

(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
2015年8月6日(06.08.2015)

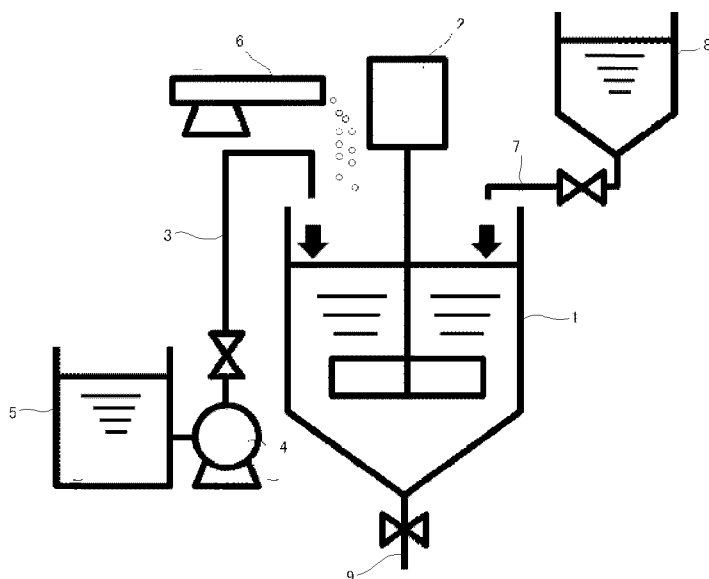


(10) 国際公開番号
WO 2015/115193 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/61 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C01B 33/10 (2006.01) C09K 11/67 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050918
- (22) 国際出願日: 2015年1月15日(15.01.2015)
- (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 2014-015673 2014年1月30日(30.01.2014) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金吉 正実 (KANEYOSHI Masami); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 石井 政利 (ISHII Masatoshi); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 美濃輪 武久 (MINOWA Takehisa); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司, 外 (KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPLEX FLUORIDE PHOSPHOR AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 複フッ化物蛍光体及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a Mn-activated complex fluoride red phosphor represented by formula (I), A_2MF_6 : Mn (I) (In the formula, M is one type or more of a tetra-valent element selected from Si, Ti, Zr, Hf, Ge, and Sn, and A is one type or more of an alkali metal selected from Li, Na, K, Rb, and Cs, and includes at least Na and/or K.), the method comprising sequentially dissolving individual source components in water and from the obtained aqueous solution eventually precipitating the red phosphor in the solution. According to the present invention, since the sources can be added one by one to a reactor, the complex fluoride phosphor can be produced rationally and at high production rates.

(57) 要約: 下記式 (I) A_2MF_6 : Mn (I) (式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び/又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属である。) で表されるMn賦活複フッ化物赤色蛍光体の製造において、

て、水に原料となる各種成分を順次溶かし込み、得られた水溶液から最終的に上記赤色蛍光体を溶液中で析出させることを特徴とする複フッ化物蛍光体の製造方法に関するものであり、本発明によれば、一つの反応容器に対して原料を次々に加えていくことができるため、複フッ化物蛍光体を合理的で高い生産性で製造することができる。

明 細 書

発明の名称：複フッ化物蛍光体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、青色LED用赤色複フッ化物蛍光体として有用な式 $A_2MF_6:Mn$ （式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属である。）で表されるMn賦活複フッ化物赤色蛍光体（複フッ化物蛍光体）及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 白色LED（Light Emitting Diode）の演色性向上、あるいは白色LEDを液晶ディスプレイのバックライトとして用いる場合の色再現性の向上の目的で、近紫外から青色のLEDに相当する光で励起されて赤色に発光する蛍光体が必要とされ、研究が進められている。この中で特表2009-528429号公報（特許文献1）には、 A_2MF_6 （AはNa、K、Rb等、MはSi、Ge、Ti等）などの式で表される複フッ化物にMnを添加したもの（複フッ化物蛍光体）が有用であることが記載されている。

[0003] 上記蛍光体の製造方法については、特許文献1では構成各元素を全て溶解又は分散させたフッ化水素酸溶液を蒸発濃縮させて析出させる方法が開示されている。別の製法として、米国特許第3576756号明細書（特許文献2）には、構成各元素をそれぞれ溶解させたフッ化水素酸溶液を混合後、水溶性有機溶剤であるアセトンを加えて溶解度を低下させることにより析出させる方法が開示されている。更に、特許第4582259号公報（特許文献3）、及び特開2012-224536号公報（特許文献4）には、上記式における元素Mと、元素Aをそれぞれ別々の、フッ化水素酸を含む溶液に溶解し、そのどちらかにMnを添加しておいたものを改めて混合することによ

