

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-133063

(P2005-133063A)

(43) 公開日 平成17年5月26日(2005.5.26)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/80

C09K 11/08

C09K 11/78

H01J 61/44

F I

C09K 11/80

C09K 11/08

C09K 11/08

C09K 11/78

H01J 61/44

C P P

B

J

C P J

N

テーマコード (参考)

4H001

5C043

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-190613 (P2004-190613)

(22) 出願日 平成16年6月29日 (2004.6.29)

(31) 優先権主張番号 10/697, 930

(32) 優先日 平成15年10月31日 (2003.10.31)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANYアメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1 番

(74) 代理人 100093908

弁理士 松本 研一

(74) 代理人 100105588

弁理士 小倉 博

(74) 代理人 100106541

弁理士 伊藤 信和

(74) 代理人 100129779

弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

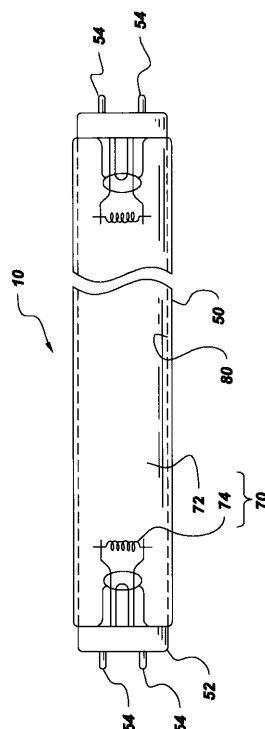
(54) 【発明の名称】 IIIA族及びIIIB族のホウ素並びに金属を含む蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 IIIA族及びIIIB族のホウ素並びに金属を含む蛍光体、及びそのような蛍光体を組み込んだ光源を提供する。

【解決手段】 蛍光体は、(a) イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、(b) アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、(c) ホウ素と、(d) ユウロピウムを含む。該蛍光体は、UV放射線源(70)を備えてUV放射線を可視光線に変換する光源(10)に用いられる。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 1 の金属と、

(b) アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 2 の金属と、

(c) ホウ素と、

(d) ユウロピウムと、

を含む蛍光体。

【請求項 2】

一般式 $(D_1 \sim x Eu_x) A_3 B_4 O_{12}$ を有する蛍光体であって、式中、D はイットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属であり、A はアルミニウム、ガリウム、インジウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属であり、x は約 0.001 から約 0.3 の範囲内である蛍光体。

【請求項 3】

D は Y、La、Ce、Pr、Sm、Gd、Tb、及び Lu からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属である請求項 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

D は Y と Gd との組み合わせであり、A は Al と Sc と Ga との組み合わせである請求項 2 に記載の蛍光体。

【請求項 5】

(a) 一般式 $(D_1 \sim x Eu_x) A_3 B_4 O_{12}$ を有する蛍光体（式中、D はイットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属であり、A はアルミニウム、ガリウム、インジウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの金属であり、x は約 0.001 から約 0.3 の範囲内にある）と、

(b) 緑色発光蛍光体と、

(c) 青色発光蛍光体と、

を含む蛍光体ブレンド。

【請求項 6】

D は Y、La、Gd、及び Lu からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属であり、A は Al、Sc、及び Ga からなる群から選択される少なくとも 1 つの金属である請求項 5 に記載の蛍光体ブレンド。

【請求項 7】

蛍光体を製造する方法であって、

(a) (1) イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 1 の金属と、

(2) アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 2 の金属と、

(3) ホウ素と、

(4) ユウロピウムと、

の酸素含有化合物を混合して混合物を形成する段階と、

(b) 前記混合物を、酸素含有雰囲気において約 900 から約 1400 の範囲の温度で前記混合物を前記蛍光体に転化するのに十分な時間加熱する段階と、を含む方法。

【請求項 8】

蛍光体の調製法であって、

(a) (1) イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 1 の元素の少なくとも 1 つの化合物と、

