

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 12월 1일 (01.12.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/149306 A9

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/80 (2006.01) C09K 11/79 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/003906
- (22) 국제출원일: 2011년 5월 27일 (27.05.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0049683 2010년 5월 27일 (27.05.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 충
남대학교산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEM-
IC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL
UNIVERSITY(IAC)) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 궁
동 220 번지 충남대학교, 305-764 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 원창환 (WON, Chang
Whan) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장대동 월드컵
패밀리아파트 109 동 301 호, 305-308 Daejeon (KR). 원
형일 (WON, Hyung Il) [KR/KR]; 대전광역시 유성구
장대동 월드컵패밀리아파트 109 동 301 호, 305-308
Daejeon (KR). 원형석 (WON, Hyung Suk) [KR/KR];

대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트 109
동 301 호, 305-308 Daejeon (KR).

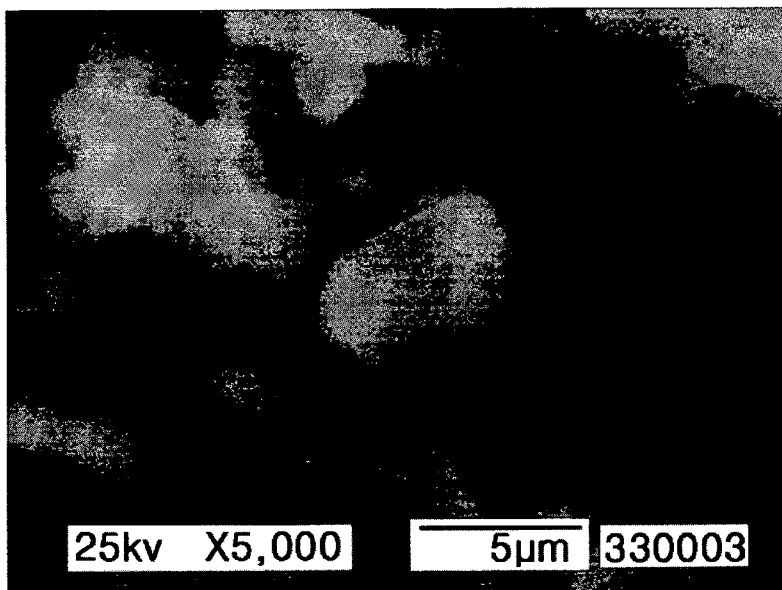
- (74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig); 대전광역시 서구
둔산동 921 주은리더스텔 4 층, 302-120 Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
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, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: TRANSITION METAL Á-SIALON PHOSPHOR, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 전이금속 α 형 사이알론계 형광체와 그 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a metal α -sialon phosphor, and to a method for preparing same. The transition metal α -sialon phosphor according to the present invention has a light-emitting region ranging from blue to red in accordance with the type and concentration of the transition metal and an activator, and emits light at a luminance higher than that of alkaline earth sialon. The transition metal α -sialon phosphor of the present invention is chemically stable, and can be useful as a phosphor for an LED.

(57) 요약서: 본 발명은 전이금속 α 형 사이알론계 형광체와 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 전이금속 α 형 사이알론계 형광체는 전이금속과 활성제의 종류 및 농도에 따라 발광 영역이 청색에서 적색에까지 분포하고 있으며 휘도가 알카리토류 사이알론보다 높은 휘도로 발광하며 화학적으로 안정하여 LED 용 형광체로 매우 유용하게 활용할 수 있다.



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 규칙 91.3(b) 규정에 의한 명백한 잘못의 정정 허가에 관한 정보와 함께 (규칙 48.2(i))

(88) 국제조사보고서 공개일:

2012 년 3 월 1 일

(48) 본 정정판 공개일:

2012 년 4 월 19 일

(15) 정정사항에 관한 정보:

2012 년 4 월 19 일 자 공지 참조

명세서

발명의 명칭: 전이금속 α 형 사이알론계 형광체와 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 전이금속 α 형 사이알론계 형광체와 자전연소합성법을 이용하여 전이금속 α 형 사이알론계 형광체를 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 형광체는, 형광표시관(VFD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT), 백색 발광다이오드(LED) 등에 이용되고 있다. 이들 어느 용도에 있어서도, 형광체를 발광시키기 위하여는, 형광체를 여기 하기 위한 에너지를 형광체에 공급할 필요가 있고, 형광체는 진공자외선, 자외선, 전자선, 청색광 등의 높은 에너지를 가진, 여기원 에 의하여 여기 되어서, 가시광선을 발한다.
- [3] 위에서 언급한 여러 조명소자 중, 백색광을 방출하는 발광 변환 발광다이오드(LED)는 현재 대략 450nm 영역의 파장을 가지는 청색 Ga(In)N 발광다이오드와 황색광을 방출하는 YAG:Ce³⁺ 인광물질(미합중국 특허 제5,998,925호와 유럽특허 제862,794호)의 결합으로 만들어진다. 그러나, 이러한 백색광 발광다이오드는 범용 조명용으로 단지 제한된 범위 내에서만 사용되는데, 이는 색 성분의 부재(주로 적색광 성분)로 인해 연색성(color rendering)이 나빠지기 때문이다. 대체 방법은 적색, 녹색, 청색 삼색을 섞어서 백색광이 나오게 하는 방법(예를 들면, 국제특허공개공보 WO 98/39805호를 참조)과 청색 LED위에 녹색, 적색을 섞어서 백색광이 나오게 하는 방법이 있다.
- [4] 백색 발광다이오드를 위한 해결책으로 특히 적녹청(RGB) 접근법, 다른 말로 하면 적색, 녹색, 청색 삼색의 혼합에 의한 접근 방법과 황청(OG)접근법, 즉, 황색과 녹색을 이용한 접근 방법 등이 이용될 수 있다. 적녹청(RGB) 접근법은 적색, 녹색, 청색의 LED들을 적절히 조합하여 백색광을 생성하는 방법이다. 이들 방법은 개별적으로 성능 및 제조방법이 최적화된 LED들을 사용하기 때문에 우수한 색 랜더링(Color rendering)을 얻을 수 있는 장점이 있는 반면에 구동조건의 조정이 난이하고, 여러 개의 LED들을 조합하여야 하기 때문에 제조가격이 매우 높다는 단점이 있다.
- [5] 이 같은 어려움을 극복하기 위한 방법으로서 LED에 형광체를 도포하여 형광체로부터 발광하는 2차 광원을 이용하는 방법으로 대표적인 방법이 일본국 소재 니찌아사에서 개발한 청색 LED에 오렌지색을 내는 YAG:Ce형광체를 도포하여 백색광을 얻는 방식이다(미합중국 특허 제6,069,440호). 이 같은 방식은 2차광을 이용하면서 발생하는 양자결손(quantum deficits) 및 재방사 효율에 기인한 효율이 감소하고, 색 랜더링이 용이하지 않다는 단점에도 불구하고 구동이 용이하고 가격이 현저히 저렴하다는 이점 때문에 널리 상용화되어 있다.

또한, 기존에 생산되고 있는 황색과 청색 LED를 이용한 백색 발광다이오드의 경우, 연색성 등의 문제로 조명용으로서의 한계가 있는 것이 사실이다. 이를 위해 가장 시급히 해결되어야 할 문제 중의 하나가 근자외선(380내지 430nm)영역과 가시광(450 내지 480nm)영역에서 에너지를 흡수하여 가시광 영역의 광자를 방출할 수 있는 형광체를 개발하는 것이다.

