(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 036 577 A1** 2008.02.07

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 036 577.1**
(22) Anmeldetag: **04.08.2006**
(43) Offenlegungstag: **07.02.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C09K 11/64*** (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)
F21Y 101/02 (2006.01)

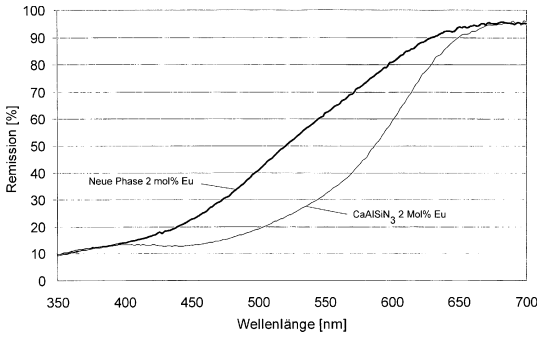
(71) Anmelder:
Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, 81543 München, DE

(72) Erfinder:
Becker, Daniel, Dr., 80801 München, DE; Fiedler, Tim, 81377 München, DE; Jermann, Frank, Dr., 81739 München, DE; Koch, Christian, 86517 Wehringen, DE; Pohl, Bianca, 46282 Dorsten, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Rot emittierender Leuchtstoff und Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff**

(57) Zusammenfassung: Der rot emittierende neue Leuchtstoff zeichnet sich dadurch aus, dass er eine Phase bildet, die dem System M3N2-AlN-Si3N4 zuzuordnen ist, wobei das atomare Verhältnis der Bestandteile M : Al der Relation M : Al ≧ 0,375 und das atomare Verhältnis Si/Al ≧ 1,4 entspricht.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung geht aus von einem rot emittierenden Leuchtstoff, bevorzugt zum Einsatz bei Lichtquellen, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung betrifft einen hocheffizienten Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Weiter betrifft die Erfindung eine damit hergestellte Lichtquelle und ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Leuchtstoffs.

Stand der Technik

[0002] Die EP-A 1 568 753 offenbart einen Leuchtstoff, der rot emittiert und die Zusammensetzung MSiAlN3:Z aufweist. 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 M2Si5N8:Eu, wobei M unter anderem Ca sein 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 jedoch im Gelben und nicht im Roten liegt.

Darstellung der Erfindung

[0003] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff, der rot emittiert, bereitzustellen, der insbesondere im Emissionsbereich typischer UV-, und Blau-LEDs anregbar ist. Eine weitere Aufgabe ist es, einen Leuchtstoff mit hoher Effizienz bereitzustellen sowie eine Lichtquelle mit derartigem Leuchtstoff anzugeben.

[0004] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0005] Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung einer Lichtquelle, insbesondere einer LED, mit einem derartigen Leuchtstoff.

[0006] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 8 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0007] Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können auch im Zusammenhang mit anderen UV- oder Blau-Lichtquellen wie Molekularstrahlern (z.B. In-Entladungslampe), blauen OLEDs oder in Kombination mit blauen EL-Leuchtstoffen eingesetzt werden.

[0008] Der erfindungsgemäße Leuchtstoff ist eine neuartige Verbindung aus dem M-Al-Si-N System, insbesondere aus dem Ca-Al-Si-N System, 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 konventionellen Lampen, insbesondere Leuchtstofflampen, aber auch CRT, PDP, FED etc. anwenden.

[0009] Im einzelnen handelt es sich 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 aktiviert ist, das M teilweise ersetzt, und wobei der Leuchtstoff eine Phase bildet, die dem System M3N2-AlN-Si3N4 zuzuordnen ist, wobei das atomare Verhältnis der 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 ist. Das heißt, die neue siliziumreiche Phase enthält stets mindestens 40% mehr Silizium als Aluminium. Anders ausgedrückt ist das Verhältnis Si/Al mindestens 1,4.

[0010] Der neue Leuchtstoff emittiert breitbandig und ist sehr stabil. Er eignet sich vor allem als Rotleuchtstoff zum Einsatz in Color an Demand LEDs, weißen LEDs, insbesondere mit Farbtemperaturen < 5000 K, und bei anderen Lampen. Der Leuchtstoff hat einen im Hinblick auf sein Emissionsmaximum im Roten bei ca. 640 nm (1% Eu) relativ hohen visuellen Nutzeffekt (Vs = 0,33) und ein gegenüber dem Leuchtstoff Ca2Si5N8:Eu, der aus EP-A 1 153 101 vorbekannt ist, und dem Leuchtstoff CaAlSiN3:Eu aus EP-A 1 568 753 ein signifikant verbessertes Temperaturlöschverhalten.

[0011] 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 Ver-

bindungen wie Sr(S,Se):Eu die sogenannten Nitridosilikate, die überwiegend in der monoklinen Ca2Si5N8- bzw. in der orthorhombischen Sr2Si5N8-Phase sowie CaAl-SiN3:Eu kristallisieren. Die Leuchtstoffe mit orthorhombischer CaAlSiN3:Eu-Phase, wie in EP 1 568 753 beschrieben, weisen bei entsprechender Eu-Dotierung (1%) eine tiefrote Emission mit einem niedrigen visuellen Nutzeffekt (< 0,3) auf. Ca2Si5N8-basierte Leuchtstoffe emittieren dagegen bei nutzbaren Eu-Konzentrationen relativ kurzwellig (bei etwa 615 nm), zeigen aber eine ausgeprägte Temperaturlöschung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0012] Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Die Figuren zeigen:

[0013] Fig. 1 ein Phasendreieck, das den Existenzbereich verschiedener Verbindungen zeigt;

[0014] Fig. 2 einen Vergleich der Emissionen verschiedener Leuchtstoffe für verschiedene Konzentrationen des Aktivators;

[0015] Fig. 3 einen Vergleich der Remission verschiedener Leuchtstoffe bei gleicher Konzentration des Aktivators;

[0016] Fig. 4 einen Vergleich der Remission des neuartigen Leuchtstoffs für verschiedene Konzentrationen des Aktivators;

[0017] Fig. 5 die relative Effizienz als Funktion des Aluminiumanteils;

[0018] Fig. 6 die relative Effizienz als Funktion des Siliziumanteils;

[0019] Fig. 7 die Abhängigkeit von Dominanz- und Schwerpunktswellenlänge des neuartigen Leuchtstoffs von der Aktivator-Konzentration;

[0020] Fig. 8 die Temperaturstabilität verschiedener Leuchtstoffe;

[0021] Fig. 9 die Änderung der Schwerpunktwellenlänge verschiedener Leuchtstoffe bei Temperaturwechsel;

[0022] Fig. 10 die Änderung der dominanten Wellenlänge verschiedener Leuchtstoffe bei Temperaturwechsel;

[0023] Fig. 11 einen Vergleich der wichtigsten XRD-Linien zwischen verschiedenen Leuchtstoffen;

[0024] Fig. 12 ein Diffraktogramm des neuen Leuchtstoffs;

[0025] Fig. 13 ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs CaAlSiN3:Eu;

[0026] Fig. 14 ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs Ca2Si5N8:Eu

[0027] Fig. 15 ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs α-Sialon;

[0028] Fig. 16 den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für rotes Licht;

[0029] Fig. 17 den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht;

[0030] Fig. 18 den prinzipiellen Aufbau einer Entladungslampe;

[0031] Fig. 19 die Pulverhelligkeit des neuartigen Leuchtstoffs als Funktion der Aktivatorkonzentration;

[0032] Fig. 20 die Helligkeit des neuen Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Parameter δ.

Bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

[0033] Der neuartige Leuchtstoff besitzt insbesondere in etwa die Stöchiometrie Ca5Al4Si8N18: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 beschirebene Phase eine erhebliche Phasenbreite aufweist. Analysen bestätigen die Zusammensetzung im Rahmen der Standardabweichungen. Der Existenzbereich der neuen Phase lässt sich klar gegen CaAlSiN3:Eu abgrenzen. Das Grundgitter von Ca5Al4Si8N18 zeigt im XRD (Röntgen-Diffraktions-Diagramm) überraschenderweise ein Reflexmuster, das dem Eintrag gemäß JCPDS 39-747 ähnelt. Dagegen zeigt es deutlich andere Reflexmuster als der Leuchtstoff CaAlSiN3:Eu, der in EP-A 1 568 753 beschrieben ist. Dieser Unterschied ist auch an den Lumineszenzeigenschaften eindeutig nachweisbar.

[0034] Der 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 diesem roten Leuchtstoff vorgeschaltet sind, weniger stark als dies bei den Verbindungen (Sr,Ca)2Si5N8:Eu und insbesondere CaAlSiN3:Eu der Fall ist. Gegenüber allen anderen bekannten Rotleuchtstoffen ist außerdem das bessere Temperaturlöschverhalten von großem Vorteil. Damit ermöglicht der Leuchtstoff u.a. die Herstellung effizienter, warmweißer LEDs auf Basis der Konversion mehrerer Leuchtstoffe mit Farbtemperaturen zwischen 2700 und 4200 K.

[0035] Fig. 1 zeigt ein Phasendreieck, aufgespannt durch die binären "Verbindungen" $SiN_{4/3}$, AlN und $CaN_{2/3}$. Dabei ist der Existenzbereich verschiedener Verbindungen gezeigt, wobei als Voraussetzung jeweils ein Phasenanteil von wenigstens 80 % angenommen wird. Bei einem Anteil CaN2/3 von weniger als 0,2 entsteht überwiegend nahezu sauerstofffreies Alpha-Sialon $Ca_x(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$:Eu. Bei AlN < 0,15 bildet sich überwiegend Ca2Si5N8:Eu. Bei einem Ca/Si-Verhältnis von ungefähr 1:1 und einem Al-Gehalt von mehr als 0,2 bildet sich überwiegend die bekannte CaAlSiN3:Eu Phase. In einem zwischen diesen 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 Verbindung, die eine sehr hohe Effizienz zeigt, wird durch die Summenformel $Ca_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}$:Eu mit $-0{,}5 \leq \delta \leq 0{,}5$ repräsentiert. Dieser Zusammensetzungsbereich ist im Phasendreieck in Fig. 1 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Proben mit > 80% neuer Phase unterhalb 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 wünchenswert. Proben geringfügig oberhalb der Linie enthalten im wesentlichen zuviel Calciumnitrid in den Ausgangsmaterialien. Das unreagierte Calciumnitrid verdampft aber bei den hohen Synthese-Temperaturen, so dass sich i. allg. weitgehend phasenreine Proben ergeben. Wie aus Fig. 20 zu entnehmen, nimmt das Produkt aus 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 Ca5Al4Si8N18:Eu um eine besonders bevorzugte Ausführung des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs.

[0036] Fig. 2 zeigt einen Vergleich der Emissionen der neuen siliziumreicheren Phase mit der vorbekannten CaAlSiN3:Eu -Phase bei zwei verschiedenen Eu-Konzentrationen, nämlich 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.

[0037] Fig. 3 zeigt einen Vergleich der Remission der neuen siliziumreicheren Phase mit der bekannten CaAlSiN3: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 CaAlSiN3:Eu -Phase, weil sie bei vergleichbarer Absorption im UV um 380-400 nm nicht so stark im blauen bis gelbgrünen Spektralbereich absorbiert.

[0038] Fig. 4 zeigt den Vergleich der Remission der neuen siliziumreichen Phase für verschiedene Eu-Konzentrationen. Je höher die Eu-Konzentration, desto geringer wird die Remission.

[0039] Fig. 5 zeigt die Effizienz des neuartigen Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Anteil des Aluminiums bei fest gewähltem Ca- und Si-Anteil. Dabei ist Ca = 1 und Si = 1,5. Das Maximum liegt bei etwa Al = 0,8 – 0,9 im Einklang mit der bevorzugten Stöchiometrie.

[0040] In ähnlicher Weise zeigt Fig. 6 die Effizienz des neuartigen Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Anteil des Siliziums bei fest gewähltem Ca- und Al-Anteil. Dabei ist Ca = 1 und Al = 0,75. Das Maximum liegt bei etwa Si = 1,5 bis 1,8 im Einklang mit der bevorzugten Stöchiometrie.

