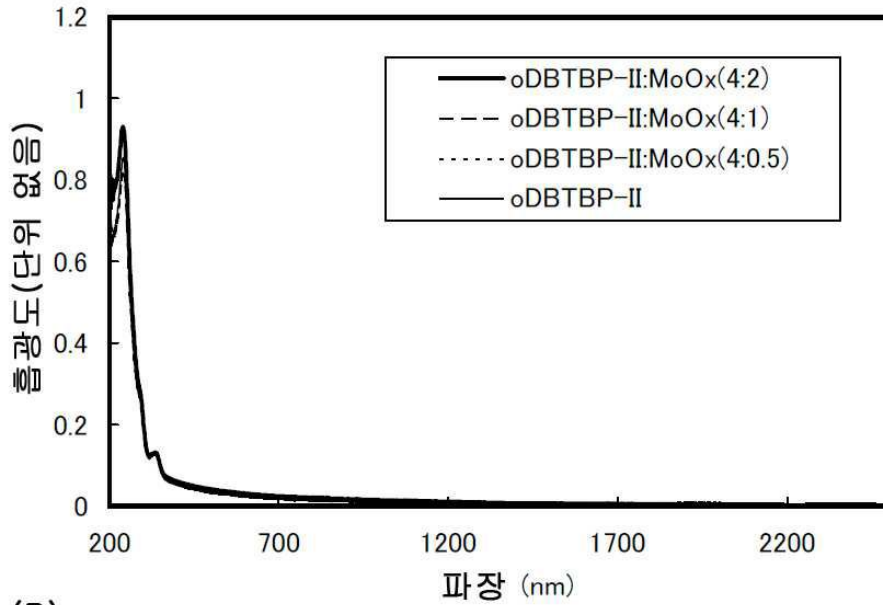


(B)

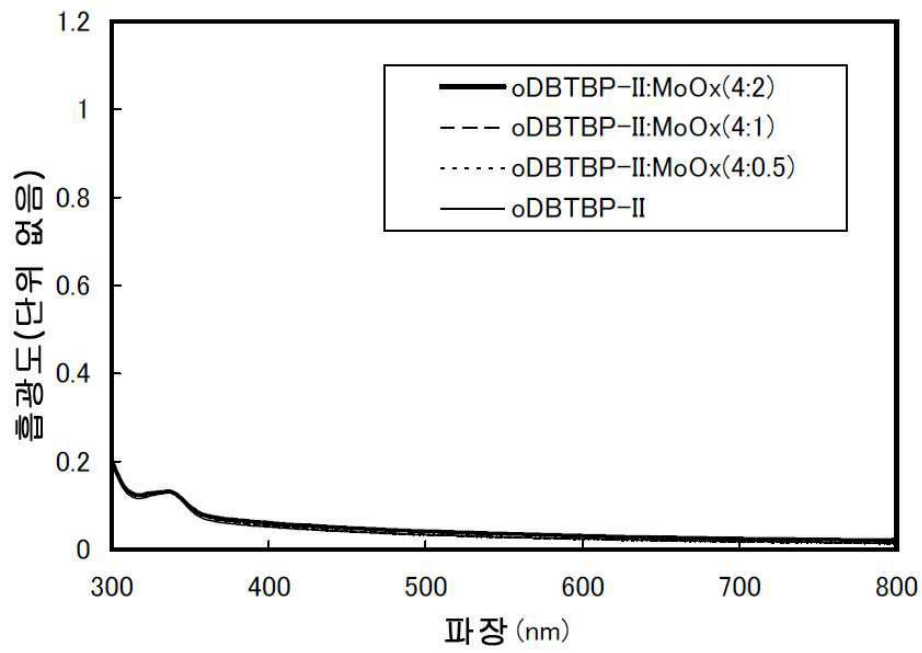


도면9

(A)

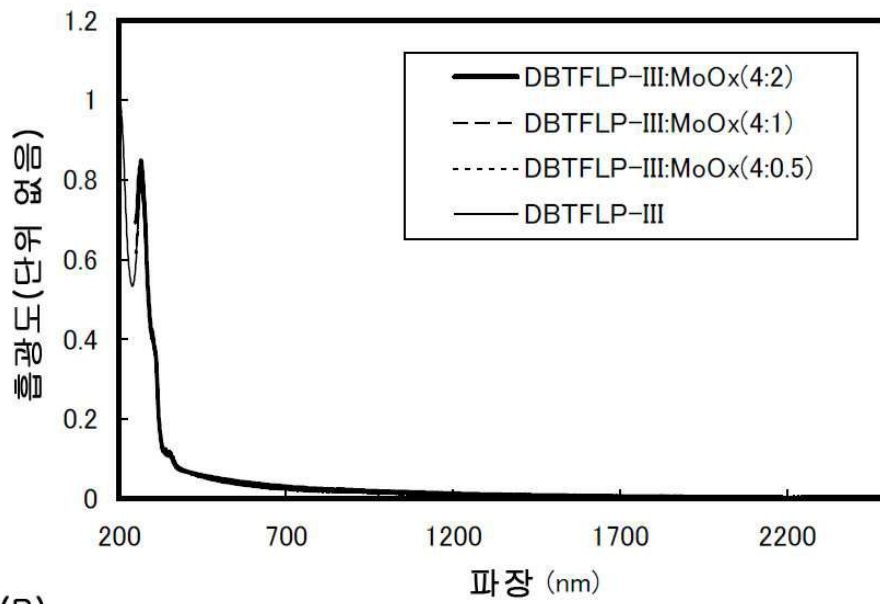


(B)

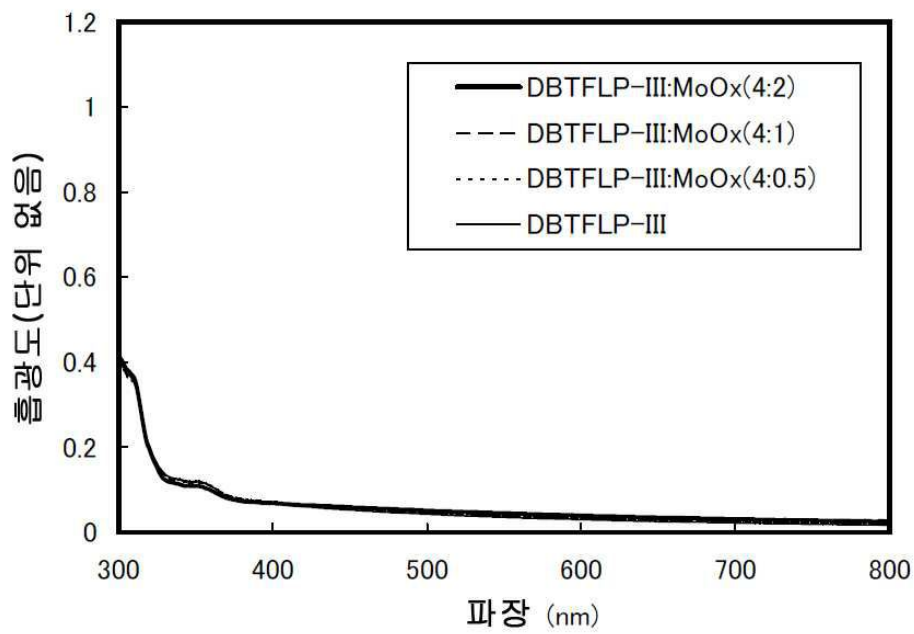


도면10

(A)

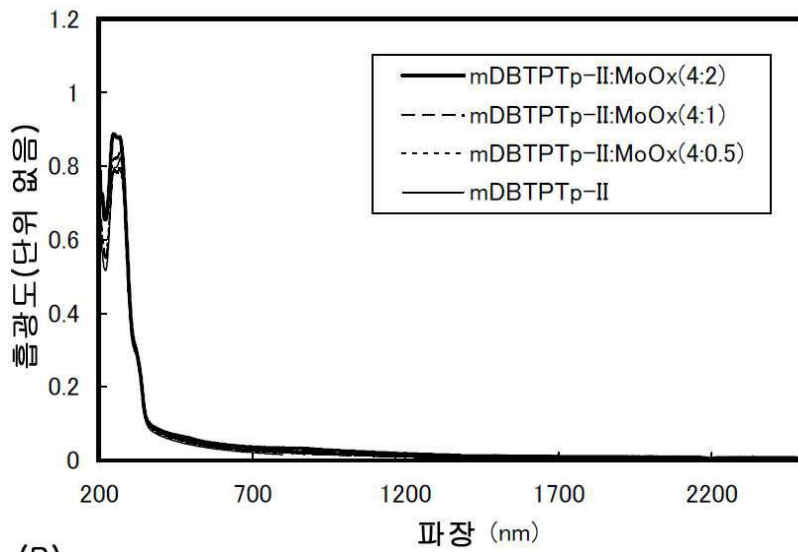


(B)

