

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2011/034226 A1

(43) 국제공개일
2011년 3월 24일 (24.03.2011)

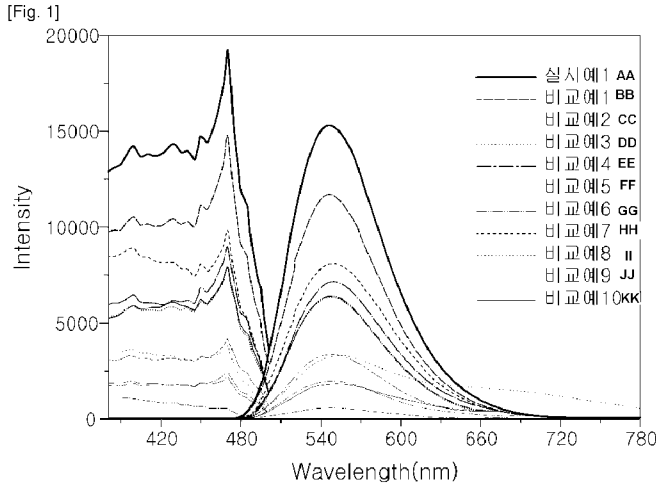
PCT

- (51) 국제특허분류: C09K 11/79 (2006.01) C09K 11/77 (2006.01)
H01L 27/15 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/005575
- (22) 국제출원일: 2009년 9월 29일 (29.09.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0089234 2009년 9월 21일 (21.09.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **금호전기주식회사 (KUMHO ELECTRIC, INC.)** [KR/KR]; 서울시 마포구 마포동 418 번지, 121-050 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김광복 (KIM, Kwang Bok)** [KR/KR]; 서울시 양천구 목 5 동 목동 3 단지아파트 311-103, 158-753 Seoul (KR). **이선희 (LEE, Sun Hee)** [KR/KR]; 경기도 오산시 오산동 918-7 205 호, 447-010 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인다나 (DANA PATENT LAW FIRM); 서울시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 5층, 135-080 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ACID NITRIDE PHOSPHOR, PREPARATION METHOD THEREOF, AND LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 발명의 명칭: 산질화물 형광체, 그 제조방법 및 발광장치



- AA ... Example 1
- BB ... Comparative example 1
- CC ... Comparative example 2
- DD ... Comparative example 3
- EE ... Comparative example 4
- FF ... Comparative example 5
- GG ... Comparative example 6
- HH ... Comparative example 7
- II ... Comparative example 8
- JJ ... Comparative example 9
- KK ... Comparative example 10

(57) Abstract: The present invention relates to an acid nitride phosphor, a preparation method thereof, and a light emitting device, and more specifically, provides an acid nitride phosphor comprising a crystal represented by the following chemical formula, a preparation method thereof, and a light emitting device containing the acid nitride phosphor. According to the present invention, the acid nitride phosphor has excellent luminous efficiency, thermal stability and the like by comprising a crystal represented by a chemical formula of the following composition. [Chemical formula] $(A_{a-b}B_b)Si_cO_dN_e : xEu^{2+}, zX^-$ (In the above chemical formula, A and B are different atoms from each other, and A is a +2-valent metal except Mg; B comprises at least Mg; X is a halogen atom; $0.8 \leq a \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$, $0 < d \leq 3.0$ and $1.0 \leq e \leq 3.0$; and $0 < x \leq 0.2$ and $0 \leq z \leq 0.25$).

(57) 요약서: 본 발명은 산질화물 형광체, 그 제조방법 및 발광장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아래의 화학식으로 표시되는 결정을 포함하는 산질화물 형광체 및 그 제조방법, 그리고 상기 산질화물 형광체를 포함하는 발광장치를 제공한다. 본 발명에 따르면, 하기 조성의 화학식으로 표시되는 결정을 포함하여, 우수한 발광 효율 및 열적 안정성 등을 갖는다. [화학식] $(A_{a-b}B_b)Si_cO_dN_e : xEu^{2+}, zX^-$ (위 화학식에서, A와 B는 서로 다른 원소로서, A는 Mg를 제외한 +2가의 금속이고; B는 적어도 Mg를 포함하며; X는 할로젠족 원소이고; a, b, c, d 및 e는 $0.8 \leq a \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$, $0 < d \leq 3.0$ 및 $1.0 \leq e \leq 3.0$ 이며; x 및 z는 $0 <$

x ≤ 0.2 및 0 ≤ z ≤ 0.25 이다.)



WO 2011/034226 A1

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

산질화물 형광체, 그 제조방법 및 발광장치

기술분야

- [1] 본 발명은 산질화물 형광체, 그 제조방법 및 발광장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정의 조성을 가지는 산질화물 결정을 포함하여 발광 효율 및 열적 안정성 등이 우수한 산질화물 형광체, 그리고 상기 산질화물 형광체를 저렴한 가격으로 제조할 수 있는 제조방법, 및 상기 산질화물 형광체를 포함하는 발광장치에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로, 발광장치는 발광 다이오드(LED; Light Emitting Diode) 등의 여기광원(발광소자)과, 파장 변환 재료로서의 형광체를 포함한다. 형광체는 여기광원(LED 등)에 의해 여기되어 백색 합성광으로 발광할 수 있다. 일반적으로, 형광체는 모체와 활성제(activator)로서 희토류 원소를 포함한다.
- [4] 형광체는, 예를 들어 산화물 형광체로서, $(Y)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 의 화학식(조성식)으로 표시되는 YAG계 산화물이 주로 사용되어 왔다. 이를 이용한 발광장치는 LED에서 나오는 청색과 YAG계 산화물 형광체에서 발광하는 황색의 조합에 의해 백색이 구현될 수 있다. 또한, 상기 YAG계 형광체에서 모체로서의 Y 대신에 Gd를, Al 대신에 Ge를 치환한 산화물 형광체도 제시되었다.
- [5] 그러나 YAG계 등의 산화물 형광체는 제조 공정 시 고온이 요구되어 원가가 상승되고, 또한 녹색과 적색 영역의 발광이 부족하여 백색으로의 색 조절이 어려운 문제점이 지적되고 있다.
- [6] 아울러, 황화물 형광체로서, 일본 공개특허 2002-531956호(선행 특허문헌 1)에는 $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4 : Eu^{2+}$ 의 화학식으로 표시되는 녹색 형광체와, $(Ca, Sr)S : Eu^{2+}$ 의 화학식으로 표시되는 적색 형광체를 사용한 백색 발광장치가 제시되어 있다. 그러나 이는 460nm 근방의 청색광과 565nm 근방의 황녹색 광과의 혼색으로 백색계로 발광하고 있지만, 500nm 근방의 발광 강도가 불충분하다.
- [7] 또한, 산질화물 형광체로서, 일본 공개특허 2001-214162호(선행 특허문헌 2)에는 $Si-O-N, Mg-Si-O-N, Ca-Al-Si-O-N$ 등으로 표시되는 산질화물 형광체가 제시되어 있으며, 일본 공개특허 2002-76434호(선행 특허문헌 3)에는 Eu이 활성화된 $Ca-Al-Si-O-N$ 로 표시되는 산질화물 형광체가 제시되어 있다. 그러나 이들 형광체는 발광 휘도가 낮아 발광장치에 이용하기에는 불충분함이 지적되고 있다.
- [8] 이를 위해, 대한민국 공개특허 제2005-0062623호(선행 특허문헌 4)에서는 발광

효율이 높아 가시광의 단파장측 영역에서 효율적으로 발광하는 형광체로서 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소; C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소; 및 활성제(R)인 희토류 원소를 포함하는 결정으로 이루어지는 산질화물 형광체를 제시하고 있다.

- [9] 그러나 상기 선행 특허문헌 4에 제시된 형광체는 결정이 불안정하여 양호한 발광 효율(발광 휘도 등)을 갖지 못하는 문제점이 있다. 또한, 종래의 형광체는 열적 안정성이 낮아 고온에서는 발광 휘도가 떨어지는 문제점이 지적된다.
- [10] 한편, 종래 산질화물 형광체를 제조함에 있어서는 출발 원료로서 질화물을 사용하고 있다. 그러나 질화물은 고가이고, 산소와 습기에 취약하여 모든 공정을 아르곤(Ar)이나 질소(N₂)로 퍼징되는 글로브 박스 안에서 진행해야 하는 불편함이 있다. 또한 질화물 자체의 견고성 때문에 1900°C 부근의 높은 소성 온도와 수 Mpa의 고압에서 합성(소성)을 해야 한다. 이에 따라, 종래 기술에 따른 형광체 제조는 원료(질화물)의 고가, 및 고온/고압에 따른 고가의 장비 등으로 제조단가가 매우 높고, 고압의 위험성으로 인하여 방폭 설비(고비용)를 갖추어야 하는 문제점이 있다.

[11]

[12] [선행 특허문헌 1] 일본 공개특허 2002-531956호

[13] [선행 특허문헌 2] 일본 공개특허 2001-214162호

[14] [선행 특허문헌 3] 일본 공개특허 2002-76434호

[15] [선행 특허문헌 4] 대한민국 공개특허 제2005-0062623호

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 특정의 조성을 가지는 산질화물 결정을 포함시킴으로써, 발광 효율(발광 휘도 등) 및 열적 안정성 등이 우수하고, 저렴한 가격으로 보급될 수 있는 산질화물 형광체 및 그 제조방법, 그리고 상기 산질화물 형광체를 포함하는 발광장치를 제공하는 데에 그 목적이 있다.

[18]

기술적 해결방법

- [19] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 아래의 화학식으로 표시되는 결정을 포함하는 산질화물 형광체를 제공한다.

[20] [화학식]

[21] $(A_{a+b}B_b)Si_cO_dN_e : xEu^{2+}, zX^-$

[22] (위 화학식에서,

[23] A와 B는 서로 다른 원소로서, A는 Mg를 제외한 +2가의 금속이고; B는 적어도

Mg를 포함하며; X는 할로겐족 원소이고;

[24] a, b, c, d 및 e는 $0.8 \leq a \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$, $0 < d \leq 3.0$ 및 $1.0 \leq e \leq 3.0$ 이며;

[25] x 및 z는 $0 < x \leq 0.2$ 및 $0 \leq z \leq 0.25$ 이다.)

[26]

[27] 또한, 본 발명은,

[28] 상기 산질화물 형광체의 제조방법으로서,

[29] (1) A의 전구체(A는 Mg를 제외한 +2가의 금속), 적어도 Mg의 전구체를 포함하는 B의 전구체(B는 A와 다른 원소), Si의 전구체, N의 전구체, Eu의 전구체 및 X의 전구체(X는 할로겐족 원소)를 포함하는 원료를 혼합하되, 상기 화학식을 만족하도록 각 전구체의 함량을 조절하여 혼합하는 제1단계; 및

[30] (2) 상기 원료를 소성로에 투입하여 소성하는 제2단계를 포함하는 산질화물 형광체의 제조방법을 제공한다.

