



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0079609
(43) 공개일자 2018년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01) H01L 33/26 (2010.01)

(52) CPC특허분류
C09K 11/00 (2013.01)
C09K 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0184319
(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 4 항

(54) 발명의 명칭 **녹색 유무기 복합 발광 재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치**

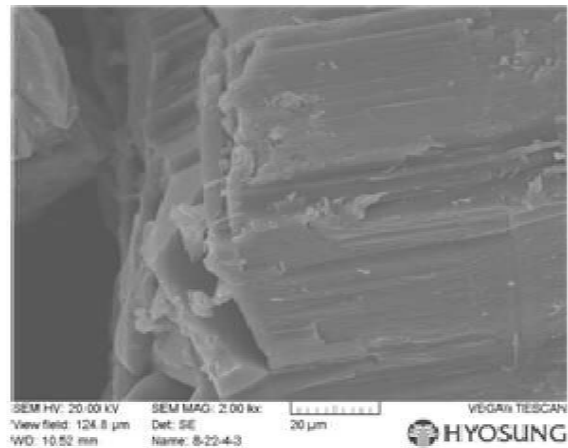
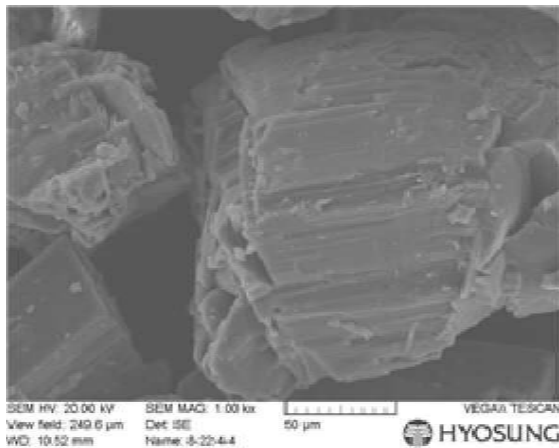
(57) 요약

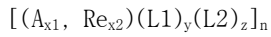
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고 블루영역에서 여기되어 발광하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것이다.

[화학식 1]

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1





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, z 는 1 내지 2 이며, n은 1 이상의 정수이다.

(52) CPC특허분류

C09K 11/7743 (2013.01)

H01L 33/26 (2013.01)

C09K 2211/1007 (2013.01)

C09K 2211/1074 (2013.01)

H01L 2924/12041 (2013.01)

H01L 2933/0041 (2013.01)

H01L 2933/0058 (2013.01)

(72) 발명자

김영식

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

류정곤

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

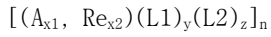
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고 blue 영역에서 여기되어 발광하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치.

[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,

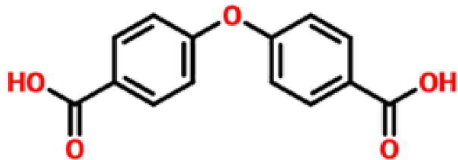
상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

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 2 이며, n은 1 이상의 정수이다.

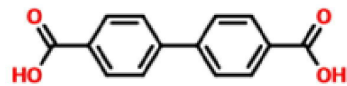
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 L1은 하기 화학식 2 내지 8 중 1종 이상인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치.

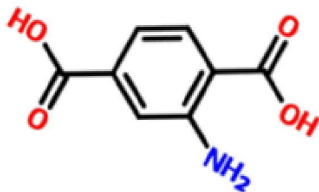
[화학식 2]



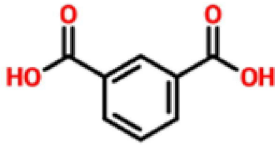
[화학식 3]



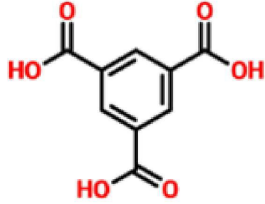
[화학식 4]



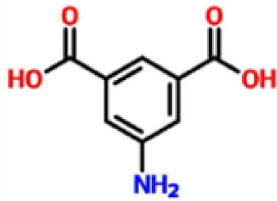
[화학식 5]



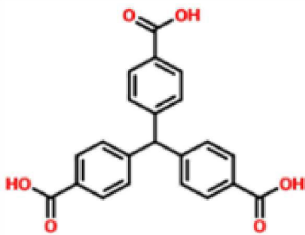
[화학식 6]



[화학식 7]



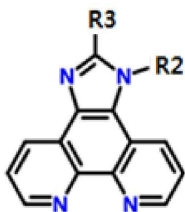
[화학식 8]



청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 L2는 하기 화학식 9 인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치.

