

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2013年1月10日(10.01.2013)

(10) 国際公開番号

WO 2013/005356 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/80 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/001705
- (22) 国際出願日: 2012年3月12日(12.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-148912 2011年7月5日(05.07.2011) JP
特願 2011-228087 2011年10月17日(17.10.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真100
6番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大塩 祥三
(OSHIO, Shozo). 奥山 浩二郎(OKUYAMA, Kojiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋
1丁目8番30号 OAPタワー26階 Osaka
(JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), エヨーロッパ (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

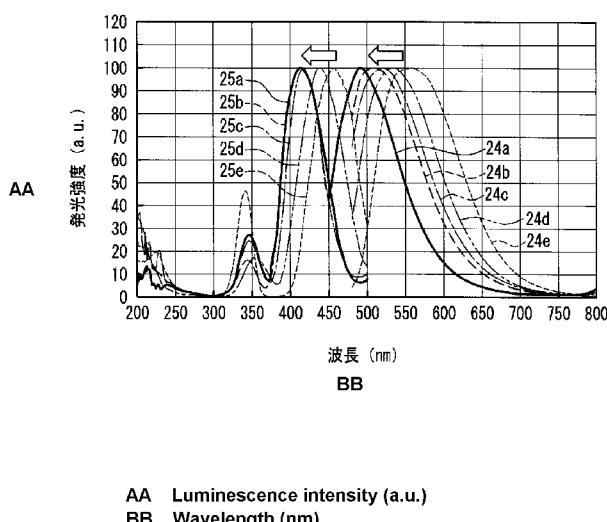
添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RARE-EARTH ALUMINUM GARNET TYPE FLUORESCENT SUBSTANCE AND LIGHT-EMITTING DEVICE OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: 希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体およびこれを用いた発光装置

[図10]



的に置換されている。

(57) Abstract: A novel fluorescent substance in which the luminescence wavelengths can be controlled is provided without forming a composition in which a rare and expensive raw material is used in a large amount. The fluorescent substance is a compound which contains an ion that fluoresces and which has a garnet structure that comprises a rare-earth element, aluminum, and oxygen, the compound having a composition in which the element combination of the rare-earth element and aluminum has been partly replaced with an element combination of an alkaline-earth metal and zirconium (Zr) or of an alkaline-earth metal and hafnium (Hf).

(57) 要約: 希少かつ高価な原料を多用する組成物にすることなく、発光波長の制御が可能な新規な蛍光体を提供する。蛍光を放つイオンを含み、希土類元素とアルミニウムと酸素を含むガーネット構造を構成する化合物であり、組成の面で、前記化合物を構成する希土類元素とアルミニウムの元素組み合わせが、アルカリ土類金属とジルコニウム(Zr)、または、アルカリ土類金属とハフニウム(Hf)のいずれかの元素組み合わせに部分

明細書

発明の名称：

希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体およびこれを用いた発光装置 技術分野

[0001] 本発明は、例えば、発光ダイオード（LED）や半導体レーザーダイオード（LD）などの固体発光素子とともに用いられ、プロジェクターや白色LED照明光源などの表示装置用や照明装置用の光源に使用される蛍光体として幅広く利用できる、新規な希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体、および、この新規の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を用いた発光装置に関する。

背景技術

[0002] 従来から、「ガーネット構造」と呼ばれる結晶構造を持つ化合物が知られている（例えば、非特許文献1参照）。

[0003] その中の一つが、 $Y_3Al_5O_{12}$ の化学式で表される化合物である。この $Y_3Al_5O_{12}$ は、イットリウムアルミニウムガーネットの呼称、YAG（ヤグ）という略称で広く知られ、固体レーザー、透光性セラミックス、そして、蛍光体などにおいて利用されている。また、Yの格子位置を他の金属元素、特に希土類で置換した化合物や、Alの格子位置を他の金属、特にGaで置換した化合物が存在することも知られている（例えば、非特許文献2参照）。

[0004] 以下、本明細書では、これら $Y_3Al_5O_{12}$ の化学式で表される化合物をベースにしてなる化合物に、発光中心として機能するイオン、例えば、Ce³⁺、Tb³⁺、Eu³⁺、Mn²⁺、Mn⁴⁺、Fe³⁺、Cr³⁺に代表される希土類イオンや遷移金属イオンなどを添加してなる無機蛍光物質を、YAG系蛍光体（=イットリウムアルミニウムガーネットのタイプに属する蛍光体）と定義し、YをLaで置き換えた化合物をベースにしてなる化合物に、上記した発光中心として機能するイオンを添加してなる無機蛍光物質を、LaAG系蛍光体（=ランタンアルミニウムガーネットのタイプに属する蛍光体）と定

義し、YをLuで置き換えた化合物をベースにしてなる化合物に、上記した発光中心として機能するイオンを添加してなる無機蛍光物質を、LuAG系蛍光体（＝ルテチウムアルミニウムガーネットのタイプに属する蛍光体）と定義する。また、これらをまとめて希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体と定義する。

[0005] さらに、便宜上、少なくともCe³⁺で付活したYAG系蛍光体をYAG:Ce系蛍光体と定義し、少なくともCe³⁺で付活したLaAG系蛍光体をLaAG:Ce系蛍光体と定義し、少なくともCe³⁺で付活したLuAG系蛍光体をLuAG:Ce系蛍光体と定義する。さらに、これらをまとめて、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体と定義する。

[0006] すなわち、本明細書におけるYAG系蛍光体とは、ガーネットタイプの結晶構造を有し、かつ、結晶格子を構成する元素として、少なくともイットリウムとアルミニウムと酸素とを含む無機化合物に前記発光中心として機能するイオンを添加してなる蛍光体である。

[0007] 例えば、下記の化学式で表される化合物の蛍光体である。

[0008] (Y, Ce)₃Al₅O₁₂ (例えば、特許文献1、2参照)
 (Y, Gd, Ce)₃Al₅O₁₂ (例えば、特許文献1、2参照)
 (Y, Eu)₃Al₅O₁₂ (例えば、特許文献1、2参照)
 (Y, Tb)₃(Al, Ga)₅O₁₂ (例えば、非特許文献2参照)
 (Y, Tb)₃Al₅O₁₂ (例えば、非特許文献2参照)
 (Y, Ce, Pr)₃Al₅O₁₂ (例えば、特許文献3参照)
 (Y, Lu, Ce, Pr)₃Al₅O₁₂ (例えば、特許文献4参照)
 (Y, Ce)₃(Al, Si)₅(O, N)₁₂ (例えば、特許文献5参照)
 (Y, Ba, Ce)₃(Al, Si)₅O₁₂ (例えば、特許文献6参照)。

[0009] また、上記したLaAG系蛍光体は、ガーネットタイプの結晶構造を有し、かつ、結晶格子を構成する元素として、少なくともランタンとアルミニウムと酸素とを含む無機化合物に、上記の発光中心として機能するイオンを添加してなる蛍光体であり、例えば、上記YAG系蛍光体の例として示した化

学式中の、YをLuで置換した化合物の蛍光体である。

- [0010] そして、上記したLuAG系蛍光体は、ガーネットタイプの結晶構造を有し、かつ、結晶格子を構成する元素として、少なくともルテチウムとアルミニウムと酸素とを含む無機化合物に、上記の発光中心として機能するイオンを添加してなる蛍光体であり、例えば、上記YAG系蛍光体の例として示した化学式中の、YをLuで置換した化合物の蛍光体である。
- [0011] これら希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体の中でも、特に、YAG:Ce系蛍光体は、電子線、真空紫外線、そして青色光などの、粒子線または電磁波を照射すると、励起されて、黄～緑色の可視光を放つことが知られている。また、その1/10残光は100ns以下と極めて短いことも知られている。このために、YAG:Ce系蛍光体は数多くの発光装置に幅広く利用される（例えば、非特許文献2、特許文献1～7参照）。
- [0012] 上記したYAG:Ce系蛍光体の中で、例えば、組成の面で単純な(Y,Ce)₃Al₅O₁₂蛍光体（一般には、Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺蛍光体と表記される）が放つ光の光色は黄緑色である。これに対して、Y₃Al₅O₁₂Ce³⁺を構成する元素の一部または全部を同属の元素、例えば、Yに対するLuまたはGd、あるいは、Alに対するGaで置換すると、Ga置換またはLu置換の場合は緑色、Gd置換の場合には黄色から橙色の光色となる。さらに、Y₃Al₅O₁₂Ce³⁺を構成する(AlO₄)基の一部を(SiO₄)基で置換し、かつ、Alの一部をMgで置換して電荷補償するようにすると黄色～橙色～赤色の光色になる（特許文献8参照）。
- [0013] 従来、発光ダイオード(LED)や半導体レーザーダイオード(LD)などの固体発光素子からの一次光を、YAG:Ce系蛍光体によって長波長側にシフトして放射する表示装置用や照明装置用の光源に使用される発光装置では、上記のような、YまたはAlの一部を置換することで光色制御したYAG:Ce系蛍光体が多用されている（例えば、非特許文献2、3参照）。このように、YAG:Ce系蛍光体をはじめとしたYAG系蛍光体が放つ緑色光等を、表示用光源やそのまま照明用途として用いるなどの発光装置にお

いて、YAG : Ce系蛍光体の結晶格子の構成元素の一部または全部を、イオン半径等が異なる他の元素で置換することによって波長を制御して、利用する新しい発光装置などの開発が活発化する傾向にある（例えば、特許文献1、2、11参照）。また、発光色として、黄色または橙色光を得る目的では、Gdを結晶格子に含む組成物とする方法、あるいは、MgとSiとを結晶格子に含む組成物とする方法によって色調制御していた。

[0014] なお、YAG : Ce系以外の、ガーネット構造を持ついくつかの蛍光体も知られている。例えば、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ （略称：CSS）緑色蛍光体（特許文献9参照）や、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ （略称：TAG）黄緑色蛍光体（特許文献10参照）がそれである。このCSSやTAGは、YAG : Ce系蛍光体を代替し得るものであり、白色LEDの技術分野で利用または利用検討がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特許第3503139号公報

特許文献2：米国特許公報第6, 812, 500号

特許文献3：特開2001-192655号公報

特許文献4：特表2006-520836号公報

特許文献5：特表2007-515527号公報

特許文献6：特許第4263453号公報

特許文献7：特開2009-185276号公報

特許文献8：国際公開公報WO2010/043287

特許文献9：特許第4032682号公報

特許文献10：特表2003-505582号公報

特許文献11：特開2011-13320号公報

非特許文献

[0016] 非特許文献1：ファインセラミックスの結晶化学、F. S. ガラッソー著、加藤誠軌・植松敬三訳、アグネ技術センター、277～284頁

非特許文献2：蛍光体ハンドブック、蛍光体同学会編、オーム社、12頁、237～238頁、268～278頁、332頁

非特許文献3：Conference Material of Siemens AG Corporate Technology, Phosphor Global Summit 2003, Scottsdale, Arizona USA, p.11

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 上記したように、従来Ce³⁺で付活したガーネット構造を持つ蛍光体が放つ光の色調の制御を行うために、YAG:Ce系蛍光体の結晶格子の構成元素の一部または全部を置換する他の元素として、Ga、Sc、Luなどが用いられていた。しかし、これらのGa化合物、Lu化合物、Sc化合物は、地球上で希少な物質とされ一般に高価である。このため、緑色表示光の色調改善や照明光の演色性の改善などの発光装置の性能改善が求められる中で、発光装置へのYAG系蛍光体の応用が、コスト面から年々困難になるという課題があった。

[0018] また、従来のYAG:Ce系蛍光体の発光色の制御方法では、希少かつ高価な元素を利用することなく、540nmよりも短い波長領域、とりわけ530nm未満に発光ピークを持つ高効率蛍光体、特に、青緑色または純緑色光を放つ高効率蛍光体を提供することが困難であり、十分な演色性を得ることが困難であるという課題もあった。

[0019] 本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、希少かつ高価な原料を多用する組成物にすることなく、発光波長の制御が可能な新規な蛍光体を提供すること、さらに、高演色性を有し、かつ、製造コストが低減できる発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 上記課題を解決するために、本発明の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、蛍光を放つイオンを含み、希土類元素とアルミニウムと酸素を含むガーネット構造を構成する化合物であり、組成の面で、前記化合物を構成する希土類元素とアルミニウムの元素組み合わせが、アルカリ土類金属と

ジルコニウム (Zr)、または、アルカリ土類金属とハフニウム (Hf) のいずれかの元素組み合わせに部分的に置換されていることを特徴とする。

[0021] また、本発明の発光装置は、蛍光体と、前記蛍光体に照射される一次光を生成する光源とを備え、前記蛍光体として本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体が用いられ、前記一次光を長波長の光に波長変換して放出することを特徴とする。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、希少かつ高価な原料を多用する組成物にすることなく、特に、緑色光または青緑色光を放つ蛍光体として機能し得る新規な蛍光体を提供することができる。

[0023] また本発明によれば、特に、緑色～緑青色光成分の発揮性能に優れ、製造コストが低減された発光装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施形態にかかる発光装置の技術思想を説明するための図である。

[図2]実施形態にかかる半導体発光装置の一例を示す模式断面図である。

[図3]実施形態にかかる第1の半導体発光装置が放つ出力光の分光分布を示す図である。

[図4]実施形態にかかる第2の半導体発光装置が放つ出力光の分光分布を示す図である。

[図5]実施形態にかかる第3の半導体発光装置が放つ出力光の分光分布を示す図である。

[図6]実施形態にかかる表示装置の表示色域を示す色度図である。

[図7]実施形態にかかる光源装置の一例の構成を示す図である。

[図8]実施例3～6のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターンを示す図である。

[図9]実施例1～6のYAG:Ce系蛍光体の(420)面のd値とCa-Zr置換量との関係を示す図である。

[図10]実施例3～6のYAG:Ce系蛍光体の励起スペクトルと発光スペク

トルを示す図である。

[図11]実施例 7～11 の YAG : Ce 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図12]実施例 12 の YAG : Ce 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図13]実施例 13 の YAG 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図14]実施例 14 の YAG 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図15]実施例 15 の YAG 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図16]実施例 16 の YAG : Ce 系蛍光体の XRD パターンを示す図である。

[図17]実施例 16 の YAG : Ce 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図18]実施例 17 および 18 の YAG : Ce 系蛍光体の XRD パターンを示す図である。

[図19]実施例 17 および 18 の YAG : Ce 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図20]実施例 19 および 20 の LaAG : Ce 系蛍光体の XRD パターンを示す図である。

[図21]実施例 19 および 20 の LaAG : Ce 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図22]実施例 21 の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図23]実施例 22 の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

[図24]実施例 23～25 の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光

体のXRDパターンを示す図である。

[図25]実施例23～25の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

- [0025] 本発明の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、蛍光を放つイオンを含み、希土類元素とアルミニウムと酸素を含むガーネット構造を構成する化合物であり、組成の面で、前記化合物を構成する希土類元素とアルミニウムの元素組み合わせが、アルカリ土類金属とジルコニウム(Zr)、または、アルカリ土類金属とハフニウム(Hf)のいずれかの元素組み合わせに部分的に置換されている。
- [0026] このようにすることで、希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体の結晶格子の構成元素の一部または全部を、希少であり高価な元素を用いることなく置換することができ、発光色の制御を行うことができる。
- [0027] 上記構成において、前記希土類元素がイットリウム、ランタン、または、ルテチウムであり、イットリウムアルミニウムガーネットタイプ、ランタンアルミニウムガーネットタイプ、または、ルテチウムアルミニウムガーネットタイプのいずれかのタイプに属する化合物であることが好ましい。このようにすることで、YAG系蛍光体など汎用されている蛍光体を、コストを低減しながら発光波長の制御を行うことができる。
- [0028] また、部分的に置換されたアルカリ土類金属の総原子数は、ガーネットの結晶構造の前記化合物を構成する陰イオン12個に対して、0.1個を越え2.0個以下であることが好ましい。このようにすることで、部分置換の効果を發揮させて発光波長の制御を容易に行うことができる。
- [0029] さらに、蛍光を放つイオンを含む $L_n^{3-x}M_xAl_{5-x}X_xO_{12}$ の化学式で表される化合物であり、前記L_nはイットリウム(Y)、ランタン(La)、または、ルテチウム(Lu)のいずれかを少なくとも含む希土類、前記Mはアルカリ土類金属、前記Xはジルコニウム(Zr)またはハフニウム(Hf)から選ばれる少なくとも一つの遷移金属、前記xは $0 < x \leq 2$ を満足する

数値であることが好ましい。このようにすることで、部分置換のメリットを十分に生かした希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を得ることができる。

[0030] さらにまた、前記アルカリ土類金属は、少なくともカルシウム (Ca) を含むことが好ましい。アルカリ土類金属としてCaを含むことで、発光色の短波長側へのシフトを顕著にすることができる。

[0031] また、 $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ 、 $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Hf_xO_{12}$ 、 $La_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ 、または、 $Lu_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ 、のいずれかの化学式で表される化合物であり、前記xは、 $0 < x \leq 2$ を満足する数値であることが好ましい。部分置換の効果が顕著に認められるxの下限側の数値は0.1を超える、部分置換対メリットなどを考慮して好ましいxの上限側の数値は2.0以下となる。

[0032] さらに、前記蛍光を放つイオンは、Ce³⁺であることが好ましい。このようにすることで、発光装置用として広く利用または利用検討されているCe³⁺付活緑色蛍光体として本発明の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を用いることができる。

[0033] さらにまた、Ce³⁺だけでなく、前記蛍光を放つイオンは、さらに、Pr³⁺、Tb³⁺およびMn²⁺から選ばれる少なくとも一つのイオンを含むことも好ましい。このようにすることで、近紫外～紫～青色光の光を照射したときに、Ce³⁺の発光成分に、Pr³⁺、Tb³⁺あるいはMn²⁺の発光成分が加わった発光成分を持つ光を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を得ることができる。

[0034] 本発明の発光装置は、蛍光体と、前記蛍光体に照射される一次光を生成する光源とを備え、前記蛍光体として請求項1～4のいずれかに記載の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体が用いられ、前記一次光を長波長の光に波長変換して放出する。

[0035] このようにすることで、紫外光または青色光の一次光を用いて、青緑色から赤色までのさまざまな波長の光を放しうる発光装置を、低成本で実現

することができる。

[0036] 上記構成において、前記一次光を生成する光源として400 nm～480 nmの波長範囲内に発光ピークを有する半導体固体発光素子を用い、485 nm以上、特に500 nm以上の領域に発光ピークを有する放出光を放出することが好ましい。このようにすることで、多用されている半導体発光素子を用いて、所望の波長の放出光を有する発光装置を安価に実用化することができる。

[0037] (実施形態1)

以下、本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体について、実施形態として説明する。

[0038] 本実施形態で説明する希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体として、希土類元素としてイットリウム、ランタン、または、ルテチウムを用いた、イットリウムアルミニウムガーネット、ランタンアルミニウムガーネット、または、ルテチウムアルミニウムガーネットのいずれかのタイプに属する化合物を説明する。

[0039] 本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、イットリウムアルミニウムガーネット、ランタンアルミニウムガーネット、または、ルテチウムアルミニウムガーネットのいずれかのタイプに属する化合物であり、組成の面で、化合物を構成するイットリウムとアルミニウム、ランタンとアルミニウム、または、ルテチウムとアルミニウムのいずれかの元素組み合わせが、アルカリ土類金属とジルコニウム(Zr)、または、アルカリ土類金属とハフニウム(Hf)のいずれかの元素組み合わせに部分的に置換されている。

[0040] なお、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体において、部分的に置換されたアルカリ土類金属だけに着目して説明すると、部分的に置換されたアルカリ土類金属の総原子数は、ガーネットの結晶構造の化合物を構成する陰イオン12個に対して、0.1個を越え2.0個以下であることが好ましい。さらに好ましくは、ガーネットの結晶構造の前記化合物を

構成する陰イオン 1 2 個に対して、O. 3 個以上 1. 0 個未満、または、1. 0 個を越え 2. 0 個以下である。

[0041] また、本実施形態の YAG 系蛍光体のより好ましい形態は、蛍光を放つイオンを含む $L_n_{3-x}M_xAl_{5-x}X_xO_{12}$ の化学式で表される化合物であり、ここで「 L_n 」は、Y、Lu、または、L_uのいずれかを少なくとも含む希土類であり、「M」はアルカリ土類金属であり、「X」は、Zr または Hf から選ばれる少なくとも一つの遷移金属であり、「x」は、 $0 < x \leq 2$ 、好ましくは、 $0.3 \leq x < 1$ または $1 < x \leq 2$ のいずれかを満足する数値である。

[0042] さらに、置換されたアルカリ土類金属が、少なくとも Ca を含むことが好ましい。また、アルカリ土類金属は、全てがカルシウムであることがより好ましい。少なくともアルカリ土類金属、特に、Mg、Ca または Sr のいずれかと、Zr または Hf の元素組み合わせに部分置換されることによって、イットリウム、ランタン、または、ルテチウムのいずれかとアルミニウムの元素組み合わせの絶対量が少なくなるので、少なくとも希土類のイットリウム、ランタン、または、ルテチウムの使用量を抑制した新規な組成の蛍光体を得ることができる。また、ジルコニウムを利用して希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を構成することになるため、希土類や希少金属の使用を控えた新規な化合物としての蛍光体となり、新規な機能を持つ希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体、特に、希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体を提供することができる。ここで、部分置換の効果が顕著に認められる x の下限側の数値は 0.1 を超え、特に 0.3 以上であり、部分置換対メリットなどを考慮して好ましい x の上限側の数値は 2.0 以下である。

[0043] なお、理由は不明確ながらも、Y と Al の元素組み合わせを Ca と Zr の元素組み合わせで部分的に置換した場合、x の数値を次第に増した時に、x の数値が 1 に近づくにつれて結晶構造が不安定になり、さらに x の数値を増して 2 に近づけると結晶構造が安定化する傾向が認められる。このことから

- 、前記「L n」がYの場合には、好ましいxの数値範囲は、 $0.3 \leq x < 1$
- 、または、 $1 < x \leq 2$ のいずれかであるといえる。

