



(12) **Patentschrift**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2015 005 609.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2015/085274**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2016/098830**
(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.2015**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **23.06.2016**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **07.09.2017**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **25.04.2024**

(51) Int Cl.: **C09K 11/79** (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01)
C09K 11/64 (2006.01)
C09K 11/55 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität: 2014-253979 16.12.2014 JP	(72) Erfinder: Inoue, Saori, Omuta-city, Fukuoka, JP; Nomiya, Tomohiro, Omuta-city, Fukuoka, JP
(73) Patentinhaber: DENKA COMPANY LIMITED, Tokyo, JP	(56) Ermittelte Stand der Technik:
(74) Vertreter: Gulde & Partner Patent- und Rechtsanwaltskanzlei mbB, 10179 Berlin, DE	US 2006 / 0 017 365 A1 EP 1 568 753 A2 EP 2 574 652 A2

(54) Bezeichnung: **LEUCHTSTOFF, LICHEMITTIERENDES ELEMENT UND LICHEMITTIERENDE VORRICHTUNG**

(57) Hauptanspruch: Leuchtstoff, der durch die folgende allgemeine Formel dargestellt ist:
 $\text{Ca}_{x+y}\text{Eu}_y\text{SiAlN}_3$, wobei $x+y$ gleich 1,0 oder mehr und 1,1 oder weniger ist, y gleich 0,004 oder mehr und 0,012 oder weniger ist, wobei der Leuchtstoff durch Eu aktiviert wird und einige des zumindest einen Ca-Elements durch das zumindest eine Eu-Element substituiert sind,
wobei der Leuchtstoff eine Gitterkonstante a von 0,9747 nm oder mehr und 0,9770 nm oder weniger und eine Gitterkonstante c von 0,5050 nm oder mehr und 0,5055 nm oder weniger aufweist und
wobei der Leuchtstoff einen Ca-Gehalt von 27,8 Ma% oder mehr und 28,8 Ma% oder weniger, einen Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff von 0,3 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger und einen Eu-Gehalt von 0,4 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger aufweist.

Beschreibung

GEBIET DER TECHNIK

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen ein rotes Licht emittierenden Leuchtstoff, ein den Leuchtstoff aufweisendes lichtemittierendes Element und eine das lichtemittierende Element aufweisende lichtemittierende Vorrichtung.

STAND DER TECHNIK

[0002] Das Patentdokument 1 offenbart mit Eu^{2+} aktiviertes CaAlSiN_3 das ein roter Leuchtstoff ist. Das Patentdokument 2 beschreibt einen Leuchtstoff der Formel $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$, dessen Emissionswellenlänge optional in einem Bereich mit hoher menschlicher Sehempfindlichkeit eingestellt werden kann, um eine Verbesserung der Leuchtdichte in diesem Bereich zu ermöglichen, und der ein Anregungsband für Licht in einem Wellenlängenbereich aufweist, das von dem oben genannten lichtemittierenden Abschnitt emittiert wird. Das Patentdokument 3 offenbart einen Leuchtstoff der Formel $\text{Ca}_{0,985}\text{SiAlN}_3:\text{Eu}_{0,015}$ mit einem Anregungsband, das dem Licht im ultraviolett-sichtbaren Wellenlängenbereich (300 bis 550 nm) entspricht, das von einem lichtemittierenden Teil als blaues oder ultraviolettes Licht emittiert wird. Das Patentdokument 4 betrifft eine weiße Leuchtdiode, die reich an einer roten Emissionskomponente ist und gute Farbwiedergabeeigenschaften aufweist. Es wird ein kristalliner Leuchtstoff in fester Lösung verwendet, der als Wirtskristall eine anorganische Verbindung mit der gleichen Kristallstruktur wie die CaSiAlN_3 -Kristallphase aufweist und dem ein Element als Emissionszentrum zugesetzt wird, das aus der Gruppe Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, und Lu gewählt ist.

QUELLENANGABEN

Patentliteratur

Patentdokument 1: JP 2004 - 71726 A

Patentdokument 2: US 2006 / 0 017 365 A1

Patentdokument 3: EP 1 568 753 A2

Patentdokument 4: EP 2 574 652 A2

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Technische Aufgabe

[0003] Die vorliegende Erfindung stellt einen mit Eu^{2+} aktivierten roten Leuchtstoff mit einer höheren Lichtausbeute sowie ein lichtemittierendes Element und eine lichtemittierende Vorrichtung, die den Leuchtstoff nutzen, bereit.

