

(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)

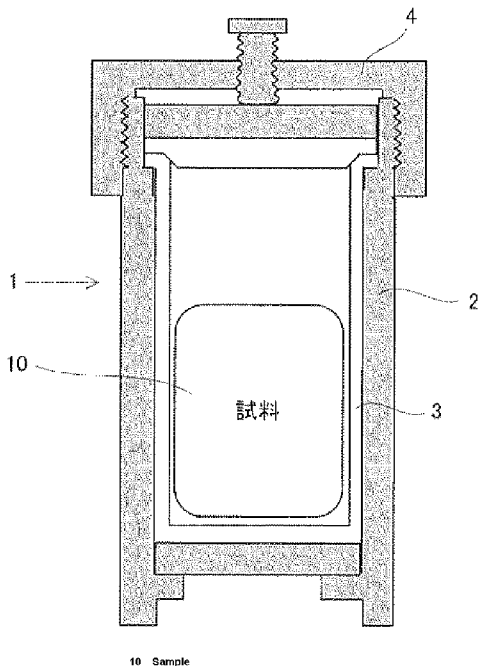


(10) 国際公開番号  
WO 2015/115189 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/61 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050909
  - (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 2014-015627 2014年1月30日(30.01.2014) JP  
特願 2014-136703 2014年7月2日(02.07.2014) 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).
  - (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, DO, 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: METHOD FOR PRODUCING AND METHOD FOR PROCESSING COMPLEX FLUORIDE PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 複フッ化物蛍光体の製造方法及び処理方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing a red phosphor which is a Mn-activated complex fluoride represented by formula (1),  $A_2MF_6$ : Mn (1) (M is one type or more of a tetravalent 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.), wherein, as a reactive source, a solid of a complex fluoride represented by formula (2),  $A_2MF_6$  (2) (M and A are as described above) and a solid of a manganese compound represented by formula (3),  $A_2MnF_6$  (3) (A is as described above) are mixed and heated at a temperature of from 100°C to 500°C. According to the present invention, a Mn-activated complex fluoride phosphor having favorable luminescence properties can be obtained without using hydrofluoric acid in a main step.

(57) 要約: 下記式 (1)  $A_2MF_6$ : Mn (1) (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) で表される Mn 賦活複フッ化物である赤色蛍光体を製造する方法であって、反応原料として下記式 (2)  $A_2MF_6$  (2) (M、A は上記の通り) で表される複フッ化物の固体と、下記式 (3)  $A_2MnF_6$  (3) (A は上記の通り) で表されるマンガン化合物の固体とを混合し、100°C以上500°C以下で加熱する Mn 賦活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、主工程にフッ化水素酸を用いることなく、発光特性の良い Mn 賦活複フッ化物蛍光体を得られる。

WO 2015/115189 A1

## 明 細 書

発明の名称：複フッ化物蛍光体の製造方法及び処理方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、青色LED用赤色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）の製造方法に関する。また、本発明は、該蛍光体の処理方法に関する。

### 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) で表される複フッ化物蛍光体の製造工程は、既出の文献を含め、蛍光体を形成する工程で、得られる蛍光体の量に対して、かなり多くの量の、高濃度のフッ化水素酸を使用している。フッ化水素酸は腐食性が強いいため、反応装置の材質などにも制約があり、大規模な製造をしようとする際に問題となる可能性がある。また、人体に対しても毒性が強いため、取り扱う作業者の安全の問題から言っても、それを使用する化学プロセスの大規模化には障害がある。

[0005] 一方、これらの複フッ化物蛍光体は、高温、高湿度下で蛍光特性が劣化する可能性が指摘されている。特開2009-280763号公報(特許文献5)では、その指摘と共に、LED作製時にシリコン樹脂と混合して成形する工程での工夫により耐湿性の問題を緩和できることが記載されている。また、特開2010-45328号公報(特許文献6)では、これら複フッ化物蛍光体をLEDの作製前に樹脂等で覆ってしまうことで耐湿性の問題を緩和することが記載されている。

しかし、更に耐湿性を向上させる有利な方法が望まれる。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、複フッ化物蛍光体を製造する工程のうちの主要な部分をフッ化水素酸を用いない工程で行うことができる複フッ化物蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、更に耐湿性を向上させることができる複フッ化物蛍光体の処理方法を提供することを他の目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、Mn賦活複フッ化物である赤色蛍光体を製造するに際し、本質的に湿式によるのではなく、後述する原料粉末を混合し、加熱することにより物質の拡散移動を起こさせて目的の複フッ化物蛍光体を生成する乾式法を採用することが有効であ

ることを見出し、その条件等を検討して本発明をなすに至った。

[0008] 加えて、この乾式法によって製造されたMn賦活複フッ化物である赤色蛍光体が、湿式法によって製造された複フッ化物赤色蛍光体よりも優れた耐湿性を有すること、更に、既に製造された複フッ化物赤色蛍光体に物質の拡散を促進する添加剤を加えて加熱処理することによって、蛍光体の耐湿性を向上させることができることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、本発明は、下記の複フッ化物蛍光体の製造方法及び処理方法を提供する。

〔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賦活複フッ化物である赤色蛍光体を製造する方法であって、反応原料として下記式（2）



（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価元素であって実質的にはMnは含まない、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。）

で表される複フッ化物の固体と、下記式（3）



（式中、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。）

で表されるマンガン化合物の固体とを混合し、100℃以上500℃以下で加熱することを特徴とするMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔2〕 更に、上記混合物に下記式（4）

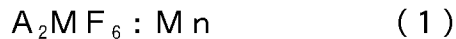


(式中、 $A^1$ はNa、K、Rb及び $NH_4$ から選ばれる、1種又は2種以上のアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $n$ は0.7以上4以下の数である。)で表されるフッ化水素塩を固体で混合して加熱することを特徴とする〔1〕記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔3〕 反応原料をセラミックス容器、又は反応物と接する部分がフッ素樹脂にて形成された反応容器内で加熱反応させることを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔4〕 加熱によって得られた反応混合物を、無機酸溶液又はフッ化塩溶液で洗浄して不要成分を除去したのち、固液分離し、固形分を乾燥することを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

〔5〕 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賦活複フッ化物である赤色蛍光体に、下記式(4)



(式中、 $A^1$ はNa、K、Rb及び $NH_4$ から選ばれる、1種又は2種以上のアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $n$ は0.7以上4以下の数である。)で表されるフッ化水素塩を固体で混合して加熱することを特徴とするMn賦活複フッ化物蛍光体の処理方法。

〔6〕 反応原料をセラミックス容器、又は反応物と接する部分がフッ素樹脂にて形成された反応容器内で加熱反応させることを特徴とする〔5〕記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の処理方法。

〔7〕 加熱によって得られた反応混合物を無機酸溶液又はフッ化塩溶液で

洗浄して不要成分を除去したのち、固液分離し、固形分を乾燥することを特徴とする〔5〕又は〔6〕記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の処理方法。

