(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015 년 12 월 17 일 (17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2015/190688 A1

(51) 국제특허분류:
C09K 11/79 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/78 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2015/003798

(22) 국제출원일: 2015 년 4 월 15 일 (15.04.2015)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2014-0071115 2014 년 6 월 11 일 (11.06.2014) KR

(71) 출원인: **주식회사 효성 (HYOSUNG CORPORATION)** [KR/KR]; 121-020 서울시 마포구 마포대로 119, Seoul (KR).

(72) 발명자: **이성훈 (LEE, Sung Hoon)**; 447-731 경기도 오산시 발안로 1353-8, 103-402, Gyeonggi-do (KR). **이상준 (LEE, Sang Jun)**; 430-829 경기도 안산시 상록구 이호로 1 길 15-1, Gyeonggi-do (KR). **김영식 (KIM, Young Sic)**; 134-769 서울시 강동구 천호대로 1055, 105-502, Seoul (KR). **류정곤 (RYU, Jeong Gon)**; 445-793 경기도 화성시 동탄숲속로 96, 849-302, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **조철현 (CHO, Chul Hyun)**; 135-748 서울시 강남구 테헤란로 123, 1301 우리특허법률사무소, Seoul (KR).

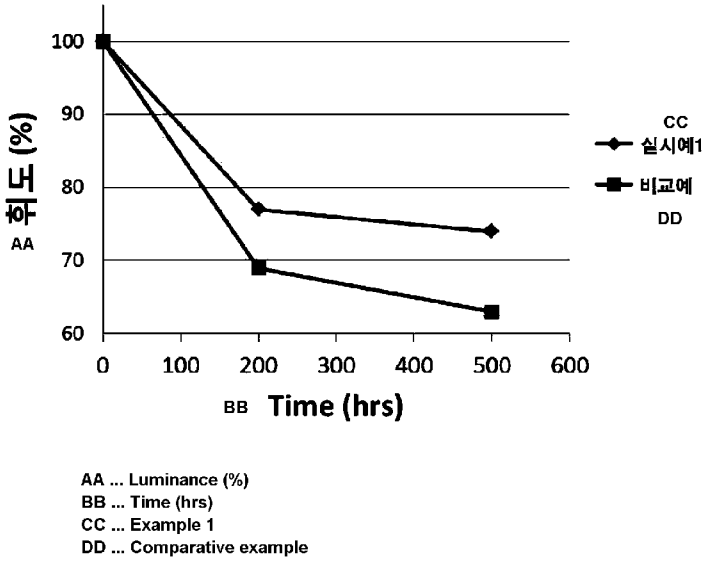
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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**: OXYNITRIDE PHOSPHOR WITH IMPROVED RELIABILITY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND WHITE LIGHT EMITTING ELEMENT COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 신뢰성이 개선된 산질화물 형광체, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 백색 발광 소자



AA ... Luminance (%)
BB ... Time (hrs)
CC ... Example 1
DD ... Comparative example

(57) **Abstract**: The present invention relates to an oxynitride phosphor with improved reliability, a method for preparing the same, and a white light emitting element comprising the same and, more specifically, to a blue-green oxynitride phosphor represented by chemical formula 1 below and characterized in that a coating of an inorganic or organic material is coated on a surface of the phosphor. The oxynitride phosphor of the present invention is close to a reference light, and exhibits deterioration characteristics, which are so improved as to be commercialized, that is, improved refractive index, thermal conductivity, and damp-proofing property, and high light emission efficiency, in the implementation of a white light source using UV and blue LED as excitation sources. [Chemical formula 1] $[M_{1-x},Eu_x]_aSi_b$-$C_cO_dN_e$ wherein, M is at least one metal selected from Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc, or Ga; and $x \leq 1$, $1.0 \leq a < 1.2$, $2.0 < b \leq 2.2$, $0 < c \leq 0.5$, $2.0 < d \leq 2.2$, and $2.0 < e \leq 2.2$.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2015/190688 A1

본 발명은, 신뢰성이 개선된 산질화물 형광체, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 백색 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세히는, 하기 화학식 1 로 표현되는 청녹색 산질화물 형광체이고, 상기 형광체 표면에 무기물 또는 유기물의 코팅물이 코팅된 것을 특징으로 한다. 본 발명의 산질화물 형광체는, UV 및 청색 LED 를 여기원으로 한 백색 광원 구현에 있어서, 기준광에 가까울뿐 아니라, 개선된 상업화하기에 적합한 정도로 개선된 열화 특성 즉, 굴절율, 열전도률, 방습성, 및 높은 발광 효율을 나타낸다. [화학식 1] $[M_{1-x},Eu_x]_aSi_bC_cO_dN_e$ 여기서, M 은 Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc 또는 Ga 에서 선택되는 1 종 이상의 금속이고, $x\leq1$, $1.0\leq a<1.2$, $2.0.<b\leq2.2$, $0<c\leq0.5$, $2.0<d\leq2.2$, $2.0<e\leq2.2$ 이다.

