



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0078445
(43) 공개일자 2018년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/66 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/55 (2006.01) C09K 11/57 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/66 (2013.01)

C09K 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0183122

(22) 출원일자 2016년12월29일

심사청구일자 2016년12월29일

(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 5 항

(54) 발명의 명칭 유기 복합 발광 재료 및 이의 제조방법

(57) 요약

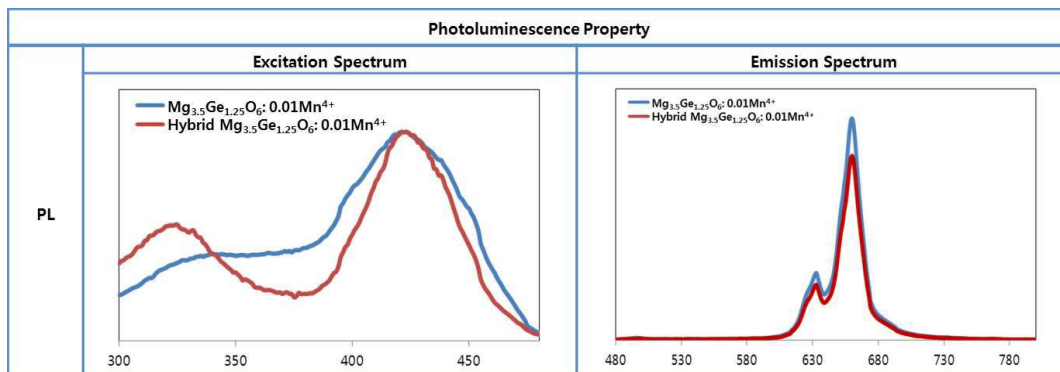
본 발명은 유기 복합 발광 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 활성제로 Mn^{4+} 가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 유기 복합 발광 재료 및 이의 제조방법이다.

[화학식 1]



화학식 1에서, R은 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종을 의미하며, x는 $0 < x < 5$ 이고, y는 $0.01 \leq y < 0.1$ 을 의미한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 11/55 (2013.01)

C09K 11/57 (2013.01)

(72) 발명자

김영식

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

류정곤

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

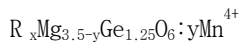
명세서

청구범위

청구항 1

활성제로 Mn^{4+} 가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 유기 복합 발광 재료.

[화학식 1]



화학식 1에서, R은 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종을 의미하며, x는 $0 < x < 5$ 이고, y는 $0.01 \leq y < 0.1$ 을 의미한다.

청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 1의 조성을 갖는 유기 복합 발광 재료는 반치폭이 15~30 nm 인 것을 특징으로 하는 유기 복합 발광 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

화학식 1의 조성을 갖는 유기 복합 발광 재료는 300~450 nm 범위에 피크 파장을 갖는 여기원을 조사하여 630~680 nm 범위의 피크 파장을 갖는 광을 방출하는 유기 복합 발광 재료.

청구항 4

제1항에 따른 유기 복합 발광 재료를 제조하기 위해서,

$Mg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$ 를 제조하는 단계;

$Mg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$ 와, oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종의 원료를 칭량하는 단계;

칭량된 원료를 용매에 넣어 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

혼합물을 130~200 °C 온도에서 합성하는 단계;

를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 유기 복합 발광 재료의 제조방법.

[화학식 1]



화학식 1에서, R은 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종을 의미하며, $0 < x < 5$ 이고, y는 $0.01 \leq y < 0.1$ 을 의미한다.

청구항 5

제4항에 있어서,

용매는 DMF, DEF, Acetonitrile 또는 methanol 인 것을 특징으로 하는 유기 복합 발광 재료의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 유무기 복합 발광 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기존의 무기 발광 재료가 흡수하지 못했던 UV 영역에서 여기가 가능한 유무기 복합 발광 재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 유-무기 하이브리드 재료는 무기물 재료와 유기물 재료를 복합화하여 재료의 특성을 향상시킴으로 플라스틱 및 필름 코팅, 절연재, 태양전지, 환경 등 여러 분야에서 기술적으로 중요한 용도로 주목 받고 있다.

