

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6863071号  
(P6863071)

(45) 発行日 令和3年4月21日(2021.4.21)

(24) 登録日 令和3年4月5日(2021.4.5)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C O 9 K</b>	<b>11/80</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 9 K</b>	<b>11/80</b>	<b>C P P</b>
<b>C O 1 G</b>	<b>15/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C O 1 G</b>	<b>15/00</b>	<b>D</b>
<b>H O 1 L</b>	<b>33/50</b>	<b>(2010.01)</b>	<b>H O 1 L</b>	<b>33/50</b>	

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-100133 (P2017-100133)	(73) 特許権者	000226057
(22) 出願日	平成29年5月19日(2017.5.19)		日亜化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2018-193509 (P2018-193509A)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(43) 公開日	平成30年12月6日(2018.12.6)	(74) 代理人	110000707
審査請求日	令和2年4月7日(2020.4.7)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
		(74) 代理人	100125793
			弁理士 川田 秀美
		(72) 発明者	鈴木 朋和
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
			日亜化学工業株式会社内
		審査官	青鹿 喜芳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体及び発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Y、Gd、La、Lu、Sc及びSmからなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素Lnと、Al及びGaから選択される少なくとも一種の第13族元素と、Tbと、Ceと、Euとを含み、前記AlとGaの合計モル比5を基準としたときに、前記LnとTbとCeとEuの合計モル比が3であり、前記Tbのモル比が3と変数aの積であり、前記Ceのモル比が3と変数bの積であり、前記Euのモル比が3と変数cの積であり、前記Gaのモル比が5と変数dの積であり、前記変数aが0.25以上1未満であり、前記変数bが $0.008 \times 10^{-2}$ 以上 $1.5 \times 10^{-2}$ 以下であり、前記変数cが $0.012 \times 10^{-2}$ 以上 $2 \times 10^{-2}$ 以下であり、前記変数dが0以上0.85以下である、希土類アルミニウムガリウム酸塩の組成を有する蛍光体。

10

【請求項2】

下記式(I)で表される組成を有する、請求項1に記載の蛍光体。

$(Ln_{1-a-b-c} Tb_a Ce_b Eu_c)_3 (Al_{1-d} Ga_d)_5 O_{12}$  (I)  
(式(I)中、Lnは、Y、Gd、La、Lu、Sc及びSmからなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素であり、変数a、b、c及びdはそれぞれ、 $0.25 > a > 1$ 、 $0.008 \times 10^{-2} < b < 1.5 \times 10^{-2}$ 、 $0.012 \times 10^{-2} < c < 2 \times 10^{-2}$ 、 $0 < d < 0.85$ を満たす数である。)

【請求項3】

前記変数aが0.3以上1未満であり、前記変数bが $0.01 \times 10^{-2}$ 以上0.95

20

$\times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $c$  が  $0.014 \times 10^{-2}$  以上  $1.6 \times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $d$  が  $0.1$  以上  $0.8$  以下である、請求項 1 又は 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

前記変数  $a$  が  $0.35$  以上  $1$  未満であり、前記変数  $b$  が  $0.015 \times 10^{-2}$  以上  $0.7 \times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $c$  が  $0.02 \times 10^{-2}$  以上  $1.2 \times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $d$  が  $0.15$  以上  $0.75$  以下である、請求項 1 又は 2 に記載の蛍光体。

【請求項 5】

前記希土類元素  $L_n$  が、 $Y$ 、 $Gd$ 、 $La$ 、 $Lu$  及び  $Sc$  からなる群より選択される少なくとも一種である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 6】

前記蛍光体の発光色の色度が、 $CIE 1931$  系の色度座標で、 $0.420 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.300 \leq y \leq 0.530$  の範囲にある、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 7】

前記請求項 1 から 6 のいずれ 1 項に記載の蛍光体と、励起光源とを含む発光装置。

【請求項 8】

前記励起光源が  $380 \text{ nm}$  以上  $485 \text{ nm}$  以下の範囲に発光ピーク波長を有する、請求項 7 に記載の発光装置。

【請求項 9】

$Y$ 、 $Gd$ 、 $La$ 、 $Lu$ 、 $Sc$  及び  $Sm$  からなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素  $L_n$  を含む化合物と、 $Al$  及び  $Ga$  から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物と、 $Tb$  を含む化合物と、 $Ce$  を含む化合物と、 $Eu$  を含む化合物とを準備することと、

前記  $Al$  と  $Ga$  の合計モル組成比 5 を基準としたときに、前記  $L_n$  と  $Tb$  と  $Ce$  と、 $Eu$  の合計のモル比が 3 であり、 $Tb$  のモル比が 3 と変数  $a$  の積であり、 $Ce$  のモル比が 3 と変数  $b$  の積であり、 $Eu$  のモル比が 3 と変数  $c$  の積であり、 $Ga$  のモル比が 5 と変数  $d$  の積であり、変数  $a$  が  $0.25$  以上  $1$  未満の範囲内であり、変数  $b$  が  $0.008 \times 10^{-2}$  以上  $1.5 \times 10^{-2}$  以下の範囲内であり、変数  $c$  が  $0.012 \times 10^{-2}$  以上  $2 \times 10^{-2}$  以下の範囲内であり、変数  $d$  が  $0$  以上  $0.85$  以下の範囲内となるように調整した、原料混合物を得ることと、

前記原料混合物を熱処理して、希土類アルミニウムガリウム酸塩の組成を有する蛍光体を得ること、を含む、蛍光体の製造方法。

【請求項 10】

前記変数  $a$  が、 $0.25$  以上  $0.9998$  以下の範囲内となるように、 $Tb$  を含む化合物を混合し、前記原料混合物を得ることを含む、請求項 9 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 11】

前記原料混合物が、フッ化バリウムおよびフッ化カルシウムから選択される少なくとも一種のハロゲン化物を含む、請求項 9 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 12】

前記ハロゲン化物の含有量が前記原料混合物  $100$  質量%を基準として、 $0.1$  質量%以上  $20$  質量%以下の範囲内である、請求項 11 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 13】

前記  $Y$ 、 $Gd$ 、 $La$ 、 $Lu$ 、 $Sc$  及び  $Sm$  からなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素  $L_n$  を含む化合物、前記  $Al$  及び  $Ga$  から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物、前記  $Tb$  を含む化合物、前記  $Ce$  を含む化合物、及び前記  $Eu$  を含む化合物が、それぞれ酸化物である、請求項 9 から 12 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 14】

前記熱処理する温度が、 $800$  以上  $1800$  以下の範囲内である、請求項 9 から 13 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 15】

前記熱処理する雰囲気、水素を含む還元性雰囲気である、請求項 9 から 14 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

## 【請求項 16】

前記熱処理後の蛍光体を水性媒体中に分散させる、請求項 9 から 15 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

10

本発明は、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体及びそれを用いた発光装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) チップ等の光源と、蛍光体とを組み合わせた発光装置が種々開発されている。例えば青色を発光する LED チップと、黄色を発光する蛍光体とを組み合わせ、白色光を発光する発光装置が開発されている。LED チップからの青色光を受けて励起されることにより黄色光を発光する蛍光体として、ガーネット構造を有するセリウムで賦活された希土類アルミニウム酸塩蛍光体、例えば  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (YAG: Yttrium Aluminium Garnet) が知られている。

20

## 【0003】

青色光を発光する LED チップと、青色光を受けて黄色光を発光する  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  で表される YAG 系蛍光体を組み合わせた白色発光は、赤色系の発光が弱い。赤系の発光を補うために、 $CaAlSiN_3:Eu$ 、 $K_2SiF_6:Mn$ 、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn$  で表される赤色を発光する蛍光体とも組み合わせた発光装置も知られている。

