

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0084661  
C09K 11/78 (2006.01) (43) 공개일자 2006년07월25일

(21) 출원번호 10-2005-0005437  
(22) 출원일자 2005년01월20일

(71) 출원인 학교법인 인제학원  
서울 중구 저동2가 85

(72) 발명자 이범중  
부산광역시 동래구 안락2동 15-26 현대아파트 102-1303  
김진운  
경남 김해시 어방동 577번지 어방화인아파트 204-1607  
김희상  
부산광역시 서구 동대신동 3가 63번지 3통 2반  
김원삼  
경남 마산시 합포구 진동면 신기리 440

(74) 대리인 류명현  
우광제

심사청구 : 있음

(54) 무기화합물인 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질제조방법 및 그 형광물질

요약

본 발명은 발광다이오드의 발광층에 사용되는 Eu-POM을 이용한 형광물질에 관한 것으로 특히, POM을 전기발광 형광체로 이용할 수 있도록 란타넘속 및 전이금속을 도입하고 짝이온의 교환을 통하여 우수한 발광성을 가진 Eu-POM을 구성하고, 이 Eu-POM( $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  : 이하 Eu-POM이라 한다) 을 이용하여 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  : 이하 Eu-POM/DDTA이라 한다]를 생산하여 상기 Eu-POM과 Eu-POM/DDTA를 발광다이오드의 발광층에서 사용하는 형광물질로 사용하기 위한 무기화합물인 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질 제조방법 및 그 형광물질이다.

또한 극히 종래 제안적으로 사용되어 온 붉은색의 발광 금속착체에, 다른 새로운 형광물질을 통해서도 보다 낮은 효과를 가져 올 수 있음을 증명한 활용도 높은 발명이다.

더불어 본 발명에 의한 형광물질을 통해 OLED소자를 제작하면, 그 색도면에서 선명하고, 안정되며, 수명이 긴 장점을 가진다.

색인어

OLED, 형광물질, 리간드, 전기적특성 등

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광다이오드의 발광층에 사용되는 Eu-POM을 이용한 형광물질에 관한 것으로 특히, POM을 전기발광 형광체로 이용할 수 있도록 란타넘속 및 전이금속을 도입하고 짝이온의 교환을 통하여 우수한 발광성을 가진 Eu-POM을 구성하고, 이 Eu-POM( $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  : 이하 Eu-POM이라 한다) 을 이용하여 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  : 이하 Eu-POM/DDTA이라 한다]를 생산하여 상기 Eu-POM과 Eu-POM/DDTA를 발광다이오드의 발광층에서 사용하는 형광물질로 사용하기 위한 무기화합물인 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질 제조방법 및 그 형광물질이다.

일반적으로 유기발광다이오드(OLED)는 유기물 박막에 음극과 양극을 통하여 주입된 전자(electron)와 정공(hole)이 재결합(Recombination)하여 여기자(Excitation)을 형성하고, 형성된 여기자로부터의 에너지에 의해 특정한 파장의 빛이 발생되는 소자로, 구동 방법은 크게 수동형 matrix (PM) 및 능동형 matrix (AM) 둘로 나눌 수 있다.

그럼 여기서 본 발명을 보다 명확하게 설명하기 위해 종래 일반적으로 사용되어온 유기발광다이오드(OLED)를 상세히 설명한다.

지금까지의 음극선관(Cathode lay tube: CRT)은 중량, 장치 공간, 소비전력 등이 크다는 본질적인 문제점을 안고 있기에, 경박단소의 특징을 갖는 평판 디스플레이(Flat Pannel Display: FPD) 장치가 CRT로서는 해결하기 어려운 문제들을 해결할 수 있는 대안으로 대두되고 있다.

그 중 액정표시장치(Liquid Crystal Display LCD)는 가볍고 전력소모가 적은 장점이 있어 평판 디스플레이로서 현재 가장 많이 사용되고 있으며 앞으로도 상당기간 수요 측면에서 강세를 유지 할 것으로 예측된다.

그러나 LCD는 자체 발광 소자가 아니라 수광 소자이며 공정의 복잡성, 응답속도, 밝기, 대조비(Contrasrt), 시야각, 그리고 대면적화 등에 기술적 한계가 있기 때문에 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 평판디스플레이를 개발하려는 노력이 활발하게 전개되고 있다.

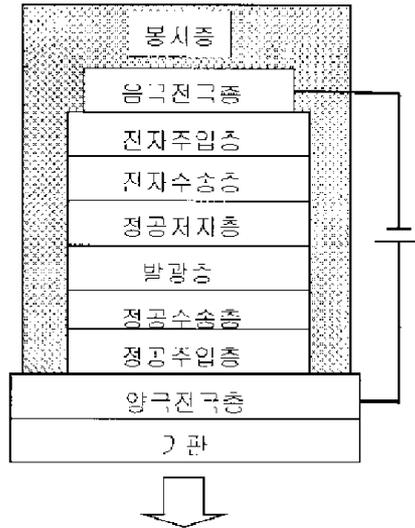
그래서 도출된 새로운 평판 디스플레이가 바로 유기발광다이오드인 것이다.

### I. 유기발광다이오드(Organic Light-Emitting Diode; OLED)의 개요

#### 1. OLED의 구조

OLED는 투명 기판 위에 형성된 양극 위에 정공 주입층, 전공수송층, 발광층, 전자수송층, 전자주입층, 음극을 순차적으로 형성하여 만든 샌드위치 구조로 되어있다.

단일층 또는 이중층 구조만으로도 빛을 생성시킬 수 있으나 발광효율, 밝기 그리고 안정성 때문에 하기 [그림1]에서 처럼 다층구조가 가장 바람직하다.



[그림 1]. OLED의 일반적인 구조

즉, OLED는 일반적으로 기판위에, 양극, 양극전극층, 정공주입층, 발광층, 정공저지층, 전자수송층, 전자주입층 및 음극전극층을 순차적으로 구성하고 그 들을 덮는 봉지층으로 되어 있다.

## 2. OLED의 발광 메카니즘

무기물을 사용한 "전기발광"은 전기장이 어떤 형광체에 적용될 때 광이 방출하는 현상을 말하며, 여기서 형광체는 일반적으로 반도체 물질이다.

OLED는 실제 전기발광과 전하 주입 전기발광의 두 형태로 구분할 수 있다.

전자인 전기발광에서는, 전압이 두 전극 사이에 직접적이거나 간접적으로 적용될 때 발광 현상이 발생된다.

또한 후자인 전하 주입 전기발광에서는, 전극으로부터 주입된 운반자(Carrier)들에 의해 단결정 반도체 내의 p-n접합(Junction)으로 전기장이 적용될 때 빛이 방출하게 된다.

이때 그 발광의 세기는 인가전압이 증가함에 따라 증가하게 된다.

그리고 일함수가 높은 금속은 정공 주입 전극으로, 낮은 것은 전자 주입 전극으로 주로 쓰인다.

상기 전극은 발광된 빛이 소자 밖으로 나오게 하기 위하여 기판과 기판 방향 전극이 발광 과장영역에서 흡수가 거의 없는 투명한 것을 사용하는데, 그 중 일함수가 큰 인듐주석산화물(indium-tin-oxide: ITO)이 정공 주입 전극으로 많이 쓰인다.

이 ITO가 입혀진 유리 혹은 플라스틱 기판 위에 유기물과 일함수가 낮은 금속을 각각 진공 증착하는 방법으로 소자가 만들어진다.

그리고 상기 일함수가 낮은 금속으로는 알루미늄 (Al), 마그네슘 (Mg), 인듐 (In), 칼슘 (Ca) 등의 금속 혹은 그들의 합금이 주로 많이 쓰인다.

한편, 이와 같은 과정으로 제작된 소자는 다음의 몇 단계를 거쳐 발광을 일으키게 되는데, 그를 상세히 살펴본다.

