

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-544791

(P2009-544791A)

(43) 公表日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
C09K 11/80	(2006.01)	C09K 11/80	CPM		4H001
H01L 33/00	(2006.01)	H01L 33/00	410		5F041
H01S 3/042	(2006.01)	H01S 3/04	L		5F172

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-521389 (P2009-521389)	(71) 出願人	590000248
(86) (22) 出願日	平成19年7月10日 (2007. 7. 10)		コーニンクレッカ フィリップス エレク
(85) 翻訳文提出日	平成21年1月21日 (2009. 1. 21)		トロニクス エヌ ヴィ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2007/052725		オランダ国 5621 ベーアー アイン
(87) 国際公開番号	W02008/012712		ドーフエン フルーネヴァウツウェッハ
(87) 国際公開日	平成20年1月31日 (2008. 1. 31)		1
(31) 優先権主張番号	06117845.5	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成18年7月26日 (2006. 7. 26)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治

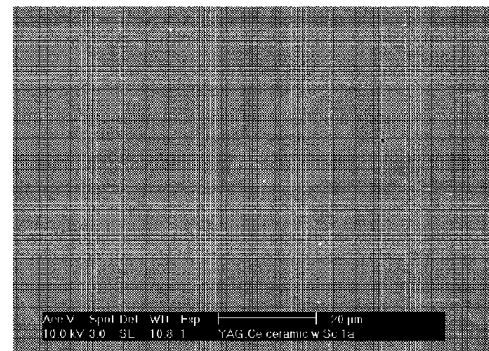
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも一つのマルチサイト元素を含有する Y A G ベースのセラミックガーネット材料

(57) 【要約】

本発明は Y A G - 材料中で Y および / または A l - サイトと置換可能な少なくとも一つのマルチサイト元素を含む Y A G ベースのセラミックガーネット材料に関する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

YAGベースのセラミックガーネット材料内の8面体および/または12面体サイトを占有することが可能な少なくとも一つのマルチサイト元素を含有するYAGベースのセラミックガーネット材料。

【請求項 2】

請求項1に記載のYAGベースのセラミックガーネット材料において、Ce(III)がドーパされたYAGベースのセラミックガーネット材料に組み込まれる六重配位カチオン格子サイト上の前記少なくとも一つのマルチサイト原子のイオン半径は70 pm以上104 pm以下であるYAGベースのセラミックガーネット材料。

10

【請求項 3】

請求項1または2に記載のYAGベースのセラミックガーネット材料において、前記少なくとも一つのマルチサイト元素の濃度は、ガーネット構造のカチオン合計の0.1原子%以上0.7原子%以下であるYAGベースのセラミックガーネット材料。

【請求項 4】

請求項1乃至3の何れかに記載のYAGベースのセラミックガーネット材料において、前記セラミックガーネット材料中の(Y、Lu、Gd、Pr、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、La、Ce、Ca)の合計と、(Sc、Ga、Al、B、Mg、Si、Ge、Zr、Hf)の合計との商は0.590以上0.610以下であるYAGベースのセラミックガーネット材料。

20

【請求項 5】

請求項1乃至4の何れかに記載のYAGベースのセラミックガーネット材料において、前記YAGベースのセラミックガーネット材料中の主相と可能性のある二次相との比は10:1以上であるYAGベースのセラミックガーネット材料。

【請求項 6】

請求項1乃至5の何れかに記載のYAGベースのセラミックガーネット材料において、前記少なくとも一つのマルチサイト元素はSc、Ga、Yb、Lu、Mgおよびそれらの混合物を含む群から選択されるYAGベースのセラミックガーネット材料。

【請求項 7】

請求項1乃至6の何れかに記載のYAGベースのセラミックガーネット材料において、前記YAGベースのセラミックガーネット材料の光熱安定性は、光パワー密度10 W/cm²および平均光エネルギー2.75 eVで200にしたセラミック材料を1000時間曝露した後で80%以上100%以下であるYAGベースのセラミックガーネット材料。

30

【請求項 8】

請求項1乃至7の何れかに記載のYAGベースのセラミックガーネット材料を有する、特にLEDである光放出デバイス。

【請求項 9】

請求項1乃至7の何れかに記載の光放出デバイス用のYAGベースのセラミックガーネット材料の製造方法であって、焼結ステップを含む製造方法。

40

【請求項 10】

請求項1乃至7の何れかに記載のYAGベースのセラミックガーネット材料、請求項8に記載の光放出デバイスおよび/または請求項9に記載の方法によって製造されるYAGベースのセラミックガーネット材料を含むシステムにおいて、一以上の次の用途で利用されるシステム：

