

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 1월 16일 (16.01.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/011010 A1

- (51) 국제특허분류:
H05B 33/02 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H05B 33/10 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/006322
- (22) 국제출원일: 2013년 7월 15일 (15.07.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0076600 2012년 7월 13일 (13.07.2012) KR
10-2012-0144620 2012년 12월 12일 (12.12.2012) KR
10-2013-0083077 2013년 7월 15일 (15.07.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켄 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 가좌동 472-2, Incheon (KR).
- (72) 발명자: 함호완 (HAM, Ho-Wan); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 안현철 (AN, Hyun-Cheol); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김근태 (KIM, Geun-Tae); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 김동준 (KIM, Dong-Jun); 445-935

경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR). 한정우 (HAN, Jeong-Woo); 445-935 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-24 남도빌딩 502 호, Seoul (KR).

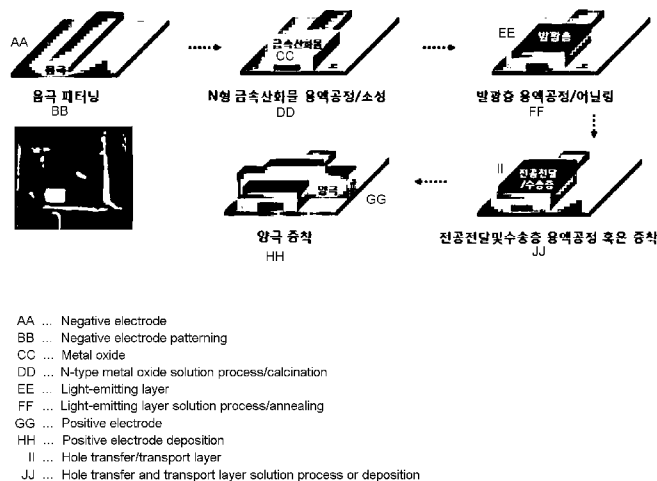
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HYBRID ORGANIC/INORGANIC LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 발명의 명칭: 하이브리드 유기 무기 발광소자의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a hybrid organic/inorganic light-emitting device. More particularly, the present invention relates to a method for manufacturing a hybrid organic/inorganic light-emitting device, comprising a step of forming a light-emitting layer on an electron injection layer made of an n-type oxide metal by means of a solution process using a monomolecular light-emitting material having a functional group capable of forming a covalent bond with the n-type oxide metal. The present invention also relates to a hybrid organic/inorganic light-emitting device manufactured by the method. The method for manufacturing a hybrid organic/inorganic light-emitting device (HOLED) according to the present invention may enable a light-emitting layer having high productivity to be formed by means of the solution process using a mono-molecular compound. The hybrid organic/inorganic light-emitting device (HOLED) according to the present invention may lower an energy barrier in moving the electron injected from a negative electrode to the light-emitting layer through a metal oxide, improve turn-on voltage properties and luminous efficiency, and form a flush interface with the surface of the metal oxide.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2014/011010 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 하이브리드 유 무기 발광소자의 제조방법에 관한 것으로, 특히 n형 산화금속으로 이루어진 전자 주입층 위에 상기 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 하이브리드 유 무기 발광소자에 관한 것이다. 본 발명의 하이브리드 유 무기 발광소자(HOLED) 제조방법은 단분자 화합물을 이용한 용액공정을 통하여 생산성 높게 발광층을 형성할 수 있으며, 본 발명에 따른 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)은 음극으로부터 주입된 전자가 금속산화물을 통해 발광층으로 이동하는데 있어서 energy 장벽을 낮출 수 있으며, Turn on voltage 및 발광효율을 개선할 수 있으며, 금속산화물 표면과 균일한 계면을 형성할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 하이브리드 유 무기 발광소자의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법에 관한 것으로, 특히 n형 산화금속으로 이루어진 전자 주입층 위에 상기 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 하이브리드 유 무기 발광소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 자체 발광형으로 저전압 구동이 가능한 유기발광소자는, 평판 표시소자의 주류인 액정디스플레이(LCD, liquid crystal display)에 비해, 시야각, 대조비 등이 우수하고 백라이트가 불필요하여 경량 및 박형이 가능하며 소비전력 측면에서도 유리하고 색 재현 범위가 넓어, 차세대 표시소자로서 주목을 받고 있다.
- [3] 일반적으로, 유기발광소자는 음극(전자주입전극)과 양극(정공주입전극), 및 상기 두 전극 사이에 유기층을 포함하는 구조를 갖는다. 이때, 유기층은 발광층(EML, light emitting layer) 이외에, 정공주입층(HIL, hole injection layer), 정공수송층(HTL, hole transport layer), 전자수송층(ETL, electron transport layer) 또는 전자주입층(EIL, electron injection layer)을 포함할 수 있으며, 발광층의 발광특성상 전자차단층(EBL, electron blocking layer) 또는 정공차단층(HBL, hole blocking layer)을 추가로 포함할 수 있다.
- [4] 이러한 구조의 유기발광소자에 전기장이 가해지면, 양극으로부터 정공이 주입되고, 음극으로부터 전자가 주입되어, 정공과 전자는 각각 정공수송층과 전자수송층을 거쳐 발광층에서 재조합(recombination)하게 되어 발광여기자(exitons)를 형성한다. 형성된 발광여기자는 바닥상태(ground states)로 전이하면서 빛을 방출한다. 발광상태의 효율과 안정성을 증가시키기 위하여, 발광 색소(도펀트)를 발광층(호스트)에 도핑하기도 한다.
- [5] 또한, 최근 유기발광소자와 더불어 전자주입층 또는 전자수송층을 n형 반도체 산화금속으로 구성하여 전계발광 효율 및 휘도를 개선하고자 하는 하이브리드 유무기 발광소자(HOLED)에 대한 연구가 다각적으로 시도되고 있으며, 대한민국 특허공개공보 제10-2011-0132165호에는 상기 HOLED의 n형 반도체 산화금속을 특정한 화학식의 자기조립 쌍극자 분자로 개질하여 성능을 향상시킨 HOLED에 대하여 개시하고 있다. HOLED는 n형 박막트랜지스터의 전극 위에 발광층을 바로 형성할 수 있기 때문에 일반적인 유기발광소자 구조에 비해 공정시간 및 비용을 줄일 수 있으므로 관련된 연구가 많이 진행되고 있으며, 현재까지 유무기다이오드의 발광재료로는 주로 고분자인 F8BT가 주로

보고되고 있으나, 발광물질로 단분자 화합물에 대한 연구는 여전히 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 하이브리드 유·무기 고분자발광소자(HOLED)의 제조방법에 있어서, 음극으로부터 주입된 전자가 금속산화물을 통해 발광층으로 이동하는데 있어서 energy 장벽을 낮출 수 있으며, Turn on voltage 및 발광효율을 개선할 수 있으며, 특히 단분자 화합물을 이용한 용액공정을 통하여 용이하게 발광층을 형성할 수 있으며, 금속산화물 표면과 균일한 계면을 형성할 수 있는 하이브리드 유·무기 고분자발광소자(HOLED)의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 하이브리드 유·무기 고분자발광소자(HOLED)를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
 [8] 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)의 제조방법에 있어서,
 [9] n형 산화금속층 위에 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법을 제공한다.
 [10] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 하이브리드 유·무기 발광소자를 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 따른 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)는 음극으로부터 주입된 전자가 금속산화물을 통해 발광층으로 이동하는데 있어서 energy 장벽을 낮출 수 있으며, Turn on voltage 및 발광효율을 개선할 수 있으며, 특히 단분자 화합물을 이용한 용액공정을 통하여 용이하게 발광층을 형성할 수 있으며, 금속산화물 표면과 균일한 계면을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [12] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)의 모식도를 나타낸 것이다.
 [13] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)의 제조방법의 모식도를 나타낸 것이다.
 [14] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 유·무기 발광소자(HOLED)의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.
 [15] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 유·무기 발광소자(HOLED)의 전류 밀도-전압-휘도(I-V-L) 특성을 나타낸 그래프이다.
 [16] 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 유·무기 발광소자(HOLED)의 효율 특성을

나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [17] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [18] 본 발명의 하이브리드 유 무기 발광소자(HOLED)의 제조방법은 n형 산화금속층 위에 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [19] 본 발명의 HOLED 제조방법에서 상기 발광층 형성을 제외한 공정은 공지의 HOLED의 제조공정이 사용될 수 있으며, 일예로 대한민국 특허공개공보 제10-2011-0132165호에 기재된 방법이 적용될 수 있다.
- [20] 본 발명의 HOLED 제조방법은 일예로 도 1과 같이 기판 - 음극 - 금속 산화물층 - 본 발명에 따른 발광층 - 정공전달 및/또는 수송층 - 양극이 순차적으로 형성될 수 있도록 구성할 수 있다.
- [21] 본 발명의 HOLED 제조방법은 일예로 다음과 같은 공정을 포함할 수 있다.
- [22] 1) 음극이 형성된 기판을 준비하는 단계;
- [23] 2) 상기 음극 상에 n형 금속 산화물층을 형성하는 단계;
- [24] 3) 상기 n형 산화금속층 위에 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계; 및
- [25] 4) 상기 발광층 상에 정공전달 및/또는 수송층을 형성하고 양극을 형성하는 단계.
- [26] 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 HOLED 제조방법의 공정모식도를 나타낸 것이다.
- [27] 본 발명에서 상기 1) 음극이 형성된 기판을 준비하는 단계는 공지의 HOLED 제조에 따른 방법들이 적용될 수 있으며, 일예로 상기 기판은 도전성 기판일 수 있으며, 보다 구체적으로 FTO(flourine tin oxide), ITO(indium tin oxide) 기판, 또는 상기 이외의 도전성 기판이 사용될 수 있으며, 바람직하기로는 ITO 기판을 사용하는 것이 좋다. 상기 음극의 두께는 임의로 조절가능하며, 바람직하게는 100 내지 200 nm의 두께로 형성할 수 있다.
- [28] 또한 본 발명에서 2) n형 금속 산화물층을 형성하는 단계는 음극과 발광층 간의 높은 에너지 장벽을 낮추기 위하여 전자 주입 및 전하 수송층 역할을 위하여 형성되며, 공지의 HLOED 제조에 사용되는 방법을 통하여 형성될 수 있다. 일예로 증착될 산화금속의 전구체를 유기 용매, 예컨대 무수 메탄올에 용해시켜 상기 기판상에 약 400°C 내외의 온도에서 분무 열분해 증착(spray pyrolysis), 스핀 코팅(spin coating) 또는 전자 빔(E-beam) 증착법을 이용하여 증착시킬 수 있다. 상기 n형 산화금속은 ZnO, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₃, MgO 또는 HfO₂ 등의 금속산화물을 사용할 수 있다. 바람직하기로 상기 n형 금속 산화물층은 50-100 nm의 두께로

형성하는 것이 좋다.

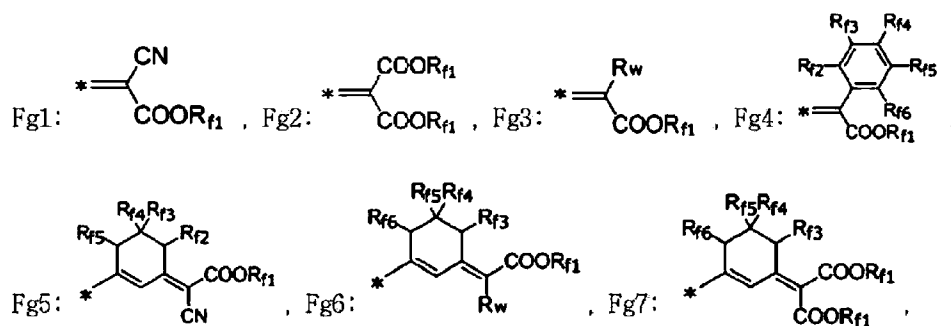
- [29] 또한 본 발명은 3) 상기 n형 산화금속층 위에 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계를 포함한다. 본 단계는 본 발명의 가장 핵심적인 단계로서, 종래 HOLED 제조방법에 있어서는 발광층의 형성에 있어서 주로 진공증착법을 사용하거나, 또는 고분자 발광물질(F8BT)을 사용하면서 금속산화물층과 발광층 사이에 별도의 유기물층을 형성하였으나, 이는 공정이 복잡하고, 고가의 장비를 필요로 하는 등의 어려움이 있었으나, 본 발명은 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 단분자 발광물질을 용액공정을 통하여 간단한 방법으로 발광층을 형성하여, 생산성을 높이고, n형 금속산화물층과 발광층의 계면을 균일하게 할 수 있다.
- [30] 본 발명에서 발광물질은 n형 금속산화물과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 치환기로 갖는 단분자 발광물질을 사용한다. 상기 단분자 발광물질은 바람직하기로는 하기 화학식 1과 같은 구조를 가질 수 있다.
- [31] [화학식 1]
- [32] $A-(R_a)_n-(R_b)_m-D_p$
- [33] 상기 식에서,
- [34] A는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 형광 또는 인광 화합물이고;
- [35] R_a 는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; 아미노기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; 또는 Si이고, 여기서, 인접 고리는 서로 융합될 수 있으며;
- [36] R_b 는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; 아미노기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; 또는 Si이고, 여기서, 인접 고리는 서로 융합될 수 있고;
- [37] D는 하기 화학식 Fg1 내지 Fg44로 표시되는 것 중 하나이며, 여기서 *는 연결부분이며, R_n 내지 R_{f10} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아미노기;

니트릴기; 니트로기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; 또는 Si이며, R_w 는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기이며; 또는 Si이며, Fg26 내지 Fg36에 함유된 하나 이상의 수소는 각각 독립적으로 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 Si; $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기로 치환될 수 있으며, R은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기이며;

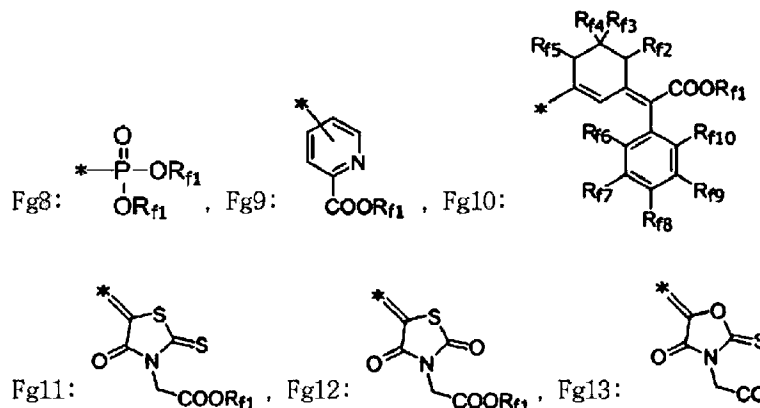
[38] n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이고,

[39] p는 1 내지 10의 정수이다:

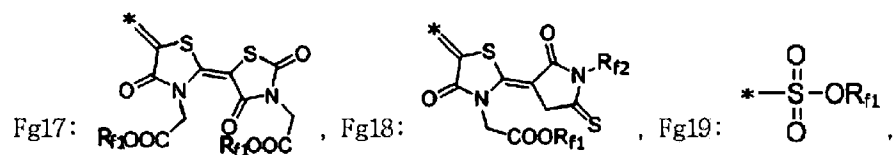
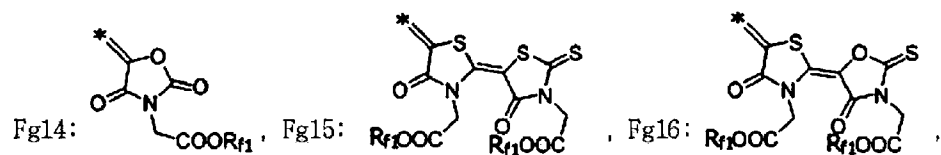
[40]



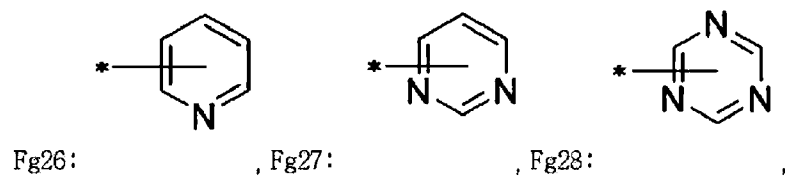
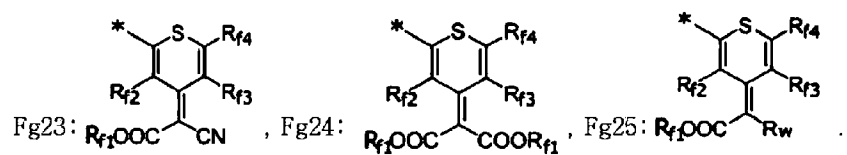
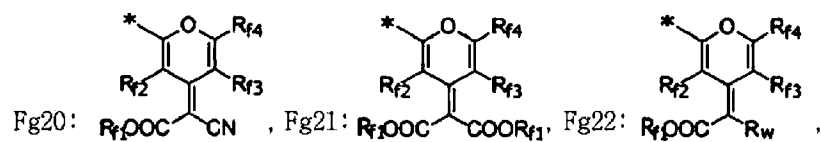
[41]



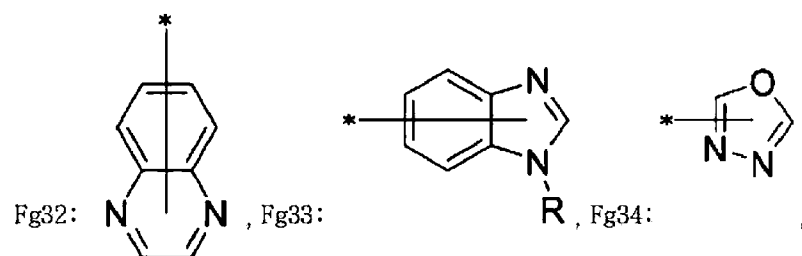
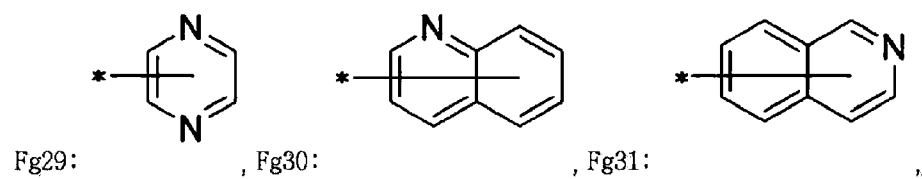
[42]



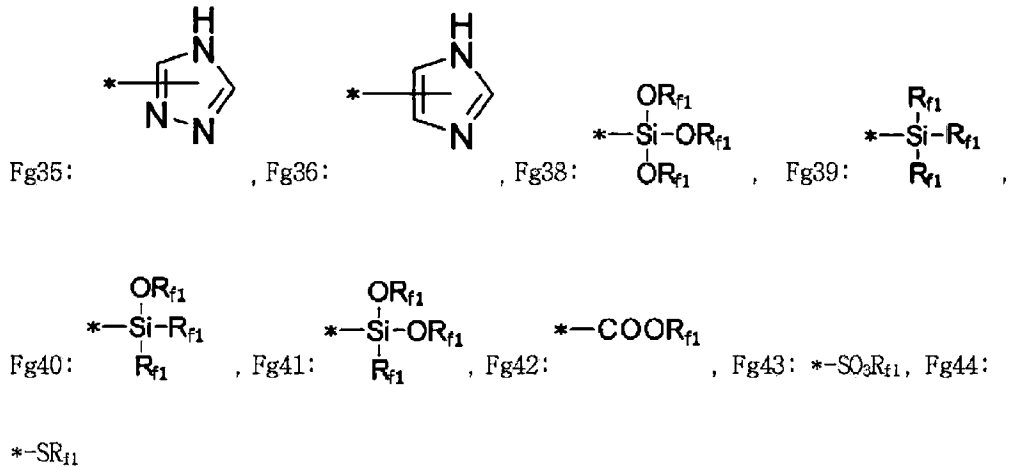
[43]



[44]



[45]

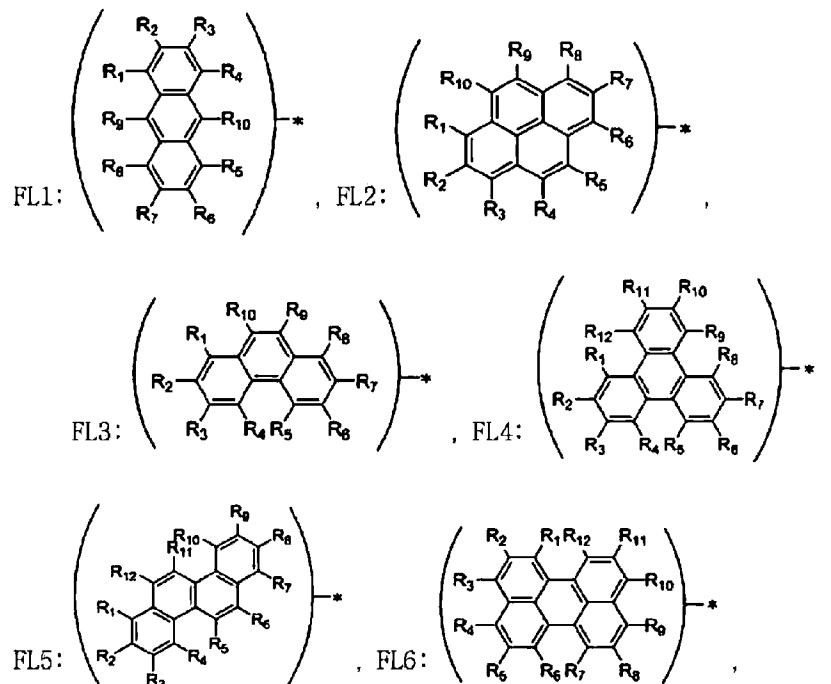


[46]

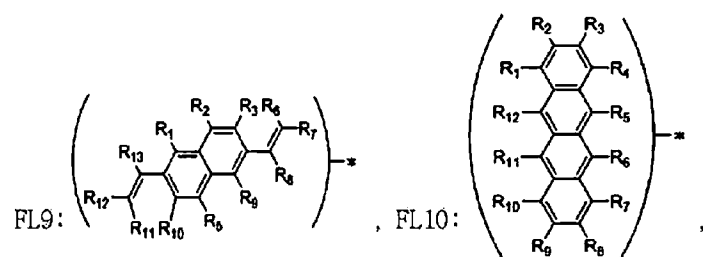
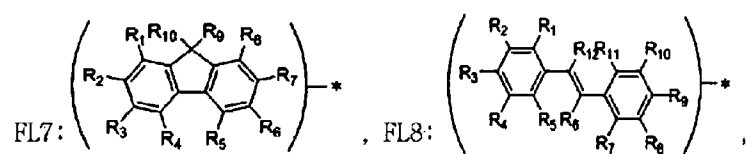
[47] 상기 화합물에 있어서, 상기 형광 또는 인광 화합물은 기존 형광 또는 인광 화합물로 사용되는 공지의 형광 또는 인광 화합물이 사용될 수 있다.

[48] 구체적인 예로 상기 형광 또는 인광 화합물은 하기 FL1 내지 FL33으로 표시되는 형광화합물이거나 또는 PL1 내지 PL59로 표시되는 인광화합물일 수 있으며, FL1 내지 FL33, 또는 PL1 내지 PL59에서 *는 연결부분이며, 여기서 연결부분은 괄호안의 치환위치 중 하나 이상에 연결될 수 있으며, R1 내지 R16은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기; C₂~C₄₀의 알케닐기; C₁~C₄₀의 알콕시기; C₃~C₄₀의 시클로알킬기; C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기; C₆~C₄₀의 아릴기; C₃~C₄₀의 헤테로아릴기; 또는 Si이다.

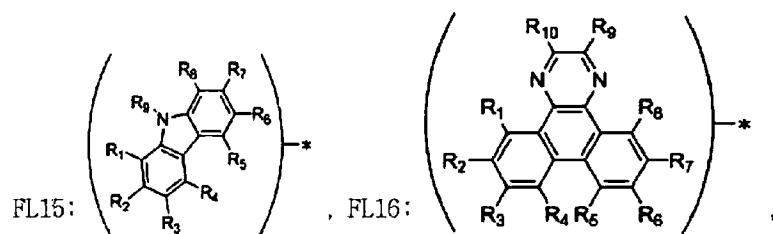
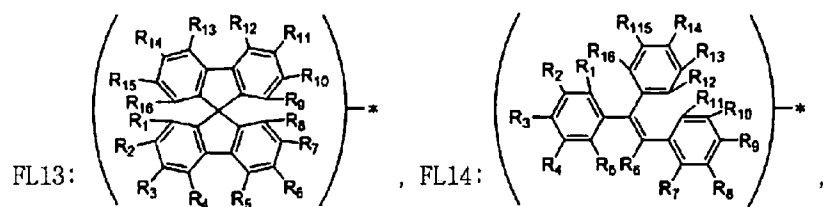
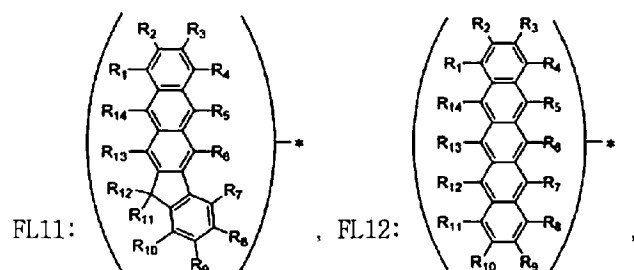
[49]



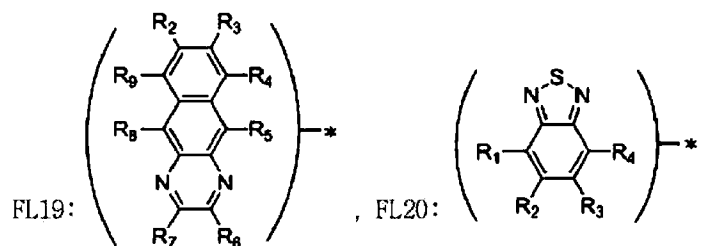
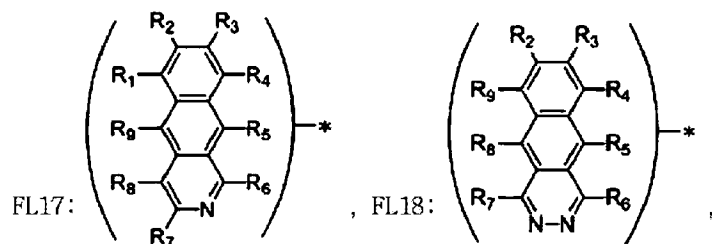
[50]



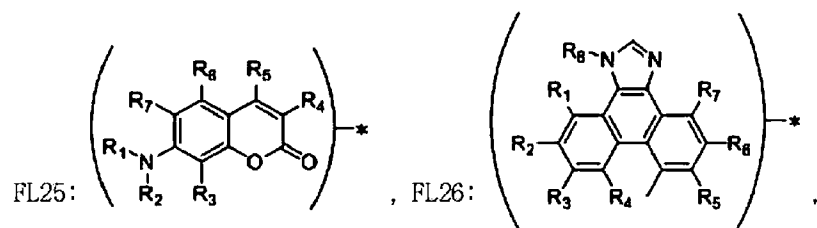
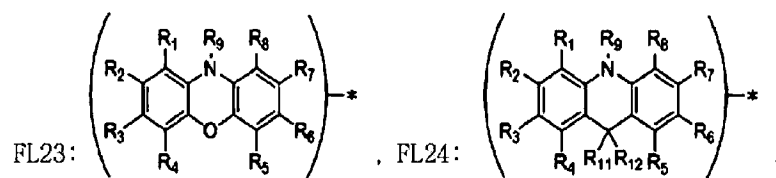
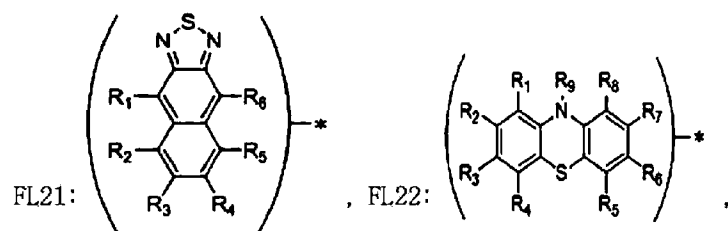
[51]



