

(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2010-108965

(P2010-108965A)

(43) 公開日 平成22年5月13日(2010.5.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1L 33/48 (2010.01)	HO1L 33/00 N	4H001
HO1S 5/022 (2006.01)	HO1S 5/022	5F041
CO9K 11/00 (2006.01)	CO9K 11/00 D	5F173

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-276453 (P2008-276453)	(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
(22) 出願日	平成20年10月28日(2008.10.28)	(72) 発明者	岩尾 克 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	馬屋原 芳夫 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	今村 努 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
		Fターム(参考)	4H001 CA07 CF02 XA13 XA16 XA31 XA38 XA39 5F041 AA04 EE22 EE25 FF11 5F173 MA10 MC15 MF18 MF40

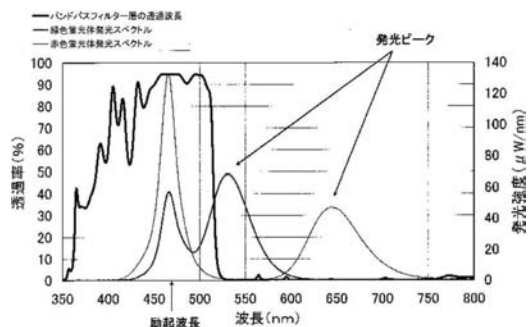
(54) 【発明の名称】 波長変換部材

(57) 【要約】

【課題】 光の取り出し効率が高く、発光効率にすぐれた波長変換部材を提供する。

【解決手段】 光源から発せられる励起光の波長を変換するための波長変換部材であって、表面に励起光波長を含む波長領域の光を選択的に透過させるバンドパスフィルター層が形成されていることを特徴とする波長変換部材。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光源から発せられる励起光の波長を変換するための波長変換部材であって、表面に励起光波長を含む波長領域の光を選択的に透過させるバンドパスフィルター層が形成されていることを特徴とする波長変換部材。

【請求項 2】

バンドパスフィルター層が形成された面の反対側の面に可視光選択透過層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の波長変換部材。

【請求項 3】

光源から発せられる励起光の波長を変換するための波長変換部材であって、表面に可視光選択透過層が形成されていることを特徴とする波長変換部材。

10

【請求項 4】

バンドパスフィルター層および/または可視光選択透過層が誘電体層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波長変換部材。

【請求項 5】

バンドパスフィルター層および/または可視光選択透過層が、高屈折率膜と低屈折率膜とを交互に積層した多層膜からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の波長変換部材。

【請求項 6】

無機蛍光体粉末とガラス粉末を含む混合粉末の焼結体からなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の波長変換部材。

20

【請求項 7】

無機蛍光体粉末が、酸化物、酸窒化物、窒化物、硫化物または塩化物であることを特徴とする請求項 6 に記載の波長変換部材。

【請求項 8】

光源が、紫外光 LED もしくは青色光 LED、または半導体レーザーであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の波長変換部材。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の波長変換部材を用いた LED またはレーザーダイオード。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、LED（発光ダイオード）やLD（レーザーダイオード）等のデバイスに用いられる波長変換部材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、白色LEDおよび白色LDは、白熱電球や蛍光灯に代わる次世代の光源として、照明用途への応用が期待されている。蛍光体を用いて波長変換するLED素子としては、例えば、LEDチップの発光面を、蛍光体粉末を含む有機系バインダー樹脂によってモールドされてなるものが提案されている。LEDチップから発せられた励起光がモールド樹脂部分を通過する際に、当該励起光の全部が蛍光体に吸収されて別の波長に変換されたり、あるいは、励起光の一部が別の波長に変換されるとともに、変換された光（発光）と透過光とが合わさることにより、所望の光が得られる。

40

【0003】

また、ガラス粉末と蛍光体粉末を含む材料を焼成することで、ガラス中に蛍光体を分散させた波長変換部材も提案されている（例えば、特許文献1および2参照）。当該波長変換部材は、耐熱性に劣る樹脂が使用されておらず、完全無機固体からなるため優れた耐熱性を有する。したがって、従来のLED素子における、青色～紫外線領域の高出力の短波長の励起光によるモールド樹脂の劣化および変色の問題を解消することが可能である。

50

【特許文献1】特開2005-11933号公報

【特許文献2】特開2003-258308号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来の波長変換部材は、光源の励起光が波長変換部材に入射するときや、波長変換後の光、あるいは励起光の透過光が波長変換部材から出射するときに光が反射したり、蛍光体の発光が光源側に漏れたりして高い発光効率が得られないことがあった。