り蛍光体を析出させる方法が開示されている。

[0004] 以上に述べた既知のMn添加 A_2MF_6 （AはNa, K, Rb等、MはSi, Ge, Ti等）複フッ化物蛍光体の製造工程は、実験室での少量合成には適用できる。しかし、工業的に大規模で実施するには更に検討が必要である。既知の方法のうちでは量産化に適性が高いと思われる水系溶液の混合による方法（特許第4582259号公報、特開2012-224536号公報）の場合でも、実際の工業的製造装置を念頭に置いた製造工程の検討は途上である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、工業化・量産に適した、複フッ化物蛍光体の製造方法、及びこの製造方法によって製造された複フッ化物蛍光体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] 本発明者らは、上記目的を達成するべく、複フッ化物蛍光体の製造工程における物質の流れに着目し、合理的に効率よく製造できる工程を鋭意検討を行った結果、攪拌装置を設えた主反応容器に水を入れ、これに式 $A_2MF_6 : Mn$ （但し、A及びMは上記の通り）で示される複フッ化物蛍光体を製造するための原料を順次溶かし込むこと、特に水にフッ化水素酸を投入した後、Mを含む化合物、Aを含む化合物とMnを含む化合物又はAとMnを含む化合物を投入、攪拌、溶解し、更にこれにAのフッ化物又はこれを溶解したフッ化水素酸溶液を添加して、この添加領域に上記複フッ化物蛍光体の微粒子を析出させる方法が高生産性を有し、合理性の高い方法であることを知見し、本発明をなすに至った。

[0007] 従って、本発明は、下記複フッ化物蛍光体の製造方法及び該蛍光体を提供する。

〔1〕 下記式（1）



(式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属である。)

で表されるMn賦活複フッ化物赤色蛍光体の製造において、水に原料となる各種成分を順次溶かし込み、得られた水溶液から最終的に上記赤色蛍光体を溶液中で析出させることを特徴とする複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔2〕 容器に水を準備し、これにフッ化水素酸を投入し、次にM（但し、Mは上記の通り）を含む化合物を投入して攪拌、溶解し、次いでA（但し、Aは上記の通り）を含む化合物とMnを含む化合物又はA（但し、Aは上記の通り）とMnとを含む化合物を投入して攪拌、溶解してベース溶液を調製し、最後にこのベース溶液を攪拌しながらA（但し、Aは上記の通り）のフッ化物又は該フッ化物を溶解したフッ化水素酸溶液からなる添加用剤を添加して、ベース溶液中に $A_2MF_6:Mn$ （但し、A及びMは上記の通り）を析出させることを特徴とする〔1〕記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔3〕 ベース溶液を上記添加用剤の添加の際に攪拌機により0.5～100回／秒の範囲の回転数で攪拌することを特徴とする〔2〕記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔4〕 添加用剤を、毎秒該添加用剤の全量の1／500～1／10の範囲の一定量で添加することを特徴とする〔2〕又は〔3〕記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔5〕

攪拌機構を有する一つの主反応容器に、各種溶液を供給するバルブ付配管及びポンプと、粉体供給装置と、生成した複フッ化物蛍光体を含むスラリーを排出するバルブ付配管とが付設された装置を用いて複フッ化物蛍光体を製造することを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔6〕

〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の製造方法によって得られ、内部量子効率が０．８以上で、吸収率が０．７以上であることを特徴とする式 $A_2MF_6:Mn$ （但し、 A 及び M は上記の通り）で示される青色ＬＥＤ用赤色複フッ化物蛍光体。

発明の効果

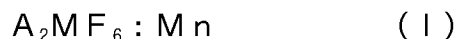
[0008] 本発明に係る製造方法は、一つの反応容器に対して原料を次々に加えていくことができるため、複フッ化物蛍光体を合理的で高い生産性で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図１]本発明の製造方法の実施に用いられる製造装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に係る製造方法は、下記式（１）



（式中、 M は Si 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Ge 及び Sn から選ばれる１種又は２種以上の４価元素、 A は Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs から選ばれ、かつ少なくとも Na 及び／又は K を含む１種又は２種以上のアルカリ金属である。）

