(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 8 월 17 일 (17.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/138765 A1

(51) 국제특허분류:
C09K 11/06 (2006.01) *H01L 51/56* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001474

(22) 국제출원일: 2017 년 2 월 10 일 (10.02.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0016634 2016 년 2 월 12 일 (12.02.2016) KR
10-2017-0003829 2017 년 1 월 10 일 (10.01.2017) KR

(71) 출원인: **주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)** [KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119, Seoul (KR).

(72) 발명자: **임서영 (IM, Seo Young)**; 06641 서울시 서초구 서초중앙로 8 길 89, Seoul (KR). **고다현 (GO, Da Hyeon)**; 04381 서울시 용산구 이촌로 100-8, 103-1201, Seoul (KR). **김영식 (KIM, Young Sic)**; 05336 서울시 강동구 천호대로 1055, 105-502, Seoul (KR). **류정곤 (RYU, Jeong Gon)**; 18430 경기도 화성시 동탄숲속로 96, 849-302, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **조철현 (CHO, Chul Hyun)**; 06133 서울시 강남구 테헤란로 123, 1301 우리특허법률사무소, Seoul (KR).

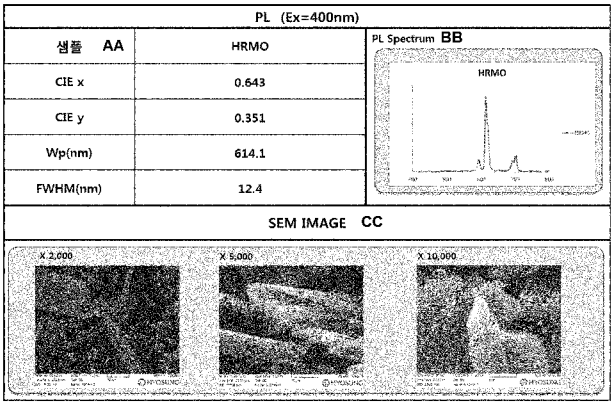
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: LED LIGHT EMITTING DEVICE COMPRISING RED ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE LIGHT EMITTING MATERIAL

(54) **발명의 명칭** : 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치



AA ... Sample
BB ... PL spectrum
CC ... SEM image

(57) **Abstract**: The present invention relates to an LED light emitting device comprising a red organic-inorganic composite light emitting material having a composition of the following chemical formula (1): [chemical formula 1] $[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$, wherein A comprises at least one metal ion or a metal compound thereof selected from the group consisting of a monovalent metal ion selected from Li, Na or K, a bivalent metal ion selected from Mg, Ca, Sr, Ba or Zn, a trivalent metal ion selected from Al or La, or a tetravalent metal ion selected from Zr or Ti; R comprises at least one selected from Eu or an Eu compound; L comprises at least one selected from aromatic compounds having at least two carboxylic acid groups; X comprises at least one selected from phenanthroline and derivatives thereof; $0 \leq x1 < 2$; $0 < x2 \leq 2$; the sum of x1 and x2 is $0 < x_1 + x_2 \leq 2$; y is 2 or 3; and n is an integer selected from integers of 1 or more.

(57) **요약서**:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/138765 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1 의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치이다. [화학식 1] $[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$ 화학식 1 에서, A 는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1 가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2 가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3 가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4 가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고, R 은 Eu 또는 Eu 화합물 중에서 선택되는 1 종을 포함하며, L 은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1 종을 포함하고, X 는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1 종 이상을 포함하며, x1 은 $0 \leq x1 < 2$ 이고, x2 는 $0 < x2 \leq 2$ 이며, x1 과 x2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3 이며, n 은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

명세서

발명의 명칭: 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치

기술분야

[1] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게 유기 발광 리간드에 금속을 배위시킨 유기 금속 배위 고분자로서 기존 유기발광 화합물보다 안정성이 우수하고, 무기 발광재료보다 반치폭이 좁아 휘도가 우수하며, UV 및 블루 영역에서 여기가 가능한 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것이다.

배경기술

[2] 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.

[3] 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.

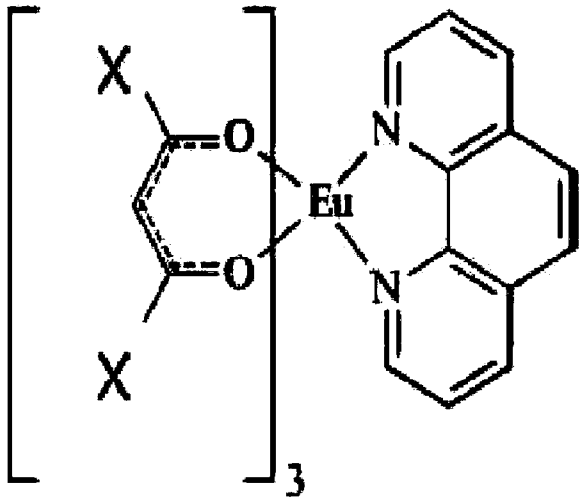
[4] 따라서, 최근에 이의 한계를 극복하고자 Deep Red의 반치폭이 좁고 휘도가 향상된 형광체가 연구되고 있으나 수분 및 열에 취약하고, 제조 과정의 안정성에 문제가 있다.

[5] 또한, 기존 유기 발광재료는 구현 파장 조절이 쉬운 고 휘도의 재료이나, 여전히 안정성 취약으로 사용에 제약에 따른다.

[6] 따라서 기존의 유/무기 발광재료의 문제를 해소하기 위해, 반치폭이 좁으며 Red 파장을 구현할 수 있는 적색 형광체에 대한 개발이 요구되며 그에 따라 새로운 발광 재료에 대한 관심과 연구가 집중되고 있다.

[7] '수분 민감성 형광체, 그의 제조방법 및 수분 민감성 형광체를 포함하는 가역적 수분 검출 센서'를 발명의 명칭으로 하는 한국공개특허 제10-2014-0059982호에 의하면, 극미량의 수분에 대하여도 측정이 가능한 수분 민감성 형광체로서의 유로퓸-페난트롤린 착화합물, 그의 제조방법 및 상기 수분 민감성 형광체로서의 유로퓸-페난트롤린 착화합물을 이용하여 수분량에 따른 수분 민감성 형광체의 형광변화를 측정함으로써 수분 투과도를 반복적으로 측정할 수 있는 가역적 수분 검출 센서에 관한 것으로서, 상기 수분 민감성 형광체는 하기 와 같이 표시되는 유로퓸 착화합물을 소개하고 있다.

[8]



[9] 상기 X는 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, $-CF_3$, $-CF_2CF_3$ 또는 $-CF_2CF_2CF_3$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 것이다.

[10] 상기 특허는 수분에 대한 측정이 가능한 수분 민감형 형광체로 유로퓸-페난트롤린 착화합물의 제조 방법 및 수분 민감성 형광체의 형광 변화 측정에 관한 것으로, 종합적으로 본다면, 유로퓸-페난트롤린 화합물을 제조 및 이를 형광체로 사용하고 있지만, 수분 민감형 형광체로 사용하기 위해 제조되었고, 유로퓸-페난트롤린 착화합물 자체가 분자성 물질로 이루어져 있으나, 본 발명은 LED로 활용 가능한 베위 고분자성 형광체를 합성한 데 차이점이 있다.

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] (특허문헌 1) 한국공개특허 제10-2014-0059982호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명은 UV 영역 및 블루(Blue)영역에서 여기하여 발광하고, 고휘도를 갖는 발광 재료의 유기 금속 배위 고분자에 대한 연구가 필요하다는 요구에 따라 완성된 것으로, 기존의 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료보다 고 휘도를 갖고, 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

[15] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치에 관한 것으로, 아래 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공한다.

[16] [화학식 1]

[17] $[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$

[18] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고, R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x1은 $0 \le x1 < 2$이고, x2는 $0 < x2 \le 2$이며, x1과 x2의 합은 $0 < x_1 + x_2 \le 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

[19] 또한, 1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계와, 칭량된 원료를 50~100 ml 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와, 혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치를 제공한다.

[20] [화학식 1]

[21] $[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$

[22] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고, R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며, L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고, X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, x1은 $0 \le x1 < 2$이고, x2는 $0 < x2 \le 2$이며, x1과 x2의 합은 $0 < x_1 + x_2 \le 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

발명의 효과

[23] 본 발명의 LED 발광 장치에 포함되는 적색 유무기 복합 발광 재료는 기존 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료보다 고 휘도를 갖고, UV 및 블루 영역에서 여기가 가능한 재료이다. 이는 색 구현 범위가 자유롭고, 반치폭이 15 nm 이하로 좁으며 특히 UV 및 블루 영역에서 여기될 수 있으므로, LED 용 발광 재료로 상당한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명에 따른 PL 스펙트럼 그래프 및 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[25] 도 2 는 본 발명에 따른 XRD를 나타낸 것이다.

[26] 도 3 은 본 발명에 따른 PL peak 비교를 나타낸 것이다.

[27] 도 4는 본 발명에 따른 UV LED 패키지 실장 평가 결과를 나타낸 것이다.

[28] 도 5는 본 발명에 따른 BLUE LED 패키지 실장 평가 결과를 나타낸 것이다.

[29] 도 6은 본 발명의 비교예에 따른 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[30] 도 7은 본 발명의 비교예에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[31] 도 8은 본 발명의 실시예 12에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[32] 이와 같은 본 발명을 다음에서 상세하게 설명하기로 하며, 다음의 구현예는 단지 예시하기 위한 것으로 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[33] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료가 UV LED 또는 Blue LED에서 선택되는 1종 이상의 여기원을 포함하는 LED 발광 장치이다.

[34] 먼저, 본 발명의 한 구현예에 따른 적색 유무기 복합 발광재료는 유기 금속 배위 고분자의 발광재료로서 350 내지 450 nm의 UV 영역 및 Blue 영역에 의해 여기되어 600~630 nm 발광 파장을 나타내며, 15 nm 이하의 반치폭과 고휘도를 갖는다.

[35] 구체적으로, 상기 적색 유무기 복합 발광재료를 포함하는 LED 발광 장치는 적색 유무기 복합 발광재료의 활성제로 Eu^{3+}가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 그 화학식 조성은 아래 화학식 1과 같다.

[36] [화학식 1]

[37] $[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$

[38] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,

[39] R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,

[40] L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,

[41] X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

[42] x1은 $0 \le x1 < 2$이고, x2는 $0 < x2 \le 2$이며, x1과 x2의 합은 $0 < x_1 + x_2 \le 2$ 이고,

[43] y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

[44] 만약, 상기 x_1, x_2 또는 y의 수치범위를 벗어나게 될 경우 합성이 제대로 안되거나 합성이 된다 하더라도 발광 및 휘도 특성이 좋지 못한 현상을 보인다.

[45] 상기 화학식 1에서 금속화합물은 예를들면, ZnO, Y_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, $Y(NO_3)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, TiO_2, $Zn(NO_3)_2$, Bi_2O_3 또는 $MnCO_3$을 포함하는 금속화합물이 사용될 수 있으나, 상기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[46] 상기 화학식 1에서 R로 사용될 수 있는 Eu 화합물은 Eu과 1종 이상의 금속이온 및 산화물, 또는 Eu이 포함된 금속산화물이 사용될 수 있다.

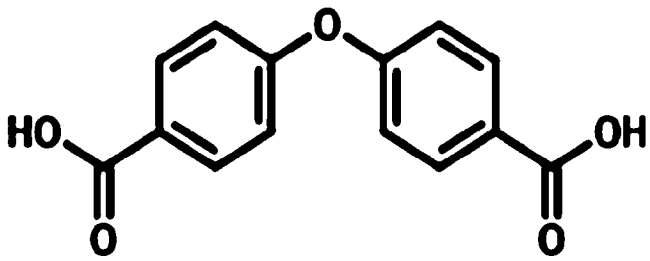
[47] Eu화합물의 구체예로는 ZnO:Eu, Y_2O_3:Eu, La_2O_3:Eu 또는 $Eu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$중에서 선택되는 1종이 사용 될 수 있으며, $Eu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$에서 x는 1 내지 6에서 선택되는 정수이다.

[48] Eu 또는 Eu 화합물을 사용하면 Eu 특성 피크(characteristic peak)를 갖게 되는데, 이는 적색의 좁은 반치폭을 갖게 하여 LED에 사용하게 되면 고색 재현이 가능하게 된다.

