

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176559 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/JP2023/008404

(22) 国際出願日: 2023年3月6日(06.03.2023)

(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 2022-039957 2022年3月15日(15.03.2022) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 市川 真義 (**ICHIKAWA Masayoshi**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLUORESCENT COMPOSITE FLUORIDE

(54) 発明の名称: 複フッ化物蛍光体の製造方法

(57) **Abstract:** One aspect of the present disclosure provides a method for producing a fluorescent composite fluoride, the method including a reaction step in which a silicon source and a manganese source are added to a hydrofluoric acid solution containing potassium hydrogen fluoride dissolved therein and the potassium hydrogen fluoride, the silicon source, and the magnesium source are reacted at 0 ° C or lower, the concentration of the hydrofluoric acid being 58 mass% or higher and the magnesium source comprising potassium hexafluoromanganate.

(57) 要約: 本開示の一側面は、複フッ化物蛍光体の製造方法であって、フッ化水素カリウムを溶解させたフッ化水素酸の溶液に対して、ケイ素源及びマンガン源を添加し、上記フッ化水素カリウム、上記ケイ素源及び上記マンガン源を、0 ° C以下で反応させる反応工程を含み、上記フッ化水素酸の濃度が58質量%以上であり、上記マンガン源が六フッ化マンガン酸カリウムを含有する、製造方法を提供する。



WO 2023/176559 A1

明 細 書

発明の名称：複フッ化物蛍光体の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、複フッ化物蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（LED）は、画像表示装置、ディスプレイのバックライト、及び照明等に広く用いられている。LEDを用いた画像表示装置では、一般に青色発光ダイオードと、黄色蛍光体と、を有するLEDが使用されている。近年、画像表示装置に対する高演色化の要請から、黄色蛍光体に代えて、緑色蛍光体及び赤色蛍光体が併用して用いられるようになってきている。演色性を向上させる観点から、種々の赤色蛍光体の検討がなされている。

[0003] 蛍光体は一般に、母体結晶中に発光中心となる元素を固溶させた構造を有する。赤色蛍光体としては、例えば、複フッ化物からなる母体結晶中に、発光中心として Mn^{4+} を固溶させた複フッ化物蛍光体等が挙げられる。複フッ化物蛍光体としては、例えば、複フッ化物を含む母体結晶中に Mn^{4+} を固溶させ賦活した一般式 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ で表されるマンガン賦活複フッ化物蛍光体（以下、KSF蛍光体ともいう）などが挙げられる。KSF蛍光体は、青色光で効率よく励起され、半値幅が狭い発光スペクトルを有することから着目されている。

[0004] KSF蛍光体の製造方法としては、例えば、蛍光体の構成元素を有する原料をフッ化水素酸水溶液中に溶解させた複数種のフッ化水素酸水溶液を調製し、これを混合して反応させること、若しくは、上記フッ化水素酸水溶液と固体原料とを反応させること、によって蛍光体を製造する方法（例えば、特許文献1）、又は、蛍光体の構成元素を有する原料をフッ化水素酸水溶液に溶解させた複数種のフッ化水素酸水溶液を調製し、これを混合して反応させ、蛍光体の貧溶媒となる溶媒を更に加えて蛍光体を析出させることによって、蛍光体を製造する方法（例えば、特許文献2）などが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-209331号公報

特許文献2：米国特許第3576756号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述のK S F 蛍光体の製造方法に使用する原料として、一般式： K_2MnF_6 で表される六フッ化マンガン酸カリウムが用いられている。K S F 蛍光体における蛍光特性を向上させる観点からはマンガンの固溶量を向上させることが有益であり、その手段としては六フッ化マンガン酸カリウムを多量に添加することが考えられる。しかし、六フッ化マンガン酸カリウムが高価であるためK S F 蛍光体の価格の上昇を招き得る。また、単純に六フッ化マンガン酸カリウムの添加量を増加させたとしても、励起光の吸収又は発光に寄与しない価数のマンガンが固溶し得ることから、必ずしも特性に優れるK S F 蛍光体を得られるとは限らない。励起光に対する吸収率が高く（例えば、85%以上）、内部量子効率に優れる蛍光体を製造する方法には未だ改善の余地がある。