10

20

30

40

50

(2) アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの第2の元素の少なくとも1つの化合物と、

(3) 少なくとも1つのホウ素の化合物と、

(4) 少なくとも1つのユウロピウムの化合物と、

を含む第1の溶液を提供する段階と、

(b) 水酸化アンモニウム、イットリウムとランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも1つの元素の水酸化物、カルボン酸の有機エステル、有機アミン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含む第2の溶液を前記第1の溶液に添加して、第1の元素と、第2の元素と、ホウ素とユウロピウムとの化合物を含む沈殿物を生成する段階と、

10

(c) 前記沈殿物を、酸素含有雰囲気において約900 から約1400 の範囲の温度で、前記沈殿物を前記蛍光体に転化するのに十分な時間加熱する段階と、を含む方法。

【請求項9】

(a) 密封ハウジング(50)内に配置されたUV放射線の線源(70)と、

(b) 前記密封ハウジング(50)内に配置され、前記UV放射線により励起されて可視光線を放出するように適合された蛍光体(80)であって、

(1) イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、

(2) アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、

20

(3) ホウ素と、

(4) ユウロピウムと、

を含む蛍光体(80)と、

を備える光源(10)。

【請求項10】

(a) 密封ハウジング(50)内に配置された、電子のエネルギーを吸収して水銀蒸気放電を生成することができる水銀蒸気を含むUV放射線の線源(70)と、

(b) 前記密封ハウジング(50)の内側表面上に配置された、一般式 $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ を有する第1の蛍光体と、一般式 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ を有する第2の蛍光体と、一般式 $(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{Al}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ を有する第3の蛍光体とを含む、前記UV放射線の線源(70)からのUV放射線を吸収して可視域内の光を放出する蛍光体ブレンド(80)と、

30

を備える光源(10)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光輝性材料又は蛍光体及び照明技術に関する。詳細には、本発明は、IIIA族及びIIIB族のホウ素並びに金属を含む蛍光体及びそのような蛍光体を組み込んだ光源に関する。

40

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、電磁スペクトルの一部分の放射エネルギーを吸収し、電磁スペクトルの別の部分のエネルギーを放出する発光材料である。1つの重要な部類の蛍光体は、少量の他の元素(「活性化剤」と呼ばれる)を添加して効率の良い蛍光材料に転化された、高い化学的純度と制御された組成とを有する結晶質無機化合物である。活性化剤と無機化合物を適切に組み合わせることにより、発光色を制御することができる。最も有用な公知の蛍光体は、可視域外の電磁放射による励起に応答して電磁スペクトルの可視部において放射線を放出する。公知の蛍光体は、励起された水銀蒸気が放出する紫外(「UV」)線を可視光に変換するために水銀蒸気放電ランプに用いられてきた。他の蛍光体は、電子(陰極管に用い

50

られる)又はX線(例えば、X線検出システムにおけるシンチレータ)により励起されると可視光を放出することができる。

【0003】

水銀放電に基づく高い発光出力及び演色指数(「CRI」)を有し、照明に用いられる蛍光灯は、通常、水銀放電によるUV放射線を人間の目が最も高い感度を有するスペクトル領域(450nm、540nm、及び610nm)に集中した比較的狭い帯域の青色、緑色、及び赤色の可視光線に変換する3つの蛍光体を含む。ユウロピウム活性化酸化イットリウム($Y_2O_3:Eu^{3+}$)は、約613nmにおいてピーク発光を有する好ましい赤色発光蛍光体となっている。しかしながら、 Y_2O_3 中の鉄のような不純物が254nm放射線に対する競合吸収中心として作用する傾向があるために、この蛍光体の製造には、高純度の Y_2O_3 が必要とされる。他の赤色発光蛍光体も用いられてきているが、各々が特定の欠点を有する。 $6MgO \cdot As_2O_5:Mn^{2+}$ 及び $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$ は、約655nmにおいて深紅領域のピーク発光を有し、これらの蛍光体を用いる光源の発光出力を減少させる。約630nmにおいて発光ピークを有することに加え、 $GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}$ 、 Mn^{2+} は、580nm~700nmの波長域において幅広く発光する。従って、この蛍光体は、高CRIが容易には得られない。同様に、 $(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$ は、630nmにおいて発光ピークを有し、約540nmから約720nmまで、 $GdMgB_5O_{10}:Ce^{3+}$ 、 Mn^{2+} より更に幅広く発光する。赤色発光蛍光体に更に最近追加されたものは、 $YVO_4:Eu^{3+}$ であり、これは、約607nm及び約619nmにおいて2つのピークを有する。しかしながら、この蛍光体は、約592nmにおいても実質的な発光を有する。更に、この蛍光体中の残留未反応 V_2O_5 が、その光出力を低下させる。 $GdAlO_3:Eu^{3+}$ 及び $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ のような他の赤色発光蛍光体が光源用に提案されている。しかしながら、水銀放電におけるこれらの蛍光体の長期安定性を向上させる必要がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、人間の目がより感知しやすい610nm近傍の狭帯域において発光し、製造に特別な要件を課すことのない新しい赤色発光蛍光体に対する必要性が引き続き存在する。このような赤色発光蛍光体を用いて高CRIを有する光源を製造することもまた、極めて望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、元素周期表のIIIA族及びIIIB族の金属を含む蛍光体を提供する。

