(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
2012 年 5 月 24 日(24.05.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/066993 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/66 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/075800

(22) 国際出願日: 2011 年 11 月 9 日(09.11.2011)

(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 2010-256630 2010 年 11 月 17 日(17.11.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳原 淳良 (YANAGIHARA Tadayoshi) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/066993 A1

(54) **Title**: MANGANESE-ACTIVATED GERMANATE FLUORESCENT SUBSTANCE, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称 : マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体、その製造方法及び発光素子

(57) **Abstract**: A manganese-activated germanate fluorescent substance that is excited by blue light and emits red light in a high emission intensity, and an industrially advantageous production method therefor, the manganese-activated germanate fluorescent substance being characterized by being represented by general formula (1): $aMgO \cdot bMgF_2 \cdot c\{(Ge_{1-y}Si_y)O_2\} : xMn^{4+}$ (1). (In the formula, a is $0<a\leq 4$, b is $0.5\leq b\leq 4$, c is $0.8\leq c\leq 1.2$, x is $0.001\leq x\leq 0.05$, and y is $0<y\leq 0.28$.) In addition, the production method therefor is characterized by including a step for mixing magnesium fluoride, a magnesium compound other than magnesium fluoride, a germanium compound, a silicon compound, and a manganese compound, and sintering the resulting mixture.

(57) 要約: 青色光で励起して高い発光強度で赤色光を発するマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体、及びその工業的に有利な製造方法であり、下記一般式（１） $aMgO \cdot bMgF_2 \cdot c\{(Ge_{1-y}Si_y)O_2\} : xMn^{4+}$ （１） （式中、ａは０＜ａ≦４、ｂは０．５≦ｂ≦４、ｃは０．８≦ｃ≦１．２、ｘは０．００１≦ｘ≦０．０５、ｙは０＜ｙ≦０．２８を示す。）で表されることを特徴とするマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体である。また、その製造方法は、フッ化マグネシウム、フッ化マグネシウム以外のマグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物を混合し、得られた混合物を焼成する工程を含む、ことを特徴とする。

明　細　書

発明の名称 ：

マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体、その製造方法及び発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、赤色蛍光体として有用なマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体及びその製造方法に関するものである。また、本発明はこのマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を用いた発光素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、青色ダイオードが実用化され、このダイオードを発光源とする白色発光ダイオードの研究が多く知られている。発光ダイオードは軽量で、水銀を使用せず、長寿命であるという利点を有する。

[0003] 例えば、$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅを青色発光素子に塗布した白色発光ダイオードが知られている。しかし、この発光ダイオードは、厳密には白色ではなく、緑青色の混ざった白色になる。このため、$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅと、青色光を吸収し赤色の蛍光を発する赤色蛍光体とを混ぜて、色調を調整することが提案されている。青色光を吸収し赤色の蛍光を発する赤色蛍光体に関する報告は、有機系材料に関しては多くあるが、無機系材料に関するものは少ない。

[0004] 一方、一般的な赤色蛍光体として、酸化物蛍光体、酸硫化物蛍光体、硫化物蛍光体、窒化物蛍光体等の無機系材料が提案され、下記一般式（Ａ）で表されるマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体も提案されている（例えば、下記特許文献１～２参照。）。

[化1]

$$a'MgO \cdot b'MgF_2 \cdot cGeO_2 : x'Mn^{4+} \quad (A)$$

（式中、ａ’＋ｂ’＝４、ｂ’は０．５≦ｂ’≦１．０、ｘ’は０．００１≦ｘ≦０．０１を示す。）。

[0005] しかしながら、マンガン賦活ゲルマン酸蛍光体は、発光強度に問題があり、

量子収率も低かった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭５４－１５８３８７号公報

特許文献2：特開平１１－１５８４６４号公報

発明の概要

発明が解決しようする課題

[0007] 従って、本発明は、青色光で励起して高い発光強度で赤色光を発するマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体、及びその工業的に有利な製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、このような実情において、鋭意研究を重ねた結果、特定の一般式で示されるマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体において、ゲルマニウム原子の一部をシリカ原子で特定量置換したものが、従来のものより高い発光強度で赤色光を発することを知見し、本発明を完成するに到った。

