



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0079608
(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 10-2016-0184314
(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)
(74) 대리인
조철현

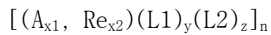
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 녹색 유무기 복합 발광 재료를 적용한 LED 발광장치 및 그 제조방법

(57) 요약

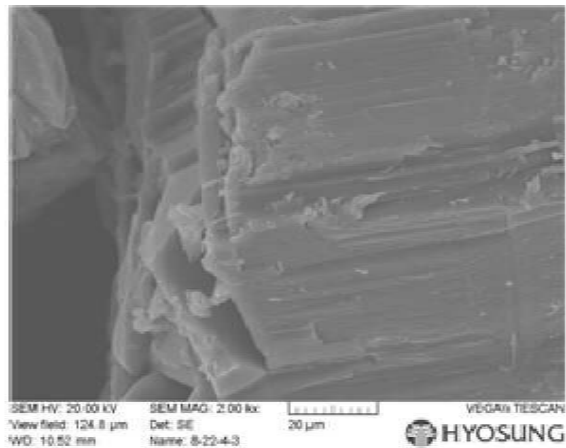
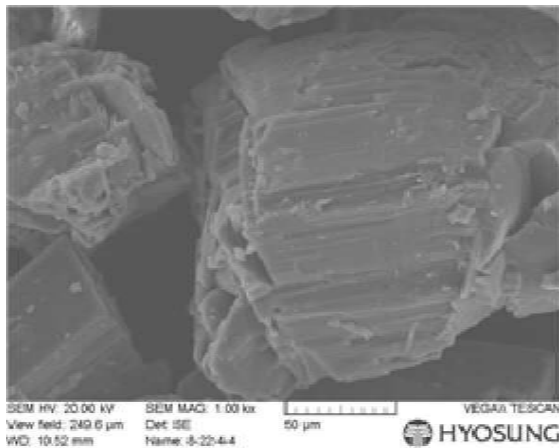
본 발명은 하기 화학식 1로 표시된 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치에 관한 것이다.

[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,

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 2이며, n 은 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)

C09K 2211/1077 (2013.01)

C09K 2211/1081 (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)

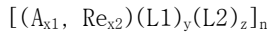
명세서

청구범위

청구항 1

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

[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,

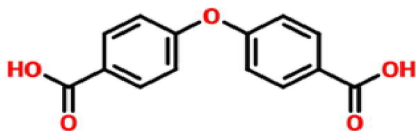
상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

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.

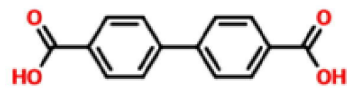
청구항 2

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

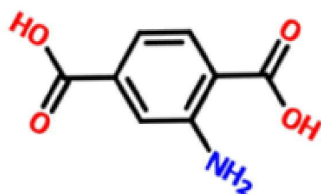
[화학식 2]



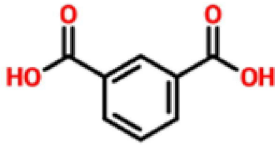
[화학식 3]



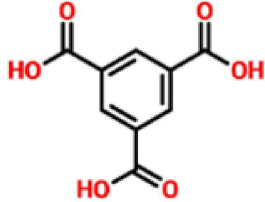
[화학식 4]



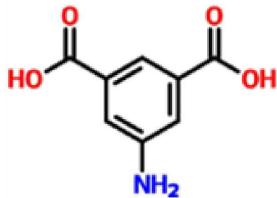
[화학식 5]



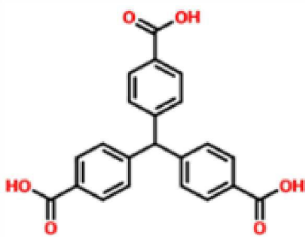
[화학식 6]



[화학식 7]



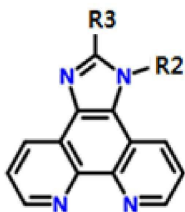
[화학식 8]



청구항 3

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

[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.

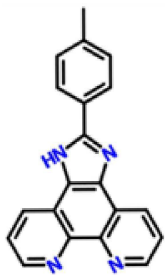
청구항 4

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 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치.

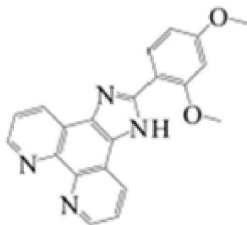
청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 L₂는 하기 화학식 10 내지 17로 표시되는 화합물 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치.

