

(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
2021年1月28日(28.01.2021)



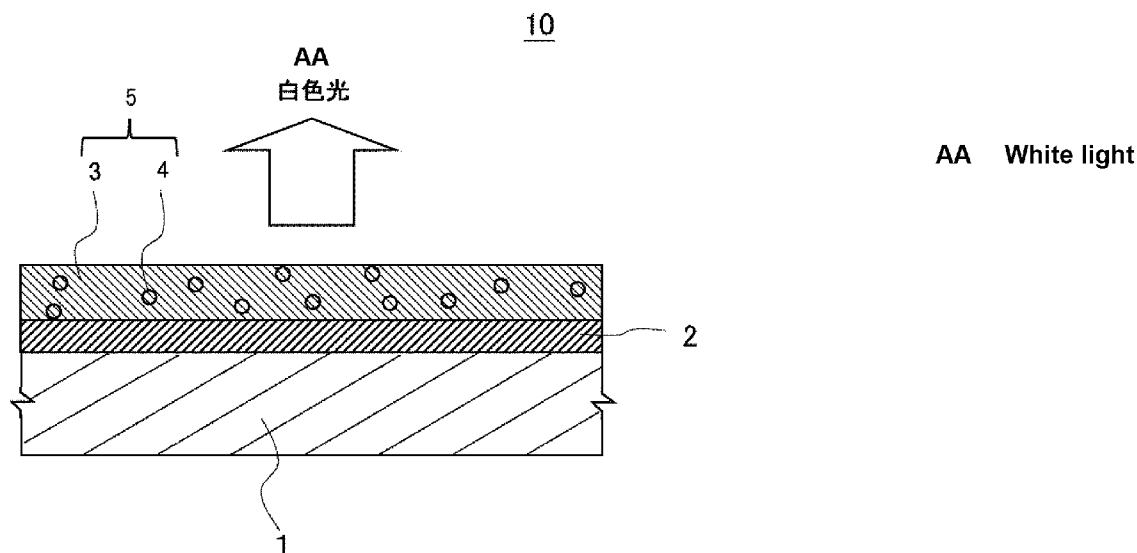
(10) 国際公開番号

WO 2021/015261 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/02 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/08 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
C09K 11/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/028517
- (22) 国際出願日: 2020年7月22日(22.07.2020)
- (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 2019-134868 2019年7月22日(22.07.2019) JP
- (71) 出願人: 地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所(KANAGAWA INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)
- [JP/JP]; 〒2430435 神奈川県海老名市下今泉 7 0 5 番地の 1 Kanagawa (JP).
- (71) 出願人 (JP についてののみ): 国立大学法人横浜国立大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 多々見 純一 (TATAMI Junichi); 〒2408501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 7 9 番 1 号 国立大学法人横浜国立大学内 Kanagawa (JP). 高橋 絵美(TAKAHASHI Emi); 〒2430435 神奈川県海老名市下今泉 7 0 5 番地の 1 地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所内 Kanagawa (JP).

(54) Title: FLUORESCENT MEMBER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光部材およびその製造方法、並びに発光装置



(57) Abstract: This fluorescent member is a sintered body for wavelength conversion, which contains: a matrix comprising magnesium oxide and magnesium hydroxide as primary components; and fluorescent particles dispersed in the matrix. The thermal conductivity of the fluorescent member is preferably 5 W/(m·K) or more. Provided are: a fluorescent member that exhibits both thermal conductivity and fluorescence without the need for a high temperature firing process (a high temperature process in which the temperature exceeds 250°C); a method for producing same; and a light-emitting device.

高橋 拓実(TAKAHASHI Takuma); 〒2430435
神奈川県海老名市下今泉 7 0 5 番地の
1 地方独立行政法人神奈川県立産業技
術総合研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 家入 健(IEIRI Takeshi); 〒2210835 神
奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3
3 番 8 アサヒビルディング 5 階 響国際
特許事務所 Kanagawa (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明に係る蛍光部材は、酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを主成分とするマトリックスと、このマトリックス中に分散された蛍光体粒子と、を含有する波長変換用の焼結体である。蛍光部材の熱伝導率は、 $5\text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましい。高温焼成プロセス (250℃を超える高温プロセス) を必須とせずに、熱伝導性および蛍光性を兼ね備えた蛍光部材およびその製造方法、並びに発光装置を提供する。

明 細 書

発明の名称： 蛍光部材およびその製造方法、並びに発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光部材およびその製造方法に関する。また、半導体発光素子および前記蛍光部材を備えてなる発光装置に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（LED：Light Emission Diode）、レーザーダイオード（LD：Laser Diode）等の半導体発光素子を搭載した発光装置は、低消費電力化および高寿命化の点で優れており、照明装置、液晶表示装置用バックライト、レーザー装置の光源などに利用されている。中でも、白色LEDは蛍光灯の代替照明として広く普及されつつある。

[0003] 白色LEDは、一次光源である発光ダイオードと蛍光部材とを組み合わせることで白色発光させる方式が知られている。この蛍光部材として、樹脂中に蛍光体粒子を分散させてなる成形物が開発されている。蛍光部材のマトリックスとして樹脂を用いることで成形加工性が優れたものとなる。しかし、一次光源である発光ダイオードから発生する熱、および蛍光部材における励起－発光プロセスの際のエネルギー変換ロスにより発生する熱などによって高温になりやすいので、熱伝導率が低く、且つ耐熱性の低い樹脂（マトリックス）が劣化してしまうという問題がある。この問題は、特に、高出力のLEDやレーザーを用いる場合に深刻である。

[0004] そこで、蛍光体粒子を分散させるマトリックスとして、樹脂に代えて耐熱性に優れるガラスに蛍光体粒子を分散した蛍光体分散ガラスや、透明YAGセラミックス中に黄色蛍光体のCe：YAG蛍光粒子を分散させた蛍光体分散YAGセラミックスが報告されている。また、サイアロン系化合物からなるマトリックスに蛍光体粒子を分散した蛍光体分散サイアロンセラミックスが提案されている（特許文献1）。更に、無機蛍光体粒子を酸化マグネシウム中に分散させた波長変換部材が提案されている（特許文献2）。また、プ

レート全体を蛍光体化する試みもなされている。

- [0005] なお、蛍光部材の適用例ではないが、後述する「課題を解決するための手段」において特定する「低温焼結」法によりセラミックスを焼結する方法が報告されている（非特許文献１～５）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献１：国際公開２０１８／３８２５９号
特許文献２：特開２０１８－１８０２７１号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献１：Journal of The American Ceramic Society-Shnjer and Koy、M. W. SHAFER et al. Vol. 42, No. 11、November 1959
非特許文献２：J. Am. Ceram. Soc., Clive A. Randall et al., 99 [11] 348 9-3507, 2016
非特許文献３：J. Am. Ceram. Soc., Clive A. Randall et al., 100: 546-553, 2017
非特許文献４：J. Am. Ceram. Soc., Clive A. Randall et al., 100: 669-677, 2017
非特許文献５：Journal of Power Sources, Xueliang Sun et al., 393: 193-203, 2018

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 前述のプレート全体を蛍光体化する方法は、高温焼成が必要であり、緻密化できる系が限定されるという問題がある。特許文献２の方法によれば、焼結温度として１０００～１４００℃の温度が例示されている。また、サイアロンをマトリックスとする蛍光部材は、マトリックスの緻密化のために例えば１０００～１５００℃程度的高温焼成プロセスが必要である。このような高温処理を行うと、分散した蛍光体粒子が劣化しやすいという課題がある。

また、高温時にマトリックスと蛍光体粒子が反応する組み合わせを除外する必要があり、適用できる蛍光体粒子が限定されるという問題もある。一方、ガラスをマトリックスとした蛍光部材は、比較的低温でプレート化することが可能である。しかし、ガラスは本質的に熱伝導率が低いため、前述の高出力LEDやレーザー励起照明の応用には課題がある。

[0009] 昨今においては、高出力化用途の発光装置のニーズが多く、前述したように、発光ダイオードやレーザーダイオード自身の温度上昇、励起－発光プロセスの際のエネルギー変換ロスにより発生する熱などを効率的に放熱可能な、熱伝導性に優れた蛍光部材の開発が切望されている。

なお、上記においては白色LED等における課題について述べたが、蛍光部材全般に対して同様の課題が生じ得る。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、高温焼成プロセス（250℃を超える高温プロセス）を必須とせずに、熱伝導性および蛍光性を兼備した蛍光部材およびその製造方法並びに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

[0011] [1]： 酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを主成分とするマトリックスと、

前記マトリックス中に分散された蛍光体粒子と、を含有する波長変換用の焼結体である蛍光部材。

[2]： 熱伝導率が $5\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることを特徴とする[1]に記載の蛍光部材。

[3]： 前記マトリックス中の前記酸化マグネシウムに対する前記水酸化マグネシウムの質量比が0.4以下であることを特徴とする[1]又は[2]に記載の蛍光部材。

[4]： 前記蛍光体粒子が窒化物蛍光体粒子を含むことを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載の蛍光部材。

[5]： 相対密度が85%以上であることを特徴とする[1]～[4]の

いずれかに記載の蛍光部材。

〔６〕： 少なくとも前記マトリックスの原料粉体および前記蛍光体粒子の混合物の予備成形体を得、

前記予備成形体に水を含浸させ、その後、加圧下で焼結することにより得られた焼結体であり、前記水を含浸させた後の前記予備成形体に対して 250℃を超える高温プロセスを行わずに得られたことを特徴とする〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の蛍光部材。

〔７〕： 前記マトリックス中の前記酸化マグネシウムの ISO 13383-1:2012 インターセプト法により求めた平均粒子径が 0.1 μm～10 μmであることを特徴とする〔６〕に記載の蛍光部材。

〔８〕： 第一光を発光する半導体発光素子と、

前記半導体発光素子の出射光側に設置され、前記第一光が励起光となり第二光を発光する、〔１〕～〔７〕のいずれかの蛍光部材とを備える発光装置。

〔９〕： 少なくともマトリックスの原料粉体および蛍光体粒子を混合して混合物を得、

前記混合物を予備成形して予備成形体を得、

前記予備成形体に水を含浸させ、その後、加圧下で焼結により焼結体を得る工程を含み、且つ前記水を含浸させた後の前記予備成形体に対して 250℃を超える高温で処理するプロセスを含まず、

前記マトリックスは、酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを主成分とする、蛍光部材の製造方法。