[0009] 本発明は、前記知見に基づきなされたもので、下記一般式（１）

[化2]

$$aMgO \cdot bMgF_2 \cdot c\{(Ge_{1-y}Si_y)O_2\} : xMn^{4+} \quad (1)$$

（式中、ａは０＜a≦４、ｂは０．５≦ｂ≦４、ｃは０．８≦ｃ≦１．２、ｘは０．００１≦ｘ≦０．０５、ｙは０＜ｙ≦０．２８を示す。）で表されることを特徴とするマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を提供するものである。

[0010] また、本発明は、前記マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を製造するための好適な方法であって、フッ化マグネシウム、フッ化マグネシウム以外のマグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物を混合し、得られた混合物を焼成する工程を含む、ことを特徴とするマンガン賦

活ゲルマン酸塩蛍光体の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、赤色光の発光強度が高いマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を提供することができる。また、本発明の製造方法によれば、該蛍光体を工業的に有利な方法で製造することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。　本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は、基本的には青色光で励起して赤色光を発するものである。具体的には、少なくとも２７０～５５０ｎｍ、好ましくは３８０～４９０ｎｍの励起光によって励起する。また、６００～７５０ｎｍ、好ましくは６５０～７００ｎｍの領域に発光帯を有する（即ち赤色スペクトルを有する）。

[0013] 本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は、下記一般式（１）で表わされる。

[化3]

$$aMgO \cdot bMgF_2 \cdot c\{(Ge_{1-y}Si_y)O_2\} : xMn^{4+} \quad (1)$$

一般式（１）の式中のａは０＜a≦４、好ましくは１≦a≦３．４、ｂは０．５≦ｂ≦４、好ましくは０．６≦ｂ≦３、ｃは０．８≦ｃ≦１．２、好ましくは０．９≦ｃ≦１．１、ｘは０．００１≦ｘ≦０．０５、好ましくは０．００５≦ｘ≦０．０３である。　また、ゲルマニウム原子のシリカ原子の置換率を示す式中のｙは０＜ｙ≦０．２８、好ましくは０＜ｙ≦０．２５であり、このシリカ原子の置換率が前記範囲であることにより、赤色光の発光強度が高くなり、一方、ｙの値が０．２８を超えると内部量子効率が著しく低下することになり、好ましくない。

[0014] 本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は粉体であり、その粒子形状は特に制限されない。粒子形状は、例えば、球状、多面体状、紡錘形状、針状のほか、不定形でもよい。

[0015] 本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は、平均粒径が１～５０μｍ、特に５～４５μｍであることが好ましい。平均粒径が１μｍ未満であると、励起光が散乱しやすく、励起光の吸収効率が低下する傾向にある。平均粒径が５０μｍ超であると、粒子表面積が小さくなり、やはり励起光の吸収が不十分となりやすい。尚、本発明でいう平均粒径はいずれも、一次粒子が凝集して形成された二次粒子の平均粒径のことである。該平均粒径はメジアン径である。二次粒子の平均粒径（メジアン径）は、例えば、堀場製作所製レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（型番ＬＡ９２０）で測定し、サンプルの屈折率を１．８１、分散媒の屈折率１．３３として体積基準で算出することができる。

[0016] 平均粒径は、例えば以下のようにして調節することができる。すなわち、後述の焼成工程で得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の焼成体に自動乳鉢またはボールミルなどによる粉砕処理を施し、場合によっては目的粒子径にあった目開きの篩を用いて分級を行うことで、所望の平均粒径をもつ粉体を得ることができる。

[0017] 本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は、ＢＥＴ比表面積が０．１～１００m^2／ｇ、特に１～５０m^2／ｇであることが好ましい。ＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ未満であると、励起光の吸収が不十分となりやすい。ＢＥＴ比表面積が１００m^2／ｇ超であると、表面積が大きいことに伴い平均粒径が小さいため、励起光が散乱し励起光の吸収が不十分となることがある。ＢＥＴ比表面積は、例えば島津製作所製のＢＥＴ法モノソーブ比表面積測定装置（フローソーブII　２３００）を用いて測定することができる。

[0018] ＢＥＴ比表面積は、例えば以下のようにして調節することができる。すなわち、後述の焼成工程で得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の焼成体に自動乳鉢またはボールミルなどによる粉砕処理を施し、場合によっては目的粒子径にあった目開きの篩を用いて分級を行うことで、所望のＢＥＴ比表面積をもつ粉体を得ることができる。