명세서

발명의 명칭: 신뢰성이 개선된 산질화물 형광체, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 백색 발광 소자

기술분야

[1] 본 발명은, 신뢰성이 개선된 산질화물 형광체, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 백색 발광 소자에 관한 것이다.

배경기술

[2] 상기 백색 발광 소자를 구현하는 방법은, UV LED 광원을 이용하고 빛의 삼원색인 삼원색 형광체를 여기시켜 백색을 구현하는 방식, 청색 LED를 광원으로 사용하여 적색 및 녹색 형광체를 여기시켜 백색을 구현하는 방식, 또는 청색 LED를 광원으로 사용하여 황색 형광체를 여기시켜 백색을 구현하는 방식으로 구분된다. 상기 세 가지 방법 중에서 청색 LED를 광원으로 사용하는 황색 및 녹색 형광체를 여기시킴으로서 백색을 구현하는 방식이 있다. 근래에는 황색, 녹색 그리고 적색 형광체를 사용하여 부족한 적색영역을 발광시킴으로써 높은 연색지수를 구현하는 방식을 사용한다. 하지만, 청색 LED와 녹색 형광체 사이의 발광이 없어 조명광원으로써 기준광원(태양광)에 대한 지수, CRI (Commission International de IEdairage Index) 값이 낮게 나타나는 단점이 있다.

[3] 따라서, 기준광원에 가까운 조명으로 구현하기 위해 청색 LED를 광원으로 사용하여 발광최대치480~520 nm까지 발광하며, 반치폭이 30~40 nm 정도 좁은 발광 스펙트럼을 가지는 형광체가 요구 되어 상기 문제를 해결하기 위한 후보 형광체로 일부 산질화물 형광체가 개발되었다. 높은 CRI값을 갖도록 하는 상기 형광체 산질화물 형광체($MSi_2O_2N_2$,M=Ba,Sr,Ca)는 이제까지 공지된 산질화물 형광체의 제조 방법은 고온 및 고압의 공정 조건으로 제조하며, 고온 및 고압에서 견딜 수 있게 고안된 특별한 장치를 요구한다. 하지만 상기 형광체 산질화물 형광체는 구조적인 취약한 단점을 가지고 있어서 신뢰성 저하에 주요 요인이 되는 열 퇴화로 조명 광원으로써의 큰 영향을 미쳐 발광효율을 저하시키는 단점이 있다. 특히, 고출력 청색 LED를 사용할 경우, 고열로 인한 형광체의 광 특성이 저하되어 고연색 조명을 재현하는데 많은 어려움이 있다. 또한 수분흡착력이 높아, 시료의 보관에 어려움이 따르고, 열 퇴화와 더불어 형광체의 신뢰성 저하의 또 다른 요인을 초래하고 있다고 알려져 있다.

[4] 따라서 고연색 조명 발광 장치 및 디스플레이 소자에 신뢰성이 개선된 산질화물 형광체의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 본 발명의 목적은, 상술한 종래기술의 문제점을 해결하고, 신뢰성이 높은 청녹색 형광체를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[6] 본 발명은 상술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서,

[7] 하기 화학식 1로 표현되는 청녹색 산질화물 형광체를 제공한다.

[8] [화학식 1]

[9] $[M_{1-x},Eu_x]_aSi_bC_cO_dN_e$

[10] 여기서, M은 Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc 또는 Ga에서 선택되는 1종 이상의 금속이고, $x\leq1$, $1.0\leq a<1.2$, $2.0<b\leq2.2$, $0<c\leq0.5$, $2.0<d\leq2.2$, $2.0<e\leq2.2$ 이다.

[11] 또한 본 발명에 있어서, 상기 형광체 표면에 무기물 또는 유기물의 코팅물이 코팅된 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체를 제공한다.

[12] 또한 본 발명에 있어서, 상기 무기물은, Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc, Si, Ce, La, 및 Ag로부터 선택되어지는 1종 이상의 산화물인 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체를 제공한다.

[13] 또한 본 발명에 있어서, 상기 유기물은, $C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{36}O_2$, 및 $C_{16}H_{32}O_2$ 에서 선택되어지는 1종 이상의 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체를 제공한다.

[14] 또한 본 발명에 있어서, 상기 형광체는 12±5 ㎛의 크기를 가지고, 상기 코팅물은 20 내지 1000 ㎚의 두께를 가진 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체를 제공한다.

[15] 또한 본 발명에 있어서, 상기 코팅물의 함량은, 상기 산질화물 형광체 전체 중량 대비, 1 내지 20 중량% 범위 이내인 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체를 제공한다.

[16] 또한 본 발명에 있어서, 480 내지 520 ㎚ 범위 이내에서 발광하는 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체를 제공한다.

