

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 11월 19일 (19.11.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/174791 A1

- (51) 국제특허분류:
C07D 209/94 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07D 209/70 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C07D 209/82 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/004916
- (22) 국제출원일: 2015년 5월 15일 (15.05.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0059155 2014년 5월 16일 (16.05.2014) KR
10-2015-0068026 2015년 5월 15일 (15.05.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMI-CHEM CO., LTD) [KR/KR]; 404-205 인천시 서구 백범로 644 (가좌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 함호완 (HAM, Ho Wan); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김봉기 (KIM, Bong Gi); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 안현철 (AN, Hyun Cheol); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김성훈 (KIM, Seong Hoon); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 김동준 (KIM, Dong Jun); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 배유진

(BAE, Yu Jin); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 조지은 (CHO, Ji Eun); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 이형진 (LEE, Hyung Jin); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 임동환 (LIM, Dong Whan); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). 안자은 (AN, Ja Eun); 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 원영호 (WON, Young-Ho); 135-908 서울시 강남구 테헤란로 25길 50, 303호(역삼동, 오주빌딩), Seoul (KR).

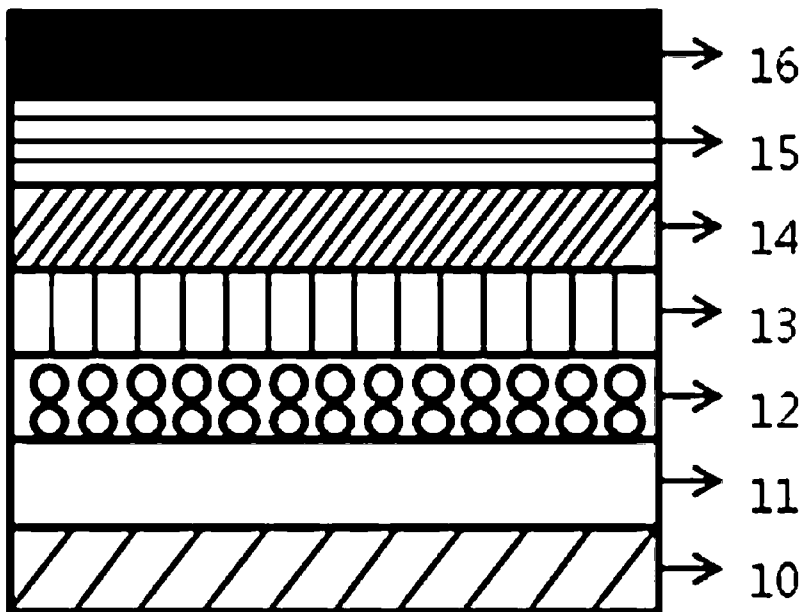
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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, SA, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL COMPOUND AND ORGANIC LIGHT-EMITTING ELEMENT COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자



(57) Abstract: The novel compound according to the present invention has an HOMO energy level that facilitates hole injection, has a high LUMO energy level that enables the blocking of electrons, has excellent hole transportation properties, and, when applied to the hole injection layer, hole transportation layer or hole transportation auxiliary layer of an organic light-emitting element, can impart stability and extended lifespan due to having excellent low voltage, high efficiency and high Tg.

(57) 요약서: 본 발명의 신규한 화합물은 정공주입이 용이한 HOMO 에너지 레벨을 가지며, 전자를 차단할 수 있는 높은 LUMO 에너지 레벨을 가지며, 정공수송 특성이 우수하고, 유기발광소자의 정공주입층, 정공수송층 또는 정공수송보조층에 적용시 우수한 저전압, 고효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명을 가지게 할 수 있다.



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자 기술분야

- [1] 본 발명은 신규한 화합물 및 이를 포함하는 유기발광소자에 관한 것으로, 특히 정공주입물질, 정공수송물질, 또는 정공수송보조물질로 유용한 화합물에 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] 유기발광소자에서 유기물 층으로 사용되는 재료는 크게 기능에 따라, 발광 재료, 정공주입 재료, 정공수송 재료, 정공수송보조재료, 전자수송 재료, 전자주입 재료 등으로 분류될 수 있다.
- [4] 현재까지 이러한 유기발광소자에 사용되는 정공주입정공수송 재료에는 카바졸 골격을 가지는 아민 유도체가 많이 연구되었으나 보다 높은 구동전압, 낮은 효율 및 짧은 수명으로 인해 실용화하는 데에 많은 어려움이 있었다. 따라서 우수한 특성을 갖는 물질을 이용하여 저전압 구동, 고효율 및 장수명을 갖는 유기발광소자를 개발하려는 노력이 지속되어 왔다.

발명의 상세한 설명

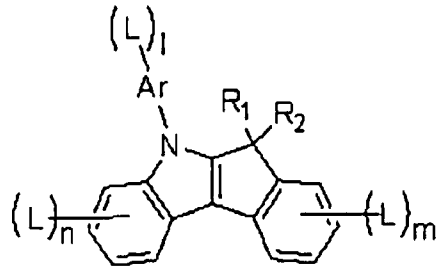
기술적 과제

- [5] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 정공주입이 용이한 HOMO 에너지 레벨을 가지며, 전자를 차단할 수 있는 높은 LUMO 에너지 레벨을 가지며, 정공수송 특성이 우수하고, 유기발광소자의 정공주입층, 정공수송층 또는 정공수송보조층에 적용시 우수한 저전압, 고효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명을 가지게 할 수 있는 신규한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [6]
- [7] 본 발명은 또한 상기 화합물을 포함하여 정공주입 및 정공수송 특성이 향상되고, 동시에 전자차단 특성을 가지며, 우수한 저전압, 고효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명을 가지는 유기발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

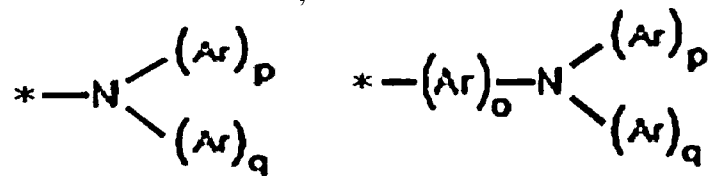
- [8] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:
- [9] [화학식 1]

[10]



[11] 상기 화학식 1에서,

[12] L은 각각 독립적으로

[13] 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기 또는 C_{1-30} 의 알킬기이며, Ar은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이고,[14] R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알키닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이며, R_1 및 R_2 는 서로 고리를 형성할 수 있으며,

[15] l, m, n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, l, m, n 중 적어도 하나는 0이 아니며, 바람직하기로 m, n 중 적어도 하나는 0이 아니며,

[16] o, p, q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[17]

[18] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기발광소자를 제공한다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 화합물은 정공주입이 용이한 HOMO 에너지 레벨을 가지며, 전자를 차단할 수 있는 높은 LUMO 에너지 레벨을 가지며, 정공수송 특성이 우수하고, 유기발광소자의 정공주입층, 정공수송층 또는 정공수송보조층에 적용시 우수한

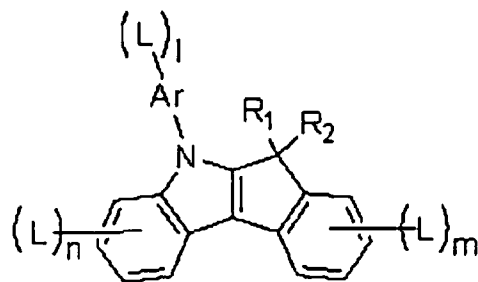
저전압, 고효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명을 가지게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

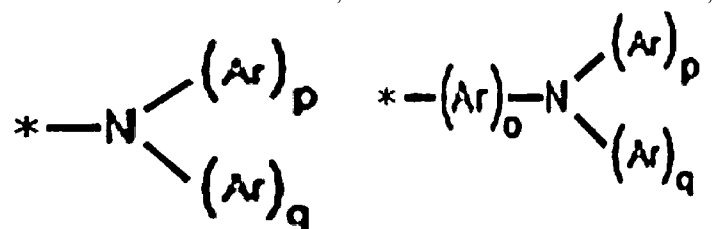
- [20] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 OLED의 단면을 개략적으로 도시한 것이다.
 [21] 도면의 부호
 [22] 10: 기판
 [23] 11: 양극
 [24] 12: 정공주입층
 [25] 13: 정공수송층
 [26] 14: 발광층
 [27] 15: 전자전달층
 [28] 16: 음극

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 본 발명의 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.
 [30] [화학식 1]
 [31]



- [32] 상기 화학식 1에서,
 [33] L은 각각 독립적으로



- 수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기 또는 C₁₋₃₀의 알킬기이며,
 [34] Ar은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₆₋₅₀의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₅₀의 헤테로아릴기이고,
 [35] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₁₋₃₀의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C₂₋₃₀의

알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이며, R_1 및 R_2 는 서로 고리를 형성할 수 있으며,

[36] l, m, n 은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, l, m, n 중 적어도 하나는 0이 아니며, 바람직하기로 m, n 중 적어도 하나는 0이 아니며,

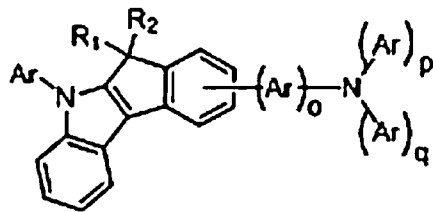
[37] o, p, q 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[38]

[39] 바람직하기로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 표시되는 화합물 중 하나인 좋다.

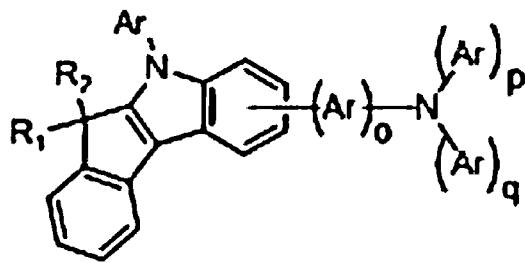
[40] [화학식 1-1]

[41]



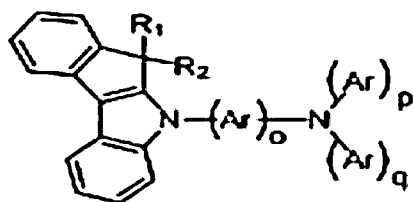
[42] [화학식 1-2]

[43]



[44] [화학식 1-3]

[45]

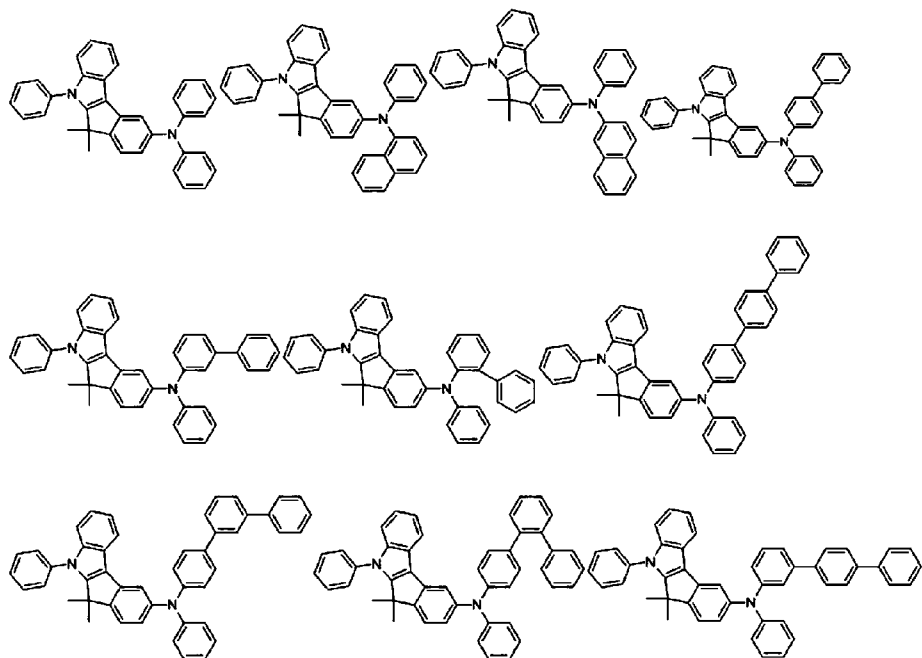


[46] 상기 화학식들에서 Ar, R_1, R_2, o, p 및 q 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다. 바람직하기로 화학식 1-3에서 o 는 1 내지 3의 정수인 것이 좋다.

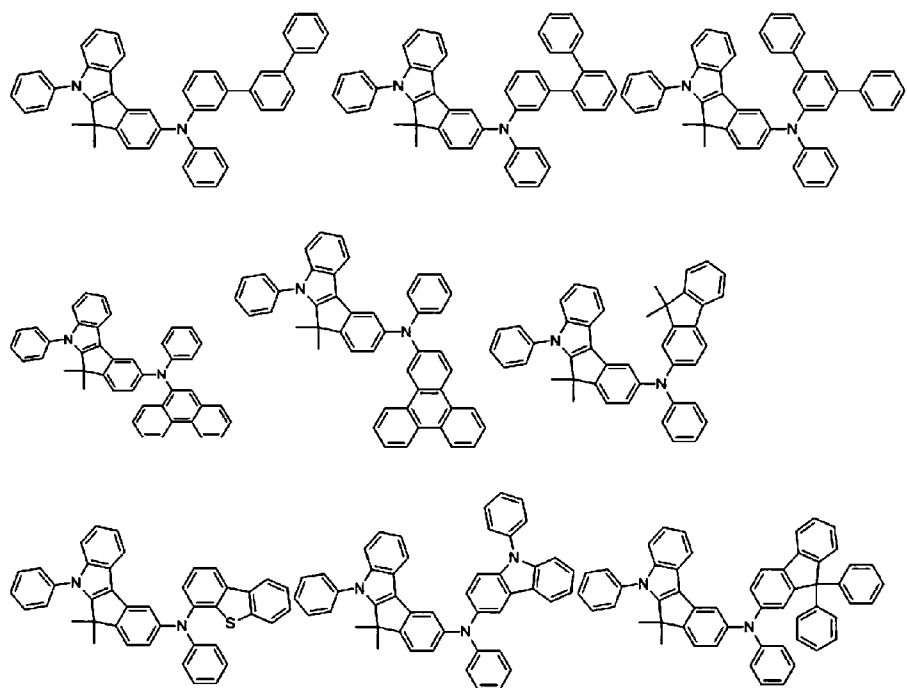
[47]

[48] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 바람직한 예는 다음과 같다:

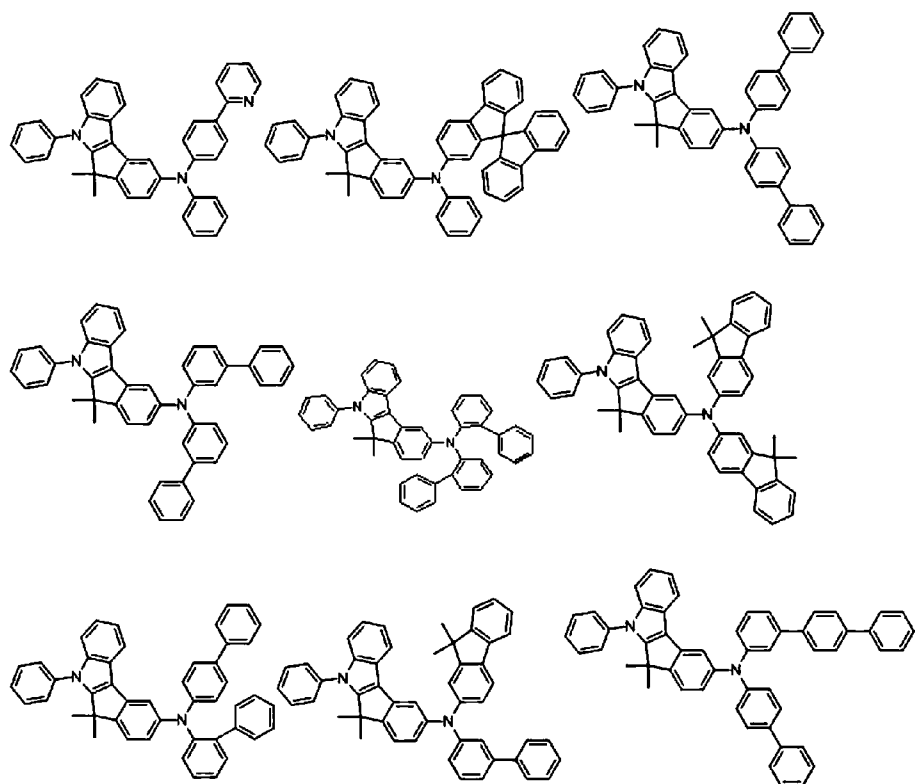
[49]



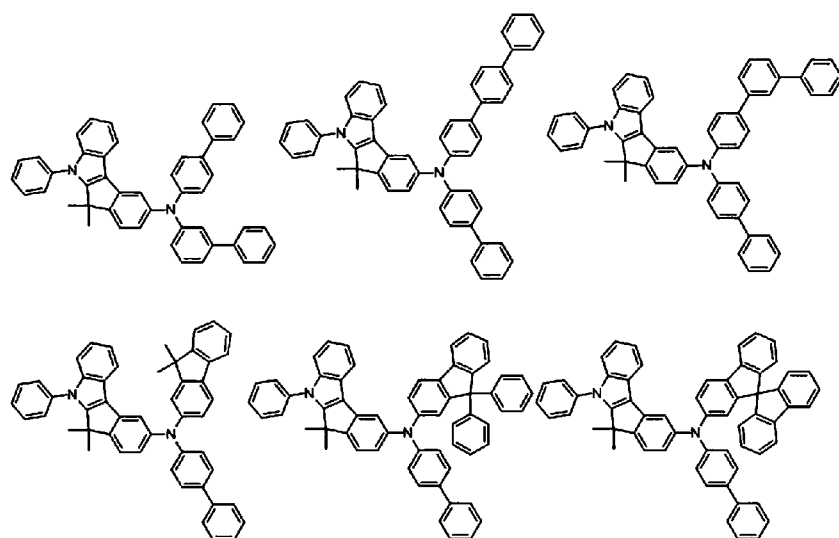
[50]



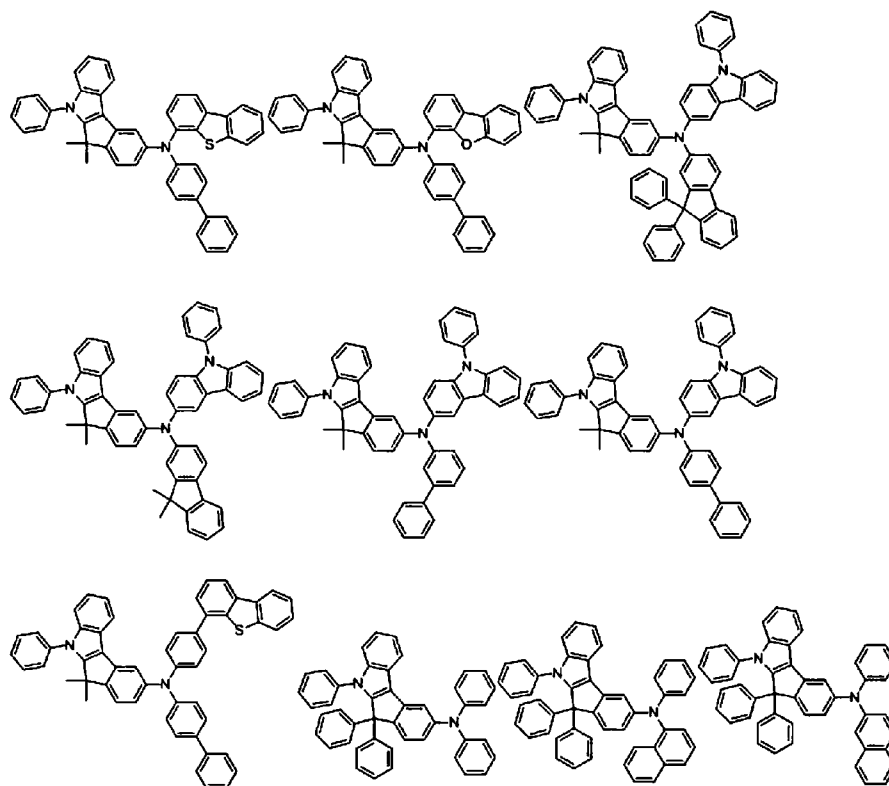
[51]



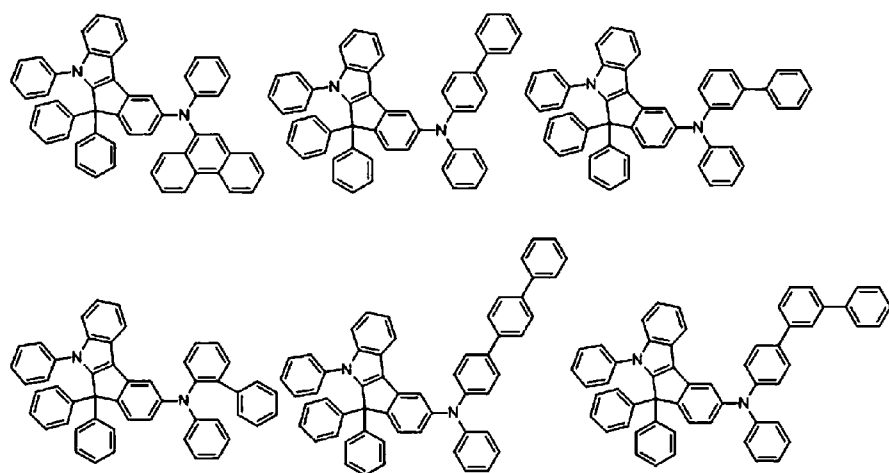
[52]



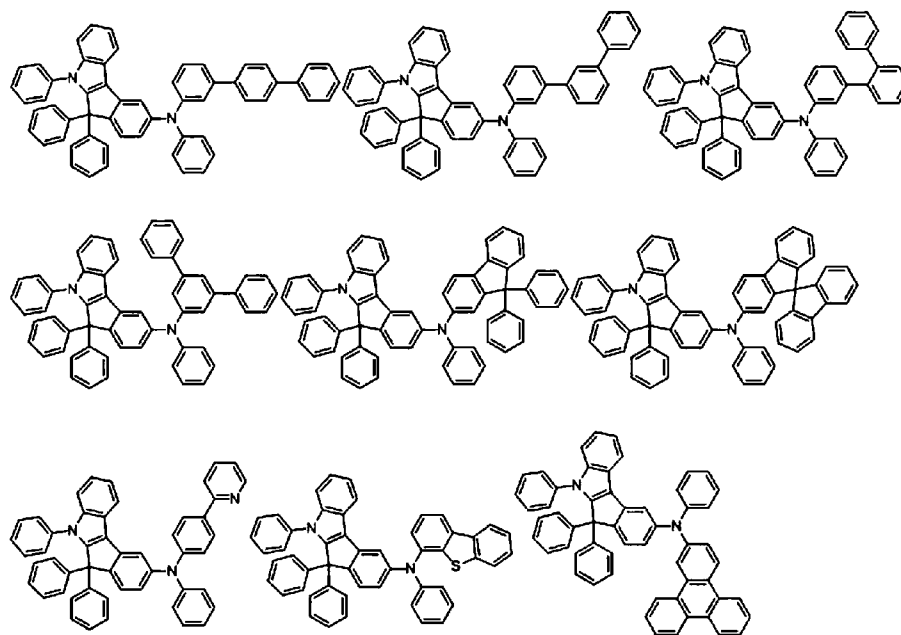
[53]



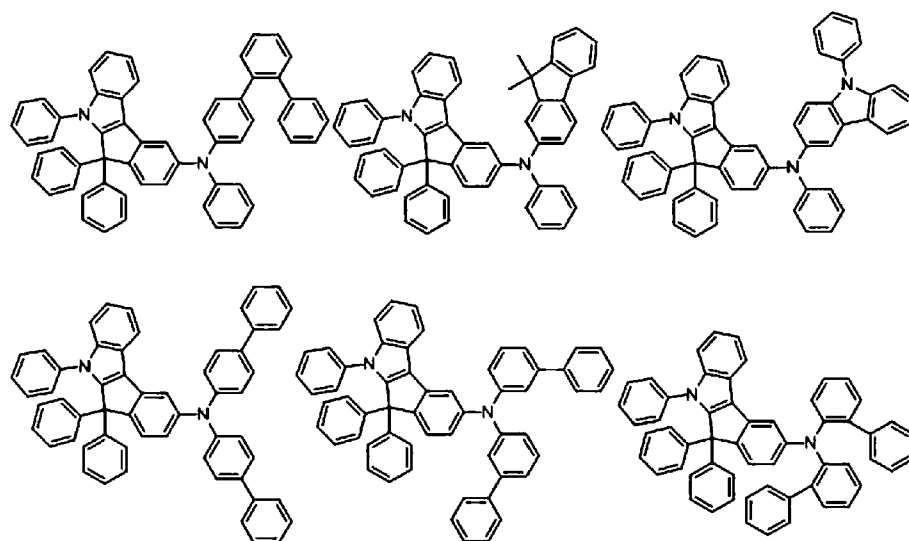
[54]



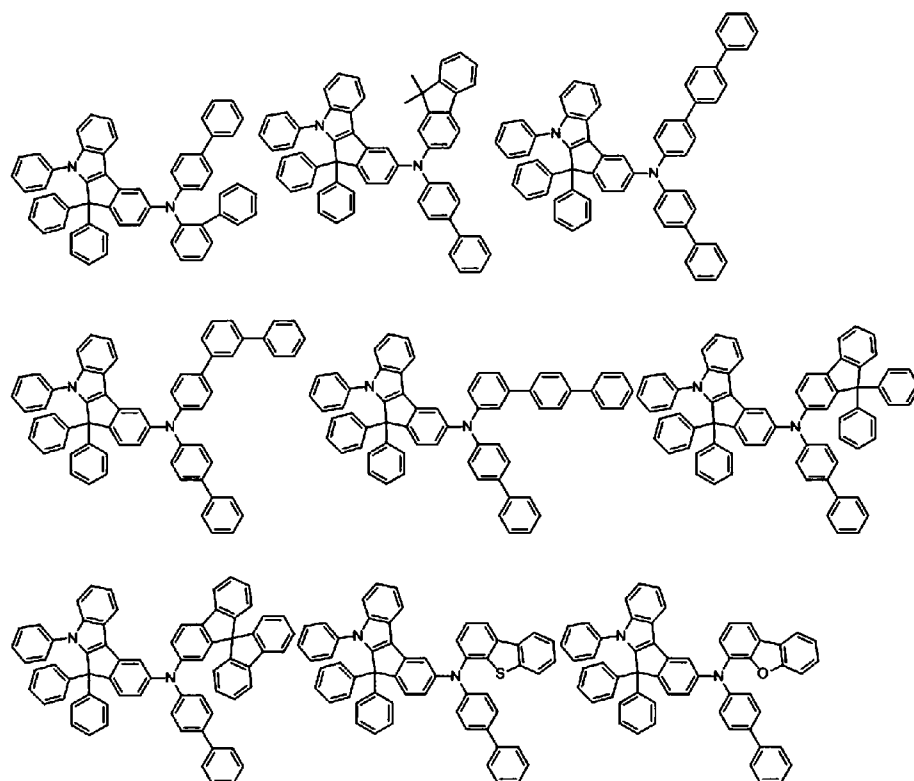
[55]