## 【0004】

$Y_3Al_5O_{12}:Ce$  で表される YAG 系蛍光体が不足する赤色成分を補うために、賦活剤となる元素の種類や賦活剤となる元素のモル比を変化させた希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体が提案されている (特許文献 1 から 3)。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2002 - 363555 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 233158 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 126670 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献 1 から 3 に開示されている希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体では、所望の赤色系の発光が補われた発光が得られない場合がある。

40

## 【0007】

本発明は、赤色成分が補強され、発光強度が高い、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体及びそれを用いた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】

## 【0008】

前記課題を解決するための手段は、以下の態様を包含する。

## 【0009】

本発明の第一の態様は、Y、Gd、La、Lu、Sc 及び Sm からなる群より選択され

50

る少なくとも一種の希土類元素  $L_n$  と、 $Al$  及び  $Ga$  から選択される少なくとも一種の第 13 族元素と、 $Tb$  と、 $Ce$  と、 $Eu$  とを含み、前記  $Al$  と  $Ga$  の合計モル比 5 を基準としたときに、前記  $L_n$  と  $Tb$  と  $Ce$  と  $Eu$  の合計モル比が 3 であり、前記  $Tb$  のモル比が 3 と変数  $a$  の積であり、前記  $Ce$  のモル比が 3 と変数  $b$  の積であり、前記  $Eu$  のモル比が 3 と変数  $c$  の積であり、前記  $Ga$  のモル比が 5 と変数  $d$  の積であり、前記変数  $a$  が  $0.25$  以上  $1$  未満であり、前記変数  $b$  が  $0.008 \times 10^{-2}$  以上  $1.5 \times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $c$  が  $0.012 \times 10^{-2}$  以上  $2 \times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $d$  が  $0$  以上  $0.85$  以下である、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体である。

【0010】

10

本発明の第二の態様は、前記蛍光体と、励起光源とを含む発光装置である。

【発明の効果】

【0011】

本発明の一態様によれば、赤色成分が補強され、発光強度が高い希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体及びそれを用いた発光装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1の蛍光体の発光スペクトル及び比較例1の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図2】実施例1の蛍光体の励起スペクトル及び比較例1の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

20

【図3】実施例2、実施例6から10の蛍光体及び比較例5の蛍光体の各蛍光体中に含まれる  $Tb$  量（変数  $a$ ）に対する各蛍光体の波長  $591\text{ nm}$  における相対発光強度（％）を示すグラフである。

【図4】実施例2、実施例11から18の蛍光体及び比較例6から8の蛍光体の各蛍光体中に含まれる  $Ce$  量（変数  $b$ ）に対する各蛍光体の波長  $591\text{ nm}$  における相対発光強度（％）を示すグラフである。

【図5】実施例2、実施例19から25の蛍光体及び比較例9から10の蛍光体の各蛍光体中に含まれる  $Eu$  量（変数  $c$ ）に対する各蛍光体の波長  $591\text{ nm}$  における相対発光強度（％）を示すグラフである。

30

【図6】実施例5、実施例26から32の蛍光体及び比較例11の蛍光体の各蛍光体中に含まれる  $Ga$  量（変数  $d$ ）に対する各蛍光体の波長  $591\text{ nm}$  における相対発光強度（％）を示すグラフである。

【図7】比較例1から4の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図8】比較例1から4の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明に係る蛍光体及び発光装置を実施形態に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の蛍光体及び発光装置に限定されない。なお、色名と色度座標との関係、光の波長範囲と単色光の色名との関係は、 $JIS\ Z\ 8110$  に従う。

40

【0014】

本発明の第一の実施形態は、 $Y$ 、 $Gd$ 、 $La$ 、 $Lu$ 、 $Sc$  及び  $Sm$  からなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素  $L_n$  と、 $Al$  及び  $Ga$  から選択される少なくとも一種の第 13 族元素と、 $Tb$  と、 $Ce$  と、 $Eu$  とを含み、前記  $Al$  と  $Ga$  の合計モル比 5 を基準としたときに、前記  $L_n$  と  $Tb$  と  $Ce$  と  $Eu$  の合計モル比が 3 であり、前記  $Tb$  のモル比が 3 と変数  $a$  の積であり、前記  $Ce$  のモル比が 3 と変数  $b$  の積であり、前記  $Eu$  のモル比が 3 と変数  $c$  の積であり、前記  $Ga$  のモル比が 5 と変数  $d$  の積であり、前記変数  $a$  が  $0.25$  以上  $1$  未満であり、前記変数  $b$  が  $0.008 \times 10^{-2}$  以上  $1.5 \times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $c$  が  $0.012 \times 10^{-2}$  以上  $2 \times 10^{-2}$  以下であり、前記変数  $d$  が

50

0以上0.85以下である、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体である。

#### 【0015】

第一の実施形態の蛍光体は、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の結晶構造を構成するY、Gd、La、Lu、Sc及びSmからなる群から選択される少なくとも一種の希土類元素Lnと、アルミニウム(Al)及びGa(ガリウム)から選択される少なくとも一種の第13族元素と、酸素(O)の他に、テルビウム(Tb)と、セリウム(Ce)と、ユウロピウム(Eu)の三種の元素を必須の元素として含む。希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体は、所定量のTb、Ce、Euの三種のランタノイド元素を含むことによって、ガーネットタイプの結晶構造を構成する希土類元素の一部とTb、Ce及びEuの三種の元素が置き換わって、赤色成分が補強され、励起光源からの光によって発光し、発光スペクトルにおいて波長591nm付近にシャープな強い発光ピークが現われ、高い発光強度を有する。蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を構成する希土類元素Lnは、Y、Gd、La、Lu及びScからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

10

#### 【0016】

希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体は、下記式(I)で表される組成を有することが好ましい。

$$(Ln_{1-a-b-c}Tb_aCe_bEu_c)_3(Al_{1-d}Ga_d)_5O_{12} \quad (I)$$

式(I)中、Lnは、Y、Gd、La、Lu、Sc及びSmからなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素であり、変数a、b、c及びdはそれぞれ、 $0.25 > a > 1$ 、 $0.008 \times 10^{-2} > b > 1.5 \times 10^{-2}$ 、 $0.012 \times 10^{-2} > c > 2 \times 10^{-2}$ 、 $0 > d > 0.85$ を満たす数である。

20

#### 【0017】

蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、AlとGaの合計のモル比5を基準としたときに、希土類元素Lnと、Tbと、Ceと、Euの合計のモル比3であり、Tbのモル比が3と変数aの積である場合、Tb量を示す変数aは、0.25以上1未満であり、好ましくは0.3以上1未満以下、より好ましくは0.35以上1未満、よりさらに好ましくは0.35以上0.9998以下である。希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、変数aが0.25未満であると、波長591nm付近の発光強度が低くなる。

30

#### 【0018】

蛍光体において、Tbが1つの発光中心として機能する。希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Tb量を示す変数aが0.25以上1未満であることによって、CeからTbへエネルギーが移動して、発光スペクトルにおいて、波長591nm付近にシャープな強い発光ピークが現われるようになる。一方、Ceを単独の賦活剤とするYAG系蛍光体や、Ce及びEuの2種の賦活剤を有するYAG系蛍光体は、発光スペクトルにおいて、黄緑色から黄色に発光する波長領域に発光ピークを有するブロードなピークが現われる。