[17] 또한, 또한 본 발명의 화학식 1로 표현되는 청녹색 산질화물 형광체에 분말 및 졸 형태의 무기물 또는 유기물의 코팅액을 혼합하는 단계, 상기 혼합액의 pH가 4 내지 9가 되도록 조절하는 단계, pH 조절된 혼합액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하여 산질화물 형광체 표면에 코팅된 무기물 또는 유기물을 형성하는 단계, 및 교반된 혼합물을 여과하는 단계를 순차적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 청구항 2의 형광체의 제조방법을 제공한다.

[18] 또한, 본 발명의 청녹색 산질화물 형광체, 및 청색 LED 또는 UV LED 여기원을 포함하는 백색 발광 장치를 제공한다.

발명의 효과

[19] 본 발명의 산질화물 형광체는, UV 및 청색 LED를 여기원으로 한 백색 광원 구현에 있어서, 기준광에 가까울뿐 아니라, 상업화하기에 적합한 정도로 개선된 열화 특성 즉, 굴절율, 열전도률, 방습성, 및 높은 발광 효율을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[20] 도 1은, 본 발명의 산질화물 형광체($(Ba_{0.98},Eu_{0.02})Si_2C_cO_{2-c}N_2$(여기서, $0<c\leq0.5$))의

PL 스펙트럼이다(X축은 ㎚ 단위이다).

[21] 도 2는, 본 발명 실시예 1 및 비교예의 시간에 따른 휘도 저하율을 측정한 결과이다(측정조건: 120 mA, 60 ℃, 습도 90%).

[22] 도 3은, 본 발명 실시예 1 및 비교예의 시간에 따른 휘도 저하율을 측정한 결과이다(120 mA, 85 ℃).

[23] 도 4는, 본 발명 실시예 1의 무기물 코팅된 형광체의 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

[24] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[25] 본 발명의 일측면은, 하기 화학식 1로 표현되는 청녹색 산질화물 형광체이다.

[26] [화학식 1]

[27] $[M_{1-x},Eu_x]_aSi_bC_cO_dN_e$

[28] 여기서, M은 Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc 또는 Ga에서 선택되는 1종 이상의 금속이고, $x\leq1$, $1.0\leq a<1.2$, $2.0<b\leq2.2$, $0<c\leq0.5$, $2.0<d\leq2.2$, $2.0<e\leq2.2$ 이다.

[29] 특히, 본 발명의 형광체는, 형광체 표면에 무기물, 유기물, 또는 유·무기 다층의 코팅물이 코팅된 것일 수 있다. 형광체 표면에 무기물 또는 유기물의 코팅물을 코팅함으로써, 형광체 자체의 조성을 변동시키지 않아도, 굴절율, 열전도율, 방습성 등을 증가시켜 형광체의 신뢰성을 높일 수 있다.

[30] 상기 무기물은, Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc, Si, Ce, La, 및 Ag로부터 선택되어지는 1종 이상의 산화물인 것을 사용할 수 있고, 상기 유기물은, $C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{36}O_2$, 및 $C_{16}H_{32}O_2$ 에서 선택되어지는 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.

[31] 코팅물의 두께는, 형광체 12±5 ㎛의 크기를 가진 형광체에, 코팅물은 20 내지 1000 ㎚의 두께 또는 크기를 가지는 것이 바람직하다.

[32] 상기 코팅물의 함량은, 상기 산질화물 형광체 전체 중량 대비, 1 내지 20 중량% 범위 이내인 것이 바람직하다.

[33] 본 발명의 청녹색 산질화물 형광체는, 청녹색(480 내지 520 ㎚ 범위) 발광하는 것을 특징으로 하는 바, 백색 발광원 제조에 있어서, 종래의 녹색 형광체와 달리, 연색성 지수가 높은 백색 광 제조에 사용될 수 있다는 이점이 있다.

[34] 본 발명의 다른 측면은,

[35] 청구항 1의 화학식 1로 표현되는 청녹색 산질화물 형광체에 분말 및 졸 형태의 무기물 또는 유기물의 코팅액을 혼합하는 단계;

[36] 상기 혼합액의 pH가 4 내지 9가 되도록 조절하는 단계;

[37] pH 조절된 혼합액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하여 산질화물 형광체 표면에 코팅된 무기물 또는 유기물을 형성하는 단계; 및

[38] 교반된 혼합물을 여과하는 단계를 순차적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 본 발명의 청녹색 산질화물 형광체의 제조방법이다.

[39] 본 발명의 또 다른 측면은,

[40] 연색성 지수가 매우 높은 백색 발광 소자이다.

[41] 본 발명의 백색 발광 소자는 상기 본 발명의 청녹색 산질화물 형광체를 포함하는 것에 특징이 있고, 그 함량에 특별한 제한은 없고, 종래의 다른 형광체과 적절히 조합될 수도 있다.

[42] 본 발명의 청녹색 산질화물 형광체는, 청색 LED 또는 UV LED을 여기원으로 하여, 청녹색(480 내지 520 ㎚ 범위) 발광할 수 있는 바, 당해 기술분야 통상의 지식을 가진 자는 필요에 따라, 여기원으로서 청색 LED 또는 UV LED를 적절히 선택하고, 이에 맞춰, 적절한 형광체를 추가 조합하여, 연색성이 높은 백색 광을 만들 수 있을 것이다.