### 発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、主工程にフッ化水素酸を用いることなく、発光特性の良いMn賦活複フッ化物蛍光体を得られる。また、本発明の処理方法によれば、耐湿性に優れたMn賦活複フッ化物蛍光体を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の実施に用いる反応装置の一例を示す概略断面図である。  
 [図2]実施例1で得られた混合粉の粉末X線回折パターンである。  
 [図3]同実施例1の加熱未洗浄粉の粉末X線回折パターンである。  
 [図4]同実施例1の洗浄乾燥粉の粉末X線回折パターンである。  
 [図5]同実施例1の混合粉、加熱未洗浄粉、洗浄乾燥粉の励起光と蛍光のスペクトルである。  
 [図6]本発明の実施に用いる反応装置の他の例を示す概略断面図である。  
 [図7]評価実験3で用いる試験用発光装置の概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明に係る複フッ化物蛍光体の製造方法の実施形態について説明する。

本発明に係る蛍光体の製造方法は、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。)

で表されるMn賦活複フッ化物である赤色蛍光体を製造する方法であって、下記式(2)



(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価元素であって実質的にMnは含まない、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。)

で表される複フッ化物の固体と、下記式(3)



(式中、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。)

で表されるマンガン化合物の固体とを混合し、100℃以上500℃以下で加熱することを特徴とするものである。

[0013] 本発明で原料として用いる複フッ化物の一つは、上記式(2)で表される複フッ化物である。これらは市販品を使用することが可能である。また、各元素Mそれぞれについて対応する下記式(5)



(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価元素であって実質的にMnは含まない。)

で表される化合物の溶液に、フッ化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物などの対応するアルカリ金属Aの水溶性塩の溶液又は固体を加えて製造したものをを用いることも可能である。

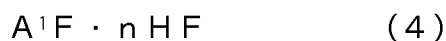
[0014] 本発明で用いるマンガンの原料とは、上記式(3)で表されるヘキサフルオロマンガン酸塩である。これは公知の方法、すなわち(A) H. Bode, H. Jenssen, F. Bandte, *Angew. Chem.*, 65巻 304ページ (1953年) (非特許文献1) に記されている、過マンガン酸カリウムをフッ化カリウムの存在下で、過酸化水素により還元する方法、(B) R. Hoppe, W. Liebe, W. Daehne, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 307巻 276ページ (1961年) (非特許文献2) に記されている、マンガンとアルカリ金属の無水塩化物の混合物をフッ素ガス気流中で熱する方法、(C) B. C

ox、A. G. Sharpe、J. Chem. Soc. , 1798ページ  
(1954年) (非特許文献3) 及び丸善株式会社発行、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4)に記されている、フッ化マンガンを含む液の電解反  
応で合成する方法、のいずれかにより作成したものをを用いることができる。

[0015] 4価金属Mの原料とマンガン原料の混合割合は、モル数でMが1モルに対  
してMnが0.001~0.3モル、好ましくは0.002~0.2モル、  
より好ましくは0.005~0.15モルである。0.001モル未満では  
製品蛍光体中の賦活剤Mnが少なすぎて発光特性が十分でなく、0.3モル  
を超えて増やしても、かえって発光特性は低下する。

これら原料の混合には、両原料をポリエチレンなどの袋に入れて振ったり  
回転させたりする方法、ポリエチレン等でできた蓋付きの容器に入れて、ロ  
ッキングミキサー、タンブラーミキサーなどにかける、乳鉢で一緒にすりま  
ぜるなど任意の方法が用いることができる。

[0016] 更に、上記の混合物に下記式(4)



(式中、A<sup>1</sup>はLi、Na、K、Rb及びNH<sub>4</sub>から選ばれる、1種又は2種以  
上のアルカリ金属又はアンモニウムであり、nは0.7以上4以下、好まし  
くは0.9以上2.5以下の数である。)

で表されるフッ化水素塩を固体で混合して加熱することで、反応を促進させ  
ることができる。これらフッ化水素塩としては、フッ化水素アンモニウム(  
NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>)、フッ化水素ナトリウム(NaHF<sub>2</sub>)、フッ化水素カリウム(K  
HF<sub>2</sub>)などの市販品や、KF・2HFなどを用いることができる。

[0017] これらフッ化水素塩の添加量は、上記主成分金属Mの1モルに対し、アル  
カリ金属などA<sup>1</sup>が0~2.5モルであることが好ましい。より好ましくは0  
.1~2.0モルである。2.5モルを超えてフッ化水素塩を増やしても、  
蛍光体の生成に利点はなく、生成物が塊になってほぐれにくくなるおそれ  
がある。



このフッ化水素塩の混合の方法は限定的でないが、混合中に発熱するおそれもあるので、強い力で擦り混ぜるような方法は避け、短時間で混合することが望ましい。

[0018] なお、フッ化水素塩の混合は、上記複フッ化物  $A_2M F_6$  とマンガン原料  $A_2M n F_6$  とを混合するときと同時に行って良いが、上記の点を考慮すれば、予め  $A_2M F_6$  と  $A_2M n F_6$  を混合しておいたものに後からフッ化水素塩を混合することが好ましい。

[0019] 反応促進剤として、フッ化水素塩のほかに、アルカリ金属の硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、フッ化物をフッ化水素塩と共に添加することも有効である。この場合の添加量は、モル数でフッ化水素塩を超えない範囲が良い。

[0020] 上述したように混合された原料を加熱する。加熱温度は  $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150 \sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $170 \sim 400^\circ\text{C}$  である。加熱中の雰囲気は大気中、窒素中、アルゴン中、真空中などのいずれでも良いが、水素を含む還元雰囲気はマンガンが還元されることに起因する発光特性の低下のおそれがあるので好ましくない。

混合された原料を密閉容器に入れ、容器ごと乾燥機、オーブンなどに入れるか、ガスの抜け口を持つ容器を用いて外からヒーターで直接加熱する方法のいずれかが適用できる。密閉容器を用いる場合は、反応物に接する部分がフッ素樹脂でできているものを用いることが好ましい。これに限らずフッ素樹脂製の容器は加熱温度が  $270^\circ\text{C}$  以下の場合に好適に用いることができる。加熱温度がこれより高い場合、セラミックス製の容器を用いることが好ましい。この場合のセラミックスはアルミナ、マグネシア又はマグネシウムアルミニウムスピネルなどが好適である。

[0021] 更に詳しくは、反応容器としては、図1に示すステンレススチール製容器本体2の内壁にポリテトラフルオロエチレン製の内層3を形成した二重容器1を用い、この中で粉体混合物10を加熱反応させることが好ましい。なお、蓋体4の材質としては、ステンレススチールを用いることが好ましい。また、図6に示す反応装置を用いることも有効である。この図6の反応装置は

、SUS（ステンレススチール）容器5の内壁にセラミックス製の内層6を形成し、その上端開口部を覆ってフッ素樹脂被覆し、中央部にガス流出孔7を形成した蓋体8を取り付け、かつ容器5の外周上端部及び上記ガス流出孔7に突設したガス流出管7aの外周部にステンレススチール製の冷却管9aを設置すると共に、内部に入れた粉体混合物10を加熱したヒーター9bを容器5の外周下部に設置したものである。

[0022] 以上により得られた反応生成物には、目的とする複フッ化物蛍光体のほかに、未反応のヘキサフルオロマンガネ酸塩が混じっている可能性があり、またフッ化水素塩を添加した場合、それも残留している。これらは洗浄によって除くことができる。

