

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 2월 4일 (04.02.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/017904 A1

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/70 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
C09K 11/81 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/004247
- (22) 국제출원일: 2015년 4월 28일 (28.04.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0095873 2014년 7월 28일 (28.07.2014) KR
- (71) 출원인: 전남대학교산학협력단 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 500-757 광주광역시 북구 용봉로 77, Gwangju (KR).
- (72) 발명자: 임원빈 (IM, Won Bin); 500-715 광주광역시 북구 서하로 94 번길 10, 106 동 802 호, Gwangju (KR). 김윤화 (KIM, Yoon Hwa); 530-822 전라남도 목포시 비파로 101, 301 동 210 호, Jeollanam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아이엠 (IAM PATENT & LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 봉은사로 224, 402 호 (역삼동, 혜전빌딩), Seoul (KR).

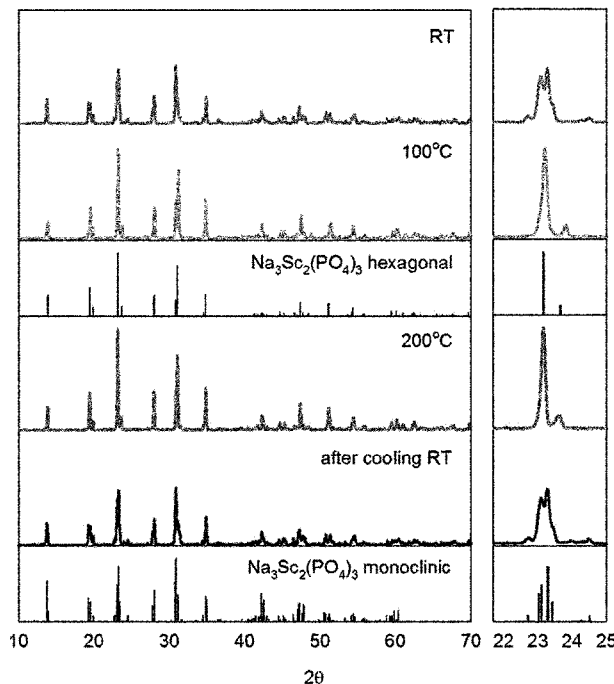
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NASICON-STRUCTURED FLUORESCENT SUBSTANCE AND LIGHT EMITTING ELEMENT COMPRISING SAME FLUORESCENT SUBSTANCE

(54) 발명의 명칭 : 나시콘 구조의 형광체 및 상기 형광체를 포함하는 발광소자



(57) Abstract: The present invention relates to a fluorescent substance and, more specifically, to a chemically stable inorganic fluorescent substance with a NASICON structure, and to an applied product comprising the fluorescent substance, such as a light emitting element.

(57) 요약서: 본 발명은 형광체에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 나시콘 구조를 갖는 화학적으로 안정된 무기형광체 및 상기 형광체를 포함하는 발광소자 등 응용 제품에 대한 것이다.

WO 2016/017904 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 나시콘 구조의 형광체 및 상기 형광체를 포함하는 발광소자

기술분야

- [1] 본 발명은 형광체에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 나시콘 구조를 갖는 화학적으로 안정된 무기형광체 및 상기 형광체를 포함하는 발광소자 등 응용제품에 대한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 전 세계적으로 공지된 형광체는 진공 형광 디스플레이(VFD), 전계 발광 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT), 백색 발광 다이오드(WLED) 등에서 진공 자외선, 자외선, 전자빔 또는 근자외선 및 청색광과 같은 고 에너지를 갖는 여기원에서 에너지를 받아 가시광을 발광하는 물질이다. 이러한 어플리케이션들 중 특히 최근 전 세계적인 에너지 위기 및 지구 온난화 등 환경에 대한 세계적인 높은 관심과 함께 기존 방식과 비교하여 고효율, 친환경적인 장점을 가진 light emitting diodes (LEDs)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] 우수한 장점을 가지고 있는 LED가 기존의 광원을 대체할 고체광원으로 쓰이기 위해서는 고품질의 백색광을 구현하는 것이 가장 중요하며, 이와 관련해서 좋은 특성을 갖는 형광체가 요구되고 있다. LED를 이용하여 백색광을 구현하는 방법은 크게 3가지로 나뉘어진다. 첫째, 적색, 녹색, 청색을 내는 3개의 LED를 조합하여 백색 LED를 구현하는 방법이다. 이 방법은 방출되는 파장 스펙트럼이 넓어 연색성이 우수하지만, 각각의 칩마다 동작 전압이 불균일하고 주변온도에 따라 칩의 출력이 변해 색좌표가 달라지며 가격이 높다는 단점이 있다. 둘째, 청색 LED를 광원으로 황색 형광체를 여기 시킴으로써 백색을 구현하는 방법이다. 이 방법은 1칩 2단자의 단순한 구조이기 때문에 제조단가를 절감할 수 있고 발광 효율이 우수하지만, 적색 영역의 발광 부족으로 인해 색연색지수가 낮아 고품질의 고체광원으로 적용되기는 어렵다는 한계가 있다. 셋째, 근자외선 LED(near-UV LED)를 광원으로 청색, 녹색 또는 황색, 적색 형광체를 함께 혼합하여 백색을 구현하는 방법이다. 이 방법은 자외선으로 형광등 램프를 구현하는 방법과 매우 비슷한 것으로 백열전구와 같은 아주 넓은 파장 스펙트럼을 가질 뿐만 아니라 우수한 색 안정성을 확보할 수 있으며, 상관색온도와 색연색지수를 조절하기 쉽다는 장점이 있어 현대 조명용 백색 LED 구현을 위해 연구되고 있다.
- [5] 가장 많이 알려진 방식은 두 번째 방식이나 일본 nichia社의 특허로 인해 기술 개발 및 활용이 여의치 않다는 어려움이 있다. 따라서 근자외선 LED와 조합할

고효율의 형광체 개발이 대두되고 있다. 특히, 근자외선 LED에서 청색 형광체는 장파장(녹색~적색)의 형광체의 여기원으로 작용하여 청색 형광체의 특성이 중요하게 작용한다. 현재까지 개발된 청색 형광체는 발광효율은 좋으나 근자외선 LED 구동 시 발생하는 고온에서 좋지 않은 열적 안정성을 보여 적용에 어려움이 있었다. 따라서 다른 형광체의 특허를 침해하지 않는 새로운 조성의 좋은 발광효율 및 열적 안정성을 갖는 청색 형광체 개발이 무엇보다 필요하다.

- [6] 한편, 나시콘 구조 중 하나인 $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상 자체는 이온 전도체를 목적으로, $\text{NaHCO}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 원료의 소성 프로세스에서 형성이 G. Collin 등에 의해서 확인된 인산염이다. 형성 프로세스 및 형성 메커니즘은 이 출원 전에 간행된 학술 문헌에 상세히 보고되어 있다. [1) M. de la Rochere 외, Solid State Ionics 9-10 (1983) 825-828. 2) G. Collin 외, Journal of Physics and Chemistry of Solids 47(9) (1986) 843-854] 상기 문헌에 기재된 보고의 내용은 이온 전도도 특성만을 언급하였으며 현재까지 이 구조를 형광체로서 이용하기 위한 연구가 이루어진 바 없었다.

[7]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [8] 본 발명자들은 다수의 연구 결과 $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정에 광학적 활성 원소가 결정상으로 고용될 수도 있고 고용된 결정상이 형광체로서 이용될 수 있다는 것에 착안하여 본 발명을 완성하였다.
- [9] 따라서, 본 발명의 목적은 고온에서도 열적 안정성이 우수한 새로운 조성을 갖는 나시콘 구조의 무기형광체 및 상기 무기형광체를 포함하는 응용제품을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명의 다른 목적은 여기원에 노출될 때 형광체가 발광 광도의 감소를 보이지 않아 VFD, FED, PDP, CRT, WLED 등에서 적절하게 사용될 수 있는 유용한 나시콘 구조의 무기형광체 및 상기 무기형광체를 포함하는 응용제품을 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명의 또 다른 목적은 기존의 청색 형광체보다 높은 발광효율을 가지며 좋은 열적 안정성을 갖는 새로운 조성의 청색형광체 및 상기 청색형광체를 포함하는 응용제품 즉 색연색지수가 높은 조명 기구, 내구성이 우수한 이미지 디스플레이 유닛을 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 또 다른 목적은 다양한 색상 예를 들어 청색을 갖거나 자외선을 흡수하는 특성으로 인해 청색 안료 또는 자외선 흡수제로 적합한 특성을 갖는 나시콘 구조의 무기형광체 및 상기 무기형광체를 포함하는 응용제품을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의

지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 먼저 본 발명은 하기 화학식 1을 갖는 형광체를 제공한다.

[16] [화학식 1]

[17] $A_{1+x}B_xC_{2-x}D_3X_{12}:AE_y$

[18] 여기서, A는 1가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, B는 3가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이며, C는 4가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, D는 5가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이며, X는 N, O, F, P, S, O, Cl 및 Br로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, AE는 Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Th, U, 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 원소이며, $0 \leq x \leq 2$ 이고, $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.

[19] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 형광체는 $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 또는 $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 고용체의 결정상과 동일한 결정구조를 갖는 무기 화합물이다.

[20] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 A는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 어느 하나이고, 상기 B는 Sc, Cr, Fe, Y, La, Gd 및 Lu 중 어느 하나이며, 상기 C는 C, Si, Ti, Ge 및 Zr 중 어느 하나이고, 상기 D는 N, P 및 V 중 어느 하나이다.

[21] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 형광체는 열을 가하면 결정구조가 변화되고, 형광특성이 향상된다.

[22] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 형광체의 결정구조는 상온에서 α - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상 또는 α - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상의 고용체와 동일하고, 50~60°C로 가열되면 β - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상 또는 β - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상의 고용체와 동일하며, 150°C 이상으로 가열되면 γ - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상 또는 γ - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상의 고용체와 동일하다.

