



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0095131
(43) 공개일자 2019년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/61 (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/025 (2013.01)
C09K 11/61 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0011730
(22) 출원일자 2019년01월30일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-018882 2018년02월06일 일본(JP)
JP-P-2018-136574 2018년07월20일 일본(JP)

- (71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
- (72) 발명자
가네요시, 마사미
일본 후쿠이켄 에찌젠시 기따고 2쥬메 1방 5고 신
에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 다케후 고쥬우
내
마츠무라, 가즈유키
일본 군마켄 안나까시 마쯔이다마찌 히토미 1-10
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시
자이료 기쥬쓰 쟁큐쇼 내
사카즈메, 요시데루
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고 신
에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 박보현

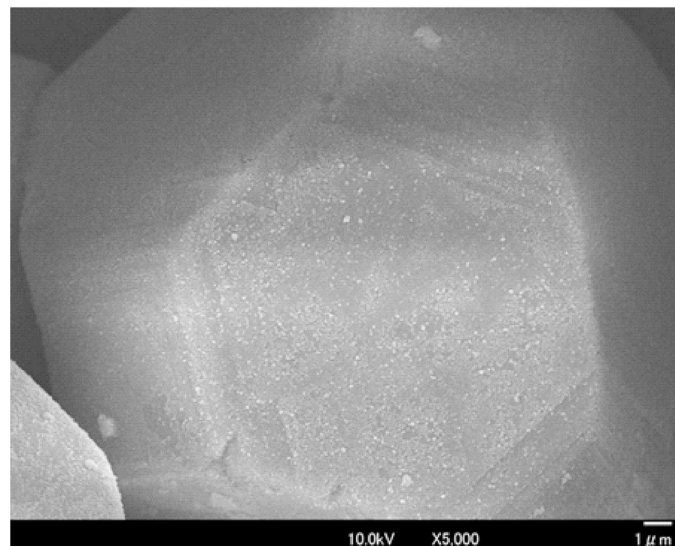
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 형광체 입자

(57) 요약

Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 및 각각의 적색 형광체의 표면에 부착되어 있는 무기 미립자를 포함하는 형광체 입자를 제공한다. Mn 첨가 복불화물 적색 형광체를 포함하는 형광체 입자는 입자끼리의 부착 및 응집이 억제되어 있고, 실리콘, 에폭시 등의 수지와 혼합하는 동안 유동성이 좋으며, 탁월한 내습성을 갖는다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

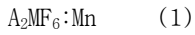
C09K 11/66 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음 식 (1)



(식 중, A는 Na, K, Rb 및 Cs에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속, M은 Si, Ge 및 Ti에서 선택되는 1종 이상의 4가 원소이다.)

로 표시되는 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자 100질량부와, 그 Mn 첨가 복불화물과는 상이한 무기 미립자 0.1질량부 이상 10질량부 이하를 포함하고,

상기 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 이 $5\mu m$ 이상, 상기 무기 미립자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 이 $1nm$ 이상 $2\mu m$ 이하이고, 상기 무기 미립자가, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면의 적어도 일부에 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 무기 미립자가, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면 전체에 분산되어 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 식 (1) 중, A로 표시되는 알칼리 금속이 K, M으로 표시되는 4가 원소가 Si인 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 무기 미립자가, 산화물, 산소산염, 옥시불화물 또는 불화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 무기 미립자가, 마그네슘, 규소 또는 이트륨의 산화물, 옥시불화물 또는 불화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 산소산염이, 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 황산염 또는 인산염을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 황산염이 황산바륨이며, 상기 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 인산염이 인산마그네슘인 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 무기 미립자가, SiO_2 단위를 포함하는 친수성 실리카 미립자의 표면에, $R^1SiO_{3/2}$ 단위(R^1 은, 탄소 원자수 1 내지 20의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이다.) 및 $R^2SiO_{1/2}$ 단위(R^2 는, 탄소 원자수 1 내지 6의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이며, Si 원자에 결합하는 R^2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)를 도입한 소수성 실리카 미립자인 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

청구항 9

제8항에 있어서, 소수성 실리카 미립자 형태의 상기 무기 미립자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 이 5nm 이상 1 μ m 이하이고, 레이저 회절 산란법에 의한 입도 분포 D_{10} 및 D_{90} 에 대해서, D_{90}/D_{10} 이 3 이하이고, 또한 평균 원형도가 0.8 이상 1 이하인 것을 특징으로 하는 형광체 입자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 백색 LED용으로서 유용한 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체를 포함하는 형광체 입자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 백색 LED(Light Emitting Diode)용의 적색 형광체로서, 근년, A_2MF_6 (A는 Na, K, Rb, Cs 등, M은 Si, Ge, Ti 등)로 표시되는 복불화물에 망간을 첨가한 형광체(Mn 첨가 복불화물 적색 형광체)가 사용되게 되었다. 예를 들어, 일본 특허 공표 제2009-528429호 공보(특허문헌 1) 등에 그 예가 보여진다. Mn 첨가 복불화물 적색 형광체는, 분위기 중의 습기에 대한 내구성(내습성)이 부족하다는 우려가 있고, 내습성을 개선하기 위한 표면 처리도 제안되어 있다(예를 들어, 일본 특허 공개 제2014-141684호 공보(특허문헌 2), 일본 특허 공표 제2014-514388호 공보(특허문헌 3)).

[0003] 한편, 이들 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체는, LED용의 적색 형광체로서 사용할 때에는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체의 입자를, 실리콘, 에폭시 등의 수지와 혼합하여 사용되는 것이 일반적인데, 수지와의 혼합에 있어서, 형광체의 입자끼리가 직접 또는 수지를 통하여 응집하는 것은, 형광체의 입자와 수지의 혼합물을 성형한 부재를 얻을 때에 문제가 될 수 있다. 이러한 문제에 대하여 일본 특허 공개 제2017-95568호 공보(특허문헌 4)에는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체의 입자 표면에 비발광 미립자를 부착시킴으로써 문제를 개선하는 것, 또한, 국제 공개 제2017/192322호(특허문헌 5)에는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체의 입자의 유동성을, 산화물 미립자의 첨가에 의해 향상시켜서 문제를 개선하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2009-528429호 공보 (USP 7,497,973)
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2014-141684호 공보 (USP 9,598,636)
(특허문헌 0003) 일본 특허 공표 제2014-514388호 공보 (USP 8,710,487)
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2017-95568호 공보 (US 20170313937)
(특허문헌 0005) 국제 공개 제2017/192322호
(특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2012-224536호 공보 (USP 8,974,696)
(특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2015-163670호 공보(US 20160347998)

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 마루젠 가부시기가이샤 발행, 일본 화학회 편, 신실험 화학 강좌 8 「무기 화합물의 합성 III」, 1977년 발행, 116페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체를 포함하는 형광체 입자로서, 내습성을 향상시킴과 함께, 응집성이 낮고, 또한 유동성이 높은 형광체 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 진술한 바와 같이, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체에 있어서, 실리콘, 에폭시 등의 수지와 혼합하여 사용할 때에 응집을 일으키기 어렵고, 또한, 유동성이 높은 입자가 요구되고 있다. 또한, 이 형광체를, 수지와 혼합하여 경화시키고, UV 또는 청색 LED에 의해 여기시키는 발광 장치에 있어서, 형광체 자체에 습도가 높은 환경 하에서의 내구성(내습성)이 요구된다.

