

## DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

|  |   |
|--|---|
| International application number:            | <b>PCT/JP2015/055384</b>                          |
| International filing date:                   | <b>25 February 2015 (25.02.2015)</b>              |
| Document type:                               | <b>Certified copy of priority document</b>        |
| Document details:                            | Country/Office: <b>JP</b>                         |
|  | Number: <b>2014-036008</b>                        |
|  | Filing date: <b>26 February 2014 (26.02.2014)</b> |
| Date of receipt at the International Bureau: | <b>20 April 2015 (20.04.2015)</b>                 |

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 1 4 年   2 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                    特 願 2 0 1 4 - 0 3 6 0 0 8  
Application Number:

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

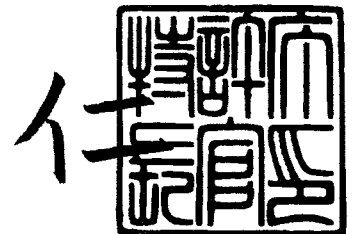
J P 2 0 1 4 - 0 3 6 0 0 8

出 願 人                    電 気 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 1 5 年   3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

伊 藤 伸



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PU002905  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央  
研究所内  
【氏名】 江本 秀幸  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央  
研究所内  
【氏名】 柳 慎一  
【発明者】  
【住所又は居所】 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内  
【氏名】 市川 真義  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央  
研究所内  
【氏名】 伊藤 和弘  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003296  
【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社  
【代表者】 吉高 紳介  
【手数料の表示】  
【子納台帳番号】 028565  
【納付金額】 15,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

【書類名】明細書

【発明の名称】蛍光体、発光素子及び発光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線又は青色光により励起されて赤色を発光する蛍光体と、この蛍光体を用いた発光素子、及び、この発光素子を用いた発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

白色LED用赤色蛍光体として、 $\text{Eu}^{2+}$ で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体がある。これらの代表的な蛍光体としては、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ がある。

しかしながら、 $\text{Eu}^{2+}$ の発光スペクトルが幅広いため、当該蛍光体の発光には視感度が低い発光成分も含まれている。視感度の低い発光成分は、輝度の向上の妨げになっていた。蛍光体の発光スペクトルの評価として半値幅がある。

【0003】

半値幅の狭い発光スペクトルを有する赤色蛍光体の発光元素として、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ がある。

【0004】

特許文献1乃至4には、複フッ化物結晶 $\text{K}_2\text{SiF}_6$ に $\text{Mn}^{4+}$ を付活した蛍光体及び当該蛍光体を用いた発光装置が開示されている。この蛍光体は、半値幅の狭い赤色発光する蛍光体であり、この蛍光体を用いた発光装置は、白色LEDの輝度を低下させることなく優れた演色性や色再現性を実現したものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2009-528429号公報

【特許文献2】国際公開2009/110285号パンフレット

【特許文献3】米国特許第3576756号明細書

【特許文献4】特開2012-224536号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

複フッ化物結晶を母体とする $\text{Mn}^{4+}$ 付活の蛍光体は、安定性が低く、特に水や水蒸気との接触で蛍光体の加水分解が進行し易いという課題があった。この加水分解が生じると、蛍光特性が低下し、分解に伴って発生するフッ素イオンやフッ化水素によって周辺部材が腐食されるという新たな課題があった。水蒸気を完全に遮断できない封止樹脂中に蛍光体を分散したLED発光装置では、耐久性、信頼性の観点から実用化に課題があった。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を鑑み鋭意検討した結果、蛍光体の粒子表面に蛍光体とは異なる組成物を適切な状態で存在させることにより、蛍光特性を低下させることなく、耐湿性を改善することを見出し、本発明に至った。

【0008】

本発明は、一般式： $\text{A}_2\text{MF}_6:\text{Mn}^{4+}$ で表され、元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、元素Mは少なくともSiを含有しSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素であり、Fはフッ素であり、Mnはマンガンである蛍光体であって、Caを20ppm以上10000ppm以下含有した蛍光体である。

【0009】

この蛍光体は、元素AがKであり、元素MがSiであるのが好ましい。

【0010】

本発明は、上述の蛍光体と、発光光源を有する発光素子である。

【0011】

本発明は、前記発光素子を有する発光装置である。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る蛍光体は、半値幅の狭い赤色発光する蛍光体に高い耐湿信頼性を持たせたものである。

