

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-59647  
(P2019-59647A)

(43) 公開日 平成31年4月18日(2019.4.18)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 3/093 (2006.01)	C03C 3/093	4G062
C03C 3/091 (2006.01)	C03C 3/091	4H001
C03C 3/066 (2006.01)	C03C 3/066	5F142
C03C 3/064 (2006.01)	C03C 3/064	
C03C 14/00 (2006.01)	C03C 14/00	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-185994 (P2017-185994)  
(22) 出願日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(71) 出願人 000232243  
日本電気硝子株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
(72) 発明者 俣野 高宏  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内  
(72) 発明者 安東 民雄  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内  
(72) 発明者 高山 佳久  
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

最終頁に続く

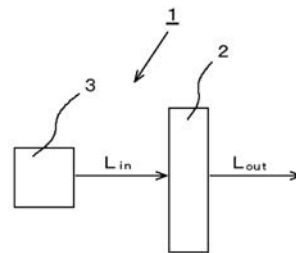
(54) 【発明の名称】 波長変換材料に用いられるガラス、波長変換材料、波長変換部材及び発光デバイス

(57) 【要約】

【課題】 蛍光体を含有する波長変換材料に用いられるガラスであって、波長変換部材製造時における焼成により蛍光体の特性劣化が少なく、かつ、耐候性に優れた波長変換部材を作製することが可能なガラスを提供する。

【解決手段】 波長変換材料に用いられるガラスであって、質量%で、SiO<sub>2</sub> 30~75%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~30%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4超~20%、Li<sub>2</sub>O 0.1~10%、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0~9%未満、MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0~10%を含有することを特徴とするガラス。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

波長変換材料に用いられるガラスであって、質量%で、 $\text{SiO}_2$  30～75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  1～30%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4超～20%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.1～10%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0～9%未満、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$  0～10%を含有することを特徴とするガラス。

## 【請求項 2】

鉛成分、ヒ素成分を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1 に記載のガラス。

## 【請求項 3】

さらに、質量%で、 $\text{ZrO}_2$  0～10%、 $\text{F}_2$  0～5%を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガラス。

10

## 【請求項 4】

軟化点が 750 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のガラス。

## 【請求項 5】

着色度  $\tau_{400}$  が 400 nm 以下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ガラス。

## 【請求項 6】

粉末状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ガラス。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のガラスと、蛍光体とを含有することを特徴とする波長変換材料。

20

## 【請求項 8】

蛍光体が、窒化物蛍光体、酸窒化物蛍光体、酸化物蛍光体、硫化物蛍光体、酸硫化物蛍光体、ハロゲン化物蛍光体及びアルミン酸塩蛍光体から選択される 1 種以上であることを特徴とする請求項 7 に記載の波長変換材料。

## 【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の波長変換材料の焼結体からなることを特徴とする波長変換部材。

## 【請求項 10】

ガラスマトリクス中に蛍光体が分散してなる波長変換部材であって、ガラスマトリクスが、質量%で、 $\text{SiO}_2$  30～75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  1～30%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4超～20%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.1～10%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0～9%未満、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$  0～10%を含有することを特徴とする波長変換部材。

30

## 【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の波長変換部材、及び、波長変換部材に励起光を照射する光源を備えることを特徴とする発光デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発光ダイオード (LED: Light Emitting Diode) やレーザーダイオード (LD: Laser Diode) 等の発する光の波長を別の波長に変換する波長変換部材を作製するために用いられるガラスに関するものである。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、蛍光ランプや白熱灯に変わる次世代の光源として、LED や LD を用いた光源等に対する注目が高まってきている。そのような次世代光源の一例として、例えば特許文献 1 には、青色光を出射する LED 上に、LED からの光の一部を吸収して黄色光に変換する波長変換部材が配置された光源が開示されている。この光源は、LED から出射された青色光と、波長変換部材から出射された黄色光との合成光である白色光を発する。

## 【0003】

50

波長変換部材としては、従来、樹脂マトリクス中に蛍光体を分散させたものが用いられている。しかしながら、当該波長変換部材を用いた場合、LEDからの光により樹脂が劣化し、光源の輝度が低くなりやすいという問題がある。特に、LEDや蛍光体が発する熱や高エネルギーの短波長（紫外）光によってモールド樹脂が劣化し、変色や変形を起こすという問題がある。

【0004】

そこで、樹脂に代えてガラスマトリクス中に蛍光体を分散固定した完全無機固体からなる波長変換部材が提案されている（例えば、特許文献2及び3参照）。当該波長変換部材は、母材となるガラスがLEDチップの熱や照射光により劣化しにくく、変色や変形といった問題が生じにくいという特徴を有している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-208815号公報

【特許文献2】特開2003-258308号公報

【特許文献3】特許第4895541号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記波長変換部材は、製造時の焼成により蛍光体が劣化し、輝度劣化しやすいという問題がある。特に、一般照明、特殊照明等の用途においては、高い演色性が求められるため、比較的耐熱性の低い赤色蛍光体を使用する必要があり、蛍光体の劣化が顕著になる傾向がある。

