(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월24일
(11) 등록번호 10-0934068
(24) 등록일자 2009년12월17일

(51) Int. Cl.
C07C 211/44 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7020485(분할)
(22) 출원일자 2001년08월27일
심사청구일자 2008년08월21일
(85) 번역문제출일자 2008년08월21일
(65) 공개번호 10-2008-0083214
(43) 공개일자 2008년09월16일
(62) 원출원 특허 10-2002-7005549
원출원일자 2002년04월30일
심사청구일자 2006년07월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/007295
(87) 국제공개번호 WO 2002/20459
국제공개일자 2002년03월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2000-00265544 2000년09월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP04264189 A*
JP06027701 A*
JP07249490 A*
JP12012229 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이데미쓰 고산 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3쵸메 1반 1고
(72) 발명자
후나하시 마사카즈
일본 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280
아라이 히로마사
일본 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280
호소카와 치시오
일본 치바켄 소데가우라시 가미이즈미 1280
(74) 대리인
김창세

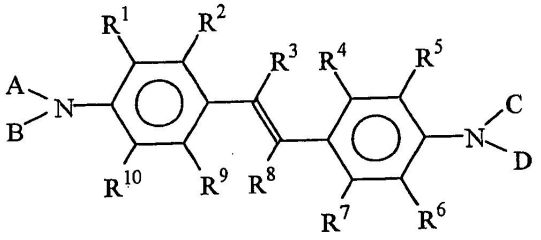
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 강영진

(54) 신규한 스티릴 화합물 및 유기 전기발광 소자

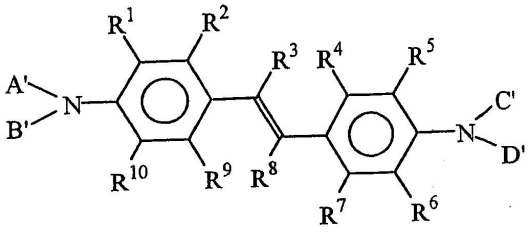
(57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 신규한 스티릴 화합물, 및 적어도 발광층을 갖는 유기 화합물막의 1층 이상이 상기 신규한 스티릴 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자에 관한 것이다:

화학식 1



화학식 2



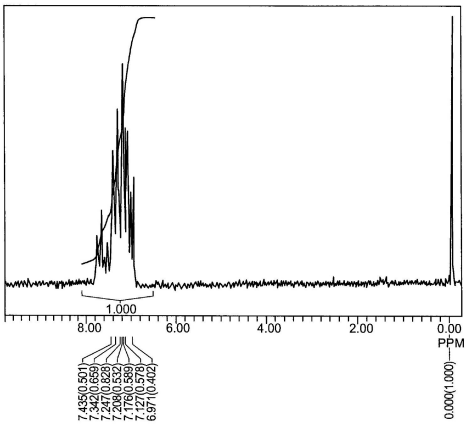
상기 식에서,

R^1 내지 R^{10}은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 축합 다환기, 복소환기, 아미노기, 알킬아미노기, 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 수산기 또는 할로겐 원자를 나타내고, 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있으며,

A, B, C, D, A', B', C' 및 D'는 각각 독립적으로 특정 구조를 갖는 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 아릴기이다.

본 발명은, 내열성 및 발광 효율이 높고, 수명이 길며, 청색 순도가 높은 유기 전기발광 소자 및 그를 실현하는 신규한 스티릴 화합물을 제공한다.

대 표 도



(81) 지정국

국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 인도

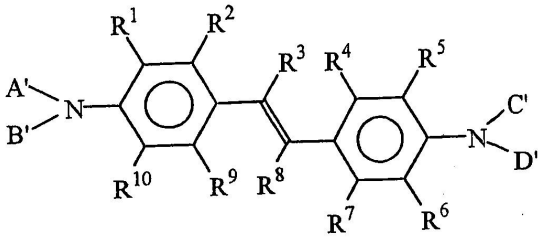
EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 2의 신규한 스티릴 화합물:

[화학식 2]



상기 식에서,

R^1 내지 R^{10}은 수소 원자이고,

A', B', C' 및 D'는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 40의 치환 또는 미치환 아릴기이고, 또한 상기 A' 및 C'는 2환 내지 5환의 치환 또는 미치환 축합 탄화수소기이고, 상기 치환기는 메톡시기, 메틸기, 페닐기, β-나프틸기, α-나프틸기, p-톨릴기, 및 p-바이페닐기로부터 선택되며,

단, B'와 D'가 모두 페닐기 또는 모두 p-바이페닐기인 경우, A'와 C'는 어느것도 α-나프틸기는 아니고, 또한, A'와 B' 중 한쪽이 피렌일기인 경우, C'와 D'가 모두 비치환 α-나프틸기 또는 모두 비치환 9-안트릴기인 스티릴 화합물, 및 C'가 비치환 α-나프틸기이고 D'가 비치환 p-톨릴기인 스티릴 화합물은 제외한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 A', B', C' 및 D'의 정의 중 탄소수 6 내지 40의 아릴기가 페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 아세나프틸기, 페난트릴기, 인데닐기 및 플루오란테닐기 중에서 선택되는 것인 스티릴 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 A', B', C' 및 D'의 치환기가 메틸기 또는 메톡시기인 스티릴 화합물.

청구항 4

한 쌍의 전극, 및 이들 전극 사이에 위치하는 것으로 적어도 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 화합물막을 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 상기 유기 화합물막의 1층 이상이 제 1 항에 따르는 신규한 스티릴 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 5

한 쌍의 전극, 및 이들 전극 사이에 위치하는 것으로 적어도 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 화합물막을 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 상기 발광층이 제 1 항에 따르는 신규한 스티릴 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 6

한 쌍의 전극, 및 이들 전극 사이에 위치하는 것으로 적어도 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 화합물막을 포함하는 유기 전기발광 소자로서, 전자 주입층 또는 정공 주입층이 제 1 항에 따르는 신규한 스티릴 화합물을 함유하는 유기 전기발광 소자.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

발광층과 전극 사이에 무기 화합물층이 위치되는 유기 전기발광 소자.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서,

A', B', C' 및 D'가 나타내는 상기 탄소 원자수 6 내지 40의 아릴기는 플루오렌일기 및 피렌일기 이외의 아릴기인 스티릴 화합물.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 신규한 스티릴 화합물 및 유기 전기발광 소자에 관한 것이며, 특히, 내열성 및 발광 효율이 높고 수명이 길며 청색 순도가 높은 유기 전기발광 소자 및 그를 실현하는 신규한 스티릴 화합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 유기 물질을 사용한 유기 전기발광(EL) 소자는 벽걸이 TV의 평면 발광체 또는 디스플레이의 백라이트 등의 광원으로서 사용되며 활발하게 개발이 진행되고 있다. 그 중의 한 분야로서, 발광 효율이 높고 수명이 긴 청색 발광 소자를 사용하는 재료의 개발이 진행되고 있다.

<3> 예를 들어, EP 0610514호 공보에는 스틸벤 화합물 및 그를 사용하는 소자가 개시되어 있다. 그러나, 여기서 개시된 소자는 발광 효율이 높은 청색 발광을 내기는 하지만, 색 순도가 낮고, 수명이 낮아 실용적이지 않았다.

<4> 컬러 디스플레이의 청색용 화소로서 실용상 사용하기 위해서는, 구체적으로 색도 y 좌표가 0.18보다 작으며, 반감 수명이 1만 시간 이상인 것이 필요하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

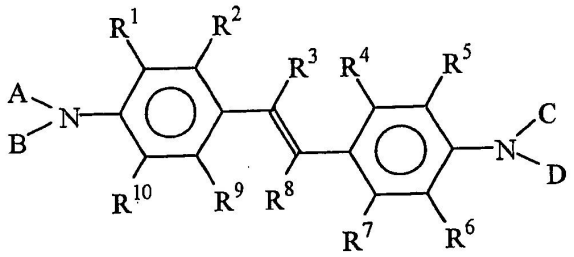
<5> 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 것으로서, 내열성이 높고, 발광 효율이 높으며, 수명이 길고, 청색 순도가 높은 유기 전기발광 소자 및 그를 실현하는 신규한 스티릴 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

<6> 본 발명자들은 상기 바람직한 성질을 갖는 유기 전기발광 소자(이하, 유기 EL 소자)를 개발하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 구조를 갖는 신규한 스티릴 화합물을 유기 화합물막에 첨가하면 유기 전기발광 소자의 내열성 및 수명이 향상되고, 또한 정공 수송성 및 전자 수송성이 향상되어 발광 효율이 높아지고, 청색 순도가 높아진다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