で示される複フッ化物蛍光体を得るための方法である。

ここで、 M としては Si 、 Ti 又は Ge 、特に Si 又は Ti が好ましく、また A としては Na 又は K が好ましい。

[0011] 本発明の製造方法は、水に原料となる各種成分を順次溶かし込み、得られた水溶液から最終的に上記式（１）の赤色蛍光体を析出させるものである。

この場合、原料としては、 M 源（４価元素源）、 A 源（アルカリ金属源）、 Mn 源、フッ素源、更には反応媒質としてフッ化水素酸を用いる。これらの原料を水に溶解させて反応させ、蛍光体を沈殿として得る。この溶解させる順序は限定的でないが、他のものがすべて溶解しているところへ、アルカリ金属 A を加える方法が好ましい。また、溶解しやすいようにフッ化水素酸

はMの源及びMnの源に先立って加えることが好ましい。

- [0012] 4価元素Mの源としては、フッ化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩などを用いることができ、好ましくは酸化物、フッ化物であり、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。例を挙げれば、 SiO_2 、 TiO_2 などである。これらをフッ化水素酸水溶液と共に水に溶解させると、実質的に元素Mのポリフルオロ酸塩を含む水溶液となっている。また H_2SiF_6 などのポリフルオロ酸塩の溶液を入手して使用することもできる。
- [0013] マンガンの原料としては、マンガンのフッ化物、炭酸塩、酸化物、水酸化物などを用いることができるが、AとMnとを含む化合物（フッ化物、酸化物、塩化物等）の形態で用いることが好適であり、マンガンの酸化状態と溶解しやすさの点から A_2MnF_6 で表される複フッ化物や、 A_2MnO_3 で表される複酸化物が好ましい。実例を挙げれば、 K_2MnF_6 などである。
- [0014] アルカリ金属A（AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれる1種又は2種以上、少なくともNa及び／又はKを含む）の源としては、フッ化物AF、フッ化水素塩 AHF_2 、硝酸塩 ANO_3 、硫酸塩 A_2SO_4 、硫酸水素塩 HSO_4 、炭酸塩 A_2CO_3 、炭酸水素塩 HCO_3 及び水酸化物 AOH から選ばれる化合物を、必要に応じてフッ化水素（フッ化水素酸水溶液）と共に水に溶解させて水溶液として調製することができる。一方、固体の場合は、フッ化物AF、フッ化水素塩 AHF_2 、硝酸塩 ANO_3 、硫酸塩 A_2SO_4 、硫酸水素塩 HSO_4 、炭酸塩 A_2CO_3 、炭酸水素塩 HCO_3 及び水酸化物 AOH から選ばれる化合物を、固体として準備すればよい。好ましいのはフッ化物又はフッ化水素塩である。
- [0015] 上記原料を用いて複フッ化物蛍光体を製造する好適な方法としては、まず反応容器に水を入れ、更にこれにフッ化水素酸を投入する。この場合、フッ化水素酸の濃度は、後述するベース溶液中、10～50質量%、特に15～45質量%であることが好ましい。
- [0016] 次に、M（但し、Mは上記の通り）を含む化合物を投入して攪拌、溶解する。これらMの化合物を上記フッ化水素酸水溶液に溶解する場合の濃度は、

後述するベース溶液中、 $0.02 \sim 1.0$ モル／リットル、特に $0.05 \sim 0.5$ モル／リットルであることが好ましい。

[0017] 次いで、A（但し、Aは上記の通り）を含む化合物とMnを含む化合物、好ましくはAとMnとを含む化合物の1種又は2種以上を投入して攪拌、溶解し、これによってベース溶液を調製する。この場合、Aの濃度、Mnの濃度は、それぞれベース溶液中 $0.00005 \sim 0.4$ モル／リットル、特に $0.0001 \sim 0.2$ モル／リットルであることが好ましい。

[0018] 最後に、このベース溶液を攪拌しながらA（但し、Aは上記の通り）のフッ化物又は該フッ化物を溶解したフッ化水素酸溶液を添加用剤として添加する。この場合、フッ化物としては、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化水素カリウムが挙げられ、特にフッ化水素ナトリウム又はフッ化水素カリウムが好ましい。また、このフッ化水素酸溶液中におけるフッ化水素酸の濃度はA原料としてフッ化物、フッ化水素塩以外を用いた場合はAの濃度と同じかそれ以上、特にAの濃度の2倍以上であることが好ましい。A原料としてフッ化物、又はフッ化水素塩を用いた場合はフッ化水素酸の濃度は限定的でない。アルカリ金属Aの濃度は 0.25 モル／リットル以上、特に 0.5 モル／リットル以上であることが好ましい。なお、添加するアルカリ金属Aの量は、ベース溶液中のMとMnの合計に対し、 $2.0 \sim 10.0$ （モル比）、特に $2.0 \sim 5.0$ （モル比）であることが好ましい。