[화학식 9]



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 비

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

청구항 4

제 1 항에 있어서, 화학식 1의 구성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광재료의 반치폭이 20nm 이하인 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고색재현이 가능한 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기 발광 리간드에 금속을 배위시킨 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 고색재현이 가능한 녹색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 발광다이오드(Light-Emitting Diode: LED)의 백라이트 유닛(Back Light Unit: BLU)에서 대표적인 블루(Blue) LED 패키지의 형광체 조합은 블루 LED에 녹색과 적색 형광체의 조합으로 표현된다.
- [0003] 색 재현율은 컬러 필터(Color Filter)를 통과한 청색, 녹색, 적색의 색 좌표로 결정되고 NTSC(National Television System Committee) 색 좌표의 면적대비 면적 백분율 값을 색 재현율이라 칭한다.
- [0004] 이러한 백라이트 유닛에서 색 재현율을 결정하는 중요한 요소 중 하나는 형광체 조합이다.
- [0005] 현재 일반적인 블루 LED 백라이트 유닛에는 블루 LED, LSN(황색 형광체), SCASN(질화물계 적색 형광체) 조합을 적용하고 있으나 색 재현율은 프리미엄급 디스플레이에 적용하는데는 한계가 있다.
- [0006] 종래 기술은 광 스펙트럼 분포상 녹색과 적색 사이의 구분이 모호하여 혼색되어 있었으며, 따라서 LCD 디스플레이를 구현했을 때 색 재현 특성이 좋지 못하다는 문제점이 있었다.
- [0007] 이를 해결하고자 반치폭(Half Bandwidth: 최대 발광 강도의 1/2의 강도를 가진 두 파장 사이의 간격- 반치폭이 적을수록 사람의 색감각과의 차이가 적다)이 30 nm를 갖는 좁은 반치폭의 녹색 및 적색 형광체로 색 재현율을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.
- [0008] 종래 녹색 형광체는 주로 실리케이트 형광체, 나이트라이드 형광체가 개발되고 있으나, 이는 20 nm 이하의 반치폭 구현에 어려움이 있고, 적용하기에 특허 등의 문제점이 있다.
- [0009] 또한 녹색 실리케이트 형광체로 구성되어 백색을 발광하는 LED 장치의 백라이트는 구동시, 휘도 및 좌표 변동이 심하여 구동 신뢰성 문제가 발생한다.
- [0010] 따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위해 새로운 발광 재료가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0527921호
- (특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1356962호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 기존 유기물에 금속을 배위시킨 폴리머의 일정 구조를 가진 발광 재료로서 블루 여기광에 대한 발광

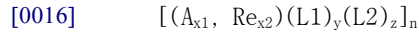
파장이 530~550 nm이며, 기존의 무기 형광체에 비해서 20 nm 이하의 반치폭과 고휘도를 갖는 고색재현이 가능한 적색 발광 재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0013] 이로써 종래에는 없는 물질로 장래에 다과장 이동을 통하여 프리미엄급 디스플레이를 생산할 수 있는 가능성을 발견하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고 blue 영역에서 여기되어 발광하는 녹색 유기 무기 복합 발광재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치를 과제 해결 수단으로 한다.

[0015] [화학식 1]



[0017] 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,

[0018] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,

[0019] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,

[0020] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

[0021] 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.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 고색재현이 가능한 적색 발광 재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치는 유기 발광 리간드에 금속을 배위시킨 구조(-frameworks)로서 기존 유기 발광 재료보다 안정성이 우수하고, 무기 발광 재료보다 반치폭이 좁으므로 재흡수가 발생하지 않아 휘도가 우수한 특성을 가진다.

[0024] 또한, 적은양의 희토류 금속인 Tb를 사용하여 합성 원가가 절감될 수 있는 효과가 있다. 이에 따라 고 색재현 및 고 연색성 구현이 가능하며 특히 프리미엄급 디스플레이의 재료로 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명 실시예 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 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 5 는 본 발명 실시예 3의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 6 은 본 발명 실시예 4의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 7 은 본 발명 실시예 5의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 8 은 본 발명 실시예 6의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 9 는 본 발명 실시예 7의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 10 은 본 발명 실시예 8의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 11 은 본 발명 실시예 9의 Blue LED 패키지 그래프를 나타낸 도면이다.

도 12는 종래 상업적으로 사용되는 β -SiAlON:Eu²⁺ 형광체 UV LED 패키지 그래프를 나타낸 도면이다.

도 13은 종래 적색 형광체와 본 발명의 녹색 발광 재료를 조합하여 나타낸 시뮬레이션이다.