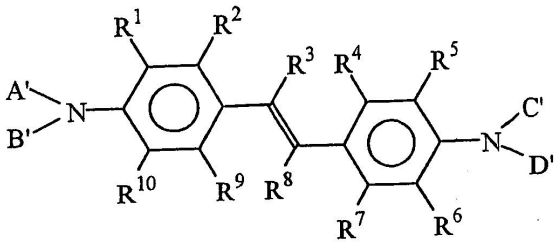
<7> 즉, 본 발명은 하기 화학식 1의 신규한 스티릴 화합물 또는 화학식 2의 신규한 스티릴 화합물을 제공하는 것이다:

<8> 화학식 1



<9>

<10> 화학식 2



<11>

<12> 상기 식에서,

<13> R^1 내지 R^{10}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 미치환 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 미치환 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 미치환 아릴기, 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 미치환 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 미치환 축합 다환기, 탄소수 5 내지 30의 치환 또는 미치환 복소환기, 아미노기, 탄소수 2 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 수산기 또는 할로겐 원자를 나타내고, 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있으며,

<14> A, B, C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 40의 치환 또는 미치환 아릴기이고, 상기 A, B, C 및 D중 둘 이상은 $-Ar^1-Ar^2$이고, Ar^1은 치환 또는 미치환 페닐렌기 또는 나프탈렌기이며, Ar^2는 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 미치환 아릴기이되, 단, A 및 C가 비페닐기이고 B 및 D가 페닐기인 경우를 제외하고,

<15> A', B', C' 및 D'는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 미치환 알킬기, 탄소수 6 내지 40의 치환 또는 미치환 아릴기이고, 상기 A' 및 C'는 각각 2환 내지 5환의 치환 또는 미치환 축합 탄화수소기이다.

<16> 또한, 본 발명은 한 쌍의 전극, 및 이들 전극 사이에 위치하는 것으로 적어도 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 화합물막을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기 화합물막의 1층 이상이 상기 신규한 스티릴 화합물을 함유하는 유기 EL 소자를 제공하는 것이다.

효 과

<17> 본 발명의 신규한 스티릴 화합물을 사용하는 유기 전기발광 소자는, 내열성 및 발광 효율이 높고, 수명이 길며, 또한 청색 순도가 높다.

<18> 이로 인해, 본 발명의 유기 전기발광 소자는, 벽걸이 TV의 평면 발광체 또는 디스플레이의 백라이트 등의 광원으로서 유용하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<19> 본 발명의 신규한 스티릴 화합물은 상기 화학식 1 또는 2로 표시된다.

<20> 화학식 1 또는 2에서, R^1 내지 R^{10}은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 미치환 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 치환 또는 미치환 알콕시기, 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 미치환 아릴기, 탄소수 6 내지 18의 치환 또는 미치환 아릴옥시기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 미치환 축합 다환기, 탄소수 5 내지 30의 치

환 또는 미치환 복소환기, 아미노기, 탄소수 2 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 시아노기, 니트로기, 수산기 또는 할로겐 원자를 나타내고, 인접한 기가 서로 결합하여 포화 또는 불포화 탄소 고리를 형성할 수 있다.

<21> 또한, 화학식 1에서, A, B, C 및 D는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 40의 치환 또는 미치환 아릴기이고, 또한 A, B, C 및 D중 둘 이상은 $-Ar^1-Ar^2$이고, Ar^1은 치환 또는 미치환 페닐렌기 또는 나프탈렌기이며, Ar^2는 탄소수 6 내지 34의 치환 또는 미치환 아릴기이다. 단, A 및 C가 비페닐기이고 B 및 D가 페닐기인 경우를 제외한다.

<22> 또한, 화학식 2에서, A', B', C' 및 D'는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 미치환 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 40의 치환 또는 미치환 아릴기이고, 상기 A' 및 C'는 2환 내지 5환의 치환 또는 미치환 축합 탄화수소기이다.

<23> 본 발명의 유기 EL 소자는 한 쌍의 전극, 및 이들 전극 사이에 위치하는 것으로 적어도 발광층을 갖는 단층 또는 복수층으로 이루어진 유기 화합물막을 포함하는 유기 EL 소자로서, 상기 유기 화합물막의 1층 이상이 상기 신규한 스티릴 화합물을 함유한다.

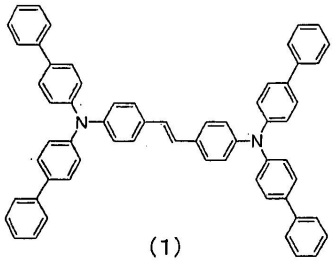
<24> 상기 발광층이, 상기 신규한 스티릴 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 전자 주입층 또는 정공 주입층이 상기 신규한 스티릴 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

<25> 상기 발광층과 전극 사이에 무기 화합물층을 설치할 수도 있다.

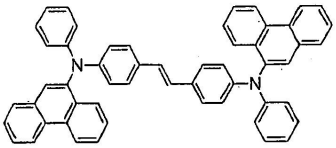
<26> 상기 신규한 스티릴 화합물을 유기 화합물막의 하나 이상의 층에 함유시키면 유기 EL 소자의 내열성, 발광 효율, 수명 및 청색 순도가 향상되는 것은, 스티릴 화합물의 형광성이 높고, 형광 스펙트럼이 단파장에서 피크를 갖기 때문이다. 게다가, 상기 신규한 스티릴 화합물이 8환 이상, 경우에 따라 10환 이상의 탄화수소환을 갖고 분자량이 크기 때문에, 상기 신규한 스티릴 화합물을 함유한 막이 열변화를 거의 받지 않게 되기 때문이다.

<27> 본 발명의 신규한 스티릴 화합물에서, 아릴기로서는 예컨대 페닐, 나프틸, 안트릴, 아세나프테닐, 플루오레닐, 페난트릴, 인데닐, 피레닐, 플루오란테닐 등의 기를 들 수 있다.

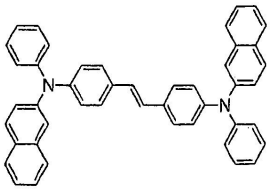
<28> 이하에서, 본 발명의 신규한 스티릴 화합물의 대표예 (1) 내지 (22)를 예시하지만, 본 발명이 이들 대표예로 한정되는 것은 아니다.



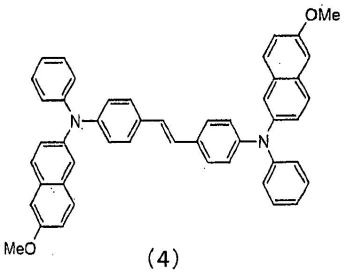
(1)



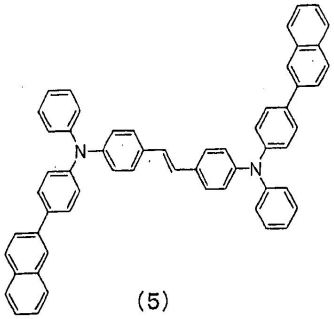
(3)



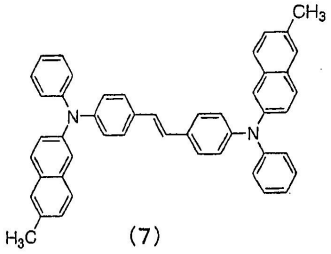
(2)



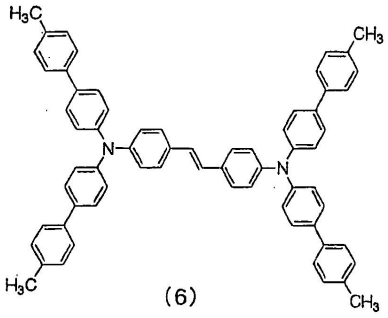
(4)



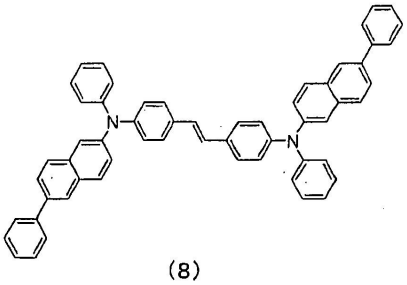
(5)



(7)

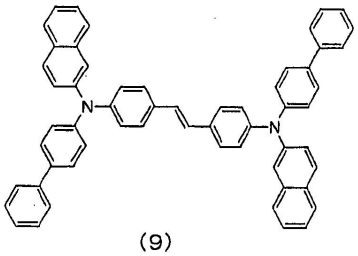


(6)

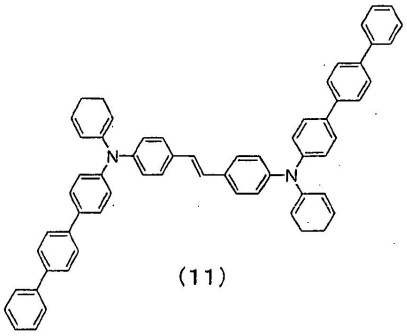


(8)