Lösung der Aufgabe

[0004] Infolge umfangreicher Untersuchungen einer Zusammensetzung von mit Eu^{2+} aktiviertem CaAlSiN_3 haben die Urheber der vorliegenden Erfindung herausgefunden, dass die vorstehenden Aufgaben durch einen spezifischen Zusammensetzungsbereich aus der stöchiometrischen Zusammensetzung von Ca : Al : Si : N = 1 : 1 : 1 : 3 lösbar ist, und die vorliegende Erfindung abgeschlossen.

[0005] Bereitgestellt wird ein Leuchtstoff, der durch die folgende allgemeine Formel dargestellt ist: $\text{Ca}_{x+y}\text{Eu}_y\text{SiAlN}_3$, wobei $x+y$ gleich 1,0 oder mehr und 1,1 oder weniger ist, y gleich 0,004 oder mehr und 0,012 oder weniger ist, der Leuchtstoff durch Eu aktiviert wird und einige des (der) Ca-Elements (-e) durch das (die) Eu-Element(e) substituiert sind,

wobei der Leuchtstoff eine Gitterkonstante a von 0,9747 nm oder mehr und 0,9770 nm oder weniger und eine Gitterkonstante c von 0,5050 nm oder mehr und 0,5055 nm oder weniger aufweist und

wobei der Leuchtstoff einen Ca-Gehalt von 27,8 Ma% oder mehr und 28,8 Ma% oder weniger, einen Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff von 0,3 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger und einen Eu-Gehalt von 0,4 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger aufweist.

[0006] Einige der Ca-Elemente des Leuchtstoffs können vorzugsweise durch ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mg, Li, Y und Elementen der Lanthanreihe, mit Ausnahme von La, Ce und Eu, substituiert sein.

[0007] Bei einem Aspekt kann die vorliegende Erfindung auch ein den Leuchtstoff umfassendes lichtemittierendes Element und eine Lichtquelle, die dazu ausgelegt ist, den Leuchtstoff mit Anregungslicht zu bestrahlen, bereitstellen.

[0008] Bei einem Aspekt kann die vorliegende Erfindung auch eine das lichtemittierende Element umfassende lichtemittierende Vorrichtung bereitstellen.

Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

[0009] Ein Leuchtstoff nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann durch Spezifizieren der Gitterkonstanten und des Gehalts der Zusammensetzungselemente des Leuchtstoffs, der durch die allgemeine Formel $\text{Ca}_{x+y}\text{Eu}_y\text{SiAlN}_3$ dargestellt ist, mit Eu aktiviert ist und bei dem einige des (der) Ca-Elements (-e) durch das (die) Eu-Element(e) substituiert sind, eine höhere Lichtausbeute aufweisen.

[0010] Ein lichtemittierendes Element nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine höhere Lichtausbeute aufweisen, da das lichtemittierende Element den Leuchtstoff umfasst.

[0011] Eine lichtemittierende Vorrichtung nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine höhere Lichtausbeute aufweisen, da die lichtemittierende Vorrichtung das lichtemittierende Element umfasst.

BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0012] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt einen Leuchtstoff bereit, der durch die folgende allgemeine Formel dargestellt ist: $\text{Ca}_{x+y}\text{Eu}_y\text{SiAlN}_3$ wobei $x+y$ gleich 1,0 oder mehr und 1,1 oder weniger ist, y gleich 0,004 oder mehr und 0,012 oder weniger ist, wobei der Leuchtstoff mit Eu aktiviert wird und wobei einige des (der) Ca-Elements (-e) durch das (die) Eu-Element(e) substituiert sind, wobei der Leuchtstoff eine Gitterkonstante a von 0,9747 nm oder mehr und 0,9770 nm oder weniger und eine Gitterkonstante c von 0,5050 nm oder mehr und 0,5055 nm oder weniger aufweist und wobei der Leuchtstoff einen Ca-Gehalt von 27,8 Ma% oder mehr und 28,8 Ma% oder weniger, einen Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff von 0,3 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger und einen Eu-Gehalt von 0,4 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger aufweist.