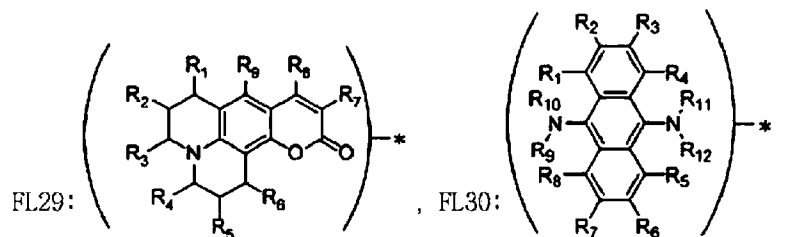
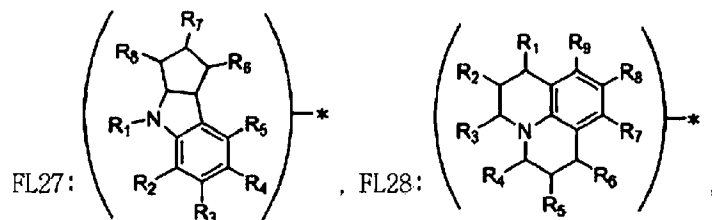
[52]



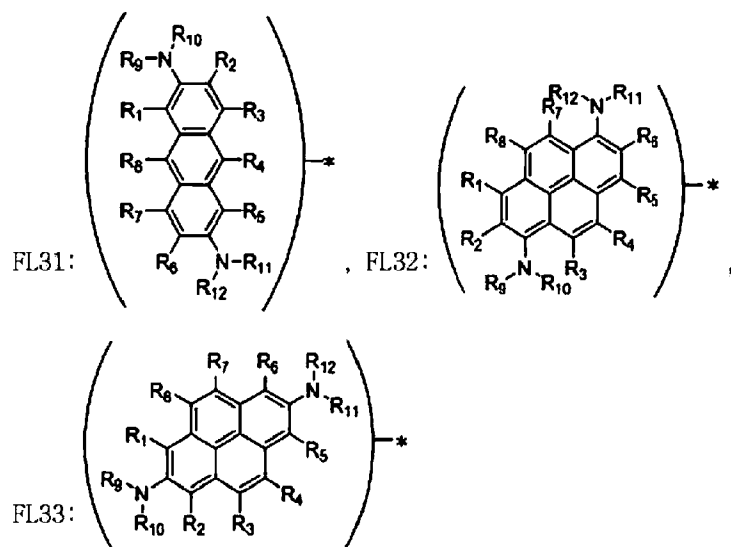
[53]



[54]

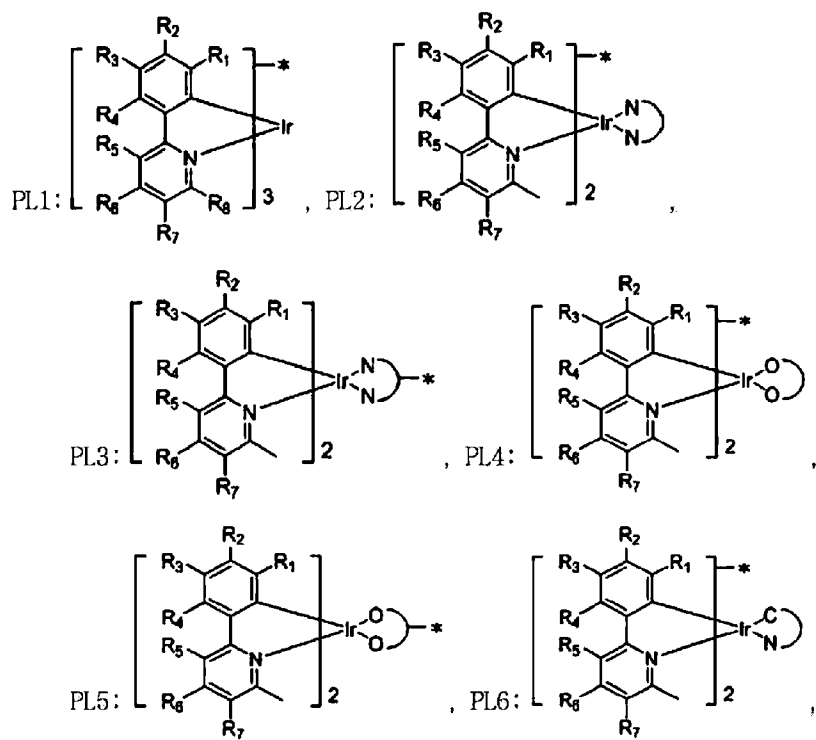


[55]



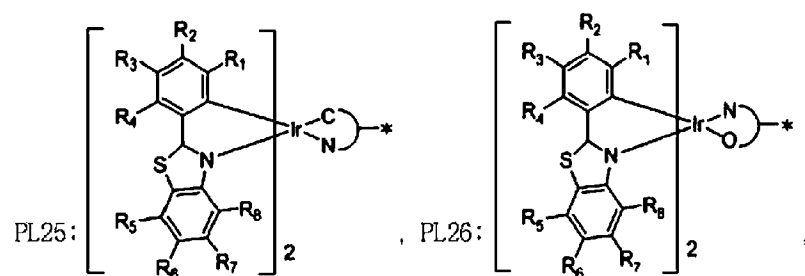
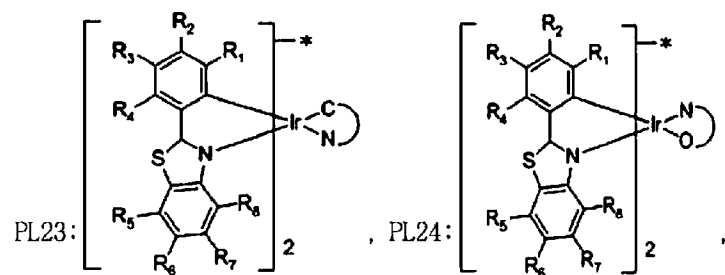
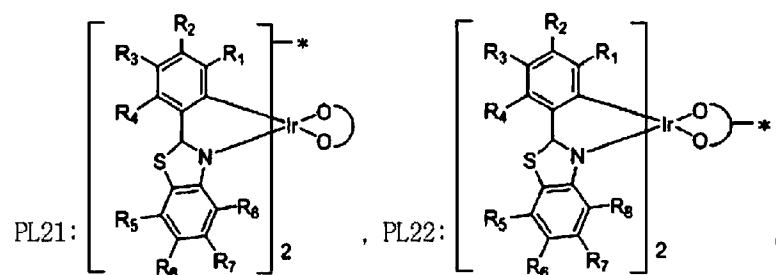
[56]

[57]

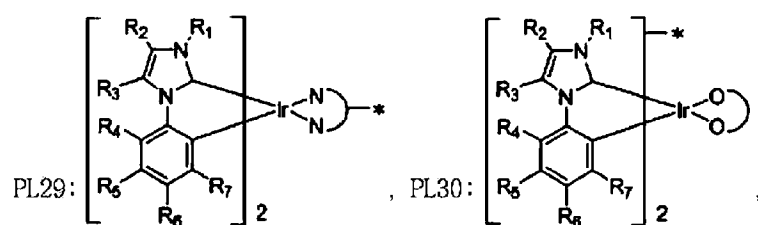
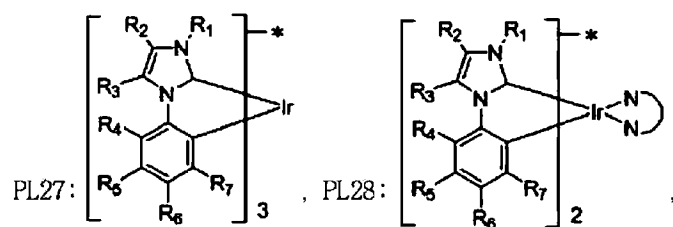


[58]

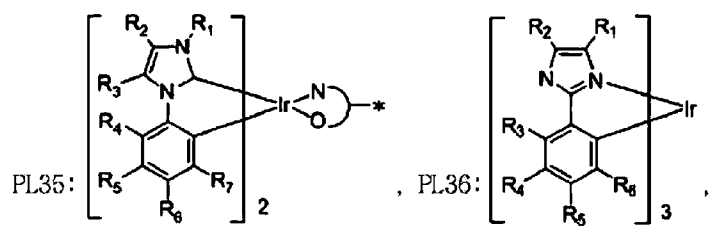
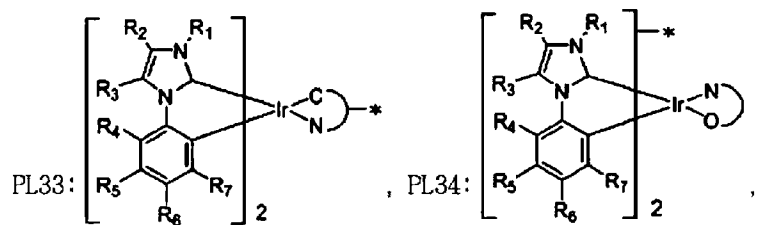
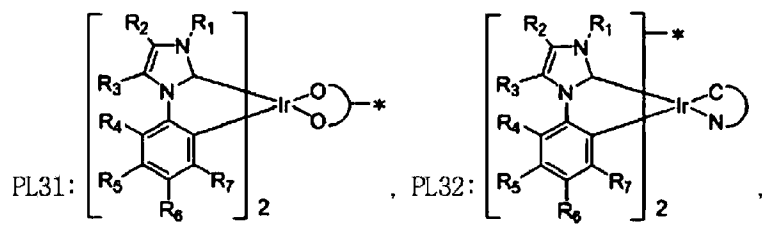




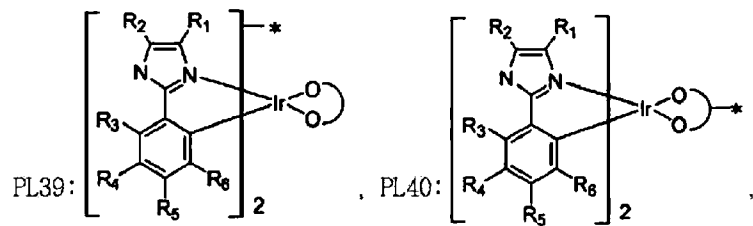
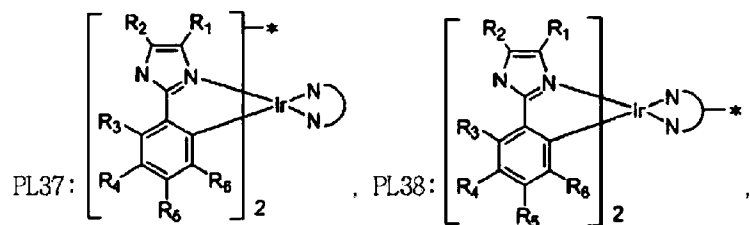
[62]



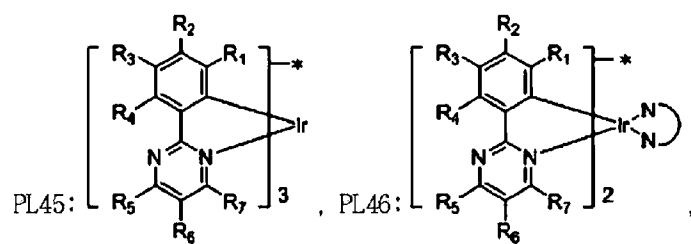
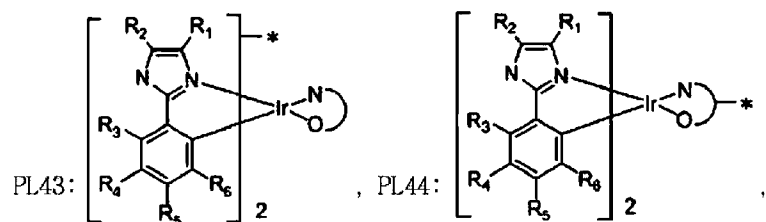
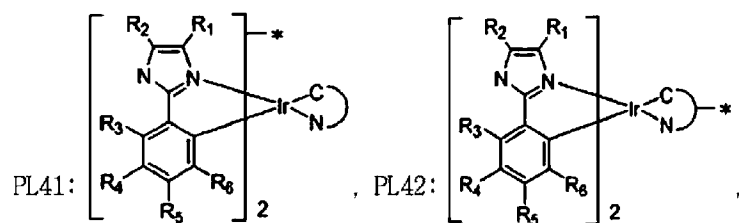
[63]



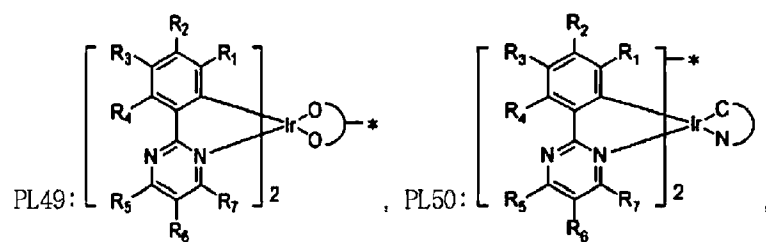
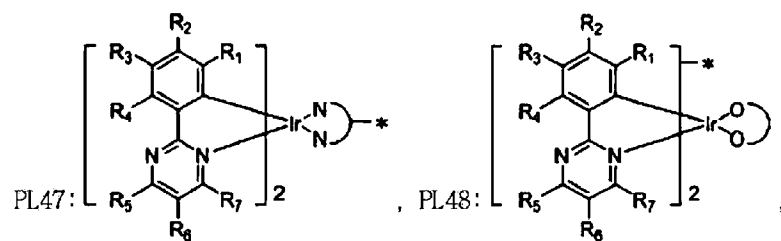
[64]



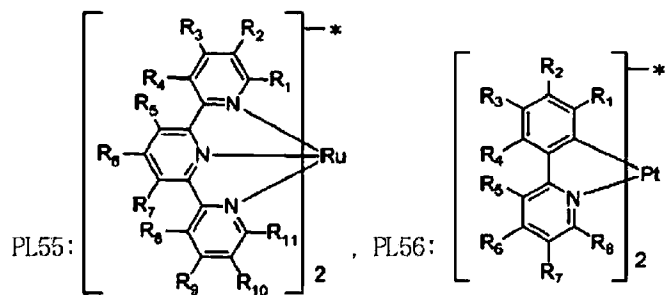
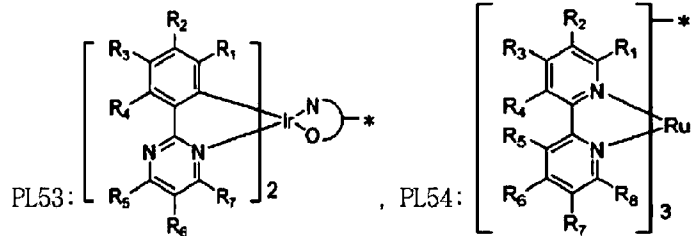
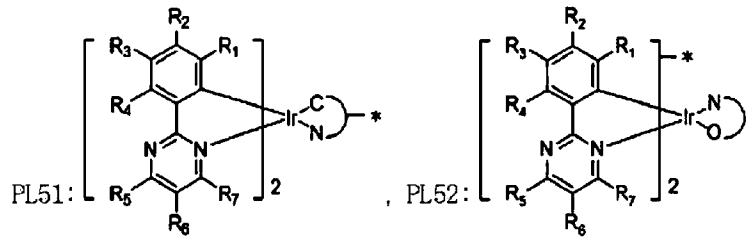
[65]



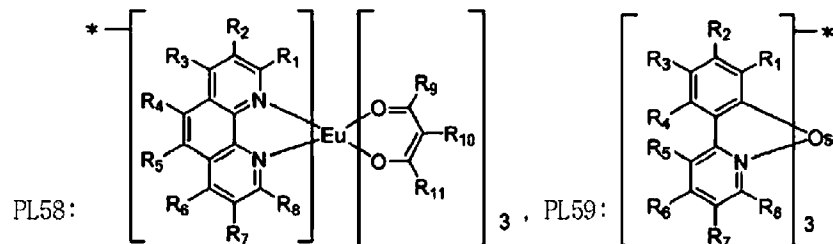
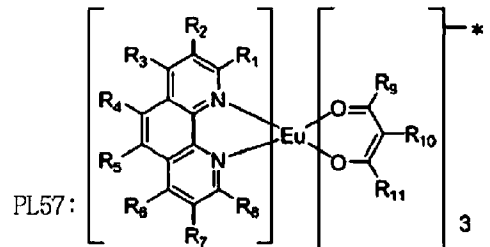
[66]



[67]



[68]

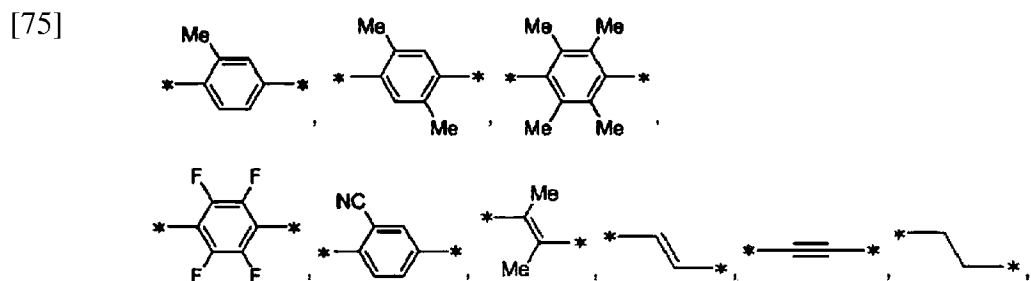
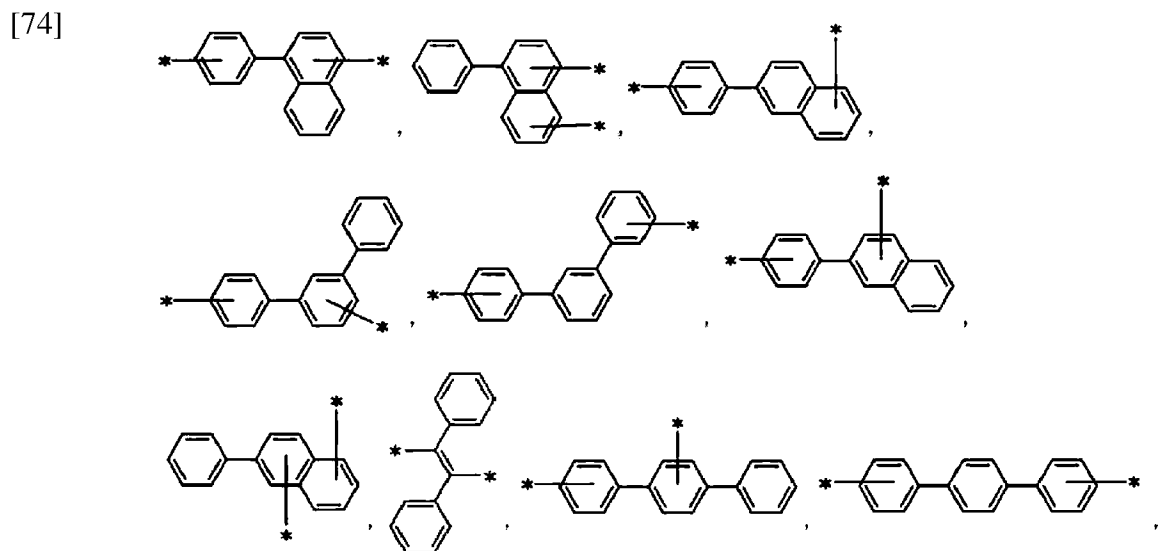
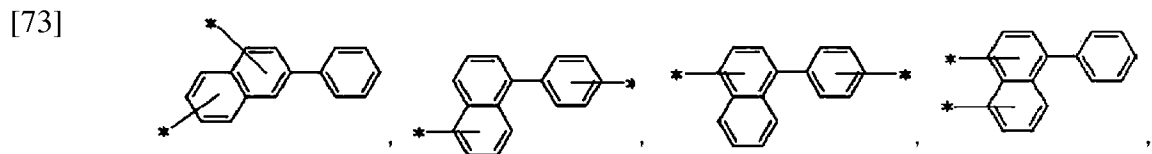
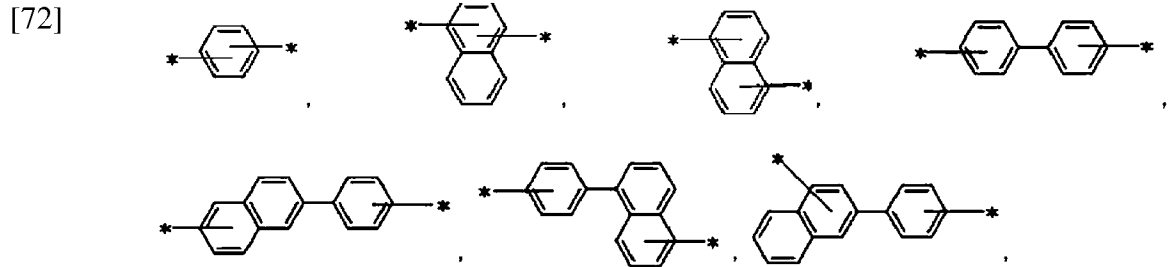


[69]

[70] 상기 화학식 1의 화합물에 있어서 R_a 및 R_b 의 n 과 m 이 모두 0일 수도 있으며, n 과 m 은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이며, 상기 R_a 또는 R_b 는 구체적인 일례로 하기와 같은 화합물일 수 있다. 하기 화학식에서 *는 연결부분을 나타내며, 연결부위를 제외한 하나 이상의 수소가 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1 \sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_2 \sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_1 \sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기; $C_6 \sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3 \sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 기로 하나

이상 치환될 수 있다. 하기에서 R은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기; C₂~C₄₀의 알케닐기; C₁~C₄₀의 알콕시기; C₃~C₄₀의 시클로알킬기; C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기; C₆~C₄₀의 아릴기; C₃~C₄₀의 헤테로아릴기이다.

[71] R_a or R_b =

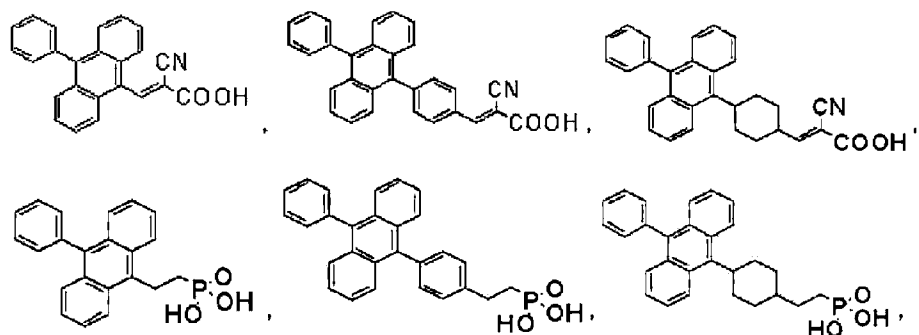


[76]

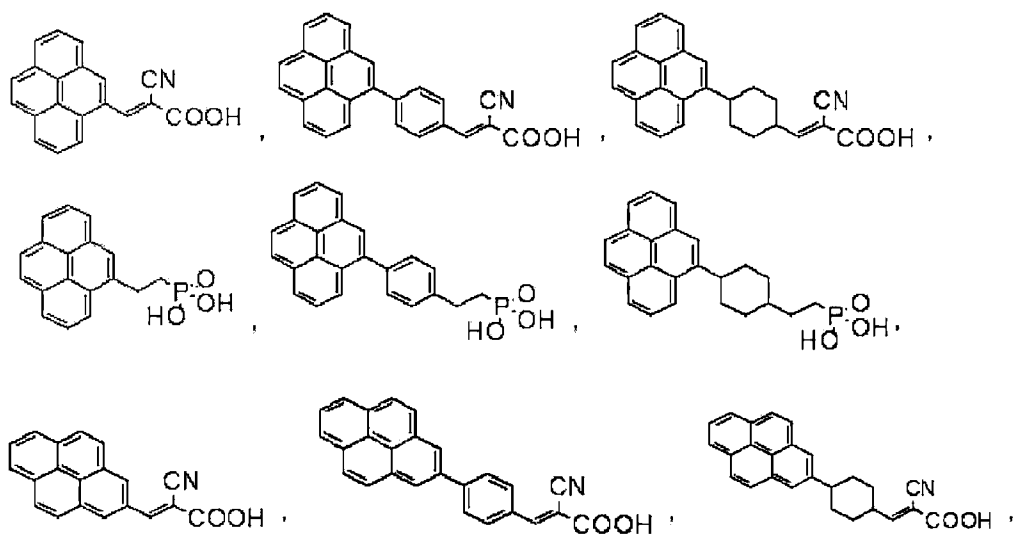


[80] 보다 구체적으로 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물들 중 하나일 수 있다.

