

(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2012-503034

(P2012-503034A)

(43) 公表日 平成24年2月2日 (2012. 2. 2)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K 11/59	(2006.01)	C09K 11/59		4H001
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	B	5F041
H01L 33/50	(2010.01)	H01L 33/00	410	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2011-526511 (P2011-526511) (86) (22) 出願日 平成21年9月15日 (2009. 9. 15) (85) 翻訳文提出日 平成23年3月15日 (2011. 3. 15) (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/061969 (87) 国際公開番号 W02010/029184 (87) 国際公開日 平成22年3月18日 (2010. 3. 18) (31) 優先権主張番号 08016232.4 (32) 優先日 平成20年9月15日 (2008. 9. 15) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 390040420 マックス・プランク・ゲゼルシャフト・ツ ア・フェルデルング・デア・ヴィッセンシ ャフテン・エー・ファオ Max-Planck-Gesellsc haft zur Foerderung der Wissenschaften e. V. ドイツ80539ミュンヘン、ホーフガル テンシュトラッセ8番 (74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也 (74) 代理人 100061815 弁理士 矢野 敏雄 最終頁に続く
---	---

(54) 【発明の名称】 窒化物ベースの蛍光体の製造

(57) 【要約】

本発明は窒化物ベースの蛍光体、特に希土類元素を含有する蛍光体の製造のための新規の方法に関する。該蛍光体を例えば、光源、特に発光素子 (LED) 内で使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素含有蛍光体、好ましくは結晶性窒化物蛍光体の製造方法であって、
(i) ハロゲン化物を、アンモニア NH_3 、および金属源 M と反応させる工程を含む製造方法。

【請求項 2】

金属源 M が活性剤元素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記活性剤元素が、希土類元素、特に Ce、Pr、Nd、Mn、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc および Y の群から、且つ、特に Eu および / または Yb から選択される、請求項 1 あるいは 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

金属源が電荷補償剤を含む、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

電荷補償剤が、アルカリ金属および / またはアルカリ土類金属、特に Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr および / または Ba から、特に、Ba、Ca および / または Sr から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

金属源がさらに、特に Sn、Mn、Zn、Sb、Pb および / または Bi から選択される増感剤を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 7】

金属源 M が、元素の金属および / または金属イオンを含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

ハロゲン化物が、二元系のハロゲン化物、特に DX_n
[式中、
D は元素周期律表の X III 族、X IV 族または X V 族の元素を示し、
X はハロゲン、特に F、Cl、Br および / または I、好ましくは Cl を示し、且つ
 $n = 3、4$ または 5]
である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 9】

アンモニアが純粋な液体のアンモニアとして用いられる、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

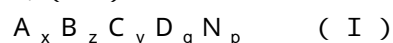
アンモニアが、溶剤、特に炭化水素溶剤と混合されている、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

さらに、
(i i) 工程 (i) の反応生成物を $500 \sim 2500$ の温度で加熱する工程を含む、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。 40

【請求項 12】

式 (I)



[式中、

A は活性剤を示し、特に希土類元素、好ましくは Ce、Mn、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc および / または Y の群から選択され、

B は増感剤を示し、特に Sn、Mn、Zn、Sb、Pb および / または Bi から選択され、

C は電荷補償剤を示し、特にアルカリ金属および / またはアルカリ土類金属、好ましくは 50

L i、N a、K、R b、C s、C a、S r および / または B a からなる群から選択され、
D は元素周期律表の X I I I 群、X I V 群、または X V 群の元素を示し、特に B、A l、
G a、I n、T l、S i、G e、S n、P b、P、A s、S b および / または B i から、
特に S i、G e、B および / または A l から選択され、
N は窒素を示し、且つ、

x、z、y、q および p は、式 (I) の化合物中に含まれる元素の化学量論組成を示し、
ここで特に

0 x 2

0 z 2

0 y 4

1 q 8、特に q = 5、且つ、

1 p 10、特に p = 8]

を有する蛍光体が形成される、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

式 (I I)

$E_m F_a G_a S i_q N_p$

[式中、

E は S r、C a、または B a であり；

G は L i、N a、K、R b または C s であり、好ましくは L i であり；

F は C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u
、S c、Y および / または M n であり、好ましくは C e または T b であり；

m は 1 - 2 a または 2 - 2 a であり、

0 a 1、m = 2 - 2 a の場合、好ましくは $0 < a \leq 1$

0 a 0.5、m = 1 - 2 a の場合、好ましくは $0 < a \leq 0.5$

1 q 8、特に q = 5 または 7

1 p 10、特に p = 8 または 10]

を有する蛍光体。

【請求項 14】

$S r_{2-2a} T b_a L i_a S i_5 N_8$ 、 $C a_{2-2a} T b_a L i_a S i_5 N_8$ 、 $B a_{1-2a} C e_a L i_a S i_7 N_{10}$ および / または $B a_{1-2a} T b_a L i_a S i_7 S i_7 N_{10}$ からなる群から選択される、請
求項 13 に記載の蛍光体。

【請求項 15】

(a) 一次光発光素子、特に一次青色光発光素子、および

(b) 請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得られる、または
請求項 13 または 14 に記載の蛍光体材料

を含む光源

【請求項 16】

さらに、緑色発光蛍光体材料を含む、請求項 15 に記載の光源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の詳細な説明

本発明は窒化物ベースの蛍光体、好ましくは結晶性窒化物ベースの蛍光体、特に希土類
元素を含有する蛍光体の製造のための新規の方法に関する。該蛍光体を例えば、光源、特
に発光素子 (L E D) 内で使用できる。

【0002】

従来の照明技術、例えば白熱灯および蛍光灯との比較において、L E D ベースの固体発
光素子は、長寿命、コンパクトさ、設計性、環境へのやさしさ、および最も重要なことに
エネルギー効率の点で、際立った改善を示す。マルチチップ発光ダイオード (m c - L E
D) および蛍光体変換 L E D (p c - L E D) は、白色光を生成するための 2 つの基本的

10

20

30

40

50

な考えである。照明技術におけるこの変革は世界中に広がり、且つ、我々の日々の暮らしを改善している。mc-LEDは、少なくとも3つの、最も頻繁には赤色、緑色および青色(RGB)のLEDを組み合わせることによって得られる。pc-LEDは、蛍光体を使用して、UVまたは青色LEDの光線を変換する。mc-LEDが潜在的により高い効率および色の電子制御の利点を有しているにもかかわらず、それらはより複雑な設計を必要とする、即ち、各LED用の電源が劇的にコストを増加させ、且つ、小さいサイズについては適用できない。さらに悪いことには、各LEDの個々の照明特性が、不均一な色の混合をみちびき、そして不十分な照度をもたらす。従って、疑いなく、この変革において、波長変換蛍光体は決定的な役割を果たす(C. Ronda: Luminescence, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008)。

