



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0059596

(43) 공개일자

2016년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-0161224

(22) 출원일자

2014년11월18일

심사청구일자

2014년11월18일

(71) 출원인

주식회사 효성

서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)

(72) 발명자

임서영

서울특별시 서초구 서초중앙로8길 89

김영식

서울 강동구 천호대로 1055, 105동 502호 (천호동, 천호태영아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조철현

전체 청구항 수 : 총 2 항

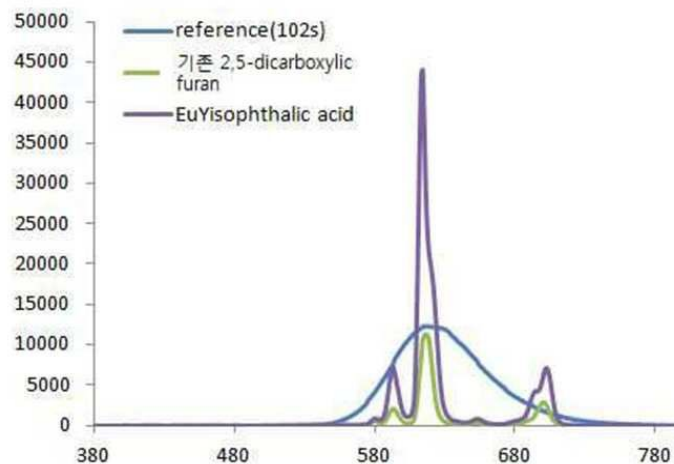
(54) 발명의 명칭 금속-유기 배위 중합체 발광 화합물을 이용한 LED 발광 장치

(57) 요약

본 발명은, 금속-유기 배위 중합체 발광 화합물을 이용한 LED 발광 장치에 관한 것으로서, 보다 상세히는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및 UV LED, 및 BLUE LED에서 선택되는 1종 이상의 여기원을 포함하는 LED 발광 장치이다. 본 발명은 250nm~400nm의 UV 영역 및 450nm의 Blue영역에 의해 여기 되어 600~630nm 내지 700nm까지 발

(뒷면에 계속)

대표도 - 도8



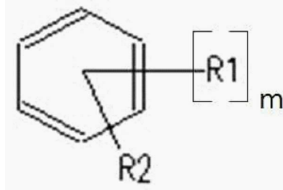
광 스펙트럼 및 10nm 이하의 반치폭을 갖는 적색 발광 재료를 포함하여, UV/Blue LED의 고 색재현 및 고 연색성 구현이 가능하며 특히 프리미엄급 디스플레이의 재료로 효과적이다.

[화학식 1]



A는 Y, La, Ga, Lu, Gd 3가 양이온 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, R은 Eu, Sm, Dy, Tb으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, phen은 phenanthroline이고, L은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, $0 < x1+x2 < 2$ 이고, $n > 0$ 이다.

[화학식 2]



여기서, R1은 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기이고, R2는 수소, 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기, 또는 NR3R4이고, R3, 및 R4는 각각 독립적으로, 수소, 산소, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이고, m은 2 내지 4의 정수이며, R1 각각은 상호 같거나 다를 수 있다.

(72) 발명자

류정곤

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

고다현

서울 용산구 이촌로 100-8, 103동 1201호 (이촌동, 동아그린아파트)

명세서

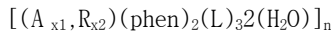
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및

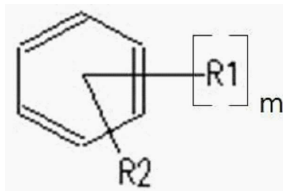
UV LED, 및 BLUE LED에서 선택되는 1종 이상의 여기원을 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 1]



A는 Y, La, Ga, Lu, Gd 3가 양이온 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, R은 Eu, Sm, Dy, Tb으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, phen은 phenanthroline이고, L은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, $0 < x1 + x2 < 2$ 이고, $n > 0$ 이다.

[화학식 2]



여기서, R1은 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기이고, R2는 수소, 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기, 또는 NR3R4이고, R3, 및 R4는 각각 독립적으로, 수소, 산소, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이고, m은 2 내지 4의 정수이며, R1 각각은 상호 같거나 다를 수 있다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 L은, isophthalic acid, 5-aminoisophthalic acid, 및 5-nitro isophthalic acid에서 선택되어지는 1종 이상의 잔기인 것인 LED 발광 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속-유기 배위 중합체 발광 화합물을 이용한 LED 발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래 상업적으로 광범위하게 사용되는 백색 LED 구현 기술은 형광체 조합으로는 Blue LED 칩에 황색 및 적색 형광체를 도포하여 소자를 제조함으로써 백색을 구현하고 있다.