【0005】

したがって、本発明は、光の取り出し効率が高く、発光効率にすぐれた波長変換部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は種々検討した結果、波長変換部材の表面に、特定の機能を有する層を形成することにより、発光効率が向上することを見だし、本発明を提案するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、光源から発せられる励起光の波長を変換するための波長変換部材であって、表面に励起光波長を含む波長領域の光を選択的に透過させるバンドパスフィルター層が形成されていることを特徴とする波長変換部材に関する。

【0008】

バンドパスフィルター層は、励起波長を選択的に透過させるため、波長変換部材の表面、特に励起光の入射面に形成することにより、励起光が波長変換部材に入射する際における部材表面での反射を防止し、励起光を波長変換部材内に効率よく入射させることが可能となる。同時に、波長変換部材内で波長変換された光を遮断または反射し、光源側に漏れるのを防止する働きもする。これらの作用により、波長変換部材の発光効率を向上させることができる。

【0009】

第二に、本発明の波長変換部材は、バンドパスフィルター層が形成された面の反対側の面に可視光選択透過層が形成されていることを特徴とする。

【0010】

可視光選択透過層は、バンドパスフィルター層が形成された面の反対側の面、特に波長変換後の光の出射面に形成することにより、波長変換後の光（あるいは、可視光域の励起光の透過光）が遮断されたり、波長変換部材内部に反射されたりすることを防止するため、波長変換部材の発光効率を向上させることができる。また、紫外の励起光を使用する場合は、可視光選択透過層において紫外光が遮断または反射されるため、有害な紫外光の漏洩を防止できるとともに、波長変換部材内部へ反射した紫外光が再度、励起光として作用するため、発光効率のさらなる向上が見込まれる。

【0011】

第三に、本発明は、光源から発せられる励起光の波長を変換するための波長変換部材であって、表面に可視光選択透過層が形成されていることを特徴とする波長変換部材に関する。

【0012】

第四に、本発明の波長変換部材は、バンドパスフィルター層および/または可視光選択透過層が誘電体層であることを特徴とする。

【0013】

バンドパスフィルター層および/または可視光選択透過層が誘電体層で構成されることにより、ガラス材料と同様に、熱、紫外線に対する耐久性が高くなり、波長変換部材の寿命を長くすることができる。

【0014】

第五に、本発明の波長変換部材は、バンドパスフィルター層および/または可視光選択

10

20

30

40

50

透過層が、高屈折率膜と低屈折率膜とを交互に積層した多層膜からなることを特徴とする。

【0015】

当該構成にすることにより、所望の波長域を有する光を選択的に透過させる（あるいは、所望の波長域以外の波長を有する光をフィルタリングする）ことが可能なバンドパスフィルター層および／または可視光選択透過層が得られやすくなる。

【0016】

第六に、本発明の波長変換部材は、無機蛍光体粉末とガラス粉末を含む混合粉末の焼結体からなることを特徴とする。

【0017】

ガラス中に無機蛍光体粉末を分散させることにより、無機蛍光体粉末を保護する効果が高められる。また、ガラスは、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の樹脂材料と比較して、熱、紫外線に対する耐久性が高い。したがって、波長変換部材の寿命を長くすることが可能となる。

【0018】

第七に、本発明の波長変換部材は、無機蛍光体粉末が、酸化物、酸窒化物、窒化物、硫化物または塩化物であることを特徴とする。

【0019】

第八に、本発明の波長変換部材は、光源が、紫外光LEDもしくは青色光LED、または半導体レーザーであることを特徴とする。

【0020】

第九に、本発明は、前記いずれかに記載の波長変換部材を用いたLEDまたはレーザーダイオードに関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の波長変換部材において、バンドパスフィルター層は光源から発せられる励起光の波長を含むバンドを選択的に透過させる働きをする。具体的には、励起光の最大ピーク波長 max を、80%以上、90%以上、特に95%以上透過させるものであることが好ましい。

【0022】

また、励起光の最大ピーク波長を含むバンドを外れた波長域において、透過率が小さいことが好ましい。具体的には、最大ピーク波長 ± 100 (nm)の波長において、透過率が50%以下、30%以下、特に10%以下であることが好ましく、実質的に0%であることが最も好ましい。

【0023】

さらには、波長変換後の光を効果的に遮断するという観点では、発光波長（波長変換後の波長）において透過率が小さいことが好ましい。具体的には、発光最大ピーク波長において、透過率が50%以下、30%以下、10%以下であることが好ましく、実質的に0%であることが最も好ましい。