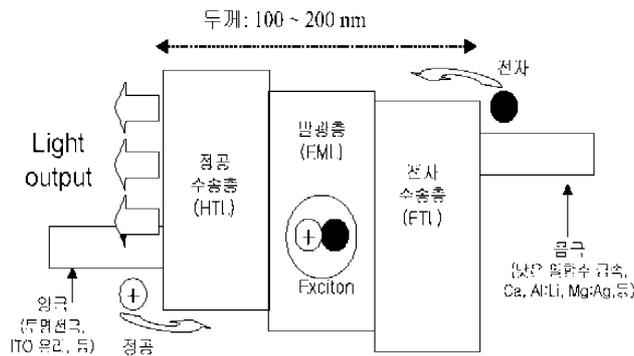
**첫째, 전하 캐리어 주입 (Charge carrier injection) 단계 :** 일함수가 높은 전극을 양극으로 하고, 일함수가 낮은 전극을 음극으로 하여 순방향 바이어스(Forward bias)를 소자에 가함으로써 전자와 정공을 발광층 (Emitting layer)에 주입한다.

**둘째, 전하 캐리어 이동 (Charge carrier transport) 단계 :** 전극에서 유기물로 전자와 정공이 주입될 때 무기물 반도체에서와 마찬가지로 전자는 음극에서 "전도대" (Conduction band)로, 정공은 양극에서 "전자대"(Balance band)로 주입되며, 주입된 전자와 정공이 발광층 내에서 전자-격자 상호작용(Electron-latticed interaction)으로 각각 음성 및 양성 폴라론 (Polaron)을 생성한다.

이때 생성된 폴라론들은 유기물에 가해진 전기장 하에서 분자의 사슬을 따라 반대 전극으로 이동된다.

**셋째, 여기자 생성 단계 :** 생성된 폴라론이 발광체내의 어느 한 부분에서 만나 재결합하여 일중항 폴라론 여기자 (Singlet polaron excitation)를 형성하게 된다.

**넷째, 발광 단계 :** 이들 여기자가 발광소멸 하게 되면 폴라론과 익사이톤 의 에너지 갭에 해당하는 빛이 발생하는 것이다.



[그림2] 유기발광다이오드의 발광 메카니즘

### 3. OLED용 유기반도체 재료

#### 가. 전공주입층용 유기 단분자 재료

전공주입 재료는 양극으로부터 정공 주입을 용이하게 해주어 궁극적으로 소자의 power efficiency를 개선시키며 device의 수명을 증가시키는 재료이다.

전공주입 장벽을 낮추기 위해서는 양극인 ITO와 이온화 에너지 (Ionization potential)가 비슷하고 ITO와의 계면접착력이 높아야 하며, 외부 양자효율을 높이기 위해서는 가시광선 영역에서의 흡수가 없어야 한다.

널리 사용되는 프탈로시아닌 구리 (CuPc: Copper Phthalocyanine)는 열 및 산화안정성은 높으나 청색 및 적색 영역에서의 흡수가 있기 때문에 풀칼라 디스플레이 제작의 경우 문제점이 되고 있다.

따라서 청색 영역에서 흡수가 없는 starburst형의 아민류가 최근 많이 사용되고 있다.

그 중에서 TCTA, p-DPA-TDAB, m-MTDAPB, 1-TNATA, 2-TNATA등은 유리전이온도가 약 100도씨 이상으로서 안정한 물질로 평가된다.

#### 나. 전공수송층용 유기 단분자 재료

정공수송 재료는 정공을 쉽게 운반시킬 뿐만 아니라 전자를 발광영역에 속박함으로써 여기자 형성 확률을 높여주는 재료로 정공 이동도가 빨라야 하며, 발광층과 접하여 계면을 형성하기 때문에 정공수송층-발광층 계면 여기자의 발생을 억제하기 위해서 이온화 에너지가 정공주입층과 발광층 사이의 적절한 값을 가지는 것이 바람직하다.

또한 발광층에서 이동되어 오는 전자를 적절히 제어하는 능력이 필요하다.

초기의 정공수송층용 물질로는 TPD가 흔히 사용되었으나 60도씨 이상에서 불안정하기 때문에 95도씨 까지 안정한 NPD 계열 또는 정공이 주입되었을 때 생성되는 양이온 라디칼을 안정화될 수 있는 방향족 아민이 많이 사용되고 있으며 지금까지의 연구개발 방향은 가장 중요한 특성인 유리전이 온도를 증가시키는 방향으로 전개되어 왔다.

특히 예를 들면, arylene diamine 유도체, starburst형 화합물, spirorl를 갖는 biphenyl diamine 유도체, 사다리형 화합물 등을 들 수 있다.

**다. 전자수송층용 유기 단분자 재료**

전자수송 재료는 음극으로부터 전자가 주입되었을 때 생성되는 음이온 라디칼을 안정화할 수 있는 전자 당김체를 보유하고 있는 화합물이나 전자를 잘 수용할 수 있는 금속화합물이 주로 사용된다.

금속화합물의 경우 상대적으로 전자 이동도가 우수하므로 많이 사용되고 있으며 그 중에서도 가장 많이 알려진 것이 안정성이 우수하고 전자친화도가 큰 Alq<sub>3</sub>를 들 수 있다.

그러나 Alq<sub>3</sub>는 다른층으로의 이동이 문제가 되므로 다른 목적과 병행하여 음극과의 사이에 전자 주입층 또는 절연층을, 발광층과의 사이에 정공 속박층을 두는 경우도 있다.

전자수송 재료 중에서 전자 당김체를 갖는 재료들의 경우 이런 기능을 동시에 갖고 있는 재료들로 PBD등이 있다.

**라. 전자주입층용 유기 단분자 재료**

전자주입층용 유기 단분자 물질은 특별히 없으나 주로 전자전달층용 단분자 물질과 음극용 금속을 혼합하여 사용하는 방법과 LiF 등과 같은 무기물을 주로 사용하고 있다.

**마. 발광 재료( 본 발명이 제안하는 발광재료 즉, 형광물질을 말함 )**

일반적으로 발광 재료는 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색만 있으면 우리가 원하는 거의 모든 색을 발현할 수 있으나 빛을 혼합하는 경우 흰색에 가까워져 색도가 떨어지는 경우가 있으므로 완벽한 풀칼라 구현을 위해서는 노란색과 주황색을 구비하는 것이 좋다.

또한 발광재료로 한 물질만을 적용하는 경우 색순도와 발광 효율이 떨어지는 단점이 있으므로 host의 발광 스펙트럼과 dopant의 흡수 스펙트럼이 일치하는 host/dopant계를 이용하여 dopant 단독으로 사용하였을 때 보다 색순도와 발광 효율을 증가시키는 경우도 많이 보고 되고 있다.

최근 삼중항 여기 상태가 발광 감쇄를 일으키는 고효율 인광 재료의 개발도 활발하다.

그럼 여기서 이 종래의 녹색, 청색, 적색의 발광재료를 순차적으로 살펴본다.

**(1) 녹색 발광 재료**

현재 사용되고 있는 전기발광재료 중 가장 먼저 개발된 재료로 실용화에 충분한 발광특성을 나타내고 있는 재료가 녹색 발광 재료인 Alq<sub>3</sub>이다.

Alq<sub>3</sub>는 1987년 Kodak에서 발표한 재료로 발광특성은 최대효율이 15cd/m<sup>2</sup>이상이며 이들 유도체중 4-위치에 methyl이 치환된 modified Alq<sub>3</sub>(4-MAlq<sub>3</sub>)가 가장 발광효율이 높은 것으로 알려져 있다.

이외에도 Alq<sub>3</sub>에 doping해서 사용하는 C-545T로 알려진 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-H,5H,11H-

[1]benzo-pyrano[6,7,8-ij]quinolizin-11-one과 그 유도체들과 quinacridone 유도체들이 알려져 있다.

## (2) 청색 발광 재료

청색 발광 재료로서는 Idemitsu의 디스트릴 화합물이다.

알려진 구조로는 DPVBi가 있으나 modified-DPVBi계 화합물이 발광 특성이 더 좋은 것으로 알려져 있다.

디스트릴 화합물을 host로 아민이 치환된 디스트릴아릴 화합물을 guest로 한 host/guest계 소자의 경우 발광 효율이 6ml/w이고 발광 수명이 30000h 이상이나 시간에 따라 색 순도가 급격히 떨어져 full color 디스플레이에 적용했을 경우 수명이 불과 수 천 시간에 불과하다.