- [0044] 本実施形態のYAG系蛍光体は、蛍光を放つイオンを含むYAG系化合物、LaAG系化合物、または、LuAG系化合物と、M₂ZrO₃またはMHfO₃のいずれかの化学式で表される化合物の固溶体を形成するようにして、YAG系化合物、LaAG系化合物、または、LuAG系化合物に、アルカリ土類金属MとZrとが固溶していることも好ましく、アルカリ土類金属「M」はCaを含むことが好ましい。
- [0045] さらには、 $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ 、 $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Hf_xO_{12}$ 、 $La_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ 、または、 $Lu_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ のいずれかの化学式で表される化合物であり、xは、 $0 < x < 3$ 、好ましくは、 $0.1 < x \leq 2$ 、より好ましくは、 $0.25 \leq x < 1$ または $1 < x \leq 2$ のいずれかを満足する数値であることがより好ましい。つまり、より好ましい形態では前記アルカリ土類金属は、全てがカルシウムである。
- [0046] アルカリ土類金属がCaを含むようにすると、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体において、発光の短波長側へのシフトが顕著に認められる。この傾向は、アルカリ土類金属の全てをCaにするといっそう顕著になる。このため、色純度の良好な緑色や青緑色、さらには緑青色の蛍光を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体を得る上で好ましいものになる。
- [0047] なお、元素が持つ化学的あるいは物理的な特性の類似性によって、 $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ 、 $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Hf_xO_{12}$ 、 $La_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ 、または、 $Lu_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}$ のいずれかの化学式で表される化合物において、Y、La、または、Luの一部は、3価のイオンを形成し得る他の金属元素、特に、希土類で置換できる。Caの一部は、2価のイオンを形成し得る他の金属元素、特に、他のアルカリ土類金属で置換できる。Alの一部は、3価のイオンを形成し得る他の金属元素、特に、3族のScおよび13族の元素(Gaなど)や3価のイオンを形成し得る遷

移金属で置換できる。ZrまたはHfの一部は、4価のイオンを形成し得る他の金属元素、特に、14族の金属元素（特に、Si、Ge、および／またはSn）や4族の金属元素（Tiなど）で置換できる。

[0048] このため、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、ガーネット構造を損ねず、かつ、少なくともY、La、または、LuのいずれかとAlとを含む組成範囲で、様々な変形例をとり得るものとなる。本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体の具体例は、発光中心イオンを含む、例えば、以下の化合物である。

[0049] $\text{Y}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_{3.5}\text{Zr}_{1.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{ZrO}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Al}_{4.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{4.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Al}_{4.97}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4\text{HfO}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}(\text{Ca}, \text{Mg})_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}(\text{Ca}, \text{Sr})_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}(\text{Ca}, \text{Ba})_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Al}, \text{Ga})_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Al}, \text{Sc})_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si})_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{4.5}(\text{Zr}, \text{Hf})_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Y}, \text{Lu})_{2.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_{4.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_2\text{CaAl}_4\text{ZrO}_{12}$ 、 $(\text{Y}, \text{La})_2\text{CaAl}_4\text{ZrO}_{12}$ 、 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4(\text{Zr}, \text{Ge})\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_2\text{CaAl}_4(\text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_2\text{CaAl}_3\text{GaZrO}_{12}$ 、 $\text{Y}_2\text{CaAl}_3\text{ScZrO}_{12}$ 、 $\text{Ca}_2\text{LuAl}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 。

[0050] 本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、ガリウム(Ga)、ルテチウム(Lu)、スカンジウム(Sc)などを含めて構成することもできる。この場合は、Ga、Lu、Scなどの使用量を削減することが好ましい。但し、より好ましい本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、人為的に加えられたGa、Lu、またはScを含まないものとする。このような元素を含む化合物は、希少で高価であるだけでなく

、少なくとも、蛍光体としての機能を持たせる場合の、対コストメリットが相対的に小さい。このため、人為的に加えられたG a、L u、またはS cを含まない蛍光体とすることで、G a化合物やL u化合物やS c化合物の使用を控えた製造コストが低減された新規な希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を実現できる。

- [0051] なお、希土類元素とアルミニウム元素の組み合わせをアルカリ土類金属とジルコニウム等の元素組み合わせで部分的に置換した本発明の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体において、さらに、化合物を構成するアルミニウムを、G aあるいはS cで部分的に置換すると、結晶構造が安定化する傾向が認められる。
- [0052] このため、G aまたはS cを含む本発明の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、結晶品位の面で好ましい化合物になり得る。
- [0053] また、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、14族の元素、特にS iを含まないことも好ましい。このようにすると、従来知られる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体に対して、十分な差別化を図った無機化合物になる。
- [0054] 発光中心イオンは、蛍光体母体として機能する化合物、すなわち本実施形態ではY A G系の化合物の結晶中で、電子エネルギー遷移によって蛍光を放ち得るイオンである。具体的には、例えば、n s²形イオン発光中心と呼ばれるイオンであるS n²⁺、S b³⁺、T l⁺、P b²⁺、B i³⁺など、遷移金属イオン発光中心と呼ばれるイオンであるC r³⁺、M n⁴⁺、M n²⁺、F e³⁺など、希土類イオン発光中心と呼ばれるイオンであるC e³⁺、P r³⁺、N d³⁺、S m³⁺、E u³⁺、G d³⁺、T b³⁺、D y³⁺、H o³⁺、E r³⁺、T m³⁺、Y b³⁺、S m²⁺、E u²⁺、Y b²⁺などから選ばれる少なくとも一つのイオンである。
- [0055] 本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、前記したY A G系の化合物に、これら発光中心イオンを、少なくとも一つ含むようにして構成する。このようにすると、Y A G系の化合物は、外部刺激、例えば、

粒子線（ α 線、 β 線、電子線）や電磁波（ γ 線、X線、真空紫外線、紫外線、可視光他）の照射などによって励起され、蛍光を放つものになる。

[0056] この蛍光は、紫外線、可視光、赤外線から選ばれるいずれかの電磁波であれば発光装置用として足りるが、実用面で好ましい蛍光は可視光である。蛍光を可視光とすることで、表示装置や照明装置用の発光装置として広範囲に利用できるものになる。

[0057] なお、発光中心イオンを、 Mn^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、および Tb^{3+} から選ばれる少なくとも一つのイオンにすると、利用用途が多い可視光成分、すなわち、青、青緑、緑、黄、橙、赤、白を放つ蛍光体になる。特に、発光中心イオンを、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、および Tb^{3+} から選ばれる少なくとも一つの希土類イオン、または、 Mn^{2+} の遷移金属イオンとすると、表示装置や照明装置用としての利用用途がいっそう多い、青緑色光、緑色光、橙色光、赤色光、または、白色光を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体になるので好ましい。

[0058] 本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体にあっては、蛍光体が放つ蛍光は、 Ce^{3+} が放つ光を少なくとも含むことが好ましく、好ましい蛍光を放つイオンは、 Ce^{3+} である。

[0059] このように発光中心イオンを Ce^{3+} とすると、従来から発光装置用として広く利用または利用検討されている Ce^{3+} 付活緑色蛍光体である、 $Y_3(AI, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $(Lu, Y)_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12} : Ce^{3+}$ などを代替し、かつ、希少で高価なGa化合物やLu化合物やSc化合物を、蛍光体の製造工程で用いる必要性が少ない製造コストが低減できる緑色蛍光体になる。このため、本実施形態にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、比較的高価な上記従来の緑色蛍光体を代替して、緑色光の特性を損ねることなく、発光装置の製造コストの低減を図ることができる。また、従来、 $Y_3(AI, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ 緑色蛍光体や、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12} : Ce^{3+}$ 緑色蛍光体の導入に伴う製造コストの上昇を理由として見送られてきた発光装置の性能改善も推進可能となる。このた

め、緑色出力光の色調が改善された表示装置や、出力光の演色性が改善された照明光源、照明装置などの開発を促し、これら発光装置を実用化できるようになる。

- [0060] なお、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体においては、Ce³⁺が放つ光の分光分布のピークは、490 nm以上540 nm未満の波長範囲内に位置するものになり、500 nm以上540 nm未満、特に、505 nm以上535 nm未満の波長範囲内に位置するものとすることができます。
- [0061] このため、色調が良好な緑色光だけでなく、従来、汎用されている原料の利用だけでは実現が困難であった青緑色光や緑青光色の発色を実現する蛍光体を、希少な化合物を蛍光体原料として使用することなく提供することができるようになる。
- [0062] 一方で、Ce³⁺の発光は、パリティー許容となる5d¹→4f¹の電子エネルギー遷移に基づくことが知られている。これに起因して、Ce³⁺の光吸收と発光のエネルギー差は小さく、Ce³⁺の発光準位の寿命は、10⁻⁸~10⁻⁷ s (10~100 ns)と極めて短い。事実、励起スペクトルのピークは、従来のYAG:Ce系蛍光体よりも短波長域の波長範囲内、すなわち、400 nmを超え450 nm未満、特に、405 nmを越え440 nm未満に位置するものになり、1/10残光は1.0 msec以下の超短残光性を有する。
- [0063] このため、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、短波長可視光である、紫～青色光を吸収して青緑～緑色の光を放ち得る、超短残光性の蛍光体として機能するものになる。これらの特長は、例えば、青色LEDを利用する白色LEDの出力光の演色性や、青色LDと蛍光体とを利用するレーザープロジェクター、および、LEDを光源とする液晶パネルでの表示色域を改善することができる。
- [0064] また、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体にあって好ましい蛍光を放つイオンはCe³⁺だけでなく、さらに、Ce³⁺とは別の発

光中心イオン、特に、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} および Mn^{2+} から選ばれる少なくとも一つのイオンを共付活剤として含むことも好ましい。このようにすることで、紫～青色光の光を照射したときに、 Ce^{3+} の発光成分に、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} あるいは Mn^{2+} の発光成分が加わった発光成分を持つ光を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を得ることができ、発光色の色調を制御することができる。

- [0065] このように、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体は、特に、近年、開発が活発化している、LEDやLDなどの固体発光素子を利用する発光装置の性能改善を促すことができ、発光特性が改善された発光装置を提供できるようになる。
- [0066] 本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、新規な物質ではあるが、従来のYAG系蛍光体と同様のオーソドックスな固相反応を用いて合成することができる。つまり、普遍的なセラミックス原料粉末である、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Sc_2O_3 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 などを用いて、化学量論的組成かこれに近い組成となるように原料粉末を調合し、自動乳鉢などをを利用して原料粉末を混合し、アルミナるつぼなどの焼成容器に混合原料を仕込んだ後、箱型電気炉などを用いて、1500～1700°Cの焼成温度で原料同士を数時間加熱反応させると合成することができる。
- [0067] なお、新規物質となる本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、その性状を限定されるものではない。単結晶、薄膜状、厚膜状、塊状、粒状、粉末状、ナノ粒子状、セラミックス状、透光性セラミックス状など、様々な形状の蛍光体として形成することができ、様々な性状で実用できることは、当業者であれば容易に類推できる。
- [0068] 本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、例えば、水、有機溶剤、樹脂などの溶媒や水ガラスなどと適宜混合して、スラリー状、ペースト状、ゾル状、ゲル状としたものとして利用することもできる。
- [0069] (実施形態2)

以下、実施形態2として、Ce³⁺付活の希土類アルミニウムガーネットタイプに属する蛍光体における、蛍光波長の制御について説明する。

- [0070] 上記実施形態1で説明したように、Ce³⁺付活の希土類アルミニウムガーネットタイプに属する蛍光体は、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の蛍光体を構成するイットリウムとアルミニウム、ランタンとアルミニウム、または、ルテチウムとアルミニウムのいずれかの元素組み合わせの一部を、アルカリ土類金属とZr、または、アルカリ土類金属とHfのいずれかの元素組み合わせで置換することで、その傾向波長を制御することができる。
- [0071] ここで、アルカリ土類金属は、少なくともCaを含むことが好ましく、Caを含むアルカリ土類金属は、全てがCaであることがより好ましい。さらに、CaとZrの各々の原子数、または、CaとHfの各々の原子数が同数となるようにすることがより好ましい。
- [0072] 例えば、Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂、Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Hf_xO₁₂、La_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂、または、Lu_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂のいずれかの化学式で表される化合物を形成するようにして、xは、0<x≤2を満足する数値となるようにする。このようにすると、アルカリ土類金属、特にCaと、ZrまたはHfの置換量、すなわち、xの数値が増加するにつれて、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の蛍光のピーク波長が約560nmから500nm、さらには490nm付近にまで短長側へと移動し、黄緑、緑、青緑、および緑青の色調の蛍光を得ることができるようになる。
- [0073] 希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体が放つ蛍光の光色を、色調の面で良好な緑色光に制御するには、Ce³⁺の付活量によって多少変動するものの、例えば、Ce³⁺付活イットリウムアルミニウムガーネットタイプに属するYAG:Ce系蛍光体では、xの数値を0<x≤1を満足する数値となるようにする。また、例えば、Ce³⁺付活ランタンアルミニウムガーネットタイプに属するLaAG:Ce系蛍光体では、xの数値を1<x≤2

を満足する数値となるようにする。緑青色または青緑色光に光色制御するには、例えば、YAG : Ce系では、xの数値を $1 < x \leq 2$ を満足する数値となるようにする。

[0074] また、本実施形態として開示する希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の蛍光波長の制御方法において、Ga、Lu、またはScを蛍光体が含まないようになると好ましい。このようにすると、希少で高価な、Ga化合物やLu化合物やSc化合物を、従来のように使用することなく、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の色調を黄緑～青緑～緑青まで制御できる、蛍光波長の制御方法となる。このような蛍光波長の制御方法によれば、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の蛍光波長の制御方法としてコスト面で有利である。また、従来技術欄で説明した、Ga化合物、Lu化合物、およびSc化合物などの希少で高価な物質を用いる蛍光波長の制御方法との差別化を十分に図ることができ、これを代替するものになる。

[0075] なお、本実施形態の傾向波長の制御方法にあっては、アルミニウムの一部を置換する元素は、14族の元素、特にSiを含まないことも好ましい。このようにすると、従来知られる蛍光波長の制御方法に対して、十分な差別化を図った制御方法とすることができます。

[0076] (実施形態3)

以下、実施形態3として、本発明にかかる発光装置について説明する。

[0077] 本実施形態にかかる発光装置は、実施形態1で説明した本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を用いて構成したものである。

[0078] 本実施形態の発光装置としては、前記した本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体が放つ光を、表示または照明のいずれかの目的に利用することが好ましい。なお、本実施形態にかかる発光装置としては、例えば、LEDまたはレーザーダイオードと蛍光体とを利用する各種の発光装置が挙げられる。具体例としては、半導体発光装置としての白色LED、光源装置やプロジェクター、LEDバックライトを含むLED照明光源や照

明装置、およびLEDバックライト付きLCDなどの表示装置や照明装置の他、センサーや増感器などである。

[0079] 上記実施形態1で説明した希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は新規物質であり、特に希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、実施形態1で説明したように従来のYAG:Ce系蛍光体に無い特徴を有する。このため、希少かつ高価な元素を用いることなく、従来の希少かつ高価な元素を用いて構成したガーネット型の結晶構造を持つ蛍光体を用いた発光装置と同等の特性を持つ発光装置を、低コストで提供することができる。

[0080] 特に、好ましい発光装置は、実施形態1で説明した希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体を用いて構成した発光装置である。希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、実施形態1で説明したように、従来の発光装置に広く用いられてきたオーソドックスなCe³⁺付活緑色蛍光体、例えば、Y₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce³⁺、(Lu, Y)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺、Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce³⁺などには無い、希少金属元素(Ga、Lu、およびSc)を使用する必要性が薄いという特長を有し、Ce³⁺付活の緑色蛍光体において希少金属元素を削減するか、Ce³⁺付活の緑色蛍光体を代替し得る。これによって、製造コストが低減でき、緑色出力光の色調や残光性能が改善された表示装置としての発光装置や、照明光の演色性が改善され、製造コストが低減された照明光源や照明装置としての発光装置を得ることができる。

[0081] 図1(図1Aおよび図1B)は、いずれも本実施形態にかかる発光装置の技術思想を説明するための図である。

[0082] 図1A、および、図1Bにおいて、励起源1は、実施形態1で説明した本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体2を励起するための、一次光を生成する光源である。励起源1は、例えば、 α 線、 β 線、電子線などの粒子線や、 γ 線、X線、真空紫外線、紫外線、可視光、特に紫色光や青色光などの短波長可視光の電磁波を放つ粒子線、あるいは電磁波の放射装置であり、各種の放射線発生装置、電子ビーム放射装置、放電光発生装置

、固体発光素子や固体発光装置などがこれに相当する。励起源1の代表的なものとしては、電子銃、X線管球、希ガス放電装置、水銀放電装置、発光ダイオード、半導体レーザーを含むレーザー光発生装置、無機あるいは有機のエレクトロルミネッセンス素子などが挙げられる。

- [0083] また、図1A、および、図1Bにおいて、出力光4は、励起源1が放つ励起線または励起光3である一次光によって励起された本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体2が放つ出力光である蛍光であり、発光装置において照明光や表示光として利用されるものである。
- [0084] 図1Aは、励起線または励起光3が希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体2を照射する方向に、希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体2が放つ出力光4が放たれる構造の発光装置を示す概念図である。なお、図1Aに示す技術思想を有する発光装置としては、白色LED光源や、蛍光ランプ、電子管などが挙げられる。
- [0085] 一方、図1Bは、励起線または励起光3が、希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体2を照射する方向とは逆の方向に希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体2が放つ出力光4が放たれる構造の発光装置を示す概念図である。図1Bに示す技術思想を有する発光装置としては、プラズマディスプレイ装置や、反射板付き蛍光体ホイールを利用する光源装置およびプロジェクターなどが挙げられる。
- [0086] 本実施形態の発光装置の具体例として好ましいものは、希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を利用して構成した、半導体発光装置、照明光源、照明装置、LEDバックライト付き液晶パネル、LEDプロジェクター、レーザープロジェクターなどである。以下、具体例として、半導体発光装置とプロジェクター用の光源装置について、本実施形態にかかる発光装置を詳細に説明する。
- [0087] (半導体発光装置)

図2は、本実施形態にかかる光源装置の第1の具体例である半導体発光装置を示す模式断面図である。図2は断面図であるが、図面の見易さを考慮し

て透光性樹脂10の断面を示すハッチングは省略している。

[0088] 図2において、基板5は、固体発光素子6を固定するための基台となるものであり、例えば、Al₂O₃、AlNなどのセラミックス、Al、Cuなどの金属、ガラス、シリコーン樹脂、フィラー入りシリコーン樹脂などの樹脂から構成される。

[0089] また、基板5上には配線導体7が設けられ、固体発光素子6の給電電極8と配線導体7とを金線などを用いて電気的に接続することによって、固体発光素子6に給電している。

[0090] 一次光を生成する光源である固体発光素子6は、直流、交流、又はパルスの中から選ばれる少なくともいずれかの電圧を印加する電力供給によって、電気エネルギーを近紫外線、紫色光、または青色光などの光エネルギーに変換する電光変換素子であり、例えば、LED、LD、無機エレクトロルミネッセンス(EL)素子、有機EL素子などである。特に、高出力かつ狭スペクトル半値幅の一次光を得る目的で好ましい固体発光素子6は、LED又はLDである。なお、図2は、固体発光素子6を、InGaN系化合物を発光層とするLEDとした場合の構成を図示している。

[0091] 波長変換層9は、蛍光物質からなる蛍光体2を含み、固体発光素子6が放つ一次光を相対的に長波長側に移動した光に波長変換する。波長変換層9は、透光性樹脂10に、蛍光体2として実施形態1で説明した本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を含んでいる。なお、本実施形態の半導体発光装置における波長変換層9としては、樹脂蛍光膜、透光性蛍光セラミックス、蛍光ガラスなどに蛍光体を含ませて構成することができる。

[0092] 波長変換層9には、蛍光体2として実施形態1で説明した本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体を単独で使用することもできるが、必要に応じて、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とは異なる蛍光体を含むようにしてもよい。また、発光色または組成のいずれかの面で異なる実施形態1の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光

体を複種類組み合わせて用いるようにしてもよい。

- [0093] 波長変換層9に用いることができる、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とは異なる蛍光体としては、固体発光素子6が放つ一次光を吸収して相対的に長波長側に移動した光に波長変換する蛍光体であれば、特に限定されるものではない。発光色として、青色光、緑青光、青緑色光、緑色光、黄色光、橙色光、赤色光を放つ各種の蛍光体から適宜選択して、半導体発光装置が、所望の色の出力光を放つようにすることができる。
- [0094] 固体発光素子6をLEDまたはLDとした場合の半導体発光装置用として好ましい高効率蛍光体としては、Eu²⁺またはCe³⁺の少なくともいずれかで付活した酸化物や酸ハロゲン化物などの酸化物系蛍光体、窒化物や酸窒化物などの窒化物系蛍光体、または、硫化物や酸硫化物などの硫化物系蛍光体を用いることができる。
- [0095] 具体的には、青色蛍光体として、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺、CaMgSi₂O₆:Eu²⁺、Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺、Sr₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺などが、緑青または青緑色蛍光体として、Sr₄Si₃O₈Cl₄:Eu²⁺、Sr₄Al₁₄O₂₄:Eu²⁺、BaAl₈O₁₃:Eu²⁺、Ba₂SiO₄:Eu²⁺、BaZrSi₃O₉:Eu²⁺などが、緑色蛍光体として、(Ba, Sr)₂SiO₄:Eu²⁺、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺、Mn²⁺、CeMgAl₁₁O₁₉:Mn²⁺、Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺、Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce³⁺、CaSc₂O₄:Ce³⁺、β-Si₃N₄:Eu²⁺、SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺、Ba₃Si₆O₁₂N₂:Eu²⁺、Sr₃Si₁₃Al₃O₂N₂₁:Eu²⁺、Y₂TbSi₄N₆C:Ce³⁺、SrGa₂S₄:Eu²⁺などが、黄または橙色蛍光体としは、(Sr, Ba)₂SiO₄:Eu²⁺、(Y, Gd)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺、α-Ca-SiAlON:Eu²⁺、Y₂Si₄N₆C:Ce³⁺、Y₃MgAl₁(AlO₄)₂(SiO₄):Ce³⁺などが、赤色蛍光体としては、Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺、CaAlSiN₃:Eu²⁺、SrAlSi₄N₇:Eu²⁺、CaS:Eu²⁺、La₂O₂S:Eu³⁺、Y₃Mg₂(AlO₄)₂(SiO₄)₂:Ce³⁺などがあげられる。

