

(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
8. Januar 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/003971 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/59 (2006.01) C09K 11/57 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/058345
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. Juni 2008 (28.06.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
07111382.3 29. Juni 2007 (29.06.2007) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LEUCHTSTOFFWERK BREITUNGEN GMBH [—/DE]; Lange Sömmme 17, 98597 Breitungen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HINTZEN, Hubertus Theresia [NL/NL]; Kanunnikensven 24, NL-5646

- JE Eindhoven (NL). DUAN, Cheng-Jun [CH/DE]; Fritz-Wagner-Strasse 36, 36433 Bad Salzungen (DE). RÖSLER, Sylke [DE/DE]; Scheidlerstrasse 26, 99817 Eisenach (DE). STARICK, Detlef [DE/DE]; Steinstrasse 40, 17489 Greifswald (DE). RÖSLER, Sven [DE/DE]; Scheidlerstrasse 26, 99817 Eisenach (DE).
- (74) Anwalt: ENGEL, Christoph K.; engel patentanwaltskanzlei, Marktplatz 6, 98527 Suhl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MANGANESE-ACTIVATED METAL NITRIDO-SILICATE LUMINESCENT SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: MANGAN-AKTIVIERTER METALLNITRIDOSILIKAT-LEUCHTSTOFF

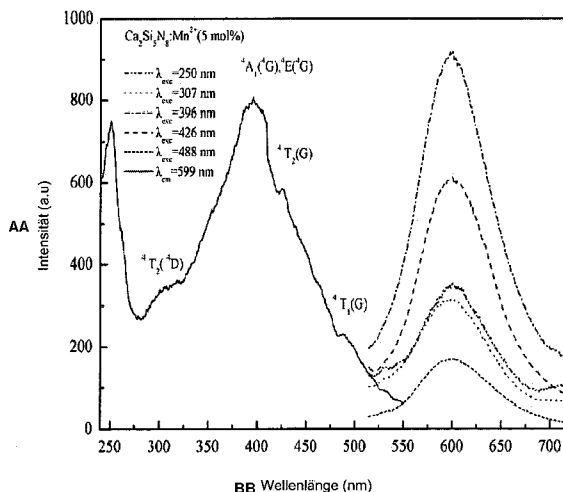


Fig. 4

AA intensity
BB wavelength

(57) Abstract: The invention relates to a luminescent substance made of metal nitrido-silicate that is activated using divalent manganese. Said luminescent substance can be described by general formula $M_xSi_yN_{2/3x+4/3y}:Mn^{2+}$ (wherein $0 < x$ and $0 < y$), wherein M represents one or more metal ions, Si represents silicon which can be partially substituted by germanium, aluminum, boron, gallium, scandium, and/or phosphorus, and N represents nitrogen which can be partially substituted by oxygen. The invention further relates to a white-emitting LED comprising an element that emits exciting radiation and at least the disclosed luminescent substance which absorbs some of the exciting radiation and emits in a different spectral region.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Leuchtstoff aus einem Metallnitridosilikat, welches mit zweiwertigem Mangan aktiviert ist. Der Leuchtstoff kann durch die allgemeine Formel $M_xSi_yN_{2/3x+4/3y}:Mn^{2+}$ (mit $0 < x$ und $0 < y$) beschrieben werden, wobei M eines oder mehrere Metallionen repräsentiert,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2009/003971 A1



SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Si Silizium repräsentiert, welches teilweise durch Germanium, Aluminium, Bor, Gallium, Scandium, und/oder Phosphor ersetzt sein kann, und N Stickstoff repräsentiert, welches teilweise durch Sauerstoff ersetzt sein kann. Die Erfindung betrifft weiterhin eine weiß leuchtende LED mit einem Anregungsstrahlung emittierenden Element und mindestens dem genannten Leuchtstoff, der einen Teil der Anregungsstrahlung absorbiert und in einem anderen Spektralbereich emittiert.

Mangan-aktivierter Metallnitridosilikat-Leuchtstoff

5 Die Erfindung betrifft leistungsfähige anorganische, nitridische Leuchtstoffe, wie sie in verschiedenen technischen Anwendungen, beispielsweise in Röntgenbildverstärkern, in Kathodenstrahldisplays- oder Lampen, in neuartigen Laserbasierten Scanning-Beam-Displays, in Fluoreszenzlampen und
10 anderen Geräten zur Umwandlung von energiereicher Röntgen-, Elektronen- und UV-Strahlung bzw. von blauem Licht in eine energieärmere, wirksame Nutzstrahlung eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung Leuchtstoffe aus einem Metallnitridosilikat, die mit hoher Effizienz im ultravioletten oder blauen Spektralbereich angeregt werden können und
15 dann vorzugsweise im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums emittieren. Derartige Leuchtstoffe können beispielsweise als Konversionsleuchtstoffe zur Herstellung weiß emittierender LED verwendet werden.

20

Für die Anwendung in den o.g. technischen Erzeugnissen wurden in den letzten Jahren neue nitridische und oxynitridische Leuchtstoffe entwickelt, die gegenüber den herkömmlichen oxidischen und sulfidischen Leuchtstoffen verschiedene wichtige Vorteile aufweisen. So zeichnen sich diese neuartigen
25 Materialien durch eine hohe Kovalenz der chemischen Bindungen sowie durch hoch vernetzte und damit ausgesprochen „starre“ Grundgitter aus. Daraus resultieren starke Kristallfelder und besonders hohe chemische und thermische Stabilitäten, die
30 sich insbesondere beim Einsatz als Konversionsleuchtstoffe für weiße LED als äußerst vorteilhaft hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz und der Langlebigkeit der Erzeugnisse erweisen.

Bei den derzeit technisch genutzten nitridischen und oxynitridischen Leuchtstoffen handelt es sich insbesondere um die Verbindungen $M_2Si_5N_8$ und $MSi_2O_2N_2$, um $CaSiAlN_3$ sowie um Sialone mit der allgemeinen Formel $M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}$ (wobei M jeweils für die Elemente Barium, Calcium und Strontium steht). Diese Materialien wurden beispielsweise in den Druckschriften EP 1 104 799 A1, EP 1 238 041 B1, WO 2004/030109 A1, EP 1 568 753 A2 und EP 1 264 873 A2 ausführlich beschrieben. Die Leuchtstoffe sind ausnahmslos mit Eu^{2+} -Ionen dotiert. Nur in sehr wenigen Fällen wurde auch eine Aktivierung mit Ce^{3+} -Ionen vorgeschlagen. Die Leuchtstoffe emittieren in Abhängigkeit vom Aktivatorotyp und vom herrschenden Kristallfeld im grünen, gelben und roten Spektralbereich. Dabei ist die Lumineszenz der so aktivierten Leuchtstoffe durch vergleichsweise breite Emissionsbanden gekennzeichnet.

Aus den Druckschriften US 2006-291246 A1, JP 2005-272852 A, JP 2004-010786 A und EP 1 571 194 A ist bekannt, bestimmte Manganverbindungen als Zusatzstoffe zu Eu^{2+} -dotierten Nitrid-Leuchtstoffen zu verwenden. Allerdings gibt es in diesen Druckschriften keine Hinweise darauf, dass diese Zusatzstoffe als Aktivatoren wirken und zu einer charakteristischen Mn^{2+} -Lumineszenz führen.

