



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0079606
(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 10-2016-0184306
(22) 출원일자 2016년12월30일
심사청구일자 2016년12월30일

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

전체 청구항 수 : 총 11 항

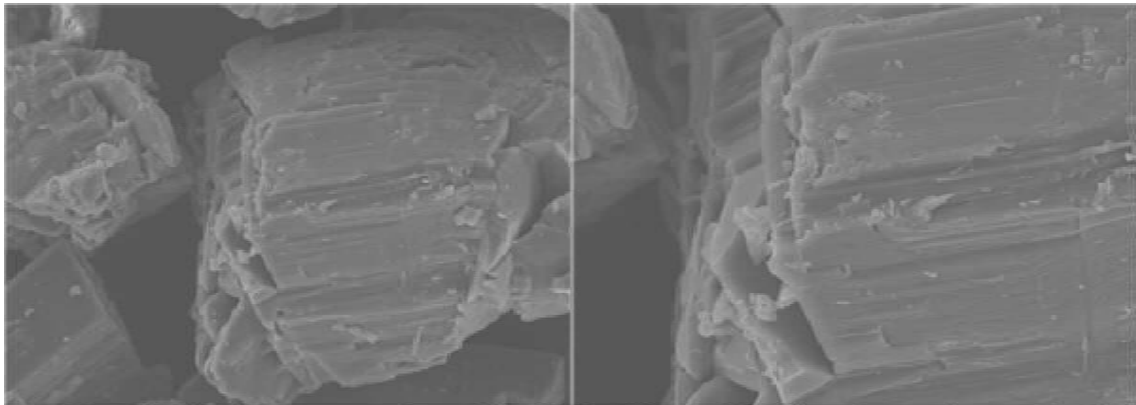
(54) 발명의 명칭 녹색 유무기 복합 발광재료 및 그 제조방법

(57) 요약

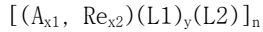
본 발명은 blue영역에서 여기하여 발광하는 녹색 유무기 복합 발광 재료 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 활성제로 Tb³⁺가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온 중 어느 하나를 포함하는 화합물 ;상기 1 내지 4가 금속이온 중 어느 하나를 포함하는 산화물; 상기 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,

상기 화학식 1 중 Re은 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,

상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,

상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

x_1 은 $0.5 \leq x_1 \leq 1.5$, x_2 는 $0.5 \leq x_2 \leq 1$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, z 는 1 내지 2 이며, n 은 1 이상의 정수이다.

(52) CPC특허분류

C09K 11/7743 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1044 (2013.01)

C09K 2211/1048 (2013.01)

C09K 2211/1051 (2013.01)

(72) 발명자

김영식

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

류정곤

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

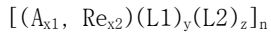
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고 blue 영역에서 여기되어 발광하는, 녹색 유무기 복합 발광재료.

[화학식 1]



상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물; 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물; 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,

상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,

상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,

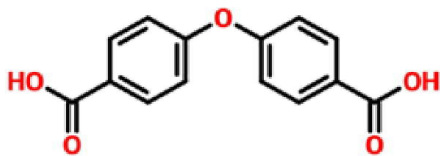
상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

x_1 은 $0.5 \leq x_1 \leq 1.5$, x_2 는 $0.5 \leq x_2 \leq 1$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, z 는 1 내지 2 이며, n 은 1 이상의 정수이다.

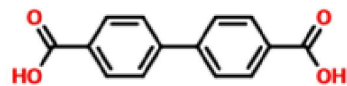
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 L1은 하기 화학식 2 내지 8 중 1종 이상인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광재료.

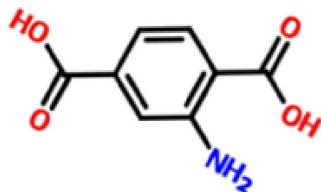
[화학식 2]



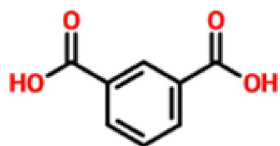
[화학식 3]



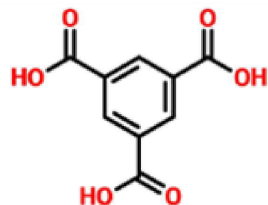
[화학식 4]



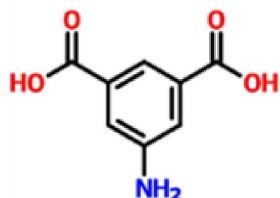
[화학식 5]



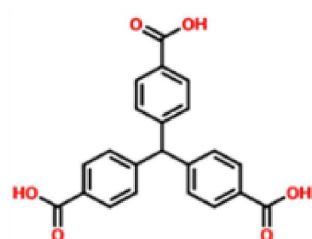
[화학식 6]



[화학식 7]



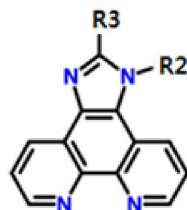
[화학식 8]



청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 L2는 하기 화학식 9 인것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광재료.

[화학식 9]



상기 화학식 9에서 R2는 R2 및 R3는 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 C₁₋₆₀헤테로고리기이다.

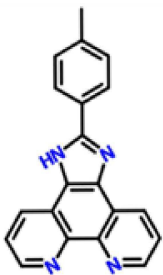
청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 화학식 9에서 R2는 수소 또는 페닐기이고, R3는 페닐기, 피리딜, 피리미디닐기, C₁₋₄알킬기, C₁₋₄알콕시기, 설폰산기 및 C₆₋₂₀아릴기 중에서 1 개 이상 선택되는 치환기로 치환되는 것을 특징으로 하는 녹색 유기 복합 발광재료.

