

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0103187
(43) 공개일자 2006년09월28일

(21) 출원번호 10-2006-0026550
(22) 출원일자 2006년03월23일

(30) 우선권주장	JP-P-2005-00085035	2005년03월23일	일본(JP)
	JP-P-2005-00130619	2005년04월27일	일본(JP)
	JP-P-2005-00144252	2005년05월17일	일본(JP)
	JP-P-2005-00185018	2005년06월24일	일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 한도오따이 에네루기 켄큐쇼
일本国 가나가와肯 아쓰기시 하세 398

(72) 발명자
이와키 유지
일本国 243-0036 가나가와肯 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤한도
오따이 에네루기 켄큐쇼 내
세오 사토시
일本国 243-0036 가나가와肯 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤한도
오따이 에네루기 켄큐쇼 내
쿠마키 다이스케
일本国 243-0036 가나가와肯 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤한도
오따이 에네루기 켄큐쇼 내
나카시마 하루에
일本国 243-0036 가나가와肯 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤한도
오따이 에네루기 켄큐쇼 내
코지마 쿠미
일本国 243-0036 가나가와肯 아쓰기시 하세 398 가부시키가이샤한도
오따이 에네루기 켄큐쇼 내

(74) 대리인
황의만

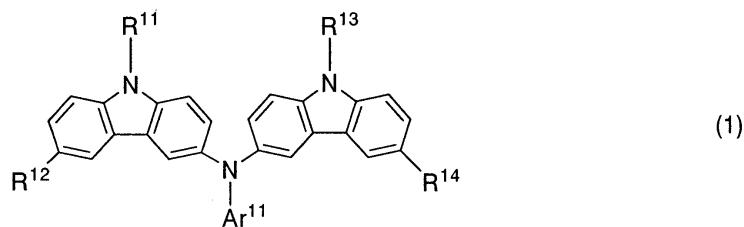
심사청구 : 없음

(54) 복합재료 및 그 복합재료를 사용한 발광소자 및 발광장치

요약

본 발명은, 유기 화합물과 무기 화합물을 함유하고 구동 전압이 낮은 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 발광소자의 한가지 특징은, 한 쌍의 전극 사이에 발광물질을 함유하는 층을 가지고, 발광물질을 함유하는 층은 아래의 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와, 아래의 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 함유하는 층을 가지는 것에 있다. 이와 같은 구성으로 함으로써, 무기 화합물이 카르바졸 유도체로부터 전자를 받고, 캐리어가 내부에서 발생하고, 발광소자의 구동 전압이 감소될 수 있다.

[일반식 (1)]



대표도

도 1

색인어

카르바졸 유도체, 복합재료, 발광소자, 발광장치

명세서

도면의 간단한 설명

도 1(A)~도 1(C)는 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 2는 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 3(A)~도 3(C)는 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 4(A)~도 4(C)는 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 5(A)~도 5(C)는 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 6(A)~도 6(C)는 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 7(A) 및 도 7(B)는 본 발명의 발광장치를 설명하는 도면.

도 8은 본 발명의 발광장치를 설명하는 도면.

도 9(A)~도 9(E)는 본 발명의 발광장치를 사용한 전기 기기를 설명하는 도면.

도 10은 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 11은 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 ¹H-NMR 차트를 나타내는 도면.도 12는 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 ¹H-NMR 차트를 나타내는 도면.

도 13은 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 14는 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 15는 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 ¹H-NMR 차트를 나타내는 도면.

도 16은 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 17은 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 18은 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 19는 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 열중량 측정 결과를 나타내는 도면.

도 20은 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 열중량 측정 결과를 나타내는 도면.

도 21은 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 CV 특성을 나타내는 도면.

도 22는 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 CV 특성을 나타내는 도면.

도 23은 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 시차 주사 열량 분석한 측정 결과를 나타내는 도면.

도 24는 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸의 시차 주사 열량 분석한 측정 결과를 나타내는 도면.

도 25는 3-(N-페닐아미노)-9-페닐카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 26은 3-(N-페닐아미노)-9-페닐카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 27은 3-[N-(1-나프틸)아미노]-9-페닐카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 28은 3-[N-(1-나프틸)아미노]-9-페닐카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 29는 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 30은 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 31은 본 발명의 발광소자를 설명하는 도면.

도 32는 본 발명의 복합재료의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 33은 본 발명의 복합재료의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 34는 본 발명의 복합재료의 투과율을 나타내는 도면.

도 35는 실시예 7에서 제작한 발광소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 36은 실시예 7에서 제작한 발광소자의 휘도-전압 특성을 나타내는 도면.

도 37은 실시예 7에서 제작한 발광소자의 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 38은 실시예 7에서 제작한 발광소자의 규격화 휘도의 경시 변화를 나타내는 도면.

도 39는 실시예 7에서 제작한 발광소자의 전압의 경시 변화를 나타내는 도면.

도 40은 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸의 열중량 측정 결과를 나타내는 도면.

도 41은 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 42는 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 43은 실시예 9 및 실시예 10에서 제작한 발광소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 44는 실시예 9 및 실시예 10에서 제작한 발광소자의 휘도-전압 특성을 나타내는 도면.

도 45는 실시예 9 및 실시예 10에서 제작한 발광소자의 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 46은 실시예 11 및 실시예 12에서 제작한 발광소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 47은 실시예 11 및 실시예 12에서 제작한 발광소자의 휘도-전압 특성을 나타내는 도면.

도 48은 실시예 11 및 실시예 12에서 제작한 발광소자의 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 49는 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸의 CV 특성을 나타내는 도면.

도 50은 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸의 시차 주사 열량 분석한 측정 결과를 나타내는 도면.

도 51(A) 및 도 51(B)는 증착장치의 사시도.

도 52는 실시예 14에서 제작한 소자의 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 53은 실시예 14에서 제작한 소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 54는 실시예 14에서 제작한 소자의 휘도-전압 특성을 나타내는 도면.

도 55는 본 발명의 복합재료의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 56은 본 발명의 복합재료의 투과율을 나타내는 도면.

도 57은 실시예 17에서 제작한 소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 58은 실시예 18에서 제작한 소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 59는 실시예 18에서 제작한 소자의 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 60은 실시예 18에서 제작한 소자의 휘도-전압 특성을 나타내는 도면.

도 61은 실시예 19에서 제작한 소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 62는 실시예 19에서 제작한 소자의 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 63은 실시예 19에서 제작한 소자의 휘도-전압 특성을 나타내는 도면.

도 64는 실시예 19에서 제작한 소자의 파워 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 65는 실시예 19에서 제작한 소자의 규격화 휘도의 경시 변화를 나타내는 도면.

도 66는 실시예 20에서 제작한 소자의 규격화 휘도의 경시 변화를 나타내는 도면.

도 67은 실시예 14에서 제작한 발광소자의 파워 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 68은 PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층의 ESR 측정 결과를 나타내는 도면.

도 69는 PCzPCA1 단층의 ESR 측정 결과를 나타내는 도면.

도 70은 산화 몰리브덴 단층의 ESR 측정 결과를 나타내는 도면.

도 71은 본 발명의 복합재료의 1 μm 당 흡광도를 나타내는 도면.

도 72는 본 발명의 복합재료의 1 μm 당 흡광도를 나타내는 도면.

도 73(A) 및 도 73(B)는 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 74(A) 및 도 74(B)는 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸의 $^{13}\text{C-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 75는 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸의 DSC 차트를 나타내는 도면.

도 76은 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸의 톨루엔 용액의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 77은 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸의 톨루엔 용액의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 78은 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸의 박막의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 79는 본 발명의 카르바졸 유도체인 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸의 박막의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 80(A) 및 도 80(B)는 3,6-디브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 81(A) 및 도 81(B)는 3,6-디브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸의 $^{13}\text{C-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 82(A) 및 도 82(B)는 3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸의 $^1\text{H-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 83(A) 및 도 83(B)는 3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸의 $^{13}\text{C-NMR}$ 차트를 나타내는 도면.

도 84(A) 및 도 84(B)는 3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸의 DSC 차트를 나타내는 도면.

도 85는 3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸의 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 86은 3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.

도 87은 실시예 26에서 제작한 소자의 전류-전압 특성을 나타내는 도면.

도 88은 실시예 26에서 제작한 소자의 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

도 89는 실시예 26에서 제작한 소자의 휘도-전압 특성을 나타내는 도면.

도 90은 실시예 26에서 제작한 소자의 파워 효율-휘도 특성을 나타내는 도면.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

101: 기판 102: 제1 전극

103: 제1 층 104: 제2 층

105: 제3 층 106: 제4 층

107: 제2 전극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합재료로서, 캐리어 수송성 및 유기 화합물에의 캐리어 주입성이 우수하고, 또한 가시광 투과율이 우수한 복합재료에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 복합재료를 사용한 전류 여기형 발광소자에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 발광소자를 가지는 발광장치에 관한 것이다.

근년, 발광성 유기 화합물을 사용한 발광소자의 연구 개발이 활발하게 행해지고 있다. 이 발광소자의 기본적인 구성은 한 쌍의 전극 사이에 발광성 유기 화합물을 함유하는 층을 끼운 것이다. 이 소자에 전압을 인가함으로써, 한 쌍의 전극으로부터 전자 및 정공이 각각 발광성 유기 화합물을 함유하는 층에 주입되고, 전류가 흐른다. 그리고, 이들 캐리어(전자 및 정공)가 재결합함으로써, 발광성 유기 화합물이 여기 상태를 형성하고, 그 여기 상태가 기저 상태로 복귀할 때 발광한다. 이와 같은 메카니즘으로 인하여, 이와 같은 발광소자를 전류 여기형 발광소자라 부른다.

또한, 유기 화합물이 형성하는 여기 상태의 종류로서는, 일중항 여기 상태와 삼중항 여기 상태가 가능하고, 일중항 여기 상태로부터의 발광을 형광, 삼중항 여기 상태로부터의 발광을 인광이라 부르고 있다.

이와 같은 발광소자는 통상 $1 \mu\text{m}$ 이하, 예를 들어, $0.1 \mu\text{m}$ 정도의 두께를 가지는 유기 박막으로 형성되기 때문에, 박형 경량으로 제작될 수 있다는 큰 이점(利點)이 있다. 또한, 캐리어가 주입되고 나서 발광에 이르기까지의 시간은 $1 \mu\text{초}$ 정도 또는 그 이하이기 때문에, 응답 속도가 매우 빠른 것도 장점 중의 하나이다. 이들 특성은 플랫 패널 디스플레이 소자에 적합한 것으로 고려된다.

또한, 이들 발광소자는 막 형상으로 형성되기 때문에, 대면적의 소자를 형성함으로써, 면 형상의 발광을 용이하게 얻을 수 있다. 이것은 백열 전구나 LED로 대표되는 점 광원, 또는 형광등으로 대표되는 선 광원에서는 얻기 어려운 특색이기 때문에, 조명 등에 응용할 수 있는 면 광원으로서의 사용 가치도 높다.

이와 같이, 발광성 유기 화합물을 사용한 전류 여기형 발광소자는 발광장치나 조명 등에의 응용이 기대되고 있지만, 아직 과제도 많다. 그 과제의 하나로서, 소비전력의 저감을 들 수 있다. 소비전력을 저감하기 위해서는 발광소자의 구동 전압을 저감하는 것이 중요하다. 그리고, 전류 여기형 발광소자는 그 소자를 통해 흐르는 전류량에 따라 발광 강도가 결정되기 때문에, 구동 전압을 저감하기 위해서는 낮은 전압으로 많은 전류를 흐르게 하는 것이 필요하게 된다.

지금까지, 구동 전압을 저감시키기 위한 기술로서, 전극과 발광성 유기 화합물을 함유하는 층과의 사이에 베퍼층을 마련하는 시도가 이루어지고 있다. 예를 들어, 장뇌술폰산을 도핑한 폴리아닐린(PANI)으로 된 베퍼층을 인듐 주석 산화물(ITO)과 발광층과의 사이에 제공함으로써 구동 전압을 저감할 수 있다는 것이 알려져 있다(예를 들어, 문헌 1: Y. Yang et. al., Applied Physics Letters, Vol. 64(10), 1245-1247(1994) 참조). 이것은, PANI가 발광층으로의 캐리어 주입성이 우수하기 때문이라고 설명되고 있다. 또한, 상기 문헌 1에서는 베퍼층인 PANI도 전극의 일부로 간주하고 있다.

그러나, 상기 문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, PANI는 막 두께를 두껍게 하면 투과율이 나빠진다는 문제점이 있다. 구체적으로는, 250 nm 정도의 막 두께에서 투과율은 70%를 밀도라고 보고되어 있다. 즉, 베퍼층에 사용되고 있는 재료 자체의 투명성에 문제가 있기 때문에, 소자 내부에서 발생한 광을 효율 좋게 취출할 수 없게 된다.

또한, 문헌 2(일본국 공개특허공고 2003-272860호 공보)에 따르면, 발광소자(문헌 2에서는 발광 유닛이라고 기재되어 있음)를 직렬로 접속함으로써, 어느 전류 밀도당 휘도, 즉, 전류 효율을 높이도록 하는 시도가 이루어지고 있다. 이 문헌 2에서는, 발광소자를 직렬로 접속할 때의 접속 부분에, 유기 화합물과 금속 산화물(구체적으로는, 산화 바나듐 및 산화 레늄)을 혼합한 층을 적용하고 있고, 이 층은 정공이나 전자를 발광 유닛에 주입할 수 있도록 되어 있다.

그러나, 상기 문헌 2에 기재되어 있는 유기 화합물과 금속 산화물과의 혼합층은, 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이, 적외 영역뿐만 아니라, 가시광 영역(500 nm 부근)에도 큰 흡수 피크가 발생하고 있고, 또한 투명성에 문제가 발생하고 있다. 따라서, 역시 소자 내부에서 발생한 광을 효율 좋게 취출할 수 없고, 소자의 발광 효율이 저하된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합재료로서, 캐리어 수송성 및 유기 화합물에의 캐리어 주입성이 우수하고, 또한 가시광 투과율도 우수한 복합재료를 제공하는 것을 과제로 한다.

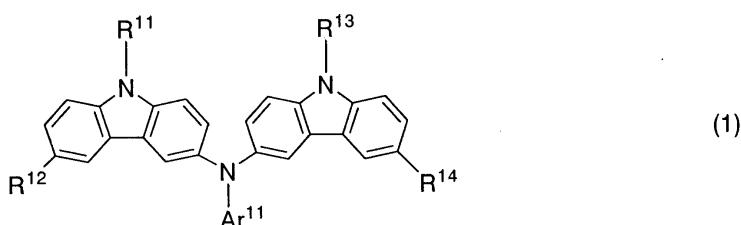
또한, 상기 복합재료를 전류 여기형 발광소자에 적용함으로써, 저구동 전압의 발광소자를 제공하는 것을 과제로 한다. 또한, 상기 발광소자를 사용하여 발광장치를 제작함으로써, 소비전력이 작은 발광장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 유기 화합물과 이 유기 화합물에 대한 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 함유하는 층을 사용함으로써, 상기한 과제를 해결할 수 있다는 것을 도출하였다.

즉, 본 발명의 복합재료는, 아래의 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와, 아래의 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

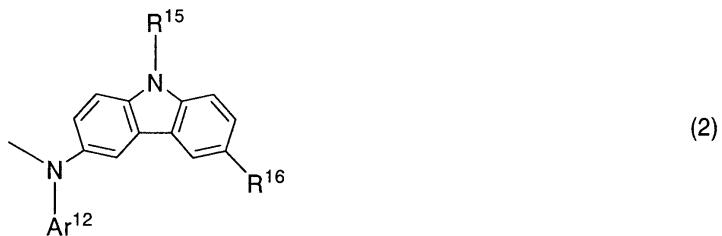
[일반식 (1)]



상기 일반식 (1)에서, R¹¹ 및 R¹³은 동일하거나 서로 다르고, 수소, 각각이 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는

아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{11} 은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기 중 하나를 나타내고; R^{12} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타내고; R^{14} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 및 아래의 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기 중 어느 하나를 나타낸다. 아래의 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기에서, R^{15} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{12} 는 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기 중 하나를 나타내고; R^{16} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[일반식 (2)]



상기 구성에서, 무기 화합물은 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 물질인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 천이금속의 산화물인 것이 바람직하고, 특히 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 몰리브덴 산화물, 텉스텐 산화물, 레늄 산화물, 루테늄 산화물, 크롬 산화물, 지르코늄 산화물, 하프늄 산화물, 탄탈 산화물, 은 산화물 중 어느 1종 또는 다수 종인 것이 바람직하다.

상기 일반식 (1)에서, R^{11} 및 R^{13} 의 어느 하나는 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, R^{11} 및 R^{13} 각각은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기 중 하나이다. 카르바졸 골격의 질소에 결합된 치환기가 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 경우, 캐리어 수송성이 향상된다는 효과가 얻어질 수 있다.

또한, 상기 일반식 (1)에서, R^{12} 는 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

또한, 상기 일반기 (1)에서, R^{14} 는 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

또한, 상기 일반식 (1)에서, R^{14} 는 상기 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기인 것이 바람직하다. R^{14} 가 상기 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기인 경우, 보다 내열성이 높은 카르바졸 유도체를 얻을 수 있다. 또한, 상기 일반식 (2)에서, R^{15} 는 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다. 카르바졸 골격의 질소에 결합된 치환기가, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 경우, 캐리어 수송성이 향상된다는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 상기 일반식 (2)에서, R^{16} 은 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비폐닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

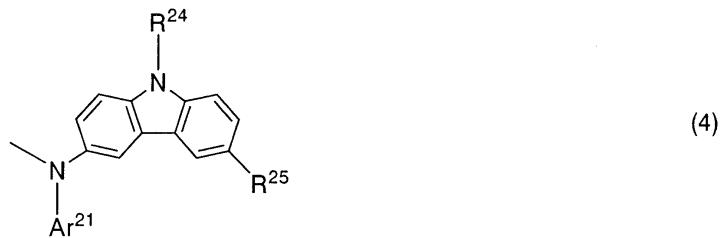
또한, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체 중, 아래의 일반식 (3)으로 나타내어지는 카르바졸 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

[일반식 (3)]



상기 일반식 (3)에서, R^{21} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; R^{22} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타내고; R^{23} 은 아래의 일반식 (4)로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. 아래의 일반식 (4)로 나타내어지는 치환기에서, R^{24} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{21} 은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 하나를 나타내고; R^{25} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

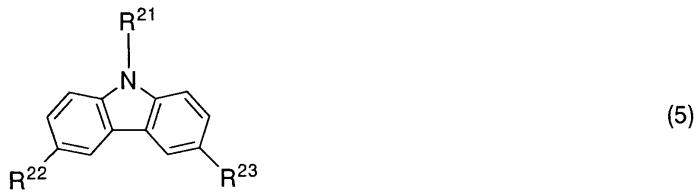
[일반식 (4)]



상기 구성에서, R²²는 수소, tert-부틸기, 페닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

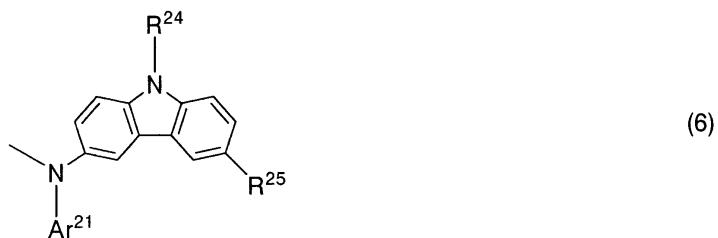
또한, 아래의 일반식 (5)로 나타내어지는 카르바졸 유도체를 사용하는 것이 더 바람직하다.

[일반식 (5)]



상기 일반식 (5)에서, R^{21} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; R^{22} 및 R^{23} 은 아래의 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. 아래의 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기에서, R^{24} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{21} 은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 어느 하나를 나타내고; R^{25} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[일반식 (6)]



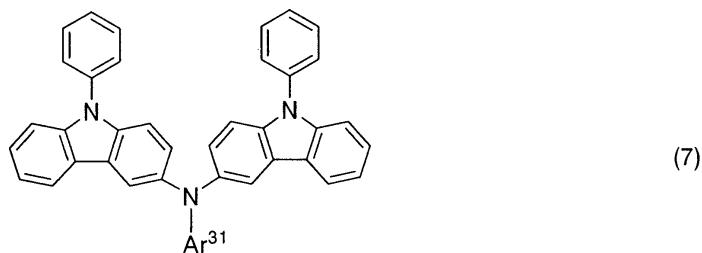
상기 구성에서, R²⁵는 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

또한, 상기 구성에서, R²¹은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

카르바졸 골격의 질소에 결합된 치환기가, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 경우, 캐리어 수송성이 향상된다는 효과를 얻을 수 있다.

또한, 아래의 일반식 (7)로 나타내어지는 카르바졸 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

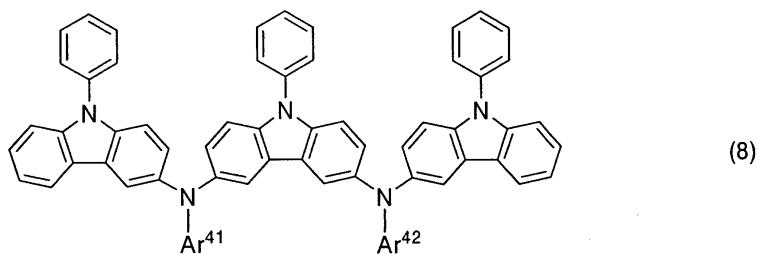
[일반식 (7)]



상기 일반식 (7)에서, Ar³¹은 폐닐기 또는 나프틸기를 나타낸다.)

또한, 아래의 일반식 (8)로 나타내어지는 카르바졸 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

[일반식 (8)]



상기 일반식 (8)에서 Ar⁴¹ 및 Ar⁴²는 동일하거나 서로 다르고, 각각이 폐닐기 또는 나프틸기를 나타낸다.

또한, 본 발명의 복합재료는 발광소자에 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 발광소자는 한 쌍의 전극 사이에 발광물질을 함유하는 층을 가지고, 상기 발광물질을 함유하는 층은 상기 복합재료를 함유하는 층을 가지는 것을 특징으로 한다.

상기 구성에서, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층은 한 쌍의 전극 중 양극으로서 기능하는 전극과 접하도록 제공될 수도 있고, 음극으로서 기능하는 전극과 접하도록 제공될 수도 있다. 또는, 복합재료를 함유하는 층이 다수 제공될 수도 있다. 구체적으로는, 복합재료를 함유하는 다수의 층 중 하나의 층이 한 쌍의 전극 중 한쪽 전극과 접하도록 제공되고, 복합재료를 함유하는 다수의 층 중 다른 하나의 층이 한 쌍의 전극 중 다른 한쪽 전극과 접하도록 제공된다.

또한, 본 발명은 상기한 발광소자를 가지는 발광장치도 범주에 포함하는 것이다. 본 명세서에서의 발광장치는 화상 표시 장치 및 광원(조명장치를 포함)을 포함한다. 또한, 발광장치에 커넥터, 예를 들어, FPC(Flexible Printed Circuit) 또는 TAB(Tape Automated Bonding) 테이프 또는 TCP(Tape Carrier Package)가 부착된 모듈, TAB 테이프나 TCP의 끝에 프린트 배선판이 마련된 모듈, 또는 COG(Chip On Glass) 방식에 의해 발광소자에 직접 IC(집적회로)가 실장된 모듈도 모두 발광장치에 포함되는 것으로 한다.

또한, 본 발명의 발광소자를 표시부에 사용한 전자장치도 본 발명의 범주내에 포함된다. 따라서, 본 발명의 전자장치의 한 가지 특징은, 상기한 발광소자와, 그 발광소자의 발광을 제어하는 제어수단을 구비한 표시부를 포함하는 것에 있다.

본 발명을 실시함으로써, 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합재료로서, 캐리어 수송성 및 유기 화합물에의 캐리어 주입성이 우수하고, 또한, 가시광 투과율도 우수한 복합재료가 제공될 수 있다.

본 발명의 발광소자는 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 함유하는 층을 가지고 있기 때문에, 무기 화합물이 카르바졸 유도체로부터 전자를 받고, 내부에서 캐리어가 발생한다. 캐리어가 내부에서 발생하고 있음에 의해, 구동 전압을 저감할 수 있다.

또한, 본 발명의 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 발광 효율이 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 복합재료는 내열성이 우수하기 때문에, 내열성 및 내구성이 우수한 발광소자를 얻을 수 있다.

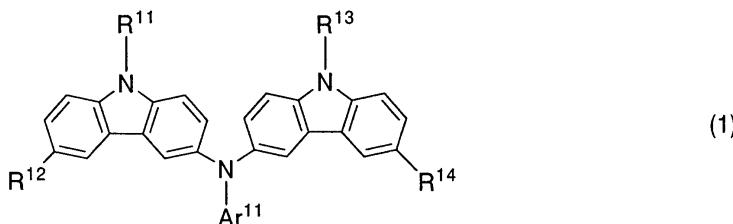
또한, 본 발명의 발광소자를 사용함으로써, 저소비전력이고 결함이 적은 발광장치를 제공할 수 있다.

이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 도면을 사용하여 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 아래의 설명에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 취지 및 범위에서 일탈하지 않고, 그의 형태 및 상세한 사항을 다양하게 변경할 수 있다는 것은 당업자라면 용이하게 이해할 수 있다. 따라서, 본 발명은 아래에 설명하는 실시형태의 기재 내용에 한정하여 해석되는 것은 아니다.

[실시형태 1]

본 실시형태에서는, 본 발명의 복합재료에 대하여 설명한다. 본 발명의 복합재료는 하기의 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와, 무기 화합물을 함유한다.

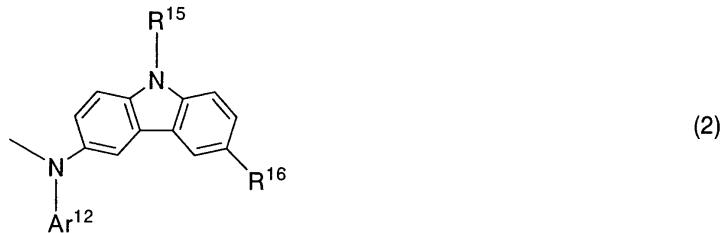
[일반식 (1)]



상기 일반식 (1)에서, R¹¹ 및 R¹³은 동일하거나 서로 다르고, 각각이 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar¹¹은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기 중 어느 하나를 나타내고; R¹²는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아

렐기 중 어느 하나를 나타내고; R¹⁴는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 및 아래의 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기 중 어느 하나를 나타낸다. 아래의 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기에서, R¹⁵는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar¹²는 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 하나를 나타내고; R¹⁶은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[일반식 (2)]



1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기로서는, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 n-헥실기 등이 있다. 또는, iso-프로필기, tert-부틸기 등의 분기(分岐)를 가지는 알킬기가 사용될 수도 있다.

6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기로서는, 구체적으로는, 폐닐기, 4-비페닐일기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 9-안트릴기, 9-페난트릴기, 1-피레닐기, 9,9'-디메틸-2-플루오레닐기, 스피로-9,9'-비플루오렌-2-일기 등이 있다. 또는, m-톨릴기, p-톨릴기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오르페닐기 등의 치환기를 가지는 아릴기가 사용될 수도 있다.

5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기로서는, 구체적으로는, 2-피리딜기, 8-퀴노릴기, 3-퀴노릴기 등이 있다.

아릴알킬기로서는, 구체적으로는, 벤질기 등이 있다.

1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기로서는, 구체적으로는, 아세틸기, 벤조일기, 프로피오닐기 등이 있다.

상기 일반식 (1)에서, R¹¹ 및 R¹³ 중 어느 한쪽은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, R¹¹ 및 R¹³ 각각은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 어느 하나이다. 카르바졸 골격의 질소에 결합된 치환기가 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기인 경우, 캐리어 수송성이 향상된다는 효과를 얻을 수 있다.

또한, 상기 일반식 (1)에서, R¹²는 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

또한, 상기 일반식 (1)에서, R¹⁴는 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

또한, 상기 일반식 (1)에서, R¹⁴는 상기 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기인 것이 바람직하다. R¹⁴가 상기 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기인 경우, 보다 내열성이 높은 카르바졸 유도체를 얻을 수 있다. 또한, 상기 일반식 (2)에서, R¹⁵는 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기인 것이 바람직하다. 카르바졸 골격의 질소에 결합된 치환기가 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기인 경우, 캐리어 수송성이 향상된다는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 상기 일반식 (2)에서, R¹⁶은 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

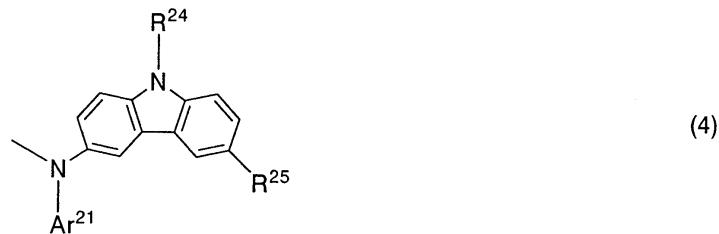
또한, 상기 일반식 (1)로 나타내어지는 구조를 가지는 카르바졸 유도체 중, 아래의 일반식 (3)으로 나타내어지는 구조를 가지는 카르바졸 유도체는 합성이 용이하기 때문에 바람직하다.

[일반식 (3)]



상기 일반식 (3)에서, R²¹은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; R²²은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타내고; R²³은 아래의 일반식 (4)로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. 아래의 일반식 (4)로 나타내어지는 치환기에서, R²⁴은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar²¹은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 하나를 나타내고; R²⁵은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[일반식 (4)]



상기 구성에서, R²²는 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기의 어느 하나인 것이 바람직하다.

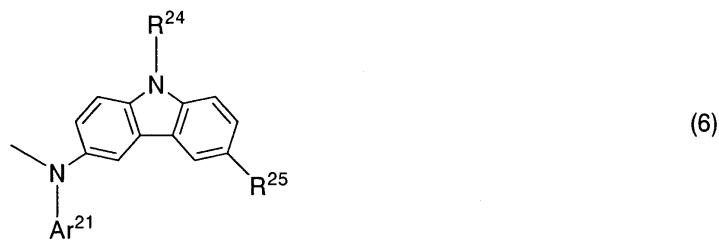
또한, 아래의 일반식 (5)로 나타내어지는 구조를 가지는 카르바졸 유도체가 바람직하다.

[일반식 (5)]



상기 일반식 (5)에서, R²¹은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; R²² 및 R²³은 아래의 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타낸다. 아래의 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기에서, R²⁴은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar²¹은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기 중 하나를 나타내고; R²⁵은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

[일반식 (6)]



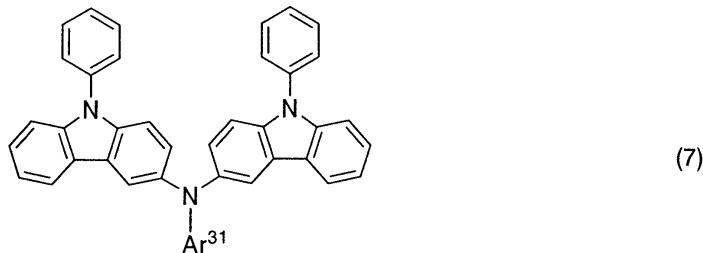
상기 구성에서, R²⁵는 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 비페닐기 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

또한, 상기 구성에서, R²⁴는 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

또한, 상기 구성에서, R²¹은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기인 것이 바람직하다.

또한, 아래의 일반식 (7)로 나타내어지는 구조를 가지는 카르바졸 유도체가 바람직하다.

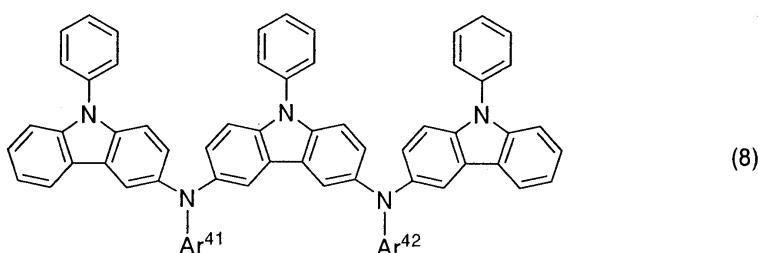
[일반식 (7)]



상기 일반식 (7)에서, Ar³¹은 폐닐기 또는 나프틸기를 나타낸다.)

또한, 아래의 일반식 (8)로 나타내어지는 구조를 가지는 카르바졸 유도체가 바람직하다.

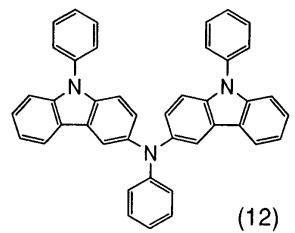
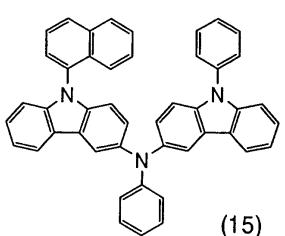
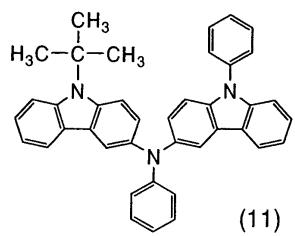
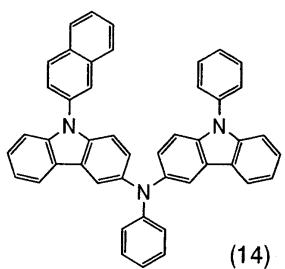
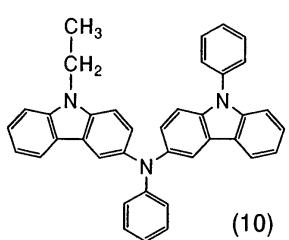
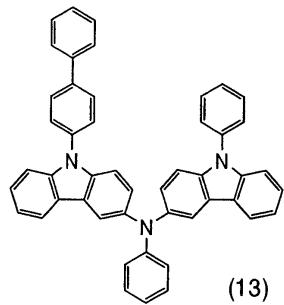
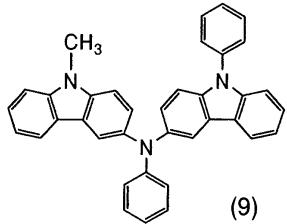
[일반식 (8)]

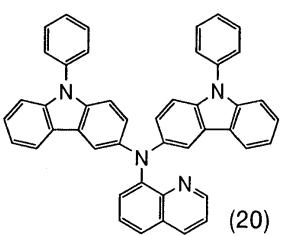
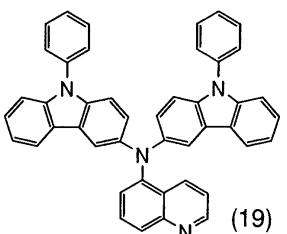
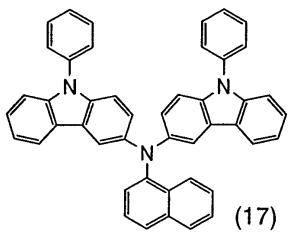
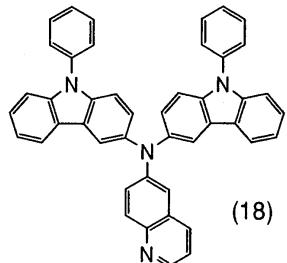
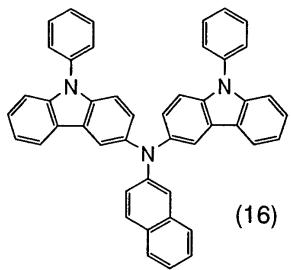


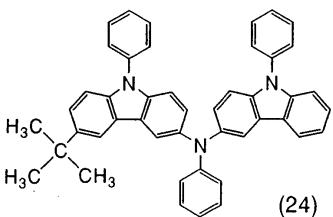
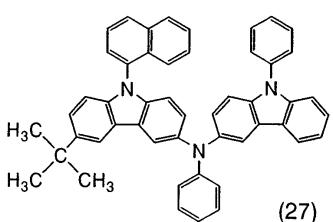
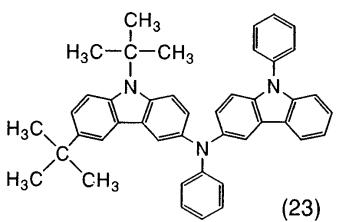
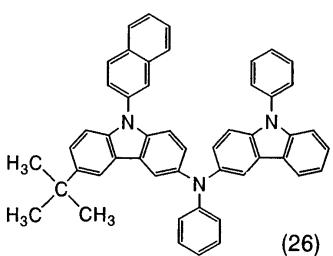
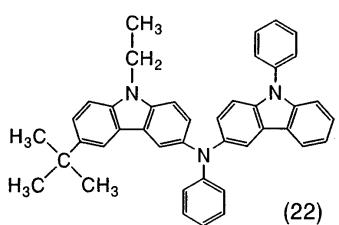
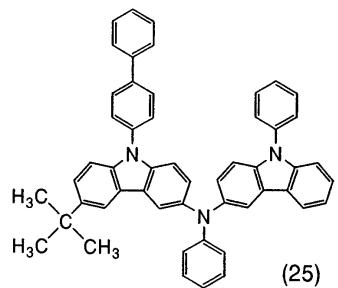
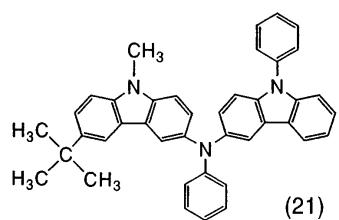
상기 일반식 (8)에서, Ar⁴¹ 및 Ar⁴²는 각각 동일하거나 서로 다르고, 각각이 폐닐기 또는 나프틸기를 나타낸다.

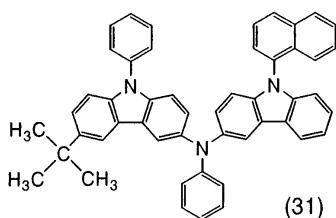
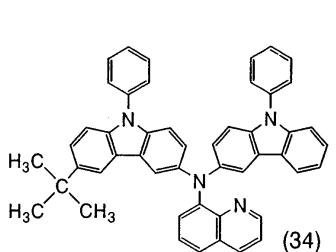
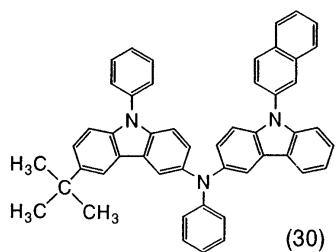
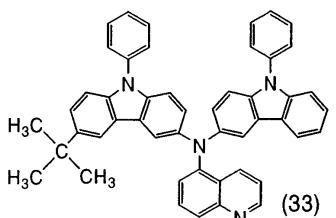
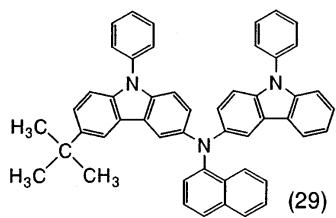
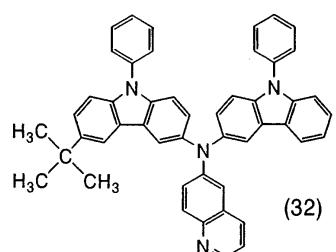
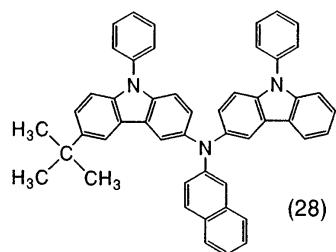
또한, 본 발명에 사용하는 카르바졸 유도체의 구체 예로서는, 아래의 구조식 (9)~(71)로 나타내어지는 카르바졸 유도체를 들 수 있다. 그러나, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.

