

(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2009-506185

(P2009-506185A)

(43) 公表日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/79 (2006.01)	C09K 11/79	4H001
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	J 5F041
H01L 33/00 (2006.01)	H01L 33/00	N
C09K 11/65 (2006.01)	C09K 11/65	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-528506 (P2008-528506)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月29日 (2006. 8. 29)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年2月29日 (2008. 2. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/065788
 (87) 国際公開番号 W02007/025973
 (87) 国際公開日 平成19年3月8日 (2007. 3. 8)
 (31) 優先権主張番号 102005041153.3
 (32) 優先日 平成17年8月30日 (2005. 8. 30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 503233336
 ロイヒトシュトッフヴェルク ブライトウ
 ンゲン ゲゼルシャフト ミット ベシュ
 レンクテル ハフツング
 ドイツ連邦共和国 98597 ブライト
 ウンゲン ランゲ ゼンメ 17
 (71) 出願人 508064698
 トリドニク アトコ オプトエレクトロニ
 クス ゲゼルシャフト ミット ベシュ
 レンクテル ハフツング
 オーストリア国 アー-8380 イエン
 ナースドルフ テクノロジーパーク 10
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巖

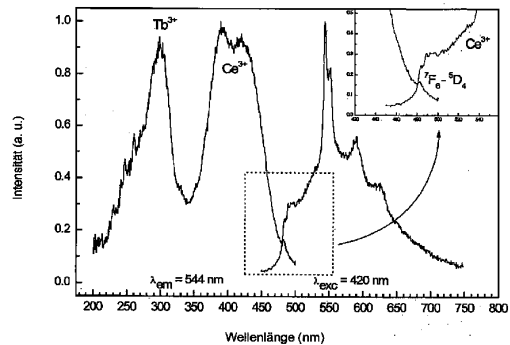
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーバイドニトリドシリケート発光物質

(57) 【要約】

本発明は、ドーブしたホスト格子からなり、高エネルギーの励起光線による励起の際にこの励起光線の少なくとも一部を吸収し、結果として、より低いエネルギーの発光を放出する発光物質に関する。本発明によれば、前記ホスト格子はカーバイドニトリドシリケート化合物である。更に本発明は、白色光を発生させるための、発光素子及び前記発光物質を含む発光媒体に関する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ドーブしたホスト格子からなり、高エネルギーの励起光線による励起の際にこの励起光線の少なくとも一部を吸収し、結果として、より低いエネルギーの発光を放出する発光物質において、ホスト格子が活性化剤としてセリウムをドーブしていないカーバイドニトリドシリケート化合物であることを特徴とする発光物質。

【請求項 2】

ドーブしたホスト格子からなり、高エネルギーの励起光線による励起の際にこの励起光線の少なくとも一部を吸収し、結果として、より低いエネルギーの発光を放出する発光物質において、ホスト格子が次の一般式であらわされる化合物であることを特徴とする発光物質。

$$L n_{(2-a-b+f)} M^I_{(a+b-f)} S i_{(4-c-d-e-f)} M^{II}_{(c+d+e+f)} N_{(6-a+b-d+e)} O_{(a+d)} C_{(1-b-e)}$$

但し、 $0 \leq a < 2$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 4$ 、 $0 \leq d < 4$ 、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq f < (a + b)$ 及び $0 \leq (b + e) < 1$ であり、

$L n$ は次の元素群から選ばれる 1 つの元素又は複数の元素からなる混合物であり：

- ・インジウム ($I n$)
- ・スカンジウム ($S c$)
- ・イットリウム (Y)
- ・希土類元素；

M^I は 2 価の金属或いは 2 価の金属の混合物であり；

M^{II} は次の元素群から選ばれる 1 つの元素又は複数の元素からなる混合物である。

- ・ゲルマニウム ($G e$)
- ・ホウ素 (B)
- ・アルミニウム ($A l$)

【請求項 3】

M^I 及び / 又は M^{II} が存在する場合に、等モル量の窒素 (N) が酸素 (O) により、及び / 又は炭素 (C) が窒素 (N) により、置換されていることを特徴とする請求項 2 に記載の発光物質。

【請求項 4】

ホスト格子にドーブされた活性化剤が、2 価又は 3 価の希土類イオン又は遷移金属イオンであることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の発光物質。

【請求項 5】

活性化剤が $E u^{2+}$ 、 $C e^{3+}$ 、 $T b^{3+}$ 及び / 又は $E u^{3+}$ イオンであることを特徴とする請求項 4 に記載の発光物質。