[31] 이때, 상기 제2단계는,

[32] 불활성 가스 분위기에서 $800^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 열처리하는 단계 a); 및

[33] 소성 가스 존재 하에 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 소성하는 단계 b)를 포함하는 것이 좋다.

[34]

[35] 이에 더하여, 본 발명은,

[36] 여기광원; 및 형광체를 포함하는 발광장치에 있어서,

[37] 상기 형광체는 상기 본 발명에 따른 산질화물 형광체를 포함하는 발광장치를 제공한다.

[38]

유리한 효과

[39] 본 발명에 따르면, 상기 조성의 화학식으로 표시되는 결정을 포함하여 우수한 발광 효율(발광 휘도 등) 및 열적 안정성 등을 갖는다. 그리고 형광체는 부드러우며 후처리 공정이 용이하다. 또한, 본 발명에 따르면, 출발원료로서 금속염이나 산화물 등의 전구체를 사용함으로써 인하여 상압, 저온에서 소성, 합성되며, 이에 따라 저렴한 가격으로 보급될 수 있다.

[40]

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 형광체 $[(\text{Sr}_{0.82}\text{Mg}_{0.08})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 0.1\text{Eu}^{2+}]$ 의 루미네센스 및 들뜸 스펙트럼 평가 결과를 보인 그래프이다.

[42] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조한 형광체 $[(\text{Sr}_{0.82}\text{Mg}_{0.08})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 0.1\text{Eu}^{2+}]$ 의 SEM image이다.

[43] 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 형광체 $[(\text{Sr}_{a-b}\text{Mg}_b)\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2: 0.1\text{Eu}^{2+}]$ 의 Mg 함량에 따른 루미네센스 평가 결과를 보인 그래프이다.

- [44] 도 5 및 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 형광체 $[(\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.1})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : x\text{Eu}^{2+}, 0.04\text{F}]$ 의 Eu 함량에 따른 루미네센스 평가 결과를 보인 그래프이다.
- [45] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 형광체 $[(\text{Sr}_{0.82}\text{Mg}_{0.08})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : 0.1\text{Eu}^{2+}]$ 의 온도에 따른 루미네센스 세기 변화(열적 안정성)를 보인 그래프이다.

[46]

발명의 실시를 위한 형태

- [47] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [48] 본 발명에 따른 산질화물 형광체는 아래의 화학식으로 표시되는 결정을 포함한다.
- [49]
- [50] [화학식]
- [51] $(\text{A}_{a+b}\text{B}_b)\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e : x\text{Eu}^{2+}, z\text{X}^-$
- [52]
- [53] 상기 화학식에서 A와 B는 서로 다른 원소이다. A는 Mg를 제외한 +2가의 금속이고, B는 적어도 Mg(마그네슘)를 포함한다. 그리고 X는 플럭스(flux)로서 할로젠족 원소이다. 이때, 상기 화학식을 구성하는 각 원소는 특정의 조성비(조건식)를 갖는다. 구체적으로, 상기 화학식에서 a, b, c, d 및 e는 각각 $0.8 \leq a \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$, $0 < d \leq 3.0$ 및 $1.0 \leq e \leq 3.0$ 을 만족하고, 상기 x 및 z는 각각 $0 < x \leq 0.2$ 및 $0 \leq z \leq 0.25$ 를 만족한다.
- [54] 상기 화학식에서 A는 Mg를 제외한 +2가의 금속이면 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 화학식에서 A는 Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn 및 Ge 등으로 이루어진 군중에서 선택될 수 있다. A는 이들 중에서 선택된 하나 또는 2개 이상의 조합이어도 좋다.
- [55] 또한, 상기 화학식에서 B는 적어도 Mg를 포함하는 원소(들)이다. 구체적으로, 상기 화학식에서 B는 Mg로 구성되거나, Mg를 필수로 하되, Mg 이외에 다른 원소를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식에서 B는 Mg를 필수로 하되, +2가의 금속(A와는 다른 금속); 3A족의 원소(란탄족 원소를 포함한다); 3B족 원소; 및 4A족 내지 7B족 등으로부터 선택된 하나 이상의 원소(들)를 더 포함할 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 상기 화학식에서 B는 적어도 Mg를 포함하되, Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Ge, B, Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, S, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있으나, 상기 나열한 원소들로 제한되는 것은 아니다.
- [56] 본 발명에서 상기 화학식 B는 적어도 Mg를 포함하는 것이면 본 발명에 포함한다. 또한, 상기 화학식에서 B가 Mg를 필수로 하되, 다른 원소(들)를 더 포함하는 경우, 상기 $B = B1 + B2$ 로 나타낼 수 있고, B1과 B2 중에서 선택된 어느 하나는 Mg이며, 나머지 하나는 Mg를 제외한 하나 이상의 원소(A와는 다른

원소)로부터 선택된다. 이때, 상기 화학식의 모체 $A_{a-b}B_b$ 는 본 발명의 다른 형태에 따라서 $A_{a-b}B_{b_1}B_{b_2}$ (여기서, $b_1 + b_2 = b$ 이고, B1과 B2 중에서 선택된 어느 하나는 Mg이며, 나머지 하나는 Mg를 제외한 다른 원소임)로 표시될 수 있다.

- [57] 본 발명에 따르면, 모체에 Mg(B)의 치환으로 인하여 루미네센스(luminescence) 특성, 즉 발광 휘도가 향상된다. Mg는 이온반경이 작아 모체 안에 고용이 잘 이루어지며, 소결성을 증가시켜 고휘도를 갖게 한다. 또한, 상기 화학식에서 B의 조성비, 즉 상기 화학식의 b값이 너무 증가하여 모체 A에 대한 B의 치환량이 너무 많으면 red-shift가 일어날 수 있다. 이에 따라, 상기 화학식에서 B의 조성비(b값)는 $b \leq 0.2$ 를 만족하면 좋다. 바람직하게는, 상기 B의 조성비(b값)는 $0.02 \leq b \leq 0.1$ 을 만족하면 좋다. 이를 만족하는 경우($0.02 \leq b \leq 0.1$), 보다 우수한 루미네센스 특성을 갖는다.
- [58] 상기 화학식에서 Eu는 활성화제(activator)로서 포함되며, 이는 모체 $A_{a-b}B_b$ 에 대하여 0.2 이하의 몰비($0 < x \leq 0.2$)로 조성된다. Eu가 너무 과량이면 red-shift가 일어날 수 있다. 바람직하게는, 상기 Eu의 조성비, 즉 상기 화학식의 x는 $0.02 \leq x \leq 0.2$ 를 만족하는 것이 좋으며, 보다 바람직하게는 $0.04 \leq x \leq 0.15$ 를 만족하는 것이 좋다. 이를 만족하는 경우(바람직하게는 $0.02 \leq x \leq 0.2$, 더욱 바람직하게는 $0.04 \leq x \leq 0.15$), 보다 우수한 루미네센스 특성을 갖는다.
- [59] 또한, 상기 화학식의 X는 결정성을 향상시키기 위한 플럭스(flux)로서, 이는 필요에 따라 첨가된다. 상기 화학식의 X는 할로젠족 원소로부터 선택된다. 구체적으로, 상기 화학식에서 X는 F, Cl, Br, I 및 At 등의 할로젠족 원소(음이온)로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상이며, 이들 중에서 바람직하게는 F, Cl 및 Br 등으로부터 선택된다. 플럭스로서 할로젠족 원소(X)가 첨가되면, 형광체의 결정이 보다 안정화되면서, 이와 함께 루미네센스 특성이 향상될 수 있다.
- [60] 이때, 플럭스 X의 조성비(z값)가 너무 높으면 형광체의 녹음 현상이 일어나 소성온도를 낮추어야 하는 번거로움이 생길 수 있다. 구체적으로, 모체 $A_{a-b}B_b$ 에 대한 X의 조성비(몰비), 즉 상기 화학식의 z가 0.25를 초과하는 경우 형광체의 녹음 현상이 일어날 수 있다. 따라서 상기 화학식에서 z가 $0 \leq z \leq 0.25$ 를 만족하는 경우, 소성온도가 높아도 녹음 현상이 없어 소성 시의 온도 설정이 자유롭고, 이와 함께 루미네센스 특성이 양호하게 개선된다. 바람직하게는, 상기 X의 조성비(z값)는 $0.02 \leq z \leq 0.12$ 를 만족하는 것이 좋다. 이를 만족하는 경우($0.02 \leq z \leq 0.12$), 결정의 안정화와 함께 우수한 루미네센스 특성을 도모할 수 있다. 또한, 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따라서, 상기 화학식의 b, x 및 z는 $0.02 \leq b \leq 0.1$, $0.04 \leq x \leq 0.15$ 및 $0.02 \leq z \leq 0.12$ 를 동시에 만족하는 것이 좋으며, 이 경우 결정의 안정성 및 루미네센스 특성이 보다 양호하게 개선될 수 있다.
- [61] 본 발명에 따르면, 형광체가 상기 화학식으로 표시되는 결정을 포함하여, 우수한 발광 효율 및 열적 안정성을 갖는다. 구체적으로, 본 발명에 따른

형광체는 상기 화학식으로 표시되어지되, 상기와 같이 B로서 적어도 Mg를 포함하고, 특정의 조성비(몰비) 및 조건식을 만족하는 결정을 포함하여, 여러 파장 범위에서 광원(광, X선 등의 전자파, 전자선, 열 등)에 의해 여기되어 발광되며, 우수한 루미네센스 세기(발광 휘도) 및 열정 안정성을 갖는다. 즉, 발광 휘도가 높으며, 고온에서도 열적으로 안정하다.