10

【0003】

中村による効率的な青色LEDの発見後、最初の白色LEDが、465nmで発光するInGaNベースの青色LEDと、広帯域の黄色蛍光体、例えば $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce^{3+}$ (セリウムドープされたイットリウムアルミニウムガーネット(YAG:Ce))とを組み合わせることによって直ちに商業化された(S. Nakamura: The Blue Laser Diode, Springer-Verlag, Berlin, 1997およびUS5998925号)。この種の白色LEDが未だに市場で大きなシェアを持っているにもかかわらず、それらは緑色および赤色成分の欠如により、不十分な演色特性を有する。従って、近年、新規の蛍光体系、特に赤色のものを開発する研究者の間で、莫大な努力がなされている。

20

【0004】

最近、JansenらがDE102006051757号A1において、アモルファス $Si_3B_3N_7$ セラミックスに基づく新規の類の蛍光体を報告し、それは顕著な熱的、機械的、および化学的安定性と共に、主に一般的な照明の目的のために非常に有望なフォトルミネッセンス特性を示す。それらの蛍光体がアモルファスのネットワークを有するので、発光スペクトルにおいて不均質な線の広がりがあり、例えば Eu^{2+} および Ce^{3+} ドープされたアモルファス $Si_3B_3N_7$ セラミックスはスペクトルの可視領域中で非常に広い発光帯を有する。従って、いくつかの特定の用途について重大であることがある、より狭い発光帯、特に可視スペクトルの橙～赤色部分を得ることは、それらの非晶質のルミネッセンス $Si_3B_3N_7$ セラミックスにおいては見込みが薄い。この点において、ニトリドシリケート型の結晶性蛍光体は、優れたフォトルミネッセンス特性(例えば比較的鋭く且つ非常に強い橙～赤色発光)を、際立った熱的、化学的および機械的安定性、および他の蛍光体系、例えば酸化物、硫化物およびハロゲン化物と比べた構造の多様性と共に有している。従って、新規の結晶性ニトリドシリケート型蛍光体を合成し、且つ、特にそれらの材料の量産のための上質な方法を見出すために、広範な研究が産業界と学術界との両方で続けられている。

30

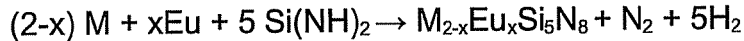
【0005】

ニトリドシリケート型の新規のホスト格子、 $M_2Si_5N_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$)は、架橋した SiN_4 四面体の三次元ネットワークからなり、そこにアルカリ土類イオンCa、SrおよびBaが組み込まれている。かかる格子は、Schnickおよび共同研究者らによって初めて合成され、例は $Ca_2Si_5N_8$ (Schlieper and Schnick, Z. anorg. Allg. Chem. 621, (1995), 1037)、 $Sr_2Si_5N_8$ および $Ba_2Si_5N_8$ (Schlieper, Millus and Schnick, Z. anorg. Allg. Chem. 621, (1995), 1380)、および $BaSi_7N_{10}$ (Huppertz and Schnick, Chem. Eur. J. 3 (1997), 249)である。彼らは化学量論組成量の金属M ($M = Ca, Sr, Ba$)およびユーロピウム金属(Eu)と、シリコンジイミド($Si(NH)_2$)との反応を、タングステンるつぼ内で高周波炉を使用して、極端な温度および時間(例えば $Ba_2Si_5N_8:Eu$ については、Wるつぼを窒素下、30分以内で800度に加熱し、800で1時間保ち、その後、25時間以内で1600に加熱し、且つ

40

50

、この温度で40時間保持し、さらに2時間以内に1650 に加熱し、そして最終的には30分以内に室温に冷却した)で以下の反応(H. A. Hoeppe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier J. Phys. Chem. Solids 61, (2000), 2001):
【化1】



に従って適用した。

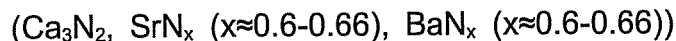
【0006】

それによって製造された蛍光体は、橙～赤色の発光を示し、且つ、高い量子効率および非常に低い熱消光を有し、そのことでそれらは白色LEDにおいて演色特性を改善するための非常に有望な赤色蛍光体となる。それらの橙から赤色の蛍光体が、これまで達成された最高の特性を示すにもかかわらず、元の合成方法は産業規模に適用されなかった。第一に、原料の粉末Si(NH)₂が市販されておらず、別途合成しなければならない。さらには、それは他の作用物質と共に、酸素および湿気に対して非常に敏感であり、且つ、ドライボックス中で粉砕されなければならない、そのことでそれらの処理が難しくなる。さらに悪いことには、熱分解は高周波炉内のタングステンるつぼ内で、極端な温度および時間で行われ、そのことで費用が非常に高くなり、且つ収率が非常に低くなる。従って、この多段式で且つ複雑な手順は産業規模の製造としてみなされていない。

【0007】

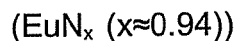
この先駆的な研究の後、違うグループがそれらの化合物を合成するためのより妥当な方法を見つけようとした。Hintzenのグループによって、選択的な道筋が提案された(Li, Y. Q.; van Steen, J. E. J.; van Krevel J. W. H.; Botty, G.; Delsing, A. C. A.; DiSalvo, F. J.; de With, G.; Hintzen, H. T. J. Alloy & Comp. 2006, 417273号およびEP1104799号)。彼らは金属窒化物

【化2】



およびユーロピウム窒化物

【化3】



と、シリコン窒化物(Si₃N₄)とを、水平な管またはグラファイト炉内のMorrisonるつぼ内で、(それぞれ、適切な量の出発材料をめのう乳鉢内で粉砕し、且つ、中程度の粉砕で、1300～1400 で12～16時間、2回焼成した)、窒素雰囲気下で以下の反応

【化4】



に従って、反応させた。

【0008】

Eu、BaおよびSrの窒化物形成は別々に行われ、且つ、他の作用物質と共に、ドライボックス内のめのう乳鉢内で粉砕され、そのことでまた、処理が困難且つ冗長になる。この方法もまた、量産に関してあまり困難ではない、多段式で且つ複雑な手順であり、従って、それは先行技術に対して優れた方法としてみなされている。

【0009】

その後、Machidaおよび共同研究者らは、炭素熱還元および窒化物形成(CRN)法を提案し、高周波炉内のグラファイトるつぼ内で、2段階加熱(初めに2時間で1200 にし、MCO₃をMOに分解し、その後、6時間で1550 に)を使用し、N₂流

10

20

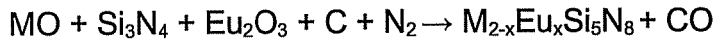
30

40

50

の下で、以下の化学反応 (Piao, X.; Horikawa, T.; Hanzawa, H.; Machida, K. Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 161908、および Piao, X.; Horikawa, T.; Hanzawa, H.; Machida, K. J. of Electrochemical Soc. 2006, 153 (12) H232) :

【化5】



に基づき、 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) を製造した。

【0010】

同一の著者らは最近、 $\text{CaSr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ を、同一の手順で、グラファイト粉末の代わりに CaCN_2 を使用して合成した (Piao, X.; Machida, K.; Horikawa, T.; Hanzawa, H. J. of Electrochemical Soc. 2008, 155 (1) J17)。