20

【0007】

一方、上記問題を解決するために、低温焼結が可能な低軟化点ガラスを使用すると、得られる波長変換部材の耐候性に劣るため、波長変換部材としての用途が限定されるという問題がある。

【0008】

したがって、本発明は、蛍光体を含有する波長変換材料に用いられるガラスであって、波長変換部材製造時における焼成による蛍光体の特性劣化が少なく、かつ、耐候性に優れた波長変換部材を作製することが可能なガラスを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のガラスは、波長変換材料に用いられるガラスであって、質量%で、 $\text{SiO}_2$  30~75%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  1~30%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4超~20%、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.1~10%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0~9%未満、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$  0~10%を含有することを特徴とする。ここで、「 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 」は、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ の各含有量の含量を意味し、「 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 」は $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 及び $\text{ZnO}$ の各含有量の含量を意味する。

【0010】

本発明のガラスは、上記の通り $\text{Li}_2\text{O}$ を0.1質量%以上含有するため、低軟化点を達成しやすい。そのため、低温焼結が可能となり、蛍光体粉末の熱劣化を抑制できる。また $\text{SiO}_2$ を30質量%以上含有するため、上記ガラスは耐候性にも優れており、波長変換部材の経時劣化が進行しにくい。さらに、紫外域の透過率を高める $\text{SiO}_2$ の含有量を30質量%以上、紫外域の透過率を低下させるアルカリ成分の含有量を19質量%未満に規制することにより紫外域において高い光透過率を達成できる。

40

【0011】

本発明のガラスは、鉛成分、ヒ素成分を実質的に含有しないことが好ましい。

【0012】

鉛成分、ヒ素成分は環境負荷物質であるため、ガラス粉末がこれらの成分を実質的に含

50

有しない構成とすることにより、環境上好ましい波長変換部材とすることができる。なお、「実質的に含有しない」とは、意図的にガラス中に含有させないという意味であり、不可避的不純物まで完全に排除することを意味するものではない。客観的には、不純物を含めたこれらの成分の含有量が、質量%で、各々0.05%未満であることを意味する。

【0013】

本発明のガラスは、さらに、質量%で、 $ZrO_2$  0~10%、 $F_2$  0~5%を含有することが好ましい。

【0014】

本発明のガラスは、軟化点が750以下であることが好ましい。

【0015】

本発明のガラスは、着色度 $\tau_{80}$ が400nm以下であることが好ましい。

【0016】

なお、本発明において、着色度 $\tau_{80}$ とは、厚み10mmの試料を用いて測定した光透過率曲線において、光透過率が80%となる最短波長をいう。

【0017】

本発明のガラスは粉末状であることが好ましい。

【0018】

本発明の波長変換材料は、上記ガラスと、蛍光体とを含有することを特徴とする。

【0019】

本発明の波長変換材料は、蛍光体が、窒化物蛍光体、酸窒化物蛍光体、酸化物蛍光体、硫化物蛍光体、酸硫化物蛍光体、ハロゲン化物蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、ハロリン酸カルシウム系蛍光体、アルカリ土類クロロポレート系蛍光体、アルカリ土類アルミネート系蛍光体、アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、アルカリ土類マグネシウムシリケート系蛍光体、アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体及び希土類オキシカルユゲナイト系蛍光体から選択される1種以上であることが好ましい。

【0020】

本発明の波長変換部材は、前記波長変換材料の焼結体からなることを特徴とする。

【0021】

本発明の波長変換部材は、ガラスマトリクス中に蛍光体が分散してなる波長変換部材であって、ガラスマトリクスが、質量%で、 $SiO_2$  30~75%、 $B_2O_3$  1~30%、 $Al_2O_3$  4超~20%、 $Li_2O$  0.1~10%、 $Na_2O+K_2O$  0~9%未満、 $MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$  0~10%を含有することを特徴とする。

【0022】

本発明の発光デバイスは、上記波長変換部材、及び、波長変換部材に励起光を照射する光源を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、蛍光体を含有する波長変換材料に用いられるガラスであって、波長変換部材製造時における焼成による蛍光体の特性劣化が少なく、かつ、耐候性に優れた波長変換部材を作製することが可能なガラスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の一実施形態に係る発光デバイスの模式的側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明のガラスは、波長変換材料に用いられるものであり、質量%で、 $SiO_2$  30~75%、 $B_2O_3$  1~30%、 $Al_2O_3$  4超~20%、 $Li_2O$  0.1~10%、 $Na_2O+K_2O$  0~9%未満、 $MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO$  0~

10

20

30

40

50

10%を含有する。当該組成を含有するガラスであれば、低温焼成が可能なため、蛍光体とともに焼成した場合に、蛍光体が劣化しにくく、かつ、蛍光体と反応しにくいという特徴がある。また、当該ガラスを用いて得られた波長変換部材は、耐候性、紫外域の光透過率に優れているため、当該波長変換部材を用いた発光デバイスの設計の自由度を広げることができ、かつ、高信頼性の発光デバイスが作製可能である。

