



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 59 945 A1 2004.07.01

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 59 945.9

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C09K 11/66

(22) Anmeldetag: 20.12.2002

C09K 11/59

(43) Offenlegungstag: 01.07.2004

(71) Anmelder:

Tews, Walter, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.habil., 17491  
Greifswald, DE; Roth, geb. Henke, Gundula,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 17498 Levenhagen, DE

(74) Vertreter:

Meyerhöfer, D., Dipl.-Ing. Faching. f.  
Schutzrechtswesen, Pat.-Anw., 17489 Greifswald

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

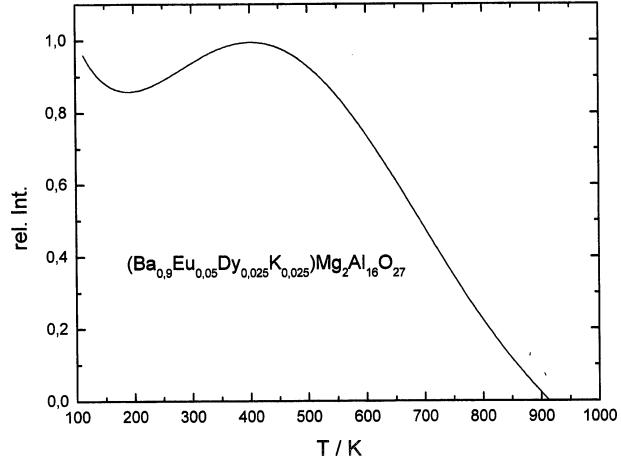
Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Leuchtstoffe und Leuchtstoffgemische mit einer verlängerten Fluoreszenzlebensdauer und wird bei der Herstellung von optoelektronischen Festkörperbauelementen und kompakten Energiesparlampen angewendet.

Erfindungsgemäß werden in einem Silikat-Germanat-Leuchtstoff oder in Aluminat-Leuchtstoffen zusätzliche Lumineszenzzentren eingebaut. Damit wird eine verbesserte Temperaturstabilität des Leuchtstoffes erreicht, die für den Einsatz in lichtemittierenden Elementen sowie insbesondere LED zur Erzeugung von farbigem und/oder weißem Licht von Vorteil sind. Bei einer Betriebstemperatur beim Betreiben von LED von etwa 60 bis 120°C wird eine Effektivitätssteigerung gegenüber herkömmlichen Leuchtstoffen erreicht. Des Weiteren zeigen die Leuchtstoffe eine verlängerte Fluoreszenzlebensdauer gegenüber herkömmlichen Leuchtstoffen für LED, bei denen die Fluoreszenzlebensdauer allgemein im Mikrosekundenbereich liegt. Gleichzeitig ist der Silikat-Germanat-Leuchtstoff auf Grund seiner Eigenschaften hervorragend geeignet, in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung sowohl im blauen Spektralbereich bis hin in den orangeroten Spektralbereich des sichtbaren Spektrums zu emittieren. Insbesondere ist er ausgewählt für den Einsatz als Konversionsmittel für blaue und/oder ultraviolette Anregungslichtquellen im Wellenlängenbereich von 300 bis 500 nm, um weißes Licht mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer bei gleichzeitig hoher Effektivität zu erhalten.



## Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Leuchtstoffe und Leuchtstoffgemische mit einer verlängerten Fluoreszenzlebensdauer und findet bei der Herstellung von optoelektronischen Festkörperbauelementen und kompakten Energiesparlampen Anwendung.
- [0002] Durch Butler, K. H.: "Fluorescent Lamp Phosphors" in Technology and Theory", Pennsylvania Univ. Press University Park (1980) sind Leuchtstoffe für Fluoreszenzlampen bekannt, die sowohl im blauen als auch im kurzweligen ultravioletten Spektralbereich anregbar sind und im sichtbaren Spektralbereich emittieren. Allerdings ist ihre Verwendung bisher nur in Fluoreszenzlampen und kompakten Energiesparlampen bekannt.
- [0003] Für LED werden sowohl organische als auch anorganische Farbstoffe verwendet. Die organischen Farbstoffe weisen eine nur geringe Stabilität bei geringer Effektivität auf.
- [0004] In WO 98/12757, WO 02/93116 und US 6.252.254 werden jedoch zunehmend anorganische Materialien als Farbkonversionsmittel zur Erzeugung weißen Lichtes beschrieben, wobei diese hauptsächlich dem Leuchtstoffsystem YAG, das aus Yttrium-Aluminium-Granat besteht, zugeordnet werden müssen. Nachteil dieser Leuchtstoffklasse ist die Erzeugung von weißem Licht mit einer niedrigen Farbwiedergabestufe, die beispielsweise bei Kombination einer blauen LED mit diesem gelbemittierenden Leuchtstoff der Farbwiedergabeindex Ra zwischen 70 und 77 und einer Farbwiedergabestufe IIa liegt. Diese unzureichenden Qualitäten bei der Erzeugung von weißem Licht sind darauf zurückzuführen, daß die Ellipsen der Lichtverteilung für weißes Licht bei Farbtemperaturen kleiner 5000 K nicht oder nur unbefriedigend erreicht werden. Allerdings ist der Einsatz des Leuchtstoffsystems YAG auf blaue LED beschränkt. Unterhalb der Farbwellenlänge 460 nm nimmt die Anregbarkeit des Leuchtstoffsystems YAG drastisch ab. Bei Farbwellenlängen von 370 nm bis 400 nm des Arbeitsbereiches der UV-LED ist das Leuchtstoffsystem YAG nur noch geringfügig anregbar.
- [0005] In WO 00/33389 ist das Leuchtstoffsystem  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  mit einem Emissionsmaximum bei einer Farbwellenlänge von 505 nm beschrieben, welches auch unterhalb der Farbwellenlänge von 500 nm eine gute Eigenschaften zur Stimulation besitzt.
- [0006] Aus WO 00/33390 sind Leuchtstoffmischungen für LED bekannt, die Farbtemperaturen von 3000 bis 6500 K bei einem gleichzeitigen Farbwiedergabeindex Ra von 83–87 hervorbringen.
- [0007] In Kombination mit weiteren Leuchtstoffen, die bevorzugt im roten oder im blauen Spektralbereich emittieren, können die Leuchtstoffe als Mischung zur Erzeugung von farbigem und/oder weißem Licht herangezogen werden. Nachteil aller herkömmlichen Leuchtstoffe, die für LED eingesetzt werden, ist die unzureichende Temperaturcharakteristik wie auch Temperaturstabilität. Diese führt dazu, dass die Effektivität des Leuchtstoffes bei steigender Temperatur, wie sie beim Betreiben von LED auftritt, deutlich abnimmt. Dabei verschiebt sich, wie im Fall des Leuchtstoffsystems YAG, auch die Energieverteilung des emittierenden Lichtes, wobei die Lichtfarbe verändert wird.
- [0008] Ein weiterer Nachteil für einige Anwendungen ist die geringe Fluoreszenzlebensdauer bekannter in LED eingesetzter Leuchtstoffe wie bei Ce-aktivierten YAG und Eu-aktivierten Leuchtstoffen BAM, die aus Barium-Magnesium-Aluminat bestehen. Die typische Fluoreszenzlebensdauer hauptsächlich für Ce- und Eu-aktivierte Leuchtstoffe beträgt wenige Mikrosekunden. Im allerhöchsten Fall kann die Fluoreszenzlebensdauer einige Millisekunden betragen, was dann durch die zusätzliche Dotierung, beispielsweise durch Mangan, hervorgerufen wird.
- [0009] Die Aufgabe der Erfindung sind Leuchtstoffe mit einer verbesserten Temperaturstabilität und damit verbundener verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.
- [0010] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass durch den Einsatz von ein oder mehreren Co-Aktivatoren aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und ähnliche Stoffe zusätzlich zu den gewöhnlich verwendeten Aktivatoren weitere Zentren im Leuchtstoff geschaffen werden, die dazu führen, dass bei den gemessenen höheren Betriebstemperaturen bei LED weniger Energieverlustprozesse im Leuchtstoff selbst auftreten. Durch den gezielten Einbau dieser zusätzlichen Co-Aktivatoren im Leuchtstoff werden weitere und / oder neue Rekombinationszentren geschaffen.
- [0011] Vorteil dieser zusätzlichen Aktivierung ist die Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer auf mehrere Sekunden oder Minuten bis hin zu einigen Stunden. Damit wird die Lichtquelle dem Adaptationsverhalten des menschlichen Auges angepasst, was für Anwendungen speziell auch beim Umgang mit sicherem und gesundem Licht von zunehmender Bedeutung ist.
- [0012] Gemische aus diesen Leuchtstoffen eignen sich, Fluoreszenzlebensdauer mit unterschiedlichen Zeiten zu realisieren. Dadurch wird erfindungsgemäß ein Farbwechsel der LED bei Abschalten der Erregung des Leuchtstoffes möglich.
- [0013] Ein weiterer Vorteil dieser weiteren und neuen Zentren ist, dass Elektronen aus dem angeregten Zustand vorrangig von diesen Zentren eingefangen werden, von denen aus eine strahlende Rekombination mit dem lumineszierenden Ion prinzipiell möglich ist. Diese Elektronen werden dann nicht von sogenannten Killerzentren, das sind Zentren, in denen die Anregungsenergie ungenutzt in Wärme umgewandelt wird und dadurch diese der Lumineszenz verloren geht, aufgefangen.

[0014] Erfindungsgemäß wird bei einem Leuchtstoff aus Silikat-Germanat mit einer Dotierung von Europium zur Verbesserung der Temperaturstabilität und der Fluoreszenzlebensdauer durch eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel

$M'_a M''_b (Si_{1-z} Ge_z)_c (Al, Ga, In)_d (Sb, V, Nb, Ta)_e O_{(a+b+2c+3d/2+5e/2-n/2)} X_n : Eu_x, R_y$  ein zusätzliches Lumineszenzzen-  
trum hergestellt. Darin sind

$M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Ca, Sr, Ba, Zn

$M''$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Mg, Cd, Mn, Be

$R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb

$X$  = ein Ion von F, Cl, Br zum Ladungsausgleich

und  $0,5 \leq a \leq 8$ ,  $0 \leq b \leq 5$ ,  $0 < c \leq 10$ ,  $0 \leq d \leq 2$ ,  $0 \leq e \leq 2$ ,  $0 \leq n \leq 4$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$  und  $0 < z \leq 1$ .