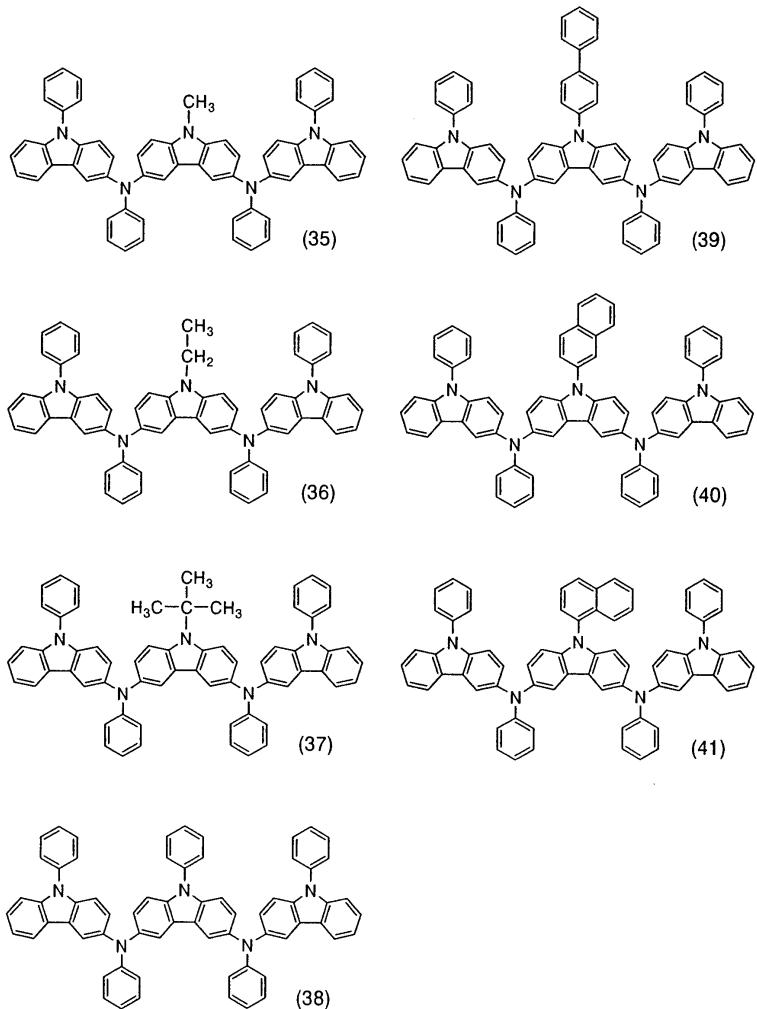
[구조식 (9)~(71)]

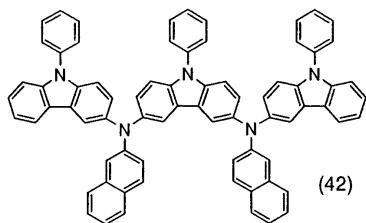




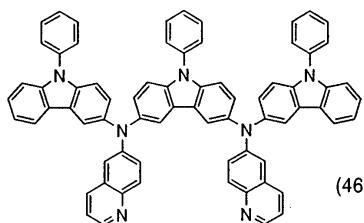




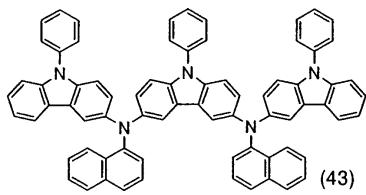




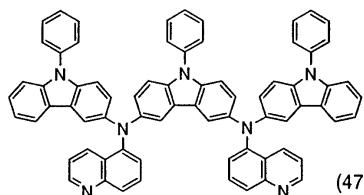
(42)



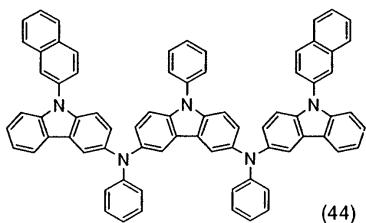
(46)



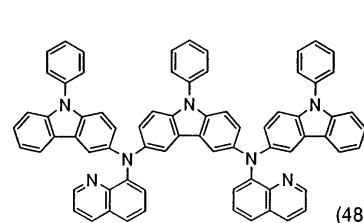
(43)



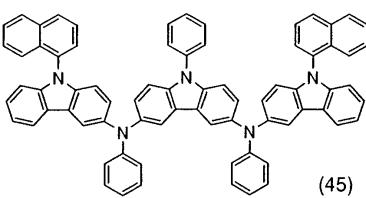
(47)



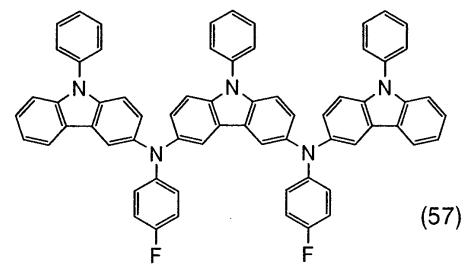
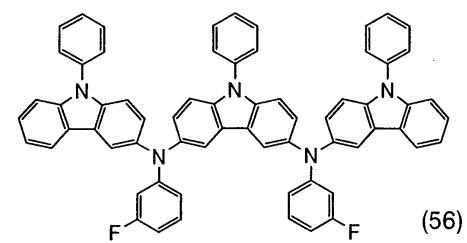
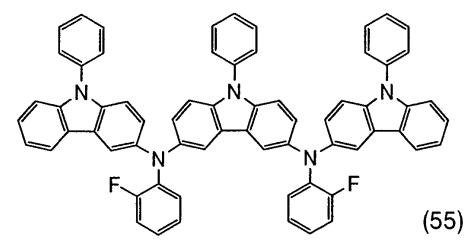
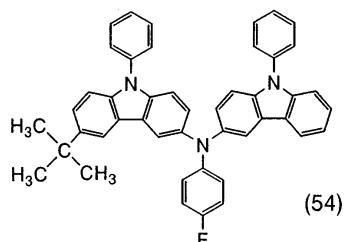
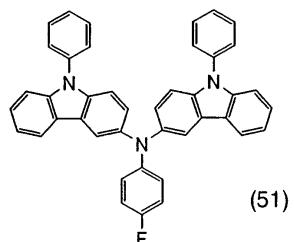
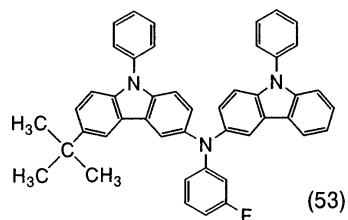
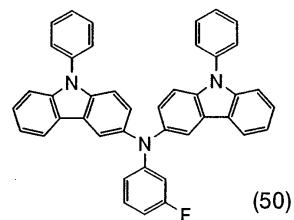
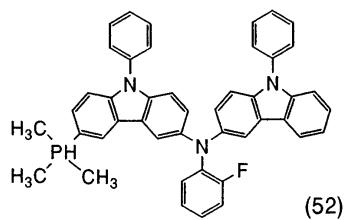
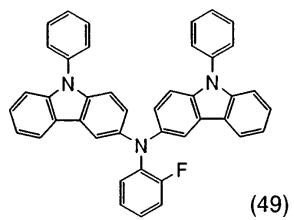
(44)

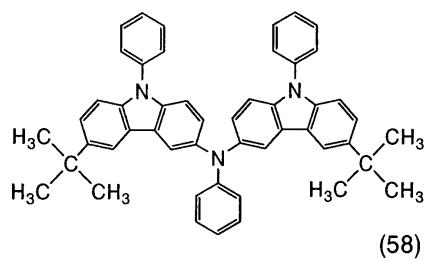


(48)

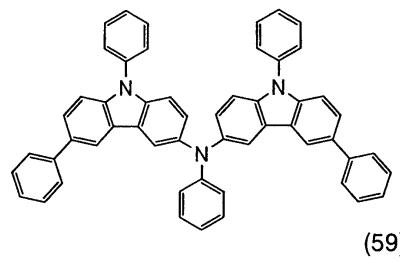


(45)

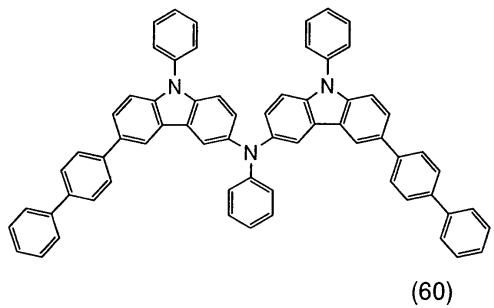




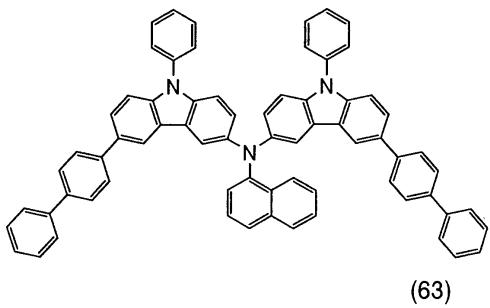
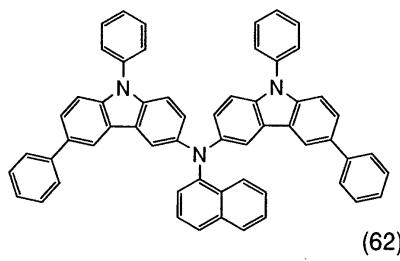
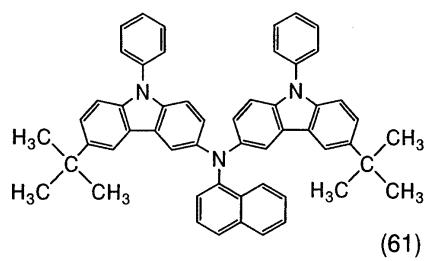
(58)

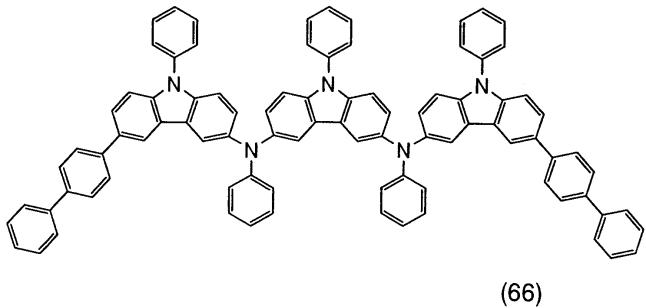
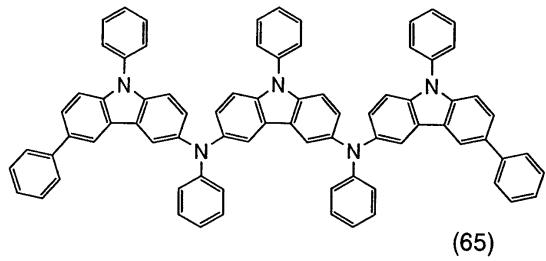
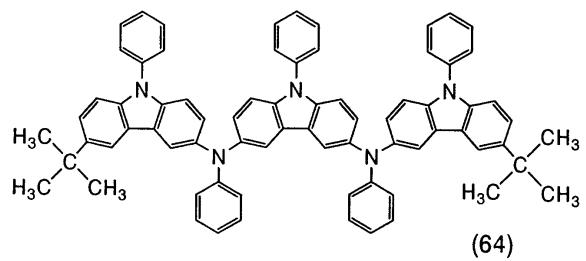


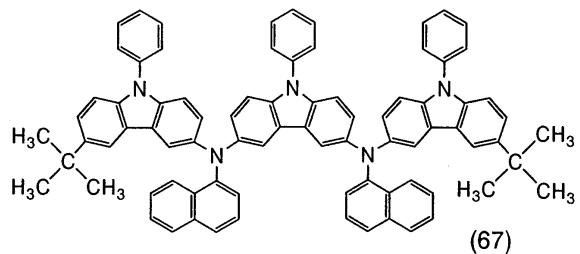
(59)



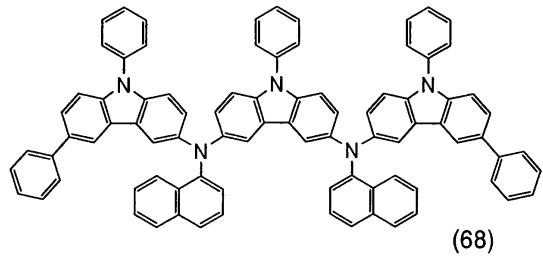
(60)



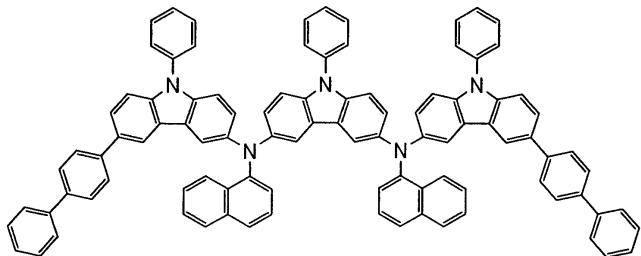




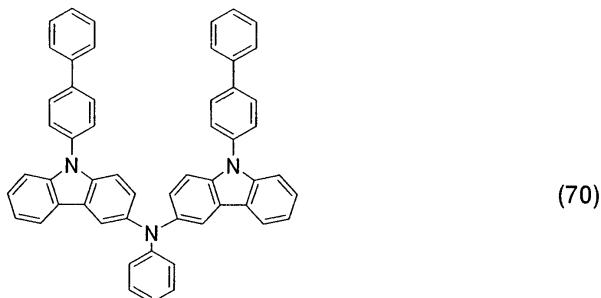
(67)



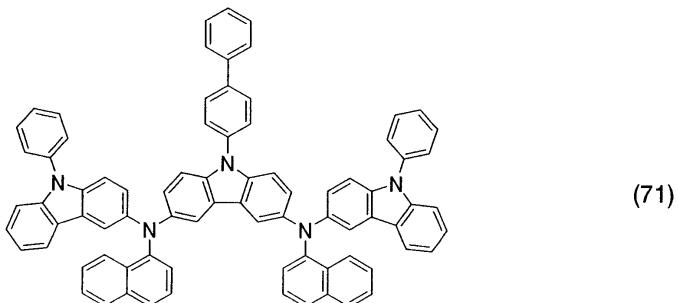
(68)



(69)



(70)



(71)

구조식 (9)~(20)으로 나타내어지는 카르바졸 유도체는 상기한 일반식 (1)의 R^{12} 가 수소인 경우의 것이고, 구조식 (21)~(34)로 나타내어지는 카르바졸 유도체는 상기한 일반식 (1)의 R^{12} 가 알킬기인 경우의 것이다.

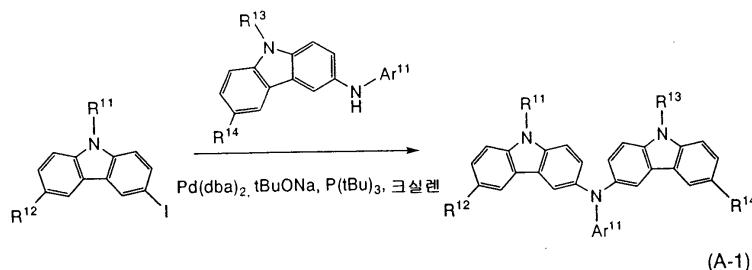
구조식 (35)~(48)로 나타내어지는 카르바졸 유도체 각각은, 카르바졸 골격에 동일 치환기가 결합된 구조로 되어 있고, 다른 치환기가 결합된 구조의 카르바졸 유도체보다 합성이 용이하다. 즉, 상기한 일반식 (3)의 R^{22} 와 R^{23} 이 일반식 (4)로 나타내어지는 동일 구조를 가지고 있는 경우, 동일 치환기가 카르바졸 골격에 결합될 수 있어, 합성이 용이하게 된다.

또한, 본 발명의 카르바졸 유도체는 구조식 (49)~(57)로 나타내어지는 바와 같이 불소를 함유할 수도 있다.

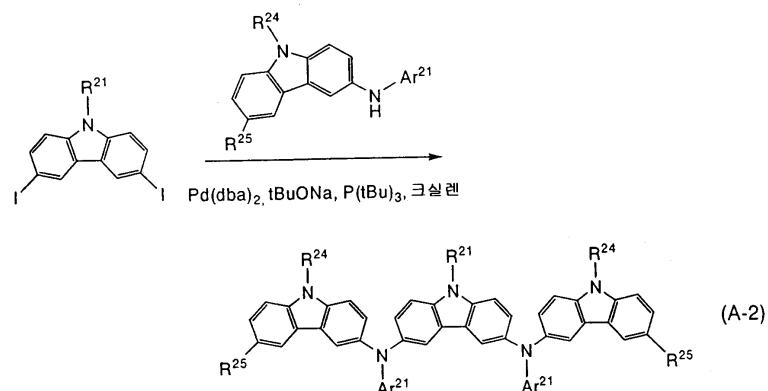
또한, 구조식 (58)~(69)로 나타내어지는 바와 같이, 카르바졸 골격의 6 위치에는 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기 또는 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 카르바졸 골격의 6 위치에 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기 또는 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기의 치환기가 있는 것에 의해, 카르바졸 골격이 화학적으로 안정화되고, 부반응이 억제될 수 있다.

본 발명에 사용하는 카르바졸 유도체의 합성 방법으로서는, 다양한 반응의 적용이 가능하다. 예를 들어, 하기의 반응 체계 (reaction scheme) (A-1)이나 (A-2)로 나타내어지는 방법이 있다. 그러나, 본 발명에 사용하는 카르바졸 유도체의 합성 방법은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[식 (A-1)]



[식 (A-2)]



또한, 본 발명의 복합재료에 사용하는 무기 화합물로서는, 천이금속의 산화물이 바람직하고, 구체적으로는, 산화 티탄, 산화 지르코늄, 산화 하프늄, 산화 바나듐, 산화 니오브, 산화 탄탈, 산화 크롬, 산화 몰리브덴, 산화 텉스텐, 산화 망간, 산화 레늄 등이 사용될 수 있다. 특히, 산화 바나듐, 산화 몰리브덴, 산화 텉스텐, 산화 레늄은 전자 수용성이 높기 때문에 바람직하다. 그 중에도 특히 산화 몰리브덴은 대기 중에서도 안정적이고 취급하기 쉬워 바람직하다.

또한, 본 발명의 복합재료의 제조방법으로는, 습식 방법과 건식 방법을 불문하고, 어떠한 방법을 사용하여도 좋다. 예를 들어, 본 발명의 복합재료는 카르바졸 유도체와 무기 화합물과의 공(共)증착에 의해 제조될 수 있다. 또한, 산화 몰리브덴은 진공 중에서 증발하기 쉽고, 제조 공정의 면에서도 바람직하다.

상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 무기 화합물을 함유하는 경우, 가시광 영역에 흡수 피크가 없는 복합재료를 얻을 수 있다. 따라서, 가시광 투과율이 높은 복합재료를 얻을 수 있다.

또한, 복합재료가 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 무기 화합물을 함유하는 경우, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 무기 화합물이 상호 작용하여, 캐리어 주입성 및 캐리어 수송성이 우수한 복합재료가 얻어질 수 있다. 또한, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 무기 화합물과의 상호 작용이 크면, 근적외 영역에 흡수 스펙트럼이 발생하기 때문에, 본 발명의 복합재료는 800 nm~1300 nm 범위에 흡수 피크를 가지는 것이 바람직하다.

또한, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체는 유리 전이점이 높기 때문에, 본 발명의 복합재료는 내열성이 우수하다.

따라서, 본 발명의 복합재료는 발광소자나, 광 변환 소자 또는 박막트랜지스터와 같은 반도체 소자에 사용될 수 있다. 본 발명의 복합재료를 사용함으로써, 구동 전압의 저감이 가능하게 된다. 또한, 본 발명의 복합재료는 가시광 투과율이 우수하기 때문에, 본 발명의 복합재료를 발광소자나 광 변환 소자에 사용하는 경우, 효율이 좋은 반도체 소자가 얻어질 수 있다.

[실시형태 2]

본 발명의 발광소자는 한 쌍의 전극 사이에 다수의 층을 가진다. 이 다수의 층은, 전극으로부터 떨어진 곳에 발광 영역이 형성되도록, 즉, 전극으로부터 떨어진 부위에서 캐리어의 재결합이 행해지도록, 캐리어 주입성이 높은 물질과 캐리어 수송성이 높은 물질로 된 층들을 조합시켜 적층한 것이다.

이하, 본 발명의 발광소자의 일 형태에 대하여 도 1(A)를 사용하여 설명한다.

이 형태에서, 발광소자는 제1 전극(102)과, 제1 전극(102)상에 순차적으로 적층된 제1 층(103), 제2 층(104), 제3 층(105), 제4 층(106), 및 그 위에 제공된 제2 전극(107)을 포함한다. 또한, 이 형태에서는, 제1 전극(102)은 양극으로서 기능하고, 제2 전극(107)은 음극으로서 기능하는 것으로 하여 아래에 설명한다.

기판(101)은 발광소자의 지지체로서 사용된다. 기판(101)으로서는, 예를 들어, 유리, 또는 플라스틱 등이 사용될 수 있다. 또한, 발광소자의 제조공정에서 지지체로서 기능하는 것이라면, 이들 이외의 재료도 허용 가능하다.

제1 전극(102)은 다양한 종류의 금속, 합금, 전기 전도성 화합물, 및 이들 혼합물로 형성될 수 있다. 예를 들어, 인듐 주석 산화물(ITO), 규소를 함유하는 인듐 주석 산화물, 산화 인듐에 2~20 wt%의 산화아연(ZnO)을 혼합한 인듐 아연 산화물(IZO), 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 코발트(Co), 티탄(Ti), 구리(Cu), 팔라듐(Pd), 알루미늄(Al), 알루미늄-규소(Al-Si), 알루미늄-티탄(Al-Ti), 알루미늄-규소-구리(Al-Si-Cu) 또는 금속 재료의 질화물(TiN) 등이 사용될 수 있지만, 제1 전극을 양극으로서 사용하는 경우에는, 그 중에서도 일 함수가 큰(일 함수 4.0 eV 이상) 재료로 제1 전극을 형성하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 발광소자에서, 제1 전극(102)은 일 함수가 큰 재료에 한정되지 않고, 일 함수가 작은 재료를 사용할 수도 있다.

제1 층(103)은 실시형태 1에서 설명된 복합재료를 함유하는 층이다. 즉, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 무기 화합물을 함유하는 층이다.

제2 층(104)은 정공 수송층이 높은 물질, 예를 들어, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐 (약칭: a-NPD), N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (약칭: TPD), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민 (약칭: TDATA), 4,4',4"-트리스(N-(3-메틸페닐)-N-페닐아미노)트리페닐아민 (약칭: MTDATA) 등의 방향족 아민계 화합물(즉, 벤젠환-질소 결합을 가진 화합물)로 형성된 층이다. 여기에 언급한 물질은 주로 10^{-6} cm²/Vs 이상의 정공 이동도를 가지는 물질이다. 그러나, 전자 수송성보다 정공 수송성이 높은 물질이라면 이들 이외의 것을 사용할 수도 있다. 또한, 제2 층(104)은 단층의 것뿐만 아니라, 상기 물질로 형성된 층이 2층 이상 적층된 것이라도 좋다.

제3 층(105)은 발광성이 높은 물질을 함유하는 층이다. 예를 들어, N,N'-디메틸퀴나크리돈 (약칭: DMQd)이나, 3-(2-벤조티아졸일)-7-디에틸아미노쿠마린 (약칭: 쿠마린 6) 등의 발광성이 높은 물질과, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 (약

칭: Alq₃)이나, 9,10-디(2-나프틸)안트라센 (약칭: DNA) 등의 캐리어 수송성이 높고 막질이 좋은(즉, 결정화하기 어려운) 물질을 자유롭게 조합시켜 형성된다. 그러나, Alq₃나 DNA는 발광성도 높은 물질이기 때문에, 이들 물질을 독립적으로 사용한 구성을 제3 층(105)으로서 사용할 수도 있다.

제4 층(106)은 전자 수송성이 높은 물질, 예를 들어, 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄 (약칭: Alq₃), 트리스(5-메틸-8-퀴놀리놀라토)알루미늄 (약칭: Almq₃), 비스(10-하이드록시벤조[h]-퀴놀리나토)베릴륨 (약칭: BeBq₂), 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)-4-페닐페놀라토-알루미늄 (약칭: BAlq) 등의 퀴놀린 골격 또는 벤조퀴놀린 골격을 가진 금속 착체(錯體) 등으로 된 층이다. 또한, 이 외에, 비스[2-(2-하이드록시페닐)-벤조옥사졸라토]아연 (약칭: Zn(BOX)₂), 비스[2-(2-하이드록시페닐)-벤조티아졸라토]아연 (약칭: Zn(BTZ)₂) 등의 옥사졸계 또는 티아졸계 배위자(ligand)를 가지는 금속 착체 등도 사용될 수 있다. 또한, 금속 착체 이외에도, 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (약칭: PBD)이나, 1,3-비스[5-(p-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠 (약칭: OXD-7), 3-(4-tert-부틸페닐)-4-페닐-5-(4-비페닐일)-1,2,4-트리아졸 (약칭: TAZ), 3-(4-tert-부틸페닐)-4-(4-에틸페닐)-5-(4-비페닐일)-1,2,4-트리아졸 (약칭: p-EtTAZ), 바소페난트롤린 (약칭: BPhen), 바소큐프로인 (약칭: BCP) 등도 사용될 수 있다. 여기에 언급된 물질은 주로 10⁻⁶ cm³/Vs 이상의 전자 이동도를 가지는 물질이다. 또한, 정공 수송성보다도 전자 수송성이 높은 물질이라면, 상기 이외의 물질을 제4 층(106)으로서 사용하여도 상관없다. 또한, 제4 층(106)은 단층의 것뿐만 아니라, 상기 물질로 된 층이 2층 이상 적층한 것으로 하여도 좋다.

제2 전극(107)을 형성하는 물질로서는, 일 함수가 작은(일 함수 3.8 eV 이하) 금속, 합금, 전기 전도성 화합물, 및 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 이와 같은 음극 재료의 구체 예로서는, 주기표 1족 또는 2족에 속하는 원소, 즉, 리튬(Li)이나 세슘(Cs) 등의 알칼리 금속, 및 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 등의 알칼리토류 금속, 및 이들을 함유하는 합금 (Mg:Ag, Al:Li)을 들 수 있다. 그러나, 제2 전극(107)과 발광층과의 사이에 전자 주입을 촉진하는 기능을 가지는 층을 제2 전극과 적층하여 제공함으로써, 일 함수의 대소에 관계없이 Al, Ag, ITO, 규소를 함유하는 ITO 등의 다양한 도전성 재료를 제2 전극(107)으로서 사용할 수 있다.

또한, 전자 주입을 촉진하는 기능을 가지는 층으로서는, 불화 리튬(LiF), 불화 세슘(CsF), 불화 칼슘(CaF₂) 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속의 화합물이 사용될 수 있다. 또한, 이 외에, 전자 수송성을 가지는 물질로 된 층 중에 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속을 함유시킨 것, 예를 들어, Alq₃ 중에 마그네슘(Mg)을 함유시킨 것 등이 사용될 수도 있다.

또한, 제1 층(103), 제2 층(104), 제3 층(105), 제4 층(106)의 형성 방법은 상기와 같은 증착법 이외의 방법이라도 좋다. 예를 들어, 잉크젯법 또는 스펀 코팅법 등을 사용하여도 상관없다. 또한, 각 전극 또는 각 층마다 다른 성막 방법을 사용하여 형성하여도 상관없다.

이상과 같은 구성을 가지는 본 발명의 발광소자에서는, 제1 전극(102)과 제2 전극(107)과의 사이에 발생한 전위차에 의해 전류가 흐르고, 발광성이 높은 물질을 함유하는 층인 제3 층(105)에서 정공과 전자가 재결합하고, 발광하는 것이다. 즉, 제3 층(105)에 발광 영역이 형성되도록 구성되어 있다. 그러나, 제3 층(105) 모두가 발광 영역으로서 기능할 필요는 없고, 예를 들어, 제3 층(105) 중 제2 층(104) 층 또는 제4 층(106) 층에만 발광 영역이 형성되도록 하는 것이어도 좋다.

발광은 제1 전극(102)과 제2 전극(107) 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두를 통하여 외부로 취출된다. 따라서, 제1 전극(102)과 제2 전극(107) 중 어느 한쪽 또는 양쪽 모두는 투광성을 가지는 물질로 이루어진다. 제1 전극(102)만이 투광성을 가지는 물질로 된 경우, 도 1(A)에 도시된 바와 같이, 발광은 제1 전극(102)을 통하여 기판측으로부터 취출된다. 또한, 제2 전극(107)만이 투광성을 가지는 물질로 된 경우, 도 1(B)에 도시된 바와 같이, 발광은 제2 전극(107)을 통하여 기판의 반대측으로부터 취출된다. 제1 전극(102)과 제2 전극(107) 모두가 투광성을 가지는 물질로 된 경우, 도 1(C)에 도시된 바와 같이, 발광은 제1 전극(102) 및 제2 전극(107)을 통하여 기판측과 기판에 반대측 모두로부터 취출된다.

또한, 제1 전극(102)과 제2 전극(107)과의 사이에 제공되는 층의 구성을 상기한 구성에 한정되지 않는다. 발광 영역과 금속이 근접함으로써 발생하는 소광(消光)을 억제하도록 제1 전극(102) 및 제2 전극(107)으로부터 떨어진 부위에 정공과 전자가 재결합하는 영역을 마련한 구성이고, 또한 실시형태 1에서 설명된 복합재료를 함유하는 층을 가지는 것이라면, 상기 이외의 구성이 이용될 수도 있다.

즉, 층의 적층 구조에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 전자 수송성이 높은 물질 또는 정공 수송성이 높은 물질, 전자 주입성이 높은 물질, 정공 주입성이 높은 물질, 바이폴라(bipolar)성(전자 및 정공의 수송성이 높은 물질)의 물질 등으로 된 층을 본 발명의 복합재료를 함유하는 층과 자유롭게 조합시켜 구성할 수도 있다. 또한, 제1 전극(102) 위에 산화 규소막 등으로 된 층을 마련함으로써, 캐리어 재결합 부위를 제어한 구성이어도 좋다.

도 2에 나타낸 발광소자는, 음극으로서 기능하는 제1 전극(302) 위에, 전자 수송성이 높은 물질로 된 제1 층(303), 발광성이 높은 물질을 함유하는 제2 층(304), 정공 수송성이 높은 물질로 된 제3 층(305), 본 발명의 복합재료를 함유하는 층인 제4 층(306), 양극으로서 기능하는 제2 전극(307)이 순차적으로 적층된 구성으로 되어 있다. 부호 301은 기판이다.

본 실시형태에서는, 유리, 플라스틱 등으로 된 기판 위에 발광소자를 제조하고 있다. 하나의 기판 위에 이와 같은 발광소자를 다수 제조함으로써, 패시브형 발광장치가 제작될 수 있다. 또한, 유리, 플라스틱 등으로 된 기판 이외에, 예를 들어, 박막 트랜지스터(TFT) 어레이 기판 위에 발광소자를 제조하여도 좋다. 이것은, TFT에 의해 발광소자의 구동을 제어하는 액티브 매트릭스형 발광장치를 제조하는 것을 가능하게 한다. 또한, TFT의 구조는 특별히 한정되는 것은 아니다. 스태거형 TFT라도 좋고 역스태거형 TFT이어도 좋다. 또한, TFT 어레이 기판 위에 형성되는 구동회로에 대해서도, N형 TFT 및 P형 TFT로 된 것도 좋고, 또는 N형 또는 P형의 어느 한쪽으로만 이루어지는 것이어도 좋다.

본 발명의 발광소자는 실시형태 1에서 설명한 복합재료, 즉, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 무기 화합물을 함유하는 층을 가진다. 본 발명의 복합재료는 캐리어가 내부에서 발생하여 있는 것에 의해 도전성이 높고, 그 때문에, 발광소자의 저전압 구동을 실현할 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용하는 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 발광층에서 발광한 광을 효율 좋게 외부로 취출할 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용하는 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 복합재료를 함유하는 층을 두꺼운 막으로 한 경우에도 광 취출 효율의 저감을 억제할 수 있다. 따라서, 구동 전압의 상승을 억제하면서, 외부로의 광 취출 효율이 높아지도록 복합재료를 함유하는 층의 막 두께를 최적화하는 것이 가능하게 된다.

또한, 구동 전압을 상승시키는 일 없이, 광학 설계에 의한 색 순도의 향상을 실현할 수 있다.

또한, 본 발명의 복합재료는 유리 전이점이 높은 유기 화합물뿐만 아니라, 무기 화합물도 함유하고 있고, 내열성이 우수하기 때문에, 본 발명의 발광소자는 내열성 및 내구성이 우수하다.

또한, 복합재료를 함유하는 층을 두꺼운 막으로 함으로써, 먼지나 충격 등에 의한 단락(短絡)을 방지할 수 있기 때문에, 신뢰성이 높은 발광소자를 얻을 수 있다. 예를 들어, 통상의 발광소자의 전극들 사이의 막 두께가 100 nm~150 nm인 것에 대하여, 복합재료를 함유하는 층을 사용한 발광소자의 전극들 사이의 막 두께는 100~500 nm, 바람직하게는 200~500 nm로 될 수 있다.

또한, 본 발명의 발광소자에 사용하는 복합재료를 함유하는 층은 전극과 오믹 콘택트(ohmic contact)를 취할 수 있고, 전극과의 접촉 저항이 작다. 따라서, 일 함수 등을 고려하지 않고, 전극 재료를 선택할 수 있다. 즉, 전극 재료가 넓은 범위의 재료로부터 선택될 수 있다.

[실시형태 3]

본 실시형태에서는, 실시형태 2에서 설명된 구성과는 다른 구성을 가지는 발광소자에 대하여 도 5 및 도 6을 사용하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명되는 구성에서는, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층이 음극으로서 기능하는 전극에 접하도록 제공될 수 있다.

도 5(A)에 본 발명의 발광소자의 구성의 일 예를 나타낸다. 이 구성에서, 제1 전극(401)과 제2 전극(402)과의 사이에, 제1 층(411), 제2 층(412), 제3 층(413)이 적층되어 있다. 본 실시형태에서는, 제1 전극(401)이 양극으로서 기능하고, 제2 전극(402)이 음극으로서 기능하는 경우에 대하여 설명한다.

제1 전극(401) 및 제2 전극(402)은 실시형태 2와 같은 구성을 이용할 수 있다. 또한, 제1 층(411)은 발광성이 높은 물질을 함유하는 층이다. 제2 층(412)은 전자 공여성 물질에서 선택된 하나의 화합물과 전자 수송성이 높은 화합물을 함유하는 층

이고, 제3 층(413)은 실시형태 1에서 설명된 복합재료를 함유하는 층이다. 제2 층(412)에 함유되는 전자 공여성 물질로서는, 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 및 그들의 산화물이나 염인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 리튬, 세슘, 칼슘, 리튬 산화물, 칼슘 산화물, 바륨 산화물, 탄산 세슘 등을 들 수 있다.

이와 같은 구성으로 함으로써, 도 5(A)에 도시된 바와 같이, 전압을 인가함으로써 제2 층(412)과 제3 층(413)의 계면 근방에서 전자의 주고 받음이 행해지고, 전자와 정공이 발생하고, 제2 층(412)은 전자를 제1 층(411)으로 수송함과 동시에, 제3 층(413)은 정공을 제2 전극(402)으로 수송한다. 즉, 제2 층(412)과 제3 층(413)이 합하여, 캐리어 발생층으로서의 역할을 하고 있다. 또한, 제3 층(413)은 정공을 제2 전극(402)으로 수송하는 기능을 담당하고 있다고 할 수 있다.

또한, 제3 층(413)은 극히 높은 정공 주입성과 정공 수송성을 나타낸다. 따라서, 구동 전압이 저감될 수 있다. 또한, 제3 층(413)을 두꺼운 막으로 하는 경우, 구동 전압의 상승을 억제할 수 있다.

또한, 제3 층(413)을 두꺼운 막으로 하여도, 구동 전압의 상승을 억제할 수 있기 때문에, 제3 층(413)의 막 두께를 자유롭게 설정할 수 있고, 제1 층(411)으로부터의 발광의 취출 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 층(411)으로부터의 발광의 색 순도가 향상되도록, 제3 층(413)의 막 두께를 설정하는 것도 가능하다. 또한, 제3 층(413)은 가시광 투과율이 높고, 두꺼운 막으로 함으로써 발광의 외부 취출 효율의 저감을 억제할 수 있다.

또한, 도 5(A)를 예로 들면, 제2 전극(402)을 스퍼터링에 의해 성막하는 경우 등은, 발광성 물질이 존재하는 제1 층(411)에의 손상을 저감할 수도 있다.

또한, 본 실시형태의 발광소자에서도, 제1 전극(401)이나 제2 전극(402)의 재료를 바꿈으로써, 상이한 변형을 가진다. 그의 모식도를 도 5(B), 도 5(C) 및 도 6(A)~도 6(C)에 나타낸다. 또한, 도 5(B), 도 5(C) 및 도 6(A)~도 6(C)에서도 도 5(A)의 부호를 인용한다. 또한, 부호 400은 본 발명의 발광소자를 지지하는 기판이다.

도 5(A)~도 5(C)는 기판(400) 위에 제1 층(411), 제2 층(412), 제3 층(413)이 차례로 적층된 경우의 예이다. 이때, 제1 전극(401)을 투광성으로 하고, 제2 전극(402)을 차광성(특히 반사성)으로 하면, 광이 도 5(A)에 도시된 바와 같이 기판(400) 측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(401)을 차광성(특히 반사성)으로 하고, 제2 전극(402)을 투광성으로 하면, 광이 도 5(B)에 도시된 바와 같이 기판(400)의 반대측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(401)과 제2 전극(402) 모두를 투광성으로 하면, 광이 도 5(C)에 도시된 바와 같이 기판(400) 측과 기판(400)의 반대측 모두에서 출사되는 구성도 가능하다.

도 6(A)~도 6(C)는 기판(400) 위에 제3 층(413), 제2 층(412), 제1 층(411)이 차례로 적층된 경우의 예이다. 이때, 제1 전극(401)을 차광성(특히 반사성)으로 하고, 제2 전극(402)을 투광성으로 하면, 광이 도 6(A)에 도시된 바와 같이 기판(400) 측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(401)을 투광성으로 하고, 제2 전극(402)을 차광성(특히 반사성)으로 하면, 광이 도 6(B)에 도시된 바와 같이 기판(400)의 반대측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(401)과 제2 전극(402) 모두를 투광성으로 하면, 광이 도 6(C)에 도시된 바와 같이 기판(400) 측과 기판(400)의 반대측 모두에서 출사되는 구성도 가능하다.

또한, 본 실시형태의 발광소자를 제조하는 경우에는 습식 방법과 건식 방법에 상관없이 공지의 방법을 사용할 수 있다.

또한, 도 5(A)~도 5(C)에 도시된 바와 같이, 제1 전극(401)을 형성한 후, 제1 층(411), 제2 층(412), 제3 층(413)을 차례로 적층한 다음, 제2 전극(402)을 형성하여도 좋고, 도 6(A)~도 6(C)에 도시된 바와 같이, 제2 전극(402)을 형성한 후, 제3 층(413), 제2 층(412), 제1 층(411)을 차례로 적층한 다음, 제1 전극(401)을 형성하여도 좋다.

또한, 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합될 수도 있다.

[실시형태 4]

본 실시형태에서는, 실시형태 2 및 실시형태 3에서 설명한 구성과는 다른 구성을 가지는 발광소자에 대하여 도 3 및 도 4를 사용하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 구성에서는, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층이 발광소자의 2개의 전극에 접하도록 제공될 수 있다.

도 3(A)에 본 발명의 발광소자의 구성의 일 예를 나타낸다. 이 구성에서는, 제1 전극(201)과 제2 전극(202)과의 사이에, 제1 층(211), 제2 층(212), 제3 층(213), 제4 층(214)이 적층되어 있다. 본 실시형태에서는, 제1 전극(201)이 양극으로서 기능하고, 제2 전극(202)이 음극으로서 기능하는 경우에 대하여 설명한다.

제1 전극(201) 및 제2 전극(202)은 실시형태 2와 같은 구성을 이용할 수 있다. 또한, 제1 층(211)은 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 함유하는 층이고, 제2 층(212)은 발광성이 높은 물질을 함유하는 층이다. 제3 층(213)은 전자 공여성 물질과 전자 수송성이 높은 화합물을 함유하는 층이고, 제4 층(214)은 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 함유하는 층이다. 제3 층(213)에 함유되는 전자 공여성 물질로서는, 알칼리 금속 또는 알칼리토류 금속 및 그들의 산화물이나 염인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 리튬, 세슘, 칼슘, 리튬 산화물, 칼슘 산화물, 바륨 산화물, 탄산 세슘 등을 들 수 있다.

이와 같은 구성으로 함으로써, 도 3(A)에 도시된 바와 같이, 전압을 인가함으로써 제3 층(213)과 제4 층(214)의 계면 근방에서 전자의 주고 받음이 행해지고, 전자와 정공이 발생하고, 제3 층(213)은 전자를 제2 층(212)으로 수송함과 동시에, 제4 층(214)은 정공을 제2 전극(202)으로 수송한다. 즉, 제3 층(213)과 제4 층(214)이 합하여, 캐리어 발생층으로서의 역할을 하고 있다. 또한, 제4 층(214)은 정공을 제2 전극(202)에 수송하는 기능을 담당하고 있다고 할 수 있다. 또한, 제4 층(214)과 제2 전극(202)과의 사이에 제2 층 및 제3 층을 다시 적층함으로써, 텐덤(tandem)형 발광소자가 형성될 수도 있다.

또한, 제1 층(211)이나 제4 층(214)은 극히 높은 정공 주입성과 정공 수송성을 나타낸다. 따라서, 발광소자의 구동 전압이 저감될 수 있다. 또한, 제1 층(211)이나 제4 층(214)을 두꺼운 막으로 한 경우, 구동 전압의 상승을 억제할 수 있다.

또한, 제1 층(211)이나 제4 층(214)을 두꺼운 막으로 하여도, 구동 전압의 상승을 억제할 수 있기 때문에, 제1 층(211)이나 제4 층(214)의 막 두께를 자유롭게 설정할 수 있고, 제2 층(212)으로부터의 발광의 취출 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 제2 층(212)으로부터의 발광의 색 순도가 향상되도록, 제1 층(211)이나 제4 층(214)의 막 두께를 설정하는 것도 가능하다. 또한, 제1 층(211)이나 제4 층(214)은 가시광 투과율이 높고, 두꺼운 막으로 됨에 따른 발광의 외부 취출 효율의 저감을 억제할 수 있다.

또한, 본 실시형태의 발광소자에서는, 발광 기능을 가지는 제2 층과 양극 사이의 층과, 제2 층과 음극 사이의 층을 매우 두껍게 할 수 있고, 또한 발광소자의 단락을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 도 3(A)을 예로 들면, 제2 전극(202)을 스퍼링에 의해 성막하는 경우 등은, 발광성 물질이 존재하는 제2 층(212)에의 손상을 저감할 수 있다. 또한, 제1 층(211)과 제4 층(214)을 동일 재료로 형성함으로써, 발광 기능을 가지는 층을 끼우도록 양측에 동일 재료로 형성된 층을 제공할 수 있기 때문에, 응력 편차를 억제하는 효과도 기대될 수 있다.

또한, 본 실시형태의 발광소자도, 제1 전극(201)이나 제2 전극(202)의 재료를 바꿈으로써 상이한 변형을 가진다. 그의 모식도를 도 3(B), 도 3(C) 및 도 4(A)~도 4(C)에 나타낸다. 또한, 도 3(B), 도 3(C) 및 도 4(A)~도 4(C)에서도 도 3(A)의 부호를 인용한다. 또한, 부호 200은 본 발명의 발광소자를 지지하는 기판이다.

도 3(A)~도 3(C)는 기판(200) 위에 제1 층(211), 제2 층(212), 제3 층(213), 제4 층(214)이 차례로 적층된 경우의 예이다. 이때, 제1 전극(201)을 투광성으로 하고, 제2 전극(202)을 차광성(특히 반사성)으로 하면, 광이 도 3(A)에 도시된 바와 같이 기판(200)측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(201)을 차광성(특히 반사성)으로 하고, 제2 전극(202)을 투광성으로 하면, 광이 도 3(B)에 도시된 바와 같이 기판(200)의 반대측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(201)과 제2 전극(202) 모두를 투광성으로 하면, 광이 도 3(C)에 도시된 바와 같이, 기판(200)측과 기판(200)의 반대측 모두에서 출사되는 구성도 가능하다.

도 4(A)~도 4(C)는 기판(200) 위에 제4 층(214), 제3 층(213), 제2 층(212), 제1 층(211)이 차례로 적층된 경우의 예이다. 이때, 제1 전극(201)을 차광성(특히 반사성)으로 하고, 제2 전극(202)을 투광성으로 하면, 광이 도 4(A)에 도시된 바와 같이 기판(200)측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(201)을 투광성으로 하고, 제2 전극(202)을 차광성(특히 반사성)으로 하면, 광이 도 4(B)에 도시된 바와 같이 기판(200)의 반대측으로부터 출사되는 구성이 된다. 또한, 제1 전극(201)과 제2 전극(202) 모두를 투광성으로 하면, 광이 도 4(C)에 도시된 바와 같이 기판(200)측과 기판(200)의 반대측 모두에서 출사되는 구성도 가능하게 된다.

또한, 제1 층(211)이 전자 공여성 물질 중에서 선택된 하나의 화합물과 전자 수송성이 높은 화합물을 함유하고, 제2 층(212)이 발광성 물질을 함유하고, 제3 층(213)이 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 함유하는 층이고, 제4 층(214)이 전자 공여성 물질 중에서 선택된 하나의 화합물과 전자 수송성이 높은 화합물을 함유하는 구성으로 하는 것도 가능하다.

또한, 본 실시형태의 발광소자를 제조하는 경우에는 습식 방법과 건식 방법을 불문하고, 공지의 방법을 사용할 수 있다.

또한, 도 3(A)~도 3(C)에 도시된 바와 같이, 제1 전극(201)을 형성한 후, 제1 층(211), 제2 층(212), 제3 층(213), 제4 층(214)을 차례로 적층한 다음, 제2 전극(202)을 형성하여도 좋고, 도 4(A)~도 4(C)에 도시된 바와 같이, 제2 전극(202)을 형성한 후, 제4 층(214), 제3 층(213), 제2 층(212), 제1 층(211)을 차례로 적층한 다음, 제1 전극(201)을 형성하여도 좋다.

또한, 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합될 수도 있다.

[실시형태 5]

본 실시형태에서는, 실시형태 2~실시형태 4에서 설명한 구성과는 다른 구성을 가지는 발광소자에 대하여 설명한다. 본 실시형태에서 설명하는 구성은 다수의 발광 유닛을 적층한 구성의 발광소자의 전하 발생층으로서 본 발명의 복합재료를 적용한 구성이다.

본 실시형태에서는, 다수의 발광 유닛을 적층한 구성의 발광소자(이하, 텐덤형 소자라 칭함)에 대하여 설명한다. 즉, 제1 전극과 제2 전극과의 사이에 다수의 발광 유닛을 가지는 발광소자이다. 도 31은 2개의 발광 유닛을 적층한 텐덤형 소자를 나타낸다.

도 31에서, 제1 전극(501)과 제2 전극(502)과의 사이에는 제1 발광 유닛(511)과 제2 발광 유닛(512)이 적층되어 있다. 제1 발광 유닛(511)과 제2 발광 유닛(512)과의 사이에는 전하 발생층(513)이 형성되어 있다.

제1 전극(501)과 제2 전극(502)에는 공지의 재료를 사용할 수 있다.

제1 발광 유닛(511)과 제2 발광 유닛(512)은 각각 공지의 구성을 가질 수 있다.

전하 발생층(513)에는, 실시형태 1에서 설명한 본 발명의 복합재료가 함유되어 있다. 본 발명의 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 제1 발광 유닛 및 제2 발광 유닛에서 발광한 광의 투과율이 높고, 외부 취출 효율이 향상될 수 있다.

또한, 전하 발생층(513)은 본 발명의 복합재료와 공지의 재료를 조합시켜 형성될 수도 있다. 예를 들어, 실시형태 3에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 복합재료로 된 층과, 전자 공여성 물질 중에서 선택된 하나의 화합물과 전자 수송성이 높은 화합물을 함유하는 층을 조합시켜 형성하여도 좋다. 또한, 본 발명의 재료로 형성된 층과, 투명 도전막을 조합시켜 형성하여도 좋다.

본 실시형태에서는, 2개의 발광 유닛을 가지는 발광소자에 대하여 설명하였지만, 마찬가지로 3개 이상의 발광 유닛을 적층한 발광소자에 대해서도 본 발명의 재료가 적용될 수 있다. 예를 들어, 3개의 발광 유닛을 적층한 발광소자에서는, 제1 발광 유닛, 제1 전하 발생층, 제2 발광 유닛, 제2 전하 발생층, 제3 발광 유닛이 차례로 적층되지만, 본 발명의 복합재료는 어느 하나의 전하 발생층에만 포함되어도 좋고, 모든 전하 발생층에 포함되어도 좋다.

또한, 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합될 수도 있다.

[실시형태 6]

본 실시형태에서는 발광소자의 광학 설계에 대하여 설명한다.

실시형태 2~실시형태 5에서 설명한 발광소자 각각에서, 각 발광색을 발하는 발광소자마다 적어도 제1 전극 및 제2 전극을 제외한 각 층의 적어도 하나의 막 두께를 달리함으로써, 발광색마다 광의 취출 효율을 높일 수 있다.

예를 들어, 도 10에 도시된 바와 같이, 적색 계통 색(R), 녹색 계통 색(G), 청색 계통 색(B)을 발광하는 발광소자는 반사 전극인 제1 전극(1101)과, 투광성을 가지는 제2 전극(1102)을 공유하고 있고, 각각 제1 층(1111R, 1111G, 1111B), 제2 층(1112R, 1112G, 1112B), 제3 층(1113R, 1113G, 1113B), 제4 층(1114R, 1114G, 1114B)을 가진다. 그리고, 제1 층(1111R, 1111G, 1111B)을 발광색마다 다르게 한다.