〔１０〕： 前記原料粉体の酸化マグネシウムの比表面積と密度から求めた平均粒子径が 20 nm 以上であることを特徴とする〔９〕に記載の蛍光部材の製造方法。

発明の効果

〔0012〕 本発明によれば、高温焼成プロセス（250℃を超える高温プロセス）を必須とせずに、熱伝導性および蛍光性を兼備した蛍光部材およびその製造方

法並びに発光装置を提供できるという優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本実施形態に係る発光装置の一例を示す模式的断面図。
[図2]変形例に係る発光装置の一例を示す模式的断面図。
[図3A]実験例Aの予備成形体のSEM像。
[図3B]実験例Aの焼結体のSEM像。
[図3C]比較例1の焼結体のSEM像。
[図4]実施例1bの蛍光部材のSEM像。
[図5]実施例1aの蛍光部材のX線プロファイル。
[図6]実施例1aおよび比較例2の蛍光部材の蛍光スペクトル。
[図7]実施例6bの蛍光部材の蛍光スペクトル。
[図8]実施例3bの蛍光部材の蛍光スペクトル。
[図9]実施例1bの走査透過電子顕微鏡（STEM）像。
[図10]実施例1bの酸素マッピング図。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明の範疇に含まれる。また、本明細書において特定する数値は、実施形態または実施例に開示した方法により求められる値である。説明を明確にするため、以下の記載および図面は、適宜、簡略化されている。また、本明細書において特に言及していない本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

[0015] [蛍光部材]

本実施形態に係る蛍光部材は、酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを主成分とするマトリックスと、前記マトリックス中に分散された蛍光体粒子とを含有する、波長変換用の焼結体からなる。蛍光部材の形状は、例えば、円盤状、平板状、凸レンズ状、凹レンズ状、球状、半球状、立方体状、直方体状、角柱や円柱などの柱状、角筒や円筒などの筒状が挙げられる。白色L

ＥＤに適用する場合、本実施形態の蛍光部材は、励起光源となる例えば青色ＬＥＤの出射光側に配置して用いることができる。

[0016] 蛍光部材において、半導体発光素子等から発光される第一光の少なくとも一部を励起光として蛍光体粒子が吸収し、第二光を発光する。なお、本明細書における蛍光体粒子には所謂蛍光を発光する粒子の他、燐光を発光する粒子も含む。なお、第一光とは、特定の波長の光または特定の帯域の光をいい、第一光は一種類でも複数種あってもよい。複数種ある場合の一例として、青色光の第一光を発光する半導体発光素子と、紫外光の第一光を発光する半導体発光素子を有する場合が挙げられる。第二光は、第一光の少なくとも一部が蛍光体粒子の励起光となり、蛍光体粒子から発光される光をいう。第二光も一種類でも複数種あってもよい。複数種ある場合の一例として、同一の蛍光部材に複数種の発光帯域の異なる蛍光体粒子が分散されている場合がある。また、異なる蛍光部材に、それぞれ発光帯域の異なる蛍光体粒子が分散されている態様も例示できる。

[0017] 白色光を得るために蛍光部材を用いる場合、例えば励起光である青色光によって赤色光を発光する蛍光体粒子と、励起光である青色光によって緑色光を発光する蛍光体粒子とを蛍光部材に含有させる。さらに、蛍光部材は、励起光である青色光のうち励起に寄与しなかった光を透過する透過性を有するものとする。これにより、蛍光部材を透過した青色光と、蛍光部材から発光した赤色光および緑色光とが混ざり合い、白色光が得られる。

また、別の例では、紫外光または紫色光を励起光とし、蛍光部材に青色光を発光する蛍光体粒子と、紫外光または紫色光の励起光によって赤色光を発光する蛍光体粒子と、紫外光または紫色光の励起光によって緑色光を発光する蛍光体粒子とを含有させる。これにより、蛍光部材から発光した青色光、赤色光および緑色光が混ざり合う。その結果、本実施形態の蛍光部材により白色光を得ることができる。この場合、励起光の一部が蛍光部材を透過する設計とする態様の他、励起光の全部が蛍光部材に吸収される設計としてもよい。

[0018] 本実施形態の蛍光部材は、蛍光の発光が偏りなく均一であるとともに、励起光の全透過率を偏りなく均一とする観点から、全体にわたって蛍光体粒子が均一に存在する態様が好ましい。このようにすることにより蛍光部材を透過した励起光と、蛍光部材から発光した蛍光とが混ざり合っ、蛍光部材の出射光の色味を調整することが容易となる。前記態様に代えて、蛍光体粒子の分布に濃度勾配を設けたり、領域により異なる蛍光体粒子を含む蛍光部材を用いたりしてもよい。このような蛍光部材は、製造工程時のプロセス変更により容易に得られる。種類の異なる蛍光部材を接合することも可能である。

[0019] 蛍光部材の厚みの好適な例は用途により変動し得るが、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上である。蛍光部材の入射面側および出射面側の少なくとも一方に光学フィルムを設けることができる。例えば、光学フィルムとして反射防止フィルムを設けることができる。

[0020] 本実施形態の蛍光部材によれば、後述するように高温焼成プロセス（ 250°C を超える高温プロセス）を必須とせずに、蛍光部材を得ることができる。このため、蛍光体粒子の劣化や変質の問題を根本的に解決し、適用できる蛍光体粒子の種類を顕著に増やすことができる。また、蛍光体粒子の劣化を防止できる。その結果、蛍光性に優れた波長変換用の蛍光部材を提供できる。

[0021] (マトリックス)

本明細書においてマトリックスとは、蛍光部材中の蛍光体粒子および1質量%未満の微量成分を除く成分をいい、任意に添加される添加剤も含み得る。また、主成分とは、マトリックス中に90質量%以上含まれる成分をいう。本実施形態では、酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムをマトリックスの主成分とする。酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムの比率は問わない。主成分以外の成分として、例えば、塩化ナトリウム (NaCl)、酸化亜鉛 (ZnO)、チタン酸バリウム (BaTiO_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3) が例示できる。また、分散剤を添加してもよい。

[0022] 本実施形態に係る蛍光部材のマトリックス中の酸化マグネシウムに対する水酸化マグネシウムの質量比（〔水酸化マグネシウム〕／〔酸化マグネシウム〕）は用途により適宜設計可能であるが、熱伝導性を効果的に高める観点からは0.4以下とすることが好ましく、0.3以下とすることがより好ましく、0.25以下とすることが更に好ましい。酸化マグネシウムに対する水酸化マグネシウムの質量比の下限は緻密化できればよく特に限定されないが、緻密化プロセスを低温で容易に行う観点からは0.1以上とすることが好ましい。

[0023] マトリックス中の酸化マグネシウムの平均粒子径は特に限定されないが、熱伝導性の観点からは、0.1 μm ～10 μm であることが好ましい。マトリックス中の酸化マグネシウムの平均粒子径は、ISO 13383-1：2012に準拠したリニア・インターセプト法等を用いて、次のように測定することにより求められる。即ち、観察面を鏡面研磨し、プラズマエッチングして結晶粒子を明瞭にした後、走査型電子顕微鏡で結晶粒子の組織写真を得る。得られた組織写真上に直線を引き、直線と粒子界面の交点距離を測定することで粒子径とする。この粒子径の測定を繰り返し、得られた値を平均して、酸化マグネシウムの平均粒子径とする。

[0024] ところで、蛍光部材のマトリックスとして樹脂を用いた場合の熱伝導率は0.1 W／（m・K）程度であり、ガラスを用いた場合の熱伝導率は1 W／（m・K）程度である。これに対し、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムを主成分とするマトリックスを用いた本実施形態の蛍光部材によれば、熱伝導率を大幅に改善できる。蛍光部材の製造プロセスを最適化することにより、熱伝導率を5 W／（m・K）以上とすることも容易である。

[0025] 本実施形態の蛍光部材の熱伝導率は、熱伝導性をより優れたものとする観点から、熱伝導率が5 W／（m・K）以上であることが好ましく、より好ましくは6 W／（m・K）以上であり、更に好ましくは8 W／（m・K）以上である。熱伝導率の上限は限定されないが、酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムを主成分とするマトリックスの場合、理論的には50 W／（m

・K) 以下となることから、プロセスを変更して熱伝導の経路を制御することにより、さらに高い熱伝導率の実現できる。なお、本明細書でいう熱伝導率とは、J I S R 1 6 1 1 に則って測定される蛍光部材の熱伝導率をいい、具体的には、実施例に記載した方法により測定される値をいう。

[0026] (蛍光体粒子)

本実施形態によれば、後述するように加温せずに室温で焼結することも可能であることから、あらゆる蛍光体粒子を用いることが可能である。 β サイアロン蛍光体、K S F 系蛍光体 ($K_2SiF_6:Mn$)、C A S N、S-C A S N、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット (Y A G) 系蛍光体、セリウムで付活されたルテチウム・アルミニウム・ガーネット (L A G 系蛍光体、ユウロピウムおよび／またはクロムで付活された窒素含有アルミノ珪酸カルシウム ($CaO-Al_2O_3-SiO_2$) 系蛍光体、ユウロピウムで付活されたシリケート ($(Sr, Ba)_2SiO_4$) 系蛍光体などが挙げられる。レーザー励起等による温度上昇に伴う発光強度の低下を抑制させる観点から、窒化物蛍光体粒子が好ましい。窒化物蛍光体粒子としては、 α サイアロン蛍光体、 β サイアロン蛍光体、C A S N、S-C A S N 等が例示できる。

[0027] 蛍光体粒子は、窒素を蛍光体組成に含む窒化物蛍光体粒子が好適である。

具体例として、ストロンチウムおよびケイ素を結晶相に含む窒化物蛍光体 (例えば、S C A S N、 $Sr_2Si_5N_8$)、カルシウムおよびケイ素を結晶相に含む窒化物蛍光体 (例えば S C A S N、C A S N、C A S O N)、ストロンチウム、ケイ素およびアルミニウムを結晶相に含む窒化物蛍光体 (例えば S C A S N、 $Sr_2Si_5N_8$)、バリウム、ケイ素を結晶相に含む窒化物蛍光体 (例えば B S O N)、カルシウム、ケイ素およびアルミニウムを結晶相に含む窒化物蛍光体 (例えば、S C A S N、C A S N、C A S O N)、が挙げられる。

窒化物蛍光体の別の側面からの分類としては、ランタンニトリドシリケート (例えば L S N)、アルカリ土類金属ニトリドシリケート (例えば Sr_2S

$i_5 N_8$)、アルカリ土類金属ニトリドシリケート (CASN、SCASN、 α サイアロン、 $(Ca, Sr) AlSi_4 N_7$) などが挙げられる。

さらに、具体的には、例えば、

次の一般式で表すことができる β サイアロン；

$Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z} : Eu$ (式中 $0 < z < 4.2$)、 α サイアロン、

次の一般式で表されるLSN； $L_n x Si_6 N_y M_z$ [1]

(式[1]中、 L_n は付活元素として用いる元素を除いた希土類元素から選ばれる1種以上の元素を表し、 M は付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、 x 、 y 、 z は、各々独立に下記式を満たす値である。

$2.7 \leq x \leq 3.3$ 、 $10 \leq y \leq 12$ 、 $0 < z \leq 1.0$)

次の一般式で表されるCASN； $Ca AlSiN_3 : Eu$ 、

次の一般式で表すことができるSCASN； $(Ca, Sr, Ba, Mg) AlSiN_3 : Eu$ および／又は $(Ca, Sr, Ba) AlSi(N, O)_3 : Eu$ 、

次の一般式で表すことができるCASON； $(Ca AlSiN_3)_{1-x} (Si_2 N_2 O)_x : Eu$ (式中 $0 < x < 0.5$)、

