

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6008307号  
(P6008307)

(45) 発行日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(24) 登録日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl. F I  
**CO9K 11/80 (2006.01)** CO9K 11/80 CPM  
**CO1G 25/00 (2006.01)** CO1G 25/00  
**CO1G 27/00 (2006.01)** CO1G 27/00

請求項の数 10 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2015-504162 (P2015-504162)	(73) 特許権者	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(86) (22) 出願日	平成26年2月27日(2014.2.27)	(74) 代理人	100095500 弁理士 伊藤 正和
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/001062	(74) 代理人	100170575 弁理士 森 太士
(87) 国際公開番号	W02014/136407	(74) 代理人	100141449 弁理士 松本 隆芳
(87) 国際公開日	平成26年9月12日(2014.9.12)	(74) 代理人	100142446 弁理士 細川 覚
審査請求日	平成27年7月21日(2015.7.21)	(72) 発明者	大塩 祥三 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-46261 (P2013-46261)		
(32) 優先日	平成25年3月8日(2013.3.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-83002 (P2013-83002)		
(32) 優先日	平成25年4月11日(2013.4.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物、蛍光体及びこれを用いた発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式：



(式中、MはCaからなり、Lnは、Eu、又は、Euと、Y、Tb及びGdからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とからなり、XはZrからなる)で示される組成を有し、結晶構造が石榴石型構造である無機酸化物であって、

前記無機酸化物中のEu<sup>3+</sup>は輝線状の複数の蛍光成分を放出し、

前記蛍光成分の主輝線は600nm以上628nm未満の波長範囲内にあり、

700nm以上720nm未満の波長範囲内にある輝線の最大高さは、前記主輝線の最大高さの60%未満であることを特徴とする無機酸化物。

10

【請求項2】

前記LnはEuであることを特徴とする請求項1に記載の無機酸化物。

【請求項3】

前記Lnは、Euと、Y、Tb及びGdからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有することを特徴とする請求項1に記載の無機酸化物。

【請求項4】

前記無機酸化物1モル中におけるEuのモル数は、0モルを超え0.1モル未満であることを特徴とする請求項3に記載の無機酸化物。

【請求項5】

20

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の無機酸化物と、前記無機酸化物と固溶し、かつ、前記無機酸化物とは組成が異なる化合物との固溶体であって、前記固溶体 1 モル中における E u のモル数は、0.1 モル以上 3 モル未満であり、前記固溶体の結晶構造は、柘榴石型構造であることを特徴とする固溶体。

【請求項 6】

前記固溶体は、一般式：



(式中、A は、Ca 及び E u と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一つの元素とを含有し、D は、前記 X で表される元素と、Mg、Sc、Y、Ti、V、Zr、Hf、Zn、Al、Ga、In、Ge 及び Sn から選ばれる少なくとも一つの元素とを含有し、E は、Al と、Zn、Al、Si、Ge 及び P から選ばれる少なくとも一つの元素とを含有し、G は O を含有する) で示される組成を有することを特徴とする請求項 5 に記載の固溶体。

10

【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の無機酸化物又は請求項 5 若しくは 6 に記載の固溶体からなることを特徴とする蛍光体。

【請求項 8】

前記無機酸化物又は前記固溶体は、結晶の主骨格をなしていることを特徴とする請求項 7 に記載の蛍光体。

【請求項 9】

前記主輝線となる発光スペクトルの 1 / 5 スペクトル幅は、1 nm 以上 10 nm 未満であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の蛍光体。

20

【請求項 10】

請求項 7 乃至 9 のいずれか一項に記載の蛍光体を備えることを特徴とする発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物、蛍光体及びこれを用いた発光装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来より、柘榴石(ガーネット)の結晶構造を持つ化合物が多く知られている。天然の柘榴石は珪酸塩鉱物であり、透明度の高いものは古代から宝石として重宝されている。そして、柘榴石の砂は、研磨剤として工業的に利用されている。

【0003】

有名な柘榴石としては、鉄礬柘榴石(almandine:  $Fe^{2+}_3 Al_2 (SiO_4)_3$ )、灰礬柘榴石(grossular:  $Ca_3 Al_2 (SiO_4)_3$ )、灰鉄柘榴石(Andradite:  $Ca_3 Fe^{3+}_2 (SiO_4)_3$ )がある。また、苦礬柘榴石(pyrope:  $Mg_3 Al_2 (SiO_4)_3$ )、満礬柘榴石(spessartine:  $Mn_3 Al_2 (SiO_4)_3$ )、灰クロム柘榴石(uvarovite:  $Ca_3 Cr_2 (SiO_4)_3$ )などもある。

40

【0004】

ここで、 $Y_3 Al_2 (AlO_4)_3$  で表される化合物(以下、YAGともいう。)は、柘榴石をベースに合成された人工鉱物であり、イットリウムアルミニウムガーネットの呼称で広く知られる。そしてYAGは、固体レーザー、透光性セラミックス及び蛍光体などの用途に利用されている(例えば、非特許文献1参照)。また、YAGには変形例が数多く存在することが知られている。代表的なYAGの変形例としては、 $Tb_3 Al_2 (AlO_4)_3$ (例えば、特許文献1参照)、 $Y_3 Ga_2 (AlO_4)_3$ (例えば、非特許文献1参照)、 $Y_3 Mg_2 (AlO_4)_3 (SiO_4)_2$ (例えば、特許文献2参照)などが挙

50

げられる。

【0005】

ここで、「蛍光体」とは、紫外線励起などの刺激を与えることによって、蛍光を放つ化合物を指すものである。そして、当該化合物を構成する特定原子の核外電子が紫外線などによって励起されて基底状態に戻るときに、エネルギーレベルの差が可視光として放出される。例えば、発光中心として機能する希土類イオンや遷移金属イオン ( $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  など) を YAG などの化合物に含ませることによって蛍光体になる。

【0006】

そして、特に  $Ce^{3+}$  で付活した YAG : Ce 蛍光体は高効率蛍光体として知られ、数多くの発光装置に利用されている (例えば、特許文献 3, 4 及び非特許文献 1 参照)。YAG : Ce 蛍光体の特徴は、粒子線又は電磁波を照射すると励起し、超短残光性の黄～緑色の可視光を放つことである (例えば、非特許文献 1 参照)。

【0007】

一方、 $Eu^{3+}$  で付活した YAG : Eu 蛍光体も知られ、プラズマディスプレイ装置 (PDP) 用の赤色蛍光体としての検討がなされている (例えば、非特許文献 1 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特表 2003 - 505582 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2010 / 043287 号

【特許文献 3】特許第 3503139 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 6812500 号明細書

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】蛍光体同学会編、「蛍光体ハンドブック」、株式会社オーム社、1987 年 12 月、P. 332

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、柘榴石型構造である従来 of  $Eu^{3+}$  付活蛍光体は、色調が良好な赤色光を放たない。そのため、柘榴石型構造を持つ従来 of  $Eu^{3+}$  付活蛍光体を利用して色調が良好な赤色光成分を放つ発光装置を提供することが困難であった。

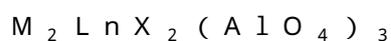
【0011】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして本発明の目的は、狭帯域性を有し、さらに、色調が良好な赤色光を放出し得る希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物、蛍光体及びこれを用いた発光装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の第 1 の態様に係る無機酸化物は、一般式：



(式中、M は Ca を含有し、Ln は Eu を含有し、X は Zr 及び Hf の少なくともいずれか一方を含有する) で示される組成を有する。そして、当該無機酸化物の結晶構造が柘榴石型構造である。前記無機酸化物中の  $Eu^{3+}$  は輝線状の複数の蛍光成分を放出し、蛍光成分の主輝線は 600 nm 以上 628 nm 未満の波長範囲内にある。さらに、700 nm 以上 720 nm 未満の波長範囲内にある輝線の最大高さは、主輝線の最大高さの 60% 未満である。

【0013】

本発明の第 2 の態様に係る無機酸化物は、第 1 の態様に係る無機酸化物において、M が

10

20

30

40

50

、Caと、アルカリ土類金属、Fe、Mn、Zn、Cd、Co及びCuからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。そしてLnが、Euと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Sb及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。Xが、Zr及びHfの少なくともいずれか一方と、Si、Ge、Ti、Sn及びPbからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。

【0014】

本発明の第3の態様に係る無機酸化物は、第2の態様に係る無機酸化物において、Mが、Caと、アルカリ土類金属、Mn及びZnからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。Lnが、Euと、Y、La、Ce、Pr、Sm、Tb、Gd、Lu及びInからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。Xが、Zr及びHfの少なくともいずれか一方と、Si、Ge、Ti及びSnからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。

10

【0015】

本発明の第4の態様に係る無機酸化物は、第1の態様に係る無機酸化物において、MがCaであり、LnがEuである。

【0016】

本発明の第5の態様に係る無機酸化物は、第2又は第3の態様に係る無機酸化物において、Lnが、Euと、Y、Gd及びTbからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素である。

20

【0017】

本発明の第6の態様に係る無機酸化物は、第5の態様に係る無機酸化物において、無機化合物1モル中におけるEuのモル数は0モルを超え0.1モル未満である。

【0018】

本発明の第7の態様に係る固溶体は、第1乃至第5のいずれか一つの態様に係る無機酸化物と、前記無機酸化物と固溶し、かつ、無機酸化物とは組成が異なる化合物との固溶体である。そして、固溶体1モル中におけるEuのモル数は0.1モル以上3モル未満であり、固溶体の結晶構造は石榴石型構造である。

【0019】

本発明の第8の態様に係る固溶体は、第7の態様に係る固溶体が、一般式： $A_3D_2(EG_4)_3$ で示される組成を有する。なお式中、Aは、Ca及びEuと、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。Dは、Xで表される元素と、Mg、Sc、Y、Ti、V、Zr、Hf、Zn、Al、Ga、In、Ge及びSnから選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。Eは、Alと、Zn、Al、Si、Ge及びPから選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。GはOを含有する。

30

【0020】

本発明の第9の態様に係る蛍光体は、第1乃至第6のいずれか一つの態様に係る無機酸化物又は第7若しくは第8の態様に係る固溶体からなる。

【0021】

本発明の第10の態様に係る蛍光体は、第9の態様に係る蛍光体において、無機酸化物又は固溶体が結晶の主骨格をなしている。

40

【0022】

本発明の第11の態様に係る蛍光体は、第9又は第10の態様に係る蛍光体において、前記主輝線となる発光スペクトルの1/5スペクトル幅は、1nm以上10nm未満である。