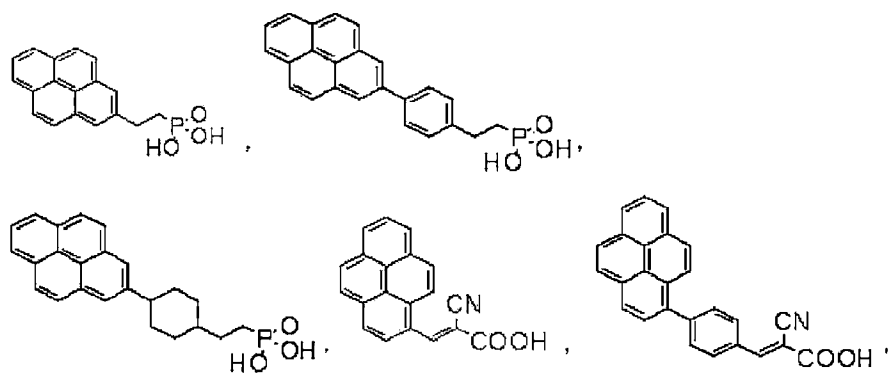
[81]



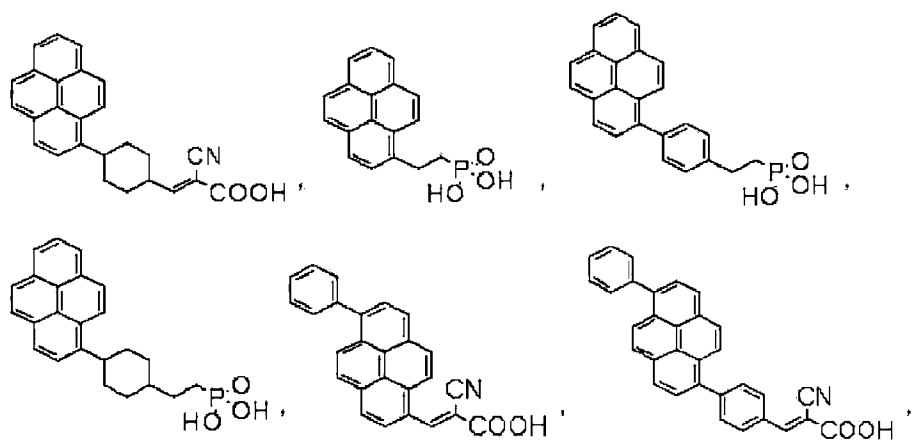
[82]



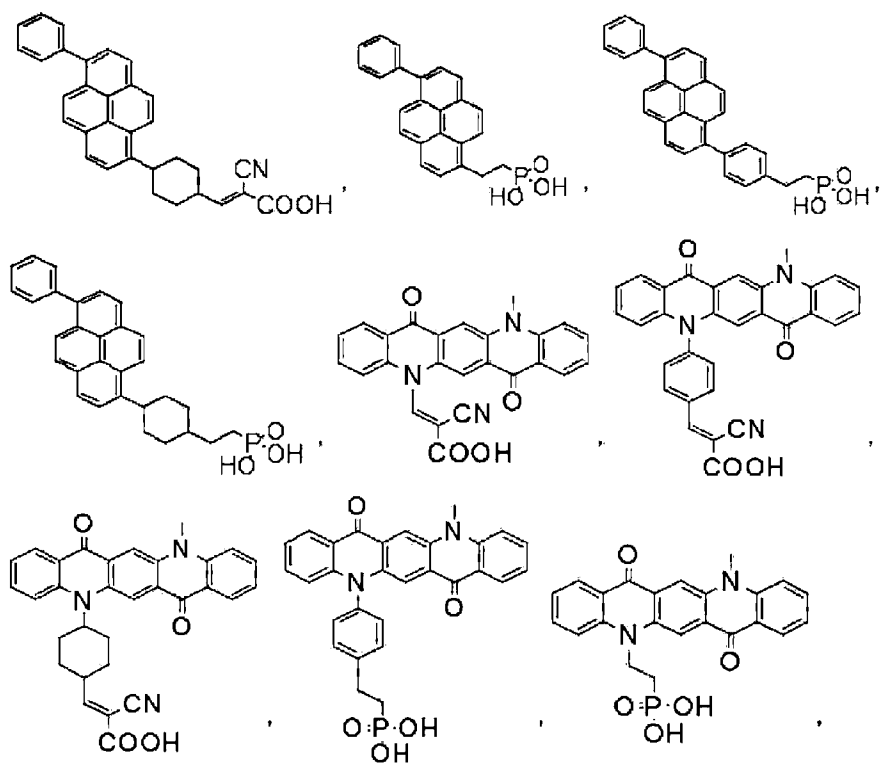
[83]



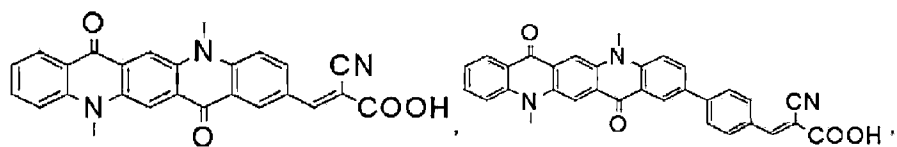
[84]



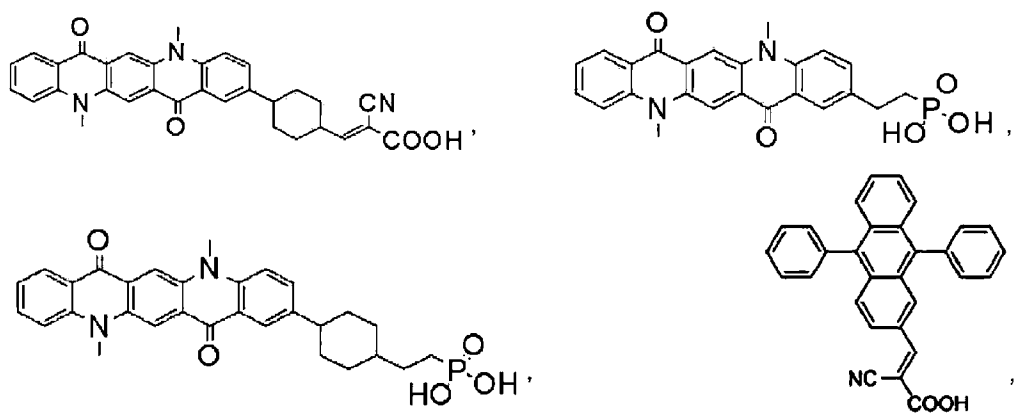
[85]



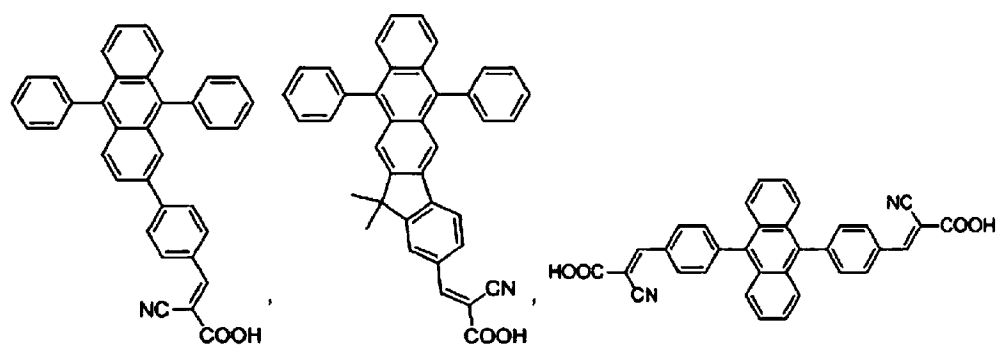
[86]



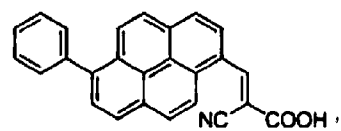
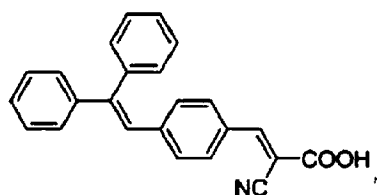
[87]



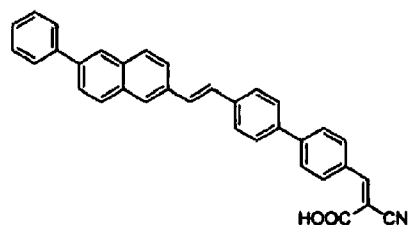
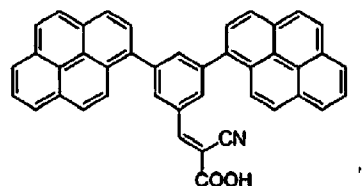
[88]



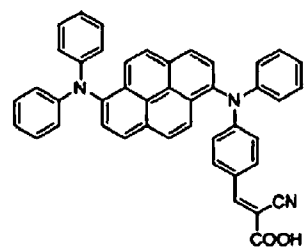
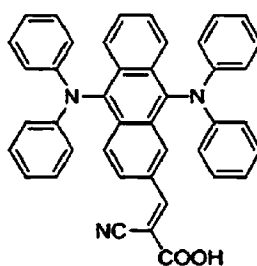
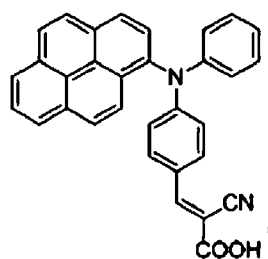
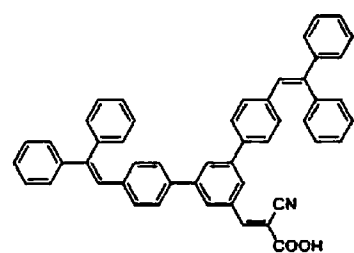
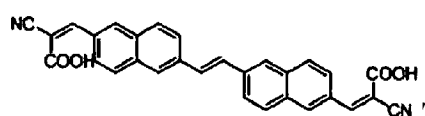
[89]



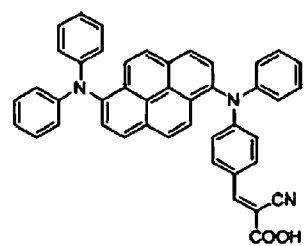
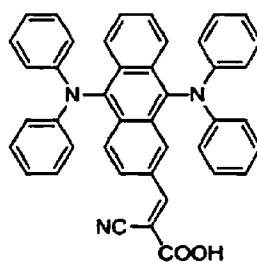
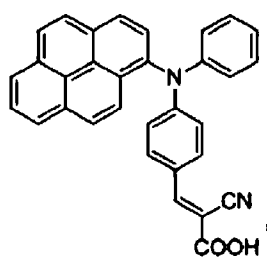
[90]



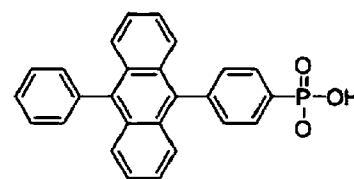
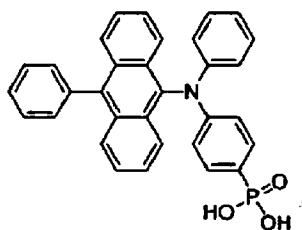
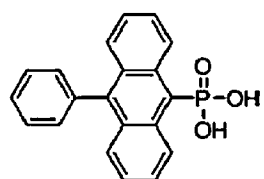
[91]



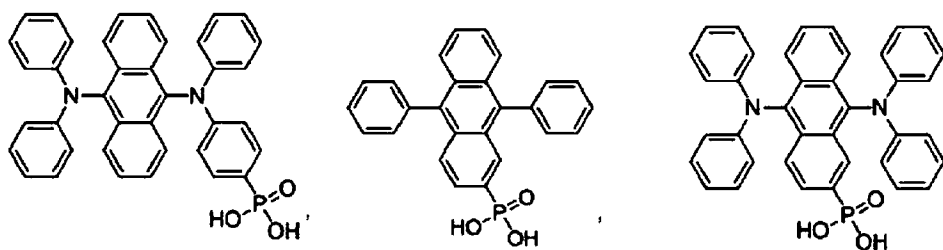
[92]



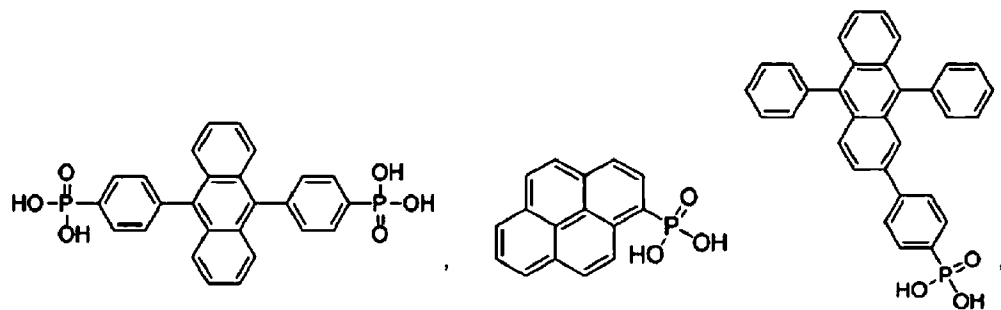
[93]



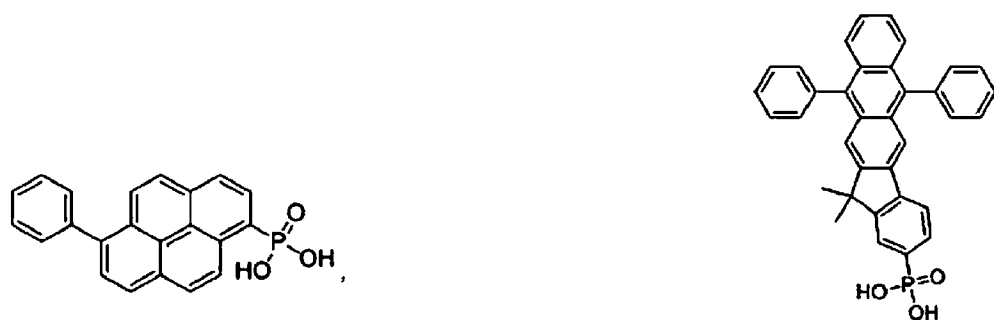
[94]



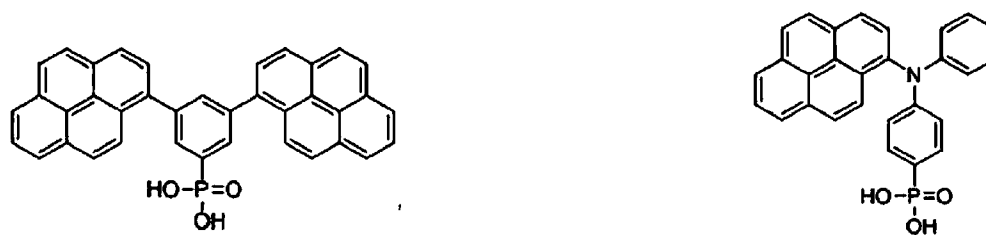
[95]



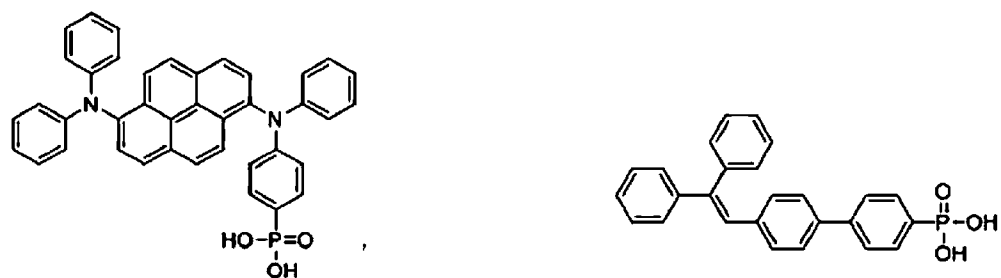
[96]



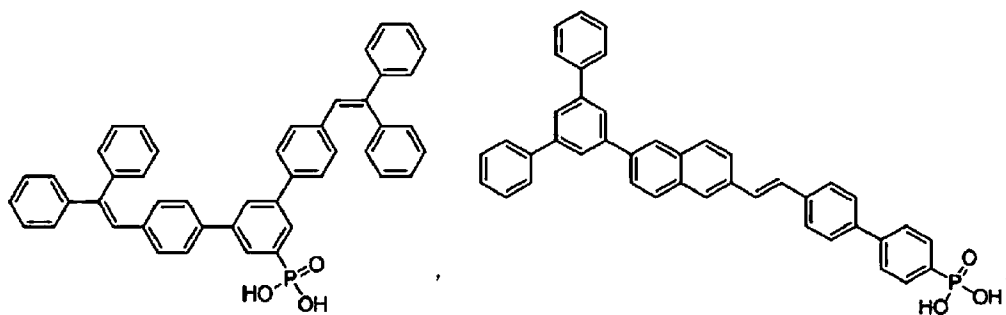
[97]



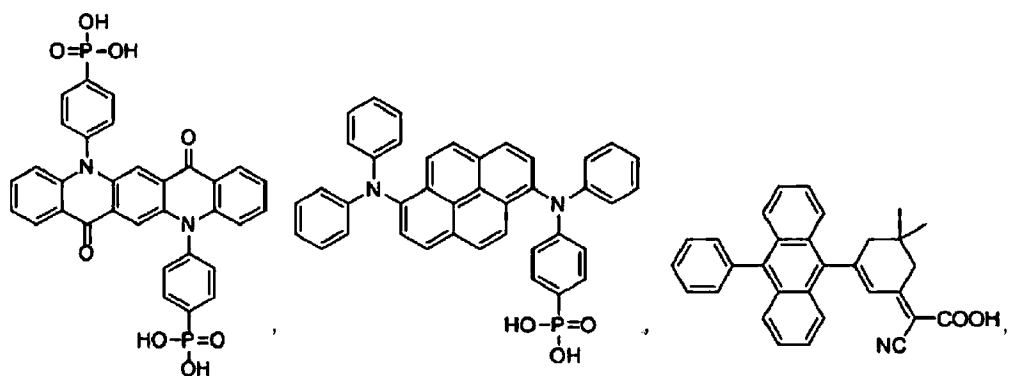
[98]



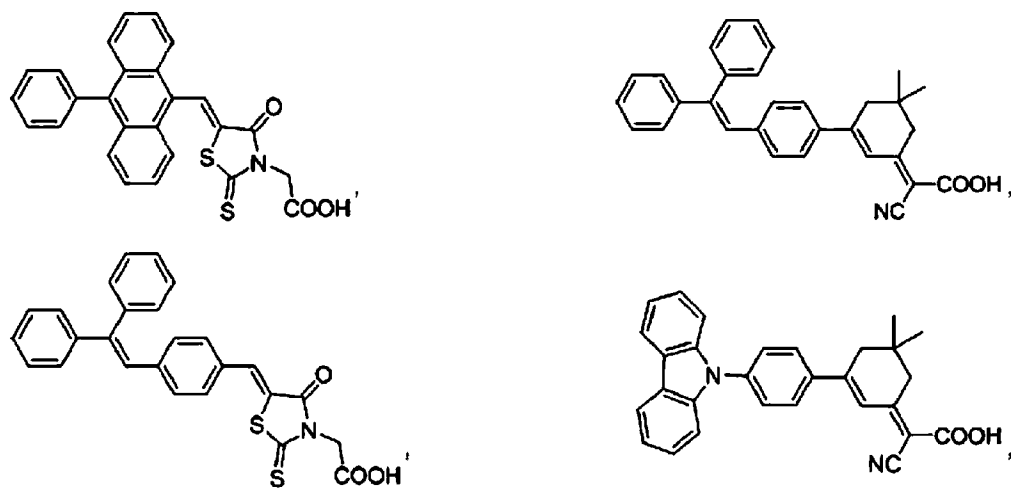
[99]



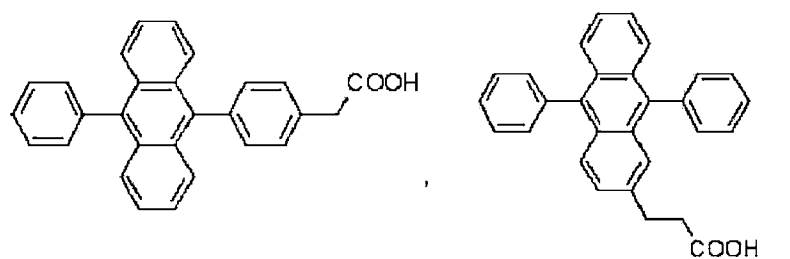
[100]



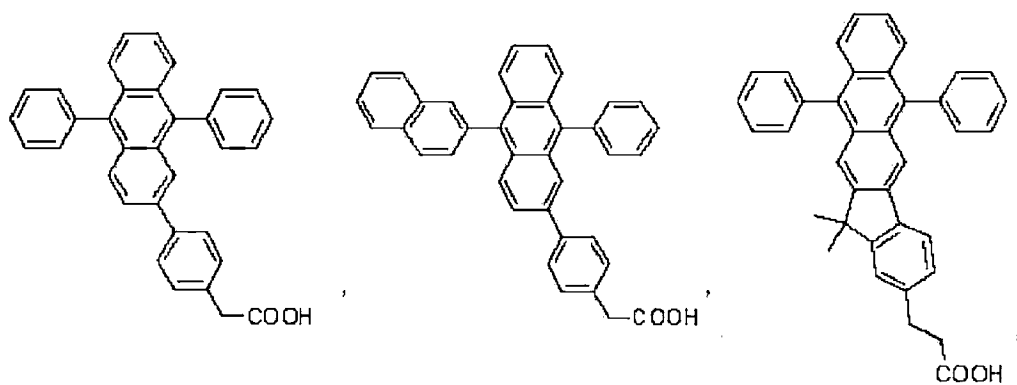
[101]



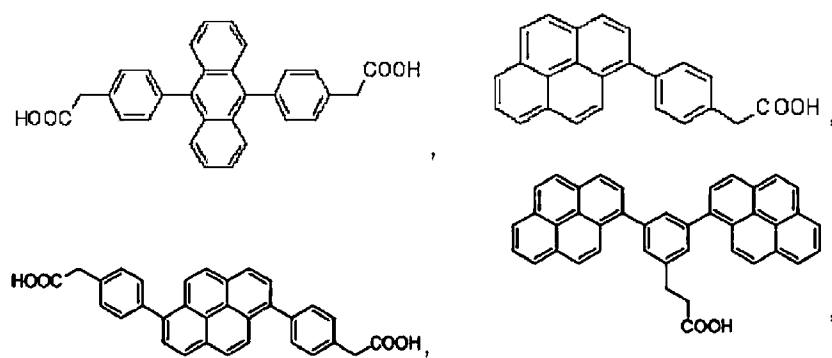
[102]



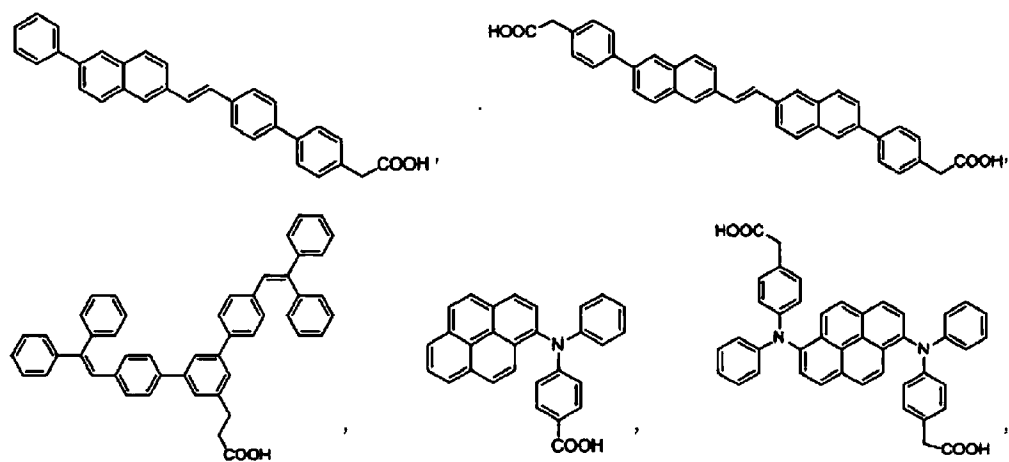
[103]



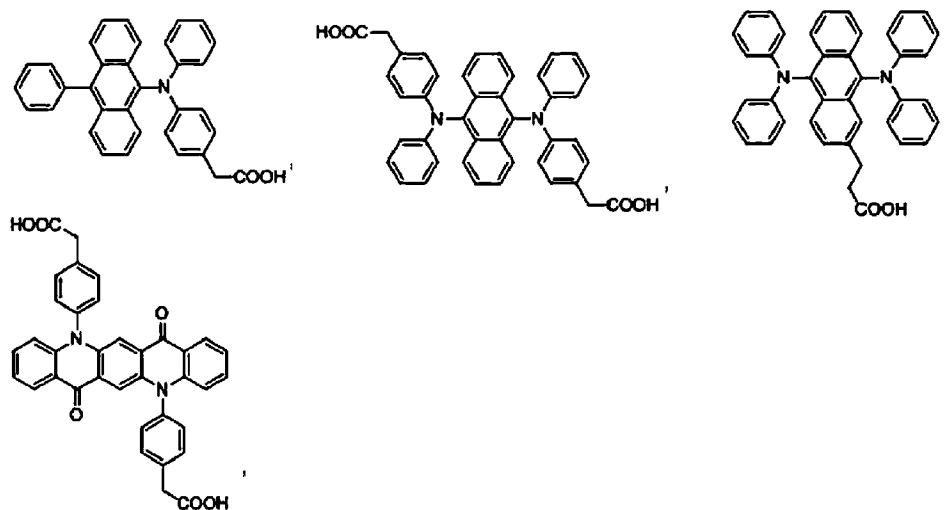
[104]



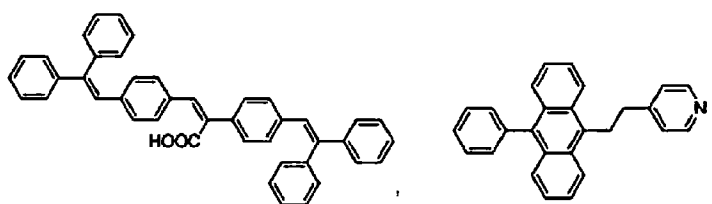
[105]



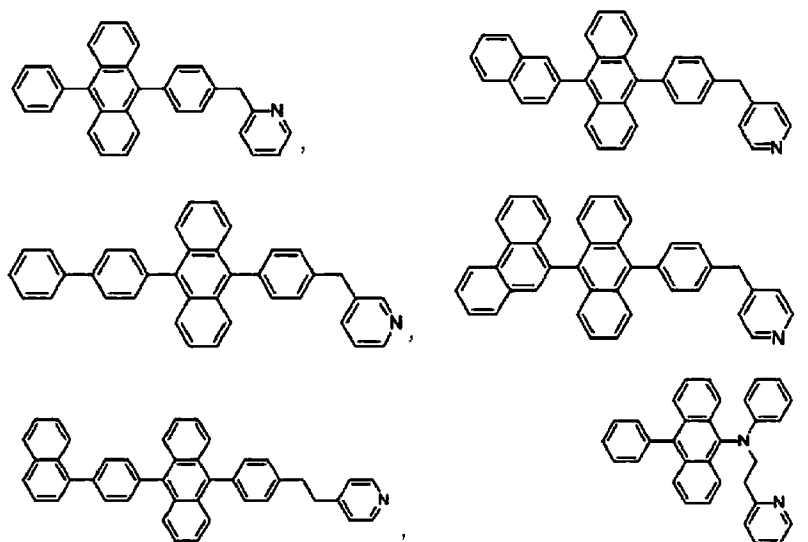
[106]



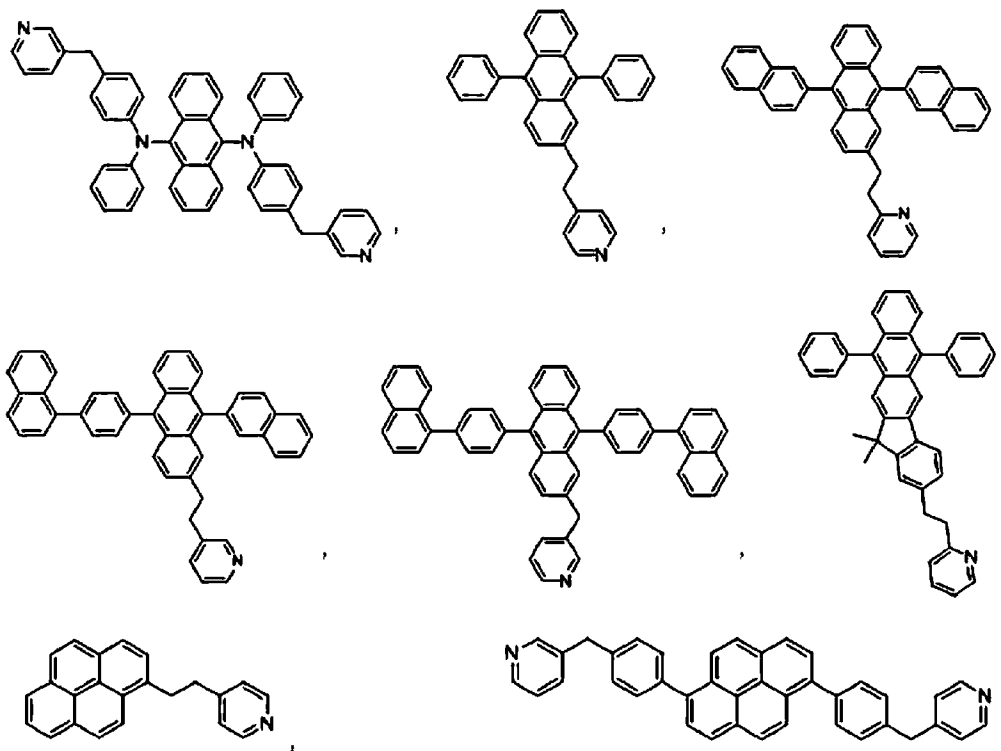
[107]



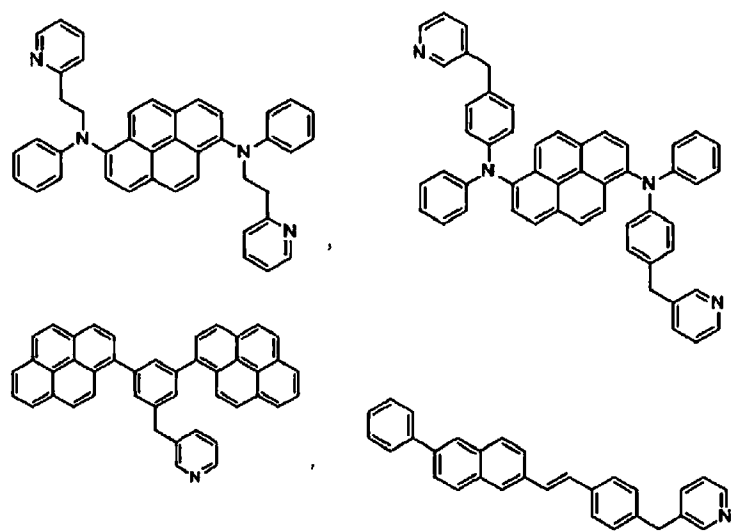
[108]



[109]

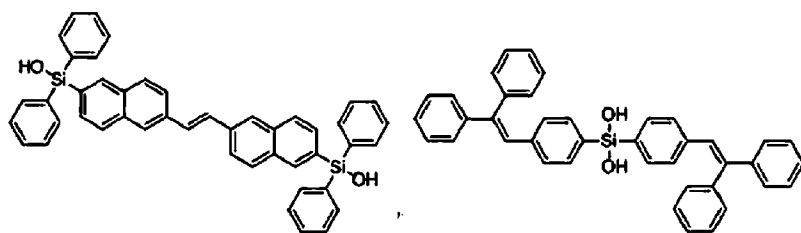


[110]

