(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号
WO2020/017536

発行日　令和3年8月12日(2021.8.12)

(43)国際公開日　令和2年1月23日(2020.1.23)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
G02B 5/20	(2006.01)	G02B	5/20	2H148
H01L 33/50	(2010.01)	H01L	33/50	5F142
H01S 5/022	(2021.01)	H01S	5/022	5F173

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 25 頁）

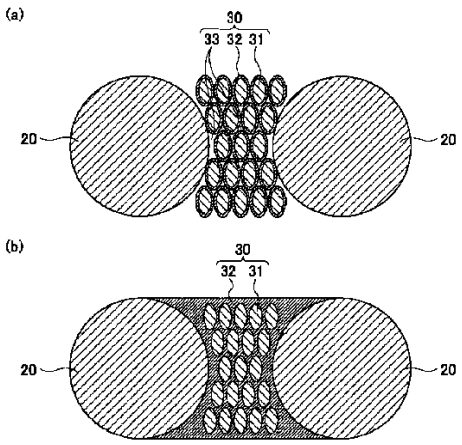
出願番号　特願2020-531333(P2020-531333)
(21)国際出願番号　PCT/JP2019/028030
(22)国際出願日　令和1年7月17日(2019.7.17)
(31)優先権主張番号　特願2018-135830(P2018-135830)
(32)優先日　平成30年7月19日(2018.7.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　314012076
パナソニックＩＰマネジメント株式会社
大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号
(74)代理人　100095500
弁理士　伊藤　正和
(74)代理人　100141449
弁理士　松本　隆芳
(74)代理人　100142446
弁理士　細川　覚
(74)代理人　100170575
弁理士　森　太士
(72)発明者　奥野　達也
大阪府門真市大字門真１００６番地　パナソニック株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】波長変換部材

(57)【要約】
波長変換部材（１，１Ａ）は、複数の蛍光体粒子（２０）と、隣接する蛍光体粒子（２０）を連結するバインダー層（３０）と、を備える。バインダー層（３０）は、結晶質であり平均粒子径が１０μm以下である複数の無機粒子（３１）と、複数の無機粒子（３１）の間に存在し、非晶質の無機化合物を含むアモルファス相（３２）と、を含む。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
複数の蛍光体粒子と、
隣接する前記蛍光体粒子を連結するバインダー層と、
を備え、
前記バインダー層は、結晶質であり平均粒子径が１０μｍ以下である複数の無機粒子と、複数の前記無機粒子の間に存在し、非晶質の無機化合物を含むアモルファス相と、を含む、波長変換部材。
【請求項２】
隣接する前記蛍光体粒子の粒子間距離は、前記蛍光体粒子の粒子径以上である、請求項１に記載の波長変換部材。
【請求項３】
前記無機粒子及び前記アモルファス相は同じ金属元素を含有し、前記金属元素はアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項１又は２に記載の波長変換部材。
【請求項４】
前記無機粒子及び前記アモルファス相は前記金属元素の酸化物を含有する、請求項３に記載の波長変換部材。
【請求項５】
前記金属元素の酸化物は、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、並びに酸化亜鉛と酸化マグネシウムとの複合体からなる群より選ばれる少なくとも一つである、請求項４に記載の波長変換部材。
【請求項６】
前記蛍光体粒子は、レーザー光により励起される、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の波長変換部材。
【請求項７】
前記バインダー層は前記無機粒子以外の部位に空隙を有し、前記空隙の径は１０μｍ以下である、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の波長変換部材。
【請求項８】
前記蛍光体粒子と前記バインダー層とを有する波長変換体を支持し、可視光を反射する基板をさらに備える、請求項１乃至７のいずれか一項に記載の波長変換部材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、波長変換部材に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来より、蛍光体を含む波長変換部材と、当該蛍光体を励起するレーザー光とを組み合わせてなる発光装置が知られている。当該発光装置は、固体照明の小型化及び高出力化を可能にする装置として期待されている。このような波長変換部材としては、励起光の照射により発光する蛍光体粒子と、当該蛍光体粒子を保持するバインダー層から構成される波長変換体を備えるものが知られている。具体的には、シリコーン樹脂に蛍光体を充填させた波長変換体が知られている。
【０００３】
近年、発光装置の更なる高出力化が求められていることから、波長変換部材には、レーザー光などのハイパワーな励起光が照射されるようになってきている。しかし、シリコーン樹脂などの有機バインダーは、耐熱性及び放熱性に乏しい。そのため、有機バインダーの代わりに無機バインダーを用いる試みが検討されている。
【０００４】
特許文献１では、無機蛍光体粒子及び易焼結性セラミック粒子を含有し、無機蛍光体粒

子間に易焼結性セラミック粒子が介在しており、かつ、無機蛍光体粒子が易焼結性セラミック粒子により結着されている波長変換部材が開示されている。また、易焼結性セラミック粒子が、易焼結性アルミナ粒子であることも開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１７－１０７０７１号公報

【発明の概要】

【０００６】

特許文献１の波長変換部材では、無機蛍光体粒子が易焼結性セラミック粒子により結着されていることから、易焼結性セラミック粒子は、無機蛍光体粒子同士を連結するバインダーとして機能している。ただ、無機蛍光体粒子と易焼結性セラミック粒子は、互いに屈折率が異なる場合が多い。この場合、無機蛍光体粒子とバインダーとの界面において、励起源から出射されるレーザー光の一部が光散乱又はフレネル反射しやすくなる。そのため、無機蛍光体粒子内へのレーザー光の入射量が低下し、結果として、波長変換部材の光吸収効率が低下するという問題があった。

【０００７】

また、波長変換部材に光反射部材を隣接させて、波長変換部材からの光取り出し効率を高める構成が知られている。このような光反射部材を用いた場合、散乱又はフレネル反射の影響により、光が光反射部材に到達する確率が高くなる。ただ、光反射部材が金属からなる場合、光のエネルギーの一部を吸収して熱失活させる可能性があった。また、光反射部材が誘電体多層膜からなる場合、光の一部を透過させてしまう可能性があった。そのため、光反射部材を用いたとしても、波長変換部材からの光取り出し効率が低下してしまうという問題があった。

【０００８】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、本発明の目的は、蛍光体粒子の光吸収効率の向上、及び光取り出し効率の向上を図ることが可能な波長変換部材を提供することにある。

【０００９】

上記課題を解決するために、本発明の態様に係る波長変換部材は、複数の蛍光体粒子と、隣接する蛍光体粒子を連結するバインダー層とを備える。そして、バインダー層は、結晶質であり平均粒子径が１０μｍ以下である複数の無機粒子と、複数の無機粒子の間に存在し、非晶質の無機化合物を含むアモルファス相とを含む。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】図１は、本実施形態に係る波長変換部材の一例を概略的に示す断面図である。

【図２】図２は、本実施形態に係る波長変換部材の内部の一例を拡大して示す概略図である。図２（ａ）は、無機粒子及びアモルファス相からなるバインダー層の内部に空隙が存在する状態を示す概略図である。図２（ｂ）は、無機粒子及びアモルファス相からなるバインダー層の内部に空隙が存在しない状態を示す概略図である。

【図３】図３は、本実施形態に係る波長変換部材の内部の他の例を拡大して示す概略図である。

【図４】図４は、本実施形態に係る波長変換部材の他の例を概略的に示す断面図である。

【図５】図５（ａ）は、比較例の試験サンプルの一部分を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。図５（ｂ）は、参考例の試験サンプルの一部分を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。

【図６】図６は、参考例の試験サンプルの一部分を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。図６（ａ）は、当該試験サンプルにおける酸化亜鉛粒子の界面を観察した結果を示す写真である。図６（ｂ）は、図６（ａ）の写真を拡大して示す写真である。図６（ｃ）は、図６（ｂ）の写真をさらに拡大して示す写真である。図６（ｄ）は、図６（

ｃ）において、隣接する酸化亜鉛粒子の間に存在する無機化合物の電子線回折パターンを示す図である。

【図７】図７は、実施例の試験サンプルの一部分を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。図７（ａ）は、当該試験サンプルにおける蛍光体の表面状態を観察した結果を示す写真である。図７（ｂ）は、図７（ａ）の「○」の部分を拡大して示す写真である。図７（ｃ）は、図７（ｂ）の写真をさらに拡大して示す写真である。

【図８】図８は、実施例の試験サンプルの一部分を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。図８（ａ）は、図７（ｃ）の写真をさらに拡大して示す写真である。図８（ｂ）は、図８（ａ）において、蛍光体粒子と酸化亜鉛粒子との間に存在する無機化合物の電子線回折パターンを示す図である。

【図９】図９は、実施例の試験サンプルの他の部分を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。図９（ａ）は、当該試験サンプルにおける蛍光体の表面状態を観察した結果を示す写真である。図９（ｂ）は、図９（ａ）の「○」の部分を拡大して示す写真である。図９（ｃ）は、図９（ｂ）の写真をさらに拡大して示す写真である。

【図１０】図１０は、実施例の試験サンプルの他の部分を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す写真である。図１０（ａ）は、図９（ｃ）の写真をさらに拡大して示す写真である。図１０（ｂ）は、図１０（ａ）において、蛍光体粒子と酸化亜鉛粒子との間に存在する無機化合物の電子線回折パターンを示す図である。