本発明に係る発光素子及び発光装置は、従来有する演色性及び色再現性を有すると共に経時変化が少なく長寿命のものである。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】  $K_2SiF_6$ 、実施例1、比較例1のX線回折パターンを示す図である。

【図2】 比較例1の蛍光体の励起・蛍光スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表され、元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、元素Mは少なくともSiを含有しSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素であり、Fはフッ素であり、Mnはマンガンである蛍光体であって、当該蛍光体の表面にCa含有化合物が付着している蛍光体である。

【0015】

$Mn^{4+}$ は、発光中心として付活されたイオンであり、元素Mの一部を置換する形で固溶したものである。

一般式中、高い発光強度を得るために、元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、K含有量の多い方が好ましい。元素Aは、具体的にはK単独、KとNa、KとLi、KとNaとLiがあり、より強い発光強度を得るためにはK単独が好ましい。

【0016】

一般式中の元素Mは、蛍光体の励起帯に影響を与える。元素Mは少なくともSiを含有しSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素である。元素Mは、具体的にはSi単独、SiとGe、SiとSn、SiとTi、SiとGeとSn、SiとGeとTi、SiとSnとTi、SiとGeとSnとTiがあり、青色光で効率良く発光させる点を考えると、Si単独が好ましい。

【0017】

本発明の表面改質を行う前の蛍光体の製造方法としては、特許文献1乃至4に記載の方法がある。特許文献1の製造方法は、蛍光体の母体結晶となる化合物と発光中心である $Mn^{4+}$ を含有する化合物をフッ化水素酸中に溶解させ、溶媒を蒸発乾固させて再析出させる方法である。特許文献2の製造方法は、ケイ素などの単体金属をフッ化水素酸と過マンガン酸カリウムの混合液に浸漬して製造する方法である。特許文献3の製造方法は、複フッ化物蛍光体の構成元素を溶解させたフッ化水素酸水溶液にアセトンやメタノール等の貧溶媒を添加し、蛍光体を析出させる方法である。特許文献4の製造方法は、複フッ化物蛍光体の構成元素を固体が析出しない二種類以上のフッ化水素酸に溶解させ、それらを混合し、反応晶析させる方法である。

【0018】

本発明の蛍光体は、一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表され、Caを20ppm以上1000ppm以下含有するものである。

一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表される蛍光体は、水に対する溶解性を有し、水と反応して加水分解し、これにより、 $Mn^{4+}$ が二酸化マンガンの様な可視光を吸収する有色な化合物や腐食性の高いフッ化水素を生成する。フッ化水素は、蛍光体を使用する発光素子の構成部材の劣化を加速させる。

蛍光体へのCa含有量は、あまりに少ないと加水分解防止効果を発揮しない傾向にあり、

あまりに多いと蛍光体の発光特性に悪影響を及ぼすので、20ppm以上10000ppm以下である。

蛍光体にCaを構成させる手段は、Ca単体又はその化合物を物理的又は化学的に付加する手段を適宜選択でき、湿式・乾式を問わない。

当該Ca自体は、水溶性の低いものであれば、単体又はその化合物を適宜選択でき、結晶質か非晶質を問わず、具体的な化合物としては、フッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)がある。フッ化カルシウムは、蛍光体製造時に使用されるフッ化水素酸、アセトン、メタノール、エタノール等の有機溶剤に対しても安定である。

【0019】

蛍光体の粒子表面に付着させるCa含有化合物は、蛍光体の粒子表面全体に存在する必要はなく、その一部に存在しても耐湿性が改善される。

【0020】

蛍光体にCaを含有させる好適な例を以下に示す。

【0021】

蛍光体を有機溶媒単体又はフッ化水素酸との混合液に分散させ、懸濁液を調製する。有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール等がある。

当該懸濁液にCa化合物を溶解した溶液を添加する。溶媒としては水又は有機溶媒がある。添加したCaイオンは懸濁液中に存在するフッ化水素と反応し、CaF<sub>2</sub>として蛍光体粒子表面に析出する。

