

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092644 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/62 (2006.01)  
B82Y 20/00 (2011.01) C09K 11/64 (2006.01)  
C03C 3/16 (2006.01) C09K 11/70 (2006.01)  
C03C 3/247 (2006.01) C09K 11/74 (2006.01)  
C09K 11/54 (2006.01) C09K 11/75 (2006.01)  
C09K 11/56 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040159

(22) 国際出願日: 2017年11月7日(07.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2016-223920 2016年11月17日(17.11.2016) JP

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 Shiga (JP).

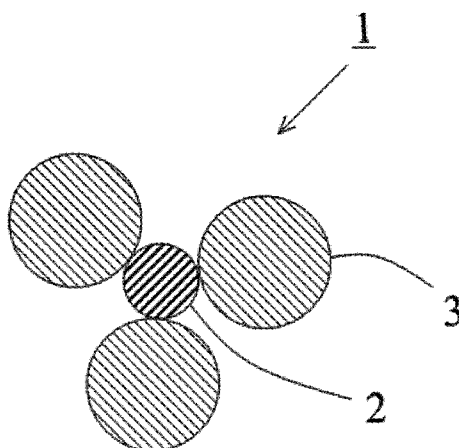
(72) 発明者: 安東 民雄 (ANDO Tamio); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: INORGANIC NANO FLUORESCENT PARTICLE COMPOSITE AND WAVELENGTH CONVERTING MEMBER

(54) 発明の名称: 無機ナノ蛍光体粒子複合体及び波長変換部材



(57) Abstract: The present invention provides: an inorganic nano fluorescent particle composite capable of suppressing inorganic nano fluorescent particles from being degraded when being sealed in glass; and a wavelength converting member using the same. This inorganic nano fluorescent particle composite 1 is characterized by comprising: an inorganic nano fluorescent particle 2; and an inorganic fine particle 3 adhered to the surface of the inorganic nano fluorescent particle 2.

(57) 要約: ガラスに封止した際に無機ナノ蛍光体粒子の劣化を抑制することが可能な無機ナノ蛍光体粒子複合体と、それを用いた波長変換部材を提供する。無機ナノ蛍光体粒子2と、無機ナノ蛍光体粒子2の表面に付着した無機微粒子3と、を備えてなることを特徴とする無機ナノ蛍光体粒子複合体1。



WO 2018/092644 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：無機ナノ蛍光体粒子複合体及び波長変換部材

### 技術分野

[0001] 本発明は、無機ナノ蛍光体粒子複合体とそれを用いた波長変換部材に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、発光ダイオード（LED）や半導体レーザー（LD）等の励起光源を用い、これらの励起光源から発生した励起光を、蛍光体に照射することによって発生する蛍光を照明光として用いる発光装置が検討されている。また、蛍光体として、量子ドット等の無機ナノ蛍光体粒子を用いることが検討されている。量子ドットは、その直径を変えることにより蛍光波長の調整が可能であり、高い発光効率を有する（例えば、特許文献1～3参照）。

[0003] 無機ナノ蛍光体粒子は、大気中の水分や酸素と接触すると劣化しやすいという性質を有している。このため、無機ナノ蛍光体粒子は、外部環境と接しないように、樹脂等により封止して用いられる。しかしながら、封止材として樹脂を用いた場合、励起光の照射によって無機ナノ蛍光体粒子から発生する熱により樹脂が変色するという問題がある。また、樹脂は耐水性に劣り、水分を透過しやすいため、無機ナノ蛍光体粒子が経時劣化しやすいという問題がある。そこで、無機ナノ蛍光体粒子の封止材として、耐熱性や耐水性に優れるガラスを使用することが検討されている（例えば特許文献4参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2012/102107号公報

特許文献2：国際公開第2012/161065号公報

特許文献3：特表2013-525243号公報

特許文献4：特開2012-87162号公報

### 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 無機ナノ蛍光体粒子の封止材としてガラスを使用した場合、波長変換部材自体の耐熱性及び耐水性には優れるものの、無機ナノ蛍光体粒子自体がガラスと反応して劣化するという問題がある。その結果、所望の発光効率を有する波長変換部材が得にくくなる。

[0006] 以上に鑑み、本発明は、ガラスに封止した際に無機ナノ蛍光体粒子の劣化を抑制することが可能な無機ナノ蛍光体粒子複合体と、それを用いた波長変換部材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

[0007] 本発明の無機ナノ蛍光体粒子複合体は、無機ナノ蛍光体粒子と、無機ナノ蛍光体粒子の表面に付着した無機微粒子と、を備えてなることを特徴とする。このようにすれば、ガラス中に封止した際に、無機ナノ蛍光体粒子とガラスの間に無機微粒子が介在しやすくなる。その結果、無機ナノ蛍光体粒子とガラスとの接触が抑制され、ガラスとの反応による無機ナノ蛍光体粒子の劣化を抑制することができるため、波長変換部材の発光効率が向上しやすくなる。