[0008] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 다음 식 (1)

[0009] $A_2MF_6:Mn$ (1)

[0010] (식 중, A는 Na, K, Rb 및 Cs에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속, M은 Si, Ge 및 Ti에서 선택되는 1종 이상의 4가 원소이다.)

[0011] 로 표시되는 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자 100질량부와, Mn 첨가 복불화물과는 상이한 무기 미립자 0.1질량부 이상 10질량부 이하를 포함하고, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 이 $5\mu m$ 이상, 무기 미립자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 이 $1nm$ 이상 $2\mu m$ 이하이고, 무기 미립자가, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면의 적어도 일부에 부착되어 있는, 바람직하게는, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면 전체에 분산되어 부착되어 있는 형광체 입자가, 내습성, 비응집성 및 유동성이 양호해서, 실리콘 수지, 에폭시 수지 등과 혼합하여 사용할 때의 작업성이 좋고, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자를 LED에 사용하는 경우에 있어서, LED에 높은 신뢰성을 부여할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0012] 한 측면에서, 본 발명은 다음 식 (1)

[0013] $A_2MF_6:Mn$ (1)

[0014] (식 중, A는 Na, K, Rb 및 Cs에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속, M은 Si, Ge 및 Ti에서 선택되는 1종 이상의 4가 원소이다.)

[0015] 로 표시되는 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자 100질량부와, 그 Mn 첨가 복불화물과는 상이한 무기 미립자 0.1질량부 이상 10질량부 이하를 포함하고,

[0016] 상기 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 이 $5\mu m$ 이상, 상기 무기 미립자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 이 $1nm$ 이상 $2\mu m$ 이하이고, 상기 무기 미립자가, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면의 적어도 일부에 부착되어 있는 형광체 입자를 제공한다.

[0017] 바람직하게는, 상기 무기 미립자는, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면 전체에 분산되어 부착되어 있다.

[0018] 상기 식 (1) 중, A는 알칼리 금속, 바람직하게는 K이고, M은 4가 원소, 바람직하게는 Si이다.

[0019] 바람직한 실시양태에서, 상기 무기 미립자는 산화물, 산소산염, 옥시불화물 또는 불화물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 무기 미립자는 마그네슘, 규소 또는 이트륨의 산화물, 옥시불화물 또는 불화물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 산소산염은 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 황산염 또는 인산염을 포함한다. 전형적으로, 상기 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 황산염은 황산바륨이며, 상기 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 인산염은 인산마그네슘이다.

[0020] 바람직한 실시양태에서, 상기 무기 미립자는, SiO_2 단위를 포함하는 친수성 실리카 미립자의 표면에, $R^1SiO_{3/2}$ 단위(R^1 은, 탄소 원자수 1 내지 20의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이다.) 및 $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위(R^2 는, 탄소 원자수 1 내지 6의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이며, Si 원자에 결합하는 R^2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)를 도입한 소수성 실리카 미립자이다.

[0021] 보다 바람직하게는, 소수성 실리카 미립자 형태의 상기 무기 미립자의 레이저 회절 산란법에 의한 평균 입경 D_{50} 은 5nm 이상 1 μ m 이하이고, 레이저 회절 산란법에 의한 입도 분포 D_{10} 및 D_{90} 에 대해서, D_{90}/D_{10} 은 3 이하이고, 또한 평균 원형도는 0.8 이상 1 이하이다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체를 포함하는 형광체 입자는, 입자끼리의 부착 및 응집이 억제되어 있고, 실리콘, 에폭시 등의 수지와 혼합하는 동안 유동성이 좋으며, 탁월한 내습성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 비교예 1에서 얻어진, Mn 첨가 복불화물과는 상이한 무기 미립자가 부착되어 있지 않은 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 주사형 전자 현미경(SEM)에 의한 관찰상이다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면에, 소수성 실리카 미립자가 분산 부착된 형광체 입자의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰상이다.

도 3은 실시예 4에서 얻어진, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면에, 불화 마그네슘 미립자가 부착된 형광체 입자의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰상이다.

도 4는 실시예 8에서 얻어진, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면에, 황산바륨 미립자가 부착된 형광체 입자의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이어서, 본 발명에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다.

[0025] 본 발명에서 사용하는 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체는, 다음 식 (1)

[0026] $A_2MF_6:Mn$ (1)

[0027] (식 중, A는 Na, K, Rb 및 Cs에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속이며, K가 바람직하다. M은 Si, Ge 및 Ti에서 선택되는 1종 이상의 4가 원소이며, Si가 바람직하다.)

[0028] 로 표시되고, Mn 부할 복불화물 적색 형광체라고도 불린다.

[0029] 이 형광체는, A_2MF_6 (식 중, A 및 M은, 식 (1)과 같다.)으로 표시되는 복불화물의 결정의 M 원소의 일부가, 망간(Mn)으로 치환된 구조를 갖는다. Mn은 4가의 원자가, 즉 Mn^{4+} 로서 치환되어 있는 것이 바람직하다. 이들 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체는, 파장 420 내지 490nm의 청색광에 의해 여기되어서, 파장 600 내지 660nm의 범위 내에 발광 피크, 바람직하게는 최대 발광 피크를 갖는 적색광을 발한다. 식 (1)로 표시되는 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 중에서는, 상기 A_2MF_6 중, K_2SiF_6 의 Si의 일부가 Mn으로 치환된 $K_2SiF_6:Mn$ 또는 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 로 표시되는 KSF 적색 형광체가 특히 바람직하다.

[0030] 본 발명의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체의 적합한 예로서는, 일본 특허 공개 제2012-224536호 공보(특허문헌 6)에 개시되어 있는 제조 방법에 의해 제조된 것을 들 수 있다. 이 방법에 기초하여, 4가 원소 M(M은 Si, Ge 및 Ti에서 선택되는 1종 이상)의 불화물을 포함하는 제1 용액과, 알칼리 금속 A(A는 Na, K, Rb 및 Cs에서 선택되는 1종 이상)의 불화물, 불화수소염, 질산염, 황산염, 황산수소염, 탄산염, 탄산수소염 및 수산화물에서 선택되는 화합물을 포함하는 제2 용액 및/또는 알칼리 금속 A의 화합물의 고체 중 적어도 한쪽에, Na_2MnF_6 또는 K_2MnF_6 으로 표시되는 망간 화합물을 첨가하고, 이어서, 이 제1 용액과 제2 용액 및/또는 고체를 혼합하여, 4가 원소 M의 불화물과 알칼리 금속 A의 화합물과 망간 화합물을 반응시킴으로써, 본 발명의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체를 얻을 수 있다.

[0031] 이 방법에서는, 반응에 의해 발생한 슬러리는, 여과 분리, 원심 분리, 데칸테이션 등의 방법에 의해 고액 분리하여, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체를 고체 생성물로서 얻을 수 있다. 고액 분리 후의 고체 생성물은, 필요에 따라, 세정, 용매 치환 등의 처리를 실시하거나, 또한, 진공 건조 등에 의해 건조하거나 할 수 있다. 본 발명의 경우, 후술하는 무기 미립자를 부착시키므로, 건조 상태의 것뿐만 아니라, 고액 분리를 한 단계의, 미세정의

상태 것, 웨트(미건조)의 상태의 것이나, 데칸테이션에 의해 침전이 침강한 상태에서 상청액을 제거한 상태의 것 등을 적절히 사용하는 것이 가능하다.