【請求項 6】

$T b^{3+}$ イオンが活性化剤として且つ $C e^{3+}$ イオンが共活性化剤としてホスト格子にドーブされていることを特徴とする請求項 5 に記載の発光物質。

【請求項 7】

活性化剤の濃度が、発光物質 1 モルに対して活性化剤 0.001 ~ 1.5 モルであることを特徴とする、請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

【請求項 8】

共活性化剤としてのセリウムが、発光物質 1 モルに対してセリウム 0.0005 ~ 1.5 モルの濃度でホスト格子にドーブされていることを特徴とする、請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

【請求項 9】

パラメータ c 、 d 、 e 又は f の少なくとも 1 つについて、0 より大きい値が選択されていることを特徴とする、請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

【請求項 10】

成分 $L n$ が、ランタン ($L a$)、ガドリニウム ($G d$) 及びルテチウム ($L u$) からなる群から選ばれるいずれか 1 つの元素を含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 9 のいずれか

10

20

30

40

50

1 項に記載の発光物質。

【請求項 1 1】

成分 M¹ が亜鉛 (Zn) を含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

【請求項 1 2】

成分 M¹ が 1 つ又は複数のアルカリ土類金属、特に Mg、Ca、Sr、Ba を含むことを特徴とする、請求項 2 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

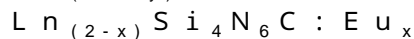
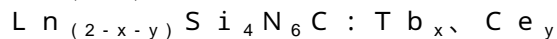
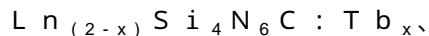
【請求項 1 3】

パラメータ a 又は d の少なくとも 1 つについて、0 より大きい値が選択されていることを特徴とする、請求項 2 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

10

【請求項 1 4】

下式のいずれかにより定義されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の発光物質：



上記式中、いずれの場合においても、Ln = Y、La、Gd 及び / 又は Lu であり、このとき、 $0.001 < x < 1.5$ 且つ $0.0005 < y < 1.5$ である。

【請求項 1 5】

波長が 200 ~ 480 nm である放射線により励起されて発光し得ることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

20

【請求項 1 6】

相応する励起を受けた場合に、緑色、黄色、橙色又は赤色の発光を放出することを特徴とする請求項 1 5 に記載の発光物質。

【請求項 1 7】

青色の励起光線により励起された場合に、4f - 4f 電子遷移の結果として生じる輝線スペクトルを示す放射線を放出することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の発光物質。

【請求項 1 8】

発光素子と、発光素子から生じる励起光線により励起されて別のスペクトル領域において発光を放出する、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の発光物質の少なくとも 1 つを含むことを特徴とする、白色光を発生させるための発光媒体。

30

【請求項 1 9】

発光素子が LED であることを特徴とする請求項 1 8 に記載の発光媒体。

【請求項 2 0】

LED が 200 ~ 480 nm の波長領域において発光し、かつ発光物質が青色、緑色、黄色又は赤色の放射線を放出することを特徴とする、請求項 1 8 又は 1 9 に記載の発光媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、高エネルギーの励起光線を効率よく吸収し、かつ高い効率でより低いエネルギーの発光に変換することができる、無機発光材料に関するものである。励起光線としては特に紫外光又は青色光が適しており、前記発光変換の結果として、可視スペクトルの緑色、黄色、橙色及び / 又は赤色領域において発光を生じる。

【背景技術】

【0002】

無機の発光物質を、目に見えない放射線像の可視化のため (例えば、レントゲン診断法又はディスプレイ技術において)、並びに一般照明のために (例えば、蛍光灯又は白色 LED 製造において)、好適に使用できることは昔から公知である。通常、前記のよう

50

な発光物質は、特殊な元素をドーブしたホスト格子を有する。その際に、工業的用途で前記のような発光物質のホスト格子として使用されたのは、従来は硫化物、ハロゲン化物及び酸化物であることが多く、特に頻繁に用いられたのは酸素を含む酸の錯塩（ボレート、アルミネート、シリケート、フォスフェート、モリブデート、タングステート等）であった。