【0026】

以下に、上記のようにガラス組成範囲を限定した理由を説明する。なお、以下の各成分の含有量に関する説明において、特に断りがない限り、「%」は「質量%」を意味する。

【0027】

$\text{SiO}_2$  は、ガラスネットワークを形成する成分であり、また紫外域～可視域の光透過率を顕著に高める成分である。特に高屈折率のガラスの場合は、光透過率を高める効果が得られやすい。また、耐候性を向上させる成分でもある。 $\text{SiO}_2$  の含有量は30～75%であり、35～70%、40～65%、45～62.5%、特に45～60%であることが好ましい。 $\text{SiO}_2$  の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $\text{SiO}_2$  の含有量が多すぎると、焼結温度が高温になり、焼成時に蛍光体が劣化しやすくなる。

10

【0028】

$\text{B}_2\text{O}_3$  は、ガラスネットワークを形成する成分であり、また紫外域～可視域の光透過率を高める成分である。特に高屈折率のガラスの場合は、光透過率を高める効果が得られやすい。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量は1～30%であり、1.5～27.5%、2～25%、特に2.5～20%であることが好ましい。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が多すぎると、焼結温度が高温になり、焼成時に蛍光体が劣化しやすくなる。

20

【0029】

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は、ガラスネットワークを形成する成分であり、また紫外域～可視域の光透過率を高める成分である。特に高屈折率のガラスの場合は、光透過率を高める効果が得られやすい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は4超～20%であり、5～18%、6～16%、特に7～14%であることが好ましい。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が多すぎると、焼結温度が高温になり、焼成時に蛍光体が劣化しやすくなる。

30

【0030】

$\text{Li}_2\text{O}$  は、軟化点を顕著に低下させる成分である。 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量は、0.1～10%であり、0.5～7.5%、特に1～5%であることが好ましい。 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $\text{Li}_2\text{O}$  の含有量が多すぎると、耐候性や屈折率が低下しやすくなったり、光透過率が低下しやすくなる。

【0031】

$\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  は、軟化点を低下させる成分である。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  の含有量は0～9%未満、0.5～8%、特に1～7%であることが好ましい。 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  の含有量が多すぎると、耐候性や屈折率が低下しやすくなったり、光透過率が低下しやすくなる。

40

【0032】

なお、 $\text{Na}_2\text{O}$  及び  $\text{K}_2\text{O}$  の含有量の範囲は以下の通りである。

【0033】

$\text{Na}_2\text{O}$  の含有量は、0～9%未満、0.5～7.5%、特に1～5%であることが好ましい。

【0034】

$\text{K}_2\text{O}$  の含有量は、0～9%未満、0.5～7.5%、特に1～5%であることが好ましい。

【0035】

$\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  及び  $\text{ZnO}$  は、融剤として作用する成分である。また

50

、失透を抑制したり、耐候性を向上させる効果もある。 $MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO$ の含有量は0～10%であり、0.1～9%、0.5～8%、1～7%、1.5～6%、特に2～5%であることが好ましい。 $MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO$ の含有量が多すぎると、成形時や焼結時に失透しやすくなる。また、光透過率が低下しやすくなる。

## 【0036】

なお、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 及び $ZnO$ の含有量の範囲は以下の通りである。

## 【0037】

$MgO$ の含有量は0～10%、0.1～9%、0.5～8%、1～7%、1.5～6%、特に2～5%であることが好ましい。 10

## 【0038】

$CaO$ の含有量は0～10%、0.1～9%、0.5～8%、1～7%、1.5～6%、特に2～5%であることが好ましい。

## 【0039】

$SrO$ の含有量は0～10%、0.1～9%、0.5～8%、1～7%、1.5～6%、特に2～5%であることが好ましい。

## 【0040】

$BaO$ の含有量は0～10%、0.1～9%、0.5～8%、1～7%、1.5～6%、特に2～5%であることが好ましい。 20

## 【0041】

$ZnO$ の含有量は0～10%、0.1～9%、0.5～8%、1～7%、1.5～6%、特に2～5%であることが好ましい。

## 【0042】

本発明のガラスには、上記成分以外にも下記の成分を含有させることができる。

## 【0043】

$ZrO_2$ は、耐候性を向上させる成分であり、また屈折率を高める成分である。 $ZrO_2$ の含有量は、0～10%、0.1～7.5%、0.25～5%、特に0.5～3%であることが好ましい。 $ZrO_2$ の含有量が多すぎると、軟化点が上昇しやすくなり、また耐失透性が悪化し液相粘度が低下しやすくなる。 30

## 【0044】

$F_2$ は、軟化点を低下させる成分である。また、紫外域の光透過率を顕著に高める成分である。 $F_2$ の含有量は0～5%、0.1～4.5%、特に0.3～4%であることが好ましい。 $F_2$ の含有量が多すぎると、耐候性、耐失透性が悪化しやすくなる。

