

(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  
9. Februar 2006 (09.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/012833 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*H01L 33/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/001252

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juli 2005 (15.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 038 199.2 5. August 2004 (05.08.2004) 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). **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Wern-erwerkstr. 2, 93040 Regensburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FIEDLER, Tim**

[DE/DE]; Siebenbürgener Str. 10, 81377 München (DE). **JERMANN, Frank** [DE/DE]; Klau-Ziegler-Bogen 187, 81739 München (DE). **STRAUSS, Jörg** [DE/DE]; Wei-herweg 7, 93051 Regensburg (DE).

(74) **Anwalt: POKORNY, Gerd**; Osram GmbH, Postfach 22 16 43, 80506 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

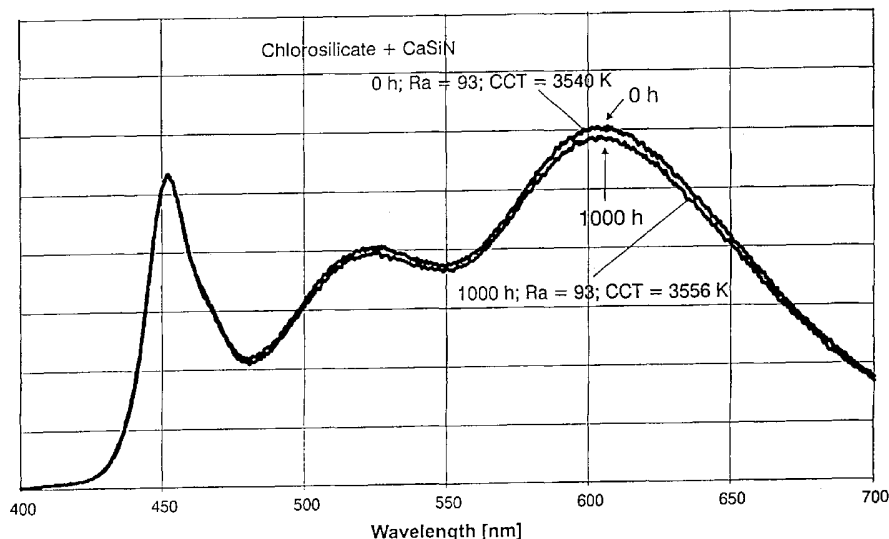
(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LIGHT SOURCE WITH A LOW COLOUR TEMPERATURE

(54) Bezeichnung: LICHTQUELLE MIT NIEDRIGER FARBTEMPERATUR

AA Spektren erfindungsgemäßer LEDs nach 0 h und 1000 h  
Dauerbetrieb bei 85 °C und 85 % rel. Luftfeuchtigkeit



AA...SPECTRA OF INVENTIVE LEDs AFTER 0H AND 1000H OF CONTINUOUS OPERATION AT 85 °C AND 85 % REL. AIR HUMIDITY

(57) **Abstract:** The invention relates to LEDs with a low colour temperature of up to 5000 K, consisting of a blue-emitting LED and two illuminants mounted upstream thereof, a first illuminant being from the category of chlorosilicates and a second illuminant from the category of nitridosilicates of formula  $(Ca,Sr)_2Si_3N_8:Eu$ .

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/012833 A2



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, 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).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

---

**(57) Zusammenfassung:** LED mit niedriger Farbtemperatur bis 5000 K, bestehend aus einer blau emittierenden LED und zwei davor geschalteten Leuchtstoffen, mit einem ersten Leuchtstoff aus der Klasse der Chlorosilikate und einem zweiten Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate mit der Formel  $(Ca,Sr)_2Si_5N_8 \cdot Eu$ .

## Lichtquelle mit niedriger Farbtemperatur

### Technisches Gebiet

Die Erfindung geht aus von einer LED mit niedriger Farbtemperatur. Darunter wird eine Farbtemperatur im Bereich von ca. 2000 bis 6000 K bevorzugt bis 5000 K, verstanden.

### Stand der Technik

Der Bereich warmweißer Farbtemperaturen, also unterhalb 3500 K, ist bisher mit kommerziell erhältlichen LEDs schwer zu realisieren. Die gängigen Leuchtstoffe vermitteln eine Farbtemperatur von mehr als 5000 K. Bisher ist daher versucht worden, niedrige, insbesondere warmweiße, Farbtemperaturen sehr aufwendig durch die Kombination mehrerer LEDs zu erstellen, siehe beispielsweise WO 02/52901 und WO 02/52902.

5  
10  
15  
Einfache LEDs, die sich warmweiße Lichtfarben zum Ziel gesetzt haben, basieren bisher auf UV-Chips. Aufgrund des großen Energieunterschieds zwischen dem UV-Bereich und dem kurzwelligigen sichtbaren Bereich (blau) sowie der UV-bedingten, wegen der höheren Energie erhöhten, strahlungsbedingten schnelleren Alterung des Gehäuses und des Leuchtstoffvergusses erreichen diese LEDs weder die Lebensdauer noch die Effizienz von neutralweißen LEDs, wie sie bisher auf Basis von blau emittierenden Chips zur Verfügung stehen.

20  
Eine Alternative sind RGB-LEDs auf Basis von Lumineszenzkonversions-LEDs mit Sulfid- und Thiogallat-Leuchtstoffen, siehe beispielsweise WO 01/24229. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die dort vorgeschlagenen Leuchtstoffe bzgl. Langzeitstabilität und Effizienz bei Verwendung von Hochleistungschips, die eine hohe Betriebstemperatur erreichen, nicht den Anforderungen genügen. Die Sulfide sind chemisch instabil gegen Feuchte und die Thiogallate, die dort vorgeschlagen sind, zeigen ein ausgeprägtes Temperaturquenching. Bei Kontakt mit Wasser zersetzen sich die

- 2 -

bekannten Sulfid-Leuchtstoffe zudem unter Bildung von giftigen Gasen wie Schwefelwasserstoff.

Eine andere Lösung, die nachweislich eine hohe Lebensdauer ermöglicht und eine hohe Effizienz bei sehr gutem Farbwiedergabeindex besitzt, ist bisher nicht bekannt. Die Verwendung einer Mischung aus dem bekannten YAG:Ce sowie einem Rot-Leuchtstoff wie beispielsweise  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  führt nur zu maximalen Ra-Werten von 85 bis 90, siehe dazu WO 01/40403.

### Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Lichtquelle, insbesondere LED, mit warmweißer oder neutralweißer Lichtfarbe, entsprechend einer niedrigen Farbtemperatur von weniger als 6000 K gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, deren Ra möglichst hoch ist und mindestens  $\text{Ra}=87$  erreicht, insbesondere mehr als  $\text{Ra}=90$ . Eine weitere Aufgabe ist die gleichzeitige Erzielung möglichst hoher Effizienz bei hoher Stabilität.

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

Bisher gibt es keine zufriedenstellende Realisierung dieser Aufgabenstellung mit hoher Effizienz und Stabilität, insbesondere für den Bereich unterhalb 5000 K, obwohl intensiv danach gesucht wird. Es wird nun vorgeschlagen, eine Leuchtstoffmischung aus einem speziellen, hocheffizienten und stabilen grün emittierenden Chlorosilikat sowie einem roten, an sich bekannten Nitridosilikat-Leuchtstoff zu verwenden, zusammen mit einer blau emittierenden Primärstrahlungsquelle.

Für die Lichtquelle eignet sich insbesondere als primäre Strahlungsquelle eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN oder InGaAlP oder eine Entladungslampe auf Niederdruck- oder Hochdruckbasis oder eine elektrolumineszente Lampe. Darunter sind insbesondere Leuchtstofflampen oder Kompaktleuchtstofflampen sowie Quecksilberhochdrucklampen, die farbverbessert sind, zu verstehen. Insbesondere zeigen sich große Vorteile bei indium-basierten Füllungen für Hochdruckentladungslampen und Niederdruckentladungslampen.

Insbesondere kann dieser Leuchtstoff von einer ganzen Reihe von Lichtquellen effizient angeregt werden, darunter LED (beispielsweise vom Typ InGaN), die UV oder blau als Primärstrahlung emittieren. Des Weiteren alle Arten von Lampen, insbesondere Hg-Niederdruck- und Hochdrucklampen, sowie UV- und VUV-Strahler zwischen etwa 140 und 480 nm, beispielsweise Excimerstrahler. Bei 160 nm ist die Quanteneffizienz immer noch etwa 50%. Insbesondere lässt er sich für Indiumbasierte Entladungslampen verwenden, also Niederdruck- oder Hochdruckentladungslampen, deren wesentlicher Füllungsbestandteil Indiumhalogenid ist.

Die LED ist als weiß emittierende Lumineszenzkonversions-LED ausgeführt, bestehend aus einer Primär-Strahlungsquelle, die ein Chip ist, der im blauen Spektralbereich, insbesondere 430 bis 490 nm, bevorzugt 445 bis 470 nm, emittiert. Dadurch wird die der Lebensdauer eher abträgliche UV-Strahlung vermieden.