【図１１】図１１は、実施例の試験サンプルに対してエネルギー分散型Ｘ線分析を行った際の、走査透過電子顕微鏡写真（ＳＴＥＭ）、並びに酸素（Ｏ）、亜鉛（Ｚｎ）、ケイ素（Ｓｉ）、イットリウム（Ｙ）及びアルミニウム（Ａｌ）のマッピングデータを示す図である。

【図１２】図１２は、実施例の試験サンプルの一部分に対してエネルギー分散型Ｘ線分析を行った結果を示す図である。図１２（ａ）は、当該試験サンプルの明視野像（ＢＦ）、並びに酸素（Ｏ）、ケイ素（Ｓｉ）及び亜鉛（Ｚｎ）のマッピングデータを示す図である。図１２（ｂ）は、図１２（ａ）において「○」で示すアモルファス相に関し、マッピングデータからスペクトルを抽出した後、簡易定量を行った結果を示すグラフである。

【図１３】図１３は、実施例の試験サンプルの他の部分に対してエネルギー分散型Ｘ線分析を行った結果を示す図である。図１３（ａ）は、当該試験サンプルの明視野像（ＢＦ）、並びに酸素（Ｏ）、ケイ素（Ｓｉ）及び亜鉛（Ｚｎ）のマッピングデータを示す図である。図１３（ｂ）は、図１３（ａ）において「○」で示すアモルファス相に関し、マッピングデータからスペクトルを抽出した後、簡易定量を行った結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、本実施形態に係る波長変換部材について詳細に説明する。なお、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【００１２】

［波長変換部材］

本実施形態の波長変換部材１は、図１に示すように、入射光を波長変換する部材である波長変換体１０を備えている。波長変換体１０は、入射光を波長変換する複数の蛍光体粒子２０と、蛍光体粒子２０同士を連結するバインダー層３０とを有する。波長変換体１０の内部で分散している蛍光体粒子２０は、入射光（励起光）により励起されて、入射光よりも長波長の光を放射する。そのため、波長変換体１０は、蛍光体粒子２０の作用により、入射光を波長変換する作用を発現する。

【００１３】

図１に示す波長変換体１０では、個々の蛍光体粒子２０の表面全体がバインダー層３０で被覆されている。しかしながら、本実施形態はこのような態様に限定されず、バインダー層３０は、少なくとも隣接する蛍光体粒子２０同士を連結するように形成されていればよい。このため、図１に示す波長変換体１０以外の実施形態として、個々の蛍光体粒子２０における表面の一部がバインダー層３０で被覆されずに露出していてもよい。

【００１４】
（蛍光体粒子）
波長変換部材１に含まれる蛍光体粒子２０は、この蛍光体粒子２０の励起波長域の光（励起光）を吸収して、励起光よりも長波長の光（変換光）を放射する。蛍光体粒子２０は、適宜の蛍光体から形成される粒子であればよい。
【００１５】
蛍光体が発する光に基づけば、蛍光体の例としては、$CaAlSiN_3:Eu^{2+}$、$(Ca,Sr)AlSiN_3:Eu^{2+}$、$CaS:Eu^{2+}$、$(Ca,Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$などの赤色蛍光体が挙げられる。また、$CaSc_2O_4:Ce^{3+}$、$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$、$(Ca,Sr,Ba)Al_2O_4:Eu^{2+}$、$SrGa_2S_4:Eu^{2+}$などの緑色蛍光体も挙げられる。$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$、$(Ca,Sr,Ba,Zn)_2SiO_4:Eu^{2+}$などの黄色蛍光体、$(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$などの黄緑色蛍光体も挙げられる。さらに、$Sr_3SiO_5:Eu^{2+}$、$Ca_{0.7}Sr_{0.3}AlSiN_3:Eu^{2+}$などの橙色蛍光体も挙げられる。
【００１６】
また、蛍光体の化合物の系統に基づけば、蛍光体の例としては、$(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$、$(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4:Eu$、$Li_2SrSiO_4:Eu$、$(Ba,Sr)_3SiO_5:Eu$などの酸化物蛍光体が挙げられる。また、$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$、$SrAl_2O_4:Eu$、$Tb_3Al_5O_{12}:Ce$、BAM：Eu、BAM：Mn，Eu、$(Mg,Ca,Sr,Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu$、$Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$などの酸化物蛍光体も挙げられる。さらに、ZnS：Cu，Al、$CaGa_2S_4:Eu$、$SrGa_2S_4:Eu$、$BaGa_2S_4:Eu$、$Ca(Ga,Al,In)_2S_4:Eu$、$Sr(Ga,Al,In)_2S_4:Eu$、$Ba(Ga,Al,In)_2S_4:Eu$などの硫化物蛍光体も挙げられる。$Y_2O_2S:Eu$、$La_2O_2S:Eu$などの酸硫化物蛍光体も挙げられる。$CaSi_2O_2N_2:Eu$、$SrSi_2O_2N_2:Eu$、$BaSi_2O_2N_2:Eu$、$(Ca,Ba)Si_2O_2N_2:Eu$、$(Sr,Ba)Si_2O_2N_2:Eu$、$(Ca,Sr)Si_2O_2N_2:Eu$などの窒化物系または酸窒化物系の蛍光体も挙げられる。
【００１７】
蛍光体粒子２０は、ガーネット（柘榴石）の結晶構造を持つ酸化物蛍光体からなることが好ましい。ガーネット化合物は、化学的に安定であり、かつ、常圧の大気中での取り扱いが容易である。さらに、ガーネット化合物の蛍光体粒子は、多面体形状を持つ単分散粒子、または多面体に近い形状を持つ単分散粒子とすることが容易である。このため、蛍光体の充填率が大きく、かつ、透光性に優れる波長変換体１０を得ることが可能となる。
【００１８】
蛍光体粒子２０の粒子径は特に制限されないが、蛍光体粒子２０の平均粒子径が大きい方が蛍光体粒子２０中の欠陥密度が小さくなって、発光時のエネルギー損失が少なくなり、発光効率が高くなる。このため、発光効率を向上させる観点からは、蛍光体粒子２０の平均粒子径は１μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以上３０μｍ以下であれば更に好ましい。なお、本明細書において、「平均粒子径」の値としては、特に言及のない限り、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）又は透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用する。
【００１９】
（バインダー層）
波長変換部材１に含まれるバインダー層３０は、図２に示すように、隣接する蛍光体粒子２０同士を連結している。バインダー層３０は複数の無機粒子３１を含有し、さらに無機粒子３１は互いに接触していることが好ましい。これにより、無機粒子３１の間の分子間力等により蛍光体粒子２０を連結し、蛍光体粒子２０を固定することが可能となる。
【００２０】

無機粒子３１は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素を含有している。本明細書において、アルカリ土類金属は、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムに加えて、ベリリウム及びマグネシウムを包含する。卑金属は、アルミニウム、亜鉛、ガリウム、カドミウム、インジウム、すず、水銀、タリウム、鉛、ビスマス及びポロニウムを包含する。半金属は、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルを包含する。この中でも、無機粒子３１は、亜鉛及びマグネシウムの少なくとも一方の金属元素を含有していることが好ましい。これらの金属元素を含有する無機粒子３１は、後述するように、加圧加熱法により、無機粒子３１に由来するアモルファス相３２を容易に形成することが可能となる。

【００２１】

無機粒子３１は、上記金属元素の酸化物及び窒化物の少なくとも一方を含有することが好ましく、上記金属元素の酸化物及び窒化物の少なくとも一方を主成分として含有することがより好ましい。つまり、無機粒子３１は、上記金属元素の酸化物及び窒化物の少なくとも一方を５０ｍｏｌ％以上含有することが好ましく、８０ｍｏｌ％以上含有することがより好ましい。上記金属元素の酸化物及び窒化物を用いることにより、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との屈折率差を小さくし、蛍光体粒子２０への励起光の入射効率、及び蛍光体粒子２０からの蛍光の取り出し効率を高めることができる。また、上記金属元素の酸化物及び窒化物は熱伝導性が高いことから、これらを含む無機粒子３１を用いることで、バインダー層３０の熱伝導性を高め、波長変換部材１の放熱性を向上させることが可能となる。

【００２２】

無機粒子３１は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素を含有する結晶質の粒子であることが好ましい。また、無機粒子３１は、上記金属元素の酸化物及び窒化物の少なくとも一方を含有する結晶質の粒子であることが好ましく、上記金属元素の酸化物及び窒化物の少なくとも一方を主成分とする結晶質の粒子であることがより好ましい。

【００２３】

無機粒子３１の平均粒子径は、蛍光体粒子２０の平均粒子径よりも小さいことが好ましい。また、無機粒子３１の平均粒子径は１０μｍ以下であることが好ましく、３００ｎｍ以上１０μｍ以下であることがより好ましく、３００ｎｍ以上５μｍ以下であることがさらに好ましく、３００ｎｍ以上１μｍ以下であることが特に好ましい。無機粒子３１の平均粒子径が１０μｍ以下であることにより、波長変換体１０へ光が入射する際、及び蛍光体粒子２０から放射される光が波長変換体１０の外へ出射する際に、屈折率の不連続な変化が抑えられ、フレネル反射が抑制される。その結果、蛍光体粒子２０への励起光の入射効率、及び蛍光体粒子２０から放射される変換光の取り出し効率を高めることができる。また、無機粒子３１同士が接触し、熱伝導パスが形成され易くなることから、波長変換部材１の放熱性を高めることが可能となる。さらに、無機粒子３１の平均粒子径がこの範囲内であることにより、蛍光体粒子２０同士を強固に連結し、波長変換部材１の強度を高めることができる。

