

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2008 (07.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/015207 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/80 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/057870

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Juli 2007 (31.07.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 036 577.1 4. August 2006 (04.08.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FÜR
ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN MBH** [DE/DE];
Hellabrunner Str. 1, 81543 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BECKER, Daniel**
[DE/DE]; Wellenburger Str. 50, 86199 Augsburg (DE).
FIEDLER, Tim [DE/DE]; Siebenbürgener Str. 10, 81377

München (DE). **JERMANN, Frank** [DE/DE]; Dahlien-
weg 5c, 86343 Königsbrunn (DE). **KOCH, Christian**
[DE/DE]; Zugspitzstr. 4, 88507 Oberottmarshausen
(DE). **POHL, Bianca** [DE/DE]; Hofmannstr. 36b, 81379
München (DE).

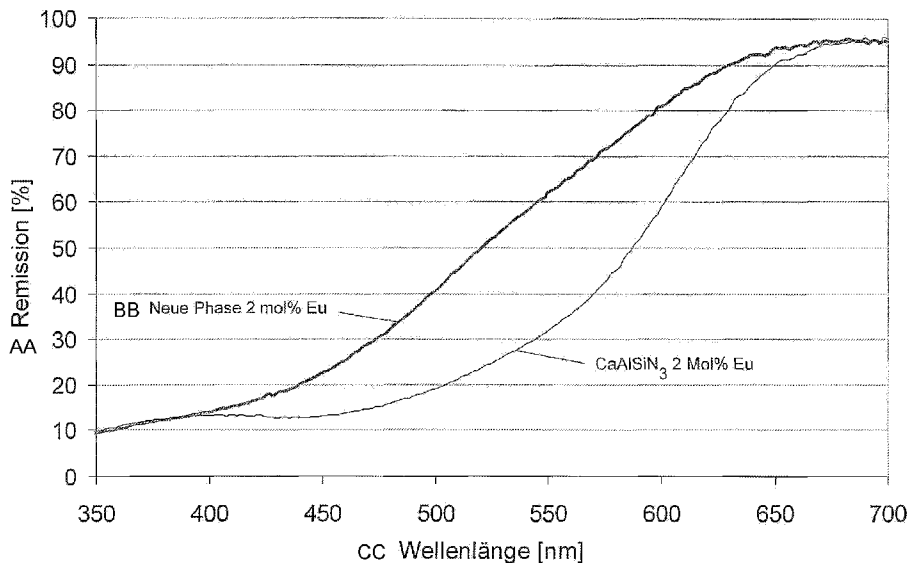
(74) Anwalt: **RAISER, Franz**; c/o OSRAM GmbH, Postfach
22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, 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, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LUMINESCENT SUBSTANCE OF THE CLASS OF NITRIDE SILICATES AND LIGHT SOURCE HAVING SUCH
A LUMINESCENT SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: LEUCHTSTOFF AUS DER KLASSE DER NITRIDOSILIKATE UND LICHTQUELLE MIT DERARTIGEM
LEUCHTSTOFF



AA... remission
BB... new phase 2 mol% Eu
CC... wavelength

(57) Abstract: Luminescent substance of the class of nitride silicates and light source having such a luminescent substance. The luminescent substance is characterized in that it forms a phase, which can be allocated to the system $M_3N_2-AlN-Si_3N_4$, wherein the atomic ratio of the components M:Al corresponds to the relation $M:Al \geq 0,375$, and the atomic ratio corresponds to $Si:Al \geq 1,4$. It is doped with Eu and/or Ce.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/015207 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(57) **Zusammenfassung:** Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff. Der Leuchtstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er eine Phase bildet, die dem System $M_3N_2-AlN-Si_3N_4$ zuzuordnen ist, wobei das atomare Verhältnis der Bestandteile M:Al der Relation $M:Al \geq 0,375$ und das atomare Verhältnis $Si:Al \geq 1,4$ entspricht. Er ist mit Eu und/oder Ce dotiert.

Titel: Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate und
Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft einen Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung betrifft insbesondere einen rot oder grün emittierenden Leuchtstoff, bevorzugt zum Einsatz bei
5 Lichtquellen. Weiter betrifft die Erfindung eine damit hergestellte Lichtquelle und ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Leuchtstoffs.

Stand der Technik

Die EP-A 1 568 753 offenbart einen Leuchtstoff, der rot emittiert und die Zusammensetzung $\text{MSiAlN}_3\text{:Z}$ aufweist.
10 Dabei ist M vornehmlich Ca und der Aktivator Eu. Dieser Leuchtstoff ist im UV und blauen Spektralbereich gut anregbar. Er eignet sich für Lichtquellen wie LEDs. Die EP-A 1 153 101 offenbart einen rot emittierenden Leuchtstoff $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$, wobei M unter anderem Ca sein
15 kann und der Aktivator Eu ist. Daneben wird in EP-A 1 278 250 ein Eu-aktiviertes alpha-Sialon offenbart, das ein sehr gutes Temperaturverhalten aufweist, dessen Emissionsfarbort im gelben Spektralbereich liegt.

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen
20 Leuchtstoff mit hoher Effizienz bereitzustellen sowie eine Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff anzugeben. Eine weitere Aufgabe ist es, einen Leuchtstoff, der rot oder grün emittiert, bereitzustellen, und der

insbesondere im Emissionsbereich typischer UV- oder blau-emittierender LEDs anregbar ist.

Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte
5 Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung einer Lichtquelle, insbesondere einer LED, mit einem derartigen Leuchtstoff.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des
10 Anspruchs 10 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können auch in Zusammenhang mit anderen UV- oder Blau-Lichtquellen wie Molekularstrahlern (z.B. In-Entladungslampe), blauen
15 OLEDs oder in Kombination mit blauen EL-Leuchtstoffen eingesetzt werden.

Der erfindungsgemäße Leuchtstoff ist eine neuartige Verbindung aus dem
M-Al-Si-N System, insbesondere aus dem Ca-Al-Si-N System,
20 und ermöglicht die Herstellung von farbstabilen, effizienten LEDs bzw. LED-Modulen auf Basis einer Konversions-LED. Weitere Anwendungsbereiche sind LEDs mit guter Farbwiedergabe, Color-on-demand-LEDs oder weiße OLEDs. Weiter lässt sich der neue Leuchtstoff bei
25 konventionellen Lampen, insbesondere Leuchtstofflampen, aber auch für elektrische Geräte wie CRT, PDP, FED etc. anwenden.

Im einzelnen handelt es sich insbesondere um einen rot emittierenden Leuchtstoff aus dem M-Al-Si-N System, mit

- einem Kation M, wobei M Ca allein oder Ca mit mindestens einem weiteren Element aus der Gruppe Ba, Sr, Mg, Zn, Cd kombiniert sein kann, wobei der Leuchtstoff mit Eu allein oder in Kombination mit Ce aktiviert ist. Der Aktivator
- 5 ersetzt das M teilweise und der Leuchtstoff bildet eine Phase, die dem System $M_3N_2-AlN-Si_3N_4$ zuzuordnen ist. Alternativ handelt es sich um einen grün emittierenden Leuchtstoff aus dem gleichen System, der mit Ce dotiert ist. in allen Fällen ist das atomare Verhältnis der
- 10 Bestandteile M:Al und M:Si durch die Summenformel $Ca_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}:Eu$ mit $|\delta| \leq 0,5$ definiert. Das heißt, die neue siliziumreiche Phase enthält stets mindestens 40% mehr Silizium als Aluminium. Anders ausgedrückt ist das Verhältnis Si/Al mindestens 1,4.
- 15 Der neue Leuchtstoff emittiert breitbandig und ist sehr stabil. Er eignet sich vor allem als Rotleuchtstoff zum Einsatz in Color on Demand LEDs, weißen LEDs, insbesondere mit Farbtemperaturen < 5000 K, und bei anderen Lampen. Der Leuchtstoff hat einen im Hinblick auf
- 20 sein Emissionsmaximum im Roten bei ca. 640 nm (1% Eu) relativ hohen visuellen Nutzeffekt ($V_s = 0,33$) und ein gegenüber dem Leuchtstoff $Ca_2Si_5N_8:Eu$, der aus EP-A 1 153 101 vorbekannt ist, und dem Leuchtstoff $CaAlSiN_3:Eu$ aus EP-A 1 568 753 ein signifikant verbessertes
- 25 Temperaturlöschverhalten.

Bekannte Rot-Leuchtstoffe, die sich auch im nahen UV bzw. im Blauen effizient anregen lassen, sind neben den chemisch nicht sehr stabilen Sulfiden wie $(Sr,Ca)S:Eu$ und den potenziell umweltgefährdenden Verbindungen wie

30 $Sr(S,Se):Eu$ die sogenannten Nitridosilikate, die überwiegend in der monoklinen $Ca_2Si_5N_8$ - bzw. in der

orthorhombischen $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phase sowie $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ kristallisieren. Die Leuchtstoffe mit orthorhombischer $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ -Phase, wie in EP 1 568 753 beschrieben, weisen bei entsprechender Eu-Dotierung (1%) eine tiefrote
5 Emission mit einem niedrigen visuellen Nutzeffekt ($< 0,3$) auf. $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -basierte Leuchtstoffe emittieren dagegen bei nutzbaren Eu-Konzentrationen relativ kurzwellig (bei etwa 615 nm), zeigen aber eine ausgeprägte Temperaturlöschung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

10 Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Die Figuren zeigen:

Figur 1 ein Phasendreieck, das den Existenzbereich verschiedener Verbindungen zeigt;

15 Figur 2 einen Vergleich der Emissionen verschiedener Leuchtstoffe für verschiedene Konzentrationen des Aktivators;

Figur 3 einen Vergleich der Remission verschiedener Leuchtstoffe bei gleicher Konzentration des Aktivators;
20

Figur 4 einen Vergleich der Remission des neuartigen Leuchtstoffs für verschiedene Konzentrationen des Aktivators;

Figur 5 die relative Effizienz als Funktion des Aluminiumanteils;
25

Figur 6 die relative Effizienz als Funktion des Siliziumanteils;

- Figur 7 die Abhängigkeit von Dominanz- und
Schwerpunktswellenlänge des neuartigen
Leuchtstoffs von der Aktivator-Konzentration;
- Figur 8 die Temperaturstabilität verschiedener
5 Leuchtstoffe;
- Figur 9 die Änderung der Schwerpunktwellenlänge
verschiedener Leuchtstoffe bei
Temperaturwechsel;
- Figur 10 die Änderung der dominanten Wellenlänge
10 verschiedener Leuchtstoffe bei
Temperaturwechsel;
- Figur 11 einen Vergleich der wichtigsten XRD-Linien
zwischen verschiedenen Leuchtstoffen;
- Figur 12 ein Diffraktogramm des neuen Leuchtstoffs;
- 15 Figur 13 ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs
CaAlSiN₃:Eu;
- Figur 14 ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs
Ca₂Si₅N₈:Eu
- Figur 15 ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs
20 α -Sialon;
- Figur 16 den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für
rotes Licht;
- Figur 17 den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für
weißes Licht;
- 25 Figur 18 den prinzipiellen Aufbau einer Entladungslampe;
- Figur 19 die Pulverhelligkeit des neuartigen
Leuchtstoffs als Funktion der
Aktivatorkonzentration;
- Figur 20 die Helligkeit eines neuen rot emittierenden
30 Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Parameter δ ;

- Figur 21 das Emissionsverhalten einiger weiterer Ausführungsbeispiele für den neuartigen Leuchtstoff;
- Figur 22 das Temperatur-Löschverhalten der Leuchtstoffe
5 aus Figur 21;
- Figur 23 das Emissionsverhalten einiger weiterer Ausführungsbeispiele für den neuartigen Leuchtstoff;
- Figur 24 das Temperatur-Löschverhalten der Leuchtstoffe
10 aus Figur 23;
- Figur 25 das Anregungsverhalten eines Ce-dotierten neuartigen Leuchtstoffs (detektierte Emissionswellenlänge 520 nm);
- Figur 26 das Emissionsverhalten einiger weiterer
15 Ausführungsbeispiele für den neuartigen Leuchtstoff;
- Figur 27 das Temperatur-Löschverhalten der Leuchtstoffe aus Figur 26.

Bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

Ein neuartiger Eu-dotierter Leuchtstoff besitzt
20 insbesondere in etwa die Stöchiometrie $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}:\text{Eu}$. Ca steht hier stellvertretend für M. Diese Stöchiometrie ergibt sich aus der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und kann daher in der Verbindung in gewissen Grenzen variieren, da die hier beschriebene
25 Phase eine erhebliche Phasenbreite aufweist. Analysen bestätigen die Zusammensetzung im Rahmen der Standardabweichungen. Der Existenzbereich der neuen Phase lässt sich klar gegen $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}$ abgrenzen. Das Grundgitter von $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$ zeigt im XRD (Röntgen-
30 Diffraktions-Diagramm) überraschenderweise ein

Reflexmuster, das dem Eintrag gemäß JCPDS 39-747 ähnelt. Dagegen zeigt es deutlich andere Reflexmuster als der Leuchtstoff $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$, der in EP-A 1 568 753 beschrieben ist. Dieser Unterschied ist auch an den
5 Lumineszenzeigenschaften eindeutig nachweisbar.

Dieser Leuchtstoff bietet einen guten Kompromiss aus ausreichend roter Emission und visuellem Nutzeffekt. Dabei absorbiert er die Emission grüner bzw. gelber Leuchtstoffe, die u.U. einer Lichtquelle zusammen mit
10 diesem roten Leuchtstoff vorgeschaltet sind, weniger stark als dies bei den Verbindungen $(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ und insbesondere $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ der Fall ist. Gegenüber allen anderen bekannten Rotleuchtstoffen ist außerdem das bessere Temperaturlöschverhalten von großem Vorteil.
15 Damit ermöglicht der Leuchtstoff u.a. die Herstellung effizienter, warmweißer LEDs auf Basis der Konversion mehrerer Leuchtstoffe mit Farbtemperaturen zwischen 2700 und 4200 K.

Figur 1 zeigt ein Phasendreieck, aufgespannt durch die
20 binären "Verbindungen" $\text{SiN}_{4/3}$, AlN und $\text{CaN}_{2/3}$. Dabei ist der Existenzbereich verschiedener Verbindungen gezeigt, wobei als Voraussetzung jeweils ein Phasenanteil von wenigstens 80 % angenommen wird. Bei einem Anteil $\text{CaN}_{2/3}$ von weniger als 0,2 entsteht überwiegend nahezu
25 sauerstofffreies Alpha-Sialon $\text{Ca}_x(\text{Si,Al})_{12}(\text{O,N})_{16}\text{:Eu}$. Bei $\text{AlN} < 0,15$ bildet sich überwiegend $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$. Bei einem Ca/Si-Verhältnis von ungefähr 1:1 und einem Al-Gehalt von mehr als 0,2 bildet sich überwiegend die bekannte $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ Phase. In einem zwischen diesen
30 bekannten Phasen liegenden Bereich wird überwiegend die neue siliziumreichere Phase gebildet. Diese Phase hat als

Leuchtstoff eine besonders hohe Effizienz, wenn für die Verhältnisse Ca:Al:Si, bezogen auf Ca = 1, die relativen Verhältnisse Al = 0,7 bis 0,9 und Si = 1,5 bis 1,8 gelten. Eine einfache stöchiometrische Darstellung für
5 Verbindung, die eine sehr hohe Effizienz zeigt, wird durch die Summenformel $\text{Ca}_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}:\text{Eu}$ mit $-0,5 \leq \delta \leq 0,5$ repräsentiert. Dieser Zusammensetzungsbereich ist im Phasendreieck in Figur 1 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Proben mit > 80% neuer Phase unterhalb
10 dieser Linie weisen tendenziell vor allem AlN als Fremdphase auf. Das nahezu weiße Aluminiumnitrid verschlechtert die Absorption des Leuchtstoffs im Spektralbereich der anregenden Strahlung und ist deshalb nicht wünschenswert. Proben geringfügig oberhalb der
15 Linie enthalten im wesentlichen zuviel Calciumnitrid in den Ausgangsmaterialien. Das unreaktierte Calciumnitrid verdampft aber bei den hohen Synthese-Temperaturen, so dass sich i. allg. weitgehend phasenreine Proben ergeben. Wie aus Figur 20 zu entnehmen, nimmt das Produkt aus
20 Quanteneffizienz, Absorption der anregenden Strahlung und visuellem Nutzeffekt, d.h. die augenbewertete Helligkeit des Leuchtstoffs, für Verbindungen auf der Linie mit $|\delta| \approx 0$ ein Maximum an. Daher handelt es sich bei der Verbindung mit der Summenformel $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}:\text{Eu}$ um eine
25 besonders bevorzugte Ausführung des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs.

Figur 2 zeigt einen Vergleich der Emissionen der neuen siliziumreicheren Phase mit der vorbekannten $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ -Phase bei zwei verschiedenen Eu-Konzentrationen, nämlich
30 1 und 2 Mol.-%. Dabei ersetzt das Eu immer das Ca. Die

neue siliziumreichere Phase ist etwas breitbandiger und deutlich zum kurzwelligen Spektrum hin verschoben.

Figur 3 zeigt einen Vergleich der Remission der neuen siliziumreicheren Phase mit der bekannten $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ - Phase bei gleicher Eu-Konzentration, nämlich 2 Mol.-%. Dabei ersetzt das Eu immer das Ca. Die neue siliziumreichere Phase ist bei UV-Anregung in Kombination mit einem an sich bekannten grünen und gelben Leuchtstoff vorteilhaft gegenüber der bekannten $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ -Phase, weil sie bei vergleichbarer Absorption im UV um 380 - 400 nm nicht so stark im blauen bis gelbgrünen Spektralbereich absorbiert.

Figur 4 zeigt den Vergleich der Remission der neuen siliziumreichen Phase für verschiedene Eu-Konzentrationen. Je höher die Eu-Konzentration, desto geringer wird die Remission.