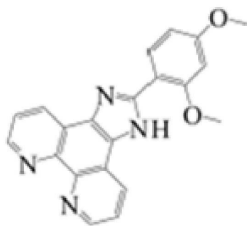
청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 L2는 하기 화학식 10 내지 17로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 녹색 유기 복합 발광재료.

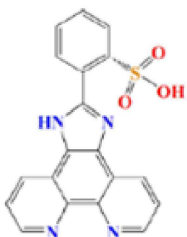
[화학식 10]



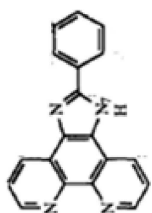
[화학식 11]



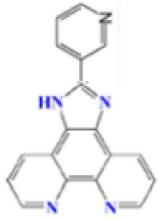
[화학식 12]



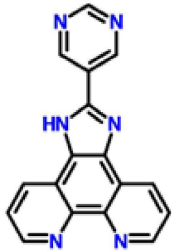
[화학식 13]



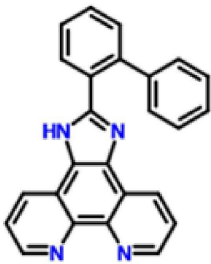
[화학식 14]



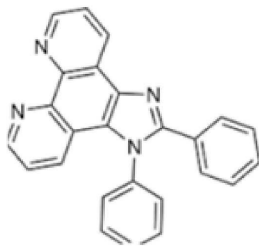
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



청구항 6

제 1 항에 있어서, 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광재료는 반치폭이 20nm 이하인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광재료.

청구항 7

Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온, Al, La를 포함하는 3가 금속이온, 및 Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온, 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물, 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물, 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 선택되는 1종과,

Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종과,

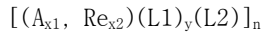
카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과,

이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종을 칭량하는 단계;와,

칭량된 원료 50 ml~100 ml를 극성 용매 또는 유기용매 에 넣고 균일하게 혼합하는 단계;와,

혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 얻는 단계;를 포함하는 녹색 유무기 복합 발광재료의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물; 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물; 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,

상기 화학식 1 중 Re은 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,

상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,

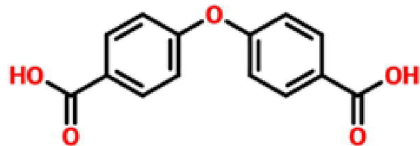
상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

x1은 $0.5 \leq x1 \leq 1.5$, x2는 $0.5 \leq x2 \leq 1$ 이며, x1과 x2는 $0 < x1+x2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, z는 1 내지 2이며, n은 1 이상의 정수이다.

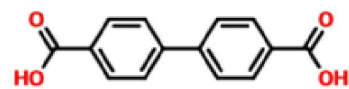
청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 L1은 하기 화학식 2 내지 8 중 1종 이상인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료의 제조방법.

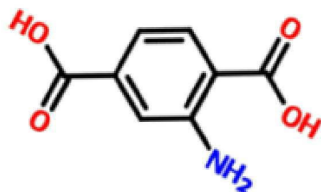
[화학식 2]



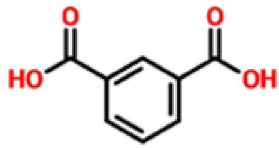
[화학식 3]



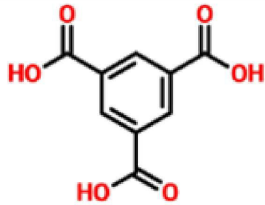
[화학식 4]



[화학식 5]



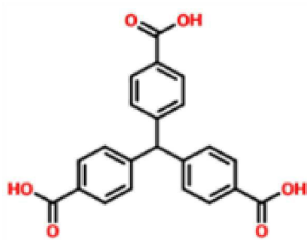
[화학식 6]



[화학식 7]



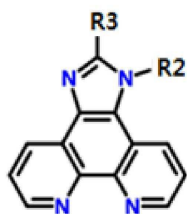
[화학식 8]



청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 L2는 하기 화학식 9 인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료의 제조방법.

[화학식 9]



상기 화학식 9에서 R2는 R2 및 R3는 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 비

치환된 C₆₋₆₀아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C₁₋₆₀헤테로고리기이다.

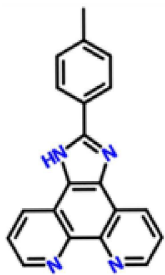
청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 화학식 9에서 R₂는 수소 또는 페닐기이고, R₃는 페닐기, 피리딜, 피리미디닐기, C₁₋₄알킬기, C₁₋₄알콕시기, 설폰산기 및 C₆₋₂₀아릴기 중에서 1 개 이상 선택되는 치환기로 치환되는 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료의 제조방법.

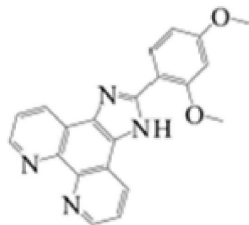
청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 L₂는 하기 화학식 10 내지 17로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광 재료의 제조방법.