[0015] Eine Verbesserung der Temperaturstabilität und der Fluoreszenzlebensdauer wird bei einem Leuchtstoff aus Aluminat-Gallat mit einer Dotierung von Europium durch eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel

$M'_4(Al, Ga)_{14}(Si, Ge)_p O_{25+2p} : Eu_x, R_y$  oder eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel  $M'(Al, Ga)_2(Si, Ge)_p O_{4+2p} : Eu_x, R_y$  erzeugt, wobei

$M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Sr, Ba, Ca, Mg, Zn

$R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und

$0 < p \leq 1$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$

sind.

[0016] Eine Verbesserung der Temperaturstabilität und der Fluoreszenzlebensdauer wird bei einem Leuchtstoff aus Aluminat mit einer Dotierung von Europium durch eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel

$(M', M'', M''')M''''_2Al_{16}O_{27} : Eu_x, R_y$  erzeugt, wobei

$M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Ba, Sr, Ca

$M''$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Li, Na, K, Rb

$M''''$  = Dy und

$M'''''$  = Mg, Mn erzeugt,

und  $R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und

$0 < x \leq 0,5$  und  $0 \leq y \leq 0,5$  sind.

[0017] Zur Verbesserung der Temperaturstabilität und der Fluoreszenzlebensdauer wird bei einem Leuchtstoff aus Erdalkalialuminat-Gallat mit einer Dotierung von Europium eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel

$M'_{1-a}(Al, Ga)_b (Si, Ge)_c O_{1,5b+1+3c/2} : Eu_x, R_y$  durchgeführt, wobei

$M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Ca, Sr, Ba, Mg und

$R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und

$0 < a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 10$ ,  $0 \leq c \leq 8$   $0 < x \leq 0,5$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$  sind.

[0018] Diese Leuchtstoffe wie

$(Ba_{0,9648}Sr_{0,01}Eu_{0,025}Dy_{0,0002})_2(Si_{0,98}Ge_{0,02})_3O_{8,0006}$

$(Ba_{0,9696}Sr_{0,015}Ca_{0,005}Eu_{0,01}Pr_{0,0004})_3(Si_{0,99}Ge_{0,01})O_{5,0018}$

$(Ba_{0,965}Sr_{0,02}Zn_{0,005}Eu_{0,01})(Si_{0,97}Ge_{0,03})_2(Al_{0,002}Dy_{0,00003})O_{5,003045}$

$(Ba_{0,905}Sr_{0,07}Zn_{0,005}Mg_{0,005}Eu_{0,015})_2Si(Al_{0,0001}Dy_{0,0002})O_{4,00045}$

$(Ba_{0,915}Sr_{0,005}Zn_{0,005}Eu_{0,075})_3Mg_{0,99}Mn_{0,01}(Si_{0,998}Ge_{0,002})_2(Ga_{0,0001}Dy_{0,0001})O_{8,0003}$

$(Ba_{0,92}Sr_{0,04}Zn_{0,01}Ca_{0,01}Eu_{0,02})_2Mg(Si_{0,9}Ge_{0,1})_2(Ga_{0,0001}Dy_{0,0002})O_{7,00045}$

$(Ba_{0,8}K_{0,05}Dy_{0,05}Eu_{0,1})Mg_2Al_{16}O_{27}$

$(Ba_{0,15}Sr_{0,8}Eu_{0,05})_4Al_{12,5}Ga_{1,49996}Dy_{0,00004}Si_{0,005}O_{25,0075}$

$(Ba_{0,47}Sr_{0,5}Eu_{0,03})Al_{1,5997}Ga_{0,4}Dy_{0,0003}Si_{0,004}O_{4,006}$

werden erfindungsgemäß in der Schicht zur Erzeugung von farbigem bis weißem Licht bei LED oder kompakten Energiesparlampen verwendet.

[0019] Auch sind Leuchtstoffmischung aus dem erfindungsgemäß Leuchtstoff aus Silikat – Germanat und/oder einem oder mehreren der erfindungsgemäß Leuchtstoffen aus Aluminat-Gallat als Schicht zur Verbesserung der Temperaturstabilität und der Fluoreszenzlebensdauer bei LED und kompakten Energiesparlampen geeignet.

[0020] Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Befreiung der Elektronen aus diesen Zentren bei gleichzeitiger Lumineszenz unter Zuhilfenahme der Wärmeenergie möglich ist, die beim Betreiben von LED vom Chip selbst zur Verfügung gestellt wird. Die ohnehin entstehende Wärme wird effektiv umgesetzt.