[0003] 일반적으로 사용되는 황색 형광체는 산화물계 형광체가 주로 사용되고 있고, 적색 형광체는 질화물계 형광체가 사용되고 있다.

[0004] 하지만 현재 고연색성 조명 및 고색재현 디스플레이의 수요가 증가함에 따라 이에 대응하는 발광 재료의 니즈가 증가하고 있다.

[0005] 상기 무기 발광재료는 고 신뢰성 및 고 휘도를 갖는 재료이지만, 발광 파장의 반치폭이 넓고 구현 파장이 제한된다. 최근에는 이의 한계를 극복하고자 Deep Red의 반치폭이 좁고 휘도가 향상된 형광체가 연구되고 있으나 수분 및 열에 취약하고, 제조 과정의 안정성에 문제가 있다. 또한, 기존 유기 발광재료는 구현 파장 조절이 쉬운 고 휘도의 재료이나, 여전히 안정성 취약으로 사용에 제약에 따른다.

[0006] 따라서 기존의 유/무기 발광재료의 단점을 개선하여 수분과 열에 안정하고, 반치폭이 좁으며 적색 파장을 구현할 수 있는 적색 형광체에 대한 개발이 요구되며 그에 따라 새로운 발광 재료에 대한 관심과 연구가 집중되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은, 기존의 유/무기 발광재료의 단점을 개선하여 수분과 열에 안정하고, 반치폭이 좁으며 적색 파장을 구현할 수 있는 적색 형광체 및 그를 포함하는 LED 발광 장치를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서,

[0009] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및

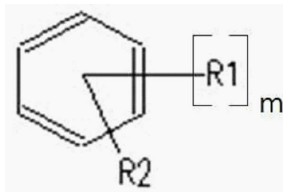
[0010] UV LED, 및 BLUE LED에서 선택되는 1종 이상의 여기원을 포함하는 LED 발광 장치를 제공한다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $[(A_{x1}, R_{x2})(phen)_2(L)_3 2(H_2O)]_n$

[0013] A는 Y, La, Ga, Lu, Gd 3가 양이온 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, R은 Eu, Sm, Dy, Tb으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, phen은 phenanthroline이고, L은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, $0 < x1+x2 < 2$ 이고, $n > 0$ 이다.

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] 여기서, R1은 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기이고, R2는 수소, 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기, 또는 NR3R4이고, R3, 및 R4는 각각 독립적으로, 수소, 산소, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이고, m은 2 내지 4의 정수이며, R1 각각은 상호 같거나 다를 수 있다.

[0017] 또한 본 발명에 있어서, 상기 L은, isophthalic acid, 5-aminoisophthalic acid, 및 5-nitro isophthalic acid에서 선택되어지는 1종 이상의 잔기인 것인 LED 발광 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 250nm~400nm의 UV 영역 및 450nm의 Blue영역에 의해 여기 되어 600~630nm 내지 700nm까지 발광 스펙트럼 및 10nm 이하의 반치폭을 갖는 적색 발광 재료를 포함하여, UV/Blue LED의 고 색재현 및 고 연색성 구현이 가능하며 특히 프리미엄급 디스플레이의 재료로 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은, 본 발명 실시예 1에 대한 PXRD 그래프이다.

도 2 및 도 3은, 본 발명 실시예 1의 SEM 이미지이다. 도 2는 ×2000배율, 도 3은, ×5000배율이다.

도 4는, 본 발명 실시예 1의 PL 스펙트럼이다(X축은 파장(nm)이고, Y축은 PL Intensity를 나타낸다).

도 5는, 본 발명 실시예 1의 PL 스펙트럼이다.

도 6은, 본 발명 실시예 2의 PL 스펙트럼이다.

도 7은, 본 발명 실시예 3의 PL 스펙트럼이다.

도 8은, 본 발명 실시예 1과 비교예 1의 PL 스펙트럼을 비교한 것이다.

도 9는, 본 발명 실시예 1과 비교예 2의 PL 스펙트럼을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 및

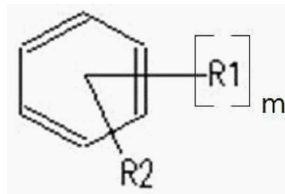
UV LED, 및 BLUE LED에서 선택되는 1종 이상의 여기원을 포함하는 LED 발광 장치이다.

