



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월26일

(11) 등록번호 10-2081041

(24) 등록일자 2020년02월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 401/14 (2006.01) *C07D 209/82* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-0088991
 (22) 출원일자 2012년08월14일
 심사청구일자 2017년08월10일
 (65) 공개번호 10-2013-0020948
 (43) 공개일자 2013년03월04일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-178966 2011년08월18일 일본(JP)
 JP-P-2012-135953 2012년06월15일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120059815 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 가부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼
 일본국 가나가와켄 아쓰기시 하세 398
- (72) 발명자
 오사카 하루에
 일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
 부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
 오사와 노부하루
 일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
 부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
 스즈키 마사토
 일본 243-0036 가나가와켄 아쓰기시 하세 398 가
 부시키가이샤 한도오파이 에네루기 켄큐쇼 내
- (74) 대리인
 장훈

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 지무근

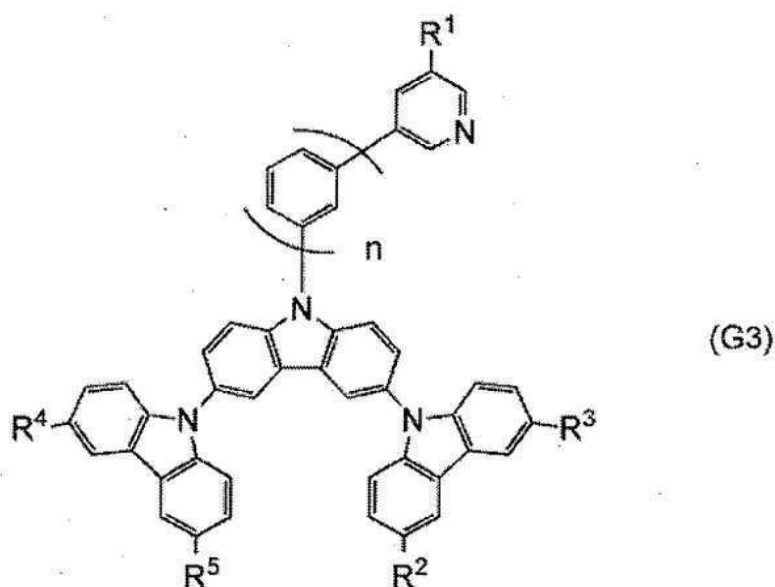
(54) 발명의 명칭 카르바졸 화합물, 발광 소자, 발광 장치, 전자 기기, 및 조명 장치

(57) 요약

본 발명은, 발광성 물질(형광을 발하는 물질, 또는 인광을 발하는 물질)에 대한 호스트 재료로서 사용할 수 있는 신규의 카르바졸 화합물을 제공한다. 또한, 발광 효율이 높은 발광 소자, 소비 전력이 낮은 발광 장치, 전자 기기, 또는 조명 장치를 제공한다.

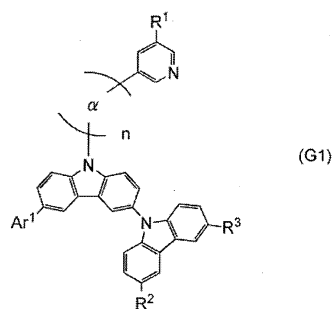
(뒷면에 계속)

대표도



하기 화학식 1로 표기되는 카르바졸 화합물이다.

화학식 1



상기 화학식 중 Ar^1 은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는 카르바졸릴기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R^1 내지 R^3 은 각각 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, α 는 치환 또는 무치환의 페닐렌기, 치환 또는 무치환의 비페닐렌기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n 은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

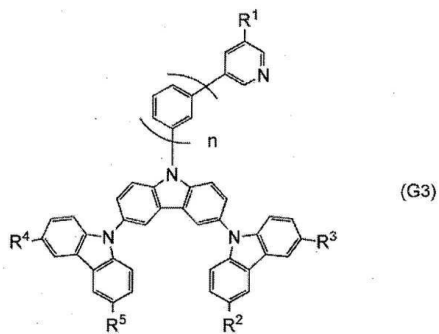
청구항 2

삭제

청구항 3

화학식 5로 나타내어지는, 카르바졸 화합물.

화학식 5



상기 화학식 5에서,

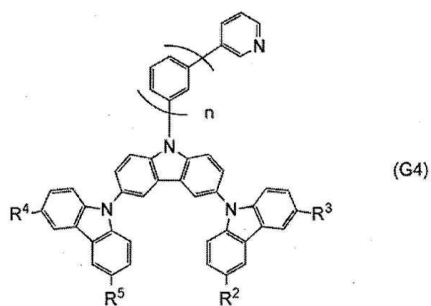
R^1 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 및 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타내고,

n 은 1이다.

청구항 4

화학식 6으로 나타내어지는, 카르바졸 화합물.

화학식 6



상기 화학식 6에서,

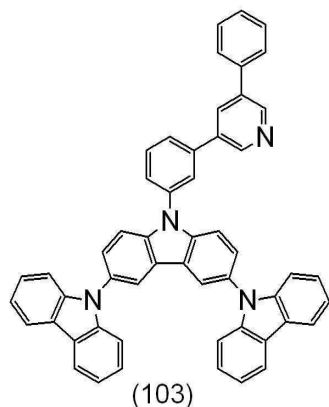
R^2 내지 R^5 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 및 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타내고,

n 은 1이다.

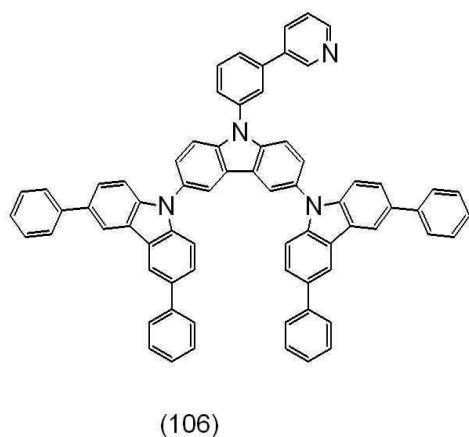
청구항 5

구조식 (103) 또는 (106)으로 나타내어지는, 카르바졸 화합물.

[구조식(103)]



[구조식(106)]



청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

$m/z=574.22$ 의 상기 카르바졸 화합물이 부분 골격을 포함하고,

상기 부분 골격은 LC/MS 분석(양 이온)에 의하여 적어도 $m/z=496$ 부근, $m/z=408$ 부근, $m/z=330$ 부근, $m/z=242$ 부근, 및 $m/z=166$ 부근에서 검출된 프로덕트 이온에 의해 표시되고,

상기 LC/MS 분석에서는, LC분리 후에 상기 카르바졸 화합물에 대하여 70eV의 에너지로 아르곤 가스를 충돌시키는, 카르바졸 화합물.

청구항 7

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

$m/z=574.22$ 의 상기 카르바졸 화합물이 부분 골격을 포함하고,

상기 부분 골격은 TOF-SIMS 분석(양 이온)에 의하여 적어도 $m/z=409$ 부근 및 $m/z=166$ 부근에서 검출된 프로덕트 이온에 의해 표시되고,

상기 TOF-SIMS 분석에서는 1차 이온으로서 Bi_3^{++} 를 사용하고,

상기 카르바졸 화합물은 펄스 폭 7nm 내지 12nm의 펄스 형상으로 상기 1차 이온이 조사되고,

상기 1차 이온의 조사량은 $8.2 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ 이상 $6.7 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ 이하이고,
 가속 전압은 25keV이고,
 전류값은 0.2pA인, 카르바졸 화합물.

청구항 8

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 상기 카르바졸 화합물을 포함한, 발광 소자.

청구항 9

제 8 항에 따른 상기 발광 소자를 포함한, 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

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 형태는, 카르바졸 화합물에 관한 것이다. 또한, 카르바졸 화합물을 사용한 발광 소자, 발광 장치, 전자 기기, 및 조명 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 일렉트로루미네선스(Electroluminescence)를 이용한 발광 소자의 연구개발이 활발히 행하여지고 있다.

이들 발광 소자의 기본적인 구성은, 한 쌍의 전극 간에 발광성 물질을 포함한 층을 끼운 것이다. 이 소자에 전압을 인가함으로써 발광성 물질로부터의 발광을 얻을 수 있다.

[0003] 이와 같은 발광 소자는 자발광(自發光)형이기 때문에, 액정 디스플레이와 비교하여 화소의 시인성(視認性)이 높고, 백 라이트가 불필요한 등의 이점이 있어, 플랫 패널 디스플레이 소자로서 적합하다고 생각된다. 또한, 이와 같은 발광 소자는 박형 경량으로 제작할 수 있다는 큰 이점도 갖는다. 또한, 응답 속도가 상당히 빠른 것도 특징 중 하나이다.

[0004] 그리고, 이들 발광 소자는 막 형상으로 형성할 수 있기 때문에 면 형상의 발광을 용이하게 얻을 수 있다. 따라서, 면 형상의 발광을 이용한 대면적의 소자를 형성할 수 있다. 이 특성은 필라멘트 램프(filament lamp)나 LED로 대표되는 점 광원 또는 형광등으로 대표되는 선 광원에서 얻기 힘든 것이므로, 조명 등에 응용될 수 있는 면 광원으로서의 이용 가치도 높다.

[0005] 이 일렉트로루미네선스를 이용한 발광 소자는, 발광성 물질이 유기 화합물인지, 무기 화합물인지에 따라 크게 분류할 수 있는데, 발광성 물질에 유기 화합물을 사용하는 경우, 발광 소자에 전압을 인가함으로써, 한 쌍의 전극으로부터 전자 및 정공이 각각 발광성의 유기 화합물을 포함하는 층에 주입되어 전류가 흐른다. 그리고, 이들 캐리어(전자 및 정공)에 의하여 발광성의 유기 화합물이 여기 상태를 형성하고, 그 여기 상태가 기저 상태로 돌아갈 때 발광한다.

[0006] 상술한 바와 같은 메커니즘으로, 이와 같은 발광 소자는 전류 여기형 발광 소자라고 불린다. 또한, 유기 화합물이 형성하는 여기 상태의 종류로서는, 일중항 여기 상태(S^*)와 삼중항 여기 상태(T^*)가 가능하고, 일중항 여기 상태로부터의 발광이 형광, 삼중항 여기 상태로부터의 발광이 인광이라고 불리고 있다. 또한, 발광 소자에 있어서의 그 통계적인 생성 비율은, $S^*:T^*=1:3$ 인 것으로 생각되고 있다. 따라서, 인광성 화합물을 사용한 발광 소자는, 형광성 화합물을 사용한 경우의 발광 소자와 비교하여 그 발광 효율을 3배 내지 4배로 할 수 있다고 하며, 근년에 들어 인광성 화합물을 사용한 고효율의 발광 소자의 개발이 더 활발히 진행되고 있다.

[0007] 이와 같은 인광성 화합물을 사용한 발광 소자에 있어서, 인광성 화합물의 농도 소광(消光)이나 3중항-3중항 소멸로 인한 소광을 억제하기 위하여 다른 화합물로 이루어지는 매트릭스 중에 인광성 화합물이 분산되도록 하여 발광층을 형성하는 경우가 많다. 이 때, 매트릭스가 되는 화합물은 호스트 재료라고 불리고, 매트릭스 중에 분산되는 인광성 화합물 등은 게스트 재료라고 불린다.

[0008] 또한, 인광성 화합물을 게스트 재료로 하는 경우, 호스트 재료에 필요한 성질은, 인광성 화합물보다 큰 3중항 여기 에너지(기저 상태와 3중항 여기 상태 사이의 에너지 차이)를 갖는 것이지만, 발광 소자의 소자 특성을 더 향상시키기 위해서는, 게스트 재료에 최적인 호스트 재료를 사용하는 것이다. 따라서, 인광성 화합물을 사용한 고효율의 발광 소자의 개발에 있어서, 인광성 화합물에 대한 호스트 재료로서 사용할 수 있는 신규 물질의 개발도 매우 중요시되고 있다(예를 들어, 특허 문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본국 특개2009-227604호 공보

발명의 내용

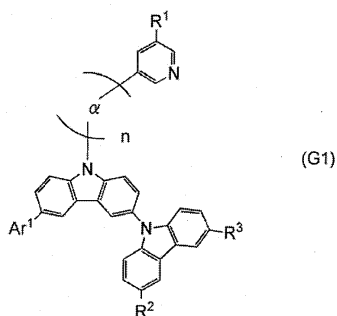
해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 형태에서는, 발광성 물질(형광을 발하는 물질, 또는 인광을 발하는 물질)에 대한 호스트 재료로서 사용할 수 있는 신규의 카르바졸 화합물을 제공한다. 또한, 본 발명의 일 형태에서는, 정공 수송성 및 전자 수송성의 양쪽 모두를 구비한, 소위 바이폴러성을 갖는 신규 카르바졸 화합물을 제공한다. 또한, 본 발명의 일 형태는, 발광 효율이 높은 발광 소자를 제공한다. 또한, 소비 전력이 낮은 발광 장치, 전자 기기, 또는 조명 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 형태는, 카르바졸 화합물이다. 따라서, 본 발명의 구성은, 하기 화학식 1로 표기되는 카르바졸 화합물(G1)이다.

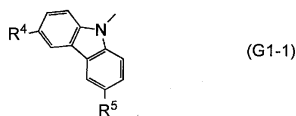
화학식 1



[0012]

[0013] 다만, 화학식 중 Ar^1 은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는 하기 화학식 2로 표기되는 카르바졸릴기(G1-1) 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R^1 내지 R^3 은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, α 는 치환 또는 무치환의 페닐렌기, 치환 또는 무치환의 비페닐렌기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n 은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

화학식 2

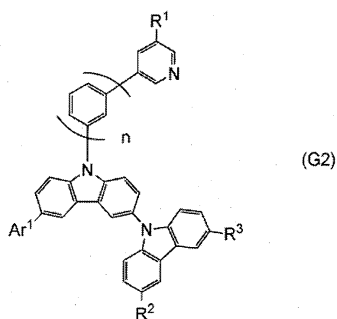


[0014]

[0015] 다만, 화학식 중 R^4 및 R^5 는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0016] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 하기 화학식 3으로 표기되는 카르바졸 화합물(G2)이다.

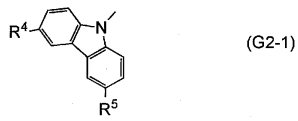
화학식 3



[0017]

[0018] 다만, 화학식 중 Ar^1 은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는 하기 화학식 4로 표기되는 카르바졸릴기(G2-1) 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R^1 내지 R^3 은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n 은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

화학식 4

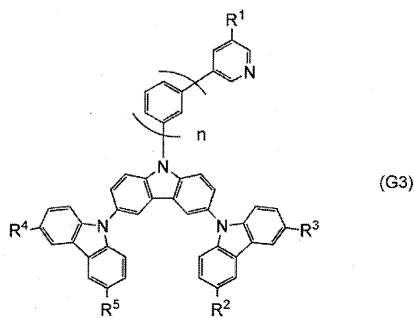


[0019]

[0020] 다만, 화학식 중 R^4 및 R^5 는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다.

[0021] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 하기 화학식 5로 표기되는 카르바졸 화합물(G3)이다.

화학식 5

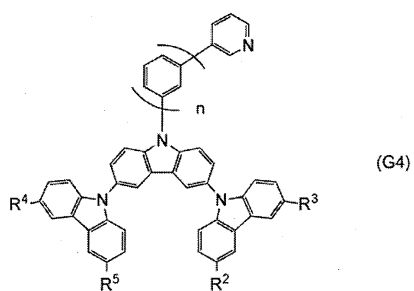


[0022]

[0023] 다만, 화학식 중 R^1 내지 R^5 는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

[0024] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 하기 화학식 6으로 표기되는 카르바졸 화합물(G4)이다.

화학식 6

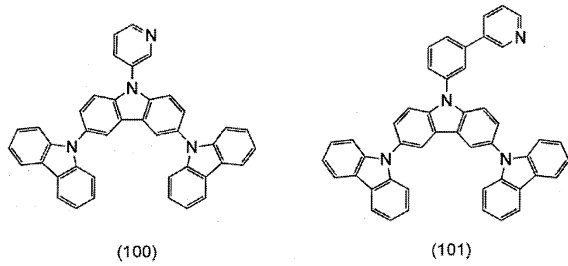


[0025]

[0026] 다만, 화학식 중 R^2 내지 R^5 는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

[0027] 또한, 본 발명의 다른 일 형태는, 하기 구조식(100) 또는 구조식(101)으로 표기되는 카르바졸 화합물이다.

[0028] [구조식(100), 구조식(101)]



[0029]

[0030] 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 정공 수송성 및 전자 수송성의 양쪽 모두를 구비한, 소위 바이폴러성을 갖는다. 또한, 열물성(thermophysical property)이 양호하고, 아모퍼스성(amorphousness)이 높은 것이 특징이다. 따라서, 발광 소자의 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 카르바졸의 3위치(또는 3위치와 6위치)나, 피리딘기 또는 피리딘을 포함하는 아릴기에 카르바졸의 9위치가 결합한다. 카르바졸이 9위치로 결합하는 구조를 갖기 때문에, 다른 치환기(카르바졸이나, 피리딘을 포함하는 아릴기)로의 공액의 확대를 억제할 수 있다. 그래서, 발광층이 호스트 재료와 게스트 재료(발광 재료)의 조합에 의하여 구성되는 경우에, 비교적 단파장의 발광 재료에 대한 호스트 재료로서도 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 형광성을 갖기 때문에, 발광층에서의 발광성 물질로서도 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 사용한 발광 소자도 포함하는 것으로 한다.

[0031]

즉, 본 발명의 다른 구성은, 한 쌍의 전극간에 EL층을 갖는 발광 소자로서, EL층에 포함되는 발광층, 및 정공 수송층 중 적어도 하나에 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0032]

또한, 본 발명의 일 형태는 발광 소자를 갖는 발광 장치 뿐만 아니라, 발광 장치를 갖는 전자 기기 및 조명 장치도 범주에 포함하는 것이다. 따라서, 본 명세서에 있어서의 발광 장치란, 화상 표시 디바이스, 발광 디바이스, 또는 광원(조명 장치를 포함함)을 가리킨다. 또한 발광 장치에 코넥터, 예를 들어, FPC(Flexible Printed Circuit) 또는 TAB(Tape Automated Bonding) 테이프 또는 TCP(Tape Carrier Package)가 장착된 모듈, TAB 테이프나 TCP의 끝에 프린트 배선판이 제공된 모듈, 또는 발광 소자에 COG(Chip On Glass) 방식에 의하여 IC(집적 회로)가 직접 실장된 모듈도 모두 발광 장치에 포함하는 것으로 한다.

발명의 효과

[0033]

본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 S1 준위가 높기 때문에, 형광을 발하는 물질용의 호스트 재료로서는, 가시 영역의 발광 영역에서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 T1 준위가 높기 때문에, 인광을 발하는 물질에 대한 호스트 재료로서 사용하는 경우에는, 가시 영역의 발광 영역에서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은, 바이폴러성을 나타내기 때문에 발광 소자의 EL층을 구성하는 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층 등에 사용하여 발광 소자를 형성함으로써, 발광 효율이 높은 발광 소자를 형성할 수 있다. 또한, 이와 같은 발광 소자를 적용함으로써, 소비 전력이 적고, 구동 전압이 낮은 발광 장치, 전자 기기, 및 조명 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034]

도 1은 발광 소자의 구조에 대하여 설명하는 도면.

도 2는 발광 소자의 구조에 대하여 설명하는 도면.

도 3a 및 도 3b는 발광 소자의 구조에 대하여 설명하는 도면.

도 4는 발광 장치에 대하여 설명하는 도면.

도 5a 및 도 5b는 발광 장치에 대하여 설명하는 도면.

도 6a 내지 도 6d는 전자 기기에 대하여 설명하는 도면.

도 7은 조명 기구에 대하여 설명하는 도면.

도 8a 및 도 8b는 구조식(100)에 나타낸 카르바졸 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 차트.

도 9a 및 도 9b는 구조식(100)에 나타낸 카르바졸 화합물의 자외·가시 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼.

도 10은 발광 소자에 대하여 설명하는 도면.

도 11은 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 휘도-전류 효율 특성을 도시한 도면.

도 12는 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 휘도-색도 특성을 도시한 도면.

도 13은 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 휘도-파워 효율 특성을 도시한 도면.

도 14는 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 발광 스펙트럼을 도시한 도면.

도 15는 발광 소자 1의 신뢰성을 도시한 도면.

도 16은 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 휘도-전류 효율 특성을 도시한 도면.

도 17은 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 휘도-색도 특성을 도시한 도면.

도 18은 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 휘도-파워 효율 특성을 도시한 도면.

도 19는 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 발광 스펙트럼을 도시한 도면.

도 20은 발광 소자 2의 신뢰성을 도시한 도면.

도 21a 및 도 21b는 구조식(101)에 나타낸 카르바졸 화합물의 $^1\text{H-NMR}$ 차트.

도 22는 구조식(100)에 나타낸 카르바졸 화합물의 LC/MS 측정 결과를 도시한 도면.

도 23은 구조식(100)에 나타낸 카르바졸 화합물의 TOF-SIMS(양 이온)의 측정 결과를 도시한 도면.

도 24는 구조식(100)에 나타낸 카르바졸 화합물의 TOF-SIMS(음 이온)의 측정 결과를 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

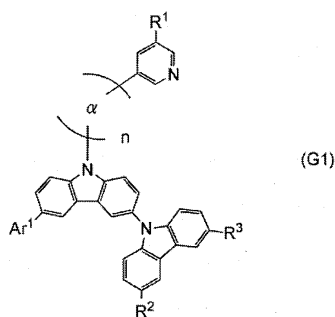
[0035] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명은 이하의 설명으로 한정되지 않고, 본 발명의 취지 및 그 범위로부터 이탈하지 않고 그 형태 및 상세를 여러 가지로 변경할 수 있는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태의 기재 내용으로 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[0036] (실시형태 1)

[0037] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물에 대하여 설명한다.

[0038] 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은, 하기 화학식 1로 표기된다.

[0039] 화학식 1

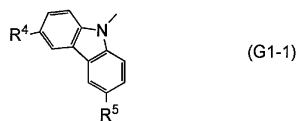


[0040]

[0041] 화학식 1에 있어서, Ar¹은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는 하기 화학식 2로 표기되는 카르바졸릴기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, R¹ 내지 R³은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, α는 치환 또는 무치환의 페닐렌기, 치환 또는 무치환의 비페닐렌기 중 어느 하

나를 나타낸다. 또한, n은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

[0042] 화학식 2



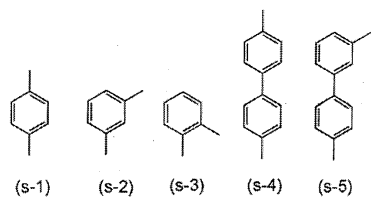
[0043]

[0044] 또한, 화학식 2에 있어서 R^4 및 R^5 는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다.

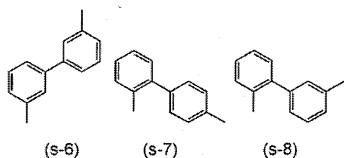
[0045] 또한, 상기 화학식 2에서의 피리딘 골격의 치환 위치는 피리딘 골격의 3위치(또는 3위치와 5위치)이다. 2위치(또는 2위치와 5위치)인 경우보다 캐리어(전자) 수송성이 높고, 구동 전압을 낮게 억제할 수 있어 적합하다.

[0046] 또한, 화학식 1 중 α 로 나타내는 치환 또는 무치환의 페닐렌기, 치환 또는 무치환의 비페닐렌기의 구체적인 예로서는, 하기 구조식(s-1) 내지 구조식(s-8) 중 어느 하나를 들 수 있다. α 에는, 치환기로서 탄소수 1 내지 6인 알킬기가 하나 내지 복수로 결합하여도 좋다. α 가 치환기를 갖는 경우에는, 입체적인 구조가 됨으로써 막질의 향상을 기대할 수 있어 바람직하다. 또한, 유기 용제에의 용해성이 향상되고, 합성이 간편하게 되는 것이나, 습식법을 이용한 성막이 양호하게 되는 것을 기대할 수 있어 바람직하다. 한편, α 가 무치환인 경우에는 캐리어 수송성의 향상을 기대할 수 있어 바람직하다.

[0047] [구조식(s-1) 내지 구조식(s-8)]



[0048]

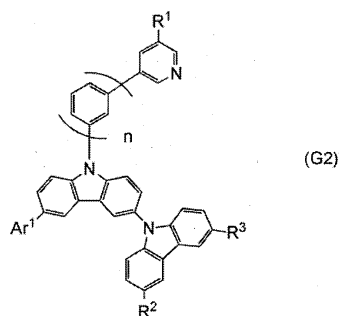


[0049]

[0050] 상기 구조식 중 구조식(s-2), 구조식(s-3), 구조식(s-5) 내지 구조식(s-8)과 같이, 메타 위치나 오르토 위치에서 결합되어 있는 쪽이 공액이 넓어지기 어려워, 바람직하다. 또한, 구조도 입체적인 구조가 되어 바람직하다. 구조식(s-1)이나 구조식(s-4)과 같이, 파라 위치에서 결합되어 있는 쪽이 캐리어 수송성이 향상되어 신뢰성이 양호하게 되는 것을 기대할 수 있어 바람직하다.