[0008] 本発明の無機ナノ蛍光体粒子複合体は、無機微粒子が無機ナノ蛍光体粒子よりも平均粒子径が大きいことが好ましい。このようにすれば、波長変換部材における無機ナノ蛍光体粒子とガラスとの接触を効果的に抑制することができる。

[0009] 本発明の無機ナノ蛍光体粒子複合体は、無機微粒子の平均粒子径が1～1000nmであることが好ましい。

[0010] 本発明の無機ナノ蛍光体粒子複合体は、無機微粒子がアルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化チタンまたは酸化セリウムからなることが好ましい。

[0011] 本発明の無機ナノ蛍光体粒子複合体は、無機ナノ蛍光体粒子の平均粒子径が1～100nmであることが好ましい。

[0012] 本発明の無機ナノ蛍光体粒子複合体は、無機ナノ蛍光体粒子が、CdS、

CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、GaN、GaAs、GaP、AlN、AlP、AlSb、InN、InAs及びInSbから選択される少なくとも一種、またはこれら二種以上の複合体からなる量子ドット蛍光体であることが好ましい。

[0013] 本発明の波長変換部材は、上記の無機ナノ蛍光体粒子複合体とガラス粉末の焼結体からなることを特徴とする。

[0014] 本発明の波長変換部材は、ガラス粉末がSn-P系ガラスまたはSn-P-F系ガラスからなることが好ましい。

[0015] 本発明の波長変換部材は、ガラス粉末の平均粒子径が0.1～100μmであることが好ましい。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、ガラスに封止した際に無機ナノ蛍光体粒子の劣化を抑制することが可能な無機ナノ蛍光体粒子複合体と、それを用いた波長変換部材を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施形態に係る無機ナノ蛍光体粒子複合体の模式的断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る波長変換部材の模式的断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、好ましい実施形態について説明する。但し、以下の実施形態は単なる例示であり、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また、各図面において、実質的に同一の機能を有する部材は同一の符号で参照する場合がある。

[0019] 図1は、本発明の一実施形態に係る無機ナノ蛍光体粒子複合体の模式的断面図である。本実施形態に係る無機ナノ蛍光体粒子複合体1は、無機ナノ蛍光体粒子2と、その表面に付着した無機微粒子3とを備えている。具体的には、無機ナノ蛍光体粒子複合体1は、無機ナノ蛍光体粒子2の表面に複数の無機微粒子3が取り囲むように付着してなるものである。

[0020] 図2は、本発明の一実施形態に係る波長変換部材の模式的断面図である。

本実施形態に係る波長変換部材4は、上記で説明した無機ナノ蛍光体粒子複合体1がガラスマトリクス5中に分散してなる構造を有している。

[0021] 図1及び2に示すように、無機ナノ蛍光体粒子複合体1は、無機ナノ蛍光体粒子2の表面に無機微粒子3が付着した構造を有しているため、波長変換部材4において無機ナノ蛍光体粒子2とガラスマトリクス5の接触が抑制される。そのため、ガラスマトリクス5との反応による無機ナノ蛍光体粒子2の劣化を抑制することができるため、波長変換部材4の発光効率が向上しやすくなる。特に、ガラスマトリクス5がガラス粉末の焼結体からなる場合は、本実施形態に係る無機ナノ蛍光体粒子複合体1を使用することで、無機ナノ蛍光体粒子2とガラスマトリクス5の接触を効果的に抑制することができる。これは、複数の無機微粒子3が無機ナノ蛍光体粒子2を取り囲んでいる場合、当該複数の無機微粒子3の隙間にガラス粉末が入り込みにくいためであると考えられる。

[0022] 無機ナノ蛍光体粒子2としては、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、GaN、GaAs、GaP、AlN、AlP、AlSb、InN、InAs及びInSb等の量子ドット蛍光体が挙げられる。これらは単独、または二種以上を混合して使用することができる。あるいは、これら二種以上からなる複合体（例えば、CdSe粒子表面がZnSにより被覆されたコアシェル構造体）を使用してもよい。また、無機ナノ蛍光体粒子としては、量子ドット蛍光体以外にも、酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、希土類硫化物、アルミン酸塩化物及びハロリン酸塩化物等の無機粒子からなるものを使用することもできる。これらは単独、または二種以上を混合して使用することができる。無機ナノ蛍光体粒子の平均粒子径は特に限定されないが、1～100nm、1～50nm、1～30nm、1～15nm、さらには1.5～12nm程度である。なお、本明細書において、平均粒子径はJIS-R1629に準拠して測定した値（D50）を指す。

