

(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
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/040306 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/JP2019/033134

(22) 国際出願日: 2019年8月23日(23.08.2019)

(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 2018-157417 2018年8月24日(24.08.2018) JP
特願 2019-034244 2019年2月27日(27.02.2019) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).

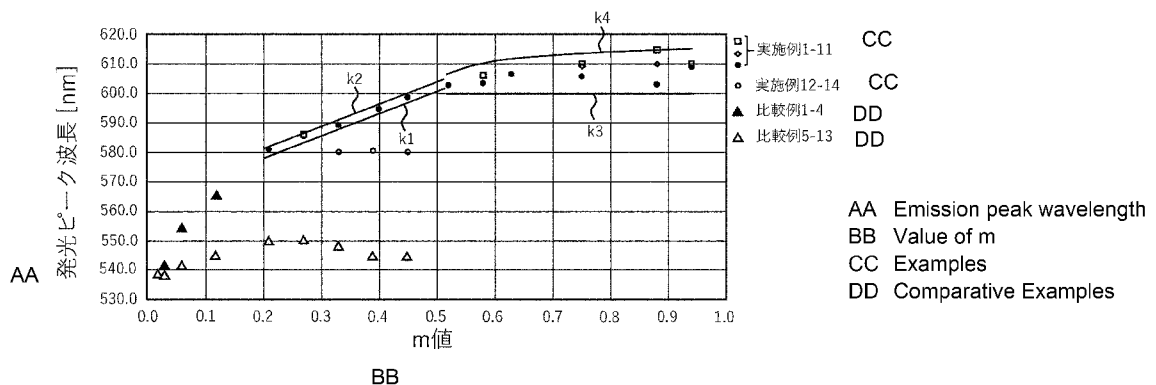
(72) 発明者: 中村 仁美 (NAKAMURA Hitomi); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1-8-31 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Osaka (JP). 赤井 智子 (AKAI Tomoko); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1-8-31 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Osaka (JP). 篠崎 健二 (SHINOZAKI Kenji); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1-8-31 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Osaka (JP). 山下 勝 (YAMASHITA Masaru); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1-8-31 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Osaka (JP). 野村 勝裕 (NOMURA Katsuhiko); 〒4638560 愛知県名古屋守山区下志段味穴ヶ洞2266-98 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Aichi (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,

(54) Title: YTTRIUM ALUMINUM GARNET PHOSPHOR AND LIGHT-EMITTING DEVICE PROVIDED WITH SAME

(54) 発明の名称: イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体およびそれを備える発光装置

[図13]



(57) Abstract: Provided is a yttrium aluminum garnet phosphor that emits luminescence in which a red component can be strengthened. The yttrium aluminum garnet phosphor is given by formula (1) below, and, when excited by excitation light with a wavelength of 450 nm, emits luminescence having an emission peak wavelength longer than 579 nm. The yttrium aluminum garnet phosphor has been generated by a polymerized complex method. $Y_{3-m}Al_5O_{12}:Ce_m$ ($0.21 \leq m \leq 0.94$) ... (1)

(57) 要約: 赤味成分を増加可能な蛍光を発光するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を提供する。イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、以下の式(1)によって表され、波長450nmの励起光で励起した場合、発光ピーク波長が579nmよりも長い蛍光を発光する。このイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、錯体重合法によって作製された。 $Y_{3-m}Al_5O_{12}:Ce_m$ ($0.21 \leq m \leq 0.94$) ... (1)

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体およびそれを備える発光装置

技術分野

[0001] この発明は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体およびそれを備える発光装置に関する。

背景技術

[0002] 白色LED (Light Emitting Diode) は、青色LEDによって励起される黄色蛍光体との組み合わせで白色を実現しているものが価格などの点で広く利用されている。黄色蛍光体として普及しているYAG:Ce ($Y_{3-x}Al_5O_{12}:Ce_x$) は、青色光を効率的に吸収して高い発光効率を有し、高温高湿度下でも化学的に安定である。

[0003] そして、特許文献1に記載の発光装置においては、YAG:Ce多結晶蛍光体セラミック板が黄色系の光を発光する蛍光体として用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-024278号公報

特許文献2：特開2011-032416号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：D. Haranath et al., “Enhanced luminescence of Y3Al5O12:Ce3+ nanophosphor for white light-emitting diodes”, Applied Physics Letters, 89, 173118, (2006)

非特許文献2：D. Jia et al., “Synthesis and Characterization of YAG:Ce3+ LED Nanophosphors”, Journal of The Electrochemical Society, 154, J1-J4, (2007)

非特許文献3：V. Bachmann et al., “Temperature Quenching of yellow Ce3+ Luminescence in YAG:Ce”, Chemistry of Materials, 21, 2077-2084, (

2009)

非特許文献4: B. Wan et al., “Structural, luminescent properties and chemical state analysis of YAG:Ce nanoparticle-based films”, Optical Materials Express, 6, 155-165, (2016)

非特許文献5: Y. Pan et al., “Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 845-850, (2004)

非特許文献6: X. He et al., “Effects of local structure of Ce³⁺ ions on luminescent properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce nanoparticles”, Scientific Reports, 6, 22238, (2016)

非特許文献7: R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, Acta Crystallographica, A32, 751-767, (1976)

発明の概要

[0006] しかし、青色光と黄色光とを組み合わせで作製する白色光は、赤味成分が少なく、演色性が悪いという問題があった。

[0007] そこで、この発明の実施の形態によれば、赤味成分を増加可能な蛍光を発光するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を提供する。

[0008] また、この発明の実施の形態によれば、赤味成分を増加可能な蛍光を発光するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を備える発光装置を提供する。

[0009] (構成1)

この発明の実施の形態によれば、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、以下の式(1)によって表され、発光ピーク波長が579nmよりも長い蛍光を発光するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体である。



[0010] (構成2)

構成1において、発光ピーク波長を λ_p [nm] としたとき、 m および λ_p

は、下記の式（５），（６）を満たす。

$$74.571m + 563.55 (0.21 \leq m < 0.50) \leq \lambda_p \leq 74.571m + 566.55 (0.21 \leq m < 0.50) \cdots (5)$$

$$600.0 (0.50 \leq m \leq 0.94) \leq \lambda_p \leq 108.02m^3 - 266.77m^2 + 227.98m + 547.07 (0.50 \leq m \leq 0.94) \cdots (6)$$

[0011] （構成３）

構成１または構成２において、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、単相のイットリウムアルミニウムガーネット結晶相からなる。

[0012] （構成４）

また、この発明の実施の形態によれば、発光装置は、構成１～構成３のいずれかのイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を少なくとも１つ備える。

[0013] 上述した構成によれば、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の赤味成分を増加できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図１]イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の製造方法を示す工程図である。

[図２]この発明の実施の形態による発光装置の概略図である。

[図３]実施例１，３，４，６，８～１１および比較例４におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を製造するときの前駆体のＸ線回折スペクトルを示す図である。

[図４]実施例３における錯体重合ゲルを２００℃、３５０℃の温度で熱処理したときのＸ線回折スペクトルを示す図である。

[図５]前駆体を生成するときの熱処理温度を変えたときのイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の蛍光スペクトルを示す図である。

[図６]実施例１，９～１２および比較例１，９におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体１０－１，１０－９～１０－１２および１０－Ｃｏｍ

p 1, 10-Comp 9のX線回折スペクトルを示す図である。

[図7]実施例1～11のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-11の蛍光スペクトルを示す図である。

[図8]比較例1～4のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 1～10-Comp 4の蛍光スペクトルを示す図である。

[図9]実施例1, 8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-8のTEM分析の結果を示す図である。

[図10]実施例1, 8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-8のEDX分析を行った部位を示す図である。

[図11]実施例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1のEDX分析の結果を示す図である。

[図12]実施例8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-8のEDX分析の結果を示す図である。

[図13]発光ピーク波長とm値との関係を示す図である。

[図14]色度図におけるx値とy値との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] この発明の実施の形態によるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、セリウムを含み、発光ピーク波長が579nmよりも長い蛍光を発光するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体である。そして、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、次式によって表される。



式(1)において、mは、セリウム(Ce)の含有量を表す。

[0016] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相以外の結晶相を含んでいても良いが、単相のイットリウムアルミニウムガーネット結晶相からなるのが好ましい。

[0017] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10において、イットリウム(Y)に対するセリウム(Ce)の含有量Ce/Yは、7.5mol%以上46mol%以下(Ceの含有量mが0.21以上0.94以下)であり、

好ましくは、 $9.9 \text{ mol}\%$ 以上 $46 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.27 以上 0.94 以下）であり、より好ましくは、 $7.5 \text{ mol}\%$ 以上 $27 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.21 以上 0.63 以下）であり、更に好ましくは、 $9.9 \text{ mol}\%$ 以上 $27 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.27 以上 0.63 以下）である。

[0018] Ce/Yが $7.5 \text{ mol}\%$ 以上 $46 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.21 以上 0.94 以下）であるとき、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、発光ピーク波長が 579 nm よりも長い蛍光を発光することができる。Ce/Yが $9.9 \text{ mol}\%$ 以上 $46 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.27 以上 0.94 以下）であるとき、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、色度のx値が 0.5100 よりも大きい蛍光を発光することができる。Ce/Yが $7.5 \text{ mol}\%$ 以上 $27 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.21 以上 0.63 以下）であるとき、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、単相のイットリウムアルミニウムガーネット結晶のみからなる。Ce/Yが $9.9 \text{ mol}\%$ 以上 $27 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.27 以上 0.63 以下）であるとき、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、単相のイットリウムアルミニウムガーネット結晶のみからなり、かつ、色度のx値が 0.5100 よりも大きい蛍光を発光することができる。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、例えば、 $30 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$ の粒径を有する。

[0019] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10は、イットリウム（Y）に対して $7.5 \text{ mol}\%$ 以上 $46 \text{ mol}\%$ 以下（Ceの含有量mが 0.21 以上 0.94 以下）のCeを含むので、例えば、波長 450 nm の励起光を吸収して 579 nm よりも長い発光ピーク波長を有する蛍光（橙色の蛍光）を発光する。従って、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10を用いて発光する白色光における赤味成分を増加できる。その結果、白色光の演色性を向上できる。

- [0020] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 の製造方法について説明する。図 1 は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 の製造方法を示す工程図である。図 1 を参照して、硝酸イットリウム、硝酸アルミニウム、硝酸セリウム、カルボン酸およびアルコールを水に加えて混合溶液を生成する（工程 S 1）。
- [0021] そして、混合溶液を加熱濃縮して錯体重合ゲルを作製する（工程 S 2）。この工程においては、混合溶液を加熱することにより、カルボン酸とアルコールとの脱水反応によってエステル反応が進行し、濃縮された錯体重合ゲルが形成される。
- [0022] 工程 S 2 の後、錯体重合ゲルを熱分解して前駆体を生成する（工程 S 3）。この熱分解によって、イットリウム、アルミニウムおよびセリウムが均一に分散された前駆体が形成される。そして、工程 S 3 の後、前駆体を還元雰囲気下で焼成することによってイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 を製造する（工程 S 4）。
- [0023] このように、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 は、錯体重合法によって製造される。この発明の実施の形態における製造方法は、錯体重合ゲルを熱分解して非晶質相を有する前駆体を生成し、その生成した前駆体を還元雰囲気下で焼成することを特徴とする。この場合、前駆体を生成するときの温度は、450℃以上1080℃以下であり、好ましくは、450℃以上850℃未満である。
- [0024] なお、工程 S 3 においては、好ましくは、非晶質相を維持して錯体重合ゲルを熱分解して前駆体を生成する。即ち、工程 S 3 においては、結晶相が生成されないように非晶質相が維持される温度範囲で前駆体を熱分解することが好ましい。非晶質相を維持して錯体重合ゲルを熱分解することによって、イットリウムアルミニウムガーネット結晶におけるセリウム（Ce）の含有量を増加させることができる。
- [0025] また、工程 S 3 においては、温度を複数段に上昇させながら錯体重合ゲルを熱分解して前駆体を生成してもよく、非晶質相を維持して、温度を複数段

に上昇させながら錯体重合ゲルを熱分解して前駆体を生成してもよい。

[0026] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 の製造に用いるカルボン酸は、例えば、クエン酸、酢酸およびリンゴ酸のいずれかである。

[0027] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 の製造に用いるアルコールは、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびプロピレングリコールのいずれかである。

[0028] イットリウムの原料としては、例えば、硝酸イットリウム、酸化イットリウム、塩化イットリウムおよび酢酸イットリウムのいずれかである。また、アルミニウムの原料としては、例えば、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化アルミニウムおよび酢酸アルミニウムのいずれかである。更に、セリウムの原料としては、例えば、硝酸セリウム、酸化セリウム、塩化セリウムおよび酢酸セリウムのいずれかである。

[0029] 図 2 は、この発明の実施の形態による発光装置の概略図である。図 2 を参照して、この発明の実施の形態による発光装置 20 は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 と、フレーム 21 と、電極 22, 23 と、半導体発光素子 24 と、ボンディングワイヤ 25 と、樹脂 26 とを備える。フレーム 21 は、凹部 21A を有する。

[0030] 電極 22, 23 は、上面がフレーム 21 の凹部 21A の底面 21B に一致するように配置される。半導体発光素子 24 は、電極 22 に接して配置され、電極 22 に電氣的に接続される。そして、半導体発光素子 24 は、ボンディングワイヤ 25 によって電極 23 に電氣的に接続される。

[0031] 樹脂 26 は、透明性を有し、フレーム 21 の凹部 21A 内に充填される。イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 は、樹脂 26 中に分散されている。

[0032] 半導体発光素子 24 は、青色 LED からなり、400nm～500nm の波長を有する青色光を発光する。イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 は、半導体発光素子 24 からの光を励起光として吸収し、発光ピーク波長が 579nm よりも長い蛍光を発光する。その結果、発光装置 20 は、

半導体発光素子 24 から発光された青色光と、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 から発光された橙色の蛍光とが重畳されることによって白色光を発光する。なお、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 は、発光ピーク波長が異なる複数のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体からなっているとしてもよく、一般的には、少なくとも 1 つの発光ピーク波長を有する少なくとも 1 つの蛍光を発光する少なくとも 1 つのイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体からなっていればよい。

[0033] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10 が橙色の蛍光を発光するので、発光装置 20 は、従来の黄色の蛍光を発光するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を備える場合よりも演色性が高い白色光を発光できる。

