

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국(43) 국제공개일
2017년 9월 8일 (08.09.2017)(10) 국제공개번호
WO 2017/150831 A1

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/06 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001766
- (22) 국제출원일: 2017년 2월 17일 (17.02.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0024697 2016년 2월 29일 (29.02.2016) KR
10-2017-0003830 2017년 1월 10일 (10.01.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)
[KR/KR]; 04144 서울시 마포구 마포대로 119, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 고다현 (GO, Da Hyeon); 04381 서울시 용산구 이촌로 100-8, 103-1201, Seoul (KR). 임서영 (IM, Seo Young); 06641 서울시 서초구 서초중앙로 8길 89, 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.

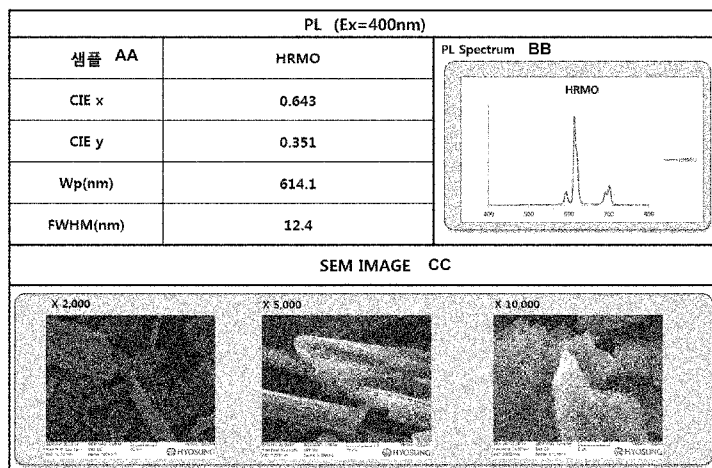
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: BLUE LED DEVICE FOR DISPLAY, COMPRISING RED ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE LIGHT-EMITTING MATERIAL

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



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

(57) Abstract: The present invention relates to a blue LED device for a display, comprising a red organic-inorganic composite light-emitting material allowing high color reproduction and, specifically, to a blue LED device for a display, comprising a red organic-inorganic composite light-emitting material having a composition of chemical formula 1 below. [Chemical formula 1] $[(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$ wherein in chemical formula 1, A includes at least one metal ion or a metal compound thereof, the metal ion being 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 includes one selected from Eu or an Eu compound; L includes one selected from aromatic compounds having at least two carboxylic acid groups; X includes at least one selected from phenanthroline and a derivative thereof; x_1 satisfies $0 < x_1 < 2$; x_2 satisfies $0 < x_2 \leq 2$; the sum of x_1 and x_2 satisfies $0 < x_1 + x_2 \leq 2$; y is 2 or 3; and n is an integer selected from integers of 1 or greater.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 고색재현이 가능한 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1의 구성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치이다. [화학식 1] $[(A_{x_1}R_{x_2})(L)_y(X)]_n$ 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 Eu 화합물 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, x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

명세서

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

기술분야

- [1] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것이다. 더욱 상세하게, UV 및 블루 영역의 여기광에 대한 발광 파장이 600 내지 630 nm이며, 기존의 형광체에 비해서 15 nm 이하의 좁은 반치폭과 고휘도를 갖는 유기 금속 배위 고분자의 새로운 적색 발광재료를 적용하여 고색재현이 가능한 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 발광다이오드(Light-Emitting Diode: LED)의 백라이트 유닛(Back Light Unit: BLU)에서 대표적인 블루(Blue) LED 패키지의 형광체 조합은 블루 LED에 녹색과 적색 형광체의 조합으로 표현된다.
- [3] 색 재현율은 컬러 필터(Color Filter)를 통과한 청색, 녹색, 적색의 색 좌표로 결정되고 NTSC(National Television System Committee) 색 좌표의 면적대비 면적 백분율 값을 색 재현율이라 칭한다.
- [4] 이러한 백라이트 유닛에서 색 재현율을 결정하는 중요한 요소 중 하나는 형광체 조합이다. 현재 일반적인 블루 LED 백라이트 유닛에는 블루 LED, LSN(황색 형광체), SCASN(질화물계 적색 형광체) 조합을 적용하고 있으나 색 재현율은 프리미엄급 디스플레이에 적용하는데는 한계가 있다.
- [5] 종래 기술은 광 스펙트럼 분포상 녹색과 적색 사이의 구분이 모호하여 혼색되어 있었으며, 따라서 LCD 디스플레이를 구현했을 때 색 재현 특성이 좋지 못하다는 문제점이 있었다.
- [6] 이를 해결하고자 반치폭(FWHM: 최대 발광 강도의 1/2의 강도를 가진 두 파장 사이의 간격- 반치폭이 적을수록 사람의 색감각과의 차이가 적다)이 30 nm를 갖는 좁은 반치폭의 녹색 및 적색 형광체로 색 재현율을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.
- [7] 종래 적색 형광체는 주로 황화물계 또는 산화물계, 질화물계 형광체가 개발되고 있다. 그러나, 이는 20 nm 이하의 반치폭 구현에 어려움이 있고, 적용하기에 특히 등의 문제점이 있다.
- [8] 또한 양자점(Quantum dot)과 OLED의 재료는 좁은 반치폭으로 색 재현율이 우수하나, 이는 수분 환경에 취약하여 디스플레이에 적용하기에 한계가 있었다.
- [9] 따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위해 새로운 발광 재료가 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 UV 및 블루 영역의 여기 광에 대한 발광 파장이 600 내지 630

nm이며, 기존의 형광체에 비해서 15 nm 이하의 좁은 반치폭과 고휘도를 갖는 유기 금속 배위 고분자의 새로운 적색 발광 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11] 이와 함께 기존의 녹색 형광체가 함께 적용된 디스플레이용 블루 LED 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12] 이로써 종래에는 없는 물질로 장래에 다파장 이동을 통하여 프리미엄급 디스플레이를 생산할 수 있는 가능성을 발견한 것이다.

과제 해결 수단

[13] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것으로, 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치를 제공한다.

[14] [화학식 1]

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

[16] 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, x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

[17] 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 ml~100 ml의 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와, 혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치를 제공한다.

[18] [화학식 1]

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

[20] 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, x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, n 은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 적색 유무기 복합 발광 재료는 유기 금속 배위 고분자의 발광 재료로서 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 블루 영역에서 여기될 수 있으므로, LED 용 발광 재료로 상당한 효과가 있다.
- [22] 또한 종래에는 없는 물질로 장래에 다파장 이동을 통하여 프리미엄급 디스플레이를 생산이 가능할 것으로 예상되어 산업적인 이용 가능성이 높다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 PL 스펙트럼 그래프 및 SEM 이미지를 나타낸다.
- [24] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 발광 스펙트럼 그래프이다.
- [25] 도 3과 4는 본 발명에 따른 적색 유무기 복합 발광재료의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다(X축은 파장을, Y축은 발광강도를 나타낸다).
- [26] 도 5는 도 3과 도 4의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다(X축은 파장을, Y축은 발광강도를 나타낸다).
- [27] 도 6은 본 발명에 따른 화학식 1의 A를 이트륨 이외에 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, TiO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 , MnCO_3 로 변경하여 합성한 적색 유무기 복합 발광재료의 발광 파장 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 7은 본 발명에 따른 화학식 1의 A를 이트륨 이외에 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, TiO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 , MnCO_3 로 변경하여 합성한 적색 유무기 복합 발광재료의 EDS 그래프이다.
- [29] 도 8 내지 도 10은 본 발명에 따른 적색 유무기 복합 발광재료의 단결정 구조의 이미지를 나타낸 것으로, 도 8, 도 9, 도 10 모두 $[(\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3-f][1,10]\text{페난트롤린})]_n$ 의 경우의 이미지이다.
- [30] 도 11은 본 발명 실시예 10에 따른 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [31] 도 12는 본 발명 실시예 11에 따른 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 13은 본 발명 실시예 12에 따른 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [33] 도 14는 본 발명 실시예 13에 따른 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [34] 도 15는 본 발명 실시예 14에 따른 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [35] 도 16은 본 발명 실시예 15-17에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [36] 도 17은 본 발명 실시예 18에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [37] 도 18은 본 발명 실시예 19에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- [38] 도 19는 본 발명 실시예 20에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

- [39] 도 20은 상업적으로 사용되는 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
 [40] 도 21은 본 발명에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
 [41] 도 22는 본 발명에 따른 NTSC 실측치 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

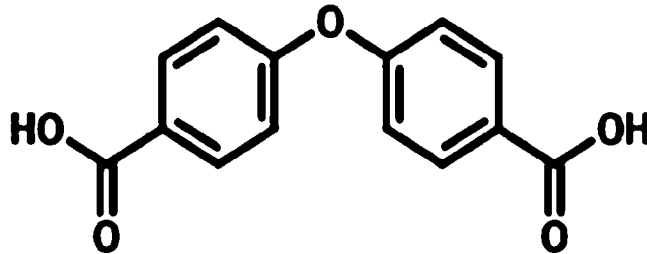
- [42] 이와 같은 본 발명을 다음에서 상세하게 설명하기로 하며, 다음의 구현예는 단지 예시하기 위한 것으로 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [43] 본 발명은 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치에 관한 것이다.
- [44] 먼저, 본 발명에 따른 디스플레이용 블루 LED 장치에 포함되는 적색 유무기 복합 발광 재료는 유기 금속 배위 고분자의 발광재료로서 350 내지 450 nm의 UV 영역 및 Blue 영역에 의해 여기되어 600~630 nm 발광 파장을 나타내며, 15 nm 이하의 반치폭과 고휘도를 갖는다.
- [45] 구체적으로, 상기 적색 유무기 복합 발광 재료는 활성제로 Eu^{3+} 가 첨가된 구조를 기본으로 하며, 그 화학식 조성은 아래 화학식 1과 같다.
- [46] [화학식 1]
- [47] $[(\text{A}_{x_1}\text{R}_{x_2})(\text{L})_y(\text{X})]_n$
- [48] 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,
- [49] R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,
- [50] L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,
- [51] X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,
- [52] x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고,
- [53] y는 2 또는 3이며, n은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.
- [54] 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.
- [55] 상기 화학식 1의 금속화합물은 예를들면, ZnO , Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, TiO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 또는 MnCO_3 을 포함하는 금속화합물이 사용될 수 있으나, 상기 예들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [56] 상기 화학식 1의 R로 사용될 수 있는 Eu 화합물은 Eu과 1종 이상의 금속이온 및 산화물, 또는 Eu이 포함된 금속산화물이 사용 될 수 있다.
- [57] Eu화합물의 구체예로는 $\text{ZnO}:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 또는 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 중에서 선택되는 1종이 사용될 수 있으며, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 에서 x는 1 내지 6에서 선택되는 정수이다.

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

[59] 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.

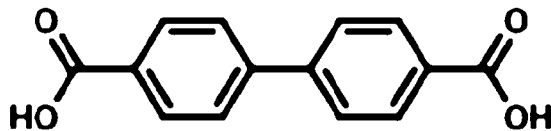
[60] [화학식 2]

[61]



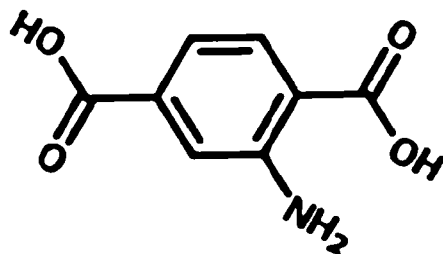
[62] [화학식 3]

[63]



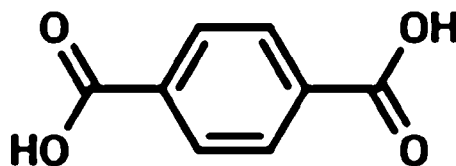
[64] [화학식 4]

[65]



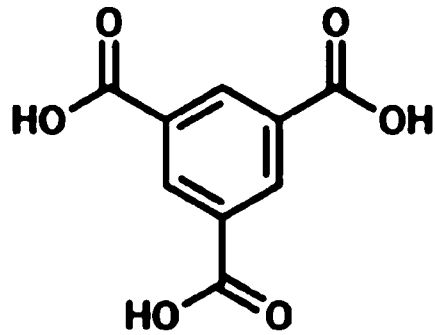
[66] [화학식 5]

[67]



[68] [화학식 6]

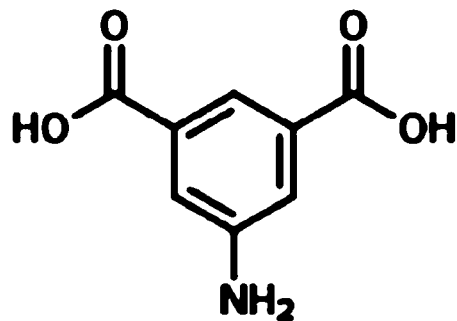
[69]



[70]

[화학식 7]

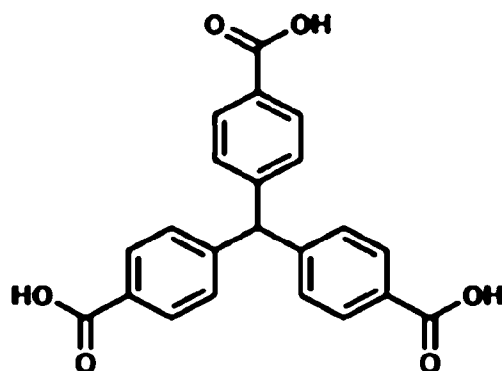
[71]



[72]

[화학식 8]

[73]



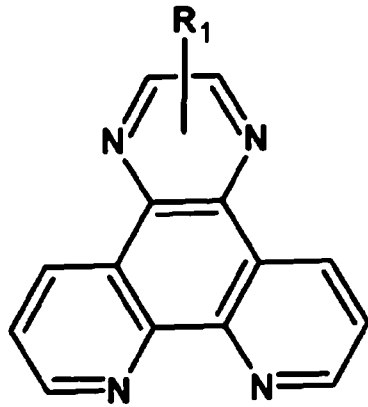
[74]

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

[75]

[화학식 9]

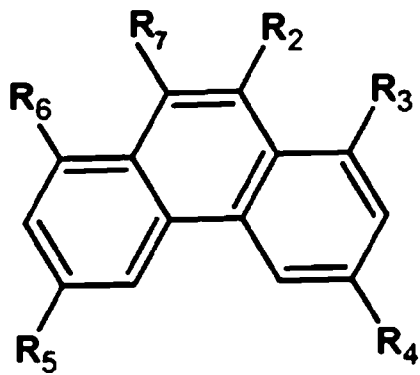
[76]



[77]

[화학식 10]

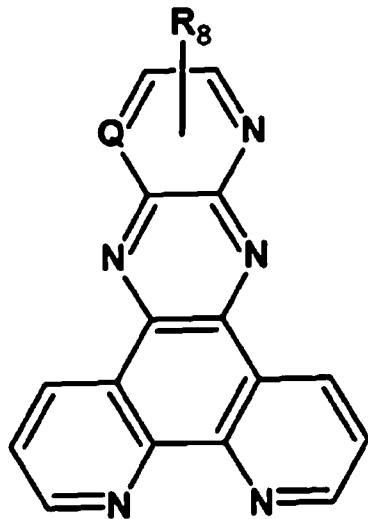
[78]



[79]

[화학식 11]

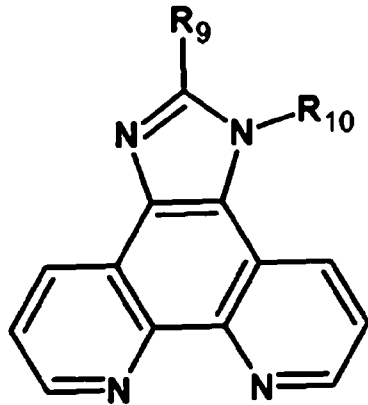
[80]



[81]

[화학식 12]

[82]



[83] 상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 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.

