



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0095725
(43) 공개일자 2017년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
H01L 51/5012 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0003829
(22) 출원일자 2017년01월10일
심사청구일자 2017년01월10일
(30) 우선권주장
1020160016634 2016년02월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 효성
서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)
(72) 발명자
임서영
서울특별시 서초구 서초중앙로8길 89
고다현
서울특별시 용산구 이촌로 100-8 103동 1201호 (이촌동, 동아그린아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조철현

전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치

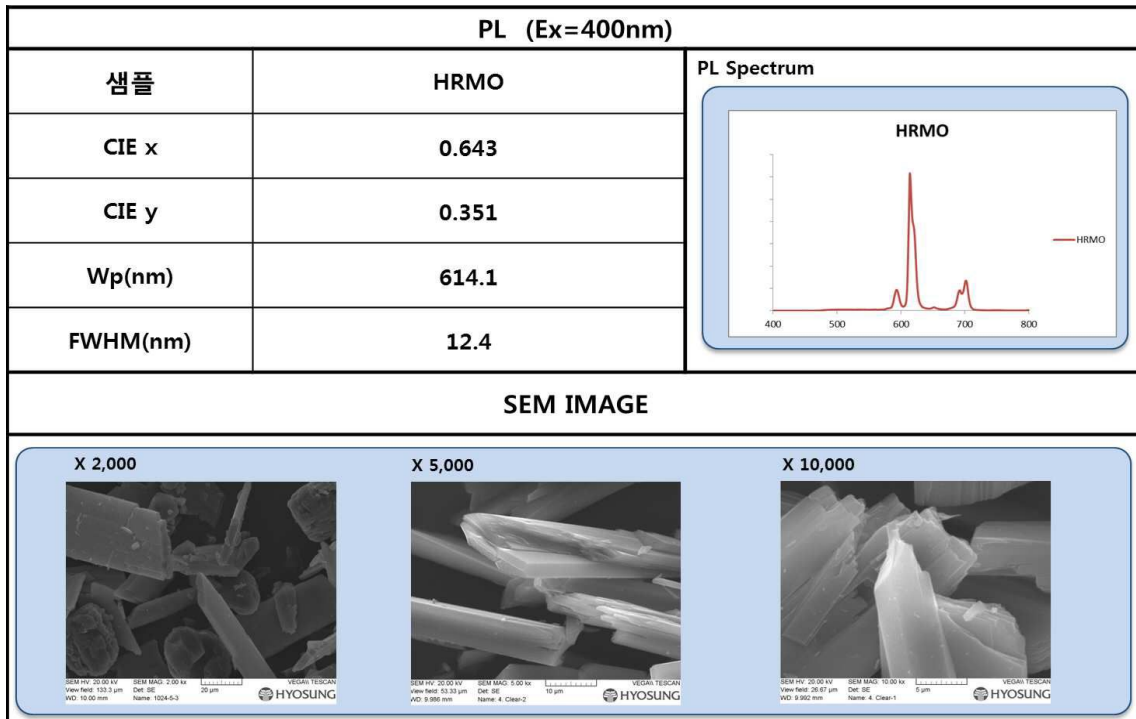
(57) 요약

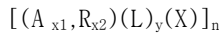
본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치이다.

[화학식 1]

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1





화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고, R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/56 (2013.01)

C09K 2211/1466 (2013.01)

C09K 2211/181 (2013.01)

C09K 2211/182 (2013.01)

H01L 2924/12044 (2013.01)

(72) 발명자

김영식

서울특별시 강동구 천호대로 1055 105동 502호 (천호동, 태영아파트)

류정곤

경기도 화성시 동탄숲속로 96 849동 302호 (능동, 숲속마을모아미래도1단지아파트)

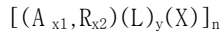
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 1]



화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,

R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,

L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,

X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

x1은 $0 \leq x1 < 2$ 이고, x2는 $0 < x2 \leq 2$ 이며, x1과 x2의 합은 $0 < x1 + x2 \leq 2$ 이고,

y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

금속화합물은 ZnO, Y₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃, Al₂(SO₄)₃, TiO₂, Zn(NO₃)₂, Bi₂O₃ 또는 MnCO₃ 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 금속화합물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

Eu 화합물은 Eu과 1종 이상의 금속이온 및 산화물, 또는 Eu이 포함된 금속산화물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 4

제3항에 있어서,

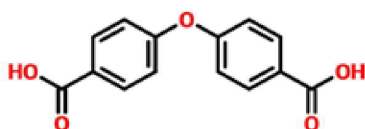
Eu 화합물은 ZnO:Eu, Y₂O₃:Eu, La₂O₃:Eu 또는 Eu(NO₃)₃ · xH₂O 중에서 선택되는 1종이며, Eu(NO₃)₃ · xH₂O에서 x는 1 내지 6에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 5

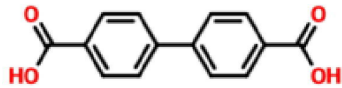
제1항에 있어서,

L은 하기 화학식 2 내지 8 중에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

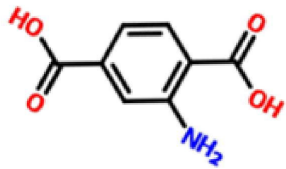
[화학식 2]



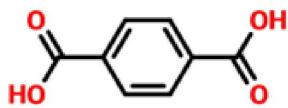
[화학식 3]



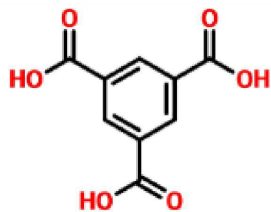
[화학식 4]



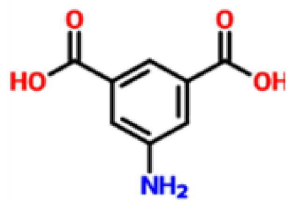
[화학식 5]



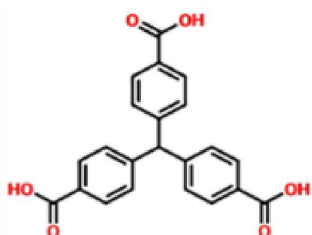
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]

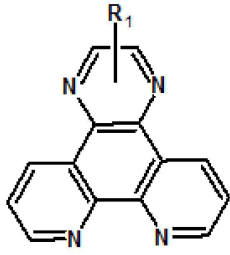


청구항 6

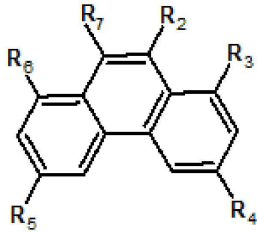
제1항에 있어서,

X는 하기 화학식 9 내지 12 로 표시되는 것 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

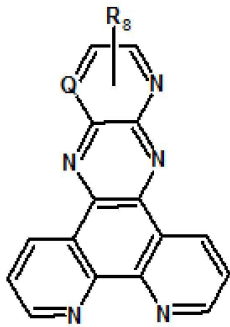
[화학식 9]



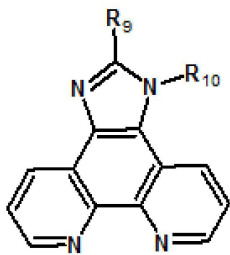
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알킬; C_{1-60} 할로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{3-60} 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{2-60} 알케닐; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C_{1-60} 헤테로고리기이며, Q는 N 또는 CH 이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 R_1 은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH_3)이고, R_2 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기(- NH_2), 메틸기(CH_3)또는 페닐(phenyl)이며, R_8 은 수소(H) 또는 메톡시(- OCH_3)이고, R_9 는 수소(H), C_1 - C_6 알킬기, 페닐(phenyl), n - C_1 - C_6 알킬페닐(n - C_1 - C_6 alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐

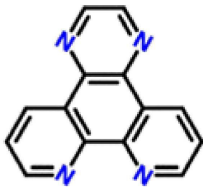
(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n-니트로페닐(n-nitrophenyl), n-아미노페닐(n-aminophenyl), n-설포닐페닐(n-sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl), n-C₁~C₆알콕시페닐(n-C₁~C₆alkoxyphenyl), 디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n-피리딜(n-pyridyl), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R₁₀은 수소(H), C₁~C₆알킬기, 페닐(phenyl) 또는 n-C₁~C₆알킬페닐(n-C₁~C₆alkylphenyl)중에서 선택될 수 있고, 상기 C₁~C₆알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o-, m-, p-를 의미하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 8

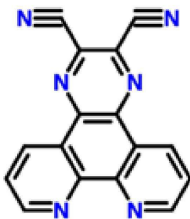
제6항에 있어서,

X는 하기 화학식 13 내지 27 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

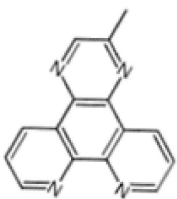
[화학식 13]



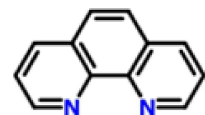
[화학식 14]



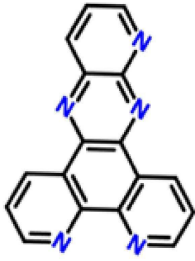
[화학식 15]



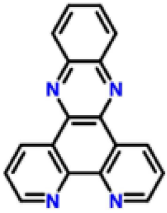
[화학식 16]



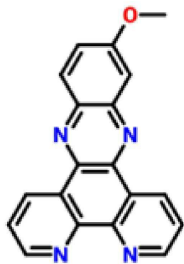
[화학식 17]



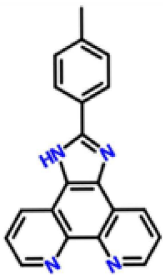
[화학식 18]



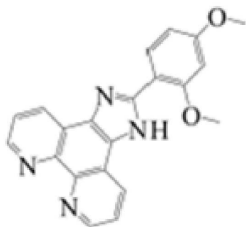
[화학식 19]



[화학식 20]



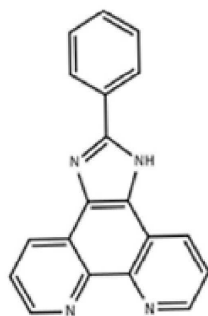
[화학식 21]



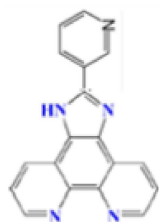
[화학식 22]



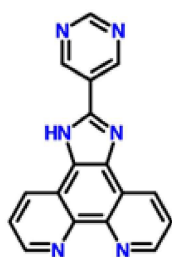
[화학식 23]



[화학식 24]



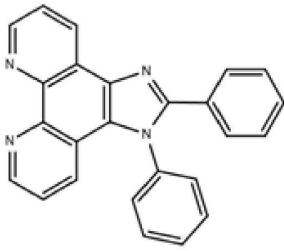
[화학식 25]



[화학식 26]



[화학식 27]

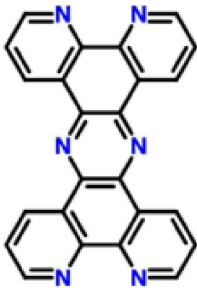


청구항 9

제1항에 있어서,

X는 하기 화학식 28인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 28]



청구항 10

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_2O_3:Eu)(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(La_2O_3:Eu)(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Gd_2O_3:Eu)(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(La_2O_3:Eu)(\text{테레프탈릭 에시드})_3(2,3\text{-다이시아노피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_2O_3:Eu)(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{tetrapyrido}[3,2\text{-a}:2',3'\text{-c}:3'',2''\text{-h}:2''',3'''\text{-j}]\text{phenazine})]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{1,10-페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(3\text{-메틸피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[Eu(1,3,5\text{-트리스(4-카복시페닐)벤젠})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[Eu(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{dipyrido}[3,2\text{-a}:2',3'\text{-c}]\text{phenzine})]_n$ 또는 $[Eu(4,4' \text{-옥시비스(벤조산)})_3(11\text{-methoxydipyrido}[3,2\text{-a}:2',3'\text{-c}]\text{phenazine})]_n$ 중에서 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 11

제1항에 있어서,

화학식 1의 구성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료는 반치폭이 15 nm 이하인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 12

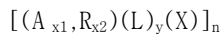
제1항에 따른 적색 유무기 복합 발광 재료를 제조하기 위해서,

1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계;

칭량된 원료 50 ml~100ml를 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계;를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 1]



화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,

R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,

L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,

X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

x1은 $0 \leq x1 < 2$ 이고, x2는 $0 < x2 \leq 2$ 이며, x1과 x2의 합은 $0 < x1 + x2 \leq 2$ 이고,

y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

0.01 내지 0.19 mol비의 1가 내지 4 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, 0.1 내지 0.19 mol비의 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.6 mol비의 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.2 mol비의 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 14

제12항에 있어서,

용매는 H₂O, 프로판올, 에탄올, 메탄올, 디메틸포름아마이드(DMF; dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(DMA; dimethylacetamide) 인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 15

제12항에 있어서,

금속화합물은 ZnO, Y₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃, Al₂(SO₄)₃, TiO₂, Zn(NO₃)₂, Bi₂O₃ 또는 MnCO₃ 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 금속화합물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 16

제12항에 있어서,

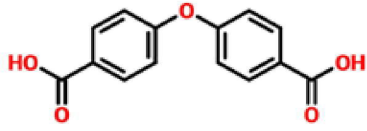
Eu 화합물은 ZnO:Eu, Y₂O₃:Eu, La₂O₃:Eu 또는 Eu(NO₃)₃ · xH₂O 중에서 선택되는 1종이며, Eu(NO₃)₃ · xH₂O에서 x는 1 내지 6에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 17

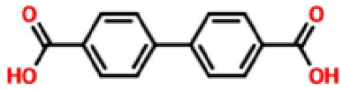
제12항에 있어서,

L은 하기 화학식 2 내지 8중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

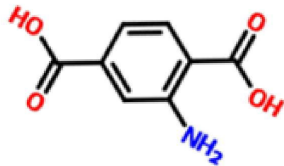
[화학식 2]



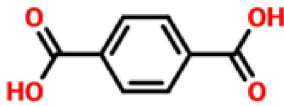
[화학식 3]



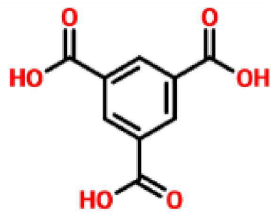
[화학식 4]



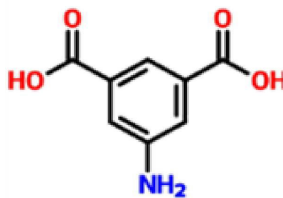
[화학식 5]



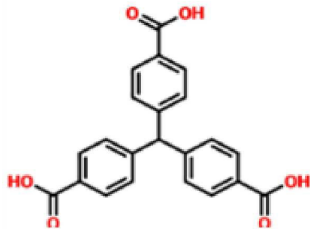
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]

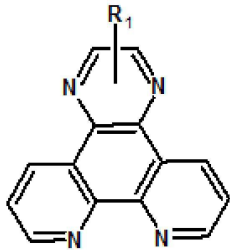


청구항 18

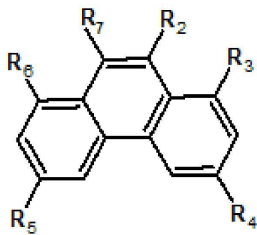
제12항에 있어서,

X는 하기 화학식 9 내지 12 로 표시되는 것 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

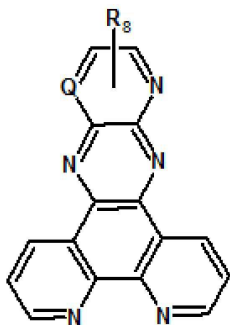
[화학식 9]



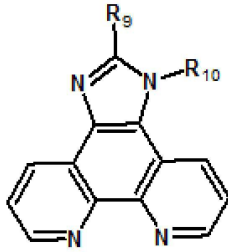
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알킬; C_{1-60} 할로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{3-60} 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{2-60} 알케닐; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C_{1-60} 헤테로고리기이며, Q는 N 또는 CH 이다.