[0007] 本開示は、455nmの光に対する吸収率が高く、内部量子効率に優れる複フッ化物蛍光体を製造可能な製造方法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

[0008] 本開示は、以下の[1]～[4]を提供する。

[0009] [1]

複フッ化物蛍光体の製造方法であって、

フッ化水素カリウムを溶解させたフッ化水素酸の溶液に対して、ケイ素源及びマンガン源を添加し、前記フッ化水素カリウム、前記ケイ素源及び前記マンガン源を、0℃以下で反応させる反応工程を含み、

前記フッ化水素酸の濃度が58質量%以上であり、

前記マンガン源が六フッ化マンガン酸カリウムを含有する、製造方法。

[2]

前記反応工程において、ケイ素の物質質量に対するマンガンの物質質量の配合比が0.15以下である、[1]に記載の製造方法。

[3]

前記反応工程の温度が $-30 \sim -5^{\circ}\text{C}$ である、[1]又は[2]に記載の製造方法。

[4]

前記フッ化水素酸の濃度が58～70質量%である、[1]～[3]のいずれかに記載の製造方法。

[0010] 本開示の一側面は、複フッ化物蛍光体の製造方法であって、フッ化水素カリウムを溶解させたフッ化水素酸の溶液に対して、ケイ素源及びマンガン源を添加し、上記フッ化水素カリウム、上記ケイ素源及び上記マンガン源を、 0°C 以下で反応させる反応工程を含み、上記フッ化水素酸の濃度が58質量%以上であり、上記マンガン源が六フッ化マンガン酸カリウムを含有する、製造方法を提供する。

[0011] 上記製造方法では、高濃度のフッ化水素酸を使用し、フッ化水素カリウム、ケイ素源及びマンガン源の反応を溶液中で低温にて進行させることによって、455nmの光に対する吸収率が高く、内部量子効率に優れる複フッ化物蛍光体を製造し得る。 K_2SiF_6 の一部に発光中心となる4価のマンガンを固溶させるためには、反応溶液中で、 MnF_6^{2-} の錯イオンを生成させる必要があるが、上記錯イオンは安定性が低く、従来の製造方法においては、十分な錯イオンを溶液中に維持できず、4価のマンガンの固溶量が十分な蛍光体を得ることが容易ではなかった。一方、本発明者らは検討によって、上記錯イオンは、溶液中のフッ化物イオンの濃度が上昇することで安定化されること、及び低温環境下でより安定化されることを見出した。本開示に係る製造方法は、当該知見に基づいてなされたものであり、反応溶液中で上記錯イオンを安定化させ、効率よく4価のマンガンを経由して K_2SiF_6 に対して固溶させ

ることによって、吸収率及び内部量子効率の双方に優れる複フッ化物蛍光体を提供することが可能となっている。

[0012] 上記反応工程において、ケイ素の物質量に対するマンガンの物質量の配合比が0.15以下であってよい。上記製造方法において、配合するマンガンの物質量を上記範囲内とすることで、得られる複フッ化物蛍光体中のマンガンの固容量が過剰になり、蛍光発光における濃度消光が生じることをより抑制できる。

[0013] 上記反応工程における上記溶液の温度が $-30 \sim -5^{\circ}\text{C}$ であってよい。上記溶液の温度が上記範囲内であることで、 MnF_6^{2-} の錯イオンをより安定化させると共に、反応を穏やかに進行させることによって、より一層均質な複フッ化物蛍光体を得ることができる。

[0014] 上記フッ化水素酸の濃度が58～70質量%であってよい。上記フッ化水素酸の濃度が上記範囲内であることで、 MnF_6^{2-} の錯イオンをより安定化させることができ、マンガンの固容量をより向上させることができる。