[화학식 10]



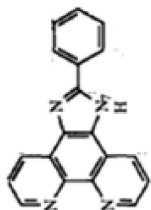
[화학식 11]



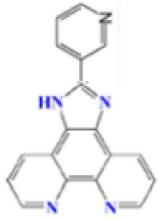
[화학식 12]



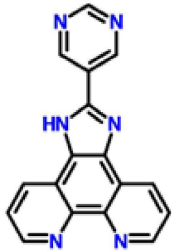
[화학식 13]



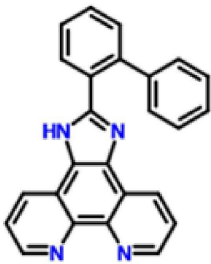
[화학식 14]



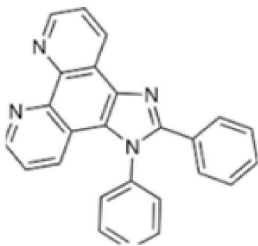
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



청구항 6

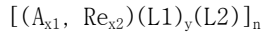
제 1 항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 녹색 유무기 복합 발광재료는 반치폭이 20nm 이하인 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치.

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,

상기와 같이 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 극성 용매 또는 유기용매 에 넣고 균일하게 혼합하는 단계;와,
혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제조하는 단계;와,
상기 녹색 유무기 복합 발광재료 0.1 - 30 wt%와 봉지재를 혼합하는 단계;와,
150도 온도 및 2시간 조건하에서 경화시키는 단계;를 포함하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장 치의 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 금속화 합물; 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,

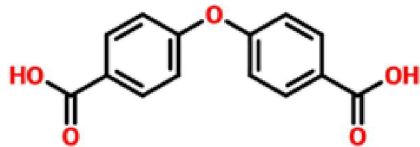
상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

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 이 며, n은 1 이상의 정수이다.

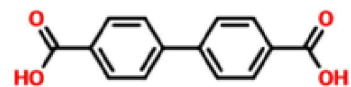
청구항 8

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

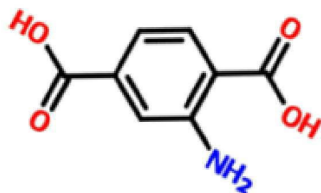
[화학식 2]



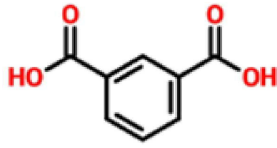
[화학식 3]



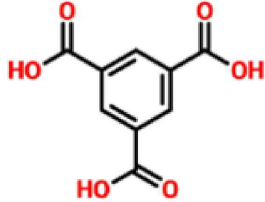
[화학식 4]



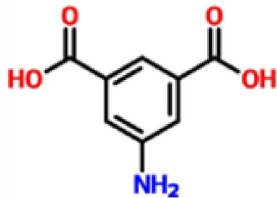
[화학식 5]



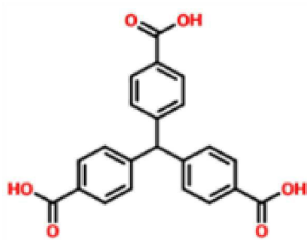
[화학식 6]



[화학식 7]



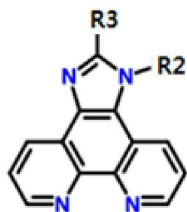
[화학식 8]



청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 화학식 1의 L2는 하기 화학식 9 인 것을 특징으로 하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치의 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.

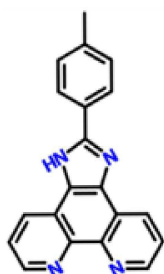
청구항 10

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 발광재료를 적용한 LED 발광장치의 제조방법.

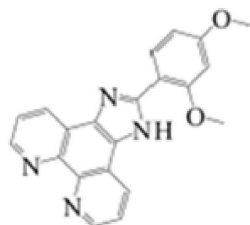
청구항 11

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

[화학식 10]



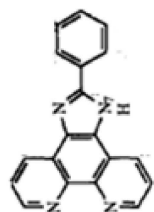
[화학식 11]



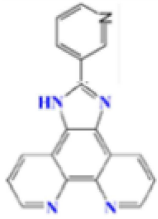
[화학식 12]



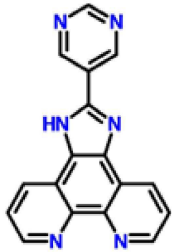
[화학식 13]



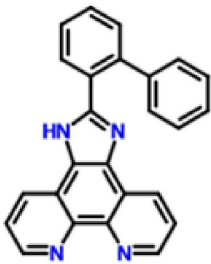
[화학식 14]



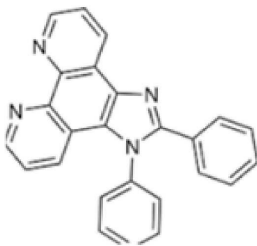
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광 장치 및 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 기존의 녹색 유무기 복합 발광재료보다 고효율을 갖고 블루 영역에서 여기가 가능한 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래 상업적으로 광범위하게 사용되는 백색 LED 구현 기술의 형광체 조합으로는 Blue LED 칩에 황색 및 적색 형광체를 도포하여 소자를 제조함으로써 백색을 구현하고 있다. 일반적으로 사용되는 황색 형광체는 산화물계 형광체가 주로 사용되고 있고, 적색 형광체는 질화물계 형광체가 사용되고 있다.

