



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0079620
(43) 공개일자 2018년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/00 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0184423
(22) 출원일자 2016년12월30일
심사청구일자 2016년12월30일

(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 20 항

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

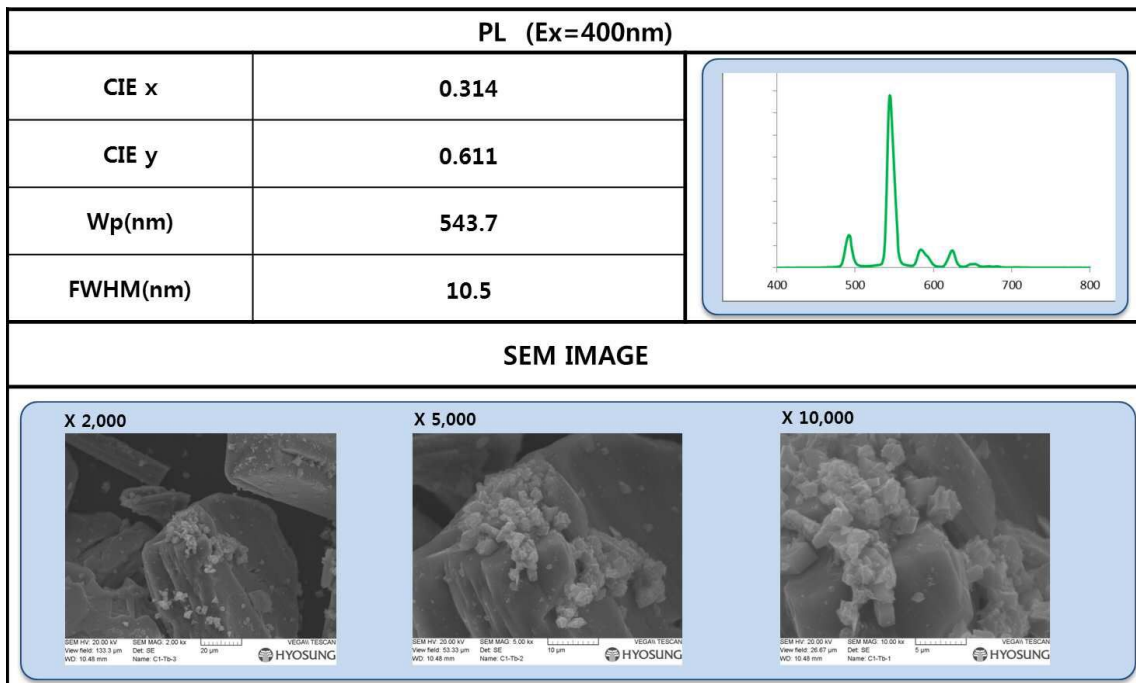
(57) 요약

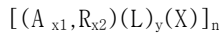
본 발명은 녹색 유무기 복합 발광 재료를 적용한 LED 발광 장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1의 조성을 갖으며, UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치이다.

[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 Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 \leq 2$, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, n 은 1 이상의 정수에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

(52) CPC특허분류

C09K 11/7743 (2013.01)
 C09K 2211/1007 (2013.01)
 C09K 2211/1044 (2013.01)
 C09K 2211/1074 (2013.01)
 C09K 2211/1077 (2013.01)

류정곤

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

(72) 발명자

김영식

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

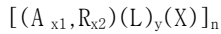
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구성을 갖으며, UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 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 Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 \leq 2$, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, n 은 1 이상의 정수에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

금속화합물은 ZnO , MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Ca(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 또는 $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 중에서 선택되고, x 가 1 내지 6 에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

Tb 화합물은 Tb과 1종 이상의 금속이온 및 그의 산화물, 또는 Tb이 포함된 금속산화물인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서,

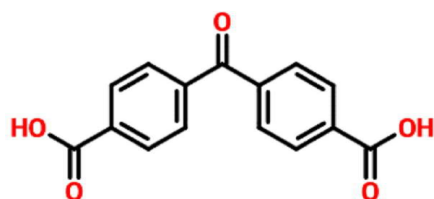
Tb 화합물은 $ZnO:Tb$, $Y_2O_3:Tb$ 또는 $Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 중에서 선택되는 1종이며, $Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 에서 x 는 1 내지 6 에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 5

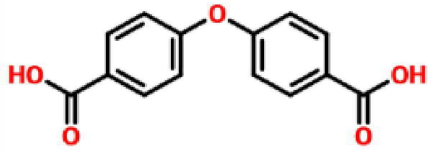
제1항에 있어서,

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

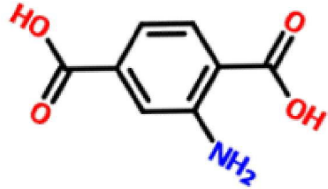
[화학식 2]



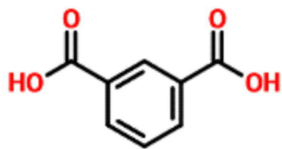
[화학식 3]



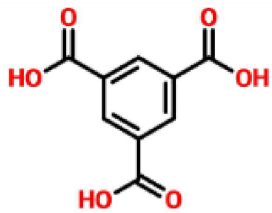
[화학식 4]



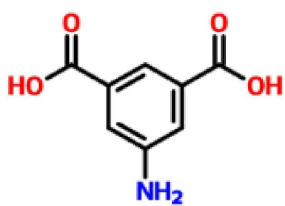
[화학식 5]



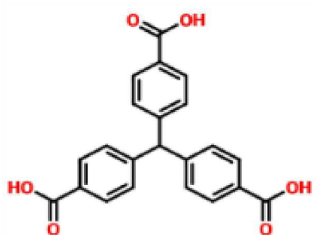
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



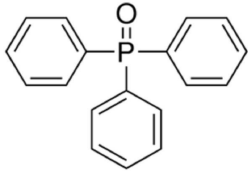
청구항 6

제1항에 있어서,

트리페닐포스핀 옥사이드는 하기 화학식 9로 표시되는 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함

하는 LED 발광 장치.