## 【0045】

$Nb_2O_5$ は、耐候性を向上させる成分であり、また屈折率を高める成分である。 $Nb_2O_5$ の含有量は、0～20%、0.1～15%、0.5～10%、特に1～5%であることが好ましい。 $Nb_2O_5$ の含有量が多すぎると、軟化点が上昇しやすくなり、また光透過率が低下しやすくなる。

## 【0046】

$La_2O_3$ は、高屈折率特性を得るために特に有効な成分である。 $La_2O_3$ の含有量は、0～20%、0.1～15%、0.5～10%、特に1～5%であることが好ましい。 $La_2O_3$ の含有量が多すぎると、軟化点が上昇しやすくなり、また耐失透性が悪化し液相粘度が低下しやすくなる。 40

## 【0047】

$WO_3$ は、屈折率を高める成分である。 $WO_3$ の含有量は、0～20%、0.1～15%、0.5～10%、特に1～5%であることが好ましい。 $WO_3$ の含有量が多すぎると、軟化点が上昇しやすくなり、また光透過率が低下しやすくなる。

## 【0048】

$Y_2O_3$ は、屈折率を高め、また耐候性を向上させる効果がある。 $Y_2O_3$ の含有量は 50

、0～5%、0～4%、0～3%、特に0.1～2%であることが好ましい。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が多すぎると、ガラスが着色し光透過率が低下したり、また液相粘度が低下しやすくなる。

【0049】

TiO<sub>2</sub>は、不純物としてFe成分がガラス中に多く含まれる場合（例えば20ppm以上）は、光透過率を顕著に低下させる傾向があり、また軟化点が上昇しやすくなる。従って、TiO<sub>2</sub>の含有量は、1%以下、0.5%以下、特に0.1%以下であることが好ましい。

【0050】

鉛成分（PbO等）、ヒ素成分（As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等）は、環境上の理由から、実質的なガラスへの導入は避けることが好ましい。従って、これらの成分は実質的に含有しないことが好ましい。

10

【0051】

本発明のガラスの軟化点は750以下、748以下、特に745以下であることが好ましい。軟化点が高すぎると、本発明のガラスと蛍光体を含有する波長変換材料の焼結温度が高くなるため、焼成時に蛍光体が劣化しやすくなる。なお、軟化点の下限は特に限定されないが、低すぎると耐候性が悪化しやすくなる。そのため、軟化点は400以上であることが好ましく、450以上であることがより好ましく、500以上であることがさらに好ましい。

【0052】

本発明のガラスの着色度 $\tau_0$ は400nm以下、380nm以下、特に360nm以下であることが好ましい。着色度 $\tau_0$ が大きすぎると、紫外域～可視域における光透過率に劣る傾向がある。結果として、蛍光体粉末に照射される励起光量が低下したり、波長変換部材から所望の色合いの出射光が得られにくくなる。

20

【0053】

本発明のガラスの熱膨張係数（30～300）は $30 \times 10^{-7} \sim 120 \times 10^{-7} /$ 、 $40 \times 10^{-7} \sim 110 \times 10^{-7} /$ 、特に $50 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7} /$ であることが好ましい。熱膨張係数が低すぎる、或いは高すぎると、波長変換部材を固定するための基材や、波長変換部材と基材を接着するための接着材との熱膨張係数が整合しなくなって、高温下での使用時にクラックが発生しやすくなる。

30

【0054】

なお一般に、蛍光体はガラスよりも屈折率が高い場合が多い。波長変換部材において、蛍光体とガラスマトリクスの屈折率差が大きいと、蛍光体とガラスマトリクスの界面で励起光が散乱されやすくなる。その結果、蛍光体に対する励起光の照射効率が高くなり、発光効率が向上しやすくなる。ただし、蛍光体とガラスマトリクスの屈折率差が大きすぎると、励起光の散乱が過剰になり、散乱損失となって逆に発光効率が低下する傾向がある。以上に鑑み、本発明のガラスの屈折率（nd）は、1.4～1.8、より好ましくは1.42～1.75、さらに好ましくは1.45～1.7である。なお、蛍光体とガラスマトリクスの屈折率差は0.001～0.5程度であることが好ましい。

【0055】

次に、本発明のガラスの製造方法の一例について説明する。

40

【0056】

まず、所望の組成になるようにガラス原料を調合した後、ガラス溶融炉で溶融する。均質なガラスを得るため、溶融温度は1150以上、1200以上、特に1250以上であることが好ましい。なお溶融容器を構成する白金金属からのPt溶け込みによるガラス着色を防止する観点から、溶融温度は1450以下、1400以下、1350以下、特に1300以下であることが好ましい。

【0057】

また溶融時間が短すぎると、均質なガラスが得られない可能性があるため、溶融時間は30分以上、特に1時間以上であることが好ましい。ただし溶融容器からのPt溶け込み

50

によるガラス着色を防止する観点から、溶融時間は8時間以内、特に5時間以内であることが好ましい。

【0058】

溶融ガラスは型に流し出して板状に成形してもよいし、一对の冷却ローラー間に流し出してフィルム状に成形してもよい。ガラス粉末を得る場合は、板状またはフィルム状に成形したガラスをボールミル等で粉碎する。