[6]

[7] 위의 조건에 가장 부합하는 형광체 중 하나인 사이알론계 형광체는 활성이온을 둘러싼 임자결정의 공유결합정도가 높아, 여기 및 발광 스펙트럼이 낮은 에너지(red-shift)쪽으로의 전이가 발생하여 고체발광소자의 제작에 크게 기여할 수 있다. 이 때 발광 스펙트럼은 사용된 활성제의 농도에 의존하기 때문에 색재현의 응용성이 뛰어나다. 사이알론 형광체는, 일반적으로 이하에 서술하는 바와 같은 고상반응법에 의하여 제조된다. 먼저, 질화규소(Si_3N_4), 질화알루미늄(AlN), 탄산칼슘(CaCO_3), 산화 유로퓸(europium)(Eu_2O_3)을 소정의 몰비로 혼합하여, 1기압(0.1MPa)이상의 질소 및 수소 분위기하에서 1700°C 이상의 온도에서 2시간이상 유지하여 핫 프레스(hot press)법에 의하여 소성(燒成)하여 제조한다. 최근에는 칼슘소스로서 질화칼슘(Ca_3N_2)을 사용하기도 한다. 이러한 고상법은 위에서 살펴본 바와 같이 고온에서 장시간 동안 반응시켜야하고 사용되는 원료들의 가격이 상당히 비싸다는 단점으로 인해 제조단가가 매우 높다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 상술한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 근자외선 스펙트럼(near UV spectrum)과 청색범위에서 방출되는 광원에 의해 여기 되어 가시광을 방출하는 사이알론 형광체를 제공하고 반응시간이 짧으며, 공정이 단순하고, 대량 생산시 고가의 투자비가 요구되는 고온 및 고압 열처리, 복수 가스의 사용 등의 문제점을 해결하여 경제적으로 우수하며, 휘도, 결정성 및 순도가 높은 사이알론계 형광체 분말을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[9] 본 발명은 전이금속 α 형 사이알론 형광체 및 제조방법을 제공한다.

[10] 먼저 본 발명은 하기 화학식1로 표시되는 분말형 전이금속 α 형 사이알론 형광체를 제공한다.

[11] [화학식1]

[12] $(\text{M}_{1-x}\text{R}_x)_{m/v}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$

[13] (상기 M은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 및 몰리브데늄(Mo)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로뮴(Eu), 가돌로늄(Gd),

터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 얼븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu)들로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 x는 0초과 1미만의 실수이며, 상기 m은 1 이상 3이하의 실수이고, 상기 n은 0초과 2이하의 실수이고, 상기 v는 2 또는 3이다.)

- [14] 상기 m과 n은 보다 바람직하게는 상기 m은 $1 \leq m \leq 3$ 의 실수이고, n은 $0 < n \leq 2$ 의 실수인 것이 알파형 사이알론(α -sialon)을 형성하기 용이하다. 상기 m은 사이알론의 구조에서 Si-N 결합이 Al-N결합으로 대체되는 정도를 나타내며, 상기 n은 Si-N결합이 Al-O결합으로 대체되는 정도를 표시하였기 때문에 m, n 모두는 0에서 12까지의 숫자를 취할 수 있지만, 바람직하게는 알파-사이알론을 형성하기 위하여, 상기 m은 $1 \leq m \leq 3$ 의 실수이고, n은 $0 \leq n \leq 2$ 의 실수인 것이 바람직하다. 상기 v는 금속원소인 M의 원자가 전자이며, 사용되는 전이금속에 따라 2 또는 3이 될 수 있다.
- [15] 상기 R은 사이알론 구조에서 M의 일부를 대체하는 구조를 가진다. 본 발명에 따른 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말은 높은 연색성의 백색광 발광다이오드 제조에 사용될 수 있다.
- [16] 또한 본 발명은 전이금속화합물, 희토류금속화합물, 규소원, 알루미늄원, 환원제, 및 반응활성제를 혼합한 혼합물을 자전연소합성 (SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)하여 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말을 제조하는 특징이 있다. 보다 구체적으로, 본 발명은 a) 전이금속화합물, 희토류금속화합물, 규소원, 알루미늄원, 환원제, 및 반응활성제를 혼합한 혼합물을 고압반응용기에 투입한 후, 질소분위기에서 상기 혼합물을 국부적으로 순간 가열점화시켜 자전 연소 합성(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis) 하는 단계; 및
- [17] b)상기 a)단계의 반응 생성물을 증류수로 수세한 후, 산성용액으로 위싱하는 단계;
- [18] 를 포함하여 제조되는 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법에 관한 것이다. 상기 a)단계에서 상기 혼합물은 자전연소반응을 하며 환원, 질화과정을 거치게 된다. 본 발명에 따른 제조방법은 별도의 열을 외부로부터 공급하지 않고, 자체의 합성반응열에 의해 상기 환원질화반응이 혼합물 전체로 전파되어 반응이 스스로 완료됨으로써, 생산효율이 우수하고 화학적 순도가 높은 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말이 제조되는 장점을 갖는다.
- [19] 본 발명은 상기 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말은 하기 화학식1로 표시되는 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법을 제공한다.
- [20] [화학식1]
- [21] $(M_{1-x}R_x)_{m/v}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$
- [22] (상기 M은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 및 몰리브데늄(Mo)로

이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 R은 란타넘(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로뮴(Eu), 가돌로늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 얼븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu)들로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 상기 x는 0초과 1미만의 실수이며, 상기 m과 n은 서로 독립적으로 0초과 12이하의 실수이고, 상기 v는 2 또는 3이다.)

- [23] 보다 바람직하게는 상기 m은 $1 \leq m \leq 3$ 의 실수이고, n은 $0 < n \leq 2$ 의 실수인 것을 특징으로 한다.
- [24] 상기 a)단계에서 전이금속화합물, 희토류금속화합물, 규소원, 알루미늄원, 환원제, 및 반응활성제의 혼합량은 상기 화학식1의 구조를 가지도록 칭량 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로 상기 a)에서 알루미늄원 3몰을 기준으로 상기 환원제는 1~20몰, 상기 반응활성제는 0.01~20몰을 칭량하여 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [25] 상기 a)에서 전이금속화합물은 Sc_2O_3 , TiO_2 , VO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , CrO_3 , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , ZnO , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , ScF_3 , ScCl_3 , ScBr_3 , TiF_3 , TiF_4 , TiCl_2 , TiCl_3 , VF_3 , VF_4 , CrF_2 , CrF_3 , CrCl_2 , CrCl_3 , MnF_2 , MnCl_2 , MnI_2 , FeF_2 , FeCl_2 , CoF_2 , CoF_3 , CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2 , NiF_2 , NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 , CuF_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , CuI , ZnF_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , ZrF_4 , ZrCl_2 , ZrCl_3 , ZrCl_4 , NbF_5 , NbCl_5 , NbBr_5 , MoF_6 , MoCl 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 좋으며, 상기 전이금속화합물은 상기 b)단계에서 자전연소반응을 통해 환원질화반응이 일어나며, 환원질화반응중 형성되는 사이알론 구조를 α 형구조로 형성시키는 역할을 한다.
- [26] 상기 a)에서 희토류금속화합물은 La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , La_3F , LaCl_3 , CeF_3 , CeCl_3 , PrF_3 , PrCl_3 , NdF_3 , NdCl_2 , NdCl_3 , SmF_2 , SmF_3 , SmCl_2 , SmCl_3 , EuF_2 , EuCl_2 , GdF_3 , GdCl_3 , TbF_3 , TbCl_3 , DyF_3 , DyCl_3 , HoF_3 , HoCl_3 , ErF_3 , ErCl_3 , TmF_3 , TmCl_3 , YbF_3 , YbCl_3 , LuF_3 , LuCl_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [27] 상기 희토류금속화합물은 본 발명에 따른 전이금속 α 형 사이알론계 형광체에 첨가되어 외부로부터 사이알론 형광체가 에너지를 받았을 때 여기되어 발광을 하는 역할을 하게 된다.
- [28] 상기 a)에서 규소원은 규소, 규산화물 또는 이들의 혼합물이며, 본 발명에 따른 전이금속 α 형 사이알론계 형광체의 형성시 규소를 제공하는 역할을 한다.
- [29] 상기 a)에서 상기 알루미늄원은 알루미늄분말(Al), 불화알루미늄(AlF_3), 염화알루미늄(AlCl_3) 또는 이들의 혼합물인 것이 좋다. 상기 알루미늄원은 본 발명에 따른 전이금속 α 형 사이알론계 형광체의 알루미늄을 제공하는 역할을 한다.
- [30] 상기 a)에서 환원제는 아지드화리튬(LiN_3), 아지드화나트륨(NaN_3), 아지드화칼륨(KN_3), 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다. 상기 환원제는