[화학식 9]

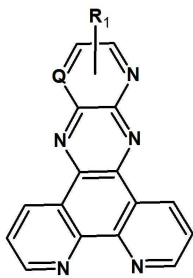


청구항 7

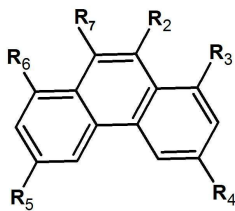
제1항에 있어서,

페난트롤린(phenanthroline) 유도체는 하기 화학식 10 또는 화학식 11로 표시되는 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 10]



[화학식 11]



상기 R_1 내지 R_7 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 8

제7항에 있어서,

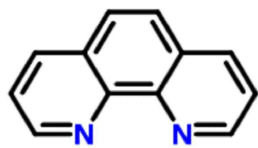
상기 R_1 은 수소이며, R_2 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기($-NH_2$), 메틸기(CH_3) 또는 페닐(phenyl)인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 9

제7항에 있어서,

페난트롤린(phenanthroline) 유도체는 하기 화학식 12 내지 17 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

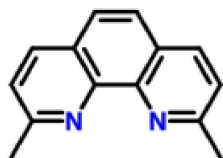
[화학식 12]



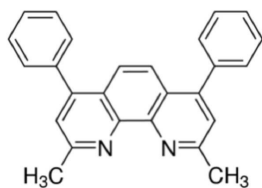
[화학식 13]



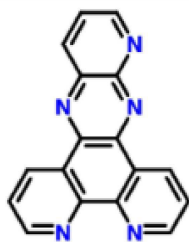
[화학식 14]



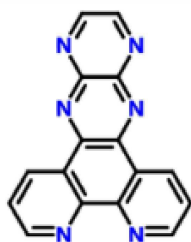
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1은 $[(Zn, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(1,10-phenanthroline)]_n$,

$[(Zn,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(5-amino-1,10-phenanthroline)]_n$, $[(Zn,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)]_n$, $[(Zn,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(bathocuproine)]_n$, $[(Zn,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(pyrido[2',3':5,6]pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline)]_n$, $[(Zn,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(triphenylphosphine\ oxide)]_n$, $[(Ca,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(1,10-phenanthroline)]_n$ 또는 $[(La,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(1,10-phenanthroline)]_n$ 중에서 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 11

제1항에 있어서,

화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료는 반치폭이 20 nm 이하인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 12

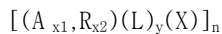
제1항에 따른 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제조하기 위해서,

1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 페난트롤린 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 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 포함하는 하기 화학식 1의 조성을 갖으며, UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 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 Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,

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

X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

x1은 $0 \leq x1 \leq 2$, x2는 $0 \leq x2 \leq 2$ 이며, x1과 x2는 $0 < x1 + x2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

0.01 내지 0.19 mol비의 1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, 0.1 내지 0.19 mol비의 Tb 또는 Tb화합물 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 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종이상의 원료를 칭량하는 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 14

제12항에 있어서,

용매는 물(H₂O), 디메틸포름아마이드(DMF), 디에틸포름아마이드(DEF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 에탄올 또는 메

탄올인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 15

제12항에 있어서,

금속 화합물은 ZnO , MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Ca(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 중에서 선택되고, x 가 1 내지 6 에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 16

제12항에 있어서,

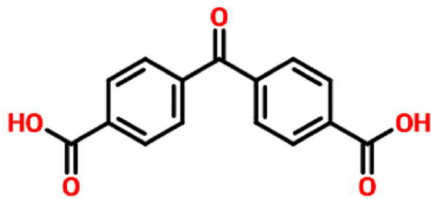
Tb 화합물은 $ZnO:Tb$, $Y_2O_3:Tb$ 또는 $Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 중에서 선택되는 1종이며, $Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 에서 x 는 1 내지 6 에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

청구항 17

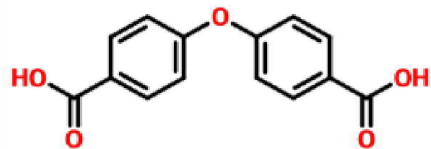
제12항에 있어서,

카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물은 하기 화학식 2 내지 8을 포함하는 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

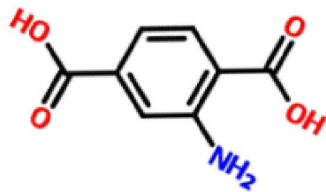
[화학식 2]



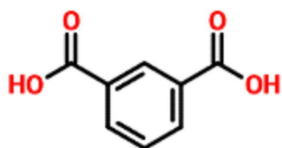
[화학식 3]



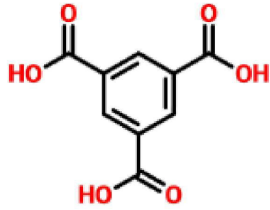
[화학식 4]



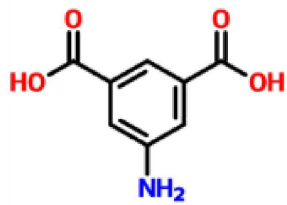
[화학식 5]