反応源となるフッ化水素としては、水溶液にして添加した際に蛍光体の加水分解により生成するフッ化水素、蛍光体に存在する残留フッ化水素、溶媒として添加したフッ化水素酸がある。

この手法は、蛍光体が溶媒に分散した状態であればよいので、蛍光体製造時の複フッ化物結晶が析出した後の洗浄工程等にCa化合物を付着させる工程を付加させても構わない。

【0022】

本発明の発光素子、発光装置にあつては、励起光である青色LEDと、上述の赤色発光蛍光体を有するものであり、緑色発光蛍光体、黄色発光蛍光体、及び、赤色発光蛍光体を適宜組み合わせることによって、より高い演色性、より高い輝度を得ることができる。

【0023】

本発明の発光装置としては、液晶パネルのバックライト、照明装置、道路や鉄道で用いられる信号機、プロジェクターがある。

【実施例】

【0024】

本発明にかかる実施例を、比較例を参照しつつ表と図を用いて説明する。

【0025】

<比較例1>

本発明に係る蛍光体は、従来の蛍光体にCaを含有させたものである。そのため、当該従来の蛍光体を比較例1とする。

【0026】

比較例1の蛍光体は、一般式： $A_2MnF_6:Mn^{4+}$ で表され、元素AはK、元素MはSi、Fはフッ素、Mnはマンガンである蛍光体であり、具体的には、 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ である。

【0027】

<原料の一つとしての $K_2MnF_6$ >

$K_2MnF_6$ の製造方法を説明する。

実施例1及び比較例1でのMn原料として使用する $K_2MnF_6$ の製造を、以下に示す方法で行った。

容量1リットルのテフロン（登録商標）製のビーカーに濃度40質量%フッ化水素酸800mlを入れ、KHF<sub>2</sub>粉末（和光純薬工業株式会社製特級試薬）260g及び過マンガン酸カリウム粉末（和光純薬工業株式会社製試薬1級）12gを溶解させた。

このフッ化水素酸反応液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、30%過酸化水素水（和光純薬工業株式会社製特級試薬）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粒子が析出し始め、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、析出粒子を沈殿させた。上記反応は全て常温下で行った。

析出粒子の沈殿後、上澄み液を除去し、メタノールを加え、攪拌・静置し、上澄み液を除去し、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、ろ過により、析出粒子を回収し、更に乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発除去し、 $K_2MnF_6$ 粉末を19g得た。

【0028】

（比較例1）

< $K_2SiF_6$  : Mn蛍光体>

比較例1としての $K_2SiF_6$  : Mnの製造方法について説明する。

常温下で、容量1リットルのテフロン（登録商標）製のビーカーに濃度48質量%フッ化水素酸500mlを入れ、そこに $K_2SiF_6$ 粉末（和光純薬工業株式会社製、等級：化学用）50g及び前記方法で合成した $K_2MnF_6$ 粉末5gを入れ、懸濁液を調製した。懸濁液の入ったテフロン（登録商標）製のビーカーをホットプレート上に載せ、攪拌しながら、加熱を行った。約80℃まで加熱し、しばらく保持したところでビーカー内を確認したところ、粉末は完全に溶解し、薄褐色の溶液に変化した。このフッ化水素酸水溶液を更に加熱し続け、溶媒を蒸発させた。溶媒の蒸発に伴い、淡黄色の結晶が析出した。溶媒量がかなり少なくなった状態で加熱を止め、室温まで冷却した。その後、濃度20質量%フッ化水素酸、メタノールでの洗浄を行い、ろ過により固形部を分離回収し、さらに乾燥処理により、残存メタノールを蒸発除去した。乾燥処理後の蛍光体に対し、目開き75μmのナイロン製篩を用い、この篩を通過したものだけに分級し、 $K_2SiF_6$  : Mnを得た。