[0021] Damit wird eine verbesserte Temperaturstabilität des Leuchtstoffes erreicht, die für den Einsatz in lichtemittierenden Elementen sowie insbesondere LED zur Erzeugung von farbigem und/oder weißem Licht von

Vorteil sind. Bei einer Betriebstemperatur beim Betreiben von LED von etwa 60 bis 120 °C wird eine Effektivitätssteigerung gegenüber herkömmlichen Leuchtstoffen erreicht. Des Weiteren zeigen die Leuchtstoffe eine verlängerte Fluoreszenzlebensdauer gegenüber herkömmlichen Leuchtstoffen für LED, bei denen die Fluoreszenzlebensdauer allgemein im Mikrosekundenbereich liegt. Gleichzeitig ist der Leuchtstoff aus Silikat-Germanat auf Grund seiner Eigenschaften hervorragend geeignet, in Abhängigkeit von seiner Zusammensetzung sowohl im blauen Spektralbereich bis hin in den orangefarbenen Spektralbereich des sichtbaren Spektrums zu emittieren. Insbesondere ist er ausgewählt für den Einsatz als Konversionsmittel für blaue und/oder ultraviolette Anregungslichtquellen im Wellenlängenbereich von 300 – 500 nm, um weißes Licht mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer bei gleichzeitig hoher Effektivität zu erhalten.

[0022] Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Befreiung der Elektronen aus diesen Zentren zusätzlich zu den normalen vorhandenen Anregungszuständen zur Verfügung stehen, wodurch bei Temperaturanstieg beim Betreiben der Anregungsquelle eine Effektivitätszunahme hervorgerufen wird.

[0023] Dieses Prinzip kann angewendet werden für Leuchtstoffe, die vom blauen bis hin zum roten Spektralbereich emittieren.

[0024] Gleichzeitig kann durch den Einsatz des Leuchtstoffes aus Silikat-Germanat sowohl allein als auch in Kombination mit Leuchtstoffsystemen aus Aluminat-Gallat oder anderen Leuchtstoffen sowohl farbiges als auch weißes Licht mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer durch Anregung mit Hilfe von blauen und/oder ultravioletten LED erzeugt werden. Dabei bewirkt sowohl das Germanium im Silikat als auch das Gallium im Aluminatgitter eine geringfügige Gitteraufweitung, die sowohl zu einer leichten Verschiebung des Emissionslichtes führt als auch die Fluoreszenzlebensdauer beeinflußt. Das so erhaltene Licht zeichnet sich durch hohe Fluoreszenzlebensdauer, hohe Temperaturstabilität und hohe Lichtqualität aus.

[0025] Die Erfindung soll nachstehend durch Herstellungsbeispiele näher erläutert werden: Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

[0026] In Tab. 1 sind dazu einige der erfindungsgemäß Leuchtstoffe mit einer verlängerten Fluoreszenzlebensdauer mit ihrer relativen Leuchtdichte bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Leuchtstoffzusammensetzung	Relative Leucht-dichte 25 °C	Relative Leucht-dichte 70 °C	Relative Leucht-dichte 100 °C	Relative Leucht-dichte 120 °C
$(\text{Ba}_{0,9648}\text{Sr}_{0,01}\text{Eu}_{0,025}\text{Dy}_{0,0002})_2(\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02})_3\text{O}_{8,0006}$	100 %	100,6 %	102,7 %	101,5 %
$(\text{Ba}_{0,9696}\text{Sr}_{0,015}\text{Ca}_{0,005}\text{Eu}_{0,01}\text{Pr}_{0,0004})_3(\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01})\text{O}_{5,0018}$	100 %	102,4 %	102,8 %	102,0 %
$(\text{Ba}_{0,965}\text{Sr}_{0,02}\text{Zn}_{0,005}\text{Eu}_{0,01})(\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03})_2(\text{Al}_{0,002}\text{Dy}_{0,00003})\text{O}_{5,003045}$	100 %	101,4 %	102,0 %	101,5 %
$(\text{Ba}_{0,905}\text{Sr}_{0,07}\text{Zn}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}\text{Eu}_{0,015})_2\text{Si}(\text{Al}_{0,0001}\text{Dy}_{0,0002})\text{O}_{4,00045}$	100 %	101,2 %	102,4 %	102,3 %
$(\text{Ba}_{0,915}\text{Sr}_{0,005}\text{Zn}_{0,005}\text{Eu}_{0,075})_3\text{Mg}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}(\text{Si}_{0,998}\text{Ge}_{0,002})_2(\text{Ga}_{0,0001}\text{Dy}_{0,0001})\text{O}_{8,0003}$	100 %	102,0 %	103,6 %	102,4 %
$(\text{Ba}_{0,92}\text{Sr}_{0,04}\text{Zn}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{Eu}_{0,02})_2\text{Mg}(\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1})_2(\text{Ga}_{0,0001}\text{Dy}_{0,0002})\text{O}_{7,00045}$	100 %	100,6 %	101,0 %	100,8 %
$(\text{Ba}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Dy}_{0,05}\text{Eu}_{0,1})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$	100 %	102,8 %	107,4 %	108,0 %
$(\text{Ba}_{0,15}\text{Sr}_{0,8}\text{Eu}_{0,05})_4\text{Al}_{12,5}\text{Ga}_{1,49996}\text{Dy}_{0,00004}\text{Si}_{0,005}\text{O}_{25,0075}$	100 %	101,5 %	103,5 %	103,5 %
$(\text{Ba}_{0,47}\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,03})\text{Al}_{1,5997}\text{Ga}_{0,4}\text{Dy}_{0,0003}\text{Si}_{0,004}\text{O}_{4,006}$	100 %	100,5 %	100,8 %	100,6 %

Tab. 1

[0027] In der ersten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,9648}\text{Sr}_{0,01}\text{Eu}_{0,025}\text{Dy}_{0,0002})_2(\text{Si}_{0,98}\text{Ge}_{0,02})_3\text{O}_{8,0006}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$  sind.