次の一般式で表すことができる $Ca AlSi_4 N_7 ; Eu_y (Sr, Ca, Ba)_{1-y} : Al_{1+x} Si_{4-x} O_x N_{7-x}$ (式中、 $0 \leq x < 4$ 、 $0 \leq y < 0.2$)、

次の一般式で表すことができる $Sr_2 Si_5 N_8 ; (Sr, Ca, Ba)_2 Al_x Si_{5-x} O_x N_{8-x} : Eu$ (式中 $0 \leq x \leq 2$)、

次の一般式で表すことができるBSON； $M_x Ba_y (Sr, Ca, Mg, Zn)_z L_6 O_{12} N_2$ (式中、 M はCr、Mn、Fe、ランタノイド(La、Pr、Gd、Luは除く)から選ばれる付活元素を表し、 L はSiを含有する周期律表第4族又は第14族に属する金属元素を表し、 x 、 y 、 z は、各々独立に下記式を満たす値である。

$0.03 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.9 \leq y \leq 2.95$ 、 $x + y + z = 3$)等の蛍光体が挙げられる。

これらの蛍光体の中でも、焼結したときの輝度が低下しないという観点からは、構成元素として酸素を含まない窒化物蛍光体（不可避免的に混入する酸素は含む）、即ち、 LSN 、 CaAlSiN_3 、 SCASN 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 β サイアロン、 BSiON 等の窒化物蛍光体を用いることが好ましい。

[0028] 添加する蛍光体粒子の種類は、特に限定されず、目的に応じて複数種類を添加してもよい。

[0029] 蛍光部材中の蛍光体粒子の含有量は、蛍光部材の形状（厚み等）、求められる透明性（励起光の全透過率）、蛍光性（蛍光強度、発光波長）に応じて適宜調整できる。

[0030] マトリックス中の蛍光体粒子の平均粒子径は特に限定されないが、励起光の透過性、良好な蛍光特性および分散性をバランスよく得る観点からは $500\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であることがより好ましい。マトリックス中の蛍光体粒子の平均粒子径は、 ISO13383-1:2012 に準拠したリニア・インターセプト法を用いて求められる。具体的な測定方法は、酸化マグネシウムと同様である。

[0031] [蛍光部材の製造方法]

次に、本実施形態に係る蛍光部材の製造方法の一例を説明するが、本発明の蛍光部材の製造方法は以下に限定されない。

[0032] 本実施形態の蛍光部材の製造方法は、少なくとも蛍光体粒子およびマトリックスの原料粉体を混合して混合物を得、この混合物を予備成形し、前記予備成形体に水を含浸させ、その後、加圧下で焼結プロセスを経て焼結体を得る工程を有する。本実施形態の製造方法によれば、 250°C を超える高温プロセスを必須とせずに、優れた熱伝導性および蛍光性を兼ね備えた蛍光部材を製造することができる。

[0033] ここで本明細書において焼結とは、粉体の表面積が減っていく現象をいい、予備成形体を得て、水を含浸させた後の焼結プロセスにおいて、加圧下において、 250°C 以下の温度で蛍光部材を固着させる方法をいう（以下、「低温焼結」ともいう）。所謂コールドシンタリングと同義である。低温焼結

を行うことにより、後述するように、予備成形体に含浸された水（液相）が粒子－粒子界面に導入され、粒子は適量の水で均一に膨潤される。そして、加圧条件下で、液相を介した物質拡散を促し、酸化マグネシウムの一部と水の反応による水酸化マグネシウムの生成を伴う緻密化したバルクセラミックスが得られる。ここで焼結温度の下限値は特に限定されないが好ましくは室温である。なお、本明細書で予備成形とは、粒状などの無定形状態から、例えば加圧による一定の形の固体形状への成形をいい、水を含浸する前の成形体をいうものとする。なお、予備成形体の形成プロセスは250℃を超える温度で行うことも可能である。また、予備成形体を得る工程においては、粒子同士は互いに点接触し、表面積は大きくは変化しないことから、本明細書で「焼結」とは、水を含浸させた後のプロセスをいうものとし、予備成形体の形成プロセスは含まない。以下、詳細に説明する。

[0034] まず、原料粉体および蛍光体粒子を秤量して混合する。原料粉体の酸化マグネシウムの比表面積 S と密度 ρ から $6 / (S \cdot \rho)$ として計算した平均粒子径は、20～1000 nmであることが好ましく、30～800 nmであることがより好ましく、40～700 nmであることが更に好ましい。なお、比表面積は、1509277に則って測定した。原料粉体の酸化マグネシウムの平均粒子径が20～1000 nmの範囲にあることにより、良好な熱伝導性および機械的特性の両立を図ることができる。マトリックスの原料粉体は、緻密性をより効果的に促進させるために、平均粒子径が異なる複数の酸化マグネシウムを用いてもよい。例えば、第一粒子同士に形成された隙間を充填する、相対的にサイズの小さい第二粒子を用いることにより緻密性を高められる場合がある。

[0035] 原料として用いる蛍光体粒子の平均粒子径は本発明の目的を逸脱しない範囲で特に限定されないが、透光性、分散性および蛍光性をバランスよく兼ね備える観点からは、500 nm～30 μ mであることが好ましく、1 μ m～10 μ mであることがより好ましい。なお、本実施形態の蛍光体粒子の原料粉体の平均粒子径は、比表面積と密度より計算して求められる。

- [0036] マトリックスを形成する原料粉体と蛍光体粒子の配合比は特に限定されず、目的とする蛍光部材の透明性と蛍光性に応じて適宜調整される。マトリックスを形成する原料粉体を100vol%としたときの蛍光体粒子の含有量は、例えば0.1～30vol%であり、緻密性の観点からは0.5～20vol%であることが好ましく、1～15vol%であることがより好ましい。励起光の蛍光部材の全透過率は、光路方向において例えば10%以上とすることが好ましい。
- [0037] マトリックスの原料粉体および蛍光体粒子は、それぞれ独立に、混合前に粉碎処理または／および解砕処理を行ってもよい。マトリックスの原料粉体および蛍光体粒子の少なくとも一種を所定のモル比となるように秤量する。蛍光部材のマトリックスの形成の妨げとならない範囲において、添加剤を加えてもよい。添加剤としては例えば塩化マグネシウム、塩酸、酢酸、アンモニアなどが挙げられる。原料粉体として酸化マグネシウムを少なくとも用い、酸化マグネシウムおよび蛍光体粒子を含む予備成形体に水を含浸させた後に低温焼結することにより、酸化マグネシウムと水との反応により水酸化マグネシウムが得られる。
- [0038] 混合物を得る方法は特に限定されず、例えば乾式または／および湿式工程を経て得られる。乾式の場合、例えば、原料を乳鉢に入れ混合する方法がある。このとき分散剤を添加してもよい。混合物の粉体のサイズを均質化する観点から、目開きの大きさが異なる2つ以上のふるいを段階的に用い、所定の粒径を有する混合物としてもよい。
- [0039] 予備成形体は、混合物を得た後、若しくは混合物を得る工程と同時に形成できる。湿式により混合する場合には、ボールミル等により溶剤（エタノール等）を用いて混合してスラリーを調製し、その後、溶剤を留去することにより混合物を得ると同時に予備成形体を得ることもできる。この場合、更に、圧力等により予備成形を行うこともできる。予備成形法は、既存の方法を制限無く利用できる。例えば、混合物を金型に充填し、加圧により予備成形体を得られる。加圧は、等方的であっても異方的（例えば一軸方向）であつ

てもよい。また、加温してもよい。蛍光体粒子の劣化を防止する観点から、加温する場合には250℃以下とすることが好ましく、装置の簡便性の観点からは、室温で冷間静水圧加圧等により実施することがより好ましい。高品質の蛍光部材を得る観点からは、予備成形体の段階で内部構造の均質化を達成するように加圧することが好ましい。内部構造の均質化のためには、原料粉体の凝集体解砕や予備成形体のプロセス条件（加圧条件等）が重要となる。

[0040] 予備成形の一例を挙げると、圧力50MPaで30秒間、一軸加圧成形を行ってプレ成形体を得、プレ成形体の面取りを行った後に真空パックに袋詰めを行い、圧力200MPaで、1分間、1回または複数回、冷間静水圧加圧（Cold Isostatic Pressing、CIP）成形することにより予備成形体を得る方法が例示できる。予備成形の最大圧力は、予備成形体の内部構造の均質化を達成する観点から、5～1000MPaとすることが好ましく、200～1000MPaとすることがより好ましく、500～1000MPaとすることが更に好ましい。

[0041] 続いて、予備成形体に水を含浸させる。水には、本発明の目的を損なわない範囲で添加剤が含まれていてもよく、中性の他、酸性またはアルカリ性を示していてもよい。水の添加は大気圧化で行うことができるが、真空または減圧下で行ってもよい。真空または減圧下で行うことにより、水を均質に短時間で行き渡らせることができる。予備成形体の厚みがある場合に特に有効である。

[0042] 水の添加量は予備成形体の隙間を埋める分量があればよく、予備成形体の相対密度により最適値が変わり得る。物質移動の促進は、次のステップの低温焼結のプロセス温度によっても促すことができるので、プロセス温度によっても水の添加量の最適値は変わり得る。水は蛍光部材の緻密化を達成するために必要な量を上限とすればよい。例えば、予備成形体を100質量%としたときに、水の添加量は例えば1～20質量%とすることができる。

[0043] 予備成形体に水を含浸させた後、加圧下で低温焼結を行って焼結体を得る

。水の含浸により予備成形体中の酸化マグネシウムのマグネシウムイオンが溶解し、加圧下で液相を介してマグネシウムイオンの物質移動を促し、水酸化マグネシウムもしくは酸化マグネシウムとして析出される。その結果、蛍光部材の緻密化を達成できる。このため、液相を介して物質移動を促すのに十分な圧力が必要である。最大圧力は緻密化を充分に行う観点から、200～1500MPaとすることが好ましく、300～1200MPaとすることがより好ましく、500～1000MPaとすることが更に好ましい。200～1500MPaとすることにより、高温焼成なしにマトリックス部を構成する粒子の液相への溶解析出の促進と、塑性変形とに起因する高密度化を促進できる。圧力を加える手段としては、公知の方法を適用できる。静水圧による加圧は、等方的に加圧できることから特に好適である。加圧時間は、緻密化に寄与する化学反応のメカニズムや圧力によって異なるが、1～60minが好ましい。

[0044] 室温で行う場合、予備成形体に水を含浸させた後に真空パックに袋詰めを行い、冷間静水圧加圧装置を用いて、例えば、圧力1000MPaで60分間、1回または複数回、CIP成形することにより焼結体を得る方法が例示できる。また、加温する場合には、WIP加温等方圧加圧加工（Warm Isostatic Pressing、WIP）装置を用いて成形することができる。