도 14는 종래 적색 형광체와 본 발명의 새로운 녹색 발광 물질을 조합하여 실측치 기반 NTSC 시뮬레이션 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

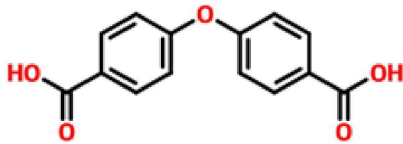
- [0026] 본 발명을 다음에서 상세하게 설명하기로 하며, 다음의 실시예는 단지 예시하기 위한 것으로 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 본 발명은 고색재현이 가능한 적색 발광 재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것이다.
- [0028] 먼저, 본 발명에 따른 디스플레이용 블루 LED 장치에 포함되는 녹색 유무기 복합 발광재료는 유기 금속 배위 고분자의 발광재료로서 350 ~ 480 nm 범위의 블루 영역에서 여기되어 530~550 nm 발광 파장을 나타내며, 20 nm 이하의 반치폭을 갖는다.
- [0029] 구체적으로, 상기 녹색 유무기 복합 발광 재료는 활성제로 Tb³⁺가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성은 다음과 같다.
- [0030] [화학식 1]
- [0031] [(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n
- [0032] 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,
- [0033] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,
- [0034] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,
- [0035] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,
- [0036] x1은 0.5≤x1≤1.5, x2는 0.5≤x2≤1이며, x1과 x2는 0<x1+x2≤2 이고, y는 2 또는 3이며, z는 1 내지 2 이며, n은 1 이상의 정수이다.
- [0038] 상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K, Rb 등의 1가 금속이온, Mg, Ca, Be, Sr, Ba, Ra 등의 2가 금속이온, Al, La, Ga, In, Y, Zr, Ti 등을 포함하는 3가 이상 금속이온 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0039] 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 Zn²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zr⁴⁺ 등 일 수 있다.
- [0040] 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.
- [0041] 또한, 상기 A는 상기 1가 금속이온, 2가 금속이온, 3가 금속이온 및 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0042] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이다.
- [0043] Tb화합물의 구체적인 예로는 ZnO:Tb, Y₂O₃:Tb 또는 Tb(NO₃)₃xH₂O 등이 있다.
- [0045] 상기 Tb(NO₃)₃xH₂O는 Tb(NO₃)₃6H₂O 또는 TbCl₃6H₂O 등이 사용될 수 있다.

[0046] 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.

[0047] Tb를 단독으로 사용하거나, Tb와 1종 이상의 상기 금속이온, 금속화합물, 금속염 또는 금속이온의 산화물과 합성할 수 있다.

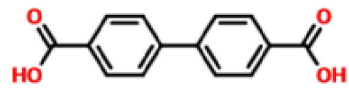
[0048] 상기 화학식 1의 L1은 카르복실기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이며, 하기 화학식 2 내지 화학식 8 중 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0050] [화학식 2]



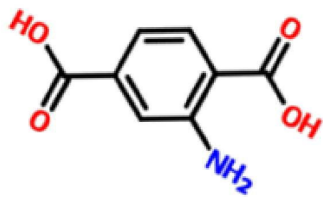
[0051]

[0052] [화학식 3]



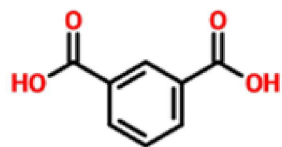
[0053]

[0054] [화학식 4]



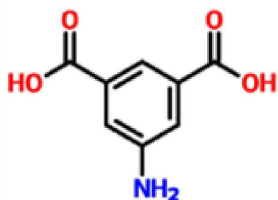
[0055]

[0056] [화학식 5]



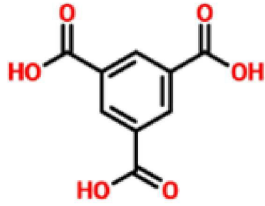
[0057]

[0059] [화학식 6]



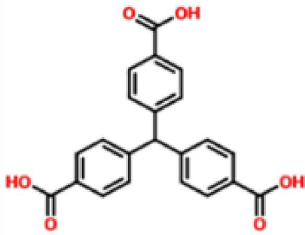
[0060]

[0061] [화학식 7]



[0062]

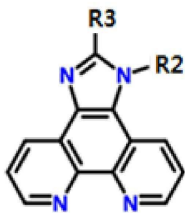
[0063] [화학식 8]



[0064]

[0066] 상기 화학식 1의 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체이며, 대표적으로 하기 화학식 9 로 표기될 수 있으며, 하기 화학식 10 내지 17인 것이 바람직하다.

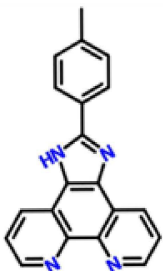
[0067] [화학식 9]



[0069]

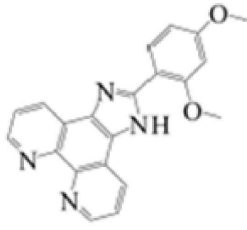
[0071] 상기 화학식 9에서 R2는 R2 및 R3는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알킬; C₁₋₆₀할로알킬; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알콕시; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C₃₋₆₀사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C₂₋₆₀알케닐; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C₁₋₆₀헤테로고리기이다.