【0024】

本発明の波長変換部材において、可視光選択透過層は可視光を選択的に透過させる働きをする。具体的には、波長400～800nmの領域において透過率が50%以上、80%以上、90%以上、特に95%以上であることが好ましい。また、可視光以外の領域、特に紫外域の透過率が低いことが好ましい。具体的には、波長380nmでの透過率が50%以下、30%以下、特に10%以下であることが好ましい。なお、用途によっては励起光源に405nm付近の近紫外光を使用する場合があるが、当該近紫外励起光が外部へ漏洩することを抑制するという観点では、405nmでの透過率を50%以下、410nmでの透過率を50%以上とすることが好ましい。

【0025】

バンドパスフィルター層および／または可視光選択透過層は誘電体層であることが好ま

10

20

30

40

50

しく、さらには、高屈折率膜と低屈折率膜とを交互に積層した多層膜からなることが好ましい。高屈折率膜の構成材料としては、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiN などが好適である。低屈折率膜の構成材料としては、 SiO_2 、 MgF_2 等のフッ化物などが好適である。特に、 Nb_2O_5 と SiO_2 の組み合わせが、所望の特性が得られやすいため好ましい。

【0026】

バンドパスフィルター層の幾何学的厚みは、目的とする特性に応じて、1000～10000nmの範囲で適宜調整される。バンドパスフィルター層の幾何学的厚みが1000nm未満では、所望のバンドパスフィルター機能が得られにくい。一方、バンドパスフィルター層の幾何学的厚みが10000nmを超えると、バンドパスフィルター層自体に発生する応力が大きくなってクラックが発生したり、バンドパスフィルター層が基材から剥がれたりするおそれがある。

10

【0027】

可視光選択透過層の幾何学的厚みは、80～10000nmの範囲で適宜調整される。可視光選択透過層の幾何学的厚みが80nm未満では、所望の可視光選択透過機能が得られにくい。一方、可視光選択透過層の幾何学的厚みが10000nmを超えると、可視光選択透過層に発生する応力が大きくなってクラックが発生したり、可視光選択透過層が基材から剥がれたりするおそれがある。

【0028】

バンドパスフィルター層または可視光選択透過層が高屈折率膜と低屈折率膜とを交互に積層した多層膜からなる場合、膜の積層数は8～100の範囲で適宜調整される。

20

【0029】

図1に、本発明におけるバンドパスフィルター層の透過率曲線（バンドパスフィルター層が透過させる光の波長を示す曲線）の一実施の形態を示す。図1は、 Nb_2O_5 と SiO_2 を交互に計40層積層させた積層膜の透過率曲線を示している。なお、一般的な緑色蛍光体および赤色蛍光体を、最大ピーク波長467nmの励起光で励起させた場合のスペクトルもあわせて示す。緑色蛍光体は530nm付近に、赤色蛍光体は645nm付近にそれぞれ発光ピークを有している。

【0030】

また、図2に、本発明における可視光選択透過層の透過率曲線（可視光選択透過層が透過させる光の波長を示す曲線）の一実施の形態を示す。図2は、 Nb_2O_5 と SiO_2 を交互に計16層積層させた積層膜の透過率曲線を示している。

30

【0031】

本発明において、バンドパスフィルター層および可視光選択透過層は、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法などにより成膜することが可能である。特に、スパッタ法により成膜すると、緻密な膜を形成することができ、耐磨耗性に優れるため好ましい。

【0032】

波長変換部材の形状は、特に限定されず、板状、半球状、メニスカスレンズ状、円錐状などが挙げられる。

【0033】

本発明の波長変換部材を構成する材料は、蛍光体を含有するものであれば特に限定されない。例えば、ガラスや樹脂等のマトリクス中に蛍光体粉末を分散させてなるものや、蛍光体結晶化ガラスなどが挙げられる。

40

【0034】

なかでも、本発明の波長変換部材は、無機蛍光体粉末とガラス粉末を含む混合粉末の焼結体からなることが好ましい。既述のように、当該構成とすることにより、耐熱性に優れた信頼性の高い波長変換部材を得ることができる。

【0035】

無機蛍光体粉末としては、一般的に市中で入手できるものであれば使用できる。無機蛍光体粉末には、YAG、酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、希土類酸硫化物、ハロゲン