[0013] Der Leuchtstoff nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist durch die folgende allgemeine Formel dargestellt: $\text{Ca}_{x+y}\text{Eu}_y\text{SiAlN}_3$. Der Leuchtstoff wird durch Binden von (Si,Al)- N_4 -Tetraedern, bei denen die Ca-Atome in Lücken angeordnet sind, ausgebildet. Die Zusammensetzung kann durch eine Kombination von Parametern des Ca-Elementbelegungsgrads, des Si/Al-Verhältnisses und des N/O-Verhältnisses elektrische Neutralität bewahren. Ein mit der allgemeinen Formel vergleichbarer repräsentativer Leuchtstoff ist CaAlSiN_3 , wobei der Ca- Stellenbesetzungsgrad 100 % beträgt, $\text{Si/Al} = 1$ und $\text{O/N} = 0$. Wird ein Teil des Ca^{2+} von CaAlSiN_3 durch Eu^{2+} , das als ein lumineszentes Zentrum dient, substituiert, so wird der Leuchtstoff ein roter Leuchtstoff. Der rote Leuchtstoff benötigt beispielsweise bei einer Anregung mit monochromatischem Licht mit einer Spitzenwellenlänge von 455 nm eine Fluoreszenzspektrumspitzenwellenlänge von 645 nm oder mehr und 655 nm oder weniger.

[0014] Bei der allgemeinen Formel des Leuchtstoffs nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist $x+y$ gleich 1,0 oder mehr und 1,1 oder weniger, vorzugsweise 1,0 oder mehr und 1,08 oder weniger und besonders bevorzugt 1,0 oder mehr und 1,05 oder weniger. Ist $x+y$ kleiner als 1,0, so wird der Ca-Gehalt so gering, dass die Erhöhung des Eu-Gehalts nicht gefördert werden kann, was zu einer deutlichen Abnahme der Fluoreszenzintensität führt. Ist $x+y$ größer als 1,1, so ist es schwierig, das CaAlSiN_3 -Kristall aufrechtzuerhalten, und es wird eine große Menge einer anderen heterogenen Phase als des Zielkristalls erzeugt, was zu einer deutlichen Abnahme der Fluoreszenzintensität führt.

[0015] Bei der allgemeinen Formel des Leuchtstoffs nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist y gleich 0,004 oder mehr und 0,012 oder weniger, vorzugsweise 0,004 oder mehr und 0,011 oder weniger und besonders bevorzugt 0,004 oder mehr und 0,010 oder weniger. Ist der Eu-Gehalt zu gering, so kann die Fluoreszenzintensität nicht verbessert werden, und ist der Eu-Gehalt zu hoch, so neigt die Fluoreszenzinten-

sität dazu, aufgrund der durch Energieübertragung zwischen den Eu-Elementen erzeugten Fluoreszenzkonzentrationslöschung abzunehmen.

[0016] Aus den folgenden Gründen beträgt die Gitterkonstante a des Leuchtstoffs 0,9747 nm oder mehr und 0,9770 nm oder weniger und beträgt die Gitterkonstante c des Leuchtstoffs 0,5050 nm oder mehr und 0,5055 nm oder weniger. Die Gitterkonstanten werden durch ein Röntgendiffraktion verfahren gemessen.

[0017] Die Skelettstruktur des CaAlSiN_3 -Kristalls wird durch Binden von (Si,Al)- N_4 -Tetraedern, bei denen die Ca-Atome in Lücken angeordnet sind, ausgebildet. Ein Teil des Ca^{2+} wird durch Eu^{2+} , das als ein lumineszenztes Zentrum dient, substituiert, was den roten Leuchtstoff zur Folge hat. Die Zusammensetzung des Leuchtstoffs kann durch die Gesamtheit der Parameter der Ca- und Sr-Elementbelegungsrate, des Si/Al-Verhältnisses und des N/O-Verhältnisses elektrische Neutralität bewahren.