또한, 도 10에 나타낸 발광소자 각각에서, 제1 전극(1101)의 전위가 제2 전극(1102)의 전위보다 높게 되도록 전압을 인가하면, 제1 층(1111(R,G,B))으로부터 제2 층(1112(R,G,B))으로 정공이 주입된다. 제3 층(1113(R,G,B))과 제4 층(1114(R,G,B))의 계면 근방에서 전자 주고 받음이 행해지고, 전자와 정공이 발생하고, 제3 층(1113(R,G,B))은 전자를 제2 층(1112(R,G,B))에 수송함과 동시에, 제4 층(1114(R,G,B))은 정공을 제2 전극(1102(R,G,B))에 수송한다. 정공과 전자가 제2 층(1112(R,G,B))에서 재결합하여, 발광물질을 여기 상태로 한다. 그리고, 여기 상태의 발광물질은 기저 상태로 복귀할 때 발광한다.

도 10에 도시된 바와 같이, 제1 층(1111R, 1111G, 1111B)의 두께를 발광색마다 다르게 함으로써, 직접 제2 전극을 통하여 인식하는 경우와, 제1 전극에서 반사하여 제2 전극을 통하여 인식하는 경우에서 광로가 다름에 의해 야기되는 광 취출 효율의 저하를 방지할 수 있다.

구체적으로는, 제1 전극에 광이 입사한 경우, 반사광에는 위상 반전이 발생하고, 이것에 의해 광 간섭 효과가 발생한다. 그 결과, 발광 영역과 반사 전극과의 광학 거리(즉, 굴절률 \times 거리)가 발광 파장의 $(2m-1)/4$ 배(m 은 임의의 정(正)의 정수(整數)), 즉, 발광 파장의 $1/4, 3/4, 5/4, \dots$ 배인 때는, 발광의 외부 취출 효율이 높아진다. 한편, 그 광학 거리가 발광 파장의 $m/2$ 배(m 은 임의의 정의 정수), 즉, 발광 파장의 $1/2, 1, 3/2, \dots$ 배인 때는, 발광의 외부 취출 효율이 낮아진다.

따라서, 본 발명의 발광소자에서, 발광 영역과 반사 전극과의 광학 거리(즉, 굴절률 \times 거리)가 발광 파장의 $(2m-1)/4$ 배(m 은 임의의 정의 정수)가 되도록, 제1 층 내지 제4 층 중 어느 하나의 막 두께를 각 발광소자에서 다르게 한다.

특히, 제1 층 내지 제4 층에서, 전자와 정공이 재결합하는 층과 반사 전극과의 사이의 층의 막 두께를 다르게 하면 좋지만, 전자와 정공이 재결합하는 층과 투광성을 가지는 전극과의 사이의 막 두께를 다르게 하여도 좋다. 또한, 양 층의 막 두께를 다르게 하여도 상관없다. 그 결과, 발광을 효율 좋게 외부로 취출할 수 있다.

제1 층 내지 제4 층 중 어느 하나의 막 두께를 다르게 하기 위해서는, 층을 두꺼운 막으로 할 필요가 있다. 본 발명의 발광 소자는 두꺼운 막으로 하는 층에 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 함유하는 층을 사용하는 것을 하나의 특징으로 한다.

일반적으로, 발광소자의 층을 두꺼운 막으로 하면, 구동 전압이 증가하기 때문에 바람직하지 않았다. 그러나, 두꺼운 막으로 하는 층에 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 사용하면, 구동 전압 자체를 낮게 할 수 있고, 두꺼운 막으로 함에 의한 구동 전압의 상승을 억제할 수 있다.

또한, 도 10은 적색 계통 색(R)의 발광소자의 발광 영역과 반사 전극 사이의 광학 거리가 발광 파장의 $1/4$ 배, 녹색 계통 색(G)의 발광소자의 발광 영역과 반사 전극 사이의 광학 거리가 발광 파장의 $3/4$ 배, 청색 계통 색(B)의 발광소자의 발광 영역과 반사 전극 사이의 광학 거리가 발광 파장의 $5/4$ 배인 경우를 나타내었다. 또한, 본 발명은 이들 값에 한정되지 않고, m 의 값을 적절하게 설정할 수 있다. 또한, 도 10에 도시된 바와 같이, 발광 파장의 $(2m-1)/4$ 배의 m 의 값은 각 발광소자에서 다르게 하여도 좋다.

또한, 제1 층 내지 제4 층 중의 어느 하나를 두꺼운 막으로 함으로써, 제1 전극과 제2 전극이 단락하는 것을 방지할 수 있고, 양산성을 높일 수도 있어, 매우 바람직하다.

이상과 같이, 본 발명의 발광소자는 적어도 제1 층 내지 제4 층의 막 두께를 각 발광색에서 다르게 할 수 있다. 이때, 전자와 정공이 재결합하는 층과 반사 전극과의 사이의 층의 막 두께를 각 발광색에서 다르게 하는 것이 바람직하다. 또한, 막 두께를 두껍게 할 필요가 있는 층에는 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 함유하는 층을 사용하면, 구동 전압이 높아지지 않아 바람직하다.

또한, 본 실시형태에서는 실시형태 4에 설명한 구성의 발광소자를 사용하여 설명하였지만, 본 실시형태는 다른 실시형태와 적절히 조합될 수도 있다.

[실시형태 7]

본 실시형태에서는, 본 발명의 발광소자를 가지는 발광장치에 대하여 설명한다.

본 실시형태에서는, 화소부에 본 발명의 발광소자를 가지는 발광장치에 대하여 도 7(A) 및 도 7(B)를 사용하여 설명한다. 또한, 도 7(A)는 발광장치를 나타내는 상면도이고, 도 7(B)는 도 7(A)의 A-A'선 및 B-B'선에 따른 단면도이다. 점선으로

나타낸 부호 601은 구동회로부(소스측 구동회로), 부호 602는 화소부, 부호 603은 구동회로부(게이트측 구동회로)를 나타낸다. 또한, 부호 604는 봉지(封止) 기판, 부호 605는 시일재(sealant)를 나타내고, 시일재(605)로 둘러싸인 부분이 공간(607)이다.

또한, 인출 배선(608)은 소스측 구동회로(601) 및 게이트측 구동회로(603)에 입력되는 신호를 전송하기 위한 배선이고, 외부 입력 단자가 되는 FPC(Flexible Printed Circuit)(609)로부터 비디오 신호, 클록 신호, 스타트 신호, 리셋 신호 등을 받는다. 또한, 여기서는 FPC만이 도시되어 있지만, 이 FPC에는 프린트 배선 기판(PWB)이 부착되어 있어도 좋다. 본 명세서에서의 발광장치에는, 발광장치 자체뿐만 아니라, 발광장치에 FPC 또는 PWB가 부착된 상태의 것도 포함하는 것으로 한다.

다음에, 단면 구조에 대하여 도 7(B)를 사용하여 설명한다. 소자 기판(610) 위에는 구동회로부 및 화소부가 형성되어 있지만, 여기서는 구동회로부인 소스측 구동회로(601)와 화소부(602) 중의 하나의 화소가 도시되어 있다.

또한, 소스측 구동회로(601)로서는, n채널형 TFT(623)와 p채널형 TFT(624)를 조합시킨 CMOS 회로가 형성된다. 또한, 구동회로를 형성하는 TFT는 CMOS 회로, PMOS 회로 또는 NMOS 회로를 사용하여 형성될 수도 있다. 또한, 본 실시예에서는 기판 위에 구동회로를 형성한 드라이버 일체형을 나타내지만, 반드시 그럴 필요는 없고, 구동회로를 기판 상이 아니라 외부에 형성할 수도 있다.

또한, 화소부(602)는 다수의 화소를 가지고 있고, 각각의 화소는 스위칭용 TFT(611)와, 전류 제어용 TFT(612)와 그 전류 제어용 TFT(612)의 드레인에 전기적으로 접속된 제1 전극(613)을 포함한다. 또한, 제1 전극(613)의 단부를 덮도록 절연물(614)이 형성되어 있다. 여기서는 포지티브형의 감광성 아크릴 수지막을 사용한다.

또한, 커버리지(coverage)를 양하게 하기 위해, 절연물(614)의 상단부 또는 하단부에 곡면이 형성되도록 한다. 예를 들어, 절연물(614)의 재료로서 포지티브형의 감광성 아크릴을 사용하는 경우, 절연물(614)의 상단부에만 곡률 반경($0.2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$)을 가지는 곡면을 가지게 하는 것이 바람직하다. 또한, 절연물(614)로서, 광의 조사에 의해 에칠퐁에 불용해성이 되는 네거티브형, 또는 광의 조사에 의해 에칠퐁에 용해성이 되는 포지티브형의 어느 것이라도 사용할 수 있다.

제1 전극(613) 위에는, 발광물질을 함유하는 층(616) 및 제2 전극(617)이 형성되어 있다. 여기서, 양극으로서 기능하는 제1 전극(613)에 사용하는 재료로서는 일 함수가 큰 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 제1 전극(613)은, 예를 들어, ITO막, 또는 규소를 함유하는 인듐 주석 산화물 막, 2~20 wt%의 산화아연을 함유하는 산화 인듐막, 질화 티탄막, 크롬막, 텉스텐막, Zn막, Pt막 등의 단층 막; 질화 티탄과 알루미늄을 주성분으로 하는 막과의 적층; 질화 티탄막과 알루미늄을 주성분으로 하는 막과 질화 티탄막과의 3층 구조 등을 사용하여 형성될 수 있다. 또한, 제1 전극(613)이 적층 구조를 가지는 경우, 배선으로서의 저항도 낮고, 양호한 오믹 콘택트가 취해지고, 또한, 양극으로서 기능할 수 있다.

또한, 발광물질을 함유하는 층(616)은 중착 마스크를 사용한 중착법, 잉크젯법, 스펀 코팅법 등의 공지의 방법에 의해 형성된다. 발광물질을 함유하는 층(616)은 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 함유하는 층을 가지고 있다. 또한, 발광물질을 함유하는 층(616)을 구성하는 다른 재료로서는 저분자계 재료, 중분자계 재료(올리고머, 텐드리머를 포함), 또한 고분자계 재료이어도 좋다. 또한, 발광물질을 함유하는 층에 사용하는 재료로서는, 통상, 유기 화합물을 단층 또는 적층으로 사용하는 경우가 많지만, 본 발명에서는 유기 화합물로 된 막의 일부에 무기 화합물을 사용하는 구성도 포함하는 것으로 한다.

또한, 발광물질을 함유하는 층(616) 위에 형성되고, 음극으로서 기능하는 제2 전극(617)에 사용하는 재료로서는, 일 함수가 작은 재료(Al, Ag, Li, Ca, 또는 이들의 합금 MgAg, MgIn, AlLi, CaF₂, 또는 CaN)를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 발광물질을 함유하는 층(616)에서 발생한 광이 제2 전극(617)을 투과하는 경우에는, 제2 전극(617)으로서, 막 두께를 얇게 한 금속 박막과 투명 도전막(ITO, 2~20 wt%의 산화아연을 함유하는 산화인듐, 규소를 함유하는 인듐 주석 산화물, 산화아연(ZnO) 등)의 적층을 사용하는 것이 좋다.

또한, 시일재(605)로 봉지 기판(604)을 소자 기판(610)에 부착함으로써, 소자 기판(610), 봉지 기판(604), 및 시일재(605)로 둘러싸인 공간(607)에 발광소자(618)가 구비된 구조로 된다. 또한, 공간(607)에는 충전재가 충전되어 있으나, 불활성 가스(질소나 아르곤 등)뿐만 아니라 시일재(605)로 충전되어 있는 경우도 있다.

또한, 시일재(605)로서는 에폭시계 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이 재료는 가능한 한 수분이나 산소를 투과하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 봉지 기판(604)으로서는, 유리 기판이나 석영 기판 외에, FRP(Fiberglass-Reinforced Plastics), PVF(폴리비닐 플루오라이드), 마일러(Myler), 폴리에스터 또는 아크릴 등으로 된 플라스틱 기판을 사용할 수도 있다.

이상과 같이 하여, 본 발명의 발광소자를 가지는 발광장치를 얻을 수 있다.

본 발명의 발광장치는 실시형태 1에서 설명한 복합재료, 즉, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 무기화합물을 함유하는 층을 가지고 있기 때문에, 구동 전압이 감소될 수 있고, 소비전력이 감소될 수 있다.

또한, 본 발명에서 사용하는 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 발광층에서 발광한 광이 효율 좋게 외부로 취출될 수 있다.

또한, 본 발명의 발광장치는 복합재료를 함유하는 층을 두껍게 하여도 구동 전압의 상승을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용하는 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 복합재료를 함유하는 층을 두껍게 하여 발광소자의 단락을 방지할 수 있다. 또한, 광학 설계에 의해 광의 외부 취출 효율의 향상을 실현할 수 있다. 따라서, 소비전력은 적고 신뢰성이 높은 발광장치를 얻을 수 있다.

이상과 같이, 본 실시형태에서는 트랜지스터에 의해 발광소자의 구동을 제어하는 액티브형 발광장치에 대하여 설명하였지만, 이 외에, 트랜지스터 등의 구동용 소자를 특별히 마련하지 않고 발광소자를 구동시키는 패시브형 발광장치이어도 좋다. 도 8은 본 발명을 적용하여 제조한 패시브형 발광장치의 사시도를 나타낸다. 도 8에서, 기판(951) 위에는 전극(952)과 전극(956) 사이에 발광물질을 함유하는 층(955)이 제공되어 있다. 전극(952)의 단부는 절연층(953)으로 덮여 있다. 그리고, 절연층(953) 위에는 격벽층(954)이 제공되어 있다. 격벽층(954)의 측벽은 한쪽 측벽과 다른 쪽 측벽과의 간격이 기판면에 가까울 수록 좁아지도록 경사져 있다. 즉, 격벽층(954)의 좁은 변의 방향에서의 단면은 사다리꼴이고, 저변(절연층(953))의 면 방향과 같은 방향으로 향하고 절연층(953)과 접하여 있는 면)이 상변(절연층(953))의 면 방향과 같은 방향으로 향하고 절연층(953)과 접하지 않는 면)보다 짧다. 이와 같이, 격벽층(954)을 제공함으로써, 정전기 등에 기인한 발광소자의 불량을 방지할 수 있다. 또한, 패시브형 발광장치도, 저구동전압으로 동작하는 본 발명의 발광소자를 포함하는 경우 저소비전력으로 구동될 수 있다.

[실시형태 8]

본 실시형태에서는, 실시형태 7에서 설명한 발광장치를 일부로 포함하는 본 발명의 전기 기기에 대하여 설명한다. 본 발명의 전기 기기는 실시형태 1에서 설명한 복합재료를 함유하고, 저소비전력의 표시부를 가진다. 또한, 먼지나 충격 등에 의한 단락이 억제된 신뢰성이 높은 표시부를 가진다.

본 발명의 발광장치를 사용하여 제조된 전기 기기의 예로서는, 비디오 카메라 또는 디지털 카메라와 같은 카메라, 고글형 디스플레이, 내비게이션 시스템, 음향 재생 장치(자동차 오디오, 오디오 콤포넌트 등), 컴퓨터, 게임 기기, 휴대형 정보 단말기(모바일 컴퓨터, 휴대 전화기, 휴대형 게임기 또는 전자 책 등), 기록 매체를 구비한 화상 재생 장치(구체적으로는 DVD(Digital Versatile Disc) 등의 기록 매체를 재생하고, 그의 화상을 표시할 수 있는 표시장치를 구비한 장치) 등을 들 수 있다. 이들 전기 기기의 구체 예를 도 9(A)~도 9(E)에 나타낸다.

도 9(A)는, 케이스(9101), 지지대(9102), 표시부(9103), 스피커부(9104), 비디오 입력단자(9105) 등을 포함하는 텔레비전 수상기를 나타낸다. 이 텔레비전 수상기는 본 발명의 발광장치를 표시부(9103)에 사용함으로써 제작된다. 본 발명의 발광장치를 표시부에 사용함으로써, 저소비전력이고 신뢰성이 높은 표시부를 가지는 텔레비전 수상기를 제공할 수 있다. 또한, 텔레비전 수상기는 퍼스널 컴퓨터용, TV 방송 수신용, 광고 표시용 등의 모든 정보 표시용 장치를 포함한다.

도 9(B)는, 본체(9201), 케이스(9202), 표시부(9203), 키보드(9204), 외부 접속 포트(9205), 포인팅 마우스(9206) 등을 포함하는 컴퓨터를 나타낸다. 이 컴퓨터는 본 발명의 발광장치를 표시부(9203)에 사용함으로써 제작된다. 본 발명의 발광장치를 사용함으로써, 저소비전력이고 신뢰성이 높은 표시부를 가지는 컴퓨터를 제공할 수 있다.

도 9(C)는, 본체(9301), 표시부(9302), 암(arm)부(9303)를 포함하는 고글형 디스플레이를 나타낸다. 이 고글형 디스플레이는 본 발명의 발광장치를 표시부(9302)에 사용함으로써 제조된다. 본 발명의 발광장치를 표시부에 사용함으로써, 저소비전력이고 신뢰성이 높은 표시부를 가지는 고글형 디스플레이를 제공할 수 있다.

도 9(D)는, 본체(9401), 케이스(9402), 표시부(9403), 음성 입력부(9404), 음성 출력부(9405), 조작 키(9406), 외부 접속 포트(9407), 안테나(9408) 등을 포함하는 휴대 전화기를 나타낸다. 이 휴대 전화기는 본 발명의 발광장치를 표시부(9403)를 사용함으로써 제조된다. 또한, 표시부(9403)가 흑색 배경에 백색 문자를 표시하는 경우 휴대 전화기의 소비전력이 감소될 수 있다. 본 발명의 발광장치를 표시부에 사용함으로써, 저소비전력이고 신뢰성이 높은 표시부를 가지는 휴대 전화기를 제공할 수 있다.

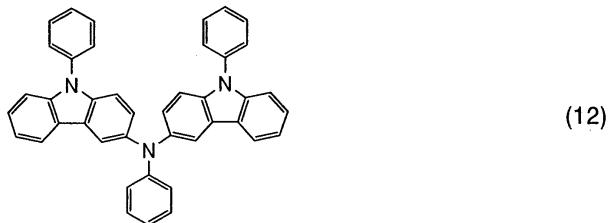
도 9(E)는, 본체(9501), 표시부(9502), 케이스(9503), 외부 접속 포트(9504), 리모콘 수신부(9505), 수상(受像)부(9506), 배터리(9507), 음성 입력부(9508), 조작 키(9509), 접안부(9510) 등을 포함하는 카메라를 나타낸다. 이 카메라는 본 발명의 발광장치를 표시부(9502)에 사용함으로써 제조된다. 본 발명의 발광장치를 표시부에 사용함으로써, 저소비전력이고 신뢰성이 높은 표시부를 가지는 카메라를 제공할 수 있다.

이상과 같이, 본 발명의 발광장치의 적용 범위는 매우 넓어, 이 발광장치는 모든 분야의 전기 기기에 적용될 수 있다. 본 발명의 발광장치를 사용함으로써, 저소비전력이고 신뢰성이 높은 표시부를 가지는 전기 기기를 제공할 수 있게 된다.

[실시예 1]

본 발명의 카르바졸 유도체의 일 예로서, 아래의 구조식 (12)로 나타내어지는 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCzPCA1)의 합성 방법에 대하여 설명한다.

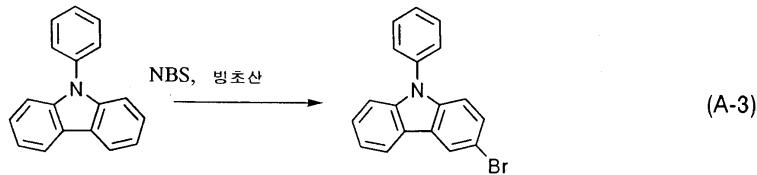
[구조식 12]



[단계 1]

먼저, 3-브로모-9-페닐카르바졸의 합성 방법에 대하여 설명한다. 3-브로모-9-페닐카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (A-3)에 나타낸다.

[식 (A-3)]

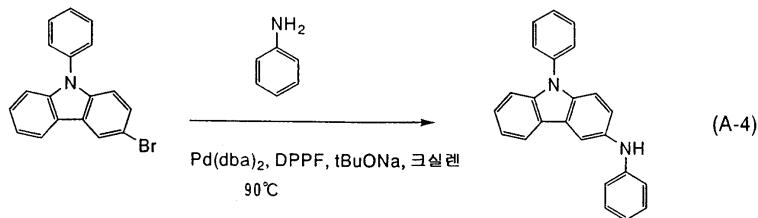


먼저, 9-페닐카르바졸 24.3 g(100 mmol)을 냉수 600 ml에 녹이고, N-브로모호박산이미드 17.8 g(100 mmol)을 천천히 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 이 냉수 용액을 냉수 1 L에 교반하면서 적하하였다. 석출한 백색 고체를 물로 3회 세정하였다. 이 고체를 디에틸에테르 150 ml에 용해하고, 포화 탄산수소 나트륨 수용액과 물로 세정하였다. 이 유기 상(有機相)을 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이것을 여과하여, 얻어진 여과액을 농축하였다. 얻어진 잔사(殘渣)에 메탄올 약 50 ml를 첨가하고 균일하게 용해시켰다. 이 용액을 정치(靜置)하여 백색 고체를 석출하였다. 이 고체를 회수하여 건조시킴으로써, 백색 분말인 3-브로모-9-페닐카르바졸을 28.4 g(수율 88%)을 얻었다.

[단계 2]

다음에, 3-(N-페닐아미노)-9-페닐카르바졸 (약칭: PCA)의 합성 방법에 대하여 설명한다. PCA의 합성 체계를 아래의 식 (A-4)에 나타낸다.

[식 (A-4)]

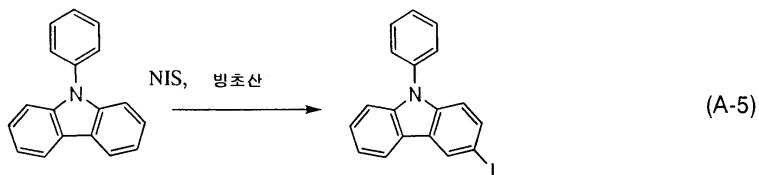


질소 분위기 하에, 3-브로모-9-페닐카르바졸 19 g(60 mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 340 mg(0.6 mmol), 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센 1.6 g(3.0 mmol), 나트륨-tert-부톡시드 13 g(180 mmol)의 혼합물을, 틸수 크실렌 110 ml와 아닐린 7.0 g(75 mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 90°C 로 7.5시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 톨루엔 약 500 ml를 첨가하고, 이것을 플로리실, 알루미나, 셀라이트(Celite)를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하고, 이 잔사를 헥산-초산 에틸과 혼합하고 초음파를 조사하였다. 얻어진 혼탁액을 여과하여, 이 여과물을 건조하여, 크림색 분말인 3-(N-페닐아미노)-9-페닐카르바졸 15 g(수율 75%)을 얻었다. NMR의 데이터를 아래에 나타낸다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.84(\text{t}, \text{j} = 6.9, 1\text{H})$, $6.97(\text{d}, \text{j} = 7.8, 2\text{H})$, $7.20\text{--}7.61(\text{m}, 13\text{H})$, $7.90(\text{s}, 1\text{H})$, $8.04(\text{d}, \text{j} = 7.8, 1\text{H})$. 또한, $^1\text{H-NMR}$ 차트를 도 25에 나타내고, 도 25에서의 5.0~9.0 ppm의 부분을 확대한 것을 도 26에 나타낸다.

[단계 3]

3-요오드-9-페닐카르바졸의 합성 방법에 대하여 설명한다. 3-요오드-9-페닐카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (A-5)에 나타낸다.

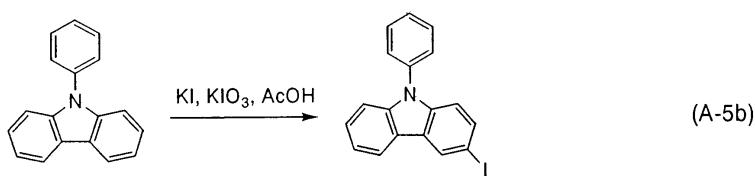
[식 (A-5)]



9-페닐카르바졸 24.3 g(100 mmol)을 빙초산 600 ml에 녹이고, N-요오드호박산이미드 22.5 g(100 mmol)을 천천히 첨가하고, 이 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 얻어진 석출물을 여과하고, 잔사를 포화 탄산수소 나트륨 수용액, 물, 및 메탄올로 세정한 후, 건조시켰다. 백색 분말인 3-요오드-9-페닐카르바졸 24.7 g(수율 67%)이 얻어졌다.

3-요오드-9-페닐카르바졸은 다음의 방법에 의해서도 합성될 수 있다. 3-요오드-9-페닐카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (A-5b)에 나타낸다.

[식 (A-5b)]



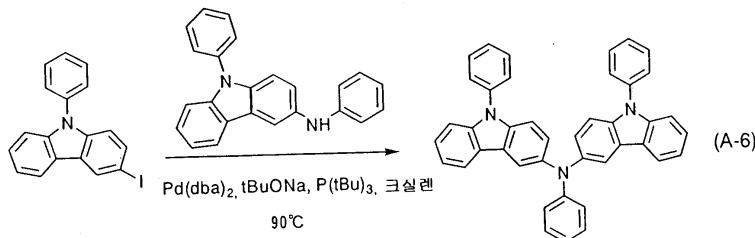
9-페닐카르바졸 10 g(10.0 mmol), 요오드화 칼륨 838 mg(5.0 mmol), 요오드산 칼륨 1.1 g(5.0 mmol), 및 빙초산 30 ml를 3목(three-neck) 플라스크에 넣고 120°C에서 1시간 환류시켰다. 반응 후, 반응 용액을 충분히 냉각 시키고, 물을 첨가하고, 톨루엔으로 추출하였다. 유기 상을 포화 염화 나트륨 용액으로 1번 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 용액을 자연 여과하고, 얻어진 여과액을 농축하고 아세톤과 메탄올로 재결정화하였다. 그래서, 목표 물질이었던 백색 고체 8.0 g(수율 50%)이 얻어졌다.

상기 식 (A-5b)에 나타낸 합성 방법을 이용함으로써, 3-요오드-9-페닐카르바졸이 보다 저렴한 재료를 사용하여 합성될 수 있어 비용을 감소시킬 수 있다.

[단계 4]

3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCzPCA1)의 합성 방법에 대하여 설명한다. PCzPCA1의 합성 체계를 아래의 식 (A-6)에 나타낸다.

[식 (A-6)]



질소 분위기 하에, 3-요오드-9-페닐카르바졸 3.7 g(10 mmol), PCA 3.4 g(10 mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 57 mg(0.1 mmol), 트리-tert-부틸포스핀 49 wt%의 헥산 용액 200 ml(0.5 mmol) 및 나트륨-tert-부톡시드 3.0 g(30 mmol)의 혼합물에 탈수 크실렌 40 ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에 90°C로 6.5시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 톨루엔 약 500 ml를 첨가하고, 이것을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하고, 그의 잔사를 실리카 젤 칼럼 크로마토그래피(톨루엔:헥산 = 1:1)를 사용하여 분리하였다. 이것을 농축하고, 얻어진 잔사에 초산 에틸-헥산을 첨가하여 재결정화를 행하였다. 크림색 분말인 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸 3.2 g(수율 56%)이 얻어졌다. NMR의 데이터를 아래에 나타낸다. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d): δ = 6.85(t, j = 7.5, 1H), 6.92(d, j = 7.8, 2H), 7.17-7.70(m, 22H), 8.05(d, j = 2.1, 2H), 8.12(d, j = 7.8, 2H). 또한, ¹H-NMR 차트를 도 11에 나타내고, 도 11에서의 6.50~8.50 ppm의 부분을 확대한 것을 도 12에 나타낸다.

얻어진 PCzPCA1의 열중량 측정-시차 열 분석(TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)을 행하였다. 그 결과를 도 19에 나타낸다. 도 19에서, 좌측의 종축은 시차 열 분석(DTA)에서의 시차 열(열전장의 기전력(μV))을 나타내고, 우측의 종축은 열중량 측정(TG)에서의 중량(%: 측정 개시 시의 중량을 100%로 하여 나타낸 중량)을 나타낸다. 또한, 하측의 횡축은 온도(°C)를 나타낸다. 또한, 열중량 측정-시차 열 분석 장치(세이코-전자 공업주식회사 제품, TG/DTA 320)를 사용하여 질소 분위기 하에 10°C/min의 승온 속도로 열 물성을 평가하였다. 그 결과, 중량과 온도의 관계(열 중량 측정)로부터, 측정 개시 시의 중량에 대하여 95% 이하의 중량이 되는 온도는 상암 하에서 375°C이었다.

또한, PCzPCA1의 톨루엔 용액 및 PCzPCA1의 박막의 흡수 스펙트럼을 도 13에 나타낸다. 측정에는, 자외-가시 분광 광도계(JASCO사 제품 V-550)를 사용하였다. 시료로서, 용액을 석영 셀 내에 넣고, 박막을 석영 기판 위에 증착하고, 그 용액 및 박막의 흡수 스펙트럼(이 스펙트럼으로부터 석영의 흡수 스펙트럼은 뺏다)을 도 13에 나타낸다. 도 13에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 흡광도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 흡수 파장은 PCzPCA1의 톨루엔 용액의 경우에는 320 nm이었고, PCzPCA1의 박막의 경우에는 321 nm이었다. 또한, PCzPCA1의 톨루엔 용액 및 PCzPCA1의 박막의 발광 스펙트럼을 도 14에 나타낸다. 도 14에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 발광 강도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 발광 파장은 PCzPCA1의 톨루엔 용액의 경우에는 435 nm(여기 파장: 325 nm), PCzPCA1의 박막의 경우에는 443 nm(여기 파장: 380 nm)이었다.

또한, 박막 상태에서의 PCzPCA1의 HOMO 준위 및 LUMO 준위를 측정하였다. HOMO 준위의 값은 광전자 분광 장치(리켄 케이키(주) 제품, AC-2)를 사용하여 측정한 이온화 포텐셜의 값을 부의 값으로 환산함으로써 얻어졌다. 또한, LUMO 준위의 값은 도 13에서의 박막의 흡수 엣지(edge)를 에너지 캡으로 하고, 이 흡수 엣지 값을 HOMO 준위의 값에 가산함으로써 얻어졌다. 그 결과, HOMO 준위와 LUMO 준위는 각각 -5.17 eV와 -1.82 eV이었다.

또한, 사이클릭 전압전류계(CV: cyclic voltammetry) 측정에 의해, PCzPCA1의 산화 반응 특성에 대하여 조사하였다. 측정에는, 전기화학 분석기(BAS(주) 제품 ALS 모델 600A)를 사용하였다.

CV 측정에 사용된 용액에 대해서는, 용매로서 탈수 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하였다. 지지 전해질인 과염소산 테트라-n-부틸암모늄($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$)을 그 용매에 용해시켜, 그의 농도가 100 mmol/L가 되도록 하고, 또한, 측정 대상인 PCzPCA1을 1 mmol/L의 농도가 되도록 용해시켜 조제하였다. 또한, 작용 전극으로서는, 백금 전극(BAS(주) 제품, PTE 백금 전극)을 사용하고, 보조 전극으로서는, 백금 전극(BAS(주) 제품, VC-3 Pt 카운터 전극(5 cm))을 사용하고, 기준 전극으로서는, Ag/Ag^+ 전극(BAS(주) 제품, RE5 비수용매계 기준 전극)을 사용하였다.

산화 반응 특성에 대해서는 다음과 같이 하여 조사하였다. 기준 전극에 대한 작용 전극의 전위를 -0.16 V로부터 0.5 V까지 변화시킨 후 그 전위를 0.5 V로부터 -0.16 V까지 변화시키는 주사를 1 사이클로 하고, 100 사이클 측정하였다. 또한, CV 측정의 스캔 속도는 0.1 V/s로 설정하였다.

PCzPCA1의 산화 반응 특성에 대하여 조사한 결과를 도 21에 나타낸다. 도 21에서, 횡축은 기준 전극에 대한 작용 전극의 전위(V)를 나타내고, 종축은 작용 전극과 보조 전극 사이에서 흐르는 전류의 값($1 \times 10^{-6} \text{ A}$)을 나타낸다.

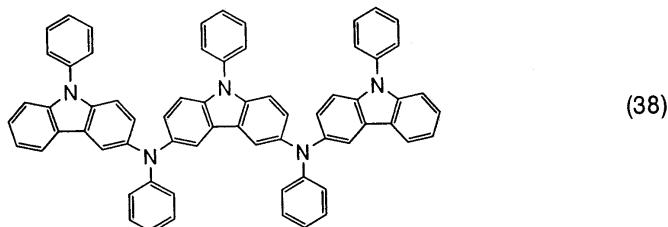
도 21에서, 산화 전위는 0.27 V(vs. Ag/Ag^+ 전극)인 것을 알 수 있다. 또한, 100 사이클의 주사를 반복하였음에도 불구하고, 산화 반응에서는 CV 곡선의 피크 위치나 피크 강도에 거의 변화가 보이지 않았다. 이것으로부터, 본 발명의 카르바졸 유도체는 산화 반응에 대하여 극히 안정적인 것을 알 수 있었다.

또한, 얻어진 화합물 PCzPCA1의 유리 전이 온도에 대하여 시차 주사 열량 분석장치(DSC: Differential Scanning Calorimetry, 퍼킨 엘머제 Pyris1 DSC)를 사용하여 조사하였다. DSC에 의한 측정 결과를 도 23에 나타낸다. 측정 결과에 의하면, 얻어진 화합물의 유리 전이 온도는 112°C라는 것을 알 수 있었다. 이와 같이, 얻어진 화합물은 112°C라는 높은 유리 전이점을 가지고, 양호한 내열성을 가지는 것이다. 또한, 도 23에서, 얻어진 화합물의 결정화를 나타내는 피크는 존재하지 않고, 얻어진 화합물은 결정화되기 어려운 물질인 것을 알 수 있다.

[실시예 2]

본 발명의 카르바졸 유도체의 일 예로서, 구조식 (38)로 나타내어지는 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCzPCA2)의 합성 방법에 대하여 설명한다.

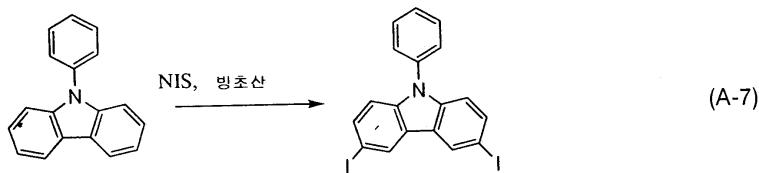
[구조식 (38)]



[단계 1]

3,6-디요오드-9-페닐카르바졸의 합성 방법에 대하여 설명한다. 3,6-디요오드-9-페닐카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (A-7)에 나타낸다.

[식 (A-7)]

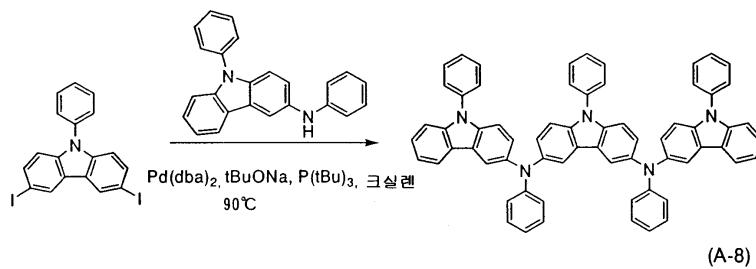


먼저, 9-페닐카르바졸 24.3 g(100 mmol)을 빙초산 700 ml에 녹이고, N-요오드호박산이미드 44.9 g(200 mmol)을 천천히 첨가하고, 그 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 발생한 석출물을 여과하고, 잔사를 포화 탄산수소 나트륨 수용액, 물과 메탄올로 세정한 후, 건조시켰다. 백색 분말인 3,6-요오드-9-페닐카르바졸 47.0 g(수율 95%)이 얻어졌다.

[단계 2]

3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCzPCA2)의 합성 방법에 대하여 설명한다. PCzPCA2의 합성 체계를 아래의 식 (A-8)에 나타낸다.

[식 (A-8)]



질소 분위기 하에, 3,6-요오드-9-페닐카르바졸 2.5 g(5 mmol), PCA 3.4 g(10 mmol) 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 30 mg(0.05 mmol), 트리-tert-부틸포스핀 49 wt%의 헥산 용액 200 ml(0.5 ml), 나트륨-tert-부톡시드 3.0 g(30 mmol)의 혼합물에 탈수 크릴렌 30 ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 $90^{\circ}C$ 로 6.5시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼합물을 온(溫) 톨루엔 약 500 ml를 첨가하고, 이것을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하고, 농축된 용액을 실리카 젤 칼럼 크로마토그래피(톨루엔:헥산 = 1:1)를 사용하여 정제하였다. 이것을 농축하고, 그것에 초산 에틸-헥산을 첨가하여 재결정화를 행하였다. 크림색 분말인 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸 2.5 g(수율 55%)이 얻어졌다. NMR의 데이터를 아래에 나타낸다. 1H -NMR (300 MHz, DMSO-d): δ = 6.74–6.80(m, 6H), 7.08–7.64(m, 33H), 7.94–8.04(m, 6H). 또한, 1H -NMR 차트를 도 15에 나타내고, 도 15에서의 6.50~8.50 ppm의 부분을 확대한 것을 도 16에 나타낸다.

얻어진 PCzPCA2의 열중량 측정-시차 열 분석(TG-DTA)을 행하였다. 그 결과를 도 20에 나타낸다. 도 20에서, 좌측의 종축은 시차 열 분석(DTA)에서의 시차 열(열전상의 기전력(μV))을 나타내고, 우측의 종축은 열중량 측정(TG)에서의 중량(%; 측정 개시 시의 중량을 100%로 하여 나타낸 중량)을 나타낸다. 또한, 하측의 횡축은 온도($^{\circ}C$)를 나타낸다. 열중량 측정-시차 열 분석 장치(세이코-전자 공업주식회사 제품, TG/DTA 320)를 사용하여 질소 분위기 하에 $10^{\circ}C/min$ 의 승온 속도로 열 물성을 평가하였다. 그 결과, 중량과 온도의 관계(열중량 측정)로부터, 측정 개시 시의 중량에 대하여 95% 이하의 중량이 되는 온도는 상압 하에서 $476^{\circ}C$ 이었다.

또한, PCzPCA2의 톨루엔 용액 및 PCzPCA2의 박막의 흡수 스펙트럼을 도 17에 나타낸다. 측정에는, 자외-가시 분광 광도계(JASCO사 제품 V-550)를 사용하였다. 시료로서, 용액을 석영 셀 내에 넣고, 박막을 석영 기판 위에 증착하고, 그 용액 및 박막의 흡수 스펙트럼(이 스펙트럼으로부터 석영의 흡수 스펙트럼은 뺏다)을 도 17에 나타낸다. 도 17에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 흡광도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 흡수 파장은 PCzPCA2의 톨루엔 용액의 경우에는 320 nm이고, PCzPCA2의 박막의 경우에는 320 nm이었다. 또한, PCzPCA2의 톤루엔 용액 및 박막의 발광 스펙트럼을 도

18에 나타낸다. 도 18에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 발광 강도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 발광 파장은 PCzPCA2의 톨루엔 용액의 경우에는 442 nm(여기 파장: 325 nm), PCzPCA2의 박막의 경우에는 449 nm(여기 파장: 320 nm)이었다.

또한, 박막 상태에서의 PCzPCA2의 HOMO 준위와 LUMO 준위를 측정하였다. HOMO 준위의 값은 광전자 분광 장치(리켄 케이키 제품, AC-2)를 사용하여 측정한 이온화 포텐셜의 값을 부의 값으로 환산함으로써 얻어졌다. 또한, LUMO 준위의 값은 도 17에서의 박막의 흡수 엣지를 에너지 캡으로 하고, 이 흡수 엣지 값을 HOMO 준위의 값에 가산함으로써 얻어졌다. 그 결과, HOMO 준위와 LUMO 준위는 각각 -5.10 eV와 -1.75 eV이었다.

또한, 사이클릭 전압전류계(CV) 측정에 의해 PCzPCA2의 산화 특성에 대하여 조사하였다. 또한, 측정에는, 전기화학 분석기(BAS(주) 제품, ALS 모델 600A)를 사용하였다.

CV 측정에서 사용된 용액에 대해서는, 용매로서 탈수 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하고, 지지 전해질인 과염소산 테트라-n-부틸암모늄(n-Bu₄NClO₄)를 그 용매에 용해시켜, 그의 농도가 100 mmol/L가 되도록 하고, 또한, 측정 대상인 PCzPCA2를 1 mmol/L의 농도가 되도록 용해시켜 제조하였다. 또한, 작용 전극으로서는, 백금 전극(BAS(주) 제품, PTE 백금 전극)을 사용하고, 보조 전극으로서는, 백금 전극(BAS(주) 제품, VC-3 Pt 카운터 전극(5 cm))을 사용하고, 기준 전극으로서는, Ag/Ag⁺ 전극(BAS(주) 제품, RE5 비수용매계 기준 전극)을 사용하였다.

산화 반응 특성에 대하여 다음과 같이 하여 조사하였다. 기준 전극에 대한 작용 전극의 전위를 -0.01로부터 0.33 V까지 변화시킨 후 그 전위를 0.33 V로부터 -0.01 V까지 변화시키는 주사를 1 사이클로 하고, 100 사이클을 측정하였다. 또한, CV 측정의 스캔 속도는 0.1 V/s로 설정하였다.

PCzPCA2의 산화 반응 특성에 대하여 조사한 결과를 도 22에 나타낸다. 도 22에서, 횡축은 기준 전위에 대한 작용 전극의 전위(V)를 나타내고, 종축은 작용 전극과 보조 전극 사이에서 흐르는 전류의 값(1×10^{-6} A)을 나타낸다.

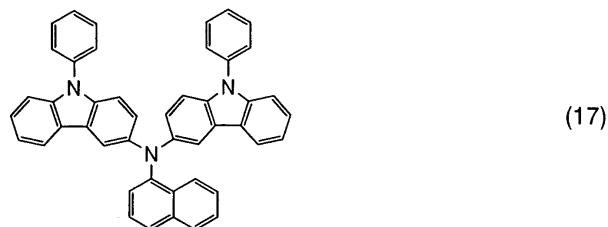
도 22에서, 산화 전위는 0.22 V(vs. Ag/Ag⁺ 전극)인 것을 알 수 있다. 또한, 100 사이클의 주사를 반복함에도 불구하고, 산화 반응에서는 CV 곡선의 피크 위치나 피크 강도에 거의 변화가 보이지 않았다. 이것으로부터, 본 발명의 카르바졸 유도체는 산화에 대하여 극히 안정적이라는 것을 알 수 있다.

또한, 얻어진 화합물 PCzPCA2의 유리 전이 온도에 대하여 시차 주사 열량 분석 장치(DSC)(퍼킨 엘머 제품, Pyrisl DSC)를 사용하여 조사하였다. DSC에 의한 측정 결과를 도 24에 나타낸다. 이 측정 결과로부터, 얻어진 화합물의 유리 전이 온도는 168°C라는 것을 알 수 있었다. 이와 같이, 얻어진 화합물은 168°C라는 높은 유리 전이 온도를 나타내고, 양호한 내열성을 가지는 것이다. 또한, 도 24에서, 얻어진 화합물의 결정화를 나타내는 피크는 존재하지 않고, 따라서, 얻어진 화합물은 결정화되기 어려운 물질인 것을 알 수 있다.

[실시예 3]

본 발명의 카르바졸 유도체의 일 예로서, 아래의 구조식 (17)로 나타내어지는 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCzPCN1)의 합성 방법에 대하여 설명한다.

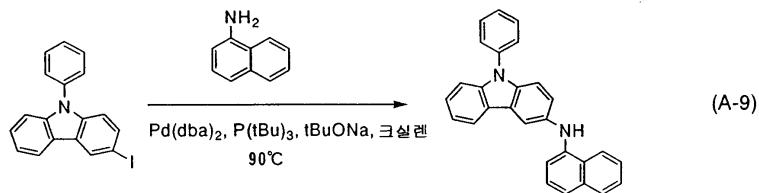
[구조식 (17)]



[단계 1]

먼저, 3-[N-(1-나프틸)아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCN)의 합성 방법에 대하여 설명한다. PCN의 합성 체계를 아래의 식 (A-9)에 나타낸다.