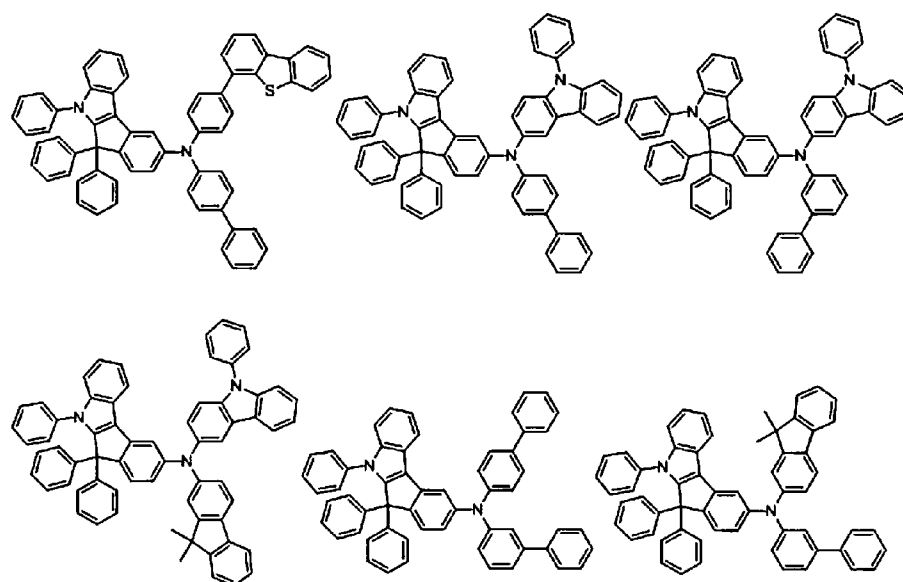
[56]



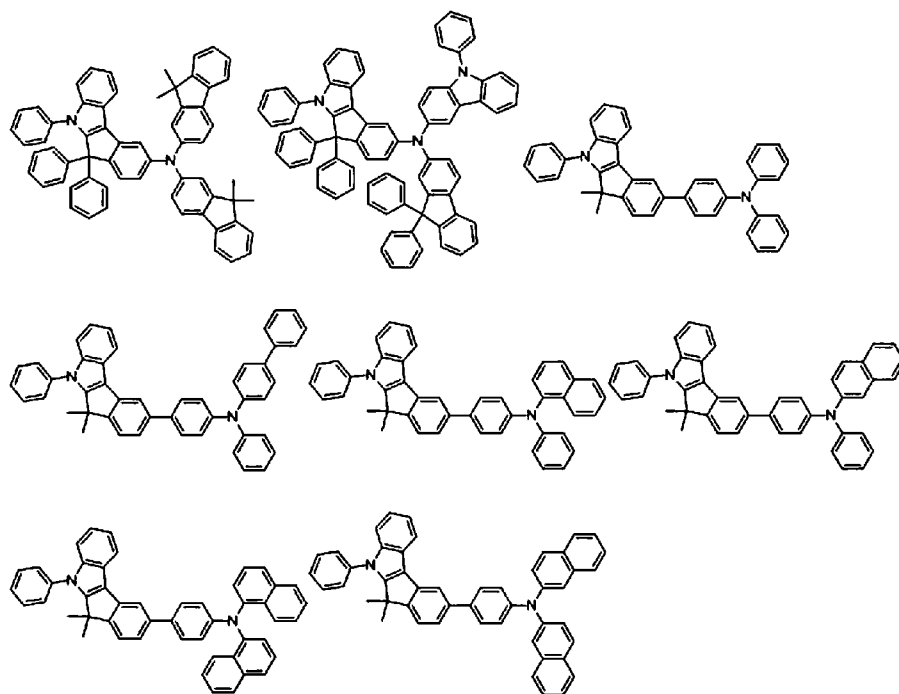
[57]



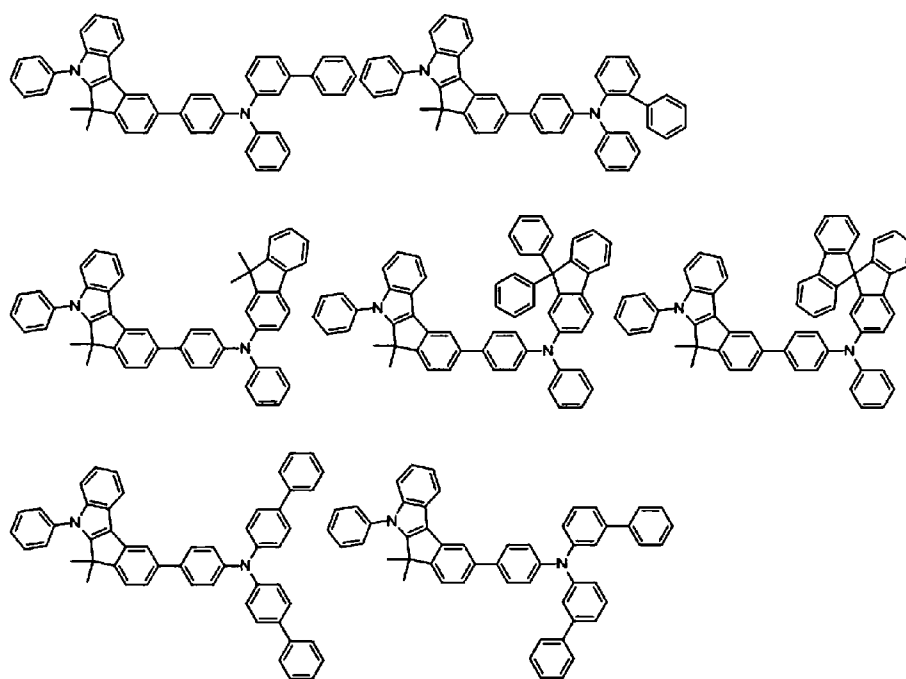
[58]



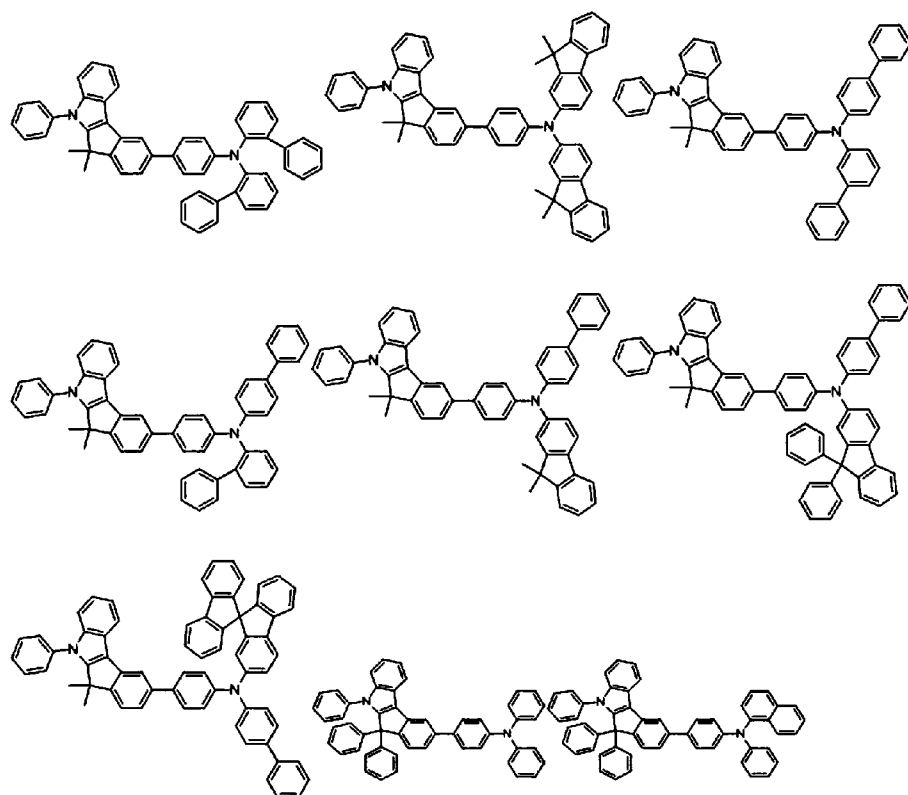
[59]



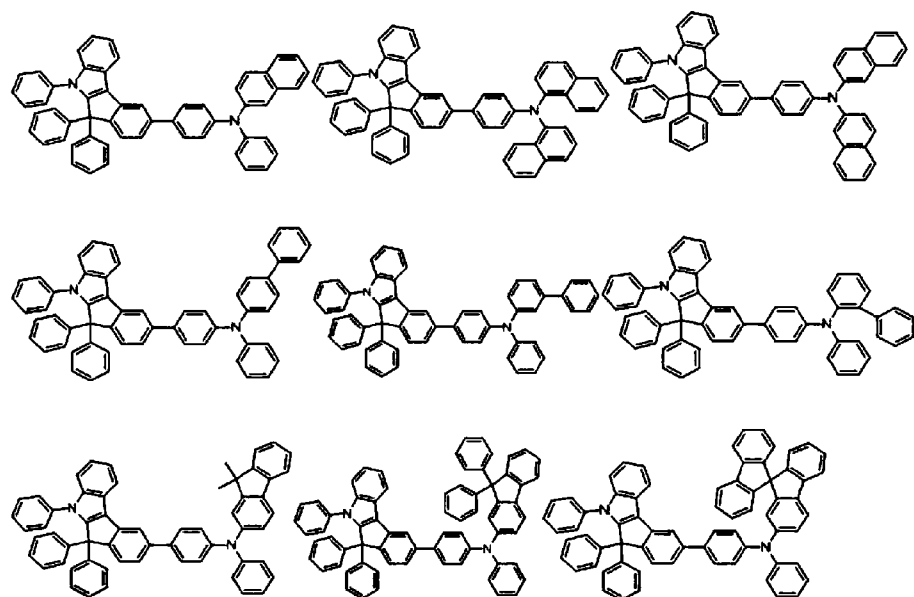
[60]



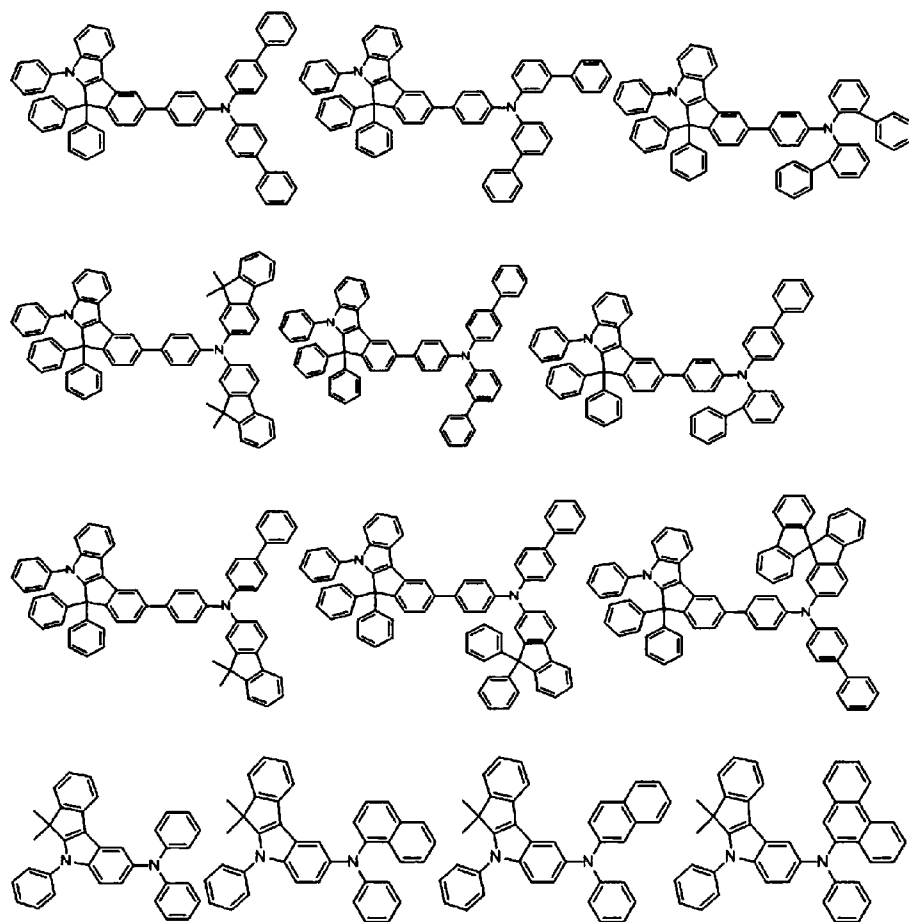
[61]



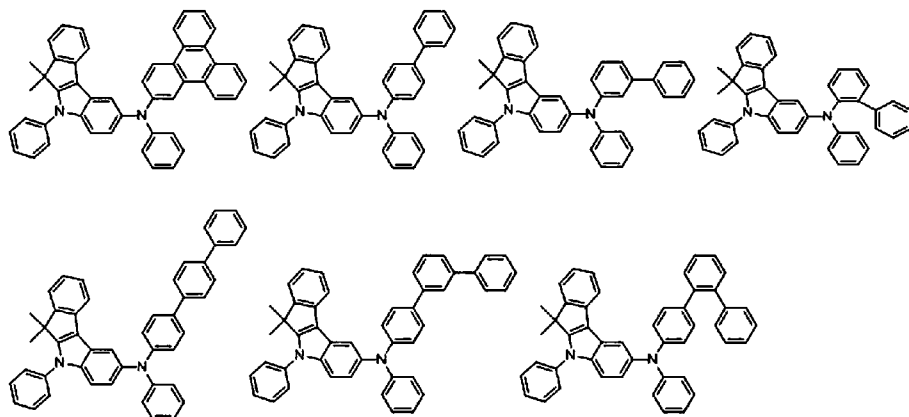
[62]



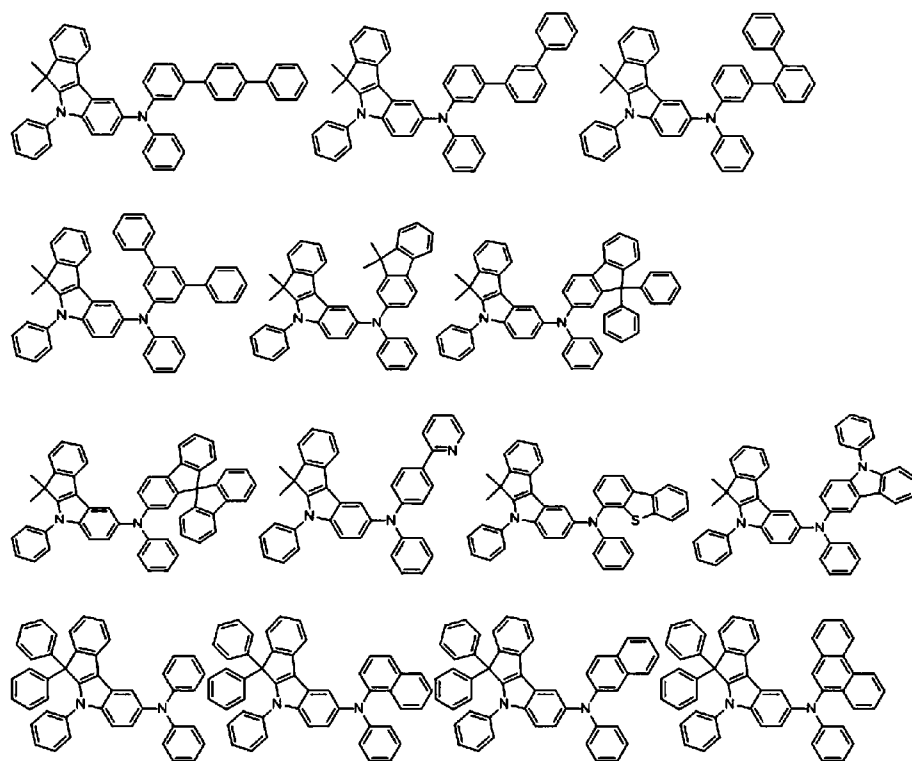
[63]



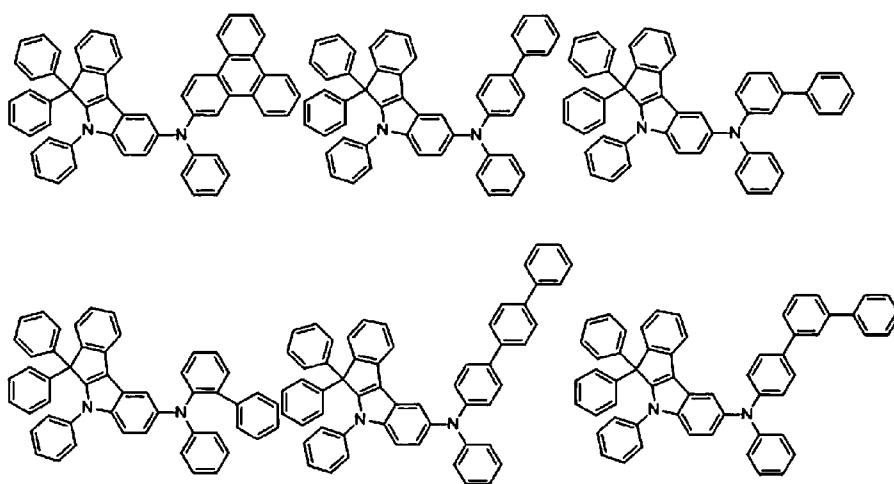
[64]



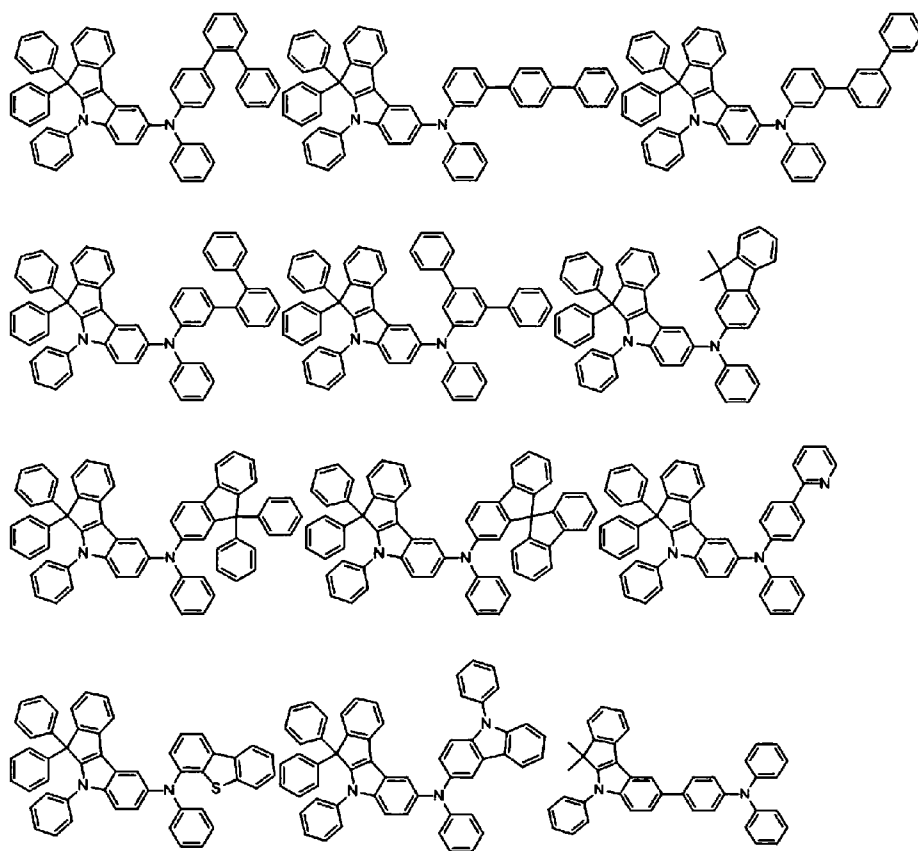
[65]



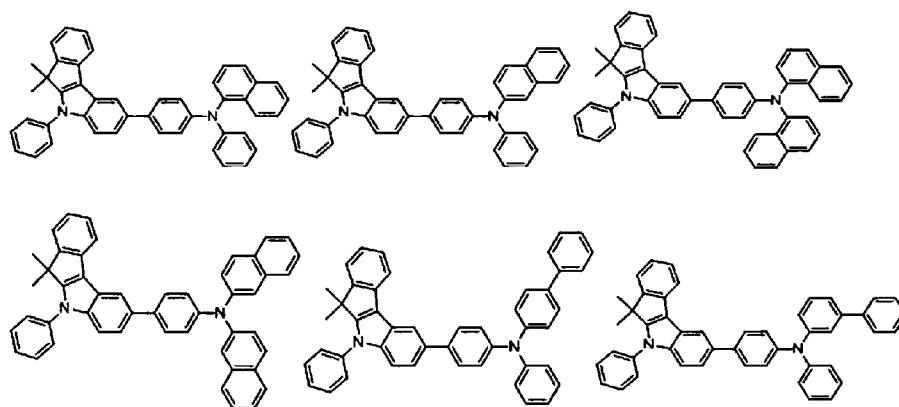
[66]



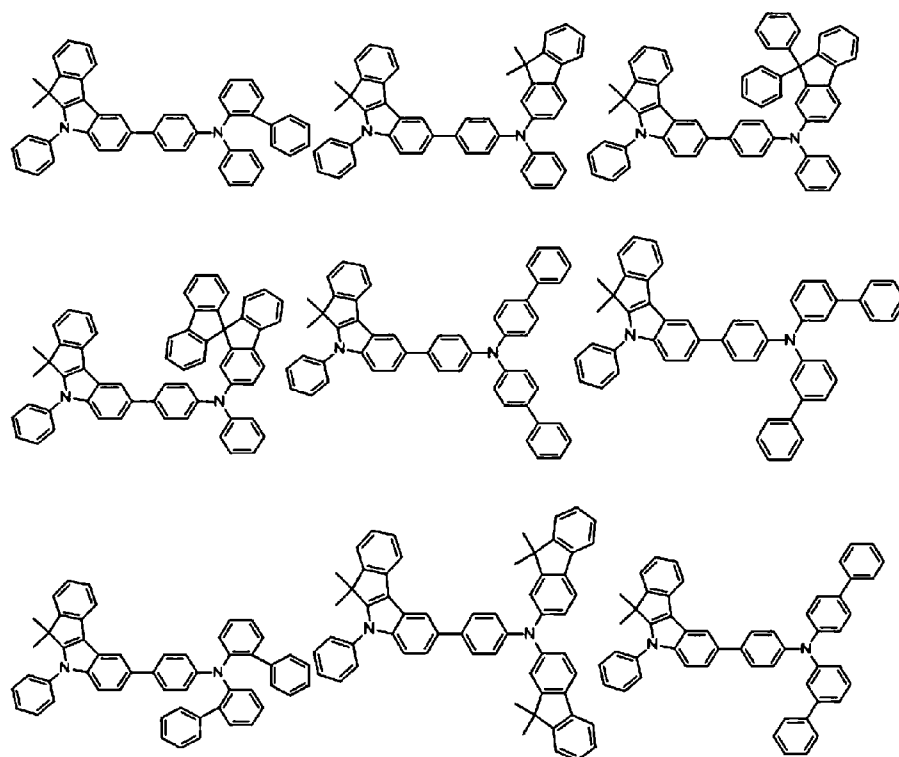
[67]



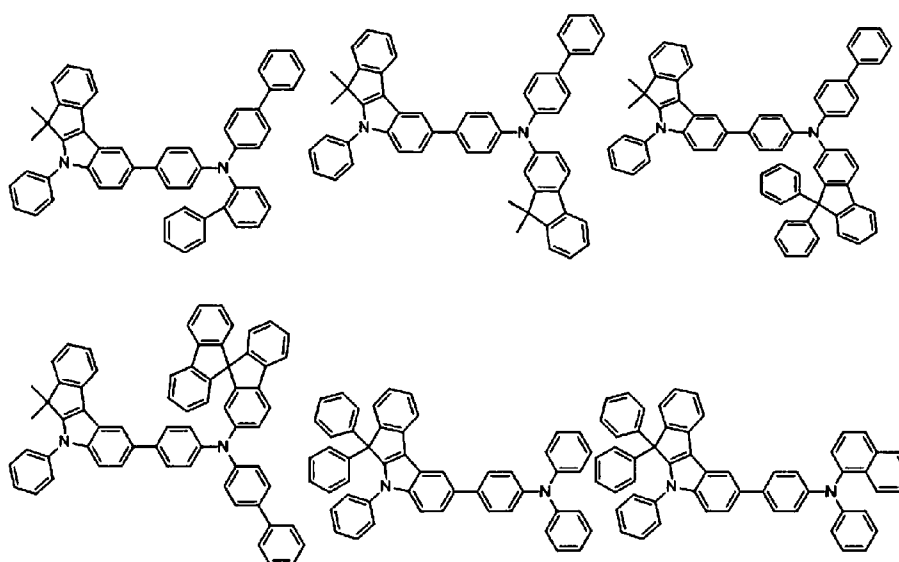
[68]



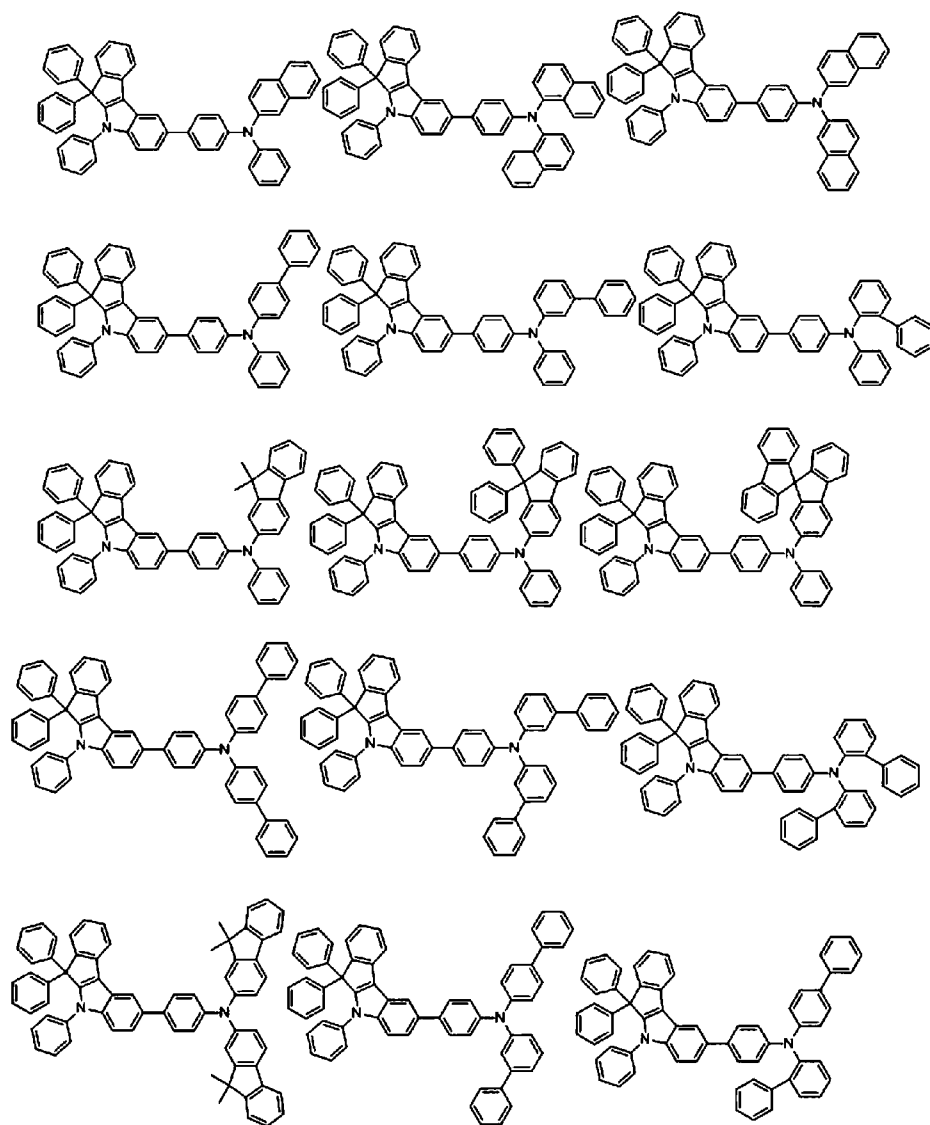
[69]