[23] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 형광체는 하기 화학식 2를 갖는다.

[24] [화학식 2]

[25] $Na_{3-x}Sc_2P_3O_{12}:AE_x$

[26] 여기서, AE는 Eu^{2+} 또는 Ce^{3+} 이고, $0 < x \leq 0.5$ 이다.

[27] 바람직한 실시예에 있어서, 여기원으로 100 nm ~ 450 nm 범위의 파장을 갖는 자외선, 가시광선 또는 전자선을 조사하면, 상기 형광체는 350 nm ~ 500 nm 범위 파장의 근자외선 또는 청색을 발광하는 형광특성을 나타낸다.

[28] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 형광체는 여기원이 조사되었을 때 발광하는 색이 CIE 색도좌표 상의 (x,y) 값에서 $0.01 \leq x \leq 0.3$ 인 조건을 만족하는

형광특성을 나타낸다.

- [29] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 형광체 및 상기 형광체와 다른 결정상 또는 비결정상 화합물을 포함하는 형광체조성물을 제공한다.
- [30] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 형광체는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 분말이다.
- [31] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 다른 결정상 또는 비결정상 화합물은 도전성 무기물로서, Zn, Al, Ga, In, 및 Sn으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물이다.
- [32] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 다른 결정상 또는 비결정상 화합물은 상기 형광체와 다른 형광특성을 갖는 무기형광체이다.
- [33] 또한, 본 발명은 $300\text{ nm} \sim 550\text{ nm}$ 의 여기광원; 및 상술된 어느 하나의 형광체 또는 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 발광소자를 제공한다.
- [34] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 형광체 또는 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 이미지 디스플레이 유닛을 제공한다.
- [35] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 형광체 또는 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 안료를 제공한다.
- [36] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 형광체 또는 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 자외선 흡수제를 제공한다.

[37]

발명의 효과

- [38] 본 발명은 다음과 같은 효과를 갖는다.
- [39] 먼저, 본 발명에 의하면 고온에서도 열적 안정성이 우수한 새로운 조성을 갖는 나시콘 구조의 무기형광체 및 상기 무기형광체를 포함하는 응용제품을 제공할 수 있다.
- [40] 또한, 본 발명에 의하면, 여기원에 노출될 때 형광체가 발광 광도의 감소를 보이지 않아 VFD, FED, PDP, CRT, WLED 등에서 적절하게 사용될 수 있는 유용한 나시콘 구조의 무기형광체 및 상기 무기형광체를 포함하는 응용제품을 제공할 수 있다.
- [41] 또한, 본 발명에 의하면, 기존의 청색 형광체보다 높은 발광효율을 가지며 좋은 열적 안정성을 갖는 새로운 조성의 청색형광체 및 상기 청색형광체를 포함하는 응용제품 즉 색연색지수가 높은 조명 기구, 내구성이 우수한 이미지 디스플레이 유닛을 제공할 수 있다.
- [42] 또한, 본 발명에 의하면, 다양한 색상 예를 들어 청색을 갖거나 자외선을 흡수하는 특성으로 인해 청색 안료 또는 자외선 흡수제로 적합한 특성을 갖는 나시콘 구조의 무기형광체 및 상기 무기형광체를 포함하는 응용제품을 제공할 수 있다.
- [43] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지

않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

[44]

도면의 간단한 설명

[45] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 형광체(실시예1)의 X-선 회절 차트를 나타낸 것이다.

[46] 도 2는 도 1에 도시된 회절차트를 갖는 형광체에 대한 $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 의 결정 구조 모델을 나타낸 것이다.

[47] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 형광체(실시예2)의 X-선 회절 차트를 나타낸 것이다.

[48] 도 4는 도 2에 도시된 도 2에 도시된 회절차트를 갖는 형광체에 대한 $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 의 결정 구조 모델을 나타낸 것이다.

[49] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 형광체(실시예1)에 치환되는 Eu에 따른 파장 및 발광강도 변화를 나타낸 그래프이다.

[50] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 형광체(실시예1)의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[51] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 형광체(실시예2)에 치환되는 Ce에 따른 파장 및 발광강도 변화를 나타낸 그래프이다.

[52] 도 8은 본 발명의 다른 실시예에 따른 형광체(실시예2)의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[53] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 형광체(실시예1)의 온도별 X-선 회절 차트를 나타낸 것이다.

[54] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 형광체(실시예1)의 온도별 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[55] 도 11은 본 발명의 다른 실시예에 따른 형광체(실시예2)의 온도별 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[56] 도 12는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 LED 조명기구(실시예3)의 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[57] 도 13은 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 LED 조명기구(실시예3)의 CIE 좌표를 나타낸 것이다.

[58]

발명의 실시를 위한 형태

[59] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의

설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 갖는 통상의 의미와 본 발명의 명세서 전반에 걸쳐 기재된 내용을 토대로 해석되어야 한다.

[60] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

[61] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

[62] 본 발명의 기술적 특징은 나시콘[NACICON: sodium(Na) Super Ionic Conductor] 중 하나인 $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상 또는 $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상의 고용체와 동일한 결정구조를 갖고, 높은 발광효율은 물론 열적 안정성이 우수한 새로운 조성의 무기형광체에 있다.

[63] 즉, Na와 같은 1가 양이온, Sc과 같은 3가 양이온, Zr와 같은 4가 양이온, P와 같은 5가 양이온을 함유하는 무기 다원 결정상을 모체로서 이용하여 형광체에 대한 정밀한 연구를 실시하여, 특정 조성 또는 특정 결정 구조를 모체로 갖는 형광체 특히 $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상과 동일한 결정구조에 광학적 활성원소를 고용하여 고용체가 되면 종래의 형광체보다 높은 발광효율 및 열적 안정성을 나타내는 새로운 조성의 무기형광체를 제조할 수 있다는 것을 밝혔기 때문이다.

[64] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 1을 갖는 형광체를 제공한다.

[65] [화학식 1]

[66] $\text{A}_{1+x}\text{B}_x\text{C}_{2-x}\text{D}_3\text{X}_{12}:\text{AE}_y$

[67] 여기서, A는 1가 금속 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, B는 3가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이며, C는 4가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, D는 5가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이며, X는 N, O, F, P, S, O, Cl 및 Br로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, AE는 Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Th, U, 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 원소이며, $0 \leq x \leq 2$ 이고, $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.

[68] 상기 1가 금속 양이온인 A는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 어느 하나이고, 상기 3가 양이온인 B는 Sc, Cr, Fe, Y, La, Gd 및 Lu 중 어느 하나이며, 상기 4가 양이온인 C는 C, Si, Ti, Ge 및 Zr 중 어느 하나이고, 상기 5가 양이온인 D는 N, P 및 V 중 어느 하나일 수 있다.

[69]

[70] 일례로 A가 Na이고 B가 Sc이며 X가 O이고 AE가 Eu인 형광체, A가 Na이고 B가 Sc이며 C가 Zr이고 X가 O이며 AE가 Ce인 형광체, A가 Na이고 B가 Sc이며 D가 P이고 X가 O이며 AE가 Eu인 형광체, A가 Na이고 B가 Sc이며 C가 Zr 또는 Zr과 Si의 혼합물이고, D는 P이며, X가 O이고 AE가 Ce인 형광체 등 일 수 있다.

- [71] 또한, 본 발명의 형광체는 열을 가하면 결정구조가 변화되고, 형광특성이 향상되는 것을 특징으로 한다.
- [72] 예를 들어 형광체의 결정구조가 상온에서 $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상 또는 $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상의 고용체와 동일한 경우, 50~60°C로 가열되면 $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상 또는 $\beta\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상의 고용체와 동일하게 변형되며, 150°C 이상으로 가열되면 $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상 또는 $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상의 고용체와 동일하게 변형될 수 있다.
- [73] 이와 같이 열을 가하여 결정구조가 변화되면 형광특성 또한 달라지는데, 일례로 형광체가 $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상과 동일한 결정구조를 갖고, Eu가 그 결정상에 고용된 경우에는, 100 nm 이상 450 nm 이하의 광으로 조사될 때 400 nm 이상 500 nm 이하의 파장을 갖는 형광을 발할 수 있지만, 형광체가 $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상과 동일한 결정구조를 갖고, Ce가 그 결정상에 고용된 경우에는 100 nm 이상 400 nm 이하의 광으로 조사될 때 350 nm 이상 450 nm 이하의 파장을 갖는 형광을 발할 수 있다.
- [74] 또한, 본 발명의 형광체는 하기 화학식 2를 갖는 형광체로 표시될 수 있다.
- [75] [화학식 2]
- [76] $\text{Na}_{3-x}\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}:\text{AE}_x$
- [77] 여기서, AE는 Eu^{2+} 또는 Ce^{3+} 이고, $0 < x \leq 0.5$ 이다.
- [78] 화학식 2를 갖는 형광체는 특히 여기원으로 100 nm ~ 450 nm 범위의 파장을 갖는 자외선, 가시광선 또는 전자선을 조사하면, 상기 형광체는 350 nm ~ 500 nm 범위 파장의 근자외선 또는 청색을 발광하는 형광특성을 나타낸다. 이 때 화학식 2를 갖는 형광체는 여기원이 조사되었을 때 발광하는 색이 CIE 색도좌표 상의 (x,y) 값에서 $0.01 \leq x \leq 0.3$ 인 조건을 만족하는 형광특성을 나타내며, 400 nm 이상의 파장을 갖는 근자외선광 또는 450 nm 이상의 파장을 갖는 청색광을 발광할 수 있으므로, 형광체의 이러한 발광특성을 이용하게 되면 높은 발광효율을 갖고 색연색지수가 뛰어난 백색 발광 다이오드를 제작할 수 있다.
- [79] 본 발명의 형광체는 금속화합물의 혼합물을 소성하여 얻어지는데, 예를 들어 Na, Sc, P, O, AE(단, AE는 Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Th, U, 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 원소)을 포함하는 원료물질을 화학식1 또는 화학식2의 몰비로 배합한 원료혼합물을 상압의 환원 분위기 중에서 1000°C 이상 1600°C 이하의 온도범위에서 소성한 후 분쇄하여 얻을 수 있다. 이 때 소성온도는 원료물질에 따라 달라질 수 있는데 예를 들어 Na, Zr, Si, P, O, AE(단, AE는 Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Th, U, 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 원소)를 포함하는 원료물질을 사용하는 경우에는 상압의 환원 분위기 중에서 1200°C 이상 1800°C 이하의 온도범위에서 소성단계가 수행될 수도 있다. 여기서, 원료물질은 각 구성원소를 포함하는 산화물, 탄산염, 질화물, 불화물, 또는 염화물 중 어느 하나 이상일 수 있다.