Dieser Leuchtstoff eignet sich auch besonders gut für die Anwendungen bei vollfarbtauglichen Lumineszenzkonversions-LEDs sowie Lumineszenzkonversions-LEDs mit beliebig einstellbaren Farben auf Basis einer UV-Blau primär emittierenden LED.

Vor dieser Quelle wird eine Schicht zweier Leuchtstoffe geschaltet, die die Strahlung des Chip teilweise konvertiert, wobei der erste Leuchtstoff aus der Klasse der Chlorosilikate besteht. Es handelt sich insbesondere um Kalzium-Magnesium-Chlorosilikat ( $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ) als grün bis gelb emittierender Leuchtstoff. Dabei ist das an sich bekannte Chlorosilikat-Grundgerüst mit Europium (Eu), und evtl. zusätzlich auch mit Mangan (Mn) dotiert. Dieser Leuchtstoff ist so gewählt, dass er grün emittiert mit einer Peakwellenlänge im Bereich 500 bis 520 nm, insbesondere 505 bis 515 nm. Im Prinzip sind derartige Leuchtstoffe aus DE 100 26 435 und DE-GM 201 08 013 bekannt. Andere geeignete Chlorosilikate sind beispielsweise in CN-A 11 86 103 beschrieben.

Der zweite Leuchtstoff ist ein Nitridosilikat der grundsätzlichen Formel  $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ , wobei eine Farbtemperatur von höchstens 5000 K erzielt wird. Aber auch höhere Farbtemperaturen bis zu 6000 K lassen sich damit erzielen. Dies geschieht insbesondere durch eine Erhöhung des Chlorosilikat-Nitridosilikat-Mischungsverhältnisses, beispielsweise statt 1,5 deutlich mehr, insbesondere 2,5 bis 4, und eine Verringerung der Gesamt-Leuchtstoff-Konzentration im Harz bzw.

- 4 -

Silikon. Aber auch die Verwendung von Nitridosilikaten der Grundform  $\text{MSi}_7\text{N}_{10}$  ist möglich.

Insbesondere kann diese Leuchtstoffkombination von einer blau emittierenden LED, vor allem vom Typ  $\text{InGaN}$ , effizient angeregt werden.

- 5 Diese Kombination scheint zunächst die gestellte Aufgabe nicht erfüllen zu können, wenn man jede Komponente für sich allein betrachtet. Die beiden Leuchtstoffe sind jedoch genau so aufeinander abgestimmt, dass sie miteinander nichtlinear wechselwirken. Dabei kommt es insbesondere auf die folgende Überlegung an:

Durch den Einsatz des stabilen, relativ kurzweilig emittierenden Grün-Leuchtstoffs Chlorosilikat mit Peakwellenlänge um ca. 511 nm ist es möglich, auf einen tiefroten Leuchtstoff, 10 beispielsweise hoch Strontium-haltiges Nitridosilikat, zu verzichten. Der erfindungsgemäß verwendete orange-rote Leuchtstoff  $\text{Ca-Nitridosilikat:Eu}$ , der allenfalls geringe Mengen an Sr enthält, ist vorteilhaft so ausgelegt, dass er zumindest den kurzwelligen Anteil der Grünstrahlung des eingesetzten Leuchtstoffs absorbiert, und insbesondere absorbiert er diesen Anteil 15 stärker als den längerwelligen Anteil. Derartige Absorptionen werden normalerweise möglichst vermieden. Hier wird er aber vorteilhaft ausgenutzt. Dadurch verschiebt sich die effektiv wirkende Emission des Grün-Leuchtstoffs in einen günstigeren längerwelligen Spektralbereich (je nach gewünschter Farbtemperatur um bis zu ca. 15-20 nm) und der Farbwiedergabeindex (Ra-Wert) liegt überraschenderweise erheblich höher als man dies aus der Kombination der reinen Leuchtstoffspektren erwarten würde, beispielsweise 87 bei 2820 K und 20  $\text{Ra} = 95$  bei 4095 K.

Die zweite Leuchtstoff-Komponente ist das eingangs erwähnte Nitridosilikat des Typs  $(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  in geeigneter Zusammensetzung. Dabei ist bevorzugt  $a = 0$  bis 0,15. Besonders bevorzugt ist  $0 \leq a \leq 0,1$ .

- 25 Mit diesen beiden Leuchtstoffen, deren typische Quanteneffizienz deutlich über 80 % liegt, und die beide sehr gut im Bereich kurzweiliger blauer Strahlung absorbieren, vor allem auch bei 450 bis 455 nm, wo die stärksten Chips zur Verfügung stehen, lassen sich effiziente, insbesondere auch warmweiße, LEDs mit einem Farbwiedergabeindex Ra von bis zu 95 bereitstellen. Ein typischer Ra-Wert liegt je nach 30 gewünschter Optimierung bei 88 bis 95. Selbstverständlich können noch weitere Leuchtstoffe zur Verbesserung der Farbwiedergabe hinzugefügt werden, beispielsweise  $\text{YAG:Ce}$ ,  $(\text{Lu,Y})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ,  $(\text{Sr,Ba,Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  oder auch

(Sr,Ba,Ca)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu. Diese emittieren im gelb-grünen Bereich mit Peakemission bei 530 bis 570 nm.

Ein weiterer besonderer Vorteil ist, dass es durch die gezielte Selbstabsorption gelingt, zwei Leuchtstofftypen einzusetzen, die besonders hohe Stabilität in einer LED zeigen, die aber auf den ersten Blick nicht miteinander vereinbar scheinen um dieses Ziel zu erreichen. Erst eine gezielte sorgfältige Abstimmung beider Leuchtstoffe zeigt die gewünschte Wirkung um Farbwiedergabewerte über 90 realisieren zu können. Dabei kommt es insbesondere darauf an, möglichst wenig bis gar kein Sr in das Nitridosilikat einzubinden, denn bei weitem am stabilsten ist reines CaSi<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu. Geeignet sind auch andere in der CaSi<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu-Phase kristallisierende Verbindungen.

Anwendbare Mischungsverhältnisse liegen in der Regel meist zwischen 1:9 und 9:1, je nach gewünschtem Ergebnis, also insbesondere Farbtemperatur und Farbort.

Im einzelnen wird eine LED mit niedriger Farbtemperatur vorgeschlagen, als weiß emittierende Lumineszenzkonversions-LED ausgeführt, mit einer Primärstrahlungsquelle, die ein Chip ist, der im blauen Spektralbereich emittiert, und einer davor geschalteten Schicht zweier Leuchtstoffe, die beide die Strahlung des Chips teilweise konvertieren, wobei der erste Leuchtstoff aus der Klasse der grün emittierenden Chlorosilikate stammt, mit einer Dotierung von Europium und evtl. zusätzlich Mangan, wobei sich die Summenformel  $\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$  ergibt mit  $x \geq 0,005$  und  $0 \leq y \leq 1$ , und dass der zweite Leuchtstoff ein orange-rotes Nitridosilikat der Formel  $(\text{Ca}_{1-a}\text{Sr}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  ist, mit  $0 \leq a \leq 0,15$ , wobei die Anteile so gemischt werden, dass eine Farbtemperatur von höchstens 6000 K, insbesondere höchstens 5000 K erzielt wird. Insbesondere ist x gewählt zwischen  $0,02 \leq x \leq 1,2$ , beispielsweise  $x = 0,05$  bis 0,5.

Die Zugabe von Mn gestattet die Festlegung der mittleren Emissionswellenlänge. Bevorzugt sollte nur ein Teil des Eu, insbesondere höchstens 5 bis 30 mol-%, durch Mn ersetzt sein.

Bevorzugt ist der Chip ein InGaN-Chip, da diese hohe Effizienz zeigen.

- 6 -

Erstmals lassen sich mit einem derartigen LED-Aufbau bei hoher Stabilität eine Farbtemperatur bis hinab zu 2000 K, insbesondere 2700 bis 3300 K, erzielen. Trotz niedriger Farbtemperatur lassen sich hohe Farbwiedergabeindices im Bereich 87 bis 95 erzielen, und zwar unter stabilem dauerhaftem Betrieb. Damit wird erstmals ein  
5 wesentliches Bedürfnis für die Verwendung von weißen LEDs in der Allgemeinbeleuchtung befriedigt.

Bevorzugt liegt die Emission des Chips so, dass er eine Peakwellenlänge im Bereich 445 bis 465 nm, insbesondere 450 bis 455 nm, hat. Damit lassen sich die höchsten Effizienzen der Primärstrahlung erzielen.