전이금속화합물과 희토류금속화합물을 환원시키고 알루미늄원 중 불화알루미늄과 염화알루미늄을 사용하였을 때 이를 환원시키는 역할을 한다. 자전연소반응 후 환원제는 LiF , LiCl , NaF , NaCl , KF , KCl 로 변환되며 상기 b)단계에서 워싱(washing)으로 인하여 제거 할 수 있다.

- [31] 상기 a)에서 반응활성제는 불화암모늄(NH_4F), 염화암모늄(NH_4Cl), 탄산암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), 탄산수암모늄(NH_4HCO_3) 또는 이들의 혼합물인 것이 좋다. 상기 반응활성제는 상기 자전연소합성시 수소, 이산화탄소, 암모니아가스로 분해되어 수소는 산화텅스텐의 환원반응을 촉진시키고, 암모니아는 질화반응을 활성화 한다. 반응이 종료된 후 반응활성제는 대부분 기체 상태로 휘발되고 불소와 염소는 반응도중 환원제의 금속(Li , Na , K)와 반응하여 LiF , LiCl , NaF , NaCl , KF , KCl 로 변환되며 상기 b)단계에서 워싱으로 인해 제거될 수 있다.
- [32] 상기 a)단계에서 상기 혼합물은 균일한 혼합 및 원료에 함유된 물질들의 입자크기를 조절하기 위해 불밀 또는 진동 밀등의 밀링이 수행될 수 있으며, 이때, 상기 밀링은 밀링 속도, 불/원료의 무게 비율, 불의 크기, 밀링 시간, 분위기등의 공정 변수들을 변화시켜 적정조건으로 수행된다.
- [33] 상기 a)단계에서는 전이금속화합물, 희토류금속화합물, 규소원, 알루미늄원, 환원제, 및 반응활성제를 혼합한 혼합물을 고압반응용기에 투입한 후, 질소분위기에서 상기 혼합물을 국부적으로 순간 가열점화시켜 상기 혼합물들을 환원 질화반응시키는 단계; 즉 자전 연소 합성하는 단계가 수행된다.
- [34] 자전연소합성법이란, 두 개 이상의 혼합 원료를 반응 가능한 온도로 가열하여 초기 합성반응을 유도하고, 국부적으로 발생한 초기 합성 반응에서 발생한 반응 생성열에 의해 그 합성 반응이 원료 전체로 스스로 전파되는 반응이 진행, 완료되는 방법으로서, 외부로부터 열을 가하지 않아도 반응이 지속되는 합성반응을 의미한다. 초기 반응을 일으키기 위해 외부로부터 열을 가하여 점화온도까지 도달하게 되면, 합성반응에 의해 시료는 반응 연소온도에까지 이르게 된다. 이후, 반응이 종료되면 반응열이 인접부위로 전달되어 온도가 하강하게 된다.
- [35] 자전고온 합성법은 높은 반응 온도와 빠른 반응 속도로 공정제어에 어려움이 있으나, 반응물의 성형밀도, 반응시 압력, 원료분말의 입도, 기타 첨가 물질등 공정 변수를 조절하여 요구되는 생성물을 얻을 수 있다.
- [36] 보다 구체적으로 상기 a)단계에서 혼합물은 자전 연소 합성 전에 0.001~1t의 성형 압력을 가하여 압축시킬 수 있다. 0.01t이하의 성형 압력을 가하게 되면 압력이 낮아서 성형체가 쉽게 깨질 수 있고, 1t 이상의 성형 압력을 가하게 되면 성형체가 잘 점화되지 않기 때문에 상기범위의 압력으로 성형되어 고압반응 용기에 적재되는 것이 바람직하며, 상기 고압반응 용기는 질소 기체로 용기 내부를 퍼징한 후, 1 내지 100 atm의 질소 기체 분위기, 바람직하게는 1 내지 50 atm의 질소 기체 분위기에서 상기 자전 연소 합성 반응이 수행된다.

- [37] 상기 혼합물을 국부적으로 순간 가열점화시켜 자전 연소반응을 트리거링(triggering)시키기 위해, 코일형태의 발열체에 전압을 인가하여 점화시킬 수 있다. 원료에서 발열체에 의해 국부적으로 점화된 부분은 반응에 의한 반응열을 발생하며, 반응 연소온도는 1000°C 이상으로 올라가게 된다. 이때, 가열된 부분에서 합성 고온 반응이 일어나게 되고, 반응에 의해 생성된 열은 인접한 다른 원료부분으로 전달되어 그곳의 온도를 점화 온도에 까지 이르게 한다. 반응이 종료된 부분은 더 이상 자체 반응열의 생성이 없고, 외부로부터도 열 공급이 없게 되어 자연스럽게 빠른 속도로 냉각됨으로써 별도의 냉각시간이 불필요하여 반응이 단시간에 완료되게 된다.
- [38] 상기 a)단계에서 자전연소합성에 의해 생성된 분말들은 서로 뭉쳐져 있는 상태이므로 이를 물리적으로 분쇄하는 단계가 수행될 수 있으며, 이는 통상의 볼밀, 롤밀등을 사용할 수 있다.
- [39] 상기 b)단계에서 수세, 위상과정을 통해 환원제, 반응활성제등 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 이외의 반응물은 제거할 수 있다.
- [40] 상기 수세는 증류수와 a)단계의 자전연소합성반응을 통해 생성된 생성물을 혼합, 교반한 후 여과 등을 이용한 고액분리를 통해 고상을 분리 회수하는 방식으로 수행되며, 이러한 수세 단계는 한회이상 반복되어 수행될 수 있다.
- [41] 위상 단계는 pH 1 내지 3의 산 용액과 상기 수세된 분말을 혼합, 교반한 후, 분말을 분리 회수하는 방식으로 수행되며, 수세 단계와 마찬가지로 한회이상 반복되어 수행될 수 있다. 상기 산 용액은 염산, 황산, 불산, 질산 또는 이들의 혼합산의 용액이다.
- [42] 상술한 본 발명의 자전연소합성법을 이용하여 전이금속 α 형 사이알론계 형광체를 제조방법에 의해 전이금속 α 형 사이알론계 형광체가 제조되며, 순도가 99%이상을 갖는 고순도의 전이금속 α 형 사이알론계 형광체가 제조되는 장점이 있다.