[80] 다음으로, 본 발명은 상술된 어느 하나의 형광체와 상기 형광체와 다른 결정상 또는 비결정상 화합물을 포함하는 형광체조성물을 제공한다. 여기서, 형광체는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 분말로서 분말은 단결정 입자 또는 단결정의 집합체이고, 형광체조성물 중 상술된 형광체의 함량이 전체조성물 중량에 대해 10중량% 이상일 수 있다. 형광체조성물에 포함되는 다른 결정상 또는 비결정상 화합물은 도전성 무기물로서, Zn, Al, Ga, In, 및 Sn으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물일 수 있으며, 필요한 경우 상술된 형광체와 다른 형광특성을 갖는 무기형광체일 수 있을 것이다.

[81] 다음으로, 본 발명은 300 nm ~ 550 nm의 여기광원; 및 상술된 형광체 또는 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 발광소자를 제공할 수 있다. 또한, 상술된 형광체 또는 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 이미지 디스플레이 유닛, 안료 및 자외선 흡수제를 제공할 수도 있다.

[82]

[83] 실시예 1

[84] 원료물질로서, sodium phosphate (Na_3PO_4), scandiumoxide(Sc_2O_3), ammonium phosphate($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), europiumoxide(Eu_2O_3)을 이용하였다. 몰조성비가 Na:Sc:P:O:Eu = 2.92:2:3:0.04를 갖도록 sodium phosphate 0.3562 g, scandium oxide 0.3078 g, ammonium phosphate 0.5135 g, europium oxide 0.0157 g가 되도록 정량한 후에, 아게이트 유봉(agate mortar) 및 유발(pestle)에 의해서 건식으로 30분동안 혼합 및 분쇄하였다. 상기 혼합물을 알루미늄 도가니에 충전하였다. 그 혼합물이 충전된 도가니를 박스 퍼니스 안에서 350°C 까지 승온시킨 후 1시간 유지 후 자연 냉각하였다. 이 분말을 다시 분쇄한 후, 이 혼합물을 수평형 알루미늄 튜브에 배치하고 소성 분위기는 5 % 수소 환원분위기 하에서 시간당 300°C 속도로 1300°C 까지 승온시킨 후 1300°C 에서 3시간 동안 유지한 후 자연 냉각하였다. 소성 후, 형성된 소성체를 분쇄하여 $\text{Na}_{2.92}\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}_{0.04}$ 형광체를 제조하였다.

[85]

[86] 실시예 2

[87] 원료물질로서, sodium mono-phosphate(NaPO_3), scandiumoxide(Sc_2O_3), ammonium phosphate($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), ceriumoxide(CeO_2)을 이용하였다. 몰조성비가 Na:Sc:P:O:Ce = 2.88:2:3:0.04를 갖도록 sodium mono-phosphate 0.6575 g, scandium oxide 0.3088 g, ammonium phosphate 0.0309 g, cerium oxide 0.0154 g가 되도록 정량한 후에, 아게이트 유봉(agate mortar) 및 유발(pestle)에 의해서 건식으로 30분 동안 혼합 및 분쇄하였다. 상기 혼합물을 알루미늄 도가니에 충전하였다. 그 혼합 분말을 수평형 알루미늄 튜브에 배치하고 소성 분위기는 5 % 수소 환원분위기 하에서 시간당 300°C 속도로 1500°C 까지 승온시킨 후 1500°C 에서 3시간 동안 유지한 후 자연 냉각하였다. 소성 후, 형성된 소성체를 분쇄하여 $\text{Na}_{0.88}\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{0.04}$ 형광체를 제조하였다.

[88]

[89] 실험예 1

[90] 1. 표준물질 준비

[91] 표준물질로서 AE 원소를 함유하지 않은 순수한 α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 를 얻기 위해서, sodium phosphate 0.3694 g, scandium oxide 0.3108 g, Ammonium phosphate 0.5184 g가 되도록 정량한 후에, 아게이트 유봉(agate mortar) 및 유발(pestle)에 의해서 건식으로 30분동안 혼합 및 분쇄하였다. 상기 혼합물이 충전된 도가니를 박스 퍼니스 안에서 350°C 까지 승온시킨 후 1시간 유지 후 자연 냉각하였다. 이 분말을 다시 분쇄한 후, 이 혼합물을 알루미나 도가니에 충전하였다. 그 혼합 분말을 수평형 알루미나 튜브에 배치하고 시간당 300°C 속도로 1300°C 까지 승온시킨 후 1300°C 에서 3시간 동안 유지한 후 자연 냉각하였다. 냉각 후 형성된 소성체를 분쇄하여 표준물질인 α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상을 준비하였다.

[92] 2. X선 회절 측정

[93] 준비된 표준물질 분말 및 실시예1에서 얻어진 $\text{Na}_{2.92}\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}_{0.04}$ 형광체에 대해 X-선 회절 측정을 Cu의 $K\alpha$ 라인을 이용하여 실시하였다. 그 결과 형성된 차트를 도 1에 도시하였다. 양자는 모두 도1에 표시된 패턴을 나타내고 α - $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상인 것으로 판정되었다. 기존의 문헌 보고[Inger S, TOFTE and De-Chun Fu, Solid state Ionics 26 (1988) 307-310]에 따라 결정된 공간그룹은 C2/c (공간군 #15)이다.

[94]

[95] 실험예 2

[96] 1. 표준물질 준비

[97] 표준물질로서 AE 원소를 함유하지 않은 순수한 γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 를 얻기 위해서, sodium mono-phosphate 0.6892 g, scandium oxide 0.3108 g가 되도록 정량한 후에, 아게이트 유봉(agate mortar) 및 유발(pestle)에 의해서 건식으로 30분동안 혼합 및 분쇄하였다. 상기 혼합물을 알루미나 도가니에 충전하였다. 그 혼합 분말을 수평형 알루미나 튜브에 배치하고 시간당 300°C 속도로 1500°C 까지 승온시킨 후 1500°C 에서 3시간 동안 유지한 후 자연 냉각하였다. 형성된 소성체를 분쇄하여 표준물질인 γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상을 제조하였다.

[98] 2. X선 회절 측정

[99] 준비된 표준물질 분말 및 실시예2에서 얻어진 $\text{Na}_{0.88}\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{0.04}$ 형광체에 대해 분말 X-선 회절 측정을 Cu의 $K\alpha$ 라인을 이용하여 실시하였다. 그 결과 형성된 차트를 도 3에 도시하였고, 양자는 모두 도3에 표시된 패턴을 나타내고 화합물은 표2에 나타낸 지수에 기초하는 γ - $\text{Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 결정상인 것으로 판정되었다. 기존의 문헌 보고[M. de la Rochere 외, Solid State Ionics 9-10 (1983) 825-828]에 따라 결정된 공간그룹은 R-3c (공간군 #167)이다.

[100]

[101] 실험예 3

- [102] 실시예1에서 얻어진 형광체에 대해 치환되는 Eu 함량에 따른 PL 결과(상대 발광강도와 발광중심파장)를 분석하고, 그 결과를 도5에 나타내었다.
- [103] 도 5로부터 실시예1의 형광체는 치환되는 Eu의 함량에 따라 상대 발광강도가 상이함을 알 수 있는데, 활성제인 Eu의 양이 증가할수록 발광강도가 증가하지만 몰조성비가 0.03 mol을 초과하게 되면, 농도 소광 현상(concentration quenching effect)에 따른 강도 저하가 커지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 실험 결과로부터 형광체에 함유된 Eu의 몰 조성비는 0.03 내지 0.04 mol이 바람직함을 알 수 있다. 또한 Eu의 몰조성비가 0.04 mol 일 때 가장 좋은 발광강도를 나타냄을 알 수 있다.
- [104]
- [105] 실험예 4
- [106] 실시예1에서 얻어진 형광체에 대해 여기 및 발광 스펙트럼을 관찰하고 그 결과를 도 6에 도시하였다.
- [107] 도 6으로부터, 실시예1에서 얻어진 형광체가 100 nm 이상 440 nm 이하의 파장을 가지는 자외선 또는 가시광, 혹은 전자선의 여기원을 조사함으로써 400 nm 이상 500 nm 이하의 파장의 청색을 발광하는 특성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [108]
- [109] 실험예 5
- [110] 실시예2에서 얻어진 형광체에 치환되는 Ce 함량에 따른 PL 결과(상대 발광강도와 발광중심파장)를 분석하고, 그 결과를 도7에 나타내었다.
- [111] 도 7로부터 실시예2의 형광체는 치환되는 Ce의 함량에 따라 상대 발광강도가 상이함을 알 수 있는데, 활성제인 Ce의 양이 증가할수록 발광강도가 증가하지만 몰조성비가 0.04 mol을 초과하게 되면, 농도 소광 현상(concentration quenching effect)에 따른 강도 저하가 커지는 것을 알 수 있다. 이와 같은 실험 결과로부터 형광체에 함유된 Ce의 몰 조성비는 0.03 내지 0.04 mol이 바람직함을 알 수 있다. 또한 Ce의 몰조성비가 0.04일 때 가장 좋은 발광강도를 나타냄을 알 수 있다.
- [112]
- [113] 실험예 6
- [114] 실시예2에서 얻어진 형광체에 대해 여기 및 발광 스펙트럼을 관찰하고 그 결과를 도 8에 도시하였다.
- [115] 도 8로부터, 실시예2에서 얻어진 형광체가 100 nm 이상 360 nm 이하의 파장을 가지는 자외선 또는 가시광, 혹은 전자선의 여기원을 조사함으로써 350 nm 이상 450 nm 이하 파장의 근자외선을 발광하는 특성을 갖는 것을 알 수 있다.
- [116]
- [117] 실험예 7
- [118] 실시예1에서 얻어진 형광체의 온도별 결정상변화를 X-선 회절 측정을 통해 관찰하고, 이러한 결정상변화에 따른 발광강도 변화를 관찰하는 실험을 수행하였다. 실험 결과로 얻어진 X-선 회절 차트와 발광강도 변화그래프는 각각 도 9와 도 10에 나타내었다.