#### Präparation:

[0028] Seine Ausgangsstoffe in oxidischer Form oder aus Stoffen, die in die Oxide überführt werden können, werden im angegebenen stöchiometrischen Verhältnis gemischt und je nach Reaktionsbedingungen bei einer Temperatur von 1220 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch 4 Stunden lang in einem Korundtiegel geglüht. Das Endprodukt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 487 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0029] In der zweiten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,9696}\text{Sr}_{0,015}\text{Ca}_{0,005}\text{Eu}_{0,01}\text{Pr}_{0,0004})_3(\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01})\text{O}_{5,0018}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$  sind.

#### Präparation:

[0030] Nach intensivem mehrstündigen Mischen der Ausgangsstoffe in stöchiometrischem Verhältnis wird die Mischung bei einer Temperatur von 1245 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch 3 Stunden lang in einem Korundtiegel geglüht. Der entstehende Glühkuchen wird zerkleinert, mit

Wasser gewaschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 589 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0031] In der dritten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,965}\text{Sr}_{0,02}\text{Zn}_{0,005}\text{Eu}_{0,01})(\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03})_2(\text{Al}_{0,002}\text{Dy}_{0,00003})\text{O}_{5,003045}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  sind:

Präparation:

[0032] Die Ausgangsstoffe werden in stöchiometrischem Verhältnis eingewogen und mehrere Stunden bis zur Homogenität gemischt. Die Mischung wird bei Zimmertemperatur in der Ofen gebracht und 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 1220 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch ge-glüht. Das Glühprodukt wird zerkleinert, wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 509 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0033] In der vierten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,905}\text{Sr}_{0,07}\text{Zn}_{0,005}\text{Mg}_{0,005}\text{Eu}_{0,015})_2\text{Si}(\text{Al}_{0,0001}\text{Dy}_{0,0002})\text{O}_{4,00045}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind.

Präparation:

[0034] Die angegebenen Ausgangsstoffe werden im oben angegebenen stöchiometrischen Verhältnis ge-mischt. Die Mischung wird bei der Temperatur von 1220 °C unter reduzierenden Bedingungen vorgeglüht. Nach Zerkleinerung des Glühgutes wird ein zweiter Glühprozeß unter reduzierender Atmosphäre in einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch bei einer Temperatur von 1220 °C angeschlossen. Die zweistündige Zweitglü-hung ergibt ein homogenes Endprodukt, welches dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und gesiebt wird. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 445 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0035] In der fünften Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,915}\text{Sr}_{0,005}\text{Zn}_{0,005}\text{Eu}_{0,075})_3\text{Mg}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}(\text{Si}_{0,998}\text{Ge}_{0,002})_2(\text{Ga}_{0,0001}\text{Dy}_{0,0001})\text{O}_{8,0003}$  beschrieben, dessen Ausgangs-stoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sind.

Präparation:

[0036] Nach guter Durchmischung der Ausgangsstoffe schließt sich ein Glühprozess an, der entsprechend der Reaktionsbedingungen bei der Temperatur von 1225 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stick-stoff/Wasserstoffgemisch 3 Stunden lang durchgeführt wird. Das Endprodukt wird zerkleinert, mit Wasser ge-waschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 543 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0037] In der sechsten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,92}\text{Sr}_{0,04}\text{Zn}_{0,01}\text{Ca}_{0,01}\text{Eu}_{0,02})_2\text{Mg}(\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1})_2(\text{Ga}_{0,0001}\text{Dy}_{0,0002})\text{O}_{7,00045}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  sind.

Präparation:

[0038] Nach erfolgter intensiver Durchmischung der Ausgangsstoffe in stöchiometrischem Verhältnis schließt sich ein Glühprozess bei der Temperatur von 1235 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stick-stoff/Wasserstoffgemisch mit einer Zeitdauer von 4 Stunden an. Das Endprodukt wird zerkleinert, mit Wasser ge-waschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 548 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0039] In der siebten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit der Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Dy}_{0,05}\text{Eu}_{0,1})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind.

Präparation:

[0040] Nach stöchiometrischer Einwaage der Ausgangsstoffe wird die erhaltene Mischung, die zusätzlich Flussmittel  $\text{AlF}_3$  enthält, bei der Temperatur von 1420 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stick-stoff/Wasserstoffgemisch 2 Stunden lang ge-glüht. Das Glühprodukt wird zerkleinert, mehrmals mit Wasser ge-waschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 452 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0041] Die relative Emissionsintensität (rel. Int.) des Leuchtstoffes  $(\text{Ba}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Dy}_{0,05}\text{Eu}_{0,1})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$  ist in **Fig. 1** in Abhängigkeit von der Wärmetemperatur im Bereich von 100 K bis 900 K dargestellt. Der Leuchtstoff weist eine relative Intensität von größer 0,8 im Temperaturbereich von 200 K bis etwa 600 K auf.