[0072] [화학식 10]



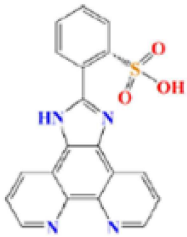
[0073]

[0074] [화학식 11]



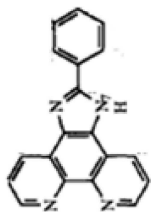
[0076]

[0078] [화학식 12]



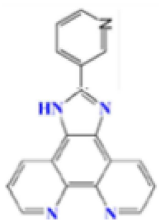
[0079]

[0080] [화학식 13]



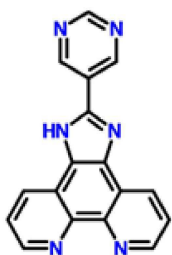
[0081]

[0082] [화학식 14]



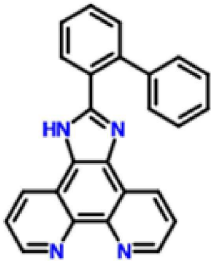
[0083]

[0085] [화학식 15]



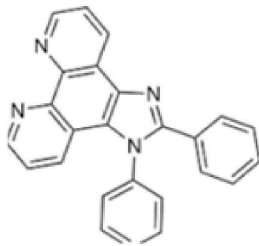
[0087]

[0089] [화학식 16]



[0091]

[0093] [화학식 17]



[0095]

[0097] 상기에서 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.

[0098] 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.

[0099] 칭량된 각각의 원료를 용매와 혼합하여, 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.

[0101] 상기 반응식 1과 같이, 본 발명의 녹색 유무기 복합 발광 재료는 A 부분에 양이온 금속을 도핑함으로써 기존의 금속-유기 골격체가 Re에 Tb만 도핑한 것과는 다르게 전자 이동의 효과 및 골격 구조의 결정성을 향상하여 LED 등에 사용하면 발광 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0102] LED 패키지는 실리콘계 수지 (OE6630A와 OE6630B를 1:4 비율로 섞은 것)에 종래 적색 형광체와 제조된 녹색 발광 재료를 합하여 총 5-10 중량 % 첨가 후 이를 호모게나이저에 넣어 균질화 시켜 봉지재 조성물을 제조하였다. 중량 %는 조합된 LED PKG 가 color filter를 통과하였을 경우 x, y 좌표가 (0.27, 0.24)를 만족하는 비율로 첨가하여 실측치 기반 NTSC 시뮬레이션 결과를 도시화 한다.

[0103] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0104] [실시예 1]

[0105] 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-(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 °C 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)]_n를 제조하였다. 제조 결과 도 2과 같이 Blue 영역에서 발광 스펙트럼 및 도 3과 같은 여기 스펙트럼을 갖는다.

[0106] [실시예 2]

[0107] 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 °C 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]_n를 제조하였다. 제조 결과 도 4와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0109] [실시예 3]

[0110] 1 mol의 Tb(NO₃)₃·6H₂O, 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)]_n를 제조하였다. 제조 결과 도 5와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0112] [실시예 4]

[0113] 1 mol의 Tb(NO₃)₃·6H₂O, 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)]_n를 제조하였다. 제조 결과 도 6와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0115] [실시예 5]

[0116] 1 mol의 Tb(NO₃)₃·6H₂O, 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))₃2-(2-pyridyl phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline]_n를 제조하였다. 제조 결과 도 7와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0118] [실시예 6]

[0119] 0.5 mol의 Zn(NO₃)₂·6H₂O, 0.5mol의 Tb(NO₃)₃·6H₂O, 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))₃2-(2-pyrimidyl phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline]_n를 제조하였다. 제조 결과 도 8와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0121] [실시예 7]

[0122] 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-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.

[0124] [실시에 8]

[0125] 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.

[0126] 상기 실시예 1-8 에 따라 제조된 녹색 유무기 복합 재료 5 wt%와 실리콘 봉지재(다우 社, OE6630A:OE6630B, 1:4의 비율)를 혼합한 후 450 nm Blue LED 칩(spec. 5630)에 45~50 mg을 도포한 후 150 °C, 2시간 정도를 유지하여 경화시켜 구동전류 60 mA, 구동전압 3 V로 측정하였다.

[0127] [실시에 9]

[0128] 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 녹색 유무기 복합 발광재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4' -oxybis(benzoic acid))_3(2-(4-methylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 를 Blue LED 칩을 이용하여 실장 평가를 한 결과 450 nm의 블루 영역에서 여기되어 LED 발광 재료로 사용이 가능하다.

[0129] 이와 같이 만들어진 녹색 유무기 복합 발광 재료를 5 wt%와 실리콘 봉지재(다우 社, OE6630A:OE6630B, 1:4의 비율)를 혼합한 후 450 nm Blue 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 11과 같다.

표 1

구동전압(V), 전류(mA)	3V, 60mA
CIE x	0.1553
CIE y	0.0822
Main peak (nm)	545nm

[0130]

[0132] [실시에 10]

[0133] 세라믹 기판의 리드프레임에 접착제를 도포하고, 상기 리드프레임에 날개의 LED 칩을 장착한 후에 전기적 연결이 되도록 금선의 본딩 와이어를 사용하여 부착하고, 실시예 1에서 얻은 녹색 발광재료 $[(Zn,Tb)_2(4,4' -oxybis(benzoic acid))_3(2-(4-methylphenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline)]_n$ 와 적색 형광체로서 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 가 첨가된 메틸계의 수지로된 봉지재를 피복하여 LED 패키지를 제조하였다.