Figur 5 zeigt die Effizienz des neuartigen Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Anteil des Aluminiums bei fest gewähltem Ca- und Si-Anteil. Dabei ist $\text{Ca} = 1$ und $\text{Si} = 1,5$. Das Maximum liegt bei etwa $\text{Al} = 0,8 - 0,9$ im Einklang mit der bevorzugten Stöchiometrie.

In ähnlicher Weise zeigt Figur 6 die Effizienz des neuartigen Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Anteil des Siliziums bei fest gewähltem Ca- und Al-Anteil. Dabei ist $\text{Ca} = 1$ und $\text{Al} = 0,75$. Das Maximum liegt bei etwa $\text{Si} = 1,5$ bis $1,8$ im Einklang mit der bevorzugten Stöchiometrie.

Figur 7 zeigt die Abhängigkeit der Dominanz- und der Schwerpunktswellenlänge (Rauten bzw. Quadrate) von der Konzentration des Aktivators Eu^{2+} im Bereich von 1 Mol.-%

bis 4 Mol.-%. Die Emission ist bei gleichem Eu-Gehalt deutlich langwelliger als bei $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ und deutlich kurzwelliger als bei $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$, die für 2% Eu-Anteil ebenfalls eingetragen sind.

- 5 Die überragende Temperaturstabilität des neuen siliziumreicheren Leuchtstoffs zeigt Figur 8. Dort ist die relative Helligkeit der beiden bekannten rot emittierenden Leuchtstoffe $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ und $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ mit der neuen siliziumreicheren Phase für einen
- 10 Temperaturbereich von 25 bis 225 °C verglichen. Bisher gibt es keinen bekannten Leuchtstoff mit geringerer Temperaturlöschung als die neue siliziumreichere Phase. Bei gleicher Eu-Konzentration von 2 Mol.-% ist die Emission von $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ nur bedingt temperaturstabil.
- 15 Die relative Helligkeit nimmt auf 30 % gegenüber der bei Zimmertemperatur ab. $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ ist merklich stabiler und verliert nur etwa 30 % an Helligkeit, so dass die restliche Helligkeit noch 70 % beträgt. Dagegen zeigt die neuen siliziumreichere Phase eine hohe Stabilität. Die
- 20 restliche Helligkeit bei 225 °C beträgt etwa 85%. Bei geringerem Eu-Gehalt lässt sie sich noch weiter steigern auf knapp 90 %.

- Eine weitere herausragende Eigenschaft des neuen Leuchtstoffs ist die hohe Stabilität der
- 25 Schwerpunktwellenlänge der Emission bei wechselnder Temperatur, siehe Figur 9. Bei relativ geringer Konzentration des Aktivators, beispielsweise 1 Mol.-% Eu, ist praktisch keine Drift festzustellen. Erst bei höherer Konzentration (2 Mol.-%) ist eine nennenswerte Drift zu
- 30 kürzeren Wellenlängen hin bemerkbar. Sie beträgt etwa 3 nm bei 225°C verglichen mit Zimmertemperatur. Diese Drift

ist jedoch immer noch wesentlich kleiner als bei anderen Rotleuchtstoffen: bei $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ und bei $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ liegt sie jeweils in der Größenordnung von 9 nm im selben Temperaturbereich. Diese Befunde zeigen die überragende
5 Bedeutung des neuen Leuchtstoff für Hochleistungs-LEDs.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei Untersuchung der dominanten Wellenlänge der gleichen Leuchtstoffe, die in Figur 10 angegeben ist.

Figur 11 zeigt einen Vergleich der Lage der wichtigsten
10 XRD-Linien (Basis ist $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) bei dem aus EP 1 568 753 bekannten $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ (nach oben aufgetragen) und der neuen siliziumreicheren Phase $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$ (nach unten aufgetragen).

Figur 12 zeigt ein Diffraktogramm (XRD-Aufnahme) für ein
15 Ausführungsbeispiel der neuen Phase. Im Vergleich dazu ist auch eine XRD-Aufnahme des aus EP 1 568 753 bekannten $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ (Figur 13) gezeigt.

Die Kristallgitter der Leuchtstoffe $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ und $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$ lassen sich überraschenderweise in der
20 gleichen Raumgruppe beschreiben. Ein Vergleich der Gitterparameter für das bekannte alte $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ (1 %) und für den neu synthetisierten Leuchtstoff $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$ (1% Eu) ergibt für die längste Achse der konventionellen orthorhombischen Einheitszelle eine Länge
25 a von 0,9802 nm (alt) ggü. 0,9531 nm (neu). Allgemein zeigen sich für die oben genannte Verbindung gute Effizienzen für Leuchtstoffe, deren Gitterparameter der längsten Achse a im Bereich 0,950 bis 0,965 nm liegt. Eine Variation des Gitterparameters kann durch z. B. eine

leichte Variation der Stöchiometrie ($\delta \neq 0$) erreicht werden.

Die Tabelle 1 zeigt eine Messung der Farbartanteile x , y an verschiedenen Verbindungen, die dem System Ca-Al-Si-N angehören, normiert auf Ca=1. Der neuartige Leuchtstoff taucht an verschiedenen Stellen auf und zeigt eine der höchsten Effizienzen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Eu-doteirten Leuchtstoffs kann beispielsweise folgendermaßen erfolgen:

10 Grundsätzlich können verschiedene Ausführungsbeispiele mit und ohne Schmelzmittel wie CaF_2 , AlF_3 , LiF oder H_3BO_3 hergestellt werden.

Für die Synthese werden die Vorläufersubstanzen AlN , Ca_3N_2 , Eu_2O_3 , Si_3N_4 und vorzugsweise ein Schmelzmittel wie
15 CaF_2 als Ausgangssubstanzen verwendet.

Die Einwaage der Ausgangssubstanzen erfolgt in der Glovebox, wobei die Ansatzmenge 18 g oder 20 g betrug. Das Mischen erfolgt ebenfalls in Schutzgasatmosphäre.

Die so hergestellte Ansatzmischung wird in Wolfram-,
20 Aluminiumnitrid- oder Bornitrid-Tiegeln gefüllt und bei Temperaturen von 1500 °C - 1700 °C vorzugsweise in einer 5% H_2 /95% N_2 -Atmosphäre geglüht. Die Haltezeit bei der Glühtemperatur betrug bei den hier vorgestellten Ausführungsbeispielen zwischen 2 und 5 h.

25 Nach der Glühung wird der Glühkuchen in einer Mörsermühle 20 min gemahlen und nach einer 54 μm Siebung weiter charakterisiert.

Tab. 1

Beispiele für verschiedene Ansatz-Einwaagen:

Substanz	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Ca₃N₂	5.563 g	5.482 g	5.499 g
AlN	3.729 g	3.674 g	3.686 g
Si₃N₄	8.508 g	8.384 g	8.409 g
Eu₂O₃	0.200 g	0.197 g	0.198 g
CaF₂	0.000 g	0.262 g	0.000 g
H₃BO₃	0.000 g	0.000 g	0.208 g
Gesamteinwaage	18.000 g	18.000 g	18.000 g

Besonders gut eignet sich der neuartige Leuchtstoff für
 5 die Anwendung bei Lichtquellen wie Leuchtstofflampen oder
 insbesondere LEDs.

Der Aufbau einer Lichtquelle für rotes Licht ist in Figur
 16 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein
 Halbleiterbauelement mit einem Chip 1 des Typs InGaN mit
 10 einer Peakemissionswellenlänge im UV von beispielsweise
 405 nm, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im
 Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Der Chip 1
 ist über einen Bonddraht 4 mit einem ersten Anschluss 3
 und direkt mit einem zweiten elektrischen Anschluss 2
 15 verbunden. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5
 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80
 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 20
 Gew.-%) enthält. Die Ausnehmung hat eine Wand 7, die als
 Reflektor für die Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip
 20 1 bzw. den Pigmenten 6 dient. Die Primärstrahlung der UV-

LED wird vollständig vom Leuchtstoff in rot konvertiert. Der verwendete Leuchtstoff ist das oben beschriebene Nitridosilikat. Analog lässt sich damit auch eine Lichtquelle für weißes Licht realisieren, indem drei
5 Leuchtstoffe verwendet werden, die von der UV-Strahlungsquelle angeregt werden, rot, grün und blau zu emittieren. Der rote Leuchtstoff ist das neuartige $M5Al4Si8N18:Eu$, der grüne ist beispielsweise $(Sr_{0,95}Eu_{0,05})Si_2O_2N_2$ und der blaue ist beispielsweise ein
10 Aluminat- oder Phosphat-Leuchtstoff wie BAM:Eu oder SCAP:Eu o.ä.

Der Aufbau einer anderen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 17 explizit gezeigt. Die Lichtquelle, ist ein Halbleiterbauelement 16 vom Typ LED mit einem blau
15 emittierenden Chip 11 des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von beispielsweise 460 nm. Das Halbleiterbauelement 16 ist in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 18 mit Seitenwand 15 und Deckel 19 eingebettet. Der Chip ist die Primärlichtquelle für zwei
20 Leuchtstoffe. Der erste Leuchtstoff 14 ist das Oxinitridosilikat $(Sr_{0,95}Eu_{0,05})Si_2O_2N_2$, der die primäre Strahlung des Chips 13 teilweise konvertiert und in grüne Strahlung der Peakemission 547 nm mit $\lambda_{dom} = 563$ nm umwandelt. Der zweite Leuchtstoff ist das neuartige
25 Nitridosilikat $M5Al4Si8N18:Eu$, das die primäre Strahlung des Chips 13 teilweise konvertiert und in rote Strahlung der Peakemission 654 nm mit $\lambda_{dom} = 600$ nm umwandelt.

Der besondere Vorteil der Verwendung einer langwelligen primären Lichtquelle (450 bis 465 nm) für die
30 Lumineszenzkonversions-LED ist, dass hier Probleme mit Alterung und Degradation von Gehäuse und Harz bzw.

Leuchtstoff vermieden werden, so dass eine lange Lebensdauer erzielt wird.

In einem anderen Ausführungsbeispiel wird als primäre Lichtquelle eine UV-LED (etwa 380 nm) für eine weiße RGB
5 Lumineszenzkonversions-LED verwendet, wobei hier Probleme mit Alterung und Degradation von Gehäuse und Harz bzw. Leuchtstoff durch zusätzliche an sich bekannte Maßnahmen möglichst weitgehend vermieden werden müssen wie sorgfältige Wahl des Gehäusematerials, Zugabe UV-
10 resistenter Harzkomponenten. Der große Vorteil dieser Lösung ist die geringe Blickwinkelabhängigkeit der Emissionsfarbe und die hohe Farbstabilität.

Figur 18 zeigt eine Niederdruck-Entladungslampe 20 mit einer quecksilberfreien Gasfüllung 21 (schematisiert),
15 die eine Indiumverbindung und ein Puffergas analog WO 02/10374 enthält, wobei eine Schicht 22 aus Nitridosilikat $M_5Al_4Si_8N_{18}:Eu$ innen am Kolben 23 angebracht ist. Insbesondere ist hier $M = Ca_{0,8}Mg_{0,1}Sr_{0,1}$ oder $Ca_{0,8}Sr_{0,2}$. In aller Regel ist auch ein blauer und
20 grüner Leuchtstoff beigemischt. Gut geeignet sind BAM:Eu oder BaMgAl₁₀O₁₇:Eu sowie SrSi₂O₂N₂:Eu.

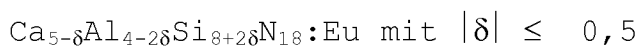
Dieses Leuchtstoff-System ist einerseits der Indium-Strahlung angepasst, weil diese wesentliche Anteile
25 sowohl im UV als auch im blauen Spektralbereich hat, die beide gleichermaßen gut absorbiert werden. Diese Mischung eignet sich aber auch für konventionelle Leuchtstofflampen. Möglich ist auch die Anwendung bei einer Indium-Lampe auf Hochdruck-Basis wie an sich aus US
30 4 810 938 bekannt.

Eine Hochdruckentladungslampe mit Rotverbesserung zeigt Figur 15. Dabei hat die Lampe ein übliches Entladungsgefäß mit Metallhalogenid-Füllung. Die Strahlung trifft auf eine Leuchtstoff-Schicht auf einem
5 Außenkolben, die einen Teil der primären Strahlung in rote Strahlungsanteile umwandelt. Die Leuchtstoff-Schicht besteht aus $M5Al_4Si_8N_{18}:Eu$. Diese Technik ist im Prinzip beispielsweise in der US-B 6 958 575 beschrieben.

Figur 19 zeigt die Pulverhelligkeit des neuen
10 Leuchtstoffs als Funktion des Gehalts an Aktivator Eu, der Ca ersetzt. Ein Optimum wird im Bereich um 1,5 Mol.-% bis 2,5 Mol.-% gefunden. Die Pulverhelligkeit ist ein Maß für die Effizienz des Leuchtstoffs in einer LED.

Der neue Leuchtstoff lässt sich sowohl mit als auch ohne
15 Schmelzmittel herstellen. In letzterem Fall ist ein fluoridisches Schmelzmittel wie CaF_2 oder AlF_3 bevorzugt. Während die bekannte Verbindung $CaAlSiN_3:Eu$ offenbar gemäß EP-A1 568753 ohne Schmelzmittel herzustellen ist, erhält man im Fall von $Ca_5Al_4Si_8N_{18}:Eu$ die besten
20 Ergebnisse mit fluoridischen Schmelzmitteln, insbesondere CaF_2 . Setzt man die Effizienz einer Probe ohne Schmelzmittel auf 100 %, erreicht man bei Zugabe von Borsäure H_3BO_3 eine Effizienz von etwa 107% und bei Verwendung von CaF_2 als Schmelzmittel sogar 117%. Auch
25 Chloride wie $CaCl_2$ oder NH_4Cl können eingesetzt werden.

Der neue Leuchtstoff lässt sich insbesondere beschreiben durch Ansatz einer allgemeinen Stöchiometrie, die folgender Zusammensetzung entspricht:



Dabei ersetzt der Aktivator Eu jeweils das Metall-Ion teilweise, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Mol.-%, besonders bevorzugt im Bereich 1 bis 3 Mol.-%. Der Parameter δ sollte dabei im Bereich $|\delta| \leq 0,5$ und
5 bevorzugt bei $-0,5 \leq \delta \leq 0,35$, siehe Figur 20, liegen. Denn dann ist der Parameter aus dem Produkt von Quanteneffizienz QE, visueller Helligkeit Vs und dem Wert $1-R$ (R ist die Reflexion) am höchsten. Das heißt, der Si-Anteil der neuen siliziumreichen Phase ist stets
10 mindestens 40% größer als der Al-Anteil ($Si/Al > 1.4$) und das $Ca/(Al+Si)$ -Verhältnis ist stets größer als 0,375. Damit unterscheidet sich die Stöchiometrie deutlich von der alpha-Sialon-Phase mit einem maximalen $Ca/(Si+Al)$ -Verhältnis von $1,5/12$ (Literaturwert) = 0,125.

15 Dabei ist auch in geringem Maße ein Austausch von SiN durch AlO möglich, insbesondere entsprechend der Formel



Bevorzugt ist dabei ein Wert von $y \leq 2$. Typischerweise wird durch Sauerstoffverunreinigungen in den
20 Ausgangsmaterialien sowie durch die Wahl der Ausgangsmaterialien und der Synthesemethode ein geringer Restsauerstoffanteil von weniger als 2 Gew.% Sauerstoff eingestellt.

Für M eignet sich nicht nur Ca allein, sondern
25 insbesondere auch eine Mischung von Ca und Sr sowie eine Mischung von Ca und Mg. Im Falle der Ca-Sr-Mischung, also $M = (Ca, Sr)$ lassen sich Anteile x des Sr bis etwa 90 Mol.-% einsetzen, also $x = 0$ bis 0,9 für $M = Ca_{1-x}Sr_x$. Im Falle einer Ca-Mg-Mischung, also $M = (Ca, Mg)$ lassen sich

Anteile x des Mg bis etwa 50 Mol.-% einsetzen, also $x = 0$ bis 0,5 für $M = \text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x$.

Figur 21 zeigt die Emission von $(\text{Ca}, \text{Sr})_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}:\text{Eu}(2\%)$ mit $\delta = -0,5$ für verschiedene Anteile x des Sr von $x=0$ bis $x=1$. Da das Sr-Ion größer als das Ca-Ion ist, sollte es eine Verschiebung der Peak-Wellenlänge zu kürzeren Wellenlängen hin bewirken, weil die Wechselwirkung des Aktivators mit seiner Umgebung im Gitter durch die Aufweitung kleiner werden sollte. Es zeigt sich aber überraschenderweise, dass die Zugabe von Sr unterschiedliche Effekte bewirkt, je nachdem wieviel Sr zugegeben wird. Die Intensität der Emission nimmt bei geringen Beimengungen an Sr zu, ohne dass eine wesentliche Verschiebung der Peakemission eintritt. Dieser Effekt gilt für Beimengungen an Sr bis etwa $x = 0,2$. Bei weiterer Erhöhung der Sr-Beimengung ist der Effekt keine Intensitätssteigerung, sondern eine Verschiebung der Peakemission hin zu kürzeren Wellenlängen. Dieser Effekt tritt etwa bei $x=0,25$ bis $x=0,9$ ein. Eine weitere Erhöhung des Sr-Anteils vermindert die Intensität der Emission drastisch. Figur 22 zeigt die Temperaturempfindlichkeit des neuartigen Leuchtstoffs, normiert auf Raumtemperatur, in einem Bereich bis 225 °C. Es zeigt sich, dass alle Proben, die von ihrem Emissionsverhalten her vorteilhaft sind, auch ein gutes thermisches Löschverhalten zeigen, insbesondere gilt dies für kleine Beimengungen an Sr bis 15 %.