【0059】

粉末状のガラスであれば、粉末状の蛍光体と混合して焼成することで、ガラスマトリクス中に均一に蛍光体が分散した波長変換部材を容易に作製することが可能となる。

【0060】

本発明のガラスが粉末状（すなわち、ガラス粉末）である場合、その粒度は特に限定されないが、例えば、最大粒子径  $D_{max}$  が  $200 \mu\text{m}$  以下（特に  $150 \mu\text{m}$  以下、さらには  $105 \mu\text{m}$  以下）、かつ、平均粒子径  $D_{50}$  が  $0.1 \mu\text{m}$  以上（特に  $1 \mu\text{m}$  以上、さらには  $2 \mu\text{m}$  以上）であることが好ましい。ガラス粉末の最大粒子径  $D_{max}$  が大きすぎると、得られる波長変換部材において、励起光が散乱しにくくなり発光効率が低下しやすくなる。また、平均粒子径  $D_{50}$  が小さすぎると、得られる波長変換部材において、励起光が過剰に散乱して発光効率が低下しやすくなる。

【0061】

なお、本発明において、最大粒子径  $D_{max}$  及び平均粒子径  $D_{50}$  はレーザー回折法により測定した値を指す。

【0062】

本発明のガラスは、蛍光体と組み合わせることにより波長変換材料として使用される。

【0063】

蛍光体としては、一般に市場で入手できるものであれば特に限定されない。例えば、窒化物蛍光体、酸窒化物蛍光体、酸化物蛍光体（YAG蛍光体等のガーネット系蛍光体を含む）、硫化物蛍光体、酸硫化物蛍光体、ハロゲン化物蛍光体（ハロリン酸塩化物蛍光体等）、アルミン酸塩蛍光体、バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、ハロリン酸カルシウム系蛍光体、アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、アルカリ土類アルミネート系蛍光体、アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、アルカリ土類マグネシウムシリケート系蛍光体、アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体及び希土類オキシカルユゲナイト系蛍光体等が挙げられる。これらの蛍光体は通常、粉末状である。これらの蛍光体のうち、窒化物蛍光体、酸窒化物蛍光体及び酸化物蛍光体は耐熱性が高く、焼成時に比較的劣化しにくいいため好ましい。なお、窒化物蛍光体及び酸窒化物蛍光体は、近紫外～青の励起光を緑～赤という幅広い波長領域に変換し、しかも発光強度も比較的高いという特徴を有している。そのため、窒化物蛍光体及び酸窒化物蛍光体は、特に白色LED素子用波長変換部材に用いられる蛍光体として有効である。

【0064】

上記蛍光体としては、波長  $300 \sim 500 \text{nm}$  に励起帯を有し波長  $380 \sim 780 \text{nm}$  に発光ピークを有するもの、特に青色（波長  $440 \sim 480 \text{nm}$ ）、緑色（波長  $500 \sim 540 \text{nm}$ ）、黄色（波長  $540 \sim 595 \text{nm}$ ）または赤色（波長  $600 \sim 700 \text{nm}$ ）に発光するものが挙げられる。

【0065】

波長  $300 \sim 440 \text{nm}$  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蛍光体としては、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z : \text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_4\text{N}_4 : \text{Eu}^{2+}$  等が挙げられる。

【0066】

波長  $300 \sim 440 \text{nm}$  の紫外～近紫外の励起光を照射すると青緑色の発光を発する蛍

10

20

30

40

50

光体としては、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$  等が挙げられる。

【0067】

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を発する蛍光体としては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrBaSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Gd})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrSiO}_n : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  等が挙げられる。

【0068】

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を発する蛍光体としては、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{2+}$  等が挙げられる。

【0069】

波長440～480nmの青色の励起光を照射すると緑色の蛍光を発する蛍光体としては、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrBaSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Gd})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrSiO}_n : \text{Eu}^{2+}$ 、 $-\text{SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$  等が挙げられる。

【0070】

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を発する蛍光体としては、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11} : \text{Ce}^{3+}$  等が挙げられる。

【0071】

波長440～480nmの青色の励起光を照射すると黄色の蛍光を発する蛍光体としては、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Gd})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  が挙げられる。

【0072】

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を発する蛍光体としては、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等が挙げられる。

【0073】

波長440～480nmの青色の励起光を照射すると赤色の蛍光を発する蛍光体としては、 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $-\text{SiAlON} : \text{Eu}^{2+}$  等が挙げられる。

【0074】

なお、励起光や発光の波長域に合わせて、複数の蛍光体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、黄色、赤色の蛍光を発する蛍光体を混合して使用すればよい。