Für verschiedene technische Anwendungen bzw. für bestimmte wichtige Aspekte technischer Anwendungen ist die Breite der Emissionskurve Eu^{2+} - bzw. Ce^{3+} -aktivierter Nitrid-Leuchtstoffe aber als ein wesentlicher Nachteil anzusehen. Dies trifft insbesondere auf die Anwendung der Leuchtstoffe in weiß emittierenden LED bei der Hintergrundbeleuchtung (Backlight

Units) von LCD-Flachbildschirmen und dgl. zu. Wichtige Voraussetzungen für eine hohe Helligkeit und eine hohe Bildqualität derartiger Displays sind die gute Übereinstimmung der Emissionsspektren der eingesetzten Leuchtstoffe mit den Transmissionskurven der verwendeten Farbfilter sowie ein möglichst großer Gesamtumfang der mit hoher Farbtiefe und Sättigung darstellbaren Farben (Color Gamut). Letzteres kann nur dann realisiert werden, wenn möglichst schmalbandig emittierende Leuchtstoffe zur Anwendung gebracht werden.

10

Vorteile aus dem Einsatz von Leuchtstoffen mit linienhaften oder schmalbandigen Emissionsspektren treten aber auch bei anderen Anwendungen zu Tage. So weisen auch die zum Zwecke der Allgemeinbeleuchtung gefertigten weiß emittierenden LED und Fluoreszenzlampen in der Regel höhere Lichtausbeuten auf, wenn sie gemäß dem bekannten Dreibandprinzip schmalbandig leuchtende Rot- und Grünkomponenten enthalten.

15

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, auf der Grundlage hoch vernetzter nitridischer Grundgitter neue Leuchtstoffe mit modifizierten Lumineszenzeigenschaften, insbesondere mit schmalbandigen Emissionsspektren bereitzustellen. Diese neuen Leuchtstoffe sollen für den Einsatz in unterschiedlichen Strahlungswandlern, vorzugsweise in verbesserten, weiß emittierenden LED geeignet sein. Eine Teilaufgabe der vorliegenden Erfindung besteht dementsprechend darin, verbesserte weiß leuchtende LED unter Verwendung dieser Leuchtstoffe bereitzustellen.

25

30

Die genannte Aufgabe wird durch Leuchtstoffe gemäß dem beigefügten Anspruch 1 sowie durch eine LED gemäß dem beigefügten nebengeordneten Anspruch 14 gelöst.

Die Gruppe der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe kann durch die allgemeine Formel $M_xSi_yN_{2/3x+4/3y}:Mn^{2+}$, mit $0 < x$ und $0 < y$, beschrieben werden. Es handelt sich bei dieser Leuchtstoffgruppe um mit Mn^{2+} -Ionen aktivierte Nitridosilikat-Leuchtstoffe, bei denen der Einbau der Mn^{2+} -Strahlungszentren in die stabilen, hoch vernetzten nitridischen Wirtsgitter zu einer effizienten Mn^{2+} -Lumineszenz mit charakteristischem Emissionsspektrum führt. Dabei steht M vorzugsweise für ein Erdalkalimetallion oder ein anderes zweiwertiges Metallion, ausgewählt aus der Gruppe Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba), Zink (Zn) und Beryllium (Be), wobei diese Ionen als Einzelkomponenten, aber auch in Mischungen miteinander eingesetzt werden können. Die hoch vernetzte Struktur des Grundgitters wird insbesondere durch ein Si/N-Verhältnis von größer 0,5 gewährleistet.

Besondere Ausführungsformen des für die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe geeigneten Grundgitters stellen die Materialien mit der Summenformel $M_2Si_5N_8$ ($x = 2$, $y = 5$) und MSi_7N_{10} ($x = 1$, $y = 7$) dar. Auch in diesen Verbindungen bezeichnet M bevorzugt ein Erdalkali- oder ein anderes zweiwertiges Metallion, das aus der Gruppe Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Zn und Be ausgewählt werden kann.

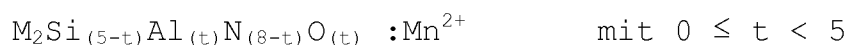
Zum Zwecke der Feinjustierung der optischen und chemisch-physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe, wie z. B. der Lage des Emissionsfarbortes, der Lumineszenzausbeute, der Temperaturabhängigkeit sowie der chemischen und thermischen Stabilität können die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe weitere kompositorische Abwandlungen von der bisher beschriebenen Zusammensetzung erfahren. Dazu zählt, dass beispielsweise Silizium teilweise durch Germanium

substituiert werden kann. Des weiteren ist es möglich, Silizium teilweise durch Aluminium auszutauschen, wobei in diesem Falle zur Wahrung der Stöchiometrie und des Ladungsausgleiches gleichzeitig Stickstoff durch Sauerstoff oder aber äquimolare Mengen des zweiwertigen Metallions M durch dreiwertige Metallionen, wie beispielsweise die der Elemente Lanthan, Yttrium, Scandium oder der Seltene Erden, ersetzt werden müssen. Anstelle des Aluminium können auch Bor und/oder Gallium zur anteiligen Substitution des Silizium in den erfindungsgemäßen Leuchtstoffen verwendet werden.

Andere Variationen des Leuchtstoffs bestehen darin, dass die zweiwertigen Metallionen M durch einwertige Metallionen wie z. B. Li, Na, K, Rb und/oder Cs ausgetauscht werden. Zur Ladungskompensation muss dann gleichzeitig beispielsweise der Austausch äquimolarer Mengen Stickstoff durch Sauerstoff oder aber äquimolarer Mengen Silizium durch fünfwertigen Phosphor erfolgen.

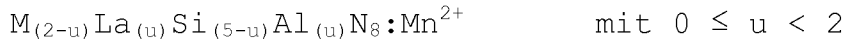
In Bezug auf die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe $M_2Si_5N_8:Mn^{2+}$, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen, lassen sich die beschriebenen Varianten der Leuchtstoffzusammensetzung als weitere bevorzugte Ausführungsformen in folgenden Formeln darstellen:

25

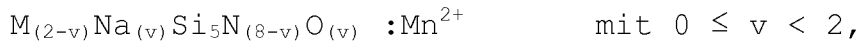


wobei Al ganz oder teilweise durch B, Ga, und/oder Sc ersetzt sein kann;

30



wobei in diesem Fall La ganz oder teilweise durch Sc, Y und/oder ein Lanthanoid und Al gegebenenfalls ganz oder teilweise durch B, Ga und/oder Sc substituiert werden kann;



wobei eine partielle Substitution bzw. ein Ersatz des Na durch Li, K, Rb, und/oder Cs möglich ist;



wobei auch in diesem Falle anstelle des Na ganz oder teilweise Li, K, Rb, und/oder Cs eingebaut sein können.

Die Aktivatorkonzentration kann Werte von 0 bis zu 50 Atom% der Summe der Metallionen annehmen. In einer bevorzugten Variante beträgt die Aktivatorkonzentration bis zu 20 Atom%, und in einer weiteren speziellen Ausführungsform wird die Aktivatorkonzentration im Bereich > 0 und ≤ 10 Atom% der Summe der Metallionen eingestellt.

Neben den Mn^{2+} -Aktivatoren können weitere als Sensibilisatoren wirkende Koaktivatoren in die erfindungsgemäßen nitridischen Leuchtstoffe eingebaut werden. Zu ihnen gehören beispielsweise Pb^{2+} -, Sn^{2+} -, Cu^{2+}/Cu^+ -, Sb^{3+} -, Bi^{3+} -, Ce^{3+} - und/oder Eu^{2+} -Ionen. Die Funktion der Sensibilisatoren besteht darin, eine für die Mn^{2+} -Strahlungszentren nicht zugängliche Anregungsstrahlung wirkungsvoll zu absorbieren und deren Energie dann mit möglichst hoher Effizienz so auf die Mn^{2+} -Ionen zu übertragen, dass letztendlich auch unter diesen Anregungsbedingungen eine intensive Mn^{2+} -Emission erfolgen kann. Auch beim Einbau der Sensibilisatoren kann es sich als erforderlichlich

erweisen, zum Erhalt der Ladungsneutralität weitere Dotierungselemente hinzuzufügen.