[0032] 본 발명의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체의 또하나의 적합한 예로서는, 일본 특허 공개 제2015-163670호 공보(특허문헌 7)에 개시되어 있는 제조 방법에 의해 제조된 것을 들 수 있다. 이 방법은, 원료를 분체로 혼합하여 가열하는 방법이다. 이 방법에 기초하여, 반응 원료로서 A_2MF_6 (A는 Na, K, Rb 및 Cs에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속, M은 Si, Ge 및 Ti에서 선택되는 1종 이상의 4가 원소)으로 표시되는 복불화물의 고체와, Na_2MnF_6 또는 K_2MnF_6 으로 표시되는 망간 화합물의 고체를 혼합하고, 100 내지 500℃에서 가열함으로써, 본 발명의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체를 얻을 수 있다. 이 방법에서는, 상기 고체에 $A^1F \cdot nHF$ (식 중, A^1 은 Na, K, Rb, Cs 및 NH_4 에서 선택되는 1종 이상의 알칼리 금속 또는 암모늄이다.)로 표시되는 불화수소염을 첨가하여 가열해도 된다.

[0033] 얻어진 반응 생성물에는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 이외에, 미반응된 헥사플루오로망간산염이 섞여 있을 가능성이 있고, 또한, 반응 촉진을 위하여 불화수소염을 첨가한 경우에는, 그것도 잔류하고 있다. 이들을 세정으로 제거하는 경우에는, 필요에 따라, 세정, 용매 치환 등의 처리를 실시하거나, 또한, 진공 건조 등에 의해 건조하거나 할 수 있다. 이 경우에도, 건조 상태의 것 뿐만 아니라, 세정 후, 고액 분리를 한 단계의, 미세정의 상태 것, 웨트(미건조)의 상태의 것이나, 데칸테이션에 의해 침전이 침강한 상태에서 상청액을 제거한 상태의 것 등을 적절히 사용하는 것이 가능하다.

[0034] 본 발명의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체는, 전술한 방법에 의해 얻어진 것에 한정되지 않고, 종래 공지된 방법으로 제조한 것이어도 되고, 예를 들어, 금속 불화물을, 불화수소산에 용해 또는 분산시키고, 가열하여 증발 건조시켜서 얻은 것, 금속 불화물을, 불화수소산에 완전히 용해한 액으로부터, 냉각 또는 유기 용제의 첨가에 의해 용해도를 저하시켜서 석출시켜서 얻은 것 등을 사용하는 것도 가능하다.

[0035] Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 중의 Mn의 함유량은, 4가 원소 M과 Mn이, $M+Mn=100$ 몰%로 하고, Mn이 0.1몰% 이상, 특히 0.5몰% 이상이며, 15몰% 이하, 특히 10몰% 이하로 되는 양인 것이 바람직하다. 이 비율은, 원료 단계에서의 4가 원소 M과 Mn의 사용량의 비율에 상관한다. Mn의 함유가, 상기 범위 미만이면 여기광의 흡수가 너무 약한 경우가 있고, 상기 범위를 초과하면 발광 효율이 저하될 우려가 있다.

[0036] Mn 첨가 복불화물 적색 형광체는, 입자로서 사용되고, 그 입경은, 입도 분포에 있어서 작은 측으로부터 누적 체적이 10%로 되는 입경을 D_{10} , 동일하게 50%로 되는 입경을 D_{50} (체적 기준 메디안 직경 또는 평균 입경), 동일하게 90%로 되는 입경을 D_{90} 으로 하고(이후의 D_{10} , D_{50} 및 D_{90} 에 있어서 동일함), D_{50} 은, $5\mu m$ 이상이며, $7\mu m$ 이상인 것이 바람직하다. 또한, D_{90} 은, 바람직하게는 $100\mu m$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $70\mu m$ 이하이다. D_{10} 은, 바람직하게는 $1\mu m$ 이상, 보다 바람직하게는 $2\mu m$ 이상이다. D_{50} 이 상기 범위 미만인 경우, 여기광에 대하여 흡수·변환보다도 산란하는 비율이 높아지고, 또한, 후술하는 무기 미립자를 부착시켜도, 충분한 분산성, 유동성을 갖게 하는 것이 어렵다. 또한, D_{50} 의 최댓값에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, D_{90} 과의 관계로부터 $50\mu m$ 이하가 바람직하다. 또한, D_{90} 값이 상기 범위를 초과하면, 수지와 혼합할 때 등에 문제가 발생할 우려가 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 입경은, 예를 들어, 기류 중에 입자를 분산하고, 레이저 회절 산란법에 의해 측정하여 얻어지는 값을 적용할 수 있다. 이 방법은, 입도 분포의 평가도 할 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0037] Mn 첨가 복불화물 적색 형광체는, 450nm의 청색의 여기광에 대한 내부 양자 효율이 0.7 이상인 것이 바람직하다. 내부 양자 효율이 상기 범위보다 낮으면, 청색광이 적색광으로 변환되지 않고 흡수되어서, 손실되어버리는 비율이 높아, 실용적이지 않다. 이 내부 양자 효율은 보다 바람직하게는 0.75 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 이상이다. 또한, 이 내부 양자 효율의 이론적인 상한은 1인데, 통상의 상한은 0.98 정도 이하이다.

[0038] 본 발명의 형광체 입자는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체의 입자와, Mn 첨가 복불화물과는 상이한 무기 미립자를 포함한다. 본 발명의 형광체 입자에 있어서, 이 무기 미립자는, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면의 적어도 일부에 부착되어 있고, 각각의 Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면 전체에 분산되어 부착되어 있는 것이 바람직하다. Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면에 무기 미립자가 부착된 형광체 입자는, 내습성, 비응집성 및 유동성이 양호해서, 실리콘 수지, 에폭시 수지 등과 혼합하여 사용할 때의 작업성이 좋고, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자를 LED에 사용하는 경우에 있어서, LED에 높은 신뢰성을 부여할 수 있다.