[0003] 현재 고연색성 조명 및 고색재현 디스플레이의 수요가 증가함에 따라 이에 대응하는 발광 재료의 니즈가 증가하고 있는데, 기존 무기 발광재료는 고 신뢰성 및 고 휘도를 갖는 재료이지만, 발광 파장의 반치폭이 넓고 구현 파장이 제한되는 문제가 있다.

[0004] 따라서 이러한 한계를 극복하고자 블루광원에서 여기하여 녹색 발광을 나타내는 반치폭이 좁고 휘도가 향상된 새로운 유무기 복합 하이브리드 형광체의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에서는 고색 재현이 가능한 유무기 하이브리드 발광 재료이자, 좁은 반치폭의 발광 스펙트럼을 갖는 발광재료를 수열반응(hydrothermal reaction)을 사용하여 활성제 이온 Tb를 모체에 치환한 녹색 유무기 복합 발광 재료를 적용한 LED 발광 장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치에 관한 것으로, 활성제로 Tb³⁺가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1로 표시되고 blue 영역에서 여기되어 발광하는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 적용한 LED 발광 장치를 제공한다.

[0007] [화학식 1]

[0008] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$

[0009] 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,

[0010] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,

[0011] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,

[0012] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,

[0013] 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.

[0015] 또한, 본 발명은 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치의 제조방법에 관한 것으로 활성제로 Tb³⁺가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치의 제조방법을 제공한다.

[0016] 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,

[0017] 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 극성 용매 또는 유기용매 에 넣고 균일하게 혼합하는 단계;와,

[0018] 혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제조하는 단계와,

[0019] 상기 녹색 유무기 복합 발광재료 0.1-30wt%와 봉지재를 혼합하는 단계와,

[0020] 150도 온도 및 2시간 조건하에서 경화시키는 단계를 포함하는 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광 장치의 제조방법을 제공한다.

- [0021] [화학식 1]
- [0022] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$
- [0023] 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,
- [0024] 상기 화학식 1 중 Re은 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,
- [0025] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,
- [0026] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,
- [0027] $x1$ 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

- [0028] 본 발명의 녹색 유무기 복합 발광재료는 기존 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료보다 고 휘도를 갖고, 블루 영역에서 여기가 가능한 재료이다. 이는 색 구현 범위가 자유롭고, 반치폭이 20nm 이하로 좁으며 특히 블루 영역에서 여기될 수 있으므로, LED 용 발광 재료로 상당한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

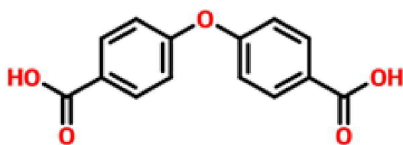
- [0029] 도 1은 본 발명 실시예 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 2 는 본 발명 실시예 1의 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 3 은 본 발명 실시예 1의 여기 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 4 는 본 발명 실시예 2의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 5 는 본 발명 실시예 3의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 6 은 본 발명 실시예 4의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 7 은 본 발명 실시예 5의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 8 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 12 는 본 발명 비교예 1의 Blue LED 패키지 그래프를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명을 다음에서 상세하게 설명하기로 하며, 다음의 실시예는 단지 예시하기 위한 것으로 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 본 발명은 녹색 발광재료 및 여기원으로 Blue LED를 포함하는 LED 발광장치이다.
- [0032] 본 발명에 따른 새로운 녹색 발광재료는 유무기 복합 발광재료로서 블루영역(350 ~ 480nm)의 여기광에 대한 발광 파장이 530 ~ 550 nm이며, 20nm 이하의 좁은 반치폭을 가져 기존 형광체에 비해 반치폭이 좁고, 고휘도를 갖는다.
- [0033] 구체적으로 본 발명에 따른 실시예에 의하면 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치는 하기 화학식 1로 표시되고 블루 영역에서 여기되는 녹색 유무기 복합 발광재료를 포함한다.
- [0034] [화학식 1]

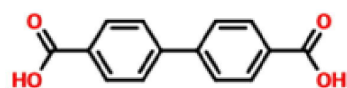
- [0035] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$
- [0036] 상기 화학식 1 중 A는 Li, Na, K 를 포함하는 1가 금속이온; Mg, Ca, Sr, Ba, Zn을 포함하는 2가 금속이온; Al, La를 포함하는 3가 금속이온; Zr, Ti를 포함하는 4가 금속이온; 상기 1 내지 4가 금속이온의 양이온 금속화합물; 상기 1 내지 4가 금속이온의 산화물; 상기 1 내지 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 적어도 하나 이상 선택되고,
- [0037] 상기 화학식 1 중 Re은 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,
- [0038] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,
- [0039] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,
- [0040] $x1$ 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.
- [0042] 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.
- [0043] 또한, 상기 A는 상기 금속이온의 산화물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 금속이온의 산화물은 ZnO , Y_2O_3 , La_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 등을 모두 포함한다.
- [0044] 또한, 상기 A는 상기 1가 금속이온, 2가 금속이온, 3가 금속이온 및 4가 금속이온을 포함하는 금속염 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0045] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이다.
- [0046] Tb화합물의 구체적인 예로는 $ZnO:Tb$, $Y_2O_3:Tb$ 또는 $Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 등이 있다.
- [0048] 상기 $Tb(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 는 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 또는 $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 등이 사용될 수 있다.
- [0049] 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.
- [0050] Tb을 단독으로 사용하거나, Tb과 1종 이상의 상기 금속이온, 금속화합물, 금속염 또는 금속이온의 산화물과 합성할 수 있다.
- [0051] 상기 화학식 1의 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고, 하기 화학식 2 내지 화학식 8 중 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0053] [화학식 2]