[0045] 熱伝導性の観点からは、酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムの比率は、前者が多い方が好ましく、蛍光部材の緻密化の観点からは水を多く添加して酸化マグネシウムと水の反応により水酸化マグネシウムを生成することが好ましい。蛍光部材の緻密化は加温により促すことができるので、250℃以下の温度で高温プロセスを行って緻密化を促進させてもよい。省エネルギー化および装置の簡便性の観点からは、室温で低温焼結を行うことが望ましい。

[0046] なお、上記製造方法は一例であって、種々の製造方法により本実施形態の蛍光部材を製造できる。例えば、蛍光体粒子、少なくとも酸化マグネシウムを含む原料粉体および氷の粒の混合物を得、これを氷点下で予備成形後に上

記低温焼結を行うことにより、または予備成形を行わずに上記低温焼結を行うことにより、蛍光部材を得てもよい。また、凍結乾燥法と低温焼結を組み合わせることで蛍光部材を得ることもできる。具体的には、蛍光体粒子、少なくとも酸化マグネシウムを含む原料粉体、および水と水より昇華点が高い溶剤（メタノール等）の混合物を得、これを凍結乾燥法により、スプレーで噴霧して液滴を形成し、水を残しつつ溶剤を除去した造粒体を得、これを上記低温焼結することにより蛍光部材を得る方法が例示できる。

[0047] 蛍光部材の相対密度は発光効率を効果的に高める観点からは85%以上とすることが好ましい。ここで、相対密度とは、JIS Z 2501:2000に準拠のアルキメデス法に則って測定される蛍光部材の密度を、マトリックス成分（蛍光体粒子を含まない）の原料粉体の真密度で割ることにより得られる値（質量比）を指すものとする。蛍光部材の相対密度のより好ましい範囲は88%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

[0048] 本実施形態によれば、液相を介して固体中の物質移動を促す固液反応の促進によって高温焼成なしに高度に緻密化した、蛍光体粒子含有の蛍光部材を提供できる。緻密化により、気孔を低減させ、透光性に優れた蛍光部材を提供できる。しかも、酸化マグネシウムをマトリックス成分として用いることにより高熱伝導性を実現できる。更に、250℃を超える高温焼成を必須としないので、多様な蛍光体粒子を用いることが可能となる。その結果、高温焼成による蛍光体粒子の劣化や変質、マトリックス部との不本意な反応といった従来の課題を根本的に解決し、より自由度の高い材料設計が可能となる。その結果、高品質な蛍光部材を提供することができる。そして、高熱伝導性と蛍光性を兼備した蛍光部材を提供できる。本実施形態の蛍光部材は、高出力LED等のみならず、様々な部材への応用展開が期待できる。

[0049] [発光装置]

本実施形態の発光装置は、第一光を発光する半導体発光素子と、この半導体発光素子の出射光側に設置され、第一光が励起光となり第二光を発光する本実施形態の蛍光部材を具備する。発光装置において、半導体発光素子およ

び蛍光部材は、それぞれ独立に少なくとも一つ又は複数含まれている。

[0050] 図1に、本実施形態に係る発光装置の一例である白色LEDの模式図を示す。白色LED10は、基板1上に一次光源として青色LED2が設けられ、この青色LED2の出射光路の少なくとも一部に蛍光部材5が設置されている。青色LED2の形状に応じて蛍光部材5を任意の形状に形成すればよい。青色LED2の出射光の一部は、蛍光部材5のマトリックス3に分散せしめられた蛍光体粒子4、例えば黄色蛍光体粒子を励起し、黄色の光を発光する。また、青色LED2のうち、蛍光部材中の蛍光体粒子の励起に寄与しなかった光は蛍光部材5を透過して、青色光として白色LED10から出射される。複数の出射光が混ざり合っ、白色LED10から白色光が作り出される。

[0051] なお、図1の例は一例であり、青色LEDに代えて、又は併用して赤色LEDまたは／および緑色LEDを用い、白色光の色味の品質を高めるために蛍光部材を用いてもよい。また、黄色蛍光体粒子は一例であり、黄色蛍光体粒子に代えて、又は併用して赤色蛍光体粒子または／および緑色蛍光体粒子を用いることができる。無論、その他の色の蛍光体粒子を用いてもよい。更に、LEDに代えてレーザーダイオード等の半導体発光素子を用いてもよいことは言うまでもない。

[0052] 白色LED10の場合には、青色LED2の青色光が蛍光部材5を透過する光量、蛍光部材5の蛍光体粒子が青色光を吸収して別の波長の光（緑色光、赤色光等）を発光する光量を最適化するために、蛍光部材5の厚みおよび蛍光部材5中の蛍光体粒子の濃度を適宜設計する。青色LEDからの励起光は、例えば、波長300nm～500nmの光（紫外領域の光から青色領域の光）である。

[0053] 図1の白色LED10の蛍光部材5に代えて、図2に示すように、第一蛍光部材21と第二蛍光部材22からなる蛍光部材20を用いてなる白色LED10aを用いてもよい。第一蛍光部材21は、第一マトリックス11中に、青色LED2からの第一光を吸収して発光する第一蛍光体粒子12が含有

されている。一方、第二蛍光部材 22 は、第二マトリックス 13 中に第一蛍光部材 21 から発光された光を吸収して、更に長波長光を発光する第二蛍光体粒子 14 が含有されている。第一蛍光部材 21 と第二蛍光部材 22 が接合された蛍光部材 20 を用いることにより、蛍光部材 20 の発光光の一部を第二の励起光として、更に長波長の光を出射させることができる。このような構成により、白色の色味を調整することも可能である。

[0054] 《実施例》

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0055] [実験例 A] (マトリックス部の緻密化)

原料の MgO 粉体として DISPERMAG (登録商標) TN-1 (平均粒子径 $0.57\ \mu\text{m}$ 、タテホ化学工業株式会社製)、および PUREMAG (登録商標) FNM-G (平均粒子径 $0.54\ \mu\text{m}$ 、タテホ化学工業株式会社製) を質量比が 7 : 3 になるように秤量し、ミキサー混合することによりマトリックス粉体の混合物を得た。直径 15 mm の円筒形状のステンレス製金型にこのマトリックス粉体の混合物 1 g を金型に充填し、50 MPa で 30 sec の条件で一軸加圧成形機 (商品名 : Hydraulic Shop Press、Woodward Fab 製) により一次成形することによりプレ成形体を得た。

[0056] 次いで、室温下、1000 MPa で 1 min の条件で静水圧を印加し、予備成形体を得た。予備成形体の相対密度は 65 % であった。予備成形体に減圧下 ($-0.05\ \text{MPa}$) で水を 10 質量% 含浸させた。その後、室温下、冷間静水圧加圧装置 (商品名 : Dr. CHEF、株式会社神戸製鋼所製) を用いて、1000 MPa で 60 min の条件で静水圧を印加し、低温焼結を行うことにより円柱状の焼結体を得た。相対密度は 96 % であった。

[0057] [比較例 1]

予備成形体に、水を含浸させる工程を行わなかった以外は、実験例 A と同様の方法により焼結体を得た。予備成形体の相対密度は 66 % であり、この焼結体の相対密度は 66 % であった。

[0058] [実施例 1 a]

実験例 A のマトリックス粉体の混合物に、更に蛍光体粒子として赤色蛍光体（株式会社サイアロン、C A S N）を添加した。原料粉体と蛍光体粒子の体積比が 9 9 : 1 になるように乳鉢で十分に混合し、蛍光体粒子含有混合物を得た。この蛍光体粒子含有混合物 1 g を実験例 A と同様に金型に充填し、実験例 A と同様の条件で予備成形体を形成し、続いて焼結体である蛍光部材を得た。予備成形体の相対密度は 6 5 % であり、蛍光部材の相対密度は 9 2 % であった。

[0059] [実施例 1 b]

マトリックス：蛍光体粒子の体積比が 9 : 1 になるように変更した以外は、実施例 1 a と同様の方法により実施例 1 b に係る蛍光部材を得た。予備成形体の相対密度は 6 5 % であり、蛍光部材の相対密度は 8 8 % であった。

[0060] [実施例 1 c]

マトリックス：蛍光体粒子の体積比が 8 : 2 になるように変更した以外は、実施例 1 a と同様の方法により実施例 1 c に係る蛍光部材を得た。

[0061] [比較例 2]

予備成形体に、水を含浸させる工程および低温焼結工程を行う代わりに、1 3 0 0 °C で、1 時間大気中で焼結を行った以外の工程は実施例 1 b と同様として比較例 2 に係る蛍光部材を得た。予備成形体の相対密度は 6 6 % であり、この蛍光部材の相対密度は 6 9 % であった。

[0062] [実施例 2 b]

実験例 A の混合物に、蛍光体粒子として橙色蛍光体（株式会社サイアロン、 α -S i A I O N）を、マトリックス：蛍光体粒子の体積比が 9 : 1 になるように乳鉢で混合し、蛍光体粒子含有の混合物を得た。この混合物 1 g を実験例 A と同様に金型に充填し、実験例 A と同様の条件で予備成形体を形成し、続いて焼結体である蛍光部材を得た。予備成形体の相対密度は 6 7 % であり、蛍光部材の相対密度は 9 2 % であった。

[0063] [実施例 2 a、2 c]

マトリックス：蛍光体粒子の体積比を表 1 に示す数値に変更した以外は、実施例 2 b と同様の方法により実施例 2 a、2 c に係る蛍光部材を得た。

[0064] [実施例 3 a]

実験例 A の混合物に、蛍光体粒子として緑色蛍光体（株式会社サイアロン、 β -SiAlON）を、マトリックス：蛍光体粒子の体積比が 99 : 1 になるように乳鉢で混合し、蛍光体粒子含有の混合物を得た。この混合物 1 g を実験例 A と同様に金型に充填し、実験例 A と同様の条件で予備成形体を形成し、続いて焼結体である蛍光部材を得た。

[0065] [実施例 3 b、3 c]

マトリックス：蛍光体粒子の体積比を表 1 に示す数値に変更した以外は、実施例 3 a と同様の方法により実施例 3 b、3 c に係る蛍光部材を得た。

[0066] [実験例 B]（マトリックス部の緻密化）

原料の MgO 粉体として宇部マテリアルズ株式会社製 RF-10CS（平均粒子径 4 ~ 10 μ m）および 500A（平均粒子径 45 ~ 60 nm）を質量比が 7 : 3 になるように秤量し、ミキサーで十分に混合することによりマトリックス粉体の混合物を得た。金型にこのマトリックス粉体の混合物 1 g を充填し、実験例 A と同様の方法によりプレ成形体を得た。次いで、内部構造の均質化のために、室温下、200 MPa で 1 min の条件で静水圧を印加し、予備成形体を得た。予備成形体の相対密度は 67 % であった。予備成形体に、実験例 A と同様の方法により、水を 10 質量%含浸させた。その後、実験例 A と同様の方法により円柱状の焼結体を得た。実験例 B の焼結体の相対密度は 91 % であった。

[0067] [実施例 4 a]