【００２４】

無機粒子３１の形状は特に限定されないが、例えば球状とすることができる。また、無機粒子３１は、ウィスカー状（針状）の粒子、又は鱗片状の粒子であってもよい。ウィスカー状粒子又は鱗片状粒子は、球状粒子と比べて他の粒子との接触性が高まり、熱伝導性が向上しやすい。そのため、無機粒子３１としてこのような形状の粒子を用いることにより、バインダー層３０の放熱性を高めることが可能となる。なお、ウィスカー状の無機粒子３１としては、例えば、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）及び酸化アルミニウム（Al_2O_3）からなる群より選ばれる少なくとも一つを含有する粒子を用いることができる。また、鱗片状の無機粒子３１としては、例えば、窒化ホウ素（ＢＮ）を含有する粒子を用いることができる。

【００２５】
ここで、特許文献１のように、バインダー層が結晶質の無機物のみからなる焼結体で構成される場合、バインダー層及び蛍光体粒子は材料や結晶構造が互いに異なることから、バインダー層の屈折率と蛍光体粒子の屈折率との差が大きくなる。そのため、バインダー層と蛍光体粒子との界面において光散乱やフレネル反射が生じ、その結果、波長変換部材の光吸収効率や光取り出し効率が低下してしまう。
【００２６】
そのため、本実施形態の波長変換部材１において、バインダー層３０は、結晶質である複数の無機粒子３１と、無機粒子３１の間に存在するアモルファス相３２とを備えている。バインダー層３０が無機粒子３１とアモルファス相３２とを備えることにより、蛍光体粒子２０とバインダー層３０との間の屈折率差を小さくし、蛍光体粒子２０とバインダー層３０との界面における光散乱やフレネル反射を低減することが可能となる。
【００２７】
より詳細に説明すると、波長変換部材１において、バインダー層３０は、結晶質である複数の無機粒子３１と、非晶質の無機化合物を含むアモルファス相３２とを備えている。そして、図２に示すように、無機粒子３１は、隣接する蛍光体粒子２０の間に介在し、蛍光体粒子２０を連結している。隣接する無機粒子３１は、互いに接触していることが好ましい。また、隣接する無機粒子３１の間の少なくとも一部にアモルファス相３２が存在することが好ましい。さらに、アモルファス相３２は、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間に存在することが好ましく、蛍光体粒子２０の表面に接触するように存在することがより好ましい。アモルファス相３２は、図２に示すように、無機粒子３１の表面全体を覆うように設けられていてもよいが、無機粒子３１の表面の一部に設けられていてもよい。
【００２８】
波長変換部材１において、アモルファス相３２は、非晶質の無機化合物を含んでいる。具体的には、アモルファス相３２は、非晶質の無機化合物のみからなる部位であってもよく、非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とが混在してなる部位であってもよい。また、アモルファス相３２は、非晶質の無機化合物の内部に結晶質の無機化合物が分散した部位であってもよい。非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とが混在している場合、非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とは、同じ化学組成を有していてもよく、互いに異なる化学組成を有していてもよい。
【００２９】
ここで、上述のように、アモルファス相３２は非晶質の無機化合物を含むことから、結晶質の無機粒子３１とアモルファス相３２とは互いに屈折率が異なる。そして、バインダー層３０の屈折率は、無機粒子３１の屈折率及びアモルファス相３２の屈折率の合成値となる。そのため、例えば、無機粒子３１の構成材料とアモルファス相３２の構成材料を調整することにより、バインダー層３０の屈折率を任意に調整することが可能となる。
【００３０】
さらに、バインダー層３０に含まれる複数の無機粒子３１は、平均粒子径が１０μｍ以下であり、より好ましくは１μｍ以下である。無機粒子３１の平均粒子径が１０μｍ以下の場合、無機粒子３１による光散乱が減少することから、バインダー層３０は透光性の高い状態となる。そのため、波長変換部材１は、励起光の吸収効率や光取り出し効率をより高めることが可能となる。
【００３１】
波長変換部材１において、バインダー層３０の屈折率は、アモルファス相３２の厚さ及び体積の少なくとも一方により調整することが可能である。例えば、無機粒子３１とアモルファス相３２との体積比率が１：１である場合には、バインダー層３０の屈折率は、無機粒子３１の屈折率とアモルファス相３２の屈折率の中間値となる。そのため、バインダー層３０における無機粒子３１及びアモルファス相３２の体積比率を変えることにより、バインダー層３０の屈折率を調整しやすくなる。
【００３２】

さらに、波長変換部材１において、バインダー層３０中のアモルファス相３２の屈折率は、アモルファス相３２の結晶化の程度により調整することが可能である。通常、結晶化が十分に進んだ材料ほど、その材料の単結晶状態の屈折率に近づく傾向がある。そのため、アモルファス相３２の結晶化が進行するほど、アモルファス相３２を構成する材料の単結晶の屈折率に近づくようになる。

【００３３】

上述のように、波長変換部材１において、バインダー層３０は、結晶質である複数の無機粒子３１と、非晶質の無機化合物を含むアモルファス相３２とを備えている。ただ、バインダー層３０は、図２（ａ）に示すように、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間、及び／又は隣接する無機粒子３１の間に、空隙３３を有していてもよい。空隙３３には、通常、空気が存在する。そのため、バインダー層３０の屈折率は、無機粒子３１の屈折率と、アモルファス相３２の屈折率と、空隙３３の屈折率の合成値となる。例えば、無機粒子３１とアモルファス相３２と空隙３３の体積比率が１：１：１である場合には、バインダー層３０の屈折率は、無機粒子３１の屈折率とアモルファス相３２の屈折率と空隙３３の屈折率の中間値となる。そのため、バインダー層３０における無機粒子３１、アモルファス相３２及び空隙３３の体積比率を変えることにより、バインダー層３０の屈折率を調整しやすくなる。

【００３４】

バインダー層３０に存在する空隙３３の径は、１０μｍ以下であることが好ましく、１μｍ以下であることがより好ましい。バインダー層３０が無機粒子３１以外の部位に空隙３３を有し、空隙３３の径が１０μｍ以下であることにより、空隙３３による光散乱が減少することから、バインダー層３０は透光性の高い状態となる。そのため、波長変換部材１は、励起光の吸収効率や光取り出し効率をより高めることが可能となる。なお、バインダー層３０に存在する空隙３３の径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）又は透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）などの観察手段を用いて測定することができる。

【００３５】

バインダー層３０は、図２（ｂ）に示すように、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間、及び隣接する無機粒子３１の間に、空隙３３を有していなくてもよい。つまり、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間及び隣接する無機粒子３１の間には、アモルファス相３２が充填され、空隙３３が存在しない状態であってもよい。この場合、バインダー層３０の屈折率は、無機粒子３１の屈折率と、アモルファス相３２の屈折率との合成値となる。そのため、バインダー層３０における無機粒子３１及びアモルファス相３２の体積比率を変えることにより、バインダー層３０の屈折率を調整しやすくなる。

【００３６】

上述のように、特許文献１のような従来の構成では、バインダー層に相当する部位は単一の結晶質材料からなるため、特定の屈折率しか得られず、屈折率の調整が困難であった。これに対し、本実施形態の波長変換部材１は、無機粒子３１及びアモルファス相３２の割合を変えることで、バインダー層３０の屈折率を調整しやすくなる。そのため、波長変換部材１では、従来の構成よりもバインダー層３０の屈折率を調整する手段が多様であり、バインダー層３０の屈折率と蛍光体粒子２０の屈折率との差を小さくしやすい。その結果、波長変換部材１は、励起光の吸収効率や光取り出し効率をより高めることが可能となる。

【００３７】

ここで、特許文献１のようにバインダー層が複数の無機粒子のみからなる場合、無機粒子と蛍光体粒子、及び無機粒子同士は、互いに点接触の状態となることから、熱伝導パスが十分に形成されない。その結果、波長変換部材の放熱性が不十分となり、蛍光体の温度消光を十分に抑制できない場合がある。

【００３８】

しかしながら、波長変換部材１では、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間、及び／又は隣接する無機粒子３１の間には、非晶質の無機化合物を含むアモルファス相３２が設け

られている。アモルファス相３２は無機物からなり、熱伝導性に優れる。そのため、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間、及び／又は隣接する無機粒子３１の間にアモルファス相３２を設けることにより、蛍光体粒子２０から無機粒子３１に至る熱伝導パスが増加する。つまり、バインダー層３０において、無機粒子３１とアモルファス相３２の両方が熱伝導パスとなる。このため、高密度光での励起に伴い生じる蛍光体粒子２０からの熱が、無機粒子３１とアモルファス相３２の両方を通じて波長変換体１０の外部に効率よく放散される。その結果、波長変換体１０全体の温度上昇が生じ難くなることから、蛍光体粒子２０の温度消光が抑制され、高出力の発光を得ることが可能となる。