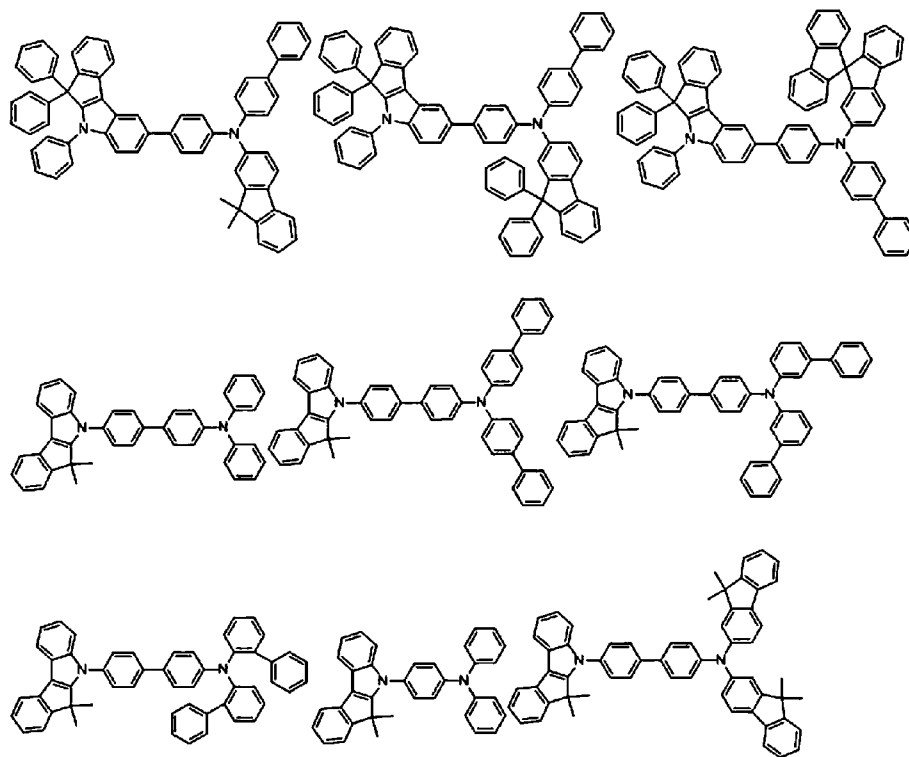
[70]



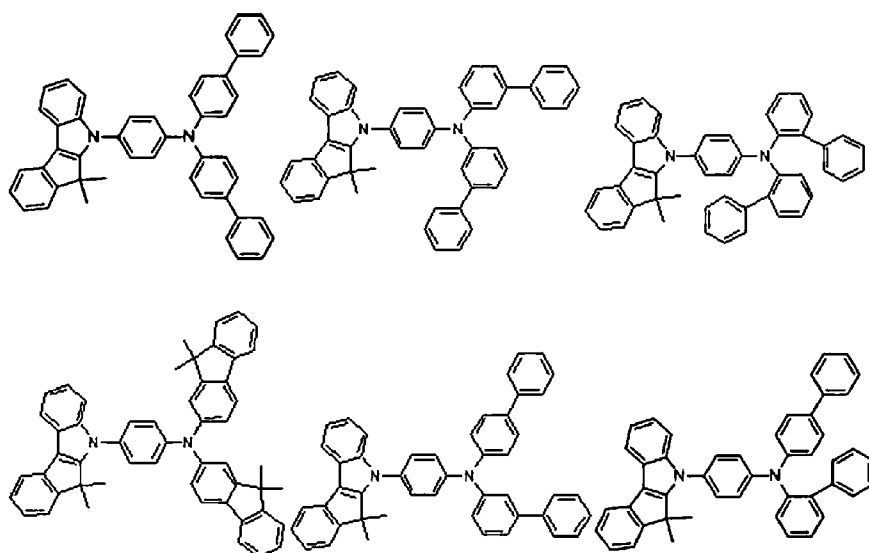
[71]



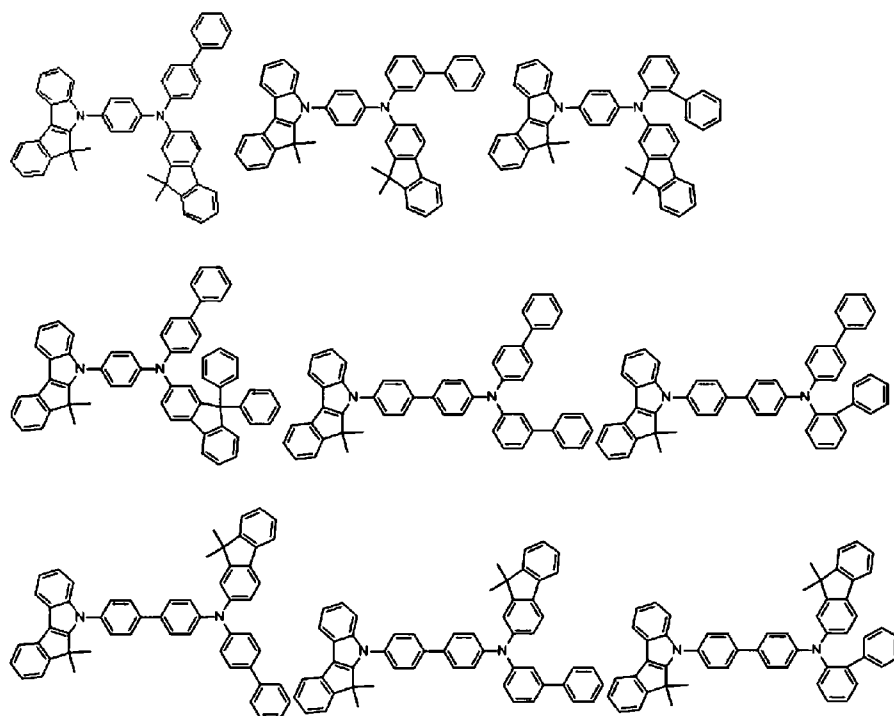
[72]



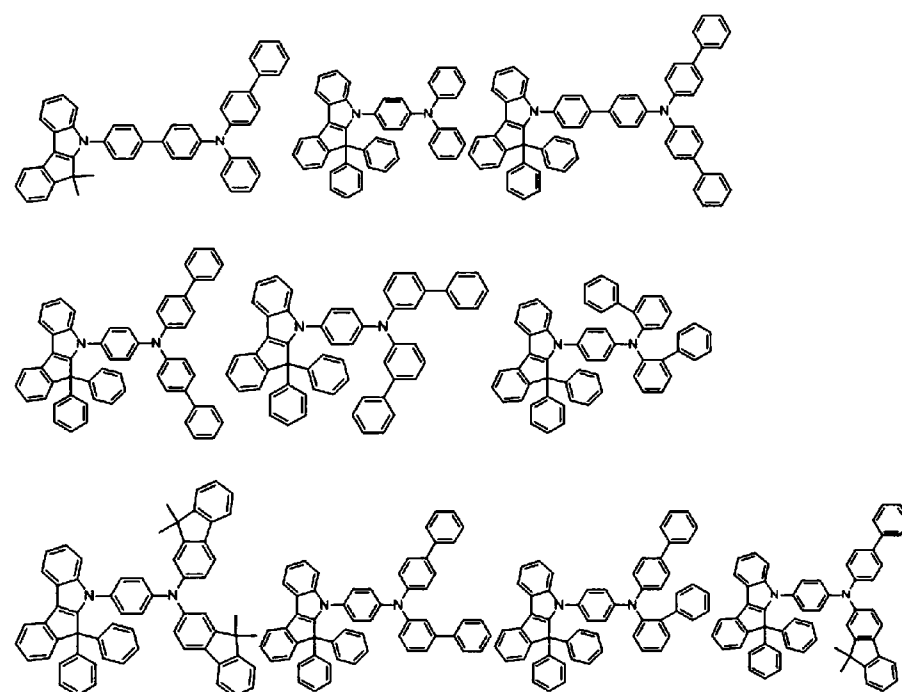
[73]



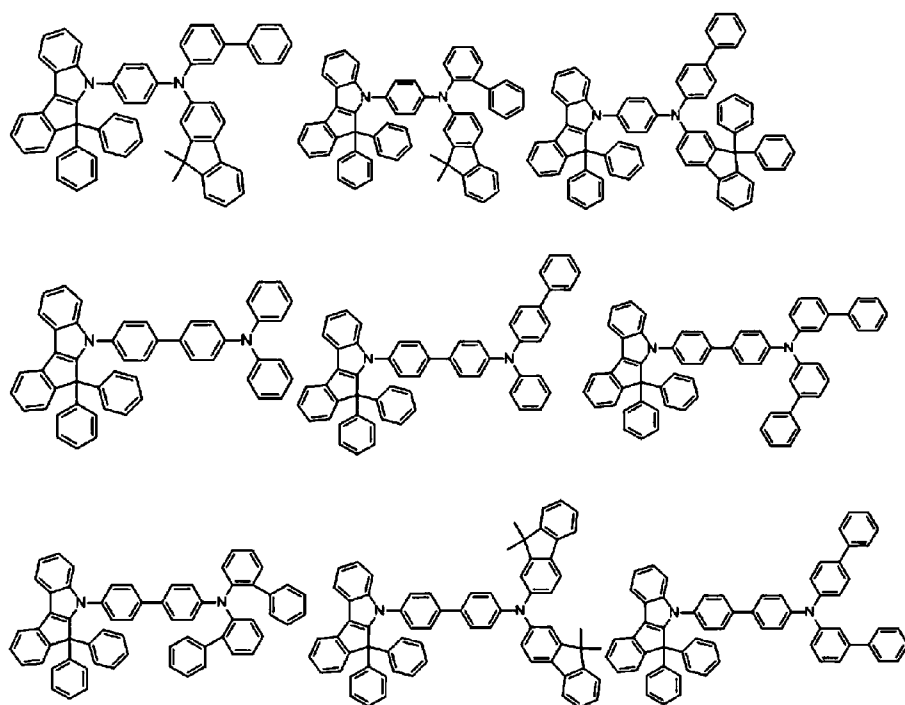
[74]



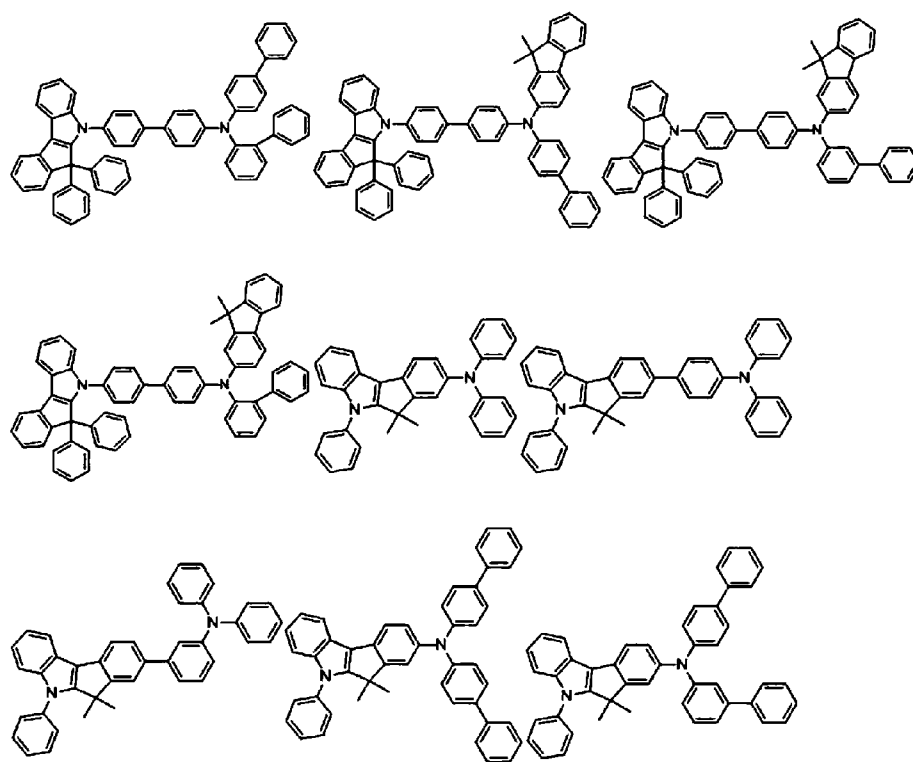
[75]



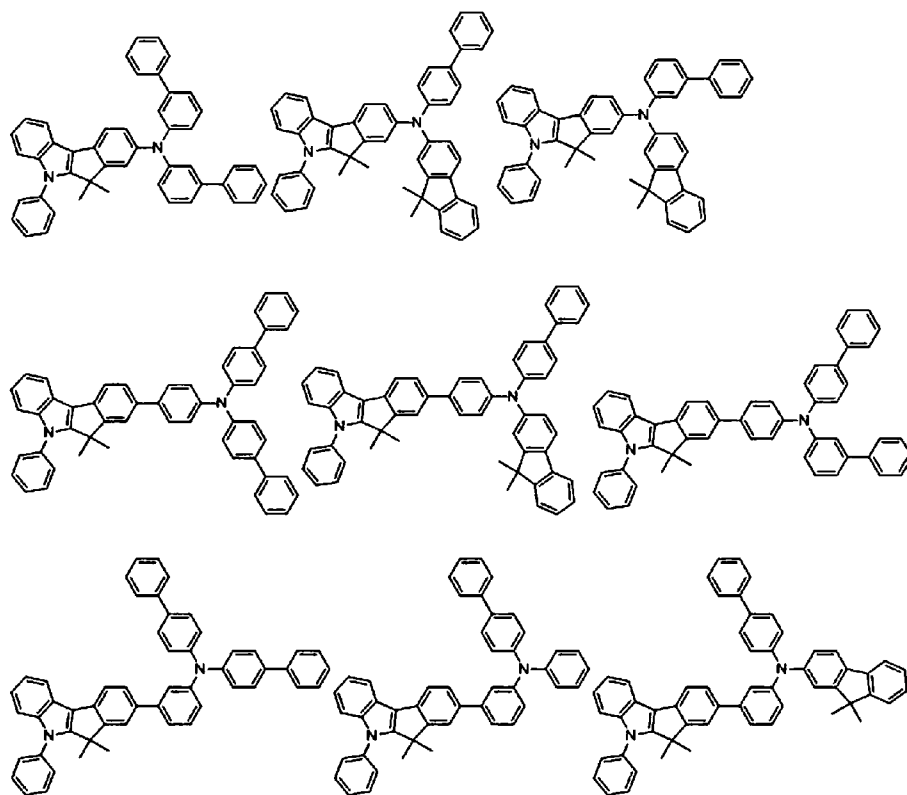
[76]



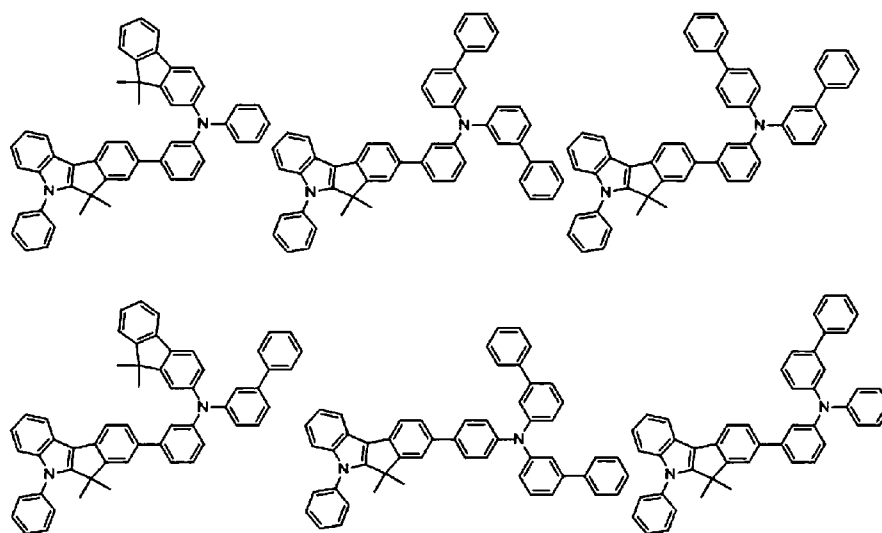
[77]



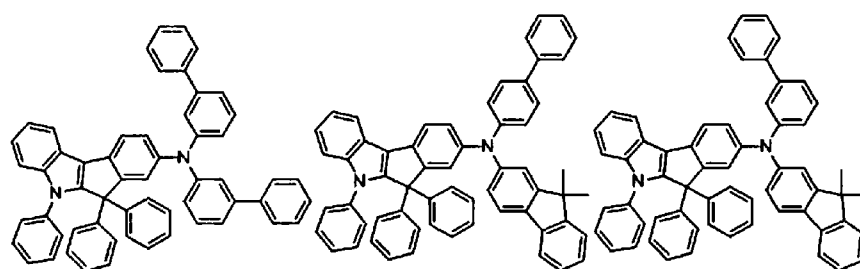
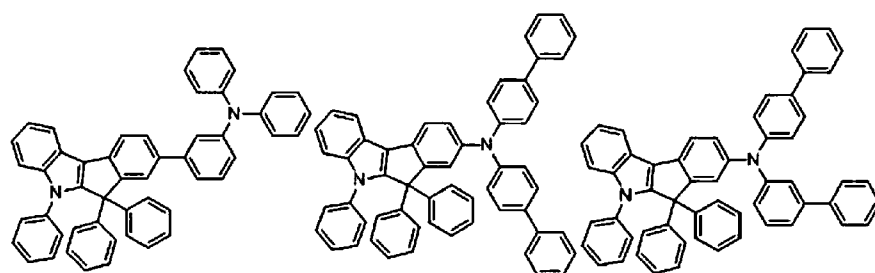
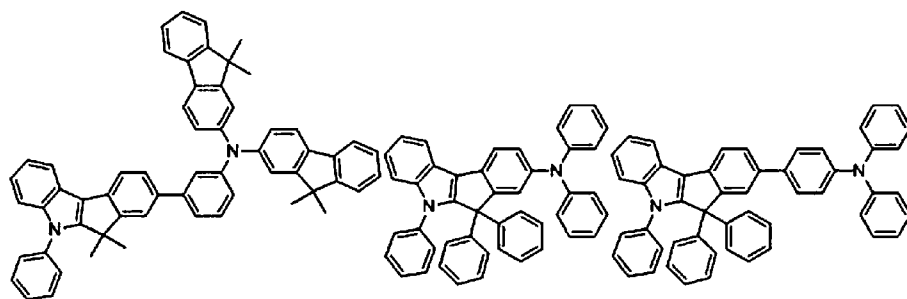
[78]



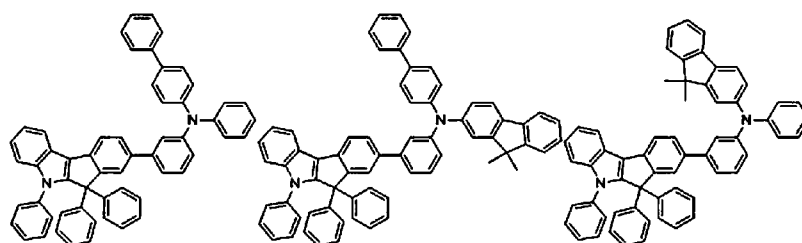
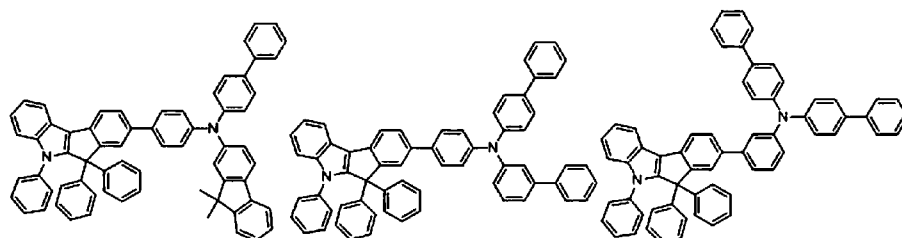
[79]



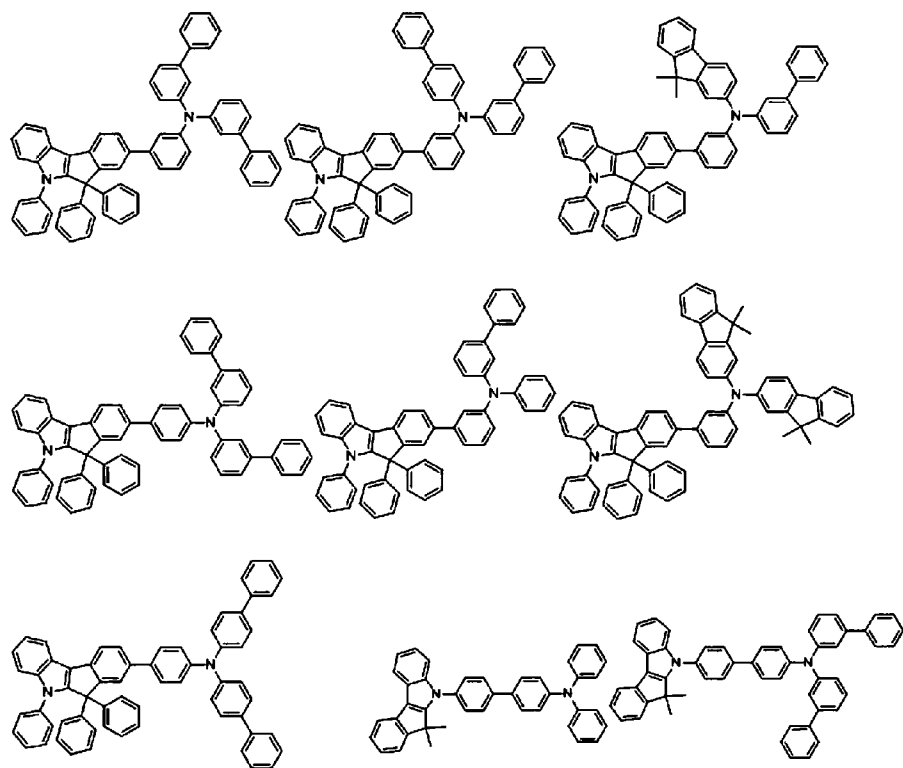
[80]



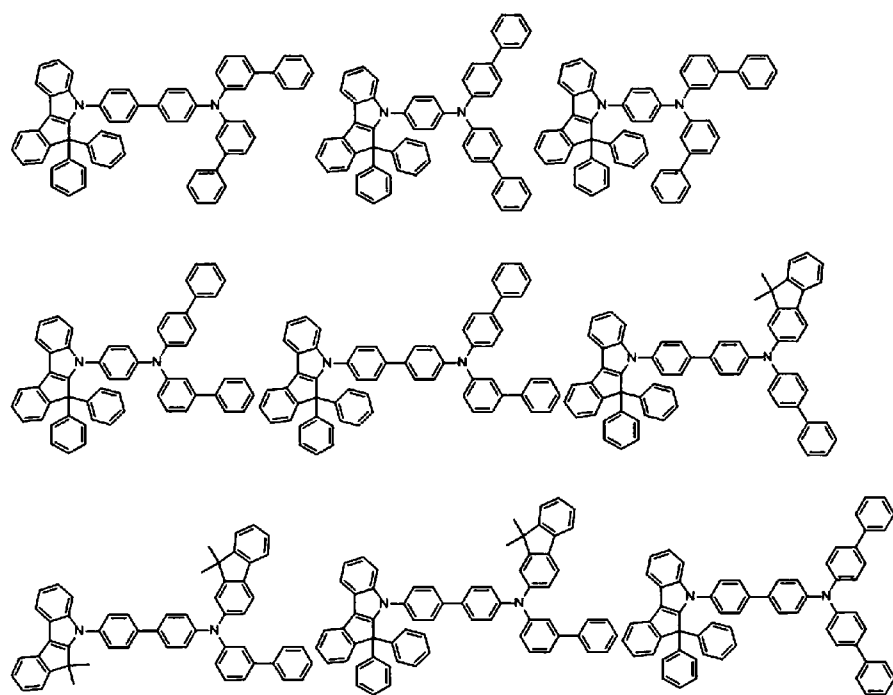
[81]



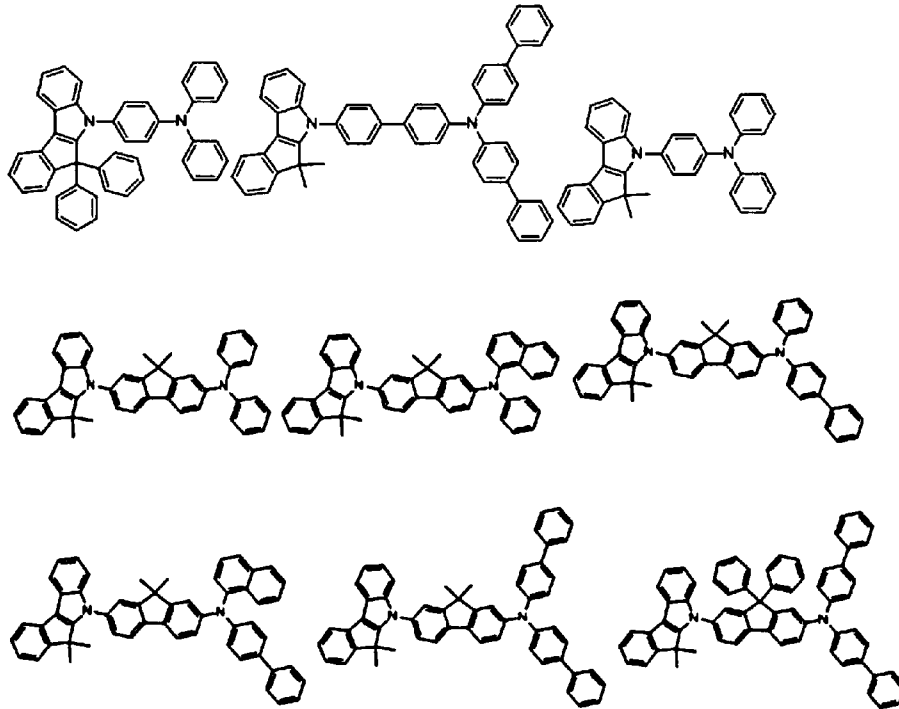
[82]



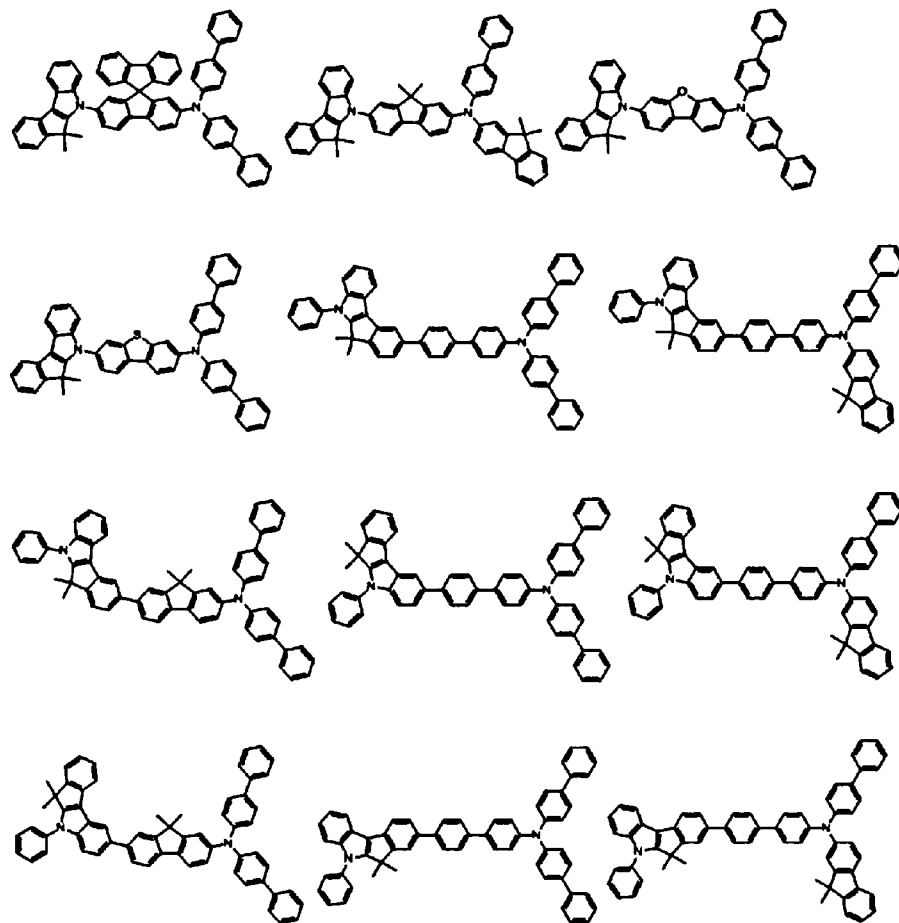
[83]



[84]



[85]



[86] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 정공주입이 용이한 HOMO 에너지 레벨을 가지며, 전자를 차단할 수 있는 높은 LUMO 에너지 레벨을 가지며, 정공수송

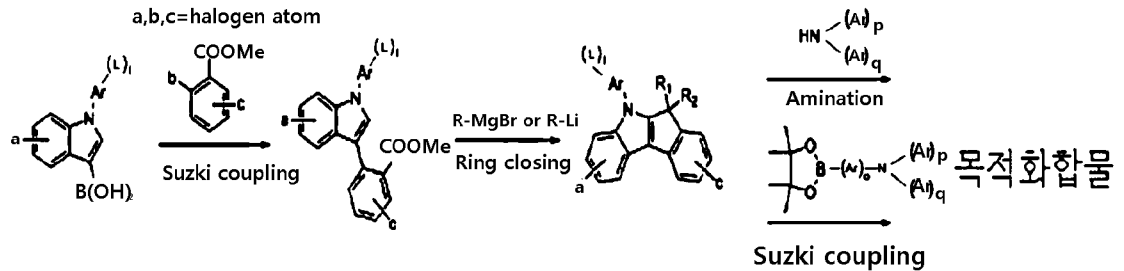
특성이 우수하고, 유기발광소자의 정공주입층, 정공수송층, 또는 정공수송보조층에 적용시 우수한 저전압, 고효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명을 가지게 할 수 있다.