Die Konzentrationen der Sensibilisatoren bzw. Koaktivatoren liegen prinzipiell in demselben Bereich wie die Aktivatorkonzentrationen, d. h. dass Werte von > 0 bis zu 50 Atom% der Summe der Metallionen als charakteristisch anzusehen sind. Allerdings muss das Verhältnis von Aktivator- und Koaktivatorkonzentration durch Optimierung sorgsam eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe weisen unter entsprechenden Anregungsbedingungen eine effiziente, charakteristische Mn^{2+} -Lumineszenz auf. Die Luminophore emittieren vorzugsweise im Spektralbereich zwischen 500 und 700 nm und besitzen vergleichsweise schmalbandige Emissionskurven. Der Bereich wirkungsvoller Anregung erstreckt sich dabei von 200 bis 500 nm.

Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass auch bei der Anregung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe mit Kathoden- und Röntgenstrahlung intensive und technisch nutzbare Lumineszenzprozesse auftreten.

Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können durch Oberflächenbeschichtung oder Mikroverkapselung der einzelnen Leuchtstoffpartikel mit geeigneten organischen und anorganischen Materialien vor Schädigungen durch Umwelteinflüsse, wie z.B. Feuchtigkeit oder reaktive Chemikalien, zusätzlich geschützt werden. Als Beschichtungsmaterialien kommen Aluminium-, Silizium-, Titan-, Yttrium-, Lanthan-, Gadolinium- oder Lutetiumverbindungen in Betracht, insbesondere deren Fluoride, Phosphate, Oxide oder Nitride. Ihre Eignung ist im Einzelfall

letztlich davon abhängig, ob sie neben dem nachhaltigen Schutz des Leuchtstoffteilchens zugleich geeignete optische Fenster für die Anregung und Emissionsstrahlung aufweisen. Die Beschichtung oder Mikroverkapselung kann mittels solcher
5 Verfahren wie CVD oder PECVD erfolgen; die Technologie der Beschichtung ist jedoch nicht auf diese Verfahren beschränkt.

Aufgrund der beschriebenen Lumineszenzeigenschaften können die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe als Strahlungswandler zur
10 Umwandlung von Kathoden- oder Röntgenstrahlen, ultraviolet, violetter oder blauer Strahlung in längerwelliges, sichtbares Licht, welches vorzugsweise im grünen bis zum roten Spektralbereich emittiert wird, dienen. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe in einer Vielzahl
15 von technischen Geräten, beispielsweise in Kathodenstrahlröhren, in Röntgen-Verstärkerfolien oder anderen Röntgenbildkonvertern, in speziellen Laser-basierten Bilderzeugungssystemen, in Leuchtstofflampen, farbig oder weiß emittierenden LED, in Solarzellen oder Gewächshausfolien oder -gläsern als
20 Strahlungskonverter eingesetzt werden können.

Im Falle der Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe als Konversionsleuchtstoffe in weiß emittierenden LED oder in Fluoreszenzlampen können die in der Erfindung beschriebenen
25 Luminophore in vorteilhafter Weise sowohl als Einzelkomponenten als auch als Mischung mehrerer erfindungsgemäßer Leuchtstoffe oder aber in Kombination mit anderen blau, grün, gelb und/oder rot emittierenden Leuchtstoffen zur Anwendung gebracht werden. Eine erfindungsgemäße, weiß leuchtende LED
30 besteht dabei aus einem Strahlung emittierenden Element, das in einem ersten Spektralbereich, vorzugsweise im blauen und/oder UV-Bereich des optischen Spektrums emittiert, und mindestens einem erfindungsgemäßen Mn^{2+} -aktivierten

Nitridosilikatleuchtstoff, der einen Teil dieser Anregungsstrahlung absorbiert und sie anteilig in einen anderen Spektralbereich, vorzugsweise in grünes, gelbes oder rotes Licht konvertiert. Wie beschrieben können dabei die erfindungsgemä-

5 ßen Leuchtstoffe als Einzelkomponenten oder in Mischungen mit weiteren erfindungsgemäßen Leuchtstoffen anderer Zusammensetzung und Emissionscharakteristik oder aber in Kombination mit bekannten, anders gearteten blau, grün, gelb und/ oder rot leuchtenden Luminophoren eingesetzt werden.

10

Weitere Einzelheiten und Vorteile der erfinderischen Lösungen ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Herstellungsbedingungen der Leuchtstoffe, unter Bezugnahme

15 auf die beigefügte Tabelle sowie die beigefügten Abbildungen. Diese zeigen im Einzelnen:

Fig. 1 die Spektren der diffusen Reflexion von undotierten und Mn-dotierten $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Proben;

20

Fig. 2 die diffusen Reflexionsspektren von undotierten und Mn-aktivierten $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Proben;

Fig. 3 die diffusen Reflexionsspektren von undotierten und

25 Mn-dotierten $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Materialien;

Fig. 4 die Anregungs- und Emissionsspektren von Mn-aktivierten $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Proben;

30

Fig. 5 die Anregungs- und Emissionsspektren von Mn-dotierten $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Leuchtstoffen; sowie

Fig. 6 die Anregungs- und Emissionsspektren von erfindungsgemäßen Mn-aktivierten $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Luminophoren;

5 Tabelle 1 Zusammensetzung, Phasenbeschreibung und Lumineszenzeigenschaften von erfindungsgemäß mit Mn^{2+} -Ionen dotierten $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Leuchtstoffen;

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe erfolgt vorzugsweise auf der Grundlage einer Hochtemperatur-Festkörperreaktion. Als Ausgangsstoffe werden dabei $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Ca_3N_2 sowie Strontium, Barium, Mangan in metallischer Form verwendet. In einem ersten Prozessschritt werden Strontium und Barium in Stickstoff- oder Ammoniakatmosphäre nitriert.

15 Anschließend werden die Erdalkalinitride zusammen mit $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ und metallischem Mn in den jeweiligen stöchiometrischen Mengen eingewogen und intensiv vermischt. Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit einiger Ausgangsmaterialien werden all diese Manipulationen in einer „glove box“ unter trockenem

20 Stickstoff durchgeführt. Die Pulvermischungen werden in geeigneten Tiegeln positioniert und zweimal für jeweils 2-24 Stunden bei Temperaturen zwischen 1200 bis 1700°C in Hochtemperaturöfen unter einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre geätzt, wobei zwischen den beiden Glühungen eine Homogenisierung des Glühgutes erfolgen sollte. Nach Beendigung des

25 Glühprozesses werden die Glühprodukte auf Raumtemperatur abgekühlt und ggf. einer geeigneten Nachbehandlung unterzogen.

30 Die Synthese der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe ist jedoch nicht auf das zuvor beschriebene Präparationsverfahren beschränkt. Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können beispielsweise auch aus einer Mischung aus Siliziumnitrid,

metallischem Mangan und Erdalkalimetallen hergestellt werden, wobei die Metalle *in situ* nitriert werden. Eine weitere alternative Präparationsmethode ist die Nitrierung von Mischungen bzw. Legierungen aus Silizium, Mangan und Erdalkalimetallen mit Stickstoff oder Ammoniak. Des Weiteren können auch oxidische Ausgangsstoffe wie SiO_2 , Manganoxide wie MnO , Mn_2O_3 oder MnO_4 und/oder BaO , SrO und/oder CaO bzw. deren Precursoren als Ausgangsstoffe eingesetzt und in Mischung mit Kohlenstoff oder kohlenstoffhaltigen Verbindungen wie SiC in stickstoffhaltiger oder Ammoniakatmosphäre carbothermisch reduziert und nitriert werden. Auch die Ammonolyse der zuvor genannten oxidischen Ausgangsstoffe mit NH_3 kann zur Synthese der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe angewandt werden. Weiterhin können Gasphase-Festkörper-Reaktionen (CVD) zwischen Erdalkalimetall/Mangan/Silizium-Präkursoren und NH_3 zur Synthese der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe ausgenutzt werden.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Schmelzmittel können die Partikelform und Größe der Leuchtstoffteilchen im Verlaufe der Synthese gesteuert werden.

Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe sowie deren Parameter näher beschrieben. Die in den Fig. 1 bis 6 gezeigten Spektren wurden an ausgewählten Leuchtstoffproben gemessen. Bei ihnen handelt es sich im Einzelnen um $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Mn}^{2+}$ und $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Mn}^{2+}$, wobei die Mangan-Konzentration jeweils 5 Atom% betrug.

30

Die Herstellung dieser als Ausführungsbeispiele dienenden Leuchtstoffe erfolgte auf folgende Weise:

Als Ausgangsstoffe wurden α - Si_3N_4 , Ca_3N_2 sowie Strontium, Barium, Mangan in metallischer Form verwendet. In einem ersten Prozessschritt wurden Strontium und Barium in Stickstoffatmosphäre bei 800°C bzw. 550°C in 12 h zu SrN_x ($x \approx 0$ bis 0,66) bzw. BaN_x ($x \approx 0$ bis 0,66) nitriert. Anschließend wurden die jeweiligen Erdalkalinitride zusammen mit α - Si_3N_4 und metallischen Mn in den jeweiligen stöchiometrischen Mengen eingewogen und in einem Achatmörser intensiv vermischt. Dabei betragen die Einsatzmengen der Ausgangsstoffe im Einzelnen:

Beispiel 1: $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: 5 mol% Mn^{2+}
 Ca_3N_2 : 0,5633 g, α - Si_3N_4 : 1,4031 g, Mn: 0,033 g

15 Beispiel 2: $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: 5 mol% Mn^{2+}
 $\text{SrN}_{0,3725}$: 1,0584 g, α - Si_3N_4 : 1,4031 g, Mn: 0,033 g

Beispiel 3: $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: 5 mol% Mn^{2+}
 $\text{BaN}_{0,685}$: 1,1166 g, α - Si_3N_4 : 0,9354 g, Mn: 0,022 g

20

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit verschiedener Ausgangsmaterialien wurden die Ansatzbereitungen in einer „glove box“ unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Pulvermischungen wurden in Molybdäntiegeln positioniert und zweimal für jeweils 8 Stunden bei 1400°C in einem horizontalen Röhrenofen unter einer strömenden Atmosphäre von 90% Stickstoff und 10% Wasserstoff gegläht, wobei zwischen den beiden Glühungen eine Homogenisierung des Glühgutes erfolgte. Nach Beendigung des Glühprozesses wurden die Reaktionsprodukte auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Die Phasenreinheit der Proben wurde mittels Röntgendiffraktometrie-Messungen (XRD) überprüft. Sämtliche Proben bestehen

aus jeweils einer einzelnen Phase, wobei sämtliche Interferenz-Muster von undotierten oder mit Mangan dotierten $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ - und $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Proben in Übereinstimmung mit den in JCPDS 82-2489, 85-101 bzw. 85-102 dokumentierten Mustern stehen.

Die Fig. 1 bis 3 zeigen diffuse Reflexionsspektren von undotierten und Mangan-aktivierten $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Leuchtstoffen, wobei M jeweils für die reinen Metalle Calcium, Strontium und Barium steht. Sowohl die undotierten als auch die Mangan-dotierten Proben zeigen einheitlich eine merkliche Verringerung der Reflexion im Bereich von etwa 300 nm. Die in diesem Wellenlängenbereich auftretenden Absorptionen sind mit großer Wahrscheinlichkeit elektronischen Band-Band-Übergang des Wirtsgitter zuzuordnen, wobei die geschätzten Bandabstände für die Calciumverbindung bei 250 nm, für das entsprechende Strontiumnitridosilikat bei etwa 265 nm und für die analoge Bariumverbindung bei etwa 270 nm liegen.

Neben der Grundgitterabsorption sind in den Reflexionsspektren der beispielhaften, erfindungsgemäßen Mn^{2+} -aktivierten Luminophore weitere Absorptionsbänder im Wellenlängenbereich zwischen 370 nm und 420 nm zu erkennen, die in jedem Falle der Absorption durch die Mangan-Strahlungszentren zuzuordnen sind.

Obwohl die optische Absorption des freien Mangan(II)-Ions wegen der geltenden quantentheoretischen Verbotsregeln für elektronische 3d-3d-Übergänge im Allgemeinen als vergleichsweise schwach eingeschätzt werden muss, ist in verschiedenen Grundgittern dennoch eine intensive und technisch nutzbare Mn^{2+} -Emission zu beobachten.

Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass das Verbot für elektronische Übergänge aus dem Grund- in die angeregten Zustände der Mn^{2+} - Strahlungszentren durch spezielle Gitterstrukturen aufgehoben werden kann, und ist zum anderen darin begründet, dass entweder vom Grundgitter oder aber von
5 zusätzlichen eingebauten Sensibilisatoren ausgehende wirkungsvolle Energietransferprozesse zur Anregung einer effizienten, charakteristischen Mn^{2+} -Lumineszenz führen können.

10

Dies wird auch aus den Fig. 4 bis 6 deutlich, die die Emissions- und Anregungsspektren der beispielhaften Mn^{2+} -aktivierten Nitridosilikat-Leuchtstoffe zeigen. In Übereinstimmung mit den diffusen Reflexionsspektren weisen die Anregungsspektren der $M_2Si_5N_8:Mn^{2+}$ -Leuchtstoffe (M=Ca, Sr, Ba)
15 jeweils mehrere Anregungsbanden im Bereich zwischen 200 und 500 nm auf. Gemäß der oben geführten Diskussion lassen sich diese Banden entweder der Grundgitterabsorption oder aber der direkten Anregung in das Mn^{2+} -Strahlungszentren zuordnen.

20

Die spektrale Lage der charakteristischen Mn^{2+} -Emission hängt ebenso wie die der Anregungsbänder in starkem Maße von der konkreten Zusammensetzung des Wirtsgitters der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe ab.

25

Wie in den Fig. 4 bis 6 weiterhin gezeigt, weisen die beispielhaft aufgeführten reinen Mn^{2+} -aktivierten Calcium-, Strontium- und Barium-Nitidosilikat-Leuchtstoffe der Grundgitterzusammensetzung $M_2Si_5N_8$ bei Anregung mit unterschiedli-
30 chen Wellenlängen vergleichsweise schmale, symmetrische Emissionsbänder im Bereich zwischen 500-700 nm auf, wobei die Maxima der Emissionskurven bei etwa 599 nm, 606 nm und 567 nm liegen.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Lumineszenzparameter der in den Ausführungsbeispielen beschriebenen erfindungsgemäßen Leuchtstoffe ist der Tabelle 1 zu entnehmen. In diese
5 Tabelle wurden auch die Halbwertbreiten der Emission aufgenommen. Diese Daten dokumentieren, dass sich die charakteristische Mn^{2+} -Lumineszenz in den erfindungsgemäßen Grundgittern tatsächlich in bemerkenswert schmalbandigen Emissionskurven manifestiert. Die entsprechenden Werte liegen im
10 Bereich zwischen 60-70 nm. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf verwiesen, dass die Halbwertsbreiten vergleichbarer Eu^{2+} -aktivierter nitridischer Leuchtstoffe 80-110 nm $M_2Si_5N_8:Eu$) bzw. 90 nm ($CaSiAlN_3$) betragen.