[0023] 波長変換部材4の発光効率は、ガラスマトリクス5中に分散した無機ナノ蛍光体粒子2の種類や含有量、及び波長変換部材4の厚みによって変化する。発光効率を高めたい場合、波長変換部材4の厚みを薄くして蛍光や励起光の透過率を高めたり、無機ナノ蛍光体粒子2の含有量を多くして、蛍光量を増大させることで調整すればよい。ただし、無機ナノ蛍光体粒子2の含有量が多くなりすぎると、製造時に焼結しにくくなり、気孔率が大きくなって、励起光が効率良く無機ナノ蛍光体粒子2に照射されにくくなったり、波長変換部材4の機械的強度が低下しやすくなるなどの問題が生じる。一方、無機ナノ蛍光体粒子2の含有量が少なすぎると、十分な発光強度が得にくくなる。従って、波長変換部材4における無機ナノ蛍光体粒子2の含有量は0.01～30質量%、0.05～10質量%、特に0.08～5質量%の範囲で適宜調整することが好ましい。

[0024] 無機微粒子3としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム等のセラミック粒子が挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して使用することができる。なお無機微粒子3は複数の粒子からなる集合体（二次粒子）であってもよい。無機微粒子3の平均粒子径は1～1000nm、5～500nm、8～100nm、特に10～20nmであることが好ましい。無機微粒子3の平均粒子径が小さすぎるまたは大きすぎると、無機ナノ蛍光体粒子2とガラスマトリクス5の接触を抑制する効果が得にくくなる。なお、無機微粒子3は無機ナノ蛍光体粒子2より平均粒子径が大きいと、無機ナノ蛍光体粒子2とガラスマトリクス5との接触を効果的に抑制することができるため好ましい。

[0025] 無機微粒子3の含有量は、無機ナノ蛍光体粒子2 1重量部に対して10～10000質量部、50～5000質量部、100～1000質量部、200～500質量部であることが好ましい。無機ナノ蛍光体粒子2の含有量が少なすぎると、無機ナノ蛍光体粒子2とガラスマトリクス5との接触を抑制する効果が得にくくなる。一方、無機ナノ蛍光体粒子2の含有量が多すぎると、波長変換部材4中における光散乱の程度が大きくなって発光効率が低

下する場合がある。

- [0026] ガラスマトリクス5の屈伏点は380℃以下、300℃以下、特に200℃以下であることが好ましい。ガラスマトリクス5の屈伏点が高すぎると、それに応じて波長変換部材4製造時の焼結温度も高くなるため、無機ナノ蛍光体粒子2が劣化しやすくなる。一方、ガラスマトリクス5の屈伏点の下限は特に限定されないが、現実的には100℃以上、特に120℃以上である。ここで屈伏点とは、熱膨張係数測定（TMA）装置での測定において、試験片が最大の伸びを示した点、即ち試験片の伸びが停止した値を指す。
- [0027] ガラスマトリクス5としては、屈伏点が低いSn-P系ガラス、Sn-P-B系ガラス、Sn-P-F系ガラス等のSn及びPをベースとしたガラスが好ましい。なかでも屈伏点を低くすることが容易であるSn-P-F系ガラスを使用することが好ましい。Sn-P-F系ガラスの具体的な組成としては、カチオン%で、 $\text{Sn}^{2+}$  10～90%、 $\text{P}^{5+}$  10～70%、アニオン%で、 $\text{O}^{2-}$  30～99.9%、 $\text{F}^{-}$  0.1～70%を含有するものが挙げられる。以下に、各成分の含有量をこのように限定した理由を説明する。なお、特に断りがない場合、以下の各成分の含有量に関する説明において、「%」は「カチオン%」または「アニオン%」を意味する。
- [0028]  $\text{Sn}^{2+}$ は化学耐久性や耐候性を向上させる成分である。また、屈伏点を低下させる効果もある。 $\text{Sn}^{2+}$ の含有量は10～90%、20～85%、特に25～82.5%であることが好ましい。 $\text{Sn}^{2+}$ の含有量が少なすぎると、上記効果が得にくくなる。一方、 $\text{Sn}^{2+}$ の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなったり、耐失透性が低下しやすくなる。
- [0029]  $\text{P}^{5+}$ はガラス骨格の構成成分である。また、光透過率を高める効果を有する。また、失透を抑制したり、屈伏点を低下させる効果も有する。 $\text{P}^{5+}$ の含有量は10～70%、15～60%、特に20～50%であることが好ましい。 $\text{P}^{5+}$ の含有量が少なすぎると、前記効果が得にくくなる。一方、 $\text{P}^{5+}$ の含有量が多すぎると、 $\text{Sn}^{2+}$ の含有量が相対的に少なくなると、耐候性が低下しやすくなる。

