

(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2013-539449

(P2013-539449A)

(43) 公表日 平成25年10月24日(2013.10.24)

(51) Int.Cl.

CO1F 7/00 (2006.01)  
CO1F 11/00 (2006.01)

F 1

CO1F 7/00  
CO1F 11/00

テーマコード(参考)

4G076

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-519978 (P2013-519978)  
 (86) (22) 出願日 平成23年6月24日 (2011.6.24)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年3月14日 (2013.3.14)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/003132  
 (87) 國際公開番号 WO2012/010244  
 (87) 國際公開日 平成24年1月26日 (2012.1.26)  
 (31) 優先権主張番号 102010031755.1  
 (32) 優先日 平成22年7月21日 (2010.7.21)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 591032596  
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミック  
 ト ベシュレンクテル ハフツング  
 Merck Patent Gesell  
 schaft mit beschrae  
 nker Haftung  
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ  
 ルムシュタット フランクフルター シュ  
 トラーセ 250  
 Frankfurter Str. 25  
 O, D-64293 Darmstadt  
 , Federal Republic o  
 f Germany  
 (74) 代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルミニネート発光物質

## (57) 【要約】

本発明は、一般式 (I)  $S_r Lu_{2-x} Si Al_4 O_{12} : Ce_x$  (I) 式中、 $x$  は、0.01 ~ 0.1 の範囲の値を表す、で表される化合物に、および該蛍光体物質の製造方法に、および変換蛍光体としてまたは照明における該蛍光体物質の使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 I



式中、

 $x$  は、0.01 ~ 0.15 の範囲の値を表す、

で表される化合物。

## 【請求項 2】

$x$  が、0.015 ~ 0.12 の範囲、好ましくは 0.016 ~ 0.10 の範囲の値を表すことを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物。 10

## 【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の化合物の製造方法であって、以下の工程：

a) ルテチウム - 、セリウム - 、アルミニウム - 、ストロンチウム - およびシリコン - 含有材料を混合すること、

b) 少なくとも 1 種のさらなる無機または有機物質の添加、

c) セリウム - 活性化合物の熱的後処理

を含む、前記方法。

## 【請求項 4】

化合物を、ゾル - ゲル法、沈殿法および / または乾燥法、好ましくはスプレー乾燥によって、無機および / または有機金属および / または希土類塩から、湿式化学法によって製造することを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。 20

## 【請求項 5】

無機または有機物質が (工程 b) 、アンモニウムハロゲン化物、アルカリ土類金属フッ化物、例えばフッ化カルシウム、フッ化ストロンチウムまたはフッ化バリウムなど、ホウ酸塩、ホウ酸、炭酸塩、好ましくは炭酸水素アンモニウム、シウ酸塩などのアルコラートおよび / または TEOS などのケイ酸エステルの群から選択されることを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 または 2 に記載の少なくとも 1 種の式 I で表される化合物および少なくとも 1 種の赤色発光蛍光体を含む、混合物。 30

## 【請求項 7】

少なくとも 1 種の赤色発光蛍光体が、Ce - ドープガーネット、Eu - ドープチオガリウム酸塩、Eu - ドープ硫セレン化物ならびに Eu - および / または Ce - ドープ窒化物、酸窒化物、窒化アルミニウムおよび / または Mn (IV) - ドープ酸化物および / またはフッ化物から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の混合物。

## 【請求項 8】

少なくとも 1 種の赤色発光蛍光体が、窒化蛍光体、好ましくは (Ca, Sr, Ba)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu、(Ca, Sr)AlSiN<sub>3</sub>:Eu、(Ca, Sr; Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu、(Ca, Sr, Ba)<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>:Eu または (Ca, Sr, Ba)<sub>2-x</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>-xO<sub>x</sub>:Eu (式中、 $x$  は 0.01 ~ 3 の範囲からの数を表す) から選択されることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の混合物。 40

## 【請求項 9】

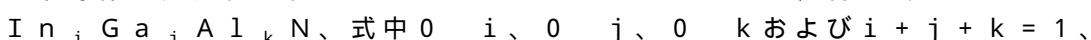
少なくとも 1 種の式 I で表される化合物を、少なくとも 1 種の赤色発光蛍光体と混合することを特徴とする、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の混合物の製造方法。

## 【請求項 10】

半導体および請求項 1 または 2 に記載の少なくとも 1 種の式 I で表される蛍光体および少なくとも 1 種の赤色発光蛍光体を含むことを特徴とする、光源。

## 【請求項 11】

半導体が発光性窒化インジウムアルミニウムガリウム、特に式



10

20

30

40

50

で表されるものであることを特徴とする、請求項 10 に記載の光源。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 に記載の少なくとも 1 種の光源を含むことを特徴とする、照明ユニット、特にディスプレイデバイスの背面照明のための前記照明ユニット。

【請求項 13】

蛍光体と光源との間の光結合が、光伝導配置によって達成されることを特徴とする、請求項 12 に記載の照明ユニット。

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の少なくとも 1 種の照明ユニットを含むことを特徴とする、背面照明を有するディスプレイデバイス、特に液晶ディスプレイデバイス (LCD ディスプレイ)。

【請求項 15】

発光ダイオードからの青色または近紫外発光の部分的または完全な変換のための変換蛍光体としての、請求項 1 または 2 に記載の少なくとも 1 種の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミネート化合物、それらの化合物の製造方法、およびそれらの化合物の変換蛍光体としての、または照明器具における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

LED は、照明手段として、およびまた液晶ディスプレイ (LCD ディスプレイ) における背面照明としての使用において、両方で重要性が増している。これらの新規な光源は、より長期の寿命、潜在的なエネルギー節約、有害な内容物 (CCFL 中の水銀など) の不存在などの、従来の冷陰極蛍光管 (CCFL) と比較して多くの利点を有する。

【0003】

LED における蛍光体には、高効率および温度に対して一定の (temperature-constant) 効率を有しなければならず、および化学的に安定でなければならぬという高度な要求がある。組成  $M_{Ln_2}QR_4O_{12}$  、式中、M は元素 Mg、Ca、Sr または Ba の少なくとも 1 つを表し、Ln は元素 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu の少なくとも 1 つを表し、Q は元素 Si、Ge、Sn および Pb の少なくとも 1 つを表し、R は元素 B、Al、Ga、In および Tl の少なくとも 1 つを表す、を有する蛍光体は、US 2004/0062699 から、例えば BaY<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>、SrY<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> および BaLu<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> が知られている。