【0003】

近年になってようやく、高性能な発光物質を合成するためのホスト格子として、ニトリド（例えば、HintzenらのEP1104799A1及びEP1238041B1の明細書に記載の、赤色発光する $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ タイプのような化合物、但し、 $M=Ca, Sr, Ba$ ）、及びオキシニトリド（一例として、DelsingらのWO2004/030109A1による、青色、緑色及び黄色に発光するユウロピウム又はセリウムをドーブした $MSi_2O_2N_2$ 化合物を挙げる。但し、 $M=Ca, Sr, Ba$ ）の材料開発に成功した。それ以来、特に前記のような発光物質が白色LED製造のための変換発光体として好適であることと関連して、発光物質に対する関心は一層高まっている。この主な原因は、この類の材料において、化学結合における高い共有原子価のため、且つ、基本格子の疑う余地なく著しい剛性のために、極めて高い化学的安定性及び熱的安定性が期待されるからである。硫黄を含有し酸素が支配的である変換発光体の大多数における短所は、なかでも100℃を上回る温度における発光効率が、多くの場合急激に低下してしまう点である。しかしながら、消費電力のより高い、更に発展した白色LEDの製造のためには、熱負荷耐性が明らかに改善された変換発光体を必要とする。

10

20

【0004】

他方で、これに関連して指摘すべきは、青色発光LEDとの組み合わせにより白色発光させる目的で現在工業的に用いられている全ての無機の変換発光体（イットリウムアルミネート、チオガレート、アルカリ土類サルファイド、アルカリ土類シリケート、ニトリド、オキシニトリド）は、例外なく Eu^{2+} 又は Ce^{3+} により活性化される系であり、極めてブロードな発光をするという点である。このような発光物質は、外部結晶場の影響を受け易い $5d-4f$ 電子遷移を特徴とするために、当然ながら、場合によって存在する非発光中心の影響も受け易い。従って、発光物質を蛍光ランプに用いる場合に比べて、状況は根本的に異なる。この蛍光ランプの場合には、緑色及び赤色成分として輝線発光する発光物質を専ら使用するが、前記発光物質において観察される発光現象は、外部結晶場の作用から十分に遮蔽されている $4f-4f$ 電子間の遷移（ $4f-4f$ 遷移）に起因するものである。

30

【0005】

共有結合性が高いことは、また、ごく最近になってようやく見出された別の化合物のカテゴリーにおいても特徴的である。この化合物は、希土類及び/又はアルカリ土類金属を有するカーバイドニトリドシリケートである。この材料のカテゴリーにおいて最初となる化合物（例えば、 $Ho_2Si_4N_6C$ 、 $Tb_2Si_4N_6C$ 化合物（Hoeppeら、J. Mater. Chem. 11(2001)3300を参照のこと）及び $(La, Y, Ca)_2(Si, Al)_4(N, C)_7$ （LindelらJ. Eur. Ceram. Soc. 25(2005)37を参照のこと））に関しては、合成が成功し、物理的及び化学的基本特性については記述されている。

40

【0006】

従来、専門書において、前記のような化合物の発光に関する情報は皆無であった。しかしながら、SCHMIDTらが本出願の優先日の後に開示したWO2005/083037A1において、セリウムで活性化したカーバイドニトリドシリケート材料、特に活性化剤濃度がCe5%であり組成が $Y_2Si_4N_6C:Ce$ である発光物質を発表した。これらの材料は、紫外光照射又は青色LEDの光により励起されて、黄色スペクトル領域においてブロードに発光し、開示内容によれば、前記材料の量子収率、吸収効率及び温度特性の性能データは、例えば同様にセリウムをドーブしたイットリウムアルミニウムガーネット又は Eu^{2+} で活性化したアルカリ土類オルトシリケートのような、別の既知の黄色変換発光体の、対応するパラメータと実効的には相違しない。

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

これに対して、本発明の課題は、特に高性能な白色LEDに使用するための、本来の或いは改善された発光特性が特徴的である新規なカーバイドニトリドシリケート発光物質を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この課題は、
ドープしたホスト格子からなり、高エネルギーの励起光線による励起の際にこの励起光線の少なくとも一部を吸収し、結果として、より低いエネルギーの発光を放出する発光物質において、ホスト格子が活性化剤としてセリウムをドープしていないカーバイドニトリドシリケート化合物であることを特徴とする発光物質、及び
ドープしたホスト格子からなり、高エネルギーの励起光線による励起の際にこの励起光線の少なくとも一部を吸収し、結果として、より低いエネルギーの発光を放出する発光物質において、ホスト格子が次の一般式であらわされる化合物であることを特徴とする発光物質、

$$L_n^{(2-a-b+f)} M^I_{(a+b-f)} Si_{(4-c-d-e-f)} M^{II}_{(c+d+e+f)} N_{(6-a+b-d+e)} O_{(a+d)} C_{(1-b-e)}$$

但し、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 4$ 、 $0 \leq d < 4$ 、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq f \leq (a+b)$ 及び $0 \leq (b+e) < 1$ であり、