- [0030] なお、 $P^{5+}$ と $Sn^{2+}$ の含量は50%以上、70.5%以上、75%以上、80%以上、特に85%以上であることが好ましい。 $P^{5+}$ と $Sn^{2+}$ の含量が少なすぎると、耐失透性や機械的強度が低下しやすくなる。 $P^{5+}$ と $Sn^{2+}$ の含量の上限は特に限定されず、100%であってもよいが、他の成分を含有する場合は、99.9%以下、99%以下、95%以下、さらには90%以下としてもよい。
- [0031] カチオン成分として、上記成分以外にも以下の成分を含有させることができる。
- [0032]  $B^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Si^{4+}$ 及び $Al^{3+}$ はガラス骨格の構成成分であり、特に化学耐久性を向上させる効果大きい。 $B^{3+}+Zn^{2+}+Si^{4+}+Al^{3+}$ の含有量は0~50%、0~30%、0.1~25%、0.5~20%、特に0.75~15%であることが好ましい。 $B^{3+}+Zn^{2+}+Si^{4+}+Al^{3+}$ の含有量が多すぎると、耐失透性が低下しやすくなる。また、熔融温度の上昇に伴い $Sn$ 金属等が析出し、光透過率が低下しやすくなる。また、屈伏点が上昇しやすくなる。なお、耐候性を向上させる観点からは、 $B^{3+}+Zn^{2+}+Si^{4+}+Al^{3+}$ を0.1%以上含有させることが好ましい。なお本明細書において、「○+○+・・・」は該当する各成分の含量を意味する。
- [0033]  $B^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Si^{4+}$ 及び $Al^{3+}$ の各成分の好ましい含有量範囲は以下の通りである。
- [0034]  $B^{3+}$ はガラス骨格を構成する成分である。また、耐候性を向上させる効果があり、特に、ガラス中の $P^{5+}$ 等の成分が水中へ選択的に溶出することを抑制する効果大きい。 $B^{3+}$ の含有量は0~50%、0.1~45%、特に0.5~40%であることが好ましい。 $B^{3+}$ の含有量が多すぎると、耐失透性や光透過率が低下する傾向がある。
- [0035]  $Zn^{2+}$ は融剤として作用する成分である。また、耐候性を向上させ、研磨洗浄水等の各種洗浄溶液中へのガラス成分の溶出を抑制したり、高温多湿状態でのガラス表面の変質を抑制したりする効果がある。また、 $Zn^{2+}$ はガラス化を安定にする効果もある。以上に鑑み、 $Zn^{2+}$ の含有量は0~40%、

0.1～30%、特に0.2～20%であることが好ましい。 $Zn^{2+}$ の含有量が多すぎると、耐失透性や光透過率が低下する傾向がある。

[0036]  $Si^{4+}$ はガラス骨格を構成する成分である。また、耐候性を向上させる効果があり、特に、ガラス中の $P^{5+}$ 等の成分が水中へ選択的に溶出することを抑制する効果大きい。 $Si^{4+}$ の含有量は0～20%、特に0.1～15%であることが好ましい。 $Si^{4+}$ の含有量が多すぎると、屈伏点が高くなりやすい。また、未溶解による脈理や気泡がガラス中に残存しやすくなる。

[0037]  $Al^{3+}$ は、 $Si^{4+}$ や $B^{3+}$ とともにガラス骨格を構成することが可能な成分である。また、耐候性を向上させる効果があり、特に、ガラス中の $P^{5+}$ 等の成分が水中へ選択的に溶出することを抑制する効果大きい。 $Al^{3+}$ の含有量は0～20%、特に0.1～15%であることが好ましい。 $Al^{3+}$ の含有量が多すぎると、耐失透性や光透過率が低下する傾向がある。さらに、熔融温度が高くなって、未溶解による脈理や気泡がガラス中に残存しやすくなる。

[0038]  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 及び $Ba^{2+}$ （アルカリ土類金属イオン）は融剤として作用する成分である。また、耐候性を向上させ、研磨洗浄水等の各種洗浄溶液中へのガラス成分の溶出を抑制したり、高温多湿状態でのガラス表面の変質を抑制したりする効果がある。また、ガラスの硬度を高める成分である。但し、これらの成分の含有量が多すぎると、耐失透性が低下しやすくなる。よって、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 及び $Ba^{2+}$ の含量は0～10%、0～7.5%、0.1～5%、特に0.2～1.5%であることが好ましい。

[0039]  $Li^{+}$ は、アルカリ金属酸化物のなかで最も屈伏点を低下させる効果が大きい成分である。また、但し、 $Li^{+}$ は分相性が強いいため、その含有量が多すぎると、耐失透性が低下しやすくなる。また、 $Li^{+}$ は化学耐久性を低下させやすく、光透過率も低下させやすい。従って、 $Li^{+}$ の含有量は0～10%、0～5%、0～1%、特に0～0.1%であることが好ましい。