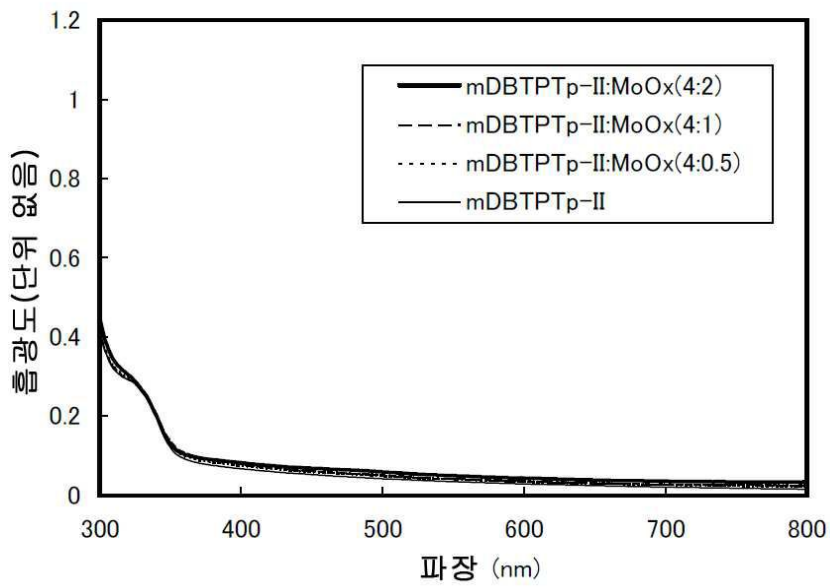


도면11

(A)

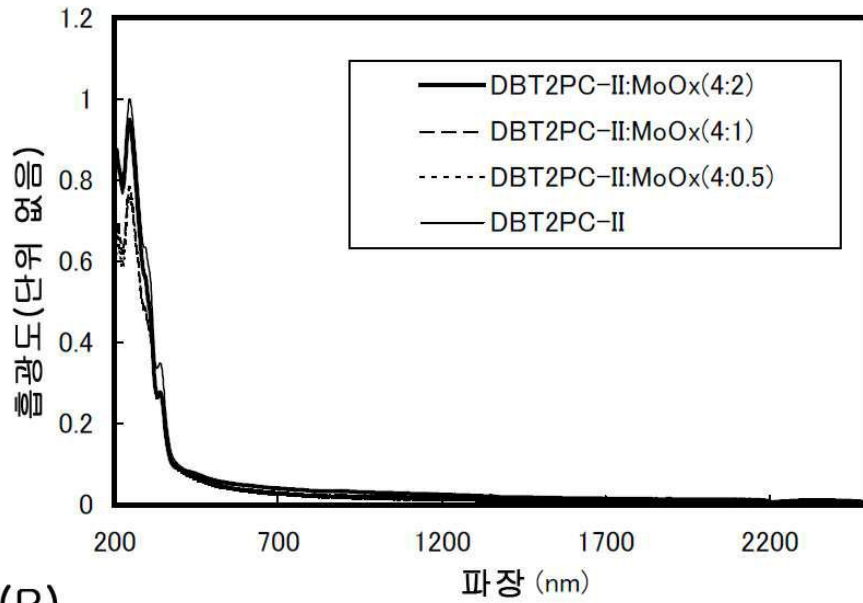


(B)

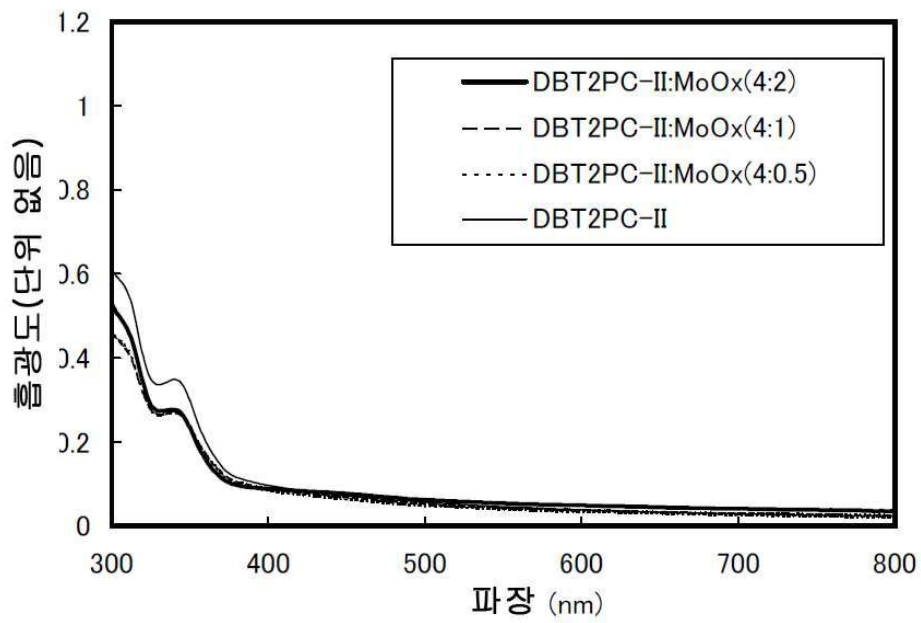


도면12

(A)

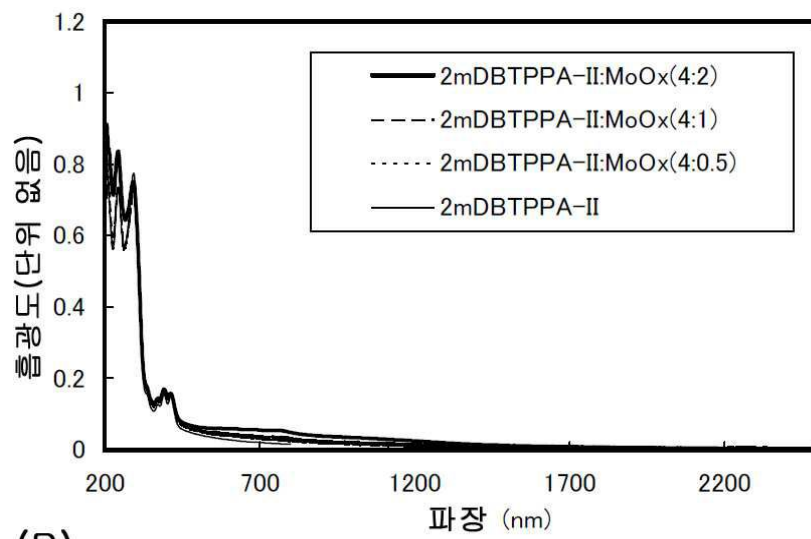


(B)

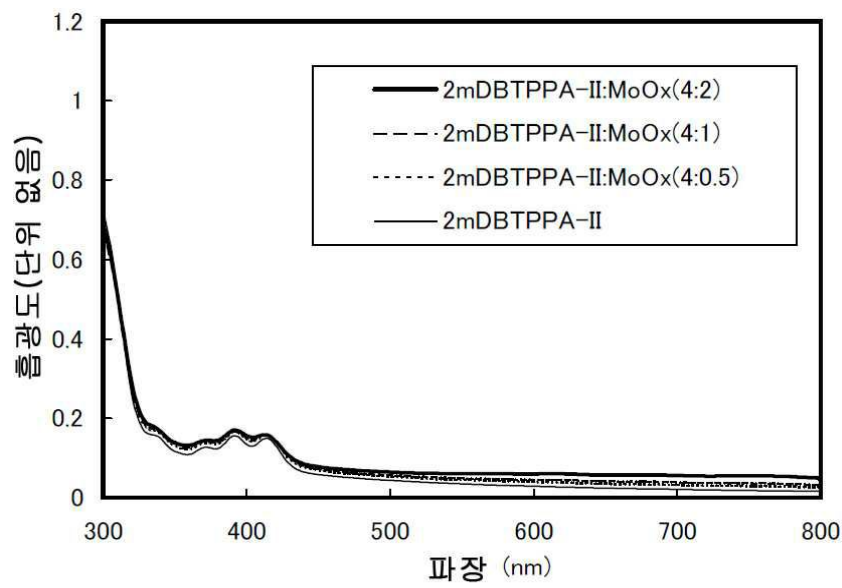


도면13

(A)

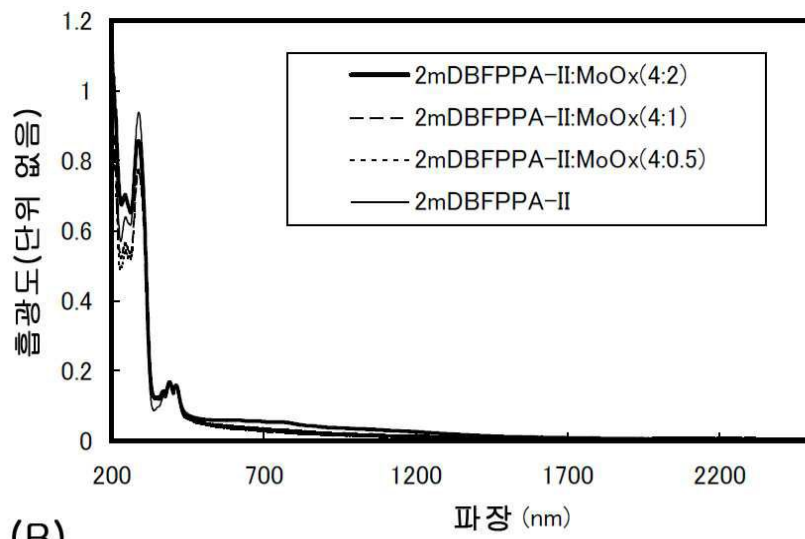


(B)