L_n は次の元素群から選ばれる1つの元素又は複数の元素からなる混合物であり：

- ・インジウム (In)
- ・スカンジウム (Sc)
- ・イットリウム (Y)
- ・希土類元素；

M^I は2価の金属或いは2価の金属の混合物であり；

M^{II} は次の元素群から選ばれる1つの元素又は複数の元素からなる混合物である。

- ・ゲルマニウム (Ge)
- ・ホウ素 (B)
- ・アルミニウム (Al)

により解決される。

【0009】

本発明の材料は、カーバイドニトリド、特にカーバイドニトリドシリケートのカテゴリに属する。この材料は変換発光体として、単独で又は適当な別の発光物質と混合して、光源の製造、特に白色発光LEDの製造のために使用することができる。

【0010】

適当なニトリドシリケートマトリックスに炭素イオンを添加することは、格子の共有原子価を一層高めることと関係している。この事実に基づき、本発明による発光物質の極めて有利な点として、例えば、熱負荷による発光消滅の傾向が減少すること、化学的及び熱的安定性が高いこと、並びに劣化傾向が減少することを挙げる事ができる。

【0011】

本発明による発光物質の基本格子をあらわす一般式は、

【0012】

$$L_n^{(2-a-b+f)} M^I_{(a+b-f)} Si_{(4-c-d-e-f)} M^{II}_{(c+d+e+f)} N_{(6-a+b-d+e)} O_{(a+d)} C_{(1-b-e)}$$

但し、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b < 1$ 、 $0 \leq c < 4$ 、 $0 \leq d < 4$ 、 $0 \leq e < 1$ 、 $0 \leq f \leq (a+b)$ 及び $0 \leq (b+e) < 1$ であり、

L_n はインジウム (In)、スカンジウム (Sc) 及びイットリウム (Y) から選ばれる少なくとも1つの金属、及び希土類、特にランタン (La)、ガドリニウム (Gd) 及びルテチウム (Lu) 或いはこれらの金属の混合物をあらわす。

【0013】

10

20

30

40

50

前記一般式に示されているように、Lnを特殊な実施形態において、完全に又は部分的に2価の金属M^I、好ましくは亜鉛(Zn)又はマグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)及びバリウム(Ba)のようなアルカリ土類金属により置換することも可能だが、これは同時に等モル量の窒素(N)を酸素(O)により、又は炭素(C)を窒素(N)により置換する場合である。

【0014】

また、更に変化させた実施形態において、ケイ素(Si)を成分M^{II}、例えばゲルマニウム(Ge)及び/又はホウ素(B)及び/又はアルミニウム(Al)により置換することも可能である。これらの場合にも、また、等モル量のNをOにより、又はCをNにより、又はM^IをLnにより置き換える必要がある。

10

【0015】

発光物質の基本格子の組成に厳密に対応して、希土類金属及び/又は遷移金属の活性化剤イオンを組み込むための、多様な格子サイトを有する多様な結晶構造を実現することができる。好ましい活性化剤は、セリウム及び/又はテルビウム並びにユウロピウム、或いは特定の遷移金属元素であり、それらは2価(特にEu²⁺)又は3価(特にCe³⁺、Tb³⁺、Eu³⁺)のイオンとしてマトリックスに組み込むことができる。

【0016】

活性化剤の濃度については、発光物質1モル当たりの活性化剤を0.001~1.5モルとすることができる。必要に応じて共活性化剤として添加されるセリウムについては、発光物質1モルに対してセリウムを0.0005~1.5モルとすることができる。

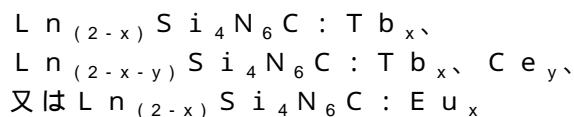
20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明による発光物質の好ましい実施形態は、下式により決定される：

【0018】



但し、いずれの式においてもLn=Y、La、Gd及び/又はLuであり、 $0.001 < x < 1.0$ 且つ $0.001 < y < 1.0$ である。

【0019】

本発明の発光物質は、紫外(200~380nm)又は紫色(380~420nm)又は青色のスペクトル領域(420~480nm)において励起された場合に、緑色、黄色、橙色又は赤色の発光を放出する。本発明の発光物質は励起光を多く吸収し、更に量子収率が高いこと及び熱による発光消滅が少ないことが特徴的である。

30

【0020】

これらの特徴及び更なる有利な特性により、本発明の発光物質は単独成分として、又は本発明による複数の発光物質からなる混合物として、或いは別の公知の青色、緑色、黄色又は赤色に発光する変換発光体と組み合わせ(混合物)、白色LED製造のために好適に用いることができる。