[49] 상기 화학식 1의 L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물에서 선택되는 1종이 사용될 수 있으며, 예를들면 하기 화학식 2 내지 8 이 사용될 수 있으나, 하기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

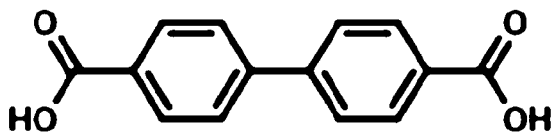
[50] [화학식 2]

[51]



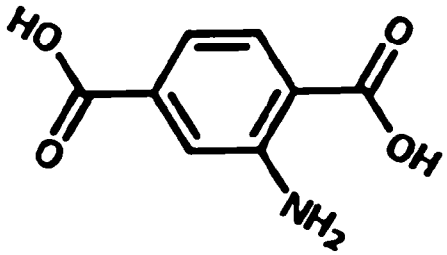
[52] [화학식 3]

[53]



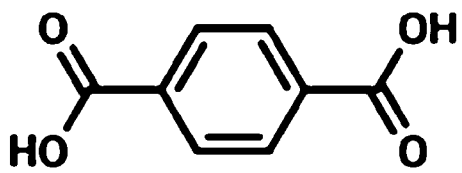
[54] [화학식 4]

[55]

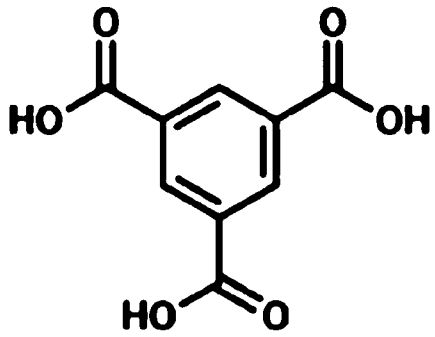


[56] [화학식 5]

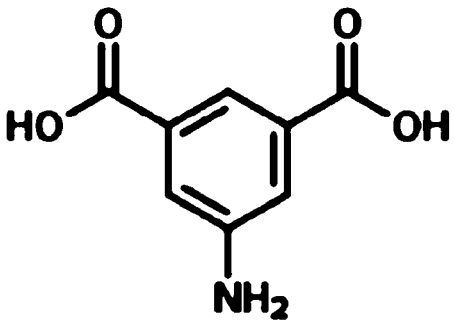
[57]



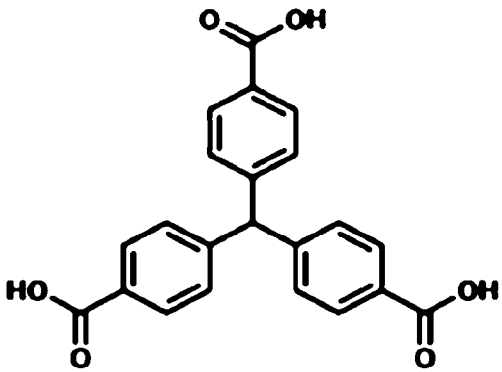
[58] [화학식 6]

[59] 

[60] [화학식 7]

[61] 

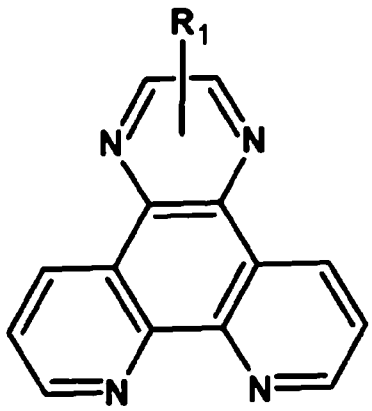
[62] [화학식 8]

[63] 

[64] 상기 화학식 1의 X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며, 예를들면 하기 화학식 9 내지 12 로 표시되는 화합물이 사용될 수 있고, 하기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

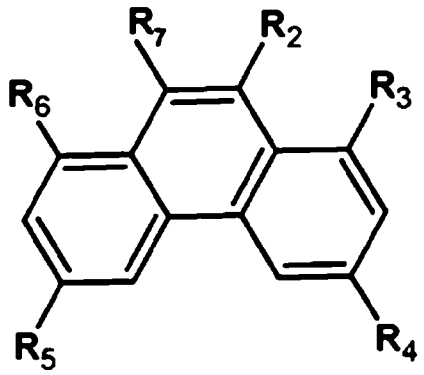
[65] [화학식 9]

[66]



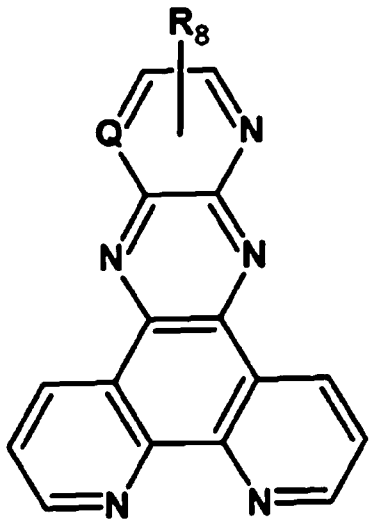
[67] [화학식 10]

[68]

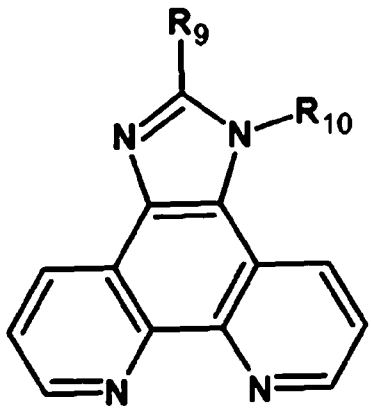


[69] [화학식 11]

[70]



[71] [화학식 12]

[72] 

[73] 상기 R_1 내지 R_{10}은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}알킬; C_{1-60}할로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{1-60} 알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{3-60} 사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{2-60}알케닐; 치환 또는 비치환된 C_{6-60}아릴; 치환 또는 비치환된 C_{6-60}아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C_{1-60}헤테로고리기이며, Q는 N 또는 CH 이다.

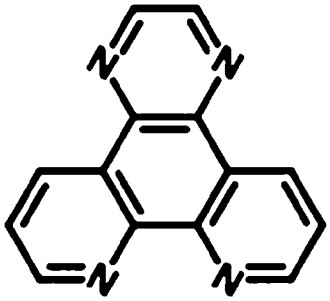
[74] 상기 R_1 내지 R_{10}을 보다 구체적으로 예를 들자면, R_1은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH_3)이고, R_2 내지 R_7은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기(-NH_2), 메틸기(CH_3)또는 페닐(phenyl)이며, R_8은 수소(H) 또는 메톡시(-OCH_3)이고, R_9는 수소(H), C_1~C_6알킬기, 페닐(phenyl), n-C_1~C_6알킬페닐(n-C_1~C_6alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n-니트로페닐(n-nitrophenyl), n-아미노페닐(n-aminophenyl), n-설포닐페닐(n-sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl), n-C_1~C_6 알콕시페닐(n-C_1~C_6alkoxyphenyl), 디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n-피리딜(n-pyridyl), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R_{10}은 수소(H), C_1~C_6알킬기, 페닐(phenyl) 또는 n-C_1~C_6알킬페닐(n-C_1~C_6 alkylphenyl)중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[75] 상기 C_1~C_6알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o-, m-, p-를 의미한다.

[76] 본 발명에서 사용될 수 있는 상기 페난트롤린 및 그 유도체를 보다 더 구체적으로 예를 들자면, 하기 화학식 13 내지 28 중에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

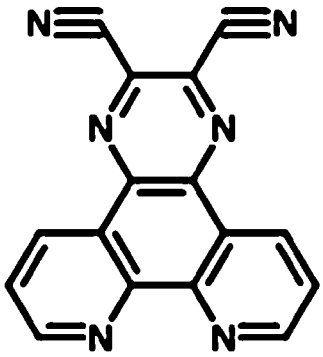
[77] [화학식 13]

[78]



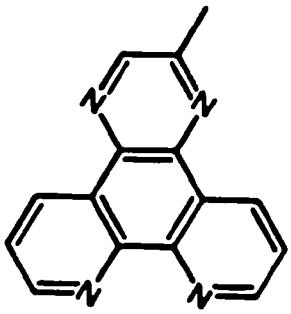
[79] [화학식 14]

[80]



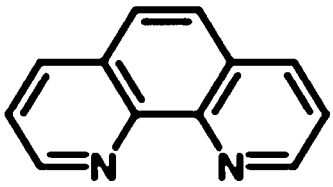
[81] [화학식 15]

[82]



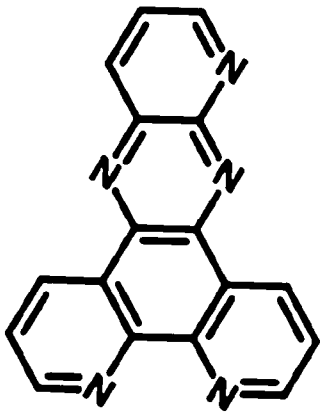
[83] [화학식 16]

[84]



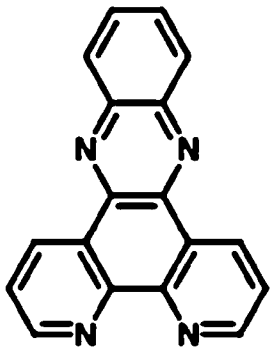
[85] [화학식 17]

[86]



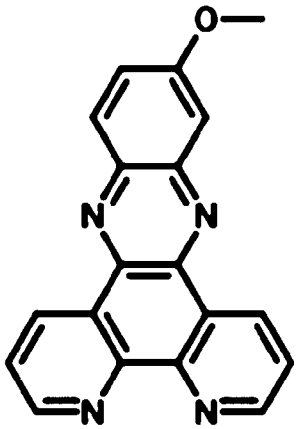
[87] [화학식 18]

[88]



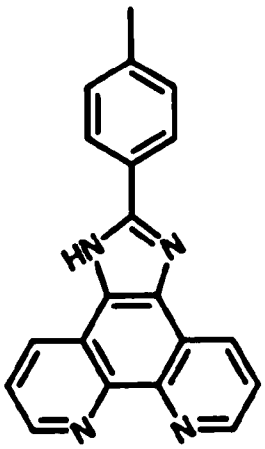
[89] [화학식 19]

[90]



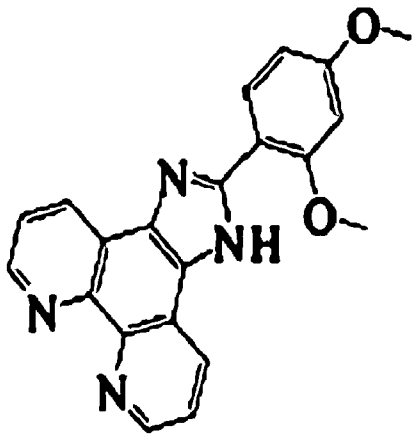
[91] [화학식 20]

[92]



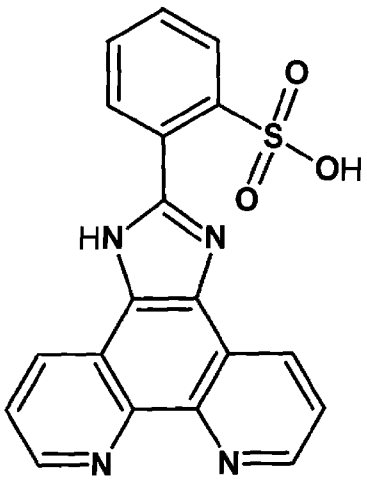
[93] [화학식 21]

[94]



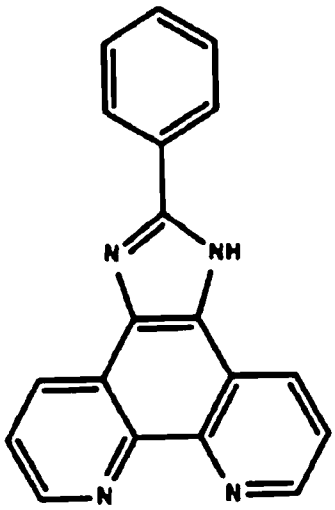
[95] [화학식 22]

[96]



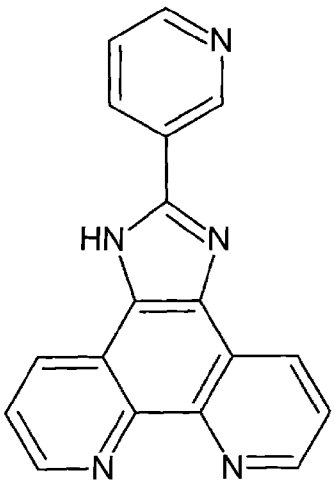
[97] [화학식 23]

