

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-500312

(P2019-500312A)

(43) 公表日 平成31年1月10日(2019.1.10)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO1G 45/00	(2006.01)	CO1G	45/00	4GO48
CO9K 11/08	(2006.01)	CO9K	11/08	4H001
CO9K 11/67	(2006.01)	CO9K	11/67	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2018-544432 (P2018-544432)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月10日 (2016.11.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年7月6日 (2018.7.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2016/052938
 (87) 国際公開番号 W02017/081428
 (87) 国際公開日 平成29年5月18日 (2017.5.18)
 (31) 優先権主張番号 1560857
 (32) 優先日 平成27年11月13日 (2015.11.13)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 518165785
 ラングザン ホールディング
 LINXENS HOLDING
 フランス共和国, 78200 マントーラ
 -ジョリー, リュ デ クロゾー 37
 (71) 出願人 518165796
 ユニヴェルシテ ブレーズ パスカル ク
 レルモン ドゥー
 UNIVERSITE BLAISE P
 ASCAL CLERMONT II
 フランス共和国, 63006 クレルモン
 -フェラン, アヴニユ カルノ 34

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一般式 $A_x B_y F_z : M_n$ の発光性材料のゾルゲル合成方法

(57) 【要約】

一般式 $A_x B_y F_z : M_n$ の発光性材料のゾルゲル合成方法において、ここでAが1、2、4族の1元素、 $N R_4$ またはこれらの族に属する元素の組合せであり、 $R = H$ またはアルキル鎖または鎖の組合せであり、Bが5、6、13、14族の1元素であり、 $0 < x \leq 5$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $5 \leq z \leq 7$ である方法であって、a) ハロゲン化物、ニトレート、水素化物、アミド、アセテート、カルボネートまたはアルコキシドなどの金属塩の中から選択される金属試薬(1)とマンガンとの混合によりアルコール溶液中に液体前駆体(2、3)を生成するステップであって、混合が8未満のpHで実施されるステップと、b) 溶媒の除去(4)により、ステップa)で得られた液体前駆体(2、3)から固体前駆体(5、6)を得るステップと、c) フッ素雰囲気下での熱処理により、ステップb)で得られた固体前駆体(5、6)を結晶化させるステップ(7、70)と、d) ステップc)の終了時に得られた蛍光性結晶粉末(8)を回収するステップとを、少なくとも含むことを特徴とする方法。

【選択図】 図1

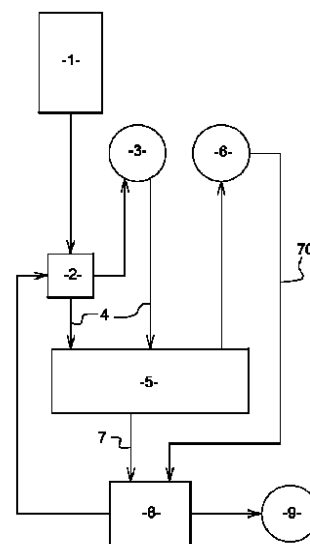


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $A_x B_y F_z : M_n$ の発光性材料のゾルゲル合成方法において、ここで A が 1、2、4 族の 1 元素、 NR_4 またはこれらの族に属する元素の組合せであり、 $R = H$ またはアルキル鎖または鎖の組合せであり、B が 5、6、13、14 族の 1 元素であり、 $0 < x \leq 5$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $5 \leq z \leq 7$ である方法であって：

- a) ハロゲン化物、ニトレート、水素化物、アミド、アセテート、カルボネートまたはアルコキシドなどの金属塩の中から選択される金属試薬 (1) とマンガンの混合によりアルコール溶液中に液体前駆体 (2、3) を生成するステップであって、混合が 8 未満の pH で実施されるステップと、
- b) 溶媒の除去 (4) により、ステップ a) で得られた液体前駆体 (2、3) から固体前駆体 (5、6) を得るステップと、
- c) フッ素雰囲気下での熱処理により、ステップ b) で得られた固体前駆体 (5、6) を結晶化させるステップ (7、70) と、
- d) ステップ c) の終了時に得られた蛍光性結晶粉末 (8) を回収するステップと、を少なくとも含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

ステップ a) に際して、ギ酸、酢酸、プロパン酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸などのカルボン酸の中から、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などのスルホン酸の中から、エチルエーテル中、ジオキサン中に溶解した状態または気体形態での塩化水素酸の酸無水物の中から選択される酸を添加することによって、pH が 8 未満に維持されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

ステップ a) に際して、カルボン酸、すなわち酢酸を添加することによって pH が 8 未満に維持されることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ a) が 15 と使用される溶媒の沸点との間の温度において実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ステップ a) において得られる液体前駆体が、必要な場合にはステップ b) で後に使用する目的で保管される (3) ことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

30

【請求項 6】

ステップ b) において得られる固体前駆体が、必要な場合にはステップ c) で後に使用する目的で保管される (6) ことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