[화학식 1]



A는 Y, La, Ga, Lu, Gd 3가 양이온 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, R은 Eu, Sm, Dy, Tb으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고, phen은 phenanthroline이고, L은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이며, $0 < x_1 + x_2 < 2$ 이고, $n > 0$ 이다.

[화학식 2]



여기서, R1은 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기이고, R2는 수소, 탄소수 2 내지 5의 카르복시 잔기, 또는 NR3R4이고, R3, 및 R4는 각각 독립적으로, 수소, 산소, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소이고, m은 2 내지 4의 정수이며, R1은 각각은 상호 같거나 다를 수 있다.

특히, 상기 L은, isophthalic acid, 5-aminoisophthalic acid, 및 5-nitro isophthalic acid에서 선택되어지는 1종 이상의 잔기인 것인 화합물일 있다.

본 발명의 화합물은 발광하는 성질이 있고, 광 발광 뿐 아니라, 전계 발광도 할 수 있기 때문에, 다양한 광원의 재료로서 응용가능성이 높다.

상술한 본 발명의 화합물은 하기와 같은 단계를 순차적으로 포함하여 제조할 수 있다.

즉, 3가 양이온 화합물, Eu 화합물, phenanthroline, 화학식 2의 화합물을 칭량하는 단계;

상기 칭량된 화합물을 용매에 넣고 균일하게 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 110 내지 180℃ 온도에서 반응시키는 단계를 순차적으로 거쳐 제조될 수 있다.

이하, 본 발명에 대하여 실시예를 들어 보다 상세히 설명한다. 이하의 실시예는 발명의 상세한 설명을 위한 것일 뿐, 이에 의해 권리범위를 제한하려는 의도가 아님을 분명히 해둔다.

실시예

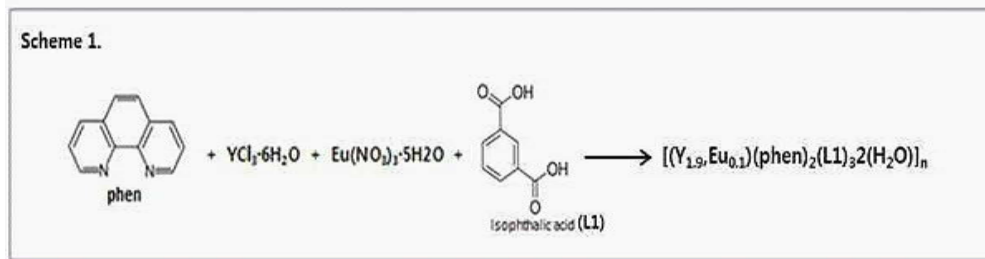
실시예 1

phenanthroline 1.37g, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 2.30g, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0.30g, isophthalic acid 0.642g을 칭량하고, 이를 H_2O 0.1L 용매에 넣고 균일하게 혼합하였다.

이후, 상기 혼합물을 130℃ 온도에서 반응시켜, 최종적으로 $[(Y_{1.9}Eu_{0.1})(phen)_2(L)_3 2(H_2O)]_n$ 조성의 발광성 화합

물을 수득하였다(여기서, phen은, phenanthroline이고, L1은 isophthalic acid의 잔기, n>0이다).

과정을 요약하면, 아래 Scheme 1과 같다.

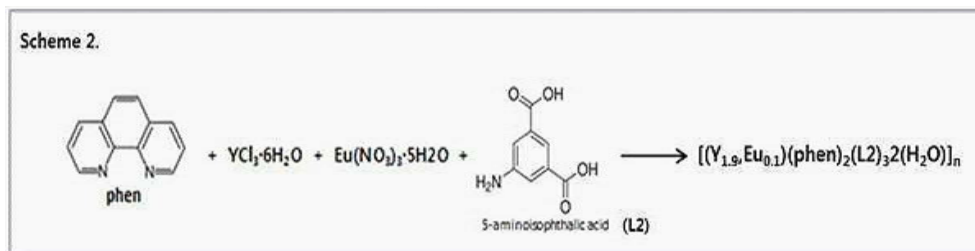


실시예 2

phenanthroline 1.37g, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 2.30g, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0.30g, 5-amino isophthalic acid 0.706g을 칭량하고, 이를 H_2O 0.1L 용매에 넣고 균일하게 혼합하였다.