- 事務照明システム、
- 家庭用途システム、
- 店舗照明システム、
- 家庭照明システム、
- アクセント照明システム、

50

スポット照明システム、
劇場照明システム、
光ファイバー用途のシステム、
投影システム、
自己点灯ディスプレイシステム、
ピクセルで構成されたディスプレイシステム、
セグメント化されたディスプレイシステム、
警標システム、
医療照明用システム、
指標システム
装飾照明システム、
携帯システム、
自動車用途、
温室照明システム、
窓材料および窓用途、
特にガーネットホスト格子を有する多結晶レーザー材料用のレーザー用途システム、
特にHIDランプ用の光放出デバイスハウジング、および
高屈折率を有する光学レンズまたは光学エレメント。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明はセラミックガーネット材料に関し、特にこれらの材料は光放出デバイス、特にLED、の中で使用される。

【背景技術】**【0002】**

今日の光放出デバイス、特にLEDは、YAGの優れた材料特性のためにかなりの量のCe(III)がドーブされたYAGベースの材料を含有している。この点については、例えば、参照により本明細書に組み込まれる米国特許出願2003/0078156A1を参照されたい。

【0003】

30

しかしながら、特にCe(III)がドーブされた、セラミックおよび/または結晶形態のYAGベースの材料を用いる光放出デバイスに対しては、二次的な相、特にYAG中のYAP(ペロブスカイト)相、を存在させないために材料組成物を特に正確に維持しなければならないので、これらのYAG-セラミックスの製造者はしばしば困難を伴っていることが示されてきた。

【0004】

アルミナ-イットリア系中の相関係は、例えばJ. S. Abell、I. R. Harris、B. CockayneおよびB. Lent、J. Mater. Sci.、9(1974)527によって知られている。固体状態では、 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)は、理想的な化学量論からのずれが発生すると、ラインコンパウンド(line compound)として、多結晶ガーネットYAG材料中で形成される隣接する相となるアルミナ、 Al_2O_3 、またはYAP、 $YAlO_3$ の何れかと結晶化する。

40

【0005】

M. M. KukuljaおよびR. Pandey、J. Am. Ceram. Soc. 82(1999)2881によれば、固有の(intrinsic)アンチサイト(anti-site)不規則(disorder)は、理想的な化学量論からのずれ、すなわち $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)ガーネット化合物中の過剰な Y_2O_3 または Al_2O_3 、に対応する支配的なメカニズムであることが知られている。このようなアンチサイト不規則は、8面体アルミニウムサイトのイットリウム混入が、12面体イットリウムサイトのアルミニウム混入よりもエネルギー的に起こりやすいので、特に過剰なイットリアを示す組成

50

物に対して、化学量論的ラインコンパウンド周辺の単一相の存在領域を拡大する可能性がある。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、特に $Ce(III)$ がドーブされた YAG - セラミックスの工業生産という面では、計量誤差または製造プロセス中の変動によつて的確な組成を正確に維持することがしばしば不可能である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、特に広範な用途でより大きい製造ばらつきを許容する改良された特性を持つ YAG ベースのセラミックガーネット材料を供給することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

この目的は、本発明の請求項 1 に記載のおよび / または本発明の請求項 9 に記載の方法による YAG ベースのセラミックガーネット材料によつて解決される。従つて、YAG ベースのセラミックガーネット材料中で 8 面および / または 12 面に配位したカチオン格子サイト (site) を占有可能な少なくとも一つのマルチサイト (multi - site) 元素を有する YAG ベースのセラミックガーネット材料が供給される。

【 0 0 0 9 】

驚いたことに、本発明の範囲内の多くの用途で、このような YAG ベースのセラミックガーネット材料を使用することで、YAG ベースのセラミックの特徴に影響を与えずに製造ばらつきに対して非常に強くなり得ることが見出された。いくつかの用途では、YAG ベースのセラミックガーネット材料の特徴は、さらに、改良され得る。確かな理論に基づかなくとも、発明者らは少なくとも一つのマルチサイト元素が他のイオン、特に YAG - 材料中の Y および / または Al イオンに対して代替物 (placeholder) として振る舞う能力が、YAG - 材料のプロセッシングウィンドウ (processing window) を広める手助けをする、と信じている。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の実施例 I による YAG ベースのセラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の実施例 II による YAG ベースのセラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 図 3 】 図 3 は、本発明の実施例 III による YAG ベースのセラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 図 4 】 図 4 は、本発明の実施例 IV による YAG ベースのセラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 図 5 】 図 5 は、比較例 I による YAG セラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 図 6 】 図 6 は、比較例 II による YAG セラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 図 7 】 図 7 は、比較例 III による YAG セラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 図 8 】 図 8 は、比較例 IV による YAG セラミックガーネット材料の微細構造を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