[98]



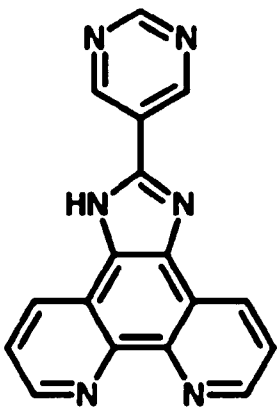
[99] [화학식 24]

[100]



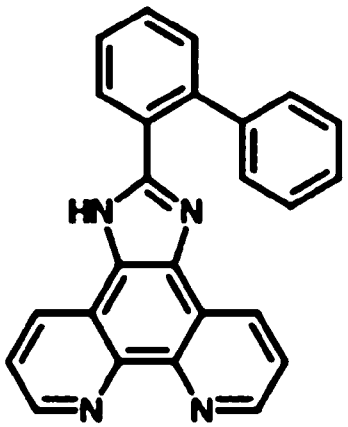
[101] [화학식 25]

[102]



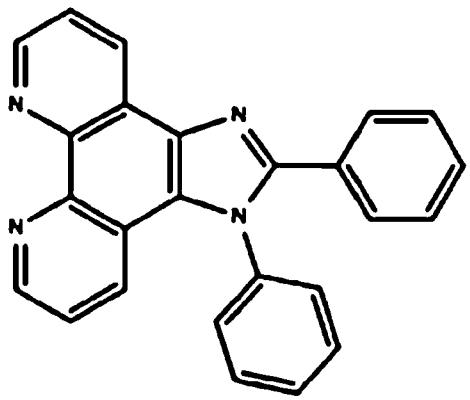
[103] [화학식 26]

[104]



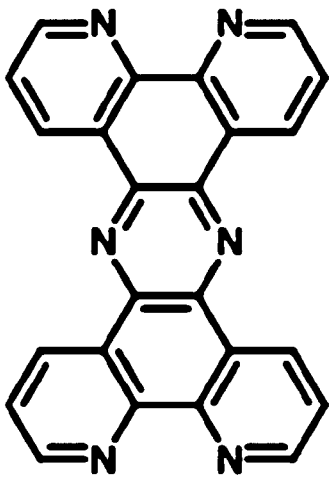
[105] [화학식 27]

[106]



[107] [화학식 28]

[108]



[109] 이와 같은 페난트롤린 및 그 유도체를 사용하게 되면 페난트롤린 및 그 유도체를 사용하지 않은 경우에 비해서 휘도 향상에 효과가 있다.

[110] 상기 화학식 1에서 A_{x1}, R_{x2}에서, x1은 $0 \le x1 < 2$이고, x2는 $0 < x2 \le 2$이며, x1과 x2의 합은 $0 < x_1 + x_2 \le 2$인 것이 바람직한데, A_{x1}과 R_{x2} 모두를 포함하는 구성 또는 R_{x2}만 포함하는 구성은 A_{x1}만 포함하는 구성에 비해 휘도가 향상되고, 희토류 금속을 적게 사용하기 때문에 단가 절감에 대한 이점을 갖으며, A_{x1}만으로는 발광특성을

나타낼 수 없다.

[111] 본 발명의 LED 발광 장치에 포함되는 상기 화학식 1에 따른 적색 유무기 복합 발광재료는 $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$ (파라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$ (피리도[2',3':5,6]파라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Al_{0.5},Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Ti_{0.5},Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Zn_{0.5},Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Bi_{0.5},Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Mn_{0.5},Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Y_2O_3$:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(La_2O_3$:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Gd_2O_3$:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(La_2O_3$:Eu)(테레프탈릭 에시드)$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴)]$_n$, $[(Y_2O_3$:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(테트라피리도[3,2-a:2′,3′-c:3′′,2′′-h:2′′′,3′′-j]페나진)]$_n$, $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(1,10-페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$, $[(Y_{0.5}$,$Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린) $_{0.5}$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$, $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(3-메틸피라지노[2,3-f][1,10] 페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$, [Eu(1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠)$_3$ (피리도[2',3':5,6]파라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[Eu(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$ (dipyrido[3,2-a:2′,3′-c]phenzine)]$_n$ 또는 $[Eu(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$ (11-methoxydipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine)]$_n$을 바람직한 예로 들 수 있다.

[112] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 LED 발광 장치는,

[113] 먼저, 0.01 내지 0.19 mol 비의 1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, 0.1 내지 0.19 mol 비의 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.6 mol비의 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.2 mol비의 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계와,

[114] 상기와 같이 칭량된 원료 50~100 ml를 물(H_2O),프로판올, 에탄올, 메탄올, 디메틸포름아마이드(DMF, dimethylformamide) 또는 디메틸아세트아마이드(DMA, dimethyacetamide)와 같은 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와,

[115] 혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함한다.

[116] [화학식 1]

[117] $[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$

[118] 화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,

[119] R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,

[120] L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,

[121] X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

[122] x1은 $0 \le x1 < 2$이고, x2는 $0 < x2 \le 2$이며, x1과 x2의 합은 $0 < x_1 + x_2 \le 2$ 이고,

[123] y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

[124] 만약, 단결정 이미지를 확인할 경우 하나의 금속에 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물은 3배까지, 페난트롤린 및 그 유도체는 동일한 비율로 배위됨을 나타내고, 그 이상의 비율이 들어갈 경우 결정성에 영향을 주어 제대로 된 발광재료가 합성되지 않는다.

[125] 또한, 각각의 원료의 이 범위를 벗어날 경우에 제대로 합성이 되지 않거나, 합성이 되었을 경우 물질의 휘도가 좋지 아니하며, 미반응물이 생겨서 경제적이지 못하다.

[126] 칭량된 각각의 원료를 용매와 혼합하여, 90~210 ℃ 온도에서 합성할 수 있는데, 만약 90 ℃ 미만의 온도에서 합성할 경우 적색 유무기 복합 발광 재료가 형성이 되지 않고, 210 ℃를 초과할 경우 적색 유무기 복합 발광 재료의 휘도가 저하되는 현상을 보인다.

[127] 이와 같은 제조 방법을 반응식 1로 나타내면 다음과 같다.

[128] [반응식 1]

[129] $A,R+L+X \rightarrow [(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$

[130] 상기 반응식 1에서 A, R, L, X는 화학식 1의 A, R, L, X와 동일하고, 본 발명의 적색 유무기 복합 발광 재료는 A 부분에 양이온 금속을 도핑하므로서 기존의 금속-유기 골격체가 R에 Eu만 도핑한 것과는 다르게 전자 이동의 효과 및 골격 구조의 결정성을 향상하여 LED등에 사용하면 발광 특성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[131] 상기 방법으로 제조된 화학식 1 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료는 UV 및 블루 영역의 여기 광에 대한 발광 파장이 600 ~ 630 nm이며, 기존의 형광체에 비해서 15 nm 이하의 좁은 반치폭과 고휘도를 갖는 적색 발광 재료의 특성을 보이게 된다.

[132] 따라서, 상기 적색 유무기 복합 발광 재료를 UV 또는 Blue LED 칩을 이용하여 발광 특성을 살펴봄으로써 LED 발광 장치에 사용 가능함을 확인할 수 있다.

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

[134] **실시예**

[135] 실시예 1

[136] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비즈(벤조산), 0.2 mol비의 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 13)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 발광 재료 $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린})]_n$을 제조하였다.

[137] 발광재료 5 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 UV LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150 도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[138] 실시예 2

[139] 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린})]_n$ 은 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다.

[140] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 UV LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150 도에서 약 2 시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[141] 실시예 3

[142] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합발광 재료 $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린})]_n$ 을 제조하였다.

[143] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[144] 실시예 4

[145] 0.1 mol비의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 $[(Y_2O_3:Eu)(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린})]_n$ 을 제조하였다.

[146] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[147] 실시예 5

[148] 0.1 mol비의 $La_2O_3:Eu^{3+}$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의

피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [(La_2O_3:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$ 을 제조하였다.

[149] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[150] 실시예 6

[151] 0.1 mol비의 Gd_2O_3:Eu^{3+}화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [(Gd_2O_3:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$ 을 제조하였다.

[152] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[153] 실시예 7

[154] 0.1 mol비의 La_2O_3:Eu^{3+}화합물, 0.2 mol비의 테레프탈릭 에시드 (화학식 5), 0.2 mol비의 피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴(화학식 14)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [(La_2O_3 :Eu)(테레프탈릭 에시드)$_3$ (피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴)]$_n$ 을 제조하였다.

[155] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 UV LED 패키지를 제조하였다.

[156] 실시예 8

[157] 0.1 mol비의 Y_2O_3:Eu 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 테트라피리도[3,2-a:2′,3′-c:3″,2″-h:2‴,3‴-j]페나진(화학식 28)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [(Y_2O_3:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$ (테트라피리도[3,2-a:2′,3′-c:3″,2″-h:2‴,3‴-j]페나진)]$_n$ 을 제조하였다.

[158] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여 UV LED 패키지를 제조하였다.

[159] 실시예 9

[160] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.1 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)과 0.1 mol 비의 1,10-페난트롤린(화학식 16)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [($Y_{0.5}$,$Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$

(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(1,10-페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$을 제조하였다.

[161] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[162] 실시예 10

[163] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.1 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)과 0.1 mol 비의 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 13)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [($Y_{0.5}$,$Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$을 제조하였다.

[164] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[165] 실시예 11

[166] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.1 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)과 0.1mol 비의 3-메틸피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린 (화학식 15)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [($Y_{0.5}$,$Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(3-메틸피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$을 제조하였다.

[167] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[168] 실시예 12

[169] 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠, 0.2 mol비의 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 17)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유무기 복합 발광 재료 [Eu(1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠)$_3$ (피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$ 을 제조하였다.

[170] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[171] 실시예 13

[172] 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 디피리도[3,2-a:2',3'-c]페나진 (화학식 18)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50

ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(디피리도[3,2-a:2′,3′-c]페나진)]$_n$ 을 제조하였다.

[173] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[174] 실시예 14

[175] 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 11-methoxydipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine(화학식 19)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H_2O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료 [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(11-메톡시디피리도[3,2-a:2',3'-c]페나진)]$_n$ 을 제조하였다.

[176] 제조된 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 블루 LED 패키지를 제조하였다.

[177] **비교예**

[178] 비교예 1

[179] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$화합물, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$화합물, 0.1 mol비의 유로피엄(III) 니트레이트 펜타하이드레이트(Europium(III) nitrate pentahydrate), 0.2 mol비의 3,5-피리딘 디카복시산, 0.2 mol 비의 페난트롤린을 칭량하고 이를 물 50 ml를 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 ℃ 온도에서 합성하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료 [($Y_{0.5}Eu_{0.5}$)(페난트롤린)(3,5-디카르복시산)$_2$2(H_2O)]$_n$을 수득하였다.

[180] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[181] 비교예 2

[182] 0.2 mol비의 2,4-피리딘 디카르복시산을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 같은 방법으로 제조하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료[($Y_{0.5}Eu_{0.5}$)(페난트롤린)(2,4-디카르복시산)$_2$2(H_2O)]$_n$을 수득하였다.

[183] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합하여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간 경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[184] 비교예 3

[185] 0.2 mol비의 1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 같은 방법으로 제조하여 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료[($Y_{0.5}Eu_{0.5}$)(페난트롤린)(1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠)$_2$2(H_2O)]$_n$을 수득하였다.

[186] 발광재료 10 wt% 와 실리콘 봉지재(다우 코닝사 OE6630A, OE6630B)를 혼합아여 5630 Blue LED 칩 위에 4.5-5.0 mg을 도포한 후 150도에서 약 2시간

경화시켜 LED 패키지를 제조하였다.

[187] **실험예**

[188] 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따라서 제조된 유기 금속 배위 고분자의 유무기 복합 발광 재료를 UV 또는 Blue LED칩을 이용하여 실장 평가를 한 결과, 비교예 1 내지 3에 따라서 제조된 유기 금속 배위 고분자 $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(phen)(3,5\text{-pyridine dicarboxylic acid})_2(H_2O)_2]_n$, $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(phen)(2,4\text{-pyridine dicarboxylic acid})_2(H_2O)_2]_n$, $[(Y_{0.5}Eu_{0.5})(phen)(1,3,5\text{-Tris(4-carboxy phenyl)benzene})_2(H_2O)_2]_n$과 달리 UV 및 450 nm의 Blue영역에서 여기되어 LED 발광 재료로 사용이 가능하다.

