

(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
2012年2月9日(09.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/017776 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/00 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
C03B 23/047 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065566
- (22) 国際出願日: 2011年7月7日(07.07.2011)
- (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 2010-173451 2010年8月2日(02.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 馬屋原 芳夫(UMAYAHARA, Yoshio) [JP/JP]; 〒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).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府

大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).

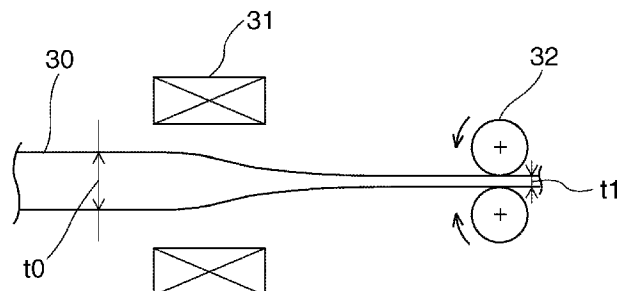
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF WAVELENGTH CONVERSION MEMBER, WAVELENGTH CONVERSION MEMBER, AND LIGHT SOURCE

(54) 発明の名称: 波長変換部材の製造方法、波長変換部材及び光源

[図3]



(57) Abstract: Provided is a wavelength conversion member production process which can produce a highly strong wavelength conversion member in a simple manner. A wavelength conversion member (10) can be produced by stretching a sintered perform (30) comprising an inorganic phosphor powder and a glass powder while heating.

(57) 要約: 高強度の波長変換部材を容易に製造することができる波長変換部材の製造方法を提供する。無機蛍光体粉末とガラス粉末との焼結体プリフォーム30を加熱延伸することにより波長変換部材10を成形する。

WO 2012/017776 A1

明 細 書

発明の名称：波長変換部材の製造方法、波長変換部材及び光源 技術分野

[0001] 本発明は、波長変換部材の製造方法、その方法により製造された波長変換部材及びそれを備える光源に関する。特に、本発明は、ガラス母材中に無機蛍光体粉末が分散している波長変換部材を製造する方法、その方法により製造された波長変換部材及びそれを備える光源に関する。

背景技術

[0002] 近年、例えば、液晶ディスプレイのバックライトなどの用途に用いられる白色光源の開発が盛んに行われている。そのような白色光源の一例として、例えば下記の特許文献1には、青色光を出射するLED（Light Emitting Diode）の光出射側にLEDからの光の一部を吸収し、黄色の光を出射する波長変換部材を配置した光源が開示されている。この光源は、青色光と黄色光の合成により白色光を発することができる。

[0003] この波長変換部材としては、従来、樹脂マトリクス中に無機蛍光体粉末を分散させたものが使用されていた。しかしながら、樹脂マトリクス中に無機蛍光体粉末を分散させた波長変換部材では、LEDからの光により樹脂が劣化し、白色光源の輝度が経時的に低くなりやすいという問題がある。特に、LEDからの光が、青色光などの波長の短く、エネルギーが強い光である場合は、樹脂が劣化しやすい。

[0004] このような問題に鑑み、例えば、下記の特許文献2、3には、ガラス中に無機蛍光体粉末を分散させた波長変換部材が提案されている。特許文献2、3に記載の波長変換部材は、樹脂を含まず、無機固体のみから構成されるため、優れた耐熱性及び耐候性を有している。従って、この波長変換部材を用いることにより輝度が低下しにくい白色光源を実現することができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-25285号公報

特許文献2：特開2005-11933号公報

特許文献3：特許第4158012号公報

特許文献4：特開2007-182529号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、ガラスを分散媒として用いた波長変換部材は、樹脂を分散媒として用いた波長変換部材と比べて、成形が困難であるという問題がある。特に、ガラスを分散媒として用いた波長変換部材を板状に成形することは、困難である。

[0007] 例えば、上記特許文献4には、ガラス粉末と無機蛍光体粉末を含むペーストによりグリーンシートを作製し、そのグリーンシートを焼成することにより、板状の波長変換部材を製造する方法が提案されている。