[0041] Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der Dominanz- und der Schwerpunktswellenlänge (Rauten bzw. Quadrate) von der Konzentration des Aktivators Eu2+ im Bereich von 1 Mol.-% bis 4 Mol.-%. Die Emission ist bei gleichem Eu-Gehalt deutlich langwelliger als bei Ca2Si5N8:Eu und deutlich kurzwelliger als bei CaAlSiN3:Eu, die für 2% Eu-Anteil ebenfalls eingetragen sind.

[0042] Die überragende Temperaturstabilität des neuen siliziumreicheren Leuchtstoffs zeigt Fig. 8. Dort ist die relative Helligkeit der beiden bekannten rot emittierenden Leuchtstoffe Ca2Si5N8:Eu und CaAlSiN3:Eu mit der neuen siliziumreicheren Phase für einen Temperaturbereich von 25 bis 225 °C verglichen. Bisher gibt es keinen bekannten Leuchtstoff mit geringerer Temperaturlöschung als die neue silizumreichere Phase. Bei gleicher Eu-Konzentration von 2 Mol.-% ist die Emission von Ca2Si5N8:Eu nur bedingt temperaturstabil. Die relative Helligkeit nimmt auf 30 % gegenüber der bei Zimmertemperatur ab. CaAlSiN3: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 restliche Helligkeit bei 225 °C beträgt etwa 85%. Bei geringerem Eu-Gehalt lässt sie sich noch weiter steigern auf knapp 90 %.

[0043] Eine weitere herausragende Eigenschaft des neuen Leuchtstoffs ist die hohe Stabilität der Schwerpunktwellenlänge der Emission bei wechselnder Temperatur, siehe Fig. 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 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 Ca2Si5N8:Eu und bei CaAlSiN3:Eu liegt sie jeweils in der Größenordnung von 9 nm im selben Temperaturbereich. Diese Befunde zeigen die überragende Bedeutung des neuen Leuchtstoff für Hochleistungs-LEDs.

[0044] Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei Untersuchung der dominanten Wellenlänge der gleichen Leuchtstoffe, die in Fig. 10 angegeben ist.

[0045] Fig. 11 zeigt einen Vergleich der Lage der wichtigsten XRD-Linien (Basis ist Cu-Ka-Strahlung) bei dem aus EP 1 568 753 bekannten CaAlSiN3:Eu (nach oben aufgetragen) und der neuen siliziumreicheren Phase Ca5Al4Si8N18:Eu (nach unten aufgetragen).

[0046] Fig. 12 zeigt ein Diffraktogramm (XRD-Aufnahme) für ein Ausführungsbeispiel der neuen Phase. Im Vergleich dazu ist auch eine XRD-Aufnahme des aus EP 1 568 753 bekannten CaAlSiN3:Eu (Fig. 13) gezeigt.

[0047] Die Kristallgitter der Leuchtstoffe CaAlSiN3:Eu und Ca5Al4Si8N18:Eu lassen sich überraschenderweise in der gleichen Raumgruppe beschreiben. Ein Vergleich der Gitterparameter für das bekannte CaAlSiN3:Eu (1%) und für den neu synthetisierten Leuchtstoff Ca5A14Si8N18:Eu (1% Eu) ergibt für die längste Achse der konventionellen orthorhombischen Einheitszelle eine Länge 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.

[0048] Die Tabelle 1 zeigt eine Messung der Farbortanteile x, y an verschiedenen Verbindungen, die dem System Ca-Al-Si-N angehören, normiert auf Ca=1.

[0049] Der neuartige Leuchtstoff taucht an verschiedenen Stellen auf und zeigt eine der höchsten Effizienzen.

[0050] Die Herstellung des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs kann beispielsweise folgendermaßen erfolgen: Grundsätzlich können verschiedene Ausführungsbeispiele mit und ohne Schmelzmittel wie CaF2, AlF3, LiF oder H3B03 hergestellt werden.

[0051] Für die Synthese werden die Vorläufersubstanzen AlN, Ca_3N_2, Eu_2O_3, Si_3N_4 und vorzugsweise ein Schmelzmittel wie CaF2 als Ausgangssubstanzen verwendet.

[0052] Die Einwaage der Ausgangssubstanzen erfolgt in der Glovebox, wobei die Ansatzmenge 18 g oder 20 g betrug. Das Mischen erfolgt ebenfalls in Schutzgasatmosphäre.

[0053] Die so hergestellte Ansatzmischung wird in Wolfram-, Aluminiumnitrid- oder Bornitrid-Tiegeln gefüllt und bei Temperaturen von 1500 °C-1700 °C vorzugsweise in einer 5%H2/95%N2-Atmosphäre geglüht. Die Haltezeit bei der Glühtemperatur betrug bei den hier vorgestellten Ausführungsbeispielen zwischen 2 und 5 h.

[0054] 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
Ca_3N_2	5.563 g	5.482 g	5.499 g
AlN	3.729 g	3.674 g	3.686 g
Si_3N_4	8.508 g	8.384 g	8.409 g
Eu_2O_3	0.200 g	0.197 g	0.198 g
CaF_2	0.000 g	0.262 g	0.000 g
H_3BO_3	0.000 g	0.000 g	0.208 g
Gesamteinwaage	18.000 g	18.000 g	18.000 g

[0055] Besonders gut eignet sich der neuartige Leuchtstoff für die Anwendung bei Lichtquellen wie Leuchtstofflampen oder insbesondere LEDs.

[0056] Der Aufbau einer Lichtquelle für rotes Licht ist in Fig. 16 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem Chip **1** des Typs InGaN mit 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** 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 **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 Leuchtstoffe verwendet werden, die von der UV-Strahlungsquelle angeregt werden, rot, grün und blau zu emittieren. Der rote Leuchtstoff ist das neuartige M5A14Si8N18:Eu, der grüne ist beispielsweise $(Sr0,95Eu0,05)Si_2O_2N_2$ und der blaue ist beispielsweise ein Aluminat- oder Phosphat-Leuchtstoff wie BAM:Eu oder SCAP:Eu o.ä.

[0057] Der Aufbau einer anderen Lichtquelle für weißes Licht ist in Fig. 17 explizit gezeigt. Die Lichtquelle, ist ein Halbleiterbauelement **16** vom Typ LED mit einem blau 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 Leuchtstoffe. Der erste Leuchtstoff **14** ist das Oxinitridosilikat $(Sr0,95Eu0,05)Si_2O_2N_2$, der die primäre Strahlung des Chips **13** teilweise konvertiert und in grüne Strahlung der Peakemission 547 nm mit λ_{dom} = 563 nm umwandelt. Der zweite Leuchtstoff ist das neuartige Nitridosilikat M5Al4Si8N18:Eu, das die primäre Strahlung des Chips **13** teilweise konvertiert und in rote Strahlung der Peakemissinn 654 nm mit λ_{dom} = 600 nm umwandelt.

[0058] Der besondere Vorteil der Verwendung einer langwelligen primären Lichtquelle (450 bis 465 nm) für die 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.

[0059] In einem anderen Ausführungsbeispiel wird als primäre Lichtquelle eine UV-LED (etwa 380 nm) für eine weiße RGB 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-resistenter Harzkomponenten. Der große Vorteil dieser Lösung ist die geringe Blickwinkelabhängigkeit der Emissions-Farbe und die hohe Farbstabilität.

[0060] Fig. 18 zeigt eine Niederdruck-Entladungslampe **20** mit einer quecksilberfreien Gasfüllung **21** (schematisiert), die eine Indiumverbindung und ein Puffergas analog WO 02/10374 enthält, wobei eine Schicht **22**

aus Nitridosilikat M5Al4Si8N18:Eu innen am Kolben **23** angebracht ist. Insbesondere ist hier M=Ca0,8Mg0,1Sr0,1 oder Ca0,8Sr0,2. In aller Regel ist auch ein blauer und grüner Leuchtstoff beigemengt. Gut geeignet sind BAM:Eu oder BaMgAl10017:Eu sowie SrSi2O2N2:Eu.

[0061] Dieses Leuchtstoff-System ist einerseits der Indium-Strahlung angepasst, weil diese wesentliche Anteile 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 4 810 938 bekannt.

[0062] Eine Hochdruckentladungslampe mit Rotverbesserung zeigt **Fig. 15**. Dabei hat die Lampe ein übliches Entladungsgefäß mit Metallhalogenid-Füllung. Die Strahlung trifft auf eine Leuchtstoff-Schicht auf einem Außenkolben, die einen Teil der primären Strahlung in rote Strahlungsanteile umwandelt. Die Leuchtstoff-Schicht besteht aus M5Al4Si8N18:Eu. Diese Technik ist im Prinzip beispielsweise in der US-B 6 958 575 beschrieben.

[0063] **Fig. 19** zeigt die Pulverhelligkeit des neuen 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.

[0064] Der neue Leuchtstoff lässt sich sowohl mit als auch ohne Schmelzmittel herstellen. In letzterem Fall ist ein fluoridisches Schmelzmittel wieCaF2 oder AlF3 bevorzugt. Während die bekannte Verbindung CaAlSiN3:Eu offenbar gemäß EP-A1 568753 ohne Schmelzmittel herzustellen ist, erhält man im Fall von Ca5Al4Si8N18:Eu die besten Ergebnisse mit fluoridischen Schmelzmitteln, insbesondere CaF2. Setzt man die Effizienz einer Probe ohne Schmelzmittel auf 100 %, erreicht man bei Zugabe von Borsäure H3BO3 eine Effizienz von etwa 107% und bei Verwendung von CaF2 als Schmelzmittel sogar 117%.

[0065] Der neue Leuchtstoff lässt sich insbesondere beschreiben durch Ansatz einer allgemeinen Stöchiometrie, die folgender Zusammensetzung entspricht: $Ca_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}$:Eu mit $|\delta| \leq 0{,}5$

[0066] Dabei ersetzt der Aktivator Eu jweils 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 bevorzugt bei $-0{,}5 \leq \delta \leq 0{,}35$, siehe **Fig. 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 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.

[0067] Dabei ist auch in geringem Maße ein Austausch von SiN durch AlO möglich, insbesondere entsprechend der Formel $M_{5-\delta}Al_{4-2\delta+y}Si_{8+2\delta-y}N_{18-y}O_y$:Eu mit $|\delta| \leq 0{,}5$.

[0068] Bevorzugt ist dabei ein Wert von $y \leq 2$. Typischerweise wird durch Sauerstoffverunreinigungen in den Ausgangsmaterialien sowie durch die Wahl der Ausgangsmaterialien und der Synthesemethode ein geringer Restsauerstoffanteil von weniger als 2 Gew.% Sauerstoff eingestellt.

Patentansprüche

1. Rot emittierender Leuchtstoff aus dem M-Al-Si-N System, mit einem Kation M, wobei M durch Ca allein repräsentiert ist oder Ca mit mindestens einem weiteren Element aus der Gruppe Ba, Sr, Mg, Zn, Cd kombiniert sein kann, wobei der Leuchtstoff mit Eu aktiviert ist, das M teilweise ersetzt, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Leuchtstoff eine Phase bildet, die dem System M3N2-AlN-Si3N4 zuzuordnen ist, wobei das atomare Verhältnis der Bestandteile M:Al ≥ 0,375 und das atomare Verhältnis Si/Al ≥ 1,4 ist.

2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff in etwa die Stöchiometrie $Ca_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}$:Eu mit $|\delta| \leq 0{,}5$ besitzt.

3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff in etwa die Stöchiometrie M5Al4Si8N18:Eu besitzt.

4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff in etwa die Stöchiometrie $M_{5-\delta}Al_{4-2\delta+y}Si_{8+2\delta-y}N_{18-y}O_y$:Eu mit $|\delta| \leq 0{,}5$ und $0 \leq y \leq 2$ besitzt.

5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dominanz-Wellenlänge des Leuchtstoffs im Bereich 585 bis 620 nm liegt.

6. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M = Ca oder dass M = $Ca_{1-z}(Mg,Sr)_z$ mit z ≤ 0,15.

7. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Aktivators Eu an M mindestens 0,5 Mol.-% und bevorzugt höchstens 5 Mol.-% beträgt.

8. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er photonisch anregbar ist, und zwar im Bereich 300 bis 470 nm.

9. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die längste Achse a der konventionellen orthorhombischen Einheitszelle im Bereich 0,950 bis 0,965 nm liegt.

10. Lichtquelle mit einer primären Strahlungsquelle, die Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs im 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.

11. Lichtquelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN oder InGaAlP oder eine Entladungslampe auf Niederdruck- oder Hochdruckbasis, insbesondere mit einer Indium-haltigen Füllung, oder eine elektrolumineszente Lampe verwendet wird.

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

13. Lichtquelle nach Anspruch 12, 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.

14. Lichtquelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle eine Hochdruckentladungslampe mit Metallhalogenidfüllung ist, die in einem Entladungsgefäß enthalten ist, das in einem Außenkolben untergebracht ist, wobei auf dem Außenkolben eine lichtkonvertierende Beschichtung aufgebracht ist, die einen ersten Leuchtstoff enthält.

15. Verfahren zur Herstellung eines hocheffizienten Leuchtstoffs, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
a) Bereitstellen der Ausgangsstoffe Ca3N2, AlN und Si3N4 sowie des Eu-Vorläufers, insbesondere Eu2O3, in im wesentlichen stöchiometrischen Verhältnis; evtl. Zugabe eines vorzugsweise fluoridischen Schmelzmittels. Mischen dieser Ausgangsstoffe z. B. in einer Kugelmühle oder Mörsermühle. b) Glühung dieser Mischung in einer reduzierenden Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1500 und 1700 °C.

16. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Lichtquelle, wobei die Lichtquelle primäre Strahlung im Bereich 300 bis 485 nm emittiert, wobei diese 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 eines Leuchtstoffs, der rot mit einer Wellenlänge der Peakemission bei 580 bis 640 nm emittiert und der aus der Klasse der Nitridosilikate gemäß Anspruch 1 bis 9 stammt, erfolgt.

Es folgen 18 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

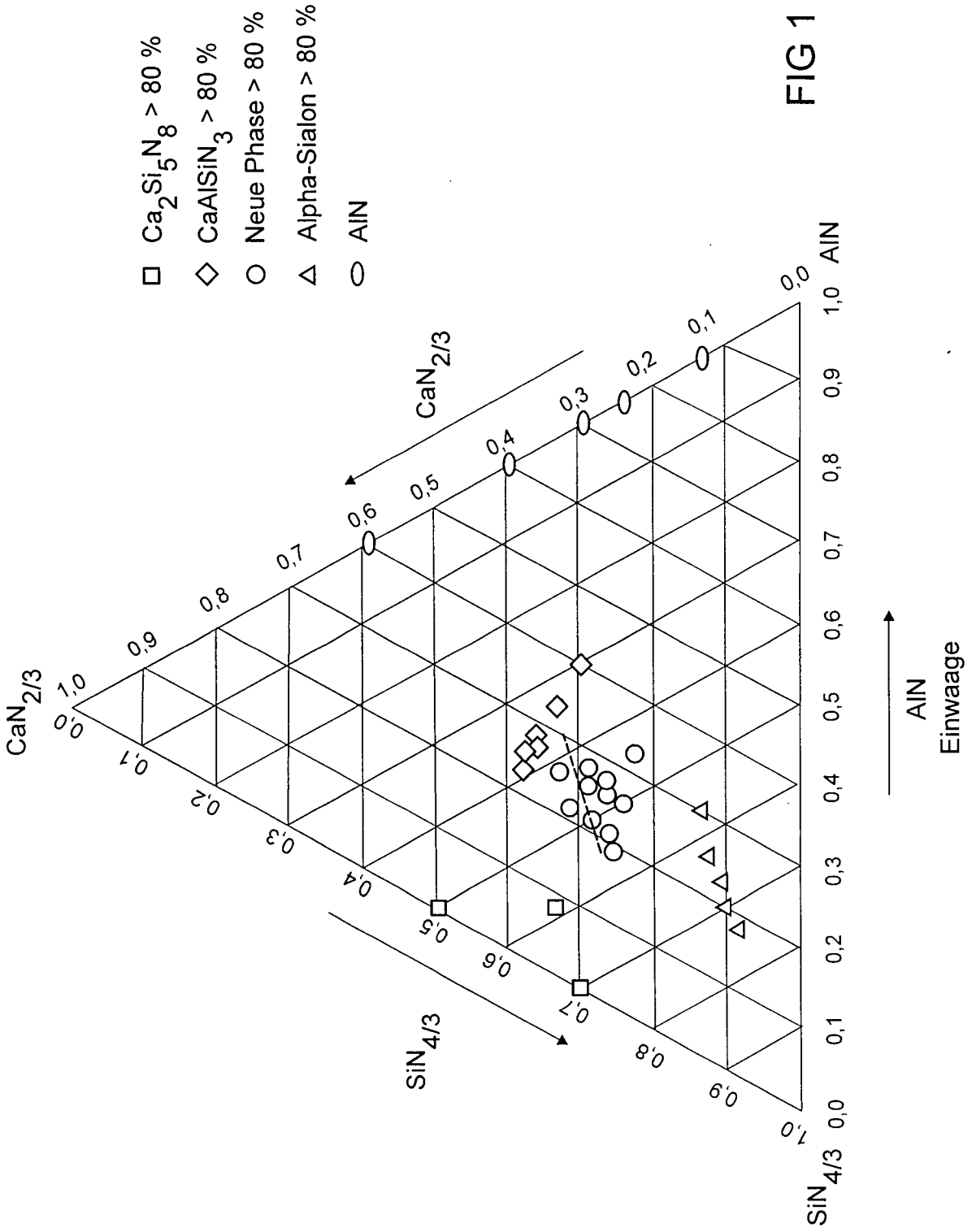


FIG 1

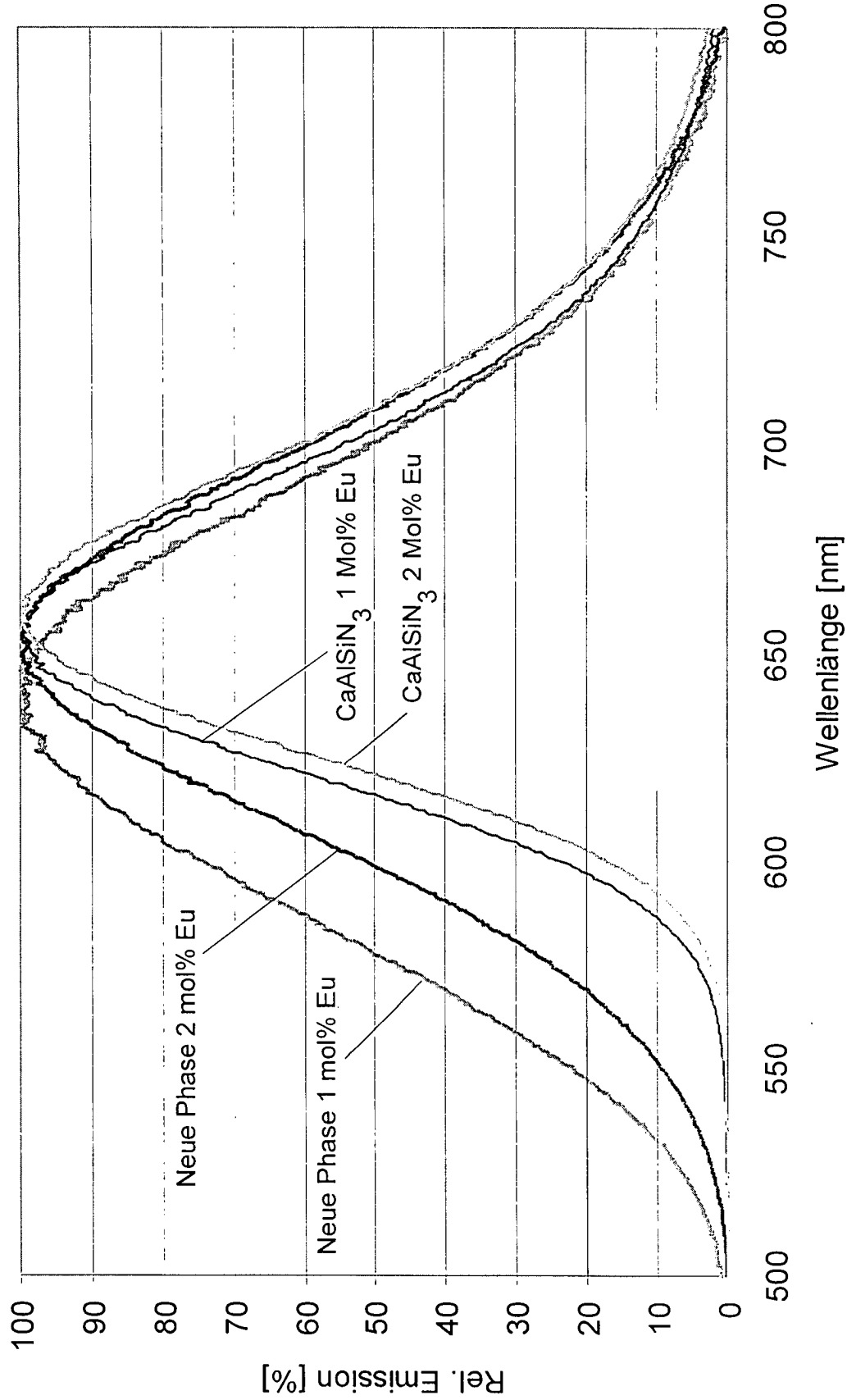

Rel. Emission [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
500
550
600
650
700
750
800
Wellenlänge [nm]
Neue Phase 2 mol% Eu
Neue Phase 1 mol% Eu
CaAlSiN3 1 Mol% Eu
CaAlSiN3 2 Mol% Eu

FIG 2

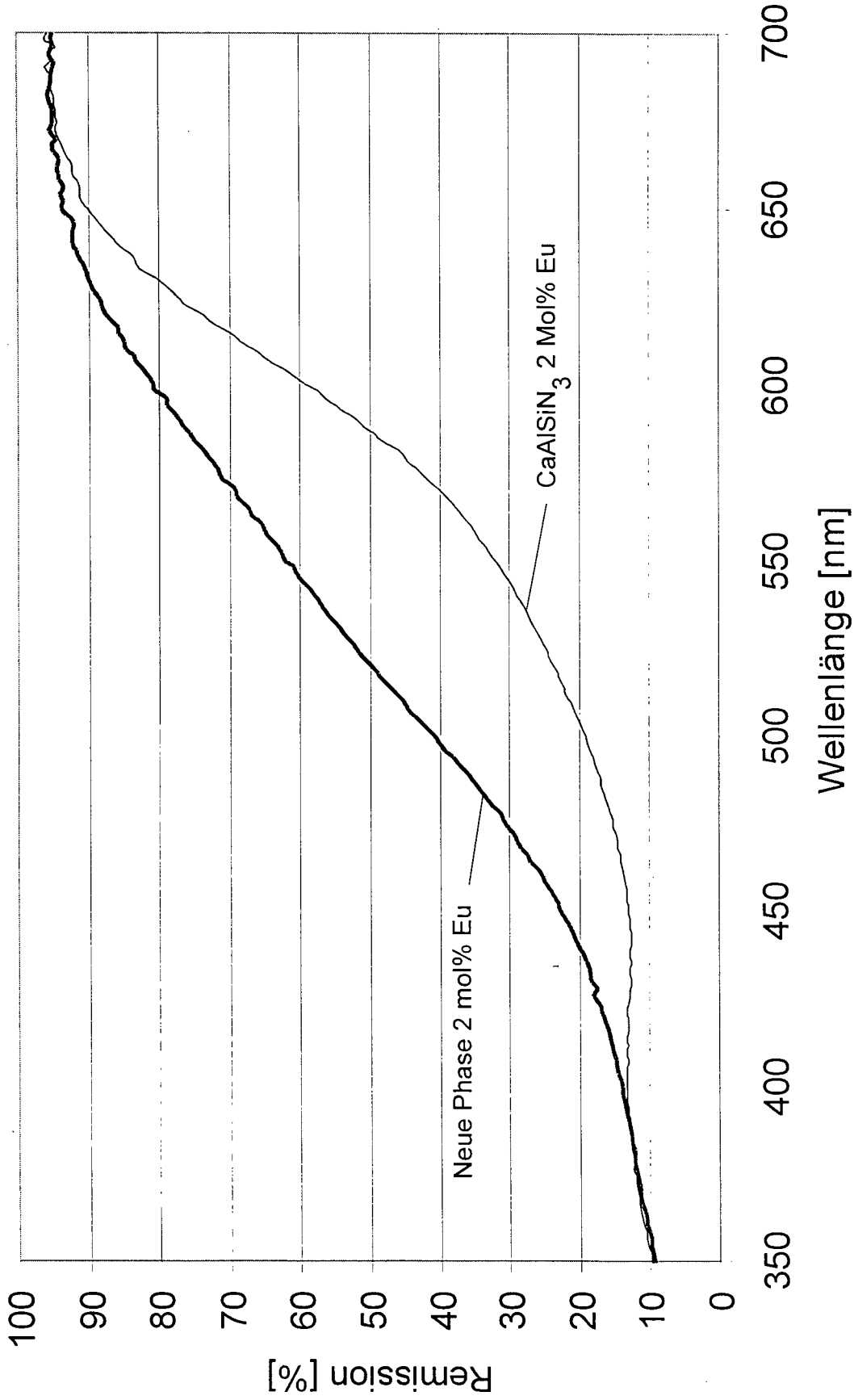

Remission [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350
400
450
500
550
600
650
700
Wellenlänge [nm]
Neue Phase 2 mol% Eu
CaAlSiN3 2 Mol% Eu