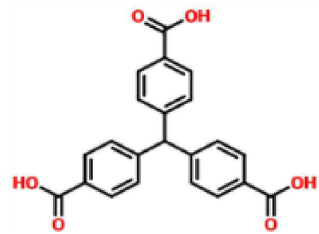
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]

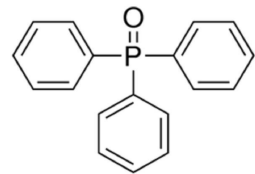


청구항 18

제12항에 있어서,

트리페닐포스핀 옥사이드는 하기 화학식 9로 표시되는 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 9]

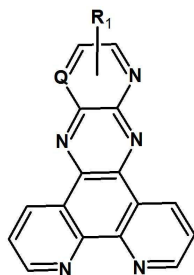


청구항 19

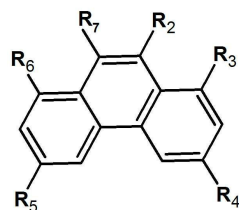
제12항에 있어서,

페난트롤린(phenanthroline) 유도체는 하기 화학식 10 또는 화학식 11로 표시되는 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 10]



[화학식 11]



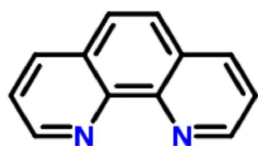
상기 R_1 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알킬; C_{1-60} 할로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{3-60} 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{2-60} 알케닐; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴; 치환 또는 비치환된 C_{6-60} 아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C_{1-60} 헤테로고리기이며, Q는 N 또는 CH 이다.

청구항 20

제18항에 있어서,

페난트롤린(phenanthroline) 유도체는 하기 화학식 12 내지 17 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

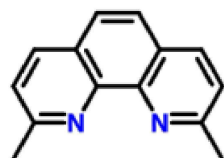
[화학식 12]



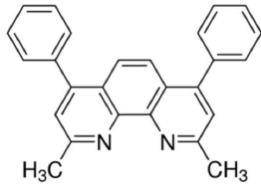
[화학식 13]



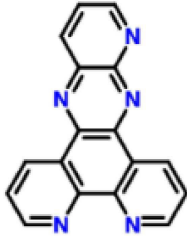
[화학식 14]



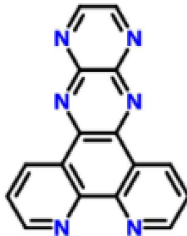
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기 발광 리간드에 금속을 배워시킨 유기 금속 배위 고분자로서 기존 유기발광 화합물보다 안정성이 우수하고, 무기 발광 재료보다 반치폭이 좁아 휘도가 우수하며, UV 영역에서 여기하여 발광하고, 고휘도를 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 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, 녹색 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 녹색(green)의 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 제한에 따른다.

[0006] 따라서 기존의 유/무기 발광재료의 문제를 해소하기 위해, 반치폭이 좁으며 녹색 파장을 구현할 수 있는 적색 형광체에 대한 개발이 요구되며 그에 따라 새로운 발광 재료에 대한 관심과 연구가 집중되고 있다.

[0007] '백색 반도체 발광장치'를 발명의 명칭으로 하는 한국등록특허 제10-0527921호에 의하면, 발광층이 반도체인 반

도체 발광소자와 반도체 발광소자에 의해 발광된 가시광 영역 하의 광에 의해 여기되어 발광하는 터븀 보레이트 황색 형광체를 이용한 백색광(White Color)을 갖는 반도체 발광장치에 관한 것으로서, 반도체 발광소자의 발광층으로부터의 광과, 반도체 발광소자의 발광층을 피복하는 투광성 수지중에 터븀 보레이트 황색 형광체를 함유 시킴으로써, 반도체 발광소자에 의해 발광된 청색 광의 일부를 흡수해서 광을 방출하는 터븀 보레이트 황색 형광체로부터의 황색광과 청색광의 혼색광인 백색(White) 및 청백색(Blush White Color) 구현이 가능한 발광장치가 제공된다.

[0008] [화학식 A]

[0009] $(\text{Tb}_{1-x-y}\text{A}_x)_3\text{Al}_z\text{B}_{5-z}\text{O}_{12}:\text{Ce}_y$

[0010] 상기 [화학식 A]에서 A는 Y, Lu, Sc, La, Gd 및 Sm으로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, x는 $0 < x \leq 0.5$ 이고, y는 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ 이고, z는 $0 < z \leq 5$ 이다.

[0011] 상기 특허는 모체 부분을 Tb로 형광체로 사용하였지만, 본 발명은 리간드(유기물)과 금속 Tb를 배위시켜 녹색의 유무기 복합 발광재료로 이용했다는 점에서 차이가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0527921호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 UV 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, UV 영역에서 여기가 가능한 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1의 구성을 갖으며, UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공한다.

[0015] [화학식 1]

[0016] $[(\text{A}_{x1}, \text{R}_{x2})(\text{L})_y(\text{X})]_n$

[0017] 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 Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 \leq 2$, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 어느 하나의 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 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계와, 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와, 혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 구성을 갖으며, UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 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 Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 \leq 2$, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 LED 발광장치에 포함되는 녹색 유무기 복합 발광 재료는 유기 발광 리간드에 금속을 배워시킨 구조(-frameworks)로서 기존 유기 발광 재료보다 안정성이 우수하고, 무기 발광 재료보다 반치폭이 좁으므로 재흡수가 발생하지 않아 휘도가 우수한 특성을 가진다.