- [119] 도 9로부터, 온도가 증가하면 $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 구조에서 $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 구조로 변화하였다가 상온으로 냉각되었을 때 다시 $\alpha\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 로 변화하는 것을 알 수 있다. 그리고 도 10으로부터, 온도 증가할수록 발광강도가 유지되다가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과로부터, 본 발명 형광체의 가장 큰 특징 중 하나인 온도에 따라 결정상이 변화함에 의해서 형광특성이 향상되는 것을 알 수 있다.
- [120]
- [121] 실험예 8
- [122] 실시예2에서 얻어진 형광체의 온도별 발광강도 변화를 도10에 나타내었다.
- [123] 도 11로부터, 상온에서 $\gamma\text{-Na}_3\text{Sc}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 구조를 가지고 있는 형광체는 열적 소광 현상에 의해 온도가 증가할수록 발광강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이로써, 상온에서 고온으로 변화할 때 상이 변화하는 특성을 갖는 구조가 이 특성으로 인하여 고온에서의 형광 특성이 향상될 수 있음을 알 수 있다.
- [124]
- [125] 실시예 3
- [126] 실시예1에서 얻어진 청색형광체와 상용화된 다른 녹색, 적색의 형광체를 실리콘 레진과 혼합한다. 이 혼합물을 surface-mount device (SMD) type의 LED에 주입하여 150°C에서 1시간 경화시켜 여기 파장 365 nm LED 기반의 WLED를 제작하였다.
- [127]
- [128] 실험예 9
- [129] 실시예3에서 제작된 WLED를 대상으로 인가되는 mA에 따른 발광 스펙트럼의 변화를 측정하고 그 결과를 도 12에 도시하였다.
- [130] 도 12로부터 본 발명의 실시예1에서 얻어진 형광체가 약 365 nm 여기 하에서 우수한 광 특성을 보이는 것을 알 수 있다.
- [131]
- [132] 실험예 10
- [133] 실시예3에서 제작된 WLED를 대상으로 인가되는 mA에 따른 CIE 좌표 변화를 측정하고, 그 결과를 도 13에 도시하였다. 100 mA 인가 시 (x, y)의 CIE 색 좌표를 얻을 수 있으며, 이 때, 97의 색연색지수(CRI)의 색온도 7253 K를 보였다. 이것은 CIE 색 좌표에서 (0.33, 0.33)이 이상적인 백색이며, 상용의 LED 조명이 85 내외의 CRI를 갖는 것으로 비추어 볼 때, 추가적인 실험을 통해 최적화가 필요하긴 하지만 WLED로의 응용에 있어서 가능성이 있음을 보여준다.
- [134]
- [135] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1을 갖는 형광체.
 [화학식 1]

$$A_{1+x}B_xC_{2-x}D_3X_{12}:AE_y$$
 여기서, A는 1가 금속 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, B는 3가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이며, C는 4가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, D는 5가 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이며, X는 N, O, F, P, S, O, Cl 및 Br로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 또는 2종 원소이고, AE는 Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Th, U, 및 Bi로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 원소이며, $0 \leq x \leq 2$ 이고, $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 형광체는 $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 또는 $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 고용체의 결정상과 동일한 결정구조를 갖는 무기 화합물인 것을 특징으로 하는 형광체.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 A는 Li, Na, K, Rb, 및 Cs 중 어느 하나이고, 상기 B는 Sc, Cr, Fe, Y, La, Gd 및 Lu 중 어느 하나이며, 상기 C는 C, Si, Ti, Ge 및 Zr 중 어느 하나이고, 상기 D는 N, P 및 V 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 형광체.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 상기 형광체는 열을 가하면 결정구조가 변화되고, 형광특성이 향상되는 것을 특징으로 하는 형광체.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서,
 상기 형광체의 결정구조는 상온에서 α - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상 또는 α - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상의 고용체와 동일하고, 50~60°C로 가열되면 β - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상 또는 β - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상의 고용체와 동일하며, 150°C 이상으로 가열되면 γ - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상 또는 γ - $Na_3Sc_2P_3O_{12}$ 결정상의 고용체와 동일한 것을 특징으로 하는 형광체.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 형광체는 하기 화학식 2를 갖는 것을 특징으로 하는 형광체.
 [화학식 2]

$$Na_{3-x}Sc_2P_3O_{12}:AE_x$$
 여기서, AE는 Eu^{2+} 또는 Ce^{3+} 이고, $0 < x \leq 0.5$ 이다.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,

여기원으로 100 nm ~ 450 nm 범위의 파장을 갖는 자외선, 가시광선 또는 전자선을 조사하면, 상기 형광체는 350 nm ~ 500 nm 범위 파장의 근자외선 또는 청색을 발광하는 형광특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 형광체.

[청구항 8]

제 6 항에 있어서,
상기 형광체는 여기원이 조사되었을 때 발광하는 색이 CIE 색도좌표 상의 (x,y) 값에서 $0.01 \leq x \leq 0.3$ 인 조건을 만족하는 형광특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 형광체.

[청구항 9]

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 형광체 및 상기 형광체와 다른 결정상 또는 비결정상 화합물을 포함하는 형광체조성물.

[청구항 10]

제 9 항에 있어서,
상기 형광체는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 범위의 평균 입자 크기를 갖는 분말인 것을 특징으로 하는 형광체조성물.

[청구항 11]

제 9 항에 있어서,
상기 다른 결정상 또는 비결정상 화합물은 도전성 무기물로서, Zn, Al, Ga, In, 및 Sn 으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물인 것을 특징으로 하는 형광체조성물.

[청구항 12]

제 9 항에 있어서,
상기 다른 결정상 또는 비결정상 화합물은 상기 형광체와 다른 형광특성을 갖는 무기형광체인 것을 특징으로 하는 형광체조성물.

[청구항 13]

300 nm ~ 550 nm의 여기광원; 및
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 형광체 또는 제9항의 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 발광소자.

[청구항 14]

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 형광체 또는 제9항의 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 이미지 디스플레이 유닛.

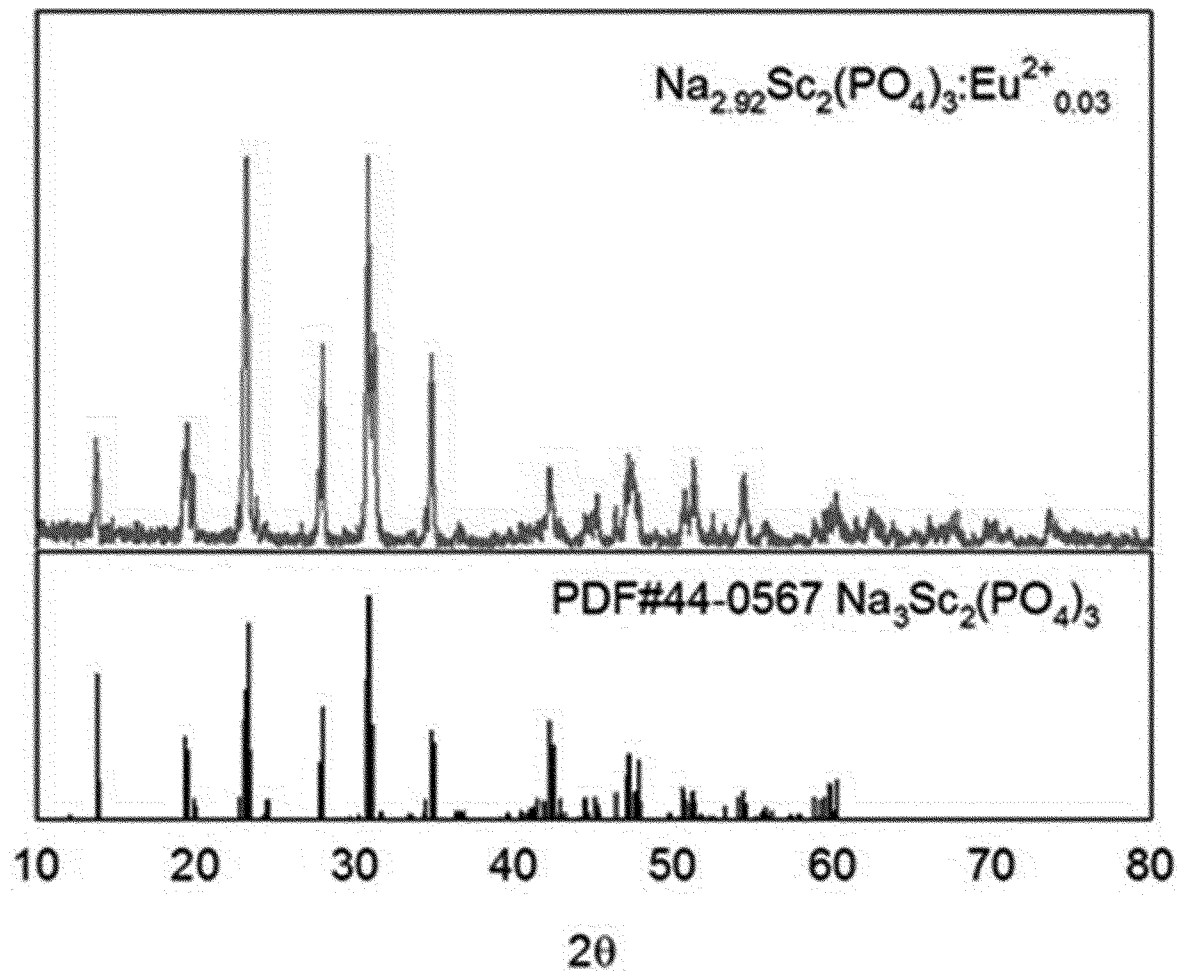
[청구항 15]

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 형광체 또는 제9항의 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 안료.