10 Besonders geeignet ist ein Chlorosilikat, das eine Emission im Bereich 500 bis 520 nm als Peakwellenlänge besitzt. Diese ursprüngliche Eigenschaft wirkt in der LED als effektive Emission, die typisch um 5 bis 20 nm zu längeren Wellenlängen hin verschoben ist. Außerdem ändert sich die Breite der Emission. Eine typische ursprüngliche FWHM (full width half maximum) ist 60 nm, die sich typisch auf 70 bis  
15 80 nm in der LED verbreitert.

Besonders geeignet ist ein Nitridosilikat, dessen Emission eine Peakwellenlänge im Bereich 600 bis 620 nm, insbesondere 605 bis 615 nm, hat.

Ein besonders gut geeignetes Chlorosilikat hat die Summenformel  $\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ , mit x zwischen  $x = 0,1$  und  $x = 1$  und mit y zwischen  $y = 0$  und  $y = 0,3$  jeweils unter Einbeziehung der Grenzwerte.  
20

Die besten Werte der Farbwiedergabe lassen sich erzielen, wenn folgende Richtschnur beachtet wird, nämlich dass das Absorptionsverhalten des Nitridosilikats innerhalb der ursprünglichen FWHM der Emission des Chlorosilikats einen Gradienten zeigt, wobei der Wert an der kurzwelligen Kante höher ist als der entsprechende  
25 Wert an der langwelligen Kante, beispielsweise um mindestens einen Faktor zwei bis drei.

Je höher dieser Faktor und je breiter dabei die FWHM des mitverwendeten Chlorosilikats, desto effektiver ist die Verschiebung der Emission des Chlorosilikats, die bis zu 30 nm, bezogen auf die Peakwellenlänge, betragen kann.

Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz ist signifikant geringer als bei einigen bisher vorgeschlagenen Systemen, beide Arten von Leuchtstoffen sind beispielsweise chemisch deutlich stabiler als ihre bisher bekannten sulfidischen Alternativen (SrS:Eu und Thiogallate). Die Nitrid-basierten Leuchtstoffe und ihre möglichen Zer-

5 setzungsprodukte sind weitgehend ungiftig, was beim Aspekt der Umweltschonung eine Rolle spielt.

Für den Einsatz in der LED können Standardverfahren eingesetzt werden. Insbesondere ergeben sich folgende Realisierungsmöglichkeiten.

Erstens das Eindispersieren des Leuchtstoff in den LED-Verguss, beispielsweise

10 ein Silikon oder Epoxidharz, und anschließendes Aufbringen durch beispielsweise Vergießen, Drucken, Spritzen o.ä. Zweitens Einbringen des Leuchtstoffs in eine sog. Pressmasse und anschließendes Spritzpressverfahren. Drittens Methoden der chip-

nahen Konversion, d.h. Aufbringen der Leuchtstoffe bzw. deren Mischung auf der Wafer-Prozessings-Ebene, nach dem Vereinzeln der Chips und nach der Montage

15 im LED-Gehäuse. Hierzu wird insbesondere auf DE 101 53 615 und WO 01/50540 verwiesen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Beleuchtungssystem mit LEDs wie oben beschrieben, wobei das Beleuchtungssystem weiterhin elektronische Komponenten enthält. Diese vermitteln beispielsweise die Dimmbarkeit. Eine weitere Aufgabe der

20 Elektronik ist die Ansteuerung einzelner LEDs oder auch Gruppen von LEDs. Diese Funktionen können durch vorbekannte elektronische Elemente realisiert sein.

## Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 den der Erfindung zugrunde liegenden Mechanismus;
- 25 Figur 2 das Emissionsspektrum verschiedener erfindungsgemäßer LEDs;
- Figur 3 den Aufbau einer LED;
- Figur 4 das Emissionsspektrum einer LED als Funktion der Betriebsdauer;
- Figur 5 die Helligkeitsabnahme einer LED als Funktion der Betriebsdauer;

- Figur 6 die Verschiebung der y-Koordinate einer LED als Funktion der Betriebsdauer;
- Figur 7 das Emissionsspektrum einer LED gemäß dem Stand der Technik als Funktion der Betriebsdauer;
- 5 Figur 8 die Verschiebung der y-Koordinate einer LED gemäß dem Stand der Technik als Funktion der Betriebsdauer;
- Figur 9 die Lage des Farborts verschiedener weißer LEDs;
- Figur 10 ein Beleuchtungssystem auf Basis warmweißer LEDs.
- Figur 11 eine Niederdrucklampe mit Indium-Füllung unter Verwendung geeigneter Leuchtstoffe.
- 10

### Beschreibung der Zeichnungen

- Ein konkretes Beispiel für das erfindungsgemäße Prinzip ist in Figur 1 gezeigt. Es zeigt die Emission des Leuchtstoffs  $\text{Ca}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ , mit  $x = 0,2$ , bei dem der Eu-Anteil 2,5 mol-% der von Ca besetzten Gitterplätze ausmacht. Das Emissionsmaximum des reinen Leuchtstoffs liegt bei 511 nm. Die Anregung erfolgte bei 460 nm. Die FWHM ist 76 nm. In der LED wird gleichzeitig ein Nitridosilikat des Typs  $(\text{Ca}_{1-b}\text{Eu}_b)_2\text{Si}_5\text{N}_8$  mit  $b = 0,02$  verwendet, dessen Emission im Bereich 600 nm liegt. Darauf kommt es aber in Figur 1 nicht an. Vielmehr ist der Verlauf der Absorption des Nitridosilikats entscheidend, das im Bereich der FWHM des Chlorosilikats einen starken Gradienten aufweist. Wesentlich ist dabei der Verlauf zwischen der kurzwelligen Kante der FWHM ( $\lambda_1$ ) und der langwelligen Kante der FWHM ( $\lambda_2$ ), jeweils bezogen auf das Chlorosilikat. Die Absorption nimmt dabei stark zu längeren Wellenlängen zu. Durch diese Selbstabsorption verschiebt sich die Wirkung des Chlorosilikats in der LED zu längeren Wellenlänge hin, siehe die gestrichelte Linie, deren Maximum jetzt etwa 15 nm verschoben ist. Eine effektive Verschiebung ist gegeben, wenn wie gezeigt der Absorptionswert des Nitridosilikats an der kurzwelligen Kante um einen Faktor 2 bis 3, bevorzugt sogar noch höher, größer ist als der entsprechende Wert an der langwelligen Kante. Sowohl Emission als auch Absorption sind in Figur 1 in willkürlichen Einheiten angegeben.
- 15
- 20
- 25
- 30
- Figur 2 zeigt das Emissionsspektrum verschiedener LEDs, die für verschiedene Farbtemperaturen konzipiert sind. Der Bereich der Farbtemperaturen reicht von et-

- 9 -

wa 2800 K bis mehr als 4000 K. im einzelnen wurden für die fünf Farbtemperaturen folgende Kombinationen verwendet:

Farbtemperatur	Anteil Chlorosilikat	Anteil Nitridosilikat	Leuchtstoffkonz. [Gew.%]	R <sub>a</sub>
2820 K	1,5	1	14	87
2987 K	1,5	1	13	89
3221 K	1,7	1	13	91
3485 K	1,7	1	13	93
4065 K	2	1	11	95

Der Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 3 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem Chip 1 des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von 440 bis 470 nm, beispielsweise 455 nm, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Der Chip 1 ist über einen Bonddraht 14 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 Harz (bzw. Silikon) (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 aus einer Mischung zweier Leuchtstoffe (weniger als 20 Gew.-%) enthält. Ein erster Leuchtstoff ist das als erstes Ausführungsbeispiel vorgestellte Chlorosilikat mit 2,5% Eu, der zweite ist ein orange-rot emittierender Leuchtstoff, hier insbesondere  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ . Die Ausnehmung 9 hat eine Wand 17, die als Reflektor für die Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip 1 bzw. den Pigmenten 6 dient. Die Kombination der blauen Primär- und grünen bzw. roten Sekundärstrahlung mischt sich zu warmweiß mit hohem Ra von 87 bis 95 und Farbtemperaturen wie in obiger Tabelle dargestellt.

Generell enthält das Nitridosilikat  $\text{M}_a\text{Si}_y\text{N}_z:\text{Eu}$  als permanente Komponente Ca und als Beimischung Sr in einem Anteil von 0 bis 15 mol-%. Anders ausgedrückt ist das bevorzugte Nitridosilikat durch die Formel  $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_a\text{Si}_y\text{N}_z$  mit  $x = 0$  bis  $0,15$  charakterisiert, wobei bevorzugt  $y=5$  und  $z=8$  gewählt wird. Im allgemeinen wird die Effizienz und der Farbwiedergabeindex Ra durch die Höhe der Dotierung mit Eu angepasst, bevorzugt ist ein Wert für Eu von 1 bis 4 mol-% des M. Es hat sich gezeigt,

- 10 -

dass zur Erzielung hoher Farbwiedergabeindices eine geringe Zugabe von Sr (< 10 %) und eine Begrenzung des Eu-Anteils (<10 %) empfehlenswert ist. Für  $R_a > 90$  kann daher x bis maximal 0,2 (bevorzugt x bis 0,1) gewählt werden, und gleichzeitig Eu bevorzugt im Bereich 0,5 bis 15 mol-% von M (bevorzugt 1 bis 4 mol-%) angesetzt werden.