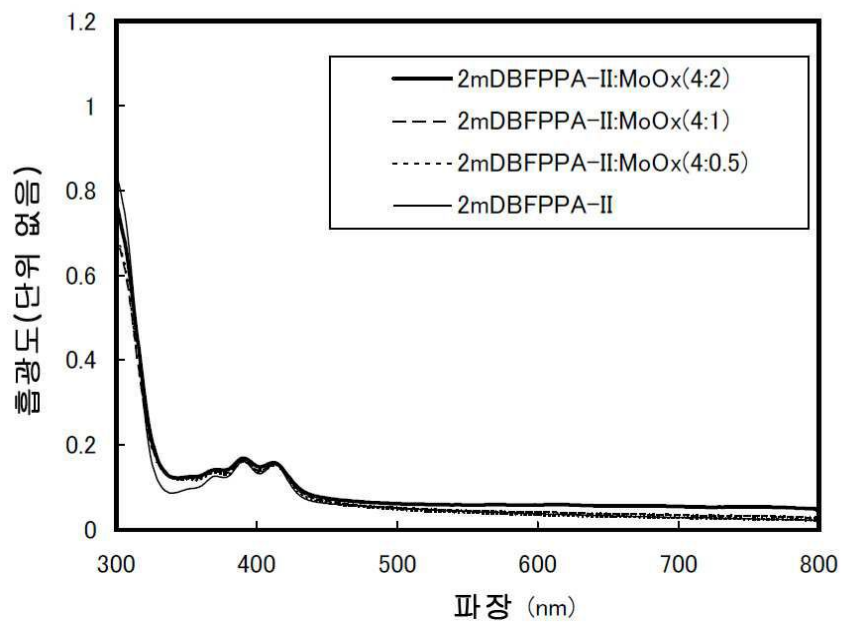


도면14

(A)

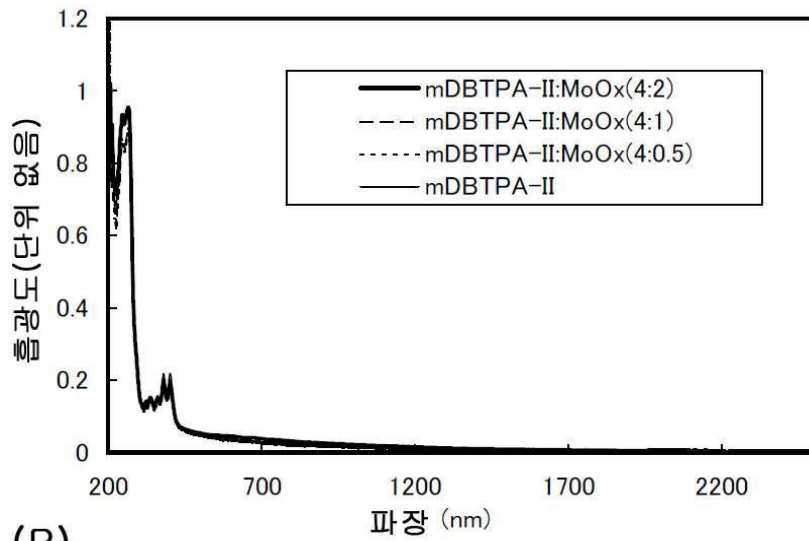


(B)

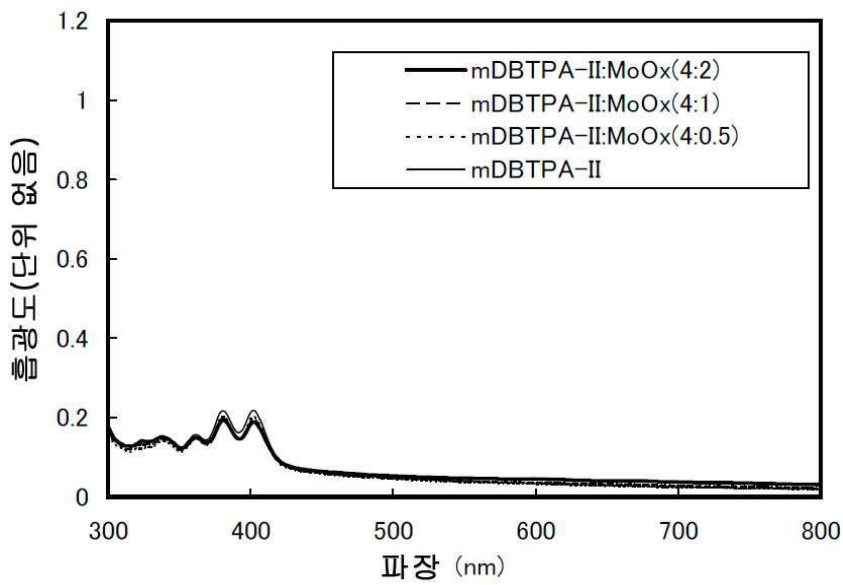


도면15

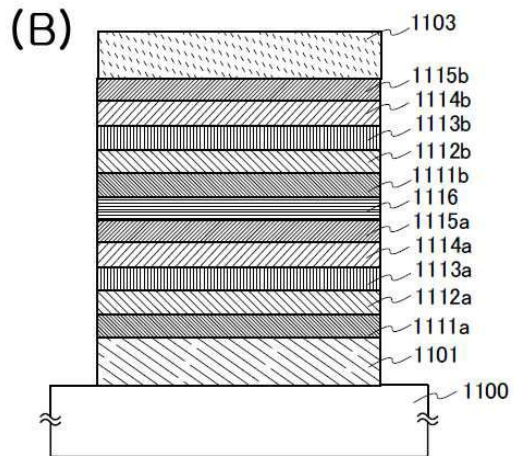
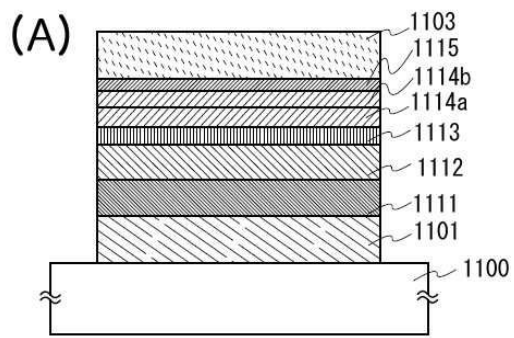
(A)



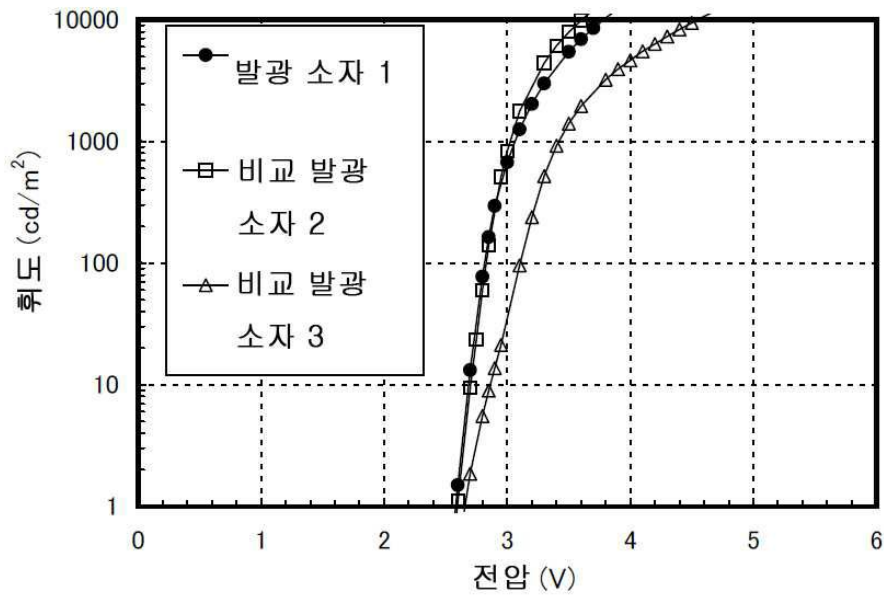
(B)