[0018] Das CaAlSiN_3 weist jedoch aus mikroskopischer Sicht Variationen in der Zusammensetzung seiner Kristalle auf und bildet aus makroskopischer Sicht Nebenprodukte der heterogenen Phase, wie beispielsweise kristalline und amorphe Substanzen, oder Oxidschichten an Korngrenzen und Partikeloberflächen aus. Daher spiegelt der Schüttwert der Zusammensetzung nicht notwendigerweise die Mischkristallzusammensetzung des fluoreszierenden CaAlSiN_3 -Kristalls wider. Aus demselben Grund kann sich die Rohstoffzusammensetzung des CaAlSiN_3 von der Zusammensetzung des tatsächlich erhaltenen CaAlSiN_3 -Kristalls unterscheiden.

[0019] Der CaAlSiN_3 -Kristall weist ein orthorhombisches Kristallsystem und die Raumgruppe $\text{Cmc} 21$ auf. Al und Si besetzen dieselbe Stelle und bilden einen (Al,Si)- N_4 -Tetraeder mit vier N-Spitzen aus. Die (Al,Si)- N_4 -Tetraeder sind miteinander verbunden, wobei sie über dreifach koordinierten N eine Inversion wiederholen, um in der Richtung in der bc-Ebene zickzackförmige (Al,Si)- N_4 -Schichten auszubilden. Die (Al,Si)- N_4 -Schichten sind über zweifach koordinierten N in der Richtung der a-Achse beschichtet. Ca besetzt die in den Lücken der (Al,Si)- N_4 -Schichten ausgebildeten Hohlräume und besetzt folglich die durch fünf N-Atome fünffach koordinierten Stellen. Dadurch kann durch Spezifizieren der Gitterkonstanten des CaAlSiN_3 -Kristalls sein Zusammensetzungsbereich genau bestimmt werden.

[0020] Die Urheber der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass es aufgrund der Festlöslichkeitsgrenze von Ca schwierig ist, eine übermäßig große Gitterkonstante a des CaAlSiN_3 zu realisieren, und wenn die Gitterkonstante a zu klein oder die Gitterkonstante c zu groß oder zu klein sind, sinkt die Fluoreszenzintensität drastisch. Insbesondere haben sie festgestellt, dass die Gitterkonstante a von 0,9747 nm oder mehr und 0,9770 nm oder weniger und die Gitterkonstante c von 0,5050 nm oder mehr und 0,5055 nm oder weniger zur höheren Fluoreszenzspitzenintensität führen.

[0021] Der Leuchtstoff nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist einen Ca-Gehalt von 27,8 Ma% oder mehr und 28,8 Ma% oder weniger auf. Ist der Ca-Gehalt zu gering, so kann die Fluoreszenzintensität nicht verbessert werden und die Erhöhung des Eu-Gehalts kann nicht gefördert werden. Ist der Ca-Gehalt zu hoch, so kann das Gleichgewicht der Zusammensetzung nicht aufrechterhalten werden, was zu Erzeugung heterogener Phasen führt. Der Ca-Gehalt kann vorzugsweise 27,8 Ma% oder mehr und 28,7 Ma% oder weniger und besonders bevorzugt 27,9 Ma% oder mehr und 28,7 Ma% oder weniger betragen.

[0022] Der Leuchtstoff nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist einen Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff von 0,3 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger auf. Ist der Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff zu gering, so wachsen Kristallkörner in den Herstellungsschritten nur ungenügend, sodass die höhere Fluoreszenzintensität nicht erhalten werden kann. Ist der Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff zu hoch, so liegen die Gitterkonstanten außerhalb des vorgegebenen Bereichs, wie vorstehend beschrieben wurde. Der Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff kann 0,5 Ma% oder mehr und 1,0 Ma% oder weniger und besonders bevorzugt 0,7 Ma% oder mehr und 0,9 Ma% oder weniger betragen.

[0023] Der Leuchtstoff nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist einen Eu-Gehalt von 0,4 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger auf. Ist der Eu-Gehalt zu gering, so kann die Fluoreszenzintensität nicht verbessert werden. Ist der Eu-Gehalt zu hoch, so neigt die Fluoreszenzintensität dazu, aufgrund der durch Energieübertragung zwischen den Eu-Elementen erzeugten Fluoreszenzkonzentrationslöschung abzunehmen. Der Eu-Gehalt kann vorzugsweise 0,4 Ma% oder mehr und 1,1 Ma% oder weniger und besonders bevorzugt 0,4 Ma% oder mehr und 1,0 Ma% oder weniger betragen.