Das Emissionsspektrum einer typischen Ausführungsbeispiels als Funktion der Lebensdauer ist in Figur 4 gezeigt. Es zeigt die Intensität in willkürlichen Einheiten als Funktion der Wellenlänge (in nm). Deutlich sind die Peaks der Primärstrahlung bei 460 nm, des Chlorosilikats bei etwa 530 nm und des Nitridosilikats bei etwa 610 nm zu erkennen. Es zeigt sich eine hohe Konstanz nach 1000 Std. Dies gilt sowohl für den  $R_a$  (konstant 93) wie für die Farbtemperatur (3550 K  $\pm$  10 K).

Figur 5 zeigt die Helligkeitsabnahme verschiedener erfindungsgemäßer LEDs aus Tabelle 1 über 1000 Std. Betriebsdauer bei 85°C und 85 % rel. Luftfeuchtigkeit. Die Abnahme liegt in der Größenordnung einiger Prozent und ist damit erheblich besser als bei bisher bekannten weißen LEDs mit ähnlich hoher Farbwiedergabe.

In Figur 6 ist die y-Farbkoordinate verschiedener erfindungsgemäßer LEDs aus Tabelle 1 über 1000 Std. Betriebsdauer bei 85°C und 85 % rel. Luftfeuchtigkeit gezeigt. Es kann praktisch keine Drift festgestellt werden.

Im Vergleich dazu zeigt eine bisher bekannte warmweiße LED hoher Farbwiedergabe gemäß Figur 7, die aus einer blauen Primärquelle und den Leuchtstoffen YAG:Ce kombiniert mit tiefrotem Sulfid-Leuchtstoff (Sr,Ca)S:Eu besteht, eine erhebliche Farbdrift nach 1000 Std. Dies führt dazu, dass sie ihre Farbtemperatur von 3275 auf 3575 K ändert. Entsprechend ist auch die Drift der y-Farbkoordinate über 1000 Std. Betriebsdauer bei 85°C und 85 % rel. Luftfeuchtigkeit erheblich, siehe Figur 8.

Figur 9 zeigt die mit der erfindungsgemäßen LED, wie sie in Tabelle 1 beschrieben sind, erzielbare breite Palette an Farbtemperaturen.

Figur 10 zeigt ein Beleuchtungssystem 5, bei dem neben erfindungsgemäßen LEDs 6 auch die Steuerelektronik 7 in einem Gehäuse 8 untergebracht ist. Mit 9 ist eine Abdeckung bezeichnet.

- 11 -

Figur 11 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 einer Leuchtstoff-Mischung innen am Kolben 23 angebracht ist. Ein erster Leuchtstoff ist das als erstes Ausführungsbeispiel vorgestellte Chlorosilikat mit 2,5% Eu, der zweite ist ein orange-rot emittierender Leuchtstoff, hier insbesondere  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(2\%)$ . Der ganz besondere Vorteil bei dieser Anordnung ist, dass diese Leuchtstoff-Mischung ideal der Indium-Strahlung angepasst ist, weil diese wesentliche Anteile sowohl im UV als auch im blauen Spektralbereich hat, die von dieser Mischung beide gleichermaßen gut absorbiert werden, was sie bei dieser Verwendung gegen die bisher bekannten Leuchtstoffe überlegen macht. Diese bekannten Leuchtstoffe absorbieren nennenswert entweder nur die UV-Strahlung oder die blaue Strahlung des Indiums, so dass die erfindungsgemäße Indium-Lampe eine deutlich höhere Effizienz zeigt. Diese Aussage gilt auch für eine Indium-Lampe auf Hochdruck-Basis wie an sich aus US-A 4 810 938 bekannt.

## Ansprüche

1. Lichtquelle mit niedriger Farbtemperatur, bestehend aus einer Primär-Strahlungsquelle, die im Blauen Spektralbereich emittiert, und einer davor geschalteten Schicht zweier Leuchtstoffe, die beide die primäre Strahlung teilweise konvertieren, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Leuchtstoff aus der Klasse der grün emittierenden Chlorosilikate stammt, mit einer Dotierung von Europium und evtl. zusätzlich Mangan, wobei sich die Summenformel  $\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$  ergibt mit  $x \geq 0,005$  und  $0 \leq y \leq 1$ , und dass der zweite Leuchtstoff ein orange-rotes Nitridosilikat der Formel  $(\text{Ca}_{1-a}\text{Sr}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  ist, mit  $0 \leq a \leq 0,15$ , wobei die Anteile so gemischt werden, dass eine Farbtemperatur von höchstens 6000 K erzielt wird.
2. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beim Chlorosilikat der Anteil des Eu maximal  $x = 1,2$  (15 mol-%) ausmacht.
3. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beim Nitridosilikat der Anteil des Eu unter Verwendung der Darstellung  $(\text{Ca}_{1-a-b}\text{Sr}_a\text{Eu}_b)_2\text{Si}_5\text{N}_8$  zwischen  $b = 0,005$  und  $0,2$ , insbesondere  $0,01 \leq b \leq 0,04$ , liegt.
4. Lichtquelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Chlorosilikat ein Teil von Eu, insbesondere 5 bis 30 mol-%, durch Mn ersetzt ist.
5. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Farbtemperatur von mindestens 2000 K, insbesondere 2700 bis 3500 K, besitzt.
6. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorosilikat eine Peakemission im Bereich 500 bis 520 nm besitzt.
7. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emission der Lichtquelle eine Peakwellenlänge im Bereich 445 bis 475 nm hat, insbesondere 450 bis 455 nm.
8. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Emission des Nitridosilikats eine Peakwellenlänge im Bereich 590 bis 620 nm, insbesondere 605 bis 615 nm, hat.

9. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ra von mindestens 87 erzielt wird, insbesondere mehr als 90.
10. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Chlorosilikat mit einer Summenformel  $\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ , mit x zwischen  $x = 0,05$  und  $x = 1,9$  und mit y zwischen  $y = 0$  und  $y = 1,0$  jeweils unter Einbeziehung der Grenzwerte, verwendet wird.  
5
11. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitridosilikat eine Absorption im Bereich der FWHM der Emission des Chlorosilikats zeigt, die zu einer Verschiebung der effektiven Emission des Chlorosilikats führt, die mehr als 5 nm, bezogen auf die Peakwellenlänge, beträgt.  
10
12. Lichtquelle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Absorptionsverhalten des Nitridosilikats innerhalb der FWHM der Emission des Chlorosilikats einen Gradienten zeigt, wobei der Wert der effektiven Absorption an der kurzwelligen Kante um mindestens einen Faktor zwei, bevorzugt mindestens drei, höher ist als der entsprechende Wert an der langwelligen Kante.  
15
13. Lichtquelle nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorption an der kurzwelligen Kante so hoch ist, dass sie zu einer Verschiebung der effektiven Emission des Chlorosilikats führt, die 5 bis 20 nm, bezogen auf die Peakwellenlänge, beträgt.
- 20 14. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein orange-rotes Nitridosilikat der Formel  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  verwendet wird.
15. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Nitridosilikat der Anteil des Eu am Kation (Ca,Sr) zwischen 0,5 und 15 mol-% beträgt, Grenzwerte eingeschlossen.
- 25 16. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle als weiß emittierende Lumineszenzkonversions-LED ausgeführt ist.
17. Lichtquelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle als Indium-basierte Entladungslampe ausgeführt ist.