【発明の概要】

【0004】

本発明の課題は、既知の系よりも高い光効率を有するアルミネート蛍光体を開発することであった。

驚くべきことに、SrLu<sub>2</sub> アルミネート蛍光体が、上述した蛍光体よりも高い光効率を有し、加えてより高い温度安定性 (TQ<sub>50</sub>) をも有することを見出した。

【0005】

したがって、本発明の第一の態様は、式 I

$SrLu_{2-x}SiAl_4O_{12} : Ce_x$  (I)

式中、

x は、0.01 ~ 0.15 の範囲の値を表す、で表される化合物である。

x は、好ましくは 0.015 ~ 0.12 および特に好ましくは 0.016 ~ 0.10 の範囲の値を表す。

【0006】

本発明による蛍光体は、少量で用いられた場合においても、良好な LED の質を生じさ

10

20

30

40

50

せる。L E D の質は、本明細書中において、例えば、演色指数、T Q<sub>50</sub> 値およびCIE x およびCIE y 軸におけるカラー・ポイントなどの従来のパラメータで記載する。

演色指数またはCRIは、当業者によく知られている無次元の照明量であり、これは人工光源の色再現忠実性と日光および/またはフィラメント光源のものとを比較する（後者の2つがCRI 100を有する）。

T Q<sub>50</sub> 値は、蛍光体またはLEDの発光スペクトルが0 °の温度で有する強度の50 %を依然として有している温度である。

#### 【0007】

CIE x およびCIE y は、当業者によく知られている標準CIE カラーチャート（本明細書中、標準観測者1931 (standard observer 1931)）における座標を表し、これにより光源の色を記載する。上述した全ての量は、当業者によく知られている手法で、光源の発光スペクトルから算出する。

本出願の文脈において、緑色発光または緑色光は、その強度極大が508 nm ~ 550 nmの波長にある光を示し；対応して、黄色は強度極大が551 nm ~ 585 nmの波長にある光を示し、および赤色は強度極大が610 nm ~ 670 nmの波長にある光を示す。

#### 【0008】

本発明は、さらに式Iで表される化合物の製造方法に関する。

この目的のために、工程a)において、ルテチウム-、セリウム-、アルミニウム-、ストロンチウム-およびシリコン-含有材料を混合し、工程b)において、少なくとも1つのさらなる無機または有機物質もまた混合物に添加し、次いで、工程c)において、混合物に、好ましくは還元条件下で、熱的後処理を施す。

#### 【0009】

上述した熱処理は、好ましくは少なくとも部分的に還元する条件下で行う。工程b)において、通常、反応は900 よりも、好ましくは1000 よりも高い温度および特に好ましくは1100 ~ 1500 の範囲で実施する。本明細書中、還元条件は、例えば一酸化炭素、フォーミングガスもしくは水素を用いてまたは少なくとも真空もしくは酸素欠乏雰囲気、好ましくはAr / H<sub>2</sub> 流において、および特に好ましくはAr / H<sub>2</sub> (90 ~ 70 : 10 ~ 30) 流において構成される。また、熱的後処理は、多段階工程を用いて1または2以上の工程で行うことができ、特に2段階工程が好ましい。

#### 【0010】

(工程b)において)用いられる無機または有機物質は、アンモニウムハロゲン化物、好ましくは塩化アンモニウム、アルカリ土類金属フッ化物、例えばフッ化カルシウム、フッ化ストロンチウムまたはフッ化バリウムなど、ホウ酸塩、ホウ酸、炭酸塩、好ましくは炭酸水素アンモニウム、シュウ酸塩などのアルコラートおよび/またはオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)などのケイ酸の群からの物質である。

#### 【0011】

本発明による蛍光体は、湿式化学法あるいは固体拡散法(混合および燃焼)によって調製することができ、無機および/または有機金属および/または希土類塩から、ゾル-ゲル法、共沈法および/または乾燥法、好ましくはスプレー乾燥による湿式化学法が好ましい。

#### 【0012】

湿式化学調製は、一般的に、得られた材料が、本発明の蛍光体が調製される化学量論的組成、粒径および粒子の形態に関してより均一性を有するという、従来の固体拡散法に対する利点を有する。

#### 【0013】

以下の既知の方法が、例えば塩化ルテチウム、塩化セリウム、塩化アルミニウム、塩化ストロンチウム、オルトケイ酸テトラエチルおよび炭酸水素アンモニウム溶液の混合物からなる蛍光体の前駆体水溶液(蛍光体前駆体)の湿式化学前処理にとって好ましい：

- NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 溶液を用いた共沈(例えば、Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u.

10

20

30

40

50

praep. anorg. Chem. 2002 [Blasius's Textbook of Analyt. and Prep. Inorg. Chem 2002]を参照)

- クエン酸およびエチレングリコールの溶液を用いたPecchiniプロセス(例えば、Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281-331を参照)
  - 尿素を用いた燃焼プロセス
  - 水溶液または有機塩溶液のスプレー乾燥(出発材料)
  - 水溶液または有機塩溶液のスプレー熱分解(出発材料)
  - 硝酸塩溶液の蒸発および残渣の熱変換。

【 0 0 1 4 】

上述した共沈において、TEOS / NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>溶液を、例えば、その後1または多段階熱処理によって蛍光体に変換される蛍光体前駆体の形成をもたらす、対応する蛍光体出発材料の塩化物溶液に添加する。特にこの方法は、本発明に合致して好ましい。

【 0 0 1 5 】

Pecchini プロセスにおいて、ケン酸およびエチレンギリコールからなる沈殿試薬を、例えば、対応する蛍光体出発材料の硝酸塩溶液に室温で添加し、その混合物をその後加熱する。粘度の増加により蛍光体前駆体の形成がもたらされる。

既知の燃焼プロセスにおいて、例えば対応する蛍光体出発材料の硝酸塩溶液を水に溶解し、その後還流し、尿素を添加することにより、蛍光体前駆体のゆっくりとした形成がもたらされる。