【0021】

本発明により、青色スペクトル領域において励起可能であり、希土類により活性化され、4f-4fの輝線スペクトルを示す高性能な発光物質を、白色LED製造のために初めて提供することができる。意外なことに、本発明による特定のカーバイドニトリドシリケート発光物質の基本格子にテルビウム及びセリウムイオンを同時にドーブした場合、青色LEDの光で励起可能なTb³⁺の緑色輝線が得られることが判明した。希土類により励起されて4f-4fの輝線を発光する発光物質は、外部結晶場の影響及び外部からの消滅因子に対する耐性に関して、既に述べた利点を有する。更に、本発明のCe³⁺及びTb³⁺を共ドーブしたカーバイドニトリドシリケート発光物質を、白色LED中で緑色成分として用いる場合、更なる利点をも利用することができる。一方で、約545nmに位置するTb³⁺発光のメインピークは、対応するブロードなスペクトルと比較して極めて小さい半値

40

50

幅を示し、他方で、前記発光スペクトルは、可視スペクトル領域全体に分布した更なる線群からなる。最初に挙げた特性は、LCDのバックライトとして適した白色LEDを用いる場合（使用カラーフィルターへの発光特性の適合）に有利であり、他方、Ce³⁺及びTb³⁺で共活性化した発光物質に特徴的な発光スペクトルの分布が、一定範囲内で（Ce/Tb比を変えることにより）可変であることは、色再現性（CRI値）の改善のために白色LEDを一般照明に使用する場合に有用である。

【0022】

本発明による解決策の更に別の重要な利点は、赤色発光する新規な変換発光体を本発明に基づき合成できることである。無機ニトリド化合物においては、酸素が支配的な発光物質に比べて、明らかに強い結晶場を実現できる。これは、例えばEu²⁺イオンの発光を望ましくレッドシフトさせるための本質的な前提である。

10

【0023】

本発明に関して行なった実験により、意外なことに、本発明の基本格子にユウロピウムイオンをドーブした場合においても、白色LED中での使用に適した励起スペクトルを示す赤色発光物質が生成されることが判明した。

【0024】

本発明の更なる詳細な記述、利点及び展開は、発光物質の作製条件の記述並びに添付の図から読み取ることができる。

【0025】

希土類及び/又はアルカリ土類金属を含み、上記の一般式で表わされるカーバイドニトリドシリケートを作製するためには、高温固体反応が好ましい。以下に、合成プロセス例について、一般的な調製方法並びにCe及びTb又はEuをドーブしたカーバイドニトリドシリケート発光物質の2つの実施例に基づき記述する。

20

【0026】

出発物質としては、Si₃N₄、Si₃N₄、炭素粉末、SiC並びに希土類であるイットリウム、セリウム、テルビウム及びユウロピウムをいずれも金属状態で使用する。プロセス開始の前に、先ず希土類金属を窒素雰囲気中又はアンモニア雰囲気中で窒化する。続いて、窒化された化合物、Si₃N₄、SiC又は炭素粉末について各々の化学量論的量を秤量し、これらを激しく混合する。出発材料には湿度に敏感なものも幾つかあるため、これらの操作は全て「グローブボックス」の中、乾燥窒素中で行なう。粉体混合物を適当な坩堝に入れて2～48時間、高温炉において純窒素中で1,500～1,800の温度で赤熱する。赤熱プロセスの終了後、試料を室温まで冷却し、必要に応じて適切な後処理を行なう。

30

【実施例1】

【0027】

テルビウム及びセリウムで活性化したカーバイドニトリドシリケートY_{1.00}Si₄N₆C : Tb_{0.99}Ce_{0.01}を調製するために、先ずテルビウム金属を横型環状炉において純窒素雰囲気中、1200で12時間窒化してTbN_x（x 0.99）とする。

続いて、出発物質であるTbN_xを34.24g、イットリウム金属を17.78g、セリウム金属を0.28g、Si₃N₄を28.06g及びSiCを8.02g採取し、乾燥窒素雰囲気中で瑪瑙乳鉢において激しく混合したのちモリブデン坩堝に入れる。この粉体混合物を10時間、1,600で純窒素中において赤熱し、続いて炉内で室温まで冷却する。未反応成分及び溶融成分を除去した後、組成がY_{1.00}Si₄N₆C : Tb_{0.99}Ce_{0.01}である緑色発光する発光物質を得る。

40

【実施例2】

【0028】

組成がGd_{1.8}Sr_{0.2}Si₄N_{6.2}C_{0.8}であり、5%のユウロピウムで活性化したカーバイドニトリドシリケートを作製するために、純粋なストロンチウム金属及びユウロピウム金属を横型環状炉において純窒素雰囲気中、850で2時間窒化し、前駆物質であるSr₃N₂及びEuNとする。その後、ガドリニウム金属を56.61g、Sr₃N₂を2.