[0024] In dem Leuchtstoff nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können einige des (der) Ca-Elements (-e) vorzugsweise durch ein oder mehrere Element(e), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mg, Li, Y, und Lanthanoiden (mit Ausnahme von La, Ce, und Eu), substituiert sein. Dies ist wirksam, um die Fluoreszenzeigenschaften zwecks Aufrechterhaltung des Ladungsgleichgewichts anzupassen.

[0025] Bei einem weiteren Aspekt kann die Erfindung ein den Leuchtstoff umfassendes lichtemittierendes Element und eine Lichtquelle, die den Leuchtstoff mit Anregungslicht bestrahlt, bereitstellen.

[0026] Bei einem weiteren Aspekt kann die vorliegende Erfindung auch eine das lichtemittierende Element umfassende lichtemittierende Vorrichtung bereitstellen. Die lichtemittierende Vorrichtung kann Leuchtmittel, Beleuchtungsvorrichtungen, Bildanzeigevorrichtungen, Verkehrsampeln und Projektoren einschließen.

BEISPIELE

[0027] Beispiele der vorliegenden Erfindung werden unter Bezugnahme auf Tabelle 1 in Gegenüberstellung mit Vergleichsbeispielen beschrieben.

[Tabelle 1]

	Allgemeine Formel (angestrebter Wert)		Gitterkonstante (nm)			Ca-Gehalt (Ma%)	Gehalt gelösten Sauerstoffs (Ma%)	Eu-Gehalt (Ma%)	Spitzenwellenlänge (nm)	Relative Fluoreszenzspitzenintensität (%)	Allgemeine Formel (tatsächlicher Wert)	
	x+y	y	a	c							x+y	y
Beispiel 1	1,033	0,007	0,9761	0,5051	28,4	0,81	0,67	653	170,4	1,023	0,006	
Beispiel 2	1,033	0,004	0,9755	0,5050	28,1	0,87	0,40	651	162,0	1,015	0,004	
Beispiel 3	1,033	0,006	0,9755	0,5050	28,1	0,87	0,60	651	162,0	1,012	0,006	
Beispiel 4	1,033	0,010	0,9768	0,5053	28,7	0,76	0,94	654	178,8	1,037	0,009	
Beispiel 5	1,033	0,007	0,9761	0,5051	27,9	0,81	0,67	649	170,8	1,010	0,006	
Vergleichsbeispiel 1	1,033	0,007	0,9746	0,5048	27,7	0,83	0,65	649	159,4	0,993	0,006	
Vergleichsbeispiel 2	0,988	0,004	0,9739	0,5047	27,4	0,89	0,38	647	151,0	0,985	0,004	
Vergleichsbeispiel 3	0,988	0,006	0,9739	0,5047	27,4	0,89	0,58	647	151,0	0,987	0,005	
Vergleichsbeispiel 4	1,033	0,006	0,9737	0,6001	28,0	5,84	0,92	628	102,1	1,011	0,009	
Vergleichsbeispiel 5	0,900	0,0015	0,9746	0,5057	28,0	0,87	1,32	660	152,3	1,015	0,013	
Vergleichsbeispiel 6	1,033	0,012	1,9505	1,0099	28,1	1,10	1,63	665	151,0	1,022	0,013	

[0028] Tabelle 1 zeigt x- und y-Werte in der allgemeinen Formel (angestrebte Werte und tatsächliche Werte), Gitterkonstanten (Einheit: nm), Gehalte gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff (Einheit: Ma%), Eu-Gehalte (Einheit: Ma%), Ca-Gehalte (Einheit: Ma%), Spitzenwellenlängen (Einheit: nm) und die relative Fluoreszenzspitzenintensität (Einheit: %) für den Leuchtstoff der Beispiele und Vergleichsbeispiele.

Jedes Messverfahren wird beschrieben.

<Gitterkonstanten a und c>

[0029] Für die Gitterkonstanten jedes Leuchtstoffs wurde die Kristallphase durch eine Pulver-Röntgendiffraktionsanalyse (XRD) mit CuK α -Wellenlänge unter Verwendung eines Röntgendiffraktometers (Ultima IV, erhältlich bei Rigaku Corporation) identifiziert.