ステップ a) において使用される金属試薬が全てアルコキシドの中から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

ステップ a) において使用される金属試薬が金属塩の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 9】

ステップ c) が、少なくとも 30 分間 100 ~ 1000 の温度で実施されることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

フッ素雰囲気を生成するためにステップ c) で使用されるフッ素化剤が、単独または組合せの形で、 F_2 、 HF 、 BrF_3 、 TbF_4 、 XeF_2 、 XeF_4 および XeF_6 、 NH_4F 、 NH_4HF_2 、 CoF_3 、 SbF_3 、 SbF_5 、 ArF_3 、 KrF 、 BrF_5 、 ClF 、 ClF_3 および ClF_5 、 HFO_3S 、 AuF_3 、 IF_5 、 MnF_3 および MnF_4 、 NOF および

50

NO_2F 、 NF_3 、 ClO_3F 、 PtF_6 、 SeF_4 、 SiF_4 、 AgF_2 、 SF_4 、 SF_6 、 K 、 F 、 PbF_2 、 ZnF_2 、 SnF_2 、 CdF_2 の中から選択されることを特徴とする、請求項 1～9のいずれか 1つに記載の方法。

【請求項 1 1】

ステップ c) に際して、雰囲気少なくとも 1% のフッ素化剤を含むことを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 2】

ステップ c) に際して、フッ素雰囲気が静的または動的であることを特徴とする、請求項 8～10のいずれか 1つに記載の方法。

【請求項 1 3】

ステップ d) の終了時において、得られた粒子 (8) が、ステップ a) における、液体前駆体内に再度導入されることを特徴とする、請求項 1～12のいずれか 1つに記載の方法。

【請求項 1 4】

この新たなステップ a) に際して、液体前駆体が、2重発光を保証するため、磁気物性のため、または他の特性のために選択されることを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般式 $A_x B_y F_z : M_n$ の発光性材料のゾルゲル合成方法に関する。

【0002】

ここで A は、メンデレーエフの表という名称でも公知である元素の周期表の、1、2、4 族の 1つの族に属する元素、 NR_4 または元素の組合せを表わし、R は単独かまたは組合せた形での水素またはアルキル鎖とする。B は、5、6、13、14 族に属する 1 元素を表わし、x はゼロ超で 5 以下の値であり、y はゼロ超で 2 以下の値であり、z は 5 以上 7 以下である。

【背景技術】

【0003】

発光性材料すなわち、励起の作用下で光を発する材料は、なかでも照明、レーザー、医用画像診断の分野において使用される。特に発光性材料は、一般的に使用されている英語の頭字語によると LED である電子発光ダイオードの生産において利用される。環境、コスト、寿命、消費量および使用の容易さといった理由から、LED は、例えばハロゲンランプまたは白熱ランプなどに代って使用されることによって、いわゆる従来の照明に対して増々その存在感を示している。特に白色 LED は自然光に類似する照明を得ることを可能にしている。

【0004】

白色 LED の大部分は、400 nm～500 nm を発出する半導体と 480 nm～650 nm を発出する黄色/緑色蛍光体の配合によって製造される。高い色再現指数をもつ白色 LED、すなわちCRI の製造には、600 nm～700 nm の発光を強化する赤色成分の添加が必要である。現在、この赤色成分としては、ユロピウムでドーブされた窒化物系の化合物が選抜された解決法である。これらの化合物は、強い赤色発光と熱安定性を特徴としている。しかしながら、これらの化合物はいまだに高価で生産が困難なものであり続けている。また、新生の 1つの解決法は、一般式 $A_x B_y F_z : M_n^{4+}$ の複合含フッ素化合物を使用することにある。これらの材料は、高CRIを得るのに有利に作用する狭い発光範囲を有し、組成中に希土類が不在であることから比較的成本が安くつく。

【0005】

米国特許出願公開第 2015/166887 号明細書から、フッ化水素酸中に溶解した状態の含フッ素前駆体を介入させる共沈反応による発光性材料の調製方法が公知である。この酸は、腐食性および毒性の極めて高いものとみなされ、このことは、その保管および

10

20

30

40

50

使用の際の安全上の重大な制約を意味する。

【0006】

このため、他の生産様式が探究された。そのなかでも、ゾルゲルタイプの方法は、低温すなわち従来のセラミック化法の温度よりも低い温度での発光性材料の生産を可能にする。例えば、シリカの場合、セラミック化は、100未満の温度で得ることができる。このタイプの方法は、最終的な固体の前駆体である有機金属網状組織を生み出す、溶解状態の前駆体からの無機重合に基づいている。この方法に際しては、コロイドならびにポリマーゲルが形成される。乾燥および焼結の後に、繊維、モノリスまたは粉末を得ることが可能である。

【0007】

非フッ素化発光性材料を製造する場合、Audrey Caumont - Potdevinの論文(「Synthesis by sol-gel method and characterisation of nanostructured luminescent materials applicable in a new generation of clean lamps」、2007年6月)から、前駆体として有機溶媒中に溶解した状態の金属アルコキッドを使用する方法が知られている。概して、この方法には、加水分解タイプそして次に縮合タイプの反応が含まれる。これらの組合せ反応は、三次元構造を有する分子の生成に至る。