[0023] 또한, 적은양의 희토류 금속인 Tb를 사용하여 합성 원가가 절감될 수 있는 효과가 있다. 이에 따라 UV LED 발광 장치의 고 색재현 및 고 연색성 구현이 가능하며 특히 프리머엄급 디스플레이의 재료로 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명 실시예 1의 PL 스펙트럼 그래프 및 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명 실시예 1의 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명 실시예 1의 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명 실시예 2에 따른 UV LED 패키지 그래프를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명 실시예 3에 따른 UV LED 패키지 그래프를 나타낸 도면이다.

도 6은 본 발명 실시예 2 및 비교예에 따른 UV LED 패키지 그래프를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것이다.

[0026] 먼저, 본 발명에 따른 녹색 유무기 복합 발광재료는 유기 금속 배위 고분자의 발광재료로서 350 내지 420 nm의 UV 영역에 의해 여기되어 530~550 nm 발광 파장을 나타내며, 20 nm 이하의 반치폭을 갖는다.

[0027] 구체적으로, 상기 녹색 유무기 복합 발광 재료는 하기 화학식 1의 조성을 갖으며, UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 유무기 복합 발광 재료이다.

[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, R은 Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 \leq 2$, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

[0031] 본 발명에 따른 녹색 유무기 복합 발광 재료는 상기 x_1 , x_2 , y의 수치 범위를 벗어나게 될 경우 합성이 제대로 안 되거나 합성이 된다 하더라도 발광 및 휘도 특성이 좋지 못한 현상을 보인다.

[0032] 상기 화학식 1의 금속화합물은, 예를들면 ZnO , MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , $Zn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Ca(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 또는

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택되고, x 가 1 내지 6 에서 선택되는 정수인 것이 사용될 수 있으나, 상기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 화학식 1의 R로 사용될 수 있는 Tb 화합물은 Tb과 1종 이상의 금속이온 및 그의 산화물, 또는 Tb이 포함된 금속산화물이 사용 될 수 있다.

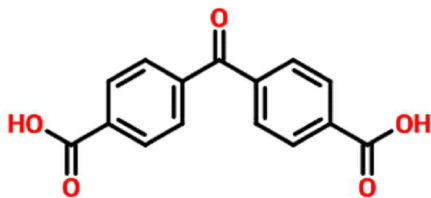
[0034] Tb화합물의 구체예로는 ZnO:Tb , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 또는 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택되는 1종이 사용 될 수 있으며, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에서 x 는 1 내지 6 에서 선택되는 정수이다.

[0035] 상기 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 는 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 사용될 수 있다.

[0036] Tb 또는 Tb 화합물을 사용하면 Tb 특성 피크(characteristic peak)를 갖게 되는데, 이는 녹색의 좁은 반치폭을 갖게 하여 LED에 사용하게 되면 고색 재현이 가능하게 된다.

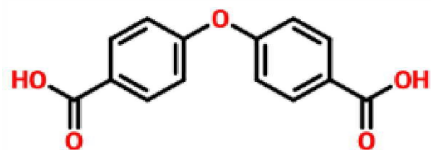
[0038] 상기 화학식 1의 L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물에서 선택되는 1종이 사용될 수 있는데, 예를들면 하기 화학식 2 내지 8 이 사용될 수 있으나, 하기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0039] [화학식 2]



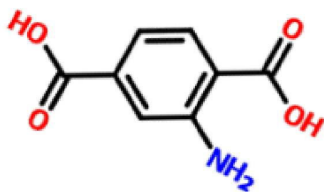
[0040]

[0041] [화학식 3]



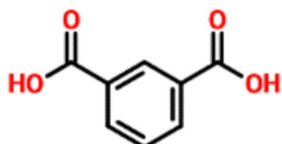
[0042]

[0043] [화학식 4]



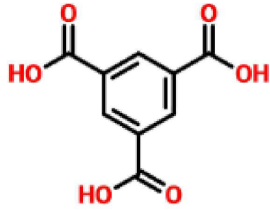
[0044]

[0045] [화학식 5]



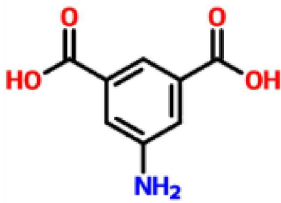
[0046]

[0047] [화학식 6]



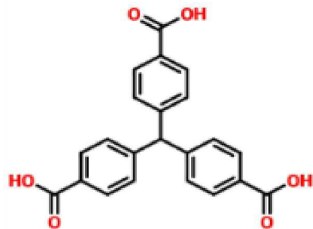
[0048]

[0049] [화학식 7]



[0050]

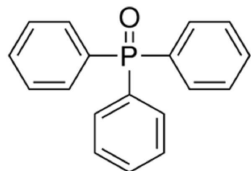
[0051] [화학식 8]



[0052]

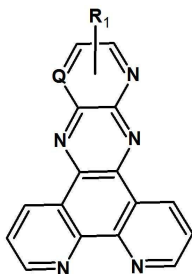
[0053] 상기 화학식 1의 X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있는데, 예를들면 트리페닐포스핀 옥사이드는 하기 화학식 9 가 사용될 수 있으며, 페난트롤린 유도체는 하기 화학식 10내지 11 로 표시되는 화합물이 사용될 수 있으나, 하기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0054] [화학식 9]



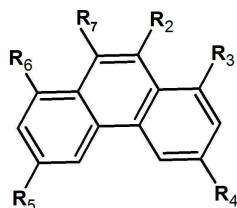
[0055]

[0056] [화학식 10]



[0057]

[0058] [화학식 11]



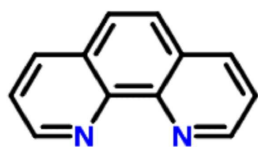
[0059]

[0060] 상기 R₁ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀ 알킬; C₁₋₆₀ 할로알킬; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀ 알콕시; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀ 할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C₃₋₆₀ 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C₂₋₆₀ 알케닐; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀ 아릴; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀ 아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C₁₋₆₀ 헤테로고리기이며, Q는 N 또는 CH 이다.