[식 (A-9)]

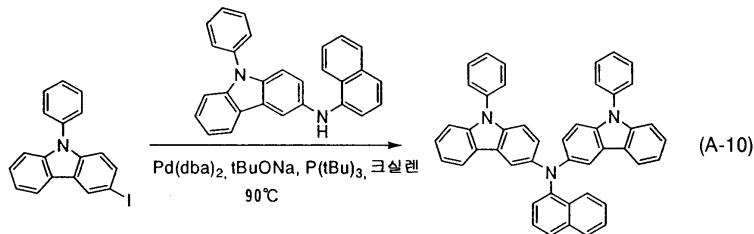


질소 분위기 하에, 3-요오드-9-페닐카르바졸의 3.7 g(10 mmol), 1-아미노나프탈렌 1.6 g(5 mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 60 mg(0.1 mmol), 트리-tert-부틸포스핀 49 wt%의 헥산 용액 0.2 ml, 및 나트륨-tert-부톡시드 3 g(30 mmol)의 혼합물에 탈수 크실렌 12 ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 90°C로 7시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 툴루엔 약 200 ml를 첨가하고, 이 혼탁액을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하고, 이 농축된 용액을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(톨루엔:헥산 = 1:1)에 의해 정제하였다. 이것을 농축하여 얻어진 농축 용액을 초산 에틸-헥산으로 재결정화하였다. 크림색 분말인 3-[N-(1-나프틸)아미노]-9-페닐카르바졸 1.5 g(수율 79%)이 얻어졌다. NMR의 데이터를 아래에 나타낸다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d); δ = 7.13-7.71(m, 15H), 7.85-7.88(m, 1H), 8.03(s, 1H), 8.15(d, J = 7.8, 1H), 8.24(s, 1H), 8.36-8.39(m, 1H). 또한, $^1\text{H-NMR}$ 차트를 도 27에 나타내고, 도 27에서의 6.50~8.50 ppm의 부분을 확대한 것을 도 28에 나타낸다.

[단계 2]

다음에, 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCzPCN1)의 합성 방법에 대하여 설명한다. PCzPCN1의 합성 체계를 아래의 식 (A-10)에 나타낸다.

[식 (A-10)]



질소 분위기 하에, 3-요오드-9-페닐카르바졸 1.8 g(5 mmol), PCN 2.5 g(6.6 mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 30 mg(0.05 mmol), 트리-tert-부틸포스핀 49 wt%의 헥산 용액 0.2 ml(0.5 mmol), 및 나트륨-tert-부톡시드 700 mg(7 mmol)의 혼합물에 탈수 크실렌 7 ml를 첨가하였다. 이 혼합물을 질소 분위기 하에서 90°C로 4,5시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 툴루엔 약 500 ml를 첨가하고, 이 혼탁액을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하고, 농축된 용액을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(톨루엔:헥산 = 1:1)에 의해 정제하였다. 이것을 농축하여 얻어진 농축 용액을 초산 에틸-헥산으로 재결정하였다. 황색 분말인 PCzPCN1 2.1 g(수율 62%)이 얻어졌다. NMR의 데이터를 아래에 나타낸다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d); δ = 7.04-7.65(m, 24H), 7.78(d, J = 8.4, 1H), 7.82(d, J = 2.1, 2H), 7.88(d, J = 7.8, 2H), 7.95(d, J = 8.4, 1H), 8.10(d, J = 9.0, 1H). 또한, $^1\text{H-NMR}$ 차트를 도 29에 나타내고, 도 29에서의 6.50~8.50 ppm의 부분을 확대한 것을 도 30에 나타낸다.

얻어진 PCzPCN1의 열중량 측정-시차 열 분석(TG-DTA)을 실시에 1 및 실시에 2와 마찬가지로 행하였다. 그 결과를 도 40에 나타낸다. 도 40에서, 좌측의 종축은 시차 열 분석(DTA)에서의 시차 열(열전쌍의 기전력(μV))을 나타내고, 우측의 종축은 열중량 측정(TG)에서의 중량(%; 측정 개시 시의 중량을 100%로 하여 나타낸 중량)을 나타낸다. 또한, 하측의 횡축

은 온도(°C)를 나타낸다. 열중량 측정-시차 열 분석 장치(세이코-전자 공업주식회사 제품, TG/DTA 320)를 사용하여 질소 분위기 하에 10°C/min의 승온 속도로 열 물성을 평가하였다. 그 결과, 중량과 온도의 관계(열중량 측정)로부터, 측정 개시 시의 중량에 대하여 95% 이하의 중량이 되는 온도는 상압 하에서 400°C이었다.

또한, PCzPCN1의 툴루엔 용액 및 PCzPCN1의 박막의 흡수 스펙트럼을 도 41에 나타낸다. 측정에는 자외-가시 분광 광도계(JASCO사 제품, V-550)를 사용하였다. 시료로서, 용액을 석영 셀 내에 넣고, 박막을 석영 기판 위에 증착하고, 그 용액 및 박막의 흡수 스펙트럼(이 스펙트럼으로부터 석영의 흡수 스펙트럼은 뺀다)을 도 41에 나타낸다. 도 41에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 흡광도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 흡수 파장은 PCzPCN1의 툴루엔 용액의 경우에는 314 nm이고, PCzPCN1의 박막의 경우에는 320 nm이었다. 또한, PCzPCN1의 툴루엔 용액 및 PCzPCN1의 박막의 발광 스펙트럼을 도 42에 나타낸다. 도 42에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 발광 강도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 발광 파장은 PCzPCN1의 툴루엔 용액의 경우에는 475 nm(여기 파장: 320 nm), PCzPCN1의 박막의 경우에는 485 nm(여기 파장: 320nm)이었다.

또한, 박막 상태에서의 PCzPCN1의 HOMO 준위와 LUMO 준위의 측정을 행하였다. HOMO 준위의 값은 광전자 분광 장치(리켄 케이키 제품, AC-2)를 사용하여 측정한 이온화 포텐셜 값을 부의 값으로 환산하여 얻어졌다. 또한, LUMO 준위의 값은 도 41에서의 박막의 흡수 엣지를 에너지 갭으로 하고, 그 흡수 엣지의 값을 HOMO 준위의 값에 가산함으로써 얻어졌다. 그 결과, HOMO 준위와 LUMO 준위는 각각 -5.15 eV와 -2.82 eV이었다.

또한, 사이클릭 전압전류계(CV) 측정에 의해, PCzPCN1의 산화 특성에 대하여 조사하였다. 또한, 측정에는 전기화학 분석기(BAS(주) 제품, ALS 모델 600A)를 사용하였다.

CV 측정에 사용된 용액에 대해서는, 용매로서 탈수 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하고, 지지 전해질인 과염소산 테트라-n-부틸암모늄($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$)을 그 용매에 100 mmol/L의 농도가 되도록 용해시키고, 또한, 측정 대상인 PCzPCN1을 1 mmol/L의 농도가 되도록 용해시켜 조제하였다. 또한, 작용 전극으로서는, 백금 전극(BAS(주) 제품, PTE 백금 전극)을 사용하고, 보조 전극으로서는, 백금 전극(BAS(주) 제품, VC-3 Pt 카운터 전극(5 cm))을 사용하고, 기준 전극으로서는, Ag/ Ag^+ 전극(BAS(주) 제품, RE5 비수용매계 기준 전극)을 사용하였다.

산화 반응 특성에 대하여 다음과 같이 조사하였다. 기준 전극에 대한 작용 전극의 전위를 -0.20 V로부터 0.50 V까지 변화시킨 후 0.50 V로부터 -0.20 V까지 변화시키는 주사를 1 사이클로 하고, 100 사이클을 측정하였다. 또한, CV 측정의 스캔 속도는 0.1 V/s로 설정하였다.

PCzPCN1의 산화 반응 특성에 대하여 조사한 결과를 도 49에 나타낸다. 도 49에서, 횡축은 기준 전극에 대한 작용 전극의 전위(V)를 나타내고, 종축은 작용 전극과 보조 전극 사이에서 흐르는 전류의 값($1 \times 10^{-6} \text{ A}$)을 나타낸다. 도 49에서, 산화 전위는 0.25 V(vs. Ag/ Ag^+ 전극)인 것을 알 수 있었다. 또한, 100 사이클의 주사를 반복하였에도 불구하고, 산화 반응에서는 CV 곡선의 피크 위치나 피크 강도에 거의 변화가 보이지 않았다. 이것으로부터, 본 발명의 카르바졸 유도체는 산화에 대하여 극히 안정적이라는 것을 알 수 있었다.

또한, 얻어진 화합물 PCzPCN1의 유리 전이 온도에 대하여 시차 주사 열량 분석 장치(DSC)(퍼킨 엘머 제품, Pyrisl DSC)를 사용하여 조사하였다. DSC에 의한 측정 결과를 도 50에 나타낸다. 이 측정 결과로부터, 얻어진 화합물의 유리 전이 온도는 142°C인 것을 알 수 있었다. 이와 같이, 얻어진 화합물은 142°C라는 높은 유리 전이 온도를 나타내고, 양호한 내열성을 가지는 것이다. 또한, 도 50에서, 얻어진 화합물의 결정화를 나타내는 피크는 존재하지 않고, 얻어진 화합물은 결정화되기 어려운 물질인 것을 알 수 있었다.

[실시예 4]

본 실시예에서는, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 그 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 함유하는 층의 구체 예를 나타낸다. 상기 카르바졸 유도체로서는, 실시예 1에서 합성되고 상기한 구조식 (10)으로 나타내어지는 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA1)을 사용하고, 상기 무기 화합물로서는, 산화 몰리브덴을 사용하였다.

먼저, 유리 기판을 진공증착장치 내의 기판 홀더에 고정한다. 그 다음, PCzPCA1과 산화 몰리브덴(V1)을 각각 다른 저항 가열식 증발원에 넣고, 진공 상태에서 공(共)증착법에 의해 PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 형성하였다. 이 때, PCzPCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:1이 되도록 공증착을 행하였다. 따라서, 몰비로는 PCzPCA1:산화 몰리브덴 = 1.0:1.0으로 되었다. 또한, 막 두께는 90 nm로 하였다.

이와 같이 하여 성막한 PCzPCA1-산화 몰리브덴 혼합 막의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 32에서 C로 나타낸다. 비교를 위해, PCzPCA1만의 막의 흡수 스펙트럼(도면 중 A)도 함께 나타내었다.

또 32로부터 알 수 있는 바와 같이, PCzPCA1만의 막에서 보이지 않은 새로운 흡수가 C의 혼합 막에서는 보였다(도면 중, 점선으로 둘러싸인 부분이고, 1070 nm 부근에 피크가 있다). 이것은, PCzPCA1과 산화 몰리브덴이 전자의 주고 받음을 행하고 있기 때문으로, 산화 몰리브덴이 PCzPCA1로부터 전자를 받고, PCzPCA1에서 정공이 발생하고 있는 것이라고 생각된다.

따라서, 본 실시예에서 성막한 PCzPCA1-산화 몰리브덴 혼합 막은 캐리어가 내부적으로 발생하고 있고, 발광소자의 구동 전압을 저감할 수 있다.

또한, 도 32에 나타내는 바와 같이, PCzPCA1-산화 몰리브덴 혼합 막에서는 가시광 영역(400 nm~700 nm)에서 현저한 흡수 피크는 보이지 않았다.

[실시예 5]

본 실시예에서는, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 이 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 함유하는 층의 구체 예를 나타낸다. 상기 카르바졸 유도체로서는, 실시예 1에서 합성되고 상기한 구조식 (38)로 나타내어지는 3,6-비스[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸 (약칭: PCzPCA2)을 사용하고, 상기 무기 화합물로서는, 산화 몰리브덴을 사용하였다.

먼저, 유리 기판을 진공증착장치 내의 기판 홀더에 고정한다. 그 다음, PCzPCA2와 산화 몰리브덴(V1)을 각각 다른 저항 가열식 증발원에 넣고, 진공 상태에서 공증착법에 의해 PCzPCA2와 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 형성하였다. 이 때, PCzPCA2와 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:1이 되도록 공증착을 행하였다. 따라서, 몰비로는 PCzPCA2:산화몰리브덴 = 1.0:1.6이 되었다. 또한, 막 두께는 90 nm이었다.

이와 같이 하여 성막한 PCzPCA2-산화 몰리브덴 혼합 막의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 33에서 C로 나타낸다. 비교를 위해, PCzPCA2만의 막의 흡수 스펙트럼(도면 중 A)도 함께 나타내었다.

도 33에서 알 수 있는 바와 같이, PCzPCA2만의 막에서는 보여지지 않은 새로운 흡수가 C의 혼합막에서는 보였다(도면 중, 점선으로 둘러싸인 부분이고, 960 nm 부근에 피크가 있다). 이것은 PCzPCA2와 산화 몰리브덴이 전자의 주고 받음을 행하고 있기 때문이고, 산화 몰리브덴이 PCzPCA2로부터 전자를 받고, PCzPCA2에서 정공이 발생하고 있다고 생각된다.

따라서, 본 실시예에서 성막한 PCzPCA2-산화 몰리브덴 혼합 막은 캐리어가 내부적으로 발생하고, 발광소자의 구동 전압을 저감할 수 있다.

또한, 도 33에 도시하는 바와 같이, PCzPCA2-산화 몰리브덴 혼합 막에서는 가시광 영역(400 nm~700 nm)에서 현저한 흡수가 보이지 않았다.

[실시예 6]

다음에, 실시예 4 및 실시예 5에서 제작한 혼합 막의 가시광 투과율을 도 34에 나타낸다.

도 32 및 도 33의 종축을 흡광도로부터 투과율로 변환하고, 동일 그래프 상에서 비교한 도면을 도 34에 나타낸다. 도 34에서는 횡축의 파장을 가시광 영역(400 nm~700 nm)으로 한정하였다. 도 34에 도시된 바와 같이, 실시예 4에서 제작한 PCzPCA1-산화 몰리브덴 혼합 막, 및 실시예 5에서 제작한 PCzPCA2-산화 몰리브덴 혼합 막의 가시광 영역에서의 투과율은 90% 정도이거나 또는 그 이상을 나타내고 있다.

또한, 실시예 4에서 제조한 PCzPCA1-산화 몰리브덴 혼합 막 및 실시예 5에서 제조한 PCzPCA2-산화 몰리브덴 혼합 막의 청색(450 nm)~적색(650 nm) 영역에서의 1 μm 당 흡광도를 도 71에 나타낸다. 도 71에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 복합재료의 1 μm 당 흡광도는 어느 경우에도 2 (μm)⁻¹ 이하이고, 청색(450 nm)~적색(650 nm) 여역에서 흡광도가 작다. 따라서, 본 발명의 복합재료는 청색(450 nm), 녹색(520 nm), 적색(650 nm)에 걸쳐 높은 투과성을 가지고 있고, 풀 컬러 디스플레이에 적합하다.

이상으로부터, 본 발명의 복합재료는 종래의 복합재료에 비하여 가시광 투광성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

[실시예 7]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는, 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명도전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 2 mm×2 mm의 전극 크기를 가지는 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는, 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광을 발생한다. 본 실시예에서는, 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq₃과, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq₃ 중에 함유되도록 공증착법에 의해 40 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는, 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는, Alq₃를 사용하여 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq₃ 와 리튬을 사용하고, 리튬이 1 중량 %의 비율로 Alq₃ 중에 함유되도록 공증착법에 의해 30 nm의 막 두께로 전자 주입층 형성하였다.

이와 같이 하여, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입층을 적층하여 형성되는, 발광물질을 함유하는 층을 형성한 후, 제2 전극을 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서는, 제2 전극이 음극으로서 기능한다. 본 실시예에서는, 제2 전극을 Al을 사용하여 증착법에 의해 형성하였다.

이상에 의해, 본 실시예의 발광소자가 제조되었다. 본 실시예에서 제조한 발광소자의 전류-전압 특성을 도 35에 나타내고, 휘도-전압 특성을 도 36에 나타내고, 전류 효율-휘도 특성을 도 37에 나타낸다.

도 35에서, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 전류가 흐르기 더욱 쉽게 되는 것을 알 수 있다. 또한, 도 36에서, 발광소자의 구동 전압이 저감된 것을 알 수 있다. 도 37에서, 발광 효율이 높아지는 것을 알 수 있다. 본 발명의 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 광 축출 효율이 향상되었다고 생각된다.

즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 일정 휘도의 발광을 얻기 위한 구동 전압을 저감할 수 있다는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 본 실시예에서 제조한 발광소자의 경우에는, 1000 cd/m²의 휘도로 발광시키기 위해 필요한 전압이 5.2 V이고, 이때의 전류 밀도는 8.4 mA/cm²이다. 즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 저전압구동 및 저전류구동이 가능하게 된다는 것을 알 수 있었다.

[실시예 8]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는, 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명도 전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 의 전극 크기를 가지는 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:1이 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광을 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq₃과, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq₃ 중에 함유되도록 공증착법에 의해 40 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 전자 수송층을 Alq₃를 사용하여 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq₃과 리튬을 사용하여, 리튬이 1 중량%의 비율로 Alq₃ 내에 함유되도록 공증착법에 의해 30 nm의 막 두께로 전자 주입층을 형성하였다.

이와 같이 하여, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입층을 적층하여 형성되는, 발광물질을 함유하는 층을 형성한 후, 제2 전극을 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서는, 제2 전극이 음극으로서 기능한다. 본 실시예에서는 제2 전극을 Al을 사용하여 증착법에 의해 형성하였다.

또한, 본 실시예에서 제조한 발광소자의 규격화 휘도의 경시(經時) 변화를 도 38에 나타내고, 전압의 경시 변화를 도 39에 나타낸다. 측정 방법으로서는, 초기 휘도를 3000 cd/m^2 로 설정하고, 일정 전류를 계속하여 훌림으로써, 휘도의 경시 변화 및 전압의 경시 변화를 측정하였다.

도 38에서, 본 실시예에서 제작한 발광소자는 경시 변화에 의한 휘도의 저하가 적어지는 것을 알 수 있었다. 또한, 도 39에서, 본 실시예에서 제작한 발광소자는 경시적인 전압 상승이 작은 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자는 긴 수명을 가지고, 신뢰성이 높은 것을 알 수 있었다.

[실시예 9]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는, 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명도 전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 의 전극 크기를 가지는 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광이 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq_3 과, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 함유되도록 공증착법에 의해 40 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 를 사용하고 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 와 리튬을 사용하고, 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 전자 주입층을 형성하였다.

이와 같이 하여, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입층을 적층하여 형성되는, 발광물질을 함유하는 층을 형성한 후, 제2 전극을 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서는 제2 전극이 음극으로서 기능한다. 본 실시예에서는 Al을 사용하여 증착법에 의해 제2 전극을 형성하였다. 본 실시예에서 제조한 발광소자를 '소자 1'이라 한다.

[실시예 10]

본 실시예에서는 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명 도전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 2 mm×2 mm의 전극 크기를 가지는 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCN1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해, 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광을 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq_3 와, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 함유되도록 공증착법에 의해 40 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 를 사용하여 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 와 리튬을 사용하고, 리튬이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 함유되도록 공증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 전자 주입층을 형성하였다.

이와 같이 하여, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입층을 적층하여 형성되는, 발광물질을 함유하는 층을 형성한 후, 제2 전극을 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서는 제2 전극이 음극으로서 기능한다. 본 실시예에서는 제2 전극을 Al을 사용하여 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서 제작한 발광소자를 '소자 2'라 한다.

실시예 9에서 제조한 소자 1과, 본 실시예에서 제조한 소자 2의 전류-전압 특성을 도 43에 나타내고, 휘도-전압 특성을 도 44에 나타내고, 전류 효율-휘도 특성을 도 45에 나타낸다.

도 43에서, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 전류가 흐르기 더욱 쉽게 되는 것을 알 수 있다. 또한, 도 44에서, 발광소자의 구동 전압이 저감된 것을 알 수 있다. 도 45에서, 발광 효율이 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은 본 발명의 복합재료는 가시광 투과율이 높고, 광의 취출 효율이 향상되었기 때문이라고 생각된다. 또한, 소자 2는 캐리어 밸런스가 향상되기 때문에, 발광 효율이 더욱 향상되었다고 생각된다.

즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 일정 휘도의 발광을 얻기 위한 구동 전압이 저감될 수 있다는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 소자 1에서는, 1000 cd/m^2 의 휘도로 발광시키는데 필요한 전압이 5.0 V이고, 이때의 전류 밀도는 9.9 mA/cm^2 이었다. 또한, 소자 2에서는, 1000 cd/m^2 의 휘도로 발광시키는데 필요한 전압이 5.0 V이고, 이때의 전류 밀도는 7.5 mA/cm^2 이었다. 즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 저전압구동 및 저전류구동이 가능하게 된다는 것을 알 수 있다.

[실시예 11]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명 도전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 의 전극 크기를 가지는 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광이 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq_3 와, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 함유되도록 공증착법에 의해 40 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 를 사용하여 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 와 리튬을 사용하고, 리튬이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 함유되도록 공증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 전자 주입층을 형성하였다.

다음에, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 20 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

이와 같이 하여, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층을 적층하여 형성되는, 발광물질을 함유하는 층을 형성한 후, 제2 전극을 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서는 제2 전극이 음극으로서 기능한다. 본 실시예에서는 제2 전극을 Al을 사용하여 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서 제조한 발광소자를 '소자 3'이라 한다.

[실시예 12]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명 도전막인 산화규소를 포함하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 2 mm×2 mm의 전극 크기를 가지는 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCN1의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광이 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq_3 와, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 함유되도록 공증착법에 의해 40 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 를 사용하여 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 와 리튬을 사용하고, 리튬이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 함유되도록 공증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 전자 주입층을 형성하였다.

다음에, PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 20 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCN1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

이와 같이 하여, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층을 적층하여 형성되는, 발광물질을 함유하는 층을 형성한 후, 제2 전극을 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서는 제2 전극이 음극으로서 기능한다. 본 실시예에서는 제2 전극을 Al을 사용하여 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서 제조한 발광소자를 '소자 4'라 한다.

실시예 11에서 제조한 소자 3과, 본 실시예에서 제조한 소자 4의 전류-전압 특성을 도 46에 나타내고, 휘도-전압 특성을 도 47에 나타내고, 전류 효율-휘도 특성을 도 48 나타낸다.

도 46에서, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 전류가 흐르기 더욱 쉽게 된다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 47에서, 발광소자의 구동 전압이 저감된다는 것을 알 수 있다. 도 48에서, 발광 효율이 높아진다는 것을 알 수 있다. 본 발명의 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 광의 취출 효율이 향상된다고 생각된다.

즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 일정 휘도의 발광을 얻기 위한 구동전압이 저감될 수 있다는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 소자 3에서는, 1000 cd/m²의 휘도로 발광시키는데 필요한 전압이 5.6 V이고, 이때의 전류 밀도는 9.7 mA/cm²이었다. 또한, 소자 4에서는, 1000 cd/m²의 휘도로 발광시키는데 필요한 전압이 5.6 V이고, 이때의 전류 밀도는 8.8 mA/cm²이었다. 즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 저전압구동 및 저전류구동이 가능하게 된다는 것을 알 수 있다.

[실시예 13]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층을 형성하기 위한 증착장치에 대하여 설명한다. 증착장치의 일 예의 사시도가 도 51(A)에 도시되어 있다. 이하, 증착장치의 기구를 간략하게 설명한다.

기판(701)이 미리 증착 마스크(702)와 위치맞춤되고, 기판이 위치맞춤된 상태에서 화살표(706)로 나타낸 방향으로 반송된다. 기판은 방착(防着) 실드(shield)(703a)의 상방을 통과하도록 반송된다. 방착 실드(703a)는 개구부(703b)를 가지고 있고, 증착원(704)으로부터의 증착 재료가 개구부(703b)를 통과하여 승화하도록 되어 있다. 증착 재료의 승화 방향(화살표(706)로 나타낸 방향)을 유지하기 위해, 방착 실드(703a)는 증착 재료가 방착 실드 자체에는 부착하지 않도록 가열된다.

증착원(704)은 다수의 도가니를 구비할 수 있고, 또한, 화살표(705)로 나타낸 방향으로 이동될 수 있다. 증착 방법으로서는 저항 가열법을 사용한다. 또한, 증착원이 이동하는 범위는 기판의 폭(Wa)보다 넓은 것이 바람직하다. 또한, 방착 실드의 폭(Wb)도 기판의 폭(Wa)보다 넓게 하는 것이 증착막의 막 두께 균일성을 향상시키는데 바람직하다.

즉, 도 51(A)에 나타낸 증착장치는, 성막실에 증착 재료의 승화 방향을 유지하기 위해 방착 실드가 구비되어 있고, 그 방착 실드에 개구부가 다수 제공되어 있고, 그들 개구부를 통해 증착 재료가 승화하는 기구로 되어 있다. 방착 실드의 하방에는, 기판의 이동 방향(반송 방향이라고도 부름)에 수직인 방향으로 이동 가능한 증착원이 제공되어 있다. 또한, 방착 실드의 폭(Wb)은 기판의 폭(Wa)보다 넓게 하여, 증착원의 막 두께 균일성을 향상시키고 있다.

또한, 도 51(A)의 증착장치에서, 개구부(703b)의 형상 및 수는 특별히 한정되는 것은 아니다.

또한, 증착원의 도가니에 증착 재료를 보급하기 위해, 성막실에 게이트를 통하여 연결하는 설치실을 마련하여도 좋다. 또한, 하나의 성막실에 다수의 증착원과 방착 실드를 마련하여도 좋다. 다수의 증착원을 마련하고, 설치실을 마련한 경우의 증착장치의 상면도를 도 51(B)에 나타낸다. 증착원의 이동 방향(화살표(705)로 나타낸 방향)에 설치실(707)이 설치되고, 증착 재료를 보급할 때에는 증착원을 설치실까지 이동시켜 보급을 행하면 된다. 증착원이 성막실에 고정되어 있는 경우에는, 증착원에 증착 재료를 보급하기 위해서는 성막실 내를 대기압으로 하지 않으면 안되므로, 재차 증착하기 위해서는 성막실 내를 진공으로 하는데 시간이 걸리게 된다. 설치실(707)을 마련하면, 성막실(700)의 진공도를 유지한 채, 설치실(707) 내만을 대기압과 진공으로 전환하면 되기 때문에, 단시간에 증착 재료의 보급이 가능하게 된다.

또한, 방착 실드(703a)와 평행하게 제2 방착 실드(709)를 마련하고, 기판의 반송 방향에 수직인 방향으로 이동하는 제2 증착원(708)을 마련하여도 좋다. 하나의 성막실에 다수의 증착원을 마련함으로써, 연속적인 적층 성막이 가능하게 된다. 여기서는 하나의 성막실에 2개의 증착원을 마련한 예를 나타내었지만, 하나의 성막실에 2개 이상의 증착원을 마련하여도 좋다.

즉, 하나의 성막실에 대하여, 기판의 반송 방향에 수직인 방향으로 2개의 방착 실드를 마련하고, 각각 증착원을 마련하여, 동일 증착 재료를 연속적으로 성막하여도 좋다. 이와 같은 증착장치로 함으로써 성막 속도를 높일 수 있다. 또한, 2개의 방착 실드는 충분한 간격을 가지고 서로 평행하게 마련되어 있다.

또한, 상이한 증착 재료를 2개의 증착원에 세트하여 연속적으로 적층 성막하여도 좋다. 예를 들어, 제1 증착원의 2개의 도가니에 제1 유기 화합물(카르바졸 유도체)와 무기 화합물을 따로따로 세트하고, 제1 증착원의 상방에서 기판을 통과시킴으로써 기판에 본 발명의 복합재료를 함유하는 층을 증착한다. 이어서, 기판을 이동시키고, 제2 증착원의 도가니에 제2 유기 화합물을 세트하고, 제2 증착원의 상방에서 기판을 통과시킴으로써 본 발명의 복합재료를 함유하는 층 위에 발광층을 증착할 수 있다.

[실시예 14]

본 실시예에서는, 복합재료를 함유하는 층에서 유기 화합물과 무기 화합물과의 혼합비가 각기 다른 다수의 발광소자의 소자 특성에 대하여 도 52~도 54에 나타내고 설명한다. 본 실시예에서 제조한 발광소자의 소자 구성은 표 1에 나타낸 바와 같다.

[표 1]

	양극	복합재료를 함유하는 층	정공 수송총	발광총	전자 수송총	전자 주입총	음극
재료	ITS0	PCzPCN1: Mo0x	NPB	Alq:06 (1:0.01)	Alq	LiF	Al
두께(nm)	-	50	10	40	40	1	-

먼저, 본 실시예에서 제조한 발광소자의 제조 방법에 대하여 설명한다. 먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명 도전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 2 mm×2 mm의 전극 크기를 가지는 양극을 스퍼터링법에 의해 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 포함하는 복합재료를 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다.

이어서, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

그 후, 발광층을 형성하였다. 이 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광을 얻을 수 있다. 본 실시예에서는 발광층으로서 호스트-게스트형 발광층을 형성하고, 호스트 재료로서는 Alq_3 를 사용하고, 게스트 재료로서는 쿠마린 6을 사용하였다. Alq_3 와 쿠마린 6이 중량비로 1:0.01이 되도록 공증착법에 의해 40 nm의 두께로 발광층을 형성하였다.

발광층을 형성한 후, 계속해서 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 를 사용하고 증착법에 의해 40 nm의 두께로 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 불화리튬을 1 nm의 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성하였다.

최후에, 제2 전극을 형성하여 본 실시예의 발광소자가 제조된다. 본 실시예에서는, 제2 전극이 Al을 사용하여 증착법에 의해 형성되었다.

또한, 본 실시예에서는, 복합재료를 함유하는 층에서 유기 화합물과 무기 화합물의 혼합비가 상이한 발광소자를 6종류(소자 5~소자 10) 제조하고, 그의 데이터를 도 52~도54에 나타낸다. 또한, 각각의 소자의 혼합비(PCzPCN1:산화 몰리브덴)는 중량비로 나타내고, 소자 5가 4:0.5, 소자 6가 4:1, 소자 7이 4:2, 소자 8이 4:3, 소자 9가 4:4, 소자 10이 4:5이다.

도 52는 소자 5~소자 10의 전류 효율-휘도 특성을 나타낸다. 이 도면으로부터, 본 실시예에서 제조한 발광소자에서의 복합재료의 혼합 비율 범위 내에서는 복합재료를 함유하는 층에서의 무기 화합물의 양이 적을수록 전류 효율이 양호하게 되는 것을 알 수 있다.

도 53은 소자 5~소자 10의 전류-전압 특성을 나타낸다. 이 도면으로부터, 본 실시예에서 제조한 발광소자에서의 복합재료의 혼합 비율 범위 내에서는 복합재료를 함유하는 층에서의 무기 화합물의 양이 많을수록 전류-전압 특성이 양호하게 되는 것을 알 수 있다.

도 54는 소자 5~소자 10의 휘도-전압 특성을 나타낸다. 이 도면으로부터, 본 실시예에서 제조한 발광소자에서의 복합재료의 혼합 비율 범위 내에서는 어느 소자도 양호한 휘도-전압 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

또한, 도 67은 본 실시예에서 제조한 소자 5~소자 10의 파워 효율-휘도 특성을 나타낸다. 파워 효율이 높을수록 소비전력이 낮은 것을 의미하고 있다. 도 67로부터, 본 실시예에서 제조한 발광소자에서의 복합재료의 혼합 비율 범위 내에서는 복합재료를 함유하는 층에서의 무기 화합물의 양이 적을수록 파워 효율이 양호하게 되는 것을 알 수 있었다.

[실시예 15]

본 실시예에서는 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와 이 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 함유하는 층의 구체 예를 나타낸다. 상기 카르바졸 유도체로서는, PCzPCN1를 사용하고, 상기 무기 화합물로서는, 산화 몰리브덴을 사용하였다.

먼저, 유리 기판을 진공증착장치 내의 기판 홀더에 고정한다. 그 다음, PCzPCN1과 산화 몰리브덴(V1)을 각각 다른 저항 가열식 증발원에 넣고, 감압 하에 공증착법에 의해 PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 형성하였다. 이때, PCzPCN1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다. 또한, 막 두께는 100 nm로 하였다.

이와 같이 하여 성막한 PCzPCN1-산화 몰리브덴 혼합 막의 흡수 스펙트럼을 측정한 결과를 도 55에 나타낸다.

도 55에서 알 수 있는 바와 같이, PCzPCN1만의 막에서는 보이지 않았던 새로운 흡수가 PCzPCN1-산화 몰리브덴 혼합 막에서는 보였다(도면 중, 점선으로 둘러싸인 부분이고, 1120 nm 부근에 피크가 있다). 이것은 PCzPCN1과 산화 몰리브덴이 전자의 주고 받음을 행하고 있기 때문이고, 산화 몰리브덴이 PCzPCN1로부터 전자를 받고, PCzPCN1에서 정공이 발생하고 있는 것이라 생각된다.

따라서, 본 실시예에서 성막한 PCzPCN1-산화 몰리브덴 혼합 막은 캐리어가 내부적으로 발생하고 있고, 발광소자의 구동 전압을 저감할 수 있다.

또한, 도 55에 나타내는 바와 같이, PCzPCN1-산화 몰리브덴 혼합 막에 대해서는 가시광 영역(400 nm~700 nm)에서는 현저한 흡수가 보이지 않았다.

[실시예 16]

다음에, 실시예 15에서 제조한 혼합 막의 가시광 투과율을 도 56에 나타낸다.

도 55의 종축을 흡광도로부터 투과율로 전환한 도면을 도 56에 나타낸다. 또한, 도 56에서는, 횡축의 파장을 가시광 영역(400 nm~700 nm)으로 한정하였다. 도 56에서 보여지는 바와 같이, 실시예 15에서 제조한 PCzPCN1-산화 몰리브덴 혼합 막의 가시광 영역에서의 투과율은 90% 정도 이상인 것을 나타낸다.

또한, 실시예 15에서 제조한 PCzPCN1-산화 몰리브덴 혼합 막의 청색(450 nm)~적색(650 nm) 범위에서의 1 μm 당 흡광도를 도 72에 나타낸다. 도 72에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 복합재료의 1 μm 당 흡광도는 2 $(\mu\text{m})^{-1}$ 이하이고, 청색(450 nm)~적색(650 nm) 범위에서 낮다. 따라서, 본 발명의 복합재료는 청색(450 nm), 녹색(520 nm), 적색(650 nm)에 걸쳐 높은 투광성을 가지고 있고, 폴 컬러 디스플레이에 적합하다.

이상으로부터, 본 발명의 복합재료는 종래의 복합재료에 비하여 가시광 투광성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[실시예 17]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층의 전류-전압 특성을 측정하였다.

먼저, 유리 기판 위에, 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물(ITSO)을 스퍼터링법에 의해 성막하여 제1 전극을 형성하였다. 또한, 제1 전극은 2 mm×2 mm의 크기를 가지고 형성되었다.

다음에, 제1 전극이 형성된 면이 하방이 되도록, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치 내에 마련된 기판 홀더에 고정하였다.

그 후, 진공증착장치 내를 배기하여 감압한 후, 제1 전극 위에, PCzPCN1과 산화 몰리브덴(V1)을 공증착함으로써, 본 발명의 복합재료로 된 층을 형성하였다. 막 두께는 200 nm로 하였다. 또한, 공증착법이란 하나의 처리실 내에서 다수의 증발원으로부터 동시에 증착을 행하는 증착법이다. PCzPCN1과 산화 몰리브덴(V1)의 비율은 중량비로 4:2가 되도록 조절하였다.

본 발명의 복합재료를 함유하는 층 위에 저항 가열식 증착법을 사용하여 알루미늄(Al)을 성막하여, 제2 전극을 형성함으로써, 본 발명의 발광소자를 제조하였다.

전류-전압 특성의 측정은, ITSO를 양극으로 하고, Al을 음극으로 하였을 때를 순방향으로 하고, ITSO를 음극으로 하고, Al을 양극으로 한 경우를 역방향으로 하여, 2단자법에 의해 행하였다.

실온(25°C)에서의 전류-전압 특성의 결과를 도 57에 나타낸다. 본 실시예에서 제조한 소자에서는 순방향과 역방향 모두로 전류가 흐르고, 그의 전류-전압 특성이 원점을 중심으로 대칭으로 되어 있음을 알 수 있다. ITSO와 Al의 상이한 전극을 사용하고 있음에도 불구하고 전류-전압 특성이 대칭성을 가지고 있기 때문에, 전극과 본 발명의 복합재료를 함유하는 층과의 계면이 쇼트키 접촉(Schottky contact)을 형성하지 않는 것으로 생각된다.

[실시예 18]

본 실시예에서는, 복합재료를 함유하는 층을 가지는 발광소자를 제조하고, 소자의 발광 특성에 미치는 유기 화합물과 무기 화합물의 혼합비의 영향을 검토하였다. 그 결과를 도 58~도 60에 나타낸다. 본 실시예에서 제조한 발광소자의 소자 구성은 표 2에 나타낸 바와 같다.

[표 2]

	양극	복합재료를 함유하는 층	정공 수송층	발광층	전자 수송층	전자 주입층	음극
재료	ITSO	PCzPCN1:Mo0x	NPB	Alq:C6 (1:0.01)	Alq	LiF	Al
두께(nm)	-	120	10	40	30	1	-

먼저, 본 실시예에서 제조한 발광소자의 제조 방법에 대하여 설명한다. 먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 전극 재료로서, 투명 도전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 제1 전극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 포함하는 복합재료를 함유하는 층을 공증착법에 의해 120 nm의 막 두께로 형성하였다.

이어서, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 α -NPD를 사용하여 10 nm의 막 두께로 정공 수송층을 형성하였다.

그 후, 발광층을 형성하였다. 이 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광을 얻을 수 있다. 본 실시형태에서는 발광층으로서 호스트-케스트형의 발광층을 형성하고, 호스트 재료로서는 Alq_3 을 사용하고, 케스트 재료로서는 쿠마린 6을 사용하였다. 성막은 Alq_3 와 쿠마린 6이 중량비로 1:0.01이 되도록 공증착법에 의해 40 nm의 두께로 발광층을 형성하였다.

발광층을 형성한 후, 계속해서 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq_3 을 사용하여, 막 두께가 30 nm이 되도록 증착법에 의해 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용하는 것이 가능하지만, 본 실시예에서는 불화 리튬을 1 nm의 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성하였다.

마지막으로, 제2 전극을 형성하여 본 실시예의 발광소자가 제조된다. 본 실시예에서는 Al을 사용하여 증착법에 의해 200 nm의 두께로 성막함으로써 제2 전극을 형성하였다.

또한, 본 실시예에서는 복합재료를 함유하는 층에서 유기 화합물과 무기 화합물의 혼합비가 다른 발광소자를 3종류(소자 11~소자 13) 제조하고, 그의 데이터를 도 58~도 60에 나타낸다. 또한, 각각의 소자의 혼합비(PCzPCN1:산화 몰리브덴)는 중량비로 나타내고, 소자 11의 혼합비가 4:0.5, 소자 12의 혼합비가 4:1, 소자 13의 혼합비가 4:2이었다.

도 58은 소자 11~소자 13의 전류-전압 특성을 나타낸다. 도 58로부터, 본 실시예에서 제조한 발광소자에서의 복합재료의 혼합 비율 범위 내에서는 복합재료를 함유하는 층에서의 무기 화합물의 양이 많을수록 전류-전압 특성이 더욱 양호하게 되는 것을 알 수 있다.

도 59는 소자 11~소자 13의 전류 효율-휘도 특성을 나타낸다. 도 59로부터, 본 실시예에서 제조한 발광소자에서의 복합재료의 혼합 비율 범위 내에서는 어느 것이나 양호한 전류 효율-휘도 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

도 60은 소자 11~소자 13의 휘도-전압 특성을 나타낸다. 도 60으로부터, 본 실시예에서 제조한 발광소자에서의 복합재료의 혼합 비율 범위 내에서는 복합재료를 함유하는 층에서의 무기 화합물의 양이 많을수록 휘도-전압 특성이 더욱 양호하게 되는 것을 알 수 있다.

[실시예 19]

본 실시예에서는 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 재료로서, 투명 도전막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고 스퍼터링법에 의해 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 120 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCN1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:2가 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광이 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq_3 와, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq_3 중에 포함되도록 공증착법에 의해 37.5 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 전자 수송층을 Alq_3 를 사용하여 37.5 nm의 막 두께로 증착법에 의해 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 불화 리튬을 1 nm의 두께로 증착함으로써 전자 주입층을 형성하였다.

마지막으로, 제2 전극을 형성하여 본 실시예의 발광소자가 제조된다. 본 실시예에서는 제2 전극을 증착법에 의해 Al을 200 nm의 두께로 증착함으로써 형성하였다. 본 실시예에서 제조한 발광소자를 '소자 14'라 한다.

본 실시예에서 제조한 소자 14의 전류-전압 특성을 도 61에 나타내고, 그의 전류 효율-휘도 특성을 도 62에 나타내고, 그의 휘도-전압 특성을 도 63에 나타낸다.

도 61~도 63으로부터, 본 실시예에서 제조한 소자 14는 전류-전압 특성, 전류 효율-휘도 특성, 휘도-전압 특성 모두 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것은, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층이 가시 영역에 큰 흡수 피크를 가지지 않는 것에 일부 기인한다. 또한, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층이 높은 도전성을 가지기 때문에, 양호한 전류-전압 특성을 나타낸다.

즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 일정 휘도의 발광을 얻기 위한 구동 전압이 저감될 수 있다는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 소자 14에서는 1000 cd/m²의 휘도로 발광시키는데 필요한 전압이 5.8 V이고, 이때의 전류 밀도는 8.5 mA/cm²이었다. 즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 저전압구동 및 저전류구동이 가능하게 된다는 것을 알 수 있다.

또한, 본 실시예에서 제조한 소자 14의 파워 효율-휘도 특성을 도 64에 나타낸다. 파워 효율이 높을수록 소비전력이 낮은 것을 의미하고, 도 64에서 본 발명의 발광소자는 양호한 파워 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

본 실시예에서 제조한 소자 14의 규격화 휘도의 경시 변화를 도 65에 나타낸다. 측정은 초기 휘도를 3000 cd/m²으로 설정하고, 실온에서 정(定)전류 조건 하에서 통전하고, 휘도의 경시 변화 및 전압의 경시 변화를 모니터함으로써 행하였다.

도 65에서, 본 실시예에서 제조한 발광소자는 경시 변화에 의한 휘도 저하가 적다는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자는 수명이 길고 신뢰성이 높다는 것을 알 수 있다.

[실시예 20]

본 실시예에서는 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로서 기능한다. 전극 재료로서 투명 도전막인 산화규소를 포함하는 인듐 주석 화합물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, PCzPCN1과 산화 몰리브덴을 포함하는 복합재료를 함유하는 층을 공증착법에 의해 120 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 정공 수송층을 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광이 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료가 되는 Alq₃와, 게스트 재료가 되는 쿠마린 6을 사용하고, 쿠마린 6이 1 중량%의 비율로 Alq₃ 중에 포함되도록 공증착법에 의해 37.5 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 전자 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 전자 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 Alq₃를 사용하여 증착법에 의해 37.5 nm의 막 두께로 전자 수송층을 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 전자 주입층에는 공지의 전자 주입성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 불화리튬을 1 nm의 두께로 증착함으로써 전자 주입층을 형성하였다.

이와 같이 하여, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 및 전자 주입층을 적층하여 형성되는, 발광물질을 함유하는 층을 형성한 후, 제2 전극을 스퍼터링법 또는 증착법에 의해 형성하였다. 본 실시예에서는 제2 전극이 음극으로서 기능한다. 본 실시예에서는 Al을 사용하여 증착법에 의해 200 nm의 막 두께로 제2 전극을 형성하였다.

또한, 본 실시예에서는 복합재료를 함유하는 층에서의 유기 화합물과 무기 화합물의 혼합비가 다른 발광소자를 2종류(소자 15 및 소자 16) 제조하고, 그의 데이터를 나타낸다. 또한, 각각의 소자의 혼합비(PCzPCN1:산화 몰리브덴)는 중량비로 나타내고, 소자 15의 혼합비가 4:1, 소자 16의 혼합비가 4:2이다.

본 실시예에서 제조한 소자 15 및 소자 16의 규격화 휘도의 경시 변화를 도 66에 나타낸다. 측정은 초기 휘도를 3000 cd/m²로 설정하고 60°C에서 정(定)전류 조건 하에 통전하고, 휘도의 경시 변화 및 전압의 경시 변화를 측정함으로써 행하였다.

도 66에서, 본 실시예에서 제조한 발광소자는 경시 변화에 의한 휘도 저하가 적다는 것을 알 수 있다. 특히, 산화 몰리브덴의 농도가 낮은 소자 15는 경시 변화에 의한 휘도의 저하가 보다 적다. 따라서, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자는 수명이 길고, 신뢰성이 높은 것을 알 수 있다.

[실시예 21]

본 실시예에서는 본 발명의 복합재료를 함유하는 층의 전자 상태를 측정하였다.