[0019] 次いで、本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の好ましい製造方法につ

いて説明する。　本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の製造方法は、フッ化マグネシウム、フッ化マグネシウム以外のマグネシウム化合物（以下、単に「マグネシウム化合物」と呼ぶ）、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物を混合し、得られた混合物を焼成する工程を含む。即ち、本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の製造方法は、大別して（イ）混合工程及び（ロ）焼成工程を含んでいる。

[0020] （イ）の混合工程においては、フッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物が均一に混合された均一混合物を調製する。

[0021] 第１の原料のフッ化マグネシウムの好ましい物性は、平均粒径が１０μｍ以下、好ましくは１～１０μｍ、特に０．１～１μｍであることが、均一混合が容易に可能になる観点で好ましい。

[0022] 第２の原料のマグネシウム化合物は、酸化マグネシウムの他、後述する（ロ）焼成工程で酸化マグネシウムに転換可能なものが用いられる。このようなマグネシウム化合物としては、例えば、マグネシウムの酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硫酸塩、水酸化物等を用いることができる。これらの化合物は、１種又は２種以上を使用することができる。これらの中で、水酸化マグネシウムが焼成後に不純物が残留しない点及び原料同士の反応性が高い点で好ましく用いられる。マグネシウム化合物の好ましい物性は、平均粒径が５μｍ以下、好ましくは０．２～５μｍ、特に０．２～２μｍであることが、均一混合が容易に可能になる観点で好ましい。

[0023] 第３の原料のゲルマニウム化合物としては、酸化ゲルマニウムの他、後述する（ロ）焼成工程で酸化ゲルマニウムに転換可能なものが用いられる。このようなゲルマニウム化合物としては、例えば、ゲルマニウムの酸化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機酸塩等を用いることができる。これらの化合物は、１種又は２種以上を使用することができる。これらの中でも酸化ゲルマニウムが揮発性が低く、水分により加水分解されにくいため、後述する湿式混合により、組成調整が容易になる観点で好ましく用いられる。ゲ

ルマニウム化合物の好ましい物性は、平均粒径が５０μｍ以下、特に１～３０μｍであることが、均一混合が容易に可能になる観点で好ましい。

[0024] 第４の原料のケイ素化合物としては、二酸化ケイ素（SiO_2）の他、後述する（ロ）焼成工程で二酸化ケイ素に転換可能なものが用いられる。このようなケイ素化合物としては、例えば、一酸化珪素、珪素、炭化珪素、窒化珪素、ホウ化珪素、有機酸珪素化合物等を用いることができる。これらの化合物は、１種又は２種以上を使用することができる。これらの中でも二酸化ケイ素が水と反応しにくく加水分解されないため、後述する湿式混合により、組成調整が容易になる観点で好ましく用いられる。二酸化ケイ素の好ましい物性は、平均粒径が１０μｍ以下、好ましくは０．００１～１０μｍ、特に０．００１～１μｍであることが、均一混合が容易に可能になる観点で好ましい。

[0025] 第５の原料のマンガン化合物としては、例えば、マンガンの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩等を用いることができる。これらの化合物は、１種又は２種以上を使用することができる。これらの中でも炭酸マンガンが、焼成後に不純物が残留しない点及び母体結晶中に固溶しやすい点で好ましい。マンガン化合物の好ましい物性は平均粒径が１０μｍ以下、特に１～９μｍであることが、均一混合が容易に可能となる観点で好ましい。

[0026] 前記したフッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物の製造履歴は問わないが、高純度のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。

[0027] 本製造方法において、フッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物の混合割合は、前記した所望のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の組成に合わせて各原料の配合割合を適宜選択すればよい。 具体的には、フッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物の混合割合は、