[0061] 상기 R₁ 내지 R₇을 보다 구체적으로 예를 들자면, 상기 R₁은 수소이며, R₂ 내지 R₇은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기(-NH₂), 메틸기(CH₃) 또는 페닐(phenyl) 중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

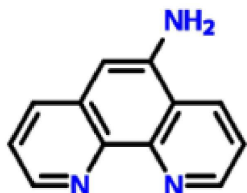
[0062] 본 발명에서 사용될 수 있는 상기 페난트롤린 유도체를 보다 더 구체적으로 예를 들자면, 하기 화학식 12 내지 17 중에서 선택되는 1 종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

[0063] [화학식 12]



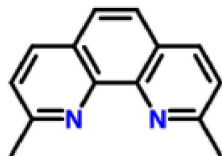
[0064]

[0065] [화학식 13]



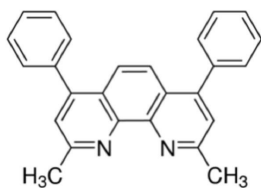
[0066]

[0067] [화학식 14]



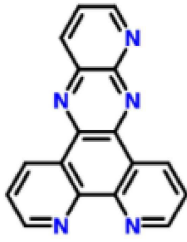
[0068]

[0069] [화학식 15]



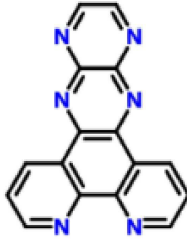
[0070]

[0071] [화학식 16]



[0072]

[0073] [화학식 17]



[0074]

[0076] 이와 같은 페난트롤린 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드를 사용하게 되면 페난트롤린 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드를 사용하지 않은 경우에 비해서 휘도 향상에 효과가 있다.

[0077] 상기 화학식 1에서 A_{x1} , R_{x2} 에서 $x_1 + x_2$ 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, x_1 와 x_2 는 0이 아닌 것이 바람직한데, A_{x1} 과 R_{x2} 모두를 포함하는 구성은 R_{x2} 만 포함하는 구성에 비해 휘도가 향상되고, 희토류 금속을 적게 사용하기 때문에 단가 절감에 대한 이점을 갖는다.

[0078] 본 발명의 LED 발광 장치에 포함되는 녹색 유무기 복합 발광재료는 $[(Zn, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(1,10-phenanthroline)]_n$, $[(Zn, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(5-amino-1,10-phenanthroline)]_n$, $[(Zn, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)]_n$, $[(Zn, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(bathocuproine)]_n$, $[(Zn, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(pyrido[2',3':5,6]pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline)]_n$, $[(Zn, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(triphenylphosphine oxide)]_n$, $[(Ca, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(1,10-phenanthroline)]_n$ 또는 $[(La, Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid)_3(1,10-phenanthroline)]_n$ 이 바람직하다.

[0080] 본 발명의 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에서 상기 녹색 유무기 복합 발광 재료의 제조 방법은,

[0081] 먼저, 1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 페난트롤린 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계와,

[0082] 상기와 같이 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 물(H_2O), 디메틸포름아마이드(DMF; Dimethylformamide), 디에틸포름아마이드(DEF; Diethylformamide), 디메틸설폭사이드(DMSO; Dimethyl sulfoxide), 에탄올 또는 메탄올 중에서 선택되는 어느 하나의 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와, 혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖으며, UV 영역에서 여기하여 발광하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제조할 수 있다.

[0083] [화학식 1]

[0084] $[(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$

[0085] 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 Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종을 포함하며, x_1 은 $0 \leq x_1 \leq 2$, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 어느 하나의 정수이다.

[0086] 상기 1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 페난트롤린 유도체 또는 트리페닐포스핀 옥사이드 중에서 선택되는 1종 이상의 원료는 각각 0.01 내지 0.19 mol비, 0.1 내지 0.19 mol비, 0.01 내지 0.6 mol비, 0.01 내지 0.2 mol비로 칭량할 수 있다. 상기 수치범위를 벗어나는 경우 휘도 저하 현상이 나타나고, 상기 수치 범위 내로 반응을 시킬 때 경제적 비용 절감 효과가 있다.

[0087] 본 발명은 칭량된 각각의 원료를 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성할 수 있는데, 만약 90 °C 미만의 온도에서 합성할 경우 녹색 유무기 복합 발광 재료가 형성이 되지 않고, 210 °C를 초과할 경우 녹색 유무기 복합 발광 재료의 휘도가 저하되는 현상을 보인다.

[0088] 이와 같은 제조 방법을 반응식 1로 나타내면 다음과 같다.

[0089] [반응식 1]



A: 1 내지 4가 양이온 금속

R: Tb 또는 Tb화합물

L: 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물

X: 페난트롤린 유도체

[0090]

[0091] 상기 반응식 1과 같이, 본 발명의 녹색 유무기 복합 발광 재료는 A 부분에 양이온 금속을 도핑하므로써 기존의 금속-유기 골격체가 R에 Tb만 도핑한 것과는 다르게 전자 이동의 효과 및 골격 구조의 결정성을 향상하여 LED등에 사용하면 발광 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0093] 본 발명은 이와같은 상기 녹색 유무기 복합 발광 재료를 UV LED 칩을 이용하여 발광 특성을 살펴봄으로써 LED 발광 장치에 사용 가능함을 확인할 수 있다.