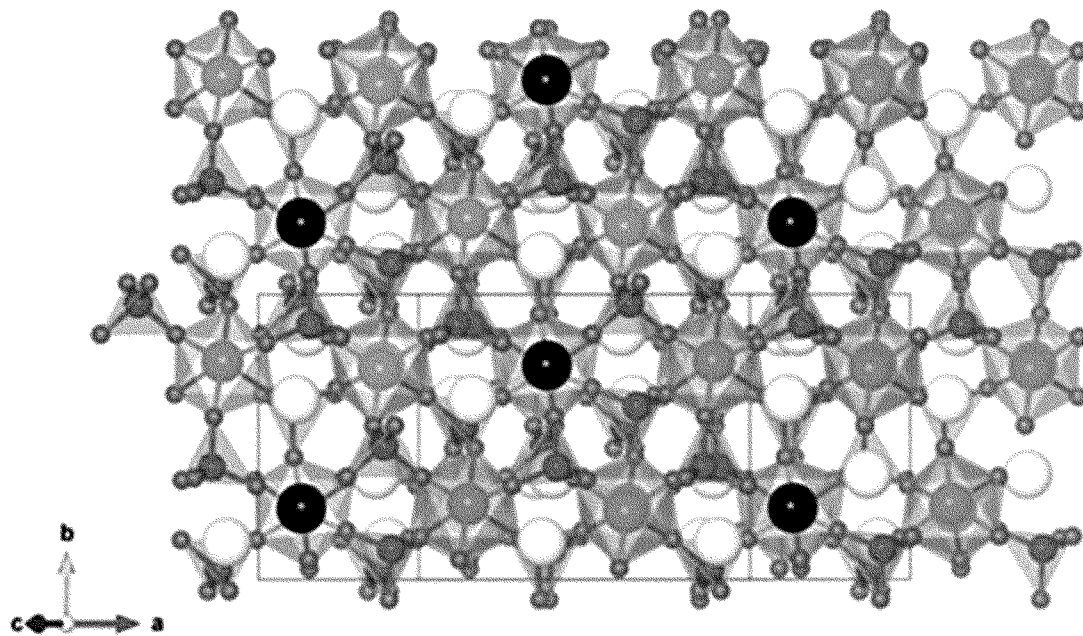
[청구항 16]

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 형광체 또는 제9항의 형광체조성물 중 하나 이상을 포함하는 자외선 흡수제.

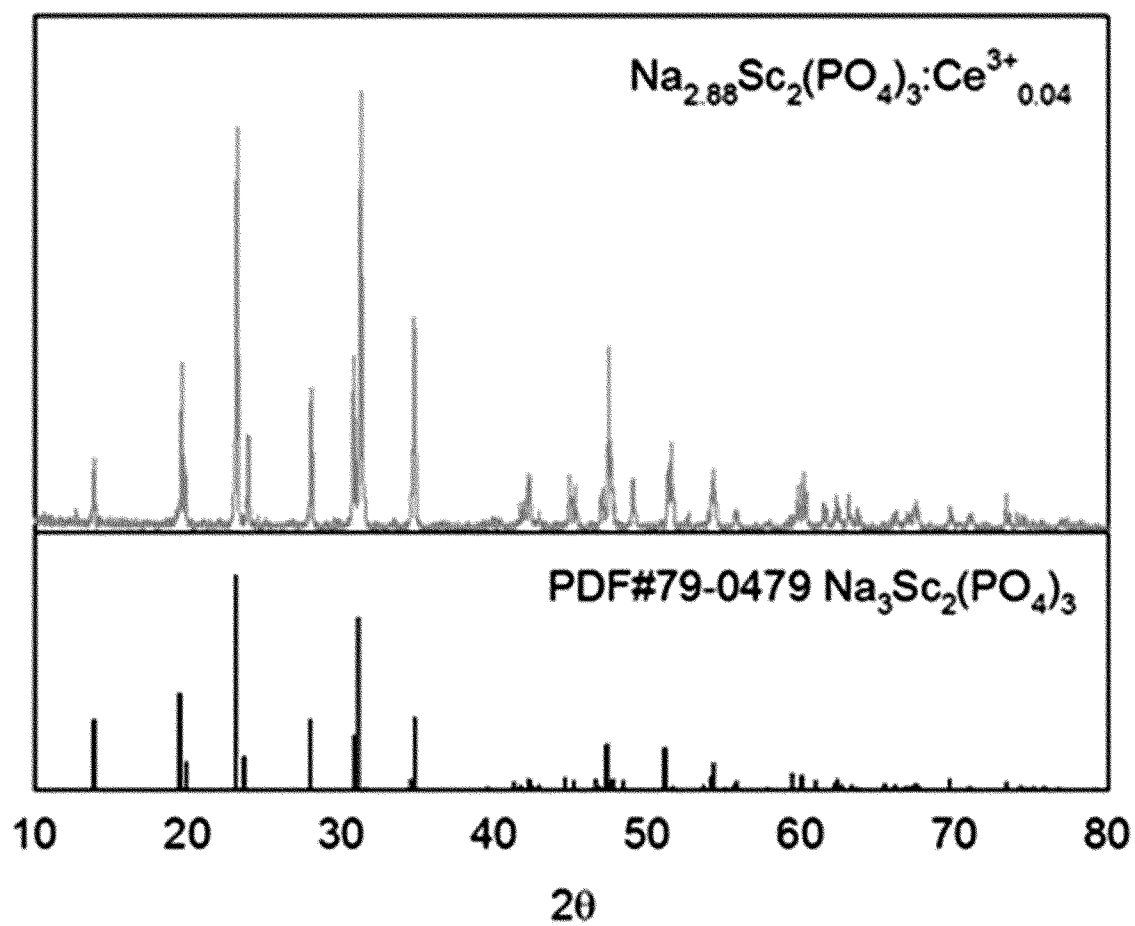
[도1]



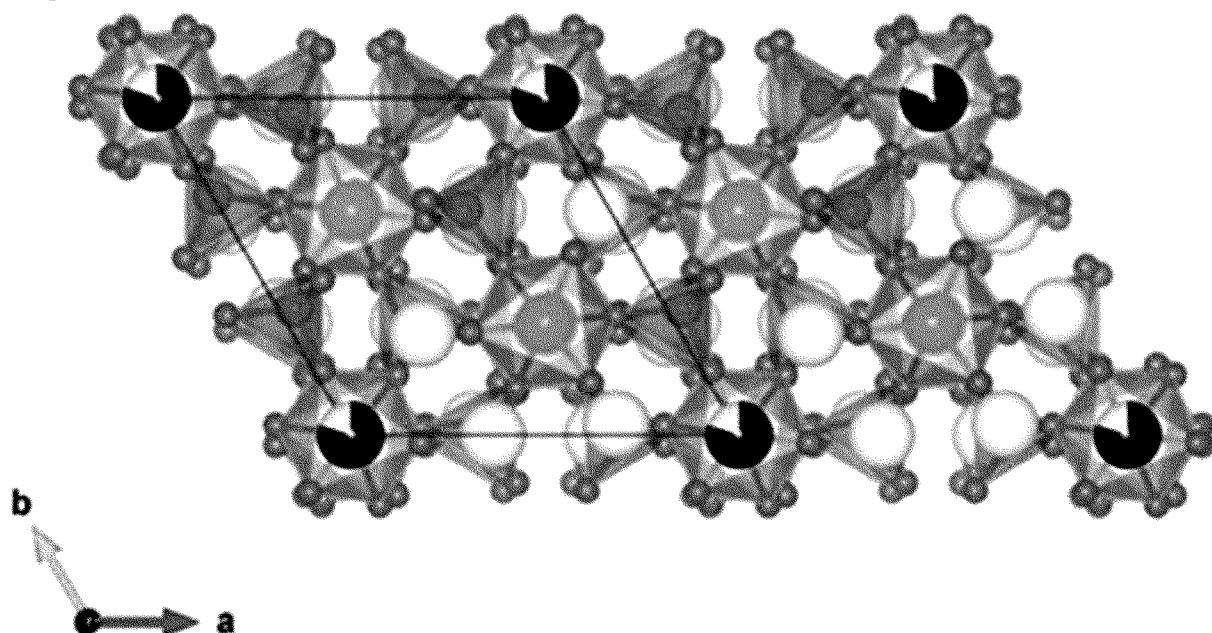
[도2]