[0051] 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은, 하기 화학식 3으로 표기된다.

[0052] 화학식 3

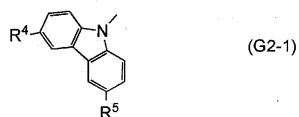


[0053]

[0054] 화학식 3에 있어서, Ar^1 은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 또는 하기 화학식 4로 표기되는 카르바졸릴기 중

어느 하나를 나타낸다. 또한, R^1 내지 R^3 은 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n 은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

[0055] 화학식 4



[0056]

또한, 화학식 4에 있어서 R^4 및 R^5 는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다.

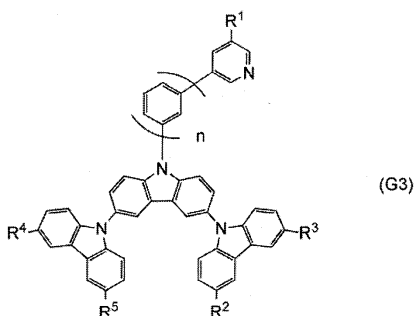
[0058]

또한, 화학식 3에 있어서의 Ar^1 이 수소인 경우에는, HOMO 준위와 LUMO 준위 사이의 밴드갭(Bg)이 넓게 되기 때문에, 상기 카르바졸 화합물은 더 단파장의 발광 재료의 호스트 재료로서 사용하는 경우에 바람직하다. 한편, 화학식 3에 있어서의 Ar^1 이 화학식 4로 표기되는 카르바졸 골격을 갖는 경우에는, 캐리어 수송성이 높아져 바람직하다. 더구나, R^2 및 R^4 , R^3 및 R^5 가 같은 치환기인 경우에는, 합성이 간편하게 되어 바람직하다(또한, R^2 내지 R^5 가 수소이면 합성이 더 간편하게 되어 바람직하다).

[0059]

또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은, 하기 화학식 5로 표기된다.

[0060] 화학식 5



[0061]

화학식 5에 있어서, R^1 내지 R^5 는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n 은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

[0063]

또한, 화학식 5에 있어서, R^1 은 수소이면 T1 준위가 더 높아지고, 그 카르바졸 화합물은 단파장의 인광 발광 재료의 호스트로서 적합하다. 마찬가지로, R^2 내지 R^5 도 수소이면 T1 준위가 더 높아지고, 그 카르바졸 화합물은 단파장의 인광 발광 재료의 호스트 재료로서 적합하다. 한편, 화학식 5에 있어서 R^2 내지 R^5 가 페닐기나 비페닐기 등의 아릴기인 경우에는, 캐리어 수송성(특히, 홀 수송성)이 더 향상되어(특히, 홀 수송성) 바람직하다. 이때, 비페닐기는 메타비페닐기 또는 오르토비페닐기이면 T1 준위가 더 높고, 밴드갭(Bg)이 넓어져 바람직하다.

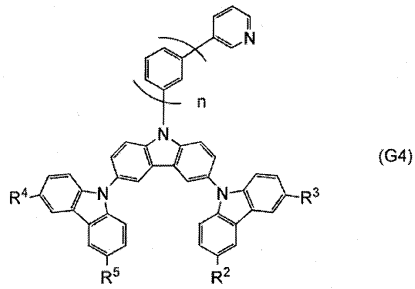
[0064]

또한, 화학식 5에 있어서, n 은 1 이상이면 전자 수송 골격인 피리딘과 홀 수송 골격인 카르바졸 사이의 공액이 넓어지기 어려워 바람직하다. 그 만큼 T1 준위가 높아져 바람직하다.

[0065]

또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 하기 화학식 6으로 표기된다.

[0066] 화학식 6

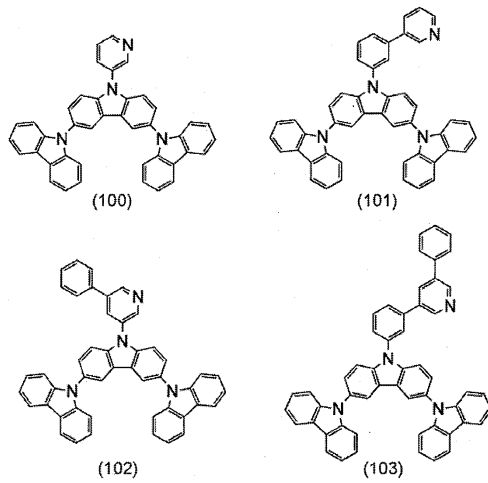


[0067]

[0068] 화학식 6에 있어서, R² 내지 R⁵는 수소, 치환 또는 무치환의 페닐기, 치환 또는 무치환의 비페닐기 중 어느 하나를 나타낸다. 또한, n은 0, 1, 2 중 어느 하나이다.

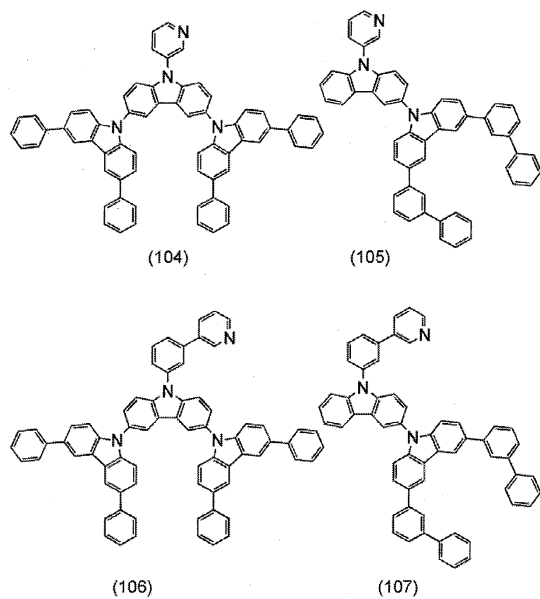
[0069] 다음에, 상술한 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물의 구체적인 구조식을 나타낸다(하기 구조식(100) 내지 구조식(111)). 다만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

[0070] [구조식(100) 내지 구조식(103)]



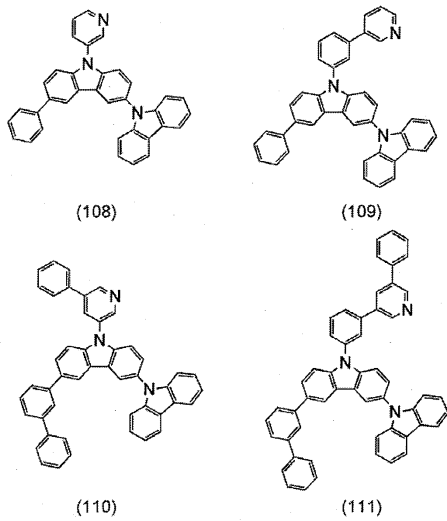
[0071]

[0072] [구조식(104) 내지 구조식(107)]



[0073]

[0074] [구조식(108) 내지 구조식(111)]



[0075]

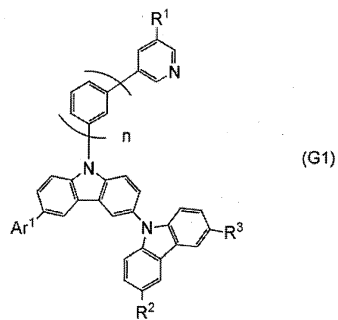
[0076] 또한, 상기 구조식(100) 내지 구조식(111)으로 표기되는 카르바졸 화합물은, 바이폴러성이 우수한 신규 물질이다. 구체적으로는, 피라지딘 골격은 전자 수송성이 우수한 골격이고, 카르바졸 골격은 홀 수송성이 우수한 골격이다.

[0077] 다음에, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물의 합성 방법의 일례로서, 화학식 1로 표기되는 카르바졸 화합물의 합성 방법에 관하여 설명한다.

[0078] <<화학식 1로 표기되는 카르바졸 화합물의 합성법>>

[0079] 하기 화학식 1로 표기되는 카르바졸 화합물의 합성 방법의 일례에 대하여 설명한다.

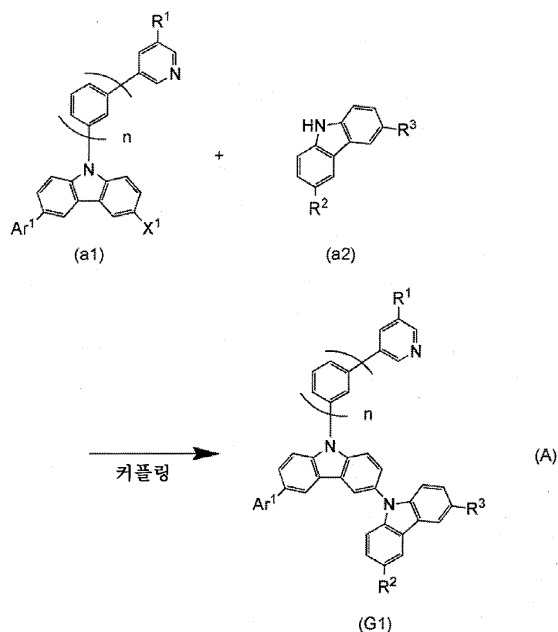
[0080] 화학식 1



[0081]

[0082] 화학식 1로 표기되는 카르바졸 화합물의 합성 방법을, 이하의 반응식 A로 표기한다.

[0083] 반응식 A



[0084]

[0085] 또한, Ar^1 , R^1 내지 R^3 은 상술한 화학식 1과 마찬가지로의 치환기이다. 또한, n 에 대해서도 마찬가지이고, 각각 독립적으로 0 내지 2이다. 또한, X^1 은 할로젠기를 나타내고, 반응성의 높이에 따라 아이오딘, 브롬, 염소의 순서인 것이 바람직하다.

[0086]

상기 반응식 A에 표기되는 합성 방법에서는, 할로젠화 카르바졸 화합물(a1)과 카르바졸 화합물(a2)을 커플링시킴으로써, 상기 화학식 1로 표기되는 카르바졸 화합물(G1)을 얻을 수 있다.

[0087]

또한, 반응식 A에 표기되는 할로젠기를 갖는 아릴 화합물과 카르바졸의 9위치의 커플링 반응에는 다양한 반응 조건이 있지만, 그 일례로서는 염기 존재하에서 금속 촉매를 사용한 부크발트-하트비그(Buchwald-Hartwig) 반응을 사용할 수 있다.

[0088]

부크발트 하트비그 반응에서는, 금속 촉매로서는 팔라듐 촉매를 사용할 수 있고, 팔라듐 촉매로서는 팔라듐 착체와 그 배위자의 혼합물을 사용할 수 있다. 팔라듐 착체로서는, 비스(디벤질리덴아세톤) 팔라듐(0), 초산 팔라듐(II) 등을 들 수 있다. 또한, 배위자로서는 트라이(*tert*-부틸)포스파인이나, 트라이(*n*-헥실)포스파인이나, 트라이시클로헥실포스파인이나, 1,1-비스(다이페닐포스포노)페로센(약칭: DPPF) 등을 들 수 있다. 또한, 염기로서 사용할 수 있는 물질로서는, 나트륨 *tert*-부톡시드 등의 유기 염기, 탄산 칼륨 등의 무기 염기 등을 들 수 있다. 또한, 이 반응은 용액 중에서 행하는 것이 바람직하고, 사용할 수 있는 용매로서는 톨루엔, 자일렌, 벤젠 등을 들 수 있다. 다만, 사용할 수 있는 촉매 및 그 배위자, 염기, 용매는 이들에 한정되지 않는다. 또한, 이 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0089]

또한, 상기 반응식 A에 있어서의 다른 커플링 방법으로서, 울만 반응(Ullmann reaction)을 사용할 수도 있다. 이 경우에는, 금속 촉매로서 구리 촉매를 사용한다(예를 들어, 아이오딘화 구리(I), 또는 초산 구리(II) 등). 또한, 염기로서 사용할 수 있는 물질로서는, 탄산 칼륨 등의 무기 염기를 들 수 있다. 또한, 이 반응은 용액 중에서 행하는 것이 바람직하고, 사용할 수 있는 용매로서는 1,3-다이메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미다인은(약칭: DMPU), 톨루엔, 자일렌, 벤젠 등을 들 수 있다. 다만, 사용할 수 있는 촉매, 염기, 용매는 이들에 한정되지 않는다. 또한, 이 반응은 질소나 아르곤 등 불활성 분위기하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0090]

또한, 울만 반응에는 반응 온도가 100℃ 이상이면 더 짧은 시간에, 또 더 높은 수율로 목적물을 얻을 수 있기 때문에, DMPU, 자일렌 등 비점(沸點)이 높은 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 반응 온도는 150℃ 이상의 온도가 더 바람직하기 때문에, DMPU를 사용하는 것이 더 바람직하다.

[0091]

또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물의 합성 방법으로서, 그 일례로서 상술한 상기 반응식 A를 사용하는 것이 간편하며 적합하다. 또한, 상기 반응식 A에 있어서의 할로젠화 카르바졸 화합물(a1)의 합성에서는, 카르바졸 골격의 3위치(또는 3위치 및 6위치)가 수소인 것을 할로젠화체로 반응시킴으로써, 이 3위치(또는 3위치

및 6위치)를 특이적으로 할로겐화할 수 있고, 수율 좋게 합성할 수 있다(이 때, 할로겐화 카르바졸 화합물(a1)과 같이 이미 9위치에 아릴기가 결합되어 있어도, 이 아릴기가 할로겐화하기 어렵다). 또한, 할로겐화 카르바졸 화합물(a1)은 이미 9위치에 아릴기가 결합되어 있기 때문에, 카르바졸 화합물(a2)과 커플링시킬 때, 순도 및 수율 좋게 반응시킬 수 있어 바람직하다(할로겐화 카르바졸 화합물(a1)의 3위치(또는 3위치 및 6위치)에 할로겐화 카르바졸 화합물(a1)의 9위치가 결합되는 부반응이 일어나지 않는다). 또한, 할로겐화제로서는 N-브로모숙신산이미드(약칭: NBS)나 브롬, 아이오딘 등을 들 수 있다.

[0092] 다만, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물의 합성 방법으로서, 그 이외에도 할로겐화 카르바졸 화합물(a1)의 9위치에, 피리딘을 포함하는 아릴기 대신에 보호기를 결합시킨 후, 할로겐화 카르바졸 화합물(a1)의 3위치(또는 3위치 및 6위치)에 카르바졸 화합물(a2)을 커플링시키고, 그 다음에 이 9위치의 보호기를 분리하여 이 9위치에 목적의 피리딘을 포함하는 아릴기를 커플링시키는 방법 등이 있다. 따라서, 본 발명은 상기 합성법에 한정되지 않고, 다른 어떤 합성 방법에 의하여 합성되어도 좋다.

[0093] 상술한 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 S1 준위가 높기 때문에, 형광을 발하는 물질용의 호스트 재료로서는, 가시 영역의 발광 영역에서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 T1 준위가 높기 때문에, 인광을 발하는 물질에 대한 호스트 재료로서 사용하는 경우에는, 가시 영역의 발광 영역에서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 바이폴러성이 우수하기 때문에, 발광 소자에서의 캐리어 수송성 재료로서 이용할 수 있다.

[0094] 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 사용함으로써, 발광 효율이 높고, 구동 전압의 상승을 최소한으로 억제한 발광 소자를 실현할 수 있다. 또한, 이와 같은 발광 소자를 적용함으로써, 소비 전력이 낮은 발광 장치, 전자 기기, 또는 조명 장치를 실현할 수 있다.

[0095] 본 실시형태에 나타난 구성은, 다른 실시형태에 나타난 구성과 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0096] (실시형태 2)

[0097] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태로서 실시형태 1에서 나타난 카르바졸 화합물을 사용할 수 있는 발광 소자에 대하여 도 1을 사용하여 설명한다.

[0098] 본 실시형태에 나타난 발광 소자는 도 1에 도시된 바와 같이 한 쌍의 전극(제 1 전극(양극)(101)과 제 2 전극(음극)(103)) 사이에 발광층(113)을 포함하는 EL층(102)이 끼워지고, EL층(102)은 발광층(113) 외에도 정공(또는, 홀) 주입층(111), 정공(또는, 홀) 수송층(112), 전자 수송층(114), 전자 주입층(115), 전하 발생층(E)(116) 등을 포함하여 형성된다.

[0099] 이와 같은 발광 소자에 대하여 전압을 인가함으로써 제 1 전극(101) 측으로부터 주입된 정공과 제 2 전극(103) 측으로부터 주입된 전자가 발광층(113)에서 재결합하여 발광층(113)에 포함되는 물질을 여기 상태로 만든다. 그리고, 여기 상태의 물질이 기저 상태로 되돌아올 때 발광한다.

[0100] 또한, EL층(102)에서의 정공 주입층(111)은 정공 수송성이 높은 물질과 엑셉터성 물질을 포함하는 층으로, 엑셉터성 물질에 의하여 정공 수송성이 높은 물질로부터 전자가 추출됨으로써 정공(홀)이 발생된다. 따라서, 정공 주입층(111)으로부터 정공 수송층(112)을 통하여 정공이 발광층(113)으로 주입된다.

[0101] 또한, 전하 발생층(E)(116)은 정공 수송성이 높은 물질과 엑셉터성 물질을 포함하는 층이다. 엑셉터성 물질에 의하여 정공 수송성이 높은 물질로부터 전자가 추출되므로, 추출된 전자가 전자 주입성을 갖는 전자 주입층(115)으로부터 전자 수송층(114)을 통하여 발광층(113)으로 주입된다.

[0102] 이하에 본 실시형태에 나타난 발광 소자를 제작함에 있어서의 구체적인 예에 대하여 설명한다.

[0103] 제 1 전극(양극)(101) 및 제 2 전극(음극)(103)에는 금속, 합금, 전기 전도성 화합물 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는 산화 인듐-산화 주석(ITO: Indium Tin Oxide), 실리콘 또는 산화 실리콘을 함유한 산화 인듐-산화 주석, 산화 인듐-산화 아연(Indium Zinc Oxide), 산화 텅스텐 및 산화 아연을 함유한 산화 인듐, 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 코발트(Co), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti) 외에도, 원소 주기율표의 제 1 족 또는 제 2 족에 속하는 원소, 즉 리튬(Li)이나 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속, 및 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 등의 알칼리 토금속, 마그네슘(Mg), 및 이들을 포함하는 합금(MgAg, AlLi), 유로퓸(Eu), 이테르븀(Yb) 등의 희토류 금속 및 이들을 포함하는 합금, 기타 그래핀 등을 사용할 수 있다. 또한 제 1 전극(양극)(101) 및 제2 전극(음극)(103)은 예를 들어 스퍼터링법이나 증착법(진공 증착법

(1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H-벤조[ij]퀴놀리진-9-일)에테닐]-4H-피란-4-일리덴]프로판다이 나이트릴(약칭: DCJTI), 2-(2-*tert*-부틸-6-[2-(1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H-벤조 [ij]퀴놀리진-9-일)에테닐]-4H-피란-4-일리덴]프로판다이 나이트릴(약칭: DCJTB), 2-(2,6-비스[2-(4-(다이메틸아미노)페닐)에테닐]-4H-피란-4-일리덴]프로판다이 나이트릴(약칭: BisDCM), 2-{2,6-비스[2-(8-메톡시-1,1,7,7-테트라메틸-2,3,6,7-테트라하이드로-1H,5H-벤조[ij]퀴놀리진-9-일)에테닐]-4H-피란-4-일리덴]프로판다이 나이트릴 (약칭: BisDCJTM) 등을 들 수 있다.

[0112] 또한, 형광을 발하는 물질로서는, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 사용할 수도 있다.

[0113] 인광을 발하는 물질로서는, 비스[2-(3',5'-비스트라이플루오로메틸페닐)피리다이나토-N,C^{2'}]이리듐(III)피콜 리네이트(약칭: Ir(CF₃ppy)₂(pic)), 비스[2-(4',6'-다이플루오로페닐)피리다이나토-N,C^{2'}]이리듐(III)아세틸 아세토네이트(약칭: FIracac), 트리스(2-페닐피리다이나토)이리듐(III)(약칭: Ir(ppy)₃), 비스(2-페닐피리다이나토)이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(ppy)₂(acac)), 트리스(아세틸아세토네이트)(모노페난트롤린)테르븀(III)(약칭: Tb(acac)₃(Phen)), 비스(벤조[h]퀴놀리나토)이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(bzq)₂(acac)), 비스(2,4-다이페닐-1,3-옥사졸라토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(dpo)₂(acac)), 비스[2-(4'-퍼플루오로페닐페닐)피리다이나토]이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(p-PPH-ph)₂(acac)), 비스(2-페닐벤조티아졸라토-N,C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(bt)₂(acac)), 비스 [2-(2'-벤조[4,5- α]티에닐)피리다이나토-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)퀴놀살리나토]이리듐(III)(약칭: Ir(Fdpq)₂(acac)), (아세틸아세토나토)비스(2,3,5- 트라이페닐피라지나토)이리듐(III)(약칭: Ir(tppr)₂(acac)), 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H,23H-포르피린 백금(II)(약칭: PtOEP), 트리스(1,3-다이페닐-1,3-프로판다이오나토)(모노페난트롤린)유로퓸(III)(약칭: Eu(DBM)₃(Phen)), 트리스[1-(2-테노일)-3,3,3-트라이플루오로아세토나토](모노페난트롤린)유로퓸(III)(약칭: Eu(TTA)₃(Phen)) 등을 들 수 있다.

[0114] 피리딘 골격을 갖는 이리듐 착체는 HOMO 준위나 LUMO 준위가, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물의 HOMO 준 위나 LUMO 준위와 가까운 경향이 있다(특히, 피리딘 골격에 이리듐이 오르토 금속 결합되어 있는 것이 바람직하 다). 이것은, 이들 카르바졸 화합물도 피리딘 골격을 갖기 때문이다. 그래서, 이와 같은 착체는 호스트 재료로부터의 캐리어의 수수(授受)가 양호하기 때문에 바람직하다. 즉, 저전압 및 고효율의 소자를 얻기 쉽다. 더 구체적으로는, 트리스(2-페닐피리다이나토)이리듐(III)(약칭: Ir(ppy)₃), 비스(2-페닐피리다이나토)이리듐(II I)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(ppy)₂(acac)), 비스 [2-(2'-벤조[4,5- α]티에닐)피리다이나토-N,C^{3'}] 이리듐 (III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(btp)₂(acac)) 등을 들 수 있다.

[0115] 또한, 상기 호스트 재료에 사용할 수 있는 재료로서는, 특별히 한정은 없지만, 예를 들어, 트리스(8-퀴놀리놀라 토)알루미늄(III)(약칭: Alq), 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(III)(약칭: Almq₃), 비스(10-하이드록시 벤조[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)(약 칭: ZnBTZ) 등의 금속 착체, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-*tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이하졸(약칭: PBD), 1,3-비스 [5-(*p-tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이하졸-2-일]벤젠(약칭: OXD-7), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-*tert*-부틸페 닐)-1,2,4-트리아아졸(약칭: TAZ), 2,2',2''-(1,3,5-벤젠트리일)트라이스(1-페닐-1H-벤즈이미다졸)(약칭: TPBI), 바소페난트롤린(약칭: Bphen), 바소큐프로인(약칭: BCP), 9-[4-(5-페닐-1,3,4-옥사다이하졸-2-일)페 닐]-9H-카르바졸(약칭: C011) 등의 복소환 화합물, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: NPB 또 는 α -NPd), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-다이페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(약칭: TPD), 4,4'-비스 [N-(스피로-9,9'-비플루오렌-2-일)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: BSPB) 등의 방향족 아민 화합물을 들 수 있다. 또한, 안트라센 유도체, 페난트렌 유도체, 피렌 유도체, 크리센 유도체, 다이벤조[g,p]크리센 유도체 등의 축합

다환 방향족 화합물을 들 수 있고, 구체적으로는, 9,10-다이페닐안트라센(약칭: DPAnth), N,N-다이페닐-9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸-3-아민(약칭: CzA1PA), 4-(10-페닐-9-안트릴)트라이페닐아민(약칭: DPhPA), 4-(9H-카르바졸-9-일)-4'-(10-페닐-9-안트릴)트라이페닐아민(약칭: YGAPA), N,9-다이페닐-N-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸-3-아민(약칭: PCAPA), N,9-다이페닐-N-{4-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]페닐}-9H-카르바졸-3-아민(약칭: PCAPBA), N,9-다이페닐-N-(9,10-다이페닐-2-안트릴)-9H-카르바졸-3-아민(약칭: 2PCAPA), 6,12-다이메톡시-5,11-다이페닐크리센, N,N,N',N',N',N',N',N'-옥타페닐다이벤조[g,p]크리센-2,7,10,15-테트라아민(약칭: DBC1), 9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(약칭: CzPA), 3,6-다이페닐-9-[4-(10-페닐-9-안트릴)페닐]-9H-카르바졸(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'-비안트릴(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) 등을 들 수 있다. 이들 물질 및 공지의 물질 중에서 상기 발광 중심 물질의 에너지 갭보다 큰 에너지 갭을 갖는 물질을 1종류 또는 복수 종류 선택하여 사용하면 좋다. 또한, 발광 중심 물질이 인광을 발하는 물질인 경우, 호스트 재료로서는, 발광 중심 물질의 3중항 여기 에너지(기저 상태와 3중항 여기 상태 사이의 에너지 차이)보다도 3중항 여기 에너지가 큰 물질을 선택하면 좋다.