[0094] 상기와 같이 제조된 녹색 유무기 복합 발광 재료 0.1-30 wt%와 봉지재를 혼합한 후 400 nm UV LED 칩에 도포하여 UV LED패키지를 구성한다. 봉지재로는 종래 기술분야에서 널리 사용되는 고분자 수지를 사용할 수 있고, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 실리콘계 수지, 페놀계 수지, 폴리스타렌계 수지, 폴리 우레탄계 수지, 아크릴 수지 및 에폭시계 수지에서 선택되어지는 1종 이상인 것을 사용할 수 있고, 상기 실리콘계 수지는, 폴리 실란, 폴리 실록산 및 이들 조합 중 어느 하나를 사용할 수 있고, 상기 페놀계 수지는, 비스페놀형 페놀 수지, 레졸형 페놀수지, 및 레졸형 나프톨 수지에서 선택된 적어도 하나의 페놀 수지인 것을 사용할 수 있으며, 상기 에폭시계 수지는, 비스페놀 F형 에폭시, 비스페놀 A형 에폭시, 페놀 노볼락형 에폭시, 및 크레졸 노볼락형 에폭시에서 선택된 적어도 하나의 에폭시 수지인 것을 사용할 수 있다

[0095] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0097] 실시예

[0098] 실시예 1

[0099] 0.5 mol의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.5 mol의 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1 mol의 benzophenone-4,4'-dicarboxylic acid(화학식 2), 1 mol의 1,10-phenanthroline(화학식 12)을 칭량하고, 칭량된 원료를 물(H_2O)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼

합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn,Tb)_2(benzophenone-4,4'-dicarboxylic\ acid)_3(1,10-phenanthroline)]_n$ 를 제조하였다. 상기 녹색 유무기 복합 발광 재료의 광발광(PL; Photoluminescence) 스펙트럼을 도 1 내지 도3에 도시하였다.

[0100] 실시예 2

[0101] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 녹색 유무기 복합 발광 재료 5 wt%와 실리콘 봉지재(다우 社, OE6630A:OE6630B, 1:4의 비율)를 혼합한 후 400 nm UV LED 칩(spec. 5630)에 45~50 mg을 도포한 후 150 °C에서 2시간 정도를 유지하여 경화시켜 PKG 실장 평가를 한 결과 아래 표 1과 도 4와 같으며, 400 nm의 UV 영역에서 여기되어 LED 발광 재료로 사용이 가능한 것을 알 수 있다.

표 1

UV LED PKG characteristics (5630)			
Phosphor(wt%)		구동 전류(100mA), 구동전압(3V)	
		-	
400nm Green	5	Main peak	546
		CIE-x	0.155
		CIE-y	0.042

[0103] 실시예 3

[0104] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 녹색 유무기 복합 발광 재료 5 wt%와 실리콘 봉지재(다우 社, OE6630A:OE6630B, 1:4의 비율)를 혼합한 후 400 nm UV LED 칩(spec. 5630)에 45~50 mg을 도포한 후 150 °C에서 2시간 정도를 유지하여 경화시켜 각각 다른 구동전류에서 PKG 실장 평가를 한 결과 아래 표 2와 도 5와 같으며, 400 nm의 UV 영역에서 여기되어 LED 발광 재료로 사용이 가능한 것을 알 수 있다.

표 2

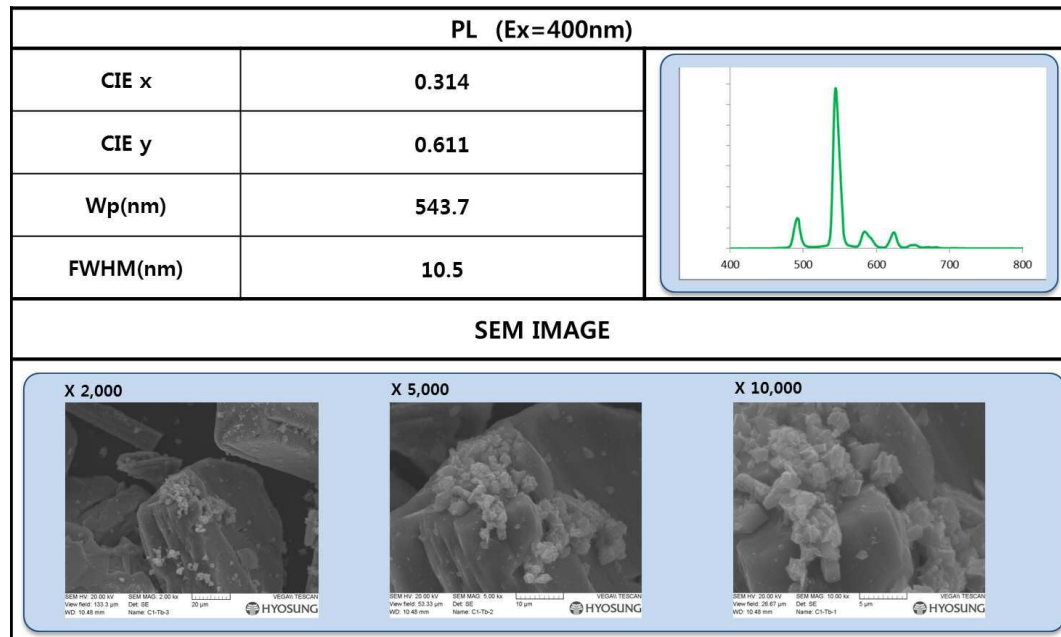
구동전류(mA)	120	110	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5
CIE x	0.1999	0.2016	0.2063	0.2083	0.2096	0.2097	0.2128	0.2167	0.2219	0.228	0.2356	0.2539	0.2749
CIE y	0.1016	0.1066	0.115	0.1224	0.1252	0.1226	0.1307	0.139	0.1506	0.1676	0.1768	0.2061	0.235
Main peak	546	546	546	546	546	546	546	546	546	546	546	546	546
상대 밝기(%)	100%	96%	86%	84%	73%	59%	54%	48%	43%	37%	25%	15%	9%