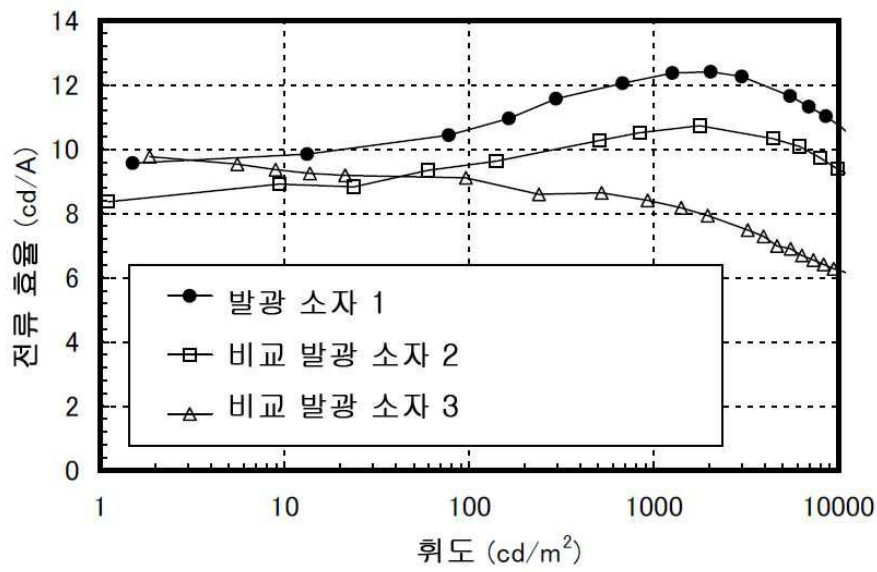
도면16



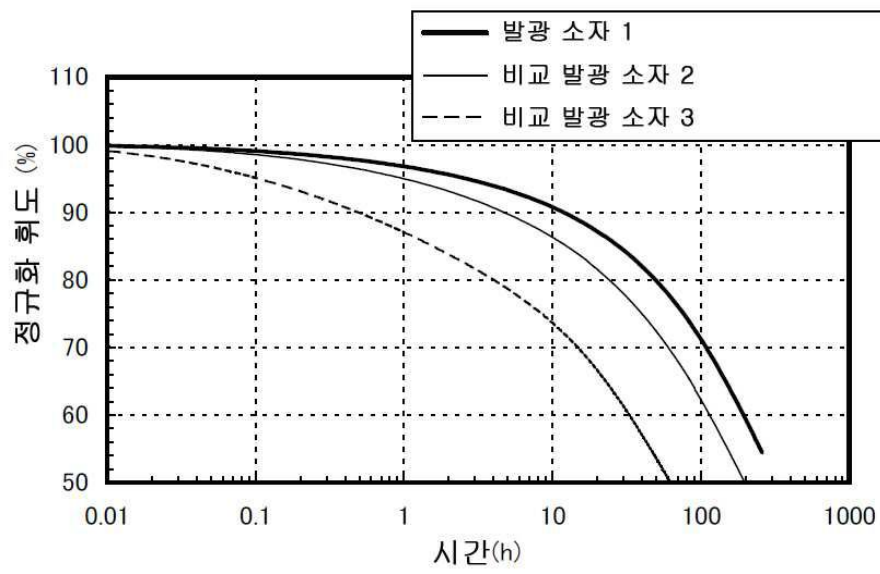
도면17



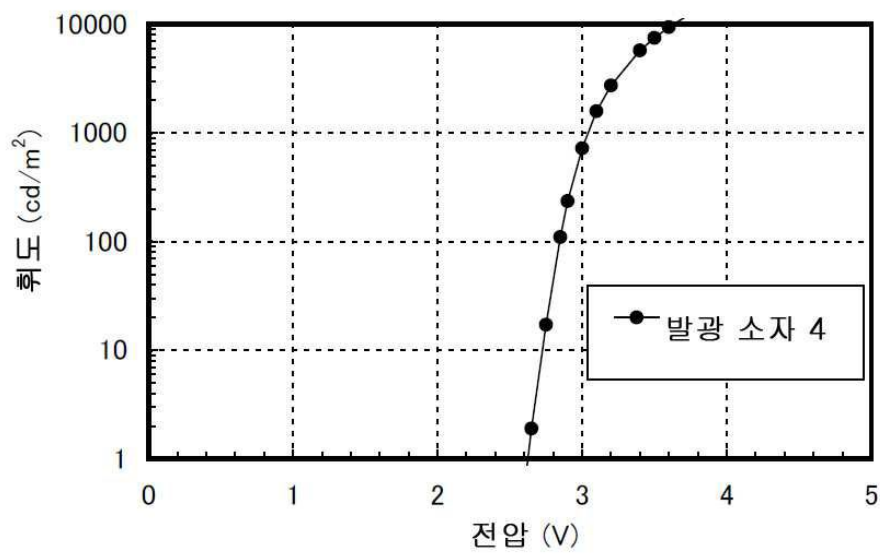
도면18



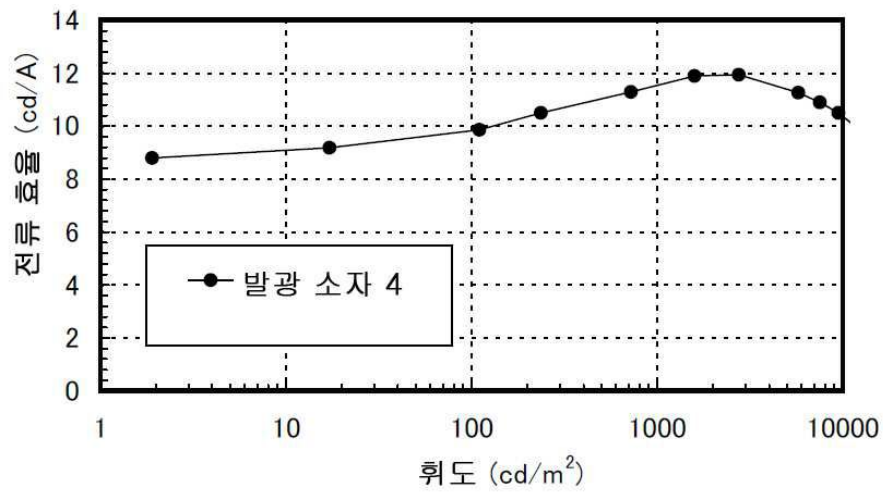
도면19



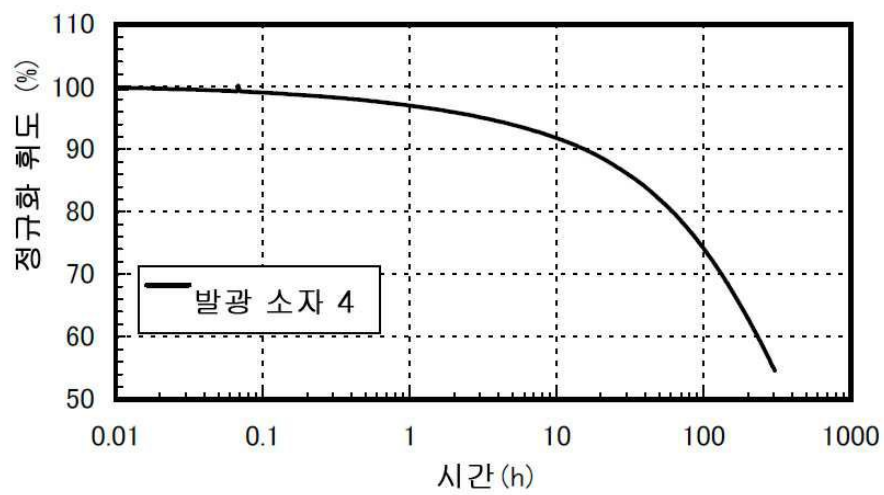
도면20



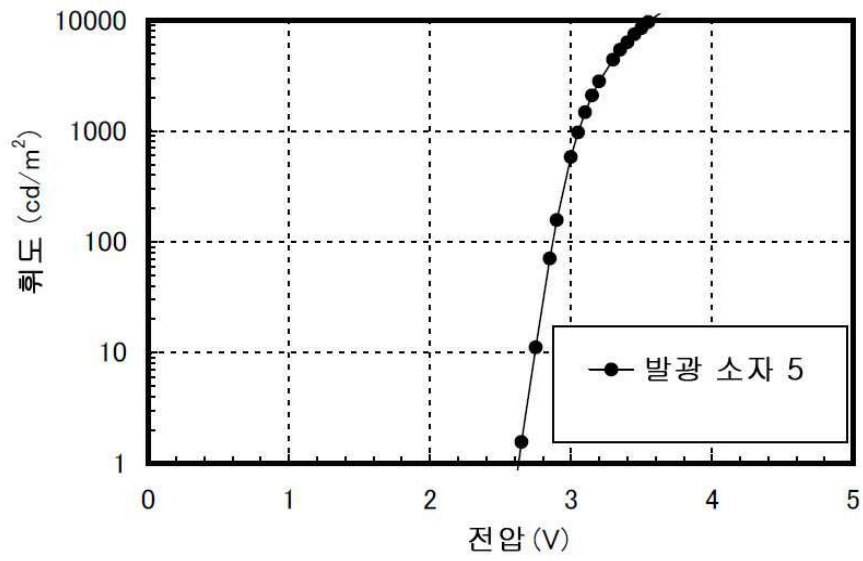
도면21