[0004] 상기 무기 발광재료는 고 신뢰성 및 고 휘도를 갖는 재료이지만, 발광 파장의 반치폭이 넓고 구현 파장 및 여기 파장이 제한된다. 최근에는 이의 한계를 극복하고자 Deep Red의 반치폭이 좁고 휘도가 향상된 형광체가 연구되고 있으나 수분 및 열에 취약하고, 제조 과정의 안정성에 문제가 있으며, 여기 파장 및 구현 파장이 제한된다. 또한, 기존 유기 발광재료는 구현 파장 조절이 쉬운 고 휘도의 재료이나, 여전히 안정성 취약으로 사용에 제약에 따른다. 이에 유기 리간드를 적절한 조합에 따라 무기물에 배위시키거나 구조 안에 저장을 시켜 발광 재료의 자유롭게 여기 파장을 구현할 수 있다고 한다. 하지만 하이브리드 페로브스카이트 등의 하이브리드 재료는 태양 전지, 코팅 등의 분야에서 다양하게 활용되고 있으나 발광 재료 분야에서는 계속적인 연구가 필요한 실정이다.

[0005] 이에 따라 UV 영역 및 Blue 영역에서 기존의 무기물 재료와는 다르게 여기하여 발광하고, 고휘도를 갖는 발광 재료의 하이브리드 재료에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2003-0033864호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0089375호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 UV 영역 및 블루(Blue)영역에서 여기하여 발광하고, 고휘도를 갖는 유무기 하이브리드 발광 재료에 대한 연구가 필요하다는 요구에 따라 완성된 것으로, 기존의 무기 발광 재료보다 색 구현 범위가 자유롭고, 반치폭이 좁으며, UV 영역 및 블루 영역에서 여기가 가능한 유무기 복합 발광 재료 및 이의 제조방법 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 활성제로 Mn^{4+} 가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료를 제공한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $R_xMg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$

[0012] 화학식 1에서, R은 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종을 의미하며, x는 $0 < x < 5$ 이고, y는 $0.01 \leq y < 0.1$ 을 의미한다.

[0014] 또한, $Mg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$ 를 제조하는 단계; $Mg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$ 와 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-

nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종의 원료를 칭량하는 단계; 칭량된 원료를 용매에 넣어 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 130~200 °C 온도에서 합성하는 단계;를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 유기 복합 발광 재료의 제조방법을 제공한다.

[0015] [화학식 1]

[0016] $R_xMg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$

[0017] 화학식 1에서, R은 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종을 의미하며, $0 < x < 5$ 이고, y 는 $0.01 \leq y < 0.1$ 을 의미한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 유기 복합 발광 재료는 기존의 무기 발광 재료가 흡수하지 못했던 300~350 nm 영역의 UV를 흡수할 수 있어, UV 및 블루 영역에서 여기될 수 있으므로 색 구현 범위가 자유롭고, 반치폭이 15~30 nm로 좁아서, UV 및 블루 LED 용 발광 재료로 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 유기 복합 발광 재료와 종래의 무기 발광 재료의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸다(X축은 파장을, Y축은 발광강도를 나타낸다).

도 2는 본 발명에 따른 유기 복합 발광재료(실시예 1)와 종래 무기 형광체(비교예1)의 XRD 패턴을 분석한 그래프이다(X축은 각도, Y축은 Intensity를 나타낸다).

도 3은 본 발명에 따른 유기 복합 발광재료(실시예 1)와 는 종래 무기 형광체(비교예1)의 SEM과 EDS 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 유기 복합 발광재료(실시예 1)와 종래 무기 형광체(비교예1)의 IR 그래프이다.

도 5는 본 발명의 비교예 2에 대한 발광 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 UV 및 Blue LED용 유기 복합 발광재료 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0023] 구체적으로, 본 발명은 활성제로 Mn^{4+} 가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 유기 복합 발광 재료이다.

[0024] [화학식 1]

[0025] $R_xMg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$

[0026] 상기 화학식 1에서, R은 옥살산(oxalic acid), 무수옥살산(oxalic acid dehydrate), 5-니트로이소프탈산(5-nitroisophthalic acid), 2-메틸이미다졸(2-methyl imidazole) 또는 디아미노말레오니트릴(diaminomaleonitrile)에서 선택되는 1종을 의미하며, x 는 $0 < x < 5$ 이고, y 는 $0.01 \leq y < 0.1$ 을 의미한다.