- [0039] 본 발명의 무기 미립자로서는, 금속 또는 반금속(전이 금속 등이 포함되는 주기율표 제1 내지 16족에 포함되는 금속 또는 반금속)의 단체 또는 화합물을 들 수 있고, 금속 또는 반금속의 화합물 미립자인 것이 바람직하고, 산화물, 산소산염, 옥시불화물 또는 불화물인 것이 보다 바람직하는데, 여기광 및 형광에 대하여 투명성이 높은 것이 특히 바람직하다. 금속 또는 반금속으로서, 예를 들어, 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 규소(Si), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr) 등을 들 수 있다. 산화물, 옥시불화물 또는 불화물의 경우, 규소, 마그네슘, 이트륨이 바람직하다. 이러한 금속 또는 반금속의 화합물이라면, 투명성이 높고, 여기광 및 형광을 흡수하지 않고, 내습성 향상의 효과도 높다. 무기 미립자가 규소의 산화물(실리카)인 경우, 시판품, 예를 들어, 닛본 에어로실(주)제의 AEROSIL 시리즈 등의 품드 실리카 등을 사용할 수 있다. 무기 미립자는, 부정형의 것이어도 되지만, 구상의 것이 바람직하다.
- [0040] 특히, 무기 미립자가 규소의 산화물(실리카)인 경우, 소수성 실리카가 바람직하다. 소수성 실리카의 미립자는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면의 부착력이 강하고, 소수성 실리카를 사용하여 얻어진 형광체 입자는, 내습성도 우수하다. 소수성 실리카는, SiO_2 단위를 포함하는 친수성 실리카의 미립자로 출발하여, 상기 친수성 실리카 미립자의 표면에, $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 단위(R^1 은, 탄소 원자수 1 내지 20의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이다.) 및 $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 단위(R^2 는, 탄소 원자수 1 내지 6의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이며, Si 원자에 결합하는 R^2 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.)를 도입한 것이 바람직하다. R^1 및 R^2 의 비치환의 1가 탄화수소기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 알킬기, 페닐기 등의 아릴기, 벤질기 등의 아르알킬기 등, 치환된 1가 탄화수소기의 예로서는, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기 등의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 등의 할로젠으로 치환된 기(예를 들어, 플루오로메틸기, 플루오로에틸기, 플루오로프로필기, 플루오로페닐기, 플루오로벤질기 등) 등을 들 수 있다.
- [0041] 이러한 소수성 실리카의 미립자로서는, 예를 들어, 테트라메톡시실란 등의 테트라알콕시실란을 가수분해함으로써 생성된 친수성 실리카 미립자의 표면에, 1가 탄화수소기 R^1 에 대응하는 기를 갖는 3관능성 실란 화합물(예를 들어, 메틸트리알콕시실란 등의 알킬트리알콕시실란)을 접촉시켜서, 3관능성 실란 화합물의 반응 생성물에 의해 표면을 처리하고, 또한, R^2 에 대응하는 기를 갖는 1관능성 실란 화합물(예를 들어, 헥사메틸디실라잔)을 접촉시켜서, 트리메틸실릴화하여, 표면 처리한 것을 들 수 있다.
- [0042] 또한, 무기 미립자가 산소산염일 경우에는, 황산염, 인산염이 바람직하다. 이 경우, 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 산소산염이 보다 바람직하다. 주기율표 제2족에 포함되는 금속으로서, 마그네슘(Mg), 그리고 알칼리 토금속인 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)이 바람직하다. 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 염은, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면에 부착되기 쉽고, 얻어진 형광체 입자는 내습성도 우수하다. 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 황산염 중에서는 황산바륨이, 또한, 주기율표 제2족에 포함되는 금속의 인산염 중에서는 인산마그네슘이 특히 바람직하다.
- [0043] 무기 미립자의 입경은, D_{50} 은 1nm 이상 $2\mu\text{m}$ 이하이고, 5nm 이상인 것이 바람직하고, 또한, $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. D_{50} 이 상기 범위 미만의 미립자이면, 응집이 일어나기 쉬워, 개개의 입자가 1차 입자를 유지할 수 없게 되어, 형광체 입자의 유동성 부여능이 낮아진다. 한편, D_{50} 이 상기 범위를 초과하는 미립자이면, 형광체 입자에 유동성을 부여할 수 없는 데다가 형광체 입자가 응집하기 쉬워진다.
- [0044] 특히, 무기 미립자가 소수성 실리카일 경우, D_{50} 은 5nm 이상, 특히 10nm 이상, 특히 20nm 이상인 것이 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이하, 특히 $0.7\mu\text{m}$ 이하, 특히 $0.5\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 이 경우, 또한, 상대적으로 큰 입자가 적은 편이 바람직하다는 점에서, D_{10} 및 D_{90} 에 대해서, D_{90}/D_{10} 이 3 이하, 특히 2.9 이하인 것이 바람직하다. 또한, 무기 미립자가 소수성 실리카일 경우, 평균 원형도가 0.8 이상 1 이하인 구상의 것이 바람직하다. 여기서, 평균 원형도는, 입자의 이차원 투영의 원형도((입자의 투영상의 면적과 등면적의 원의 둘레 길이)/(입자의 투영상의 실제의 둘레 길이))로 할 수 있다. 이러한 소수성 실리카는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자에 대한 부착성이 좋고, 이러한 소수성 실리카를 사용하면, 유동성을 제어하는 것이 용이하다.
- [0045] 본 발명의 형광체 입자에 있어서, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자와 무기 미립자의 비율은, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자 100질량부에 대하여 무기 미립자 0.1질량부 이상 10질량부 이하로 한다. 이 비율은, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자와 무기 미립자를, 후술하는 방법 등에 의해 혼합하여 제조할 때의 투입 비율로

조정할 수 있다. 특히, 무기 미립자가 소수성 실리카일 경우, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자와 무기 미립자의 비율은, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자 100질량부에 대하여 무기 미립자가 0.2질량부 이상인 것이 바람직하고, 또한, 5질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명의 형광체 입자는, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자와 무기 미립자를 합쳐서 90질량% 이상, 특히 95질량% 이상, 특히 99질량% 이상인 것이 바람직하고, 실질적(불순물 레벨의 다른 성분의 함유는 허용된다.)으로, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자와 무기 미립자를 포함하는 것인 것이 특히 바람직하다.

[0047] Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자의 표면에, 무기 미립자를 부착시키는 방법은, 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 다음 제1 내지 제3 방법을 들 수 있다.

[0048] 제1 방법은, 헨셀 믹서, V형 블렌더, 프로펠러 교반 등의 여러가지 믹서나 자공전 혼합기를 사용하여, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자와 무기 미립자를 건식 혼합하는 방법이다.

[0049] 제2 방법은, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자를, 액체에 현탁·분산시킨 상태에서, 무기 미립자를 고체로 또는 분산액으로 하여 첨가하고, 또는 무기 미립자를, 액체에 현탁·분산시킨 상태에서, Mn 첨가 복불화물을 고체로 또는 분산액으로 하여 첨가하여 혼합한 후, 고액 분리를 행하는 방법이다. 이 경우, 액체는, 물, 각종 유기 용매 등으로부터, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자 및 무기 미립자가 용해되지 않는 액체를 임의로 선택할 수 있다. 구체적으로는, 물, 불화수소산 수용액, 에탄올, 아세톤 등을 그 대표예로서 들 수 있다. 또한, 무기 미립자가, 액체에 현탁·분산된 상태에서 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있다. 이 일례로서는, 닛산 가가꾸(주)제의 스노우텍스 시리즈 등의 실리카졸을 들 수 있다.

[0050] 제3 방법은, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자를, 액체에 현탁·분산시킨 상태에서, 부착시키는 무기 미립자를 구성하는 금속의 가용성염과, 이들 금속을 침전시키는 불화물 이온, 수산화물 이온, 황산 이온, 인산 이온 등을 포함하는 가용성 화합물을, 고체로 또는 용액으로 하여 첨가하여 혼합하고, Mn 첨가 복불화물 적색 형광체 입자가 존재하는 액 중에서, 무기 미립자를 생성시켜서, 고액 분리를 행하는 방법이다. 이 방법을 적용할 수 있는 예로서는, 액체를 불화수소산의 수용액으로 하고, 금속의 가용성염으로서 질산마그네슘 또는 질산이트륨, 가용성 화합물로서 불화알칼리 또는 암모늄을 사용하는 경우, 질산바륨과 수용성 황산염을 사용하는 경우 등을 들 수 있다.