【0075】

波長変換部材における蛍光体の含有量が多すぎると、励起光が効率良く蛍光体に照射されにくくなったり、機械強度が低下しやすくなる等の問題が生じる。一方、蛍光体の含有量が少なすぎると、所望の発光強度を得ることが困難になる。このような観点から、波長変換部材における蛍光体の含有量は、質量%で、好ましくは0.01～50%、より好ましくは0.05～40%、さらに好ましくは0.1～30%の範囲で調整される。

【0076】

なお、波長変換部材において発生した蛍光を、励起光入射側へ反射させ、主に蛍光のみを外部に取り出すことを目的とした波長変換部材においては、上記の限りではなく、発光強度が最大になるように、蛍光体の含有量を多くする（例えば、質量%で、50%～80%、さらには55～75%）ことができる。

【0077】

本発明の波長変換部材は、ガラス中に蛍光体が封止されてなるものであれば特に限定されない。例えば、ガラス粉末と蛍光体粉末の焼結体からなるものが挙げられる。または、

10

20

30

40

50

複数（例えば2枚）のガラス板間に蛍光体が挟持されてなるものが挙げられる。この場合、複数のガラス板は周縁部で互いに融着しているか、あるいはガラスフリット等の封着材により封止されていることが好ましい。

【0078】

ガラス粉末と蛍光体粉末の焼結体はロールプレス成形により作製することが可能である。具体的には、ガラス粉末と蛍光体粉末を混合して混合粉末を得た後、当該混合粉末を一对の加熱ローラー隙間に投入する。混合粉末中には、機械的強度向上等を目的として無機フィラーを混合してもよい。混合粉末は、ローラーによって加熱プレスされながら、ローラーの回転方向に押し出される。これにより、混合粉末がシート状に成形される。この成形方法によれば、加熱時間が短いため、蛍光体の熱劣化を抑制することができる。また、混合粉末を加熱ローラー間に通すことで、ガラス粉末が軟化するとともに押し潰されることから、緻密なシート状波長変換部材が得られやすくなる。なお、蛍光体としてナノ粒子蛍光体を使用した場合は、蛍光体粒子サイズが小さいため、ローラーに対する蛍光体粒子の接触抵抗が小さくなることから、成形性が向上しやすくなる。また、ガラス粉末と蛍光体粒子の間の接触抵抗も小さくなることから、ガラス粉末同士の密着性（焼結性）が向上しやすくなる。

10

【0079】

ローラーの隙間の大きさは、目的とするシートの厚みに応じて、適宜設定することができる。ローラーの回転速度は、混合粉末の種類や、ローラーの温度等に応じて、適宜設定することができる。

20

【0080】

成形工程は、例えば、空気、窒素またはアルゴンの雰囲気下で行うことができる。ガラス粉末または蛍光体の特性劣化を抑制する観点から、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で成形を行うことが好ましい。また、成形は減圧雰囲気下で行ってもよい。成形を減圧雰囲気下で行うことにより、波長変換部材中における泡の残存を抑制することができる。

【0081】

ガラス粉末と紫外発光蛍光体粉末の焼結体の作製方法はロールプレス成形に限られない。具体的には、ガラス粉末と紫外発光蛍光体粉末を混合して混合粉末を得た後、焼成することにより波長変換材料が得られる。焼成温度は、ガラス粉末の軟化点以上であることが好ましい。これにより、ガラス粉末が融着してなるガラスマトリクスを形成できる。一方、焼成温度が高すぎると、無機紫外発光蛍光体粉末がガラス中に溶出して発光強度が低下したり、無機紫外発光蛍光体粉末に含まれる成分がガラス中に拡散してガラスが着色し、発光強度が低下するおそれがある。そのため、焼成温度は、ガラス粉末の軟化点 + 150 以下であることが好ましく、ガラス粉末の軟化点 + 100 以下であることがより好ましい。

30

【0082】

焼成は減圧雰囲気中に行うことが好ましい。具体的には、焼成は、好ましくは  $1.013 \times 10^5$  Pa 未満、より好ましくは 1000 Pa 以下、さらに好ましくは 400 Pa 以下の雰囲気中で行う。それにより、波長変換部材中に残存する気泡の量を少なくすることができる。その結果、波長変換部材内の散乱因子を少なくすることができ、発光効率を向上させることができる。なお、焼成工程全体を減圧雰囲気中に行ってもよいし、焼成工程のみを減圧雰囲気中に行い、その前後の昇温工程や降温工程を、減圧雰囲気ではない雰囲気（例えば大気圧下）で行ってもよい。

40

【0083】

本発明の波長変換部材の形状は特に制限されず、例えば、板状、柱状、球状、半球状、半球ドーム状等、それ自身が特定の形状を有する部材だけでなく、ガラス基板やセラミック基板等の基材表面に形成された被膜状のものであってもよい。

【0084】

上記のようにして得られた波長変換部材は、ガラスマトリクス中に蛍光体が分散してなる波長変換部材であって、ガラスマトリクスが、質量%で、 $\text{SiO}_2$  30 ~ 75%、B