[0107] 비교예

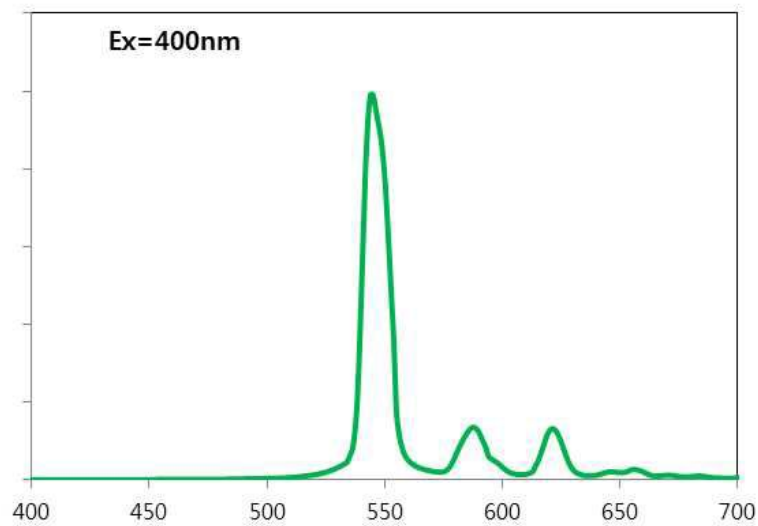
[0108] 녹색 발광재료로 상용화 형광체 $\beta-Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2와 같은 방법으로 LED PKG를 제조하였다. 이와 같이 제조된 PKG는 실시예 2의 PKG와 비교했을 때 넓은 반치폭을 갖음을 도 6을 통해 알 수 있다.