- [0096] なお、利用する蛍光体を全て酸化物とすることで、低成本で半導体発光装置を実現することができる。
- [0097] 実施形態1で説明した希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、400 nm以上480 nm未満の波長領域内に励起スペクトルのピークを持つものが多いため、本実施形態にかかる発光装置としては、400 nm以上480 nm未満の波長領域内に発光ピークを持つ紫または青色光を発する固体発光素子6と、485 nm以上540 nm未満、特に500 nm以上540 nm未満の波長領域内に発光ピークを持つ緑色光を発する希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体2を少なくとも含む波長変換層9とを備えるものである。
- [0098] なお、固体発光素子と蛍光体の好み組み合わせとしては、紫色固体発光素子に対して、青色蛍光体と緑色蛍光体と赤色蛍光体との組み合わせ、または、青緑色蛍光体と黄色蛍光体と赤色蛍光体との組み合わせ、青色固体発光素子に対して、緑色蛍光体と黄色蛍光体との組み合わせ、または、緑色蛍光体と赤色蛍光体との組み合わせ、または、緑色蛍光体との組み合わせなどがある。これらの組み合わせのいずれかを用いて半導体発光装置を構成するか、または、これらの組み合わせに基づく出力光を最終的に放つようにすることが好みしい。
- [0099] 本実施形態の半導体発光装置では、上記した緑色蛍光体、青緑色蛍光体、または、緑青色蛍光体として、実施形態1で説明した希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体を用いるものである。
- [0100] ここで、本実施形態の半導体発光装置の製造方法の一例を説明する。
- [0101] まず、配線導体7を形成した基板5上に実装技術を用いて固体発光素子6を固定し、ワイヤーボンディング技術等を用いて固体発光素子6の給電電極8と配線導体7とを電気的に接続する。一方で、シリコーン樹脂などの透光性樹脂10と、蛍光体2を十分に混合し、所定の粘度となるように調整した蛍光体ペーストを作製する。蛍光体ペースト中の蛍光体2の重量割合は、数%～数10%程度となるようにする。その後、固体発光素子6上に蛍光体ペ

ーストを滴下するなどして、固体発光素子6の光取り出し面を蛍光体ペーストで覆って、蛍光体ペーストを乾燥させるなどして固化することによって波長変換層9を形成し、半導体発光装置とする。

[0102] このようにして形成された半導体発光装置では、固体発光素子6に通電して所定の電力を供給すると固体発光素子6が、440nm以上480nm未満の波長範囲内に発光ピークを有する青色光である一次光を発光する。この一次光は、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体2によって、高い波長変換効率で青緑または緑色の光に波長変換される。

[0103] 一次光は、波長変換層9に含まれた蛍光体2を照射し、一部が蛍光体2に吸収される。蛍光体2に吸収された一次光は、蛍光体2によって波長変換され、相対的に長波長側（低エネルギー側）に移動した光に波長変換する。そして、蛍光体2によって波長変換された波長変換光が透光性樹脂10を通り抜けて半導体発光装置から出射する。一方、蛍光体2に吸収されなかった一次光も、透光性樹脂10を通り抜けて半導体発光装置から出射する。この結果、半導体発光装置からは、蛍光体2による波長変換光と、蛍光体2に吸収されなかった一次光の両方が出射することになり、これら双方が加色混合された光成分が半導体発光装置から出力される。波長変換層9の厚みや光透過率、波長変換層9に含まれる蛍光体2の種類や混合割合、固体発光素子が放つ前記一次光の波長などは適宜調整できるものであるので、所望とする光源色や、白色などの照明光が得られるように光源設計すればよい。なお、一時光がすべて蛍光体に吸収されて波長変換される場合もあり、この場合には、半導体発光装置からの出射光は、蛍光体で波長変換された光のみとなる。

[0104] 上記では、固体発光素子6からの一次光が、440nm以上480nm未満の波長範囲内に発光ピークを有する青色光であり、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体2によって、青緑または緑色の光に波長変換される例を示した。希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体2が波長440nm以上500nm未満の青色領域よりも短波長側に励起ピークを有する緑色蛍光体である場合には、固体撮像素子6からの一次光を青色光と

して発光装置を構成してもよい。 Ce^{3+} で付活された蛍光体は、一般に、最も長波長側に位置する励起ピークの光を、高い光子変換効率（内部量子効率）で、吸収した光よりも長波長の光に波長変換し得ることが知られているため、このようにしても、高光束の光を放つ半導体発光装置を提供できることになる。

[0105] 図3～5は、本実施形態の半導体発光装置が放つ出力光の分光分布を示す図である。

[0106] 本実施形態の半導体発光装置は、上記の通り、400 nm以上480 nm未満の波長領域内に発光ピークを有する紫または青色の光成分と、485 nm以上540 nm未満、特に500 nm以上540 nm未満の波長領域内に発光ピークを有する青緑色または緑色の光成分とを少なくとも放出するものである。とすることができます。このため、図3～図5に示される具体例の半導体発光装置では、440 nm以上480 nm未満の波長領域内に発光ピークを有する青色の光成分12と、500 nm以上540 nm未満の波長領域に発光ピークを有する青緑色または緑色の光成分13とを示している。

[0107] 図3は、固体発光素子として、青色光を放つInGaN系化合物を発光層とするInGaN青色LEDを備え、実施形態1に記載した希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体と赤色蛍光体とを少なくとも用いて、昼光色相当となる相関色温度6700 Kの三波長形の白色系出力光を放つようにした場合をシミュレーションした分光分布を示している。

[0108] 図3に示す実線aは、InGaN青色LEDと、530 nm付近に発光ピークを持つ緑色光成分を放つ実施形態1のYAG:Ce系蛍光体と、620 nm付近に発光ピークを持つ赤色光成分を放つEu²⁺付活蛍光体を組み合わせた場合の分光分布を示す。また、図3に示す一点鎖線bは、InGaN青色LEDと、515 nm付近に発光ピークを持つ青緑色光成分を放つ実施形態1のYAG:Ce系蛍光体と、555 nm付近に発光ピークを持つ黄緑色光成分を放つ従来のYAG:Ce系蛍光体と、620 nm付近に発光ピークを持つ赤色光成分を放つEu²⁺付活蛍光体を組み合わせた場合の分光分布を

示している。

- [0109] 図3に示す点線cは、参考例として示す、InGaN青色LEDと、555 nm付近に発光ピークを持つ黄緑色光成分を放つ従来のYAG:Ce系蛍光体とを用いて、相関色温度6700Kの擬似白色の出力光を放つようにした場合をシミュレーションした分光分布である。
- [0110] 図3中実線aとして示した白色系出力光は、平均演色評価数Raが95.5であり、図3中に点線cとして示した比較例の擬似白色の出力光のRa=77.0に対して、Raの数値が十分高く、自然光に近い照明光として利用できる。また、図3中に一点鎖線bとして示す白色系出力光は、平均演色評価数Raが97.1であり、ほぼ自然光として利用できる。
- [0111] 図4は、固体発光素子として、青色光を放つInGaN系化合物を発光層とするInGaN青色LEDを備え、実施形態1に記載したYAG:Ce系蛍光体と赤色蛍光体とを用いて、電球色相当となる相関色温度2800Kの三波長形の白色系出力光を放つようにした場合をシミュレーションした分光分布を示している。
- [0112] 図4中の実線dが、InGaN青色LEDと、530 nm付近に発光ピークを持つ緑色光成分を放つYAG:Ce系蛍光体と、620 nm付近に発光ピークを持つ赤色光成分を放つEu²⁺付活蛍光体を組み合わせた場合の分光分布を示している。
- [0113] 参考のため、図4中に点線eとして、InGaN青色LEDと、575 nm付近に発光ピークを持つ黄色光成分を放つ従来のYAG:Ce系蛍光体とを用いて、相関色温度2800Kの擬似白色の出力光を放つようにした場合をシミュレーションした分光分布を示した。
- [0114] 図4中実線dとして示した白色系出力光は、平均演色評価数Raが93.1であり、図4中に点線eとして示した比較例の擬似白色の出力光のRa=54.5に対して、Raの数値が十分高く、自然光に近い照明光として利用できる。
- [0115] 図5は、固体発光素子として、450 nm付近に発光ピークを持つInG

a N系化合物を発光層とする In Ga N青色LEDを備え、520 nm付近に発光ピークを持つYAG:Ce系蛍光体と、620 nm付近または650 nm付近に発光ピークを持つ赤色蛍光体とを用いて、相関色温度が1200 Kの三波長形の白色系出力光を放つようにした場合をシミュレーションした分光分布を示している。

- [0116] 図5中の実線fは、赤色蛍光体として、620 nm付近に発光ピークを持つ赤色光成分を放つEu²⁺付活蛍光体を用いた場合の分光分布を示している。また、図5中的一点鎖線gは、赤色蛍光体として、650 nm付近に発光ピークを持つCaAlSiN₃:Eu²⁺を用いた場合の分光分布を示している。
- [0117] 参照のため、図5中に点線hとして、In Ga N青色LEDと、555 nm付近に発光ピークを持つ黄緑色光成分を放つ従来のYAG:Ce系蛍光体とを用いて、相関色温度12000 Kの擬似白色の出力光を放つようにした場合をシミュレーションした分光分布を示した。
- [0118] 図5中実線fとして示した、本実施形態にかかる半導体光源装置の白色系出力光は、図5中に点線hとして示した分光分布を示す擬似白色の場合と異なり、450 nmと520 nmと620 nm付近に各々ピークを持つ三波長形となるため、赤緑青の強い光成分を利用して、広色域で高光出力の多色表示用光源として利用することができる。また、図5中一点鎖線gとして示す白色系出力光は、450 nmと520 nmと650 nm付近に各々ピークを持つので、さらに広色域の多色表示用の光源として利用することができる。
- [0119] なお、図3～図5に分光分布を示した半導体光源装置に用いられる、620 nm付近に発光ピークを持つ赤色光成分を放つEu²⁺付活蛍光体としては、例えば、Eu²⁺で付活したニトリドアルミニシリケート系蛍光体（（Sr, Ca）AlSiN₃:Eu²⁺、SrAlSi₄N₇:Eu²⁺など）を利用することができる。
- [0120] 図6は、図5中に実線fおよび点線hで示した分光分布の一例を示す半導

体発光装置を用いて構成した表示装置の表示色域の概要を、CIE色度図を用いて示す図である。図6において、Aが図5において実線fとして示した三波長形の出力光を放つ半導体発光装置を用いて表示装置を構成した場合の表示色域である。また、図6において、Bが図5において点線hで示した疑似白色の出力光を放つ半導体発光装置を用いて表示装置を構成した場合の表示色域である。図5に示したように、三波長形とすることによって、青色光成分強度に対する赤色と緑色の光成分強度が疑似白色の場合よりも相対的に強くなるので、図6 Aに示すような広色域であっても高輝度表示ができることとなる。本発明では、このような広色域の高輝度表示を、希少金属元素の使用を控えて実現する表示装置を提供できることとなる。

[0121] 以上説明したように、本実施形態の第1の具体例である半導体発光装置は、紫または青色の光を発する固体発光素子と、紫または青色の光を吸収して、青緑または良好な色調の緑色光成分を放つことができる希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とを組み合わせることで、485 nm以上540 nm未満、特に500 nm以上540 nm未満の波長領域内に発光ピークを有する、緑青または青緑光成分あるいは色調の面で良好な緑色光成分を少なくとも放つものになる。緑青または青緑光成分は、照明光源が放つ光の分光分布を自然光の分光分布に近づけるため、照明光の演色性を高めることができる。また、良好な緑色光成分によって、色調の面で表示装置の広色域化を可能にすることができます。

[0122] 本実施形態の半導体光源装置に用いられる希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、紫～青色光励起が可能な従来の高効率緑色蛍光体とは異なり、希少であり高価な元素を必要とせず、コストの大幅な低減を可能とする。このため、本実施形態の半導体発光装置は、照明光の演色性の改善や表示装置の広色域化に対してコストが高くなる因子を持たないため、特性改善がなされた半導体発光装置の上市を容易なものとなる。また、従来、コストアップを理由として、上市が見送られてきた半導体発光装置の実用も促すものとなる。

[0123] 具体的な構成の図示は省略するが、本実施形態の半導体発光装置は、照明光源用や液晶ディスプレイのバックライト用、さらに表示装置用の光源などとして広く利用可能である。これら照明光源等の発光装置としても、本実施形態の半導体発光装置と同様、希少かつ高価な元素を用いる必要性のない希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を用いて、高演色性の照明光源や広色域表示可能な表示装置を提供できるという利点を有するものとなる。

[0124] つまり、本実施形態の半導体発光装置は、照明光源や表示装置などの発光装置を幅広く網羅するものである。例えば、照明光源としては、少なくとも一つの本実施形態の半導体発光装置と、半導体発光装置を動作させる点灯回路と、口金などの照明器具との電気的な接続部品とを少なくとも組み合わせて構成すれば足りるものになる。必要に応じて、さらに照明器具を組み合わせれば、照明装置や照明システムを構成することにもなる。

[0125] また、例えば、本実施形態の半導体発光装置を用いた表示装置は、本実施形態の半導体発光装置をマトリックス状に配置し、マトリックス状に配置した半導体発光装置をON-OFFする信号回路を少なくとも組み合わせて構成すれば足りるものになる。別の形態の、本実施形態の半導体発光装置を備えた表示装置は、例えば、LEDバックライト機能付き液晶パネルである。当該表示装置は、例えば、本実施形態の半導体発光装置をライン状またはマトリックス状に配置しバックライトとして利用する。そして、バックライトと、バックライトを点灯する点灯回路、または、バックライトをON-OFF制御する制御回路の少なくともいずれかと、液晶パネルとを少なくとも組み合わせて構成すれば足りるものになる。

[0126] (光源装置)

図7は、本実施形態の発光装置の第2の具体例となる光源装置14を示す図である。

[0127] 図7において、蛍光板15は、実施形態1で説明した本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体を利用した蛍光板であり、例えば、基材16の片面に実施形態1で説明した希土類アルミニウムガーネッ

トタイプC e系蛍光体層を形成してなるものである。また、第一光源17aは、実施形態1で説明した希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体を励起するための光源であり、例えば、400nm以上480nm未満の波長領域内に発光ピークを持つ、紫または青色光を発する固体発光素子6、例えば青色LCDである。

- [0128] 本実施形態の光源装置14では、図7に示すように、少なくとも、第一光源17aが放つ紫または青色光が、直接または間接的に蛍光板15に形成した希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体を照射するようとする。そして、希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体によって波長変換された、青緑色または緑色の光成分13を少なくとも出力する。
- [0129] なお、図7では、第一光源17aは複数設けており、第一光源17aが放つ紫または青色光は、反射ミラー18によって反射され、第一レンズ19aで集光された後、蛍光板15の片面に形成した希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体を照射する構造の一例を示している。また、蛍光板15の希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体を設けていない面には、図示しない反射面を設け、希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体が放つ青緑色または緑色の光成分13が、第一光源17aが放つ紫または青色光が照射する向きとは逆向きに反射して進む構造の一例を示している。
- [0130] この光源装置14の構造例の場合、蛍光板15の反射面によって反射された、希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体が放つ青緑色または緑色の光成分13は、第一集光レンズ20aによって集光され、その後、第一光軸変換ミラー21a、第二レンズ19b、第二光軸変換ミラー21b、第三レンズ19c、第三光軸変換ミラー21cによって、光軸変換と集光の繰り返しがなされた後、入射レンズ22への入射を経て、光源装置14から出射される。
- [0131] なお、実施形態1で説明した希土類アルミニウムガーネットタイプC e系蛍光体は、色純度の良好な緑色光を放つ組成物とし、かつ、蛍光板15を構

成する蛍光膜の厚みを厚くするなどして、第一光源 17a が放つ紫または青色光が、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体に十分吸収されるようにすると、色純度の良好な緑色光成分が光源装置 14 から出射されることとなる。

- [0132] 一方で、多色表示のための光源装置 14 とするには、例えば、入射レンズ 22 を通して光源装置 14 から、さらに、青色光成分と赤色光成分が出射するようすればよい。
- [0133] 青色光成分は、例えば、第一光源 17a を青色LDとして、青色LDが放つ青色光成分が蛍光板 15 を透過して、第二集光レンズ 20b、第四光軸変換ミラー 21d、第四レンズ 19d 等による集光と光軸変換などを経て、光源装置 14 から出射されるようすれば足りる。
- [0134] このような光源装置 14 は、例えば、モーター 23 などを利用して、蛍光板 15 を回転可能なものとし、第一光源 17a が放つ紫または青色光が、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体を照射するセグメント領域と、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体を照射することなく通過するセグメント領域とを設けるなどすれば実現できる。
- [0135] また、赤色光成分は、例えば、図 7 に示すように、赤色光を放つ例えは赤色LEDなどの第二光源 17b を設け、第二光源 17b が放つ赤色光成分が、第二レンズ 19b、第二光軸変換ミラー 21b、第三レンズ 19c、第三光軸変換ミラー 21c によって、集光と光軸変換との繰り返しがなされた後、光源装置 14 から出射されるようすれば足りる。
- [0136] このように構成すると、第一光源 17a の出力と第二光源 17b の出力と蛍光板 15 の回転速度とを制御することによって、光の三原色となる赤・緑・青の光成分が各々制御されて放つ多色表示用の光源装置になる。
- [0137] また、このような光源装置は、プロジェクタータイプの表示装置に利用可能である。光源装置 14 から出射された光を、図示しない光変調素子（デジタルマイクロミラーデバイス：DMD）と呼ばれるマイクロミラー表示素子や液晶板などに集光し、光変調した光を図示しないスクリーンなどに投影す

ることにより、変調信号に同期した表示画像を得ることができる。

[0138] なお、本実施形態の光源装置は、図7を用いて説明した、第一光源17aを青色LEDとして青色LEDが放つ青色光成分と、第二光源17bを赤色LEDとして赤色LEDが放つ赤色光成分と、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体が放つ青緑または緑色の光成分とを出力する光源装置に限られない。本実施形態にかかる光源装置としては、実施形態1として説明した本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体によって波長変換された、各色の光成分を少なくとも出力することを特徴とする、さまざまな具体例を想定することができる。

[0139] 例えば、第一光源17aは青色LEDとして構成することもできるし、第二光源17bは赤色LEDとして構成することもできる。また、第一光源17aは青色LEDとし、蛍光板15は、青色LEDが放つ青色光が希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体と赤色蛍光体とを照射して、各々、緑色光と赤色光を放つセグメント領域と、蛍光体を全く照射することなく通過するセグメント領域とを設けた回転可能なものとしても、各々制御された赤・緑・青の光成分を放つ光源装置を構成することができる。

[0140] さらに、第一光源17aは紫色LEDとし、蛍光板15は紫色LEDが放つ紫色光が、青色蛍光体と希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体と赤色蛍光体とを照射して、各々、青色光と緑色光と赤色光を放つセグメント領域を設けた回転可能なものとしても、各々制御された赤・緑・青の光成分を放つ光源装置を構成することができる。これら以外にも、様々な変形例が考えられる。

[0141] また、図示は省略するが、本実施形態の光源装置としては、固体発光素子を利用するプロジェクター（LEDプロジェクターやレーザープロジェクター）に利用可能である。また、これら光源装置としてのプロジェクターは、前記した本実施形態の半導体発光装置と同様、希少かつ高価な元素を用いる必要性のない希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を用いて、広色域表示可能な表示装置を低成本で提供できるという利点を有するものとなる

。

[0142] 例えば、本実施形態の光源装置としてのプロジェクターは、図7を用いて説明した光源装置14と、光源装置14を動作させる駆動回路と、光変調素子と、光変調素子を制御する制御回路とを少なくとも組み合わせて構成すれば足りるものになる。必要に応じて、さらにスクリーンを組み合わせて表示装置を構成することもできる。これら表示装置の表示色域の一例は、図6中の点線Aの範囲となり、広い色再現領域を備えたプロジェクターを実現することができる。

[0143] なお、本発明にかかる発光装置は、上記説明した半導体発光装置や光源装置、およびこれを利用した発光装置以外の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を利用した他の発光装置として広く利用可能であり、特に緑色の色調の面で良好な特性を有し、製造コストを低減することができる発光装置とすることができます。

[0144] このような本発明にかかる発光装置を用いて、たとえば、フライングスポット電子管、立体画像表示機能付きプラズマディスプレイパネル（3D-PDP）、半導体発光装置としての白色LED、LEDまたはLDと蛍光体とを利用するプロジェクター、および、白色LEDを利用した照明光源やLEDバックライト付きの液晶パネル、蛍光体を利用するセンサーや増感器などのさまざま電子機器が実現できる。

[0145] [実施例]

以下、本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体の実施例を説明する。

[0146] 固相反応を利用するオーソドックスなセラミックス技術を用いて本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体を合成し、その特性を評価した。