【 0 0 1 6 】

スプレー熱分解は、エアロゾルプロセスの1つであり、これは溶液、懸濁液または分散液を、種々の手法で加熱された反応空間（反応器）にスプレーすること、ならびに固体粒子の形成および堆積によって特徴づけられる。<200>の熱ガスでのスプレー乾燥とは対照的に、高温プロセスとしてのスプレー熱分解は、溶媒の蒸発に加えて、使用する出発材料（例えば塩）の熱分解および物質（例えば酸化物または混合酸化物）の再形成を伴う。

【 0 0 1 7 】

上述した6プロセスの変態形は、国際公開2007/144060(メルク)に詳細に記載されており、参照によって本出願の内容にその全範囲を組み込む。

本発明による緑色発光蛍光体は、赤色発光蛍光体と混合することができ、かかる混合物を一般照明およびLCD背面照明の用途に極めて適したものにする。

[ 0 0 1 8 ]

<sub>3</sub> : Eu<sup>2+</sup> など(K. Uheda et al., Electrochim. Solid State Lett. 2006, 9, H22)である。

【0019】

$A_{2-x}Eu_xSi_5N_8-yO_y$ 、式中、Aは、Ca、Sr、Baから選択される1種または2種以上の元素を表し、およびxは、0.005~1の範囲の値を表し、およびyは、0.01~3の範囲の値を表す化合物が、特許出願EP10000933.1に記載されており、以下では式IIで表される化合物という。該化合物は本明細書中では純粋な物質として、または少なくとも1種のさらなるケイ素-および酸素-含有化合物との混合物中に存在することができ、該少なくとも1種のさらなるケイ素-および酸素-含有化合物は、式IIで表される化合物の調製の反応副生成物であって、およびこれが式IIで表される化合物の本出願に関連する光学特性に悪影響を与えないことが好ましい。

10

【0020】

したがって、本発明はまた式IIで表される化合物を含む混合物に関し、該混合物は工程a)において、二元系窒化物、ハロゲン化物および酸化物またはこれらの対応する反応性形態から選択される好適な出発材料を混合し、および工程b)において還元条件下で該混合物を熱処理するプロセスによって得ることができる。

本発明による式IIで表される化合物において、Aは好ましい態様においてSrを表し、一方xは好ましい態様において0.01~0.8の範囲、好ましくは0.02~0.7の範囲および特に好ましくは0.05~0.6の範囲および特に好ましくは0.1~0.4の範囲の値を表し、およびyは好ましい態様において0.1~2.5の範囲、好ましくは0.2~2の範囲および特に好ましくは0.22~1.8の範囲の値を表す。

20

【0021】

式IIで表される蛍光体の調製のために、工程a)において二元系窒化物、ハロゲン化物および酸化物またはこれらの対応する反応性形態から選択される好適な出発材料を混合し、および工程b)において該混合物を還元条件下で熱処理する。上述した熱処理において、これは少なくとも部分的に還元条件下で行うことが好ましい。工程b)において、反応は通常800を超える温度、好ましくは1200を超える温度および特に好ましくは1400~1800の範囲で行われる。本明細書中、還元条件は、例えば一酸化炭素、フォーミングガスもしくは水素を用いてまたは少なくとも真空もしくは酸素欠乏雰囲気、好ましくは窒素流、好ましくはN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>流および特に好ましくはN<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>流において構成される。

30

【0022】

式IIで表される化合物を純粋な形態で調製することを意図する場合、これは出発材料の化学量論組成の高精度制御、または式IIで表される化合物のガラス様画分からの機械的分離を介して行うことができる。該分離は、例えば、異なる密度、粒子形状または粒径を介して当業者に既知の分離方法によって行うことができる。

【0023】

本発明に従って、式Iで表される化合物(または蛍光体)および少なくとも1種の赤色発光蛍光体は、本明細書中、通常20:1~1:1の重量比で存在する。本発明に従って、少なくとも1種の式Iで表される蛍光体および少なくとも1種の赤色発光蛍光体は、10:1~3:1の重量比および特に好ましくは6:1~4:1の重量比で存在するのが好ましい。

40

【0024】

本発明は、さらに少なくとも1種の式Iで表される化合物(または蛍光体)を少なくとも1種の赤色発光蛍光体と混合する、蛍光体混合物の製造方法に関する。

本発明による蛍光体の粒径は、通常50nm~30μm、好ましくは1μm~20μmである。

【0025】

さらに好ましい態様において、粒子形態の蛍光体は、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub>および/またはY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはそれらの混合酸化物からなる連続表面

50

コーティングを有する。この表面コーティングは、コーティング材料の屈折率の好適な傾斜づけを通じて、屈折率が環境に整合できるという利点を有する。この場合において、蛍光体の表面における光の散乱が低減され、より大きな割合の光が蛍光体中に浸透し、そこで吸収および変換されることができる。さらに、整合された屈折率を有する表面コーティングにより、内部の全反射が低減されるため、より多くの光が蛍光体から分離することが可能になる。

#### 【0026】

さらに、蛍光体をカプセル封入しなければならない場合には、連続層は有利である。これは、蛍光体またはその一部の、隣接する環境において拡散する水または他の材料についての感度に対抗するために必要であり得る。閉じた殻を用いて封入するさらなる理由は、チップにおいて生じる熱からの実際の蛍光体の熱的分断である。この熱のため、蛍光体の蛍光収率が低減し、また蛍光の色に影響し得る。最後に、このタイプのコーティングは、蛍光体において生じる格子振動が環境中に伝播することを防止することによって蛍光体の効率が上昇することを可能にする。

10

#### 【0027】

さらに、蛍光体が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ および/または $\text{Y}_2\text{O}_3$ またはそれらの混合酸化物から、あるいは蛍光体組成物からなる多孔性表面コーティングを有するのが、好ましい。これらの多孔性コーティングは、単一の層の屈折率をさらに低減させる可能性を提供する。このタイプの多孔性コーティングを、WO 03/0270 15に記載されている3種の慣用の方法によって製造することができ、それは、その全範囲で本願の文脈に参照の様式によって組み込まれる：ガラス（例えばソーダ石灰ガラス（US 4019884を参照））のエッ칭、多孔質層の適用および多孔質層とエッ칭操作との組み合わせ。

20

#### 【0028】

さらに好ましい態様において、蛍光体粒子は、好ましくはエポキシまたはシリコーン樹脂からなる、周囲環境への化学的結合を促進する官能基を担持する表面を有する。これらの官能基は、例えば、オキソ基を介して結合し、エポキシドおよび/またはシリコーンに基づく結合剤の構成成分への結合を形成することができる、エステルまたは他の誘導体であることができる。このタイプの表面は、蛍光体の結合剤中への均一な取り込みが促進されるという利点を有する。さらに、蛍光体/結合剤系の流動学的特性およびまたポットライフを、これによりある程度調整することができる。混合物の処理は、このように単純化される。

