

(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2015-506396

(P2015-506396A)

(43) 公表日 平成27年3月2日(2015.3.2)

(51) Int.Cl.

C09K 11/64 (2006.01)
C09K 11/80 (2006.01)
C09K 11/74 (2006.01)

F 1

C09K 11/64
C09K 11/80
C09K 11/74

C Q D

テーマコード(参考)

4 H O O 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2014-550545 (P2014-550545)
(86) (22) 出願日 平成24年12月31日 (2012.12.31)
(85) 翻訳文提出日 平成26年8月21日 (2014.8.21)
(86) 國際出願番号 PCT/US2012/072336
(87) 國際公開番号 WO2013/102222
(87) 國際公開日 平成25年7月4日 (2013.7.4)
(31) 優先権主張番号 61/582,198
(32) 優先日 平成23年12月30日 (2011.12.30)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 506358764
インテマティックス・コーポレーション
INTEMATIX CORPORATION
アメリカ合衆国、カリフォルニア 945
38、フレモント、フレモント・ブルバ
ード 46430
(74) 代理人 100147485
弁理士 杉村 慎司
(74) 代理人 100136858
弁理士 池田 浩
(74) 代理人 100179903
弁理士 福井 敏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】荷電平衡のための格子間カチオンを有する窒化物蛍光体

(57) 【要約】

化学式、 $M_{(x/v)}(M'_a M''_b)Si_{(c-x)}Al_xN_d$: RE (式中、Mは、原子価vを有する、二価金属又は三価金属であり、M'は、少なくとも1つの二価金属であり、M''は、少なくとも1つの三価金属であり、 $2a + 3b + 4c = 3d$ であり、REは、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybからなる群から選択される少なくとも1つの元素である)で表される窒化物系組成物を含む蛍光体。更に、前記窒化物系組成物は、 $M'_a M''_b Si_c N_d$ の一般的な結晶構造を有してもよく、ここで、Siは、結晶構造内においてAlで置換され、Mは、結晶構造内で、実質的に格子間サイトに位置する。

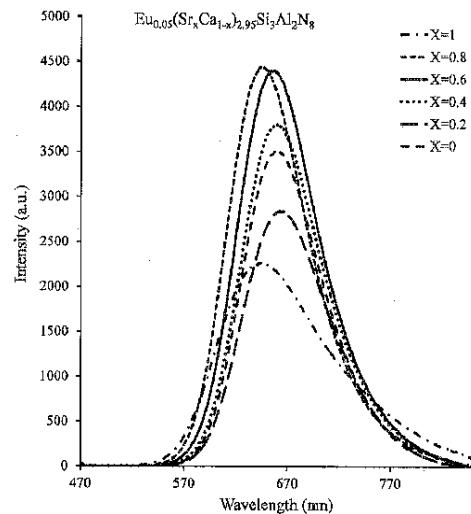
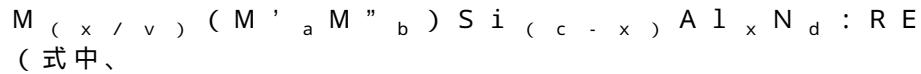


FIG. 2A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式、

 M は、原子価 v を有する、少なくとも1つの一価金属、二価金属又は三価金属であり、 M' は、少なくとも1つの二価金属であり、 M'' は、少なくとも1つの三価金属であり、 $2a + 3b + 4c = 3d$ であり、 x は、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を満たし、

10

 RE は、 Eu 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの元素である)で表される窒化物系組成物を含む蛍光体であって、前記窒化物系組成物は、 $M'_a M''_b Si_c N_d$ の一般的な結晶構造を有し、前記結晶構造内で Si は Al で置換され、 M は、前記結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する、蛍光体。

【請求項 2】

 M は、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Sc 、 Y 、 Lu 、 La 、 Ce 、 Gd 、 Sm 、 Pr 、 Tb 、及び Yb からなる群から選択される少なくとも1つの金属イオンである、請求項1に記載の蛍光体。

20

【請求項 3】

 M' は、 Mg 、 Sr 、 Ba 及び Zn からなる群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類元素である、請求項1に記載の蛍光体。

【請求項 4】

 M'' は、 Sc 、 Y 、 Lu 、 La 、 Gd 、 Tb 、 Sm 、 Pr 、 Yb 及び Bi からなる群から選択される少なくとも1つの元素である、請求項1に記載の蛍光体。

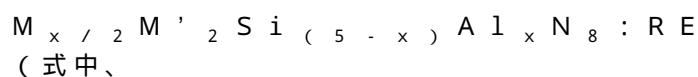
【請求項 5】

前記化学式は、 $M_{x/2} M'_{(1-x)} Si_{1-x} Al_x N_2 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_{(1-x)} Si_{1-x} Al_x N_3 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_{(1-x)} Si_{3-x} Al_x N_5 : RE$ 、 $M_{x/2} M'_{(2-x)} M''_2 Si_{2-x} Al_x N_5 : RE$ 、 $M_{x/2} M'_{(1-x)} Si_{4-x} Al_x N_6 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_4 Si_{3-x} Al_x N_8 : RE$ 、 $M_{x/2} M'_{(6-x)} Si_{3-x} Al_x N_8 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_4 Si_{3-x} Al_x N_8 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_2 Si_{3-x} Al_x N_8 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_3 Si_{3-x} Al_x N_7 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_3 Si_{3-x} Al_x N_7 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_3 Si_{3-x} Al_x N_7 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_3 Si_{4-x} Al_x N_9 : RE$ 、 $M_{x/2} M''_3 Si_{6-x} Al_x N_{11} : RE$ 、及び $M_{x/2} M''_5 Si_{5-x} Al_x N_{11} : RE$ からなる群から選択される、請求項1に記載の蛍光体。

30

【請求項 6】

化学式、



40

 M は、 Mg 、 Sr 、 Ba 及び Zn からなる群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類元素であり、 M' は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、及び Zn からなる群から選択される少なくとも1つの金属イオンであり、 RE は、 Eu 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 及び Yb からなる群から選択される少なくとも1つの元素であり、 x は、 $0.01 \leq x \leq 3$ を満たす)で表される窒化物系組成物を含む蛍光体であって、前記窒化物系組成物は、 $Pmn2_1$ 、 Cc 、これらの派生物、及びこれらの混合物からなる群から選択される空間群を含む結晶構造を有し、 Si は、前記結晶構造内において Al で置換され、 M は、前記結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する、蛍光体

50

。

【請求項 7】

前記化学式は、

$R E_x \cdot M_{x/2} M'_{(2-x')} Si_{(5-x)} Al_x N_8$ であり、
 x' は、 $0.0001 \leq x' \leq 0.2$ を満たす、請求項 6 に記載の蛍光体。

【請求項 8】

M' は、 $Ca_x Sr_{(1-x'')}$ であり、 x'' は、 $0 \leq x'' \leq 1$ を満たす、請求項 6 に記載の蛍光体。

【請求項 9】

x は、 $0.01 \leq x \leq 1.3$ を満たす、請求項 7 に記載の蛍光体。

10

【請求項 10】

x は、 $1 \leq x \leq 2$ を満たす、請求項 7 に記載の蛍光体。

【請求項 11】

RE は、 Eu である、請求項 6 に記載の蛍光体。

【請求項 12】

前記空間群は、 $Pmn2_1$ である、請求項 6 に記載の蛍光体。

【請求項 13】

前記蛍光体は、約 200nm ～約 420nm の範囲の波長の放射を吸収し、かつ約 590nm ～約 675nm の範囲内のフォトルミネセンスピーク発光波長を有する光を発する、請求項 6 に記載の蛍光体。

20

【請求項 14】

前記フォトルミネセンスピーク発光波長が、約 610nm ～約 650nm の範囲内にある、請求項 13 に記載の蛍光体。

【請求項 15】

化学式、

$M_{(1.5x)} (Si_{(1-x)} Al_x)_3 N_4 : RE$
 (式中、

M は、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Sc 、 Y 、 Lu 、 La 、 Ce 、 Gd 、 Sm 、 Pr 、 Tb 、及び Yb からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属イオンであり、

30

RE は、 Eu 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの元素であり、

x は、 $0.01 \leq x \leq 1$ を満たす) により表される窒化物系組成物を含む蛍光体であつて、

前記窒化物系組成物は、 $-Si_3N_4$ の一般的な結晶構造を有し、 Si は、前記結晶構造内において Al で置換され、 M は、前記結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する、蛍光体。

【請求項 16】

前記化学式は、

$RE_x \cdot M_{(1.5x)} (Si_{(1-x)} Al_x)_3 N_4$ であり、
 x' は、 $0.0001 \leq x' \leq 0.2$ を満たす、請求項 15 に記載の蛍光体。