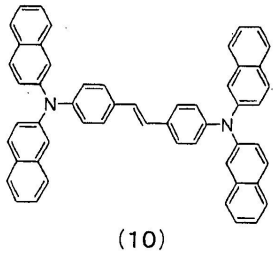
<29>



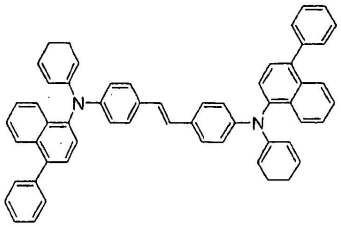
(9)



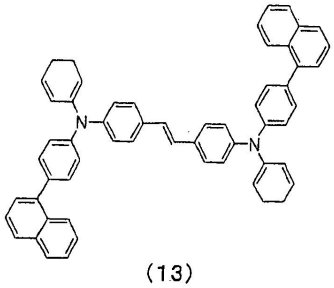
(11)



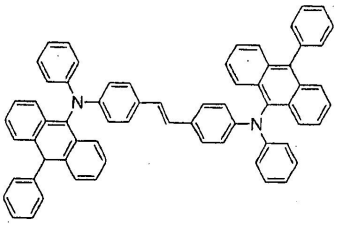
(10)



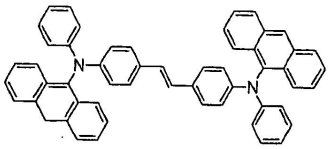
(12)



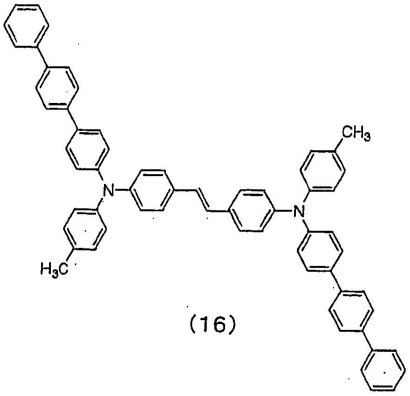
(13)



(15)

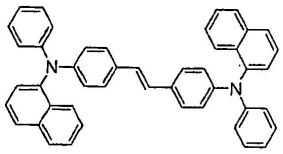


(14)

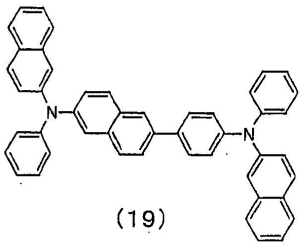


(16)

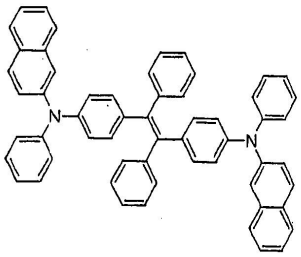
<30>



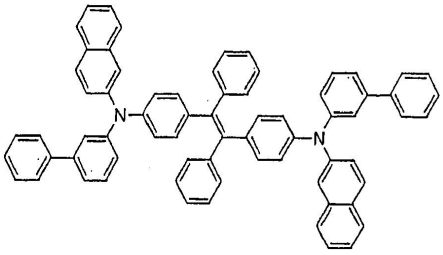
(17)



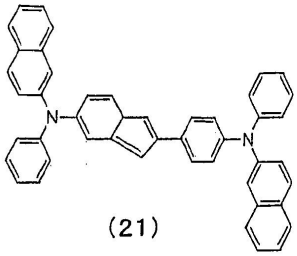
(19)



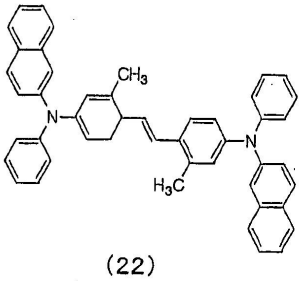
(18)



(20)



(21)



(22)

<31>

<32> 본 발명의 유기 EL 소자는 양극과 음극 사이에 단층 또는 다층의 유기 화합물막을 형성시킨 소자이다. 단층형인 경우, 양극과 음극 사이에 발광층이 설치된다. 발광층은 발광 재료를 함유하고, 추가로 양극으로부터 주입된 정공 또는 음극으로부터 주입된 전자를 발광 재료까지 수송시키기 위한 정공 주입 재료 또는 전자 주입 재료를 함유할 수 있다. 그러나, 발광 재료는 극히 높은 형광 양자 효율, 높은 정공 수송 능력 및 전자 수송 능력을 더불어 가지는 균일한 박막을 형성하는 것이 바람직하다. 다층형 유기 EL 소자는 (양극/정공 주입층/발광층/음극), (양극/발광층/전자 주입층/음극), (양극/정공 주입층/발광층/전자 주입층/음극)의 다층 구성으로 적층시킨 것이 있다.

<33> 발광층에서는, 필요에 따라 본 발명의 신규한 스티릴 화합물에 추가적으로 공지된 발광 재료, 도핑 재료, 정공 주입 재료 또는 전자 주입 재료를 사용할 수 있다. 이러한 신규한 스티릴 화합물의 바람직한 사용법에 있어서, 도핑 재료로서 사용시에는 발광층, 전자 주입층, 정공 수송층 또는 정공 주입층중 어느 한 층에 농도 0.1 내지 20중량%로 첨가한다. 더욱 바람직하게는 농도 1 내지 10중량%이다.

<34> 다층 구조인 유기 EL 소자를 형성함으로써 켄칭(quenching)에 의한 휘도 또는 수명의 저하를 방지할 수 있다. 필요한 경우, 발광 재료, 기타 도핑 재료, 정공 주입 재료 또는 전자 주입 재료를 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 기타 도핑 재료에 의해, 발광 휘도 또는 발광 효율의 향상, 적색 또는 백색의 발광을 얻을 수 있다. 또한, 정공 주입층, 발광층, 전자 주입층은 각각 2층 이상의 층구성으로 형성될 수 있다. 이때, 정공 주입층이 2층 이상의 층구성으로 형성되는 경우, 전극으로부터 정공을 주입하는 층을 정공 주입층, 정공 주입층으로부터 정공을 수취하여 발광층까지 정공을 수송하는 층을 정공 수송층이라 부른다. 마찬가지로, 전자 주입층이 2층 이상의 층구성으로 형성되는 경우, 전극으로부터 전자를 주입하는 층을 전자 주입층, 전자 주입층으로부터 전자를 수취하여 발광층까지 전자를 수송하는 층을 전자 수송층이라 부른다. 상기 각 층은 재료의 에너지 준위, 내열성, 유기 화합물막 또는 금속 전극과의 밀착성 등의 각 요인에 따라 선택되어 사용된다.

<35> 상기 신규한 스티릴 화합물과 함께 유기 화합물막에 사용할 수 있는 발광 재료 또는 호스트 재료로서는, 축합 다환 방향족이 있고, 예컨대 안트라센, 나프탈렌, 페난트렌, 피렌, 테트라센, 펜타센, 코로넨, 크리센, 플루오레세인, 페릴렌, 루브렌, 프탈로페릴렌, 나프탈로페릴렌, 페리논, 프탈로페리논, 나프탈로페리논, 디페닐부타디엔, 테트라페닐부타디엔, 쿠마린, 옥사디아졸, 알다진, 비스벤족사졸린, 비스스티릴, 피라진,

사이클로펜타디엔, 퀴놀린 금속 착체, 아미노퀴놀린 금속 착체, 벤조퀴놀린 금속 착체, 이민, 디페닐에틸렌, 비닐안트라센, 디아미노카바졸, 피란, 티오피란, 폴리메틴, 메로시아닌, 이미다졸 킬레이트화 옥시노이드 화합물, 퀴나크리돈, 스틸벤 및 이들의 유도체를 예로 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<36> 정공 주입 재료로서는, 정공을 수송하는 능력을 갖고, 양극으로부터의 정공 주입 효과, 및 발광층 또는 발광 재료에 대해 우수한 정공 주입 효과를 가지며, 발광층에서 형성되는 여기자(excited particles)가 전자 주입층 또는 전자 주입 재료로 이동하는 것을 방지하고, 또한 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 프탈로시아닌 유도체, 나프탈로시아닌 유도체, 포르피린 유도체, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 이미다졸론, 이미다졸티온, 피라졸린, 피라졸론, 테트라하이드로이미다졸, 하이드라존, 아실하이드라존, 폴리아릴알칸, 스틸벤, 부타디엔, 벤지딘형 트리페닐아민, 스티릴아민형 트리페닐아민, 디아민형 트리페닐아민 등과 이들의 유도체, 및 폴리비닐카바졸, 폴리실란, 도전성 고분자 화합물 등의 고분자 재료를 예로 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<37> 본 발명의 유기 EL 소자에 사용할 수 있는 정공 주입 재료중에서, 더욱 효과적인 정공 주입 재료는 방향족 3급 아민 유도체 및 프탈로시아닌 유도체이다.