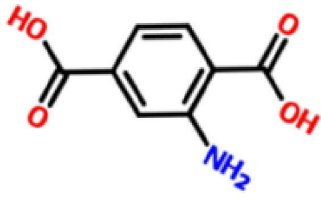
[0054]

[0055] [화학식 3]



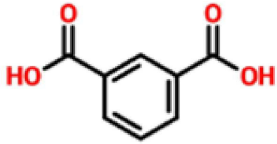
[0056]

[0057] [화학식 4]



[0058]

[0059] [화학식 5]



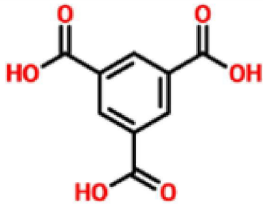
[0060]

[0062] [화학식 6]



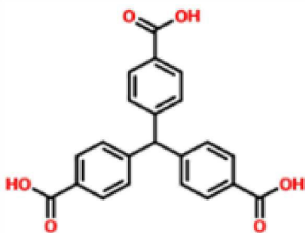
[0063]

[0064] [화학식 7]



[0065]

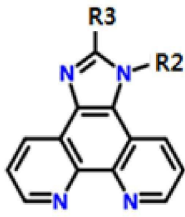
[0066] [화학식 8]



[0067]

[0069] 상기 화학식 1의 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체이며, 대표적으로 하기 화학식 9로 표기될 수 있으며, 하기 화학식 10 내지 17인 것이 바람직하다.

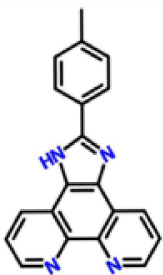
[0070] [화학식 9]



[0072]

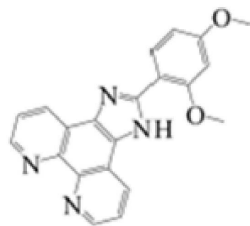
[0075] 상기 화학식 9에서 R2는 R2 및 R3는 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알킬; C₁₋₆₀할로알킬; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀알콕시; 치환 또는 비치환된 C₁₋₆₀할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C₃₋₆₀사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C₂₋₆₀알케닐; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴; 치환 또는 비치환된 C₆₋₆₀아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C₁₋₆₀헤테로고리기이다.

[0076] [화학식 10]



[0077]

[0078] [화학식 11]



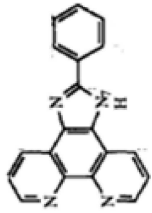
[0080]

[0082] [화학식 12]



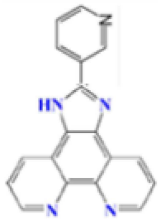
[0083]

[0084] [화학식 13]



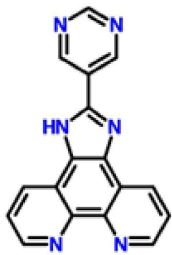
[0085]

[0086] [화학식 14]



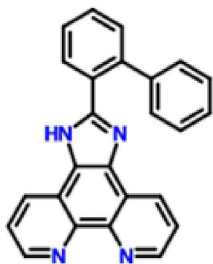
[0087]

[0089] [화학식 15]



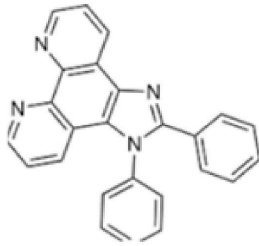
[0091]

[0093] [화학식 16]



[0095]

[0097] [화학식 17]



[0099]

[0101] 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.

[0102] 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.

[0103] 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.

[0105] 본 발명의 녹색 유무기 복합 발광재료를 적용한 LED 발광장치의 제조방법은, 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 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,

[0106] 상기와 같이 칭량된 원료 50 ml~100 ml를 물(H₂O), 에탄올, 메탄올 또는 DMF와 같은 극성 용매 또는 유기용매에 넣고 균일하게 혼합하는 단계와,

[0107] 혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 조성을 갖는 녹색 유무기 복합 발광 재료를 제조하는 단계와,

[0108] 상기 녹색 유무기 복합 발광재료 0.1-30wt%와 봉지재를 혼합하는 단계와, 이를 BLUE LED 칩에 도포하여 BLUE LED를 구성하는 단계를 포함한다.