[0040]  $Na^{+}$ は、 $Li^{+}$ と同様に屈伏点を低下させる効果を有する。但し、その含有量が多すぎると、脈理が生成しやすくなる。また、耐失透性が低下しやす

くなる。また、 $\text{Na}^+$ は化学耐久性を低下させやすく、光透過率も低下させやすい。従って、 $\text{Na}^+$ の含有量は0～10%、0～5%、0～1%、特に0～0.1%であることが好ましい。

[0041]  $\text{K}^+$ も、 $\text{Li}^+$ と同様に屈伏点を低下させる効果を有する。但し、その含有量が多すぎると、耐候性が低下する傾向がある。また、耐失透性が低下しやすくなる。また、 $\text{K}^+$ は化学耐久性を低下させやすく、光透過率も低下させやすい。従って、 $\text{K}_2\text{O}$ の含有量は0～10%、0～5%、0～1%、特に0～0.1%であることが好ましい。

[0042] なお、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{K}^+$ の含量は0～10%、0～5%、0～1%、特に0～0.1%であることが好ましい。 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 及び $\text{K}^+$ の含量が多すぎると、失透しやすくなり、化学耐久性も低下する傾向がある。

[0043] 上記成分以外にも、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 、 $\text{Te}^{4+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 及び $\text{Zr}^{4+}$ 等を含量で10%まで含有させることができる。

[0044]  $\text{Ce}^{4+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 及び $\text{Er}^{3+}$ 等の希土類成分、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ は光透過率を低下させる成分である。よって、これら成分の含有量は各々0.1%以下であることが好ましく、含有させないことがより好ましい。

[0045]  $\text{In}^{3+}$ は失透傾向が強いため、含有しないことが好ましい。

[0046] なお、環境上の理由から、 $\text{Pb}^{2+}$ 及び $\text{As}^{3+}$ を含有しないことが好ましい。

[0047] アニオン成分である $\text{F}^-$ は屈伏点を低下させる作用や光透過率を高める効果を有する。但し、その含有量が多すぎると、熔融時の揮発性が高くなり脈理が発生しやすくなる。また、耐失透性が低下しやすくなる。 $\text{F}^-$ の含有量は0.1～70%、1～67.5%、5～65%、2～60%、特に10～60%であることが好ましい。なお、 $\text{F}^-$ を導入するための原料としては、 $\text{SnF}_2$ の他、 $\text{La}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 等のフッ化物が挙げられる。

- [0048] なお、F<sup>-</sup>以外のアニオン成分としては、通常、O<sup>2-</sup>を含有する。つまり、O<sup>2-</sup>の含有量は、F<sup>-</sup>の含有量に応じて決定される。具体的には、O<sup>2-</sup>の含有量は30～99.9%、32.5～99%、35～95%、40～98%、特に40～90%であることが好ましい。
- [0049] Sn-P系ガラスとしては、モル%で、SnO 50～80%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15～25%（ただし、25%は含まない）、ZrO<sub>2</sub> 0～3%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～10%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～10%、Li<sub>2</sub>O 0～10%、Na<sub>2</sub>O 0～10%、K<sub>2</sub>O 0～10%、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0～10%、MgO 0～10%、CaO 0～3%、SrO 0～2.5%、BaO 0～2%、MgO+CaO+SrO+BaO 0～11%及びZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO 0～10%を含有し、SnO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.6～4.8であるものが挙げられる。
- [0050] ガラスマトリクス5としてはガラス粉末からなることが好ましい。具体的には、波長変換部材4は、無機ナノ蛍光体粒子複合体1とガラス粉末の焼結体からなることが好ましい。このようにすれば、ガラスマトリクス5中に無機ナノ蛍光体粒子複合体1を均質に分散した波長変換部材4を容易に作製することができる。
- [0051] ガラス粉末の平均粒子径は0.1～100μm、1～80μm、5～60μm、10～50μm、特に15～40μmであることが好ましい。ガラス粉末の平均粒子径が小さすぎると、無機ナノ蛍光体粒子2に接触しやすくなり、無機ナノ蛍光体粒子2が劣化しやすくなる。また、焼結時に気泡が発生して、波長変換部材4の機械的強度が低下するおそれがある。さらに、波長変換部材4中における光散乱の程度が大きくなって発光効率が低下する場合がある。一方、ガラス粉末の平均粒子径が大きすぎると、無機ナノ蛍光体粒子複合体1がガラスマトリクス5中に均質に分散されにくくなり、その結果、波長変換部材4の発光効率が低下するおそれがある。
- [0052] 波長変換部材4の形状は、通常、矩形板状や円盤状等の板状である。この場合、波長変換部材4の厚みは0.03～1mm、0.05～0.5mm、