- [62] 또한, 본 발명에 따른 형광체(분체)는 부드러운, 후처리 공정(바인더와의 혼합 공정 및 몰딩 공정 등)이 용이하다. 아울러, 본 발명에 따른 형광체는 450nm ~ 470nm의 Blue chip 영역외에 약 400 ~ 410nm 파장대의 근자외선 영역에서도 효과적으로 여기 가능하며, N³의 영향으로 종래의 산화물 형광체에 비해 red-shift된 특성을 띄어 조성비의 변화를 통해 yellowsih-green(황록색) 파장대의 shift가 가능하다.
- [63] 본 발명에 따른 형광체는 상기 화학식으로 표시된 결정을 적어도 포함하되, 다른 형광 물질을 더 포함하여도 좋다. 아울러, 본 발명에 따른 형광체, 즉 상기 화학식으로 표시되는 결정은 특별히 한정하는 것은 아니지만, 수백 마노미터(nm) 내지 수십 마이크로미터(μm)의 크기를 가질 수 있으며, 바람직하게는 1 ~ 30 μm 의 크기를 가질 수 있다.
- [64] 또한, 본 발명에 따른 형광체, 즉 상기 화학식으로 표시되는 결정은 청색 영역의 파장 범위, 예를 들어 450nm ~ 470nm 파장 범위의 청색 영역에서 우수한 발광 특성을 갖는다. 즉, 본 발명에 따른 형광체의 바람직한 발광 파장(루미네센스 파장 범위)은, 예를 들어 450nm ~ 470nm이다. 이와 같이 본 발명에 따른 형광체는, 특히 청색 영역(예컨대, 450nm ~ 470nm의 파장 범위)에서 발광 특성이 우수하여, 3파장 백색광 디바이스의 청색 형광체로서 유용하게 적용될 수 있다.
- [65]
- [66] 한편, 본 발명에 따른 형광체의 제조방법은, 상기 조성의 형광체를 저렴한 가격으로 제조할 수 있는 방법으로서, 적어도 다음의 2단계를 포함한다.
- [67] (1) A의 전구체, B의 전구체, Si의 전구체, N의 전구체, Eu의 전구체 및 X의 전구체를 포함하는 원료를 혼합하는 단계(제1단계)
- [68] (2) 상기 원료를 소성로에 투입하여 소성하는 단계(제2단계)
- [69]
- [70] 이때, 제1단계(혼합단계)에서는, 상기 화학식(조성비 및 조건식)을 만족하도록 각 원료들(전구체)의 함량(몰비)을 조절하여 혼합한다. 구체적으로, 상기 화학식의 a, b, c, d 및 e는 각각 $0.8 \leq a \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$, $0 < d \leq 3.0$ 및 $1.0 \leq e \leq 3.0$ 을 만족하고, x 및 z는 각각 $0 < x \leq 0.2$ 및 $0 \leq z \leq 0.25$ 를 만족하도록 각 원료들(전구체)의 함량(몰비)을 조절하여 혼합 조성한다. 일례를 들어, Si 전구체의 경우, 모체 (A_{a-b}B_b)의 1.0몰에 대해 $1.5 \leq \text{Si 몰수} \leq 2.5$ ($1.5 \leq c \leq 2.5$)가 되도록 Si 전구체를 적정 중량으로 혼합한다. 또한, 다른 예를 들어, Eu 전구체의 경우, 모체 (A_{a-b}B_b)의 1.0몰에 대해 $0 < \text{Eu 몰수} \leq 0.2$ ($0 < x \leq 0.2$)가 되도록 Eu 전구체를 적정 중량으로 혼합한다.

- [71] 아울러, 상기 제1단계(혼합단계)에서는 습식 및 건식 혼합이 가능하며, 예를 들어 상기 각 원료들(전구체)을 아세톤 등의 용매에 균일하게 분산시킨 다음, 60 ~ 100°C에서 3 ~ 12시간 건조시켜 사용하는 습식 혼합방법을 들 수 있다. 또한, 상기 제1단계(혼합단계)에서는 상기 각 원료들(전구체)을 볼밀 및 초음파 등을 통한 혼합 및 분쇄 등이 진행될 수 있다.
- [72] 상기 각 원료의 전구체, 즉 상기 A, B, Si, N, Eu 및 X의 전구체는 각 원소를 포함하는 화합물로서, 각 원소의 염, 산화물, 질화물 등으로부터 선택될 수 있다. 상기 전구체는, 바람직하게는 저가이고, 구입이 용이하며, 환경에 취약하지 않은 탄산염(carbonate)이나 산화물(oxide)로부터 선택된다. 예를 들어, 금속 전구체의 경우 금속염(탄산염 등)이나 금속산화물 등이 사용될 수 있다.
- [73] 보다 구체적으로, 상기 A의 전구체는 A(A는 Mg를 제외한 +2가의 금속)를 포함하는 화합물로서, 예를 들어 Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn 및 Ge의 화합물(염, 산화물, 질화물 등) 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. A의 전구체는, 바람직하게는 전술한 바와 같이 탄산염이나 산화물로부터 선택되면 좋다. 특별히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들어 A = Sr인 경우, Sr의 전구체로는 SrCO₃ 등을 사용할 수 있으며, A = Ba인 경우, Ba의 전구체로는 Ba염(예, BaCO₃ 및 BaSO₄ 등), Ba산화물(BaO) 및 Ba질화물(Ba₃N₂) 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 또한, 다른 예를 들어, A = Ca인 경우, Ca의 전구체로는 CaO, CaCO₃ 및 Ca₃N₂ 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 이들 중에서 바람직하게는 탄산염이나 산화물로서 SrCO₃, BaCO₃, CaO, CaCO₃ 등으로부터 선택되는 것이 좋다.
- [74] 또한, 상기 B의 전구체는 적어도 Mg의 전구체를 포함한다. Mg의 전구체로는 Mg의 염이나 산화물 등의 Mg 화합물을 사용할 수 있으며, 일례로 MgO 등을 들 수 있다.
- [75] 한편, 상기 B의 전구체는 Mg의 전구체를 적어도 포함하되, 다른 원소의 전구체를 더 포함할 수 있다. B의 전구체는 Mg의 전구체를 필수로 하되, 예를 들어 Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Ge, B, Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, S, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu의 화합물(염, 산화물, 질화물 등) 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있으며, 이때 A의 전구체와 중복을 피한다. 보다 구체적인 예를 들어, B의 전구체는 Mg의 전구체(일례로, MgO)를 필수로 하되, 선택적으로 SrCO₃, BaCO₃, CaO, CaCO₃, BN, AlN, LaN, GaN, B₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃, Ga₂O₃, Y₂O₃, S, ZnS, Ge₂O₃, TiO₂ 및 ZnO 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [76] 아울러, Si의 전구체는 Si염, Si산화물 및 Si질화물 등으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, Si의 전구체는 원료 내에 질소(N)나 산소(O)도 공급될 수 있도록 Si질화물이나 Si산화물을 사용할 수 있으며, 구체적인 예를 들어 Si₃N₄ 및 SiO₂ 등을 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 N의 전구체는 질화물, 예를 들어 BN, AlN, LaN, GaN, Si₃N₄ 및 Ca₃N₂ 등을 사용할 수 있으나, 상기 N의 전구체는 일례로

Si의 전구체로서 Si질화물(Si_3N_4 등)이 사용되는 경우 첨가되지 않을 수 있다. 아울러, 상기 화학식의 결정에 포함된 산소(O)는 어느 한 전구체(일례로, B의 전구체)로서 금속산화물(예, MgO)을 사용함으로써, 조성 내에 포함될 수 있다. 그리고 상기 Eu의 전구체로는 예를 들어 Eu_2O_3 및 $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 등으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[77] 상기 X의 전구체(플럭스)는 할로젠 염 등으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어 X의 전구체로는 BaX_2 , NH_4X , SrX_2 및 NaX (X는 F, Cl, Br 등) 등의 할로젠 염으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, X의 전구체는 특별히 한정하는 것은 아니지만 BaF_2 , NH_4F , SrF_2 , BaCl_2 , NH_4Cl , SrCl_2 , 및 NaBr 등으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[78] 한편, 상기 제2단계(소성단계)는, 먼저 소성로 내에 불활성 가스를 주입하고, 불활성 가스 분위기에서 $800^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도로 열처리(단계 a)한 다음, 이후 소성로 내에 소성 가스를 주입하여 소성 가스 존재 하에 $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소성, 합성(단계 b)하는 방법으로 진행될 수 있다. 이때, 상기 열처리(단계 a)에서는 예를 들어 N_2 가스 및 Ar 가스 등의 불활성 가스를 사용할 수 있으며, 열처리는 약 2 ~ 10시간 동안 진행될 수 있다. 이러한 열처리(단계 a)를 통해 상기 전구체로서 사용된 탄산염(carbonate) 등의 효과적인 제거가 도모될 수 있다. 또한, 상기 소성, 합성(단계 b)에서는 H_2/N_2 혼합 가스 또는 NH_3 가스 등의 소성 가스를 사용할 수 있으며, 소성 시간은 약 2 ~ 15시간 동안 진행될 수 있다. 이때, H_2/N_2 혼합 가스는 특별히 한정하는 것은 아니지만, H_2 의 함량이 예를 들어 2 ~ 20중량%인 것을 사용할 수 있다. 아울러, 상기 소성, 합성(단계 b)은 상압, $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 진행되는 것이 좋다.

[79] 위와 같은 본 발명의 제조방법에 따르면, 형광체의 출발 원료가 종래에 사용된 질화물보다 구입 가격이 낮은 전구체(금속염이나 산화물)로부터 선택되어 제조비용이 적게 소요된다. 특히, 본 발명에 따르면, 위와 같이 출발 원료가 금속염이나 산화물 등의 전구체로부터 선택되어 상압, 저온에서 합성(소성)이 가능하다. 구체적으로, 상기 제2단계(소성단계)에서는 상압 하에서 1500°C 이하의 저온(바람직하게는 1300°C 이하)에서 소성이 가능하다. 이에 따라, 본 발명에 따르면, 원료의 저가 구입, 장비의 저가 및 에너지 절감 등으로 제조단가를 낮출 수 있어 형광체를 저렴한 가격으로 보급시킬 수 있으며, 상압 하에서 진행되어 작업 안전성이 확보된다.

[80]

[81] 한편, 본 발명에 따른 발광장치는 파장 변환 재료로서 전술한 바와 같은 본 발명의 산질화물 형광체를 포함한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 발광장치는 여기광원; 및 형광체를 포함하되, 상기 형광체는 전술한 바와 같은 본 발명의 산질화물 형광체를 적어도 포함한다.

[82] 상기 여기광원은 예를 들어 청색광 등을 방출(발광)하는 광원으로부터 선택될 수 있다. 보다 구체적인 예를 들어, 상기 여기광원은 발광 다이오드(LED), 유기

발광 다이오드(OLED), 레이저 다이오드(LD), 및 기타 청색광을 방출(발광)하는 광원으로부터 선택될 수 있다. 이때, 상기 여기광원의 발광 파장은 특별히 한정하는 것은 아니지만 350nm ~ 480nm이 될 수 있다. 구체적으로, 상기 여기광원은 350nm에서부터 480nm까지의 파장 범위에서 빛(예컨대, 청색광)을 방출(발광)하는 발광 다이오드(LED), 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 레이저 다이오드(LD) 등으로부터 선택될 수 있다. 아울러, 본 발명에 따른 발광장치는 상기 여기광원과 형광체에 의해 백색의 광을 구현할 수 있다.