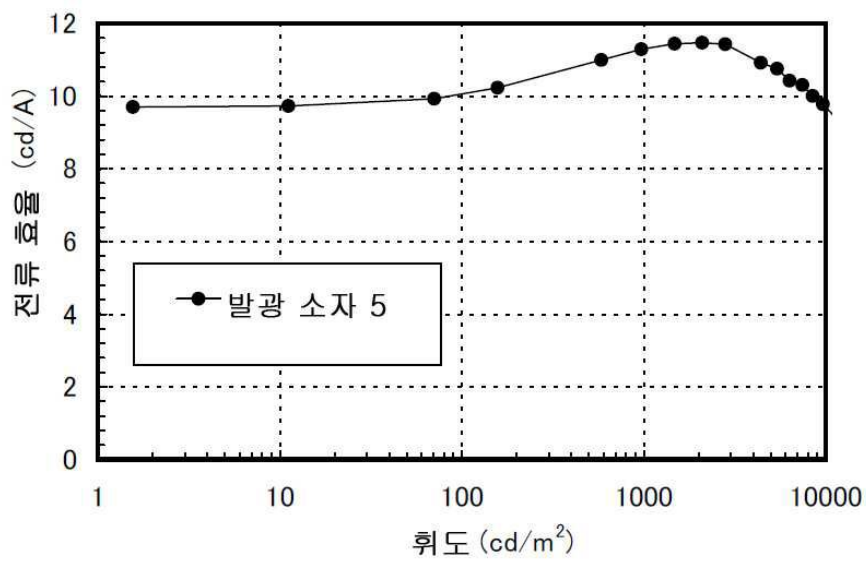
도면22



도면23

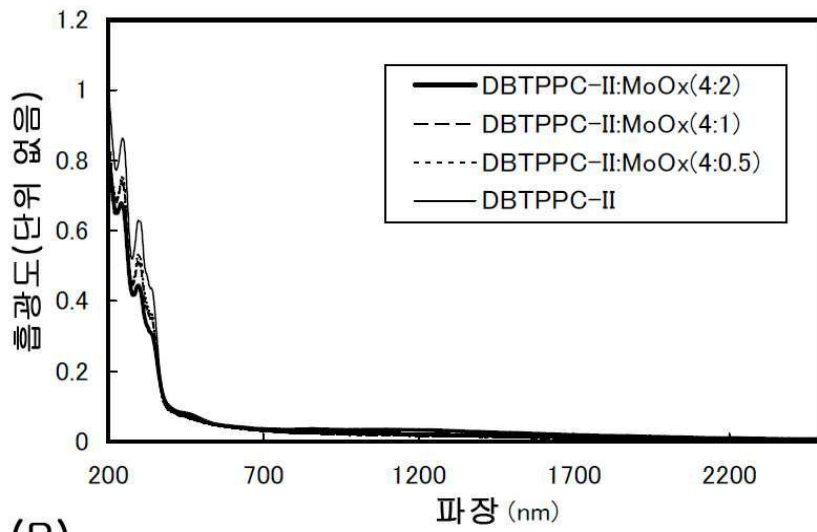


도면24

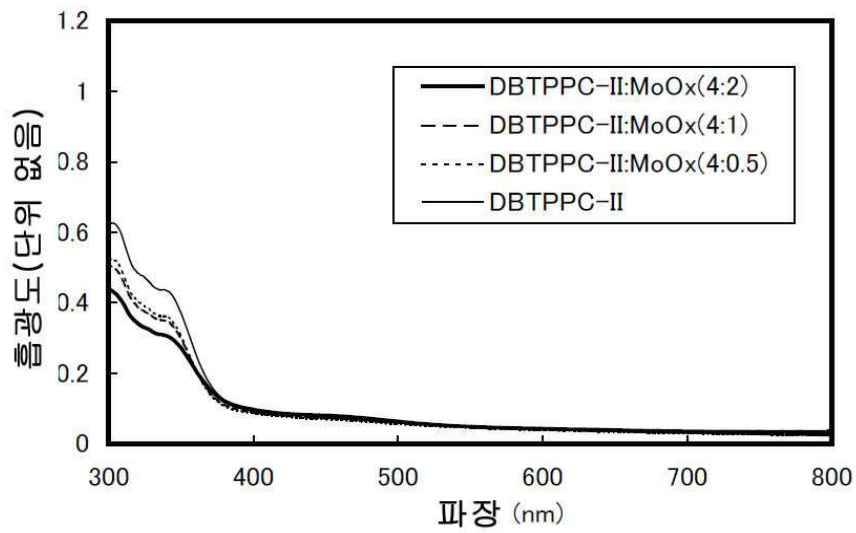


도면25

(A)

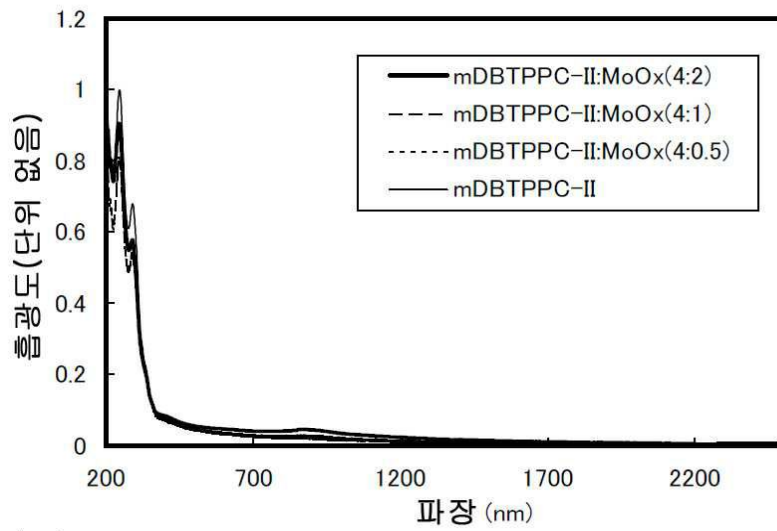


(B)

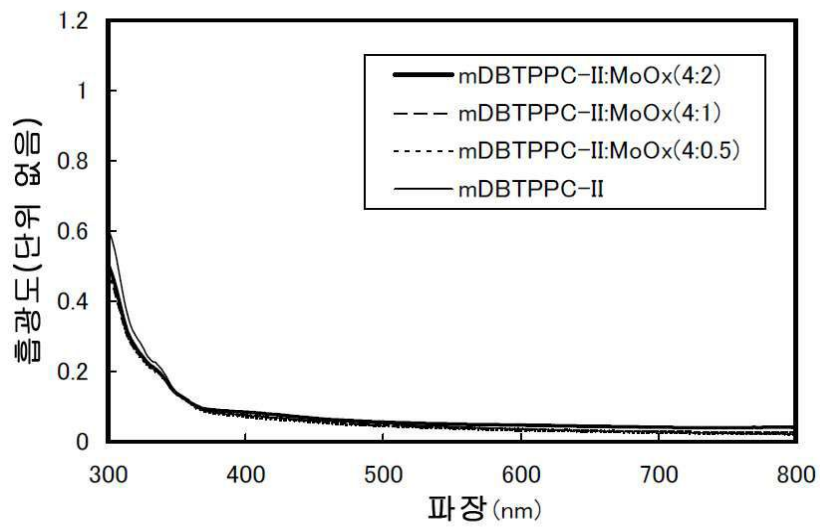


도면26

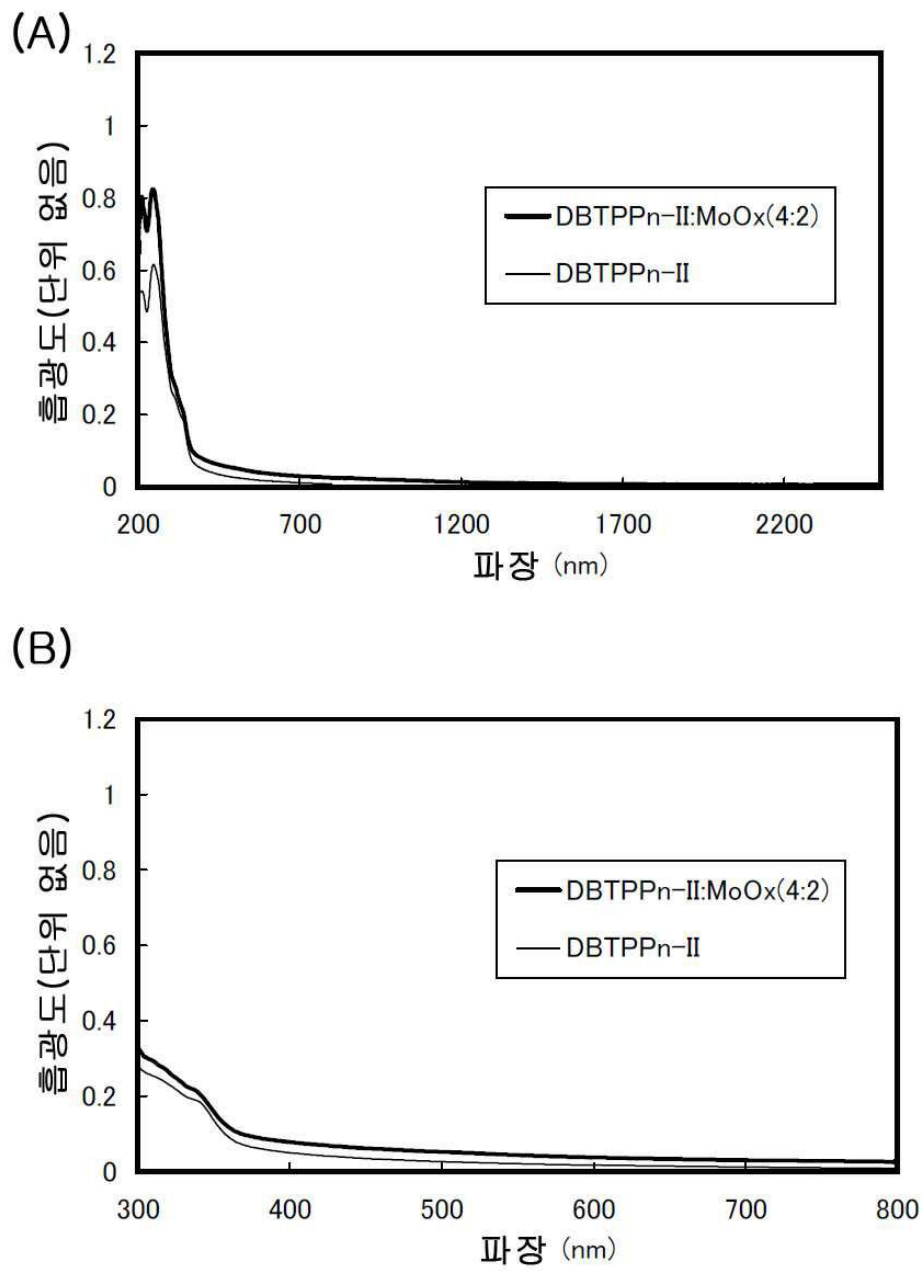
(A)