50

化物、アルミン酸塩化物、ハロリン酸塩化物などからなるものがある。YAG、酸化物の各蛍光体は、ガラスと混合して高温に加熱しても安定であるという特徴を有する。窒化物、酸窒化物、硫化物、希土類酸硫化物、ハロゲン化物、アルミン酸塩化物、ハロリン酸塩化物の各蛍光体は、焼結時の加熱によりガラスと反応しやすく、発泡や変色などの異常反応を起こしやすく、その程度は、焼結温度が高温であればあるほど顕著になる傾向がある。これらの無機蛍光体を用いる場合、焼成温度とガラス組成を最適化することで、ガラスとの反応を抑制することができる。

【0036】

以下に、本発明で使用可能な無機蛍光体について説明する。

【0037】

波長350～430nmの紫外～近紫外域の励起光を照射すると青色の蛍光を発する無機蛍光体としては、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Ba)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Ba)_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ を用いることができる。

10

【0038】

波長350～430nmの紫外～近紫外域の励起光を照射すると緑色の蛍光を発する無機蛍光体としては、 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、 $SrBaSiO_4:Eu^{2+}$ 、 $CdS:In$ 、 $CaS:Ce^{3+}$ 、 $Y_3(Al, Gd)_5O_{12}:Ce^{2+}$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $SrSiO_N:Eu^{2+}$ 、 $ZnS:Al^{3+}$ 、 Cu^+ 、 $CaS:Sn^{2+}$ 、 $CaS:Sn^{2+}$ 、 F 、 $CaSO_4:Ce^{3+}$ 、 Mn^{2+} 、 $LiAlO_2:Mn^{2+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $ZnS:Cu^+$ 、 Cl^- 、 $Ca_3WO_6:U$ 、 $Ca_3SiO_4Cl_2:Eu^{2+}$ 、 $Sr_{0.2}Ba_{0.7}Cl_{11}Al_2O_{3.45}:Ce^{3+}$ 、 Mn^{2+} 、 $Ba_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 、 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 、 $Ba_2Li_2Si_2O_7:Eu^{2+}$ 、 $ZnO:S$ 、 $ZnO:Zn$ 、 $Ca_2Ba_3(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ 、 $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ を用いることができる。

20

【0039】

波長430～480nmの青色の励起光を照射すると緑色の蛍光を発する無機蛍光体としては、 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、 $SrBaSiO_4:Eu^{2+}$ 、 $CdS:In$ 、 $CaS:Ce^{3+}$ 、 $Y_3(Al, Gd)_5O_{12}:Ce^{2+}$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $SrSiO_N:Eu^{2+}$ を用いることができる。

30

【0040】

波長350～430nmの紫外～近紫外域の励起光を照射すると黄色の蛍光を発する無機蛍光体としては、 $ZnS:Eu^{2+}$ 、 $Ba_5(PO_4)_3Cl:U$ 、 $Sr_3WO_6:U$ 、 $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ 、 $SrSO_4:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $ZnS:P$ 、 $ZnS:P^{3-}$ 、 $Cl^-ZnS:Mn^{2+}$ を用いることができる。

【0041】

波長430～480nmの青色の励起光を照射すると黄色の蛍光を発する無機蛍光体としては、 $Y_3(Al, Gd)_5O_{12}:Ce^{2+}$ 、 $Ba_5(PO_4)_3Cl:U$ 、 $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ を用いることができる。

【0042】

波長350～430nmの紫外～近紫外域の励起光を照射すると赤色の蛍光を発する無機蛍光体としては、 $CaS:Yb^{2+}$ 、 Cl 、 $Gd_3Ga_4O_{12}:Cr^{3+}$ 、 $CaGa_2S_4:Mn^{2+}$ 、 $Na(Mg, Mn)_2LiSi_4O_{10}F_2:Mn$ 、 $ZnS:Sn^{2+}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Cr^{3+}$ 、 $SrB_8O_{13}:Sm^{2+}$ 、 $MgSr_3Si_2O_8:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $-SrO \cdot 3B_2O_3:Sm^{2+}$ 、 $ZnS-CdS$ 、 $ZnSe:Cu^+$ 、 Cl 、 $ZnGa_2S_4:Mn^{2+}$ 、 $ZnO:Bi^{3+}$ 、 $BaS:Au$ 、 K 、 $ZnS:Pb^{2+}$ 、 $ZnS:Sn^{2+}$ 、 Li^+ 、 $ZnS:Pb$ 、 Cu 、 $CaTiO_3:Pr^{3+}$ 、 $CaTiO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $(Y, Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ 、 $CaS:Pb^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $YPO_4:Eu^{3+}$ 、 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $Y(P, V)O_4:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 、 $SrAl_4O_7:Eu^{3+}$

40

50

$+$ 、 CaYAlO_4 : Eu^{3+} 、 LaO_2S : Eu^{3+} 、 LiW_2O_8 : Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} を用いることができる。