発明の効果

[0015] 本開示によれば、455nmの光に対する吸収率が高く、内部量子効率に優れる複フッ化物蛍光体を製造可能な製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示の実施形態について説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。

[0017] 本明細書において例示する材料は特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中の各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。本明細書中、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0018] 複フッ化物蛍光体の製造方法の一実施形態は、複フッ化物蛍光体の製造方

法であって、フッ化水素カリウムを溶解させたフッ化水素酸の溶液に対して、ケイ素源及びマンガン源を添加し、上記フッ化水素カリウム、上記ケイ素源及び上記マンガン源を、 0°C 以下で反応させる反応工程を含む。上記反応工程で用いる、上記フッ化水素酸の濃度が58質量%以上である。また上記反応工程で用いる上記マンガン源は六フッ化マンガン酸カリウムを含有する。

- [0019] 上記製造方法においては、高濃度のフッ化水素酸を用いる。フッ化水素酸の濃度の下限値は58質量%以上であるが、例えば、59質量%以上、60質量%以上、62質量%以上、又は65質量%以上であってよい。フッ化水素酸の濃度の下限値を上記範囲内とすることで、フッ化水素酸溶液中に六フッ化マンガン酸カリウムを溶解させた際に生成する MnF_6^{2-} の錯イオンをより安定化させることができる。フッ化水素酸の濃度の上限値は、例えば、80質量%以下、78質量%以下、76質量%以下、74質量%以下、72質量%以下、70質量%以下、又は68質量%以下であってよい。フッ化水素酸の濃度は上述の範囲内で調整してよく、例えば、58～70質量%、又は58～68質量%であってよい。
- [0020] フッ化水素カリウム (KHF_2) は、複フッ化物蛍光体中におけるカリウム (K) の供給源ともなり得る。
- [0021] ケイ素源とは、複フッ化物蛍光体中におけるケイ素 (Si) の供給源となる化合物である。ケイ素源としては、二酸化ケイ素 (SiO_2)、ケイフッ化水素 (H_2SiF_6)、及びケイフッ化カリウム (K_2SiF_6) 等が挙げられる。ケイ素源は、好ましくは二酸化ケイ素を含む。
- [0022] マンガン源とは、複フッ化物蛍光体中におけるマンガン (Mn) の供給源となる化合物である。マンガン源は、六フッ化マンガン酸カリウム (K_2MnF_6) を含有する。なお、六フッ化マンガン酸カリウムは、フッ化水素酸中で、電離し、 MnF_6^{2-} の錯イオンを生じる。 MnF_6^{2-} は、一般式： $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ で示される蛍光体を形成するために、マンガンに加えてフッ素 (F) も供給し得る。

- [0023] 本開示に係る製造方法においては、上述の各成分を溶解させる段階から、溶液を冷却しておくことが望ましい。この場合の溶液の温度は、 0°C 以下に制御されてよく、 $-30 \sim -5^{\circ}\text{C}$ に制御されていてよい。
- [0024] 上記反応工程において、マンガンの添加量は固溶させるマンガンの効率を向上させる観点から、調整してよい。ケイ素の物質質量に対するマンガンの物質質量の配合比の上限値は、例えば、 0.15 以下、 0.14 以下、 0.13 以下、 0.12 以下、又は 0.11 以下であってよい。上記配合比の上限値を上記範囲内とすることで、配合するマンガンの物質質量を上記範囲内とすることで、得られる複フッ化物蛍光体中のマンガンの固溶量が過剰になり、蛍光発光における濃度消光が生じることをより抑制できる。上記反応工程において、ケイ素の物質質量に対するマンガンの物質質量の配合比の下限値は、例えば、 0.05 以上、 0.06 以上、 0.07 以上、 0.08 以上、又は 0.09 以上であってよい。上記配合比の下限値を上記範囲内とすることで、濃度消光が発生しない領域で、より効率よくマンガンを固溶できる。ケイ素の物質質量に対するマンガンの物質質量の配合比は上述の範囲内で調整してよく、例えば、 $0.05 \sim 0.15$ 、又は $0.09 \sim 0.13$ であってよい。
- [0025] マンガン源の溶液への添加は、総量を一括して添加してもよく、添加予定量を2回以上に分割して添加（分添）してもよい。より一層均一な組成分布を有する蛍光体粒子を得る観点から、マンガンの溶液への添加は、添加予定量を2回以上に分けて添加することが望ましく、分割する回数は、例えば、 $2 \sim 6$ 回、 $2 \sim 4$ 回、又は $3 \sim 4$ 回であってよい。分割して添加する場合、各回の添加量は同一であってよい。本開示に係る製造方法では、調製した溶液を低温環境下で反応させることから、反応時間を比較的長く設けることができる。したがって、マンガンを分添する際の、添加時間及び添加の間隔の制御がより容易なものとなり、分添による組成分布の均一化させる効果がより顕著に得られ得る。反応時間は、例えば、 $1 \sim 60$ 分間、又は $5 \sim 30$ 分間であってよい。
- [0026] 上述のようにして調製した溶液（反応溶液ともいう）は、 0°C 以下の温度