【0023】

本発明の第12の態様に係る発光装置は、第9乃至第11のいずれか一つの態様に係る蛍光体を備える。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明の無機酸化物は、狭帯域性であって、かつ、色純度が良好な赤色光を放ち得る蛍光体となる。また本発明の蛍光体を用いた発光装置は、発光スペクトル半値幅が1nm以上10nm未満の狭帯域性の赤色光成分を含む強い光を放つことが可能である。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 5 】

【図1】本発明の実施形態に係る発光装置を説明するための概略図である。

【図2】本発明の実施形態に係る半導体発光装置の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】実施例1及び比較例1の化合物のXRDパターンを示す図である。

【図4】実施例1の蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

10

【図5】比較例2の蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

【図6】比較例3乃至5の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図7】実施例2乃至4の化合物のXRDパターンを示す図である。

【図8】実施例2の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図9】実施例3の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図10】実施例4の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 6 】

以下、本発明の実施形態に係る希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物、蛍光体及び当該蛍光体を用いた発光装置について詳細に説明する。なお図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

20

## 【 0 0 2 7 】

まず、一般的に「鉱物」とは、天然に産出する固体無機物質であり、その組成が化学式によって記述でき、構成元素の配列が規則的、つまり結晶質であって、物理的な性質が狭い範囲に収まるものをいう。これに対応する用語として、人造鉱物(man-made mineral)とも呼ばれる人工鉱物(artificial mineral)がある。人工鉱物は、天然に産出する鉱物と同一の成分、構造及び組織を、化学的・物理的手法で達成したものをいう。なお人工鉱物には、構造及び基本組成が天然鉱物と同一で、成分又は組成を異にする無機固体を含める場合があり、加えて、さらに広く一般の無機固体も含める場合がある。

30

## 【 0 0 2 8 】

一方で、電荷又はイオン半径が類似の元素同士は、同じ結晶構造を保ったまま、互いに置換可能であることから、相似した化学式を持った一群の鉱物をつくることが知られている。類似した化学組成を持つ物質が同一の結晶構造を取ることを、岩石学や鉱物学の分野では、「類質同像」という。そのため、柘榴石のグループに属する鉱物種同士は、互いに類質同像の化合物である。

## 【 0 0 2 9 】

また、結晶構造中の特定のサイトに異種のイオンが置き換えて入り、鉱物種が幅広い組成変化を見せることも知られている。その鉱物の組成は、組成変化の両端の組成を持つ鉱物の混合比率をもって容易に表現することができる。このような鉱物は、固体でありながら溶液を混合するような均一な相を生ずることから、「固溶体」という。

40

## 【 0 0 3 0 】

そして本明細書では、柘榴石の結晶構造を持つ化合物であり、かつ、少なくとも希土類とアルミニウムと酸素とを主成分として含む化合物を、「希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物」という。また、蛍光体として機能する希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物を、「希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体」という。

## 【 0 0 3 1 】

## [ 希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物 ]

まず、本発明の実施形態に係る希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物を説明する。

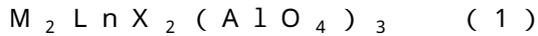
50

## 【 0 0 3 2 】

本実施形態に係る希土類アルミニウムガーネットタイプの無機酸化物は、天然の鉱物を参考にして人為的に創作した無機の化学物質である。そして、当該無機酸化物は、少なくとも  $Eu^{3+}$  を含有し、結晶構造が柘榴石型構造である。

## 【 0 0 3 3 】

具体的には、本実施形態の無機酸化物は、一般式(1)で示される組成を有し、結晶構造が柘榴石型構造である。一般式(1)中の  $(AlO_4)$  は四面体構造を有する。



式中、Mはカルシウム(Ca)を含有し、Lnはユーロピウム(Eu)を含有し、Xはジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)の少なくともいずれか一方を含有する。また、前記無機酸化物中の  $Eu^{3+}$  は、輝線状の複数の蛍光成分を放つ。この蛍光成分は、無機酸化物中の  $Eu^{3+}$  に後述の外部刺激が与えられたときなどに放出される。さらに、前記蛍光成分の主輝線は600nm以上628nm未満の波長範囲内にある。そして、700nm以上720nm未満の波長範囲内にある輝線の最大高さは、前記主輝線の最大高さの60%未満であり、好ましくは40%未満である。ここで、「主輝線」とは、600nm以上628nm未満の範囲内に最大値を持つ輝線をいう。このような一般式  $M_2LnX_2(AlO_4)_3$  で表される本実施形態の無機酸化物は、後述するように新規な蛍光特性を発揮することができる。

10

## 【 0 0 3 4 】

さらに、本実施形態の無機酸化物において、一般式(1)におけるEuの原子数は0個を超え1個以下であれば蛍光体としての機能が認められる。ただ、組成の面で特徴が際立つ蛍光体にするには、Euの原子数は0.1個以上1個以下であることが好ましい。Euの原子数をこの範囲とした無機酸化物を蛍光体として用いた場合、後述するようにEuが発光中心として機能することから、当該蛍光体は赤色光を効率的に放出することが可能となる。

20

## 【 0 0 3 5 】

詳述すると、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプの無機酸化物は、低濃度あるいは高濃度のEuを含むことにより、蛍光鉱物(つまり、無機の蛍光体)として機能する。なお、「一般式(1)におけるEuの原子数が、0.1個以上1個以下」との表現は、「一般式(1)で表される無機酸化物1モル中におけるEuのモル数が、0.1モル以上1モル以下」と表現することも可能である。

30

## 【 0 0 3 6 】

ここで、一般に無機化合物は、数多くの変形例を持つものである。さらに上述のように、柘榴石の結晶構造を持つ鉱物も数多くの変形例を持つ。このため、本実施形態に係る希土類アルミニウムガーネットタイプの無機酸化物も、柘榴石の結晶構造を損ねない範囲で、一般式(1)とは若干異なる数多くの変形例を包含するものである。この点について、具体例を挙げて説明する。つまり、本実施形態に係る無機酸化物の基本組成は、例えば  $Ca_2EuX_2(AlO_4)_3$  である。このとき、本実施形態に係る無機酸化物は、 $Ca_2EuX_2(AlO_4)_3$  と類質同像であり、かつ、前記  $Ca_2EuX_2(AlO_4)_3$  が固溶体の端成分となる変形例、を含むものとして解される。なお、前記「端成分」は岩石学の用語であり、固溶体の組成の極限をなす成分のことである。

40

## 【 0 0 3 7 】

そして、上述のように、一般式(1)におけるMは、少なくともカルシウム(Ca)を含有する。しかし、カルシウムは、カルシウム以外の二価のイオンとなり得る元素で部分置換し得るものである。そのため、一般式(1)におけるMは、Caと、アルカリ土類金属、Fe(II)、Mn、Zn、Cd、Co及びCuからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有するものであってもよい。また、アルカリ土類金属としては、特にMg、Sr及びBaが好ましい。なお、本実施形態の無機酸化物を蛍光体として使用する場合には、一般式(1)におけるMは、Caと、アルカリ土類金属、Mn及びZnからなる群により選ばれる少なくとも一つの元素とを含有するものであることが特に好ましい。

50

## 【0038】

本実施形態の無機酸化物において、一般式(1)におけるMの過半数をカルシウム(Ca)で占めることが好ましい。ここで、「Mの過半数をCaで占める」とは、Mを占める原子群の中の過半数をCa原子が占めることを意味する。このような組成にすると、より高効率の蛍光体の母体又は蛍光体自体として機能し得るものになる。なおMは、カルシウムのみで占められていてもよい。

## 【0039】

また、上述のように、一般式(1)におけるLnは、少なくともユーロピウム(Eu)を含有する。しかし、ユーロピウムは、ユーロピウム以外の三価のイオンとなり得る元素、特に希土類元素で部分置換し得るものである。三価のイオンとなり得る元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Sb及びBiなどが挙げられる。好ましくは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから選ばれる少なくとも一つである。そのため、一般式(1)におけるLnは、Euと、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、In、Sb及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有するものであってもよい。なお、本実施形態の無機酸化物を蛍光体として使用する場合には、一般式(1)におけるLnは、Euと、Y、La、Ce、Pr、Sm、Tb、Gd、Lu及びInからなる群により選ばれる少なくとも一つの元素とを含有するものであることが特に好ましい。

## 【0040】

本実施形態の無機酸化物において、組成の面で特徴が際立つ蛍光体にするには、一般式(1)におけるLnの過半数をユーロピウム(Eu)で占めることが好ましい。ここで、「Lnの過半数をEuで占める」とは、Lnを占める原子群の中の過半数をEu原子が占めることを意味する。このような組成にすると、Eu自体が発光中心となるため、より高効率の蛍光体の母体又は蛍光体自体として機能し得るものになる。なおLnは、ユーロピウムのみで占められていてもよい。

## 【0041】

本実施形態の無機酸化物において、組成の面で特徴が際立つ蛍光体にするには、一般式(1)におけるLnは、Euと、Y、Tb及びGdからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有するものが好ましい。

## 【0042】

さらに、本実施形態の無機酸化物において、一般式(1)におけるLnは、少なくともEuを含み、かつ、Lnの過半数をイットリウム(Y)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)からなる群より選ばれる少なくとも一つの元素で占めることも好ましい。ここで、「Lnの過半数をY、Gd及びTbからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素で占める」とは、Lnを占める原子群の中の過半数をY原子、Gd原子及びTb原子からなる群より選ばれる少なくとも一つの原子が占めることを意味する。無機酸化物がこのような組成の場合、特に、一般式(1)におけるEuの原子数を、0個を超え0.1個未満の低濃度とすることによっても、色調が良好な赤色光を放つ蛍光体を得ることができる。言い換えれば、一般式(1)で表される無機酸化物1モル中におけるEuのモル数を、0モルを超え0.1モル未満としても、色調が良好な赤色光を放つ蛍光体を得ることができる。

## 【0043】

さらに上述のように、一般式(1)におけるXは、ジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)の少なくともいずれか一方を含有する。ジルコニウム及びハフニウムは、これらの元素以外の四価のイオンとなり得る元素で部分置換し得るものである。四価のイオンとなり得る元素としては、Si、Ge、Ti、Sn及びPbなどが挙げられるが、好ましくはSnである。そのため、一般式(1)におけるXは、Zr及びHfの少なくともいずれか一方と、Si、Ge、Ti、Sn及びPbからなる群より選ばれる少なくとも一つの元素とを含有するものであってもよい。なお、本実施形態の無機酸化物を蛍光体として使