[0027] 만약, 상기 x 수치범위를 벗어나게 될 경우, 유기 복합 발광 재료의 합성은 가능하지만, 휘도가 급격히 저하되는 현상을 보인다.

[0028] 만약, 상기 y 수치 범위를 벗어나게 될 경우, 상이 제대로 형성되지 않고, 휘도가 저하되는 현상을 보인다.

[0029] 본 발명에 따른 유기 복합 발광재료는 도 1을 참조하면, 유기 리간드를 무기물 재료에 배위 또는 그 안에 저장하여 기존의 무기 발광 재료($Mg_{3.5-y}Ge_{1.25}O_6:yMn^{4+}$)가 흡수하지 못했던 300~350 nm의 UV영역을 흡수하여, 300~350 nm의 UV 및 400~450 nm의 블루 영역의 여기광에 대한 발광 파장이 630~680 nm이고, 반치폭이 15~30 nm인 적색의 유기 복합 발광 재료로 사용할 수 있다.

- [0030] 이와 같이 본 발명에 따른 유무기 복합 발광 재료는 $\text{Mg}_{3.5-y}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:\text{yMn}^{4+}$ 의 무기 발광 재료에 유기 리간드를 결합시키거나 반응에 참여시킴으로써, 여기 스펙트럼을 변경시킬 수 있다.
- [0032] 본 발명의 적색 유무기 복합 발광 재료의 제조 방법은,
- [0033] 먼저, $\text{Mg}_{3.5-y}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:\text{yMn}^{4+}$ 를 제조하는 단계와,
- [0034] $\text{Mg}_{3.5-y}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$ 와 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종의 원료를 칭량하는 단계와,
- [0035] 칭량된 원료를 용매에 넣어 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
- [0036] 상기 혼합물을 130~200 °C 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료를 제조할 수 있다.
- [0037] [화학식 1]
- [0038] $\text{R}_x\text{Mg}_{3.5-y}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:\text{Mn}^{4+}$
- [0039] 화학식 1에서, R은 oxalic acid, oxalic acid dehydrate, 5-nitroisophthalic acid, 2-methyl imidazole 또는 diaminomaleonitrile에서 선택되는 1종을 의미하며, $0 < x < 5$ 이고, y는 $0.01 \leq y < 0.1$ 을 의미한다.
- [0041] 칭량된 각각의 원료를 용매와 혼합하여, 130~200 °C 온도에서 합성할 수 있는데, 만약 130 °C 미만의 온도에서 합성할 경우 합성이 제대로 이루어지지 않고, 200 °C를 초과할 경우 휘도가 급격하게 저하될 수 있다.
- [0042] 용매는 DMF, DEF, Acetonitrile 또는 methanol 등의 유기 용매가 사용될 수 있다.
- [0044] 상기 방법으로 제조된 화학식 1조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료는 UV 및 블루 영역의 여기광에 대한 발광 파장이 630 ~ 680 nm이며, 기존의 무기 발광 재료에 비해서 15~30 nm 이하의 좁은 반치폭과를 갖는 적색 발광 재료의 특성을 보이게 된다.
- [0046] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0048] **실시예**
- [0049] 실시예 1
- [0050] 3.49 mol의 MgO, 1.25 mol의 GeO_2 , 0.01 mol의 MnCO_3 를 칭량하고, 칭량된 원료를 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 1400 °C 온도에서 4시간동안 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 무기 형광체 $\text{Mg}_{3.49}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:0.01\text{Mn}^{4+}$ 를 제조하고, 0.2mol 의 $\text{Mg}_{3.49}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:0.01\text{Mn}^{4+}$, 0.2 mol 의 옥살산(oxalic acid)를 칭량한 다음 DMF 5ml를 넣고 고르게 혼합한 후 이를 180 °C 온도에서 50 시간동안 합성하여 새로운 화학 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료 $[(\text{Oxalic acid})\text{Mg}_{3.49}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:0.01\text{Mn}^{4+}]$ 를 제조한다.
- [0051] 실시예 2
- [0052] 3.49 mol의 MgO, 1.25 mol의 GeO_2 , 0.01 mol의 MnCO_3 를 칭량하고, 칭량된 원료를 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 1400 °C 온도에서 4시간동안 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 무기 형광체 $\text{Mg}_{3.49}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6:0.01\text{Mn}^{4+}$ 를