[화학식 10]



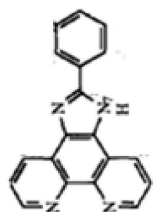
[화학식 11]



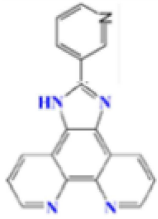
[화학식 12]



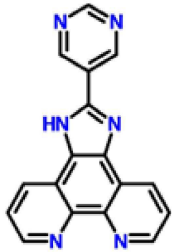
[화학식 13]



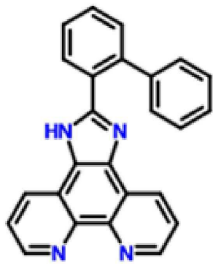
[화학식 14]



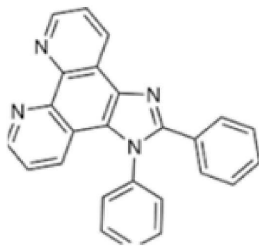
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 녹색 유무기 복합 발광재료 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 기존의 녹색 유무기 복합 발광재료보다 고휘도를 갖고 블루 영역에서 여기가 가능한 녹색 유무기 복합 발광재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 희토류 원소가 도핑된 무기화합물은 형광등, 디스플레이, 고체 레이저, 광통신용 증폭기와 같은 발광 소자로 광범위하게 응용할 수 있기 때문에 많은 관심을 끌고 있다. 모체 격자에 발광 센터로 희토류 원소를 주입하는 방법은 발광 소재의 광효율을 증가시키고 다양한 발광 파장을 제공하는 장점으로 발광 소자 분야에서 상당한 발전을 가져왔다. 특히, 희토류 원소는 4f 껍질의 특이한 전자 구조로 인하여 발생하는 고유의 전자, 자기,

광학적 특성을 나타내기 때문에 형광체의 활성제 물질로 응용 가능한 중요한 활성제 이온 중의 하나로 간주되고 있다. 특히, 녹색 발광의 경우에는 전이 금속인 망가니즈(Mn)와 테르븀(Tb) 원소가 최적의 활성제로 알려져 있다.

[0003] 유기 금속 배위 고분자는 다공성 유무기 혼성체로 고표면적과 분자/나노 크기의 세공을 갖고 있어 가스 저장, 흡착제, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 약물전달 물질, 촉매, 발광 재료 등 여러 분야에서 기술적으로 중요한 용도로 주목 받고 있다.

[0004] 이는 반응온도, 용매, 구조 조절 용도의 첨가제, pH등의 합성조건은 신규한 유기 금속 화합물과 그의 성질을 설계하는 데 결정적인 변수로 작용한다. 또한, 광범위한 주족, 전이금속, 희토류, 란탄족, 알칼리, 알칼리토금속 및 악티늄족 금속을 포함하는 대부분의 금속 양이온들은 다양한 유기 링커 분자들과 조합하여 새로운 구조의 골격을 형성할 수 있다. 이의 금속 유기 배위 고분자에서 금속이온과 유기 링커간의 적절한 조합에 따라 달라지는 배위환경과 결합 형태에 따른 다양한 기하학적 구조, 골격구조의 유연성에 따라 특성을 제어할 수 있다.

[0005] 하지만 이는 대부분 가스 저장 재료로 연구가 많이 되어 있고, 이를 이용한 발광 재료에 관한 연구가 많이 진행되지 않은 실정이다. 이에 따라 블루(Blue) 영역에서 여기하여 발광하고, 고휘도를 갖는 발광 재료의 유기 금속 배위 고분자를 이용하여 녹색 유무기 복합 발광재료에 대한 연구가 필요한 실정이다.

[0006] 논문 M. Mikami, J , Optical Materials, 25 (2012) 227 에는 녹색 형광체인 Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu²⁺ 화합물에 관하여 상기 녹색 형광체는 250~500nm의 넓은 파장 범위에서 여기 특성이 좋고 중심파장 525nm의 강한 발광 스펙트럼을 가지며 반가폭이 68nm로 좁은 산질화물계 형광체로서 기존의 녹색 실리케이트계 산화화물 형광체보다 우수한 열 안정성을 보이고, 색순도가 높음을 소개하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 고색 재현이 가능한 유무기 하이브리드 발광 재료로 Blue 영역에서 여기하여 발광하고, 좁은 반치폭의 발광 스펙트럼을 갖는 녹색 유무기 복합 발광재료를 개발하고자 수열반응(hydrothermal reaction)을 사용하여 유기 리간드 모체에 활성제 이온 Tb를 치환 하였고, 특히 이는 Blue 영역에서 여기가 가능한 녹색 유무기 복합 발광 재료 및 이의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 녹색 유무기 복합 발광 재료에 관한 것으로, 활성제로 Tb³⁺가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1로 표시되고 blue 영역에서 여기되어 발광하는, 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$

[0011] 상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물; 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물; 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,

[0012] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,

[0013] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,

[0014] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

[0015] x1은 $0.5 \leq x1 \leq 1.5$, X2는 $0.5 \leq x2 \leq 1$ 이며, x1과 x2는 $0 < x1+x2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, z는 1 내지 2 이며, n은 1 이상의 정수이다.

[0017] 또한, 본 발명은 녹색 무기 복합 발광재료의 제조방법에 관한 것으로 활성제로 Tb³⁺가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료의 제조방법을 제공한다.