用語 “ YAG ベース (YAG - based) ” は、特に、主成分として材料 $M^I_3M^{II}_2(M^{III}X_4)_3$ (ここで M^I は Mg、Ca、Y、Na、Sr、Gd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Dy、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu またはそれらの混合物の群

10

20

30

40

50

から選択され、 M^{II} はAl、Ga、Mg、Zn、Y、Ge、Sc、Zr、Ti、Hf、Luまたはそれらの混合物の群から選択され、 M^{III} はAl、Si、B、Ge、Ga、V、As、Znまたはそれらの混合物の群から選択され、XはO、S、N、F、Cl、Br、I、OHおよびそれらの混合物の群から選択されおよび、それぞれの8面体が頂点を共有する4面体を介して他の六つと結合する8面体 $M^{II}X_6$ および4面体 $M^{III}X_4$ から構成される)を含む材料を意味し、および/または、含む。組成物の構造が $(M^{II}X_3)_2(M^{III}X_2)_3$ となるように、それぞれの4面体は四つの8面体とその頂点を共有する。より大きいイオンである M^I は、最終的な組成物 $M^I_3M^{II}_2M^{III}_3X_{12}$ または $M^I_3M^{II}_2(M^{III}X_4)_3$ である構造の間隙中で8配位の位置(12面体)を占有する。

【0012】

10

用語“主成分”は、特に、少なくとも一つのマルチサイト元素および添加された可能性があるドーパント材料を含まない、YAGベースのセラミックガーネット材料の95%以上、好ましくは97%以上および最も好ましくは99%以上が当該材料から成ることを意味する。

【0013】

本発明中のあるガーネット材料では、 M^{II} および M^{III} の位置は少なくとも一部が同じ元素の原子によって占有されていることに留意されたい。

【0014】

YAGベースのセラミック材料はLu、Pr、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、La、Ceまたはそれらの混合物の群から選択される材料でドーパされてもよいことに留意されたい。

20

【0015】

本発明における用語“YAGベースのセラミックガーネット材料”は、特に、前述した材料とセラミックプロセッシング中に添加してもよい添加剤との混合物を、さらに意味し、および/または、含む。これらの添加剤は、最終材料に一部が取り込まれてもよく、または全部が取り込まれてもよく、そして最終材料は、幾つかの化学的に異なった核種の複合体であってもよく、特に例えば当業者にはフラックスとして知られる核種を含んでいてもよい。好適なフラックスは、アルカリ土類 - またはアルカリ - 金属酸化物およびハライド、ボラート、 SiO_2 等を含む。

【0016】

30

本発明における用語“セラミック材料”は、特に、細孔の数が制御されたまたは細孔が無い、結晶のまたは多結晶の圧縮(compact)材料または複合材料意味し、および/または、含む。

【0017】

本発明における用語“多結晶材料”は、特に、体積密度が主成分の90パーセントよりも大きく、80パーセントよりも大きい単結晶ドメインからなり、それぞれのドメインは直径が0.5 μm より大きく、異なる結晶軸方向を有していてもよい材料を、意味し、および/または、含む。単結晶ドメインはアモルファスまたはガラス質の材料、または追加の結晶成分によって結び付けられてもよい。

【0018】

40

本発明の好ましい実施形態によれば、少なくとも一つのマルチサイト元素の六重配位イオン半径は70 pm以上104 pm以下であり、および/または少なくとも一つのマルチサイト元素の八重配位イオン半径は85 pm以上116 pm以下である。これは、本発明の範囲内の多くの用途で非常に効果的であることが示された。

【0019】

いくつかの異なるマルチサイト元素が存在する場合には全てのマルチサイト元素のイオン半径は上記の範囲であることが特に好ましいことに留意されたい。これは、本発明範囲内の全ての他の実施形態に準用される。

【0020】

本発明の好ましい実施形態によれば、少なくとも一つのマルチサイト元素の六重配位イ

50

オン半径は 75 pm 以上 104 pm 以下であり、より好ましくは 88 pm 以上 102 pm 以下である。

【0021】

本発明の好ましい実施形態によれば、少なくとも一つのマルチサイト元素の八重配位イオン半径は 90 pm 以上 114 pm 以下であり、より好ましくは 92 pm 以上 112 pm 以下である。