【0008】

Jessica Labeguerie - Egeaの論文(「synthesis of rare earth doped fluorides by soft chemistry for optical applications」、2007年)も同様に、ユウロピウムでドーブされたCaF₂タイプの単純な含フッ素誘導体を得るために、溶媒としてイソプロパノールをそしてフッ素化剤としてトリフルオロ酢酸を使用するゾルゲル方法について記述している。同様に、Damien Boyerらのoptical materials 28、2006、53~57から、ユウロピウムでドーブされたリチウムおよびイットリウムフッ化物である蛍光性粉末をヘテロ金属アルコキッド溶液から生産することも公知である。ここで、フッ素源は、塩基性環境内で展開する方法の最初に導入されるトリフルオロ酢酸である。この粉末は、なかでもレーザーの分野で利用されている。

【0009】

これらのさまざまな方法のマトリクス構造は、希土類を容易に取り込む結晶学的サイトにより特徴付けられる。これらのサイトは、Cr³⁺またはMn⁴⁺などの電子配置d³の遷移イオンを受入れるためには適していない。LED上での応用に必要な性能レベルを得るためには、よりフッ素化された構造、すなわち4つ超のフッ素原子を含有し、その結晶場が最適化されたマンガンを発光を得ることを可能にする構造を得ることが適切である。さらに、希土類の使用は、コスト面で不利である。

換言すると、生産および保管が容易である、マトリクスの構造内に少なくとも5つのフッ素原子を有する、希土類無しのフッ化物を生産することが有利である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許出願公開第2015/166887号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Audrey Caumont - Potdevinの論文(「Synthesis by sol-gel method and characterisation of nanostructured luminescent materials applicable in a new generation of clean lamps」、2007年6月)

10

20

30

40

50

【非特許文献2】Jessica Labeguerie - Egeaの論文「synthesis of rare earth doped fluorides by soft chemistry for optical applications」、2007年

【非特許文献3】Damien Boyerらのoptical materials 28、2006、53～57

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、より詳細には、有機的フッ素源無く、フッ化水素酸無く、希土類無しで、実施が容易なゾルゲル合成方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

このため、本発明は、一般式 $A_x B_y F_z : M_n$ の発光性材料のゾルゲル合成方法において、ここでAが1、2、4族の1元素、 NR_4 またはこれらの族に属する元素の組合せであり、R = Hまたはアルキル鎖または鎖の組合せであり、Bが5、6、13、14族の1元素であり、 $0 < x \leq 5$ 、 $0 < y \leq 2$ 、 $5 \leq z \leq 7$ である方法であって、

- a) ハロゲン化物、ニトレート、水素化物、アミド、アセテート、カルボネート、またはアルコキシドなどの金属塩の中から選択される金属試薬とマンガンの混合によりアルコール溶液中に液体前駆体を生成するステップであって、混合が8未満のpHで実施されるステップと、

20

- b) 溶媒の除去により、ステップa)で得られた液体前駆体から固体前駆体を得るステップと、

- c) フッ素雰囲気下での熱処理により、ステップb)で得られた固体前駆体を結晶化させるステップと、

- d) ステップc)の終了時に得られた蛍光性結晶粉末を回収するステップと、を少なくとも含むことを特徴とする方法を目的としている。

【0014】

このような方法では、溶解状態のフッ素源も希土類も使用されない。ここでフッ素源は、最後の1つ手前のステップでのみ、したがって最終生成物の回収の直前、熱処理の際に供給される。換言すると、この方法は、溶解状態のフッ素の不在下で推移する。その安全性は改善され、保管および取扱いも同様に容易になる。

30

【0015】

本発明の義務的ではないが有利な態様によると、このような方法は、以下の特徴の1つ以上を含むことができる：

- ステップa)に際して、非限定的に、ギ酸、酢酸、プロパン酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸などのカルボン酸の中から、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸などのスルホン酸の中から、エチルエーテル中、ジオキサン中に溶解した状態または気体形態での塩化水素酸の酸無水物の中から選択される酸を添加することによって、pHが8未満に維持される。