(B)

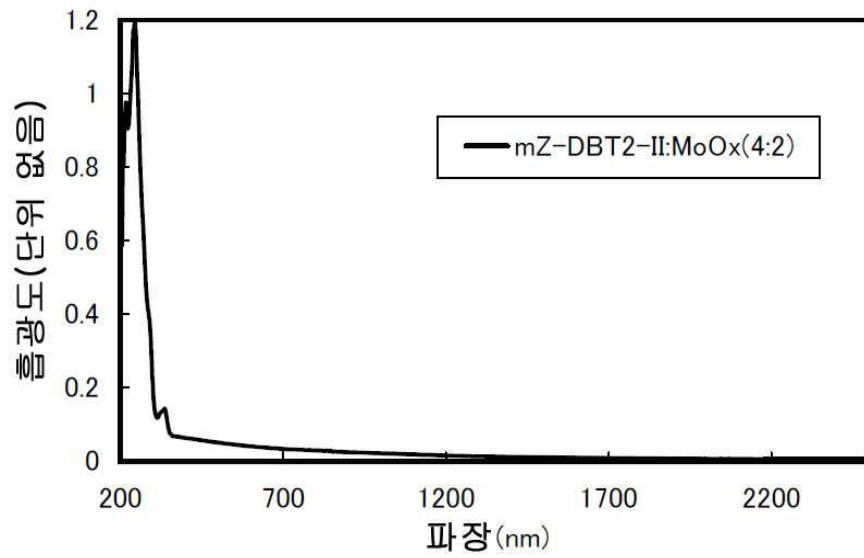


도면27

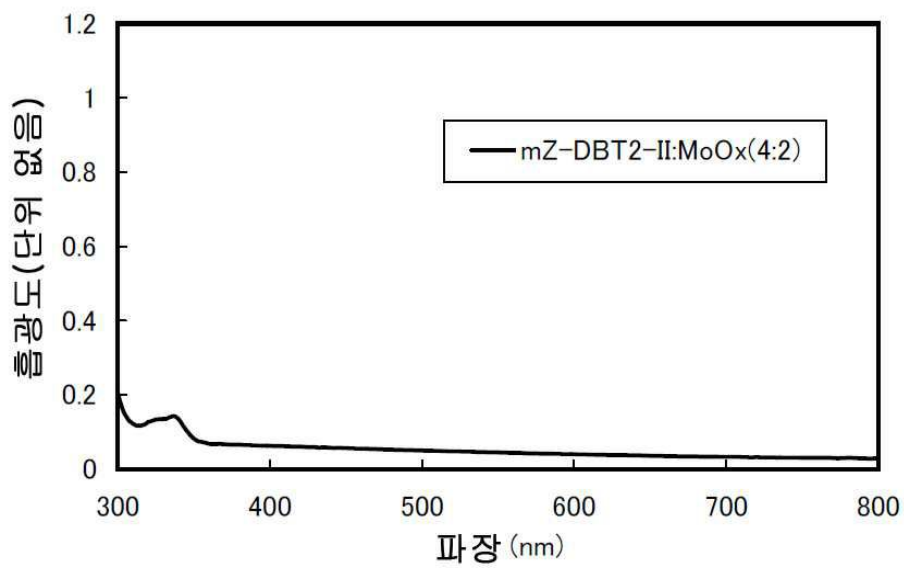


도면28

(A)

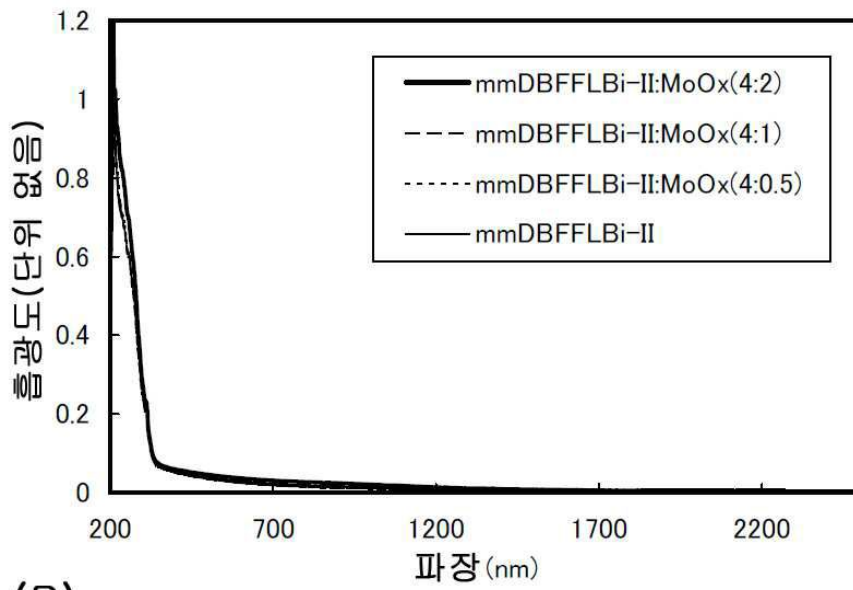


(B)

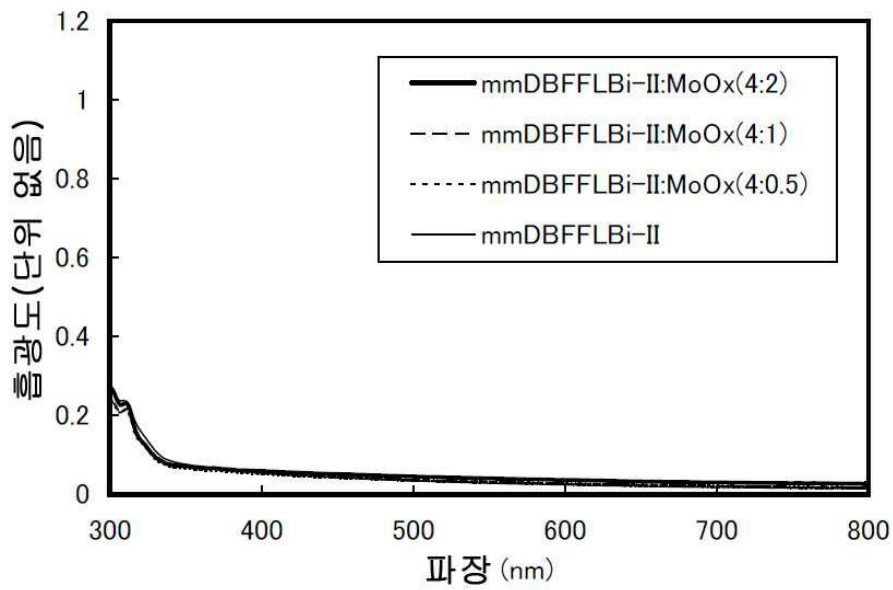


도면29

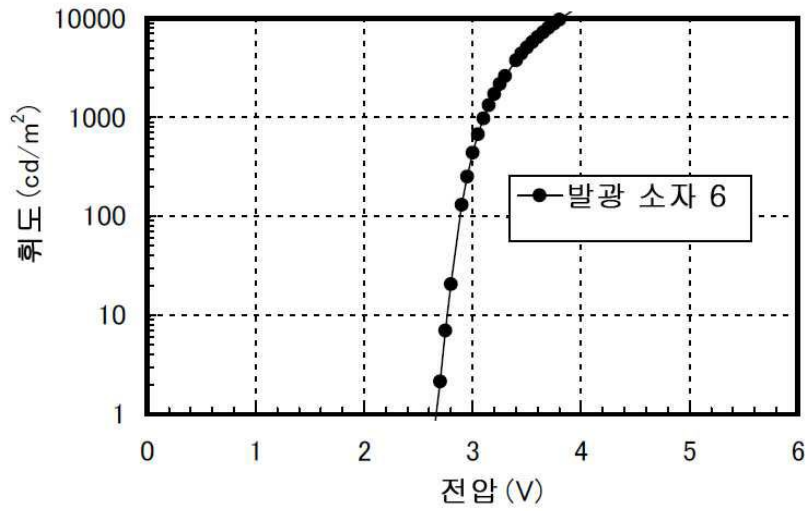
(A)



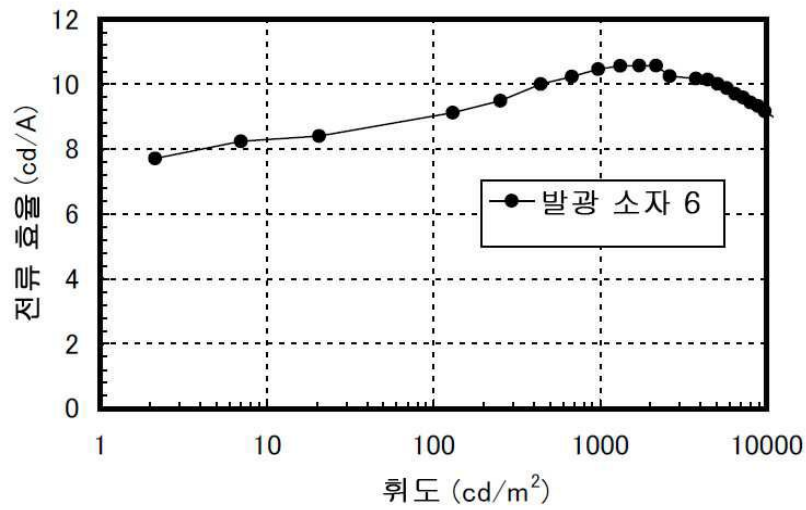
(B)