[87]

[88] 또한 본 발명의 화합물은 다음과 같은 과정을 거쳐 제조될 수 있다.

[89] [반응식 1]

[90]

[91] 상기 반응식 1에서 목적화합물은 화학식 1로 표시되는 화합물이며, Ar, L, l, R₁, R₂, o, p, q는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[92]

[93] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 유기물층에 포함하는 유기발광소자를 제공한다. 이때, 본 발명의 화합물은 바람직하기로는 정공주입물질, 정공수송물질, 또는 정공수송보조물질로 단독으로 사용되거나 또는 공지의 정공주입, 정공수송물질, 또는 정공수송보조물질과 함께 사용될 수 있다.

[94]

[95] 또한 본 발명의 유기발광소자는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 바, 일례로 상기 유기발광소자의 제조방법을 설명하면 다음과 같다.

[96] 상기 유기발광소자는 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 사이에 정공주입층(HIL), 정공수송층(HTL), 발광층(EML), 전자수송층(ETL), 전자주입층(EIL) 등의 유기물층을 1 개 이상 포함할 수 있다. 또한 상기 정공수송층과 발광층 사이에 정공수송보조층을 더욱 포함할 수 있다.

[97] 먼저, 기판 상부에 높은 일함수를 갖는 애노드 전극용 물질을 증착시켜 애노드를 형성한다. 이때, 상기 기판은 통상의 유기발광소자에서 사용되는 기판을 사용할 수 있으며, 특히 기계적 강도, 열적 안정성, 투명성, 표면평활성, 취급용이성, 및 방수성이 우수한 유리 기판 또는 투명 플라스틱 기판을 사용하는 것이 좋다. 또한, 애노드 전극용 물질로는 투명하고 전도성이 우수한 산화인듐주석(ITO), 산화인듐아연(IZO), 산화주석(SnO₂), 산화아연(ZnO) 등을 사용할 수 있다. 상기 애노드 전극용 물질은 통상의 애노드 형성방법에 의해 증착할 수 있으며, 구체적으로 증착법 또는 스퍼터링법에 의해 증착할 수 있다.

[98] 그 다음, 상기 애노드 전극 상부에 정공주입층 물질을 진공증착법, 스퍼터링법,

캐스트법, LB(Langmuir-Blodgett)법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 또한 편정공이 발생하기 어렵다는 등의 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공주입층을 형성하는 경우 그 증착조건은 정공주입층의 재료로서 사용하는 화합물, 목적하는 정공주입층의 구조 및 열적특성 등에 따라 다르지만, 일반적으로 50-500°C의 증착온도, 10^{-8} 내지 10^{-3} torr의 진공도, 0.01 내지 100 Å/sec의 증착속도, 10 Å 내지 5 μm의 층 두께 범위에서 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

- [99] 상기 정공주입층 물질은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 단독으로 사용되거나 또는 공지의 정공주입층 물질이 사용될 수 있으며, 일례로 미국특허 제4,356,429호에 개시된 구리 프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물 또는 스타버스트형 아민 유도체류인 TCTA(4,4',4"-트리(N-카바졸릴)트리페닐아민), m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)트리페닐아민), m-MTDAPB(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐아미노)페녹시벤젠), HI-406(N¹,N^{1'}-(비페닐-4,4'-디일)비스(N¹-(나프탈렌-1-일)-N⁴,N^{4'}-디페닐벤젠-1,4-디아민) 등을 정공주입층 물질로 사용할 수 있다.
- [100] 다음으로 상기 정공주입층 상부에 정공수송층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 정공수송층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [101] 또한, 상기 정공수송층 물질은 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 단독으로 사용되거나 또는 공지의 정공수송층 물질이 혼합되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 공지의 정공수송층 물질로는 N-페닐카바졸, 폴리비닐카바졸 등의 카바졸 유도체, N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민(TPD), N,N'-디(나프탈렌-1-일)-N,N'-디페닐 벤지딘(-NPD) 등의 방향족 축합환을 가지는 통상의 아민 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [102] 그 후, 상기 정공수송층 상부에 발광층 물질을 진공증착법, 스펀코팅법, 캐스트법, LB법 등과 같은 방법에 의해 형성할 수 있지만, 균일한 막질을 얻기 쉽고, 편정공이 발생하기 어렵다는 점에서 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 상기 진공증착법에 의해 발광층을 형성하는 경우 그 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다. 또한, 상기 발광층 재료는 공지의 호스트 또는 도펀트로 사용할 수 있다. 일례로 형광 도펀트로는 이데미츠사(Idemitsu사)에서 구입 가능한 IDE102 또는 IDE105, 또는 BD142(N⁶,N¹²-비스(3,4-디메틸페닐)-N⁶,N¹²-디메시틸크리센-6,12-디아민)를 사용할 수

있으며, 인광 도펀트로는 녹색 인광 도펀트 Ir(ppy)₃(트리스(2-페닐피리딘)이리듐), 청색 인광 도펀트인 F2Irpic(이리듐(III)비스[4,6-다이플루오로페닐]-피리디나토-N,C2'] 피콜린산염), UDC사의 적색 인광 도펀트 RD61 등이 공동 진공증착(도핑)될 수 있다. 도펀트의 도핑농도는 특별히 제한되지 않으나, 호스트 100 중량부 대비 도펀트가 0.01 내지 15 중량부로 도핑되는 것이 바람직하다.

- [103] 또한, 발광층에 인광 도펀트와 함께 사용할 경우에는 삼중항 여기자 또는 정공이 전자수송층으로 확산되는 현상을 방지하기 위하여 정공억제재료(HBL)를 추가로 진공증착법 또는 스퍼터링법에 의해 적층시키는 것이 바람직하다. 이때 사용할 수 있는 정공억제물질은 특별히 제한되지 않으나, 정공억제재료로 사용되고 있는 공지에서 임의의 것을 선택해서 이용할 수 있다. 예를 들면, 옥사디아졸 유도체나 트리아졸 유도체, 페난트롤린 유도체, 또는 일본특개평 11-329734(A1)에 기재되어 있는 정공억제재료 등을 들 수 있으며, 대표적으로 Balq(비스(8-하이드록시-2-메틸퀴놀리놀나토)-알루미늄 비페녹사이드), 페난트롤린(phenanthrolines)계 화합물(예: UDC사 BCP(바쏘쿠프로인)) 등을 사용할 수 있다.
- [104] 상기와 같이 형성된 발광층 상부에는 전자수송층이 형성되는데, 이때 상기 전자수송층은 진공증착법, 스퍼터링법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [105] 상기 전자수송층 재료는 전자주입전극으로부터 주입된 전자를 안정하게 수송하는 기능을 하는 것으로서 그 종류가 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 퀴놀린 유도체, 특히 트리스(8-퀴놀리놀라토)알루미늄(Alq₃), 또는 ET4(6,6'-(3,4-디메틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비피리딘)을 사용할 수 있다. 또한, 전자수송층 상부에 캐소드로부터 전자의 주입을 용이하게 하는 기능을 가지는 물질인 전자주입층(EIL)이 적층될 수 있으며, 전자주입층 물질로는 LiF, NaCl, CsF, Li₂O, BaO 등의 물질을 이용할 수 있다.
- [106] 또한, 상기 전자수송층의 증착조건은 사용하는 화합물에 따라 다르지만, 일반적으로 정공주입층의 형성과 거의 동일한 조건 범위에서 선택하는 것이 좋다.
- [107] 그 뒤, 상기 전자수송층 상부에 전자주입층 물질을 형성할 수 있으며, 이때 상기 전자수송층은 통상의 전자주입층 물질을 진공증착법, 스퍼터링법, 캐스트법 등의 방법으로 형성되며, 특히 진공증착법에 의해 형성하는 것이 바람직하다.
- [108] 마지막으로 전자주입층 상부에 캐소드 형성용 금속을 진공증착법이나 스퍼터링법 등의 방법에 의해 형성하고 캐소드로 사용한다. 여기서 캐소드 형성용 금속으로는 낮은 일함수를 가지는 금속, 합금, 전기전도성 화합물, 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 리튬(Li), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 알루미늄-리튬(Al-Li), 칼슘(Ca), 마그네슘-인듐(Mg-In), 마그네슘-은(Mg-Ag) 등이 있다. 또한, 전면 발광소자를 얻기 위하여 ITO, IZO를

사용한 투과형 캐소드를 사용할 수도 있다.

[109]

[110] 또한 본 발명의 유기발광소자는 상기 정공수송층과 발광층 사이에 정공수송보조층을 더욱 포함할 수 있다. 상기 정공수송보조층은 대한민국공개 제10-2010-0015029호에 기재된 것과 같은 공지의 방법을 통하여 형성될 수 있으며, 바람직하게는 본 발명의 화합물 1을 정공수송보조물질로 사용하여 정공수송보조층을 형성할 수 있다.

[111]

[112] 본 발명의 유기발광소자는 애노드, 정공주입층, 정공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 캐소드 구조의 유기발광소자 뿐만 아니라, 다양한 구조의 유기발광소자의 구조가 가능하며, 필요에 따라 1층 또는 2층의 중간층을 더 형성하는 것도 가능하다. 바람직하기로 본 발명의 유기발광소자는 정공수송보조층을 더욱 포함한다.

[113]

[114] 상기와 같이 본 발명에 따라 형성되는 각 유기물층의 두께는 요구되는 정도에 따라 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 1,000nm 이며, 더욱 바람직하게는 20 내지 150nm 인 것이 좋다.

[115] 또한 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 유기물층은 유기물층의 두께를 분자 단위로 조절할 수 있기 때문에 표면이 균일하며, 형태안정성이 뛰어난 장점이 있다.

[116]

[117] 본 발명의 유기발광소자는 정공주입 및 정공수송 특성이 향상되고, 동시에 전자차단 특성을 가지며, 우수한 저전압, 고효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명 등의 우수한 소자 특성을 가진다.

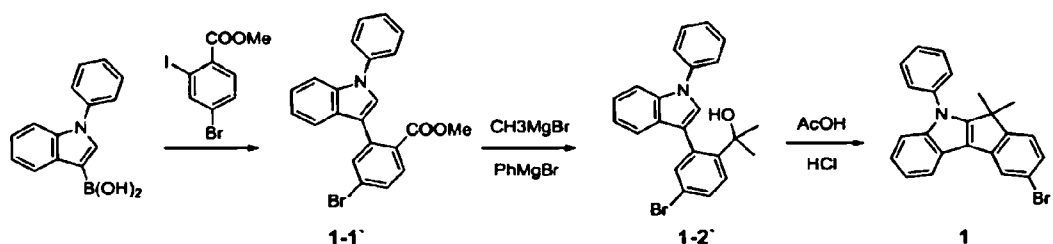
[118]

[119] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[120]

[121] 중간체 1의 합성

[122]



[123] [1-1'의 합성]

[124] 둥근바닥플라스크에 (1-phenyl-1H-indol-3-yl)boronic acid 83.70 g, methyl

4-bromo-2-iodobenzoate 100 g을 1,4-Dioxane 1200 ml에 녹이고 K_2CO_3 (2M) 450 ml와 $Pd(PPh_3)_4$ 10.2 g을 넣은 후 환류 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결시켰다. 유기층을 EA로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 1-1' 93.2 g (수율 78%)를 얻었다.

[125]

[126] [1-2'의 합성]

[127] 상기 1-1' 50 g을 THF 1300 ml에 녹인 후 CH_3MgBr 48.4 g을 0°C 에서 천천히 적가하고 온도를 서서히 올린 후 5시간 동안 환류 교반하였다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과하여 중간체 1-2' 35.8 g (수율 65%)를 얻었다.

[128]

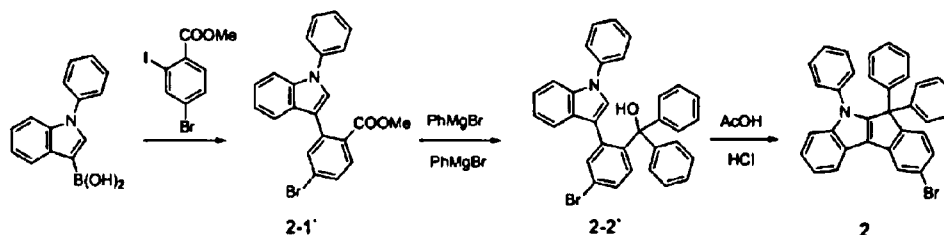
[129] [중간체1의 합성]

[130] 상기 1-2' 35 g을 아세트산 350 ml에 녹인 후 염산 1.5 ml를 가한 후 3시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 물과 MC로 유기층을 추출하였다. $MgSO_4$ 로 수분을 제거하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체1 27.8 g (수율 83%)을 얻었다.

[131]

[132] 중간체 2의 합성

[133]

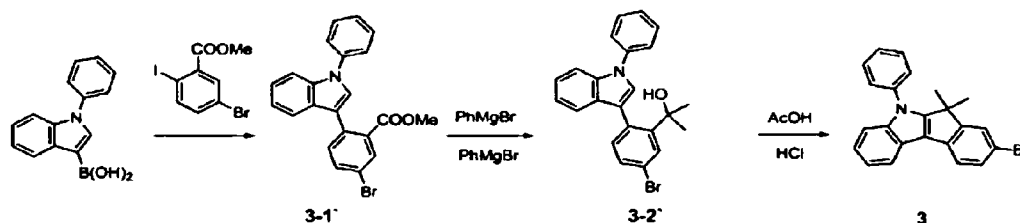


[134] 상기 중간체 1의 합성과 동일한 방법으로 CH_3MgBr 대신 $PhMgBr$ 을 사용하여 2-2' 39.2 g (수율 79%), 중간체2 31.7 g (수율 80%)을 합성하였다.

[135]

[136] 중간체 3의 합성

[137]

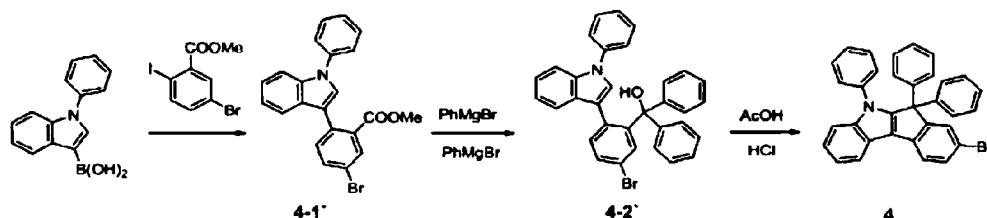


[138] 상기 중간체 1의 합성과 동일한 방법으로 methyl 4-bromo-2-iodobenzoate 대신 methyl 5-bromo-2-iodobenzoate을 사용하여 3-1' 90.9 g (수율 76%), 3-2' 33.0 g (수율 66%), 중간체3 24.9 g (수율 79%)을 합성하였다.

[139]

[140] 중간체 4의 합성

[141]

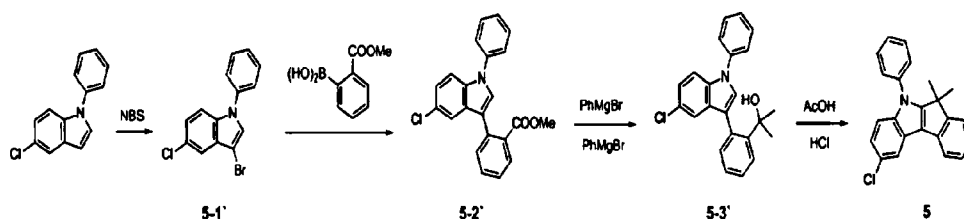


[142] 상기 중간체 3의 합성과 동일한 방법으로 CH_3MgBr 대신 PhMgBr 을 사용하여 4-2` 39.2 g (수율 75%), 중간체 4 30.9 g (수율 82%)을 합성하였다.

[143]

[144] 중간체 5의 합성

[145]



[146] [5-1`의 합성]

[147] 둥근바닥플라스크에 5-chloro-1-phenyl-1H-indole 90 g을 DMF 1300 ml에 녹인 후 0°C 로 온도를 낮추고 600 ml에 NBS 77.3 g을 녹인 용액을 천천히 적가하였다. 온도를 상온으로 천천히 올린 후 3시간 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 DMF를 감압여과한 후 MC와 물로 유기층을 추출하였다. 컬럼정제하여 중간체 5-1` 88.4 g (수율 73%)를 얻었다.

[148]

[149] [5-2`의 합성]

[150] 상기 5-1` 88 g, (2-(methoxycarbonyl)phenyl)boronic acid 51.7 g을 1,4-Dioxane 1000 ml에 녹이고  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2M) 430 ml와  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  9.96 g을 넣은 후 환류 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결시켰다. 유기층을 EA로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 5-2` 71.7 g (수율 69%)를 얻었다.

[151]

[152] [5-3`의 합성]

[153] 상기 5-2` 43 g을 THF 950 ml에 녹인 후  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  39.5 g을  $0^\circ\text{C}$ 에서 천천히 적가하고 온도를 서서히 올린 후 5시간 동안 환류 교반하였다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과하여 중간체 5-3` 26.4 g (수율 66%)를 얻었다.

[154]

[155] [중간체 5의 합성]

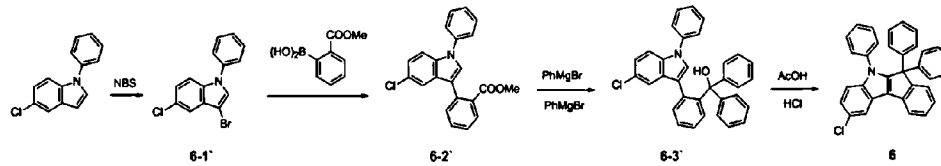
[156] 상기 5-3` 26 g을 아세트산 260 ml에 녹인 후 염산 1.1 ml를 가한 후 3시간 동안 환류 교반하였다. 반응이 종결된 후 물과 MC로 유기층을 추출하였다. MgSO_4 로

수분을 제거하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체5 19.0 g (수율 77%)을 얻었다.

[157]

[158] 중간체 6의 합성

[159]

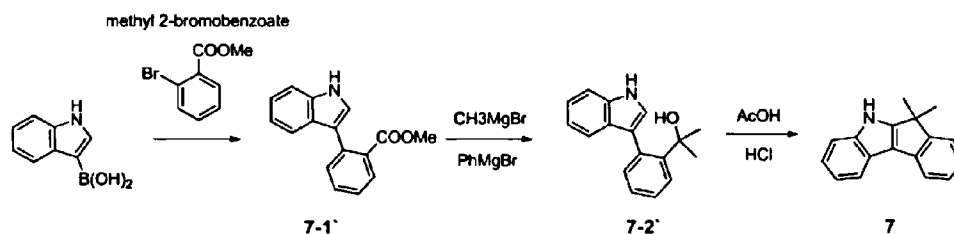


[160] 상기 중간체 5의 합성과 동일한 방법으로 CH_3MgBr 대신 PhMgBr 을 사용하여 6-3' 32.9 g (수율 79%), 중간체6 24.7 g (수율 80%)을 합성하였다.

[161]

[162] 중간체 7의 합성

[163]

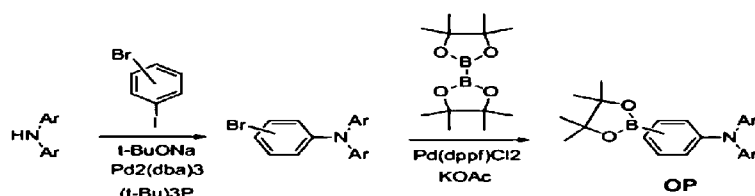


[164] 상기 중간체 1의 합성과 동일한 방법으로 (1-phenyl-1H-indol-3-yl)boronic acid 대신 (1H-indol-3-yl)boronic acid를 사용하고 methyl 4-bromo-2-iodobenzoate 대신 methyl 2-bromobenzoate을 사용하여 7-1' 70.1 g (수율 75%), 3-2' 22.0 g (수율 70%), 중간체7 17.5 g (수율 75%)를 합성하였다.

[165]

[166] OP의 합성

[167]

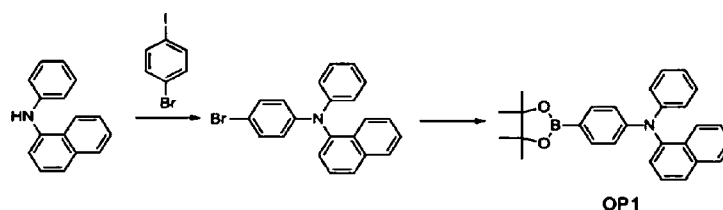


[168] 목적 화합물 합성을 위해 OP의 준비는 상기 단계를 거쳐 합성하였다.

[169] 하기 OP1의 합성법은 다음과 같다.

[170]

[171]



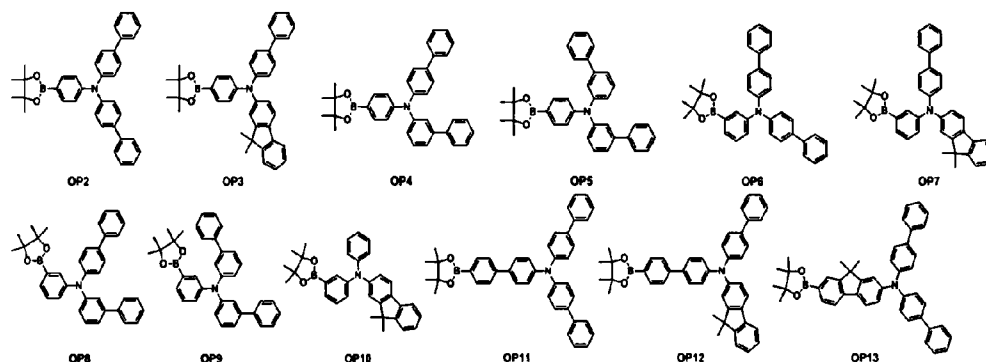
[172] 둥근바닥플라스크에 N-phenylnaphthalen-1-amine 10g, 1-bromo-4-iodobenzene 18.0 g, t-BuONa 6.5 g, Pd₂(dba)₃ 1.7 g, (t-Bu)₃P 2.6 ml를 톨루엔 100 ml에 녹인 후 50°C 로 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결하였다. 유기층을 EA로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 OP1 7.6 g (수율 45%)를 얻었다.

[173] 상기 OP1 7.5 g bis(pinacolato)diboron 6.62 g, Pd(dppf)Cl₂ 0.07 g, KOAc 5.9 g을 톨루엔 80 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결하였다. 유기층을 EA로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 중간체 OP2 6.8g (수율 81%)을 얻었다.

[174]

[175] 상기 OP1과 대등과 방법으로 하기 OP2 내지 OP10을 합성하였다.

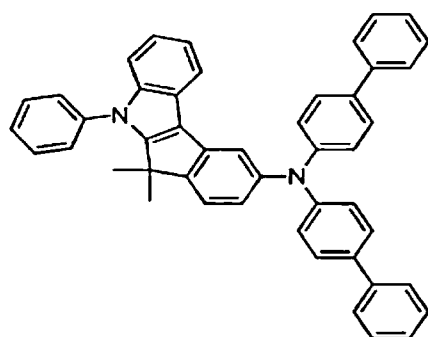
[176]



[177]

[178] 화합물 1의 합성

[179]



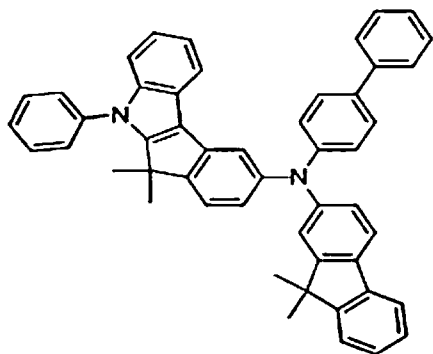
[180] 둥근바닥플라스크에 중간체1 3.0 g, di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine 2.73 g, t-BuONa 1.11 g, Pd₂(dba)₃ 0.28 g, (t-Bu)₃P 0.34 ml를 Toluene 50 ml에 녹인 후 환류 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결하였다. 유기층을 EA로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물1 3.06 g (수율 63%)를 얻었다.