10

20

30

40

50

用する場合には、一般式(1)におけるXは、Zr及びHfの少なくともいずれか一方と、Si、Ge、Ti及びSnからなる群により選ばれる少なくとも一つの元素とを含有するものであることが特に好ましい。

【0044】

また、前記無機酸化物において、一般式(1)におけるXの過半数をジルコニウム(Zr)及び/又はハフニウム(Hf)で占めることが好ましい。ここで、「Xの過半数をZr及び/又はHfで占める」とは、Xを占める原子群の中の過半数をZr原子及び/又はHf原子が占めることを意味する。このような組成にすると、より高効率の蛍光体の母体又は蛍光体自体として機能し得るものになる。なおXは、Zr及び/又はHfのみで占められていてもよい。

10

【0045】

蛍光物質として好ましい本実施形態の無機酸化物と類質同像の化合物としては、 $Ca_2(Eu, Ce)Zr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2(Y, Eu)Zr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2(Eu, Tb)Zr_2(AlO_4)_3$ などが例示される。また、 $Ca_2(La, Eu)Hf_2(AlO_4)_3$ 、 $(Ca, Sr)_2(Y, Eu)(Zr, Hf)_2(AlO_4)_3$ 、 $(Ca, Mg)_2EuZr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2(Eu, Pr)Zr_2(AlO_4)_3$ なども例示される。さらに、 $Ca_2(Eu, Tb, Ce)Zr_2(AlO_4)_3$ なども例示される。

【0046】

本実施形態の無機酸化物は、当該無機酸化物と固溶し、かつ、無機酸化物とは組成が異なる化合物との間で、固溶体を形成してもよい。そして、この固溶体は、本実施形態の無機酸化物と同様に、石榴石型構造であることが好ましい。このような固溶体も新規な蛍光特性を持つ希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体と成り得る。

20

【0047】

なお、上述のように、当該固溶体に含まれるEuを発光中心として機能させるためには、少なくともEuを含んでいればよい。なお、色純度の面で比較的良好な赤色光を得るためには、前記固溶体1モル中におけるEuのモル数は、例えば、0モルを超え0.1モル未満、あるいは0.1モル以上3モル未満のいずれかとすれば足りる。

【0048】

ここで、本実施形態の無機酸化物と固溶する化合物としては、石榴石の結晶構造を持つ化合物が好ましく、特に前記無機酸化物と類質同像の化合物であることがより好ましい。これにより、前記化合物の持つ性質が無機酸化物と類似することとなるため、石榴石の結晶構造を持つ本実施形態の固溶体を容易に形成することが可能となる。本実施形態に係る無機酸化物と固溶して固溶体を形成する化合物の具体例については、後述する。

30

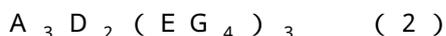
【0049】

ところで、上述のように、天然の石榴石は、通常、端成分となる複数種の石榴石の固溶体として存在することが知られている。一方、本実施形態の無機酸化物における、例えば、 $Ca_2EuZr_2(AlO_4)_3$ や $Ca_2EuHf_2(AlO_4)_3$ などは、端成分とみなすことができる。そのため、本実施形態の無機酸化物と、当該無機酸化物とは別の石榴石構造を持ち、かつ、端成分となり得る化合物との固溶体によれば、数多くの種類の、石榴石の結晶構造を持つ固溶体を得ることが可能である。

40

【0050】

そして、上述のように、本実施形態の固溶体が石榴石型構造であるときは、当該固溶体は、一般式(2)で示される組成を有することが好ましい。



【0051】

ここで、一般式(2)中の $(EG_4)$ は四面体構造を有する。Eは、Alと、Zn、Al、Si、Ge及びPから選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。GはOを含有する。

【0052】

50

一般式(2)中の四面体( $EG_4$ )は、一般式(1)で示される無機酸化物中の( $AlO_4$ )四面体に相当する。この四面体( $EG_4$ )は、( $AlO_4$ )四面体以外の四面体と部分置換することができる。前記( $AlO_4$ )四面体以外の四面体としては、( $SiO_4$ )、( $GeO_4$ )、( $SiO_3N$ )、( $ZnO_4$ )、( $FeO_4$ )、( $VO_4$ )及び( $PO_4$ )などの四面体が挙げられる。なお、固溶体の形態に応じて四面体の価数が、( $AlO_4$ )四面体の価数、つまりマイナス5価からずれる場合には、Ca、Eu又は元素Xのいずれかによる電荷補償を伴って固溶体を構成することになる。

【0053】

一般式(2)中の、Aに相当する元素は、Ca及びEuである。また、元素A中のCa及びEuの少なくとも一方は、二価又は三価のイオンとなり得る元素と部分置換することができる。さらに、元素A中のCa及びEuの少なくとも一方は、二価又は三価のイオンとなり得る元素以外の元素とも置換することができる。Ca及びEuと部分置換できる元素としては、一般式(1)中の元素X及び( $AlO_4$ )四面体以外の四面体の少なくとも一方による電荷補償を伴いながら、一~三価のイオンとなり得る元素が好ましい。加えて、イオン半径が0.6以上1.7未満、特に0.8以上1.4未満である元素が好ましい。

10

【0054】

Ca及びEuと部分置換でき、イオン半径が0.6以上1.7未満となる元素としては、Li、Na、K、Rb及びCsなどのアルカリ金属、並びにMg、Ca、Sr及びBaなどのアルカリ土類金属を挙げることができる。さらに、このような元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuなどの希土類元素、並びにMn、Fe、Co、Cu及びZnなどの遷移金属元素も挙げられる。なお、本明細書において、「イオン半径」はAhrensのイオン半径を意味する。

20

【0055】

一般式(2)中のDは、一般式(1)中のXで表される元素と、Mg、Sc、Y、Ti、V、Zr、Hf、Zn、Al、Ga、In、Ge及びSnから選ばれる少なくとも一つの元素とを含有する。一般式(2)中のDは、一般式(1)中の元素Xに相当する元素である。上述のように、一般式(1)中の元素XはZr及びHfの少なくともいずれか一方を含有するものである。なお、一般式(2)中の元素Dは、四価のイオンとなり得る元素と部分置換することができる。さらに元素Dは、四価のイオンとなり得る元素以外の元素とも置換することができる。元素Dと部分置換できる元素としては、Ca、Tb及び( $AlO_4$ )四面体以外の四面体の少なくともいずれかによる電荷補償を伴いながら、二価又は三価のイオンとなり得る元素が好ましい。加えて、また、元素Dと部分置換することができる元素は、イオン半径が0.4以上0.95未満、特に0.5以上0.8未満である元素が好ましい。

30

【0056】

イオン半径が0.4以上0.95未満となる元素としては、Mg、Sc及びYなどの希土類元素、並びにTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Ga及びInなどの遷移金属や典型元素金属が挙げられる。

40

【0057】

なお、一般式(2)で示される固溶体において、A、D及び( $EG_4$ )の部分置換の目安は、A及びDでは被置換元素1つに対して半数以下であることが好ましく、また( $AlO_4$ )四面体では( $AlO_4$ )四面体1つに対して半数以下であることが好ましい。言い換えると、固溶体において、一般式(2)におけるAの過半数をCa及びEuで占めることが好ましい。また固溶体において、一般式(2)におけるDの過半数を元素Xで占めることが好ましい。さらに固溶体において、一般式(2)における( $EG_4$ )の過半数を( $AlO_4$ )で占めることが好ましい。

【0058】

このように、本実施形態に係る無機酸化物は、無機酸化物と類質同像の化合物と固溶体

50

を形成することが可能である。そして、上述のように、組成の面で特徴的なものとするには、固溶体 1 モル中における Eu のモル数は、0.1 モル以上 3 モル未満であることが好ましい。なお、固溶体 1 モル中における Eu のモル数が 0 モルを超え 0.1 モル未満であっても、従来品に比較して赤色光の色純度を向上させることができる。

#### 【0059】

本実施形態に係る無機酸化物と固溶体を形成する化合物の具体例としては、 $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ 、 $Tb_3Al_2(AlO_4)_3$ 、 $Y_3Ga_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2YZr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2YHf_2(AlO_4)_3$  を挙げることができる。また、前記化合物としては、 $Ca_2LaZr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2LuZr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2LuHf_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2YSn_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2LaSn_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2TbZr_2(AlO_4)_3$  など挙げることができる。なお、固溶体を形成する化合物はこれらに限定されるものではない。

#### 【0060】

本実施形態の固溶体は、上述の元素のほかに、H、B、C、S、F 及び Cl などから選ばれる少なくとも一つの元素を含有してもよい。また、本実施形態の固溶体は、窒素を含有してもよい。つまり、一般式(2)中の四面体( $EG_4$ )における元素 G は酸素のほかに窒素を含有し、固溶体が酸窒化物であっても構わない。

#### 【0061】

本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプの無機酸化物及び固溶体の形状は、特に限定されるものではない。つまり、従来の YAG などと同様に、単結晶、多結晶(セラミックス)の結晶状態、或いは薄膜状、厚膜状、塊状、粒状、粉末状、ナノ粒子状、など、様々な形状の化合物とすることが可能である。また、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプの無機酸化物及び固溶体は、天然の柘榴石同様に、人造宝石や研磨剤、セラミックス材料や電子材料など新しい工業材料として多岐にわたる用途に利用することが可能である。

#### 【0062】

本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプの無機酸化物は、公知の手法により製造することが可能である。具体的には、YAG と同様に、公知の固相反応を用いて合成することができる。

#### 【0063】

まず、普遍的なセラミックス原料粉末である希土類酸化物( $Sc_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Pr_6O_{11}$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $Lu_2O_3$ )などを準備する。さらに、アルカリ土類炭酸塩( $CaCO_3$ )、 $Al_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ などを準備する。次に、所望の無機酸化物の化学量論的組成又はこれに近い組成となるように原料粉末を調合し、乳鉢やボールミルなどを用いて十分に混合する。その後、アルミナるつぼなどの焼成容器を用いて、電気炉などにより混合原料を焼成することで、本実施形態の無機酸化物を調製することができる。なお、混合原料を焼成する際には、大気中又は弱還元雰囲気下、1500~1700 の焼成温度にて数時間加熱することが好ましい。

