

(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
25. Juni 2009 (25.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/077278 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/80 (2006.01) **H01J 61/44** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/065668

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2008 (17.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 060 199.0
14. Dezember 2007 (14.12.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **OSRAM GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNK-
TER HAFTUNG** [DE/DE]; Hellabrunner Str. 1, 81543
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HIRRLE, Renate**
[DE/DE]; Karwendelstr. 131, 86163 Augsburg (DE).
HUBER, Günter [DE/DE]; Raiffeisenstr. 1, 86529

Schrobenhausen (DE). **JERMANN, Frank** [DE/DE];
Dahlienweg 5c, 86343 Königsbrunn (DE). **ZACHAU,
Martin** [DE/DE]; Pfarrer-Unsin-Str. 17, 82269 Geltendorf
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **OSRAM GESELLSCHAFT
MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG**; Postfach 22 16 34,
80506 München (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,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LUMINOPHORE AND ILLUMINATION SYSTEM HAVING SUCH A LUMINOPHORE

(54) Bezeichnung: LEUCHTSTOFF UND BELEUCHTUNGSSYSTEM MIT DERARTIGEM LEUCHTSTOFF

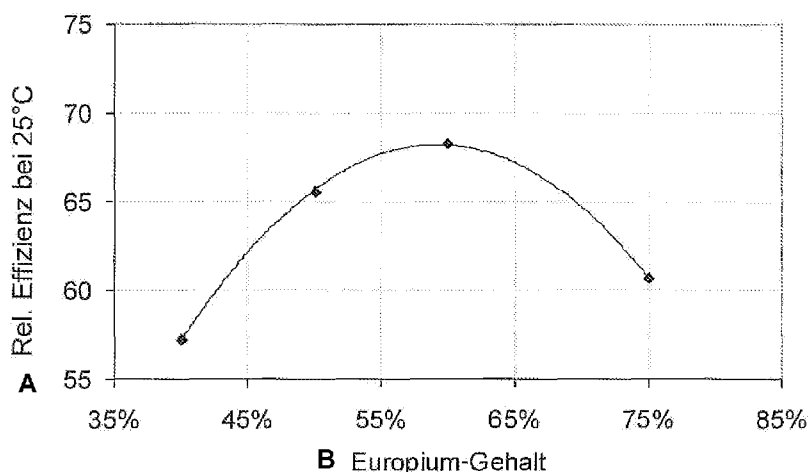


FIG 1

A relative efficiency at 25°C
B Europium content

(57) Abstract: The invention relates to a novel luminophore based on known BAM:Eu. An improvement of many properties is achieved by a high Eu content of at least 52% as the activator replacing Ba.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2009/077278 A1



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, 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).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Beschreibung

Titel: Leuchtstoff und Beleuchtungssystem mit derartigem Leuchtstoff

Technisches Gebiet

Die Erfindung geht aus von einem Leuchtstoff, bevorzugt zum Einsatz bei Lichtquellen, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung betrifft einen hocheffizienten Leuchtstoff aus der Klasse BAM, der bevorzugt im Blauen
5 und/oder im Blaugrünen emittiert. Weiter betrifft die Erfindung eine damit hergestellte Lichtquelle bzw. ein Beleuchtungssystem mit einem derartigen Leuchtstoff.

Stand der Technik

Die US-B 7 077 978 beschreibt einen Leuchtstoff auf der Basis von BAM, der mit Eu und Mn dotiert ist. Dieser
10 Leuchtstoff ist für die Anwendung bei UV-LEDs gedacht. Ein ähnlicher Leuchtstoff ist aus WO 2006/072919 bekannt. Außerdem ist aus WO 2006/027786 ein rein mit Eu dotierter Leuchtstoff auf BAM-Basis bekannt. Die übliche Dotierung bei einem derartigen Leuchtstoff ist ein maxi-
15 malar Gehalt von Eu²⁺ von höchstens 50 mol.-% des Ba.

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen optimalen Leuchtstoff für Anwendungen durch Anregung im kurzwelligen Bereich anzugeben. Dabei soll die Peakwellenlänge der Anregung bei höchstens 420 nm liegen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1.

Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

- 5 Die bisher bekannten BAM-Leuchtstoffe haben typisch die Stöchiometrie BaMgAl₁₀O₁₇:Eu. Dabei ist Eu ein zweiwertiger Aktivator, der üblicherweise in einer maximalen Konzentration von allenfalls 50 % des Ba, gerechnet in Mol-Prozent, zugegeben wird. Gelegentlich wird auch Mn als
- 10 Ko-Aktivator verwendet, um die Emission langwelliger zu machen. Die Emission liegt somit im Blauen oder Blaugrünen Spektralbereich.