30

#### 【0029】

LEDチップに適用される本発明による蛍光体層はシリコーンと均一な蛍光体粒子との混合物からなり、これはバルク铸造（bulk casting）によって適用され、およびシリコーンが表面張力を有するため、この蛍光体層は、微視的なレベルでは均一ではなく、または層の厚さは、完全に一定ではない。これは、通常、蛍光体がバルク铸造プロセスによって適用されず、代わりに高濃度の薄い蛍光体層をチップの表面に静電法を用いて直接適用するチップレベル（chip-level）変換プロセスによって適用される場合もある。

40

上述したプロセスを用いて、例えば球状粒子、フレークおよび構造材料およびセラミックスなどの任意の所望の蛍光体粒子の形状を製造することができる。

#### 【0030】

さらに好ましい態様としての薄片形態の蛍光体の調製を、対応する金属塩および/または希土類塩から慣用のプロセスにより行う。調製プロセスは、EP 763573およびDE 102006 054330に詳細に記載されており、それらは、参照の様式によりその全範囲で本願の文脈に組み込まれる。これらの薄片形態の蛍光体は、例えば極めて大きいアスペクト比、原子的に平滑な表面および調整可能な厚さを有する例えば、雲母、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ガラスまたは $\text{TiO}_2$ 薄片を含む、天然のまたは合成的に調製した高度に安定な担体または支持体を、蛍光体層で、水分散体または懸濁液中の沈殿反応によって被覆することによって、調製することができる。雲母、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、ガラスも

50

しくは  $TiO_2$  またはそれらの混合物に加えて、薄片はまた、蛍光体材料自体からなるか、または 1 種の材料から構築されてもよい。薄片自体が単に、蛍光体コーティングのための担体としての役割を果たす場合には、後者は、LED の一次放射線に対して透明であるか、または一次放射線を吸収し、このエネルギーを蛍光体層に輸送する材料からならなければならない。薄片形態の蛍光体を、樹脂（例えばシリコーンまたはエポキシ樹脂）中に分散させ、この分散体を、LED チップに適用する。

#### 【0031】

薄片形態の蛍光体を、工業的大規模において、50 nm ~ 約 20  $\mu m$ 、好ましくは 150 nm ~ 5  $\mu m$  の厚さで調製することができる。ここでの直径は、50 nm ~ 20  $\mu m$  である。

これらは一般的に、1 : 1 ~ 400 : 1、特に 3 : 1 ~ 100 : 1 のアスペクト比（粒子の厚さに対する直径の比）を有する。

薄片の大きさ（長さ × 幅）は、配置に依存する。薄片はまた、特にそれらが特に小さい寸法を有する場合には、変換層内の散乱の中心として適する。

#### 【0032】

LED チップに面する本発明の薄片形態の蛍光体の表面に、LED チップによって発せられた一次放射線に関する反射防止作用を有するコーティングを設けることができる。この結果、一次放射線の後方散乱が低減され、後者が本発明の蛍光体本体中へより良好に結合することができる。

#### 【0033】

この目的に適るのは、例えば、以下の厚さ  $d : d = [ LED チップの一次放射線の波長 / (4 \times 蛍光体セラミックスの屈折率) ]$  を有しなければならない、屈折率を整合させたコーティングである。例えば Gerthsen, Physik [Physics], Springer Verlag, 第 18 版、1995 を参照。これらのコーティングはまた、フォトニック結晶からなっていてもよく、それはまた、特定の機能を達成するために薄片形態の蛍光体の表面を構造化することを含む。

#### 【0034】

セラミックス体の形態の本発明の成形体は、DE102006037730 (Merck) (その全範囲で本願の文脈に参照の様式により組み込まれる) に記載されるプロセスと同様に製造される。このプロセスにおいて、蛍光体は、対応する出発物質およびドーパントを混合することによる湿式化学法により調製され、その後アイソスタティック圧縮 (isostatic pressing) に供され、均一で、薄く、非孔質の薄片の形態で直接チップの表面に適用される。したがって、蛍光体の励起および発光の位置依存の変化はなく、これは、提供された LED が一定の色の均一な光円錐を発して、高い光出力を有することを意味する。セラミックス蛍光体本体を、工業的大規模で、例えば数 100 nm ~ 約 500  $\mu m$  の厚さの薄片として製造することができる。薄片の大きさ（長さ × 幅）は、配置に依存する。チップに直接適用する場合、薄片の寸法は、適当なチップ配置（例えばフリップチップ配置）のチップ表面の約 10 % ~ 30 % の特定の余分な寸法を有するチップの大きさ（約 100  $\mu m \times 100 \mu m$  ~ 数  $mm^2$ ）に従って、または相応に選択すべきである。蛍光体薄片を完成した LED 上に設置する場合には、発せられた光円錐のすべては、薄片を通過する。

#### 【0035】

セラミックス蛍光体本体の側面を、軽金属または貴金属、好ましくはアルミニウムまたは銀で被覆することができる。金属被覆は、光が蛍光体本体から横方向に出ないという効果を有する。横方向に出る光は、LED から分離する光束を低減させることができる。セラミックス蛍光体本体の金属被覆を、棒または薄片を得るアイソスタティック圧縮後のプロセス段階で行ない、ここで、棒または薄片を、任意に金属被覆の前に必要な大きさに切断することができる。このために、側面を、例えば硝酸銀およびグルコースを含む溶液で湿潤させ、その後高温のアンモニア雰囲気に曝露する。このプロセスにおいて、例えば、銀被覆が側面に形成する。

#### 【0036】

10

20

30

40

50

代替的には、無電解金属化処理が適当である。例えば、Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie [Textbook of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter VerlagまたはUllmanns Enzyklopädie der chemischen Technologie [Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology]を参照。