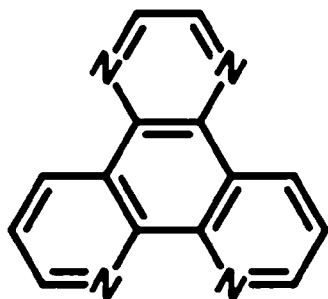
[84] 상기 R_1 내지 R_{10} 을 보다 구체적으로 예를 들자면, R_1 은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH_3)이고, R_2 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기(- NH_2), 메틸기(CH_3) 또는 페닐(phenyl)이며, R_8 은 수소(H) 또는 메톡시(- OCH_3)이고, R_9 는 수소(H), C_1 ~ C_6 알킬기, 페닐(phenyl), n- C_1 ~ C_6 알킬페닐(n- C_1 ~ C_6 alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 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_6 alkoxyphenyl), 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_6 알킬기, 페닐(phenyl) 또는 n- C_1 ~ C_6 알킬페닐(n- C_1 ~ C_6 alkylphenyl)중에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[85] 상기 C_1 ~ C_6 알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o-, m-, p-를 의미한다.

[86] 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.

[87] [화학식 13]

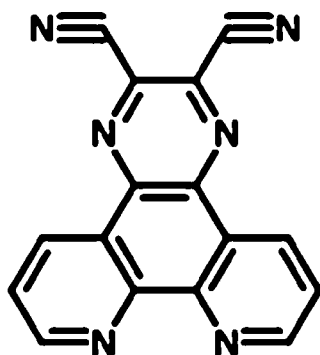
[88]



[89]

[화학식 14]

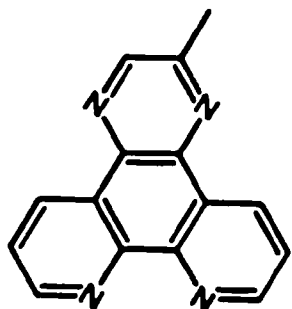
[90]



[91]

[화학식 15]

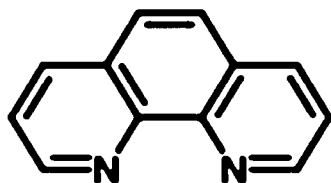
[92]



[93]

[화학식 16]

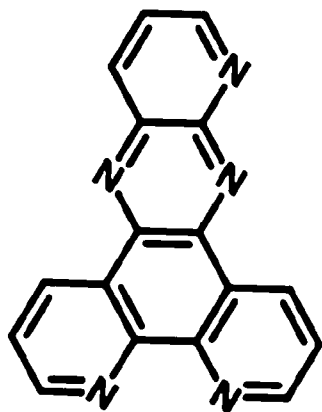
[94]



[95]

[화학식 17]

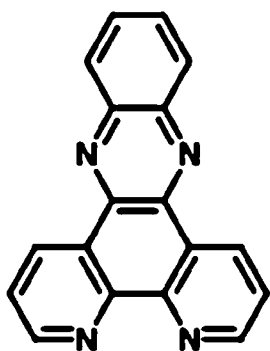
[96]



[97]

[화학식 18]

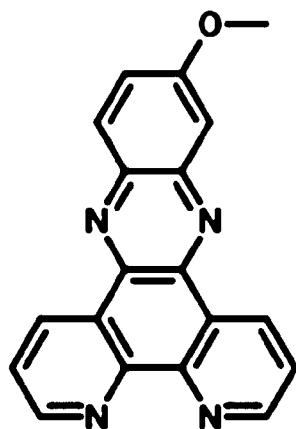
[98]



[99]

[화학식 19]

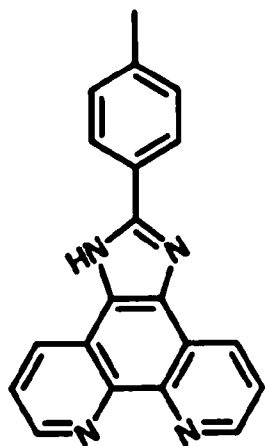
[100]



[101]

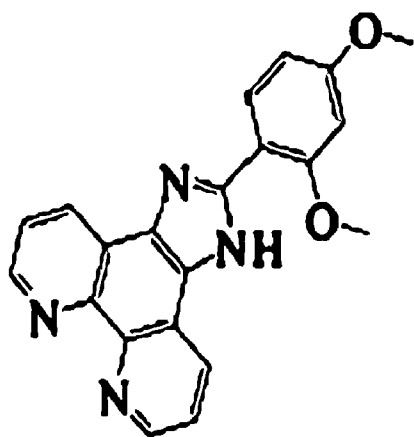
[화학식 20]

[102]



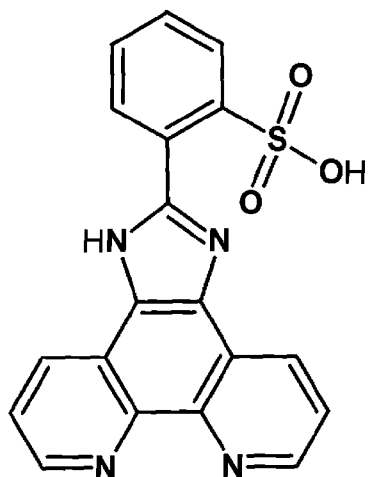
[103] [화학식 21]

[104]



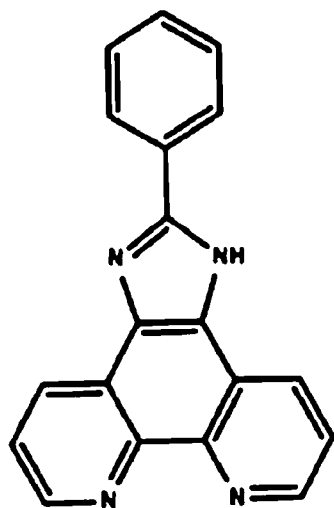
[105] [화학식 22]

[106]



[107] [화학식 23]

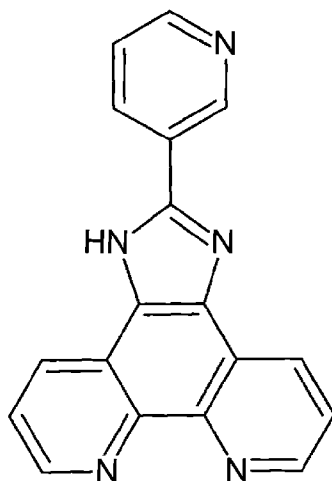
[108]



[109]

[화학식 24]

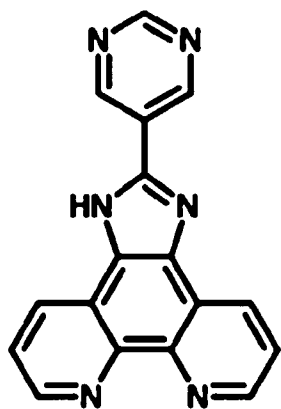
[110]



[111]

[화학식 25]

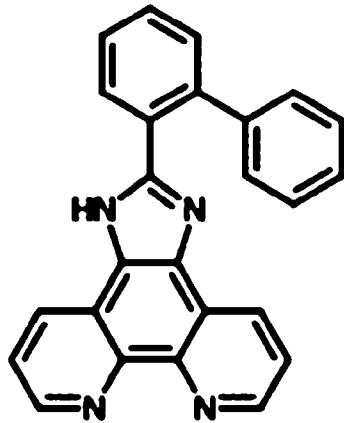
[112]



[113]

[화학식 26]

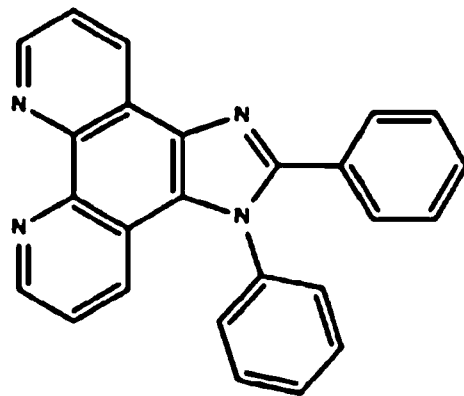
[114]



[115]

[화학식 27]

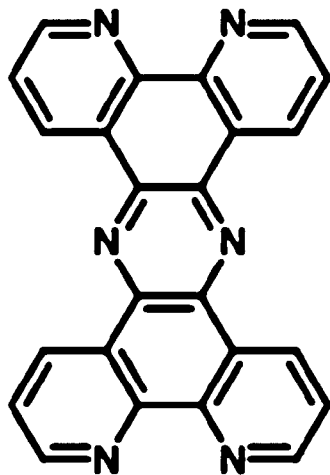
[116]



[117]

[화학식 28]

[118]



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

[120] 상기 화학식 1에서 A_{x1} , R_{x2} 에서, $x1$ 은 $0 \leq x1 < 2$ 이고, $x2$ 는 $0 < x2 \leq 2$ 이며, $x1$ 과 $x2$ 의 합은 $0 < x1+x2 \leq 2$ 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.

- [121] 본 발명의 디스플레이용 블루 LED 장치에 포함되는 상기 화학식 1에 따른 적색 유무기 복합 발광재료는 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Al_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Ti_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Zn_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Bi_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Mn_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Y_2O_3:Eu)(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(La_2O_3:Eu)(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(Gd_2O_3:Eu)(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[(La_2O_3:Eu)(\text{테레프탈릭에시드})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴})]_n$, $[(Y_2O_3:Eu)(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{테트라피리도}[3,2\text{-a}:2',3'\text{-c}:3'',2''\text{-h}:2''',3''\text{-j}]\text{페나진})]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{1,10-페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{3-메틸피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$, $[Eu(1,3,5\text{-트리스(4-카복시페닐)벤젠})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$, $[Eu(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{디피리도}[3,2\text{-a}:2',3'\text{-c}]\text{페나진})]_n$ 또는 $[Eu(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{11-메톡시디피리도}[3,2\text{-a}:2',3'\text{-c}]\text{페나진})]_n$ 을 바람직한 예로 들 수 있다.
- [122] 본 발명의 디스플레이용 블루 LED 장치는,
- [123] 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 mol비 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종과, 0.01 내지 0.2 mol비의 페난트롤린 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종의 원료를 칭량하는 단계와,
- [124] 상기와 같이 칭량된 원료를 50~100 ml의 물(H_2O), 프로판올, 에탄올, 메탄올, 디메틸포름아마이드(DMF, dimethylformamide) 또는 디메틸아세트아마이드(DMA, dimethylacetamide)와 같은 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와, 같은 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계와,
- [125] 혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 조성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함한다.

- [126] [화학식 1]
- [127] $[(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$
- [128] 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,
- [129] R은 Eu 또는 Eu화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하며,
- [130] L은 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물 중에서 선택되는 1종을 포함하고,
- [131] X는 페난트롤린(phenanthroline) 및 그 유도체 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하며,
- [132] x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고,
- [133] y 는 2 또는 3이며, n 은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.
- [134] 만약, 단결정 이미지를 확인할 경우 하나의 금속에 카르복실산기를 적어도 두개 갖는 방향족계 화합물은 3배까지, 페난트롤린 및 그 유도체는 동일한 비율로 배워됨을 나타내고, 그 이상의 비율이 들어갈 경우 결정성에 영향을 주어 제대로 된 발광재료가 합성되지 않는다.
- [135] 또한, 각각의 원료의 이 범위를 벗어날 경우에 제대로 합성이 되지 않거나, 합성이 되었을 경우 물질의 휘도가 좋지 아니하며, 미반응물이 생겨서 경제적이지 못하다.
- [136] 칭량된 각각의 원료를 용매와 혼합하여, 90~210 °C 온도에서 합성할 수 있는데, 만약 90 °C 미만의 온도에서 합성할 경우 적색 유무기 복합 발광 재료가 형성이 되지 않고, 210 °C를 초과할 경우 적색 유무기 복합 발광 재료의 휘도가 저하되는 현상을 보인다.
- [137] 이와 같은 제조 방법을 반응식 1로 나타내면 다음과 같다.
- [138] [반응식 1]
- [139] $A, R + L + X \rightarrow [(A_{x1}, R_{x2})(L)_y(X)]_n$
- [140] 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.
- [141] 또한, 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. 이는 도 1을 통해 확인할 수 있다.
- [142] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하면 다음과 같다.

[143] 실시예

[144] 실시예 1

[145] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 을 제조하였다.

[146] 실시예 2

[147] 170 °C 온도에서 합성한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다.

[148] 실시예 3

[149] 190 °C 온도에서 합성한 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다.

[150] 실시예 4

[151] 0.1 mol비의 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0.1 mol비의 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 을 제조하였다.

[152] 실시예 5

[153] 0.1 mol비의 $Al_2(SO_4)_3$, 0.1 mol비의 Eu 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(Al_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 을 제조하였다.

[154] 실시예 6

[155] 0.1 mol비의 TiO_2 , 0.1 mol비의 Eu 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(Ti_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))_3(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n$ 을 제조하였다.

[156] 실시예 7

[157] 0.1 mol비의 $Zn(NO_3)_2$, 0.1 mol비의 Eu 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(Zn_{0.5}, Eu_{0.5})$

)(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[158] 실시예 8

[159] 0.1 mol비의 Bi₂O₃, 0.1 mol비의 Eu 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 13)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 [(Bi_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[160] 실시예 9

[161] 0.1 mol비의 MnCO₃, 0.1 mol비의 Eu 화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린(화학식 13)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 [(Mn_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[162] 실시예 10

[163] 0.1 mol비의 Y₂O₃:Eu³⁺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(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 [(Y₂O₃:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[164] 실시예 11

[165] 0.1 mol비의 La₂O₃:Eu³⁺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(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 [(La₂O₃:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[166] 실시예 12

[167] 0.1 mol비의 Gd₂O₃:Eu³⁺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(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 [(Gd₂O₃:Eu)(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 을 제조하였다.

[168] 실시예 13

[169] 0.1 mol비의 La₂O₃:Eu³⁺화합물, 0.2 mol비의 테레프탈릭 에시드, 0.2 mol비의 피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴(화학식 14)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C

온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu})(\text{테레프탈릭 에시드})_3(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴})]_n$ 을 제조하였다.

[170] 실시예 14

[171] 0.1 mol비의 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{테트라피리도}[3,2\text{-a:2',3'-c:3'',2''-h:2''',3''-j]페나진)]_n$ 을 제조하였다.

[172] 실시예 15

[173] 0.1 mol비의 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 화합물, 0.1 mol비의 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(\text{Y}_{0.5},\text{Eu}_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{1,10-페난트롤린})_{0.5}]_n$ 을 제조하였다.

[174] 실시예 16

[175] 0.1 mol비의 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 화합물, 0.1 mol비의 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(\text{Y}_{0.5},\text{Eu}_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$ 을 제조하였다.

[176] 실시예 17

[177] 0.1 mol비의 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 화합물, 0.1 mol비의 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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 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 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 $[(\text{Y}_{0.5},\text{Eu}_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}(\text{3-메틸피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})_{0.5}]_n$ 을 제조하였다.

[178] 실시예 18

[179] 0.1 mol비의 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 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.

[180] 실시예 19

[181] 0.1 mol비의 Eu(NO₃)₃·5H₂O화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 dipyrdo[3,2-a:2',3'-c]phenazine (화학식 18)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(dipyrdo[3,2-a:2',3'-c]phenazine)]_n 을 제조하였다.

[182] 실시예 20

[183] 0.1 mol비의 Eu(NO₃)₃·5H₂O화합물, 0.2 mol비의 4,4'-옥시비스(벤조산), 0.2 mol비의 11-methoxydipyrdo[3,2-a:2',3'-c]phenazine(화학식 19)을 칭량하고, 칭량된 원료를 50 ml 물(H₂O)에 넣고 균일하게 혼합한 다음 상기 혼합물을 150 °C 온도에서 합성하여 적색 유무기 복합 발광 재료 [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(11-methoxydipyrdo[3,2-a:2',3'-c]phenazine)]_n 을 제조하였다.

[184] 실시예 21

[185] 세라믹 기판의 리드프레임에 접착제를 도포하고, 상기 리드프레임에 날개의 LED 칩을 장착한 후에 전기적 연결이 되도록 금선의 본딩 와이어를 사용하여 부착하고, 실시예 1에서 얻은 적색 유무기 복합 발광 재료인 [(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n 와 종래의 녹색 형광체로서 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu가 첨가된 메틸계의 수지로된 봉지재를 피복하여 LED 패키지를 제조하였다.

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

[187] 실시예 22

[188] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 2에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.