Verschiebung der Grün-Emission durch den Rotleuchtstoff (Modell)

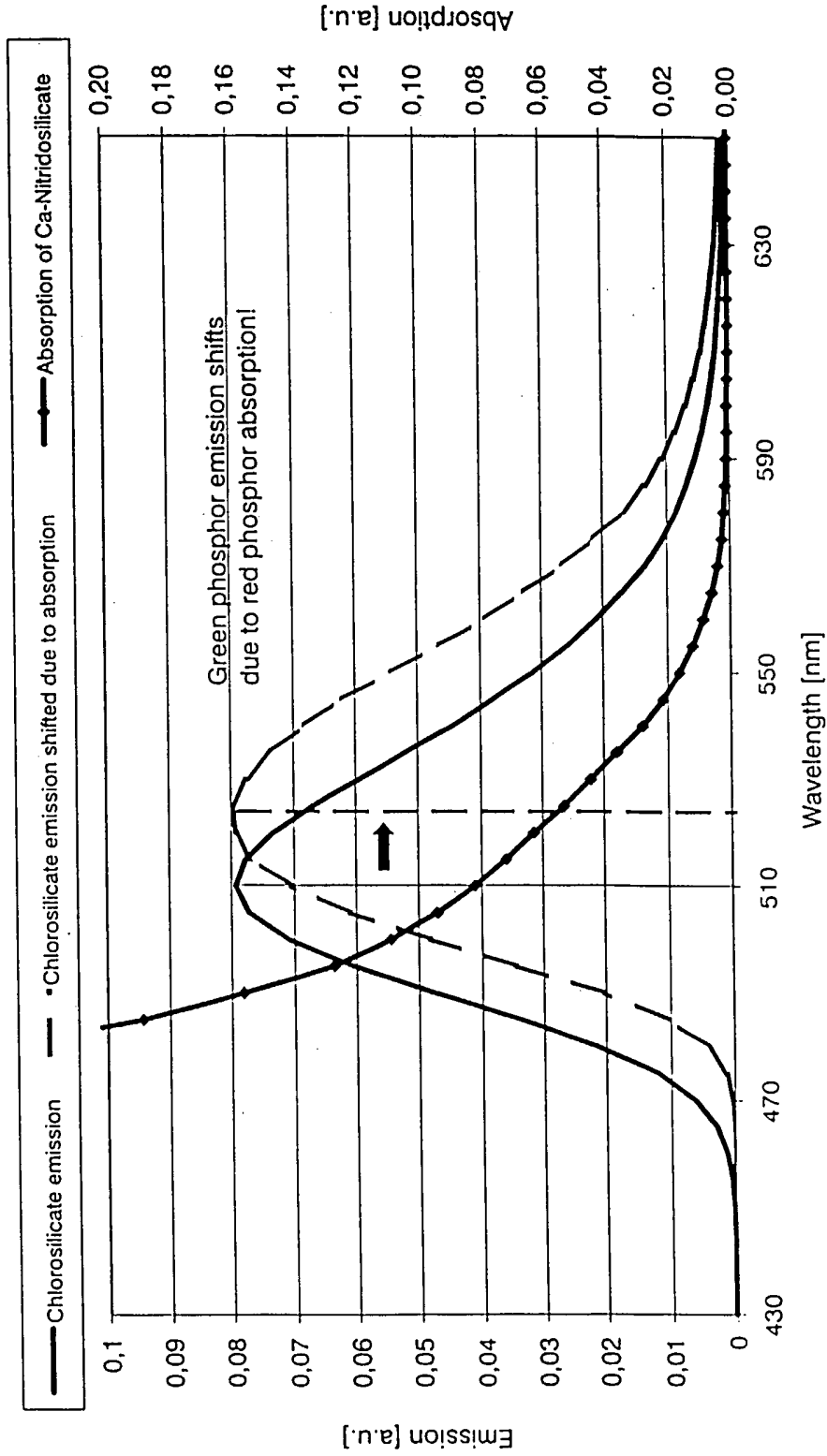


FIG 1

# Spektren erfindungsgemäßer LEDs bei verschiedenen Farbtemperaturen

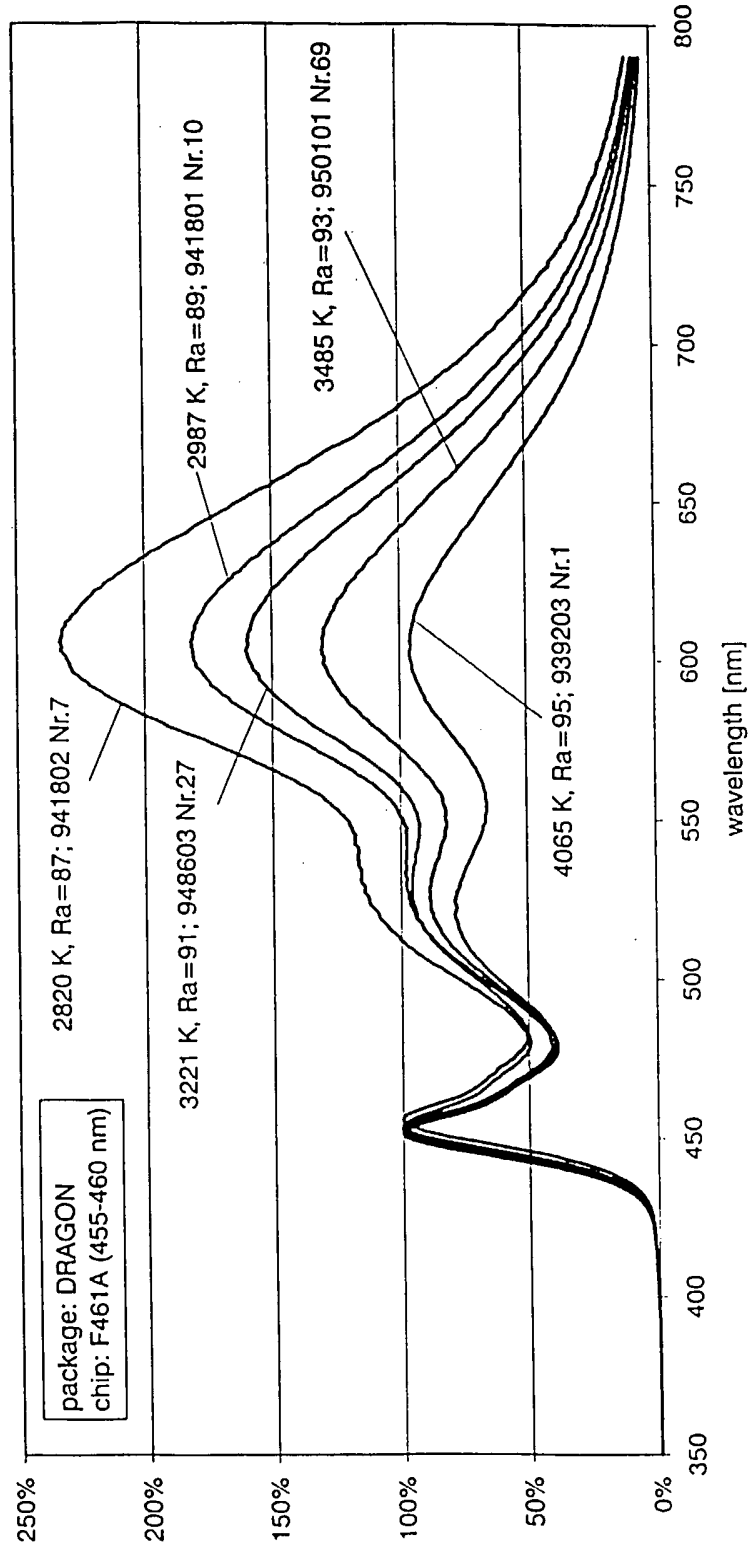


FIG 2

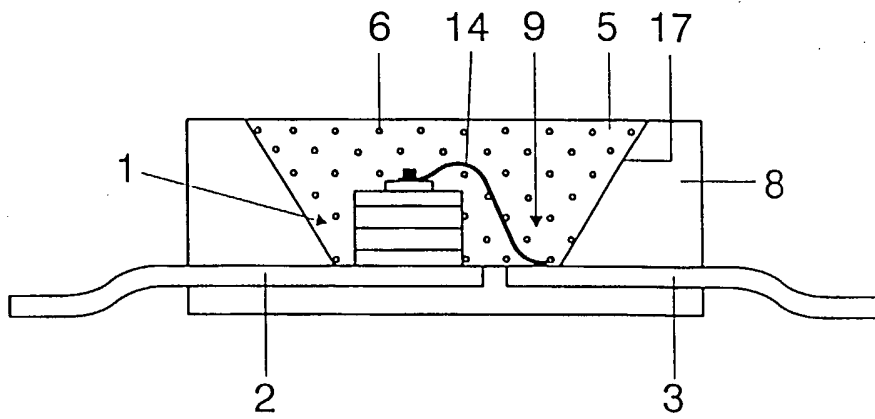


FIG 3

Spektren erfindungsgemäßer LEDs nach 0 h und 1000 h  
Dauerbetrieb bei 85 °C und 85 % rel. Luftfeuchtigkeit