Tabelle 1: Zusammensetzung, Phasen- und Photolumineszenzeigenschaften von Mn^{2+} -dotierten $M_2Si_5N_8$ (M = Ca, Sr, Ba)

5

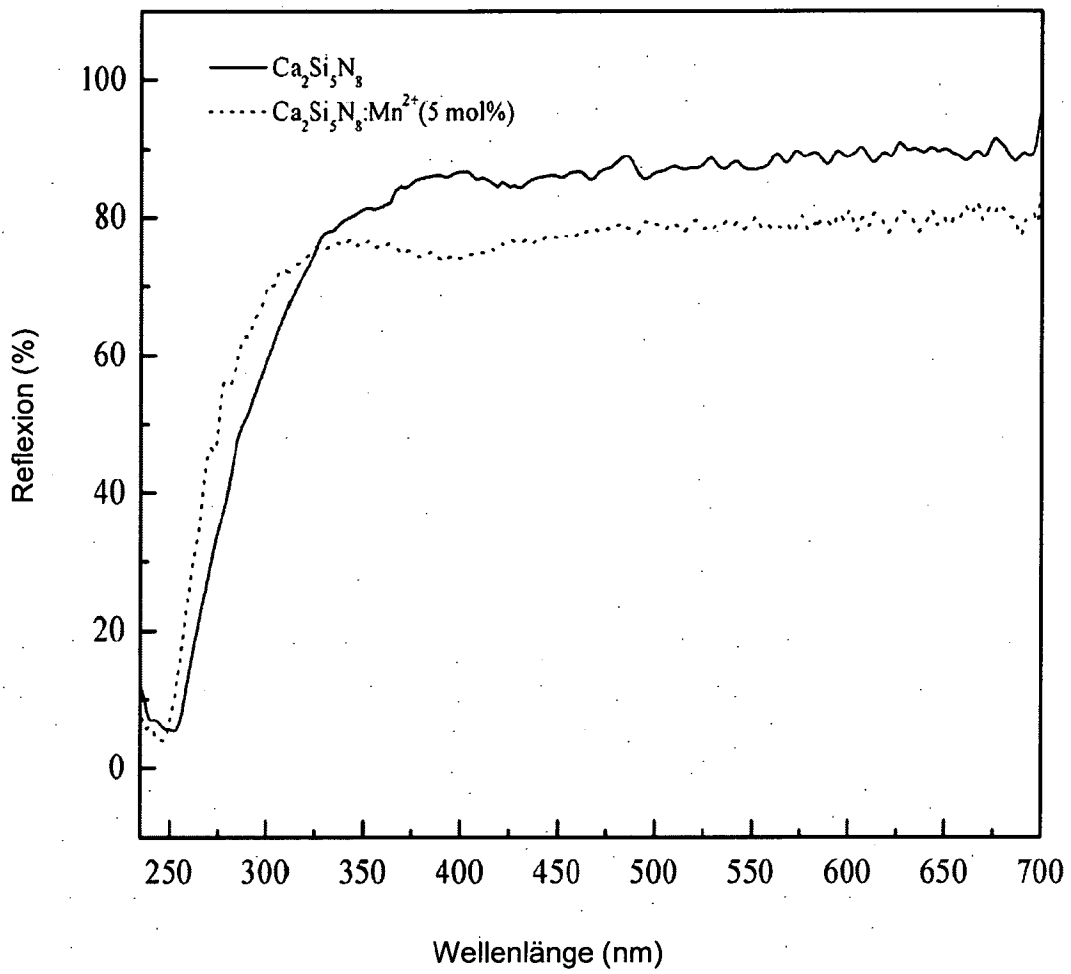
$M_2Si_5N_8:Mn^{2+}$	$Ca_2Si_5N_8:Mn^{2+}$	$Sr_2Si_5N_8:Mn^{2+}$	$Ba_2Si_5N_8:Mn^{2+}$
Phase	$Ca_2Si_5N_8$	$Sr_2Si_5N_8$	$Ba_2Si_5N_8$
Kristallsystem	Cc	Pmm2 ₁	Pmm2 ₁
Körperfarbe	grau-weiß	grau-weiß	grau-weiß
Grenze der Absorption des Wirtsgitters (nm)	250	265	270
Absorptionsbänder von Mn^{2+} (nm)	370-420	370-420	370-420
Mn 5d Anregungsbänder (nm)	250, 307, 396, 426, 448	250, 263, 316, 405, 427, 488	248, 261, 290, 405, 421, 486
Emissionsmaximum (nm)	599	606	567
Halbwertsbreite (FWHM) (nm)	70	60	60

Patentansprüche

1. Leuchtstoff aus einem Metallnitridosilikat, welches mit
zweiwertigem Mangan aktiviert ist und durch die folgende
5 allgemeinen Formel beschrieben ist:
 $M_xSi_yN_{2/3x+4/3y}:Mn^{2+}$, mit $0 < x$ und $0 < y$,
wobei
- M - eines oder mehrere Metallionen repräsentiert;
 - Si - Silizium repräsentiert, welches teilweise durch
10 Germanium, Aluminium, Bor, Gallium, Scandium, und/oder
Phosphor ersetzt sein kann;
 - N - Stickstoff repräsentiert, welches teilweise durch
Sauerstoff ersetzt sein kann.
- 15 2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
das Verhältnis von Si zu N größer als 0,5 ist.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass das Metallnitridosilikat weiterhin durch
Sensibilisatoren koaktiviert ist.
- 20 4. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass M eines oder mehrere der Metalle aus
einer durch Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink und
Beryllium gebildeten Gruppe ist.
- 25 5. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass das Metallnitridosilikat die
allgemeine Formel $M_2Si_5N_8$ oder MSi_7N_{10} aufweist.

6. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Silizium teilweise durch Aluminium ersetzt ist, wobei äquimolare Anteile des Stickstoffes durch Sauerstoff oder Anteile der Metalle, welche
5 zweiwertig sind, durch Anteile der Metalle, welche dreiwertig sind, ersetzt sind.
7. Leuchtstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile der Metalle, welche dreiwertig sind, aus einer durch Lanthan, Yttrium, Scandium und Seltene Erden
10 gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
8. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Anteile der Metalle, welche einwertig sind, durch Anteile der Metalle, welche zweiwertig sind, ersetzt sind.
- 15 9. Leuchtstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile der Metalle, welche einwertig sind, aus einer durch Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
- 20 10. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Sensibilisatoren aus einer durch dreiwertige Cer-Ionen, zweiwertige Blei-Ionen, dreiwertige Antimon-Ionen, zweiwertige Zinn-Ionen und zweiwertige Europium-Ionen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
- 25 11. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Mangan im Metallnitridosilikat eine Konzentration im Bereich zwischen 0 und 20 Atom% aufweist.

12. Leuchtstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das zweiwertige Mangan im Metallnitridosilikat eine Konzentration im Bereich zwischen 0 und 10 Atom% aufweist.
13. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallnitridosilikat eine Beschichtung aus einer Aluminium-, Silizium-, Titan-, Yttrium-, Lanthan-, Gadolinium- und/oder Lutetiumverbindungen aufweist.
14. Weiß leuchtende LED mit einem Anregungsstrahlung emittierenden Element, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen ersten Leuchtstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 umfasst, der einen Teil der Anregungsstrahlung absorbiert und in einem anderen Spektralbereich emittiert.
15. LED nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Strahlung emittierende Element im blauen und/oder UV-Bereich des optischen Spektrums emittiert, und dass der erste Leuchtstoff grünes, gelbes oder rotes Licht emittiert.
16. LED nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein zweiter Leuchtstoff vorgesehen ist, der blau, grün, gelb und/oder rot emittiert.