実験例 B の混合物に、更に蛍光体粒子として赤色蛍光体（株式会社サイアロン、CASN）を添加した。原料粉体と蛍光体粒子の体積比が 99 : 1 になるように乳鉢で十分に混合し、蛍光体粒子含有の混合物を得た。この蛍光体粒子含有混合物 1 g を実験例 B と同様に金型に充填し、実験例 B と同様の方法により予備成形体および焼結体である蛍光部材を得た。予備成形体の相

対密度は66%であり、蛍光部材の相対密度は87%であった。

[0068] [実施例4b]

マトリックス：蛍光体粒子の体積比が9：1になるように変更した以外は、実施例4aと同様の材料および方法により実施例4bに係る蛍光部材を得た。予備成形体の相対密度は67%であり、蛍光部材の相対密度は88%であった。

[0069] [実験例C] (マトリックス部の緻密化)

原料のMgO粉体として宇部マテリアルズ株式会社製RF-10CS (平均粒子径4~10 μ m) およびDISPERMAG (登録商標) TN-1 (平均粒子径0.57 μ m、タテホ化学工業株式会社製) を質量比が5：5になるように秤量し、ミキサーで十分に混合することによりマトリックス粉体の混合物を得た。金型にこのマトリックス粉体の混合物1gを充填し、実験例Aと同様の方法によりプレ成形体を得た。次いで、内部構造の均質化のために、室温下、1000MPaで1minの条件で静水圧を印加し、予備成形体を得た。予備成形体の相対密度は73%であった。予備成形体に、実験例Aと同様の方法により、水を10質量%含浸させた。その後、実験例Aと同様の方法により円柱状の焼結体を得た。

[0070] [実施例5a]

実験例Cの混合物に、更に蛍光体粒子として赤色蛍光体 (株式会社サイアロン、CASN) を添加した。原料粉体と蛍光体粒子の体積比が9：1になるように乳鉢で十分に混合し、蛍光体粒子含有の混合物を得た。この蛍光体粒子含有混合物1gを実験例Cと同様に金型に充填し、実験例Cと同様の方法により予備成形体および焼結体である蛍光部材を得た。

[0071] [実験例D] (マトリックス部の緻密化)

原料のMgO粉体として宇部マテリアルズ株式会社製500A (平均粒子径45~60nm) 1gを金型に充填し、実験例Aと同様の方法によりプレ成形体を得た。次いで、内部構造の均質化のために、室温下、200MPaで1minの条件で静水圧を印加し、予備成形体を得た。予備成形体の相対

密度は49%であった。予備成形体に、実験例Aと同様の方法により、水を10質量%含浸させた。その後、実験例Aと同様の方法により円柱状の焼結体を得た。実験例Dの焼結体の相対密度は85%であった。

[0072] [実施例6a]

実験例Dの混合物に、更に蛍光体粒子として赤色蛍光体（株式会社サイアロン、CASN）を添加した。原料粉体と蛍光体粒子の体積比が99：1になるように乳鉢で十分に混合し、蛍光体粒子含有の混合物を得た。この蛍光体粒子含有混合物1gを実験例Dと同様に金型に充填し、実験例Dと同様の方法により予備成形体および焼結体である蛍光部材を得た。予備成形体の相対密度は47%であり、蛍光部材の相対密度は80%であった。

[0073] [実施例6b]

マトリックス：蛍光体粒子の体積比が9：1になるように変更した以外は、実施例6aと同様の材料および方法により実施例6bに係る蛍光部材を得た。予備成形体の相対密度は50%であり、蛍光部材の相対密度は84%であった。

[0074] (比較例3)

実施例1aのマトリックスの原料粉体、即ち、MgO粉体の代わりにマトリックスとしてエポキシ樹脂を用いた。このエポキシ樹脂に、実施例1aと同じ蛍光体粒子を同実施例と同量（蛍光体粒子の含有量を蛍光体粒子含有混合物合計に対して1vol%となる量）配合して十分に混合することにより蛍光体粒子含有混合物を得、溶融混練により実施例1aと同一形状の比較例3の蛍光部材を得た。

[0075] (比較例4)

実施例1bのマトリックスの原料粉体、即ち、MgO粉体の代わりにマトリックスとしてエポキシ樹脂を用いた。このエポキシ樹脂に、実施例1bと同じ蛍光体粒子を同実施例と同量配合し、比較例3と同様の方法により実施例1bと同一形状の比較例4の蛍光部材を得た。

[0076] (SEM像)

実験例 A の予備成形体、実験例 A と比較例 1 の焼結体（蛍光体粒子不含以外は実施例の蛍光部材と同じ焼結体）の観察面を鏡面研磨し、プラズマエッチングして結晶粒子を明瞭にして走査型電子顕微鏡（SEM）観察用のサンプルを作製し、破面を走査型電子顕微鏡（SEM、商品名：JSM-6390LV、日本電子社製）で観察した。図 3 A に予備成形体の SEM 像を、図 3 B に実験例 A の低温焼結工程後の焼結体の SEM 像を、図 3 C に比較例 1（水の含浸工程を行わなかった低温焼結工程後の焼結体）の SEM 像を示す。

[0077] 水の含浸工程を行わなかった図 3 C の SEM 像は、予備成形体の図 3 A と同等の構造体であり、低温焼結による微構造変化を確認できなかった。また、前述したように、予備成形体の相対密度 65 % に対し、水の含浸を行わない比較例 1 のサンプルにおいては相対密度が 66 % であり、ほぼ変化しないことを確認した。一方、水の含浸工程を含めた実験例 A の焼結体は相対密度が 96 % であり、図 3 B に示すように、予備成形体の構造がより緻密化していることを確認した。また、粒成長は確認されなかった。

[0078] 図 4 に実施例 1 b の蛍光部材の SEM 像を示す。蛍光体微粒子を 10 vol % 含有した混合物を用いて形成することにより、実験例 A の焼結体（蛍光体粒子不含以外は実施例 1 b の蛍光部材と同じ条件で作製したサンプル）よりも相対密度の低下が見られるものの、実施例 1 b の蛍光部材は、目視上、実験例 A と同等の緻密な焼結体が得られることを確認した。

[0079] （X線構造解析）

実験例 A の蛍光部材を X 線構造解析した結果を図 5 に示す。X 線構造解析のサンプルに対し、試料水平型多目的 X 線回折装置 Ultima IV（株）リガク社製）を用いて、 $2\theta/\theta$ モードで測定を行った。図 5 に示すように、実施例 1 a の蛍光部材は、酸化マグネシウムの特有のピーク（図 5 中の該当ピークを黒塗三角のマークで表示）と、水酸化マグネシウムの特有のピーク（図 5 中の該当ピークを黒塗四角のマークで表示）が確認され、蛍光部材のマトリックスとして酸化マグネシウムおよび水酸化マグネシウムが含まれること

を確認した。

[0080] (発光スペクトルの測定)

実施例 1 a の蛍光部材について、発光スペクトルの測定を行った結果を図 6 に示す。測定は、量子効率測定システム QE-2000 (大塚電子株式会社製) を用い、反射モードで、455 nm 励起光とし、500 nm~800 nm の発光スペクトルの測定を行った。同図には、実施例 1 a の予備成形体の発光スペクトルおよび比較例 2 の蛍光部材の発光スペクトルも合わせて示す。図 6 の予備成形体の発光スペクトルに対し、実施例 1 a の蛍光部材は予備成形体と同じ、すなわち、添加した赤色蛍光体と同じ発光スペクトルが得られ、発光強度が増加することを確認した。CAXN を用いた他の実施例に係る蛍光部材についても同様の発光スペクトルが得られた。一方、比較例 2 の蛍光部材では発光スペクトルが確認できず、蛍光体粒子が失活していることを確認した。また、実施例 2 b の蛍光部材の発光スペクトルを図 7 に、実施例 3 b の蛍光部材の発光スペクトルを図 8 に示す。測定は、上記と同様の方法で行った。これらの図には、添加した蛍光体の発光スペクトルを併せて示す。各蛍光体の発光スペクトルに対し、実施例 2 b、3 b の蛍光部材はそれぞれ同じ発光スペクトルが得られることを確認した。

[0081] (走査透過電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析 (STEM-EDX))

実施例 1 b の蛍光部材の断面の構造観察のため、低温焼結後のバルク状試料を小片状に切り出して、イオンミリング装置 (Gatan 製 Model 691 PIPS) で薄片化することにより測定試料を作製した。そして、EDX 付き走査透過電子顕微鏡 (多機能分析透過電子顕微鏡 JEOL 製 JEM-F200) を用いて断面の電子顕微鏡観察を行い、酸素マッピング処理を行った。図 9 に TEM 像を、図 10 に酸素マッピングの結果を示す。図 9 において、MgO 粒子間の粒界には空隙が存在し、空隙中には針状や板状の粒子が多く見られた。また、図 10 の EDX 面分析からは、これらの粒界相は MgO 粒子よりも酸素の比率が高いことが理解された。これらの図より、MgO 粒子間の隙間に Mg (OH)₂ が充填されていることが確認された。

[0082] 各実験例、各実施例および各比較例の相対密度、平均粒子径、量子効率および熱伝導率の結果を表1に示す。相対密度は、JIS Z 2501:2000に準拠のアルキメデス法に則って測定される蛍光部材の密度を、マトリックス成分（蛍光体粒子を含まない）の原料粉体の真密度で割ることにより得られる。蛍光部材中の酸化マグネシウムの平均粒子径はISO13383-1:2012インターセプト法により求めた。量子効率は、量子効率測定システムQE-2000（大塚電子株式会社製）を用いて、反射モードにて、励起波長455nmに対する量子効率を求めた。熱伝導率は、レーザフラッシュ法熱定数測定装置 TC-9000（アドバンス理工（株）社製）を用いて、JIS R 1611に則って各サンプルの熱伝導率を求めた。

[0083]

[表1]

	原料粉体	蛍光体粒子		相対 密度% (焼結前)	相対 密度% (焼結後)	平均 粒子径 μm (焼結後)	量子 効率 % (内部)	熱伝 導率 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
		種類	含有量 Vol%					
実験例 A	TN-1 : FNM-G =7 : 3	-	0	65	96	0.3	-	-
実施例 1 a		CASN	1	65	92	-	64	8.1
実施例 1 b		CASN	10	65	88	0.3	86	6.2
実施例 1 c		CASN	20	67	92	-	83	3.9
実施例 2 a		α -サイアロン	1	65	92	-	59	-
実施例 2 b		α -サイアロン	10	67	92	-	73	5.6
実施例 2 c		α -サイアロン	20	69	92	-	76	4.6
実施例 3 a		β -サイアロン	1	65	91	-	51	-
実施例 3 b		β -サイアロン	10	66	84	-	65	4.0
実施例 3 c		β -サイアロン	20	68	91	-	74	-
比較例 1		-	0	66	66	0.3	-	-
比較例 2		CASN	10	66	69	0.2	-	-
実験例 B	RF-10CS : 500A =7 : 3	-	0	67	91	0.2	-	-
実施例 4 a		CASN	1	66	87	-	17	6.9
実施例 4 b		CASN	10	67	88	0.2	50	5.4
実験例 C	RF-10CS : TN-1 =5 : 5	-	0	73	97	-	-	10.1
実施例 5 a		CASN	10	73	92	-	55	6.5
実験例 D	500A	-	0	49	85	-	-	-
実施例 6 a		CASN	1	47	80	0.1	54	2.6
実施例 6 b		CASN	10	50	84	-	84	2.8
比較例 3	エポキシ樹脂	CASN	1	-	-	-	52	0.1
比較例 4		CASN	10	-	-	-	81	0.1