[0034] 以下、実施例を用いて、この発明の実施の形態によるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を具体的に説明する。

なお、実施例 1 ～ 11 におけるイットリウムに対するセリウムの含有量 (Ce/Y) (mol%) および m は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ～ 10-11 に実際に含まれる Ce/Y および m を表し、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析によって求められた蛍光体中の Ce 量および Y 量から算出されたものである。ICP 分析は、島津製作所製の ICP S-8100 を用いて行われた。

また、実施例 12 ～ 14 および比較例 1 ～ 13 における Ce/Y (mol%) および m は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-12 ～ 10-14 およびイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp1 ～ 10-Comp13 を製造するときの原料に含まれる Ce/Y および m を表す。

[0035] (実施例 1)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) を 2.30 g 秤量し、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 (Al

l (NO₃)₃ · 9 H₂O) を 4.05 g 秤量し、富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 (Ce (NO₃)₃ · 6 H₂O) を 0.196 g 秤量し、キシダ化学の cat NO. 000-17275 のクエン酸・1水和物 (C₃H₄ (OH) (COOH)₃ · H₂O) を 1.5 g 秤量した。

[0036] そして、秤量した 2.30 g の硝酸イットリウム・6水和物 (Y (NO₃)₃ · 6 H₂O) と、4.05 g の硝酸アルミニウム・9水和物 (Al (NO₃)₃ · 9 H₂O) と、0.196 g の硝酸セリウム・6水和物 (Ce (NO₃)₃ · 6 H₂O) と、1.5 g のクエン酸・1水和物 (C₃H₄ (OH) (COOH)₃ · H₂O) とを 15 ml の水および 5 ml のエチレングリコールに加え、超音波によって溶解させた。

[0037] そして、得られた混合溶液を 90℃ のオイルバス内に 20 時間静置して加熱濃縮を行った。この加熱濃縮によって錯体重合ゲルが得られる。

[0038] その後、加熱濃縮によって得られた錯体重合ゲルを熱分解して前駆体を生成した。より具体的には、錯体重合ゲルを大気中で 650℃ の温度で 3 時間熱処理し、続けて、大気中で 750℃ の温度で 3 時間熱処理して前駆体を生成した。

[0039] 引き続いて、前駆体を乳鉢で粉砕して粉体を得た後、3.0% の水素 (H₂) ガスを含むアルゴン (Ar) ガス雰囲気下で粉体を 1080℃ で 6 時間焼成して実施例 1 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 を製造した。この場合の昇温速度は、20℃/min であり、ガスの流速は、4 cc/min であった。

[0040] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 は、Y_{2.79}Al₅O₁₂ : Ce_{0.21} の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、7.5 mol% である。

[0041] (実施例 2)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 (Y (NO₃)₃ · 6 H₂O) を 2.30 g、富士フィルム和光純薬の c

a t NO. 018-01945の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を4.13g、および富士フィルム和光純薬のc a t NO. 035-09735の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を0.257g用いた以外は、実施例1と同様にして実施例2におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-2を製造した。

[0042] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-2は、 $\text{Y}_{2.73}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.27}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、9.9mol%である。

[0043] (実施例3)

キシダ化学のc a t NO. 630-87125の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を2.30g、富士フィルム和光純薬のc a t NO. 018-01945の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を4.20g、および富士フィルム和光純薬のc a t NO. 035-09735の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を0.322g用いた以外は、実施例1と同様にして実施例3におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-3を製造した。

[0044] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-3は、 $\text{Y}_{2.67}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.33}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、12mol%である。

[0045] (実施例4)

キシダ化学のc a t NO. 630-87125の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を2.30g、富士フィルム和光純薬のc a t NO. 018-01945の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を4.31g、および富士フィルム和光純薬のc a t NO. 035-09735の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を0.39g用いた以外は、実施例1と同様にして実施例4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-4を製造した。

[0046] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-4は、 $\text{Y}_{2.60}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

$2 : \text{Ce}_{0.40}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce / Y は、15 mol % である。

[0047] (実施例5)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を4.43 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を0.46 g 用いた以外は、実施例1と同様にして実施例5におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-5を製造した。

[0048] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-5は、 $\text{Y}_{2.55}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.45}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce / Y は、18 mol % である。

[0049] (実施例6)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を4.50 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を0.534 g 用いた以外は、実施例1と同様にして実施例6におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-6を製造した。

[0050] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-6は、 $\text{Y}_{2.48}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.52}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce / Y は、21 mol % である。

[0051] (実施例7)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を4.50 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を0.534 g 用いた以外は、実施例1と同様にして実施例7におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-7を製造した。

$\text{O}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を 4.61 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 0.610 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 7 における イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-7 を製造した。

[0052] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-7 は、 $\text{Y}_{2.42}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.58}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、24 mol % である。

[0053] (実施例 8)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を 4.76 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 0.690 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 8 における イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-8 を製造した。

[0054] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-8 は、 $\text{Y}_{2.37}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.63}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、27 mol % である。

[0055] (実施例 9)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を 4.99 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 0.868 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 9 における イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-9 を製造した。

[0056] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-9 は、 $\text{Y}_{2.25}\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.75}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有

量Ce/Yは、33mol%である。

[0057] (実施例10)

キシダ化学のcat NO. 630-87125の硝酸イットリウム・6水和物($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)を2.30g、富士フィルム和光純薬のcat NO. 018-01945の硝酸アルミニウム・9水和物($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)を5.29g、および富士フィルム和光純薬のcat NO. 035-09735の硝酸セリウム・6水和物($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)を1.064g用いた以外は、実施例1と同様にして実施例10におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-10を製造した。

[0058] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-10は、 $Y_{2.12}Al_5O_{12} : Ce_{0.88}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量Ce/Yは、42mol%である。

[0059] (実施例11)

キシダ化学のcat NO. 630-87125の硝酸イットリウム・6水和物($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)を2.30g、富士フィルム和光純薬のcat NO. 018-01945の硝酸アルミニウム・9水和物($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)を5.44g、および富士フィルム和光純薬のcat NO. 035-09735の硝酸セリウム・6水和物($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)を1.172g用いた以外は、実施例1と同様にして実施例10におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-11を製造した。

[0060] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-11は、 $Y_{2.06}Al_5O_{12} : Ce_{0.94}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量Ce/Yは、46mol%である。

[0061] (実施例12)

実施例3において、前駆体を生成する条件を650℃、3時間および750℃、3時間から1080℃、3時間に変えた以外は、実施例3と同様にして実施例12におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-12を製造した。

[0062] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-12 は、 $Y_{2.67}Al_5O_{12} : Ce_{0.33}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、12 mol % である。

[0063] (実施例 13)

実施例 4 において、前駆体を生成する条件を 650℃、3 時間および 750℃、3 時間から 1080℃、3 時間に変えた以外は、実施例 4 と同様にして実施例 13 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-13 を製造した。

[0064] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-13 は、 $Y_{2.61}Al_5O_{12} : Ce_{0.39}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、15 mol % である。

[0065] (実施例 14)

実施例 5 において、前駆体を生成する条件を 650℃、3 時間および 750℃、3 時間から 1080℃、3 時間に変えた以外は、実施例 5 と同様にして実施例 14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-14 を製造した。

[0066] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-14 は、 $Y_{2.55}Al_5O_{12} : Ce_{0.45}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、18 mol % である。

[0067] (比較例 1)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) を 2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を 3.77 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) を 0.0157 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp1 を製造した。

[0068] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 1 は、 $Y_{2.982}Al_5O_{12} : Ce_{0.018}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、0.60 mol % である。

[0069] (比較例 2)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) を 2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を 3.79 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) を 0.0263 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 2 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 2 を製造した。

[0070] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 2 は、 $Y_{2.97}Al_5O_{12} : Ce_{0.03}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、1.0 mol % である。

[0071] (比較例 3)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) を 2.30 g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) を 3.83 g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) を 0.0530 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 3 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 3 を製造した。

[0072] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 3 は、 $Y_{2.94}Al_5O_{12} : Ce_{0.06}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、2.0 mol % である。

[0073] (比較例 4)

キシダ化学の cat NO. 630-87125 の硝酸イットリウム・6水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 2.30g、富士フィルム和光純薬の cat NO. 018-01945 の硝酸アルミニウム・9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を 3.90g、および富士フィルム和光純薬の cat NO. 035-09735 の硝酸セリウム・6水和物 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 0.109g 用いた以外は、実施例1と同様にして比較例4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp4 を製造した。

[0074] イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp4 は、 $\text{Y}_{2.88}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.12}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、4.2mol% である。

[0075] (比較例5)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、比較例1と同様にして比較例5におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp5 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp5 は、 $\text{Y}_{2.982}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.018}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、0.60mol% である。

[0076] (比較例6)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、比較例2と同様にして比較例6におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp6 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp6 は、 $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、1.0mol% である。

[0077] (比較例7)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、比較例3と同様にして比較例7におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp7 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 7 は、 $Y_{2.94}Al_5O_{12} : Ce_{0.06}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、2.0 mol % である。

[0078] (比較例 8)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、比較例 4 と同様にして比較例 8 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 8 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 8 は、 $Y_{2.88}Al_5O_{12} : Ce_{0.12}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、4.2 mol % である。

[0079] (比較例 9)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、実施例 1 と同様にして比較例 9 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 9 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 9 は、 $Y_{2.79}Al_5O_{12} : Ce_{0.21}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、7.5 mol % である。

[0080] (比較例 10)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、実施例 2 と同様にして比較例 10 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 10 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 10 は、 $Y_{2.73}Al_5O_{12} : Ce_{0.27}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、9.9 mol % である。

[0081] (比較例 11)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、実施例 3 と同様にして比較例 11 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 11 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 11 は、 $Y_{2.67}Al_5O_{12} : Ce_{0.33}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、12 mol % である。

[0082] (比較例 12)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、実施例 4 と同様にして比較例 12 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 12 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 12 は、 $Y_{2.61}Al_5O_{12} : Ce_{0.39}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、15 mol % である。

[0083] (比較例 13)

前駆体を生成する工程を用いずに製造した以外は、実施例 5 と同様にして比較例 13 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 13 を製造した。

イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 13 は、 $Y_{2.55}Al_5O_{12} : Ce_{0.45}$ の組成式によって表され、イットリウムに対するセリウムの含有量 Ce/Y は、18 mol % である。

[0084] [評価]

実施例 1, 3, 4, 6, 8~11 および比較例 4 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体について、製造工程 S2 の 650℃、3 時間および 750℃、3 時間の熱分解工程によって生成された前駆体の X 線回折 (X-ray diffraction) を測定した。

[0085] また、実施例 1~11 および比較例 1~13 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体について X 線回折を測定した。

X 線回折の測定は、Cu 管球 (特性 X 線: $K\alpha 1 = 1.5406 \text{ \AA}$ 、 $K\alpha 2 = 1.5444 \text{ \AA}$) を装備したリガク社製の X-ray Diffractometer Ultima IV、及び同管球を装備し、受光側にグラフィートモノクロメータを有するパナリティカル社製の X-ray Diffractometer X' Pert Pro MPD を用いて行った。

。

[0086] 図3は、実施例1, 3, 4, 6, 8~11および比較例4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を製造するときの前駆体のX線回折スペクトルを示す図である。図3において、スペクトルSP1~SP8は、それぞれ、実施例1, 3, 4, 6, 8~11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-3, 10-4, 10-6, 10-8~10-11を製造するときの前駆体のX線回折スペクトルを示し、スペクトルSP9は、比較例4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp4を製造するときの前駆体のX線回折スペクトルを示す。

[0087] 図3を参照して、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-3, 10-4, 10-6, 10-8~10-11およびイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp4を製造するときの前駆体は、非晶質相あるいは大部分が非晶質相からなっていることが分かった。従って、錯体重合ゲルを熱分解しても、非晶質状態あるいは大部分が非晶質状態を維持していることが明らかになった。このように、イットリウム(Y)に対するセリウム(Ce)のモル比Ce/Yを7.5mol%~46mol%の範囲で増加させても、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-3, 10-4, 10-6, 10-8~10-11を製造するときの前駆体が非晶質相あるいは大部分が非晶質相から成っていることが確認された。

[0088] なお、実施例3におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を製造するときの前駆体の熱分解温度を変えて実験を行った結果、熱処理温度が450℃以上850℃未満であるとき、前駆体は、非晶質相あるいは大部分が非晶質相から成ることがX線回折スペクトルから分かった。

[0089] 前駆体を生成するための熱分解温度の下限値を調べるために、実施例3における錯体重合ゲルを大気中で200℃、350℃の温度で3時間熱処理して前駆体を生成した。

図4は、実施例3における錯体重合ゲルを200℃、350℃の温度で熱

処理したときのX線回折スペクトルを示す図である。図4において、スペクトルSP10は、実施例3における錯体重合ゲルを350℃の温度で熱処理したときのX線回折スペクトルを示し、スペクトルSP11は、実施例3における錯体重合ゲルを200℃の温度で熱処理したときのX線回折スペクトルを示す。

[0090] 図4を参照して、実施例3における錯体重合ゲルを200℃、350℃の温度で熱処理して生成された前駆体は、非晶質状態を維持していることが分かった（スペクトルSP10、SP11参照）。しかし、実施例3における錯体重合ゲルを200℃の温度で熱処理した場合、生成された前駆体は、黒っぽい色を有し、炭素を含んでいる可能性があった。

[0091] 図5は、前駆体を生成するときの熱処理温度を変えたときのイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の蛍光スペクトルを示す図である。図5において、スペクトルSP12～SP16は、それぞれ、前駆体を生成するときの熱処理温度が900℃、850℃、800℃、450℃および350℃であるときのイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の蛍光スペクトルを示す。なお、前駆体を生成するときの熱処理温度が200℃である場合については、前駆体が炭素を含んでいる可能性があったため、前駆体を焼成しなかった。そのため、図5においては、前駆体を生成するときの熱処理温度が200℃であるときのイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の蛍光スペクトルは、示されていない。また、蛍光スペクトルSP12～SP16を測定するときの励起波長は、450nmである。

[0092] 図5を参照して、前駆体を生成するときの熱処理温度が350℃であるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の蛍光スペクトルSP16は、前駆体を生成するときの熱処理温度が900℃、850℃、800℃および450℃であるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の蛍光スペクトルSP12～SP15よりも強度が非常に低い。