[0116] 또한, 상기 호스트 재료에 사용할 수 있는 재료로서는, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 사용할 수도 있다. 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 S1 준위가 높기 때문에, 형광을 발하는 물질용의 호스트 재료로서는, 가시 영역의 발광 영역에서 사용할 수 있다. 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 T1 준위가 높기 때문에, 인광을 발하는 물질에 대한 호스트 재료로서 사용하는 경우에는, 가시 영역(청색보다 장파장)의 발광 영역에서 사용할 수 있다. 특히, 청색 등 단파장 발광을 나타내는 재료(특히, 인광 재료)에 대해서는 호스트 재료는 개발 단계에 있어, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 적합하다.

[0117] 또한, 발광층(113)은 2층 이상이 적층된 구성으로 하여도 좋다. 예를 들어, 제 1 발광층과 제 2 발광층을 정공 수송층 측으로부터 순차적으로 적층하여 발광층(113)으로 하는 경우, 제 1 발광층의 호스트 재료로서 정공 수송성을 갖는 물질을 사용하고, 제 2 발광층의 호스트 재료로서 전자 수송성을 갖는 물질을 사용하는 구성 등이 있다.

[0118] 전자 수송층(114)은 전자 수송성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 수송층(114)에는, Alq₃, 트리스(4-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄(약칭: Almq₃), 비스(10-하이드록시벤조[h]퀴놀리나토)베릴륨(약칭: BeBq₂), BAlq, Zn(BOX)₂, 비스[2-(2-하이드록시페닐)벤조티아졸라토]아연(약칭: Zn(BTZ)₂) 등의 금속 착체를 사용할 수 있다. 또한, 2-(4-비페닐릴)-5-(4-*tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸(약칭: PBD), 1,3-비스[5-(*p-tert*-부틸페닐)-1,3,4-옥사다이아졸-2-일]벤젠(약칭: OXD-7), 3-(4-*tert*-부틸페닐)-4-페닐-5-(4-비페닐릴)-1,2,4-트라이아졸(약칭: TAZ), 3-(4-*tert*-부틸페닐)-4-(4-에틸페닐)-5-(4-비페닐릴)-1,2,4-트라이아졸(약칭: p-EtTAZ), 바소페난트롤린(약칭: Bphen), 바스코프로인(약칭: BCP), 4,4'-비스(5-메틸벤조옥사졸-2-일)스틸벤(약칭: BzOs) 등의 복소 방향족 화합물도 사용할 수 있다. 또한, 폴리(2,5-피리딘다이일)(약칭: PPy), 폴리[(9,9-다이옥틸플루오렌-2,7-다이일)-co-(피리딘-3,5-다이일)](약칭: PF-Py), 폴리[(9,9-다이옥틸플루오렌-2,7-다이일)-co-(2,2'-비피리딘-6,6'-다이일)](약칭: PF-BPy)과 같은 고분자 화합물을 사용할 수도 있다. 여기서 기재한 물질은 주로 10⁻⁶cm²/Vs 이상의 전자 이동도를 갖는 물질이다. 또한 정공보다 전자의 수송성이 높은 물질이면 상기 이외의 물질을 전자 수송층으로서 사용하여도 좋다.

[0119] 또한, 전자 수송층은 단층의 층뿐만 아니라 상기 물질로 이루어지는 층이 2층 이상 적층된 것으로 하여도 좋다.

[0120] 전자 주입층(115)은 전자 주입성이 높은 물질을 포함하는 층이다. 전자 주입층(115)에는, 불화 리튬(LiF), 불화 세슘(CsF), 불화 칼슘(CaF₂), 리튬 산화물(LiOx) 등과 같은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 이들의 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 불화 에르븀(ErF₃)과 같은 희토류 금속 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 상술한 전자 수송층(114)을 구성하는 물질을 사용할 수도 있다.

[0121] 또는, 전자 주입층(115)에, 유기 화합물과 전자 공여체(도너)를 혼합하여 이루어지는 복합 재료를 사용하여도 좋다. 이와 같은 복합 재료는 전자 공여체에 의하여 유기 화합물에 전자가 발생하므로 전자 주입성 및 전자 수송성이 뛰어나다. 이 경우, 유기 화합물로서는, 발생된 전자의 수송이 뛰어난 재료인 것이 바람직하고, 구체적으로는 예를 들어 상술한 전자 수송층(114)을 구성하는 물질(금속 착체나 복소 방향족 화합물 등)을 사용할 수 있다. 전자 공여체로서는 유기 화합물에 대하여 전자 공여성을 나타내는 물질이라면 좋다. 구체적으로는 알칼

리 금속이나 알칼리 토금속, 희토류 금속이 바람직하고, 리튬, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 에르븀, 이테르븀 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속 산화물이나 알칼리 토금속 산화물이 바람직하고, 리튬 산화물, 칼슘 산화물, 바륨 산화물 등을 들 수 있다. 또한, 산화 마그네슘과 같은 루이스 염기를 사용할 수도 있다. 또한, 테트라티아폴발렌(약칭: TTF) 등의 유기 화합물을 사용할 수도 있다.

[0122] 또한, 상술한 정공 주입층(111), 정공 수송층(112), 발광층(113), 전자 수송층(114), 전자 주입층(115), 전하 발생층(E)(116)은 각각 증착법(진공 증착법을 포함함), 잉크젯법, 도포법 등의 방법으로 형성할 수 있다.

[0123] 상술한 발광 소자는, 제 1 전극(101) 및 제 2 전극(103) 사이에 발생한 전위차에 의하여 전류가 흘러 EL층(102)에서 정공과 전자가 재결합함으로써 발광한다. 그리고 이 발광은 제 1 전극(101) 및 제 2 전극(103) 중 어느 하나 또는 양쪽 모두를 거쳐 외부로 추출된다. 따라서, 제 1 전극(101) 및 제 2 전극(103) 중 어느 하나 또는 둘 모두가 투광성을 갖는 전극이 된다.

[0124] 상술한 바와 같이 설명한 발광 소자는, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 적용하여 형성되는 점에서, 발광 소자의 소자 효율의 향상뿐만 아니라, 구동 전압의 상승을 최소한으로 억제할 수 있다.

[0125] 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 발광층의 인광성 물질에 대한 호스트 재료로서 사용하는 것이 더 바람직하지만, 발광층에 있어서의 발광 물질, 발광층에 있어서의 형광성 물질에 대한 호스트 재료, 또는 다른 층(정공 주입층이나 정공 수송층, 전자 수송층 등)에도 사용할 수 있기 때문에, 복수의 층에 있어서 공통적인 재료를 사용할 수 있게 된다. 그래서, 재료의 합성 비용이나 발광 소자의 제작 비용을 억제할 수 있어 바람직하다.

[0126] 또한, 본 실시형태에서 나타낸 발광 소자는 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 적용하여 제작되는 발광 소자의 일례이다. 또한, 상기 발광 소자를 구비한 발광 장치의 구성으로서는, 패시브 매트릭스형의 발광 장치나 액티브 매트릭스형의 발광 장치 외에, 다른 실시형태에서 설명하는 상기와 다른 구조를 갖는 발광 소자를 구비한 마이크로 캐비티 구조의 발광 장치 등을 제작할 수 있고, 이들은 모두 본 발명에 포함되는 것으로 한다. 또한, 이들 발광 장치에서는, 소비 전력을 저감시킬 수 있다.

[0127] 또한, 액티브 매트릭스형의 발광 장치의 경우에서 TFT의 구조는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 스테거형(staggered)이나 역 스테거형(inverted staggered)의 TFT를 적절히 사용할 수 있다. 또한, TFT 기판에 형성되는 구동용 회로에 대해서도 N형 및 P형의 TFT로 이루어지는 것이라도 좋고, N형의 TFT 또는 P형의 TFT 중 어느 하나만으로 이루어지는 것이라도 좋다. 또한, TFT에 사용되는 반도체막의 결정성에 대해서도 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 비정질 반도체막, 결정성 반도체막, 기타 산화물 반도체막 등을 사용할 수 있다.

[0128] 또한, 본 실시형태에 나타낸 구성은 다른 실시형태에 나타낸 구성과 적절히 조합하여 사용할 수 있는 것으로 한다.

[0129] (실시형태 3)

[0130] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태로서 인광성 화합물과 다른 2종류 이상의 유기 화합물을 발광층에 사용한 발광 소자에 대하여 설명한다.

[0131] 본 실시형태에 나타낸 발광 소자는, 도 2에 도시된 바와 같이 한 쌍의 전극(양극(201) 및 음극(202)) 사이에 EL층(203)을 갖는 구조이다. 또한, EL층(203)에는, 적어도 발광층(204)을 가지며, 이 외에 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층, 전하 발생층(E) 등이 포함되어 있어도 좋다. 또한, 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층, 전하 발생층(E)에는 실시형태 2에 나타낸 물질을 사용할 수 있다.

[0132] 본 실시형태에 나타낸 발광층(204)에는 인광성 화합물(205), 제 1 유기 화합물(206) 및 제 2 유기 화합물(207)이 포함되어 있다. 실시형태 1에서 나타낸 카르바졸 화합물은 제 1 유기 화합물(206), 또는 제 2 유기 화합물(207)로서 사용할 수 있다. 또한, 인광성 화합물(205)은 발광층(204)에서의 게스트 재료이다. 또한, 제 1 유기 화합물(206) 및 제 2 유기 화합물(207) 중 발광층(204)에 포함되는 비율이 많은 것을 발광층(204)에서의 호스트 재료로 한다.

[0133] 발광층(204)에서 상기 게스트 재료를 호스트 재료에 분산시킨 구성으로 함으로써 발광층의 결정화를 억제할 수 있다. 또한 게스트 재료의 농도가 높은 것에 기인한 농도 소광을 억제하여 발광 소자의 발광 효율을 높일 수 있다.

[0134] 또한, 제 1 유기 화합물(206) 및 제 2 유기 화합물(207) 각각의 삼중항 여기 에너지의 준위(T1 준위)는 인광성

화합물(205)의 T1 준위보다 높은 것이 바람직하다. 제 1 유기 화합물(206)(또는 제2 유기 화합물(207))의 T1 준위가 인광성 화합물(205)의 T1 준위보다 낮으면, 발광에 기여하는 인광성 화합물(205)의 삼중항 여기 에너지를 제 1 유기 화합물(206)(또는 제2 유기 화합물(207))이 소광(퀀칭(quenching))되어 발광 효율의 저하를 초래하기 때문이다.

[0135] 여기서, 호스트 재료로부터 게스트 재료로의 에너지 이동 효율을 높이기 위하여, 분자간의 에너지 이동 기구(機構)로서 알려져 있는 헬스터 기구(쌍극자-쌍극자 상호 작용) 및 텍스터(Dexter) 기구(전자 교환 상호 작용)를 고려하여, 호스트 재료의 발광 스펙트럼(일중항 여기 상태에서부터의 에너지 이동을 논하는 경우에는 형광 스펙트럼, 삼중항 여기 상태에서부터의 에너지 이동을 논하는 경우에는 인광 스펙트럼)과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼(보다 상세하게는, 가장 장파장(저 에너지) 측의 흡수대에서의 스펙트럼)과의 중첩이 커지는 것이 바람직하다. 그러나 통상적으로는 호스트 재료의 형광 스펙트럼을 게스트 재료의 가장 장파장(저 에너지) 측의 흡수대에서의 흡수 스펙트럼과 중첩시키는 것은 어렵다. 왜냐하면, 그렇게 되면 호스트 재료의 인광 스펙트럼은 형광 스펙트럼보다 장파장(저 에너지) 측에 위치하기 때문에 호스트 재료의 T1 준위가 인광성 화합물의 T1 준위를 밀돌게 되어 상술한 퀀칭의 문제가 발생하기 때문이다. 한편, 퀀칭의 문제를 회피하기 위하여 호스트 재료의 T1 준위가 인광성 화합물의 T1 준위를 웃돌도록 설계하면, 이번에는 호스트 재료의 형광 스펙트럼이 단파장(고 에너지) 측으로 시프트하기 때문에 그 형광 스펙트럼은 게스트 재료의 가장 장파장(저 에너지) 측의 흡수대에서의 흡수 스펙트럼과 중첩되지 않게 된다. 따라서, 호스트 재료의 형광 스펙트럼을 게스트 재료의 가장 장파장(저 에너지) 측의 흡수대에서의 흡수 스펙트럼과 중첩시켜 호스트 재료의 일중항 여기 상태에서부터의 에너지 이동을 최대한으로 높이는 것은 대개 어렵다.

[0136] 그래서, 본 실시형태에서는 제 1 유기 화합물 및 제 2 유기 화합물은 여기 착체(엑시플렉스(exciplex)라고도 함)를 형성하는 조합인 것이 바람직하다. 이 경우, 발광층(204)에서의 캐리어(전자 및 홀)가 재결합할 때 제 1 유기 화합물(206)과 제 2 유기 화합물(207)은 여기 착체를 형성한다. 따라서, 발광층(204)에서, 제 1 유기 화합물(206)의 형광 스펙트럼 및 제 2 유기 화합물(207)의 형광 스펙트럼은 보다 장파장 측에 위치하는 여기 착체의 발광 스펙트럼으로 변환된다. 그리고, 여기 착체의 발광 스펙트럼과 게스트 재료의 흡수 스펙트럼과의 중첩이 커지도록 제 1 유기 화합물과 제 2 유기 화합물을 선택하면 일중항 여기 상태에서부터의 에너지 이동을 최대한으로 높일 수 있다. 또한, 삼중항 여기 상태에 관해서도 호스트 재료가 아니라 여기 착체로부터의 에너지 이동이 발생할 것으로 생각된다.

[0137] 인광성 화합물(205)로서는 인광성 유기 금속 착체를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 제 1 유기 화합물(206) 및 제 2 유기 화합물(207)로서는 여기 착체를 형성하는 조합이면 좋지만, 전자를 수용하기 쉬운 화합물(전자 트랩성 화합물)과 홀을 수용하기 쉬운 화합물(정공 트랩성 화합물)을 조합하는 것이 바람직하다.

[0138] 인광성의 유기 금속 착체로서는, 예를 들어, 비스[2-(3', 5' -비스트라이플루오로메틸페닐)피리다이나토-N, C^{2'}]이리듐(III)피콜리네이트(약칭: Ir(CF₃ppy)₂(pic)), 비스[2-(4', 6' -다이플루오로페닐)피리다이나토-N, C^{2'}]이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: FIracac), 트리스(2-페닐피리다이나토)이리듐(III)(약칭: Ir(ppy)₃), 비스(2-페닐피리다이나토)이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(ppy)₂(acac)), 트리스(아세틸아세토나토)(모노페난트롤린)테르븀(III)(약칭: Tb(acac)₃(Phen)), 비스(벤조[h]퀴놀리나토)이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(bzq)₂(acac)), 비스(2,4-다이페닐-1,3-옥사졸라토-N, C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(dpo)₂(acac)), 비스[2-(4' -퍼플루오로페닐페닐)피리다이나토]이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(p-PF-ph)₂(acac)), 비스(2-페닐벤조티아졸라토-N, C^{2'})이리듐(III)아세틸아세토네이트(약칭: Ir(bt)₂(acac)), 비스[2-(2' -벤조[4,5-α]티에닐)피리다이나토-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)), 2,3,7,8,12,13,17,18-옥타에틸-21H-23H-포르피린 백금(II)(약칭: PtOEP), 트리스(1,3-다이페닐-1,3-프로판디옥사토)(모노페난트롤린)유로

폼(III)(약칭: $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})$), 트리스[1-(2-테노일)-3,3,3-트라이플루오로아세토나토](모노페난트롤린)유로폼(III)(약칭: $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$) 등을 들 수 있다.

[0139] 전자를 수용하기 쉬운 화합물로서는, 질소 함유 복소 방향족 화합물과 같은 π 전자 부족형 복소 방향족 화합물이 바람직하고, 예를 들어 2-[3-(다이벤조티오펜-4-일)페닐]다이벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 2mDBTPDBq-II), 2-[3'-(다이벤조티오펜-4-일)비페닐-3-일]다이벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 2mDBTBPDq-II), 2-[4-(3,6-디페닐-9H-카르바졸-9-일)페닐]다이벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 2CzPDBq-III), 7-[3-(다이벤조티오펜-4-일)페닐]다이벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 7mDBTPDBq-II), 및 6-[3-(다이벤조티오펜-4-일)페닐]다이벤조[f,h]퀴녹살린(약칭: 6mDBTPDBq-II) 등의 퀴녹살린, 또는 다이벤조퀴녹살린 유도체를 들 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 바이폴러성이기 때문에 전자를 수용하기 쉬운 화합물로서 사용할 수 있다.

[0140] 홀을 수용하기 쉬운 화합물로서는 π 전자 과잉형 복소 방향족 화합물(예를 들어 카르바졸 유도체나 인돌 유도체)이나 방향족 아민 화합물이 바람직하고, 예를 들어 4-페닐-4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트라이페닐아민(약칭: PCBA1BP), 4,4'-다이(1-나프틸)-4',4'-(9-페닐-9H-카르바졸-3-일)트라이페닐아민(약칭: PCBNBB), 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCN1), 4,4',4' '-트리스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]트라이페닐아민(약칭: 1' '-TNATA), 2,7-비스[N-(4-다이페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]-스피로-9,9' -비플루오렌(약칭: DPA2SF), N,N' -비스(9-페닐카르바졸-3-일)-N,N' -다이페닐벤젠-1,3-다이아민(약칭: PCA2B), N-(9,9-다이메틸-2-N' ,N' -다이페닐아미노-9H-플루오렌-7-일)다이페닐아민(약칭: DPNF), N,N' ,N' '-트라이페닐-N,N' ,N' '-트리스(9-페닐카르바졸-3-일)벤젠-1,3,5-트리아민(약칭: PCA3B), 2-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]스피로-9,9' -비플루오렌(약칭: PCASF), 2-[N-(4-다이페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]스피로-9,9' -비플루오렌(약칭: DPASF), N,N' -비스[4-(카르바졸-9-일)페닐]-N,N' -다이페닐-9,9-다이메틸플루오렌-2,7-다이아민(약칭: YGA2F), 4,4' -비스[N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: TPD), 4,4' -비스[N-(4-다이페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: DPAB), N-(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)-N-{9,9-다이메틸-2-[N' -페닐-N' -(9,9-다이메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노]-9H-플루오렌-7-일}페닐아민(약칭: DFLADFL), 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA1), 3-[N-(4-다이페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzDPA1), 3,6-비스[N-(4-다이페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzDPA2), 4,4' -비스[N-(4-[N' -(3-메틸페닐)-N' -페닐아미노]페닐)-N-페닐아미노]비페닐(약칭: DNTPD), 3,6-비스[N-(4-디페닐아미노페닐)-N-(1-나프틸)아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzTPN2), 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA2)을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 바이폴러성이기 때문에 홀을 수용하기 쉬운 화합물로서 사용할 수 있다.

[0141] 상술한 제 1 유기 화합물(206) 및 제 2 유기 화합물(207)은 이에 한정되지 않고, 여기 착체를 형성할 수 있는 조합이며 여기 착체의 발광 스펙트럼이 인광성 화합물(205)의 흡수 스펙트럼과 중첩되고 여기 착체의 발광 스펙트럼의 피크가 인광성 화합물(205)의 흡수 스펙트럼의 피크보다 장파장이면 좋다.

[0142] 또한, 전자를 수용하기 쉬운 화합물과 홀을 수용하기 쉬운 화합물로 제 1 유기 화합물(206)과 제 2 유기 화합물(207)을 구성하는 경우, 그 혼합 비율에 의하여 캐리어 밸런스를 제어할 수 있다. 구체적으로는 제 1 유기 화합물:제 2 유기 화합물=1:9 내지 9:1의 범위가 바람직하다.

[0143] 본 실시형태에서 나타낸 발광 소자는 여기 착체의 발광 스펙트럼과 인광성 화합물의 흡수 스펙트럼과의 중첩을 이용한 에너지 이동에 의하여 에너지 이동 효율을 높일 수 있으므로 외부 양자 효율이 높은 발광 소자를 실현할 수 있다.

[0144] 또한, 본 발명에 포함되는 다른 구성으로서 인광성 화합물(205)(게스트 재료) 이외에 2종류의 유기 화합물로서 정공 트랩성의 호스트 분자 및 전자 트랩성의 호스트 분자를 사용하여 발광층(204)을 형성하고, 2종류의 호스트 분자 중에 존재하는 게스트 분자에 정공과 전자를 유도하여 게스트 분자를 여기 상태로 하는 현상(즉, Guest Coupled with Complementary Hosts: GCCH)을 얻을 수 있도록 발광층(204)을 형성하는 구성도 가능하다.

[0145] 이 때, 정공 트랩성의 호스트 분자 및 전자 트랩성의 호스트 분자로서는 각각 상술한 정공을 수용하기 쉬운 화합물, 및 전자를 수용하기 쉬운 화합물을 사용할 수 있다.

[0146] 또한, 본 실시형태에서 나타낸 발광 소자는 발광 소자의 구조의 일레이지만, 본 발명의 일 형태인 발광 장치에는 다른 실시형태에서 나타낸 다른 구조의 발광 소자를 적용할 수도 있다. 또한, 상기 발광 소자를 구비한 발광 장치의 구성으로서 패시브 매트릭스형의 발광 장치나 액티브 매트릭스형의 발광 장치 외, 다른 실시형태에

서 설명하는 상기와 다른 구조를 갖는 발광 소자를 구비한 마이크로 캐비티 구조의 발광 장치 등을 제작할 수 있고, 이들은 모두 본 발명에 포함되는 것으로 한다.