청구항 19

제18항에 있어서,

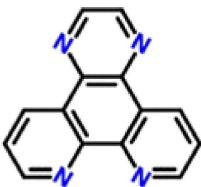
상기 R_1 은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH_3)이고, R_2 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기(- NH_2), 메틸기(CH_3) 또는 페닐(phenyl)이며, R_8 은 수소(H) 또는 메톡시(- OCH_3)이고, R_9 는 수소(H), $C_1\sim C_6$ 알킬기, 페닐(phenyl), $n\text{-}C_1\sim C_6$ 알킬페닐($n\text{-}C_1\sim C_6$ alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n -니트로페닐(n -nitrophenyl), n -아미노페닐(n -aminophenyl), n -설포닐페닐(n -sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl), $n\text{-}C_1\sim C_6$ 알콕시페닐($n\text{-}C_1\sim C_6$ alkoxyphenyl), 디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n -피리딜(n -pyridyl), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R_{10} 은 수소(H), $C_1\sim C_6$ 알킬기, 페닐(phenyl) 또는 $n\text{-}C_1\sim C_6$ 알킬페닐($n\text{-}C_1\sim C_6$ alkylphenyl)중에서 선택될 수 있고, 상기 $C_1\sim C_6$ 알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n 은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o-, m-, p-를 의미하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 20

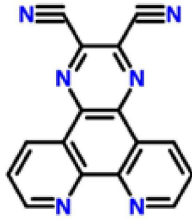
제18항에 있어서,

X는 하기 화학식 13 내지 27 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

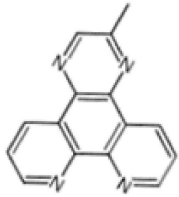
[화학식 13]



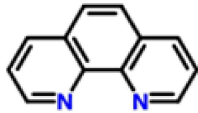
[화학식 14]



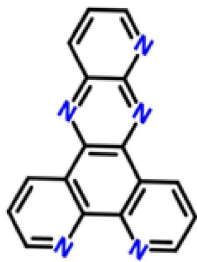
[화학식 15]



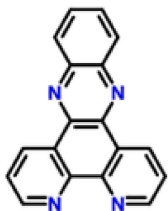
[화학식 16]



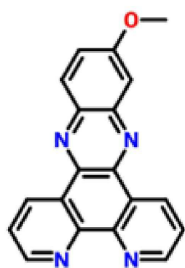
[화학식 17]



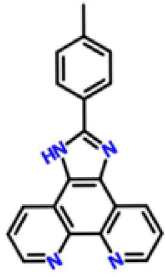
[화학식 18]



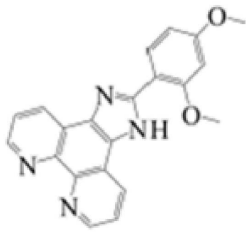
[화학식 19]



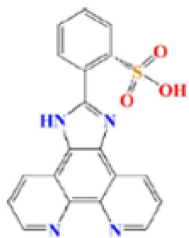
[화학식 20]



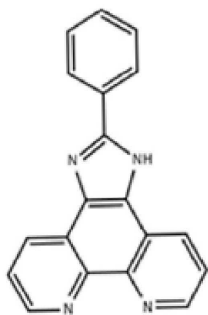
[화학식 21]



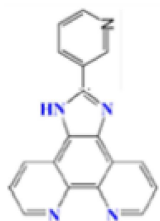
[화학식 22]



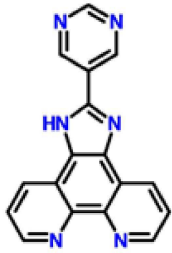
[화학식 23]



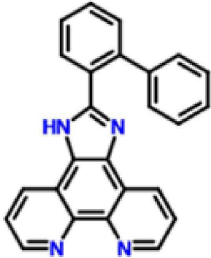
[화학식 24]



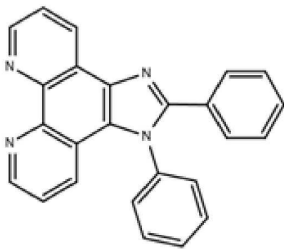
[화학식 25]



[화학식 26]



[화학식 27]

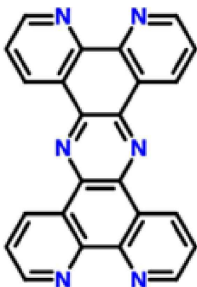


청구항 21

제12항에 있어서,

X는 하기 화학식 28인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 28]



발명의 설명

기술 분야

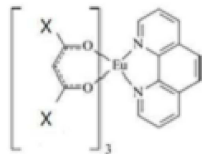
[0001]

본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게 유기 발광 리간드에 금속을 배위시킨 유기 금속 배위 고분자로서 기존 유기발광 화합물보다 안정성이 우수하고, 무기 발광재료보다 반치폭이 좁아 휘도가 우수하며, UV 및 블루 영역에서 여기가 가능한 적색 유무기 복합 발광 재료를 포

합하는 LED 발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 종래 상업적으로 광범위하게 사용되는 백색 LED 구현 기술의 형광체 조합으로는 Blue LED 칩에 황색 및 적색 형광체를 도포하여 소자를 제조함으로써 백색을 구현하고 있다. 일반적으로 사용되는 황색 형광체는 산화물계 형광체가 주로 사용되고 있고, 적색 형광체는 질화물계 형광체가 사용되고 있다.
- [0003] 현재 고연색성 조명 및 고색재현 디스플레이의 수요가 증가함에 따라 이에 대응하는 발광 재료의 니즈가 증가하고 있는데, 기존 무기 발광재료는 고 신뢰성 및 고 휘도를 갖는 재료이지만, 발광 파장의 반치폭이 넓고 구현 파장이 제한되는 문제가 있다.
- [0004] 따라서, 최근에 이의 한계를 극복하고자 Deep Red의 반치폭이 좁고 휘도가 향상된 형광체가 연구되고 있으나 수분 및 열에 취약하고, 제조 과정의 안정성에 문제가 있다.
- [0005] 또한, 기존 유기 발광재료는 구현 파장 조절이 쉬운 고 휘도의 재료이나, 여전히 안정성 취약으로 사용에 제약에 따른다.
- [0006] 따라서 기존의 유/무기 발광재료의 문제를 해소하기 위해, 반치폭이 좁으며 Red 파장을 구현할 수 있는 적색 형광체에 대한 개발이 요구되며 그에 따라 새로운 발광 재료에 대한 관심과 연구가 집중되고 있다.
- [0007] '수분 민감성 형광체, 그의 제조방법 및 수분 민감성 형광체를 포함하는 가역적 수분 검출 센서'를 발명의 명칭으로 하는 한국공개특허 제10-2014-0059982호에 의하면, 극미량의 수분에 대하여도 측정이 가능한 수분 민감성 형광체로서의 유로퓸-페난트롤린 착화합물, 그의 제조방법 및 상기 수분 민감성 형광체로서의 유로퓸-페난트롤린 착화합물을 이용하여 수분량에 따른 수분 민감성 형광체의 형광변화를 측정함으로써 수분 투과도를 반복적으로 측정할 수 있는 가역적 수분 검출 센서에 관한 것으로서, 상기 수분 민감성 형광체는 하기 와 같이 표시되는 유로퓸 착화합물을 소개하고 있다.