[0147] 本実施例では、以下の化合物粉末を原料として使用した。

[0148] 酸化スカンジウム（Sc₂O₃）：純度3N、信越化学工業株式会社製
酸化イットリウム（Y₂O₃）：純度3N、信越化学工業株式会社製

酸化ランタン (La_2O_3) : 純度 4 N、信越化学工業株式会社製
 酸化セリウム (CeO_2) : 純度 4 N、信越化学工業株式会社製
 酸化プラセオジム (Pr_6O_{11}) : 純度 3 N、信越化学工業株式会社製
 酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) : 純度 3 N、信越化学工業株式会社製
 酸化テルビウム (Tb_4O_7) : 純度 4 N、信越化学工業株式会社製
 酸化ルテチウム (Lu_2O_3) : 純度 2 N 5、信越化学工業株式会社製
 酸化アルミニウム ($\theta-\text{Al}_2\text{O}_3$) : 純度 > 4 N 5、住友化学株式会社製
 酸化ガリウム (Ga_2O_3) : 純度 3 N、株式会社高純度化学研究所製
 酸化マグネシウム (MgO) : 純度 4 N、株式会社高純度化学研究所製
 炭酸カルシウム (CaCO_3) : 純度 2 N 5、関東化学株式会社製
 炭酸ストロンチウム (SrCO_3) : 純度 4 N、和光純薬工業株式会社製
 炭酸バリウム (BaCO_3) : 純度 4 N、和光純薬工業株式会社製
 酸化ジルコニウム (ZrO_2) : 純度 3 N、関東化学株式会社製
 酸化ハフニウム (HfO_2) : 純度 9 8. 5 %、第一稀元素化学工業株式会
 社製

炭酸マンガン (MnCO_3) : 純度 > 3 N、株式会社高純度化学研究所
 なお、原料同士の反応性を高める目的で、酸化アルミニウムについては、
 住友化学株式会社製の A K P - G O O 8 を使用した。

[0149] また、実施例では、反応促進剤として、

弗化アルミニウム (AlF_3) : 純度 3 N、株式会社高純度化学研究所製
 炭酸カリウム (K_2CO_3) : 純度 2 N 5、関東化学株式会社製
 を用いた。

[0150] (実施例 1 ~ 6)

実施例 1 ~ 6 の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、0. 9 8
 $(\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}) \cdot 0.02\text{Ce}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の組成式で表
 される化合物、つまり、 $(\text{Y}_{(1-y)(1-x/3)}\text{Ca}_{(1-y)x/3}\text{Ce}_y)_3(\text{Al}_{1-(1-y)x/5}\text{Zr}_{(1-y)x/5})_5\text{O}_{12}$ の化学式で表される化合物（但し、0. 1 2 5
 $\leq x \leq 2$ 、 $y = 0.02$ ）としての YAG : Ce 系蛍光体とした。

- [0151] なお、比較例として、従来のYAG:Ce系蛍光体も同様に作製した。
- [0152] 反応によって化学量論的組成の化合物 ($\text{Y}_{0.98(1-x/3)}\text{Ca}_{0.98x/3}\text{Ce}_{0.02}$)₃ ($\text{Al}_{1-0.98x/5}\text{Zr}_{0.98x/5}$)₅ O_{12} となるように、上記した各原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。
- [0153] 実施例1～6および比較例の原料と反応促進剤の、具体的な秤量割合は表1に示す通りとした。
- [0154] [表1]

	x	Y_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	CaCO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例1	0.125	16.001	0.516	0.613	13.038	0.755	0.063	0.035
実施例2	0.25	15.306	0.516	1.226	12.710	1.509	0.063	0.035
実施例3	0.5	13.914	0.516	2.452	12.056	3.019	0.063	0.035
実施例4	1.0	11.131	0.516	4.904	10.746	6.038	0.063	0.035
実施例5	1.5	8.348	0.516	7.356	9.436	9.057	0.063	0.035
実施例6	2.0	5.566	0.516	9.809	8.126	12.076	0.063	0.035
比較例	0	16.697	0.516	0.000	13.365	0.000	0.063	0.035

- [0155] ボールミルを用いて、これら原料および反応促進剤を、適量の水（純水）とともに十分湿式混合した。
- [0156] 混合後の混合原料を容器に移し、乾燥機を用いて、120℃で一晩乾燥させた。乾燥後の混合原料を乳鉢と乳棒を用いて混合し、焼成原料とした。
- [0157] 焼成原料を蓋付きのアルミナるつぼに移し、箱型電気炉を用いて、160℃の大気中で4時間焼成して実施例1～6および比較例のサンプルとした。なお、実験の都合上、後処理については省略した。
- [0158] 以下、実施例1～6のYAG:Ce系蛍光体の特性を評価した結果を説明する。
- [0159] まず、実施例1～6のYAG:Ce系蛍光体の結晶構造を、X線回折装置（X'Pert PRO（製品名：スペクトリス株式会社製、Panalytical））を用いて評価した。
- [0160] 図8は、表1に示した実施例3～6、および、比較例他のX線回折結果（

XRD) を示している。

- [0161] 図8において、実施例6のXRDパターンを(a)、実施例5のXRDパターンを(b)、実施例4のXRDパターンを(c)、および実施例3のXRDパターンを(d)として示す。また、参考のため、比較例を(e)、PDF (Power Diffraction Files)に登録されている、 $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ のパターン (PDF No. 33-0040) を従来例2(f)として示した。
- [0162] 図8からわかるように、実施例6(a)、実施例5(b)および実施例3(d)と、比較例(e)および従来例2(f)を比べると、実施例3、実施例5および実施例6のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターンは、比較例とした従来のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターン、および、従来例2であるPDFに登録されている $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ のパターンと、パターン形状面での特徴が一致した。このことは、少なくとも実施例3、実施例5および実施例6のYAG:Ce系蛍光体が、化合物 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と同じガーネット構造を有することを示している。
- [0163] なお、図8において、実施例4(c)と、実施例6(a)および実施例5(e)とを比較して判るように、実施例4のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターン(c)は、実施例6(a)のパターンに近いパターンと、比較例(e)とした従来のYAG:Ce系蛍光体のパターンに近いパターンの二種類が重なったXRDパターンとなった。このことは、実施例4のYAG:Ce系蛍光体が、ガーネット構造を有する二種類の化合物の混合物であることを示している。
- [0164] また、図8において、実施例6(a)、実施例5(b)および実施例3(d)と、比較例(e)とを対比して判るように、実施例3(d)、実施例5(b)および実施例6(a)のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターンのピークは、 $\text{Ca}-\text{Zr}$ の置換量(すなわちxである。)の増加とともに低角度側へとシフトした。
- [0165] 図9は、XRDパターンの33°付近の主ピーク((420)面の回折線

である。) のXRD回折角(2θ)をもとに、実施例1～6のYAG:Ce系蛍光体の(420)面のd値を算出して、Ca-Zrの置換量(x)とd値との関係をまとめた図である。なお、xの数値がx=1の場合には、上記のように、x=0に近いパターンとx=2に近いパターンの二種類が重なったXRDパターンが認められたため、図9では、二つのd値をプロットしている。

[0166] 図9に示すように、d値は、x=1付近でd値の不連続特性が認められたものの、x=1の両サイドでは、Ca-Zrの置換量(x)にほぼ比例して増加した。

[0167] このことは、Ca-Zrの置換量を増すにつれて、YAG:Ce系蛍光体の(420)面の面間隔が次第に伸び(実施例1～3)、実施例4の組成物となるx=1付近で面間隔の不連続特性が認められ、その後、再び面間隔が伸びて、Ceが少量添加された $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 化合物に近づくことを示している。

[0168] また、図8と図9とは、従来のYAG:Ce系蛍光体中で、化合物(Y, Ce)₃Al₅O₁₂と、化合物CaZrO₃とが、両者の固溶体を形成するようにして、CaとZrとが固溶する、あるいは、新規蛍光体となるCa₂YZr₂Al₃O₁₂:Ce³⁺中で、新規化合物Ca₂(Y, Ce)Zr₂Al₃O₁₂と化合物(Y, Ce)₃Al₅O₁₂とが、両者の固溶体を形成するようにして、YとAlとが固溶する証拠となるデータである。

[0169] このように、図8および図9に示す解析結果は、先に触れた $(Y_{(1-y)(1-x)/3}\text{Ca}_{(1-y)x/3}\text{Ce}_y)_3(\text{Al}_{1-(1-y)x/5}\text{Zr}_{(1-y)x/5})_5\text{O}_{12}$ の化学式で表される化合物(つまり、(Y, Ca, Ce)₃(Al, Zr)₅O₁₂である)が実在し、これが合成されたことを示す根拠となるものである。

[0170] なお、x=1付近で認められた上記不連続特性は、後記するように、蛍光体を構成するAlの一部を、さらにGaやScなど、Al³⁺よりもイオン半径が大きな3価の金属イオンとなり得る元素で置換することにより緩和される。

- [0171] また、Yの格子位置をCaが置換しAlの格子位置をZrが置換するのか、それとも、Yの格子位置をZrが置換しAlの格子位置をCeが置換するのかについては不明であり、学術的な精査が望まれる。すなわち、合成された化合物が、 $(Y_{(1-y)(1-x/3)} Zr_{(1-y)x/3} Ce_y)_3 (Al_{1-(1-y)x/5} Ca_{(1-y)x/5})_5 O_{12}$ の化学式で表される化合物（つまり、(Y, Zr, Ce)₃ (Al, Ca)₅ O₁₂である。）である可能性も否定しきれないが、ここでは、便宜上両者をまとめて、上述のように $(Y_{(1-y)(1-x/3)} Ca_{(1-y)x/3} Ce_y)_3 (Al_{1-(1-y)x/5} Zr_{(1-y)x/5})_5 O_{12}$ の化学式で表される化合物として表記した。
- [0172] このようにして、実施例1～6のYAG:Ce系蛍光体が、化合物としての(Y, Ca, Ce)₃ (Al, Zr)₅ O₁₂であることを確認できた。
- [0173] なお、ざくろ石（ガーネット：garnet）の構造は、一般に、A₃B'₂(B"O₄)₃の化学式で表され、前記B"をSiまたはAlとした、A₃B'₂(SiO₄)₃またはA₃B'₂(AlO₄)₃が安定構造として多数知られている。このため、本発明にあっては、YAG系蛍光体の結晶を構成する12個の陰イオン（酸素他）に対して、AlとSiの原子の総数が3個を下回らない範囲の組成が安定相として存在することが予想される。つまり、Si原子を含まない場合では、部分的に置換された、アルカリ土類金属の総原子数は、ガーネットの結晶構造の化合物（YAG系蛍光体）を構成する陰イオン12個に対して、2.0個以下の組成を持つYAG系蛍光体が存在するものと考えられ、本発明の技術思想は、この組成範囲である、Ca-Zr置換量を示す数値xの上限が2.0のものとしている。
- [0174] 次に、実施例1～6のYAG:Ce系蛍光体の励起特性と発光特性を、分光蛍光光度計（FP-6500（製品名：日本分光株式会社製））を用いて評価した。
- [0175] 図10は、実施例6のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24aと励起スペクトル25a、実施例5のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24bと励起スペクトル25b、実施例4のYAG:Ce系蛍光体の発光スペ

クトル24cと励起スペクトル25c、実施例3のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24dと励起スペクトル25d、および、比較例の発光スペクトル24eと励起スペクトル25eをまとめた図である。

- [0176] なお、発光スペクトル測定時の励起波長を励起ピーク波長とし、励起スペクトル測定時のモニタ波長を発光ピーク波長とした。また、図10では、発光スペクトルと励起スペクトルは、いずれもピークを100として規格化して示している。
- [0177] 図10から判るように、Ca-Zrの置換によって、発光スペクトルと励起スペクトルは相対的に短波長側へとシフトし、Ca-Zrの置換量の増加とともに、シフトの程度は大きくなった。発光スペクトルと励起スペクトルのピークは、例えば、xの数値が0の比較例（24e、25e）では、各々、557nmと458nmであったが、xの数値が0.5の実施例3（24d、25d）では、各々、532nmと438nmにまで短波長シフトし、xの数値が1の実施例4（24c、25c）では、各々、522nmと418nmにまで短波長シフトした。さらに、xの数値が1.5の実施例5（24b、25b）では、各々、509nmと414nmにまで短波長シフトし、xの数値が2.0の実施例6（24a、25a）では、各々、490nmと413nmにまで短波長シフトした。そして、Ca-Zrの置換量の増加に伴う発光スペクトルの短波長シフトに伴って、YAG:Ce系蛍光体が放つ光色は、黄緑色から純緑色、さらに青緑色から緑青色へと変化した。
- [0178] このことは、実施例1～6のYAG:Ce系蛍光体が、波長400～460nm付近の紫または青色光を効率良く吸収して、純緑～青緑～緑青色光へと波長変換できることを示すものである。
- [0179] なお、YAG:Ce系蛍光体では、励起スペクトルの最長波側の励起ピークよりも長波長側の光は、たとえ励起ピークからずれっていても、90%程度を超える高い光子変換効率（内部量子効率）で波長変換されることが知られている。このため、本実施例のYAG:Ce系蛍光体は、特に紫色または青色光を高い光子変換効率で純緑～青緑～緑青色光に波長変換する、紫または

青色光励起可能な高効率蛍光体であるといえる。

[0180] 従来のYAG:Ce系蛍光体では、純緑色～青緑色の光色は、Yの一部をLuで置換した場合やAlの一部をGaで置換した場合など、希少かつ高価な元素を利用した組成でのみ認められていたが、本発明では、希少かつ高価な元素を利用することなく、このような光色の光を放つYAG:Ce系蛍光体を製造できた。

[0181] (実施例7～11)

実施例7～11の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、Ce³⁺の付活量が異なる(1-x)(Y_{3-x}Ce_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂)·xCe₃Al₅O₁₂の組成式で表される化合物、つまり、(Y_{(1-y)(1-x/3)}Ce_{(1-y)x/3})₃Ce_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})₅O₁₂の化学式で表される化合物(但し、x=2、0.003≤y≤0.1)としてのYAG:Ce系蛍光体とした。

[0182] 反応によって化学量論的組成の化合物(Y_{(1-y)(1/3)}Ce_{(1-y)2/3}Ce_y)₃(Al_{1-0.98×2/5}Zr_{0.98×2/5})₅O₁₂となるように、前記原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0183] 実施例7～11の原料と反応促進剤の、具体的な秤量割合は表2に示す通りとした。

[0184] [表2]

	y	Y ₂ O ₃ (g)	CeO ₂ (g)	CaCO ₃ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	ZrO ₂ (g)	AlF ₃ (g)	K ₂ CO ₃ (g)
実施例7	0.003	5.662	0.077	9.979	8.035	12.285	0.063	0.035
実施例8	0.01	5.622	0.258	9.909	8.073	12.199	0.063	0.035
実施例9	0.02	5.566	0.516	9.809	8.126	12.076	0.063	0.035
実施例10	0.03	5.509	0.775	9.709	8.180	11.952	0.063	0.035
実施例11	0.1	5.111	2.582	9.008	8.554	11.090	0.063	0.035

[0185] 実施例1～6と同様にして、実施例7～11のサンプルを作製、評価した。

[0186] なお、実施例7～11では、箱型電気炉を用いて1600℃の大気中で4

時間焼成した後、1400℃の一酸化炭素雰囲気中で2時間の還元処理を施してサンプルとした。還元処理については、1600℃の大気中焼成後の蛍光体を仕込んだアルミナるつぼ（蓋なし）を、カーボン粉末を敷き詰めた一回り大きな蓋付きのアルミナるつぼ内に仕込む二重るつぼ方式によって行った。

- [0187] 実施例7～11のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターンは、図8中に(a)として示した実施例6のパターンと同様なので省略するが、実施例7～11のYAG:Ce系蛍光体は $(Y_{(1-y)(1/3)}Ca_{(1-y)2/3}Ce_y)_3(AI_{1-0.98 \times 2/5}Zr_{0.98 \times 2/5})_5O_{12}$ の化学式で表され、ガーネットの結晶構造を有する化合物 $(Y, Ca, Ce)_3(AI, Zr)_5O_{12}$ であることが確認できた。
- [0188] 図11は、実施例7～11のYAG:Ce系蛍光体の、各々、発光スペクトル24と励起スペクトル25を、実施例1～6と同様にして評価した結果をまとめた図である。
- [0189] 図11に、実施例7のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24fと励起スペクトル25f、実施例8のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24gと励起スペクトル25g、実施例9のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24hと励起スペクトル25h、実施例10のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24iと励起スペクトル25i、および、実施例11のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24jと励起スペクトル25jをまとめて示した。
- [0190] なお、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長は、各々、410nmと500nmとし、図11では、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。
- [0191] 図11から判るように、yの数値(Ce³⁺の付活量に対応)が0.003から増加するにつれて、発光ピーク波長は、490nmから513nmまでシフトした。そして、発光スペクトルの長波長シフトに伴って、YAG:Ce系蛍光体が放つ光色は、緑青色から緑青色、そして純緑色へと変化した。

一方、励起ピーク波長は、 y の数値を変えても殆ど変化せず410nm付近に位置した。

[0192] このことは、実施例7～11のYAG:Ce系蛍光体が、波長410nm付近の紫色光を効率良く吸収して、発光ピーク波長が490nm以上515nm未満の波長範囲内に位置する、緑青色、青緑色、または純緑色の光に波長変換し得ることを示すものである。

[0193] 従来のYAG:Ce系蛍光体では、Yの一部をLuで置換した場合やAlの一部をGaで置換した場合など、希少かつ高価な元素を利用した組成とすることで、発光ピーク波長としては、530nm程度までの短波長化を図ることができ、黄緑～純緑色までだけの光色を得ることができていたが、本発明では、希少かつ高価な元素を利用することなく、さらに短波長化を進めることができ、緑青色までの光色の光を放つYAG:Ce系蛍光体を製造できた。

[0194] なお、先に説明した、図10中の実施例6の発光スペクトル24a（発光ピーク波長：490nm）と、図11中の実施例9の発光スペクトル24h（発光ピーク波長：494nm）とを比較して判るように、還元処理によつて、発光ピーク波長は、若干、長波長側に移動する。また、還元処理を施した、実施例7～11のYAG:Ce系蛍光体は、Ce³⁺付活量に依存して、発光スペクトルのピーク波長が、490nm以上515nm未満の波長範囲内に位置するものになる。したがって、実施例1～11として示した本発明のYAG:Ce系蛍光体では、発光ピーク波長は485nm以上540nm未満、特に、505nm以上535nm未満の波長範囲内に位置するものに制御できることは明らかである。同様に、励起スペクトルのピーク波長も、400nmを超える450nm未満、特に、405nmを越える440nm未満の波長範囲内に位置するものに制御できるといえる。

[0195] （実施例12）

実施例12の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、0.98（Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂）·0.02（Ce_{0.9}Pr_{0.1}）₃Al₅O₁₂

の組成式で表される化合物、つまり、 $(Y_{(1-y-z)(1-x/3)} Ca_{(1-y-z)x/3} Ce_y Pr_z)_3 (Al_{1-(1-y-z)x/5} Zr_{(1-y-z)x/5})_5 O_{12}$ の化学式で表される化合物（但し、 $x=0.5$ 、 $y=0.018$ 、 $z=0.002$ ）としての、 Ce^{3+} と Pr^{3+} で共付活したYAG:Ce系蛍光体とした。

[0196] 実施例1～6と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物 $(Y_{0.98 \times 2.5/3} Ca_{0.98 \times 0.5/3} Ce_{0.02 \times 0.9} Pr_{0.02 \times 0.1})_3 (Al_{1-0.98 \times 0.5/5} Zr_{0.98 \times 0.5/5})_5 O_{12}$ となるように、前記原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0197] 実施例1～2の具体的な秤量割合は表3に示す通りとした。

[0198] [表3]

	Y_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	Pr_6O_{11} (g)	$CaCO_3$ (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例12	13.914	0.465	0.051	2.452	12.056	3.019	0.063	0.035

[0199] 実施例1～6と同様にして、実施例1～2のサンプルを作製した。

[0200] 実施例1～2のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターンは、図8中に(d)として示した実施例3のXRDパターンと同様なので省略するが、実施例1～2のYAG:Ce系蛍光体は、 $(Y_{(1-y-z)(1-x/3)} Ca_{(1-y-z)x/3} Ce_y Pr_z)_3 (Al_{1-(1-y-z)x/5} Zr_{(1-y-z)x/5})_5 O_{12}$ の化学式で表され、ガーネットの結晶構造を有する化合物 $(Y, Ca, Ce, Pr)_3 (Al, Zr)_5 O_{12}$ であることを確認した。

[0201] 図12は、実施例1～2のYAG:Ce系蛍光体の、発光スペクトル24kと励起スペクトル25kを、実施例1～6と同様にして示したものである。なお、図12において、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長は、各々、410nmと530nmとし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。

[0202] 図12から判るように、発光スペクトル24kは、緑色の波長領域内の532nm付近と、赤色の波長領域内の610nm付近にピークを持つ形状で

あり、励起スペクトル 25 nm は 410 nm 付近にピークを持った。このことは、実施例 12 の蛍光体が、紫色または青色の光で励起されて、緑色と赤色の二つの発光成分を同時に放つ YAG : Ce 系蛍光体であることを示している。

[0203] なお、Ce³⁺とPr³⁺とで共付活した YAG : Ce 系蛍光体に関する先行技術文献の記載内容などから、530 nm 付近に発光ピークを持つスペクトル幅の広い発光は Ce³⁺の発光であり、610 nm 付近に発光ピークを持つスペクトル幅の狭い発光は Pr³⁺の発光であることは明らかである。

[0204] 本発明にかかる YAG : Ce 系蛍光体は、色純度の良好な緑色と赤色の二つの発光ピーク成分を同時に放つものであることが確認できた。

[0205] (実施例 13、14)

実施例 13 および実施例 14 の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、発光中心を Ce³⁺以外の希土類イオンの、Eu³⁺および Tb³⁺とし、0.98(Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂) · 0.02Ln₃Al₅O₁₂ の組成式で表される化合物、つまり、(Y_{(1-y)(1-x/3)}Ca_{(1-y)x/3}Ln_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})₅O₁₂ の化学式で表される化合物（但し、x = 0.5、y = 0.02、前記 Ln は、Eu または Tb。）としての、Eu³⁺または Tb³⁺のいずれか希土類イオンで付活した YAG 系蛍光体とした。