#### 【0064】

[希土類アルミニウムガーネットタイプ蛍光体]

次に、本発明の実施形態に係る希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体を説明する。

#### 【0065】

本実施形態に係る蛍光体は、一般式(1)で示される組成を有し、結晶構造が柘榴石型である無機酸化物を含有する。そして、前記無機酸化物に含まれる  $Eu^{3+}$  は、輝線状の蛍光成分を複数放出する。この蛍光成分は、無機酸化物中の  $Eu^{3+}$  に後述の外部刺激が与えられたときなどに放出される。さらに、前記蛍光成分の主輝線は 600 nm 以上 628 nm 未満の波長範囲内にある。そして、700 nm 以上 720 nm 未満の波長範囲内にある輝線の最大高さは、前記主輝線の最大高さの 60% 未満、好ましくは 40% 未満であ

10

20

30

40

50

る。

【0066】

そして、当該蛍光体は、希土類アルミニウムガーネットタイプ無機酸化物（上記固溶体を含む）を結晶の主骨格としてなることが好ましい。つまり、上述の無機酸化物は、後述するように無機酸化物自体が蛍光を放つ機能を有するため、本実施形態の蛍光体は当該無機酸化物の性質を専ら利用するものである。換言すると、本実施形態の蛍光体は、上記無機酸化物を主体にしてなり、蛍光を放つ化合物である。

【0067】

一般に蛍光体は、化合物の結晶を構成する元素の一部を、蛍光を放つ特性を持つイオンとなり得る元素で部分置換した化合物を指す。このような特性を持つイオンは、通常「発光中心」と呼ばれる。そして上述のように、本実施形態の無機酸化物は、少なくともカルシウム（Ca）と、ユーロピウム（Eu）と、ジルコニウム（Zr）及び/又はハフニウム（Hf）と、アルミニウム（Al）と、酸素（O）とを結晶の構成元素として含む。Euは、赤色光を放つ発光中心として知られる $\text{Eu}^{3+}$ を形成し得る元素である。また $\text{Eu}^{3+}$ は、高濃度にしても消光しにくく、濃度消光の小さな発光中心として知られるイオンである。そのため、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプの無機酸化物（上記固溶体を含む）は、無機酸化物自体が蛍光を放つ機能を有している。つまり、本実施形態の蛍光体は、少なくとも $\text{Eu}^{3+}$ が発光中心となり、 $\text{Eu}^{3+}$ が発光成分を放つ特性を有する。

【0068】

ところで、従来より発光装置用として広く利用され、 $\text{Eu}^{3+}$ を付活した赤色蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ などが存在する。また、これ以外にも、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ などが知られている。これらの赤色蛍光体のうち、とりわけ、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ は、色純度の面で良好な赤色光を放つ赤色蛍光体である。そして、本実施形態の蛍光体における $\text{Eu}^{3+}$ が発光中心として機能する場合には、従来の $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体や $\text{Y}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体などと同等の発光スペクトルを有する赤色蛍光体を実現することが可能となる。

【0069】

このように、本実施形態の無機酸化物は、それ自体が強い蛍光を放つ機能を備えている。しかしながら、本実施形態の無機酸化物は、より高効率の蛍光体を得る観点から、次のように改変することが好ましい。

【0070】

はじめに、本実施形態の無機酸化物に含まれないことが好ましい元素について説明する。例えば、Fe、Co、Ni、V、Cu、Cr及びTiなどの遷移金属は、蛍光体の発光強度の低下を誘引するイオンを形成する元素として知られている。そして、このようなイオンは蛍光体の発光強度を低下させるため通常キラーセンターと呼ばれている。そのため、本実施形態の蛍光体では、これら遷移金属を含まないことが好ましい。

【0071】

次に、本実施形態の無機酸化物が含むことが好ましい元素又はイオンについて説明する。本実施形態の蛍光体は、前記無機酸化物又は固溶体に発光中心となるイオンを多く含ませることがより好ましい。つまり、本実施形態の無機酸化物及びそれを含有する固溶体は、発光中心としての $\text{Eu}^{3+}$ を形成するEuを少なくとも含むものである。ただ、本実施形態の蛍光体をより高効率に発光させるには、 $\text{Eu}^{3+}$ に加え、他の発光中心を添加することも好ましい。なお、本発明の組成を満たす無機酸化物、固溶体および蛍光体は、仮に $\text{Eu}^{3+}$ による蛍光を放射しない場合であっても、 $\text{Eu}^{3+}$ 以外の発光中心イオンが蛍光を放つのであれば、本発明の技術的範囲に包含される。

【0072】

このような $\text{Eu}^{3+}$ 以外の発光中心としては、蛍光体の母体として機能する化合物、す

10

20

30

40

50

なわち上記無機酸化物及び固溶体の結晶中で、電子エネルギー遷移によって蛍光を放ち得るイオンなどが用いられる。具体的には、発光中心として、 $ns^2$ 形イオン発光中心と呼ばれる $Sn^{2+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Tl^+$ 、 $Pb^{2+}$ 及び $Bi^{3+}$ や、遷移金属イオン発光中心と呼ばれる $Cr^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{2+}$ 及び $Fe^{3+}$ の少なくとも一つを使用することが好ましい。また、発光中心として、希土類イオン発光中心と呼ばれる $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 、 $Sm^{2+}$ 、 $Eu^{2+}$ 及び $Yb^{2+}$ の少なくとも一つを使用することも好ましい。

#### 【0073】

なお、本実施形態の蛍光体における発光中心は、 $Eu^{3+}$ 、並びに $Mn^{4+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 及び $Tb^{3+}$ から選ばれる少なくとも一つのイオンであることがより好ましい。この場合、用途が多い可視光成分、すなわち青、青緑、緑、黄、橙、赤、白を放つ蛍光体を得ることが可能となる。さらに、本実施形態の蛍光体における発光中心は、 $Eu^{3+}$ 、並びに $Mn^{2+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 及び $Tb^{3+}$ から選ばれる少なくとも一つのイオンであることが特に好ましい。この場合、表示装置や照明装置用としての用途がより多い、青緑色光、緑色光、橙色光、赤色光又は白色光を放つ蛍光体を得ることが可能となる。

#### 【0074】

上述のように、本実施形態の蛍光体においては、 $Eu^{3+}$ だけでなく $Eu^{3+}$ とは別の発光中心、特に $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 及び $Mn^{2+}$ から選ばれる少なくとも一つのイオンを共付活剤として含むことが好ましい。例えば、 $Ce^{3+}$ は発光中心として作用するだけでなく、前記無機酸化物及び固溶体の結晶格子中に存在する場合、短波長可視光を吸収する機能も持つ。そのため、本実施形態の蛍光体では、 $Eu^{3+}$ だけでなく、さらに $Ce^{3+}$ を含ませることも好ましい。これにより、少なくとも短波長可視光を $Ce^{3+}$ が吸収するため、短波長可視光を吸収する蛍光体にすることが可能になる。

#### 【0075】

また、 $Ce^{3+}$ は $Pr^{3+}$ の増感剤としても作用し、輝線状の赤色成分を持つ $Pr^{3+}$ の発光強度を増すことができる。そのため、本実施形態の蛍光体では、 $Eu^{3+}$ 及び $Ce^{3+}$ だけでなく、 $Pr^{3+}$ を含ませることも好ましい。これにより、 $Eu^{3+}$ だけでなく、 $Pr^{3+}$ の発光成分も放つ蛍光体を得ることが可能となる。つまり、短波長可視光を吸収する性質と、 $Eu^{3+}$ による輝線状の赤色光及び $Pr^{3+}$ による輝線状の赤色光を放つ性質とを合わせ持つ蛍光体にすることが可能となる。

#### 【0076】

さらに、 $Ce^{3+}$ は $Mn^{2+}$ の増感剤としても作用し、スペクトル幅の広い橙色成分を持つ $Mn^{2+}$ の発光強度を増すことができる。そのため、本実施形態の蛍光体では、 $Eu^{3+}$ 及び $Ce^{3+}$ だけでなく、 $Mn^{2+}$ を含ませることも好ましい。これにより、 $Eu^{3+}$ だけでなく $Mn^{2+}$ の発光成分も放つ蛍光体を得ることが可能となる。

#### 【0077】

また、本実施形態の蛍光体においては、前記 $Eu^{3+}$ とは別の発光中心として、 $Tb^{3+}$ を含ませることも好ましい。これによって、 $Eu^{3+}$ が放つ赤色輝線と $Tb^{3+}$ が放つ緑色輝線とを併せ持つ光成分を放つ蛍光体にすることができる。本実施形態の蛍光体が $Tb^{3+}$ だけでなく、さらに $Ce^{3+}$ も含む場合には、 $Ce^{3+}$ が吸収した光エネルギーを効率よく $Tb^{3+}$ に移動させるため、短波長可視光を少なくとも緑色輝線に波長変換することができる蛍光体になる。また、この蛍光体は、 $Tb^{3+}$ に移動した光エネルギーの $Eu^{3+}$ への移動が生じる蛍光体になる。

#### 【0078】

このように、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体は、 $Eu$ を含む前記無機酸化物又は固溶体に、上述の発光中心を含有することが好ましい。これにより、前記無機酸化物及び固溶体は、外部刺激、例えば粒子線（ $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、電子線）や電磁波（ $\gamma$ 線、X線、真空紫外線、紫外線、可視光線）の照射などによって容易に励起され、

10

20

30

40

50

蛍光を放つことが可能となる。なお、本実施形態の蛍光体から放出される蛍光は、紫外線、可視光線及び赤外線から選ばれるいずれかの電磁波であれば、後述する発光装置用として用いることができるが、実用面で好ましい蛍光は可視光である。放出される蛍光が可視光であれば、表示装置や照明装置用の発光装置として広範囲に利用できるものになる。

**【0079】**

上述のように、本実施形態における希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体は、 $\text{Eu}^{3+}$ だけでなく $\text{Eu}^{3+}$ とは別の発光中心を有することが好ましい。具体的には、本実施形態における希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体は、 $\text{Eu}$ 以外の希土類元素として、結晶格子中に $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Mn}$ を含むことが好ましい。これにより、蛍光体を励起した場合、 $\text{Eu}^{3+}$ の発光成分に、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ の少なくとも一つの発光成分が加わった光を放つ蛍光体を得ることができる。その結果、本実施形態の蛍光体では、発光色の色調を任意に制御することが可能となる。なお、イオン半径の類似性から、 $\text{Eu}$ 以外の希土類元素として、結晶格子中に $\text{La}$ 、 $\text{Gd}$ を含むことも好ましい。これにより、 $\text{Eu}^{3+}$ による色純度の良好な赤色光を放つ蛍光体になる。