[0023] 洗浄には塩酸、硝酸、フッ化水素酸などの無機酸溶液、又はフッ化アンモニウム、フッ化カリウムなどのフッ化塩溶液を用いることができる。フッ化水素酸又はフッ化アンモニウム溶液がより好ましい。また、蛍光体成分の溶出を抑えるために、エタノール、アセトンなどの水溶性有機溶剤を加えることも可能である。原料の $A_2MF_6$ を洗浄液に溶解させておくことも有効である。

[0024] なお、本発明の複フッ化物蛍光体の製造方法は、上述したように上記原料粉末の混合物を加熱することにより、複フッ化物蛍光体を得られるもので、ここまでの段階でフッ化水素酸は複フッ化物蛍光体の製造には用いられていない。この場合、得られた複フッ化物蛍光体を含む反応生成物を洗浄して不要成分（目的の複フッ化物蛍光体以外の原料粉末や反応副生物）を除去する洗浄成分としてフッ化水素酸を用いてもよい。このようにフッ化水素酸を用いても、その使用量は、複フッ化物蛍光体を従来の湿式法で製造するとき用いる場合と比較して少ないものである。

[0025] 上記のように洗浄した後は、常法により固形分を乾燥し、Mn賦活複フッ化物を得る。

得られた複フッ化物は、従来の湿式法によって得られるMn賦活複フッ化物と同等の発光特性に優れたものである。

[0026] 本発明のもう一つの形態として、既に作成されているMn賦活複フッ化物赤色蛍光体の処理方法について説明する。用いる赤色蛍光体は上記式(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賦活複フッ化物である赤色蛍光体である。従来公知の湿式法のそれぞれの方法や、本発明で述べた乾式法のいずれかで製造されたものを用いることができる。

[0027] これに上記した式(4)



(式中、A<sup>1</sup>はLi、Na、K、Rb及びNH<sub>4</sub>から選ばれる、1種又は2種以上のアルカリ金属又はアンモニウムであり、nは0.7以上4以下の数である。)

で表されるフッ化水素塩を固体で混合して加熱する。これらフッ化水素塩としては、フッ化水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>)、フッ化水素ナトリウム(NaHF<sub>2</sub>)、フッ化水素カリウム(KHF<sub>2</sub>)などの市販品や、KF・2HFなどを用いることができる。

[0028] これらフッ化水素塩の添加量は、上記主成分金属Mの1モルに対し、アルカリ金属などA<sup>1</sup>が0.01~2.0モルであることが好ましい。より好ましくは0.03~1.5モルである。2.0モルを超えてフッ化水素塩を増やしても、利点はない。

このフッ化水素塩の混合の方法は限定的でないが、混合中に発熱するおそれもあるので、強い力で擦り混ぜるような方法は避け、短時間で混合することが望ましい。

[0029] 反応促進剤の添加、加熱、加熱後の洗浄・回収などの操作については、上述した蛍光体の製造方法と同様の方法が採用でき、上述した方法に準じて行

えばよい。

## 実施例

[0030] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0031] [実施例 1]

ケイフッ化カリウム（森田化学工業（株）製、 $K_2SiF_6$ ）粉末 26.43 g と、ヘキサフルオロマンガン酸カリウム（後述の参考例 1 記載の方法で作製、 $K_2MnF_6$ ）粉末 2.46 g を同一のポリエチレン製チャック付袋に入れた。手で振ったりゆっくり回転させたりして 5 分間かけて混合した。混合比率は Si 1 モルに対し、Mn が 0.083 モルに相当する。

この混合粉に、更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 14.06 g を加え、上記と同様にして混合した。比率は Si 1 モルに対し、 $KHF_2$  は 1.5 モルに相当する。粉体混合物のうち 2.0 g（混合粉）を後の評価のためにとっておいた。

粉体混合物を図 1 に示す二重容器 1 に入れて密閉した。ここで、図 1 において、二重容器 1 はステンレススチール（SUS）製の容器本体 2 の内壁にポリテトラフルオロエチレン製の内層 3 を形成してなるもので、この二重容器 1 内に粉体混合物 10 を入れ、SUS 製の蓋体 4 で密閉し、オーブンに入れて加熱した。温度は 250°C で時間は 12 時間保持し、自然冷却した。

[0032] 冷却した反応物は一部粉末状だが、多くは塊状になっていたもので、粗く砕いて混合し、その一部 2.0 g を評価用に取り出した。この取り出した分は更に乳鉢でよくすりつぶした（加熱未洗浄粉）。

洗浄液として、4.1 g のケイフッ化カリウムを 100 cm<sup>3</sup> の 50 質量% フッ化水素酸（ステラケミファ製 SA-X、50 質量% HF）に溶解した液を用意しておいた。このうち 75 cm<sup>3</sup> に上記の反応物の残りを加え、攪拌をしながら 10 分間おいた。塊状の部分はほぐれて粉末状になった。

粉末状になった沈殿物をブフナー漏斗でろ別し、先に作成した洗浄液の残りで振りかけ洗浄した。更にアセトンで洗浄して回収後、真空乾燥した。2

8. 2 g の粉末製品が得られた（洗浄乾燥粉）。この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（HELLOS & RODOS、Symptec社製）によって測定した。その結果、粒径  $8.6 \mu\text{m}$  以下の粒子が全体積の 10%（ $D_{10} = 8.6 \mu\text{m}$ ）、粒径  $21.3 \mu\text{m}$  以下の粒子が全体積の 50%（ $D_{50} = 21.3 \mu\text{m}$ ）、粒径  $33.7 \mu\text{m}$  以下の粒子が全体積の 90% を占めた（ $D_{90} = 33.7 \mu\text{m}$ ）。

[0033] 上記の混合粉の粉末 X 線回折パターンを図 2 に示す。データベースを参照して同定したピークの帰属を印で示した。 $\text{K}_2\text{SiF}_6$  のほか、 $\text{K}_2\text{MnF}_6$  と  $\text{KHF}_2$  がみられる。

次に、加熱未洗浄粉の粉末 X 線回折パターンを図 3 に示す。 $\text{KHF}_2$  のピークの比が大きくなっているのに対し、 $\text{K}_2\text{MnF}_6$  のピークは混合粉の図 2 に比べて大幅に弱くなっている。他の化合物のピークと重ならない、 $2\theta = 34^\circ$  付近のピークを見るとそれがはっきりわかる。Mn は  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  に取り込まれていて、 $\text{K}_2\text{MnF}_6$  が減っていると推定できる。

[0034] 更に、洗浄乾燥粉の粉末 X 線回折パターンを図 4 に示す。ICDD (International Centre for Diffraction Data) 粉末 X 線回折データベースの PDF 01-075-0694 にある  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  のパターンに一致しており、不純物は見られない。洗浄により  $\text{KHF}_2$  が除去されたことがわかる。

これら各段階の粉末試料の発光スペクトルを、量子効率測定装置 QE 1100（大塚電子（株）製）を用いて、励起波長  $450 \text{ nm}$  で測定した。励起光と蛍光のスペクトルを図 5 に示す。混合粉は発光を示さないが、加熱未洗浄粉は赤色の発光を示している。その発光が洗浄・乾燥により強まっている。