【0022】

本発明の一実施形態によれば、少なくとも一つのマルチサイト元素の濃度は YAG ベースのガーネット構造に対して 0.5 mol % 以上 5 mol % 以下である。これは、本発明の範囲内の広範な用途の YAG - 材料の特性を悪化させずに最も広いプロセッシングウィンドウを得るための最も好適な範囲であることが示された。

10

【0023】

本発明の一実施形態によれば、少なくとも一つのマルチサイト元素の濃度は、式単位のカチオン合計に対して 0.1 原子 % 以上 0.7 原子 % 以下であり、好ましくは 0.2 原子 % 以上 0.4 原子 % 以下である。

【0024】

本発明の一実施形態によれば、セラミックガーネット材料中の (Y、Lu、Gd、Pr、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、La、Ce、Ca) の合計と (Al、B、Si、Mg、Ge、Zr、Hf、Ga、Sc) の合計との商は 0.590 以上 0.610 以下である。このようにすることにより、広範な用途に対して最も好適な YAG - セラミック材料を得ることが可能である。好ましくは、セラミックガーネット材料中の (Y、Lu、Gd、Pr、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、La、Ce、Ca) の合計と (Al、B、Si、Mg、Ge、Zr、Hf) の合計の商は、0.593 以上 0.607 以下であり、より好ましくは 0.595 以上 0.605 以下である。

20

【0025】

本発明の好ましい実施形態によれば、YAG ベースのセラミックガーネット材料中の主相と可能性のある二次相との比は 10 : 1 以上であり、好ましくは 20 : 1 以上であり、最も好ましくは 40 : 1 以上である。

【0026】

本発明における用語“二次相”は、特に、異なる化学組成物および/または結晶構造を示す最終混合物の微量成分を意味し、および/または、含む。

30

【0027】

本発明の好ましい実施形態によれば、少なくとも一つのマルチサイト元素は Sc、Ga、Yb、Lu、Mg およびそれらの混合物を含有する群から選択される。これらの材料は実際に多くの用途でその能力が証明された。

【0028】

本発明の好ましい実施形態によれば、Ce(III) がドーブされた YAG ベースのセラミックガーネット材料の光熱安定性は、光パワー密度 10 W/cm^2 および平均光エネルギー 2.75 eV で 200 にしたセラミック材料を 1000 時間曝露した後で 80 % 以上 100 % 以下である。

40

【0029】

本発明における用語“光熱安定性”は、特に、熱および高輝度励起の同時適用下での発光強度の維持を意味し、および/または、含む。すなわち光熱安定性 100 % は、同時照射および加熱によつては、材料が実質的には影響されないことを示す。

【0030】

本発明の好ましい実施形態によれば、Ce(III) がドーブされた YAG ベースのセラミックガーネット材料の光熱安定性は、光パワー密度 10 W/cm^2 および平均光エネルギー 2.75 eV で 200 にしたセラミック材料を 1000 時間曝露した後で、82.5 % 以上 95 % 以下、好ましくは 85 % 以上 97 % 以下である。

【0031】

50

本発明の好ましい実施形態によれば、YAGベースのセラミックガーネット材料の熱伝導率は $0.07 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上 $0.15 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以下である。

【0032】

本発明の好ましい実施形態によれば、Ce(III)がドープされたYAG_[PS1]ベースのセラミックガーネット材料の量子効率は90%以上99%以下である。

【0033】

本発明における用語“量子効率”は、特に、吸収された光子の数に対する放射された光子の数の比率を意味し、および/または、含む。

【0034】

本発明の好ましい実施形態によれば、YAGベースのセラミックガーネット材料の量子効率は93%以上99%以下であり、好ましくは95%以上98%以下である。

【0035】

本発明の一実施形態によれば、YAGベースセラミックガーネット材料の空気中の垂直入射透過度は、550nm以上1000nm以下の波長範囲の光で、10%以上85%以下であることを示す。

【0036】

好ましくは、空気中の垂直入射透過度は、550nm以上1000nm以下の波長範囲の光で、20%以上80%以下であり、より好ましくは30%以上75%以下であり、最も好ましくは、550nm以上1000nm以下の波長範囲の光で、40%よりも大きく70%未満である。

【0037】

本発明における用語“透過度”は、特に、材料に吸収されないある波長の入射光の10%以上好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、最も好ましくは40%以上85%以下が、空中(任意の角)でサンプルに垂直入射して透過することを意味する。この波長は好ましくは550nm以上1000nm以下の範囲である。