Figur 23 zeigt die Emission von $(\text{Ca}, \text{Mg})_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}:\text{Eu}(2\%)$ mit $\delta = -0,5$ für verschiedene Anteile x des Mg von $x=0$ bis $x=1$. Da das Mg-Ion kleiner als das Ca-

Ion ist, sollte die Zugabe an Mg eine Verschiebung der Peakemission hin zu größeren Wellenlängen bewirken. Es zeigt sich aber, dass die Zugabe von Mg im wesentlichen nur die Intensität der Emission beeinflusst, und zwar je nachdem, wieviel Mg zugegeben wird. Die Intensität der Emission nimmt bei geringen Beimengungen an Mg zu, ohne dass eine wesentliche Verschiebung der Peakemission eintritt. Dieser Effekt gilt für Beimengungen an Mg bis etwa $x = 0,1$. Bei weiterer Erhöhung der Mg-Beimengung nimmt die Intensität immer weiter ab, wobei bis $x=0,25$ noch relativ gute Werte erhalten werden, bei $x=0,5$ fällt die Intensität etwa auf die Hälfte. Bei $x=1$ tritt überhaupt keine Emission mehr auf. Figur 24 zeigt die Temperaturempfindlichkeit des neuartigen Leuchtstoffs, normiert auf Raumtemperatur, in einem Bereich bis 225°C . Es zeigt sich, dass alle Proben, die von ihrem Emissionsverhalten her vorteilhaft sind, auch ein gutes thermisches Löschverhalten zeigen, insbesondere gilt dies überraschenderweise für kleine Beimengungen an Mg um 15 %, insbesondere von 13 bis 20 %. Insgesamt liegt eine optimale Beimengung von Mg also etwa im Bereich $x = 0,1$ bis $0,15$.

Praktisch alle Proben aus Figur 22 und 24 sind besser für Anwendungen bei hohen Temperaturen geeignet als das bekannte $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}(2\%)$, das bei 225°C ein thermisches Löschverhalten (Quenching) von 70% zeigt (Pulverhelligkeit relativ zu Zimmertemperatur 25°C). Die meisten der gezeigten Proben haben Werte von 75 bis 85%.

Figur 25 zeigt das Anregungsspektrum einer mit Cer als Aktivator dotierten Probe des Leuchtstoffs $\text{Ca}_5(\text{Al}_{10,98}\text{Mg}_{0,02375})_4\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Ce}(1\%)$, in der Ca zu 1 %

durch Ce ersetzt ist. Dieser Ce-dotierte Leuchtstoff ist etwa von 300 bis fast 450 nm gut anregbar.

Weitere Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Leuchtstoff betreffen andere Stöchiometrien, sowie den
5 zusätzlichen Einbau von Li oder auch Na für M in geringen Mengen von typisch 0,5 bis 6 Mol.-% von M. Konkrete Beispiele sind in Tab. 2. angegeben. Die Anregung erfolgte bei 460 nm, wenn nicht anders angegeben.

10

15

20

Tab. 2

Verbindung	Rel. Q.E.	Rel. Helligkeit	x	y	λ_{Dom}	Probe
(Ca _{0,98} Eu _{0,02}) ₅ Al ₅ Si ₇ N ₁₈	93%	76%	0,656	0,341	608	A
(Ca _{0,98} Eu _{0,02}) ₅ Al ₄ Si ₈ N ₁₈	100%	100%	0,622	0,375	599	B
(Ca _{0,97} Eu _{0,01} Ce _{0,01} Li _{0,01}) ₅ Al ₄ Si ₈ N ₁₈	77%	99%	0,592	0,403	594	C
(Ca _{0,97} Eu _{0,015} Ce _{0,015}) ₅ Al _{3,975} Si ₈ N ₁₈	67%	76%	0,609	0,386	597	D
(Ca _{0,99} Ce _{0,01}) ₅ (Al _{0,98} Mg _{0,02375}) ₄ Si ₈ N ₁₈ *	44%	57%	0,344	0,479	558	E
(Ca _{0,94} Eu _{0,02} Li _{0,04}) ₅ Al _{3,8} Si _{8,2} N ₁₈	97%	93%	0,626	0,371	600	F

*bei 400 nm Anregung

Angegeben sind die relative Quanteneffizienz Q.E., die relative Helligkeit, die Farbortkomponenten x und y sowie die dominante Wellenlänge.

Die rein Cer-dotierte Probe wurde in etwa im Bereich
5 ihres Absorptionsmaximums bei 400 nm angeregt. Es ist
aber deswegen die Anregung mit 460 nm nicht
ausgeschlossen. Es zeigt sich, dass bei Eu,Ce-kodotierten
Proben sich der Farbort mit der Anregungswellenlänge von
400 zu 460 nm verschiebt. Denn bei 400 nm wird die Ce-
10 Emission relativ zu Eu besser angeregt als bei 460 nm.
Insgesamt wird durch die grüne Ce-Emissionskomponente die
Emssion der Proben auch bei 460 bereits kurzwelliger.

Im Fall des Ce-Einbaus ist die Ladungskompensation über
das einwertige Ion Li oder auch Na auf den M-Platz
15 vorteilhaft, vor allem in bezug auf das Temperatur-
Löschverhalten. Damit kann auch ein variables Al/Si-
Verhältnis gut kompensiert werden. Im allgemeinen wird
dabei Li über einen sauerstofffreien Precursor
eingebracht, meist LiF. Der gezielte Li-Einbau mit
20 Ladungskompensation über das Al/Si-Verhältnis reduziert
zwar die Effizienz minimal, aber er verbessert dafür das
Temperatur-Löschverhalten - insbesondere im Falle Eu-
dotierter Leuchtstoffe.

Das Temperatur-Löschverhalten der Ce-dotierten Probe ist
25 absolut gesehen ausgezeichnet. Die rein Ce-dotierte
Ausführungsform emittiert im Grünen, die rein Eu-doterite
Ausführungsform emittiert im Roten, wie bereits die Tab.
2 ausweist. Außerdem hat sich auch noch gezeigt, dass
kleine Mengen an Cu als partieller Ersatz für M verwendet
30 werden können, insbesondere bis zu 20 Mol.-%, bevorzugt

bis 5 Mol.-%. Dadurch lassen sich Emission und Effizienz in ähnlicher Weise wie bei Substitution mit Mg oder Sr beeinflussen.

Figur 26 zeigt das Emissionsverhalten der Proben A, B, C,
5 D, F.

Figur 27 zeigt das relative Temperatur-Löschverhalten aller sechs Proben A bis F bis 225 °C. Es ist bei fast allen Proben ausgezeichnet.

Ansprüche

1. Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate aus dem M-Al-Si-N System, mit einem Kation M, wobei M durch Ca allein repräsentiert ist oder durch eine Mischung von Ca mit mindestens einem weiteren
5 Element aus der Gruppe Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Li, Na, Cu repräsentiert ist, wobei der Leuchtstoff mit mindestens einem Element aus der Gruppe Eu, Ce aktiviert ist, das M teilweise ersetzt, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff eine Phase
10 bildet, die dem System $M_3N_2-AlN-Si_3N_4$ zuzuordnen ist, wobei das atomare Verhältnis der Bestandteile $M:Al \geq 0,375$ und das atomare Verhältnis $Si/Al \geq 1,4$ ist.
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 dass der Aktivator Eu ist, wobei der Leuchtstoff rot emittiert.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Aktivator Ce ist, wobei der Leuchtstoff grün emittiert, oder dass der Aktivator Eu, Ce ist,
20 wobei der Leuchtstoff grün bis rot emittiert.
4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Leuchtstoff in etwa die Stöchiometrie $M_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}$ mit $|\delta| \leq 0,5$ besitzt.
5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
25 dass der Leuchtstoff in etwa die Stöchiometrie $M_5Al_4Si_8N_{18}$ besitzt.

6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass der Leuchtstoff in etwa die Stöchiometrie $M_{5-8}Al_{4-2\delta+y}Si_{8+2\delta-y}N_{18-y}O_y$ mit $|\delta| \leq 0,5$ und $0 \leq y \leq 2$ besitzt.
- 5 7. Leuchtstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass die Dominanz-Wellenlänge des Leuchtstoffs im Bereich 585 bis 620 nm liegt.
8. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass $M = Ca$ oder $M = Ca_{1-x}Sr_x$ mit $x \leq 0,9$ oder $M =$
10 $Ca_{1-x}Mg_x$ mit $x \leq 0,5$.
9. Leuchtstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass der Anteil des Aktivators Eu an M mindestens 0,5 Mol.-% und bevorzugt höchstens 5 Mol.-% beträgt.
10. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch
15 gekennzeichnet, dass er photonisch anregbar ist, und zwar im Bereich 300 bis 485, insbesondere bis 470 nm.
11. Leuchtstoff nach Anspruch 2, dadurch
gekennzeichnet, dass die längste Achse a der
20 konventionellen orthorhombischen Einheitszelle im Bereich 0,950 bis 0,965 nm liegt.
12. Lichtquelle mit einer primären Strahlungsquelle, die Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs im
25 Wellenlängenbereich 300 bis 485 nm emittiert, wobei diese Strahlung mittels mindestens einem ersten Leuchtstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche ganz oder teilweise in sekundäre längerwellige

Strahlung im sichtbaren Spektralbereich konvertiert wird.

13. Lichtquelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle
5 eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN oder InGaAlP oder eine Entladungslampe auf Niederdruck- oder Hochdruckbasis, insbesondere mit einer Indiumhaltigen Füllung, oder eine elektrolumineszente Lampe verwendet wird.

10 14. Lichtquelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der primären Strahlung weiterhin mittels eines zweiten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung konvertiert wird.

15 15. Lichtquelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der primären Strahlung weiterhin mittels eines dritten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung konvertiert wird, wobei die Leuchtstoffe insbesondere geeignet gewählt und gemischt sind um weißes Licht zu erzeugen.

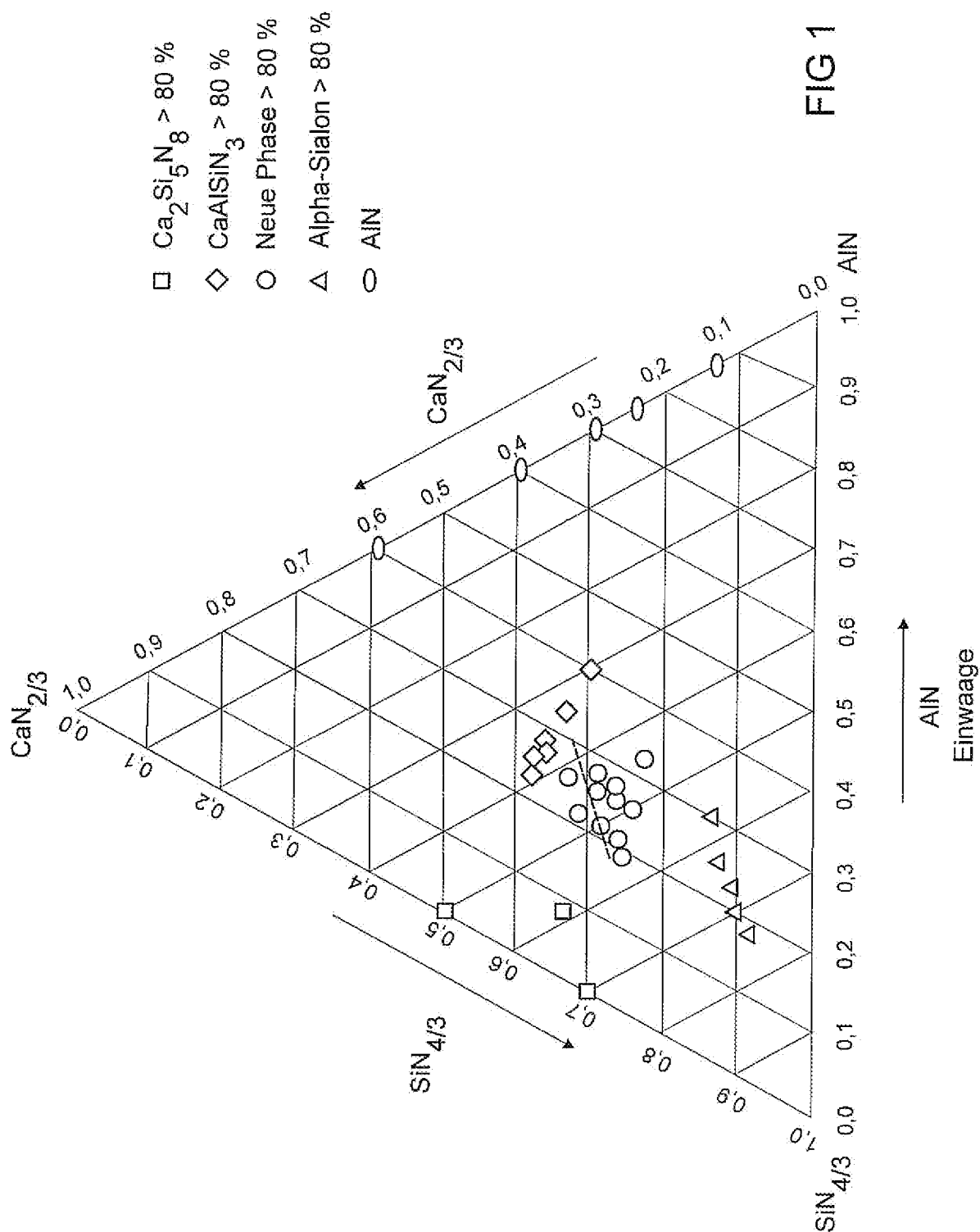
20 16. Lichtquelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle eine Hochdruckentladungslampe mit Metallhalogenidfüllung ist, die in einem Entladungsgefäß enthalten ist, das in einem Außenkolben untergebracht ist, wobei auf
25 dem Außenkolben eine lichtkonvertierende Beschichtung aufgebracht ist, die einen ersten Leuchtstoff enthält.

17. Verfahren zur Herstellung eines hocheffizienten Leuchtstoffs gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch

- 27 -

folgende Verfahrensschritte:

- 5 a) Bereitstellen der Ausgangsstoffe Ca_3N_2 , AlN und Si_3N_4 sowie des Aktivator-Vorläufers, insbesondere Eu_2O_3 , in im wesentlichen stöchiometrischen Verhältnis; evtl. Zugabe eines vorzugsweise fluoridischen Schmelzmittels. Mischen dieser Ausgangsstoffe z. B. in einer Kugelmühle oder Mörsermühle.
- 10 b) Glühung dieser Mischung in einer reduzierenden Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1500 und 1700 °C.
18. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Lichtquelle, wobei die Lichtquelle primäre Strahlung im Bereich 300 bis 485 nm emittiert, wobei diese
- 15 Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch Leuchtstoffe, die der primären Strahlung der Lichtquelle ausgesetzt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Konversion zumindest unter Zuhilfenahme
- 20 eines Leuchtstoffs, der aus der Klasse der Nitridosilikate gemäß Anspruch 1 bis 12 stammt, erfolgt.