- [0147] 또한, 액티브 매트릭스형의 발광 장치의 경우에 있어서 TFT의 구조는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 스테거형이나 역 스테거형의 TFT를 적절히 사용할 수 있다. 또한, TFT 기판에 형성되는 구동용 회로에 대해서도, N형 및 P형의 TFT로 이루어지는 것이라도 좋고, N형의 TFT 또는 P형의 TFT 중 어느 하나로만 이루어지는 것이라도 좋다. 또한, TFT에 사용되는 반도체막의 결정성에 대해서도 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 비정질 반도체막, 결정성 반도체막, 그 외에 산화물 반도체막 등을 사용할 수 있다.
- [0148] 또한, 본 실시형태에 나타난 구성은 다른 실시형태에 나타난 구성과 적절히 조합하여 사용할 수 있는 것으로 한다.
- [0149] (실시형태 4)
- [0150] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태로서, 전하 발생층을 끼우는 EL층을 복수 갖는 구조의 발광 소자(이하, 탠덤형 발광 소자라고 함)에 대하여 설명한다.
- [0151] 본 실시형태에 나타난 발광 소자는 도 3a에 도시된 바와 같이 한 쌍의 전극(제 1 전극(301) 및 제 2 전극(304)) 사이에 복수의 EL층(제 1 EL층(302(1)), 제 2 EL층(302(2)))을 갖는 탠덤형 발광 소자이다.
- [0152] 본 실시형태에서 제 1 전극(301)은 양극으로서 기능하는 전극이고, 제 2 전극(304)은 음극으로서 기능하는 전극이다. 또한, 제 1 전극(301) 및 제 2 전극(304)은 실시형태 2와 같은 구성을 사용할 수 있다. 또한, 복수의 EL층(제 1 EL층(302(1)), 제 2 EL층(302(2)))은 실시형태 2 또는 실시형태 3에서 나타난 EL층과 같은 구성이어도 좋으나, 어느 하나가 같은 구성이라도 좋다. 즉, 제 1 EL층(302(1))과 제 2 EL층(302(2))은 같은 구성이라도 좋고 상이한 구성이라도 좋으며, 그 구성은 실시형태 2 또는 실시형태 3과 같은 것을 적용할 수 있다.
- [0153] 또한, 복수의 EL층(제 1 EL층(302(1)), 제 2 EL층(302(2)))의 사이에는 전하 발생층(I)(305)이 제공되어 있다. 전하 발생층(I)(305)은 제 1 전극(301)과 제 2 전극(304)간에 전압을 인가하였을 때에 한쪽 EL층에 전자를 주입하고 다른 쪽 EL층에 정공을 주입하는 기능을 갖는다. 본 실시형태의 경우에는 제 1 전극(301)에 제 2 전극(304)보다 전위가 높아지도록 전압을 인가하면 전하 발생층(I)(305)으로부터 제 1 EL층(302(1))으로 전자가 주입되고, 제 2 EL층(302(2))으로 정공이 주입된다.
- [0154] 또한, 전하 발생층(I)(305)은 광의 추출 효율의 관점에서 가시광에 대하여 투광성을 갖는(구체적으로는, 전하 발생층(I)(305)에 대한 가시광의 투과율이 40% 이상) 것이 바람직하다. 또한, 전하 발생층(I)(305)은 제 1 전극(301)이나 제 2 전극(304)보다 낮은 도전율이어도 기능한다.
- [0155] 전하 발생층(I)(305)은 정공 수송성이 높은 유기 화합물에 전자 수용체(억셉터)가 첨가된 구성이어도 좋고, 전자 수송성이 높은 유기 화합물에 전자 공여체(도너)가 첨가된 구성이어도 좋다. 또한, 이들 양쪽의 구성이 적층되어 있어도 좋다.
- [0156] 정공 수송성이 높은 유기 화합물에 전자 수용체가 첨가된 구성으로 하는 경우, 정공 수송성이 높은 유기 화합물로서는 예를 들어 NPB나 TPD, TDATA, MTDATA, 4, 4'-비스[N-(스피로-9,9'-비플루오렌-2-일)-N-페닐아미노]비페닐 (약칭: BSPB) 등의 방향족 아민 화합물 등을 사용할 수 있다. 여기서 기술한 물질은 주로 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 정공 이동도를 갖는 물질이다. 다만, 전자보다 정공의 수송성이 높은 유기 화합물이면 상술한 것 이외의 물질을 사용하여도 좋다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 전하 발생층(I)(305)에서의 정공 수송성이 높은 유기 화합물로서 사용할 수도 있다.
- [0157] 또한, 전자 수용체로서는, 7,7,8,8-테트라시아노-2,3,5,6-테트라플루오로 퀴노디메탄(약칭: F₄-TCNQ), 클로라닐 등을 들 수 있다. 또한, 전이 금속 산화물을 들 수 있다. 또한, 원소 주기율표에서의 제 4 족 내지 제 8 족에 속하는 금속의 산화물을 들 수 있다. 구체적으로는, 산화 바나듐, 산화 니오븀, 산화 탄탈, 산화 크롬, 산화 몰리브덴, 산화 텅스텐, 산화 망가니즈, 산화 레늄은 전자 수용성이 높아 바람직하다. 그 중에서도 특히 산화 몰리브덴은 대기중에서도 안정적이고 흡습성이 낮고 취급하기 쉬우므로 바람직하다.
- [0158] 한편, 전자 수송성이 높은 유기 화합물에 전자 공여체가 첨가된 구성으로 하는 경우에 있어서, 전자 수송성이 높은 유기 화합물로서는 예를 들어 Alq, Almq₃, BeBq₂, BAq 등, 퀴놀린 골격 또는 벤조퀴놀린 골격을 갖는 금속 착체 등을 사용할 수 있다. 또한, 그 외에 Zn(BOX)₂, Zn(BTZ)₂ 등의 옥사졸계, 티아졸계 배위자를 갖는 금속 착체 등도 사용할 수 있다. 또한, 금속 착체 외에도, PBD나 OXD-7, TAZ, Bphen, BCP 등도 사용할 수 있다.

여기서 기술한 물질은 주로 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 전자 이동도를 갖는 물질이다. 또한, 정공보다 전자의 수송성이 높은 유기 화합물이면 상기 이외의 물질을 사용하여도 상관없다.

[0159] 또한, 전자 공여체로서는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 또는 희토류 금속 또는 원소 주기율표에서의 제 2 족, 제 13 족에 속하는 금속 및 그 산화물, 탄산염을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 리튬(Li), 세슘(Cs), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 이테르븀(Yb), 인듐(In), 산화 리튬, 탄산 세슘 등을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 테트라티아나프타센과 같은 유기 화합물을 전자 공여체로서 사용하여도 좋다.

[0160] 또한, 상술한 재료를 사용하여 전하 발생층(I)(305)을 형성함으로써, EL층이 적층되었을 경우에서의 구동 전압의 상승을 억제할 수 있다.

[0161] 본 실시형태에서는 EL층을 2층 갖는 발광 소자에 대하여 설명하였으나, 도 3b에 도시된 바와 같이 n층(다만, n은 3 이상)의 EL층(301(1) 내지 302(n))을 적층시키고, 이들 EL층(301(1) 내지 302(n)) 사이에 각각 전하 발생층(I)(305(1) 내지 305(n-1))을 배치한 발광 소자에 대해서도 마찬가지로 적용할 수 있다. 본 실시형태에 따른 발광 소자와 같이, 한 쌍의 전극 사이에 복수의 EL층을 가질 경우, EL층과 EL층과의 사이에 전하 발생층(I)을 배치함으로써 전류 밀도를 낮게 유지한 채 고휘도 영역에서 발광할 수 있다. 전류 밀도를 낮게 유지할 수 있으므로 장수명 소자를 실현할 수 있다. 또한, 조명을 응용으로 한 경우에는 전극 재료의 저항으로 인한 전압 강하를 작게 할 수 있으므로 대면적에서의 균일 발광이 가능해진다. 또한 저전압 구동이 가능하여 소비 전력이 낮은 발광 장치를 실현할 수 있다.

[0162] 또한, 각각의 EL층의 발광색을 서로 다른 것으로 함으로써 발광 소자 전체적으로 원하는 색의 발광을 얻을 수 있다. 예를 들어, 2개의 EL층을 갖는 발광 소자에서, 제 1 EL층의 발광색과 제 2 EL층의 발광색을 보색의 관계가 되도록 함으로써 발광 소자 전체적으로 백색 발광하는 발광 소자를 얻을 수도 있다. 또한, 보색이란, 혼합하면 무채색이 되는 색끼리의 관계를 가리킨다. 즉, 보색의 관계에 있는 색을 발광하는 물질로부터 얻어지는 광을 혼합하면 백색 발광을 얻을 수 있다.

[0163] 또한, 3개의 EL층을 갖는 발광 소자의 경우도 마찬가지이며, 예를 들어 제 1 EL층의 발광색이 적색이고 제 2 EL층의 발광색이 녹색이고 제 3 EL층의 발광색이 청색인 경우 발광 소자 전체적으로는 백색 발광을 얻을 수 있다.

[0164] 또한, 본 실시형태에 나타난 구성은 다른 실시형태에 나타난 구성과 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0165] (실시형태 5)

[0166] 본 실시형태에 나타난 발광 장치는, 한 쌍의 전극 사이에서의 광의 공진 효과를 이용한 미소 광공진기(마이크로 캐비티) 구조를 가지며, 도 4에 도시된 바와 같이 한 쌍의 전극(반사 전극(401) 및 반투과·반반사 전극(402)) 사이에 적어도 EL층(405)을 갖는 구조인 발광 소자를 복수로 갖는다. 또한, EL층(405)은 적어도 발광 영역이 되는 발광층(404)을 갖고, 그 외 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층, 전하 발생층(E) 등이 포함되어도 좋다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 EL층(405)에 포함되는 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층(404), 또는 전자 수송층에 사용할 수 있다.

[0167] 본 실시형태에서는 도 4에 도시된 바와 같이 구조가 다른 발광 소자(제 1 발광 소자(R)(410R), 제 2 발광 소자(G)(410G), 제 3 발광 소자(B)(410B))를 가지며 구성되는 발광 장치에 대하여 설명한다.

[0168] 제 1 발광 소자(R)(410R)는 반사 전극(401) 위에 제 1 투명 도전층(403a)과, 제 1 발광층(B)(404B), 제 2 발광층(G)(404G), 제 3 발광층(R)(404R)을 일부에 포함하는 EL층(405)과, 반투과·반반사 전극(402)이 차례차례 적층된 구조를 갖는다. 또한, 제 2 발광 소자(G)(410G)는, 반사 전극(401) 상에 제 2 투명 도전층(403b)과, EL층(405)과, 반투과·반반사 전극(402)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다. 또한, 제 3 발광 소자(B)(410B)는 반사 전극(401) 위에 EL층(405)과, 반투과·반반사 전극(402)이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

[0169] 또한 상기 발광 소자(제 1 발광 소자(R)(410R), 제 2 발광 소자(G)(410G), 제 3 발광 소자(B)(410B))에서, 반사 전극(401), EL층(405), 반투과·반반사 전극(402)은 공통적이다. 또한, 제 1 발광층(B)(404B)에서는 420nm 이상 480nm 이하의 파장 영역에 피크를 갖는 광(λ_B)을 발광시키고, 제 2 발광층(G)(404G)에서는 500nm 이상 550nm 이하의 파장 영역에 피크를 갖는 광(λ_G)을 발광시키고, 제 3 발광층(R)(404R)에서는 600nm 이상 760nm 이하의 파장 영역에 피크를 갖는 광(λ_R)을 발광시킨다. 이로써, 모든 발광 소자(제 1 발광 소자(R)(410R), 제 2 발광 소자(G)(410G), 제 3 발광 소자(B)(410B))에서 제 1 발광층(B)(404B), 제 2 발광층(G)(404G) 및 제 3 발광층(R)(404R)으로부터의 발광이 중첩되어 합쳐진, 즉 가시광 영역에 걸친, 브로드한 발광 스펙트럼을 갖는

광을 발광시킬 수 있다. 또한 상기에 있어서, 파장의 길이는 $\lambda_B < \lambda_G < \lambda_R$ 이 되는 관계인 것으로 한다.

[0170] 본 실시형태에 나타난 각 발광 소자는 각각 반사 전극(401)과 반투과·반반사 전극(402) 사이에 EL층(405)을 끼워 이루어지는 구조를 가지며, EL층(405)에 포함되는 각 발광층으로부터 모든 방향으로 사출되는 발광은 미소 광공진기(마이크로 캐비티)로서의 기능을 갖는 반사 전극(401)과 반투과·반반사 전극(402)에 의하여 공진된다. 또한 반사 전극(401)은 반사성을 갖는 도전성 재료에 의하여 형성되고, 그 막에 대한 가시광의 반사율이 40% 내지 100%, 바람직하게는 70% 내지 100%이며, 그 저항률이 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 이하인 막인 것으로 한다. 또한, 반투과·반반사 전극(402)은 반사성을 갖는 도전성 재료와 광 투과성을 갖는 도전성 재료에 의하여 형성되고 그 막에 대한 가시광의 반사율이 20% 내지 80%, 바람직하게는 40% 내지 70%이며, 그 저항률이 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 이하인 막인 것으로 한다.

[0171] 또한, 본 실시형태에서는 각 발광 소자에서, 제 1 발광 소자(R)(410R)와 제 2 발광 소자(G)(410G)에 각각 제공된 투명 도전층(제 1 투명 도전층(403a), 제 2 투명 도전층(403b))의 두께를 변경함으로써 발광 소자마다 반사 전극(401)과 반투과·반반사 전극(402) 사이의 광학 거리를 변경한다. 즉, 각 발광 소자의 각 발광층으로부터 발광하는 브로드한 광은 반사 전극(401)과 반투과·반반사 전극(402)과의 사이에서, 공진하는 파장의 광을 강하게 하고, 공진하지 않는 파장의 광을 감쇠시킬 수 있으므로 소자마다 반사 전극(401)과 반투과·반반사 전극(402) 사이의 광학 거리를 변경함으로써 다른 파장의 광을 추출할 수 있다.

[0172] 또한, 광학 거리(광로 길이라고도 함)란, 실제의 거리에 굴절율을 곱한 것이고, 본 실시형태에 있어서는, 실제 막 두께에 n (굴절율)을 곱한 것을 나타내고 있다. 즉, “광학적 거리=실제 막 두께 $\times n$ ”이다.

[0173] 또한, 제 1 발광 소자(R)(410R)에서는 반사 전극(401)으로부터 반투과·반반사 전극(402)까지의 총 두께를 $m\lambda_R/2$ (다만, m 은 자연수), 제 2 발광 소자(G)(410G)에서는 반사 전극(401)으로부터 반투과·반반사 전극(402)까지의 총 두께를 $m\lambda_G/2$ (다만, m 은 자연수), 제 3 발광 소자(B)(410B)에서는 반사 전극(401)으로부터 반투과·반반사 전극(402)까지의 총 두께를 $m\lambda_B/2$ (다만, m 은 자연수)로 한다.

[0174] 상술한 바와 같이, 제 1 발광 소자(R)(410R)로부터는 주로 EL층(405)에 포함되는 제 3 발광층(R)(404R)에서 발광한 광(λ_R)이 추출되고, 제 2 발광 소자(G)(410G)로부터는 주로 EL층(405)에 포함되는 제 2 발광층(G)(404G)에서 발광한 광(λ_G)이 추출되고, 제 3 발광 소자(B)(410B)로부터는 주로 EL층(405)에 포함되는 제 1 발광층(B)(404B)에서 발광한 광(λ_B)이 추출된다. 또한, 각 발광 소자로부터 추출되는 광은 반투과·반반사 전극(402) 측으로부터 각각 사출된다.

[0175] 또한, 상기 구성에서 반사 전극(401)으로부터 반투과·반반사 전극(402)까지의 총 두께는 엄밀하게는 반사 전극(401)에서의 반사 영역에서 반투과·반반사 전극(402)의 반사 영역까지의 총 두께라고 할 수 있다. 그러나, 반사 전극(401)이나 반투과·반반사 전극(402)의 반사 영역의 위치를 엄밀하게 결정하기는 어려우므로 반사 전극(401)과 반투과·반반사 전극(402)의 임의의 위치를 반사 영역으로 가정함으로써 충분히 상술한 효과를 얻을 수 있는 것으로 한다.

[0176] 이어서 제 1 발광 소자(R)(410R)에서, 반사 전극(401)으로부터 제 3 발광층(R)(404R)까지의 광학 거리를 원하는 막 두께($(2m' + 1)\lambda_R/4$ (다만, m' 는 자연수))로 조절함으로써 제 3 발광층(R)(404R)으로부터의 발광을 증폭시킬 수 있다. 제 3 발광층(R)(404R)으로부터의 발광 중에서 반사 전극(401)에 의하여 반사되어 되돌아온 광(제 1 반사광)은 제 3 발광층(R)(404R)으로부터 반투과·반반사 전극(402)으로 직접 입사하는 광(제 1 입사광)과 간섭을 일으키므로 반사 전극(401)으로부터 제 3 발광층(R)(404R)까지의 광학 거리를 원하는 값($(2m' + 1)\lambda_R/4$ (다만, m' 는 자연수))으로 조절하여 제공함으로써 제 1 반사광과 제 1 입사광과의 위상을 맞추어 제 3 발광층(R)(404R)으로부터의 발광을 증폭시킬 수 있다.

[0177] 또한, 반사 전극(401)과 제 3 발광층(R)(404R)과의 광학 거리는 엄밀하게는 반사 전극(401)의 반사 영역과 제 3 발광층(R)(404R)의 발광 영역과의 광학 거리라고 할 수 있다. 그러나, 반사 전극(401)의 반사 영역이나 제 3 발광층(R)(404R)의 발광 영역의 위치를 엄밀하게 결정하기는 어려우므로, 반사 전극(401)의 임의의 위치를 반사 영역, 제 3 발광층(R)(404R)의 임의의 위치를 발광 영역으로 가정함으로써 충분히 상술한 효과를 얻을 수 있는 것으로 한다.

[0178] 이어서 제 2 발광 소자(G)(410G)에서, 반사 전극(401)으로부터 제 2 발광층(G)(404G)까지의 광학 거리를 원하는

막 두께($(2m' + 1)\lambda_g/4$ (다만, m' 는 자연수))로 조절함으로써 제 2 발광층(G)(404G)으로부터의 발광을 증폭시킬 수 있다. 제 2 발광층(G)(404G)으로부터의 발광 중에서 반사 전극(401)에 의하여 반사되어 되돌아온 광(제 2 반사광)은 제 2 발광층(G)(404G)으로부터 반투과·반반사 전극(402)으로 직접 입사하는 광(제 2 입사광)과 간섭을 일으키므로 반사 전극(401)으로부터 제 2 발광층(G)(404G)까지의 광학 거리를 원하는 값($(2m' + 1)\lambda_g/4$ (다만, m' 는 자연수))으로 조절하여 제공함으로써 제 2 반사광과 제 2 입사광과의 위상을 맞추어 제 2 발광층(G)(404G)으로부터의 발광을 증폭시킬 수 있다.

[0179] 또한, 반사 전극(401)과 제 2 발광층(G)(404G)과의 광학 거리는 엄밀하게는 반사 전극(401)의 반사 영역과 제 2 발광층(G)(404G)의 발광 영역과의 광학 거리라고 할 수 있다. 그러나, 반사 전극(401)의 반사 영역이나 제 2 발광층(G)(404G)의 발광 영역의 위치를 엄밀하게 결정하기는 어려우므로 반사 전극(401)의 임의의 위치를 반사 영역, 제 2 발광층(G)(404G)의 임의의 위치를 발광 영역으로 가정함으로써 충분히 상술한 효과를 얻을 수 있는 것으로 한다.

[0180] 이어서 제 3 발광 소자(B)(410B)에 있어서 반사 전극(401)으로부터 제 1 발광층(B)(404B)까지의 광학 거리를 원하는 막 두께($(2m'' + 1)\lambda_B/4$ (다만, m'' 는 자연수))로 조절함으로써 제 1 발광층(B)(404B)으로부터의 발광을 증폭시킬 수 있다. 제 1 발광층(B)(404B)으로부터의 발광 중에서 반사 전극(401)에 의하여 반사되어 되돌아온 광(제 3 반사광)은 제 1 발광층(B)(404B)으로부터 반투과·반반사 전극(402)으로 직접 입사하는 광(제 3 입사광)과 간섭을 일으키므로 반사 전극(401)에서부터 제 1 발광층(B)(404B)까지의 광학 거리를 원하는 값($(2m'' + 1)\lambda_B/4$ (다만, m'' 는 자연수))으로 조절하여 제공함으로써 제 3 반사광과 제 3 입사광과의 위상을 맞추어 제 1 발광층(B)(404B)으로부터의 발광을 증폭시킬 수 있다.

[0181] 또한, 제 3 발광 소자에서, 반사 전극(401)과 제 1 발광층(B)(404B)과의 광학 거리는 엄밀하게는 반사 전극(401)의 반사 영역과 제 1 발광층(B)(404B)의 발광 영역과의 광학 거리라고 할 수 있다. 그러나, 반사 전극(401)의 반사 영역이나 제 1 발광층(B)(404B)의 발광 영역의 위치를 엄밀하게 결정하기는 어려우므로 반사 전극(401)의 임의의 위치를 반사 영역, 제 1 발광층(B)(404B)의 임의의 위치를 발광 영역으로 가정함으로써 충분히 상술한 효과를 얻을 수 있는 것으로 한다.

[0182] 또한, 상기 구성에서 모든 발광 소자가 EL층에 복수의 발광층을 갖는 구조를 갖고 있지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고 예를 들어 실시형태 4에서 설명한 탠덤형 발광 소자의 구성과 조합하여 하나의 발광 소자에 전하 발생층을 끼우도록 복수의 EL층을 제공하고, 각각의 EL층에 단수 또는 복수의 발광층을 형성하는 구성으로 하여도 좋다.

[0183] 본 실시형태에서 나타낸 발광 장치는 마이크로 캐비티 구조를 가지며, 같은 EL층을 가져도 발광 소자마다 다른 파장의 광을 추출할 수 있으므로 RGB를 구분하여 형성할 필요가 없다. 따라서, 고정세화(高精細化)를 실현하는 것이 용이한 등의 이유로 풀 컬러화를 실현함에 있어서 유리하다. 또한, 특정 파장의 정면 방향의 발광 강도를 강하게 할 수 있으므로 저소비 전력화를 도모할 수 있다. 이 구성은 3색 이상의 화소를 사용한 컬러 디스플레이(화상 표시 장치)에 적용하는 경우에 특히 유용하지만 조명 등의 용도에 사용하여도 좋다.

[0184] (실시형태 6)

[0185] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 카르바줄 화합물을 발광층에 사용한 발광 소자를 갖는 발광 장치에 대하여 설명한다.

[0186] 또한, 상기 발광 장치는 패시브 매트릭스형의 발광 장치라도 좋고, 액티브 매트릭스형의 발광 장치라도 좋다. 또한, 본 실시형태에 나타낸 발광 장치에는 다른 실시형태에서 설명한 발광 소자를 적용할 수 있다.

[0187] 본 실시형태에서는 액티브 매트릭스형의 발광 장치에 대하여 도 5a 및 도 5b를 사용하여 설명한다.

[0188] 또한, 도 5a는 발광 장치를 도시한 상면도이고, 도 5b는 도 5a를 쇠선 A-A'로 절단한 단면도이다. 본 실시형태에 따른 액티브 매트릭스형의 발광 장치는 소자 기관(501) 위에 제공된 화소부(502)와, 구동 회로부(소스선 구동 회로)(503)와, 구동 회로부(게이트선 구동 회로)(504a, 504b)를 갖는다. 화소부(502), 구동 회로부(503), 및 구동 회로부(504a, 504b)는 절재(505)에 의하여 소자 기관(501)과 봉지 기관(506) 사이에 봉지되어 있다.

[0189] 또한, 소자 기관(501) 위에는, 구동 회로부(503), 및 구동 회로부(504a, 504b)로 외부로부터의 신호(예를 들어, 비디오 신호, 클럭 신호, 스타트 신호, 또는 리셋 신호 등)나 전위를 전달하는 외부 입력 단자를 접속하기 위한 리드 배선(lead wiring)(507)이 제공된다. 여기서는, 외부 입력 단자로서 FPC(플렉시블 프린트 서킷)(508)를

제공하는 예를 나타낸다. 또한, 여기서는 FPC 밖에 도시되어 있지 않지만, 이 FPC에는 프린트 배선 기판(PWB)이 장착되어 있어도 좋다. 본 명세서의 발광 장치에는 발광 장치 본체뿐 아니라, 여기에 FPC 또는 PWB가 장착된 상태도 포함되는 것으로 한다.