[0051] 제2, 제3 방법의 경우, 혼합 후에 얻어진 슬러리는, 여과 분리, 원심 분리, 데칸테이션 등의 방법에 의해 고액 분리하여, 형광체 입자를 고체 생성물로서 얻을 수 있다. 제1 방법에 의해 얻어진 혼합물, 및 제2, 제3 방법에 의해 얻어진 고액 분리 후의 고체 생성물은, 모두, 필요에 따라, 세정, 용매 치환 등의 처리를 실시하거나, 또한, 진공 건조 등에 의해 건조하거나 할 수 있다.

[0052] [실시에]

[0053] 이어서, 실시예, 비교예 및 제조예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 실시예에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 형광체 입자는 주사형 전자 현미경(SEM; (주) JEOL제, 상품명: JSM-6700F)에 의해 관찰하였다. 입도 분포에 있어서, 작은 측으로부터 누적 10부피%로 되는 입경을 D₁₀, 누적 50부피%로 되는 입경을 D₅₀(체적 기준 메디안 직경 또는 평균 입경), 누적 90부피%로 되는 입경을 D₉₀으로 한다.

[0055] [제조예 1] K₂MnF₆의 제조

[0056] 마루젠 가부시키가이샤 발행, 일본 화학회 편, 신실험 화학 강좌 8 「무기 화합물의 합성 III」, 1977년 발행, 1166페이지(비특허문헌 1)에 기재되어 있는 방법에 준거하여, 다음 방법으로 제조하였다. 염화비닐 수지제의 반응조 중앙에 불소 수지계 이온 교환막에 의한 구획을 마련하고, 양측에 모두 백금관을 포함하는 양극과 음극을 설치하였다. 이 반응조의 양극측에, 불화망간(II)을 용해시킨 불화수소산 용액, 음극측에 불화수소산 용액을 넣고, 양극에 전원을 연결하고, 전압 3V, 전류 0.75A로 전해를 행하였다. 전해를 종료하고 나서, 양극측의 반응액에, 불화수소산으로 포화시킨 불화칼륨 용액을 과잉으로 첨가하고, 발생한 황색의 침전(이것이, K₂MnF₆이다.)을 여과 분리 회수하였다.

[0057] [제조예 2, 비교예 1] KSF 적색 형광체 입자의 제조

[0058] 40질량%의 규불화수소산(H₂SiF₆) 수용액(모리타가가꾸 고교(주)제) 234㎤를, 먼저, 50질량% 불화수소산(HF) 수

용액(스텔라 케미파(주)제, 품종명: SA, 이하의 50질량% HF 수용액에 있어서 동일함) 2,660cm³와 혼합하였다. 이것에, 제조예 1에서 얻어진 K₂MnF₆의 분말 13.32g을 추가하고 교반하여, 용해시켰다(Si-Mn 용액). 이것과는 별도로, 불화 수소 칼륨(스텔라 케미파제, KHF₂) 210.5g을, 50질량% HF 수용액 680cm³, 순수 1,270cm³과 혼합하여, 용해시켰다(K 용액). Si-Mn 용액을 교반하면서, Si-Mn 용액에 K 용액을 조금씩 첨가해 간 바, 담주황색의 침전(K₂SiF₆: Mn)이 발생하였다. 이 침전을, 부흐너 깔때기로 여과분별하고, 가능한 한 탈액하였다. 얻어진 침전을 KSF 적색 형광체 입자(A)로 하였다. 이 단계까지 실시하여 얻어지는 KSF 적색 형광체 입자(A)는 후술하는 실시예 4, 5 및 7에서 사용하였다.

[0059] 이어서, 규불화칼륨(K₂SiF₆)(모리타가가꾸 고교(주)제) 20g을, 50질량% HF 수용액 550cm³에 용해한 액을 제작하고, 이것에, 상기 탈액한 침전(KSF 적색 형광체 입자(A))을 첨가하여 10분간 교반하고, 침전을, 부흐너 깔때기로 다시 여과분별하고, 충분히 탈액한 후, 아세톤을 뿌려서 세정하였다. 얻어진 침전을 KSF 적색 형광체 입자(B)로 하였다. 이 단계까지 실시하여 얻어지는 KSF 적색 형광체 입자(B)는 후술하는 실시예 2 및 3에서 사용하였다.

[0060] 이어서, 상기한 탈액·세정한 침전(KSF 적색 형광체 입자(B))을 진공 건조하였다. 얻어진 침전을 KSF 적색 형광체 입자(C)로 하였다. 전부를 KSF 적색 형광체 입자(C)로서 제조한 경우, 184.9g의 KSF 적색 형광체 입자가 얻어졌다. 이 단계까지 실시하여 얻어지는 KSF 적색 형광체 입자(C)는 후술하는 실시예 1 및 6에서 사용하고, 또한, 그 자체를 비교예 1로 하였다.

[0061] [제조예 3, 비교예 2] KSF 적색 형광체 입자의 제조

[0062] K₂SiF₆ 분말 253.8g과, 제조예 1에서 얻어진 K₂MnF₆의 분말 21.64g을, 척 구비 폴리에틸렌제 주머니에 넣었다. 손으로 흔들거나 천천히 회전시키거나 하여 5분간에 걸쳐서 혼합하였다. 이 혼합분에, KF·2HF로 표시되는 산성 불화칼륨(모리타가가꾸 고교(주)제) 121.6g을 추가하고, 마찬가지로 하여, 또한 2분간 혼합하였다. 얻어진 분체 혼합물을 절반량씩으로 나누고, PTFE 내통 밀폐 용기((주) 산쇼제 TAF-SR300, 내용적 300cm³) 2세트에, 각각 충전하여 밀폐하였다. 이들 용기를 오븐에 넣어서 가열하였다. 온도는 220℃로 하고, 12시간 유지한 후, 자연 냉각하였다.

[0063] 반응물을 취출한 후, 2리터의 폴리에틸렌 비이커에 수용한 순수 1,000cm³에 투입하였다. 천천히 교반을 계속하면, 피상의 부분이 풀려서, 분말상의 침전이 되었다. 이 침전을, 부흐너 깔때기로 여과분별하고, 가능한 한 탈액하고, 또한 소량의 5% 불화수소산 수용액, 이어서 아세톤으로 뿌려서 세정하고, 진공 건조하였다. 생성물이 281.5g 얻어지고, 이 생성물을 KSF 적색 형광체 입자(D)로 하였다. KSF 적색 형광체 입자(D)는 후술하는 실시예 8 및 9로 사용하고, 또한, 그 자체를 비교예 2로 하였다.