40

【請求項 17】

RE は、 Eu である、請求項 16 に記載の蛍光体。

【請求項 18】

x は、 $0.07 \leq x \leq 0.7$ を満たし、

x' は、 $0.001 \leq x' \leq 0.1$ を満たす、請求項 16 に記載の蛍光体。

【請求項 19】

M は Ca であり、前記蛍光体は、約 200nm ～約 420nm の範囲の波長の放射を吸収し、かつ約 570nm ～約 620nm の範囲内のフォトルミネセンスピーク発光波長を有する光を発する、請求項 15 に記載の蛍光体。

50

【請求項 20】

前記フォトルミネセンスピーク発光波長が、約 590 nm ~ 約 610 nm の範囲内にある、請求項 19 に記載の蛍光体。

【請求項 21】

M は Sr であり、前記蛍光体は、約 200 nm ~ 約 420 nm の範囲の波長の放射を吸収し、かつ約 515 nm ~ 約 650 nm の範囲内のフォトルミネセンスピーク発光波長を有する光を発する、請求項 15 に記載の蛍光体。

【請求項 22】

前記フォトルミネセンスピーク発光波長が、約 520 nm ~ 約 550 nm の範囲内にある、請求項 21 に記載の蛍光体。

10

【請求項 23】

前記フォトルミネセンスピーク発光波長が、約 540 nm ~ 約 595 nm の範囲内にある、請求項 21 に記載の蛍光体。

【請求項 24】

前記フォトルミネセンスピーク発光波長が、約 600 nm ~ 約 650 nm の範囲内にある、請求項 21 に記載の蛍光体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

(関連出願の相互参照)

20

本出願は、2011年12月30日に出願された米国仮出願第 61/582,198 号の利益を主張するものであり、その全体を参照により本明細書に援用する。

【0002】

(発明の分野)

本発明の実施形態は、概して、窒化物蛍光体、及びそのような蛍光体を作製する方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

多くの赤色発光蛍光体は、窒化ケイ素 (Si_3N_4) に由来するものである。窒化ケイ素の構造は、わずかに歪んだ SiN_4 四面体の骨格を作つて結合した Si 及び N の層から構成されている。この SiN_4 四面体は、角の窒素を共有することによってつながっており、それぞれの窒素は、3つの四面体に共有されるようになっている。例えば、S. Hampshire の「Silicon nitride ceramics - review of structure, processing, and properties」, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 24, Issue 1, September (2007), pp. 43 ~ 50 を参照されたい。窒化ケイ素系の赤色発光蛍光体組成物では、大抵、Al などの元素により、 SiN_4 四面体の中心の Si の置換が行われる。この置換は、主に蛍光体の光学特性（発光の強度、及びピーク発光波長など）を改変するために行われている。

30

【0004】

しかしながら、 Si^{4+} が Al^{3+} によって置き換えられてしまうため、このアルミニウムによる置換の結果として、置換された化合物では正電荷の欠損が生じる。自然界では、物質中の電荷の不均衡は許されないため、この正電荷の欠損に対して、何らかの手段で均衡をとる必要がある。荷電平衡を達成するために使用される、あるアプローチでは、 Si^{4+} から Al^{3+} への置換に伴つて、 N^{3-} から O^{2-} への置換が必要とされ、これにより、正電荷の欠損が、負電荷の欠損と相殺して均衡するようにされる。この結果、四面体の中心のカチオンとして、 Al^{3+} 又は Si^{4+} のどちらかを有する四面体のネットワークと、 O^{2-} 又は N^{3-} アニオンのどちらかが四面体の角にくるような構造とが生じる。どの四面体が、どの置換を伴つてゐるか、正確にはわからぬため、この配置を記述

40

50

するために、(Al, Si)₃-(N, O)₄と命名されている。荷電平衡のためには、明らかに、SiからAlへのそれぞれの置換に対して、NからOへの置換が1つ存在することになる。

【0005】

更に、N-から荷電平衡のための-Oへの、これらの置換メカニズムは、カチオンの格子間挿入と併せて用いられる場合がある。言い換えれば、結晶格子サイトに既に存在した原子間の、「自然発生した」孔、空隙、又はチャンネルへと、カチオンが挿入される。例えば、Sr-含有 - サイアロン (-SiAlON)でのカチオンの使用に関しては、K. Shioi et al. によって、「Synthesis, crystal structure, and photoluminescence of Sr- - SiAlON: Eu²⁺」J. Am. Ceram. Soc., 93 [2] 465~469 (2010) にて議論されている。Shioi et al. は、この種類の蛍光体の全体的な組成に対する式、M_m/Si_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}:Eu²⁺ (式中、Mは、Li、Mg、Ca、Y、及び希土類など(La、Ce、Pr、及びEuを除く)のカチオンであり、-は、Mのカチオンの原子価である)を与えており。Shioi et al. が教示するように、- サイアロンの結晶構造は、化合物 - Si₃N₄ に由来するものである。- Si₃N₄ から - サイアロンを生成するために、Al³⁺イオンによるSi⁴⁺イオンの部分的な置き換えを行い、Al³⁺によるSi⁴⁺の置換により生じた電荷の不均衡を補償するために、いくらかのOでNを置き換え、(Si, Al)- (O, N)₄ 四面体のネットワーク内の空隙の中へMカチオンを捕捉することによって、いくらかの正電荷を追加する (Shioi et al. は、これを「安定化(stabilization)」と呼んでいる)。

【0006】

2000年に複数のグループによって、ユーロピウム・ドープ・アルカリ土類金属窒化ケイ素蛍光体(M₂Si₅N₈ (式中、MはCa、Sr、又はBa))が発見され、そのうちの1つのグループにより、2000年1月の、Technical University Eindhovenでの、J. W. H. van Krevelによる博士論文、Osram Opto Semiconductorsの米国特許第6,649,946号、及びH. A. Hoppe, et al. による、J. Phys. Chem. Solids. 2000, 61: 2001~2006が生み出された。この系列の蛍光体は、高い量子効率を有し、600nm~650nmの波長にて発光する。これらの蛍光体の中でも、純粋なSr₂Si₅N₈が、最も高い量子効率を有しており、約620nmのピーク波長で発光する。この赤色窒化物蛍光体は、このLEDを60~120 の範囲の温度にて、40~90 %の範囲の周囲湿度で作動させる条件の下では、安定性が低いことがよく知られている。

【0007】

Tamaki et al. の米国特許第8,076,847号('847特許と呼ぶ)は、一般式、L_xM_yN((2/3)x+(4/3)y):R、又はL_xM_yO_zN((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z):R (式中、Lは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる第II族元素から選択される少なくとも1つ以上であり、Mは、第I V族元素から選択される少なくとも1つ以上(C、Si及びGeの中でSiは必須)であり、Rは、希土類元素から選択される少なくとも1つ以上(Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、及びLuの中でEuは必須)である)で表される窒化物蛍光体に関するものである。前記特許の様々な実施形態では、Li、Na、K、Rb、及びCsからなるI[A]族元素が更に包含される。このI[A]族元素は、荷電平衡のための格子間カチオンとしてではなく、合成中にフラックスとして機能するものであり、このフラックスの目的は粒径を制御することである。

【0008】

Roesler et al. の米国特許出願公開第2010/0288972号は、意図的にせよ又は意図でないにせよ取り込まれた、酸素によって引き起こされる電荷の不

均衡を打ち消す電荷補償メカニズムを有する $A E_2 Si_5 N_8 : RE$ 蛍光体について教示している。酸素が意図せずに取り込まれた場合は汚染が生じたわけではあるが、どちらの事態であっても、窒素 (N^{3-}) が酸素 (O^{2-}) に置き換えられることによって引き起こされた電荷の不均衡に対し、均衡をとる必要がある。Roessler et al. は、米国特許出願公開第 2010/0288972 号において、アルミニウム (Al^{3+}) などの IIIB 列の元素によるケイ素 (Si^{4+}) の置換、又はアルカリ金属 (Li^+ 、 Na^+ 、又は K^+ など) による、蛍光体にもともと存在したアルカリ土類含有物 (Sr^{2+} 又は Ca^{2+} など) の置き換え、のどちらかによって、この均衡を達成している。なお、これらの著者たちは、置換及び荷電平衡を行った結果による、ピーク発光波長のシフトについて報告しておらず、安定性の向上について、加速的な環境ストレス試験（温度及び湿度エージングなど）を用いた報告をしていない。

10

【0009】

当該技術分野において報告されている電荷補償の形態は、蛍光体を、熱的 / 湿度的なエージングに対して、より耐性のあるものに変えるものとは考えられていないし、光子放出強度の変化がほとんどないか、又は実質的に変化しないために、ピーク発光波長を増大させるという、有益な成果を達成してもいいようである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

赤色及び他の色での、より広い範囲に渡るピーク発光波長を有し、かつ、温度及び湿度安定性などの向上した蛍光体物性を有する、安定化した窒化ケイ素系蛍光体及び安定化した $M_2 Si_5 N_8$ 系蛍光体に対する需要がある。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