발명의 효과

- [43] 본 발명에 따라 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말은 300~500nm의 파장의 광을 발광 하는 LED인 발광 광원과 전이금속 α 형 사이알론을 주성분으로 하는 산질화물 형광체로 구성되는 조명기구가 제공될 수 있다.
- [44] 본 발명에 따라 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말은 전이금속과 활성제의 종류 및 농도에 따라 발광영역이 청색에서 적색에까지 분포하고 있으며 휘도가 알카리토류 사이알론보다 높은 휘도로 발광하며 화학적으로 안정하여 LED용 형광체로 매우 유용하게 활용할 수 있다.
- [45] 본 발명에 따른 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말 제조방법은 순도가 매우 높은(99%이상) 전이금속 α 형 사이알론 형광체를 제조하는 장점이 있으며, 기존의 제조 공정에 비해 공정이 단순하고, 생산성이 우수하여 제조 원가를 크게 절감할 수 있는 장점이 있다. 또한, 반응물의 일부만을 국부적으로 순간 가열,

점화시켜 그 반응 생성열로써 고온에서 저전 반응이 일어나게 되므로, 합성 반응 공정의 열적 효율성이 우수하고, 불순물이 기화되어, 높은 반응 수율의 고순도 제품을 얻을 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [46] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 주사전자현미경사진이며,
- [47] 도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 주사전자현미경사진이며,
- [48] 도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 주사전자현미경사진이며,
- [49] 도 4는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 주사전자현미경사진이며,
- [50] 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 X-선 회절분석 결과를 도시한 도면이다.
- [51] 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [52] 도 7는 본 발명의 실시예 2에서 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [53] 도 8은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [54] 도 9는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [55] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의거하여 좀 더 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 한정하지는 않는다.
- [56] [실시예1]
- [57] 산화아연(ZnO , 삼전화학, Z0352), 산화유로븀(Eu_2O_3 , Alfa Aesar, 1308-96-9), 실리콘(Si , 삼전화학, S2381), 불화알루미늄(AlF_3 , Junsei, 6578-4405), 아지드화나트륨(NaN_3 , 대정화금, 255S0074), 염화암모늄(NH_4Cl , 삼전화학, A0711) 분말을 0.925:0.325:9:3:9.5:0.5의 몰비로 칭량한 후, 혼합하여 혼합물을 제조하고, 지르코니아불을 상기 혼합물 무게의 1/2의 무게가 되도록 혼합물과 혼합 한 후, 불밀기로 24시간 동안 혼합하였다. 혼합물을 고순도 알루미늄이나 내화물 용기에 넣어 5Mpa로 가압하여 적층한 후, 반응기에 넣고, 질소 가스를 충전-진공 배출하는 퍼징과정을 3회 이상 반복한 후, 반응기 내부를 50 atm의 질소 가스로 충전 유지시켰다. 적층된 원료의 일부분을 열선을 이용하여 점화시켜 자전 반응이 일어나도록 하여 분말을 합성하였다.
- [58] 합성된 분말을 3회 수세한 후, pH 1의 HCl 수용액 100g과 혼합하여 2시간 동안

교반한 후, 분말을 분리 회수하여 워싱하였다. 이후, 회수된 분말을 100°C에서 2시간 동안 건조하여 전이금속 α 형 사이알론 분말을 제조하였다.

- [59] 상기의 공정에서 얻어진 α -사이알론계 분말에 대해서, X-ray 회절분석에 의한 화학조성의 분석과 전자현미경에 의한 입자형태 관찰을 평가했다.
- [60] 또한, 얻어진 α -사이알론계 분말의 형광 특성을 평가하기 위해서, 형광측정장치(JASCO사 제 FP-6500)를 이용하여, 검출 파장 550~595nm에 있어서의 여기스펙트럼과 여기파장 450nm에 있어서의 발광스펙트럼을 측정했다. 형광 특성은, 시판품의 YAG:Ce계 형광 재료(화성옵토닉스사 제 P46Y3)의 같은 여기파장에 의한 발광스펙트럼의 최고 발광 강도(564nm에 있어서의 피크강도)의 값을 100으로 했을 경우의 상대값으로, 표 1에 나타냈다.
- [61] [실시예2]
- [62] 산화망간(MnO, Alfa Aesar, 1344-43-0), 산화유로븀, 실리콘, 불화알루미늄, 아지드화나트륨, 염화암모늄 분말을 0.925:0.325:9:3:9.5:0.5의 몰비로 칭량하여 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 α 형 사이알론 분말을 제조하였다.
- [63] [실시예3]
- [64] 산화아연, 산화세륨(CeO₂, Alfa Aesar, 1306-38-3), 실리콘, 불화알루미늄, 아지드화나트륨, 염화암모늄 분말을 0.925:0.325:9:3:9.5:0.5의 몰비로 칭량하여 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 α 형 사이알론 분말을 제조하였다.
- [65] [실시예4]
- [66] 산화아연, 산화유로븀, 실리콘, 불화알루미늄, 아지드화나트륨, 불화암모늄 분말(NH₄F, 삼전화학, A0760)을 0.925:0.325:9:3:9.5:0.5의 몰비로 칭량하여 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 α 형 사이알론 분말을 제조하였다.
- [67] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 주사전자현미경사진이며, 도 2는 본 발명의 실시예 2에서 전이금속 α 형 사이알론 분말의 주사전자현미경사진이며, 도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 주사전자현미경사진이며, 도 4는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 주사전자현미경사진이다.
- [68] 도 1 내지 도 4에서 알 수 있듯이, 본 발명의 제조방법에 의해 1~10 μ m 크기의 전이금속 α 형 사이알론 분말 분말이 제조됨을 알 수 있다.
- [69] 또한, 도 1 내지 도 4에서 알 수 있듯이 합성된 분말이 입자간 뭉침이 적고 고른 형상 및 고른 크기를 가짐을 알 수 있다.
- [70] 도 5는 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 X-선회절 결과를 도식한 도면이다. 도 5에서 알 수 있듯이 다른 이상을 함유하지 않는 결정질의 순수한 전이금속 α 형 사이알론이 제조됨을 알 수 있다.

- [71] 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이며, 도 7는 본 발명의 실시예 2에서 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이며, 도 8은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이며, 도 9는 본 발명의 실시예 4에서 제조된 전이금속 α 형 사이알론 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [72] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [73] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.
- [74]
- [75]
- [76]
- [77]
- [78]

청구범위

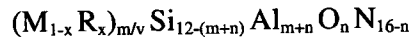
[청구항 1]

a) 전이금속화합물, 희토류금속화합물, 규소원, 알루미늄원, 환원제, 및 반응활성제를 혼합한 혼합물을 고압반응용기에 투입한 후, 질소분위기에서 상기 혼합물을 국부적으로 순간 가열점화시켜 자전 연소 합성(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis) 하는 단계; 및
b)상기 a)단계의 반응 생성물을 증류수로 수세한 후, 산성용액으로 워싱하는 단계;
를 포함하여 제조되는 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 2]

제 1항에 있어서,
상기 제조된 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말은 하기 화학식1로 표시되는 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[화학식1]



(상기 M은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 및 몰리브덴(Mo)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, 상기 R은 란타늄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로뮴(Eu), 가돌로늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 얼븀(Er), 툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu)들로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, 상기 x는 0초과 1미만의 실수이며, 상기 m은 $1 \leq m \leq 3$ 의 실수이고, n은 $0 \leq n \leq 2$ 의 실수이고, 상기 v는 2 또는 3이다.)