フッ化マグネシウムの添加量が、ゲルマニウム化合物中のゲルマニウム原子、ケイ素化合物中のケイ素原子とマンガン化合物中のマンガン原子の合計の原子数に対するフッ化マグネシウム分子数のモル比（MgF_2／（Ｇｅ＋Ｓｉ＋Ｍｎ））で０．５～４、好ましくは０．６～３である。また、マグネシウム化合物の添加量は、ゲルマニウム化合物中のゲルマニウム原子、ケイ素化合物中のケイ素原子とマンガン化合物中のマンガン原子の合計の原子数に対するマグネシウム化合物中のマグネシウム原子数のモル比（Ｍｇ／（Ｇｅ＋Ｓｉ＋Ｍｎ））で０より大きく４以下、好ましくは１～３．４である。また、マンガン化合物の添加量は、ゲルマニウム化合物中のゲルマニウム原子、ケイ素化合物中のケイ素原子とマンガン化合物中のマンガン原子の合計の原子数に対するマンガン化合物中のマンガン原子数のモル比（Ｍｎ／（Ｇｅ＋Ｓｉ＋Ｍｎ））で０．００１～０．０５、好ましくは０．００５～０．０３である。　また、ケイ素化合物の添加量は、ゲルマニウム化合物中のゲルマニウム原子とケイ素化合物のケイ素原子の合計の原子数に対するケイ素化合物中のケイ素原子数のモル比（Ｓｉ／Ｇｅ＋Ｓｉ）で０より大きく０．２８以下、好ましくは０より大きく０．２５以下とすることが好ましい。

[0028] 第１～第５の原料のフッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物を混合する方法としては、湿式法及び乾式法のいずれも可能であるが、機械的手段により湿式法で行うことが、各原料が均一に混合された均一混合物を容易に得ることができる点で好ましい。特に粉砕と混合を同時に行える機器であるメディアミルによって湿式法で混合処理を行うことにより、均一混合物を一層容易に得ることができ、また、該均一混合物を用いて得られるマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は、特に発光強度が高い。

[0029] メディアミルを用いた混合処理について、更に説明する。　メディアミルでの混合処理は、基本的にはスラリー調製工程と、得られたスラリーをメディアミルに導入し混合処理を行う混合工程からなる。

[0030] スラリー調製工程においては、フッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、

ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物を分散媒に分散させてスラリーとする。分散媒としては、水及び非水分散媒のいずれでも用いることができる。取り扱いが容易である等の観点から、分散媒として水を用いることが好ましい。

[0031] スラリーの固形分濃度（フッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物の合計濃度）は、５～４０重量%、特に１０～３０重量%であることが処理スケールが小さく、操作性が容易である観点から好ましい。

[0032] スラリーには、分散剤を加えてもよい。分散剤の添加により、フッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物が分散媒中に一層均一に分散するようになる。その結果、これら原料の均一混合物を一層容易に得ることができる。使用する分散剤は、分散媒の種類に応じて適切なものを選択すればよい。分散媒が水である場合には、分散剤として各種の界面活性剤、ポリカルボン酸アンモニウム塩等を用いることができる。スラリー中における分散剤の濃度は０．０１～１０重量%、特に０．１～５重量%とすることが、十分な分散効果の点で好ましい。

[0033] 次いで、スラリー調製工程で得られたスラリーをメディアミルに導入し混合処理を行って、均一混合物を得る。メディアミルとしては、ビーズミル、ボールミル、ペイントシェーカー、アトライタ、サンドミル等を用いることができる。特にビーズミルを用いることが好ましい。その場合、運転条件やビーズの種類及び大きさは、装置のサイズや処理量、フッ化マグネシウム、マグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物の種類等に応じて適切に選択すればよい。

[0034] 湿式法による混合処理は、固形分の平均粒径（二次粒子の平均粒径）が１０μｍ以下、特に０．１～８μｍとなるまで行うことが、より均一な混合物を得る観点から好ましい。

[0035] 混合処理後は、スラリーから均一混合物をろ過して回収する。回収した均一混合物は、（ロ）の焼成工程に付す前に乾燥処理を行っておくことが好まし

い。乾燥処理は、例えば８０～２００℃にて１～１００時間行うことができる。

[0036] 次いで、（イ）の混合工程で得られた均一混合物を（ロ）の焼成工程に付して、マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の焼成体を得る。焼成条件は、焼成温度が１０２５～１２５０℃、特に１０５０～１２００℃であることが好ましい。焼成温度が１０２５℃未満では単一組成物のものが得られにくく、また発光イオンが固溶し難くなり、一方、焼成温度が１２５０℃を越えると粒子同士の焼結が進みすぎることにより粉体を得ることが困難になる傾向がある。焼成時間は３時間以上、特に５～３６時間とすることが好ましい。焼成の雰囲気は特に制限されず、大気等の酸化性ガス雰囲気中及び不活性ガス雰囲気中の何れであってもよい。

[0037] このようにして得られる焼成体は、必要に応じて複数回の焼成工程に付してもよい。　焼成後は得られるマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体に対して、必要に応じて解砕処理、又は粉砕処理し、更に分級を行ってもよい。