- [0190] 이어서, 단면 구조에 대하여 도 5b를 사용하여 설명한다. 소자 기판(501) 위에는 구동 회로부 및 화소부가 형성되어 있지만 여기서는 소스선 구동 회로인 구동 회로부(503)와 화소부(502)가 도시되어 있다.
- [0191] 구동 회로부(503)는 n채널형 TFT(509)와 p채널형 TFT(510)를 조합한 CMOS 회로가 형성되는 예를 나타내었다. 또한, 구동 회로부를 형성하는 회로는, 각종 CMOS 회로, PMOS 회로 또는 NMOS 회로로 형성하여도 좋다. 또한, 본 실시형태에서는 기판 위에 구동 회로를 형성한 드라이버 일체형을 나타내었으나 반드시 그렇게 할 필요는 없고, 기판 위가 아니라 외부에 구동 회로를 형성할 수도 있다.
- [0192] 또한, 화소부(502)는 스위칭용 TFT(511)와, 전류 제어용 TFT(512)와, 전류 제어용 TFT(512)의 배선(소스 전극 또는 드레인 전극)에 전기적으로 접속된 제 1 전극(양극)(513)을 포함하는 복수의 화소에 의하여 형성된다. 또한, 제 1 전극(양극)(513)의 단부를 덮어 절연물(514)이 형성되어 있다. 여기서는 포지티브형의 감광성 아크릴 수지를 사용하여 형성한다.
- [0193] 또한, 상층에 적층 형성되는 막의 피복성을 양호하게 하기 위하여 절연물(514)의 상단부 또는 하단부에 곡물을 갖는 곡면이 형성되도록 하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 절연물(514)의 재료로서 포지티브형의 감광성 아크릴 수지를 사용한 경우, 절연물(514)의 상단부에 곡물 반경(0.2 μ m 내지 3 μ m)을 갖는 곡면을 갖게 하는 것이 바람직하다. 또한, 절연물(514)로서 네거티브형의 감광성 수지, 또는 포지티브형의 감광성 수지 양쪽을 사용할 수 있고 유기 화합물에 한정되지 않고 무기 화합물, 예를 들어 산화 실리콘, 산질화 실리콘 등, 양쪽 모두를 사용할 수 있다.
- [0194] 제 1 전극(양극)(513) 위에는, EL층(515) 및 제 2 전극(음극)(516)이 적층되어 형성되어 있다. EL층(515)은 적어도 발광층이 제공되어 있다. 또한, EL층(515)에는 발광층 외에 정공 주입층, 정공 수송층, 전자 수송층, 전자 주입층, 전하 발생층 등을 적절히 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 발광층, 정공 주입층, 정공 수송층, 또는 전자 수송층에 적용할 수 있다.
- [0195] 또한, 제 1 전극(양극)(513), EL층(515) 및 제 2 전극(음극)(516)의 적층 구조로 발광 소자(517)가 형성되어 있다. 제 1 전극(양극)(513), EL층(515) 및 제 2 전극(음극)(516)에 사용하는 재료로서는 실시형태 2에 나타난 재료를 사용할 수 있다. 또한, 여기서는 도시하지 않았지만 제 2 전극(음극)(516)은 외부 입력 단자인 FPC(508)에 전기적으로 접속되어 있다.
- [0196] 또한, 도 5b에 도시된 단면도에서는 발광 소자(517)를 1개만 도시하였으나, 화소부(502)에서 복수의 발광 소자가 매트릭스형으로 배치되어 있는 것으로 한다. 화소부(502)에는 3종류(R, G, B)의 발광을 얻을 수 있는 발광 소자를 각각 선택적으로 형성하여 풀 컬러 표시 가능한 발광 장치를 형성할 수 있다. 또한, 컬러 필터와 조합함으로써 풀 컬러 표시 가능한 발광 장치로 하여도 좋다.
- [0197] 또한, 절재(505)로 봉지 기판(506)을 소자 기판(501)과 접합함으로써 소자 기판(501), 봉지 기판(506) 및 절재(505)로 둘러싸인 공간(518)에 발광 소자(517)가 구비된 구조가 되어 있다. 또한, 공간(518)에는 불활성 기체(질소나 아르곤 등)가 충전되는 경우뿐 아니라, 절재(505)로 충전되는 구성도 포함하는 것으로 한다.
- [0198] 또한, 절재(505)에는 에폭시계 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 재료는 가능한 한 수분이나 산소를 투과시키지 않는 재료인 것이 바람직하다. 또한, 봉지 기판(506)에 사용하는 재료로서 유리 기판이나 석영 기판 외에도, FRP(Fiberglass-Reinforced Plastics), PVF(polyvinyl fluoride), 폴리에스테르 또는 아크릴 등으로 이루어지는 플라스틱 기판을 사용할 수 있다.
- [0199] 상술한 바와 같이 하여, 액티브 매트릭스형의 발광 장치를 얻을 수 있다.
- [0200] 또한, 본 실시형태에 나타난 구성은 다른 실시형태에 나타난 구성을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0201] (실시형태 7)
- [0202] 본 실시형태에서는 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 포함하는 발광 소자를 적용하여 제작된 발광 장치를 사용하여 완성시킨 다양한 전자 기기의 일례에 대하여 도 6a 내지 도 6d를 사용하여 설명한다.
- [0203] 발광 장치를 적용한 전자 기기로서 예를 들어 텔레비전 장치(텔레비전, 또는 텔레비전 수신기라고도 함), 컴퓨터용 등의 모니터, 디지털 카메라, 디지털 비디오 카메라, 디지털 포토 프레임, 휴대 전화기(휴대 전화, 휴대

전화 장치라고도 함), 휴대형 게임기, 휴대 정보 단말, 음향 재생 장치, 파칭코기 등의 대형 게임기 등을 들 수 있다. 이들 전자 기기들의 구체적인 예를 도 6a 내지 도 6d에 도시하였다.

- [0204] 도 6a는 텔레비전 장치의 일례를 도시한 것이다. 텔레비전 장치(7100)는 하우징(7101)에 표시부(7103)가 내장되어 있다. 표시부(7103)에 의하여 영상을 표시하는 것이 가능하고 발광 장치를 표시부(7103)에 사용할 수 있다. 또한, 여기서는 스탠드(7105)에 의하여 하우징(7101)을 지지한 구성을 도시하였다.
- [0205] 텔레비전 장치(7100)의 조작은 하우징(7101)이 구비한 조작 스위치나, 별체의 리모트 컨트롤러(7110)에 의하여 수행할 수 있다. 리모트 컨트롤러(7110)에 마련되는 조작 키(7109)에 의하여 채널이나 음량의 조작을 수행할 수 있고 표시부(7103)에 표시되는 영상을 조작할 수 있다. 또한, 리모트 컨트롤러(7110)에 상기 리모트 컨트롤러(7110)로부터 출력하는 정보를 표시하는 표시부(7107)를 구비하는 구성으로 하여도 좋다.
- [0206] 또한, 텔레비전 장치(7100)는 수신기나 모뎀 등을 구비한 구성으로 한다. 수신기에 의하여 일반적인 텔레비전 방송의 수신을 수행할 수 있고, 또 모뎀을 통하여 유선 또는 무선에 의한 통신 네트워크에 접속함으로써 일방향(송신자로부터 수신자) 또는 쌍방향(송신자와 수신자간, 또는 수신자들간 등)의 정보 통신을 수행할 수도 있다.
- [0207] 도 6b는 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 사용함으로써 제작된다.
- [0208] 도 6c는 휴대형 게임기로서, 하우징(7301)과 하우징(7302)의 2개의 하우징으로 구성되어 있고 연결부(7303)에 의하여 개폐 가능하게 연결되어 있다. 하우징(7301)에는 표시부(7304)가 내장되고 하우징(7302)에는 표시부(7305)가 내장되어 있다. 또한, 도 6c에 도시된 휴대형 게임기는 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, 액체, 자기, 온도, 화학 물질, 음성, 시간, 경도(硬度), 전기장, 전류, 전압, 전력, 방사선, 유량, 습도, 경사도(傾斜度), 진동, 냄새 또는 적외선을 측정하는 기능을 포함하는 것), 마이크 로폰(7312)) 등을 구비한다. 물론, 휴대형 게임기의 구성은 상술한 것에 한정되지 않고, 적어도 표시부(7304) 및 표시부(7305) 모두, 또는 어느 하나에 발광 장치를 사용하면 좋고, 그 외의 부속 설비가 적절히 제공된 구성으로 할 수 있다. 도 6c에 도시된 휴대형 게임기는 기록 매체에 기록되어 있는 프로그램 또는 데이터를 관독하여 표시부에 표시하는 기능이나, 다른 휴대형 게임기와 무선 통신을 수행하여 정보를 공유하는 기능을 갖는다. 또한, 도 6c에 도시된 휴대형 게임기가 갖는 기능은 이에 한정되지 않고 다양한 기능을 가질 수 있다.
- [0209] 도 6d는 휴대 전화기의 일례를 도시한 것이다. 휴대 전화기(7400)는 하우징(7401)에 내장된 표시부(7402) 외에, 조작 버튼(7403), 외부 접속 포트(7404), 스피커(7405), 마이크로폰(7406) 등을 구비한다. 또한, 휴대 전화기(7400)는 발광 장치를 표시부(7402)에 사용하여 제작된다.
- [0210] 도 6d에 도시된 휴대 전화기(7400)는 표시부(7402)를 손가락 등으로 접촉함으로써 정보를 입력할 수 있다. 또한, 전화를 걸거나 또는 메일을 작성하는 등의 조작은 표시부(7402)를 손가락 등으로 접촉함으로써 수행할 수 있다.
- [0211] 표시부(7402)의 화면은 주로 3가지 모드가 있다. 첫 번째 모드는 화상의 표시를 주로 하는 표시 모드이며, 두 번째 모드는 문자 등의 정보의 입력을 주로 하는 입력 모드이다. 세 번째 모드는 표시 모드와 입력 모드의 2가지 모드가 혼합된 표시+입력 모드이다.
- [0212] 예를 들어, 전화를 걸거나 또는 메일을 작성하는 경우에는 표시부(7402)를 문자의 입력을 주로 하는 문자 입력 모드로 하고 화면에 표시시킨 문자의 입력 조작을 수행할 수 있다. 이 경우, 표시부(7402)의 화면 대부분에 키보드 또는 번호 버튼을 표시시키는 것이 바람직하다.
- [0213] 또한, 휴대 전화기(7400) 내부에 자이로스코프(gyroscope), 가속도 센서 등의 기울기를 검출하는 센서를 갖는 검출 장치를 제공함으로써 휴대 전화기(7400)의 방향(세로인지 가로인지)을 판단하여 표시부(7402)의 화면 표시를 자동적으로 전환하도록 할 수 있다.
- [0214] 또한, 화면 모드의 전환은 표시부(7402)를 접촉하거나, 또는 하우징(7401)의 조작 버튼(7403)의 조작에 의하여 수행된다. 또한, 표시부(7402)에 표시되는 화상의 종류에 따라 전환되도록 할 수도 있다. 예를 들어, 표시부에 표시하는 화상 신호가 동영상의 데이터이면 표시 모드, 텍스트 데이터이면 입력 모드로 전환한다.
- [0215] 또한, 입력 모드에서 표시부(7402)의 광 센서로 검출되는 신호를 감지하고, 표시부(7402)의 터치 조작에 의한 입력이 일정 기간 동안 없는 경우에는 화면의 모드를 입력 모드에서 표시 모드로 전환하도록 제어할 수도 있다.

[0216] 표시부(7402)는 이미지 센서로서 기능시킬 수도 있다. 예를 들어, 표시부(7402)를 손바닥이나 손가락으로 접촉하여 장문, 지문 등을 촬상함으로써 본인 인증을 실시할 수 있다. 또한, 표시부에 근적외광을 발광하는 백라이트 또는 근적외광을 발광하는 센싱용 광원을 사용하면 손가락 정맥, 손바닥 정맥 등을 촬상할 수도 있다.

[0217] 상술한 바와 같이 하여, 본 발명의 일 형태인 발광 장치를 적용하여 전자 기기를 얻을 수 있다. 발광 장치의 적용 범위는 극히 넓고, 모든 분야의 전자 기기에 적용할 수 있다.

[0218] 또한, 본 실시형태에 나타난 구성은 다른 실시형태에 나타난 구성과 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0219] (실시형태 8)

[0220] 본 실시형태에서는, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물을 포함하는 발광 소자를 적용하여 제작된 발광 장치를 사용하여 완성시킨 조명 장치의 일례에 관하여 도 7을 사용하여 설명한다.

[0221] 도 7은 발광 장치를 실내의 조명 장치(8001)로서 이용한 예이다. 또한, 발광 장치는 대면적화도 가능하므로 대면적의 조명 장치를 형성할 수도 있다. 그 외에 곡면을 갖는 하우징을 사용함으로써 발광 영역이 곡면을 갖는 조명 장치(8002)를 형성할 수도 있다. 본 실시형태에 나타난 발광 장치에 포함되는 발광 소자는 박막형이므로 하우징의 디자인의 자유도가 높다. 따라서, 다양하게 디자인을 공리한 조명 장치를 형성할 수 있다. 또한, 실내의 벽면에 대형의 조명 장치(8003)를 구비하여도 좋다.

[0222] 또한, 발광 장치를 테이블의 표면에 사용함으로써 테이블로서의 기능을 구비한 조명 장치(8004)로 할 수 있다. 또한, 그 외의 가구의 일부에 발광 장치를 사용함으로써 가구로서의 기능을 구비한 조명 장치로 할 수 있다.

[0223] 상술한 바와 같이 발광 장치를 적용한 다양한 조명 장치를 얻을 수 있다. 또한, 이와 같은 조명 장치는 본 발명의 일 형태에 포함되는 것으로 한다.

[0224] 또한, 본 실시형태에 나타난 구성은 다른 실시형태에 나타난 구성과 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

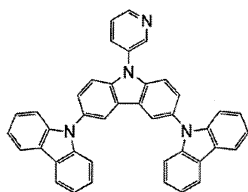
[0225] 또한, 본 발명의 일 형태인 카르바졸 화합물은 유기 박막 태양 전지에 사용할 수 있다. 더 구체적으로는, 캐리어 수송성이 있기 때문에 캐리어 수송층, 캐리어 주입층에 사용할 수 있다. 또한, 엑셉터성 물질과의 혼합막을 사용함으로써, 전하 발생층으로서 사용할 수 있다. 또한, 광 여기하기 때문에, 발전층으로서 사용할 수 있다.

[0226] (실시예 1)

[0227] <<합성예 1>>

[0228] 본 실시예에서는, 실시형태 1의 구조식(100)으로 표기되는 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]-피리딘(약칭: Cz2CzPy)의 합성 방법에 대하여 설명한다. 또한, Cz2CzPy(약칭)의 구조를 이하에서 표기한다.

[0229] [구조식(100)]



(100)

[0230]

[0231] <<3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]-피리딘(약칭: Cz2CzPy)의 합성>>

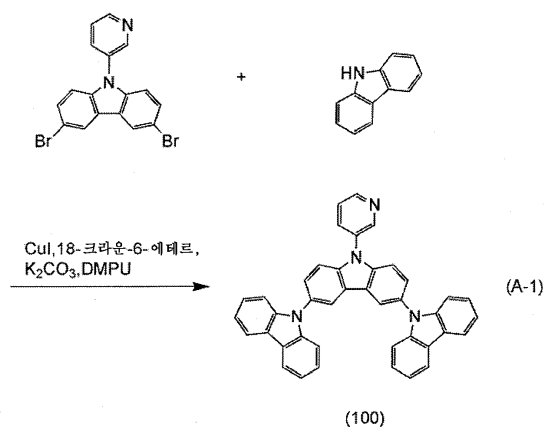
[0232] 200mL의 3구 플라스크에서, 3-(3,6-디브로모-9H-카르바졸-9-일)-피리딘을 1.6g(4.0mmol), 카르바졸을 1.7g(10mmol), 아이오딘화 구리(I)를 190mg(1.0mmol), 18-크라운-6-에테르를 530mg(2.0mmol), 탄산 칼륨을 2.8g(20mmol), 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미딘-5(1H)-온(약칭: DMPU)을 20mL 포함하는 혼합물을 질소 분위기하, 180℃에서 6시간 동안 교반하여 반응시켰다.

[0233] 반응 후, 이 반응 혼합액에 물을 첨가하여 여과하였다. 얻어진 여과물에 메탄올을 첨가하고, 초음파 세정하였다. 이것을 여과하여 건조시킨 후, 톨루엔을 첨가하여 가열 교반하고, 여과하였다. 얻어진 여과물은 실리카 젤 컬럼 크로마토그래피(전개 용매 톨루엔: 클로로포름=2: 1)로 정제하였다. 여기서 얻어진 프랙션(fraction)을 농축하여 아세톤과 메탄올을 첨가하고 초음파 세정한 후, 혼합물을 건조시킴으로써 목적물인 백색 분말을 수

량 2.2g, 수율 96%로 얻었다.

[0234] 또한, 상기 합성 방법의 합성 도식을 하기 반응식 A-1로 표기한다.

[0235] 반응식 A-1



[0236]

[0237] 또한, 실리카 겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf값(전개 용매 아세트산 에틸:헥산=1:2)은, 목적물이 0.28, 3-(3,6-디브로모-9H-카르바졸-9-일)-피리딘이 0.28, 카르바졸이 0.72이었다.

[0238] 상기 합성법에 의하여 얻어진 화합물의 핵자기 공명 분광법(¹H-NMR)에 의한 분석 결과를 하기에 나타내었다. 또한, 도 8a 및 도 8b는 ¹H-NMR 차트를 도시한 것이다. 또한, 도 8b는 도 8a를 확대하여 나타낸 차트이다. 이 결과, 상술한 구조식(100)으로 표기되는 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]-피리딘(약칭: Cz2CzPy)이 얻어진 것을 알 수 있었다.

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ (ppm) = 7.25-7.31 (m, 4H), 7.37-7.41 (m, 8H), 7.60-7.71 (m, 5H), 8.08-8.11 (m, 1H), 8.16 (d, J=7.8 Hz, 4H), 8.29 (d, J=0.9 Hz, 2H), 8.85 (dd, J=1.6 Hz, 4.2 Hz, 1H), 8.08 (d, J=1.8 Hz, 1H).

[0239]

[0240] 다음에, 본 실시예에서 얻어진 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy)을 액체 크로마토그래피 질량 분석(Liquid Chromatography Mass Spectrometry, 약칭: LC/MS 분석)에 의하여 분석하였다.

[0241]

LC/MS 분석은 LC(액체 크로마토그래피) 분리를 Waters사 제작 ACQUITY UPLC에 의하여 행하였고, MS분석(질량 분석)을 Waters사 제작 Xevo G2 ToF MS에 의하여 행하였다. LC분리에서 사용한 칼럼은 ACQUITY UPLC BEH C8(2.1×100mm, 1.7μm), 칼럼 온도는 40℃로 하였다. 이동상(mobile phase)은 이동상 A를 아세트나이트릴, 이동상 B를 0.1% 포름산 수용액으로 하였다. 또한, 샘플을 포함한 용액은, 임의의 농도의 Cz2CzPy(약칭)를 톨루엔에 용해시켜, 혼합물을 아세트나이트릴로 희석함으로써 조제하고, 그 용액의 주입량은 5.0 μL로 하였다.

[0242]

LC분리에는, 이동상의 조성을 변화시키는 그레이디언트법(gradient method)을 사용하여 측정 개시 후 0분부터 1분까지가 이동상 A: 이동상 B=60:40, 그 다음에 조성을 변화시켜 10분에 있어서의 이동상 A와 이동상 B의 비율이 이동상 A: 이동상 B=95:5가 되도록 하였다. 조성 비율의 변화는 리니어로(linearly) 변화시켰다.

[0243]

MS 분석으로는, 일렉트로 스프레이 이온화법(Electro Spray Ionization, 약칭: ESI)에 의한 이온화를 행하고, 캐필러리(Capillary) 전압은 3.0kV, 샘플 콘 전압은 30V, 검출은 포지티브 모드(양 이온)로 행하였다. 또한, 측정하는 질량 범위는 m/z=100 내지 1200으로 하였다.

[0244]

상술한 조건으로 분리, 이온화된 성분을 충돌실(콜리전 셀(collision cell)) 내에서 아르곤 가스와 충돌시켜 프로드트 이온(product ion)으로 해리시켰다. 아르곤을 충돌시킬 때의 에너지(콜리전 에너지)는 70eV로 하였다. 도 22는 MS 분석한 결과를 도시한 것이다.

[0245]

도 22의 결과를 보면, 구조식(100)으로 표기되는 본 발명의 일 형태인 복소환 화합물, Cz2CzPy(약칭)는 주로 m/z=496 부근, m/z=408 부근, m/z=330 부근, m/z=242 부근, m/z=166 부근에 부분 골격의 프로드트 이온이 검출되는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 22에 도시된 결과는, Cz2CzPy(약칭)에 유래하는 특징적인 결과를 나타낸 것

이므로, 혼합물 중에 포함되는 Cz2CzPy(약칭)를 동정(同定)하는 데에 중요한 데이터라고 할 수 있다.

- [0246] 또한, 본 발명의 일 형태인 Cz2CzPy(약칭)를 비행 시간형 2차 이온 질량 분석계(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer: TOF-SIMS)에 의하여 측정된 정성 스펙트럼에 대하여 양 이온의 경우를 도 23에 도시하고, 음 이온의 경우를 도 24에 도시하였다.
- [0247] 장치는, TOF-SIMS5(ION-TOF사 제작), 1차 이온원은 Bi_3^{++} 를 사용하였다. 또한, 1차 이온은 펄스 폭 7nm 내지 12nm의 펄스 형상으로 조사하고, 그 조사량은 $8.2 \times 10^{10} \text{ ions/cm}^2$ 이상 $6.7 \times 10^{11} \text{ ions/cm}^2$ 이하($1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ 이하), 가속 전압은 25keV, 전류값은 0.2pA로 하였다. 시료는 Cz2CzPy(약칭)의 분말을 사용하여 측정하였다.
- [0248] 도 23의 TOF-SIMS 분석(양 이온)의 결과를 보면, 구조식(100)으로 표기되는 본 발명의 일 형태인 복소환 화합물, Cz2CzPy(약칭)($m/z=574.22$)는 주로 $m/z=409$ 부근, $m/z=166$ 부근에 부분 골격의 프로덕트 이온이 검출되는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 23에 도시된 결과는, 도 22에 도시된 MS 분석(양 이온)에 의하여 얻어지는 Cz2CzPy(약칭)의 부분 골격의 프로덕트 이온과 유사한 프로덕트 이온이 얻어짐을 나타내는 것이므로, TOF-SIMS에 의한 측정 결과도 마찬가지로 혼합물 중에 포함되는 Cz2CzPy(약칭)를 동정하는 데에 중요한 데이터라고 할 수 있다.
- [0249] 도 24의 TOF-SIMS 분석(음 이온)의 결과를 보면, 구조식(100)으로 표기되는 본 발명의 일 형태인 복소환 화합물, Cz2CzPy(약칭)($m/z=574.22$)는 주로 $m/z=496$ 부근에 부분 골격의 프로덕트 이온이 검출되는 것을 알 수 있었다. 이 결과도 상기와 마찬가지로 혼합물 중에 포함되는 Cz2CzPy(약칭)를 동정하는 데에 중요한 데이터라고 할 수 있다.
- [0250] 다음에, Cz2CzPy(약칭)의 자외 가시 흡수 스펙트럼(이하, 단순히 “흡수 스펙트럼”이라고 함) 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 흡수 스펙트럼의 측정에는, 자외 가시 분광 광도계(가부시키가이샤 니혼분코 제조 V550형)를 사용하였다. 또한, 발광 스펙트럼의 측정에는, 형광 광도계(가부시키가이샤 하마마츠포토닉스 제조 FS920)를 사용하였다. 또한, Cz2CzPy(약칭)의 톨루엔 용액과, Cz2CzPy(약칭)의 박막의 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 또한, 톨루엔 용액인 경우에는, 석영 셀에 넣고, 실온에서 측정을 행하였다. 또한, 박막의 경우에는, 석영 기판에 증착한 박막을 사용하고, 박막의 흡수 스펙트럼을 측정하는 경우에는 박막 및 석영의 흡수 스펙트럼으로부터 석영의 흡수 스펙트럼을 빼서 얻어지는 값을 나타낸다.
- [0251] 도 9a 및 9b는 얻어진 흡수 스펙트럼 및 발광 스펙트럼의 측정 결과를 도시한 것이다. 또한, 도 9a는, Cz2CzPy(약칭)의 톨루엔 용액에 대하여 측정된 결과를 도시한 것이다. 또한, 도 9b는, Cz2CzPy(약칭)의 박막에 대하여 측정된 결과를 도시한 것이다. 도 9a 및 도 9b에 있어서, 가로 축은 파장(nm), 세로 축은 흡수 강도(임의 단위) 또는 발광 강도(임의 단위)를 나타낸다. 또한, 도 9a 및 도 9b에 있어서, 2개의 실선이 나타나 있는데, 가는 실선은 흡수 스펙트럼을 나타내고, 굵은 실선은 발광 스펙트럼을 나타내고 있다.
- [0252] 도 9a에 도시된 Cz2CzPy(약칭)의 톨루엔 용액에서는, 342nm 부근에 흡수 피크가 나타나고, 도 9b에 도시된 Cz2CzPy(약칭)의 박막에서는, 365nm 부근에 흡수 피크가 나타났다.
- [0253] 또한, 도 9a에 도시된 Cz2CzPy(약칭)의 톨루엔 용액에서는 최대 발광 파장이 381nm, 398nm(여기 파장 295nm), 도 9b에 도시된 Cz2CzPy(약칭)의 박막에서는 최대 발광 파장이 406nm, 392nm(여기 파장 367nm)이었다.
- [0254] 상술한 바와 같이, Cz2CzPy(약칭)는 색 순도가 양호한 청색 발광을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서, 청색의 발광 재료로서 사용할 수 있다.
- [0255] 또한, Cz2CzPy(약칭)의 HOMO 준위 및 LUMO 준위에 대하여 박막을 대기 중에서 광 전자 분광 장치(리켄계기사제작, AC-2)로 측정된 결과, Cz2CzPy의 HOMO 준위는 -5.69eV이었다. 박막의 흡수 스펙트럼의 T_{auc} 플롯으로부터 흡수단은 3.17eV이었다. 따라서, 고체 상태의 에너지 갭은 3.17eV인 것으로 추정되며, 이는 Cz2CzPy의 LUMO 준위가 -2.52eV임을 의미한다.
- [0256] 이로써, Cz2CzPy(약칭)는 비교적 낮은 HOMO 준위와 높은 LUMO 준위, 즉, 넓은 밴드갭(Bg)을 갖는 것을 알 수 있었다.
- [0257] 또한, Cz2CzPy(약칭)의 HOMO 준위 및 LUMO 준위에 대하여, 용액을 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정을 행함으로써 구하였다. CV 측정에는 전기 화학 분석기(BAS Inc. 제작: ALS 모델 600A 또는 600C)를 사용하였다.
- [0258] 또한, CV 측정에 있어서의 용액은, 용매로서 탈수 디메틸포름아미드(DMF)(가부시키가이샤 알드리치 제작,

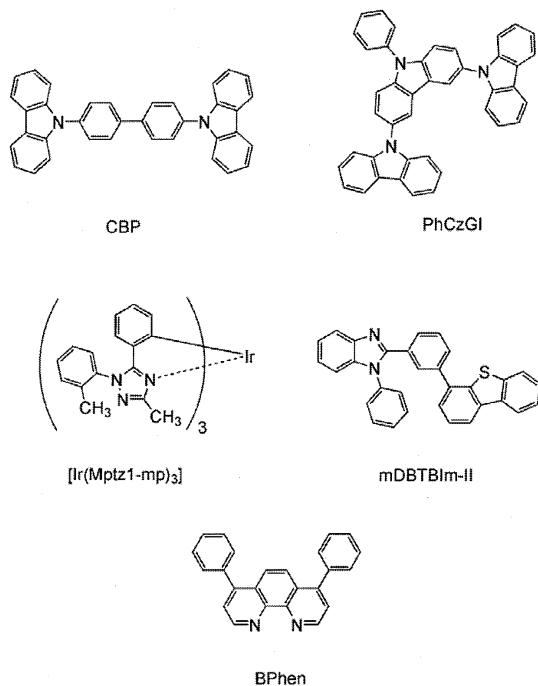
99.8%, 카탈로그 번호; 22705-6)를 사용하고, 지지 전해질인 과염소산 테트라-n-부틸암모늄($n\text{-Bu}_4\text{NCIO}_4$)(가부시키가이샤 도쿄가세이 제조, 카탈로그 번호; T0836)을 100mmol/L의 농도가 되도록 용해시키고, 또한 측정 대상을 2mmol/L의 농도가 되도록 용해시켜 조제하였다. 또한 작용 전극으로서는 백금 전극(BAS(주) 제작, PTE 백금 전극)을 사용하고, 보조 전극으로서는 백금 전극(BAS(주) 제작, VC-3용 Pt 카운터 전극(5cm))을 사용하고, 참조 전극으로서는 Ag/Ag^+ 전극(BAS(주) 제작, RE7 비수용매계 참조 전극)을 사용하였다. 또한, 측정은 실온(20℃ 내지 25℃)으로 하고, 측정시의 스캔 속도는 0.1V/sec로 통일시켰다. 또한, 본 실시예에서는, 참조 전극의 진공 준위에 대한 포텐셜 에너지를, -4.94eV로 하였다.