[청구항 3]

제1항에 있어서,
상기 a)에서 알루미늄원 3몰을 기준으로 상기 환원제는 1~20몰, 상기 반응활성제는 0.01~20몰을 칭량하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 전이금속 α 형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 4]

제1항에 있어서,
상기 a)에서 전이금속화합물은 Sc_2O_3 , TiO_2 , VO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , CrO_3 , MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , ZnO , ZrO_2 , Nb_2O_5 , MoO_3 , ScF_3 , $ScCl_3$, $ScBr_3$, TiF_3 , TiF_4 , $TiCl_2$, $TiCl_3$, VF_3 , VF_4 , CrF_2 , CrF_3 , $CrCl_2$, $CrCl_3$, MnF_2 , $MnCl_2$, MnI_2 , FeF_2 , $FeCl_2$, CoF_2 , CoF_3 , $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoI_2 , NiF_2 , $NiCl_2$, $NiBr_2$, NiI_2 , CuF_2 , $CuCl_2$, $CuBr_2$, CuI , ZnF_2 , $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , ZrF_4 , $ZrCl_2$, $ZrCl_3$,

ZrCl₄, NbF₅, NbCl₅, NbBr₅, MoF₆, MoCl 로 이루어진 군 으로부터 선택된 하나 이상인 전이금속 α형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 a)에서 희토류금속화합물은 La₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃, La₃F, LaCl₃, CeF₃, CeCl₃, PrF₃, PrCl₃, NdF₃, NdCl₂, NdCl₃, SmF₂, SmF₃, SmCl₂, SmCl₃, EuF₂, EuCl₂, GdF₃, GdCl₃, TbF₃, TbCl₃, DyF₃, DyCl₃, HoF₃, HoCl₃, ErF₃, ErCl₃, TmF₃, TmCl₃, YbF₃, YbCl₃, LuF₃, LuCl₃로 이루어진 군 으로부터 선택된 하나 이상인 전이금속 α형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 a)에서 규소원은 규소, 규산화물 또는 이들의 혼합물인 전이금속 α형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 a)에서 상기 알루미늄원은 알루미늄분말(Al), 불화알루미늄(AlF₃), 염화알루미늄(AlCl₃) 또는 이들의 혼합물인 전이금속 α형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 8]

제1항에 있어서,

상기 a)에서 환원제는 아지드화리튬(LiN₃), 아지드화나트륨(NaN₃), 아지드화 칼륨(KN₃), 또는 이들의 혼합물인 전이금속 α형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 9]

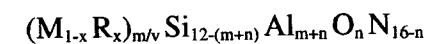
제1항에 있어서,

상기 a)에서 반응활성제는 불화암모늄(NH₄F), 염화암모늄(NH₄Cl), 탄산암모늄((NH₄)₂CO₃), 탄산수암모늄(NH₄HCO₃) 또는 이들의 혼합물인 전이금속 α형 사이알론계 형광체 분말의 제조방법.

[청구항 10]

하기 화학식1로 표시되는 분말형 전이금속 α형 사이알론 형광체.

[화학식1]



(상기 M은 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 크로뮴(Cr), 망간(Mn), 철(Fe),

코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 지르코늄(Zr),

니오븀(Nb), 및 몰리브덴(Mo)로 이루어진 군 으로부터 선택되는

1종 이상의 원소이고, 상기 R은 란타늄(La), 세륨(Ce),

프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm), 유로뮴(Eu),

가돌로늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 얼븀(Er),

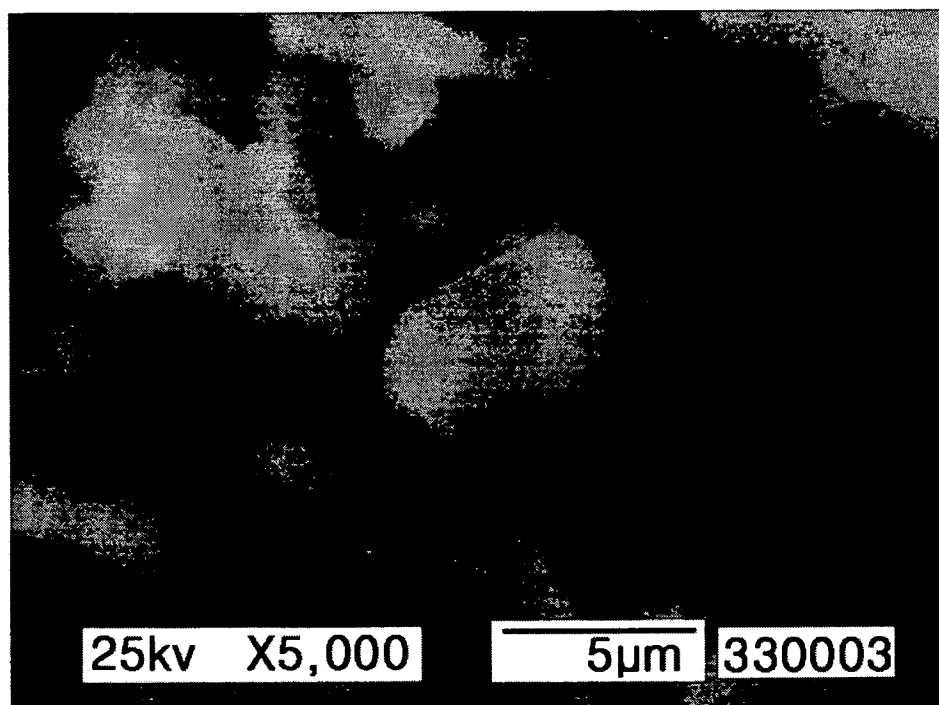
툴륨(Tm), 이터븀(Yb), 루테튬(Lu)들로 이루어지는 군 으로부터

선택되는 1종 이상의 원소이고, 상기 x는 0초과 1미만의 실수이며,

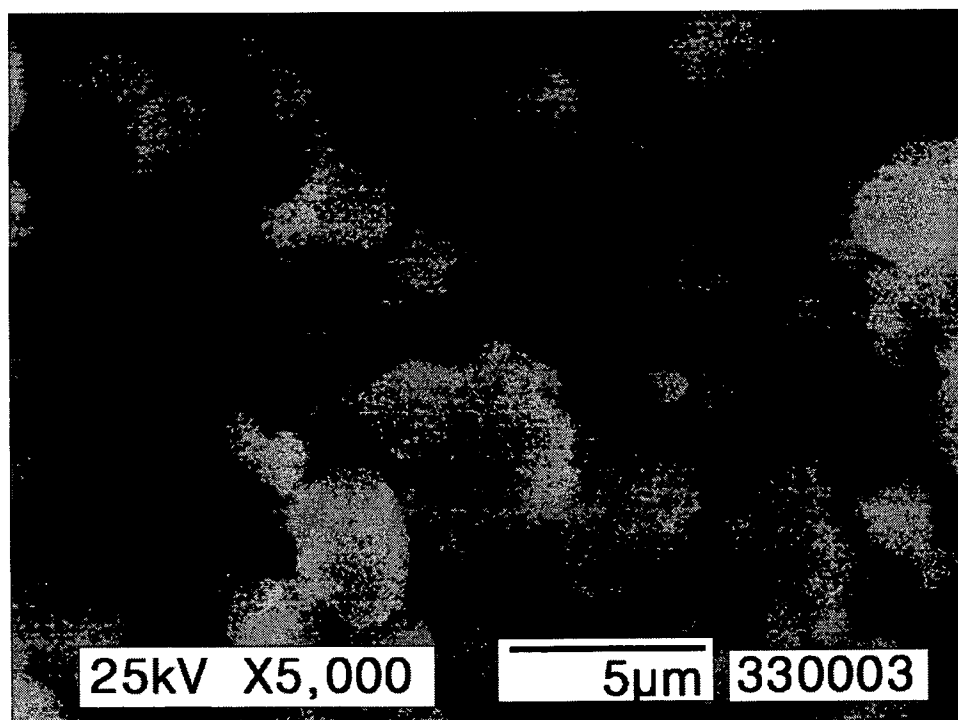
상기 m은 1≤m≤3의 실수이고, n은 0≤n≤2의 실수이고, 상기 v는 2

또는 3이다.)