40

#### 【0019】

蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、AlとGaの合計のモル比5を基準としたときに、希土類元素Lnと、Tbと、Ceと、Euの合計のモル比3であり、Ceのモル比が3と変数bの積である場合、Ce量を示す変数bは、 $0.008 \times 10^{-2} > b > 1.5 \times 10^{-2}$ 以下であり、好ましくは $0.01 \times 10^{-2} > b > 0.95 \times 10^{-2}$ 以下、より好ましくは $0.015 \times 10^{-2} > b > 0.7 \times 10^{-2}$ 以下である。希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、変数bが $0.008 \times 10^{-2}$ 未満又は $1.5 \times 10^{-2}$ を超えると、波長591nm付近の発光強度が低くなる。

#### 【0020】

蛍光体において、Ceが1つの発光中心として機能する。また、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Ce量を示す変数bが $0.008 \times 10^{-2} > b > 1.5 \times 10^{-2}$ 以上

50

$1.5 \times 10^{-2}$  以下であり、Ce の他に Tb 及び Eu の 2 つの元素を含むことによって、発光スペクトルにおいて、Ce を単独の賦活剤とする蛍光体の波長 550 nm 付近にピークトップを有するブロードなピークから、波長 591 nm 付近にシャープな強い発光ピークが現われるようになる。

#### 【0021】

蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Al と Ga の合計のモル比 5 を基準としたときに、希土類元素 Ln と、Tb と、Ce と、Eu の合計のモル比 3 であり、Eu のモル比が 3 と変数 c の積である場合、Eu 量を示す変数 c は、 $0.012 \times 10^{-2}$  以上  $2 \times 10^{-2}$  以下であり、好ましくは  $0.014 \times 10^{-2}$  以上  $1.6 \times 10^{-2}$  以下、より好ましくは  $0.02 \times 10^{-2}$  以上  $1.2 \times 10^{-2}$  以下である。希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、変数 c が  $0.012 \times 10^{-2}$  未満又は  $2 \times 10^{-2}$  を超えると、波長 591 nm 付近の発光強度が低くなる。

10

#### 【0022】

希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Eu が 1 つの発光中心として機能する。また、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Eu 量を示す変数 c が  $0.012 \times 10^{-2}$  以上  $2 \times 10^{-2}$  以下であり、Ce の他に Tb 及び Eu を含むことによって、発光スペクトルにおいて、Ce から Eu 及び Tb にエネルギーが移動し、Ce を単独の賦活剤とする蛍光体の波長 550 nm 付近にピークトップを有するブロードなピークから、波長 591 nm 付近にシャープな強い発光ピークが現われるようになる。

20

#### 【0023】

本発明の第一の実施形態の蛍光体は、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成に Ga を含むことが好ましい。一般的に、ガーネット構造を有する YAG 系蛍光体において、Ga は、結晶構造中で Al のサイトと置き換わるため、結晶構造が不安定となり、発光強度が低下することが知られている。この一般的な知見とは逆に、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成に Ga を含むことによって、発光スペクトルにおいて波長 591 nm 付近の発光強度がより高くなることが分かった。蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Ga 量を示す変数 d は、0 以上 0.85 以下であり、好ましくは 0.1 以上 0.8 以下、より好ましくは 0.15 以上 0.75 以下である。蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Ga 量を示す変数 d が 0.85 以下であることによって、発光スペクトルにおいて波長 591 nm 付近の発光強度をより高くすることができる。

30

#### 【0024】

本発明の第一の実施形態の蛍光体は、発光色の色度が、CIE 1931 系の色度座標で、好ましくは  $0.420 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.300 \leq y \leq 0.530$  の範囲であり、より好ましくは  $0.450 \leq x \leq 0.590$ 、 $0.350 \leq y \leq 0.525$  の範囲であり、さらに好ましくは  $0.480 \leq x \leq 0.580$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.520$  の範囲である。蛍光体の発光色の色度が、CIE 1931 系の色度座標における x、y が前記範囲であると、蛍光体は、赤色成分が補強され、赤色に近いオレンジ色から黄色に近いオレンジ色に発光する。本発明の一実施形態の蛍光体は、近紫外から青色領域の光励起により、具体的には 380 nm 以上 485 nm 以下の波長範囲の光を吸収した発光色の色が、CIE 1931 系の色度座標における x、y の範囲が前記範囲であることが好ましい。

40

#### 【0025】

希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体の製造方法

希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体を製造する方法としては、以下の方法が挙げられる。

#### 【0026】

Y、Gd、La、Lu、Sc 及び Sm からなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素 Ln を含む化合物と、Al 及び Ga から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物と、Tb を含む化合物と、Ce を含む化合物と、Eu を含む化合物とを、前

50

記 A 1 と G a の合計モル組成比 5 を基準としたときに、前記 L n と T b と C e と、E u の合計のモル比が 3 であり、T b のモル比が 3 と変数 a の積であり、C e のモル比が 3 と変数 b の積であり、E u のモル比が 3 と変数 c の積であり、G a のモル比が 5 と変数 d の積であり、変数 a が 0.25 以上 1 未満であり、好ましくは変数 a が 0.25 以上 0.9998 以下であり、変数 b が  $0.008 \times 10^{-2}$  以上  $1.5 \times 10^{-2}$  以下であり、変数 c が  $0.012 \times 10^{-2}$  以上  $2 \times 10^{-2}$  以下であり、変数 d が 0 以上 0.85 以下となるように、各原料となる化合物を混合し、原料混合物を得て、この原料混合物を熱処理して、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体を得る方法が挙げられる。

#### 【0027】

10

希土類元素を含む化合物

希土類元素を含む化合物としては、Y、Gd、La、Lu、Sc 及び Sm からなる群より選択される少なくとも一種の希土類元素 L n を含む酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、塩化物が挙げられる。これらの化合物は、水和物であってもよい。希土類元素 L n を含む化合物のうち、少なくとも一部は金属単体又は希土類元素を含む合金を用いてもよい。

#### 【0028】

希土類元素を含む化合物として、具体的には、 $Y_2O_3$ 、 $Y(OH)_3$ 、YN、 $YF_3$ 、 $YCl_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Gd(OH)_3$ 、GdN、 $GdF_3$ 、 $GdCl_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $LuF_3$ 、 $LuCl_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $La(OH)_3$ 、 $LaF_3$ 、 $LaCl_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、ScN、 $ScF_3$ 、 $ScCl_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、SmN、 $SmF_3$ 、 $SmCl_3$  挙げられる。希土類元素を含む化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。希土類元素を含む化合物は、酸化物であることが好ましい。酸化物は、他の材料と比較して、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の目的とする組成以外の元素を含まないからである。

20

#### 【0029】

A 1 及び G a から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物

A 1 及び G a から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物としては、アルミニウム又はガリウムを含む酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、塩化物が挙げられる。これらの化合物は、水和物であってもよい。アルミニウム又はガリウムを含む化合物としては、アルミニウム金属単体、ガリウム金属単体、アルミニウム合金又はガリウム合金を用いてもよく、化合物の少なくとも一部に代えて金属単体又は合金を用いてもよい。

30

#### 【0030】

A 1 及び G a から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物として、具体的には、 $Al_2O_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、AlN、AlON、 $AlF_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Ga(OH)_3$ 、GaN、 $GaF_3$ 、 $GaCl_3$  を挙げることができる。A 1 及び G a から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。A 1 及び G a から選択される少なくとも一種の第 13 族元素を含む化合物は、酸化物であることが好ましい。理由としては、酸化物は、他の材料と比較して、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の目的とする組成以外の他の元素を含んでおらず、目的とする組成の蛍光体を得易いためである。また、目的とする組成以外の元素を含む化合物を用いた場合には、得られた蛍光体中に残留不純物元素が存在する場合があります、この残留不純物元素が発光に関してキラー要素となり、著しく発光強度の低下を招くおそれがある。