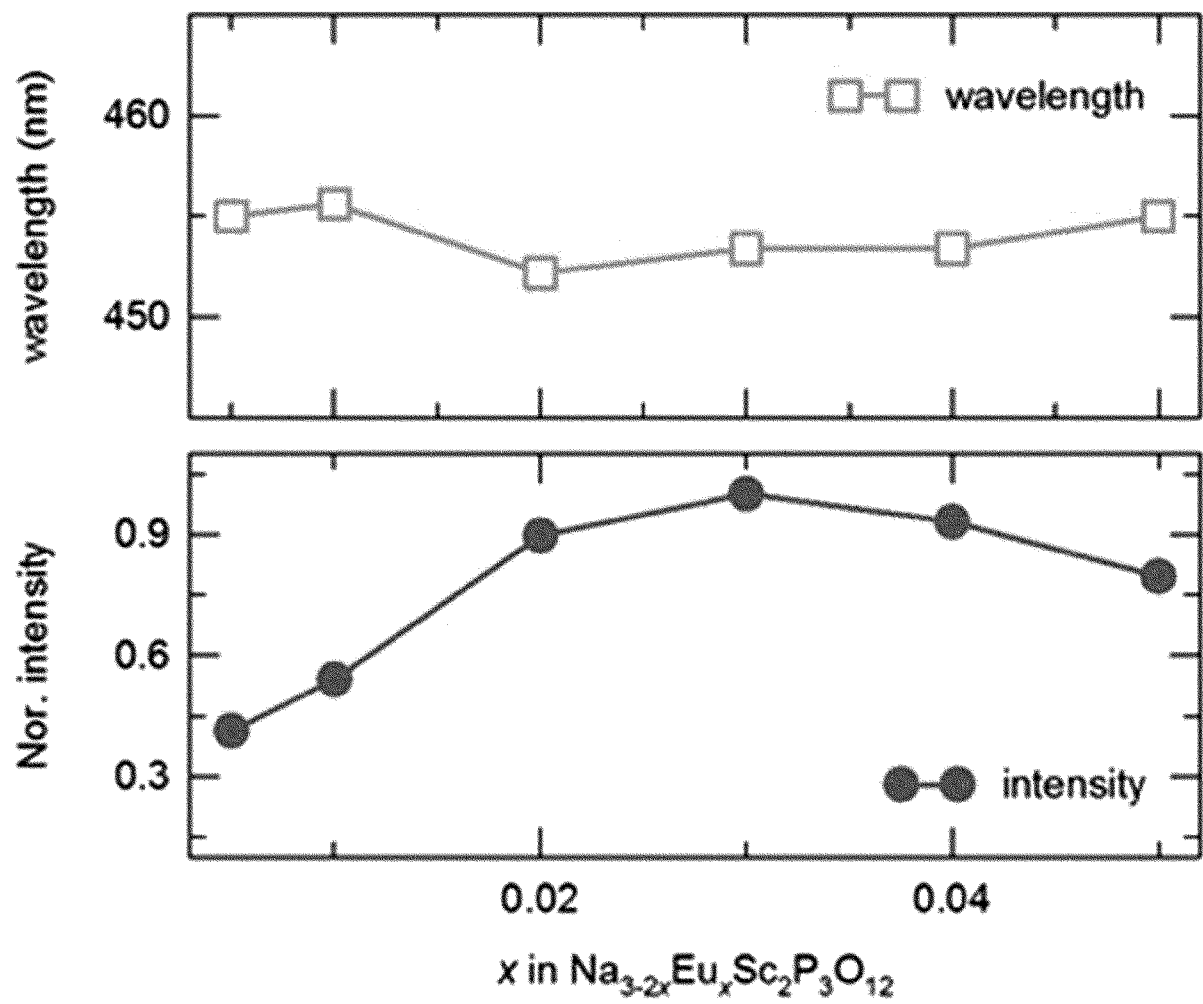
[도3]



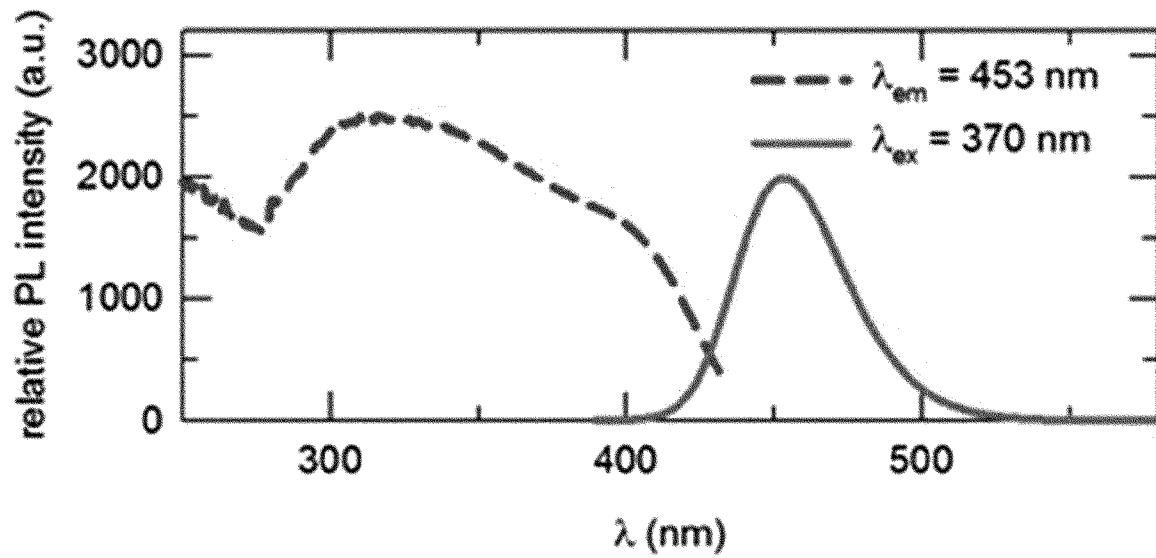
[도4]



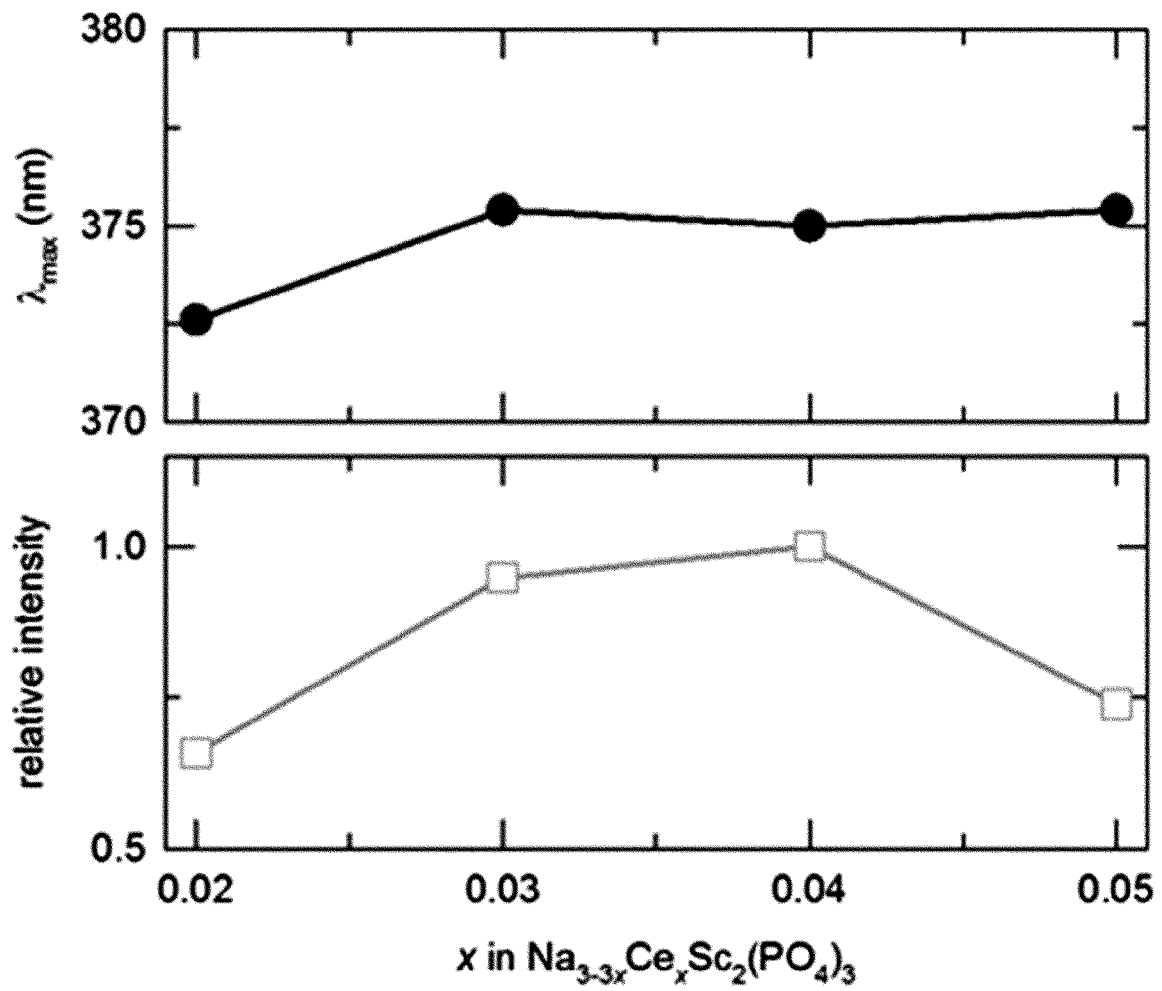
[도5]