- [0018] Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온, Al, La를 포함하는 3가 금속이온, 및 Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온, 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물, 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물, 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 선택되는 1종과, Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종을 칭량하는 단계;와,
- [0019] 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 극성 용매 또는 유기용매 에 넣고 균일하게 혼합하는 단계;와, 혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 얻는 단계; 를 포함하는 녹색 유무기 복합 발광재료의 제조방법을 제공한다.
- [0020] [화학식 1]
- [0021] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$
- [0022] 상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물; 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물; 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,
- [0023] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,
- [0024] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,
- [0025] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,
- [0026] $x1$ 은 $0.5 \leq x1 \leq 1.5$, $x2$ 는 $0.5 \leq x2 \leq 1$ 이며, $x1$ 과 $x2$ 는 $0 < x1+x2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, z 는 1 내지 2 이며, n 은 1 이상의 정수이다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 녹색 유무기 복합 발광재료는 유기 발광 리간드에 금속을 배워시킨 구조(-frameworks)로서 기존 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료보다 안정성이 우수하고, 무기 발광 재료보다 좁은 반치폭으로 재흡수가 발생하지 않으므로 우수한 휘도 특성을 갖으며, 특히 블루 영역에서 여기가 가능한 재료이다. 이는 반치폭이 20nm 이하로 좁고, 물질적으로 안정하여 무기 발광 재료 대체용으로 LED 디바이스 적용이 가능하며, 특히 블루 영역에서 여기될 수 있으므로, LED 용 발광 재료로 상당한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명 실시예 1의 PL 스펙트럼 그래프 및 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 2 는 본 발명 실시예 1의 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 3 은 본 발명 실시예 1의 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다
- 도 4 는 본 발명 실시예 2의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 5 는 본 발명 실시예 3의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 6 은 본 발명 실시예 4의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 7 은 본 발명 실시예 5의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 8 은 본 발명 실시예 6의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 9 는 본 발명 실시예 7의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 10 은 본 발명 실시예 8의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 11 은 본 발명 비교예 1의 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 상기와 같은 필요에 의하여 개발되었으며, 하기에서 구체적인 설명을 하는바 다음의 실시예는 단지

예시하기 위한 것으로 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0030] 형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 고유의 가시광선을 내는 물질이다. 형광체는 크게 유기형광체와 무기형광체로 나눌 수 있으며, 무기형광체는 모체와 활성제로 이루어져 있다.
- [0031] 무기형광체는 모체 조성에 따라 산화물계, 황화물계, 질화물계, 산질화물계 등으로 분류할 수 있다.
- [0032] 일반적인 형광체의 발광원리는 모체가 외부에너지를 흡수하여 활성이온에 전달하고 에너지를 받은 활성제이 전자가 기저상태에서 들뜬상태로 여기하게 된다. 여기된 전자는 들뜬상태의 최저준위로 비발광 천이 하다가 기저상태로 돌아오게 되는데, 이때 가시광선의 파장으로 에너지를 방출하게 된다.
- [0033] 모체는 활성제 주위의 결정장 대칭과 배열 등에 영향을 미쳐 발광 밴드의 모양과 위치를 결정하는데 중요한 요소이기도 하다.
- [0034] 따라서 똑같은 활성제(예를들어 Tb 3+)로 도핑되어 있더라도 모체의 O와 N 등의 조성이 다르면 형성된 여기발광 스펙트럼이 다르다.
- [0035] 이에 본 발명은 모체가 되는 주리간드, 보조리간드의 유기물과 무기 금속을 합성 하여 신규한 녹색 유무기 복합 발광 재료 및 그 제조방법을 제공한다.
- [0036] 본 발명에 따른 녹색 유무기 복합 발광재료는 유기 금속 배위 고분자의 발광재료로서 350 ~ 480 nm 범위의 블루 영역에서 여기되어 530 ~ 550 nm 발광 스펙트럼을 나타내며, 20nm 이하의 좁은 반치폭을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 구체적으로 본 발명에 따른 실시예에 의하면 본 발명의 녹색 형광체는 주리간드 및 보조리간드에 금속 및 활성제로 Tb3+ 가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 하기 화학식 1로 표시되고 blue 영역에서 여기되어 발광하는, 녹색 유무기 복합 발광 재료이다.
- [0038] [화학식 1]
- [0039] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$
- [0040] 상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물; 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물; 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,
- [0041] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,
- [0042] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,
- [0043] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,
- [0044] x_1 은 $0.5 \leq x_1 \leq 1.5$, x_2 는 $0.5 \leq x_2 \leq 1$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, z 는 1 내지 2 이며, n 은 1 이상의 정수이다.
- [0046] 상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온, Al, La를 포함하는 3가 금속이온, Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온, 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물 중에서 선택되는 적어도 하나 일 수 있다. 구체적으로는 Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 등 일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 A는 상기 금속이온의 산화물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 금속이온의 산화물은 ZnO, Y2O3, La2O3, MgO, Al2O3, ZrO2 등 일 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 A는 상기 1가 금속이온, 2가 금속이온, 3가 금속이온 및 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0049] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이다.

[0050] Tb화합물의 구체적인 예로는 ZnO:Tb , $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ 또는 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{xH}_2\text{O}$ 등이 있다.

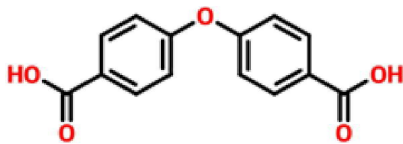
[0052] 상기 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{xH}_2\text{O}$ 는 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{6H}_2\text{O}$ 또는 $\text{TbCl}_3\text{6H}_2\text{O}$ 등이 사용될 수 있다.

[0053] 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.

[0054] Tb를 단독으로 사용하거나, Tb와 1종 이상의 상기 금속이온, 금속화합물, 금속염 또는 금속이온의 산화물과 합성할 수 있다.