<38> 방향족 3급 아민 유도체의 구체예는 트리페닐아민, 트리톨릴아민, 톨릴디페닐아민, N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-페닐-4,4'-디아민, N,N,N',N'-(4-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-디페닐-N,N'-디나프틸-1,1'-비페닐-4,4'-디아민, N,N'-(메틸페닐)-N,N'-(4-n-부틸페닐)페난트렌-9,10-디아민, N,N-비스(4-디-4-톨릴아미노페닐)-4-페닐사이클로헥산 및 상기 방향족 3급 아민의 골격 구조를 갖는 올리고머 및 중합체이지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<39> 프탈로시아닌(Pc) 유도체의 구체예는 H_2Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl_2SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc 등의 프탈로시아닌 유도체 및 나프탈로시아닌 유도체이지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<40> 전자 주입 재료로서는, 전자를 수송하는 능력이 있고, 음극으로부터의 전자 주입 효과, 및 발광층 또는 발광 재료에 대해 우수한 전자 주입 효과를 갖고, 발광층에서 생성된 여기자가 정공 주입층으로 이동하는 것을 방지하고, 또한 박막 형성 능력이 우수한 화합물이 바람직하다. 구체적으로는, 플루오레논, 안트라퀴노디메탄, 디페노퀴논, 티오피란 디옥사이드, 옥사졸, 옥사디아졸, 트리아졸, 이미다졸, 페릴렌테트라카복실산, 플루오레닐리덴메탄, 안트론 등과 이들의 유도체를 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 정공 주입 재료에 전자 수용 물질을, 또는 전자 주입 재료에 전자 공여성 물질을 첨가함으로써 전하 주입성을 향상시킬 수 있다.

<41> 본 발명의 유기 EL 소자에서, 더욱 효과적인 전자 주입 재료는 금속 착체 화합물 및 질소 함유 5원환 유도체이다.

<42> 금속 착체 화합물의 구체예는 (8-퀴놀리놀)리튬, 비스(8-퀴놀리놀)아연, 비스(8-퀴놀리놀)구리, 비스(8-퀴놀리놀)망간, 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄, 트리스(2-메틸-8-퀴놀리놀)알루미늄, 트리스(8-퀴놀리놀)갈륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨, 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)아연, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)클로로갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(o-크레졸라토)갈륨, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(1-나프톨라토)알루미늄, 비스(2-메틸-8-퀴놀리나토)(2-나프톨라토)갈륨 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<43> 또한, 질소함유 5원환 유도체는 옥사졸, 티아졸, 옥사디아졸, 티아디아졸 및 트리아졸 유도체가 바람직하다. 구체적으로는, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사졸, 디메틸POPOP, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-티아졸, 2,5-비스(1-페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-옥사디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사디아졸릴)]벤젠, 1,4-비스[2-(5-페닐옥사디아졸릴)-4-tert-부틸벤젠], 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-티아디아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐티아디아졸릴)]벤젠, 2-(4'-tert-부틸페닐)-5-(4"-비페닐)-1,3,4-트리아졸, 2,5-비스(1-나프틸)-1,3,4-트리아졸, 1,4-비스[2-(5-페닐트리아졸릴)]벤젠 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

<44> 본 발명에 있어서, 전하 주입성 향상을 위해 발광층과 전극 사이에 무기 화합물층을 배치할 수 있다. 이러한 무기 화합물층으로서는, 알칼리 금속 화합물(불화물, 산화물 등), 알칼리 토금속 화합물 등이 있으며, 구체적으로는 LiF, Li_2O, BaO, SrO, BaF_2, SrF_2 등을 들 수 있다.

<45> 유기 EL 소자의 양극에 사용되는 도전성 재료로는 4eV보다 큰 일함수를 갖는 것이 적합하고, 탄소, 알루미늄, 바나듐, 철, 코발트, 니켈, 텅스텐, 은, 금, 백금, 팔라듐 및 이들의 합금, ITO 기판, NESA 기판에 사용되는 산화주석, 산화인듐 등의 산화금속, 및 폴리티오펜 또는 폴리피롤 등의 유기 도전성 수지가 사용될 수 있다. 음극에 사용되는 도전성 물질로서는, 4eV보다 작은 일함수를 갖는 것이 적합하고, 마그네슘, 칼슘, 주석, 납, 티탄, 이트륨, 리튬, 루테늄, 망간, 알루미늄 및 이들의 합금이 사용될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 합금으로서는, 마그네슘/은, 마그네슘/인듐, 리튬/알루미늄 등을 대표예로서 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 합금의 조성은 증착원의 온도, 분위기, 진공도 등에 의해 제어되며, 적절한 비율로 선택된다. 양극 및 음극은 필요에 따라 2층 이상의 적층 구조를 가질 수 있다.

<46> 유기 EL 소자로부터의 효율적인 발광을 위해, 유기 EL 소자의 한쪽 면 이상이 소자의 발광 파장 영역에 있어서 충분히 투명한 것이 바람직하다. 또한, 기판도 투명한 것이 바람직하다. 투명 전극은 상기 도전성 재료를 사용하고, 증착 또는 스퍼터링 등의 방법으로 소정의 투광성이 확보되도록 설정한다. 발광면의 전극은 10% 이상의 광투과율을 갖는 것이 바람직하다. 기판은 기계적, 열적 강도를 갖고, 투명성을 갖는 것이라면 한정되지는 않으나, 유리 기판 및 투명성 수지 필름을 예로 들 수 있다. 투명성 수지 필름은 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐 부티랄, 나일론, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 폴리비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 폴리에테르 이미드, 폴리이미드, 폴리프로필렌 등을 예로 들 수 있다.

<47> 본 발명의 유기 EL 소자는 온도, 습도, 분위기 등에 대한 안정성의 향상을 위해, 소자 표면에 보호층을 형성시키거나, 실리콘 오일, 수지 등으로 소자 전체를 피복하여 보호할 수 있다.

<48> 유기 EL 소자의 각 층은 진공 증착, 스퍼터링, 플라즈마, 이온 도금 등의 건식 성막법 또는 스핀 코팅, 딥핑, 유동 코팅 등의 건식 성막법중 임의의 방법을 적용하여 형성시킬 수 있다. 막 두께는 특별히 한정되지 않으나, 적절한 막 두께를 설정할 필요가 있다. 막 두께가 너무 두꺼우면, 일정한 광 출력을 얻기 위해 높은 인가 전압이 필요하여 효율이 나빠진다. 막 두께가 너무 얇으면, 핀홀(pin hole) 등이 발생하여, 전기장을 인가하여도 충분한 발광 휘도가 얻어지지 않는다. 통상적인 막 두께는 5nm 내지 10㎛의 범위가 바람직하나, 10nm 내지 0.2㎛의 범위가 더욱 바람직하다.

<49> 습식 성막법의 경우, 각 층을 형성하는 재료를, 에탄올, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 적절한 용매에 용해 또는 분산시켜 박막을 형성하지만, 그 용매는 어떤 것이라도 좋다. 또한, 임의의 유기 박막층에 대해, 성막성 향상, 막의 핀홀 방지 등을 위해 적절한 수지 또는 첨가제를 사용할 수 있다. 사용이 가능한 수지로서는, 폴리스티렌, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리설폰, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리메틸 아크릴레이트, 셀룰로즈 등의 절연성 수지 및 이들의 공중합체; 폴리-N-비닐 카바졸, 폴리실란 등의 광도전성 수지; 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 도전성 수지를 들 수 있다. 또한, 첨가제로서는, 산화방지제, 자외선 흡수제, 가소제 등을 들 수 있다.

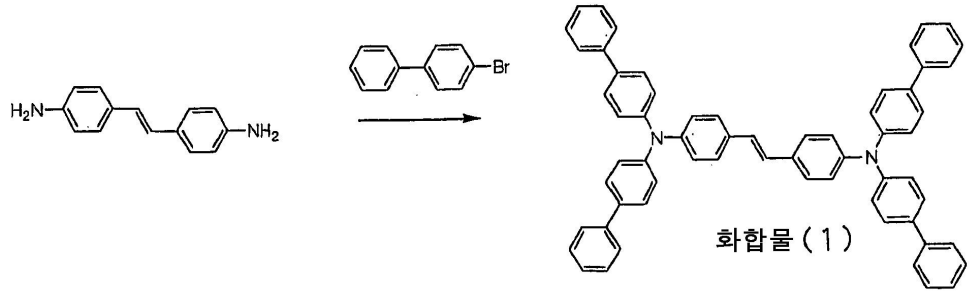
<50> 본 발명의 유기 EL 소자는 예컨대 벽걸이 TV의 플랫 패널 디스플레이 등의 평면 발광체, 복사기, 프린터, 액정 디스플레이의 백라이트 또는 계기류 등의 광원, 표시판, 표지등 등에 이용할 수 있다.