제조하고, 0.2mol 의 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$, 0.2 mol 의 무수옥살산(oxalic acid dehydrate)을 칭량한 다음 DMF 5ml를 넣고 고르게 혼합한 후 이를 180 °C 온도에서 50 시간동안 합성하여 새로운 화학 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료 $[(oxalic\ acid\ dehydrate)\ Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}]$ 를 제조한다.

[0053] 실시예 3

[0054] 3.49 mol의 MgO, 1.25 mol의 GeO_2 , 0.01 mol의 $MnCO_3$ 를 칭량하고, 칭량된 원료를 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 1400 °C 온도에서 4시간동안 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 무기 형광체 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$ 를 제조하고, 0.2mol 의 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$, 0.2 mol 의 5-니트로이소프탈산(5-nitroisophthalic acid)을 칭량한 다음 DMF 5ml를 넣고 고르게 혼합한 후 이를 180 °C 온도에서 50 시간동안 합성하여 새로운 화학 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료 $[(5-nitroisophthalic\ acid)\ Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}]$ 를 제조한다.

[0055] 실시예 4

[0056] 3.49 mol의 MgO, 1.25 mol의 GeO_2 , 0.01 mol의 $MnCO_3$ 를 칭량하고, 칭량된 원료를 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 1400 °C 온도에서 4시간동안 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 무기 형광체 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$ 를 제조하고, 0.2mol 의 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$, 0.2 mol 의 2-메틸이미다졸(2-methyl imidazole)을 칭량한 다음 DMF 5ml를 넣고 고르게 혼합한 후 이를 180 °C 온도에서 50 시간동안 합성하여 새로운 화학 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료 $[(2-methyl\ imidazole)\ Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}]$ 를 제조한다.

[0057] 실시예 5

[0058] 3.49 mol의 MgO, 1.25 mol의 GeO_2 , 0.01 mol의 $MnCO_3$ 를 칭량하고, 칭량된 원료를 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 1400 °C 온도에서 4시간동안 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 무기 형광체 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$ 를 제조하고, 0.2mol 의 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$, 0.2 mol 의 2-메틸이미다졸(2-methyl imidazole)을 칭량한 다음 DMF 5ml를 넣고 고르게 혼합한 후 이를 180 °C 온도에서 50 시간동안 합성하여 새로운 화학 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료 $[(2-methyl\ imidazole)\ Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}]$ 를 제조한다.

[0060] 비교예

[0061] 비교예 1

[0062] 3.49 mol의 MgO, 1.25 mol의 GeO_2 , 0.01 mol의 $MnCO_3$ 를 칭량하고, 칭량된 원료를 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 1400 °C 온도에서 4시간동안 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 무기 형광체 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$ 를 제조한다.

[0063] 비교예 2

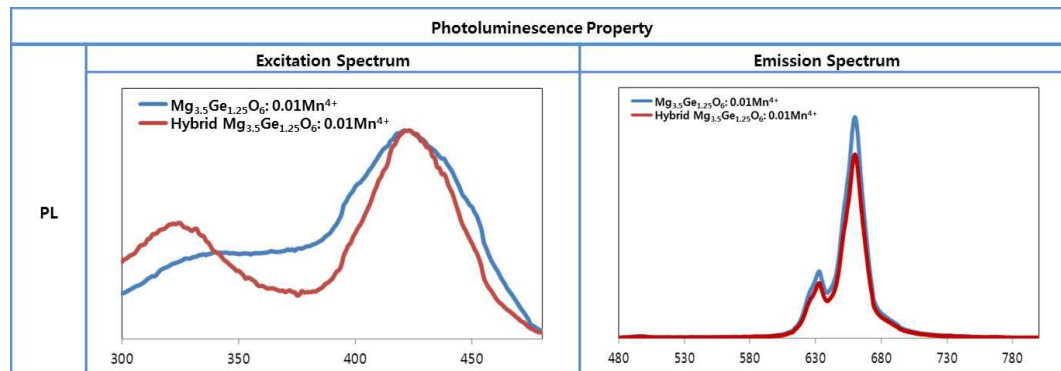
[0064] 0.2mol 의 $Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}$, 0.2 mol 의 oxalic acid를 칭량한 다음 DMF 5ml를 넣고 고르게 혼합한 후 이를 75 °C 온도에서 50 시간동안 합성하여 새로운 화학 조성을 갖는 유무기 복합 발광 재료 $[(Oxalic\ acid)\ Mg_{3.49}Ge_{1.25}O_6:0.01Mn^{4+}]$ 를 제조하였다.