[189] 실시예 23

[190] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 3에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.

[191] 실시예 24

[192] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 4에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.

- [193] 실시예 25
- [194] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 5에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [195] 실시예 26
- [196] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 6에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [197] 실시예 27
- [198] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 7에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [199] 실시예 28
- [200] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 8에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [201] 실시예 29
- [202] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 9에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [203] 실시예 30
- [204] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 10에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [205] 실시예 31
- [206] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 11에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [207] 실시예 32
- [208] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 12에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [209] 실시예 33
- [210] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 13에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [211] 실시예 34
- [212] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 14에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [213] 실시예 35
- [214] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 15에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [215] 실시예 36
- [216] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 16에서 제조한 것을 사용하는 것 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [217] 실시예 37
- [218] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 17에서 제조한 것을 사용하는 것

- 외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [219] 실시예 38
- [220] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 18에서 제조한 것을 사용하는 것
외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [221] 실시예 39
- [222] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 19에서 제조한 것을 사용하는 것
외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [223] 실시예 40
- [224] 적색 유무기 복합 발광 재료로서 실시예 20에서 제조한 것을 사용하는 것
외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 LED 패키지와 BLU를 제조하였다.
- [225] 비교예
- [226] 비교예 1
- [227] 상업적으로 사용되고 있는 SCASN((Sr,Ca)AlSiN₃:Eu²⁺)형광체는 시중에서 구입하여 사용하였으며, 이의 그래프는 도 20과 같이 반치폭(FWHM)은 75 nm를 갖는다.
- [228] 비교예 2
- [229] 비교예 1에서 제조한 적색 발광 재료를 사용하는 것 이외에는 상기 실시예 21과 동일하게 실시하여 블루 LED 백라이트 유닛을 제조하였다.
- [230] 실험예
- [231] 실시예의 방법으로 제조된 적색 발광 재료는 도 1에 표시한 바와 같이 nearUV에서 약 614.1 nm의 적색 발광 특성을 보이며 12.4 nm의 좁은 반치폭을 갖는다. 즉, 기존의 형광체에 비해서 좁은 반치폭과 고휘도의 LED용 적색 발광 재료임을 알 수 있다.
- [232] 상기 실시예 1 내지 20과 비교예 1에서 제조한 적색 발광 재료를 기반으로 하여 디스플레이용 블루(청색) LED 장치(백라이트 유닛)를 제조한다.
- [233] 한편, 도 2는 150 °C에서 210 °C까지 20 °C 간격으로 합성을 했을 경우의 스펙트럼 그래프이다. 이 도면에 의하면 150 °C에서 210 °C까지는 유사한 휘도를 갖는 반면에 210 °C 이상에서는 발광재료의 휘도 저하 현상이 나타나는 것을 알 수 있다.
- [234] 도 3은 614.1 nm의 적색 발광 특성을 보이는 본 발명에 따른 적색 발광 재료, [(Y_{0.5},Eu_{0.5})(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n의 여기 스펙트럼이다. 이 도면에 의하면, 약 360~400 nm에서 강한 여기광을 갖는다는 것을 알 수 있다.
- [235] 도 4에 의하면, 피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린을 포함하는 경우 Blue(약 450 nm) 여기광원을 갖고, 약 613 nm에서 강한 적색 발광 파장을 갖는다. 즉, Blue LED용으로 사용 가능한 적색 발광 재료라는 것을 알 수 있다.
- [236] 도 5는 613 nm의 적색 발광 특성을 갖는 적색 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)]_n의

여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

- [237] 도 6은 본 발명에 따른 화학식 1의 A를 이트륨 이외에 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, TiO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 , MnCO_3 로 변경하여 합성한 적색 발광 재료의 발광 파장 스펙트럼을 나타낸 그래프이고, 도 7은 본 발명에 따른 화학식 1의 A를 이트륨 이외에 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, TiO_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, Bi_2O_3 , MnCO_3 로 변경하여 합성한 적색 발광 재료의 EDS 그래프이며, 도 8 내지 10은 본 발명에 따른 적색 발광 재료의 단결정 이미지를 나타낸 것이다. 도 8, 도 9, 도 10 모두 $[(\text{Y}_{0.5}, \text{Eu}_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3(\text{피리도}[2',3':5,6]\text{피라지노}[2,3\text{-f}][1,10]\text{페난트롤린})]_n$ 의 이미지이다.
- [238] 도 20은 상업적으로 사용되고 있는 SCASN((Sr,Ca)AlSiN₃:Eu²⁺)형광체의 그래프로 반치폭(FWHM)은 75 nm를 갖는다.
- [239] 도 21은 본 발명에 따른 LED 패키지의 스펙트럼을 표시한 것이다.
- [240] LED 패키지는 실리콘계 수지 (OE 6630 A 와 OE 6630 B를 1:4 비율로 섞은 것)에 종래 녹색 형광체와 제조된 적색 발광 재료를 5~10 중량% 첨가한 후 이를 호모게나이저에 넣어 균질화 시켜 봉지재 조성물을 제조하였다. 중량%는 조합된 LED PKG가 color filter를 통과 하였을 경우 x, y 좌표가 (0.27, 0.24)를 만족하는 비율로 첨가 한다.
- [241] 도 22는 종래 녹색 형광체와 본 발명의 새로운 적색 발광물질을 다음 표 1과 같이 조합하여 실측치 기반 NTSC 시뮬레이션 결과를 도시한 것이다.
- [242] [표1]

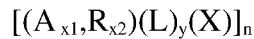
종래 녹색 형광체 + 신규 적색 발광 물질		
종래 녹색 형광체 + 신규 적색 발광 물질	C.IE 1931	
	x	y
Red	0.6394	0.3245
Green	0.3115	0.6138
Blue	0.1566	0.0415
Gamut(%)	73.5%	

- [243] 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 구성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치.

[화학식 1]



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,

x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 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 디스플레이용 블루 LED 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 디스플레이용 블루 LED 장치.

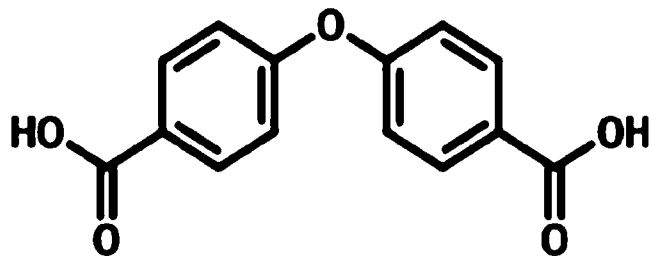
[청구항 4] 제3항에 있어서,

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 디스플레이용 블루 LED 장치.

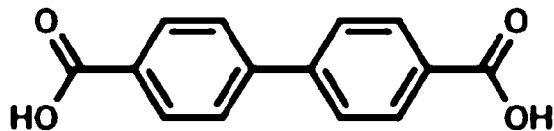
[청구항 5] 제1항에 있어서,

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

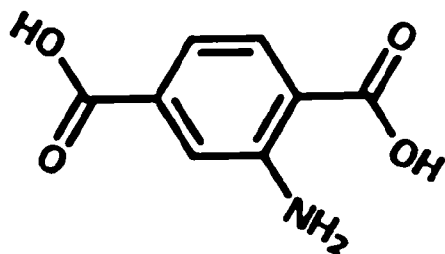
[화학식 2]



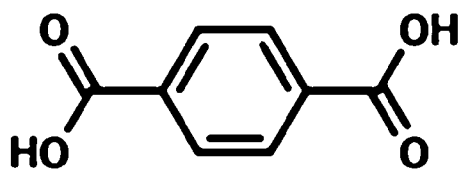
[화학식 3]



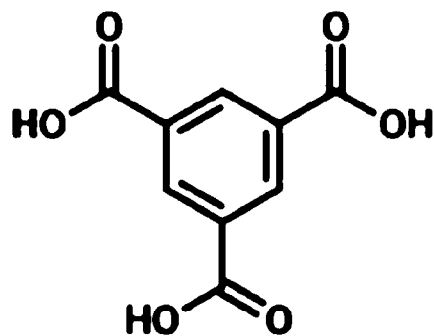
[화학식 4]



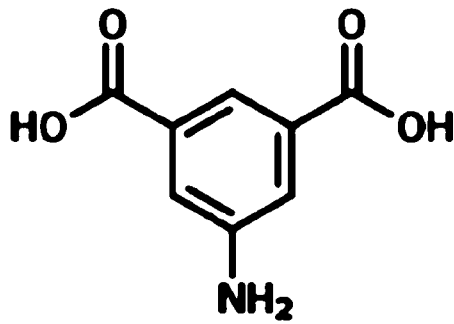
[화학식 5]



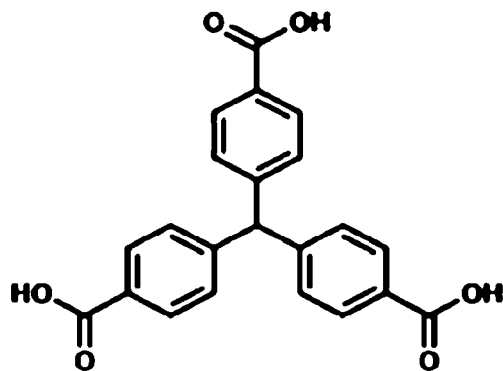
[화학식 6]



[화학식 7]



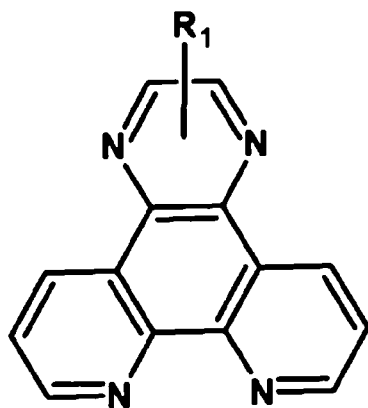
[화학식 8]



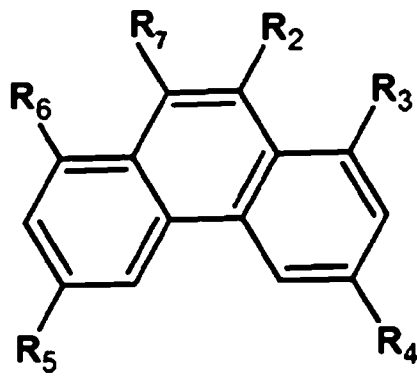
[청구항 6]

제1항에 있어서,
X는 하기 화학식 9 내지 12로 표시되는 것 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치.

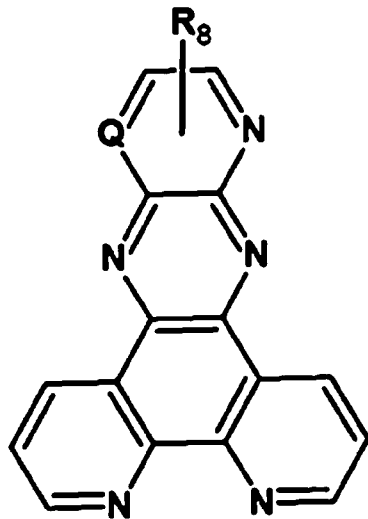
[화학식 9]



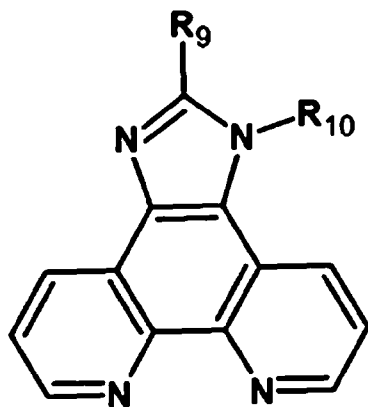
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 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,

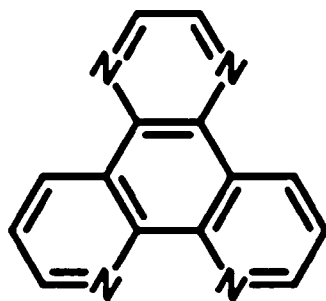
상기 R_1 은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH₃)이고, R_2 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기(-NH₂), 메틸기(CH₃) 또는 페닐(phenyl)이며, R_8 은 수소(H) 또는 메톡시(-OCH₃)이고, R_9 는 수소(H), C₁~C₆ 알킬기, 페닐(phenyl), n-C₁~C₆ 알킬페닐(n-C₁~C₆ alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n-니트로페닐(n-nitrophenyl), n-아미노페닐(n-aminophenyl), n-설포닐페닐(n-sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl), n-C₁~C₆ 알콕시페닐(n-C₁~C₆ alkoxyphenyl), 디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n-피리딜(n-pyridyl), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R_{10} 은 수소(H), C₁~C₆ 알킬기, 페닐(phenyl) 또는 n-C₁~C₆ 알킬페닐(n-C₁~C₆ alkylphenyl) 중에서 선택될 수 있고, 상기 C₁~C₆ 알콕시는 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 디스플레이용 블루 LED 장치.

[청구항 8]

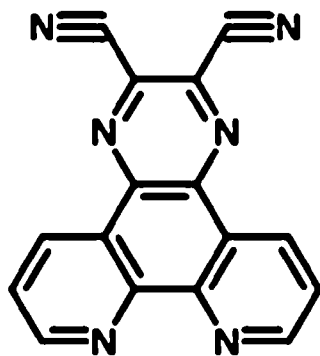
제6항에 있어서,

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

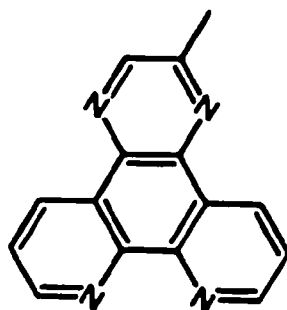
[화학식 13]



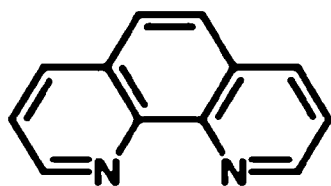
[화학식 14]



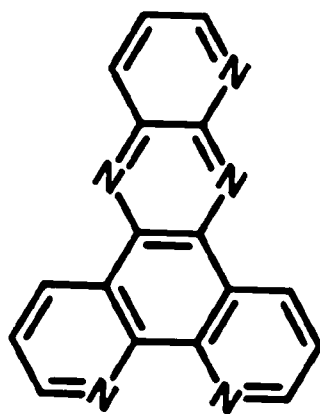
[화학식 15]



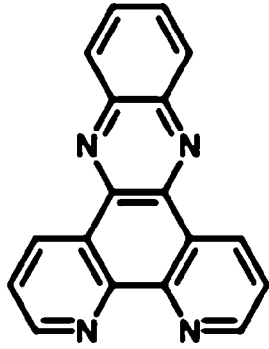
[화학식 16]



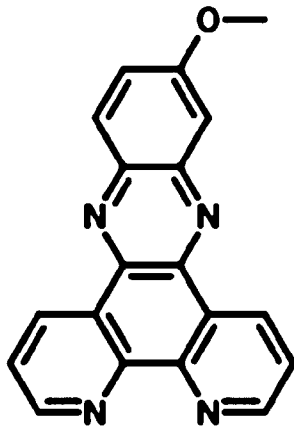
[화학식 17]



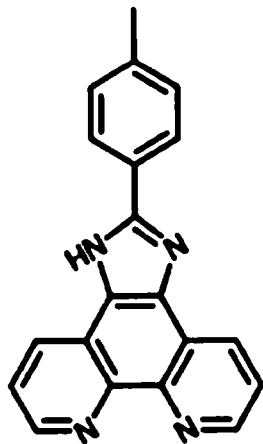
[화학식 18]



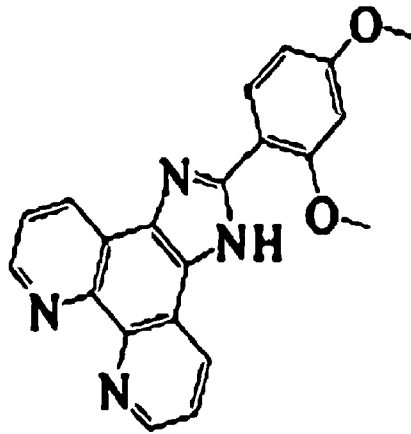
[화학식 19]