[189] 실시예 1의 방법으로 제조된 유기 금속 배위 고분자는 도 1에 표시한 바와 같이 nearUV에서 약 614.1nm의 적색 발광 특성을 보이며 12.4nm 의 좁은 반치폭을 갖는다. 즉, 기존의 형광체에 비해서 좁은 반치폭과 고휘도의 LED용 적색 발광 재료임을 알 수 있다. 도 2는 실시예 1에 따른 XRD 패턴을 나타낸 그래프로 결정성이 있는 재료임을 알 수 있다. 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 발광 재료와 기존 형광체 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$과의 PL 스펙트럼 그래프를 나타낸 것으로 UV 영역에서 기존의 형광체에 비해 반치폭이 좁고 빛의 강도가 좋음을 나타낸다. 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 2에 따른 400의 UV 칩을 이용하여 PKG 실장 평가를 한 그래프와 스펙트럼을 나타내고, 도 5는 본 발명의 실시예 3에 따른 450의 Blue 칩을 이용하여 PKG 실장 평가를 한 그래프와 스펙트럼을 나타낸 것이다. 도 6은 비교예의 여기 스펙트럼을 나타내고, 도 7은 비교예의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 비교예의 유기 금속 배위 고분자는 400nm-450nm 부근에서 여기되지 못하기 때문에 400nm의 UV LED 또는 450nm의 Blue LED 발광 장치에 사용되지 못한다.

[190] 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

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 1]

$[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$

화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,

R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,

L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,

X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

x1은 $0\leq x1<2$이고, x2는 $0<x2\leq 2$이며, x1과 x2의 합은 $0<x_{1+}x_2\leq 2$ 이고,

y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

금속화합물은 ZnO, Y_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$, TiO_2, $Zn(NO_3)_2$, Bi_2O_3 또는 $MnCO_3$ 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 금속화합물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

Eu 화합물은 Eu과 1종 이상의 금속이온 및 산화물, 또는 Eu이 포함된 금속산화물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

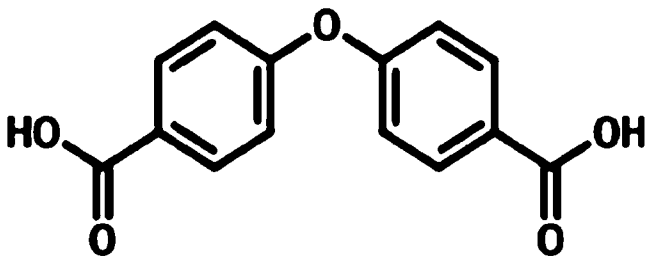
[청구항 4] 제3항에 있어서,

Eu 화합물은 ZnO:Eu, Y_2O_3:Eu, La_2O_3:Eu 또는 $Eu(NO_3)_3\cdot xH_2O$중에서 선택되는 1종이며, $Eu(NO_3)_3\cdot xH_2O$에서 x는 1 내지 6에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

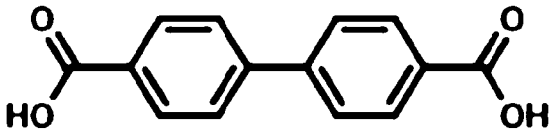
[청구항 5] 제1항에 있어서,

L은 하기 화학식 2 내지 8 중에서 선택되는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

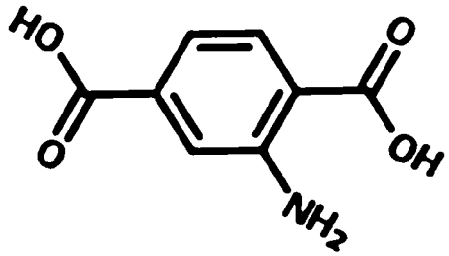
[화학식 2]



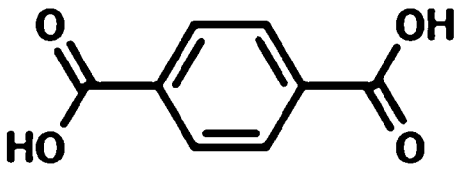
[화학식 3]



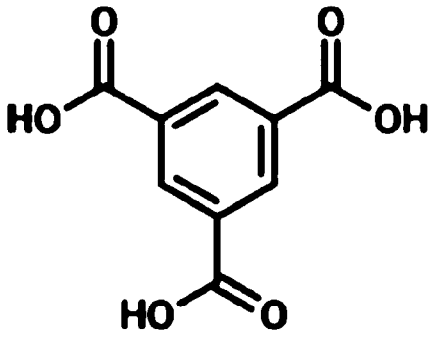
[화학식 4]



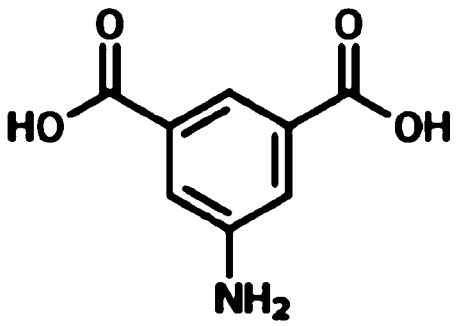
[화학식 5]



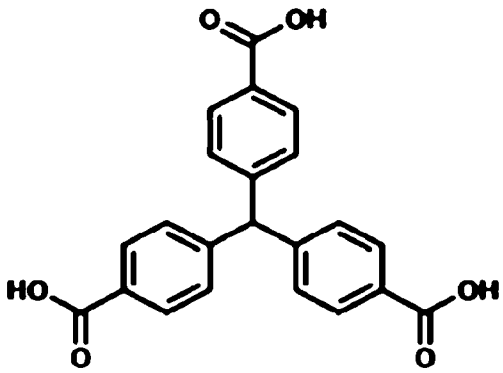
[화학식 6]



[화학식 7]



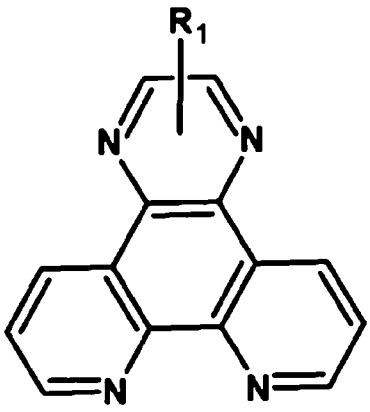
[화학식 8]



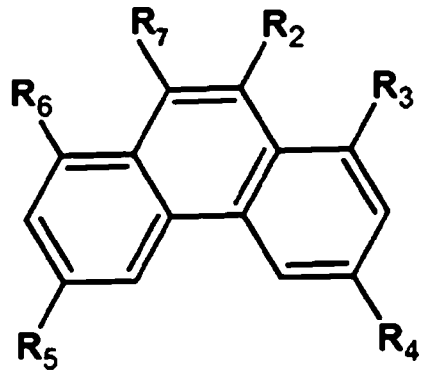
[청구항 6] 제1항에 있어서,

X는 하기 화학식 9 내지 12 로 표시되는 것 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

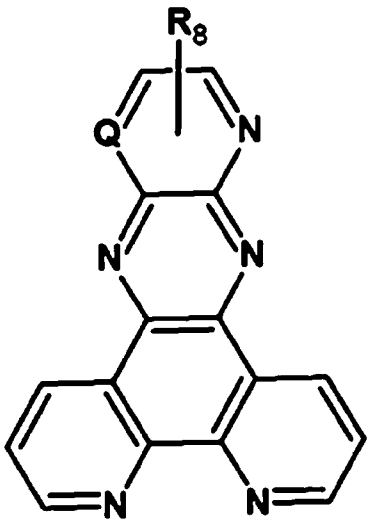
[화학식 9]



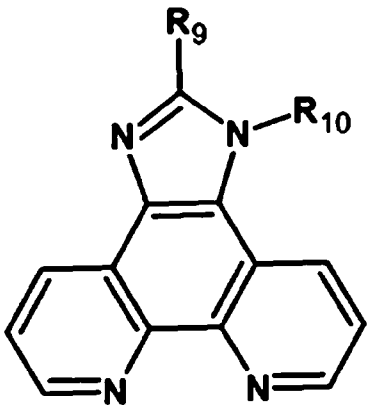
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 R_1 내지 R_{10}은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}알킬; C_{1-60}할로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{3-60}사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{2-60}알케닐; 치환 또는 비치환된 C_{6-60}아릴; 치환 또는 비치환된 C_{6-60}아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C_{1-60}헤테로고리기이며, Q는

N 또는 CH 이다.

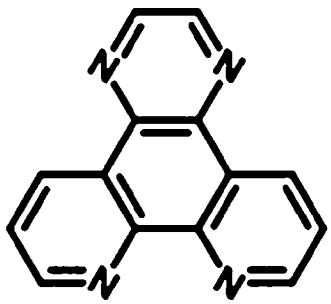
[청구항 7] 제6항에 있어서,

상기 R_1은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH_3)이고, R_2 내지 R_7은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기($-NH_2$), 메틸기(CH_3)또는 페닐(phenyl)이며, R_8은 수소(H) 또는 메톡시($-OCH_3$)이고, R_9는 수소(H), C_1~C_6알킬기, 페닐(phenyl), n-C_1~C_6알킬페닐(n-C_1~C_6alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n-니트로페닐(n-nitrophenyl), n-아미노페닐(n-aminophenyl), n-설포닐페닐(n-sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl), n-C_1~C_6 알콕시페닐(n-C_1~C_6alkoxyphenyl), 디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n-피리딜(n-pyridyl), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R_{10}은 수소(H), C_1~C_6알킬기, 페닐(phenyl) 또는 n-C_1~C_6알킬페닐(n-C_1~C_6 alkylphenyl)중에서 선택될 수 있고, 상기 C_1~C_6알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o-, m-, p-를 의미하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

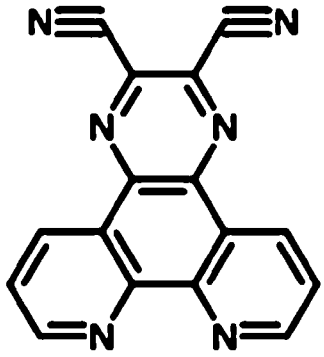
[청구항 8] 제6항에 있어서,

X는 하기 화학식 13 내지 27 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

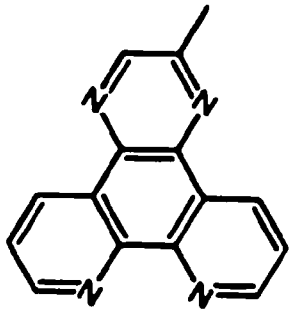
[화학식 13]



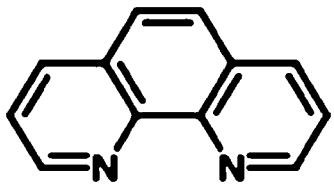
[화학식 14]



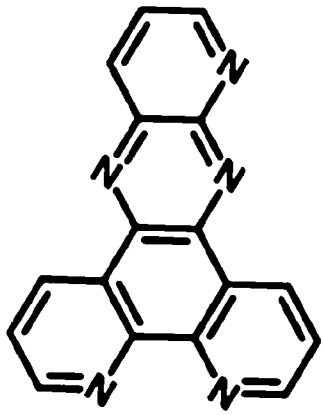
[화학식 15]



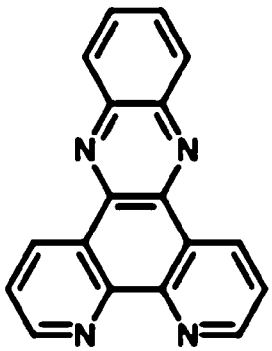
[화학식 16]



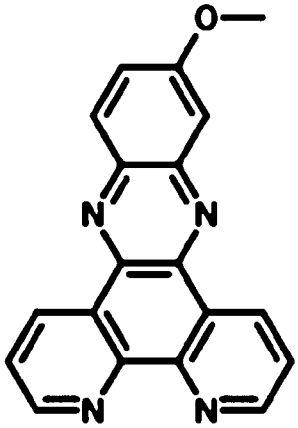
[화학식 17]