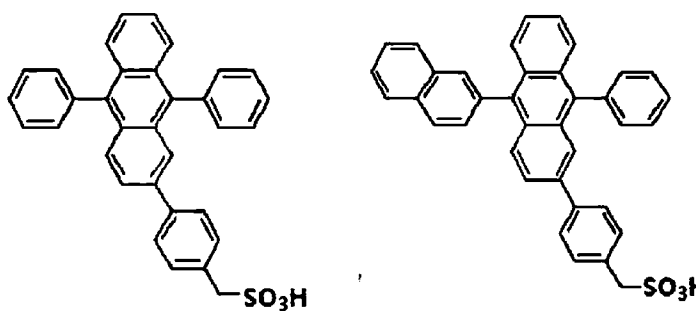
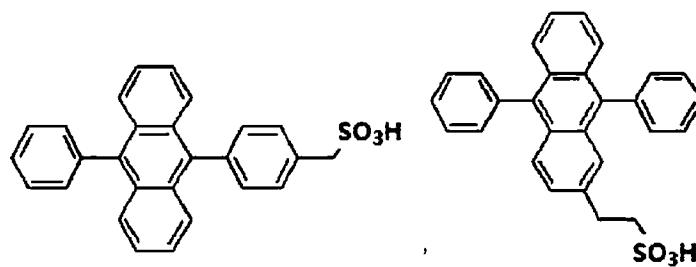


[111]

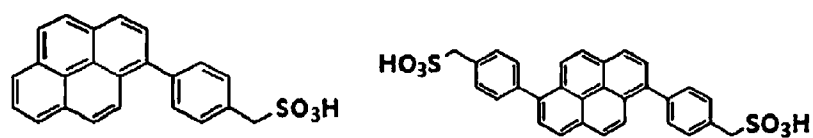
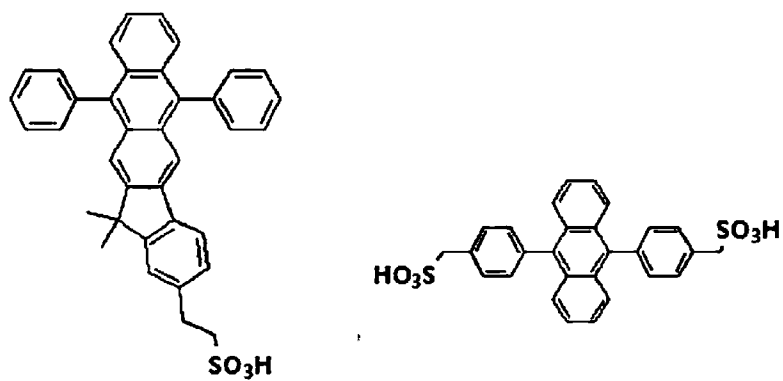




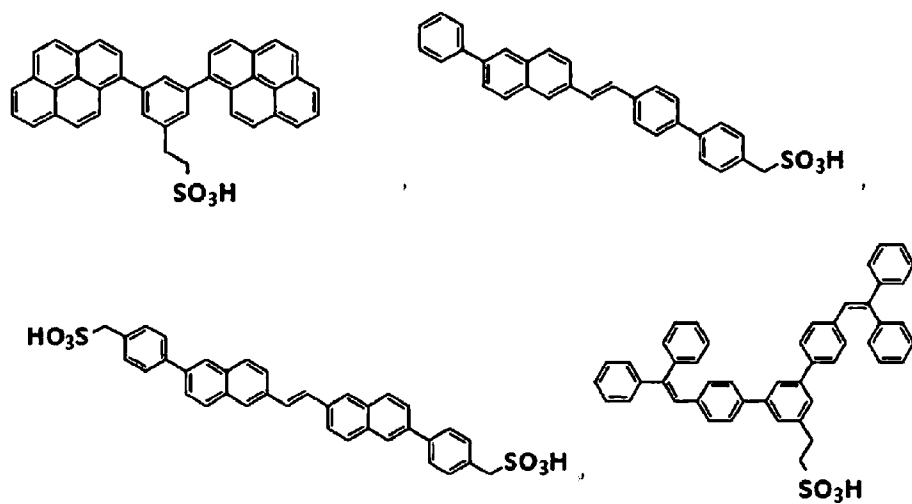
[115]



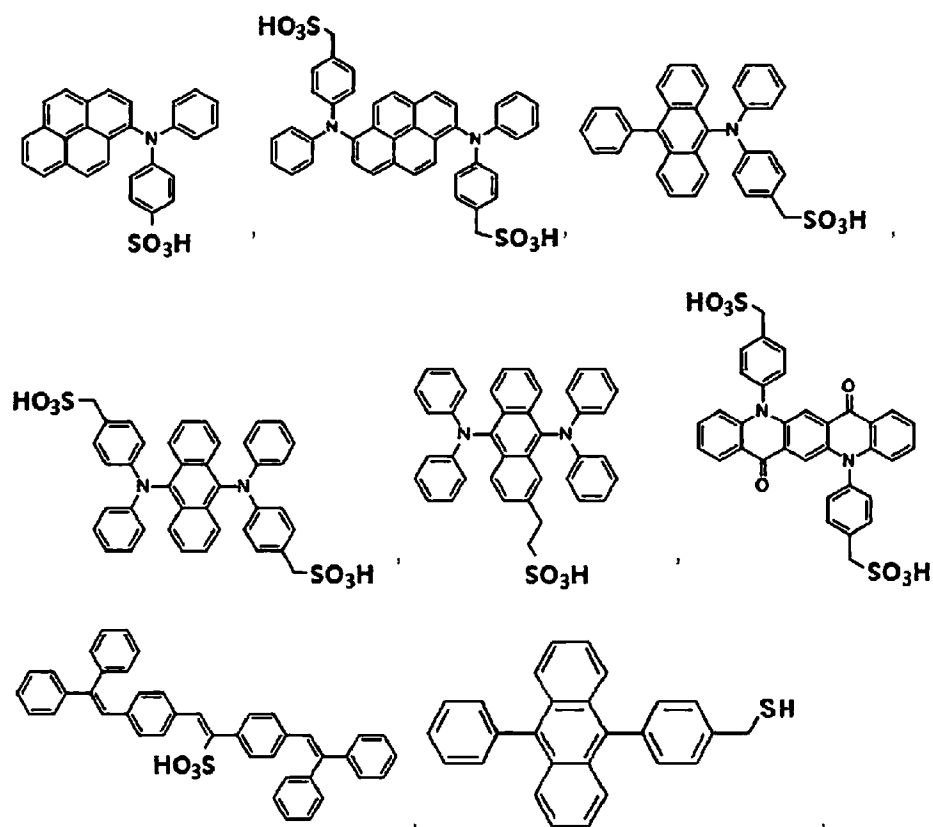
[116]



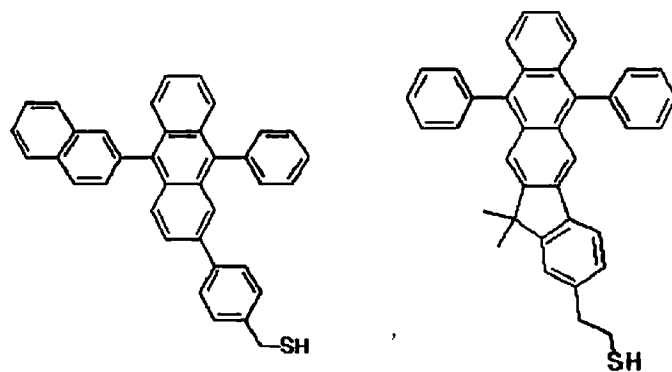
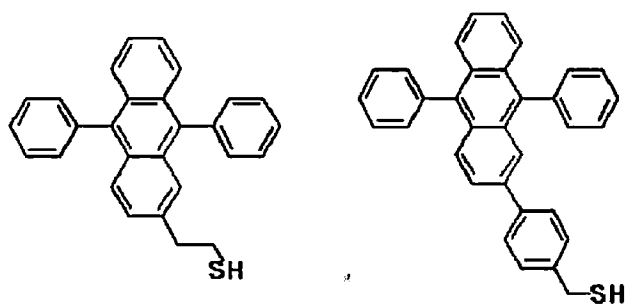
[117]



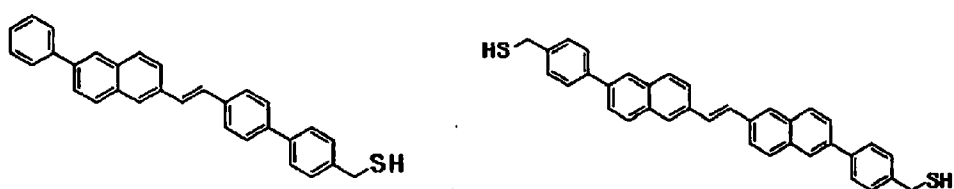
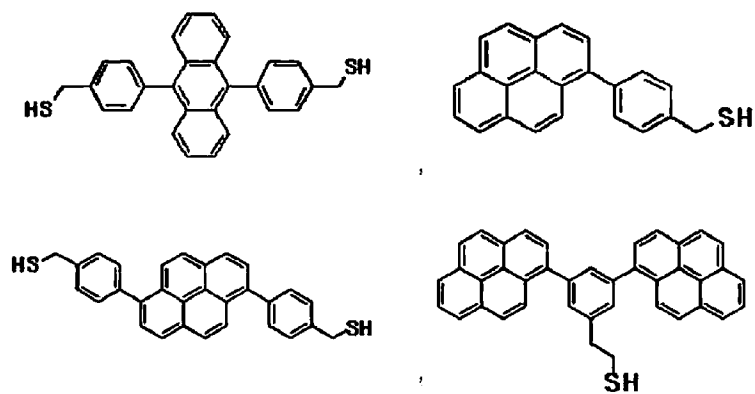
[118]



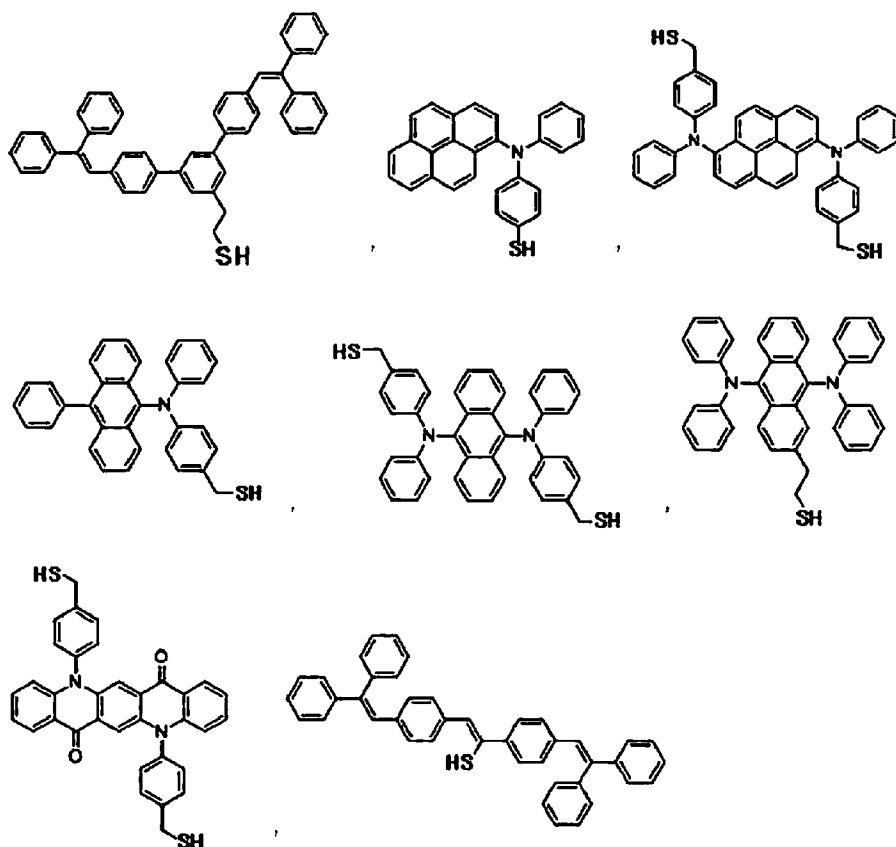
[119]



[120]



[121]



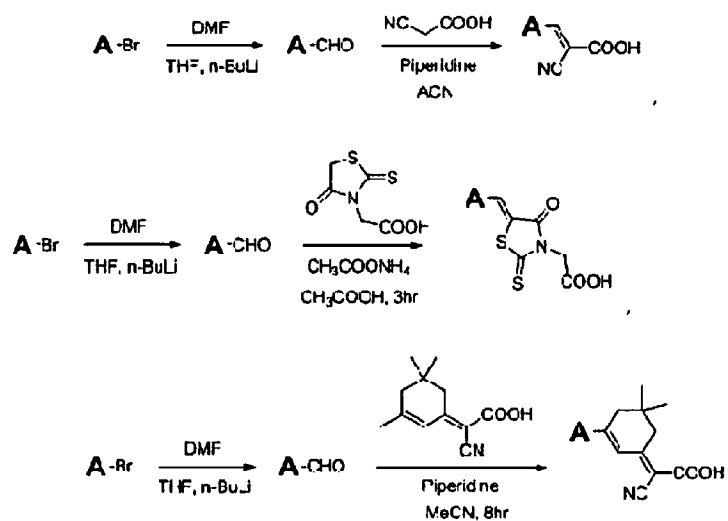
[122]

[123]

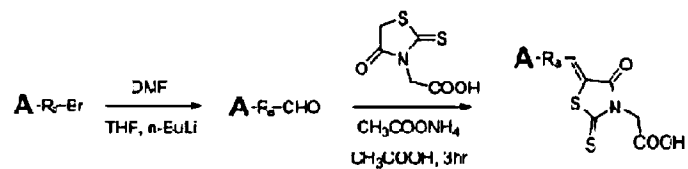
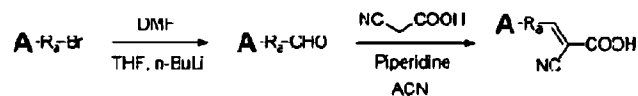
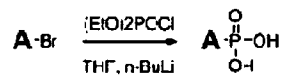
[124] 상기 화학식 1의 화합물은 화합물 AX, A-Ra-X, 또는 A-Ra-Rb-X에 D를 결합시켜 제조할 수 있다. 상기에서 A, Ra, Rb, 및 D는 화학식 1에서 정의한 바와 같으며, X는 할로젠 화합물이다.

[125] 구체적인 예로 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 하기 반응식들 중 어느 하나를 통하여 제조될 수 있다.

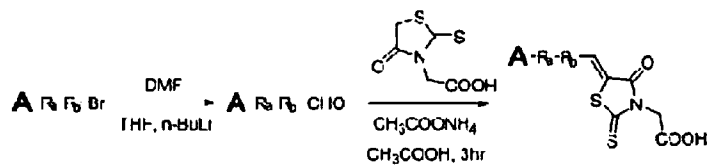
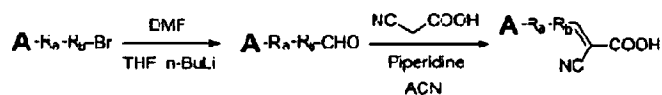
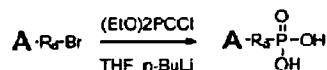
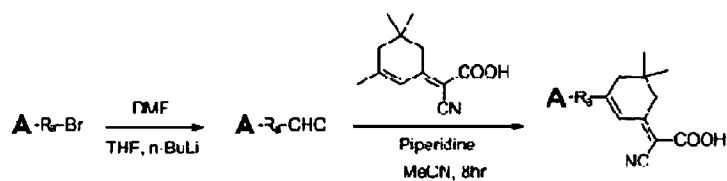
[126]



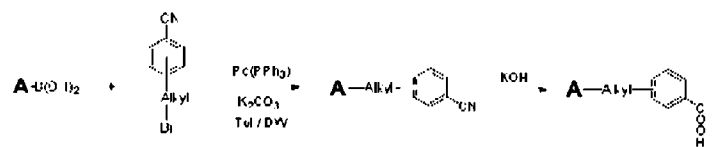
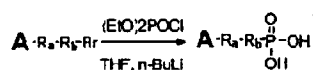
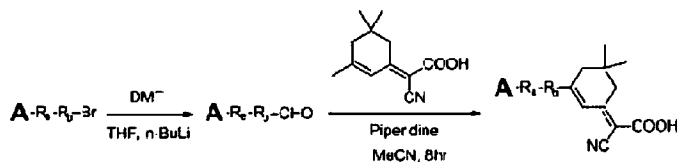
[127]



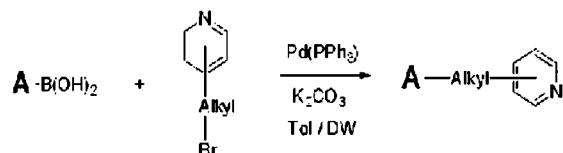
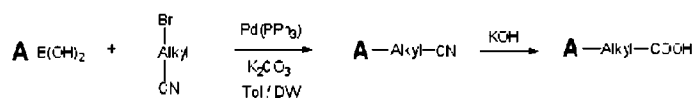
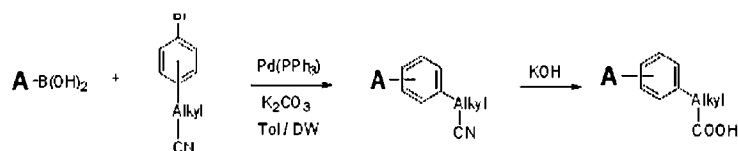
[128]



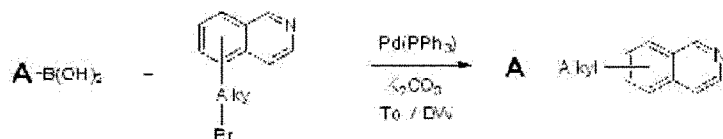
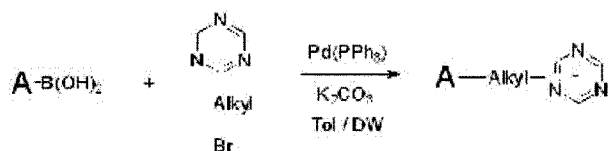
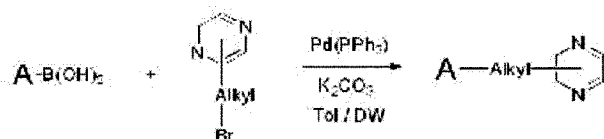
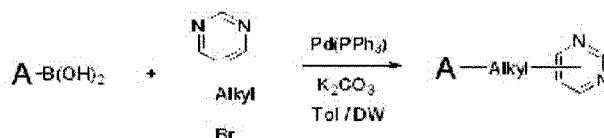
[129]



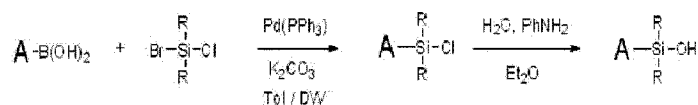
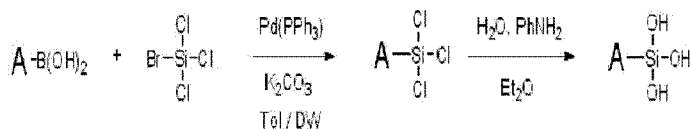
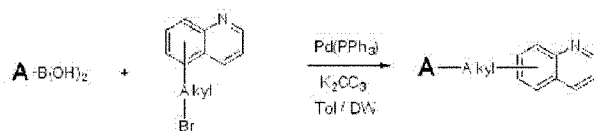
[130]



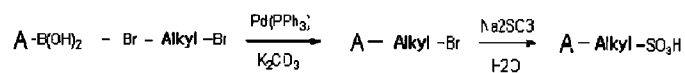
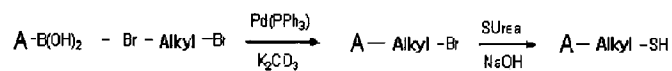
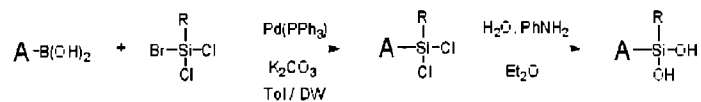
[131]



[132]



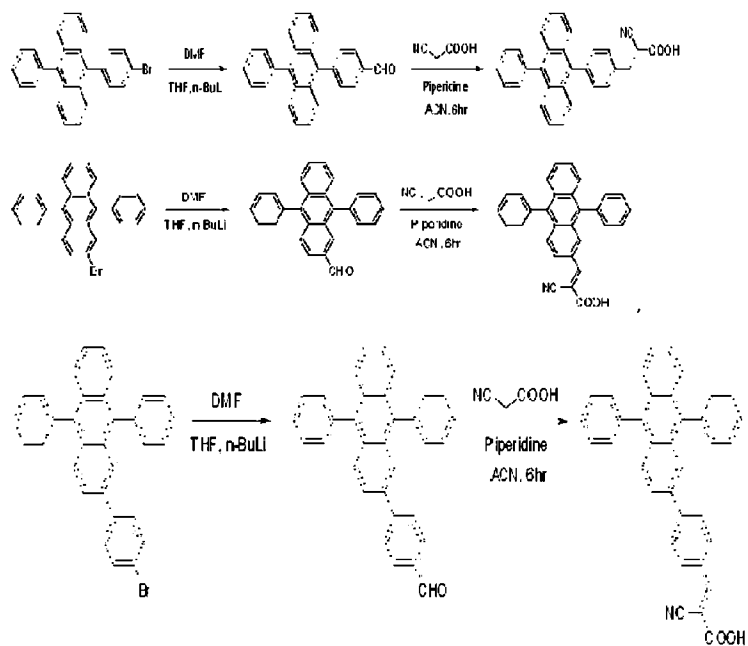
[133]



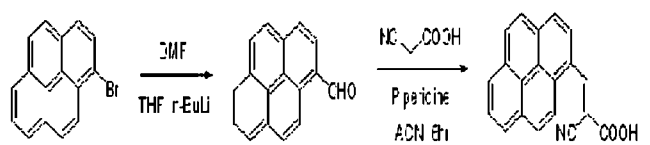
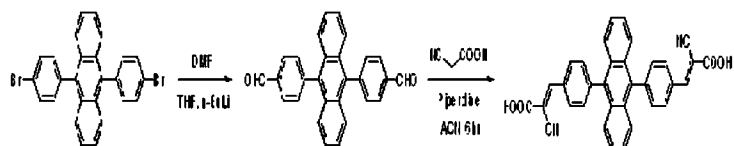
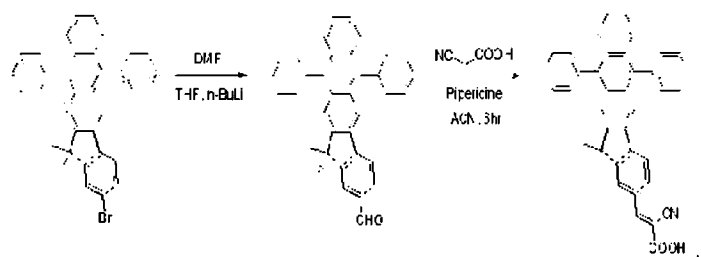
[134]

[135] 더욱 구체적으로 본 발명에 따른 화학식 1은 하기에 기재된 과정을 통하여 제조될 수 있다.

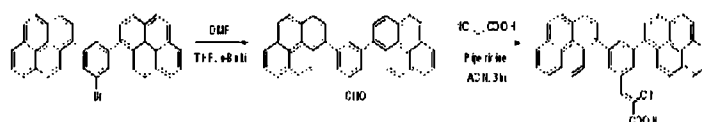
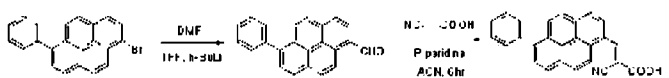
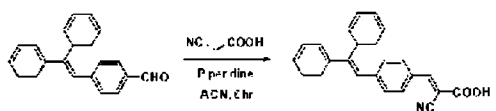
[136]



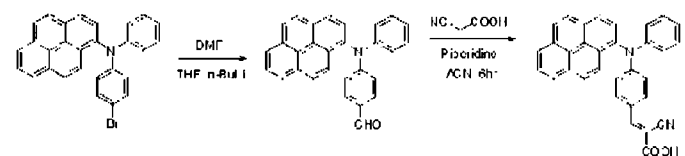
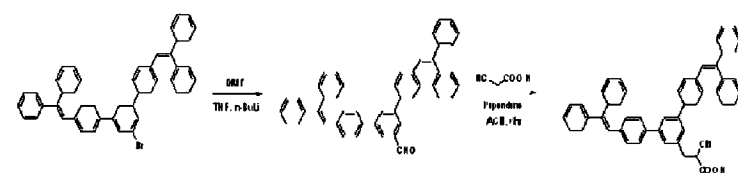
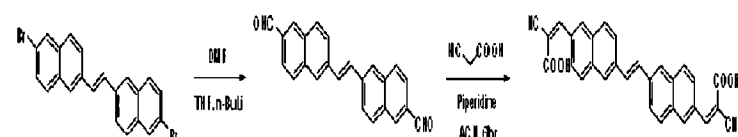
[137]



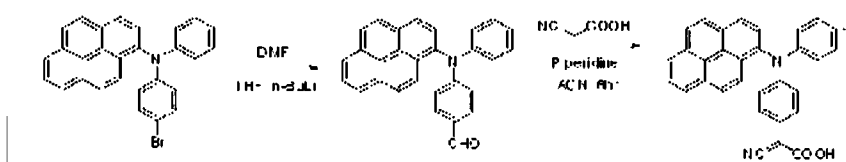
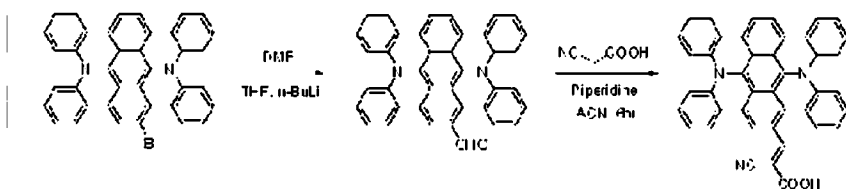
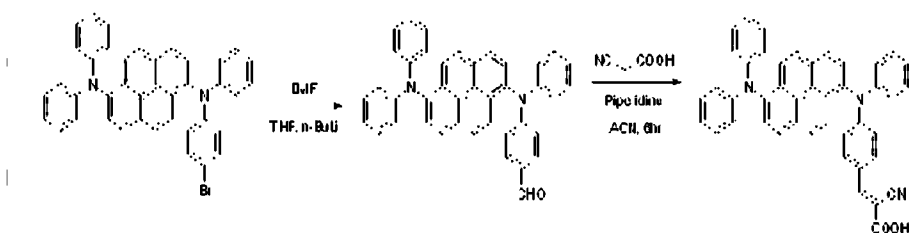
[138]



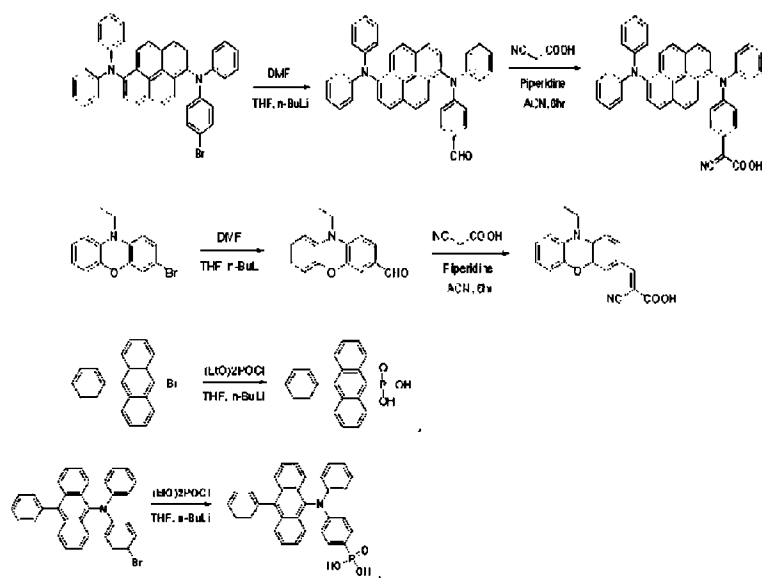
[139]



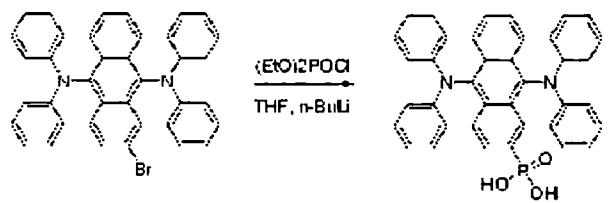
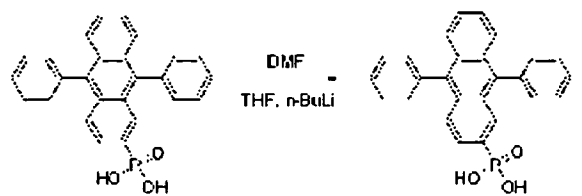
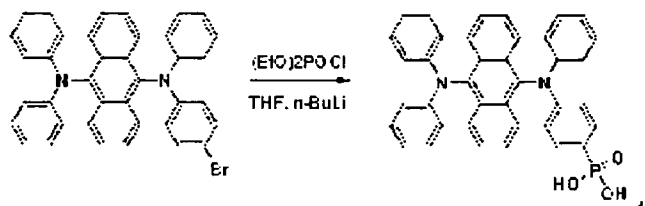
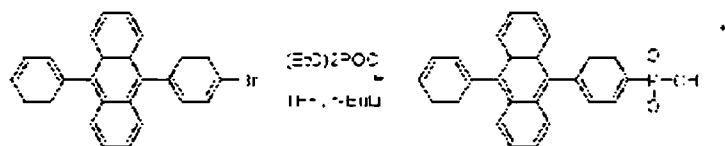
[140]