[43] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 들어 보다 더 상세히 설명하도록 한다. 이하의 실시예는 발명의 상세한 설명을 위한 것일 뿐이며, 이에 의해 권리범위를 제한하려는 의도가 아님을 분명히 한다.

[44] **실시예**

[45] 실시예 1 -건식

[46] $BaCO_3$ 분말 0.65 중량부%, SiO_2 분말 0.01 중량부%, Si_3N_4 분말 O.24 중량부%, Eu_2O_3 분말 0.012 중량부%를 혼합하였다.

[47] 또한 $Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$를 0.1 중량부% 혼합하였다.(건식) 이때 코팅용 분말의 크기는 100 내지 1000 nm를 사용하였다.

[48] 혼합이 완료된 원료를 알루미나 도가니에 넣고, 질소 가스 분위기 중에서 1400~1600 ℃ 온도 및 질소(N_2) 가스, 압력 1 bar 분위기에서 약 3 시간 이상 소성하여, 최종적으로 형광체 화합물을 제조하였다.

[49] 최종적으로 제조된 형광체 화합물의 조성은, $(Ba_{0.98},Eu_{0.02})Si_2C_cO_{2-c}N_2$(여기서, $0<c\leq0.5$)와 같았으며, 형광체 표면에는 Y_2O_3가 100~800 nm 분말 크기 형태로 코팅되었다.

[50] 실시예 2 - 습식

[51] $BaCO_3$ 분말 0.65 중량부%, SiO_2 분말 0.01 중량부%, Si_3N_4 분말 O.24 중량부%, Eu_2O_3 분말 0.012 중량부%를 혼합하였다.

[52] 혼합이 완료된 원료를 알루미나 도가니에 넣고, 질소 가스 분위기 중에서 1400~1600 ℃ 온도 및 질소(N_2) 가스, 압력 1 bar 분위기에서 약 3 시간 이상 소성하여, 최종적으로 형광체 화합물을 제조하였다. 최종적으로 제조된 형광체 화합물의 조성은, $(Ba_{0.98},Eu_{0.02})Si_2C_cO_{2-c}N_2$(여기서, $0<c\leq0.5$)와 같았다.

[53] 제조된 형광체와 형광체 10 중량부%의 $C_{18}H_{34}O_2$를 에탄올에 투입후 혼합액의 pH가 7이 되도록 조절하여 0.5 ~ 4 시간 정도 교반 시킨후 건조한다.

[54] 이후, 제조된 형광체와 형광체 10 중량부%의 $C_{18}H_{34}O_2$ 를 적절한 용매에 투입 후 혼합액 pH가 7이 되도록 조절하여 0.5 ~ 4 시간 정도 교반 시킨후 건조하여 형광체 표면을 코팅하였다.

[55] 형광체 표면에는 유기물층이 300 nm두께로 코팅되었다.

[56] 실시예 3 - 습식

[57] $BaCO_3$ 분말 0.65 중량부, SiO_2 분말 0.01 중량부, Si_3N_4 분말 O.24 중량부, Eu_2O_3

분말 0.012 중량부를 혼합하였다.

[58] 혼합이 완료된 원료를 알루미나 도가니에 넣고, 질소 가스 분위기 중에서 1400~1600 ℃ 온도 및 질소(N_2) 가스, 압력 1bar 분위기에서 약 3시간 이상 소성하여, 최종적으로 형광체 화합물을 제조하였다. 최종적으로 제조된 형광체 화합물의 조성은, $(Ba_{0.98},Eu_{0.02})Si_2C_cO_{2-c}N_2$(여기서, $0<c\leq0.5$)와 같았다.

[59] 이후, 제조된 형광체와 형광체 중량부 10 중량%의 Y_2O_3를 적절한 용매에 투입후 1 ~ 4시간 정도 교반 시킨 후 건조하였다. 이때 Y_2O_3의 입경크기는 형광체(≒1000 nm)보다 작아야 하며, 100 nm이상의 크기가 가장 적당하다.

[60] 최종적으로 제조된 형광체 표면을 코팅하였다.

[61] 형광체 표면에는 Y_2O_3가 100~500 nm로 코팅되었다.

[62] 실시예 4 - 습식

[63] $BaCO_3$ 분말 0.65 중량부, SiO_2 분말 0.01 중량부, Si_3N_4 분말 O.24 중량부, Eu_2O_3 분말 0.012 중량부를 혼합하였다.

[64] 혼합이 완료된 원료를 알루미나 도가니에 넣고, 질소 가스 분위기 중에서 1400~1600 ℃ 온도 및 질소(N_2) 가스, 압력 1 bar 분위기에서 약 3 시간 이상 소성하여, 최종적으로 형광체 화합물을 제조하였다. 최종적으로 제조된 형광체 화합물의 조성은, $(Ba_{0.98},Eu_{0.02})Si_2C_cO_{2-c}N_2$(여기서, $0<c\leq0.5$)와 같았다.