【００３９】

波長変換部材１において、無機粒子３１及びアモルファス相３２は同じ金属元素を含有し、当該金属元素はアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。つまり、無機粒子３１を構成する無機化合物と、アモルファス相３２を構成する非晶質の無機化合物は、少なくとも同じ金属元素を含有していることが好ましい。しかし、無機粒子３１を構成する無機化合物と、アモルファス相３２を構成する非晶質の無機化合物は化学組成が同じであってもよく、または化学組成が異なっていてもよい。具体的には、金属元素が亜鉛である場合、無機粒子３１を構成する無機化合物とアモルファス相３２を構成する非晶質の無機化合物は、両方とも酸化亜鉛（ＺｎＯ）であってもよい。または、無機粒子３１を構成する無機化合物がＺｎＯであるが、アモルファス相３２を構成する非晶質の無機化合物はＺｎＯ以外の亜鉛含有酸化物であってもよい。

【００４０】

なお、アモルファス相３２が非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とが混在してなる部位の場合、非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物は化学組成が同じであってもよく、また化学組成が互いに異なっていてもよい。

【００４１】

波長変換部材１において、無機粒子３１及びアモルファス相３２は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素の酸化物を含有することが好ましい。金属元素の酸化物は、無機粒子３１及びアモルファス相３２の透明性を高めることができる。そのため、蛍光体粒子２０への光の入射効率及び蛍光体粒子２０から放射される光の取り出し効率のより一層の向上を図ることができる。また、金属元素の酸化物は、熱伝導性が高いことから、バインダー層３０の放熱性を高め、蛍光体粒子２０の温度消光を抑制することが可能となる。

【００４２】

無機粒子３１及びアモルファス相３２の両方に含まれる金属元素の酸化物は、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、並びに酸化亜鉛と酸化マグネシウムとの複合体からなる群より選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。これらの金属元素の酸化物は、無機粒子３１及びアモルファス相３２の透明性を高めることができ、光の入射効率及び光の取り出し効率の向上を図ることができる。また、後述するように、これらの金属元素の酸化物を用いることにより、簡易な方法でアモルファス相３２を形成することが可能となる。

【００４３】

波長変換部材１において、無機粒子３１及びアモルファス相３２は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属及び半金属からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属元素の窒化物を含有していてもよい。これらの金属元素の窒化物も無機粒子３１及びアモルファス相３２の透明性を高め、光の入射効率及び光の取り出し効率の向上を図ることができる。無機粒子３１及びアモルファス相３２の両方に含まれる金属元素の窒化物としては、窒化ホウ素（ＢＮ）を挙げることができる。

【００４４】

上述のように、無機粒子３１が結晶質の酸化亜鉛からなる場合、アモルファス相３２は非晶質の酸化亜鉛を含むことが好ましい。この際、結晶質の酸化亜鉛からなる無機粒子３１の屈折率は約１．９であるのに対して、非晶質の酸化亜鉛を含むアモルファス相３２の

屈折率は通常１．９未満である。そのため、無機粒子３１とアモルファス相３２で構成されるバインダー層３０は、無機粒子３１のみで構成されるバインダー層よりも屈折率を低く調整できる。そして、例えば蛍光体粒子２０がイットリウム・アルミニウム・ガーネット（ＹＡＧ）からなる場合、その屈折率は約１．８である。そのため、無機粒子３１及びアモルファス相３２で構成されるバインダー層３０と、ＹＡＧからなる蛍光体粒子２０との屈折率差は、結晶質の酸化亜鉛のみをバインダー層として用いる場合より小さくなる。その結果、波長変換部材１は、励起光の吸収効率や光取り出し効率をより高めることが可能となる。

【００４５】

上述のように、本実施形態において、無機粒子３１及びアモルファス相３２は同じ金属元素を含有していることが好ましい。しかしながら、アモルファス相３２は、無機粒子３１に含まれていない金属元素を含有していてもよい。具体的には、無機粒子３１が酸化亜鉛（ＺｎＯ）からなる場合、アモルファス相３２は少なくとも亜鉛の酸化物が含まれていることが好ましい。しかしながら、アモルファス相３２は亜鉛の酸化物以外に、ケイ素などのその他の金属元素が含まれていてもよい。その他の金属元素が含まれていることにより、当該金属元素に由来してアモルファス相３２の屈折率が変化し、結果としてバインダー層３０の屈折率を調整することが可能となる。

【００４６】

なお、アモルファス相３２に含まれ得るケイ素の混入経路は特に限定されないが、例えば製造時に不純物として混入し、アモルファス相３２に偏析したものであってもよい。

【００４７】

無機粒子３１が酸化亜鉛からなり、アモルファス相３２が亜鉛の酸化物及びケイ素を含む場合、当該ケイ素は酸化物として含まれていることが好ましい。また、ケイ素の酸化物は結晶質であってもよく、非晶質であってもよい。

【００４８】

バインダー層３０において、無機粒子３１の屈折率は、アモルファス相３２の屈折率よりも大きくてもよい。逆に、無機粒子３１の屈折率は、アモルファス相３２の屈折率よりも小さくてもよい。例えば、無機粒子３１としてフッ化マグネシウム又はフッ化カルシウムのような比較的低屈折率の材料を用い、アモルファス相３２にシリカなど、無機粒子３１より高屈折率の材料を用いることで、バインダー層３０の屈折率を調整することが可能となる。このとき、アモルファス相３２は、結晶質と非晶質が混在する形態であってもよく、また空隙３３を一部に含む形態であってもよい。

【００４９】

ここで、有機物は熱伝導性が低いため、バインダー層３０に有機物が含まれる場合、蛍光体の温度消光が発生してしまう可能性がある。また、有機物にハイパワーな励起光が照射されると、有機物の変色や焦げが発生し、波長変換部材の光出力効率が低下する可能性がある。そのため、アモルファス相３２は、無機化合物からなることが好ましく、有機物は可能な限り含まれていないことが好ましい。ただ、アモルファス相３２には、熱伝導性に影響を与えない不純物程度の有機物が含まれていてもよい。

【００５０】

波長変換部材１において、隣接する蛍光体粒子２０の間の距離は特に限定されない。波長変換部材１において、隣接する蛍光体粒子２０の粒子間距離は、蛍光体粒子２０の粒子径以上であることが好ましく、蛍光体粒子２０の粒子径の二倍以上であることがより好ましい。隣接する蛍光体粒子２０の間の距離が、蛍光体粒子２０の粒子径以上であることにより、レーザー光で蛍光体粒子２０を励起した際に発生する熱の密度を小さくし、波長変換部材１の放熱性が高まる。その結果、蛍光体粒子２０の温度消光を抑制し、高出力の発光を得ることが可能となる。なお、本明細書において、隣接する蛍光体粒子２０の粒子間距離ｄは、図３に示すように、隣接する蛍光体粒子２０の間の最短距離をいい、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）又は透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）などの観察手段を用いて測定することができる。

【００５１】
図１に示す波長変換部材１は、波長変換体１０のみで入射光を波長変換できることから、波長変換体１０単独で発光装置に用いることができる。ただ、図４に示すように、本実施形態の波長変換部材１Ａは、波長変換体１０と、波長変換体１０を支持する基板４０とを備えることが好ましい。基板４０を用いることにより、波長変換体１０の機械的な耐久性を高めることが可能となる。また、基板４０を用いることにより、高密度光での励起に伴い生じる波長変換体１０の熱を、基板４０を通じて効率よく外部に放散できる。そのため、蛍光体粒子２０の温度消光を抑制し、高出力の発光を得ることが可能となる。

【００５２】
基板４０は、波長変換体１０を構成するバインダー層３０と固着することにより、波長変換体１０と密着することができる。そのため、図４に示すように、波長変換体１０は、基板４０の表面に直接的に設けられていてもよい。また、波長変換体１０は、基板４０の表面に間接的に設けられていてもよい。例えば、基板４０と波長変換体１０との間に、基板４０との密着性に優れるとともに波長変換体１０と固着する部材を備えたものとすることができる。このような部材としては、例えば、金属薄膜、酸化物薄膜、又はこれらの組み合わせからなる部材を用いることができる。

【００５３】
基板４０は、波長変換体１０を支持することが可能ならば特に限定されないが、例えば、透明基板、金属基板及びセラミック基板からなる群より選ばれる少なくとも一つを用いることができる。透明基板としては、ガラス基板を挙げることができる。金属基板としては、銅基板又はステンレス鋼基板を挙げることができる。セラミック基板としては、窒化アルミニウム又はサファイア基板を挙げることができる。基板４０が金属基板からなる場合、金属基板は一般的に熱伝導性が高いことから、波長変換体１０で発生した熱を効率よく放散することが可能となる。また、基板４０がセラミック基板からなる場合、基板４０と波長変換体１０との間の熱膨張係数の差が小さくなることから、基板４０から波長変換体１０が剥離し難くなる。なお、セラミック基板のうち、窒化アルミニウム基板は耐熱性が高いため、好ましい。また、基板４０のうち、サファイア基板は透光性に優れ、波長変換体１０が形成される面と逆の面からレーザー光を入射させることができることから、小型な発光装置を構築しやすくなるため、好ましい。

【００５４】
波長変換部材１Ａは、蛍光体粒子２０とバインダー層３０とを有する波長変換体１０を支持し、可視光を反射する基板４０をさらに備えることが好ましい。このような可視光を反射する基板４０を用いることにより、波長変換部材１Ａからの光取り出し効率を高めることが可能となる。

【００５５】
波長変換部材１，１Ａにおいて、波長変換体１０の厚さは特に限定されないが、例えば４０μｍ～４００μｍであることが好ましく、８０μｍ～２００μｍであることがより好ましい。波長変換体１０の厚さが上記範囲内であると、放熱性を比較的高く維持することができる。