【0006】

1つの実施形態において、本発明の蛍光体は、(a)イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列からなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、(b)アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、(c)ホウ素と、(d)ユウロピウムとを含む。

【0007】

別の実施形態において、第1の金属、第2の金属、ホウ素、及びユウロピウムの蛍光体は、酸素と結合した形態で存在する。

【0008】

本発明の一態様によれば、該蛍光体は、一般式($D_{1-x}Eu_x$) $A_3B_4O_{12}$ を有し、式中、Dはイットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも1つの金属、Aはアルミニウム、ガリウム、インジウム及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの金属、xは約0.001から約0.3の範囲内にある。

【0009】

別の態様によれば、本発明は、蛍光体を製造する方法を提供する。該方法は、(a)(

１）イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列からなる群から選択される少なくとも１つの第１の金属と、（２）アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも１つの第２の金属と、（３）ホウ素と、（４）ユウロピウムと、の酸素含有化合物を混合して混合物を形成する段階と、（ｂ）酸素含有雰囲気において、約９００ から約１４００ の範囲の温度で、該混合物を蛍光体に転化するのに十分な時間、該混合物を加熱する段階とを含む。

【００１０】

別の態様によれば、蛍光体を製造する方法は、（ａ）（１）イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列からなる群から選択される少なくとも１つの第１の金属の少なくとも１つの化合物と（２）アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される第２の金属の少なくとも１つの化合物と、（３）ホウ素の化合物と、（４）ユウロピウムの化合物と、を含む第１の溶液を提供する段階と、（ｂ）第１の溶液と、水酸化アンモニウム、前記少なくとも１つの第１の金属、前記少なくとも１つの第２の金属、ホウ素及びユウロピウムからなる群から選択される少なくとも１つの元素の水酸化物、有機エステル、及び有機アミンからなる群から選択される少なくとも１つの化合物を含む第２の溶液とを組み合わせることで沈殿物を生成する段階と、（ｃ）該沈殿物を、酸素含有雰囲気において、約９００ から約１４００ の範囲の温度で、該混合物を蛍光体に転化するのに十分な時間加熱する段階とを含む。

【００１１】

更に別の態様によれば、可視光源は、（ａ）ＵＶ放射線の線源と、（ｂ）（１）イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列からなる群から選択される少なくとも１つの第１の金属と（２）アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも１つの第２の金属と、（３）ホウ素と、（４）ユウロピウムとを含む蛍光体とを備えており、該蛍光体は、ＵＶ放射線の少なくとも一部分を吸収して可視光線を放出する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