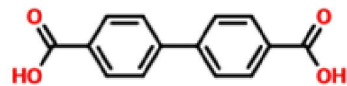
[0055] 상기 화학식 1의 L1은 카르복실산기를 적어도 두 개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고, 하기 화학식 2 내지 화학식 8 중 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0058] [화학식 2]



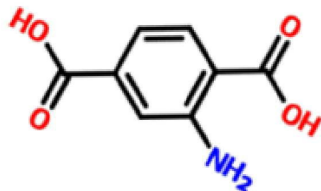
[0059]

[0060] [화학식 3]



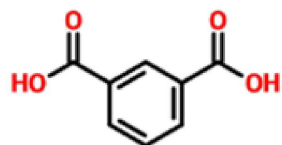
[0061]

[0062] [화학식 4]



[0063]

[0064] [화학식 5]



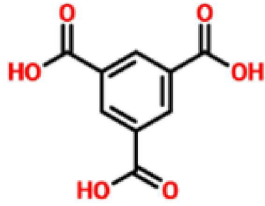
[0065]

[0067] [화학식 6]



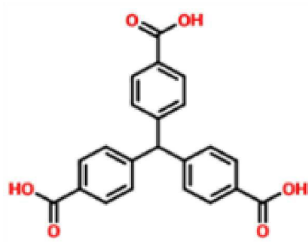
[0068]

[0069] [화학식 7]



[0070]

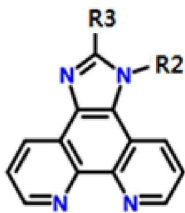
[0071] [화학식 8]



[0072]

[0074] 상기 화학식 1의 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체이며, 대표적으로 하기 화학식 9 로 표기될 수 있으며, 하기 화학식 10 내지 17인 것이 바람직하다.

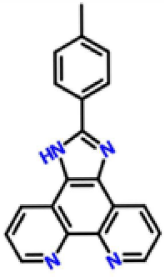
[0075] [화학식 9]



[0077]

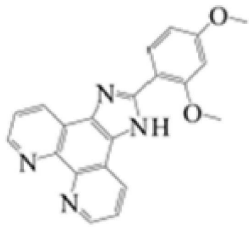
[0080] 상기 화학식 9에서 R2는 R2 및 R3는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알킬; C₁₋₆₀할로알킬; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알콕시; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C₃₋₆₀사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C₂₋₆₀알케닐; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C₁₋₆₀헤테로고리기이다.

[0084] [화학식 10]



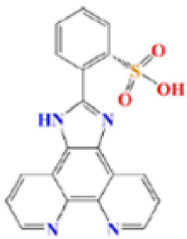
[0085]

[0086] [화학식 11]



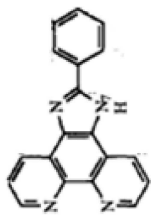
[0088]

[0091] [화학식 12]



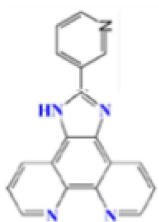
[0092]

[0093] [화학식 13]



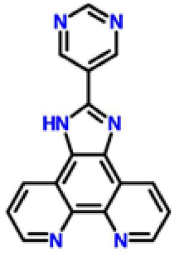
[0094]

[0095] [화학식 14]



[0096]

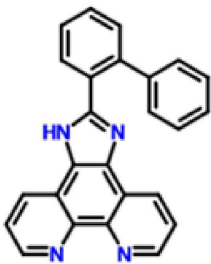
[0098] [화학식 15]



[0100]

[0103]

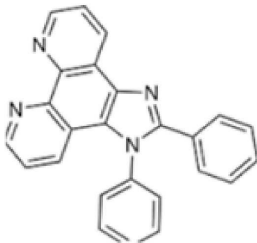
[화학식 16]



[0105]

[0109]

[화학식 17]



[0111]

[0115]

본 발명에서 x_1 은 $0.5 \leq x_1 \leq 1.5$, x_2 는 $0.5 \leq x_2 \leq 1$ 이며, x_1 과 x_2 는 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, z 는 1 내지 2 이며, n 은 1 이상의 정수로, 한정된 범위를 벗어나게 될 경우 합성이 제대로 되지 않거나 합성이 된다 하더라도 발광 및 휘도 특성이 좋지 못한 현상을 보인다.

[0116]

상기 1가 내지 4가 양이온 금속화합물 중에서 선택되는 1종과, Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종은 각각 0.01 내지 0.19 mol비, 0.1 내지 0.19 mol비, 0.01 ~ 0.6 mol비, 0.01 ~ 0.2 mol비로 칭량할 수 있다. 상기 칭량 범위내로 합성하는 것이 재료에 대한 경제적인 측면에서 유리하다.