[0109] 봉지재료는 종래 기술분야에서 널리 사용되는 고분자 수지를 사용할 수 있고, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 실리콘계 수지, 페놀계 수지, 폴리스타렌계 수지, 폴리 우레탄계 수지, 아크릴 수지 및 에폭시계 수지에서 선택되어지는 1종 이상인 것을 사용할 수 있고, 상기 실리콘계 수지는, 폴리 실란, 폴리 실록산 및 이들 조합 중 어느 하나를 사용할 수 있고, 상기 페놀계 수지는, 비스페놀형 페놀 수지, 레졸형 페놀수지, 및 레졸형 나프톨 수지에서 선택된 적어도 하나의 페놀 수지인 것을 사용할 수 있으며, 상기 에폭시계 수지는, 비스페놀 F형 에폭시, 비스페놀 A형 에폭시, 페놀 노볼락형 에폭시, 및 크레졸 노볼락형 에폭시에서 선택된 적어도 하나의 에폭시 수지인 것을 사용할 수 있다.

[0110] [화학식 1]

[0111] $[(A_{x1}, Re_{x2})(L1)_y(L2)_z]_n$

[0112] 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,

- [0113] 상기 화학식 1 중 Re는 Tb 또는 Tb 화합물 중에서 선택되는 1종이며,
- [0114] 상기 화학식 1 중 L1은 카르복실산기를 적어도 2개 이상 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종이고,
- [0115] 상기 화학식 1 중 L2는 이미다졸 페난트롤린 유도체 중에서 선택되는 1종이며,
- [0116] 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 2이며, n 은 1 이상의 정수이다.
- [0117] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0118] [실시예 1]
- [0119] 0.5 mol의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5mol의 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 $[(\text{Zn}, \text{Tb})_2(4,4' \text{-oxybis(benzoic acid)})_3(2-(4\text{-methylphenyl})\text{-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline})]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 2과 같이 Blue 영역에서 발광 스펙트럼 및 도 3과 같은 여기 스펙트럼을 갖는다.
- [0120] [실시예 2]
- [0121] 1 mol의 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1mol의 4,4'-oxybis(benzoic acid) (화학식 2), 1 mol의 2-(2,4-dimethoxyphenyl)-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 $[(\text{Tb})_2(4,4' \text{-oxybis(benzoic acid)})_3(2-(2,4\text{-dimethoxyphenyl})\text{-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline})]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 4와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.
- [0123] [실시예 3]
- [0124] 1 mol의 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 $[(\text{Zn}, \text{Tb})_2(4,4' \text{-oxybis(benzoic acid)})_3(2-(2\text{-sulfonylphenyl})\text{-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline})]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 5와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.
- [0126] [실시예 4]
- [0127] 1 mol의 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 $[(\text{Tb})_2(4,4' \text{-oxybis(benzoic acid)})_3(2\text{-phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline})]_n$ 를 제조하였다. 제조 결과 도 6와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.
- [0129] [실시예 5]
- [0130] 1 mol의 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 $[(\text{Zn}, \text{Tb})_2(4,4' \text{-oxybis(benzoic acid)})_3(2\text{-pyridyl phenyl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline})]_n$ 를 제

조하였다. 제조 결과 도 7와 같은 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 갖는다.

[0132] [실시에 6]

[0133] 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.

[0135] [실시에 7]

[0136] 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.

[0138] [실시에 8]

[0139] 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.

[0141] [실시에 9]

[0142] 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.

[0143] 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 1 및 도 11과 같다.

표 1

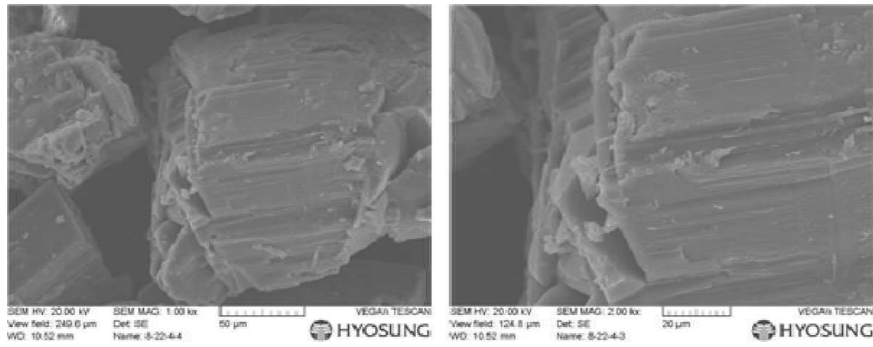
구동전압(V), 전류(mA)	3V, 60mA
CIE x	0.1553
CIE y	0.0822
Main peak (nm)	545nm

[0145]