概して、本発明の実施形態は、窒化物系蛍光体、及びそのような窒化物系蛍光体を形成する方法を提供する。前記窒化物系蛍光体は、少なくとも、電磁スペクトルにおける、赤色、オレンジ色、黄色及び緑色領域の蛍光を発する。前記窒化物系蛍光体は、発光ダイオード (LED) 素子で、使用することができる。

【0012】

概して、本発明は、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Y 、又は他の小さい金属イオン、及びこれらの金属イオンの組み合わせを有する、 $Sr_2 Si_5 N_8 : RE$ 、 $Si_3 N_4 : RE$ 、及び関連する蛍光体化合物における、 Al による Si の置換に基づくものであり、該金属イオンは、実質的に格子間サイトにおいて、結晶格子の中に組み込まれ、荷電平衡 (Al による Si の置換に起因する電荷の不均衡に対する補償) をもたらす。また、前記格子間の金属は、結晶構造の熱的及び化学的安定性の改善にも寄与する。

30

【0013】

概して、本発明の実施形態は、化学式、 $M_{(x/v)} (M'_a M''_b) Si_{(c-x)} Al_x N_d : RE$ (式中、 M は、原子価 v を有する、一価金属、二価金属又は三価金属であり、 M' は、少なくとも 1 つの二価金属であり、 M'' は、少なくとも 1 つの三価金属であり、 $2a + 3b + 4c = 3d$ であり、 RE は、 Eu 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb からなる群から選択される少なくとも 1 つの元素である)、で表される窒化物系組成物を含む、蛍光体、として説明することができる。更に、前記窒化物系組成物は、 $M'_a M''_b Si_c N_d$ の一般的な結晶構造を有してもよく、ここで、 Si は、結晶構造内において Al で置換され、 M は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。その上更に、 M は、 Li 、 Na 、 K 、 Ca 、 Sr 、 Mg 、 Ba 、 Zn 、 Sc 、 Y 、 Lu 、 La 、 Ce 、 Gd 、 Sm 、 Pr 、 Tb 、及び Yb からなる群から選択されてよく、 M' は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 及び Zn からなる群から選択されてよく、 M'' は、 Sc 、 Y 、 Lu 、 La 、 Gd 、 Tb 、 Sm 、 Pr 、 Yb 及び Bi からなる群から選択されてよい。更に、 x は、 $0.01 \leq x \leq 0.6$ を満たしてよい。本発明の実施形態に係る組成物の例の一部としては、 $M_{x/2} M' Si_{1-x} Al_x N_2 : RE$

40

50

; M_x/₂M'M"Si_{1-x}Al_xN₃:RE; M_x/₂M"Si_{3-x}Al_xN₅:RE; M_x/₂M'M"Si_{2-x}Al_xN₅:RE; M_x/₂M'Si_{4-x}Al_xN₆:RE; M_x/₂M"Si_{3-x}Al_xN₈:RE; M_x/₂M"Si_{3-x}Al_xN₈:RE; M_x/₂M"Si_{3-x}Al_xN₇:RE; M_x/₂M"Si_{3-x}Al_xN₇:RE; M_x/₂M"Si_{3-x}Al_xN₉:RE; M_x/₂M"Si_{4-x}Al_xN₉:RE; M_x/₂M"Si_{5-x}Al_xN₉:RE; M_x/₂M"Si_{6-x}Al_xN₉:RE; M_x/₂M"Si_{6-x}Al_xN₁₁:RE; 及びM_x/₂M'M"Si_{5-x}Al_xN₁₁:RE、がある。

【0014】

一実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（赤色蛍光体など）は、化学式Eu_x(Ca_x"Sr_(1-x"))_(2+0.5x-x')Si_(5-x)Al_xN₈（この式は、一般式、M_(x/v)(M'_aM"_b)Si_(c-x)Al_xN_d:REの形式で、Ca_{0.5x}(Ca_x"Sr_{1-x")}_{2-x'}, Eu_x.Si_{5-x}Al_xN₈として書き換えることができ、同様に、本明細書で提供される全ての式がこの形式で書き換えることができる点に留意されたい）で表され、式中、0.1×1.3、0.00001×'0.2、かつ0×"1であり、Siは、結晶構造内においてAlで置換され、かつ荷電平衡のためのCaカチオンは、前記結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式Eu_x(Ca_x"Sr_(1-x"))_(2+0.5x-x')Si_(5-x)Al_xN₈はより狭く表され、この場合、0.3×1.3、0.00001×'0.1、かつ0.05×"0.4であり、より狭くは、0.5×1.3、0.001×'0.1、かつ0.1×"0.3であり、より狭くは、0.7×1.3であり、例えば、1.0×1.3であり、又は1.05×1.25である。

【0015】

前記蛍光体の窒化物系化合物は、単相又は混相の結晶構造を有してよく、純粋な又は混在した形態の2-5-8相を含んでよい。本明細書に記載する窒化物系化合物は、1-1-1-3相又はCASN相(CaSiAlN₃など)を有する従前の窒化物蛍光体（一般的に空間群Cmc₂1を有する）とは区別される。概して、本明細書に記載するような2-5-8窒化物系化合物の結晶構造は、Pmn₂1、Cc、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する。一部の例では、空間群はPm_n2₁である。

【0016】

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（赤色蛍光体など）は、化学式RE_x(Ca_x"Sr_(1-x"))_(2+0.5x-x')Si_(5-x)Al_xN₈で表され、式中、REは、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの元素であり、0.1×3、0.00001×'0.2、かつ0×"1であり、該窒化物系化合物は、Pmn₂1、Cc、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する結晶構造を有し、Siは、結晶構造内においてAlで置換され、かつ荷電平衡のためのCaカチオンは、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。蛍光体付活剤は、REで表されており、前記蛍光体の窒化物系化合物を付活する、1つの元素、2つの元素、又はそれ以上の元素を含有する。一部の例では、蛍光体付活剤は、Eu及び少なくとも1つ以上の元素を含有する。それ故、REは、Eu及びCe、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される1つ以上の元素である。一部の例では、前記化学式RE_x(Ca_x"Sr_(1-x"))_(2+0.5x-x')Si_(5-x)Al_xN₈はより狭く表され、この場合、0.3×2.5、0.0001×'0.1、かつ0×"1であり、より狭くは、1×2、0.001×'0.1、かつ0.05×"0.4であり、より狭くは、x=2、0.001×'0.1、かつ0.1×"0.3である。

10

20

30

40

50

【0017】

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（赤色蛍光体など）は、化学式 $E_{u_x} (Ca_x Sr(1-x)) (2+0.5x-x') Si(5-x) Al_x N_8$ で表され、式中、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、 $0.00001 \leq x' \leq 0.2$ 、かつ $0 \leq x' \leq 1$ であり、該窒化物系化合物は、 $Pm n 2_1$ 、Cc、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する結晶構造を有し、Siは、結晶構造内においてAlで置換され、かつ荷電平衡のためのCaカチオンは、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（赤色蛍光体など）は、化学式 $E_{u_x} (Ca_x Sr(1-x)) (3-x') Si_3 Al_2 N_8$ で表され、式中、 $0.00001 \leq x' \leq 0.2$ 、かつ $0 \leq x' \leq 1$ であり、該窒化物系化合物は、 $Pm n 2_1$ 、Cc、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する結晶構造を有し、Siは、結晶構造内においてAlで置換され、かつ荷電平衡のためのCaカチオンは、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。

10

【0018】

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（オレンジ色蛍光体など）は、化学式 $R E_x Ca (0.5x-x') Si (3-x) Al_x N_4$ で表され、式中、REは、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの元素であり、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、かつ $0.00001 \leq x' \leq 0.2$ であり、該窒化物系化合物は、-Si₃N₄（即ち、-Si₃N₄構造）の一般的な結晶構造を有し、Siは、前記結晶構造内においてAlで置換され、かつ、Ca原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式 $R E_x Ca (0.5x-x') Si (3-x) Al_x N_4$ はより狭く表され、この場合、 $0.1 \leq x \leq 3$ かつ $0.00001 \leq x' \leq 0.2$ であり、より狭くは、 $0.2 \leq x \leq 2$ かつ $0.0001 \leq x' \leq 0.1$ であり、より狭くは、 $0.3 \leq x \leq 1.8$ かつ $x' = 0.03$ である。

20

【0019】

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（緑色蛍光体など）は、化学式 $R E_x Sr (0.5x-x') Si (3-x) Al_x N_4$ で表され、式中、REは、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの元素であり、 $0.1 \leq x \leq 3$ 、かつ $0.00001 \leq x' \leq 0.2$ であり、前記窒化物系化合物は、-Si₃N₄の一般的な結晶構造を有し、Siは、前記結晶構造内においてAlで置換され、かつ、Sr原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式 $R E_x Sr (0.5x-x') Si (3-x) Al_x N_4$ はより狭く表され、この場合、 $0.1 \leq x \leq 3$ かつ $0.00001 \leq x' \leq 0.2$ であり、より狭くは、 $0.2 \leq x \leq 2$ かつ $0.0001 \leq x' \leq 0.1$ であり、より狭くは、 $0.3 \leq x \leq 1.8$ かつ $0.005 \leq x' \leq 0.1$ であり、より狭くは、 $0.3 \leq x \leq 1.8$ かつ $x' = 0.03$ である。