- [0008]
- [0009] 상기 X는 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 또는 $-\text{CF}_2\text{CF}_3\text{CF}_3$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 것이다.
- [0010] 상기 특허는 수분에 대한 측정이 가능한 수분 민감형 형광체로 유로퓸-페난트롤린 착화합물의 제조 방법 및 수분 민감성 형광체의 형광 변화 측정에 관한 것으로, 종합적으로 본다면, 유로퓸-페난트롤린 화합물을 제조 및 이를 형광체로 사용하고 있지만, 수분 민감형 형광체로 사용하기 위해 제조되었고, 유로퓸-페난트롤린 착화합물 자체가 분자성 물질로 이루어져 있으나, 본 발명은 LED로 활용 가능한 배위 고분자성 형광체를 합성한 데 차이점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2014-0059982호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 UV 영역 및 블루(Blue)영역에서 여기하여 발광하고, 고휘도를 갖는 발광 재료의 유기 금속 배위 고분자에 대한 연구가 필요하다는 요구에 따라 완성된 것으로, 기존의 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료보다 고 휘도를 갖고, 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공한다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $[(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$
- [0016] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고, R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.
- [0018] 또한, 1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계와, 칭량된 원료를 50 ml~100 ml 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와, 혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공한다.
- [0019] [화학식 1]
- [0020] $[(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$
- [0021] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고, R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 LED 발광 장치에 포함되는 적색 유무기 복합 발광 재료는 기존 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료보다 고 휘도를 갖고, UV 및 블루 영역에서 여기가 가능한 재료이다. 이는 색 구현 범위가 자유롭고, 반치폭이 15 nm 이하로 좁으며 특히 UV 및 블루 영역에서 여기될 수 있으므로, LED 용 발광 재료로 상당한 효과가 있다.

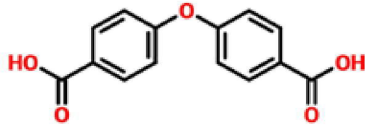
도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 PL 스펙트럼 그래프 및 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 XRD를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 PL peak 비교를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 UV LED 패키지 실장 평가 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 BLU LED 패키지 실장 평가 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 비교예에 따른 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 비교예에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 12에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

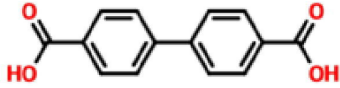
- [0024] 이와 같은 본 발명을 다음에서 상세하게 설명하기로 하며, 다음의 구현예는 단지 예시하기 위한 것으로 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료가 UV LED 또는 Blue LED에서 선택되는 1종 이상의 여기원을 포함하는 LED 발광 장치이다.
- [0026] 먼저, 본 발명의 한 구현예에 따른 적색 유무기 복합 발광재료는 유기 금속 배위 고분자의 발광재료로서 350 내지 450 nm의 UV 영역 및 Blue 영역에 의해 여기되어 600~630 nm 발광 파장을 나타내며, 15 nm 이하의 반치폭과 고휘도를 갖는다.
- [0027] 구체적으로, 상기 적색 유무기 복합 발광재료를 포함하는 LED 발광 장치는 적색 유무기 복합 발광재료의 활성제로 Eu^{3+} 가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 그 화학식 조성은 아래 화학식 1과 같다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029] $[(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$
- [0030] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,
- [0031] R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,
- [0032] L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,
- [0033] X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,
- [0034] x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고,
- [0035] y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.
- [0036] 만약, 상기 x_1 , x_2 또는 y의 수치범위를 벗어나게 될 경우 합성이 제대로 안되거나 합성이 된다 하더라도 발광 및 휘도 특성이 좋지 못한 현상을 보인다.
- [0038] 상기 화학식 1의 금속화합물은 예를들면, ZnO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, TiO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 또는 MnCO_3 을 포함하는 금속화합물이 사용될 수 있으나, 상기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 화학식 1의 R로 사용될 수 있는 Eu 화합물은 Eu과 1종 이상의 금속이온 및 산화물, 또는 Eu이 포함된 금속 산화물이 사용될 수 있다.
- [0041] Eu화합물의 구체예로는 $\text{ZnO}:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 또는 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택되는 1종이 사용될 수 있으며, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에서 x는 1 내지 6에서 선택되는 정수이다.
- [0042] Eu 또는 Eu 화합물을 사용하면 Eu 특성 피크(characteristic peak)를 갖게 되는데, 이는 적색의 좁은 반치폭을 갖게 하여 LED에 사용하게 되면 고색 재현이 가능하게 된다.
- [0044] 상기 화학식 1의 L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물에서 선택되는 1종이 사용될 수 있으며, 예를들면 하기 화학식 2 내지 8 이 사용될 수 있으나, 하기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0045] [화학식 2]



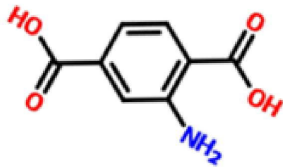
[0046]

[0047] [화학식 3]



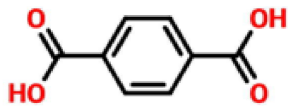
[0048]

[0049] [화학식 4]



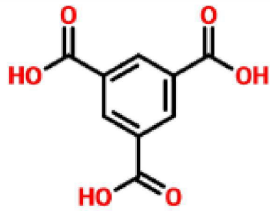
[0050]

[0051] [화학식 5]



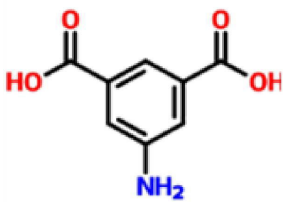
[0052]

[0053] [화학식 6]



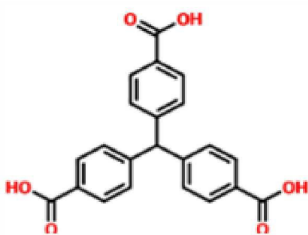
[0054]

[0055] [화학식 7]



[0056]

[0057] [화학식 8]

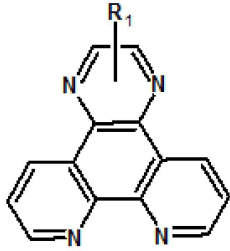


[0058]

[0060] 상기 화학식 1의 X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며,

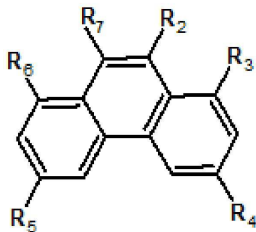
예를들면 하기 화학식 9 내지 12 로 표시되는 화합물이 사용될 수 있고, 하기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0061] [화학식 9]



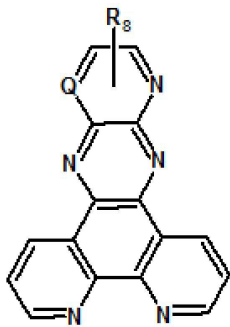
[0062]

[0063] [화학식 10]



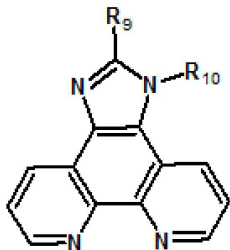
[0064]

[0065] [화학식 11]



[0066]

[0067] [화학식 12]



[0068]

[0069] 상기 R₁ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알킬; C₁₋₆₀할로알킬; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알콕시; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C₃₋₆₀사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C₂₋₆₀알케닐; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C₁₋₆₀헤테로고리기이며, Q는 N 또는 CH 이다.