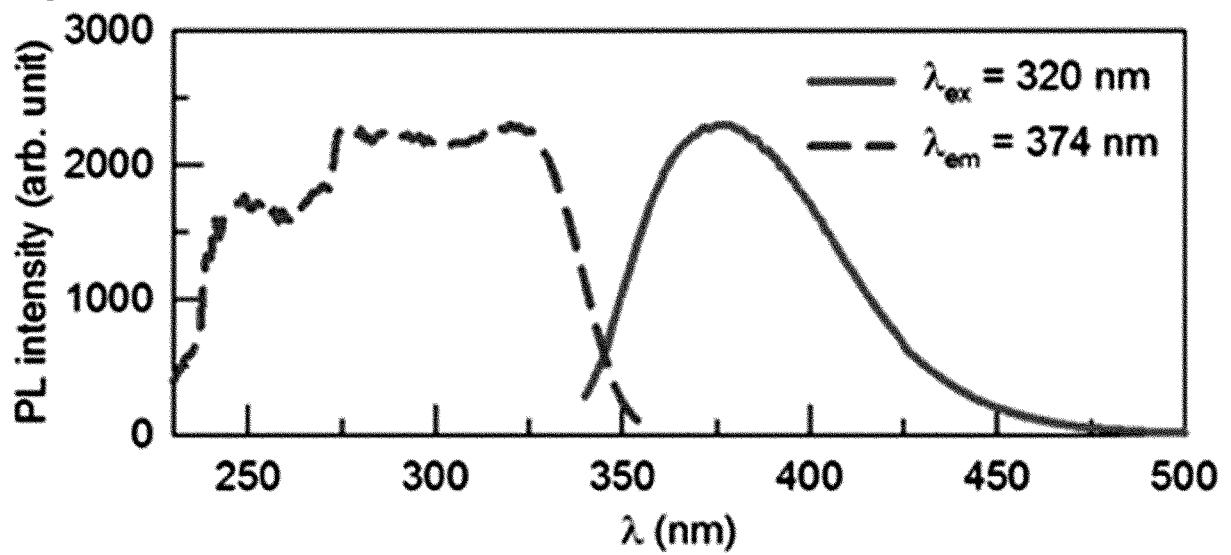
[도6]



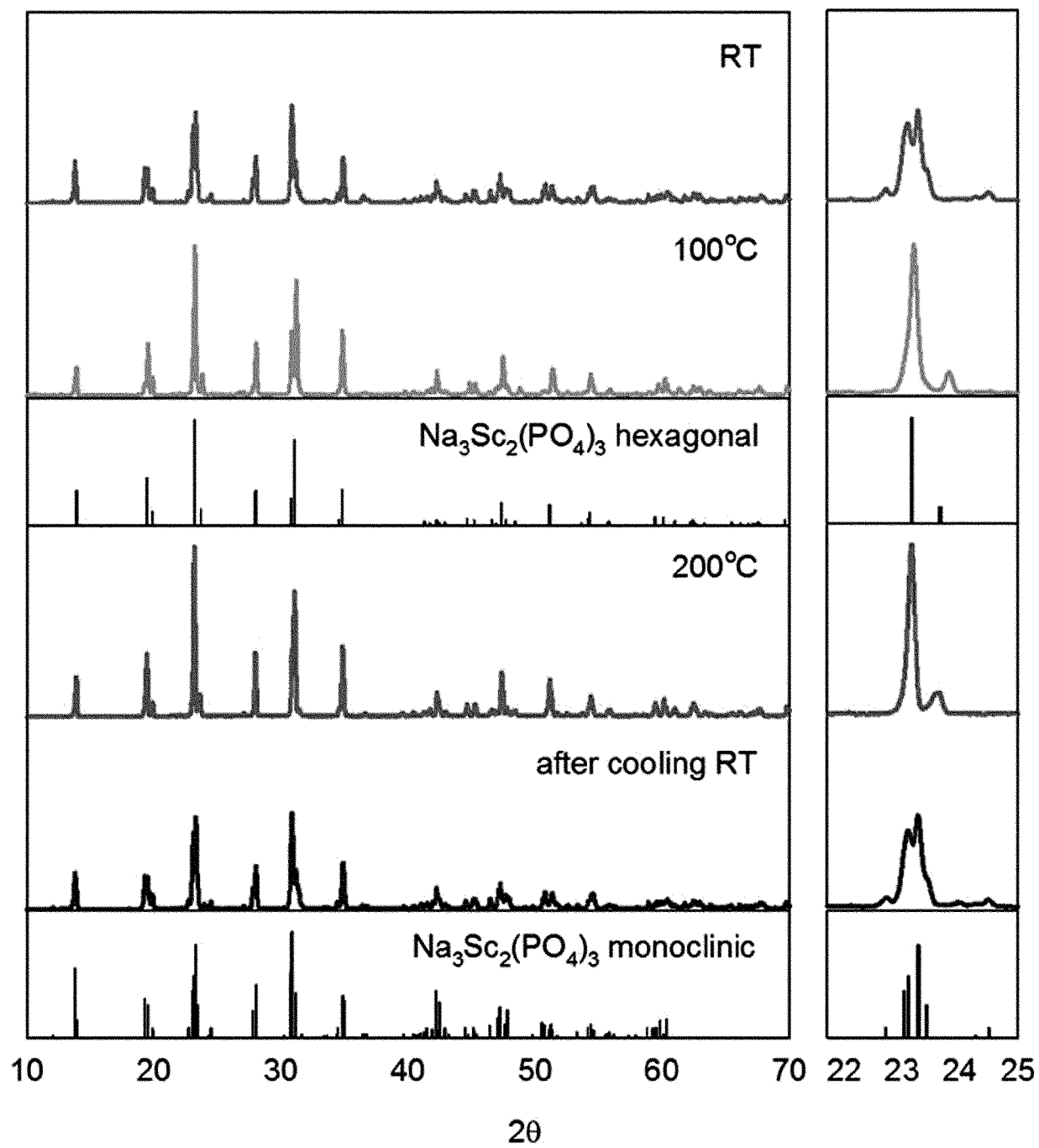
[도7]



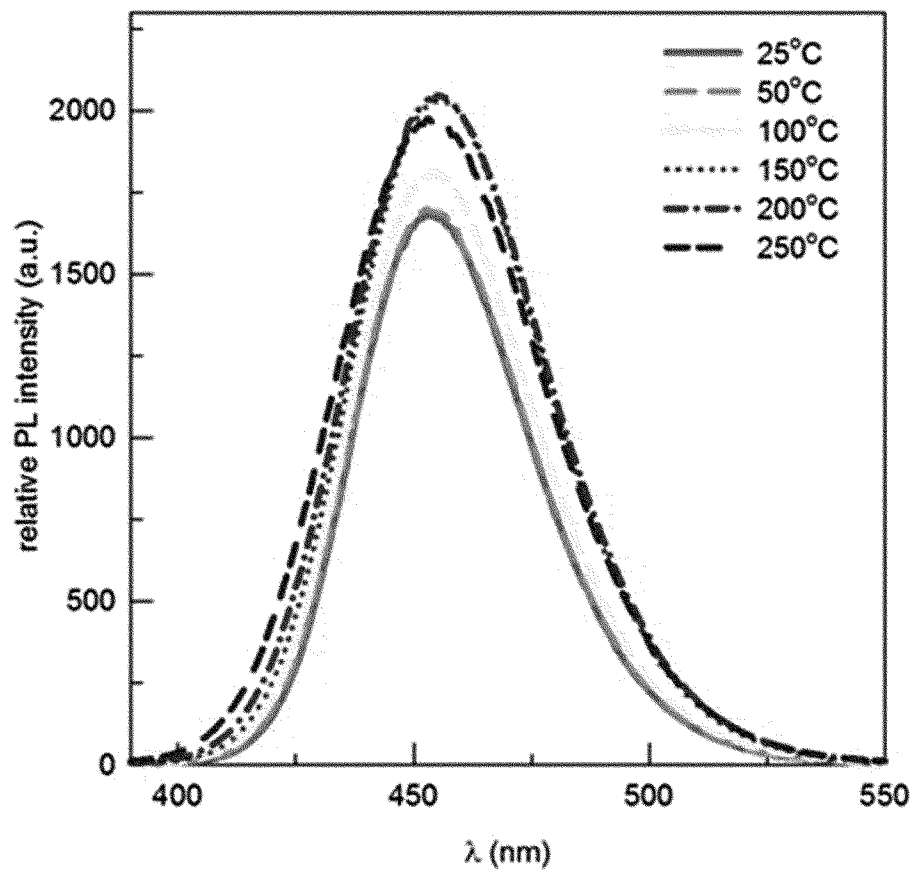
[도8]



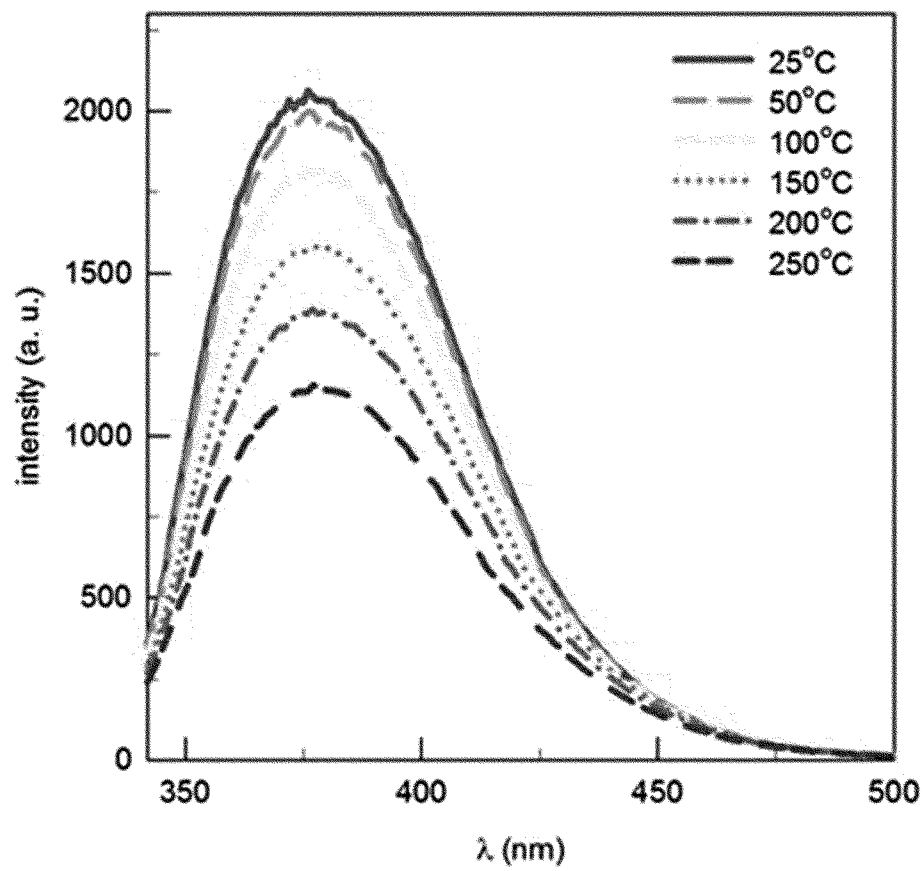
[도9]