- [0117] 칭량된 각각의 원료를 용매와 혼합하여, 90~210 ℃ 온도에서 합성할 수 있는데, 만약 90 ℃ 미만의 온도에서 합성할 경우 녹색 유무기 복합 발광 재료가 형성이 되지 않고, 210 ℃를 초과할 경우 녹색 유무기 복합 발광 재료의 휘도가 저하되는 현상을 보인다.
- [0119] 본 발명의 녹색 유무기 복합 발광재료의 제조방법은 다음과 같다.
- [0120] Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온, Al, La를 포함하는 3가 금속이온, 및 Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온, 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물, 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물, 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 선택되는 1종과, Tb 또는 Tb화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종을 칭량하는 단계와,
- [0121] 상기와 같이 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 물(H₂O), 에탄올, 메탄올 또는 DMF와 같은 극성 용매 또는 유기용매에 넣고 균일하게 혼합하는 단계와,
- [0122] 혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제조할 수 있다.
- [0123] [화학식 1]
- [0124] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$
- [0125] 상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물; 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물; 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,
- [0126] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,
- [0127] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,
- [0128] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,
- [0129] x1은 $0.5 \leq x1 \leq 1.5$, X2는 $0.5 \leq x2 \leq 1$ 이며, x1과 x2는 $0 < x1+x2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, z는 1 내지 2이며, n은 1 이상의 정수이다.
- [0131] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0132] [실시예 1]
- [0133] 0.5 mol의 Zn(NO₃)₂·6H₂O, 0.5mol의 Tb(NO₃)₃·6H₂O, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-(4-methylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 10)을 칭량하고, 칭량된 원료를 DMF(Dimethylformamide)에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 130 ℃ 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(2-(4-methylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 2과 같이 Blue 영역에서 발광 스펙트럼 및 도 3과 같은 여기 스펙트럼을 갖는다.
- [0135] [실시예 2]
- [0136] 1 mol의 Tb(NO₃)₃·6H₂O, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-(2,4-dimethoxyl phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 11)을 칭량하고, 칭량된 원료를 DMF에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 130 ℃ 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3 2-(2,4-dimethoxylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline]_n$ 를

제조하였다. 제조 결과 도 4와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0138] [실시예 3]

[0139] 1 mol의 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-(2-sulfonylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 12)을 칭량하고, 칭량된 원료를 D.I Water에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(2-(2-sulfonylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 5와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0141] [실시예 4]

[0142] 1 mol의 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 13)을 칭량하고, 칭량된 원료를 DMF에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 130 °C 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(2-phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 6와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0144] [실시예 5]

[0145] 1 mol의 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-pyridyl phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 14)을 칭량하고, 칭량된 원료를 DMF에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 130 °C 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(2-(2-pyridyl phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 7와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0147] [실시예 6]

[0148] 0.5 mol의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.5mol의 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-pyrimidyl phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 15)을 칭량하고, 칭량된 원료를 DMF에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(2-(2-pyrimidyl phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 8와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0150] [실시예 7]

[0151] 0.5 mol의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.5mol의 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1mol의 4,4' (benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-biphenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 16)을 칭량하고, 칭량된 원료를 DMF에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(2-biphenylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 9와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0153] [실시예 8]

[0154] 0.5 mol의 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.5mol의 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의

1,2-diphenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 DMF에 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 하기의 화학식 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(1,2-diphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 10와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

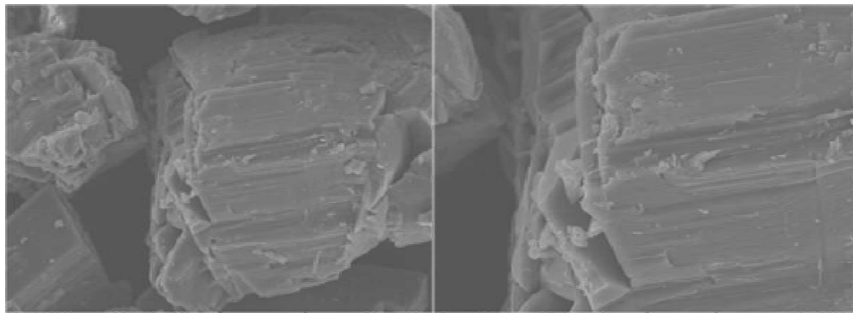
[0156] [비교예 1]

[0157] 220 °C 온도에서 합성한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다. 제조 결과 도 11과 같은 비교 스펙트럼을 갖는다.

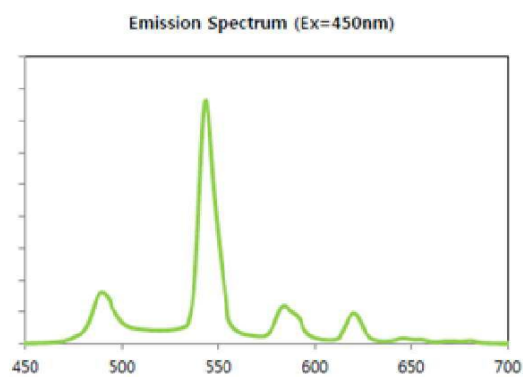
[0159] 이상에서 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