[0093] 従って、前駆体を生成するときの熱処理温度が900℃、850℃、800℃および450℃であるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の蛍

光スペクトルSP12～SP15と同等程度の強度を有する蛍光スペクトルが得られるための前駆体を生成するときの熱処理温度の下限値を決定する観点からは、前駆体を生成するときの熱処理温度の下限値は、350℃と450℃との間に存在する可能性があることが分かった。そして、前駆体を生成するときの実験的に得られている熱処理温度の下限値は、450℃である。よって、図1の工程S3において、錯体重合ゲルを熱分解するときの熱処理温度として、450℃以上850℃未満の温度が好ましい。

[0094] 図6は、実施例1, 9～12および比較例1, 9におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-9～10-12および10-Comp1, 10-Comp9のX線回折スペクトルを示す図である。

図6において、スペクトルSP17は、実施例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルを示し、スペクトルSP18～SP20は、それぞれ、実施例9～11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルを示し、スペクトルSP21は、実施例12におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルを示し、スペクトルSP22は、比較例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルを示し、スペクトルSP23は、比較例9におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルを示す。

[0095] なお、実施例2～8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、実施例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルSP17と同様のX線回折スペクトルを示した。また、実施例13, 14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、実施例12におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルSP21と同様のX線回折スペクトルを示した。更に、比較例2～8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、比較例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体のX線回折スペクトルSP22と同様のX線回折スペクトルを示した。更に、比較例10～13におけるイッ

トリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、比較例 9 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の X 線回折スペクトル SP 23 と同様の X 線回折スペクトルを示した。

[0096] また、図 6 におけるスペクトル SP__STD__YAG は、無機結晶構造データベース (ICSD) に登録されているセリウムを含まないイットリウムアルミニウムガーネット結晶の標準品 STD の X 線回折スペクトルを示し (ICSD 67103)、スペクトル SP__STD__CeO₂ は、ICSD に登録されている CeO₂ の標準品 STD の X 線スペクトルを示し (ICSD 88759)、スペクトル SP__STD__CeAlO₃ は、ICSD に登録されている CeAlO₃ の標準品 STD の X 線スペクトルを示す (ICSD 245563)。

[0097] 図 6 を参照して、実施例 1～8 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-8 は、標準品 STD のイットリウムアルミニウムガーネット結晶と同様なスペクトルを有し、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相に起因するピークのみを有する (SP 17, SP__STD 参照)。

[0098] 一方、実施例 9～11 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-9～10-11 は、標準品 STD のイットリウムアルミニウムガーネット結晶と同様なスペクトルを有するとともに、CeAlO₃ の結晶相に起因するピーク (矢印参照) を有する (SP 18～SP 20, SP__STD 参照)。

[0099] また、実施例 12～14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-12～10-14 は、標準品 STD のイットリウムアルミニウムガーネット結晶と同様なスペクトルを有するとともに、CeAlO₃ の結晶相に起因するピーク (矢印参照) を有する (SP 21, SP__STD 参照)。

[0100] 更に、比較例 1～8 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 1, 10-Comp 8 は、標準品 STD のイットリウムアルミニウムガーネット結晶と同様なスペクトルを有し、イットリウムアルミニ

ウムガーネット結晶相に起因するピークのみを有する（SP 22，SP__STD参照）。

[0101] 更に、比較例 9～13 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 9～10-Comp 13 は、標準品 STD のイットリウムアルミニウムガーネット結晶と同様なスペクトルを有するとともに、 CeO_2 の結晶相に起因するピーク（矢印参照）を有する（SP 23，SP__STD参照）。

[0102] 従って、実施例 1～8 および比較例 1～8 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-8，10-Comp 1～10-Comp 8 は、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相と同様な結晶構造を有する単相であることが分かった。一方、実施例 9～14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-9～10-14 は、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相と CeAlO_3 結晶相との混合物であることが分かった。更に、比較例 9～13 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 9～10-Comp 13 は、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相と CeO_2 結晶相との混合物であることが分かった。

[0103] 実施例 9 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-9 は、熱分解工程における温度が 650°C および 750°C であり、 1080°C よりも低く、イットリウム（Y）に対して 33 mol % のセリウム（Ce）を含む。このことから、イットリウム（Y）に対するセリウム（Ce）の含有量が 33 mol % 未満であるとき、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相のみからなるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を得られ、イットリウム（Y）に対するセリウム（Ce）の含有量が 33 mol % 以上になると、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相と CeAlO_3 結晶相との混合物からなるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を得られることが分かった。

[0104] 比較例 9 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 9 は、イットリウム（Y）に対して 7.5 mol % のセリウム（Ce）

を含み、前駆体を生成する工程を用いずに製造している。このことから、イットリウム（Y）に対するセリウム（Ce）の含有量が7.5mol%未満であるとき、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相のみからなるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を得られ、イットリウム（Y）に対するセリウム（Ce）の含有量が7.5mol%以上になると、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相とCeO₂結晶相との混合物であるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を得られることが分かった。

[0105] また、実施例12～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-12～10-14は、熱分解工程における温度が1080℃であり、イットリウム（Y）に対するセリウム（Ce）の含有量が33mol%未満（Ce/Y=12mol%、15mol%および18mol%）であっても、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相とCeAlO₃結晶相との混合物であることが分かった。

従って、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相のみからなるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を製造するには、熱分解工程における温度を1080℃よりも低くすることが重要であることが分かった。

[0106] 実施例1～14および比較例1～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体について、発光蛍光スペクトルおよび発光蛍光スペクトルにおける発光ピーク波長を測定した。蛍光スペクトルの測定は、日立ハイテクサイエンス社製のFluorescence spectrophotometer F-7100を用いて行われた。また、発光ピーク波長の測定は、波長450nmの光を励起光として用いたときのイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体から発光された蛍光スペクトルを測定し、その測定した蛍光スペクトルにおける発光ピーク波長を検出することによって行った。

[0107] 実施例1～11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-11のX線回折スペクトルを詳細に調べた結果、次のことが分かった。

[0108] 実施例1～11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10

10-11のX線回折スペクトルにおいては、イットリウムアルミニウムガーネット結晶の標準品STDに対応するピークは、イットリウム(Y)に対するセリウム(Ce)の含有量が増加するに従って低角側へシフトする。

[0109] 回折角(2θ)がイットリウムに対するセリウムの含有量Ce/Yの増加に対して低角側へシフトするのは、Ce³⁺のイオン半径(=1.143 Å)がY³⁺のイオン半径(=1.019 Å)よりも大きく、Ce³⁺のY³⁺サイト(空間群Ia-3d(No. 230), 24cサイト)への置換固溶が起きているためであると考えられる(非特許文献7)。

[0110] 図7は、実施例1~11のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1~10-11の蛍光スペクトルを示す図である。

図7において、横軸は、波長を表し、縦軸は、強度を表す。また、蛍光スペクトルFL1~FL11は、それぞれ、実施例1~11のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1~10-11の蛍光スペクトルを示し、スペクトルSP_EX1~SP_EX11は、それぞれ、実施例1~11のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1~10-11の蛍光スペクトルを測定するときの励起光のスペクトルを示す。なお、励起光のスペクトルにおけるピーク波長 λ_{ex} は、450 nmである。

[0111] 図7を参照して、実施例1~11のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1~10-11の蛍光スペクトルは、イットリウムに対するセリウムの含有量Ce/Yの増加に伴って、ピーク波長が長波長側へシフトし、ピーク強度が減少することが分かった(FL1~FL11参照)。

[0112] そして、図7に示す蛍光スペクトルFL1~FL11に基づいてイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1~10-11の蛍光スペクトルのピーク波長を測定した結果、実施例1~11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1~10-11の発光ピーク波長は、それぞれ、580.2 (nm), 585.8 (nm), 588.2 (nm), 594.6 (nm), 598.6 (nm), 603.2 (nm), 603.4 (

nm), 606.2 (nm), 605.8 (nm), 609.8 (nm), 610.4 (nm) であった。

[0113] 同様に、実施例12～14のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-12～10-14の蛍光スペクトルのピーク波長を測定した結果、実施例12～14のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-12～10-14の蛍光スペクトルのピーク波長は、それぞれ、580.2 (nm)、580.6 (nm)、580.2 (nm) であった。

また、同様に、比較例1～13のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp13の蛍光スペクトルのピーク波長を測定した結果、比較例1～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp13の発光ピーク波長は、それぞれ、538.4 (nm), 541.6 (nm), 554.0 (nm), 564.8 (nm), 538.4 (nm), 538.2 (nm), 541.4 (nm), 544.6 (nm), 549.4 (nm), 549.2 (nm), 547.8 (nm), 544.6 (nm), 544.4 (nm) であった。

[0114] 従って、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14は、比較例1～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp13の発光ピーク波長(538.2 nm～564.8 nm)よりも長く、579 nmよりも長い発光ピーク波長を有することが分かった。

[0115] 図8は、比較例1～4のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp4の蛍光スペクトルを示す図である。

図8において、横軸は、波長を表し、縦軸は、強度を表す。また、蛍光スペクトルFL__C1～FL__C4は、それぞれ、比較例1～4のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp4の蛍光スペクトルを示し、スペクトルSP__EX__C1～SP__EX__C4は、それぞれ、比較例1～4のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10

10-Comp 1～10-Comp 4の蛍光スペクトルを測定するときの励起光のスペクトルを示す。なお、励起光のスペクトルにおけるピーク波長 λ_{ex} は、450nmである。

[0116] 図8を参照して、比較例1～4のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 1～10-Comp 4の蛍光スペクトルは、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14の蛍光スペクトルと同じような形状を有する（FL__C 1～FL__C 4参照）。

[0117] そして、図8に示す蛍光スペクトルFL__C 1～FL__C 4に基づいてイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 1～10-Comp 4の蛍光スペクトルのピーク波長を測定した結果、比較例1～4のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 1～10-Comp 4の発光ピーク波長は、それぞれ、538.4（nm）、541.6（nm）、554.0（nm）、564.8（nm）であった。

なお、比較例5～13のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 5～10-Comp 13の蛍光スペクトルは、図8に示す比較例1～4のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 1～10-Comp 4の蛍光スペクトルFL__C 1～FL__C 4と同じ形状であった。

[0118] 実施例1および実施例8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1、10-8のTEM分析（Transmission Electron Microscope）およびEDX分析（Energy dispersive X-ray spectrometry）を行った。

TEM分析およびEDX分析は、FEI社製のTecnai G2 F20を用いて行われた。

[0119] 図9は、実施例1、8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1、10-8のTEM分析の結果を示す図である。図9の（a）、（b）は、実施例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1のTEM分析の結果を示し、図9の（c）、（d）は、実施例8にお

けるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-8のTEM分析の結果を示す。図9においては、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-8における同一領域について倍率を変えてTEM分析を行った結果を示す。なお、図9の(a), (c)において、スケールバーは、20nmを示し、図9の(b), (d)において、スケールバーは、5nmを示す。

[0120] 図9を参照して、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-8の粒子径は、30~40nmであり、粒子径の均一性が良いことが分かった。また、図9の(b)および図9の(d)に示すように、格子縞が観測されており、非晶質相が極めて少ないので、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-8は、単相のイットリウムアルミニウムガーネット結晶からなることが分かった。このことから、TEM分析の結果は、上述したX線回折の分析結果と良い一致を示すものである。

[0121] 図10は、実施例1, 8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1, 10-8のEDX分析を行った部位を示す図である。図10の(a)は、実施例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1のEDX分析を行った部位を示し、図10の(b)は、実施例8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-8のEDX分析を行った部位を示す。図10に示すポイント1およびポイント2についてEDX分析を行った。

[0122] 図11は、実施例1におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1のEDX分析の結果を示す図である。図11の(a)は、図10の(a)に示すポイント1におけるEDX分析の結果を示し、図11の(b)は、図10の(a)に示すポイント2におけるEDX分析の結果を示す。

[0123] 図11を参照して、ポイント1, 2におけるEDX分析の結果においては、同じ元素が検出されており、各元素のピーク強度もほぼ同じである。

[0124] 図12は、実施例8におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-8のEDX分析の結果を示す図である。図12の(a)は、図10の

(b) に示すポイント 1 における E D X 分析の結果を示し、図 1 2 の (b) は、図 1 0 の (b) に示すポイント 2 における E D X 分析の結果を示す。

[0125] 図 1 2 を参照して、ポイント 1, 2 における E D X 分析の結果においては、同じ元素が検出されており、各元素のピーク強度もほぼ同じである。

このように、実施例 1, 8 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - 1, 1 0 - 8 は、ナノレベルでも組成ムラが極めて少ないことが分かった。

[0126] 図 1 3 は、発光ピーク波長と m 値との関係を示す図である。図 1 3 において、縦軸は、発光ピーク波長を表し、横軸は、C e の含有量を示す m 値を表す。なお、実施例 1 ~ 1 1 における m 値は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - 1 ~ 1 0 - 1 1 に含まれる C e の含有量を表し、I C P (Inductively Coupled Plasma) 分析によって求められた蛍光体中の C e 量および Y 量から算出されたものである。I C P 分析は、島津製作所製の ICPS-8100 を用いて行われた。また、実施例 1 2 ~ 1 4 および比較例 1 ~ 1 3 における m 値は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - 1 2 ~ 1 0 - 1 4 およびイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - C o m p 1 ~ 1 0 - C o m p 1 3 を製造するときの原料における m 値を表す。

[0127] また、●、◇および□は、実施例 1 ~ 1 1 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - 1 ~ 1 0 - 1 1 の発光ピーク波長と m 値との関係を示し、○は、実施例 1 2 ~ 1 4 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - 1 2 ~ 1 0 - 1 4 の発光ピーク波長と m 値との関係を示し、▲は、比較例 1 ~ 4 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - C o m p 1 ~ 1 0 - C o m p 4 の発光ピーク波長と m 値との関係を示し、△は、比較例 5 ~ 1 3 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - C o m p 5 ~ 1 0 - C o m p 1 3 の発光ピーク波長と m 値との関係を示す。なお、●、◇および□は、実施例 1 ~ 1 1 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 1 0 - 1 ~ 1 0 - 1 1 を同じ条件で 3 回作製したときの発光ピーク波長と m 値との関係を示す。●は、1 回目に作製し

たイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ~ 10-11 の発光ピーク波長と m 値との関係を示し、◇は、2 回目に作製したイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ~ 10-11 の発光ピーク波長と m 値との関係を示し、□は、3 回目に作製したイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ~ 10-11 の発光ピーク波長と m 値との関係を示す。