[0084] 本実施例 1 a の内部量子効率が 64 % であるのに対し、比較例 3 の内部量子効率は 52 % であった。また、本実施例 1 b の内部量子効率が 86 % であるのに対し、比較例 4 の内部量子効率は 81 % であった。これらの一例に示すように、本実施例においても従来と同等またはそれ以上の量子効率を得られることを確認した。

また、比較例 3、4 の熱伝導率を ISO 22007-4 に則って求めたところ、いずれも $0.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった。

[0085] この出願は、2019年7月22日に出願された日本出願特願 2019-

1 3 4 8 6 8を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

産業上の利用可能性

[0086] 本発明に係る蛍光部材は、白色LED、高出力LED等の発光装置の部材としての利用の他、高熱伝導性および蛍光性を兼ね備えることから、蛍光表示管（VFD）、PDP等のディスプレイをはじめとする部材と組み合わせて種々の用途に応用展開することができる。また、波長変換用の蛍光部材以外の用途、例えば、応力発光素子、電子線照射発光素子、熱ルミネッセンス発光素子等に適用することも可能である。

符号の説明

- [0087]
- | | |
|----|----------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 青色LED |
| 3 | マトリックス |
| 4 | 蛍光体粒子 |
| 5 | 蛍光部材 |
| 10 | 白色LED |
| 11 | 第一マトリックス |
| 12 | 第一蛍光体粒子 |
| 13 | 第二マトリックス |
| 14 | 第二蛍光体粒子 |
| 21 | 第一蛍光部材 |
| 22 | 第二蛍光部材 |

請求の範囲

- [請求項1] 酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを主成分とするマトリックスと、
前記マトリックス中に分散された蛍光体粒子と、を含有する波長変換用の焼結体である蛍光部材。
- [請求項2] 熱伝導率が $5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光部材。
- [請求項3] 前記マトリックス中の前記酸化マグネシウムに対する前記水酸化マグネシウムの質量比が0.4以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の蛍光部材。
- [請求項4] 前記蛍光体粒子が窒化物蛍光体粒子を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の蛍光部材。
- [請求項5] 相対密度が85%以上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蛍光部材。
- [請求項6] 少なくとも前記マトリックスの原料粉体および前記蛍光体粒子の混合物の予備成形体を得、
前記予備成形体に水を含浸させ、その後、加圧下で焼結することにより得られた焼結体であり、前記水を含浸させた後の前記予備成形体に対して 250°C を超える高温プロセスを行わずに得られたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の蛍光部材。
- [請求項7] 前記マトリックス中の前記酸化マグネシウムの ISO 13383-1:2012 インターセプト法により求めた平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ ～ $10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項6に記載の蛍光部材。
- [請求項8] 第一光を発光する半導体発光素子と、
前記半導体発光素子の出射光側に設置され、前記第一光が励起光となり第二光を発光する、請求項1～7のいずれかの蛍光部材と、を備える発光装置。
- [請求項9] 少なくともマトリックスの原料粉体および蛍光体粒子の混合物を得

、

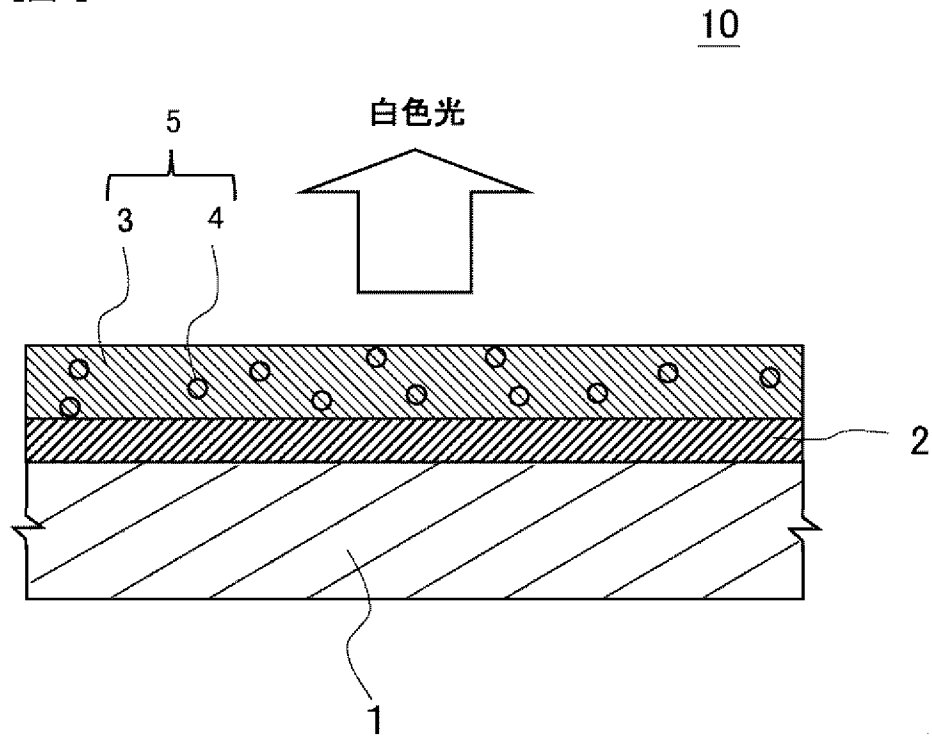
前記混合物を予備成形して予備成形体を得、

前記予備成形体に水を含浸させ、その後、加圧下で焼結により焼結体を得る工程を含み、且つ前記水を含浸させた後の前記予備成形体に対して250℃を超える高温で処理するプロセスを含まず、

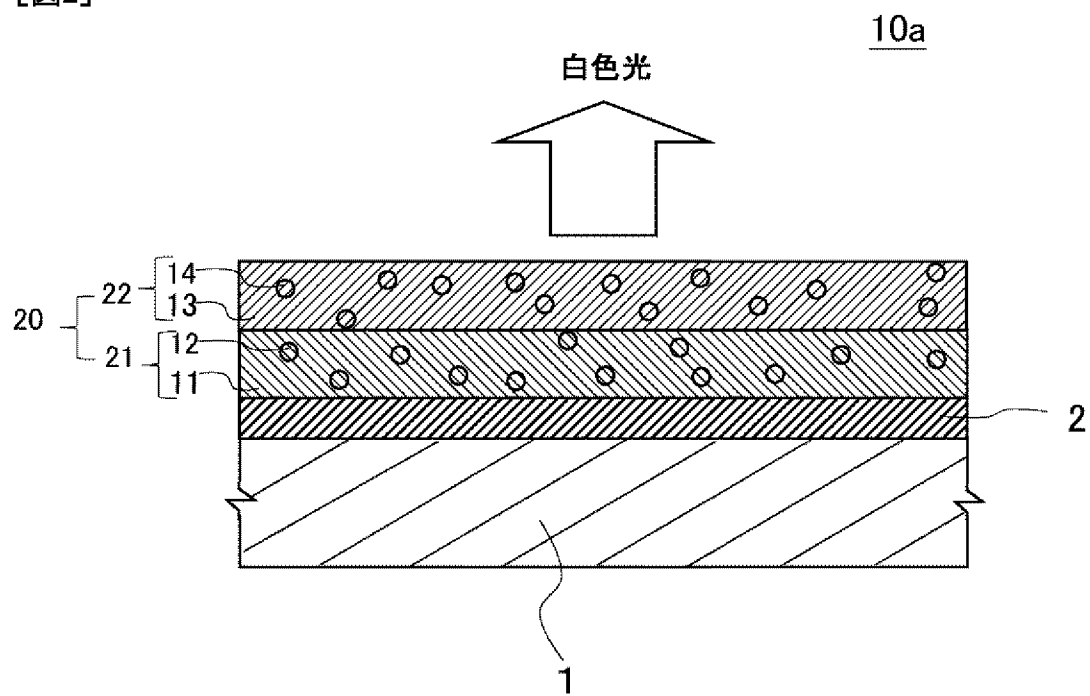
前記マトリックスは、酸化マグネシウムと水酸化マグネシウムを主成分とする、蛍光部材の製造方法。

[請求項10] 前記原料粉体の酸化マグネシウムの比表面積と密度から求めた平均粒子径が20nm以上であることを特徴とする請求項9に記載の蛍光部材の製造方法。

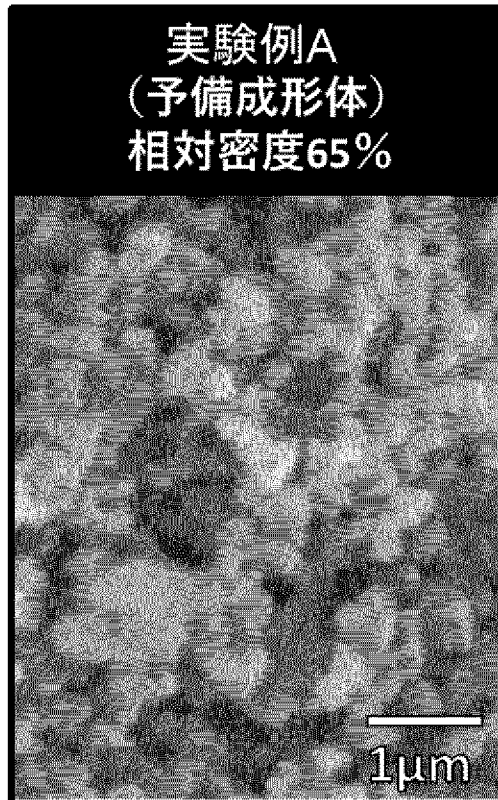
[図1]



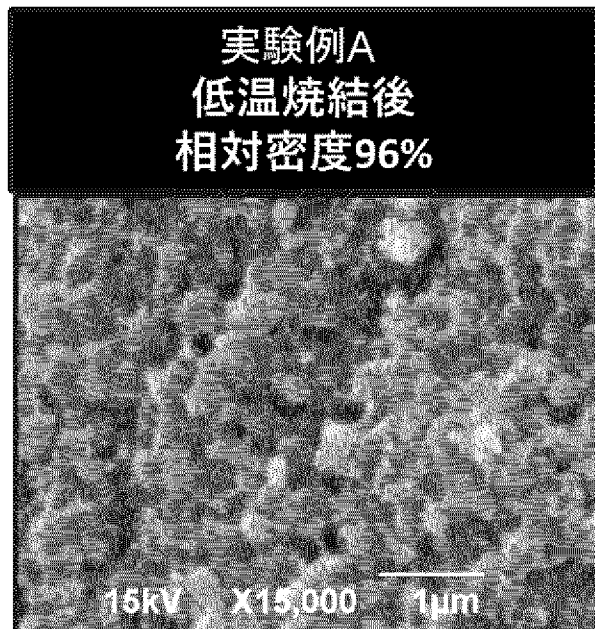
[図2]