[0066] 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 이

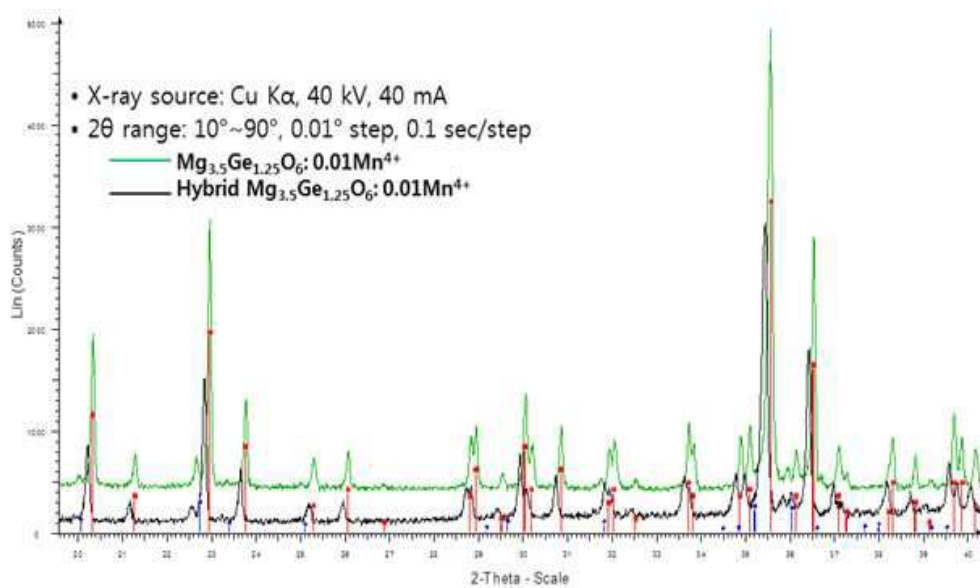
해할 수 있을 것이다.