그리고 이러한 유기 청색 발광 재료는 색순도 및 효율의 장기적 열 안정성에 문제가 있어 실용화에 충분한 수명을 갖지 못하는 단점이 있어 연구 개발이 시급한 부분이다.

## (3) 적색 발광 재료

적색 발광 재료는 본질적으로 낮은 발광 효율, 고농도 시 확장된 파이전자를 통한 분자간 상호 작용에 의한 발광감쇄(quenching)효과, 넓은 발광대 영역으로 인한 색 순도의 저하 등의 단점을 갖고 있어 불과 2~3년 전까지만 해도 full color OLED의 실용화에 가장 큰 문제점으로 지적되어 왔다.

또 낮은 발광 효율, 분자간 상호 작용에 의한 발광 감쇄 효과 및 색 순도의 저하 등의 문제점을 갖고 있어 단독으로 사용되기보다는 host 물질에서부터 dopant인 적색 발광 물질로의 에너지 전이를 이용함으로써 효율과 색 순도를 개선하는 방법이 사용되어지고 있다.

그러나 host/dopant에 의한 발광소자의 경우 host에 의한 발광과 높은 전압 시 적색 발광재료에서의 트래핑(Trapping)효과 등의 증가 등의 문제점을 갖고 있다.

## 4. OLED의 수명

유기전기발광소자의 수명은 무기물을 주로 다루는 물리학자들 및 전기전자공학자들에 의해서 유기물이라는 이유로 초기부터 논란의 대상이 되어왔다.

그러나 지금은 이미 일부가 상품화된 상태이며 지속적으로 장수명화 기술이 발전하고 있다.

따라서 아래에서는, 유기전기발광소자의 수명에 영향을 미치는 내부 및 외부 원인, 그리고 결론적으로 해결방법을 간단히 요약하였다.

### 가. 열화의 내부원인

가장 주요한 원인은 유기물질의 전기·화학적 불안정성에 의한 여기 상태에서의 반응 및 열화이다.

유기전기발광소자는 음극 및 양극에서 전자와 정공이 끊임없이 주입되어 박막상태의 유기물질을 1초에 약 10억번 이상 들뜨게 만든 후 빛을 생성시키는 원리로 동작되기에 그렇다.

### 나. 열화의 외부원인

유기전기발광소자 대부분은 구동전압, 휘도, 그리고 효율을 최적화하기 위해서 리튬 등과 같은 수분에 민감한 금속을 소량 함유한 합금을 사용한다.

또한 사용하는 유기물질 대부분이 파이전자(Phi Electron)를 가지고 있기 때문에 정도에 따라 다르지만 물분자와 상호작용을 하게 된다.

따라서 공기 중의 수분 또는 이미 기관 등에 부착된 수분은 소자를 구동하지 않고 단순히 보관만 할 경우에도 서서히 전극 및 유기 박막을 공격하여 흑점(Dark Spot)을 만드는 문제점이 있다.

## 다. 결론

따라서 상기 열화의 문제점을 해결하기 위해 유기물질의 전기, 화학적 불안정성을 해소하고, 패키징화에 힘쓰며, 산화무기물 또는 반응성 고분자를 증착시키는 연구들이 보다 활성화 되어야 할 것이다.

이상에서 살펴본 "유기발광다이오드의 개요"에서 처럼, OLED는 그 개발의 단계가 급속도로 진행되고 있다.

그중 가장 집중적으로 연구되어야 할 부분이 그 발광재료인데, 기존의 발광재료는 각각의 색깔에 따른 발광의 효율이 떨어지고, 수명이 길지 못하며, 색의 순도가 높지 못하다.

또한 위에서도 전술된 많은 문제점들이 노출되어 있는 상태이다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기한 문제점을 해결하고자 하는 본 발명은, POM을 전기발광 형광체로 이용할 수 있도록 란탄금속 및 전이금속을 도입하고 짝이온의 교환을 통하여 우수한 발광성을 가진 Eu-POM을 구성하고, 이 Eu-POM을 이용하여 Eu-POM/DDTA를 생산하여 상기 Eu-POM과 Eu-POM/DDTA를 발광다이오드의 발광층에서 사용하는 형광물질로 사용하기 위한 무기화합물인 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질 제조방법 및 그 형광물질을 제공하고자 한다.

따라서 본 발명은, 상기 Eu-POM을 제조함에 있어서, sodium tungstate dihydrate를 증류수에 교반시키고 acetic acid glacial을 가하면서 용액 I을 제조하는 단계와, europium chloride hexahydrate를 다운물에 녹여 용액 II를 제조하는 단계와, 상기 용액 I을 가열시키면서 용액 II를 dropwise로 떨어뜨리는 단계와, 상기 반응 후 혼합물을 여과시키고 얼음물에 여액을 담은 비커를 담근후 7~14일 방치시켜 침전물을 형성하는 단계와, 상기 침전물을 여과하여 건조시켜 Eu-POM을 제조하는 단계들로 이루어진 무기화합물인 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질 제조방법을 제공하고자 한다.

또한 본 발명은, 상기 Eu-POM/DDTA를 제조함에 있어서, 상기 Eu-POM을 증류수에 녹여 교반시키는 단계와, Dodecyltrimethylammonium bromide를 5당량으로 가하여 흰색 착물 형성시키는 단계와, 상기 흰색 착물이 포함된 용액을 1시간 가량 교반시키는 단계와, oil bath에서 85도씨로 24시간 동안 환류시켜 흰색 염을 형성하는 단계와, 상기 침전물을 여과하여 건조시켜 Eu-POM/DDTA를 제조하는 단계들로 이루어진 무기화합물인 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질 제조방법을 제공하고자 한다.

더불어 본 발명은 상기의 제조방법들로 제조된 형광물질인  $\text{Eu-POM}(\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O})$ 과  $\text{Eu-POM/DDTA} [= \{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$  즉, 무기화합물인 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질을 제공하고자 한다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 실질적으로 유기발광다이오드(OLED)를 제조할 때 사용되는, 발광재료 즉, 형광물질에 관한 것으로 종래의 그것과 유사하다.

그러나 그 형광물질을 얻기 위한 방법과, 그 방법으로 부터 얻어지는 화합물(형광물질) 즉, 종래의 금속착체나 형광물질과 비교된 본 발명의 형광물질의 안정성 및 색의 순도등의 많은 효과면에서 본 발명의 기술수준은 현저하기에 도시된 그림들과 함께 상세히 설명한다.

### [제 1 실시예]

본 발명은, 발광다이오드의 발광층에 사용되는 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질을 생산하는 다음으로 수순으로 이루어진  $\text{Eu-POM}(\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O})$  제조방법에 관한 것이다.

우선 Eu-POM을 생산하기 위해서, 제 1 단계 : sodium tungstate dihydrate를 증류수에 교반시키고, acetic acid glacial을 가하면서 pH를 6.5~4.5를 유지시키며 용액 I을 제조하는 단계를 거친다.

그런데 실험에서 pH가 높은 상태에서 반응을 시켰을 때, 그 수득율이 높았다.

즉, pH가 높으면 얻어지는 용액 I의 양이 많다는 것이다.

그리고 이 용액은 다음에 작업을 위해 따로 보관해 둔 상태로, 다음 제 2단계 : europium chloride hexahydrate를 더운물(50~60도씨)에 완전히 녹여 용액 II를 제조하는 단계를 거치게 된다.

따라서 제 3단계에서는 90도씨에서 용액 I을 가열시키면서, 용액 II를 dropwise로 떨어뜨리는 단계(여기서 녹여 반응시키는 단계는 30분 이상 적용)를 거친다.

여기서, 용액 II를 방울 방울 떨어 뜨리면, 소량의 침전물이 생성되지만, 시간이 지남에 따라 침전물이 완전히 녹는다는 것을 실험을 통해 밝혀 졌다.

다음으로 제 4단계 : 상기 반응 후, 혼합물을 여과시키고, 얼음물에 여액을 담은 비커를 담근후 7~14일 방치시켜 침전물을 형성하는 단계를 거친다.

또한 제 5단계로 상기 침전물을 여과하여 건조시켜 Eu-POM( $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )을 제조하는 단계를 거치며 본 발명의 일 실시예에 의한 형광물질 Eu-POM은 제조된다.