特に0.1～0.3mmであることが好ましい。波長変換部材4の厚みが小さすぎると、機械的強度に劣る傾向がある。一方、波長変換部材4の厚みが大きすぎると、焼結時間が長くなり無機ナノ蛍光体粒子2が劣化しやすくなる。あるいは、焼結が不十分になる傾向がある。

[0053] 波長変換部材4は、LEDやLD等の励起光源と組み合わせることにより発光デバイスとして使用することができる。

[0054] 無機ナノ蛍光体粒子複合体1及び波長変換部材4は、例えば以下のようにして作製することができる。

[0055] 無機ナノ蛍光体粒子複合体1は、無機ナノ蛍光体粒子2と無機微粒子3を混合することにより作製することができる。なお、無機ナノ蛍光体粒子2が量子ドットである場合は、通常、有機分散媒等に分散した状態で取り扱われる。そこで、無機ナノ蛍光体粒子2が分散した有機分散媒に無機微粒子3を混合した後、有機分散媒を揮発させることにより、無機ナノ蛍光体粒子複合体1を得ることができる。

[0056] 次に、無機ナノ蛍光体粒子複合体1に対し、ガラスマトリクス5となるガラス粉末を混合した後、混合物を焼成することにより波長変換部材4を得ることができる。焼成温度は、ガラス粉末の屈伏点±50℃以内であることが好ましい。具体的には、焼成温度は、380℃以下、300℃以下、200℃以下、特に180℃以下であることが好ましい。焼成温度が高すぎると、無機ナノ蛍光体粒子2が劣化したり、無機ナノ蛍光体粒子2とガラス粉末が反応して波長変換部材4の発光効率が低下しやすくなる。一方、焼成温度が低すぎるとガラス粉末の焼結が不十分になり、波長変換部材4の気孔率が大きくなる傾向がある。その結果、波長変換部材4における光散乱が強まり、蛍光（あるいは励起光）の取り出し効率が低下しやすくなる。よって、焼成温度は130℃以上であることが好ましい。

[0057] なお、無機ナノ蛍光体粒子複合体1とガラス粉末の混合物を加熱プレスすることにより、ガラス粉末の軟化流動が促進され、極めて短時間で焼結することが可能となる。よって、焼成時における無機ナノ蛍光体粒子2にかかる

熱エネルギーを大幅に抑制することができ、無機ナノ蛍光体粒子2の熱劣化を顕著に抑制することが可能となる。また、薄型の波長変換部材4を容易に製造することができる。

## 実施例

[0058] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0059] (実施例)

無機ナノ蛍光体粒子 (CdSe/ZnS、平均粒子径=3 nm) を分散媒であるヘキサンに1質量%の濃度で分散させた分散液100  $\mu$ l に対し、アルミナ粒子 (平均粒子径13 nm) 0.19 g (無機ナノ蛍光体粒子1質量部に対して288質量部) を添加して混合し、分散媒を揮発させることにより、無機ナノ蛍光体粒子表面をアルミナ粒子で被覆し、無機ナノ蛍光体粒子複合体を得た。

[0060] 無機ナノ蛍光体粒子複合体0.009 g に対し、Sn-P-F系ガラス粉末 (平均粒子径=25  $\mu$ m、屈伏点=160℃) 0.991 g を混合し、混合物を得た。得られた混合物を窒素雰囲気中180℃で加熱プレスした。これにより、板状の波長変換部材が得られた。

[0061] (比較例)

無機ナノ蛍光体粒子をアルミナ粒子で被覆せずにそのまま使用したこと以外は、実施例と同様にして波長変換部材を作製した。

[0062] (発光量子効率の測定)

得られた波長変換部材について、発光量子効率を測定し、相対比較した。その結果、比較例の波長変換部材の発光量子効率が100 a. u. (arbitrary unit; 任意単位) であるのに対し、実施例の波長変換部材の発光量子効率は791 a. u. であり、約7.9倍の発光量子効率を示した。

[0063] なお、発光量子効率は下記式により算出される値を指し、絶対PL量子収率装置 (浜松ホトニクス社製) を用いて測定した。

[0064] 発光量子効率 = { (発光としてサンプルから放出されたフォトン数) /  
(サンプルより吸収されたフォトン数) } × 100 (%)