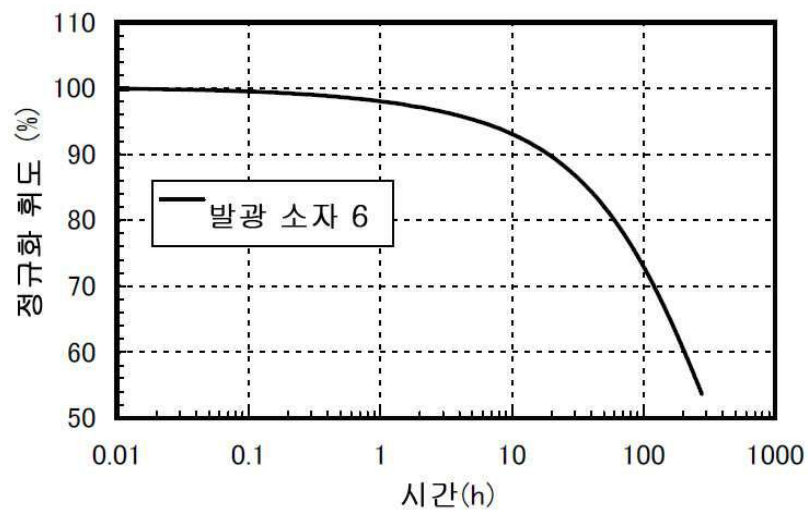
도면30



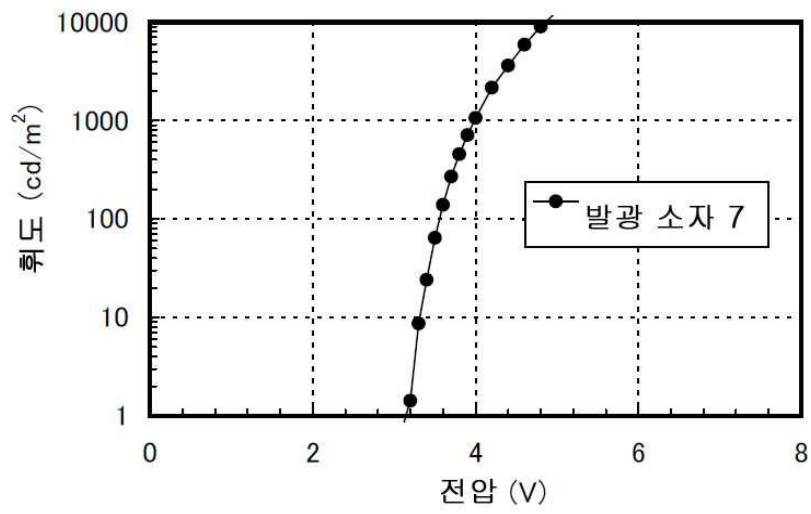
도면31



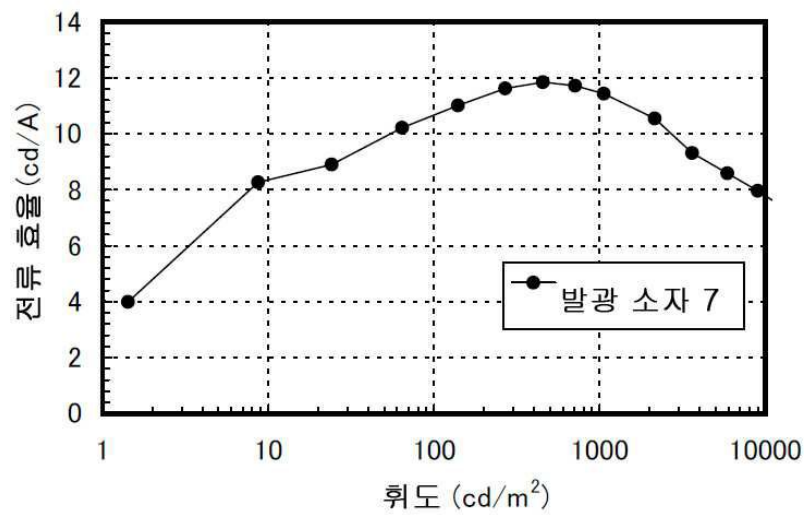
도면32



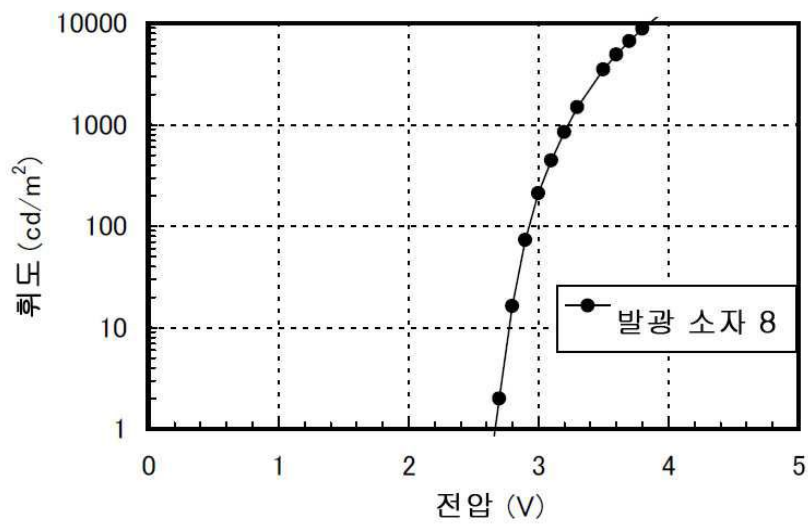
도면33



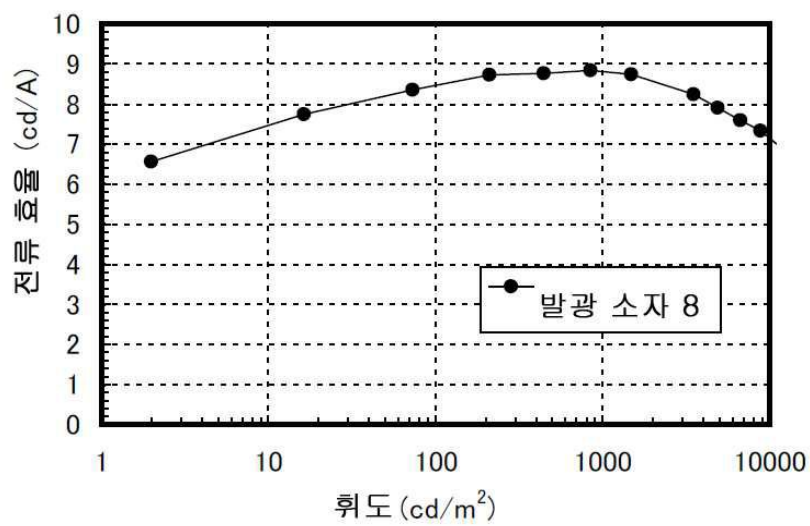
도면34



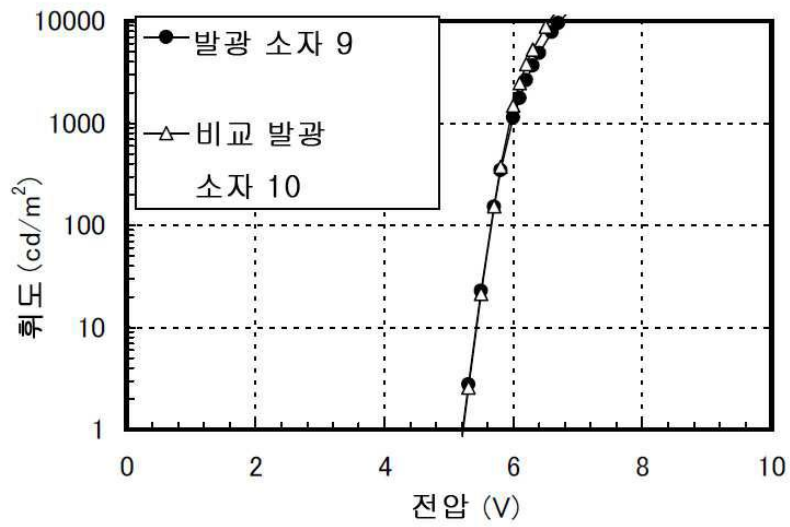
도면35