[0128] 図 13 を参照して、実施例 1 ~ 11 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ~ 10-11 の発光ピーク波長は、セリウムの含有量が増加するに伴って長くなる（●、◇および□参照）。

[0129] そして、発光ピーク波長を λ_p [nm] とした場合、●で示されるデータにおける λ_p の m 値に対する回帰曲線 RC 1 は、次式によって表される。

$$\lambda_p = 68.72m^3 - 196.2m^2 + 185.99m + 548.15 \quad (0.21 \leq m \leq 0.94) \quad \dots (2)$$

また、◇で示されるデータにおける λ_p の m 値に対する回帰曲線 RC 2 は、次式によって表される。

$$\lambda_p = -5.3812m^3 - 60.992m^2 + 116.85m + 558.46 \quad (0.21 \leq m \leq 0.94) \quad \dots (3)$$

更に、□で示されるデータにおける λ_p の m 値に対する回帰曲線 RC 3 は、次式によって表される。

$$\lambda_p = -35.645m^3 - 5.7752m^2 + 89.055m + 562.5 \quad (0.21 \leq m \leq 0.94) \quad \dots (4)$$

式 (2) における λ_p と m との相関係数は、0.982 であり、式 (3) における λ_p と m との相関係数は、0.997 であり、式 (4) における λ_p と m との相関係数は、0.994 である。

[0130] 実施例 12 ~ 14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-12 ~ 10-14 の発光ピーク波長は、セリウムの含有量が増加するに伴って、殆ど変化しない（○参照）。

実施例 1 ~ 14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ~ 10-14 においては、 $m = 0.21 \sim 0.94$ のセリウムをイット

リウムアルミニウムガーネット結晶に含めることができるので、発光ピーク波長は、579 [nm] よりも長くなる。

[0131] また、熱分解工程の温度を1080℃よりも低く設定した実施例3～5におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-3～10-5の発光ピーク波長は、熱分解工程の温度を1080℃に設定した実施例12～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-12～10-14の発光ピーク波長よりも長波長側へシフトする。そして、発光ピーク波長が長波長側へシフトするシフト量は、セリウムの含有量mの増加に伴って大きくなる。従って、熱分解工程の温度を1080℃よりも低く設定することによって、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の発光ピーク波長を、より長波長側へシフトできることが分かった。

[0132] 更に、実施例1～11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-11の発光ピーク波長は、m値が $0.21 \leq m < 0.50$ の範囲において、直線k1と直線k2との間で分布し、m値が $0.50 \leq m \leq 0.94$ の範囲において、曲線k3と曲線k4との間で分布する。直線k1は、 $\lambda_p = 74.571m + 563.55$ によって表され、直線k2は、 $\lambda_p = 74.571m + 566.55$ によって表され、直線k3は、 $\lambda_p = 600.0$ によって表され、曲線k4は、 $108.02m^3 - 266.77m^2 + 227.98m + 547.07$ によって表される。従って、 $0.21 \leq m < 0.50$ の範囲において、ピーク波長 λ_p は、次式を満たす。

$$74.571m + 563.55 \quad (0.21 \leq m < 0.50) \leq \lambda_p \leq 74.571m + 566.55 \quad (0.21 \leq m < 0.50) \cdots (5)$$

また、 $0.50 \leq m \leq 0.94$ の範囲において、ピーク波長 λ_p は、次式を満たす。

$$600.0 \quad (0.50 \leq m \leq 0.94) \leq \lambda_p \leq 108.02m^3 - 266.77m^2 + 227.98m + 547.07 \quad (0.50 \leq m \leq 0.94) \cdots (6)$$

[0133] 比較例1～4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-

Comp 1～10-Comp 4の発光ピーク波長は、セリウムの含有量の増加に伴って長くなるが（▲参照）、セリウムの含有量mが最大でも0.12と少ないので、発光ピーク波長は、564.8 [nm] に留まる。

[0134] また、比較例5～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 5～10-Comp 13の発光ピーク波長は、m値の増加に伴って長くなり、m値が0.21のとき、最長の549.4 [nm] になる。そして、発光ピーク波長は、m値が0.21から0.45へ増加するに伴って549.4 [nm] よりも短くなる（△参照）。

[0135] これは、上述したように、比較例5～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp 5～10-Comp 13が、熱分解によって前駆体を生成する工程を用いずに製造されたためであると考えられる。

[0136] 実施例1～11および比較例1～4について、Ce/Y [mol%] と、m値と、発光ピーク波長と、5d1と4fとの準位間におけるストークシフトとを表1に示す。

[表1]

表 1

	Ce/Y [mol%]	m	発光ピーク 波長 [nm]	5d ₁ と4fとの準位間 におけるストークス シフト [nm]
実施例 1	7.5	0.21	580.2	127
実施例 2	9.9	0.27	585.8	133
実施例 3	12	0.33	588.2	136
実施例 4	15	0.40	594.6	143
実施例 5	18	0.45	598.6	146
実施例 6	21	0.52	603.2	150
実施例 7	24	0.58	603.4	151
実施例 8	27	0.63	606.2	154
実施例 9	33	0.75	605.8	153
実施例 10	42	0.88	609.8	163
実施例 11	46	0.94	610.4	163
比較例 1	0.6	0.018	538.4	84
比較例 2	1.0	0.030	541.6	88
比較例 3	2.0	0.060	554.0	100
比較例 4	4.2	0.12	564.8	111

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 11 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ～ 10-11 におけるストークスシフトは、127 ～ 163 [nm] の範囲であり、比較例 1 ～ 4 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp1 ～ 10-Comp4 におけるストークスシフトは、84 ～ 111 [nm] の範囲である。

このように、実施例 1 ～ 11 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ～ 10-11 におけるストークスシフトは、比較例 1 ～ 4 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp1 ～ 10-Comp4 におけるストークスシフトに比べ、10 nm よりも大きい。

従って、実施例 1～11 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-11 は、ストークスシフトが大きいために、579 [nm] よりも長波長の発光ピーク波長を有することが分かった。よって、127～163 [nm] の範囲のストークスシフトを有するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、この発明の実施の形態によるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体である。

[0137] 非特許文献 1 には、Ce/Y [mol%] が 1.0～9.9 [mol%] ($[Y_{3-m}Al_5O_{12}:Ce_m]$ の $m=0.03\sim0.27$) のとき、532～560 [nm] の発光ピーク波長が得られることが記載されている。また、非特許文献 2 には、Ce/Y [mol%] が 0.070～5.3 [mol%] ($m=0.0021\sim0.15$) のとき、527～551 [nm] の発光ピーク波長が得られることが記載されている。更に、非特許文献 3 には、Ce/Y [mol%] が 0.033～3.4 [mol%] ($m=0.00099\sim0.099$) のとき、536～558 [nm] の発光ピーク波長が得られることが記載されている。更に、非特許文献 4 には、Ce/Y [mol%] が 0.32 [mol%] ($m=0.0096$) のとき、575 [nm] の発光ピーク波長が得られることが記載されている。更に、非特許文献 5 には、Ce/Y [mol%] が 1.0～18 [mol%] ($m=0.03\sim0.45$) のとき、523～568 [nm] の発光ピーク波長が得られることが記載されている。更に、非特許文献 6 には、Ce/Y [mol%] が 0.55～5.8 [mol%] ($m=0.017\sim0.17$) のとき、525 [nm] の発光ピーク波長が得られることが記載されている。

[0138] このように、従来、公知のセリウム (Ce) を含むイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の発光ピーク波長は、579 nm 未満である。そして、非特許文献 5 においては、原料における Ce/Y が 12 [mol%] ($m=0.36$) および 18 [mol%] ($m=0.45$) であっても、発光ピーク波長は、568 [nm] である。

[0139] このように、実施例 1～11 におけるイットリウムアルミニウムガーネッ

ト蛍光体 10-1 ~ 10-11 は、従来のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体よりも多くのセリウムを含むことができ、従来のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の発光ピーク波長よりも長く、579 [nm] よりも長い発光ピーク波長を有する。

[0140] そして、実施例 1 ~ 11 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ~ 10-11 が 579 [nm] よりも長い発光ピーク波長を有するのは、非晶質相を維持して錯体重合ゲルを熱分解する工程を用いてイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1 ~ 10-11 を製造したことにより、従来のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体よりも多くのセリウム (Ce) をイットリウムアルミニウムガーネット結晶に含めることが可能になったためであると考えられる。

[0141] 特許文献 2 は、アルカリ土類金属から選択される少なくとも 1 種の元素 A と、ガリウム、珪素、酸素、硫黄と、ルミネセンス特性を付与することができる希土類金属とを基材とする化合物において AGa_2S_4 型結晶相と SiO_2 結晶相とからなる複合粒子で構成される蛍光体を開示している。そして、特許文献 2 は、ルミネセンス特性を付与する希土類金属としてユーロピウム (Eu) を開示している。

[0142] 特許文献 2 は、このような蛍光体を製造する製造方法として、(1) 金属錯体溶液の作製、(2) 金属錯体重合ゲルの作製、(3) ゲルの熱処理工程、および (4) 前駆体を硫化ならびに複合粒子化する工程を開示している。

特許文献 2 において、ゲルの熱処理工程は、金属錯体重合ゲルを 250 ~ 900 °C で熱処理してゲルを熱分解して前駆体を合成する工程である。この熱処理工程によって、Eu が均一に分散した前駆体が形成される。

[0143] しかし、特許文献 2 は、ゲルの熱処理工程において、非晶質状態を維持したままで金属錯体重合ゲルを熱処理することを開示も示唆もしていない。また、特許文献 2 においては、均一に分散されるのは、ルミネセンス特性を付与するユーロピウム (Eu) のみである。

[0144] 一方、本願においては、上述した工程 S3 によって生成された前駆体は、

非晶質相を有することを明示している（図3参照）。また、本願においては、工程S3によって、アルミニウム、イットリウムおよびCeが均一に分散される。

[0145] そして、図13に示すように、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14の発光ピーク波長は、比較例5～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp5～10-Comp13の発光ピーク波長よりも30.8[nm]以上、長くなっている。即ち、図3に示す熱分解工程（工程S3）を用いることによって、発光ピーク波長が30.8[nm]以上長くなるという当業者が予測できない顕著な効果を有する。

[0146] 従って、特許文献2に記載のゲルの熱処理工程をイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の錯体重合法に適用して本願のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体の製造方法に想到することは困難である。

実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14および比較例1～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp13の発光ピーク波長のCIExyz色空間におけるx値およびy値を測定した。色度は、大塚電子社製のQE-1100を用いて測定された。

[0147] その結果、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14のx値は、 $0.4974 \leq x \leq 0.5753$ であり、y値は、 $0.4220 \leq y \leq 0.4929$ であり、 $(x+y)$ 値は、 $0.9893 \leq (x+y) \leq 0.9981$ であった。また、実施例1～11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-11のx値は、 $0.4974 \leq x \leq 0.5753$ であり、y値は、 $0.4220 \leq y \leq 0.4929$ であり、 $(x+y)$ 値は、 $0.9903 \leq (x+y) \leq 0.9981$ であった。

[0148] 一方、比較例1～4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp4のx値は、 $0.4158 \leq x \leq 0.4$

651であり、 y 値は、 $0.5158 \leq y \leq 0.5490$ であり、 $(x+y)$ 値は、 $0.9648 \leq (x+y) \leq 0.9809$ であり、比較例5～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp5～10-Comp13の x 値は、 $0.4179 \leq x \leq 0.4320$ であり、 y 値は、 $0.5425 \leq y \leq 0.5519$ であり、 $(x+y)$ 値は、 $0.9698 \leq (x+y) \leq 0.9745$ である。

[0149] このように、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14は、比較例1～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp13よりも大きい x 値を有する。

また、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14は、比較例1～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp4よりも大きい $(x+y)$ 値を有する。そして、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14の $(x+y)$ 値は、 $0.9893 \leq (x+y) \leq 0.9981$ であるので、実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14の z 値 $(=1-(x+y))$ は、 $0.0019 \leq z \leq 0.0107$ と非常に小さい。

[0150] 実施例1～11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-11は、 $0.4974 \leq x \leq 0.5753$ の x 値および $0.9903 \leq (x+y) \leq 0.9981$ の $(x+y)$ 値を有するので、この発明の実施の形態によるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、好ましくは、 $0.4974 \leq x \leq 0.5753$ の x 値および $0.9903 \leq (x+y) \leq 0.9981$ の $(x+y)$ 値を有する。

[0151] 実施例1～14におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1～10-14および比較例1～13におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-Comp1～10-Comp13のCe/Y、 m 値、結晶構造、発光ピーク波長および色度値を表2に示す。

[0152] [表2]

表 2

	Ce/Y [mol%]	m	結晶構造	発光ピーク 波長[nm]	色度図		
					x値	y値	(x+y)値
実施例 1	7.5	0.21	単相	580.2	0.4974	0.4929	0.9903
実施例 2	9.9	0.27	単相	585.8	0.5107	0.4817	0.9924
実施例 3	12	0.33	単相	588.2	0.5226	0.4712	0.9938
実施例 4	15	0.40	単相	594.6	0.5289	0.4655	0.9944
実施例 5	18	0.45	単相	598.6	0.5381	0.4572	0.9953
実施例 6	21	0.52	単相	603.2	0.5529	0.4441	0.9970
実施例 7	24	0.58	単相	603.4	0.5521	0.4439	0.9960
実施例 8	27	0.63	単相	606.2	0.5630	0.4344	0.9974
実施例 9	33	0.75	混合物	605.8	0.5655	0.4314	0.9969
実施例 10	42	0.88	混合物	603.2	0.5753	0.4228	0.9981
実施例 11	46	0.94	混合物	609.2	0.5752	0.4220	0.9972
実施例 12	12	0.33	混合物	580.2	0.4996	0.4897	0.9893
実施例 13	15	0.39	混合物	580.6	0.5038	0.4858	0.9896
実施例 14	18	0.45	混合物	580.2	0.5082	0.4820	0.9902
比較例 1	0.60	0.018	単相	538.4	0.4158	0.5490	0.9648
比較例 2	1.0	0.030	単相	541.6	0.4211	0.5468	0.9679
比較例 3	2.0	0.060	単相	554.0	0.4376	0.5367	0.9743
比較例 4	4.2	0.12	単相	564.8	0.4651	0.5158	0.9809
比較例 5	0.60	0.018	単相	538.4	0.4179	0.5519	0.9698
比較例 6	1.0	0.030	単相	538.2	0.4194	0.5505	0.9699
比較例 7	2.0	0.060	単相	541.4	0.4258	0.5472	0.9730
比較例 8	4.2	0.12	単相	544.6	0.4313	0.5432	0.9745
比較例 9	7.5	0.21	混合物	549.4	0.4320	0.5425	0.9745
比較例 10	9.9	0.27	混合物	549.2	0.4272	0.5447	0.9719
比較例 11	12	0.33	混合物	547.8	0.4316	0.5426	0.9742
比較例 12	15	0.39	混合物	544.6	0.4292	0.5436	0.9728
比較例 13	18	0.45	混合物	544.4	0.4297	0.5439	0.9736