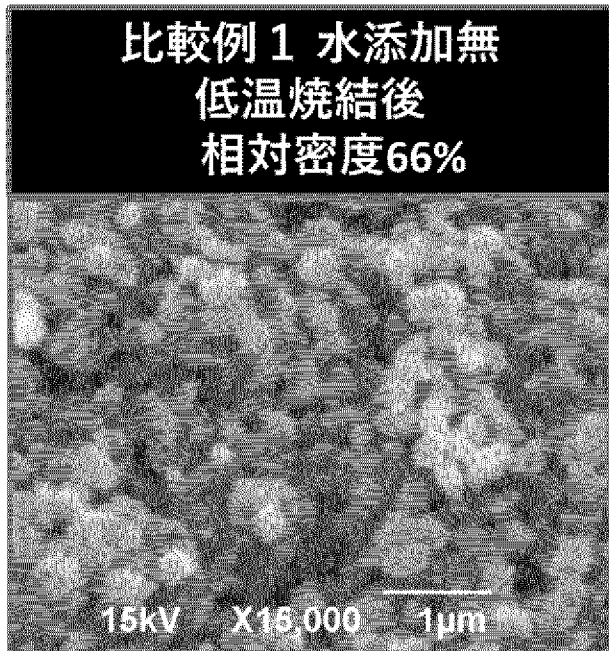
[図3A]



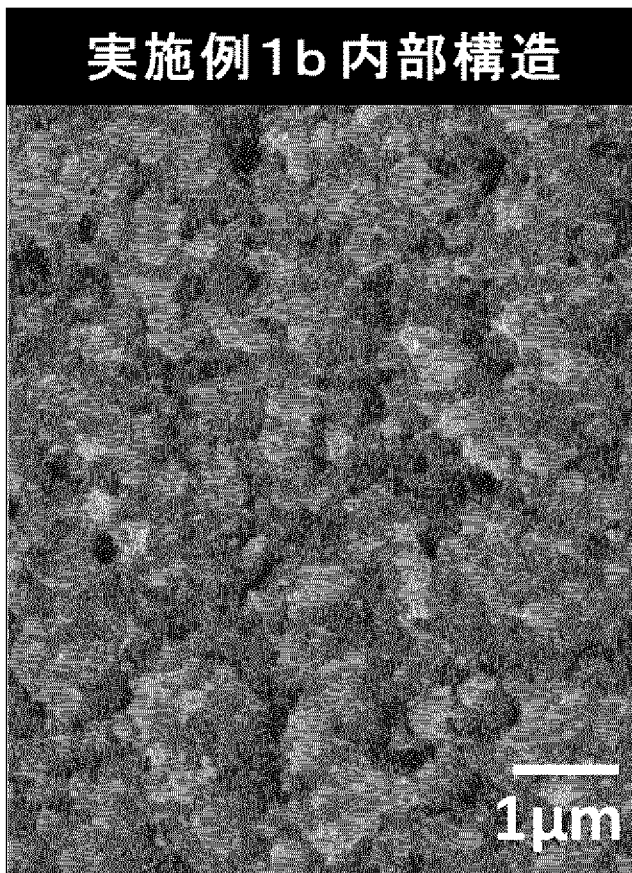
[図3B]



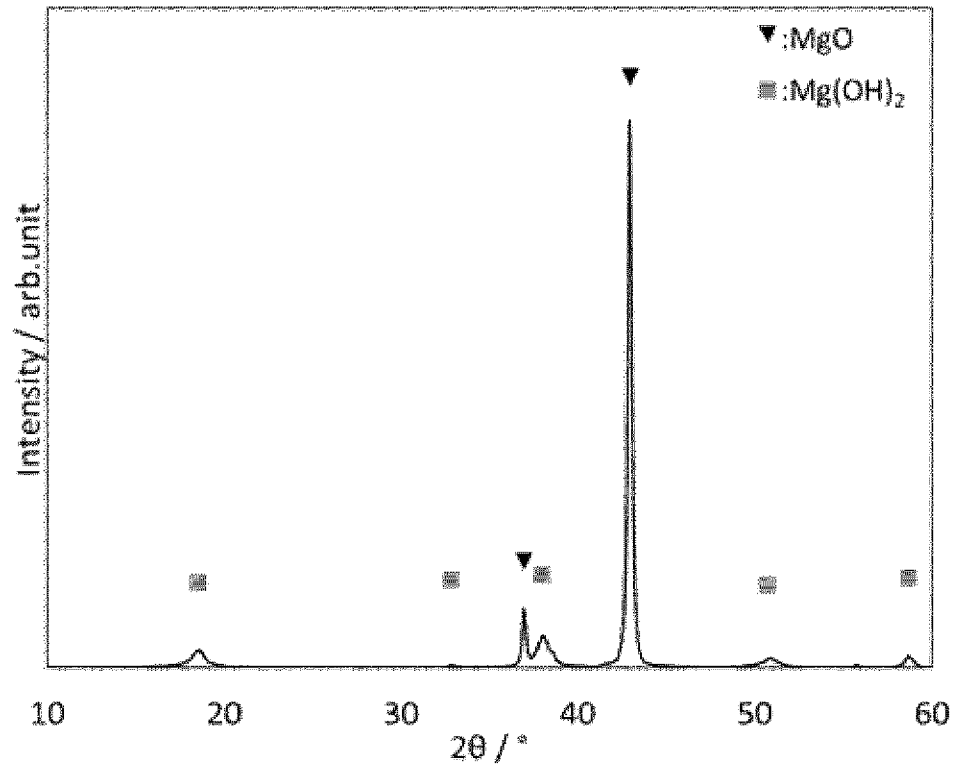
[図3C]



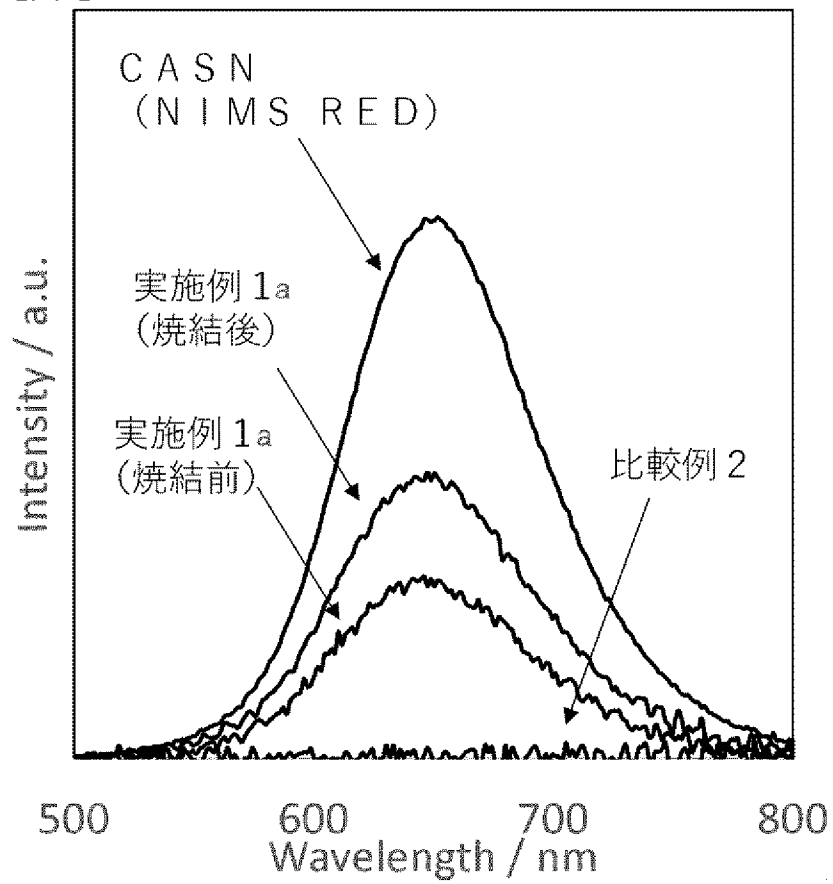
[図4]



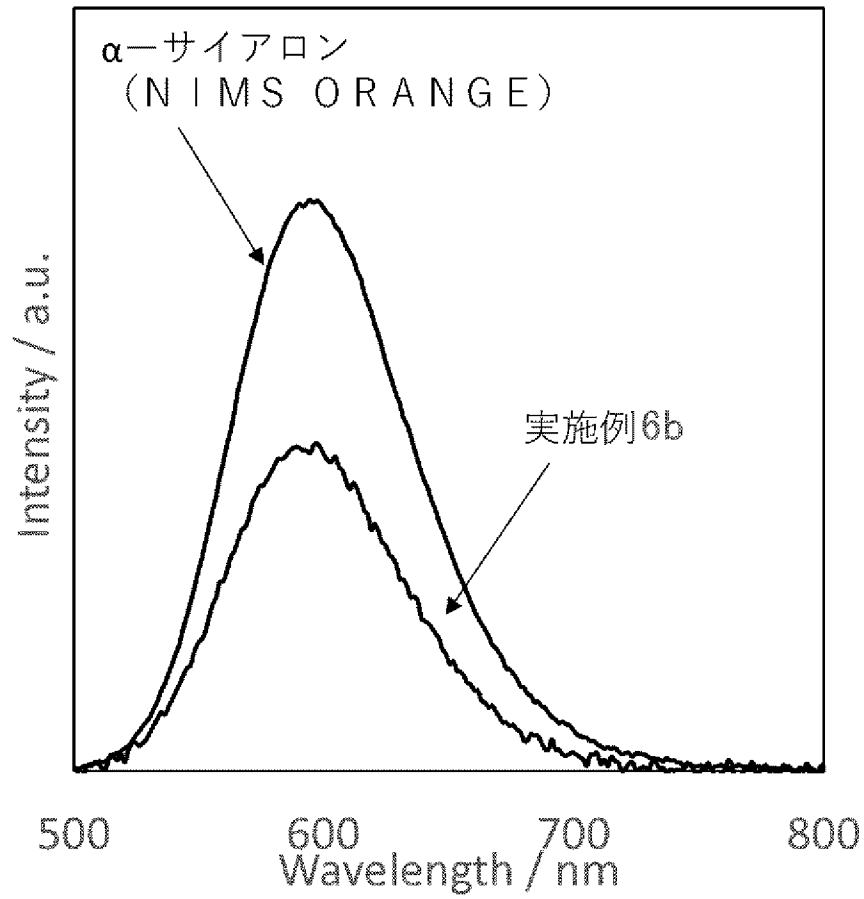
[図5]