同装置で測定した  $450 \text{ nm}$  励起での吸収率と内部量子効率は表 1 のとおりである。

[0035]

[表1]

	吸収率	内部量子効率
混合粉	0.686	0.000
加熱未洗浄粉	0.767	0.325
洗浄乾燥粉	0.697	0.759

[0036] X線回折と発光特性とを合わせ、蛍光体は洗浄前の加熱工程で生成されていると言える。

[0037] [参考例1]

[ $K_2MnF_6$ の調製]

非特許文献4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（11）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ろ別、回収し、 $K_2MnF_6$ を得た。

[0038] [実施例2]

フッ化水素カリウムの14.06gを11.72gに代え、硫酸水素カリウム（和光純薬試薬特級、 $KHSO_4$ ）を4.08g加えることのほかは、実施例1と同様にして、31.0gの $K_2SiF_6:Mn$ の粉末製品を得た。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D10=8.2\mu m$ 、 $D50=22.1\mu m$ 、 $D90=35.4\mu m$ であった。

[0039] [実施例3]

フッ化水素カリウムの14.06gを11.72gに代え、硝酸カリウム（和光純薬試薬特級、 $KNO_3$ ）を3.03g加えることのほかは、実施例1と同様にして、30.4gの $K_2SiF_6:Mn$ の粉末製品を得た。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D10=6.9\mu m$ 、 $D50=20$

.  $0 \mu\text{m}$ 、 $D90 = 31.0 \mu\text{m}$ であった。

[0040] [実施例4]

$\text{K}_2\text{SiF}_6$ 粉末  $26.43 \text{g}$ と、実施例1と同じ $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 粉末  $1.23 \text{g}$ を同一のポリエチレン製チャック付袋に入れた。手で振ったりゆっくり回転させたりして5分間かけて混合した。混合比率はSi 1モルに対し、Mnが  $0.042$ モルに相当する。

この混合物をマグネシアるつぼに入れ、更にSUSの外容器に入れてから温度制御付管状炉に入れた。炉はドラフトチャンバー中に置き、SUS容器には内部でガスが発生した場合に抜ける口を設け、マグネシアるつぼのふたにも穴をあけておいた。また管状炉の中に入っていないSUS容器の出口部分は、SUSの管を巻いて水を流して冷却できるようにしておいた。この反応装置は図6に示した。この装置を用いて、 $300^\circ\text{C}$ で8時間加熱し、自然冷却した。反応物を取り出し、すりつぶして回収した。 $30.2 \text{g}$ の $\text{K}_2\text{SiF}_6$  : Mnの粉末製品が得られた。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D10 = 7.3 \mu\text{m}$ 、 $D50 = 16.7 \mu\text{m}$ 、 $D90 = 37.5 \mu\text{m}$ であった。

[0041] [実施例5]

実施例4と同じ仕込み量で $\text{K}_2\text{SiF}_6$ と $\text{K}_2\text{MnF}_6$ を混合した。これに更に  $6.85 \text{g}$ のフッ化水素アンモニウム（ステラケミファ製酸性フッ化アンモニウム、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ）を混合した。実施例4と同じ図6の装置にこれを仕込み、 $350^\circ\text{C}$ で6時間加熱した。冷却後に取り出し、35質量%塩酸（和光純薬製電子工業用、 $\text{HCl}$ ） $10 \text{cm}^3$ とエタノール  $70 \text{cm}^3$ の混合液に加えて攪拌した。ブフナー漏斗でろ別し、アセトンで洗浄して回収後、真空乾燥した。 $32.7 \text{g}$ の $\text{K}_2\text{SiF}_6$  : Mnの粉末製品が得られた。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D10 = 9.1 \mu\text{m}$ 、 $D50 = 18.0 \mu\text{m}$ 、 $D90 = 32.5 \mu\text{m}$ であった。

[0042] [実施例6]

実施例4と同じ仕込み量で $\text{K}_2\text{SiF}_6$ と $\text{K}_2\text{MnF}_6$ を混合した。これに更に

7. 03 gの $\text{KHF}_2$ を混合した。実施例5と同様に加熱した。冷却後に取り出し、40質量%フッ化アンモニウム溶液（森田化学工業（株）製半導体用、 $\text{NH}_4\text{F}$ ）80  $\text{cm}^3$ に加えて攪拌した。ブフナー漏斗でろ別し、アセトンで洗浄して回収後、真空乾燥した。32.3 gの $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ の粉末製品が得られた。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D_{10}=8.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=18.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=28.1 \mu\text{m}$ であった。

[0043] [実施例7]

ヘキサフルオロチタン酸カリウム（森田化学工業（株）製、 $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ）粉末28.8 gを用い、実施例1と同じ $\text{K}_2\text{MnF}_6$ を1.48 g用い、 $\text{KHF}_2$ は9.37 g用いたことのほかは、実施例1と同じように混合を行い、同条件で加熱した。冷却後に取り出し、50質量% $\text{HF}$  10  $\text{cm}^3$ とアセトン70  $\text{cm}^3$ の混合液に加えて10分間攪拌した。粉末状になった沈殿物をブフナー漏斗でろ別し、アセトンで洗浄して回収後、真空乾燥した。32.7 gの $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ の粉末製品が得られた。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D_{10}=9.9 \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=38.2 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=72.6 \mu\text{m}$ であった。

[0044] [実施例8]

ケイフッ化ナトリウム（森田化学工業（株）製、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ）粉末22.56 gを用い、ヘキサフルオロマンガン酸ナトリウム（後述の参考例2の方法で作製、 $\text{Na}_2\text{MnF}_6$ ）2.14 gを用い、フッ化水素カリウムに代えてフッ化水素ナトリウム（ステラケミファ製酸性フッ化ナトリウム、 $\text{NaHF}_2$ ）9.36 gを用いたことのほかは、実施例1と同じように混合を行い、同条件で加熱した。冷却後反応物を回収し粗く砕いた。

別に2.8 gのケイフッ化カリウムを100  $\text{cm}^3$ の50質量% $\text{HF}$ に溶解した液を用意しておいた。このうち75  $\text{cm}^3$ に上記の反応物を加え、攪拌をしながら10分間おいた。塊状の部分はほぐれて粉末状になった。粉末状になった沈殿物をブフナー漏斗でろ別し、先に作成した洗浄液の残りで振りかけ洗浄した。更にアセトンで洗浄して回収後、真空乾燥した。25.6 gの



$\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$ の粉末製品が得られた。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D10 = 6.2 \mu\text{m}$ 、 $D50 = 29.7 \mu\text{m}$ 、 $D90 = 56.1 \mu\text{m}$ であった。

[0045] [参考例2]

[ $\text{Na}_2\text{MnF}_6$ の調製]

参考例1の $\text{K}_2\text{MnF}_6$ の調製と同様の電解反応槽を用い、フッ化カリウムの代わりにフッ化ナトリウムを加えることのほかは同様に反応させ、生成した黄色の固体生成物をろ別、回収し、 $\text{Na}_2\text{MnF}_6$ を得た。

[0046] [実施例9]