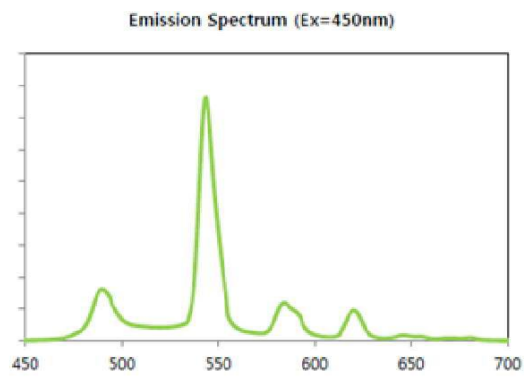
- [0147] [실시예 10]
- [0148] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 2에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 LED PKG를 제조하였다.
- [0149] [실시예 11]
- [0150] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 3에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 LED PKG를 제조하였다.
- [0151] [실시예 12]
- [0152] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 4에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 LED PKG를 제조하였다.
- [0153] [실시예 13]
- [0154] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 5에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 LED PKG를 제조하였다.
- [0155] [실시예 14]
- [0156] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 6에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 LED PKG를 제조하였다.
- [0157] [실시예 15]
- [0158] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 7에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 LED PKG를 제조하였다.
- [0159] [실시예 16]
- [0160] 녹색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 8에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여 LED PKG를 제조하였다.
- [0162] [비교예 1]
- [0163] 녹색 발광재료로 상용화 형광체 $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 9와 같은 방법으로 LED PKG를 제조하였다. 이와 같이 제조된 PKG는 실시예 9의 PKG와 비교했을 때 넓은 반치폭을 갖음을 도 12를 통해 알 수 있다.
- [0165] 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