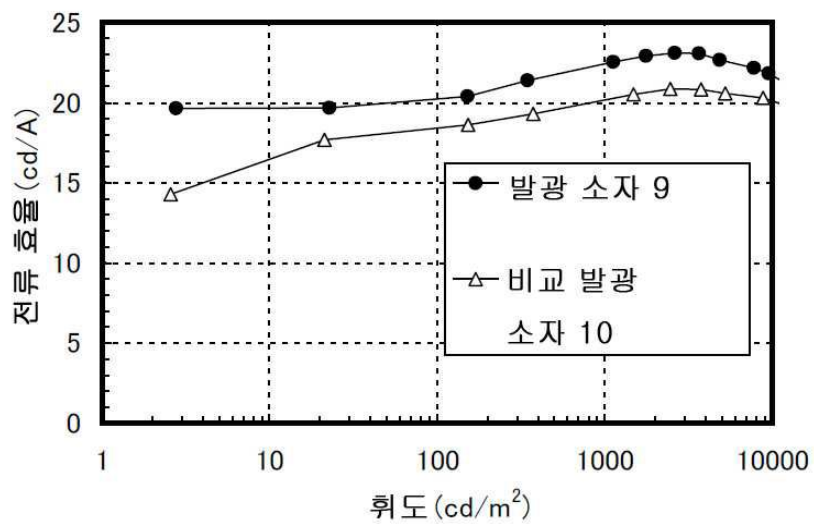
도면36



도면37

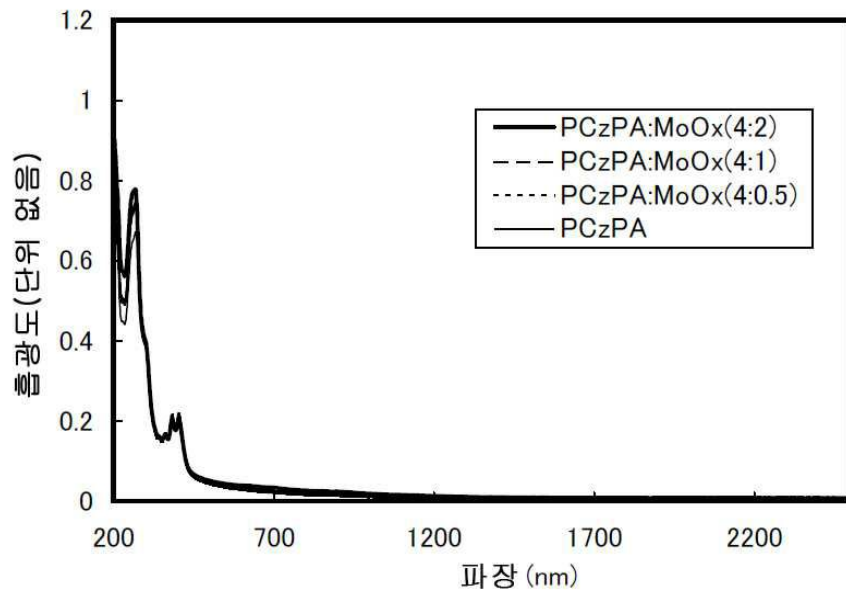


도면38

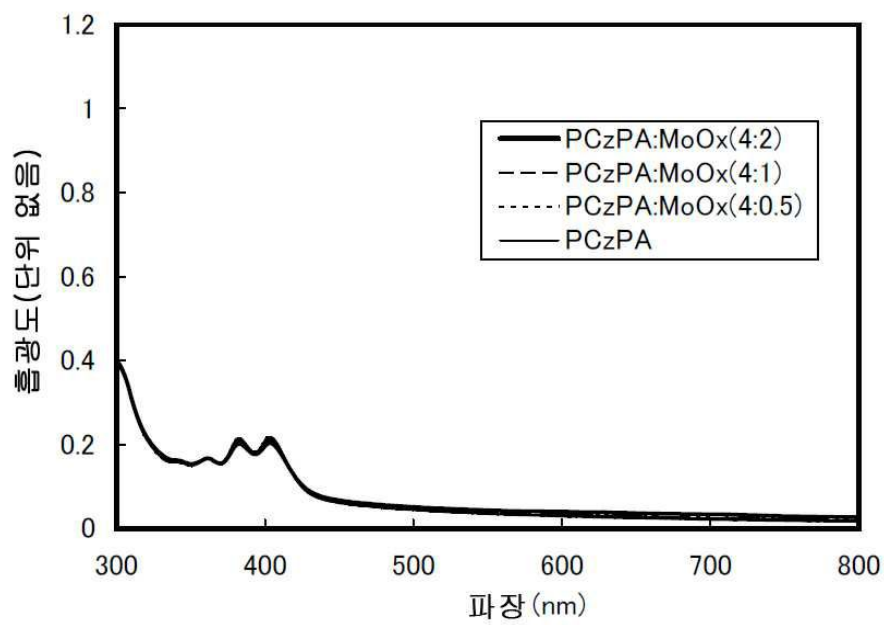


도면39

(A)

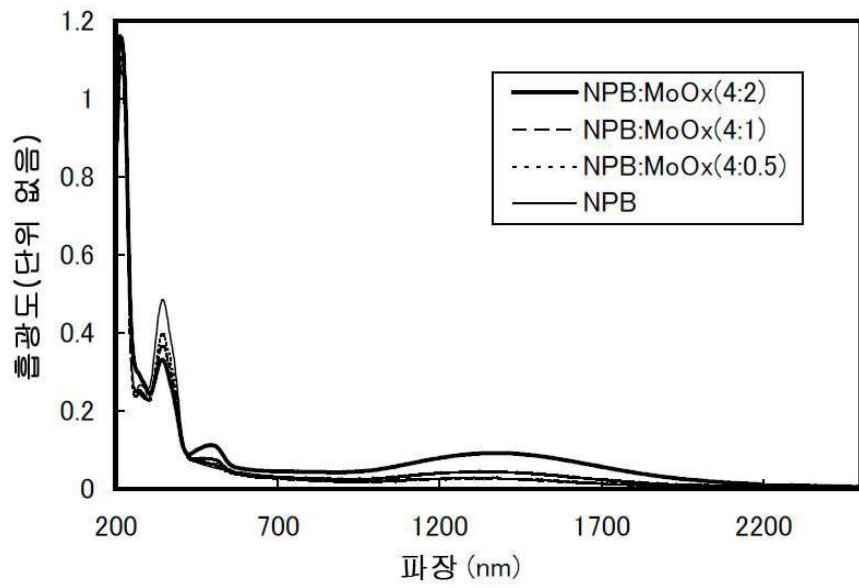


(B)

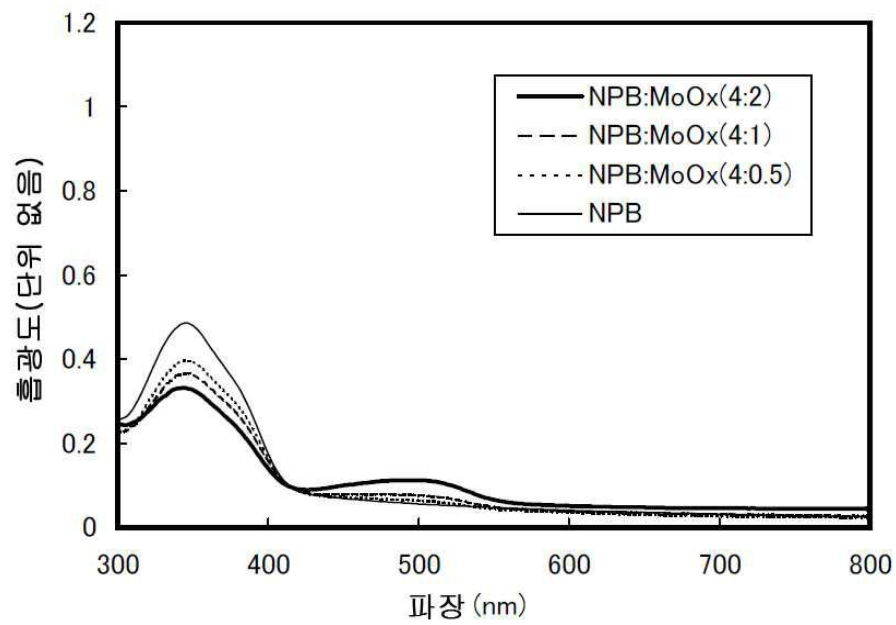


도면40

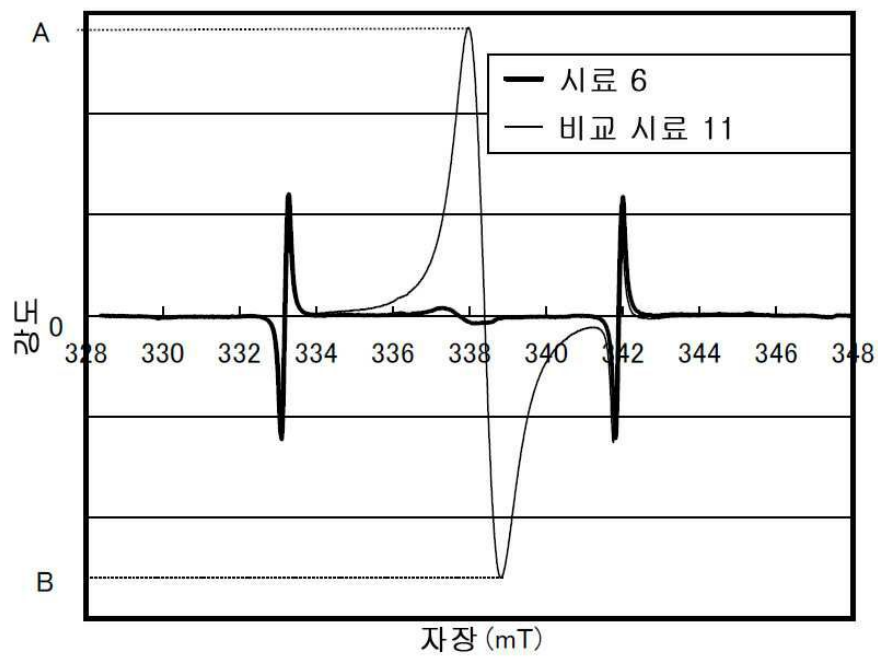
(A)



(B)



도면41



도면42