이후, 상기 혼합물을 $130^\circ C$ 온도에서 반응시켜, 최종적으로 $[(Y_{1.9}, Eu_{0.1})(phen)_2(L2)_32(H_2O)]_n$ 조성의 발광성 화합물을 수득하였다(여기서, phen은, phenanthroline이고, L2은 5-amino isophthalic acid의 잔기, n>0이다).

과정을 요약하면, 아래 Scheme 2과 같다.

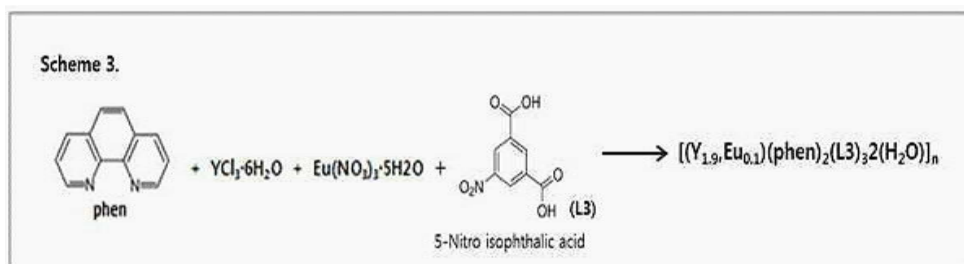


실시예 3

phenanthroline 1.37 g, $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 2.30g, $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0.30g, 5-nitro isophthalic acid 0.823g을 칭량하고, 이를 H_2O 0.1L 용매에 넣고 균일하게 혼합하였다.

이후, 상기 혼합물을 $130^\circ C$ 온도에서 반응시켜, 최종적으로 $[(Y_{1.9}, Eu_{0.1})(phen)_2(L3)_32(H_2O)]_n$ 조성의 발광성 화합물을 수득하였다(여기서, phen은, phenanthroline이고, L3은 5-nitro isophthalic acid의 잔기, n>0이다).

과정을 요약하면, 아래 Scheme 3과 같다.



상기에서 제조된 실시예 1에 대한 PXRD 그래프 및 SEM 이미지는, 각각 도 1, 및 도 2 내지 3와 같았다.

상기에서 제조된 실시예 1에 대한 광 발광(여기엔 400nm) 특성은 하기 표 1, 및 도 4와 같았다.

표 1

PL (Ex=400nm, PSI)	
CIE x	0.651

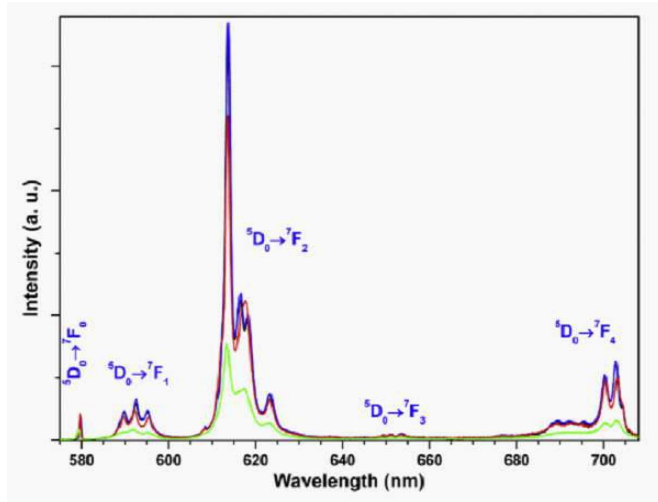
CIE y	0.344
Emission Peak	616nm

[0055] 상기에서 제조된 실시예 1 내지 3 화합물에 대한 여기 파장별 PL 스펙트럼은, 각각, 도 5 내지 7과 같았다.

[0056] **비교예**

[0057] 비교예 1 - 2,5-dicarboxylic furan 리간드

[0058] F.-N. Shi et al. / Microporous and Mesoporous Materials 188 (2014) 172-181



[0059]

[0060] 비교예 2 - reference 102s

[0061] SCAN 102s 무기형광체: $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})\text{SiAlN}_3:\text{Eu}^{2+}$

[0062] 비교예 3 - reference KSF

[0063] $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 형광체

[0064] **실험예**

[0065] 발광 테스트

[0066] 상기 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3의 형광체를 대상으로, 발광 장치를 제작하여 발광 특성을 살펴보았다(여기 원: 350nm의 UV LED). 결과는 도 8, 및 도 9와 같았다.