**Fig. 1**

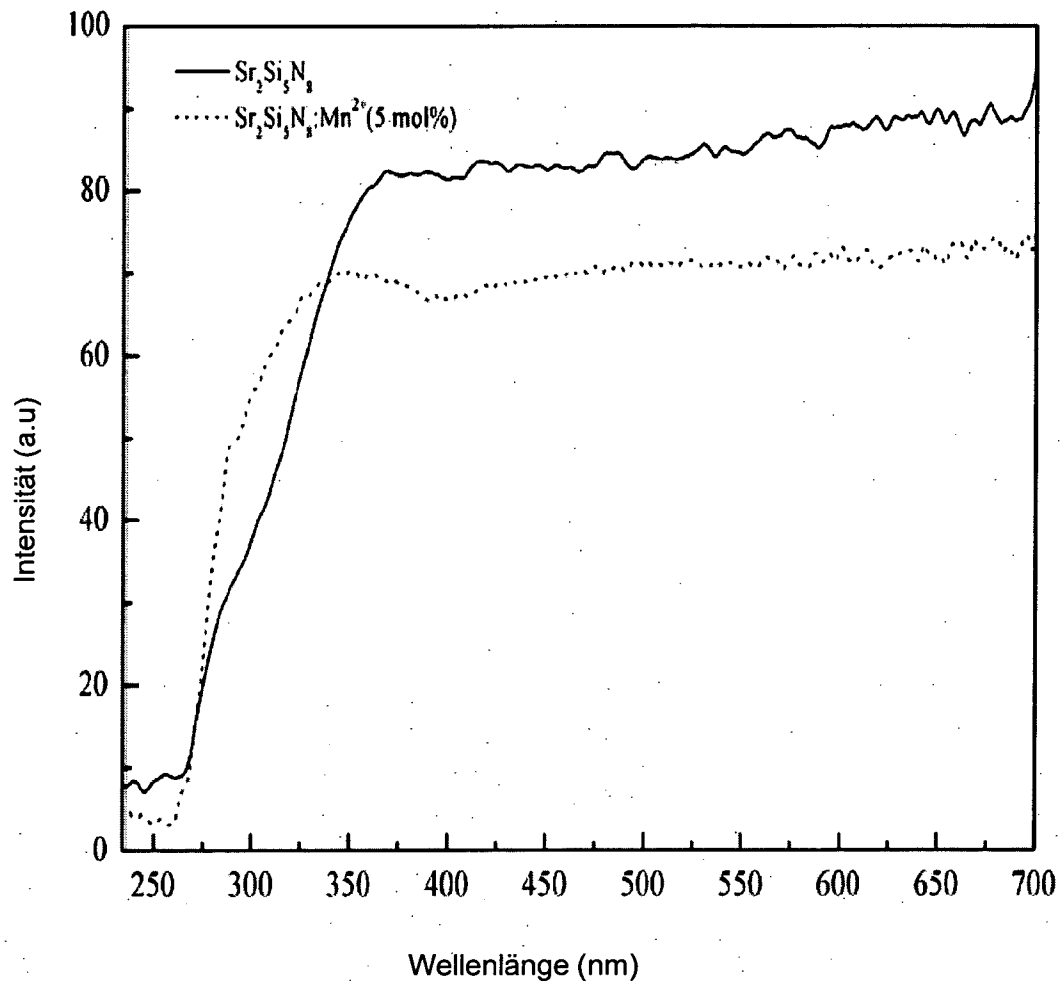
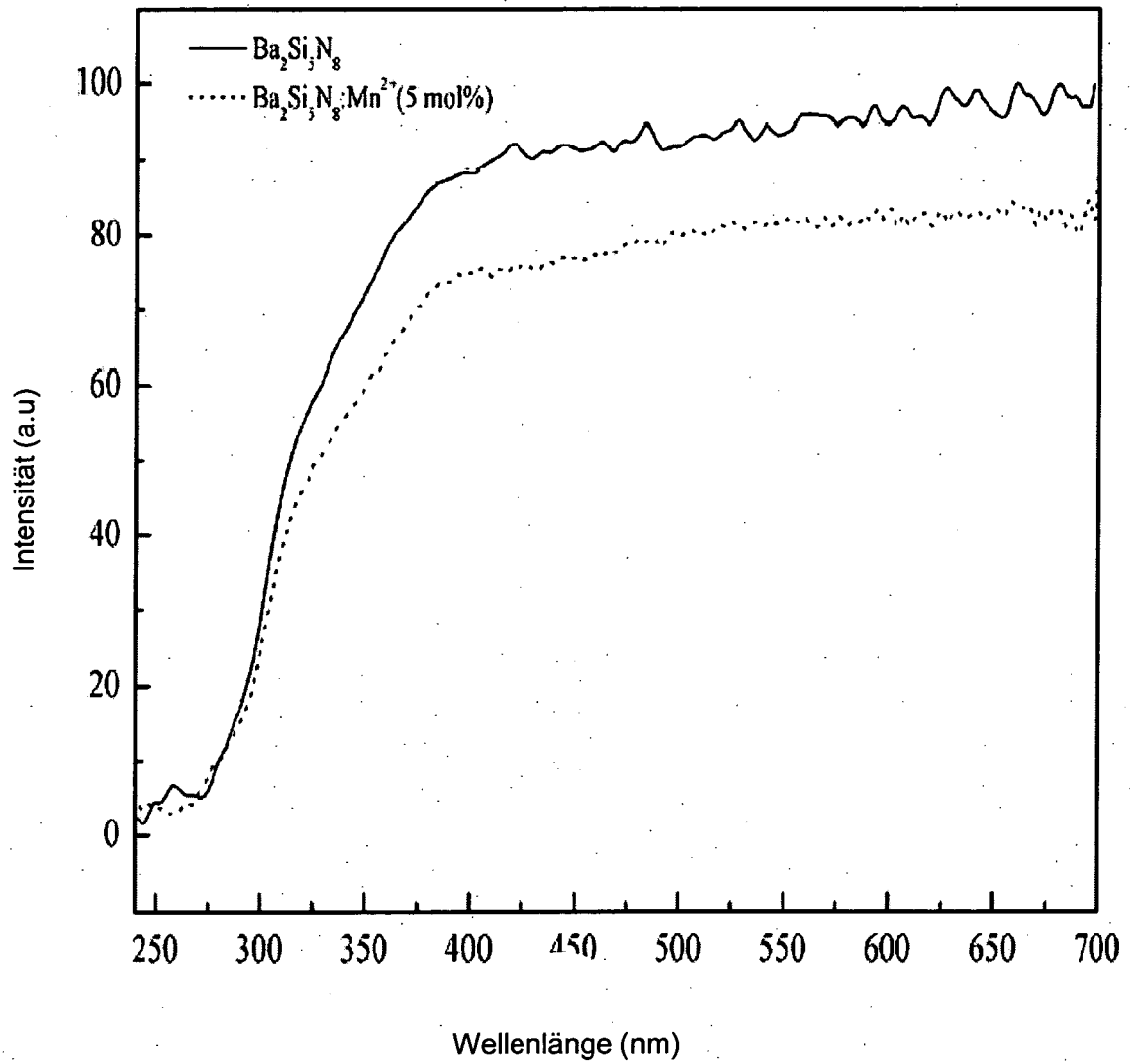