図面は、例証のためにのみ含まれており、本発明を多少なりとも限定することを意図するものではなく、縮尺通りに描かれていない点を理解すべきである。

【００１３】

本発明の他の特徴及び利点は、以下の本発明の詳細な説明及び同じ数字が同じ要素を示す添付図面を読めば明らかになるであろう。

【００１４】

一般に、本発明は、周期表のⅢＡ族及びⅢＢ族の金属を含む蛍光体を提供する。該蛍光体は、ＵＶ域（例えば、約２００ｎｍから約４００ｎｍの範囲の波長を有する）の放射線により励起されて赤色光波長において（例えば、約６００ｎｍから約７７０ｎｍ）、好ましくは約６００ｎｍから約７００ｎｍの波長で発光する。

【００１５】

本発明の１つの実施形態において、蛍光体は、約５９０ｎｍから約７１０ｎｍの波長域において実質的に発光する。本発明の蛍光体により放出された光の大部分は、発光出力で測定した場合、約６１０ｎｍから約６３０ｎｍの範囲の波長を有する。

【００１６】

本発明の蛍光体は、（ａ）イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも１つの第１の金属と、（ｂ）アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも１つの第２の金属と、（ｃ）ホウ素と、（ｄ）ユウロピウムとを含む。

【００１７】

本発明の一態様によれば、蛍光体は、一般式（ $D_1 \cdot x Eu_x$ ） $A_3 B_4 O_{12}$ を有し、式中、 D はイットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも１つの金属であり、 A は、アルミニウム、ガリウム、インジウム

10

20

30

40

50

及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの金属であり、 x は、約0.001から約0.3、好ましくは約0.01から約0.2、更に好ましくは約0.05から約0.2の範囲内にある。

【0018】

1つの実施形態において、 D は、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、及び Lu からなる群から選択される少なくとも1つの金属である。

【0019】

別の実施形態において、 D は、 Y 、 La 、 Gd 、及び Lu からなる群から選択される少なくとも1つの金属である。

【0020】

更に別の実施形態において、 D は、 Y と Gd との組み合わせであり、 A は Al である。

【0021】

更に別の実施形態において、 D は、 Y と Gd との組み合わせであり、 A は、 Al と Ga と Sc との組み合わせである。

【0022】

本発明の蛍光体は、乾式法又は湿式法により製造することができる。乾式法は、(a)(1)イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列とからなる群から選択される少なくとも1つの第1の金属と、(2)アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの第2の金属と、(3)ホウ素と、(4)ユウロピウムとの酸素含有化合物を混合して混合物を形成する段階と、(b)該混合物を、酸素含有雰囲気において、約900 から約1400 の範囲の温度で該混合物を蛍光体に転化するのに十分な時間加熱する段階とを含む。約1分から約10時間の範囲の加熱時間が適切である。加熱時間は、蛍光体を製造するために処理されている材料の量、又は固体と酸素含有雰囲気との接触の程度、或いは混合物が加熱されている間の混合の度合いに応じて決定することができる点に留意されたい。温度は、約900 から約1200 の範囲内が好ましい。

【0023】

混合物は、急激に最終温度まで上昇させてその温度に維持することができる。或いは、混合物を、約10 /分から約200 /分、好ましくは約10 /分から約100 /分といった、緩やかな割合で最終温度まで加熱してもよい。

【0024】

酸素含有化合物は、酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、クエン酸塩、カルボン酸塩(カルボン酸の塩)、及びこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。酢酸塩のような低級カルボン酸塩(例えば、1個から5個の炭素原子を有するものを含む)が望ましいとすることができる。

【0025】

酸素含有雰囲気は、空気、酸素、窒素及びヘリウム及びアルゴン及びクリプトン及びキセノン及びこれらの組み合わせからなる群から選択される不活性ガスと酸素との混合物、 NO_x 、或いは SO_x とすることができる。酸素含有雰囲気は、加熱温度で分解して酸素含有化合物を生じるガスを含むことができる。

【0026】

本発明の別の態様によれば、ホウ素の酸素含有化合物は、 H_3BO_3 であり、これは、混合物の加熱中にフラックス化合物として機能することができる。

【0027】

本発明の別の態様によれば、本方法は、混合物を加熱して蛍光体を製造する前に、前記少なくとも1つの第1の金属、前記少なくとも1つの第2の金属、及びユウロピウムからなる群から選択される金属の少なくとも1つのハロゲン化合物を混合物に添加する段階を更に含む。1つの実施形態において、ハロゲン化合物は、フッ化物である。ハロゲン化合物は、加熱ステップの間フラックスとして機能し、混合物の最大約10重量パーセントまで含むことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