【0038】

本発明の好ましい実施形態によれば、YAGベースのセラミックガーネット材料の密度は、化学量論的ガーネット構造の理論上密度の95%以上101%以下である。

【0039】

本発明の好ましい実施形態によれば、YAGベースのセラミックガーネット材料の密度は理論上の密度の97%以上100%以下である。

【0040】

本発明に記述された好ましい実施形態による100%未満の密度は、好ましくは、セラミックマトリックス中にまだ細孔が存在する段階にセラミックを焼結することで得られる。最も好ましくは、密度は98.0%以上99.8%以下の範囲であり、セラミックマトリックス中の全体の細孔容積が0.2%以上2%以下の範囲内である。好ましい平均細孔直径は400nm以上1500nm以下の範囲である。

【0041】

本発明は、さらに、焼結ステップを含む本発明によるYAGベースのセラミックガーネット材料の製造方法に関する。

【0042】

本発明における用語“焼結ステップ”は、特に、焼結された材料の主成分に液体状態が無い、熱の影響による前駆物質粉末の高密度化を意味し、一軸成形と静水圧圧縮成形(isostatic pressure)の使用の組み合わせであってもよい。

【0043】

本発明の好ましい実施形態によれば、焼結ステップは常圧で実施され、好ましくは還元性雰囲気または不活性雰囲気中で実施される。

【0044】

本発明の好ましい実施形態によれば、該方法は、さらに、セラミックガーネット前駆体材料を、焼結前の理論上密度の50%以上70%以下、好ましくは55%以上65%以下

10

20

30

40

50

、にプレスするステップを含む。このステップは、本発明に記述されているように、YAGベースセラミックガーネット材料の多くの場合に焼結ステップを改良することが実際に示された。

【0045】

本発明の好ましい実施形態によれば、本発明によるYAGベースのセラミックガーネット材料の製造方法は次のステップを含む。

- (a) YAGベースのセラミックガーネット材料用の前駆物質材料の混合。
- (b) 任意で実施される、揮発性材料(カルボナートが使用される場合の CO_2 等)を除去するための、好ましい温度が1300 以上1700 以下である前駆物質材料の焼成。
- (c) 任意で実施される研削および洗浄。
- (d) 第1のプレスステップ、好ましくは、所望の形状(例えば、棒-形状またはペレット-形状)にする、金型の適切な粉末圧縮(compacting)道具を使用する一軸プレスステップおよび/または常温静水圧圧縮成形(cold isostatic pressing)ステップ、好ましくは3000パール以上5000パール以下。
- (e) 10^{-7} ミリパール以上 10^4 ミリパール以下の不活性な、還元性またはわずかに酸化性雰囲気中での、1500 以上2200 以下の、焼結ステップ。
- (f) 任意で実施される加熱加圧成形(hot pressing)ステップ、好ましくは30パール以上2500パール以下および好ましくは1500 以上2000 以下での好ましくは熱間静水圧圧縮成形(hot isostatic pressing)ステップおよび/または、好ましくは100パール以上2500パール以下および好ましくは1500 以上2000 以下での一軸加熱加圧成形ステップ。
- (g) 任意で実施される、1000 よりも高く1700 未満の不活性雰囲気または酸素含有雰囲気中の後焼きなましステップ。

10

20

【0046】

この製造方法によれば、多くの所望の材料組成物にとって、本発明中で使用される最高のYAGベースのセラミックガーネット材料を製造した。

【0047】

本発明は、光放出デバイスにも関し、特に、本発明のYAGベースのセラミックガーネット材料を含むLEDに関する。

30

【0048】

本発明によるYAGベースのセラミックガーネット材料、本発明によるYAGベースのセラミックガーネット材料を含む光放出デバイスおよび/または本発明の方法により製造されるYAGベースのセラミックガーネット材料は、次の1以上の項目の幅広い種類のシステムおよび/または用途で使用してもよい。

【0049】

事務照明システム、
 家庭用途システム、
 店舗照明システム、
 家庭照明システム、
 アクセント照明システム、
 スポット照明システム、
 劇場照明システム、
 光ファイバー用途のシステム、
 投影システム、
 自己点灯(self-lit)ディスプレイシステム、
 ピクセルで構成された(pixelated)ディスプレイシステム、
 セグメント化された(segmented)ディスプレイシステム、
 警標システム、
 医療照明用システム、

40

50

指標 (i n d i c a t o r s i g n) システム

装飾照明システム、

携帯システム、

自動車用途、

温室照明システム

窓材料および窓用途、

特にガーネットホスト格子を有する多結晶レーザー材料用のレーザー用途システム、

特にH I Dランプ用の光放出デバイスハウジング、および

高屈折率を有する光学レンズまたは光学エレメント。

【 0 0 5 0 】

10

請求の範囲に記載されている要素および記述されている実施形態において本発明に従って使用されている要素だけではなく、前述の要素も、大きさ、形状、材料選択および技術概念に関して当業者に知られている選択基準を制限無く適用できることに特別な例外はない。