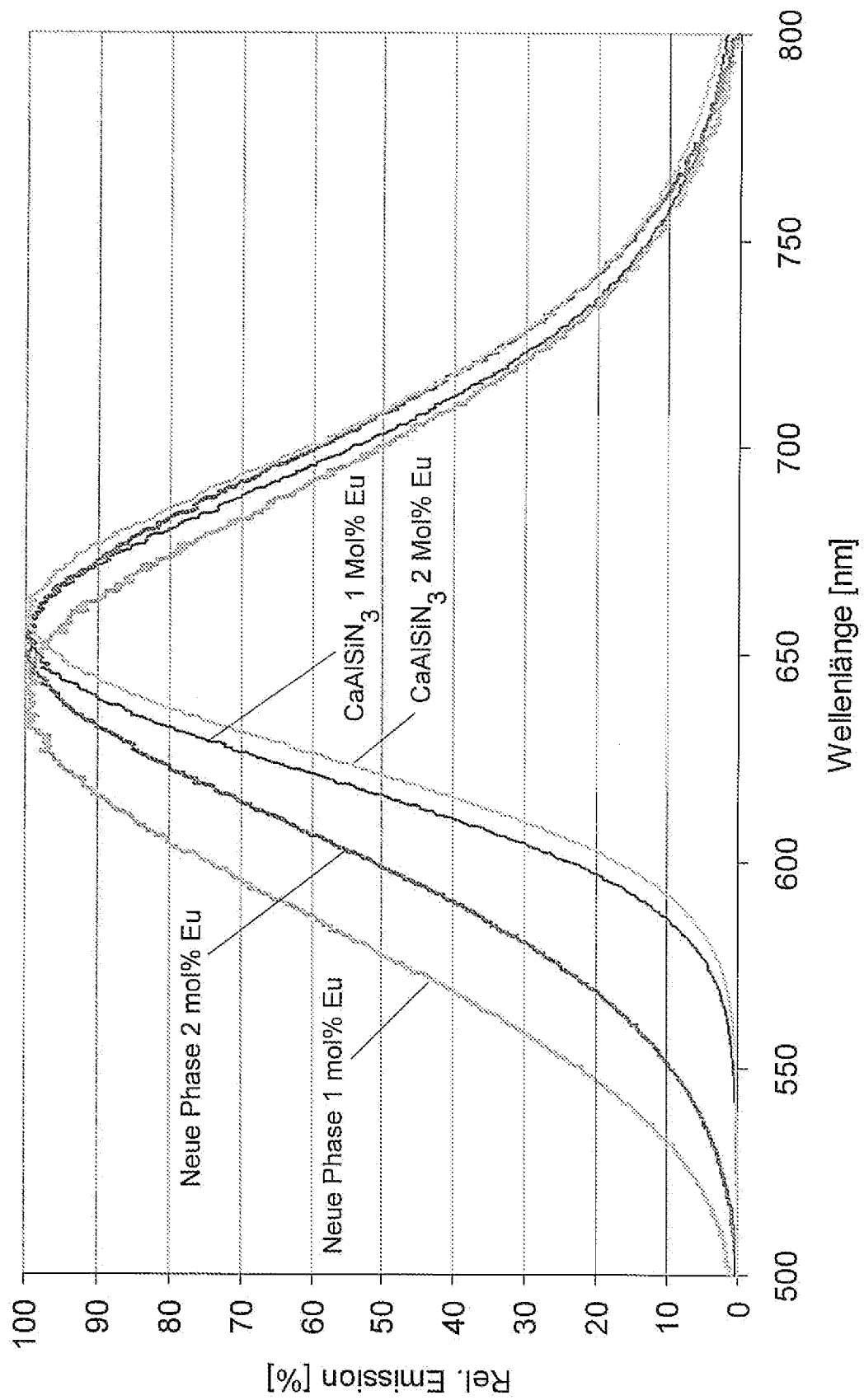


FIG 2

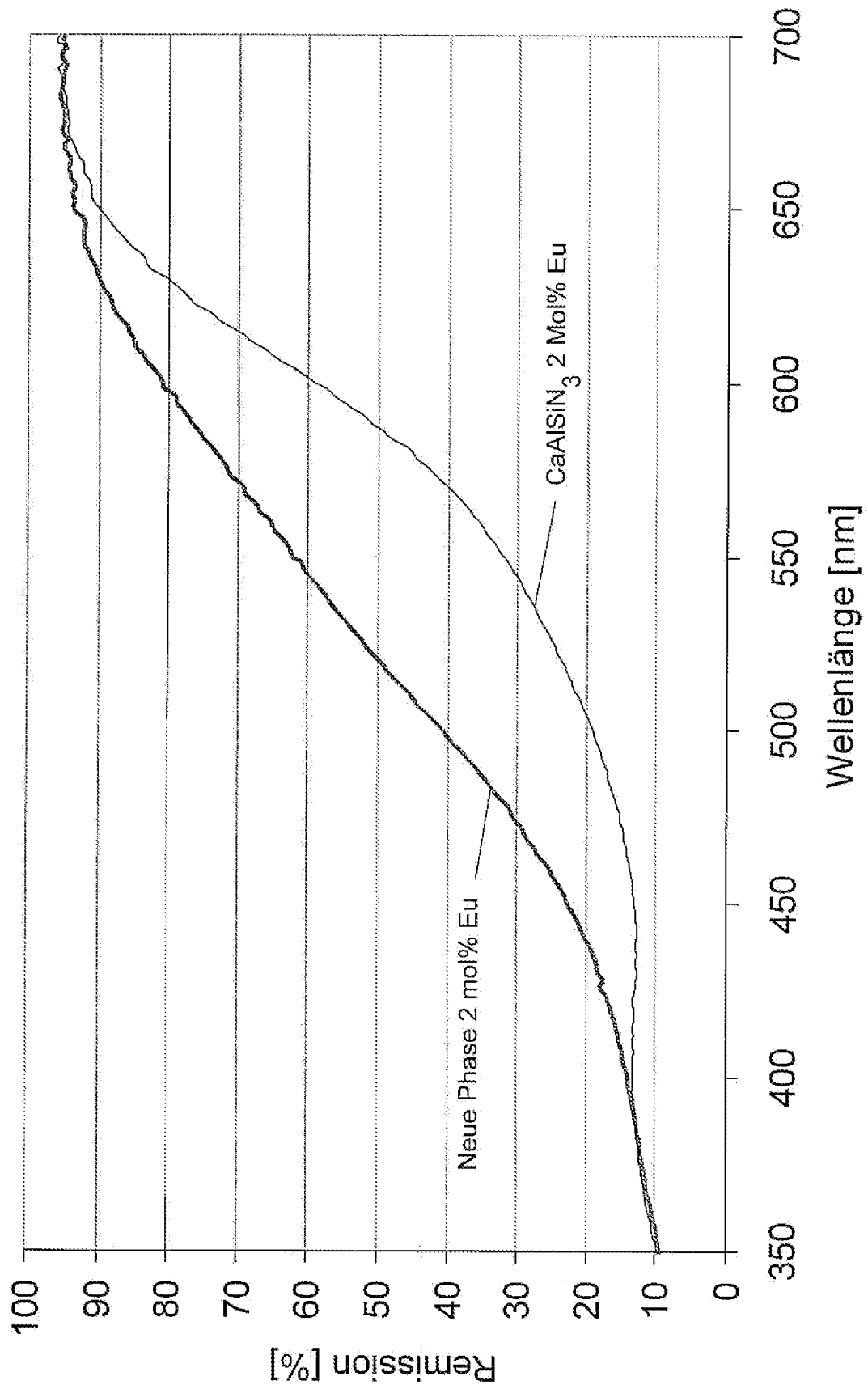


FIG 3

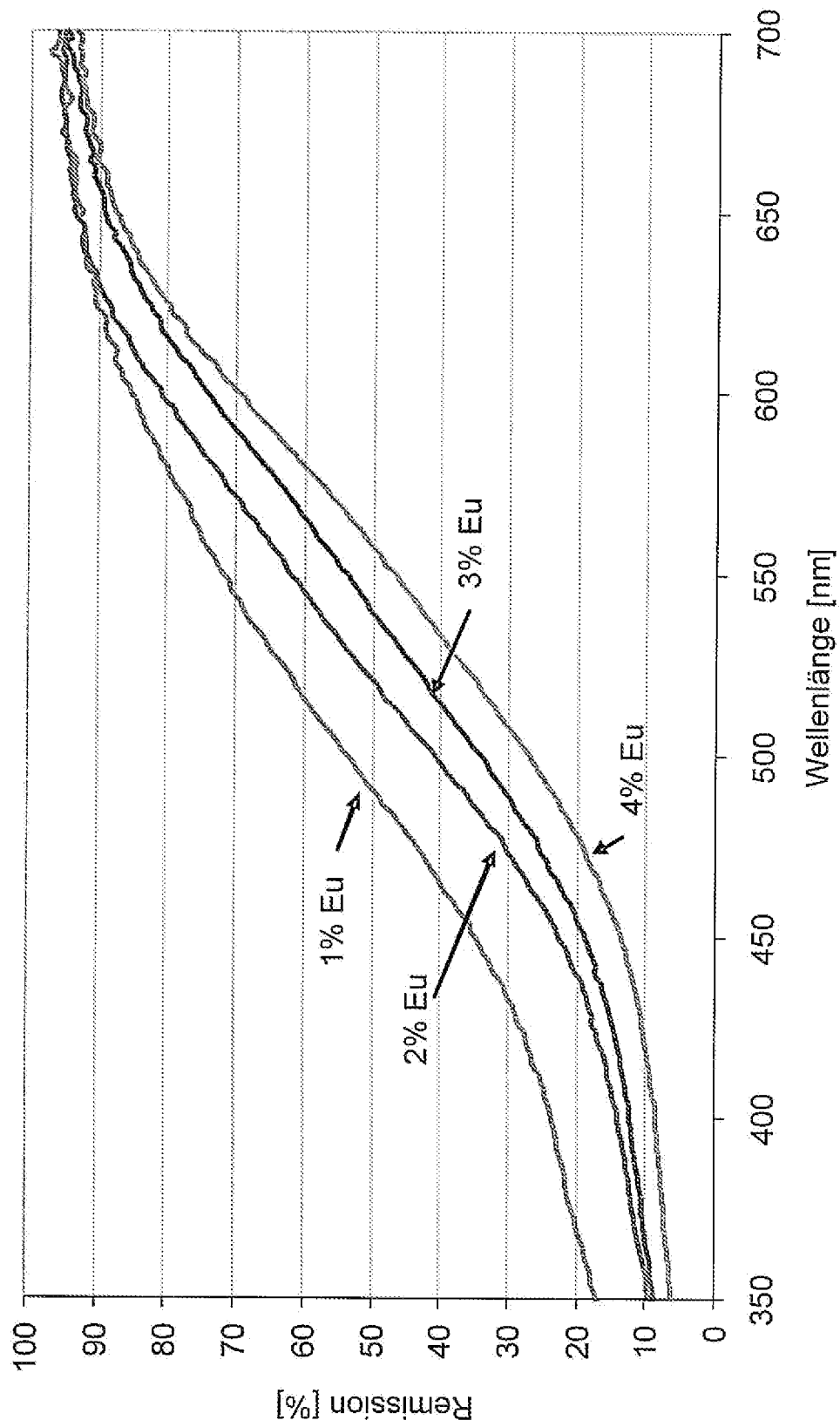


FIG 4

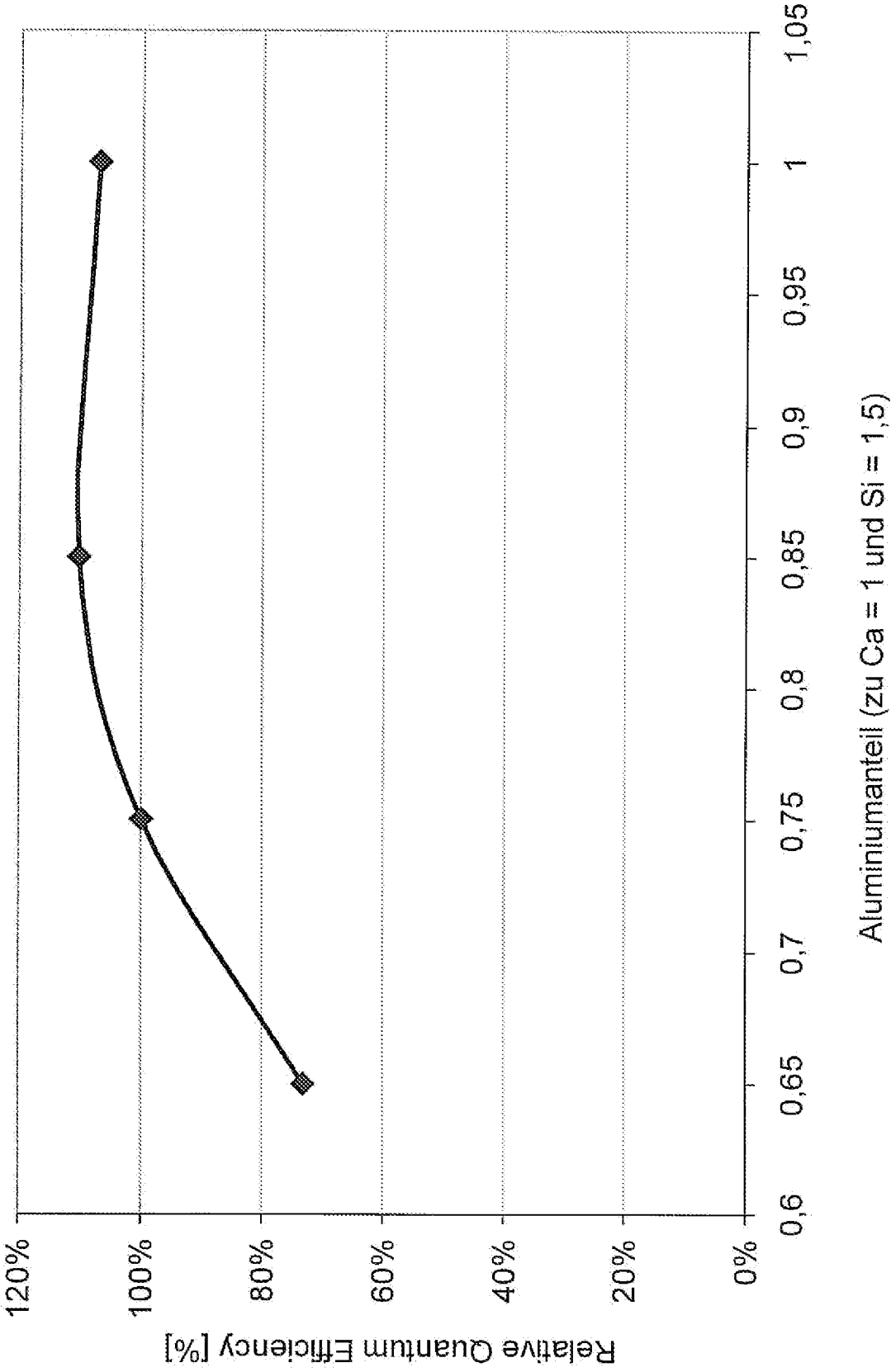


FIG 5

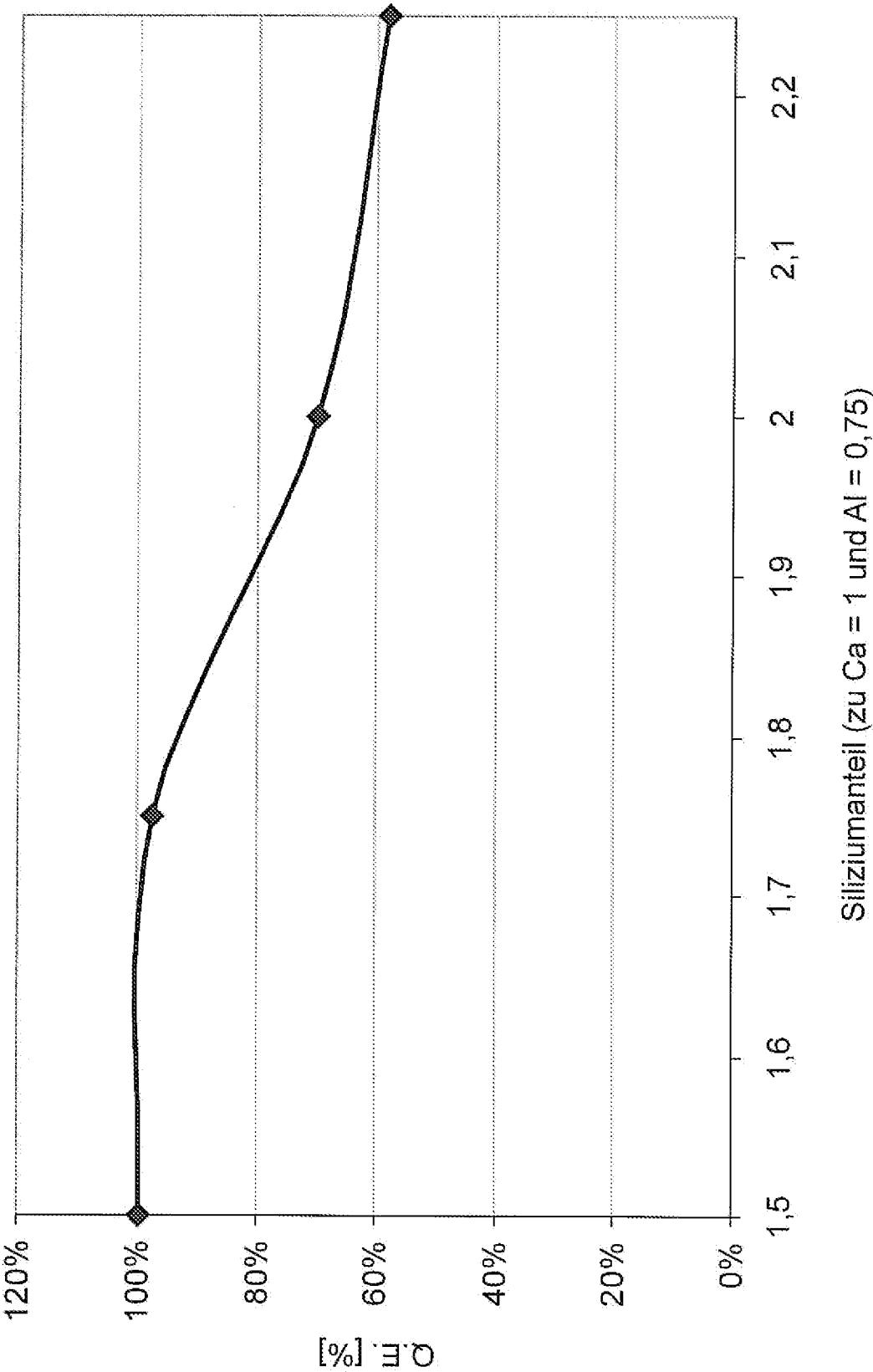


FIG 6

7/25

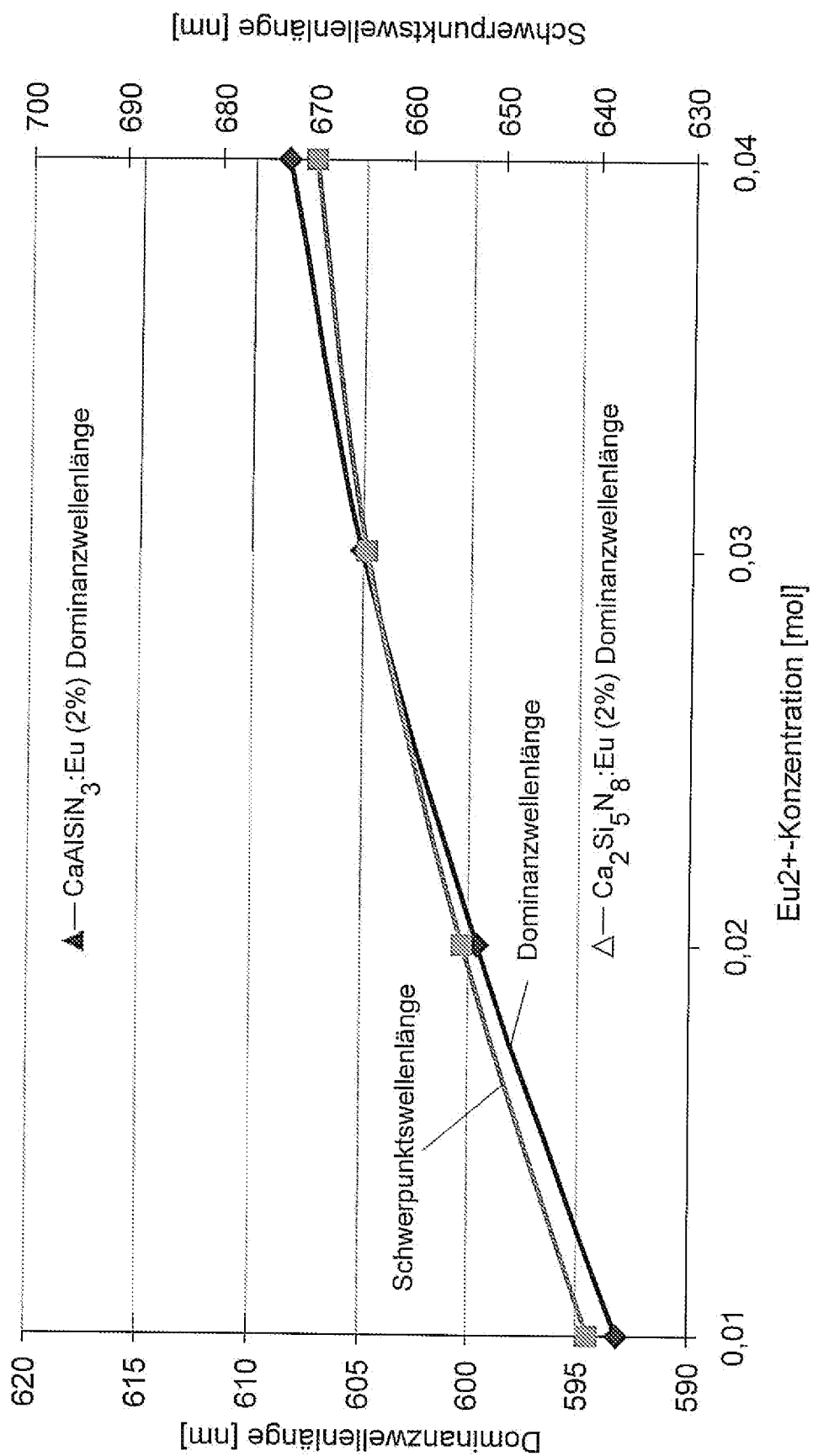


FIG 7

8/25

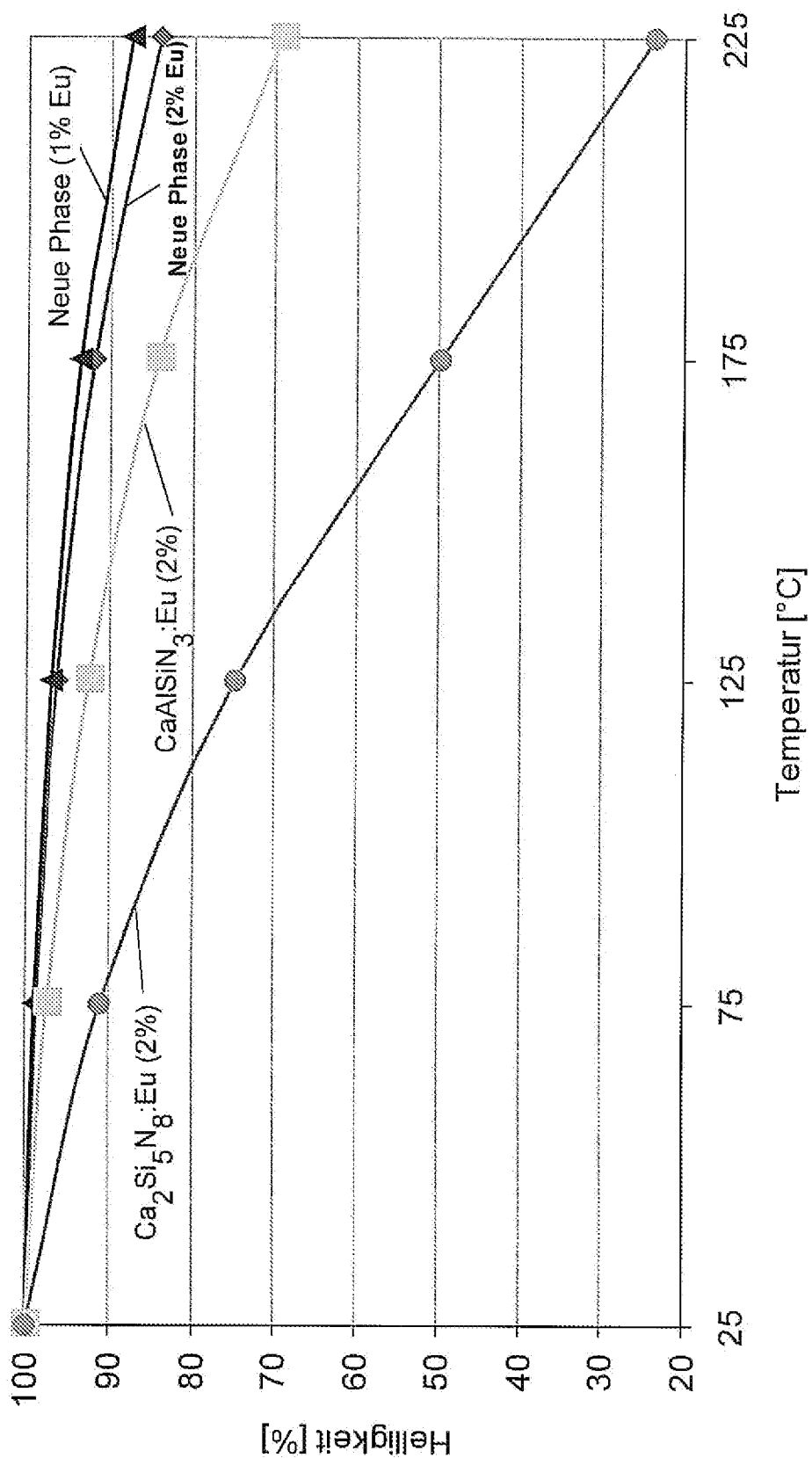


FIG 8

9/25

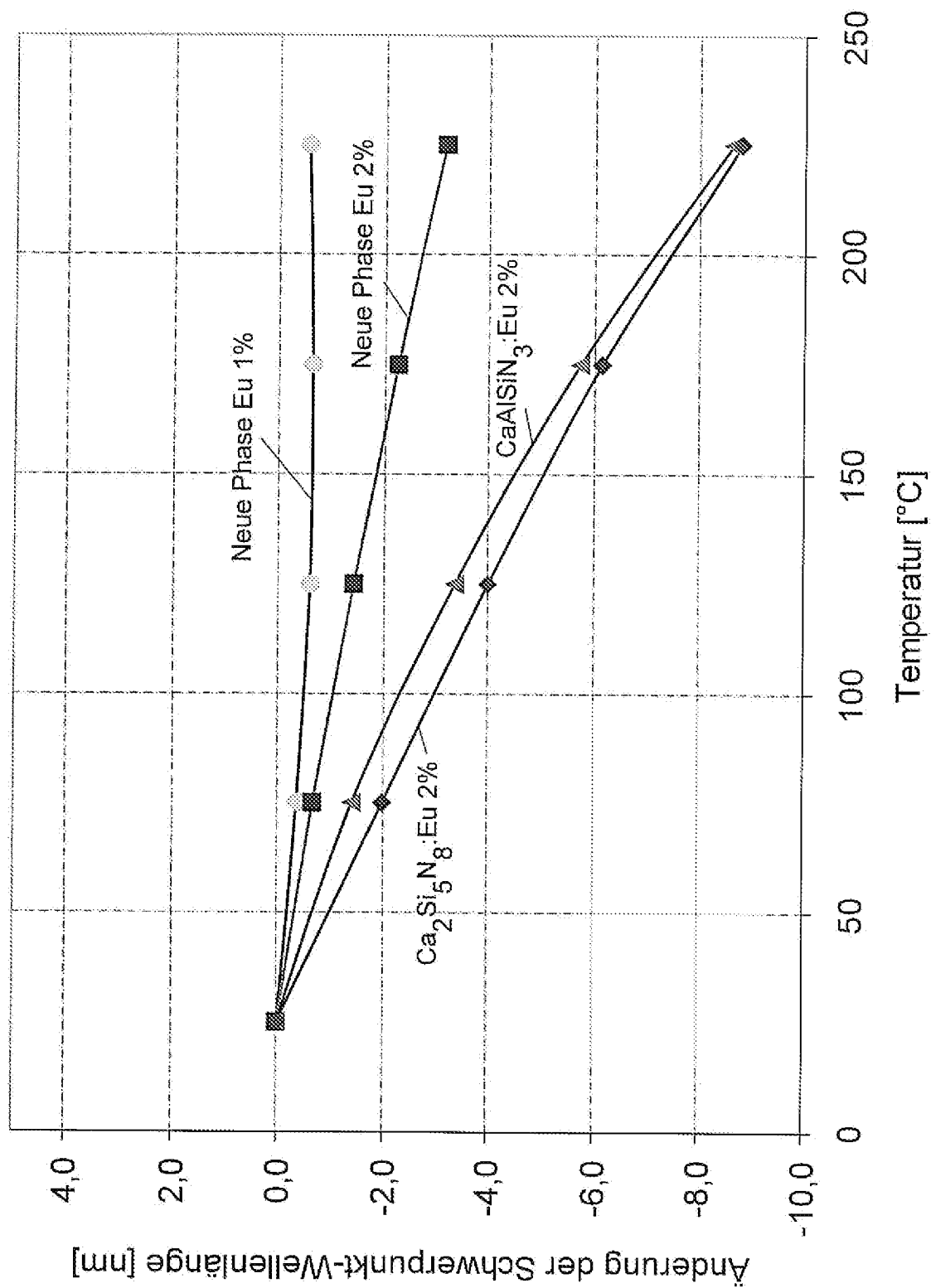


FIG 9

10/25

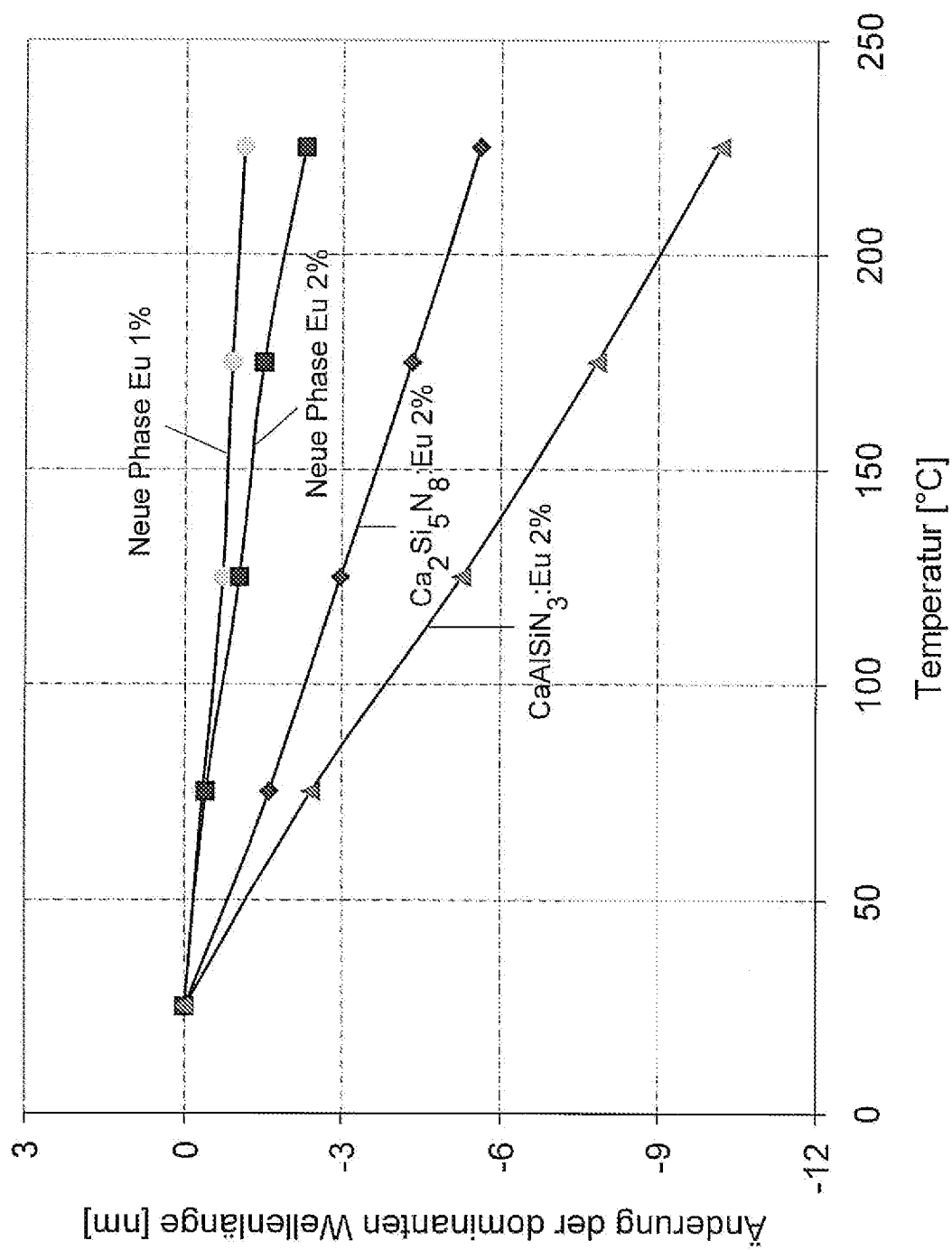


FIG 10

11/25

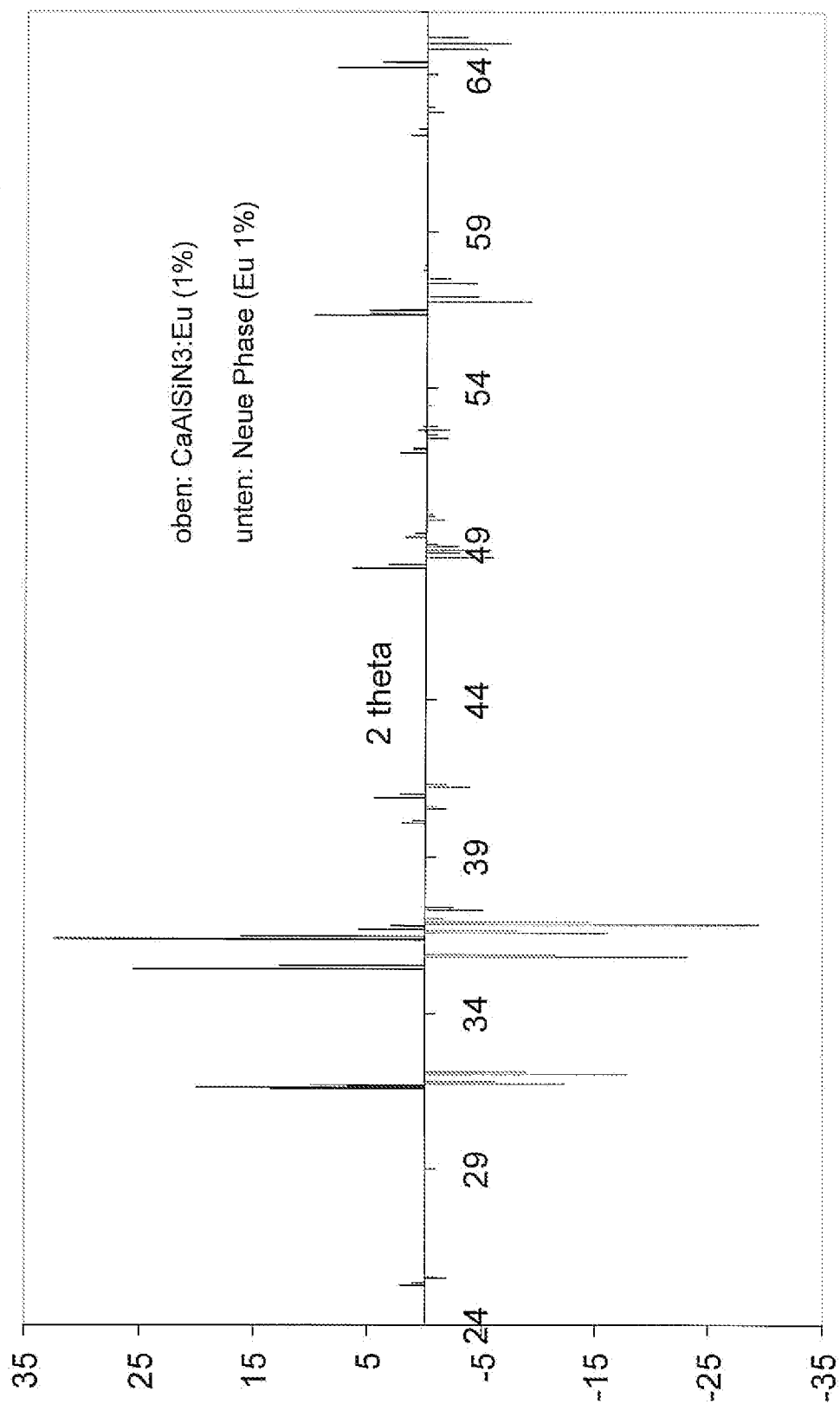


FIG 11

12/25

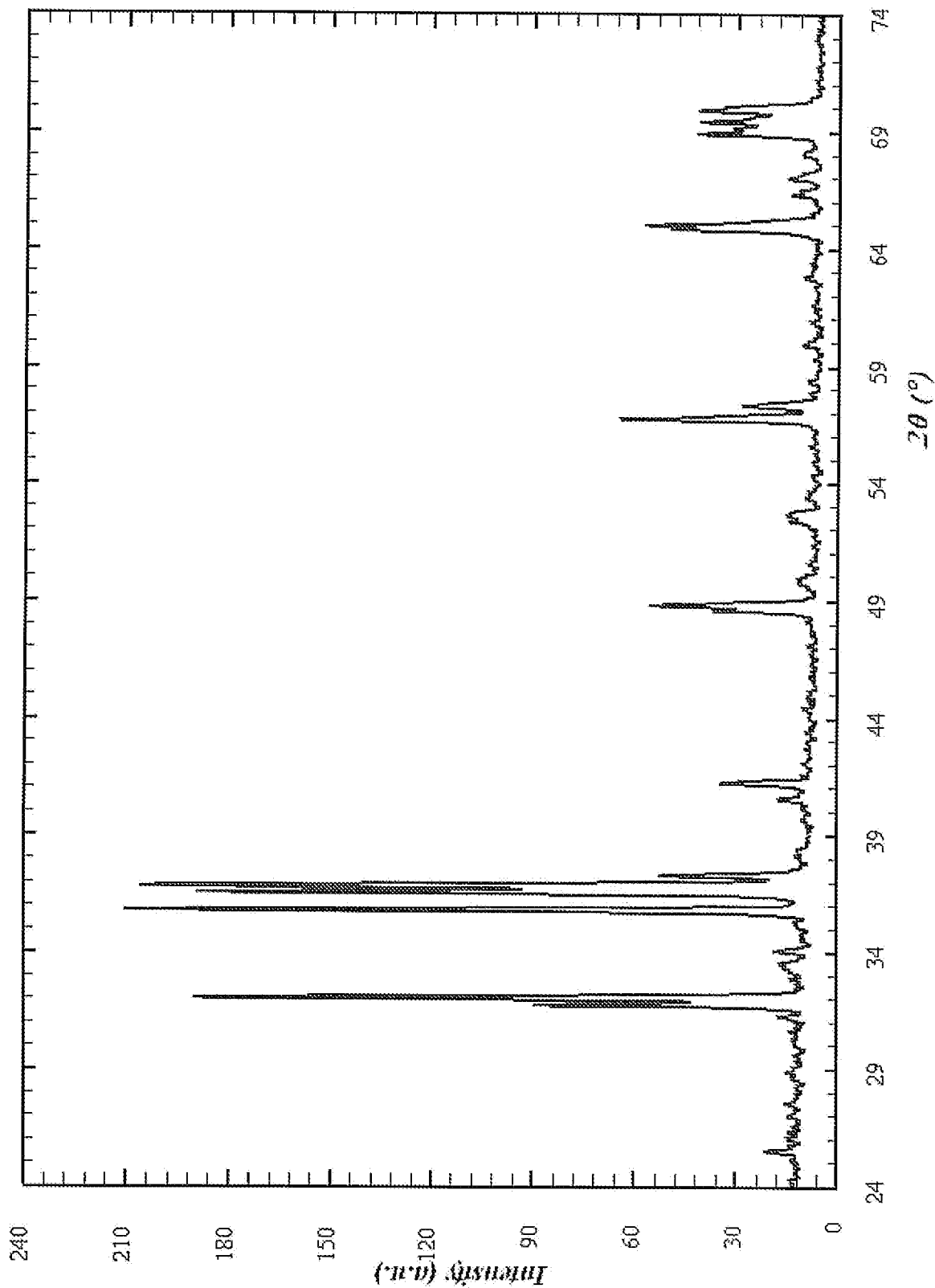


FIG 12

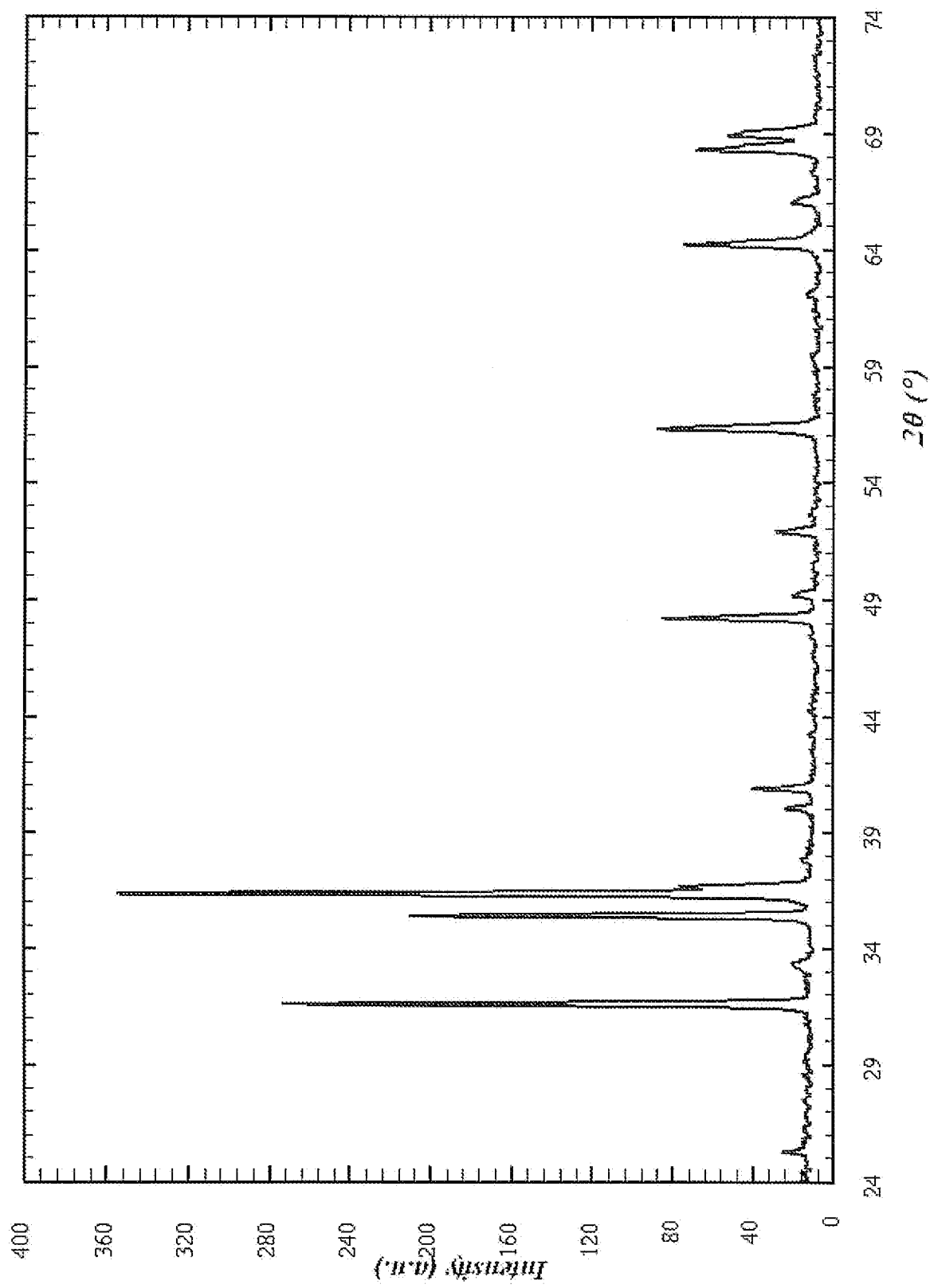


FIG 13

14/25

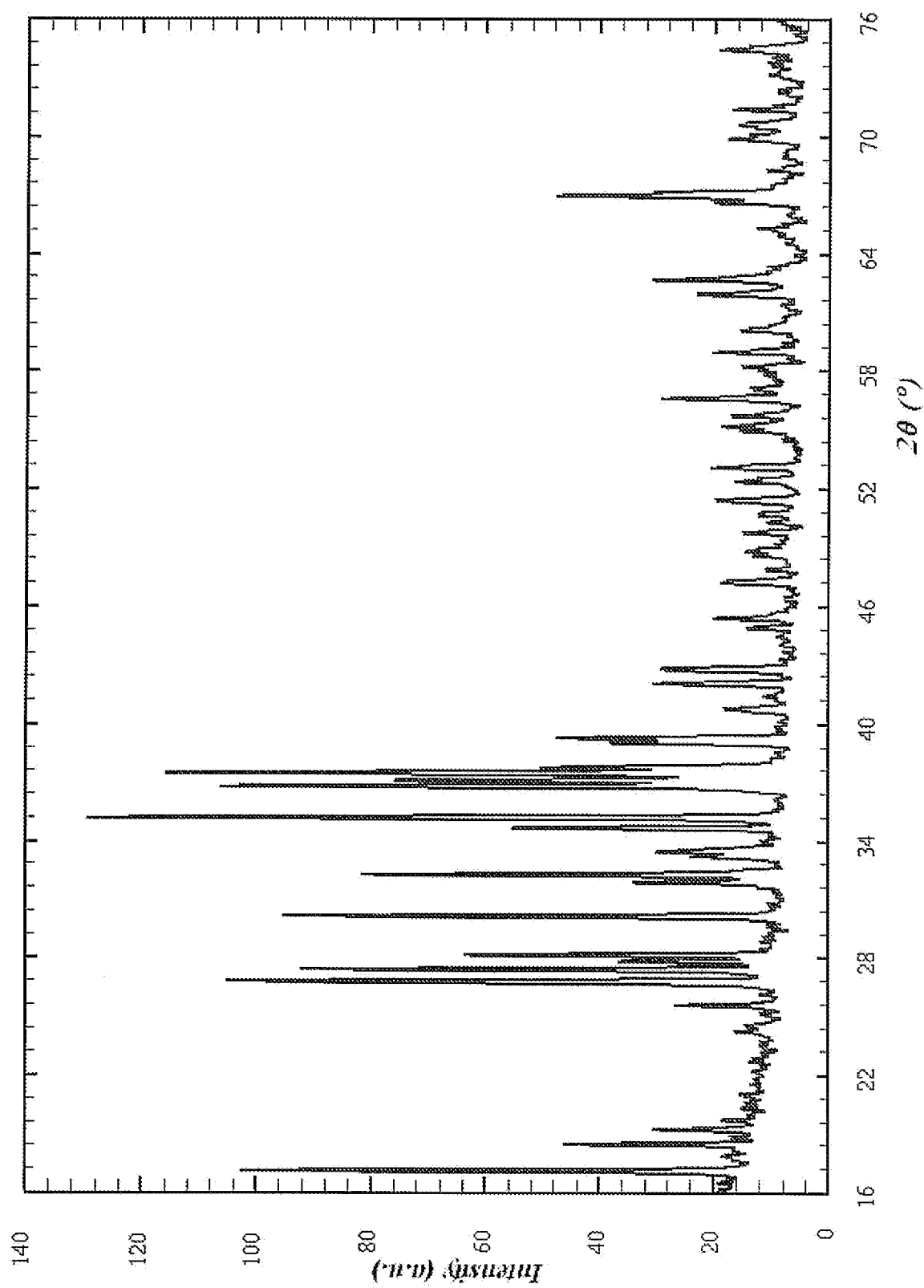


FIG 14