50

9.1 g、EuNを1.66 g、 Si_3N_4 を29.93 g及びSiCを6.42 g採取し、乾燥窒素雰囲気中で激しく混合して耐熱性坩堝に入れる。この混合物を24時間、1750℃で窒素-水素雰囲気(90:10)中で赤熱する。試料を適切に処理した後に、効率良く赤色発光する発光物質を得る。

【0029】

添付の図は、発光物質の当業者には十分に自明である。基本的な表示内容に関しては既に記述した。以下では、いくつかの特徴に関して補足するに留める。

【0030】

図1より、セリウムイオンのみをドーブした $Y_2Si_4N_6C$ 発光物質が360~450 nmにおいて励起された場合、黄色~緑色のスペクトル領域で発光することが明らかである。異なる曲線は各々のドーブ濃度に関連するものであり、この濃度は図中に記載されている。

10

【0031】

図2は、 Tb^{3+} のみで活性化された $Y_2Si_4N_6C$ 発光物質から効率良く緑色の Tb^{3+} 輝線を得るためには、280~320 nmの領域において励起する必要があることを示している。

【0032】

図3において、Ce及びTbにより共活性化された $Y_2Si_4N_6C$ のホスト格子が、360~450 nmの領域においても効率的に励起されることがよく認識できる。採用した例においては、結果として Tb^{3+} 輝線に Ce^{3+} のブロードな発光が重なっている。しかしながら、テルビウム発光の輝線が明らかに優勢であり、及びセリウム発光が大幅に抑制されるようなCe/Tb濃度比を見つけ出すこともまた可能である。

20

【0033】

図4より、ユウロピウムで活性化した $Y_2Si_4N_6C$ マトリックスの、最大波長を610 nmとする発光バンドもまた、350~480 nmという興味深い領域において励起され得ると結論することができる。

【0034】

いくつかの実施形態についてのみ詳細に記述したが、本発明の発光物質において多数のバリエーションが可能であることは当業者に明らかである。バリエーションの可能性については、一般式を明示し、及び置換可能な元素を列挙することにより説明されている。

30

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】セリウムをドーブした $Y_2Si_4N_6C$ 発光物質の励起スペクトル(図の左部分)及び発光スペクトル(右部分)である。

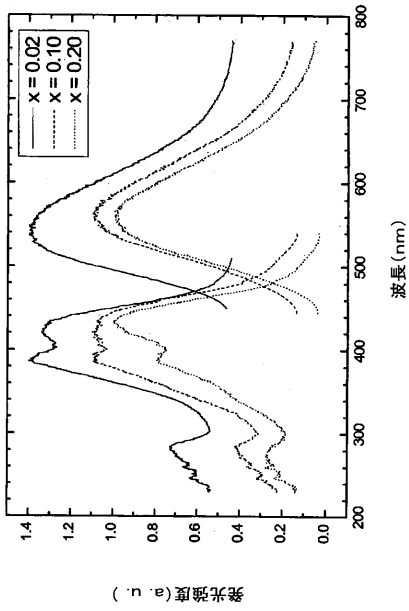
【図2】 Tb^{3+} で活性化した $Y_2Si_4N_6C$ 発光物質の散乱性反射スペクトル、励起スペクトル及び輝線スペクトルである。

【図3】Ce及びTbを共ドーブした $Y_2Si_4N_6C$ 材料の励起スペクトル(図の左部分)及び発光スペクトル(右部分)である。

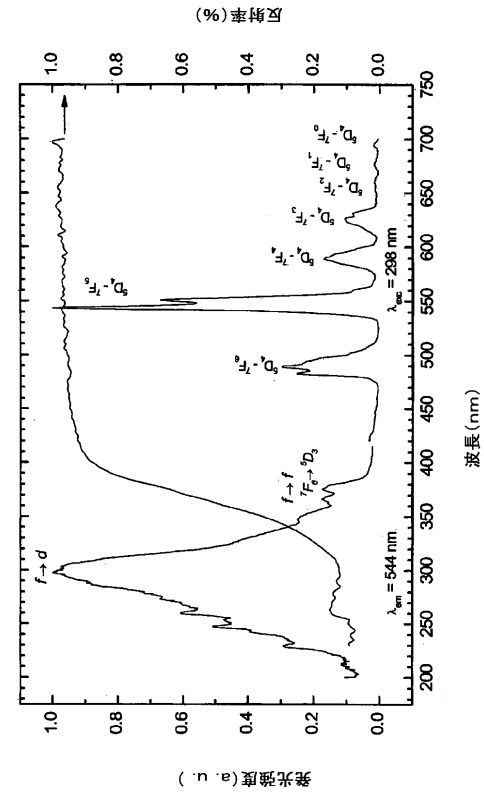
【図4】ユウロピウムで活性化した $Y_2Si_4N_6C$ 発光物質の励起スペクトル及び発光スペクトルである。