[0008] しかしながら、特許文献4に記載の波長変換部材の製造方法では、高強度の波長変換部材を容易に製造することが困難であるという問題がある。

[0009] 本発明は、係る点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高強度の波長変換部材を容易に製造することができる波長変換部材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意研究の結果、無機蛍光体粉末とガラス粉末との焼結体プリフォームを加熱延伸することにより焼結体の強度を高めることができることを見出し、その結果、本発明を成すに至った。

[0011] すなわち、本発明に係る波長変換部材の製造方法では、無機蛍光体粉末とガラス粉末との焼結体プリフォームを加熱延伸することにより波長変換部材を成形する。このため、高強度の波長変換部材を容易に製造することができる。

[0012] 本発明において、焼結体プリフォームの加熱延伸を、ガラス粉末の軟化点以上であって、ガラス粉末の軟化点よりも200℃高い温度以下の温度で行

うことが好ましい。この場合、焼結体プリフォームの加熱延伸を好適に行うことができる。また、より高強度の波長変換部材を製造することができる。なお、焼結体プリフォーム中の無機蛍光体の含有量が多い場合、例えば、5質量%以上、特に8質量%以上である場合は、ガラス粉末の軟化点よりも100℃以上、特に150℃以上高い温度で加熱延伸を行うことが好ましい。

[0013] 本発明において、無機蛍光体とガラス粉末を含み、バインダーを含まない成形体を形成し、成形体を減圧雰囲気中で焼成することにより、焼結体プリフォームを形成することが好ましい。この場合、焼結体プリフォーム内の空隙を少なくすることができる。従って、さらに高強度の波長変換部材を製造することができる。

[0014] 本発明に係る波長変換部材は、無機蛍光体粉末とガラス粉末との焼結体プリフォームが加熱延伸成形されてなる。上述の通り、焼結体プリフォームを加熱延伸成形することにより、焼結体の強度を高めることができる。従って、本発明に係る波長変換部材は、高い強度を有する。

[0015] 本発明に係る波長変換部材の形状は、特に限定されない。本発明に係る波長変換部材は、例えば、板状または棒状であってもよい。具体的には、例えば、本発明に係る波長変換部材は、長さ寸法と厚み寸法との比が100:1以上の板状であってもよい。

[0016] なお、本発明において、「板状」には、「シート状」や「フィルム状」が含まれるものとする。

[0017] 本発明の波長変換部材では、波長変換部材の表面において、長さ30μm以上かつ深さ0.05μm以上の線状溝の0.25mm²あたりの平均存在数が100本以下であることが好ましく、50本以下であることがより好ましく、20本以下であることがさらに好ましく、10本以下であることがなお好ましく、実質的に存在しないことが特に好ましい。この場合、外部からの圧力により波長変換部材の表面に線状溝に起因するクラックが生じにくくなり、割れや強度低下の問題がより生じにくくなる。また、線状溝に起因する光散乱ロスが小さくなる。このため、波長変換部材の表面での損失が小さく

なり、外部への光の取り出し効率が高くなる。その結果、高い発光強度を有し、かつ、色再現性や発光強度のばらつきが非常に小さい波長変換部材を得ることができる。

[0018] 線状溝の長さは、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて波長変換部材表面の画像を観察することにより測定することができる。また、線状溝の深さは、例えば触針式表面粗さ計を用いて測定することができる。ここで、線状溝の深さは、部材表面形状の測定曲線において平均線から線状溝先端までの距離を指す。

[0019] 本発明において、無機蛍光体粉末は、要求される励起光や変換光などに応じて適宜選択することができる。無機蛍光体粉末は、例えば、酸化物無機蛍光体、窒化物無機蛍光体、酸窒化物無機蛍光体、硫化物無機蛍光体、酸硫化物無機蛍光体、希土類硫化物無機蛍光体、アルミン酸塩化物無機蛍光体及びハロリン酸塩化物無機蛍光体から選ばれた1種以上により構成することができる。

[0020] 本発明に係る光源は、上記本発明に係る波長変換部材と、波長変換部材に対して、波長変換部材の励起光を出射する発光素子とを備えている。上述の通り、本発明に係る波長変換部材は、高い強度を有する。従って、本発明に係る光源は、高い機械的耐久性を有する。

[0021] 本発明において、発光素子は、特に限定されず、例えば、LEDにより構成することができる。LEDを用いることにより、長い製品寿命、低消費電力を実現することができる。