석영 기판 위에 PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 200 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, PCzPCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 1:0.5가 되도록 공증착하였다. 이 PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는

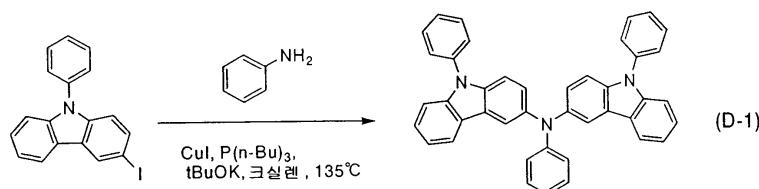
총의 ESR(전자 스핀 공명) 측정을 행하였다. 그 결과를 도 68에 나타낸다. ESR 측정이란, 짹짓지 않은 전자(unpaired electron)를 가지는 시료에 강한 자계(磁界)를 인가하여, 짹짓지 않은 전자의 에너지 준위의 제만(Zeeman) 분열을 일으키고, 그 준위들 사이의 에너지 차와 동등한 마이크로파의 공명 흡수 전이를 사용하는 측정 방법이다. 이 ESR 측정에서는, 흡수가 일어날 때의 주파수 및 자계의 세기를 측정함으로써, 짹짓지 않은 전자의 유무 및 스핀 상태를 알 수 있다. 또한, 흡수 강도로부터 전자 스핀 농도를 구할 수 있다. 이번 측정은 전자 스핀 공명 분석 장치(JEOL사 제품 JES-TE200)을 사용하고, 공진 주파수 9.3 GHz, 변조 주파수 100 kHz, 변조 폭 0.63 mT, 증폭도 50, 시(時)정수 0.1 sec, 마이크로파 입력 1 mW, 소인(掃引)(sweep) 시간 4 min, 측정 온도 실온의 조건으로 행하였다. 또한, 자계 교정용 시료로서, 산화 마그네슘에 의해 지지된 망간을 사용하였다. 또한, 비교예로서, PCzPCA1만으로 된 막(막 두께 200 nm)과, 산화 몰리브덴만으로 된 막(막 두께 200 nm)에 대해서도 ESR 측정을 행하였다. PCzPCA1만으로 된 막의 ESR 측정 결과를 도 69에 나타내고, 산화 몰리브덴만으로 된 막의 ESR 측정 결과를 도 70에 나타낸다.

도 68~도 70으로부터, PCzPCA1만으로 된 막 및 산화 몰리브덴만으로 된 막에서는 ESR 신호가 검출되지 않았지만, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층에서는 ESR 신호가 검출되었다. 이것으로부터, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층은 짹짓지 않은 전자를 가지고 있고, 짹짓지 않은 전자를 가지고 있지 않은 PCzPCA1만으로 된 막 및 산화 몰리브덴만으로 된 막과는 다른 전자 상태에 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 도 68에서, PCzPCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층의 g 값이 2.0024이고, 이 값은 자유 전자의 g 값인 2.0023과 매우 가까운 값인 것을 알 수 있다. 한편, 선폭은 0.67 mT로 좁고, 스핀 농도는 3.4×10^{20} 스핀/cm²임을 알 수 있다.

[실시예 22]

본 실시예에서는, 실시예 1에서의 것과는 다른, 상기한 구조식 (10)으로 나타내어지는 3-[N-(9-페닐카르바졸-3-일)-N-페닐아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCA1)의 합성 방법에 대하여 설명한다. PCzPCA1의 합성 체계를 아래의 식 (D-1)에 나타낸다.

[식 (D-1)]



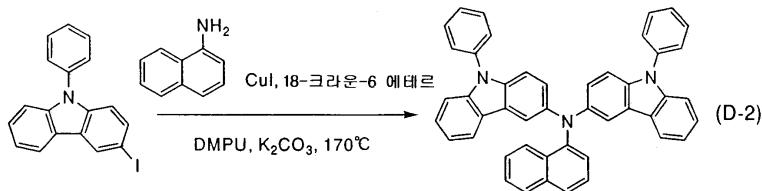
3-요오드-9-페닐카르바졸 1.60 mg(4.33 mmol), 요오드화 구리(I) 19.0 mg(0.1 mmol), tert-부톡시 칼륨 1.10 g(10 mmol), 및 트리-n-부틸포스파인(0.2 mol/1 탈수 헥산 용액) 1.0 ml를 200 ml 3목(three-neck) 플라스크에 넣고, 그 플라스크의 분위기를 질소로 대체하였다. 이것에 크실렌 10 ml와 아닐린 0.2 ml(2.1 mmol, 195.6 mg)를 첨가하고. 그 혼합물을 135°C에서 6시간 환류시켰다. 그 다음, 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 톨루엔 100 ml를 첨가한 다음, 그 혼합물을 플로리실과 셀라이트를 통해 여과하였다. 얻어진 여과액을 물로 2번 세정하고, 수상(水相)을 톨루엔으로 2번 추출하고, 유기 상을 가진 추출 용액을 포화 염화 나트륨 용액으로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 용액을 자연 여과하고, 그 여과액을 농축하여 얻어진 화합물을 대하여 실리카 젤 칼럼 크로마토그래피(톨루엔-헥산 혼합 용액)를 행하여 목표 물질을 얻었다. 연황색 고체 140 mg(수율 21%)이 얻어졌다.

본 실시예에서 설명한 합성 방법을 이용함으로써, 본 발명의 카르바졸 유도체가 1단계 반응으로 얻어질 수 있다.

[실시예 23]

본 실시예에서는, 실시예 3에서의 것과는 다른, 상기한 구조식 (17)로 나타내어지는 3-[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-페닐카르바졸(약칭: PCzPCN1)의 합성 방법에 대하여 설명한다. PCzPCN1의 합성 체계를 아래의 식 (D-2)에 나타낸다.

[식 (D-2)]



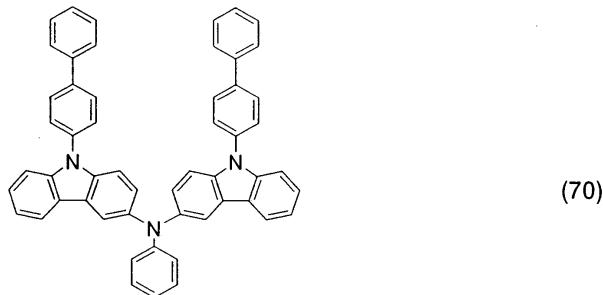
3-요오드-9-페닐카르바졸 3.69 g(0.01 mol), 1-나프틸아민 716 mg(5 mmol), 요오드화 구리 385 mg(2 mmol), 탄산 칼륨 2.74 g(0.02 mmol), 및 18-크라운-6 에테르 771 mg(0.02 mmol)을 200 ml 3목 플라스크에 넣고, 그 플라스크의 분위기를 질소로 대체하였다. 이것에 DMPU 8 ml를 첨가하고. 그 혼합물을 170°C에서 24시간 교반하였다. 그 다음, 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 물로 2번 세정하고, 수상(水相)을 톨루엔으로 2번 추출하고, 이미 세정된 유기 상을 가진 추출 용액을 포화 염화 나트륨 용액으로 세정하고, 황산 마그네슘으로 건조시켰다. 이 용액을 자연 여과하고, 그 여과액을 농축하여 얻어진 화합물을 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피(헥산:톨루엔 = 7:3)로 정제하여 목표 물질, 즉, 연황색 고체 1.52 g(수율 48%)을 얻었다.

본 실시예에서 설명한 합성방법을 이용함으로써, 본 발명의 카르바졸 유도체가 1단계 반응으로 얻어질 수 있다.

[실시예 24]

본 실시예에서는, 본 발명의 카르바졸 유도체의 일 예로서, 아래의 구조식 (70)으로 나타내어지는 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸 (약칭: BCzBCA1)의 합성 방법에 대하여 설명한다.

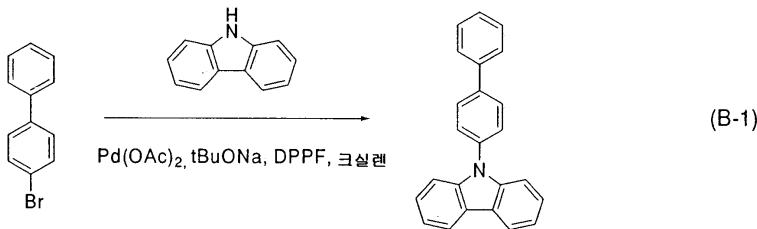
[구조식 (70)]



[단계 1]

9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 방법에 대하여 설명한다. 9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (B-1)에 나타낸다.

[식 (B-1)]



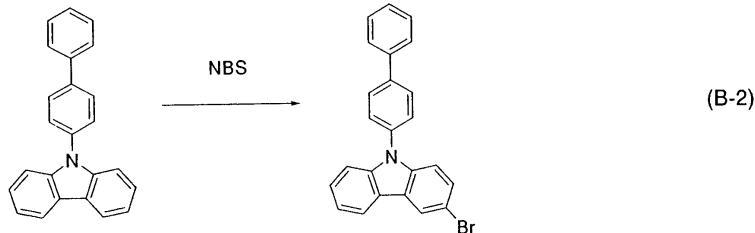
4-브로모비페닐 12 g(50 mmol), 카르바졸 8.4 g(50 mmol), 초산 팔라듐 230 mg(1 mmol), 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센 1.8 g(3.0 mmol), 및 나트륨-tert-부톡시드 13 g(180 mmol)을 3목 플라스크에 넣고, 그 플라스크의 분위기를 질소로 대체한 다음, 이것에 탈수 크실렌 80 ml를 첨가하고, 탈기를 행하였다. 질소 분위기 하에서 120°C로 7.5시간 가열 교반

하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 툴루엔 약 600 ml를 첨가하고, 이것을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 2번 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하고, 여기에 헥산을 첨가하고 재결정화를 행하였다. 이것을 여과하고, 잔사를 수집하고 건조시켜, 크림색 분말인 9-(4-비페닐일)카르바졸 14 g(수율 87%)을 얻었다.

[단계 2]

3-브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 방법에 대하여 설명한다. 3-브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (B-2)에 나타낸다.

[식 (B-2)]

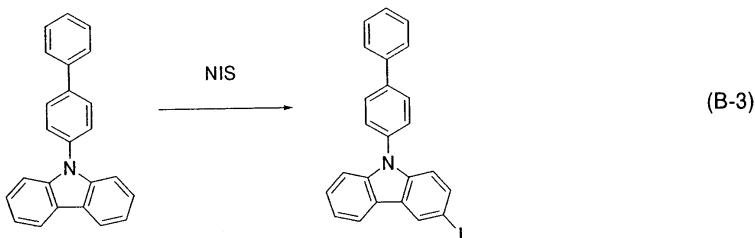


9-(4-비페닐일)카르바졸 3.1 g(10 mmol)을 클로로포름 100 ml에 용해시키고, 여기에 N-브로모호박산이미드 1.8 g(10 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 혼합물을 하룻밤(24시간 정도) 교반한 다음, 물로 세정하였다. 여기에 황산 마그네슘을 첨가하여 물을 제거하고 여과하였다. 여과액을 농축하고 수집하여 건조시켜, 베이지색 분말인 3-브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸 3.7 g(수율 95%)을 얻었다.

[단계 3]

3-요오드-9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 방법에 대하여 설명한다. 3-요오드-9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (B-3)에 나타낸다.

[식 (B-3)]

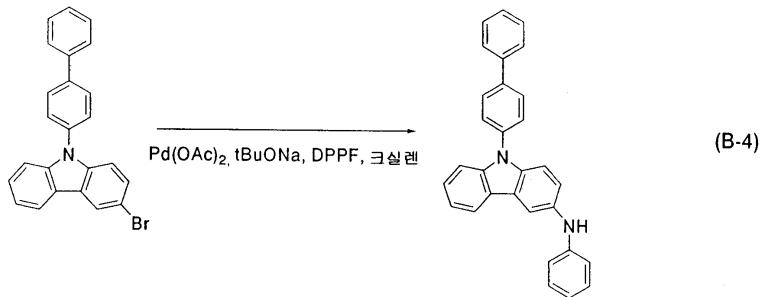


9-(4-비페닐일)카르바졸 3.2 g(10 mmol)을, 빙초산 200 ml, 툴루엔 200 ml, 초산 에틸 50 ml의 혼합 용액에 용해시키고, 여기에 N-요오드호박산이미드 2.3 g(10 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 혼합물을 하룻밤(24시간 정도) 교반한 다음, 물, 티오황산 나트륨 수용액, 포화 염화 나트륨 용액으로 세정하였다. 여기에 황산 마그네슘을 첨가하여 물을 제거하고 여과하여 여과액을 얻었다. 이 여과액을 농축하고, 아세톤 및 헥산과 혼합하고, 초음파 조사에 의해 재결정화하였다. 이것을 여과하여 잔사를 얻었다. 이 잔사를 수집하고 건조시켰다. 베이지색 분말인 3-요오드-9-(4-비페닐일)카르바졸 4.4 g(수율 98%)이 얻어졌다.

[단계 4]

N-[(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아민 (약칭: BCA)의 합성 방법에 대하여 설명한다. BCA의 합성 체계를 아래의 식 (B-4)에 나타낸다.

[식 (B-4)]

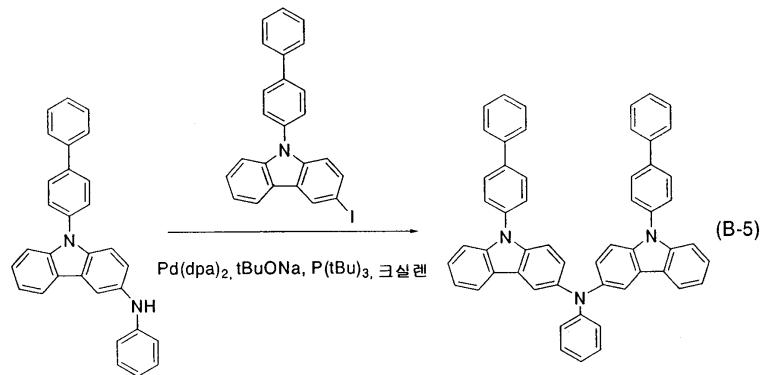


3-브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸 3.7 g(9.2 mmol), 초산 팔라듐 63 mg(0.3 mmol), 1,1-비스(디페닐포스피노)페로센 330 mg(0.6 mmol), 및 나트륨-tert-부톡시드 1.5 g(15 mmol)을 3목 플라스크에 넣고, 그 플라스크의 분위기를 질소로 대체한 다음, 이것에 탈수 크실렌 20 ml를 첨가하고, 탈기를 행하였다. 그 다음, 여기에 아닐린 9.3 g(10 mmol)을 첨가하였다. 질소 분위기 하에서 130°C로 4시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 톨루엔 약 300 ml를 첨가하고, 이 혼합물을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하고, 여기에 헥산을 첨가한 다음, 초음파에 의해 석출시켰다. 이것을 여과하고, 잔사를 건조시켜, 크림색 분말인 N-[(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아민 (BCA) 3.5 g(수율 93%)을 얻었다.

[단계] 5]

3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸 (약칭: BCzBCA1)의 합성 방법에 대하여 설명한다. BCzBCA1의 합성 체계를 아래의 식 (B-5)에 나타낸다.

[식 (B-5)]



3-요오드-9-(4-비페닐일)카르바졸 3.5 g(7.9 mmol), N-[(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아민 3.3 g(8.0 mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 230 mg(0.4 mmol), 및 나트륨-tert-부톡시드 1.2 g(12 mmol)을 3목 플라스크에 넣고, 그 플라스크의 분위기를 질소로 대체한 다음, 이것에 탈수 크실렌 30 ml를 첨가하고, 탈기를 행하였다. 그 다음, 여기에 트리-tert-부틸포스핀 10 wt%의 헥산 용액 1.4 ml(1.2 mmol)를 첨가하였다. 질소 분위기 하에서 110°C로 3시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 톨루エン 약 500 ml를 첨가하고, 이 혼합물을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카 젤 칼럼 크로마토그래피(톨루엔:헥산 = 1:1)를 사용하여 목표 물질을 얻었다. 이것을 농축하고, 헥산을 첨가한 다음, 초음파에 의해 석출시켰다. 크림색 분말인 3-{N-[9-(4-비페닐일)카르바졸-3-일]-N-페닐아미노}-9-(4-비페닐일)카르바졸 (약칭: BCzBCA1) 1.1 g(수율 19%)이 얻어졌다. NMR의 데이터를 아래에 나타낸다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d); δ = 6.86(t, J = 7.2, 1H), 6.94(d, J = 7.8, 2H), 7.18–7.24(m, 4H), 7.30(dd, J = 8.9, 1.8, 2H), 7.41–7.54(m, 12H), 7.70(d, J = 8.4, 4H), 7.77(d, J = 7.2, 4H), 7.94(d, J = 8.4, 4H), 8.06(d, J = 2.1, 2H), 8.12(d, J = 7.8, 2H). $^1\text{H-NMR}$ 차트를 도 73(A)에 나타내고, 도 73(A)에서의 6.0~9.0 ppm의 부분을 확대한 것을 도 73(B)에 나타낸다. $^{13}\text{C-NMR}$ 의 데이터를 아래에 나타낸다. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO-d); δ = 109.6,

110.7, 117.4, 119.4, 119.7, 119.8, 120.5, 120.5, 122.4, 123.7, 125.0, 126.2, 126.5, 126.8, 127.5, 128.1, 128.8, 136.0, 136.9, 139.1, 139.1, 140.6, 140.8, 149.3. ^{13}C -NMR 차트를 도 74(A)에 나타내고, 도 74(A)에서의 6.0~9.0 ppm의 부분을 확대한 것을 도 74(B)에 나타낸다.

얻어진 BCzBCA1에 대하여 실시예 1~3에서와 같은 방식으로 열중량 측정-시차 열 분석(TG-DTA)을 행하였다. 열중량 측정-시차 열 분석장치(세이코-전자 공업주식회사 제품, TG/DTA 320)를 사용하여, 질소 분위기 하에 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 열 물성을 측정하였다. 그 결과, 중량과 온도의 관계(열중량 측정)로부터, 측정 개시 시의 중량에 대하여 95% 이하의 중량이 되는 온도는 상압 하에서 425°C 이었다.

또한, 시차 주사 열량 분석장치(DSC)(퍼킨 엘머제 Pyris 1 DSC)를 사용하여 유리 전이점(T_g)을 측정하였다. 시료를 $40^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 -10°C 로부터 400°C 까지 가열한 후, $40^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 -10°C 까지 냉각시켰다. 그후, 시료를 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 400°C 까지 가열하여, 도 75에 나타낸 DSC 차트를 얻었다. 이 차트에 의하면, BCzBCA1의 유리 전이점(T_g)이 137°C 인 것을 알 수 있다. 따라서, BCzBCA1은 높은 유리 전이점을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이 측정에서, 융점을 나타내는 흡열 피크가 보이지 않았다.

또한, BCzBCA1의 톨루엔 용액의 흡수 스펙트럼을 도 76에 나타낸다. 측정에는, 자외-가시 분광 광도계(JASCO사 제품 V-550)를 사용하였다. 시료로서, 용액을 석영 셀 내에 넣고, 그 용액의 흡수 스펙트럼(이 스펙트럼으로부터 석영의 흡수 스펙트럼은 뺀다)을 도 76에 나타낸다. 도 76에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 흡광도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 흡수 파장은 BCzBCA1의 톤루엔 용액의 경우 395 nm 이었다. 또한, BCzBCA1의 톤루엔 용액의 발광 스펙트럼을 도 77에 나타낸다. 도 77에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 발광 강도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 발광 파장은 BCzBCA1의 톤루엔 용액의 경우 434 nm (여기 파장: 323 nm)이었다.

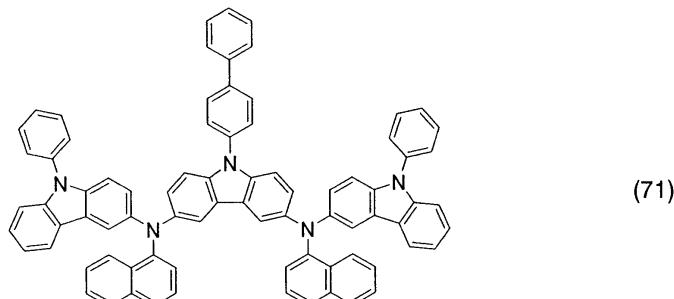
또한, BCzBCA1의 박막의 흡수 스펙트럼을 도 78에 나타낸다. 측정에는, 자외-가시 분광 광도계(JASCO사 제품 V-550)를 사용하였다. 시료로서, 박막을 석영 기판 위에 증착하고, 그 박막의 흡수 스펙트럼(이 스펙트럼으로부터 석영의 흡수 스펙트럼은 뺀다)을 도 78에 나타낸다. 도 78에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 흡광도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 흡수 파장은 BCzBCA1의 박막의 경우 318 nm 이었다. 또한, BCzBCA1의 박막의 발광 스펙트럼을 도 79에 나타낸다. 도 79에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 발광 강도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 발광 파장은 BCzBCA1의 박막의 경우 445 nm (여기 파장: 318 nm)이었다.

또한, 박막 상태에서의 BCzBCA1의 HOMO 준위 및 LUMO 준위를 측정하였다. HOMO 준위의 값은 광전자 분광장치(리켄 케이키(주) 제품, AC-2)를 사용하여 측정한 이온화 포텐셜의 값을 부의 값을으로 환산함으로써 얻어졌다. 또한, LUMO 준위의 값은 도 78에서의 박막의 흡수 엣지(edge)를 에너지 캡으로 하고, 이 흡수 엣지의 값을 HOMO 준위의 값에 가산함으로써 얻어졌다. 그 결과, HOMO 준위와 LUMO 준위는 각각 -5.14 eV 와 -2.04 eV 이었다.

[실시예 25]

본 실시예에서는, 본 발명의 카르바졸 유도체의 일 예로서, 아래 구조식 (71)로 나타내어지는 3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸(약칭: BCzPCN2)의 합성 방법에 대하여 설명한다.

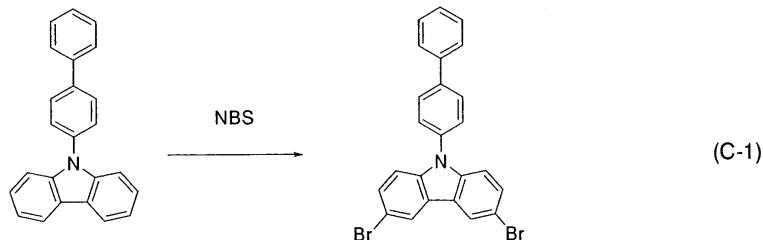
[구조식 (71)]



[단계 1]

3,6-디브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 방법에 대하여 설명한다. 3,6-디브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸의 합성 체계를 아래의 식 (C-1)에 나타낸다.

[식 (C-1)]

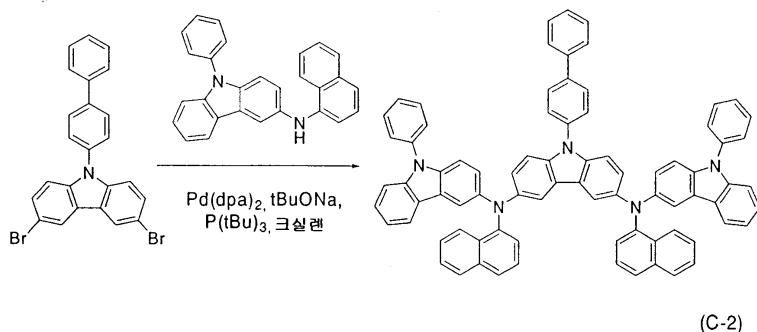


9-(4-비페닐일)카르바졸 9.6 g(30 mmol)을, 톨루엔 250 ml, 초산 에틸 250 ml, 빙초산 50 ml의 혼합 용액에 용해시키고, 여기에 N-브로모호박산이미드 13 g(75 mmol)을 천천히 첨가하였다. 그 혼합물을 5일간(100시간 정도) 교반한 다음, 물과 티오황산 나트륨 수용액으로 세정하고, 수산화 나트륨으로 중화시킨 다음, 물로 다시 세정하였다. 여기에 황산 마그네슘을 첨가하여 물을 제거하고 여과하여 여과액을 얻었다. 이 여과액을 농축하고 수집하여 건조시켰다. 베이지색 분말인 3,6-디브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸 15 g(수율 100%)이 얻어졌다. $^1\text{H-NMR}$ 의 데이터를 아래에 나타낸다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 -d); δ = 7.29(d, J = 8.7, 2H), 7.40(t, J = 7.5, 1H), 7.47-7.56(m, 6H), 7.67(d, J = 7.5, 2H), 7.81(d, J = 8.4, 2H), 8.20(d, J = 2.1, 2H). $^1\text{H-NMR}$ 차트를 도 80(A)에 나타내고, 도 80(A)에서의 6.0~9.0 ppm의 부분을 확대한 것을 도 80(B)에 나타낸다. $^{13}\text{C-NMR}$ 의 데이터를 아래에 나타낸다. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3 -d); δ = 111.6, 113.3, 123.3, 123.3, 124.2, 127.2, 127.3, 127.9, 128.8, 129.0, 129.5, 136.1, 140.1, 141.3. $^{13}\text{C-NMR}$ 차트를 도 81(A)에 나타내고, 도 81(A)에서의 100~150 ppm의 부분을 확대한 것을 도 81(B)에 나타낸다.

[단계 2]

3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸 (약칭: BCzPCN2)의 합성 방법에 대하여 설명한다. BCzPCN2의 합성 체계를 아래의 식 (C-2)에 나타낸다.

[식 (C-2)]



3,6-디브로모-9-(4-비페닐일)카르바졸 2.4 g(5.0 mmol), PCN 3.8 g(10 mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐(0) 580 mg(1.0 mmol), 트리-tert-부틸포스핀 10 wt%의 헥산 용액 6.0 ml(3 mmol), 및 나트륨-tert-부톡시드 3.0 g(30 mmol)을 3목 플라스크에 넣고, 그 플라스크의 분위기를 질소로 대체한 다음, 이것에 탈수 크실렌 10 ml를 첨가하고, 탈기를 행하였다. 그 다음, 이 혼합물을 130°C로 12시간 가열 교반하였다. 반응 종료 후, 이 혼탁액에 온(溫) 톨루엔 약 550 ml를 첨가하고, 이 혼합물을 플로리실, 알루미나, 셀라이트를 통하여 여과하였다. 얻어진 여과액을 농축하여, 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(톨루엔:헥산 = 2:1)를 사용하여 목표 물질을 얻었다. 이것을 농축하고, 헥산을 첨가한 다음, 초음파에 의해 석출시켰다. 레몬색 분말인 3,6-비스[N-(1-나프틸)-N-(9-페닐카르바졸-3-일)아미노]-9-(4-비페닐일)카르바졸 (약칭: BCzPCN2) 2.7 g(수율 51%)이 얻어졌다. NMR의 데이터를 아래에 나타낸다. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6); δ = 6.88-

7.67(m, 45H), 7.76–7.79(d, J = 7.8, 4H), 7.84–7.86(d, J = 7.8, 2H), 7.97–7.99(d, J = 7.8, 2H). $^1\text{H-NMR}$ 차트를 도 82(A)에 나타내고, 도 82(A)에서의 6.0~9.0 ppm의 부분을 확대한 것을 도 82(B)에 나타낸다. $^{13}\text{C-NMR}$ 의 데이터를 아래에 나타낸다. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO-d); δ = 109.3, 110.1, 110.5, 113.3, 113.3, 114.5, 114.6, 119.4, 120.2, 122.0, 122.2, 123.1, 123.2, 123.3, 124.0, 124.7, 125.2, 125.6, 125.9, 126.2, 126.4, 126.5, 127.1, 127.4, 127.9, 128.1, 128.7, 129.7, 129.8, 134.8, 135.8, 136.1, 136.7, 136.8, 138.8, 139.0, 140.4, 142.9, 143.3, 144.8. $^{13}\text{C-NMR}$ 차트를 도 83(A)에 나타내고, 도 83(A)에서의 100~150 ppm의 부분을 확대한 것을 도 83(B)에 나타낸다.

얻어진 BCzPCN2에 대하여 실시예 1~4에서와 같은 방식으로 열중량 측정-시차 열 분석(TG-DTA)을 행하였다. 열중량 측정-시차 열 분석장치(세이코-전자 공업주식회사 제품, TG/DTA 320)를 사용하여, 질소 분위기 하에 10°C/min의 승온 속도로 열 물성을 측정하였다. 그 결과, 중량과 온도의 관계(열중량 측정)로부터, 측정 개시 시의 중량에 대하여 95% 이하의 중량이 되는 온도는 상압 하에서 500°C 이상이었다.

또한, 시차 주사 열량 분석장치(DSC)(퍼킨 엘머제 Pyris 1 DSC)를 사용하여 유리 전이점(Tg)을 측정하였다. 시료를 40°C/분의 속도로 -10°C로부터 400°C까지 가열한 후, 40°C/분의 속도로 -10°C까지 냉각시켰다. 그후, 시료를 10°C/분의 속도로 400°C까지 가열하여, 도 84에 나타낸 DSC 차트를 얻었다. 이 차트에 의하면, BCzPCN2의 유리 전이점(Tg)이 185°C인 것을 알 수 있다. 따라서, BCzPCN2는 높은 유리 전이점을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 이 측정에서, 융점을 나타내는 흡열 피크가 보이지 않았다.

또한, BCzPCN2의 툴루엔 용액의 흡수 스펙트럼을 도 85에 나타낸다. 측정에는, 자외-가시 분광 광도계(JASCO사 제품 V-550)를 사용하였다. 시료로서, 용액을 석영 셀 내에 넣고, 그 용액의 흡수 스펙트럼(이 스펙트럼으로부터 석영의 흡수 스펙트럼은 뺏다)을 도 85에 나타낸다. 도 85에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 흡광도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 흡수 파장은 BCzPCN2의 툴루엔 용액의 경우 370 nm이었다. 또한, BCzPCN2의 툴루엔 용액의 발광 스펙트럼을 도 86에 나타낸다. 도 86에서, 횡축은 파장(nm)을 나타내고, 종축은 발광 강도(임의의 단위)를 나타낸다. 최대 발광 파장은 BCzPCN2의 툴루엔 용액의 경우 465 nm(여기 파장: 320 nm)이었다.

[실시예 26]

본 실시예에서는, 본 발명의 복합재료를 사용한 발광소자에 대하여 설명한다.

먼저, 기판 위에 발광소자의 제1 전극을 형성하였다. 본 실시예에서는 제1 전극이 양극으로 기능한다. 재료로서, 투명 도전 막인 산화규소를 함유하는 인듐 주석 산화물을 사용하고, 스퍼터링법에 의해 양극을 형성하였다.

다음에, 제1 전극이 형성된 기판을 진공증착장치의 기판 홀더에 제1 전극이 형성된 면을 하방으로 하여 고정하고, BCzBCA1과 산화 몰리브덴을 함유하는 층을 공증착법에 의해 50 nm의 막 두께로 형성하였다. 이때, BCzBCA1과 산화 몰리브덴의 비율이 중량비로 4:1(= BCzBCA1:산화 몰리브덴)이 되도록 공증착하였다.

다음에, 정공 수송성이 우수한 재료에 의해 정공 수송층을 형성하였다. 정공 수송층을 형성하는 재료로서는 공지의 정공 수송성 재료를 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 정공 수송층을 α -NPD를 사용하여 증착법에 의해 10 nm의 막 두께로 형성하였다.

다음에, 발광층을 형성하였다. 또한, 발광층에서 정공과 전자가 재결합하여, 발광이 발생한다. 본 실시예에서는 발광층을 형성하는 재료 중 호스트 재료로서 Alq_3 을 사용하고, 게스트 재료로서 쿠마린 6을 사용하여, Alq_3 대 쿠마린 6의 중량비가 1:0.01이 되도록 공증착법에 의해 40 nm의 막 두께로 발광층을 형성하였다.

다음에, 전자 수송층을 형성하였다. 본 실시예에서는 전자 수송층을 Alq_3 를 사용하여 10 nm의 막 두께로 증착법에 의해 형성하였다.

다음에, 전자 주입층을 형성하였다. 본 실시예에서는 중량비를 1:0.01(= Alq_3 :리튬)이 되도록 조정하여 Alq_3 와 리튬을 20 nm의 두께로 증착함으로써 전자 주입층을 형성하였다.

마지막으로, 제2 전극을 형성하여 본 실시예의 발광소자가 제조된다. 본 실시예에서는 제2 전극을 증착법에 의해 Al을 200 nm의 두께로 증착함으로써 형성하였다. 본 실시예에서 제조한 발광소자를 '소자 17'이라 한다.

본 실시예에서 제조한 소자 17의 전류-전압 특성을 도 87에 나타내고, 그의 전류 효율-휘도 특성을 도 88에 나타내고, 그의 휘도-전압 특성을 도 89에 나타낸다.

도 87~도 89로부터, 본 실시예에서 제조한 소자 17은 전류-전압 특성, 전류 효율-휘도 특성, 휘도-전압 특성 모두 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것은, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층이 가시 영역에 큰 흡수 피크를 가지지 않는 것에 일부 기인한다. 또한, 본 발명의 복합재료를 함유하는 층이 높은 도전성을 가지기 때문에, 양호한 전류-전압 특성을 나타낸다.

즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 일정 휘도의 발광을 얻기 위한 구동 전압이 저감될 수 있다는 것을 알 수 있다. 구체적으로는, 소자 17에서는 $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ 의 휘도로 발광시키는데 필요한 전압이 5.8 V이고, 이때의 전류 밀도는 $9.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 이었다. 즉, 본 발명의 복합재료를 발광소자에 사용함으로써, 저전압구동 및 저전류구동이 가능하게 된다는 것을 알 수 있다.

또한, 본 실시예에서 제조한 소자 17의 파워 효율-휘도 특성을 도 90에 나타낸다. 파워 효율이 높을수록 소비전력이 낮은 것을 의미하고, 도 90에서 본 발명의 발광소자는 양호한 파워 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 유기 화합물과 무기 화합물을 복합한 복합재료로서, 캐리어 수송성 및 유기 화합물에의 캐리어 주입성이 우수하고, 또한, 가시광 투과율도 우수한 복합재료가 제공될 수 있다.

본 발명의 발광소자는 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와, 상기한 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 함유하는 층을 가지고 있기 때문에, 무기 화합물이 카르바졸 유도체로부터 전자를 받고, 내부에서 캐리어가 발생한다. 캐리어가 내부에서 발생하고 있음에 의해, 구동 전압을 저감할 수 있다.

또한, 본 발명의 복합재료는 가시광 투과율이 높기 때문에, 발광소자에 사용함으로써, 발광 효율이 높은 발광소자를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 복합재료는 내열성이 우수하기 때문에, 내열성 및 내구성이 우수한 발광소자를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 발광소자를 사용함으로써, 저소비전력이고 결함이 적은 발광장치를 제공할 수 있다.

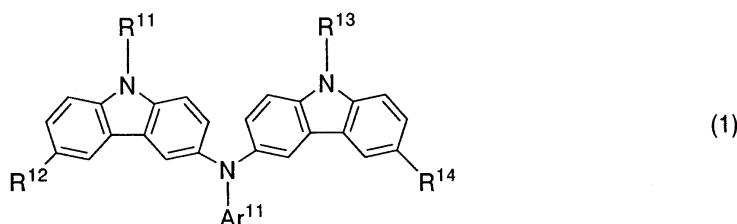
(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와,

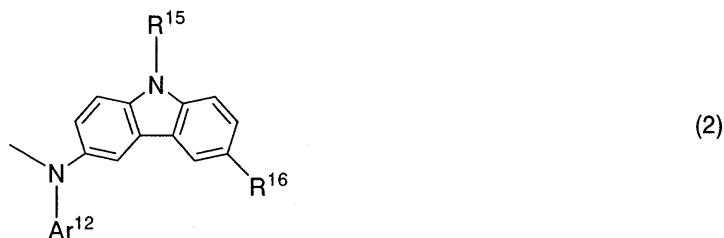
상기 일반식 (1)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합재료:

[일반식 (1)]



상기 일반식 (1)에서, R^{11} 및 R^{13} 은 동일하거나 서로 다르고, 각각이 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{11} 은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 하나를 나타내고; R^{12} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타내고; R^{14} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 및 일반식 (2)로 나타내어지는 치환기 중 어느 하나를 나타내고;

[일반식 (2)]



상기 일반식 (2)에서, R^{15} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{12} 는 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 하나를 나타내고; R^{16} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, R^{11} 과 R^{13} 중 적어도 하나가, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 또는 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, R^{11} 과 R^{13} 중 어느 하나가 폐닐기인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, R^{11} 과 R^{13} 각각이, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, R^{11} 과 R^{13} 각각이, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, R^{11} 과 R^{13} 각각이 폐닐기인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, R¹²가, 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 및 비페닐기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, R¹⁴가, 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 및 비페닐기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, R¹⁶이, 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 및 비페닐기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 10.

일반식 (3)으로 나타내어지는 카르바졸 유도체와,

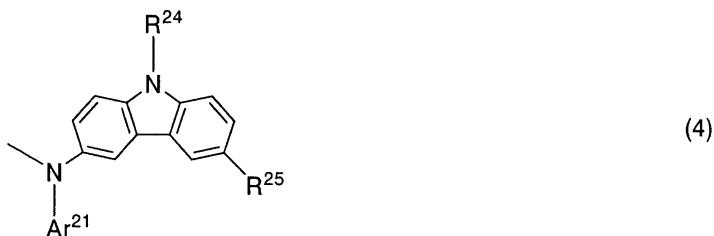
상기 일반식 (3)으로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합재료:

[일반식 (3)]



상기 일반식 (3)에서, R²¹은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; R²²은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타내고; R²³은 일반식 (4)로 나타내어지는 치환기를 나타내고;

[일반식 (4)]



상기 일반식 (4)에서, R^{24} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{21} 은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤테로아릴기 중 하나를 나타내고; R^{25} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

청구항 11.

제 10 항에 있어서, R^{22} 가, 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 및 비페닐기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 12.

일반식 (5)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와,

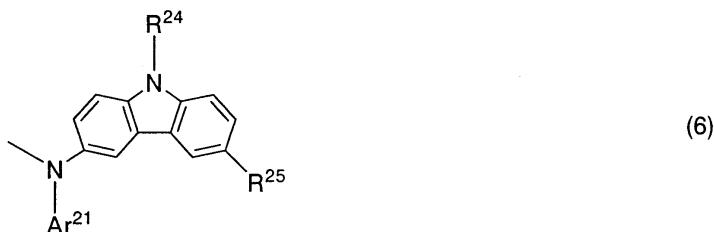
상기 일반식 (5)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합재료:

[일반식 (5)]



상기 일반식 (5)에서, R^{21} 은 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; R^{22} 및 R^{23} 은 일반식 (6)으로 나타내어지는 치환기를 나타내고;

[일반식 (6)]



상기 일반식 (6)에서, R^{24} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기, 아릴알킬기, 및 1~7개의 탄소 원자를 가지는 아실기 중 어느 하나를 나타내고; Ar^{21} 은 6~25개의 탄소 원자를 가지는 아릴기와, 5~9개의 탄소 원자를 가지는 헤�테로아릴기 중 하나를 나타내고; R^{25} 는 수소, 1~6개의 탄소 원자를 가지는 알킬기, 및 6~12개의 탄소 원자를 가지는 아릴기 중 어느 하나를 나타낸다.

청구항 13.

제 12 항에 있어서, R^{25} 가, 수소, tert-부틸기, 폐닐기, 및 비페닐기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 14.

제 12 항에 있어서, R^{24} 가 폐닐기인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 15.

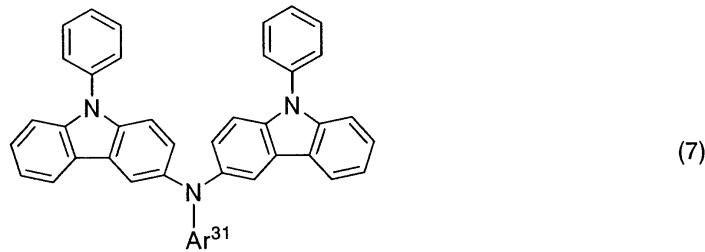
제 12 항에 있어서, R^{21} 이 폐닐기인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 16.

일반식 (7)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와,

상기 일반식 (7)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합재료:

[일반식 (7)]



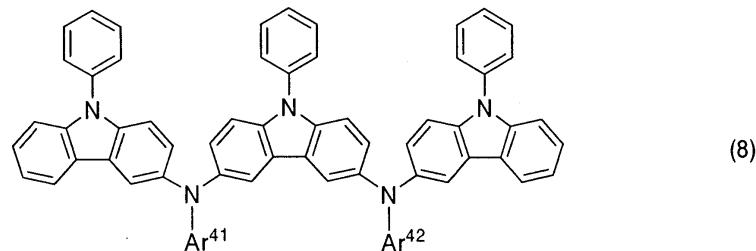
상기 일반식 (7)에서, Ar^{31} 은 폐닐기 또는 나프틸기를 나타낸다.

청구항 17.

일반식 (8)로 나타내어지는 카르바졸 유도체와,

상기 일반식 (8)로 나타내어지는 카르바졸 유도체에 대하여 전자 수용성을 나타내는 무기 화합물을 포함하는 복합재료:

[일반식 (8)]



상기 일반식 (8)에서, Ar^{41} 및 Ar^{42} 는 동일하거나 또는 서로 다르고, 각각이 폐닐기 또는 나프틸기를 나타낸다.

청구항 18.

제 1 항, 제 10 항, 제 12 항, 제 16 항, 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 화합물이 천이금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 19.

제 1 항, 제 10 항, 제 12 항, 제 16 항, 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 화합물이, 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 몰리브덴 산화물, 텉스텐 산화물, 레늄 산화물, 루테늄 산화물, 크롬 산화물, 지르코늄 산화물, 하프늄 산화물, 탄탈 산화물, 및 은 산화물 중 어느 하나 또는 다수 종(種)인 것을 특징으로 하는 복합재료.

청구항 20.

한 쌍의 전극 사이에 발광물질을 함유하는 층을 가지는 발광소자로서, 상기 발광물질을 함유하는 층이, 제 1 항, 제 10 항, 제 12 항, 제 16 항, 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 복합재료를 함유하는 층을 가지는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 21.

제 20 항에 있어서, 상기 복합재료를 함유하는 층이, 상기 한 쌍의 전극 중 양극으로서 기능하는 전극과 접하도록 제공되어 있는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 22.

제 20 항에 있어서, 상기 복합재료를 함유하는 층이, 상기 한 쌍의 전극 중 음극으로서 기능하는 전극과 접하도록 제공되어 있는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 23.

제 20 항에 따른 발광소자와, 그 발광소자의 발광을 제어하는 제어수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광장치.

청구항 24.

표시부를 가지는 전기 기기로서,

상기 표시부가, 제 20 항에 따른 발광소자와, 그 발광소자의 발광을 제어하는 제어수단을 구비한 것을 특징으로 하는 전기 기기.

청구항 25.

한 쌍의 전극 사이에 발광물질을 함유하는 층을 가지는 발광소자로서, 상기 발광물질을 함유하는 층이, 제 1 항, 제 10 항, 제 12 항, 제 16 항, 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 복합재료를 함유하는 다수의 층을 가지는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 26.

제 25 항에 있어서, 상기 복합재료를 함유하는 다수의 총 중 제1 총은 상기 한 쌍의 전극 중 한쪽 전극과 접하도록 제공되어 있고, 상기 복합재료를 함유하는 다수의 총 중 제2 총은 상기 한 쌍의 전극 중 다른 한쪽 전극과 접하도록 제공되어 있는 것을 특징으로 하는 발광소자.

청구항 27.

제 25 항에 따른 발광소자와, 그 발광소자의 발광을 제어하는 제어수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광장치.

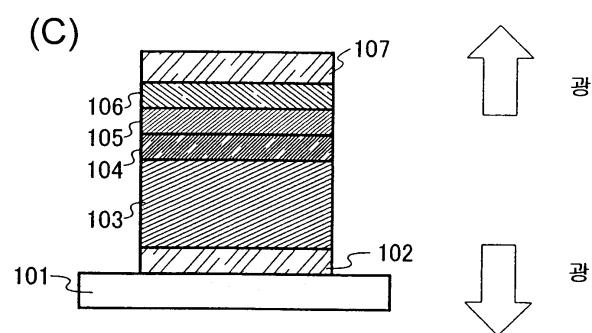
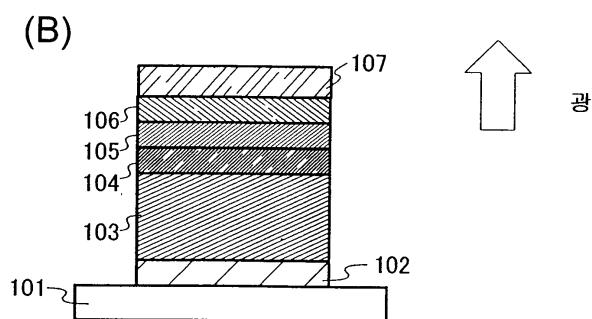
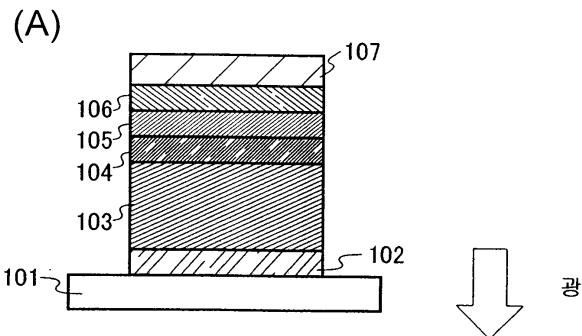
청구항 28.