**【0080】**

上述のように、蛍光体となる無機酸化物1モルあたりの $\text{Eu}$ のモル数は、例えば0モルを超え0.1モル未満、あるいは0.1モル以上1モル未満である。また、前記共付活剤として蛍光体中に含ませる元素のモル数は、無機酸化物1モルあたり、0.01モル以上0.3モル未満であることが好ましい。

**【0081】**

本実施形態の蛍光体は、放出する光の発光スペクトルが600nm以上628nm未満、特に605nm以上620nm未満の範囲内に最大値を持つことが好ましい。光の見た目の明るさは視感度に依存し、人の目の視感度は555nmに最大値を持つ。そして、光のエネルギー強度が等しくても上記範囲内にある赤色光は相対的に明るく感じることから、この範囲内に最大値を持つことにより、視認性のよい蛍光体を得ることができる。

**【0082】**

本実施形態の蛍光体から放出される、 $\text{Eu}^{3+}$ の発光成分は、複数の輝線からなる。この発光成分のうち、代表的な輝線は、前記600nm以上628nm未満の波長領域内に位置する赤色輝線、580nm以上595nm未満の波長領域内に位置する橙色輝線、700nm以上720nm未満の波長領域内に位置する近赤外輝線の三つである。なお、蛍光体中の $\text{Eu}^{3+}$ の周囲の陰イオンが、 $\text{Eu}^{3+}$ に対して対称性を持たない配置となる場合には、前記橙色輝線と前記近赤外輝線の強度が、前記赤色輝線の強度に対して相対的に小さくなる。そのため、この場合には、蛍光体中の $\text{Eu}^{3+}$ が放つ赤色光の色純度がよくなる。したがって、本実施形態の蛍光体は、 $\text{Eu}^{3+}$ の周囲の陰イオンが、 $\text{Eu}^{3+}$ に対して対称性を持たない配置となっている無機酸化物を含有することが好ましい。

**【0083】**

さらに本実施形態の蛍光体は、600nm以上628nm未満の範囲内における発光スペクトルの半値幅(FWHM)が、1nm以上10nm未満であることが好ましい。特に、600nm以上628nm未満の範囲内における発光スペクトルの1/5スペクトル幅が、1nm以上10nm未満であることが好ましく、1/10スペクトル幅が、1nm以上10nm未満であることが特に好ましい。当該蛍光体は、600nm以上628nm未満の範囲内における発光スペクトルの1/5スペクトル幅又は1/10スペクトル幅が、3nm以上10nm未満であることが最も好ましい。言い換えると、本実施形態の蛍光体は、600nm以上628nm未満の波長範囲内に蛍光成分の主輝線を有し、当該主輝線からなる発光スペクトルの半値幅が、1nm以上10nm未満であることが好ましい。特に、主輝線からなる発光スペクトルの1/5スペクトル幅が1nm以上10nm未満であることがより好ましく、1/10スペクトル幅が1nm以上10nm未満であることが特に好ましい。また、当該蛍光体は、主輝線からなる発光スペクトルの1/5スペクトル幅又は1/10スペクトル幅が、3nm以上10nm未満であることが最も好ましい。このような発光スペクトルは、輝線状の赤色光成分を有するものであり、赤色の波長領域にお

10

20

30

40

50

いて視感度の高い波長領域に光成分が集中している。そのため、このような蛍光体は、赤色の色純度が良好で明るさが際立つ光成分を放つことが可能となる。なお、1/5スペクトル幅及び1/10スペクトル幅は、発光スペクトルの強度最大値を1として、その強度が、各々1/5及び1/10の強度となる位置における前記発光スペクトルの幅を指す。

【0084】

さらに、本実施形態の蛍光体の発光スペクトルは、波長700nm以上720nm未満の範囲にある副輝線の最大強度が、主輝線の最大強度の60%よりも小さく、特に40%よりも小さいという特性を有する。

【0085】

なお、本実施形態の蛍光体は、水、有機溶剤、樹脂などの溶媒や水ガラスなどと適宜混合して、スラリー状、ペースト状、ゾル状、ゲル状としたものとして利用することができる。

【0086】

上述のように、柘榴石型構造である従来のEu<sup>3+</sup>付活蛍光体は、色調が良好な赤色光を放たないものである。しかし、本実施形態の蛍光体は、柘榴石型構造の結晶格子に含まれるEu<sup>3+</sup>イオンが、色純度が良好な赤色の蛍光を放つようになるという従来にはない特性を有する。

【0087】

[発光装置]

次に、本発明の実施形態に係る発光装置を説明する。本実施形態の発光装置は、上記希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体を備えることを特徴とする。上述のように、本実施形態の蛍光体は、色純度が良好であり、かつ、狭帯域性の赤色光を放出する。このため、本実施形態の発光装置では、上記蛍光体と当該蛍光体を励起する励起源とを組み合わせることによって、狭帯域性の発光スペクトル成分を持つ赤色光を出力することが可能となる。

【0088】

なお、本実施形態の発光装置は、発光する機能を備えた電子装置を広く包含するものであり、何らかの光を発する電子装置であれば特に限定されるものではない。つまり、本実施形態の発光装置は、少なくとも本実施形態の蛍光体を利用しており、さらに当該蛍光体が放つ蛍光を少なくとも出力光として利用する発光装置である。

【0089】

より詳細に説明すると、本実施形態の発光装置は、前記蛍光体と当該蛍光体を励起する励起源とを組み合わせている。そして、前記蛍光体は、励起源が放つエネルギーを吸収し、吸収したエネルギーを狭帯域性の赤色光に変換するものである。なお、励起源は、蛍光体の励起特性に合わせて、放電装置、電子銃、固体発光素子などから適宜選択すればよい。

【0090】

また、蛍光体の発光スペクトルは、Eu<sup>3+</sup>の電子エネルギー遷移に由来するスペクトル成分を含むことが好ましい。さらに、前記蛍光体の発光スペクトルは、波長600nm以上628nm未満の範囲にあるスペクトル成分の半値幅、好ましくは1/5スペクトル幅、より好ましくは1/10スペクトル幅が1nm以上10nm未満である。そして、700nm以上720nm未満の発光スペクトル成分の最大強度が、600nm以上628nm未満の範囲にあるスペクトル成分の最大強度の60%、好ましくは40%よりも小さいことが好ましい。なお、Eu<sup>3+</sup>の電子エネルギー遷移は、Eu<sup>3+</sup>の4f<sup>6</sup>電子による<sup>5</sup>D<sub>j</sub> - <sup>7</sup>F<sub>j</sub>遷移をいう。

【0091】

従来より、蛍光体を利用する発光装置は数多くあり、例えば蛍光灯や電子管、プラズマディスプレイパネル(PDP)、白色LED、さらには蛍光体を利用する検出装置などがこれに該当する。広義には、蛍光体を利用する照明光源や照明装置又は表示装置なども発光装置であり、レーザーダイオードを備えるプロジェクターやLEDバックライトを備え

10

20

30

40

50

る液晶ディスプレイなども発光装置とみなされる。ここで、本実施形態の発光装置は、蛍光体が放つ蛍光の種別によって分類できるため、この分類について説明する。

【0092】

電子装置に利用される蛍光現象は、学術的に幾つかに区分されており、フォトルミネッセンス、カソードルミネッセンス、エレクトロルミネッセンスなどの用語で区別されている。「フォトルミネッセンス (photoluminescence)」とは、蛍光体に電磁波を照射したときに蛍光体が放つ蛍光をいう。なお、「電磁波」という用語は、X線、紫外線、可視光及び赤外線などを総称して指す。「カソードルミネッセンス (cathodeluminescence)」とは、蛍光体に電子線を照射したときに蛍光体が放つ蛍光をいう。また、エレクトロルミネッセンス (electroluminescence) とは、蛍光体に電子を注入したり電界をかけたりしたときに放つ蛍光をいう。原理的にフォトルミネッセンスに近い蛍光として、サーモルミネッセンス (thermoluminescence) という用語もあるが、これは蛍光体に熱を加えたときに蛍光体が放つ蛍光をいう。また、原理的にカソードルミネッセンスに近い蛍光として、ラジオルミネッセンス (radioluminescence) という用語もあるが、これは蛍光体に放射線を照射したときに蛍光体が放つ蛍光をいう。

10

【0093】

先に説明したように、本実施形態の発光装置は、上述の希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体が放つ蛍光を少なくとも出力光として利用するものである。そして、ここでいう蛍光は少なくとも上述のように区分することができるから、当該蛍光は、上記ルミネッセンスから選ばれる少なくとも一つの蛍光現象として置き換えることができる。

20

【0094】

なお、蛍光体のフォトルミネッセンスを出力光として利用する発光装置の典型例としては、X線イメージインテンシファイア、蛍光灯、白色LED、蛍光体とレーザーダイオードを利用する半導体レーザープロジェクター及びPDPが挙げられる。また、カソードルミネッセンスを出力光とする発光装置の典型例としては、電子管、蛍光表示管及びフィールドエミッションディスプレイ (FED) が挙げられる。さらに、エレクトロルミネッセンスを出力光とする発光装置の典型例としては、無機エレクトロルミネッセンスディスプレイ (無機EL)、発光ダイオード (LED)、半導体レーザー (LD) 及び有機エレクトロルミネッセンス素子 (OLED) が挙げられる。そして、本実施形態の蛍光体からのエレクトロルミネッセンスを利用する発光装置としては、例えば無機エレクトロルミネッセンスディスプレイを挙げることができる。

30

【0095】

以下、図面を参考に本実施形態の発光装置を説明する。図1は、本実施形態に係る発光装置の概略を示す。図1(a)及び図1(b)において、励起源1は、本実施形態の蛍光体2を励起するための一次光を生成する光源である。励起源1は、線、線、電子線などの粒子線や、線、X線、真空紫外線、紫外線、可視光(特に紫色光や青色光などの短波長可視光)などの電磁波を放つ放射装置を用いることができる。また励起源1としては、各種の放射線発生装置や電子ビーム放射装置、放電光発生装置、固体発光素子、固体発光装置なども用いることができる。励起源1の代表的なものとしては、電子銃、X線管球、希ガス放電装置、水銀放電装置、発光ダイオード、半導体レーザーを含むレーザー光発生装置、無機又は有機のエレクトロルミネッセンス素子などが挙げられる。