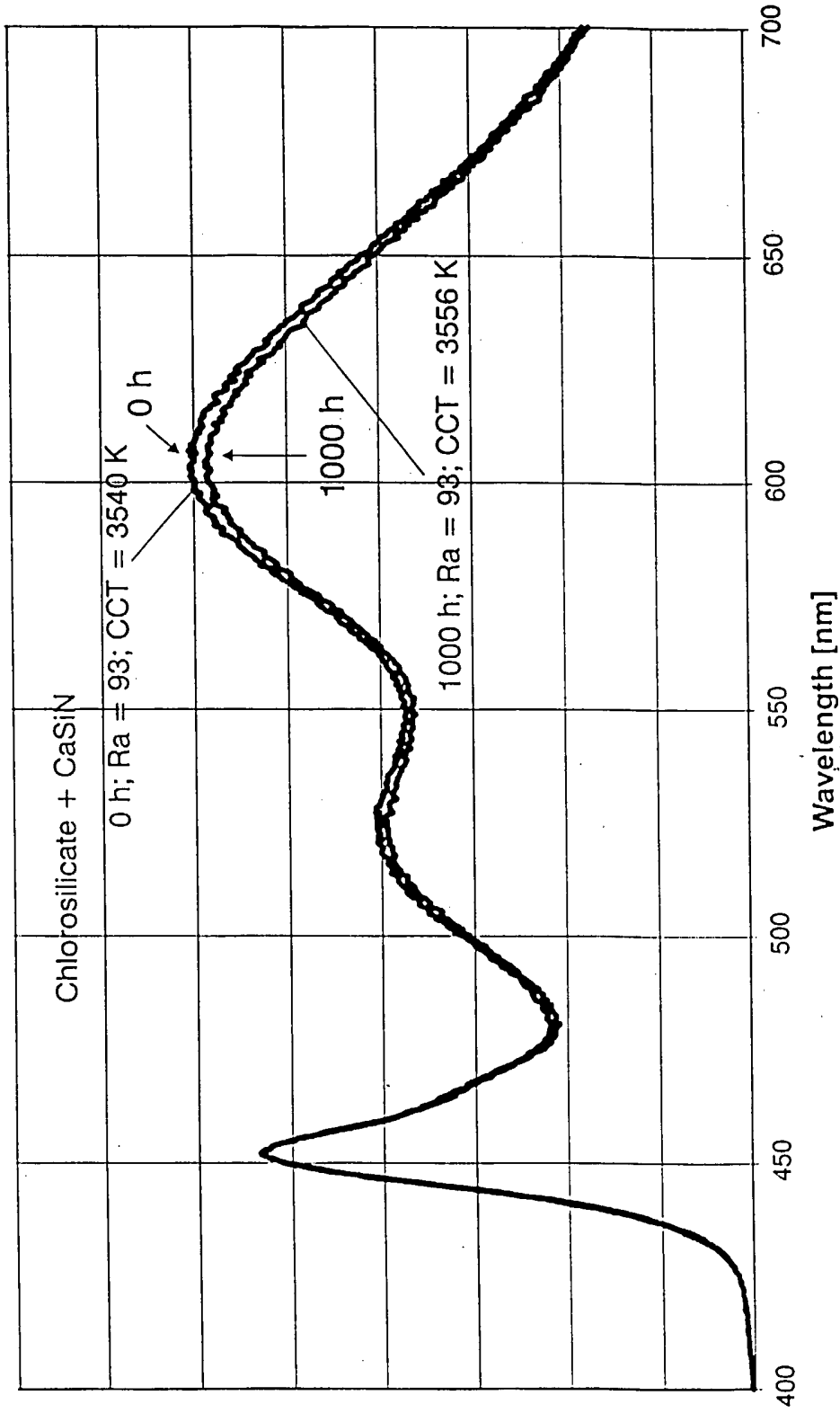


FIG 4

Helligkeitsabnahme erfindungsgemäßer LEDs im  
Dauerbetrieb bei 85 °C und 85% rel. Luftfeuchtigkeit

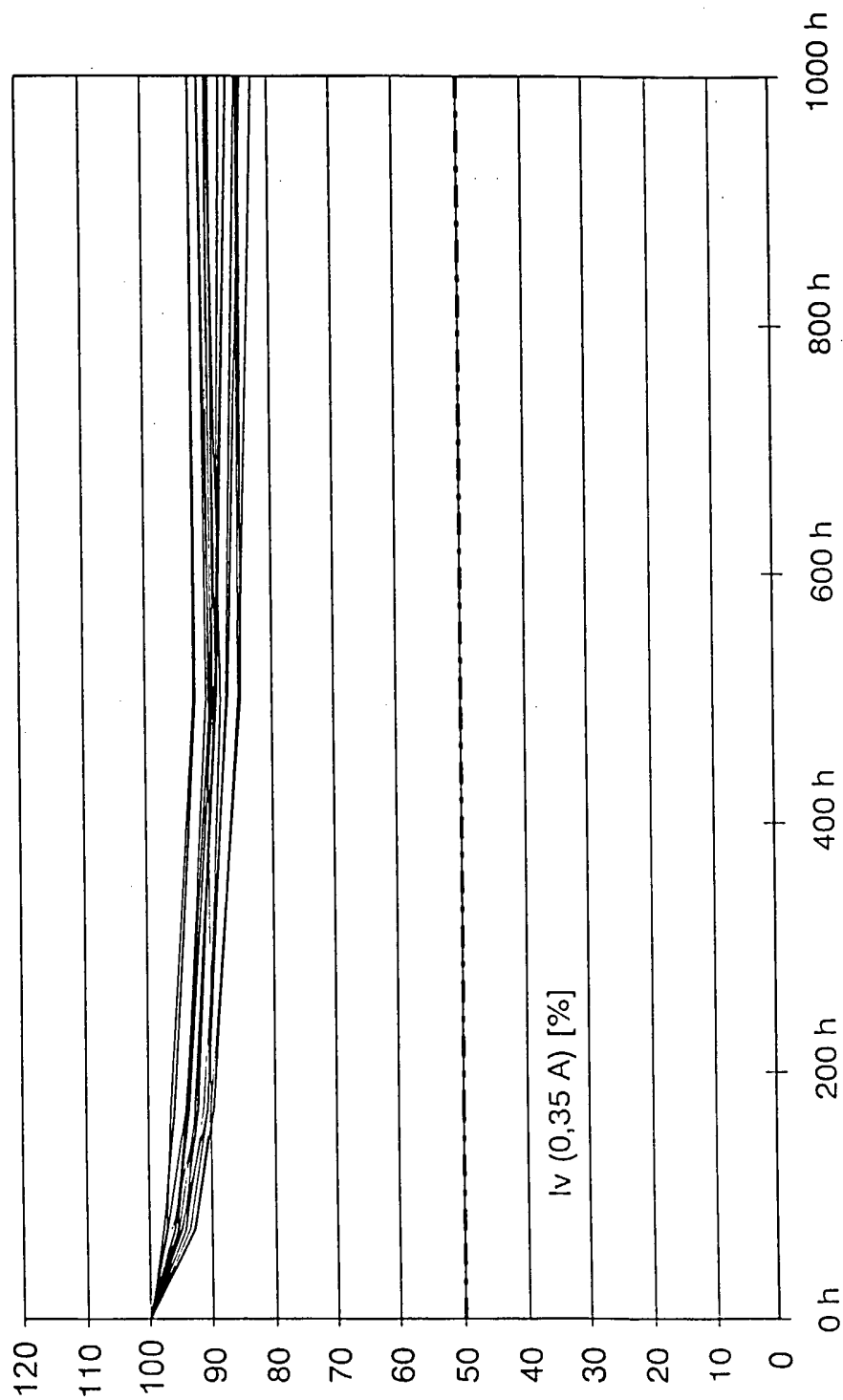


FIG 5

CIE-y Farbkoordinate erfindungsgemäßer LEDs im  
Dauerbetrieb bei 85 °C und 85% rel. Luftfeuchtigkeit