따라서 본 발명은 상기한 Eu-POM 제조방법과 그를 통해 제조되는 Eu-POM( $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 형광물질도 그 청구의 대상이다.

**참고로 상기 Eu-POM은 붉은 색(보다 정확하게는 오렌지색)의 빛을 발하는 형광물질이다.**

#### [제 2실시예]

그리고 본 발명의 제 2실시예로 발광다이오드의 발광층에 사용되는 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질을 생산하는 다음으로 수순으로 이루어진 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ] 제조방법도 그 청구의 대상이다.

즉, 제 1단계로 전술된 제조방법에 의해 제조된 Eu-POM을 증류수에 녹여 교반시키는 단계를 거친다.

그후 제 2단계 : Dodecyltrimethylammonium bromide를 5당량으로 가하여, 흰색 착물 형성시키는 단계를 거친다.

다음으로 제 3단계 : 상기 흰색 착물이 포함된 용액을 1시간 가량 교반시키는 단계를 지나, 제 4단계 : oil bath에서 85도씨로 24시간 동안 환류시켜 흰색 염을 형성하는 단계를 거친다.

그후 제 5단계 : 상기 침전물을 여과하여 건조시켜 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ]를 제조하는 단계를 통해 제 2의 실시예인 형광물질을 얻게 되는 것이다.

물론 본 발명은 상기한 제 2실시예의 제조방법으로 제조되는 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ] 형광 물질도 그 청구의 대상이다.

**참고로 상기 Eu-POM/DDTA는 붉은 색을 발하는 형광물질이다.**

우선 본 발명은 POM(Polyoxometalate)을 전기발광 형광체로 이용할 수 있도록 다양한 란탄 금속 및 전이금속을 도입하고 짝이온의 교환을 통하여 우수한 발광성을 가진 POM과 그 화합물을 얻는 방법과 그 물질이다.

#### 본 발명의 연구내용

##### 1. 연구배경

발광성을 지닌 희토류 착물들은 그들의 특색있는 높은 형광 효율과 매우 좁은 선의 형광 띠 때문에 매우 많은 관심을 받고 있기에, 희토류 착물들은 생화학 분야에서의 형광 칩, 레이저, 전계 발광 광학 소자 같은 매우 많은 실용적인 용도를 갖고 있다.

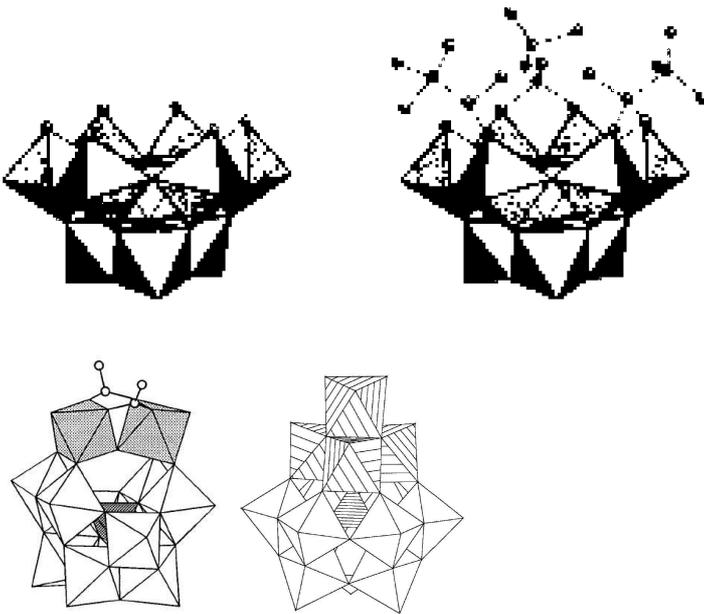
따라서  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  같은 란탄 이온에 의해 활성화된 light-emitting device들은 분자간 4f 전자 전이에 의한 좋은 효율의 emission을 제공하여, 학술적인 관심과 잠재력있는 실용적인 적용은 비선형 광학, light-emitting device에서 란탄계열 혼합물의 보다 많은 연구가 시작되고 있다.

또한 최근 폴리옥소메탈레이트(Polyoxometalate: POM)는 그들의 촉매, 전기, 자기적, 광학적 특성 때문에 많은 관심을 끌고 있기에, 기능성을 가진 희토류 이온을 적용한다면, POM은 유기-무기 혼성 기능성 물질의 제조에 사용될 수 있다고 가정했다.

또한 상기 폴리옥소메탈레이트(Polyoxometalate: POM) 음이온은 1 세기에 걸쳐 알려져 있는 독특한 무기 화합물로서, 최근 그 관심이 증가하고 있다.

실제로 그 물질 자체의 물리적, 화학적, 전기적 용도가 넓기 때문에 촉매학, 생물학, 의학, 재료과학 분야에서 다양하게 이용되고 있다.

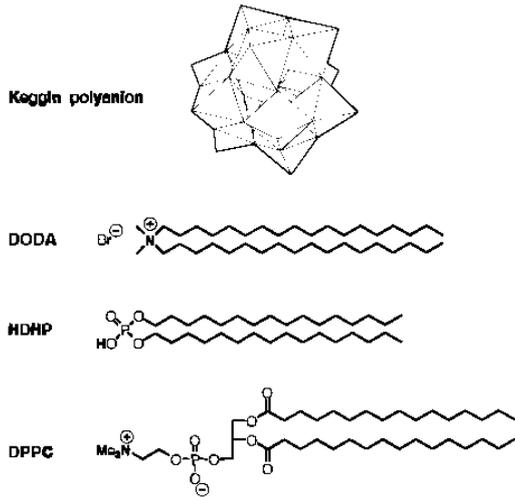
그들의 구조는  $\text{X}_a\text{M}_b\text{C}_c^{n-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{V} \dots$ ;  $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{B}, \text{Co}, \text{Fe}, \dots$ )의 구조의 분자식으로 묘사될 수 있다. [하기 그림 3참조]



[그림 3] POM의 여러가지 분자구조

그리고 가장 잘 알려진, POM의 구조는 소위 Keggin structure이다.

Keggin structure는 중심에 여러 종류의 원소( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{B}, \text{Cu}, \text{Ge}, \text{As} \dots$ )가 존재하고, 그 둘레를 세 개의 팔면체로 구성된 4개의 사면체인  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ) group으로 둘러싸여 있다. [하기 그림 4참조]



[그림 4] Molecular structures of Keggin polyanion and amphiphilic compounds.

POM의 분자 배열과 특성을 개선하기 위하여, LB법을 사용하는 방법도 시도되었다.

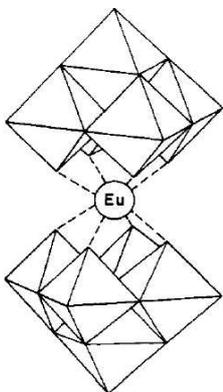
그리고 이 기술은 화학 센서, 전극, 또는 분자 전자 소자로 쓰이는 신소재의 제조에 폭 넓게 이용되어 왔다.

또한 M. Clemente-Leon 등은 Keggin heteropolyoxotungstates를 이용하여 LB막을 제조하였고, 그 특성을 연구하였다.

IR과 XRD를 이용하여 박막의 배열상태가 정교하고, 라멜라 구조를 형성하고 있음을 확인하였고,  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  같은 cluster를 이용한 유기-무기 혼성 LB막을 제조하였다.

최근에는 H. J. Zhang 등은 LB법을 사용하여, heteropolytungstate에 europium을 치환시킨 LB막을 제조하였고, 박막내의 규칙적인 배열과, 폴리옥소메탈레이트의 발광성을 확인하였다.

본 과제는 앞에서 설명한 바와 같이 여러 분야로의 응용이 가능한 POM[하기 그림 5참조]을 형광체로 응용이 가능할 수 있도록 다양한 란탄 금속(Eu, Sm, Ce 등) 및 전이금속(Mn, Ni, Zn, Cr 등)을 도입 및 다양한 작용기(알킬 사슬 등)의 도입으로 우수한 기능성 구현을 그 목적으로 하고 있다.



[그림 5] Representation of the  $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$  anion in the solid state.