【0029】

次に、比較例1の蛍光体の評価について説明する。評価結果を図及び表に示す。

【0030】

【表1】

|      | 硝酸カルシウム濃度 (mol%) | 色度座標  |       | Ca含有量 (ppm) | 光学特性(455nm励起) |           |           |    | 耐湿性評価 |
|------|------------------|-------|-------|-------------|---------------|-----------|-----------|----|-------|
|      |                  | x     | y     |             | 吸収率(%)        | 内部量子効率(%) | 外部量子効率(%) |    |       |
|      |                  |       |       |             |               |           | 高温高湿処理    |    |       |
| 前    | 後                |       |       |             |               |           |           |    |       |
| 比較例1 | -                | 0.691 | 0.307 | -           | 74            | 85        | 63        | 50 | 79%   |
| 実施例1 | 0.6              | 0.691 | 0.307 | 69          | 75            | 85        | 64        | 62 | 97%   |
| 実施例2 | 0.3              | 0.691 | 0.307 | 35          | 74            | 85        | 63        | 59 | 94%   |
| 実施例3 | 1.0              | 0.692 | 0.306 | 120         | 73            | 84        | 61        | 60 | 98%   |
| 比較例2 | 0.1              | 0.691 | 0.307 | 11          | 74            | 86        | 64        | 53 | 83%   |

【0031】

<結晶相>

比較例1の蛍光体のX線回折パターンをX線回折装置（株式会社リガク製Ultima IV）で測定した。測定にはCuKα管球を使用した。

比較例1の蛍光体は、 $K_2SiF_6$ 結晶と同一パターンであり、他の結晶相を含んでいなかった。

【0032】

<励起スペクトル・蛍光スペクトル>

比較例1の蛍光体の励起・蛍光スペクトルを分光蛍光光度計（株式会社日立ハイテクノロ

ジーズ製F-7000)で測定した。測定結果を図2に示す。この測定における蛍光スペクトルの励起波長は455nm、励起スペクトルのモニター蛍光波長は632nmである。

比較例1の蛍光体は、ピーク波長350nm近傍の紫外光とピーク波長450nm近傍の青色光の二つの励起帯を有し、600~700nmの赤色域に複数の狭帯発光を有する蛍光体であった。

#### 【0033】

##### <量子効率>

比較例1の蛍光体の量子効率は次の方法により、常温下で評価した。

積分球(φ60mm)の側面開口部(φ10mm)に反射率が99%の標準反射板(Labsphere社製スペクトラロン)をセットした。この積分球に、発光光源としての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により導入し、反射光のスペクトルを分光光度計(大塚電子株式会社製MCPD-7000)により測定した。その際、450~465nmの波長範囲のスペクトルから励起光光子数(Qex)を算出した。

次に、凹型のセルに表面が平滑になるように蛍光体を充填したものを積分球の開口部にセットし、波長455nmの単色光を照射し、励起の反射光及び蛍光のスペクトルを分光光度計により測定した。得られたスペクトルデータから励起反射光光子数(Qref)及び蛍光光子数(Qem)を算出した。

励起反射光光子数は、励起光光子数と同じ波長範囲で、蛍光光子数は、465~800nmの範囲で算出した。

得られた三種類の光子数から、外部量子効率=Qem/Qex×100、吸収率=(Qex-Qref)/Qex×100、内部量子効率=Qem/(Qex-Qref)×100を求めた。

比較例1の蛍光体のそれぞれの値は、表1に示すように、吸収率は74%、内部量子効率は85%、外部量子効率は63%であった。

#### 【0034】

##### <色度座標>

比較例1の蛍光体をセットして測定したスペクトルについてJIS Z 8724(色の測定方法—光源色—)に準じた方法で、JIS Z 8701に規定されるXYZ表色系における算出法により、CIE1931等色関数を用いて色度座標(x、y)を算出した。

色度座標算出に用いる波長範囲は465~780nmとした。

比較例1の色度座標(x、y)は、表1に示すように、(0.691、0.307)であった。

#### 【0035】

##### <Ca含有量>

試料0.1gに、48%フッ化水素酸2mlと60%硝酸1ml加えて、160℃、12時間の条件で加圧酸分解を行った。この分解溶液を5mlに定溶して、ICP発光分光分析装置(株式会社島津製作所製ICPE-9000)にて測定した。

#### 【0036】

##### <耐湿性評価>

表1に示す蛍光体の耐湿性評価は次の方法で行った。

比較例1の蛍光体をφ55mmのPFA製シャーレに3g入れ、恒温恒湿器(ヤマト科学株式会社製IW222)の槽内にセットし、温度60℃、相対湿度90%RHの高温高湿条件下で4時間処理した後、前記方法により外部量子効率を測定し、高温高湿処理前の外部量子効率と比較した。