도면

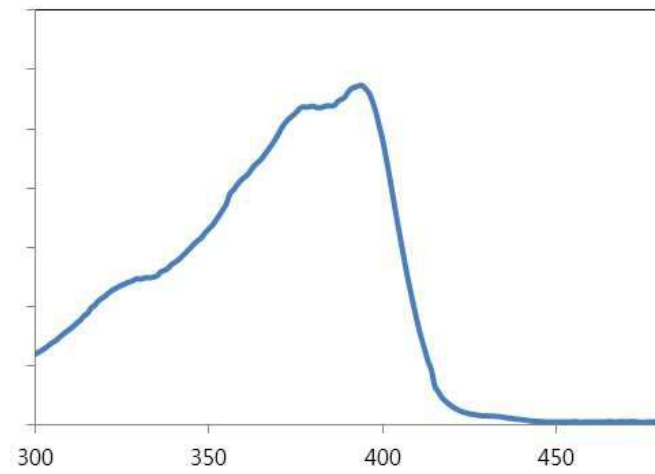
도면1



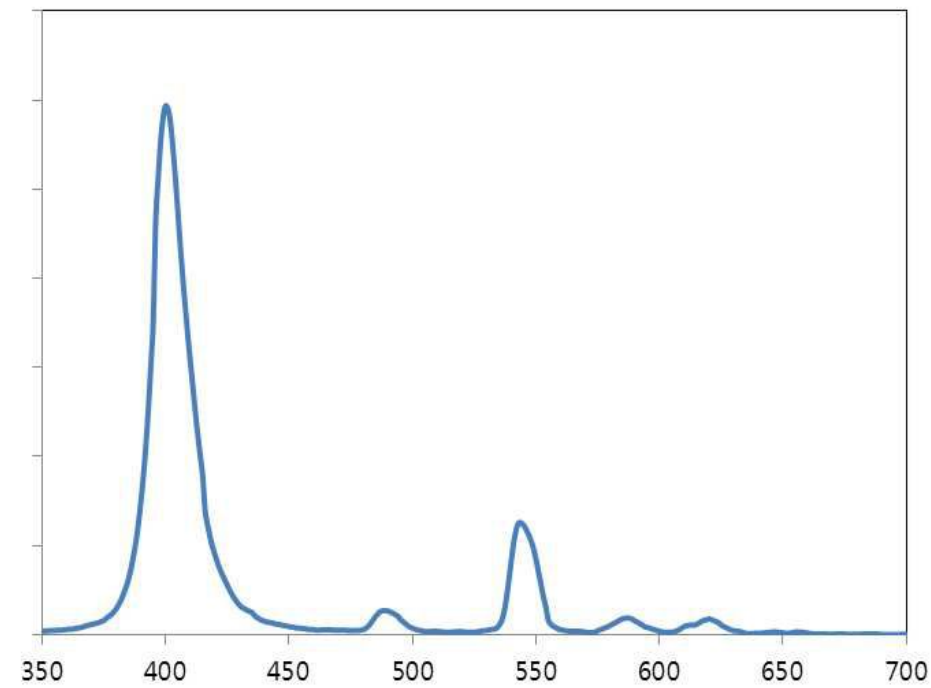
도면2



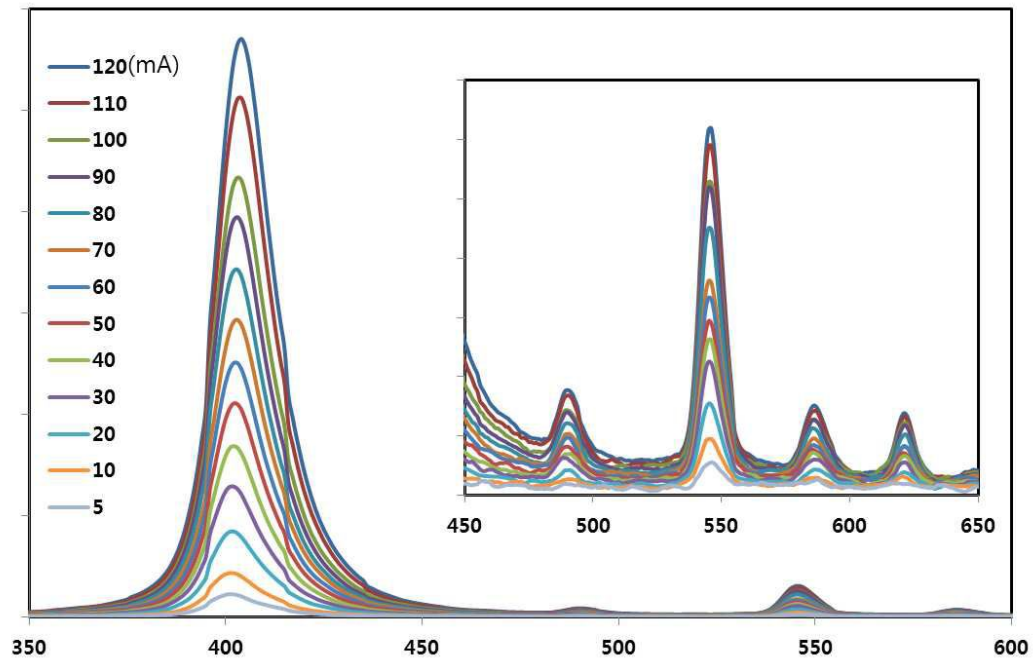
도면3



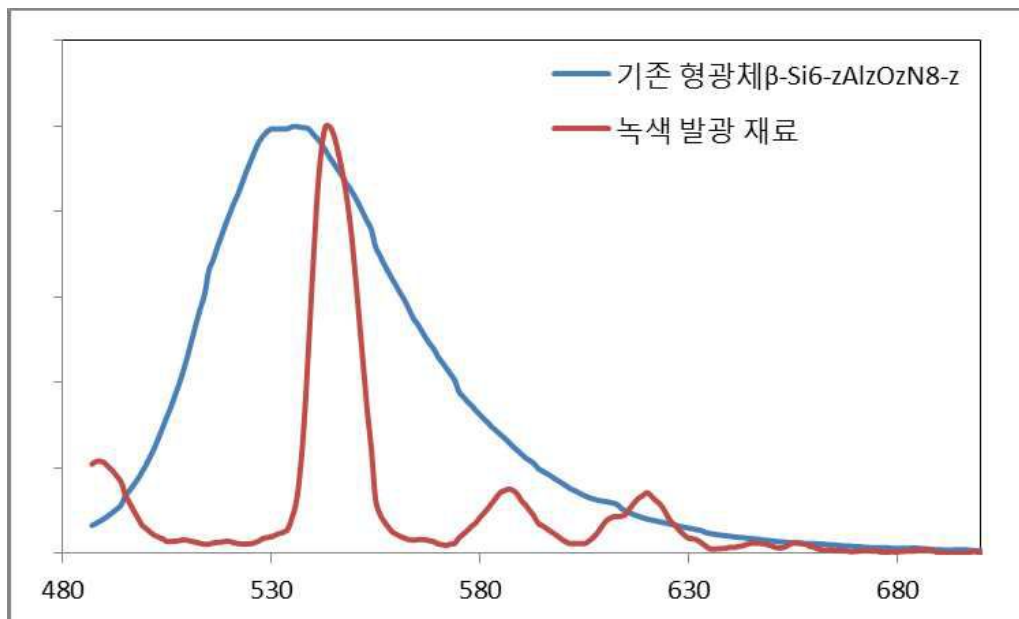
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	LED发光装置包括绿色有机 - 无机混合发光材料		
公开(公告)号	KR1020180079620A	公开(公告)日	2018-07-11
申请号	KR1020160184423	申请日	2016-12-30
[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	C09K11/00 C09K11/06 C09K11/77		
CPC分类号	C09K11/00 C09K11/06 C09K11/7743 C09K2211/1007 C09K2211/1077 C09K2211/1044 C09K2211/1074		
代理人(译)	Jocheolhyeon		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明是包括根据使用该材料的LED发光器件的绿色发光有机无机复合物的LED发光器件，它是具有式(1)的组合物，其发射光在紫外区激励的绿色有机无机复合物的发光材料。[化学式1] $(A X_1, R x_2) (L) Y (X)] n$ 的式1中，A为Li，Na或选自K一价金属离子，或者，镁，钙，锶，2是选自Ba或Zn中选择的金属离子可替代地，从由Al和La组成，和包含金属离子的组中选择的3个或，Zr或Ti 1种以上的金属离子或从组4中选择的金属化合物在被选择的金属离子，R是从Tb或Tb化合物的组中选出包括一个或和，L为羰基包括一种由芳族化合物选自具有至少两个酸基团，并且X是菲咯啉(菲咯啉)衍生物或三苯基包括从所述销氧化物中选择的至少一个构件并且， x_1 为 $0 \leq x_1 \leq 2$ ，和 x_2 是 $0 < x_2 \leq 2$ ， x_1 和 x_2 是 $0 < x_2$ 和 $X_1 + x_2 \leq 2$ ，y是2或3，n为1以上的整数中选择一个这是一个整数。