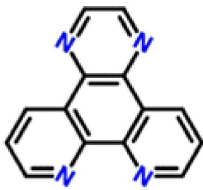
[0070] 상기 R₁ 내지 R₁₀을 보다 구체적으로 예를 들자면, R₁은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH₃)이고, R₂ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소(H)이며, R₈은 수소(H) 또는 메톡시(-OCH₃)이고, R₉는 수소(H), C₁-C₆알킬기, 페닐(phenyl), n-C₁-C₆알킬페닐(n-C₁-C₆alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n-니트로페닐(n-

nitrophenyl), n-아미노페닐(n-aminophenyl), n-설포닐페닐(n-sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl, n-C₁~C₆알콕시페닐(n-C₁~C₆alkoxyphenyl), 디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n-피리딜(n-pyridyl), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R₁₀은 수소(H), C₁~C₆알킬기, 페닐(phenyl) 또는 n-C₁~C₆알킬페닐(n-C₁~C₆alkylphenyl)중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0071] 상기 C₁~C₆알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o-, m-, p-를 의미한다.

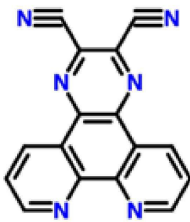
[0072] 본 발명에서 사용될 수 있는 상기 페난트롤린 및 그 유도체를 보다 더 구체적으로 예를 들자면, 하기 화학식 13 내지 28 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

[0073] [화학식 13]



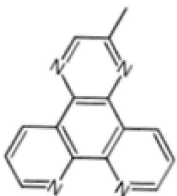
[0074]

[0075] [화학식 14]



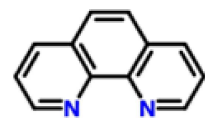
[0076]

[0077] [화학식 15]



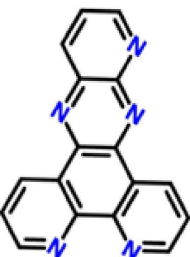
[0078]

[0079] [화학식 16]



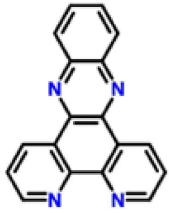
[0080]

[0081] [화학식 17]



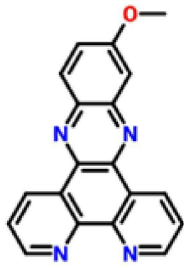
[0082]

[0083] [화학식 18]



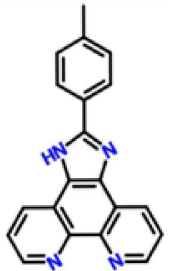
[0084]

[0085] [화학식 19]



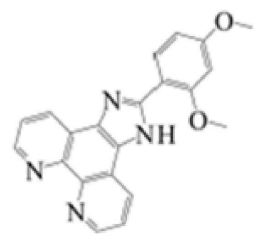
[0086]

[0087] [화학식 20]



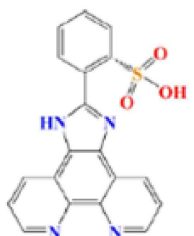
[0088]

[0089] [화학식 21]



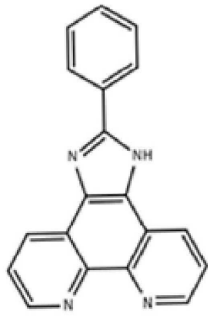
[0090]

[0091] [화학식 22]



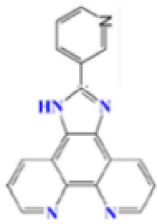
[0092]

[0093] [화학식 23]



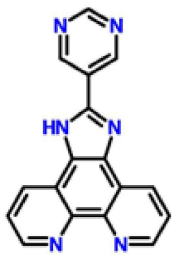
[0094]

[0095] [화학식 24]



[0096]

[0097] [화학식 25]



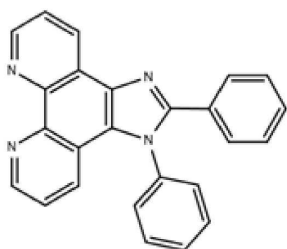
[0098]

[0099] [화학식 26]



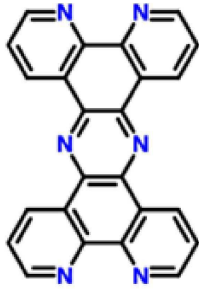
[0100]

[0101] [화학식 27]



[0102]

[0103] [화학식 28]



[0104]

[0105] 이와 같은 페난트롤린 및 그 유도체를 사용하게 되면 페난트롤린 및 그 유도체를 사용하지 않은 경우에 비해서 휘도 향상에 효과가 있다.

[0107] 상기 화학식 1에서 A_{x1} , R_{x2} 에서, $x1$ 은 $0 \leq x1 < 2$ 이고, $x2$ 는 $0 < x2 \leq 2$ 이며, $x1$ 과 $x2$ 의 합은 $0 < x1 + x2 \leq 2$ 인 것이 바람직한데, A_{x1} 과 R_{x2} 모두를 포함하는 구성 또는 R_{x2} 만 포함하는 구성은 A_{x1} 만 포함하는 구성에 비해 휘도가 향상되고, 희토류 금속을 적게 사용하기 때문에 단가 절감에 대한 이점을 갖으며, A_{x1} 만으로는 발광특성을 나타낼 수 없다.

[0109] 본 발명의 LED 발광 장치에 포함되는 상기 화학식 1에 따른 적색 유무기 복합 발광재료는 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피리도}[2', 3' : 5,6]\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Al_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Ti_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Zn_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Bi_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Mn_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_2O_3:Eu)(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피리도}[2', 3' : 5,6]\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(La_2O_3:Eu)(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피리도}[2', 3' : 5,6]\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Gd_2O_3:Eu)(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피리도}[2', 3' : 5,6]\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(La_2O_3:Eu)(\text{테레프탈릭 에시드})_3(2,3\text{-다이시아노피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_2O_3:Eu)(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{tetrapyrido}[3,2-a:2', 3'-c:3'', 2''-h:2'', 3''-j]\text{phenazine})]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(1,10\text{-페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피리도}[2', 3' : 5,6]\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(3\text{-메틸피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[Eu(1,3,5\text{-트리스}(4\text{-카복시페닐})\text{벤젠})_3(\text{피리도}[2', 3' : 5,6]\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[Eu(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(\text{dipyrido}[3,2-a:2', 3'-c]\text{phenzine})]_n$ 또는 $[Eu(4,4' - 옥시비스(벤조산))_3(11\text{-methoxydipyrido}[3,2-a:2', 3'-c]\text{phenazine})]_n$ 을 바람직한 예로 들 수 있다.

[0111] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 LED 발광 장치는,

[0112] 먼저, 0.01 내지 0.19 mol 비의 1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, 0.1 내지 0.19 mol 비의 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.6 mol비 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.2 mol비의 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선

택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계와,

[0113] 상기와 같이 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 물(H₂O), 프로판올, 에탄올, 메탄올, 디메틸포름아마이드(DMF, dimethylformamide) 또는 디메틸아세트아마이드(DMA, dimethylacetamide)와 같은 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와,

[0114] 혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함한다.