[65] 이후, 제조된 형광체와 형광체 중량부 10 wt%의 Y_2O_3를 용매에 투입후 1 ~ 4시간 정도 교반 시킨후 건조한다. 이때 Y_2O_3의 입경크기는 형광체(≒1000 nm)보다 작아야하며, 100 nm이상의 크기가 가장 적당하다.

[66] 코팅된 형광체의 중량부 10 wt%의 $C_{18}H_{34}O_2$를 용매에 투입 후 혼합액의 pH가 7이 되도록 조절하여 0.5 ~ 4 시간 정도 교반 시킨 후 건조한다. 최종적으로 제조된 형광체 표면에는 무기물층과 유기물층이 다층 코팅되었다.

[67] **비교예**

[68] $BaCO_3$ 분말 0.65 중량부, SiO_2 분말 0.01 중량부, Si_3N_4 분말 O.24 중량부, Eu_2O_3 분말 0.012 중량부를 혼합하였다.

[69] 혼합이 완료된 원료를 알루미나 도가니에 넣고, 질소 가스 분위기 중에서 1400~1600 ℃ 온도 및 질소(N_2) 가스, 압력 1 bar 분위기에서 약 3 시간 이상 소성하여, 최종적으로 형광체 화합물을 제조하였다.

[70] 최종적으로 제조된 형광체 화합물의 조성은, $(Ba_{0.98},Eu_{0.02})Si_2C_cO_{2-c}N_2$(여기서, $0<c\leq0.5$)와 같았다.

[71] **실험예 - 신뢰성 테스트**

[72] 실시예 1 및 비교예에 대해서, 측정조건을 달리하여, 2회에 걸쳐 신뢰성 테스트(시간에 따른 휘도 저하율 측정)를 하였다.

[73] 120 ㎃, 60 ℃, 습도 90 % 조건 하에서, 결과는 도 2와 같았고, 120 ㎃, 85 ℃ 조건 하에서, 결과는 도 3과 같았다.

[74] 도 2 및 도 3에서 확인할 수 있듯이, Y_2O_3 코팅된 형광체가, 같은 형광체 조성을 가졌음에 불구하고, 그렇지 않은 경우에 비해, 보다 높은 신뢰성을 나타냄을

확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표현되는 청녹색 산질화물 형광체.

[화학식 1]

$[M_{1-x},Eu_x]_aSi_bC_cO_dN_e$

여기서, M은 Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc 또는 Ga에서 선택되는 1종 이상의 금속이고, $x\leq1$, $1.0\leq a<1.2$, $2.0.<b\leq2.2$, $0<c\leq0.5$, $2.0<d\leq2.2$, $2.0<e\leq2.2$ 이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 형광체 표면에 무기물 또는 유기물의 코팅물이 코팅된 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체.

[청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 무기물은, Ba, Sr, Ca, B, Y, Lu, La, Al, Mg, Sc, Si, Ce, La, 및 Ag로부터 선택되어지는 1종 이상의 산화물인 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체.

[청구항 4] 청구항 2에 있어서, 상기 유기물은, $C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{36}O_2$, 및 $C_{16}H_{32}O_2$ 에서 선택되어지는 1 종 이상의 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체.

[청구항 5] 청구항 2에 있어서, 상기 형광체는 12±5 ㎛의 크기를 가지고, 상기 코팅물은 20 내지 1000 ㎚의 두께를 가진 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체.

[청구항 6] 청구항 2에 있어서, 상기 코팅물의 함량은, 상기 산질화물 형광체 전체 중량 대비, 1 내지 20 중량% 범위 이내인 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체.

[청구항 7] 청구항 1 내지 6 중 어느 한 청구항에 있어서, 480 내지 520 ㎚ 범위 이내에서 발광하는 것을 특징으로 하는 청녹색 산질화물 형광체.

[청구항 8] 청구항 1의 화학식 1로 표현되는 청녹색 산질화물 형광체에 분말 및 졸 형태의 무기물 또는 유기물의 코팅액을 혼합하는 단계;