50

$\text{SiO}_2$  1 ~ 30 %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  4 超 ~ 20 %、 $\text{Li}_2\text{O}$  0.1 ~ 10 %、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  0 ~ 9 % 未満、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$  0 ~ 10 % を含有する。

【0085】

図1に、本発明の発光デバイスの実施形態を示す。図1に示すように、発光デバイス1は波長変換部材2及び光源3を備えてなる。光源3は、波長変換部材2に対して蛍光体粉末の励起光 $L_{in}$ を照射する。波長変換部材2に入射した励起光 $L_{in}$ は、別の波長の光に変換され、光源3とは反対側から $L_{out}$ として出射する。この際、波長変換後の光と、波長変換されずに透過した励起光との合成光を出射させるようにしてもよい。

【実施例】

【0086】

以下に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0087】

(1) ガラスの作製

表1~3は実施例(試料a~m)及び比較例(試料x、y)に係るガラスを示している。

【0088】

【表1】

	a	b	c	d	e	f	g
ガラス組成(質量%)							
SiO <sub>2</sub>	60.1	60.5	60.3	62.0	60.4	66.1	55.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.7	19.9	17.5	15.0	19.7	20.5	22.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	6.0	6.0	10.0	7.5	6.0	6.0
Li <sub>2</sub> O	2.2	3.3	4.6	6.0	2.2	1.5	2.0
Na <sub>2</sub> O	5.2	4.0	4.1	4.0	5.2	2.4	4.0
K <sub>2</sub> O	3.0				3.0	1.6	1.0
MgO		1.0	0.9				2.0
CaO		0.7	1.3				
SrO		1.4	1.8				3.0
BaO	2.0			2.0	2.0	1.4	
ZnO		1.1	0.4				2.0
ZrO <sub>2</sub>		1.0	1.9	1.0			2.0
F <sub>2</sub>	0.3	1.1	1.2			0.5	1.0
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	8.2	4.0	4.1	4.0	8.2	4.0	5.0
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	2.0	4.2	4.4	2.0	2.0	1.4	7.0
屈折率nd	1.49	1.50	1.50	1.51	1.46	1.48	1.53
軟化点(°C)	658	661	630	672	660	690	669
着色度 $\lambda_{80}$ (nm)	251	230	235	284	291	243	232
熱膨張係数( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )	62	55	63	65	62	51	56
耐候性	○	○	○	○	○	○	○

【0089】

【表 2】

	h	i	j	k	l	m
ガラス組成(質量%)						
SiO <sub>2</sub>	55.5	57.4	70.5	67.4	61.4	63.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.0	20.5	2.1	20.5	19.7	20.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	14.0	8.6	5.5	7.5	6.8
Li <sub>2</sub> O	7.6	1.0	1.0	0.8	2.2	1.7
Na <sub>2</sub> O	4.0	3.8	4.0	2.4	5.2	4.3
K <sub>2</sub> O	2.4	1.6	4.9	1.6	3.0	2.5
MgO			2.0			
CaO						
SrO						
BaO	2.0	1.3	6.9	1.3	0.7	0.9
ZnO						
ZrO <sub>2</sub>						
F <sub>2</sub>		0.4		0.5	0.3	0.3
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	6.4	5.4	8.9	4.0	8.2	6.8
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	2.0	1.3	8.9	1.3	0.7	0.9
屈折率nd	1.52	1.48	1.54	1.48	1.50	1.49
軟化点(°C)	601	690	693	710	663	678
着色度 λ <sub>80</sub> (nm)	301	290	262	225	263	250
熱膨張係数(×10 <sup>-7</sup> /°C)	87	52	90	42	62	55
耐候性	○	○	○	○	○	○

10

20

【 0 0 9 0 】

【表 3】

	x	y
ガラス組成(質量%)		
SiO <sub>2</sub>	71.3	28.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.1	28.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	17.2
Li <sub>2</sub> O		6.5
Na <sub>2</sub> O	6.0	5.0
K <sub>2</sub> O	2.0	3.0
MgO		2.8
CaO	2.0	0.5
SrO		1.5
BaO		2.0
ZnO		3.0
ZrO <sub>2</sub>		1.0
F <sub>2</sub>		1.0
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	8.0	8.0
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	2.0	9.8
屈折率nd	1.53	1.62
軟化点(°C)	785	601
着色度λ <sub>80</sub> (nm)	295	420
熱膨張係数(×10 <sup>-7</sup> /°C)	54	96
耐候性	○	×

10

20

## 【0091】

まず、表1～3に示す組成となるように原料を調合した。原料を白金坩堝内において1300で2時間溶融してガラス化し、溶融ガラスを一對の冷却ローラー間に流し出すことによりフィルム状に成形した。フィルム状のガラスをボールミルで粉碎した後、分級して平均粒径D50が2.5μmのガラス粉末を得た。また、溶融ガラスの一部をカーボン型枠に鑄込むことにより、各測定に適した板状試料を作製した。