[0064] (KSF 적색 형광체 입자의 입도 분포)

[0065] KSF 적색 형광체 입자(C)(비교예 1)의 입도 분포를, 기류 분산식 레이저 회절법 입도 분포 측정기(Sympatec사제, 상품명: HELOS&RODOS)에 의해 측정하였다. 그 결과, D₁₀=8.4μm, D₅₀=19.2μm, D₉₀=29.3μm였다. 이 형광체 입자(비교예 1)의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰상을 도 1에 도시한다. 또한, KSF 적색 형광체 입자(A) 및 KSF 적색 형광체 입자(B)의 입도 분포는, KSF 적색 형광체 입자(B) 또는 KSF 적색 형광체 입자(C)를 얻을 때까지 실시하는 공정에 있어서, 입경은, 실질적으로 증감하지 않으므로, KSF 적색 형광체 입자(C)의 입도 분포와 실질적으로 동일하게 할 수 있다. 또한, 마찬가지로 하여 KSF 적색 형광체 입자(D)(비교예 2)의 입도 분포를 측정한 바, D₁₀=7.9μm, D₅₀=13.1μm, D₉₀=19.6μm였다.

[0066] [제조예 4] 소수성 구상 실리카 미립자의 제조

[0067] (공정 1: 친수성 구상 실리카 미립자의 합성)

[0068] 교반기와, 적하 깔때기와, 온도계를 구비한 3리터의 유리제 반응기에, 메탄올 989.5g과, 물 135.5g과, 28% 암모니아수 66.5g을 넣어서 혼합하였다. 이 용액을 35℃가 되도록 조정하고, 교반하면서 테트라메톡시실란 436.5g(2.87몰)을 6시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후, 추가로 0.5시간 교반을 계속하고, 가수분해를 진행시켜서, 친수성 구상 실리카 미립자의 현탁액을 얻었다.

[0069] (공정 2: 3관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리)

[0070] 이어서, 공정 1에서 얻어진 현탁액에, 실온에서 메틸트리메톡시실란 4.4g(0.03몰)을 0.5시간에 걸쳐

적하하였다. 적하 후 12시간 교반을 계속하고, 실리카 미립자 표면을 소수화하여, 표면 처리된 구상 실리카 미립자의 분산액을 얻었다. 이어서, 유리제 반응기에, 에스테르 어댑터(딘스타크관)와 냉각관을 설치하고, 얻어진 분산액을 60 내지 70℃로 가열하고, 메탄올과 물의 혼합물 1,021g을 증류 제거하고, 농축하였다. 이때, 농축된 분산액 중의 표면 처리된 구상 실리카 미립자의 함유율은 28질량%였다.

[0071] (공정 3: 1관능성 실란 화합물에 의한 표면 처리)

[0072] 이어서, 공정 2에서 얻어진 농축된 분산액에, 실온에서 헥사메틸디실라잔 138.4g(0.86몰)을 첨가한 후, 이 분산액을, 50 내지 60℃로 가열하고, 9시간 반응시킴으로써, 공정 2에서 표면 처리된 구상 실리카 미립자를, 추가로 트리메틸실릴화하였다. 이어서, 이 분산액 중의 용매를, 130℃, 감압(6,650Pa) 하에서 증류 제거함으로써, 소수성 구상 실리카 미립자 186g을 얻었다.

[0073] (소수성 구상 실리카 미립자의 입도 분포 및 입자 형상)

[0074] 메탄올에, 얻어진 소수성 구상 실리카 미립자를 0.5질량%로 되도록 첨가하고, 10분간 초음파를 걸어서 분산시켰다. 이 분산액을 사용하여, 동적 광산란법/레이저 도플러법 나노트랙 입도 분포 측정 장치(닛코스 가부시키가이샤제, 상품명: UPA-EX150)로, 소수성 구상 실리카 미립자의 입도 분포를 측정하였다. 그 결과, D_{10} 은 43nm, D_{50} 은 52nm, D_{90} 은 95nm이며, 입경의 균일함의 지표가 되는 D_{90}/D_{10} 은 2.21이 되었다.

[0075] 또한, 주사형 전자 현미경(히다치 세이사쿠쇼제, 상품명: S-4700형)을 사용하여, 배율 10만배로, 소수성 구상 실리카 미립자의 형상 관찰을 행한 바, 어느 입자도, 목시상으로는, 대략 구상이며, 화상 해석에 의해, 입자의 이차원 투영의 원형도((입자의 투영상의 면적과 등면적의 원의 둘레 길이)/(입자의 투영상의 실제 둘레 길이))를 구한 바, 0.86이었다.

[0076] [실시예 1]

[0077] 자공전 혼합기(가부시키가이샤 EME제, 상품명: V-mini300)의 플라스틱제의 혼합 용기(약 300cm³)에, 제조예 2의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(C) 140g과, 제조예 4의 방법으로 얻은 소수성 구상 실리카 미립자 1.4g을 첨가하고, 주격으로 가볍게 섞은 후, 공전 속도 1,000회/분, 자전 속도 500회/분으로, 용기 내를 감압으로 하면서 5분간 혼합하여, 형광체 입자를 얻었다. 이 경우, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 소수성 구상 실리카 미립자 1질량부로 구성되어 있다. 이 형광체 입자의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰상을 도 2에 도시한다. 이 관찰상으로부터, 소수성 구상 실리카 미립자가, KSF 적색 형광체 입자의 표면 전체에 분산되어 부착되어 있음을 알 수 있다.

[0078] [실시예 2]

[0079] 제조예 2의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(B) 140g과, 제조예 4의 방법으로 얻은 소수성 구상 실리카 미립자 2.8g을, 실시예 1과 동일한 방법으로 혼합하고, 트레이에 회수하여 진공 건조하여, 형광체 입자를 얻었다. 이 경우, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 소수성 구상 실리카 미립자 2질량부로 구성되어 있다.

[0080] [실시예 3]

[0081] 실리카(SiO₂)의 미립자가 분산된 실리카졸(닛산 가가꾸(주)제, 상품명: 스노우텍스AK, 고형분 농도 20질량%, 평균 입경 10 내지 15nm)을 28cm³, 순수 460cm³로 희석하였다. 이 분산액에, 제조예 2의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(B) 140g을 추가하고, 30분간 교반하였다. 이어서, 부흐너 깔때기로, 분산액으로부터 고형분을 여과분별하고, 가능한 한 탈액한 후, 아세톤을 뿌려서 세정하고, 트레이에 회수하고 진공 건조하여, 137.3g의 형광체 입자를 얻었다. 사용한 실리카졸 중에는 5.6g의 SiO₂가 포함되어 있고, 이 경우, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 실리카 미립자 4.3질량부로 구성되어 있다.

[0082] [실시예 4]

[0083] K₂SiF₆ 14.5g을, 50질량% HF 수용액 400cm³에 용해한 액을 제작하였다. 여기에, 제조예 2의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(A) 140g을 추가하고, 교반했다(KSF 분산액). 이것과는 별도로, 질산마그네슘(Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, 시약 특급) 14.0g(0.055몰)을 순수 30cm³에 용해한 액을 제작했다(Mg액). KSF 분산액을 교반하면서, KSF 분산액에 Mg액을 쏟아 붓고, 30분간 교반하였다. 이어서, 부흐너 깔때기로, 분산액으로부터 고형분을 여과분별하고, 가능한 한 탈액한 후, 아세톤을 뿌려서 세정하고, 트레이에 회수하고 진공 건조하여, 135.2g의 형광체 입자를

얻었다. 형광체 입자의 마그네슘 함유율을, 형광체 입자를 염산으로 용해하여 ICP 발광 분광 분석에 의해 측정 한 바, 0.66질량%였다. 이 경우, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 미립자 1.7질량부(불화 마그네슘(MgF_2) 환산)로 구성되어 있다. 이 형광체 입자의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰상을 도 3에 도시한다. 이 관찰상으로부터, 입경 $1\mu m$ 이하의 미립자가, KSF 적색 형광체 입자의 표면의 일부에 부착되어 있음을 알 수 있다.