比較例1の高温高湿処理後の455nm励起の吸収率、内部量子効率、外部量子効率、色度座標(x、y)は、それぞれ76%、66%、50%、(0.690、0.307)であった。高温高湿処理により、内部量子効率が大幅に低下し、結果として外部量子効率が



高温高湿処理前の79%となった。

以下の実施例における耐湿性評価の合格値は、85%である。

【実施例1】

【0037】

実施例1は、一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表され、元素AはK、元素MはSi、Fはフッ素、Mnはマンガンである蛍光体であって、当該蛍光体の粒子表面にCa含有化合物が付着したものである。Ca含有化合物は $CaF_2$ である。

【0038】

実施例1の蛍光体は、X線回折の結果、図1に示すように実施例1の蛍光体も比較例1と同様に $K_2SiF_6$ 結晶と同一パターンであり、他の結晶相は検出されなかった。分光蛍光光度計により測定した励起・蛍光スペクトルは比較例1とほとんど同じ形状であった。表1に示すように、波長455nmの青色光で励起した時の吸収率は75%、内部量子効率率は85%、外部量子効率は64%、及び色度(x、y)は(0.691、0.307)であった。

【0039】

実施例1のCaは69ppmであった。

【0040】

高温高湿処理後の蛍光体の外部量子効率は62%であり、耐湿性評価は97%であった。この値は、比較例1の79%より向上した。

【0041】

実施例1の蛍光体の製造方法について説明する。

比較例1の蛍光体20gを濃度20%のフッ化水素酸とメタノールの混合溶液（容積比が1：1）、100mlに添加し、懸濁液を調製した。

この懸濁液を攪拌しながら、濃度0.6mol%の硝酸カルシウム水溶液を25ml添加した。添加後、更に10分間攪拌した。攪拌終了後、懸濁液を静置し、蛍光体を沈殿させ、上澄み液を除去し、そこにメタノールを加え、攪拌・静置し、上澄み液を除去し、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、ろ過により、析出粒子を回収し、更に乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発除去し、実施例1の蛍光体を得た。

【0042】

（実施例2、実施例3及び比較例2）

実施例2、実施例3及び比較例2は、実施例1の蛍光体懸濁液に添加する硝酸カルシウム水溶液の濃度を変えた以外は実施例1と全く同じ方法により製造したものであり、その構成及び評価は表1に示す通りである。実施例2及び3の耐湿性評価は、いずれも合格値であった。比較例2は耐湿性評価として85%未満であり不合格であった。

【0043】

（実施例4）

実施例4は実施例1の蛍光体と、発光光源としてのLEDを有する発光素子である。実施例4の発光素子は、実施例1の蛍光体を用いているので、比較例1の蛍光体を用いた発光素子よりも時間が経っても輝度の低下が少ない発光素子であった。

【0044】

（実施例5）

実施例5は、実施例4の発光素子を有する発光装置であり、当該発光装置として照明装置を作成した。実施例5の発光装置としての照明装置は、実施例1の蛍光体を用いているので、比較例1の蛍光体を用いた発光装置としての照明装置よりも時間が経っても輝度の低下が少ない発光素子であった。

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

一般式： $A_2MF_6 : Mn^{4+}$ で表され、元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、元素Mは少なくともSiを含有しSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素であり、Fはフッ素であり、Mnはマンガンである蛍光体であって、Caを20ppm以上10000ppm以下含有した蛍光体。

【請求項2】

元素AがKであり、元素MがSiである請求項1記載の蛍光体。

【請求項3】

請求項1又は2のいずれか一項に記載の蛍光体と、発光光源を有する発光素子。

【請求項4】

請求項3の発光素子を有する発光装置。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】本発明の蛍光体は、半値幅の狭い赤色発光する蛍光体に高い耐湿信頼性を持たせたものである。本発明の発光素子及び発光装置は、演色性及び色再現性に優れると共に経時的变化が少ないものである。