40

#### 【0031】

T b を含む化合物

T b を含む化合物としては、テルビウムを含む酸化物、フッ化物、塩化物等が挙げられる。これらの化合物は、水和物であってもよい。テルビウムを含む化合物としては、テルビウム金属単体又はテルビウムを含む合金を用いてもよく、化合物の少なくとも一部に代え

50

て金属単体又は合金を用いてもよい。

【0032】

Tbを含む化合物として、具体的には、 $Tb_4O_7$ 、 $TbF_3$ 、 $TbCl_3$ を挙げることができる。Tbを含む化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。Tbを含む化合物は、酸化物であることが好ましい。理由としては、酸化物は、他の材料と比較して、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の目的とする組成以外の他の元素を含んでおらず、目的とする組成の蛍光体を得易いためである。また、目的とする組成以外の元素を含む化合物を用いた場合には、得られた蛍光体中に残留不純物元素が存在する場合があります、この残留不純物元素が発光に関しキラーとなり、著しく発光強度の低下を招くおそれがある。

10

【0033】

Ceを含む化合物

Ceを含む化合物としては、セリウムを含む酸化物、水酸化物、窒化物、フッ化物、塩化物が挙げられる。これらの化合物は、水和物であってもよい。セリウムを含む化合物としては、セリウム金属単体又はセリウム合金を用いてもよく、化合物の少なくとも一部に代えて金属単体又は合金を用いてもよい。

【0034】

Ceを含む化合物として、具体的には、 $CeO_2$ 、 $Ce(OH)_2$ 、 $Ce(OH)_4$ 、 $CeN$ 、 $CeF_3$ 、 $CeCl_3$ を挙げることができる。Ceを含む化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。Ceを含む化合物は、酸化物であることが好ましい。理由としては、酸化物は、他の材料と比較して、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の目的とする組成以外の他の元素を含んでおらず、目的とする組成の蛍光体を得易いためである。また、目的とする組成以外の元素を含む化合物を用いた場合には、得られた蛍光体中に残留不純物元素が存在する場合があります、この残留不純物元素が発光に関しキラーとなり、著しく発光強度の低下を招くおそれがある。

20

【0035】

Euを含む化合物

Euを含む化合物としては、ユウロピウムを含む酸化物、フッ化物、塩化物が挙げられる。これらの化合物は、水和物であってもよい。ユウロピウムを含む化合物としては、ユウロピウム金属単体又はユウロピウムを含む合金を用いてもよく、化合物の少なくとも一部に代えて金属単体又は合金を用いてもよい。

30

【0036】

Euを含む化合物として、具体的には、 $Eu_2O_3$ 、 $EuF_3$ 、 $EuCl_3$ を挙げることができる。Euを含む化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。Euを含む化合物は、酸化物であることが好ましい。理由としては、酸化物は、他の材料と比較して、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の目的とする組成以外の他の元素を含んでおらず、目的とする組成の蛍光体を得易いためである。また、目的とする組成以外の元素を含む化合物を用いた場合には、得られた蛍光体中に残留不純物元素が存在する場合があります、この残留不純物元素が発光に関しキラーとなり、著しく発光強度の低下を招くおそれがある。

40

【0037】

原料混合物は、必要に応じてハロゲン化物等のフラックスを含んでいてもよい。原料混合物にフラックスが含有されることにより、原料同士の反応が促進され、固相反応がより均一に進行しやすい。これは、原料混合物を熱処理する温度が、フラックスとして用いるハロゲン化物等の液相の生成温度とほぼ同じであるか、前記生成温度よりも高い温度であるため、反応が促進されると考えられる。

【0038】

ハロゲン化物としては、希土類金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属のフッ化物、塩化物等が挙げられる。フラックスとして、希土類金属のハロゲン化物を用いる場合には、目的とする希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成となるような化合物としてフラック

50



スを加えることもできる。フラックスとして具体的には、例えば、フッ化バリウム ( $\text{BaF}_2$ )、フッ化カルシウム ( $\text{CaF}_2$ ) 等が挙げられる。フッ化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) が好ましい。フラックスにフッ化バリウムを用いることにより、ガーネット結晶構造が安定し、ガーネット結晶構造の組成に成りやすいからである。

#### 【0039】

原料混合物がフラックスを含む場合、フラックスの含有量は、原料混合物 (100 質量%) を基準として、好ましくは 20 質量% 以下、より好ましくは 10 質量% 以下であり、好ましくは 0.1 質量% 以上である。フラックス含有量が前記範囲であると、フラックスが少ないために粒子成長の不足により、ガーネット結晶構造を形成し難くなることなく、また、フラックスが多すぎて、ガーネット結晶構造を形成し難くなることのないからである。

10

#### 【0040】

原料混合物は、各原料を所望の配合比となるように秤量した後、例えばボールミル、振動ミル、ハンマーミル、ローミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて粉碎混合してもよく、乳鉢と乳棒等を用いて粉碎混合してもよく、例えばリボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダー等の混合機を用いて混合してもよく、乾式粉碎機と混合機の両方を用いて粉碎混合してもよい。また、混合は、乾式混合でもよく、溶媒等を加えて湿式混合してもよい。混合は、乾式混合することが好ましい。湿式よりも乾式の方が工程時間を短縮でき、生産性の向上に繋がるからである。

#### 【0041】

20

原料混合物は、黒鉛等の炭素材質、窒化ホウ素 ( $\text{BN}$ )、酸化アルミニウム (アルミナ)、タングステン ( $\text{W}$ )、モリブデン ( $\text{Mo}$ ) の材質のルツボ、ボート等に入れて熱処理することができる。

#### 【0042】

原料混合物を熱処理する温度は、結晶構造の安定性の観点から、好ましくは 800 以上 1800 以下、より好ましくは 900 以上 1750 以下、さらに好ましくは 1000 以上 1700 以下、特に好ましくは 1100 以上 1650 以下である。

#### 【0043】

熱処理時間は、昇温速度、熱処理雰囲気等によって異なり、熱処理温度に達してから、好ましくは 1 時間以上、より好ましくは 2 時間以上、さらに好ましくは 3 時間以上であり、好ましくは 20 時間以下、より好ましくは 18 時間以下、さらに好ましくは 15 時間以下である。

30

#### 【0044】

原料混合物を熱処理する雰囲気は、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気、水素等を含む還元性雰囲気、又は大気中等の酸化雰囲気にて行なうことができる。原料混合物は、還元性を有する窒素雰囲気中で熱処理し、蛍光体を得ることが好ましい。原料混合物を熱処理する雰囲気は、還元性のある水素ガスを含む窒素雰囲気であることがより好ましい。

希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体は、水素及び窒素を含む還元性雰囲気のように還元力の高い雰囲気中において、原料混合物の反応性がよくなり、加圧することなく大気圧下で熱処理することができる。熱処理は、例えば、電気炉、ガス炉等を使用することができる。

40

#### 【0045】

得られた蛍光体は、湿式分散し、湿式ふるい、脱水、乾燥、乾式ふるい等の後処理工程を行なってもよく、これらの後処理工程により、所望の平均粒径を有する蛍光体得られる。例えば、熱処理後の蛍光体は、非水有機溶媒又は水性溶媒中に分散させ、分散させた蛍光体をふるい上において、ふるいを介して種々の振動を加えながら溶媒流を流して、焼成物をメッシュ通過させて湿式ふるいを行い、次いで脱水、乾燥し、乾式ふるいを経て、所望の平均粒径を有する蛍光体を得ることができる。

#### 【0046】

熱処理後の蛍光体を水性媒体中に分散させることによって、フラックスの焼成残留分等

50

の不純物や原料の未反応成分を除くことができる。湿式分散には、アルミナボールやジルコニアボール等の分散媒を用いてもよい。

【0047】

発光装置

次に、得られた蛍光体を波長変換部材の構成要素として利用した発光装置について説明する。本発明の第二の実施形態は、少なくとも第一の実施形態に係る蛍光体と、励起光源とを備える。