[83] 또한, 상기 형광체는 바인더(binder)와 혼합된 다음, 여기광원 상에 몰딩(molding)되어지되, 상기 형광체는 특별히 한정하는 것은 아니지만 0.1 ~ 30중량%로 사용될 수 있다. 즉, 형광체와 바인더를 포함하는 몰딩 조성물 전체 중량 기준으로 상기 형광체는 0.1 ~ 30중량%로 포함될 수 있다. 이때, 상기 바인더는 접착성을 갖는 것이면 사용 가능하며, 예를 들어 에폭시 수지, 실리콘 수지, 우레탄 수지, 아크릴 수지 등의 고분자를 사용할 수 있으나, 이들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[84]

[85] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 예시한다. 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕도록 하기 위해 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되는 것은 아니다.

[86]

[87] [실시예 1]

[88] (Sr_{0.82}Mg_{0.08})Si₂O₂N₂:0.1Eu²⁺ 조성의 형광체 제조

[89] 먼저, 하기 [표 1]에 보인 바와 같은 성분과 함량으로 원료를 혼합 조성하였다. 이때, 각 원료들(전구체)은 입도 2 ~ 4 μ m의 분말을 사용하였으며, 마노유발에서 아세톤을 이용하여 균일하게 혼합한 후, 건조시켜 사용하였다. 다음으로, 상기 혼합 원료를 알루미늄 도가니에 충전한 후, 튜브형 전기로에 장착한 다음, 먼저 N₂ 분위기에서 1200°C의 온도로 약 5시간 동안 열처리하였다. 그리고 H₂/N₂ 혼합 가스(H₂ 함량 약 5중량%) 분위기로 유지한 다음, 상압, 1400°C의 온도에서 약 6시간 동안 합성(소성)하여 본 실시예에 따른 형광체(결정)를 얻었다.

[90] 본 실시예에 따라 제조된 형광체는 화학식 (Sr_{0.82}Mg_{0.08})Si₂O₂N₂:0.1Eu²⁺의 조성을 가졌다. 제조된 형광체에 대하여 루미네센스(휘도) 및 들뜸 스펙트럼을 평가하고, 그 결과를 첨부된 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타난 바와 같이, 제조된 형광체는 약 $\lambda_{\text{exn}} = 460\text{nm}$ 에서 가장 큰 세기(intensity)의 루미네센스 피크를 보였으며, 약 $\lambda_{\text{ems}} = 545\text{nm}$ 에서 발광되었다. 첨부된 도 2는 본 실시예에 따라 제조된 형광체 결정의 SEM image이다. 도 2에 보인 바와 같이, 형광체 결정은 1 ~ 20 μ m 범위의 입자 크기를 가졌으며, 상기 입자 크기 범위는 형광체로서 적절한 크기에 해당한다.

[91]

[92] [비교예 1 내지 10]

- [93] (Sr_{a-b}B_b)Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺ 조성의 형광체 제조(B의 종류에 따른 형광체와의 비교)
- [94] B의 첨가 여부 및 B의 종류에 따른 루미네센스 세기를 알아보고자, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 각 원료를 조성함에 있어 하기 [표 1]과 같이 B의 전구체를 달리하여 사용하였다. 구체적으로, A = Sr로 고정하되, B의 전구체를 사용하지 않거나(비교예 1), B의 전구체를 상기 실시예 1과는 다른 종류의 전구체(비교예 2 내지 10)를 사용하였다.
- [95] 본 비교예 1 내지 10에 따라 제조된 형광체는 화학식 (Sr_{a-b}B_b)Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺ (a = 0.9, b = 0 또는 0.08, B = 없음, Y, Ga, La, Al, S, Ge, Ti, Zn)의 조성을 가졌다. 제조된 각 비교예에 따른 형광체에 대하여 루미네센스(휘도) 및 들뜸 스펙트럼을 평가하고, 그 결과를 첨부된 도 1에 실시예 1의 결과와 함께 나타내었다.
- [96] 또한, 하기 [표 1]에는 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 10에 따른 형광체의 루미네센스 세기($\lambda_{\text{exn}} = 460\text{nm}$)를 나타내었다. 이때, 하기 [표 1]에 보인 루미네센스 세기는 비교예 1(B = 없음)을 기준(intensity = 1)으로 한 상대적 세기로 나타내었다.
- [97]
- [98] 표 1

< 원료의 조성 >

비교	SrCO ₃	B의 전구체	a-Si ₃ N ₄	SiO ₂	Eu ₂ O ₃	a값	b값	Intensity
실시예 1 (B = Mg)	2.42g	0.06g(MgO)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	1.31
비교예 1 (B = 없음)	2.65g	-	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0	1
비교예 2 (B = Y)	2.42g	0.36(Y ₂ O ₃)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.61
비교예 3 (B = Ga)	2.42g	0.29(Ga ₂ O ₃)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.55
비교예 4 (B = La)	2.42g	0.51(La ₂ O ₃)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.28
비교예 5 (B = Al)	2.42g	0.16(Al ₂ O ₃)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.29
비교예 6 (B = Al)	2.42g	0.06(AlN)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.55
비교예 7 (B = S)	2.42g	0.05(S)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.69
비교예 8 (B = Ge)	2.42g	0.16(Ge ₂ O ₃)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.17
비교예 9 (B = Ti)	2.42g	0.12(TiO ₂)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.05
비교예 10 (B = Zn)	2.42g	0.13(ZnO)	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	0.16

- [99] 상기 [표 1] 및 첨부된 도 1에 보인 바와 같이, 모체(A = Sr)의 일부가 Mg로 치환된 경우, 우수한 루미네센스 세기(intensity)를 가짐을 알 수 있었다. 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따라 모체 A의 일부를 B로 치환하되, B로서 Mg를 사용한 경우가 B를 사용하지 않거나(비교예 1), B로서 다른 원소를 사용한 경우(비교예 2 ~ 10)보다 우수한 루미네센스 세기를 가짐을 알 수 있었다.
- [100]
- [101] [실시예 2 내지 5]
- [102] (Sr_{a-b}Mg_b)Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺ 조성의 형광체 제조(Sr과 Mg의 함량에 따른 형광체)
- [103] Sr(A = Sr)과 Mg(B = Mg)의 함량(조성비 a값, b값)에 따른 루미네센스 세기를 알아보고자, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 각 원료를 조성함에 있어 Sr 전구체와 Mg 전구체의 함량을 달리하여 실시하였다. 구체적으로, 하기 [표 2]에 보인 바와 같이, 각 실시예에 따라 SrCO₃와 MgO의 함량을 달리하여 상기 화학식의 a값과 b값을 변화시켰다.
- [104] 본 실시예 2 내지 5에 따라 제조된 형광체는 화학식 (Sr_{a-b}Mg_b)Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺의 조성을 가졌다. 제조된 각 실시예에 따른 형광체에 대하여 루미네센스 세기를 측정하고, 그 결과를 첨부된 도 3에 나타내었다. 또한, Mg 몰(mol)%에 따른 루미네센스 세기($\lambda_{\text{emis}} = 545\text{nm}$)를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 Mg mol%(x-축)는 모체(Sr과 Mg의 혼합) 중의 Mg가 차지하는 몰 백분율(mol %)이다. 아울러, 하기 [표 2]에는 각 실시예에 따른 형광체의 루미네센스 세기($\lambda_{\text{exn}} = 460\text{nm}$)를 나타내었다. 이때, 하기 [표 2]에 보인 루미네센스 세기는 비교예 1(b = 0)을 기준(intensity = 1)으로 한 상대적 세기로 나타내었다.

[105]

[106]

표 2

< Sr과 Mg의 함량에 따른 원료의 조성 >

비 고	SrCO ₃	MgO	α -Si ₃ N ₄	SiO ₂	Eu ₂ O ₃	a값	b값	Intensity
비교예 1	2.65g	-	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0	0.6
실시예 2	2.56g	0.02g	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.03	0.9
실시예 3	2.42g	0.06g	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.08	1.0
실시예 4	2.36g	0.08g	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.1	1.1
실시예 5	2.21g	0.12g	1.40g	0.60g	0.35g	0.9	0.15	1.08

- [107] 먼저, 상기 [표 2], 그리고 첨부된 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 모체로서 Sr(A) 대신에 Mg(B)의 치환량이 많을수록, 즉 Mg(B)의 함량(b값)이 증가할수록 루미네센스 세기가 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, Mg(B)의 증가량에 따라 루미네센스 세기는 계속적으로 향상되지 않고, 과량 첨가된 경우에는 오히려 루미네센스 세기가 감소(실시예 4 > 실시예 5)됨을 알 수 있었다. 본 실시예들에 따른 조성에서는 $b \leq 1.5$ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $b \leq 1.0$ 임을 알 수 있었다. 아울러, 도 3에 나타난 바와 같이,

Mg(B)의 치환량이 증가되어도 파장대에는 변화가 없음을 알 수 있었다.

[108]

[109] [실시예 6 내지 10]

[110] (Sr_{0.80}Mg_{0.1})Si₂O₂N₂: xEu²⁺, 0.04F⁻ 조성의 형광체 제조(Eu²⁺의 함량에 따른 형광체)

[111] Eu²⁺의 함량(조성비 x값)에 따른 루미네센스 세기를 알아보고자, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 각 원료를 조성함에 있어 Eu 전구체의 함량을 달리하여 실시하였다. 또한, 플럭스(flux)로서 할로젠 전구체(BaF₂)를 더 첨가하였다. 구체적으로, 각 실시예에 따라 Eu 전구체로서 Eu₂O₃의 함량을 달리하여, 하기 [표 3]에 보인 같이 상기 화학식의 x값을 변화시킴과 동시에 할로젠 전구체(BaF₂)를 더 첨가하였다.

[112] 본 실시예 6 내지 10에 따라 제조된 형광체는 화학식 (Sr_{0.80}Mg_{0.1})Si₂O₂N₂: xEu²⁺, 0.04F⁻의 조성을 가졌다. 제조된 각 실시예에 따른 형광체에 대하여 루미네센스 세기와 Eu 몰(mol)%에 따른 파장변화를 측정하고, 그 결과를 첨부된 도 5에 나타내었다. 또한, 도 6에는 Eu mol%에 따른 루미네센스 세기($\lambda_{\text{ems}} = 545\text{nm}$)를 나타내었다. 아울러, 하기 [표 3]에는 각 실시예에 따른 형광체의 루미네센스 세기($\lambda_{\text{exn}} = 460\text{nm}$)를 나타내었다. 이때, 하기 [표 3]에 보인 루미네센스 세기는 실시예 8(x = 0.1)을 기준(intensity = 1)으로 한 상대적 세기로 나타내었다.