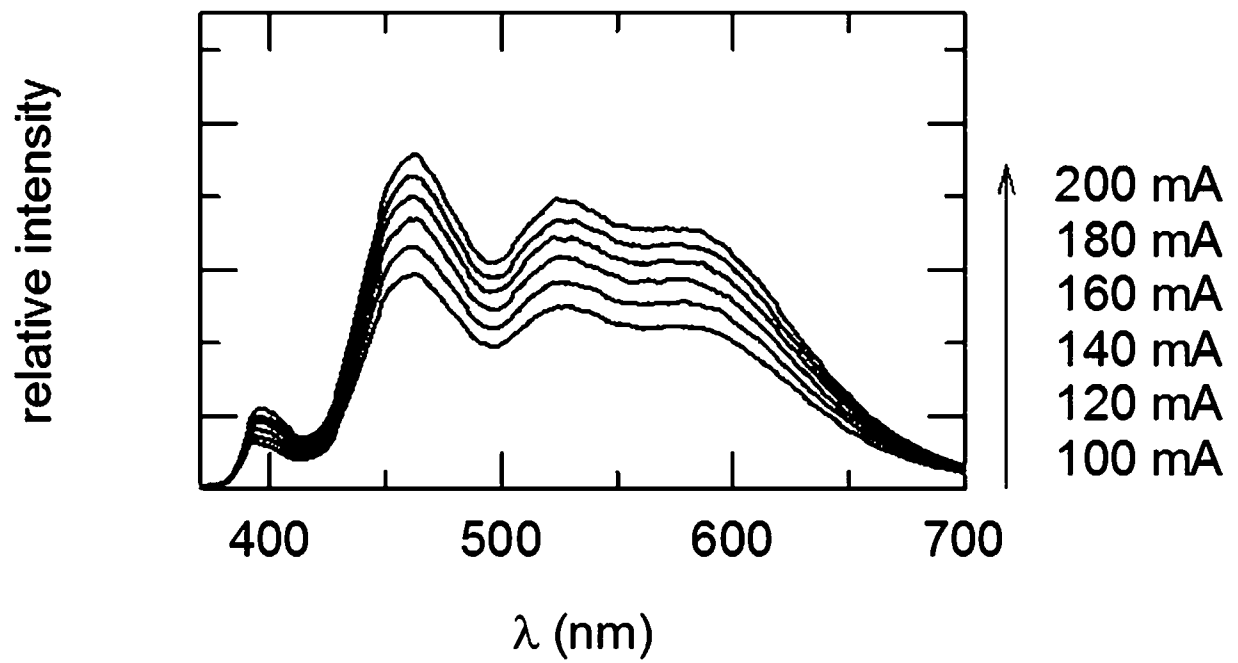
[도10]



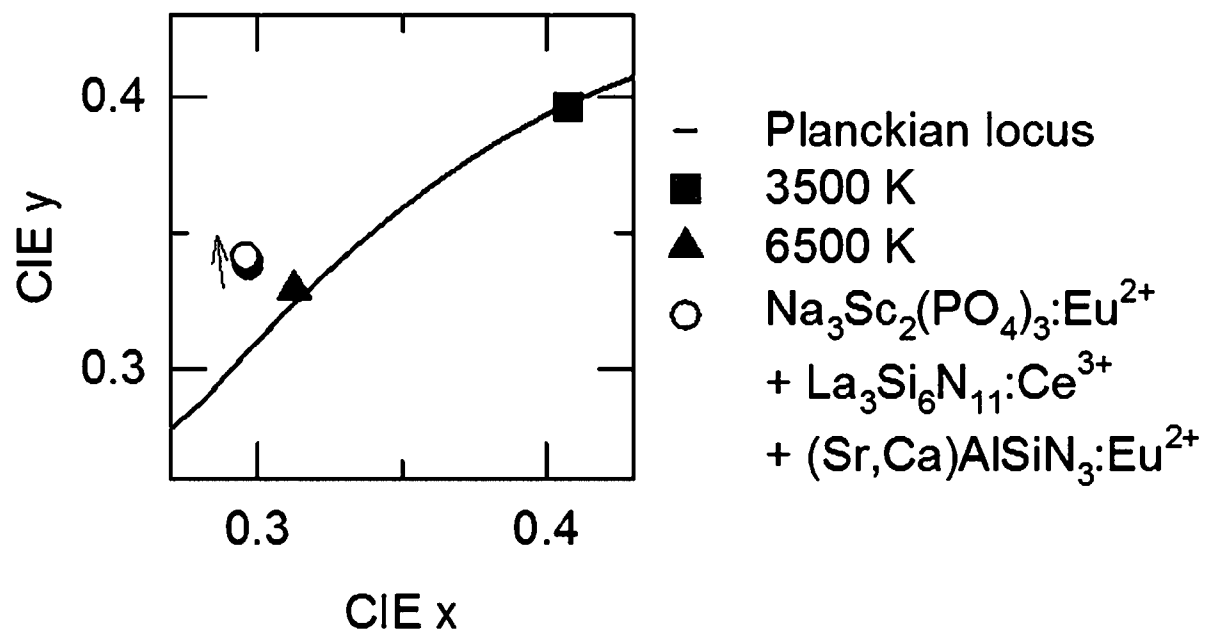
[도11]



[도12]



[도13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/004247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/70(2006.01)i, C09K 11/81(2006.01)i, C09K 11/08(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 11/70; B01J 27/18; B01J 35/02; C09K 11/81; 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: Nasicon, phosphor, Na3Sc2P3O12

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COLLIN, G. et. al., Disorder of Tetrahedra in Nasicon-Type Structure-I, Journal of Phys. Chem. Solids Vol. 47, No. 9, pp. 843-854, 1986 See abstract.	1-16
A	JP 2011-206766 A (OHARA INC.) 20 October 2011 See claim 1	1-16
A	BOILOT, J. P. et. al., Phase Transition in NASICON Compounds (Na3Sc2P3O12 and Na1+xZr2(P3-XSix)O12, Solid State Ionics 5 (1981) p. 307-310 See abstract and fig. 1	1-16
A	WICKLEDER, M. S., Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions, Chem. Rev. 2002, 102, 2011-2087 See table 4, page 2027	1-16



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

11 JUNE 2015 (11.06.2015)

Date of mailing of the international search report

12 JUNE 2015 (12.06.2015)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/004247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2011-206766 A	20/10/2011	CN 102947001 A	27/02/2013
		CN 102947001 B	03/12/2014
		EP 2545992 A1	16/01/2013
		JP 2011-241138 A	01/12/2011
		JP 5698573 B2	08/04/2015
		WO 2011-111800 A1	15/09/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/70(2006.01)i, C09K 11/81(2006.01)i, C09K 11/08(2006.01)i																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/70; B01J 27/18; B01J 35/02; C09K 11/81; 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: Nasicon, phosphor, Na3Sc2P3O12																	
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>COLLIN, G. et. al., Disorder of Tetrahedra in Nasicon-Type Structure-I, Journal of Phys. Chem. Solids Vol. 47, No. 9, pp. 843-854, 1986 요약 참조.</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-206766 A (OHARA INC) 2011.10.20 청구항 1 참조</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>BOILOT, J. P. et. al., Phase Transition in NASICON Compounds (Na3Sc2P3O12 and Na1+xZr2(P3-XSix)O12, Solid State Ionics 5 (1981) p.307-310 요약 및 Fig. 1 참조</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WICKLEDER, M. S., Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions, Chem. Rev. 2002, 102, 2011-2087 표 4, 페이지 2027 참조</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	COLLIN, G. et. al., Disorder of Tetrahedra in Nasicon-Type Structure-I, Journal of Phys. Chem. Solids Vol. 47, No. 9, pp. 843-854, 1986 요약 참조.	1-16	A	JP 2011-206766 A (OHARA INC) 2011.10.20 청구항 1 참조	1-16	A	BOILOT, J. P. et. al., Phase Transition in NASICON Compounds (Na3Sc2P3O12 and Na1+xZr2(P3-XSix)O12, Solid State Ionics 5 (1981) p.307-310 요약 및 Fig. 1 참조	1-16	A	WICKLEDER, M. S., Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions, Chem. Rev. 2002, 102, 2011-2087 표 4, 페이지 2027 참조	1-16
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
A	COLLIN, G. et. al., Disorder of Tetrahedra in Nasicon-Type Structure-I, Journal of Phys. Chem. Solids Vol. 47, No. 9, pp. 843-854, 1986 요약 참조.	1-16															
A	JP 2011-206766 A (OHARA INC) 2011.10.20 청구항 1 참조	1-16															
A	BOILOT, J. P. et. al., Phase Transition in NASICON Compounds (Na3Sc2P3O12 and Na1+xZr2(P3-XSix)O12, Solid State Ionics 5 (1981) p.307-310 요약 및 Fig. 1 참조	1-16															
A	WICKLEDER, M. S., Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions, Chem. Rev. 2002, 102, 2011-2087 표 4, 페이지 2027 참조	1-16															
☐ 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 신구성 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 2015년 06월 11일 (11.06.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 06월 12일 (12.06.2015)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 이지민 전화번호 +82-42-481-8576 															

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2015/004247

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

JP 2011-206766 A

2011/10/20

CN 102947001 A

2013/02/27

CN 102947001 B

2014/12/03

EP 2545992 A1

2013/01/16

JP 2011-241138 A

2011/12/01

JP 5698573 B2

2015/04/08

WO 2011-111800 A1

2011/09/15