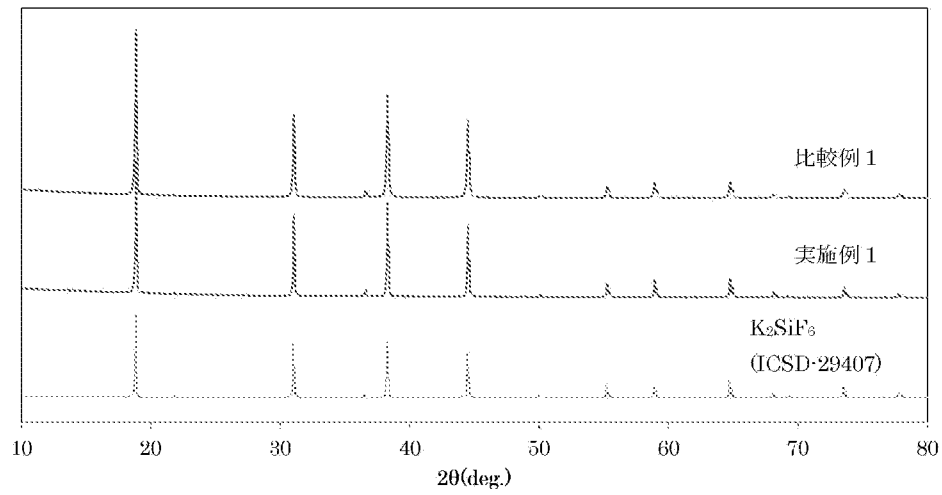
【解決手段】

本発明は、一般式： $A_2MF_6:Mn^{4+}$ で表される。元素Aは少なくともKを含有するアルカリ金属元素であり、元素Mは少なくともSiを含有しSi、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfから選ばれる一種以上の金属元素であり、Fはフッ素であり、Mnはマンガンである。蛍光体には、Caが20ppm以上10000ppm以下含有されている。

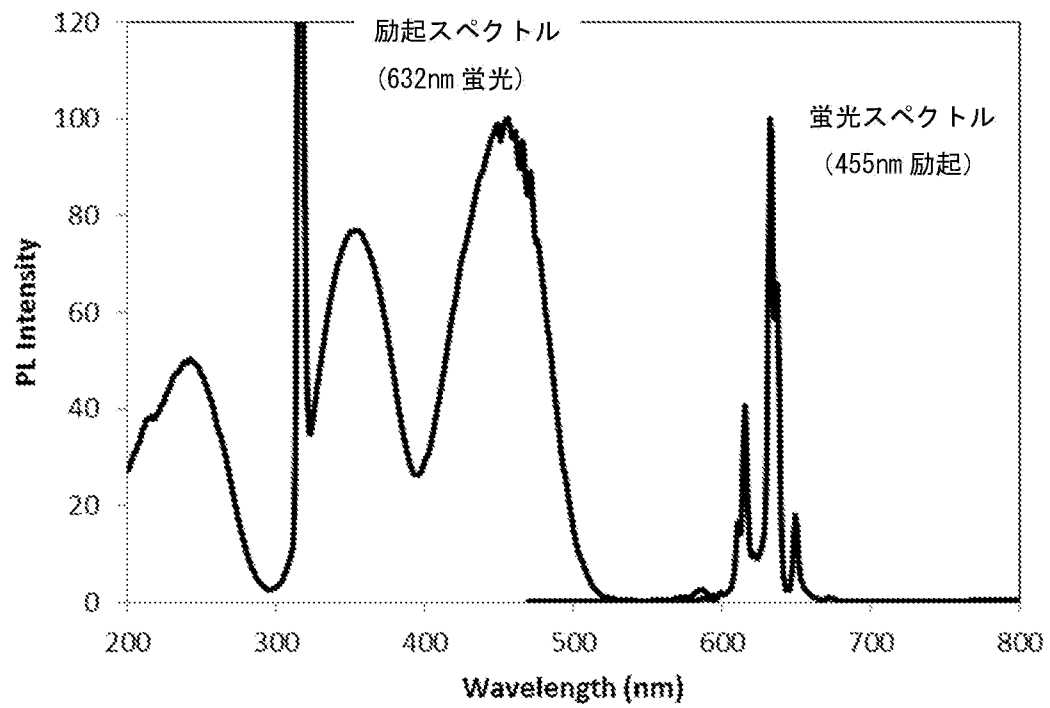
【選択図】図1

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



出願人履歴

000003296

20050830

住所変更

東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー  
電気化学工業株式会社