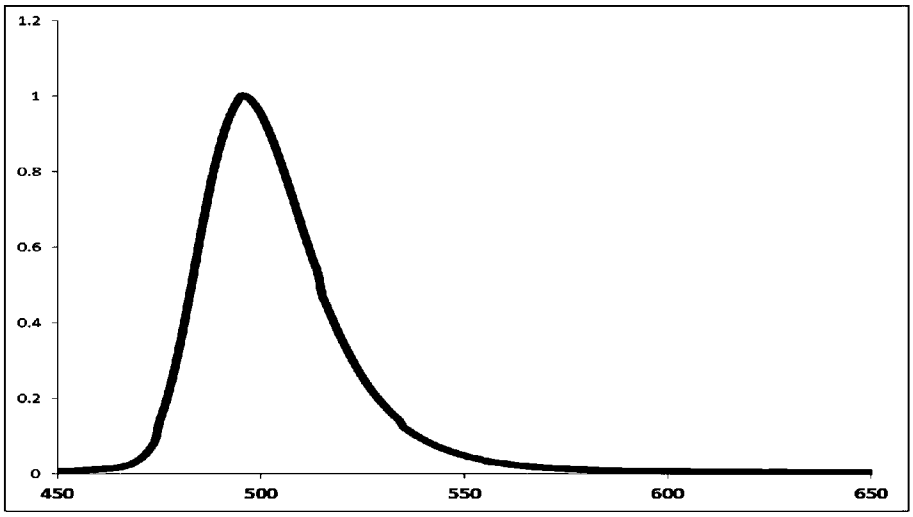
상기 혼합액의 pH가 4 내지 9가 되도록 조절하는 단계;

pH 조절된 혼합액을 0.5 내지 2 시간 동안 교반하여 산질화물 형광체 표면에 코팅된 무기물 또는 유기물을 형성하는 단계; 및

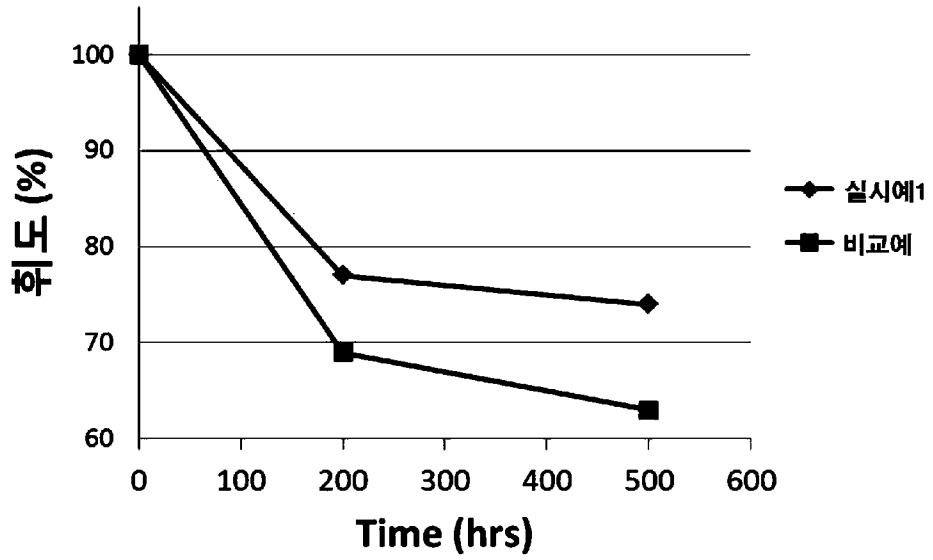
교반된 혼합물을 여과하는 단계를 순차적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 청구항 2의 형광체의 제조방법.

[청구항 9] 청구항 1 내지 6 중 어느 한 청구항의 청녹색 산질화물 형광체, 및 청색 LED 또는 UV LED 여기원을 포함하는 백색 발광 장치.

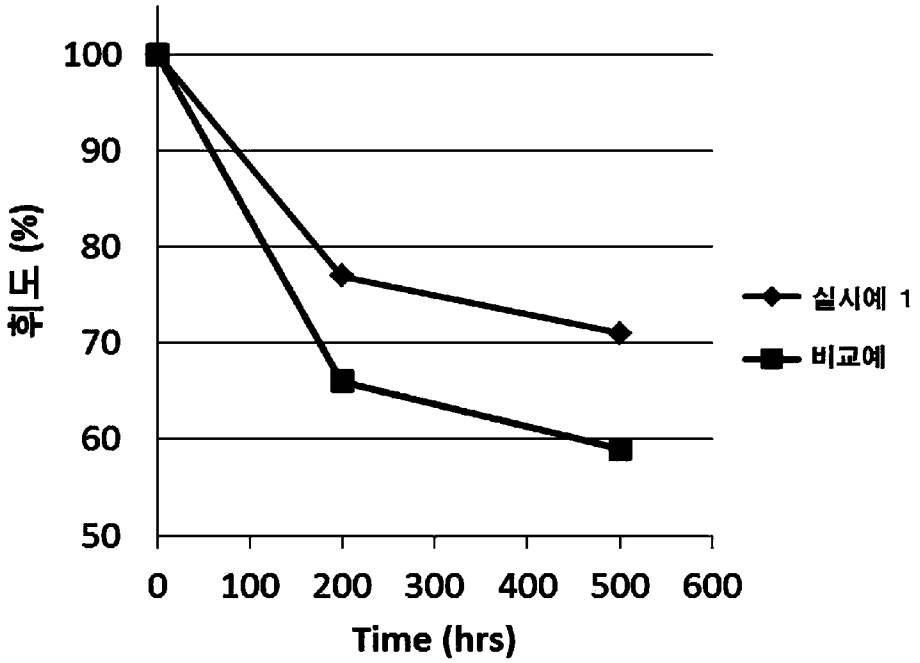
[도1]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
450
500
550
600
650