なお、表 2 における x 値および y 値は、大塚電子社製の QE-1100 を用いて測定された。

[0153] 表 2 に示すように、Ce/Y が 7.5 [mol%] ~ 27 [mol%] で

ある実施例 1～実施例 8 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-8 は、単相の結晶構造からなり、Ce/Y が 33 [mol%]～46 [mol%] である実施例 9～実施例 11 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-9～10-11 は、混合物であり、Ce/Y が 12 [mol%]～18 [mol%] である実施例 12～14 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-12～10-14 は、混合物である。

[0154] そして、実施例 1～実施例 14 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-14 は、Ce/Y の増加に伴って発光ピーク波長が 580.2 nm から 610.4 nm まで長くなり、色度値の x 値および ($x+y$) 値が大きくなる。

[0155] x 値は、色の赤味成分を示すものであり、 x 値が大きいことは、赤味成分が多いことを示す。実施例 1～実施例 11 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-11 は、 $0.4974 \leq x \leq 0.5753$ の x 値を有するので、赤味成分が多い 579 nm よりも長い発光ピーク波長を有する。

[0156] そして、580 nm の発光ピーク波長は、蛍光の色が橙色になる下限値であるので、7.5 [mol%] の Ce/Y (即ち、式 (1) における $m=0.21$) は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-14 が橙色の蛍光を発光するための臨界的意義を有する。

[0157] 一方、比較例 1～4 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 1～10-Comp 4 は、 $0.4158 \leq x \leq 0.4651$ の x 値を有し、比較例 5～13 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 5～10-Comp 13 は、 $0.4179 \leq x \leq 0.4320$ の x 値を有するので、黄色の蛍光を発光する。

[0158] 図 14 は、色度図における x 値と y 値との関係を示す図である。図 14 において、横軸は、 x 値を表し、縦軸は、 y 値を表す。また、白丸は、実施例 1～14 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～10-14 における x 値と y 値との関係を示し、黒三角は、比較例 5～13 イットリ

ウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 5～10-Comp 13
における x 値と y 値との関係を示す。

[0159] 実施例 1～14 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～
10-14 における x 値は、比較例 5～13 のイットリウムアルミニウムガ
ーネット蛍光体 10-Comp 5～10-Comp 13 における x 値に比べ
て飛躍的に大きくなることは、図 14 から明らかである。

[0160] 実施例 1～14 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1～
10-14 は、図 1 に示す熱分解工程（工程 S3）を用いて製造されたもの
であり、比較例 5～13 のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10
-Comp 5～10-Comp 13 は、図 1 に示す熱分解工程（工程 S3）
を用いずに製造されたものである。従って、図 1 に示す熱分解工程（工程 S
3）を用いることによって x 値が大きいイットリウムアルミニウムガーネッ
ト蛍光体 10-1～10-14 を製造することができる。

[0161] 表 2 に示すように、Ce/Y が 7.5 [mol%] 以上 33 [mol%]
未満であるとき、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体は、単相のイ
ットリウムアルミニウムガーネット結晶からなるので、式（1）～（4）に
おける m は、好ましくは、 $0.21 \leq m < 0.75$ である。

[0162] 図 13 に示す直線 k1 は、 $\lambda_p = 74.571m + 563.55$ ($0.21 \leq m < 0.50$)
によって表されるので、 $m = 0.21$ であるとき、 $\lambda_p = 579.2$ [nm] である。従って、この発明の実施の形態におけるイットリ
ウムアルミニウムガーネット蛍光体は、発光ピーク波長が 579 [nm] よ
りも長い蛍光を発光する。

[0163] 上述した実施例 1～14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍
光体 10-1～10-14 を用いた発光装置 20 が発光する白色光の演色性
を評価するために、国際照明委員会（CIE: Commission Internationale de l
'Eclairage）で定められた 14 種類の演色評価数 $R_1 \sim R_{14}$ のうちの特殊演
色評価数 R_9 を実施例 1, 5, 8, 11 および比較例 4 におけるイットリウム
アルミニウムガーネット蛍光体 10-1, 10-5, 10-8, 10-11

， 10-C o m p 4 について算出した。その結果を表3に示す。

[表3]

表 3

	$[Y_{3-m}Al_5O_{12}:Ce_m]$ のm値	R_9
実施例 1	0.21	63.682
実施例 5	0.45	86.959
実施例 8	0.63	81.070
実施例 11	0.94	80.681
比較例 4	0.12	29.209
参 考	市販品P46(mは不明)	-39.583

[0164] 表3においては、市販品（Phosphor Technology社製、QMK58/N-C1）のYAG：Ce蛍光体P46について算出した特殊演色評価数 R_9 を参考として示す。

[0165] 市販品のYAG：Ce蛍光体P46が発光する蛍光（黄色）と、青色LEDが発光する蛍光とを混色させたときに白色（約6500K）になるようにYAG：Ce蛍光体P46の蛍光スペクトルと青色LEDの蛍光スペクトルとのスペクトル比を算出し、その算出したスペクトル比を用いて実施例1，5，8，11および比較例4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1，10-5，10-8，10-11，10-C o m p 4 について特殊演色評価数 R_9 を算出した。

[0166] 表3に示すように、YAG：Ce蛍光体P46の特殊演色評価数 R_9 は、マイナスの値であるが、実施例1，5，8，11および比較例4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1，10-5，10-8，10-11，10-C o m p 4 の特殊演色評価数 R_9 は、プラスの値である。そして、実施例1，5，8，11におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-1，10-5，10-8，10-11は、比較例4におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体10-C o m p 4 よりも特殊演

色評価数 R_9 が大きい。

[0167] 実施例 1, 5, 8, 11 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1, 10-5, 10-8, 10-11 の Ce 量 (m) は、それぞれ、0.21, 0.45, 0.63, 0.94 であり、実施例 1~14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1~10-14 の Ce 量 (m) の範囲をカバーしているので、実施例 2~4, 6, 7, 9, 10, 12~14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-2~10-4, 10-6, 10-7, 10-9, 10-10, 10-12~10-14 の特殊演色評価数 R_9 も比較例 4 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 4 の特殊演色評価数 R_9 よりも大きいと考えられる。従って、実施例 1~14 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1~10-14 を発光装置 20 に用いた場合、演色性の良い白色光を発光できることが分かった。

[0168] 実施例 1, 3, 6, 8 および比較例 1 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1, 10-3, 10-6, 10-8, 10-Comp 1 の格子定数をパナリティカル製 X 線回折装置で得られた回折データのリートベル解析によって求めた。リートベル解析には、RIETAN-FP を用いた。その結果を表 4 に示す。括弧内の数値は、標準偏差を表す。

[表4]

表 4

	$[Y_{3-m}Al_5O_{12}:Ce_m]$ の m 値	格子定数 (Å)
実施例 1	0.21	12.0418(3)
実施例 3	0.33	12.0621(4)
実施例 6	0.52	12.0892(4)
実施例 8	0.63	12.1033(4)
比較例 1	0.018	12.0168(4)

[0169] 表 4 に示すように、実施例 1, 3, 6, 8 におけるイットリウムアルミニ

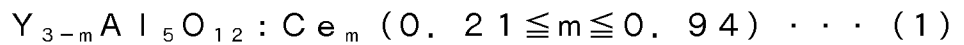
ウムガーネット蛍光体 10-1, 10-3, 10-6, 10-8 は、比較例 1 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-Comp 1 よりも大きい格子定数を有する。そして、実施例 1, 3, 6, 8 におけるイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体 10-1, 10-3, 10-6, 10-8 の格子定数は、Ce 量 (m) の増加に伴って大きくなることが分かった。

産業上の利用可能性

[0170] この発明は、イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体およびそれを備える発光装置に適用される。

請求の範囲

[請求項1] 以下の式（１）によって表され、発光ピーク波長が579nmよりも長い蛍光を発光するイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体。



[請求項2] 前記発光ピーク波長を λ_p [nm] としたとき、 m および λ_p は、下記の式（５），（６）を満たす、請求項１に記載のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体。

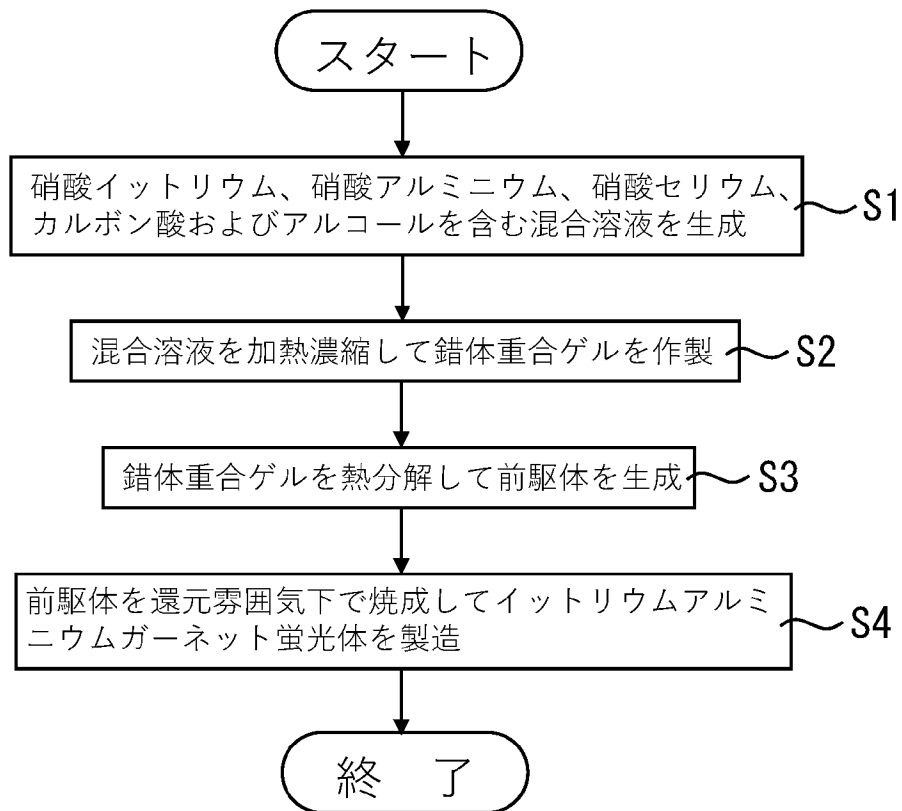
$$74.571m + 563.55 \quad (0.21 \leq m < 0.50) \leq \lambda_p \leq 74.571m + 566.55 \quad (0.21 \leq m < 0.50) \cdots (5)$$

$$600.0 \quad (0.50 \leq m \leq 0.94) \leq \lambda_p \leq 108.02m^3 - 266.77m^2 + 227.98m + 547.07 \quad (0.50 \leq m \leq 0.94) \cdots (6)$$

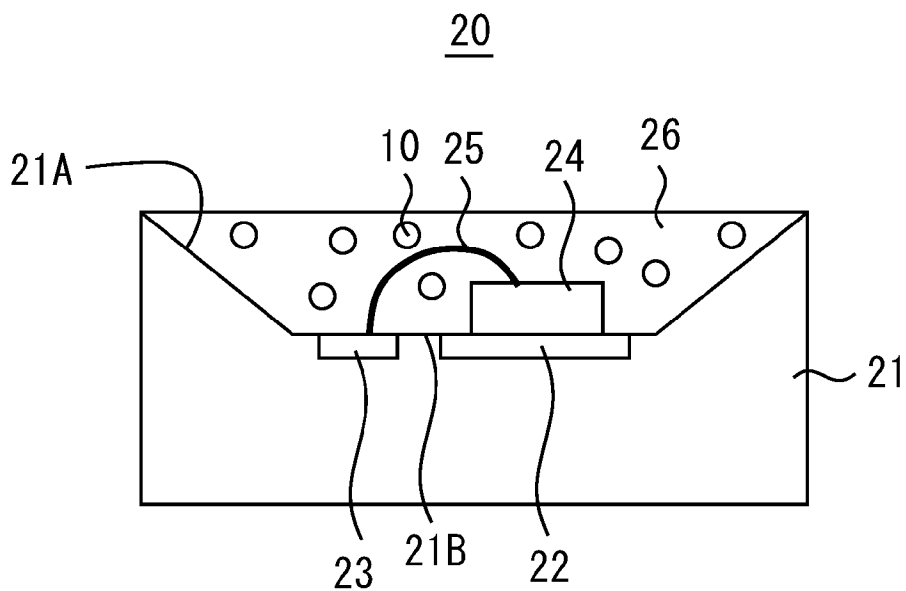
[請求項3] 単相のイットリウムアルミニウムガーネット結晶相からなる、請求項１または請求項２に記載のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体。

[請求項4] 請求項１から請求項３のいずれか１項に記載のイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体を少なくとも１つ備える発光装置。