30

【0020】

本発明の窒化物系蛍光体を作製する方法は、本明細書で開示される。

40

【図面の簡単な説明】

【0021】

本発明のこれらの及び他の態様及び特徴は、添付の図面と共に、次の本発明の特定の実施形態の説明を検討することで、当業者にとって明らかとなるであろう。

【図1】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するEu : Ca ($2+0.5x$) Si ($5-x$) Al_x N₈の発光スペクトルを示す。

【図2A】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するEu_{0.05}(Sr_xCa($1-x$))_{2.95}Si₃Al₂N₈の発光スペクトルを示す。

【図2B】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するEu_{0.05}

50

(Sr_xCa_(1-x))_{2.95}Si₃Al₂N₈の発光スペクトルを示す。

【図3A】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するEu_x(Sr_{0.8}Ca_{0.2})_{3-x}Si₃Al₂N₈の発光スペクトルを示す。

【図3B】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するEu_x(Sr_{0.8}Ca_{0.2})_{3-x}Si₃Al₂N₈の発光スペクトルを示す。

【図3C】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するEu_x(Sr_{0.8}Ca_{0.2})_{3-x}Si₃Al₂N₈のXRDパターンを示す。

【図4】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するCa_{((3x)/2)-0.03}(Si_(1-x)Al_x)₃N₄Eu_{0.03}の発光スペクトルを示す。

【図5】本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対するSr_{((3x)/2)-0.03}(Si_(1-x)Al_x)₃N₄Eu_{0.03}の発光スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

次に、本発明の実施形態を、図面を参照して、詳細に説明するが、これらの実施形態は、当業者が本発明を実施可能なようにするために、本発明の実例として提供されるものである。とりわけ、下記の図面及び実施例は、本発明の範囲を単一の実施形態に限定することを意図したものではなく、当該説明された、又は例示された要素の一部又は全てを交換することにより、他の実施形態が可能である。更に、本発明の特定の要素は、既知の構成要素を使用して部分的に、又は完全に実装することが可能な場合、このような既知の構成要素のうち、本発明の理解に必要な部分のみが説明されるが、このような既知の構成要素の他の部分についての詳細な説明は、本発明を不明瞭なものとしないために、省略する。本明細書においては、単一の構成要素を示す実施形態は限定を行うものと捉えられるべきではなく、他に本明細書で明瞭に記載されていない限り、本発明では、複数の同一の構成要素を含む他の実施形態をも包含することが意図されており、逆もまた同様である。更に、出願人は、本明細書及び特許請求の範囲における全ての語句について、一般的でない又は特別な意味に基づくものとして明瞭に述べられていない限り、そのような意味に基づくものとする意図はない。更に、本発明は、例示のために本明細書で言及した既知の構成要素に対する、現時点の、及び将来における同等物をも包含する。

【0023】

概して、本発明の実施形態は、窒化物系蛍光体、及びそのような窒化物系蛍光体を形成する方法を提供する。前記窒化物系蛍光体は、少なくとも、電磁スペクトルにおける、赤色、オレンジ色及び緑色領域の蛍光を発する。前記窒化物系蛍光体は、発光ダイオード(LED)素子で、使用することができる。

【0024】

概して、本発明は、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Y、又は他の小さい金属イオン、及びこれらの金属イオンの組み合わせを有する、Sr₂Si₅N₈:RE、Si₃N₄:RE、及び関連する蛍光体化合物における、AlによるSiの置換に基づくものであり、該金属イオンは、実質的に格子間サイトにおいて、結晶格子の中に組み込まれ、荷電平衡(AlによるSiの置換に起因する電荷の不均衡に対する補償)をもたらす。また、前記格子間の金属は、結晶構造の熱的及び化学的安定性の改善にも寄与する。置換及び荷電平衡は、未置換の材料と同一の一般的な結晶構造を維持したままで、行われる。(なお、材料科学の理論上は、その結晶の熱平衡状態に応じて、純粋な結晶材料の空孔密度は、既存の格子サイト100万箇所に対して、100箇所のオーダーになる場合があることに留意されたい。このように、わずかな割合の荷電平衡のためのイオンは、実際には、格子間サイトではなく、空の金属イオンサイトにくることになる(荷電平衡のためのイオンは、格子間サイトより先に、これらの空孔を満たしていく)。)

【0025】

この提案された蛍光体材料の構造に対する根拠は、-窒化ケイ素結晶構造を有するセ

10

20

30

40

50

ラミック材料についての文献中に見られる。例えば、Hampshire et al. の「'-Sialon ceramics」, Nature 274, 880 (1978)、及び Huang et al. の「Formation of -Si₃N₄ Solid Solutions in the System Si₃N₄-AlN-Y₂O₃」J. Amer. Ceram. Soc. 66 (6), C-96 (1983) を参照されたい。これらの記事は、'-窒化ケイ素の単位胞には、他の原子やイオンを収容するのに十分な大きさの、2つの格子間サイトが含有されることが知られている、と開示している。更に、'-サイアロン構造は、SiをAlで部分的に置き換えることによる、

'-窒化ケイ素構造に由来したものであり、原子価の補償は、(Si, Al)-Nネットワークの空隙を占めるカチオン(Li, Ca, Mg及びYなど)によって行われ、かつ、酸素が使用されるときには、窒素を置き換える酸素によっても行われる。('-サイアロン構造は、M_x(Si, Al)₁₂(O, N)₁₆で表され、式中、xは2以下である。)その上更に、'-サイアロン構造では、構造の安定のためには、単位胞内の2つの空隙のそれぞれのカチオン性原子価の少なくとも半分に等しい量が必要とされている。

【0026】

概して、本発明の実施形態は、化学式、M_(x/v)(M'_aM''_b)Si_(c-x)Al_xN_d:RE(式中、Mは、原子価vを有する、一価金属、二価金属又は三価金属であり、M'は、少なくとも1つの二価金属であり、M''は、少なくとも1つの三価金属であり、2a+3b+4c=3dであり、REは、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybからなる群から選択される少なくとも1つの元素である)、で表される窒化物系組成物を含む、蛍光体、として説明することができる。更に、前記窒化物系組成物は、M'_aM''_bSi_cN_dの一般的な結晶構造を有してもよく、ここで、Siは、結晶構造内においてAlで置換され、Mは、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。その上更に、Mは、Li、Na、K、Ca、Sr、Mg、Ba、Zn、Sc、Y、Lu、La、Ce、Gd、Sm、Pr、Tb、及びYbからなる群から選択されてよく、M'は、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる群から選択されてよく、M''は、Sc、Y、Lu、La、Gd、Tb、Sm、Pr、Yb及びBiからなる群から選択されてよい。更に、xは、0.01×0.6cを満たしてよい。本発明の実施形態に係る組成物の例の一部としては、M_{x/2}M'Si_{1-x}Al_xN₂:RE; M_{x/2}M'M''Si_{1-x}Al_xN₃:RE; M_{x/2}M''Si_{3-x}Al_xN₅:RE; M_{x/2}M'₂M''Si_{2-x}Al_xN₅:RE; M_{x/2}M'Si_{4-x}Al_xN₆:RE; M_{x/2}M''₄Si_{3-x}Al_xN₈:RE; M_{x/2}M'₆Si_{3-x}Al_xN₈:RE; M_{x/2}M'₃M''₂Si_{3-x}Al_xN₈:RE; M_{x/2}M''₃Si_{3-x}Al_xN₇:RE; M_{x/2}M'₃M''Si_{3-x}Al_xN₇:RE; M_{x/2}M'₂M''Si_{5-x}Al_xN₉:RE; M_{x/2}M'M''₃Si_{4-x}Al_xN₉:RE; M_{x/2}M''₃Si_{6-x}Al_xN₁₁:RE; 及びM_{x/2}M'M''Si_{5-x}Al_xN₁₁:RE、がある。

【0027】

Sr₂Si₅N₈:REなどの、2-5-8組成(a=2, b=0, c=5及びd=8)に基づく、特定の本発明の実施形態の一部は、次のようなものである。

【0028】

RE_x·(Ca_x"Sr_(1-x"))_(2+0.5x-x')Si_(5-x)Al_xN₈(赤色及び他の蛍光体向け)