【0048】

励起光源には発光素子を用いることができる。発光素子は250nm以上500nm以下の波長範囲に発光ピーク波長を有するものが好ましく、発光素子の発光ピーク波長の範囲は、より好ましくは350nm以上490nm以下、さらに好ましくは380nm以上485nm以下、さらに好ましくは400nm以上480nm以下である。このような発光素子を励起光源として用い、発光スペクトルにおいて、波長591nm付近にシャープな強い発光ピークが現われる第一の実施形態に係る蛍光体と、励起光源とを組み合わせた発光装置を提供することができる。

10

【0049】

発光素子の発光スペクトルの半値幅は、例えば、30nm以下とすることができる。

発光素子には例えば、窒化物系半導体( $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1-x$ )を用いた半導体発光素子を用いることが好ましい。光源として半導体発光素子を用いることによって、高効率で入力に対する出力のリニアリティが高く、機械的

20

【0050】

発光装置に含まれる蛍光体は、前記式(I)で表される組成を有する蛍光体であることが好ましい。発光装置に含まれる蛍光体は、250nm以上500nm以下の波長範囲の光によって励起される。発光装置は、上述の第一の実施形態に係る蛍光体を第一の蛍光体とし、この第一の蛍光体の他に第二の蛍光体を含んでいてもよく、第二の蛍光体は、複数種の蛍光体を組み合わせて用いてもよい。

【0051】

第一の実施形態に係る蛍光体は、例えば、励起光源を覆う蛍光部材に含有されて発光装置を構成することができる。発光装置は、第一の実施形態の蛍光体を含有する蛍光部材で励起光源が覆われ、この励起光源から出射された光の一部が第一の実施形態に係る蛍光体に吸収されて、波長591nm付近にシャープな強い発光ピークが現われる光が放射される。

30

【0052】

発光装置は第一の蛍光体とは発光ピーク波長が異なる第二の蛍光体を含むことが好ましい。例えば、発光装置は、発光素子と、これに励起され、波長591nm付近に発光強度の高いシャープな発光ピークを有する第一の蛍光体と、放出する波長領域の異なる第二の蛍光体を適宜備えることにより、幅広い波長領域の光を放出することができる。

【0053】

第二の蛍光体としては、発光素子からの光を吸収し異なる波長の光に波長変換するものであればよい。例えば、Eu、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される窒化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、サイアロン系蛍光体、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される希土類アルミニウム酸塩、希土類ケイ酸塩又はEu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体等から選ばれる少なくともいずれか1以上であることが好ましい。これらの蛍光体は、第一の実施形態に係る蛍光体とともに、単独若しくは二種以上組み合わせて使用することにより、白色の他に、青色、緑色、黄色、赤色等、又はこれらの中間色である青緑色、黄緑色

40

50

、橙色等の色味を実現することができる。

#### 【0054】

第一の実施形態に係る蛍光体は、必要に応じて第二の蛍光体及び封止樹脂とともに発光素子を被覆する蛍光部材を構成することができる。蛍光部材を構成する樹脂としては、変性シリコン樹脂を含むシリコン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。

#### 【0055】

蛍光部材は、樹脂及び蛍光体に加えて、フィラー、光拡散材等を更に含んでいてもよい。例えば、光拡散材を含むことで、発光素子からの指向性を緩和させ、視野角を増大させることができる。フィラーとしては、例えばシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、アルミナ等を挙げることができる。

10

#### 【0056】

第二の実施形態に係る発光装置は、照明装置、防犯装置に使用することができる。

第一の実施形態に係る蛍光体は、第二の実施形態に係る発光装置の他に、レーザー励起により赤色を発光する発光装置に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0057】

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0058】

20

#### 実施例 1

原料として、 $Y_2O_3$  を 49.60 g、 $Tb_4O_7$  を 274.95 g、 $CeO_2$  を 0.66 g、 $Eu_2O_3$  を 0.67 g、 $Al_2O_3$  を 89.66 g、 $Ga_2O_3$  を 134.78 g、計量した。この原料に、フラックスとして  $BaF_2$  を 22.00 g 加えた。

これらの原料をボールミルにより、1 時間乾式混合し、原料混合物を得た。

得られた原料混合物を、アルミナルツボに充填し、1500℃、10 時間、熱処理した。熱処理は、還元性のある水素ガスを含む窒素雰囲気中で行なった。

得られた熱処理物をふるいに通して、 $(Y_{0.229}Tb_{0.768}Ce_{0.001}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

30

#### 【0059】

#### 実施例 2

原料として、 $Y_2O_3$  を 49.57 g、 $Tb_4O_7$  を 274.79 g、 $CeO_2$  を 0.66 g、 $Eu_2O_3$  を 0.67 g、 $Al_2O_3$  を 89.61 g、 $Ga_2O_3$  を 134.70 g、計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、 $(Y_{0.229}Tb_{0.767}Ce_{0.002}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

#### 【0060】

#### 実施例 3

原料として、 $La_2O_3$  を 68.78 g、 $Tb_4O_7$  を 264.24 g、 $CeO_2$  を 0.63 g、 $Eu_2O_3$  を 0.65 g、 $Al_2O_3$  を 86.17 g、 $Ga_2O_3$  を 129.53 g、計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、 $(La_{0.229}Tb_{0.767}Ce_{0.002}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

40

#### 【0061】

#### 実施例 4

原料として、 $Y_2O_3$  を 105.21 g、 $Tb_4O_7$  を 196.45 g、 $CeO_2$  を 0.69 g、 $Eu_2O_3$  を 0.70 g、 $Al_2O_3$  を 98.65 g、 $Ga_2O_3$  を 148.30 g、計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、 $(Y_{0.468}Tb_{0.528}Ce_{0.002}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

50

$5 O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

【0062】

#### 実施例 5

原料として、 $Y_2O_3$  を 52.64 g、 $Tb_4O_7$  を 291.76 g、 $CeO_2$  を 2.11 g、 $Eu_2O_3$  を 0.72 g、 $Al_2O_3$  を 138.95 g、 $Ga_2O_3$  を 63.82 g、計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、 $(Y_{0.228} Tb_{0.764} Ce_{0.006} Eu_{0.002})_3 (Al_{0.8} Ga_{0.2})_5 O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

【0063】

#### 比較例 1

原料として、 $Y_2O_3$  を 230.50 g、 $Gd_2O_3$  を 93.92 g、 $CeO_2$  を 5.35 g、 $Al_2O_3$  を 220.23 g、計量した。この原料に、フラックスとして  $BaF_2$  を 22.00 g 加えた。

これらの原料をボールミルにより、1 時間乾式混合し、原料混合物を得た。

得られた原料混合物を、アルミナルツボに充填し、1450、10 時間、熱処理した。熱処理は、還元性のある水素ガスを含む窒素雰囲気中で行なった。

得られた熱処理物をふるいに通して、 $(Y_{0.788} Gd_{0.2} Ce_{0.012})_3 Al_{15} O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

【0064】

#### 比較例 2

原料として、 $Y_2O_3$  を 293.48 g、 $CeO_2$  を 8.01 g、 $Eu_2O_3$  を 15.89 g、 $Al_2O_3$  を 232.60 g、計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、 $(Y_{0.95} Ce_{0.017} Eu_{0.033})_3 Al_{15} O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