표시부를 가지는 전기 기기로서,

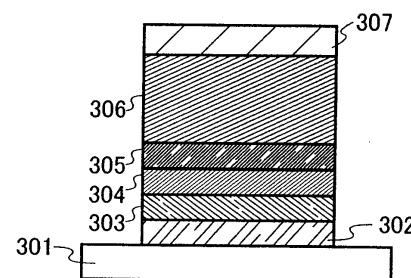
상기 표시부가, 제 25 항에 따른 발광소자와, 그 발광소자의 발광을 제어하는 제어수단을 구비한 것을 특징으로 하는 전기 기기.

도면

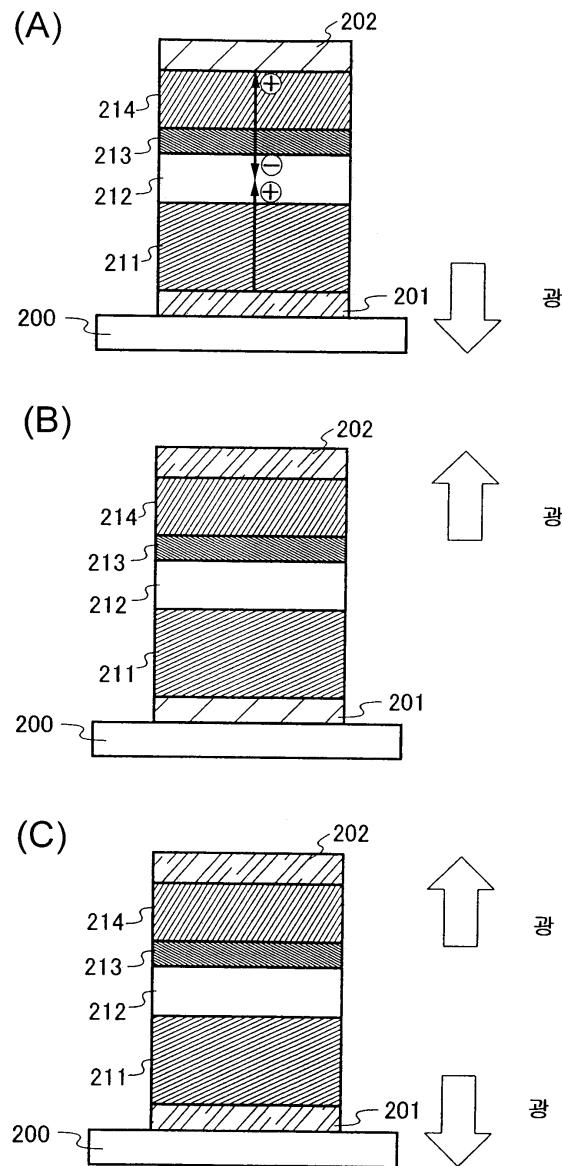
도면1



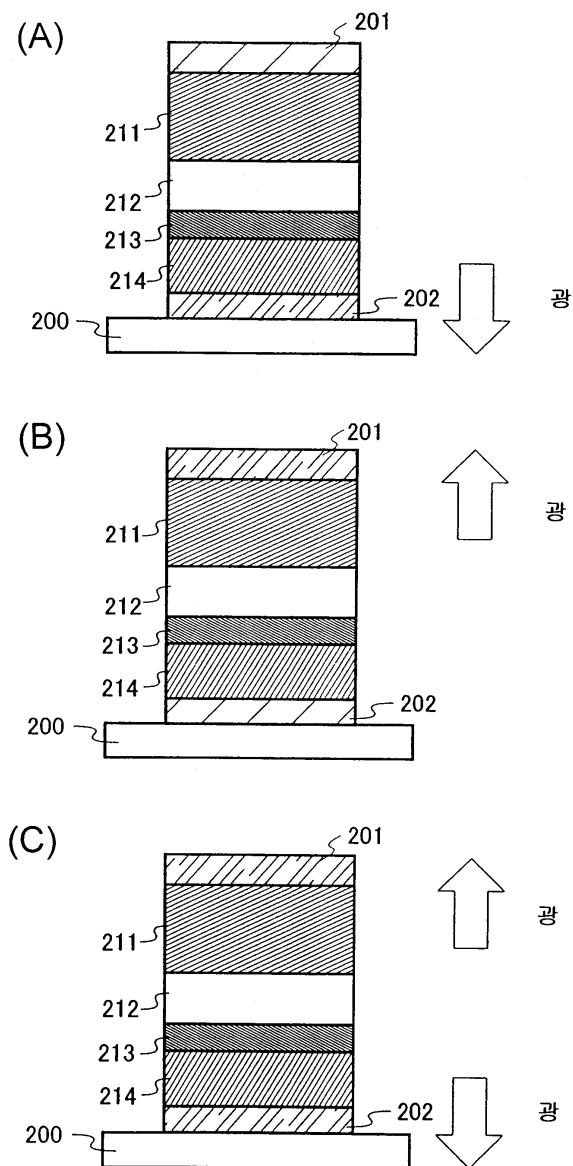
도면2



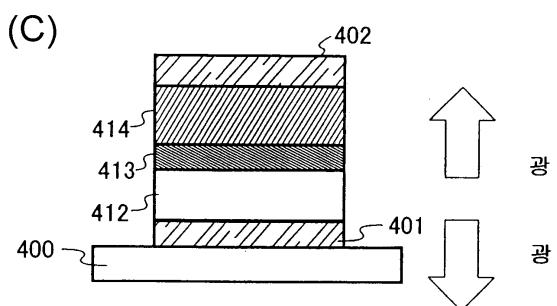
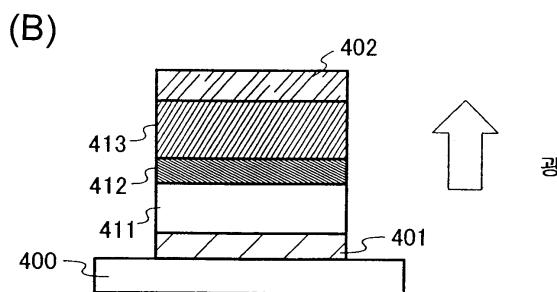
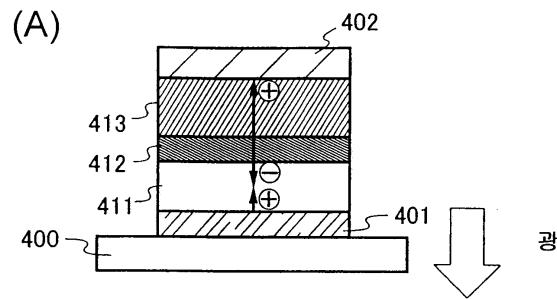
도면3



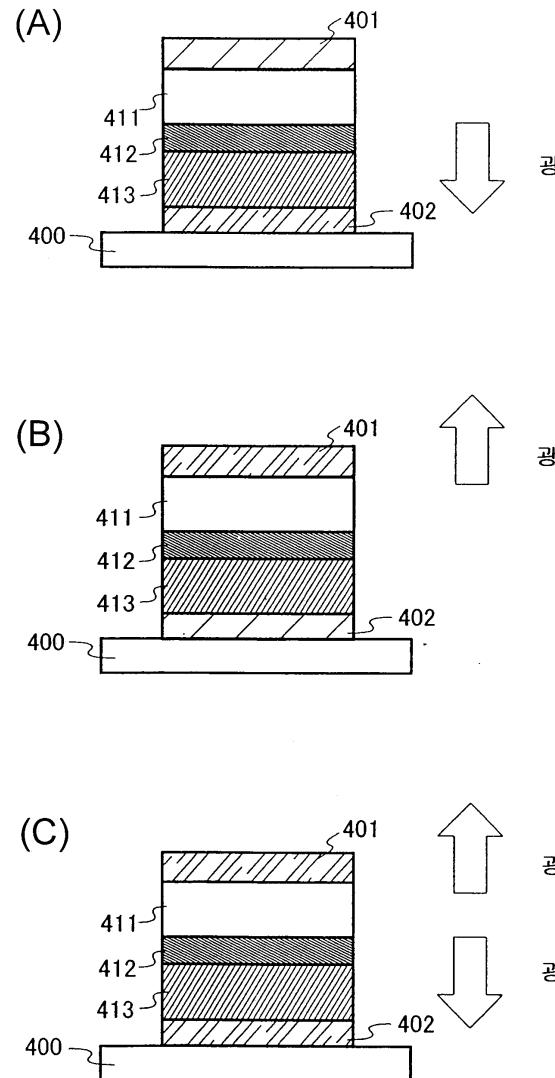
도면4



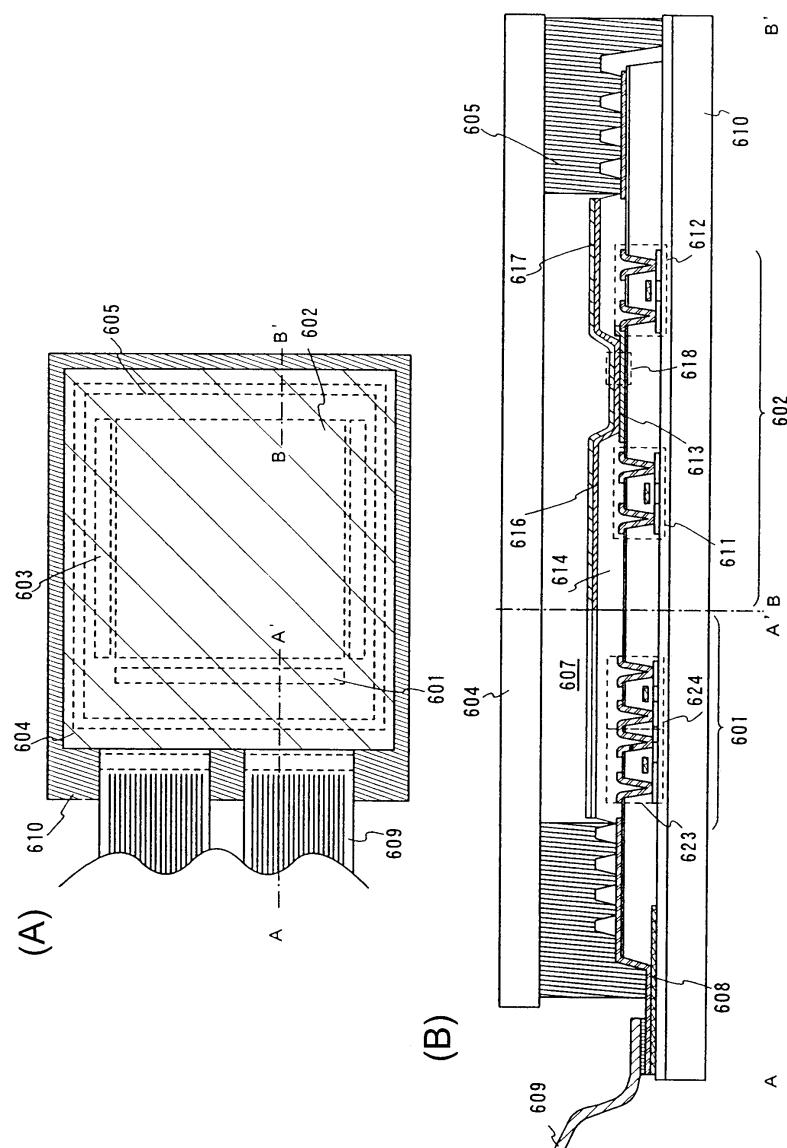
도면5



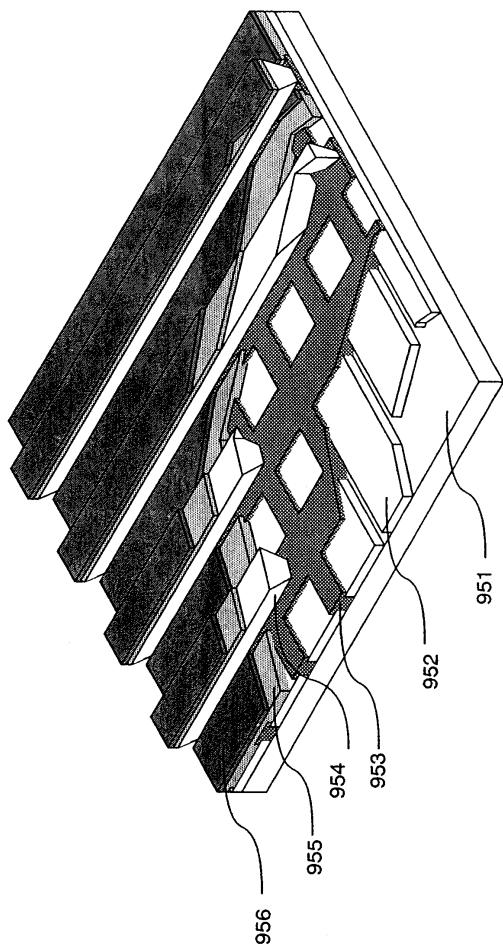
도면6



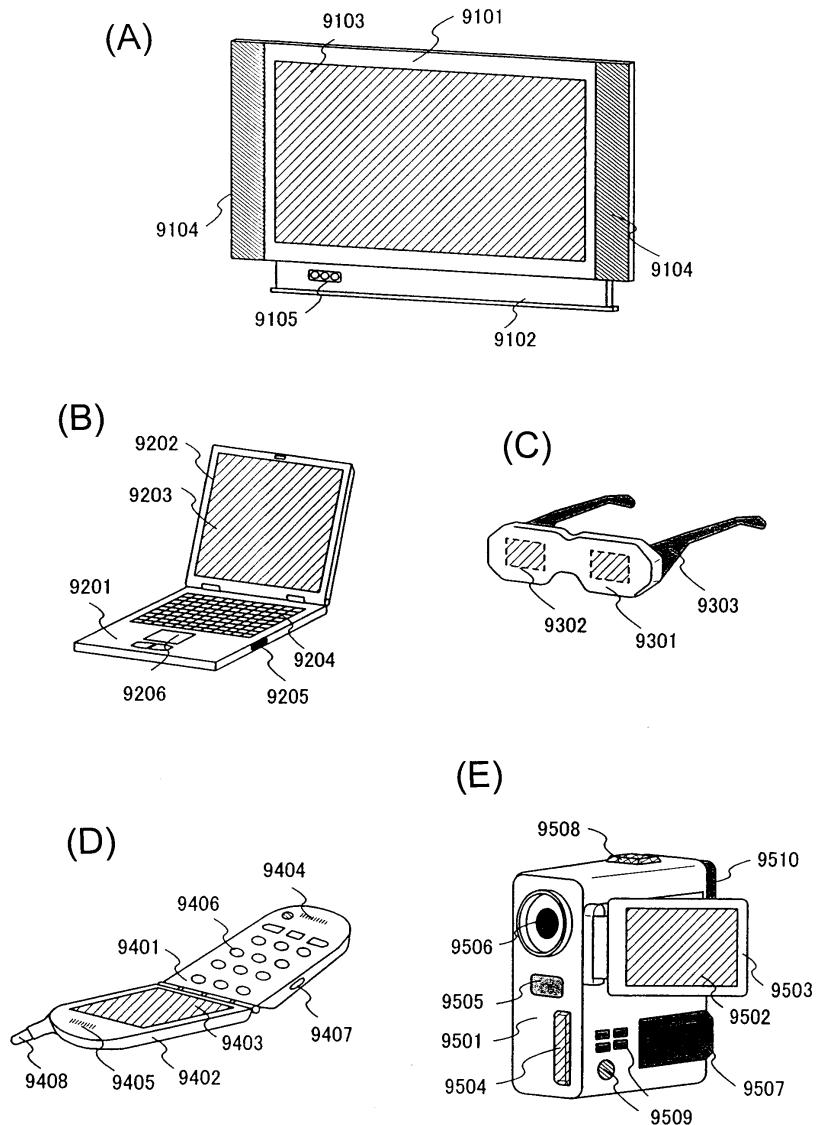
도면7



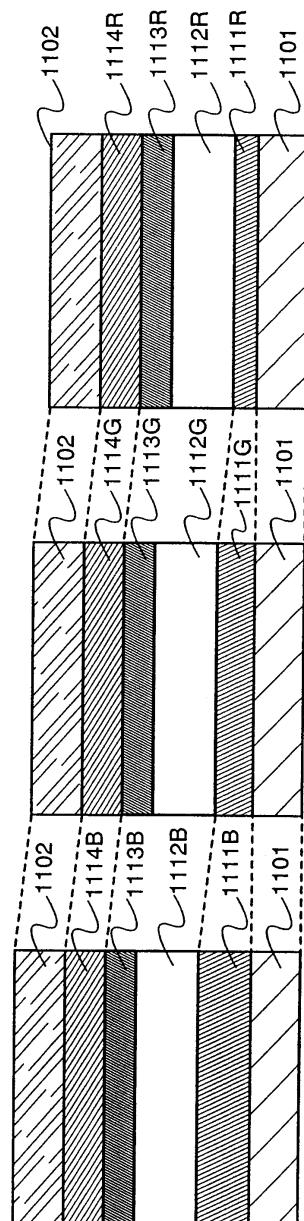
도면8



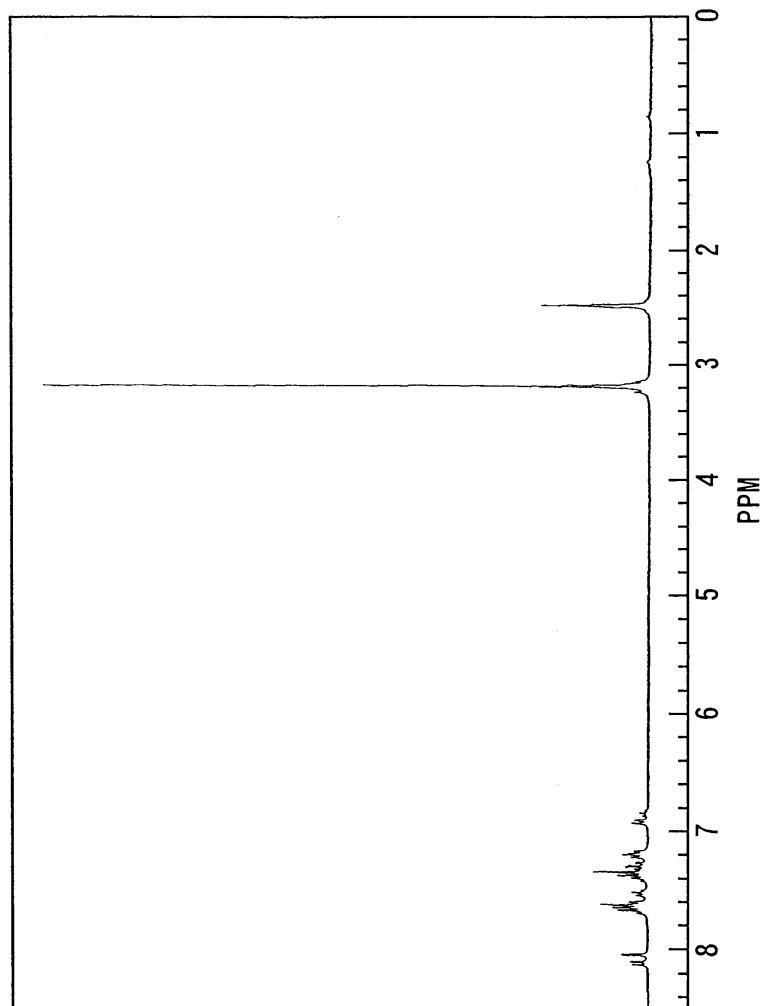
도면9



도면10

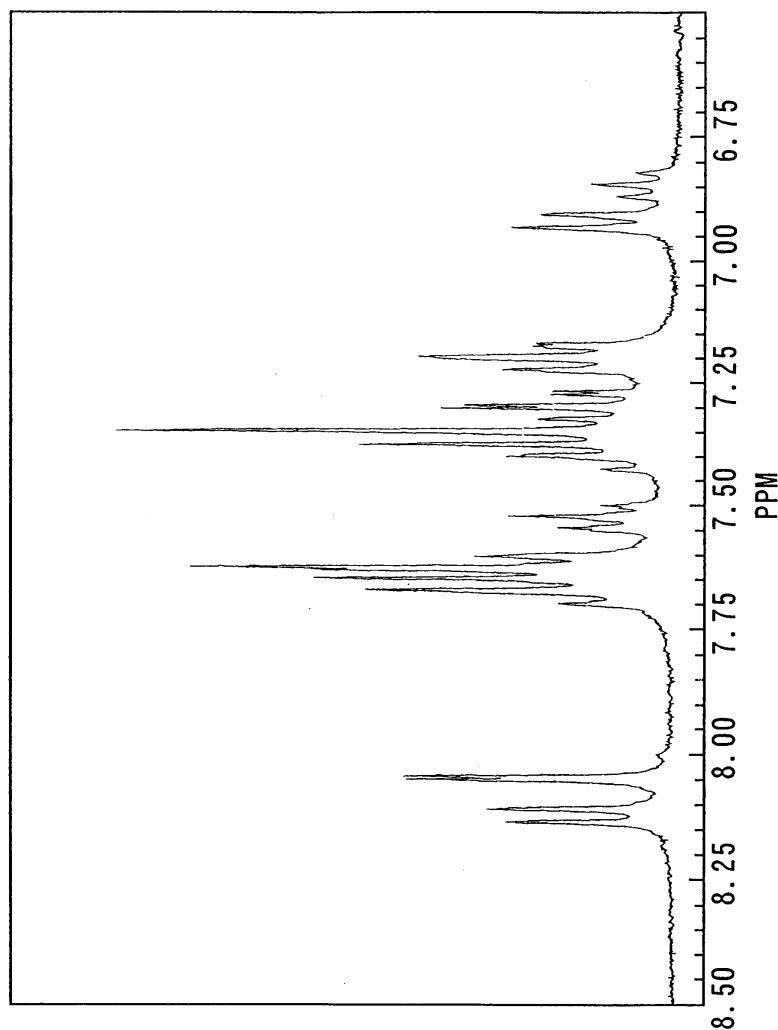


도면11



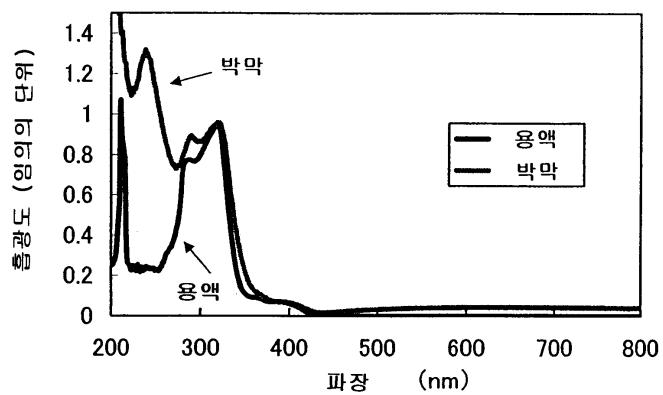
(설명 참조) 도면

도면12

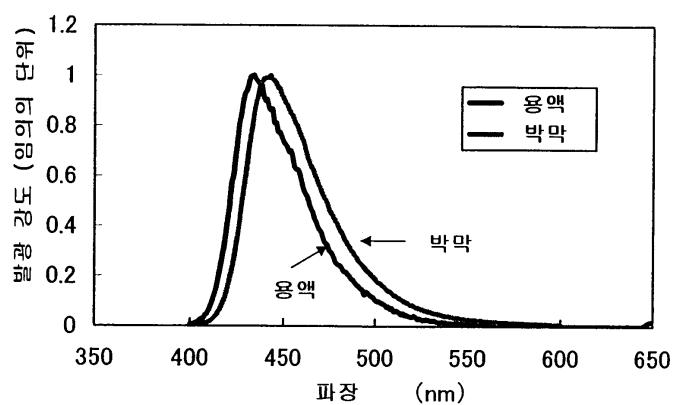


도면 12 (NMR 스펙트럼)