[0084] [실시예 5]

[0085] K_2SiF_6 14.5g을, 50질량% HF 수용액 400cm³에 용해한 액을 제작하였다. 여기에, 불화 마그네슘(MgF_2) 미립자(스텔라 케미파제, 상품명 AIDL30, 평균 입경 약 30nm) 5.6g을 첨가하여 분산시키고, 또한, 제조예 2의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(A) 140g을 추가하고, 30분간 교반하였다. 이어서, 부흐너 깔때기로, 분산액으로부터 고형분을 여과분별하고, 가능한 한 탈액한 후, 아세톤을 뿌려서 세정하고, 트레이에 회수하고 진공 건조하여, 138.2g의 형광체 입자를 얻었다. 이 경우, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 불화 마그네슘(MgF_2) 미립자 4.2질량부로 구성되어 있다.

[0086] [실시예 6]

[0087] 제조예 2의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(C) 140g과, 산화이트륨(Y_2O_3) 미립자(신에쓰 가가꾸 고교(주)제, NPS 타입, 비표면적 50m²/g) 1.4g을, 실시예 1과 동일한 방법으로 혼합하여, 형광체 입자를 얻었다. 이 경우, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 산화이트륨 미립자 1질량부로 구성되어 있다.

[0088] [실시예 7]

[0089] K_2SiF_6 14.5g을, 50질량% HF 수용액 400cm³에 용해한 액을 제작하였다. 여기에, 실시예 6에서 사용한 산화이트륨(Y_2O_3) 미립자 6.0g을 첨가하여 분산시키고, 또한, 제조예 2의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(A) 140g을 추가하고, 30분간 교반하였다. 이어서, 부흐너 깔때기로, 분산액으로부터 고형분을 여과분별하고, 가능한 한 탈액한 후, 아세톤을 뿌려서 세정하고, 트레이에 회수하고 진공 건조하여, 140.5g의 형광체 입자를 얻었다. 형광체 입자의 이트륨 함유율을, 형광체 입자를 염산으로 용해하여 ICP 발광 분광 분석에 의해 측정한 바, 2.3질량%였다. 이 경우, 이트륨은, 산화이트륨 미립자의 표면의 일부 또는 전부가 불화물로 변화되어 있거나, 또는 산화이트륨 미립자가, 일단 용해되어 불화물 또는 옥시불화물로서 석출되어 있다고 생각되고, 이 경우, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 미립자 3질량부(산화이트륨(Y_2O_3) 환산의 경우) 내지 3.9질량부(불화 이트륨(YF_3) 환산의 경우)로 구성되어 있다.

[0090] [실시예 8]

[0091] 순수 360cm³에, 질산바륨($Ba(NO_3)_2$, 와코 준야꾸 고교제 99.9% 제품) 3.14g을 추가하여 용해시켰다. 또한, 과산화수소(H_2O_2 30% 수용액, 와코 준야꾸 고교제 일급) 4cm³을 첨가하였다. 이 용액에, 제조예 3의 방법으로 얻은 KSF 적색 형광체 입자(D) 140g을 추가하고, 10분간 교반하였다. 이것과는 별도로, 황산마그네슘($MgSO_4$, 와코 준야꾸 고교제 시약 특급) 1.44g을 36cm³의 순수에 용해시켰다. 형광체 입자가 분산되어 있는 액에, 황산마그네슘 용액을 조금씩, 5분간에 걸쳐서 첨가하고, 또한, 10분간 교반을 계속하였다. 이어서, 부흐너 깔때기로, 분산액으로부터 고형분을 여과분별하고, 가능한 한 탈액한 후, 아세톤을 뿌려서 세정하고, 트레이에 회수하고 진공 건조하여, 139.8g의 형광체 입자를 얻었다. 형광체 입자의 바륨 함유율을, 형광체 입자를 염산으로 용해하여 ICP 발광 분광 분석에 의해 측정한 바, 1.07질량%였다. 이 형광체 입자의 주사형 전자 현미경에 의한 관찰상을 도 4에 도시한다. 이 관찰상으로부터, 입경 $1\mu m$ 이하의 미립자가, KSF 적색 형광체 입자의 표면의 일부에 부착되어 있음을 알 수 있다. 또한, 전자 현미경에 의해 원소의 정성 분석을 행한 바, 미립자에 대응하여 바륨(Ba) 이외에 황(S)도 동일 정도 검출되었다. 미립자가 황산바륨($BaSO_4$)이라고 생각하면, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 미립자 1.9질량부($BaSO_4$ 환산)로 구성되어 있게 된다.

[0092] [실시예 9]

[0093] 순수 325cm³에, 40질량%의 H_2SiF_6 용액 4.5g을 추가하고, 여기에 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$, 와코 준야꾸 고교제) 0.70g을 추가하여 용해시켰다. 또한, H_2O_2 용액 4cm³을 첨가하였다. 이 용액에, 제조예 3의 방법으로 얻은 KSF

적색 형광체 입자(D) 140g을 추가하고, 10분간 교반하였다. 이것과는 별도로, 인산수소2암모늄 ((NH₄)₂HP0₄, 와코 준야꾸 고교제 일급) 1.6g을 66cm³의 순수에 용해시켰다. 형광체 입자가 분산되어 있는 액에, 인산염 용액을 조금씩, 6분간에 걸쳐서 첨가하고, 또한, 20분간 교반을 계속하였다. 이어서, 부호너 깔때기로, 분산액으로부터 고형분을 여과분별하고, 가능한 한 탈액한 후, 아세톤을 뿌려서 세정하고, 트레이에 회수하고 진공 건조하여, 135.7g의 형광체 입자를 얻었다. 형광체 입자의 마그네슘 함유율을, 형광체 입자를 염산으로 용해하여 ICP 발광 분광 분석에 의해 측정한 바, 0.15질량%였다. 이 형광체 입자를 주사형 전자 현미경에 의해 관찰하면, 입경 1 μ m 이하의 미립자가, KSF 적색 형광체 입자의 표면의 일부에 부착되어 있음을 알았다. 또한, 전자 현미경에 의해 원소의 정성 분석을 행한 바, 미립자에 대응하여 마그네슘(Mg) 이외에 인(P)도 동일 정도 검출되었다. 미립자가 인산마그네슘(Mg₃(P0₄)₂)이라고 생각하면, 형광체 입자는, KSF 적색 형광체 입자 100질량부와, 미립자 0.54질량부(Mg₃(P0₄)₂ 환산)로 구성되어 있게 된다.

[0094] (형광체 입자의 안식각 및 벌크 밀도의 측정)

[0095] 호소카와 마이크론(주)제, 파우더 테스터(상품명: PT-X)를 사용하여, 실시예 및 비교예의 형광체 입자의 안식각을, JIS R 9301-2-2에 준거하는 방법으로 측정하였다. 또한, 벌크 밀도(공기 함유 벌크 비중)를 JIS K 5101에 준거하여 측정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다. 안식각이 작을수록, 또한, 진밀도가 동등한 경우, 벌크 밀도가 높을수록, 입자 간의 부착이나 응집이 적고, 유동성이 좋은 입자라고 할 수 있다.