[113]

[114] 표 3

< Eu의 함량에 따른 원료의 조성 >

비 고	SrCO ₃	MgO	α -Si ₃ N ₄	SiO ₂	BaF ₂	Eu ₂ O ₃	x값	Intensity
실시예 6	2.53g	0.08g	1.40g	0.60g	0.15g	0.14g	0.04	0.81
실시예 7	2.42g	0.08g	1.40g	0.60g	0.15g	0.28g	0.08	0.97
실시예 8	2.36g	0.08g	1.40g	0.60g	0.15g	0.35g	0.1	1
실시예 9	2.21g	0.08g	1.40g	0.60g	0.15g	0.52g	0.15	0.9
실시예 10	2.06g	0.08g	1.40g	0.60g	0.15g	0.70g	0.2	0.87

[115] 상기 [표 3], 그리고 첨부된 도 5 및 도 6에 나타난 바와 같이, Eu의 함량(x값)에 따라 루미네센스 세기가 달라짐을 알 수 있었다. 본 실시예들로부터 Eu는 적정량 첨가되어지되, $x \leq 0.2$ 인 경우 양호한 루미네센스 세기를 가짐을 알 수 있었다. 또한, 본 실시예들에 따른 형광체 조성에서는 $0.08 \leq x \leq 0.15$ 인 경우 우수한 루미네센스 세기를 가짐을 알 수 있었으며, 특히 $x = 0.1$ (10 mol%)일 때 가장 최적임을 알 수 있었다. 또한, Eu의 함량(x값)이 증가할수록 red-shift가 일어남을 알 수 있었다.

[116]

[117] [실시예 11 내지 16]

[118] (Sr_{0.8}Mg_{0.1})Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺, zF⁻ 조성의 형광체 제조(F의 농도에 따른 형광체)

- [119] 플럭스(flux)로서 할로젠 X의 함량(조성비 z값)에 따른 루미네센스 세기를 알아보고자, 상기 실시예 8과 동일하게 실시하되, 할로젠 전구체의 함량을 달리하여 실시하였다. 구체적으로, 각 실시예에 따라 할로젠 전구체로서 BaF₂ (flux)의 함량을 달리하여, 하기 [표 4]에 보인 같이 상기 화학식의 z값을 변화시켰다.
- [120] 본 실시예 11 내지 16에 따라 제조된 형광체는 화학식 (Sr_{0.8}Mg_{0.1})Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺, zF⁻의 조성을 가졌다. 제조된 각 실시예에 따른 형광체에 대하여 루미네센스 세기($\lambda_{\text{exn}} = 460\text{nm}$)를 측정하고, 그 결과를 하기 [표 4]에 나타내었다. 이때, 하기 [표 4]에 보인 루미네센스 세기는 z = 0.04인 상기 실시예 8을 기준(intensity = 1)으로 한 상대적 세기로 나타내었다.

[121]

[122] 표 4

< F의 함량(z값)에 따른 루미네센스의 상대적 세기 >

비 고	실시예 8	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16
BaF ₂ 함량 (g)	0.15	미첨가 (No flux)	0.1	0.20	0.25	0.3	0.4
조성 (z값)	0.02	0	0.005	0.04	0.08	0.12	0.24
상대적 세기 (intensity)	1	0.671	1.093	1.132	1.121	0.907	0.824

- [123] 상기 [표 4]에 나타난 바와 같이, 플럭스로서 할로젠족 원소의 첨가에 따라 루미네센스 세기가 달라짐을 알 수 있었다. 즉, 할로젠족 원소는 결정의 안정화에 기여하여 첨가된 경우(실시예 8, 실시예 12 내지 16)에 미첨가된 경우(실시예 11)보다 루미네센스 세기가 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 너무 과량 첨가된 경우(실시예 16)에는 형광체의 녹음 현상이 일어나 발광이 감소함을 알 수 있었다. 본 실시예들에 따른 형광체 조성에서는 $0.02 \leq z \leq 0.12$ 인 경우에 상대적 세기가 0.9이상으로서 양호함을 알 수 있었으며, $0.02 \leq z \leq 0.08$ 인 경우에 상대적 세가가 1 이상으로써 루미네센스 세기가 매우 우수함을 알 수 있었다. 또한, z = 0.04에서 가장 높게 평가되었다.

[124]

[125] [실시예 17 내지 23]

[126] (Sr_{0.8}Mg_{0.1})Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺, 0.04X=조성의 형광체 제조(X의 종류에 따른 형광체)

- [127] 플럭스로서 할로젠 전구체의 종류(X의 종류)에 따른 루미네센스 세기를 알아보고자, 상기 실시예 8과 동일하게 실시하되, 각 원료를 조성함에 있어 하기

[표 5]와 같이 할로겐 전구체(할로겐 염)의 종류를 달리하여 실시하였다.

[128] 본 실시예 17 내지 23에 따라 제조된 형광체는 화학식 $(Sr_{0.8}Mg_{0.1})Si_2O_2N_2: 0.1Eu^{2+}, 0.04X$ ($X = F, Cl, Br$)의 조성을 가졌다. 제조된 각 실시예에 따른 형광체에 대하여 루미네센스 상대적 세기($\lambda_{exn} = 460nm$)를 측정하고, 그 결과를 하기 [표 5]에 나타내었다. 그리고 [표 5]에는 할로겐 전구체를 첨가하지 않은 상기 실시예 11의 상대적 세기를 함께 나타내었다. 이때, 하기 [표 5]에 나타난 상대적 세기는 할로겐 전구체로서 BaF_2 을 사용한 상기 실시예 8을 기준(intensity = 1)으로 하였다.

[129]

[130]

[131] 표 5

< X의 종류에 따른 루미네센스의 상대적 세기, $z = 0.04$ >

비고	실시예 8	실시예 11	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23
할로겐 전구체의 종류	BaF_2	미첨가 (No flux)	$BaCl_2$	NH_4Cl	NH_4F	NaBr	SrF_2	$SrCl_2$	$SrCl_2 + BaF_2$
상대적 세기 (intensity)	1	0.67	0.89	0.95	0.67	0.81	0.9	0.98	0.88

[132] 상기 [표 5]에 나타난 바와 같이, 플럭스로서 할로겐 전구체는 그 종류에 따라 미미한 차이를 보임을 알 수 있었으며, 본 실시예들에 따른 형광체 조성에서는 할로겐 전구체로서 BaF_2, NH_4Cl 및 SrF_2 를 용한 경우가 상대적 세기 0.9 이상으로서 양호하게 평가됨을 알 수 있었다. 그리고 BaF_2 (실시예 8)를 사용한 경우가 최적의 특성을 가짐을 알 수 있었다.

[133]

[134] [실시예 24 내지 25]

[135] $(A_{0.8}Mg_{0.1})Si_2O_2N_2: 0.1Eu^{2+}, 0.04F$ -조성의 형광체 제조(A의 종류에 따른 형광체)

[136] 모체로서 A의 종류에 따른 루미네센스 세기를 알아보고자, 상기 실시예 8과 동일하게 실시하되, 각 원료를 조성함에 있어 하기 [표 6]에 보인 바와 같이 A 전구체의 종류를 달리하여 실시하였다.

[137] 본 실시예 24 내지 25에 따라 제조된 형광체는 화학식 $(A_{0.8}Mg_{0.1})Si_2O_2N_2: 0.1Eu^{2+}, 0.04F$ ($A = Ba$ 또는 Ca)의 조성을 가졌다. 제조된 각 실시예에 따른 형광체에 대하여 루미네센스 상대적 세기($\lambda_{exn} = 460nm$)를 측정하고, 그 결과를 하기 [표 6]에 나타내었다. 이때, 하기 [표 6]에 나타난 상대적 세기는 A 전구체로서 $SrCO_3$ ($A = Sr$)을 사용한 상기 실시예 8을 기준(intensity = 1)으로 하였다.

[138]

[139] 표 6

< A의 종류에 따른 루미네센스의 상대적 세기 >

비교	실시예 8	실시예 24	실시예 25
A 전구체의 종류	SrCO ₃	BaCO ₃	CaCO ₃
상대적 세기 (intensity)	1	0.92	0.85

- [140] 상기 [표 6]에 나타난 바와 같이, 모체로서 A의 전구체는 그 종류에 따라 미미한 차이를 보임을 알 수 있었으며, A = Sr, Ba의 경우가 상대적 세기 0.9 이상으로서 양호하게 평가됨을 알 수 있었다.
- [141]
- [142] [실시에 26 내지 36]
- [143] (Sr_{0.8}B_{0.1})Si₂O₂N₂:0.1Eu²⁺, 0.04F- 조성의 형광체 제조(B의 종류에 따른 형광체)
- [144] B의 종류에 따른 루미네센스 세기를 알아보고자, 상기 실시예 8과 동일하게 실시하되, 각 원료를 조성함에 있어 하기 [표 7]에 보인 바와 같이 B 전구체로서 Mg 전구체와 다른 금속의 전구체를 혼합 사용하여, B의 원소를 변화시켰다. 즉, Mg의 일부를 다른 종류의 원소로 치환하여, 상기 화학식에서 B = B1 + B2(B1은 Mg이고, B2는 Mg를 제외한 원소)가 되도록 하였다.
- [145] 본 실시예 26 내지 36에 따라 제조된 형광체는 화학식 (Sr_{0.8}B_{0.1})Si₂O₂N₂:0.1Eu²⁺, 0.04F 조성(B = B1 + B2이고, B1 = Mg, B2 = Ba, Ca, Y, Ga, La, Al, S, Ge, Ti, Zn)의 조성을 가졌다. 제조된 각 실시예에 따른 형광체에 대하여 루미네센스 상대적 세기($\lambda_{\text{exn}} = 460\text{nm}$)를 측정하고, 그 결과를 하기 [표 7]에 나타내었다. 이때, 하기 [표 7]에 나타난 상대적 세기는 B 전구체로서 MgO(B = Mg)를 사용한 상기 실시예 8을 기준(intensity = 1)으로 하였다.
- [146]
- [147]
- [148] 표 7

< B의 종류에 따른 루미네센스의 상대적 세기 >

비 고	B1의 전구체	B2의 전구체	B1과 B2의 몰비	상대적 세기
비교예 1 (B = 없음)	-	-	-	0.148
실시예 8 (B = Mg)	MgO	-	0.1 : 0	1
실시예 26 (B = Mg + Ba)	MgO	BaCO ₃	0.08 : 0.02	1.019
실시예 27 (B = Mg + Ca)	MgO	CaCO ₃	0.08 : 0.02	0.987
실시예 28 (B = Mg + Y)	MgO	Y ₂ O ₃	0.08 : 0.02	1.274
실시예 29 (B = Mg + Ga)	MgO	Ga ₂ O ₃	0.08 : 0.02	0.928
실시예 30 (B = Mg + La)	MgO	La ₂ O ₃	0.08 : 0.02	1.071
실시예 31 (B = Mg + Al)	MgO	Al ₂ O ₃	0.08 : 0.02	0.917
실시예 32 (B = Mg + Al)	MgO	AlN	0.02 : 0.08	0.675
실시예 33 (B = Mg + S)	MgO	S	0.08 : 0.02	0.807
실시예 34 (B = Mg + Ge)	MgO	Ge ₂ O ₃	0.08 : 0.02	0.603
실시예 35 (B = Mg + Ti)	MgO	TiO ₂	0.08 : 0.02	0.574
실시예 36 (B = Mg + Zn)	MgO	ZnO	0.08 : 0.02	0.731

[149] 상기 [표 7]에 나타난 바와 같이, 본 실시예들에 따라 A = Sr로 고정하고, B로서 Mg를 사용하되, Mg의 일부를 다른 원소(B2)로 치환하는 경우, 치환된 원소(B2)의 종류에 따라 루미네센스 세기가 달라짐을 알 수 있었다. 본 실시예들에 따른 형광체 조성에서는 Mg의 일부를 Ba, Y 또는 La로 치환하는 경우, 즉 B = Mg + Ba, Mg + Y 또는 Mg + La인 경우, B로서 Mg만 사용한 실시예 8(B = Mg)보다 우수한 루미네센스 세기를 가짐을 알 수 있었다.