[0030] Die Kristallphase des Leuchtstoffs nach Beispiel 1 war eine einzige CaAlSiN₃-Phase. Basierend auf dem resultierenden Röntgendiffraktionsmuster wurde eine Rietveld-Analyse unter Verwendung einer Kristallanalysesoftware (JADE, erhältlich bei Rigaku Corporation) durchgeführt, um die Gitterkonstanten zu präzisieren. Die Gitterkonstante a des Leuchtstoffs nach Beispiel 1 betrug 0,9761 nm, und die Gitterkonstante c betrug 0,5051 nm.

<Eu-Gehaltsrate und Ca-Gehalt>

[0031] Der Eu-Gehalt und der Ca-Gehalt jedes Leuchtstoffs wurden unter Verwendung eines Sauerstoff-/Stickstoff-Analysators (EMGA-920, erhältlich bei Horiba Ltd.) gemessen. Bei dem Leuchtstoff aus Beispiel 1 betrug der Eu-Gehalt 0,67 Ma%, und der Ca-Gehalt betrug 28,4 Ma%.

<Spitzenwellenlänge>

[0032] Für die Spitzenwellenlänge jedes Leuchtstoffs, wurde das Anregungs-/Fluoreszenzspektrum des Leuchtstoffs unter Verwendung eines Spektralfluoreszenzphotometers (F7000, erhältlich bei Hitachi High-Technologies Corporation) gemessen. Die Anregungswellenlänge des Fluoreszenzspektrums wurde auf 455 nm festgelegt, und die beobachtete Wellenlänge des Anregungsspektrums wurde als die Spitzenwellenlänge des bei 455 nm angeregten Fluoreszenzspektrums betrachtet.

<Relative Fluoreszenzspitzenintensität>

[0033] Die Einheit der relativen Fluoreszenzspitzenintensität ist willkürlich, da sie in Abhängigkeit vom Messgerät und den Messbedingungen variiert, und die Fluoreszenzspitzenintensität wurde ausgewertet, indem unter denselben Bedingungen gemessene Beispiele und Vergleichsbeispiele miteinander verglichen wurden. Der Übergangsgrenzwert betrug 160 % oder mehr.

Beispiel 1

[0034] Der Leuchtstoff nach Beispiel 1 ist ein Leuchtstoff, der durch die folgende allgemeine Formel dargestellt ist: Ca_{x+y}Eu_ySiAlN₃, wobei x+y gleich 1,033 ist, y gleich 0,007 ist, der Leuchtstoff mit Eu aktiviert wird und einige des (der) Ca-Elements (-e) durch das (die) Eu-Element(e) substituiert sind, wobei die Gitterkonstante a des Leuchtstoffs 0,9761 nm beträgt, die Gitterkonstante c des Leuchtstoffs 0,5051 nm oder mehr beträgt, der Ca-Gehalt 28,4 Ma% beträgt, der Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff 0,81 Ma% beträgt und der Eu-Gehalt 0,67 Ma% beträgt.

[0035] Wenngleich sich die Zusammensetzung des Leuchtstoffs vom Rohmaterialmischungsverhältnis beim Herstellungsverfahren, wie nachstehend erklärt, unterscheidet, ist der Unterschied auf den Einfluss einer Sauerstoffverunreinigung und auf Verflüchtigung im Wärmebehandlungsschritt zurückzuführen.

[0036] Der Leuchtstoff nach Beispiel 1 war der rote Leuchtstoff mit einer Spitzenwellenlänge von 653 nm und einer relativen Fluoreszenzspitzenintensität von 170,4 %.

[0037] Es wird ein Verfahren zum Herstellen des Leuchtstoffs aus Beispiel 1 beschrieben. Der Leuchtstoff wurde durch einen Rohmaterialmischschritt, einen Brennschritt und einen Säurebehandlungsschritt hergestellt.