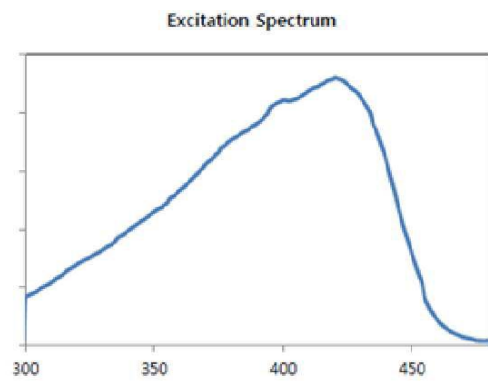
도면1



도면2

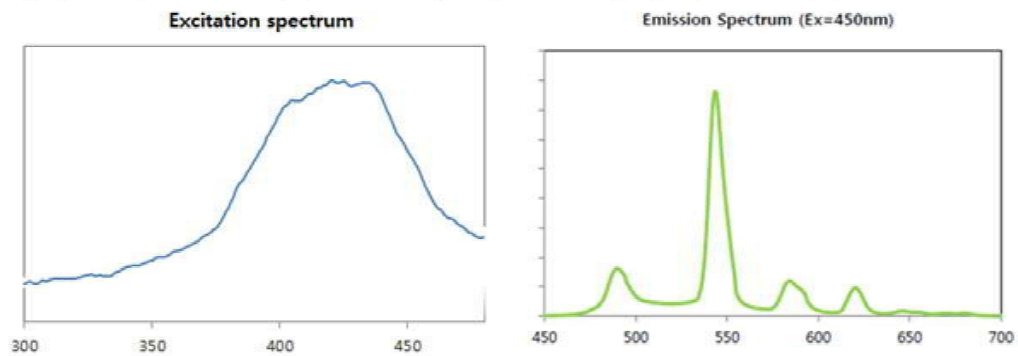


도면3



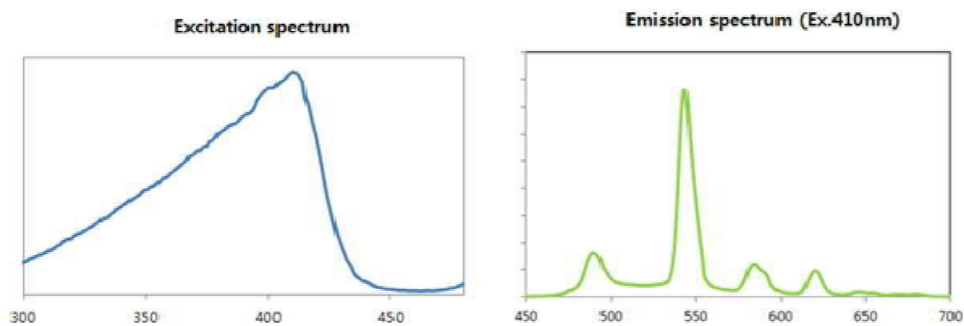
도면4

$[(Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3 2-(2,4-dimethoxy(phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$



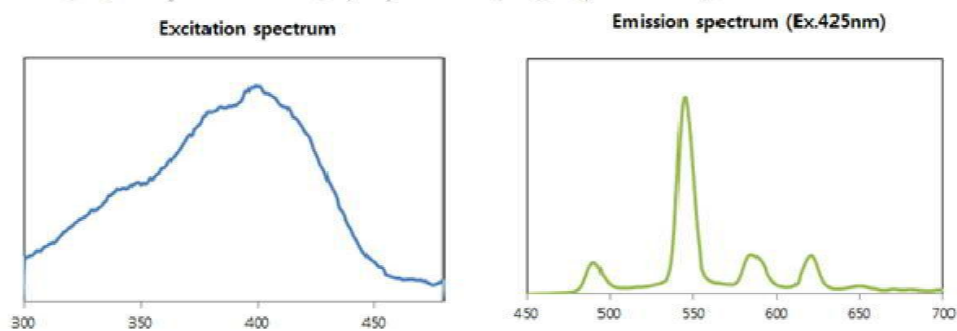
도면5

$[(Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3 2-(2-sulfonyl(phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$

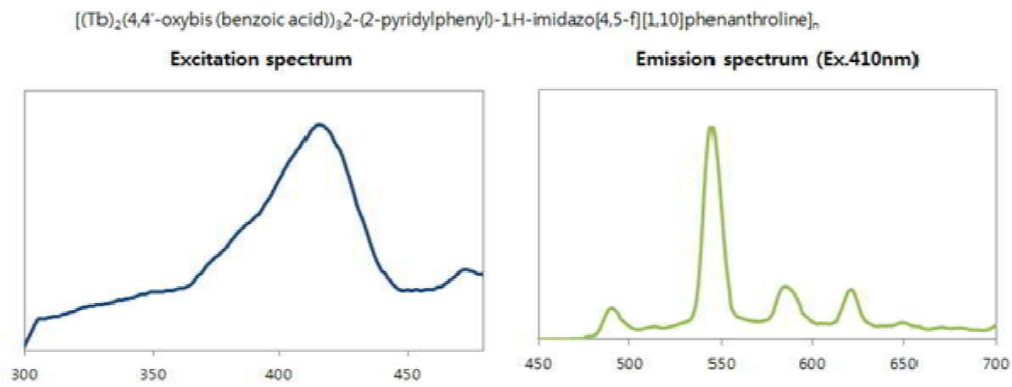


도면6

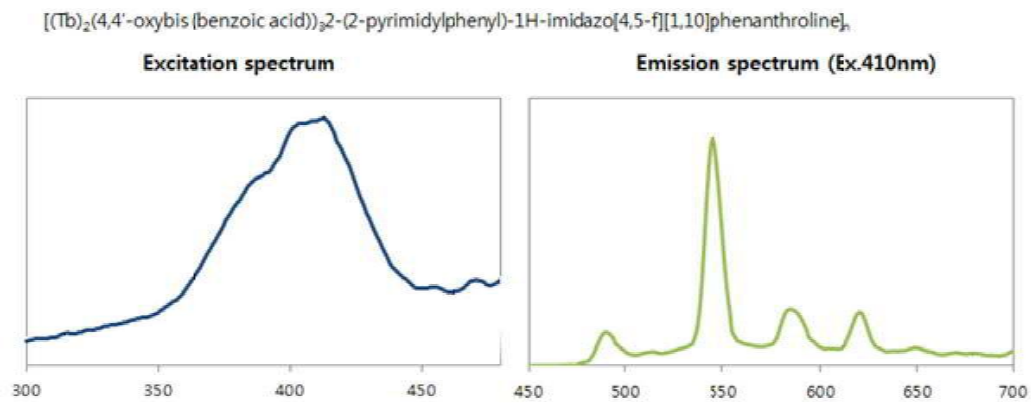
$[(Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3(2-phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$