40

- ステップa)に際して、カルボン酸、すなわち酢酸を添加することによってpHが8未満に維持される。

- ステップa)は、15℃と使用される溶媒の沸点との間に含まれる温度において実施される。

- ステップa)において得られる液体前駆体は、必要な場合にはステップb)で後に使用する目的で保管される。

- ステップb)において得られる固体前駆体は、必要な場合にはステップc)で後に使用する目的で保管される。

- ステップa)において使用される金属試薬は、全てアルコキシドの中から選択される。

50

- ステップ a) において使用される金属試薬は、金属塩の混合物である。
- ステップ c) は、少なくとも 30 分間 100 ~ 1000 の温度で実施される。
- フッ素雰囲気を生成するためにステップ c) で使用されるフッ素化剤は、単独または組合せの形で、 F_2 、 HF 、 BrF_3 、 TbF_4 、 XeF_2 、 XeF_4 および XeF_6 、 NH_4F 、 NH_4HF_2 、 CoF_3 、 SbF_3 、 SbF_5 、 ArF_3 、 KrF 、 BrF_5 、 ClF 、 ClF_3 および ClF_5 、 HFO_3S 、 AuF_3 、 IF_5 、 MnF_3 および MnF_4 、 NOF および NO_2F 、 NF_3 、 ClO_3F 、 PtF_6 、 SeF_4 、 SiF_4 、 AgF_2 、 SF_4 、 SF_6 、 KF 、 PbF_2 、 ZnF_2 、 SnF_2 、 CdF_2 の中から選択される。
- ステップ c) に際して、雰囲気は少なくとも 1 % のフッ素化剤を含む。
- ステップ c) に際して、フッ素雰囲気は静的または動的である。
- ステップ d) の終了時において、得られた粒子は、ステップ a) における、液体前駆体内に再度導入される。
- この新たなステップ a) に際して、液体前駆体は、2重発光を保証するため、磁気物性のため、または他の特性のために選択される。

10

【0016】

非限定的な一例として提供され以下の図面を参考にして行なわれる本発明の複数の実施形態についての説明を読んだ時点で、本発明をより良く理解でき、本発明の他の利点がより明確になるものである。

【図面の簡単な説明】

【0017】

20

【図1】本発明の一実施形態に係る方法の異なるステップを例示する簡略図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1を参照しながら、一般的には遷移金属から出発した、より詳細には本発明の有利な実施形態にしたがってなかでもマンガンを用いた化合物の生産について説明するが、ここで当然のことながら、本発明は、同様に、例えばクロム、鉄または元素の周期表の3~12族の他のあらゆる遷移元素を用いて応用することもできる。このような遷移金属の使用により、異なるスペクトル領域内、ひいては異なる色での発光を得ることができる、ということが理解される。あらゆる場合において、発光は、紫外線から赤外線に至る領域内の遷移元素の励起とそれに続く放射脱励起によって得られる。

30

【0019】

好ましい一例として、金属試薬の1つとしてマンガンを使用することにより、赤色発光、つまり600nm~700nmの発光を得ることができる。

【0020】

最終的な含フッ素材料、したがって得られた発光性結晶粉末は、式 $A_x B_y F_z : C^{m+}$ の化合物であるという点を念頭に置くことが適切である。

【0021】

概して、発光性材料を得ることを可能にするマトリクスファミリーは、以下のものを伴うものである：

A = 1、2、4族の元素、 NR_4 またはこれらの族に属する元素の組合せ。ただしR = Hまたは小型のアルキル鎖または鎖の組合せである。ここで「小型」なる表現は、1~4の炭素原子を有するアルキル鎖を意味する。

40

B = 5、6、13、14族の元素。

C^{m+} = 酸化度mの遷移金属 $3d^n$ ($n = [1; 10]$)。遷移金属とは、21~30の原子番号の元素を意味する。

$0 < x \leq 5$ 、 $0 < y \leq 2$ 、

$5 \leq z \leq 7$ 。

【0022】

本発明において、A、B、Cは同様に、単純または複合金属試薬である。この表現は、例えばマンガン、クロム、鉄または他の全ての遷移元素などの金属と同時に、これらの金

50

属の塩または混合物も意味する。非限定的な例として、ハロゲン化物、ニトレート、水素化物、アミド、アセテート、カルボネートまたは、本発明の一実施形態において好ましくは、アルコキシドを挙げることができる。

【0023】

これらの金属試薬は、それ自体公知であり、方法の実施に先立ちその場で生産されるか、または市販のものである。換言すると、ユーザーは、これらの試薬をアップストリームで、供給業者から調達する。

【0024】

好ましくは金属試薬としての金属アルコキシドの使用により、ステップ a) に際して、溶液中にヘテロ原子ポリマー網状組織を実現することが可能となり、このことはその後、所望される最終的マトリクス形成に有利に作用する。このため、上述のように、金属アルコキシド以外の金属試薬を使用することも可能である。

10

【0025】

ここでは、金属アルコキシドの使用による、本発明の目的である方法が説明される。

【0026】

参照番号 1 で表わされている第 1 のステップに際して、金属源 A、B およびマンガン源とをアルコールと共に反応させる。アルコールまたはアルコール混合物は、最適な可溶化を保证するため、金属試薬に応じて選択される。