[0022] 本発明に係る光源は、どのような色調の光を出射するものであってもよい。本発明に係る光源は、例えば、青色光を出射する発光素子と、そのLEDからの青色光を吸収し、黄色光を発する波長変換部材とを備え、青色光と黄色光の合成により白色光を出射するものであってもよい。

[0023] また、本発明に係る光源は、発光素子を複数備えていてもよい。

[0024] なお、本発明において、「青色光」とは、440nm～480nmの波長域の光をいう。「白色光」とは、色度xが0.25～0.45、色度yが0

、25～0.45の光をいう。特にその中でも黒体輻射の軌跡に近い光が好ましい。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、高強度の波長変換部材を容易に製造することができる波長変換部材の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る光源の模式的側面図である。

[図2]図2は、焼結体プリフォームの模式的斜視図である。

[図3]図3は、加熱延伸工程を説明するための模式的側面図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明を実施した好ましい形態について、図1に示す光源1を例に挙げて説明する。但し、光源1は、単なる例示である。本発明に係る光源及び波長変換部材は、光源1及び光源1に含まれる波長変換部材10に何ら限定されない。

[0028] 図1は、本実施形態に係る光源の模式的側面図である。図1に示すように、光源1は、波長変換部材10と、複数の発光素子20とを備えている。光源1では、発光素子20から出射された励起光20aの一部が波長変換部材10により吸収され、それに伴い波長変換部材10から蛍光10aが出射する。一方、励起光20aの一部は波長変換部材10に吸収されずにそのまま透過し、透過した励起光20aと蛍光10aの合成光2（例えば白色光）が出射される。

[0029] 発光素子20は、特に限定されず、例えば、LEDやプラズマ発光素子、エレクトロルミネッセンス発光素子などにより構成することができる。

[0030] 本実施形態において、波長変換部材10は、無機蛍光体粉末がガラス中に分散されてなる。

[0031] 無機蛍光体粉末は、光源1から出射させようとする合成光2の波長や発光素子20から出射される励起光20aの波長などに応じて適宜選択することができる。無機蛍光体粉末は、例えば、酸化物無機蛍光体、窒化物無機蛍光

体、酸窒化物無機蛍光体、硫化物無機蛍光体、酸硫化物無機蛍光体、希土類硫化物無機蛍光体、アルミン酸塩化物無機蛍光体及びハロリン酸塩化物無機蛍光体から選ばれた1種以上からなるものとすることができる。

[0032] 波長300～440nmの紫外～近紫外の励起光を照射すると青色の発光を発する無機蛍光体粉末としては、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ などが挙げられる。

[0033] 波長300～440nmの紫外～近紫外の励起光を照射すると緑色の蛍光（波長が500nm～540nmの蛍光）を発する無機蛍光体粉末としては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CdS}:\text{In}$ 、 $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Gd})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrSiO}_n:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Al}^{3+}$ 、 Cu^+ 、 $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}$ 、 F 、 $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{LiAlO}_2:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ 、 Cl^- 、 $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{U}$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.7}\text{Cl}_{1.1}\text{Al}_2\text{O}_{3.45}:\text{Ce}^{3+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{S}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ などが挙げられる。

[0034] 波長440～480nmの青色の励起光を照射すると緑色の蛍光（波長が500nm～540nmの蛍光）を発する無機蛍光体粉末としては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CdS}:\text{In}$ 、 $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Gd})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrSiO}_n:\text{Eu}^{2+}$ などが挙げられる。

[0035] 波長300～440nmの紫外～近紫外の励起光を照射すると黄色の蛍光（波長が540nm～595nmの蛍光）を発する無機蛍光体粉末としては、 $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{U}$ 、 $\text{Sr}_3\text{WO}_6:\text{U}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{ZnS}:\text{P}$ 、 $\text{ZnS}:\text{P}^{3-}$ 、 Cl

、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ などが挙げられる。

[0036] 波長440～480nmの青色の励起光を照射すると黄色の蛍光（波長が540nm～595nmの蛍光）を発する無機蛍光体粉末としては、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Gd})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{U}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ が挙げられる。