【 0 0 5 1 】

本発明の対象である追加の詳細、特徴、特性および利点は、サブクレーム、図およびそれぞれの図の以下の記述および実施例に開示されており、それらは - 例示的な方法で - 本発明によるY A Gベースのセラミックガーネット材料のいくつかの実施形態および実施例として示されている。

【 実施例 】

20

【 0 0 5 2 】

実施例 I 乃至 I V

本発明は、発明に関するY A Gベースセラミックガーネット材料の四つの実施例（単に説明的な方法）である実施例 I 乃至 I V と共によく理解されるであろう。

【 0 0 5 3 】

ガーネット材料は以下の方法により作製される。

最初に、適切な量の Y_2O_3 粉（99.99%、ロディア（R h o d i a））、 Gd_2O_3 （99.99%、ロディア）、 Sc_2O_3 （99.9%）、 Al_2O_3 （99.99%、バイコウスキー（B a i k o w s k i））および CeO_2 （99%超、ロディア）を計量し、加水分解されたテトラエトキシシランとして1000ppmのシリカを添加したイソプロパノール中で高密度アルミナのミリング媒体でミリングした。その後、セラミックスラリーは粗い粒子を除去するために篩分けされ、ポリビニルブチラルベースのバインダー系を添加後に乾燥させた。粉末混合物は、その後造粒され、常温静水圧圧縮成形によってセラミック素地が形成された。空気雰囲気中でバインダーを除去後、セラミック素地は、 H_2/N_2 （5% / 95%）雰囲気中の温度範囲1600 ~ 1750 で焼結された。機械加工後、空気雰囲気中1200 ~ 1400 でセラミック部分を後焼きなましした。

30

【 0 0 5 4 】

表1に、四つの発明の実施例 I 乃至 I V の材料組成物を示す。

【表 1】

表 1：実施例 I 乃至 I V の組成物

発明の実施例	金属比	焼結後の相対密度
I	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 4. 9 6 S c 0. 0 2	1 0 0. 0 0 %
I I	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 4. 9 8 S c 0. 0 2	9 9. 8 9 %
I I I	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 5. 0 0 S c 0. 0 2	9 9. 9 6 %
I V	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 5. 0 2 S c 0. 0 2	1 0 0. 0 0 %

10

【0055】

マルチサイトカチオン S c の量は化学量論的ガーネット組成物の式単位のカチオン合計に対して 0. 2 5 % に選択された。

【0056】

用語“相対 (r e l .) 密度”は、二つの最も密度の高い (同一密度を有した) セラミックスが相対密度 1 0 0 % を持っていることを意味する。全てのセラミックスは本質的に同じ密度を有すると考えることができる。

20

【0057】

比較例 I 乃至 I V

発明の実施例と共に、一つのマルチサイト元素も有しない (すなわち S c は存在しない) 四つの比較例も上記のように厳密に実施された。

【0058】

表 I I は四つの発明の実施例 I 乃至 I V の材料組成物を示す。

【表 2】

表 I I：セラミック Y A G の組成物：C e サンプル

比較例	金属比	焼結後の相対密度
I	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 4. 9 6	1 0 0. 0 0 %
I I	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 4. 9 8	9 8. 9 2 %
I I I	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 5. 0 0	9 9. 9 4 %
I V	(Y 0. 9 G d 0. 1) 2. 9 9 4 C e 0. 0 0 6 A l 5. 0 2	9 9. 5 5 %

30

【0059】

ここでの用語“相対 (r e l .) 密度”も、最密なセラミックスは相対密度 1 0 0 % を持っていることを意味する。密度の偏りが表 I に比べて少し大きいので光学的性質の大きなばらつき (scatter)、例えば散乱 (scattering) が観察できることが分かる。

40

【0060】

図 1 ~ 8 は、発明の実施例 I 乃至 I V (図 1 ~ 4 にそれぞれ対応し) および比較例 I 乃至 I V (図 5 ~ 8 にそれぞれ対応し) の微細構造 (S E M 顕微鏡写真) を示す。

【0061】

全ての発明の実施例では、観察される二次相が無い均一な構造を示すが、全ての比較例では二次相が存在することが分かる。

【0062】

50

最良の比較例は、最初の材料混合物中の Al - 含有量がやや少ないが、例 II であることに留意すべきである。アルミナを用いたミリングのために、ほんの微かな磨耗が発生し、その結果わずかに Al - 含有量が増加する。