【0027】

反応は、数分ないし数時間の反応時間中、15 と溶媒の沸点の間に含まれる温度で、攪拌下の反応器内で中性雰囲気下で実施される。好ましくは、最適な反応時間は 4 時間前後である。マンガンは希土類と異なり pH に敏感である。塩基性環境内で、マンガンは、溶解した酸素により酸化され、 MnO_2 を形成することができる。このような特性は公知であり、これは、溶解酸素の秤量用のいわゆるウインクラ法において使用されている。換言すると、反応は、ステップ a) に際して、非塩基性の環境内、すなわちこの場合 8 未満の pH で実施されなければならない。有利には、pH は 1 ~ 7 の間に含まれ、好ましくはおよそ 5 である。その上、反応は無水環境内で推移しなければならない。このため、pH は、有利には非限定的に、ギ酸、酢酸、プロパン酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸などのカルボン酸の中から、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンシルホン酸などのシルホン酸の中から、エチルエーテル中、ジオキササン中に溶解した状態または気体形態での塩化水素酸の酸無水物の中から選択される無水酸を供給することによって調節される。

20

30

【0028】

好ましくは、酢酸が使用される。

【0029】

反応が完了した時点で、通常の温度および圧力条件で液体前駆体 2 が得られる。ステップ 1 は、該方法の後続部分との関係において、いつおよび / またはどこでも実施可能であることが理解される。こうして、参照番号 3 により例示されているように、液体前駆体 2 は容易に保管可能である。液体前駆体 2 の生産を分散させることもまた可能である。この場合、保管および / または輸送条件が液体前駆体および該方法の後続部分を変更しないことが適切である。特に、液体前駆体が、光を避けて保管されなければならない引火性製品であるということを念頭に置いておくことが適切である。

40

【0030】

変形形態では、液体前駆体 2 はその生産時点で直ちに、連続的にまたは不連続的に使用される。

【0031】

このとき、矢印 4 により例示されている、該方法の第 2 のステップが、生産された液体前駆体 2 からかまたは保管された液体前駆体 3 から実施される。

【0032】

以下では、液体前駆体は、直接使用される場合には 2 という参照番号が付され、予め保管された液体前駆体の場合には 3 という参照番号が付される。

50

【0033】

このステップ4は、固体前駆体5を得ることを可能にする。このために、アルコール溶媒は除去される。有利には、ただし排他的にではなく、アルコールは、アルコール溶媒の沸点に対応する温度への加熱によって蒸発させられ、この温度は、液体前駆体の他の構成成分に対し影響を及ぼさない。変形形態では、溶媒は、減圧下での蒸発、噴霧乾燥、凍結乾燥またはそれ自体公知の他のあらゆる技術によって除去される。

【0034】

このステップ4の目的は、元素A、BおよびCを含む反応中間体の反応を開始させ固化させることにある。このため、ステップ4のパラメータは可変的であり、利用される溶媒および選定された除去方法に左右される。

10

【0035】

固体前駆体5がひとたび得られたならば、液体前駆体2と類似の要領で、図1から分かるように、後で利用するおよび/または別の場所で利用することを目的として、固体前駆体を保管すること6が可能である。

【0036】

ここで、これまでは、該方法が溶解状態のフッ素化剤を利用していないという点を指摘しておくべきである。換言すると、フッ素源はまだ該方法中に存在せず、このためフッ素源の取込み時を管理しながらさまざまな前駆体を安全に取扱い、輸送し、保管することが可能である。

20

【0037】

固体前駆体5が直ちに使用されるか、または保管された固体前駆体6の場合であるかに応じて矢印7または70によって例示される後続のステップは、参照番号5による生産直後の固体前駆体、または参照番号6による保管された固体前駆体に対して、原子形態および/または分子形態でフッ素を供給することを可能にする熱処理からなる。ここでフッ素は、ステップ7、70においてのみ供給され、その前には供給されていないという点に留意すべきである。

【0038】

換言すると、ステップ7、70は、フッ素雰囲気下で実施される。非限定的な例として、フッ素化剤としては、 F_2 、 HF 、 BrF_3 、 TbF_4 、 XeF_2 、 XeF_6 、 NH_4F 、 CoF_3 、 SbF_3 、 ArF_3 、 BrF_5 、 ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 、 HFO_3S 、 AuF_3 、 IF_5 、 MnF_3 、 MnF_4 、 NOF 、 NO_2F 、 ClO_3F 、 PtF_6 、 SeF_4 、 AgF_2 、 SF_4 を挙げることができる。

30

【0039】

このステップ7、70に際して行なわれる熱処理は、少なくとも1%のフッ素を含むフッ素雰囲気下で少なくとも30分間、100 ~ 1000 で実施される。実際、雰囲気がフッ素で飽和している必要はなく、雰囲気の残りの部分は、窒素のような中性ガスであってよい。

【0040】

以下の合成実施例は、本発明の目的である方法の実施を例示している。

40

【実施例】

【0041】

実施例1:

$MnCl_2$ 、金属K、およびオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)から、 K_2SiF_6 : $Mn(IV)$ を合成する。使用される溶媒は、無水エタノールである。 $MnCl_2$ 溶液(0.1713g)にK溶液(3.6432g)を添加する。1時間の還流攪拌の後、先行溶液にTEOS(9.3272g)を添加する。30分間の還流攪拌の後、pHを5に調整するために酢酸(11.18ml)を添加する。4時間の還流後、溶液から塩を除去し、この溶液を蒸発乾固させる。こうして得た前駆体を、15時間 F_2 のフラックス下で500 で熱処理する。