一実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体(赤色蛍光体など)は、化学式Eu_x·(Ca_x"Sr_(1-x"))_(2+0.5x-x')Si_(5-x)Al_xN₈(この式は、一般式、M_(x/v)(M'_aM''_b)Si_(c-x)Al_xN_d:REの形式で、Ca_{0.5}x(Ca_x"Sr_{1-x")}_{2-x}, Eu_x·Si_{5-x}Al_xN₈として書き換えることができ、同様に、本明細書で提供される全ての式がこの形式で書き換えることができる点に留意されたい)で表され、式中、0.1×1.3、0.00001×0.2、かつ0×"1であり、Siは、結晶構造内においてAlで置換

10

20

30

40

50

され、かつ荷電平衡のための Ca カチオンは、前記結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式 $\text{Eu}_{x'} (\text{Ca}_{x''} \text{Sr}_{(1-x'')})_{(2+0.5x'-x'')} \text{Si}_{(5-x)} \text{Al}_{x} \text{N}_8$ はより狭く表され、この場合、 0.3×1.3 、 $0.0001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.05 \times''$ 、 0.4 であり、より狭くは、 0.5×1.3 、 $0.001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.1 \times''$ 、 0.3 であり、より狭くは、 0.7×1.3 であり、例えば、 1.0×1.3 であり、又は 1.05×1.25 である。

【0029】

前記蛍光体の窒化物系化合物は、単相又は混相の結晶構造を有してよく、純粋な又は混在した形態の 2 - 5 - 8 相を含んでよい。本明細書に記載する窒化物系化合物は、1 - 1 - 1 - 3 相又は CASN 相 (CaSiAlN_3 など) を有する従前の窒化物蛍光体 (一般的に空間群 $\text{Cmc}2_1$ を有する) とは区別される。概して、本明細書に記載するような 2 - 5 - 8 窒化物系化合物の結晶構造は、 $\text{Pmn}2_1$ 、Cc、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する。一部の例では、空間群は $\text{Pm}n2_1$ である。

10

【0030】

本明細書に記載される実施形態では、前記蛍光体は、励起源によって照射されたとき、所望の又は所定の波長で蛍光を発することができる。(本明細書では、励起源は、典型的には、約 420 nm ~ 約 470 nm の範囲の波長を有する青色励起源であるが、該励起源は、約 250 nm ~ 約 420 nm のより広い範囲を有していてもよく、一般的な青色励起源は、InGaN 系 LED、又は GaN 系 LED であり、約 460 nm のピーク波長で発光する。) 一般的に、 $\text{Eu}_{x'} (\text{Ca}_{x''} \text{Sr}_{(1-x'')})_{(2+0.5x'-x'')} \text{Si}_{(5-x)} \text{Al}_{x} \text{N}_8$ を含有する前記蛍光体は、赤色蛍光を発することができるが、前記蛍光体は、他の色の蛍光を発することもできる。 $\text{Eu}_{x'} (\text{Ca}_{x''} \text{Sr}_{(1-x'')})_{(2+0.5x'-x'')} \text{Si}_{(5-x)} \text{Al}_{x} \text{N}_8$ を含有する蛍光体により発せられる蛍光は、約 400 nm ~ 約 480 nm の範囲内の励起波長の下で、約 600 nm ~ 約 675 nm の範囲内のピーク発光波長を有してもよい。一部の例では、ピーク発光波長は、約 610 nm ~ 約 640 nm の範囲内であり、より狭くは、約 620 nm ~ 約 625 nm の範囲内である。他の例では、ピーク発光波長は、約 630 nm ~ 約 660 nm の範囲内であり、より狭くは、約 640 nm ~ 約 655 nm の範囲内である。

20

【0031】

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体 (赤色蛍光体など) は、化学式 $\text{RE}_{x'} (\text{Ca}_{x''} \text{Sr}_{(1-x'')})_{(2+0.5x'-x'')} \text{Si}_{(5-x)} \text{Al}_{x} \text{N}_8$ で表され、式中、RE は、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの元素であり、 0.1×3 、 $0.00001 \times'$ 、 0.2 、かつ $0 \times''$ 、 1 であり、該窒化物系化合物は、 $\text{Pmn}2_1$ 、Cc、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する結晶構造を有し、Si は、結晶構造内において Al で置換され、かつ荷電平衡のための Ca カチオンは、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。蛍光体付活剤は、M で表されており、前記蛍光体の窒化物系化合物を付活する、1 つの元素、2 つの元素、又はそれ以上の元素を含有する。一部の例では、蛍光体付活剤は、Eu 及び少なくとも 1 つ以上の元素を含有する。それ故、M は、Eu 及び Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される 1 つ以上の元素である。一部の例では、前記化学式 $\text{RE}_{x'} (\text{Ca}_{x''} \text{Sr}_{(1-x'')})_{(2+0.5x'-x'')} \text{Si}_{(5-x)} \text{Al}_{x} \text{N}_8$ はより狭く表され、この場合、 0.3×2.5 、 $0.0001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0 \times''$ 、 1 であり、より狭くは、 1×2 、 $0.001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.05 \times''$ 、 0.4 であり、より狭くは、 $x = 2$ 、 $0.001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.1 \times''$ 、 0.3 である。

30

【0032】

40

50

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（赤色蛍光体など）は、化学式 $E u_x \cdot (Ca_{x''}Sr_{(1-x'')})_{(2+0.5x-x')}Si_{(5-x)}Al_xN_8$ で表され、式中、 0.1×3 、 $0.00001 \times'$ 、 0.2 、かつ $0 \times'' 1$ であり、該窒化物系化合物は、 $Pm n 2_1$ 、 Cc 、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する結晶構造を有し、 Si は、結晶構造内において Al で置換され、かつ荷電平衡のための Ca カチオンは、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式 $E u_x \cdot (Ca_{x''}Sr_{(1-x'')})_{(2+0.5x-x')}Si_{(5-x)}Al_xN_8$ はより狭く表され、この場合、 0.5×2.5 、 $0.0001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0 \times'' 1$ であり、より狭くは、 1×2 、 $0.001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.05 \times'' 0.4$ であり、より狭くは、 $x = 2$ 、 $0.001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.1 \times'' 0.3$ である。他の例では、化学式 $E u_x \cdot (Ca_{x''}Sr_{(1-x'')})_{(2+0.5x-x')}Si_{(5-x)}Al_xN_8$ はより狭く表され、この場合、 0.1×1.3 、 $0.0001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.05 \times'' 0.4$ であり、より狭くは、 0.5×1.3 、 $0.001 \times'$ 、 0.1 、かつ $0.1 \times'' 0.3$ である。
10

【0033】

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（赤色蛍光体など）は、化学式 $E u_x \cdot (Ca_{x''}Sr_{(1-x'')})_{(3-x')}Si_3Al_2N_8$ で表され、式中、 $0.00001 \times'$ 、 0.2 、かつ $0 \times'' 1$ であり、該窒化物系化合物は、 $Pm n 2_1$ 、 Cc 、これらに由来する空間群、及びこれらが混在した空間群から選択される空間群を有する結晶構造を有し、 Si は、結晶構造内において Al で置換され、かつ荷電平衡のための Ca カチオンは、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式 $E u_x \cdot (Ca_{x''}Sr_{(1-x'')})_{(3-x')}Si_3Al_2N_8$ はより狭く表され、この場合、 $0.0001 \times'$ 、 0.1 かつ $0.05 \times'' 0.4$ であり、より狭くは、 $0.001 \times'$ 、 0.1 かつ $0.1 \times'' 0.3$ であり、より狭くは、 $0.001 \times'$ 、 0.1 かつ $0.1 < x'' < 0.3$ である。
20

【0034】

図1は、本明細書の実施形態で説明されるような、様々な x の値に対する $E u : Ca_{(2+0.5x)}Si_{(5-x)}Al_xN_8$ の発光スペクトルを示す。 x の値が増加したときは、発光ピークはより長い波長へとシフトする。発光ピーク強度はまず下降し、その後、 x 値の増加とともに上昇し、 $x = 2.5$ のときに、最高強度に達する。それ故、化学式 $E u : Ca_{3.25}Si_{2.5}Al_{2.5}N_8$ である蛍光体は、 $E u : CaAlSiN_3$ 蛍光体の強度に近い最高強度を有している。化学式 $E u : Ca_{3.25}Si_{2.5}Al_{2.5}N_8$ である蛍光体は、ケイ素2.5モル、アルミニウム2.5モル、カルシウム3.25モルを含有する。
30

【0035】

図2A～2Bは、本明細書の実施形態で説明されるような、様々な x の値に対する $E u_{0.05}(Sr_xCa_{(1-x)})_{2.95}Si_3Al_2N_8$ の発光スペクトルを示す。図2Bは、 x の関数としての、ピーク発光波長及び対応するフォトルミネセンスの強度のプロットを示す。 $E u_{0.05}(Sr_xCa_{(1-x)})_{2.95}Si_3Al_2N_8$ の最高強度は、約4の Sr/Ca 比を有する、 $x = 0.8$ のときであり、次に高いのは、約1.5の Sr/Ca 比を有する、 $x = 0.6$ のときである。ピーク波長は、 Sr 濃度の増加とともに、より短い波長へとシフトしている。
40