## 2. 연구 목적

본 과제는 여러 분야로의 응용이 가능한 POM을 형광체로 응용이 가능할 수 있도록 다양한 란탄 금속 및 전이금속을 도입 및 다양한 작용기의 도입으로 우수한 기능성 구현을 하고자 했다.

따라서, POM과 도입될 금속의 당량비 조절, pH 조절, 등을 이용하여, 가장 좋은 기능성을 가진 POM유도체를 합성하고, 최종적으로 좋은 물성을 가진 무기 EL 소자를 제조하고자 한다.

### 3. 연구내용 및 방법

즉, Eu-POM과 Eu-POM/DDTA의 합성은 형광체로 응용이 가능할 수 있도록 다양한 란탄 금속(Eu, Sm, Ce 등) 및 전이 금속(Mn, Ni, Zn, Cr 등)을 도입하여 형광체로의 응용 가능성을 연구하였다.

그러나 그 다양한 금속 착물의 합성한 결과, Sm, Ce, Mn, Ni, Zn, Cr 의 POM착물은 UV-lamp( $\lambda=254\text{nm}$ ,  $365\text{nm}$ )하에서 발광하지 않았고, Europium을 포함하는 POM(Eu-POM)만이 UV-lamp( $\lambda=254\text{nm}$ )하에서 발광하였다.

따라서, Eu-POM을 target product로 설정하고, 합성 및 물성을 확인하였다. Eu-POM의 합성과정은 다음과 같다.

Sodium tungstate dihydrate와 europium chloride hexahydrate의 당량비(1:58.8, 2:58.8, 1:12, 1:6)를 바꿔가면서 반응시켜 좋은 물성을 가진 Eu-POM을 합성하고, 유기용매에 녹을 수 있도록 탄소 사슬이 긴 알킬 사슬을 붙이는 것이다.

그리고 본 발명에 따른 Eu-POM과 Eu-POM/DDTA의 합성의 방법은 상기 기술된 [제 1실시예]와 [제 2실시예]에 상세히 설명되어 있으며, 그 방법을 청구하고 있기에 여기서는 생략한다.

그러나 설명된 [제 1실시예]와 [제 2실시예]를 통해 얻어진 화합물이 Eu-POM과 Eu-POM/DDTA이라는 사실을 Eu-POM과 Eu-POM/DDTA를 UV spectrometer, FT-IR spectrometer,  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer를 이용하여 구조분석을 하여 알아 냈으며, X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 정량적인 분석을 하고, Fluorescence spectrometer를 이용하여 PL 특성을 확인하였는데, 그 결과에 대해서는 도시된 도면과 함께 하기에서 설명한다.

### 3. 연구결과

즉, 이 연구결과는 FT-IR spectrometer,  $^1\text{H-NMR}$  spectrometer, UV spectrometer에 의한 구조 분석으로 밝혀 졌다.

#### (1) Eu-POM의 당량비 변화에 따른 IR 스펙트럼

Sodium tungstate dihydrate와 europium chloride hexahydrate의 당량비(1:58.8, 2:58.8, 1:12, 1:6)를 바꿔가면서 반응시켜 Eu-POM을 합성하였다.

IR 스펙트럼 상[하기 그림 6 참조]에서는 당량비 변화에 따른 pattern의 변화는 크게 발견되지 않는다.

Eu-POM(1:58.8) 수용액은 pH 5.5-8.5의 범위 밖에서는 불안정하다는 사실이 확인되었고, pH 7 이상에서 수율이 높게 나왔다.

#### (2) Eu-POM과 Eu-POM/DDTA의 IR 스펙트럼

Dodecyltrimethyl ammonium bromide를 5당량으로 가하여 합성한 Eu-POM/DDTA와 Eu-POM을 비교한 IR 스펙트럼 상[하기 그림 7 참조]을 볼 때, 유기 물질부분을 제외한  $1000\text{ cm}^{-1}$ 의 부분은 전체적으로 매우 단순하다.

#### (3) Eu-POM/DDTA의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

Eu-POM/DDTA를 methanol 용액에 녹여서 측정하였다[하기 그림 8 참조].

이 스펙트럼에서 Eu-POM에 counter ion으로 결합된 Dodecyltrimethyl ammonium bromide의 alkyl chain이 확인되었다.: 3.3 (9H,s), 2.7 (2H,t), 1.2 (25H, s), and 0.9 (3H, t) ppm

**(4) Eu-POM과 Eu-POM/DDTA의 UV 스펙트럼 비교**

[그림 9]에서  $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}^{9-}$ 의 묽은 용액의 흡수 스펙트럼은 250nm 에서 shoulder형의 흡수 밴드를 보여준다.

190nm에서 250nm 둘레의 peak은 O→W charge transition을 나타내고, 이것은 대부분의 heteropolytungstate complex의 특징적인 밴드이다.

두 개의 흡수 peak은  $\text{EuW}_{10}$  내에 다르게 위치하고 있는 산소원자로 인해 발생된다. counter ion을 바꾸었을 때도 동일한 흡수가 발견되었다.

**(5) Fluorescence spectrometer를 이용한 PL특성 확인**

Eu-POM은 280nm의 여기 파장에서 590nm의 orange 빛[하기 그림 9a 참조]으로 발광한다.

Eu-POM은 물에 잘 녹으며, Eu-POM/DDTA는 알킬 chain이 도입됨에 따라, 일반적인 유기 용매에 잘 녹는다.

Eu-POM/DDTA는 250nm의 여기 파장에서 625nm의 reddish orange 빛[하기 그림 9b 참조]으로 발광하였다.

Eu-POM의 스펙트라는 특색있는  $\text{Eu}^{3+}$ 의 특색있는 전이를 보여준다.

이것은  $4f^6$  전자껍질 내의 전이 때문이다.

$\text{EuW}_{10}$ 에 대해서는 590nm에서  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  peak이 갈라지고, 게다가  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  전이는 625nm에서 또한 비슷한 level로 갈라진다.

전이간  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 는  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 와 비교해볼 때 강하다.

**(6) X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용한 정량적 분석.**

Eu-POM의 XPS 스펙트라는 europium을 포함한 다른 원소의 존재를 나타내었고, 화학적 구조를 설명할 수 있었다[하기 그림 13, 14 참조].

**(7) Thermogravimeter를 이용한 열적 안정성 확인.**

Eu-POM의 열적 안정성은 Thermogravimeter로 측정이 되었다.

[그림 12]에서 보드시피 Eu-POM은 독특한 유형을 나타내었다.

200도씨 까지 Eu-POM은 안정하였고, 250도씨에서 Tg를, 350도씨에서 Tm을 발견할 수 있었다.

450도씨에서 Eu-POM는 부서지기 시작하였고, 가열이 끝난 후 질량 백분율은 60%를 유지하였다.

Eu-POM 염의 구조적 특징 때문에 나타나는 현상이다.

**4. 결론**

본 발명에서 Sodium tungstate dihydrate와 europium chloride hexahydrate의 당량비의 조절로부터 획득된 Europium을 포함하는 POM(Eu-POM)으로부터 오렌지 빛의 발광이 나오는 것을 확인 하였다.

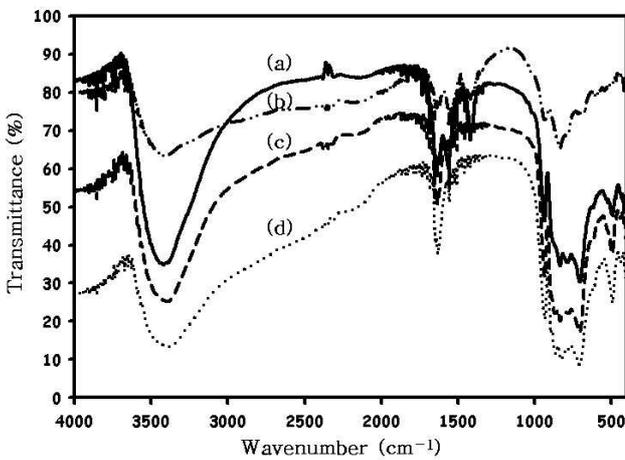
그리고, 그 화학적 구조와 물리적 특성이 확인되었다. Eu-POM은 280nm의 여기 파장에서 590nm의 orange의 발광을 나타낸다.