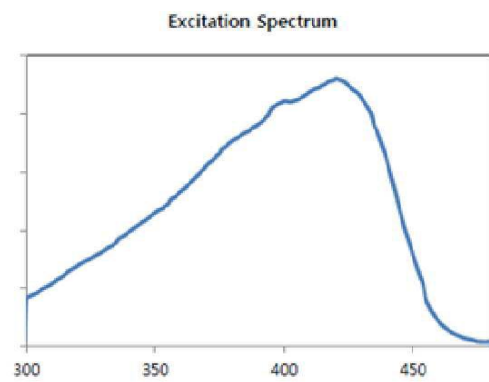
도면1



도면2

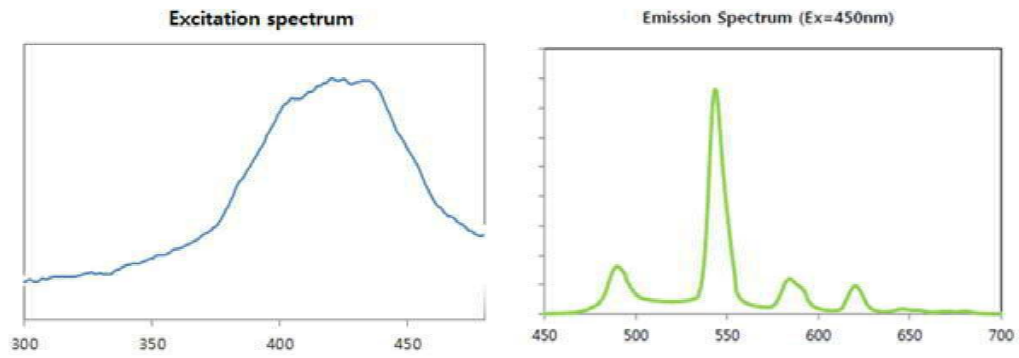


도면3



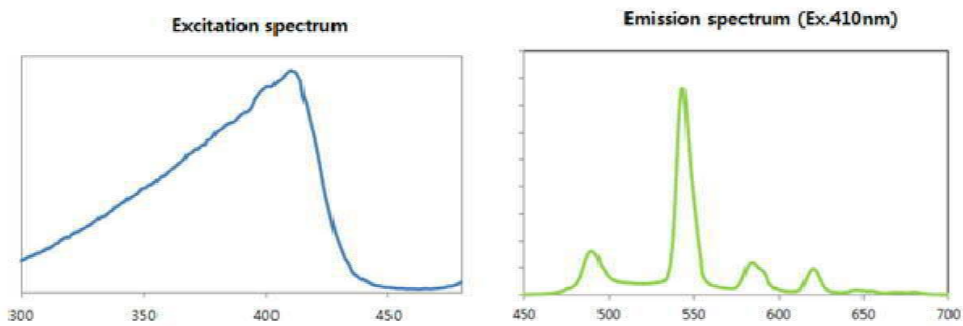
도면4

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



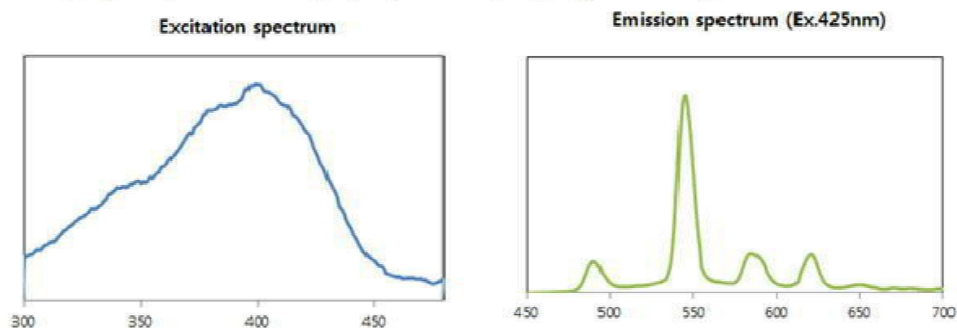
도면5

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

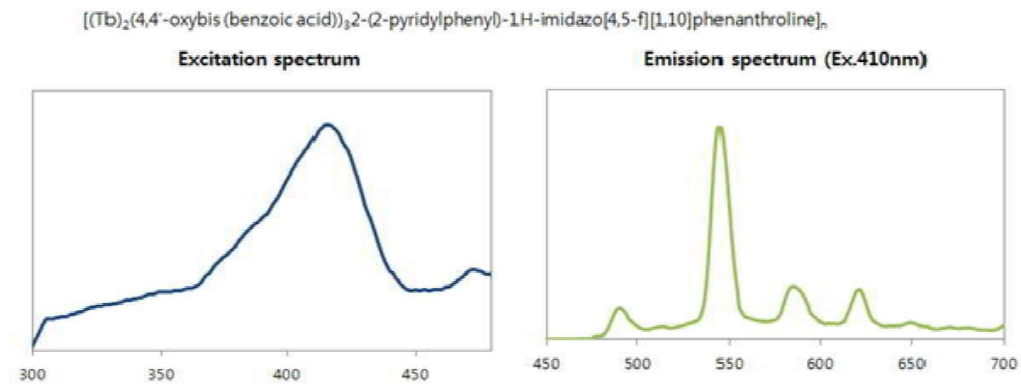


도면6

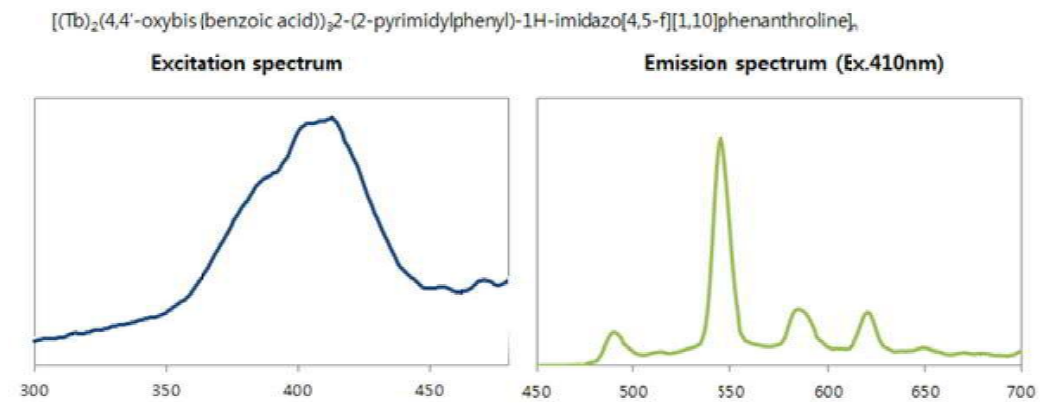
$[(Tb)_2(4,4'-oxybis(benzoic acid))_3 2-(2-phenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline]_n$