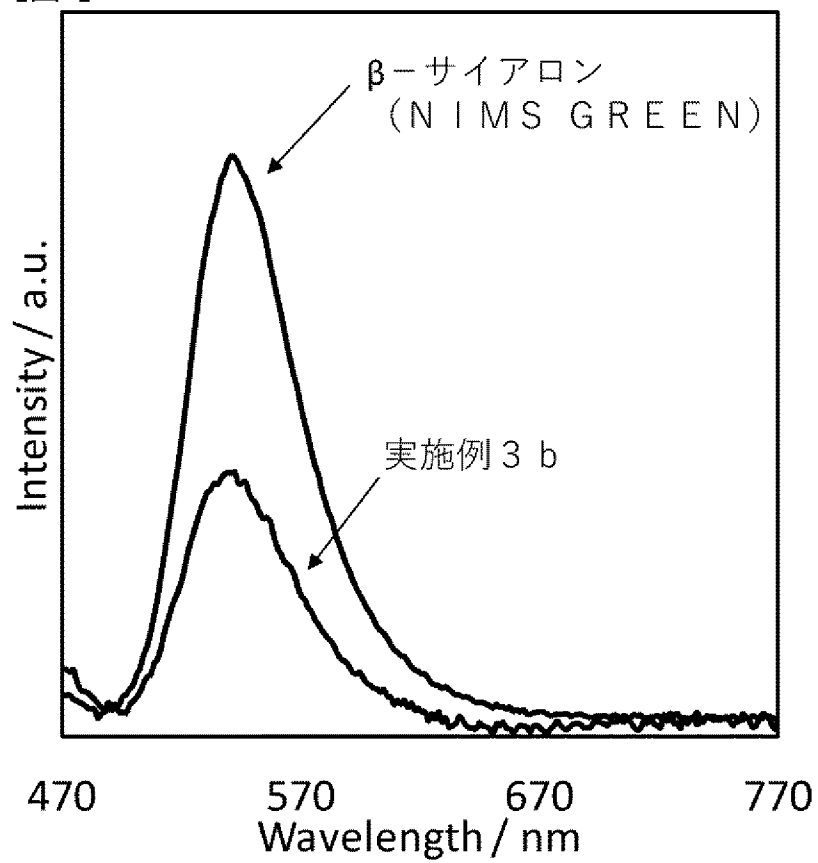
[図6]



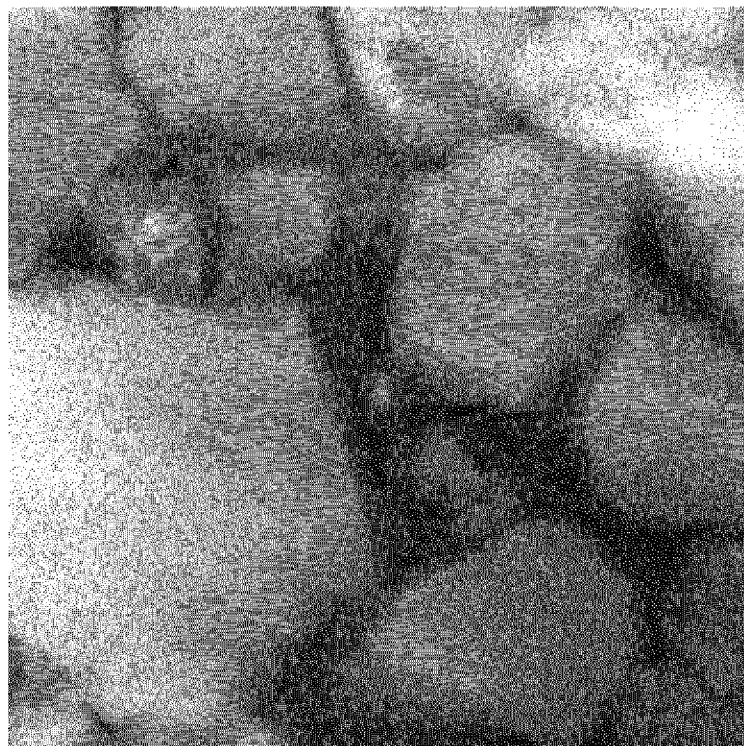
[図7]



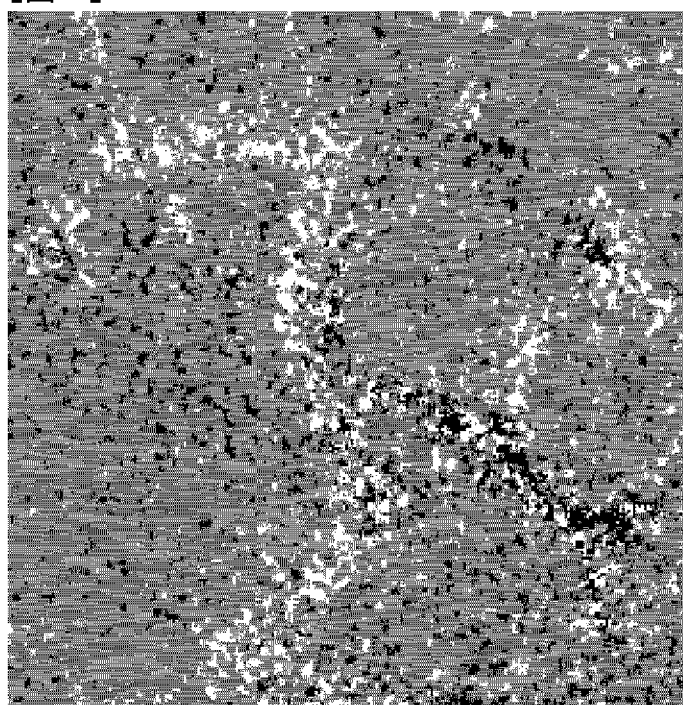
[図8]



[図9]

 200nm

[図10]

 200nm

65
59
52
46
40
34
27
21
15
9
0
mol%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/028517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09K11/02 (2006.01) i, C09K11/08 (2006.01) i, C09K11/64 (2006.01) n, H01L33/50 (2010.01) i, G02B5/20 (2006.01) i

FI: C09K11/02 Z, H01L33/50, G02B5/20, C09K11/08 A, C09K11/64

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. C09K11/02, C09K11/08, C09K11/64, H01L33/50, G02B5/20

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A Y	KR 10-2010-0000221 A (LG ELECTRONICS INC.) 06 January 2010, claims, paragraphs [0038]-[0042], [0072]-[0074], examples	1-3, 5, 7 6, 8-10 4
X A Y	JP 5-25475 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 02 February 1993, claims, paragraphs [0010]-[0034], examples	1-3, 5, 7 6, 8-10 4
X A Y	JP 2009-13412 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 22 January 2009, claims, paragraphs [0091], [0117]-[0120], fig. 3, examples	1-3, 5, 7-8 6, 9-10 4
Y	JP 2013-62320 A (OLYMPUS CORP.) 04 April 2013, paragraph [0018]	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10.09.2020

Date of mailing of the international search report
24.09.2020

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/JP2020/028517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-66462 A (FUJIKURA LTD.) 21 March 2008, paragraphs [0023], [0024]	4
A	JP 2015-88636 A (SEIKO EPSON CORP.) 07 May 2015, claims, examples	1-10
A	JP 2001-283740 A (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 12 October 2001, claims, examples	1-10
A	WO 2018/189997 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 18 October 2018, claims, examples	1-10
P, A	WO 2019/239850 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 19 December 2019, claims, examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/028517

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
KR 10-2010-0000221 A	06.01.2010	(Family: none)	
JP 5-25475 A	02.02.1993	(Family: none)	
JP 2009-13412 A	22.01.2009	US 2009/0009059 A1 claims, paragraphs [0085], [0089], [0090], fig. 3, examples	
JP 2013-62320 A	04.04.2013	KR 10-2009-0004179 A US 2013/0062648 A1 paragraph [0023]	
JP 2008-66462 A	21.03.2008	(Family: none)	
JP 2015-88636 A	07.05.2015	US 2015/0116671 A1 claims, examples EP 2868729 A2 CN 104597701 A	
JP 2001-283740 A	12.10.2001	US 2001/0024088 A1 claims, examples EP 1132938 A2 KR 10-2001-0087217 A	
WO 2018/189997 A1	18.10.2018	CN 108735877 A claims, examples	
WO 2019/239850 A1	19.12.2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/02(2006.01)i; C09K 11/08(2006.01)i; C09K 11/64(2006.01)n; H01L 33/50(2010.01)i; G02B 5/20(2006.01)i FI: C09K11/02 Z; H01L33/50; G02B5/20; C09K11/08 A; C09K11/64		
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）） C09K11/02; C09K11/08; C09K11/64; H01L33/50; G02B5/20		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus/JMEDplus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A Y	KR 10-2010-0000221 A (LG ELECTRONICS INC.) 06.01.2010 (2010 - 01 - 06) 特許請求の範囲, [38]-[42], [72]-[74], 実施例等	1-3, 5, 7 6, 8-10 4
X A Y	JP 5-25475 A (日亜化学工業株式会社) 02.02.1993 (1993 - 02 - 02) 特許請求の範囲, [0010]-[0034], 実施例等	1-3, 5, 7 6, 8-10 4
X A Y	JP 2009-13412 A (三星エスディアイ株式会社) 22.01.2009 (2009 - 01 - 22) 特許請求の範囲, [0091], [0117]-[0120], 図3, 実施例等	1-3, 5, 7-8 6, 9-10 4
Y	JP 2013-62320 A (オリンパス株式会社) 04.04.2013 (2013 - 04 - 04) [0018]	4
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.09.2020		国際調査報告の発送日 24.09.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-66462 A (株式会社フジクラ) 21.03.2008 (2008 - 03 - 21) [0023]-[0024]	4
A	JP 2015-88636 A (セイコーエプソン株式会社) 07.05.2015 (2015 - 05 - 07) 特許請求の範囲, 実施例等	1-10
A	JP 2001-283740 A (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ) 12.10.2001 (2001 - 10 - 12) 特許請求の範囲, 実施例等	1-10
A	WO 2018/189997 A1 (日本電気硝子株式会社) 18.10.2018 (2018 - 10 - 18) 請求の範囲, 実施例等	1-10
P, A	WO 2019/239850 A1 (日本電気硝子株式会社) 19.12.2019 (2019 - 12 - 19) 請求の範囲, 実施例等	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/028517

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR	10-2010-0000221	A	06.01.2010	(ファミリーなし)	
JP	5-25475	A	02.02.1993	(ファミリーなし)	
JP	2009-13412	A	22.01.2009	US 2009/0009059 A1	
				特許請求の範囲, [0085],	
				[0089]-[0090], 図3, 実施例	
				等	
				KR 10-2009-0004179 A	
JP	2013-62320	A	04.04.2013	US 2013/0062648 A1	
				[0023]	
JP	2008-66462	A	21.03.2008	(ファミリーなし)	
JP	2015-88636	A	07.05.2015	US 2015/0116671 A1	
				特許請求の範囲, 実施例等	
				EP 2868729 A2	
				CN 104597701 A	
JP	2001-283740	A	12.10.2001	US 2001/0024088 A1	
				特許請求の範囲, 実施例等	
				EP 1132938 A2	
				KR 10-2001-0087217 A	
WO	2018/189997	A1	18.10.2018	CN 108735877 A	
				特許請求の範囲, 実施例等	
WO	2019/239850	A1	19.12.2019	(ファミリーなし)	