【００５６】
このように、本実施形態に係る波長変換部材１，１Ａは、複数の蛍光体粒子２０と、隣接する蛍光体粒子２０を連結するバインダー層３０とを備える。バインダー層３０は、結晶質であり平均粒子径が１０μｍ以下である複数の無機粒子３１と、複数の無機粒子３１の間に存在し、非晶質の無機化合物を含むアモルファス相３２とを含む。バインダー層３０が無機粒子３１とアモルファス相３２とを備えることにより、蛍光体粒子２０とバインダー層３０との間の屈折率差を小さくし、蛍光体粒子２０とバインダー層３０との界面における光散乱やフレネル反射を低減することが可能となる。その結果、蛍光体粒子２０への励起光の入射効率、及び蛍光体粒子２０から放射される変換光の取り出し効率を高めることが可能となる。また、無機粒子３１とアモルファス相３２は共に無機化合物を含有することから、高い熱伝導性を有する。そのため、バインダー層３０において、無機粒子３

１とアモルファス相３２の両方が熱伝導パスとなることから、ハイパワーな励起光が照射された場合でも波長変換体１０の熱を効率よく外部に放散することができる。その結果、蛍光体粒子２０の温度消光が抑制され、高出力の発光を得ることが可能となる。

【００５７】

波長変換部材１，１Ａにおいて、蛍光体粒子２０は、レーザー光により励起されることが好ましい。上述のように、無機粒子３１とアモルファス相３２は高い耐熱性を有することから、ハイパワーな励起光が照射された場合でも蛍光体粒子２０の焦げを抑制し、高出力の発光を得ることができる。そのため、蛍光体粒子２０がレーザー光により励起されることにより、小型化及び高出力化を可能にする発光装置を得ることが可能となる。

【００５８】

波長変換部材１，１Ａにおいて、蛍光体粒子２０の平均粒子径は、無機粒子３１の平均粒子径よりも大きいことが好ましい。無機粒子３１の平均粒子径が蛍光体粒子２０よりも小さいことにより、無機粒子３１の間の分子間力等により蛍光体粒子２０を連結し、蛍光体粒子２０を固定することが可能となる。また、蛍光体粒子２０の平均粒子径が大きくなることにより、励起源が放つ励起光を効率的に吸収し、吸収した励起光を色調制御された蛍光に変換しやすくなる。

【００５９】

［波長変換部材の製造方法］

次に、本実施形態に係る波長変換部材１，１Ａの製造方法について説明する。なお、蛍光体粒子及び無機粒子は、上述の波長変換部材で説明したものと同じであるため、それらの説明は省略する。

【００６０】

波長変換部材１，１Ａにおける波長変換体１０は、水分を含んだ状態で蛍光体粒子及び無機粒子を加圧して加熱することにより製造することができる。このような加圧加熱法を用いることにより、無機粒子３１の一部が溶出してバインダー層３０にアモルファス相３２を形成することが可能となる。

【００６１】

具体的には、まず、蛍光体粒子２０の粉末と無機粒子３１の粉末とを混合して複合粉末を調製する。蛍光体粒子２０の粉末と無機粒子３１の粉末の混合方法は特に限定されず、乾式又は湿式で行うことができる。また、蛍光体粒子２０の粉末と無機粒子３１の粉末は空気中で混合してもよく、不活性雰囲気下で混合してもよい。

【００６２】

次に、複合粉末に、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を添加する。酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を添加することにより、無機粒子３１の溶出を促進することが可能となる。酸性水溶液としては、ｐＨ１～３の水溶液を用いることができる。アルカリ性水溶液としては、ｐＨ１０～１４の水溶液を用いることができる。

【００６３】

無機粒子３１は、酸性水溶液及びアルカリ性水溶液の少なくとも一方への溶解性を有することが好ましい。具体的には、無機粒子３１は、ｐＨ１～３の酸性水溶液及びｐＨ１０～１４のアルカリ性水溶液の少なくとも一方への溶解性を有することがより好ましい。酸性水溶液及びアルカリ性水溶液の少なくとも一方への溶解性を有することにより、加圧加熱工程で無機粒子３１を構成する無機化合物の一部が溶解する。溶解した無機化合物は、複合粉末における蛍光体粒子２０の表面、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間の空隙、及び無機粒子３１の間の空隙に浸入する。そして、この状態で複合粉末中の水分を除去することにより、蛍光体粒子２０の表面、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間、及び無機粒子３１の間に、無機粒子３１を構成する無機化合物を含むアモルファス相３２を形成することが可能となる。

【００６４】

蛍光体粒子２０は、耐酸性及び耐アルカリ性の少なくとも一方を有することが好ましい。具体的には、蛍光体粒子２０は、ｐＨ１～３の酸性水溶液及びｐＨ１０～１４のアルカ

リ性水溶液の少なくとも一方への溶解性を有しないことがより好ましい。耐酸性及び耐アルカリ性の少なくとも一方を有することにより、加圧加熱工程でも蛍光体粒子２０の粒子形状を維持することができるため、蛍光体粒子２０の発光効率の低下を抑制することが可能となる。

【００６５】

複合粉末に上述の酸性水溶液を添加する場合、無機粒子３１は当該酸性水溶液への溶解性を有することが好ましく、蛍光体粒子２０は耐酸性を有することが好ましい。また、複合粉末に上述のアルカリ性水溶液を添加する場合、無機粒子３１は当該アルカリ性水溶液への溶解性を有することが好ましく、蛍光体粒子２０は耐アルカリ性を有することが好ましい。

【００６６】

次いで、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を含んだ複合粉末を、金型の内部に充填する。当該複合粉末を金型に充填した後、必要に応じて金型を加熱してもよい。そして、金型の内部の複合粉末に圧力を加えることにより、金型の内部で高温高圧状態となる。この際、蛍光体粒子２０及び無機粒子３１が緻密化すると同時に、無機粒子３１同士、並びに蛍光体粒子２０と無機粒子３１とが互いに連結する。また、高温高圧状態では、無機粒子３１を構成する無機化合物が水溶液に溶解し、溶解した無機化合物は、蛍光体粒子２０の表面、蛍光体粒子２０と無機粒子３１との間の空隙、及び無機粒子３１の間の空隙に浸入する。そして、この状態で水分が除去されることにより、無機粒子３１を構成する無機化合物を含むアモルファス相３２が形成される。

【００６７】

酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を含んだ複合粉末の加熱加圧条件は、無機粒子３１の溶解が進行するような条件であれば特に限定されない。例えば、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を含んだ複合粉末を、５０～３００℃、好ましくは８０～２５０℃に加熱した後、１０～６００ＭＰａ、好ましくは５０～４００ＭＰａの圧力で加圧することが好ましい。

【００６８】

そして、金型の内部から成形体を取り出すことにより、波長変換体１０を得ることができる。波長変換体１０を基板４０に固定する方法は特に限定されず、例えば接着剤を用いて固定してもよい。また、得られた波長変換体１０と基板４０とを加圧することにより、これらを固着させてもよい。

【００６９】

なお、上述の製造方法では、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を含んだ複合粉末を、金型の内部に充填しているが、本実施形態はこのような態様に限定されない。つまり、複合粉末を金型の内部に充填した後、酸性水溶液又はアルカリ性水溶液を複合粉末に滴下することにより、複合粉末に水溶液を含ませてもよい。また、上述の製造方法では、金型を用いて加圧及び加熱を行っているが、本実施形態はこのような態様に限定されない。つまり、本実施形態の製造方法では、金型の代わりにオートクレーブを用いて、原料を加圧及び加熱してもよい。また、真空プレス成形機を用いて原料を加圧及び加熱してもよい。

【００７０】

このように、本実施形態の波長変換部材１，１Ａでは、加圧加熱法を用いることにより、無機粒子３１とアモルファス相３２とを備えたバインダー層３０を形成し、さらに蛍光体粒子２０の表面にアモルファス相３２を設けることができる。なお、波長変換部材１，１Ａの製造方法は、上述の加圧加熱法に限定されず、例えば温間等方圧プレス法（ＷＩＰ）も適用することができる。

【００７１】

ここで、非晶質の無機化合物を形成する方法としては、従来よりゾルーゲル法が知られている。しかし、ゾルーゲル法は原料として有機物を含むことから、加熱処理後に得られる無機化合物には有機物が残存しやすい。このような無機化合物を用いた波長変換部材は、残存する有機物により熱伝導性が低下して温度が上昇しやすくなることから、蛍光体の

温度消光が発生しやすくなり、光出力効率が悪化してしまう。また、蛍光体の発光時における温度上昇により有機物が焦げて着色することから、光出力効率が悪化してしまう。しかしながら、本実施形態の波長変換部材１，１Ａの製造方法では、無機粒子３１を加熱及び加圧することによりアモルファス相３２を形成することから、バインダー層３０は殆ど有機物を含まない。そのため、得られる波長変換部材１，１Ａは、蛍光体の温度消光を抑制し、高い光出力効率を発揮することが可能となる。

【実施例】

【００７２】

以下、実施例、参考例及び比較例により本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態は当該実施例に限定されるものではない。