で反応させる。この際の溶液の温度の上限値は、例えば、 -5°C 以下、 -8°C 以下、 -10°C 以下、 -12°C 以下、又は -14°C 以下であってよい。反応溶液の温度の上限値が上記範囲内であることで、 MnF_6^{2-} の錯イオンをより安定化させると共に、反応を穏やかに進行させることによって、より一層均質な複フッ化物蛍光体を得ることができる。上記溶液の温度の下限値は、例えば、 -30°C 以上、 -27°C 以上、 -24°C 以上、 -22°C 以上、 -20°C 以上、 -18°C 以上、又は -16°C 以上であってよい。反応溶液の温度の下限値が上記範囲内であることで、溶媒を凍結させずに合成が可能である。上記反応工程における上記溶液の温度は上述の範囲内で調整してよく、例えば、 $-30\sim-5^{\circ}\text{C}$ 、又は $-16\sim-5^{\circ}\text{C}$ であってよい。

[0027] 上述の製造方法は、上記混合工程に加えて、他の工程有してもよい。他の工程としては、混合溶液中に析出した複フッ化物蛍光体をろ集し、洗浄する工程を有してよい。蛍光体の洗浄は、例えば、水及びアルコールを用いることができる。アルコールは、例えば、エタノール等であってよい。

[0028] 上述の製造方法で得られる複フッ化物蛍光体は、一般式： $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}_x$ で表されるKSF蛍光体を含んでよい。上記式において、 x は0.1以下であり、例えば、 $0.01\sim0.10$ 、 $0.03\sim0.10$ 、 $0.05\sim0.10$ 、 $0.08\sim0.10$ 、又は $0.08\sim0.09$ であってよい。マンガンは多価イオンであり、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 等の発光に寄与しないマンガンも存在するところ、本開示に係る製造方法によって得られる上述の複フッ化物蛍光体におけるマンガンは4価の割合が多くなっている。マンガンの価数を問わない一般式： $\text{K}_2\text{Si}_{1-y}\text{F}_6:\text{Mn}_y$ で表記されることもあるが、この場合、 y の値が大きく、マンガンの固容量が大きいことが示されていても、そのこと自体に基づいて、蛍光体の吸収率及び内部量子効率に優れる可否かを判断することはできない。

[0029] 上記複フッ化物蛍光体の構成元素における組成において、カリウム、ケイ素、及びマンガンについては、ICP-MS法によって定量的に分析することができる。また上記複フッ化物蛍光体の構成元素における組成において、