【化6】



【0011】

所定の方法の大きな欠点は、蛍光体中で残留炭素が避けられないことであり、それが吸収および発光を著しく減少させる。600 より高い温度で、空气中、2時間、または酸素雰囲気でのアニールを適用して、残留炭素を除去できるが、しかし、Krevelら (van Krevel, J. W. H. 博士学位論文, Eindhoven University of Technology, 2000) は、600 で、空气中、2時間の熱処理が、 Eu^{2+} の Eu^{3+} への酸化のために、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ の赤色発光を完全に殺すことを報告した。従って、最終的な蛍光体中の残留炭素の完全な除去の問題が、この方法を量産に使用し難くする。

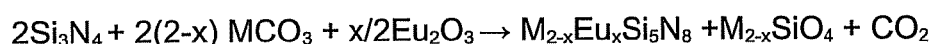
【0012】

他の出版物の幾人かの著者らは、CDN法がBa類似物について適用できないことに言及しており、なぜなら、炭素が、酸素に対してよりもバリウムイオンに対して高い親和力を有しているので、効果的な還元剤としてはたらないからである (Piao, X.; Machida, K.; Horikawa, T.; Hanzawa, H.; Appl. Phys. Lett. 2007, 91, 041908)。従って彼らは、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ について、いわゆる自己伝搬高温合成 (SHS) 法を提案し、それが合金化合物、ホウ化物、および窒化物の製造において広く使用されている。その前駆体は、Si、BaおよびEu金属ショットから合成された、名称 $\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5$ 合金粉末であった。それらの原材料が数回、アーク溶融されて、微細粉末へと粉砕される均質な合金インゴットが形成された。合金粉末をBNるつぼ内に装入し、且つ、高周波炉内、純粋な N_2 を流しながら加熱した。SHSが1060 で生じた後、温度を1350 ~ 1450 に上げ、さらなる窒化物形成のために8時間、維持する。非常に明らかに、この方法も量産のために便利ではない。

【0013】

最終的に、Rong-Junおよび共同研究者らは、グラファイトヒーターを有するガス圧焼結炉内で、1600 で2時間、0.5 MPaの N_2 下で、以下の反応に従う金属カーボネート (MCO_3 , $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$)、 Eu_2O_3 、および Si_3N_4 の間での直接的な固相反応を提案した (Xie, R.-J.; Hirotsaki, N.; Suehiro, T.; Sakuma, K.; Xu, F.-F.; Mitomo, M, Chem. Matter. 2006, 18, 5578) :

【化7】



10

20

30

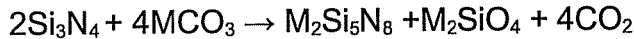
40

50

【 0 0 1 4 】

しかしながら、この方法の問題は、望ましくない副反応が、上記で提案された反応と共に進行することである：

【 化 8 】



【 0 0 1 5 】

従って、合成された蛍光体は、 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ (~ 6 4 質量%) と $\text{M}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (~ 3 6 質量%) との複合酸化物である。この著者らは、後者が青色光励起下で発光をもたらさず、該複合蛍光体は単独の $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体と似ていることを主張している。それにもかかわらず、この方法で、純粋で単一相の蛍光体を得ることはできない。

10

【 0 0 1 6 】

従って、本発明の課題は、窒化物ベースの蛍光体、特に希土類元素含有ニトリドシリケート蛍光体の、特にポリマーの経路に基づく、改善された製造方法を提供することであった。

【 0 0 1 7 】

この全ての予め記載された方法は、従来の全固相反応に基づいており、且つ、困難な中間処理工程をもたらす、長い反応時間を有する複雑な合成技術および出発材料のための追加的な合成工程を必要とするか、または不純な最終生成物をもたらすかのいずれかである。本発明の新規性は、窒化物ベースの結晶性蛍光体の製造が、通常の水平炉内で比較的短い反応時間で直接的に熱分解され得るポリマー中間生成物をもたらす市販の液体状態の反応物の 1 段階の反応に基づいていることである。出発反応物のほとんどが液体なので、単純な蒸留技術によって高純度を容易に達成でき、いかなる未反応の反応物または中間の塩生成物も容易に再利用できる。

20

【 0 0 1 8 】

従って、本発明は、ポリマーの経路に基づくニトリドシリケート型の蛍光体の製造のための選択的な方法を提供する。本発明は、既に使用可能な全固相合成法と比較して、以下の利点を有する：

1) 全ての出発反応物が市販であり (出発化合物のための追加的な合成工程がなく、従って、追加的な処理および粉碎工程が必要とされない - 本当の 1 ポット合成)、且つ、単純な蒸留 (例えば液体) または昇華 (例えば金属錯体) 技術によって容易に精製できる。従って、全固相反応において主な問題である、最終的な結晶性化合物における高純度が容易に達成される。2) この方法は液相中での反応に基づいており、そのことで最終的な結晶性化合物においてより良好な均質性が可能になる。3) いかなる未反応または過剰な反応物も、およびいかなる副生成物も、単純な蒸留または昇華技術によって容易に再利用でき、それは環境にやさしく、且つ経済的に非常に重要である。4) 製造の間、ポリマーの中間生成物があり、そのことで、いかなる追加的な樹脂も必要とせずに、様々なポリマー加工技術、例えば、レーザー光線を介した熱分解を用いた LED 上への直接被覆を適用することが可能になる。

30

40

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、この課題は、(i) ハロゲン化物と、アンモニア NH_3 および金属源 M とを反応させる工程、即ちハロゲン化物と金属源 M とのアンモニア分解 (a m m o n i l y s i s) を含む、窒素含有蛍光体、特に結晶性の窒素含有蛍光体の製造方法によって解決される。

【 0 0 2 0 】

本発明者らは、窒化物ベースの蛍光体、好ましくは結晶性窒化物ベースの蛍光体が、アンモニアを使用することによって、すぐに使用可能な出発材料、例えばハロゲン化物並びに元素の金属または金属化合物から出発する単純な反応で、容易に製造できることを見出した。これは、非常に興味深い類の物質、即ち窒化物ベースの蛍光体材料を利用し易くす

50

る。

【0021】

本発明によれば、金属源Mが使用される。前記の金属源Mは、活性剤(A)、電荷補償剤(C)および/または増感剤(B)を含有してよい。

【0022】

活性剤は特に希土類元素であり、好ましくはCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Scおよび/またはYの群から選択される。最も好ましくは、活性剤はEuおよび/またはYbから選択される。金属源Mは、金属の形態の活性剤、例えば元素のEuおよび/または元素のYbを含んでよい。しかしながら、金属源Mは活性剤イオンの形態の活性剤を含有してもよい。好ましい実施態様において、金属源Mは活性剤イオンを含有する錯体(RE錯体)、例えばCe、Mn、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Scおよび/またはYの錯体を含む。

10

【0023】

しかしながら、いくつかの希土類元素がアンモニアに容易に溶解し、従ってしばしば、単純に、アンモニア中に金属源Mとして溶解された希土類元素、例えばEuおよび/またはYb金属を使用することが好ましいことが見出された。

【0024】

Eu、Yb、アルカリおよびアルカリ土類金属は、液体のNH₃中で可溶であり、且つ、溶媒和電子を形成する：

20

$M^{2+} + 2e^-$ (液体のNH₃中のEu、Ybおよびアルカリ土類金属について)