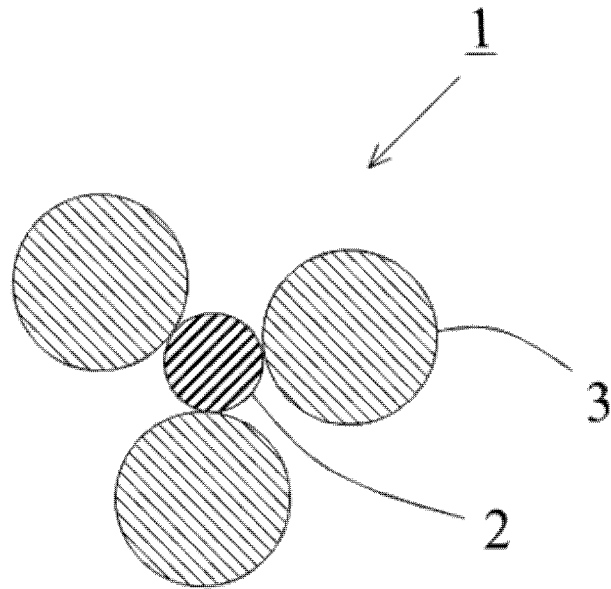
### 符号の説明

- [0065] 1 無機ナノ蛍光体粒子複合体  
2 無機ナノ蛍光体粒子  
3 無機微粒子  
4 波長変換部材  
5 ガラスマトリクス

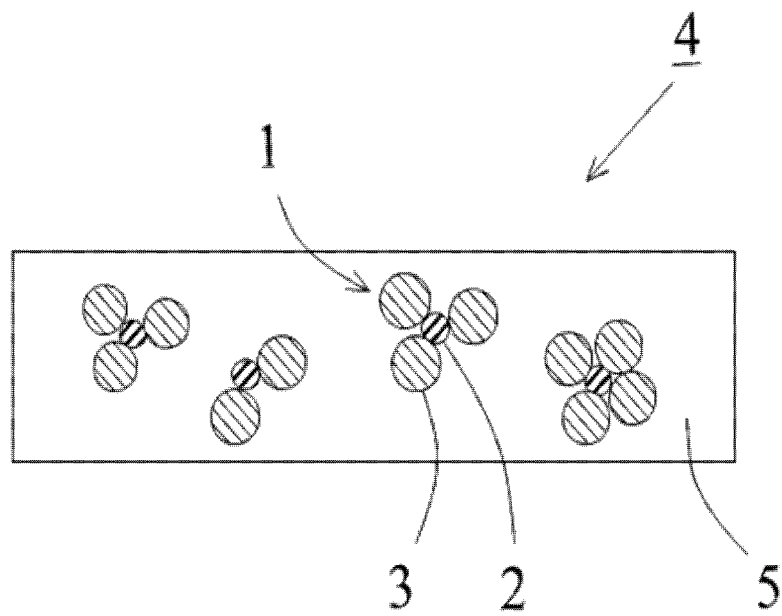
## 請求の範囲

- [請求項1] 無機ナノ蛍光体粒子と、  
無機ナノ蛍光体粒子の表面に付着した無機微粒子と、  
を備えてなることを特徴とする無機ナノ蛍光体粒子複合体。
- [請求項2] 無機微粒子が無機ナノ蛍光体粒子よりも平均粒子径が大きいことを  
特徴とする請求項1に記載の無機ナノ蛍光体粒子複合体。
- [請求項3] 無機微粒子の平均粒子径が1～1000nmであることを特徴とす  
る請求項1または2に記載の無機ナノ蛍光体粒子複合体。
- [請求項4] 無機微粒子がアルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化チタ  
ンまたは酸化セリウムからなることを特徴とする請求項1～3のいず  
れかに記載の無機ナノ蛍光体粒子複合体。
- [請求項5] 無機ナノ蛍光体粒子の平均粒子径が1～100nmであることを特  
徴とする請求項1～4のいずれかに記載の無機ナノ蛍光体粒子複合体  
。
- [請求項6] 無機ナノ蛍光体粒子が、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、Z  
nSe、ZnTe、InP、GaN、GaAs、GaP、AlN、A  
lP、AlSb、InN、InAs及びInSbから選択される少な  
くとも一種、またはこれら二種以上の複合体からなる量子ドット蛍  
光体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の無機ナノ  
蛍光体粒子複合体。
- [請求項7] ガラスマトリクス中に請求項1～6のいずれかに記載の無機ナノ蛍  
光体粒子複合体が分散してなることを特徴とする波長変換部材。
- [請求項8] 無機ナノ蛍光体粒子複合体とガラス粉末の焼結体からなることを特  
徴とする請求項7に記載の波長変換部材。
- [請求項9] ガラスマトリクスがSn-P系ガラスまたはSn-P-F系ガラス  
からなることを特徴とする請求項7または8に記載の波長変換部材。
- [請求項10] ガラス粉末の平均粒子径が0.1～100μmであることを特徴と  
する請求項8または9に記載の波長変換部材。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040159