[0037] 波長300～440nmの紫外～近紫外の励起光を照射すると赤色の蛍光（波長が600nm～700nmの蛍光）を発する無機蛍光体粉末としては、 $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}$ 、 Cl 、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_4\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Mn})_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2:\text{Mn}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{SrB}_8\text{O}_{13}:\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\alpha\text{-SrO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}-\text{CdS}$ 、 $\text{ZnSe}:\text{Cu}^+$ 、 Cl 、 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{BaS}:\text{Au}$ 、 K 、 $\text{ZnS}:\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Sn}^{2+}$ 、 Li^+ 、 $\text{ZnS}:\text{Pb}$ 、 Cu 、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LaO}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ 、 Sm^{3+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} などが挙げられる。

[0038] 波長440～480nmの青色の励起光を照射すると赤色の蛍光（波長が600nm～700nmの蛍光）を発する無機蛍光体粉末としては、 $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ 、 Te^{2+} 、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{CdS}:\text{In}$ 、 Te 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_7$ などが挙げられる。

[0039] 励起光や発光の波長域に合わせて、複数の無機蛍光体粉末を混合して用いてもよい。例えば、紫外域の励起光を照射して白色光を得る場合は、青色、

緑色、赤色の蛍光を発する無機蛍光体粉末を混合して使用すればよい。

[0040] 発光素子 20 として青色光を出射する LED を用い、青色光を吸収し、黄色光を発光する波長変換部材 10 を用いることにより、例えば、液晶ディスプレイの光源として有用な白色光光源 1 を実現することができる。

[0041] 分散媒としてのガラスは、無機蛍光体粉末を安定して保持できるものである限りにおいて特に限定されない。分散媒として用いることのできるガラスの具体例としては、例えば、珪酸塩系ガラス、硼酸塩系ガラス、 $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--RO}$ 系ガラス（R は、Mg、Ca、Sr 及び Ba の少なくとも一種）などの硼珪酸塩系ガラス、 $\text{SnO--P}_2\text{O}_5$ 系ガラスなどのリン酸塩系ガラス、硼リン酸塩系ガラスなどが挙げられる。なかでも、 $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--RO}$ 系ガラスや $\text{SnO--P}_2\text{O}_5$ 系ガラスが好ましく用いられる。

[0042] $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--RO}$ 系ガラスは、例えば、モル%で、 SiO_2 30～80%、 B_2O_3 1～30%、MgO 0～10%、CaO 0～30%、SrO 0～20%、BaO 0～40%、 MgO+CaO+SrO+BaO 5～45%、 Al_2O_3 0～10% 及び ZnO 0～10% の組成を含有するガラスであってもよい。

[0043] $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--RO}$ 系ガラスは、上記の成分以外にも、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O などのアルカリ金属酸化物等のガラスの軟化点を低下させ、低温での焼成を可能にする成分、 P_2O_5 などのガラスの溶融性を向上させる成分、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 などのガラスの化学的耐久性を向上させる成分などをさらに含有するものであってもよい。

[0044] $\text{SnO--P}_2\text{O}_5$ 系ガラスは、例えば、モル%で、SnO 35～80%、 P_2O_5 5～40%、 B_2O_3 0～30%、 Al_2O_3 0～10%、 SiO_2 0～10%、 Li_2O 0～10%、 Na_2O 0～10%、 K_2O 0～10%、MgO 0～10%、CaO 0～10%、SrO 0～10% 及び BaO 0～10% の組成を含有するガラスであってもよい。

[0045] $\text{SnO--P}_2\text{O}_5$ 系ガラスは、上記の成分以外にも、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 などの耐候性を向上させる成分や、ZnO など

のガラスを安定化させる成分などをさらに含有するものであってもよい。

[0046] $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの軟化点を低下させ、かつガラスを安定化させる観点から、 SnO と P_2O_5 のモル比 ($\text{SnO}/\text{P}_2\text{O}_5$) は、 $0.9\sim 16$ の範囲内であることが好ましく、 $1.5\sim 10$ の範囲内であることがより好ましく、 $2\sim 5$ の範囲内であることがさらに好ましい。モル比 ($\text{SnO}/\text{P}_2\text{O}_5$) が小さすぎると、低温での焼成が困難になり、無機蛍光体粉末が焼成時に劣化しやすくなる場合がある。また、モル比 ($\text{SnO}/\text{P}_2\text{O}_5$) が小さすぎると、耐候性が低くなりすぎる場合がある。一方、モル比 ($\text{SnO}/\text{P}_2\text{O}_5$) が大きすぎると、ガラスが失透しやすくなり、ガラスの透過率が低くなりすぎる場合がある。