$M^+ + e^-$ (液体のNH₃中のアルカリ金属について)。

【0025】

従って、反応の間、それらはイオンの形態である。他方で、提供されたいかなる金属もNH₃中で可溶性ではない場合、それらを分子錯体化合物として使用できる。

【0026】

特に好ましい実施態様において、金属源Mは活性剤のみを含有するが、増感剤および/または電荷補償剤は含有しない。

【0027】

本発明のさらなる実施態様において、金属源Mは電荷補償剤を含有する。適した電荷補償剤は、例えばアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、例えばLi、Na、K、Rb、Cs、Ca、Srおよび/またはBaである。好ましくは、電荷補償剤はCa、Srおよび/またはBaから選択される。

30

【0028】

金属源は増感剤を含有してもよい。適した増感剤は、例えば、Sn、Mn、Zn、Sb、Pbおよび/またはBiである。

【0029】

本発明によれば、電荷補償剤および増感剤も、金属の形態またはイオンとして使用できる。

【0030】

1つの実施態様において、金属源は活性剤のみを含有し、いかなる増感剤または電荷補償剤も含有しない。さらなる実施態様において、金属源は電荷補償剤イオンおよび/または増感剤のみを含有し、いかなる活性剤も含有しない。前記の実施態様において、窒化物ベースのマトリックス材料が得られる。

40

【0031】

さらなる実施態様において、金属源Mは電荷補償剤または増感剤のいずれか、および活性剤を含有する。これによって、活性剤をドーブされた窒化物ベースの格子が得られる。それぞれ、補償剤または増感剤に対する活性剤のモルパーセントは、好ましくは0.1~99.9、特に1~20である。

【0032】

50

最終的に、金属源は活性剤、電荷補償剤および増感剤を含むことができる。活性剤に対する増感剤のモルパーセントは、好ましくは0.1～99.9、特に40～60である。

【0033】

さらなる出発材料として、本発明によれば、ハロゲン化物を使用できる。該ハロゲン化物は、好ましくは二元系のハロゲン化物、特に式 DX_n （式中、Dは元素周期律表のXIII族、XIV族、またはV族の元素を示し、Xはハロゲンを示し、且つ、 $n=3, 4$ または5である）を有するハロゲン化物である。

【0034】

Dは形成される蛍光体中에서도見出される元素である。従って、ニトリドシリケート蛍光体を製造するために、使用されるハロゲン化物は、例えばケイ素含有化合物である。特に、DはB、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sbおよび/またはBiから選択される元素である。好ましくは、Dは元素周期律表のXIII族またはXIV族の元素から選択される。特に好ましくは、DはSi、Ge、Bおよび/またはAlから選択される。

【0035】

Xはハロゲン、特にF、Cl、Br、Iを示し、好ましくはClを示す。本発明の反応の副生成物として、 NH_4X が形成され、それは所望の生成物から容易に分離できる。

【0036】

本発明の反応は、アンモニア、 NH_3 中で行われる。反応を、純粋な液体のアンモニア中で実施して、それにハロゲン化物および金属源を添加する。上述の金属源は NH_3 中で素晴らしく可溶性であり、従って、 NH_3 の存在中でハロゲン化物との反応が可能であることが判明した。

【0037】

ここで、純粋な液体のアンモニアは特に、95質量%、好ましくは98質量%の純度を有するアンモニアを意味する。

【0038】

しかしながら、アンモニアと溶剤との混合物中で反応を行うことも可能である。適した溶剤は、例えば炭化水素溶剤、特に $C_1 \sim C_{10}$ 、より好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ -アルカンである。補助溶剤としてヘキサンが特に好ましい。

【0039】

工程(i)の反応が終了した時、望まれるのであれば、副生成物を所望の化合物から容易に分離でき、且つ再利用できる。過剰なアンモニアを例えば、大気条件下で、コールドトラップ中で分離でき、且つ再利用できる。使用される任意の溶剤、例えばヘキサンを、真空下でコールドトラップ中で分離できる。さらに、 NH_4X 、特に昇華によって容易に分離できる NH_4Cl が、反応において形成される。その結果、ポリマー中間生成物が得られ、それをさらなる樹脂の必要性なく、LED上に直接的に被覆できる。さらには、このポリマーを任意の所望の形状に容易に加工できる。さらに好ましい実施態様によれば、ポリマー中間生成物は粉末の形態で得られる。

【0040】

さらなる工程(ii)において、そのとき得られる生成物を熱処理に供し、特に残留水素を除去し、且つ、最終的な化合物を得る。

【0041】

該熱処理は好ましくは2段階からなる。第一の段階において、600～1000への、好ましくは800～900への加熱を、1時間～5時間、特に2.5時間～3.5時間行う。熱処理を例えばBNるつぽ内で行うことができる。前記の第一の段階の間、材料を好ましくは HN_3 流中で処理する。

【0042】

第一の加熱段階の後、好ましくは第二の加熱段階が続く。そこで、熱処理を1100～2500で、好ましくは1200～2000で、より好ましくは1400～1600で実施する。特に好ましい実施態様において、第二の加熱段階における熱処理を110

10

20

30

40

50

0 ~ 1 5 0 0 で実施する。第二の加熱段階を好ましくは、2 ~ 1 0 時間、特に5 ~ 7 時間行う。第二の加熱段階を好ましくは不活性雰囲気、例えばヘリウム、窒素および/またはアルゴン中、特にN₂を流しながら行う。熱処理のために、例えば標準的な水平炉を使用できる。

【0043】

好ましくは、重合反応の後、追加的な熱処理をポリマーに適用し、その間にさらなる重縮合が起きる。温度を上げる際、揮発性成分、主に有機フラグメントが除去される。ポリマーの性質に依存して、例えば900 までの第一段階の熱処理において、通常、低分子量の有機フラグメント、例えば水素、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、メタン、シアン化水素、アセトニトリル、トリメチルシリル等が放出される。熱分解の間のアンモニア流が、炭素含有前駆体からの純粋な窒化物の合成において非常に決定的であり、なぜなら、それが炭素を非常に効率的に除去し、且つ、アミノ化 (a m i n i z i n g) 剤またはトランスアミノ化剤として作用し、アルキルアミンを置換して且つ架橋を強化するからである。通常、約1100 ~ 1200 での、第二の段階の熱処理において、残留水素および少量の窒素が放出される。全ての熱処理の後、純粋な無機固体の残留物が得られ、従って最終生成物はセラミックスである。

10

【0044】

本発明によれば、最終的に蛍光体材料は特に、粉末の形態で得られる。加熱工程 (i i) の後、好ましくはセラミックス材料が得られる。

20

【0045】

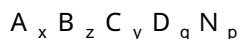
好ましい実施態様において、加熱を、第一の加熱段階においては酸素を含有しない雰囲気中、例えばNH₃雰囲気中で、且つ、第二の加熱段階においては不活性ガス雰囲気中で実施する。従って、活性剤イオンの望ましくない酸化が起きない。

【0046】

本発明によって得られる蛍光体の発光波長は、好ましくは赤色の範囲、特に500 nm ~ 800 nmである。該材料はさらに、青色領域で励起波長を示すので、それらは蛍光体変換LED内での波長変換のための材料として特に有用である。