フッ化水素カリウム ( $\text{KHF}_2$ ) に代えて $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ で表されるフッ化水素塩 (森田化学工業 (株) 製)  $11.77 \text{g}$ を加えること、及びヘキサフルオロマンガン酸カリウム粉末の添加量を $0.99 \text{g}$ に代えることのほかは、実施例1と同様にして、 $29.9 \text{g}$ の $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$ の粉末製品を得た。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D10 = 18.1 \mu\text{m}$ 、 $D50 = 27.8 \mu\text{m}$ 、 $D90 = 40.9 \mu\text{m}$ であった。

[0047] [比較例1]

40質量%のケイフッ化水素酸 ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) 水溶液 (森田化学工業 (株) 製)  $15.6 \text{cm}^3$ を、まず50質量% $\text{HF}$   $100 \text{cm}^3$ と混合した。これに、実施例1と同じ $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 粉末を $1.19 \text{g}$ 加えて攪拌して溶解させ、 $\text{Si}$ 、 $\text{F}$ と $\text{Mn}$ を含む水溶液 (第1溶液) を調製した。また、 $13.95 \text{g}$ のフッ化カリウムを $40 \text{cm}^3$ の50質量% $\text{HF}$ に溶解させ、室温まで放冷し、フッ化カリウムを含む水溶液 (第2溶液) を調製した。次に、攪拌した第1溶液に、第2溶液を約3分間かけて少しずつ加え、10分間程度攪拌し、淡橙色の固体が生成した。この固体生成物をろ別し、アセトンで洗浄し真空乾燥して、 $15.64 \text{g}$ の $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$ の粉末製品を得た。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D10 = 15.1 \mu\text{m}$ 、 $D50 = 36.9 \mu\text{m}$ 、 $D90 = 60.3 \mu\text{m}$ であった。

[0048] [比較例2]

40質量%のチタンフッ化水素酸 ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) 水溶液 (森田化学工業 (株) 製) 15.6  $\text{cm}^3$ を、まず50質量%  $\text{HF}$  100  $\text{cm}^3$   $\text{HF}$ と混合した。これに、実施例1と同じ $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 粉末を0.74 g加えて攪拌して溶解させ、 $\text{Ti}$ 、 $\text{F}$ と $\text{Mn}$ を含む水溶液 (第1溶液) を調製した。また、23.43 gの $\text{KHF}_2$ を22  $\text{cm}^3$ の50質量%  $\text{HF}$ と34  $\text{cm}^3$ の純水に溶解させ、フッ化カリウムを含む水溶液 (第2溶液) を調製した。次に、攪拌した第1溶液に、第2溶液を約2分間かけて少しずつ加え、10分間程度攪拌し、淡橙色の固体が生成した。この固体生成物をろ別し、アセトンで洗浄し真空乾燥して、13.73 gの $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ の粉末製品を得た。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は、 $D_{10}=13.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=46.5 \mu\text{m}$ 、 $D_{90}=103.2 \mu\text{m}$ であった。

[0049] [実施例10]

40質量%のケイフッ化水素酸 ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) 水溶液 (森田化学工業 (株) 製) 234  $\text{cm}^3$ を、まず50質量%フッ化水素酸 ( $\text{HF}$ ) (SA-X、ステラケミファ (株) 製) 2,660  $\text{cm}^3$ と混合した。これに、予め前述の方法で作製した $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 粉末を13.32 g加えて攪拌し溶解させた (第1溶液)。

これとは別に、フッ化水素カリウム ( $\text{KHF}_2$ ) 210.5 gを50質量%フッ化水素酸水溶液680  $\text{cm}^3$ 、純水1,270  $\text{cm}^3$ と混合し溶解させた (第2溶液)。

第1溶液を攪拌しながら、第2溶液を少しずつ加えていったところ、淡橙色の沈殿が生じた。この沈殿をブフナー漏斗でろ別し、十分脱液した後、アセトンをふりかけて洗浄し、脱液して回収し、更に真空乾燥した。184.9 gの粉末製品が得られた。

この粉末のうちの26.43 gをとり、これに $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ で表されるフッ化水素塩1.96 gを混合し、実施例1と同様の容器に入れて同条件で加熱し、以下も同様の操作を行って26.87 gの蛍光体を得た。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は $D_{10}=13.1 \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=25$

、 $8\ \mu\text{m}$ 、 $D90 = 39.7\ \mu\text{m}$ であった。

[0050] [比較例3]

実施例10で、沈殿析出、ろ別、洗浄、真空乾燥のみ行った、熱処理に用いなかった残りをとった。実施例1と同様にして測定した粒度分布の結果は $D10 = 8.4\ \mu\text{m}$ 、 $D50 = 19.2\ \mu\text{m}$ 、 $D90 = 29.3\ \mu\text{m}$ であった。

[0051] [評価実験1]

実施例及び比較例によって得られた蛍光体の発光特性を実施例1で述べた、量子効率測定装置QE1100（大塚電子（株）製）で測定した。励起波長 $450\ \text{nm}$ での吸収率と量子効率を表2に示す。

[0052] [表2]

	吸収率	内部量子効率
実施例1	0.697	0.759
実施例2	0.767	0.603
実施例3	0.663	0.724
実施例4	0.628	0.774
実施例5	0.580	0.620
実施例6	0.592	0.745
実施例7	0.725	0.745
実施例8	0.612	0.734
実施例9	0.712	0.818
実施例10	0.680	0.884
比較例1	0.701	0.717
比較例2	0.663	0.643
比較例3	0.639	0.852

[0053] [評価実験2]

実施例及び比較例によって得られた蛍光体の耐久性試験を行った。

蛍光体を粉末のまま、蓋のない小皿に入れ、耐久性試験として、温度 $65\ ^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90\%$ に維持した恒温恒湿器（エスペック（株）製）中で30分間及び7日間静置し、実験例2と同様にして内部量子効率を測定した。その結果を表3に示す。

[0054] [表3]

	初期	耐久性試験	
		30分	7日
実施例 1	0.759	0.702	0.689
実施例 9	0.818	0.809	0.805
実施例 10	0.884	0.856	0.842
比較例 3	0.852	0.684	0.677

[0055] [評価実験3]

図7に示す試験用発光装置を作製した。図7中、11は凹部12を有する不透明なベースハウジングで、凹部12の内底面にチップ13が配置されている。チップ13は、InGaN系青色発光ダイオードで、発光ピーク波長450nm、ピーク半価幅20nmのものである。図中、14、15はそれぞれベースハウジング11に埋め込まれた電気接続部で、一方の電気接続部14はチップ13の下側電極と電氣的に接しており、他方の電気接続部15はチップ13の上部電極とボンディングワイヤ16を介して接続されている。上記ベースハウジング11の凹部12の壁面17は可視光を反射するようになっており、また凹部12内には、蛍光体18を予め混練した液状の熱硬化性樹脂の硬化物19が充填され、チップ13が封止されている。

実験では、熱硬化性樹脂としてシリコン樹脂（信越化学工業（株）製LP5-5547）10質量部と、蛍光体として実施例及び比較例で得られた複フッ化物赤色蛍光体4質量部を混合して用いた。これをベースハウジングの凹部に注入したのち、150℃で4時間加熱して硬化させた。