FIG 3

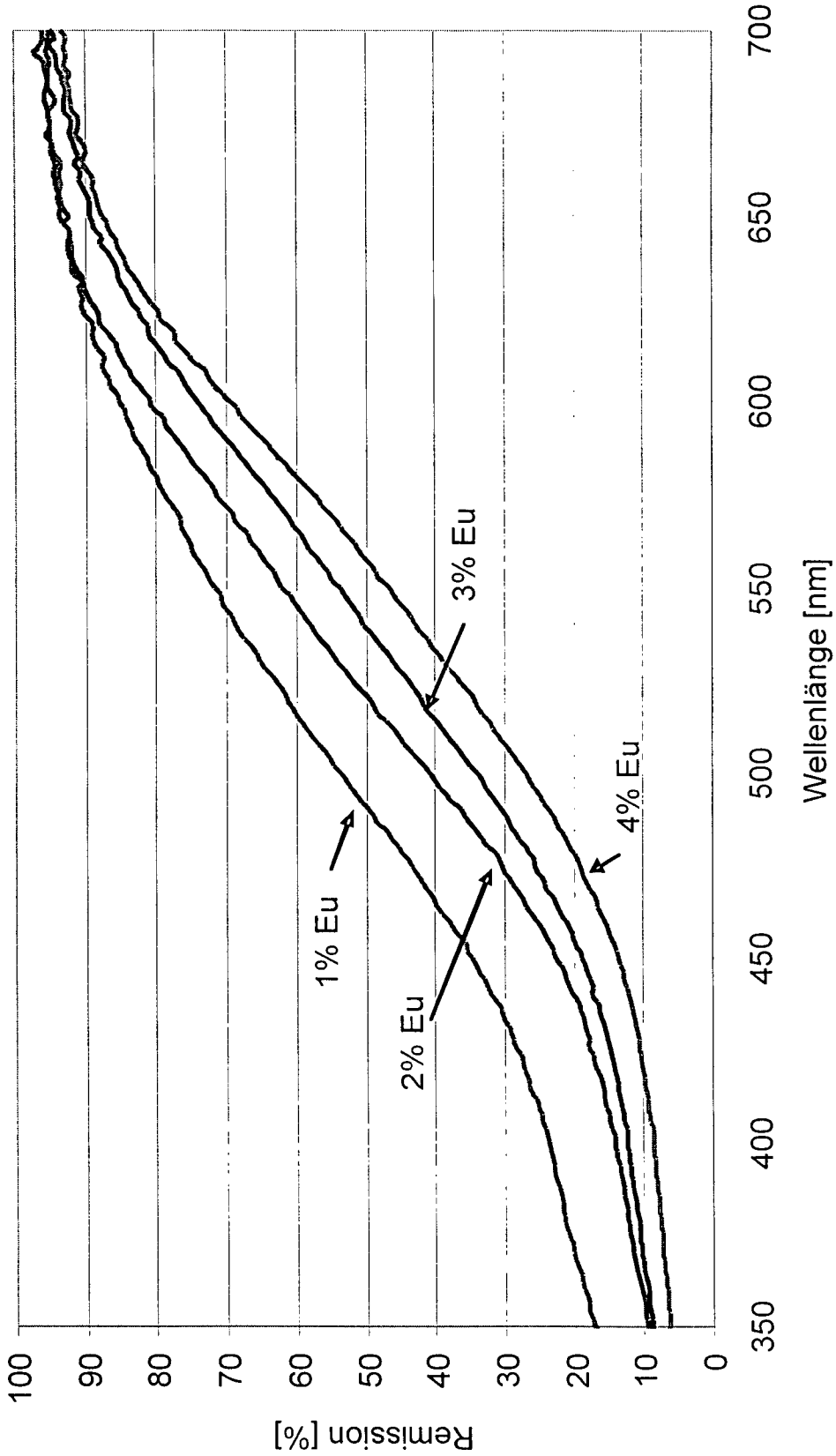

Remission [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
350
400
450
500
550
600
650
700
Wellenlänge [nm]
1% Eu
2% Eu
3% Eu
4% Eu

FIG 4

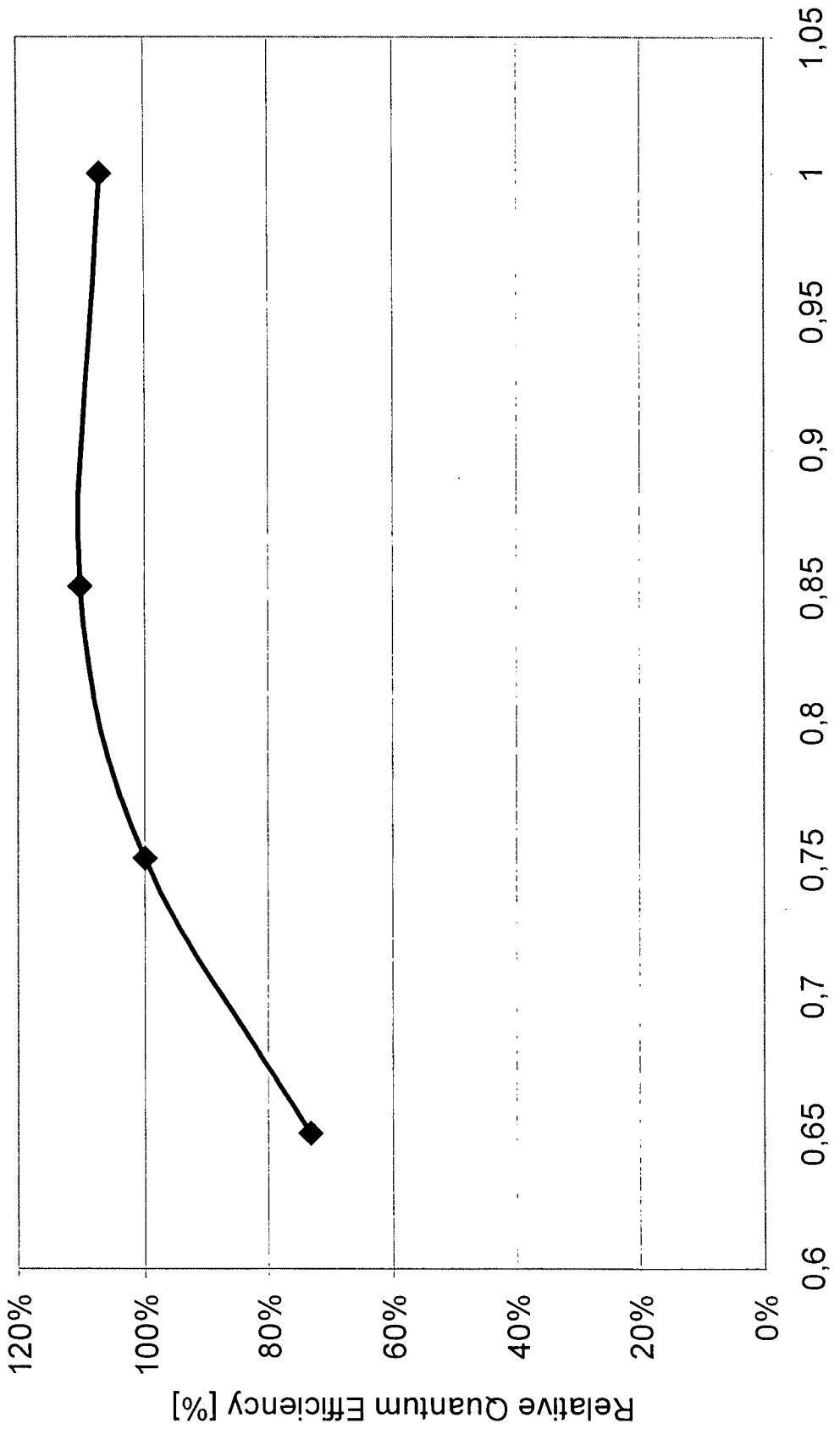

Relative Quantum Efficiency [%]
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0,6
0,65
0,7
0,75
0,8
0,85
0,9
0,95
1
1,05
Aluminiumanteil (zu Ca = 1 und Si = 1,5)

FIG 5

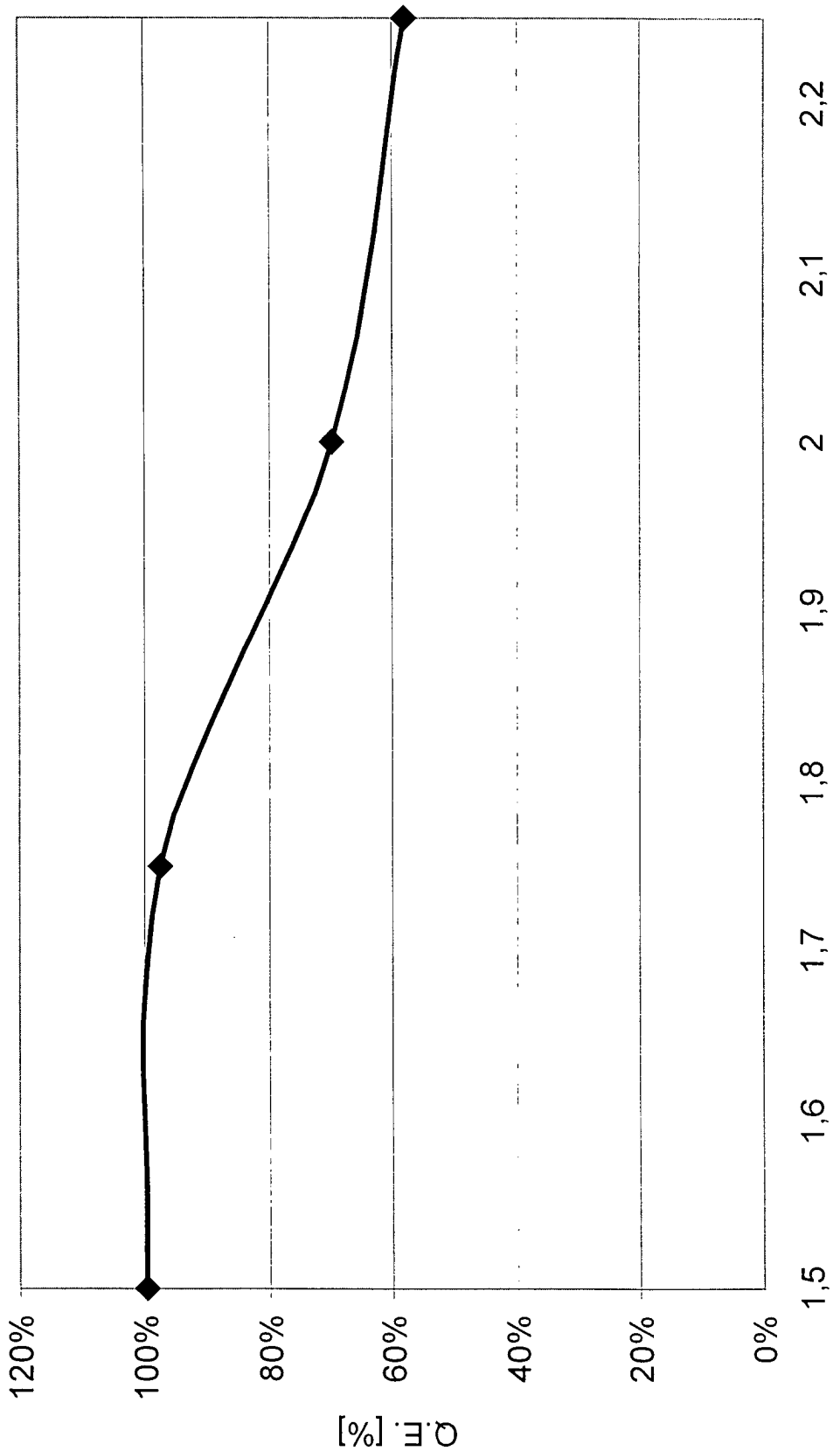

Q.E. [%]
120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
1,5
1,6
1,7
1,8
1,9
2
2,1
2,2
Siliziumanteil (zu Ca = 1 und Al = 0,75)