[0038] 本発明のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は、耐湿性を改善する目的で、必要により更に粒子表面を金属酸化物で表面処理することができる。　前記金属酸化物としては、Ｂｅ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｓｒ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｃｄ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｅ、Ｂａ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｔｌ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｂ、Ｐｍ、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｈ、Ｐａ、Ｕ、Ｐｕから選ばれる１種又は２種以上の金属元素を含む金属酸化物が用いられる。　マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の粒子表面をこれらの金属酸化物で被覆処理する方法としては、公知の方法を用いることができ、その一例を示せば、前記金属元素を含む金属アルコキシドを用いて、該赤色蛍光体を含有するスラリー又は懸濁液へ前記金属アルコキシドを添加し、該金属アルコキシドの加水分解反応を行い、赤色蛍光体の粒子表面を前記金属酸化物で均一に表面処理する方法等が挙げられる。

[0039] このようにして得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は、例えば、電解放射型ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミッセンス等のディスプレイデバイスの用途に使用できる。また、４５０ｎｍ前後に近い励起スペクトルを有することから青色ＬＥＤ励起用蛍光体の用途に適用できる。特にエレクトロルミネッセンスのディスプレイデバイスの用途に好適である。また、青色励起緑色蛍光体と併用する方法、青色ＬＤＥ素子と、青色励起緑色蛍光体を併用して用いる方法、或いは青色ＬＤＥ素子と、青色励起黄色発光蛍光体を併用して用いる方法等により、白色ＬＥＤに適用することもできる。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0041] 以下の実施例及び比較例における平均粒径及びＢＥＴ比表面積は、それぞれ下記のようにして測定した。　平均粒径：堀場製作所製レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（型番ＬＡ９２０）で測定し、サンプルの屈折率を１．８１、分散媒の屈折率１．３３として体積基準で算出した。　ＢＥＴ比表面積：島津製作所製のＢＥＴ法モノソーブ比表面積測定装置（フローソーブII ２３００）を用いて測定した。

[0042] 〔実施例１〕（イ）均一スラリー調製工程；

水酸化マグネシウム（平均粒径０．５７μｍ）、フッ化マグネシウム（平均粒径１９．０μｍ）、酸化ゲルマニウム（平均粒径１７．７μｍ）、二酸化珪素（平均粒径０．０１６μｍ）及び炭酸マンガン（平均粒径５．２μｍ）を、MgF_2：Ｍｇ：Ｇｅ：Ｓｉ：Ｍｎのモル比が１：３：０．９４：０．０５：０．０１となるように秤量しボールミルに仕込んだ。ボールミルに水と分散剤（花王（株）製、ポイズ２１００）を加え、固形分濃度が１５％の混合液を調製した。分散剤の濃度は２％であった。Ｍｇのモル比は水酸化マグネシウムのみの由来するモル比を示す。

ボールミルに直径２ｍｍのジルコニアボールを仕込み、１５時間、湿式法

による混合粉砕を行った。混合粉砕後のスラリーの固形分の平均粒径を光散乱法により測定すると０．３μｍであった。

次いで、スラリーから混合物をろ過して回収し、１２０℃で１５時間乾燥を行って乾燥粉体を得た。乾燥粉体の平均粒径は０．５μｍであった。（ロ）焼成工程　次いで、乾燥粉体を電気炉に仕込み、大気下、１１５０℃で６時間静置状態で焼成し、マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を得た。　得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体についてＸ線回折測定を行ったところ、該マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体は$Mg_{14}Ge_5O_{24}$およびMgOからなるものであり、単一組成物のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体であることを確認した。

[0043]〔実施例２〕　実施例１の（イ）均一混合スラリー調製工程において、水酸化マグネシウム（平均粒径０．５７μｍ）、フッ化マグネシウム（平均粒径１９．０μｍ）、酸化ゲルマニウム（平均粒径１７．７μｍ）、二酸化珪素（平均粒径０．０１６μｍ）及び炭酸マンガン（平均粒径５．２μｍ）を、MgF_2：Ｍｇ：Ｇｅ：Ｓｉ：Ｍｎのモル比が１：３：０．８９：０．１：０．０１となるように秤量しボールミルに仕込んだこと以外は実施例１と同様にしてマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を得た。得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体についてＸ線回折測定を行ったところ、$Mg_{14}Ge_5O_{24}$およびMgOからなるものであり、単一組成物のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体であることを確認した。