<51> 실시예

<52> 하기 합성예 및 실시예는 본 발명을 구체적으로 예시하기 위한 것이며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 안된다.

<53> 합성예 1(화합물(1))

<54> 이하에 나타내는 반응 경로에 따라 화합물(1)을 합성하였다.

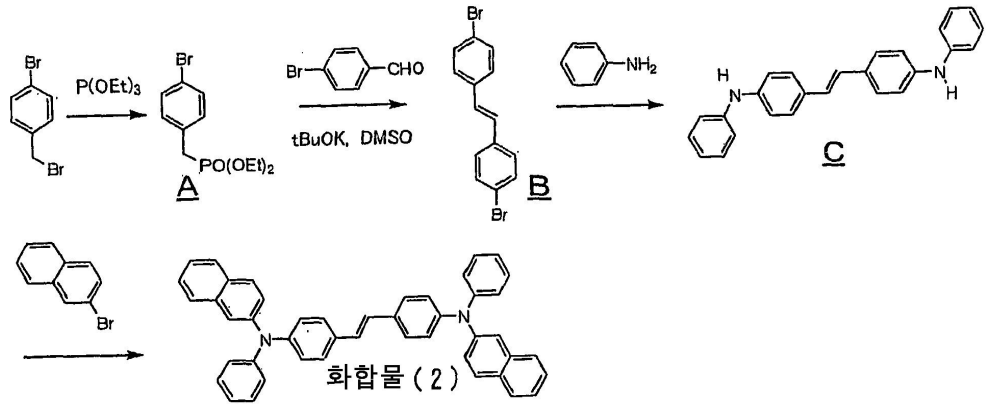


<55>

<56> 아르곤 기류하에, 냉각관이 장착된 200mL들이 3구 플라스크중에 4,4'-디아미노스틸벤 디하이드로클로라이드 2.8g(10mmol), 4-브로모비페닐 10.3g(44mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.14g(1.5mol%), 트리-t-부틸포스핀 0.06g(3mol%), t-부톡시나트륨 4.2g(44mmol), 건조 톨루엔 100mL를 가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료후에, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 메탄올 100mL로 세정하여 황색 분말 4.9g을 수득하였다. 이것은 NMR, IR 및 FD-MS(field desoprtion mass spectrum)의 측정에 의해 화합물(1)임이 확인되었다(수율 60%). 화합물(1)의 NMR 차트를 도 1에 도시한다.

<57> 합성예 2(화합물(2))

<58> 이하에 나타내는 반응 경로에 따라 화합물(2)를 합성하였다.



<59>

<60> 중간체 A의 합성

<61> 용매를 포함하는 플라스크 중에 4-브로모벤질 브로마이드 150g(0.6mol) 및 에틸 포스파이트 299g(1.8mol)을 가하고, 환류하에서 18시간 동안 교반하였다. 반응 종료후, 반응액으로부터 용매를 감압하에 증류 제거하였다. 증류 잔여물을 감압 증류(비점 75℃/2torr)하여 에틸 포스파이트를 제거하여, 증류 잔여물 185g(수율 100%)을 목적물로서 수득하였다.

<62> 중간체 B의 합성

<63> 중간체 A 185g(0.6mol), 4-브로모벤즈알데히드 134g(0.72mol), DMSO 1850mL를 포함하는 용액 중에, t-부톡시칼륨 81g(0.72mol)을 30분 동안 조금씩 첨가하고, 실온에서 18시간 동안 교반하였다. 반응액에 물 3L를 가하여 분산 및 여과한 후, 결정에 두 번째 물 3L를 가하여 분산 및 여과하고, 물, 헥산으로 차례로 세정했다. 이 조질 결정을 에틸 아세테이트로 재결정화시켜 정제하여, 목적하는 중간체 B 151g(수율 74%)을 수득하였다.

<64> 중간체 C의 합성

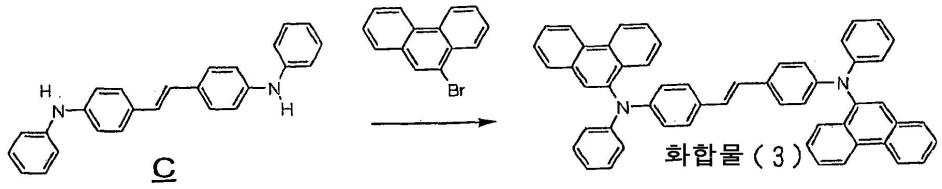
<65> 플라스크 중에 중간체 B 130g(0.38mol), 아닐린 143g(1.54mol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 5.3g(1.5mol%), 트리-t-부틸포스핀 2.3g(3mol%), t-부톡시나트륨 92.4g(0.96mmol) 및 건조 톨루엔 2L를 가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 메탄올로 세정하였다. 이 조질 결정을 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여, 목적하는 중간체 C 50g(수율 36%)을 수득하였다.

<66> 화합물(2)의 합성

<67> 아르곤 기류하, 냉각관이 장착된 200mL들이 3구 플라스크중에, 중간체 C 3.6g(10mmol), 2-브로모나프탈렌 4.6g(22mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.14g(1.5mol%), 트리-t-부틸포스핀 0.06g(3mol%), t-부톡시나트륨 4.2g(44mmol) 및 건조 톨루엔 100mL를 가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 메탄올 100mL로 세정하여 황색 분말 5.2g을 수득하였다. 이것은, NMR, IR 및 FD-MS의 측정에 의해, 화합물(2)임이 확인되었다(수율 85%). 화합물(2)의 NMR 차트를 도 2에 나타낸다.

<68> 합성예 3(화합물(3))

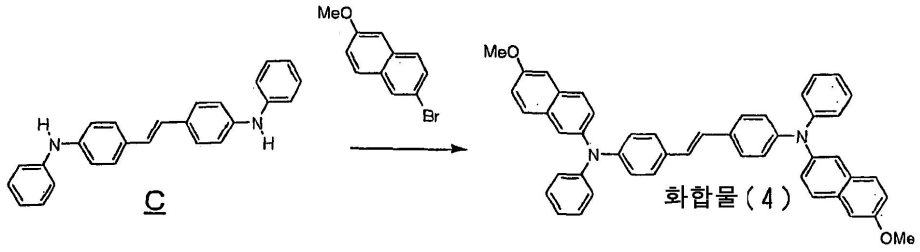
<69> 이하에 나타내는 반응 경로에 따라 화합물(3)을 합성하였다.

<70> 

<71> 아르곤 기류하, 냉각관이 장착된 200mL들이 3구 플라스크중에, 중간체 C 3.6g(10mmol), 9-브로모페난트렌 5.6g(22mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.14g(1.5mol%), 트리-t-부틸포스핀 0.06g(3mol%), t-부톡시나트륨 4.2g(44mmol) 및 건조 톨루엔 100mL를 가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 메탄올 100mL로 세정하여 황색 분말 5.7g을 수득하였다. 이것은, NMR, IR 및 FD-MS의 측정에 의해, 화합물(3)임이 확인되었다(수율 80%). 화합물(3)의 NMR 차트를 도 3에 나타낸다.

<72> 합성예 4(화합물(4))

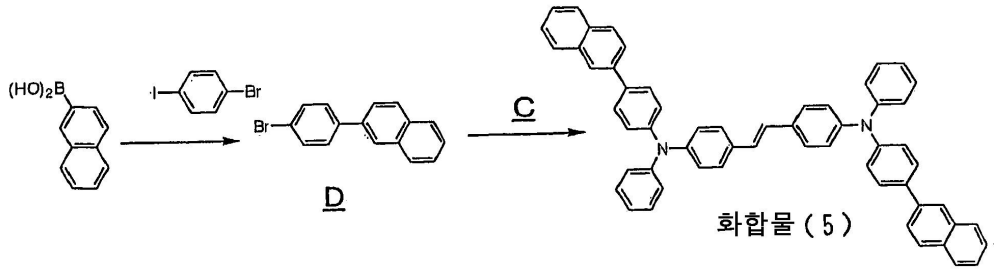
<73> 이하에 나타낸 반응 경로에 따라 화합물(4)를 합성하였다.