作成したLEDの発光色を大塚電子製全光束測定装置でまず測定した。色はCIE色度座標(x, y)で表される。次に、85℃の恒温器中で、0.2Aの電流を100時間流し続けた後、同様に発光色を測定した。初期と100時間後のxの変化dxとyの変化dyの積dx dyを見た。また、60℃、相対湿度90%でも同様の試験を行った。その結果を表4に示す。

[0056]

[表4]

	dx dy (100時間)	
	85°C	60°C90%RH
実施例 9	0.0031	0.0025
実施例 10	0.0028	0.0023
比較例 3	0.0089	0.0064

[0057] また、既知の方法と本発明とで、蛍光体 ( $K_2SiF_6:Mn$  など) 100g に換算した際の 50 質量%フッ化水素酸の使用量を比較した結果を表 5 に示す。本発明は、洗浄に用いたフッ化水素酸を計上している。各例とも、蛍光体作成の原料としてのマンガン中間体の作成に用いられる分は含んでいない。比較例 1 は特許文献 4 の実施例 1 でもあり、参考例 3 は、特許文献 2 の Example 5、参考例 4 は特許文献 3 の実施例 1～9 である。

[0058] [表5]

	50%HF 使用量 $cm^3$ 蛍光体 100 g あたり
実施例 1	354
実施例 2	322
実施例 3	329
実施例 4	0
実施例 5	0
実施例 6	0 ※ (40% $NH_4F$ 248)
実施例 7	31
実施例 8	391
実施例 9	334
比較例 1	895
比較例 3	1810
参考例 3	10700
参考例 4	847

※実施例 6 はフッ化水素酸を使用しないが、参考として 40 質量%フッ化アンモニウム溶液の使用量を記載した。

[0059] なお、これまで本発明を実施形態をもって説明してきたが、本発明はこの

実施形態に限定されるものではなく、他の実施形態、追加、変更、削除など、当業者が想到することができる範囲内で変更することができ、いずれの態様においても本発明の作用効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれる。

### 符号の説明

- [0060] 1 二重容器  
2 容器本体  
3 内層  
4 蓋体  
5 容器  
6 内層  
7 ガス流出孔  
7 a ガス流出管  
8 蓋体  
9 a 冷却管  
9 b ヒーター  
10 粉体混合物  
11 ベースハウジング  
12 凹部  
13 チップ  
14 電気接続部  
15 電気接続部  
16 ボンディングワイヤ  
17 壁面  
18 蛍光体  
19 熱硬化性樹脂

## 請求の範囲

[請求項1]

下記式 (1)



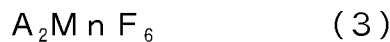
(式中、MはSi、Ti、Zr、Hf、Ge及びSnから選ばれる1種又は2種以上の4価元素、AはLi、Na、K、Rb及びCsから選ばれ、かつ少なくともNa及び/又はKを含む1種又は2種以上のアルカリ金属である。)

で表されるMn賦活複フッ化物である赤色蛍光体を製造する方法であって、反応原料として下記式 (2)



(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価元素であって実質的にはMnは含まない、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。)

で表される複フッ化物の固体と、下記式 (3)



(式中、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。)

で表されるマンガン化合物の固体とを混合し、100℃以上500℃以下で加熱することを特徴とするMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項2]

更に、上記混合物に下記式 (4)



(式中、A'はNa、K、Rb及びNH<sub>4</sub>から選ばれる、1種又は2種以上のアルカリ金属又はアンモニウムであり、nは0.7以上4以下の数である。)

で表されるフッ化水素塩を固体で混合して加熱することを特徴とする

請求項1記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項3] 反応原料をセラミックス容器、又は反応物と接する部分がフッ素樹脂にて形成された反応容器内で加熱反応させることを特徴とする請求項1又は2記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項4] 加熱によって得られた反応混合物を、無機酸溶液又はフッ化塩溶液で洗浄して不要成分を除去したのち、固液分離し、固形分を乾燥することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の製造方法。

[請求項5] 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賦活複フッ化物である赤色蛍光体に、下記式(4)



(式中、A<sup>1</sup>はNa、K、Rb及びNH<sub>4</sub>から選ばれる、1種又は2種以上のアルカリ金属又はアンモニウムであり、nは0.7以上4以下の数である。)

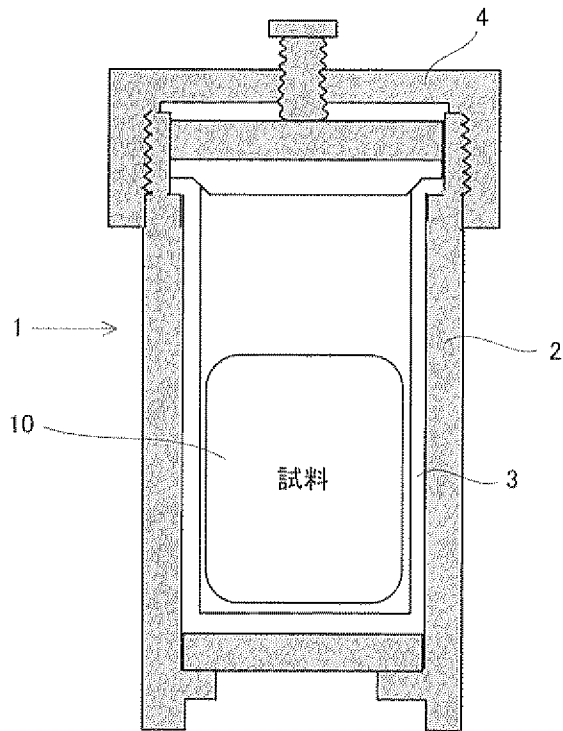
で表されるフッ化水素塩を固体で混合して加熱することを特徴とするMn賦活複フッ化物蛍光体の処理方法。

[請求項6] 反応原料をセラミックス容器、又は反応物と接する部分がフッ素樹脂にて形成された反応容器内で加熱反応させることを特徴とする請求項5記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の処理方法。