【0047】

本発明によって製造される蛍光体は好ましくは式 (I)



30

[式中、

A は活性剤を示し、

B は増感剤を示し、

C は電荷補償剤を示し、

D は元素周期律表のX I I I 族、X I V 族、またはX V 族の元素を示し、

N は窒素を示し、その際、

0 ≤ x ≤ 2、

0 ≤ z ≤ 2、

0 ≤ y ≤ 4、

1 ≤ q ≤ 8、特に3 ≤ q ≤ 6、および好ましくはq = 5、且つ、

40

1 ≤ p ≤ 10、特に3 ≤ p ≤ 9、および好ましくはp = 8である]

を有する。

【0048】

x、z および y は、金属イオンがD_qN_pによって供給される負電荷と釣り合うように選択される。

【0049】

特に好ましい実施態様において、(オキソ)ニトリドシリケートである、式A_xB_zC_yS_iN₈の蛍光体が形成される。(オキソ)ニトリドアルミノシリケートも好ましい。水を反応媒体に添加し、且つ、重合の間、部分加水分解を実施して、酸素を材料中、特にセラミックス中に導入できる。好ましくは、制御された量で水を添加する。

50

【 0 0 5 0 】

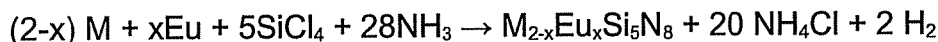
本発明は、窒化物ベースの蛍光体の製造のための新規の合成方法に関する。本発明は、窒化物ベースの蛍光体の製造のために容易で且つ融通のきく方法を提供する。本発明の方法は、活性剤イオン、例えばEuおよびYb金属およびRE錯体（ここでREはCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y、Snおよびそれらの組み合わせの群から選択される少なくとも1つの希土類金属である）、増感剤イオン、例えばSn、Mn、Zn、Sb、Pb、Biおよびそれらの組み合わせ、および/または電荷補償剤イオン、例えばLi、Na、K、Rb、Cs、Ca、SrおよびBaおよびそれらの組み合わせの、純粋な液体のアンモニアまたは溶剤と混合されたアンモニア中での可溶性、および二元系のハロゲン化物、例えばSiCl₄、GeCl₄、BCl₃、AlCl₃およびそれらの組み合わせとの反応に基づいている。従来の固相反応と比較して、溶液中での反応に基づく本発明は、最終的なセラミックス中でのより均質な元素の分布を可能にする。

10

【 0 0 5 1 】

好ましい実施態様において、本発明は、SiCl₄と金属M（M = Ca、Sr、Ba）、および/または溶剤、例えばヘキサンで随意に希釈されている液体のアンモニア中に溶解されたEuとの直接反応に基づく、M₂Si₅N₈ : Eu²⁺ベースのニトリドシリケート蛍光体への新規の合成経路を報告する。提案された反応は以下の通りである：

【 化 9 】

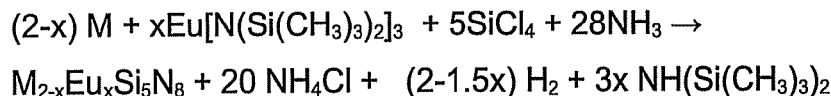


20

【 0 0 5 2 】

Eu[N(Si(CH₃)₃)₂]₃をEu金属の代わりに使用することによって、以下の反応に従って同一の合成経路を適用できる：

【 化 1 0 】

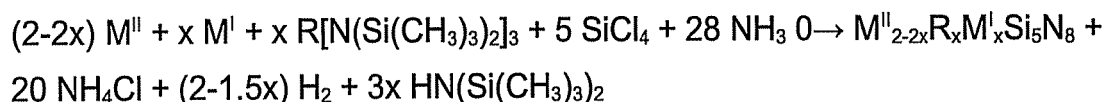


【 0 0 5 3 】

さらなる実施態様において、本発明は、SiCl₄と金属M^IおよびM^{II}（M^I = Li、Na、K、Rb、Cs、好ましくはM^I = Li、Na、K、且つ、M^{II} = Ca、Sr、Ba）および金属錯体R[N(Si(CH₃)₃)₂]₃（R = Ce、Tb、Pr、Nd、Sm、Dy、Mn、Er、Tm、Ho、Eu、Gd、Yb、Lu、Scおよび/またはY、好ましくはR = Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho）との、随意に溶剤、例えばヘキサンで希釈された液体のアンモニア中での直接反応に基づく、蛍光体M^{II}_{2-2x}R_xM^I_xSi₅N₈の合成を報告する。提案された反応は以下の通りである：

30

【 化 1 1 】



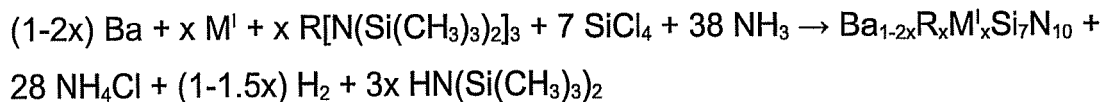
40

【 0 0 5 4 】

さらなる実施態様において、本発明は、SiCl₄と金属M^I（M^I = Li、Na、K、Rb、Cs、好ましくはM^I = Li、Na、K）および金属錯体R[N(Si(CH₃)₃)₂]₃（R = Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Yおよび/またはMn、好ましくはR = Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho）との、溶剤、例えばヘキサンで随意に希釈された液体のアンモニア中での直接反応に基づく、新規蛍光体Ba_{1-2x}R_xM^I_xSi₇N₁₀の合成を報告する。提案された反応は以下の通りである：

50

【化 1 2】



【0055】

反応完了後、副生成物を、例えば過剰な NH_3 を大気条件、コールドトラップ内で、ヘキサンを真空下、コールドトラップ内で、および NH_4Cl を昇華によって、容易に再利用できる。残留している粉末混合物を BN のつぼ内で、900 で3時間、石英管内で NH_3 を流しながら、加熱し、且つ、最終的には1500 で6時間、アルミナ管内で N_2 を流しながら加熱する。

10

【0056】

本発明のさらなる態様は、蛍光体、好ましくは式 (I I) $\text{E}_m\text{F}_a\text{G}_a\text{Si}_q\text{N}_p$

[式中、

E は Ca 、 Ba 、または Sr であり、且つ、

m は $1 - 2a$ または $2 - 2a$ であり、

$0 < a < 1$ 、 $m = 2 - 2a$ の場合、好ましくは $0 < a < 1$ 、

$0 < a < 0.5$ 、 $m = 1 - 2a$ の場合、好ましくは $0 < a < 0.5$ 、

$1 < q < 8$ 、特に $q = 5$ または 7 、

$1 < p < 10$ 、特に $p = 8$ または 10]

20

を有する緑色蛍光体に関する。 G は Li 、 Na 、 K 、 Rb または Cs であり、好ましくは Li であり、 F は Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Sc 、 Y および / または Mn であり、好ましくは Ce または Tb である。