【0063】

実施例 III および IV は、どちらも、セラミック中の拡散中心として挙動する、アルミナの二次相粒（走査型電子顕微鏡画像中の黒粒として視認可能である）を示す。

【0064】

しかしながら、比較例 II は、内部に細孔が残っているので、最も密度が小さいセラミックであることは明白である。広範な用途において、マルチサイト元素が無い場合には、最もありそうな原因である焼結助剤として働く共晶二次相が無いために、的確な組成物を有する材料もしばしば焼結が最も困難な材料であることが示された。少なくとも一つのマルチサイト元素が添加されれば、これは克服され得る。全ての発明の実施例で優れた焼結特性が示された。

【0065】

前述された詳細な実施形態の要素および特徴の特定の組み合わせは一例にすぎず、これらの教示と、本明細書および参照として取り入れられた特許 / 特許出願の他の教示との交換および置換も明確に考慮される。当業者であれば、請求項に記載されている本発明の精神および範囲から逸脱することなく、本明細書に記述されたものの变形、修正、および他の実施形態を想到可能であることを当業者は理解するであろう。従って、前述の記載は実施例にすぎず、限定して解釈すべきではない。本発明の範囲は、特許請求の範囲およびそれらと均等の範囲によって定義される。さらに、明細書および請求項に使用されている参照記号は請求項に記載される本発明の範囲を限定するものではない。