FIG 6

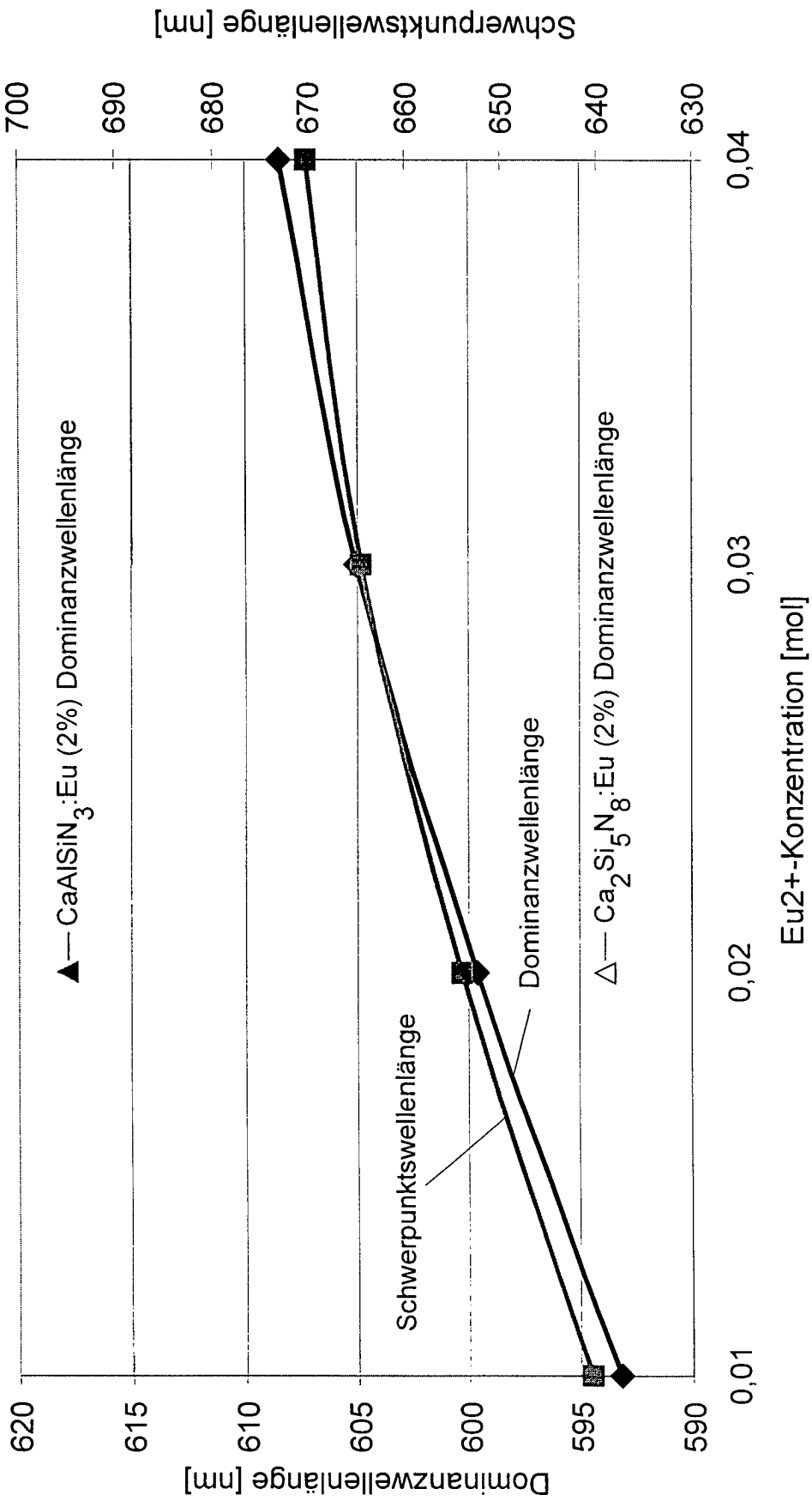

Schwerpunktswellenlänge [nm]
700
690
680
670
660
650
640
630
Dominanzwellenlänge [nm]
620
615
610
605
600
595
590
0,01
0,02
0,03
0,04
Eu2+-Konzentration [mol]
▲— CaAlSiN3:Eu (2%) Dominanzwellenlänge
△— Ca2Si5N8:Eu (2%) Dominanzwellenlänge
Schwerpunktswellenlänge
Dominanzwellenlänge

FIG 7

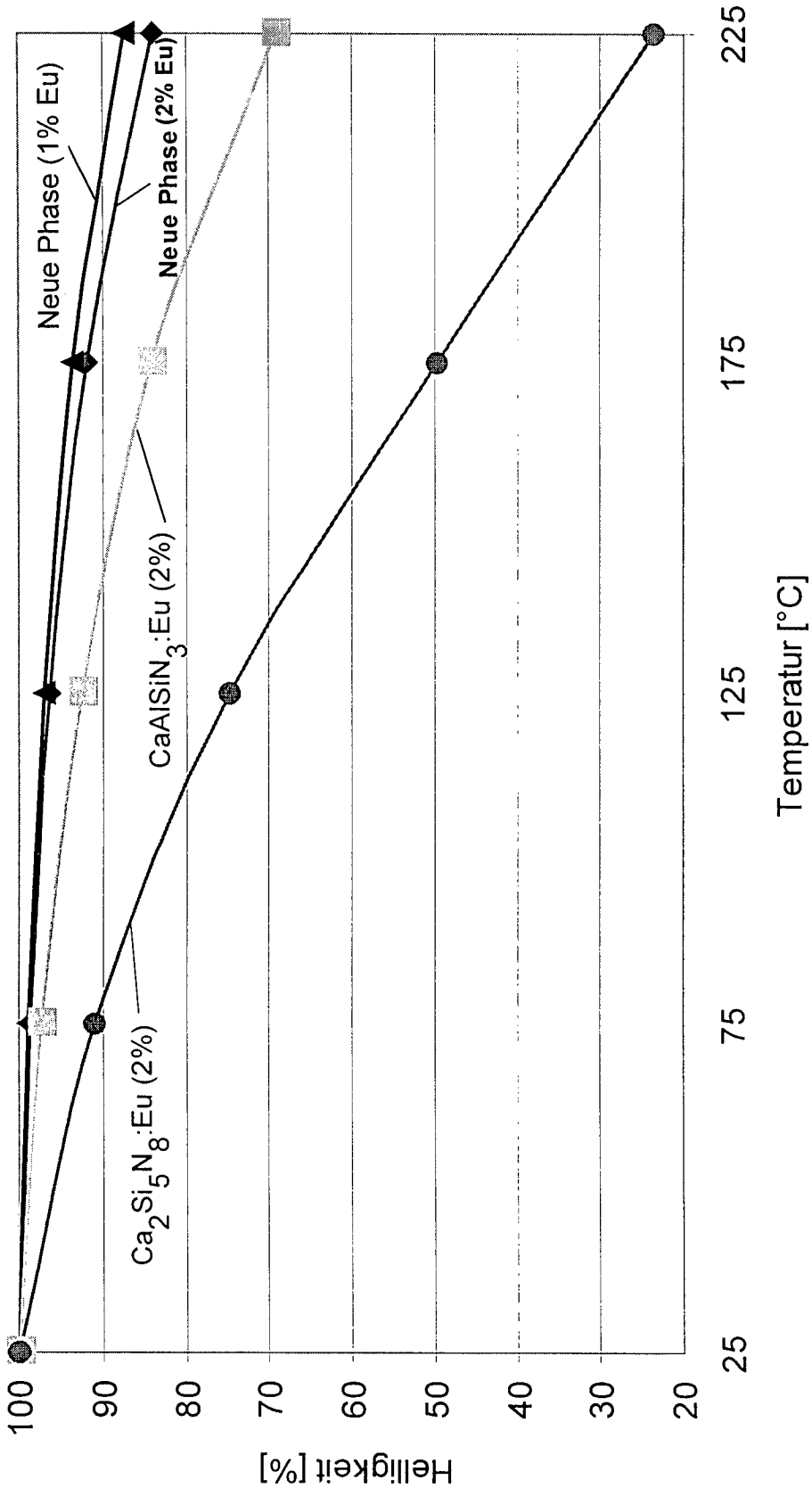

Helligkeit [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
25
75
125
175
225
Temperatur [°C]
Neue Phase (1% Eu)
Neue Phase (2% Eu)
CaAlSiN3:Eu (2%)
Ca2Si5N8:Eu (2%)

FIG 8

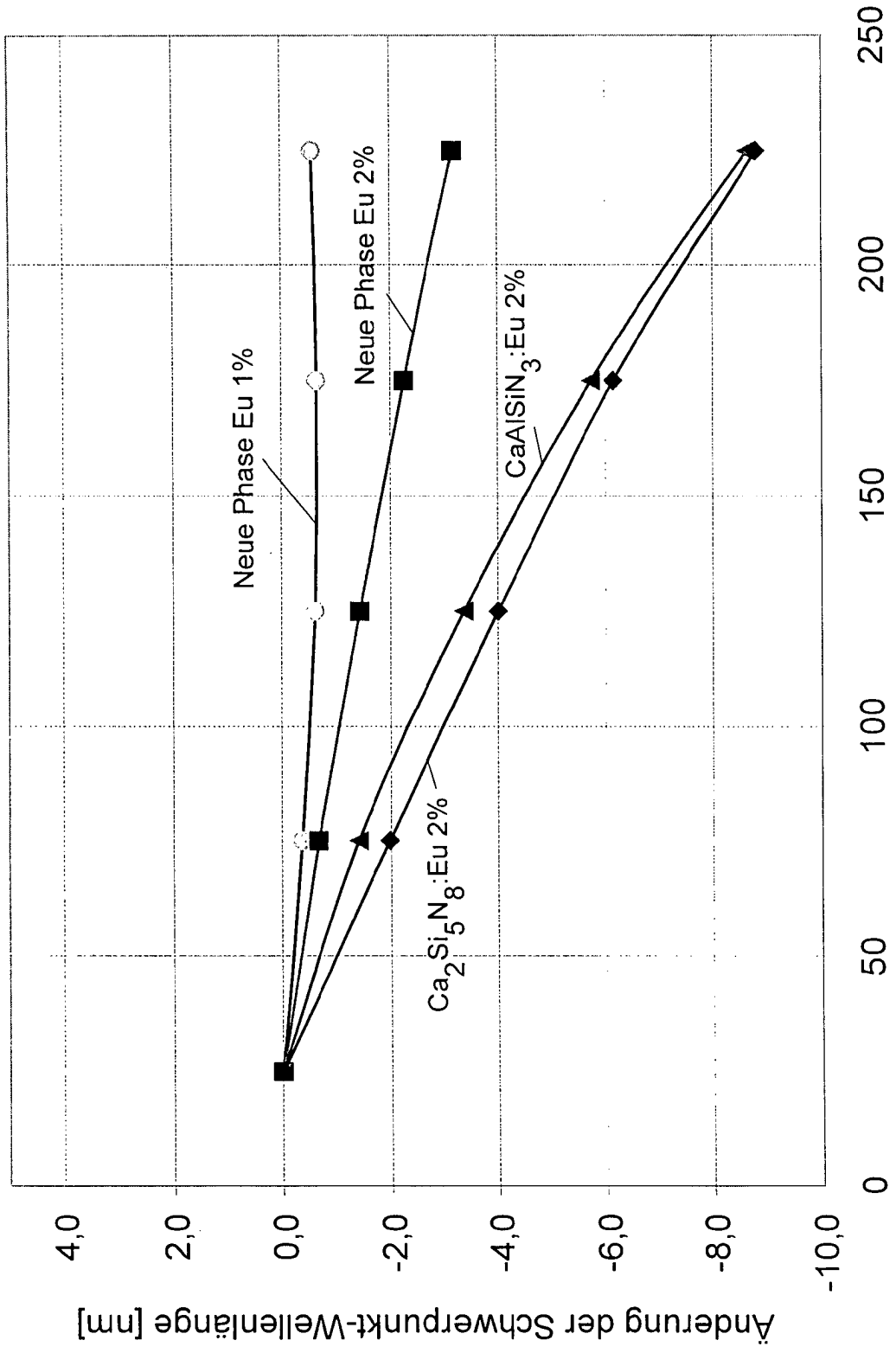

Änderung der Schwerpunkt-Wellenlänge [nm]
4,0
2,0
0,0
-2,0
-4,0
-6,0
-8,0
-10,0
0
50
100
150
200
250
Temperatur [°C]
Neue Phase Eu 1%
Neue Phase Eu 2%
CaAlSiN3:Eu 2%
Ca2Si5N8:Eu 2%