【0057】

特に好ましい実施態様によれば、 $m + a + a$ は好ましくは2または1である。

【0058】

本発明によれば、上で定義された変数 F および G によって表される元素を、ホストマトリックスにドーピングするために使用する。前記のノンドーピングのホストマトリックスは、 $a = 0$ の時に存在する。本発明の好ましいホストマトリックスは、 $\text{E}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ および $\text{E}_1\text{Si}_7\text{N}_{10}$ である。本発明によれば、前記のホストマトリックスを、上で定義された変数 F および G によって表される元素でドーピングする。相応するドーピングで、式 $\text{E}_{2-2a}\text{F}_a\text{G}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ を有する化合物が、ホストマトリックス $\text{E}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ についての本発明の好ましい実施態様として得られる。本発明の化合物のさらに好ましい実施態様として、式 $\text{E}_{1-2a}\text{F}_a\text{G}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$ を有する化合物が、ホストマトリックス $\text{E}_1\text{Si}_7\text{N}_{10}$ への相応するドーピングによって得られる。

30

【0059】

特に好ましい実施態様は、 $\text{Sr}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ca}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ba}_{1-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$ および / または $\text{Ba}_{1-2a}\text{Ce}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$ からなる群から選択される蛍光体に関する。

【0060】

40

本発明はさらに、一次光発光素子、特に青色光発光素子を含む光源、およびここで記載される方法によって得られる材料に関する。前記の蛍光体材料は特に、波長変換のためにはたらく。好ましくは、本発明の方法によって得られる赤色発光ルミセッセンス材料を、緑色発光蛍光体と組み合わせて、白色の二次光を発する光源を得る。従って、得られる蛍光体を好ましくは LED 中で使用する。得られる材料を好ましくは、光の変換のため、特により高波長へと変換するための蛍光体として使用する。

【0061】

以下の文において、本発明を複数の例示的な実施態様を参照してより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0062】

50

【図 1】図 1 は、 $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の a) 実験、b) 理論上の粉末 X 線回折を示す

【図 2】図 2 は、340 nm 励起での $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の発光スペクトルを示す

【図 3】図 3 は、622 nm 発光での $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の励起スペクトルを示す

【図 4】図 4 は、340 nm 励起での $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の発光スペクトルを示す

【図 5】図 5 は 591 nm 発光での $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の励起スペクトルを示す

【図 6】図 6 は、340 nm 励起での $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の発光スペクトルを示す

【図 7】図 7 は、604 nm 発光での $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の励起スペクトルを示す

【図 8】図 8 は、462 nm 励起での $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の発光スペクトルを示す

【図 9】図 9 は、365 nm 励起での $\text{Sr}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ の発光スペクトルを示す

【図 10】図 10 は、365 nm 励起での $\text{Ba}_{1-2a}\text{Ce}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$ の発光スペクトルを示す。

【0063】

実施例

本発明のそれらの実施態様および他の実施態様の機能および利点は、以下の実施例から、より完全に理解される。以下の実施例は、本発明の利益を説明するためであり、本発明の全ての範囲を例示しているわけではない。

【0064】

全ての反応を、標準的なシュレンク (Schlenk) 技術を使用するか、またはグローブボックス内で、精製された Ar 雰囲気中で実施した。最終的なセラミックスは酸素または湿気に敏感ではない。

【0065】

実施例 1: $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$

30 ml のヘキサン中の 1.6576 ml (0.0145 モル) の SiCl_4 を、-76 で、220 ml のヘキサンで希釈された 100 ml の液体 HN_3 中で溶解された 0.8797 g (0.0058 モル) の Eu 金属とゆっくりと反応させた。その後、室温にゆっくりと到達させ、且つ、過剰な NH_3 をアルゴン流で除去した。ヘキサンを真空下、コールドトラップ中で除去した。残留固体を 210 且つ 10^{-3} mbar で昇華させて、 NH_4Cl 塩を除去した。ほとんど塩を含まないポリマーを 900 に加熱し、そして 3 時間、 NH_3 を流しながら、BN りつぽ内で保持した。その後、それを 1500 にさらに加熱し、そして 6 時間、 N_2 を流しながら保持した。最終的に、橙赤色粉末の $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ が得られた。 $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の粉末 X 線回折、340 nm 励起での発光スペクトル、および 622 nm 発光での励起スペクトルを図 1 ~ 3 に示す。

【0066】

実施例 2: $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

30 ml のヘキサン中の 2.89 ml (0.0252 モル) の SiCl_4 を、0.4035 g (0.01 モル) の Ca、および、220 ml のヘキサンで希釈された 100 ml の液体の NH_3 中に溶解された 0.0302 g (0.0002 モル) の Eu 金属と、-76 でゆっくりと反応させた。その後、室温にゆっくりと到達させ、且つ、過剰な NH_3 をアルゴン流で除去した。ヘキサンを真空下、コールドトラップ中で除去した。残留固体を 210 且つ 10^{-3} mbar で昇華させて、 NH_4Cl 塩を除去した。ほとんど塩を含まないポリマーを 900 に加熱し、そして 3 時間、 NH_3 を流しながら、BN りつぽ内で保持した。その後、それを 1500 にさらに加熱し、そして 6 時間、 N_2 を流しながら保持した。最終的に、橙赤色粉末の $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ が得られた。 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の 340 nm 励起での発光スペクトルおよび 591 nm 発光での励起スペクトルを図 4 および 5 に示す。

【0067】

実施例 3: $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

30 ml のヘキサン中の 3.27 ml (0.0285 モル) の SiCl_4 を、1.007 g (0.0115 モル) の Sr、および、220 ml のヘキサンで希釈された 100 ml

10

20

30

40

50

1の液体の NH_3 中に溶解された0.0312g(0.0002モル)のEu金属と、-76でゆっくりと反応させた。その後、室温にゆっくりと到達させ、且つ、過剰な NH_3 をアルゴン流で除去した。ヘキサンを真空下、コールドトラップ中で除去した。残留固体を210 且つ 10^{-3}mbar で昇華させて、 NH_4Cl 塩を除去した。ほとんど塩を含まないポリマーを900 に加熱し、そして3時間、 NH_3 を流しながら、BNるつぽ内で保持した。その後、それを1500 にさらに加熱し、そして6時間、 N_2 を流しながら保持した。最終的に、橙赤色粉末の $\text{Sr}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$:Euが得られた。340nmおよび462nm励起での発光スペクトルおよび604nm発光での励起スペクトルを図6~8に示す。

【0068】

10

実施例4: $\text{Sr}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$

30mlのヘキサン中の3.44ml(0.03モル)の SiCl_4 を、1g(0.01モル)のSr金属、0.0020g(0.0003モル)のLi金属、および、220mlのヘキサンで希釈された100mlの液体 NH_3 中の0.193g(0.0003モル)の $\text{Tb}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ と、-76でゆっくりと反応させた。その後、室温にゆっくりと到達させ、且つ、過剰な NH_3 をアルゴン流で除去した。ヘキサンを真空下、コールドトラップ中で除去した。残留固体を210 且つ 10^{-3}mbar で昇華させて、 NH_4Cl 塩を除去した。ほとんど塩を含まないポリマーを900 に加熱し、そして3時間、 NH_3 を流しながら、BNるつぽ内で保持した。その後、それを1500 にさらに加熱し、そして5時間、 N_2 を流しながら保持した。最終的に、白色粉末の $\text{Sr}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ が得られた。365nm励起での $\text{Sr}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ の発光スペクトルを図9に示す。