【図 1】

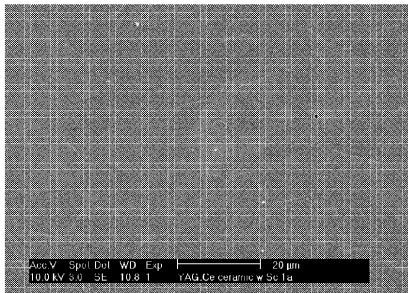


FIG. 1

【図 3】

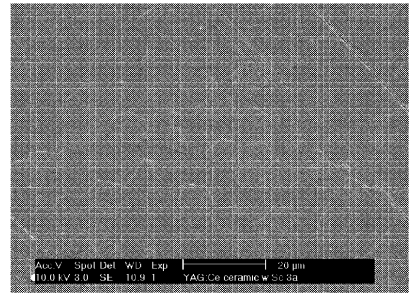


FIG. 3

【図 2】

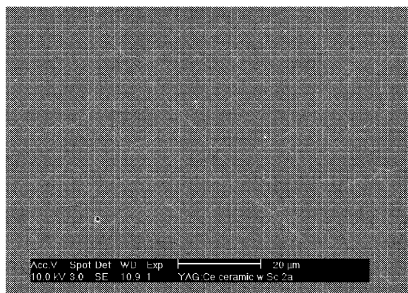


FIG. 2

【図 4】

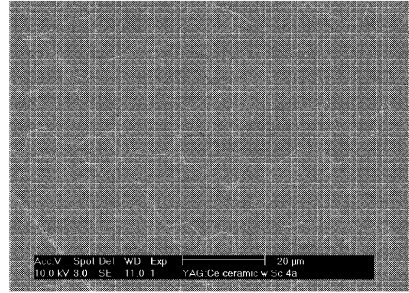


FIG. 4

【図 5】

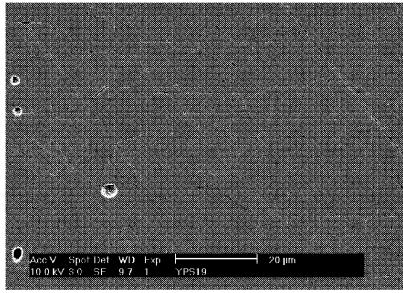


FIG. 5

【図 7】

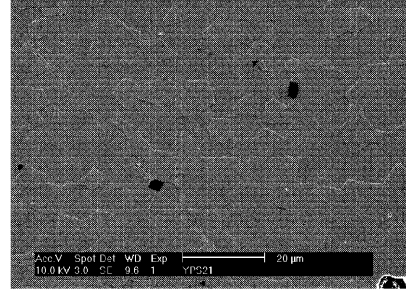


FIG. 7

【図 6】

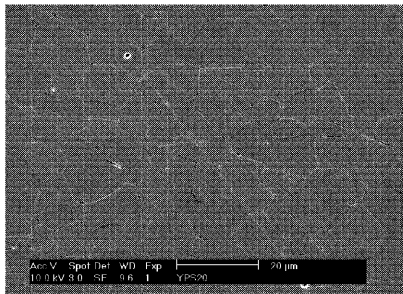


FIG. 6

【図 8】

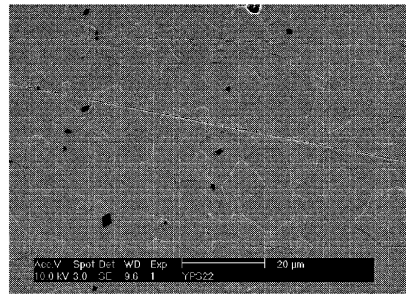


FIG. 8

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2007/052725

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/44 C04B35/64 C09K11/77		
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) C04B C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAIJA M. KUKLJA AND RAVINDRA PANDEY: "Atomistic Modeling of Native Point Defects in Yttrium Aluminium Garnet Crystals" J. AM. CERAM. SOC., vol. 82, no. 10, 1999, pages 2881-2886, XP002457633 cited in the application III Results and Discussion: (2) intrinsic defect structure & (3) Deviations from Stoichiometry ----- -/--	1,4,5
☒ 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 document 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. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 November 2007		22/11/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Munro, Brian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2007/052725

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YU Y M ET AL: "Design of new oxide crystals with improved structural stability" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R: REPORTS, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 20, no. 6, 15 November 1997 (1997-11-15), pages 281-338, XP004102346 ISSN: 0927-796X no. 55 in Table 6 on page 309	1,5,6
X	EP 1 279 717 A (HITACHI MEDICAL CORP [JP]) 29 January 2003 (2003-01-29) example 1	1-10
X	US 2004/109808 A1 (LEE HEEDONG [US] ET AL LEE HEEDONG [US] ET AL) 10 June 2004 (2004-06-10) paragraph [0020] - paragraph [0021]	1-10
X	EP 0 463 369 A (GEN ELECTRIC [US]) 2 January 1992 (1992-01-02) page 8, line 41 - line 50; examples	1-10
X	FR 2 868 773 A (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIV LIMOGES [FR] CT NAT DE LA RECH SCIENT) 14 October 2005 (2005-10-14) claims	1-10
X	US 6 844 285 B1 (WEI GEORGE C [US]) 18 January 2005 (2005-01-18) column 2, line 34 - line 45; table 1	1,4
X	JP 05 294723 A (KUROSAKI REFRACTORIES CO) 9 November 1993 (1993-11-09) abstract and table	1-10
X	WO 2006/035353 A (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 6 April 2006 (2006-04-06) claims; example 1	1-10
X	US 2003/078156 A1 (LOWDEN RICHARD A [US] ET AL) 24 April 2003 (2003-04-24) cited in the application examples; table 2	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2007/052725

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1279717	A	29-01-2003	WO 0181500 A1 JP 2001303048 A US 2003141484 A1	01-11-2001 31-10-2001 31-07-2003
US 2004109808	A1	10-06-2004	US 2005281302 A1	22-12-2005
EP 0463369	A	02-01-1992	CA 2042263 A1 CN 1057683 A DE 69112502 D1 DE 69112502 T2 IL 98512 A JP 2558398 B2 JP 4292421 A US 5484750 A	30-12-1991 08-01-1992 05-10-1995 28-03-1996 31-10-1995 27-11-1996 16-10-1992 16-01-1996
FR 2868773	A	14-10-2005	EP 1732863 A1 WO 2005100281 A1 US 2007182037 A1	20-12-2006 27-10-2005 09-08-2007
US 6844285	B1	18-01-2005	CA 2472949 A1 DE 102004042064 A1 JP 2005075726 A	03-03-2005 07-04-2005 24-03-2005
JP 5294723	A	09-11-1993	NONE	
WO 2006035353	A	06-04-2006	NONE	
US 2003078156	A1	24-04-2003	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KR, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 シュミット ペーター

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ファン ハル ヘンリクス アルベルテュス マリア

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 ブーレンカンプ ヤック

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72)発明者 マイアー ヨルグ

オランダ エヌエル - 5 6 5 6 アーアー アイントホーフェン プロフ ホルストラーン 6

F ターム(参考) 4H001 XA05 XA08 XA12 XA13 XA14 XA20 XA21 XA31 XA32 XA39

XA40 XA57 XA59 XA62 XA64 XA65 XA66 XA67 XA68 XA69

XA70 XA71 XA72 YA57 YA58 YA59 YA62 YA65 YA66 YA67

YA68 YA69 YA70 YA71

5F041 EE25 FF11

5F172 AE03 AF01 AF03 AF04 AF05 AF06