【0036】

図3A～3Bは、様々な $E u$ 濃度（異なる x 値）に対する $E u_x(Sr_{0.8}Ca_{0.2})_{3-x}Si_3Al_2N_8$ の発光スペクトルを示す。図3Aは、蛍光体が焼結工程を受ける前の発光スペクトルを示し、図3Bは、約1,700で、約7時間、窒化炉内で焼結した後の、前記蛍光体の発光スペクトルを示す。 $E u$ 濃度が増加するにつれて、発光ピークはより長い波長へとシフトする。図3Aでは、 $E u = 0.03$ と 0.015 のピークが、それぞれ最高強度と最低の $E u$ 濃度を有している。焼結した後は、図3Bに示すよう
50

に、異なる Eu 濃度に対する全てのスペクトルが、ほぼ同一の PL 強度を有している。図 3C は、約 1,700 度で、約 7 時間、窒化炉内で焼結した後の、様々な x の値（又は、Eu 濃度）における $\text{Eu}_x(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{3-x}\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_8$ の XRD パターンを示す。予期されたように、図 3C では、低レベルでのこれらの Eu ドーピングが、蛍光体の結晶構造に影響を与えていないことが示されている。

【0037】

Si_3N_4 : RE などの、アルファ窒化ケイ素組成 ($a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 3$ 及び $d = 4$) に基づく、特定の本発明の実施形態の一部は、次のようなものである。

【0038】

$\text{RE}_x\text{Ca}_{(0.5x-x')}\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_4$ (オレンジ色及び他の蛍光体向け) 10

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体（オレンジ色蛍光体など）は、化学式 $\text{RE}_x\text{Ca}_{(0.5x-x')}\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_4$ で表され、式中、RE は、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも 1 つの元素であり、 $0.1 < x < 3$ 、かつ $0.0001 \leq x' \leq 0.2$ であり、前記窒化物系化合物は、 $-\text{Si}_3\text{N}_4$ (即ち、 $-\text{Si}_3\text{N}_4$ 構造) の一般的な結晶構造を有し、Si は、前記結晶構造内において Al で置換され、かつ、Ca 原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式 $\text{RE}_x\text{Ca}_{(0.5x-x')}\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_4$ はより狭く表され、この場合、 $0.1 < x < 3$ かつ $0.0001 \leq x' \leq 0.2$ であり、より狭くは、 $0.2 \leq x \leq 2$ かつ $0.001 \leq x' \leq 0.1$ であり、より狭くは、 $0.3 \leq x \leq 1.8$ かつ $0.005 \leq x' \leq 0.1$ であり、より狭くは、 $0.3 \leq x \leq 1.8$ かつ $x' = 0.03$ である。 20

【0039】

多くの例では、前記蛍光体は、化学式 $\text{Eu}_x\text{Ca}_{(0.5x-x')}\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_4$ (式中、 $0.3 \leq x \leq 1.8$ かつ $0.005 \leq x' \leq 0.1$ ($0.3 \leq x \leq 1.8$ かつ $x' = 0.03$ など) である) で表される窒化物系化合物を含有し、前記窒化物系化合物は、 $-\text{Si}_3\text{N}_4$ の一般的な結晶構造を有し、Si は、前記結晶構造内において Al で置換され、Ca 原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。他の例では、前記窒化物系化合物は、化学式 $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{(0.5x)}\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_4$ で表され、式中、 $0.1 < x < 3$ であり、前記窒化物系化合物は、 $-\text{Si}_3\text{N}_4$ の一般的な結晶構造を有し、Si は、前記結晶構造内において Al で置換され、Ca 原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、蛍光体付活剤は、Eu 及び少なくとも 1 つ以上の元素を含有する。それ故、RE は、Eu 及び Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される 1 つ以上の元素である。 30

【0040】

一般的に、 $\text{RE}_x\text{Ca}_{(0.5x-x')}\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_4$ を含有する前記蛍光体は、励起起源によって照射されたとき、オレンジ色蛍光を発することができるが、前記蛍光体は、他の色の蛍光を発することもできる。 $\text{RE}_x\text{Ca}_{(0.5x-x')}\text{Si}_{(3-x)}\text{Al}_x\text{N}_4$ を含有する蛍光体により発せられる蛍光は、約 400 nm ~ 約 480 nm の範囲内の励起波長の下で、約 570 nm ~ 約 680 nm の範囲内のピーク発光波長を有してもよい。一部の例では、ピーク発光波長は、約 580 nm ~ 約 620 nm の範囲内であり、より狭くは、約 590 nm ~ 約 600 nm の範囲内である。他の例では、ピーク発光波長は、約 590 nm ~ 約 670 nm の範囲内であり、より狭くは、約 650 nm ~ 約 670 nm の範囲内である。 40

【0041】

表 1 には、本明細書の実施形態で説明されるような、様々な x の値に対する、 $\text{Ca}_{(3x/2)-0.03}(\text{Si}_{(1-x)}\text{Al}_x)_3\text{N}_4\text{Eu}_{0.03}$ の発光スペクトルのデータが含まれている。なお、表 1 に列挙された x 値に 3 をかけた場合、 $\text{Ca}_{((3x)/2)-0.03}$

10

20

30

40

50

(2) - 0 . 0 3) (S i (1 - x) A l x) 3 N 4 E u 0 . 0 3 は、 E u 0 . 0 3 C a (0 . 5 x - 0 . 0 3) S i (3 - x) A l x N 4 と等しくなることに注意されたい。表 1 に詳細があるように、図 4 は、様々な x の値に対する、 C a ((3 x / 2) - 0 . 0 3) (S i (1 - x) A l x) 3 N 4 E u 0 . 0 3 の発光スペクトルを示す。表 2 には、本明細書の実施形態で説明されるような、 E u 0 . 0 2 5 C a 0 . 4 4 S i 2 . 0 7 A l 0 . 9 3 N 4 の発光スペクトルのデータが含まれている。表 2 には、「7 h」及び「14 h」(それぞれ、窯化炉内で、約 1,700 の温度にて、7 時間及び 14 時間の焼結を行ったことを示す)を付して識別された試料が含まれている。これらのデータからは、焼結時間を長くするほど、蛍光体の蛍光強度(及び結晶化度)が向上することが、明らかである。また、表 2 では、 E u C l 3 と E u F 3 の、2 つの異なるソースも明記されている。 E u C l 3 は PL 強度を向上させ、ピークをより短波長へとシフトさせていると考えられる。

10

【0042】

【表 1】

表 1 : C a ((3 x / 2) - 0 . 0 3) (S i 1 - x A l x) 3 N 4 E u 0 . 0 3

試料番号	x	ピーク波長 (nm)	PL	CIEx	CIEy
154	0.10	592	0.89	0.522	0.473
153	0.20	599	0.97	0.546	0.451
150	0.25	598	1.05	0.547	0.450
162	0.30	599	1.09	0.554	0.443
171	0.40	652	0.70	0.592	0.406
172	0.50	663	1.09	0.637	0.362
173	0.60	663	1.54	0.688	0.312

20

30

【0043】

【表 2】

表 2 : C a 0 . 4 4 (S i 0 . 6 9 A l 0 . 3 1) 3 N 4 E u 0 . 0 2 5

試料番号	Euの種類	PL	ピーク波長 (nm)	CIEx	CIEy	D50V(μm)†
213-175-7h	EuCl ₃	1.22	595.79	0.554	0.444	3.71
214-175-7h	EuF ₃	1.07	598.96	0.566	0.433	4.62
213-175-14h	EuCl ₃	1.27	595.62	0.553	0.445	5.56
214-175-14h	EuF ₃	1.13	599.17	0.565	0.433	6.10

40

† D 5 0 V は、累積体積分布の中央粒径である

50

【0044】

R E_x · Sr_(0.5x-x') Si_(3-x) Al_xN₄ (緑色及び他の蛍光体向け)

他の実施形態では、窒化物系化合物を含有する蛍光体(緑色蛍光体など)は、化学式 R E_x · Sr_(0.5x-x') Si_(3-x) Al_xN₄で表され、式中、R Eは、Eu、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの元素であり、0.1 < x < 3、かつ0.0001 < x' < 0.2であり、前記窒化物系化合物は、-Si₃N₄の一般的な結晶構造を有し、Siは、前記結晶構造内においてAlで置換され、かつ、Sr原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、前記化学式 R E_x · Sr_(0.5x-x') Si_(3-x) Al_xN₄はより狭く表され、この場合、0.1 < x < 3かつ0.0001 < x' < 0.2であり、より狭くは、0.2 < x < 2かつ0.001 < x' < 0.1であり、より狭くは、0.3 < x < 1.8かつ0.005 < x' < 0.1であり、より狭くは、0.3 < x < 1.8かつx' = 0.03である。