[0019] 反応物質がすべて混合された状態での濃度は、元素MとMnの合計の濃度で、 $0.02 \sim 1.0$ モル／リットルが好ましい。より好ましくは $0.05 \sim 0.5$ モル／リットルである。

また、反応物質がすべて混合された状態での4価元素MとMnの合計とアルカリ金属Aの比は、 $A / (M + Mn) = 2.0 \sim 10.0$ （モル比）、特に $2.0 \sim 5.0$ （モル比）とすることが好ましい。

反応系に加えるMnのMに対する比は、 $Mn / (M + Mn) = 0.002 \sim 0.4$ （モル比）、特に $0.005 \sim 0.2$ （モル比）が好ましい。

[0020] 反応中の液の温度は $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で、加熱又は冷却して行うことができる。フッ化水素のガスの揮発を抑制する意味では 60°C 以下、特に 50°C 以下が好ましい。

本発明の製造方法を具現化するための反応装置は、反応容器、酸溶液供給槽、攪拌機、滴下槽、ポンプ、粉体供給装置、スラリー排出配管を備えていることが必要である。

[0021] より具体的には、製造装置として図1に示すように、攪拌機構2を有する一つの主反応容器1に、各種溶液を供給するバルブ付配管3及びポンプ4を有する溶液供給槽5と、粉体供給装置6と、バルブ付配管7を有する滴下槽8と、生成した複フッ化物蛍光体を含むスラリーを排出するバルブ付配管9とが付設された装置を用いることが好ましい。

[0022] このうち攪拌機は、反応容器に取り付けられる。攪拌軸に攪拌翼が取り付けられ、攪拌軸ごと回転する形式が好ましい。攪拌翼の形状は任意に選択できるが、例を挙げれば平板状（傾斜なし又は有り）、アンカー状などである。反応中は、反応容器中の溶液を回転数が、 0.5 回/秒から 100 回/秒の範囲で攪拌する。好ましくは $1\sim 10$ 回/秒である。

[0023] 滴下槽は、反応容器の上方に設けて、バルブを開けることにより液を反応容器に加えられるようにするか、又はポンプなどを設けて反応容器に流速を制御して液を添加できるようにするか、いずれかを選択できる。アルカリ金属Aを溶解したフッ化水素酸溶液を溶液に滴下する際に、投入フッ化水素酸溶液全量の $1/500$ から $1/10$ の量を一定で毎秒溶液中に滴下するようにできることが好ましい。この速度はより好ましくは $1/200\sim 1/20$ である。

[0024] 粉体供給装置は粉末の原料を反応容器中の反応液に添加するために必要である。物質を溶解の様子を見ながら加えられるように、又はアルカリ金属Aの原料を粉末で加えて反応させるために、この粉体供給装置も粉体の供給量を制御できる機構のものが望ましい。沈殿として得られた蛍光体を固液分離するために、スラリー排出配管は必要である。排出されたスラリーは、ろ別

、遠心分離、デカンテーションなどの方法により固液分離する。

[0025] 本発明の複フッ化物蛍光体を固体生成物として得ることができる。固液分離後の固体生成物は、必要に応じて、洗浄、溶媒置換などの処理を実施することができ、また、真空乾燥などによって乾燥することができる。

[0026] 本発明の製造方法によって得られた蛍光体はMnを発光中心とする複フッ化物蛍光体であり、青色（400～480nm、1例として450nm）光の励起により赤色発光を示す。630nm前後に最強ピークを有し、数本の鋭い線幅のピークからなる発光スペクトルを示す。本発明の範囲の標準的な条件で製造した場合、450nmの光に対する吸収率が0.7以上、好ましくは0.71～0.85、内部量子効率が0.8以上、好ましくは0.82～0.92を示し、青色LEDを励起源とする白色LED用の赤色蛍光体として好適である。

実施例

[0027] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例1～3は K_2SiF_6 : Mn、実施例4は K_2TiF_6 : Mnの例である。

[0028] [参考例]

[K_2MnF_6 の調製]

丸善株式会社発行、日本化学会編、新実験化学講座8「無機化合物の合成ⅠⅠⅠ」、1977年発行、1166ページ（非特許文献1）に記載されている方法に準拠し、以下の方法で調製した。