<Mischschritt>

[0038] Die Rohmaterialien für den Leuchtstoff aus Beispiel 1 sind 37,6 Ma% Siliziumnitridpulver des Alpha-Typs (Güteklasse SN-E10, 1,0 Ma% Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff, erhältlich bei UBE INDUSTRIES LTD.), 27,4 Ma% Aluminiumnitridpulver (Güteklasse E, 0,8 Ma% Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff, erhältlich bei Tokuyama Corporation), 0,8 Ma% Europiumoxid (Güteklasse RU, erhältlich bei Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) und 34,2 Ma% Calciumnitridpulver (99 % Reinheitsgrad, 75 µm oder weniger Korngröße, 0,6 Ma% Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff, erhältlich bei Materion Corporation).

[0039] Beim Mischen wurden das Siliziumnitridpulver des Alpha-Typs, das Aluminiumnitridpulver und das Europiumoxid in einen Nylontopf gegeben und unter Verwendung von Siliziumnitridkugeln und Ethanol als einem Lösungsmittel in einer Kugelmühle gemischt. Das Lösungsmittel wurde getrocknet und entfernt, und die gesamte Menge wurde anschließend durch ein Sieb mit einer Maschengröße von 75 µm gegeben.

[0040] Das Rohmaterialgemisch, aus dem Aggregate entfernt wurden, wurde in eine mit Stickstoff gespülte Glove-Box gegeben, und das Calciumnitridpulver, welches das verbleibende Material war, wurde per Hand gemischt.

<Brennschritt>

[0041] Das Rohmaterialgemisch wurde nach dem Mischschritt in einen zylinderförmigen Bornitridbehälter mit einem Deckel (Güteklasse N-1, erhältlich bei Denka Company Limited) in einer Glove-Box gegeben, anschließend aus der Glove-Box herausgenommen und in einen Elektroofen mit Kohlenstrahlern gegeben. Der Ofen wurde unter Vakuum auf 0,1 Pa oder weniger ausreichend evakuiert. Das Heizen begann in einem Stadium, in dem die Evakuierung unter Vakuum aufrechterhalten wurde, beginnend bei Raumtemperatur. Bei 600 °C wurde Stickstoffgas eingeleitet, und der atmosphärische Druck im Ofen wurde auf 0,1 MPa eingestellt. Nach dem Einstellen des Drucks auf 0,1 MPa wurde die Temperatur auf 1.800 °C erhöht, und mit Erreichen einer Temperatur von 1.800 °C wurde das Brennen durch Aufrechterhalten dieser Temperatur über 4 Stunden durchgeführt.

[0042] Nach dem Brennen über 4 Stunden wurde das Ofeninnere auf Raumtemperatur abgekühlt. Das gebrannte Produkt im Elektroofen war ein rotes Agglomerat. Das rote Agglomerat wurde in einem Mörtel zerkleinert.

<Säurebehandlungsschritt>

[0043] Das gebrannte Pulver wurde über 1 Stunde einer Säurebehandlung ausgesetzt, indem das Pulver mit 1N Salzsäurelösung gemischt wurde, um eine Aufschlammungskonzentration von 25 Ma% zu erhalten, anschließend wurde über 1 Stunde eine Abkochbehandlung unter Rühren der Salzsäure-Aufschlammung durchgeführt.

[0044] Nach der Säurebehandlung wurde die Aufschlammung auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend gefiltert, um den Leuchtstoff aus der Säurebehandlungslösung zu separieren. Der Leuchtstoff wurde in einem Trockner über 12 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C bis 120 °C getrocknet und durch ein Sieb mit einer Maschengröße von 45 µm gegeben, um behandeltes Pulver zu erhalten. Das entstandene Pulver ist der Leuchtstoff nach Beispiel 1.

<Vergleichsbeispiel 1>

[0045] Der Leuchtstoff des Vergleichsbeispiels 1 war derselbe wie aus Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass das Rohmaterialmischverhältnis wie folgt lautete: Siliziumnitridpulver: Aluminiumnitridpulver : Europiumoxidpulver : Calciumnitridpulver = 38,1 : 27,8 : 0,84 : 33,3 Ma%.

[0046] Wie in Tabelle 1 gezeigt, hatte der Leuchtstoff des Vergleichsbeispiels 1 eine Fluoreszenzspektrumspitzenwellenlänge von 649 nm und eine Spitzenintensität von 159,4%, wenn es mit Licht mit einer Wellenlänge von 455 nm angeregt wurde. Im Vergleich mit Beispiel 1 war die Fluoreszenzspitzenwellenlänge auf die kürzere Wellenlängenseite verschoben und die Fluoreszenzspitzenintensität war geringer.