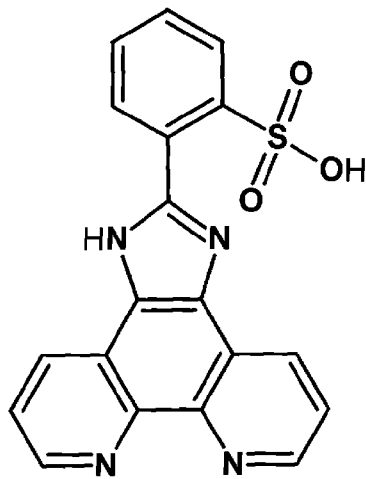
[화학식 20]



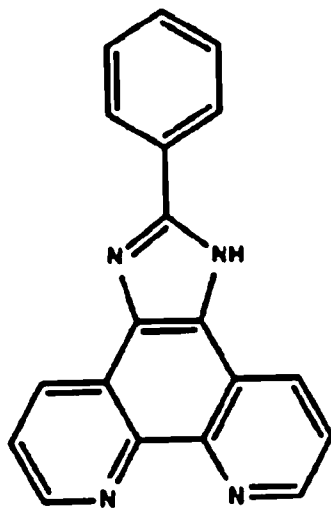
[화학식 21]



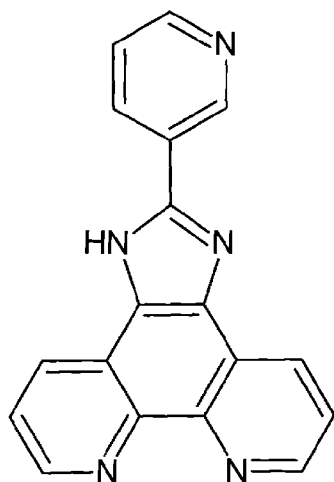
[화학식 22]



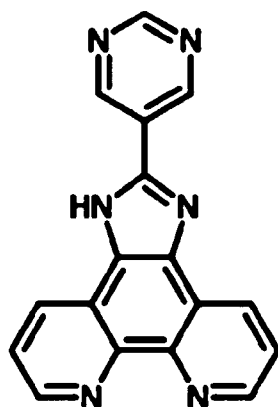
[화학식 23]



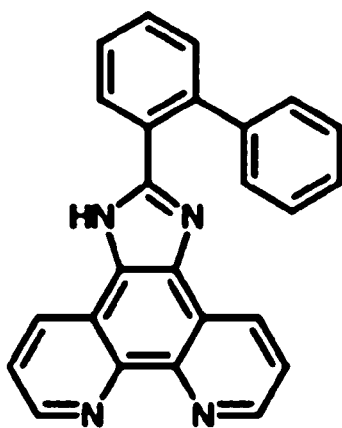
[화학식 24]



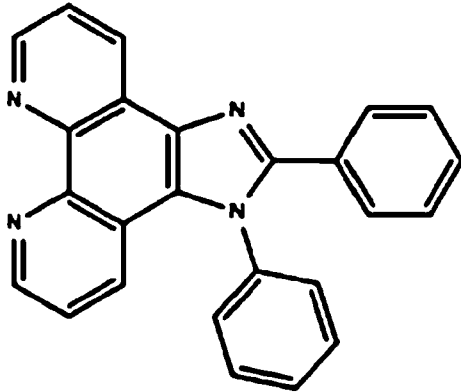
[화학식 25]



[화학식 26]

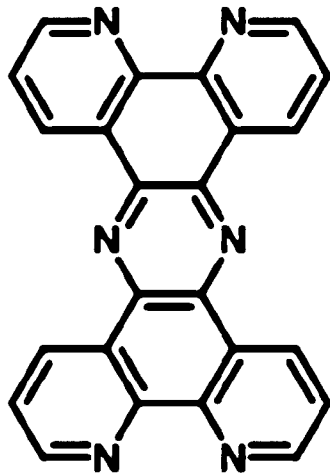


[화학식 27]



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

[화학식 28]



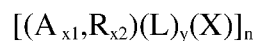
[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1은 $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$
(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n, $[(Y_{0.5}, Eu_{0.5})(4,4'\text{-옥시비스(벤조산)})_3$
(피리도[2',3':5,6]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n, $[(Al_{0.5}, Eu_{0.5})$
(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n, $[(Ti_{0.5}, Eu_{0.5})$
(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n,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

(피라지노[2,3-f][1,10]-페난트롤린-2,3-다이카보나이트릴)]_n, [(Y₂O₃: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]피라지노[2,3-f][1,10]페난트롤린)]_n, [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(디피리도[3,2-a:2',3'-c]페나진)]_n 또는 [Eu(4,4'-옥시비스(벤조산))₃(11-메톡시디피리도[3,2-a:2',3'-c]페나진)]_n 중에서 선택되는 화합물인 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
화학식 1의 구성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료는 반치폭이 15 nm 이하인 것을 특징으로 하는 고색재현이 가능한 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 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 원료를 50~100ml의 용매에 넣고 균일하게 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
혼합물을 90~210 °C 온도에서 합성하는 단계;를 포함하여 제조된 하기 화학식 1의 구성을 갖는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치.

[화학식 1]



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,

x_1 은 $0 \leq x_1 < 2$ 이고, x_2 는 $0 < x_2 \leq 2$ 이며, x_1 과 x_2 의 합은 $0 < x_1 + x_2 \leq 2$ 이고, y 는 2 또는 3이며, n 은 1 이상의 정수에서 선택되는 정수이다.

[청구항 13] 제12항에 있어서,

0.01 내지 0.19 mol비의 1가 내지 4가 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 디스플레이용 블루 LED 장치.

[청구항 14] 제12항에 있어서,

용매는 H_2O , 프로판올, 에탄올, 메탄올, 디메틸포름아마이드(DMF, dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(DMA, dimethylacetamide) 인 것을 특징으로 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 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 적색 발광 재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치.

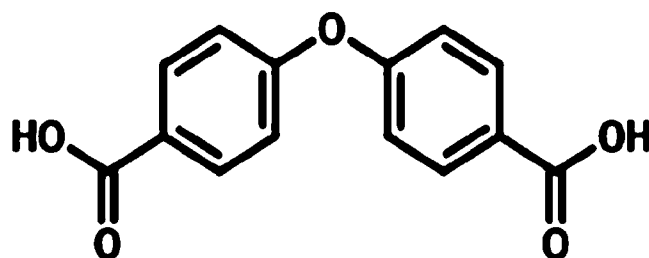
[청구항 16] 제12항에 있어서,

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 x 는 1 내지 6에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 적색 발광 재료를 적용한 디스플레이용 블루 LED 장치.

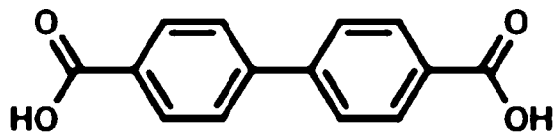
[청구항 17] 제12항에 있어서,

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

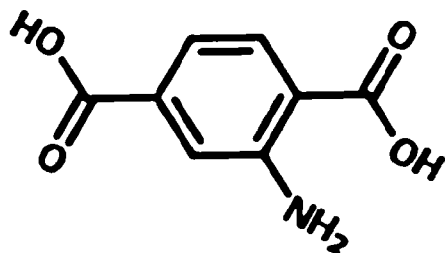
[화학식 2]



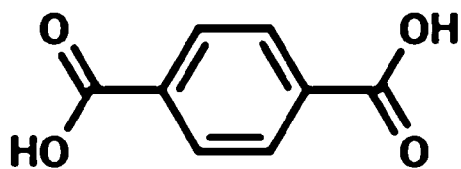
[화학식 3]



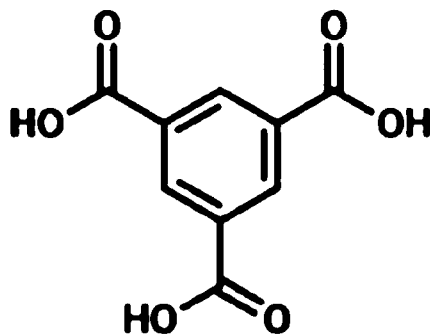
[화학식 4]



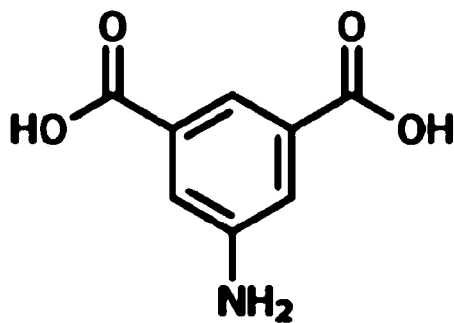
[화학식 5]



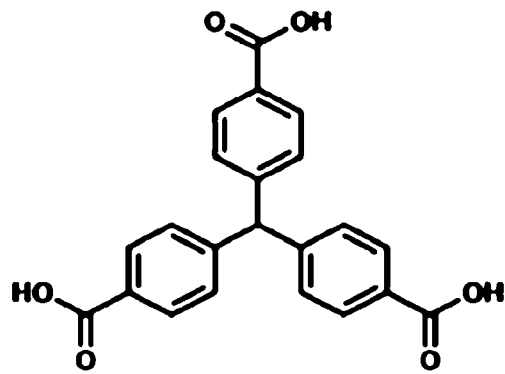
[화학식 6]



[화학식 7]

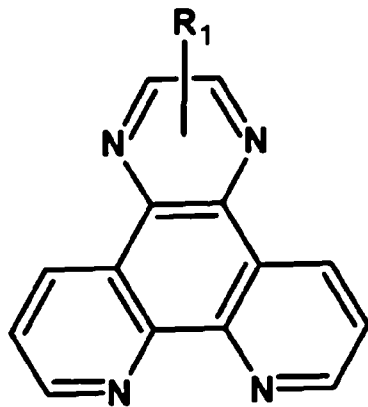


[화학식 8]

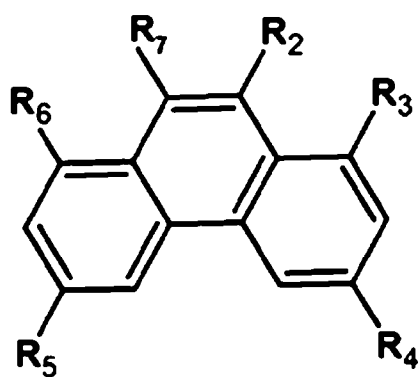


[청구항 18] 제12항에 있어서,
X는 하기 화학식 9 내지 12로 표시되는 것 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치.

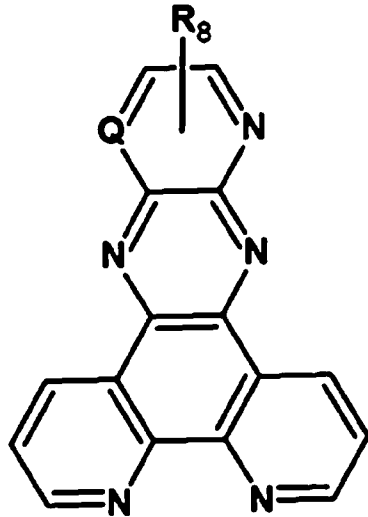
[화학식 9]



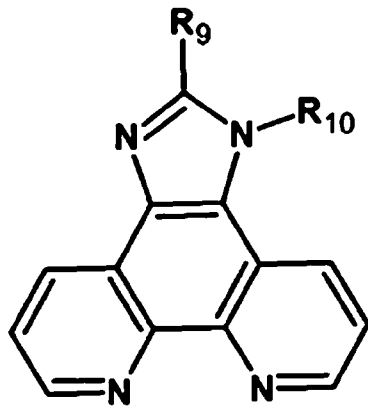
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 R_1 내지 R_{10} 은 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠; 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_1 은 수소(H), 시아노기(-CN) 또는 메틸기(CH_3)이고, R_2 내지 R_7 은 각각 독립적으로 수소(H), 아미노기(- NH_2), 메틸기(CH_3) 또는 페닐(phenyl)이며, R_8 은 수소(H) 또는 메톡시(- OCH_3)이고, R_9 는 수소(H), $C_1 \sim C_6$ 알킬기, 페닐(phenyl), n- $C_1 \sim C_6$ 알킬페닐(n- $C_1 \sim C_6$ alkylphenyl), 디메틸페닐(dimethylphenyl), 트리메틸페닐(trimethylphenyl), 디에틸페닐(diethylphenyl), 트리에틸페닐(triethylphenyl), n-니트로페닐(n-nitrophenyl), n-아미노페닐(n-aminophenyl), n-설포닐페닐(n-sulfonylphenyl), 디설포닐페닐(disulfonylphenyl), n- $C_1 \sim C_6$

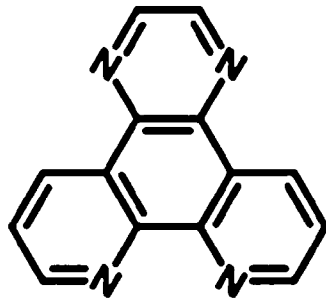
알콕시페닐($n\text{-C}_1\sim\text{C}_6$ alkoxyphenyl), 디메톡시페닐(dimethoxyphenyl), 디에톡시페닐(diethoxyphenyl), n -피리딜($n\text{-pyridyl}$), 프리미딜(pyrimidyl), 퍼퓨릴(furfuryl), 나프탈레닐(naphthalenyl) 또는 피레닐(pyrenyl)이며, R_{10} 은 수소(H), $C_1\sim C_6$ 알킬기, 페닐(phenyl) 또는 $n\text{-C}_1\sim\text{C}_6$ 알킬페닐($n\text{-C}_1\sim\text{C}_6$ alkylphenyl) 중에서 선택될 수 있고, 상기 $C_1\sim C_6$ 알콕시는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시 또는 헥실옥시이며, n 은 2 내지 4 중에서 선택되는 어느 하나의 정수이며, o -, m -, p -를 의미하는 것을 특징으로 하는 적색 유무기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치.