フッ素については、イオンクロマトグラフ法によって分析することができる。すなわち、上述のような測定によって、上記複フッ化物蛍光体の同定が可能であり、その組成が、 $K_2Si_{1-x}F_6:Mn^{4+}_x$ で表されることを確認することができる。簡易には、測定対象に対するX線回折測定を行い、KSF蛍光体の標準サンプルと同じ位置に回折パターンを観測できるか否かを調べることで、測定対象が上述の組成式で表される蛍光体であるか否かを確認することができる。

[0030] 上述の製造方法で得られる複フッ化物蛍光体は、455 nmの光に対する吸収率が高く、内部量子効率に優れたものとなり得る。ここで、蛍光体に吸収された励起光の光子数がどれだけ、蛍光の発光に用いられたかを示す指標である内部量子効率は、励起光の吸収率が低い領域では見かけ上大きな内部量子効率を示すこともあり、内部量子効率の評価結果のみをもって、蛍光体の品質を判断することもまた容易ではない。

[0031] 上述の製造方法で得られる複フッ化物蛍光体は、455 nmの光に対する吸収率は、例えば、80%以上、85%以上、87%以上、又は89%以上とすることができる。上記複フッ化物蛍光体は、455 nmの光に対する吸収率が85%以上でありつつ、優れた内部量子効率を発揮し得る。上記複フッ化物蛍光体の内部量子効率は、例えば、80%以上、82%以上、84%以上、又は85%以上とすることができる。

[0032] 本明細書における吸収率及び内部量子効率は、波長が455 nmの光を用いて励起した場合に得られる吸収率及び蛍光の量子効率を意味する。より具体的には、本明細書の実施例に記載の方法で測定して求める。

[0033] 上記複フッ化物蛍光体は、波長が455 nmの青色光を用いて励起した場合に、630 nm付近にピークを有する蛍光を発し得ることから、赤色蛍光体として有用である。上記複フッ化物蛍光体は、単独で用いてもよく、その他の蛍光体と組み合わせて用いることもできる。

[0034] 上記複フッ化物蛍光体は吸収率及び内部量子効率に優れることから、例えば、LED等の発光装置、及び表示装置等に好適に使用できる。例えば、上

記複フッ化物蛍光体を硬化樹脂中に分散させて使用してもよい。この場合の硬化樹脂は、特に制限されず、例えば、発光装置等の封止樹脂として使用される樹脂等を用いることができる。

[0035] 発光装置の一例は、一次光を発する発光素子と、上記一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換体と、を備える発光装置である。上記波長変換体が、上記複フッ化物蛍光体を含む。一次光を発する発光素子は、例えば、InGaN青色LED等であってよい。上記発光素子及び波長変換体は、封止樹脂等に分散されていてもよい。

[0036] 以上、幾つかの実施形態について説明したが、共通する構成については互いの説明を適用することができる。また本開示は、上記実施形態に何ら限定されるものではない。

実施例

[0037] 実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明するが、本開示は下記の実施例に限定されるものではない。

[0038] (実施例1)

以下に示す方法によって、 $K_2SiF_6:Mn$ で表される複フッ化物蛍光体を製造した。

[0039] [六フッ化マンガン酸カリウム (K_2MnF_6 、KMF) の調製]

まず、容量が2000mLのフッ素樹脂製ビーカーに濃度40質量%フッ化水素酸(HF)を800mL測り入れた。次に、フッ化水素カリウム粉末(KHF_2 、富士フイルム和光純薬株式会社製、特級試薬)260.0g、及び過マンガン酸カリウム粉末(和光純薬工業社製、試薬1級)12.0gを溶解させた。このフッ化水素酸溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、30%の過酸化水素水(特級試薬)8mLを少しずつ滴下した。過酸化水素水の滴下量が一定量を超えると黄色粉末が析出し始め、反応液の色が紫色から変化し始めた。過酸化水素水を一定量滴下後、しばらく攪拌を続けた後、攪拌を止め、析出粉末を沈殿させた。沈殿後、上澄み液を除去し、メタノールを加え、攪拌した。攪拌後、静置し、上澄み液を除去した後、更に