【0043】

波長430~480nmの青色の励起光を照射すると赤色の蛍光を発する無機蛍光体としては、 ZnS : Mn^{2+} 、 Te^{2+} 、 Mg_2TiO_4 : Mn^{4+} 、 K_2SiF_6 : Mn^{4+} 、 SrS : Eu^{2+} 、 CaS : Eu^{2+} 、 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13}$: Eu^{3+} 、 CdS : In 、 Te 、 CaAlSiN_3 : Eu^{2+} 、 CaSiN_3 : Eu^{2+} 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu^{2+} 、 $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_7$ を用いることができる。

10

【0044】

なお、励起光の波長域や発光させたい色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、白色光を得たい場合は、青色、緑色および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。

【0045】

無機蛍光体粉末の平均粒径 D_{50} は1~75 μm 、特に1~50 μm であることが好ましい。無機蛍光体粉末の平均粒径 D_{50} が75 μm を超えると、励起光が、波長変換部材の内部まで透過しにくくなり、発光効率が低下しやすくなる。一方、平均粒径 D_{50} が1 μm より小さくなると、焼成時に、ガラスと反応したり発泡したりして、波長変換部材中の気孔率(残存泡の割合)が大きくなり、発光効率が低下しやすくなる。なお、本発明において、平均粒径 D_{50} はレーザー回折法により測定したものをいう。

20

【0046】

本発明において使用するガラス粉末には、無機蛍光体粉末を安定に保持するための媒体としての役割がある。また、使用するガラス組成系によって、波長変換部材の色調が異なり、また無機蛍光体粉末との反応性に差が出るため、種々の条件を考慮して使用するガラス組成を選択する必要がある。さらに、ガラス組成に適した無機蛍光体粉末の含有量や部材の厚みを決定することも重要である。

【0047】

ガラス粉末としては、無機蛍光体粉末と反応しにくいものであれば、特に制限はないが、850以下、好ましくは800以下の軟化点を有するものを用いることが好ましい。ガラス粉末の軟化点が高くなると、焼成温度も高くなるため、無機蛍光体粉末が劣化して、発光効率の高い波長変換部材が得られにくくなる。

30

【0048】

ガラス粉末としては、例えば、 SiO_2 - B_2O_3 系ガラス、 SiO_2 -RO系ガラス(ROは、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO の少なくとも1種を表す)、 SiO_2 - B_2O_3 -RO系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - R_2O 系ガラス(R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の少なくとも1種を表す)、 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - ZnO 系ガラス、 ZnO - B_2O_3 系ガラス等を用いることができる。なお、低温焼成を目的とする場合は、比較的容易に軟化点を低下させることが可能な ZnO - B_2O_3 系ガラスまたは SnO - P_2O_5 系ガラスを選択すればよい。波長変換部材の耐候性を向上させたい場合は、 SiO_2 - B_2O_3 系ガラス、 SiO_2 -RO系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 -RO系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - R_2O 系ガラス、 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 系ガラスまたは SiO_2 - B_2O_3 - ZnO 系ガラスを選択すればよい。

40

【0049】

SiO_2 - B_2O_3 -RO系ガラスの組成範囲は、質量%で、 SiO_2 1~15%、 B_2O_3 0~10%、 MgO 0~10%、 CaO 0~25%、 SrO 0~10%、 BaO 8~40%、RO 10~45%、 Al_2O_3 0~20%、 ZnO 0~10%であることが好ましい。上記範囲を決定した理由は以下の通りである。

【0050】

50

SiO_2 はガラスネットワークを形成する成分である。 SiO_2 の含有量は30～70%、好ましくは40～60%である。 SiO_2 の含有量が30%よりも少なくなると化学的耐久性が悪化する傾向にある。一方、 SiO_2 の含有量が70%よりも多くなると、焼成温度が高温になり、無機蛍光体粉末が劣化しやすくなる。

【0051】

B_2O_3 はガラスの熔融温度を低下させて溶融性を著しく改善する成分である。 B_2O_3 の含有量は1～15%、好ましくは2～10%である。 B_2O_3 の含有量が1%よりも少なくなると、前記効果が得られにくくなる。一方、 B_2O_3 の含有量が15%よりも多くなると、化学的耐久性が悪化する傾向にある。

【0052】

MgO はガラスの熔融温度を低下させて溶融性を改善する成分である。 MgO の含有量は0～10%、好ましくは0.1～5%である。 MgO の含有量が10%よりも多くなると、化学的耐久性が悪化する傾向にある。