[0067] 열안정성 테스트

[0068] 상기 실시예 1을 대상으로, 온도에 따른 발광 특성을 측정하였다.

[0069] 도 10은 온도에 따른 발광 효율을 나타낸 그래프이고, 도 11은, 각 온도에 따른 PL 스펙트럼을 비교한 그래프이다.

[0070] 도 12는, 실시예 1의 여기 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0071] 한편, 실시예 1의 색지수는 아래 표 2와 같았다.

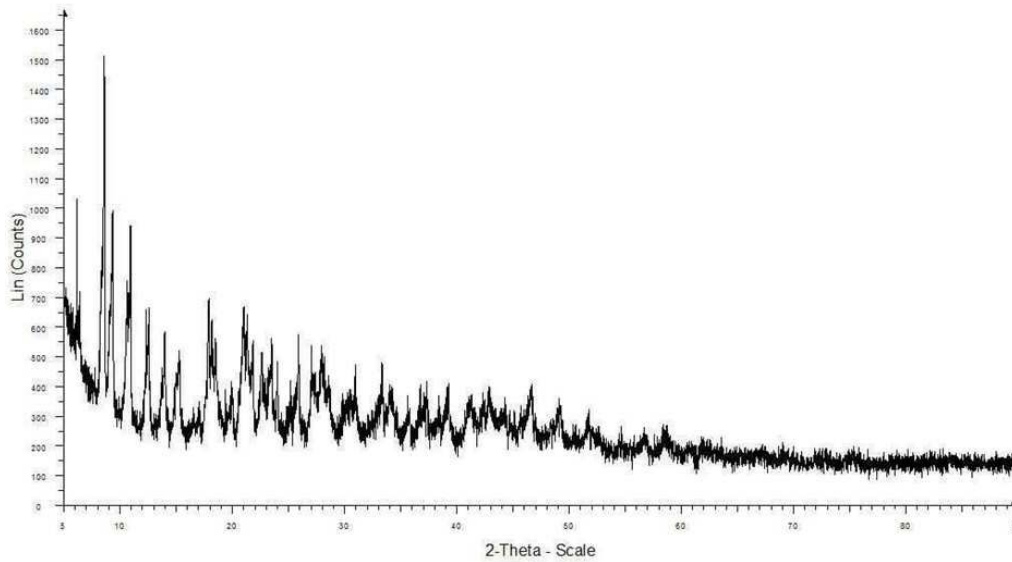
[0072]

표 2

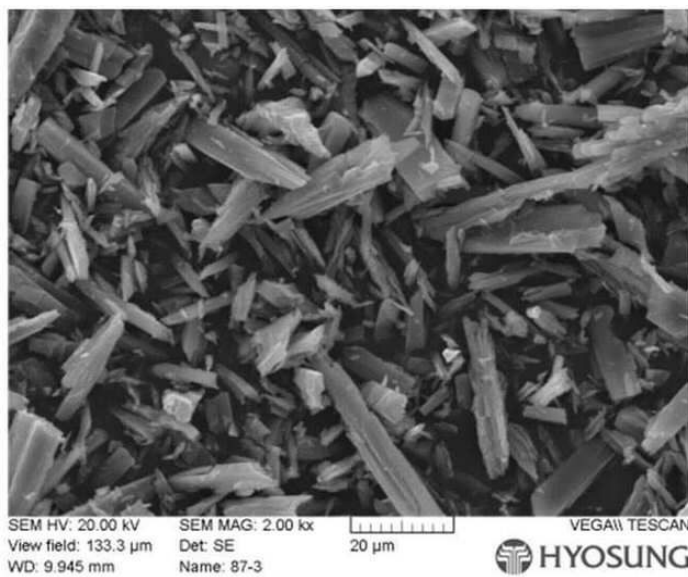
	CIE x	CIE y
25℃	0.6507	0.3426
50℃	0.6506	0.3427
75℃	0.6506	0.3432
100℃	0.6504	0.3438
125℃	0.6498	0.3444
150℃	0.6491	0.3453
175℃	0.648	0.3462
200℃	0.637	0.3484