[0047] 波長変換部材 10 における無機蛍光体粉末の含有量は、特に限定されないが、例えば、 0.01 質量% ~ 30 質量%であることが好ましく、 0.1 質量% ~ 25 質量%であることがより好ましく、 1 質量% ~ 20 質量%であることが特に好ましい。

[0048] 波長変換部材 10 の形状は特に限定されない。波長変換部材 10 は、例えば、板状または棒状であってもよい。本実施形態では、波長変換部材 10 が、長さ寸法と厚み寸法との比が $100:1$ 以上の板状である例について説明する。

[0049] 次に、図 2 及び図 3 を主として参照しながら、本実施形態の波長変換部材 10 の製造方法について説明する。

[0050] まず、無機蛍光体粉末と、ガラス粉末とを含み、バインダーを含まない所謂バインダーフリーの成形体を作製する。具体的には、成形体は、例えば、無機蛍光体粉末とガラス粉末の混合粉末を金型を用いてプレス成型することにより作製することができる。

[0051] なお、無機蛍光体粉末の平均粒子径 D_{50} は、 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}\sim 25\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。無機蛍光体粉末の平均粒子径 D_{50} が小さすぎると、発光強度が低下する傾向がある。一方、無機蛍光体粉末の平均粒子径 D_{50} が大きすぎると、発光色の均一性が

低下する傾向がある。

[0052] また、ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} は、 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましい。ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} が小さすぎると、焼成時に気泡が発生しやすくなる。このため、得られる波長変換部材10の強度が低下する場合がある。また、波長変換部材10において光散乱が低くなり、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 D_{50} が大きすぎると、無機蛍光体粉末が均一に分散されにくくなり、その結果、得られる波長変換部材10の発光効率が低くなる場合がある。

[0053] なお、本明細書において、平均粒子径 D_{50} は、島津製作所製SALD200Jを用いて、JIS-R1629に準拠して測定した値である。

[0054] 次に、作製した成形体を減圧雰囲気中で焼成することにより、図2に示す焼結体プリフォーム30を形成する。焼成工程における雰囲気中の圧力は、例えば、1気圧未満であると、焼結体プリフォーム中に気泡が残存しにくいため好ましい。焼成最高温度は、例えば、ガラス粉末の軟化点～軟化点+100℃程度とすることができる。

[0055] なお、本実施形態では、波長変換部材10が板状であるため、焼結体プリフォーム30も板状、または直方体状や立方体状であることが好ましい。

[0056] 次に、得られた焼結体プリフォーム30を加熱延伸することにより、波長変換部材10を形成する。具体的には、図3に示すように、焼結体プリフォーム30を、ヒーター31により加熱して軟化させた状態で、焼結体プリフォーム30の端部をローラー32により引っ張る。これにより、軟化した焼結体プリフォーム30が延伸され、波長変換部材10が形成される。

[0057] この焼結体プリフォーム30の加熱延伸は、ガラス粉末の軟化点以上であって、ガラス粉末の軟化点よりも200℃高い温度以下の温度で行うことが好ましい。

[0058] 延伸前の焼結体プリフォーム30の厚み t_0 に対する延伸後の厚み t_1 の比(t_1/t_0)は、特に限定されないが、例えば、5～50程度とするこ

とができる。

[0059] 以上説明したように、本実施形態では、焼結体プリフォーム30を加熱延伸することにより波長変換部材10を成形する。このため、高強度の波長変換部材10を容易に製造することができる。なお、加熱延伸により高強度の波長変換部材10が容易に得られる理由は以下の理由1～3によるものと考えられる。

[0060] 理由1：加熱延伸により、波長変換部材10の表層に圧縮応力層（例えば、0.1MPa～10MPa程度の圧縮応力を有する層）が形成されている。

[0061] 理由2：無機蛍光体粉末の表層とガラスとの反応が進行し、無機蛍光体粉末とガラスの密着強度が高くなる。

[0062] 理由3：焼結体プリフォーム30の表層が軟化することにより、表層の傷が修復される。従って、製造される波長変換部材10では、波長変換部材10の表面において、長さ30μm以上かつ深さ0.05μm以上の線状溝の0.25mm²あたりの平均存在数が100本以下であることが好ましく、50本以下であることがより好ましく、20本以下であることがさらに好ましく、10本以下であることがなお好ましく、実質的に存在しないことが特に好ましい。