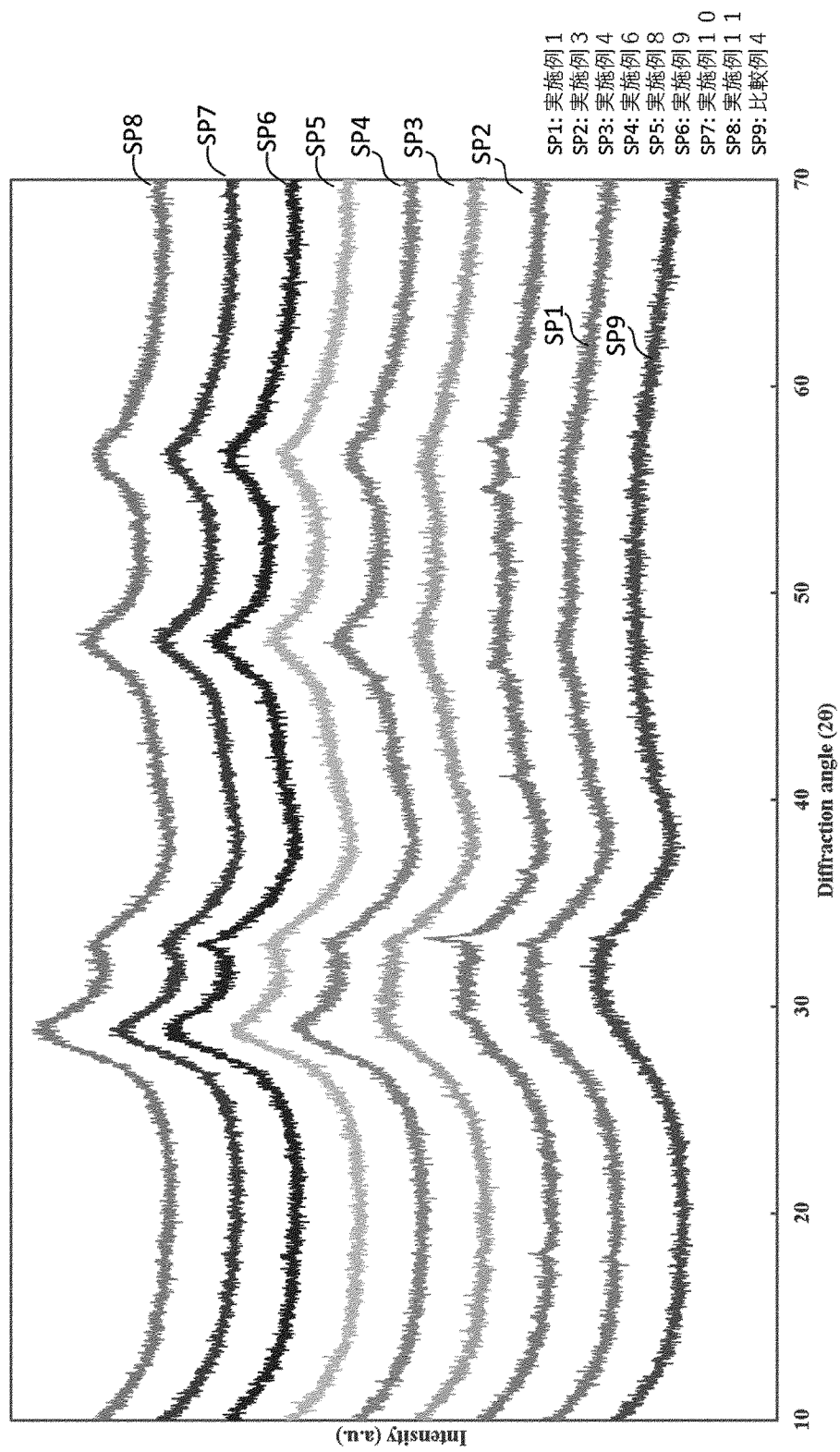
[図1]



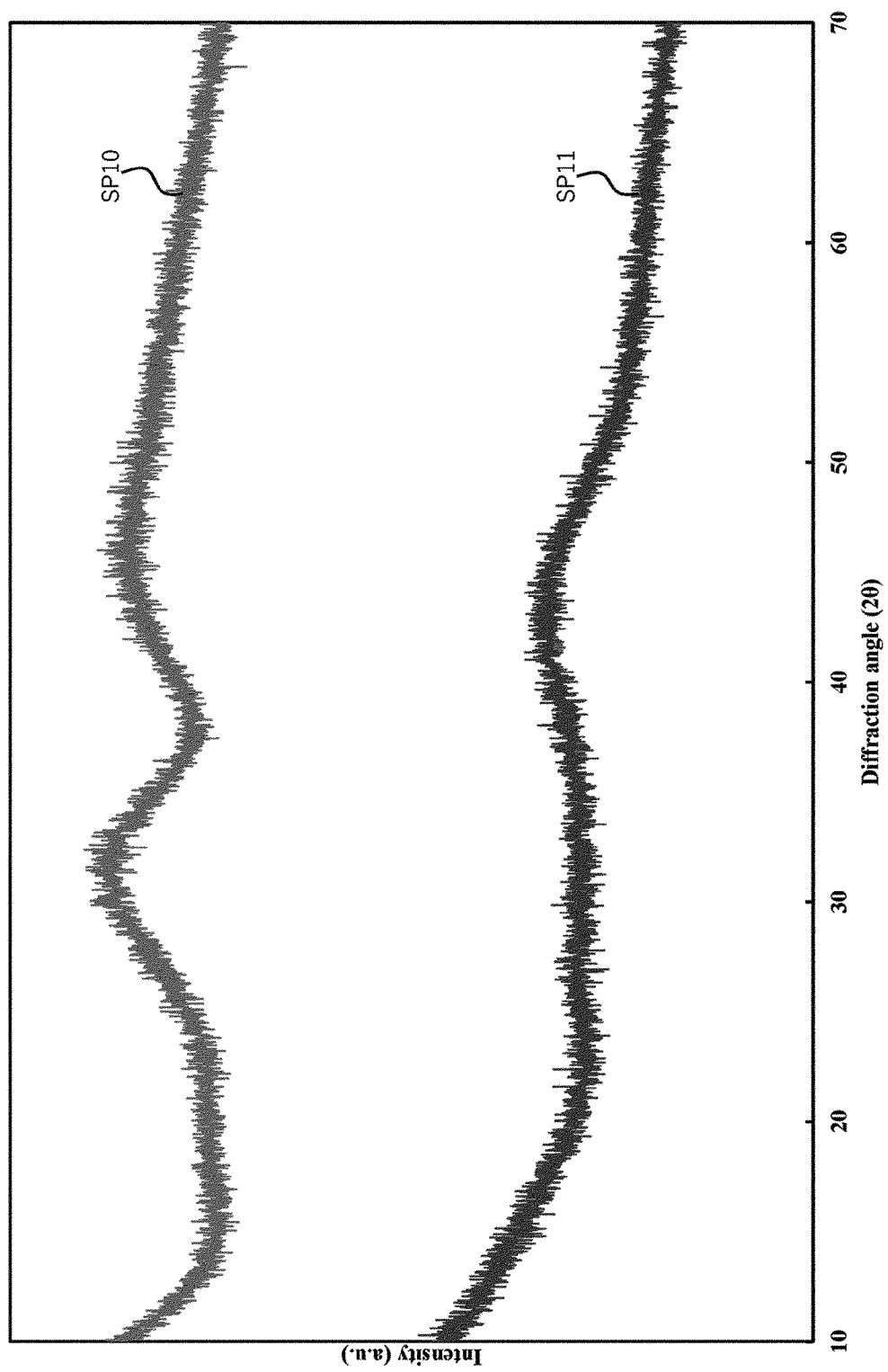
[図2]



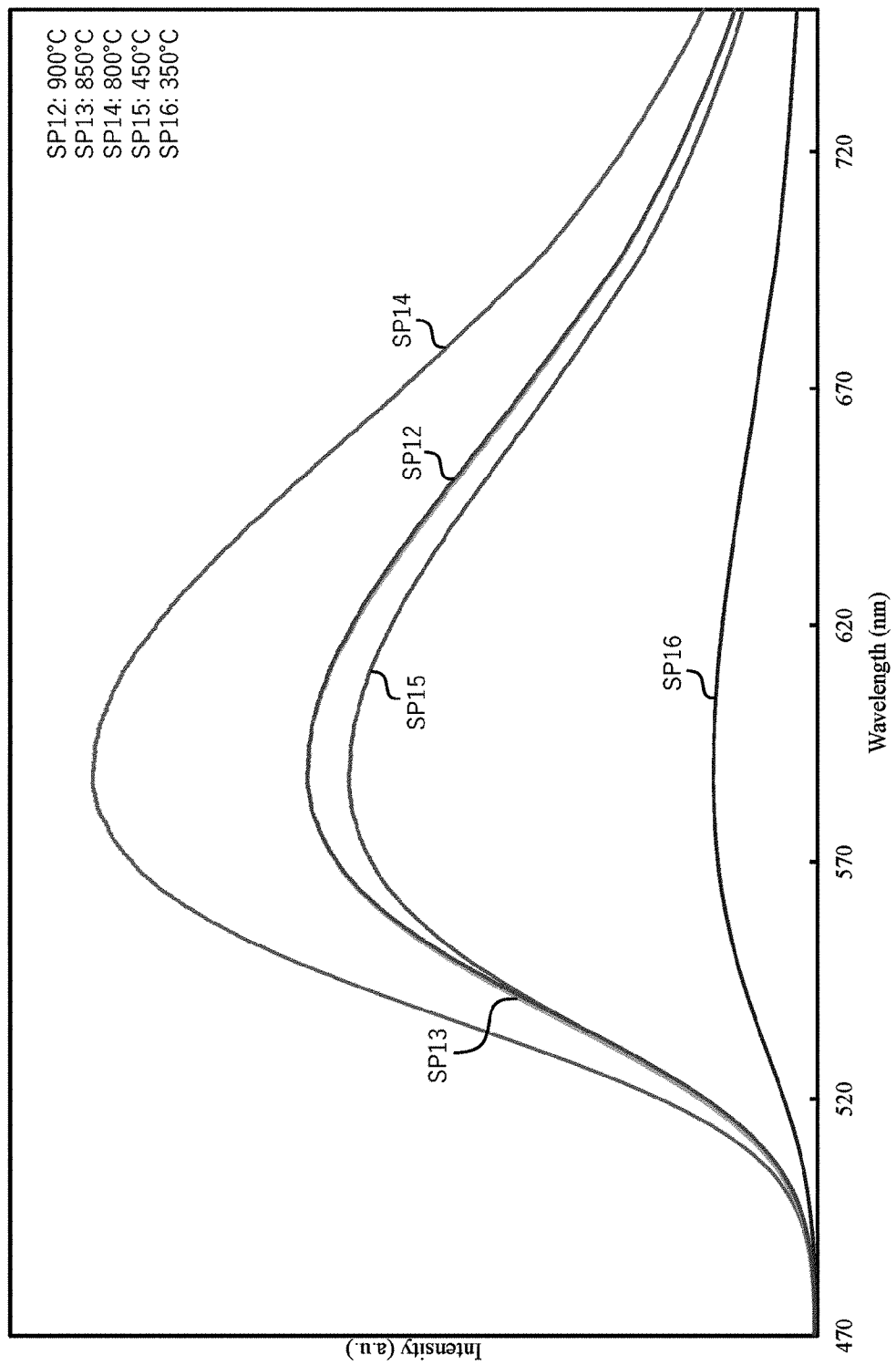
[図3]



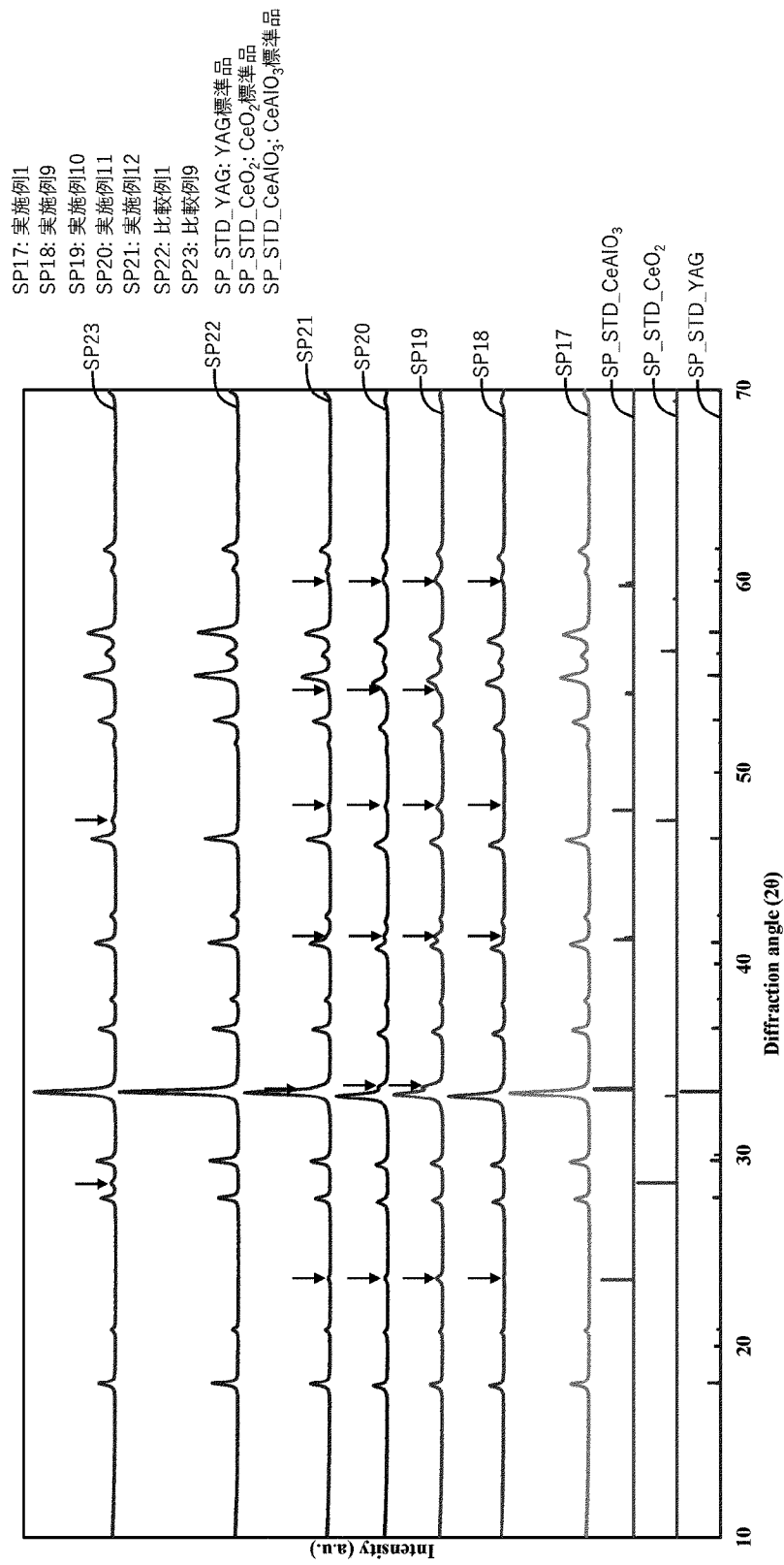
[図4]