<74> 

<75> 아르곤 기류하, 냉각관이 장착된 200mL들이 3구 플라스크중에, 중간체 C 3.6g(10mmol), 2-브로모-6-메톡시나프탈렌 5.2g(22mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.14g(15mol%), 트리-t-부틸포스핀 0.06g(3mol%), t-부톡시나트륨 4.2g(44mmol) 및 건조 톨루엔 100mL를 가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 메탄올 100mL로 세정하여 황색 분말 5.4g을 수득하였다. 이것은, NMR, IR 및 FD-MS의 측정에 의해, 화합물(4)임이 확인되었다(수율 80%). 화합물(4)의 NMR 차트를 도 4에 나타낸다.

<76> 합성예 5(화합물(5))

<77> 이하에 나타내는 반응 경로에 의해서 화합물(5)를 합성하였다.

<78> 

<79> 중간체 D의 합성

<80> 냉각관이 장착된 200mL들이 3구 플라스크중에, p-브로모요오도벤젠 12.5g(44 mmol), 2-나프틸붕산 12.7g(40mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 0.7g(1.5mol%), 탄산나트륨 0.06g(0.12mol), 톨루엔 80mL 및 물 60mL를 가한 후, 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 메탄올 100mL

로 세정했다. 이 조질 결정을, 에틸 아세테이트로 재결정화시켜 정제하여, 목적하는 중간체 D 9.0g(수율 72%)을 수득하였다.

<81> 화합물(5)의 합성

<82> 아르곤 기류하, 냉각관이 장착된 200mL들이 3구 플라스크중에, 중간체 C 3.6g(10mmol), 중간체 D 6.2g(22mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 0.14g(1.5mol%), 트리-t-부틸포스핀 0.06g(3mol%), t-부톡시나트륨 4.2g(44mmol) 및 건조 톨루엔 100mL를 가한 후, 100℃에서 밤새 가열 교반하였다. 반응 종료후, 석출된 결정을 여과하여 분리하고, 메탄올 100mL로 세정하여 황색 분말 6.5g을 수득하였다. 이것은, NMR, IR 및 FD-MS의 측정에 의해, 화합물(5)임이 확인되었다(수율 85%). 화합물(5)의 NMR 차트를 도 5에 나타낸다.

<83> 실시예 1

<84> ITO 투명 전극을 갖는 25mm×75mm×1.1mm 두께의 유리 기판(지오마텍 캄파니(GEOMATEC Company) 제조)을 이소프로필 알코올 속에서 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하였다. 세정후의 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하여, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면상에, 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60nm의 N,N'-비스(N,N'-디페닐-4-아미노페닐)-N,N'-디페닐-4,4'-디아미노-1,1'-비페닐 막(이하, TPD232 막)을 성막하였다. 상기 TPD232 막은, 제 1 정공 주입층(정공 수송층)으로서 기능한다. 다음에, TPD232 막상에 막 두께 20nm의 4.4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 막(이하, NPD 막)을 성막하였다. 이 NPD 막은 제 2 정공 주입층(정공 수송층)으로서 기능한다. 또한, NPD 막상에 막 두께 40nm의 4',4"-비스(2,2-디페닐비닐)-9,10-비페닐(이하, DPVBI)과 상기 화합물(1)을, 화합물(1)의 조성비가 2.5중량%가 되도록 제어하여 2원 증착하여 성막하였다. 이 DPVBI:화합물(1) 막은 발광층으로서 기능한다. 상기 막상에 막 두께 20nm의 트리스(8-퀴놀리놀)알루미늄 막(이하, Alq 막)을 성막하였다. 이 Alq 막은, 전자 주입층으로서 기능한다. 이 다음에 Li(Li원: 사에스 게터즈 캄파니(SAES GETTERS Company) 제조)과 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li 막을 형성하였다. 이 AlqLi 막상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

<85> 이 소자는 직류 전압 6V에서 발광 휘도 275cd/m^2, 발광 효율 4.5cd/A, 색도 (0.15, 0.16)으로 순도가 높은 청색 발광이 얻어졌다. 또한, 초기 휘도를 100cd/m^2로 하여 정전류 구동시켜 수명 시험을 한 결과, 반감수명이 12000시간으로 극히 길었다.

<86> 실시예 2

<87> ITO 투명 전극을 갖는 25mm×75mm×1.1mm 두께의 유리 기판(지오마텍 캄파니 제조)을 이소프로필 알코올 속에서 5분 동안 초음파 세정한 후, 30분 동안 UV 오존 세정하였다. 세정후의 투명 전극 라인을 갖는 유리 기판을 진공 증착 장치의 기판 홀더에 장착하여, 우선 투명 전극 라인이 형성되어 있는 측의 면상에, 상기 투명 전극을 덮도록 막 두께 60nm의 TPD232 막을 성막하였다. 이 TPD232 막은, 제 1 정공 주입층(정공 수송층)으로서 기능한다. 다음에, TPD232 막상에 막 두께 20nm의 NPD 막을 성막하였다. 이 NPD 막은 제 2 정공 주입층(정공 수송층)으로서 기능한다. 또한, NPD 막상에 막 두께 40nm의 4',4"-비스(2,2-디페닐비닐)-9,10-비페닐안트라센(이하, DPVDPAN)과 상기 화합물(2)을, 화합물(2)의 조성비가 2.5중량%가 되도록 제어하여 2원 증착하여 성막하였다. 이 DPVDPAN:화합물(2) 막은 발광층으로서 기능한다. 이 막상에 막 두께 20nm의 Alq 막을 성막하였다. 이 Alq 막은, 전자 주입층으로서 기능한다. 이 다음에 Li(Li원: 사에스 게터즈 캄파니 제조)와 Alq를 2원 증착시켜, 전자 주입층(음극)으로서 Alq:Li 막을 형성하였다. 이 Alq:Li 막상에 금속 Al을 증착시켜 금속 음극을 형성하여 유기 EL 소자를 제조하였다.

<88> 이 소자는 직류 전압 6V에서 발광 휘도 343cd/m^2, 발광 효율 4.1cd/A, 색도 (0.15, 0.16)으로 순도가 높은 청색 발광이 얻어졌다. 또한, 이 소자의 스펙트럼은 약 450nm가 피크로서 청색 발광 소자로서 유용하다. 또한, 초기 휘도를 100cd/m^2로 하여 정전류 구동시켜 수명 시험을 한 결과, 반감수명이 9800시간으로 극히 길었다.

<89> 실시예 3

<90> 실시예 2에 있어서, 상기 화합물(2)를 상기 화합물(3)으로 대체한 것을 제외하고는 동일한 방식으로 유기 EL 소자를 제작했다.

<91> 이 소자는 직류 전압 6V에서 발광 휘도 103cd/m^2, 발광 효율 4.4cd/A, 색도 (0.15, 0.18)로 순도가 높은 청색

발광이 얻어졌다. 또한, 상기 소자의 스펙트럼은 약 460nm가 피크로 청색 발광 소자로서 유용하다. 또한, 초기 휘도를 1000cd/m^2로 하여 정전류 구동시켜 수명 시험을 한 결과, 반감 수명이 16000시간으로 극히 길었다.

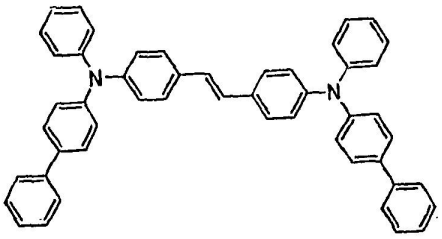
<92> 실시예 4

<93> 실시예 2에 있어서, 상기 화합물(2)를 상기 화합물(4)로 대체한 것을 제외하고는 동일한 방식으로 유기 EL 소자를 제조하였다.

<94> 상기 소자는 직류 전압 6V에서 발광 휘도 62cd/m^2, 발광 효율 4.5cd/A, 색도 (0.15, 0.19)로 순도가 높은 청색 발광이 얻어졌다. 또한, 이 소자의 스펙트럼은 약 460nm가 피크로 청색 발광 소자로서 유용하다. 또한, 초기 휘도를 100cd/m^2로 하여 정전류 구동시켜 수명 시험을 한 결과, 반감 수명이 18000시간으로 극히 길었다.

<95> 비교예 1

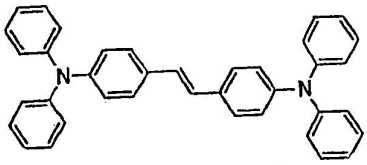
<96> 실시예 1에 있어서, 상기 화합물(1)을 하기 화합물로 대체한 것을 제외하고는 동일한 방식으로 유기 EL 소자를 제조하였다:

<97> 

<98> 상기 소자는 직류 전압 6V에서 발광 효율 3cd/A로 효율이 낮은 청색 발광이 얻어졌다. 또한, 초기 휘도를 100cd/m^2로 하여 정전류 구동시켜 수명 시험을 한 결과, 반감 수명이 2000시간으로 짧았다.