塩化ビニル樹脂製の反応槽の中央にフッ素樹脂系イオン交換膜の仕切り（隔膜）を設け、イオン交換膜を挟む2室の各々に、いずれも白金板からなる陽極と陰極を設置した。反応槽の陽極側にフッ化マンガン（ⅠⅠ）を溶解させたフッ化水素酸水溶液、陰極側にフッ化水素酸水溶液を入れた。両極を電源につなぎ、電圧3V、電流0.75Aで電解を行った。電解を終えた後、陽極側の反応液に、フッ化水素酸水溶液に飽和させたフッ化カリウムの溶液を過剰に加えた。生成した黄色の固体生成物を濾別、回収し、 K_2MnF_6 を得

た。

[0029] [実施例 1]

図 1 に示す反応装置を用意した。まず、反応容器に水を 10,000 cm³ 計量して仕込んだ。反応容器に取り付けた攪拌機を起動して攪拌をしながら、酸溶液供給槽から、50%フッ化水素酸（ステラケミファ製 SA-X、50%HF）25,000 cm³ をポンプを用いて反応容器に送液して仕込んだ。攪拌を続けたまま、二酸化ケイ素（東ソー・シリカ製 N i p s i l V N 3、SiO₂）の 810 g を反応容器の上側にある粉体供給装置から少しずつ供給した。反応容器内の HF 溶液に SiO₂ は溶解した。続いて、上記参考例の方法で作成した K₂MnF₆ 200 g を粉体供給装置から反応容器に供給して、容器内の液に溶解させた。

ここまでの間に、並行して 50%HF の 10,000 cm³ を滴下槽に仕込み、ここにフッ化カリウム（ステラケミファ製無水フッ化カリウム、KF）2,036 g を加えて溶解しておいた。反応容器につけた攪拌機の回転数を 200 回転／分（3.33 回転／秒）に合わせた。滴下槽から KF 溶液をほぼ一定の速度で 1 分 40 秒かけて滴下した。反応容器中の液には、淡橙色の沈殿が生じていた。

約 10 分後に、反応容器下部のスラリー排出配管のバルブを開け、配管がつながっている減圧濾過器にスラリーを送り、沈殿を濾別した。十分脱液後、ケーキ状になった沈殿に浸る位のアセトンを注いで洗浄した。ケーキを回収し真空乾燥した。2,850 g の淡橙色粉末として K₂SiF₆ : Mn の蛍光体が得られた。

得られた粉末製品の粒度分布を、気流分散式レーザー回折法粒度分布測定器（HELOS & RODOS、Sympatec 社製）によって測定した。その結果、粒径 15.9 μm 以下の粒子が全体積の 10%（D10 = 15.9 μm）、粒径 34.7 μm 以下の粒子が全体積の 50%（D50 = 34.7 μm）、粒径 49.8 μm 以下の粒子が全体積の 90% を占めた（D90 = 49.8 μm）。

[0030] [実施例 2]

実施例 1 の工程のうち、 SiO_2 を粉体供給装置から投入して溶解することに代えて、酸溶液供給槽から 40% ケイフッ化水素酸（森田化学工業製、40% H_2SiF_6 ）3,520 cm^3 を送液して混合した。あとは実施例 1 と同様に操作を進め、2,860 g の $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$ の蛍光体粉末を得た。実施例 1 と同様に測定した粒度分布の結果は、 $D_{10} = 16.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 34.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 49.2 \mu\text{m}$ であった。

[0031] [実施例 3]

実施例 1 の工程のうち、KF を 50% HF に溶解して滴下槽から加えることをやめ、その代わりにフッ化水素カリウム（ステラケミファ製酸性フッ化カリウム、 KHF_2 ）の粉末 2,737 g を粉体供給装置から供給して反応させた。攪拌機の回転数を 300 回転/分（5 回転/秒）にあわせた攪拌しているところへ、粉体供給装置から KHF_2 粉末を 1 分間かけて反応容器中の溶液に加えた。反応容器中では KHF_2 が溶解しながら反応して淡橙色の沈殿が生じていった。約 15 分攪拌したのち、実施例 1 と同様に濾過、回収、乾燥して $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$ の蛍光体粉末 2,835 g を得た。実施例 1 と同様に測定した粒度分布の結果は、 $D_{10} = 13.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 32.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 50.8 \mu\text{m}$ であった。

[0032] [実施例 4]