メタノールを加えるという操作を、液が中性になるまで繰り返した。その後、濾過によって析出粉末を回収し、更に乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発させ除去させることによって、六フッ化マンガン酸カリウム（KMnF₆）粉末を19.0 g得た。これらの操作は全て常温で行った。

[0040] [複フッ化物蛍光体の調製]

常温下で、容量が3000 mLであるフッ素樹脂製ビーカーに濃度60質量%のフッ化水素酸（HF）を2100 mL測り入れた。フッ化水素酸の入った当該ビーカーを、-16℃に冷却した浴槽に浸し、攪拌を開始した。次に、フッ化水素カリウム粉末（KHF₂、富士フイルム和光純薬株式会社製、特級試薬）480.0 gを順次添加し溶解させ、水溶液を調製した。この溶液に、シリカ（SiO₂、デンカ株式会社製、商品名：FB-50R、非晶質、平均粒径：55 μm）73.8 g、上述のように調製した六フッ化マンガン酸カリウム（KMnF₆）4.0 gを加えた。KMnF₆の初めの添加の時点基準として、45秒間後、90秒間後、及び135秒間後に、それぞれ追加でKMnF₆を4.0 gずつ加えた。つまり、合計で16.0 gのKMnF₆を溶解させた。なお、シリカ粉末を添加すると、しばらくして水溶液中で黄色粉末が生成しはじめたことが目視で確認された。

[0041] シリカ粉末が完全に溶解した後、しばらく水溶液を攪拌し、黄色粉末の析出を完了させた。その後、水溶液を静置して固形分を沈殿させた。沈殿確認後、上澄み液を除去し、濃度20質量%のフッ化水素酸及びメタノールを用いて黄色粉末を洗浄し、さらにこれを濾過して固形物を分離回収し、更に乾燥処理することによって、残存メタノールを蒸発除去した。乾燥処理後、目開き75 μmのナイロン製篩を用い、この篩を通過した黄色粉末だけを分級して回収し、最終的に黄色粉末を得た。得られた黄色粉末に対してX線回折測定を行うことで、上記粉末がK₂SiF₆・Mn⁴⁺で表される組成を有する複フッ化物蛍光体であることを確認した。

[0042] (実施例2)

表1に示すように、K₂MnF₆の配合量を調整し、ケイ素の物質質量に対す

るマンガン物質量の配合比を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複フッ化物蛍光体を調製した。

[0043] (比較例 1)

表 1 に示すように、 KHF_2 、及び KMf の配合量を調製し、ケイ素の物質
量に対するマンガン物質量の配合比を変更したこと、並びに、反応温度を 20°C
に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複フッ化物蛍光体を調
製した。

[0044] (比較例 2)

表 1 に示すように、フッ化水素酸の濃度を 55 質量%とし、 KHF_2 、 SiO_2
及び KMf の配合量を調製し、ケイ素の物質量に対するマンガン物質量の
配合比を変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、複フッ化物蛍光体を
調製した。

[0045] (比較例 3～6)

表 1 に示すように、フッ化水素酸の濃度を 55 質量%とし、 KHF_2 、 SiO_2
及び KMf の配合量を調製し、ケイ素の物質量に対するマンガン物質量の
配合比を変更したこと、並びに、反応温度を 20°C に変更したこと以外は、
実施例 1 と同様にして、複フッ化物蛍光体を調製した。

[0046] <複フッ化物蛍光体におけるマンガン固容量の測定>

上述のようにして調製された複フッ化物蛍光体のそれぞれについて、マン
ガンの固容量を ICP-MS 法によって定量的に測定し、一般式： $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}_x$
で表される KSF 蛍光体における x の値を決定した。結果を表
1 に示す。なお、表 1 において「—」は、測定を実施していないことを示す
。

[0047] < 455nm の光に対する吸収率及び内部量子効率の測定>

上述のようにして調製された複フッ化物蛍光体について、それぞれ、波長
 455nm の励起光を照射した場合の吸収率及び内部量子効率を以下の手順
で算出した。結果を表 1 に示す。