FIG 9

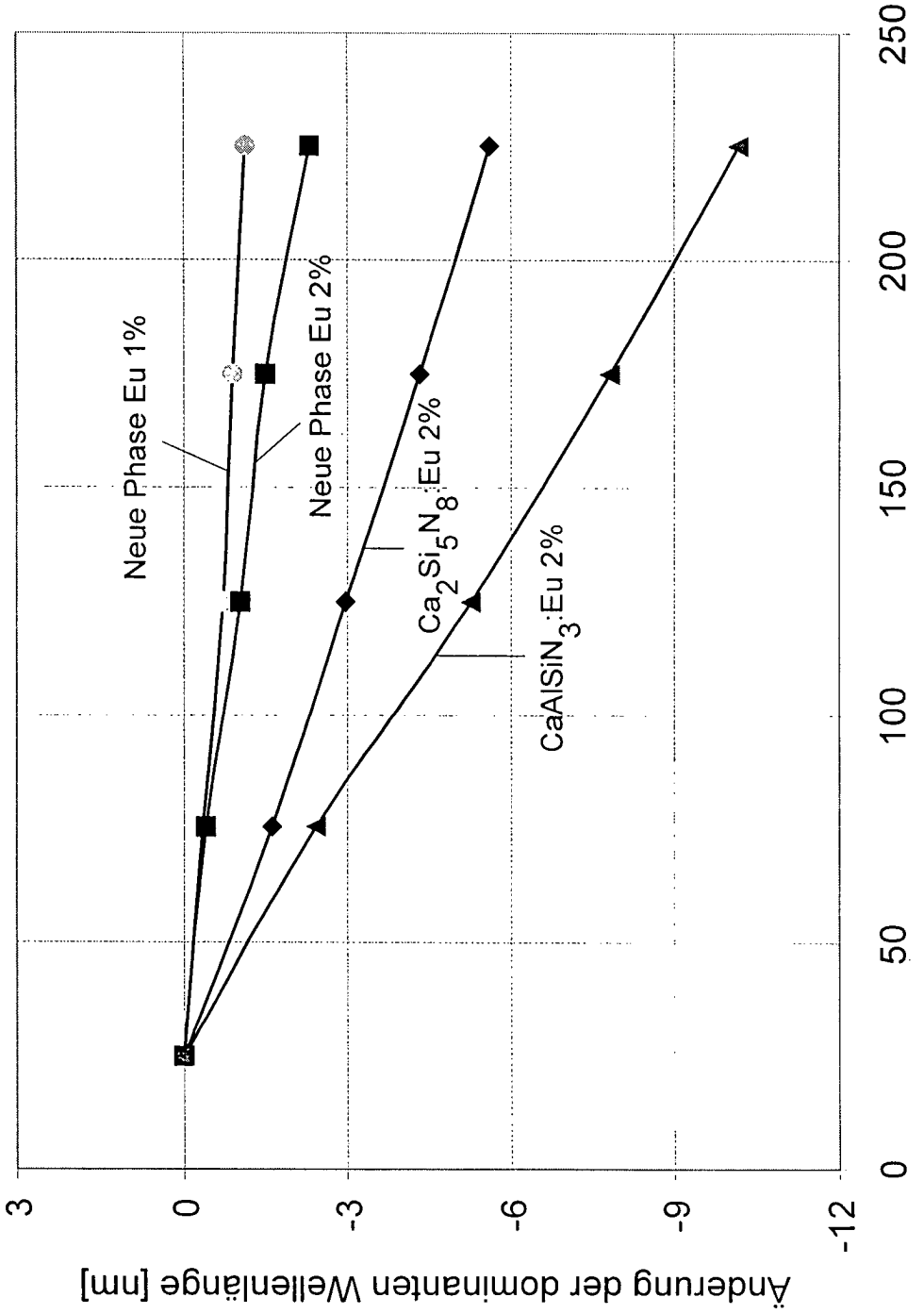

Änderung der dominanten Wellenlänge [nm]
3
0
-3
-6
-9
-12
0
50
100
150
200
250
Temperatur [°C]
Neue Phase Eu 1%
Neue Phase Eu 2%
$Ca_2Si_5N_8$:Eu 2%
$CaAlSiN_3$:Eu 2%

FIG 10

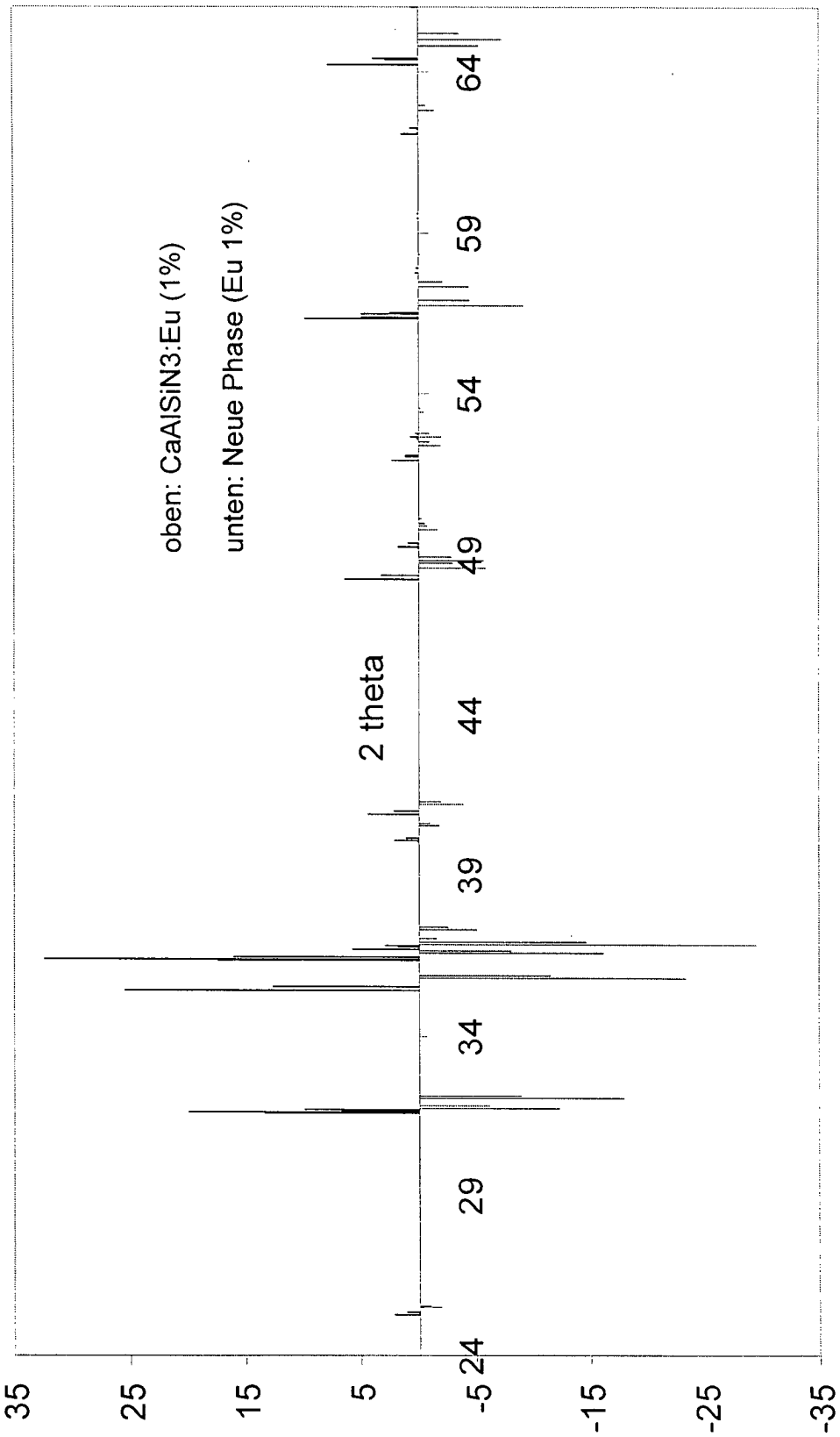

oben: CaAlSiN3:Eu (1%)
unten: Neue Phase (Eu 1%)
2 theta
64
59
54
49
44
39
34
29
24
35
25
15
5
-5
-15
-25
-35

FIG 11

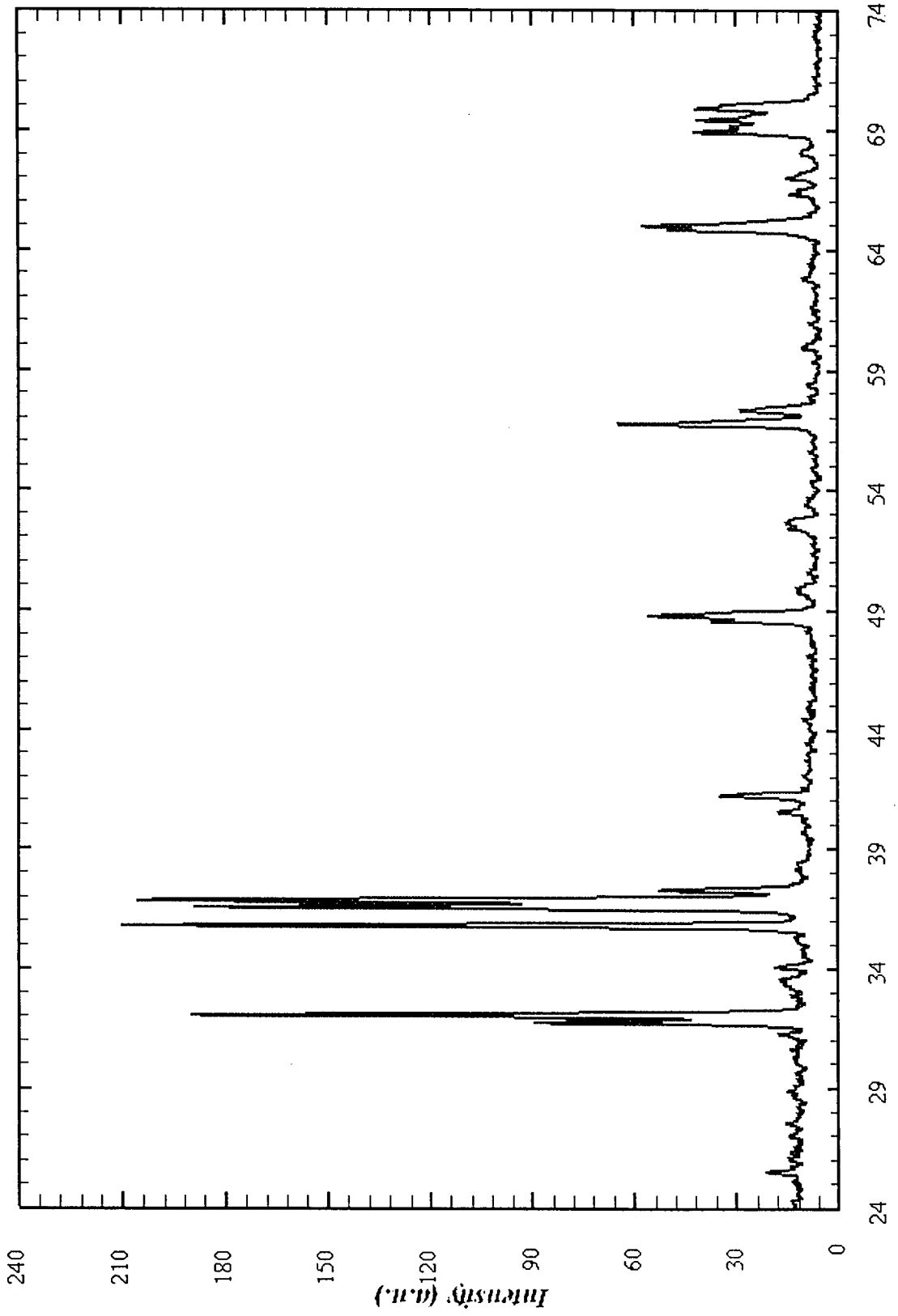

Intensity (a.u.)
240
210
180
150
120
90
60
30
0
24
29
34
39
44
49
54
59
64
69
74
2θ (°)