【0065】

#### 比較例 3

原料として、 $Tb_4O_7$  を 349.01 g、 $CeO_2$  を 3.49 g、 $Eu_2O_3$  を 25.00 g、 $Al_2O_3$  を 172.50 g、計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、 $(Tb_{0.92} Ce_{0.01} Eu_{0.07})_3 Al_{15} O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

【0066】

#### 比較例 4

原料として、 $Y_2O_3$  を 227.58 g、 $Tb_4O_7$  を 52.06 g、 $CeO_2$  を 1.21 g、 $Eu_2O_3$  を 1.23 g、 $Al_2O_3$  を 119.08 g、 $Ga_2O_3$  を 145.85 g 計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、 $(Y_{0.875} Tb_{0.119} Ce_{0.003} Eu_{0.003})_3 (Al_{0.6} Ga_{0.4})_5 O_{12}$  で表される組成を有する蛍光体を得た。

【0067】

実施例 1 から 5 及び比較例 1 から 4 の蛍光体について、組成分析、相対発光強度及び発光色度を以下の方法により測定した。

【0068】

#### 組成分析

アルカリ溶融法と、ICP 発光分光分析装置 (OPTIMA、Perkin Elmer 社製) による測定により行った。

【0069】

#### 相対発光強度 (%)

各実施例及び比較例の蛍光体について、励起波長 450 nm の光を照射し、蛍光分光測光器 (大塚電子株式会社製、QE-2000) を用いて、室温 (25 ± 5) において、波長に対する相対発光強度 (PL Intensity) (%) を測定した。実施例及び比較例の蛍光体について、450 nm から 650 nm の波長範囲において、発光強度が最大となる波

10

20

30

40

50

長を発光ピーク波長 (nm) とし、比較例 1 の発光ピーク波長における発光強度を 100 % として、各実施例及び比較例の発光ピーク波長における発光強度を相対発光強度 (%) として表した。結果を表 1 に示す。図 1 に実施例 1 及び比較例 1 の発光スペクトルを示す。図 7 に比較例 1 から 4 の発光スペクトルを示す。

#### 【0070】

CIE 1931 系の色度座標における色度 (x、y)

実施例及び比較例の蛍光体について、量子効率測定装置 (大塚電子株式会社製、QE-2000) を用いて、CIE 1931 系の色度座標における色度 x、y を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0071】

励起スペクトルの測定

実施例 1 及び比較例から 4 の蛍光体について、蛍光分光光度計 (日立ハイテクノロジーズ社製、F-4500) を用いて、各蛍光体のそれぞれの発光ピーク波長にて、室温 (25 ± 5) で 250 nm 以上 510 nm 以下の範囲で励起スペクトルを測定した。各蛍光体それぞれのスペクトルの最大強度を 100 % として、励起スペクトルパターンとした。図 2 に実施例 1 及び比較例 1 の励起スペクトルを示す。図 8 に比較例 1 から 4 の励起スペクトルを示す。

#### 【0072】

#### 【表 1】

表 1

	蛍光体組成	発光ピーク波長 (nm)	相対発光強度 (%)	色度	
				x	y
実施例 1	$(Y_{0.229}Tb_{0.768}Ce_{0.001}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$	591	273	0.576	0.419
実施例 2	$(Y_{0.229}Tb_{0.767}Ce_{0.002}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$	591	247	0.554	0.438
実施例 3	$(La_{0.229}Tb_{0.767}Ce_{0.002}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$	591	236	0.553	0.439
実施例 4	$(Y_{0.468}Tb_{0.528}Ce_{0.002}Eu_{0.002})_3(Al_{0.55}Ga_{0.45})_5O_{12}$	591	213	0.486	0.498
実施例 5	$(Y_{0.228}Tb_{0.764}Ce_{0.006}Eu_{0.002})_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}$	591	110	0.454	0.522
比較例 1	$(Y_{0.788}Gd_{0.2}Ce_{0.012})_3Al_5O_{12}$	562	100	0.463	0.522
比較例 2	$(Y_{0.95}Ce_{0.017}Eu_{0.033})_3Al_5O_{12}$	538	12	0.425	0.556
比較例 3	$(Tb_{0.92}Ce_{0.01}Eu_{0.07})_3Al_5O_{12}$	—	—	—	—
比較例 4	$(Y_{0.875}Tb_{0.119}Ce_{0.003}Eu_{0.003})_3(Al_{0.6}Ga_{0.4})_5O_{12}$	543	76	0.345	0.561

#### 【0073】

表 1 に示すように、実施例 1 から 5 の蛍光体は、Tb、Ce、Eu の三種のランタノイド元素を含むことによって、ガーネットタイプの結晶構造を構成する希土類元素 Ln の一部と Tb、Ce 及び Eu の三種のランタノイド元素が置き換わって、励起光源からの光によって、発光スペクトルにおいて波長 591 nm 付近に強い発光ピークが現われ、高い相対発光強度を有していた。また、実施例 1 から 5 の蛍光体は、励起光源からの光によって CIE 1931 系の色度座標における色度 x、y が、0.450 x 0.580 の範囲であり、0.410 y 0.530 の範囲である発光色を示した。実施例 1 から 3 の蛍光体は、赤色成分の強い発光色を示した。実施例 4 及び実施例 5 の蛍光体は、やや黄色味の強いオレンジ色の発光色を示した。

#### 【0074】

比較例 1 の蛍光体は、CIE 1931 系の色度座標における x が 0.463、y が 0.522 であり、黄色の発光色を示した。また、比較例 2 の蛍光体は、波長 538 nm における相対発光強度が 12 % と非常に低く、黄色の発光色を示した。比較例 3 の蛍光体は、殆ど発光しておらず、相対発光強度及び色度の測定ができなかった。比較例 4 の蛍光体は

、波長 543 nm における相対発光強度が 76 % と低く、黄緑色から黄色の発光色を示した。

#### 【0075】

図 1 に示すように、実施例 1 の蛍光体は、発光スペクトルにおいて、波長 591 nm 付近にシャープな強い発光ピークが現われた。一方、比較例 1 の蛍光体は、波長 562 nm 付近にピークトップを有し、480 nm 以上 750 nm 以下の範囲にわたるブロードな発光ピークが現われた。

#### 【0076】

図 2 に示すように、実施例 1 の蛍光体は、400 nm 以上 480 nm 以下、より具体的には 420 nm 以上 460 nm 以下の波長範囲において相対強度が 80 % 以上であり、発光ピーク波長が 380 nm 以上 485 nm 以下の励起光源からの光を効率よく吸収し、励起して発光強度が高くなることが確認できた。また、図 2 に示すように、比較例 1 の蛍光体も、400 nm 以上 480 nm 以下、より具体的には 430 nm 以上 480 nm 以下の波長範囲において相対強度が 80 % 以上であり、発光ピーク波長が 380 nm 以上 485 nm 以下の励起光源からの光を吸収した。

#### 【0077】

実施例 6 から 10 及び比較例 5

原料として、 $Y_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $CeO_2$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$  を用いて、変数 a、変数 b、変数 c 及び変数 d が表 2 に示す値となるように、各原料を計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有するガーネット構造の蛍光体を得た。表 2 における変数 b と変数 c の値は、表 2 における数値に  $10^{-2}$  を掛けた値である。実施例 6 から 10 及び比較例 5 の蛍光体の発光スペクトル及びピーク波長 591 nm における相対発光強度 (%) を実施例 1 と同様にして測定した。実施例 2、実施例 6 から 10 及び比較例 5 の結果を表 2 に示す。図 3 は、各蛍光体の組成における変数 a に対する各蛍光体のピーク波長 591 nm における相対発光強度 (%) を示したグラフである。