セラミックス蛍光体本体を、必要に応じて、LEDチップのベースボードに、水ガラス溶液を用いて固定することができる。

さらなる態様において、セラミックス蛍光体本体は、LEDチップの反対側に構造化された（例えばピラミッド形の）表面を有する。これによって、可能な限り多くの光が蛍光体本体から分離するのが可能になる。蛍光体本体上の構造化された表面は、構造化された圧力板を有する圧縮型を用いてアイソスタティック圧縮を行い、したがって構造を表面中にエンボス加工することにより作成される。構造化された表面は、最も薄い可能な蛍光体本体または薄片を製造することが目的である場合に所望される。プレス条件は、当業者に知られている（J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Industrial Ceramic Materials], 第4章、Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998を参照）。用いるプレス温度がプレスされるべき物質の融点の2/3～5/6であるのが、重要である。

#### 【0037】

加えて、本発明にかかる蛍光体は、約410nm～530nm、好ましくは、430nm～約500nmにひろがる広い範囲にわたって励起する。これらの蛍光体は、したがって、LEDまたは従来の放電ランプ（例えば、Hgに基づく）などのUV-または青色発光源のために適当であるのみならず、451nmにおける青色In<sup>3+</sup>線を利用する光源などの光源のためにも適当である。

#### 【0038】

本発明は、さらに、半導体および少なくとも1種の式Iで表される蛍光体および少なくとも1種の赤色発光蛍光体を含むことを特徴とする光源に関する。照射ユニットは好ましくは白色発光であり、または特定のカラーポイントを有する光を発光する（カラーオンデマンド原理）。

本発明は、さらに、半導体および少なくとも1種の式Iで表される蛍光体を含むことを特徴とする光源に関する。

#### 【0039】

カラーインデマンドコンセプトは、1種または2種以上の蛍光体を使用するp-CLED（=蛍光体変換LED）を使用した特定のカラーポイントを有する光の生産を意味するものと解される。このコンセプトは、例えば特定の企業デザイン、例えば照明された会社ロゴ、商標などを製造するために使用される。

本発明による光源の好ましい態様において、半導体は発光性窒化インジウムアルミニウムガリウム、特に式I n<sub>i</sub> Ga<sub>j</sub> Al<sub>k</sub> N、式中0≤i、0≤j、0≤kおよびi+j+k=1、で表されるものである。

#### 【0040】

本発明による光源のさらなる好ましい態様において、光源は、ZnO、TCO（透明な導電性酸化物）、ZnSeもしくはSiCに基づく発光配置、またはまた有機発光層（OLED）に基づく配置である。

本発明による光源のさらなる好ましい態様において、光源は、エレクトロルミネセンスおよび/またはフォトルミネセンスを示す源である。光源はさらにまた、プラズマ源または放電源であり得る。

この種の光源の可能な形態は、当業者に知られている。それらは、種々の構造の発光LEDチップであり得る。

#### 【0041】

本発明による蛍光体は、用途に応じて、樹脂（例えばエポキシもしくはシリコーン樹脂）中に分散するか、または適当な大きさの比率の場合には、光源上に直接配置されるか、あるいはそこから離れて配置されることができる（後者の配置はまた、「遠隔蛍光技術」を含む）。遠隔蛍光技術の利点は、当業者に知られており、例えば以下の刊行物により公

開されている：Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005). L649-L651。

【0042】

本発明はさらに、少なくとも1種の上記光源を含むことを特徴とする照明ユニット、特にディスプレイデバイスの背面照明のためのもの、および少なくとも1種のこのタイプの照明ユニットを含むことを特徴とする、対応する背面照明を有するディスプレイデバイス、特に液晶ディスプレイデバイス（LCDディスプレイ）に関する。

【0043】

さらには、CRI（=演色指数（colour rendering index））>60、好ましくは>70、より好ましくは>80を有することを特徴とする、照明ユニット、特に一般照明のための照明ユニットが好ましい。しかしながら、CRI値>80は、LEDにおいて、本発明による緑色蛍光体がさらに赤色蛍光体と組み合わされた場合にのみ達成される。

10

【0044】

さらなる態様において、蛍光体と光源との間の照明ユニットの光結合を、光伝導配置によって達成するのが好ましい。これにより、光源が、中央の位置に設置され、光伝導性デバイス、例えば光ファイバーなどによって蛍光体に光学的に結合することが可能である。このようにして、単に、光スクリーンを形成するように配置され得る1種または種々の蛍光体と、光源に結合する光学導波路とからなる照明の要望に適合した照明を実現することができる。このようにして、強力な光源を、電気的設置に好ましい位置に位置させ、光学導波路に結合した蛍光体を含む照明を、さらなる電気配線なしで、しかし代わりに単に光学導波路を取り付けることによって、任意の所望の位置に設置することができる。

20

【0045】

本発明はさらに、発光ダイオードからの青色または近紫外発光の部分的または完全な変換のための本発明による蛍光体の使用に関する。

さらには、青色または近紫外発光の可視白色光への変換のための本発明による蛍光体の使用が好ましい。さらには、「カラー・オン・デマンド」コンセプトに従った、一次照射の特定のカラー・ポイントへの変換のための本発明による蛍光体の使用が好ましい。

30

【0046】

本発明は、さらに、エレクトロルミネッセンス材料、例えば、硫化亜鉛またはMn<sup>2+</sup>、Cu<sup>+</sup>もしくはAg<sup>+</sup>がドープされた硫化亜鉛をエミッタとして用い、黄色・緑色領域で発光する、エレクトロルミネッセンスフィルム（照明フィルムまたは光フィルムとしても知られる）などにおける、本発明による蛍光体の使用に関する。エレクトロルミネッセンスフィルムの用途の場所は、例えば、広告、液晶ディスプレイスクリーン（LCDディスプレイ）および薄膜トランジスタ（TFT）ディスプレイのディスプレイ背面照明、自己照明自動車ナンバープレート、フロアグラフィック（耐圧碎（crush-resistant）および滑り止め薄層と組み合わせたもの）、ディスプレイおよび/または制御素子中、例えば自動車、電車、船舶および航空機中、または屋内電気器具、ガーデン器具、測定機器もしくはスポーツおよびレジャー器具もである。

30

【0047】

以下の例は、本発明を例示することを意図する。しかし、それらを、いかなる方法においても限定的であるとみなすべきではない。組成物において用いることができるすべての化合物または構成成分は、知られており、商業的に入手できるか、または既知の方法によって合成することができる。例において示す温度を、常にである。さらに、記載において、およびまた例において、組成物中の構成成分の添加量は常に、合計100%まで加えられることは、言うまでもない。示した百分率データは、常に示した関連性において考慮されるべきである。しかし、それらは通常、常に、示した部分的量または合計量の重量に関する。