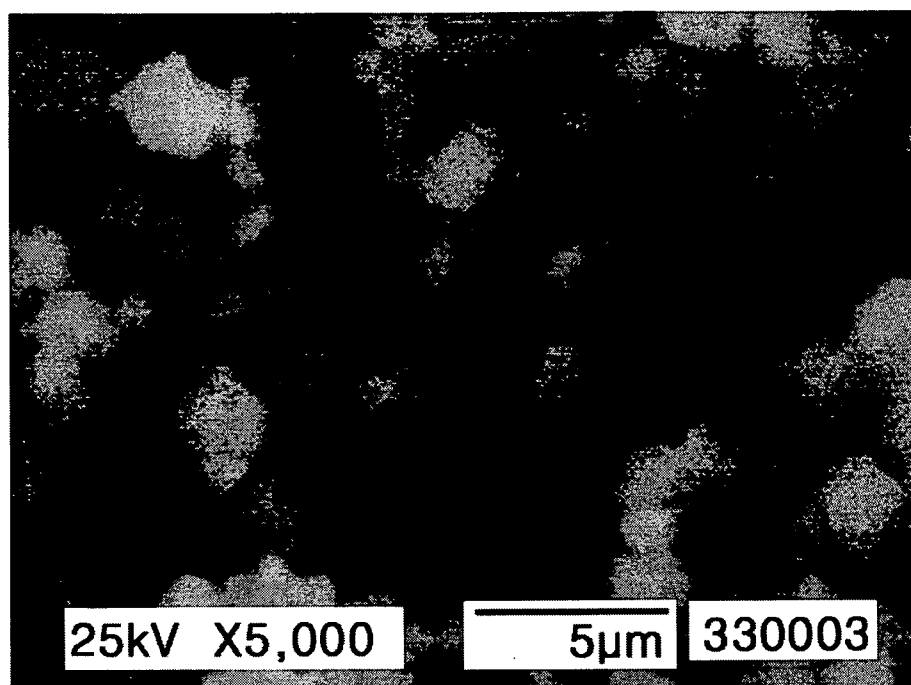
[Fig. 1]



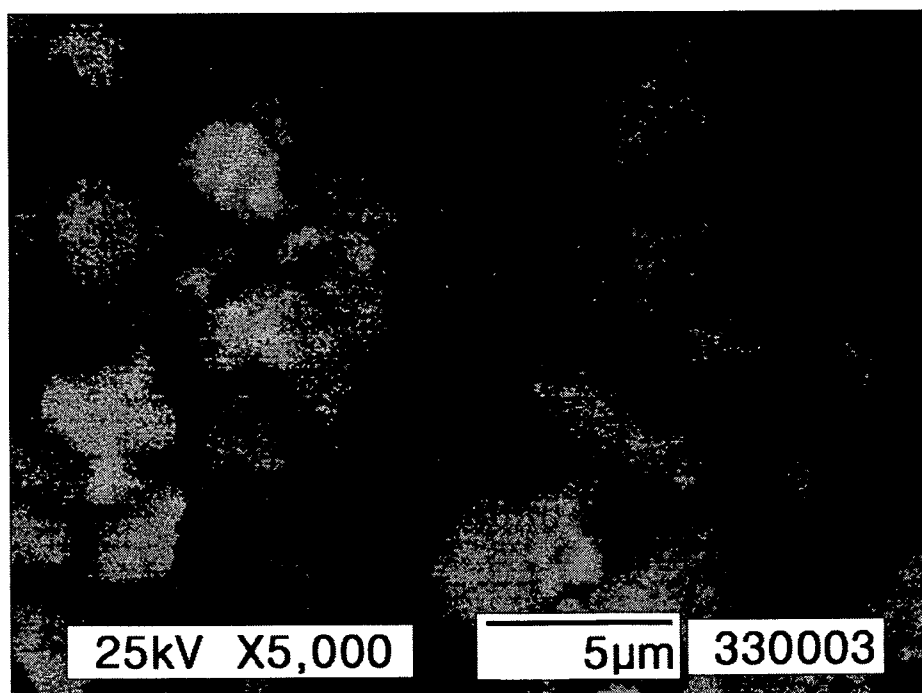
[Fig. 2]



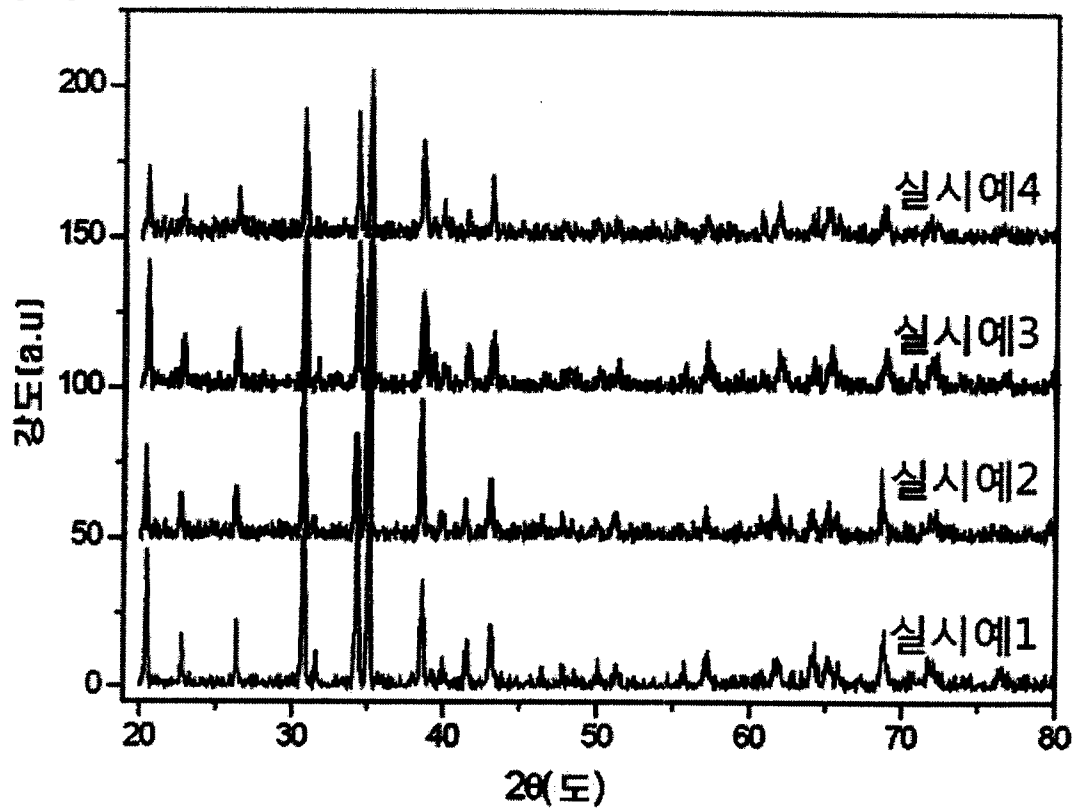
[Fig. 3]