40

【0096】

また、図1(a)及び図1(b)において、出力光4は、励起源1が放つ励起線、又は励起光3によって励起された蛍光体2が放つ蛍光である。そして出力光4は、発光装置において照明光や表示光として利用されるものである。

【0097】

図1(a)では、励起線又は励起光3を蛍光体2に照射する方向に、蛍光体2からの出力光4が放出される構造の発光装置を示す。なお、図1(a)に示す発光装置としては、白色LED光源や蛍光ランプ、電子管などが挙げられる。一方、図1(b)では、励起線

50

又は励起光 3 を蛍光体 2 に照射する方向とは逆の方向に、蛍光体 2 からの出力光 4 が放出される構造の発光装置を示す。図 1 ( b ) に示す発光装置としては、プラズマディスプレイ装置や反射板付き蛍光体ホイールを利用する光源装置、プロジェクターなどが挙げられる。

#### 【 0 0 9 8 】

本実施形態の発光装置の具体例として好ましいものは、蛍光体を利用して構成した半導体発光装置、照明光源、照明装置、LED バックライト付き液晶パネル、LED プロジェクター、レーザープロジェクターなどである。そして特に好ましい発光装置は、短波長可視光によって蛍光体を励起する構造を持ち、短波長可視光は固体発光素子が放つようにした構造を有するものである。

10

#### 【 0 0 9 9 】

以下、本実施形態に係る発光装置としての半導体発光装置の具体例を詳細に説明する。図 2 は、本実施形態に係る発光装置の具体例である半導体発光装置を模式的に示す断面図である。図 2 は断面図であるが、図面の見易さを考慮して透光性樹脂 1 0 の断面を示すハッチングは省略している。図 2 に示される半導体発光装置は、基板 5 と、基板 5 上に配置された固体発光素子 6 と、基板 5 上において固体発光素子 6 の周囲を囲む側壁 1 1 と、基板 5 表面と側壁 1 1 とで囲まれた空間に形成され、外部刺激などにより蛍光を放つ波長変換層 9 とを有する。

#### 【 0 1 0 0 】

図 2 において、基板 5 は、固体発光素子 6 を固定するための基台となるものである。そして、基板 5 は、 $Al_2O_3$  及び  $AlN$  などのセラミックス、 $Al$  及び  $Cu$  などの金属、ガラス、シリコン樹脂及びフィラー入りシリコン樹脂などの樹脂から構成される。

20

#### 【 0 1 0 1 】

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

#### 【 0 1 0 2 】

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

30

#### 【 0 1 0 3 】

波長変換層 9 は、蛍光物質からなる蛍光体 2 を含み、固体発光素子 6 が放つ一次光を、相対的に長波長側に移動した光に波長変換する。また、図 2 に示すように、波長変換層 9 は、側壁 1 1 で囲まれており、さらに本実施形態に係る蛍光体 2 の粒子が透光性樹脂 1 0 中に分散している。なお、本実施形態の半導体発光装置における波長変換層 9 としては、樹脂蛍光膜、透光性蛍光セラミックス、蛍光ガラスなどに蛍光体を含ませて構成することもできる。

40

#### 【 0 1 0 4 】

波長変換層 9 には、蛍光体 2 として本実施形態に係る希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体を単独で使用することもできるが、必要に応じて、本実施形態に係る蛍光体とは異なる蛍光体を含むようにしてもよい。また、発光色又は組成のいずれかの面で異なる希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体を複数種類組み合わせるようによい。

#### 【 0 1 0 5 】

波長変換層 9 に用いることができる、本実施形態の蛍光体とは異なる蛍光体としては、固体発光素子 6 が放つ一次光を吸収して相対的に長波長側に移動した光に波長変換する蛍

50

光体であれば、特に限定されない。発光色として、青色光、緑青光、青緑色光、緑色光、黄色光、橙色光、赤色光を放つ各種の蛍光体から適宜選択して、半導体発光装置が所望の色の出力光を放つようにすることができる。

【0106】

上述のように、固体発光素子6をLED又はLDとした場合の半導体発光装置用の蛍光体としては、本実施形態の $\text{Eu}^{3+}$ 付活蛍光体を用いることができる。なお、蛍光体としては、本実施形態の $\text{Eu}^{3+}$ 付活蛍光体のみならず、例えば、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ の少なくともいずれかで付活した酸化物や酸ハロゲン化物などの酸化物系蛍光体も用いることができる。また、蛍光体としては、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ の少なくともいずれかで付活した窒化物や酸窒化物などの窒化物系蛍光体、又は硫化物や酸硫化物などの硫化物系蛍光体も用いることができる。

10

【0107】

具体的には、青色蛍光体として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ などが用いられる。緑青又は青緑色蛍光体として、 $\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{24}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ が用いられる。さらに緑青又は青緑色蛍光体として、 $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{YZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{YHf}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{YZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ が用いられる。緑色蛍光体として、 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ が用いられる。さらに緑色蛍光体として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Lu}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ が用いられる。また、緑色蛍光体として、 $\text{Y}_3\text{Ga}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $-\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ が用いられる。緑色蛍光体として、 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{YTbSi}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ が用いられる。緑色蛍光体として、 $\text{Ca}_2\text{LaZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ が用いられる。緑色蛍光体として、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ が用いられる。緑色蛍光体として、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ が用いられる。黄又は橙色蛍光体として、 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $-\text{Ca}-\text{SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ が用いられる。黄又は橙色蛍光体として、 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{MgAl}(\text{AlO}_4)_2(\text{SiO}_4):\text{Ce}^{3+}$ が用いられる。赤色蛍光体としては、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Mg}_2(\text{AlO}_4)(\text{SiO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ が用いられる。また、赤色蛍光体として、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ が用いられる。赤色蛍光体として、 $3.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ が用いられる。

20

30

40

【0108】

なお、利用する蛍光体を全て酸化物とすることで、低コストな半導体発光装置を実現することができる。

【0109】

ここで、図2に示す半導体発光装置の製造方法の一例を説明する。まず、配線導体7を形成した基板5上に実装技術を用いて固体発光素子6を固定する。次に、ワイヤーボンディング技術等を用いて、固体発光素子6の給電電極8と配線導体7とを電氣的に接続する

50

。一方で、シリコン樹脂などの透光性樹脂 10 と蛍光体 2 を十分に混合し、所定の粘度となるように調整した蛍光体ペーストを作製する。蛍光体ペースト中の蛍光体 2 の重量割合は、数% ~ 数 10 % 程度となるようにする。その後、固体発光素子 6 上に蛍光体ペーストを滴下するなどして、固体発光素子 6 の光取り出し面を蛍光体ペーストで覆って、蛍光体ペーストを乾燥させるなどして固化する。これにより、波長変換層 9 が形成された半導体発光装置を得ることができる。

#### 【 0 1 1 0 】

このようにして形成された半導体発光装置では、固体発光素子 6 に通電して所定の電力を供給すると、固体発光素子 6 が短波長可視光の一次光を発光する。つまり、固体発光素子 6 は、380 nm 以上 420 nm 未満の範囲内に発光ピークを有する紫色光、又は 420 nm 以上 470 nm 未満の範囲内に発光ピークを有する青色光を発光する。この一次光は、希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体 2 によって、赤色光に波長変換される。

10

#### 【 0 1 1 1 】

一次光は波長変換層 9 に含まれる蛍光体 2 に照射され、一部が蛍光体 2 に吸収される。蛍光体 2 に吸収された一次光は、蛍光体 2 によって、相対的に長波長側（低エネルギー側）に移動した光に波長変換される。そして、蛍光体 2 によって波長変換された波長変換光が透光性樹脂 10 を通り抜けて半導体発光装置から出射する。一方、蛍光体 2 に吸収されなかった一次光も、透光性樹脂 10 を通り抜けて半導体発光装置から出射される。この結果、半導体発光装置からは、蛍光体 2 による波長変換光と、蛍光体 2 に吸収されなかった一次光の両方が出射することになる。つまり、半導体発光装置からは、これら双方が加色混合された光成分が出力される。

20

#### 【 0 1 1 2 】

なお、波長変換層 9 の厚みや光透過率、波長変換層 9 に含まれる蛍光体 2 の種類や混合割合、固体発光素子が放つ一次光の波長などは適宜調整できる。そのため、所望とする光源色や白色などの照明光が得られるように、光源設計すればよい。なお一次光が全て蛍光体に吸収されて波長変換される場合もあり、この場合には半導体発光装置からの出射光は蛍光体で波長変換された光のみとなる。

#### 【 0 1 1 3 】

以上説明したように、本実施形態に係る半導体発光装置は、固体発光素子と、当該光を吸収して輝線状の赤色光成分を持つ光を放つ希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体とを組み合わせている。そのため、600 nm 以上 628 nm 未満に発光ピークを有する、輝線状の赤色光成分を少なくとも放つものになる。そして、前記輝線状の赤色光成分は橙色の光成分割合が少ない一方で、視感度が高い赤色光成分の割合が多い。そのため、本実施形態の半導体発光装置は高光束の光と高出力の赤色光成分を放出できることから、照明装置における赤色物の見え方のよさや、表示装置における赤色画素の高輝度化を促すものになる。

30

#### 【 0 1 1 4 】

なお、本実施形態の半導体発光装置は、照明光源用や液晶ディスプレイのバックライト用、表示装置用の光源など広く利用可能である。つまり上述のように、本実施形態の希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体は、従来の石榴石型構造を持つ  $\text{Eu}^{3+}$  付活赤色蛍光体とは異なり、色純度の良好な輝線状の赤色光成分を持つ光を放ち得る。そのため、当該蛍光体を照明光源等に用いた場合、高演色性かつ高効率の照明光源や、高輝度画面の広色域表示が可能な表示装置を提供することができる。

40

#### 【 0 1 1 5 】

このような照明光源としては、本実施形態の半導体発光装置と、当該半導体発光装置を動作させる点灯回路と、口金など照明器具との接続部品とを組み合わせて構成することができる。また、必要に応じて照明器具を組み合わせれば、照明装置や照明システムを構成することにもなる。