Eu-POM이 물에 녹는데 비해, counter ion을 Dodecyltrimethylammonium bromide로 치환시킨 Eu-POM/DDTA염은 일반적인 유기 용매에 녹는다.

그리고, Eu-POM/DDTA는 250nm의 여기 파장에서 625nm에서 reddish orange의 발광을 확인하였다.

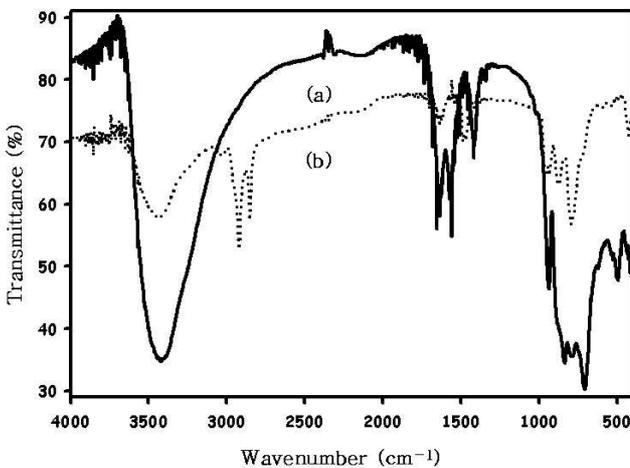
orange의 발광을 나타내는 무기물질의 Eu-POM은 alkyl chain을 도입함으로써, 일반적인 유기용매에 녹을 수 있는 상태를 확인하였고, chain을 붙이므로써, 휘도도 가시적으로 좋아졌다.

따라서, 유기-무기 혼성의 Eu-POM/DDTA는 새로운 EL(electroluminescence) 물질로서 제안이 가능하다고 생각된다.



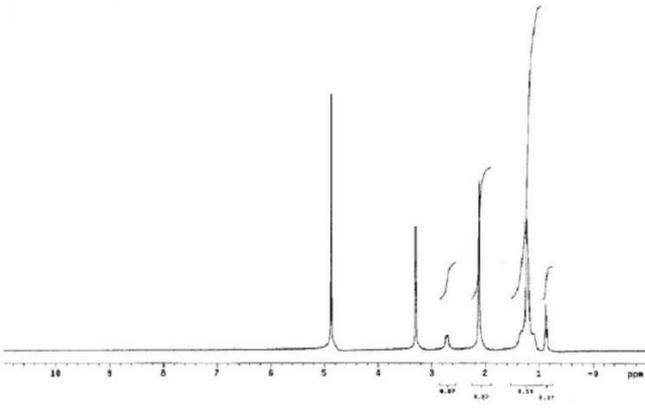
[그림 6] IR spectra of the Eu-POM with changing the reactants ratio of heteropolytungstate and  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

(a) 58.8 : 1, (b) 6 : 1, (c) 12 : 1, (d) 58.8 : 2

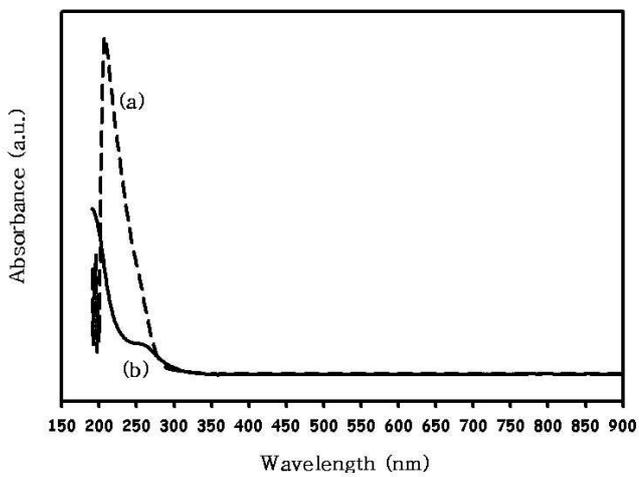


[그림 7] IR spectra of the Eu-POM and Eu-POM/DDTA.

(a) Eu-POM, (b) Eu-POM/DDTA

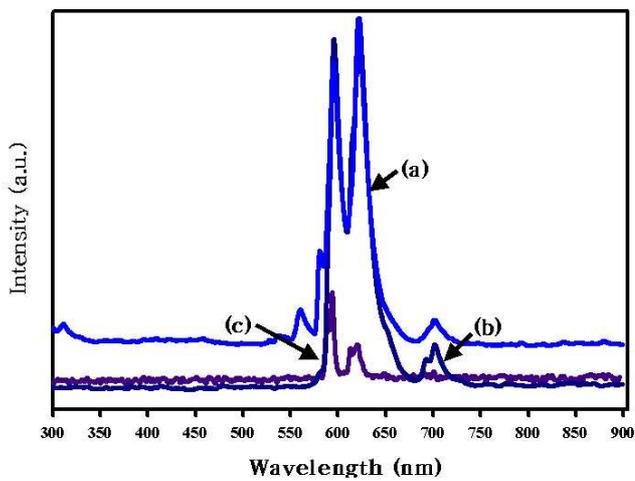


[그림 8] NMR spectrum of the Eu-POM/DDTA.



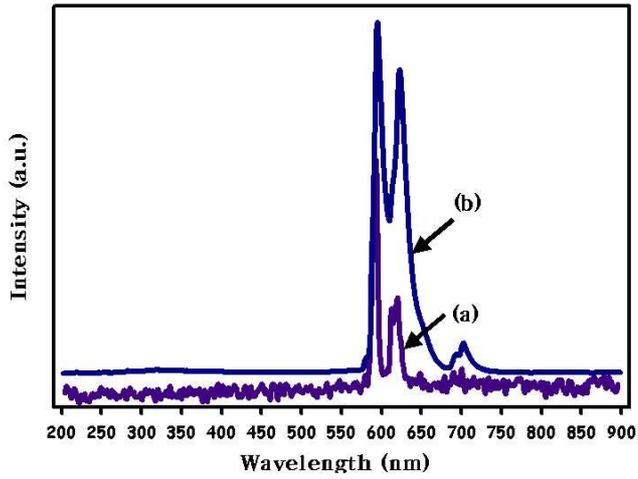
[그림 9] UV spectra of the Eu-POM/DDTA and Eu-POM.

(a) Eu-POM/DDTA, (b) Eu-POM



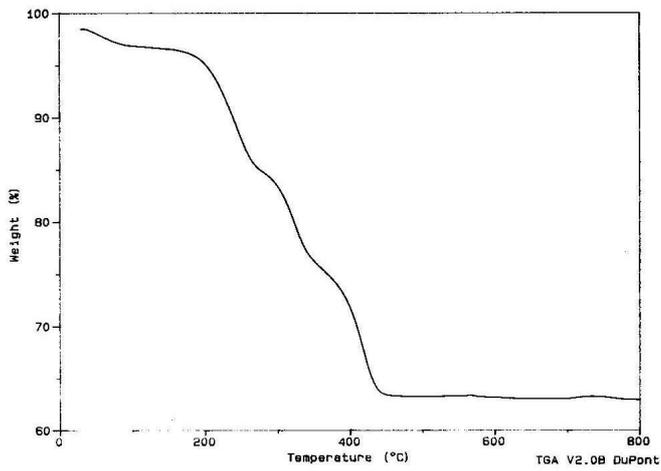
[그림 10] PL spectra of the Eu-POM with changing the reactants ratio of heteropolytungstate and  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

(a) 12 : 1, (b) 58.8 : 2, (c) 58.8 : 1

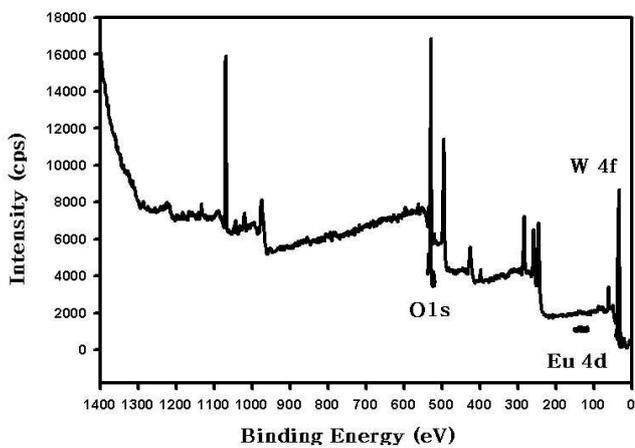


[그림 11] PL spectra of the Eu-POM and Eu-POM/DDTA.