<99> 비교예 2

<100> 실시예 1에 있어서, 상기 화합물(1)을 하기 화합물로 대체한 것을 제외하고는 동일한 방식으로 유기 EL 소자를 제조하였다

<101> 

<102> 상기 소자는 직류 전압 6V에서 발광 효율 2.7cd/A로 효율이 낮은 청색 발광이 얻어졌다. 또한, 초기 휘도를 100cd/m^2로 하여 정전류 구동시켜 수명 시험을 한 결과, 반감 수명이 2300시간으로 짧았다.

도면의 간단한 설명

<103> 도 1은 본 발명의 신규한 스티릴 화합물(1)의 $^1H_{NMR}$ 차트이다.

<104> 도 2는 본 발명의 신규한 스티릴 화합물(2)의 $^1H_{NMR}$ 차트이다.

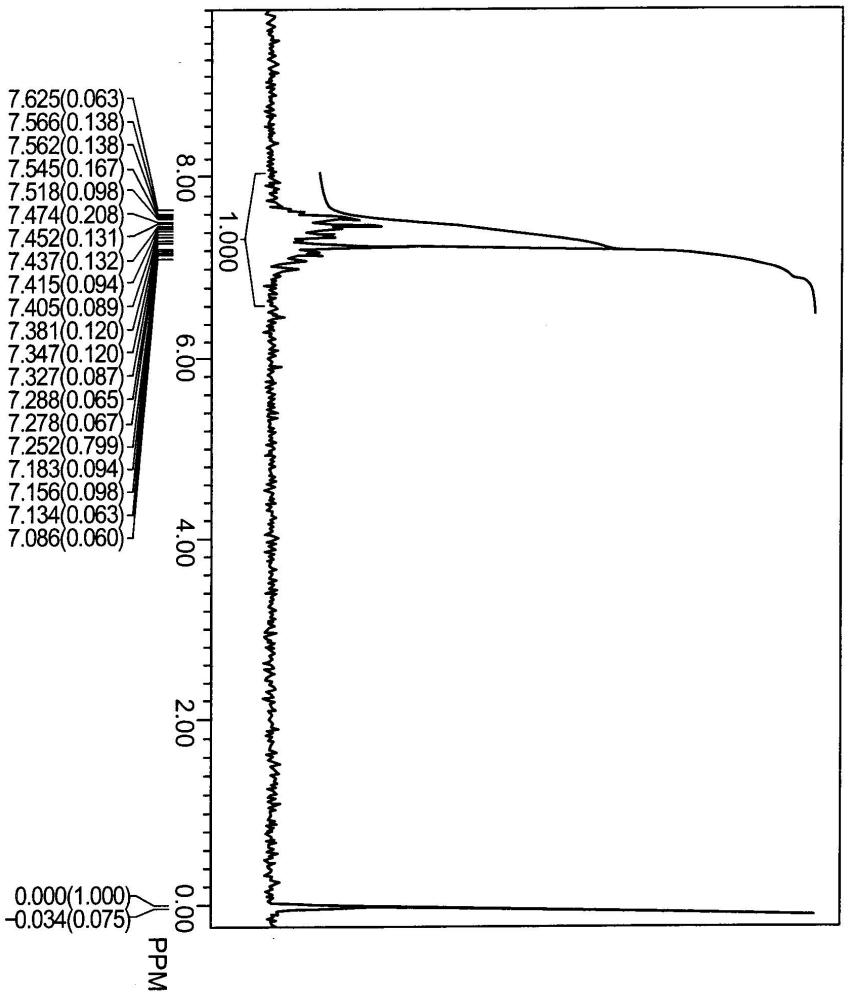
<105> 도 3은 본 발명의 신규한 스티릴 화합물(3)의 $^1H_{NMR}$ 차트이다.

<106> 도 4는 본 발명의 신규한 스티릴 화합물(4)의 $^1H_{NMR}$ 차트이다.

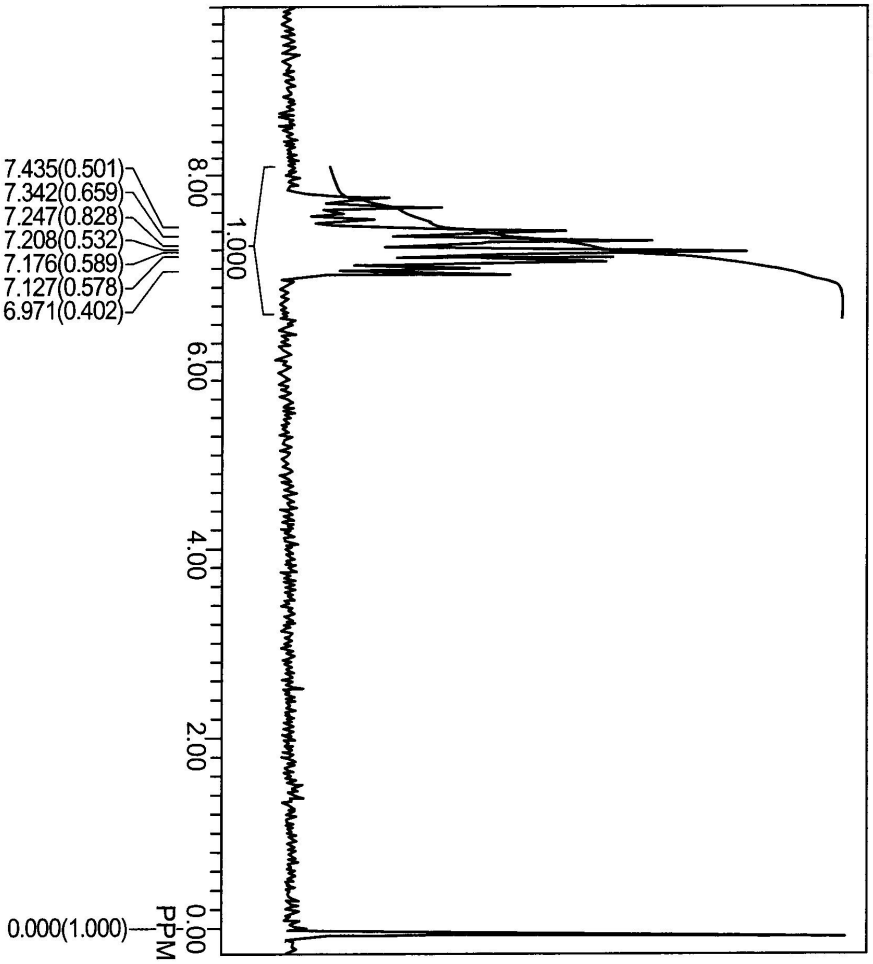
<107> 도 5는 본 발명의 신규한 스티릴 화합물(5)의 $^1H_{NMR}$ 차트이다.