[0115] [화학식 1]

[0116] $[(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$

[0117] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,

[0118] R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,

[0119] L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,

[0120] X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

[0121] x1은 $0 \leq x1 < 2$ 이고, x2는 $0 < x2 \leq 2$ 이며, x1과 x2의 합은 $0 < x1 + x2 \leq 2$ 이고,

[0122] y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

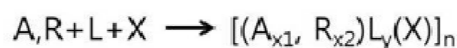
[0124] 만약, 단결정 이미지를 확인할 경우 하나의 금속에 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물은 3배까지, 페난트롤린 및 그 유도체는 동일한 비율로 배워됨을 나타내고, 그 이상의 비율이 들어갈 경우 결정성에 영향을 주어 제대로 된 발광재료가 합성되지 않는다.

[0125] 또한, 각각의 원료의 이 범위를 벗어날 경우에 제대로 합성이 되지 않거나, 합성이 되었을 경우 물질의 휘도가 좋지 아니하며, 미반응물이 생겨서 경제적이지 못하다.

[0126] 칭량된 각각의 원료를 용매와 혼합하여, 90~210 ℃ 온도에서 합성할 수 있는데, 만약 90 ℃ 미만의 온도에서 합성할 경우 적색 유무기 복합 발광 재료가 형성이 되지 않고, 210 ℃를 초과할 경우 적색 유무기 복합 발광 재료의 휘도가 저하되는 현상을 보인다.

[0128] 이와 같은 제조 방법을 반응식 1로 나타내면 다음과 같다.

[0129] [반응식 1]



A: 1 내지 4가 양이온 금속

R: Eu 또는 Eu 화합물

L: 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물

X: 페난트롤린 유도체

[0130]

[0132] 상기 반응식 1과 같이, 본 발명의 적색 유무기 복합 발광 재료는 A 부분에 양이온 금속을 도핑하므로써 기존의 금속-유기 골격체가 R에 Eu만 도핑한 것과는 다르게 전자 이동의 효과 및 골격 구조의 결정성을 향상하여 LED등에 사용하면 발광 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0133] 상기 방법으로 제조된 화학식 1 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료는 UV 및 블루 영역의 여기 광에 대한 발광 파장이 600 ~ 630 nm이며, 기존의 형광체에 비해서 15 nm 이하의 좁은 반치폭과 고휘도를 갖는 적색 발광 재료의 특성을 보이게 된다.

[0135] 따라서, 상기 적색 유무기 복합 발광 재료를 UV 또는 Blue LED 칩을 이용하여 발광 특성을 살펴봄으로써 LED 발광 장치에 사용 가능함을 확인할 수 있다.

[0137] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0139] 실시예

[0140] 실시예 1

[0141] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 13)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 을 제조하였다.

[0142] 발광재료 5 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 UV LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150 도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[0143] 실시예 2

[0144] 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 은 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다.

[0145] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 UV LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150 도에서 약 2 시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[0146] 실시예 3

[0147] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 을 제조하였다.

[0148] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[0149] 실시예 4

[0150] 0.1 mol비의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 $[(Y_2O_3:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 을 제조하였다.

[0151] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0152] 실시예 5

[0153] 0.1 mol비의 $La_2O_3:Eu^{3+}$ 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 $[(La_2O_3:Eu)(4,4'-옥$

시비스(벤조산))₃(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[0154] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0155] 실시예 6

[0156] 0.1 mol비의 Gd₂O₃:Eu³⁺ 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H₂O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 [(Gd₂O₃:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[0157] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0158] 실시예 7

[0159] 0.1 mol비의 La₂O₃:Eu³⁺ 화합물, 0.2 mol비의 테레프탈릭 에시드 (화학식 5), 0.2 mol비의 피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴(화학식 14)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H₂O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 [(La₂O₃:Eu)(테레프탈릭 에시드))₃(테레프탈릭 에시드))₃(피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴)]_n 을 제조하였다.

[0160] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 UV LED 패키지를 제조하였다.

[0161] 실시예 8

[0162] 0.1 mol비의 Y₂O₃:Eu 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine(화학식 28)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H₂O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 [(Y₂O₃:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(tetrapyrido[3,2-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3'''-j]phenazine)]_n 을 제조하였다.

[0163] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 UV LED 패키지를 제조하였다.

[0164] 실시예 9

[0165] 0.1 mol비의 Y(NO₃)₃·6H₂O 화합물, 0.1 mol비의 Eu(NO₃)₃·5H₂O 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.1 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)과 0.1 mol 비의 1,10-페난트롤린(화학식 16)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H₂O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 반응식 1 조성을 갖는 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 [(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)_{0.5}(1,10-페난트롤린)_{0.5})]_n을 제조하였다.

[0166] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0167] 실시예 10

[0168] 0.1 mol비의 Y(NO₃)₃·6H₂O 화합물, 0.1 mol비의 Eu(NO₃)₃·5H₂O 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.1 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)과 0.1 mol 비의 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 13)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H₂O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기

혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 반응식 1 조성을 갖는 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - \text{옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2', 3' : 5, 6]\text{피라지노}[2, 3-f][1, 10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$ 을 제조하였다.

[0169] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0170] 실시예 11

[0171] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 화합물, 0.2 mol비의 4,4' -옥시비스(벤조산), 0.1 mol비의 피리도[2', 3' : 5, 6]피라지노[2, 3-f][1, 10]페난트롤린(화학식 17)과 0.1mol 비의 3-메틸피라지노[2, 3-f][1, 10]페난트롤린(화학식 15)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 반응식 1 조성을 갖는 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4' - \text{옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2', 3' : 5, 6]\text{피라지노}[2, 3-f][1, 10]\text{페난트롤린})_{0.5}(3\text{-메틸피라지노}[2, 3-f][1, 10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$ 을 제조하였다.

[0172] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0173] 실시예 12

[0174] 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 화합물, 0.2 mol비의 1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠, 0.2 mol비의 피리도[2', 3' : 5, 6]피라지노[2, 3-f][1, 10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 반응식 1 조성을 갖는 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 $[Eu(1,3,5\text{-트리스(4-카복시페닐)벤젠})_3(\text{피리도}[2', 3' : 5, 6]\text{피라지노}[2, 3-f][1, 10]\text{페난트롤린})]_n$ 을 제조하였다.

[0175] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0176] 실시예 13

[0177] 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 화합물, 0.2 mol비의 4,4' -옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 dipyrido[3,2-a:2', 3'-c]phenazine(화학식 18)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 $[Eu(4,4' - \text{옥시비스(벤조산)})_3(\text{dipyrido}[3,2-a:2', 3'-c]\text{phenazine})]_n$ 을 제조하였다.

[0178] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[0179] 실시예 14

[0180] 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 화합물, 0.2 mol비의 4,4' -옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 11-methoxydipyrido[3,2-a:2', 3'-c]phenazine(화학식 19)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 $[Eu(4,4' - \text{옥시비스(벤조산)})_3(11\text{-methoxydipyrido}[3,2-a:2', 3'-c]\text{phenazine})]_n$ 을 제조하였다.