[150]

[151] < 열적 안정성 평가 >

[152] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 형광체의 열적 안정성을 알아보기 위하여 다음과 같이 실시하였다.

[153] 상기 실시예 1에 따른 형광체로서, (Sr_{0.82}Mg_{0.08})Si₂O₂N₂: 0.1Eu²⁺의 조성을

가지는 형광체에 대하여, 온도에 따른 루미네센스 세기 변화(열적 안정성)를 평가하고, 그 결과를 첨부된 도 7에 나타내었다. 또한, 종래의 형광체로서, $(Y)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ 조성의 YAG계 산화물 형광체(비교예 11)와 $(Ca, Sr)S : Eu^{2+}$ 조성의 황화물(Sulfide)계 형광체(비교예 12)에 대하여 동일한 방법으로 온도에 따른 루미네센스 세기 변화를 평가하였다. 그 결과를 첨부된 도 7에 함께 나타내었다. 이때, 도 7에 보인 결과는 각 형광체의 20°C에서 측정된 루미네센스 세기를 기준(intensity = 100)으로 한 상대적 세기(상대휘도)로 나타내었다.

[154] 첨부된 도 7에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 형광체는 종래의 형광체(비교예 11 및 비교예 12)와 비교하여, 140°C 이상의 고온에서 열적 안정성이 매우 우수함을 알 수 있었다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 형광체는 140°C 이상의 고온에서 루미네센스 세기 감소폭이 낮음을 알 수 있었다.

[155]

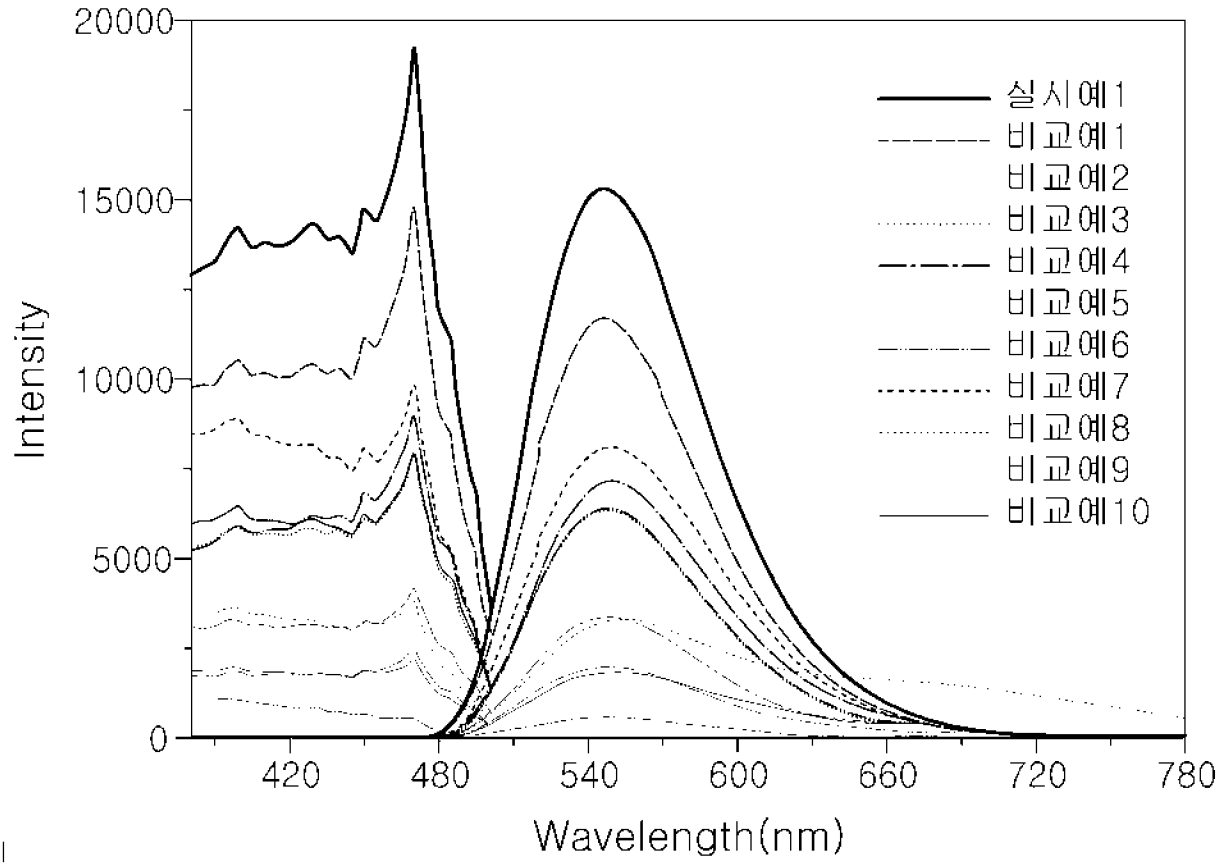
청구범위

- [1] 아래의 화학식으로 표시되는 결정을 포함하는 산질화물 형광체.
 [화학식]
 $(A_{a-b}B_b)Si_cO_dN_e : xEu^{2+}, zX^-$
 (위 화학식에서,
 A와 B는 서로 다른 원소로서, A는 Mg를 제외한 +2가의 금속이고; B는 적어도 Mg를 포함하며; X는 할로젠족 원소이고;
 a, b, c, d 및 e는 $0.8 \leq a \leq 1.0$, $0 < b \leq 0.2$, $1.5 \leq c \leq 2.5$, $0 < d \leq 3.0$ 및 $1.0 \leq e \leq 3.0$ 이며;
 x 및 z는 $0 < x \leq 0.2$ 및 $0 \leq z \leq 0.25$ 이다.)
- [2] 제1항에 있어서,
 상기 화학식의 b는 $0.02 \leq b \leq 0.1$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [3] 제1항에 있어서,
 상기 화학식의 x는 $0.04 \leq x \leq 0.15$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [4] 제1항에 있어서,
 상기 화학식의 z는 $0.02 \leq z \leq 0.12$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [5] 제1항에 있어서,
 상기 화학식의 b는 $0.02 \leq b \leq 0.1$ 을 만족하고, x는 $0.04 \leq x \leq 0.15$ 를 만족하며, z는 $0.02 \leq z \leq 0.12$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [6] 제1항에 있어서,
 상기 화학식의 A는 Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn 및 Ge로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [7] 제1항에 있어서,
 상기 화학식의 B는 적어도 Mg를 포함하되, Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Ge, B, Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, S, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [8] 제1항에 있어서,
 상기 화학식의 X는 F, Cl 및 Br로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [9] 제1항에 있어서,
 상기 형광체의 크기는 $1 \sim 30 \mu m$ 인 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.
- [10] 제1항에 따른 산질화물 형광체의 제조방법으로서,

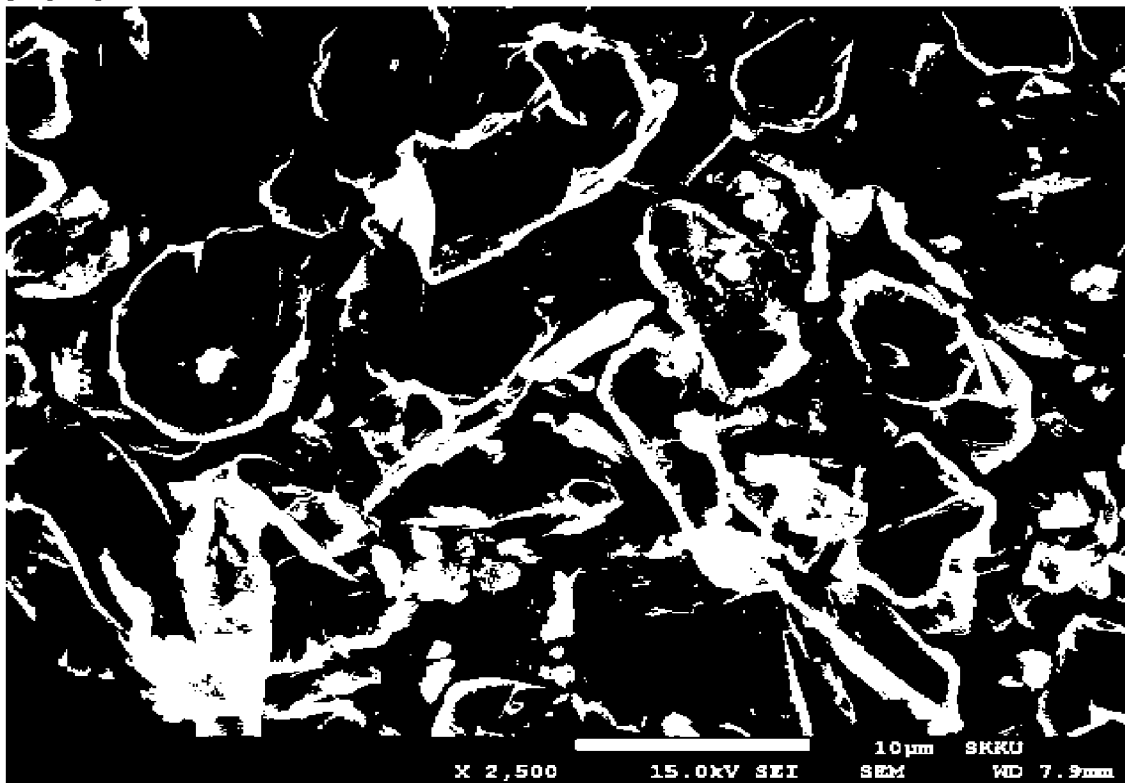
A의 전구체(A는 Mg를 제외한 +2가의 금속), 적어도 Mg 전구체를 포함하는 B의 전구체(B는 A와 다른 원소), Si의 전구체, N의 전구체, Eu의 전구체 및 X의 전구체(X는 할로젠족 원소)를 포함하는 원료를 혼합하되, 상기 화학식을 만족하도록 각 전구체의 함량을 조절하여 혼합하는 제1단계; 및 상기 원료를 소성로에 투입하여 소성하는 제2단계를 포함하는 산질화물 형광체의 제조방법.