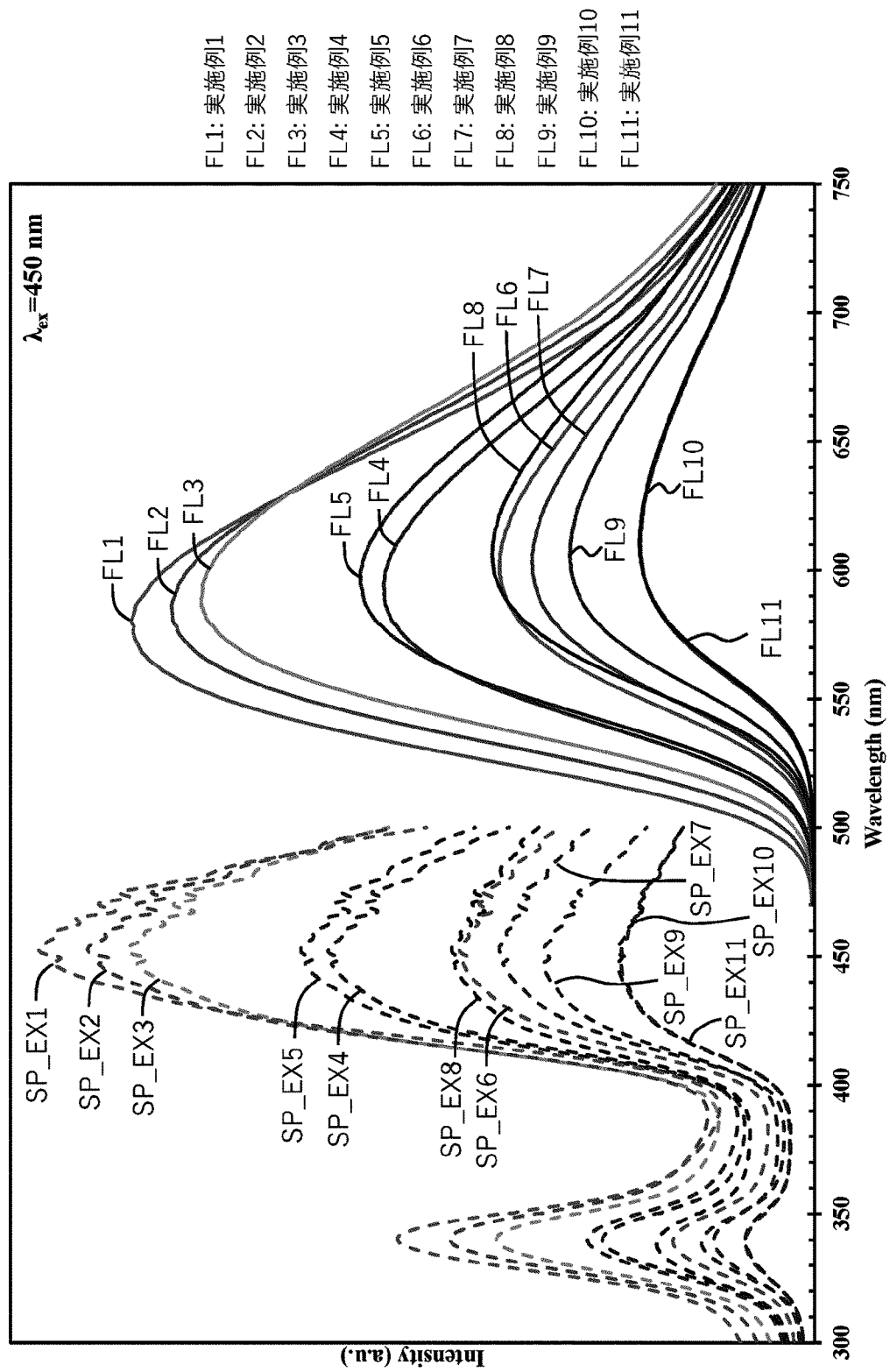
[図5]



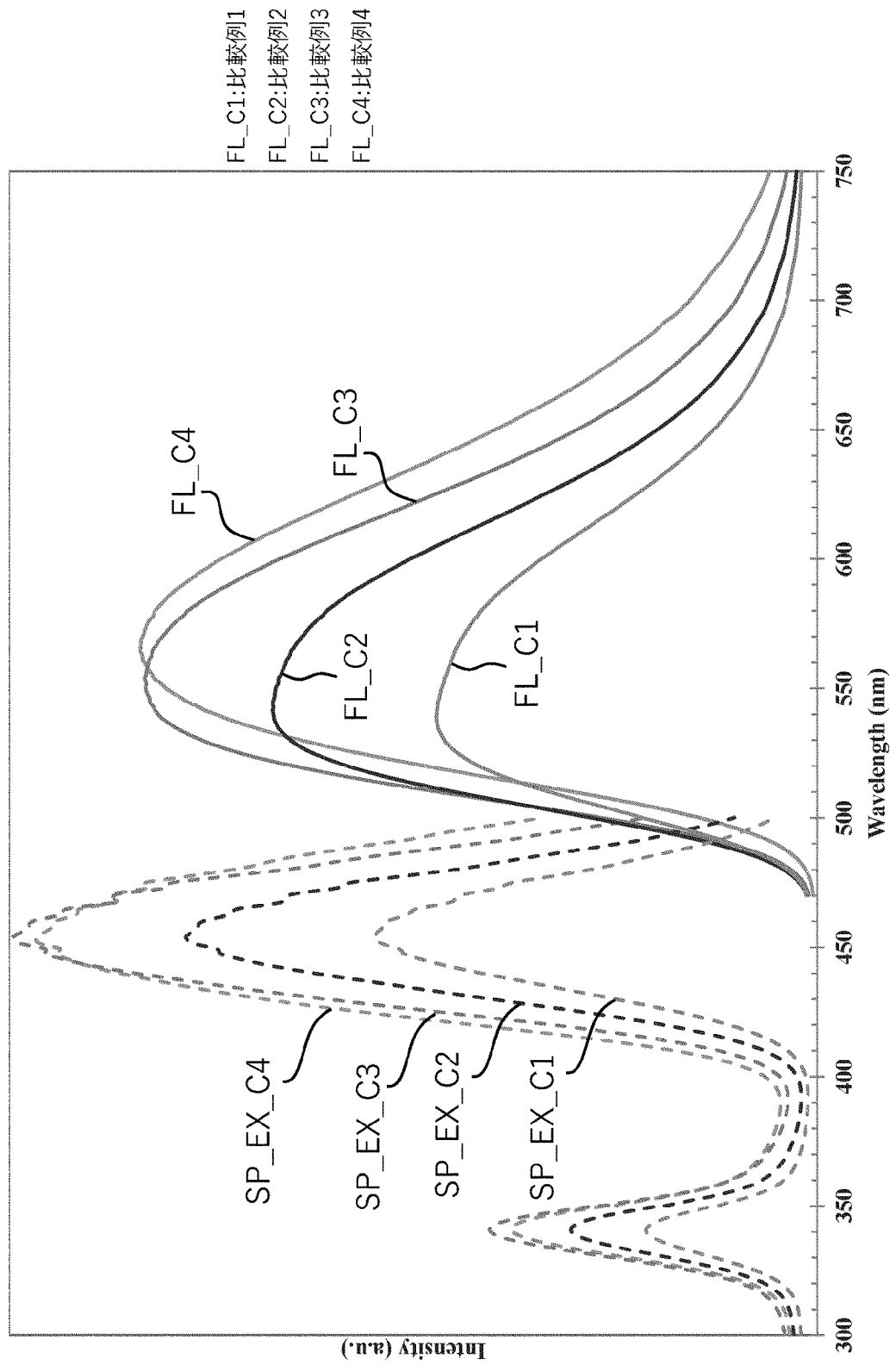
[図6]



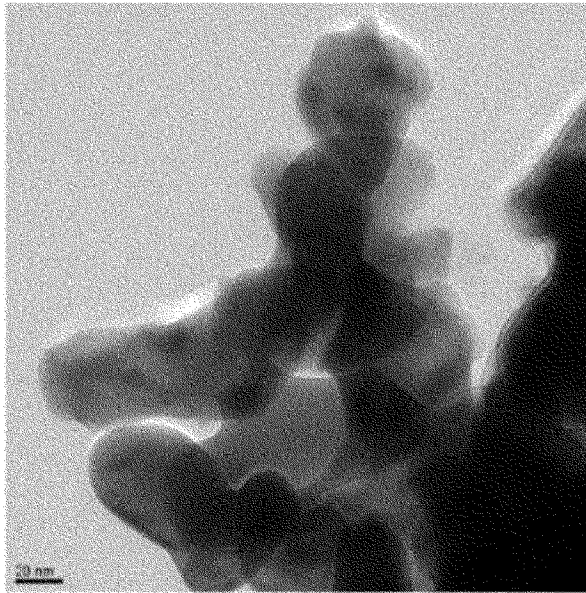
[図7]



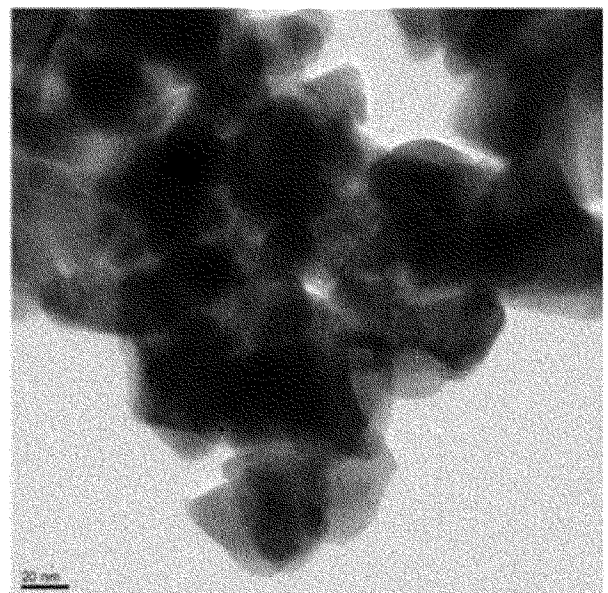
[図8]



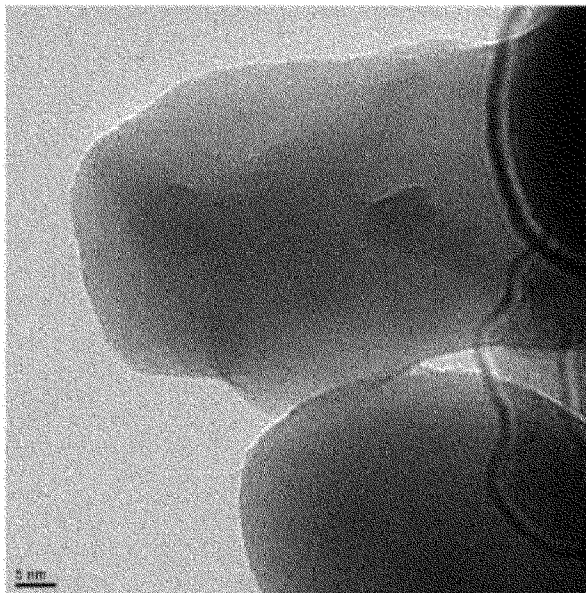
[図9]



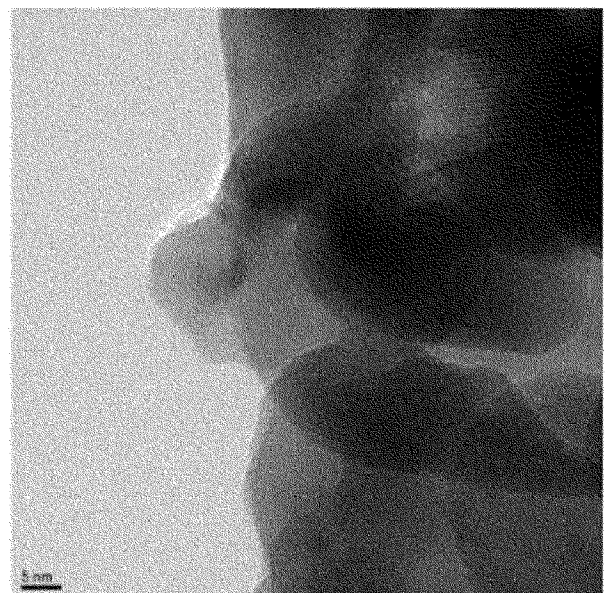
(a)



(c)

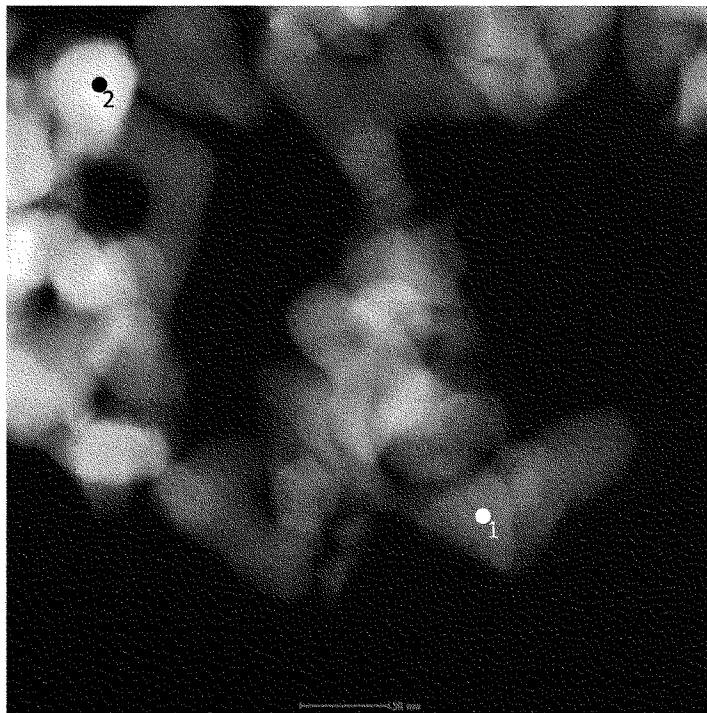


(b)