[0044]〔実施例３〕　実施例１の（イ）均一混合スラリー調製工程において、水酸化マグネシウム（平均粒径０．５７μｍ）、フッ化マグネシウム（平均粒径１９．０μｍ）、酸化ゲルマニウム（平均粒径１７．７μｍ）、二酸化珪素（平均粒径０．０１６μｍ）及び炭酸マンガン（平均粒径５．２μｍ）を、MgF_2：Ｍｇ：Ｇｅ：Ｓｉ：Ｍｎのモル比が１：３：０．７９：０．２：０．０１となるように秤量しボールミルに仕込んだこと以外は実施例１と同様にしてマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を得た。得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体についてＸ線回折測定を行ったところ、$Mg_{14}Ge_5O_{24}$およ

びＭｇＯからなるものであり、単一組成物のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体であることを確認した。

[0045] 〔比較例１〕　実施例１の（イ）均一混合スラリー調製工程において、水酸化マグネシウム（平均粒径０．５７μｍ）、フッ化マグネシウム（平均粒径１９．０μｍ）、酸化ゲルマニウム（平均粒径１７．７μｍ）及び炭酸マンガン（平均粒径５．２μｍ）を、MgF_2：Ｍｇ：Ｇｅ：Ｍｎのモル比が１：３：０．９９：０．０１となるように秤量しボールミルに仕込んだこと以外は実施例１と同様にしてマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を得た。得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体についてＸ線回折測定を行ったところ、$Mg_{14}Ge_5O_{24}$およびＭｇＯからなるものであり、単一組成物のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体であることを確認した。

[0046] 〔比較例２〕　実施例１の（イ）均一混合スラリー調製工程において、水酸化マグネシウム（平均粒径０．５７μｍ）、フッ化マグネシウム（平均粒径１９．０μｍ）、酸化ゲルマニウム（平均粒径１７．７μｍ）、二酸化珪素（平均粒径０．０１６μｍ）及び炭酸マンガン（平均粒径５．２μｍ）を、MgF_2：Ｍｇ：Ｇｅ：Ｓｉ：Ｍｎのモル比が１：３：０．６９：０．３：０．０１となるように秤量しボールミルに仕込んだこと以外は実施例１と同様にしてマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を得た。得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体についてＸ線回折測定を行ったところ、$Mg_{14}Ge_5O_{24}$およびＭｇＯからなるものであり、単一組成物のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体であることを確認した。

[0047] ＜マンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の物性評価＞　実施例及び比較例で得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体について、平均粒径、ＢＥＴ比表面積を上記に記した方法で測定し、その結果を表２に示す。

[0048]

[表1]

	原料仕込みモル比					焼成温度 (℃)	焼成時間 (h)
	MgF_2	Mg原子	Ge原子	Si原子	Mn原子		
実施例1	1	3	0.94	0.05	0.01	1150	6
実施例2	1	3	0.89	0.1	0.01	1150	6
実施例3	1	3	0.79	0.2	0.01	1150	6
比較例1	1	3	0.99	—	0.01	1150	6
比較例2	1	3	0.69	0.3	0.01	1150	6

[0049]

[表2]

	組成	平均粒径（μm）	BET比表面積（m^2／g）
実施例1	$3MgO\cdot 1MgF_2\cdot\{(Ge_{0.94}Si_{0.05})O_2\}:0.01Mn^{4+}$	9.2	16.2
実施例2	$3MgO\cdot 1MgF_2\cdot\{(Ge_{0.89}Si_{0.1})O_2\}:0.01Mn^{4+}$	10.5	15.3
実施例3	$3MgO\cdot 1MgF_2\cdot\{(Ge_{0.79}Si_{0.2})O_2\}:0.01Mn^{4+}$	12.1	14.7
比較例1	$3MgO\cdot 1MgF_2\cdot Ge_{0.99}O_2:0.01Mn^{4+}$	7.9	20.3
比較例2	$3MgO\cdot 1MgF_2\cdot\{(Ge_{0.69}Si_{0.3})O_2\}:0.01Mn^{4+}$	15.3	10.8

[0050] 〔赤色蛍光体としての評価〕

実施例及び比較例で得られたマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体について、以下の方法で励起波長４５０ｎｍでの内部量子効率及び相対発光強度を測定した。それらの結果を以下の表３に示す。