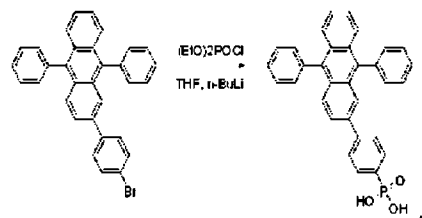
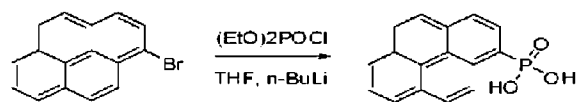
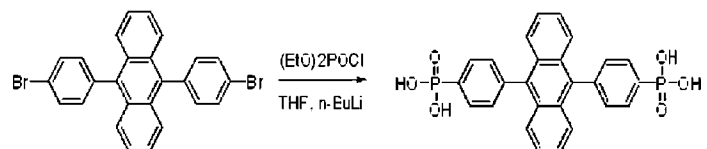
[141]



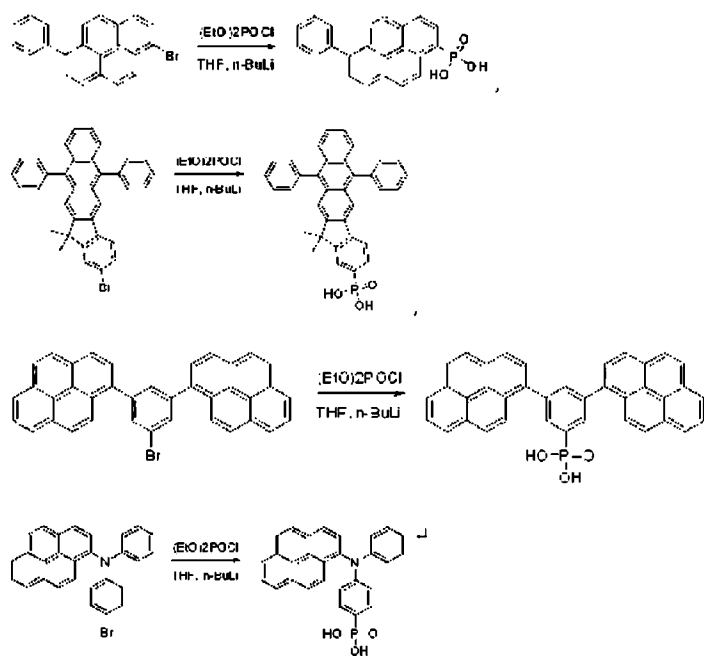
[142]



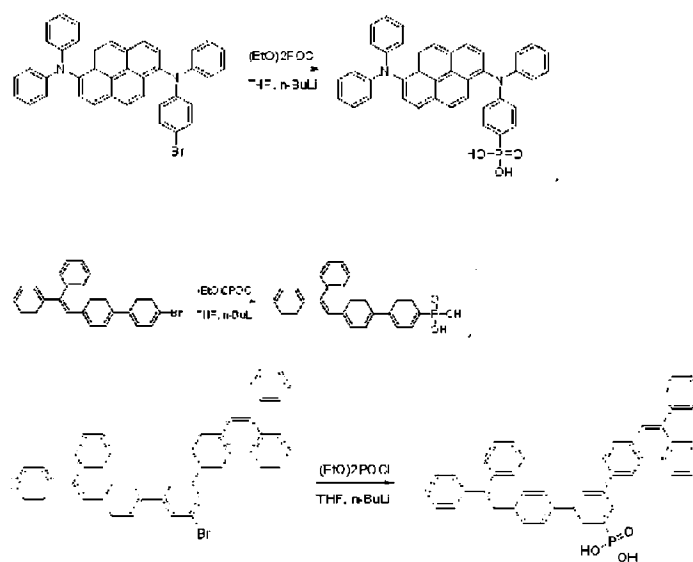
[143]



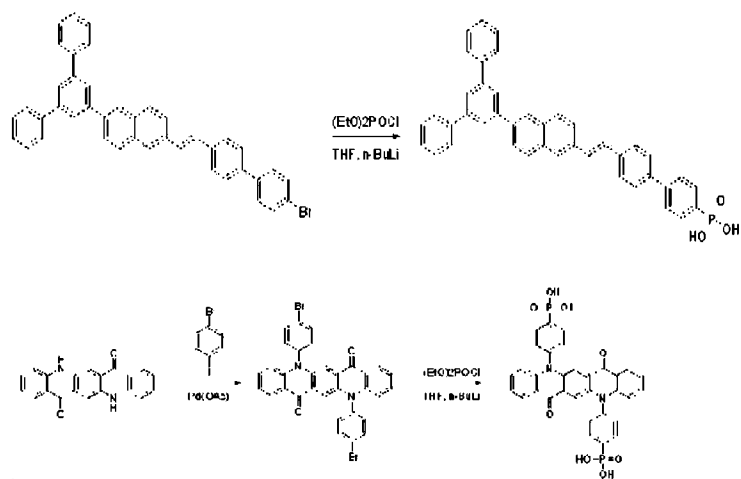
[144]



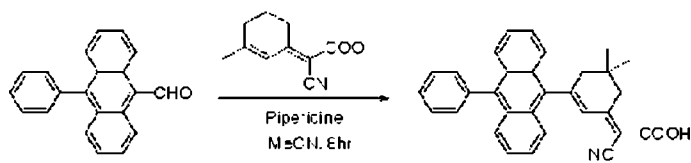
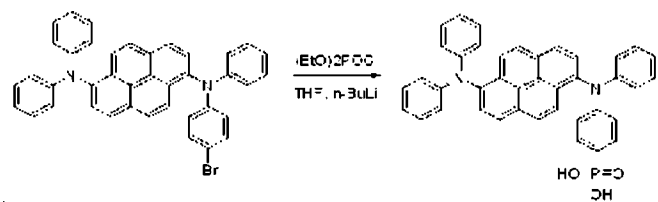
[145]



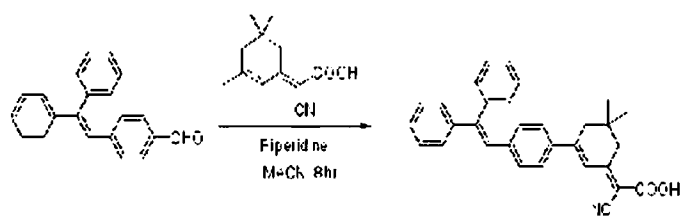
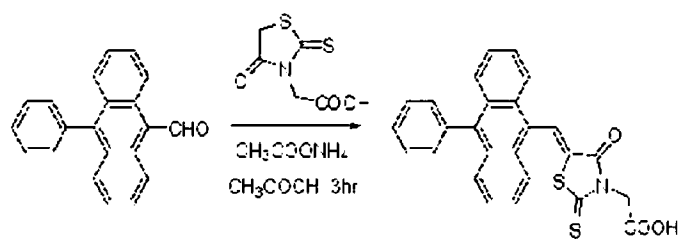
[146]



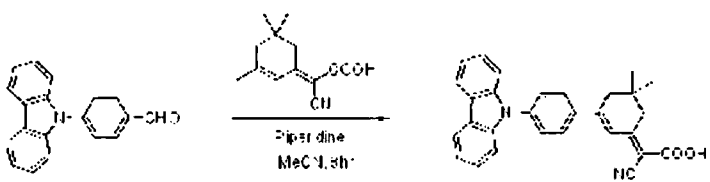
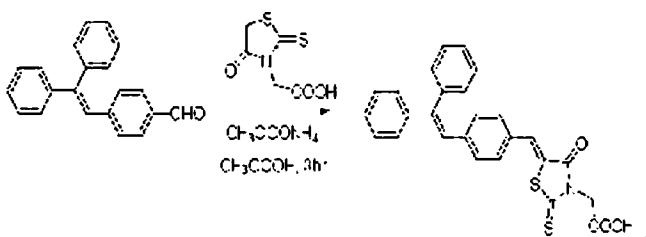
[147]



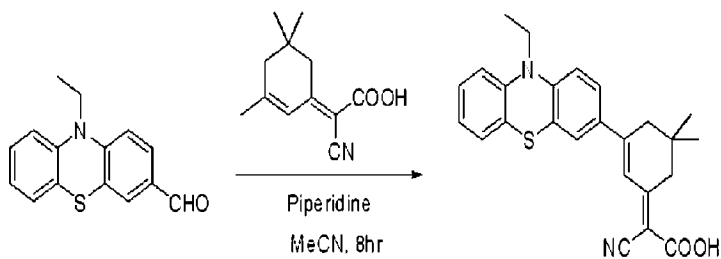
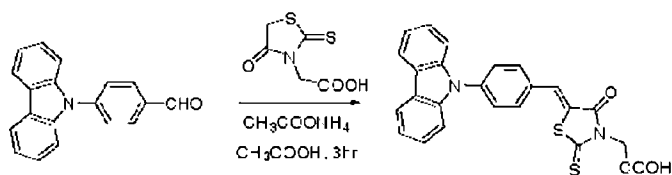
[148]



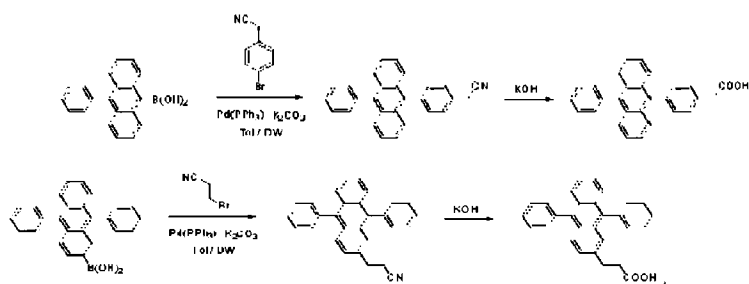
[149]



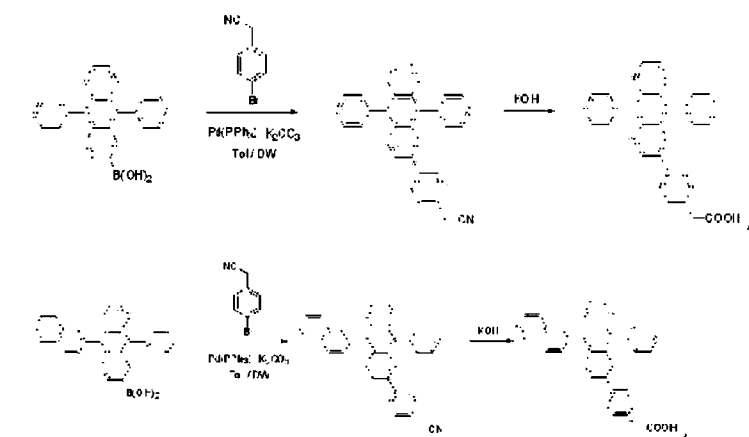
[150]



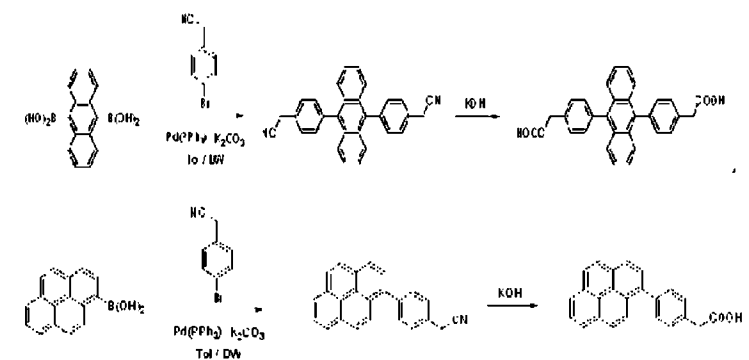
[151]



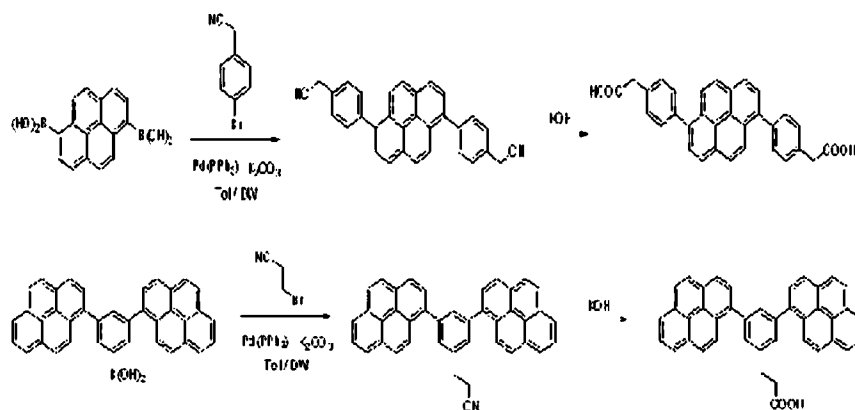
[152]



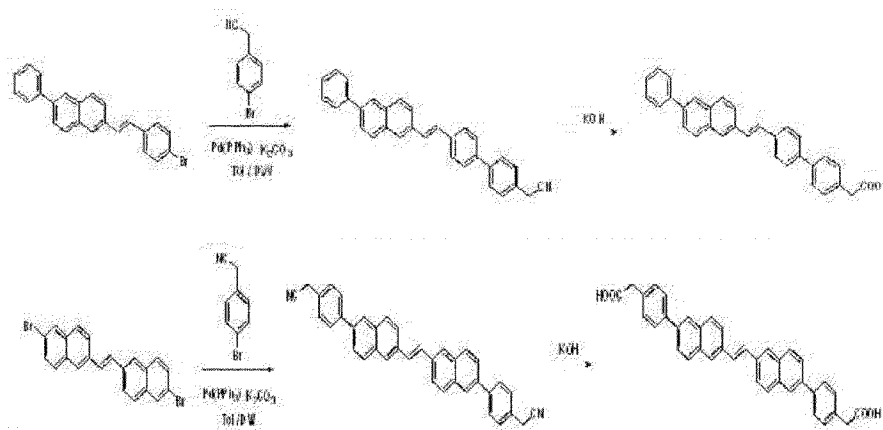
[153]



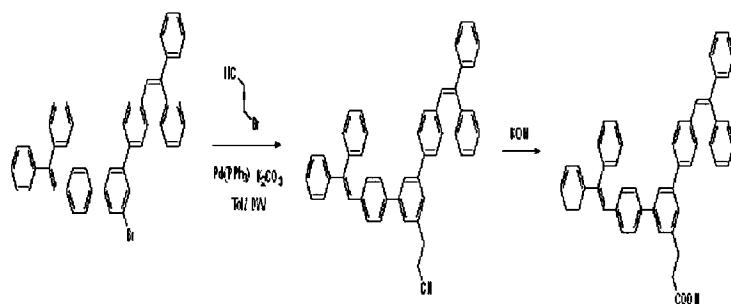
[154]



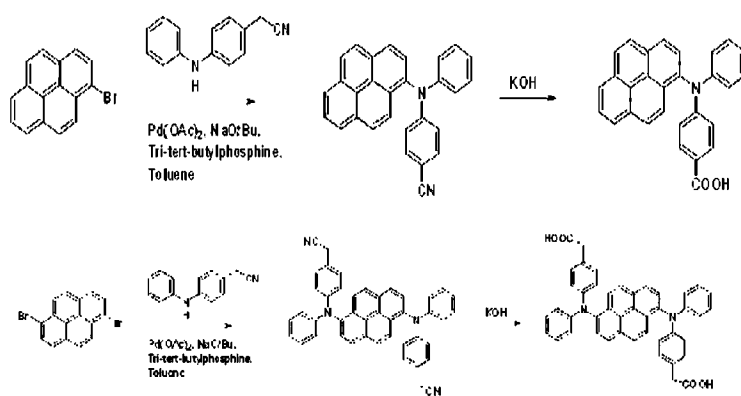
[155]



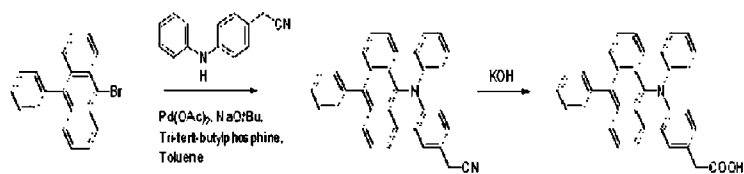
[156]



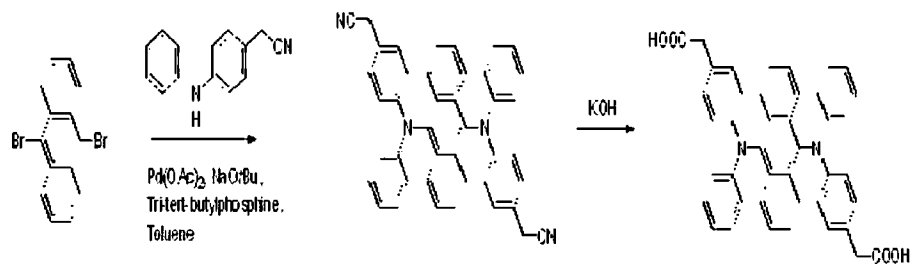
[157]



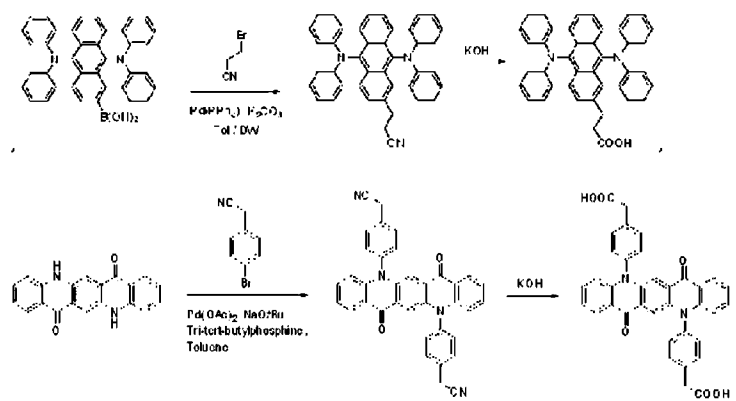
[158]



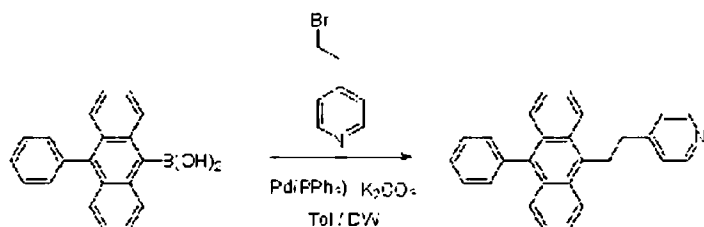
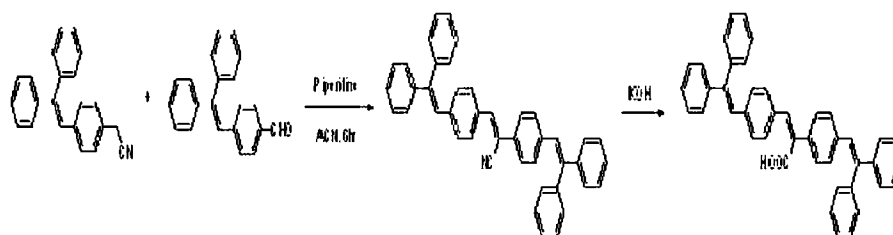
[159]



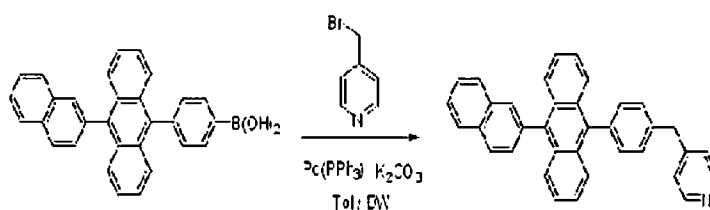
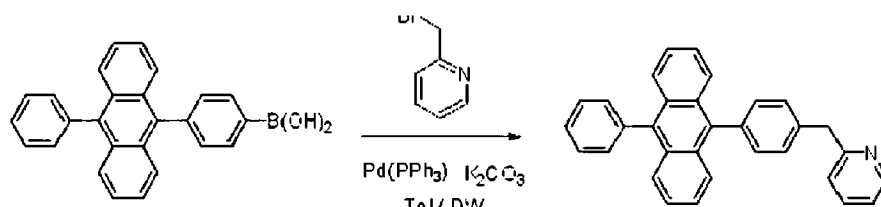
[160]



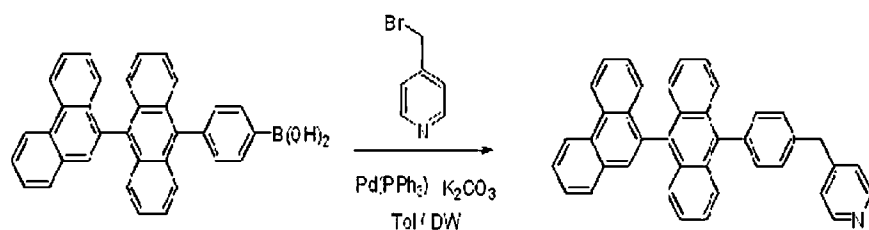
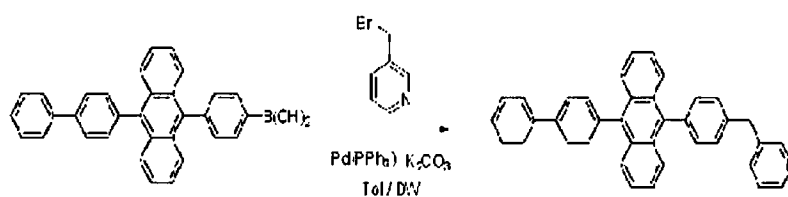
[161]



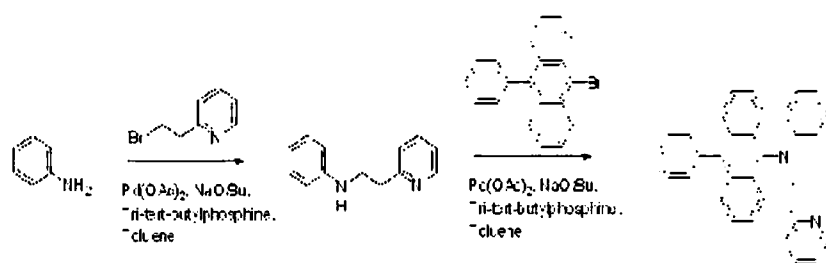
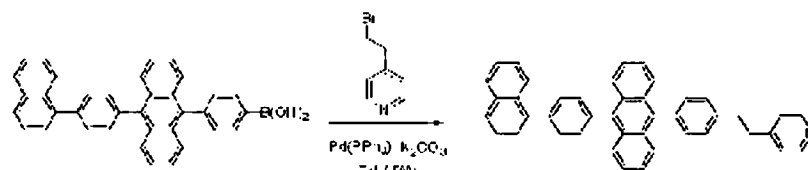
[162]



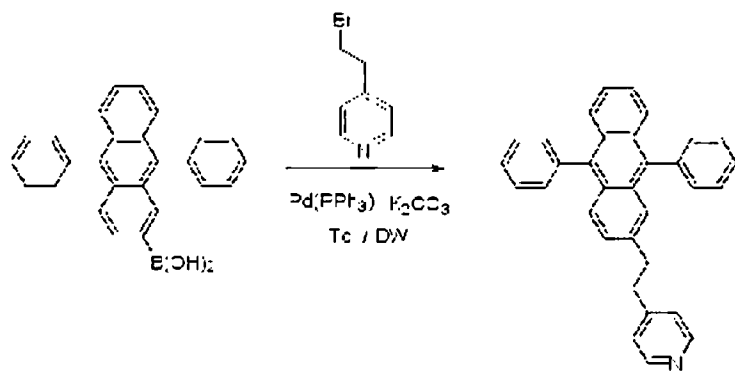
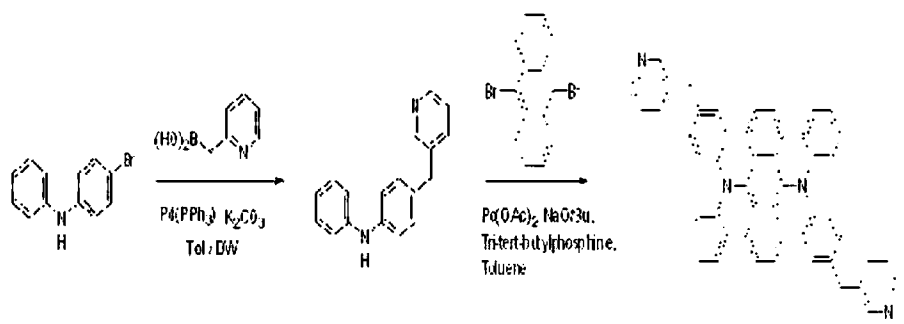
[163]



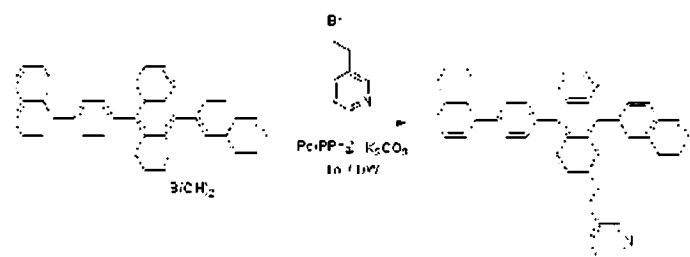
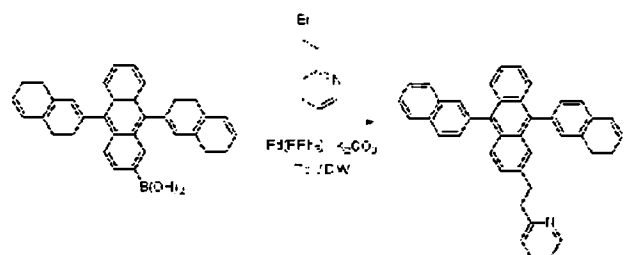
[164]



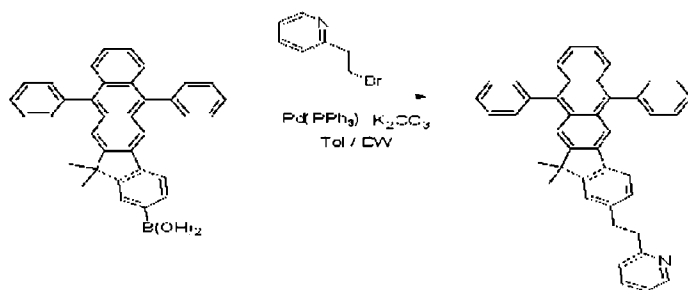
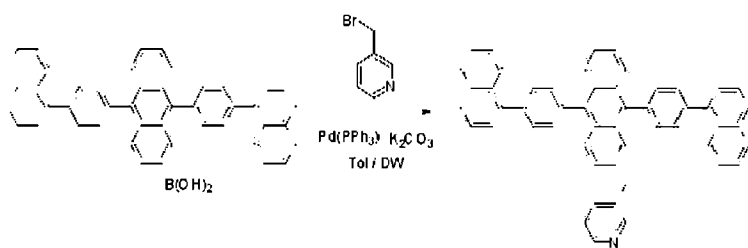
[165]



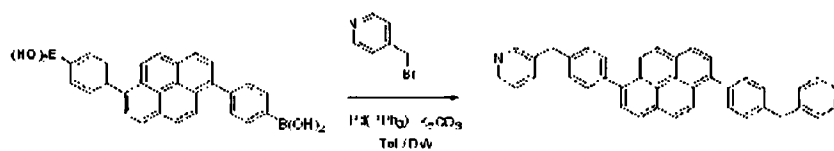
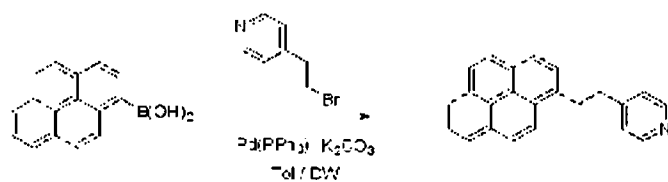
[166]