도면

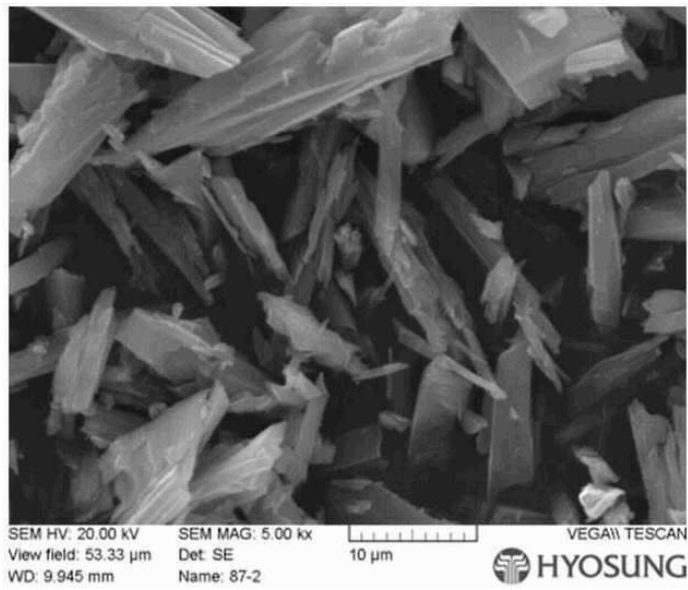
도면1



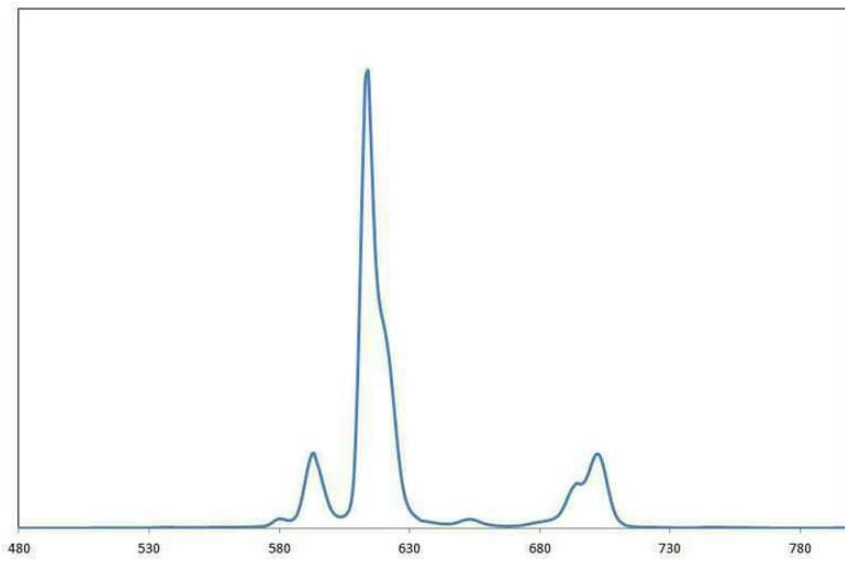
도면2



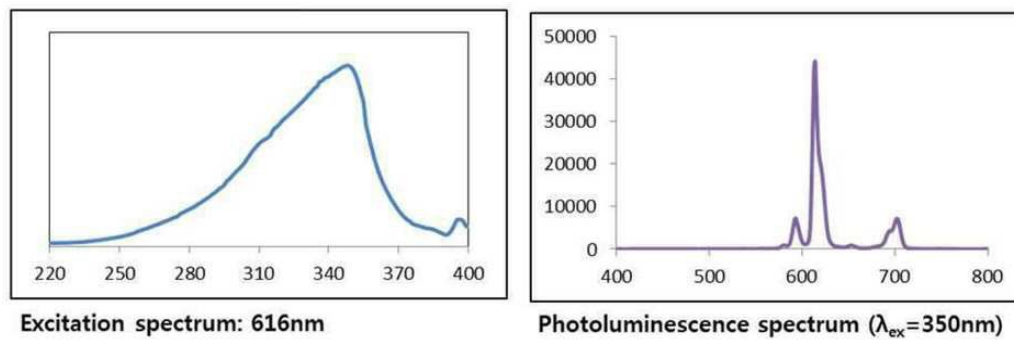
도면3



도면4

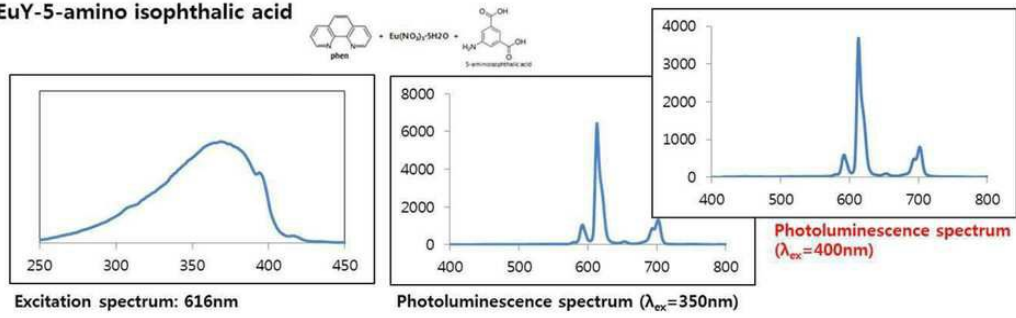


도면5



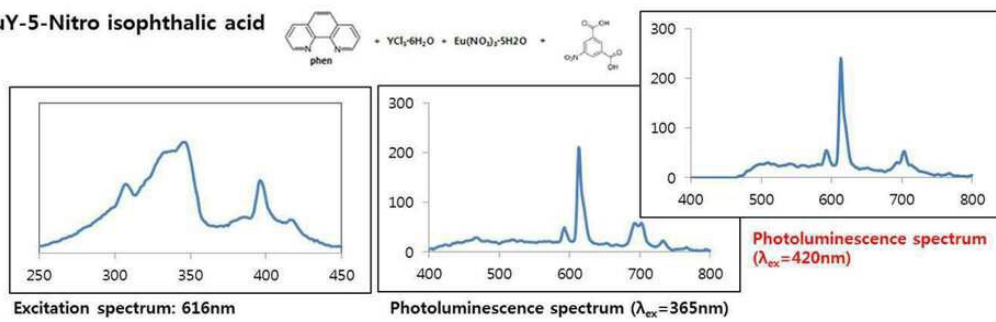
도면6

EuY-5-amino isophthalic acid

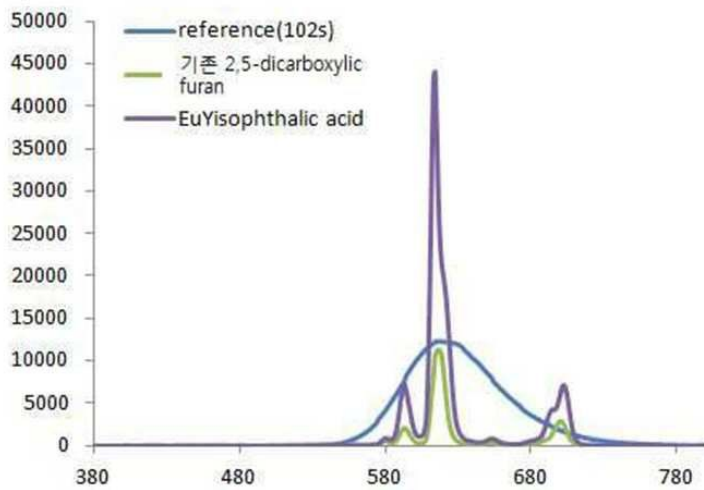


도면7

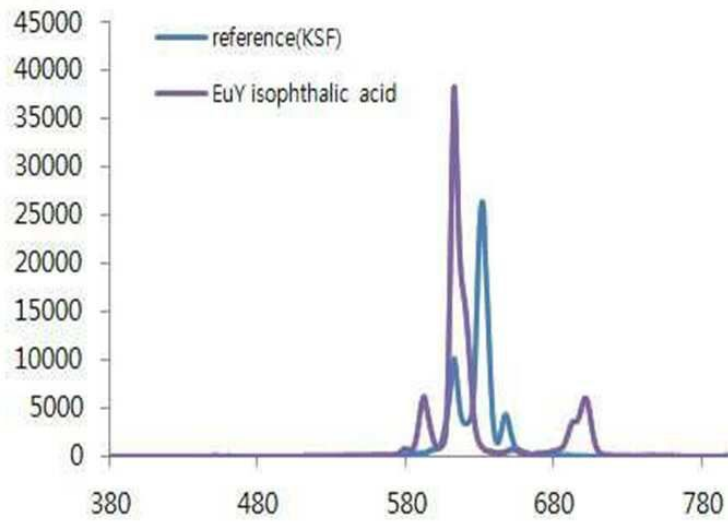
EuY-5-Nitro isophthalic acid



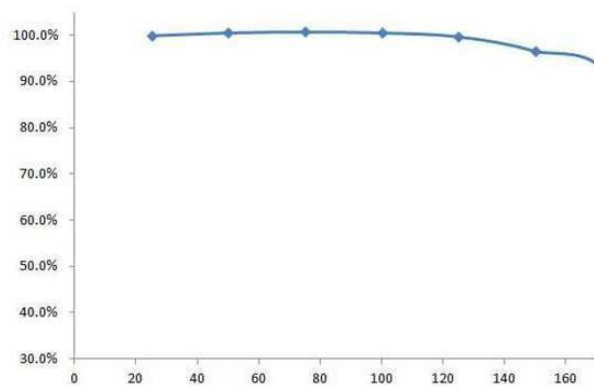
도면8



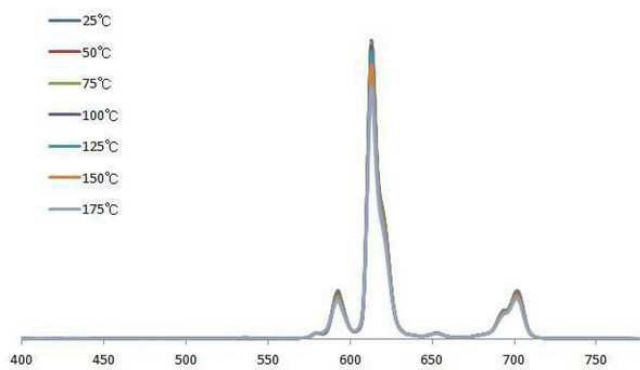
도면9