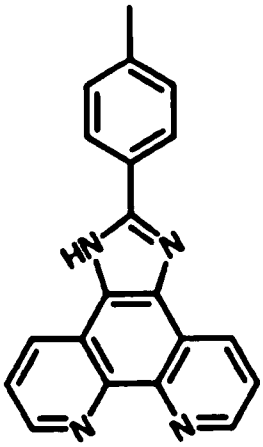
[화학식 18]



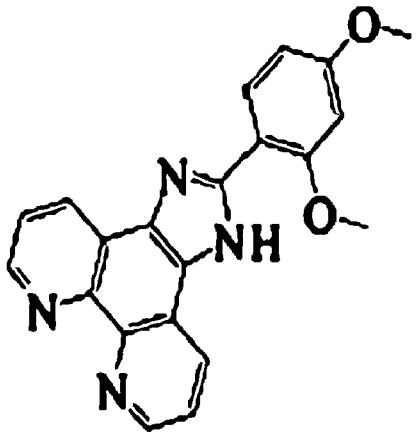
[화학식 19]



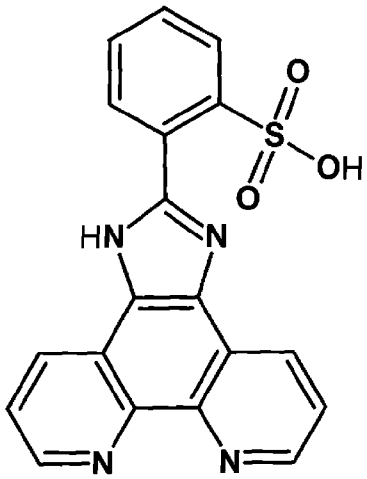
[화학식 20]



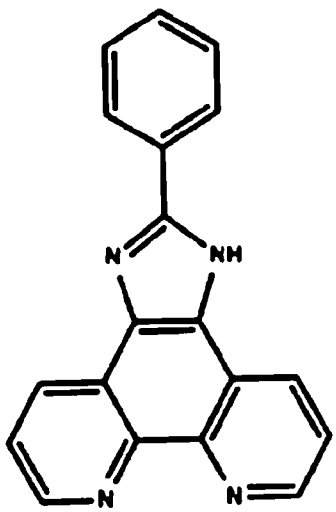
[화학식 21]



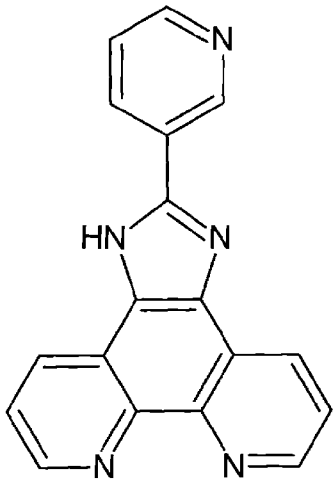
[화학식 22]



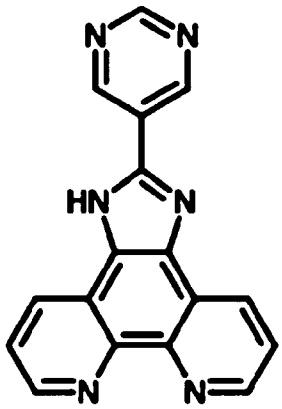
[화학식 23]



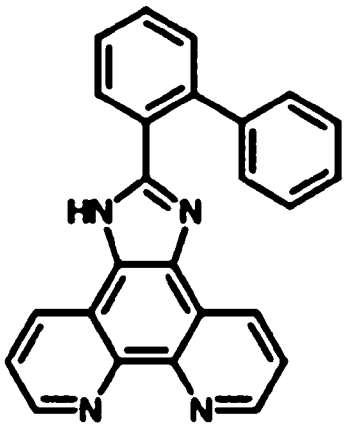
[화학식 24]



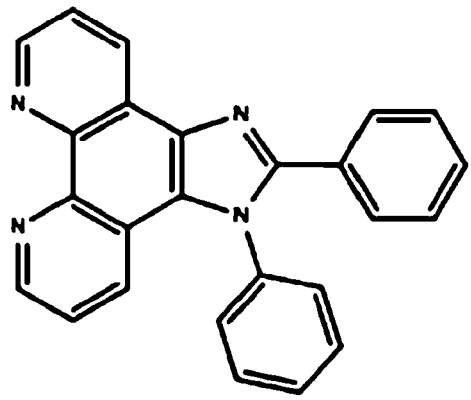
[화학식 25]



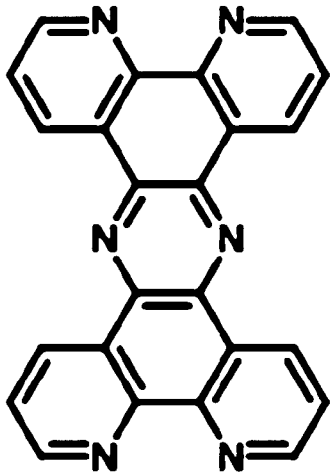
[화학식 26]



[화학식 27]



[청구항 9] 제1항에 있어서,
X는 하기 화학식 28인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.
[화학식 28]



[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1은 $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})$(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$
(파라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Y_{0.5},Eu_{0.5})$(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$
(피리도[2',3':5,6]파라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Al_{0.5},Eu_{0.5}$
)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Ti_{0.5},Eu_{0.5}$
)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Zn_{0.5},Eu_{0.5}$
)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Bi_{0.5},Eu_{0.5}$
)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Mn_{0.5},Eu_{0.5}$
)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Y_2O_3$
:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(La_2O_3$:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$
(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(Gd_2O_3$
:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, $[(La_2O_3$:Eu)(테레프탈릭 에시드)$_3$

(피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴)$_n$, [(Y_2O_3:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(테트라피리도[3,2-a:2′,3′-c:3′′,2′′-h:2′′′,3′′′-j]페나진)]$_n$, [($Y_{0.5}$,$Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(1,10-페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$, [($Y_{0.5}$,$Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$, [($Y_{0.5}$,$Eu_{0.5}$)(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$(3-메틸피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)$_{0.5}$]$_n$, [Eu(1,3,5-트리스(4-카복시페닐)벤젠)$_3$(피리도[2',3':5,6]파라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]$_n$, [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(dipyrido[3,2-a:2′,3′-c]phenzine)]$_n$ 또는 [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))$_3$(11-methoxydipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine)]$_n$ 중에서 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료는 반치폭이 15 nm 이하인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[청구항 12] 제1항에 따른 적색 유무기 복합 발광 재료를 제조하기 위해서,
1가 내지 4가 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 단계;
칭량된 원료 50~100ml를 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
혼합물을 90~210 ℃ 온도에서 합성하는 단계;를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 1]

$[(A_{x1},R_{x2})(L)_y(X)]_n$

화학식 1에서, A는 Li, Na 또는 K 중에서 선택된 1가 금속이온 또는, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 Zn 중에서 선택된 2가 금속이온 또는, Al 또는 La 중에서 선택된 3가 금속이온 또는, Zr 또는 Ti 중에서 선택된 4가 금속이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이온 또는 그의 금속화합물을 포함하고,
R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,
L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,

X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,

x1은 $0 \le x1 < 2$이고, x2는 $0 < x2 \le 2$이며, x1과 x2의 합은 $0 < x_1 + x_2 \le 2$ 이고,

y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

[청구항 13] 제12항에 있어서,

0.01 내지 0.19 mol비의 1가 내지 4 금속이온 또는 그의 금속화합물 중에서 선택되는 1종 이상과, 0.1 내지 0.19 mol비의 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.6 mol비의 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.2 mol비의 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상의 원료를 칭량하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[청구항 14] 제12항에 있어서,

용매는 H_2O, 프로판올, 에탄올, 메탄올, 디메틸포름아마이드(DMF; dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(DMA; dimethyacetamide) 인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[청구항 15] 제12항에 있어서,

금속화합물은 ZnO, Y_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$, TiO_2, $Zn(NO_3)_2$, Bi_2O_3 또는 $MnCO_3$ 중에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 금속화합물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

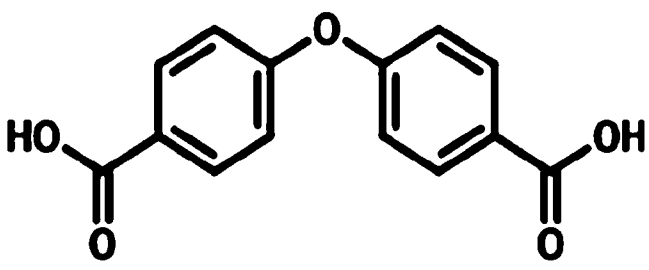
[청구항 16] 제12항에 있어서,

Eu 화합물은 ZnO:Eu, Y_2O_3:Eu, La_2O_3:Eu 또는 $Eu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$중에서 선택되는 1종이며, $Eu(NO_3)_3 \cdot xH_2O$에서 x는 1 내지 6에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

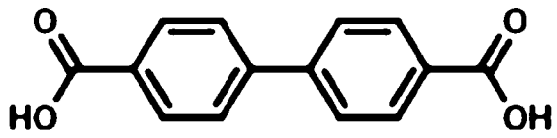
[청구항 17] 제12항에 있어서,

L은 하기 화학식 2 내지 8중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

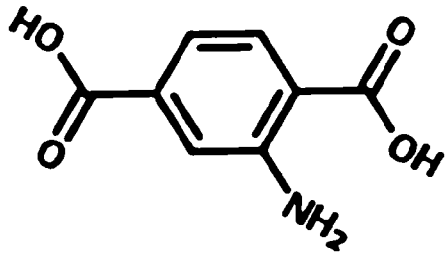
[화학식 2]



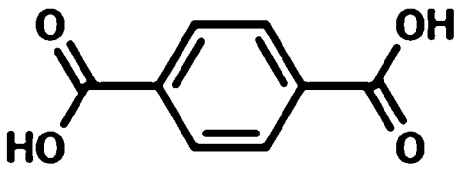
[화학식 3]



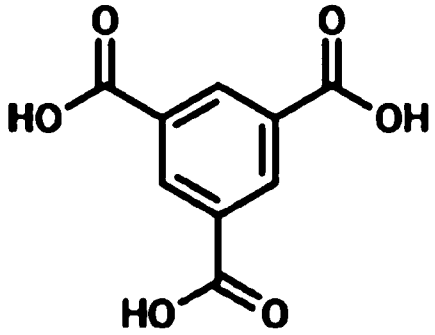
[화학식 4]



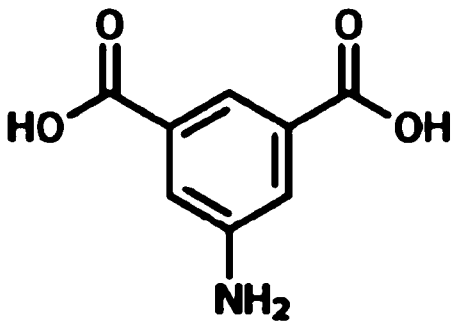
[화학식 5]



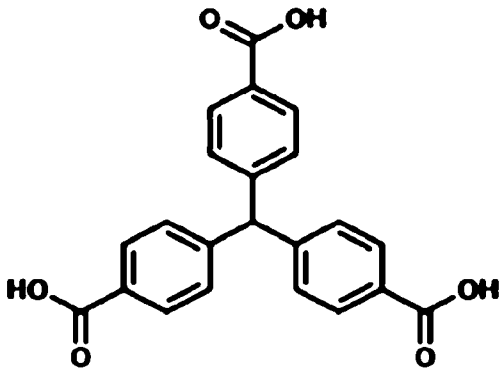
[화학식 6]



[화학식 7]

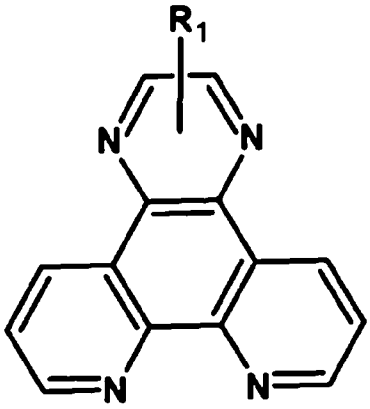


[화학식 8]