[0181] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

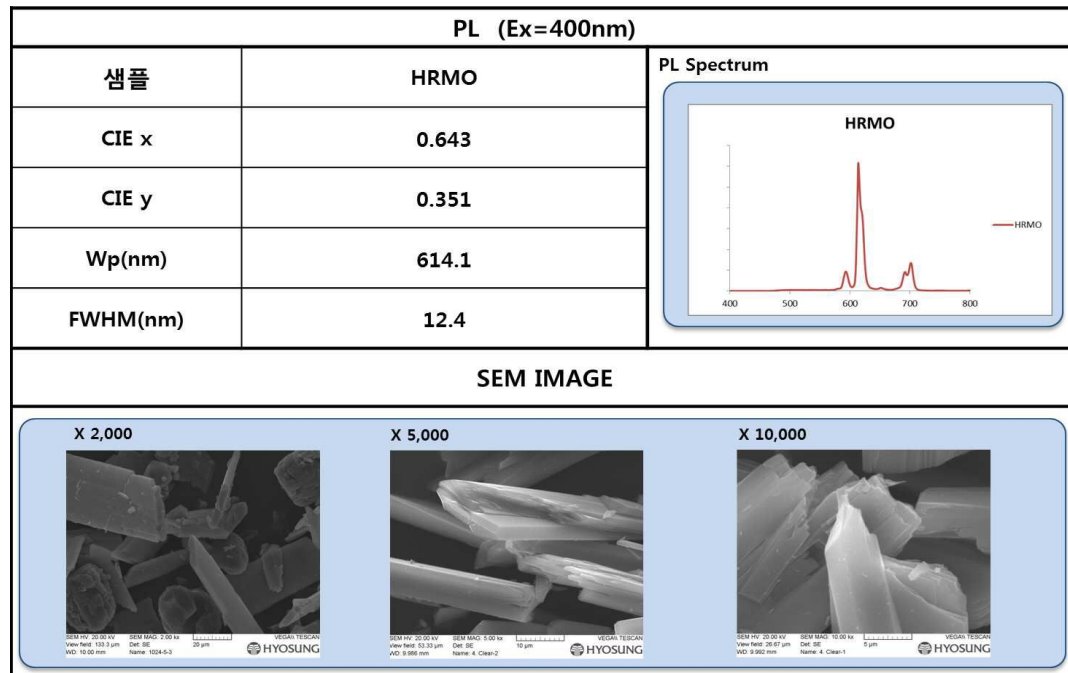
[0183] **비교예**

[0184] 비교예 1

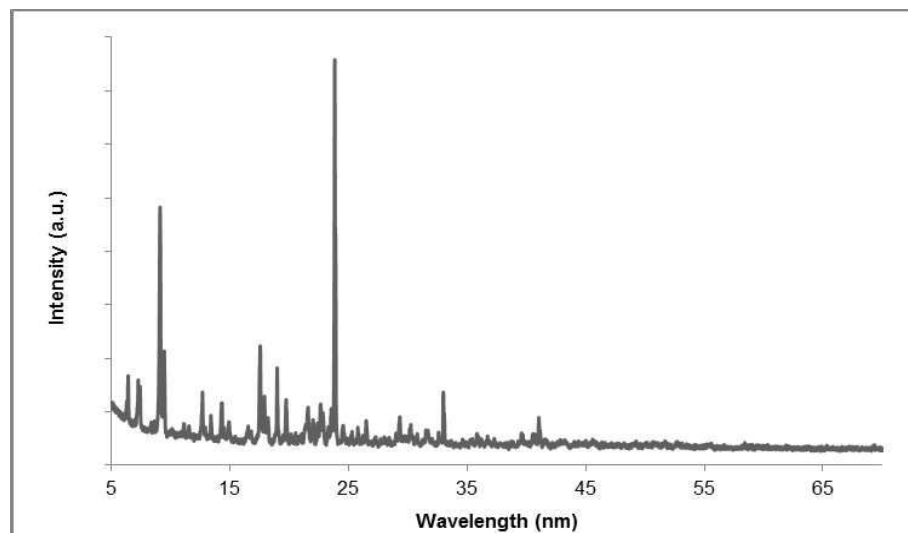
- [0185] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 화합물, 0.1 mol비의 유로피움(III) 니트레이트 펜타하이드레이트(Europium(III) nitrate pentahydrate), 0.2 mol비의 3,5-피리딘 디카복시산, 0.2 mol 비의 페난트롤린을 칭량하고 이를 물 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(\text{페난트롤린})(3,5\text{-디카복시산})_2(H_2O)]_n$ 을 수득하였다.
- [0186] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.
- [0187] 비교예 2
- [0188] 0.2 mol비의 2,4-피리딘 디카복시산을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 같은 방법으로 제조하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(\text{페난트롤린})(2,4\text{-디카복시산})_2(H_2O)]_n$ 을 수득하였다.
- [0189] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.
- [0190] 비교예 3
- [0191] 0.2 mol비의 1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 같은 방법으로 제조하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(\text{페난트롤린})(1,3,5\text{-트리스(4-카복시페닐)벤젠})_2(H_2O)]_n$ 을 수득하였다.
- [0192] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.
- [0194] **실험예**
- [0195] 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라서 제조된 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료를 UV 또는 Blue LED칩을 이용하여 실장 평가를 한 결과, 비교예 1 내지 3에 따라서 제조된 유기 금속 배위 고분자 $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(\text{phen})(3,5\text{-pyridine dicarboxylic acid})_2(H_2O)_2]_n$, $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(\text{phen})(2,4\text{-pyridine dicarboxylic acid})_2(H_2O)_2]_n$, $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(\text{phen})(1,3,5\text{-Tris(4-carboxy phenyl)benzene})_2(H_2O)_2]_n$ 과 달리 UV 및 450 nm의 Blue 영역에서 여기되어 LED 발광 재료로 사용이 가능하다.
- [0196] 실시예 1의 방법으로 제조된 유기 금속 배위 고분자는 도 1에 표시한 바와 같이 nearUV에서 약 614.1nm의 적색 발광 특성을 보이며 12.4nm 의 좁은 반치폭을 갖는다. 즉, 기존의 형광체에 비해서 좁은 반치폭과 고휘도의 LED 용 적색 발광 재료임을 알 수 있다. 도 2는 실시예 1에 따른 XRD 패턴을 나타낸 그래프로 결정성이 있는 재료임을 알 수 있다. 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 발광 재료와 기존 형광체 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 과의 PL 스펙트럼 그래프를 나타낸 것으로 UV 영역에서 기존의 형광체에 비해 반치폭이 좁고 빛의 강도가 좋음을 나타낸다. 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 2에 따른 400의 UV 칩을 이용하여 PKG 실장 평가를 한 그래프와 스펙트럼을 나타내고, 도 5는 본 발명의 실시예 3에 따른 450의 Blue 칩을 이용하여 PKG 실장 평가를 한 그래프와 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 6은 비교예의 여기 스펙트럼을 나타내고, 도 7은 비교예의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 비교예의 유기 금속 배위 고분자는 400nm-450nm 부근에서 여기되지 못하기 때문에 400nm의 UV LED 또는 450nm의 Blue LED 발광 장치에 사용되지 못한다.
- [0197] 이상에서 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.
- [0198]