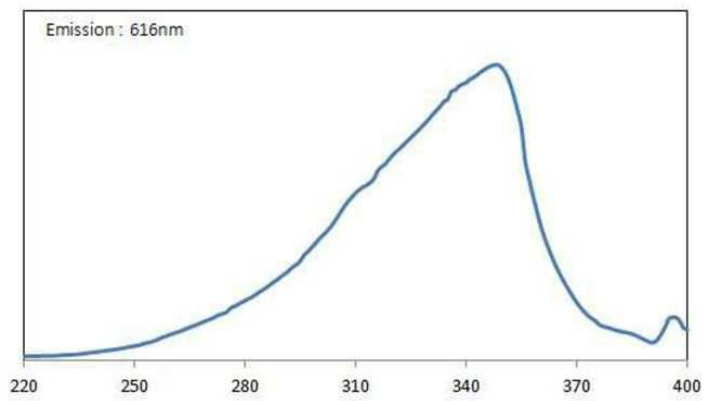
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	LED发光装置使用金属 - 有机配位聚合物发光化合物		
公开(公告)号	KR1020160059596A	公开(公告)日	2016-05-27
申请号	KR1020140161224	申请日	2014-11-18
[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 KIM YOUNG SIC 김영식 RYU JEONG GON 류정곤 GO DA HYEON 고다현		
发明人	임서영 김영식 류정곤 고다현		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/00 H01L51/56		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/0072 H01L51/56 H01L33/50		
代理人(译)	Jocheolhyeon		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

LED发光装置技术领域本发明涉及一种使用金属有机配位聚合物发光化合物的LED发光装置,更具体地,涉及以下化学式1表示的化合物。以及一个或多个选自UV LED和BLUE LED的激发源。本发明被250nm至400nm的UV区域和450nm的蓝色区域激发,并且包括具有发射光谱并且半峰宽为600nm至630nm至700nm的10nm或更小的红光发射材料,具有高的色彩再现性和高的UV /蓝色LED。可以实现显色性,并且作为高档显示器的材料特别有效。[公式1] $[(A x_1, R x_2) (phen)_2 (L)_3 2 (H_2O)] nA$ 是选自Y, La, Ga, Lu和Gd三价阳离子金属中的一种, R 为Eu, Sm, Dy, Tb选自下组: phen为菲咯啉, L为下式2表示的化合物, 00. [式2], 其中R 1是具有2至5个碳原子的羧基残基, R 2是氢, 具有2至5个碳原子的羧基残基, 或NR 3 R 4, 并且R 3和R 4各自独立地是氢, 氧 R 1的碳原子数为1~10的烃, m为2~4的整数, R 1可以相同或不同。