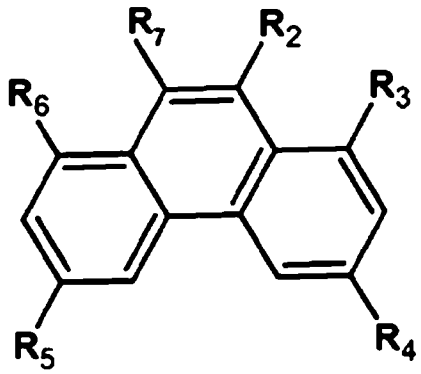


[청구항 18] 제12항에 있어서,
X는 하기 화학식 9 내지 12 로 표시되는 것 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

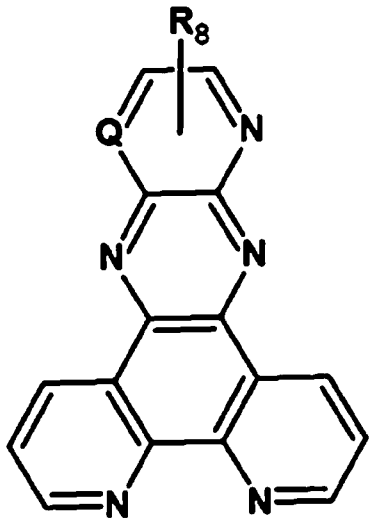
[화학식 9]



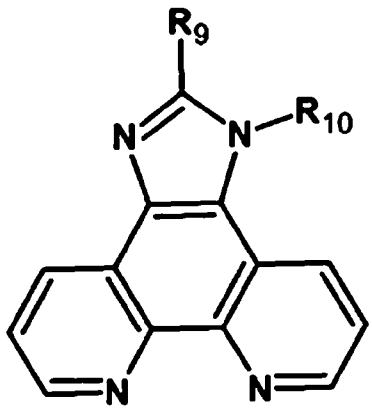
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 R_1 내지 R_{10}은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐; 시아노; 니트로; 아미노; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}알킬; C_{1-60}할로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{1-60}할로알콕시; 치환 또는 비치환된 C_{3-60}사이클로알킬; 치환 또는 비치환된 C_{2-60}알케닐; 치환 또는 비치환된 C_{6-60}아릴; 치환 또는 비치환된 C_{6-60}아릴옥시; 또는 치환 또는 비치환된 N, O 및 S 중 1개 이상을 포함하는 C_{1-60}헤테로고리기이며, Q는 N 또는 CH 이다.

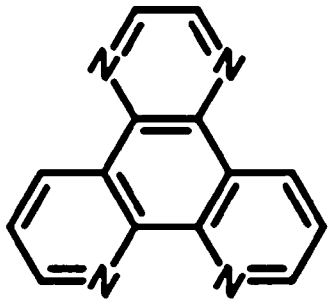
[청구항 19] 제18항에 있어서,

상기 R_1은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH_3)이고, R_2 내지 R_7은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기($-NH_2$), 메틸기(CH_3) 또는 페닐(phenyl)이며, R_8은 수소(H) 또는 메톡시($-OCH_3$)이고, R_9는 수소(H), C_1~C_6알킬기, 페닐(phenyl), n-C_1~C_6알킬페닐(n-C_1~C_6alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n-니트로페닐(n-nitrophenyl), n-아미노페닐(n-aminophenyl), n-설포닐페닐(n-sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl), n-C_1~C_6

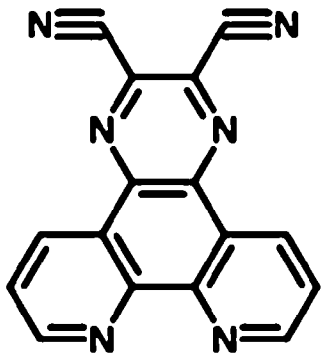
알콕시페닐(n-C_1~C_6alkoxyphenyl),디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n-피리딜(n-pyridyl), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R_{10}은 수소(H), C_1~C_6알킬기, 페닐(phenyl) 또는 n-C_1~C_6알킬페닐(n-C_1~C_6 alkylphenyl)중에서 선택될 수 있고, 상기 C_1~C_6알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o-, m-, p-를 의미하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[청구항 20] 제18항에 있어서,
X는 하기 화학식 13 내지 27 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

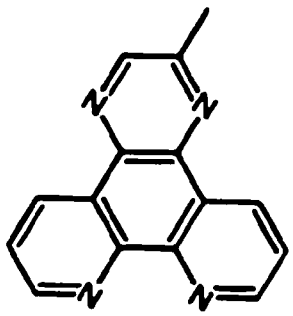
[화학식 13]



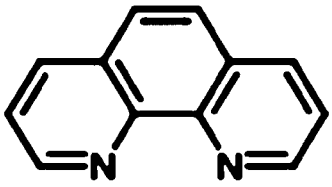
[화학식 14]



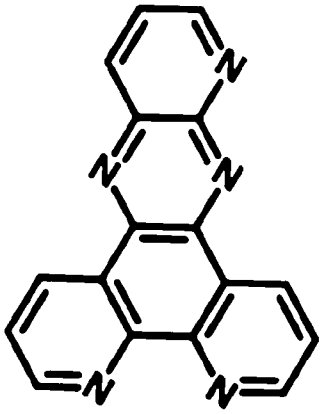
[화학식 15]



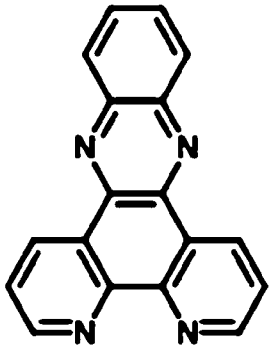
[화학식 16]



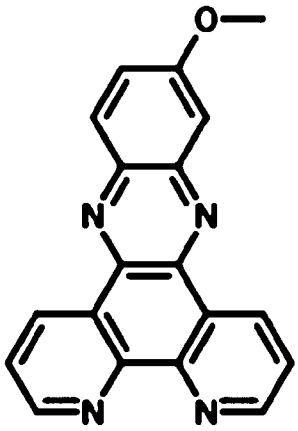
[화학식 17]



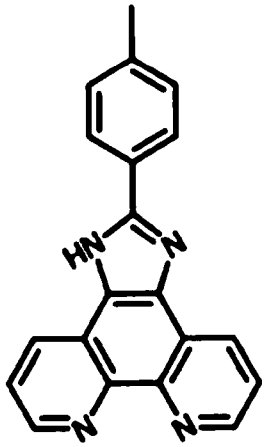
[화학식 18]



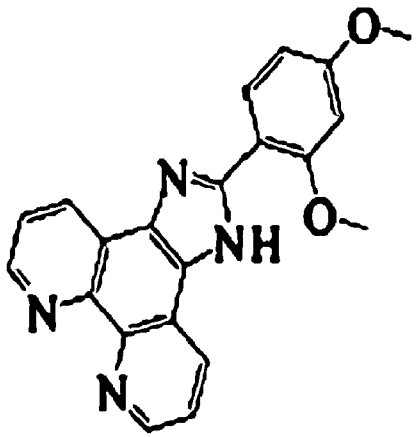
[화학식 19]



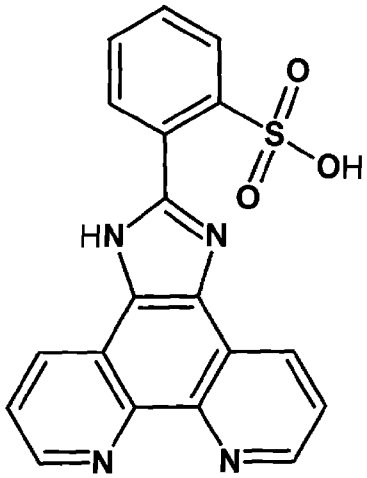
[화학식 20]



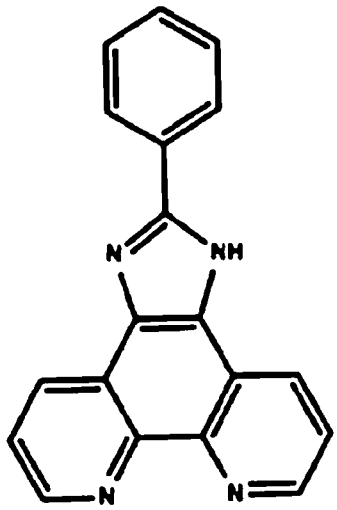
[화학식 21]



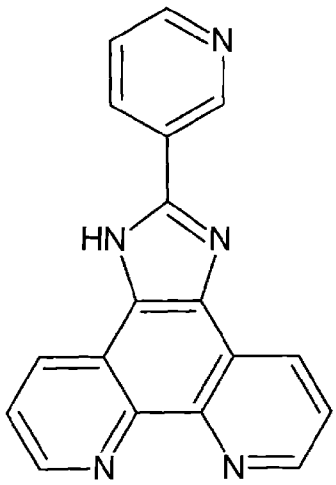
[화학식 22]



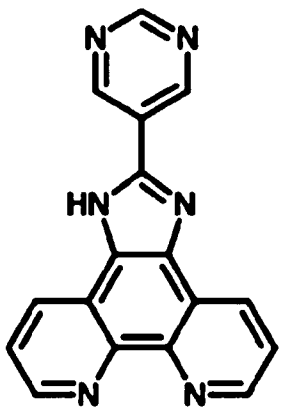
[화학식 23]



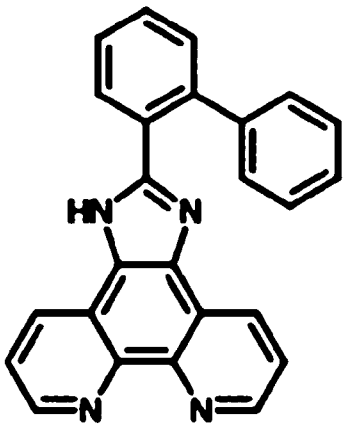
[화학식 24]



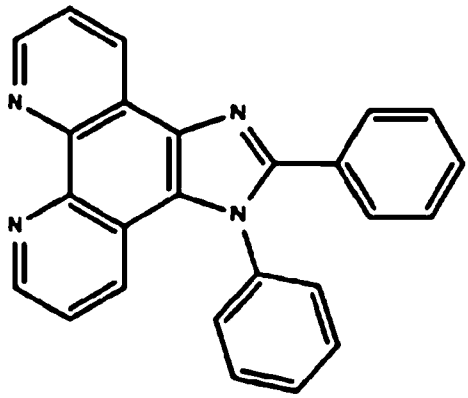
[화학식 25]



[화학식 26]

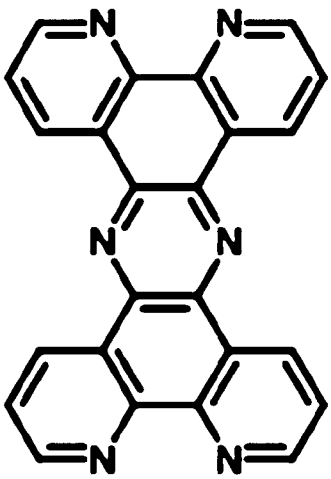


[화학식 27]



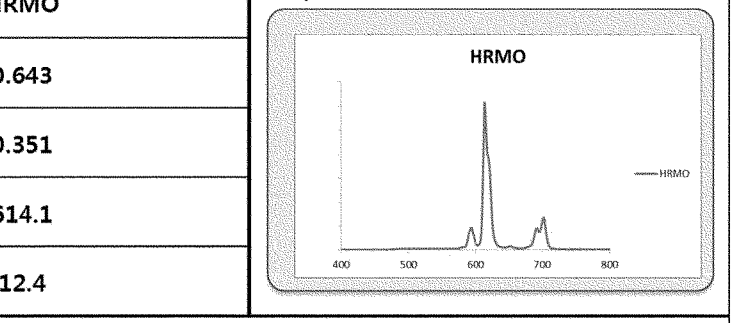
[청구항 21] 제12항에 있어서,
X는 하기 화학식 28인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 LED 발광 장치.