20

【0069】

実施例5: $\text{Ba}_{1-2a}\text{Ce}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$

30mlのヘキサン中の3.3ml(0.029モル)の SiCl_4 を、1.5g(0.01モル)のBa金属、0.0020g(0.0003モル)のLi金属、および、220mlのヘキサンで希釈された100mlの液体 NH_3 中の0.179g(0.0003モル)の $\text{Ce}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$ と、-76でゆっくりと反応させた。その後、室温にゆっくりと到達させ、且つ、過剰な NH_3 をアルゴン流で除去した。ヘキサンを真空下、コールドトラップ中で除去した。残留固体を210 且つ 10^{-3}mbar で昇華させて、 NH_4Cl 塩を除去した。ほとんど塩を含まないポリマーを900 に加熱し、そして3時間、 NH_3 を流しながら、BNるつぽ内で保持した。その後、それを1500 にさらに加熱し、そして5時間、 N_2 を流しながら保持した。最終的に、白色粉末の $\text{Ba}_{1-2a}\text{Ce}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$ が得られた。365nm励起での $\text{Ba}_{1-2a}\text{Ce}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$ の発光スペクトルを図10に示す。

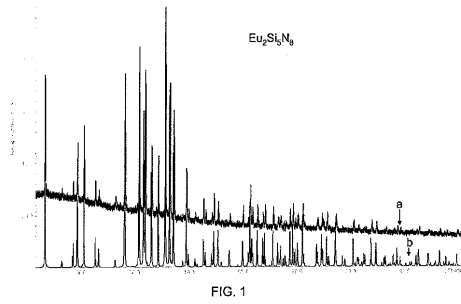
30

【0070】

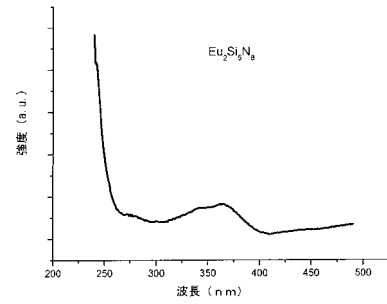
本発明の方法は、量産に非常に便利であり、なぜなら、全ての出発材料が市販で且つ、既に提供された方法と比較して比較的安価であり、且つ、多段階および複雑な系を必要としないからである。且つ、さらに良いことには、全ての過剰量および副生成物を容易に再利用でき、そのことは環境問題にとって非常に重要である。

40

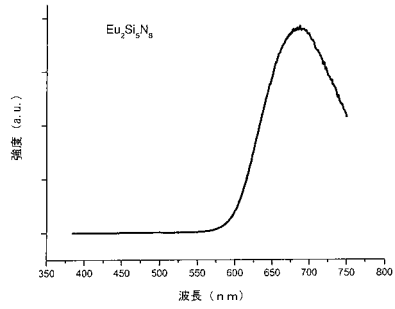
【図 1】



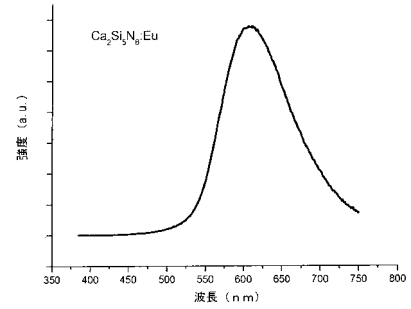
【図 3】



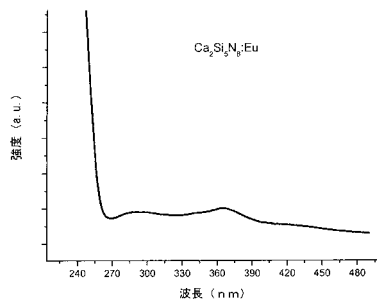
【図 2】



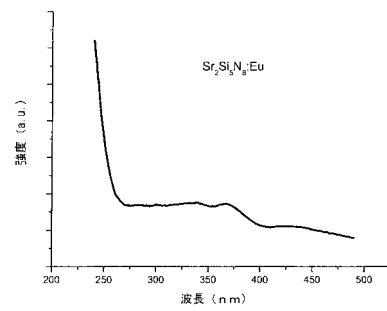
【図 4】



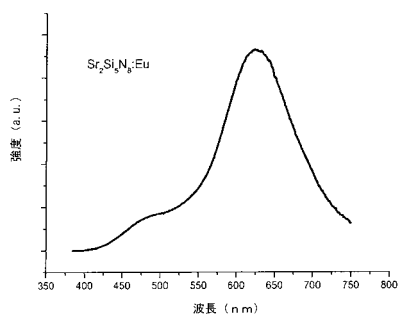
【図 5】



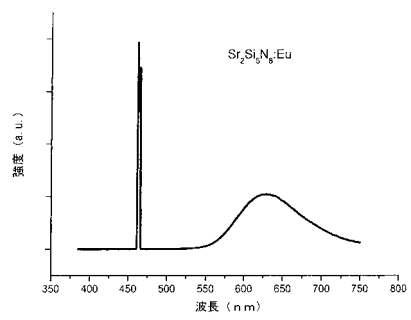
【図 7】



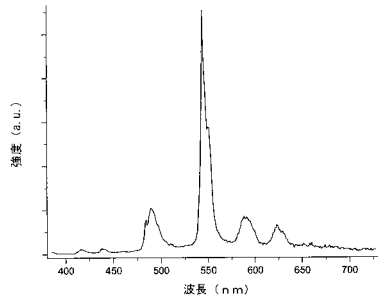
【図 6】



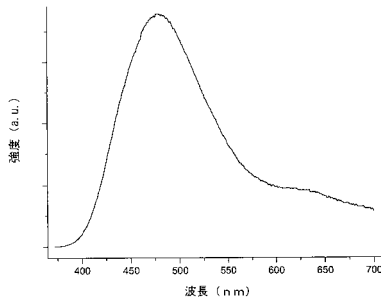
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【手続補正書】

【提出日】平成22年4月6日(2010.4.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性窒化物蛍光体の製造方法であって、

(i) ハロゲン化物を、アンモニア NH_3 、および金属源 M と反応させる工程を含む製造方法。

【請求項 2】

金属源 M が活性剤元素を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記活性剤元素が、希土類元素、特に Ce、Pr、Nd、Mn、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc および Y の群から、且つ、特に Eu および / または Yb から選択される、請求項 1 あるいは 2 に記載の方法。

【請求項 4】

金属源が電荷補償剤を含む、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

電荷補償剤が、アルカリ金属および / またはアルカリ土類金属、特に Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr および / または Ba から、特に、Ba、Ca および / または Sr から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

金属源がさらに、特に Sn 、 Mn 、 Zn 、 Sb 、 Pb および / または Bi から選択される増感剤を含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

金属源 M が、元素の金属および / または金属イオンを含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