酸素含有化合物は、これに限定するものではないが、攪拌又は高速ブレンダ又はリボンブレンダ内でのブレンドを含む任意の機械的方法により共に混合することができる。酸素含有化合物は、パウルミル、ハンマーミル、又はジェットミル内で共に混合し微粉碎することができる。この混合は、特に酸素含有化合物の混合物を溶液にしてその後に沈殿させることになる場合には、湿式ミルにより行うことができる。混合物が湿っている場合、最初に乾燥させた後に、約 900 から約 1400 の範囲の温度まで加熱することができる。乾燥は、周囲環境又は真空中で行うことができる。加熱は、良好な気体 - 固体接触を促進するために、好ましくは攪拌動作又は混合動作と共にパッチ処理又は連続処理で実行することができる。焼成時間は、焼成されるべき混合物の量、焼成装置を通して導かれるガス流量、及び焼成装置内の気体 - 固体接触の特性に依存する。通常は、約 1 分から約 10 時間の加熱時間が適切である。

10

[実施例]

以下の分量の酸素含有化合物が十分に乾式ブレンドされた。

【 0 0 2 9 】

Gd₂O₃ : 3.442 g

Eu₂O₃ : 0.3713 g

Al₂O₃ : 3.227 g

H₃BO₃ : 5.8707 g (約 33.8 重量% 超過)

温度は、約 100 / 分の割合で 1000 と 1200 の間まで上昇させた。混合物を空气中においてアルミナるつぼ内で合計約 4 時間加熱した。加熱後、得られた材料を温水中で洗い、未反応のホウ酸を全て除去して乾燥させた。蛍光体は、Gd_{0.9}Eu_{0.1}Al₃B₄O₁₂ の組成を有する。乾燥させた材料を更なる試験のために約 6 μm の中間粒子サイズまで粉碎した。

20

【 0 0 3 0 】

本発明の他の蛍光体は、上に開示したものと同一乾式法又は湿式法により調製することができる。表 1 に、本発明の幾つかの蛍光体の量子効率を示す。本明細書に報告する量子効率は、赤色領域における Y₂O₃ : Eu³⁺ の標準発光と比較した相対値である。

【 0 0 3 1 】

【 表 1 】

30

組成	調 製 法	焼成温度(°C)	量子効率 (標準蛍光体 の%)	吸収 (標準蛍光体 の%)	注記
(Y _{0.95} Eu _{0.05}) Al ₃ B ₄ O ₁₂	乾式	1200	73	63	2%超過 H ₃ BO ₃
(Y _{0.9} Eu _{0.1}) Al ₃ B ₄ O ₁₂	乾式	1200	74	78	2%超過 H ₃ BO ₃
(Y _{0.875} Eu _{0.125}) Al ₃ B ₄ O ₁₂	乾式	1200	69	81	2%超過 H ₃ BO ₃
(Y _{0.8} Eu _{0.2}) Al ₃ B ₄ O ₁₂	乾式	1200	71	81	2%超過 H ₃ BO ₃
(Y _{0.95} Eu _{0.05}) Al ₃ B ₄ O ₁₂	湿式	1150	68	58	2%超過 H ₃ BO ₃
(Y _{0.9} Eu _{0.1}) Al ₃ B ₄ O ₁₂	湿式	1150	70	67	2%超過 H ₃ BO ₃
(Y _{0.8} Eu _{0.2}) Al ₃ B ₄ O ₁₂	湿式	1150	69	67	2%超過 H ₃ BO ₃