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K11/08 (2006.01) i, B82Y20/00 (2011.01) i, C03C3/16 (2006.01) i,  
C03C3/247 (2006.01) i, C09K11/54 (2006.01) i, C09K11/56 (2006.01) i,  
C09K11/62 (2006.01) i, C09K11/64 (2006.01) i, C09K11/70 (2006.01) i,  
C09K11/74 (2006.01) i, C09K11/75 (2006.01) i, H01L33/50 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09K11/08, B82Y20/00, C03C3/16, C03C3/24 7, C09K11/54, C09K11/56,  
C09K11/62, C09K11/64, C09K11/70, C09K11/74, C09K11/75, H01L33/50

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2017 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2017 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2017 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2015-089898 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 11 May 2015, claims, paragraphs [0008], [0024], [0036], [0043], examples, etc. & WO 2015/068338 A1 & TW 201530823 A                                | 1-5                   |
| X<br>Y    | JP 2015-086284 A (SHARP CORP.) 07 May 2015, claims, paragraphs [0009], [0011], examples, etc. (Family: none)                                                                                       | 1, 3, 5, 7<br>8-10    |
| X<br>Y    | JP 2002-088358 A (TOSHIBA CORP.) 27 March 2002, claims, examples, etc. (Family: none)                                                                                                              | 1-6<br>3              |
| X<br>Y    | JP 10-195429 A (TOSHIBA CORP.) 28 July 1998, claims, examples, etc. (Family: none)                                                                                                                 | 1-2, 4-6<br>3         |
| X         | JP 62-177500 A (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO., LTD.) 04 August 1987, claims, page 2, lower left column, line 1 from the bottom to page 3 upper left column, line 1, examples, etc. (Family: none) | 1, 3-5                |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 November 2017 (30.11.2017)

Date of mailing of the international search report  
12 December 2017 (12.12.2017)

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/040159

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN 101717644 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY) 02 June 2010, claims, paragraph [0002], examples, etc. (Family: none) | 1-6                   |
| Y         | JP 2010-083704 A (TOYODA GOSEI CO., LTD.) 15 April 2010, claims, paragraphs [0002]-[0003], [0019]-[0022] (Family: none)         | 1-10                  |
| Y         | JP 2012-087162 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 10 May 2012, claims, paragraph [0003] (Family: none)                         | 1-10                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, C03C3/16(2006.01)i, C03C3/247(2006.01)i, C09K11/54(2006.01)i, C09K11/56(2006.01)i, C09K11/62(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, C09K11/70(2006.01)i, C09K11/74(2006.01)i, C09K11/75(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/08, B82Y20/00, C03C3/16, C03C3/247, C09K11/54, C09K11/56, C09K11/62, C09K11/64, C09K11/70, C09K11/74, C09K11/75, H01L33/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                         | 関連する<br>請求項の番号     |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X               | JP 2015-089898 A (信越化学工業株式会社) 2015.05.11, 【特許請求の範囲】、【0008】、【0024】、【0036】、【0043】、実施例等 & WO 2015/068338 A1 & TW 201530823 A | 1-5                |
| X<br>Y          | JP 2015-086284 A (シャープ株式会社) 2015.05.07, 【特許請求の範囲】、【0009】、【0011】、実施例等 (ファミリーなし)                                            | 1, 3, 5, 7<br>8-10 |
| X<br>Y          | JP 2002-088358 A (株式会社東芝) 2002.03.27, 【特許請求の範囲】、実施例等 (ファミリーなし)                                                            | 1-6<br>3           |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

|                                                                |                                                                     |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| * 引用文献のカテゴリー                                                   | の日の後に公表された文献                                                        |
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                 | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                         | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」 同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |                                                                     |

国際調査を完了した日

30.11.2017

国際調査報告の発送日

12.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

古妻 泰一

4 V

3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                            |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                          | 関連する<br>請求項の番号 |
| X<br>Y                | JP 10-195429 A (株式会社東芝) 1998.07.28, 【特許請求の範囲】、<br>実施例等 (ファミリーなし)                                           | 1-2, 4-6<br>3  |
| X                     | JP 62-177500 A (小西六写真工業株式会社) 1987.08.04, 特許請求<br>の範囲、第2頁左下欄下から1行ー第3頁左上欄一行、実施例等 (フ<br>ァミリーなし)               | 1, 3-5         |
| X                     | CN 101717644 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY)<br>2010.06.02, 特許請求の範囲、[0002]、実施例等 (ファミリー<br>なし) | 1-6            |
| Y                     | JP 2010-083704 A (豊田合成株式会社) 2010.04.15, 【特許請求の<br>範囲】、【0002】ー【0003】、【0019】ー【0022】 (フ<br>ァミリーなし)            | 1-10           |
| Y                     | JP 2012-087162 A (日本電気硝子株式会社) 2012.05.10, 【特許請<br>求の範囲】、【0003】 (ファミリーなし)                                   | 1-10           |