도면

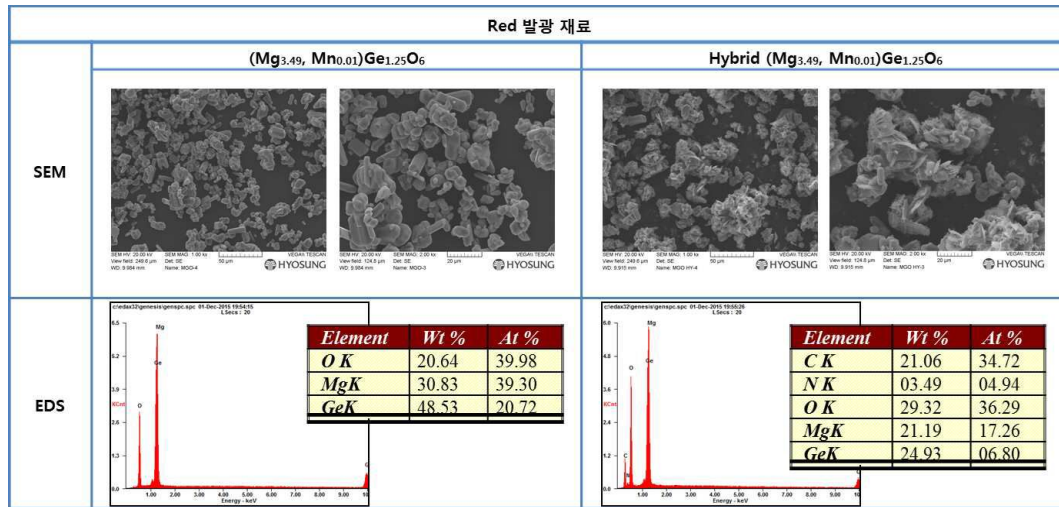
도면1



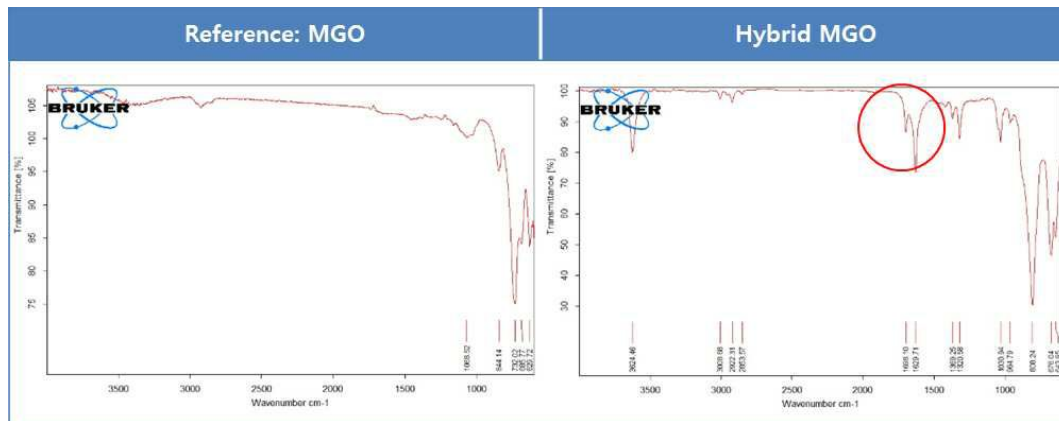
도면2



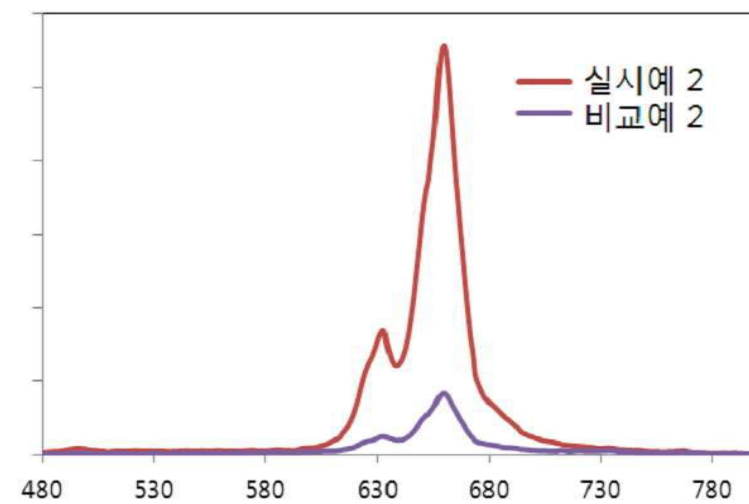
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	有机和无机复合发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	KR1020180078445A	公开(公告)日	2018-07-10
申请号	KR1020160183122	申请日	2016-12-29
[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	C09K11/66 C09K11/06 C09K11/55 C09K11/57		
CPC分类号	C09K11/66 C09K11/57 C09K11/55 C09K11/06		
代理人(译)	Jocheolhyeon		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及有机和无机复合发光材料，其中将Mn⁴⁺作为有机和无机复合发光材料及其制造方法添加到活化剂中，并且具有下部化学成分。式1及其制造方法。[化学式1] $x\text{Mg}_{1.5-y}\text{Ge}_{1.25}\text{O}_6$: 在yMn⁴⁺ + 化学式1中，一种其中R选自草酸，草酸脱水物，5-硝基间苯二甲酸，2-甲基咪唑或二氨基马来腈是指，x是0.003c # x0.03c # 5，y是0.01 ≤ y0.03c # 0.1。