Fig. 2

**Fig. 3**

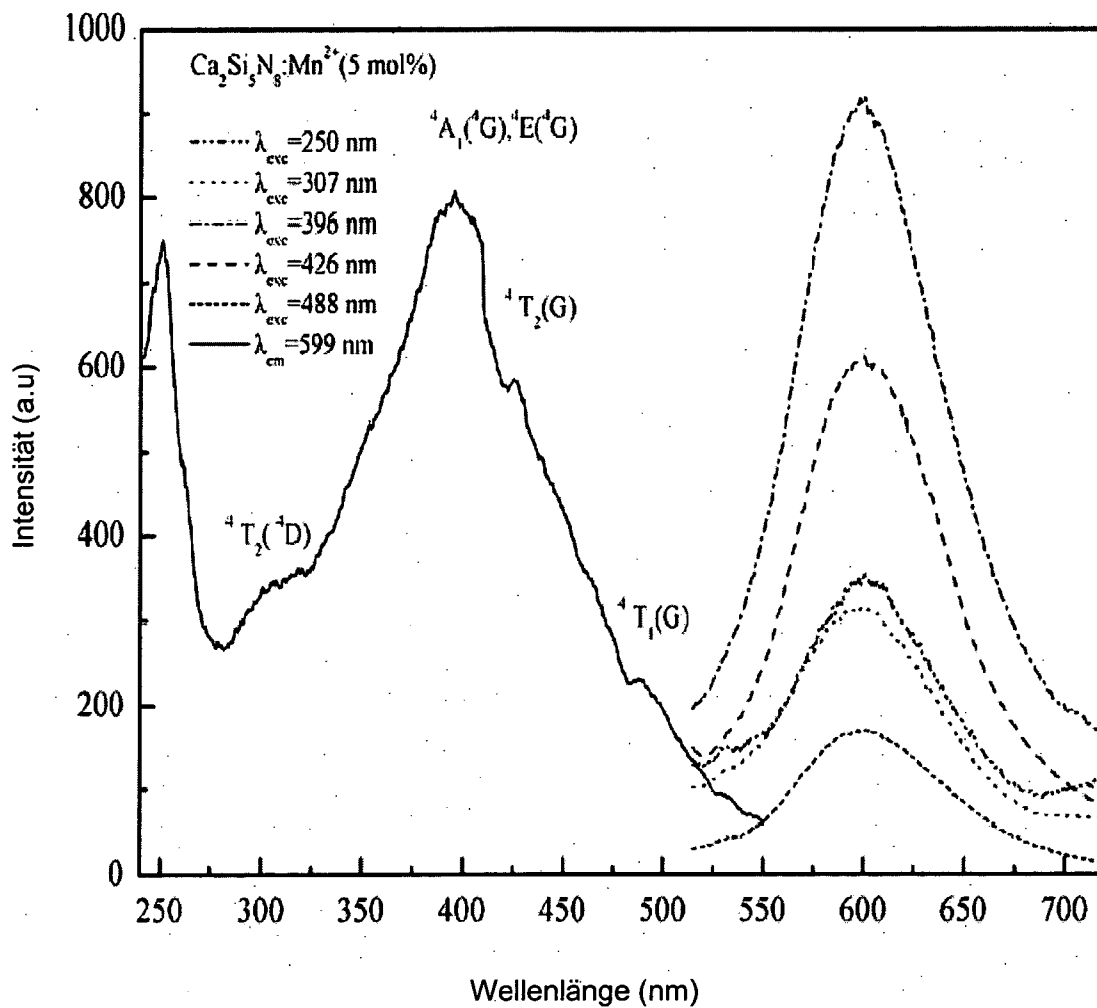


Fig. 4

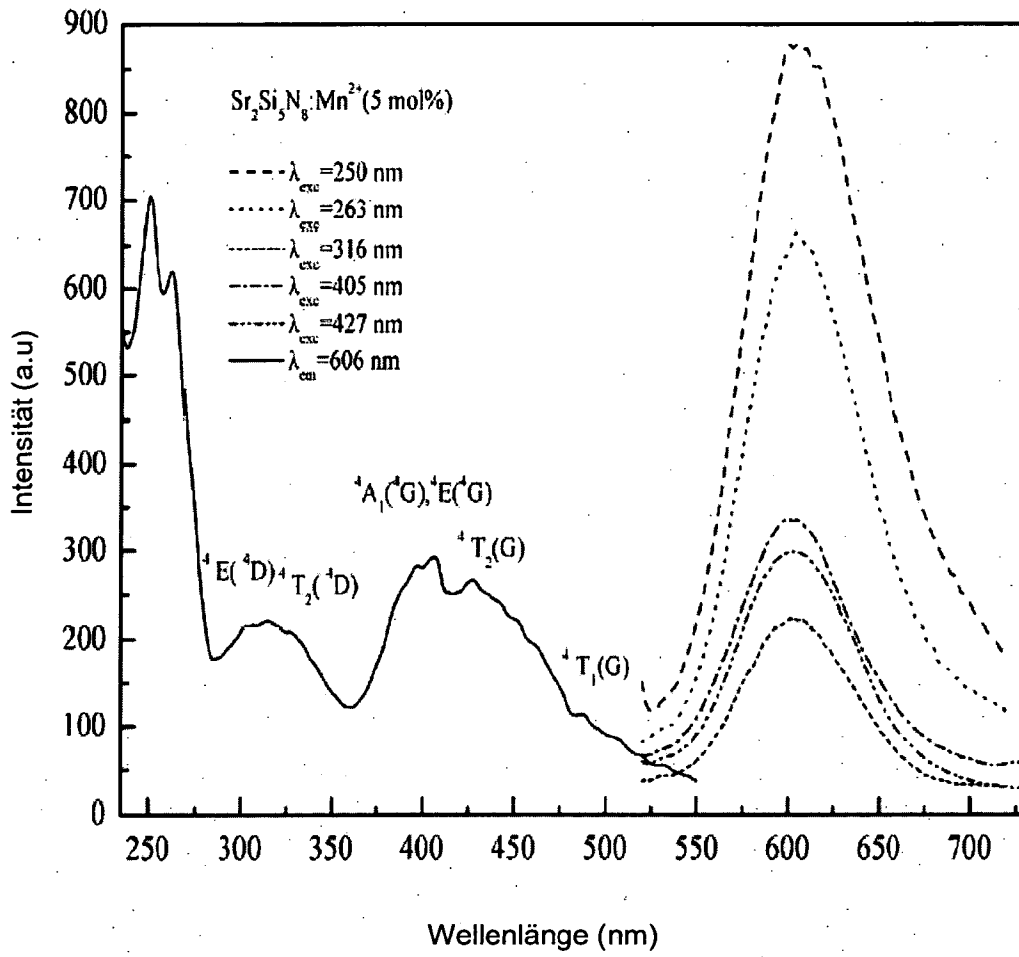


Fig. 5

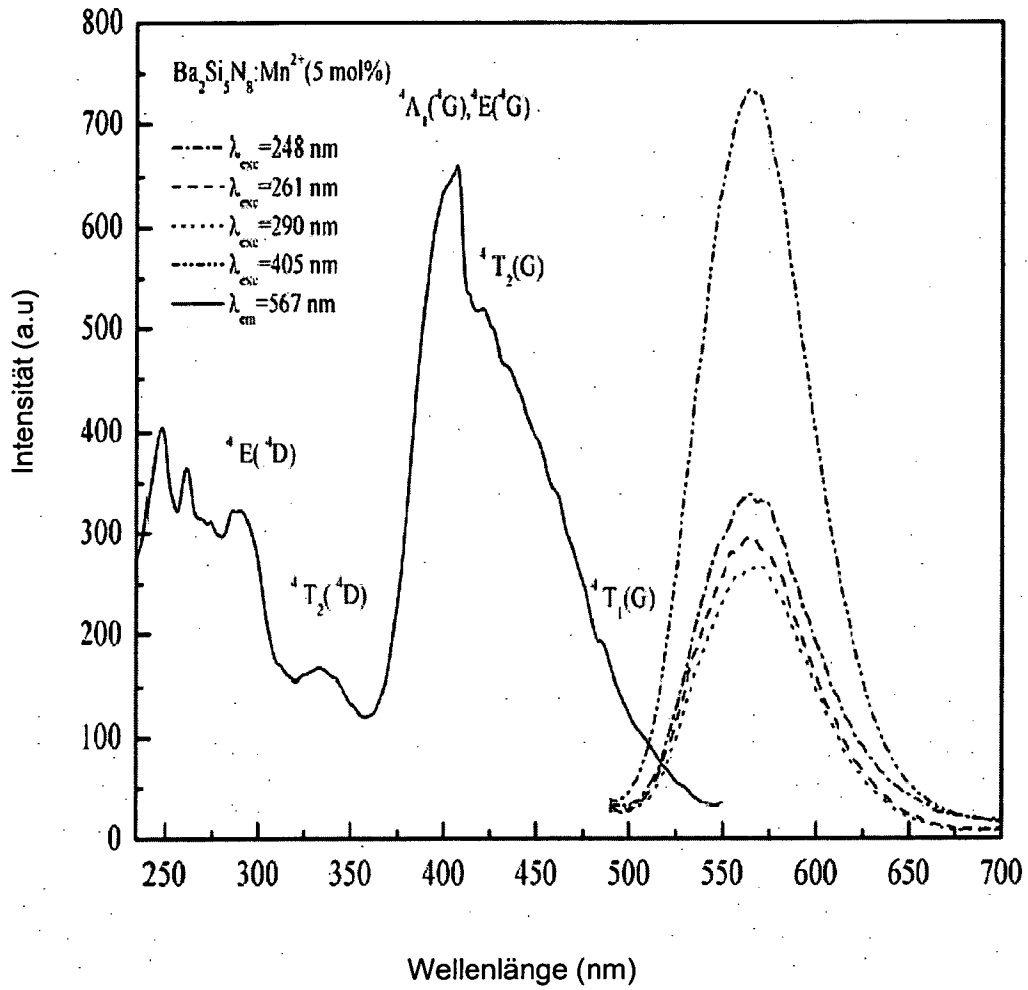


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/058345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09K11/59 C09K11/57

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, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/291246 A1 (HATTORI YASUSHI [JP] ET AL) 28 December 2006 (2006-12-28) paragraphs [0066] - [0077]	1-16
X	UHEDA K, TAKIZAWA T, ENDO T.: "Photo- and thermo-luminescence of zinc silicon nitride doped with divalent manganese" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 20, 2001, pages 1753-1755, XP002499468 page 1753, line 13 - line 23 ----- -/--	1-16

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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 Oktober 2008

Date of mailing of the international search report

22/10/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Kövecs, Monika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/058345

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BONDAR V, AXELRUD L, DAVYDOV V, FELTER T.: "Synthesis, Structure and Luminescence of A2B4C5 Nitrides" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 639, 2001, pages G11.36.1-G11.36.6, XP002499469 the whole document	1-16
X	JP 2005 272852 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 6 October 2005 (2005-10-06) abstract	1-16
X	JP 2004 010786 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 15 January 2004 (2004-01-15) abstract	1-16
X	EP 1 571 194 A (NICHIA CORP [JP]) 7 September 2005 (2005-09-07) paragraphs [0069], [0183], [0189], [0190], [0193], [0320]	1-16
X	EP 1 296 376 A (PATRA PATENT TREUHAND [DE]) 26 March 2003 (2003-03-26) paragraphs [0007] - [0012] claims 1-27	1-16
A	WO 2007/056311 A (INTEMATIX CORP [US]; LI YI-QUN [US]; DONG YI [US]; TAO DEJIE [US]; CHE) 18 May 2007 (2007-05-18) page 22, line 24 - page 23, line 19	1-16
A	WO 2007/020556 A (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 22 February 2007 (2007-02-22) claim 5	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/058345

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006291246	A1	28-12-2006	CN 1885581 A JP 2007005483 A	27-12-2006 11-01-2007
JP 2005272852	A	06-10-2005	NONE	
JP 2004010786	A	15-01-2004	NONE	
EP 1571194	A	07-09-2005	AU 2003273003 A1 WO 2004039915 A1 KR 20050062623 A US 2006076883 A1	25-05-2004 13-05-2004 23-06-2005 13-04-2006
EP 1296376	A	26-03-2003	DE 10147040 A1 JP 2003206481 A US 2003094893 A1	24-04-2003 22-07-2003 22-05-2003
WO 2007056311	A	18-05-2007	EP 1952419 A2 KR 20070049538 A US 2006145123 A1	06-08-2008 11-05-2007 06-07-2006