표 1

	안식각 (°)	벌크 밀도 (g/cm ³)
실시예 1	33	1.31
실시예 2	33	1.27
실시예 3	30	1.11
실시예 4	32	1.48
실시예 5	32	1.45
실시예 6	38	1.29
실시예 7	35	0.93
실시예 8	37	0.89
실시예 9	37	0.92
비교예 1	41	0.66
비교예 2	48	0.58

[0096]

[0097] (형광체 입자의 발광 특성과 내습성의 평가)

[0098] 실시예 및 비교예의 형광체 입자의 발광 특성 및 내습성에 대해서, 다음과 같이 하여 평가하였다. 제조 직후의 형광체 입자에 대해서, 양자 효율 측정 장치(오즈카 덴시(주)제, 상품명: QE1100)를 사용하여, 450nm의 여기광에 대한 흡수율과 내부 양자 효율을 측정하고, 초기 특성으로 하였다. 또한, 내습성 시험으로서, 형광체 입자를 덮개가 없는 작은 접시에 넣고, 온도 65℃, 상대 습도 90%로 유지한 소형 환경 시험기(에스펙(주)제, 상품명: SH-221) 중에서 30분간 또는 7일간 정치하고, 각각 마찬가지로 하여 내부 양자 효율을 측정하고, 내습성 시험 후의 발광 특성으로 하였다. 결과를, 초기의 내부 양자 효율을 100%로 한 내습성 시험 후의 내부 양자 효율의 상대값과 함께, 표 2에 나타내었다. 형광 발광 스펙트럼은, 어느 형광체 입자에 있어서도, 일본 특허 공표 제2009-528429호 공보(특허문헌 1)에 개시되어 있는 것과 마찬가지로, 주피크 파장 631nm의 것을 중심으로 하는 적색 영역에 몇개의 뾰족한 피크군을 포함하는 것이었다.

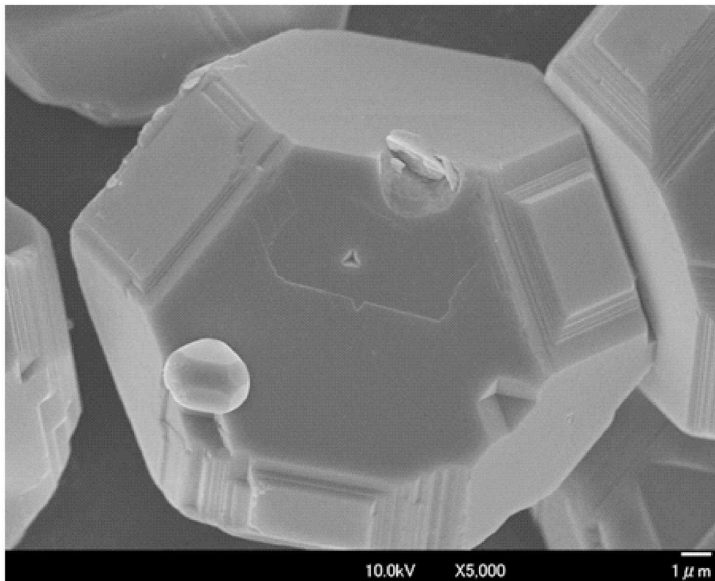
표 2

	초기 발광 특성 (450nm 여기)		내습성 시험 (내부 양자 효율)		내습성 상대값 (%: 초기=100)	
	흡수율	내부 양자 효율	30분간	7일간	30분간	7일간
실시예 1	0.665	0.864	0.819	0.809	94.8	93.7
실시예 2	0.665	0.863	0.829	0.848	96.0	98.2
실시예 3	0.659	0.851	0.816	0.749	95.8	88.0
실시예 4	0.659	0.864	0.769	0.780	89.0	90.3
실시예 5	0.668	0.876	0.798	0.848	91.1	96.8
실시예 6	0.656	0.877	0.830	0.816	94.6	93.0
실시예 7	0.661	0.858	0.824	0.804	96.0	93.7
실시예 8	0.717	0.873	0.850	0.840	97.4	96.2
실시예 9	0.719	0.865	0.845	0.816	97.7	94.4
비교예 1	0.647	0.850	0.736	0.728	86.6	85.6
비교예 2	0.723	0.841	0.728	0.719	86.5	85.5

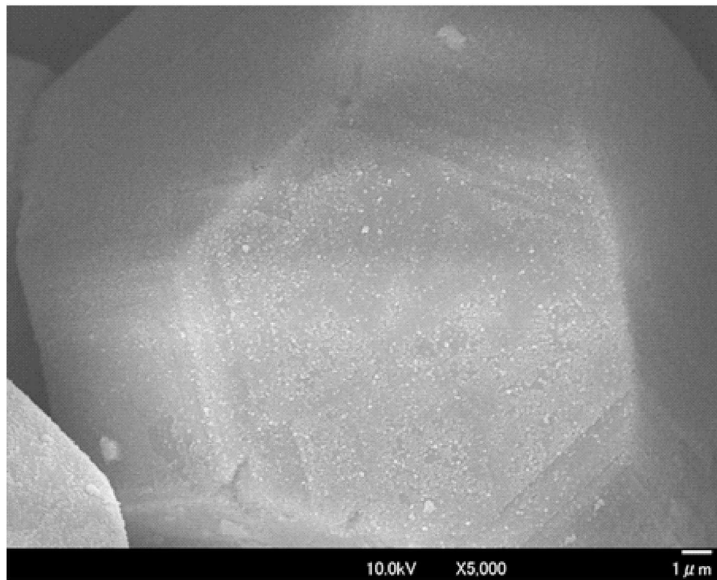
[0099]

도면

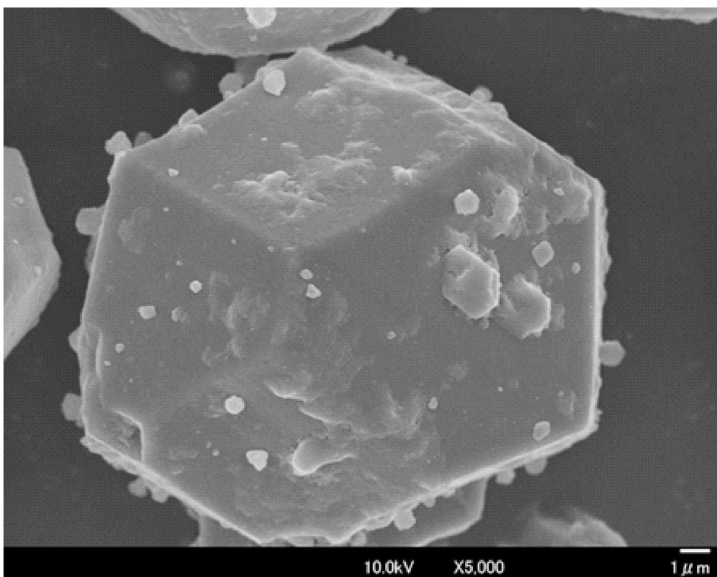
도면1



도면2



도면3



도면4