[0047] Der Leuchtstoff des Vergleichsbeispiels 1 entspricht dem herkömmlichen, d. h. „Leuchtstoff, der durch die allgemeine Formel $\text{Ca}_{x+y}\text{Eu}_y\text{SiAlN}_3$ dargestellt und mit Eu aktiviert ist, wobei einige des (der) Ca -Elements (-e) durch das (die) Eu-Element(e) substituiert sind“.

<Beispiele 2 bis 4, Vergleichsbeispiele 2 bis 6>

[0048] Die in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 verwendeten Rohmaterialpulver wurde in unterschiedlichen Mischverhältnissen gemischt, und die gemischten Pulver wurden in derselben Weise wie in Beispiel 1 behandelt, um den Leuchtstoff der Beispiele 2 bis 4 sowie der Vergleichsbeispiele 2 bis 6 herzustellen; dieser Leuchtstoff wurde untersucht. Bei Vergleichsbeispiel 2 mit dem geringeren Eu-Gehalt und Vergleichsbeispiel 3 mit dem geringeren Ca-Gehalt waren die relativen Fluoreszenzspitzenintensitäten geringer. Bei Vergleichsbeispiel 4 mit dem höheren Gehalt gelösten Sauerstoffs und im Vergleichsbeispiel 5 mit der von der allgemeinen Formel abweichenden Zusammensetzung waren die relativen Fluoreszenzspitzenintensitäten geringer und die Gitterkonstanten waren außerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung. Bei Vergleichsbeispiel 6 mit dem höheren Eu-Gehalt betrug die Spitzenwellenlänge 665 nm, was außerhalb des Bereichs des roten Leuchtstoffs lag.

<Beispiel 5>

[0049] Der Leuchtstoff aus Beispiel 5 hatte eine Struktur, bei der ein Teil des Ca im Leuchtstoff aus Beispiel 1 durch Li substituiert war.

[0050] Der Leuchtstoff aus Beispiel 5 hatte eine Spitzenwellenlänge von 649 nm und eine relative Fluoreszenzspitzenintensität von 170,8 %. Die Struktur des Leuchtstoffs nach Beispiel 5 war wirkungsvoll zum Aufrechterhalten des Ladungsgleichgewichts.

Patentansprüche

1. Leuchtstoff, der durch die folgende allgemeine Formel dargestellt ist:
 $\text{Ca}_{x+y}\text{Eu}_y\text{SiAlN}_3$, wobei $x+y$ gleich 1,0 oder mehr und 1,1 oder weniger ist, y gleich 0,004 oder mehr und 0,012 oder weniger ist, wobei der Leuchtstoff durch Eu aktiviert wird und einige des zumindest einen Ca-Elements durch das zumindest eine Eu-Element substituiert sind, wobei der Leuchtstoff eine Gitterkonstante a von 0,9747 nm oder mehr und 0,9770 nm oder weniger und eine Gitterkonstante c von 0,5050 nm oder mehr und 0,5055 nm oder weniger aufweist und wobei der Leuchtstoff einen Ca-Gehalt von 27,8 Ma% oder mehr und 28,8 Ma% oder weniger, einen Gehalt gelösten Sauerstoffs im Leuchtstoff von 0,3 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger und einen Eu-Gehalt von 0,4 Ma% oder mehr und 1,2 Ma% oder weniger aufweist.
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, wobei einige des zumindest einen Ca-Elements des Leuchtstoffs durch ein oder mehrere Element(e), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mg, Li, Y und Lanthanoiden, mit Ausnahme von La, Ce und Eu, substituiert sind.
3. Lichtemittierendes Element, umfassend den Leuchtstoff nach Anspruch 1 oder 2 und eine Lichtquelle, die dazu ausgelegt ist, den Leuchtstoff mit Anregungslicht zu bestrahlen.
4. Lichtemittierende Vorrichtung, umfassend das lichtemittierende Element nach Anspruch 3.

Es folgen keine Zeichnungen