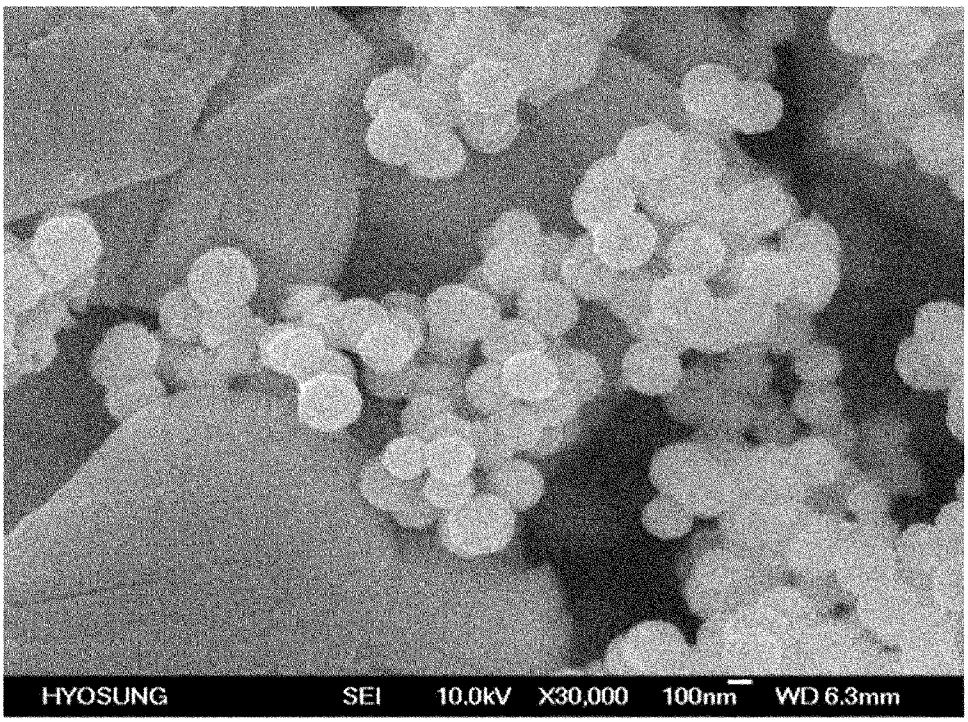
[도2]


100
90
80
70
60
휘도 (%)
0
100
200
300
400
500
600
Time (hrs)
실시예1
비교예

[도3]


100
90
80
70
60
50
휘도 (%)
0
100
200
300
400
500
600
Time (hrs)
실시예 1
비교예

[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2015/003798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/79(2006.01)i, C09K 11/78(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i, H05B 33/14(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 11/08; C09K 11/08; C09K 11/59; C09K 11/00; C09K 11/59; C09K 11/66; C09K 11/78; H01L 33/50; H05B 33/14

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: oxynitride, carbonitrides, blue-green, phosphor, white light emitting device, barium, silicon, europium, yttrium, nitrogen, oxygen, carbon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-079069 A (NICHIA CORP.) 16 April 2009 See abstract; paragraphs [0072], [0097]; claims 1, 2, 8, 9	1-9
A	JP 2006-348070 A (SHOWA DENKO KK.) 28 December 2006 See abstract; paragraphs [0001], [0012], [0033]; claims 1, 7, 8	1-9
A	KR 10-0315113 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 November 2001 See example 1; claims 1, 4	1-9
A	KR 10-0747103 B1 (SUNJIN CHEMICAL CO., LTD.) 07 August 2007 See claims 1, 3, 4, 7	1-9
A	KR 10-2005-0062623 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK.) 23 June 2005 See claims 5, 17	1-9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 MAY 2015 (27.05.2015)	**28 MAY 2015 (28.05.2015)**
Name and mailing address of the ISA/**KR** Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
PCT/KR2015/003798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2009-079069 A	16/04/2009	JP 5194672 B2	08/05/2013
JP 2006-348070 A	28/12/2006	NONE	
KR 10-0315113 B1	24/11/2001	KR 10-2001-0003910 A	15/01/2001
KR 10-0747103 B1	07/08/2007	KR 10-2006-0132084 A	21/12/2006
KR 10-2005-0062623 A	23/06/2005	AU 2003-273003 A1	25/05/2004
		CN 100334180 C	29/08/2007
		CN 101045860 A	03/10/2007
		CN 101045860 B	09/06/2010
		CN 101045860 C	03/10/2007
		CN 101045862 A	03/10/2007
		CN 101045862 B	09/05/2012
		CN 101045862 C	03/10/2007
		CN 101089119 A	19/12/2007
		CN 101089119 B	26/01/2011
		CN 101089119 C	19/12/2007
		CN 1705732 A	07/12/2005
		EP 1571194 A1	07/09/2005
		EP 1571194 B1	12/12/2012
		EP 2241607 A2	20/10/2010
		EP 2241607 A3	16/02/2011
		EP 2241607 B1	06/03/2013
		EP 2241608 A2	20/10/2010
		EP 2241608 A3	16/02/2011
		JP 2004-189996 A	08/07/2004
		JP 2004-189997 A	08/07/2004
		JP 2004-210921 A	29/07/2004
		JP 2004-277547 A	07/10/2004
		JP 2005-248184 A	15/09/2005
		JP 2005-281700 A	13/10/2005
		JP 4415547B2	17/02/2010
		JP 4415548B2	17/02/2010
		JP 4442101B2	31/03/2010
		JP 4466446B2	26/05/2010
		JP 4466447B2	26/05/2010
		KR 10-0982617 B1	15/09/2010
		US 2006-0076883 A1	13/04/2006
		US 2010-0288973 A1	18/11/2010
		US 2010-0289403 A1	18/11/2010
		US 2010-0289404 A1	18/11/2010
		US 7794624 B2	14/09/2010
		US 7951306 B2	31/05/2011
		US 7951307 B2	31/05/2011
		US 7951308 B2	31/05/2011
		WO 2004-039915 A1	13/05/2004