【0042】

50

実施例 2 :

MnCl₂、金属Na、およびオルトチタン酸テトラエチル(TEOT)から、Na₂TiF₆:Mn(IV)を合成する。使用される溶媒は、無水イソプロパノールである。MnCl₂溶液(0.1817g)にNa溶液(0.7268g)を添加する。1時間の還流撹拌の後、先行溶液にTEOT(3.6801g)を添加する。30分間の還流撹拌の後、pHを5に調整するために酢酸(3.79ml)を添加する。3時間の還流後、溶液から塩を除去し、この溶液を蒸発乾固させる。こうして得た前駆体を、15時間F₂のフラックス下で500℃で熱処理する。

【0043】

実施例 3 :

金属Na、およびアルミニウムイソプロポキシドから、Na₃AlF₆を合成する。使用される溶媒は、無水メタノールである。Na溶液(1.6675g)にアルミニウムイソプロポキシド(4.9135g)を添加する。30分間の還流撹拌の後、pHを5に調整するために酢酸(8.71ml)を添加する。2時間の還流後、溶液を25℃まで冷却する。この溶液中に、実施例2において得たNa₂TiF₆:Mn(IV)の粉末を、3:1(Na₂TiF₆:Mn(IV))のモル比で分散させる。こうして得た分散を蒸発させ、その後3時間F₂のフラックス下で650℃で熱処理する。

【0044】

実施例 4 :

リチウムエトキシド、ストロンチウムイソプロポキシド、クロムアセチルアセトナート、およびアルミニウムイソプロポキシドから、LiSrAlF₆:Cr(III)を合成する。使用される溶媒は無水イソプロパノールである。リチウムエトキシド(0.7171g)、ストロンチウムイソプロポキシド(2.6132g)、およびクロムアセチルアセトナート(0.1336g)の溶液に対して、アルミニウムイソプロポキシド(2.5408g)を添加する。30分間の還流撹拌後、pHを5に調整するために酢酸(3.18ml)を添加する。6時間の還流後、溶液を25℃まで冷却する。この溶液中に、実施例1において得たK₂SiF₆:Mn(IV)の粉末を、9:1(K₂SiF₆:Mn(IV))のモル比で分散させる。こうして得た分散を蒸発させ、その後、10時間F₂のフラックス下で600℃で熱処理する。

【0045】

気体フッ素の百分率が低いままにとどまっているという事実は、安全性の改善に寄与する。その上、熱処理は好ましくは、動的に、すなわち含フッ素ガスのフラックス下で実施される。変形形態では、この熱処理は、静的に実施され、その場合ステップ7、70は、フッ素雰囲気下で閉鎖容積内で行なわれる。

【0046】

ステップ7または70の終了時に、固体前駆体5または6の由来に応じて、結晶性粉末8が得られる。得られた粒子のサイズは、固体前駆体5の性質および熱処理7の条件によって左右される。概して、粒子サイズは200nm前後である。粒子は、ミクロン規模のサイズを有する凝塊の形を呈することができる。このような粒度は、例えばLED9上での蛍光体の整形および被着を可能にするために特に適している。

【0047】

必要な場合、追加の1つ以上の層を被着させることによって、粒子サイズを増大させることが可能である。そのためには、液体前駆体2または3の中に固体粒子8を分散させることによってこれらの粒子とこの前駆体とを接触させ、少なくとも1つの別の溶媒除去ステップ4とそれに続く熱処理ステップ7、70を実施するだけで充分である。この場合、この追加サイクルは、液体前駆体2または3および粒子8の混合物に対して、つまり当初のステップ7、70の条件と必ずしも同じではない条件下で実施される。サイクルを必要な回数だけ複数回反復して行なうことが理解される。

【0048】

少なくとも1つ、さらには複数の追加サイクルを加えることで、液体前駆体2または3

10

20

30

40

50

の性質を修正することにより、粉末 8 に他の特性を導入することが可能となる。こうして、例えば粉末 8 の当初のスペクトル領域とは異なるスペクトル領域内の第 2 の発光などの、他の機能的物性を粉末 8 に対して導入することが可能である。こうして、マンガンを含まない液体前駆体を導入することによって、2 重発光、すなわち例えば黄色などの赤色以外の色範囲における発光を実現することができる。一例として、含フッ素クロムおよび含フッ素マンガンの混合物を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

該方法は同様に、上述の単数または複数の追加サイクルに際してパッシベーション層を被着させることにより、直接の環境の攻撃から粉末を保護することも可能にする。一例としては、合成氷晶石としても公知である Na_3AlF_6 の液体前駆体 2 または 3 の中に粉末 8 を導入することによって、粒子を保護層でコーティングする。