【0053】

CaO はガラスの熔融温度を低下させて溶融性を改善する成分である。 CaO の含有量は0～25%、好ましくは3～20%である。 CaO の含有量が25%よりも多くなると、化学的耐久性が悪化する傾向にある。

【0054】

SrO はガラスの熔融温度を低下させて溶融性を改善する成分である。 SrO の含有量は0～10%、好ましくは0.1～5%である。 SrO の含有量が10%よりも多くなると、化学的耐久性が悪化する傾向にある。

【0055】

BaO はガラスの熔融温度を低下させて溶融性を改善するとともに、無機蛍光体粉末との反応を抑制する成分である。 BaO の含有量は8～40%、好ましくは10～35%である。8%よりも少なくなると、無機蛍光体粉末との反応抑制効果が低下する傾向にある。一方、 BaO の含有量が40%よりも多くなると、化学的耐久性が悪化する傾向にある。

【0056】

なお、ガラスの化学的耐久性を悪化させることなく、ガラスの溶融性を向上させるためには、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含量 RO を10～45%、さらには11～40%とすることが好ましい。 RO の含有量が10%より少なくなると、ガラスの溶融性を改善する効果が得られにくくなる。一方、 RO の含有量が45%よりも多くなると、ガラスの化学的耐久性が悪化しやすくなる。

【0057】

Al_2O_3 はガラスの化学的耐久性を向上させる成分である。 Al_2O_3 の含有量は0～20%、好ましくは2～15%である。 Al_2O_3 の含有量が20%よりも多くなると、ガラスの溶融性が悪化する傾向にある。

【0058】

ZnO はガラスの熔融温度を低下させて溶融性を改善する成分である。 ZnO の含有量は0～10%、好ましくは1～7%である。 ZnO の含有量が10%よりも多くなると、ガラスの化学的耐久性が悪化する傾向にある。

【0059】

また、上記成分以外にも、本発明の主旨を損なわない範囲で種々の成分を添加することができる。例えば、アルカリ金属酸化物 (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の少なくとも1種)、 P_2O_5 、 La_2O_3 等を含量で30%以下の範囲で添加してもよい。

【0060】

$\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラスの組成範囲は、質量%で、 SnO 30～90%、 P_2O_5 10～60%であることが好ましい。上記範囲を決定した理由は以下の通りである。

【0061】

SnO はガラスの骨格を形成するとともに、軟化点を下げる成分である。 SnO の含有

10

20

30

40

50

量は30～90%、40～80%、50～80%、特に55～75%である。SnOの含有量が30%未満であると、ガラスの軟化点が上昇する傾向にある。その結果、低温焼成が困難になり、無機蛍光体粉末が劣化しやすくなる。一方、SnOの含有量が90%より多くなると、ガラス中にSnに起因する失透ブツが析出し、ガラスの透過率が低下する傾向にあり、結果として、高い発光効率を有する波長変換部材が得られにくくなる。また、ガラス化しにくくなる傾向がある。

【0062】

P₂O₅はガラスの骨格を形成する成分である。P₂O₅の含有量は10～60%、10～30%、特に15～25%である。P₂O₅の含有量が10%未満であると、ガラス化しにくくなる。一方、P₂O₅の含有量が60%より多くなると、ガラスの軟化点が上昇する傾向にあり、低温焼成が困難となり、無機蛍光体粉末が劣化しやすくなる。また、波長変換部材の耐候性が著しく低下する傾向にある。

10

【0063】

また、上記成分以外にB₂O₃を添加することができる。B₂O₃は、ガラスと無機蛍光体粉末との反応を抑えるとともに、耐候性を向上させる成分である。また、ガラスを安定化させる成分でもある。B₂O₃の含有量は0～30%、1～20%、特に4～18%である。B₂O₃の含有量が30%より多くなると、ガラスが無機蛍光体粉末と反応したり、耐候性が低下しやすくなる。また、ガラスの軟化点が上昇する傾向にあり、低温焼成が困難となり、無機蛍光体粉末が劣化しやすくなる。

20

【0064】

その他、本発明の主旨を損なわない範囲で種々の成分を添加することができる。例えば、SiO₂、Al₂O₃、P₂O₅、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物(MgO、CaO、SrO、BaOの少なくとも1種)等を含量で30%まで添加してもよい。

【0065】

ガラス粉末の平均粒径D₅₀は0.1～300μm、特に0.7～250μmであることが好ましい。ガラス粉末の平均粒径D₅₀が300μmより大きくなると、低温焼成が困難となる傾向がある。一方、平均粒径D₅₀が0.1μmより小さくなると、焼成時に発泡して、波長変換部材の気孔率が大きくなり、発光効率が低下しやすくなる。