10

【0045】

多くの例では、前記蛍光体は、化学式 Eu_x · Sr_(0.5x-x') Si_(3-x) Al_xN₄(式中、0.3 < x < 1.8かつ0.005 < x' < 0.1(0.3 < x < 1.8かつx' = 0.03など)である)で表される窒化物系化合物を含有し、前記窒化物系組成物は、-Si₃N₄の一般的な結晶構造を有し、Siは、前記結晶構造内においてAlで置換され、Sr原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。他の例では、前記窒化物系化合物は、化学式 Eu_{0.03} Sr_(0.5x) Si_(3-x) Al_xN₄で表され、式中、0.1 < x < 3であり、前記窒化物系組成物は、-Si₃N₄の一般的な結晶構造を有し、Siは、前記結晶構造内においてAlで置換され、Sr原子は、結晶構造内において実質的に格子間サイトに位置する。一部の例では、蛍光体付活剤は、Eu及び少なくとも1つ以上の元素を含有する。それ故、REは、Eu及びCe、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、又はこれらの組み合わせから選択される1つ以上の元素である。

20

【0046】

一般的に、R E_x · Sr_(0.5x-x') Si_(3-x) Al_xN₄を含有する前記蛍光体は、励起起源によって照射されたとき、緑色蛍光を発することができるが、前記蛍光体は、他の色の蛍光を発することもできる。R E_x · Sr_(0.5x-x') Si_(3-x) Al_xN₄を含有する蛍光体により発せられる蛍光は、約400nm～約480nmの範囲内の励起波長の下で、約530nm～約670nmの範囲内のピーク発光波長を有してもよい。一部の例では、ピーク発光波長は、約530nm～約650nmの範囲内であり、より狭くは、約540nm～約595nmの範囲内である。他の例では、ピーク発光波長は、約600nm～約670nmの範囲内であり、より狭くは、約625nm～約650nmの範囲内である。

30

【0047】

表3には、本明細書の実施形態で説明されるような、様々なxの値に対する、Sr_{((3x/2)-0.03)}(Si_(1-x)Al_x)₃N₄Eu_{0.03}の発光スペクトルのデータが含まれている。なお、表3に列挙されたx値に3をかけた場合、Sr_{((3x/2)-0.03)}(Si_(1-x)Al_x)₃N₄Eu_{0.03}は、Eu_{0.03}Sr_(0.5x-0.03)Si_(3-x)Al_xN₄と等しくなることに注意されたい。表3に詳細があるように、図5は、様々なxの値に対する、Sr_{((3x/2)-0.03)}(Si_(1-x)Al_x)₃N₄Eu_{0.03}の発光スペクトルを示す。

40

【0048】

【表3】

表3 : Sr_{((3x/2)-0.03)}(Si_{1-x}Al_x)₃N₄Eu_{0.03}

試料番号	x	ピーク波長 (nm)	PL	CIEx	CIEy
183	0.5	634	0.36	0.639	0.361
182	0.4	640	0.47	0.577	0.414
184	0.3	545	0.69	0.426	0.543
181	0.2	566	0.39	0.447	0.508
180	0.1	590	0.41	0.481	0.487

【0049】

蛍光体を形成するための例示的な方法

一実施形態では、原材料の Ca₃N₂、AlN、Si₃N₄、及び EuX₃ (X = Cl 又は F) を、不活性雰囲気 (窒素及び / 又はアルゴンなど) 内に封入し、グローブボックスを使用して、その状態を維持する。その後、原材料を、不活性雰囲気内で (通常はグローブボックスの中で) 計量してから、当該技術分野で既知である通常の方法 (乳鉢又はボールミルのどちらかによる混合が挙げられる) を使用して混合する。得られた混合物を、器のつぼの中に置き、その後、前記グローブボックスに直結された管状炉又は、高圧炉に移動させる。これは、混合した原材料が、不活性雰囲気に晒されている状態を維持するためである。炉の中では、混合した原材料が、1分当たり約 10 の加熱速度を使用して、約 1,400 ~ 約 1,700 の温度にまで加熱され、該温度を約 2 ~ 約 12 時間程度維持する。焼結後の生成物は室温まで冷却され、既知の方法 (乳鉢、ボールミルなどが挙げられる) を使用して微粉化されて、所望の組成を有する粉末が生産される。

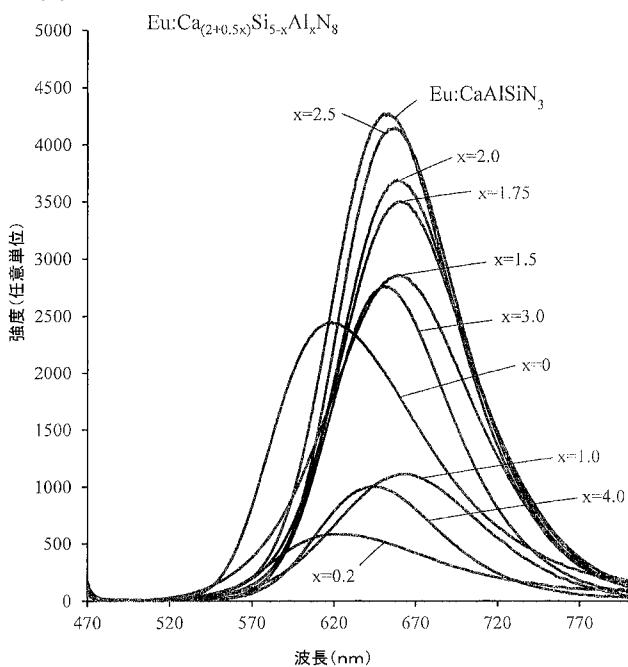
【0050】

本明細書に記載する蛍光体の製造の間に、役立つと思われる、関連する窒化物蛍光体の例示的な合成工程が、2008年10月13日に出願され、米国特許出願公開第2009/0283721号として公開された、同一出願人による米国特許出願第12/250,400号に、更に開示されており、その開示内容を参照により本明細書に援用する。

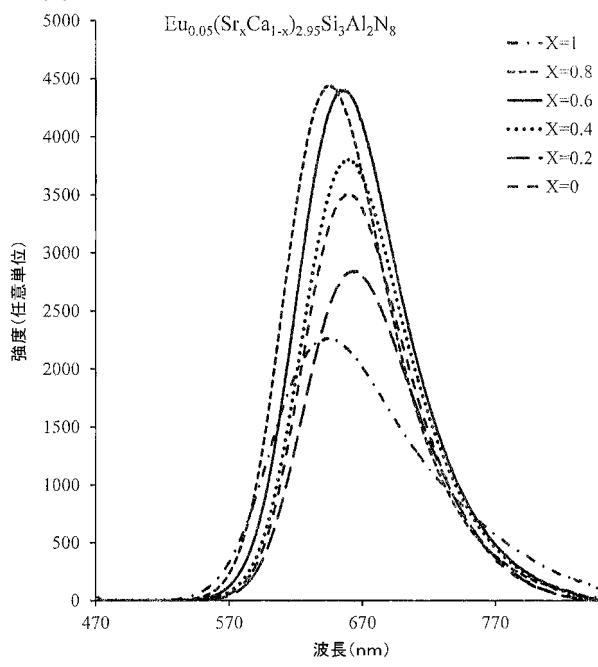
【0051】

本発明について、その特定の実施形態を参照しながら具体的に説明したが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、形状及び細部における、変更及び改良を加えることができることが、当業者には容易に明らかとなるであろう。