[181] m/z: 628.29 (100.0%), 629.29 (51.2%), 630.29 (13.0%), 631.30 (2.1%)

[182]

[183] 화합물 2의 합성

[184]



[185] di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine을

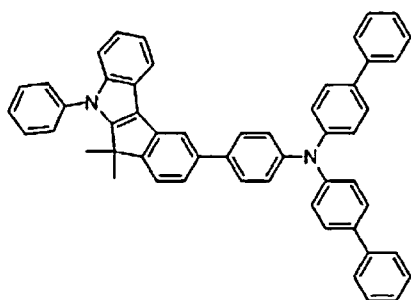
N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-amine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 1과 동일한 방법으로 화합물 2를 합성하였다. (수율 66%)

[186] m/z: 668.32 (100.0%), 669.32 (54.8%), 670.33 (14.6%), 671.33 (2.5%)

[187]

[188] 화합물 3의 합성

[189]



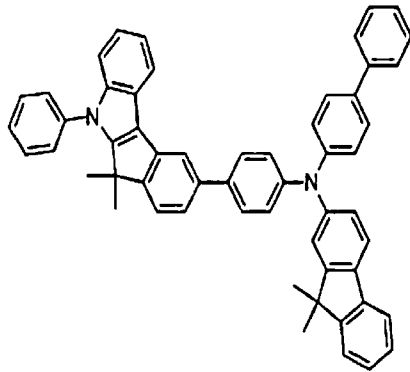
[190] 둥근바닥플라스크에 중간체 1 3.0 g, OP2 4.85 g 1,4-dioxan 60 ml에 녹이고 K_2CO_3 (2M) 12 ml와 $Pd(PPh_3)_4$ 0.27 g을 넣은 후 환류 교반하였다. TLC로 반응을 확인하고 물을 첨가 후 반응을 종결시켰다. 유기층을 MC로 추출하고 감압여과한 후 컬럼정제하여 화합물 3 3.87 g (수율 71%)를 얻었다.

[191] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[192]

[193] 화합물 4의 합성

[194]



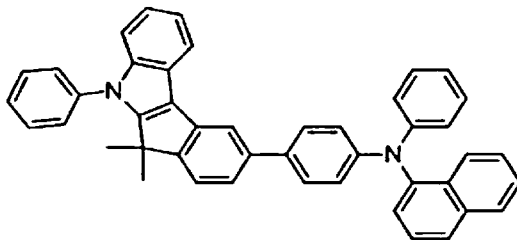
[195] OP2를 OP3으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 4를 합성하였다. (수율 67%)

[196] m/z: 744.35 (100.0%), 745.35 (61.3%), 746.36 (18.3%), 747.36 (3.6%)

[197]

[198] 화합물 5의 합성

[199]



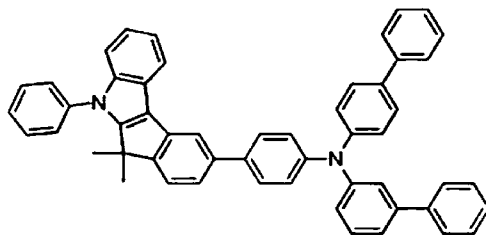
[200] OP2를 OP1로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 5를 합성하였다. (수율 70%)

[201] m/z: 602.27 (100.0%), 603.28 (49.1%), 604.28 (11.8%), 605.28 (1.9%)

[202]

[203] 화합물 6의 합성

[204]



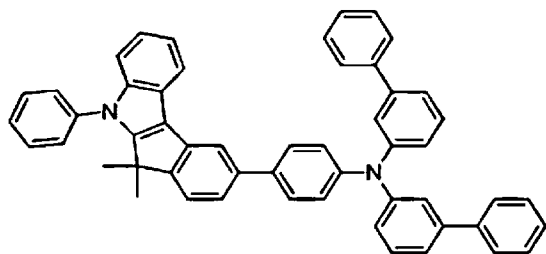
[205] OP2를 OP4로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 6을 합성하였다. (수율 73%)

[206] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[207]

[208] 화합물 7의 합성

[209]



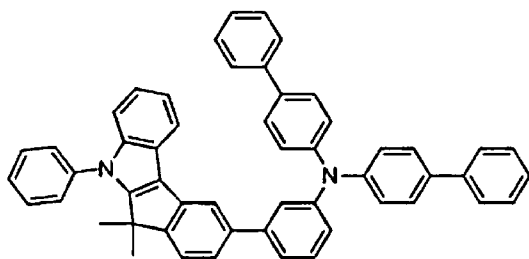
[210] OP2를 OP5로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 7을 합성하였다. (수율 63%)

[211] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[212]

[213] 화합물 8의 합성

[214]



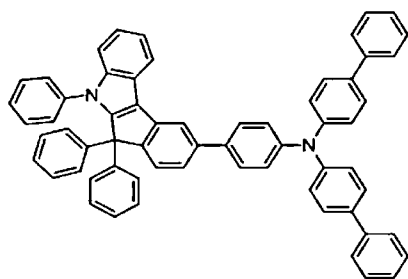
[215] OP2를 OP6로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 8을 합성하였다. (수율 67%)

[216] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[217]

[218] 화합물 9의 합성

[219]



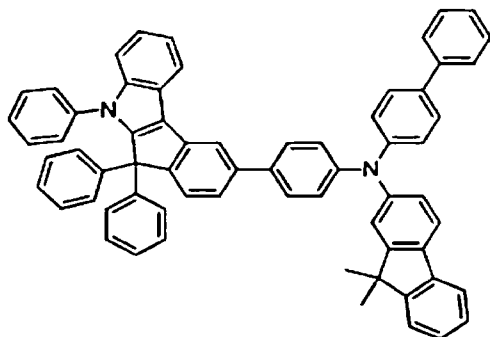
[220] 중간체1을 중간체2로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 9를 합성하였다. (수율 75%)

[221] m/z: 828.35 (100.0%), 829.35 (68.9%), 830.36 (23.2%), 831.36 (5.1%)

[222]

[223] 화합물 10의 합성

[224]



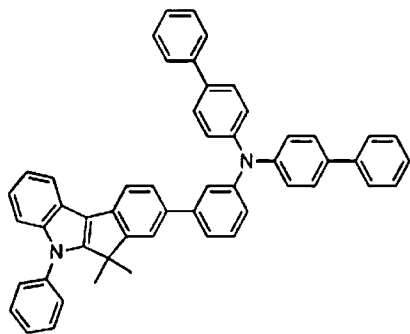
[225] OP2를 OP3으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 9와 동일한 방법으로 화합물 10을 합성하였다. (수율 69%)

[226] m/z: 868.38 (100.0%), 869.39 (71.9%), 870.39 (25.5%), 871.39 (6.1%), 872.40 (1.0%)

[227]

[228] 화합물 11의 합성

[229]



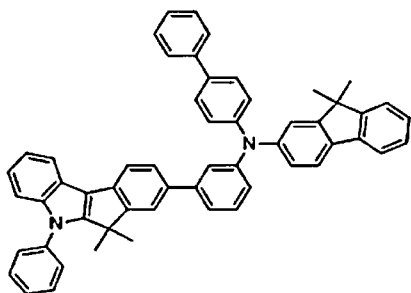
[230] 중간체1을 중간체3로 반응하고 OP2를 OP6으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 11을 합성하였다. (수율 61%)

[231] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[232]

[233] 화합물 12의 합성

[234]



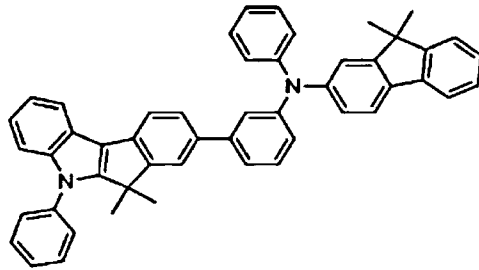
[235] OP6를 OP7으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 11과 동일한 방법으로 화합물 12를 합성하였다. (수율 64%)

[236] m/z: 744.35 (100.0%), 745.35 (61.3%), 746.36 (18.3%), 747.36 (3.6%)

[237]

[238] 화합물 13의 합성

[239]



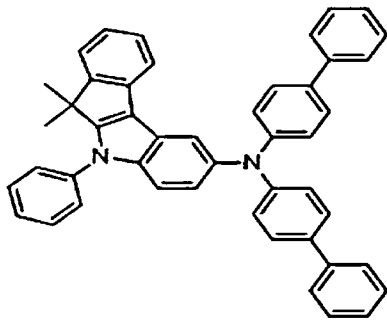
[240] OP6를 OP10으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 11과 동일한 방법으로 화합물 13을 합성하였다. (수율 69%)

[241] m/z: 668.32 (100.0%), 669.32 (54.8%), 670.33 (14.6%), 671.33 (2.5%)

[242]

[243] 화합물 14의 합성

[244]



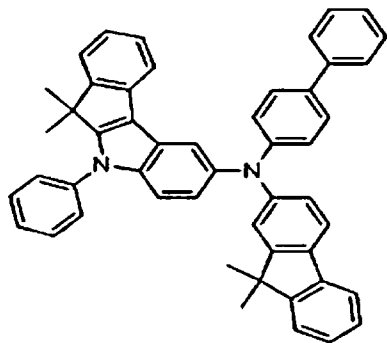
[245] 중간체1을 중간체5로 반응한 것을 제외하고는 화합물 1과 동일한 방법으로 화합물 14를 합성하였다. (수율 70%)

[246] m/z: 628.29 (100.0%), 629.29 (51.2%), 630.29 (13.0%), 631.30 (2.1%)

[247]

[248] 화합물 15의 합성

[249]



[250] di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine을

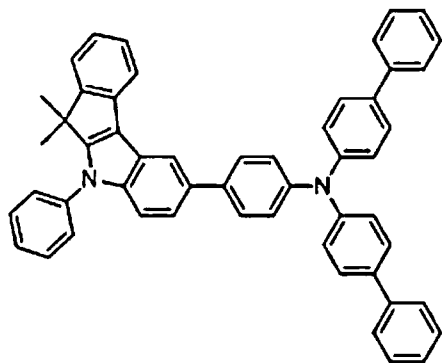
N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-amine으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 14와 동일한 방법으로 화합물 15를 합성하였다. (수율 63%)

[251] m/z: 668.32 (100.0%), 669.32 (54.8%), 670.33 (14.6%), 671.33 (2.5%)

[252]

[253] 화합물 16의 합성

[254]



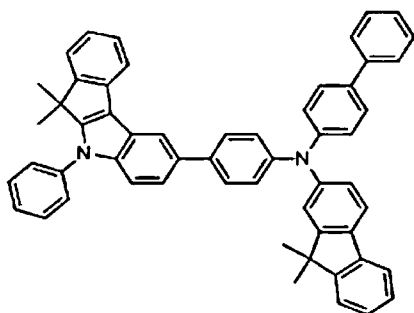
[255] 중간체1을 중간체5로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 16을 합성하였다. (수율 66%)

[256] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[257]

[258] 화합물 17의 합성

[259]



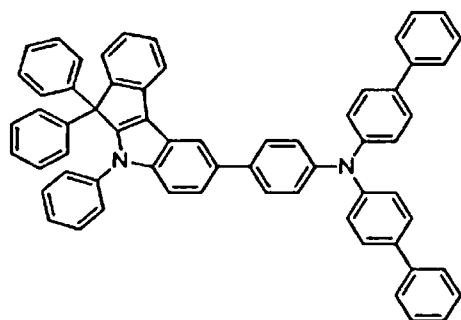
[260] OP2를 OP3으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 16과 동일한 방법으로 화합물 17을 합성하였다. (수율 60%)

[261] m/z: 744.35 (100.0%), 745.35 (61.3%), 746.36 (18.3%), 747.36 (3.6%)

[262]

[263] 화합물 18의 합성

[264]



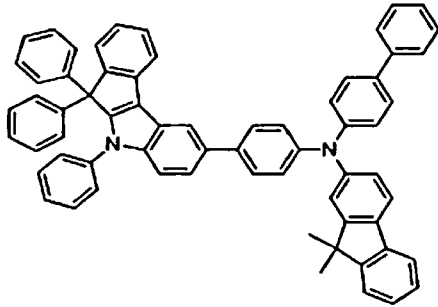
[265] 중간체1을 중간체6으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 18을 합성하였다. (수율 65%)

[266] m/z: 828.35 (100.0%), 829.35 (68.9%), 830.36 (23.2%), 831.36 (5.1%)

[267]

[268] 화합물 19의 합성

[269]



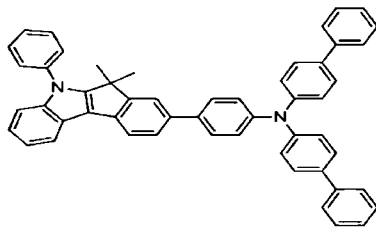
[270] OP2를 OP3으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 18과 동일한 방법으로 화합물 19를 합성하였다. (수율 69%)

[271] m/z: 868.38 (100.0%), 869.39 (71.9%), 870.39 (25.5%), 871.39 (6.1%), 872.40 (1.0%)

[272]

[273] 화합물 20의 합성

[274]



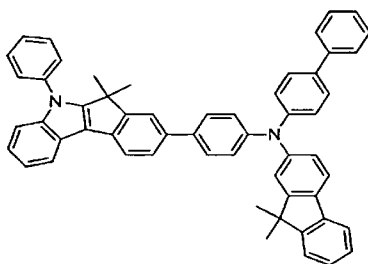
[275] 중간체1을 중간체3로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 20을 합성하였다. (수율 59%)

[276] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[277]

[278] 화합물 21의 합성

[279]



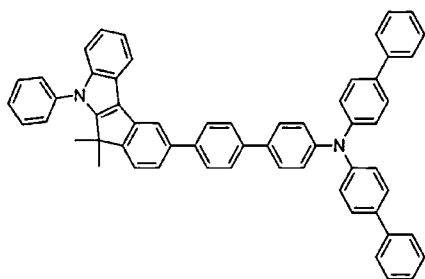
[280] 중간체1을 중간체3로 반응한 것을 제외하고는 화합물 4와 동일한 방법으로 화합물 21을 합성하였다. (수율 63%)

[281] m/z: 744.35 (100.0%), 745.35 (61.3%), 746.36 (18.3%), 747.36 (3.6%)

[282]

[283] 화합물 22의 합성

[284]



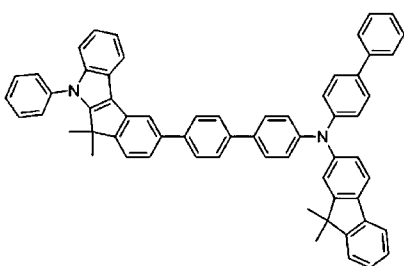
[285] OP2를 OP11로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 22를 합성하였다. (수율 60%)

[286] m/z: 780.35 (100.0%), 781.35 (64.6%), 782.36 (20.3%), 783.36 (4.2%)

[287]

[288] 화합물 23의 합성

[289]



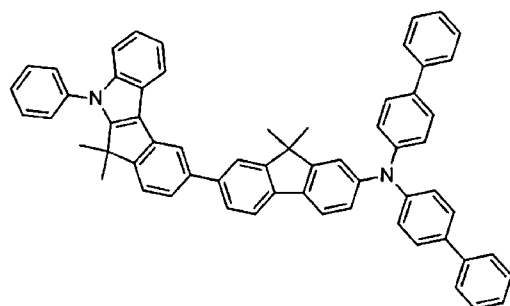
[290] OP2를 OP12로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 23을 합성하였다. (수율 65%)

[291] m/z: 820.38 (100.0%), 821.39 (67.6%), 822.39 (22.5%), 823.39 (5.1%)

[292]

[293] 화합물 24의 합성

[294]



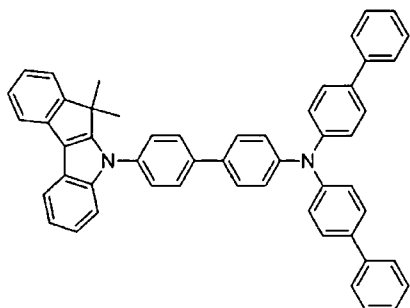
[295] OP2를 OP13으로 반응한 것을 제외하고는 화합물 3과 동일한 방법으로 화합물 24를 합성하였다. (수율 58%)

[296] m/z: 820.38 (100.0%), 821.39 (67.6%), 822.39 (22.5%), 823.39 (5.1%)

[297]

[298] 화합물 25의 합성

[299]



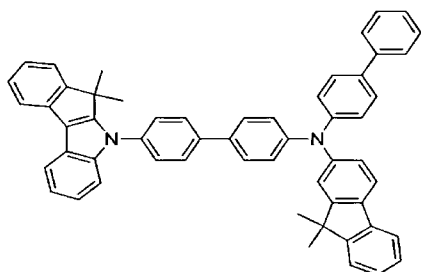
[300] 중간체1을 중간체7로 di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine 대신
N,N-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-amine로 반응한 것을
제외하고는 화합물 1과 동일한 방법으로 화합물 25를 합성하였다. (수율 55%)

[301] m/z: 704.32 (100.0%), 705.32 (58.1%), 706.33 (16.4%), 707.33 (3.0%)

[302]

[303] 화합물 26의 합성

[304]



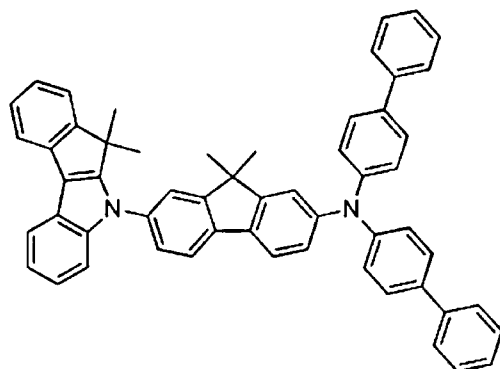
[305] di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine 대신
N-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-N-(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine로 반응한 것을 제외하고는 화합물 25와 동일한 방법으로 화합물 26을
합성하였다. (수율 52%)

[306] m/z: 744.35 (100.0%), 745.35 (61.3%), 746.36 (18.3%), 747.36 (3.6%)

[307]

[308] 화합물 27의 합성

[309]



[310] di([1,1'-biphenyl]-4-yl)amine 대신
N,N-di([1,1'-biphenyl]-4-yl)-7-bromo-9,9-dimethyl-9H-fluoren-2-amine로 반응한
것을 제외하고는 화합물 25와 동일한 방법으로 화합물 27을 합성하였다. (수율

50%)

[311] m/z: 744.35 (100.0%), 745.35 (61.3%), 746.36 (18.3%), 747.36 (3.6%)

[312]

[313] 유기발광소자의 제조

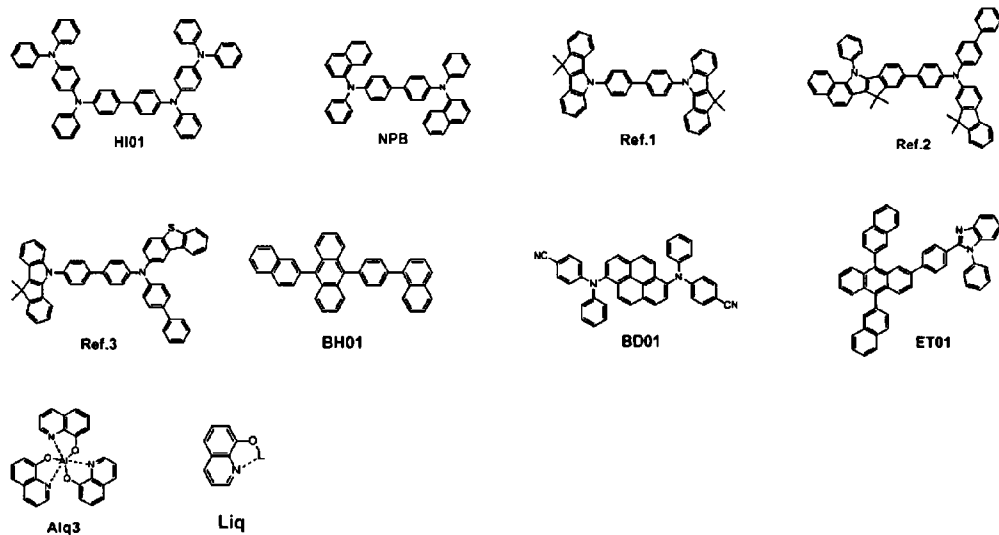
[314] 도 1에 기재된 구조에 따라 유기발광소자를 제조하였다. 유기발광소자는 아래로부터

정공주입전극(11)/정공주입층(12)/정공수송층(13)/발광층(14)/전자전달층(15)/전자주입전극(16) 순으로 적층되어 있다.

[315]

[316] 실시예 및 비교예의 정공주입층(12), 정공전달층(13), 발광층(14), 전자전달층(15)는 아래와 같은 물질을 사용하였다.

[317]



[318] 유기발광소자의 제조

[319] 실시예 1

[320] 인듐틴옥사이드(ITO)가 1500Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 정공주입층 HT01 600Å, 정공수송층으로 화합물1 250Å 를 제막하였다. 다음으로 상기 발광층으로 BH01:BD01 5%로 도핑하여 300 Å 제막하였다. 다음으로 전자전달층으로 Alq3:Liq(1:1) 300 Å 제막한 후 Liq 10 Å, 알루미늄(Al) 1000 Å 제막하고, 이 소자를 글로브 박스에서 밀봉(Encapsulation)함으로써 유기발광소자를 제작하였다.

[321]

[322] 실시예 2 내지 실시예 27

[323] 실시예 1과 같은 방법으로 정공주입층 및 정공전달층을 각각 화합물 2 내지 27을 사용하여 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[324]

[325] **실시예 28**

[326] 인듐틴옥사이드(ITO)가 1500 Å 두께가 박막 코팅된 유리 기판을 증류수 초음파로 세척하였다. 증류수 세척이 끝나면 이소프로필알코올, 아세톤, 메탄올 등의 용제로 초음파 세척을 하고 건조시킨 후 플라즈마 세정기로 이송시킨 다음 산소 플라즈마를 이용하여 상기 기판을 5분간 세정 한 후 ITO 기판 상부에 열 진공 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 정공주입층 HT01 600 Å, 제1정공수송층으로 화합물1 240 Å 및 제2정공수송층으로 화합물25 10 Å 제막하였다. 다음으로 상기 발광층으로 BH01:BD01 5%로 도핑하여 300 Å 제막하였다. 다음으로 전자전달층으로 Alq3:Liq(1:1) 300 Å 제막한 후 Liq 10Å, 알루미늄(Al) 1000 Å 제막하고, 이 소자를 글로브박스에서 밀봉(Encapsulation)함으로써 유기발광소자를 제작하였다.

[327]

[328] **실시예 29**

[329] 실시예 28과 같은 방법으로 제2정공수송층으로 화합물 26으로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[330]

[331] **실시예 30**

[332] 실시예 28과 같은 방법으로 제2정공수송층으로 화합물 27로 제막한 유기발광소자를 제작하였다.

[333]

[334] **비교예 1**

[335] 상기 실시예 1의 정공전달층을 NPB로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[336]

[337] **비교예 2**

[338] 상기 실시예 1의 정공전달층을 Ref.1로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[339]

[340] **비교예 3**

[341] 상기 실시예 1의 정공전달층을 Ref.2로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[342]

[343] **비교예 4**

[344] 상기 실시예 1의 정공전달층을 Ref.3으로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[345] **비교예 5**

[346] 상기 실시예 1의 정공전달층을 Ref.4로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 소자를 제작하였다.