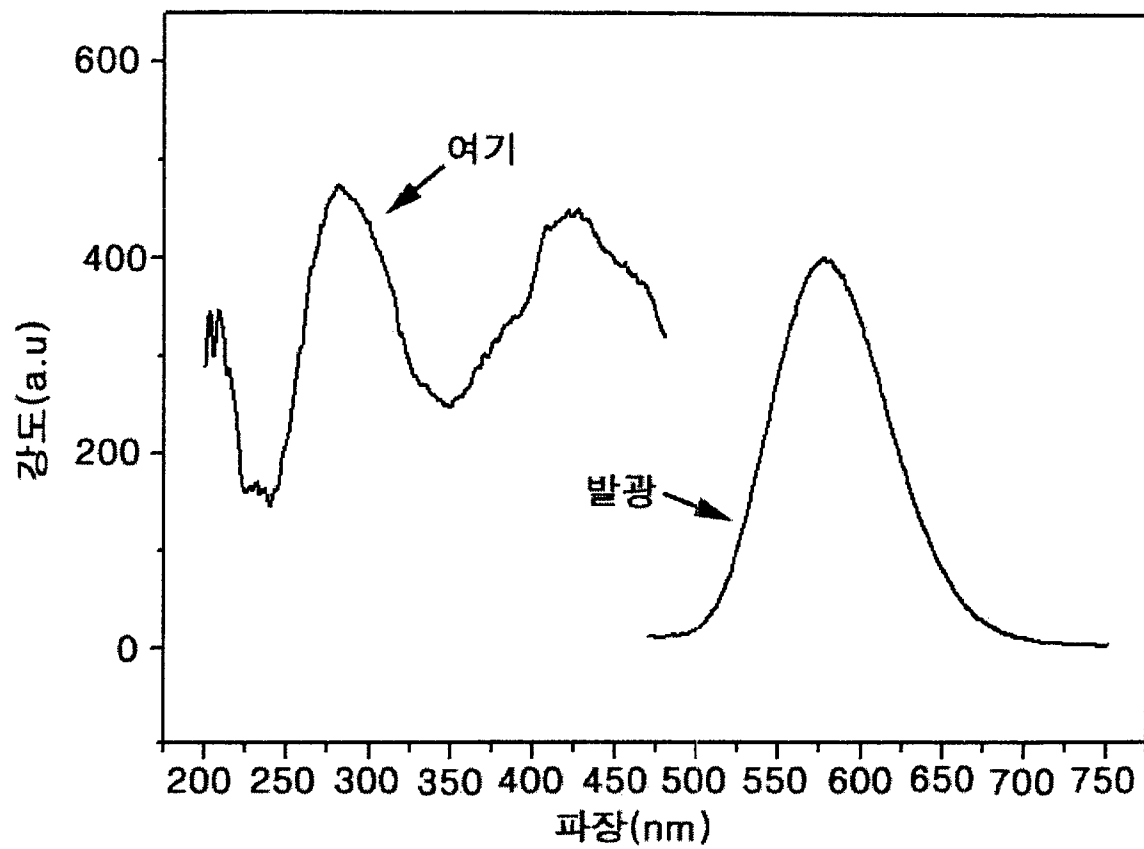
[Fig. 4]



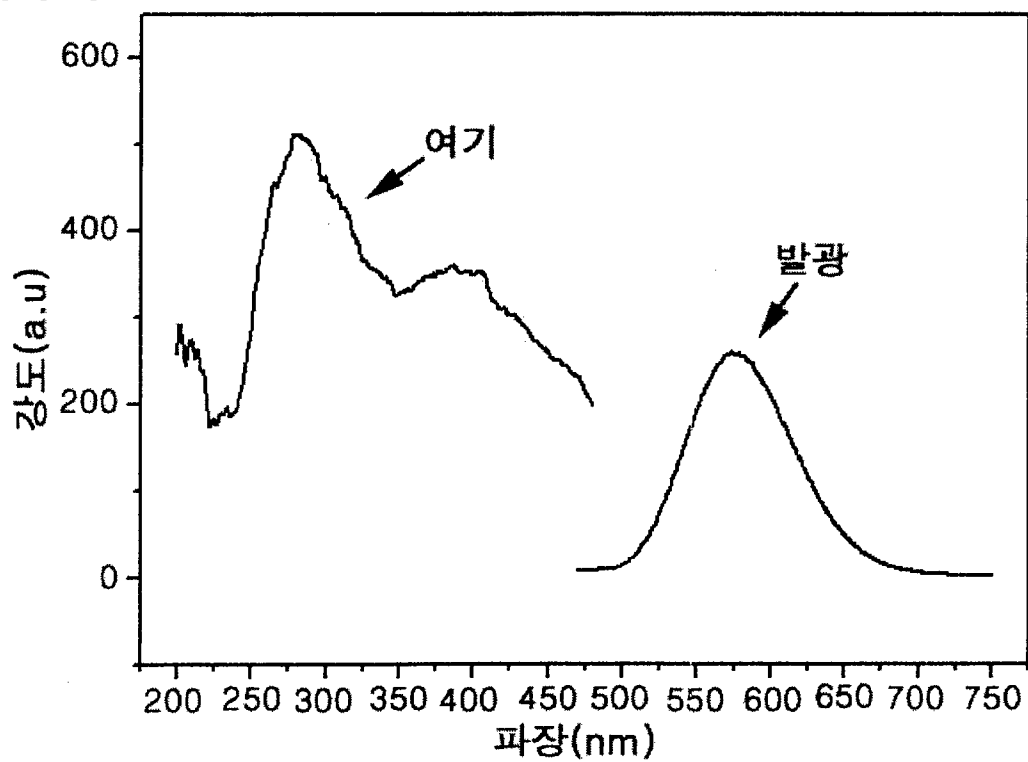
[Fig. 5]