40

【 0 0 3 2 】

50

本発明の蛍光体の湿式調製法は、(a)(1)イットリウムと、ユウロピウム以外のランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも1つの第1の元素の少なくとも1つの化合物と(2)アルミニウム、ガリウム、インジウム、及びスカンジウムからなる群から選択される少なくとも1つの第2の元素の少なくとも1つの化合物と、(3)少なくとも1つのホウ素の化合物と、(4)少なくとも1つのユウロピウムの化合物とを含む第1の溶液を準備する段階と、(b)水酸化アンモニウム、イットリウム、ランタニド系列の元素とからなる群から選択される少なくとも1つの元素の水酸化物、カルボン酸の有機エステル、有機アミン及びこれらの組み合わせからなる群から選択される塩基を含む第2の溶液を第1の溶液に添加して、第1の元素と、第2の元素と、ホウ素とユウロピウムとの化合物を含む沈殿物を生成する段階と、(c)該沈殿物を、酸素含有雰囲気において、約900 から約1400 の範囲の温度で、該混合物を蛍光体に転化するのに十分な時間加熱する段階とを含む。1つの実施形態において、第2の元素は、Y、Ce、Pr、Sm、La、Gd、Tb、Lu、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。別の実施形態において、第2の元素は、Gd、Y、Sm、La、Lu、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。更に別の実施形態において、第2の元素は、YとGdとの組み合わせである。

【0033】

1つの実施形態において、第1の元素と、第2の元素と、ユウロピウムと、ホウ素との化合物が容易に水に溶解する場合には、第1の溶液は単純に水溶液である。

【0034】

別の実施形態において、第1の元素のうちの少なくとも1つ、第2の元素のうちの少なくとも1つ、ユウロピウム、及びホウ素の酸化物又は他の酸素含有化合物は、塩化水素酸、硝酸、硫酸、クエン酸、又は酢酸といった酸性溶液中に溶解する。酸性溶液の濃度は、酸化物又は酸素含有化合物を迅速に溶解するように選択され、この選択は、当業者の技巧の範囲内にある。次いで、第1の元素の水酸化物と、第2の元素の水酸化物と、ユウロピウムの水酸化物と、ホウ素の水酸化物との混合物を攪拌して沈殿させながら、第1の元素と、第2の元素と、ユウロピウムと、ホウ素とを含む酸性溶液に対する増分として水酸化アンモニウムを加える。水酸化アンモニウムの代わりに、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、又はトリプロパノールアミンのような有機塩基を用いることができる。或いは、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、又はグルタル酸のメチルエステル、エチルエステル、或いはプロピルエステル、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、又はグルタル酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステルのような有機酸のエステルを用いて沈殿を実行することができる。沈殿物は、フィルタ処理し、脱イオン水により洗浄して、任意選択的に乾燥させる。乾燥された沈殿物は、ボウルミルで粉砕するか又は他の方法で十分にブレンドし、次いで、酸素含有雰囲気中において、約900 から約1400 、好ましくは約900 から約1200 の範囲の温度で加熱する。或いは、湿式沈殿は、最初に加熱し、次いで、ボウルミルで粉砕するか又は他の方法で十分にブレンドすることができる。

【0035】

[白色発光デバイス]

本発明の赤色発光蛍光体(本明細書において上で開示されたもの)、緑色発光蛍光体、及び青色発光蛍光体を含む蛍光体のブレンドを水銀放電デバイスに組み込むことにより、2500~10000Kの範囲の相関色温度(「CCT」)、及び80~95の範囲のCRIを有することができる白色発光デバイスが得られる。例えば、 $(Y_{0.9}Eu_{0.1})Al_3B_4O_{12}$ (赤色発光)、 $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (緑色発光)、及び $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (青色発光)からなる蛍光体のブレンドは、図2に示す複合スペクトルを生成する。個々の蛍光体の割合は、該複合スペクトルの41.3%、45.3%、及び13.4%が蛍光体 $(Y_{0.9}Eu_{0.1})Al_3B_4O_{12}$ 、 $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 、及び $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}$

Eu^{2+} により与えられるようになっている。この蛍光体ブレンドは、4000Kの CCT、及び87のCRIを有する白色光を生成する。

【0036】

本発明の蛍光体とのブレンドで用いることができる他の緑色発光蛍光体の非限定的な実施例は、 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}$ 、 Tb^{3+} 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}):\text{Sb}^{3+}$ 、 Mn^{2+} 、 Eu^{2+} 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$ 、及びこれらの組み合わせである。