[청구항 20]

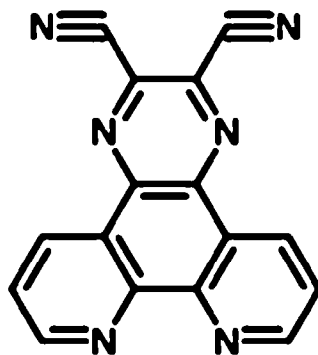
제18항에 있어서,

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

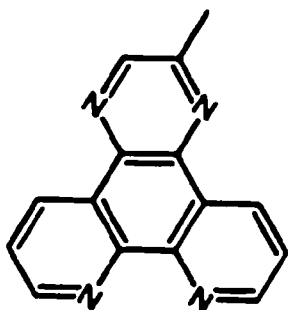
[화학식 13]



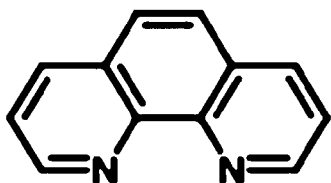
[화학식 14]



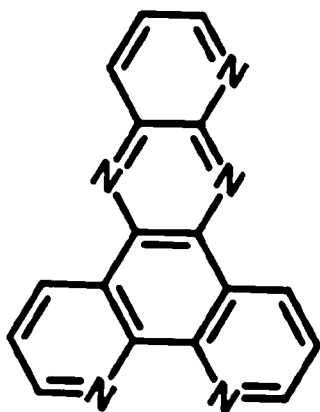
[화학식 15]



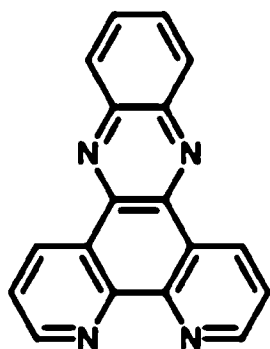
[화학식 16]



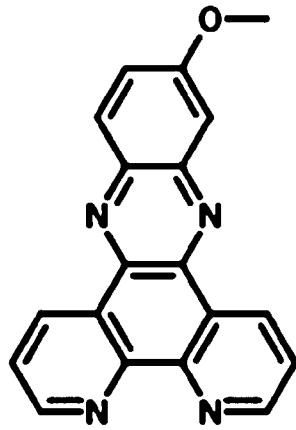
[화학식 17]



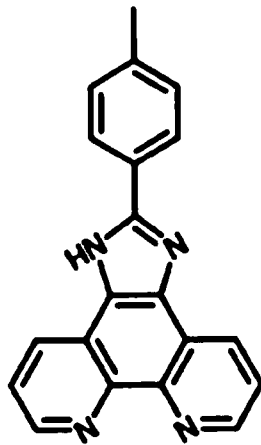
[화학식 18]



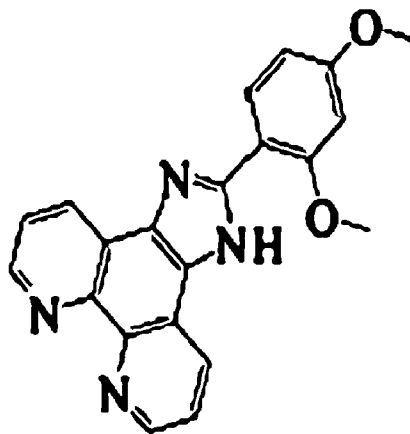
[화학식 19]



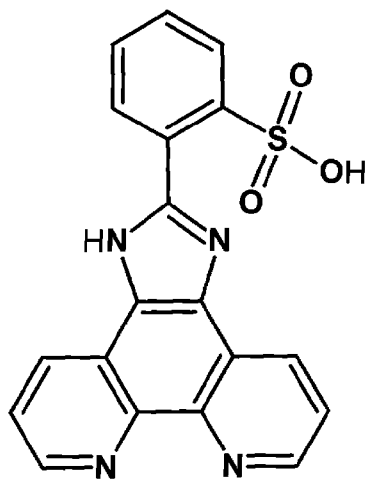
[화학식 20]



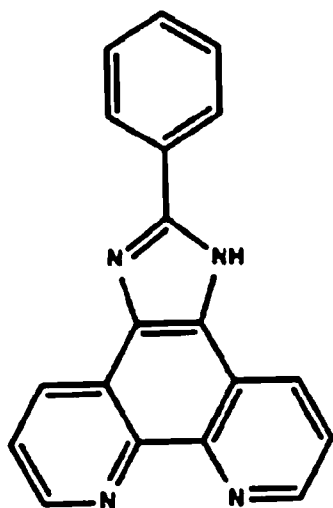
[화학식 21]



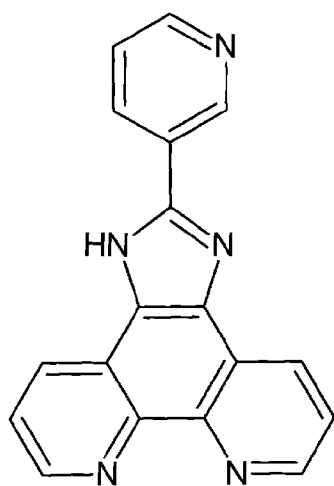
[화학식 22]



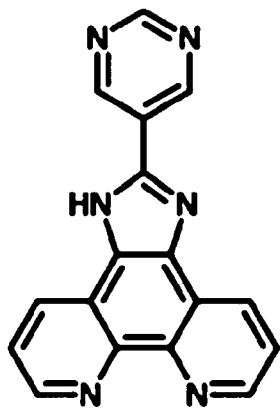
[화학식 23]



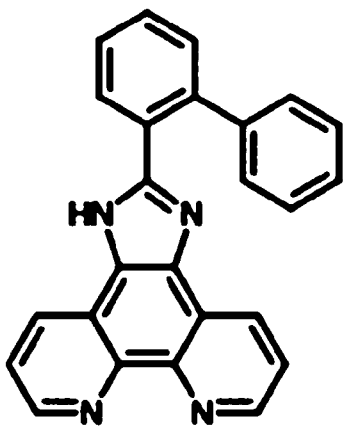
[화학식 24]



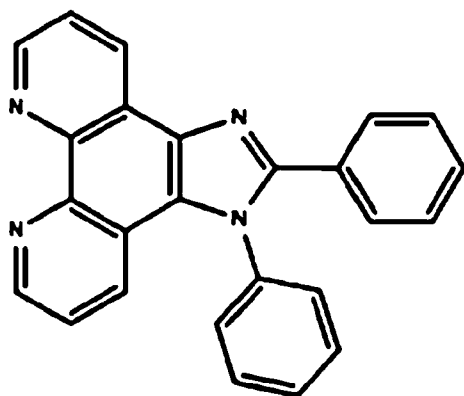
[화학식 25]



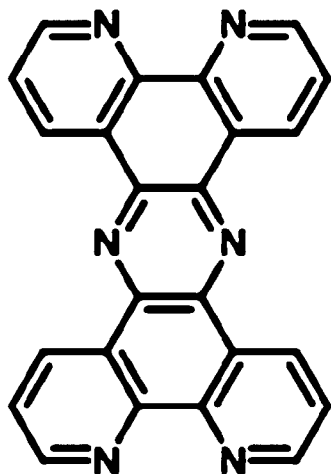
[화학식 26]



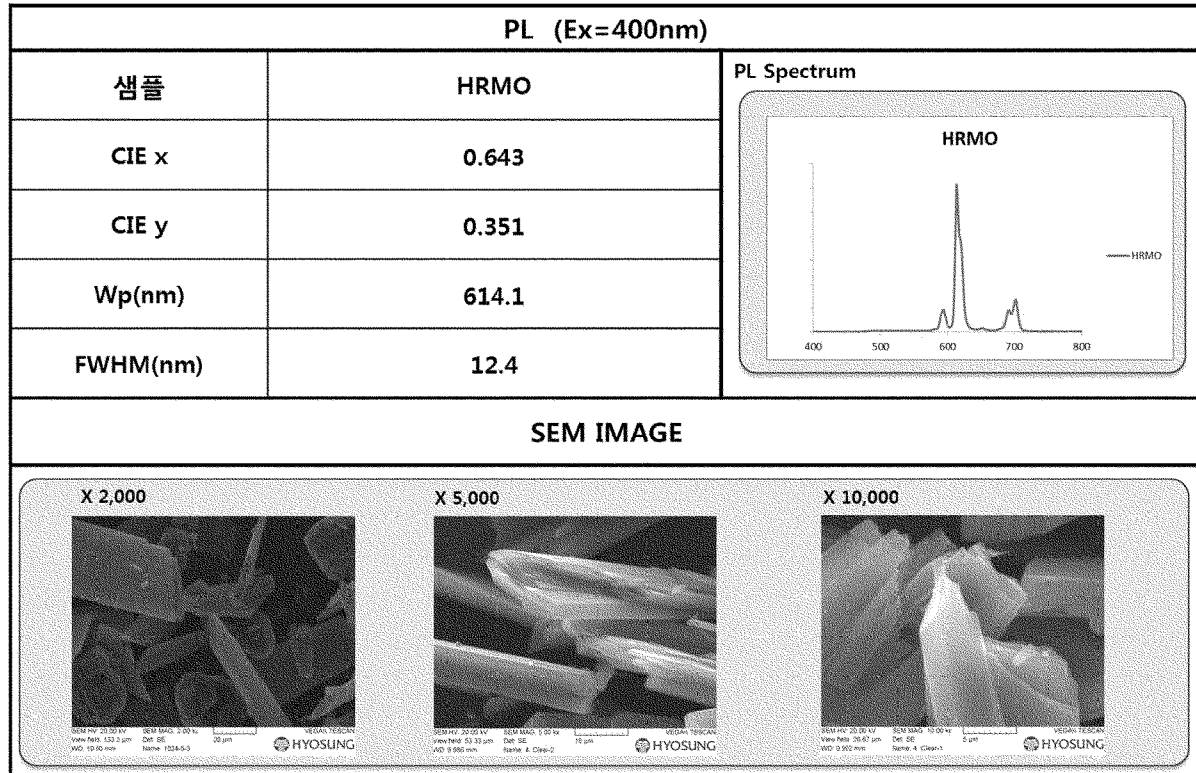
[화학식 27]



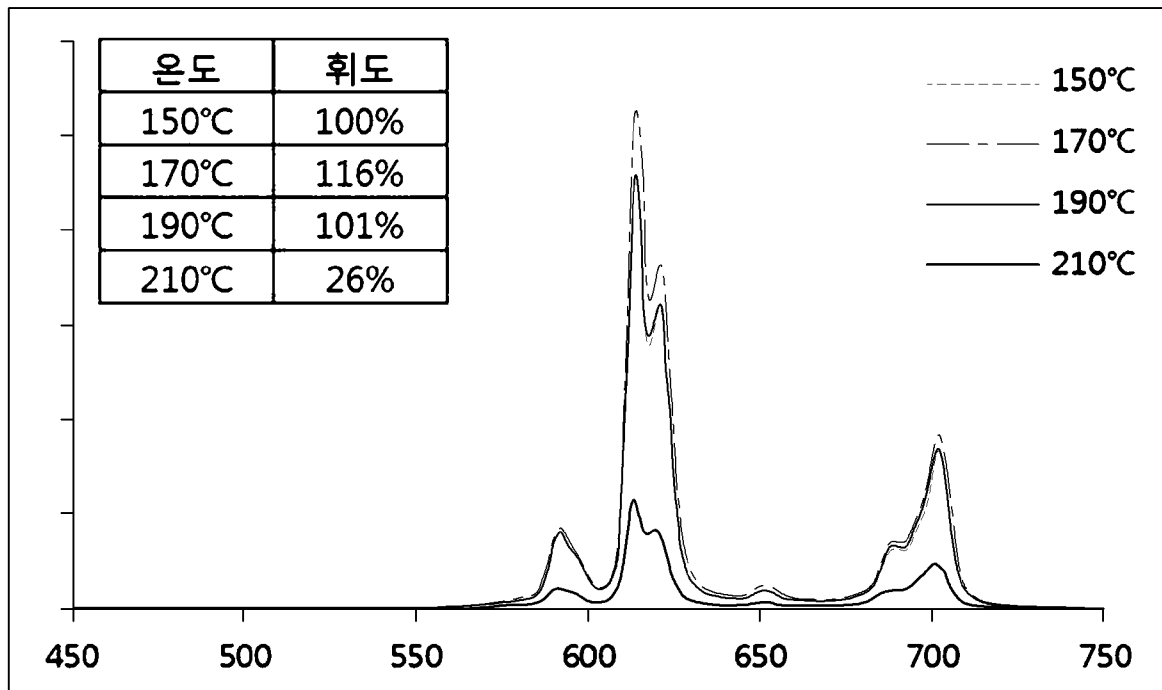
- [청구항 21] 제12항에 있어서,
X는 하기 화학식 28인 것을 특징으로 하는 적색 유기 복합 발광 재료를 포함하는 디스플레이용 블루 LED 장치.
[화학식 28]



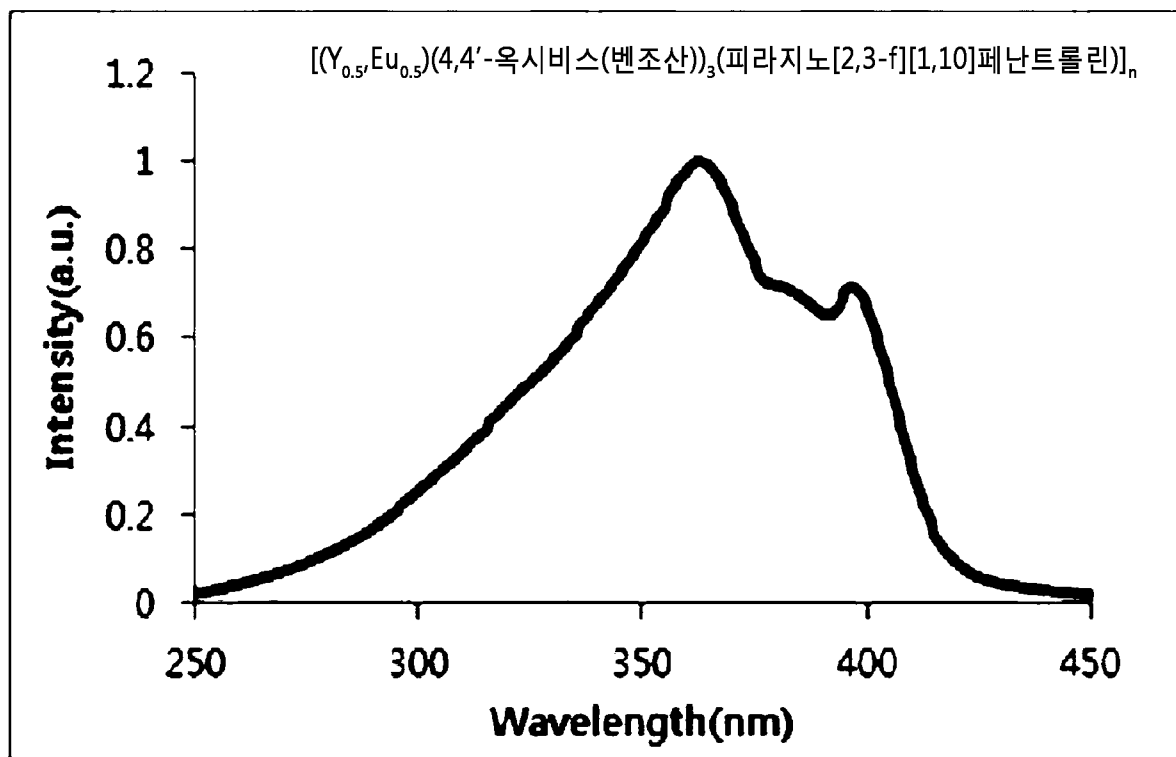
[도1]



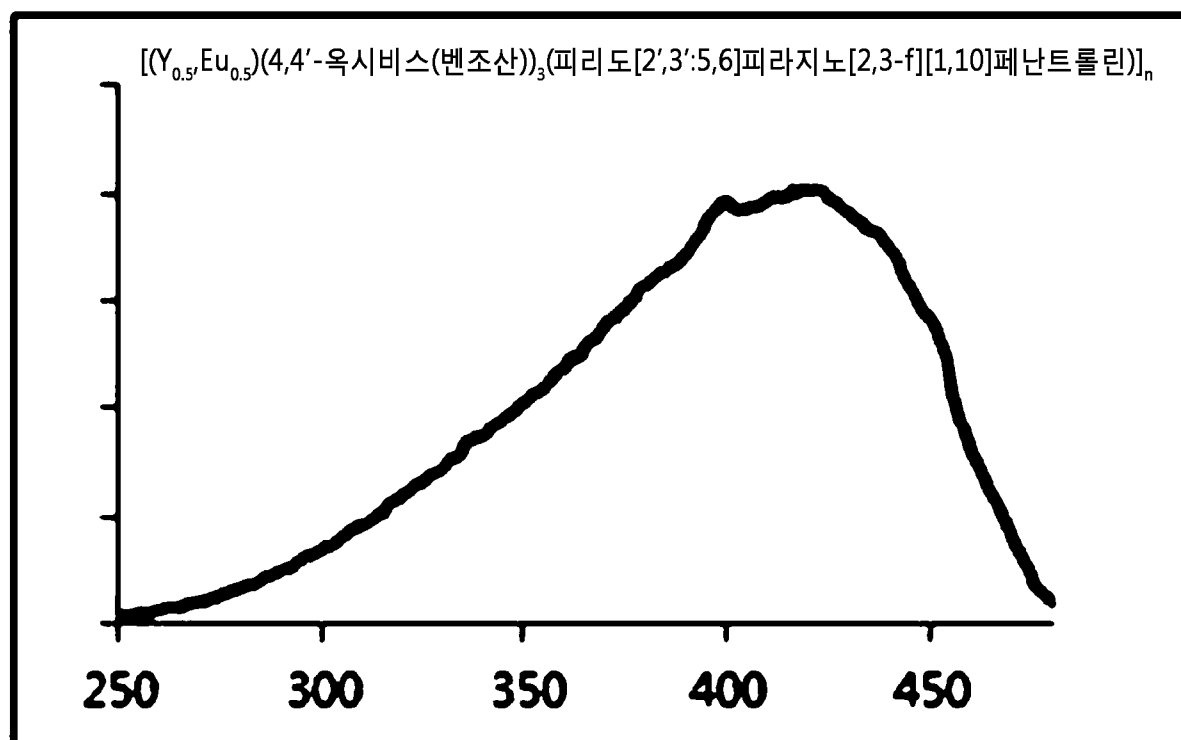
[도2]