[0042] In der achten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit folgender Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,15}\text{Sr}_{0,8}\text{Eu}_{0,05})_4\text{Al}_{12,5}\text{Ga}_{1,49996}\text{Dy}_{0,00004}\text{Si}_{0,005}\text{O}_{25,0075}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  sind.

#### Präparation:

[0043] Nach Einwaage der stöchiometrischer Mengen der angegebenen Ausgangsstoffe wird die homogene Mischung unter Beigabe des Flussmittels Borsäure bei einer Temperatur von 1420 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch 2 Stunden lang in einem Korundtiegel geglüht. Anschließend wird das erhaltene Glühprodukt zerkleinert und nochmals intensiv gemischt und einem nochmaligen Glühprozess bei gleichen Bedingungen unterzogen. Das dann erhaltene Endprodukt wird zerkleinert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Leuchtstoffverbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 496 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0044] In der neunten Zeile der Tab. 1 ist der Leuchtstoff mit folgender Zusammensetzung  $(\text{Ba}_{0,47}\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,03})\text{Al}_{1,5997}\text{Ga}_{0,4}\text{Dy}_{0,0003}\text{Si}_{0,004}\text{O}_{4,006}$  beschrieben, dessen Ausgangsstoffen  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  sind.

#### Präparation:

[0045] Die Ausgangsstoffe werden im stöchiometrischen Verhältnis unter Zugabe der Flussmittel Borsäure und Ammoniumchlorid gemischt und bei einer Temperatur von 1420 °C unter reduzierender Atmosphäre in einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch 2 Stunden lang geglüht. Der Glühprozess wird nach Zerkleinerung und Mischung des Glühkuchens wiederholt. Das Endprodukt wird zerkleinert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gesiebt. Die erhaltene Verbindung besitzt ein Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 523 nm mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer.

[0046] In **Fig. 2** sind die Regenbogenfarben im Emissionsspektrum der nicht dargestellten Lichtquelle 1 aufgezeigt. Die Lichtquelle 1 ist aus dem Gemisch der Leuchtstoffe

$(\text{Ba}_{0,8}\text{K}_{0,05}\text{Dy}_{0,05}\text{Eu}_{0,1})\text{Mg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ ,  $\text{Ba}_{0,965}\text{Sr}_{0,02}\text{Zn}_{0,005}\text{Eu}_{0,01}(\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03})_2(\text{Al}_{0,002}\text{Dy}_{0,00003})\text{O}_{5,003045}$  und  $(\text{Ba}_{0,0696}\text{Sr}_{0,015}\text{Ca}_{0,005}\text{Eu}_{0,01}\text{Pr}_{0,0004})_3(\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01})\text{O}_{5,0018}$  hergestellt. Die relative Emissionsintensität (rel. Int.) bei der Farbe Ultraviolett bei der Wellenlänge 380 nm beträgt 0,04, bei der Farbe Blau bei der Wellenlänge 490 nm beträgt sie 0,034, bei der Farbe Grün bei der Wellenlänge 508 nm beträgt sie 0,02, bei der Farbe gelb bei der Wellenlänge 560 nm beträgt sie 0,024 und bei der Farbe Rot bei der Wellenlänge 610 nm beträgt sie 0,02.

[0047] Nach Abschalten der Anregungsenergie bei der Lichtquelle 1 strahlt die Lichtquelle noch ein gelbliches Licht mit einer relativen Emissionsintensität (rel. Int.) von 0,0375 im Emissionsmaximum bei der Farbwellenlänge von 580 nm aus, welches in **Fig. 3** dargestellt ist.

#### Patentansprüche

1. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie zusätzlich zu den Aktivatoren ein oder mehrere Co- Aktivatoren aus La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und ähnliche Stoffe als weitere Lumineszenzzentren zur Verbesserung der Temperaturstabilität des Leuchtstoffs besitzen.

2. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff aus Silikat-Germanat mit einer Dotierung von Europium zur Erhöhung der Temperaturstabilität eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel

$M'_a M''_b (\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z)_c (\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_d (\text{Sb}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})_e \text{O}_{(a+b+2c+3d/2+5e/2-n/2)} X_n: \text{Eu}_x, \text{R}_y$  besitzt, wobei

$M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Ca, Sr, Ba, Zn

$M''$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Mg, Cd, Mn, Be

R = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb

X = ein Ion von F, Cl, Br zum Ladungsausgleich

und

$0,5 \leq a \leq 8$

$0 \leq b \leq 5$

$0 < c \leq 10$

$0 \leq d \leq 2$

$0 \leq e \leq 2$

$0 \leq n \leq 4$   
 $0 \leq x \leq 0,5$   
 $0 \leq y \leq 0,5$   
 $0 < z \leq 1$  sind.

3. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff aus Aluminat-Gallat mit einer Dotierung von Europium zur Erhöhung der Temperaturstabilität eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel

$M'_4(Al, Ga)_{14}(Si, Ge)_p O_{25+2p} : Eu_x, R_y$  besitzt, wobei

$M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Sr, Ba, Ca, Mg, Zn

$R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und

$0 < p \leq 1$  sind, oder eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel

$M''(Al, Ga)_2(Si, Ge)_p O_{4+2p} : Eu_x, R_y$  besitzt, wobei

$M''$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Sr, Ba, Ca, Mg, Zn

$R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und

$0 < p \leq 1$

$0 \leq x \leq 0,5$

$0 < y \leq 0,5$  sind.

4. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff aus Aluminat mit einer Dotierung von Europium zur Erhöhung der Temperaturstabilität eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel  $(M', M'', M''')M''''_2Al_{16}O_{27} : Eu_x, R_y$  besitzt, wobei

$M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Ba, Sr, Ca

$M''$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Li, Na, K, Rb

$M''''$  = Dy

$M'''''$  = Mg, Mn und

$R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und

$0 < x \leq 0,5$

$0 \leq y \leq 0,5$  sind.

5. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff aus Erdalkalialuminat-Gallat mit einer Dotierung von Europium zur Temperaturstabilitätserhöhung eine zusätzliche Dotierung entsprechend der Summenformel  $M'_{1-a}(Al, Ga)_b(Si, Ge)_c O_{1,5b+1+3c/2} : Eu_x, R_y$  besitzt,

wobei  $M'$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Ca, Sr, Ba, Mg und

$R$  = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Bi, Sn, Sb und

$0 < a \leq 1$

$0 \leq b \leq 10$

$0 \leq c \leq 8$

$0 < x \leq 0,5$

$0 \leq y \leq 0,5$  sind.

6. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie allein oder als Mischung von mehreren Leuchtstoffen zur Anwendung kommen.

7. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Anwendung als Emissionsschicht bei der Herstellung von LED erfolgt.

8. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie in der Schicht zur Erzeugung von farbigem bis weißem Licht bei LED eingesetzt sind.

9. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zur Erzeugung eines Farbwechsels bei der Strahlenemission bei Abschalten der Erregungsenergie der emittierenden Schicht bei LED Anwendung finden.

10. Leuchtstoffe mit verlängerter Fluoreszenzlebensdauer nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie allein oder als Gemisch mehrerer Leuchtstoffe bei der Herstellung der Emissionsschicht in kom-

DE 102 59 945 A1 2004.07.01

pakten Energiesparlampen eingesetzt sind.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