[0206] 実施例 1～6 と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物 (Y_{0.98×2.5/3}Ca_{0.98×0.5/3}Eu_{0.02})₃(Al_{1-0.98×0.5/5}Zr_{0.98×0.5/5})₅O₁₂、または、(Y_{0.98×2.5/3}Ca_{0.98×0.5/3}Tb_{0.02})₃(Al_{1-0.98×0.5/5}Zr_{0.98×0.5/5})₅O₁₂ となるように原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0207] 実施例 13 および実施例 14 の具体的な秤量割合は表 4 に示す通りとした。

[0208]

[表4]

	Y_2O_3 (g)	Eu_2O_3 (g)	Tb_2O_3 (g)	$CaCO_3$ (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例13	13.914	0.531	0.00	2.452	12.056	3.019	0.063	0.035
実施例14	13.914	0.00	0.561	2.452	12.056	3.019	0.063	0.035

[0209] 実施例1～6と同様にして、実施例13および実施例14のサンプルを作製した。

[0210] 実施例13および実施例14のYAG系蛍光体のXRDパターンも、図8中に(d)として示した実施例3のXRDパターンと同様なので図示は省略するが、実施例13および実施例14のYAG系蛍光体は、 $(Y_{(1-y)(1-x)/3} Ca_{(1-y)x/3} Ln_y)_3 (Al_{1-(1-y)x/5} Zr_{(1-y)x/5})_5 O_{12}$ の化学式で表される化合物（但し、Lnは、EuまたはTb。）の化学式で表され、ガーネットの結晶構造を有する化合物 $(Y, Ca, Ln)_3 (Al, Zr)_5 O_1_2$ であることを確認した。

[0211] 図13は、実施例13のYAG系蛍光体の、発光スペクトル241と励起スペクトル251とを、実施例1～6と同様にして評価した結果を示している。また、図14は、実施例14のYAG系蛍光体の、発光スペクトル24mと励起スペクトル25mとを、実施例1～6と同様にして評価した結果を示している。なお、図13および図14において、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長を、各々、励起ピーク波長と発光ピーク波長とし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。

[0212] 図13から判るように、実施例13の発光スペクトル241は、赤色の波長領域内の617nm付近にピークを持つ形状であり、励起スペクトル251は243nm付近にピークを持った。このことは、実施例13のYAG系蛍光体が、紫外線で励起されて、赤色の発光成分を放つYAG系蛍光体であることを示している。なお、Eu³⁺で付活した蛍光体に関する先行技術文献の記載内容などから、図13中の、赤色の波長領域内に複数の発光ピークを

持つ輝線状の発光は Eu^{3+} の発光であることは明らかである。

[0213] 一方、図14から判るように、実施例14の発光スペクトル24mは、緑色の波長領域内の546nm付近にピークを持つ形状であり、励起スペクトル25mは263nm付近にピークを持った。このことは、実施例14のYAG系蛍光体が、紫外線で励起されて、緑色の発光成分を放つYAG系蛍光体であることを示している。なお、 Tb^{3+} で付活した蛍光体に関わる先行技術文献の記載内容などから、図14中の、近紫外～紫～青～緑～赤色の波長領域内に複数の発光ピークを持つ輝線状の発光は Tb^{3+} の発光であることは明らかである。

[0214] 以上より、本発明にかかるYAG系蛍光体は、赤色あるいは緑色の光成分を放つものであることを確認することができた。

[0215] (実施例15)

実施例15の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、発光中心を Ce^{3+} 以外の遷移金属イオンの、 Mn^{2+} とし、 $Y_{3-x}(Ca_{1-y}Mn_y)_{x}Al_{5-x}Zr_xO_{12}$ の組成式で表される化合物、つまり、 $(Y_{(1-x)/3})(Ca_{1-y}Mn_y)_{x/3})_3(Al_{(1-x)/5}Zr_{x/5})_5O_{12}$ の化学式で表される化合物（ただし、 $x=0.5$ 、 $y=0.01$ ）としての、 Mn^{2+} で付活したYAG系蛍光体とした。

[0216] 実施例1～6と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物 ($Y_{2.5}/3(Ca_{0.99}Mn_{0.01})_{0.5/3})_3(Al_{4.5/5}Zr_{0.5/5})_5O_{12}$ となるように原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0217] 実施例15の具体的な秤量割合は表5に示す通りとした。

[0218] [表5]

	Y_2O_3 (g)	$MnCO_3$ (g)	$CaCO_3$ (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例15	14.198	0.029	2.477	12.029	3.081	0.063	0.035

[0219] 実施例1～6と同様にして、実施例15のサンプルを作製した。

[0220] 実施例15のYAG系蛍光体のXRDパターンも、図8中(d)として示した実施例3のXRDパターンと同様なので省略するが、実施例15のYAG系蛍光体は、 $(Y_{(1-x)/3}(Ca_{1-y}Mn_y)_{x/3})_3(AI_{1-x/5}Zr_{x/5})_5O_{12}$ の化学式で表され、ガーネットの結晶構造を有する化合物(Y, Ca, Mn)₃(AI, Zr)₅O₁₂であることを確認した。

[0221] 図15は、実施例15のYAG系蛍光体の、発光スペクトル24nmと励起スペクトル25nmを、実施例1～6と同様にして評価した結果を示している。なお、図15においても、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長を、各々、励起ピーク波長と発光ピーク波長とし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。

[0222] 図15から判るように、実施例15の発光スペクトル24nmは、橙色の波長領域内の583nm付近にピークを持つ形状であり、励起スペクトル25nmは228nm付近にピークを持った。このことは、実施例15のYAG系蛍光体が、紫外線で励起されて、橙色の発光成分を放つYAG系蛍光体であることを示している。なお、Mn²⁺で付活した蛍光体に関わる先行技術文献の記載内容などから、図15中の、橙色の波長領域内に発光ピークを持つスペクトル幅の広い発光はMn²⁺の発光であることは明らかである。

[0223] 以上より、本発明にかかるYAG系蛍光体は、橙色の光成分を放つものであることを確認することができた。

[0224] (実施例16)

実施例16の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、発光中心をCe³⁺とした実施例4のZrをHfで置き換え、0.98(Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Hf_xO₁₂)·0.02Ce₃Al₅O₁₂の組成式で表される化合物、つまり、(Y_{(1-y)(1-x)/3}Ca_{(1-y)x/3}Ce_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Hf_{(1-y)x/5})₅O₁₂の化学式で表される化合物(但し、x=1.0, y=0.02)としての、YAG:Ce系蛍光体とした。

[0225] 実施例1～6と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物(Y_{0.98×2.5/3}Ca_{0.98×0.5/3}Ce_{0.02})₃(Al_{1-0.98×0.5/5}Hf_{0.98×0.5/5}

Al_5O_{12} となるように原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0226] 実施例 1 6 の具体的な秤量割合は表 6 に示す通りとした。

[0227] [表6]

	Y_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	CaCO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	HfO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例16	11.131	0.516	4.904	10.746	0.000	10.314	0.063	0.035

[0228] 焼成温度を 1700°C とした以外は、実施例 1 ~ 6 と同様にして、実施例 1 6 のサンプルを作製した。

[0229] その後、実施例 1 ~ 6 と同様にして、実施例 1 6 の YAG : Ce 系蛍光体の結晶構造を、X線回折装置を用いて評価した。

[0230] 図 1 6 は、実施例 1 6 と、図 8 で (f) として表した従来例 2 の XRD パターンを示している。図 1 6 において、(g) が実施例他 1 6 の XRD パターンを示し、(f) が従来例 2 の $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ の XRD パターン (PDF No. 33-0040) を示している。

[0231] 図 1 6 に示した実施例 1 6 の XRD パターン (g) と、図 8 に示した比較例の XRD パターン (e)、および、比較例 2 の XRD パターン (f) とを比較して判るように、実施例 1 6 の YAG : Ce 系蛍光体の XRD パターンは、比較例とした従来の YAG : Ce 系蛍光体の XRD パターン、および、PDF に登録されている $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ のパターンと、パターン形状面での特徴が一致した。このことは、実施例 1 6 の YAG : Ce 系蛍光体が、化合物 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と同じガーネット構造を有することを示している。

[0232] このようにして、実施例 1 6 の YAG : Ce 系蛍光体は、 $(\text{Y}_{(1-y)(1-x/3)}\text{Ca}_{(1-y)x/3}\text{Ce}_y)_3(\text{Al}_{1-(1-y)x/5}\text{Hf}_{(1-y)x/5})_5\text{O}_{12}$ の化学式で表され、ガーネットの結晶構造を有する化合物 $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{Al}, \text{Hf})_5\text{O}_{12}$ であることを確認できた。つまり、先の実施例における Zr を Hf で置換しても、YAG 系蛍光体を製造できることが判った。

[0233] 図 1 7 は、実施例 1 6 の YAG : Ce 系蛍光体の、発光スペクトル 240

と励起スペクトル250とを、実施例1～6と同様にして評価した結果を示している。

- [0234] なお、図17においては、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長を、各々、440nmと540nmとし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。
- [0235] 図17から判るように、実施例16の発光スペクトル240は、緑色の波長領域内の536nm付近にピークを持つ形状であり、励起スペクトル250は424nm付近にピークを持った。このことは、実施例16のYAG:Ce系蛍光体が、紫色光または青色光で励起されて、色調の良好な緑色の発光成分を放つYAG:Ce系蛍光体であることを示している。
- [0236] 以上より、本発明にかかるYAG:Ce系蛍光体は、Zrの替わりにHfを用いることによっても、緑色の光成分を放つことが確認できた。
- [0237] (実施例17、18)

実施例17および18の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、発光中心をCe³⁺とした実施例4のCaをMgまたはSrで置き換え、0.98(Y_{3-x}M_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂)·0.02Ce₃Al₅O₁₂の組成式で表される化合物(但し、Mは、MgまたはSr)、つまり、(Y_{(1-y)(1-x)/3}M_{(1-y)x/3}Ce_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})₅O₁₂の化学式で表される化合物(但し、x=0.5、y=0.02、M=MgまたはSr)としての、YAG:Ce系蛍光体とした。
- [0238] 実施例1～6と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物(Y_{0.98×2.5/3}Mg_{0.98×0.5/3}Ce_{0.02})₃(Al_{1-0.98×0.5/5}Zr_{0.98×0.5/5})₅O₁₂、または、(Y_{0.98×2.5/3}Sr_{0.98×0.5/3}Ce_{0.02})₃(Al_{1-0.98×0.5/5}Zr_{0.98×0.5/5})₅O₁₂となるように原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。
- [0239] 実施例17および18の具体的な秤量割合は表7に示す通りとした。
- [0240]

[表7]

	Y ₂ O ₃ (g)	CeO ₂ (g)	MgO (g)	SrCO ₃ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	ZrO ₂ (g)	AlF ₃ (g)	K ₂ CO ₃ (g)
実施例17	13.914	0.516	0.988	-	12.056	3.019	0.063	0.035
実施例18	11.131	0.516	-	3.617	10.746	0.000	0.063	0.035

- [0241] 実施例1～6と同様にして、実施例17および18のサンプルを作製した。
- [0242] その後、実施例1～6と同様にして、実施例17および18のYAG:Ce系蛍光体の結晶構造を、X線回折装置を用いて評価した。
- [0243] 図18は、実施例17および実施例18と、従来例2のXRDパターンを示している。
- [0244] 図18において、(h)が実施例17のXRDパターンを示し、(i)が実施例19のXRDパターンを示している。参考のため、(f)として、従来例2 Al₅Y₃O₁₂のパターン(PDF No. 33-0040)を示した。
- [0245] 図18において、実施例17のXRDパターン(h)、および実施例18のXRDパターン(i)と、従来例2のXRDパターン(f)とを比較して判るように、実施例17および実施例18のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターンは、PDFに登録されている従来例2であるAl₅Y₃O₁₂のパターンと、パターン形状面での特徴がほぼ一致した。このことは、実施例17および実施例18のYAG:Ce系蛍光体が、化合物Y₃Al₅O₁₂と同じガーネット構造を有することを示している。
- [0246] このようにして、実施例17および実施例18のYAG:Ce系蛍光体は、(Y_{(1-y)(1-x/3)}Mg_{(1-y)x/3}Ce_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})₅O₁₂、または、(Y_{(1-y)(1-x/3)}Sr_{(1-y)x/3}Ce_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})₅O₁₂の化学式で表され、ガーネットの結晶構造を有する化合物(Y, Mg, Ce)₃(Al, Zr)₅O₁₂または(Y, Sr, Ce)₃(Al, Zr)₅O₁₂であることを確認できた。つまり、先の実施例における

CaをMgやSrで置換しても、YAG系蛍光体を製造できることが判った。

[0247] 図19は、実施例17のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24pと励起スペクトル25p、実施例18のYAG:Ce系蛍光体の発光スペクトル24qと励起スペクトル25q、および〔表1〕に示した比較例の発光スペクトル24eと励起スペクトル25eをまとめた図である。

[0248] 図19では、データは、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長を、各々、440nmと540nmとし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。

[0249] 図19に示すように、比較例のYAG:Ce系蛍光体（還元処理後）が、565nmと450nmに、各々、発光スペクトル24eと励起スペクトル24eのピークを持つのに対して、実施例17のYAG:Ce系蛍光体は、561nmと457nmに各々、発光スペクトル24pと励起スペクトル25pのピークを持ち、実施例18のYAG:Ce系蛍光体は、557nmと458nmに各々、発光スペクトル24qと励起スペクトル25qのピークを持った。

[0250] このことは、実施例17および実施例18のYAG:Ce系蛍光体が、青色光で励起されて、色調の良好な緑色の発光成分を放つYAG:Ce系蛍光体であることを示すとともに、従来のYAG:Ce系蛍光体を構成するYとAlの元素組み合わせを、Ca以外のアルカリ土類金属のMgあるいはSrとZrの元素組み合わせに部分置換することによっても、発光スペクトルピークと励起スペクトルピークの短波長側への移動ができる事を示している。

[0251] 以上より、本発明にかかるYAG:Ce系蛍光体は、Caの替わりにMgあるいはSrを用いることによっても、Caを用いて置換した場合と同様の効果があることを確認することができた。

[0252] (実施例19、20)

実施例19および20の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、

発光中心をCe³⁺とした実施例6のYの全部または半数をLaで置き換え、
 $O_{0.98}(La_{3-x}Ce_xAl_{5-x}Zr_xO_{12}) \cdot O_{0.02}Ce_3Al_5O_{12}$ の
組成式で表される化合物（但し、Lnは、LaまたはY_{0.5}La_{0.5}である。
）、つまり、 $(La_{(1-y)(1-x/3)}Ce_{(1-y)x/3}Ce_y)_3(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})_5O_{12}$ 、 $((Y_{0.5}La_{0.5})_{(1-y)(1-x/3)}Ce_{(1-y)x/3}Ce_y)_3(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})_5O_{12}$ の化学式で表される化合物（但し、x=2、y=0.02）としての、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とした。

[0253] 実施例7～11と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物（La_{0.98×2.5/3}Ce_{0.98×0.5/3}Ce_{0.02})₃(Al_{1-0.98×0.5/5}Zr_{0.98×0.5/5})₅O₁₂、または、((Y_{0.5}La_{0.5})_{0.98×2.5/3}Ce_{0.98×0.5/3}Ce_{0.02})₃(Al_{1-0.98×0.5/5}Zr_{0.98×0.5/5})₅O₁₂となるように原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0254] 実施例19および20の具体的な秤量割合は表8に示す通りとした。

[0255] [表8]

	Y ₂ O ₃ (g)	La ₂ O ₃ (g)	CeO ₂ (g)	CaCO ₃ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	ZrO ₂ (g)	AlF ₃ (g)	K ₂ CO ₃ (g)
実施例19	-	7.983	0.516	9.809	8.126	12.076	0.063	0.035
実施例20	2.783	3.992	0.516	9.809	8.126	12.076	0.063	0.035

[0256] 実施例7～11と同様にして、実施例19および20のサンプルを作製した。

[0257] その後、実施例7～11と同様にして、実施例19および20の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の結晶構造を、X線回折装置を用いて評価した。

[0258] 図20において、(j)が実施例19のXRDパターンである。また、参考のために、従来例2であるAl₅Y₃O₁₂のパターン(PDF No. 33-0040)を(f)として示した。なお、実施例20のXRDパターンは、実施例19のパターンと同様のパターンであったため図示を省略した。

- [0259] 図20において、実施例19および実施例20のXRDパターン(j)と、従来例2のXRDパターン(f)とを比較して判るように、実施例19および実施例20の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体のXRDパターンは、PDFに登録されている従来例2 Al₅Y₃O₁₂のXRDパターンと、パターン形状面での特徴がほぼ一致した。このことは、実施例19および実施例20の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体が、化合物Y₃Al₅O₁₂と同じガーネット構造を有することを示している。
- [0260] このようにして、実施例19および実施例20の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、(La_{(1-y)(1-x/3)}Ca_{(1-y)x/3}Ce_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})₅O₁₂、または、((Y_{0.5}La_{0.5})_(1-y)(1-x/3)Ca_{(1-y)x/3}Ce_y)₃(Al_{1-(1-y)x/5}Zr_{(1-y)x/5})₅O₁₂の化学式で表され、ガーネットの結晶構造を有する化合物(La, Ce)Ca₂Zr₂Al₃O₁₂または((Y_{0.5}La_{0.5}), Ce)Ca₂Zr₂Al₃O₁₂であることを確認できた。つまり、先の実施例1～18におけるYの一部または全部をLaで置換した、希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体も製造できることが判った。
- [0261] 図21は、実施例19および実施例20の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の、発光スペクトル24と励起スペクトル25を、実施例1～6と同様にして評価した結果をまとめたものである。なお、図21において、発光スペクトル24rと励起スペクトル25rが実施例19のデータ、発光スペクトル24sと励起スペクトル25sが実施例20のデータである。また、図21には、比較のために、表1において比較例として示した従来のYAG:Ce系蛍光体を還元処理したサンプルのデータを発光スペクトル24eと励起スペクトル25eとして示した。
- [0262] 図21では、データは、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長を、各々、励起ピーク波長と発光ピーク波長とし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。
- [0263] 図21に示すように、比較例である従来のYAG:Ce系蛍光体(還元処

理後)が、565 nmと450 nmに、各々、発光スペクトル24eと励起スペクトル25eのピークを持つのに対して、実施例19の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、532 nmと418 nmに各々、発光スペクトル24rと励起スペクトル25rのピークを持ち、実施例20の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、509 nmと415 nmに各々、発光スペクトル24sと励起スペクトル25sのピークを持った。

- [0264] このことは、実施例19および実施例20の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体が、青色光で励起されて、青緑色または色調の良好な緑色の発光成分を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体であることを示すとともに、従来のYAG:Ce系蛍光体を構成するYとAlの元素組み合わせを、LaおよびCaとZrの元素組み合わせに部分置換することによっても、発光スペクトルピークと励起スペクトルピークの短波長側への移動ができる事を示している。
- [0265] 以上より、本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、Yの替わりにLaを用いることによっても、Yが用いられたYAG:Ce系蛍光体の場合と同様の効果を認めることができた。

[0266] (実施例21、22)

実施例21の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、Ce³⁺とTb³⁺とを共付活した (Ln_{1-y-z}Ce_yTb_z)_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂ の化学式で表される化合物(但し、LnはY、x=2、y=z=0.05、)としての、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とした。

- [0267] また、実施例22の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、Ce³⁺とMn²⁺とを共付活した (Ln_{1-y}Ce_y)_{3-x}(Ca_{1-a}Mn_z)_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂ の化学式で表される化合物(但し、LnはY、x=2、y=0.06、z=0.05)としての、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とした。

- [0268] 実施例7～11と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物(Y₀

$\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.05}\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、または、 $(\text{Y}_{0.94}\text{Ce}_{0.06})(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{Al}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ となるように原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0269] 実施例21と実施例22の具体的な秤量割合は、各々、表9と表10に示す通りとした。

[0270] [表9]

	Y_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	Tb_4O_7 (g)	CaCO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例21	5.111	0.430	0.467	10.009	8.019	12.322	0.063	0.035

[0271] [表10]

	Y_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	MnCO_3 (g)	CaCO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例22	5.338	0.516	0.575	9.508	8.019	12.322	0.063	0.035

[0272] 実施例7～11と同様にして、実施例21および実施例22のサンプルを作製した。

[0273] 実施例21および実施例22のYAG:Ce系蛍光体のXRDパターンは、図8中に(a)として示した実施例6のパターンと同様なので省略するが、実施例21および実施例22のYAG:Ce系蛍光体は、ガーネットの結晶構造を有する化合物 $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Zr})_5\text{O}_{12}$ 、または $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Zr})_5\text{O}_{12}$ であることが確認できた。

[0274] 図22と図23は、各々、実施例21と実施例22の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体の、発光スペクトル24と励起スペクトル25を、実施例1～6と同様にして評価した結果をまとめたものである。

[0275] 図22および図23では、データは、いずれも、発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長を、各々、励起ピーク波長と

発光ピーク波長とし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。

- [0276] 図22に示すように、実施例21の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、495nm、546nm、585nm付近、および、625nm付近の少なくとも四箇所に発光スペクトル24tのピーク成分を持ち、410nmに励起スペクトル25tのピークを持った。
- [0277] なお、文献記載内容などから、495nmのピークは、Ce³⁺の5d¹→4f¹電子エネルギー遷移に基づく発光と、Tb³⁺の4f⁸電子の⁵D₄→⁷F₆電子エネルギー遷移に基づく発光とが重なった発光であり、546nm、585nm付近、および625nm付近のピークは、各々、Tb³⁺の4f⁸電子の、⁵D₄→⁷F₅、⁵D₄→⁷F₄、および⁵D₄→⁷F₃電子エネルギー遷移に基づく発光であるといえる。
- [0278] また、図23に示すように、実施例22の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、497nmおよび572nm付近の少なくとも二箇所に発光スペクトル24uのピーク成分を持ち、412nmに励起スペクトル25uのピークを持った。
- [0279] なお、文献記載内容などから、497nmのピークは、Ce³⁺の5d¹→4f¹電子エネルギー遷移に基づく発光であり、572nm付近のピークは、Mn²⁺の3d⁵電子エネルギー遷移に基づく発光であるといえる。
- [0280] これらのこととは、実施例21および実施例22の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体が、各々、Ce³⁺とTb³⁺で共付活された蛍光体、および、Ce³⁺とMn²⁺で共付活された蛍光体であることを示すとともに、紫色光または青色光で励起されて、各々、青緑色と緑色（と橙色と赤色）、および、青緑色と黄色の発光成分を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体であることを示している。
- [0281] 以上より、本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体は、実施例12で示したCe³⁺とPr³⁺で共付活したYAG:Ce系蛍光体だけでなく、Ce³⁺とTb³⁺、あるいはCe³⁺とMn²⁺で共付活した蛍