[0048] まず、測定対象である複フッ化物蛍光体を、凹型セルに表面が平滑になる

ように充填し、積分球の開口部に取り付けた。発光光源であるXeランプから455nmの波長に分光した単色光を、光ファイバーを用いて蛍光体の励起光として上記積分球内に導入した。この励起光である単色光を測定対象であるフッ化物蛍光体に照射し、蛍光スペクトルを測定した。測定には、分光光度計（大塚電子株式会社製、商品名：MCPD-7000）を用いた。

[0049] 得られた蛍光スペクトルのデータから、励起反射光フォトン数（ Q_{ref} ）及び蛍光フォトン数（ Q_{em} ）を算出した。励起反射光フォトン数は、励起光フォトン数と同じ波長範囲で、蛍光フォトン数は465～800nmの範囲で算出した。また同じ装置を用い、積分球の開口部に反射率が99%の標準反射板（Labsphere社製、スペクトラロン（登録商標））を取り付けて、波長が455nmの励起光のスペクトルを測定した。その際、450～465nmの波長範囲のスペクトルから励起光フォトン数（ Q_{ex} ）を算出した。

[0050] 上述の算出結果から、以下に示す計算式に基づいて、測定対象である複フッ化物蛍光体の455nmの励起光の吸収率、及び内部量子効率を求めた。

$$455\text{ nmの励起光の吸収率} = ((Q_{ex} - Q_{ref}) / Q_{ex}) \times 100$$

$$\text{内部量子効率} = (Q_{em} / (Q_{ex} - Q_{ref})) \times 100$$

$$\text{外部量子効率} = (Q_{em} / Q_{ex}) \times 100$$

なお、上記式から外部量子効率と、455nmの励起光の吸収率、及び内部量子効率との関係式は以下のように表すことができる。

$$\text{外部量子効率} = 455\text{ nm光吸収率} \times \text{内部量子効率}$$

[0051]

[表1]

	仕込み量							蛍光体	評価		
	HF		KHF ₂	SiO ₂	KMF	Mn/Si	反応温度	組成式における	吸収率	内部量子効率	外部量子効率
	濃度 [質量%]	容量 [ml]	[g]	[g]	[g]	[mol 比]	[°C]	x	[%]	[%]	[%]
実施例 1	60	2100	480.0	73.8	32.0	0.11	−7	0.08	89	85	76
実施例 2	60	2100	480.0	73.8	36.0	0.12	−7	0.10	91	80	72
比較例 1	60	2100	450.0	73.8	16.0	0.05	20	—	79	87	69
比較例 2	55	2100	320.0	72.0	16.0	0.05	−7	—	78	88	69
比較例 3	55	2100	281.0	72.0	18.0	0.06	20	0.03	79	83	66
比較例 4	55	2100	281.0	72.0	24.0	0.08	20	0.04	82	82	67
比較例 5	55	2100	281.0	72.0	60.0	0.20	20	0.08	88	78	68
比較例 6	55	2100	281.0	72.0	90.0	0.30	20	0.13	90	48	43

産業上の利用可能性

[0052] 本開示によれば、455nmの光に対する吸収率が高く、内部量子効率に優れる複フッ化物蛍光体を製造可能な製造方法を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 複フッ化物蛍光体の製造方法であって、
フッ化水素カリウムを溶解させたフッ化水素酸の溶液に対して、ケイ素源及びマンガン源を添加し、前記フッ化水素カリウム、前記ケイ素源及び前記マンガン源を、0℃以下で反応させる反応工程を含み、
前記フッ化水素酸の濃度が58質量%以上であり、
前記マンガン源が六フッ化マンガン酸カリウムを含有する、製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程において、ケイ素の物質質量に対するマンガンの物質質量の配合比が0.15以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記反応工程の温度が−30～−5℃である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記フッ化水素酸の濃度が58～70質量%である、請求項1又は2に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09K 11/08**(2006.01)i; **C09K 11/61**(2006.01)i