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2015/003798

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09K 11/79(2006.01)i, C09K 11/78(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i, H05B 33/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C09K 11/79; C09K 11/08; C09K 11/08; C09K 11/59; C09K 11/00; C09K 11/59; C09K 11/66; C09K 11/78; H01L 33/50; H05B 33/14

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: 산질화물, 탄질화물, 청록색, 형광체, 백색 발광 장치, 바륨, 실리콘, 유로퓸, 이트륨, 질소, 산소, 탄소

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2009-079069 A (NICHIA CORP.) 2009.04.16 요약; 문단 [0072], [0097]; 청구항 1, 2, 8, 9 참조	1-9
A	JP 2006-348070 A (SHOWA DENKO KK) 2006.12.28 요약; 문단 [0001], [0012], [0033]; 청구항 1, 7, 8 참조	1-9
A	KR 10-0315113 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2001.11.24 실시예 1; 청구항 1, 4 참조	1-9
A	KR 10-0747103 B1 (주식회사 선진화학) 2007.08.07 청구항 1, 3, 4, 7 참조	1-9
A	KR 10-2005-0062623 A (니치아 카가쿠 고교 가부시키가이샤) 2005.06.23 청구항 5, 17 참조	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2015년 05월 27일 (27.05.2015)	2015년 05월 28일 (28.05.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
이영완
전화번호 +82-42-481-3485

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/003798

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-079069 A	2009/04/16	JP 5194672 B2	2013/05/08
JP 2006-348070 A	2006/12/28	없음	
KR 10-0315113 B1	2001/11/24	KR 10-2001-0003910 A	2001/01/15
KR 10-0747103 B1	2007/08/07	KR 10-2006-0132084 A	2006/12/21
KR 10-2005-0062623 A	2005/06/23	AU 2003-273003 A1	2004/05/25
		CN 100334180 C	2007/08/29
		CN 101045860 A	2007/10/03
		CN 101045860 B	2010/06/09
		CN 101045860 C	2007/10/03
		CN 101045862 A	2007/10/03
		CN 101045862 B	2012/05/09
		CN 101045862 C	2007/10/03
		CN 101089119 A	2007/12/19
		CN 101089119 B	2011/01/26
		CN 101089119 C	2007/12/19
		CN 1705732 A	2005/12/07
		EP 1571194 A1	2005/09/07
		EP 1571194 B1	2012/12/12
		EP 2241607 A2	2010/10/20
		EP 2241607 A3	2011/02/16
		EP 2241607 B1	2013/03/06
		EP 2241608 A2	2010/10/20
		EP 2241608 A3	2011/02/16
		JP 2004-189996 A	2004/07/08
		JP 2004-189997 A	2004/07/08
		JP 2004-210921 A	2004/07/29
		JP 2004-277547 A	2004/10/07
		JP 2005-248184 A	2005/09/15
		JP 2005-281700 A	2005/10/13
		JP 4415547B2	2010/02/17
		JP 4415548B2	2010/02/17
		JP 4442101B2	2010/03/31
		JP 4466446B2	2010/05/26
		JP 4466447B2	2010/05/26
		KR 10-0982617 B1	2010/09/15
		US 2006-0076883 A1	2006/04/13
		US 2010-0288973 A1	2010/11/18
		US 2010-0289403 A1	2010/11/18
		US 2010-0289404 A1	2010/11/18
		US 7794624 B2	2010/09/14
		US 7951306 B2	2011/05/31
		US 7951307 B2	2011/05/31
		US 7951308 B2	2011/05/31
		WO 2004-039915 A1	2004/05/13