【００７３】

［参考例及び比較例］

（試験サンプルの調製）

＜参考例＞

はじめに、無機粒子として、平均粒子径D_{50}が約１μｍの結晶質酸化亜鉛粒子（ＺｎＯ）を用意した。そして、酸化亜鉛粉末を、内部空間を有する円筒状の成形用金型（Φ１０）の内部に投入した。さらに、成形用金型の内部に充填した酸化亜鉛粉末に、１Ｍの酢酸を１００μＬ添加した。そして、当該酢酸を含んだ酸化亜鉛粉末に、４００ＭＰａ、８０℃の条件で１時間加圧することにより、参考例の試験サンプルを得た。

【００７４】

＜比較例＞

上述の酸化亜鉛粉末を、内部空間を有する円筒状の成形用金型（Φ１０）の内部に投入した。そして、成形用金型の内部に充填した酸化亜鉛粉末に、４００ＭＰａ、８０℃の条件で１時間加圧することにより、比較例の試験サンプルを得た。

【００７５】

（試験サンプルの評価）

得られた参考例及び比較例の試験サンプルを透過型電子顕微鏡で観察した。図５（ａ）は、比較例の試験サンプルを透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。なお、図５（ａ）には、酸化亜鉛粉末に加えて、透過型電子顕微鏡で観察する際に形成した保護膜も示している。図５（ａ）に示すように、比較例の試験サンプルでは、酸化亜鉛粒子（ＺｎＯ粒子）が凝集し、複数接触していることが分かる。

【００７６】

図５（ｂ）は、参考例の試験サンプルを透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。なお、図５（ｂ）には、酸化亜鉛粉末に加えて、透過型電子顕微鏡で観察する際に形成した保護膜も示している。図５（ｂ）に示すように、参考例の試験サンプルも、比較例と同様に酸化亜鉛粒子（ＺｎＯ粒子）が凝集し、複数接触していることが分かる。

【００７７】

図６（ａ）乃至（ｄ）は、参考例の試験サンプルのうち、酸化亜鉛粒子の凝集部分にフォーカスした結果を示している。図６（ａ）では、結晶質の酸化亜鉛粒子５１が複数個確認できる。さらに、図６（ｂ）及び図６（ｃ）は、酸化亜鉛粒子５１の間の領域部分にフォーカスした結果を示しており、図６（ｄ）は、当該領域部分の電子線回折パターンの結果を示している。図６（ｄ）の結果より、酸化亜鉛粒子５１の間の領域部分はアモルファス相を含んでいることが分かる。

【００７８】

上述の結果より、参考例の試験サンプルでは、酸化亜鉛粒子５１が凝集し、さらに酸化亜鉛粒子５１の境界には、アモルファス相５２として、非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とが混在した部位が存在することが分かる。そして、酸化亜鉛粒子５１の間には、アモルファス相５２が数多く存在し、粒子間の空隙が大きく減少していることが分かる。そのため、加圧加熱法を利用した参考例の試験サンプルでは、結晶質の酸化亜鉛粒子５１の間に、非晶質及び結晶質が混在した中間状態のアモルファス相５２が数多く形成され

ることが分かる。

【００７９】

これに対して、比較例の試験サンプルでは、参考例と同様に、酸化亜鉛粒子が凝集しているものの、酸化亜鉛粒子の間には空隙が数多く存在している。そのため、加圧加熱法を利用していない比較例の試験サンプルでは、結晶質の酸化亜鉛粒子の間に、非晶質及び結晶質が混在した中間状態のアモルファス相が形成され難いことが分かる。

【００８０】

［実施例］

（試験サンプルの調製）

はじめに、蛍光体粒子として、平均粒子径D_{50}が約１９μｍのＹＡＧ粒子（$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$）を用意した。無機粒子として、平均粒子径D_{50}が約１μｍの結晶質酸化亜鉛粒子（ＺｎＯ）を用意した。そして、ＹＡＧ粒子及び酸化亜鉛粒子をそれぞれ５０体積％の割合で乾式混合し、０．５２ｇの複合粉末を得た。

【００８１】

次に、得られた複合粉末を、内部空間を有する円筒状の成形用金型（Φ１０）の内部に投入した。さらに、成形用金型の内部に充填した複合粉末に、１Ｍの酢酸を１００μＬ添加した。そして、当該酢酸を含んだ複合粉末に、４００ＭＰａ、８０℃の条件で１時間加圧することにより、本例の試験サンプルを得た。

【００８２】

（試験サンプルの評価）

＜透過型電子顕微鏡観察＞

得られた試験サンプルを透過型電子顕微鏡で観察した。図７は、試験サンプルを透過型電子顕微鏡で観察した結果を示している。図７に示すように、蛍光体の表面には、蛍光体よりも粒子径が小さい酸化亜鉛粒子（ＺｎＯ粒子）が複数接触していることが分かる。さらに、蛍光体の表面、蛍光体と酸化亜鉛粒子との間、及び隣接する酸化亜鉛粒子の間には、無機化合物が存在することが分かる。

【００８３】

さらに図８（ａ）では、図７（ｃ）の写真をさらに拡大した結果を示し、図８（ｂ）では、図８（ａ）における無機化合物の部分の電子線回折パターンを示している。図８（ｂ）に示すように、無機化合物における電子線回折パターンでは、結晶性を示すパターンが見られなかったことから、蛍光体の表面に存在する無機化合物はアモルファスであることが分かる。

【００８４】

図９は、実施例の試験サンプルを透過型電子顕微鏡で観察し、図７とは異なる部分を拡大した結果を示している。図７と同様に、蛍光体の表面には、蛍光体よりも粒子径が小さい酸化亜鉛粒子が複数接触していることが分かる。さらに、蛍光体の表面、蛍光体と酸化亜鉛粒子との間、及び隣接する酸化亜鉛粒子の間には、無機化合物が存在することが分かる。

【００８５】

さらに図１０（ａ）では、図９（ｃ）の写真をさらに拡大した結果を示し、図１０（ｂ）では、図１０（ａ）における無機化合物の部分の電子線回折パターンを示している。図１０（ｂ）に示すように、無機化合物における電子線回折パターンでは、結晶性を示すパターンが観察された。つまり、図１０（ａ）における無機化合物の部分には、結晶性を示す格子が僅かに観察された。

【００８６】

これらのことから、実施例の試験サンプルでは、アモルファス相として、非晶質の無機化合物のみからなる部位と、非晶質の無機化合物と結晶質の無機化合物とが混在した部位の両方が存在することが分かる。

【００８７】

＜エネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＸ）＞

得られた実施例の試験サンプルに対して、エネルギー分散型Ｘ線分析（ＥＤＸ）を行った。図１１には、走査透過電子顕微鏡写真（ＳＴＥＭ）に加え、酸素（Ｏ）、亜鉛（Ｚｎ）、ケイ素（Ｓｉ）、イットリウム（Ｙ）及びアルミニウム（Ａｌ）のマッピングデータを示している。

【００８８】

図１１より、イットリウム及びアルミニウムは、蛍光体粒子でのみ観察されており、酸化亜鉛粒子及びアモルファス相では観察されていないことから、蛍光体粒子からイットリウム及びアルミニウムは溶出していないと推測される。また、酸化亜鉛粒子及びアモルファス相では、亜鉛と酸素の両方が観察されることから、酸化亜鉛粒子及びアモルファス相は、同じ金属元素である亜鉛が含まれることが分かる。

【００８９】

なお、図１１に示すＥＤＸ分析の結果、実施例の試験サンプルには不純物としてのケイ素が含まれており、さらにケイ素はアモルファス相に偏析していることが確認された。そのため、アモルファス相は、酸化亜鉛粒子から溶け出して生成した亜鉛の酸化物に加えて、ケイ素化合物が存在していてもよいことが分かる。

【００９０】

図１２では、実施例の試験サンプルに対してエネルギー分散型Ｘ線分析を行った結果を示す。図１２（ａ）では、明視野像（ＢＦ）に加え、酸素（Ｏ）、ケイ素（Ｓｉ）、亜鉛（Ｚｎ）のマッピングデータを示す。図１２（ｂ）では、図１２（ａ）において「○」で示すアモルファス相に関し、マッピングデータからスペクトルを抽出した後、簡易定量を行った結果を示す。図１３では、実施例の試験サンプルに対してエネルギー分散型Ｘ線分析を行った結果を示しており、図１２とは異なる部位を観察した結果を示している。図１３（ａ）では、明視野像（ＢＦ）に加え、酸素（Ｏ）、ケイ素（Ｓｉ）、亜鉛（Ｚｎ）のマッピングデータを示す。図１３（ｂ）では、図１３（ａ）において「○」で示すアモルファス相に関し、マッピングデータからスペクトルを抽出した後、簡易定量を行った結果を示す。

【００９１】

図１２（ｂ）より、図１２（ａ）に示すアモルファス相におけるケイ素原子の数は、亜鉛原子よりも多いことが分かる。これに対して、図１３（ｂ）より、図１３（ａ）に示すアモルファス相におけるケイ素原子の数は、亜鉛原子よりも少ないことが分かる。そのため、アモルファス相において、亜鉛原子及びケイ素原子のいずれが多い場合でも、非晶質の無機化合物を形成できることが分かる。

【００９２】

以上、本実施形態を説明したが、本実施形態はこれらに限定されるものではなく、本実施形態の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