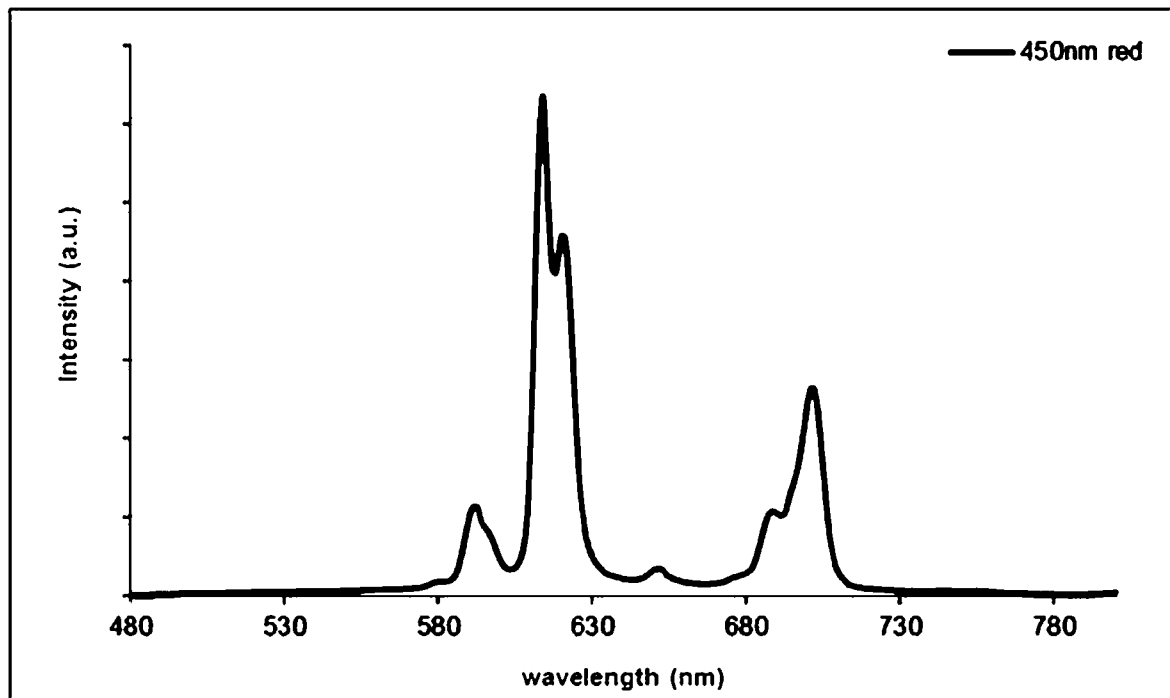
[도3]



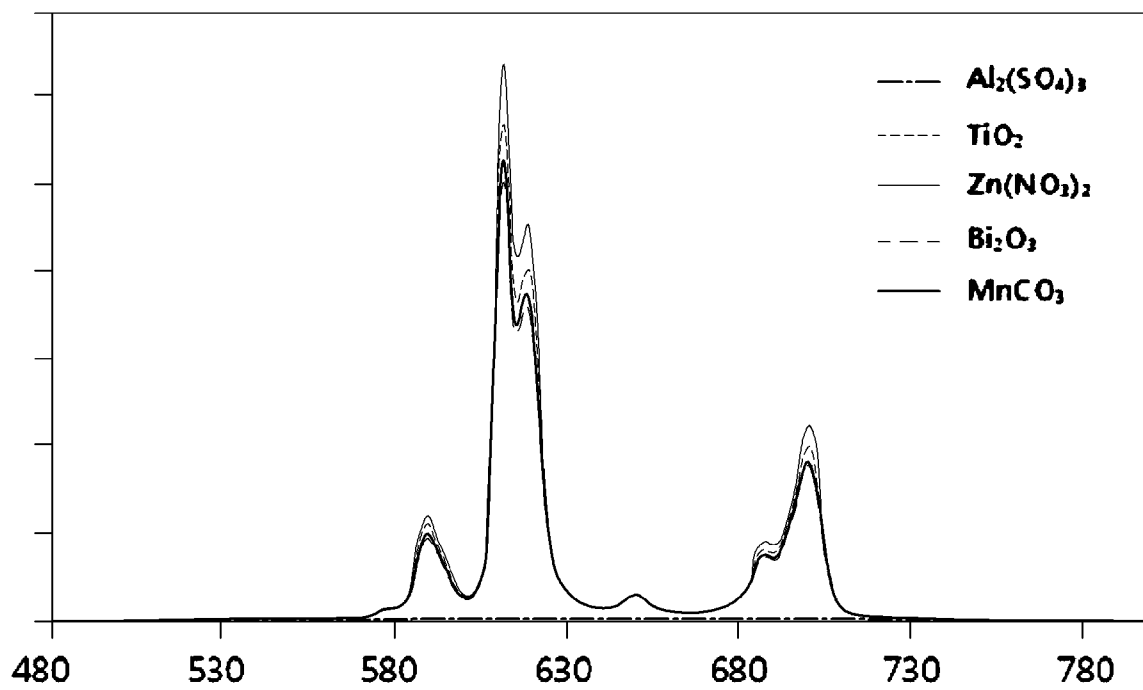
[도4]



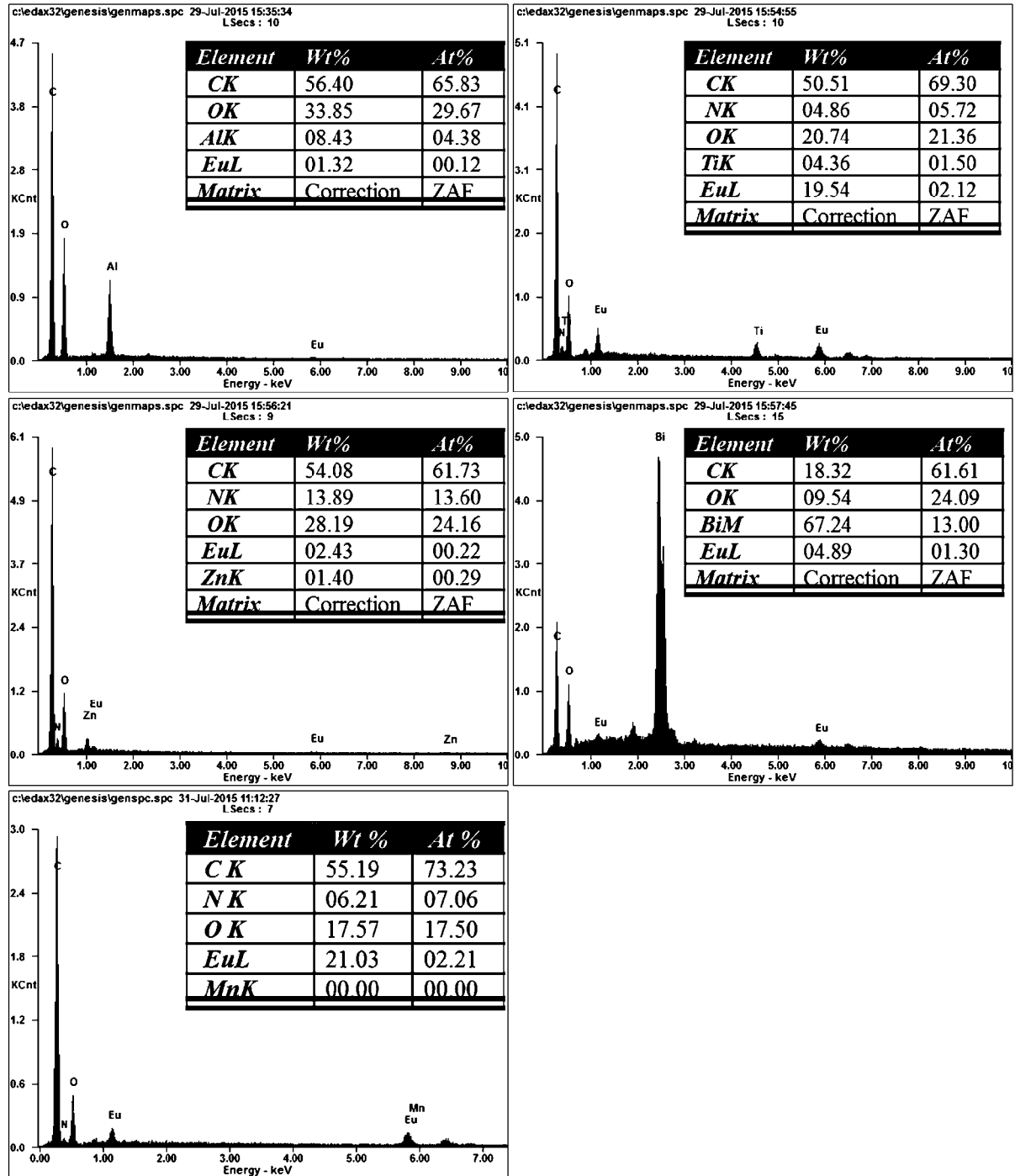
[도5]



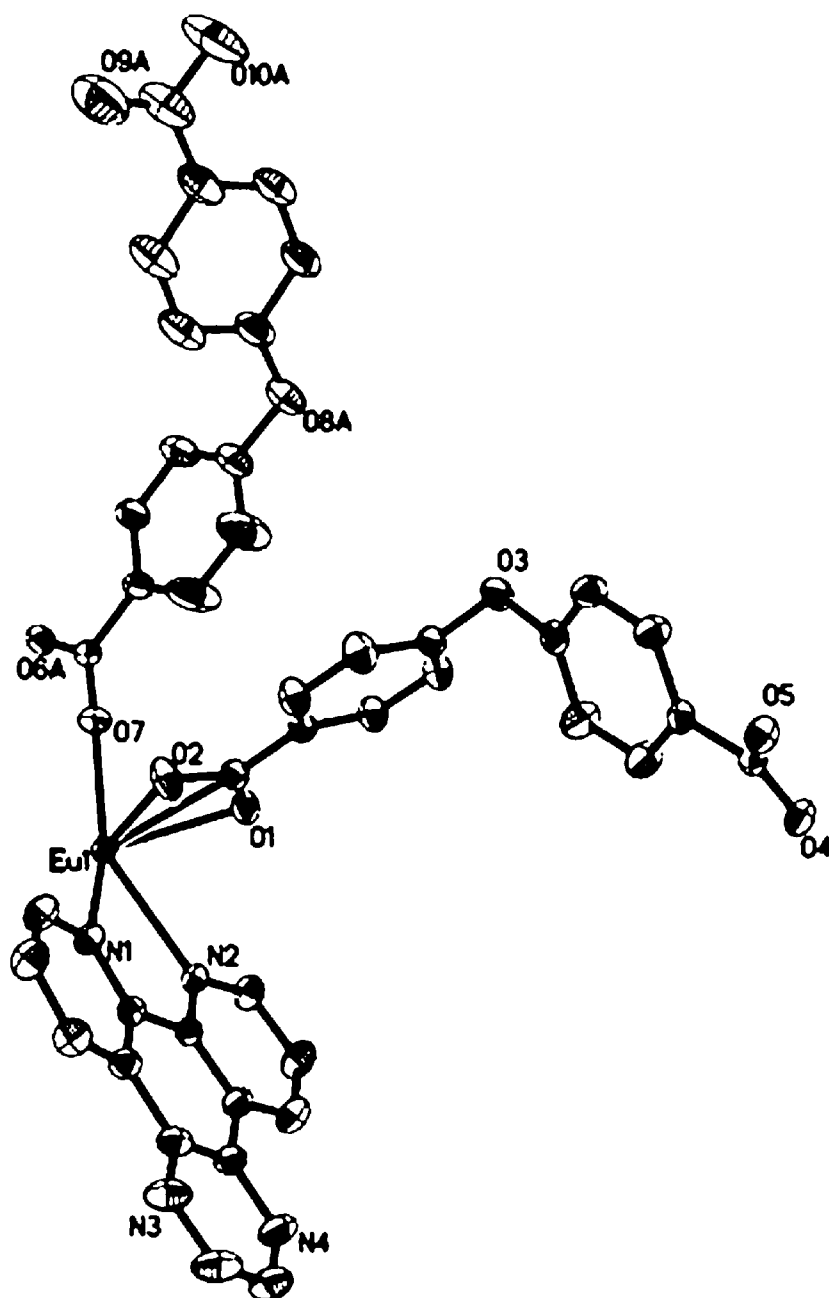
[도6]



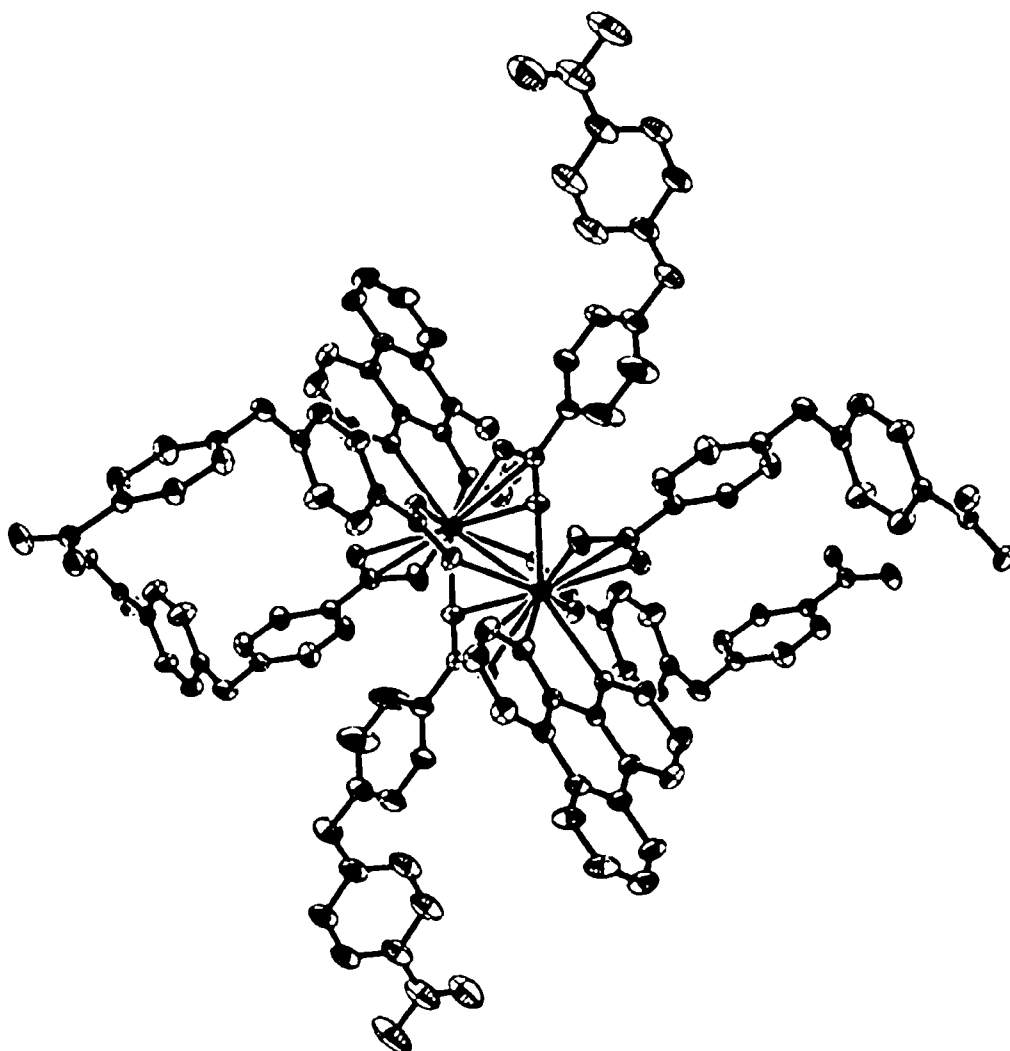
[도7]