#### 【 0 1 1 6 】

50

表示装置としては、マトリックス状に配置した本実施形態の半導体発光装置と、これら半導体発光装置をON-OFFする信号回路とを組み合わせる構成することができる。また、表示装置としては、LEDバックライト機能付き液晶パネルを挙げることができる。つまり、当該表示装置は、本実施形態の半導体発光装置をライン状又はマトリックス状に配置しバックライトとして利用する。そして、バックライトと、バックライトを点灯する点灯回路又はバックライトをON-OFF制御する制御回路と、液晶パネルとを組み合わせる構成されるものである。

【0117】

このように、本実施形態の発光装置は、赤色光成分の視感度や視認性の面で良好な特性を有するため、上述の半導体発光装置や光源装置以外にも広く利用することができる。

10

【実施例】

【0118】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0119】

固相反応を利用する調製手法を用いて、実施例及び比較例の希土類アルミニウムガーネットタイプの蛍光体を合成し、その特性を評価した。なお本実施例では、以下の化合物粉末を原料として使用した。

【0120】

炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) : 純度 2N5、関東化学株式会社製

20

酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) : 純度 3N、信越化学工業株式会社製

酸化イットリウム ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) : 純度 3N、信越化学工業株式会社製

酸化ガドリニウム ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) : 純度 3N、信越化学工業株式会社製

酸化テルビウム ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) : 純度 4N、信越化学工業株式会社製

酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) : 純度 3N、関東化学株式会社製

酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : 純度 4N5、住友化学株式会社製

【0121】

原料同士の反応性を高める目的で、上記酸化アルミニウムとしては、住友化学株式会社製のAKP-G008を使用した。

【0122】

30

また本実施例では、反応促進剤として、以下の化合物粉末を使用した。

フッ化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ ) : 純度 3N、株式会社高純度化学研究所製

炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) : 純度 2N5、関東化学株式会社製

【0123】

[実施例1~4]

まず、表1に示す割合で、各原料及び反応促進剤を秤量した。次に、ボールミルを用いて、これらの原料及び反応促進剤を適量の純水と共に、十分に湿式混合した。そして、混合後の原料を容器に移し、乾燥機を用いて120で一晩乾燥させた。乾燥後の混合原料を乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、焼成原料とした。その後、焼成原料を蓋付きのアルミナるつぼに移し、箱型電気炉を用いて、1600の大気中で4時間焼成した。このようにして、実施例1~4の化合物を調製した。

40

【0124】

【表 1】

	CaCO <sub>3</sub> (g)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (g)	ZrO <sub>2</sub> (g)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	AlF <sub>3</sub> (g)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
実施例 1	10.009	8.857	—	—	—	12.322	8.019	0.063	0.035
実施例 2	10.009	0.709	5.225	—	—	12.322	8.019	0.063	0.035
実施例 3	10.009	0.709	—	8.393	—	12.322	8.019	0.063	0.035
実施例 4	10.009	0.709	—	—	8.598	12.322	8.019	0.063	0.035

10

20

30

## 【0125】

[比較例 1 ~ 5]

比較例 1 として、公知の YAG (Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) を、実施例 1 ~ 4 と同様に調製した。さらに、蛍光体メーカーから、Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (比較例 2)、Y(P,V)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (比較例 3)、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> (比較例 4)、及び Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (比較例 5) を入手し、以下の評価を行った。

40

## 【0126】

まず、実施例 1 ~ 4 の化合物及び比較例 1 の YAG の結晶構造解析を行った。

## 【0127】

図 3 は、実施例 1 の化合物、及び比較例 1 の YAG の X 線回折 (XRD) パターンを示す。なお、XRD パターンは、X 線回折装置 (製品名: MultiFlex、株式会社リガク製) を用いて評価した。

## 【0128】

図 3 において、実施例 1 の化合物の XRD パターンを (a) として示す。また、比較例

50

1のYAGのXRDパターンを(b)として示し、PDF(Power Diffraction Files)に登録されている $Al_5Y_3O_{12}$ のパターン(PDF No. 33-0040)を(c)として示す。

【0129】

図3より、実施例1の(a)と、比較例1の(b)及び従来例の(c)とを比べると、実施例1のXRDパターンは、比較例1としたYAGのXRDパターン及び $Al_5Y_3O_{12}$ のパターンと、形状面での特徴が一致している。すなわち、実施例1の化合物のXRDパターンは、回折ピークの強度比が比較例1及び従来例と異なっているものの、回折ピークの数に過不足がない。また、実施例1のXRDパターンの形状は、比較例1及び従来例のXRDパターンにおける各々の回折ピークが、全体的に低角側に移動した形状となっ

10

【0130】

このようなXRDパターンの一致は、実施例1の化合物が、 $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ と同じ柘榴石の結晶構造を有する化合物であることを示す。そして、実施例1の化合物が $Ca_2EuZr_2(AlO_4)_3$ で表される化合物であることを示すものである。

【0131】

さらに、図7(a)には、実施例2の化合物のXRDパターンを示し、図7(b)には、実施例3の化合物のXRDパターンを示し、図7(c)には、実施例4の化合物のXRDパターンを示す。図3及び図7から、図7(a)、(b)及び(c)のパターンは、図3(a)に示した実施例1の化合物と類似するパターンを主体にしてなることが分かる。このことは、実施例2、実施例3及び実施例4の化合物が、柘榴石型構造を持つ化合物を含むことを示している。そして、原料の調合割合から、実施例2及び実施例3の化合物は、それぞれ $Ca_2(Y_{0.92}Eu_{0.08})Zr_2(AlO_4)_3$ 、及び $Ca_2(Gd_{0.92}Eu_{0.08})Zr_2(AlO_4)_3$ で表される化合物を含むことが示唆される。また、実施例4の化合物は、 $Ca_2(Tb_{0.92}Eu_{0.08})Zr_2(AlO_4)_3$ で表される化合物を含むことが示唆される。

20

【0132】

なお、図7(b)のXRDパターンには、図3(a)に示した実施例1のパターンとは異なるパターンが若干認められる結果となった。これは、製造条件の最適化がなされていないことに起因する異相の混在によるものと考えられる。

30

【0133】

次に、実施例1～4の化合物に紫外線(波長365nm)を照射したところ、色純度の良好な赤色の蛍光が認められた。つまり、実施例1～4の化合物は赤色光を放つ蛍光体であった。

【0134】

さらに、実施例1～4の化合物(以後、蛍光体)の励起特性と発光特性を、分光蛍光光度計(FP-6500(製品名:日本分光株式会社製)と、瞬間マルチ測光システム(QE-1100:大塚電子株式会社製)とを併用して評価した。

【0135】

図4は、実施例1の蛍光体( $Ca_2EuZr_2(AlO_4)_3$ )の発光スペクトル24aと励起スペクトル25aとを示している。また、図5は、比較例2の蛍光体( $Y_3Al_2(AlO_4)_3:Eu^{3+}$ )の発光スペクトル24bと励起スペクトル25bとを示している。なお、測定精度を高める目的で、発光スペクトル(24a、24b)の測定には、瞬間マルチ測光システムを利用し、励起スペクトル(25a、25b)の測定には、分光蛍光光度計を利用した。そして、発光スペクトル測定時の励起波長については250nmとし、励起スペクトル測定時のモニタ波長については発光ピーク波長とした。また、図4及び図5において、発光スペクトル及び励起スペクトルは、いずれも最大強度を1として示している。

40

【0136】

図4及び図5から推察できるように、実施例1及び比較例2の蛍光体の励起スペクトル

50

は、300 nm未満の紫外の波長領域に励起強度の最大値を持つとみなされる。具体的には、実施例1の蛍光体の励起スペクトルも、比較例2の蛍光体の励起スペクトルも250 nm未満の波長領域に励起ピークを有すると推察できる。

【0137】

さらに図4及び図5から、実施例1及び比較例2の蛍光体の発光スペクトルは、 $\text{Eu}^{3+}$ の電子エネルギー遷移に由来するスペクトル成分を含んでいることが分かる。また、実施例1及び比較例2の蛍光体の発光スペクトルは、 $\text{Eu}^{3+}$ の電子エネルギー遷移に由来する発光スペクトルを主体にしてなる形状である。参考のために、図6(a)、(b)及び(c)に、それぞれ $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (比較例3)、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  (比較例4)、及び $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  (比較例5)の発光スペクトルをまとめて示した。

10

【0138】

図4及び図6より、実施例1の発光スペクトルの形状は、高圧水銀灯やカラー電子管で実用化されている $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (比較例3、図6(a))、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  (比較例4、図6(b))などの $\text{Eu}^{3+}$ 付活赤色蛍光体と類似している。そして、図4及び図5より、実施例1の発光スペクトルは、従来知られる柘榴石型の結晶構造を持つ公知の $\text{Eu}^{3+}$ 付活蛍光体に対して、600 nm以上628 nm未満の赤色輝線の相対強度が大きい。

【0139】

また、図4より、実施例1の蛍光体の発光スペクトルは、発光ピーク波長が610 nmである。さらに、波長600 nm以上628 nm未満の範囲にあるスペクトル成分の半値幅は、1 nm以上10 nm未満である。また、この範囲にあるスペクトル成分の1/5スペクトル幅及び1/10スペクトル幅も1 nm以上10 nm未満である。加えて、700 nm以上720 nm未満の、視感度が小さく発光装置の性能に対する寄与度が低い遠赤色のスペクトル成分の最大強度は、600 nm以上628 nm未満の範囲にあるスペクトル成分の最大強度の40%未満である。このことは、実施例1の蛍光体が、視感度の高い赤色輝線を多く含む赤色光へと波長変換できることを示すものである。

20

【0140】

図8は、実施例2の蛍光体 $(\text{Ca}_2\text{YZr}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+})$ の発光スペクトルを示している。また、図9は、実施例3の蛍光体 $(\text{Ca}_2\text{GdZr}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+})$ の発光スペクトルを示している。さらに、図10は、実施例4の蛍光体 $(\text{Ca}_2\text{TbZr}_2(\text{AlO}_4)_3 : \text{Eu}^{3+})$ の発光スペクトルを示している。なお、発光スペクトル測定時の励起波長は、実施例1と同様に250 nmとした。そして、図8~10において、発光スペクトルは、最大強度を100として示している。なお、図8~10において、実施例2~4の化合物の励起スペクトルについては省略したが、実施例1の化合物の励起スペクトルと類似するものであった。

30

【0141】

図4と図8~10を比較すると、575 nm以上720 nm以下の波長領域において、実施例2~4の蛍光体の発光スペクトルは、実施例1の蛍光体の発光スペクトルと類似する形状であった。このことは、実施例2~4の蛍光体も、実施例1と同様に、色調の良好な赤色光を放つことを示している。