40

【0048】

さらなる注釈がなくても、当業者はその最大の範囲において上記記載を利用できるであろうと推測される。したがって、好ましい態様は、単に説明する記載とみなされるべきであり、いかなる意味においても全く限定するものではない。上記および下記の全ての出願

50

および刊行物の全開示内容は、参照により本願に組み込まれる。以下の例は本発明を例示することを意図する。しかし、それらを、いかなる意味においても限定的であるとみなすべきではない。組成物において用いることができる全ての化合物または成分は、既知でありおよび商業的に入手できるか、または既知の方法によって合成することができる。

#### 【0049】

例

例1：炭酸水素塩の沈殿による  $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$  の調製  
エタノール 227 ml、脱イオン水 85 ml およびテトラエチルオルトリケート 34 ml を最初に導入し、アンモニア溶液 (25%) 53 ml を 30 秒かけて添加する。混合物をさらに 30 分間、pH 11.9 で攪拌し、乳白色の懸濁液を得る。

塩酸 (25%) 60.1 g を添加することによって、5 分間かけて pH を 7 にする。炭酸水素アンモニウム 537.6 g を脱イオン水 3000 ml に温めながら溶解させ  $\text{SiO}_2$  の懸濁液に添加する。

#### 【0050】

塩化ルテチウム六水和物 129.8 g、塩化セリウム七水和物 2.53 g、塩化アルミニウム六水和物 164.2 g および塩化ストロンチウム六水和物 45.3 g を脱イオン水 600 ml に溶解する。得られた溶液を炭酸水素塩 /  $\text{SiO}_2$  懸濁液に 45 分間かけて滴加し、混合物をさらに 30 分間攪拌する。固体物を吸引濾過し、乾燥キャビネット中、120 で乾燥する。

得られた前駆体を、実験室雰囲気下、1100 で 4 時間予備焼成する。

収量：淡黄色の粉末 125 g

予備焼成した前駆体を 80% Ar / 20%  $\text{H}_2$  下、1400 で 4 時間 HT-焼成する。冷却後、蛍光体をすりつぶし、20  $\mu$  ふるいを介して分類する。

#### 【0051】

例2：固体拡散反応（混合および燃焼）による  $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$  の調製

酸化ルテチウム 66.29 g、二酸化セリウム 1.17 g、酸化アルミニウム 34.66 g、炭酸ストロンチウム 25.09 g、二酸化ケイ素 10.21 g および塩化アンモニウム 10 g を PE 瓶中に秤量する。瓶をねじ閉め、混合物を 8 時間ローラーベンチで均質化する。得られた前駆体を、実験室雰囲気下、1100 で 4 時間予備焼成する。その後、予備焼成した前駆体を 80% Ar / 20%  $\text{H}_2$  下、1400 で 4 時間焼成する。冷却後、蛍光体をすりつぶし、20  $\mu$  ふるいを介して分類する。

#### 【0052】

混合物のための窒化蛍光体の調製

例3A :  $\text{Sr}_{1.8}\text{Si}_5\text{N}_{7.6}\text{O}_{0.4}$  : Eu の調製  
 $\text{Sr}_3\text{N}_2$  13.96 g、EuN 0.996 g および二酸化ケイ素 4.512 g を窒素を充填したグローブボックス中で秤量し、混合する。得られた混合物をモリブデンるつぼに導入し、管状炉に移す。混合物を、その後窒素 / 水素雰囲気下、1600 で 8 時間焼成する。冷却後、粗蛍光体を取り出し、乳鉢で簡単に粉碎し、再度モリブデンるつぼに導入し、その後高圧オーブンに移し、ここで蛍光体を 65 bar の窒素圧下、1600 で 8 時間再焼成する。冷却後、蛍光体を取り出し、1 モルの塩酸 100 ml に懸濁する。得られた懸濁液を 3 時間攪拌し、その後攪拌機の電源を切る。数分後、上清を注ぎ出し、残っている残渣を脱イオン水に再度取り込み、吸引濾過し、中性になるまで脱イオン水で洗浄し、乾燥する。

#### 【0053】

例3B :  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_{7.666}\text{O}_{0.5}$  : Eu の調製

$\text{Sr}_3\text{N}_2$  17.84 g、EuN 2.655 g、窒化ケイ素 22.21 g および二酸化ケイ素 1.502 g を、窒素を充填したグローブボックス中で秤量し、混合する。得られた混合物をモリブデンるつぼに導入し、管状炉に移す。混合物を、その後窒素 / 水素雰囲気下、1600 で 8 時間焼成する。冷却後、粗蛍光体を取り出し、乳鉢で簡単に粉碎し、

10

20

30

40

50

再度モリブデンるつぼに導入し、その後高圧オーブンに移し、ここで蛍光体を 65 bar の窒素圧下、1600 で 8 時間再焼成する。

冷却後、蛍光体を取り出し、脱イオン水 100 ml に懸濁する。得られた懸濁液を 30 分間攪拌し、その後攪拌機の電源を切る。数分後、上清を注ぎ出し、残っている残渣を脱イオン水に再度取り込み、吸引濾過し、中性になるまで脱イオン水で洗浄し、乾燥する。

#### 【0054】

例 3 C : Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> : Eu の調製

Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 1.84 g、EuN 0.166 g および窒化ケイ素 2.33 g を、窒素を充填したグローブボックス中で秤量し、混合する。得られた混合物をモリブデンるつぼに導入し、管状炉に移す。混合物を、その後窒素 / 水素雰囲気下、1600 で 8 時間焼成する。冷却後、粗蛍光体を取り出し、乳鉢で簡単に粉碎し、再度モリブデンるつぼに導入し、その後高圧オーブンに移し、ここで蛍光体を 65 bar の窒素圧下、1600 で 8 時間再焼成する。

冷却後、蛍光体を取り出し、脱イオン水 100 ml に懸濁する。得られた懸濁液を 30 分間攪拌し、その後攪拌機の電源を切る。数分後、上清を注ぎ出し、残っている残渣を脱イオン水に再度取り込み、吸引濾過し、中性になるまで脱イオン水で洗浄し、乾燥する。