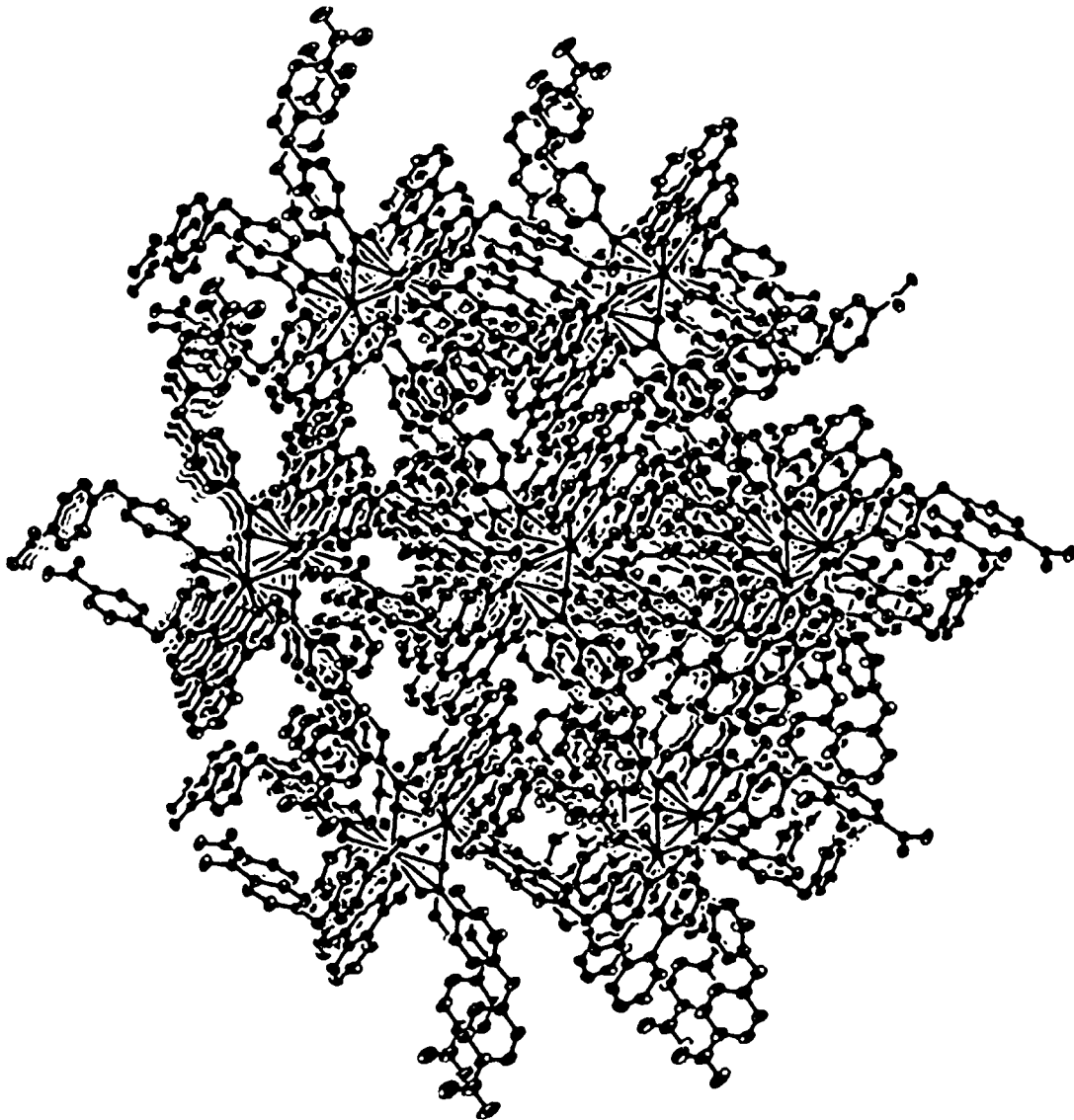
[58]



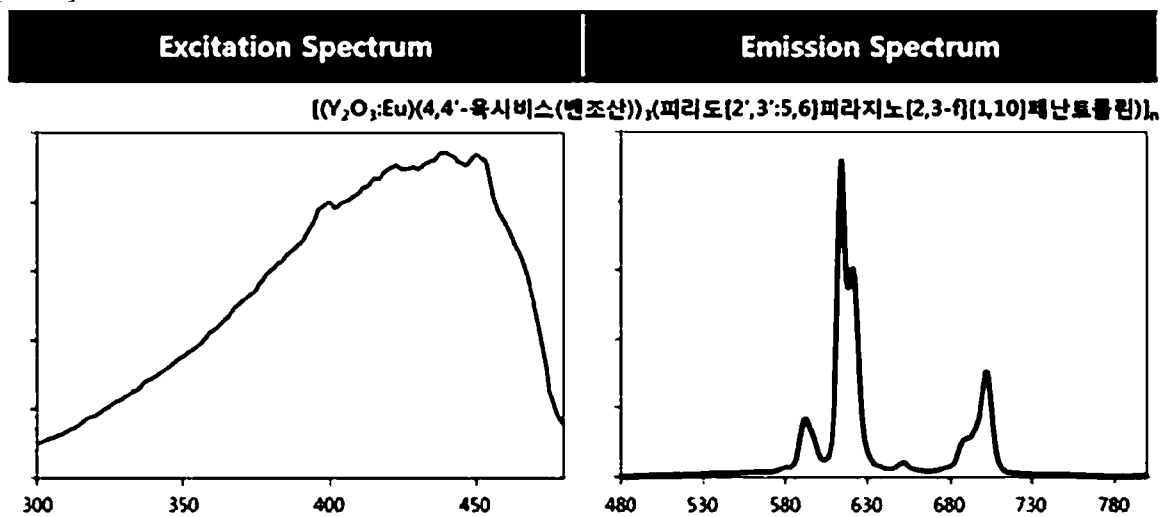
[도9]



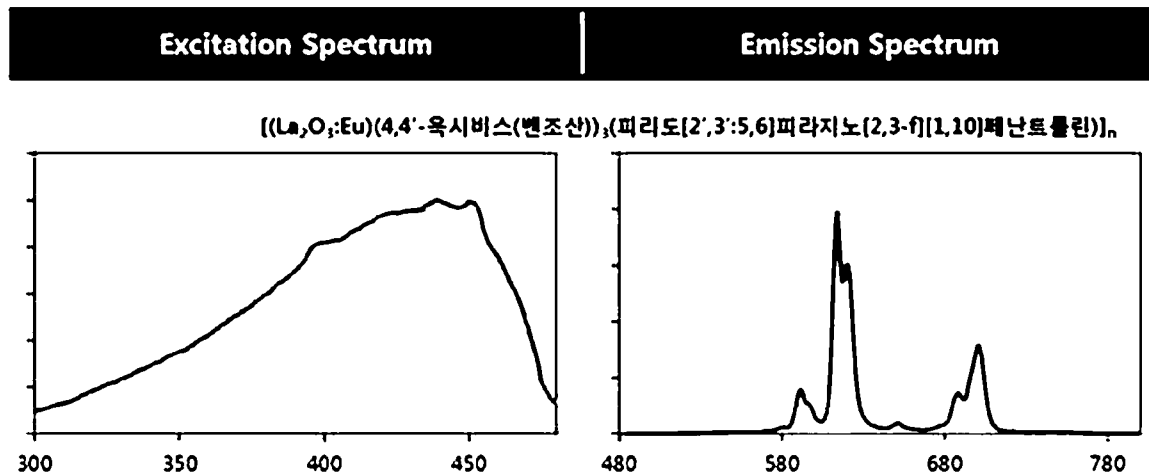
[도10]



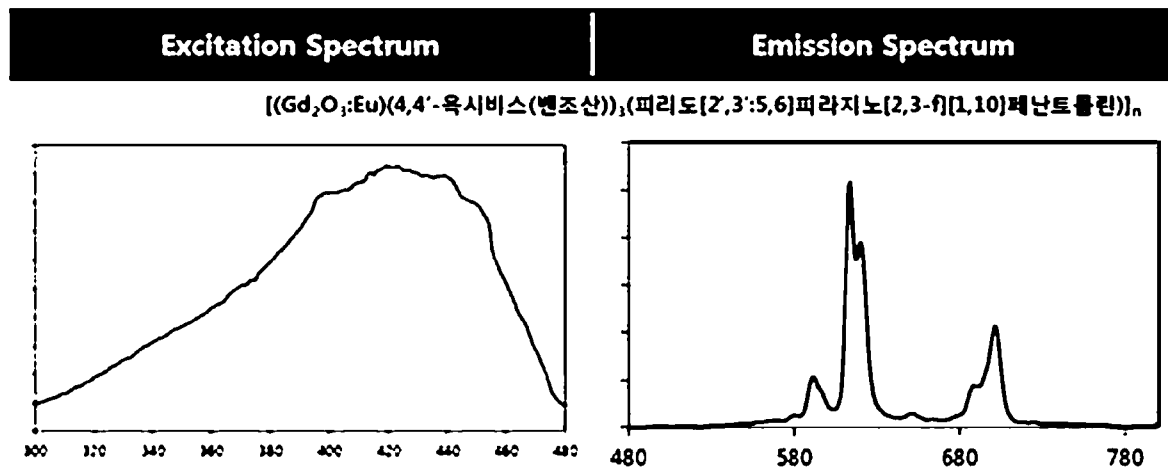
[도11]



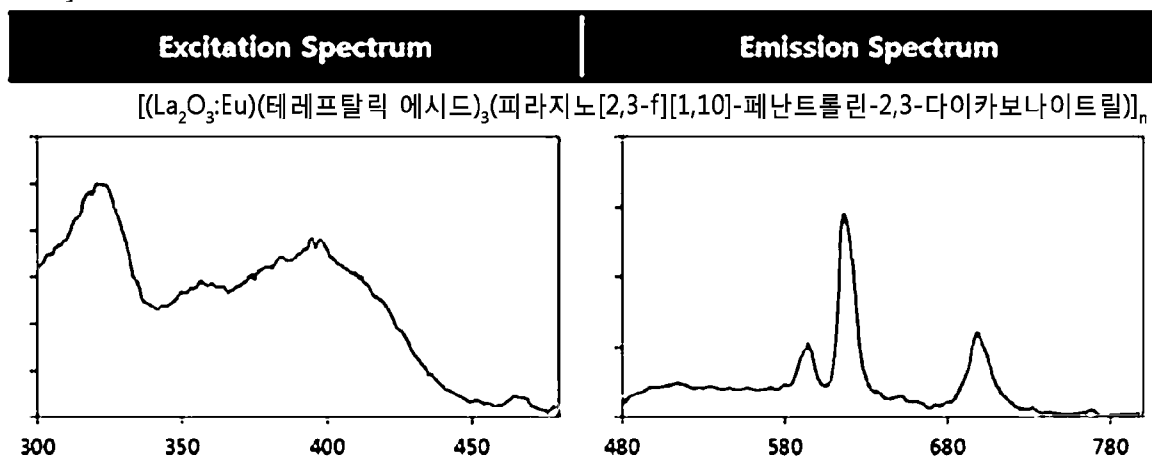
[도12]



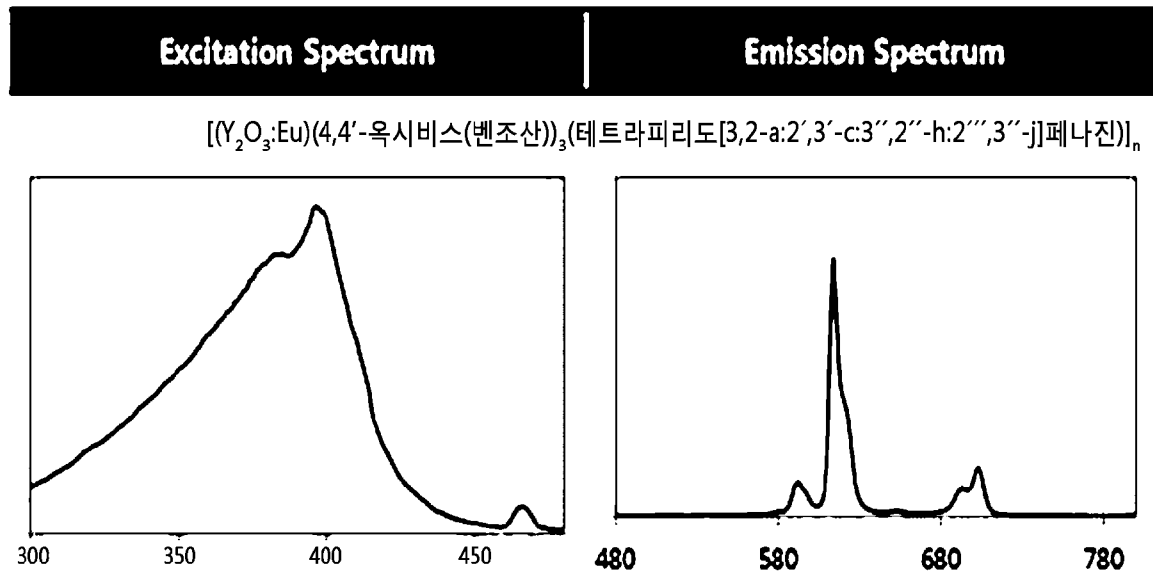
[도13]



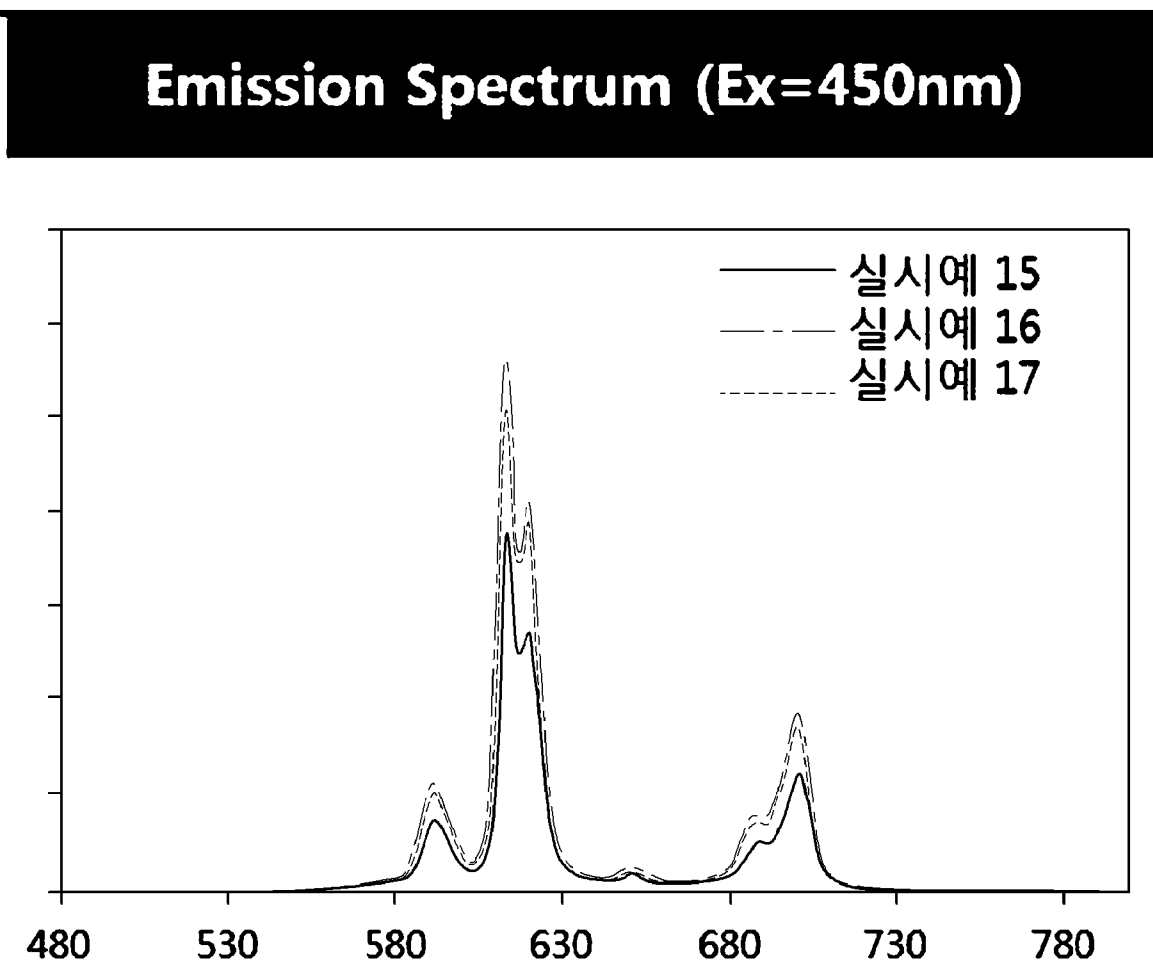
[도14]