[347]

[348] **유기발광소자의 성능평가**

[349] 키슬리 2400 소스 메저먼트 유닛(Kiethley 2400 source measurement unit) 으로 전압을 인가하여 전자 및 정공을 주입하고 코니카 미놀타(Konica Minolta) 분광복사계(CS-2000)를 이용하여 빛이 방출될 때의 휘도를 측정함으로써, 실시예 및 비교예의 유기발광소자의 성능을 인가전압에 대한 전류 밀도 및 휘도를 대기압 조건하에 측정하여 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[350]

[351] **표 1**

[표1]

	Op. V	mA/cm ²	Cd/A	lm/w	CIE _x	CIE _y	LT95(hr)
실시예1	4.05	10	6.49	5.02	0.141	0.112	44
실시예2	4.03	10	6.45	5.00	0.141	0.112	45
실시예3	3.91	10	6.65	5.25	0.142	0.111	55
실시예4	3.90	10	6.82	5.30	0.139	0.111	60
실시예5	3.92	10	6.63	5.95	0.138	0.110	48
실시예6	3.92	10	6.60	5.40	0.140	0.111	50
실시예7	3.90	10	6.70	5.90	0.140	0.110	52
실시예8	3.90	10	6.70	5.27	0.140	0.110	47
실시예9	3.93	10	6.73	5.40	0.138	0.112	45
실시예10	3.87	10	6.89	5.29	0.141	0.111	53
실시예11	3.93	10	6.75	5.35	0.142	0.111	46
실시예12	3.90	10	6.90	5.35	0.141	0.111	58
실시예13	3.92	10	6.80	5.90	0.140	0.111	50
실시예14	4.05	10	6.51	5.42	0.140	0.110	43
실시예15	4.02	10	6.49	5.85	0.140	0.110	45
실시예16	3.92	10	6.69	5.29	0.141	0.111	50
실시예17	3.89	10	6.87	5.35	0.142	0.111	55
실시예18	3.90	10	6.80	5.35	0.141	0.111	49
실시예19	3.92	10	6.88	5.90	0.140	0.111	52
실시예20	3.92	10	6.71	5.42	0.140	0.110	55
실시예21	3.90	10	6.91	5.85	0.140	0.110	61
실시예22	3.94	10	6.69	5.29	0.141	0.111	50
실시예23	3.95	10	6.85	5.35	0.142	0.111	57
실시예24	3.93	10	6.83	5.35	0.141	0.111	55
실시예25	4.05	10	6.80	5.90	0.140	0.111	53
실시예26	4.02	10	6.72	5.42	0.140	0.110	49
실시예27	4.02	10	6.70	5.85	0.140	0.110	52
실시예28	3.83	10	7.11	6.12	0.140	0.109	65

실시예29	3.84	10	7.00	6.04	0.140	0.110	62
실시예30	3.85	10	7.05	6.10	0.140	0.110	62
비교예1	5.03	10	5.35	4.24	0.143	0.120	13
비교예2	5.12	10	5.18	4.11	0.145	0.121	8
비교예3	5.21	10	5.28	4.35	0.141	0.113	10
비교예4	5.50	10	5.04	4.02	0.141	0.115	19
비교예5	5.01	10	5.47	4.44	0.141	0.113	23

- [352] 상기 표 1에 나타나는 바와 같이 본 발명의 실시예 1 내지 30은 비교예 1 내지 5에 비하여 모든 면에서 물성이 우수함을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 발광층내 전자를 효과적으로 차단할 수 있도록 높은 LUMO를 가지며 및 아릴아민기 치환으로 정공주입이 원활한 HOMO를 형성하고, 또한 우수한 홀 모빌리티로 인해 효율 및 수명 향상에 큰 영향을 준 것을 알 수 있으며, 또한 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물이 가지고 있는 4환구조가 정공 주입이 원활한 HOMO를 형성할 수 있고, 홀 모빌리티 또한 뛰어나 구동전압이 현저히 낮고 고효율인 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

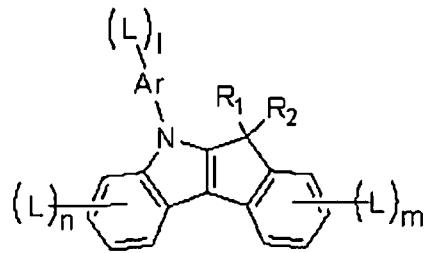
- [353] 본 발명의 화합물은 정공주입이 용이한 HOMO 에너지 레벨을 가지며, 전자를 차단할 수 있는 높은 LUMO 에너지 레벨을 가지며, 정공수송 특성이 우수하고, 유기발광소자의 정공주입층, 정공수송층 또는 정공수송보조층에 적용시 우수한 저전압, 고효율, 높은 Tg로 인한 안정성 및 장수명을 가지게 할 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

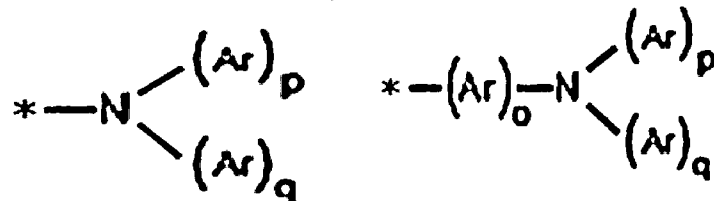
하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

L은



수소, 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기 또는 C_{1-30} 의 알킬기이며,

Ar은 각각 독립적으로 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이고,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알킬기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알케닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-30} 의 알킬닐기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{1-30} 의 알콕시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-30} 의 아릴옥시기; 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{6-50} 의 아릴기; 또는 중수소, 할로젠, 아미노기, 니트릴기, 니트로기로 치환되거나 치환되지 않은 C_{2-50} 의 헤테로아릴기이며, R_1 및 R_2 는 서로 고리를 형성할 수 있으며, l, m, n은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이며, l, m, n 중 적어도 하나는 0이 아니며,

o, p, q 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

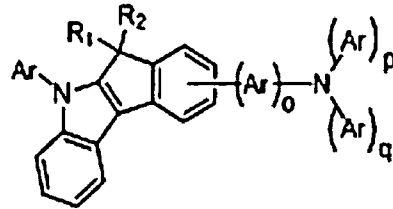
m, n 중 적어도 하나는 0이 아닌 것을 특징으로 하는 화합물:

[청구항 3]

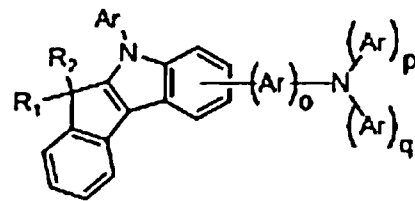
제1항에 있어서,

하기 화학식 1-1 내지 1-3 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

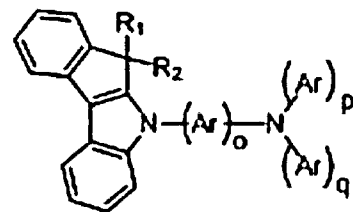
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]

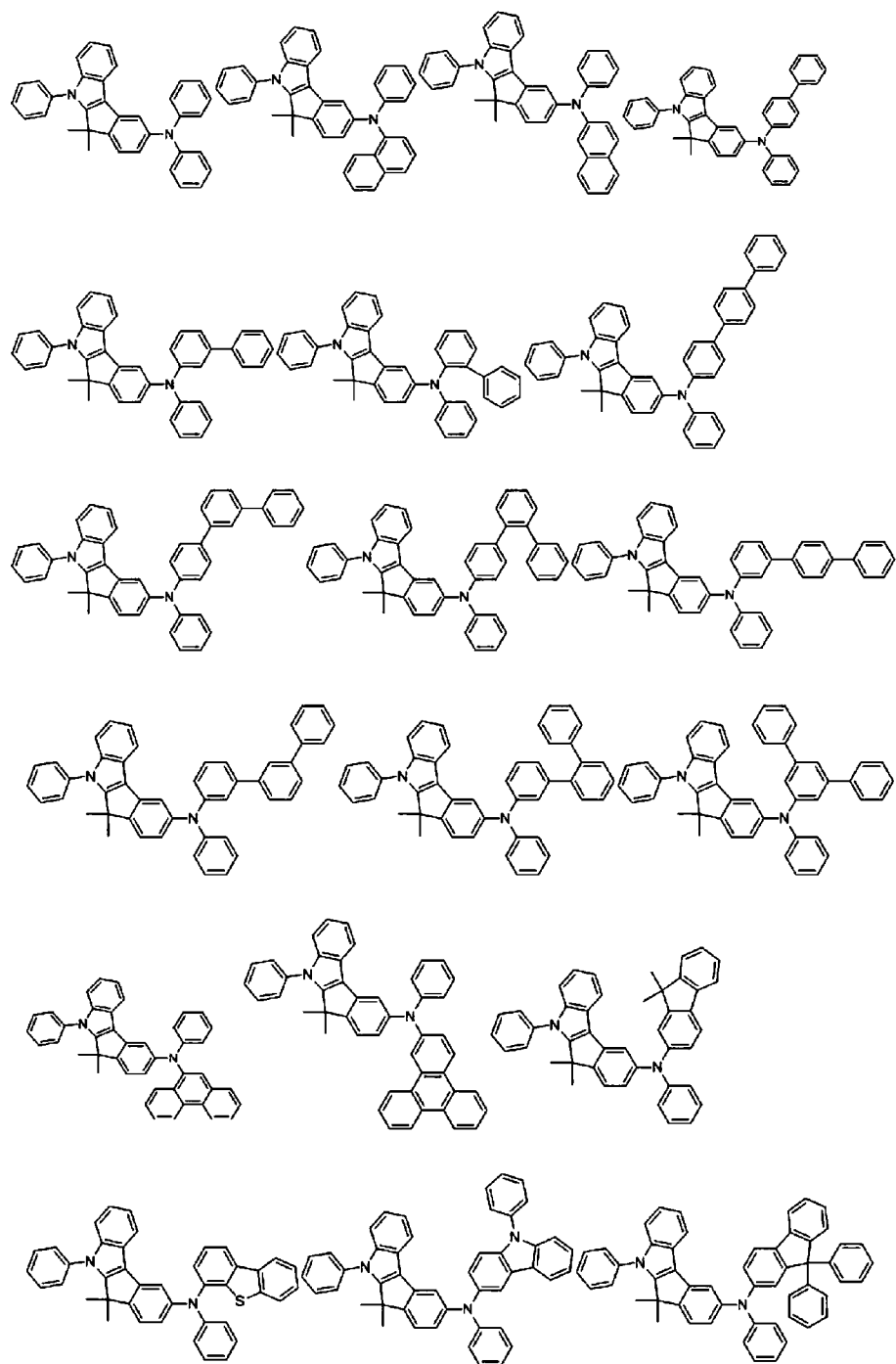


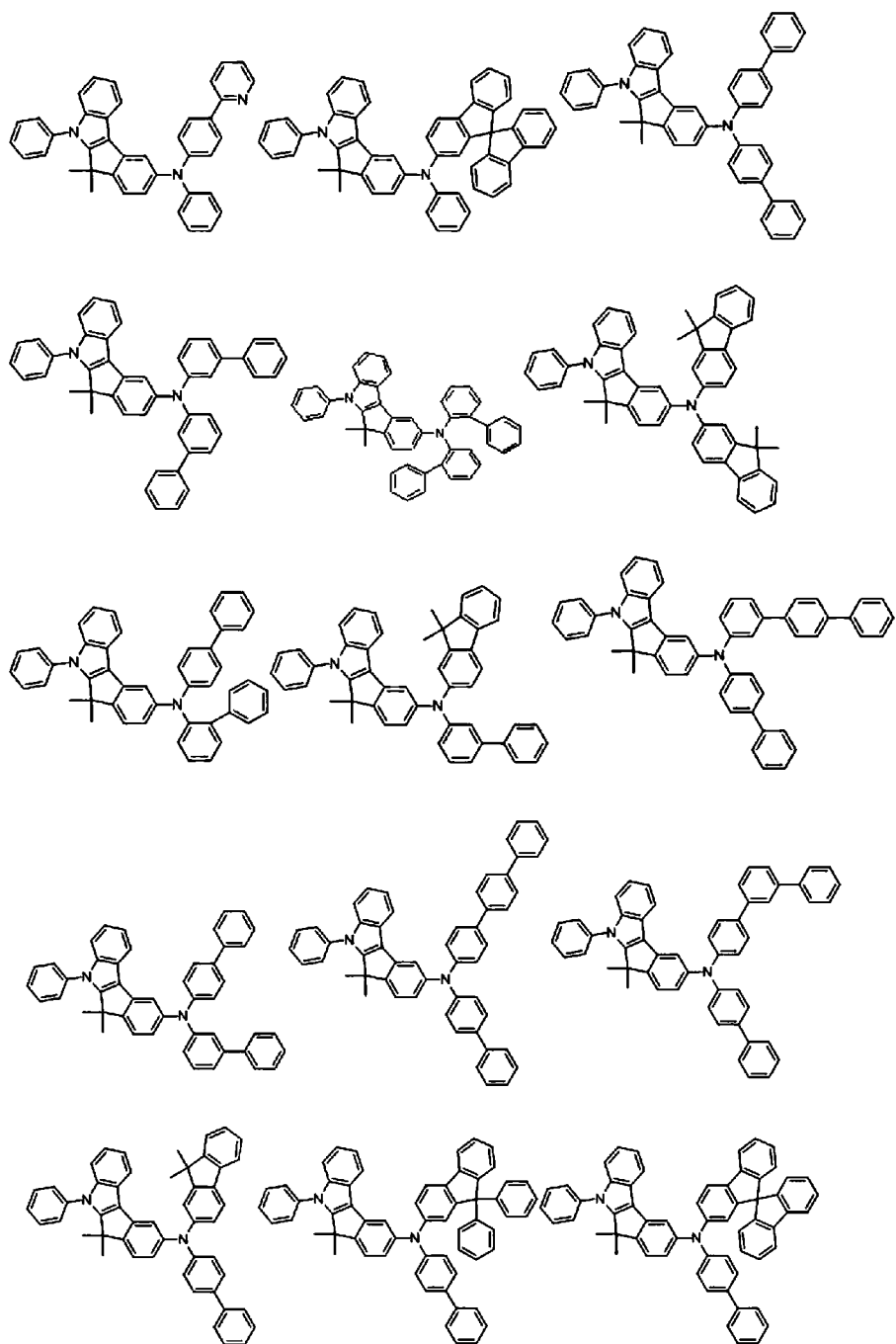
상기 화학식들에서 Ar, R_1, R_2, o, p 및 q 는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

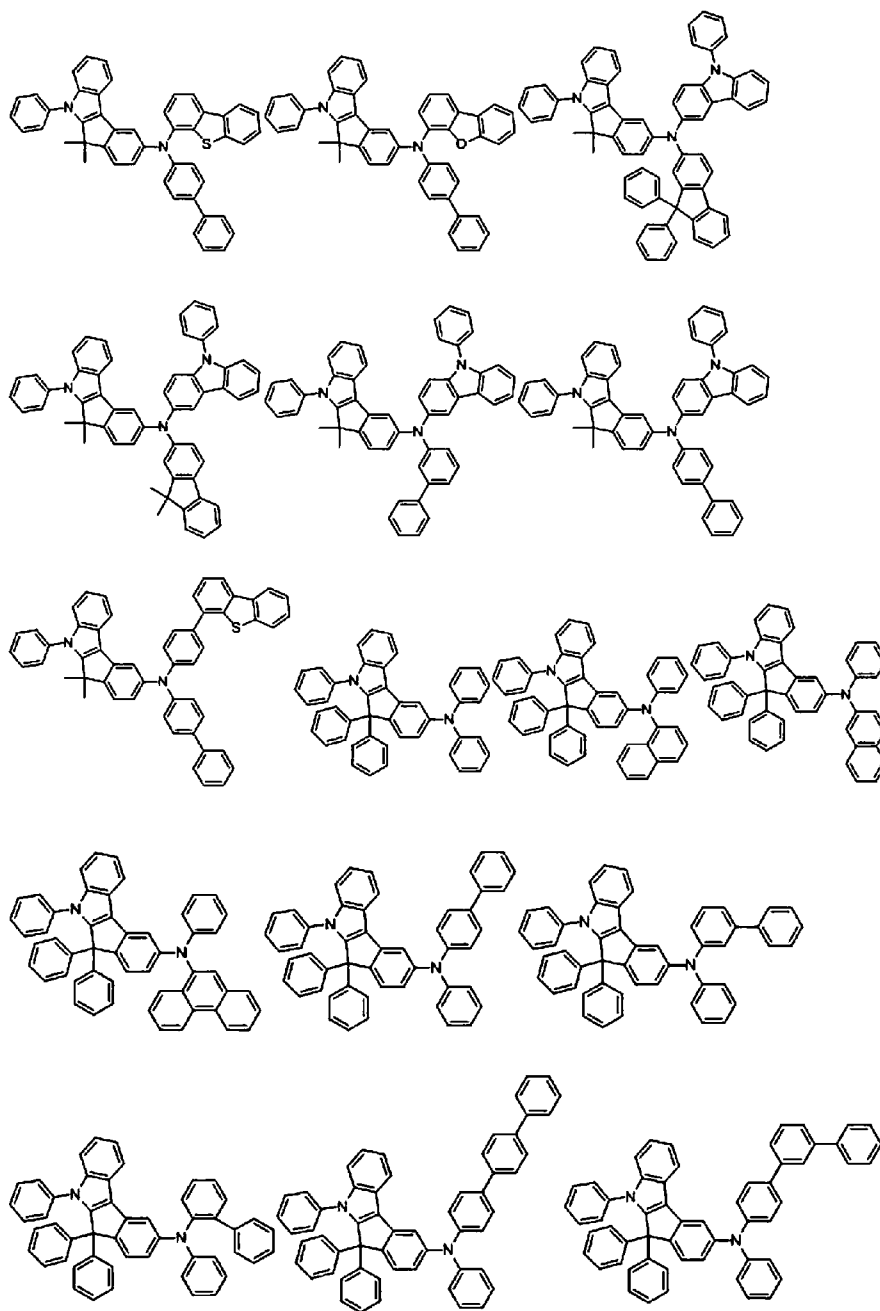
[청구항 4]

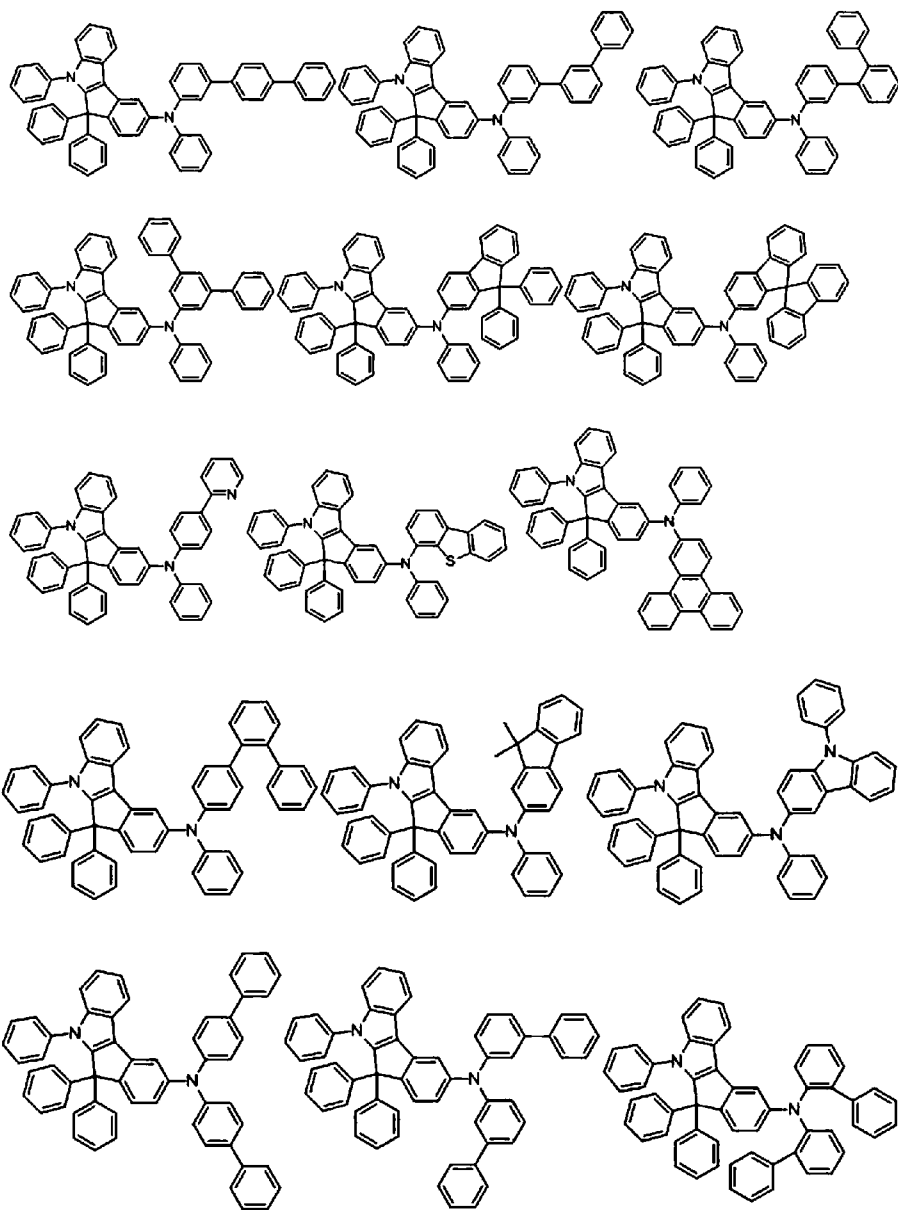
제1항에 있어서,

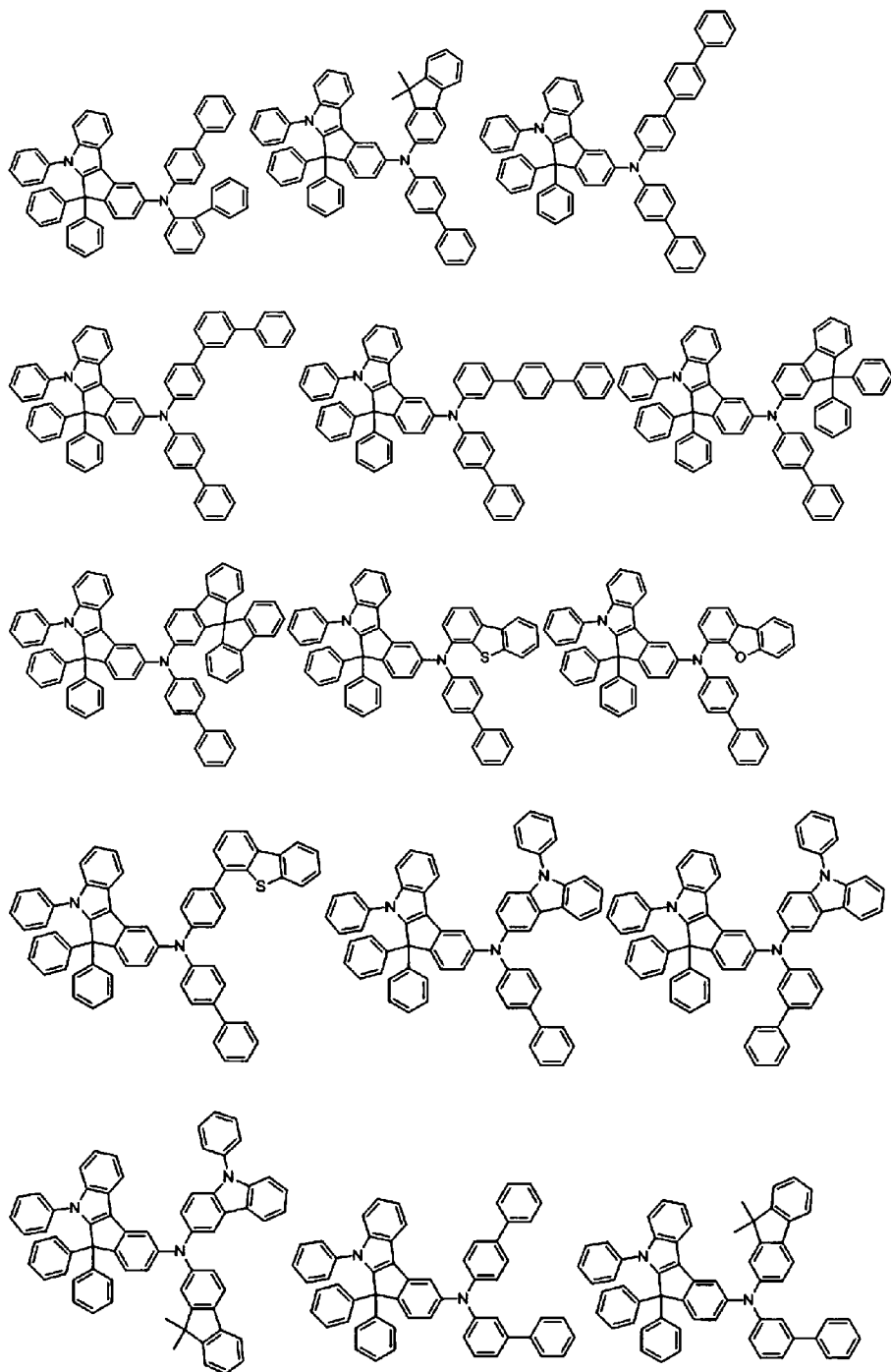
하기 화학식들 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 화합물:

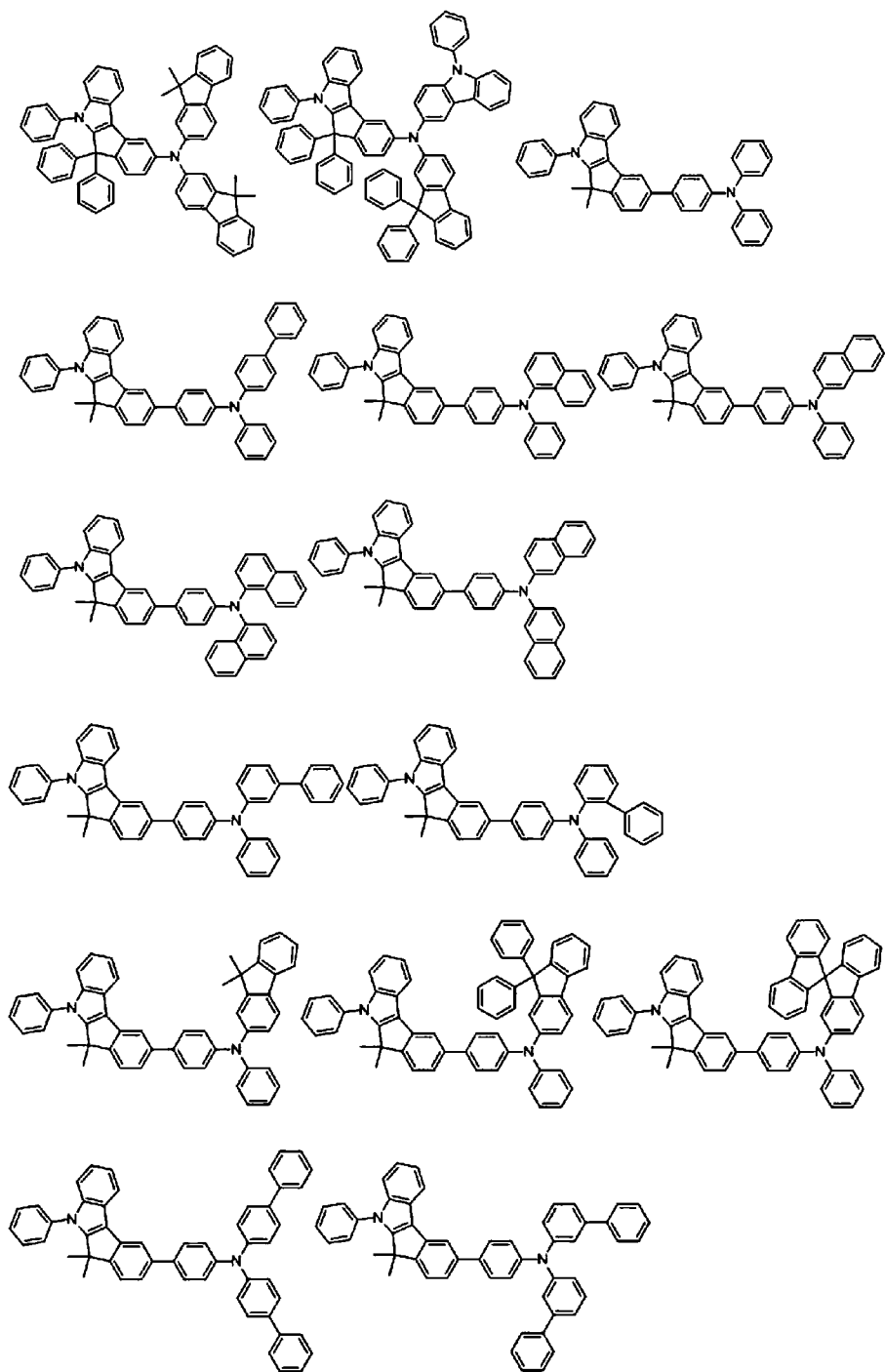


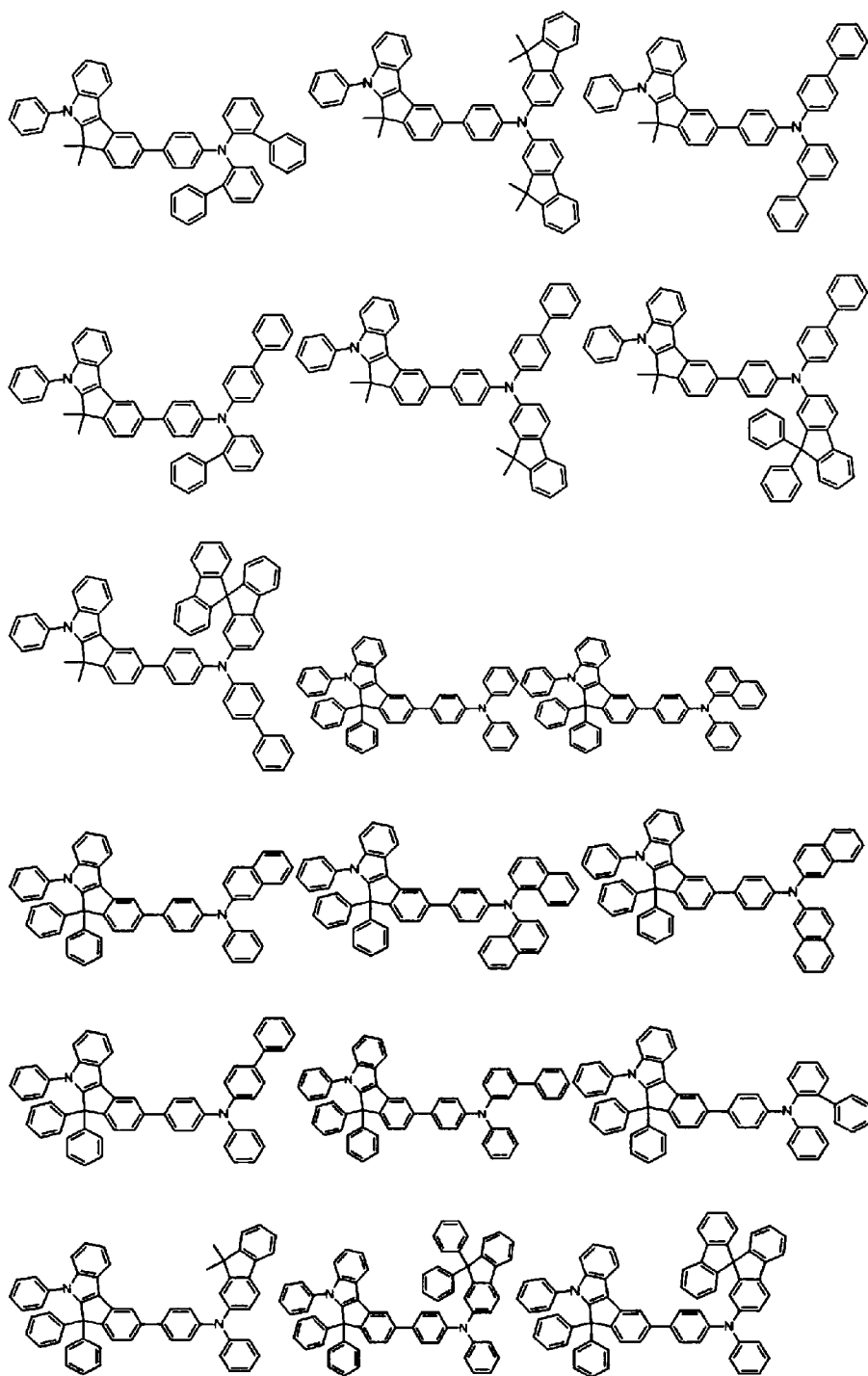


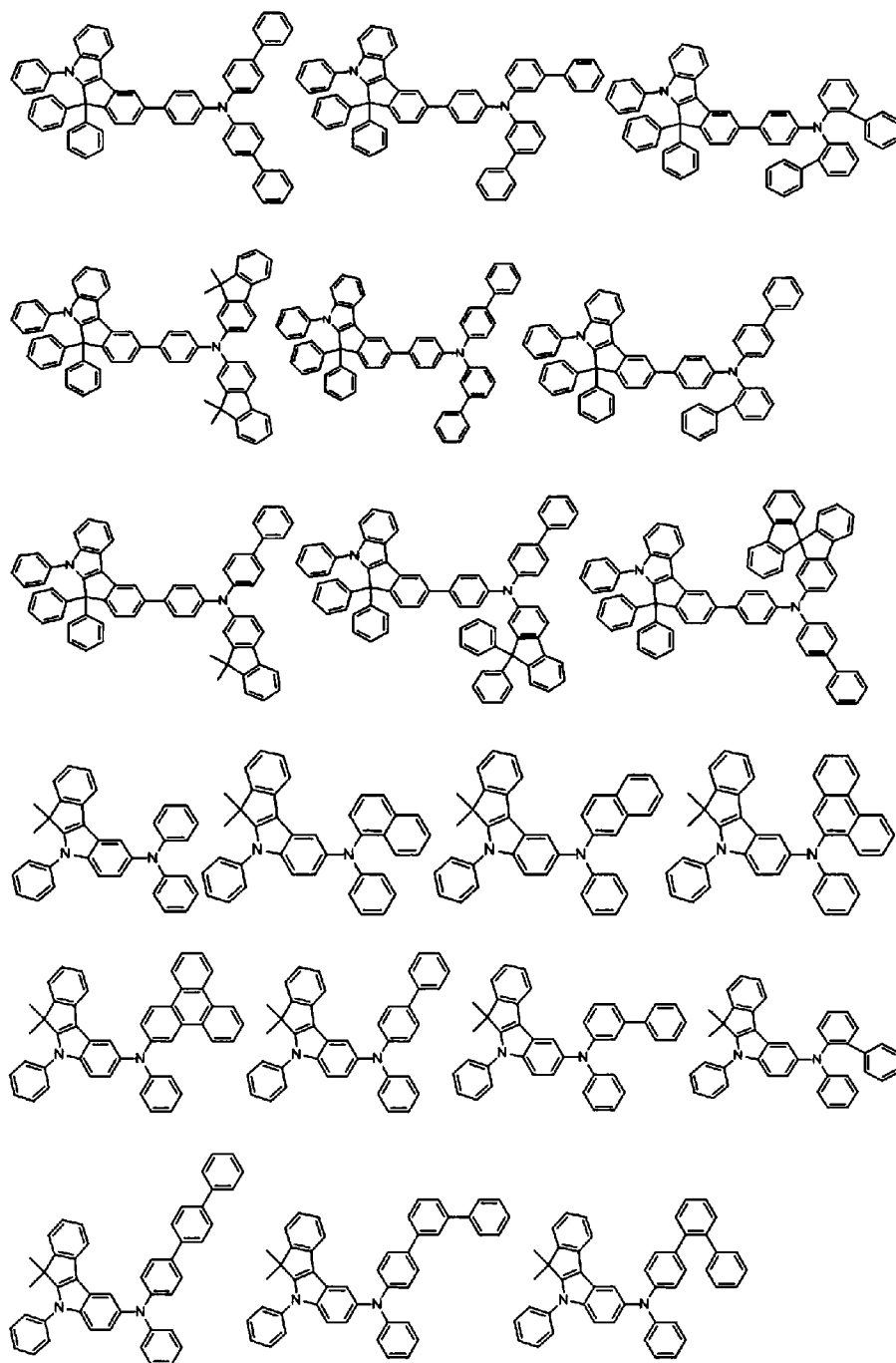


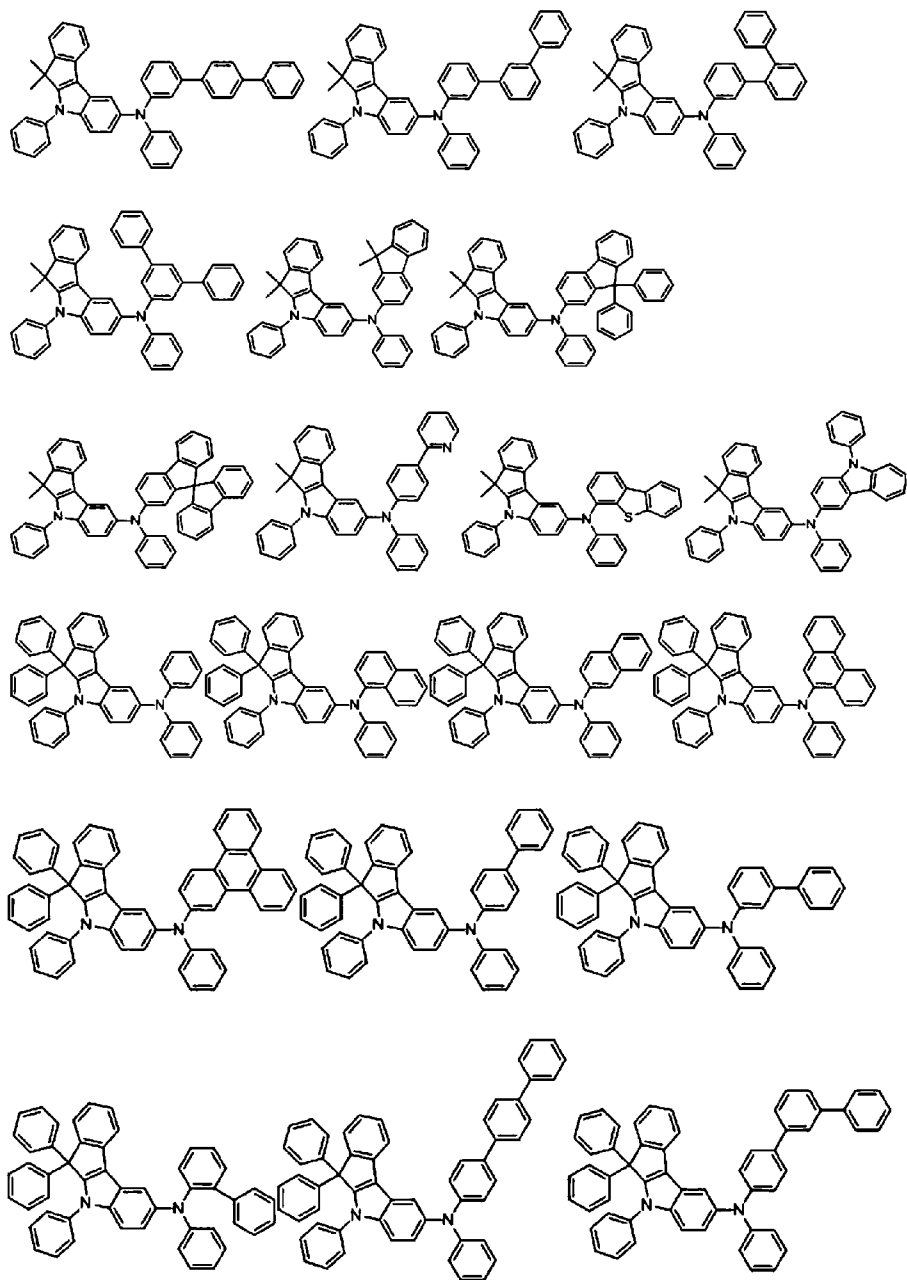


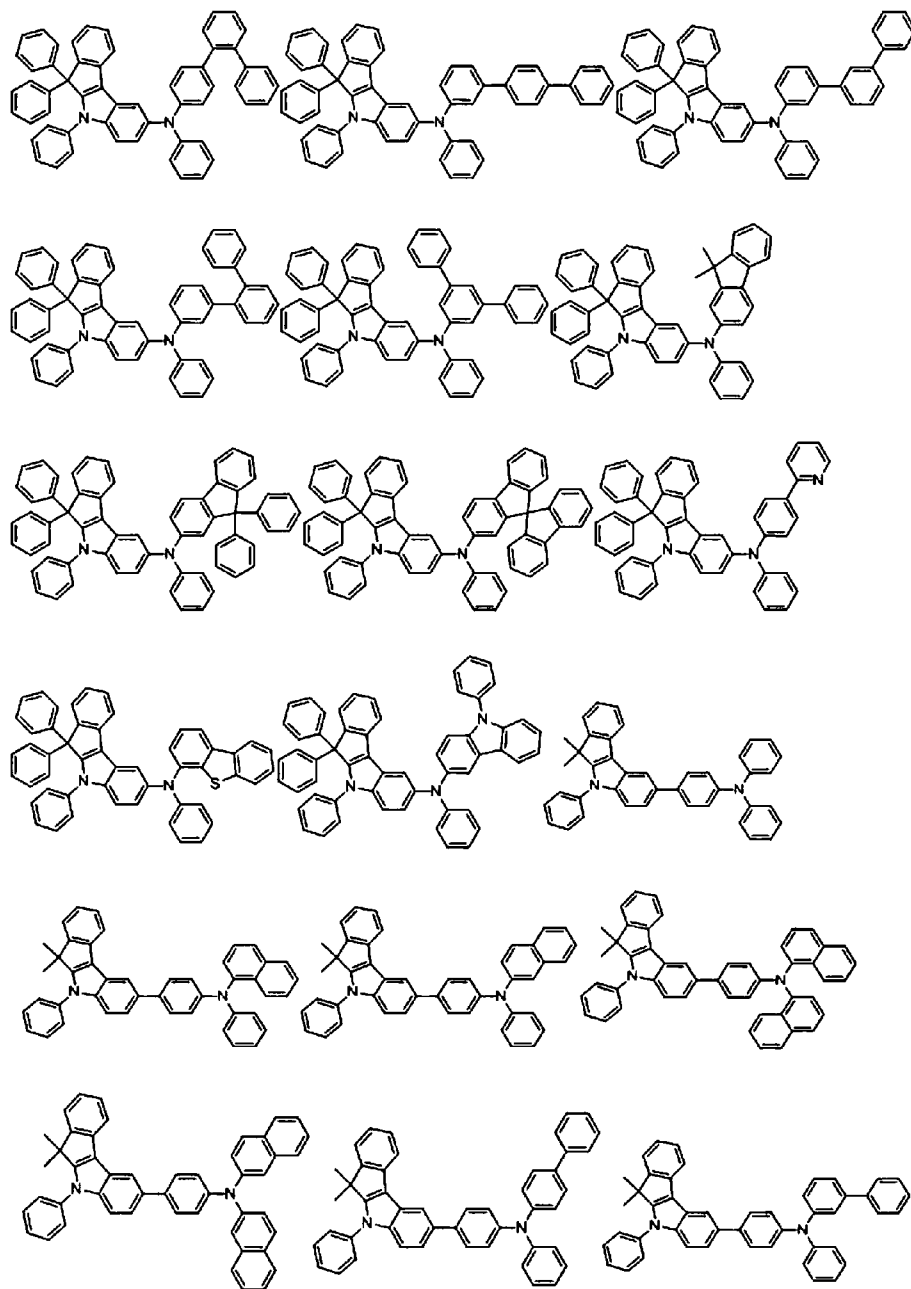


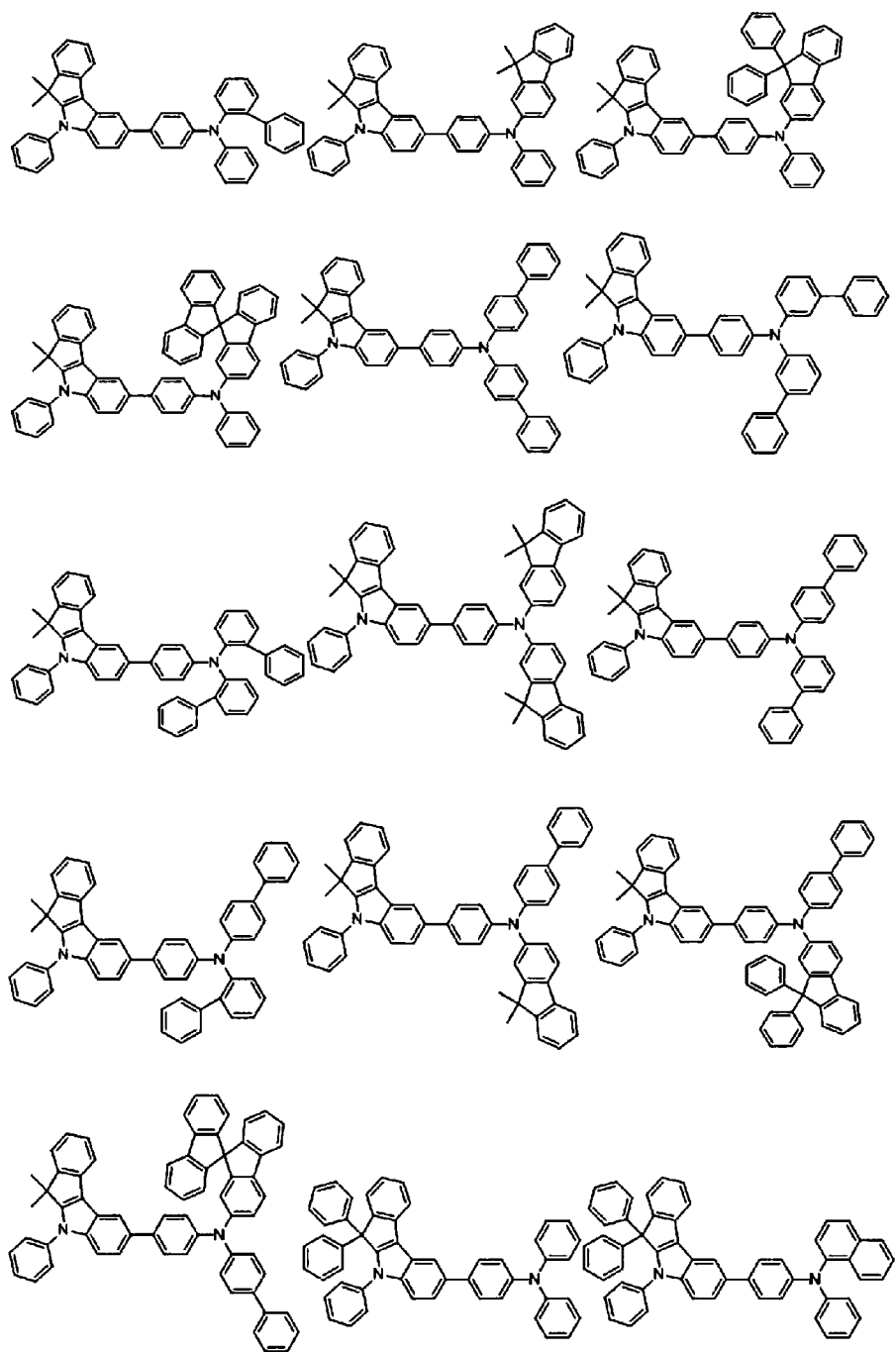


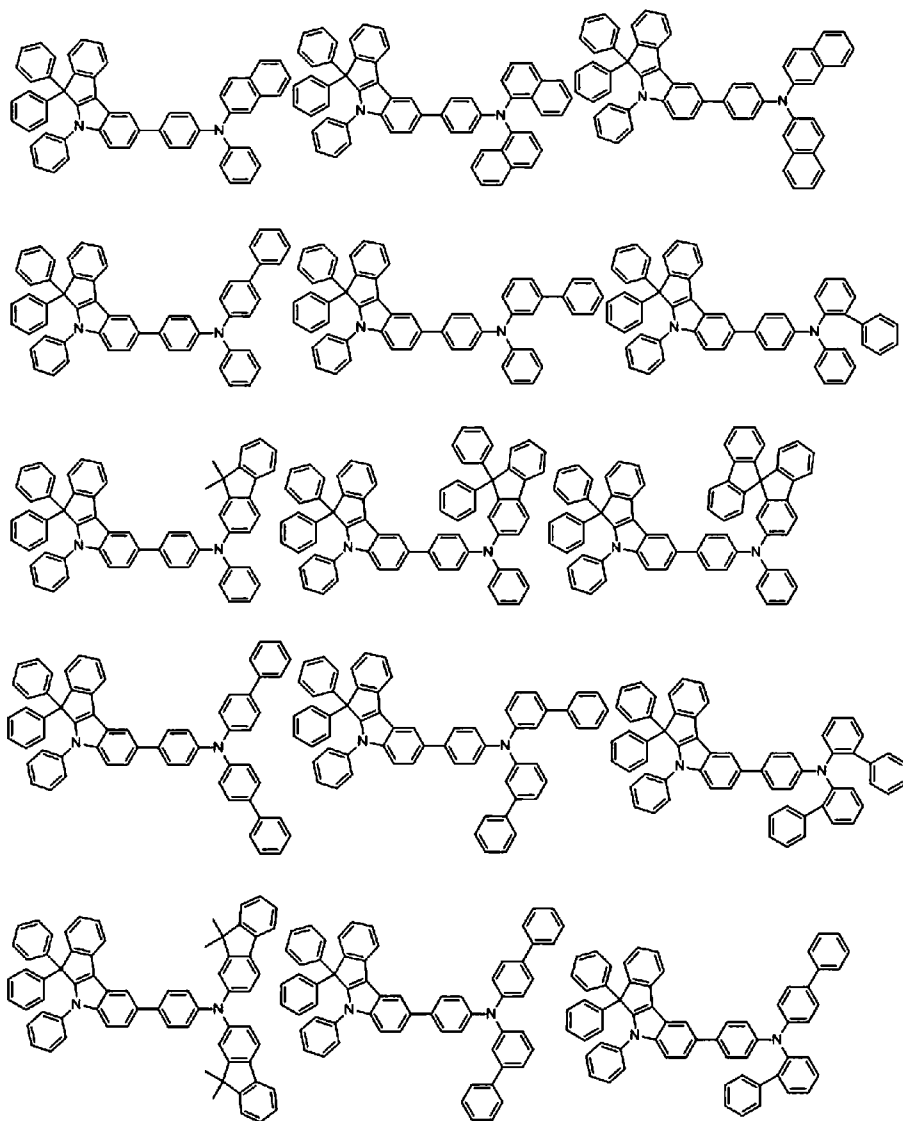


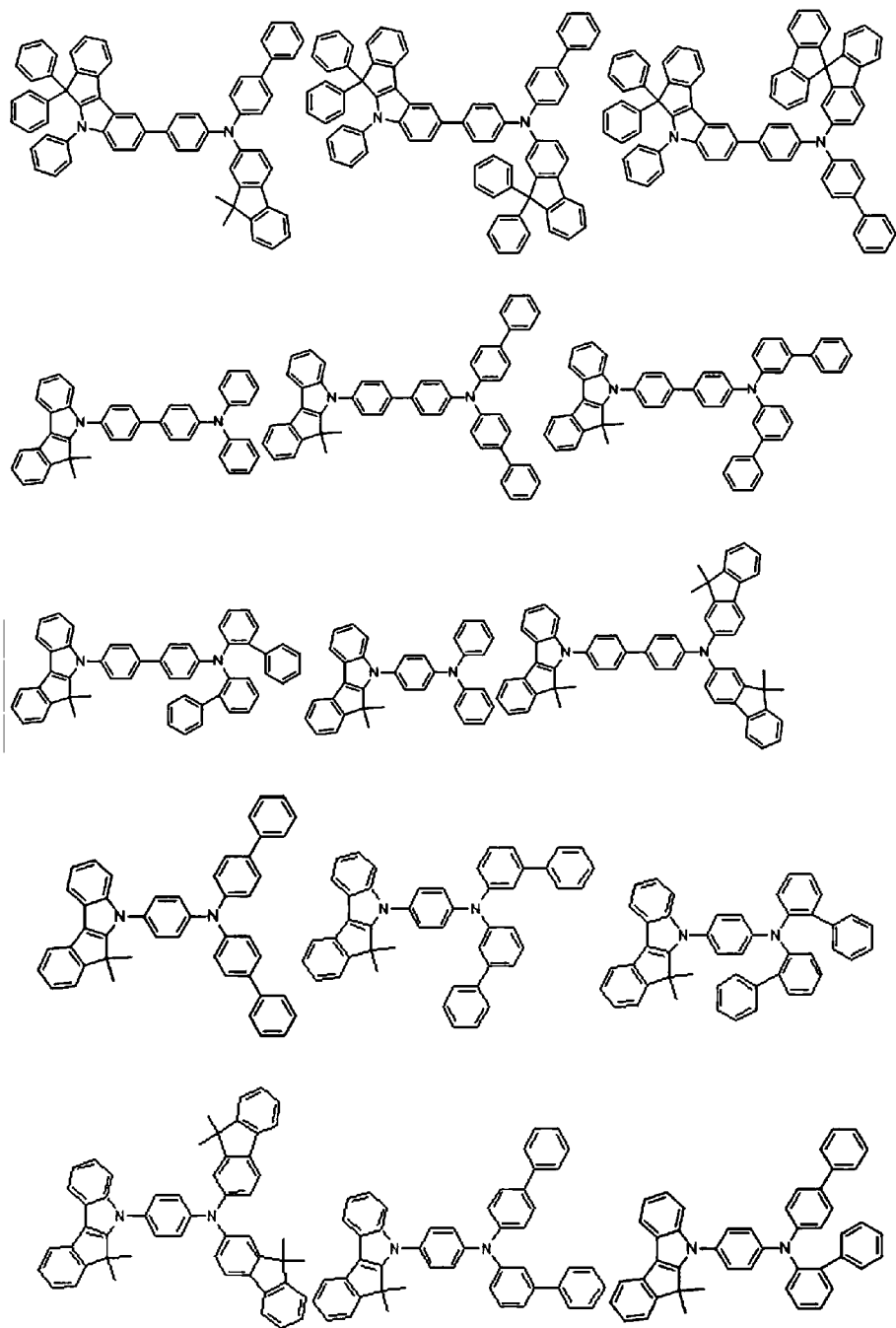


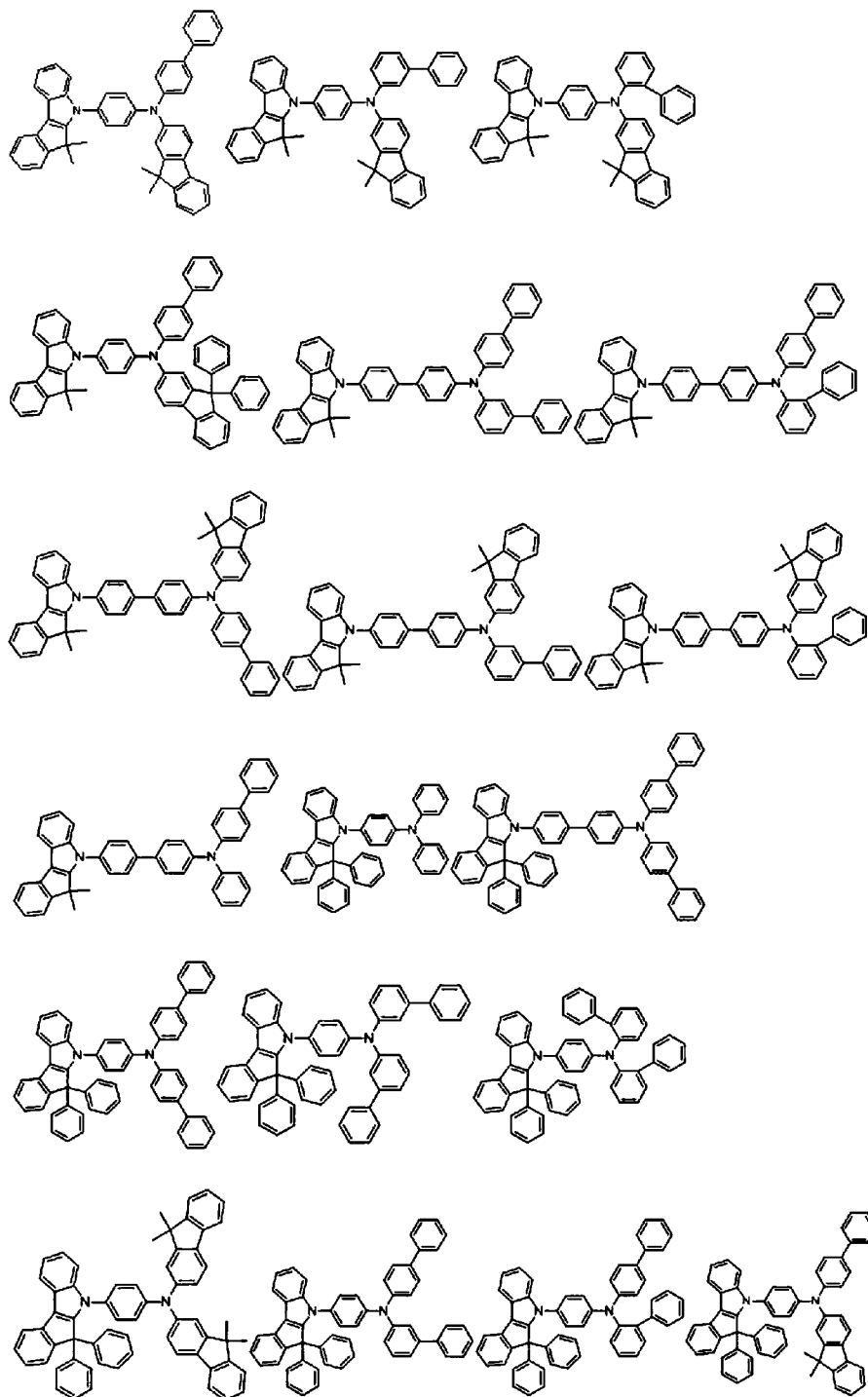


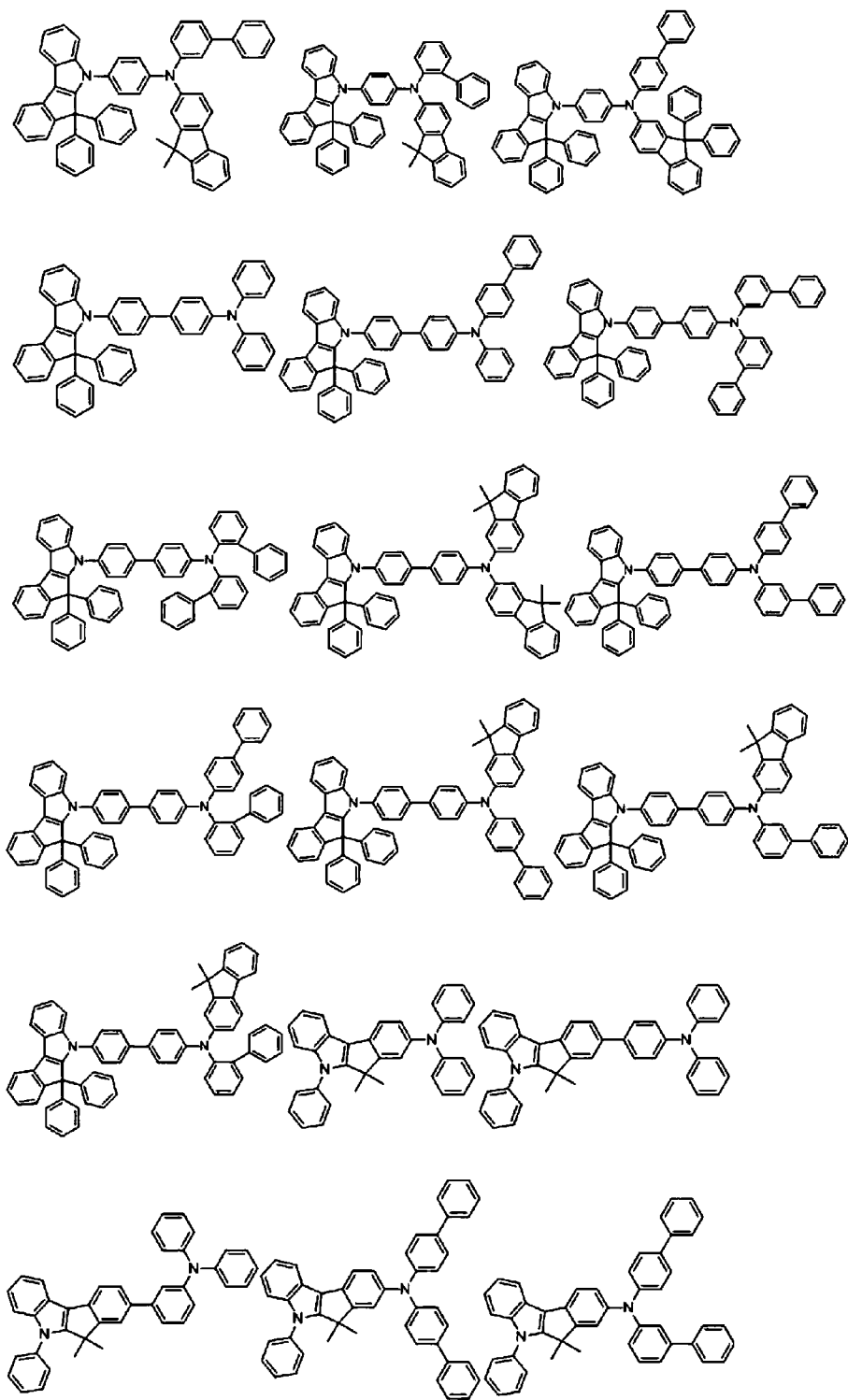


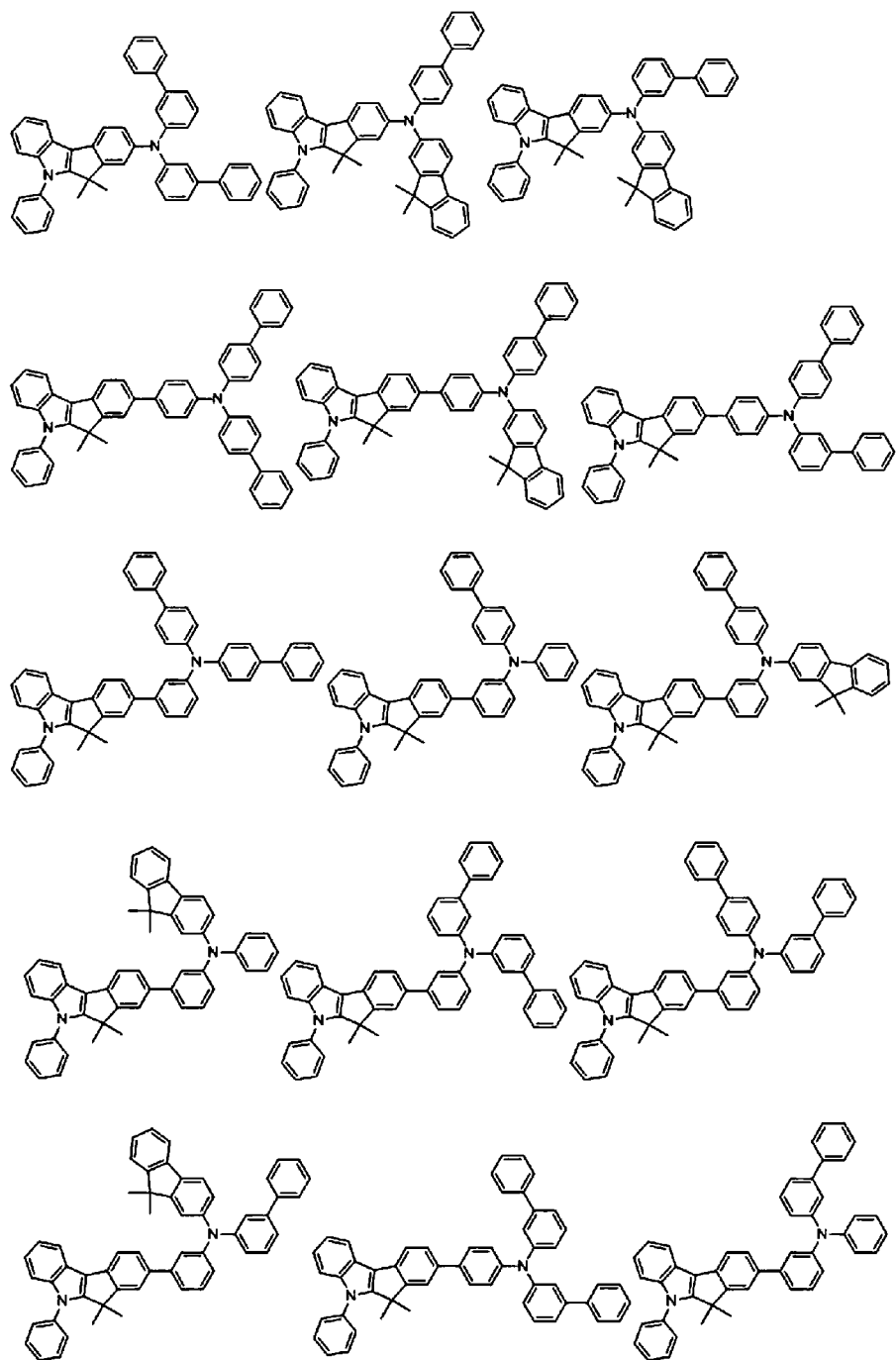


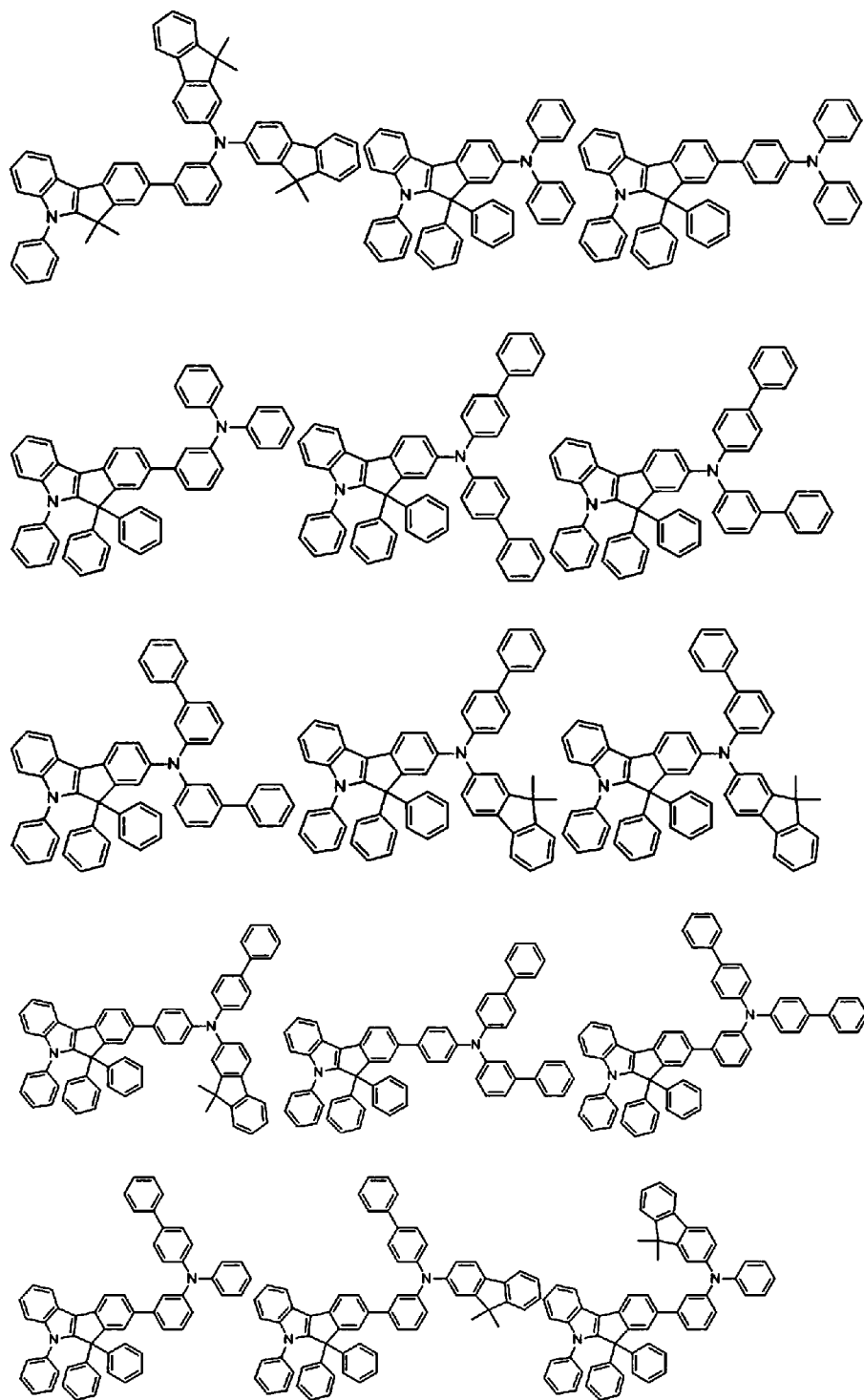


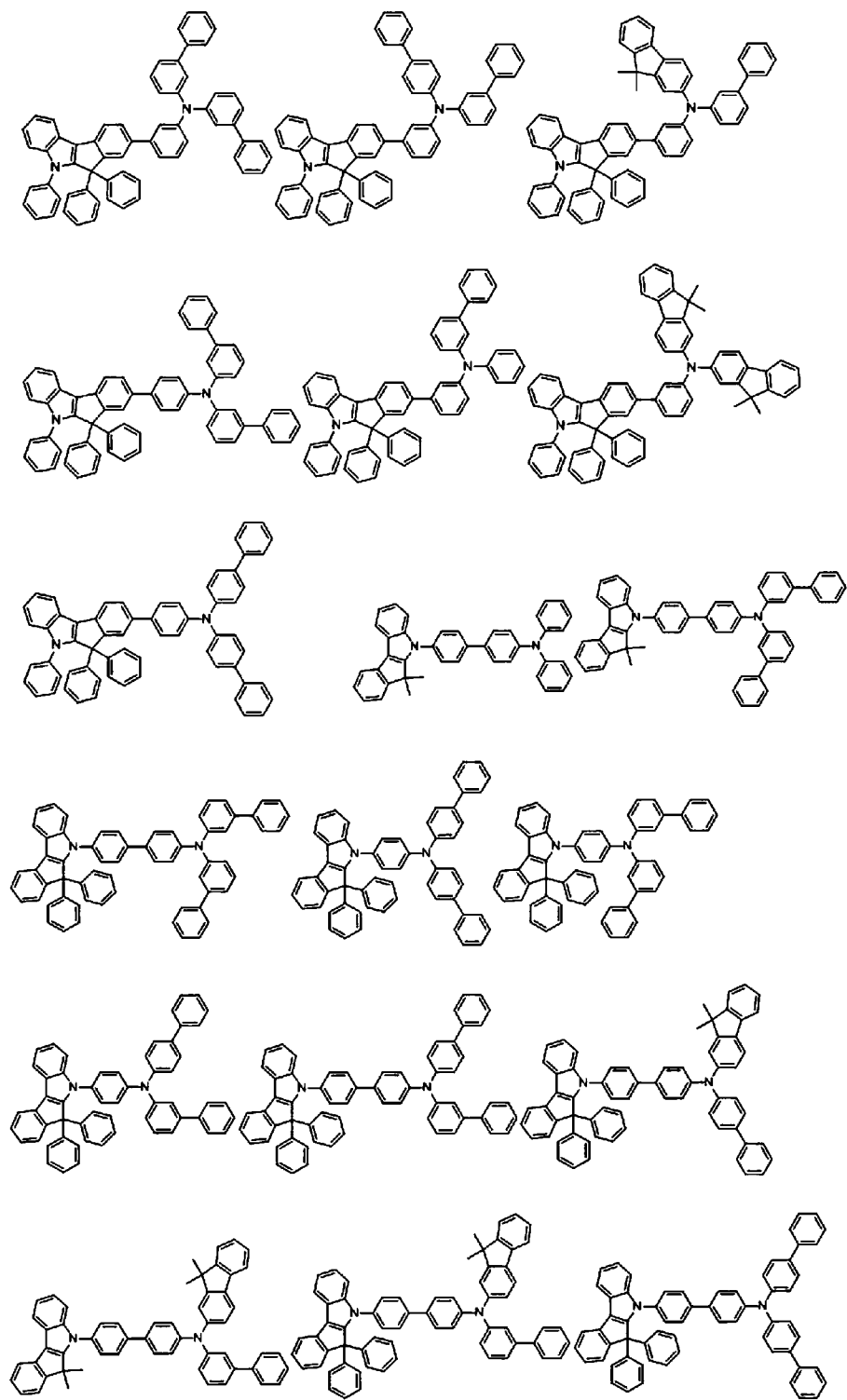


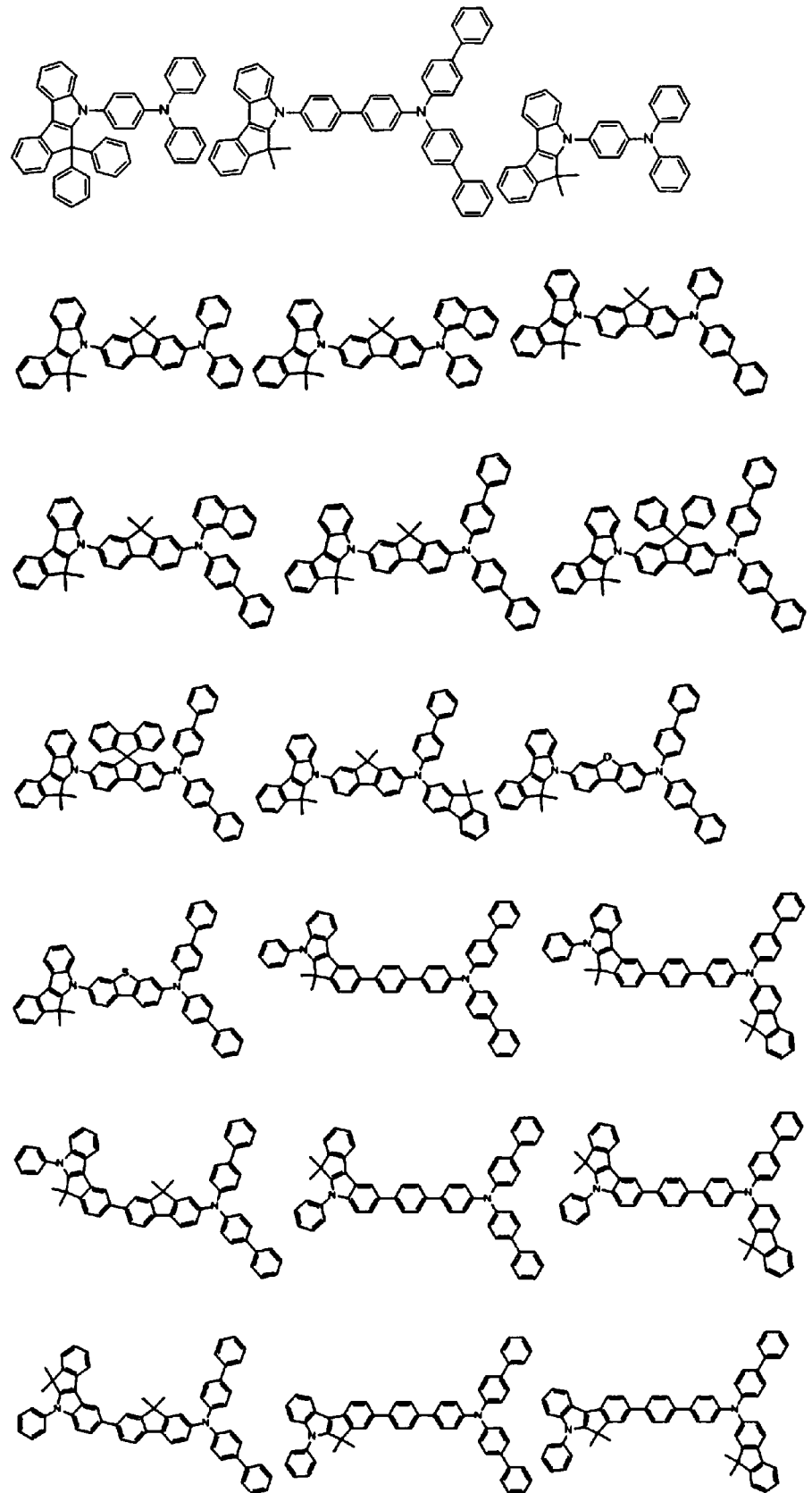








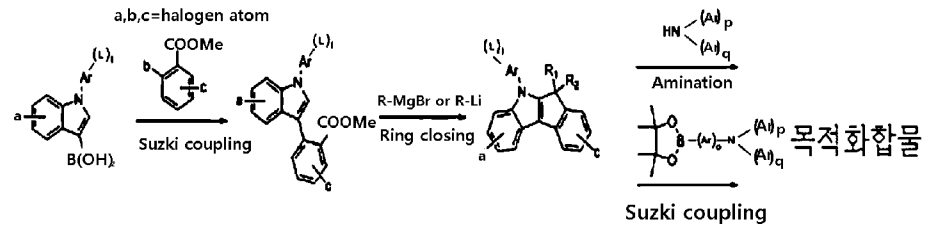




[청구항 5]

하기 반응식 1로 표시되는 화학식 1의 제조방법:

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 목적화합물은 화학식 1로 표시되는 화합물이며, Ar, L, l, R₁, R₂, o, p, q는 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 6]

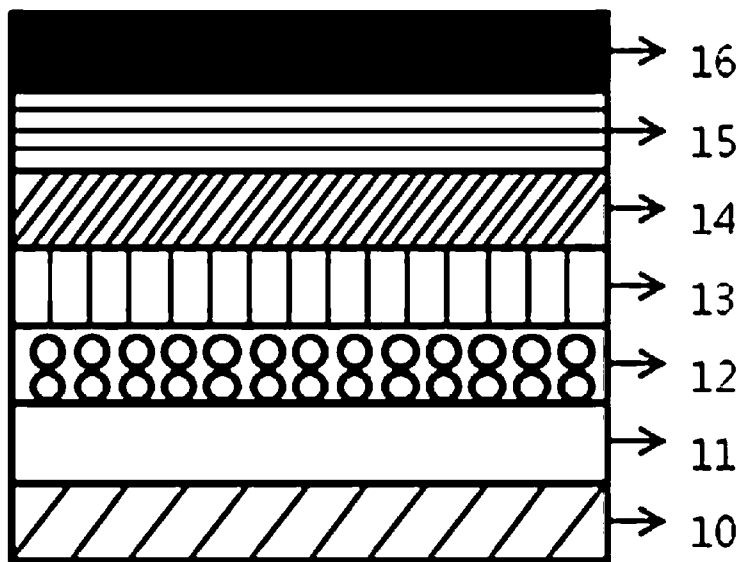
애노드(anode), 캐소드(cathode) 및 두 전극 사이에 제1항 기재의 화합물을 함유하는 1층 이상의 유기물층을 포함하는 유기발광소자.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

상기 유기물층이 정공주입층, 정공수송층 또는 정공수송보조층인 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/004916**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07D 209/94(2006.01)i, C07D 209/70(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(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)

C07D 209/94; C07D 403/10; H01L 51/00; C07F 15/00; H01L 51/50; C09K 11/06; C07D 209/70; C07D 209/82

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), CAPLUS/REGISTRY (STN) & Keywords: organic light-emitting device, 5,6-dihydroindeno[2,1-b] indole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013-0126792 A1 (MARTYNOVA, I. et al.) 23 May 2013 See page 16, paragraphs [0151] to [0159], claims 15 to 21, 27, 29 and 31.	1-4,6,7
A	LI, G. et al., "A general and efficient synthesis of substituted fluorenes and heterocycle-fused indenenes containing thiophene or indole rings utilizing a Suzuki-Miyaura coupling and acid-catalyzed Friedel-Crafts reactions as key steps", Tetrahedron, 2008, vol. 64, pages 9033-9043 See schemes 1 and 6.	1-4,6,7
A	JP 2010-040829 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 18 February 2010 See claim 1.	1-4,6,7
A	WO 2013-035329 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 14 March 2013 See abstract and page 69.	1-4,6,7
E	KR 10-2015-0077581 A (HEESUNG MATERIAL LTD.) 08 July 2015 See claims 1 to 12.	1-4,6,7



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 AUGUST 2015 (27.08.2015)

Date of mailing of the international search report

27 AUGUST 2015 (27.08.2015)

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

International application No.

PCT/KR2015/004916