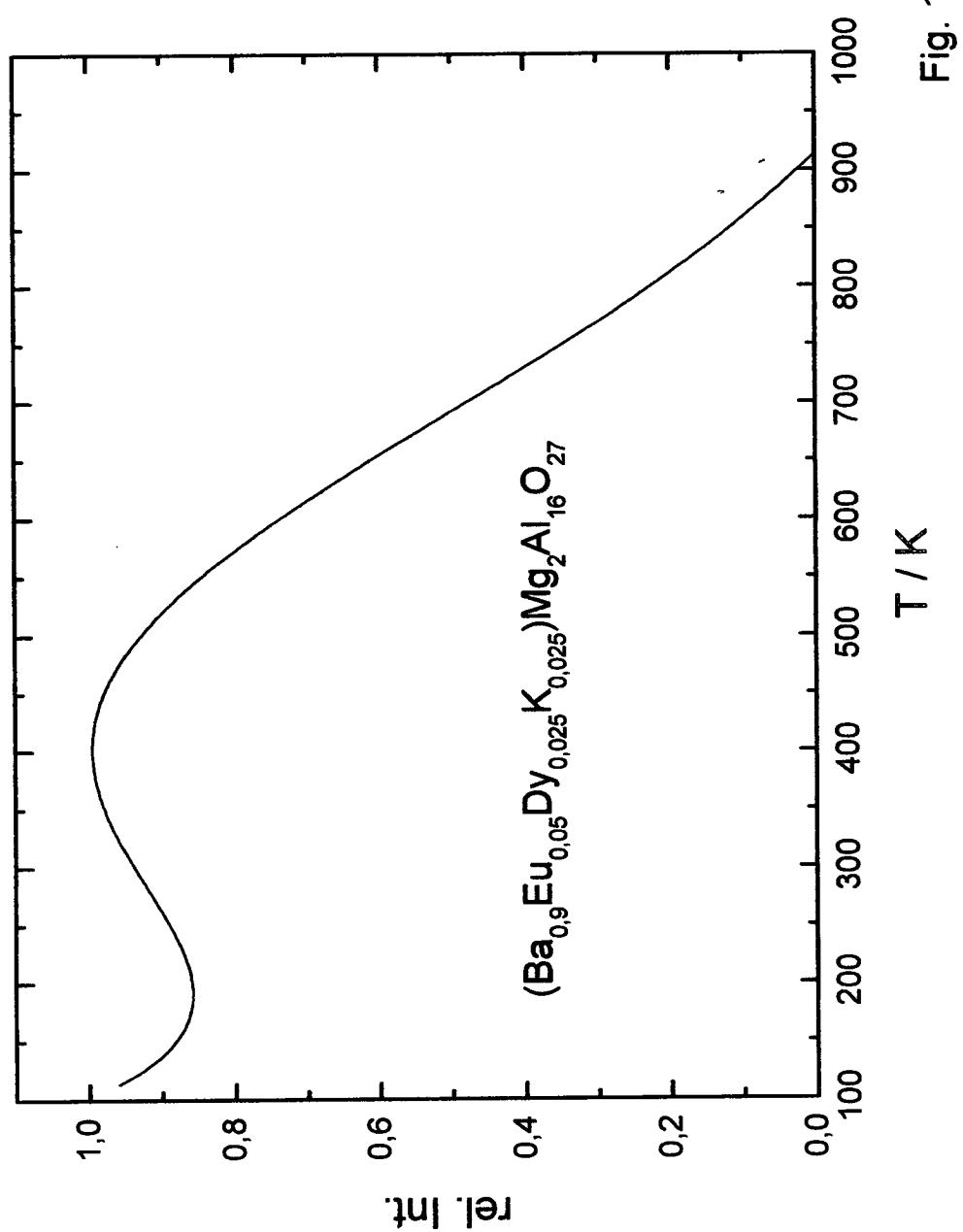


Fig. 1

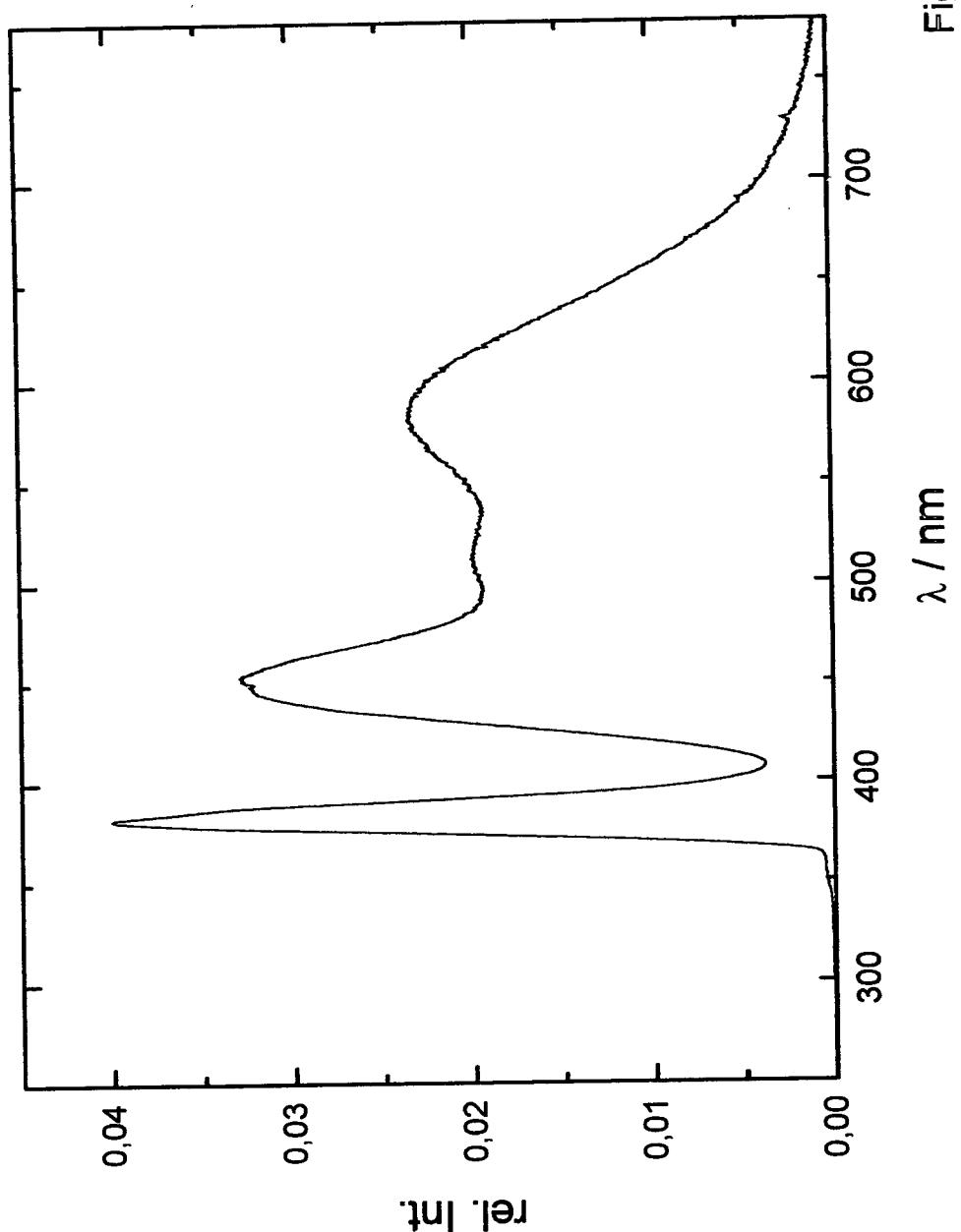


Fig. 2

Fig. 3