【0066】

波長変換部材の発光効率は、ガラス中に分散した無機蛍光体粉末の種類や含有量、および波長変換部材の肉厚によって変化する。波長変換部材の発光効率を高めたい場合、肉厚を薄くして励起光や波長変換された光の透過率を高めたり、無機蛍光体粉末の含有量を増加させて、発光量を増大させることで調整すればよい。ただし、無機蛍光体粉末の含有量が多くなりすぎると、焼結しにくくなって、波長変換部材の気孔率が大きくなる。その結果、励起光が効率良く無機蛍光体粉末に照射されにくくなったり、波長変換部材の機械的強度が低下するおそれがある。一方、無機蛍光体粉末の含有量が少なくなりすぎると、十分に発光が得られにくくなる。したがって、波長変換部材中の無機蛍光体粉末の含有量は0.01～30質量%、0.05～20質量%、特に0.08～15質量%の範囲で調整することが好ましい。

30

40

【0067】

混合粉末としては、ガラス粉末および無機蛍光体粉末のみからなるものを用いてもよいが、それ以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で、高軟化点ガラス、あるいはアルミナ、シリカ等の結晶粉末などの無機粉末を、波長変換部材の強度向上や色合い、配向性、散乱性の調節等の目的で含有しても構わない。これらの無機粉末の含有量は、波長変換部材中において、含量で0.01～50質量%、特に0.05～20質量%であることが好ましい。

【0068】

焼成雰囲気としては、大気中でもよいが、ガラスと無機蛍光体粉末の反応を抑えるために、窒素またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成してもよい。また、1気圧(1

50

・ $0.13 \times 10^5 \text{ Pa}$) よりも低い気圧で焼成することが好ましい。1気圧よりも低い気圧で焼成することで、焼成時に、無機蛍光体粉末を酸化させる原因となる雰囲気中の酸素量を低減でき、無機蛍光体粉末の劣化を防止できる。さらに、ガラス粉末が軟化して融着する際に生じる気泡が抜けやすくなるため、波長変換部材の気孔率を小さくすることができる。一方、焼成雰囲気を1気圧以上にして焼成すると、焼成時に、無機蛍光体粉末が酸化されて劣化しやすくなったり、波長変換部材の気孔率が大きくなり、発光効率が低下する傾向にある。焼成雰囲気の気圧は $0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下、 1000 Pa 以下、特に 200 Pa 以下であることが好ましい。

【0069】

焼成温度は $300 \sim 900$ 、さらには $300 \sim 850$ の範囲であることが好ましい。さらに、焼成温度は、当該範囲に調整するとともに、ガラス粉末の軟化点 ± 50 の範囲内であることが好ましい。焼成温度が 900 またはガラスの軟化点 $+50$ より高くなると、無機蛍光体粉末が劣化したり、ガラス粉末と無機蛍光体粉末が反応して、波長変換部材の発光効率が著しく低下する場合がある。一方、焼成温度が 300 またはガラスの軟化点 -50 より低くなると、波長変換部材の気孔率が増加し、光の散乱が強くなりやすい。その結果、透過する光量が低減して波長変換部材の発光効率が低下する傾向がある。

【0070】

本発明の波長変換部材に使用される光源は、紫外光（あるいは近紫外光）もしくは青色光のLED、または半導体レーザーであることが好ましい。LEDおよび半導体レーザーは狭い波長帯域の光で無機蛍光体を効率よく励起できる。上記に具体例を示したように、無機蛍光体のなかには紫外光（あるいは近紫外光）または青色光により励起され発光し、効率的に白色光が得られるものが多数存在するためである。これらの光源上に波長変換部材を設置することにより、本発明のLEDまたはレーザーダイオードが得られる。

【実施例】

【0071】

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。

【0072】

（実施例1～6および比較例1～3）

質量%で、 SiO_2 60%、 B_2O_3 10%、 BaO 10%、 CaO 20%の組成を有する $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{RO}$ 系ガラス粉末（軟化点 820 、平均粒径 D_{50} : $2.5 \mu\text{m}$ ）、または、質量%で、 SnO 70%、 P_2O_5 20%、 B_2O_3 5%、 MgO 5%の組成を有する $\text{SnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス粉末（軟化点 350 、平均粒径 D_{50} : $15 \mu\text{m}$ ）に対して、表1～3に記載の無機蛍光体粉末を添加して混合粉末とし、円柱状にプレス成型して予備成型体を得た。得られた予備成型体を、 200 Pa の減圧雰囲気下にて表1～3に記載の焼成温度で30分間焼結し、板状（円盤状）の粉末焼結物を得た。