[0063] また、本実施形態では、焼結体プリフォーム30の加熱延伸を、ガラス粉末の軟化点以上であって、ガラス粉末の軟化点よりも200℃高い温度以下の温度で行う。このため、より高強度の波長変換部材10を製造することができる。焼結体プリフォーム30の加熱延伸温度が低すぎると、加熱延伸を好適に行うことができず、得られる波長変換部材10の強度が低くなる場合がある。一方、焼結体プリフォーム30の加熱延伸温度が高すぎると、所望の形状の波長変換部材10が得られなくなる場合がある。

[0064] また、本実施形態では、バインダーフリーの成形体を減圧雰囲気中において焼成する。このため、焼結体プリフォーム30、ひいては波長変換部材10の気孔率を低くすることができる。従って、さらに高強度であり、かつ発

光効率が高い波長変換部材 10 を製造することができる。なお、焼結体プリフォーム 30 及び波長変換部材 10 における気孔率は、2 体積%以下であることが好ましく、1 体積%以下であることがより好ましい。

[0065] なお、本実施形態では、板状の焼結体プリフォーム 30 を加熱延伸することにより板状の波長変換部材 10 を製造する例について説明した。但し、焼結体プリフォーム 30 及び波長変換部材 10 のそれぞれの形状は、板状に限定されない。例えば、棒状の焼結体プリフォームを加熱延伸することにより、棒状の波長変換部材を製造してもよい。

[0066] 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。

[0067] (実施例)

下記のガラス粉末と、無機蛍光体粉末とを、質量比（ガラス粉末：無機蛍光体粉末）が 9：1 となるように、混合し、金型を用いてプレス成型することにより、成形体を作製した。その後、その成形体を、下記の条件で焼成することにより、焼結体プリフォームを作製した。

[0068] ガラス粉末の組成（質量比）： SiO_2 50%、 BaO 25%、 CaO 10%、 B_2O_3 5%、 Al_2O_3 5%、 ZnO 5%

ガラス粉末の平均粒子径（D50）： $3\ \mu\text{m}$

ガラス粉末の軟化点： 850°C

無機蛍光体粉末の組成： $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Gd})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{2+}$

無機蛍光体粉末の平均粒子径（D50）： $20\ \mu\text{m}$

焼成最高温度： 850°C

焼成時の雰囲気：空気

焼成時の雰囲気の圧力： 100Pa

[0069] 次に、得られた焼結体を、幅 15 mm、厚み 4.5 mm、長さ 100 mm の直方体状に切断し、母材を作製した。次に、この母材を延伸成型機にセットし、 1020°C （軟化点 + 170°C ）に保持された成型炉へ 1 mm/分の

送り速度で搬入し、成型炉出口より225mm／分の速度で引き出した。引き出した成型体を自動切断機で切断することにより、幅1mm、厚み0.3mm、長さ300mmの矩形長尺状の波長変換部材を作製した。この波長変換部材に、青色LED（発光波長：460nm）の光を照射したところ、白色の発光が確認された。

[0070] 本実施例において得られた波長変換部材の三点曲げ強度を、島津製作所製オートグラフAG-10kNISを用いて、JIS-R1601に準拠して測定したところ、250MPaであった。

[0071] （比較例）

上記実施例において用いたガラス粉末と、無機蛍光体粉末とを、質量比9：1で含有するガラスペーストを作製した。そのガラスペーストを、PETフィルム上に塗布することにより、グリーンシートを作製した。その後、そのグリーンシートを、上記実施例と同様の焼成条件で焼成することにより、上記実施例と同様の寸法を有する波長変換部材を作製した。