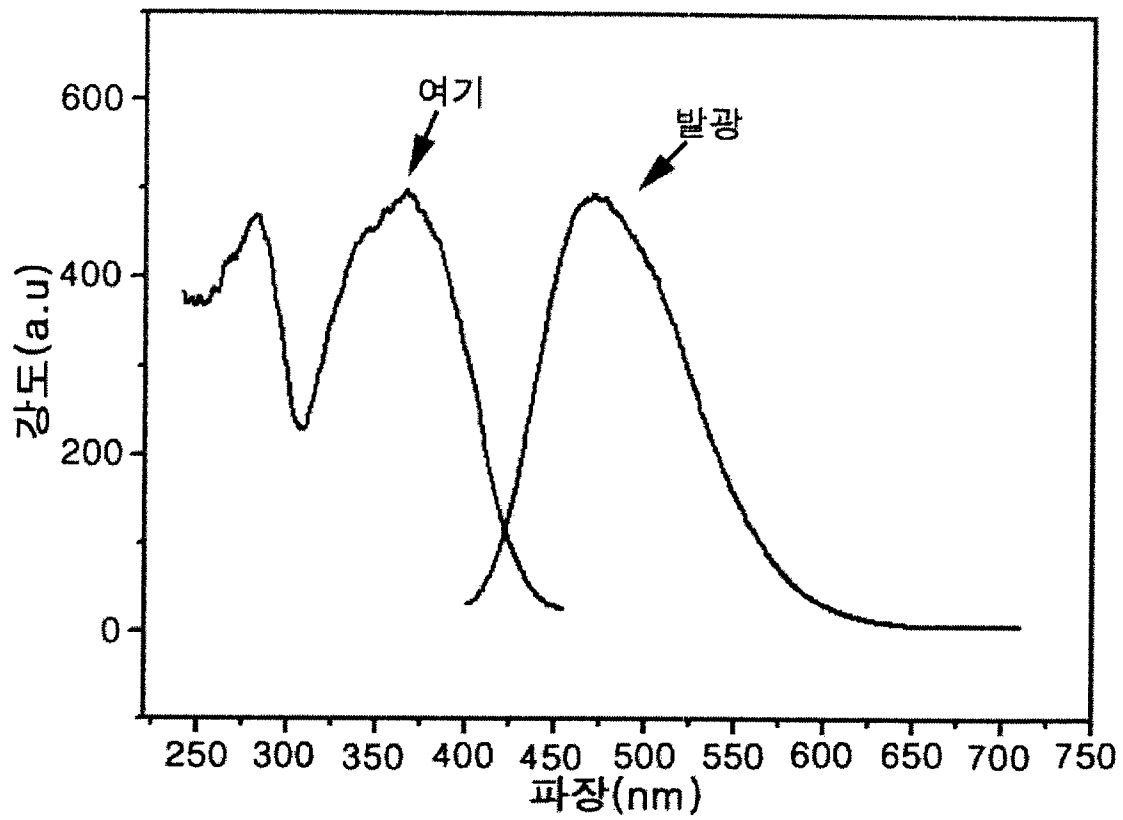
[Fig. 6]



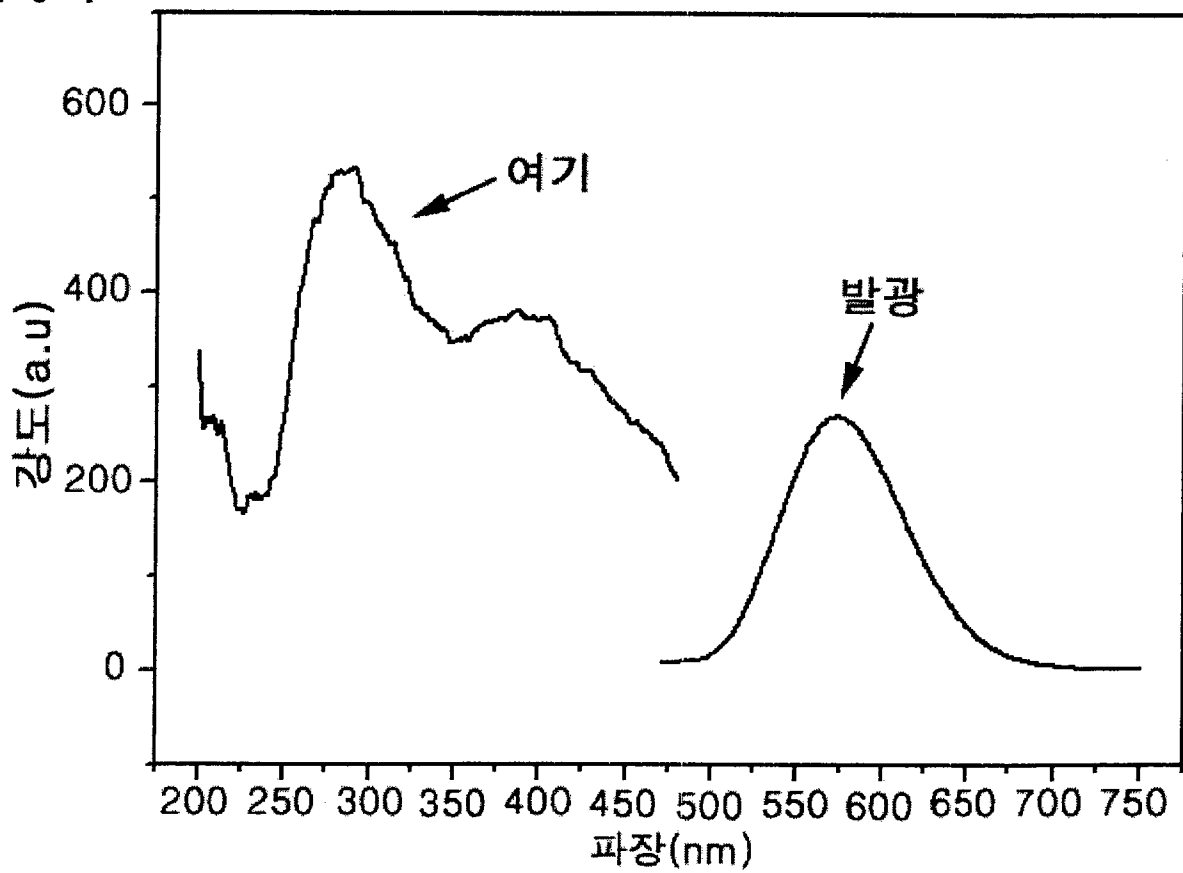
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/003906**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09K 11/80(2006.01)i, C09K 11/79(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 11/80; 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) & Keywords: alpha-SiAlON, self-propagating high-temperature synthesis, reducing agent, flux.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-332217 A (SHARP CORP. et al.) 27 December 2007	10
A	See abstract and the claims.	1-9
A	Applied physics letters, 84(26) 5404-5406 (2004) (Xie, R.-J. et al.) 28 June 2004 See abstract and page 5404, second column on left side.	1-10
A	J. Phys. Chem. B. 109 9490-9494 (2005) (Xie, R.-J. et al.) 19 May 2005 See abstract and experimental section.	1-10
A	J. Phys. Chem. B. 108 12027-12031 (2004) (Xie, R.-J. et al.) 12 August 2004 See abstract and experimental section.	1-10



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

05 JANUARY 2012 (05.01.2012)

Date of mailing of the international search report

06 JANUARY 2012 (06.01.2012)

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/KR2011/003906

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2007-332217 A	27.12.2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/80(2006.01)i, C09K 11/79(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/80; 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) & 키워드: alpha-SiAlON, self-propagating high-temperature synthesis, reducing agent, flux.		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	JP 2007-332217 A (SHARP CORP. 외 1) 2007.12.27 요약 및 청구범위 참조.	10 1-9
A	Applied physics letters, 84(26) 5404-5406 (2004) (Xie, R.-J. et al.) 2004.06.28 요약 및 페이지 5404, 왼쪽 두번째 컬럼 참조.	1-10
A	J. Phys. Chem. B. 109 9490-9494 (2005) (Xie, R.-J. et al.) 2005.05.19 요약 및 Experimental Section 참조.	1-10
A	J. Phys. Chem. B. 108 12027-12031 (2004) (Xie, R.-J. et al.) 2004.08.12 요약 및 Experimental Section 참조.	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 01월 05일 (05.01.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 01월 06일 (06.01.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 이옥주 전화번호 82-42-481-8450 

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2007-332217 A

2007. 12. 27

없음