#### 【0055】

例 3 D : 蛍光体 (Sr, Ca)AlSiN<sub>3</sub> : Eu の調製

Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 2.22 g、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 0.33 g、EuN 0.05 g、AlN 1.23 g および窒化ケイ素 1.4 g を、窒素を充填したグローブボックス中で秤量し、混合する。得られた混合物を窒化ホウ素るつぼに導入し、高温静水圧プレス (HIP) に移す。500 bar の窒素圧を構成し、材料をその後 1700 まで加熱し、圧力が 1740 bar に上がるまでの間、この温度で 4 時間調整した。冷却および通気後、材料を取り出し、脱イオン水 100 ml に懸濁した。得られた懸濁液を 30 分間攪拌し、その後攪拌機の電源を切る。数分後、上清を注ぎ出し、残っている残渣を脱イオン水に再度取り込み、吸引濾過し、中性になるまで脱イオン水で洗浄し、乾燥する。

#### 【0056】

4. 蛍光体混合物の調製

例 4.1 : 窒化 SrLu<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

例 1 からの蛍光体 10 g を例 3 C からの蛍光体の 1 g とよく混合する。

例 1 および 3 A、または、1 および 3 B、または、1 および 3 D からの蛍光体を含む混合物を同様に製造する。

#### 【0057】

例 5 : 発光ダイオードの製造

例 4.1 からの蛍光体混合物を、2 成分 - シリコーン (OE6550、ダウ・コーニングからのもの) と、タンブルミキサー中で、蛍光体混合物の等量がシリコーンの 2 成分中に分散されるような方法で混合する；シリコーン中の蛍光体混合物の全濃度は 8 重量 % である。

#### 【0058】

2 種の蛍光体含有シリコーン成分の各 5 ml を互いに均一に混合し、ディスペンサー中に移す。100 μm<sup>2</sup> GaN チップを含む OSA optoelectronics、ベルリンからの空の LED パッケージを、ディスペンサーを用いて充填する。LED を、その後、150 で 1 時間かけてシリコーンを固めるために、ヒートチャンバー内に置く。

#### 【0059】

10

20

30

40

【表1】

組成	発光極大 [nm]	CIE 1931 x, y	TQ <sub>50</sub> 値 [°C]	光強度*
$\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$	545	0.387	341	1.03
		0.560		
$\text{BaY}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$	552	0.429	289	0.84
		0.543		
$\text{SrY}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$	549	0.430	257	0.90
		0.544		
$\text{BaLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$	536	0.361	302	0.86
		0.567		

\*光強度の値は発光スペクトルから決定した(図1~3参照)

表1は、US 2004/0062699に従う既知の蛍光体と比較した $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ の光学特性を示す。

#### 【0060】

CIE xおよびCIE yは、当業者によく知られている標準CIEカラーチャート(本明細書中、標準観測者1931(standard observer 1931))における座標を表し、これにより光源の色を記載する。

上述した全ての量は、当業者によく知られている手法で、光源の発光スペクトルから算出する。

TQ<sub>50</sub> 値は、蛍光体またはLEDの発光スペクトルが0 °の温度で有する強度の50 %を依然として有している温度である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0061】

【図1】図1は、本発明による蛍光体(a) $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ (545 nmにおけるピーク；標準化された強度1.03)と、US2004/0062699に従う蛍光体(b) $\text{BaY}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ (552 nmにおけるピーク；標準化された強度0.83)との発光スペクトルの比較を示す。(エミッション測定はそれぞれの場合において、室温でEdinburgh Instruments OC290分光計を用いて、光学的無限厚(optically infinite thickness)の蛍光体の層上で、450 nmの励起で行った。)

【図2】図2は、本発明による蛍光体(a) $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ (545 nmにおけるピーク；標準化された強度1.03)と、US2004/0062699に従う蛍光体(b) $\text{SrY}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ (549 nmにおけるピーク；標準化された強度0.90)との発光スペクトルの比較を示す。(エミッション測定はそれぞれの場合において、室温でEdinburgh Instruments OC290分光計を用いて、光学的無限厚の蛍光体の層上で、450 nmの励起で行った。)

【図3】図3は、本発明による蛍光体(a) $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ (545 nmにおけるピーク；標準化された強度1.03)と、US2004/0062699に従う蛍光体(b) $\text{BaLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ (536 nmにおけるピーク；標準化された強度0.91)との発光スペクトルの比較を示す。(エミッション測

定はそれぞれの場合において、室温でEdinburgh Instruments OC290分光計を用いて、光学的無限厚の蛍光体の層上で、450 nmの励起で行った。)

【図4】図4は、本発明による蛍光体(a)SrLu<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>と(b)SrY<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>との発光スペクトル(励起450 nm)の温度安定性(TQ<sub>50</sub>)の比較を示す。(TQの測定は、Oxford InstrumentsからのMicrostat Nを用いてEdinburgh Instruments FLS920で行った。使用した励起源はOSRAM 450Xe高圧放電ランプであり、使用した検出器はHAMAMATSU R2658P単一光子増倍器であった。測定は250 K ~ 500 Kを50 Kずつで、安定時間100 sで行った。)

【図5】図5は、本発明による蛍光体(a)SrLu<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>と(b)BaY<sub>1.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>SiAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>との発光スペクトル(励起450 nm)の温度安定性(TQ<sub>50</sub>)の比較を示す。(TQの測定は、Oxford InstrumentsからのMicrostat Nを用いてEdinburgh Instruments FLS920で行った。使用した励起源はOSRAM 450Xe高圧放電ランプであり、使用した検出器はHAMAMATSU R2658P単一光子増倍器であった。測定は250 K ~ 500 Kを50 Kずつで、安定時間100 sで行った。)