実施例 1 ～ 3 と同じ図 1 に示す反応装置を用いた。まず、反応容器に水を 20,000 cm^3 計量して仕込んだ。反応容器に取り付けた攪拌機を起動して攪拌をしながら、酸溶液供給槽から、50% HF 15,000 cm^3 をポンプを用いて反応容器に送液して仕込んだ。攪拌を続けたまま、二酸化チタン（堺化学工業製高純度品 TCA-123P、 TiO_2 ）の 1,433 g を反応容器の上側にある粉体供給装置から少しずつ供給した。反応容器内の HF 溶液に TiO_2 は溶解した。続いて、上記参考例の方法で作成した K_2MnF_6 356 g を粉体供給装置から反応容器に供給して、容器内の液に溶解させた。

ここまでの間に、並行して 50% HF の 5,000 cm^3 と水 5,000 c

m³を滴下槽に仕込み、ここにK F 3, 5 5 6 gを加えて溶解しておいた。反応容器につけた攪拌機の回転数を2 0 0回転／分（3. 3 3回転／秒）に合わせた。滴下槽からK F 溶液をほぼ一定の速度で1 分3 5秒かけて滴下した。反応容器中の液には、淡橙色の沈殿が生じていた。

約1 0分後に、実施例1と同様にして濾過操作を行った。更に脱液、アセトン洗浄、乾燥をして3, 9 8 0 gのK₂T i F₆: M nの淡橙色粉末として蛍光体を得られた。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、D 1 0 = 1 6. 1 μm、D 5 0 = 3 8. 9 μm、D 9 0 = 6 9. 3 μmであった。

[0033] [比較例1]

4 0 %のH₂S i F₆水溶液2 3 c m³を、まず5 0 %H F 2 6 6 c m³と混合した。これに、予め先述の参考例の方法で作製したK₂M n F₆粉末を1. 3 3 g加えて攪拌し溶解させた（溶液A）。

これとは別に、フッ化水素カリウム2 1. 0 5 gを5 0 %H F 6 8 c m³、純水1 2 7 c m³と混合し溶解させた（溶液B）。

溶液Aを室温（1 6℃）にて攪拌しながら、溶液B（1 7℃）を加えた。液の温度は2 6℃になり、淡橙色の沈殿（K₂S i F₆: M n）が生じた。更に1 0分攪拌を続けたのち、この沈殿をブフナー漏斗でろ別し、できるだけ脱液した。更にアセトンで洗浄し、脱液、真空乾燥して、粉末製品K₂S i F₆: M n 1 8. 0 1 gを得た。

実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、D 1 0 = 1 0. 5 μm、D 5 0 = 2 3. 8 μm、D 9 0 = 3 5. 4 μmであった。

[0034] [比較例2]

4 0 %のH₂S i F₆水溶液2 3 c m³を、まず5 0 %H F 1 4 6 c m³と混合した。これに、予め先述の参考例の方法で作製したK₂M n F₆粉末を1. 3 3 g加えて攪拌し溶解させた（溶液A）。

これとは別に、フッ化水素カリウム2 1. 0 5 gを5 0 %H F 1 8 0 c m³、純水9 0 c m³と混合し溶解させた（溶液B）。

溶液Bを室温（1 6℃）にて攪拌しながら、溶液A（1 7℃）を加えた。

液の温度は25℃になり、淡橙色の沈殿 ($K_2SiF_6:Mn$) が生じた。更に10分撹拌を続けたのち、この沈殿をブフナー漏斗でろ別し、できるだけ脱液した。更にアセトンで洗浄し、脱液、真空乾燥して、粉末製品 $K_2SiF_6:Mn$ 17.88 g を得た。

実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D_{10}=4.2\ \mu m$ 、 $D_{50}=11.3\ \mu m$ 、 $D_{90}=17.3\ \mu m$ であった。

[0035] [実験例]

実施例により得られた粉末試料の発光スペクトル及び吸収率、量子効率を、量子効率測定装置 QE1100 (大塚電子(株)製)を用いて、励起波長450 nmで測定した。吸収率と量子効率を表1に示す。

[0036] [表1]

	吸収率	内部量子効率
実施例1	0.714	0.846
実施例2	0.720	0.858
実施例3	0.725	0.832
実施例4	0.773	0.816
比較例1	0.591	0.718
比較例2	0.529	0.722