FIG 12

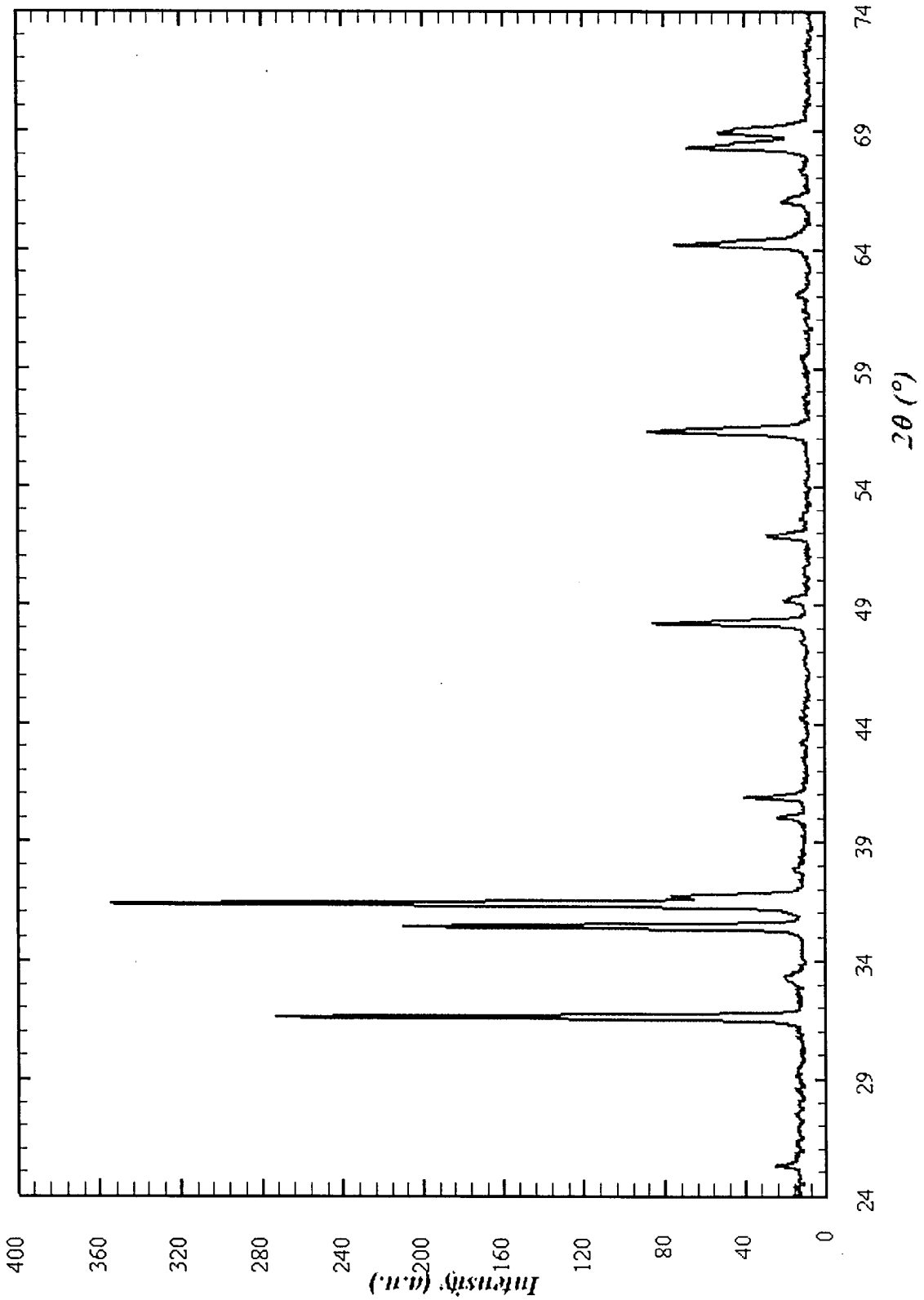

Intensity (a.u.)
400
360
320
280
240
200
160
120
80
40
0
24
29
34
39
44
49
54
59
64
69
74
2θ (°)

FIG 13

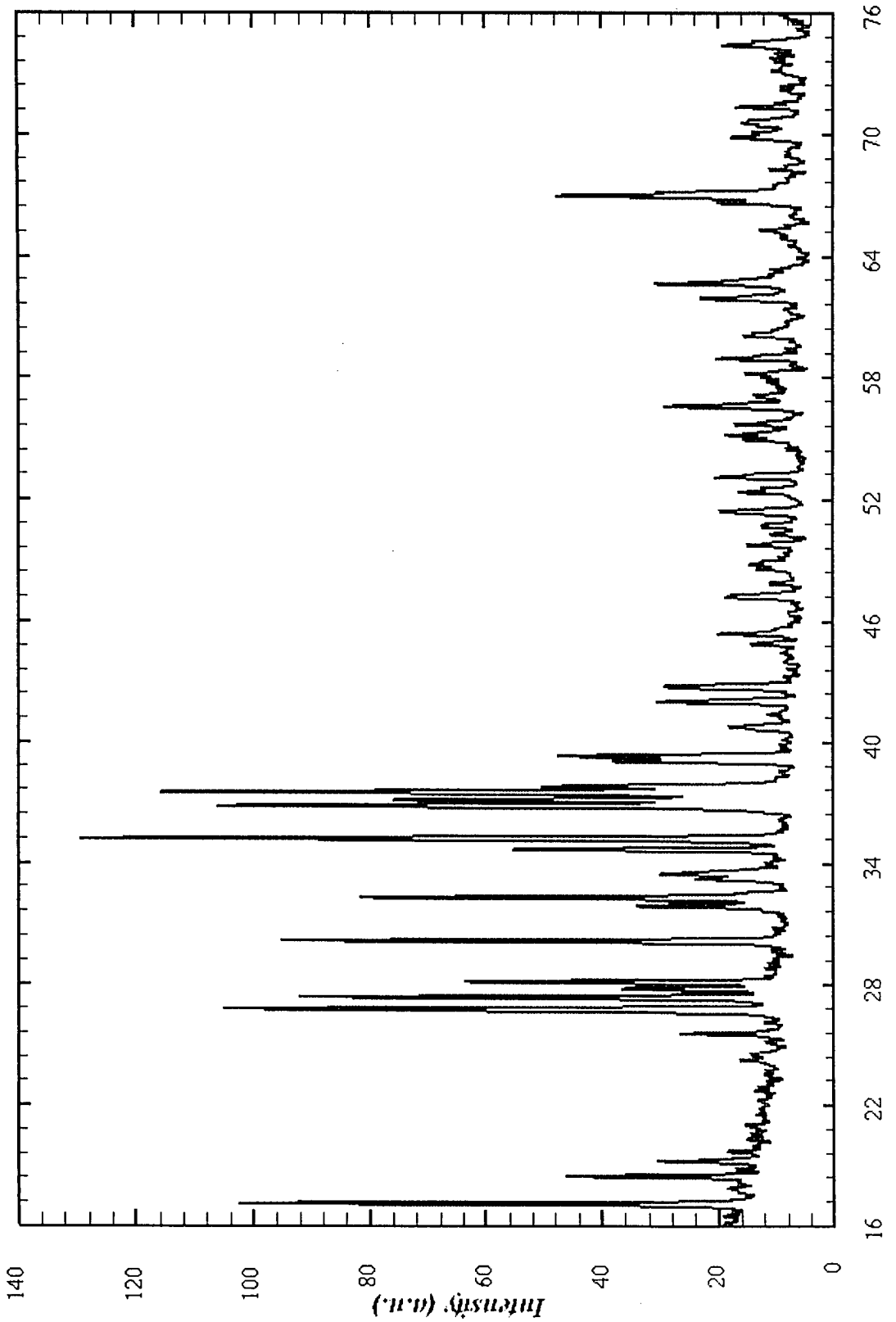

Intensity (a.u.)
0
20
40
60
80
100
120
140
16
22
28
34
40
46
52
58
64
70
76
2θ (°)

FIG 14

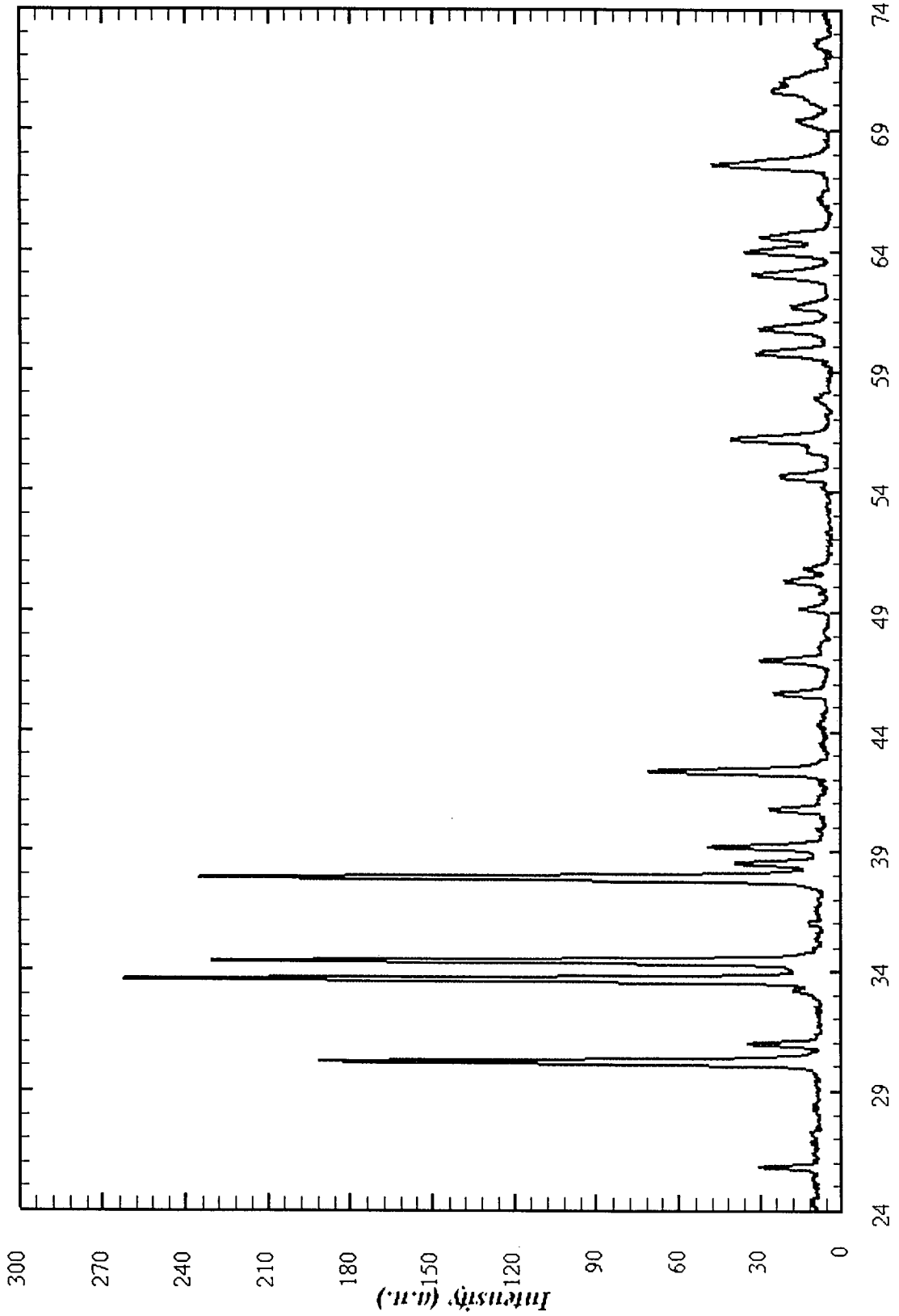

Intensity (a.u.)
300
270
240
210
180
150
120
90
60
30
0
24
29
34
39
44
49
54
59
64
69
74
2θ (°)