[0134] 상기 방법으로 제조된 LED 패키지를 PCB 기판에 복수개 실장하여 LED 바를 제조하고, 상기 LED 바를 도광판에 설치하고, 통상적인 방법으로 광학시트, 확산 및 프리즘 시트, 보호 시트를 위치시킨 후에 인버터와 연결하여 BLU를 제조하였다.

[0135] [실시에 11]

[0136] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 2에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실

시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.

- [0137] [실시예 12]
- [0138] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 3에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [0139] [실시예 13]
- [0140] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 4에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [0141] [실시예 14]
- [0142] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 5에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [0143] [실시예 115]
- [0144] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 6에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [0145] [실시예 16]
- [0146] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 7에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [0147] [실시예 17]
- [0148] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 8에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [0150] [비교예 1]
- [0151] 상업적으로 사용되고 있는 β -SiAlON :Eu²⁺ 형광체는 시중에서 구입하여 사용하였으며, 이의 PKG 그래프는 도 12와 같이 넓은 반치폭(FWHM)을 갖는다.
- [0152] [비교예 2]
- [0153] 비교예 1에서 제조한 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 10과 동일하게 실시하여 블루 LED 백라이트 유닛을 제조하였다.
- [0154] [실험예]
- [0155] LED 패키지는 실리콘계 수지 (OE6630A와 OE6630B를 1:4 비율로 섞은 것)에 종래 적색 형광체와 제조된 녹색 발광 재료를 5-10 중량 % 첨가 후 이를 호모게나이저에 넣어 균질화 시켜 봉지재 조성물을 제조하였다. 중량 %는 조합된 LED PKG 가 color filter를 통과하였을 경우 x,y 좌표가 (0.27, 0.24)를 만족하는 비율로 첨가한다. 이와 같이 조합하여 실측치 기반 NTSC 시뮬레이션 결과 표 2와 도 14와 같다.

표 2

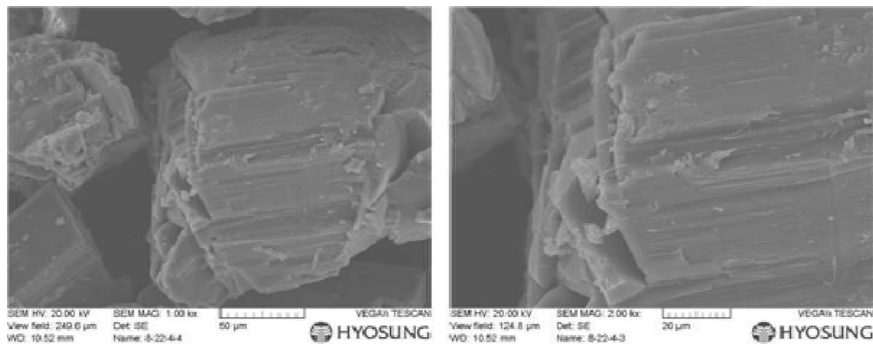
종래 적색 형광체+신규 녹색 발광 물질		
종래 적색 형광체 + 신규 녹색 발광 물질	C.I.E 1931	
	x	y
Red	0.6883	0.3106
Green	0.3409	0.5779
Blue	0.1637	0.0433
Red	0.6883	0.3106
Gamut(%)	73.7%	

[0156]

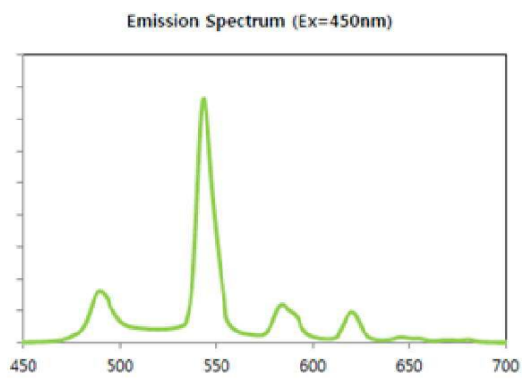
[0158] 이상에서 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