【0073】

表1～3に示す通り、得られた粉末焼結物の片面および/または両面に、 Nb_2O_5 膜と SiO_2 膜が交互に積層してなる多層膜からなるバンドパスフィルター層および/または可視光選択透過層をそれぞれスパッタ法にて形成し、波長変換部材を作製した。なお、比較例1～3では、バンドパスフィルター層および可視光選択透過層をいずれも形成しなかった。

【0074】

波長変換部材を励起用青色LED（励起波長 450 nm ）上に設置し、白色LEDを作製した。得られた白色LEDを校正された積分球内で発光させ、その発光スペクトルを小型分光機（オーシャンフォトニクス製、USB2000）を通してPC上に取り込んだ。得られた発光スペクトルから全光束値（lm）を算出した。結果を表1～3示す。

【0075】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
ガラス組成	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -RO系		
無機蛍光体粉末	SrGa ₂ S ₄		
ガラス粉末と蛍光体粉末の混合割合 (質量比)	90 : 10		
ガラス粉末の軟化点 (°C)	820		
焼成温度 (°C)	830		
バンドパスフィルター層	30層	36層	—
可視光選択透過層	4層	—	—
発光効率 (lm/W)	42	37	35

【0076】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 2
ガラス組成	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -RO系		
無機蛍光体粉末	YAG		
ガラス粉末と蛍光体粉末の混合割合 (質量比)	90 : 10		
ガラス粉末の軟化点 (°C)	820		
焼成温度 (°C)	830		
バンドパスフィルター層	30層	—	—
可視光選択透過層	4層	10層	—
発光効率 (lm/W)	35	32	30

【0077】

【表 3】

	実施例 5	実施例 6	比較例 3
ガラス組成	SnO-P ₂ O ₅ 系		
無機蛍光体粉末	YAG		
ガラス粉末と蛍光体粉末の混合割合 (質量比)	90 : 10		
ガラス粉末の軟化点 (°C)	350		
焼成温度 (°C)	370		
バンドパスフィルター層	30層	—	—
可視光選択透過層	4層	10層	—
発光効率 (lm/W)	40	37	35

10

20

【0078】

表 1 ~ 3 から明らかなように、実施例 1 ~ 6 の波長変換部材は、表面にバンドパスフィルターおよび / または可視光選択透過層が形成されているため、優れた発光効率を有することがわかる。

【図面の簡単な説明】

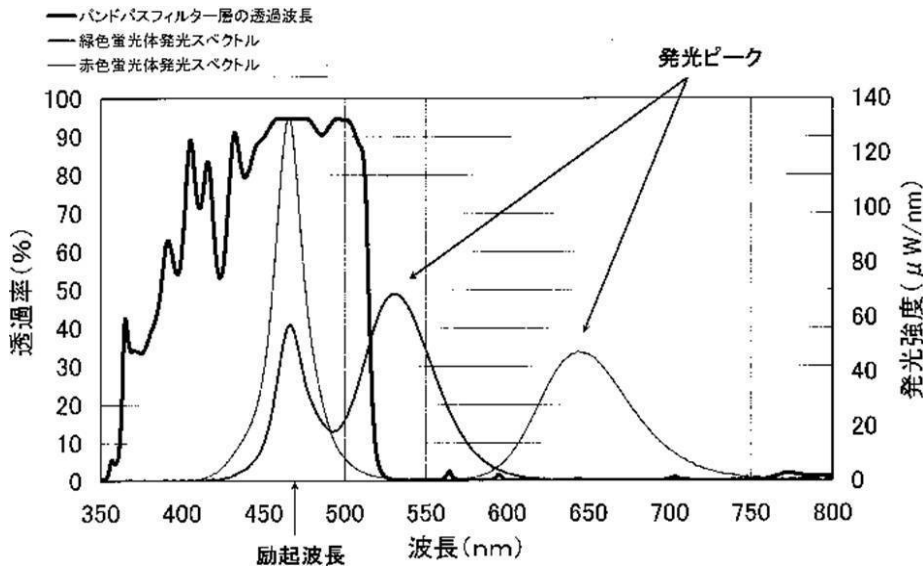
【0079】

【図 1】本発明におけるバンドパスフィルター層の透過率曲線の一実施の形態、および、一般的な緑色蛍光体および赤色蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

30

【図 2】本発明における可視光選択透過層の透過率曲線の一実施の形態を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】