光体など、いくつかの種類の共付活蛍光体として実現できることが明らかとなつた。

[0282] なお、Ce³⁺と共に活剤（Tb³⁺やMn²⁺など）との付活割合を変えることによって、これらの発光強度割合を変えることができ、発光の色調を変えることができる。このような特性は、特に白色LED照明光源の特性改善に有効なものとなる。

[0283] (実施例23～25)

実施例23の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、Ce³⁺を付活した (Ln_{1-y-z}Ce_y)_{3-x}Ca_xAl_{5-x}Zr_xO₁₂の化学式で表される化合物（但し、LnはLu、x=2、y=0.06）としての、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とした。

[0284] また、実施例24の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、Ce³⁺を付活した (Ln_{1-y}Ce_y)_{3-x}Ca_x(Al_{1-z}Ga_z)_{5-x}Zr_xO₁₂の化学式で表される化合物（但し、LnはY、x=1、y=0.03、z=0.25）としての、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とした。

[0285] さらに、実施例25の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、Ce³⁺を付活した (Ln_{1-y}Ce_y)_{3-x}Ca_x(Al_{1-z}Sc_z)_{5-x}Zr_xO₁₂の化学式で表される化合物（但し、LnはY、x=1、y=0.03、z=0.25）としての、希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体とした。

[0286] 実施例7～11と同様に、固相反応によって化学量論的組成の化合物 (Lu_{0.94}Ce_{0.06})Ca₂Al₃Zr₂O₁₂、(Y_{0.97}Ce_{0.03})₂CaAl₃GaZrO₁₂、または、(Y_{0.97}Ce_{0.03})₂CaAl₃ScZrO₁₂となるように原料を秤量し、さらに微量の反応促進剤を用いた。

[0287] 実施例23、実施例24、および、実施例25の具体的な秤量割合は、各々、表11、表12、および、表13に示す通りとした。

[0288]

[表11]

	Lu_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	CaCO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例23	9.352	0.516	10.009	8.019	12.322	0.063	0.035

[0289] [表12]

	Y_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	CaCO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	Ga_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例24	11.018	0.516	5.004	8.019	4.686	6.161	0.063	0.035

[0290] [表13]

	Y_2O_3 (g)	CeO_2 (g)	CaCO_3 (g)	Al_2O_3 (g)	Sc_2O_3 (g)	ZrO_2 (g)	AlF_3 (g)	K_2CO_3 (g)
実施例25	11.018	0.516	5.004	8.019	3.448	6.161	0.063	0.035

[0291] 実施例7～11と同様にして、実施例23～25のサンプルを作製した。

[0292] 実施例23、実施例24、および、実施例25の LuAG:Ce 系および YAG:Ce 系蛍光体のXRDパターンを、図24にまとめて示す。

[0293] 図24(k)が実施例23のXRDパターン、図24(l)が実施例24のXRDパターン、図24(m)が実施例25のXRDパターンである。

[0294] 図24(k)～(m)に示す実施例23～25のXRDパターンは、いずれも、図8(a)に示す実施例6のXRDパターン等と類似した。

[0295] このことは、実施例23～25の LuAG:Ce 系あるいは YAG:Ce 系蛍光体は、実施例6の YAG:Ce 系蛍光体と同様のガーネットの結晶構造を有する化合物であることを示している。

[0296] また、図24(l)と図24(m)として示す、実施例24と実施例25のXRDパターンと、図8(c)に示す実施例4のXRDパターンとの対比から、実施例4において示唆された、ガーネット構造を有する二種類の化合物の混合物の形成が、蛍光体を構成する Al^{3+} の一部を、 Al^{3+} よりもイオ

ン半径が大きい3価のイオン（例えば、 Ga^{3+} または Sc^{3+} から選ばれる少なくとも一つのイオン）で置換することによって緩和されて、ガーネットの結晶構造を持つ単一結晶相の化合物になることも判った。

- [0297] このようにして、実施例23、実施例24、および、実施例25の LuAG:Ce 系蛍光体あるいは YAG:Ce 系蛍光体は、ガーネットの結晶構造を有する化合物 $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{Al}, \text{Zr})_5\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{Zr})_5\text{O}_{12}$ 、または、 $(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{Al}, \text{Sc}, \text{Zr})_5\text{O}_{12}$ であることが確認できた。
- [0298] 図25は、実施例23～25の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体の、発光スペクトル24と励起スペクトル25を、実施例1～6と同様にして評価した結果をまとめたものである。なお、図25において、発光スペクトル24vと励起スペクトル25vが実施例23のデータ、発光スペクトル24wと励起スペクトル25wが実施例24のデータ、発光スペクトル24xと励起スペクトル25xが実施例25のデータである。
- [0299] なお図25でも、データは、いずれも発光スペクトル測定時の励起波長と励起スペクトル測定時のモニタ波長を、各々励起ピーク波長と発光ピーク波長とし、発光スペクトルと励起スペクトルのピークを100として規格化している。
- [0300] 図25に示すように、実施例23の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体は、490nm付近に発光スペクトル24vのピーク成分を持ち、400nmに励起スペクトル25vのピークを持った。また、実施例24の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体は、520nm付近に発光スペクトル24wのピーク成分を持ち、410nmに励起スペクトル25wのピークを持った。さらに、実施例25の希土類アルミニウムガーネットタイプ Ce 系蛍光体は、530nm付近に発光スペクトル24xのピーク成分を持ち、425nmに励起スペクトル25xのピークを持った。
- [0301] なお、文献記載内容などから、いずれのピークも、 Ce^{3+} の $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 電子エネルギー遷移に基づく発光であるといえる。

- [0302] これらのことは、実施例23～25の希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体が、Ce³⁺で付活された蛍光体であることを示すとともに、紫色光または青色光で励起されて緑青～緑色の発光成分を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプCe系蛍光体であることを示している。
- [0303] 以上の実施例1～25より、本発明にかかる希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体は、組成や発光中心の種類の面で様々な変形例、特に、ガーネット化合物同士の固溶体など、を取り得ることは明らかである。
- [0304] 本発明は、蛍光を放つイオンを含み、希土類元素とアルミニウムと酸素を含むガーネット構造を構成する化合物であり、組成の面で、前記化合物を構成する希土類元素とアルミニウムの元素組み合わせが、アルカリ土類金属とジルコニウム(Zr)、または、アルカリ土類金属とハフニウム(Hf)のいずれかの元素組み合わせに部分的に置換されていることを特徴とするものであればよく、上記実施例に限定されるものではない。

産業上の利用可能性

- [0305] 以上説明したように、本発明によれば、希少かつ高価な原料を多用する組成物にすることなく、広範囲の波長の放出光を放出できる新規な蛍光体を提供できる。また、この蛍光体を用いることで、高演色性を有し、かつ、製造コストが低減できる各種の発光装置として、照明光源や発光光源への応用やこれらを用いた電子機器として有用である。

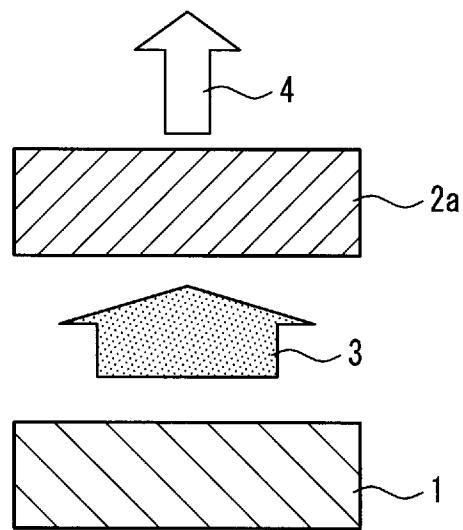
請求の範囲

- [請求項1] 蛍光を放つイオンを含み、
希土類元素とアルミニウムと酸素を含むガーネット構造を構成する
化合物であり、
組成の面で、前記化合物を構成する希土類元素とアルミニウムの元
素組み合わせが、アルカリ土類金属とジルコニウム（Zr）、または
、アルカリ土類金属とハフニウム（Hf）のいずれかの元素組み合わ
せに部分的に置換されていることを特徴とする希土類アルミニウムガ
ーネットタイプ蛍光体。
- [請求項2] 前記希土類元素がイットリウム、ランタン、または、ルテチウムで
あり、
イットリウムアルミニウムガーネットタイプ、ランタンアルミニウ
ムガーネットタイプ、または、ルテチウムアルミニウムガーネットタ
イプのいずれかのタイプに属する化合物である請求項1に記載の希土
類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体。
- [請求項3] 部分的に置換されたアルカリ土類金属の総原子数は、ガーネットの
結晶構造の前記化合物を構成する陰イオン12個に対して、0.1個
を越え2.0個以下である請求項1または2に記載の希土類アルミニ
ウムガーネットタイプ蛍光体。
- [請求項4] 蛍光を放つイオンを含む $L_{n-3-x}M_xA_{15-x}X_xO_{12}$ の化学式で表
される化合物であり、前記L_nはイットリウム（Y）、ランタン（L
a）、または、ルテチウム（Lu）のいずれかを少なくとも含む希土
類、前記Mはアルカリ土類金属、前記Xはジルコニウム（Zr）または
ハフニウム（Hf）から選ばれる少なくとも一つの遷移金属、前記
xは $0 < x \leq 2$ を満足する数値である請求項2に記載の希土類アルミ
ニウムガーネットタイプ蛍光体。
- [請求項5] 前記アルカリ土類金属は、少なくともカルシウム（Ca）を含む請
求項1～4のいずれかに記載の希土類アルミニウムガーネットタイプ

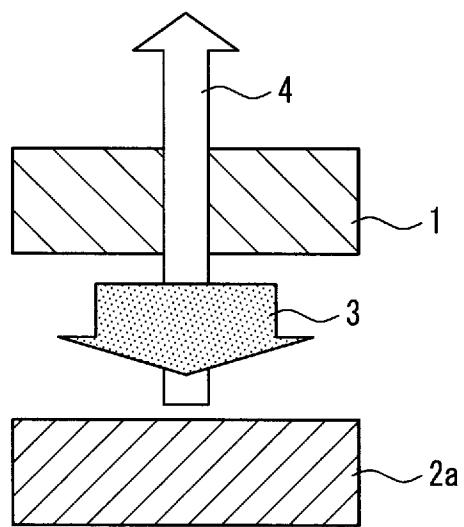
蛍光体。

- [請求項6] $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{5-x}\text{Hf}_x\text{O}_{12}$ 、
 $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ 、または、 $\text{Lu}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ 、のいずれかの化学式で表される化合物であり、前記 x は、 $0 < x \leq 2$ を満足する数値である請求項4に記載の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体。
- [請求項7] 前記蛍光を放つイオンは、 Ce^{3+} である請求項1～4のいずれかに記載の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体。
- [請求項8] 前記蛍光を放つイオンは、さらに、 Pr^{3+} 、 Tb^{3+} および Mn^{2+} から選ばれる少なくとも一つのイオンを含む請求項7に記載の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光。
- [請求項9] 蛍光体と、前記蛍光体に照射される一次光を生成する光源とを備え、
前記蛍光体として請求項1～4のいずれかに記載の希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体が用いられ、前記一次光を長波長の光に波長変換して放出することを特徴とする発光装置。
- [請求項10] 前記一次光を生成する光源として400 nm～480 nmの波長範囲内に発光ピークを有する半導体固体発光素子を用い、485 nm以上の領域に発光ピークを有する放出光を放出する請求項9に記載の発光装置。

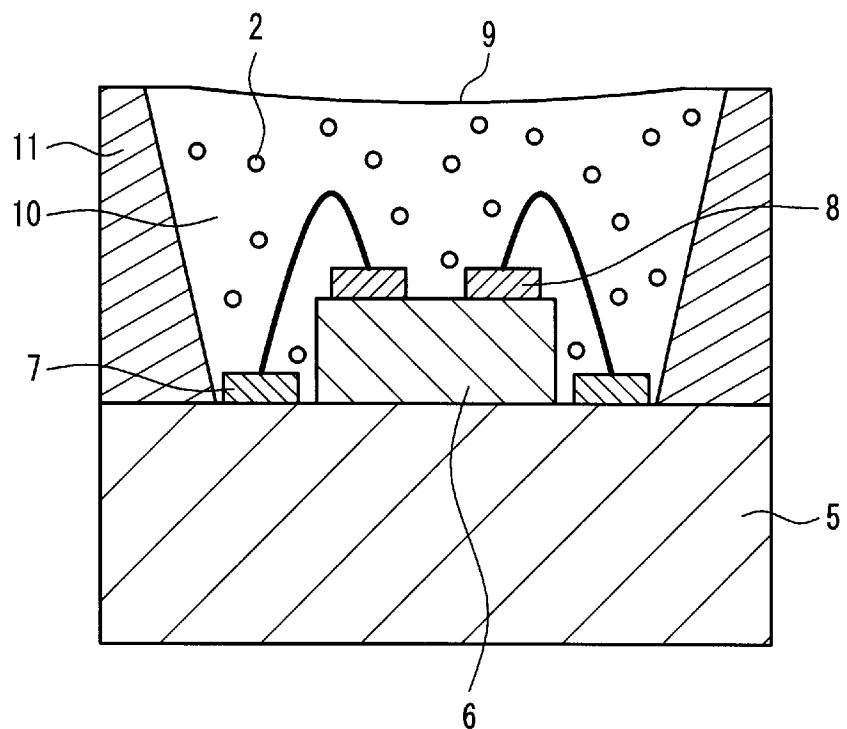
[図1A]



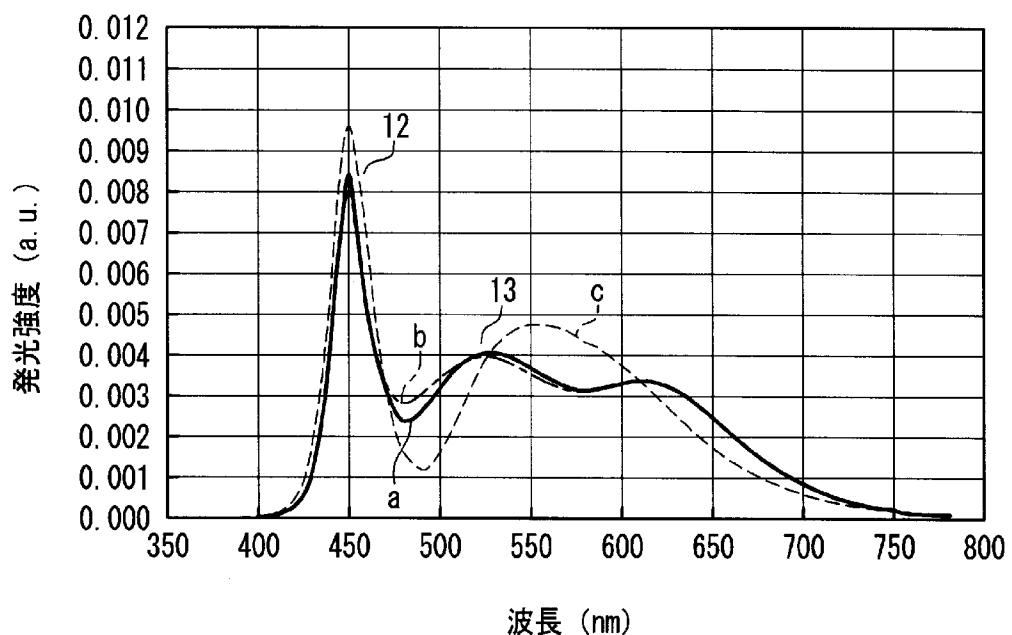
[図1B]



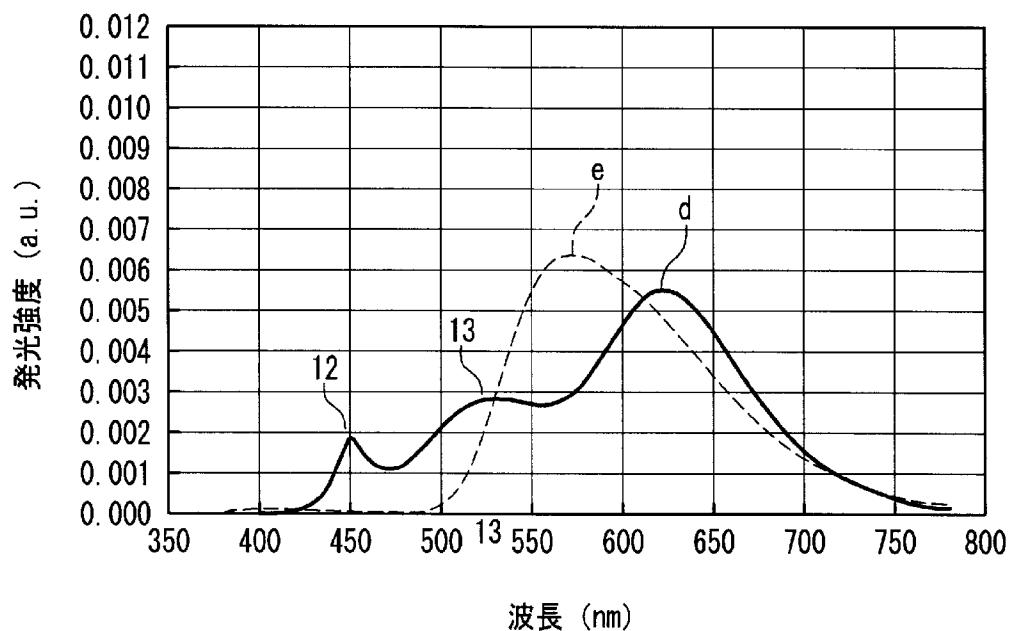
[図2]



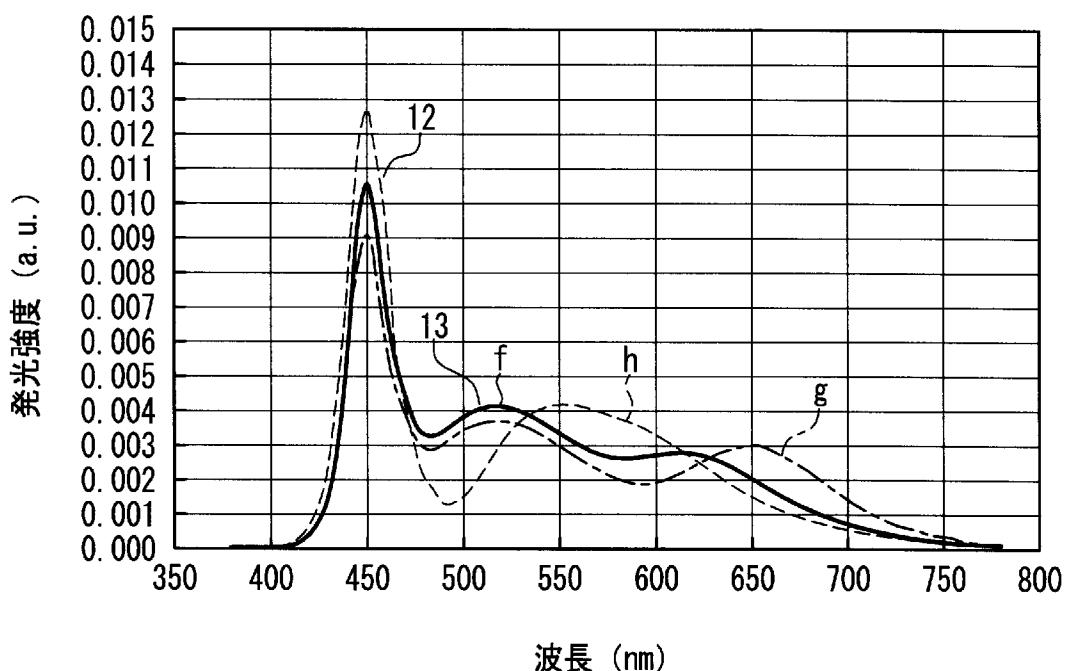
[図3]



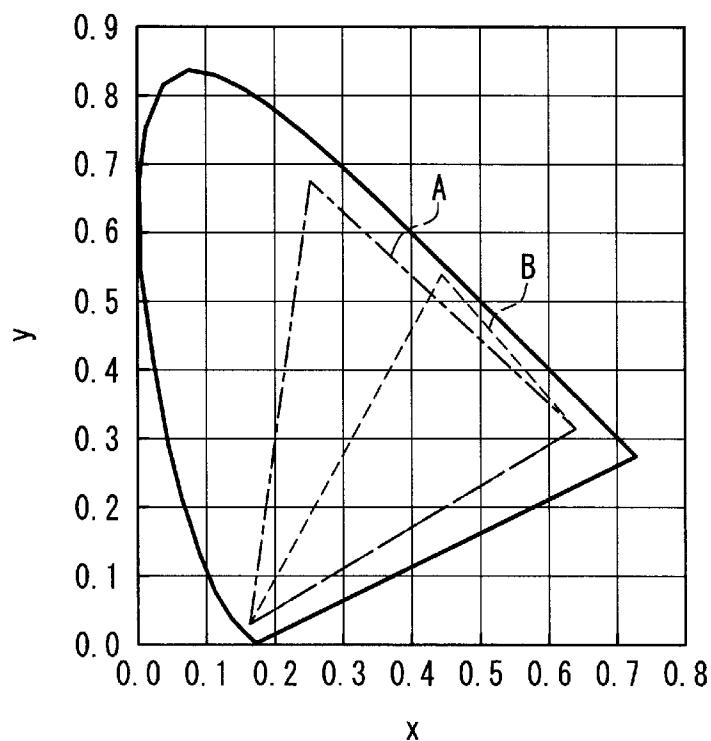
[図4]