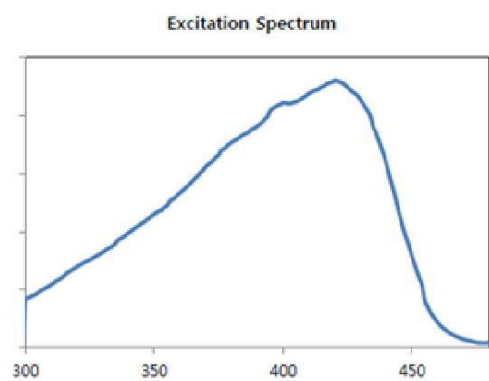
도면1



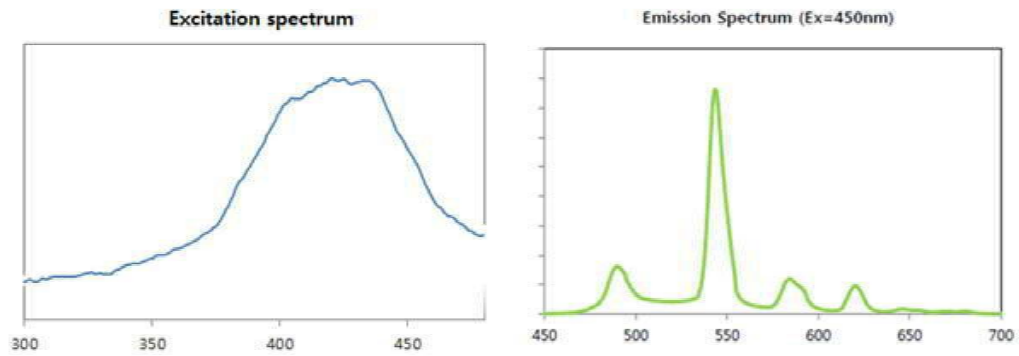
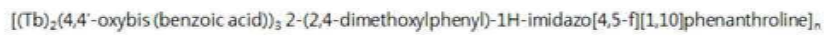
도면2



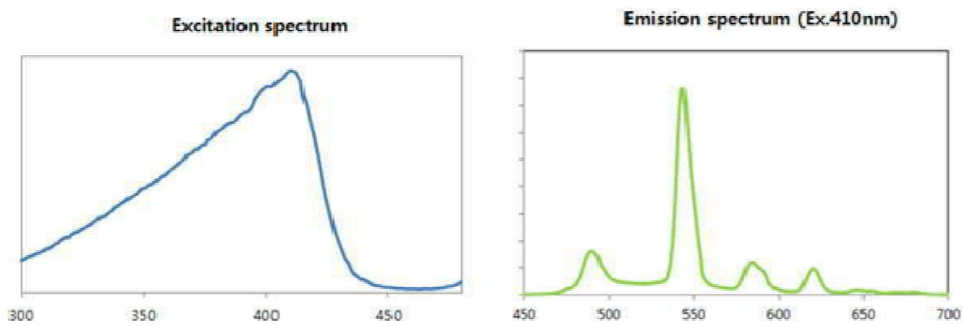
도면3



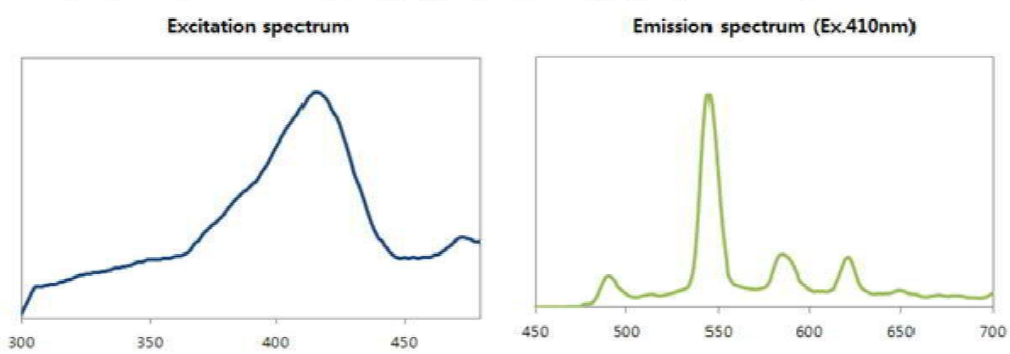
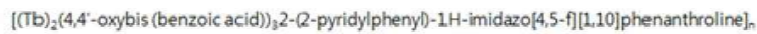
도면4



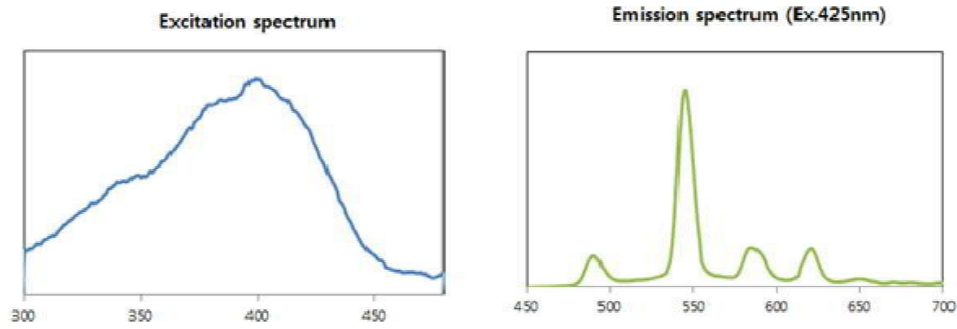
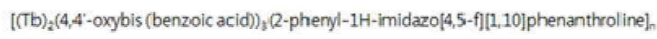
도면5