[0259] CV 측정에서 얻어지는 산화 피크 전위 E_{pa} 와 환원 피크 전위 E_{pc} 의 중간의 전위(반파 전위)가 HOMO 준위에 상당하기 때문에, Cz2CzPy(약칭)의 HOMO 준위는 -5.85eV로 산출되었다.

[0260] (실시예 2)

[0261] 본 실시예에서는, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy)(구조식(100))을 정공 수송층 및 발광층의 일부에 사용한 발광 소자 1, 및 비교하기 위하여 제작한 비교 발광 소자 1에 대하여 설명한다. 또한, 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 구조에 대해서는 도 10을 사용하여 설명한다. 또한, 본 실시예에서 사용하는 재료의 화학식을 이하에 나타내었다.

[0262] [재료의 화학식]



[0263]

[0264] 《발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 제작》

[0265] 우선, 유리체의 기판(1100) 위에 산화 실리콘을 포함하는 인듐 주석 산화물(ITSO)을 스퍼터링법에 의하여 형성하여 양극으로서 기능하는 제 1 전극(1101)을 형성하였다. 또한, 그 막 두께는 110nm로 하고, 전극 면적은 2mm × 2mm로 하였다.

[0266] 이어서 기판(1100) 위에 발광 소자를 형성하기 위한 전 처리로서 기판 표면을 물로 세정하고 200℃에서 1시간 동안 소성시킨 후 UV 오존 처리를 370초 동안 수행하였다.

[0267] 그 후, 10^{-4} Pa 정도까지 내부가 감압된 진공 증착 장치에 기판을 도입하고, 진공 증착 장치 내의 가열실에서 170℃에서 30분간의 진공 소성(燒成)을 수행한 후 기판(1100)을 30분 정도 방치하여 냉각하였다.

[0268] 이어서 제 1 전극(1101)이 형성된 면이 아래쪽이 되도록 기판(1100)을 진공 증착 장치 내에 제공된 홀더에 고정시켰다. 본 실시예에서는 진공 증착법에 의하여 EL층(1102)을 구성하는 정공 주입층(1111), 정공 수송층

(1112), 발광층(1113), 전자 수송층(1114), 전자 주입층(1115)이 순차적으로 형성되는 경우에 대하여 설명한다.

- [0269] 진공 장치 내를 10^{-4} Pa로 감압한 후, 4,4'-디(*N*-카르바졸릴)비페닐(약칭: CBP)과 산화 몰리브덴을, CBP(약칭): 산화몰리브덴=4: 2(질량비)가 되도록 공증착함으로써, 제 1 전극(1101) 위에 정공 주입층(1111)을 형성하였다. 막 두께는 60nm로 하였다. 상기 공증착이란 상이한 복수의 물질을 각각 상이한 증발원으로부터 동시에 증발시키는 증착법이다.
- [0270] 다음에, 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy)을 20nm 증착함으로써, 정공 수송층(1112)을 형성하였다.
- [0271] 다음에, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 이하의 방법에 의하여 형성하였다. 우선, 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy), 트리스[3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸라토]이리듐(III)(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])을 Cz2CzPy(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])(약칭)=1: 0.08(질량비)이 되도록 공증착하였다. 또한, 막 두께는 30nm로 하였다. 다음에, 2-[3-(다이벤조티오펜-4-일)페닐]-1-페닐-1H-벤즈이미다졸(약칭: mDBTBIm-II), [Ir(Mptz1-mp)₃](약칭)을 mDBTBIm-II(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])(약칭)= 1: 0.08(질량비)이 되도록 공증착하여 막 두께를 10nm로 하였다. 상술한 바와 같이, 적층 구조를 갖는 발광층(1113)을 형성하였다.
- [0272] 이어서 발광층(1113) 위에 바소페난트롤린(약칭: Bphen)을 15nm 증착함으로써, 전자 수송층(1114)을 형성하였다. 또한, 전자 수송층(1114) 위에 불화 리튬을 1nm 증착함으로써, 전자 주입층(1115)을 형성하였다.
- [0273] 마지막으로, 전자 주입층(1115) 위에 알루미늄을 200nm의 막 두께가 되도록 증착시켜 음극이 되는 제 2 전극(1103)을 형성하여 발광 소자 1을 얻었다. 또한, 상술한 증착 과정에서 증착에는 모두 저항 가열법을 사용하였다.
- [0274] 또한, 발광 소자 1에 대한 비교 소자로서, 비교 발광 소자 1을 제작하였다. 비교 발광 소자 1은 정공 수송층(1112)이 3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9-페닐-9H-카르바졸(약칭: PhCzGI)을 막 두께 20nm로 증착함으로써 형성된다는 것, 그리고 정공 수송층(1112) 위에 접하여 형성되는 첫 번째 층의 발광층이 3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9-페닐-9H-카르바졸(약칭: PhCzGI), 트리스[3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸라토]이리듐(III)(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])을 PhCzGI(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])(약칭)=1: 0.08(질량비)이 되도록 막 두께 30nm로 공증착함으로써 형성된다는 것 이외는 발광 소자 1과 마찬가지로의 방법에 의하여 형성하였다.
- [0275] 상술한 바와 같이 하여, 얻어진 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 소자 구조를 표 1에 표기한다.

표 1

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층		전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 1	ITSO (110nm)	CBP:MoOx (4:2 60nm)	Cz2CzPy (20nm)	*	**	Bphen (15nm)	LiF(1nm)	Al(200nm)
비교 발광 소자 1	ITSO (110nm)	CBP:MoOx (4:2 60nm)	PhCzGI (20nm)	***	****	Bphen (15nm)	LiF(1nm)	Al(200nm)

* Cz2CzPy: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 30nm)
 ** mDBTBIm-II: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 10nm)
 *** PhCzGI: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 30nm)
 **** mDBTBIm-II: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 10nm)

- [0276]
- [0277] 또한, 제작한 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1은 대기에 노출되지 않도록 질소 분위기의 글로브 박스 내에서 봉지하였다(셀재를 소자의 주위에 도포하고 봉지시에 80℃에서 1시간 가열 처리).
- [0278] <<발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 동작 특성>>
- [0279] 제작한 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 동작 특성에 대하여 측정하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였다.
- [0280] 우선, 도 11은 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 휘도-전류 효율 특성을 도시한 것이고, 도 12는 휘도-색도

특성을 도시한 것이고, 도 13은 휘도-파워 효율 특성을 도시한 것이다.

[0281] 도 11을 보면, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]-피리딘 (약칭: Cz2CzPy)을 정공 수송층 및 발광층의 일부에 호스트 재료로서 사용한 발광 소자 1은, 저소비 전력이고 고효율인 소자인 것으로 알 수 있었다. 또한, 도 12를 보면, 발광 소자 1은 각 휘도로 캐리어 밸런스가 양호한 소자인 것을 알 수 있었다.

[0282] 또한, 1000cd/m^2 부근에서의 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 주된 초기 특성값을 이하의 표 2에 표기한다.

표 2

	전압(V)	전류(mA)	전류 밀도 (mA/cm ²)	색도(x,y)	휘도 (cd/m ²)	전류 효율 (cd/A)	파워 효율 (lm/W)
발광 소자 1	5.4	0.07	1.9	(0.19, 0.33)	510	27	16
비교 발광 소자 1	5.2	0.21	5.3	(0.19, 0.32)	1300	24	14

[0283]

[0284] 상기 표 2의 결과를 보아도, 본 실시예에서 제작한 발광 소자 1은, 고휘도이며, 높은 전류 효율을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 색 순도에 관해서는, 순도가 양호한 청색 발광을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0285] 또한, 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1에 2.5mA/cm^2 의 전류 밀도로 전류를 흘렸을 때의 발광 스펙트럼을 도 14에 도시하였다. 도 14에 도시된 바와 같이, 발광 소자 1 및 비교 발광 소자 1의 발광 스펙트럼은 양쪽 모두 470nm 부근에 피크를 갖고, 발광층(1113)에 포함되는 [Ir(Mptz1-mp)₃](약칭)의 발광에서 유래한 것을 알 수 있었다.

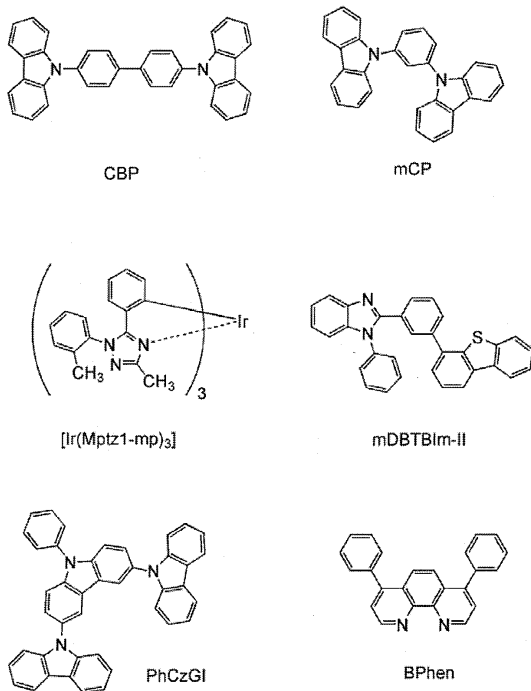
[0286] 따라서, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy)은 높은 T1 준위를 갖고, 가시 영역(청색으로부터 장파장)의 인광(및 형광)을 나타내는 소자의 호스트 재료나 캐리어 수송 재료에 사용할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0287] 또한, 발광 소자 1에 대한 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 15에 도시하였다. 도 15에서 세로 축은 초기 휘도를 100%로 하였을 때의 규격화 휘도(%)를 나타내고, 가로 축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다. 또한 신뢰성 시험은, 초기 휘도를 300cd/m^2 로 설정하고 일정한 전류 밀도의 조건에서 발광 소자 1을 구동시켰다. 그 결과, 발광 소자 1의 10시간 후의 휘도는 초기 휘도의 약 75%를 유지하였다. 따라서, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 Cz2CzPy(약칭)를 정공 수송층 및 발광층의 일부에 사용한 발광 소자 1은, 높은 신뢰성을 나타낸 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명의 카르바졸 화합물을 발광 소자에 사용함으로써, 장수명의 발광 소자가 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0288] (실시예 3)

[0289] 본 실시예에서는, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy)(구조식(100))을 발광층의 일부에 사용한 발광 소자 2 및 비교하기 위하여 제작한 비교 발광 소자 2에 대하여 설명한다. 또한, 본 실시예에 있어서의 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 설명에는, 실시예 1에서 설명하기 위하여 사용한 도 10을 사용하기로 한다. 또한, 본 실시예에서 사용한 재료의 화학식을 이하에 나타내었다.

[0290] [재료의 화학식]



[0291]

[0292] <<발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 제작>>

[0293] 우선, 유리체의 기판(1100) 위에 산화 실리콘을 포함하는 인듐 주석 산화물(ITSO)을 스퍼터링법에 의하여 형성하여 양극으로서 기능하는 제 1 전극(1101)을 형성하였다. 또한, 그 막 두께는 110nm로 하고, 전극 면적은 2mm×2mm로 하였다.

[0294] 이어서, 기판(1100) 위에 발광 소자를 형성하기 위한 전 처리로서, 기판 표면을 물로 세정하고 200℃에서 1시간 동안 소성한 후, UV 오존 처리를 370초 동안 행하였다.

[0295] 그 후, 10^{-4} Pa 정도까지 내부가 감압된 진공 증착 장치에 기판을 도입하고, 진공 증착 장치 내의 가열실에서 170℃에서 30분간 진공 소성을 행한 후, 기판(1100)을 30분 정도 방치하여 냉각하였다.

[0296] 다음에, 제 1 전극(1101)이 형성된 면이 아래쪽이 되도록, 기판(1100)을 진공 증착 장치 내에 제공된 홀더에 고정시켰다. 본 실시예에서는, 진공 증착법에 의하여, EL층(1102)을 구성하는 정공 주입층(1111), 정공 수송층(1112), 발광층(1113), 전자 수송층(1114), 전자 주입층(1115)이 순차적으로 형성되는 경우에 대하여 설명한다.

[0297] 진공 장치 내를 10^{-4} Pa로 감압한 후, 4,4'-디(*N*-카르바졸릴)비페닐(약칭: CBP)과 산화 몰리브덴(VI)을, CBP(약칭): 산화 몰리브덴=4: 2(질량비)가 되도록 공증착함으로써, 제 1 전극(1101) 위에 정공 주입층(1111)을 형성하였다. 막 두께는 60nm로 하였다. 또한, 공증착이란 상이한 복수의 물질을 각각 상이한 증발원으로부터 동시에 증발시키는 증착법이다.

[0298] 다음에, 1,3-비스(*N*-카르바졸릴)벤젠(약칭: mCP)을 20nm 증착함으로써, 정공 수송층(1112)을 형성하였다.

[0299] 다음에, 정공 수송층(1112) 위에 발광층(1113)을 이하의 방법에 의하여 형성하였다. 우선, 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy), 트리스[3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸라토]이리듐(III)(약칭: $[Ir(Mptz1-mp)_3]$)을 Cz2CzPy(약칭: $[Ir(Mptz1-mp)_3]$ (약칭)=1: 0.08(질량비)이 되도록 공증착하였다. 또한, 막 두께는 30nm로 하였다. 다음에, 2-[3-(다이벤조티오펜-4-일)페닐]-1-페닐-1H-벤즈이미다졸(약칭: mDBTBIIm-II), $[Ir(Mptz1-mp)_3]$ (약칭)을 mDBTBIIm-II(약칭): $[Ir(Mptz1-mp)_3]$ (약칭)= 1: 0.08(질량비)이 되도록 공증착하여 막 두께를 10nm로 하였다. 상술한 바와 같이, 적층 구조를 갖는 발광층(1113)을 형성하였다.

[0300] 이어서 발광층(1113) 위에 바소페난트롤린(약칭: Bphen)을 15nm 증착함으로써, 전자 수송층(1114)을 형성하였다. 또한, 전자 수송층(1114) 위에 불화 리튬을 1nm 증착함으로써, 전자 주입층(1115)을 형성하였다.

[0301] 마지막으로, 전자 주입층(1115) 위에 알루미늄을 200nm의 막 두께가 되도록 증착하고, 음극이 되는 제 2 전극(1103)을 형성하고, 발광 소자 2를 얻었다. 또한, 상술한 증착 과정에 있어서, 증착에는 모두 저항 가열법을 사용하였다.

[0302] 또한, 발광 소자 2에 대한 비교 소자로서, 비교 발광 소자 2를 제작하였다. 비교 발광 소자 2는 정공 수송층(1112) 위에 접하여 형성되는 첫 번째 층의 발광층이 3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9-페닐-9H-카르바졸(약칭: PhCzGI), 트리스[3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸라토]이리듐(III)(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])을 PhCzGI(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])(약칭)=1: 0.08(질량비)이 되도록 막 두께 30nm로 공증착함으로써 형성된다는 것 이외는 발광 소자 2와 마찬가지로의 방법에 의하여 형성하였다.

[0303] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 소자 구조를 표 3으로 표기한다.

표 3

	제 1 전극	정공 주입층	정공 수송층	발광층		전자 수송층	전자 주입층	제 2 전극
발광 소자 2	ITSO (110nm)	CBP:MoOx (4:2 60nm)	Cz2CzPy (20nm)	*	**	Bphen (15nm)	LiF(1nm)	Al(200nm)
비교 발광 소자 2	ITSO (110nm)	CBP:MoOx (4:2 60nm)	PhCzGI (20nm)	***	****	Bphen (15nm)	LiF(1nm)	Al(200nm)

* Cz2CzPy: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 30nm)

** mDBTBIm-II: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 10nm)

*** PhCzGI: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 30nm)

**** mDBTBIm-II: [Ir(Mptz1-mp)₃](1: 0.08 10nm)

[0304]

[0305] 또한, 제작한 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2는, 대기에 노출되지 않도록 질소 분위기의 글로브 박스 내에서 봉지하였다(셀재를 소자의 주위에 도포하고, 봉지시에 80℃에서 1시간 동안 가열 처리).

[0306] <발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 동작 특성>

[0307] 제작한 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 동작 특성에 대하여 측정하였다. 또한, 측정은 실온(25℃로 유지된 분위기)에서 행하였다.

[0308] 우선, 도 16은 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 휘도-전류 효율 특성을 도시한 것이고, 도 17은 휘도-색도 특성을 도시한 것이고, 도 18은 휘도-파워 효율 특성을 도시한 것이다.

[0309] 도 16을 보면, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy)을 정공 수송층 및 발광층의 일부에 호스트 재료로서 사용한 발광 소자 2는, 저소비 전력이고 고효율인 소자인 것을 알 수 있다. 또한, 도 17을 보면, 발광 소자 2는 각 휘도로 캐리어 밸런스가 양호한 소자인 것을 알 수 있다.

[0310] 또한, 1000cd/m² 부근에서의 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 주된 초기 특성값을 이하의 표 4에 표기한다.

표 4

	전압(V)	전류(mA)	전류 밀도(mA/cm ²)	색도(x,y)	휘도(cd/m ²)	전류 효율(cd/A)	파워 효율(lm/W)
발광 소자 2	5.4	0.057	1.4	(0.19, 0.33)	450	32	18
비교 발광 소자 2	5.0	0.095	2.4	(0.19, 0.32)	620	26	17

[0311]

[0312] 상기 표 4의 결과를 보아도, 본 실시예에서 제작한 발광 소자 2는, 고휘도이며, 높은 전류 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0313] 또한, 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2에 2.5mA/cm²의 전류 밀도로 전류를 흘렸을 때의 발광 스펙트럼을 도 19

에 도시하였다. 도 19에 도시된 바와 같이, 발광 소자 2 및 비교 발광 소자 2의 발광 스펙트럼은 양쪽 모두 470nm 부근에 피크를 갖고, 발광층(1113)에 포함되는 $[\text{Ir}(\text{Mptz1-mp})_3]$ (약칭)의 발광에서 유래한 것을 알 수 있다.

[0314] 따라서, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]피리딘(약칭: Cz2CzPy)은 높은 T1 준위를 갖고, 가시 영역(청색으로부터 장파장)의 인광(및 형광)을 나타내는 소자의 호스트 재료나 캐리어 수송 재료에 사용할 수 있는 것을 알 수 있었다.

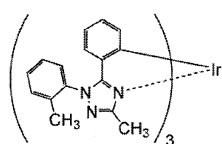
[0315] 상술한 바와 같이, 본 발명의 카르바졸 화합물은 홀 수송 골격인 카르바졸 골격과, 전자 수송 골격인 피리딘 골격을 갖기 때문에 홀 및 전자의 양쪽 캐리어를 적합하게 수송한다. 그래서, 발광층에 호스트 재료로서 그 카르바졸 화합물을 사용하면 발광 재료인 도펀트 재료에 적합하게 캐리어를 주입할 수 있다. 또한, 본 실시예의 발광 소자 2에서 나타낸 바와 같이 홀 수송층과 접하는 발광층(상기 첫 번째 층의 발광층)에 본 발명의 카르바졸 화합물을 사용하고, 홀 수송층에 본 발명의 카르바졸 화합물보다 LUMO 준위가 높은 재료(예를 들어, mCP(약칭))를 사용함으로써 발광 효율을 높일 수 있다. 이것은 전자를 첫 번째 층의 발광층(또는 첫 번째 층의 발광층과 홀 수송층의 계면 부근)에서 블록할 수 있기 때문이라고 생각된다. 또한, 본 실시예의 발광 소자 2에서 나타낸 바와 같이, 홀 수송층과 접하는 발광층(상기 첫 번째 층의 발광층)에 본 발명의 카르바졸 화합물을 사용하고, 첫 번째 층의 발광층 및 전자 수송층과 접하는 발광층(상기 두 번째 층의 발광층)에 본 발명의 카르바졸 화합물보다 HOMO 준위가 낮은 재료(예를 들어, mDBTBI-m-II(약칭))를 사용함으로써 발광 효율을 높일 수 있다. 이것은 홀을 두 번째 층의 발광층(또는 두 번째 층의 발광층과 전자 수송층의 계면 부근)에서 블록할 수 있기 때문이라고 생각된다.

[0316] 또한, 발광 소자 2에 대한 신뢰성 시험을 행하였다. 신뢰성 시험의 결과를 도 20에 도시하였다. 도 20에서 세로 축은 초기 휘도를 100%로 하였을 때의 정규화 휘도(%)를 나타내고, 가로 축은 소자의 구동 시간(h)을 나타낸다. 또한 신뢰성 시험은, 초기 휘도를 300cd/m^2 로 설정하고 일정한 전류 밀도의 조건에서 발광 소자 2를 구동시켰다. 이 결과, 발광 소자 2의 30시간 후의 휘도는 초기 휘도의 약 60%를 유지하였다. 따라서, 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 Cz2CzPy(약칭)를 발광층의 일부에 호스트 재료로서 사용한 발광 소자 2는, 높은 신뢰성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명의 카르바졸 화합물을 발광 소자에 사용함으로써, 장수명의 발광 소자가 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0317] (참고 합성에 1)

[0318] 상기 실시예 2 및 실시예 3에서 사용한 트리스[3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸라토]이리듐(III)(약칭: $[\text{Ir}(\text{Mptz1-mp})_3]$)의 합성 방법에 대하여 구체적으로 설명한다. 또한, $[\text{Ir}(\text{Mptz1-mp})_3]$ 의 구조를 이하에 표기한다.

[0319] $[[\text{Ir}(\text{Mptz1-mp})_3]$ 의 구조식]



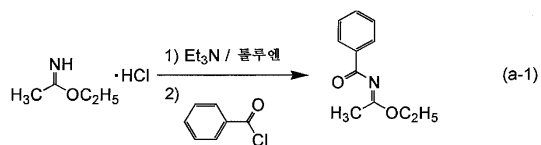
$[\text{Ir}(\text{Mptz1-mp})_3]$

[0320]

[0321] <스텝 1; N-(1-에톡시에틸리덴)벤즈아미드의 합성>

[0322] 우선, 아세트아미드산에틸염 15.5g, 톨루엔 150mL, 트리에틸아민(Et_3N) 31.9g을 500mL 3구 플라스크에 넣고, 실온에서 10분 동안 교반하였다. 이 혼합물에 벤조일클로라이드 17.7g과 톨루엔 30mL의 혼합 용액을 50mL 적하 로트로부터 적하하고, 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 소정의 시간이 경과한 후, 반응 혼합물을 흡인 여과하여 고체를 톨루엔으로 세정하였다. 얻어진 여액을 농축하여 N-(1-에톡시에틸리덴)벤즈아미드를 얻었다(적색 유상(油狀) 물질, 수율 82%). 스텝 1의 합성 도식을 하기 반응식 a-1로 표기한다.