10

【 0 0 5 0 】

同様に、粒子上に 1 つ以上の層を被着させてこれらの粒子に他の特性、例えば非限定的に磁気物性または最終製品の同定およびトレーサビリティを保証する特性を付与することも可能である。

【 0 0 5 1 】

同様に、発光性または非発光性の粒子をコーティングし、液体前駆体 2 または 3 の中に分散させ、少なくとも 1 つの蒸発 4 および熱処理 7 サイクルを実施することによって、セラミックプレフォームタイプの物体を含浸させることも可能である。非限定的な例として、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ によりコーティングされたアルミナ粒子 Al_2O_3 を挙げることができる。換言すると、アルミナ粒子に対し、蛍光特性が付与される。

20

【 0 0 5 2 】

したがって、このような方法は、使用に融通性があり容易であり、このため全く安全に異なる発光性製品を製造することを可能にする。

【 0 0 5 3 】

このような方法は、固体前駆体の生産（ステップ b）および結晶化（ステップ c）の異なるステップのために、それぞれ、直接先行ステップに由来するか、保管 3 または 6 に由来するか、または一部が保管に由来し一部が先行ステップに由来する前駆体の可変的割合での混合物に由来する液体および固体前駆体の使用を可能にする。こうして、必要な場合には、保管された前駆体 3 または 6 から使用される前駆体の量を調整することによって、ステップ b) および c) の各々において、生産を調節することが可能である。

30

【符号の説明】

【 0 0 5 4 】

- 1 第 1 のステップ
- 2 直接使用される液体前駆体
- 3 保管された液体前駆体
- 4 第 2 のステップ
- 5 生産直後の固体前駆体
- 6 保管された固体前駆体
- 7、7 0 ステップ
- 8 粉末

40

【 図 1 】

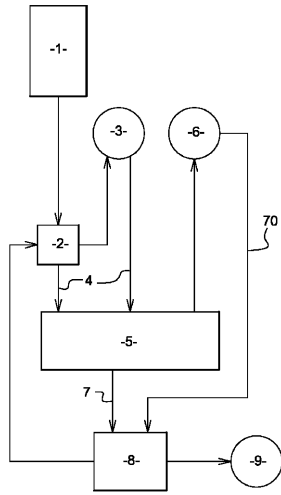


Fig. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2016/052938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/61 ADD.		
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) C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BOYER D ET AL: "Comparison between the optical properties of sol-gel process and solid state reaction derived LiYF ₄ :Eu ³⁺ powders", OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 28, no. 1-2, 1 January 2006 (2006-01-01), pages 53-57, XP027970704, ISSN: 0925-3467 [retrieved on 2006-01-01] the whole document	1-14
A	US 2015/184067 A1 (KAJIKAWA KOJI [JP] ET AL) 2 July 2015 (2015-07-02) paragraphs [0073] - [0082], [0100] - [0120]	1
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 1 February 2017		Date of mailing of the international search report 09/02/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Vanier, Cécile

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2016/052938

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/142189 A1 (HONG BYUNGCHUL [JP] ET AL) 10 June 2010 (2010-06-10) paragraphs [0637], [0638], [0644], [0645] -----	1
Y	US 2015/166887 A1 (MURPHY JAMES EDWARD [US] ET AL) 18 June 2015 (2015-06-18) paragraphs [0047] - [0050] -----	1
Y	WO 2013/121355 A1 (KONINKL PHILIPS NV [NL]; PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]) 22 August 2013 (2013-08-22) pages 19-21; claim 1 -----	13,14
Y	Shinobu Fujihara ET AL: "Sol gel synthesis of inorganic complex uorides using tri uoroacetic acid", 24 March 2000 (2000-03-24), XP055283195, Retrieved from the Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113900002657/pdf?md5=d8d20c866a579f2876cb434c0b6065b5&pid=1-s2.0-S0022113900002657-main.pdf [retrieved on 2016-06-23] the whole document -----	2-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/052938

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2015184067	A1	02-07-2015	JP 2015143318 A US 2015184067 A1	06-08-2015 02-07-2015
US 2010142189	A1	10-06-2010	CN 101939857 A EP 2242119 A1 EP 3045965 A1 KR 20100127204 A KR 20150036791 A TW 200946646 A US 2010142189 A1 US 2013271960 A1 WO 2009099211 A1	05-01-2011 20-10-2010 20-07-2016 03-12-2010 07-04-2015 16-11-2009 10-06-2010 17-10-2013 13-08-2009
US 2015166887	A1	18-06-2015	AU 2014362239 A1 CA 2932616 A1 CN 105793389 A EP 3080230 A1 JP 2017501268 A KR 20160096709 A TW 201529801 A US 2015166887 A1 WO 2015089345 A1	16-06-2016 18-06-2015 20-07-2016 19-10-2016 12-01-2017 16-08-2016 01-08-2015 18-06-2015 18-06-2015
WO 2013121355	A1	22-08-2013	CN 104114671 A EP 2814905 A1 JP 2015515118 A RU 2014137244 A US 2015048399 A1 WO 2013121355 A1	22-10-2014 24-12-2014 21-05-2015 10-04-2016 19-02-2015 22-08-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052938