【0037】

他の青色発光蛍光体の非限定的な実施例は、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH},):\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 、及びこれらの組み合わせである。 10

【0038】

本発明の蛍光体ブレンドに用いられる緑色発光蛍光体は、約500nmから約560nmの範囲内にピーク発光を有する光を放出するのが好ましい。本発明の蛍光体ブレンドに用いられる青色発光蛍光体は、約420nmから約500nmの範囲内にピーク発光を有する光を放出するのが好ましい。本発明の蛍光体以外の赤色発光蛍光体を、蛍光体ブレンドに追加して用いることができる。そのような赤色発光蛍光体は、約600nmから約625nmの波長域内にピーク発光を有する光を放出するのが好ましい。

【0039】

本発明の1つの実施形態における、全般照明に適した高CRI（例えば、約80から約100の範囲のCRI）を有する白色光を生成する光源10を、図3に示す。光源10は、真空密封ハウジング50と、ハウジング50内に配置されたUV放射線を生成する手段70と、ハウジング50内に配置されUV放射線により励起されるように適合された蛍光体ブレンド80とを備える。1つの実施形態において、光源10は、蛍光灯であり、真空ハウジング50は、真空ガラス管と、付属のエンド・キャップ52とを備える。別の実施形態において、蛍光体ブレンドは、ハウジング50の内側表面上に配置される。UV放射線を発生する手段70は、高エネルギー電子を発生する手段74を含むガスと該高エネルギー電子のエネルギーを吸収する手段72との組み合わせである。1つの実施形態において、高エネルギー電子のエネルギーを吸収する手段72は、水銀蒸気を含むガスであり、該水銀蒸気が、高エネルギー電子のエネルギーを吸収して水銀蒸気放電を作り出し、蛍光体を励起する。水銀蒸気に加え、該ガスは、アルゴン、クリプトン、又はキセノンのような不活性ガスを 30 含むことができる。高エネルギー電子を発生する手段74は、タングステンのような仕事関数の低い（4.5eV未満のような）金属のフィラメント、又は当該技術分野で公知のアルカリ土類金属酸化物で被覆したフィラメントとすることができる。電子発生手段74に電力を供給するためにピン54が設けられている。フィラメントは、高電圧源に結合されて、その表面から電子を発生する。本発明の蛍光体は、蛍光灯技術に用いられている他の従来の蛍光体と組み合わせる用いることができる。例えば、本発明の蛍光体を上で開示した従来の赤色、緑色、及び青色を発光する蛍光体と組み合わせ、水銀放電ランプから白色光を生成することができる。 TiO_2 及び/又は Al_2O_3 を含む粒子状材料を、蛍光 40 体ブレンドと併せて用いて、光源10により発生した光を散乱させることができる。このような光散乱材料は、蛍光体ブレンド中にブレンドするか、又は、ハウジング50の内側表面と蛍光体層80との間にある層として配置することができる。図3に示す光源10は、直線上のハウジング50を備えるが、他のハウジング形状も適用できることを理解されたい。例えば、小型蛍光灯は、1つ又はそれ以上の湾曲部を有するハウジングを有することができ、電源ピン54は、光源10の一端部に配置される。

【0040】

本発明の赤色発光蛍光体はまた、青色発光蛍光体及び緑色発光蛍光体を含む陰極線管用の蛍光体ブレンドの成分として用いることもできる。この場合、高エネルギー電子が、蛍光体ブレンドの被膜が配置された画面に衝突して、可視スペクトル領域内の光を放出する。 50

【 0 0 4 1 】

本発明の特定の好ましい実施形態を上記説明してきたが、添付の特許請求の範囲に定められる本発明の技術思想及び範囲を逸脱することなく、これらに対して多くの修正、代替、又は変形を行うことができることは、当業者には理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】 $(Y_{0.9}Eu_{0.1})Al_3B_4O_{12}$ 蛍光体の発光スペクトルを示す図。