40

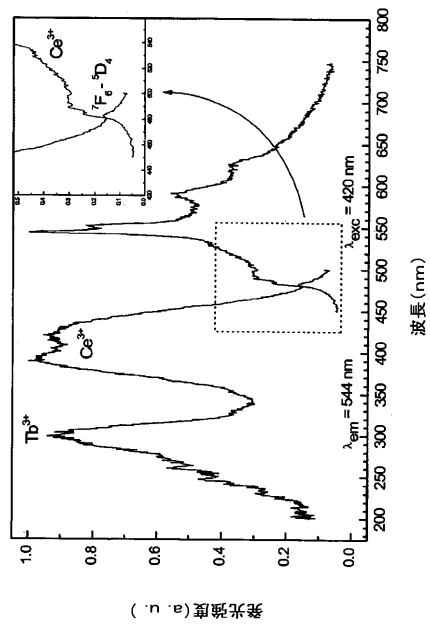
【 図 1 】



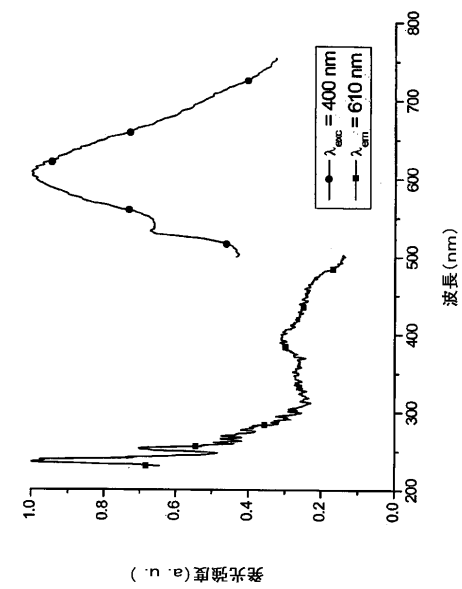
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/065788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H05B33/14 C09K11/79		
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 C22C 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HÖPPE A. H, KOTZYBA G, PÖTTGEN R, SCHNICK W: "High-temperature synthesis, crystal structure, optical properties, and magnetism of the carbidnitridosilicates Ho ₂ [Si ₄ N ₆ C] and Tb ₂ [Si ₄ N ₆ C]" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 11, 2001, pages 3300-3306, XP002407606 cited in the application page 3300, column 1, paragraphs 1,2 page 3304, column 1, paragraph 2 - column 2, paragraph 2	1-20
X	EP 1 560 274 A (NICHIA CORP [JP]) 3 August 2005 (2005-08-03) examples 1-12 claims 1-41	1-20
-/-		
<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. *Z* 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 December 2006		18/12/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kövecz, Monika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/065788

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 413 619 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE]) 28 April 2004 (2004-04-28) claims 1-13	1-20
A	WO 2004/055910 A (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 1 July 2004 (2004-07-01) claims 1-12	1-20
A	WO 2004/047138 A2 (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 3 June 2004 (2004-06-03) claims 1-5	1-20
A	LIDDELL K, THOMPSON D.P, BRÄUNIGER T, HARRIS R.K: "M ₂ (Si,Al) ₄ (N,C) ₇ (M=La, Y, Ca) carbonitrides I. Synthesis and structural characterisation by XRD and NMR" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 25, 15 May 2004 (2004-05-15), pages 37-47, XP002407607 cited in the application abstract	1-20
A	LIDDELL K, THOMPSON D.P, TEAT S.J: "M ₂ (Si,Al) ₄ (N,C) ₇ (M=La, Y, Ca) carbonitrides II. The crystal structure of Ca _{0.8} Y _{1.2} Si ₄ N ₆ O ₂ " JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 25, 18 May 2004 (2004-05-18), pages 49-54, XP002407608 abstract	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/065788