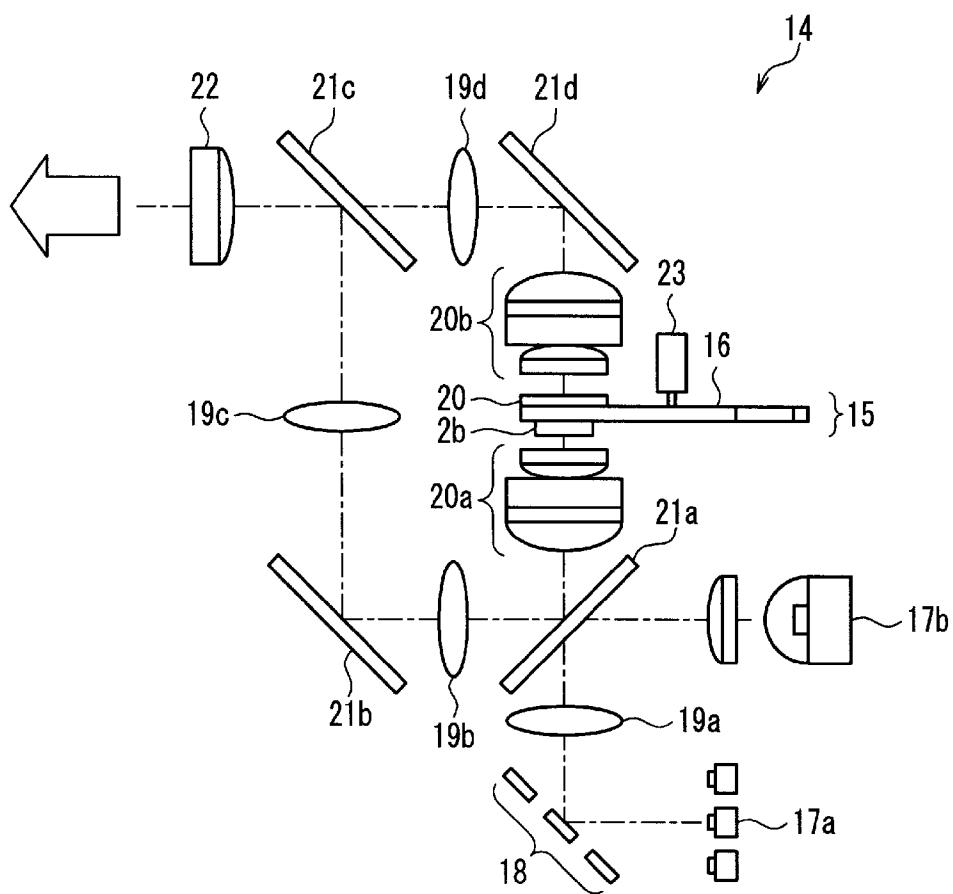
[図5]



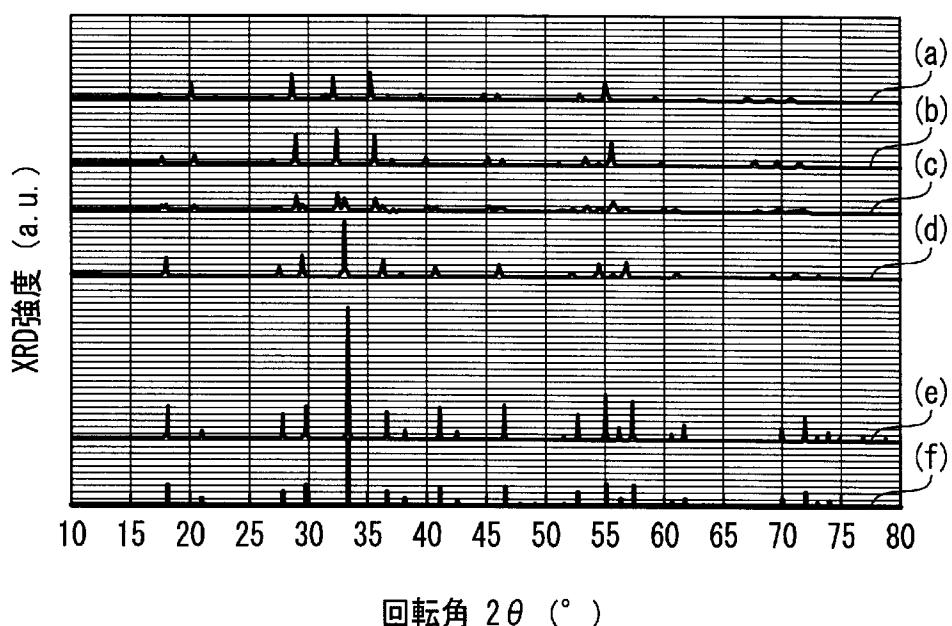
[図6]



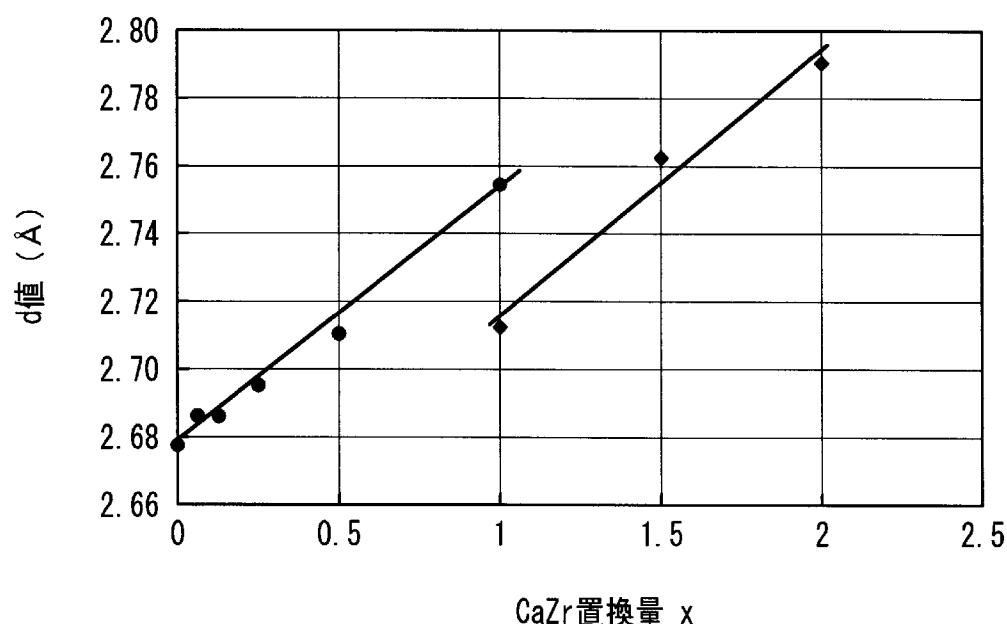
[図7]



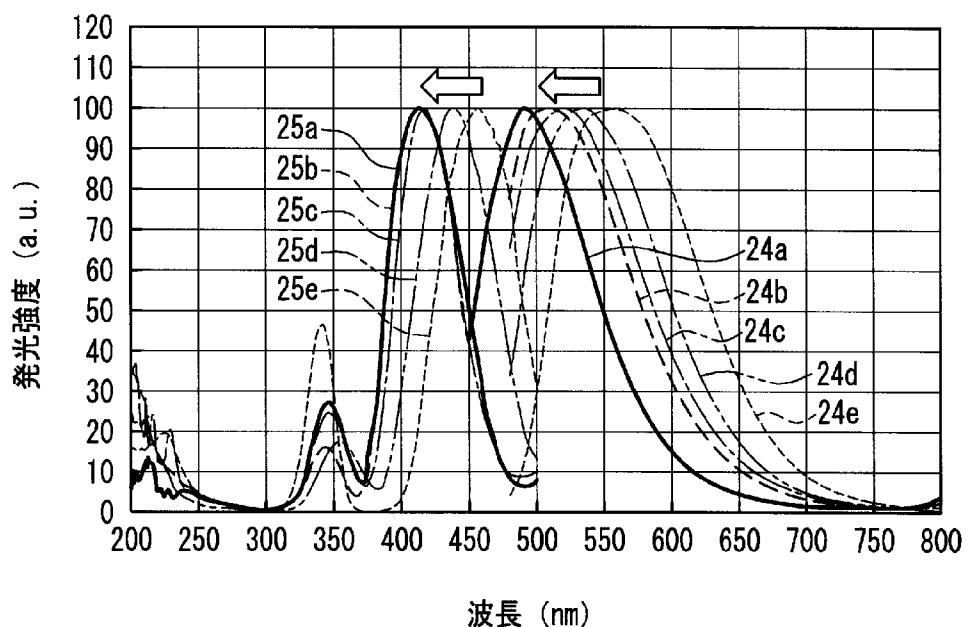
[図8]



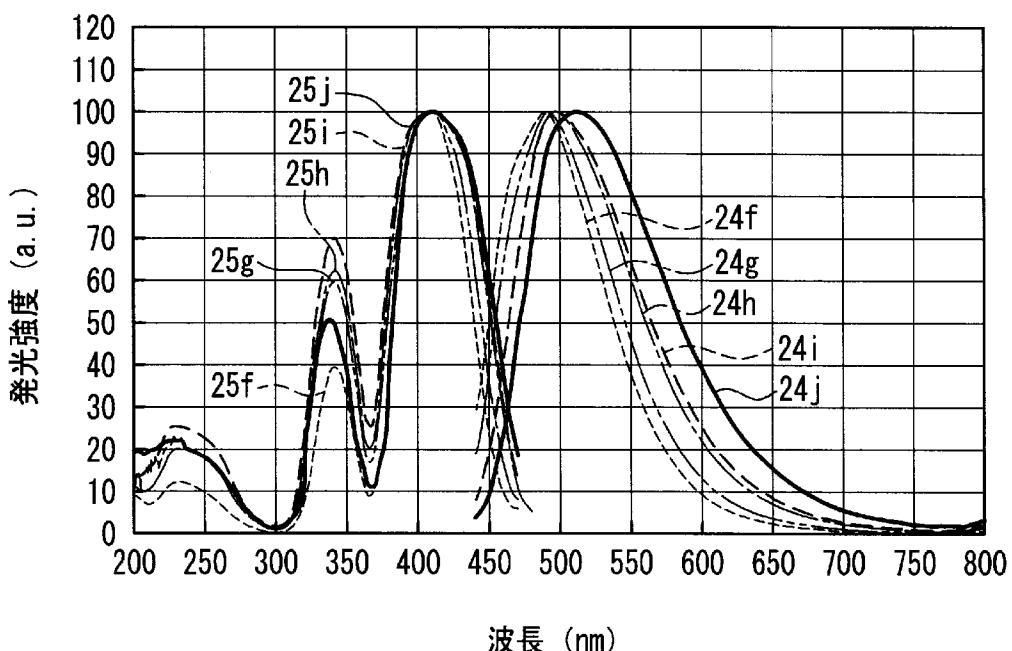
[図9]



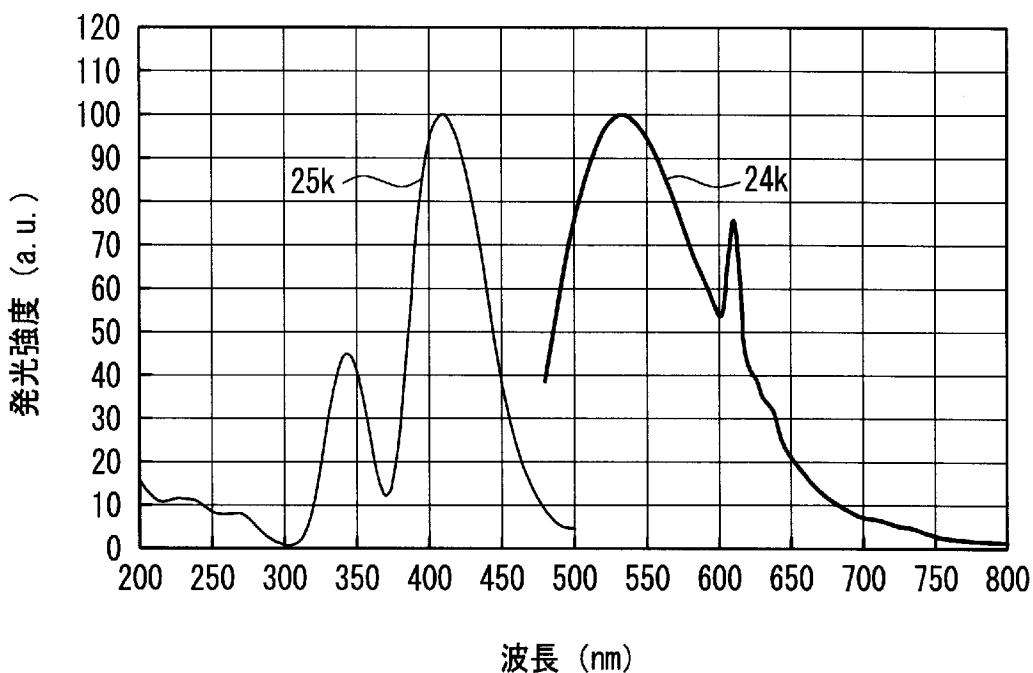
[図10]



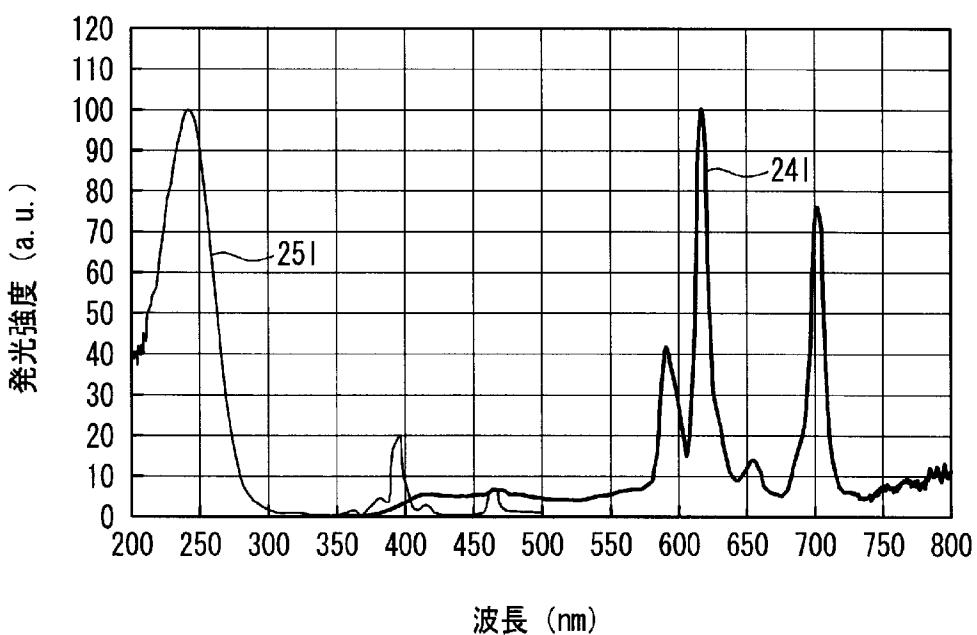
[図11]



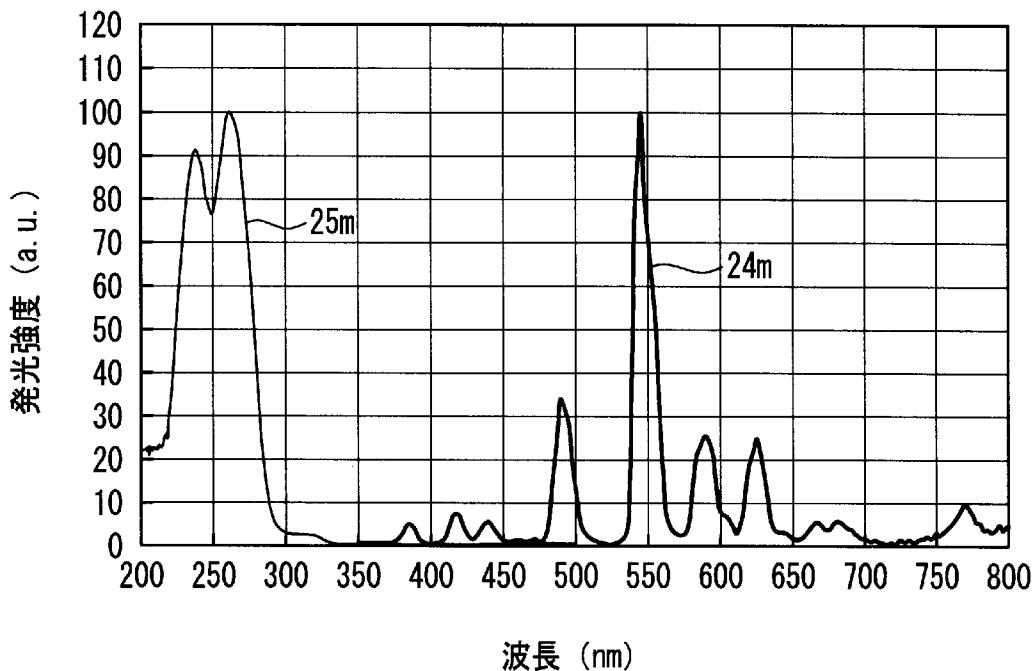
[図12]



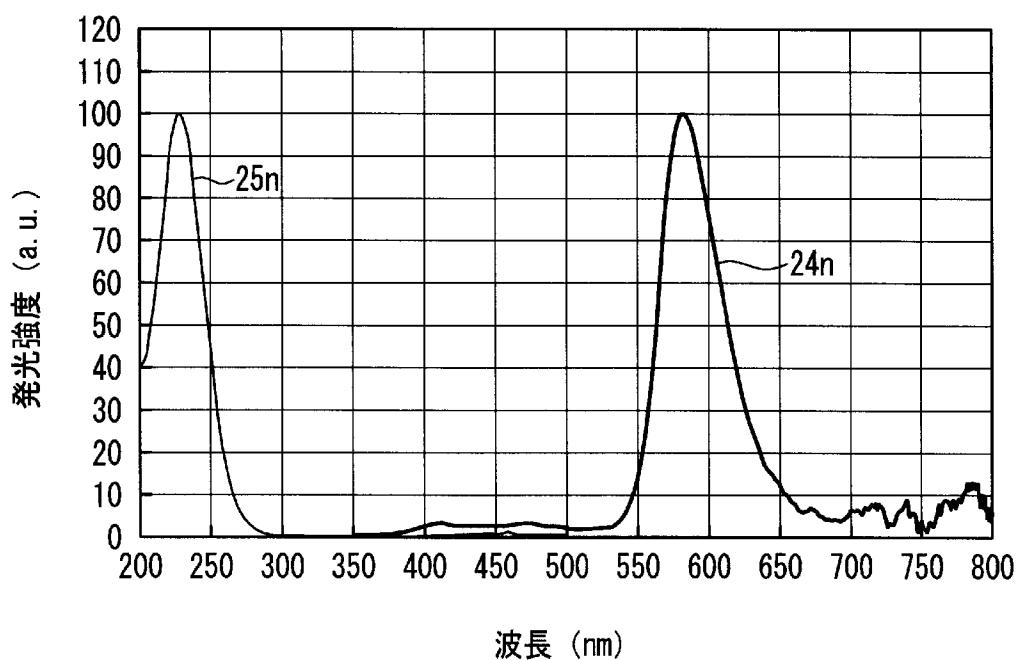
[図13]



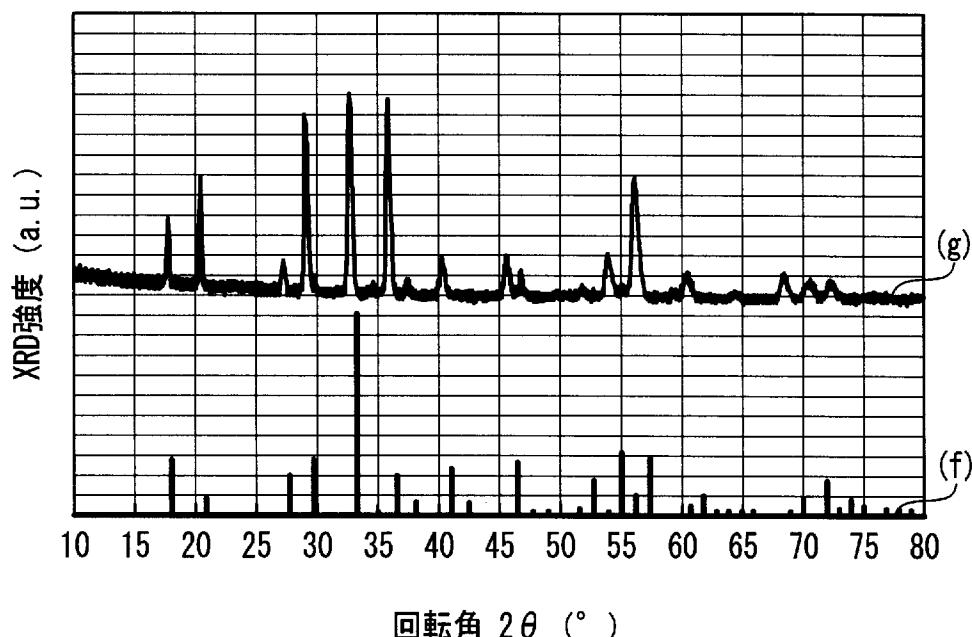
[図14]