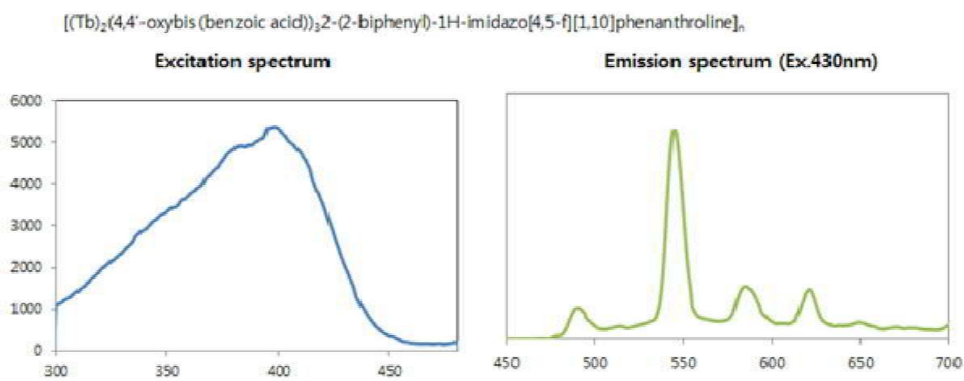
도면7



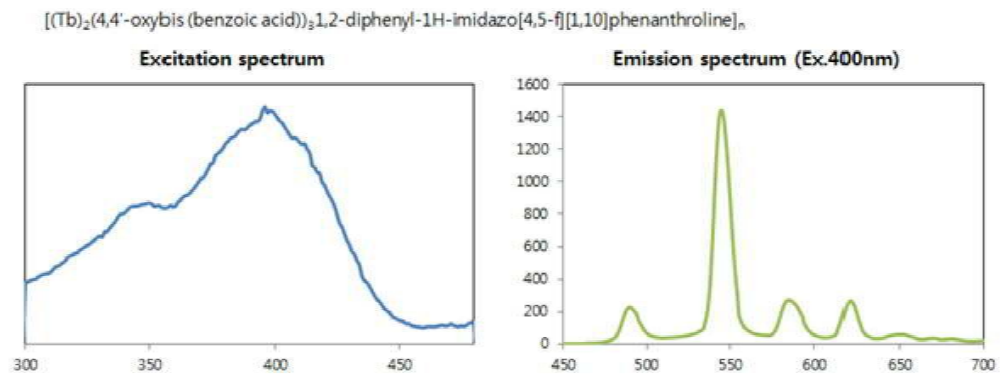
도면8



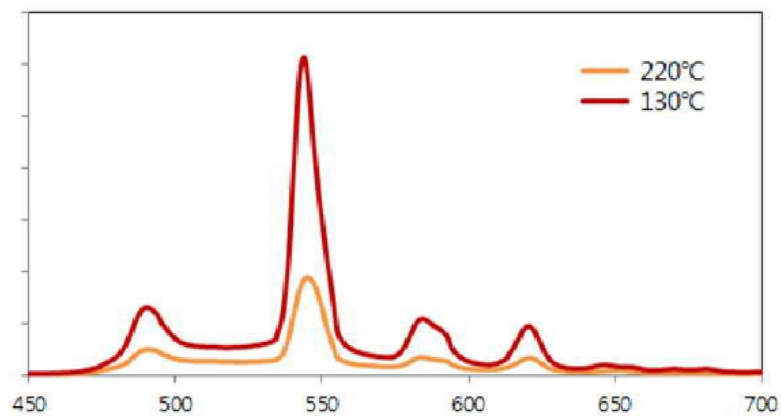
도면9



도면10



도면11



专利名称(译)	绿色有机/无机复合发光材料及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020180079606A	公开(公告)日	2018-07-11
申请号	KR1020160184306	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	GO DA HYEON 고다현 IM SEO YOUNG 임서영 KIM YOUNG SIC 김영식 RYU JEONG GON 류정곤		
发明人	고다현 임서영 김영식 류정곤		
IPC分类号	C09K11/00 C09K11/06 C09K11/77		
CPC分类号	C09K11/00 C09K11/06 C09K11/7743 C09K2211/1007 C09K2211/1044 C09K2211/1051 C09K2211/1048		
代理人(译)	Jocheolhyeon		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及通过在蓝色区域激发发光的绿色有机 - 无机混合发光材料及其制备方法，基于添加零Tb的结构，具有由以下化学式1表示的组成的绿色有机 - 无机混合发光材料。[化学式1] $[(Ax_1, Rex_2)(L_1)_y(L_2)]_n$ 其中A是包含Li, Na, K的一价金属离子;二价金属离子, 包括Mg, Ca, Sr, Ba和Zn;三价金属离子, 包括Al和La;四价金属离子, 包括Zr和Ti;含有上述1至4价金属离子中的任一种的化合物, 含有所述1至4价金属离子中的任何一种的氧化物, 并且式(1)中的Re是选自Tb和Tb化合物中的一种。在式(1)中, L1是具有至少两个羧基的芳族化合物 X1为 $0.5 \leq X_1 \leq 1.5$, x2为 $0.5 \leq X_2 \leq 1$, x1和x2为 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$, y为2或3, z为1至2, n为1或更大的整数。