#### 【0078】

#### 【表 2】

表 2

	Tb	Ce	Eu	Ga	ピーク波長 591nm
	変数 a	変数 b ( $\times 10^{-2}$ )	変数 c ( $\times 10^{-2}$ )	変数 d	相対発光 強度 (%)
比較例 5	0.120	0.200	0.200	0.450	48
実施例 6	0.269				85
実施例 7	0.418				161
実施例 8	0.528				213
実施例 9	0.647				247
実施例 2	0.767				247
実施例 10	0.996				131

#### 【0079】

表 2 及び図 3 に示すように、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Al と Ga の合計のモル比 5 を基準としたときに、希土類元素 Ln と、Tb と、Ce と、Eu の合計のモル比 3 であり、Tb のモル比が 3 と変数 a の積である場合、変数 a は、0.25 以上 1 未満であると、波長 591 nm 付近の発光強度が高くなった。実施例 2

及び実施例 7 から 9 に示すように、変数  $a$  が  $0.350$  以上  $0.995$  以下であると、波長  $591\text{ nm}$  付近の相対発光強度が  $150\%$  以上と、より高くなった。一方、比較例 5 に示すように、変数  $a$  が  $0.25$  未満であると、波長  $591\text{ nm}$  付近の相対発光強度が  $50\%$  未満と非常に低くなった。

【0080】

実施例 11 から 18 及び比較例 6 から 8

原料として、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を用いて、変数  $a$ 、変数  $b$ 、変数  $c$  及び変数  $d$  が表 3 に示す値となるように、各原料を計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有するガーネット構造の蛍光体を得た。表 3 における変数  $b$  と変数  $c$  の値は、表 3 における数値に  $10^{-2}$  を掛けた値である。実施例 11 から 18 及び比較例 6 から 8 の蛍光体の発光スペクトル及びピーク波長  $591\text{ nm}$  における相対発光強度（％）を実施例 1 と同様にして測定した。実施例 2、実施例 11 から 18 及び比較例 6 から 8 の結果を表 3 に示す。図 4 は、各蛍光体の組成における変数  $b$  に対する各蛍光体のピーク波長  $591\text{ nm}$  における相対発光強度（％）を示したグラフである。

【0081】

【表 3】

表3

	Tb	Ce	Eu	Ga	ピーク波長 591nm
	変数a	変数b ( $\times 10^{-2}$ )	変数c ( $\times 10^{-2}$ )	変数d	相対発光 強度 (%)
比較例6	0.767	0.003	0.200	0.450	32
比較例7		0.007			100
実施例11		0.010			130
実施例12		0.050			240
実施例13		0.100			273
実施例14		0.150			256
実施例2		0.200			247
実施例15		0.400			195
実施例16		0.600			151
実施例17		0.900			118
実施例18		1.200			100
比較例8		2.400			90

【0082】

表 3 及び図 4 に示すように、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、 $\text{Al}$  と  $\text{Ga}$  の合計のモル比 5 を基準としたときに、希土類元素  $\text{Ln}$  と、 $\text{Tb}$  と、 $\text{Ce}$  と、 $\text{Eu}$  の合計のモル比 3 であり、 $\text{Ce}$  のモル比が 3 と変数  $b$  の積である場合、変数  $b$  は、 $0.008 \times 10^{-2}$  以上  $1.5 \times 10^{-2}$  以下であり、好ましくは  $0.01 \times 10^{-2}$  以上  $0.95 \times 10^{-2}$  以下、より好ましくは  $0.015 \times 10^{-2}$  以上  $0.7 \times 10^{-2}$  以下であると、波長  $591\text{ nm}$  付近の発光強度が高くなった。一方、比較例 6 から 7 に示すように、変数  $b$  が  $0.008 \times 10^{-2}$  未満であるか、比較例 8 に示すように、変数  $b$  が  $1.5 \times 10^{-2}$  を超えると、波長  $591\text{ nm}$  付近の相対発光強度が  $100\%$  以下

と低くなった。

【 0 0 8 3 】

実施例 1 9 から 2 5 及び比較例 9 から 1 0

原料として、 $Y_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $CeO_2$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ を用いて、変数 a、変数 b、変数 c 及び変数 d が表 4 に示す値となるように、各原料を計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有するガーネット構造の蛍光体を得た。表 4 における変数 b と変数 c の値は、表 4 における数値に  $10^{-2}$  を掛けた値である。実施例 1 9 から 2 5 及び比較例 9 から 1 0 の蛍光体の発光スペクトル及びピーク波長 5 9 1 nm における相対発光強度 (%) を実施例 1 と同様に測定した。実施例 2、実施例 1 9 から 2 5 及び比較例 9 から 1 0 の結果を表 4 に示す。図 5 は、各蛍光体の組成における変数 c に対する各蛍光体のピーク波長 5 9 1 nm における相対発光強度 (%) を示したグラフである。

【 0 0 8 4 】

【表 4】

表4

	Tb	Ce	Eu	Ga	ピーク波長 591nm
	変数a	変数b ( $\times 10^{-2}$ )	変数c ( $\times 10^{-2}$ )	変数d	相対発光 強度 (%)
比較例9	0.767	0.200	0.010	0.450	50
実施例19			0.015		100
実施例20			0.025		156
実施例21			0.050		216
実施例22			0.100		245
実施例2			0.200		247
実施例23			0.300		246
実施例24			0.800		185
実施例25			1.600		109
比較例10			3.000		36

【 0 0 8 5 】

表 4 及び図 5 に示すように、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Al と Ga の合計のモル比 5 を基準としたときに、希土類元素 Ln と、Tb と、Ce と、Eu の合計のモル比 3 であり、Eu のモル比が 3 と変数 c の積である場合、変数 c は、 $0.012 \times 10^{-2}$  以上  $2 \times 10^{-2}$  以下であり、好ましくは  $0.014 \times 10^{-2}$  以上  $1.6 \times 10^{-2}$  以下、より好ましくは  $0.02 \times 10^{-2}$  以上  $1.2 \times 10^{-2}$  以下であると、波長 5 9 1 nm 付近の発光強度が高くなった。一方、比較例 9 に示すように、変数 c が  $0.012 \times 10^{-2}$  未満であるか、比較例 1 0 に示すように、変数 b が  $2 \times 10^{-2}$  を超えると、波長 5 9 1 nm 付近の相対発光強度が 5 0 % 以下と非常に低くなった。

【 0 0 8 6 】

実施例 2 6 から 3 2 及び比較例 1 1

原料として、 $Y_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $CeO_2$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ を用いて、変数 a、変数 b、変数 c 及び変数 d が表 5 に示す値となるように、各原料を計量して、これらの原料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、希土類アルミニウム



・ガリウム酸塩の組成を有するガーネット構造の蛍光体を得た。表 5 における変数 b と変数 c の値は、表 5 における数値に  $10^{-2}$  を掛けた値である。実施例 26 から 32 及び比較例 11 の蛍光体の発光スペクトル及びピーク波長 591 nm における相対発光強度 (%) を実施例 1 と同様にして測定した。実施例 5、実施例 26 から 32 及び比較例 11 の結果を表 5 に示す。図 6 は、各蛍光体の組成における変数 d に対する各蛍光体のピーク波長 591 nm における相対発光強度 (%) を示したグラフである。

【0087】

【表 5】

表5

	Tb	Ce	Eu	Ga	ピーク波長 591nm
	変数a	変数b ( $\times 10^{-2}$ )	変数c ( $\times 10^{-2}$ )	変数d	相対発光 強度 (%)
実施例26	0.764	0.600	0.200	0.000	102
実施例27				0.150	104
実施例5				0.200	110
実施例28				0.350	134
実施例29				0.400	140
実施例30				0.450	151
実施例31				0.600	140
実施例32				0.800	100
比較例11				1.000	40