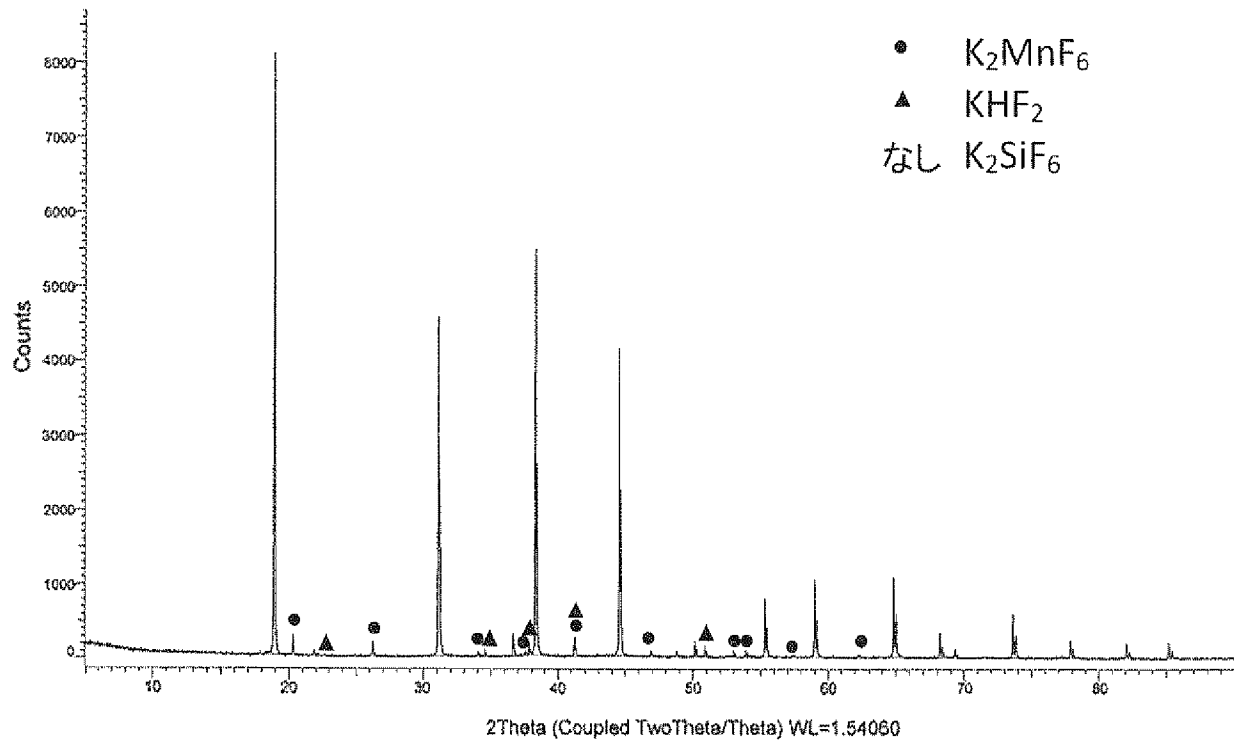
[請求項7] 加熱によって得られた反応混合物を無機酸溶液又はフッ化塩溶液で洗浄して不要成分を除去したのち、固液分離し、固形分を乾燥することを特徴とする請求項5又は6記載のMn賦活複フッ化物蛍光体の処理方法。



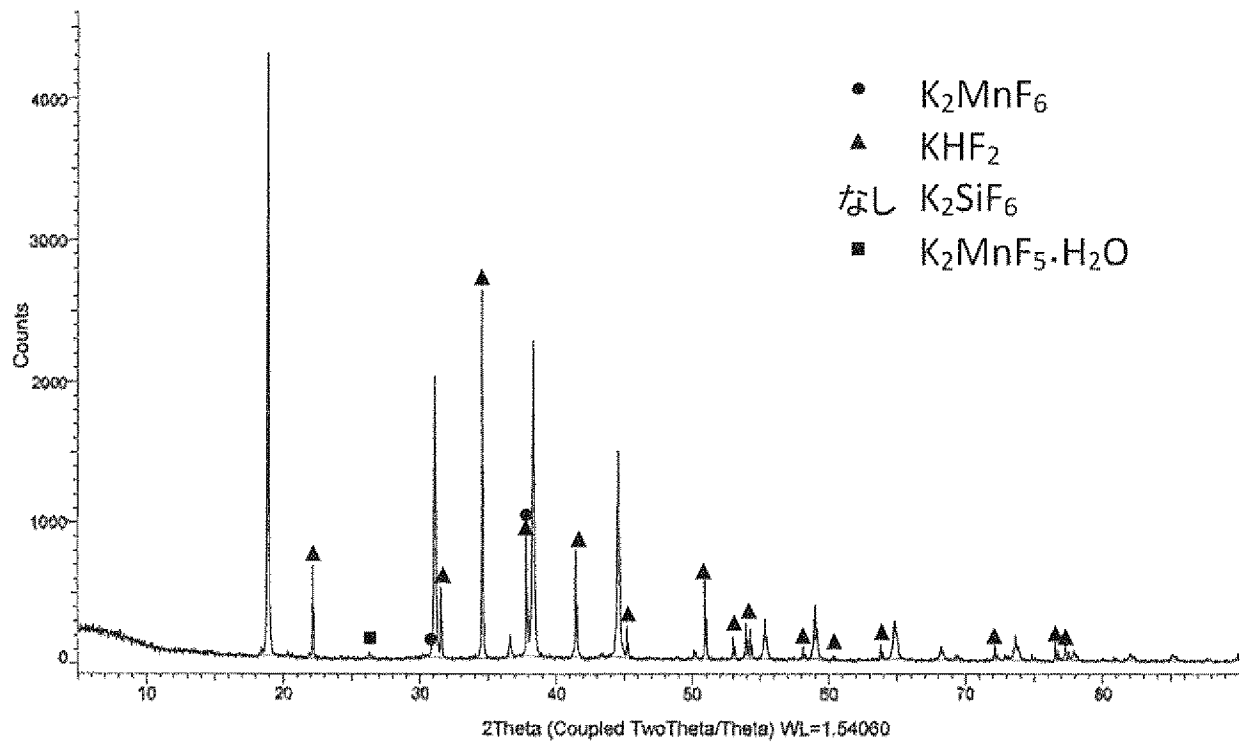
[図1]



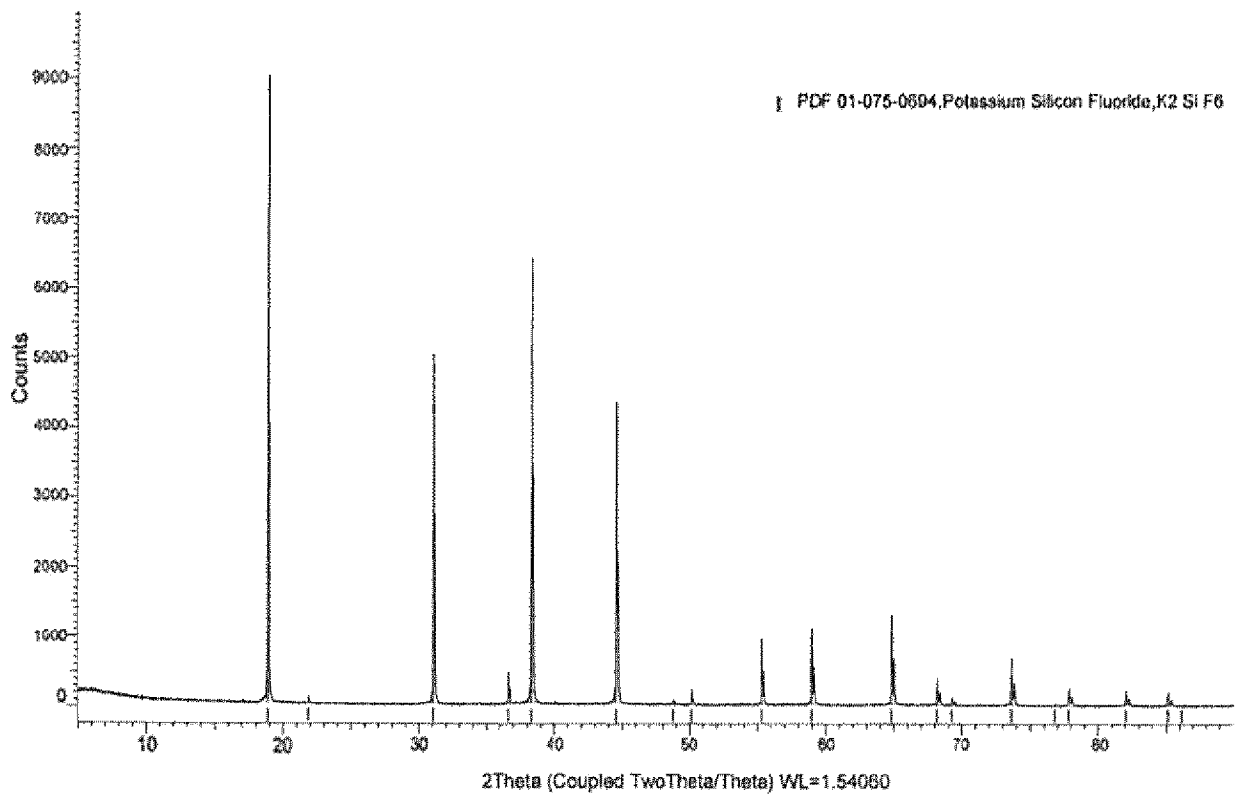
[図2]