[0323] 반응식 a-1

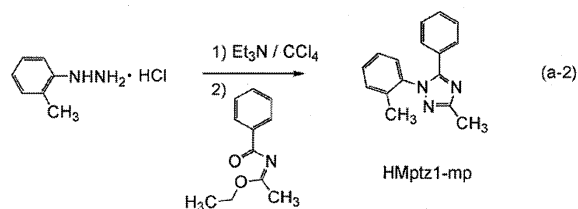


[0324]

[0325] <스텝 2; 3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸(약칭: HMptz1-mp)의 합성>

[0326] 다음에, o-톨릴하이드라진염산염 8.68g, 사염화 탄소 100mL, 트리아에틸아민(Et₃N) 35mL를 300mL 가지형 플라스크에 넣고, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 소정의 시간이 경과한 후, 이 혼합물에 상기 스텝 1에서 얻어진 N-(1-에톡시에틸리덴)벤즈아미드 8.72g을 첨가하여 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 소정의 시간이 경과한 후, 반응 혼합물에 물을 첨가하고 물층을 클로로포름으로 추출하였다. 이 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산 마그네슘을 첨가하여 건조시켰다. 얻어진 혼합물을 자연 여과하여 여과액을 농축하여 유상 물질을 얻었다. 얻어진 유상 물질을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제하였다. 전개 용매로서 다이클로로메탄을 사용하였다. 얻어진 프랙션을 농축하여 3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸(약칭: HMptz1-mp)을 얻었다(주황색 유상 물질, 수율 84%). 스텝 2의 합성 도식을 하기 반응식 a-2로 표기한다.

[0327] 반응식 a-2

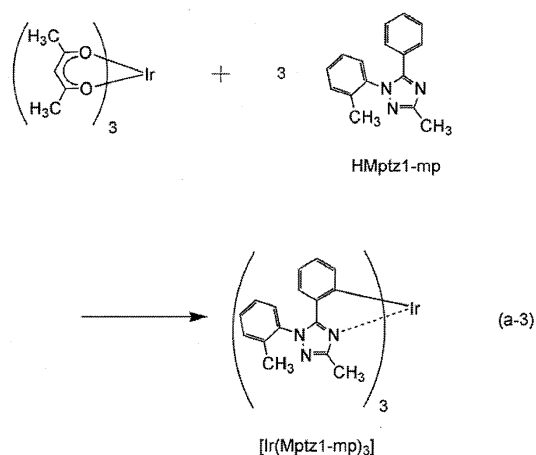


[0328]

[0329] <스텝 3; 트리스[3-메틸-1-(2-메틸페닐)-5-페닐-1H-1,2,4-트리아졸라토]이리듐(III)(약칭: [Ir(Mptz1-mp)₃])의 합성>

[0330] 다음에, 상기 스텝 2에서 얻어진 배위자 HMptz1-mp 2.71g, 트리스(아세틸아세토나토)이리듐(III) 1.06g을 삼방콕(three-way cock)이 장착된 반응 용기에 넣었다. 상기 반응 용기를 아르곤 치환하고, 250℃에서 48시간 동안 가열하여 반응시켰다. 이 반응 혼합물을 다이클로로메탄에 용해하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피에 의하여 정제하였다. 전개 용매로서는 우선, 다이클로로메탄을 사용하고, 그 다음에 다이클로로메탄: 아세트산 에틸 = 10: 1(v/v)의 혼합 용매를 사용하였다. 얻어진 프랙션을 농축하여 고체를 얻었다. 이 고체를 아세트산 에틸로 세정하고, 이어서 다이클로로메탄과 아세트산 에틸의 혼합 용매로 재결정시켜, 본 발명의 일 형태인 유기 금속 착체 [Ir(Mptz1-mp)₃]를 얻었다(황색 분말, 수율 35%). 스텝 3의 합성 도식을 하기 반응식 a-3으로 표기한다.

[0331] 반응식 a-3



[0332]

[0333] 상기 스텝 3에서 얻어진 황색 분말의 핵자기 공명 분광법(^1H NMR)에 의한 분석 결과를 하기에 나타내었다. 이 결과로부터 상술한 유기 금속 착체 $[\text{Ir}(\text{Mptz1-mp})_3]$ 가 얻어진 것을 알 수 있었다.

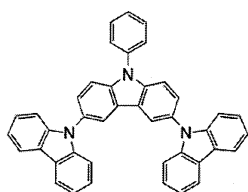
[0334] 얻어진 물질의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타내었다.

[0335] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm) = 1.94–2.21 (m, 18H), 6.47–6.76 (m, 12H), 7.29–7.52 (m, 12H).

[0336] (참고 합성예 2)

[0337] 상기 실시예 2 및 실시예 3에서 사용한 3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9-페닐-9H-카르바졸(약칭: PhCzGI)의 합성 방법에 대하여 구체적으로 설명한다. 또한, PhCzGI(약칭)의 구조를 이하에 표기한다.

[0338] [PhCzGI(약칭)의 구조]



PhCzGI

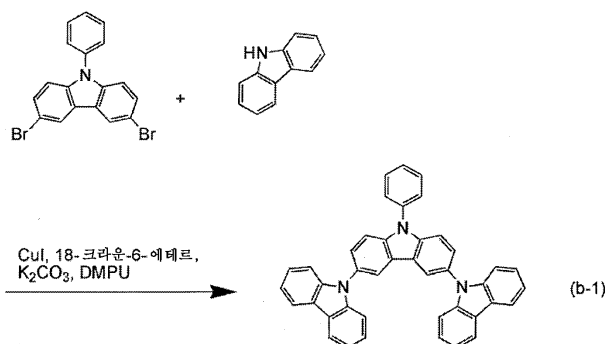
[0339]

[0340] <3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9-페닐-9H-카르바졸(약칭: PhCzGI)의 합성>

[0341] 우선, 200mL 3구 플라스크에서 3,6-디브로모-9-페닐-9H-카르바졸을 2.8g(7.0mmol), 카르바졸을 2.7g(16mmol), 아이오딘화 구리(I)를 1.9g(10mmol), 18-크라운-6-에테르를 2.5g(10mmol), 탄산 칼륨을 2.8g(20mmol), 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미딘(약칭: DMPU)을 20mL 포함한 혼합물을 질소 분위기하, 180°C에서 3.5시간 동안 교반하여 반응시켰다.

[0342] 반응 후, 이 반응 혼합액에 물을 첨가하여 여과하였다. 얻어진 여과물에 메탄올을 첨가하고, 초음파 세정하였다. 이것을 여과하여 건조시킨 후, 톨루엔을 첨가하여 혼합물을 가열 교반하고, 여과하였다. 얻어진 여액은 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 얻어진 프랙션을 재결정시킨 결과, 목적물인 백색 분말을 수량 1.5g, 수율 38%로 얻었다. 또한, 상기 반응을 하기 반응식 b-1로 표기한다.

[0343] 반응식 b-1



[0344]

[0345] 실리카 겔 박층 크로마토그래피(TLC)에서의 Rf값(전개 용매 아세트산 에틸: 헥산=1: 10)은, 목적물은 0.32, 3,6-디브로모-9-페닐-9H-카르바졸은 0.73, 카르바졸은 0.18이었다.

[0346] 상기 합성 방법에서 얻어진 화합물의 핵자기 공명 분광법(^1H NMR)에 의한 분석 결과를 하기에 나타내었다. 이 결과로부터 상술한 PhCzGI(약칭)가 얻어진 것을 알 수 있었다.

[0347] 얻어진 물질의 ^1H NMR 데이터를 이하에 나타내었다.

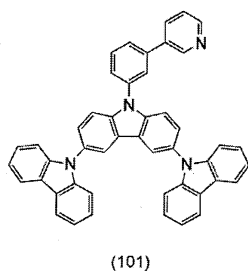
[0348] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ (ppm) = 7.26–7.32 (m, 4H), 7.40 (d, $J=3.3\text{Hz}$, 8H), 7.57–7.74 (m, 9H), 8.16 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 4H), 8.28 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 2H).

[0349] (실시예 4)

[0350] <<합성예 2>>

[0351] 본 실시예에서는, 실시형태 1의 구조식(101)으로 표기되는 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-{3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]페닐}피리딘(약칭: mCz2CzPPy)의 합성 방법에 대하여 설명한다. 또한, mCz2CzPPy(약칭)의 구조를 이하에 표기한다.

[0352] [구조식(101)]



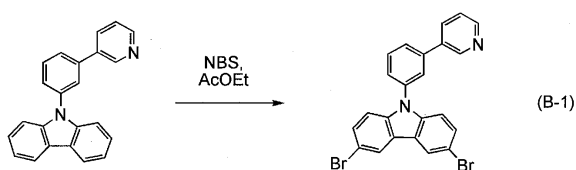
[0353]

[0354] <3-[3-(3,6-디브로모-9H-카르바졸-9-일)페닐]피리딘(약칭: Cz2CzPPy)의 합성 방법>

[0355] 200mL 가지형 플라스크에 3-[3-(9H-카르바졸-9-일-페닐]피리딘 1.3g(3.96mmol), N-브로모석신이미드(약칭: NBS) 0.71g(4.0mmol), 아세트산 에틸 50mL를 넣고, 51시간 동안 혼합물을 교반하였다. 소정의 시간 동안 혼합물을 교반한 후, N-브로모석신이미드(약칭: NBS) 0.71g(4.0mmol)을 첨가하여 45시간 동안 혼합물을 교반하였다. 반응 종료 후, 물을 첨가하여 혼합물을 교반한 후, 여과하였다. 얻어진 여과물에 물을 첨가하고, 초음파를 조사하여 여과함으로써 여과물을 얻었다. 얻어진 고체를 건조시켜 목적물의 백색 고체를 1.5g, 수율 81%로 얻었다.

[0356] 또한, 상기 합성 방법의 합성 도식을 하기 반응식 B-1로 표기한다.

[0357] 반응식 B-1



[0358]

[0359] <3-{3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]페닐}피리딘(약칭: mCz2CzPPy)의 합성>

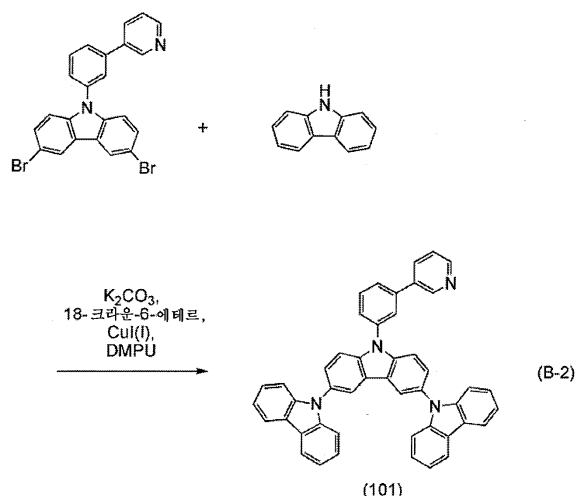
[0360] 100mL 3구 플라스크에 3-[3-(3,6-디브로모-9H-카르바졸-9-일)페닐]피리딘 0.9g(1.9mmol), 카르바졸 700mg(4.2mmol), 탄산 칼륨 1.2g(8.4mmol), 18-크라운-6-에테르 110mg(0.421mmol), 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미딘논(DMPU) 약 3mL를 넣고, 감압하에서 교반함으로써 탈기하였다. 이 혼합물에 아이오딘화 구리(I) 80mg(0.42mmol)을 첨가하여 질소 기류하 180℃에서 24시간 동안 혼합물을 교반하였다. 소정의 시간 동안 혼합물을 교반한 후, 혼합물에 물을 첨가하여 흡인 여과하여 여과물을 여과지에 끼워 건조시켰다. 여과물을 톨루엔에 첨가하여 혼합물을 가열하고, 셀라이트를 통하여 여과하였다.

[0361] 얻어진 여과물을 실리카 겔 컬럼크로마토그래피(톨루엔과 클로로포름의 혼합 용액으로 정제한 후, 헥산과 톨루엔의 혼합 용액으로 정제하였음)에 의하여 정제함으로써 갈색 고체를 얻었다. 갈색 고체에 메탄올과 아세톤의 혼합 용액을 첨가하여 초음파를 조사함으로써 현탁시켜, 현탁액을 흡인 여과하여 미갈색 고체를 얻었다. 미갈색 고체를 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(헥산: 톨루엔=1:1)에 의하여 정제하여 미갈색 고체를 얻었다. 미갈색 고체에 아세트산 에틸을 첨가하여 초음파를 조사함으로써 현탁시켜, 흡인 여과하여 백색 고체를 얻었다. 백색 고체에 헥산을 첨가하여 초음파를 조사함으로써 현탁시켜, 흡인 여과하여 목적물인 백색 고체 390mg을 수율

32%로 얻었다.

[0362] 또한, 상기 합성 방법의 합성 도식을 하기 반응식 B-2로 표기한다.

[0363] 반응식 B-2



[0364]

[0365] 상기 합성법으로 얻어진 화합물의 핵자기 공명 분광법(1H NMR)에 의한 분석 결과를 하기에 나타내었다. 또한, 1H NMR 차트를 도 21a 및 도 21b에 도시하였다. 또한, 도 21b는 도 21a를 확대하여 나타낸 차트이다. 이 결과로부터 상술한 구조식(101)으로 표기되는 본 발명의 카르바졸 화합물의 일 형태인 3-{3-[3,6-디(9H-카르바졸-9-일)-9H-카르바졸-9-일]페닐}피리딘(약칭: mCz2CzPPy)가 얻어진 것을 알 수 있었다.

[0366]

1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 7.27–7.31 (m, 4H), 7.38–7.47 (m, 9H), 7.63 (dd, $J=8.7$ Hz, $J=2.1$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J=9.0$ Hz, 2H), 7.78–7.84 (m, 3H), 7.96–8.03 (m, 2H), 8.16 (d, $J=7.8$ Hz, 4H), 8.30 (d, $J=2.1$ Hz, 2H), 8.68 (dd, $J=4.8$ Hz, $J=1.5$ Hz, 1H), 9.0 (d, $J=1.5$ Hz, 1H).

[0367]

mCz2CzPPy(약칭)의 박막을 대기 중에서 광 전자 분광 장치(리켄계기사 제작, AC-2)로 측정한 결과, mCz2CzPPy의 HOMO 준위는 -5.62eV이었다. 박막의 흡수 스펙트럼의 Tauc 플롯으로부터 흡수단은 3.14eV이었다. 따라서, 고체 상태의 에너지 갭은 3.14eV인 것으로 추정되며, 이는 mCz2CzPPy의 LUMO 준위가 -2.48eV임을 의미한다.

[0368]

이로써, mCz2CzPPy(약칭)는 비교적 낮은 HOMO 준위와 높은 LUMO 준위, 즉, 넓은 밴드갭(Bg)을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0369]

또한, mCz2CzPPy(약칭)의 HOMO 준위 및 LUMO 준위에 대하여, 사이클릭 볼타메트리(CV) 측정을 행함으로써 구하였다. CV 측정에는 전기 화학 분석기(BAS Inc. 제작 ALS 모델 600A 또는 600C)를 사용하였다.

[0370]

CV 측정에서 얻어지는 산화 피크 전위 E_{pa} 와 환원 피크 전위 E_{pc} 의 중간의 전위(반파 전위)가 HOMO 준위에 상당하므로, mCz2CzPPy(약칭)의 HOMO 준위는 -5.75eV, LUMO 준위는 -2.31eV로 산출되었다.

[0371]

상술한 바와 같이, 본 발명의 카르바졸 화합물은 비교적 낮은 HOMO 준위와 높은 LUMO 준위, 즉, 넓은 밴드갭(Bg)을 갖는 것을 알 수 있었다. 발광층의 호스트 재료는 발광 재료보다 HOMO 준위가 동등하거나, 또는 깊은 것이 바람직하고, LUMO 준위는 동등하거나, 또는 얇은 것이 바람직하다. 그래서, 본 발명의 카르바졸 화합물은 발광층의 호스트 재료에 적합하게 사용할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 특히, 피리딘계 발광 재료(피리딘 골격에 이리듐이 오르토 금속 결합한 재료)인 $[Ir(ppy)_2(acac)]$ (약칭)이나, $[Ir(ppy)_3]$ (약칭) 등은, $[Ir(ppy)_2(acac)]$ 의 HOMO 준위가 -5.41eV, LUMO 준위가 -2.39eV, $[Ir(ppy)_3]$ 의 HOMO 준위가 -5.32eV, LUMO 준위가 -2.29eV로, 본 발명의 카르바졸 화합물이 호스트 재료로서 적합하다는 것을 알 수 있었다(양쪽 모두가 CV 측정의 값).

부호의 설명

[0372]

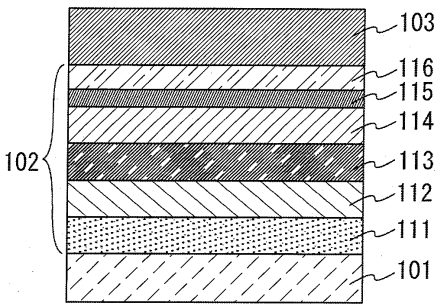
101: 제 1 전극
 102: EL층
 103: 제 2 전극
 111: 정공 주입층
 112: 정공 수송층
 113: 발광층
 114: 전자 수송층
 115: 전자 주입층
 116: 전하 발생층
 201: 양극
 202: 음극
 203: EL층
 204: 발광층
 205: 인광성 화합물
 206: 제 1 유기 화합물
 207: 제 2 유기 화합물
 301: 제 1 전극
 302(1): 제 1 EL층
 302(2): 제 2 EL층
 302(n-1): 제 (n-1) EL층
 302(n): 제 (n) EL층
 304: 제 2 전극
 305: 전하 발생층(I)
 305(1): 제 1 전하 발생층(I)
 305(2): 제 2 전하 발생층(I)
 305(n-2): 제 (n-2) 전하 발생층(I)
 305(n-1): 제 (n-1) 전하 발생층(I)
 401: 반사 전극
 402: 반투과 · 반반사 전극
 403a: 제 1 투명 도전층
 403b: 제 2 투명 도전층
 404B: 제 1 발광층(B)
 404G: 제 2 발광층(G)
 404R: 제 3 발광층(R)
 405: EL층
 410R: 제 1 발광 소자(R)

410G: 제 2 발광 소자(G)
 410B: 제 3 발광 소자(B)
 501: 소자 기관
 502: 화소부
 503: 구동 회로부(소스선 구동 회로)
 504a: 구동 회로부(게이트선 구동 회로)
 504b: 구동 회로부(게이트선 구동 회로)
 505: 셀재
 506: 봉지 기관
 507: 배선
 508: FPC(플렉시블 프린트 서킷)
 509: n채널형 TFT
 510: p채널형 TFT
 511: 스위칭용 TFT
 512: 전류 제어용 TFT
 513: 제 1 전극(양극)
 514: 절연물
 515: EL층
 516: 제 2 전극(음극)
 517: 발광 소자
 518: 공간
 1100: 기관
 1101: 제 1 전극
 1102: EL층
 1103: 제 2 전극
 1111: 정공 주입층
 1112: 정공 수송층
 1113: 발광층
 1114: 전자 수송층
 1115: 전자 주입층
 7100: 텔레비전 장치
 7101: 하우징
 7103: 표시부
 7105: 스탠드
 7107: 표시부
 7109: 조작 키

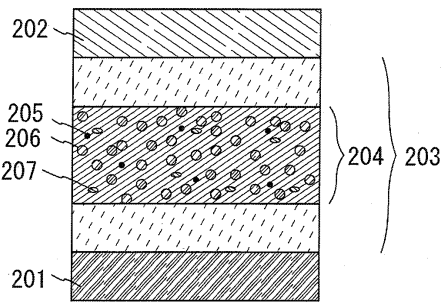
7110: 리모트 컨트롤러
7201: 본체
7202: 하우징
7203: 표시부
7204: 키보드
7205: 외부 접속 포트
7206: 포인팅 디바이스
7301: 하우징
7302: 하우징
7303: 연결부
7304: 표시부
7305: 표시부
7306: 스피커부
7307: 기록 매체 삽입부
7308: LED 램프
7309: 조작 키
7310: 접속 단자
7311: 센서
7312: 마이크로폰
7400: 휴대 전화기
7401: 하우징
7402: 표시부
7403a: 조작 버튼
7403b: 조작 버튼
7404: 외부 접속 포트
7405: 스피커
7406: 마이크로폰
8001: 조명 장치
8002: 조명 장치
8003: 조명 장치
8004: 조명 장치

도면

도면1

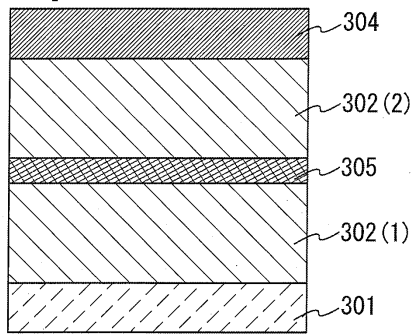


도면2

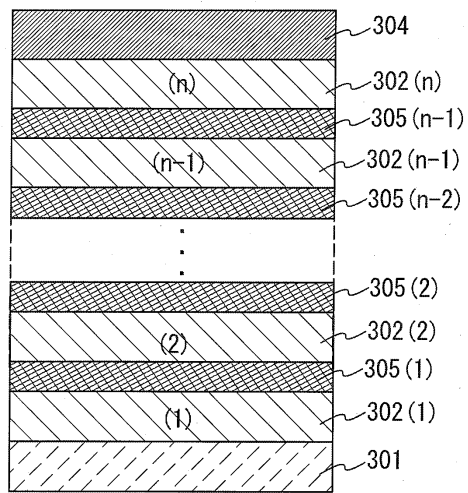


도면3

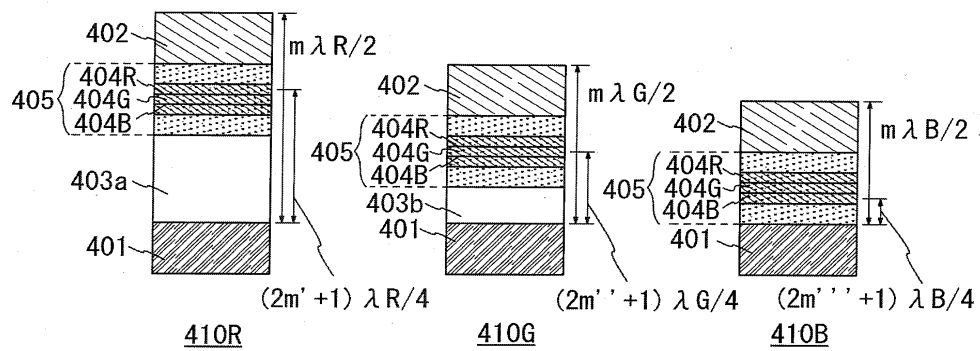
[도 3a]



[도 3b]