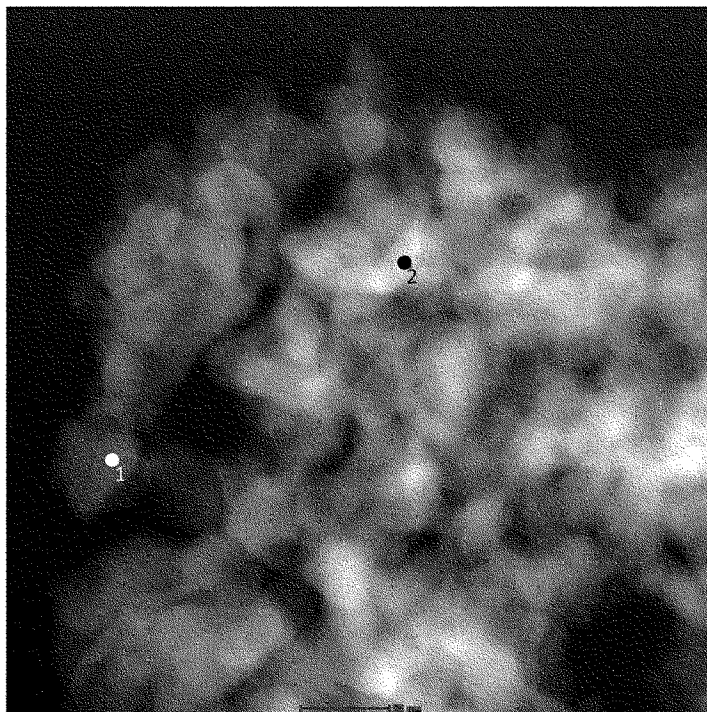


(d)

[図10]



(a)



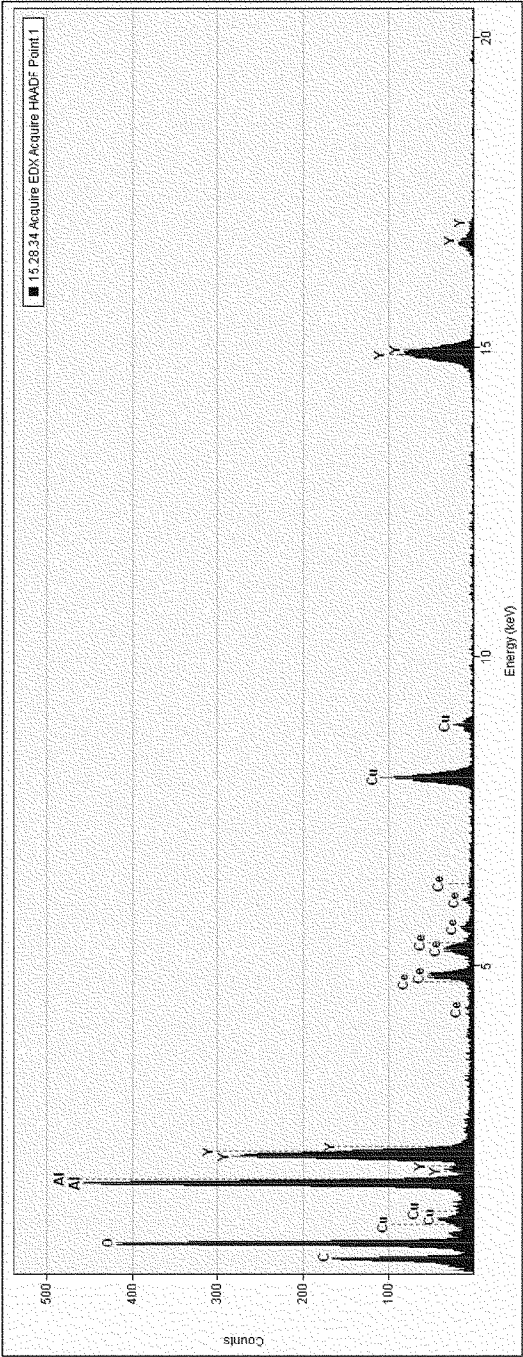
(b)

EDS spectrum showing energy (keV) on the x-axis (0 to 20) and counts on the y-axis (0 to 400). The spectrum displays several peaks corresponding to different elements:

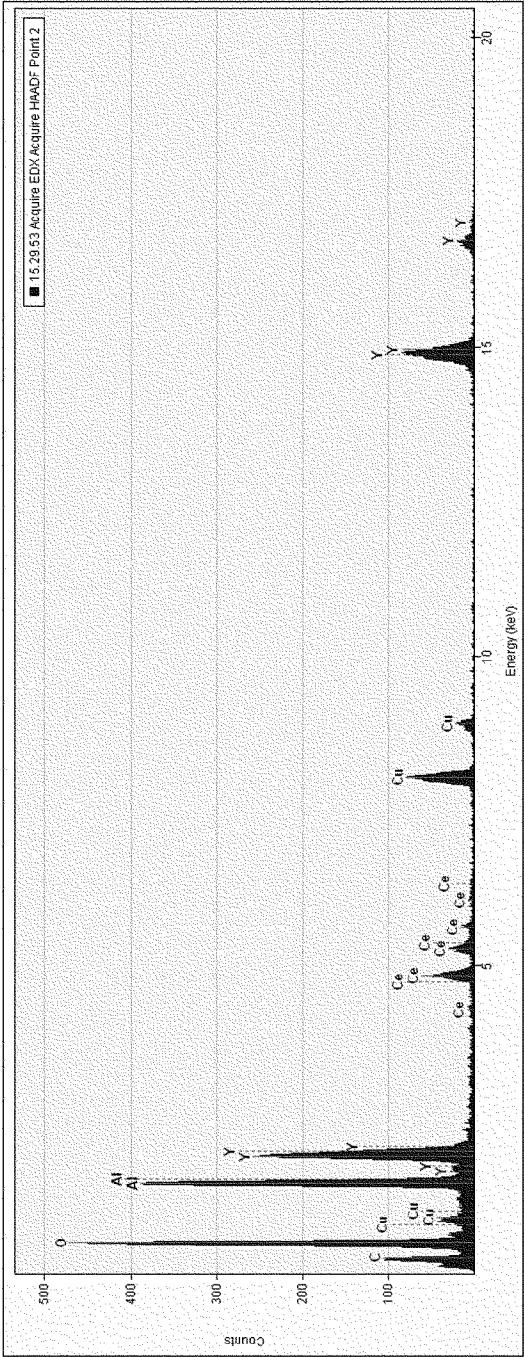
- Aluminum (Al):** Peaks are visible at approximately 1.5 keV and 1.3 keV.
- Yttrium (Y):** Peaks are visible at approximately 4.5 keV, 8.9 keV, 14.4 keV, and 16.9 keV.
- Copper (Cu):** Peaks are visible at approximately 0.9 keV, 8.9 keV, and 13.4 keV.
- Cerium (Ce):** Peaks are visible at approximately 4.0 keV, 4.7 keV, 5.0 keV, 5.9 keV, 6.6 keV, 8.4 keV, 9.0 keV, 10.4 keV, 11.4 keV, 13.4 keV, and 14.4 keV.

(9)

[12]

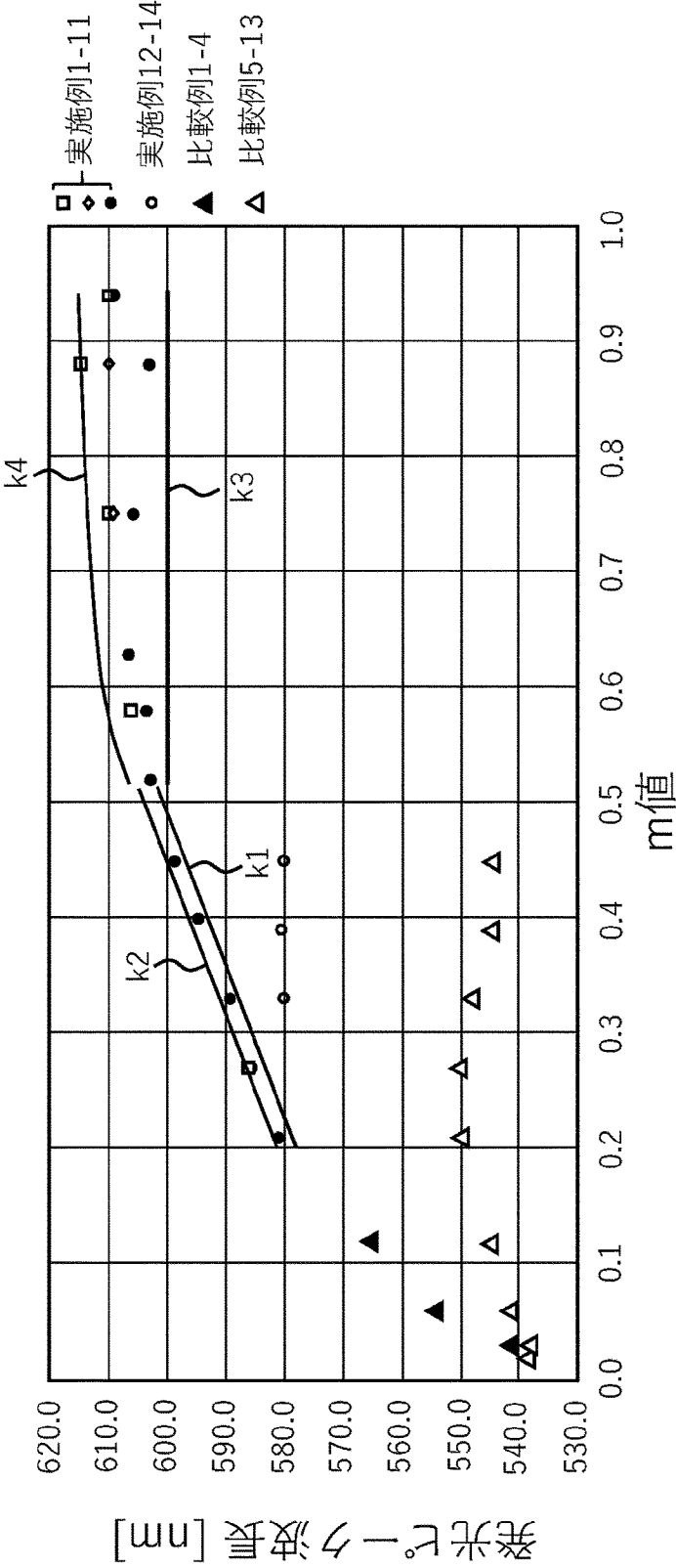


(a)

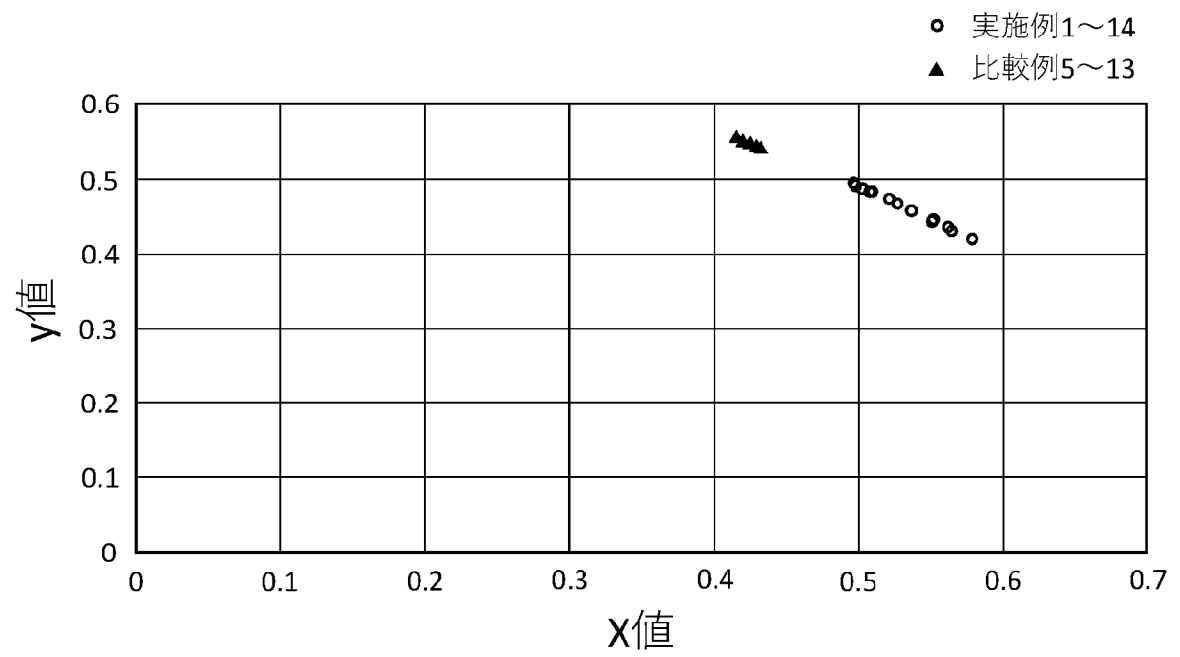


(b)

[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 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)

Int.Cl. C09K11/80, H01L33/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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	JP 2013-147643 A (SHINETSU CHEMICAL CO., LTD.) 01 August 2013, examples 3-5, table 2, paragraphs [0005], [0006], [0019]-[0029] & US 2013/0161849 A1, examples 3-5, table 2, paragraphs [0005], [0006], [0027]-[0035] & EP 2607449 A1 & CN 103173218 A & KR 10-2013-0079190 A	1-4



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
12.09.2019

Date of mailing of the international search report
24.09.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/033134

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-067754 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 13 April 2015, examples 10, 11, 13 (Family: none)	1, 4 2-3
A	JP 2011-032416 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 17 February 2011, entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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（I P C））

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で利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	JP 2013-147643 A (信越化学工業株式会社) 2013.08.01, 実施例3-5、表2、段落0005-0006、 0019-0029 & US 2013/0161849 A1 Examples 3-5, Table 2, [0005]-[0006], [0027]-[0035] & EP 2607449 A1 & CN 103173218 A & KR 10-2013-0079190 A	1-4

☒ 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

12.09.2019

国際調査報告の発送日

24.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

厚田 一拓

4Z

5575

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 A	JP 2015-067754 A (住友大阪セメント株式会社) 2015.04.13, 実施例 10、11、13 (ファミリーなし)	1, 4 2-3
A	JP 2011-032416 A (住友金属鉱山株式会社) 2011.02.17, 全文 (ファミリーなし)	1-4