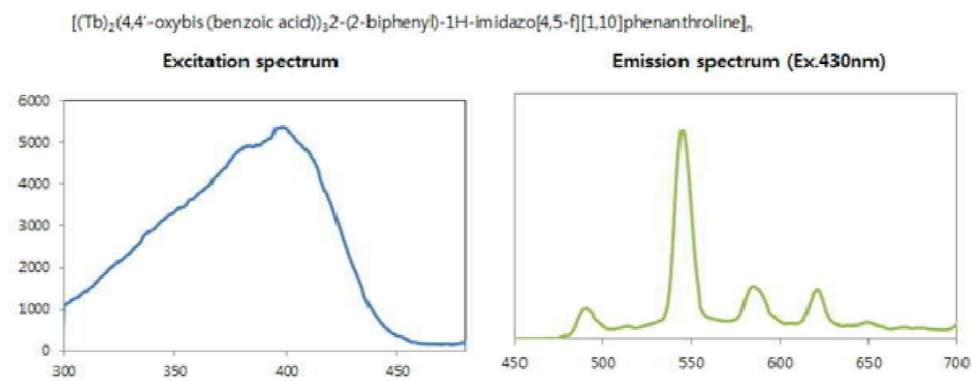
도면7



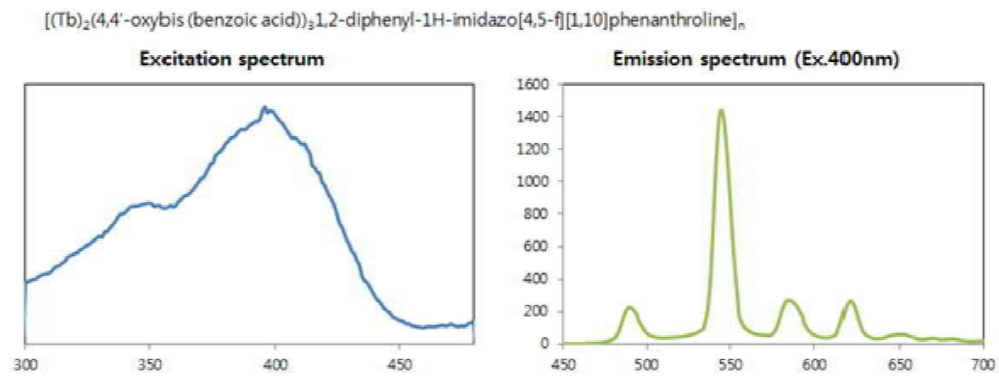
도면8



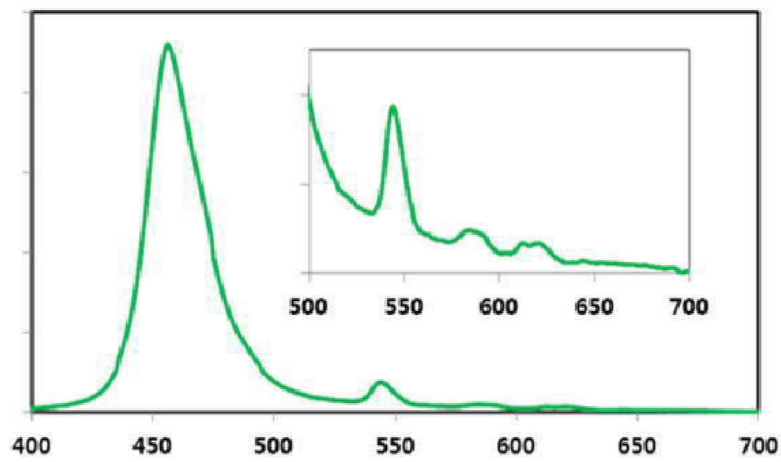
도면9



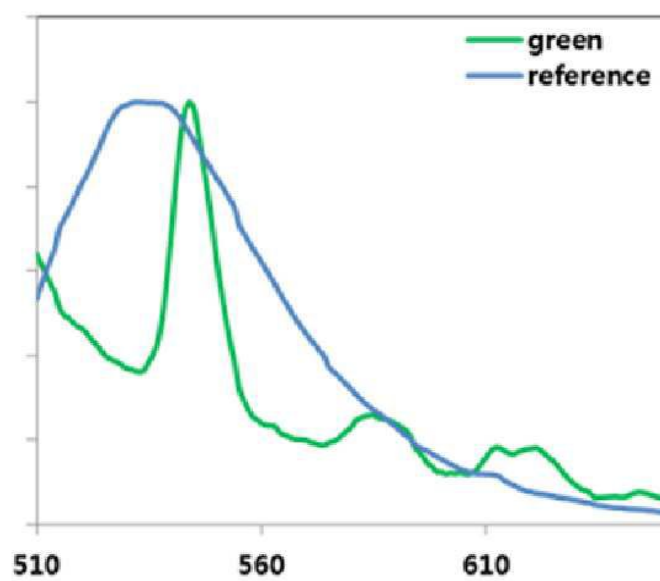
도면10



도면11



도면12



专利名称(译)	采用绿色有机/无机复合发光材料的LED发光装置及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020180079608A	公开(公告)日	2018-07-11
申请号	KR1020160184314	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 C09K2211/1077 H01L2933/0058 H01L2933/0041 H01L2924/12041 C09K2211/1081		
代理人(译)	Jocheolhyeon		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及应用绿色有机和无机复合发光材料的LED发光装置，其表示为以下化学式1. [化学式1] $[(Ax_1, Rex_2)(L_1)_y(L_2)_z]A_n$ 化学式1为Li，化学式1中的Re至少有一个选自金属盐，其中4为金属离子，1~4为金属离子的阳离子金属化合物，1~4为金属离子的氧化物，1至4是金属离子，其中3是金属离子，Zr，包括2的Ti是金属离子，Al，包括1的La是金属离子，Mg，Ca，Sr，Ba，Zn，包括Na，K是Tb或y 2或3，z 1到2，n是在Tb化合物和选自化学式1中的L1具有羧酸基的芳香族基团化合物至少为2种，其中它是一种，并且在咪唑菲咯啉衍生物之间选择化学式1之间的L2。x1和x2超过1是0003c # x1 + x2 ≤ 2x10.5 ≤ x1 ≤ 1.5，x2是0.5 ≤ x2 ≤ 1是一种。