FI: C09K11/61; C09K11/08 A

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2016-88950 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 23 May 2016 (2016-05-23) examples 1-3	1-4
A	JP 2014-514388 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 19 June 2014 (2014-06-19) examples 1, 3	1-4
A	WO 2021/241375 A1 (NICHIA CORP.) 02 December 2021 (2021-12-02) example 1	1-4
A	JP 2018-123017 A (DENKA CO., LTD.) 09 August 2018 (2018-08-09) examples 1-2, 11-12	1-4
A	JP 2017-501268 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 12 January 2017 (2017-01-12) examples 1-18	1-4
A	WO 2022/044860 A1 (DENKA CO., LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03) examples	1-4

☐ 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

28 April 2023

Date of mailing of the international search report

16 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/008404

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-88950	A	23 May 2016	US 2016/0122632 A1 examples 1-3 EP 3015529 A1 CN 105567222 A KR 10-2016-0051628 A TW 201631119 A	
JP	2014-514388	A	19 June 2014	US 8252613 B1 examples 1, 3 US 2012/0299466 A1 WO 2012/128837 A1 EP 2688978 A1 EP 3095832 A1 CN 103429701 A KR 10-2014-0019400 A CN 104893718 A KR 10-2018-0121687 A JP 2016-53178 A	
WO	2021/241375	A1	02 December 2021	(Family: none)	
JP	2018-123017	A	09 August 2018	(Family: none)	
JP	2017-501268	A	12 January 2017	US 2015/0166887 A1 examples 1-18 WO 2015/089345 A1 EP 3080230 A1 TW 201529801 A AU 2014362239 A CA 2932616 A CN 105793389 A KR 10-2016-0096709 A MX 2016007678 A	
WO	2022/044860	A1	03 March 2022	TW 202212538 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/08(2006.01)i; C09K 11/61(2006.01)i FI: C09K11/61; C09K11/08 A										
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）） 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 2016-88950 A（信越化学工業株式会社）23.05.2016（2016 - 05 - 23） 実施例1-3	1 - 4								
A	JP 2014-514388 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ）19.06.2014（2014 - 06 - 19） 実施例1, 3	1 - 4								
A	WO 2021/241375 A1（日亜化学工業株式会社）02.12.2021（2021 - 12 - 02） 実施例1	1 - 4								
A	JP 2018-123017 A（デンカ株式会社）09.08.2018（2018 - 08 - 09） 実施例1-2, 11-12	1 - 4								
A	JP 2017-501268 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ）12.01.2017（2017 - 01 - 12） 実施例1-18	1 - 4								
A	WO 2022/044860 A1（デンカ株式会社）03.03.2022（2022 - 03 - 03） 実施例	1 - 4								
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 28.04.2023		国際調査報告の発送日 16.05.2023								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 黒川 美陶 4V 3342 電話番号 03-3581-1101 内線 3483								

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/008404

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-88950	A	23.05.2016	US 2016/0122632 A1 Examples 1-3 EP 3015529 A1 CN 105567222 A KR 10-2016-0051628 A TW 201631119 A	
JP	2014-514388	A	19.06.2014	US 8252613 B1 Examples 1, 3 US 2012/0299466 A1 WO 2012/128837 A1 EP 2688978 A1 EP 3095832 A1 CN 103429701 A KR 10-2014-0019400 A CN 104893718 A KR 10-2018-0121687 A JP 2016-53178 A	
WO	2021/241375	A1	02.12.2021	(ファミリーなし)	
JP	2018-123017	A	09.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-501268	A	12.01.2017	US 2015/0166887 A1 Examples 1-18 WO 2015/089345 A1 EP 3080230 A1 TW 201529801 A AU 2014362239 A CA 2932616 A CN 105793389 A KR 10-2016-0096709 A MX 2016007678 A	
WO	2022/044860	A1	03.03.2022	TW 202212538 A	