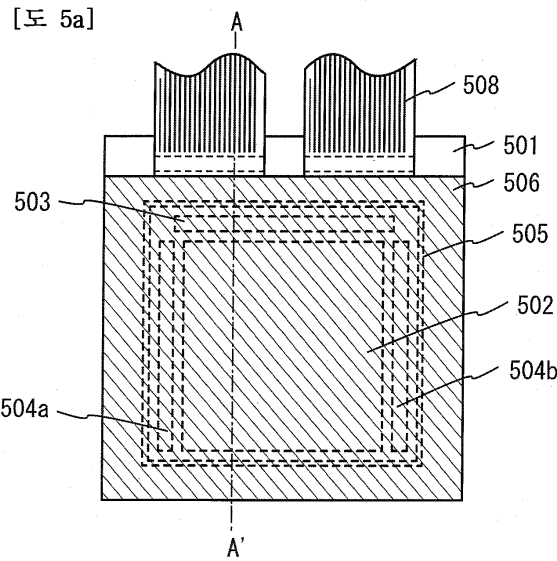


도면4

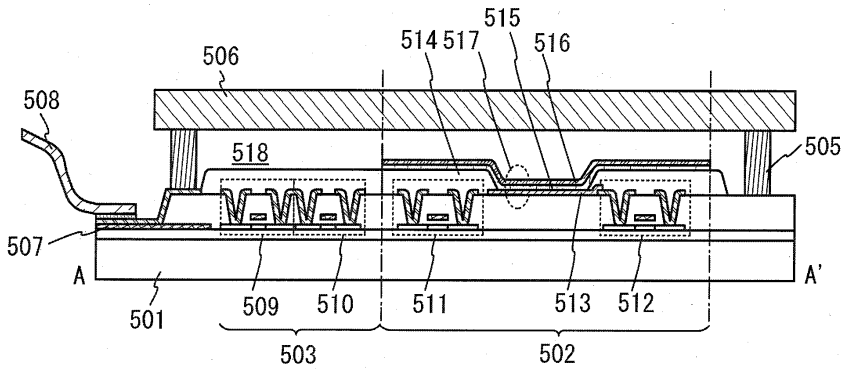


도면5

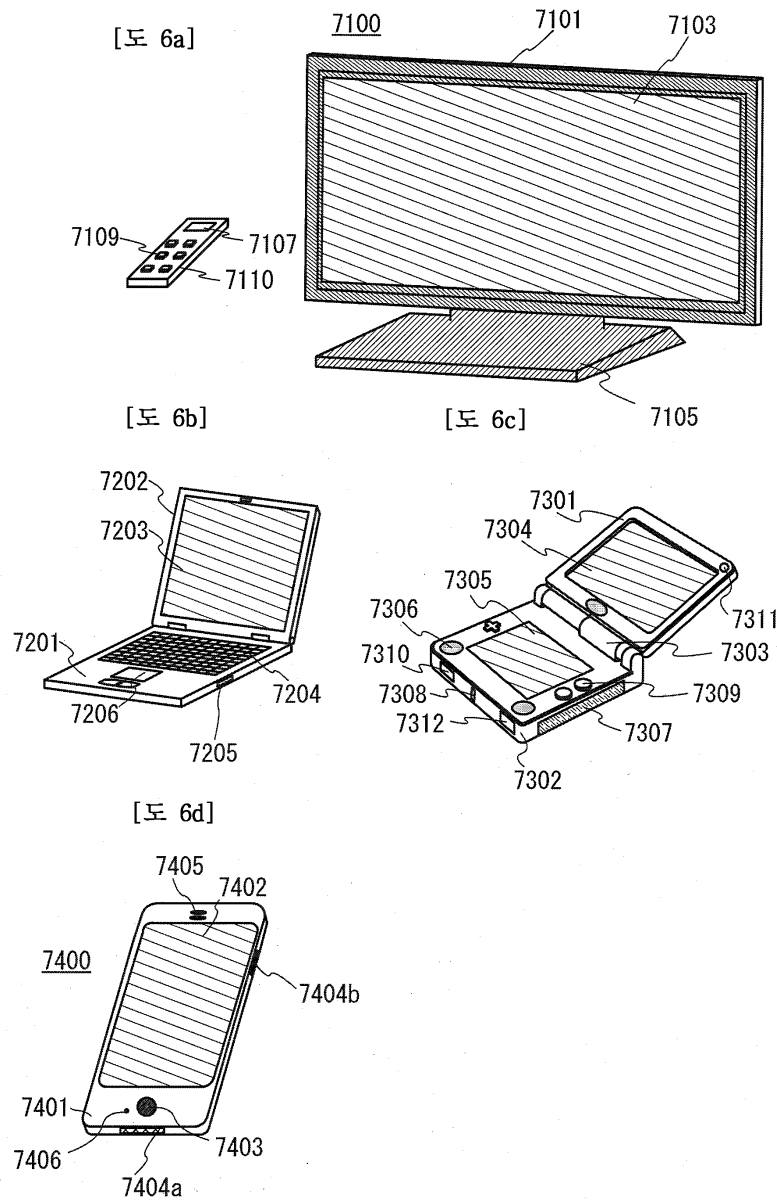
[도 5a]



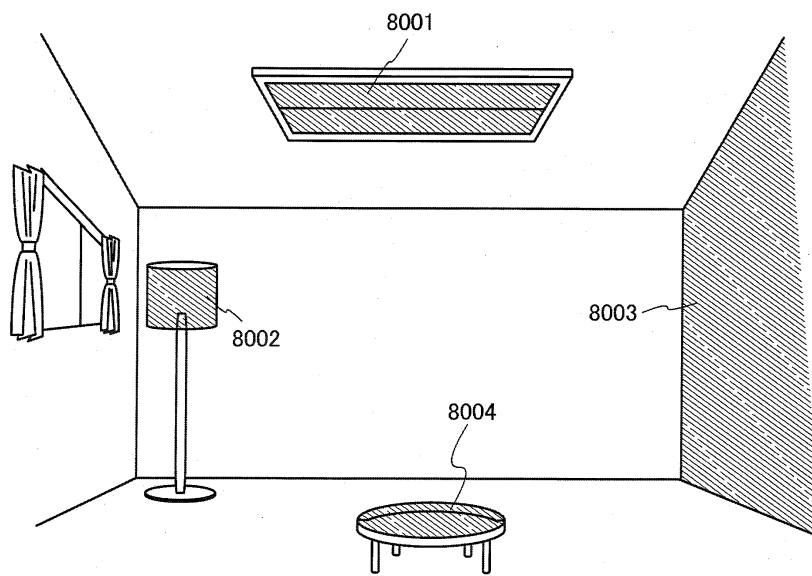
[도 5b]



도면6

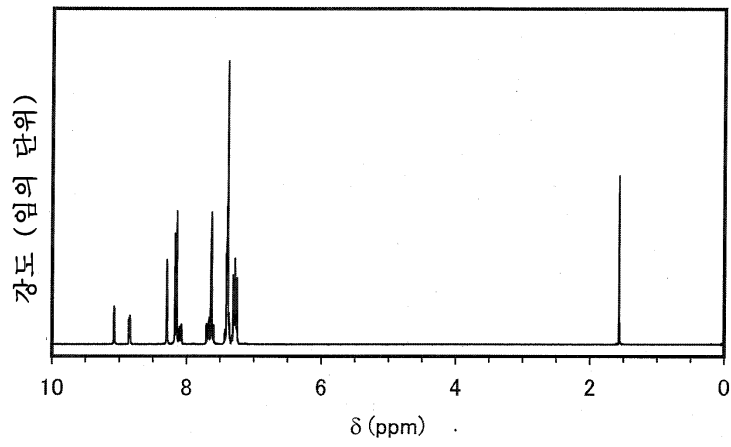


도면7

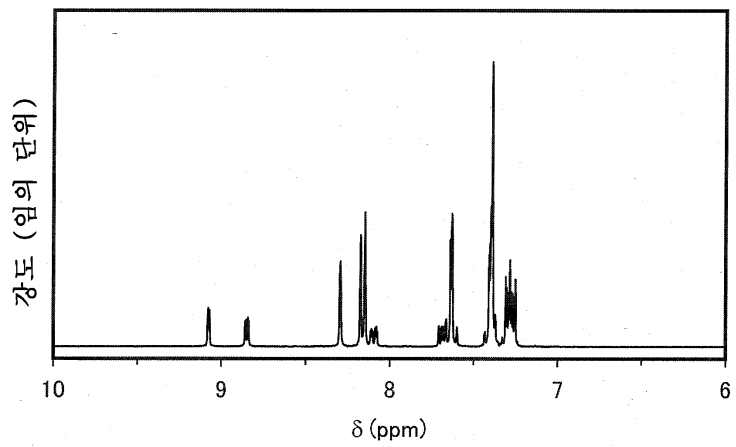


도면8

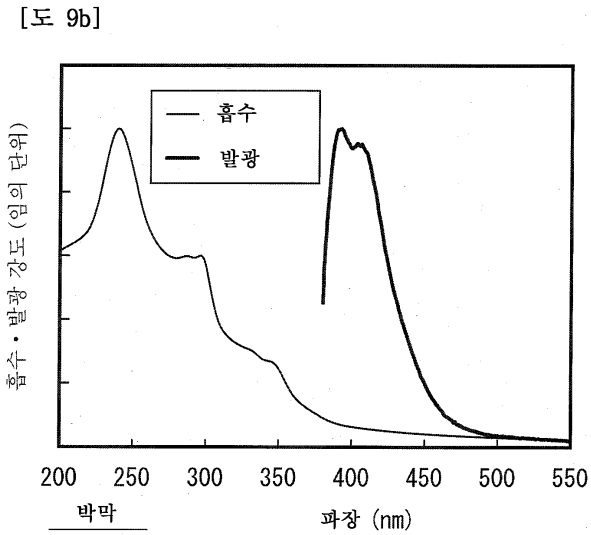
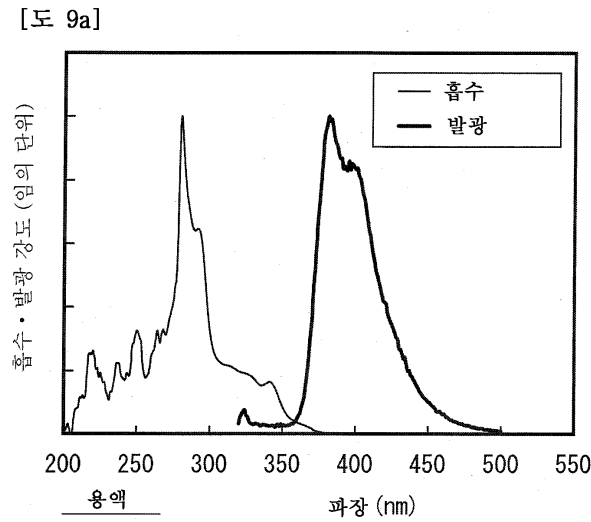
[도 8a]



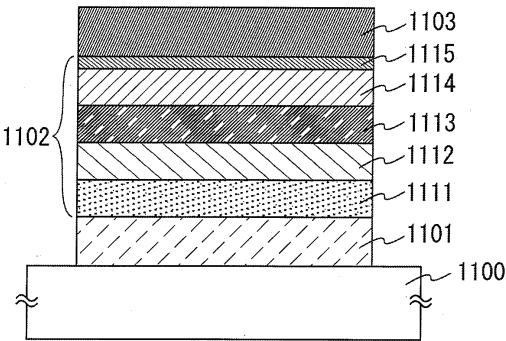
[도 8b]



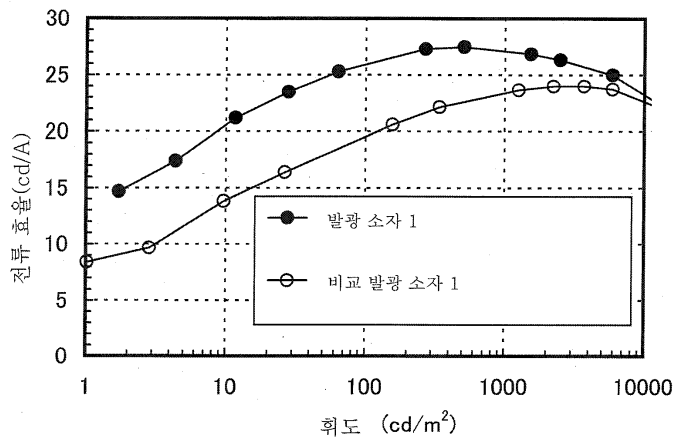
도면9



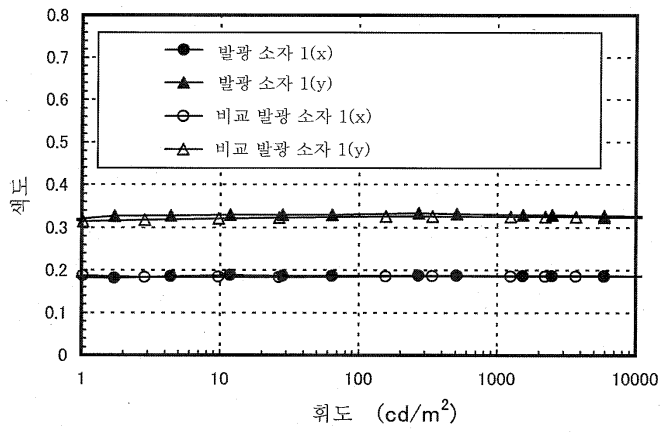
도면10



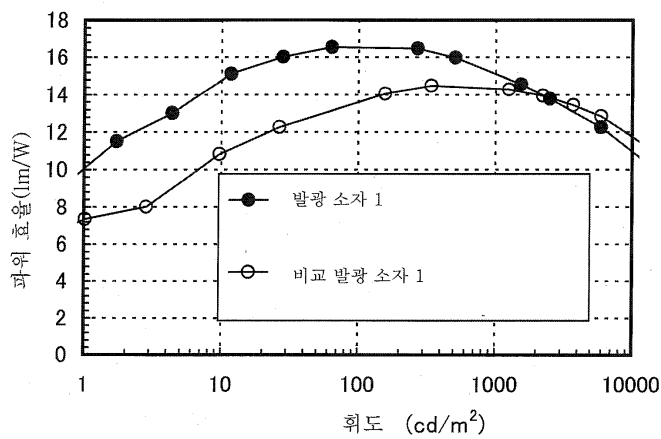
도면11



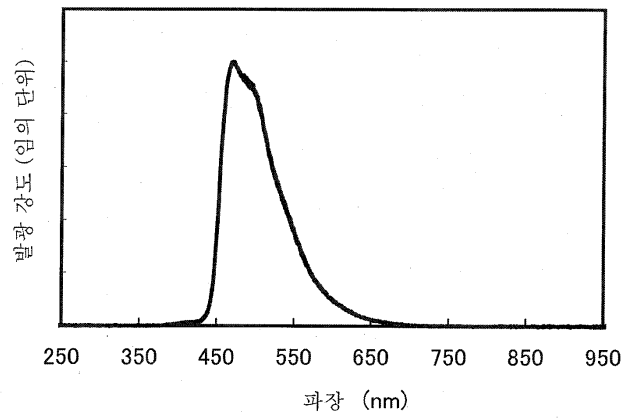
도면12



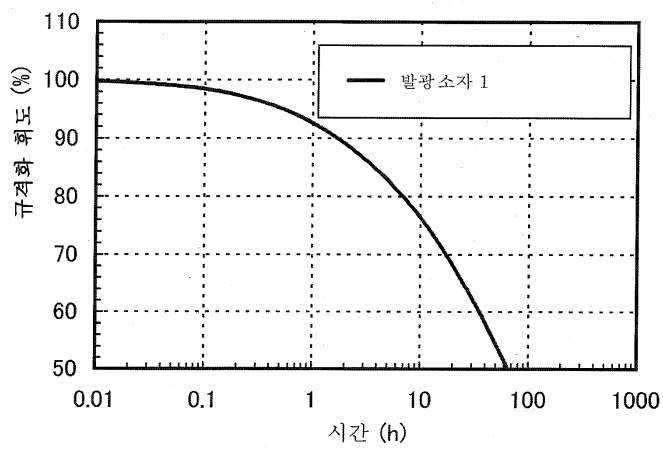
도면13



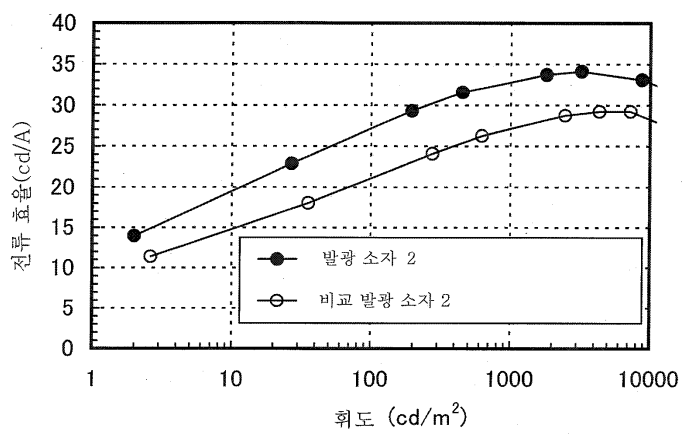
도면14



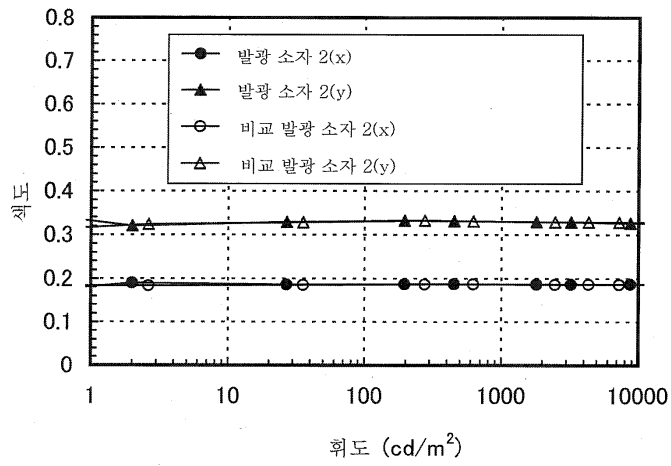
도면15



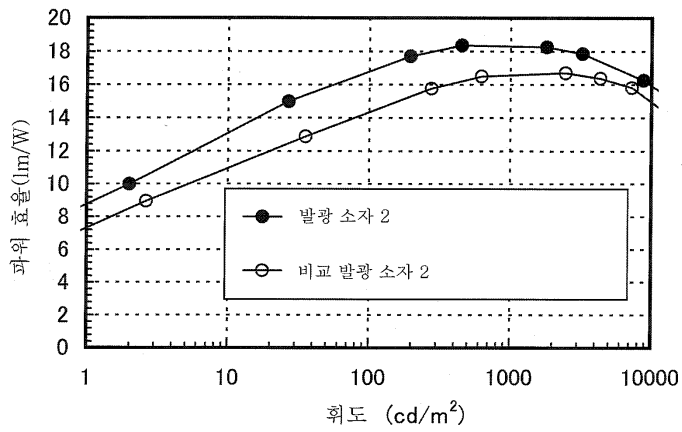
도면16



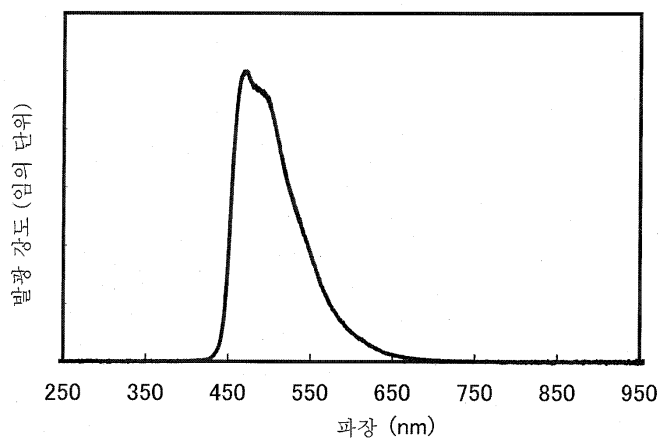
도면17



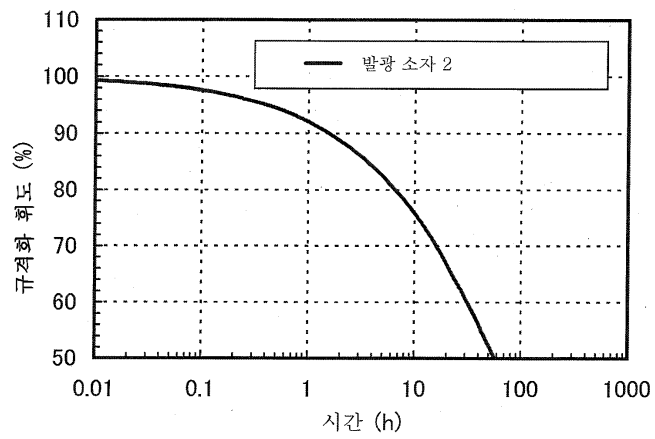
도면18



도면19

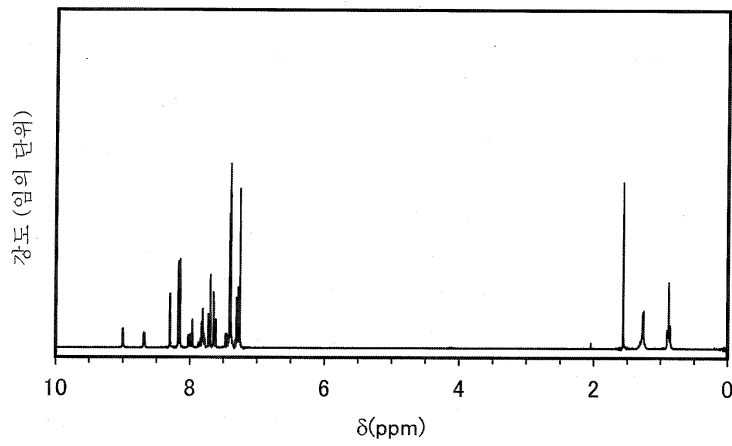


도면20

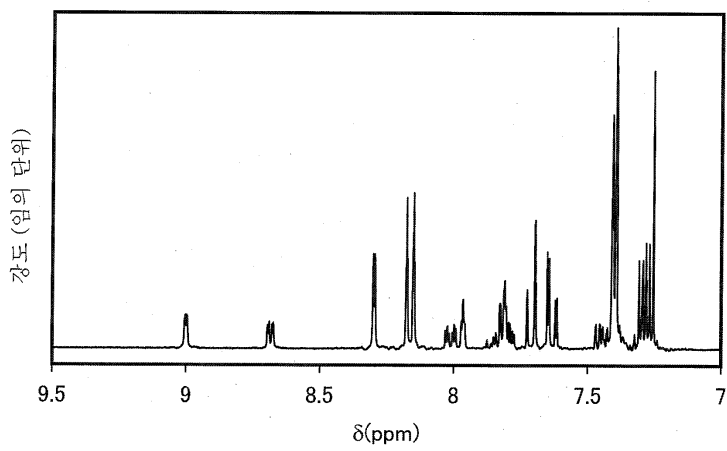


도면21

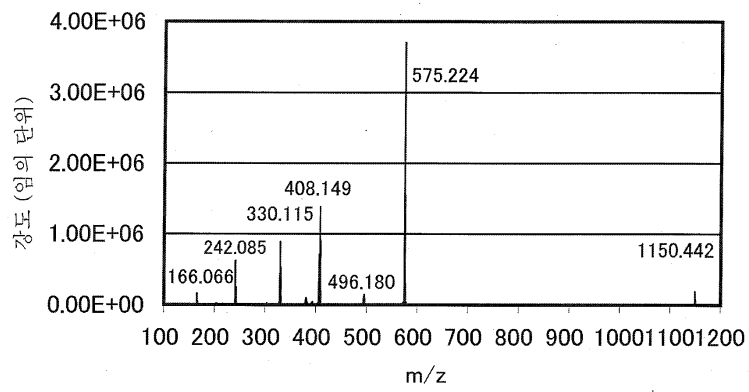
[도 21a]



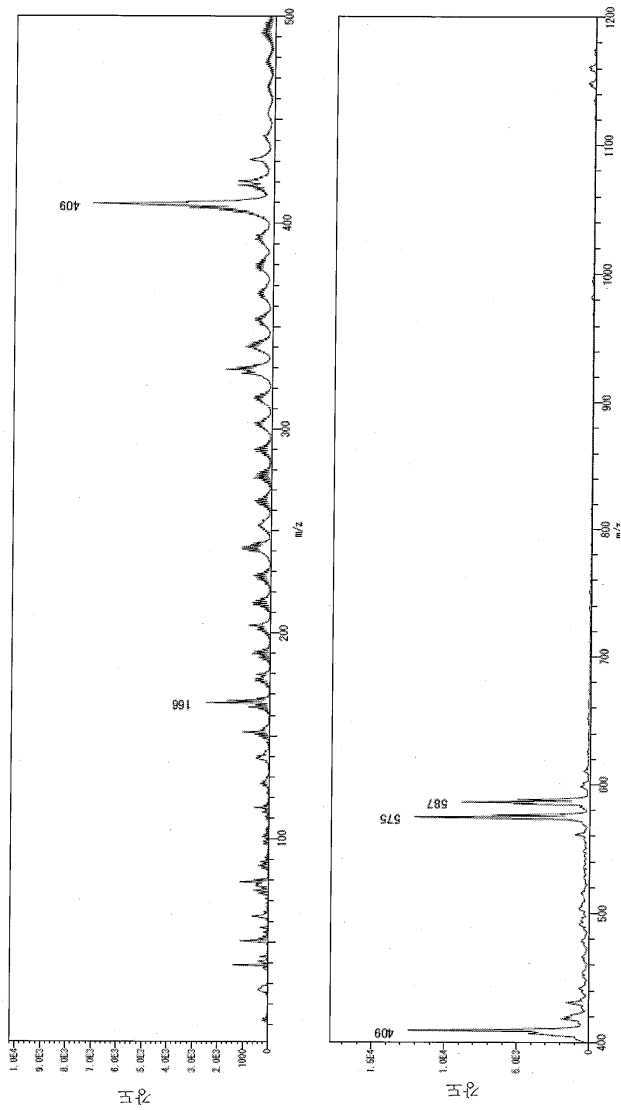
[도 21b]



도면22



도면23



도면24