【００９３】

特願２０１８－１３５８３０号（出願日：２０１８年７月１９日）の全内容は、ここに援用される。

【産業上の利用可能性】

【００９４】

本開示によれば、蛍光体粒子の光吸収効率の向上、及び光取り出し効率の向上を図ることが可能な波長変換部材を提供することができる。

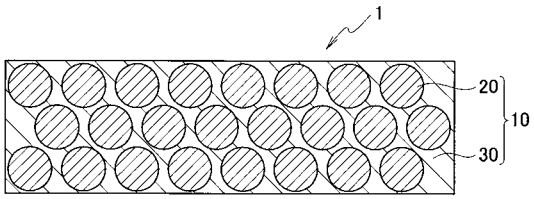
【符号の説明】

【００９５】

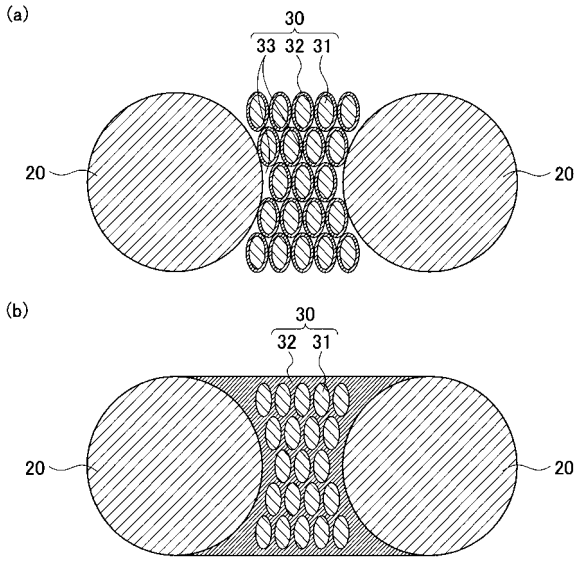
１，１Ａ　波長変換部材
２０　蛍光体粒子
３０　バインダー層
３１　無機粒子
３２　アモルファス相
３３　空隙