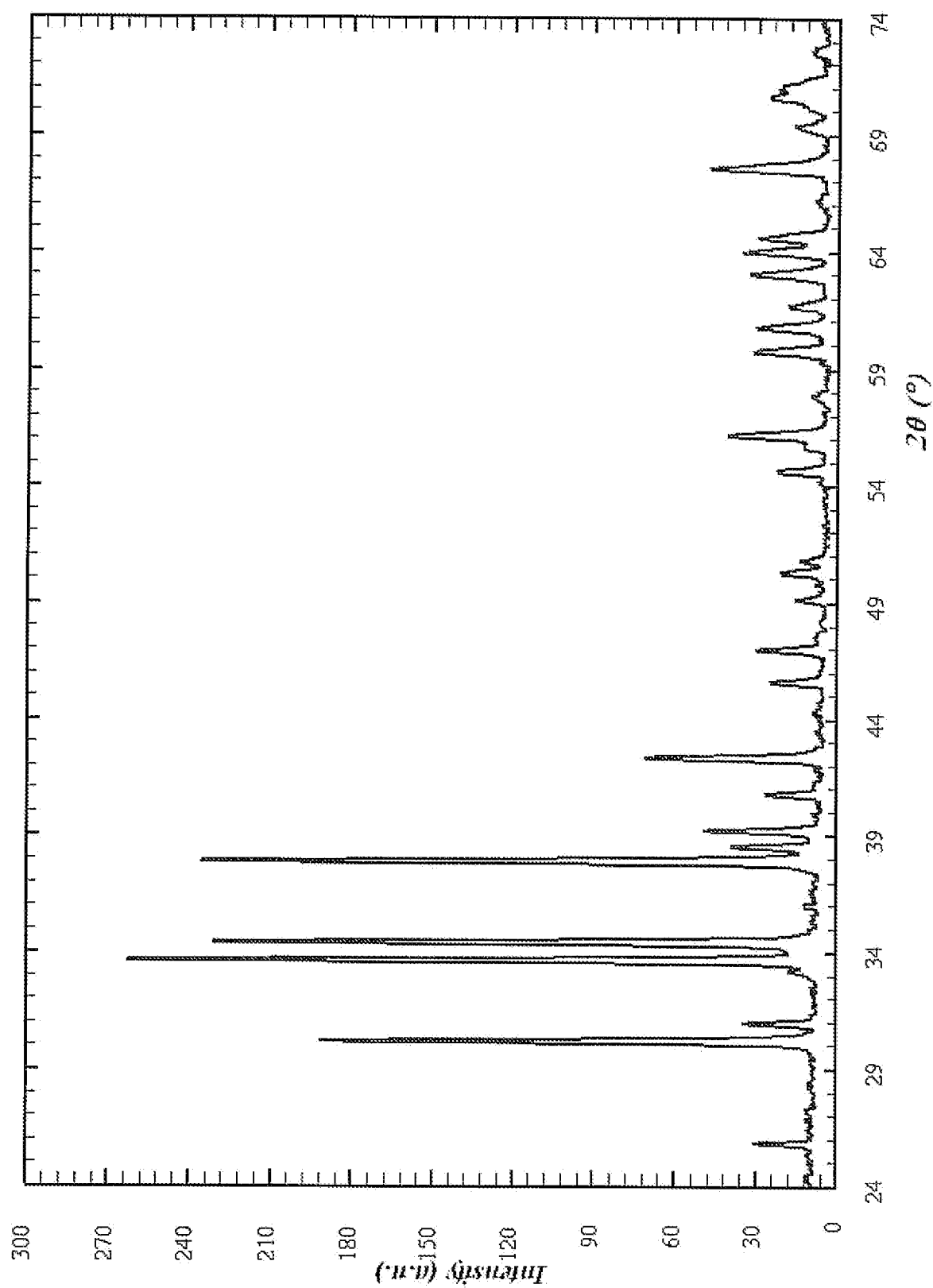


FIG 15

16/25

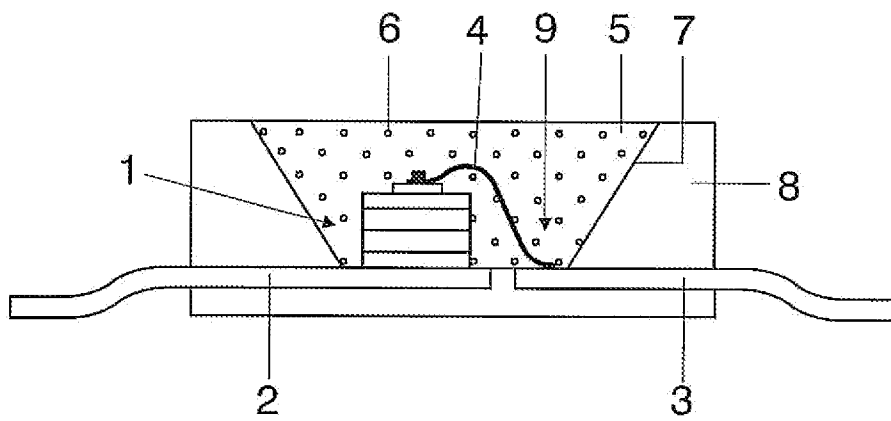


FIG 16

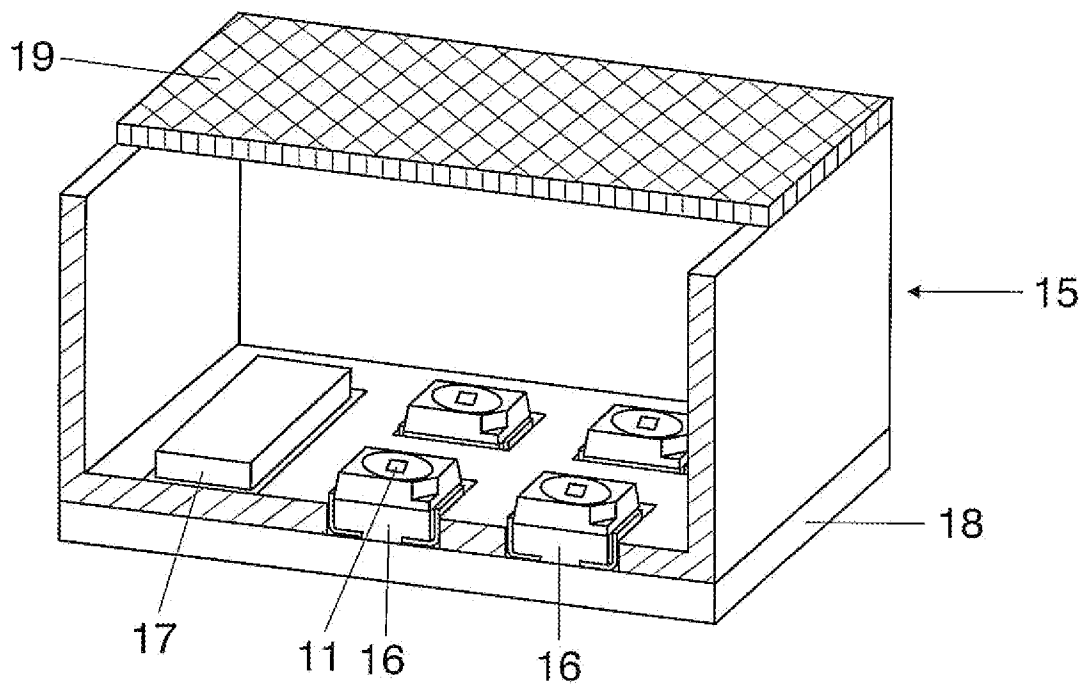


FIG 17

17/25

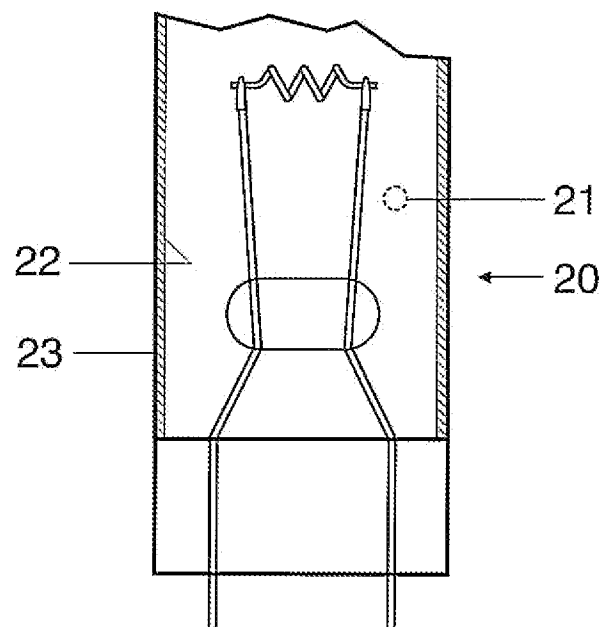


FIG 18

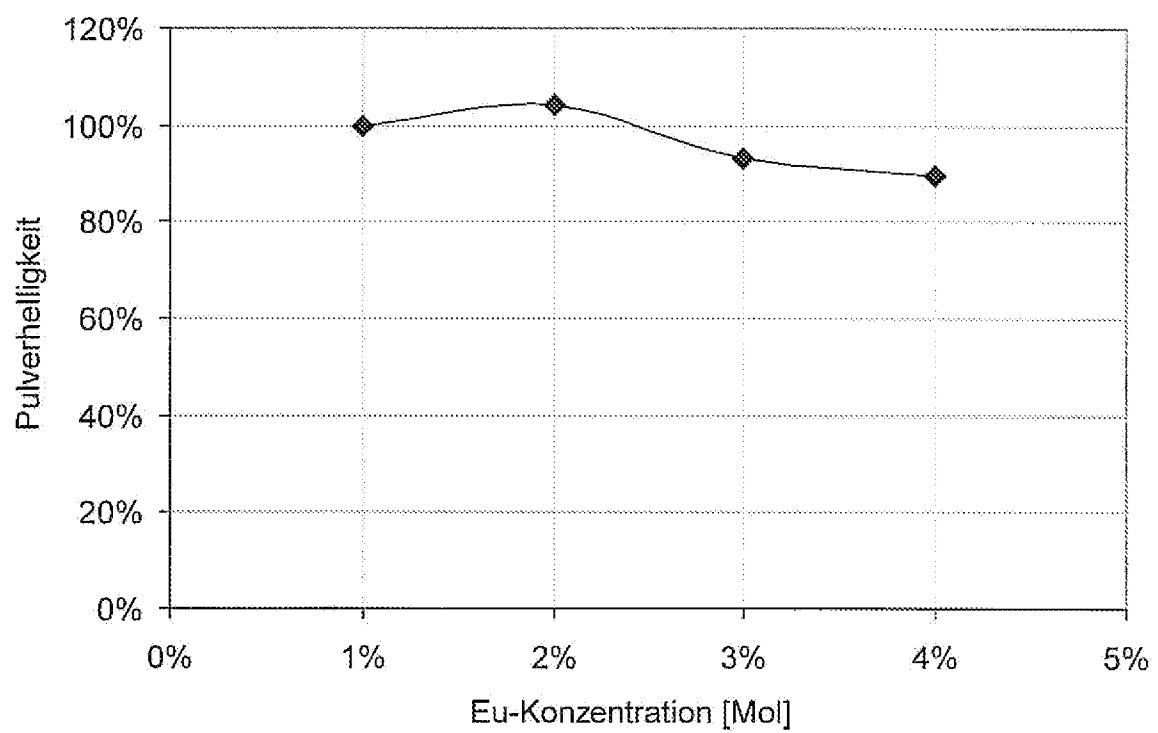


FIG 19

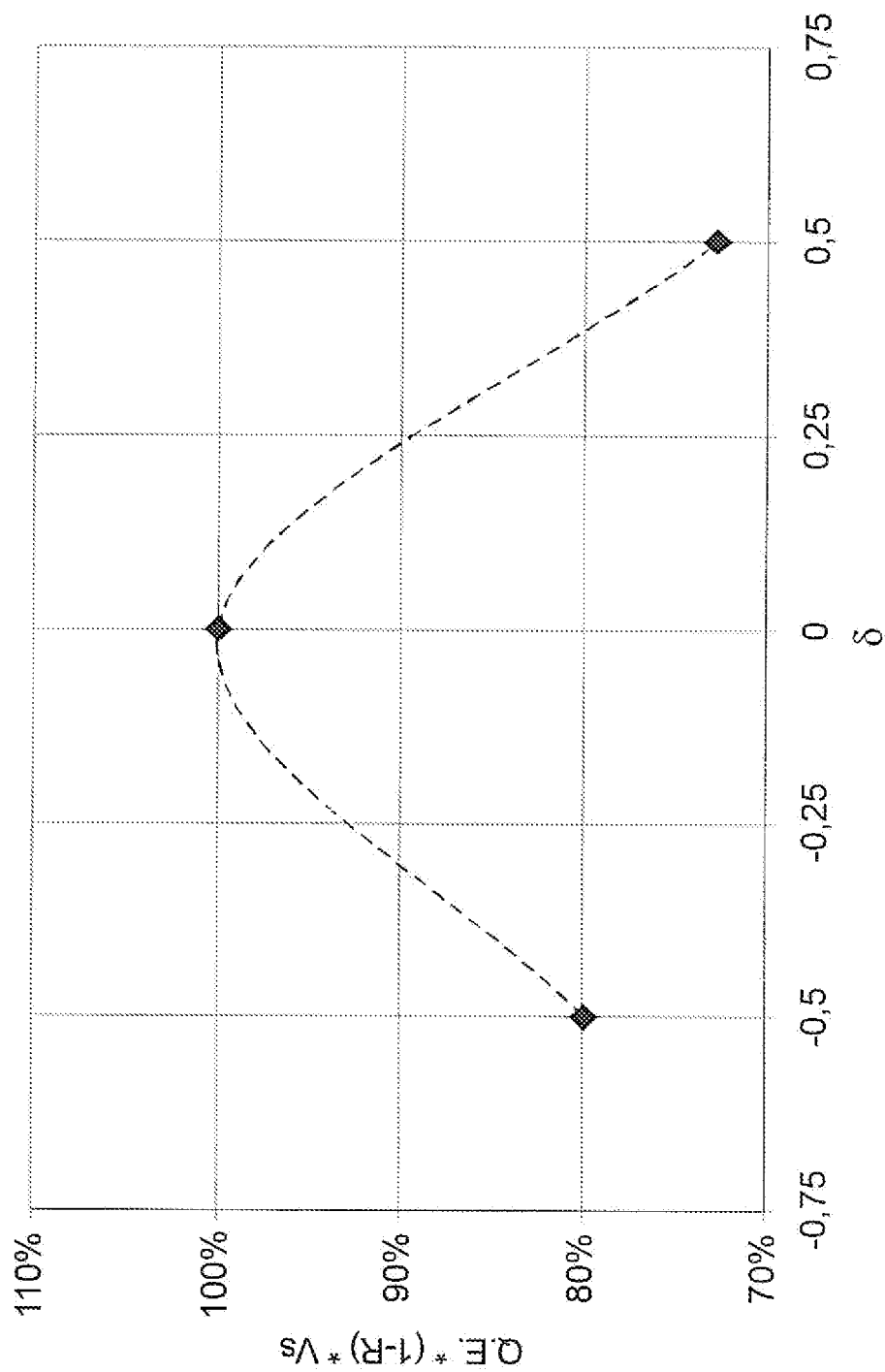


FIG 20

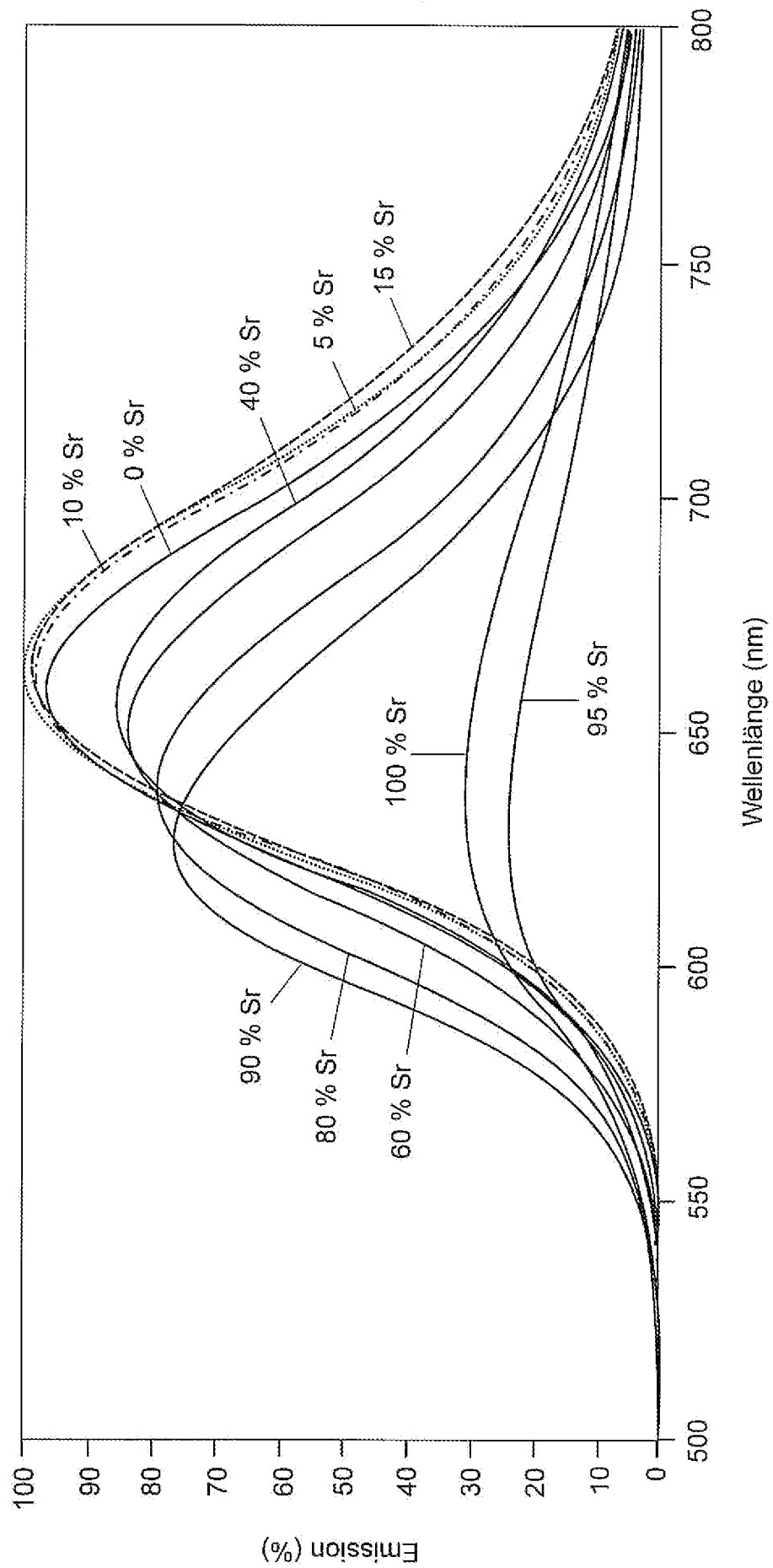


FIG 21

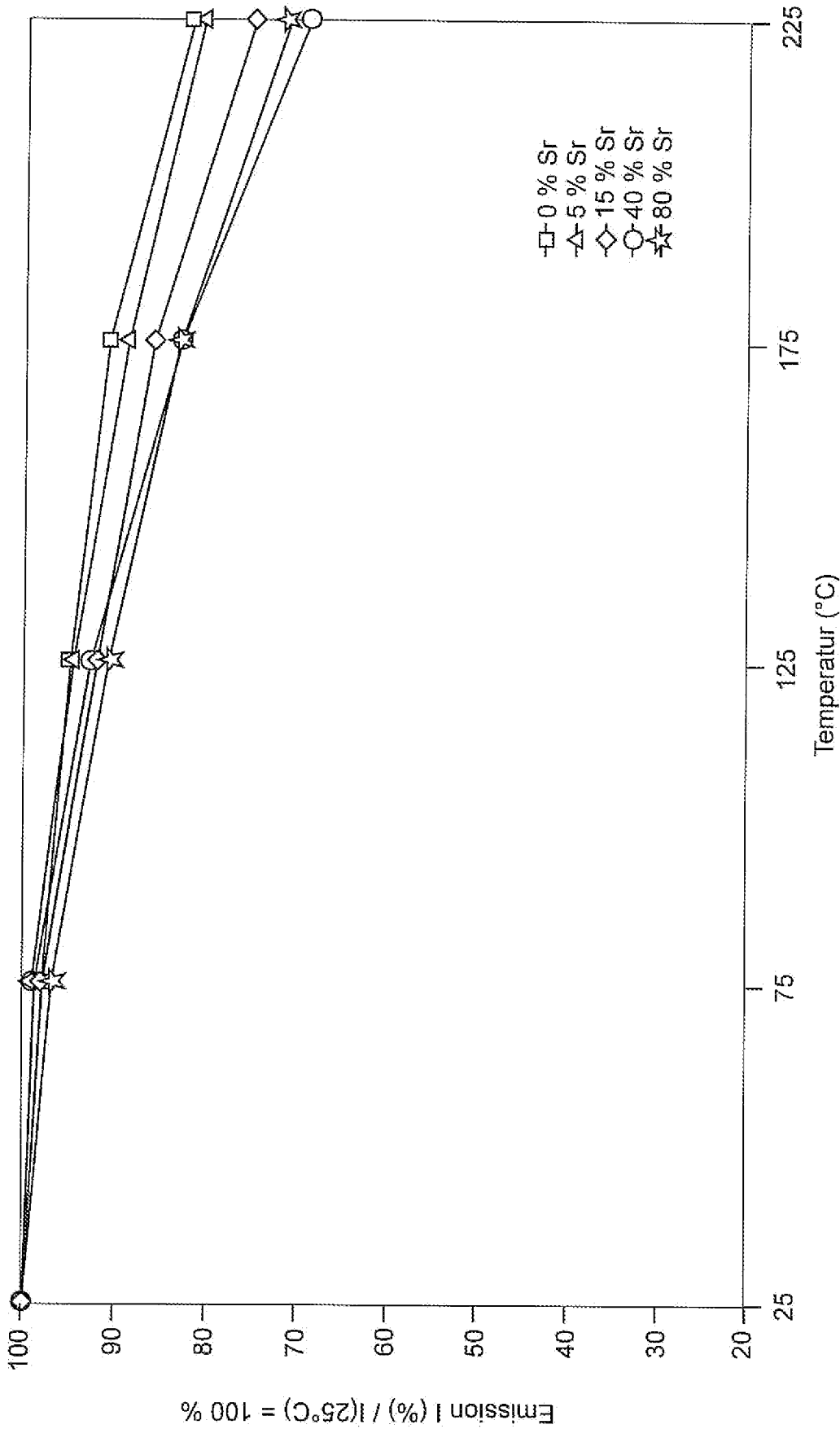


FIG 22

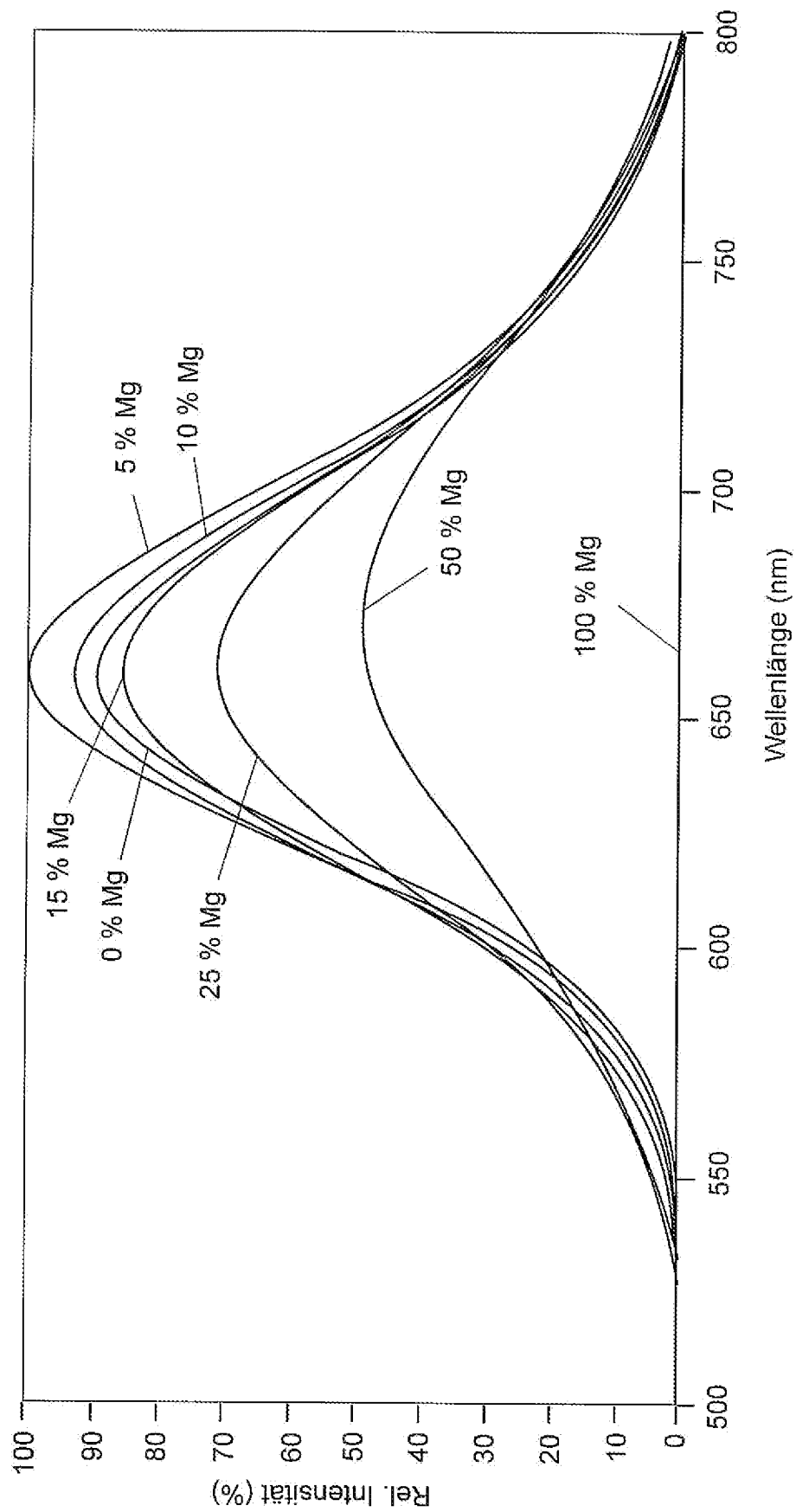


FIG 23

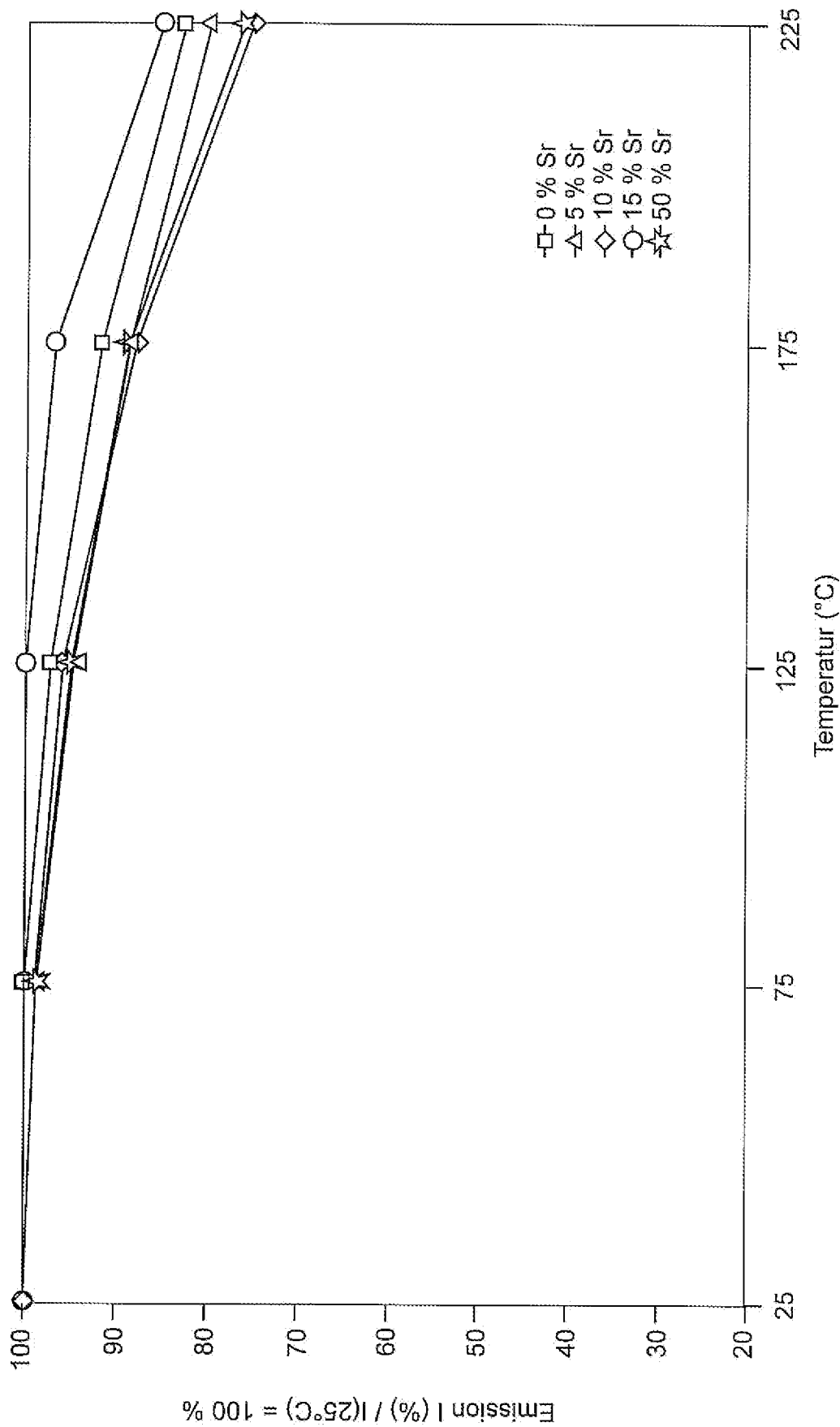


FIG 24

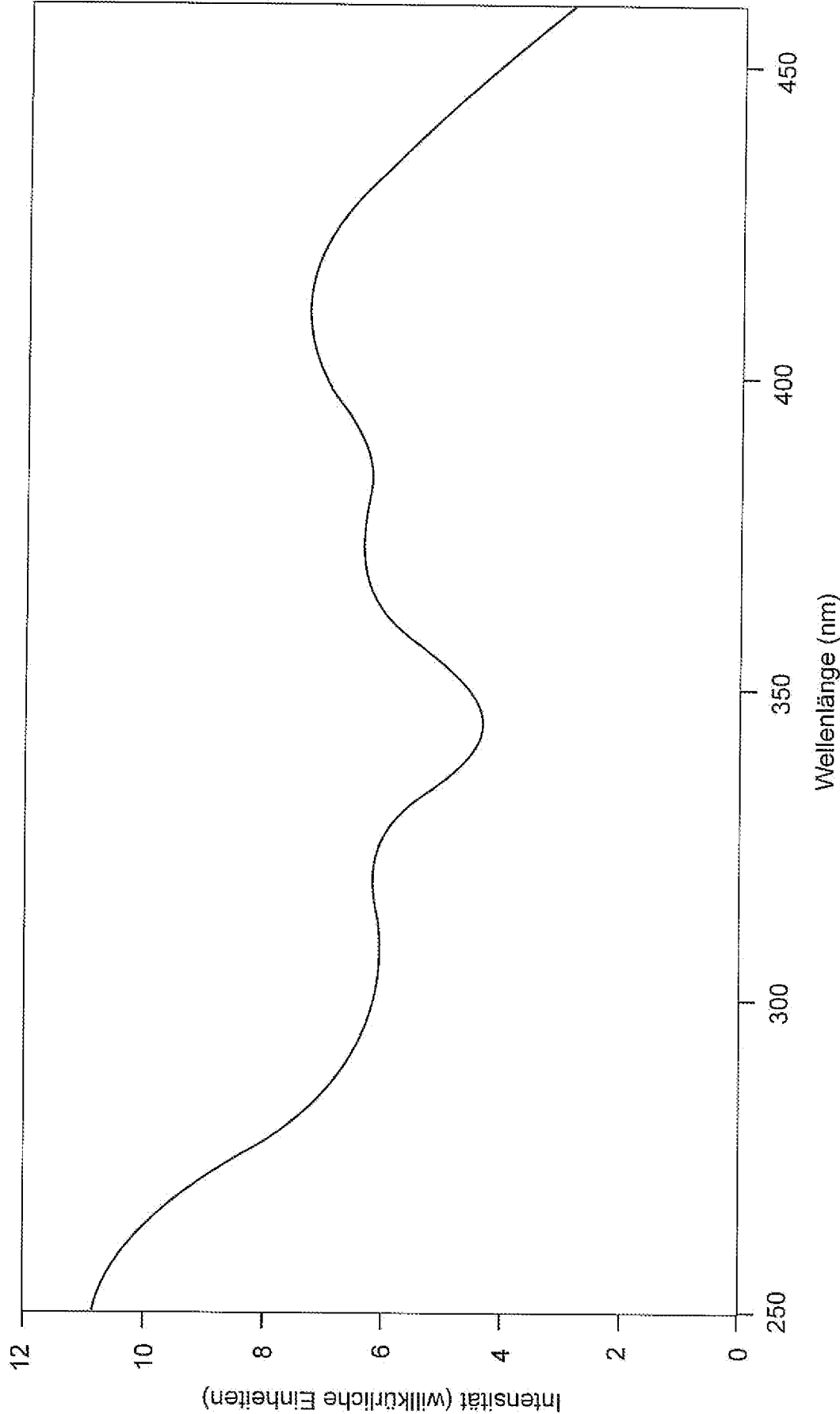


FIG 25

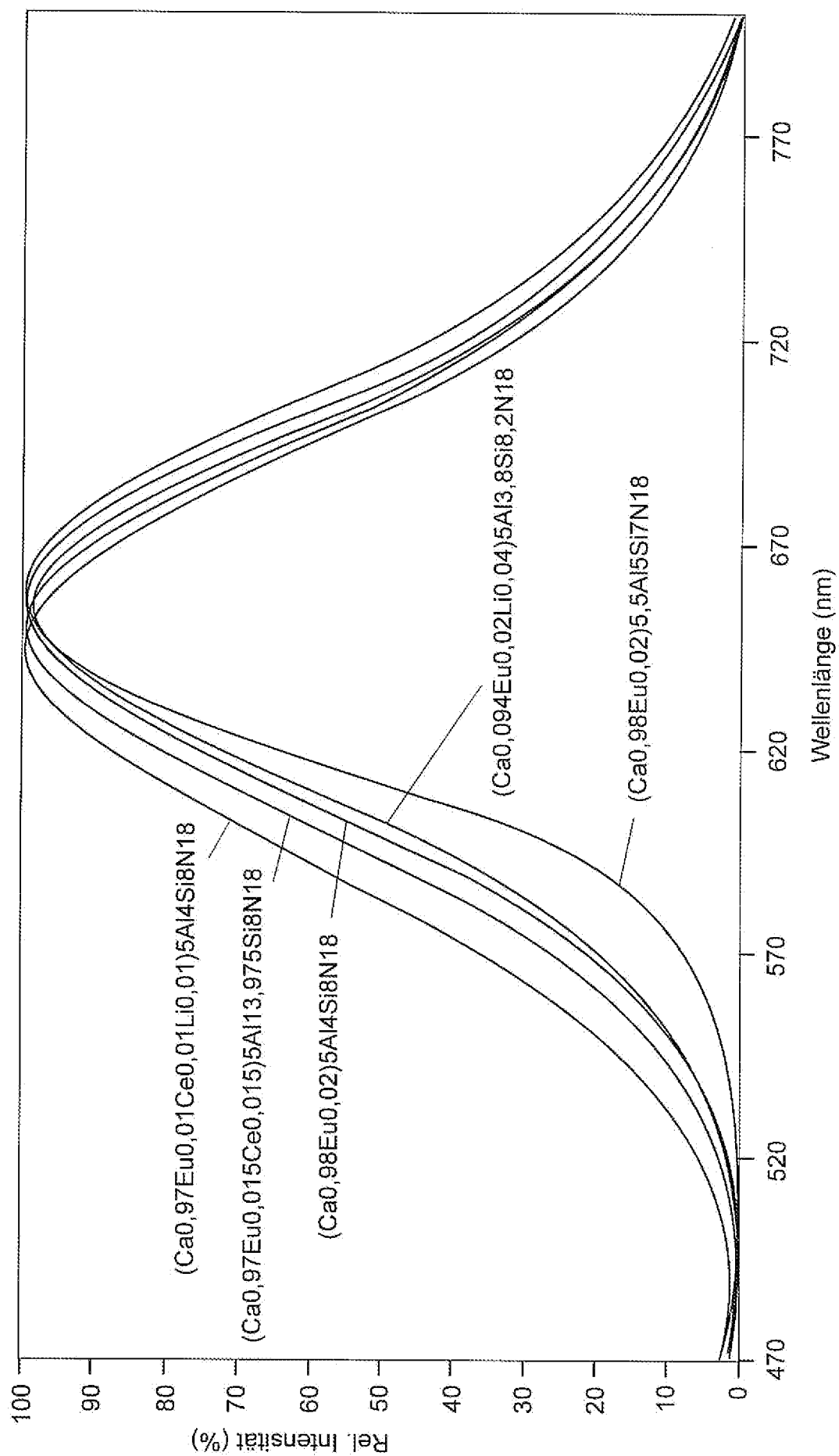
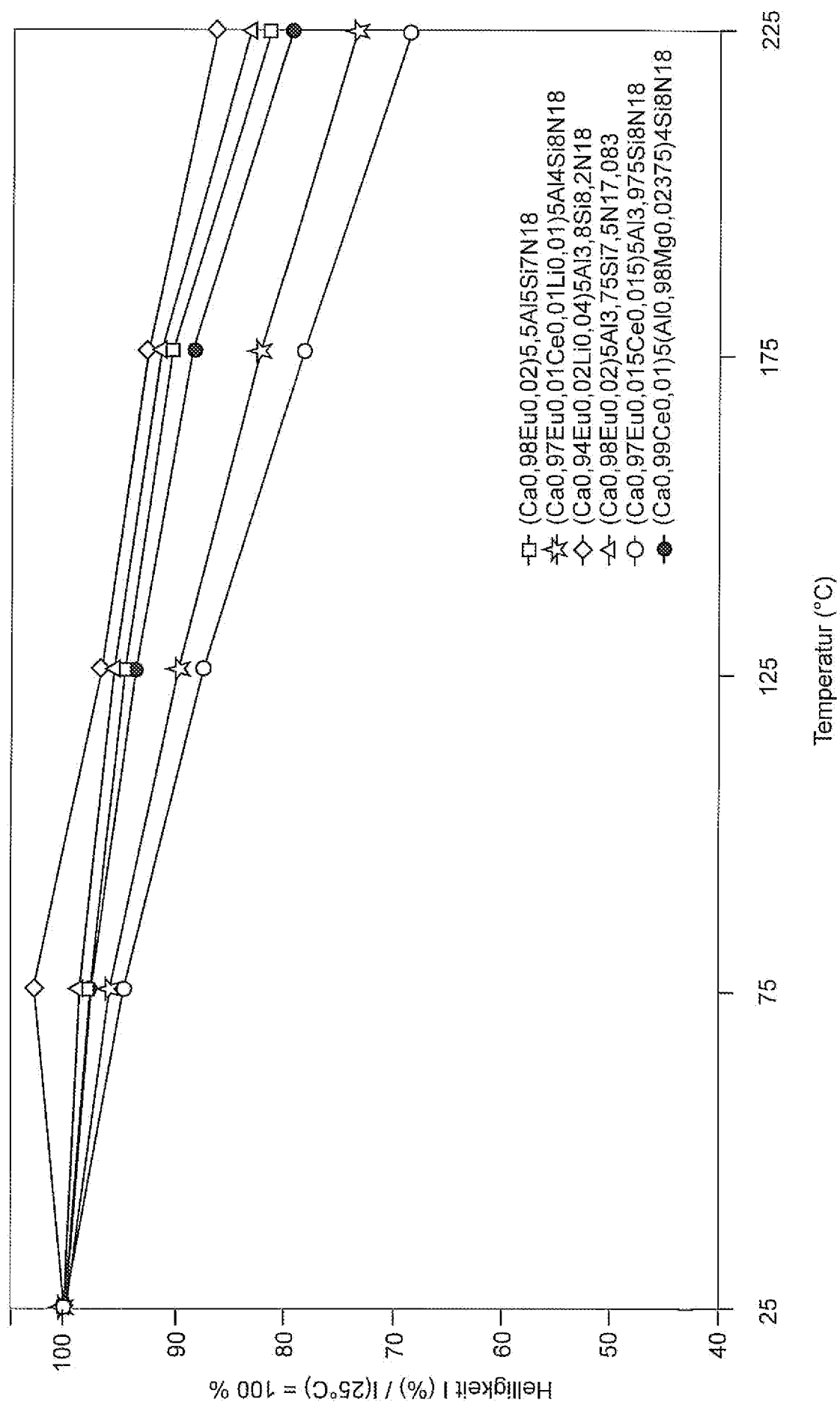


FIG 26

25/25



Temperatur (°C)