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **5**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claim 5 claims a method for preparing a compound of chemical formula 1, represented by reaction formula 1, but claim 5 does not include the definition of R substituents of a reagent used in a structural formula of chemical formula 1 and reaction formula 1, and does not clearly indicate a mechanism related to the formation of R1 and R2 substituents, which are not present in a reaction material and a reaction reagent, in a process converting a second material of reaction formula 1 into a third material thereof. Therefore, the matter for which protection is sought is unclear (PCT Article 6).

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/004916

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2013-0126792 A1	23/05/2013	DE 102010033548 A1 DE 112011102619 A5 JP 2013-535476 A WO 2012-016630 A1	09/02/2012 16/05/2013 12/09/2013 09/02/2012
JP 2010-040829 A	18/02/2010	JP 5621187 B2	05/11/2014
WO 2013-035329 A1	14/03/2013	KR 10-2014-0074286 A TW 201329195 A US 2014-0217393 A1	17/06/2014 16/07/2013 07/08/2014
KR 10-2015-0077581 A	08/07/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 209/94(2006.01)i, C07D 209/70(2006.01)i, C07D 209/82(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 209/94; C07D 403/10; H01L 51/00; C07F 15/00; H01L 51/50; C09K 11/06; C07D 209/70; C07D 209/82

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), Cplus/REGISTRY (STN) & 키워드: 유기발광소자, 5,6-dihydroindeno[2,1-b]indole

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2013-0126792 A1 (MARTYNOVA, I. 등) 2013.05.23 페이지 16, 단락 [0151] 내지 [0159], 청구항 15 내지 21, 27, 29 및 31 참조.	1-4,6,7
A	LI, G. 등, "A general and efficient synthesis of substituted fluorenes and heterocycle-fused indenenes containing thiophene or indole rings utilizing a Suzuki-Miyaura coupling and acid-catalyzed Friedel-Crafts reactions as key steps", Tetrahedron, 2008, 64권, 페이지 9033-9043 Schemes 1 및 6 참조.	1-4,6,7
A	JP 2010-040829 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC.) 2010.02.18 청구항 1 참조.	1-4,6,7
A	WO 2013-035329 A1 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2013.03.14 요약 및 페이지 69 참조.	1-4,6,7
E	KR 10-2015-0077581 A (희성소재 (주)) 2015.07.08 청구항 1 내지 12 참조.	1-4,6,7

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 08월 27일 (27.08.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 08월 27일 (27.08.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

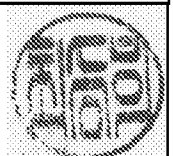
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

최승희

전화번호 +82-42-481-8738



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☒ 청구항: 5
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제5항은 반응식 1로 표시되는 화학식 1 화합물의 제조방법을 청구하고 있으나, 해당 청구항에 화학식 1의 구조식 및 반응식 1에 사용되는 시약의 R 치환기의 정의가 기재되어 있지 않고, 반응식 1의 두 번째 물질에서 세 번째 물질로 전환되는 과정에서 반응물질 및 반응시약에 존재하지 않는 R1 및 R2 치환기가 형성되는 기전이 명확히 기재되어 있지 않아 발명의 보호받고자 하는 대상이 불명확합니다(PCT 제6조).

3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2013-0126792 A1	2013/05/23	DE 102010033548 A1 DE 112011102619 A5 JP 2013-535476 A WO 2012-016630 A1	2012/02/09 2013/05/16 2013/09/12 2012/02/09
JP 2010-040829 A	2010/02/18	JP 5621187 B2	2014/11/05
WO 2013-035329 A1	2013/03/14	KR 10-2014-0074286 A TW 201329195 A US 2014-0217393 A1	2014/06/17 2013/07/16 2014/08/07
KR 10-2015-0077581 A	2015/07/08	없음	