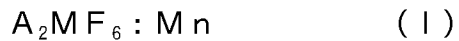
符号の説明

- [0037] 1 容器
 2 撹拌機構
 3、7、9 バルブ付配管
 4 ポンプ
 5 供給槽
 6 粉体供給装置
 8 滴下槽

請求の範囲

[請求項1]

下記式 (I)



(式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び／又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属である。)

で表されるMn賦活複フッ化物赤色蛍光体の製造において、水に原料となる各種成分を順次溶かし込み、得られた水溶液から最終的に上記赤色蛍光体を溶液中で析出させることを特徴とする複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項2]

容器に水を準備し、これにフッ化水素酸を投入し、次にM(但し、Mは上記の通り)を含む化合物を投入して攪拌、溶解し、次いでA(但し、Aは上記の通り)を含む化合物とMnを含む化合物又はA(但し、Aは上記の通り)とMnとを含む化合物を投入して攪拌、溶解してベース溶液を調製し、最後にこのベース溶液を攪拌しながらA(但し、Aは上記の通り)のフッ化物又は該フッ化物を溶解したフッ化水素酸溶液からなる添加用剤を添加して、ベース溶液中に $A_2MF_6 : Mn$ (但し、A及びMは上記の通り)を析出させることを特徴とする請求項1記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項3]

ベース溶液を上記添加用剤の添加の際に攪拌機により0.5～100回／秒の範囲の回転数で攪拌することを特徴とする請求項2記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項4]

添加用剤を、毎秒該添加用剤の全量の1／500～1／10の範囲の一定量で添加することを特徴とする請求項2又は3記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

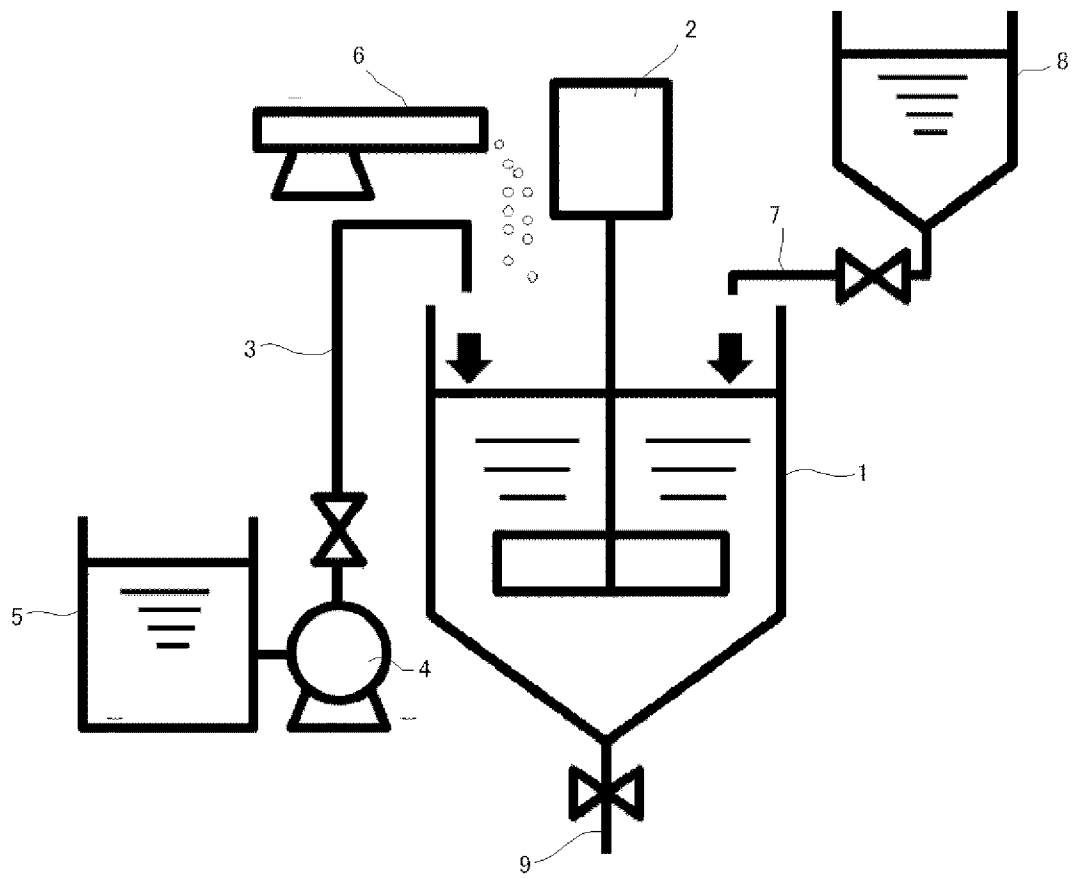
[請求項5]