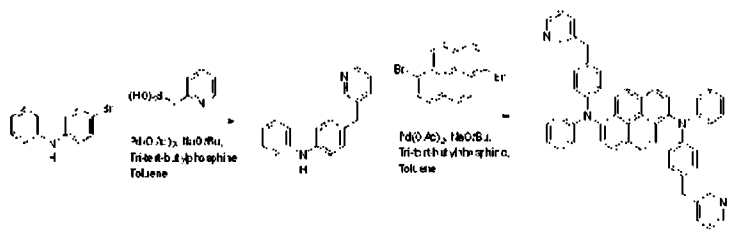
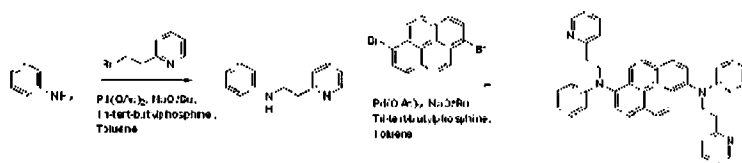
[167]



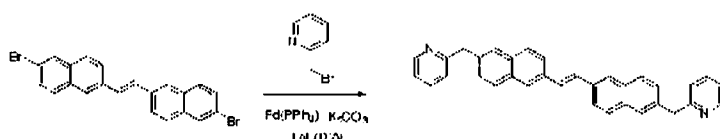
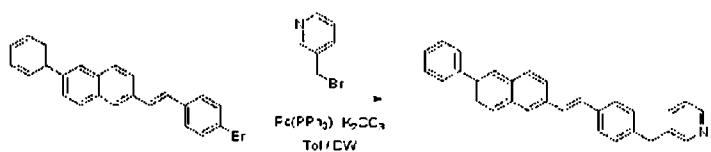
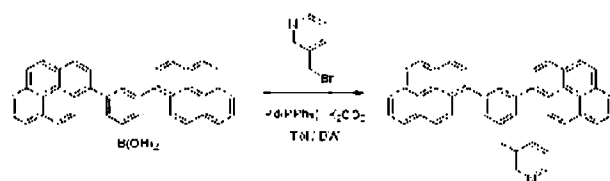
[168]



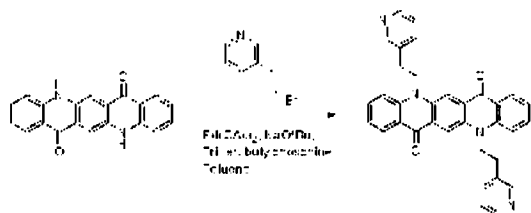
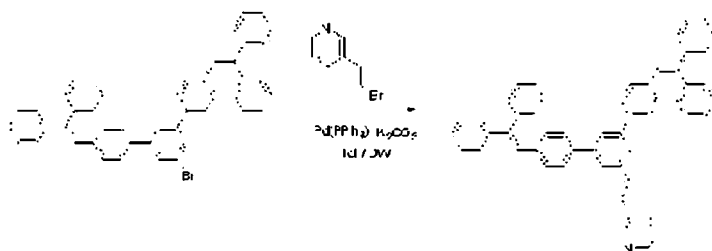
[169]



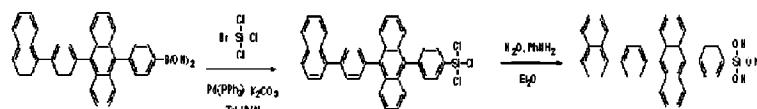
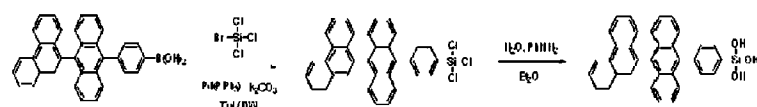
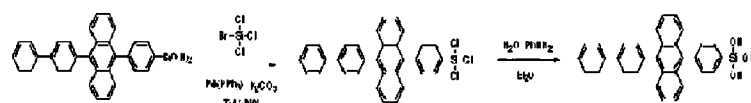
[170]



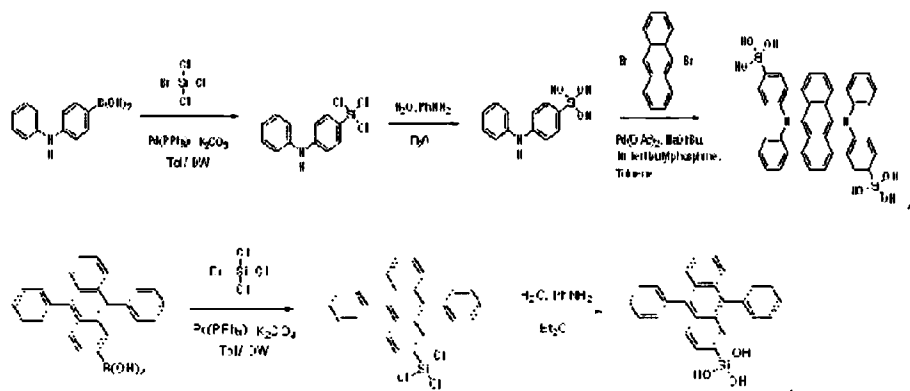
[171]



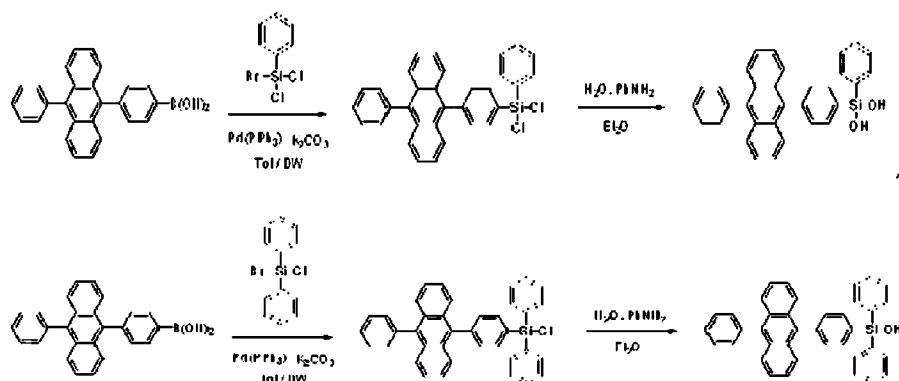
[172]



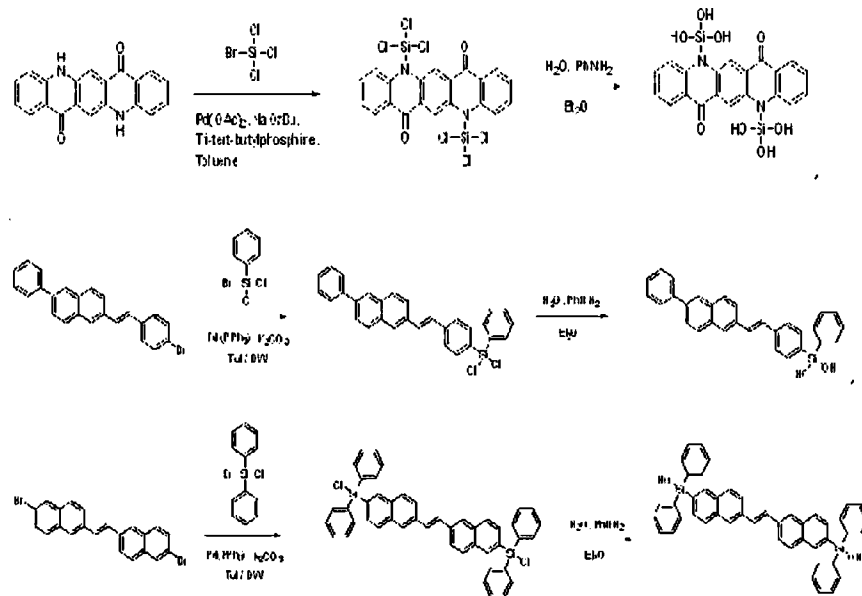
[173]



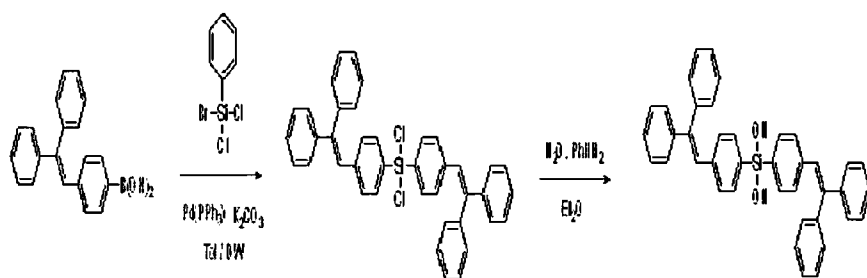
[174]



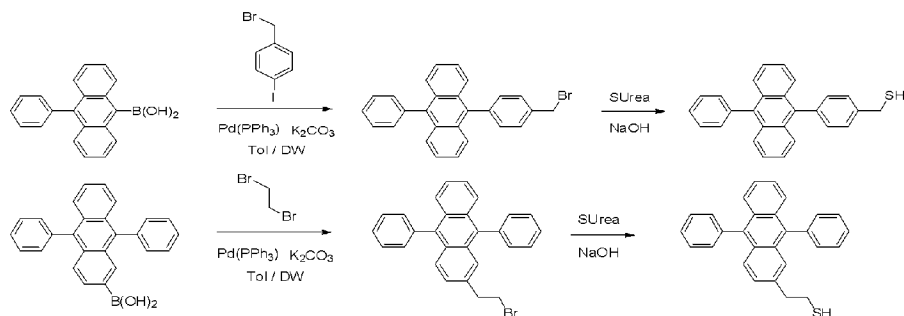
[175]



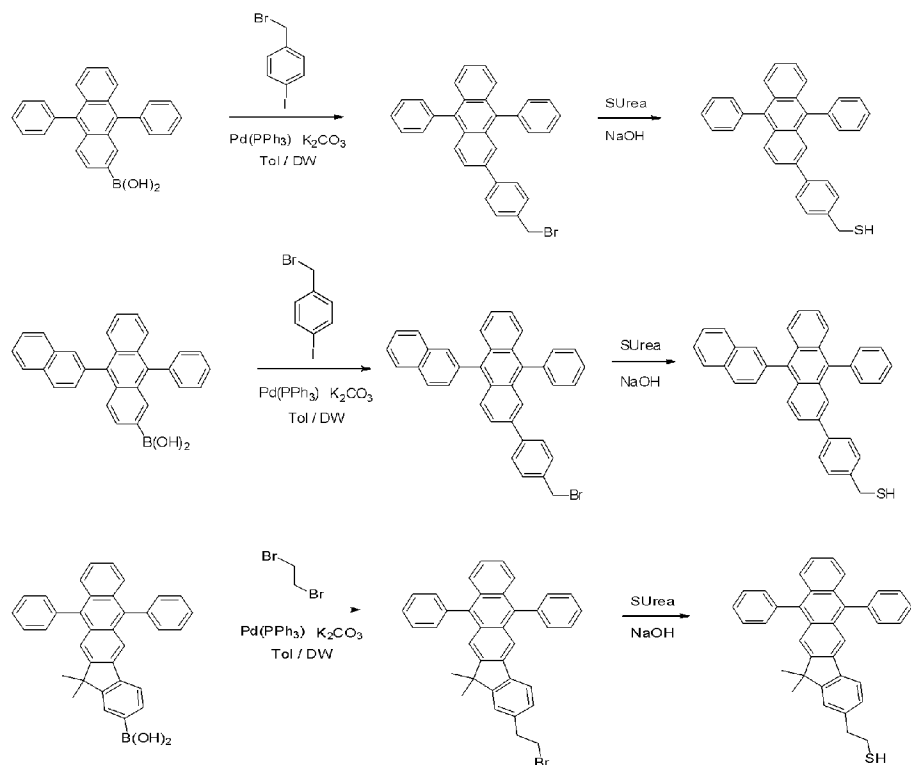
[176]



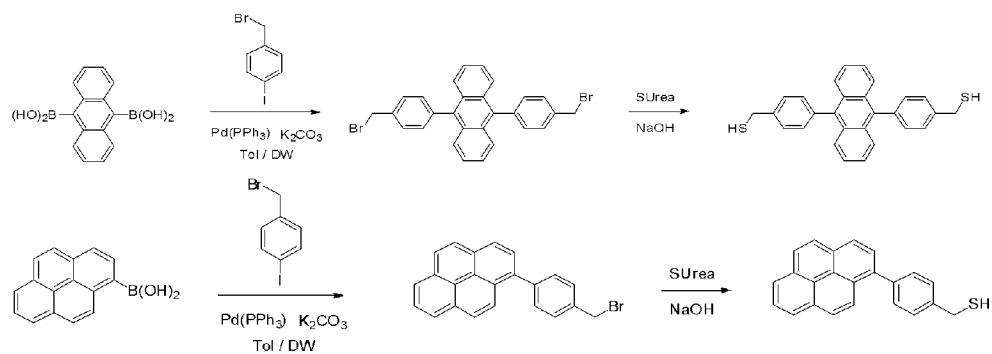
[177]



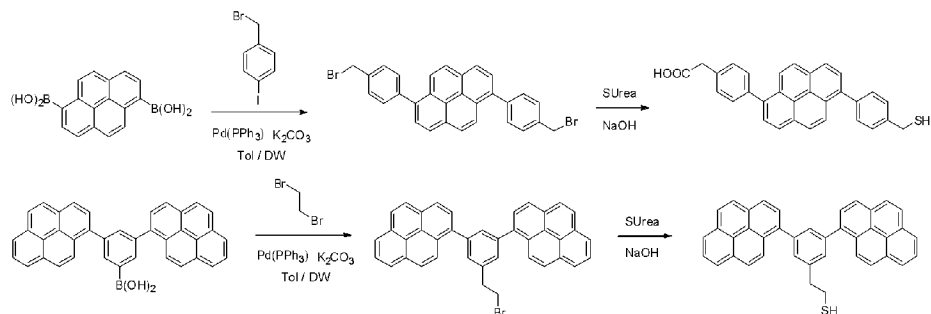
[178]



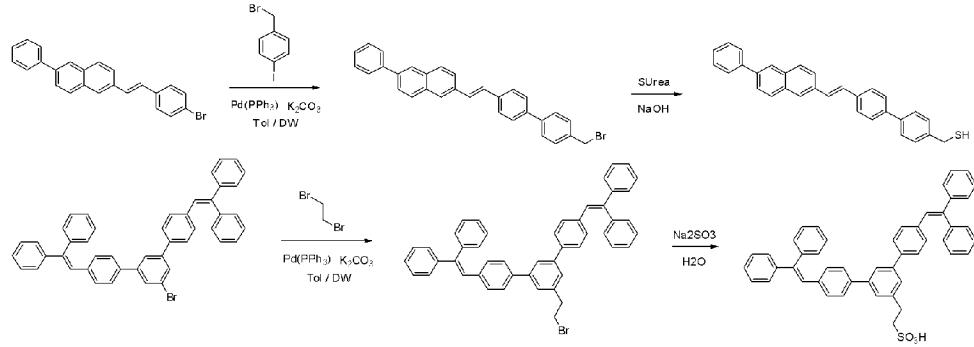
[179]



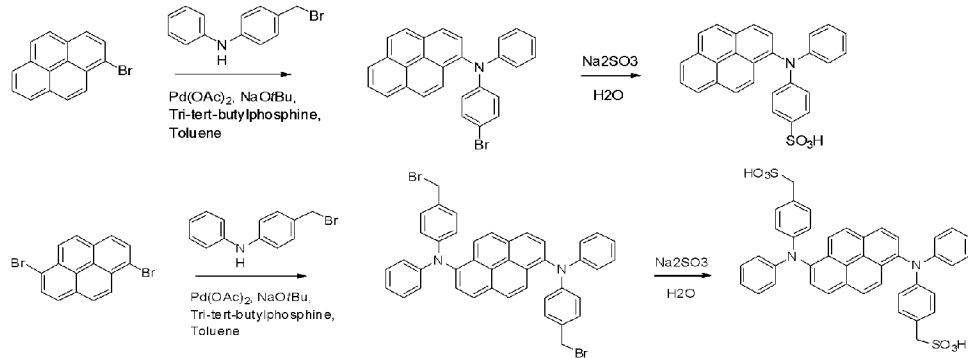
[180]



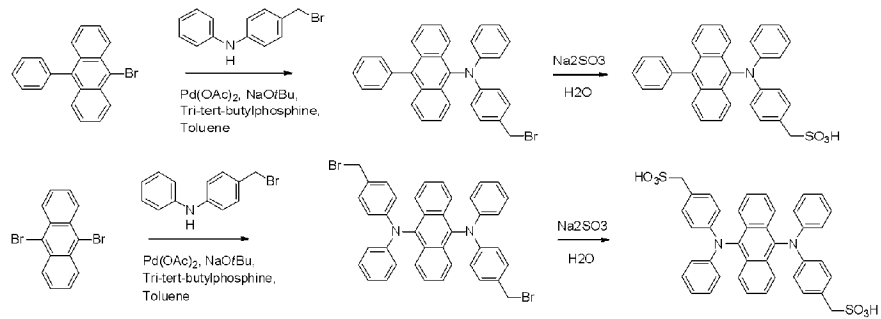
[181]



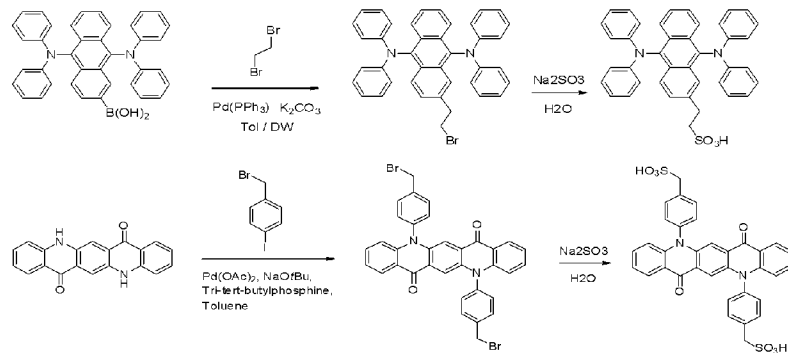
[182]



[183]



[184]



[185]

[186] 상기 본 발명에 따른 발광 물질은 금속산화물 표면에 공유결합 형성을 유도하여 금속산화물의 표면에 전자가 풍부하게 한다. 이로 인해 페르미 준위(fermi level)를 증가시킴으로써 발광 소자 형성시 음극으로부터 주입된 전자가 금속산화물을 통해 발광층으로 이동하는데 있어서 에너지 장벽을 낮출 수 있다.

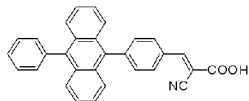
- [187] 본 발명은 상기 단분자 발광물질을 용매에 용해시켜 용액공정을 통하여 산화금속 위에 발광층을 형성한다. 상기 용매는 단분자 발광화합물을 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 일례로 벤젠, 디클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌, 스틸렌, 자일렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 아세톤, 시크로헥사논, 메틸알코올, 에틸알코올, 부틸알코올, 이소프로필 알코올, 포름알데히드, 에틸에테르, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 테트라하이드라푸란, 디메틸포름아미드, 디클로로메탄, 클로로포름, 또는 피리딘 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [188] 일례로 상기 발광물질을 용매 p-자일렌에 용해시킨 후 스핀 코스트 하고, 질소 존재하에 120 내지 200 °C의 온도에서 어닐링하여 발광층을 형성할 수 있다. 상기 발광층의 두께는 임의로 조절가능하며, 바람직하기로는 100-1000 nm의 두께로 형성할 수 있다.
- [189] 또한 본 발명의 제조방법은 4) 상기 발광층 상에 정공전달 및/또는 수송층을 형성하고 양극을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 정공전달 및/또는 수송층 형성, 양극 형성은 공지의 방법들이 적용될 수 있음은 물론이며, 상기 정공전달 및/또는 수송층 형성은 유기물로 형성할 수도 있고, p형 산화금속으로 형성할 수도 있다. 일례로 발광층이 형성된 기판을 진공 챔버로 이송한 후, 펌프 다운 (pump down) 후, 상기 기판의 표면상 p형 산화금속으로 정공 주입 및 수송층을 열증착(thermal evaporation)시키고, 양극 금속층을 열증착시켜 정공전달 및 수송층 형성, 양극 형성을 할 수 있다. 상기 정공전달 및/또는 수송층과 양극의 두께는 임의로 조절가능하며, 바람직하기로 정공 주입 및/또는 수송층은 각각 5 내지 20 nm의 두께로 형성되고, 상기 금속 양극은 50 내지 70 nm의 두께로 형성할 수 있다.
- [190] 또한 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조된 HOLED 소자를 제공하는 바, 상기 발광소자는 양극과 발광층 사이에 정공전달 및/또는 정공수송층을 포함할 수 있으며, 상기 정공전달 및/또는 정공수송층은 P형 금속산화물 또는 유기물층으로 형성될 수 있다. 본 발명에 따른 HOLED 소자는 금속산화물 계면과 발광층 사이에 전자이동이 용이하게 되고, 발광소자의 구동전압 및 발광 효율 등의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [191] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [192] [제조예 1]
- [193] 둥근바닥 플라스크에 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene 8 g을 THF 150 ml에 녹인 후 -78 °C로 유지하였다. 2 M n-BuLi 10 ml를 30분간 천천히 적가 후 30분간 교반하고 -78 °C에서 DMF 5 ml를 적가한 후 상온에서 6시간 교반하였다. 반응 종료 후 물과 ether로 유기물층을 추출하고 압압하여 중간체 4-(10-phenylanthracen-9-yl)benzaldehyde를 얻었다.

[194] 상기에서 제조된 4-(10-phenylanthracen-9-yl)benzaldehyde와 시아노아세트산, 피페리딘, ACN을 첨가한 후 6시간 동안 환류교반하였다. 반응용액을 냉각시킨 후 유기물층을 추출하고 감압하고 컬럼정제하여 하기 화합물을 얻었다.

[195] m/z: 425.14 (100.0%), 426.14 (32.8%), 427.15 (5.6%)

[196] Elemental Analysis: C, 84.69; H, 4.50; N, 3.29; O, 7.52

[197]



[198]

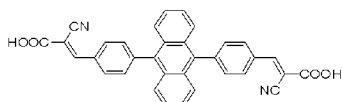
[199] [제조예 2]

[200] 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene을 대신하여 9,10-bis(4-bromophenyl)anthracene로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[201] m/z: 520.14 (100.0%), 521.15 (37.2%), 522.15 (7.5%), 523.15 (1.1%)

[202] Elemental Analysis: C, 78.45; H, 3.87; N, 5.38; O, 12.29

[203]



[204]

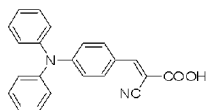
[205] [제조예 3]

[206] 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene을 대신하여 4-bromo-N,N-diphenylaniline로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[207] m/z: 340.12 (100.0%), 341.12 (24.5%), 342.13 (3.2%)

[208] Elemental Analysis: C, 77.63; H, 4.74; N, 8.23; O, 9.40

[209]



[210]

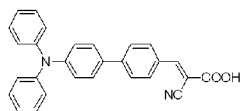
[211] [제조예 4]

[212] 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene을 대신하여 4'-bromo-N,N-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4-amine로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[213] m/z: 416.15 (100.0%), 417.16 (30.6%), 418.16 (4.9%)

[214] Elemental Analysis: C, 80.75; H, 4.84; N, 6.73; O, 7.68

[215]



[216]

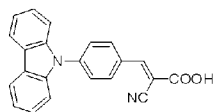
[217] [제조예 5]

[218] 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene을 대신하여 9-(4-bromophenyl)-9H-carbazole로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[219] m/z: 338.11 (100.0%), 339.11 (24.0%), 340.11 (3.3%)

[220] Elemental Analysis: C, 78.09; H, 4.17; N, 8.28; O, 9.46

[221]



[222]

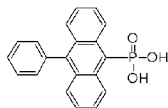
[223] [제조예 6]

[224] 9-bromo-10-phenylanthracene 10 g을 THF 200 ml에 녹인 후 -78 °C로 유지하였다. 2 M n-BuLi 14 ml를 30분간 천천히 적가 후 1시간 교반하고 -78°C에서 diethyl chlorophosphate 7.25 ml를 추가 후 3시간 교반하고 반응이 종결되면 유기물층을 추출하고 감압하고 컬럼 정제하여 하기 화합물을 얻었다.

[225] m/z: 334.08 (100.0%), 335.08 (21.9%), 336.08 (2.9%)

[226] Elemental Analysis: C, 71.85; H, 4.52; O, 14.36; P, 9.27

[227]



[228]

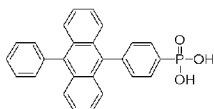
[229] [제조예 7]

[230] 9-bromo-10-phenylanthracene을 대신하여 9-(4-bromophenyl)-10-phenylanthracene로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 6의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[231] m/z: 410.11 (100.0%), 411.11 (28.5%), 412.11 (4.5%)

[232] Elemental Analysis: C, 76.09; H, 4.67; O, 11.70; P, 7.55

[233]



[234]

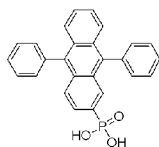
[235] [제조예 8]

[236] 9-bromo-10-phenylanthracene을 대신하여 2-bromo-9,10-diphenylanthracene로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 6의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[237] m/z: 410.11 (100.0%), 411.11 (28.5%), 412.11 (4.5%)

[238] Elemental Analysis: C, 76.09; H, 4.67; O, 11.70; P, 7.55

[239]



[240]

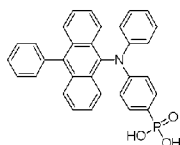
[241] [제조예 9]

[242] 9-bromo-10-phenylanthracene을 대신하여 N-(4-bromophenyl)-N,10-diphenylanthracen-9-amine로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 6의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[243] m/z: 501.15 (100.0%), 502.15 (35.1%), 503.16 (5.9%)

[244] Elemental Analysis: C, 76.64; H, 4.82; N, 2.79; O, 9.57; P, 6.18

[245]



[246]

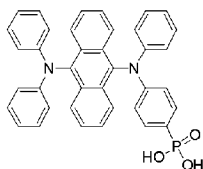
[247] [제조예 10]

[248] 9-bromo-10-phenylanthracene을 대신하여 N9-(4-bromophenyl)-N9,N10,N10-triphenylanthracene-9,10-diamine로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 6의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[249] m/z: 592.19 (100.0%), 593.19 (41.8%), 594.20 (9.0%), 595.20 (1.4%)

[250] Elemental Analysis: C, 77.01; H, 4.93; N, 4.73; O, 8.10; P, 5.23

[251]



[252]

[253] [제조예 11]

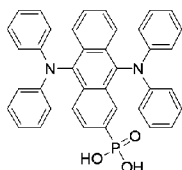
[254] 9-bromo-10-phenylanthracene을 대신하여

2-bromo-N9,N9,N10,N10-tetraphenylanthracene-9,10-diamine로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 6의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[255] m/z: 592.19 (100.0%), 593.19 (41.8%), 594.20 (9.0%), 595.20 (1.4%)

[256] Elemental Analysis: C, 77.01; H, 4.93; N, 4.73; O, 8.10; P, 5.23

[257]



[258]

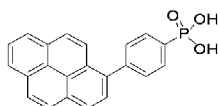
[259] [제조예 12]

9-bromo-10-phenylanthracene을 대신하여 1-(4-bromophenyl)pyrene로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 6의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[261] m/z: 358.08 (100.0%), 359.08 (24.1%), 360.08 (3.3%)

[262] Elemental Analysis: C, 73.74; H, 4.22; O, 13.40; P, 8.64

[263]



[264]

[265] [제조예 13]

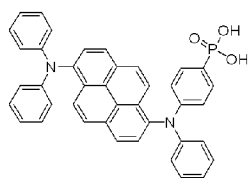
[266] 9-bromo-10-phenylanthracene을 대신하여

N1-(4-bromophenyl)-N1,N6,N6-triphenylpyrene-1,6-diamine로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 6의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[267] m/z: 616.19 (100.0%), 617.19 (44.0%), 618.20 (9.9%), 619.20 (1.6%)

[268] Elemental Analysis: C, 77.91; H, 4.74; N, 4.54; O, 7.78; P, 5.02

[269]



[270]

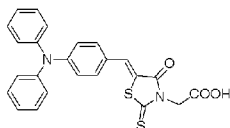
[271] [제조예 14]

[272] 4-(diphenylamino)benzaldehyde와 rhodanine-3-acetic acid를 아세트산에 녹인 후 암모늄아세테이트를 넣고 6시간 환류시켰다. 반응이 종결되면 상온으로 반응용액을 식힌 후 얼음물을 천천히 첨가하였다. 침전물을 여과하고 증류수로 3회 세척하고 건조하였다. 메탄올과 디클로로메탄을 이용하여 컬럼 정제하여 하기 화합물을 얻었다.