[화학식 28]

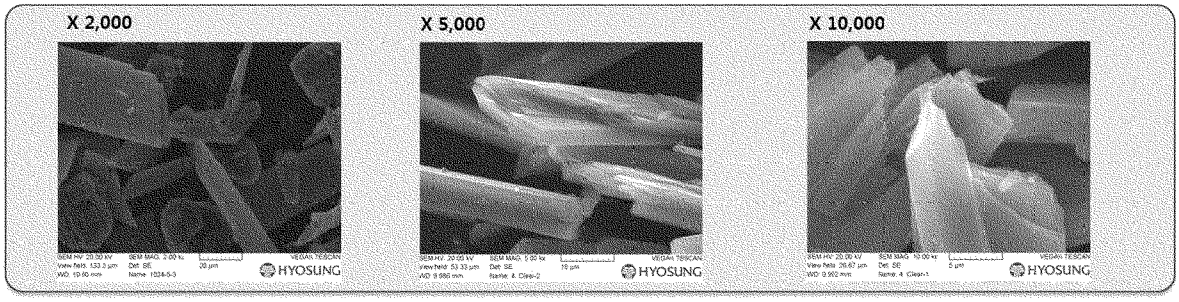


[도1]

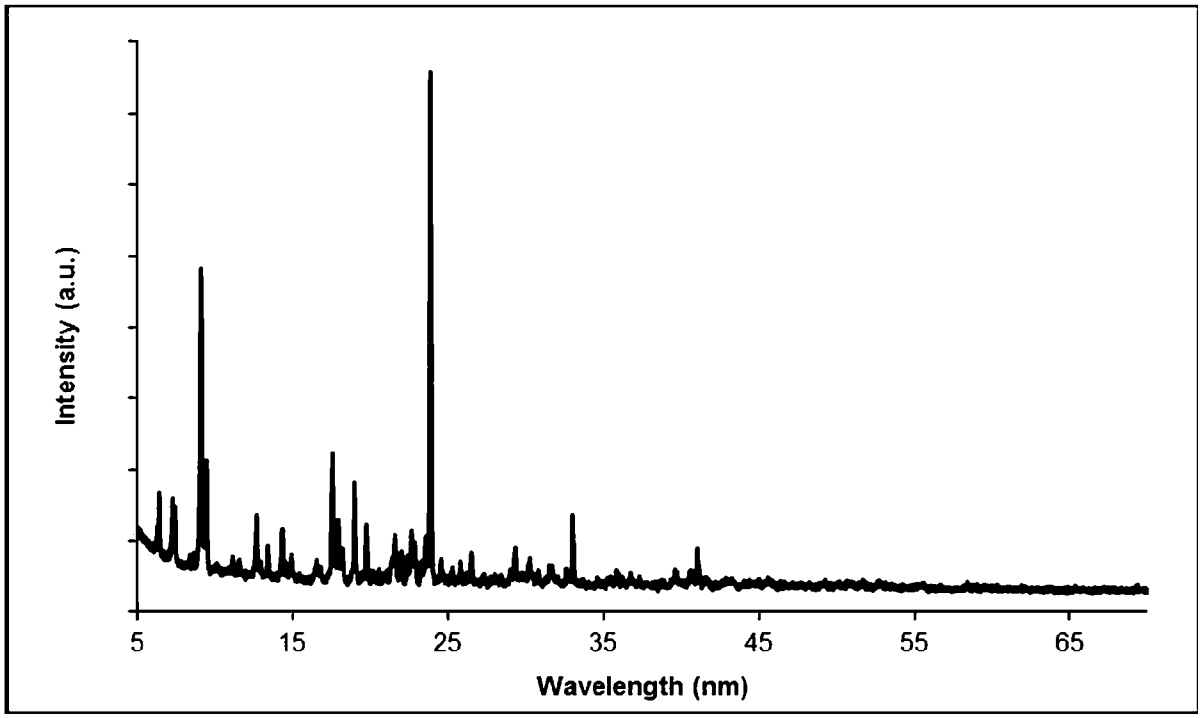
PL (Ex=400nm)		
샘플	HRMO	PL Spectrum
CIE x	0.643	
CIE y	0.351	
Wp(nm)	614.1	
FWHM(nm)	12.4	



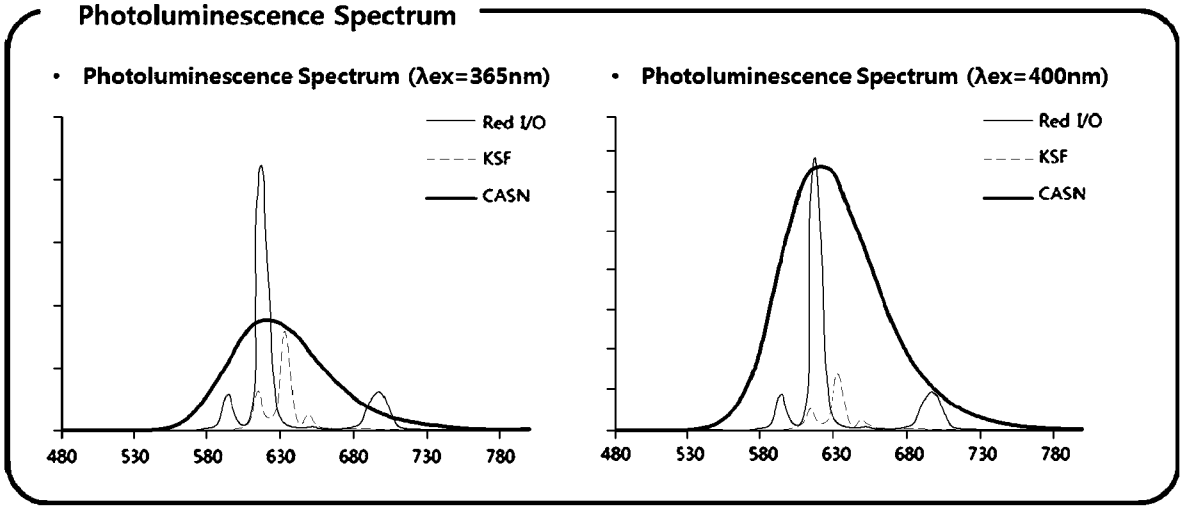
SEM IMAGE



[도2]

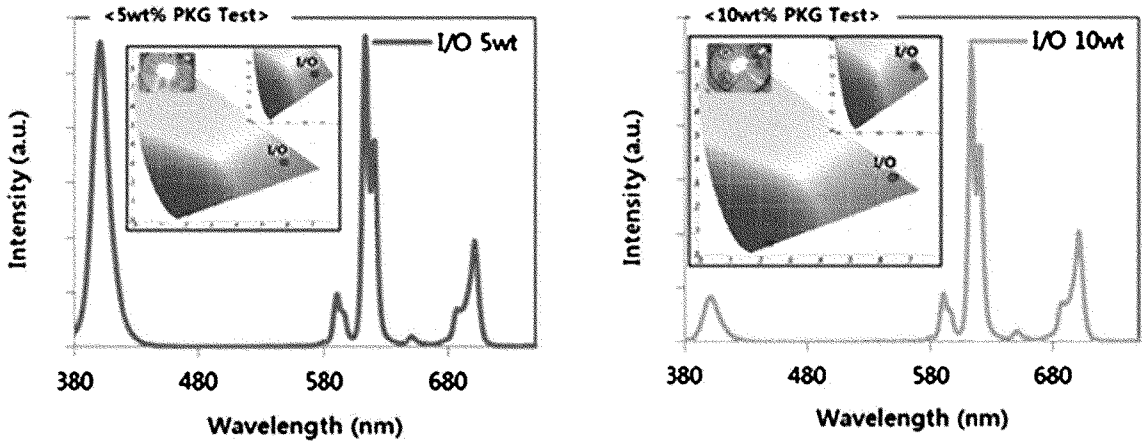


[도3]



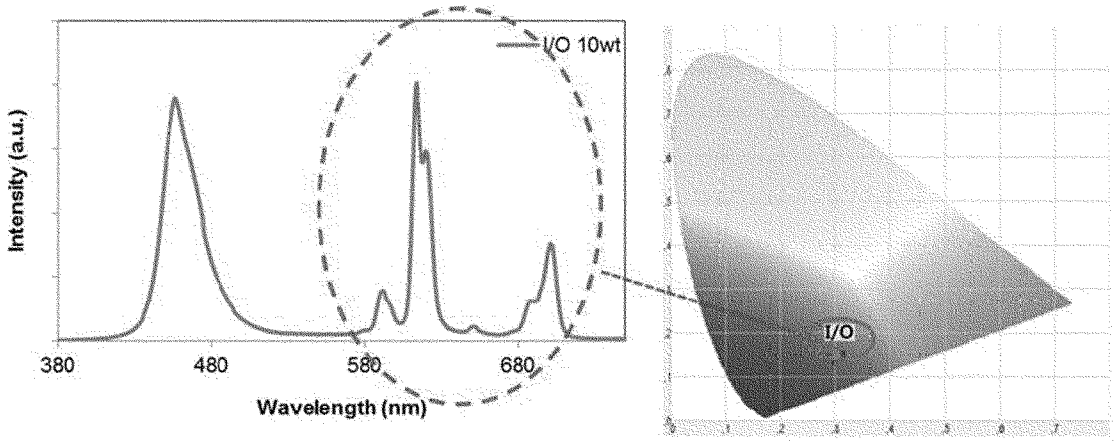
[도4]

UV LED PKG characteristics (5630, 60mA)				
Phosphor(wt%)		Brightness	Color Coordinate (CIE)	
		Iv	x	y
5	I/O	0.827	0.583	0.302
10	I/O	0.445	0.643	0.328

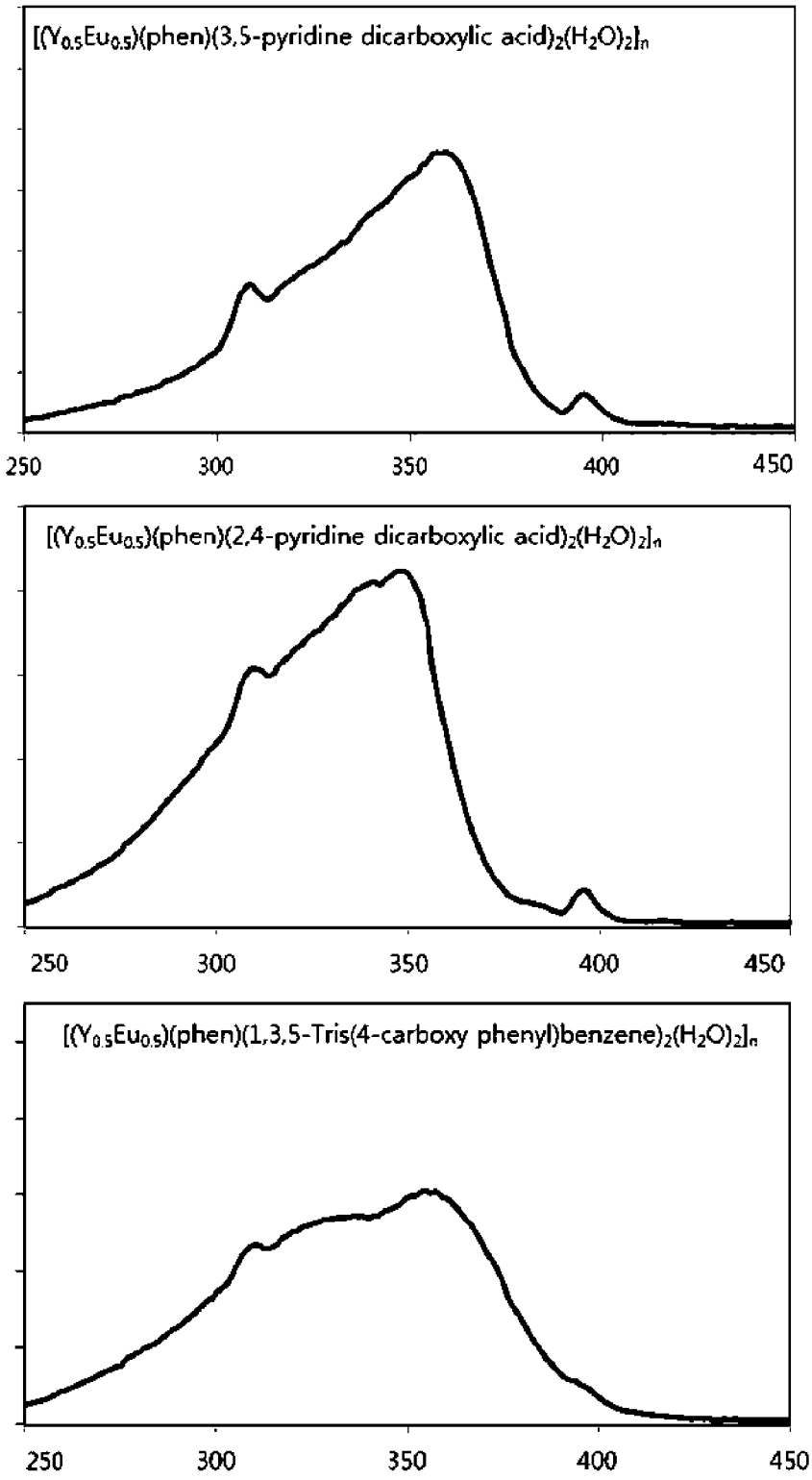


[도5]