- [11] 제10항에 있어서,
상기 제2단계는,
불활성 가스 분위기에서 800°C ~ 1300°C의 온도로 열처리하는 단계 a); 및 소성 가스 존재 하에 1000°C ~ 1500°C의 온도에서 소성하는 단계 b)를 포함하는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체의 제조방법.
- [12] 제11항에 있어서,
상기 단계 b)의 소성 가스는 H₂/N₂ 혼합 가스 또는 NH₃ 가스인 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체의 제조방법.
- [13] 제10항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 A의 전구체는 Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn 및 Ge의 화합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체의 제조방법.
- [14] 제10항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 B의 전구체는 적어도 Mg의 화합물을 포함하되, Be, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, Ge, B, Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, S, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu의 화합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체의 제조방법.
- [15] 제10항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서,
상기 X의 전구체는 F, Cl 및 Br의 염으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체의 제조방법.
- [16] 여기광원; 및 형광체를 포함하는 발광장치에 있어서,
상기 형광체는 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 따른 산질화물 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광장치.
- [17] 제16항에 있어서,
상기 여기광원은 발광 다이오드(LED), 유기 발광다이오드(OLED) 또는 레이저 다이오드(LD)인 것을 특징으로 하는 발광장치.
- [18] 제16항에 있어서,
상기 여기광원의 발광 파장은 350nm ~ 480nm인 것을 특징으로 하는 발광장치.

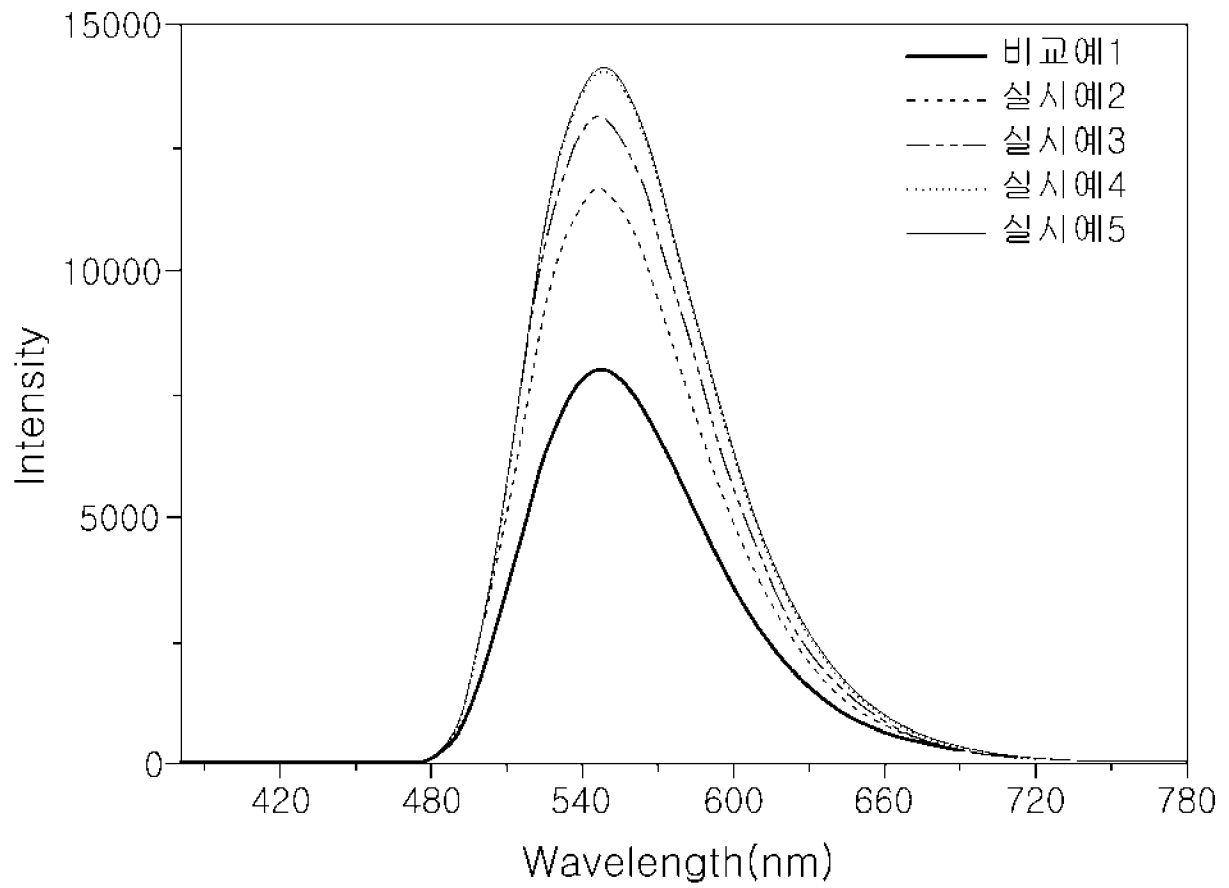
[Fig. 1]



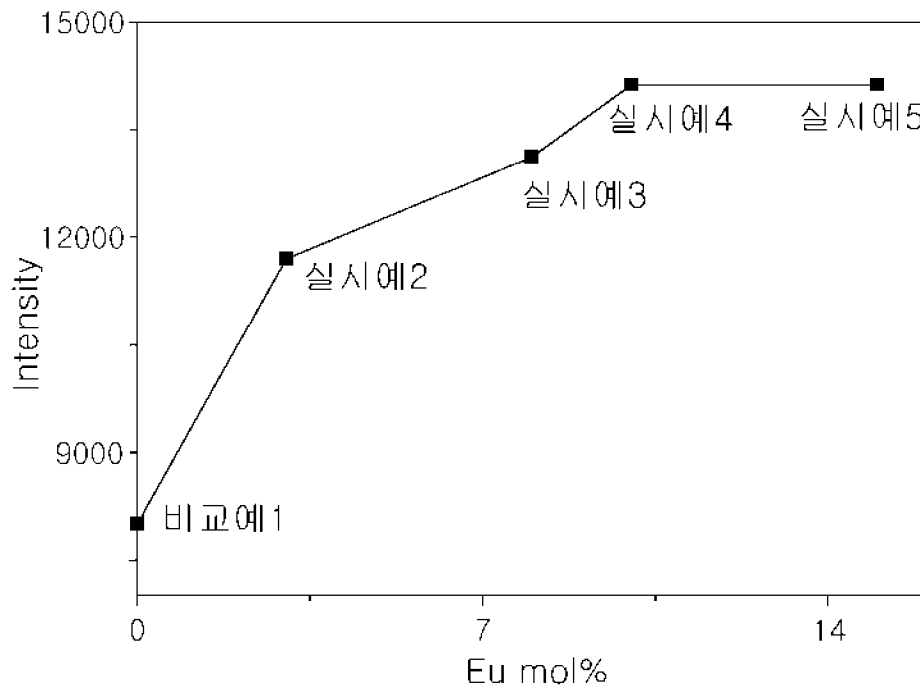
[Fig. 2]



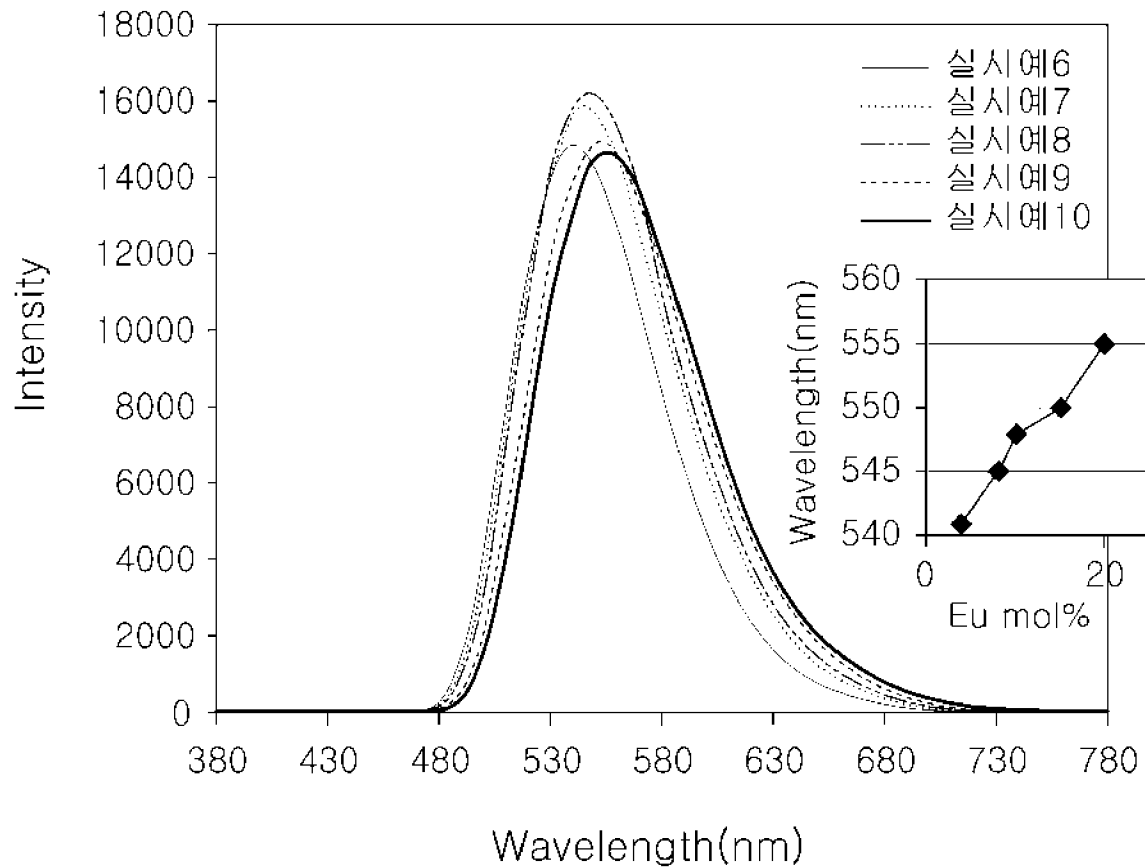
[Fig. 3]