[0072] 得られた波長変換部材の三点曲げ強度を、上記実施例と同様の方法で測定したところ、130MPaであった。

[0073] 以上の結果から、焼結体プリフォームの加熱延伸により高強度な波長変換部材を作製できることが分かる。

符号の説明

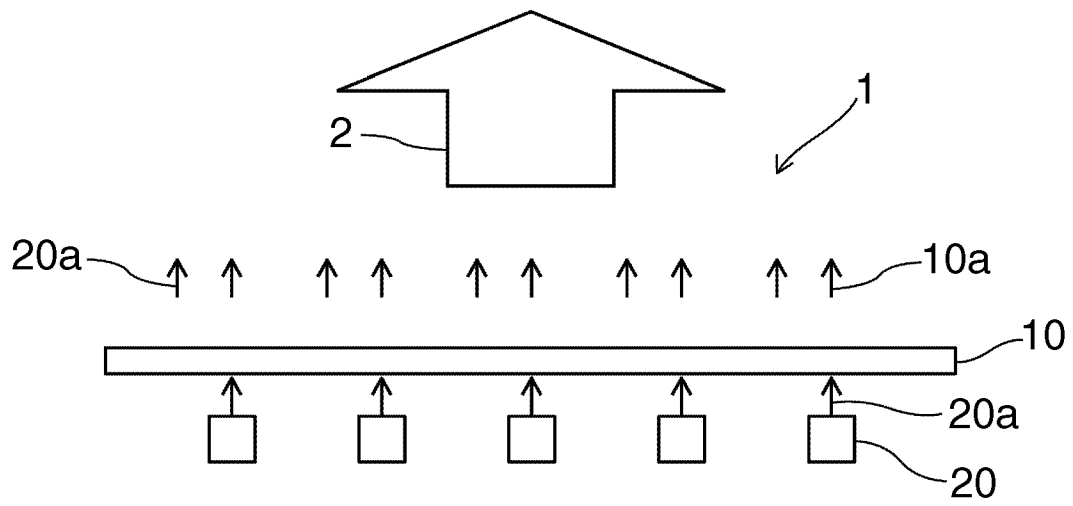
- [0074] 1…光源
2…合成光
10…波長変換部材
10a…蛍光
20…発光素子
20a…励起光
30…焼結体プリフォーム
31…ヒーター
32…ローラー

請求の範囲

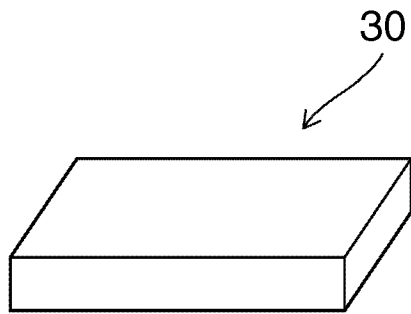
- [請求項1] 無機蛍光体粉末とガラス粉末との焼結体プリフォームを加熱延伸することにより波長変換部材を成形する、波長変換部材の製造方法。
- [請求項2] 前記焼結体プリフォームの加熱延伸を、前記ガラス粉末の軟化点以上であって、前記ガラス粉末の軟化点よりも200℃高い温度以下の温度で行う、請求項1に記載の波長変換部材の製造方法。
- [請求項3] 前記無機蛍光体と前記ガラス粉末とを含み、バインダーを含まない成形体を形成し、前記成形体を減圧雰囲気中で焼成することにより、前記焼結体プリフォームを形成する、請求項1または2に記載の波長変換部材の製造方法。
- [請求項4] 無機蛍光体粉末とガラス粉末との焼結体プリフォームが加熱延伸成形されてなる、波長変換部材。
- [請求項5] 板状または棒状である、請求項4に記載の波長変換部材。
- [請求項6] 長さ寸法と厚み寸法との比が100:1以上の板状である、請求項5に記載の波長変換部材。
- [請求項7] 前記無機蛍光体粉末は、酸化物無機蛍光体、窒化物無機蛍光体、酸窒化物無機蛍光体、硫化物無機蛍光体、酸硫化物無機蛍光体、希土類硫化物無機蛍光体、アルミン酸塩化物無機蛍光体及びハロリン酸塩化物無機蛍光体から選ばれた1種以上からなる、請求項4～6のいずれか一項に記載の波長変換部材。
- [請求項8] 前記波長変換部材の表面において、長さ30μm以上かつ深さ0.05μm以上の線状溝の0.25mm²あたりの平均存在数が100本以下である、請求項4～7のいずれか一項に記載の波長変換部材。
- [請求項9] 請求項4～8のいずれか一項に記載の波長変換部材と、
前記波長変換部材に対して、前記波長変換部材の励起光を出射する発光素子と、
を備える光源。
- [請求項10] 前記発光素子は、LEDである、請求項9に記載の光源。