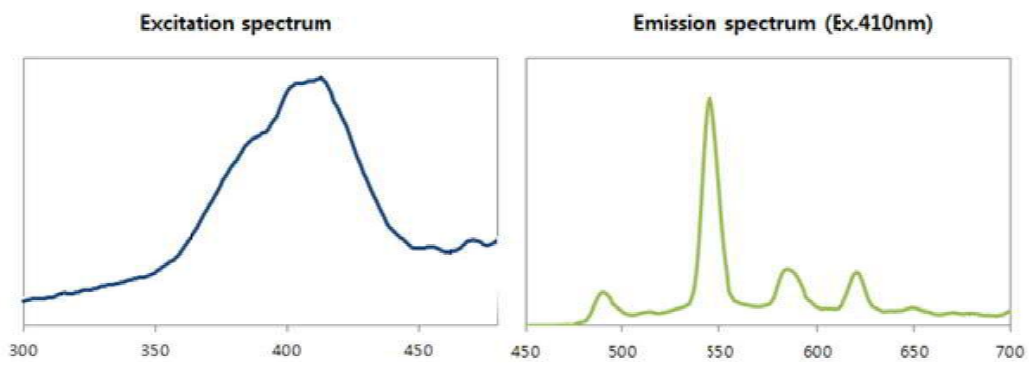
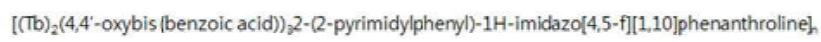
도면6



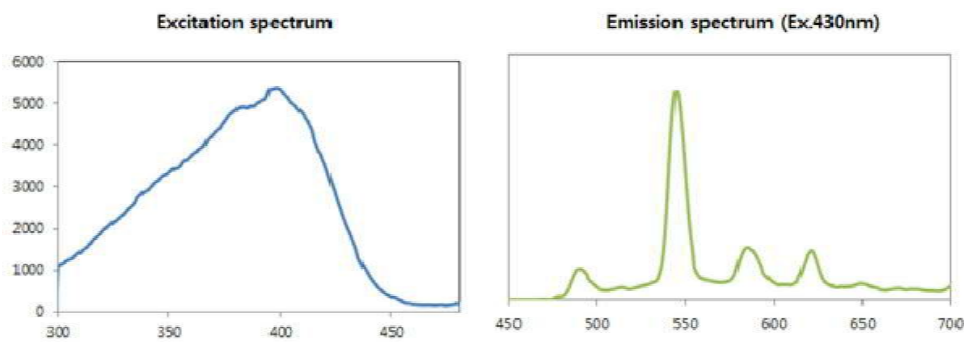
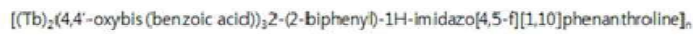
도면7



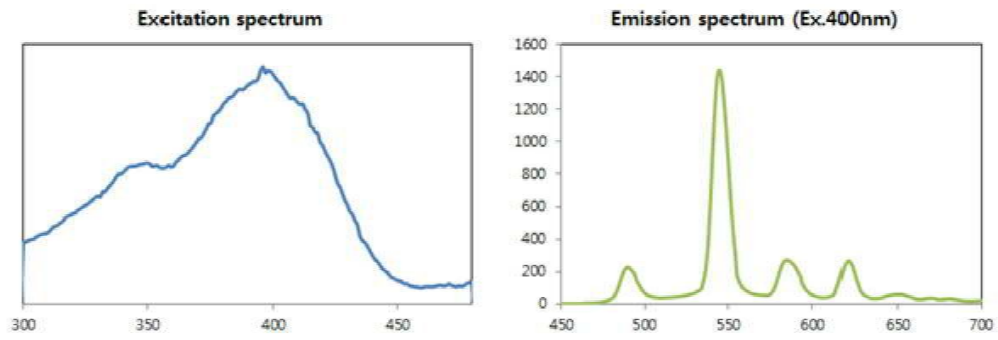
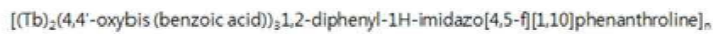
도면8