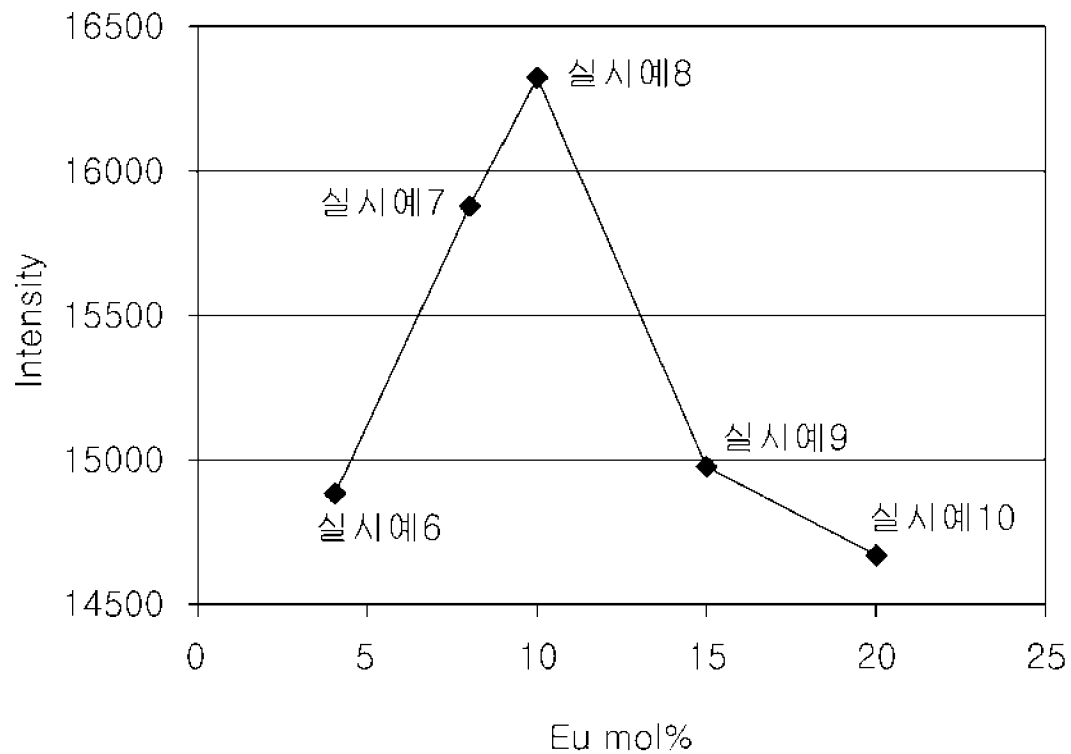
[Fig. 4]



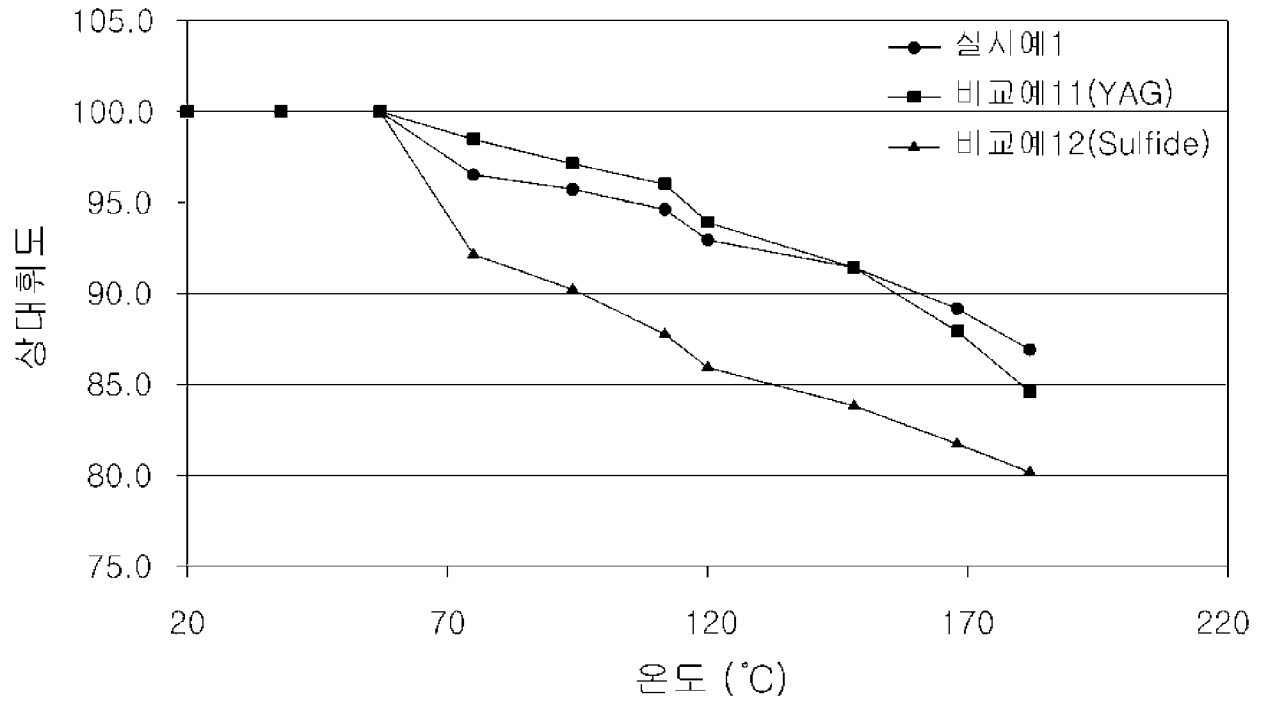
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/005575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/79(2006.01)i, H01L 27/15(2006.01)i, C09K 11/77(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 11/79; C09K 11/02; C09K 11/78; H01J 1/62; C09K 11/59; C09K 11/66; C09K 11/08

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), Google & Keywords: oxynitride-based fluorescent material, green emission, halogen flux, LED

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	US 7061024 B2 (SCHMIDT ET AL.) 13 June 2006 See abstract, columns 3-5, 8, line 43, claims 1-5	1-3,6-7,9 4,8,10-18 5
Y A	JP 2009-040944 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 26 February 2009 See abstract, paragraphs [89]-[107], [125]-[132], [133]-[138], claims 1-2	4,8,10-18 1-3,5-7,9
A	US 2009-0033201 A1 (SHIMOOKA SATOSHI et al.) 05 February 2009 See abstract, claims 1-5	1-18
A	JP 2006-312654 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 16 November 2006 See abstract, claim 1	1-18
A	M.Zhang et al. "A Tunable green alkaline-earth silicon-oxynitride solid solution (Ca _x Sr _{1-x} Si ₂ O ₂ N ₂ : Eu ²⁺ and its application in LED". Appl. Phys. B 2008, vol. 93, pages 829-835 See the entire document	1-18

 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

15 SEPTEMBER 2010 (15.09.2010)

Date of mailing of the international search report

16 SEPTEMBER 2010 (16.09.2010)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/005575

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 7061024 B2	13.06.2006	AT 329479 T	15.06.2006
		AU 2003-263562 A1	04.05.2004
		DE 60305958 D1	20.07.2006
		DE 60305958 T2	25.01.2007
		EP 1554914 A1	20.07.2005
		EP 1554914 B1	07.06.2006
		JP 2006-503431 A	26.01.2006
		US 2006-0011922 A1	19.01.2006
		WO 2004-036962 A1	29.04.2004
JP 2009-040944 A	26.02.2009	NONE	
US 2009-0033201 A1	05.02.2009	CN 101379163 A	04.03.2009
		EP 1985683 A1	29.10.2008
		JP 04238269 B2	18.03.2009
		JP 2008-138156 A	19.06.2008
		JP 2008-199053 A	28.08.2008
		KR 10-2008-0089519 A	06.10.2008
		TW 200801158 A	01.01.2008
		US 2009-0166584 A1	02.07.2009
		WO 2007-088966 A1	09.08.2007
JP 2006-312654 A	16.11.2006	CN 101175833 A	07.05.2008
		EP 1892279 A1	27.02.2008
		EP 1892279 A4	02.09.2009
		JP 2006-312654 A	16.11.2006
		KR 10-2008-0003361 A	07.01.2008
		US 2009-0315448 A1	24.12.2009
		WO 2006-109759 A1	19.10.2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/79(2006.01)i, H01L 27/15(2006.01)i, C09K 11/77(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09K 11/79; C09K 11/02; C09K 11/78; H01J 1/62; C09K 11/59; C09K 11/66; C09K 11/08

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), Google & 키워드: 산질화물계 형광체, 녹색 발광, 할로젠 플럭스, LED

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y A	US 7061024 B2 (SCHMIDT ET AL.) 2006.06.13 요약, 컬럼3-컬럼5, 컬럼8, 라인43, 청구항 1-5 참조	1-3,6-7,9 4,8,10-18 5
Y A	JP 2009-040944 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 2009.02.26 요약, 식별번호 [89]-[107], [125]-[132], [133]-[138], 청구항 1-2 참조	4,8,10-18 1-3,5-7,9
A	US 2009-0033201 A1 (SHIMOOKA SATOSHI 외 5명) 2009.02.05 요약, 청구항 1-5 참조	1-18
A	JP 2006-312654 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 2006.11.16 요약, 청구항 1 참조	1-18
A	M.Zhang 외 4명. "A Tunable green alkaline-earth silicon-oxynitride solid solution (Ca _{1-x} Sr _x)Si ₂ O ₂ N ₂ : Eu ²⁺ and its application in LED". Appl. Phys. B 2008, vol. 93, pages 829-835 전체 문서 참조	1-18

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

2010년 09월 15일 (15.09.2010)

국제조사보고서 발송일

2010년 09월 16일 (16.09.2010)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 선사로 139,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

문선홍

전화번호 82-42-481-8190



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 7061024 B2	2006.06.13	AT 329479 T AU 2003-263562 A1 DE 60305958 D1 DE 60305958 T2 EP 1554914 A1 EP 1554914 B1 JP 2006-503431 A US 2006-0011922 A1 WO 2004-036962 A1	2006.06.15 2004.05.04 2006.07.20 2007.01.25 2005.07.20 2006.06.07 2006.01.26 2006.01.19 2004.04.29
JP 2009-040944 A	2009.02.26	없음	
US 2009-0033201 A1	2009.02.05	CN 101379163 A EP 1985683 A1 JP 04238269 B2 JP 2008-138156 A JP 2008-199053 A KR 10-2008-0089519 A TW 200801158 A US 2009-0166584 A1 WO 2007-088966 A1	2009.03.04 2008.10.29 2009.03.18 2008.06.19 2008.08.28 2008.10.06 2008.01.01 2009.07.02 2007.08.09
JP 2006-312654 A	2006.11.16	CN 101175833 A EP 1892279 A1 EP 1892279 A4 JP 2006-312654 A KR 10-2008-0003361 A US 2009-0315448 A1 WO 2006-109759 A1	2008.05.07 2008.02.27 2009.09.02 2006.11.16 2008.01.07 2009.12.24 2006.10.19