【図 2】 $(Y_{0.9}Eu_{0.1})Al_3B_4O_{12}$ (赤色発光)、 $LaPO_4:Ce^{3+}$, Tb^{3+} (緑色発光)、及び $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (青色発光) の複合発光スペクトルを示す図。

10

【図 3】 本発明の蛍光体を組み込んだ光源の概略図。

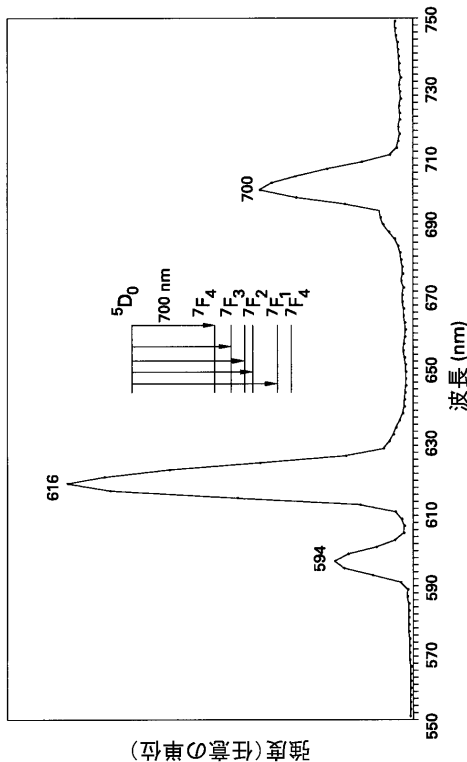
【符号の説明】

【 0 0 4 3 】

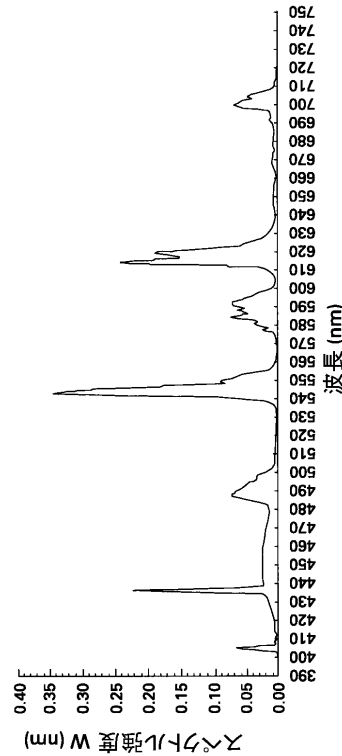
- 10 光源
- 50 ハウジング
- 52 エンド・キャップ
- 54 ピン
- 70 UV放射線源
- 72 電子の高エネルギーを吸収する手段
- 74 電子生成手段
- 80 蛍光体層

20

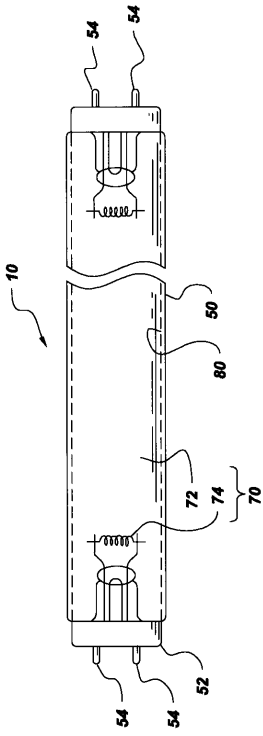
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 アナント・アキウト・セトラー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、オーチャード・パーク・ドライブ、2081番
- (72)発明者 アロク・マニ・スリバスタバ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、フィロメナ・ロード、1378番
- (72)発明者 ホリー・アン・コマンゾ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、イースタン・パークウェイ、2506番
- (72)発明者 ベンカテサン・マニバンナン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、レクスフォード、ブルー・ジェイ・ウェイ、73番
- F ターム(参考) 4H001 CA07 CF02 XA05 XA08 XA13 XA21 XA31 XA39 XA49 XA57
XA58 XA59 XA62 XA64 XA65 XA71 YA63
5C043 AA01 CC09 CD01 EB02 EB04 EC16 EC17 EC18