10

【図1】

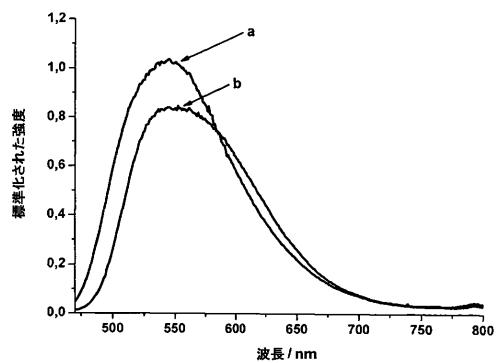


図1

【図2】

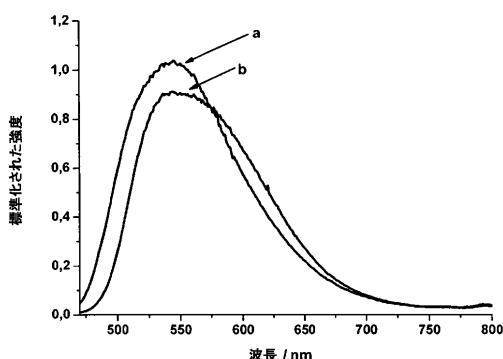


図2

【図3】

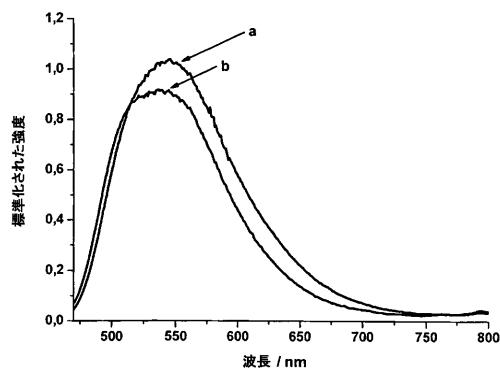


図3

【図4】

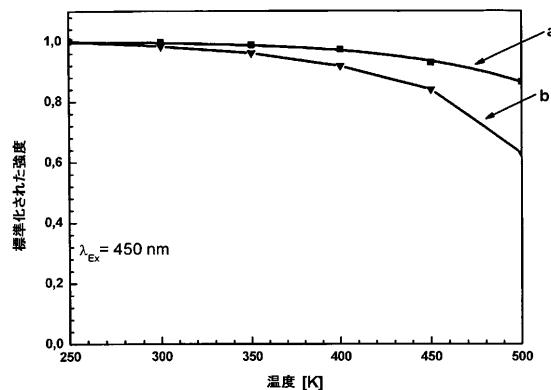


図4

【図5】

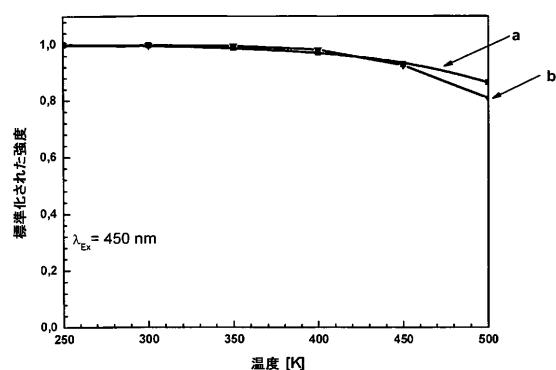


図5

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/003132
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/08 C09K11/77 H05B33/14 ADD.
---

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 H05B
--

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
--------------

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/062699 A1 (OSHI SHOZO [JP]) 1 April 2004 (2004-04-01) cited in the application examplesclaim 1 -----	1-15
A	DE 10 2007 022566 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 20 November 2008 (2008-11-20) claim 6 -----	1-15
A	US 2009/196030 A1 (WU MENG-CHAI [TW] ET AL) 6 August 2009 (2009-08-06) claim 18 -----	1-15
A	WO 2009/041297 A1 (TOSHIBA KK [JP]; TOSHIBA MATERIALS CO LTD [JP]; ISHII TSUTOMU; ITO YUMI) 2 April 2009 (2009-04-02) claims 1,2 compounds 1-10 -----	1-15

<input 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
---

Date of mailing of the international search report
--

7 September 2011
------------------

22/09/2011
------------

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
--------------------

Saldamli, Saltuk
------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2011/003132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2004062699 A1	01-04-2004	JP 4263453 B2		13-05-2009
		JP 2004115304 A		15-04-2004
DE 102007022566 A1	20-11-2008	CN 101681788 A		24-03-2010
		EP 2147454 A1		27-01-2010
		WO 2008138449 A1		20-11-2008
		JP 2010527126 A		05-08-2010
		KR 20100025524 A		09-03-2010
		US 2010309647 A1		09-12-2010
US 2009196030 A1	06-08-2009	US 2010188836 A1		29-07-2010
WO 2009041297 A1	02-04-2009	KR 20100058588 A		03-06-2010

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/003132
---

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09K11/08 C09K11/77 H05B33/14 ADD.
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
C09K H05B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/062699 A1 (OSHI SHOZO [JP]) 1. April 2004 (2004-04-01) in der Anmeldung erwähnt examplesAnspruch 1 -----	1-15
A	DE 10 2007 022566 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 20. November 2008 (2008-11-20) Anspruch 6 -----	1-15
A	US 2009/196030 A1 (WU MENG-CHAI [TW] ET AL) 6. August 2009 (2009-08-06) Anspruch 18 -----	1-15
A	WO 2009/041297 A1 (TOSHIBA KK [JP]; TOSHIBA MATERIALS CO LTD [JP]; ISHII TSUTOMU; ITO YUMI) 2. April 2009 (2009-04-02) Ansprüche 1,2 Verbindungen 1-10 -----	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindereicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindereicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rechercheberichts
7. September 2011	22/09/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäische Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Saldamli, Saltuk

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/003132

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004062699 A1	01-04-2004	JP 4263453 B2 JP 2004115304 A	13-05-2009 15-04-2004
DE 102007022566 A1	20-11-2008	CN 101681788 A EP 2147454 A1 WO 2008138449 A1 JP 2010527126 A KR 20100025524 A US 2010309647 A1	24-03-2010 27-01-2010 20-11-2008 05-08-2010 09-03-2010 09-12-2010
US 2009196030 A1	06-08-2009	US 2010188836 A1	29-07-2010
WO 2009041297 A1	02-04-2009	KR 20100058588 A	03-06-2010

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,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,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フォスグレーネ, ティム

ドイツ連邦共和国 6 4 3 7 2 オーバー - ラムシュタット、クロード - モネ - ヴェーク 2 2

(72)発明者 ヴィンクラー, ホルガー

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 1 ダルムシュタット、リリー - プリングスハイム - ヴェーク 1 7

(72)発明者 ペトリー, ラルフ

ドイツ連邦共和国 6 4 3 4 7 グリースハイム、モーツアルトシュトラーセ 8 アー

F ターム(参考) 4G076 AA02 AA18 AB02 AB04 AB09 AB13 BA13 BA40 BA46 BB03

BC02 BC07 BD01 BD02 BE11 DA09 DA30