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09K11/61 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	BOYER D ET AL: "Comparison between the optical properties of sol-gel process and solid state reaction derived LiYF ₄ :Eu ³⁺ powders", OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 28, no. 1-2, 1 janvier 2006 (2006-01-01), pages 53-57, XP027970704, ISSN: 0925-3467 [extrait le 2006-01-01] le document en entier	1-14
A	US 2015/184067 A1 (KAJIKAWA KOJI [JP] ET AL) 2 juillet 2015 (2015-07-02) alinéas [0073] - [0082], [0100] - [0120]	1
	----- -/-- -----	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
1 février 2017		09/02/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Vanier, Cécile

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052938

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2010/142189 A1 (HONG BYUNGCHUL [JP] ET AL) 10 juin 2010 (2010-06-10) alinéas [0637], [0638], [0644], [0645] -----	1
Y	US 2015/166887 A1 (MURPHY JAMES EDWARD [US] ET AL) 18 juin 2015 (2015-06-18) alinéas [0047] - [0050] -----	1
Y	WO 2013/121355 A1 (KONINKL PHILIPS NV [NL]; PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]) 22 août 2013 (2013-08-22) pages 19-21; revendication 1 -----	13,14
Y	Shinobu Fujihara ET AL: "Sol gel synthesis of inorganic complex uorides using tri uoroacetic acid", ³ 24 mars 2000 (2000-03-24), XP055283195, Extrait de l'Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022113900002657/pdf?md5=d8d20c866a579f2876cb434c0b6065b5&pid=1-s2.0-S0022113900002657-main.pdf [extrait le 2016-06-23] le document en entier -----	2-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052938

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015184067	A1	02-07-2015	JP 2015143318 A US 2015184067 A1	06-08-2015 02-07-2015
US 2010142189	A1	10-06-2010	CN 101939857 A EP 2242119 A1 EP 3045965 A1 KR 20100127204 A KR 20150036791 A TW 200946646 A US 2010142189 A1 US 2013271960 A1 WO 2009099211 A1	05-01-2011 20-10-2010 20-07-2016 03-12-2010 07-04-2015 16-11-2009 10-06-2010 17-10-2013 13-08-2009
US 2015166887	A1	18-06-2015	AU 2014362239 A1 CA 2932616 A1 CN 105793389 A EP 3080230 A1 JP 2017501268 A KR 20160096709 A TW 201529801 A US 2015166887 A1 WO 2015089345 A1	16-06-2016 18-06-2015 20-07-2016 19-10-2016 12-01-2017 16-08-2016 01-08-2015 18-06-2015 18-06-2015
WO 2013121355	A1	22-08-2013	CN 104114671 A EP 2814905 A1 JP 2015515118 A RU 2014137244 A US 2015048399 A1 WO 2013121355 A1	22-10-2014 24-12-2014 21-05-2015 10-04-2016 19-02-2015 22-08-2013

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, 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

(71) 出願人 518165800

シグマ クレルモン

S I G M A C L E R M O N T

フランス共和国, 6 3 1 7 8 オービエール セデックス, セーエス 2 0 2 6 5, キャンピュス デ
セゾー

(71) 出願人 595040744

サントル・ナショナル・ドゥ・ラ・ルシェルシュ・シャンティフィク

C E N T R E N A T I O N A L D E L A R E C H E R C H E S C I E N T I F I Q U E

フランス国, 7 5 0 1 6 パリ, リュ・ミシェル・アンジュ 3

(74) 代理人 100080447

弁理士 太田 恵一

(72) 発明者 バロ, アントニー

フランス共和国, 6 3 1 1 7 ショリア, リュ エリザベート フォレ 4

(72) 発明者 ドゥロンクル, ロドルフ

フランス共和国, 6 3 6 7 0 ル サンドル, リュ ドゥ ロバンヌ 1 6

(72) 発明者 デシャン, ジェローム

フランス共和国, 6 3 1 7 0 オービエール, リュ ドゥエ 4

(72) 発明者 シャデイロン, ジュヌヴィエーヴ

フランス共和国, 6 3 1 1 8 セバザ, リュ ドゥ ラ パシャ 9 テル

(72) 発明者 ボワイエ, ダミアン

フランス共和国, 6 3 1 1 8 セバザ, リュ ドゥ ラ パシャ 9 テル

(72) 発明者 プティノー, フィリップ

フランス共和国, 6 3 8 0 0 クルノン ドーヴェルニュ, リュ ドゥ ラ クローズ 9

F ターム(参考) 4G048 AA06 AB02 AC08 AD03 AE06 AE08

4H001 CA04 CF02 XA01 XA06 XA07 XA09 XA11 XA14 XA19 XA22

XB11 XB21 XB31 XB41 XB42 XB52 XB62 YA25