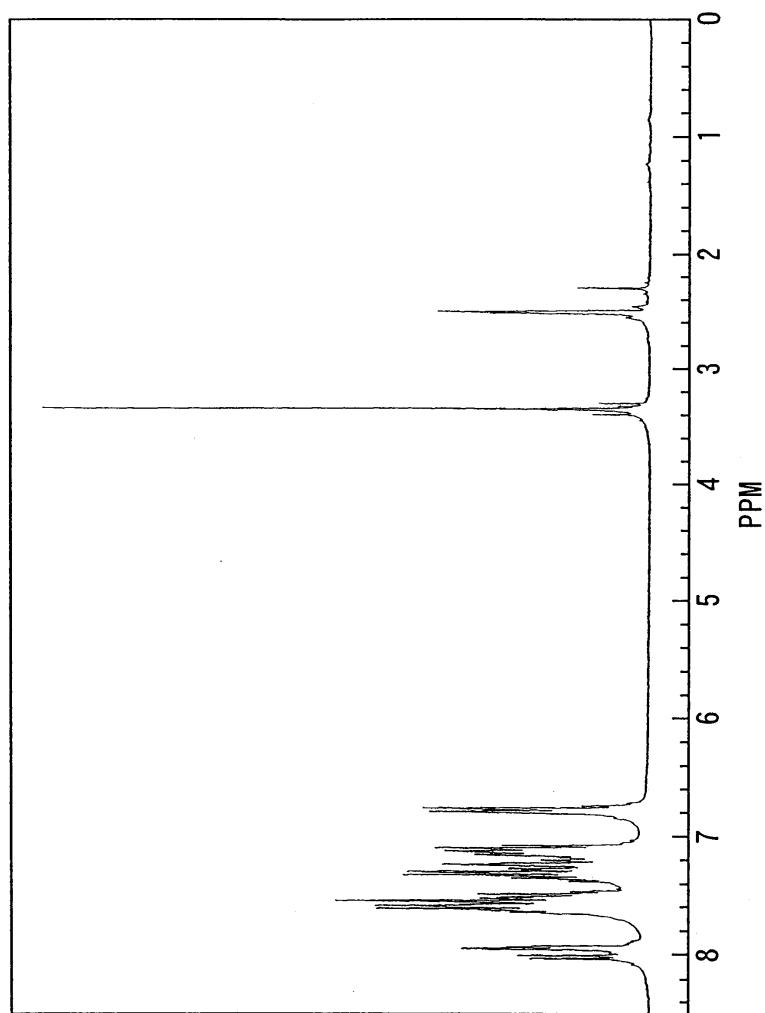
도면13



도면14

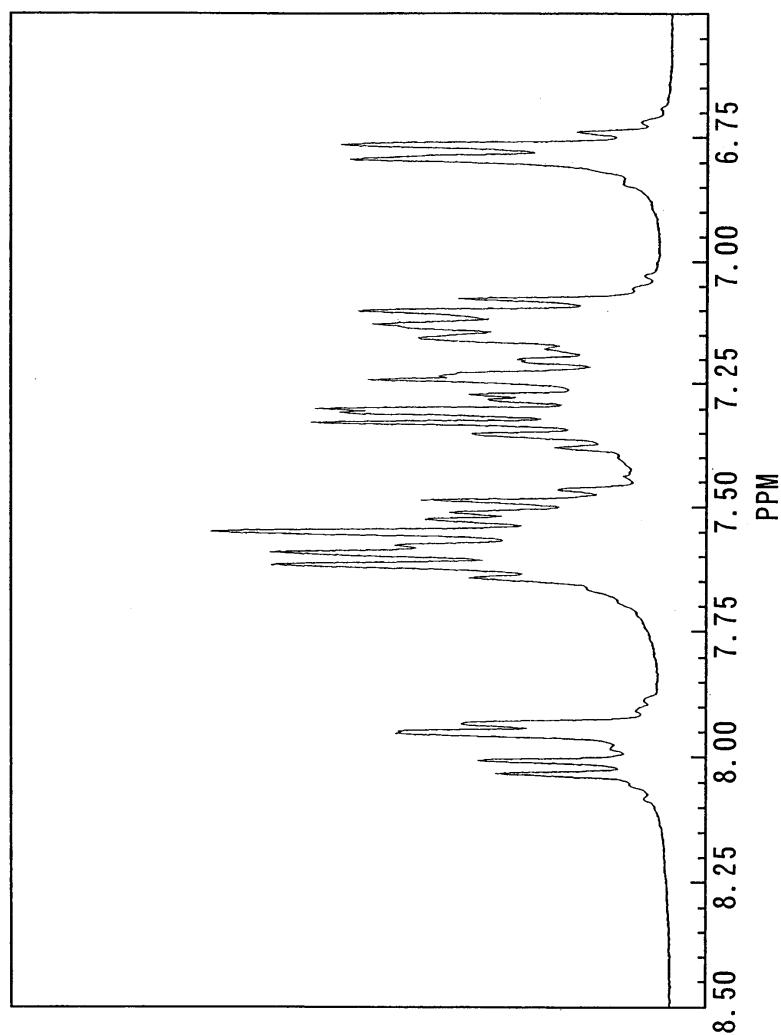


도면15



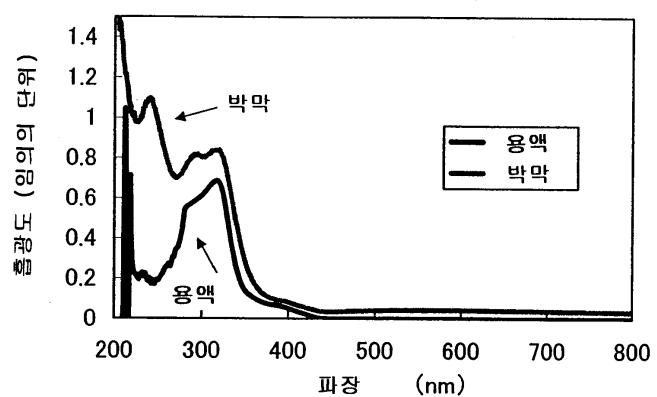
(100 100) 5 5

도면16

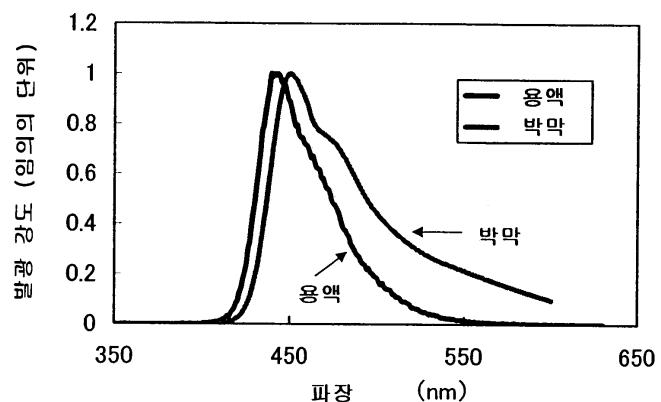


(168 169 170) 5 2

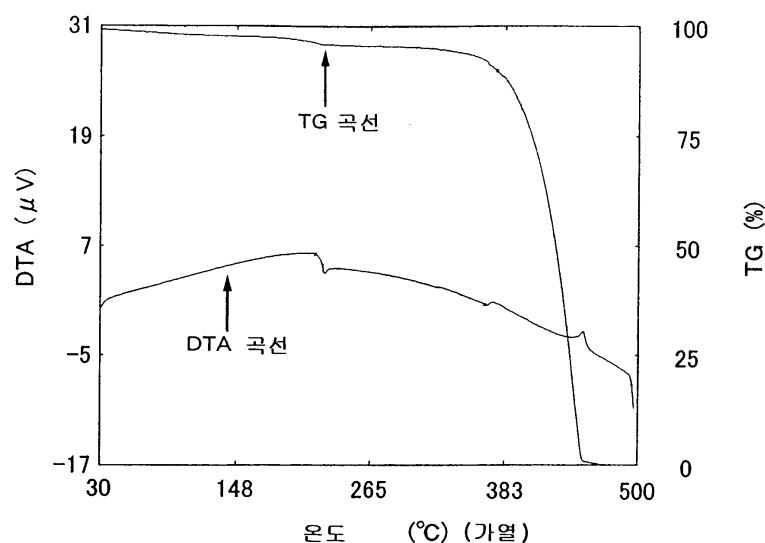
도면17



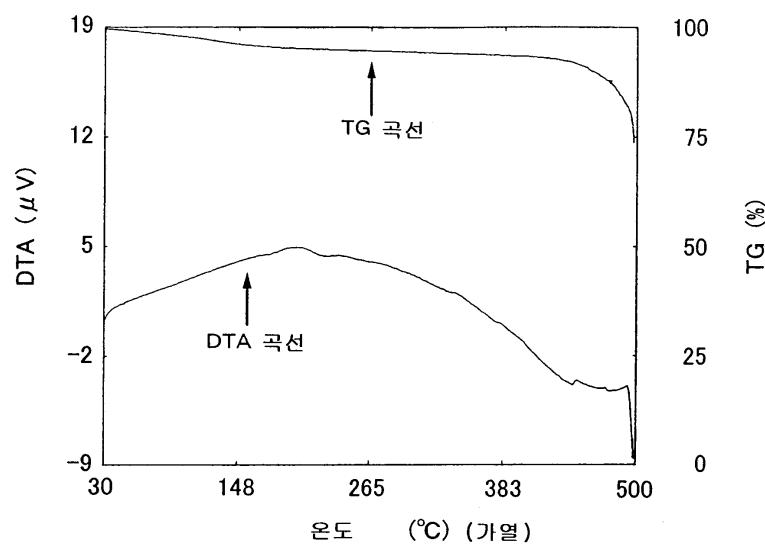
도면18



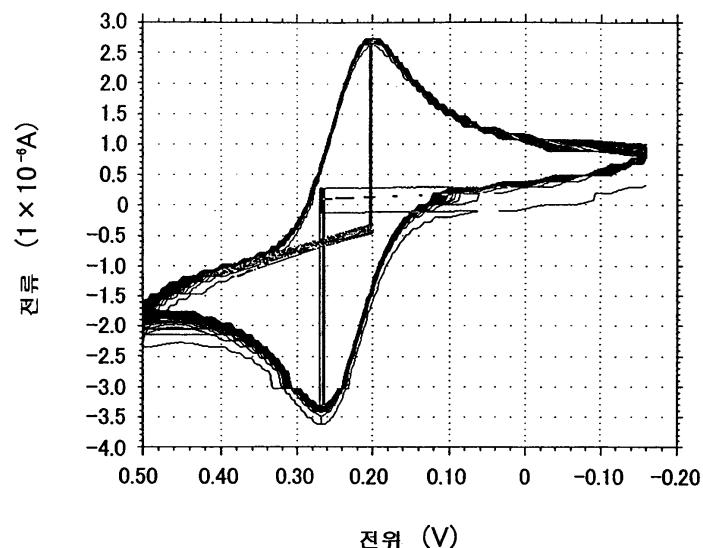
도면19



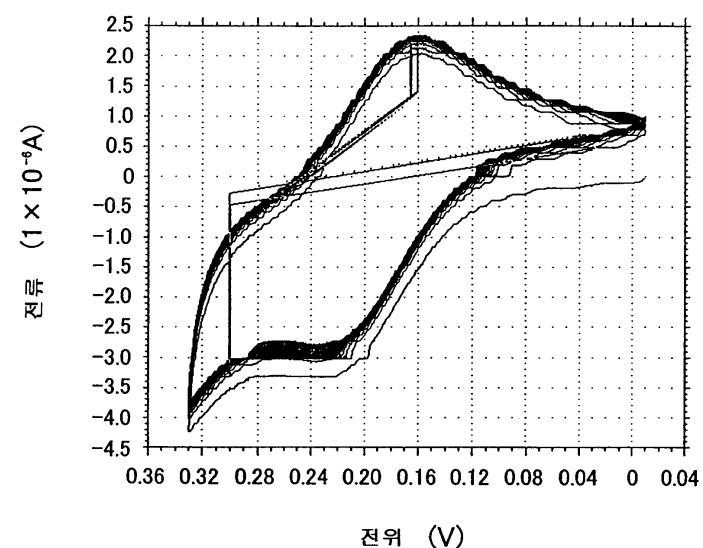
도면20



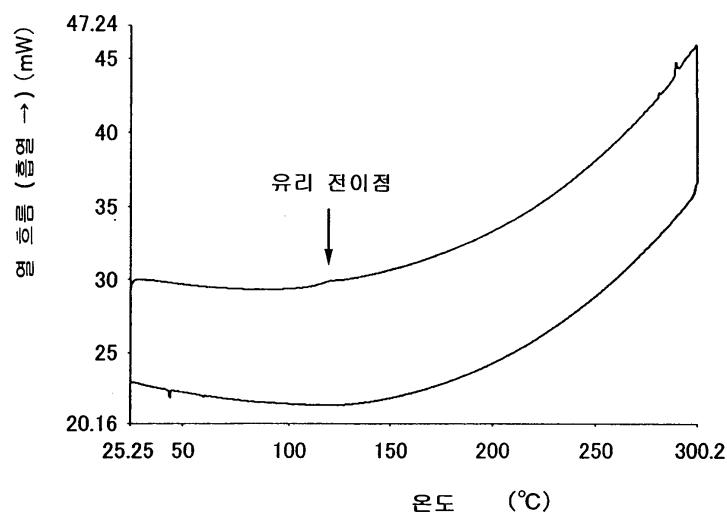
도면21



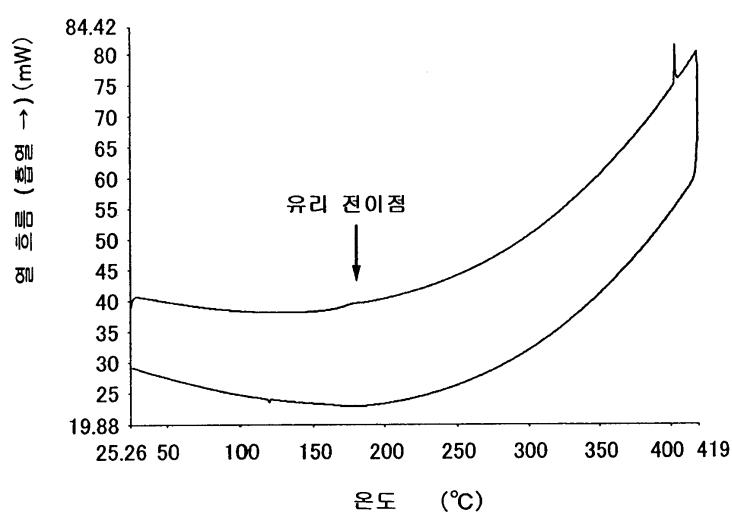
도면22



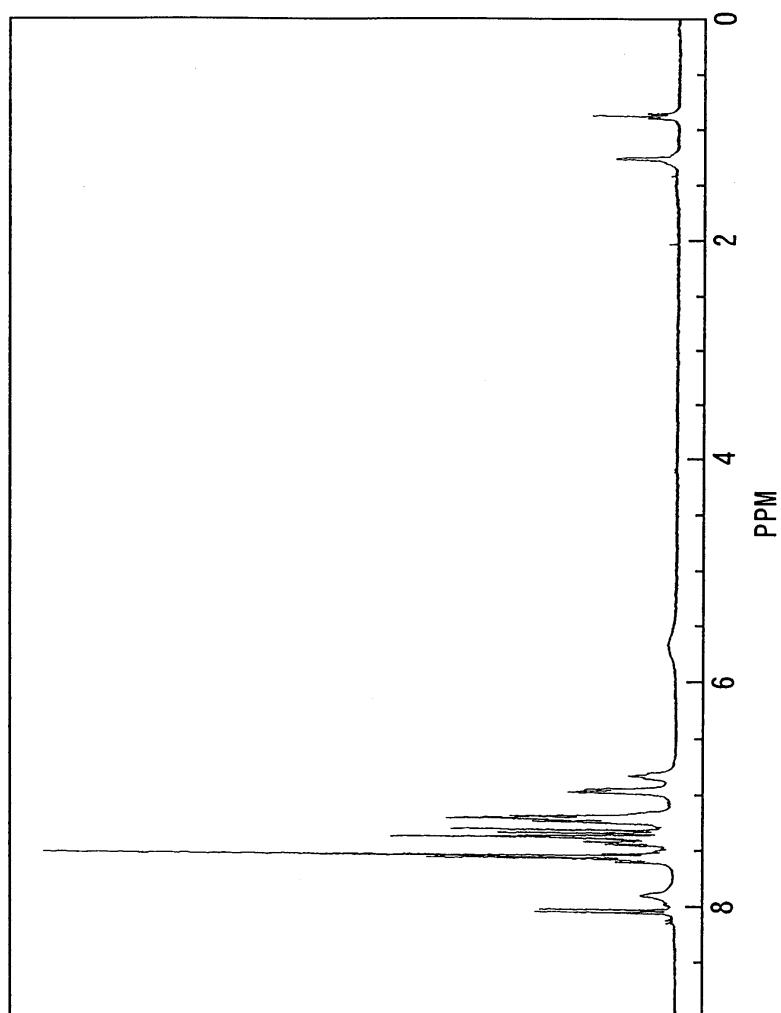
도면23



도면24

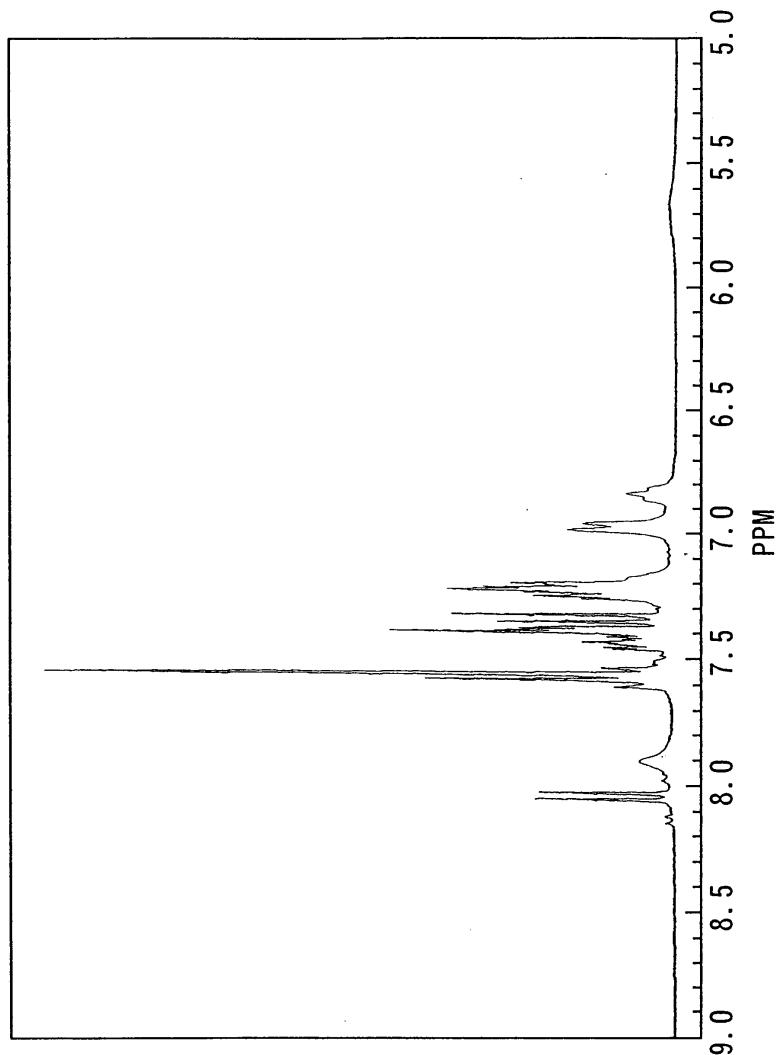


도면25



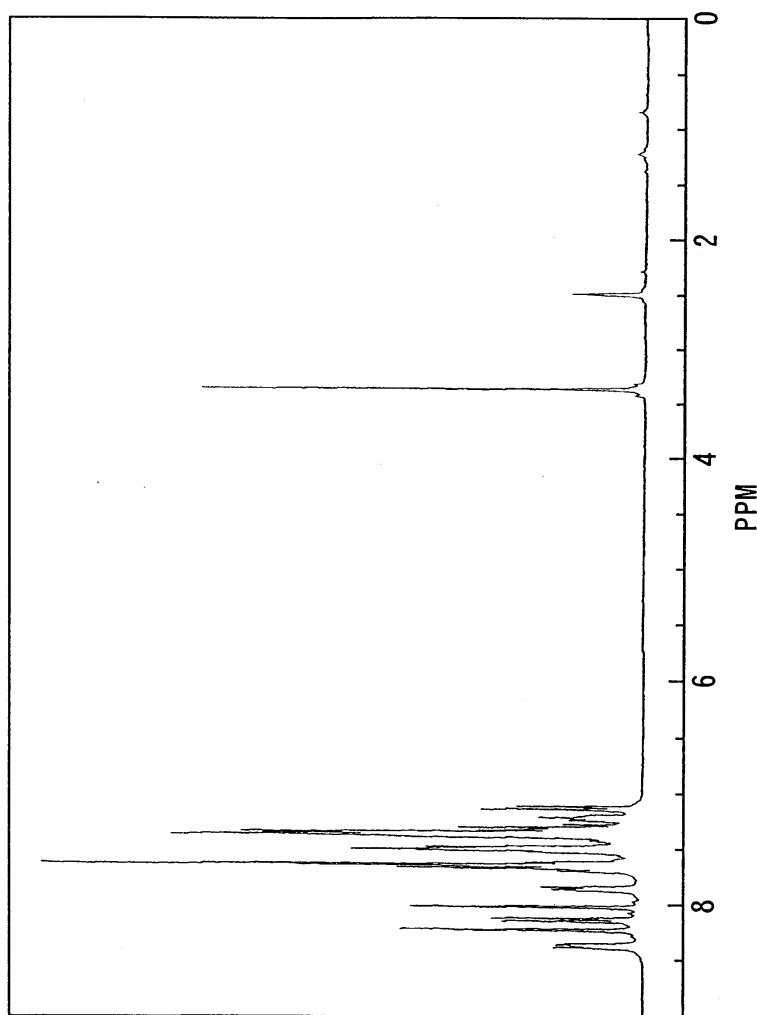
(158 160) 도면

도면26



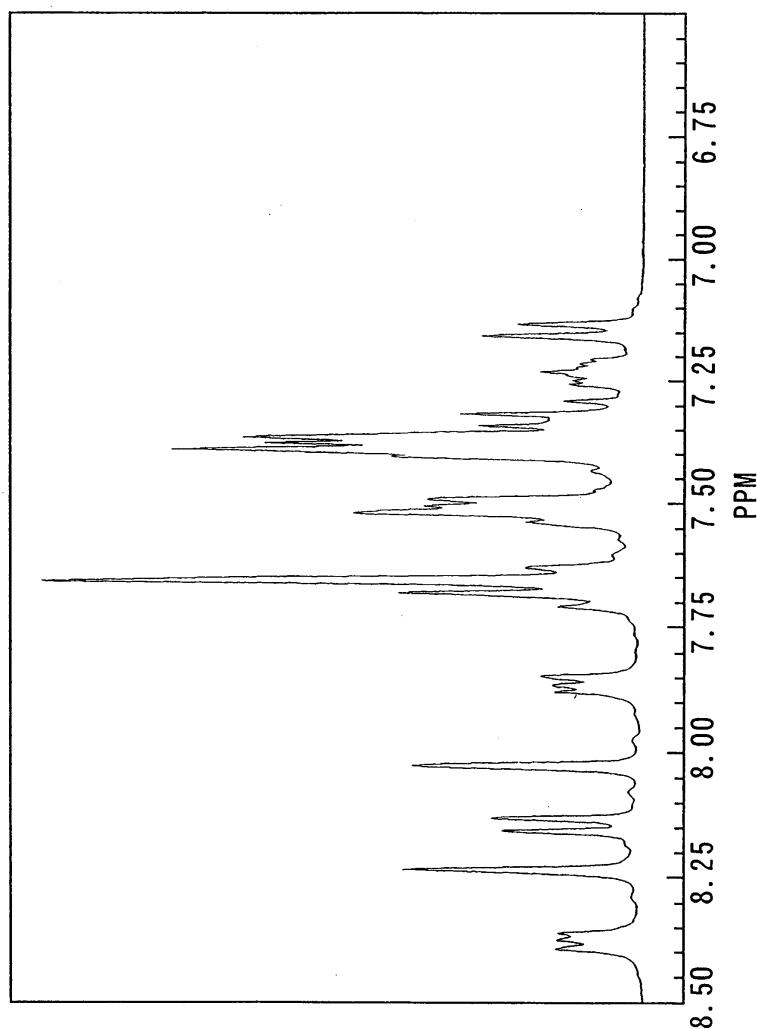
(별첨 10-10) 도면

도면27



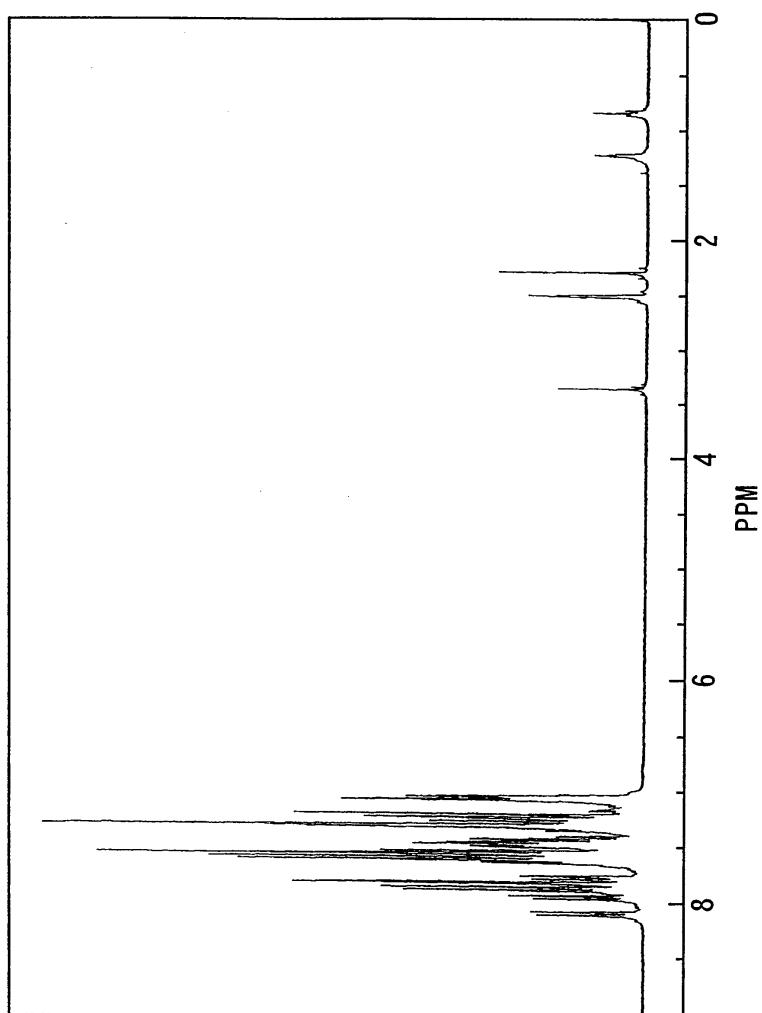
(상세 내용은) 5 표

도면28



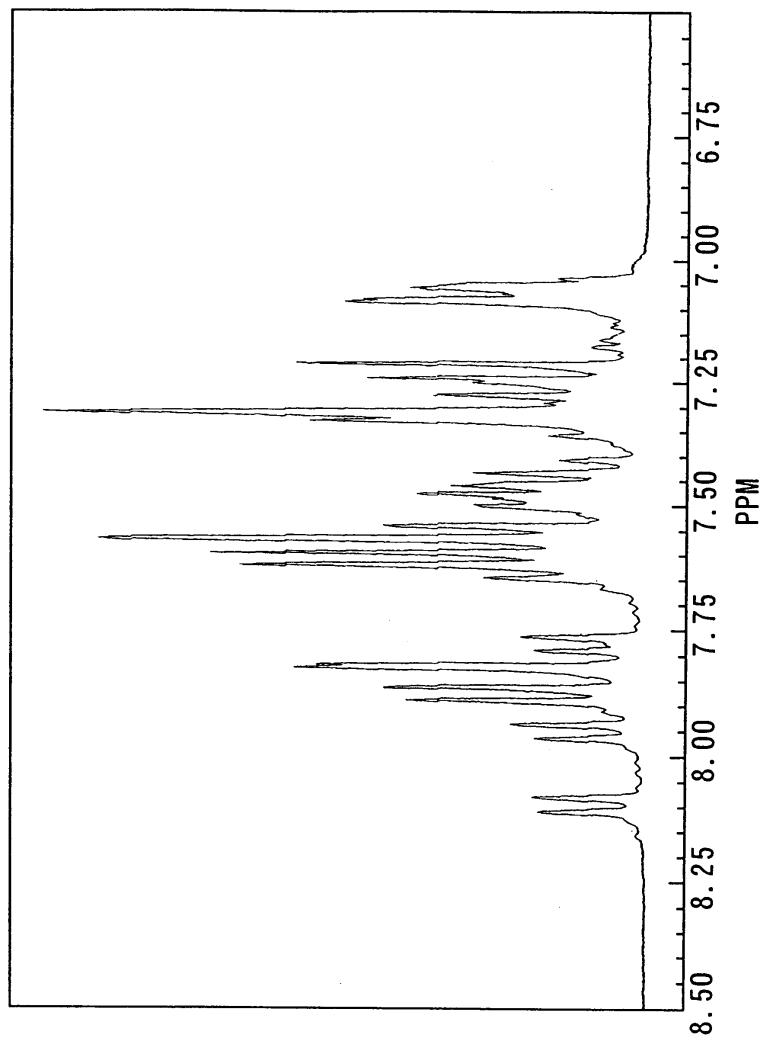
(설명문서) 도면

도면29



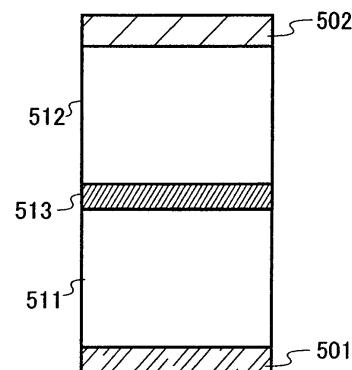
(발표 일자) 2006.06.27

도면30

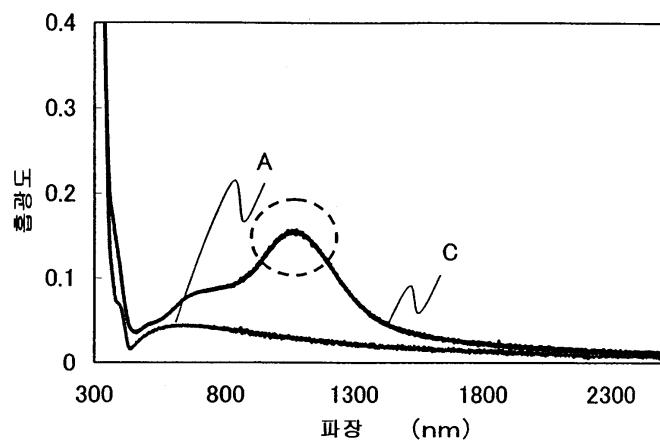


(158 168) 5 8

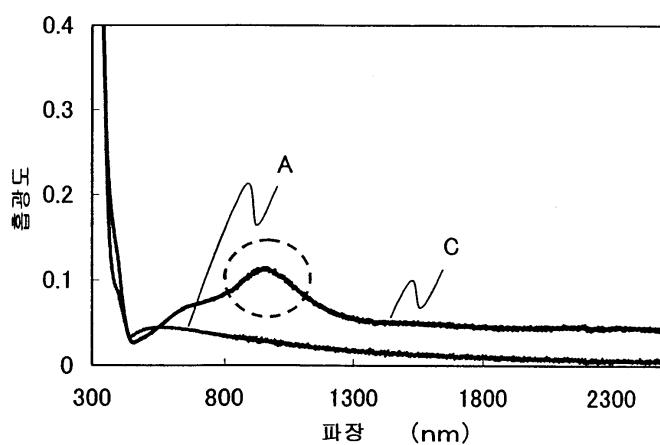
도면31



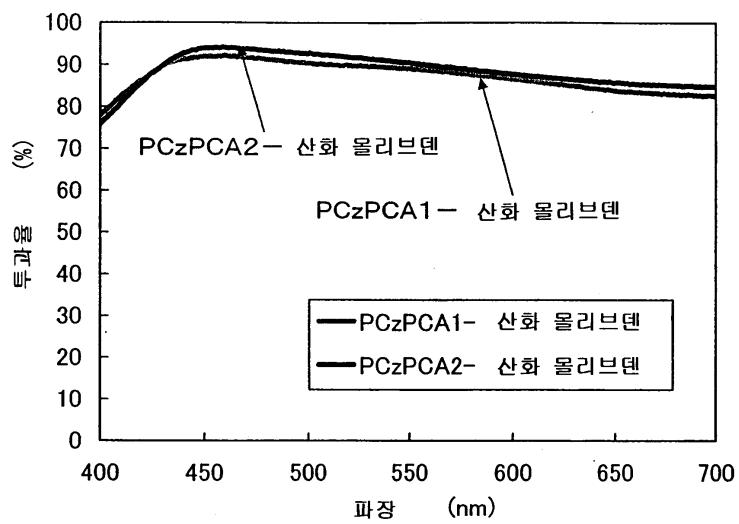
도면32



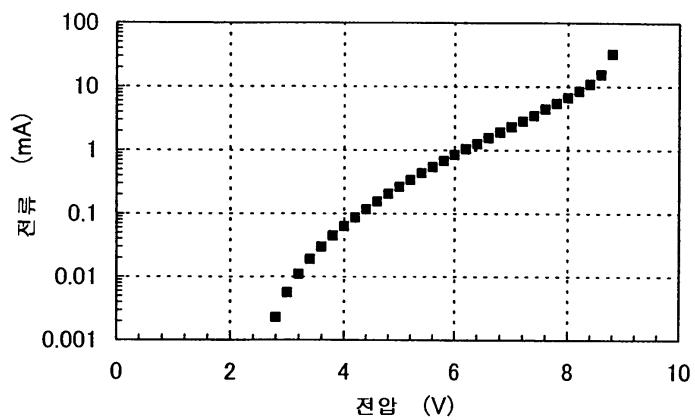
도면33



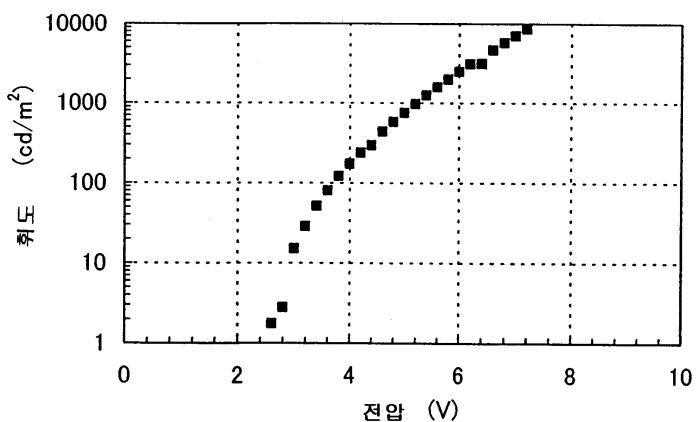
도면34



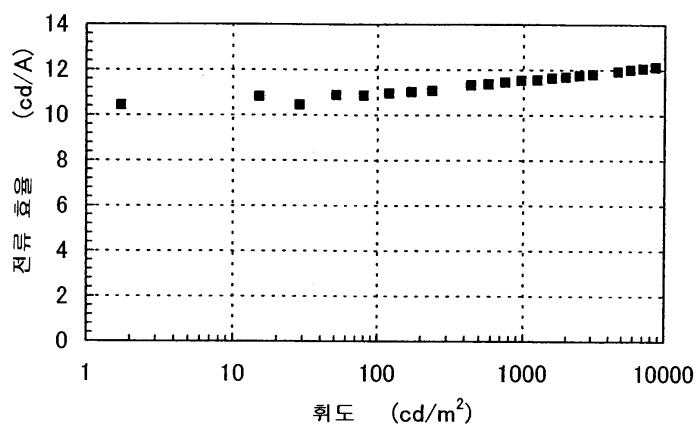
도면35



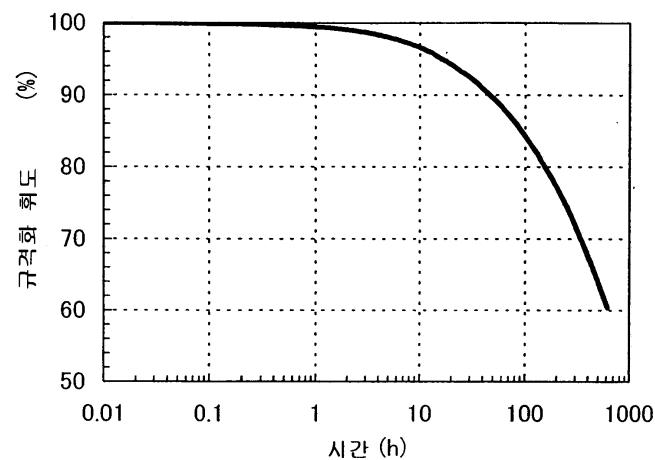
도면36



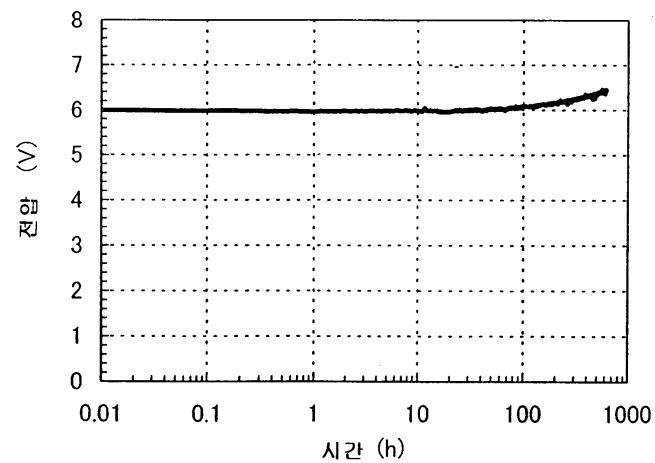
도면37



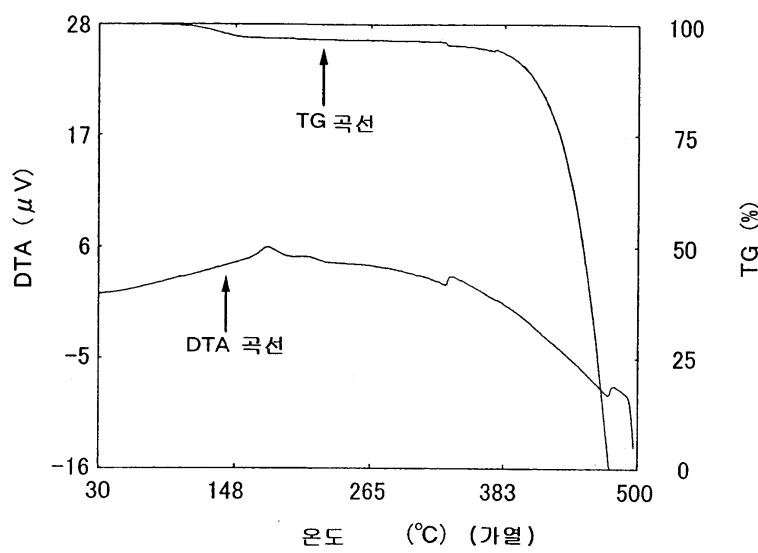
도면38



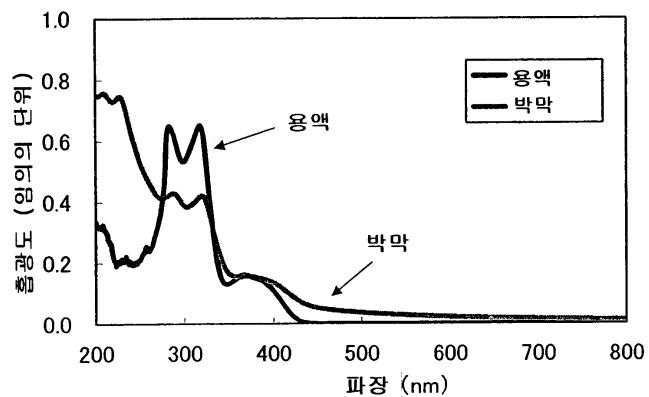
도면39



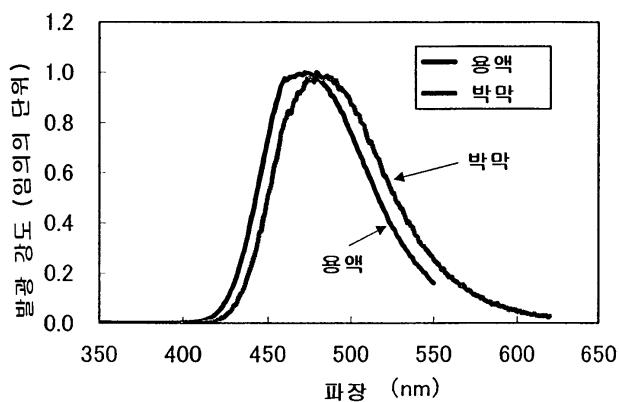
도면40



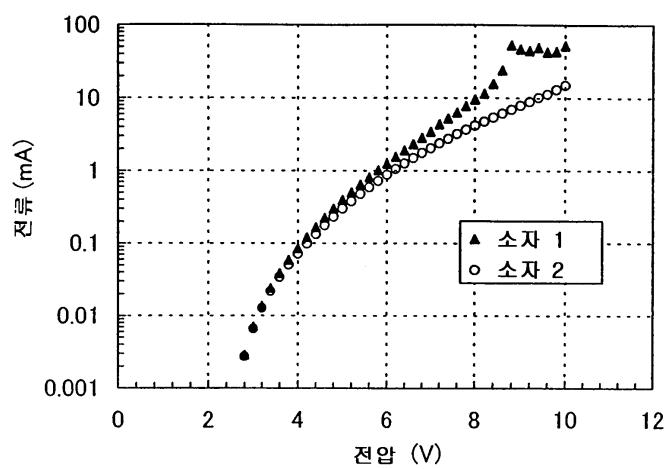
도면41



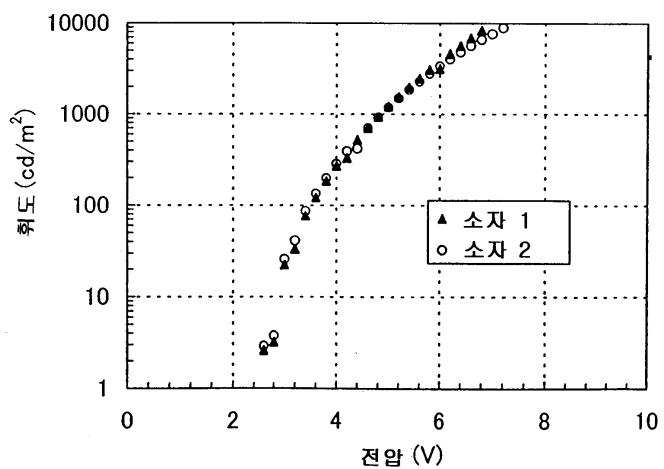
도면42



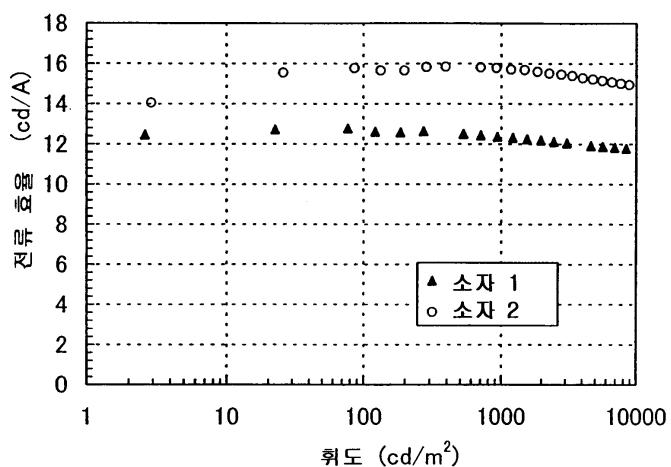
도면43



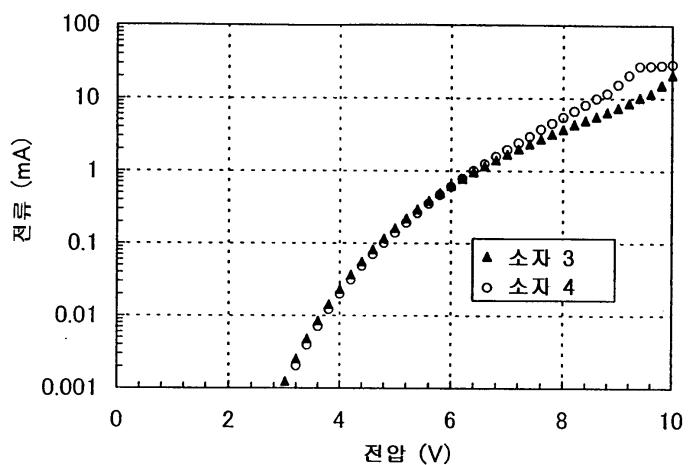
도면44



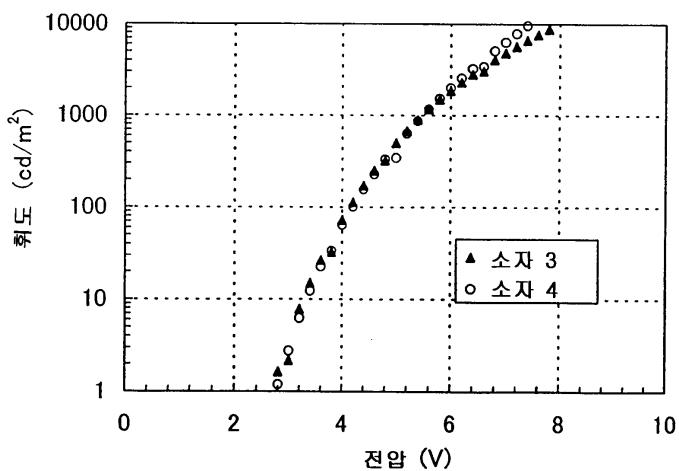
도면45



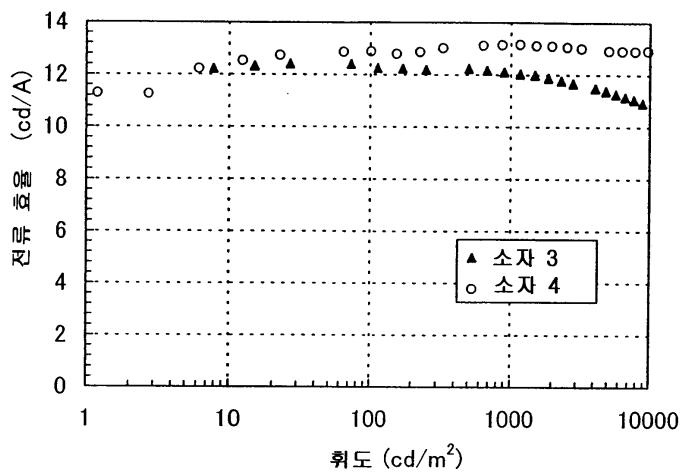
도면46



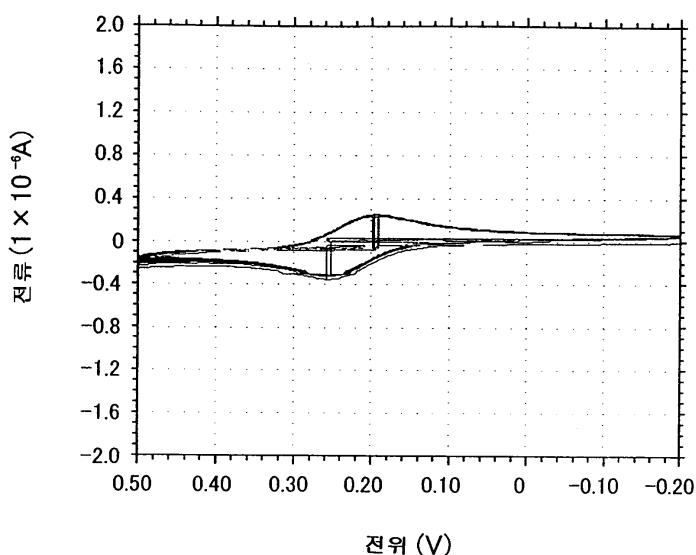
도면47



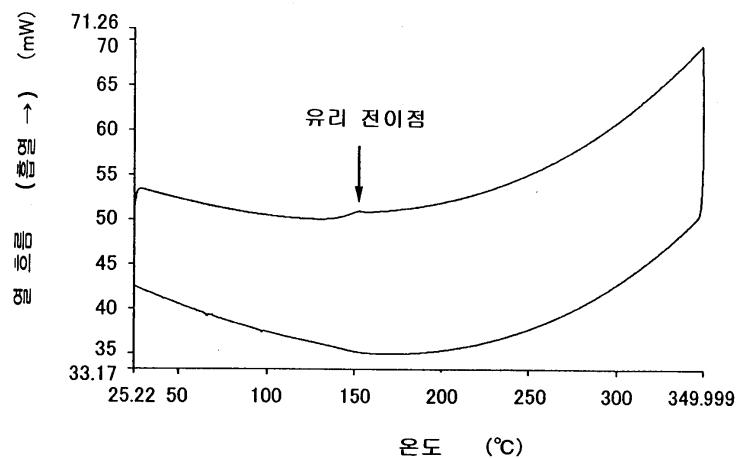
도면48



도면49

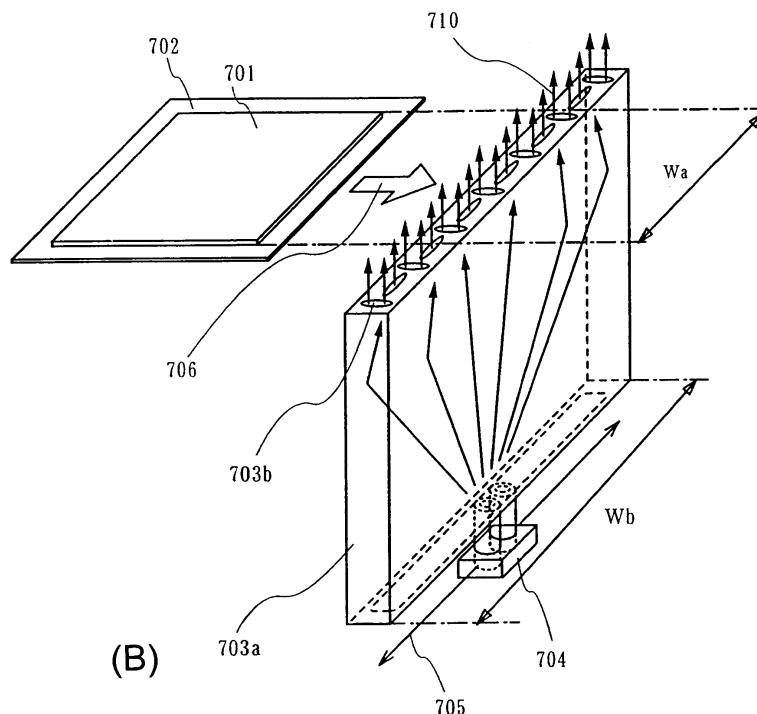


도면50

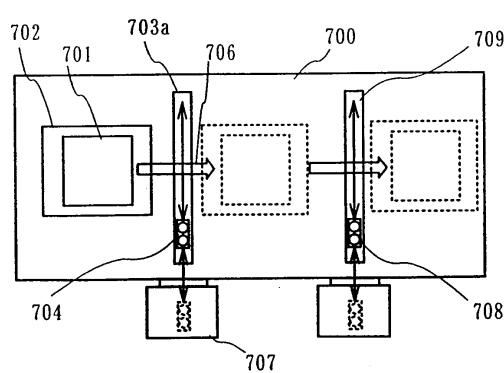


도면51

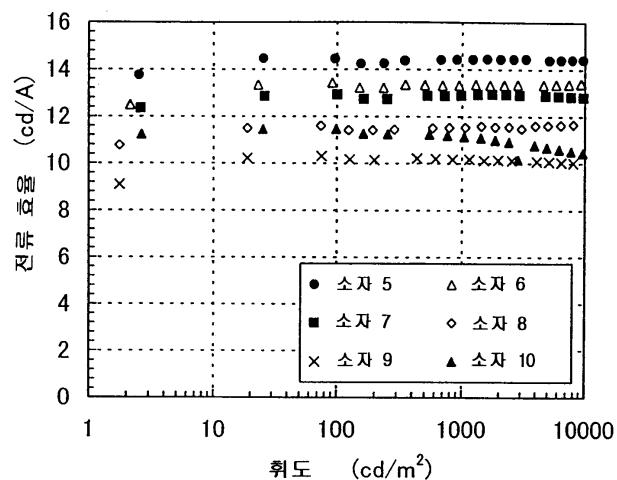
(A)



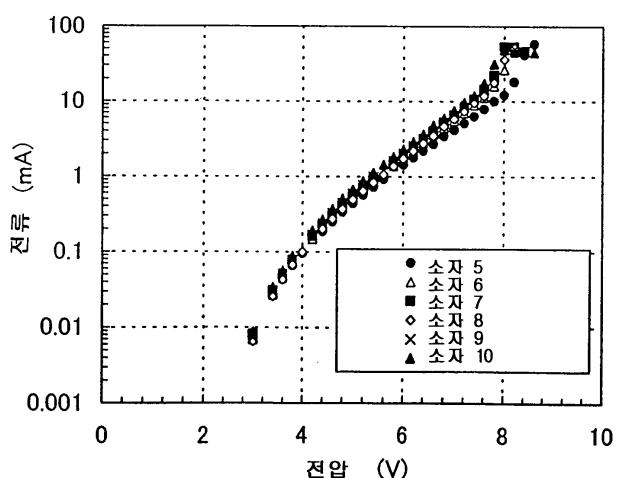
(B)