도면

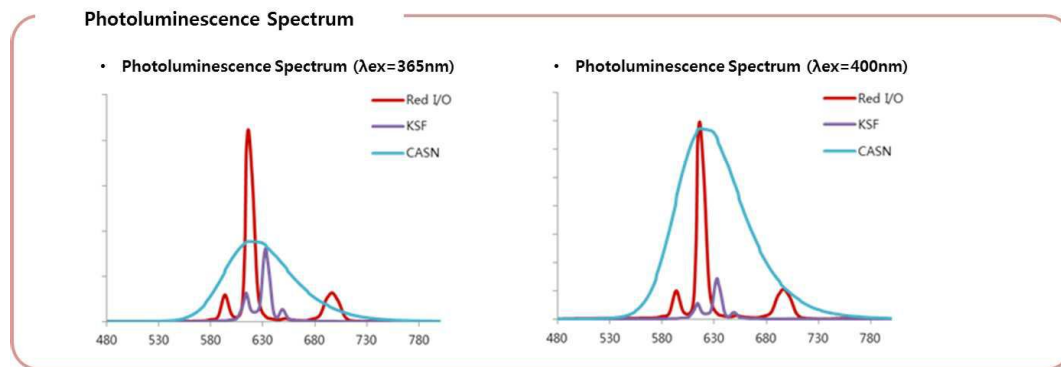
도면1



도면2

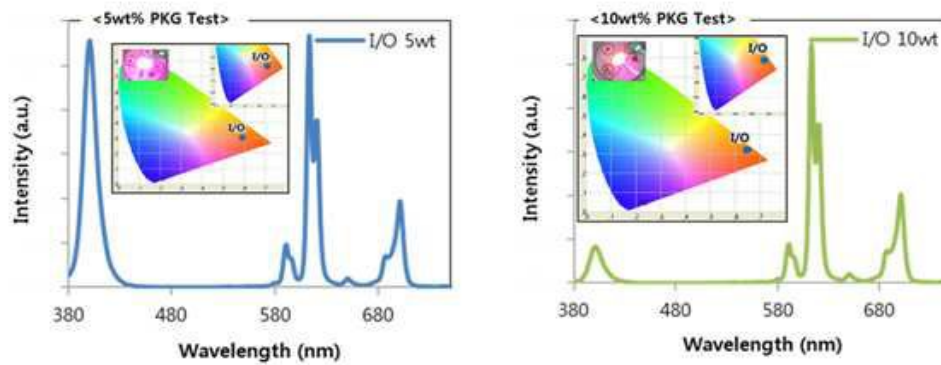


도면3

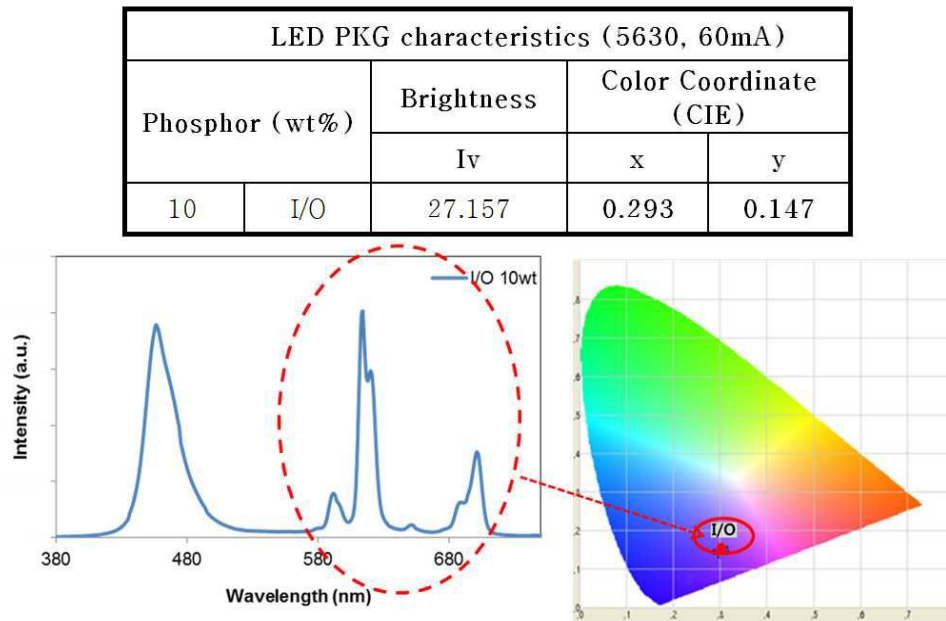


도면4

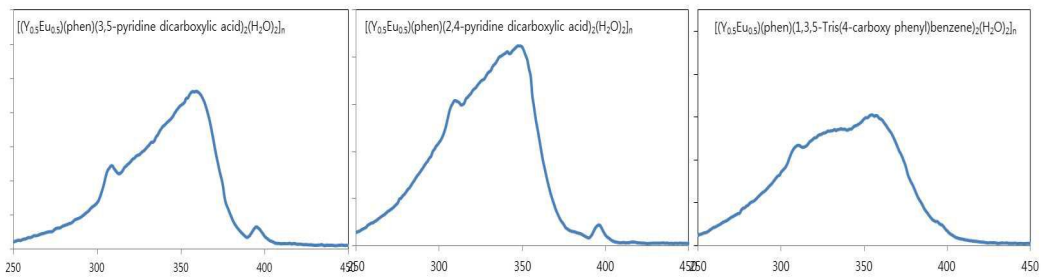
UV LED PKG characteristics (5630, 60mA)				
Phosphor(wt%)		Brightness	Color Coordinate (CIE)	
		Iv	x	y
5	I/O	0.827	0.583	0.302
10	I/O	0.445	0.643	0.328



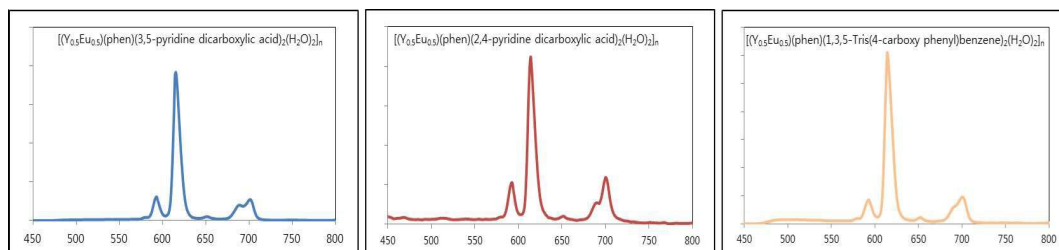
도면5



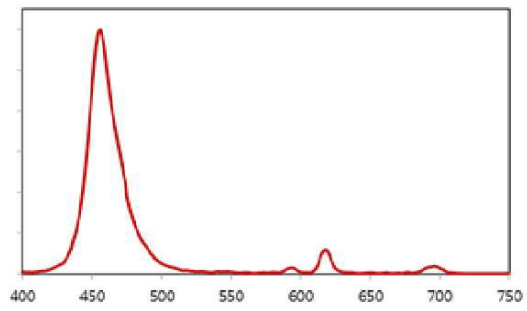
도면6



도면7



도면8



专利名称(译)	标题：包含红色的LED发光装置/		
公开(公告)号	KR1020170095725A	公开(公告)日	2017-08-23
申请号	KR1020170003829	申请日	2017-01-10
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社晓星		
申请(专利权)人(译)	주식회사효성		
当前申请(专利权)人(译)	주식회사효성		
[标]发明人	IM SEO YOUNG 임서영 GO DA HYEON 고다현 KIM YOUNG SIC 김영식 RYU JEONG GON 류정곤		
发明人	임서영 고다현 김영식 류정곤		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/56		
代理人(译)	Jocheolhyeon		
优先权	1020160016634 2016-02-12 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及一种LED发光装置，其包括具有下列化学式1的组成的红色有机和无机复合发光材料作为包括红色有机和无机复合发光材料的LED发光装置。[化学式1] [化学式1]中的 $(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)$ A是Li，并且选自Na或K中的1的R 2选自金属离子或者，Mg，Ca，Sr，Ba或Zn包括多于一种金属离子或其金属化合物，其中3种选自金属离子，或Al或La选自其中的选自金属离子中的4，或者由金属离子制成的Zr或Ti是Eu或y是2或3，其中n选自Eu化合物中选自大于1的整数的整数并且在其中L具有至少两个羧酸基团的芳族基团化合物之间选择它包含一种x2和x1的总和为 $0.003c \# x1 + x2 \leq 2x2$ 是 $0.003c \# x2 \leq x1$ 为 $0 \leq x1 \leq 0.003c \# 2$ 中的至少一种，其中X选自菲咯啉，并且其衍生物包括一种。