４０　基板

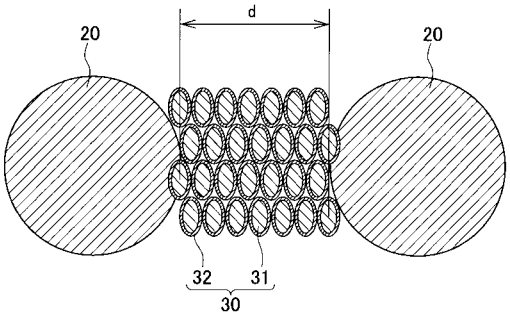
【図１】



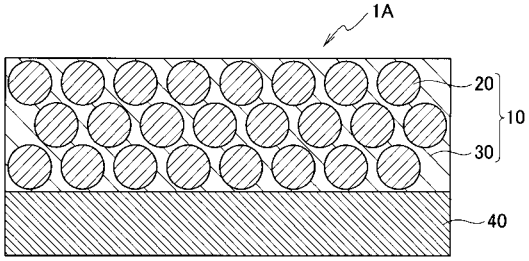
【図２】



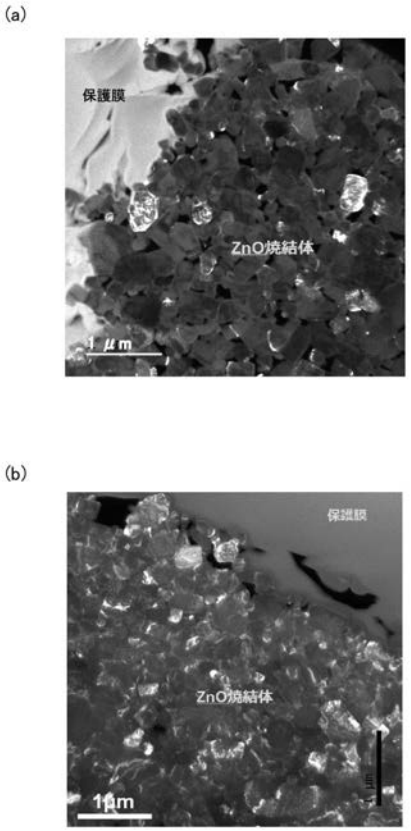
【図３】


d
20
20
32
31
30

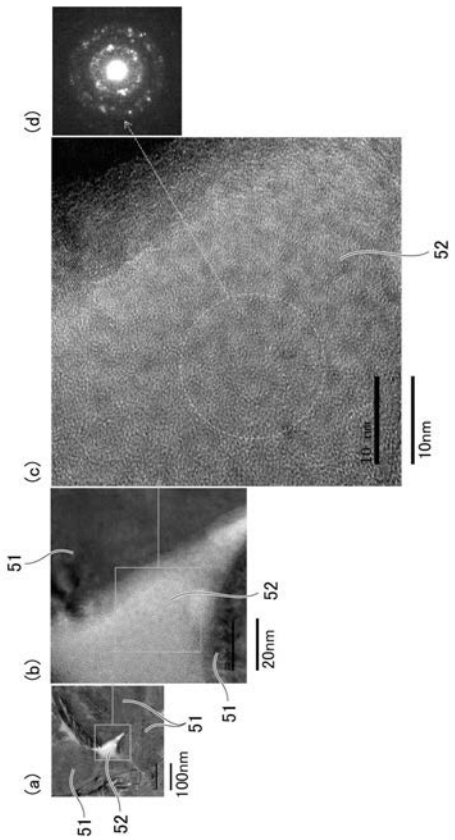
【図４】


1A
20
10
30
40

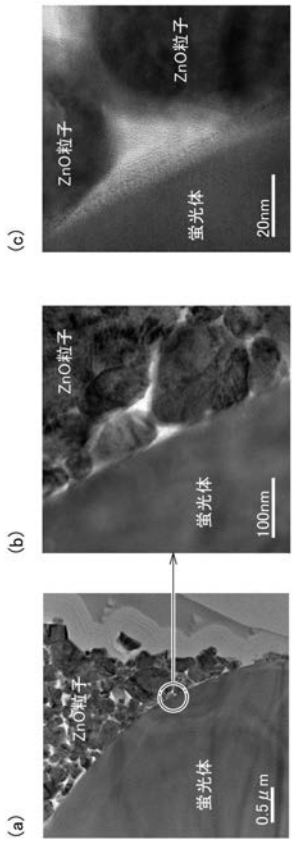
【図５】


(a)
保護膜
ZnO焼結体
1 μm
(b)
保護膜
ZnO焼結体
1μm

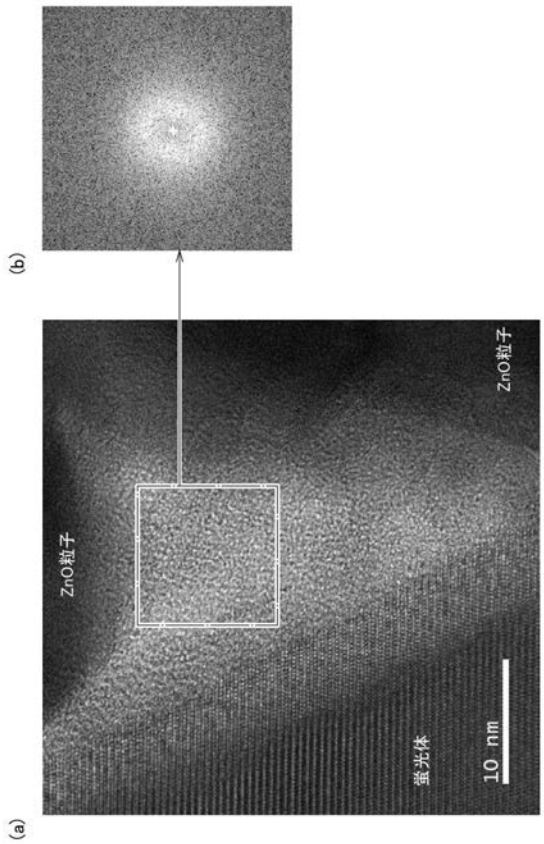
【図６】


(d)
(c)
52
10 nm
10nm
51
52
(b)
20nm
51
51
(a)
100nm
51
52

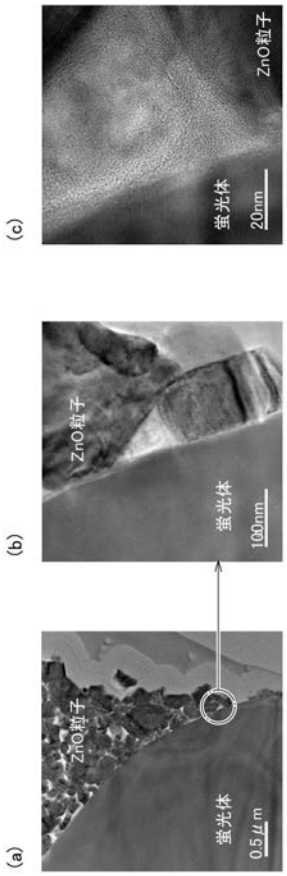
【図７】


(c)
ZnO粒子
ZnO粒子
蛍光体
20nm
(b)
ZnO粒子
蛍光体
100nm
(a)
ZnO粒子
蛍光体
0.5 μm

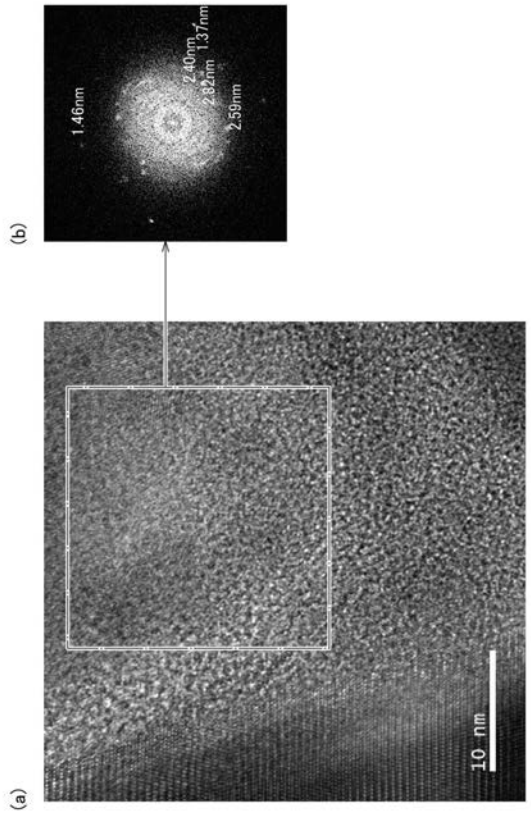
【図８】


(a)
(b)
ZnO粒子
ZnO粒子
蛍光体
10 nm

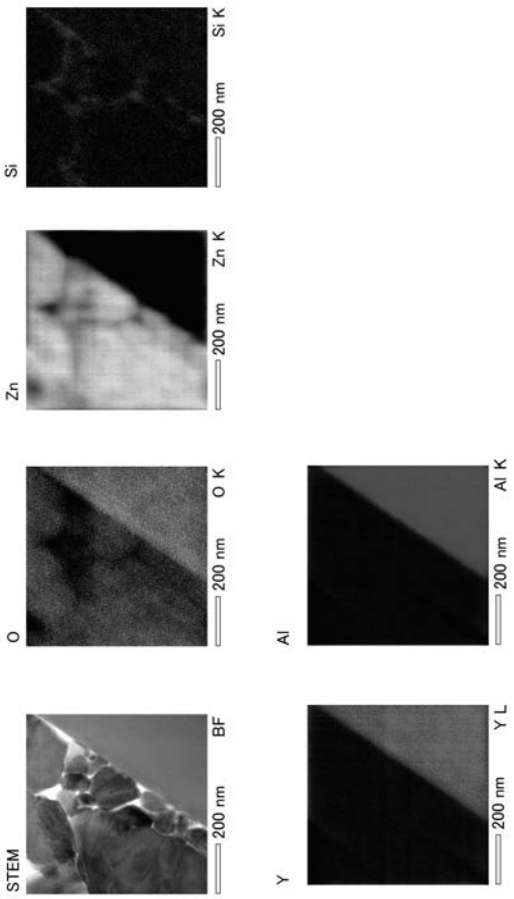
【図９】


(a)
(b)
(c)
ZnO粒子
蛍光体
0.5 μm
ZnO粒子
蛍光体
100nm
ZnO粒子
蛍光体
20nm

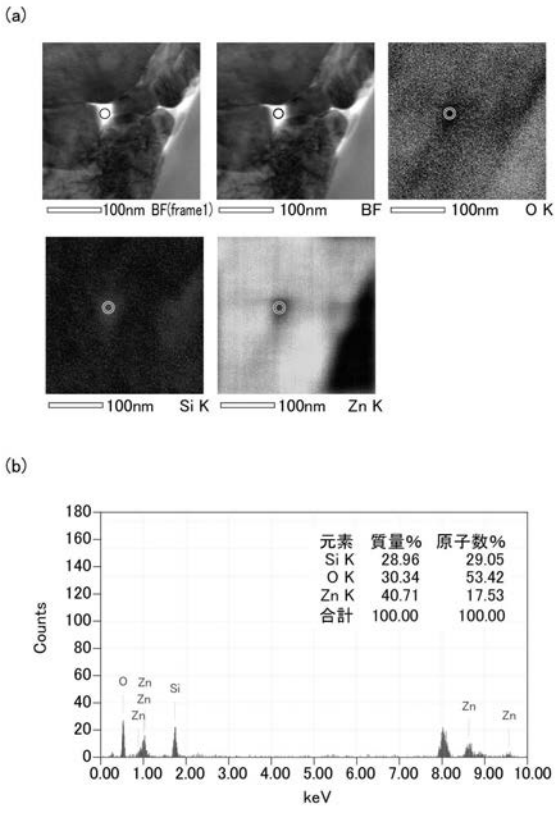
【図１０】


(a)
(b)
10 nm
1.46nm
2.40nm
2.82nm
1.37nm
2.59nm

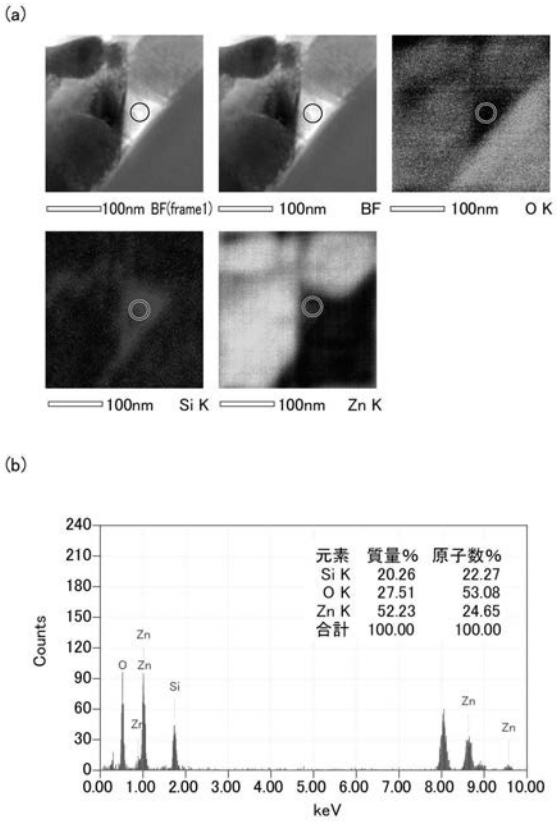
【図１１】


STEM
BF
200 nm
O
O K
200 nm
Zn
Zn K
200 nm
Si
Si K
200 nm
Y
Y L
200 nm
Al
Al K
200 nm

【図１２】


(a)
100nm BF(frame1)
100nm BF
100nm O K
100nm Si K
100nm Zn K
(b)
元素 質量% 原子数%
Si K 28.96 29.05
O K 30.34 53.42
Zn K 40.71 17.53
合計 100.00 100.00
Counts
keV

【図１３】


(a)
100nm BF(frame1)
100nm BF
100nm O K
100nm Si K
100nm Zn K
(b)
元素 質量% 原子数%
Si K 20.26 22.27
O K 27.51 53.08
Zn K 52.23 24.65
合計 100.00 100.00
Counts
keV

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/028030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, H01S5/022(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)
Int.Cl. G02B5/20, C09K11/02, G02B5/02, H01S5/022

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	WO 2017/179521 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 19 October 2017, paragraphs [0026]-[0030], [0076], [0078], fig. 1-6 & US 2019/0169494 A1 (paragraphs [0036]-[0040], [0086], [0089], fig. 1-6) & EP 3444858 A1 & CN 109075236 A	1-6
A	WO 2017/098963 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 15 June 2017, entire text all drawings & US 2018/0275324 A1 (entire text all drawings) & JP 2017-107071 A & EP 3388872 A1 & CN 108291987 A	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
03 September 2019 (03.09.2019)	17 September 2019 (17.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/028030

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/172025 A1 (PANASONIC CORP.) 21 November 2013, entire text all drawings & US 8854725 B2 (entire text all drawings) & CN 103534824 A	1-6

国際調査報告	国際出願番号 PCT／JP2019／028030

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/20(2006.01)i, C09K11/02(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, H01S5/022(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（IPC））

Int.Cl. G02B5/20, C09K11/02, G02B5/02, H01S5/022

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	1971－2019年
日本国実用新案登録公報	1996－2019年
日本国登録実用新案公報	1994－2019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	WO 2017/179521 A1（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）2017.10.19, 段落[0026]－[0030], [0076], [0078], 図1－6 & US 2019/0169494 A1（段落[0036]－[0040], [0086], [0089], FIG. 1－6） & EP 3444858 A1 & CN 109075236 A	1-4, 6-8 5
A	WO 2017/098963 A1（日本電気硝子株式会社）2017.06.15, 全文全図 & US 2018/0275324 A1（全文全図） & JP 2017-107071 A & EP 3388872 A1 & CN 108291987 A	1-8

☒ 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	国際調査報告の発送日
03．09．2019	17．09．2019

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	2O	4074
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	大竹 秀紀 電話番号 03－3581－1101 内線 3271		

国際調査報告	国際出願番号 PCT／JP2019／028030

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
A	WO 2013/172025 A1（パナソニック株式会社）2013.11.21, 全文全図 & US 8854725 B2（全文全図） & CN 103534824 A	1-8

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 栗副 直樹
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内
(72)発明者 佐藤 夏希
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内

Ｆターム(参考) 2H148 AA07 AA11 AA19 AA25
5F142 AA05 AA81 DA61 DA63 FA28
5F173 MF10 MF40

（注）この公表は、国際事務局（ＷＩＰＯ）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第１８４条の１０第１項(実用新案法第４８条の１３第２項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。