- [請求項11] 前記発光素子は、青色光を出射し、
 前記波長変換部材は、前記青色光の一部を吸収して黄色光を発し、
 前記青色光と前記黄色光との合成により白色光を発する、請求項9 または 10 に記載の光源。
- [請求項12] 前記発光素子を複数備える、請求項9～11のいずれか一項に記載の光源。

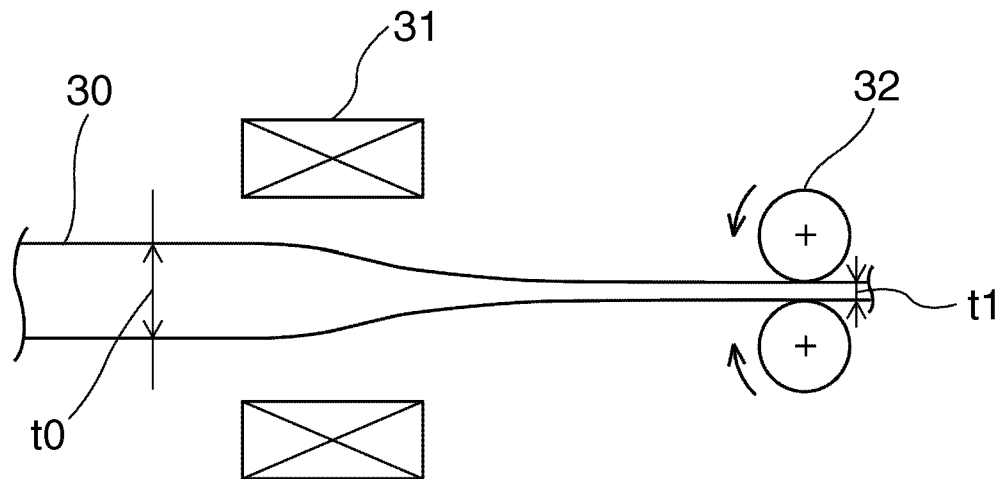
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/00(2006.01)i, C03B23/047(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i, H05B33/14(2006.01)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)

C09K11/00, C03B23/047, C09K11/08, H01L33/50, H05B33/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-132923 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2008-21868 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2007-311743 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims; examples (Family: none)	1-12

☒ 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
04 October, 2011 (04.10.11)

Date of mailing of the international search report
18 October, 2011 (18.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065566

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 2008-285344 A (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd., Opto-Electronics Laboratory, Inc.), 27 November 2008 (27.11.2008), examples & US 2010/0109509 A1 & EP 2145863 A1 & WO 2008/139916 A1	1-12
Y	WO 1989/07580 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 24 August 1989 (24.08.1989), page 1, lines 6 to 17 & US 4999039 A & EP 360864 A1	1-12
Y	JP 2008-508179 A (Corning Inc.), 21 March 2008 (21.03.2008), claims; examples & US 2006/0021385 A1	1-12
A	WO 2009/104356 A1 (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; examples & US 2011/0006329 A1 & EP 2264790 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/00(2006.01)i, C03B23/047(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i, H05B33/14(2006.01)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 (I P C))

Int.Cl. C09K11/00, C03B23/047, C09K11/08, H01L33/50, H05B33/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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 2010-132923 A (日本電気硝子株式会社) 2010.06.17, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2008-21868 A (日本電気硝子株式会社) 2008.01.31, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2007-311743 A (日本電気硝子株式会社) 2007.11.29, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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
「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

0 4 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

馬籠 朋広

4 V

4 5 1 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 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 2008-285344 A (信越石英株式会社、有限会社オプトエレクトロニクスラボラトリ) 2008.11.27, 実施例等 & US 2010/0109509 A1 & EP 2145863 A1 & WO 2008/139916 A1	1-12
Y	WO 1989/07580 A1 (日本電気硝子株式会社) 1989.08.24, 1 頁 6-17 行等 & US 4999039 A & EP 360864 A1	1-12
Y	JP 2008-508179 A (コーニング インコーポレイテッド) 2008.03.21, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2006/0021385 A1	1-12
A	WO 2009/104356 A1 (日本電気硝子株式会社) 2009.08.27, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2011/0006329 A1 & EP 2264790 A1	1-12