攪拌機構を有する一つの主反応容器に、各種溶液を供給するバルブ付配管及びポンプと、粉体供給装置と、生成した複フッ化物蛍光体を

含むスラリーを排出するバルブ付配管とが付設された装置を用いて複フッ化物蛍光体を製造することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の製造方法によって得られ、内部量子効率が 0.8 以上で、吸収率が 0.7 以上であることを特徴とする式 $A_2MF_6 : Mn$ （但し、A 及び M は上記の通り）で示される青色 LED 用赤色複フッ化物蛍光体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/61(2006.01)i, C01B33/10(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/67(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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)

C09K11/61, C01B33/10, C01G23/00, C09K11/08, C09K11/67, H01L33/50

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 2012-224536 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), paragraph [0036], example 1; paragraph [0080], table 1, example 3 & US 2012/0256125 A1 & EP 2508586 A2 & CN 102732249 A & KR 10-2012-0115129 A & TW 201307527 A	1-6
A	JP 2013-014715 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims; paragraph [0029](comparative example 1) to paragraph [0035](example 1); paragraph [0040], table 2 (Family: none)	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
14 April 2015 (14.04.15)

Date of mailing of the international search report
21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-12091 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraph [0201], synthesis example 2 to paragraph [0202]; paragraph [0204]<example 1-1> to paragraph [0206]<example 1-2>; paragraph [0219]<example 2-2>; paragraphs [0221] to [0223]; paragraph [0225], table 12, luminance maintenance rate (Family: none)	1-6
A	JP 2010-209311 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims; paragraphs [0213] to [0222], table 11 & US 2010/0142189 A1 & US 2013/0271960 A1 & EP 2242119 A1 & WO 2009/099211 A1 & CN 101939857 A & KR 10-2010-0127204 A & TW 200946646 A	1-6
A	JP 2010-254933 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; paragraphs [0047] to [0048]; paragraph [0163], examples to paragraph [0170], table 10 (Family: none)	1-6
A	JP 2013-60506 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraph [0036], table 1, comparative example 2; paragraph [0041](comparative example 2) to paragraph [0043] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/61(2006.01)i, C01B33/10(2006.01)i, C01G23/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i,
C09K11/67(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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. C09K11/61, C01B33/10, C01G23/00, C09K11/08, C09K11/67, H01L33/50

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2012-224536 A(信越化学工業株式会社)2012.11.15 【0036】[実施例1], 【0080】【表1】実施例3 & US 2012/0256125 A1 & EP 2508586 A2 & CN 102732249 A & KR 10-2012-0115129 A & TW 201307527 A	1 - 6
A	JP 2013-014715 A(日亜化学工業株式会社)2013.01.24 【特許請求の範囲】, 【0029】(比較例1) ~ 【0035】(実施例1), 【0040】【表2】(ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2011-12091 A(三菱化学株式会社)2011.01.20	1 - 6

☒ 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

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 5

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）

磯貝 香苗

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

4 Z

9 6 0 7

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
	<p>【特許請求の範囲】 , 【0201】 合成例 2 ～ 【0202】 , 【0204】 <実施例 1 - 1 > ～ 【0206】 <実施例 1 - 2 > , 【0219】 <実施例 2 - 2 > , 【0221】 ～ 【0223】 , 【0225】 【表 12】 輝度維持率) (ファミリーなし)</p>	
A	<p>JP 2010-209311 A (三菱化学株式会社) 2010. 09. 24 【特許請求の範囲】 , 【0213】 ～ 【0222】 【表 11】 & US 2010/0142189 A1 & US 2013/0271960 A1 & EP 2242119 A1 & WO 2009/099211 A1 & CN 101939857 A & KR 10-2010-0127204 A & TW 200946646 A</p>	1 - 6
A	<p>JP 2010-254933 A (三菱化学株式会社) 2010. 11. 11 【特許請求の範囲】 , 【0047】 ～ 【0048】 , 【0163】 実施例 ～ 【0170】 【表 10】 (ファミリーなし)</p>	1 - 6
A	<p>JP 2013-60506 A (日亜化学工業株式会社) 2013. 04. 04 【0036】 【表 1】 比較例 2 , 【0041】 (比較例 2) ～ 【0043】 (ファミリーなし)</p>	1 - 6