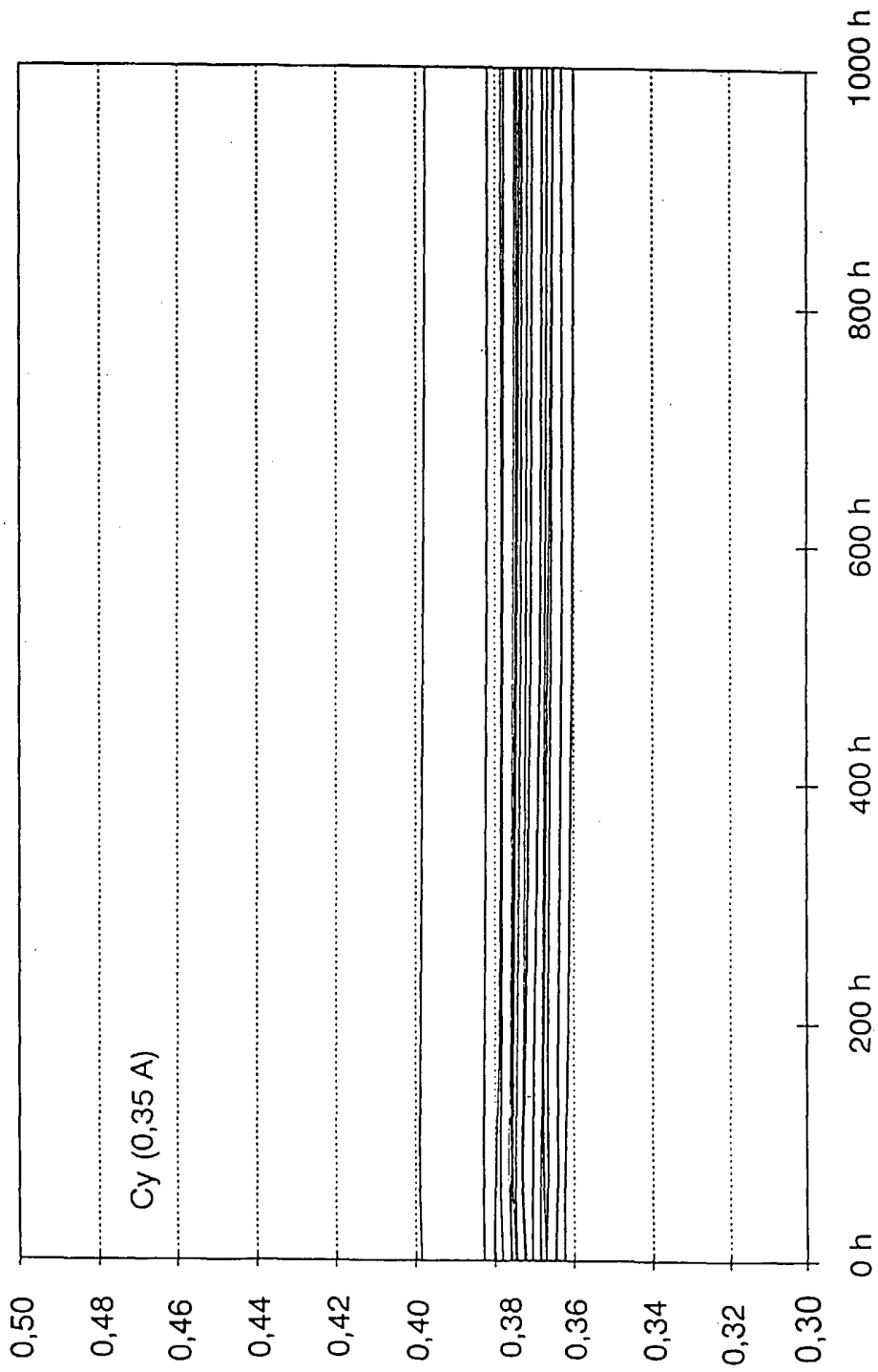


FIG 6

Spektren einer LED mit instabilem Leuchtstoff nach 0 h und 1000 h  
Dauerbetrieb bei 85 °C und 85% rel. Luftfeuchtigkeit (Stand der Technik)

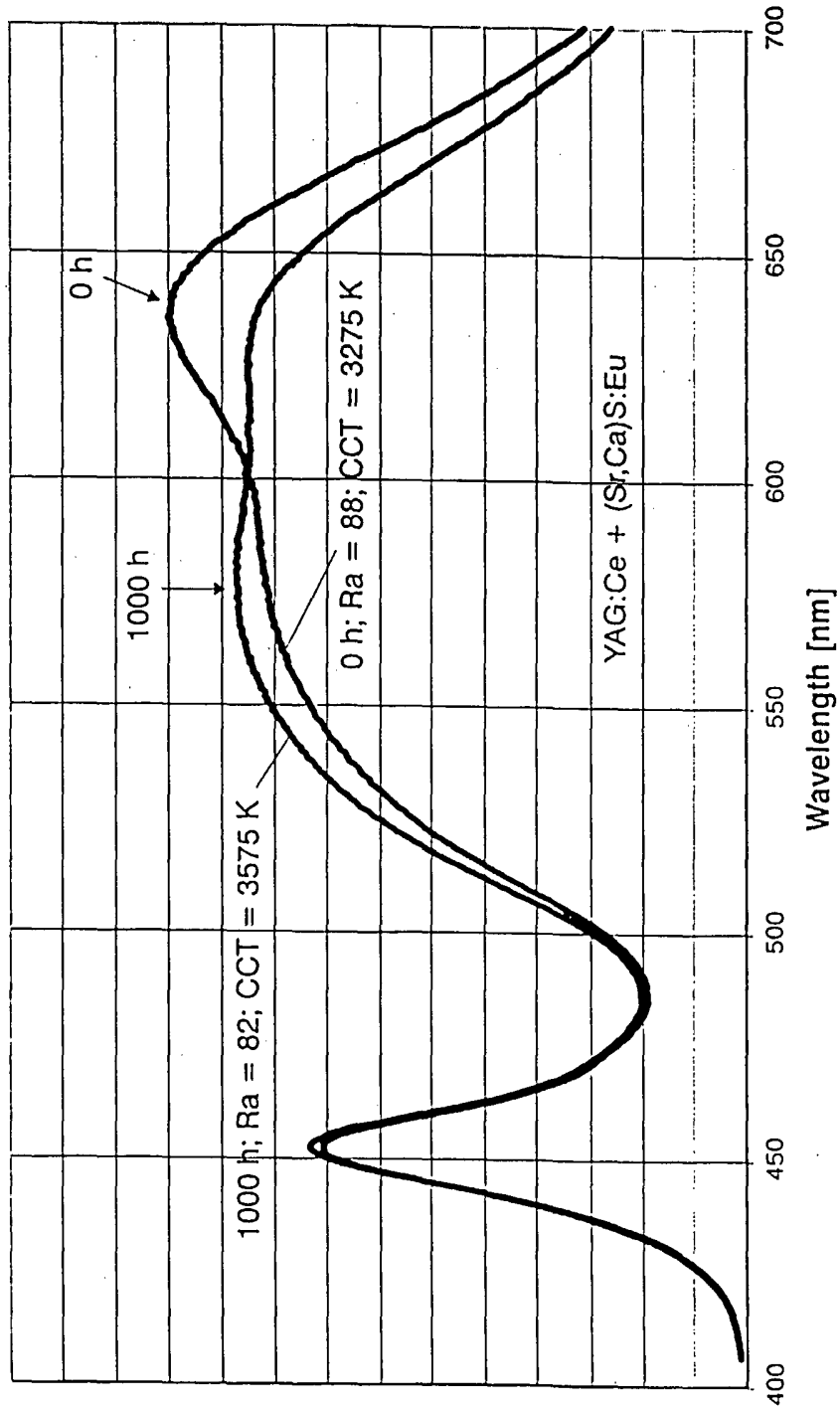


FIG 7

CIE-y Farbkoordinate von LEDs mit instabilem Rotleuchtstoff im  
Dauerbetrieb bei 85 °C und 85% rel. Luftfeuchtigkeit