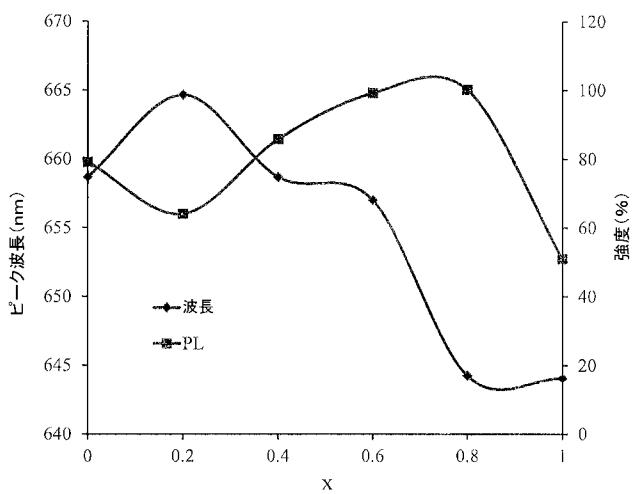
【図1】



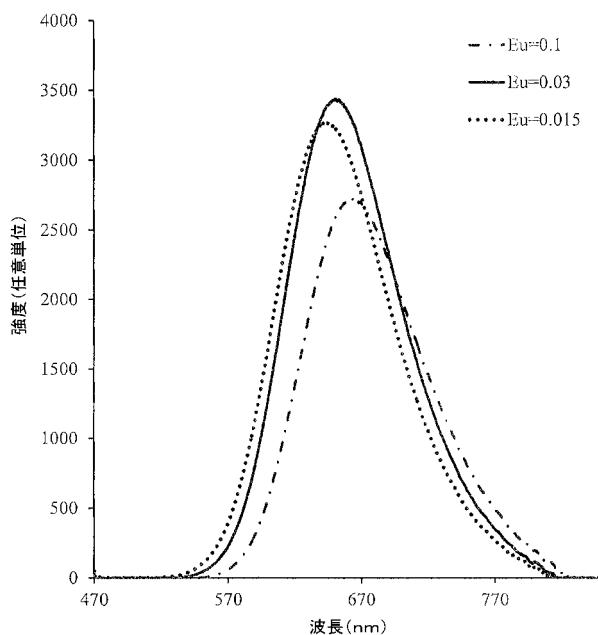
【図2 A】



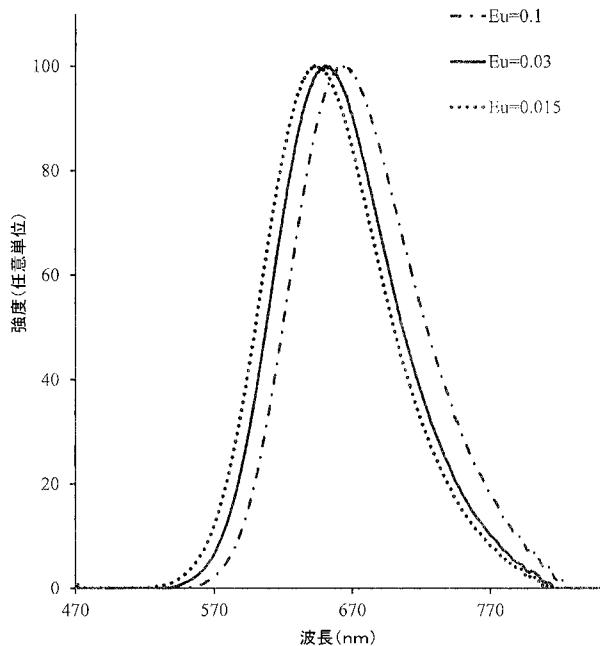
【図2 B】



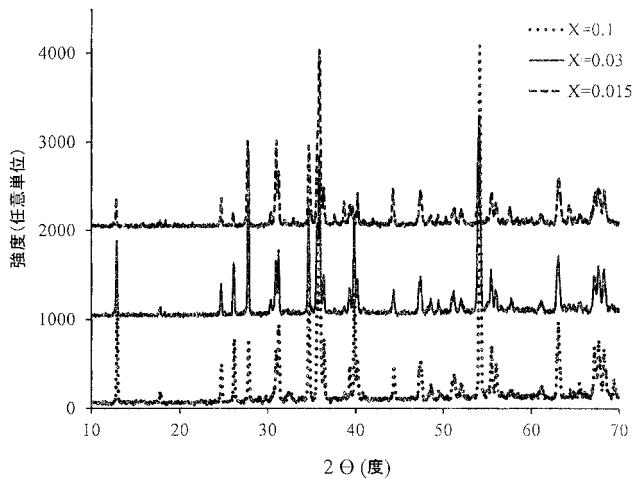
【図3 A】



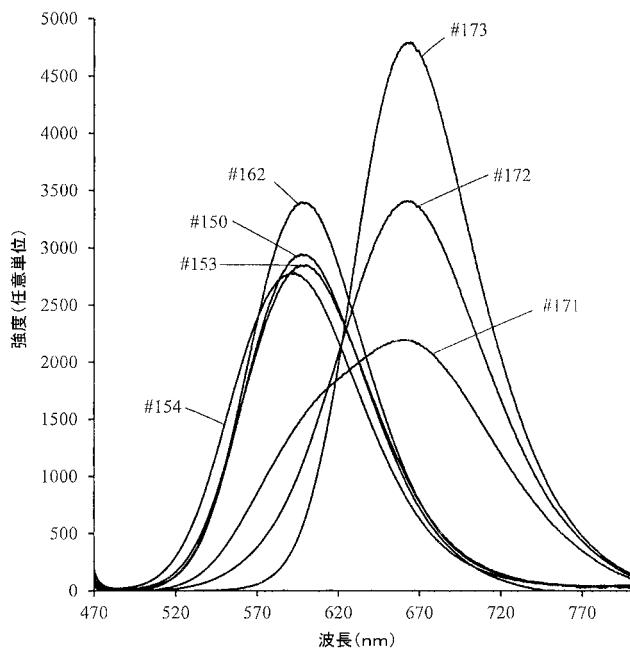
【図 3 B】



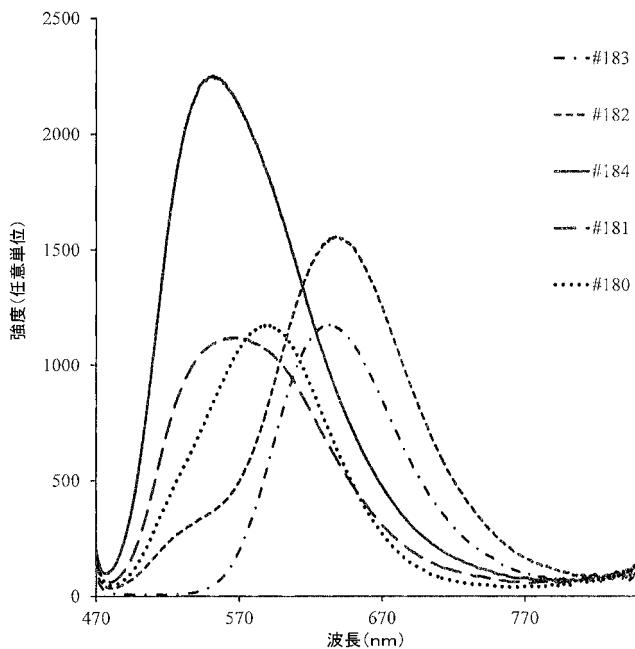
【図 3 C】



【図 4】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/072336
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01B 21/082(2006.01)i, C09K 11/70(2006.01)i, C09K 11/77(2006.01)i, B01J 6/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B 21/082; C09K 11/79; C09K 11/80; C09K 11/62; H01L 33/00; C09K 11/64		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: nitride, phosphor, silicon nitride, red, aluminum, stability.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4543251 B2 (DOWA ELECTRONICS CO., LTD.) 09 July 2010 See abstract; paragraphs [0001], [0009], [0019], [0036], [0051] and [0052]; claims 1-7.	1-2
A	JP 2004-244560 A (NICHIA CHEM IND., LTD.) 02 September 2004 See abstract; paragraphs [0008]-[0020], [0048]-[0071] and [0117]-[0127]; claims 1-4.	3-24
A	KR 10-2010-0086964 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 02 August 2010 See abstract; paragraphs [0001], [0018]-[0027] and [0030]-[0046]; claims 1-4.	1-24
A	US 2009-0309112 A1 (YOSHIMATSU, RYO) 17 December 2009 See abstract; paragraphs [0001], [0028]-[0030]; claims 1-4.	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of 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 </p> <p>"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</p>		
Date of the actual completion of the international search 18 April 2013 (18.04.2013)	Date of mailing of the international search report 22 April 2013 (22.04.2013)	
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer KIM, Dong Seok Telephone No. 82-42-481-8647 	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2012/072336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4543251 B2	09.07.2010	JP 2006-070109 A	16.03.2006
JP 2004-244560 A	02.09.2004	JP 4244653 B2	25.03.2009
KR 10-2010-0086964 A	02.08.2010	KR 10-0966296 B1	28.06.2010
US 2009-0309112 A1	17.12.2009	CN 101346452 A EP 1964906 A1 EP 1964906 A4 JP 2007-169428 A JP 4932248 B2 KR 10-2008-0081058 A WO 2007-072899 A1	14.01.2009 03.09.2008 21.04.2010 05.07.2007 24.02.2012 05.09.2008 28.06.2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 イ・チュイン リー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94506 ダンビル トリッシュ レーン 30

(72)発明者 デェジエ タオ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94538 フリーモント パットン テラス 41548

(72)発明者 シュヨンフオン リュウ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94560 ニューアーク マホガニー プレイス 8530

F ターム(参考) 4H001 CA02 XA03 XA07 XA11 XA12 XA13 XA14 XA19 XA20 XA21
XA30 XA38 XA39 XA56 XA57 XA58 XA59 XA62 XA64 XA65
XA70 XA71 XA83 XB10 XB20 XB30 YA58 YA59 YA60 YA62
YA63 YA64 YA65 YA66 YA67 YA68 YA69 YA70