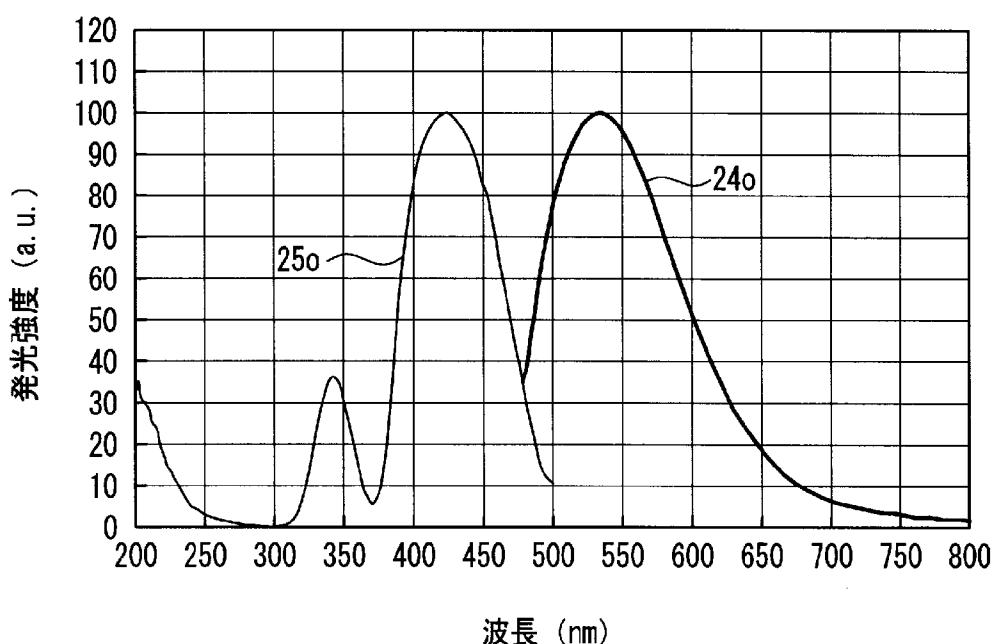
[図15]



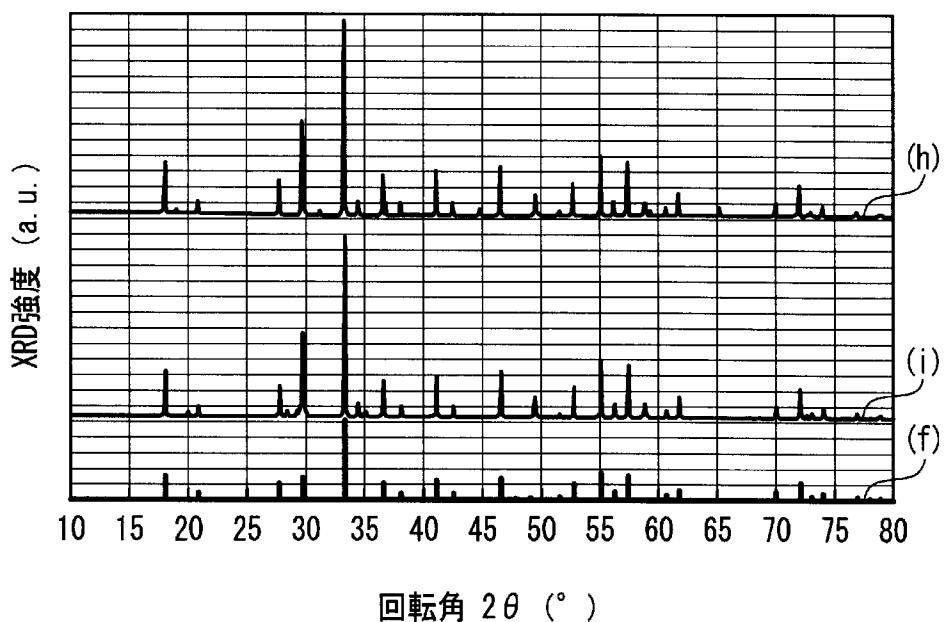
[図16]



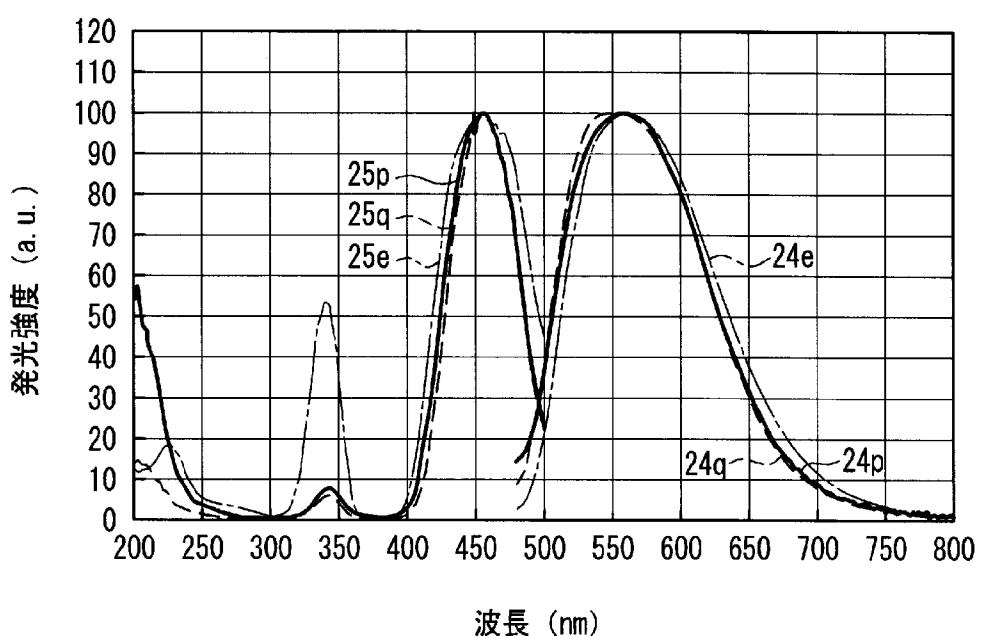
[図17]



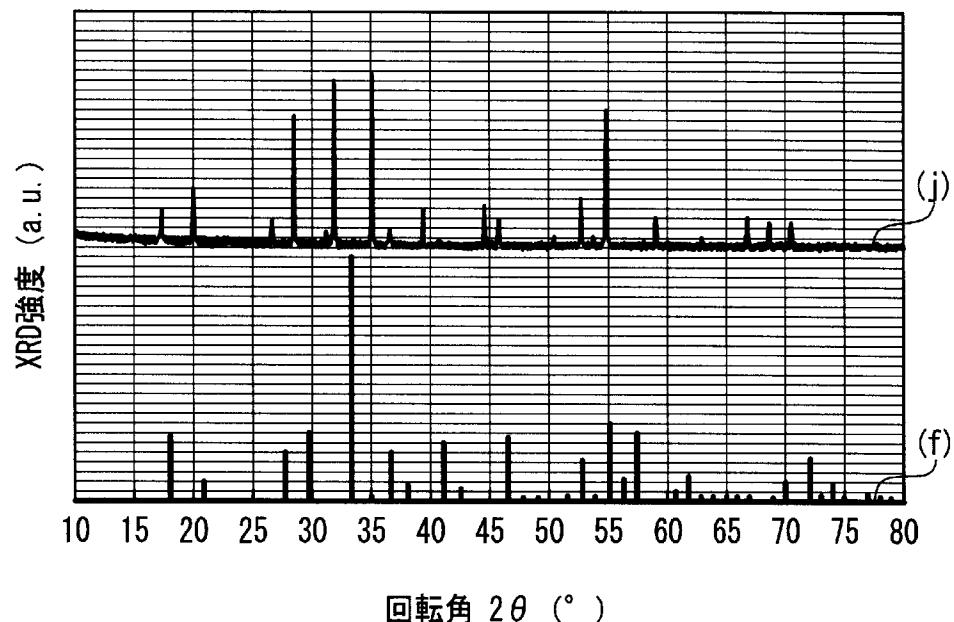
[図18]



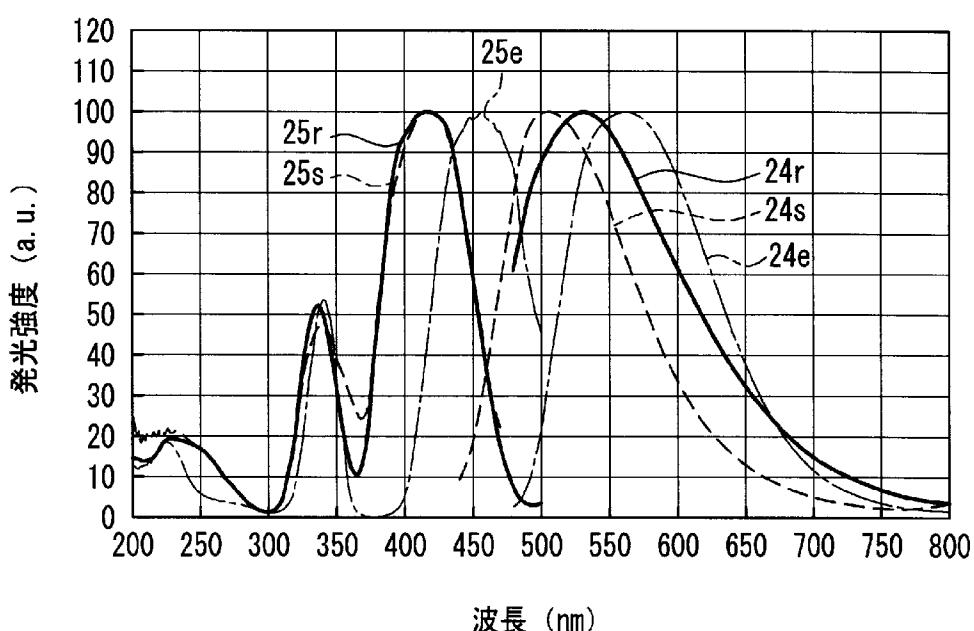
[図19]



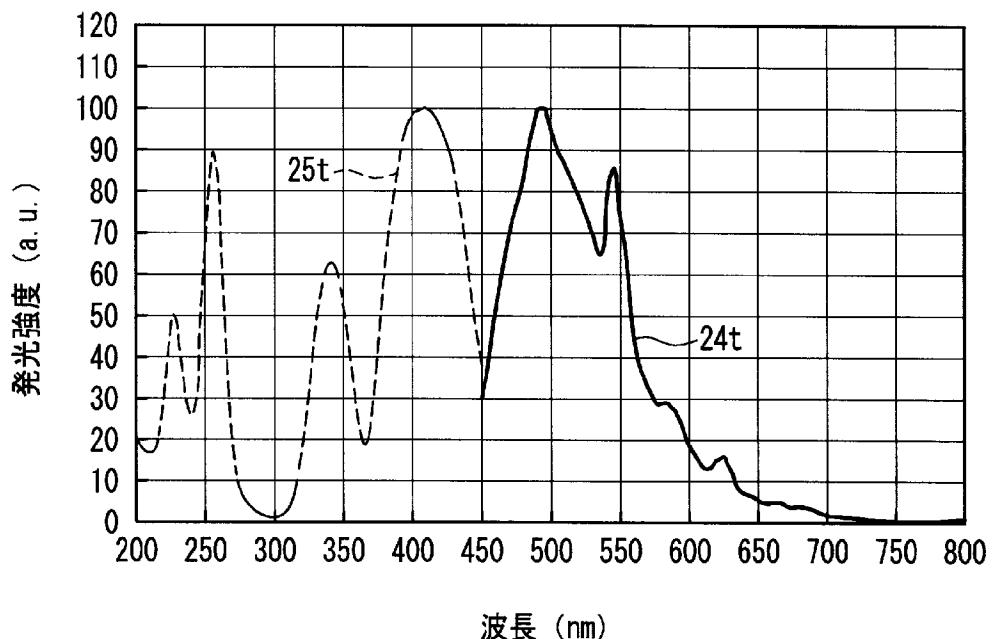
[図20]



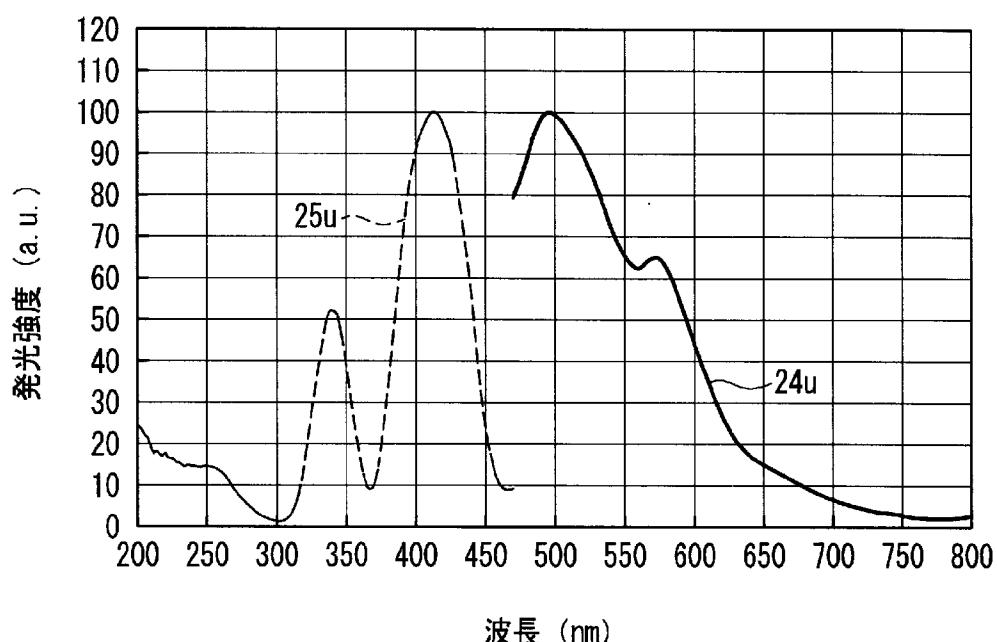
[図21]



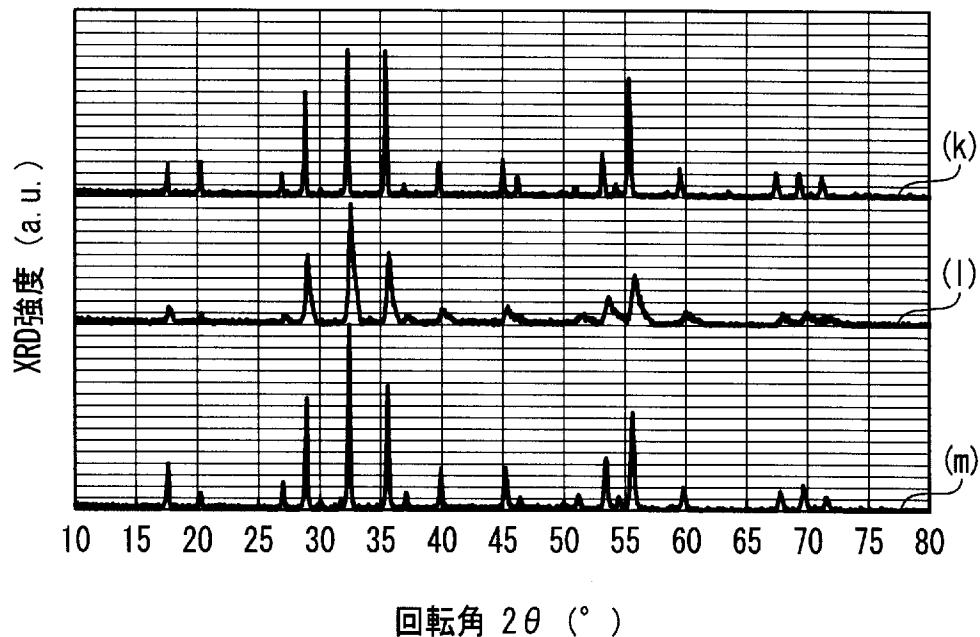
[図22]



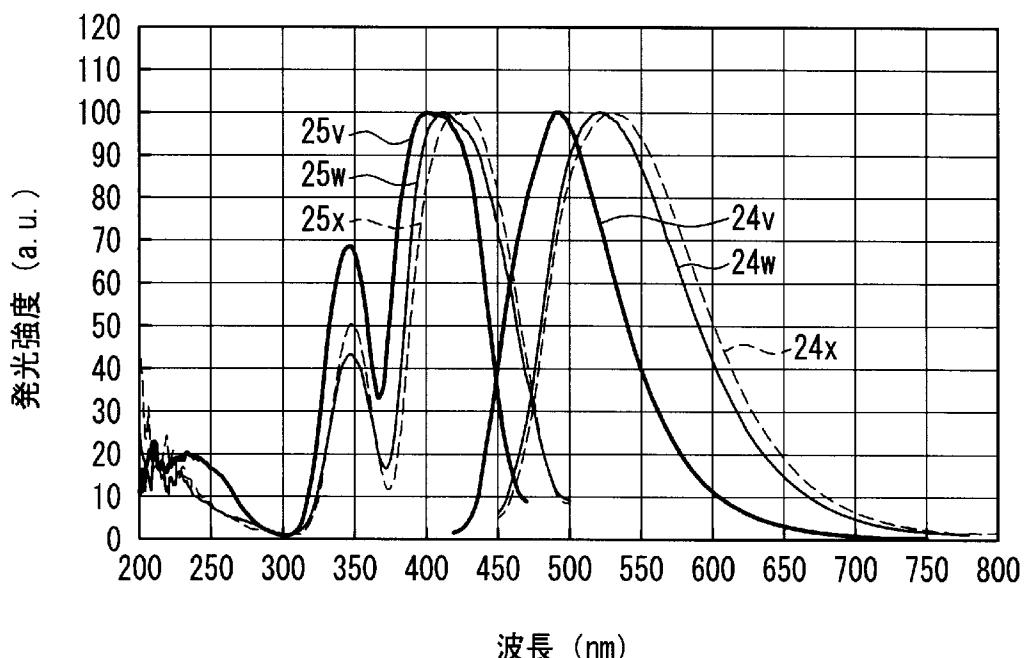
[図23]



[図24]



[図25]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/80 (2006.01) i, H01L33/50 (2010.01) 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)
C09K11/80, H01L33/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 Caplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/041297 A1 (Toshiba Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; examples; paragraphs [0001], [0018] & KR 10-2010-0058588 A & TW 200930802 A	1-3, 5, 7, 9, 10 1-10
X Y A	CN 101760197 A (Rui LI), 30 June 2010 (30.06.2010), example 11; paragraph [0001] (Family: none)	1-3, 7, 9, 10 8 4-6
X Y A	WO 2006/049284 A1 (Tohoku Techno Arch Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), example B3 & US 2008/0213151 A1 & EP 1816241 A1 & CN 101084329 A & RU 2389835 C & TW 200630463 A	1-3 7, 8 4-6, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier 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 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
 27 April, 2012 (27.04.12)

Date of mailing of the international search report
 15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/001705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-192655 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH), 17 July 2001 (17.07.2001), claims; examples; paragraph [0001] & US 2004/0079956 A1 & EP 1116418 A1 & WO 2001/008452 A1 & DE 19951790 A & CA 2345114 A & HU 103863 A & TW 539737 B & KR 10-2001-0067369 A & CN 1318271 A	1-10
Y	JP 2009-544791 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 17 December 2009 (17.12.2009), claims; examples; paragraph [0011] & EP 2049450 A1 & WO 2008/012712 A1 & KR 10-2009-0040450 A & CN 101495424 A & RU 2009106671 A & TW 200811078 A & IN 200900502 P4	1-10
A	JP 2007-169647 A (General Electric Co.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims; examples & US 2007/0187645 A1 & CN 1995274 A & NL 1033061 A & IL 180012 D	1-10
A	JP 2006-104049 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims; examples & US 2006/0027787 A1 & EP 1640432 A1	1-10
A	JP 2007-145705 A (Hitachi Metals, Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.

C09K11/80 (2006.01)i, H01L33/50 (2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K11/80, H01L33/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2009/041297 A1 (株式会社東芝)	1-3, 5, 7, 9, 10
Y	2009.04.02, 特許請求の範囲、実施例、段落0001, 0018 & KR 10-2010-0058588 A & TW 200930802 A	1-10
X	CN 101760197 A (李瑞)	1-3, 7, 9, 10
Y	2010.06.30, 実施例11、段落0001	8
A	(ファミリーなし)	4-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 27. 04. 2012	国際調査報告の発送日 15. 05. 2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官（権限のある職員） 松元 麻紀子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 4V 4673

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/049284 A1 (株式会社 東北テクノアーチ) 2006. 05. 11, 実施例 B 3	1-3
A	& US 2008/0213151 A1 & EP 1816241 A1 & CN 101084329 A & RU 2389835 C & TW 200630463 A	4-6, 9, 10
Y	JP 2001-192655 A (パテントートロイハントーゲゼルシャフト フ ュール エレクトリツシエ グリユーラムペン ミット ベシュレ ンクテル ハフツング) 2001. 07. 17, 特許請求の範囲、実施例、段落 0001 & US 2004/0079956 A1 & EP 1116418 A1 & WO 2001/008452 A1 & DE 19951790 A & CA 2345114 A & HU 103863 A & TW 539737 B & KR 10-2001-0067369 A & CN 1318271 A	1-10
Y	JP 2009-544791 A (コーニングクレッカ フィリップス エレクトロ ニクス エヌ ヴィ) 2009. 12. 17, 特許請求の範囲、実施例、段落 0011 & EP 2049450 A1 & WO 2008/012712 A1 & KR 10-2009-0040450 A & CN 101495424 A & RU 2009106671 A & TW 200811078 A & IN 200900502 P4	1-10
A	JP 2007-169647 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2007. 07. 05, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0187645 A1 & CN 1995274 A & NL 1033061 A & IL 180012 D	1-10
A	JP 2006-104049 A (信越化学工業株式会社) 2006. 04. 20, 特許請求の範囲、実施例 & US 2006/0027787 A1 & EP 1640432 A1	1-10
A	JP 2007-145705 A (日立金属株式会社) 2007. 06. 14, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10