40

【0142】

次に、実施例2の蛍光体(図8)及び実施例3の蛍光体の発光スペクトル(図9)と、実施例1の蛍光体の発光スペクトル(図4)とを比較する。その結果、700 nm以上720 nm未満の波長範囲内にある近赤外輝線の最大高さに関して、実施例2及び3の蛍光体は実施例1の蛍光体よりも相対的に低い。さらに、実施例2及び3の蛍光体における当該近赤外輝線の最大高さは、600 nm以上628 nm未満の範囲内にある赤色輝線(主輝線)の最大高さの38%よりも小さい。このことは、実施例2及び実施例3の蛍光体が実施例1の蛍光体よりも、視感度の高い赤色輝線をより多く含む赤色光へと波長変換できることを示している。

50

## 【0143】

一方、実施例4の蛍光体の発光スペクトル(図10)は、実施例1と同様に、575nm以上720nm以下の橙色～赤色の波長領域に複数の輝線を有する。さらに、実施例4の蛍光体は、530nm以上560nm未満の緑色の波長領域に、 $Tb^{3+}$ の電子エネルギー遷移に由来するスペクトル成分を含んでいる。このように実施例4の蛍光体は、 $Eu^{3+}$ の電子エネルギー遷移と $Tb^{3+}$ の電子エネルギー遷移とに由来する二つの発光成分を持つ光を放つ、単一化合物の蛍光体であった。

## 【0144】

実施例1～4の蛍光体は、少なくともCa、Eu、Zr、Al及び酸素を含有する化合物であり、実施例1の蛍光体は、化合物1モル中、Euが1モルの化合物である。そして、実施例1の蛍光体は、端成分となる、柘榴石の結晶構造を持つ化合物である。

10

## 【0145】

また、実施例1～4の蛍光体は、例えば、 $Ca_2YZr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2YHf_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2LaZr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2LuZr_2(AlO_4)_3$ 、 $Ca_2TbZr_2(AlO_4)_3$ 等の化合物とは組成が異なる。しかしながら、実施例1～4の蛍光体は柘榴石の結晶構造を持つことから、これらの化合物と類質同像の化合物といえる。そして、このような実施例1～4の化合物は、蛍光体として機能する人造蛍光鉱物である。

## 【0146】

従来、照明光源あるいは表示装置用として、色純度が良好な $Eu^{3+}$ の赤色輝線からなる光が最適とされてきた。そして、本実施形態の蛍光体は、この $Eu^{3+}$ の赤色輝線からなるスペクトル形状の光を、材料設計の自由度が高く、多様な元素を用いて構成可能な柘榴石型の結晶構造によって実現できるという顕著な効果を実証するものである。

20

## 【0147】

特願2013-046261号(出願日:2013年3月8日)および特願2013-083002号(出願日:2013年4月11日)の全内容は、ここに援用される。

## 【0148】

以上、実施例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。

## 【産業上の利用可能性】

30

## 【0149】

本発明の無機酸化物は、柘榴石の結晶構造を持つことから、人造宝石や研磨剤、セラミックス材料、電子材料などに利用できる。また、本発明の蛍光体は、柘榴石型の結晶構造を持つ $Eu^{3+}$ で付活された蛍光体であるにも関わらず、色純度の良好な狭帯域性の赤色の光成分を放射することができる。また、この蛍光体を用いた発光装置は、照明光源や発光光源、電子機器として有用である。

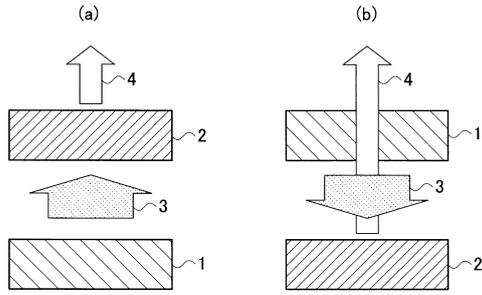
## 【符号の説明】

## 【0150】

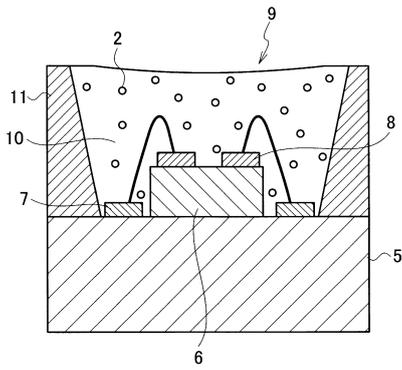
- 2 蛍光体
- 6 固体発光素子

40

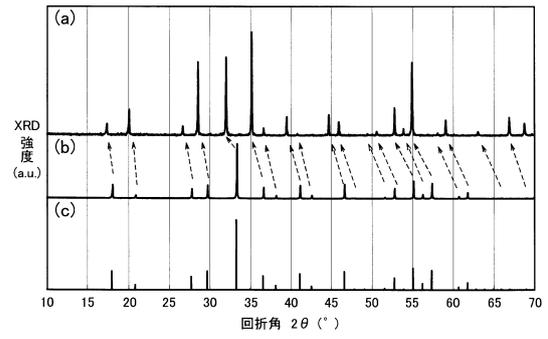
【 図 1 】



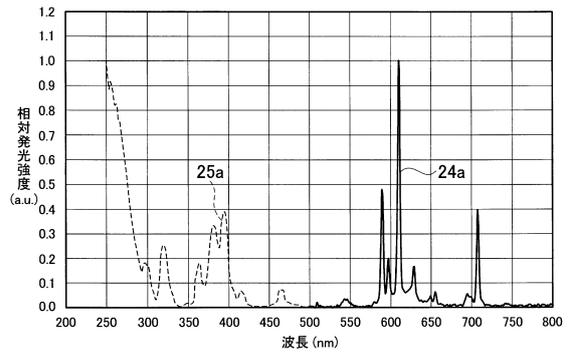
【 図 2 】



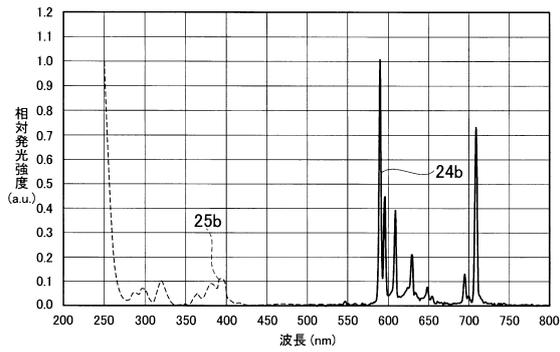
【 図 3 】



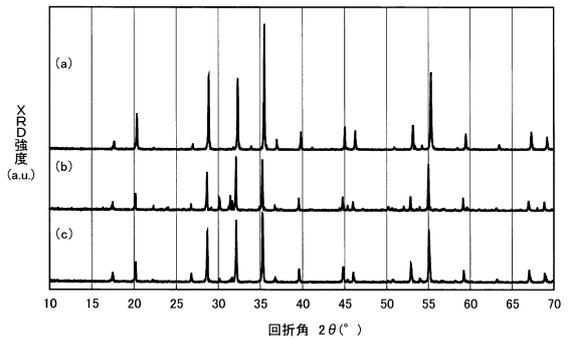
【 図 4 】



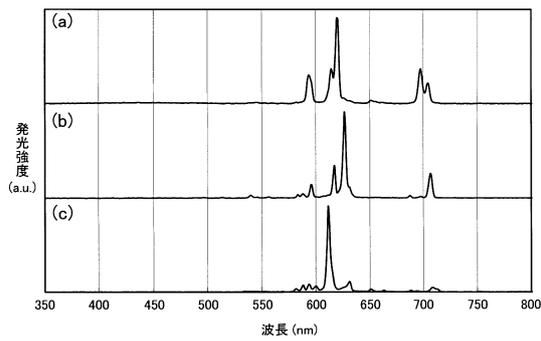
【 図 5 】



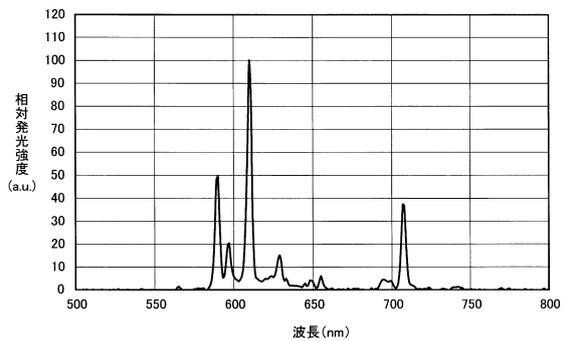
【 図 7 】



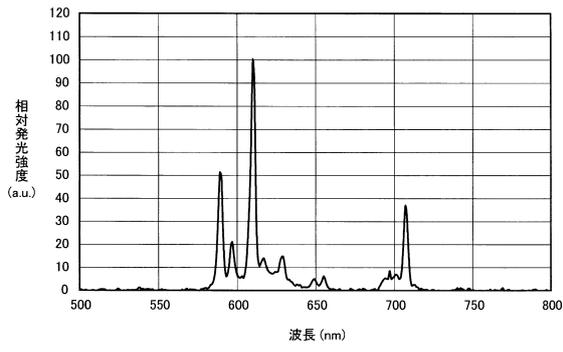
【 図 6 】



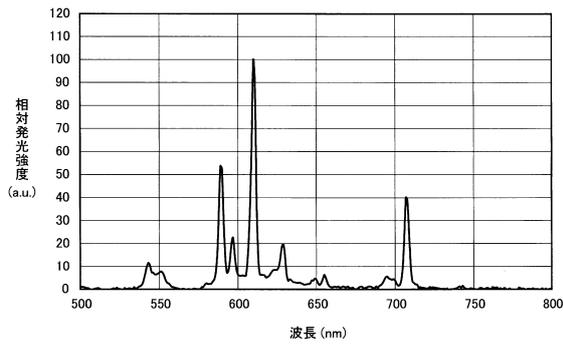
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 夏希

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 中国特許出願公開第102703077(CN, A)

国際公開第2009/041297(WO, A1)

国際公開第2013/005356(WO, A1)

特開2001-192655(JP, A)

特表2009-544791(JP, A)

国際公開第2012/009455(WO, A1)

国際公開第2006/049284(WO, A1)

特開2007-031503(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/80

C01G 25/00

C01G 27/00