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1560274	A	03-08-2005	AU 2003277627 A1 WO 2004042834 A1 US 2006001352 A1	07-06-2004 21-05-2004 05-01-2006
EP 1413619	A	28-04-2004	AT 335799 T CN 1596292 A WO 2004029177 A1 JP 2005529229 T US 2006033081 A1	15-09-2006 16-03-2005 08-04-2004 29-09-2005 16-02-2006
WO 2004055910	A	01-07-2004	AU 2003283731 A1 JP 2006509871 T US 2006022146 A1	09-07-2004 23-03-2006 02-02-2006
WO 2004047138	A2	03-06-2004	AU 2003278504 A1 DE 10254175 A1 EP 1565924 A2 JP 2006507384 T US 2006001370 A1	15-06-2004 09-06-2004 24-08-2005 02-03-2006 05-01-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/065788

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H05B33/14 C09K11/79		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K C22C 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HÖPPE A. H, KOTZYBA G, PÖTTGEN R, SCHNICK W: "High-temperature synthesis, crystal structure, optical properties, and magnetism of the carbidnitridosilicates Ho ₂ [Si ₄ N ₆ C] and Tb ₂ [Si ₄ N ₆ C]" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, Bd. 11, 2001, Seiten 3300-3306, XP002407606 in der Anmeldung erwähnt Seite 3300, Spalte 1, Absätze 1,2 Seite 3304, Spalte 1, Absatz 2 - Spalte 2, Absatz 2	1-20
X	EP 1 560 274 A (NICHIA CORP [JP]) 3. August 2005 (2005-08-03) Beispiele 1-12 Ansprüche 1-41	1-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *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 *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 Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. Dezember 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 18/12/2006
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kövecs, Monika

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/065788

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 413 619 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE]) 28. April 2004 (2004-04-28) Ansprüche 1-13	1-20
A	WO 2004/055910 A (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 1. Juli 2004 (2004-07-01) Ansprüche 1-12	1-20
A	WO 2004/047138 A2 (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 3. Juni 2004 (2004-06-03) Ansprüche 1-5	1-20
A	LIDDELL K, THOMPSON D.P, BRÄUNIGER T, HARRIS R.K: "M ₂ (Si,Al) ₄ (N,C) ₇ (M=La, Y, Ca) carbonitrides I. Synthesis and structural characterisation by XRD and NMR" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 25, 15. Mai 2004 (2004-05-15), Seiten 37-47, XP002407607 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-20
A	LIDDELL K, THOMPSON D.P, TEAT S.J: "M ₂ (Si,Al) ₄ (N,C) ₇ (M=La, Y, Ca) carbonitrides II. The crystal structure of Ca _{0.8} Y _{1.2} Si ₄ N ₆ .8CO.2" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 25, 18. Mai 2004 (2004-05-18), Seiten 49-54, XP002407608 Zusammenfassung	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/065788

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1560274	A	03-08-2005	AU 2003277627 A1	07-06-2004
			WO 2004042834 A1	21-05-2004
			US 2006001352 A1	05-01-2006
EP 1413619	A	28-04-2004	AT 335799 T	15-09-2006
			CN 1596292 A	16-03-2005
			WO 2004029177 A1	08-04-2004
			JP 2005529229 T	29-09-2005
			US 2006033081 A1	16-02-2006
WO 2004055910	A	01-07-2004	AU 2003283731 A1	09-07-2004
			JP 2006509871 T	23-03-2006
			US 2006022146 A1	02-02-2006
WO 2004047138	A2	03-06-2004	AU 2003278504 A1	15-06-2004
			DE 10254175 A1	09-06-2004
			EP 1565924 A2	24-08-2005
			JP 2006507384 T	02-03-2006
			US 2006001370 A1	05-01-2006

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, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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

(72)発明者 シュタリック、デトレフ

ドイツ連邦共和国 17489 グライフスヴァルト シュタインシュトラッセ 40

(72)発明者 レースラー、スフェン

ドイツ連邦共和国 99817 アイゼナハ シャイトラーシュトラッセ 26

(72)発明者 レースラー、ジルケ

ドイツ連邦共和国 99817 アイゼナハ シャイトラーシュトラッセ 26

(72)発明者 ヒンツェン、フベルトゥス テレジア

オランダ国 エヌエル 5646 イェ アイントフォーフェン カヌンニケンスフェン 24

(72)発明者 リー、ヤン キアン

日本国 305-0032 茨城県 つくば市 竹園 3-21 510 ビルディング 409

Fターム(参考) 4H001 CA05 CA07 XA06 XA07 XA08 XA12 XA14 XA20 XA21 XA30

XA38 XA39 XA49 XA56 XA57 XA64 XA71 YA58 YA63 YA65

5F041 AA11 EE25 FF11