[0051] 〔内部量子効率〕

日立ハイテク社製の蛍光分光光度計（Ｆ-７０００）と付属の積分球を用いて励起光４５０ｎｍとし、４２０から７００ｎｍの範囲を走査し変換効率を求めた。なお全散乱光を測定するための試料には、酸化アルミニウム粉末を用いた。酸化アルミニウムによって得られた４３５から４７５ｎｍのスペクトル強度積分値を励起光量とし、蛍光体試料によって得られた４３５から４７５ｎｍのスペクトル強度積分値を吸収後励起光量とし、蛍光体試料により得られた６００から７００ｎｍのスペクトル強度積分値を蛍光量として求めた。そして、以下の式から内部量子効率を求めた

内部量子効率（％）＝１００×蛍光量÷（励起光量－吸収後励起光量）。

[0052] 〔相対発光強度〕

日立ハイテク社製の蛍光分光光度計（Ｆ-７０００）を用いて励起光４５０ｎｍとし、４７０から８００ｎｍの範囲を走査し蛍光スペクトルを得た。得られた強度値から最大発光強度を１００とし相対発光強度を求めた。

[0053] [表3]

	内部量子効率(%)	相対発光強度
実施例１	６４．０	１００
実施例２	６５．６	９８．６
実施例３	６７．３	９２．６
比較例１	５３．８	７４．９
比較例２	４３．９	６１．５

[0054] また、表３に示す結果から明らかなように、実施例１のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体（本発明品）は、比較例１のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体に比べ、赤色域での発光強度が高いものであることが判る。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）

[化1]

$$aMgO \cdot bMgF_2 \cdot c\{(Ge_{1-y}Si_y)O_2\} : xMn^{4+} \quad (1)$$

（式中、ａは０＜a≦４、ｂは０．５≦ｂ≦４、ｃは０．８≦ｃ≦１．２、ｘは０．００１≦ｘ≦０．０５、ｙは０＜ｙ≦０．２８を示す。）で表されることを特徴とするマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体。

[請求項2] ２７０～５５０ｎｍの励起光によって発光する請求項１記載のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体。

[請求項3] ６００～７５０ｎｍの領域に発光帯を有する請求項１又は２記載のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体。

[請求項4] 平均粒径が１～５０μｍである請求項１～３のいずれかに記載のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体。

[請求項5] 請求項１記載のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を製造する方法であって、　フッ化マグネシウム、フッ化マグネシウム以外のマグネシウム化合物、ゲルマニウム化合物、ケイ素化合物及びマンガン化合物を混合し、得られた混合物を焼成する工程を含む、ことを特徴とするマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の製造方法。

[請求項6] 焼成温度が１０２５～１２５０℃である請求項５記載のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の製造方法。

[請求項7] ケイ素化合物が二酸化珪素である請求項５又は６記載のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体の製造方法。

[請求項8] 請求項１ないし４のいずれかに記載のマンガン賦活ゲルマン酸塩蛍光体を用いたことを特徴とする発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/075800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/66(2006.01)i, *C09K11/08*(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)
C09K11/66, C09K11/08, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/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	JP 10-102054 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 April 1998 (21.04.1998), claims; paragraphs [0024], [0055] to [0061] (Family: none)	1-8
A	JP 2007-297643 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), claims; examples & US 2007/0035813 A1 & EP 1574558 A1 & WO 2004/056940 A1	1-8
A	JP 11-158464 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 June 1999 (15.06.1999), claims; examples (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 February, 2012 (03.02.12)	14 February, 2012 (14.02.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/075800

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 54-158387 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 14 December 1979 (14.12.1979), claims; examples (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７５８００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/66(2006.01)i, C09K11/08(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/66, C09K11/08, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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）

CA/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	JP 10-102054 A（松下電器産業株式会社）1998.04.21, 特許請求の範囲、【0024】、【0055】-【0061】等（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2007-297643 A（豊田合成株式会社）2007.11.15, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2007/0035813 A1 & EP 1574558 A1 & WO 2004/056940 A1	1-8
A	JP 11-158464 A（松下電器産業株式会社）1999.06.15, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．０２．２０１２	国際調査報告の発送日 １４．０２．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　４５１０ 馬籠　朋広 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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	JP 54-158387 A（東京芝浦電気株式会社）1979.12.14，特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-8