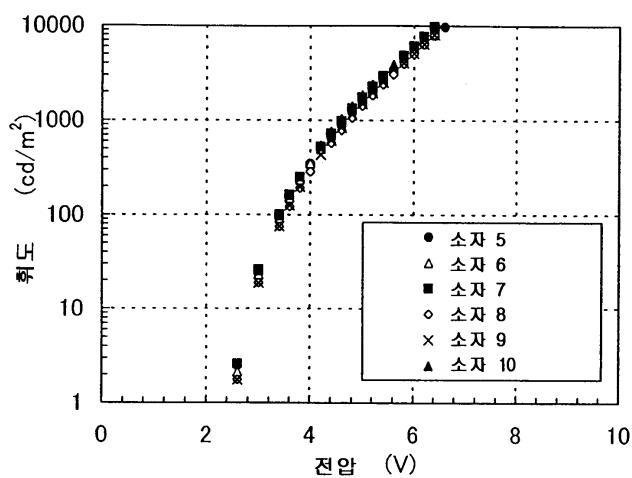
도면52



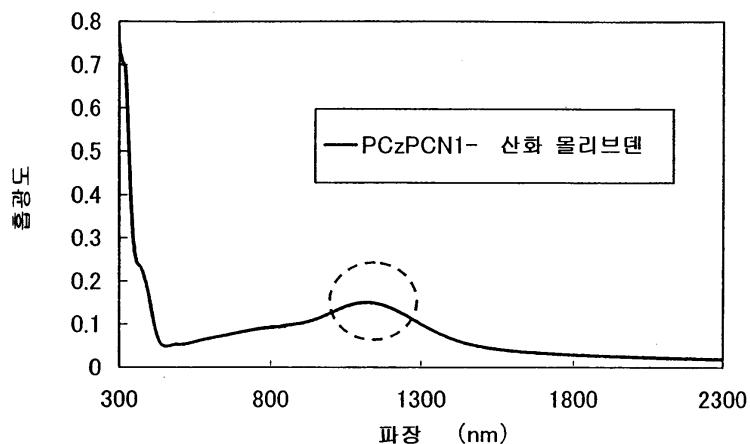
도면53



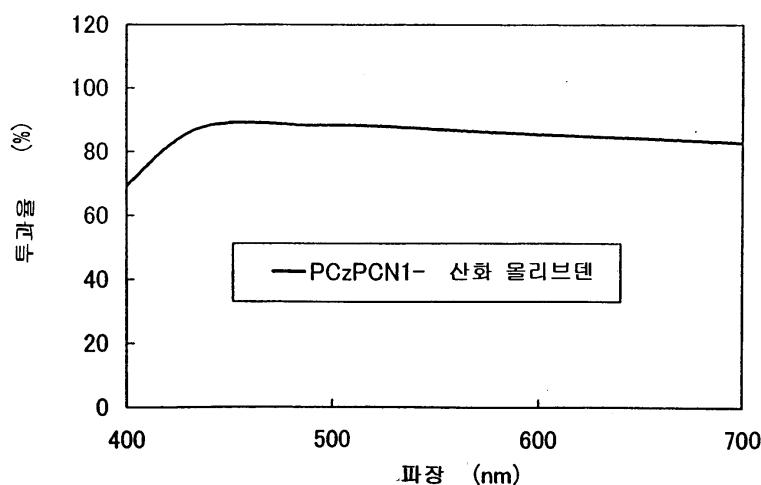
도면54



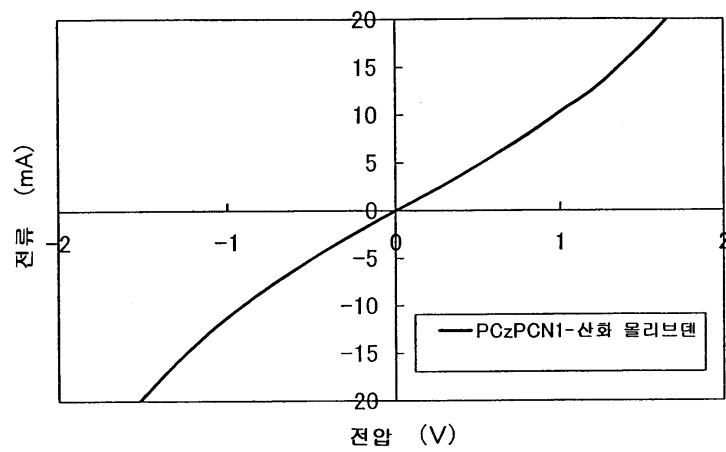
도면55



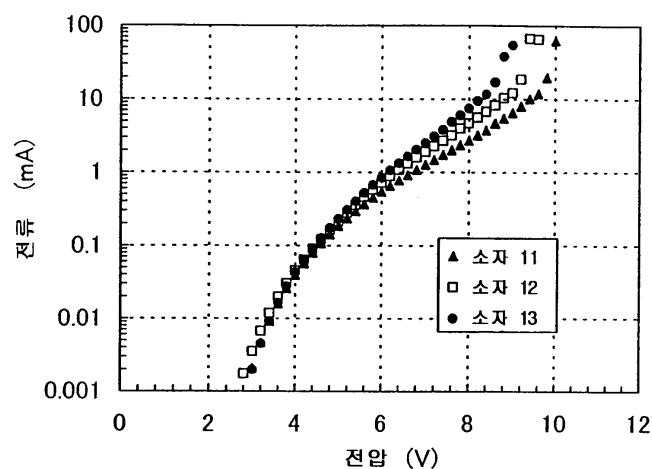
도면56



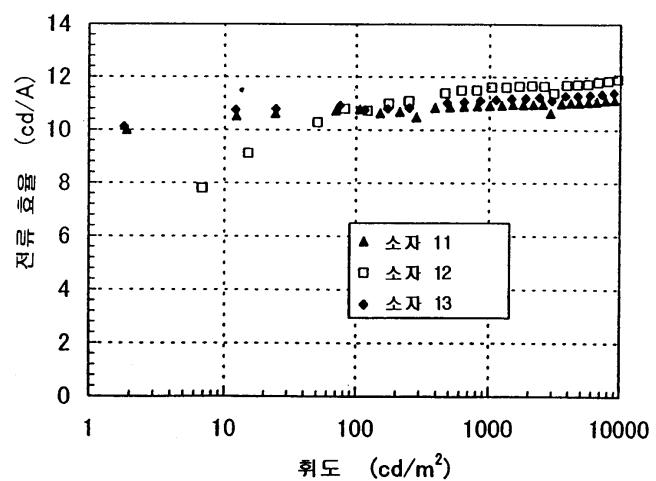
도면57



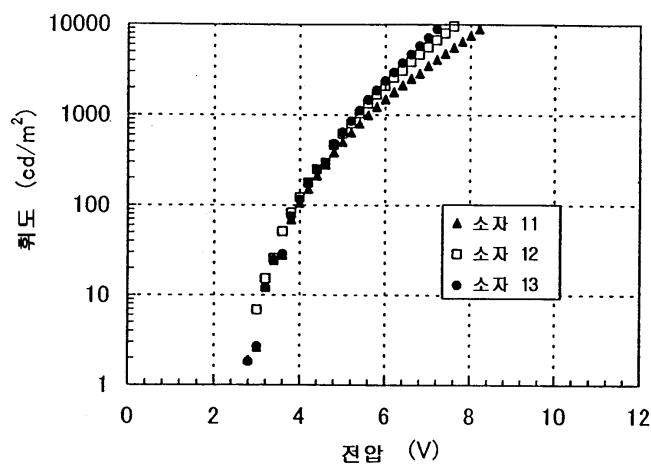
도면58



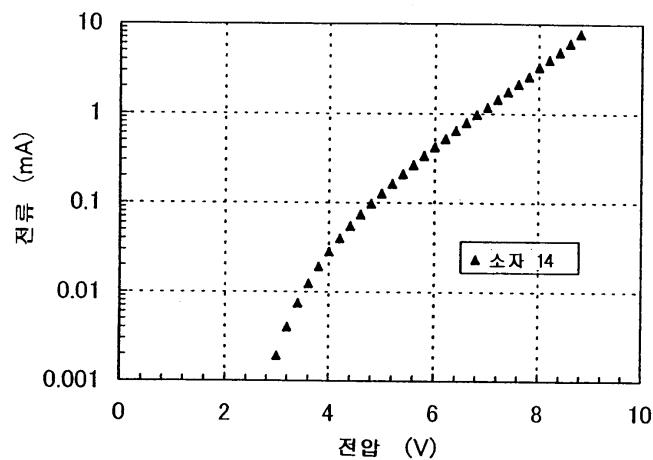
도면59



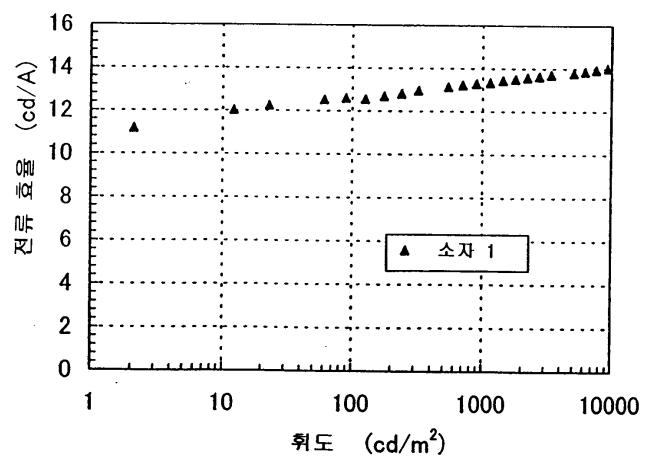
도면60



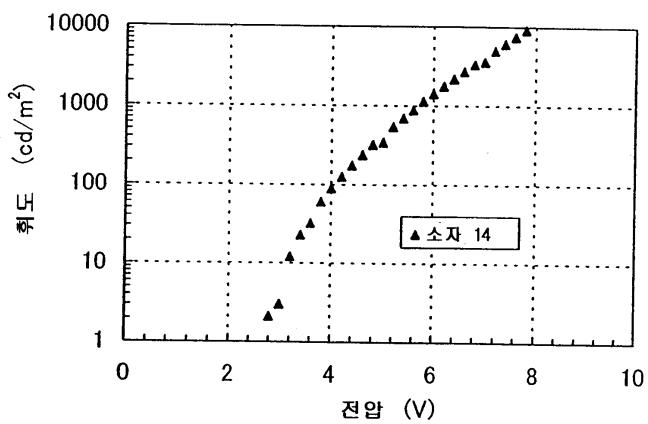
도면61



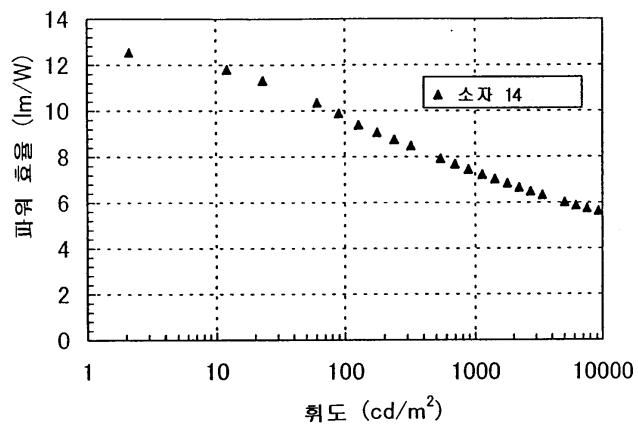
도면62



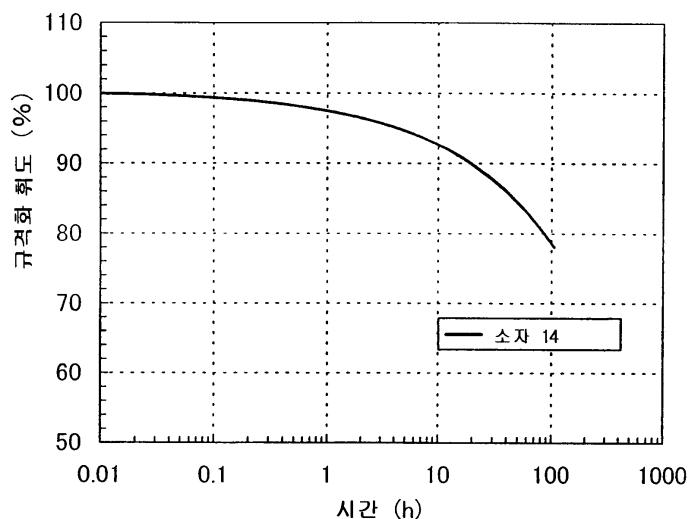
도면63



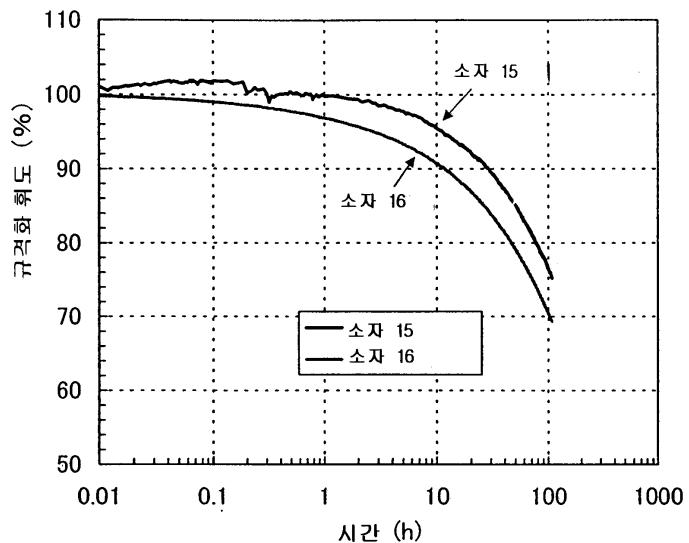
도면64



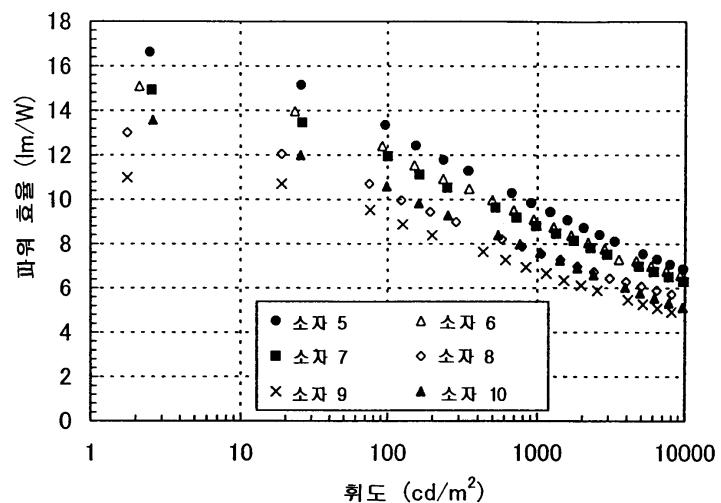
도면65



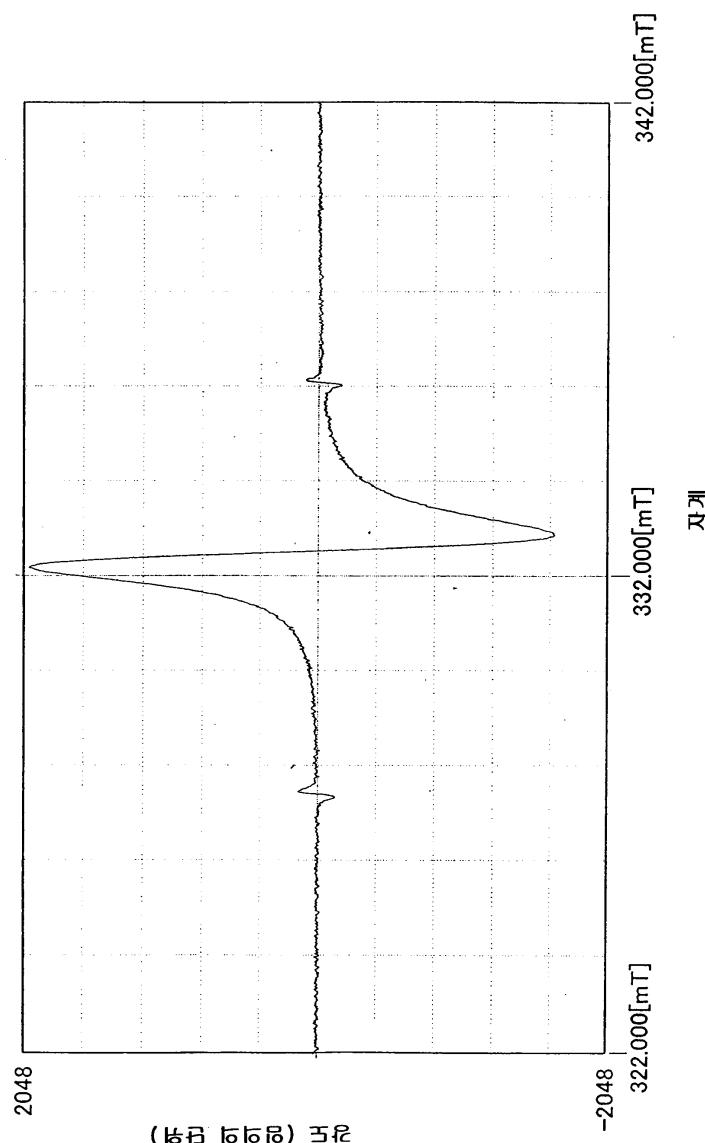
도면66



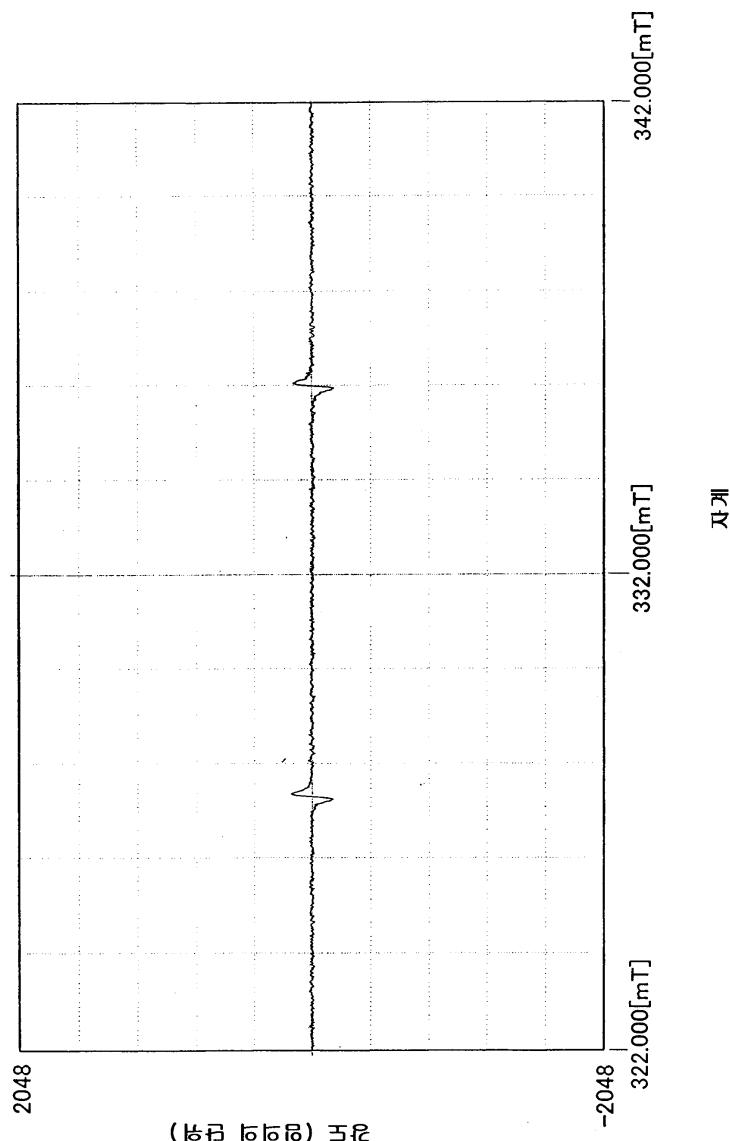
도면67



도면68

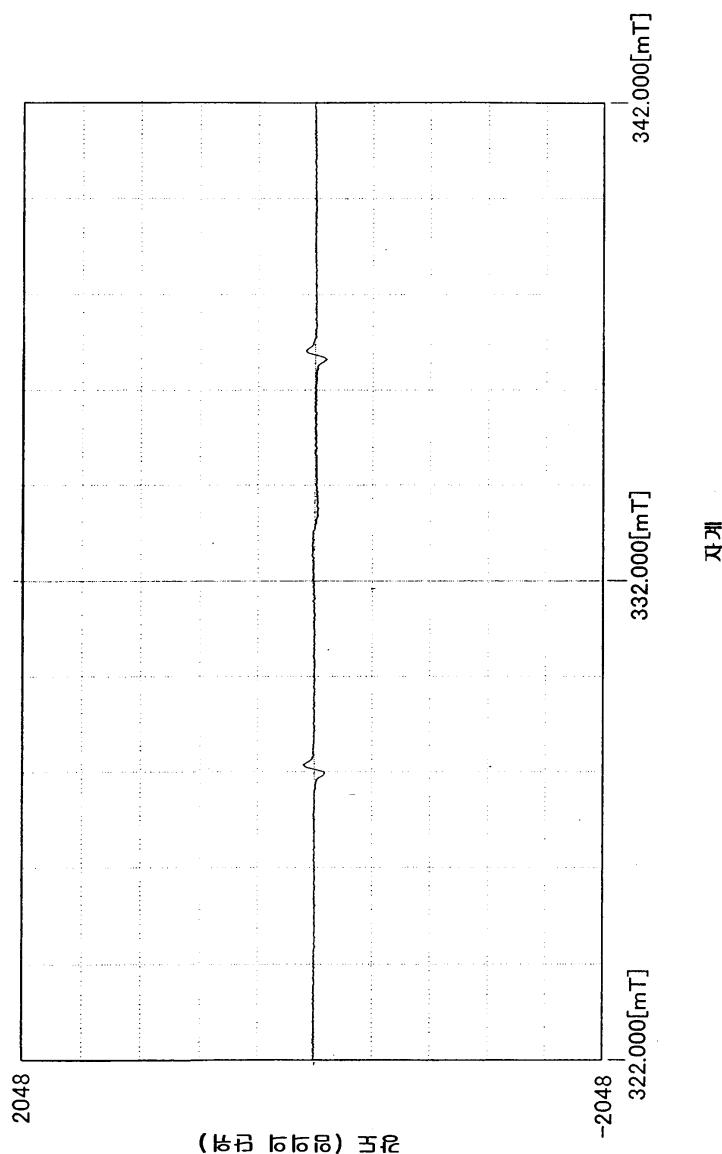


도면69

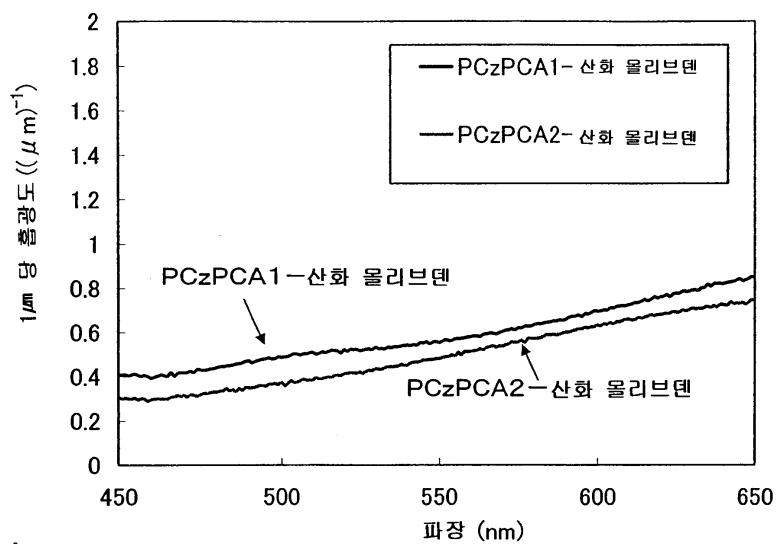


자개

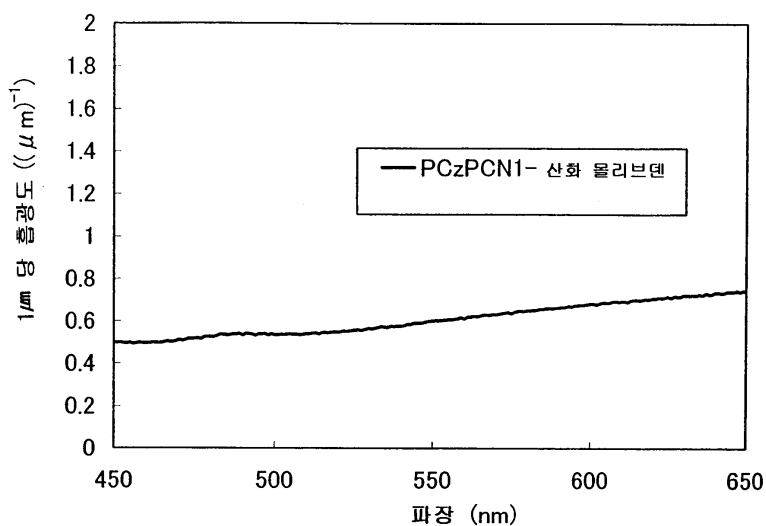
도면70



도면71

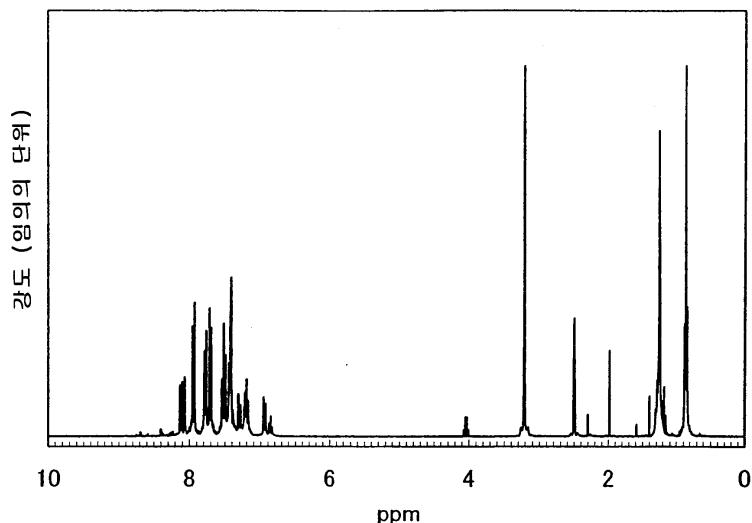


도면72

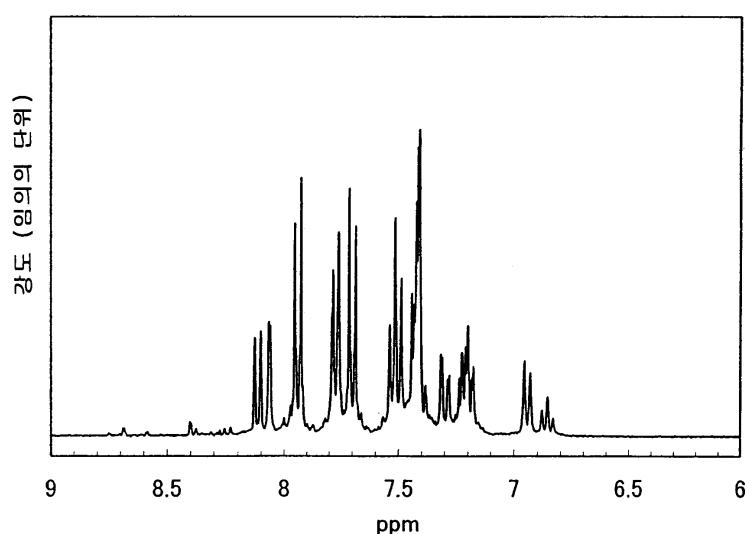


도면73

(A)

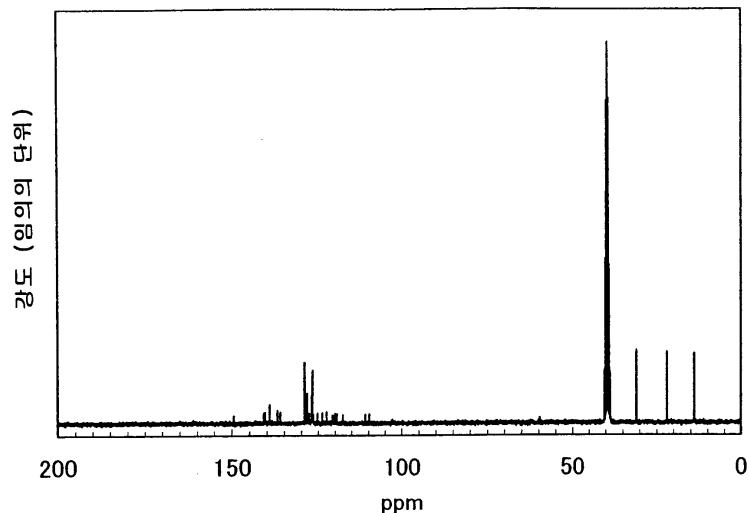


(B)

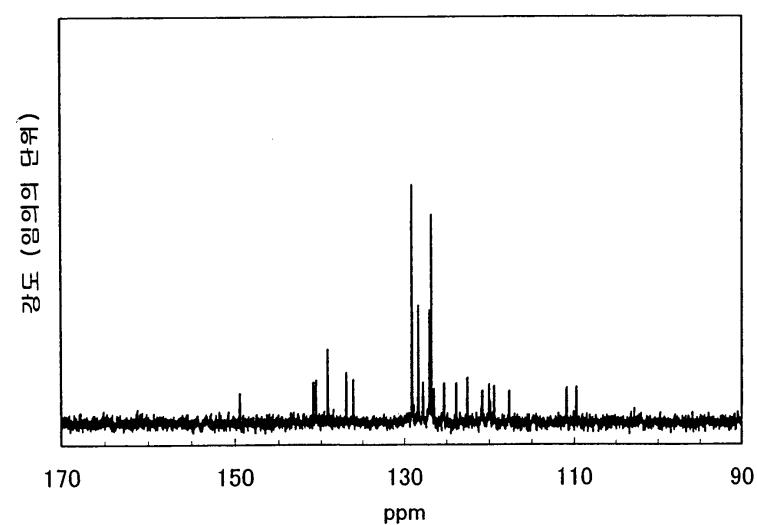


도면74

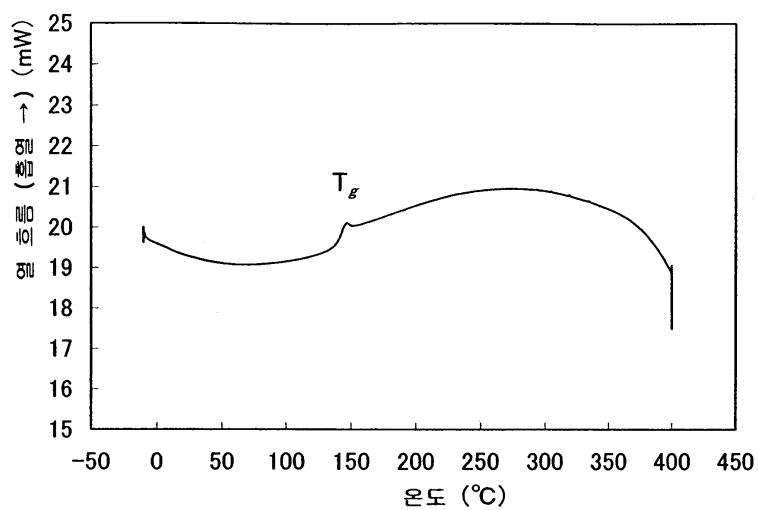
(A)



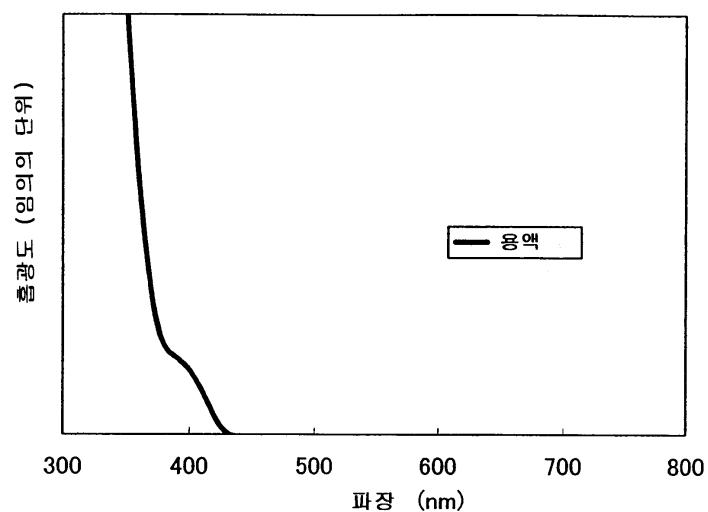
(B)



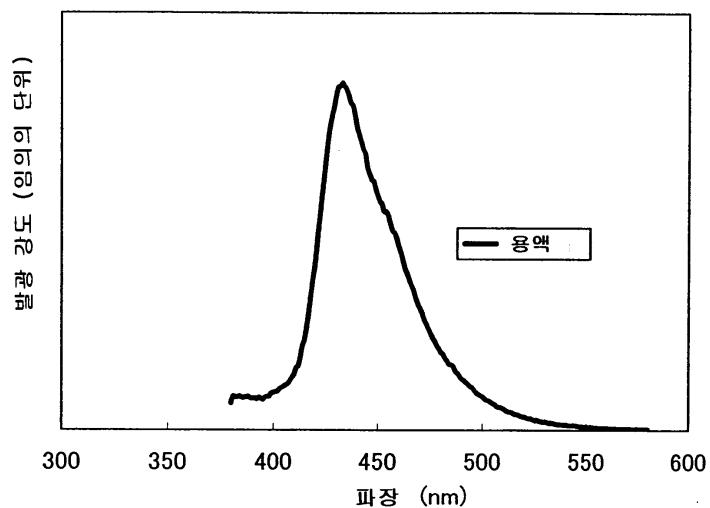
도면75



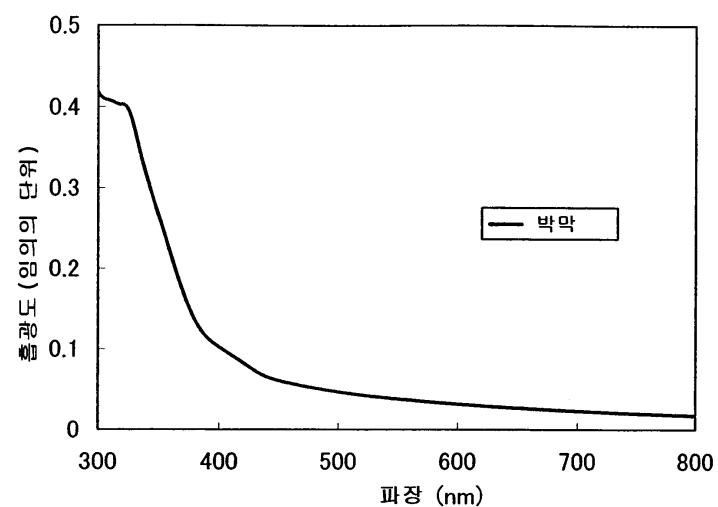
도면76



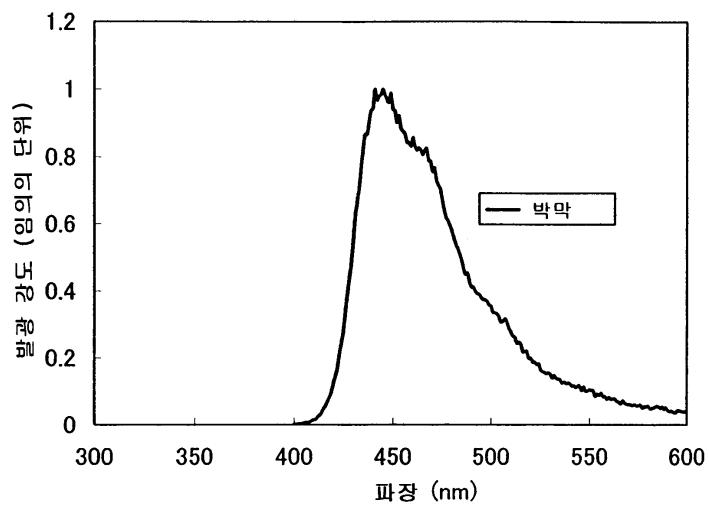
도면77



도면78

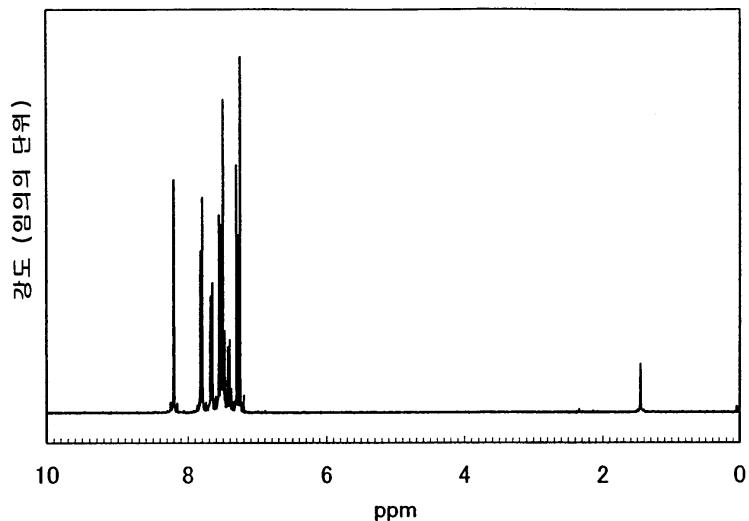


도면79

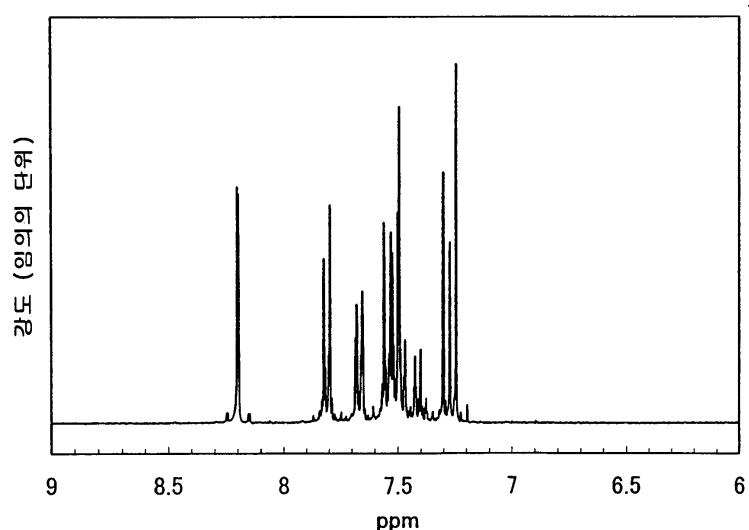


도면80

(A)

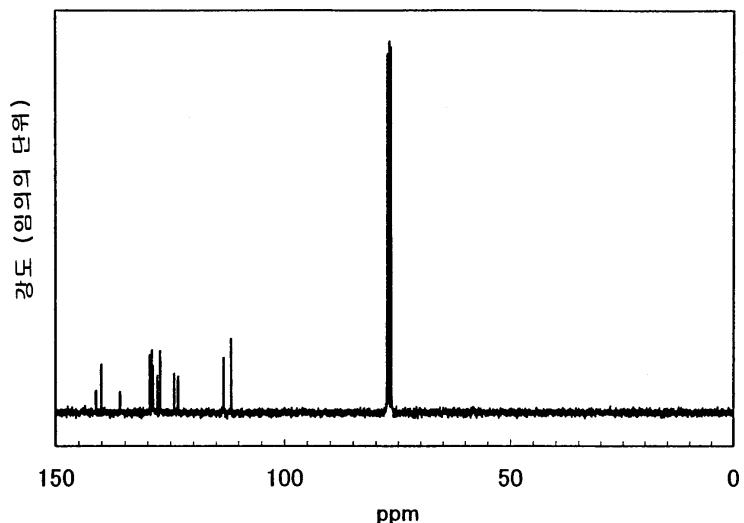


(B)

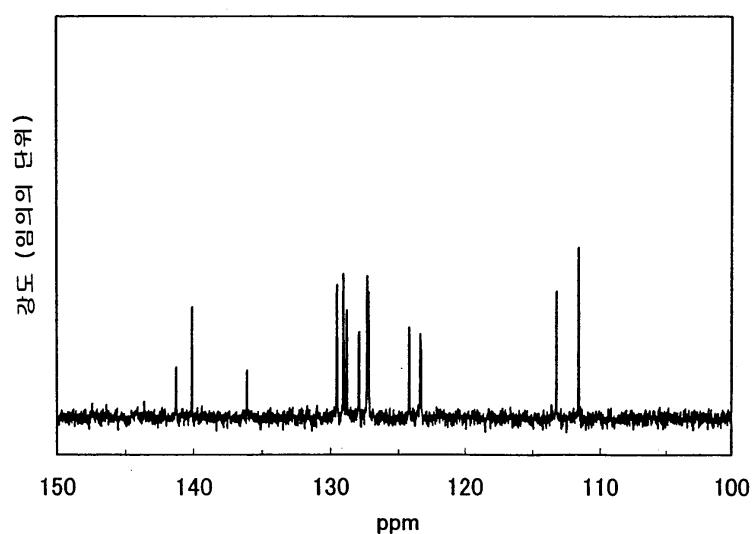


도면81

(A)

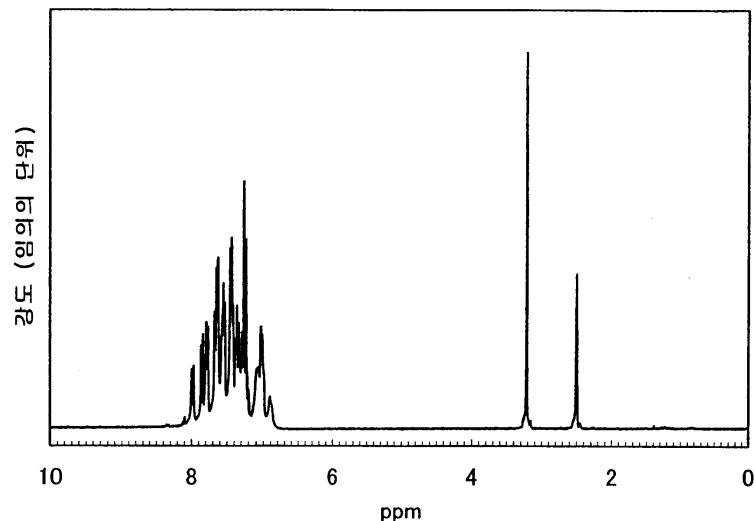


(B)

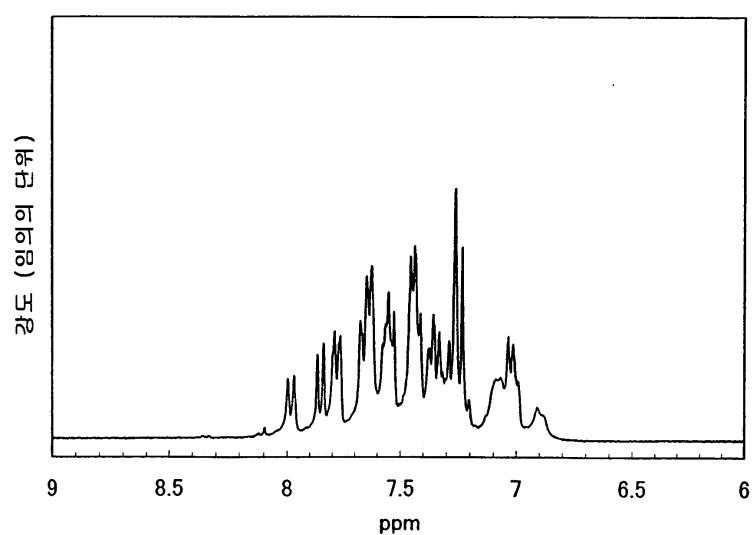


도면82

(A)

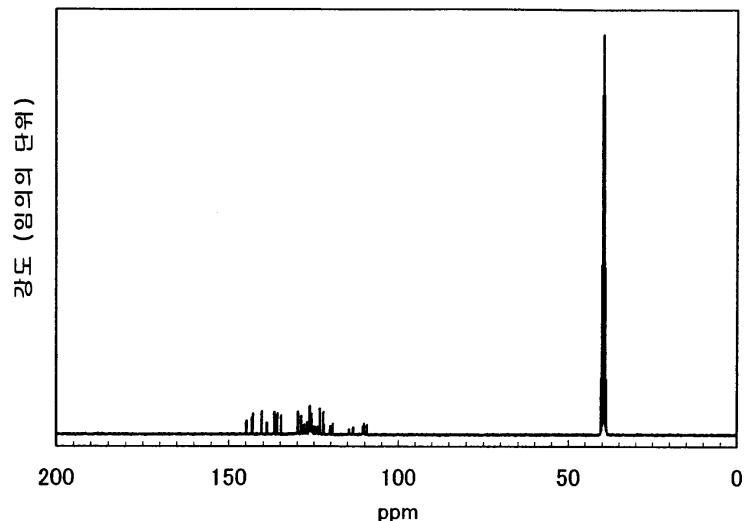


(B)

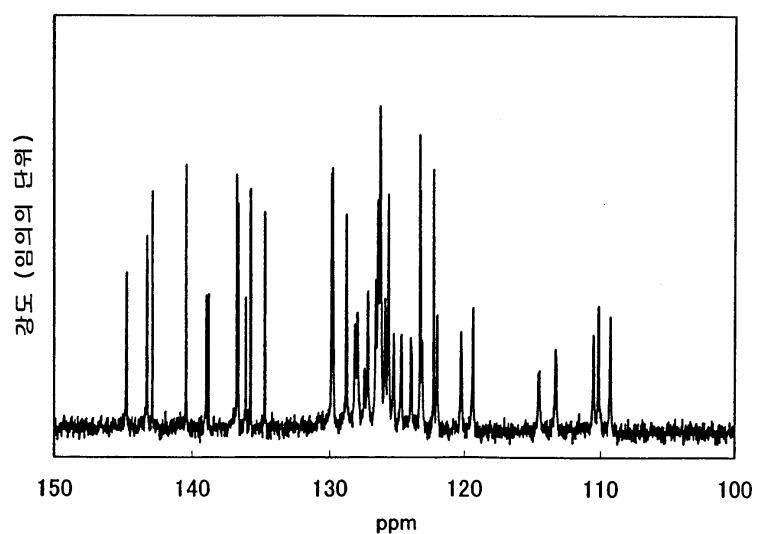


도면83

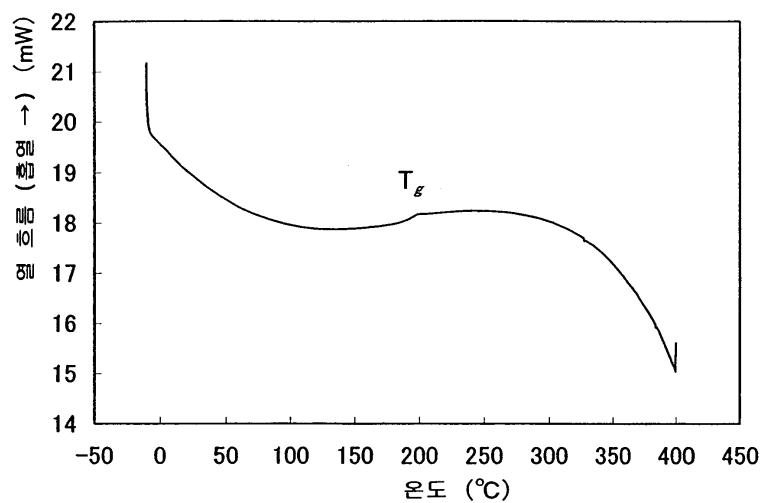
(A)



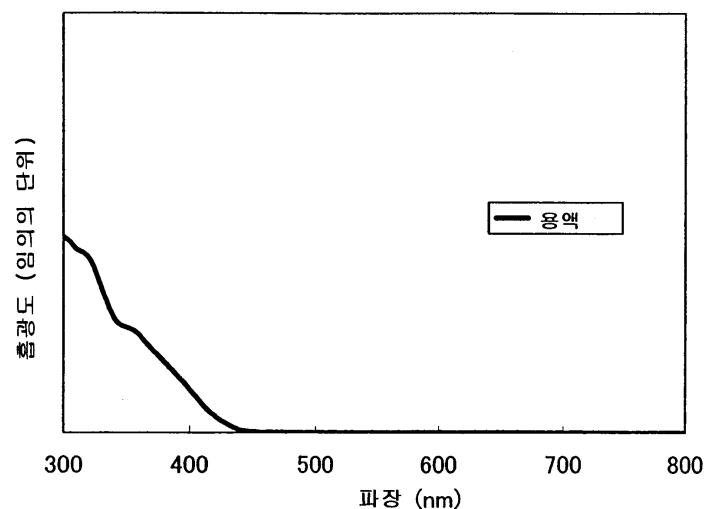
(B)



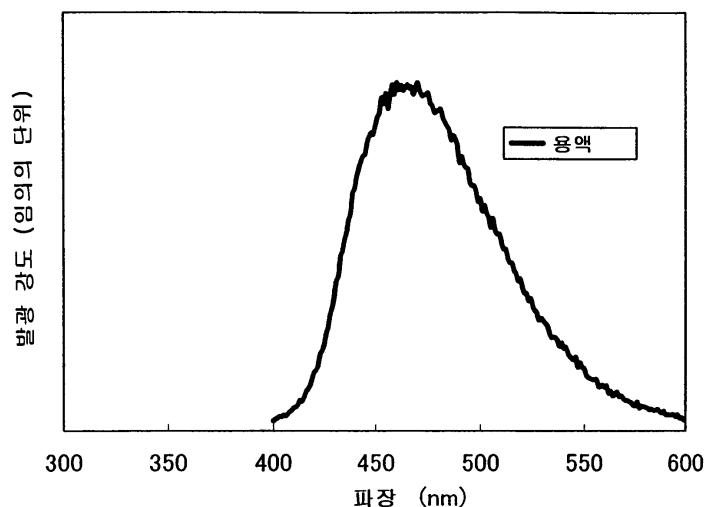
도면84



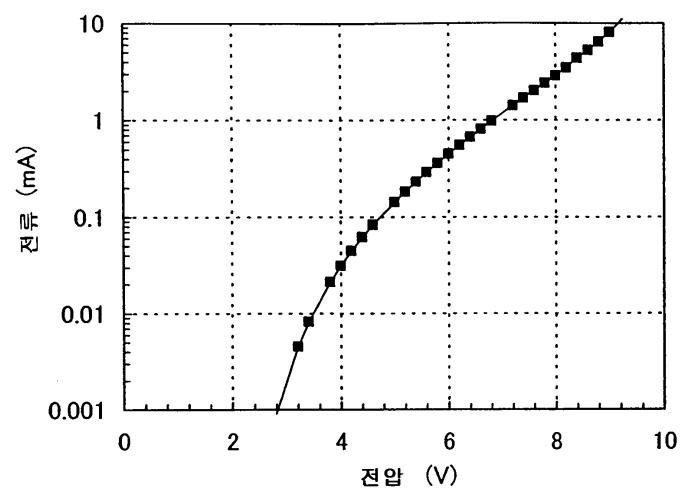
도면85



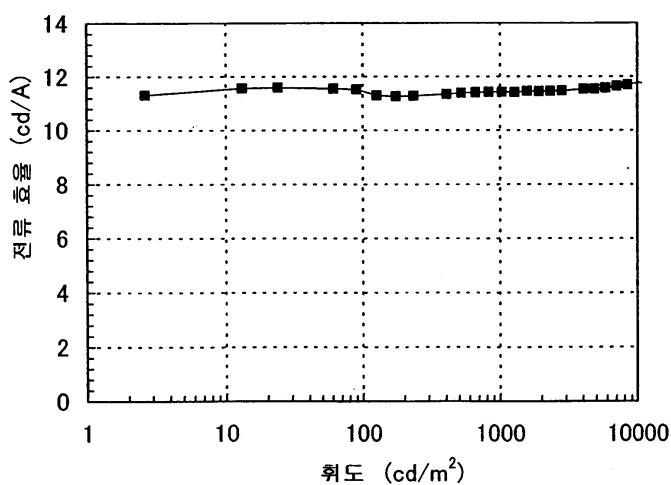
도면86



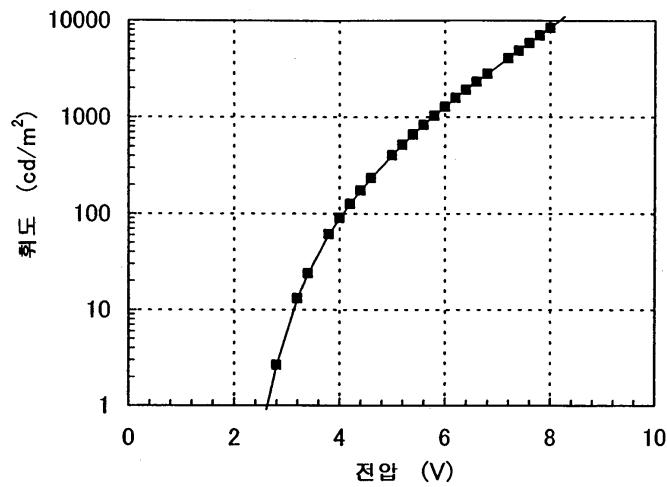
도면87



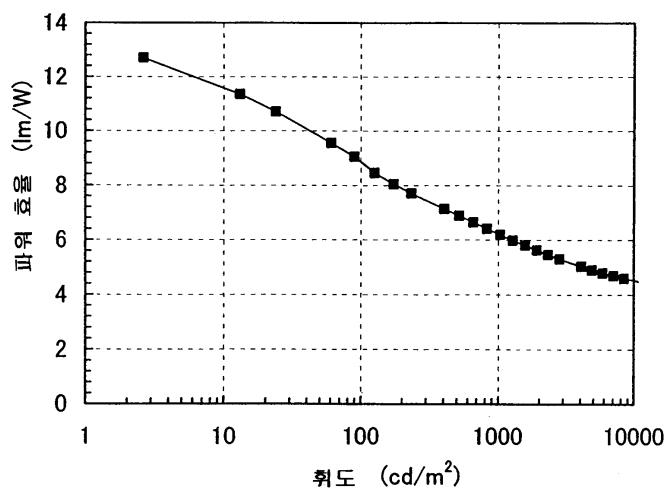
도면88



도면89



도면90



专利名称(译)	复合材料和发光器件以及使用该复合材料的发光器件		
公开(公告)号	KR1020060103187A	公开(公告)日	2006-09-28
申请号	KR1020060026550	申请日	2006-03-23
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社半导体能源研究所		
申请(专利权)人(译)	株式会社绒布器肯kyusyo极限戴哦		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社绒布器肯kyusyo极限戴哦		
[标]发明人	IWAKI YUJI 이와키유지 SEO SATOSHI 세오사토시 KUMAKI DAISUKE 쿠마키다이스케 NAKASHIMA HARUE 나카시마하루에 KOJIMA KUMI 코지마쿠미		
发明人	이와키유지 세오사토시 쿠마키다이스케 나카시마하루에 코지마쿠미		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1029 H05B33/22 C09K11/06		
优先权	2005085035 2005-03-23 JP 2005130619 2005-04-27 JP 2005144252 2005-05-17 JP 2005185018 2005-06-24 JP		
其他公开文献	KR101324755B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种含有有机化合物和无机化合物并具有低驱动电压的发光器件。本发明的发光器件的一个特征是在一对电极之间提供包含发光材料的层，并且包含发光材料的层由以下通式(1)表示的咔唑衍生物组成。并且，含有式(1)所示的咔唑衍生物和具有电子接受性的无机化合物的层。利用这种构造，无机化合物可以从咔唑衍生物接收电子，可以在内部产生载流子，并且可以降低发光元件的驱动电压。[通用公式(1)]1指数方面 咔唑衍生物，复合材料，发光器件，发光器件