FIG 15

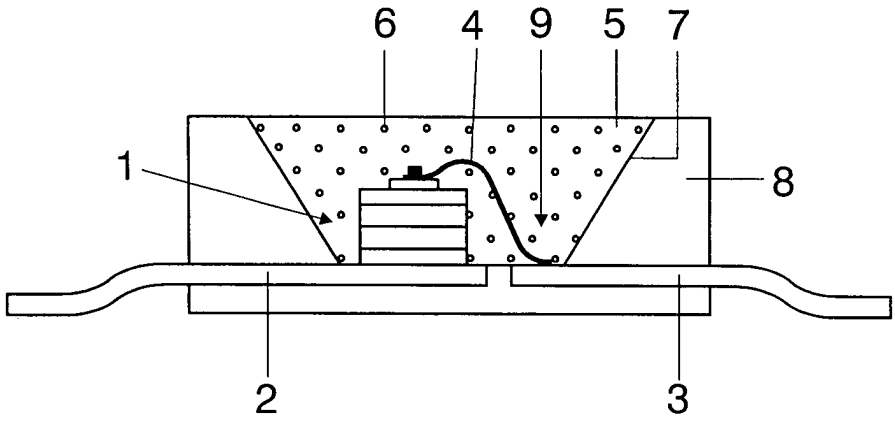


FIG 16

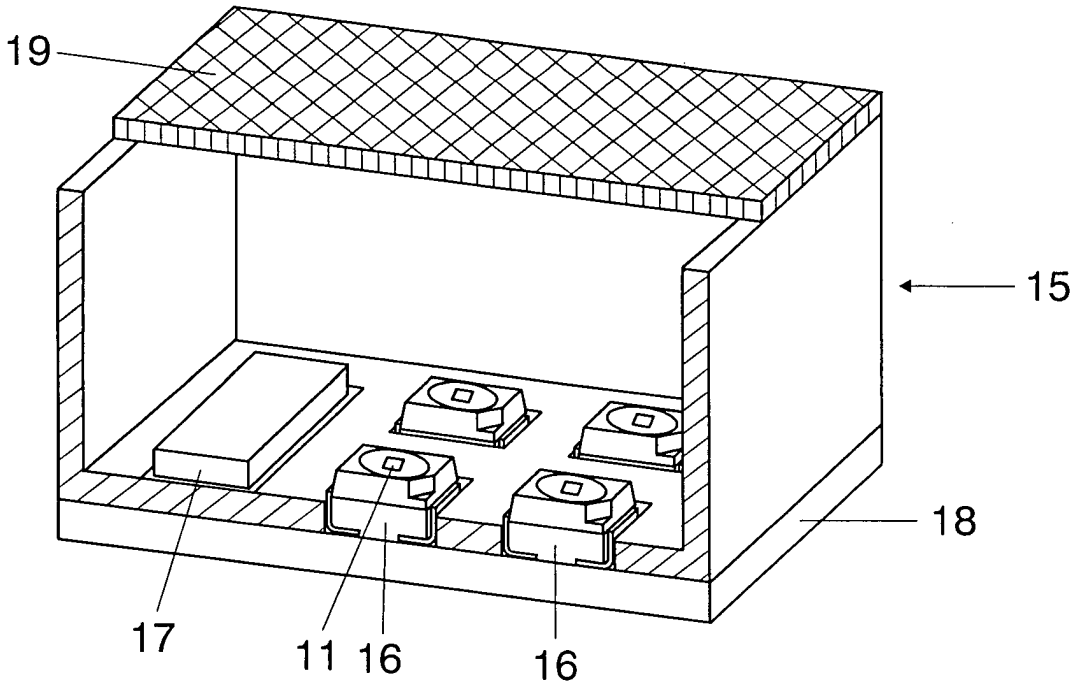


FIG 17

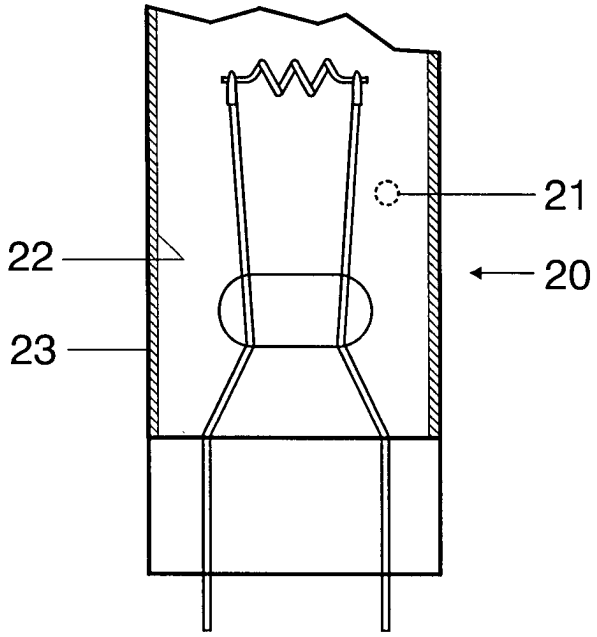

21
22
20
23

FIG 18

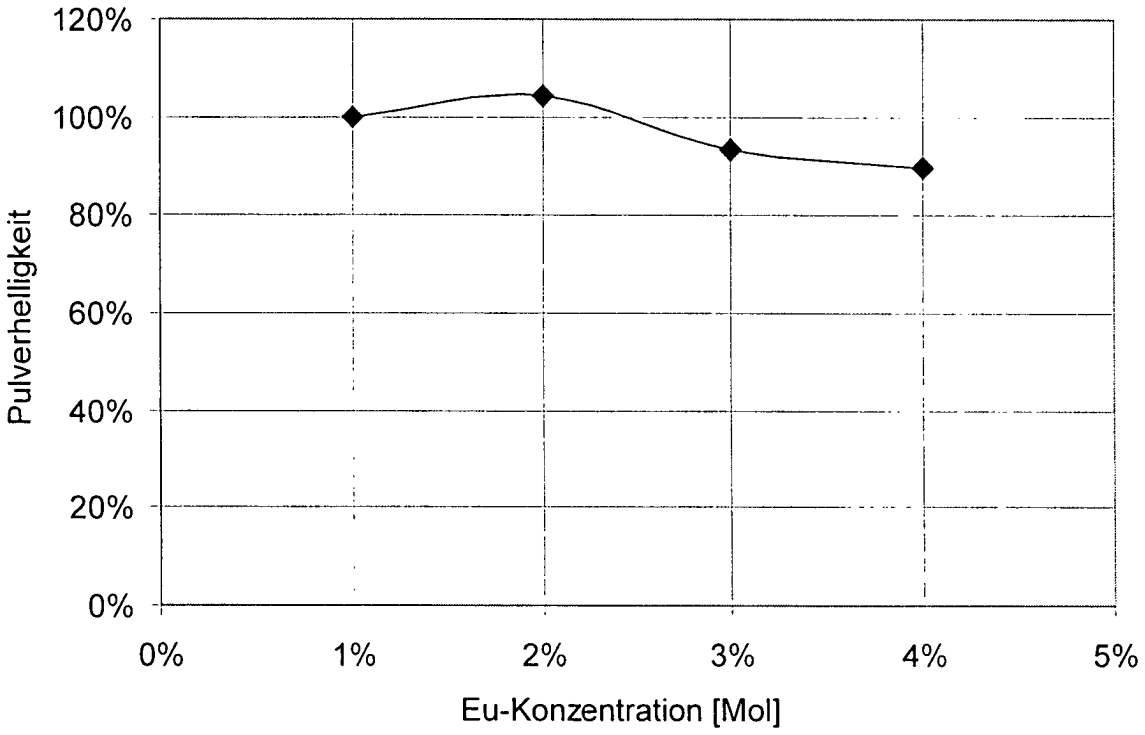

120%
100%
80%
60%
40%
20%
0%
Pulverhelligkeit
0%
1%
2%
3%
4%
5%
Eu-Konzentration [Mol]

FIG 19

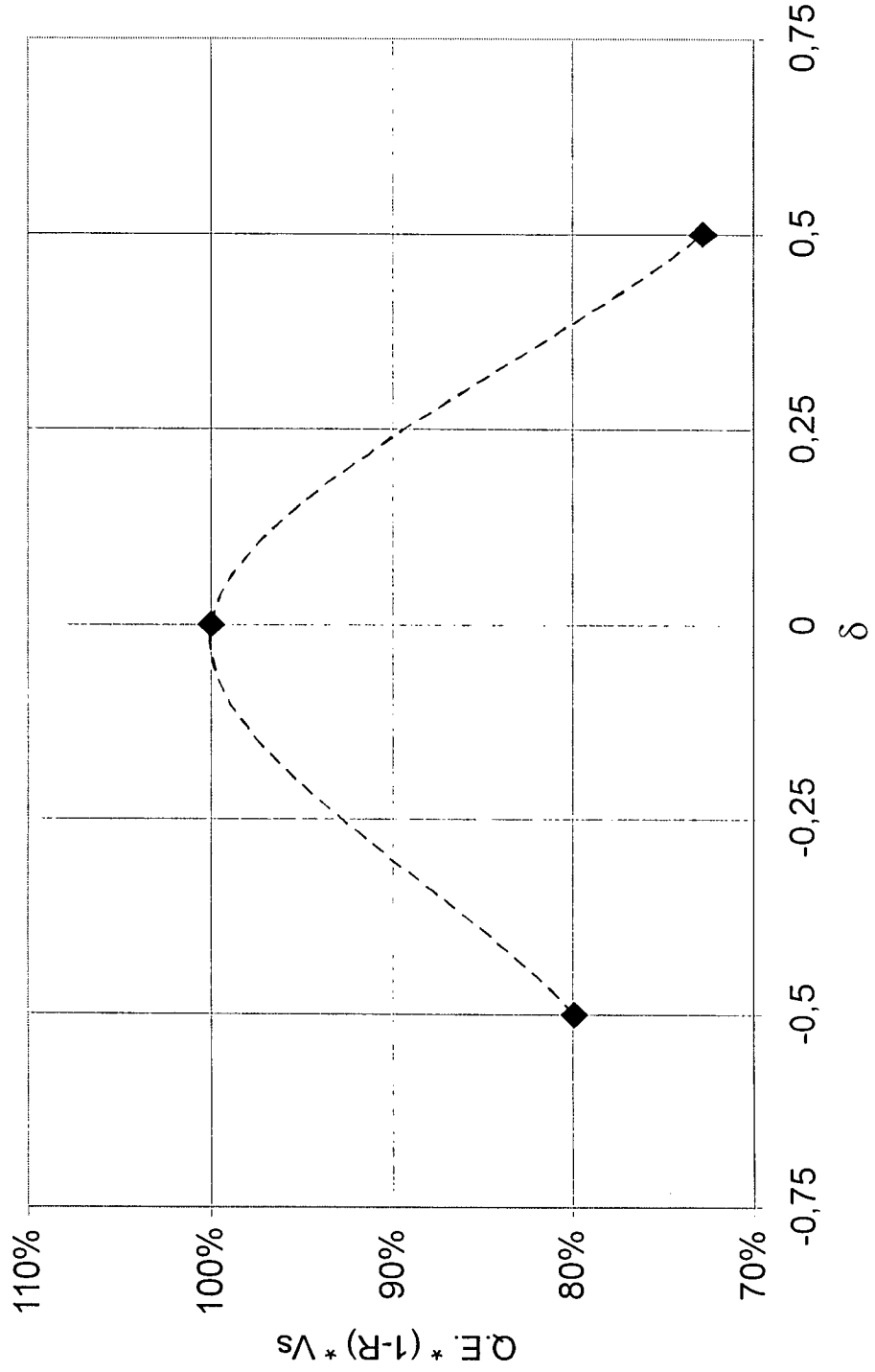


FIG 20