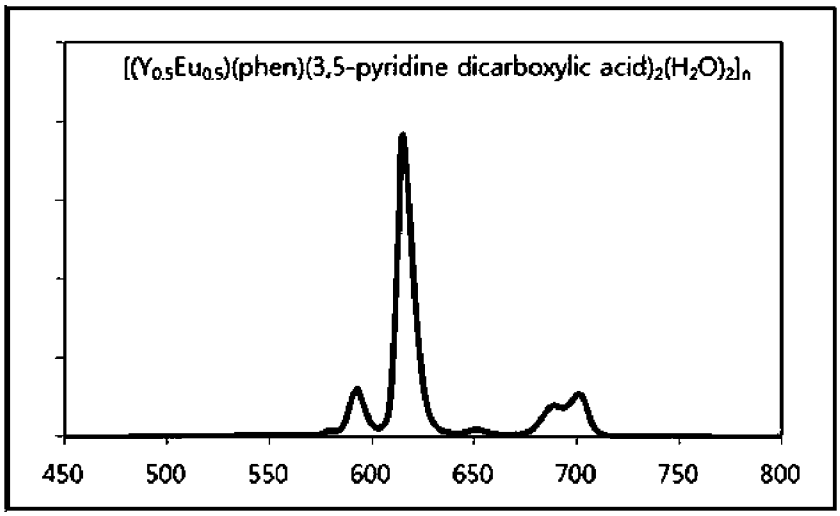
LED PKG characteristics (5630, 60mA)				
Phosphor (wt%)		Brightness	Color Coordinate (CIE)	
		Iv	x	y
10	I/O	27.157	0.293	0.147

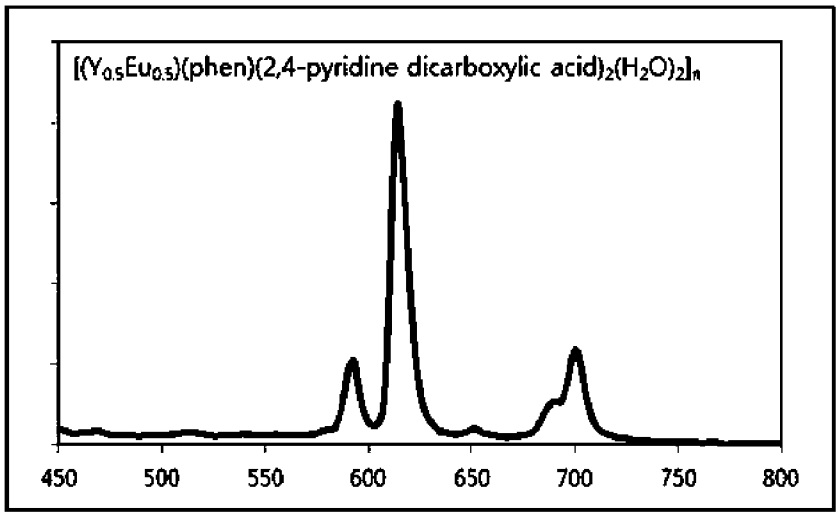


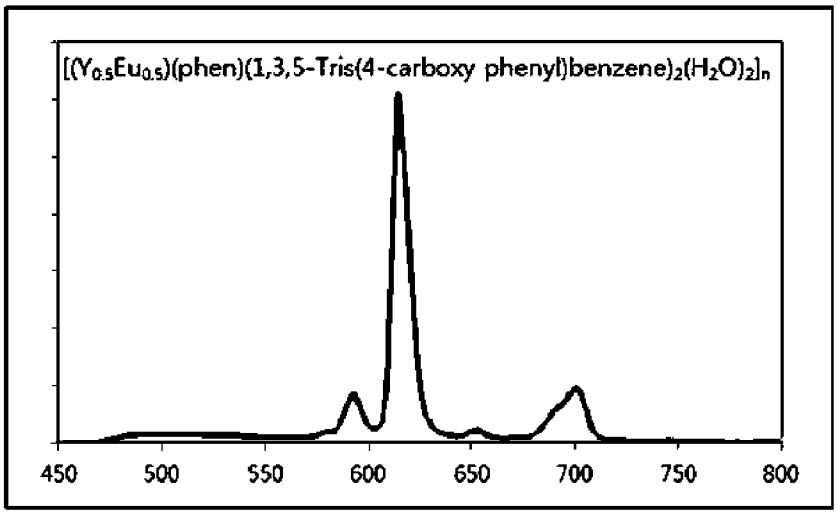
[도6]


[(Y0.5Eu0.5)(phen)(3,5-pyridine dicarboxylic acid)2(H2O)2]n
250
300
350
400
450
[(Y0.5Eu0.5)(phen)(2,4-pyridine dicarboxylic acid)2(H2O)2]n
250
300
350
400
450
[(Y0.5Eu0.5)(phen)(1,3,5-Tris(4-carboxy phenyl)benzene)2(H2O)2]n
250
300
350
400
450

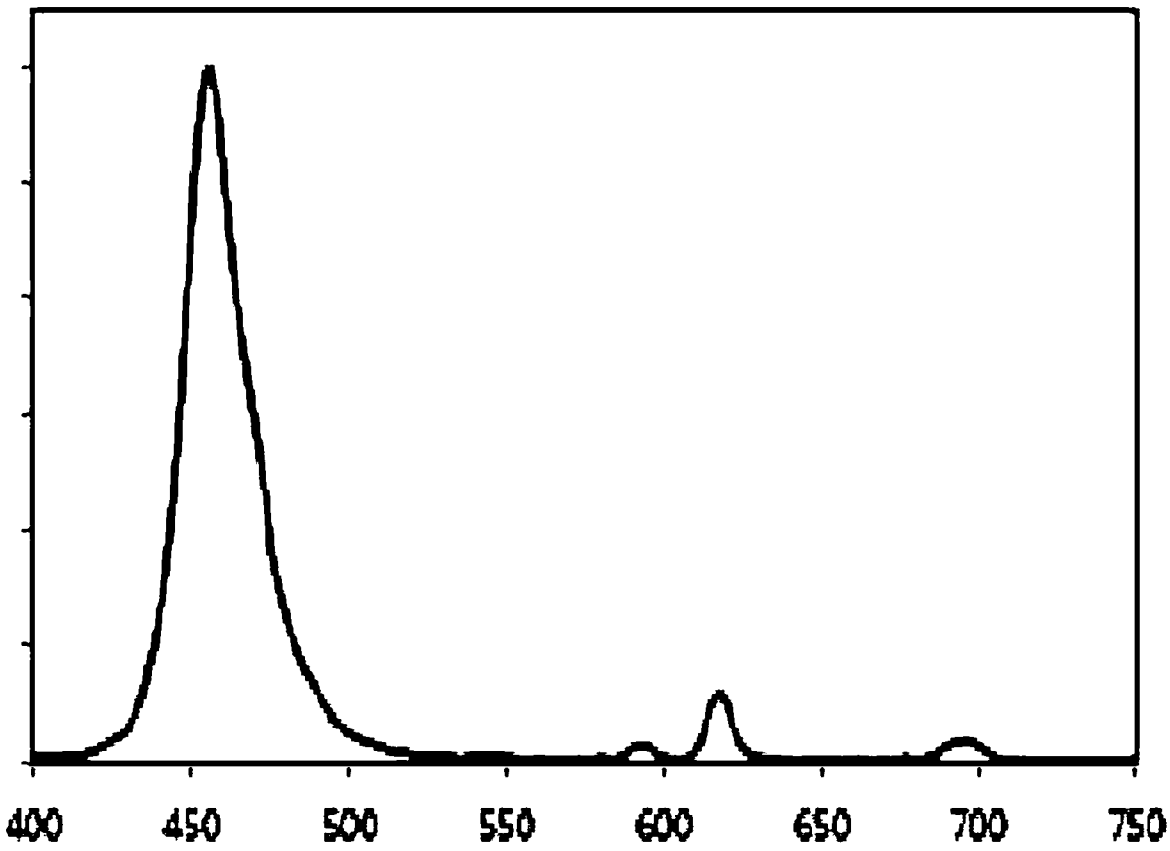
[도7]


[(Y0.5Eu0.5)(phen)(3,5-pyridine dicarboxylic acid)2(H2O)2]n
450
500
550
600
650
700
750
800


[(Y0.5Eu0.5)(phen)(2,4-pyridine dicarboxylic acid)2(H2O)2]n
450
500
550
600
650
700
750
800


[(Y0.5Eu0.5)(phen)(1,3,5-Tris(4-carboxy phenyl)benzene)2(H2O)2]n
450
500
550
600
650
700
750
800

[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/001474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/06; C07F 15/00; A61K 41/00; H01L 51/50; H01L 51/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: 1,10-phenanthroline, 4,4'-oxybisbenzoic acid, tetrapyrido[3,2-a: 2',3'-c:3",2"-h:2,3-j]phenazine, red light emission, LED light emitting device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI, X. -X. et al., "A New Lanthanide Coordination Polymer with 4,4'-oxybis-(benzoic acid) Ligand: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Photoluminescence", Journal of Chemical Crystallography, 2011, vol. 41, pages 757-761 See abstract; pages 757-760; and figures 1, 4.	1,3-14,16-21
Y		2,15
Y	LI, W. -L. et al., "The Preparation and Luminescence of Eu(III) Activated O-phenanthroline Containing Gd(III) Succinate Phosphors", Journal of Alloys and Compounds, 1994, vol. 206, no. 2, pages 195-199 See page 195.	2,15
A	WO 2012-028874 A1 (UNIVERSITY OF SHEFFIELD) 08 March 2012 See claims 15-18.	1-21
A	WAN, Y. et al., "High-dimensional Architectures from the Self-assembly of Lanthanide Ions with Benzenedicarboxylates and 1,10-phenanthroline", Inorganic Chemistry, 2003, vol. 42, no. 16, pages 4985-4994 See pages 4986-4988.	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 MAY 2017 (18.05.2017)	**18 MAY 2017 (18.05.2017)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/001474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHU, W. -Y. et al., "Fluorescence of Complexes of Eu III with Aromatic Carboxylic Acid-1,10-phenanthroline", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, vol. 11, no. 5, pages 806-809 See page 806.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/001474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2012-028874 A1	08/03/2012	GB 2483253 A	07/03/2012

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/001474

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, H01L 51/56(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/06; C07F 15/00; A61K 41/00; H01L 51/50; H01L 51/56

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN (Registry, Caplus), Google & 키워드:1,10-페난트롤린, 4,4'-옥시비스벤조익산, 테트라피리도[3,2-a: 2',3'-c:3",2"-h:2,3-j]페나진, 적색발광, LED 발광장치

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LI, X.-X. 등, "A new lanthanide coordination polymer with 4,4`-oxybis-(benzoic acid) ligand: Hydrothermal synthesis, crystal structure and photoluminescence", Journal of Chemical Crystallography, 2011, 41권, 페이지 757-761 초록; 페이지 757-760; 및 도면 1, 4 참조.	1,3-14,16-21
Y		2,15
Y	LI, W.-L. 등, "The preparation and luminescence of Eu(III) activated o-phenanthroline containing Gd(III) succinate phosphors", Journal of Alloys and Compounds, 1994, 206권, 2호, 페이지 195-199 페이지 195 참조.	2,15
A	WO 2012-028874 A1 (UNIVERSITY OF SHEFFIELD) 2012.03.08 청구항 15-18 참조.	1-21
A	WAN, Y. 등, "High-dimensional architectures from the self-assembly of lanthanide ions with benzenedicarboxylates and 1,10-phenanthroline", Inorganic Chemistry, 2003, 42권, 16호, 페이지 4985-4994 페이지 4986-4988 참조.	1-21

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2017년 05월 18일 (18.05.2017)	2017년 05월 18일 (18.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이기철
전화번호 +82-42-481-3353

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/001474

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	SHU, W.-Y. 등, "Fluorescence of complexes of Eu III with aromatic carboxylic acid-1,10-phenanthroline", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2001, 11권, 5호, 페이지 806-809 페이지 806 참조.	1-21

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/001474

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2012-028874 A1	2012/03/08	GB 2483253 A	2012/03/07