30

## 【0092】

得られた試料について、屈折率(nd)、軟化点、着色度、熱膨張係数(30～300)及び耐候性を評価した。結果を表に示す。

## 【0093】

屈折率は、ヘリウムランプのd線(587.6nm)に対する測定値で示した。

## 【0094】

軟化点は、ファイバーエロンゲーション法を用い、粘度が10<sup>7</sup>・6dPa・sとなる温度を採用した。

40

## 【0095】

着色度は次のようにして測定した。厚さ10mm±0.1mmの光学研磨された試料について、分光光度計を用いて200～800nmの波長域での光透過率を0.5nm間隔で測定し、光透過率曲線を作製した。光透過率曲線において、光透過率80%を示す最短波長を着色度λ<sub>80</sub>とした。

## 【0096】

熱膨張係数(30～300)は、熱膨張測定装置(dilatometer)を用いて測定した。

## 【0097】

耐候性は、直径8mm、厚さ1mmの円盤状の評価用試料を、平山製作所製HAST試験機PC-242HSR2を用いて、121、95%RH、2気圧の条件下、300時

50

間保持し、試料表面を観察することによって評価した。具体的には、試験前後で顕微鏡観察にて、試料表面に変化がないものは「○」、試料表面にガラス成分が析出していたり、光沢が失われたりしたものを「×」として評価した。なお、評価用試料は、ガラス粉末を金型で加圧成型し、表 1～3 に示す軟化点より 20℃ 低い温度で焼成後、切断、研磨等の加工を施すことにより作製した。

【0098】

表 1～3 に示すように、実施例である試料 a～m は、各特性に優れていた。一方、比較例である試料 x は軟化点が 785℃ と高かった。また、試料 y は耐候性に劣っており、着色度  $\lambda_0$  は 420 nm と大きかった。

(2) 波長変換部材の作製

表 4～6 は実施例 (No. 1～13) 及び比較例 (No. 14) に係る波長変換部材を示している。

【0099】

【表 4】

		1	2	3	4	5	6	7
ガラス粉末		a	b	c	d	e	f	g
発光効率 (lm/W)	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup>	5.8	5.9	6.1	5.7	5.7	5.9	5.5
	α-SiAlON	7.5	7.5	7.7	7.4	7.3	7.4	7.2

【0100】

【表 5】

		8	9	10	11	12	13
ガラス粉末		h	i	j	k	l	m
発光効率 (lm/W)	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup>	5.8	5.5	5.9	6.2	6.1	6.0
	α-SiAlON	7.6	7.3	7.5	7.9	7.9	7.7

【0101】

【表 6】

		14
ガラス粉末		x
発光効率 (lm/W)	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup>	2.9
	α-SiAlON	4.2

【0102】

表 1～3 に記載の各ガラス粉末試料に、蛍光体粉末として BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> または α-SiAlON を、ガラス粉末：蛍光体粉末 = 80：20 (質量比) となるように混合して波長変換部材用原料粉末を得た。原料粉末を金型で加圧成型して直径 1 cm の円柱状予備成型体を作製した。この予備成型体をガラス粉末の軟化点 + 30℃ の温度で焼成した後、得られた焼結体に加工を施すことにより、直径 8 mm、厚さ 0.2 mm の円盤状の波長変換部材を得た。得られた波長変換部材について、発光スペクトルを測定し、発光効率を算出した。結果を表 4～6 に示す。

【0103】

発光効率は次のようにして求めた。励起波長 405 nm または 460 nm の光源上に波長変換部材を設置し、積分球内で、試料上面から発せられる光のエネルギー分布スペクトルを測定した。次に、得られたスペクトルに標準比視感度を掛け合わせて全光束を計算し、全光束を光源の電力で除して発光効率を算出した。

【0104】

表 4～6 から明らかなように、蛍光体粉末として BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> を使用し、405 nm の光源上で測定した場合、実施例である No. 1～13 の波長変換部

10

20

30

40

50

材は、発光効率が  $5.5 \text{ lm/W}$  以上であったのに対し、比較例である No. 14 の波長変換部材は発光効率が  $2.9 \text{ lm/W}$  と低かった。

【0105】

また、蛍光体粉末として  $\text{SiAlON}$  を使用し、 $460 \text{ nm}$  の光源上で測定した場合、実施例である No. 1 ~ 13 の波長変換部材は、発光効率が  $7.2 \text{ lm/W}$  以上であったのに対し、比較例である No. 14 の波長変換部材は発光効率が  $4.2 \text{ lm/W}$  と低かった。

【0106】

また、No. 1 ~ 13 の波長変換部材は、耐候性に優れたガラス粉末試料を用いて作製したものであるため、長期間にわたって使用しても表面が変質しにくく、発光効率が大幅に低下するといった自体が生じにくいと考えられる。

10

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明のガラスは、単色あるいは白色 LED 等の一般照明、特殊照明（例えば、プロジェクター光源、車載用ヘッドランプ光源）等に使用される波長変換部材用ガラスとして好適である。

【符号の説明】

【0108】

- 1 発光デバイス
- 2 波長変換部材
- 3 光源

20

【図1】