【0088】

表 5 及び図 6 に示すように、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Al と Ga の合計のモル比 5 を基準としたときに、希土類元素 Ln と、Tb と、Ce と、Eu の合計のモル比 3 であり、Ga のモル比が 5 と変数 d の積である場合、変数 d は、0 以上 0.85 以下であり、好ましくは 0.1 以上 0.8 以下、より好ましくは 0.15 以上 0.75 以下であると、波長 591 nm 付近の発光強度が高くなった。一方、比較例 11 に示すように、変数 d が 0.85 を超えると、波長 591 nm 付近の相対発光強度が 50 % 以下と非常に低くなった。

【0089】

図 7 に示すように、比較例 2 の蛍光体は、波長 538 nm における相対発光強度が 12 % と非常に低く、発光ピークも波長 500 nm 以上 650 nm 以下の広い範囲のブロードなピークであった。また、比較例 3 の蛍光体は、波長 591 nm 付近に非常に低いピークが現われているものの、相対発光強度が 5 % 未満であり、殆ど発光していなかった。比較例 4 の蛍光体は、蛍光体の希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成において、Al と Ga の合計のモル比 5 を基準としたときに、希土類元素 Ln と、Tb と、Ce と、Eu の合計のモル比 3 であり、Tb のモル比が 3 と変数 a の積である場合、変数 a は、0.25 未満であり、450 nm から 650 nm の波長範囲において、発光強度が最大となるピーク波長が 543 nm であり、ピーク波長 543 nm における相対発光強度は 76 % であり、実施例 1 から 5 の蛍光体に比べて、発光強度が低くなった。

【0090】

図 8 に示すように、比較例 1 から 4 の蛍光体は、いずれも 400 nm 以上 480 nm 以下の波長範囲において相対強度が 80 % 以上の波長範囲を有し、発光ピーク波長が 380

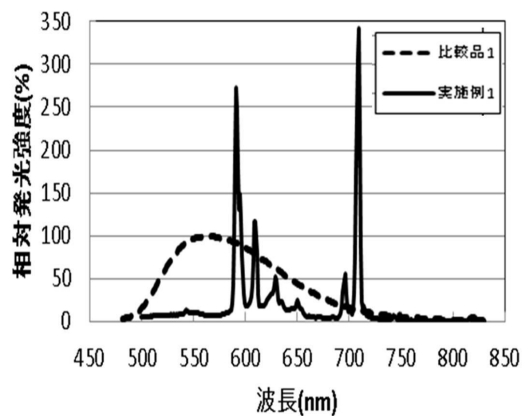
n m以上485nm以下の励起光源からの光を効率よく吸収していたが、図7に示すように、相対発光強度は低かった。

【産業上の利用可能性】

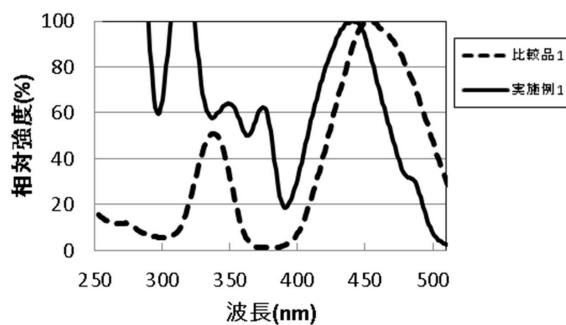
【0091】

本発明の一態様によれば、発光強度が高い、希土類アルミニウム・ガリウム酸塩の組成を有する蛍光体及びそれを用いた発光装置を提供することができ、この発光装置は、照明装置、防犯装置におけるセンサシステムに利用することができる。

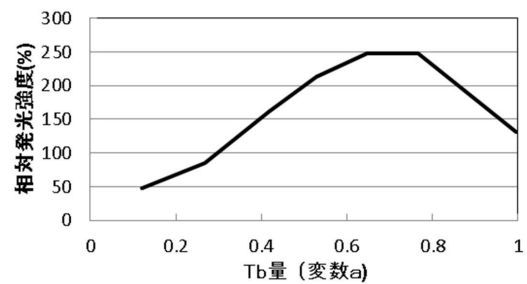
【図1】



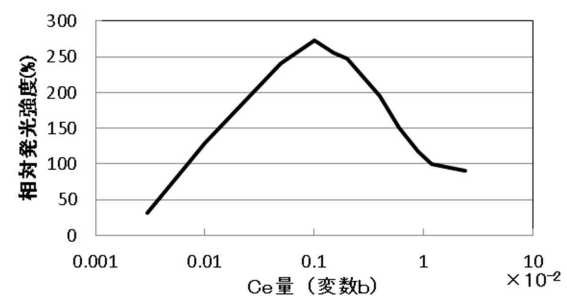
【図2】



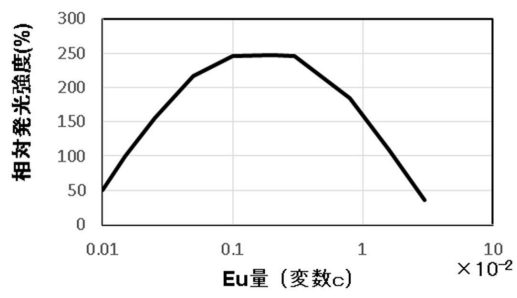
【図3】



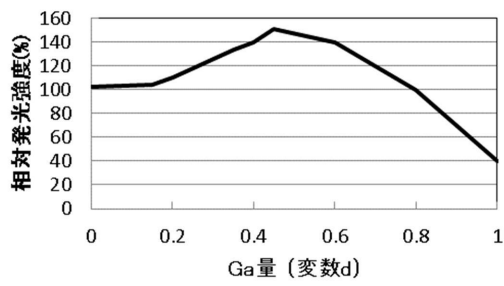
【図4】



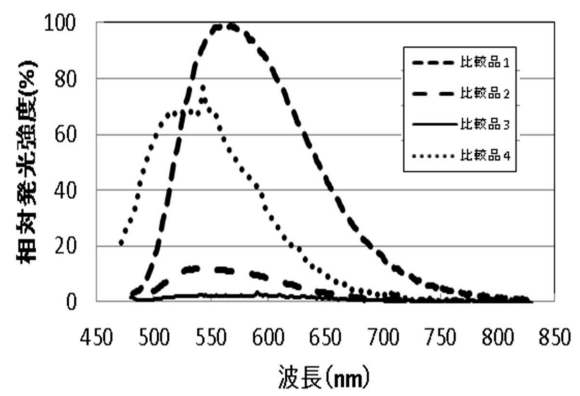
【図5】



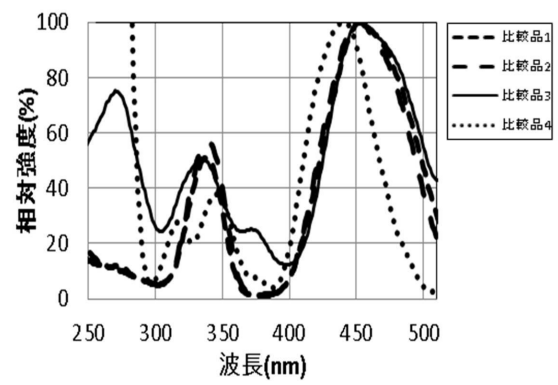
【図6】



【図7】



【図8】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-126670(JP,A)  
米国特許出願公開第2007/0103057(US,A1)  
特表2003-505582(JP,A)  
特開2005-120251(JP,A)  
特開2005-146172(JP,A)  
特開2002-363555(JP,A)  
M.Batentschuk, "Simultaneous excitation of Ce<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions in Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Radiation Measurements, 2004年, Vol 38, p539-543

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 11/00 - 11/89