도면

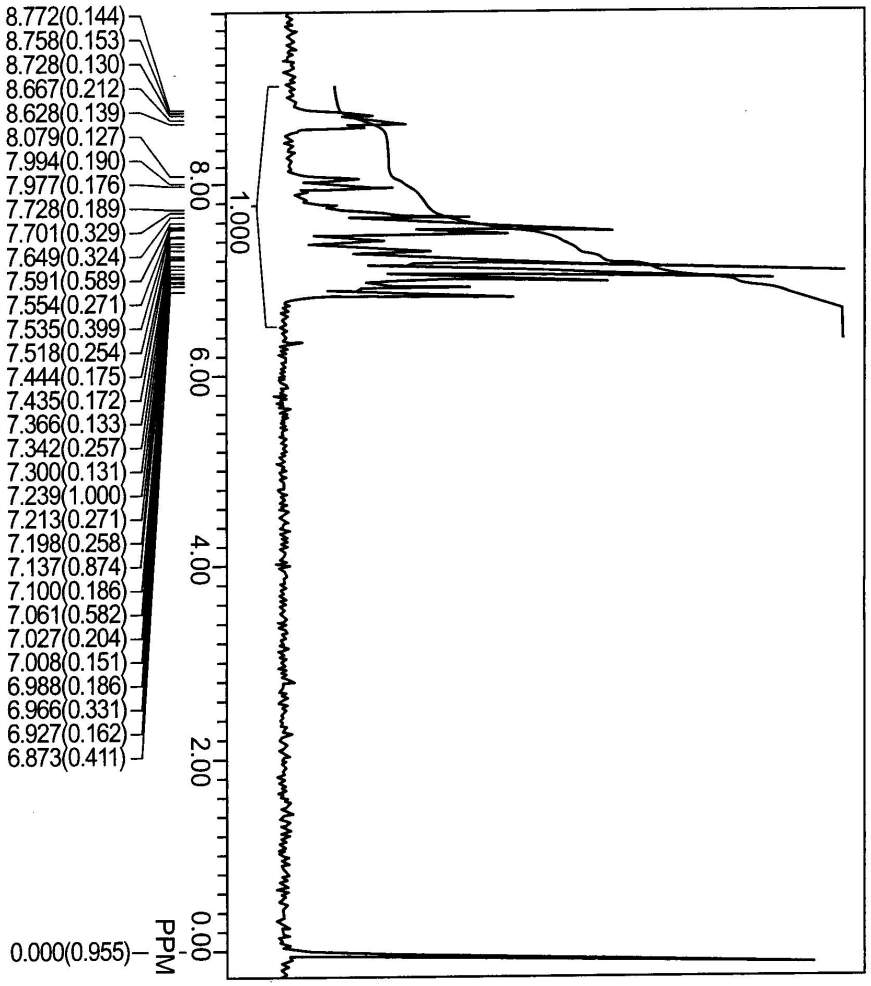
도면1


7.625(0.063)
7.566(0.138)
7.562(0.138)
7.545(0.167)
7.518(0.098)
7.474(0.208)
7.452(0.131)
7.437(0.132)
7.415(0.094)
7.405(0.089)
7.381(0.120)
7.347(0.120)
7.327(0.087)
7.288(0.065)
7.278(0.067)
7.252(0.799)
7.183(0.094)
7.156(0.098)
7.134(0.063)
7.086(0.060)
0.000(1.000)
-0.034(0.075)
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
PPM
1.000

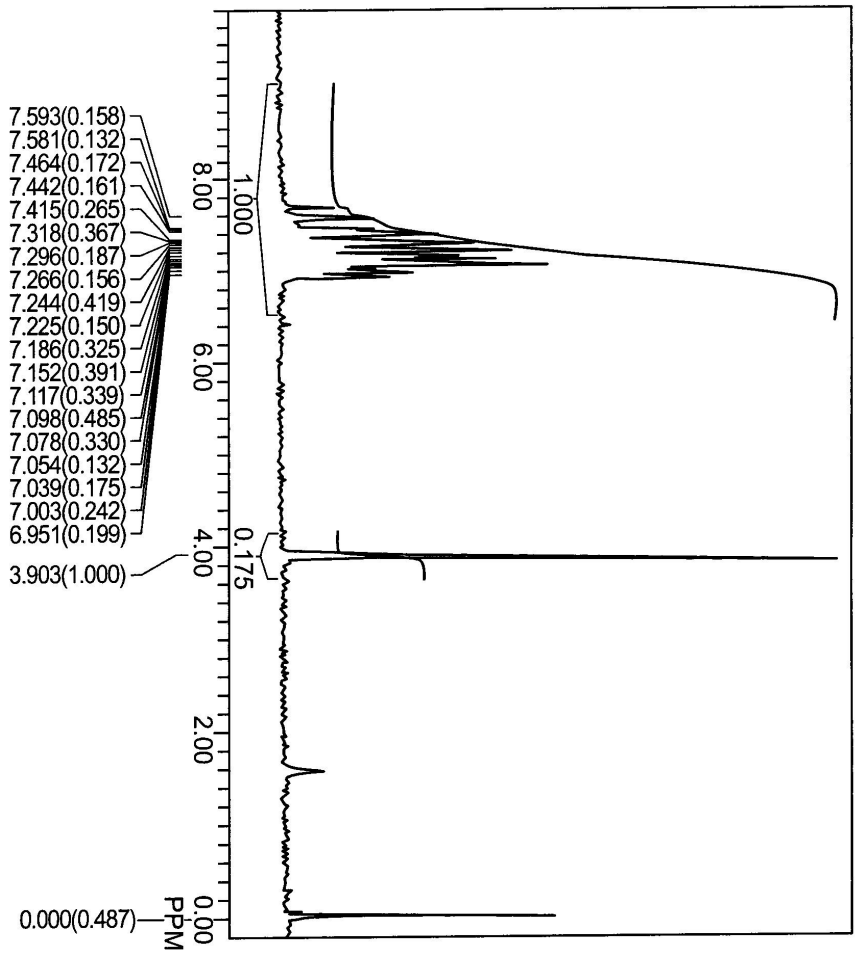
도면2


7.435(0.501)
7.342(0.659)
7.247(0.828)
7.208(0.532)
7.176(0.589)
7.127(0.578)
6.971(0.402)
0.000(1.000)
1.000
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
PPM

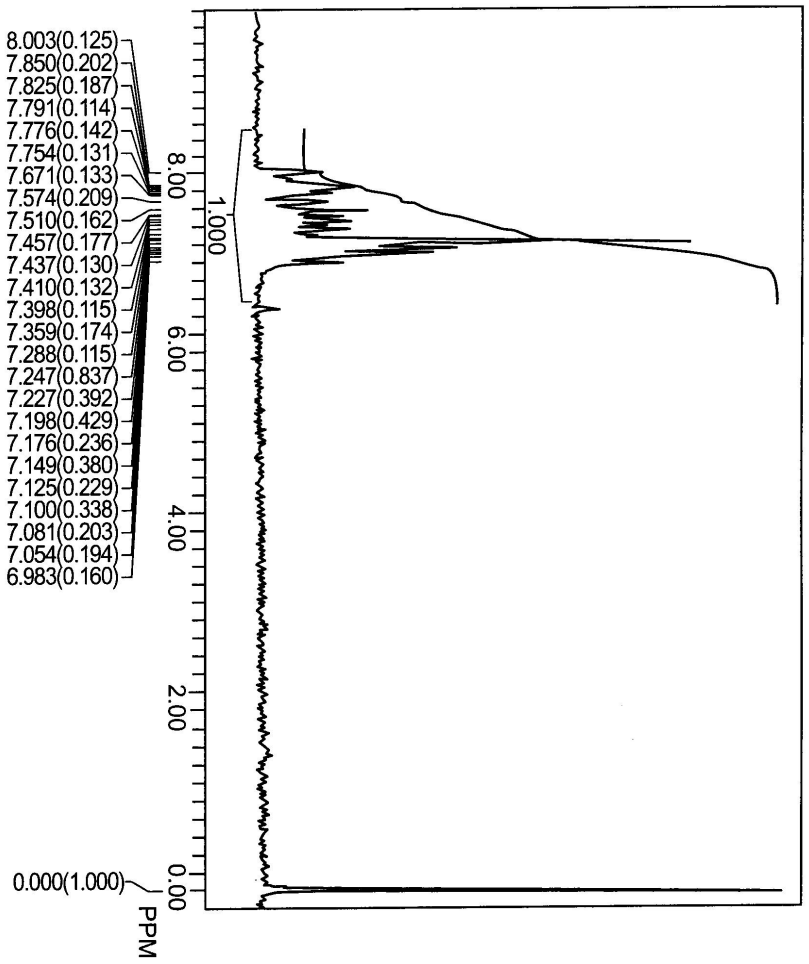
도면3


8.772(0.144)
8.758(0.153)
8.728(0.130)
8.667(0.212)
8.628(0.139)
8.079(0.127)
7.994(0.190)
7.977(0.176)
7.728(0.189)
7.701(0.329)
7.649(0.324)
7.591(0.589)
7.554(0.271)
7.535(0.399)
7.518(0.254)
7.444(0.175)
7.435(0.172)
7.366(0.133)
7.342(0.257)
7.300(0.131)
7.239(1.000)
7.213(0.271)
7.198(0.258)
7.137(0.874)
7.100(0.186)
7.061(0.582)
7.027(0.204)
7.008(0.151)
6.988(0.186)
6.966(0.331)
6.927(0.162)
6.873(0.411)
0.000(0.955)
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
PPM
1.000

도면4


7.593(0.158)
7.581(0.132)
7.464(0.172)
7.442(0.161)
7.415(0.265)
7.318(0.367)
7.296(0.187)
7.266(0.156)
7.244(0.419)
7.225(0.150)
7.186(0.325)
7.152(0.391)
7.117(0.339)
7.098(0.485)
7.078(0.330)
7.054(0.132)
7.039(0.175)
7.003(0.242)
6.951(0.199)
3.903(1.000)
0.000(0.487)
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
PPM
1.000
0.175

도면5


8.003(0.125)
7.850(0.202)
7.825(0.187)
7.791(0.114)
7.776(0.142)
7.754(0.131)
7.671(0.133)
7.574(0.209)
7.510(0.162)
7.457(0.177)
7.437(0.130)
7.410(0.132)
7.398(0.115)
7.359(0.174)
7.288(0.115)
7.247(0.837)
7.227(0.392)
7.198(0.429)
7.176(0.236)
7.149(0.380)
7.125(0.229)
7.100(0.338)
7.081(0.203)
7.054(0.194)
6.983(0.160)
0.000(1.000)
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
1.000
PPM