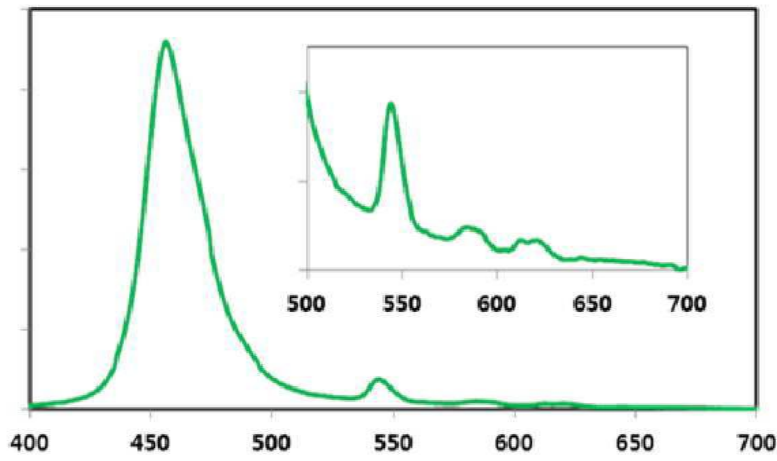
도면9



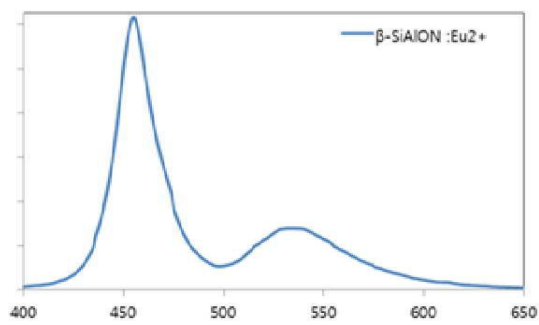
도면10



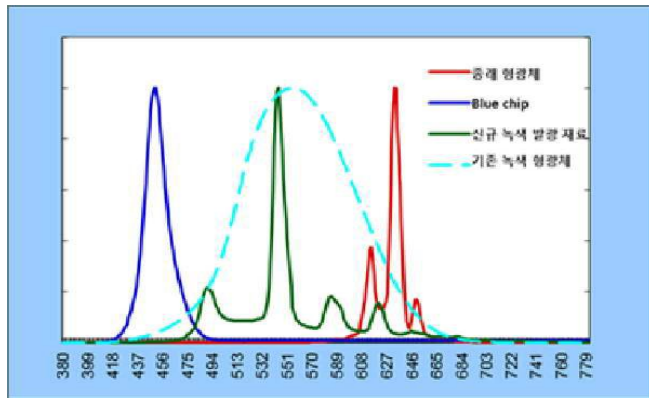
도면11



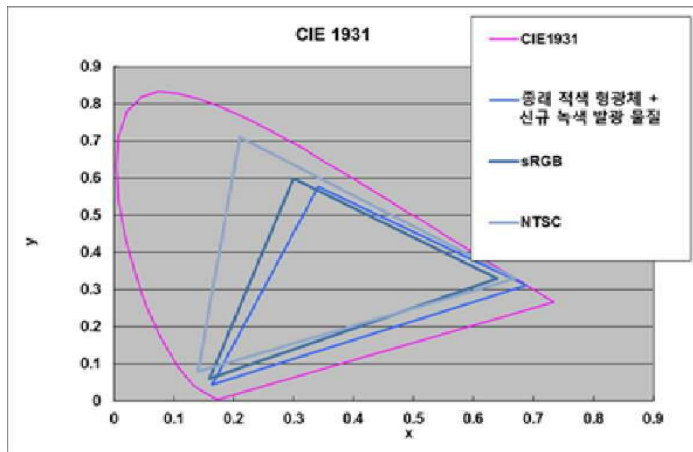
도면12



도면13



도면14



专利名称(译)	用于显示器的蓝色LED器件采用绿色有机 - 无机复合发光材料		
公开(公告)号	KR1020180079609A	公开(公告)日	2018-07-11
申请号	KR1020160184319	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 H01L33/26		
CPC分类号	C09K11/00 H01L33/26 C09K11/06 C09K11/7743 C09K2211/1007 C09K2211/1074 H01L2924/12041 H01L2933/0058 H01L2933/0041		
代理人(译)	Jocheolhyeon		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

显示蓝色发光二极管装置技术领域本发明涉及应用绿色有机和无机复合发光材料的显示蓝色发光二极管装置，所述绿色有机和无机复合发光材料如下化学式1所示并在蓝色区域被激发并辐射。[化学式1] [化学式1]中的 $(Ax_1, Rex_2)(L_1)_y(L_2)_z$ A是化学式1中的化学式1中的Re，在金属盐之间选择至少一个4是金属离子，1至4是金属离子的阳离子金属化合物，1至4是金属离子的氧化物，1至4是金属离子，包括3是金属离子，和Zr，和包括2的Ti是金属离子，Al和包括1的La是金属离子，Mg，Ca，Sr，Ba，包括Na的Zn和K是Tb或y在图2或3中，z 1至2，n是在Tb化合物之间选择的整数，其选自化学式1中L1具有羧基的芳族基团化合物至少2个在咪唑菲咯啉衍生物之间的化学式1之间选择一种并且其中它是一种。x1和x2超过1是0003c # x1 + x2 ≤ 2x10.5 ≤ x1 ≤ 1.5，x2是0.5 ≤ x2 ≤ 1是一种。