ハロゲン化物が、二元系のハロゲン化物、特に DX_n

[式中、

D は元素周期律表の $XIII$ 族、 XIV 族または XV 族の元素を示し、

X はハロゲン、特に F 、 Cl 、 Br および / または I 、好ましくは Cl を示し、且つ

$n = 3$ 、 4 または 5]

である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

アンモニアが純粋な液体のアンモニアとして用いられる、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

アンモニアが、溶剤、特に炭化水素溶剤と混合されている、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

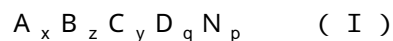
【請求項 11】

さらに、

(ii) 工程 (i) の反応生成物を $500 \sim 2500$ の温度で加熱する工程を含む、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

式 (I)



[式中、

A は活性剤を示し、特に希土類元素、好ましくは Ce 、 Mn 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Sc および / または Y の群から選択され、

B は増感剤を示し、特に Sn 、 Mn 、 Zn 、 Sb 、 Pb および / または Bi から選択され、

C は電荷補償剤を示し、特にアルカリ金属および / またはアルカリ土類金属、好ましくは Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Ca 、 Sr および / または Ba からなる群から選択され、

D は元素周期律表の $XIII$ 群、 XIV 群、または XV 群の元素を示し、特に B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Tl 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 P 、 As 、 Sb および / または Bi から、特に Si 、 Ge 、 B および / または Al から選択され、

N は窒素を示し、且つ、

x 、 z 、 y 、 q および p は、式 (I) の化合物中に含まれる元素の化学量論組成を示し、ここで特に

$0 < x \leq 2$

$0 < z \leq 2$

$0 < y \leq 4$

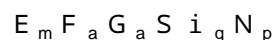
$1 \leq q \leq 8$ 、特に $q = 5$ 、且つ、

$1 \leq p \leq 10$ 、特に $p = 8$]

を有する蛍光体が形成される、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

式 (II)



[式中、

E は Sr 、 Ca 、または Ba であり；

GはLi、Na、K、RbまたはCsであり、好ましくはLiであり；

FはCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Yおよび/またはMnであり、好ましくはCeまたはTbであり；

mは $1 - 2a$ または $2 - 2a$ であり、

$0 < a < 1$ 、 $m = 2 - 2a$ の場合、好ましくは $0 < a < 1$

$0 < a < 0.5$ 、 $m = 1 - 2a$ の場合、好ましくは $0 < a < 0.5$

$1 \leq q \leq 8$ 、特に $q = 5$ または 7

$1 \leq p \leq 10$ 、特に $p = 8$ または 10]

を有する蛍光体。

【請求項14】

$\text{Sr}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ca}_{2-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ba}_{1-2a}\text{Ce}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{N}_{10}$ および/または $\text{Ba}_{1-2a}\text{Tb}_a\text{Li}_a\text{Si}_7\text{Si}_7\text{N}_{10}$ からなる群から選択される、請求項13に記載の蛍光体。

【請求項15】

(a) 一次光発光素子、特に一次青色光発光素子、および

(b) 請求項1から12までのいずれか1項に記載の方法によって得られる、または請求項13または14に記載の蛍光体材料

を含む光源

【請求項16】

さらに、緑色発光蛍光体材料を含む、請求項15に記載の光源。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2009/061969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/08 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) 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, 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	DE 10 2006 051757 A1 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]) 8 May 2008 (2008-05-08) abstract paragraphs [0004], [0005], [0007], [0010], [0015] - [0020], [0024], [0025], [0029] examples 1-3 claims 1-20	1-12, 15, 16
X	DE 10 2006 051756 A1 (MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]) 8 May 2008 (2008-05-08) abstract paragraphs [0004], [0005], [0008], [0017] - [0020], [0023], [0025], [0026], [0029], [0031], [0033] examples 1-3 claims 1-20 claims 1-20	1-12, 15, 16
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October 2009		Date of mailing of the international search report 10/11/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Heer, Stephan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/061969

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R.-J. XIE, ET. AL.: "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs - A review" SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, vol. 8, 2007, pages 588-600, XP002518479 Elsevier	13-16
A	abstract * 3.4. Red-emitting phosphors * * 4. Synthesis of silicon-based oxynitride and nitride phosphors * * 5. Applications of oxynitride and nitride phosphors in white LEDs * table 1 -----	1-12
X	EP 1 104 799 A (PATRA PATENT TREUHAND [DE]) 6 June 2001 (2001-06-06)	13-16
A	abstract paragraphs [0005] - [0024] claims 1-8 -----	1-12
X	US 2002/105269 A1 (ELLENS ANDRIES [NL] ET AL) 8 August 2002 (2002-08-08)	13-16
A	abstract paragraphs [0002] - [0008], [0016] - [0023] claims 1-8 -----	1-12
X	Y. Q. LI, ET. AL.: "Luminescence properties of Ce ³⁺ -activated alkaline earth silicon nitride M ₂ Si ₅ N ₈ (M=Ca, Sr, Ba) materials" JOURNAL OF LUMINESCENCE, vol. 116, 17 May 2006 (2006-05-17), pages 107-116, XP002550313 Elsevier	13-16
A	abstract 1. Introduction 2. Experimental 3.3. Luminescence of M ₂ Si ₅ N ₈ :Ce, Li 3.4. Influence of the M ions 4. Conclusions table 1 figures 3-6 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members.

International application No

PCT/EP2009/061969

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102006051757 A1	08-05-2008	EP 2092042 A1 WO 2008052771 A1	26-08-2009 08-05-2008
DE 102006051756 A1	08-05-2008	CN 101528891 A EP 2087064 A1 WO 2008052772 A1	09-09-2009 12-08-2009 08-05-2008
EP 1104799 A	06-06-2001	AT 287435 T AT 393200 T CA 2359896 A1 CA 2360330 A1 CN 1337988 A CN 1337989 A DE 60017596 D1 DE 60017596 T2 DE 60038668 T2 WO 0140403 A1 WO 0139574 A1 HU 0105080 A2 HU 0200436 A2 JP 2003515655 T JP 2003515665 T TW 581801 B TW 524840 B US 2003024438 A1 US 2003020101 A1	15-02-2005 15-05-2008 07-06-2001 07-06-2001 27-02-2002 27-02-2002 24-02-2005 09-06-2005 07-05-2009 07-06-2001 07-06-2001 29-04-2002 29-06-2002 07-05-2003 07-05-2003 01-04-2004 21-03-2003 06-02-2003 30-01-2003
US 2002105269 A1	08-08-2002	DE 10105800 A1 FR 2820429 A3 GB 2373510 A JP 2002322474 A KR 20020065843 A NL 1019917 C2 NL 1019917 A1 TW 570970 B	08-08-2002 09-08-2002 25-09-2002 08-11-2002 14-08-2002 17-01-2006 08-08-2002 11-01-2004

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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ハサン カクマク

ドイツ連邦共和国 シュトゥットガルト ビュスナウアー プラッツ 3

(72)発明者 マルティン ヤンセン

ドイツ連邦共和国 レオンベルク ベルクハルデ 18 / 1

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA05 CF02 XA03 XA07 XA14 XA20 XA38 XA56 XA65

YA58 YA63

5F041 AA11 DA46 EE25