FIG 27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/057870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K11/80

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/030368 A1 (ELLENS ANDRIES [NL] ET AL ELLENS ANDRIES [NL] ET AL) 13 February 2003 (2003-02-13) pages 1-3; claims; tables -----	1-18
X	EP 1 630 220 A (DOWA MINING CO [JP]) 1 March 2006 (2006-03-01) pages 3-10; claims; examples -----	1-18
X	R. LE TOQUIN, A.K. CHEETHAM: "Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, vol. 423, 1 June 2006 (2006-06-01), pages 352-356, XP002452039 the whole document -----	1-18



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 document 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2007

Date of mailing of the international search report

08/10/2007

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Doslik, Natasa

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/057870

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2003030368	A1	13-02-2003	DE	10133352 A1		06-02-2003
			EP	1278250 A2		22-01-2003
			JP	2003124527 A		25-04-2003
EP 1630220	A	01-03-2006	JP	2006063233 A		09-03-2006
			US	2006045832 A1		02-03-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K11/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/030368 A1 (ELLENS ANDRIES [NL] ET AL ELLENS ANDRIES [NL] ET AL) 13. Februar 2003 (2003-02-13) Seiten 1-3; Ansprüche; Tabellen	1-18
X	EP 1 630 220 A (DOWA MINING CO [JP]) 1. März 2006 (2006-03-01) Seiten 3-10; Ansprüche; Beispiele	1-18
X	R. LE TOQUIN, A.K. CHEETHAM: "Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, Bd. 423, 1. Juni 2006 (2006-06-01), Seiten 352-356, XP002452039 das ganze Dokument	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 2007

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/10/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doslik, Natasa

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/057870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003030368	A1	13-02-2003	DE	10133352 A1	06-02-2003
			EP	1278250 A2	22-01-2003
			JP	2003124527 A	25-04-2003

EP 1630220	A	01-03-2006	JP	2006063233 A	09-03-2006
			US	2006045832 A1	02-03-2006