[273] m/z: 446.08 (100.0%), 447.08 (27.9%), 448.07 (9.1%), 448.08 (4.5%), 449.08 (2.6%)

[274] Elemental Analysis: C, 64.55; H, 4.06; N, 6.27; O, 10.75; S, 14.36

[275]



[276]

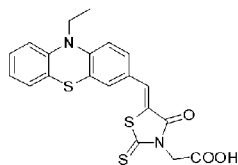
[277] [제조예 15]

[278] 4-(diphenylamino)benzaldehyde을 대신하여 10-ethyl-10H-phenothiazine-3-carbaldehyde로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 14의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[279] m/z: 428.03 (100.0%), 429.04 (21.9%), 430.03 (13.8%), 430.04 (3.4%), 431.03 (3.3%), 429.03 (3.1%)

[280] Elemental Analysis: C, 56.05; H, 3.76; N, 6.54; O, 11.20; S, 22.45

[281]



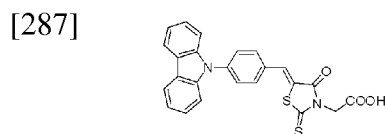
[282]

[283] [제조예 16]

[284] 4-(diphenylamino)benzaldehyde을 대신하여 4-(9H-carbazol-9-yl)benzaldehyde로 반응한 것을 제외하고는 상기 실시예 14의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 하기 화합물을 제조하였다.

[285] m/z: 444.06 (100.0%), 445.06 (28.4%), 446.06 (10.3%), 446.07 (3.3%), 447.06 (2.5%)

[286] Elemental Analysis: C, 64.85; H, 3.63; N, 6.30; O, 10.80; S, 14.43



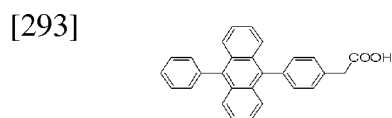
[288]

[289] [제조예 17]

[290] 둥근바닥 플라스크에 (10-phenylanthracen-9-yl)boronic acid 20 g과 2-(4-bromophenyl)acetonitrile 33.5 g을 톨루엔 450 ml에 녹이고 2 M K₂CO₃를 150 ml 넣고 질소 분위기하에서 30분간 교반 후 둥근바닥 플라스크에 팔라듐 촉매 3.5 g을 넣고 12시간 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 증류수 및 MC로 추출하였다. 이후 MgSO₄로 수분 제거 후 컬럼 정제하여 12-(4-(10-phenylanthracen-9-yl)phenyl)acetonitrile을 얻었다. 이후 2-(4-(10-phenylanthracen-9-yl)phenyl)acetonitrile에 KOH 과량을 넣고 12시간 환류 교반한 후 반응이 종결되면 MC로 추출하였다. 이후 MgSO₄로 수분 제거 후 감압여과하여 하기 화합물을 얻었다.

[291] m/z: 388.15 (100.0%), 389.15 (30.6%), 390.15 (4.9%)

[292] Elemental Analysis: C, 86.57; H, 5.19; O, 8.24



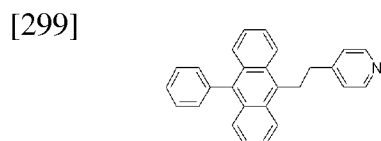
[294]

[295] [제조예 18]

[296] 둥근바닥 플라스크에 (10-phenylanthracen-9-yl)boronic acid 10 g과 4-(2-bromoethyl)pyridine 17.6 g을 톨루엔 200 ml에 녹이고 2 M K₂CO₃를 150 ml 넣은 후 질소분위기하에서 30분간 교반하였다. 상기 둥근바닥 플라스크에 팔라듐 촉매 1.9 g을 넣고 12시간 환류 교반하였다. 이후 반응이 종결된 후 증류수 및 MC로 추출한 후 감압여과하여 하기 화합물을 얻었다.

[297] m/z: 359.17 (100.0%), 360.17 (29.4%), 361.17 (4.2%)

[298] Elemental Analysis: C, 90.21; H, 5.89; N, 3.90



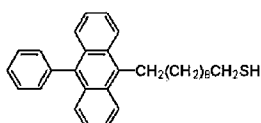
[300]

[301] [제조예 19]

[302] 9-Bromo-10-phenylanthracene 8 g을 anhydrous diethyl ether 300 ml에 녹였다. 이후 0 °C에서 *n*-BuLi(2M) 18 ml를 천천히 넣었다. 0 °C에서 1시간 유지 후 1,10-Dibromodecane 1.6 ml를 넣고 30분 후 2시간 환류 교반하였다. 반응이 더 이상 진행되지 않으면 상온으로 냉각 후 증류수 및 ether로 추출하였다. 이후 MgSO₄로 수분제거 후 컬럼정제하여 9-(10-Bromodecyl)-10-phenylanthracene 5.7 g을 얻었다. 이후 9-(10-Bromodecyl)-10-phenylanthracene 4 g과 thiourea 1.3 g을 anhydrous ethanol 50 ml에 녹이고 4시간 환류교반 하였다. 이후 6 M의 NaOH 50 ml를 넣고 2시간 환류교반 하였다. 이후 반응이 더 이상 진행되지 않으면 ethanol을 제거 후 EA로 추출하였다. 이후 Brine 용액으로 씻어준 후 MgSO₄로 수분제거 후 컬럼정제하여 하기 화합물을 얻었다.

[303] m/z: 426.24 (100.0%), 427.24 (33.6%), 428.24 (5.4%), 428.23 (4.5%), 429.24 (1.5%) Elemental Analysis: C, 84.45; H, 8.03; S, 7.52

[304]



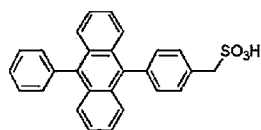
[305]

[306] [제조예 20]

[307] 9-(4-(bromomethyl)phenyl)-10-phenylanthracene 7.6 g과 소듐설파이트 5.5 g을 에탄올과 증류수 1:1 부피비의 400 ml에 녹인 후 40 °C에서 24시간 교반하였다. 반응이 종결되면 증류수로 씻어준 후 감압 여과하여 하기 화합물을 얻었다.

[308] m/z: 410.10 (100.0%), 411.10 (29.2%), 412.10 (4.6%), 412.09 (4.5%), 413.10 (1.3%) Elemental Analysis: C, 76.08; H, 4.42; O, 11.69; S, 7.81

[309]



[310]

[311] 실시예 1 내지 20 (유·무기 발광소자(HOLED) 제조)

[312] 상기 제조된 제조예 1 내지 20의 화합물을 사용하여 도 3과 같은 구조를 가지는 유·무기 발광소자(HOLED)를 제조하였다. 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필 알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송 시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 전자전달층으로서 산화아연나노입자(ZnO nanoparticle)를 스펀코팅하여 막두께 85 nm 제막하였다. 다음으로 상기 제조예 1 내지 20에서 합성한 화합물을 클로로벤젠에 용해하여 1 wt% 용액으로 조제하고, 스펀 코팅법에 의해

발광층으로 100 nm를 제막하였다. 다음으로 PVK를 클로로벤젠에 용해하여 1 wt% 용액으로 조제하고, 스핀 코팅법에 의해 정공전달층으로 50 nm를 제막하였다. 다음으로 진공증착장치를 이용하여 MoO₃를 정공주입층으로 10 nm, 양극으로 Al을 100 nm로 제막하고, 이 소자를 글로브 박스에서 밀봉함으로써 유·무기 발광소자(HOLED)를 제작하였다.

- [313] 또한 상기 제작된 유기발광소자의 소자 특성을 측정하였다. 일예로 실시예 11의 화합물을 사용하여 제조한 유기발광소자는 Keithley- 236 소스-측정 유닛으로 측정시 도 4 및 5와 같은 우수한 전류 밀도-전압-휘도(I-V-L) 특성, 효율을 나타내었으며, 화합물 1 내지 10 및 화합물 12 내지 20을 사용한 유기발광소자의 경우도 도면에 첨부되지는 않았지만 실시예 11과 마찬가지로 양호한 휘도 및 발광효율을 나타내었다.

산업상 이용가능성

- [314] 본 발명에 따른 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조된 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)는 음극으로부터 주입된 전자가 금속산화물을 통해 발광층으로 이동하는데 있어서 energy 장벽을 낮출 수 있으며, Turn on voltage 및 발광효율을 개선할 수 있으며, 특히 단분자 화합물을 이용한 용액공정을 통하여 용이하게 발광층을 형성할 수 있으며, 금속산화물 표면과 균일한 계면을 형성할 수 있다.

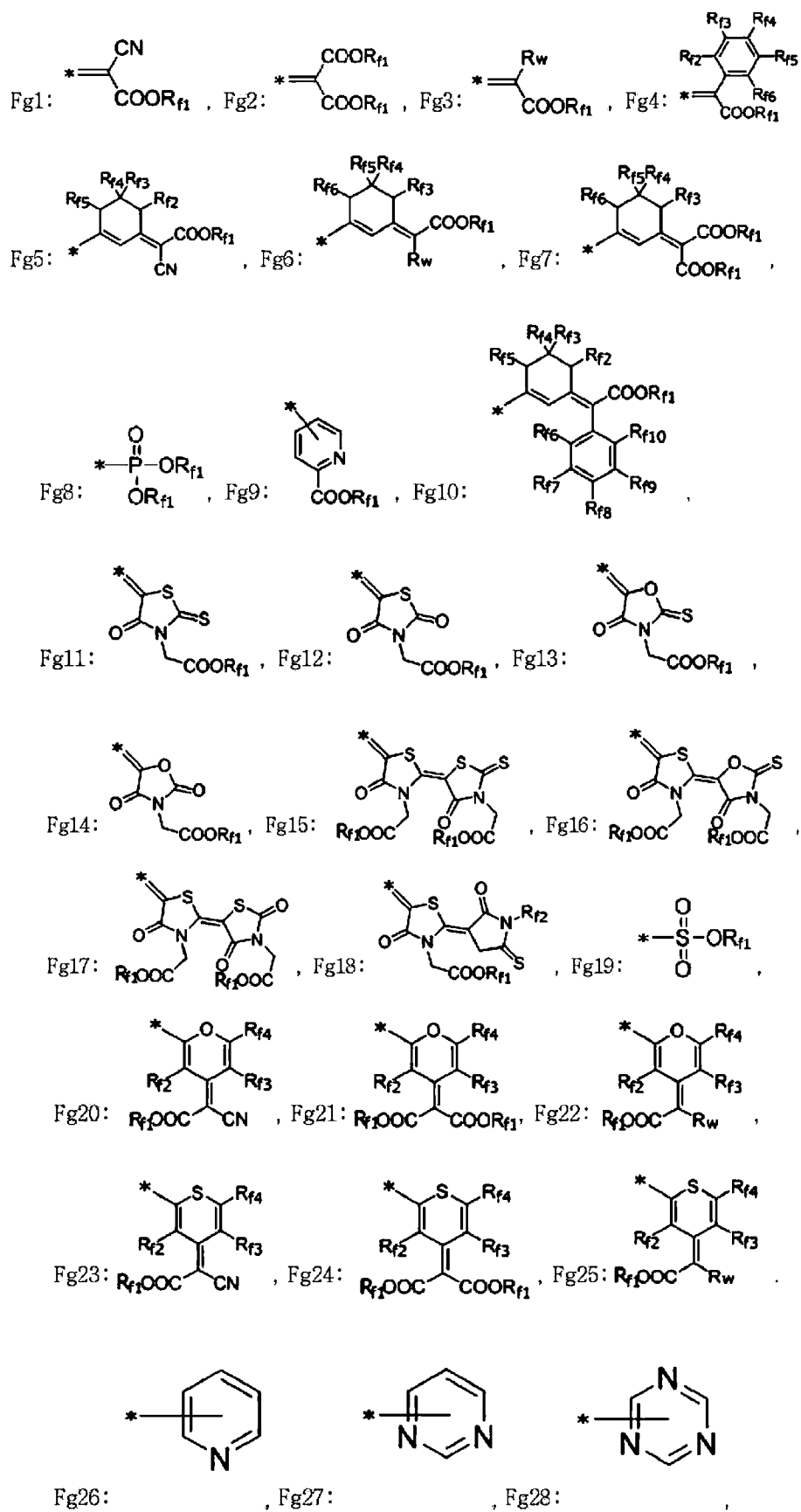
청구범위

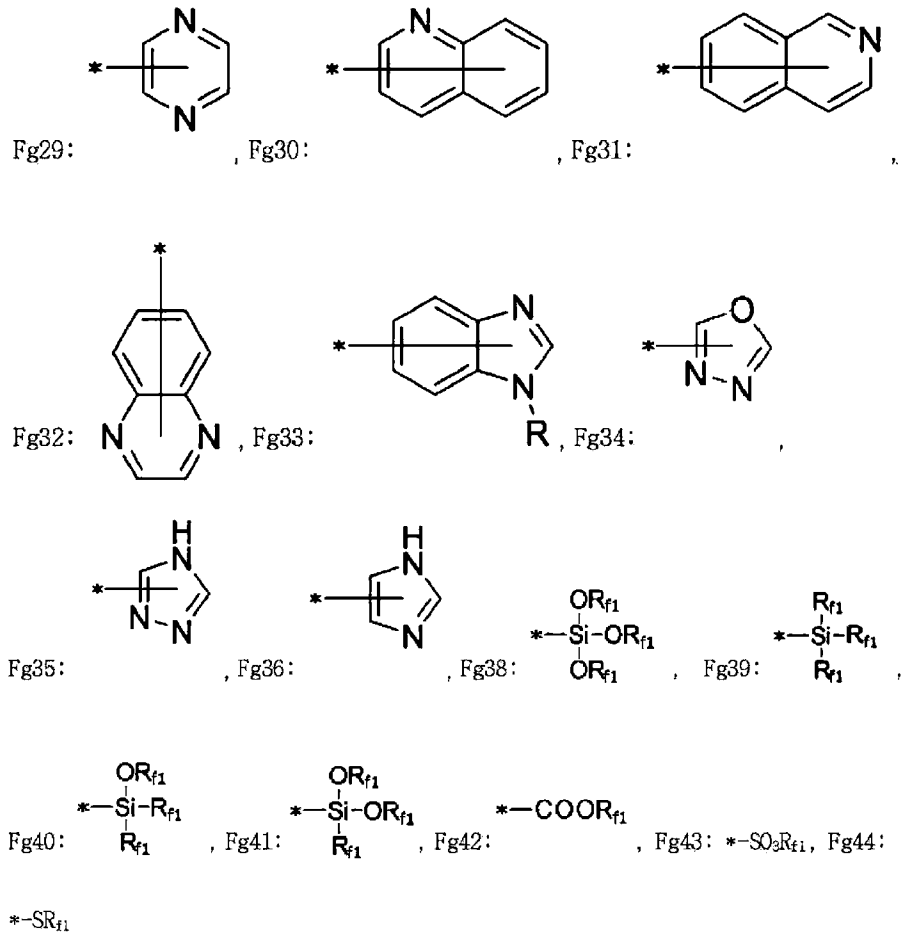
- [청구항 1] 하이브리드 유·무기 발광소자(HOLED)의 제조방법에 있어서, n형 산화금속층 위에 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계를 포함하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제조방법은
- 1) 음극이 형성된 기판을 준비하는 단계;
 - 2) 상기 음극 상에 n형 금속 산화물층을 형성하는 단계;
 - 3) 상기 n형 산화금속층 위에 n형 산화금속과 공유결합을 형성할 수 있는 작용기를 가진 단분자 발광물질로 용액공정을 통하여 발광층을 형성하는 단계; 및
 - 4) 상기 발광층 상에 정공전달 및 수송층을 형성하고 양극을 형성하는 단계
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 음극이 형성된 기판은 ITO 또는 FTO 기판인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 n형 산화금속은 ZnO, TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₃, MgO 또는 HfO₂인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서, 상기 단분자 발광물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법:
- [화학식 1]
- $$A-(R_a)_n-(R_b)_m-D_p$$
- 상기 식에서,
- A는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의 시클로알킬기, C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기, C₆~C₄₀의 아릴기, C₃~C₄₀의 헤테로아릴기 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 형광 또는 인광 화합물이고;
- R_a는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, C₁~C₄₀의 알킬기, C₂~C₄₀의 알케닐기, C₁~C₄₀의 알콕시기, C₃~C₄₀의

시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; 아미노기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; 또는 Si이고, 여기서, 인접 고리는 서로 융합될 수 있으며;

R_b 는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{40}$ 의 알케닐기, $C_1\sim C_{40}$ 의 알콕시기, $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로시클로알킬기, $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기, $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; 아미노기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; 또는 Si이고, 여기서, 인접 고리는 서로 융합될 수 있고;

D는 하기 화학식 Fg1 내지 Fg44로 표시되는 것 중 하나이며, 여기서 *는 연결부분이며, R_{f1} 내지 R_{f10} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기; 또는 Si이며, R_w 는 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기이며; 또는 Si이며, Fg26 내지 Fg36에 함유된 하나 이상의 수소는 각각 독립적으로 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 Si; $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기로 치환될 수 있으며, R은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환된 치환되거나 치환되지 않은 $C_1\sim C_{40}$ 의 알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 시클로알킬기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알케닐기; $C_3\sim C_{40}$ 의 알콕시기; $C_6\sim C_{40}$ 의 아릴기; 또는 $C_3\sim C_{40}$ 의 헤테로아릴기이며; n 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 10의 정수이고, p는 1 내지 10의 정수이다.

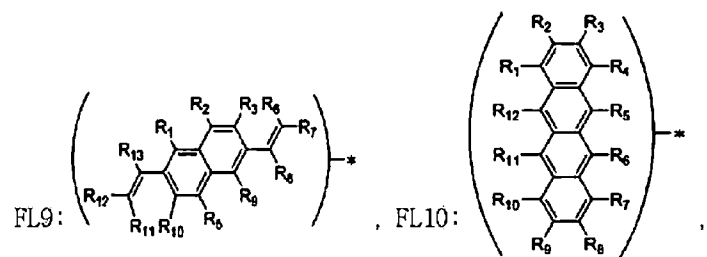
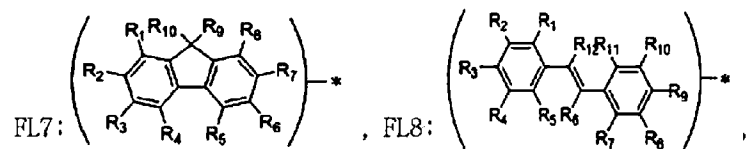
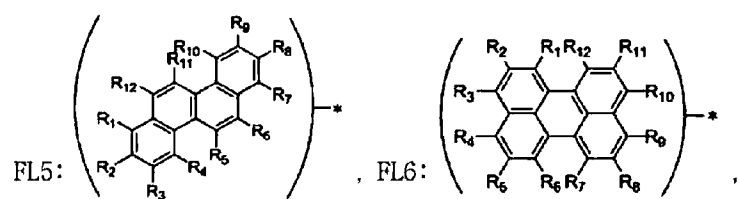
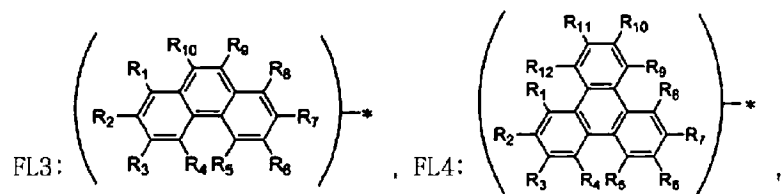
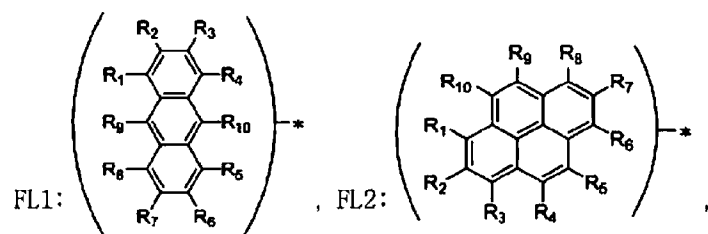


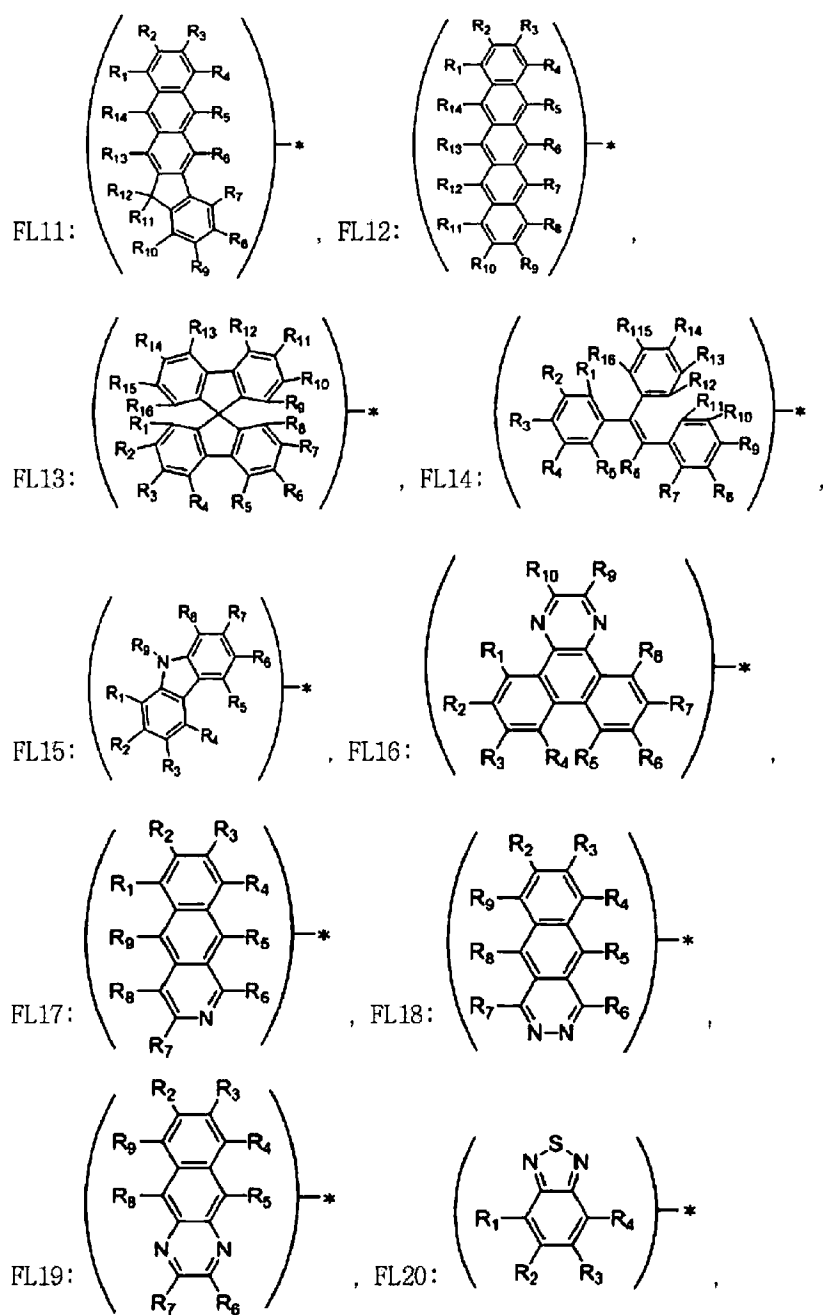


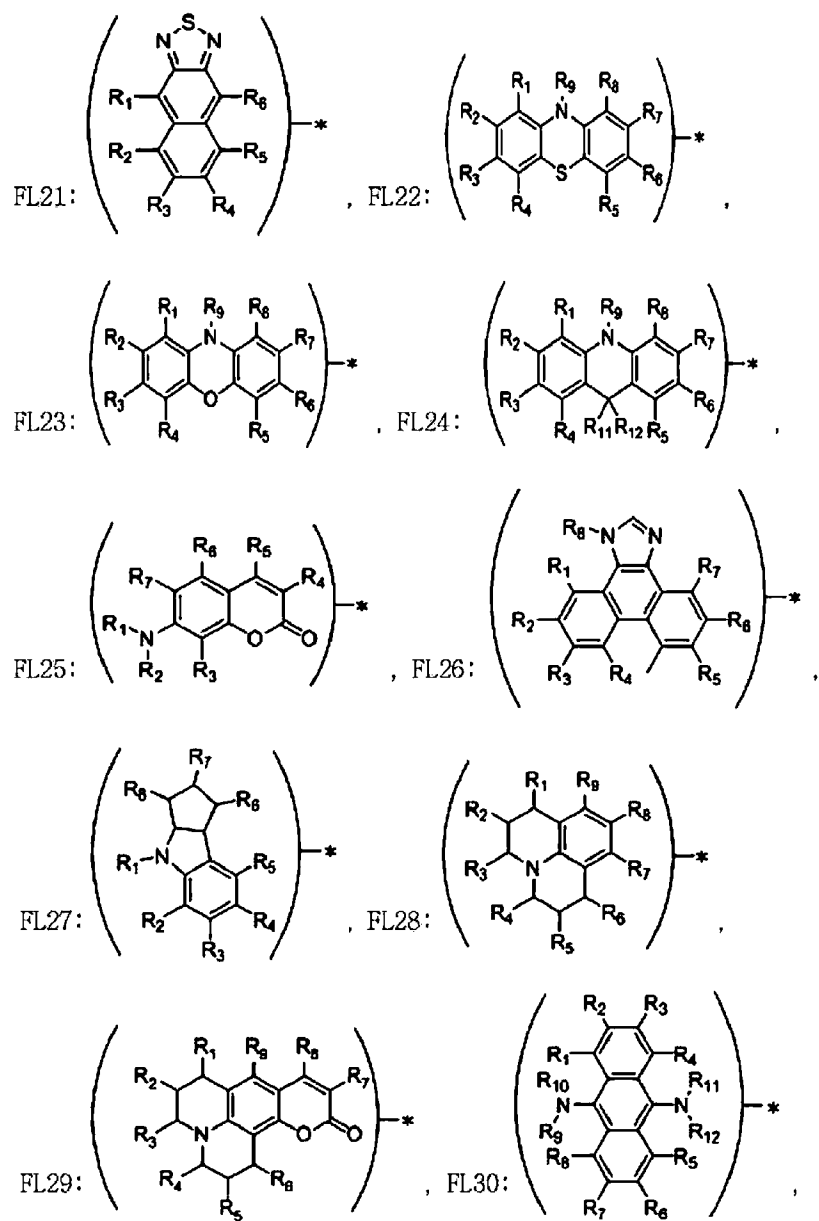
[청구항 6]

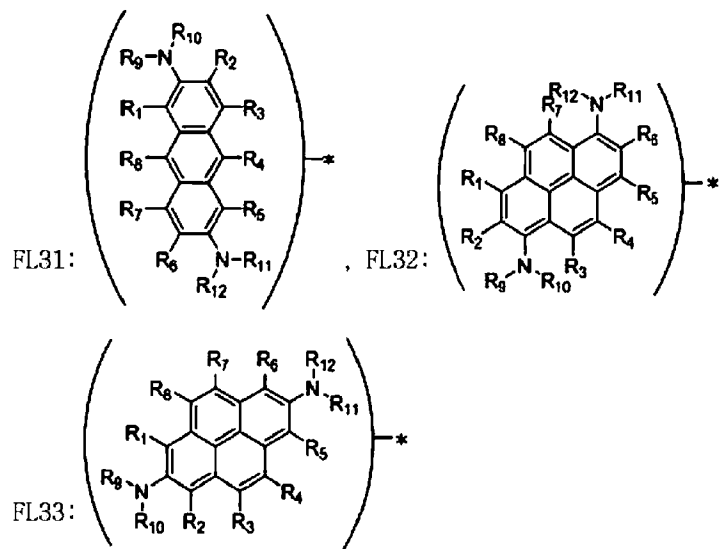
제5항에 있어서,

상기 A가 하기 FL1 내지 FL33으로 표시되는 화합물 중 하나인
 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법:







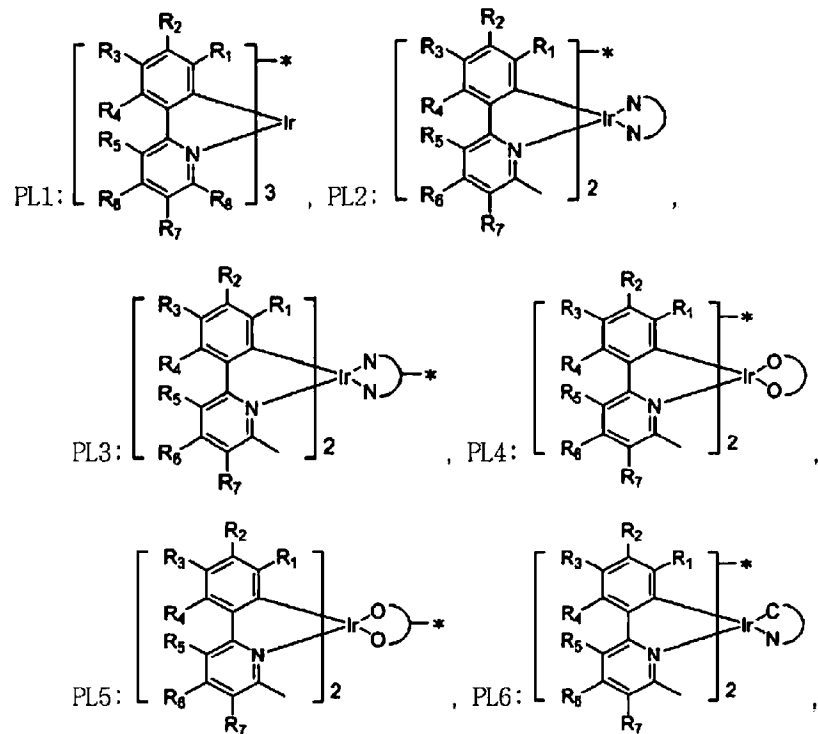


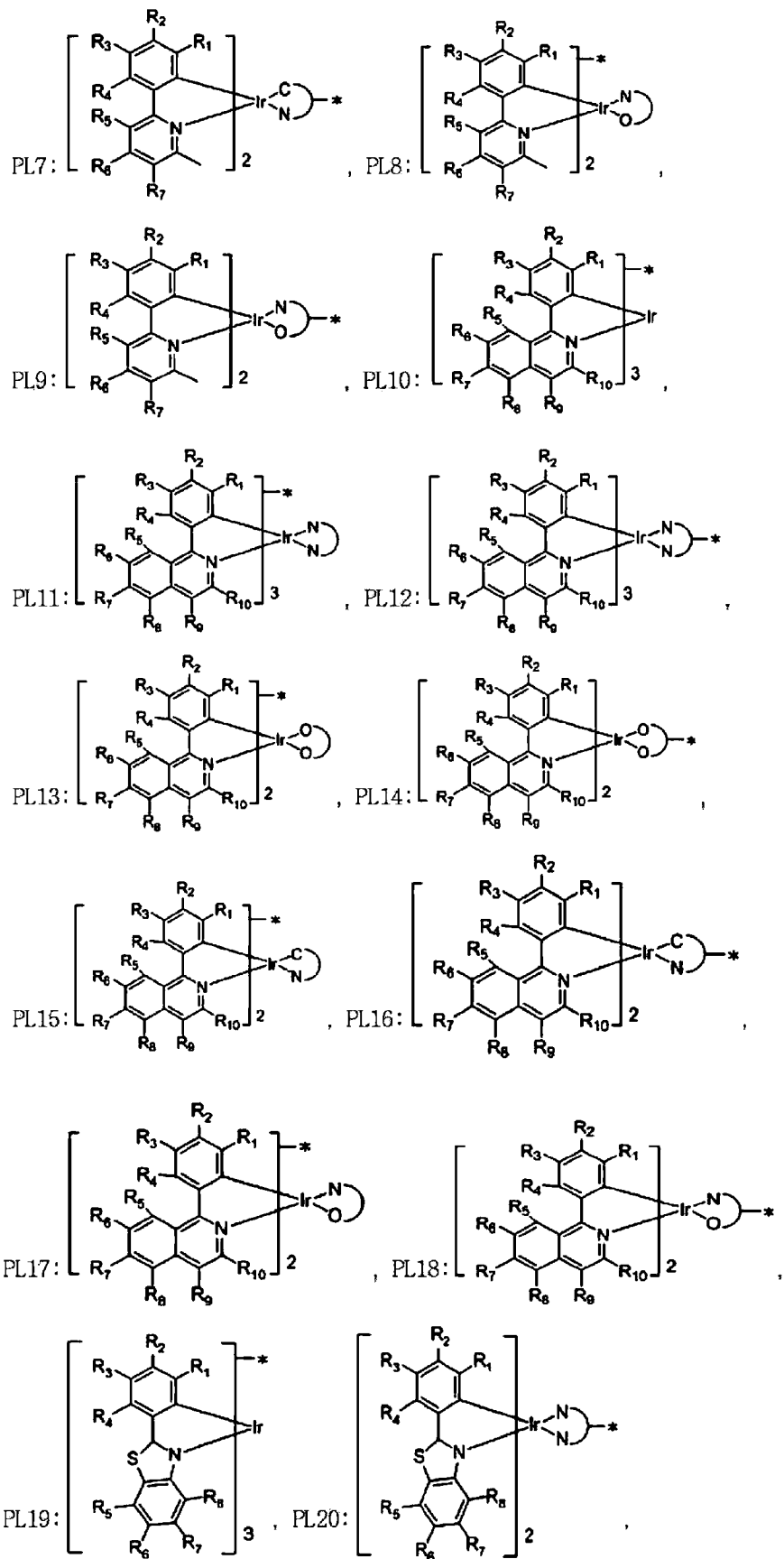
상기 FL1 내지 FL33에서 *는 연결부분이며, R1 내지 R16은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기; C₂~C₄₀의 알케닐기; C₁~C₄₀의 알콕시기; C₃~C₄₀의 시클로알킬기; C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기; C₆~C₄₀의 아릴기; C₃~C₄₀의 헤테로아릴기; 또는 Si이다.

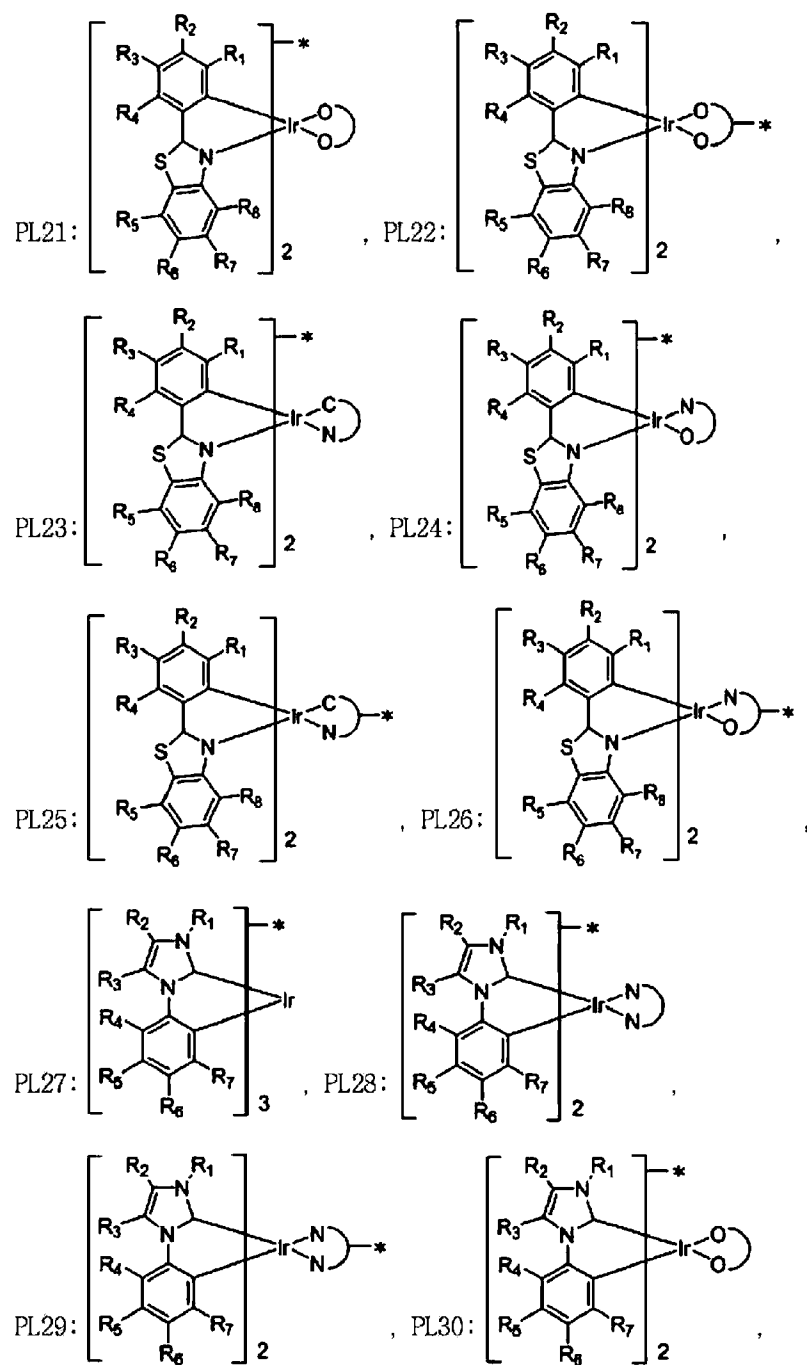
[청구항 7]

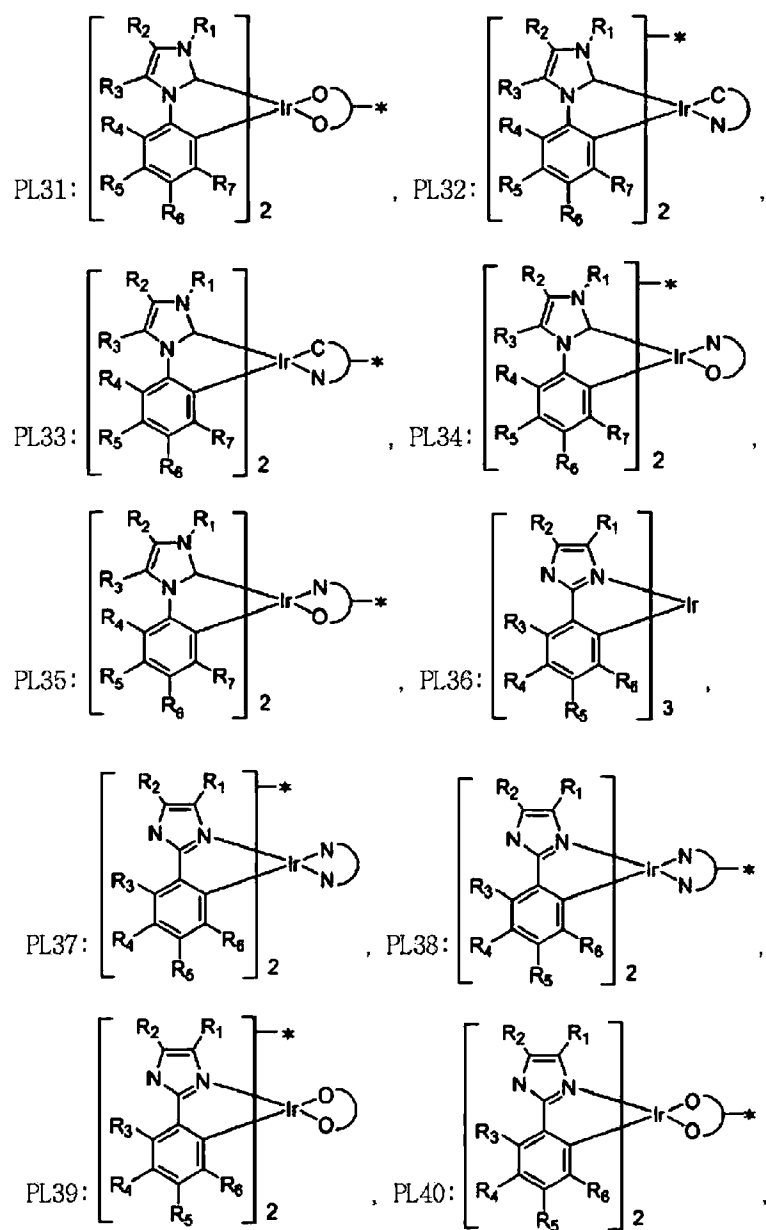
제5항에 있어서,

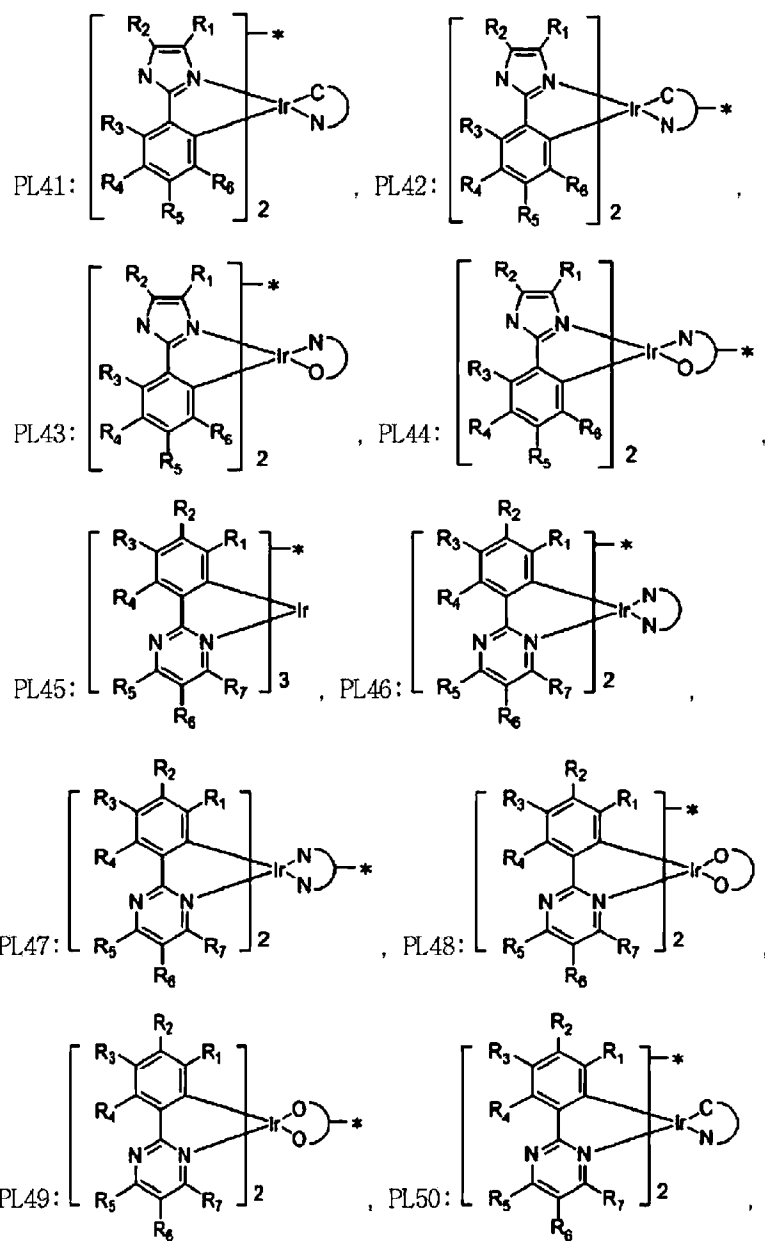
상기 A가 하기 PL1 내지 PL59 중 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 하이브리드 유기·무기 발광소자의 제조방법:

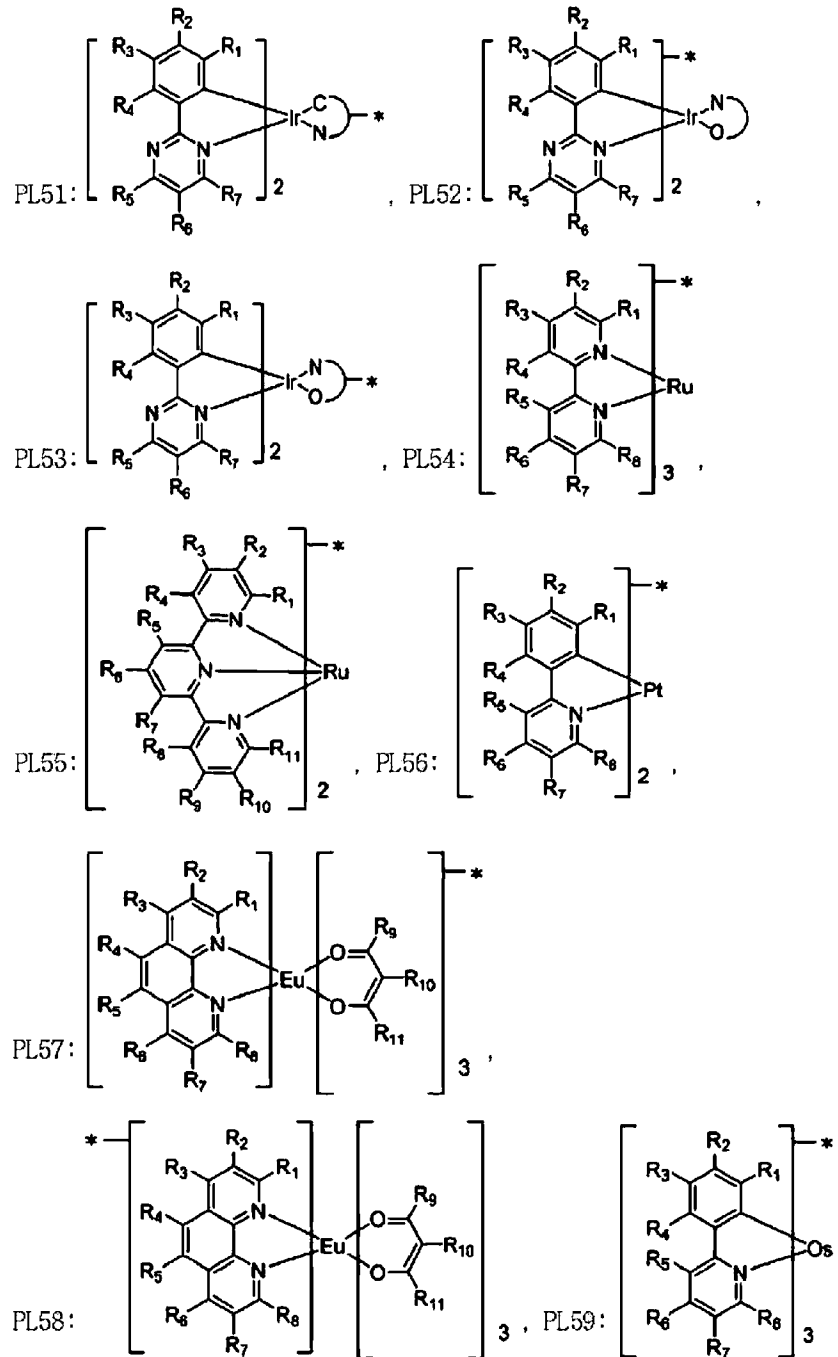












상기 PL1 내지 PL59에서 *는 연결부분이며, R1 내지 R16은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 아미노기; 니트릴기; 니트로기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁~C₄₀의 알킬기; C₂~C₄₀의 알케닐기; C₁~C₄₀의 알콕시기; C₃~C₄₀의 시클로알킬기; C₃~C₄₀의 헤테로시클로알킬기; C₆~C₄₀의 아릴기; C₃~C₄₀의 헤테로아릴기; 또는 Si이다.

[청구항 8]

제5항에 있어서,

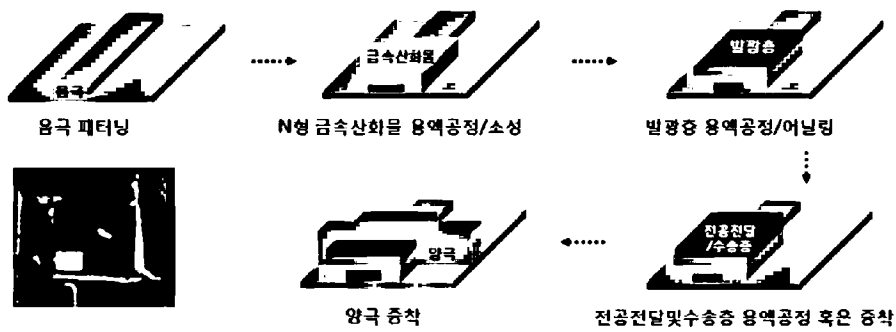
상기 D가 Fg1인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.

- [청구항 9] 제5항에 있어서,
상기 D가 Fg8인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 D가 Fg19인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 11] 제5항에 있어서,
상기 D가 Fg26인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 12] 제5항에 있어서,
상기 D가 Fg42인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 13] 제5항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 발광물질은 화합물 AX, A-Ra-X, 또는 A-Ra-Rb-X에 D를 결합시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법;
상기에서 A, Ra, Rb, D는 청구항 제5항에서 정의한 바와 같으며, X는 할로젠 화합물이다.
- [청구항 14] 제2항에 있어서,
상기 정공전달 및 수송층은 p형 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 15] 제2항에 있어서,
상기 정공전달 및 수송층은 유기물층인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자의 제조방법.
- [청구항 16] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항 기재의 방법에 의하여 제조된 하이브리드 유·무기 발광소자.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 발광소자는 기판 - 음극 - 금속 산화물층 - 발광층 - 정공전달 및 수송층 - 양극이 순차적으로 형성된 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 정공전달 및 수송층은 p형 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자.
- [청구항 19] 제17항에 있어서,
상기 정공전달 및 수송층은 유기물층인 것을 특징으로 하는 하이브리드 유·무기 발광소자.

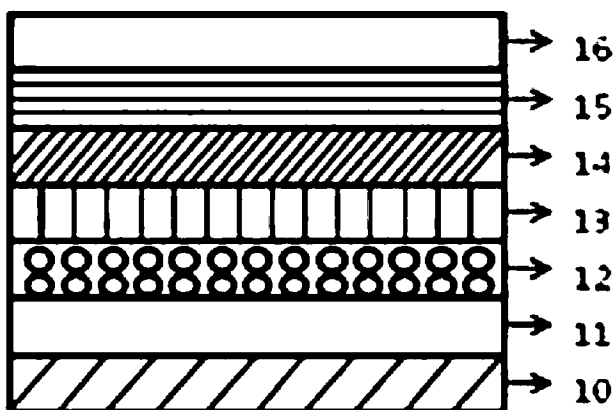
[Fig. 1]



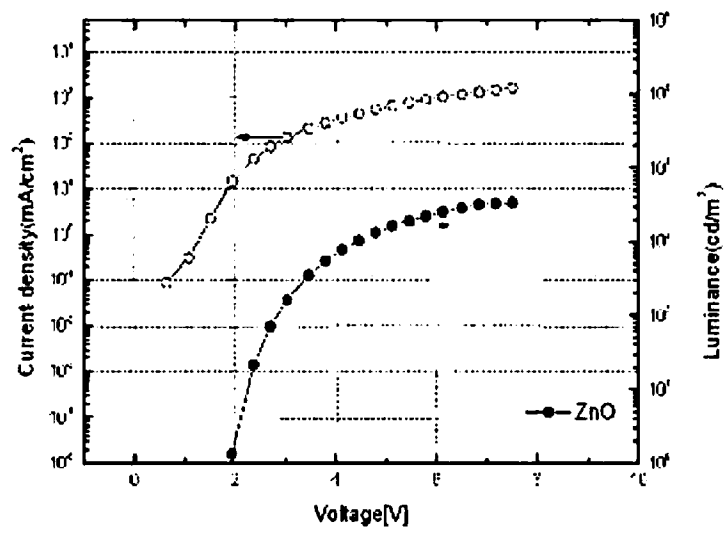
[Fig. 2]



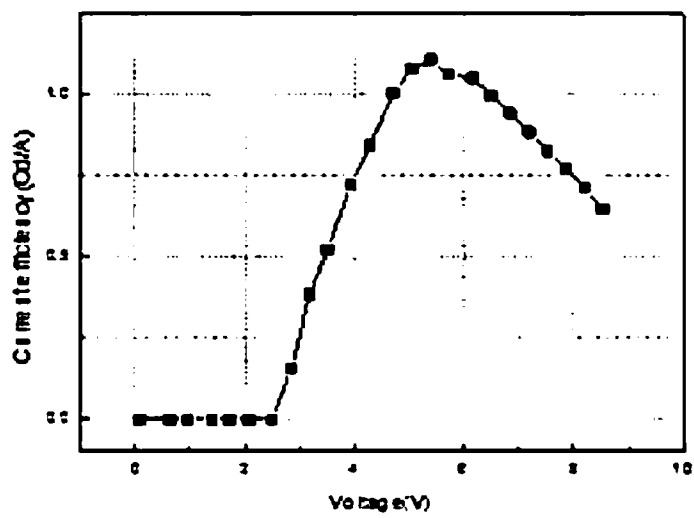
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/006322**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H05B 33/02(2006.01)i, H05B 33/10(2006.01)i, H05B 33/14(2006.01)i, H01L 51/54(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B 33/02; H01L 51/52; H01L 51/54; H01L 51/50; C09K 11/06; H01L 51/56; C09K 11/08; H05B 33/10; H05B 33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hybrid organic and inorganic luminous element, n type metal oxide film, covalent conjugation, functional group, monomolecular, luminous material, solution process

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2011-0132165 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 07 December 2011 See abstract; claims 7-9, 14; and figure 1A.	1-19
Y	JP 2006-032689 A (SHARP CORP.) 02 February 2006 See abstract; claim 1; paragraphs [0024]-[0029]; and figures 1, 2.	1-19
A	KR 10-2012-0002353 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, DANKOOK UNIVERSITY) 05 January 2012 See abstract; claims 1-8; and figures 1, 2.	1-19
A	KR 10-2011-0097113 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 August 2011 See abstract; claims 1, 2; paragraphs [0058]-[0060]; and figure 3.	1-19
A	JP 2007-161749 A (KAGAWA UNIV.) 28 June 2007 See abstract; claim 1; and figures 3A, 3B.	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 NOVEMBER 2013 (27.11.2013)

Date of mailing of the international search report

27 NOVEMBER 2013 (27.11.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

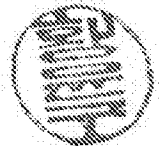
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/006322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0132165 A	07/12/2011	NONE	
JP 2006-032689 A	02/02/2006	NONE	
KR 10-2012-0002353 A	05/01/2012	NONE	
KR 10-2011-0097113 A	31/08/2011	NONE	
JP 2007-161749 A	28/06/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H05B 33/02(2006.01)i, H05B 33/10(2006.01)i, H05B 33/14(2006.01)i, H01L 51/54(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H05B 33/02; H01L 51/52; H01L 51/54; H01L 51/50; C09K 11/06; H01L 51/56; C09K 11/08; H05B 33/10; H05B 33/14 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 하이브리드 유 무기 발광소자, n형 산화금속층, 공유결합, 작용기, 단분자, 발광물질, 용액공정		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2011-0132165 A (한국과학기술원 외 1명) 2011.12.07 요약; 청구항 7-9, 14; 및 도면 1A 참조.	1-19
Y	JP 2006-032689 A (SHARP CORP.) 2006.02.02 요약; 청구항 1; 단락 [0024]-[0029]; 및 도면 1, 2 참조.	1-19
A	KR 10-2012-0002353 A (단국대학교 산학협력단) 2012.01.05 요약; 청구항 1-8; 및 도면 1, 2 참조.	1-19
A	KR 10-2011-0097113 A (한국과학기술원) 2011.08.31 요약; 청구항 1, 2; 단락 [0058]-[0060]; 및 도면 3 참조.	1-19
A	JP 2007-161749 A (KAGAWA UNIV.) 2007.06.28 요약; 청구항 1; 및 도면 3A, 3B 참조.	1-19
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2013년 11월 27일 (27.11.2013)		국제조사보고서 발송일 2013년 11월 27일 (27.11.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 황윤구 전화번호 +82-42-481-5715 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0132165 A	2011/12/07	없음	
JP 2006-032689 A	2006/02/02	없음	
KR 10-2012-0002353 A	2012/01/05	없음	
KR 10-2011-0097113 A	2011/08/31	없음	
JP 2007-161749 A	2007/06/28	없음	