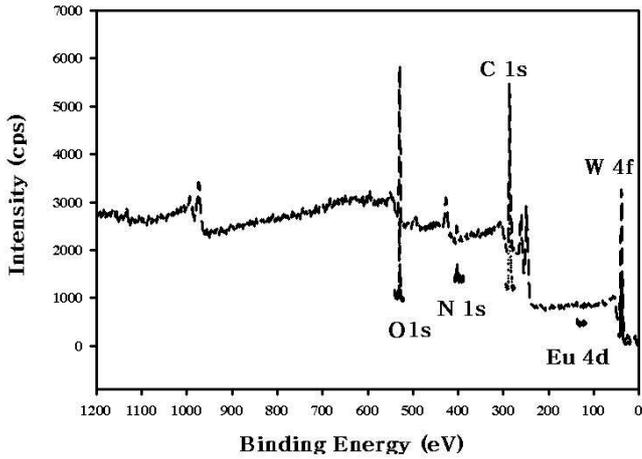
(a) Eu-POM, (b) Eu-POM/DDTA



[그림 12] TGA thermograms of Eu-POM/DDTA.



[그림 13] XPS spectra of the Eu-POM.



[그림 14] XPS spectra of the Eu-POM/DDTA.



(a)



(b)

[그림 15] PL images of the Eu-POM and Eu-POM/DDTA

( $\lambda_{exc} = 254\text{nm}$ ).

(a) Eu-POM, (b) Eu-POM/DDTA

### 발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이 본 발명은, 리간드로서 *trans*-1,2-dipyridylethene의 dihydroxy유도체인  $\alpha$ -pyridoin을 사용하여 금속 (Al)과 배위결합을 형성 시켜 새로운 단분자 OLED 재료를 합성하여 안정되고, 광학 및 전기적 특성이 우수한 유기발광다이오드의 발광층에 사용되는 Al 금속 착체이기에 유용한 발명이다.

또한 극히 종래 제안적으로 사용되어 온 푸른색과 초록색의 발광 금속착체에, 다른 새로운 착체를 통해서도 보다 낮은 효과를 가져 올 수 있음을 증명한 활용도 높은 발명이다.

더불어 본 발명에 의한 금속착체를 통해 OLED소자를 제작하면, 그 색도면에서 선명하고, 안정되며, 수명이 긴 장점을 가진다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

발광다이오드의 발광층에 사용되는 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질을 생산하는 다음으로 수순으로 이루어진 Eu-POM( $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 제조방법.

제 1단계 : sodium tungstate dihydrate를 증류수에 교반시키고, acetic acid glacial을 가하면서 pH를 6.5~4.5를 유지시키며 용액 I 을 제조하는 단계.

제 2단계 : europium chloride hexahydrate를 더운물(50~60도씨)에 완전히 녹여 용액 II를 제조하는 단계.

제 3단계 : 90도씨에서 용액 I 을 가열시키면서, 용액 II를 dropwise로 떨어뜨리는 단계(여기서 녹여 반응시키는 단계는 30분 이상 적용).

제 4단계 : 상기 반응 후, 혼합물을 여과시키고, 얼음물에 여액을 담은 비커를 담근후 7~14일 방치시켜 침전물을 형성하는 단계.

제 5단계 : 침전물을 여과하여 건조시켜 Eu-POM( $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ )을 제조하는 단계.

**청구항 2.**

제 1항의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 Eu-POM( $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) 형광물질.

**청구항 3.**

발광다이오드의 발광층에 사용되는 폴리옥소메탈레이트를 이용한 형광물질을 생산하는 다음으로 수순으로 이루어진 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ] 제조방법.

제 1단계 : 제 1항의 Eu-POM을 증류수에 녹여 교반시키는 단계.

제 2단계 : Dodecyltrimethylammonium bromide를 5당량으로 가하여, 흰색 착물 형성시키는 단계.

제 3단계 : 상기 흰색 착물이 포함된 용액을 1시간 가량 교반시키는 단계.

제 4단계 : oil bath에서 85도씨로 24시간 동안 환류시켜 흰색 염을 형성하는 단계.

제 5단계 : 상기 침전물을 여과하여 건조시켜 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ]를 제조하는 단계.

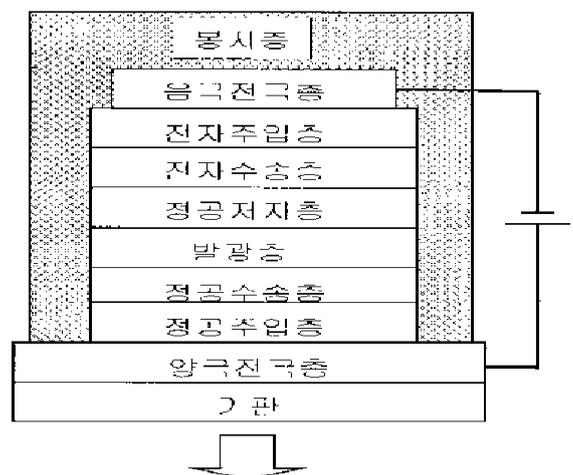
**청구항 4.**

제 3항의 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 Eu-POM/DDTA[=  $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_4 \cdot \text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ] 형광 물질.

专利名称(译)	使用聚氧杂草酸酯内部化合物和荧光材料生产荧光的方法		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020060084661A</a>	公开(公告)日	2006-07-25
申请号	KR1020050005437	申请日	2005-01-20
申请(专利权)人(译)	仁济教育基金会学校		
当前申请(专利权)人(译)	仁济教育基金会学校		
[标]发明人	LEE BEUM JONG 이범종 KIM JIN WOON 김진운 KIM HEE SANG 김희상 KIM WON SAM 김원삼		
发明人	이범종 김진운 김희상 김원삼		
IPC分类号	C09K11/78		
代理人(译)	RYOU, MYUNG HYUN WOO KWANG JE		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

A.内部恶化的原因 最重要的原因是由于有机材料的电和化学不稳定性而在激发态下的反应和降解。有机电致发光元件,从而在原理上被操作来产生,在阴极产生电子和空穴和阳极连续地注入兴奋至少约10 eokbeon 薄膜状态中的第二光的有机材料。B.外部原因恶化 大多数有机EL器件使用对湿气敏感,如金属锂,以优化驱动电压,亮度和效率的合金的量小。而且,所使用的大多数有机材料具有与水分子相互作用的phi电子,这取决于它们的程度。因此,已经被附加到空气中的基片的水分或水,存在这样的问题,以创建甚至不驱动存储设备时简单地通过缓慢攻击电极和有机薄膜黑斑病(暗斑)。的。结论 因此,研究以解决所述有机材料的电和化学不稳定性,并紧贴着所述封装的功率化学沉积无机氧化物或这将有更积极解决恶化的问题的反应性聚合物。如上面“有机发光二极管概述”中所述,OLED的发展阶段正在迅速发展。其中印出需要由最密集的发光材料进行研究的区域中,传统的发光材料,根据每种颜色的发光效率差,mothamyeeo长寿命和颜色mothada高的纯度。另外,暴露了上述许多问题。发明内容 本发明为了解决上述问题,引入了镧金属和过渡金属通过反离子的交换,以利用POM的到电致发光荧光体,并配置的Eu-POM具有优良的发光特性,和Eu的POM用于生产的Eu-POM / DDTA铕-POM及Eu-POM /的发光二极管的DDTA,使用无机化合物如使用一种制造荧光材料和荧光的多-氧-金属-速率法在发光层中使用的荧光物质 & lt; & lt; & lt; 因此,本发明包括以下步骤:在制备所述的Eu-POM,溶解搅拌在蒸馏水中的钨酸钠二水合物和制备溶液的步骤I同时加入乙酸acidglacial和,氯化铕六水合物在热水中以制备溶液II,该方法包括将溶液i与反应后的溶液ii过滤步骤,将混合物加热通过逐滴下降到和浸入含有在冰水滤液中的烧杯放置7至14后,形成沉淀物,并过滤沉淀物并将其干燥以制备Eu-POM。本发明还提供了一种使用多金属氧酸盐制备荧光物质的方法。本发明的进一步的方案,提供它包括Eu的POM /在制备DDTA,步骤和白色络合加入步骤和,十二烷基三甲基溴用于搅动用5个当量的溶解的Eu-POM在蒸馏水中甚至browse.I不能被信任络合物约一小时搅拌工序在制造包含形成白色盐回流24小时,干燥,过滤铕POM / DDTA沉淀物的步骤的步骤,包括从油浴中85个种子中的无机化合物,其以及使用多金属氧酸盐