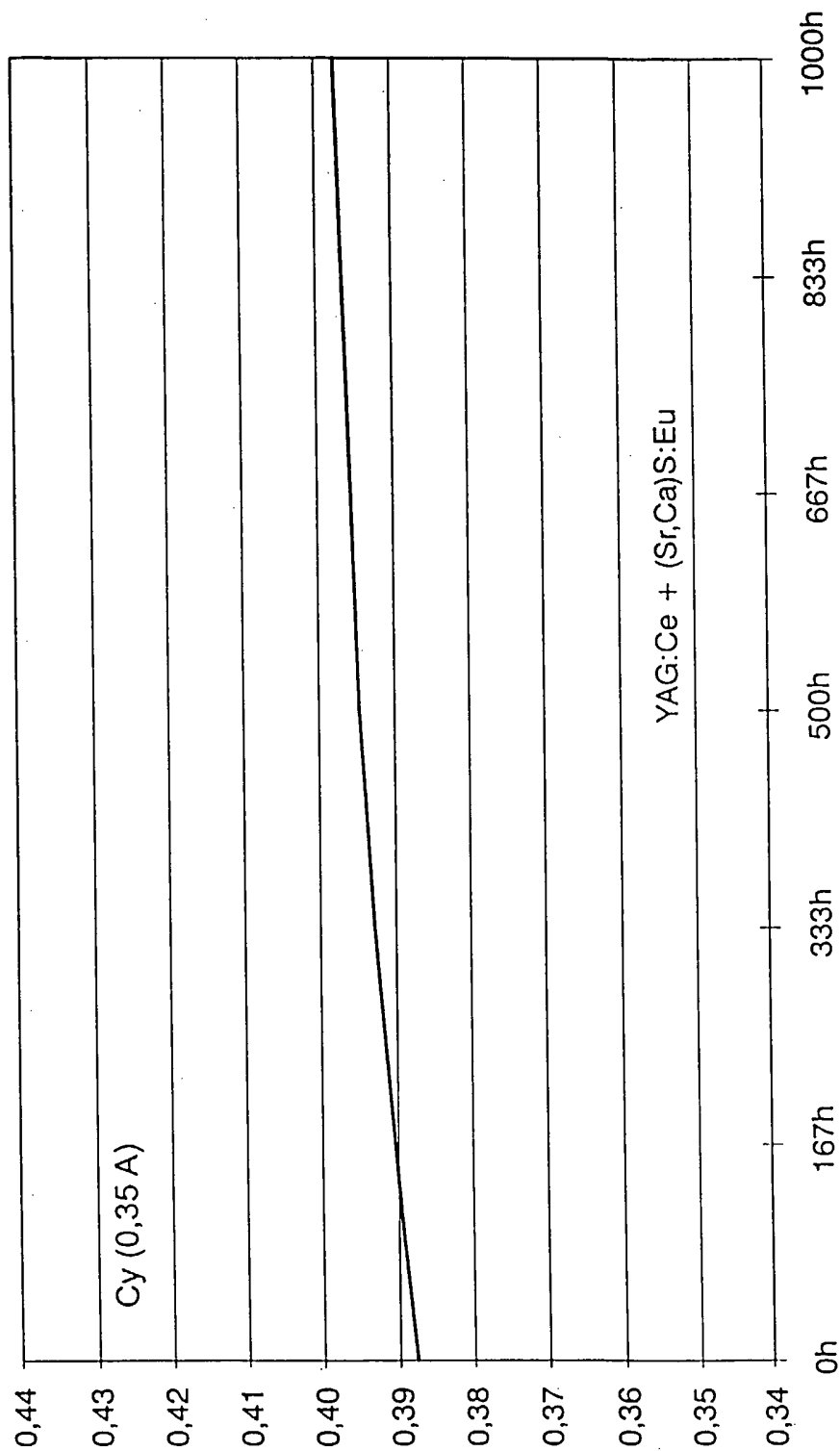


FIG 8

Farbörter erfindungsgemäßer LEDs bei verschiedenen Farbtemperaturen

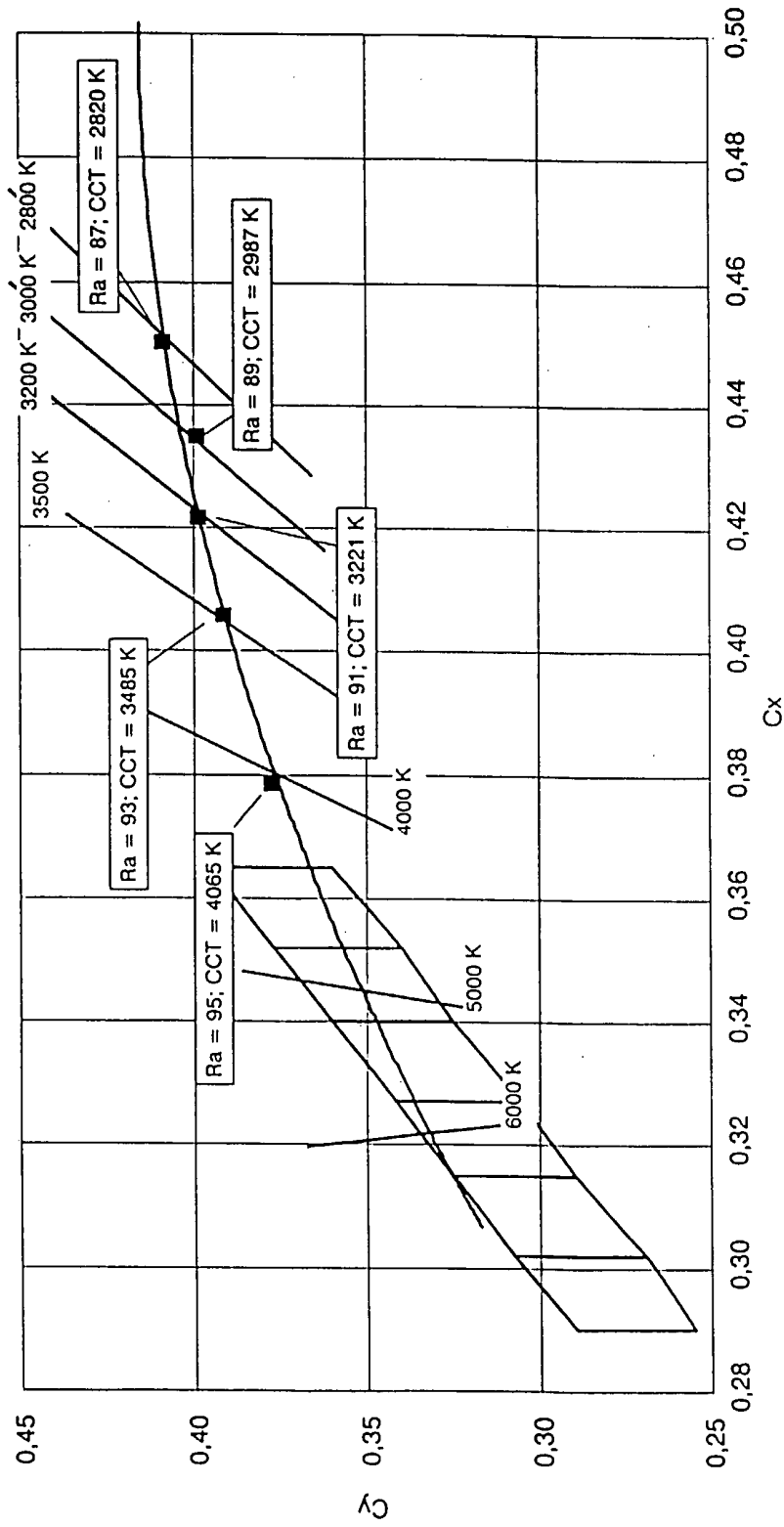


FIG 9

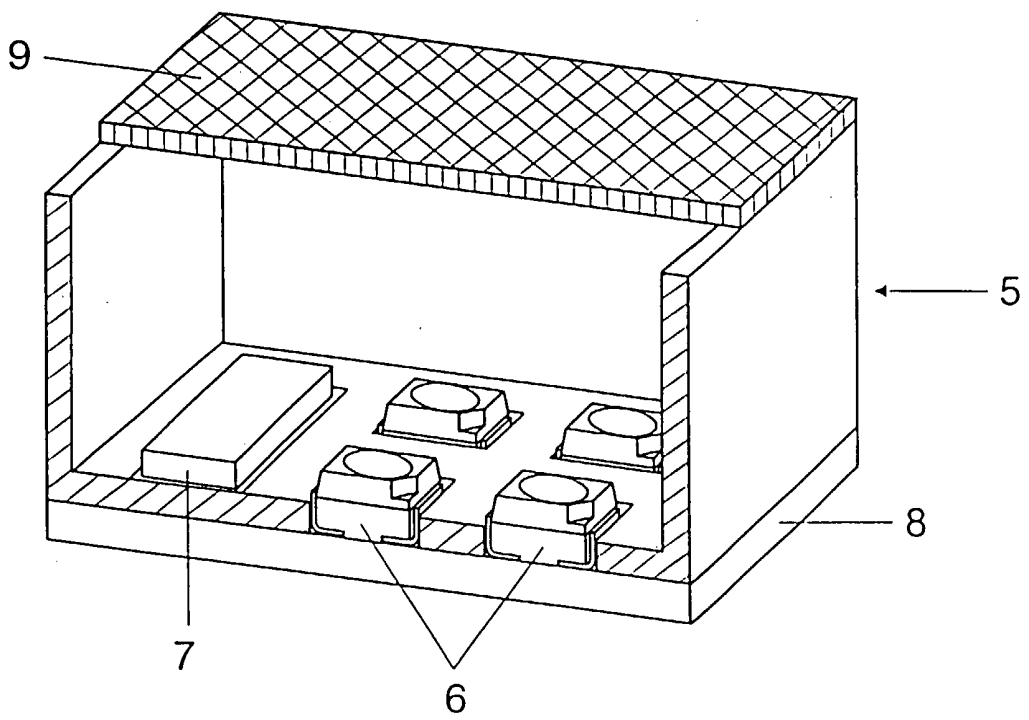


FIG 10

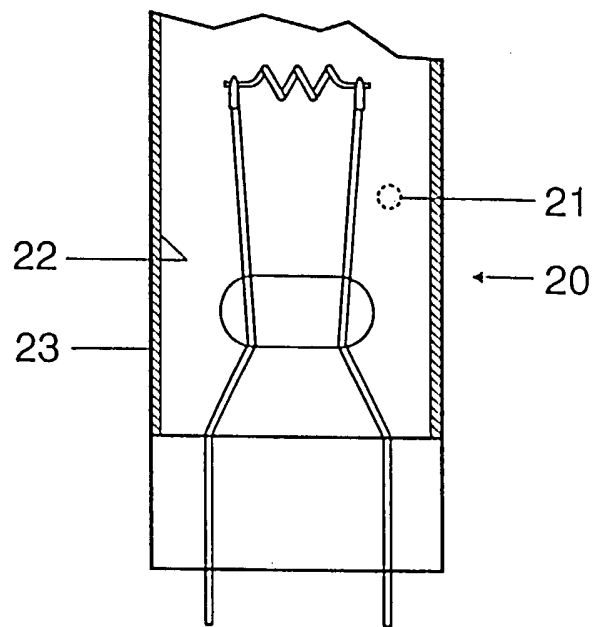


FIG 11