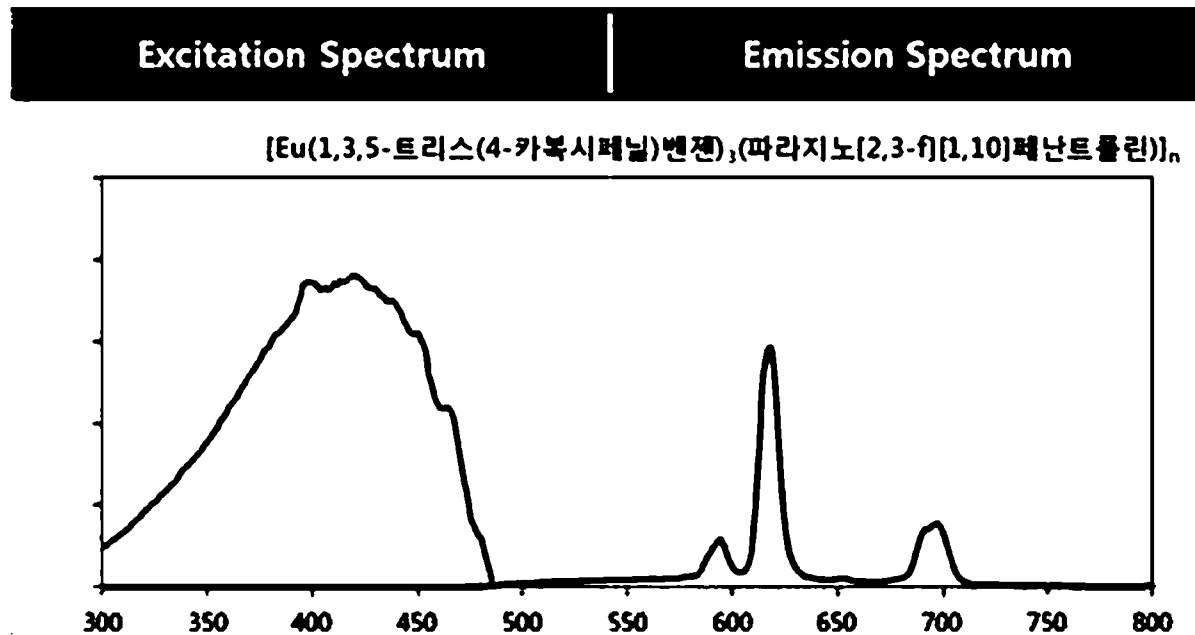
[도15]



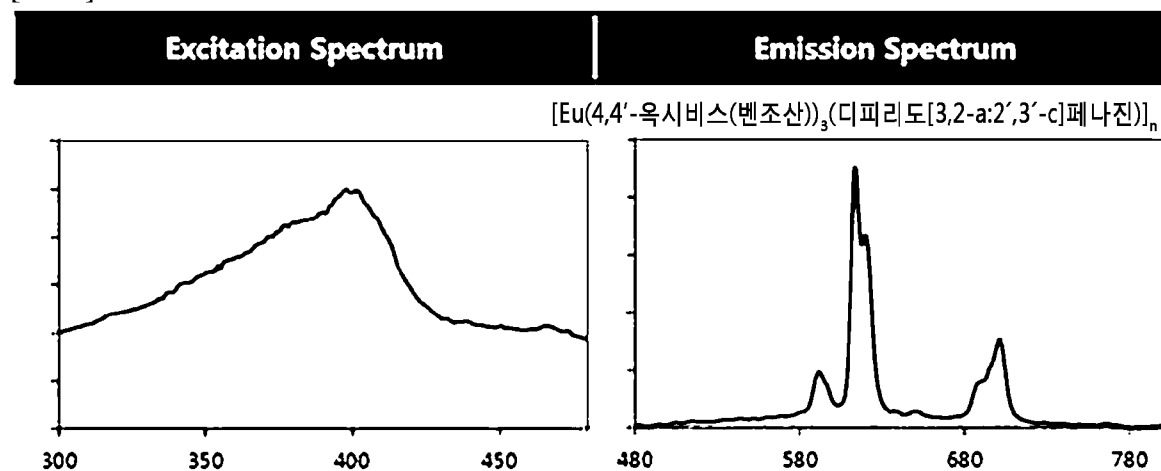
[도16]



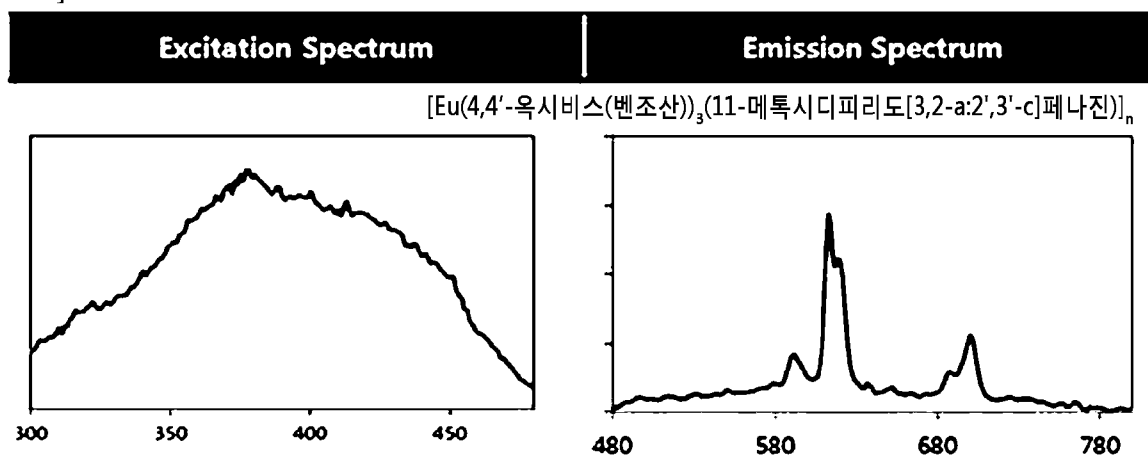
[도17]



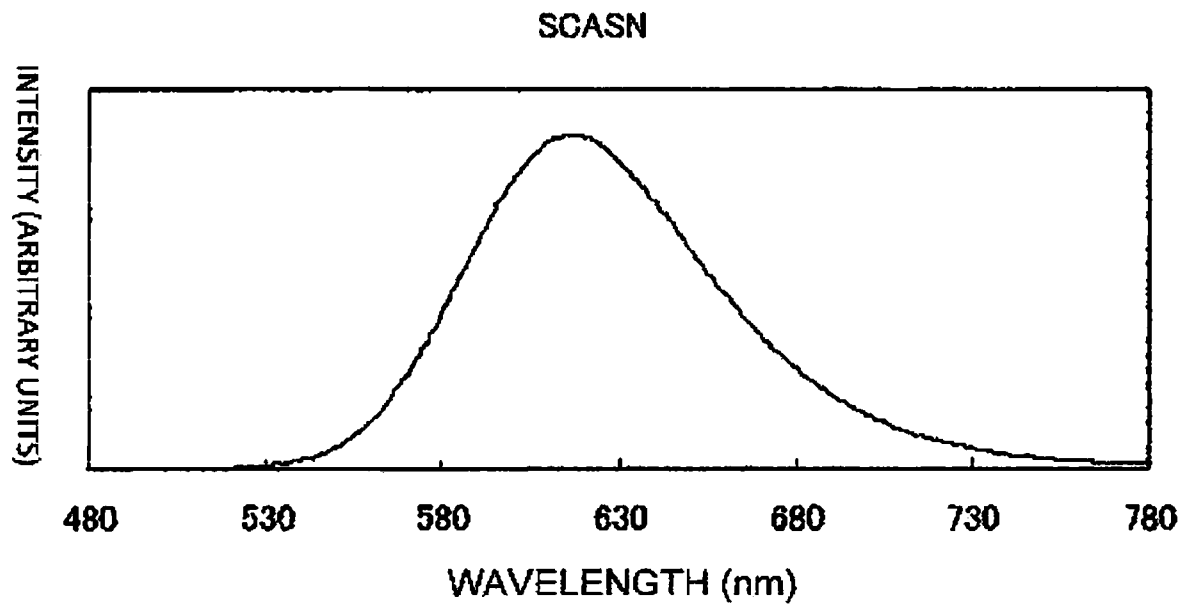
[도18]



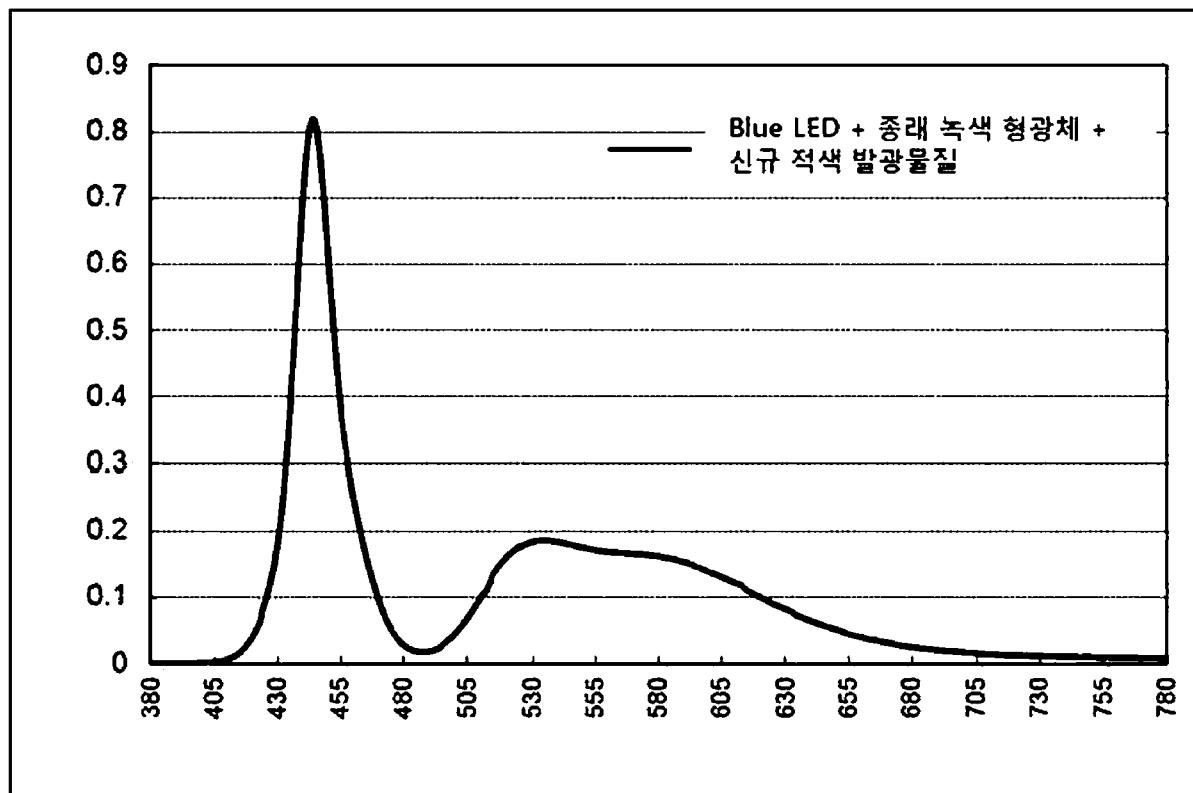
[도19]



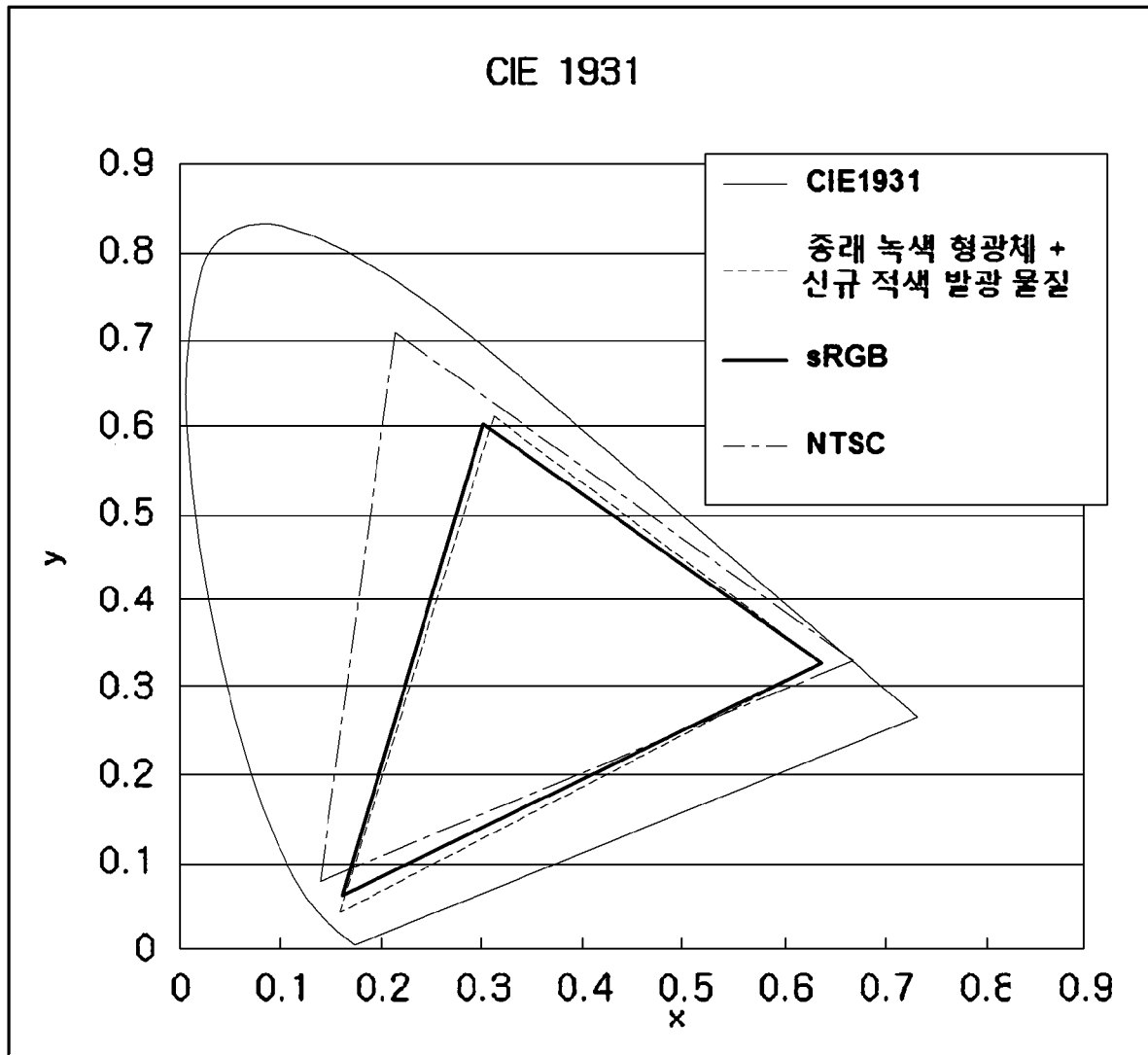
[도20]



[도21]



[도22]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i, G02F 1/1335(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 33/50; G02F 1/1335

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, display, blue LED 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

22 MAY 2017 (22.05.2017)

Date of mailing of the international search report

22 MAY 2017 (22.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001766

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

Information on patent family members

PCT/KR2017/001766

07/03/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/06(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/06; C07F 15/00; A61K 41/00; H01L 33/50; G02F 1/1335

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, 디스플레이, 블루 LED 장치

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

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

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

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

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 05월 22일 (22.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 22일 (22.05.2017)

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



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

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

WO 2012-028874 A1

2012/03/08

GB 2483253 A

2012/03/07