制备荧光材料的方法。另外，本发明是铕POM (Na<sub>9</sub>EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>和18H<sub>2</sub>O)和Eu-POM/DDTA的用于制备[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>和EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>和18H<sub>2</sub>O]即荧光材料制造的方法和使用多金属氧酸盐作为无机化合物的荧光物质。本发明的结构和功能本发明基本上涉及一种发光材料，用于制造有机发光二极管(OLED)的荧光材料类似于它的现有技术。然而，在该方式和纯度相比，该方法的化合物(荧光团)的本发明的荧光物质的稳定性和颜色等许多有效的表面，即，从所获得的常规的金属配合物或荧光材料用于获得此荧光物质下面将参照附图详细描述本发明的技术水平。[第一实施例]本发明中，然后Eu的POM(Na<sub>9</sub>EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>和18H<sub>2</sub>O)制成的程序的使用中使用的多金属氧速率在发光二极管的发光层产生的荧光材料涉及一种制造其的方法。首先，第一步骤，以产生的Eu-POM：搅拌在蒸馏水中二水合钨酸钠，并且pH 6.5保持到4.5，同时添加进行制备溶液I的步骤的冰醋酸。但是，当在实验中高pH下进行反应时，产率高。也就是说，pH越高，获得的溶液I的量越大。并将该溶液是在已经单独存储在为了下一步做，然后第二步骤的状态：进行制备完全溶解的溶液II的氯化钨六水合物热水(50至60度C)的一个步骤。因此，第3步进行90dossie起来而加热溶液I，步骤降低溶液滴加至II(其中反应溶解的步骤是施加30分钟或更长)。这里，通过实验发现，当滴加溶液II时，形成少量沉淀物，但沉淀物随时间完全融化。步骤4：反应后，过滤混合物，将含有滤液的烧杯浸入冰水中，放置7至14天，形成沉淀。还通过制备沉淀物的步骤去进行过滤并干燥，Eu的POM(Na<sub>9</sub>EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>和18H<sub>2</sub>O)到第五步骤根据本发明的一个实施例的荧光物质的Eu-POM制备。因此，本发明是在上述制造方法的受试者及Eu-POM POM-铕(Na<sub>9</sub>EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>和18H<sub>2</sub>O)还声称，该荧光材料产生的穿过。作为参考，Eu-POM是发出红色(更准确地，橙色)光的荧光物质。[第二实施例]以及用于使用在所述发光二极管的发光层用作由以下的程序的Eu-POM/DDTA[=聚-氧-金属的丙烯酸酯产生的荧光材料中的第二实施方式]CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>本发明的还要求保留4EuEuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>·18H<sub>2</sub>O]。即，在第一步中，将通过上述制备方法制备的Eu-POM溶解在蒸馏水中并搅拌。然后，第二步：加入5当量的十二烷基三甲基溴化铵，形成白色络合物。步骤3：将含有络合物络合物的溶液搅拌约1小时。步骤4：将溶液在85°C的油浴中回流24小时，形成白色盐。步骤5：过滤沉淀物并干燥，得到Eu-POM/DDTA[=CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]通过制造步骤获得第二实施例的荧光材料。当然，本发明涉及生产Eu-POM/DDTA[=CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]的方法还要求保护18H<sub>2</sub>O]磷。作为参考，Eu-POM/DDTA是发红光的荧光物质。首先，本发明是用于获得一个POM和它们与优异的发光的化合物的方法引入各种镧金属和过渡金属以利用POM(多金属氧酸盐)的作为电致发光磷光体，并通过反离子和物质的交换。本发明的研究内容1.研究背景具有发光特性的稀土配合物得到，因为它们的特性高的荧光效率的关注和maeyu窄线荧光带itgie，稀土配合物可以有大量的实际应用，如荧光针，激光，发光生物化学光学元件。因此，Eu<sup>3+</sup>的，铽，Dy<sup>3+</sup>的提供对这些由镧离子活化的发光装置是通过分子间4f电子跃迁良好的效率的发光，在电势和学术兴趣实际应用是镧在非线性光学，发光器件对系列混合物的更多研究正在开始。最近聚-氧-金属率：如果(多金属氧酸盐POM)被施加到许多itgie引起人们的注意，因为它们的催化，电，磁和光学性质的稀土离子与功能，POM是有机-用于生产有机-无机混合功能性材料的我想。上述多金属氧酸盐(POM)阴离子是一种独特的无机化合物，已知一个世纪，其兴趣最近有所增加。事实上，由于其广泛的物理，化学和电气用途，它被广泛用于催化，生物学，医学和材料科学。它们的结构是XaMbCcN-(M=钼，W，V...：X=P，硅，硼，钴，铁，...)的分子式可以通过的结构被描述[参见图3]。[图3]POM的各种分子结构和众所周知的POM结构是所谓的Keggin结构。Keggin结构是(=XP，硅，钴，铁，B，铜，锗，砷...)不同类型的中心元素的存在，并且在圆周4个四面体M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>(M=W的三八面体，Mo)基团[图4]。[图4]Keggin聚阴离子和两亲化合物的分子结构。为了改善POM的分子排列和性质，还尝试了使用LB方法的方法。该技术已广泛用于制造用作化学传感器，电极或分子电子器件的新材料。M. Clemente-Leon等人使用Keggin杂多钨酸盐制备LB膜并研究它们的性质。IR和XRD用于确认薄膜以精细的形式排列并形成层状结构。[Co<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sub>10</sub>制备使用相同簇的有机-无机混合LB膜。最近，H. J. Zhang等人，与通过LB法，制备用钨替换为杂多钨一个LB膜，它证实了规则排列，在该薄膜的多金属氧速率的亮度。这项工作是为了开发各种镧金属(Eu，Sm，Ce等)和过渡金属(Mn，Ni，Zn，Cr等)并引入各种官能团(如烷基链)。代表EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>9- 固态的阴离子。2.研究目标在该项目中，引入了各种镧金属和过渡金属，并引入了各种官能团以应用POM，其可以作为磷光体应用于各种领域。因此，通过使用以与POM，pH调节被引入金属的当量比的控制，并合成具有最佳功能性的POM衍生物，它的目的是制造具有良好的最终性能的无机EL装置。3.研究内容和方法也就是说，EU-POM为Eu的POM/DDTA的合成通过引入各种镧金属(铕，钆，铈等)和过渡金属(锰，镍，锌，铬等)，以在荧光体中的应用到磷光体适用性然而，Sm，Ce，Mn，Ni，Zn和Cr的POM络合物在紫外灯下不发光(λ=254nm，365nm)仅在UV灯(λ=254nm)下发射。因此，将Eu-POM设定为目标产物，并确认合成和物理性质。Eu-POM的合成过程如下。钨酸钠二水合物和氯化钨六水合物的当量比率(1:58.8，2:58.8，1:12，1:6)以改变反应进行合成的Eu-POM具有良好的物理性能，且碳链为可溶于有机溶剂这是连接长烷基链。在上述第一实施例和第二实施例中详细描述了根据本发明的合成Eu-POM和Eu-POM/DDTA的方法，并且这里省略了该方法，因为它是要求保护的。然而，用UV光谱仪，FT-IR光谱仪和1H-POM/DDTA分光光度计测量EuPOM和Eu-POM/DDTA，结果如表1所示。-NMR光谱仪，使用X射线电子能谱(XPS)和荧光的定量分析