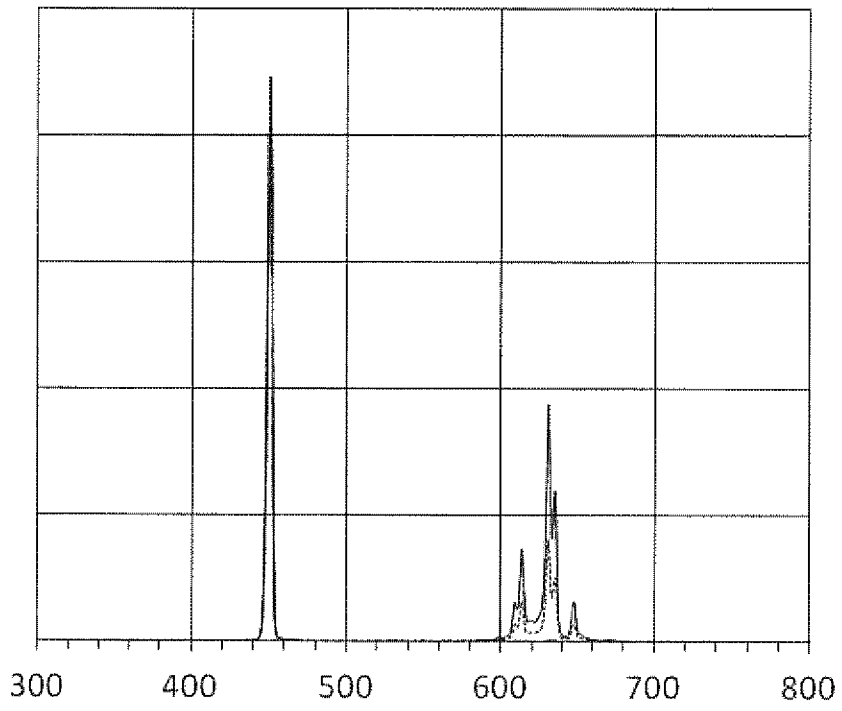
[図3]



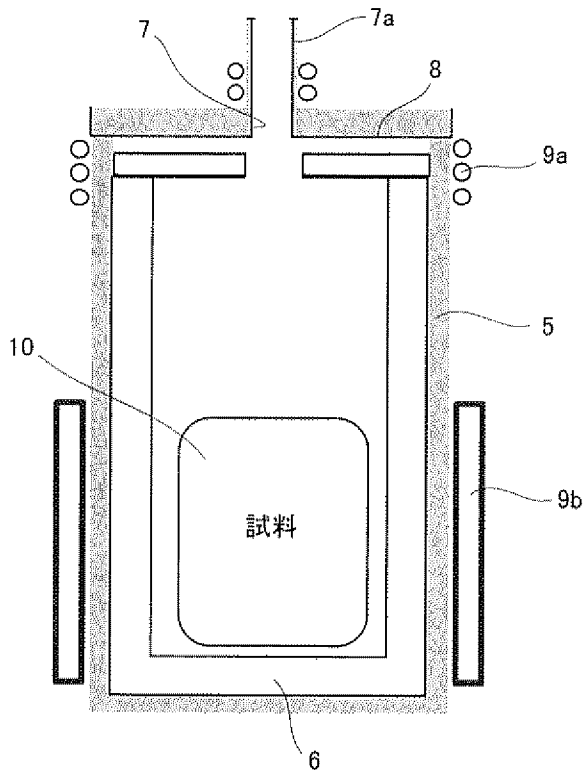
[図4]



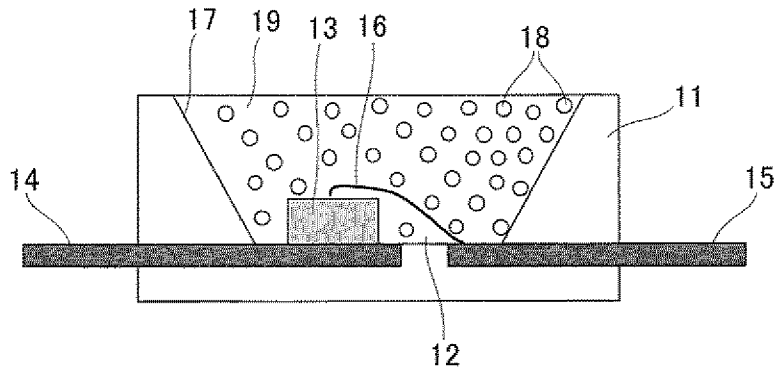
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/050909

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09K11/08(2006.01) i, C09K11/61(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)  
C09K11/08, C09K11/61

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)  
CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/158929 A1 (NITTO DENKO CORP.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; paragraphs [0029], [0031], [0042], [0062]; examples (Family: none)	1, 3 4
Y	JP 2012-224536 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims; paragraph [0032]; examples & US 2012/0256125 A1 & EP 2508586 A2	4
A	JP 2010-209311 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text & US 2010/0142189 A1 & US 2013/0271960 A1 & EP 2242119 A1 & WO 2009/099211 A1	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 February 2015 (26.02.15)	Date of mailing of the international search report 10 March 2015 (10.03.15)
--	--

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/JP2015/050909

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3576756 A (Mallinckrodt Chemical Works), 27 April 1971 (27.04.1971), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, C09K11/61(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. C09K11/08, C09K11/61		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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） CAplus/REGISTRY(STN)		
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 Y	WO 2013/158929 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 2013. 10. 24, 特許 請求の範囲、[0029]、[0031]、[0042]、[0062]、実施例等（ファミ リーなし）	1, 3 4
Y	JP 2012-224536 A (信越化学工業株式会社) 2012. 11. 15, 特許請求 の範囲、【0032】、実施例等 & US 2012/0256125 A1 & EP 2508586 A2	4
A	JP 2010-209311 A (三菱化学株式会社) 2010. 09. 24, 全文 & US 2010/0142189 A1 & US 2013/0271960 A1 & EP 2242119 A1 & WO	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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	
26. 02. 2015	10. 03. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 馬籠 朋広 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 4510

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	2009/099211 A1  US 3576756 A (Mallinckrodt Chemical Works) 1971.04.27, 全文 (ファミリーなし)	1-7