WO 2007020556	A	22-02-2007	KR 20080046191 A	26-05-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058345

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/59 C09K11/57

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/291246 A1 (HATTORI YASUSHI [JP] ET AL) 28. Dezember 2006 (2006-12-28) Absätze [0066] - [0077]	1-16
X	UHEDA K, TAKIZAWA T, ENDO T.: "Photo- and thermo-luminescence of zinc silicon nitride doped with divalent manganese" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, Bd. 20, 2001, Seiten 1753-1755, XP002499468 Seite 1753, Zeile 13 - Zeile 23	1-16
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * 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 | <ul style="list-style-type: none"> *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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. Oktober 2008	22/10/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kövecs, Monika
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BONDAR V, AXELRUD L, DAVYDOV V, FELTER T.: "Synthesis, Structure and Luminescence of A2B4C5 Nitrides" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Bd. 639, 2001, Seiten G11.36.1-G11.36.6, XP002499469 das ganze Dokument	1-16
X	JP 2005 272852 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) Zusammenfassung	1-16
X	JP 2004 010786 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 15. Januar 2004 (2004-01-15) Zusammenfassung	1-16
X	EP 1 571 194 A (NICHIA CORP [JP]) 7. September 2005 (2005-09-07) Absätze [0069], [0183], [0189], [0190], [0193], [0320]	1-16
X	EP 1 296 376 A (PATRA PATENT TREUHAND [DE]) 26. März 2003 (2003-03-26) Absätze [0007] - [0012] Ansprüche 1-27	1-16
A	WO 2007/056311 A (INTEMATIX CORP [US]; LI YI-QUN [US]; DONG YI [US]; TAO DEJIE [US]; CHE) 18. Mai 2007 (2007-05-18) Seite 22, Zeile 24 - Seite 23, Zeile 19	1-16
A	WO 2007/020556 A (PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]; KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 22. Februar 2007 (2007-02-22) Anspruch 5	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/058345

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006291246 A1	28-12-2006	CN 1885581 A JP 2007005483 A	27-12-2006 11-01-2007
JP 2005272852 A	06-10-2005	KEINE	
JP 2004010786 A	15-01-2004	KEINE	
EP 1571194 A	07-09-2005	AU 2003273003 A1 WO 2004039915 A1 KR 20050062623 A US 2006076883 A1	25-05-2004 13-05-2004 23-06-2005 13-04-2006
EP 1296376 A	26-03-2003	DE 10147040 A1 JP 2003206481 A US 2003094893 A1	24-04-2003 22-07-2003 22-05-2003
WO 2007056311 A	18-05-2007	EP 1952419 A2 KR 20070049538 A US 2006145123 A1	06-08-2008 11-05-2007 06-07-2006
WO 2007020556 A	22-02-2007	KR 20080046191 A	26-05-2008