Insbesondere zur Realisierung effizienter weißer LEDs auf Basis von UV-LEDs sind effiziente, temperaturstabile

15 blaue Leuchtstoffe notwendig. Dies setzt eine gute Absorption der Leuchtstoffe vor allem im Bereich 340-420 nm, insbesondere 380-410 nm bei near-UV-LEDs, sowie eine hohe Quanteneffizienz voraus. Entscheidend bei LEDs ist das Produkt aus Absorption und Quanteneffizienz. Die

20 Leuchtstoffe dürfen bei hohen Anregungsintensitäten, wie sie insbesondere in Hochleistungs-LEDs vorkommen, nicht sättigen. Außerdem sollten sie aufgrund der hohen auftretenden Temperaturen bis zu 200 °C in Hochleistungs-LEDs eine möglichst geringe thermische Löschung der

25 Lumineszenz aufweisen.

Zur Zeit werden dafür überwiegend SCAP:Eu (Sr,Ca-Chlorapatite) sowie BAM:Eu (BaMg-Aluminat) als blau emittierende Leuchtstoffe eingesetzt. SCAP weist bei den üblicherweise verwendeten Eu-Konzentrationen zwischen 5

30 und 15% Eu bereits eine sehr hohe Absorption im

Spektralbereich zwischen 380 - 410 nm auf. Allerdings sind Quanteneffizienz und thermisches Lösch-Verhalten bei diesen Eu-Konzentrationen nicht mehr optimal und schlechter als bei BAM:Eu. Außerdem ist die kurzwellige, schmalbandige Emission von SCAP nicht immer von Vorteil, wenn effiziente weiße LED mit hoher Farbwiedergabe hergestellt werden sollen. BAM:Eu wird mit Eu-Konzentration $< 50\%$ (typisch eher $< 30\%$) eingesetzt, hat aber gegenüber SCAP den Nachteil einer schlechteren Absorption im Bereich 380-410 nm.

Durch überwiegende Substitution des Ba^{2+} - Ions durch Eu^{2+} im BAM-Wirtsgitter $BaMgAl_{10}O_{17}$ ergibt sich überraschenderweise ein sehr effizienter Leuchtstoff. Dabei ist wichtig, dass der Ba-Gehalt so eingestellt wird, dass eine zu starke Energiemigration zwischen den Eu^{2+} - Ionen verhindert wird. Sehr gut geeignete Leuchtstoffe erhält man für Ba-Konzentrationen zwischen 35 und 45%, gemäß der Formel $Ba_xEu_{1-x}MgAl_{10}O_{17}$ mit $x = 0,35$ bis $0,45$.

Ein typisches Beispiel ist $Eu_{0,6}Ba_{0,4}MgAl_{10}O_{17}$. Der 40%-Anteil an Ba^{2+} unterbindet hier wirksam eine zu starke Energiemigration und damit thermische Lumineszenzmischung. Der neue Leuchtstoff ist beispielsweise für "Color on demand"-LEDs oder für weiße LEDs geeignet. Er lässt sich für unterschiedliche Farbtemperaturen und Anwendungen mit hoher Effizienz und guter Farbwiedergabe maßschneidern.

Der erfindungsgemäße Eu-Aluminat-Leuchtstoff weist eine extrem geringe Temperaturlöschung auf. Bei $175^\circ C$ liegt die Effizienz noch oberhalb von 80% der Effizienz bei

25°C. Die Pulvertabletten-Absorption der Verbindung $\text{Eu}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ liegt bei Anregung mit 400 nm bereits bei mehr als 80% und ist bei 380 nm sogar größer als 90% bei Partikelgrößen des Leuchtstoffs kleiner als 12 μm .

- 5 Eine gut geeignete Partikelgröße ist 0,5 bis 10 μm . Der Begriff Partikelgröße ist hier verstanden als d50-Wert, genauer als median der mittels Laserstreuung, beispielsweise CILAS, gemessenen, volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung.

- 10 Die Quanteneffizienz (QE) des neuartigen Leuchtstoffs liegt typischerweise bei 84% +/- 5% bei Anregung mit 400 nm. Bei noch kürzerwelliger Anregung lassen sich QE-Werte von mehr als 90% erreichen.

- Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist ein BAM-
 15 Leuchtstoff, der neben Eu zusätzlich mit Mn dotiert ist. Mn nimmt den Gitterplatz von Mg ein. Ein erfindungsgemäßer Leuchtstoff hat in diesem Fall die Stöchiometrie $\text{Ba}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Mg}_z\text{Mn}_{1-z}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$. Dabei ist x im Bereich $x = 0,35$ bis $0,48$ anzusetzen. Für die Auswahl von z ist z
 20 $= 0,65$ bis $0,995$ anzusetzen. Mn ist allerdings deutlich empfindlicher für Sättigungseffekte. Daher ist der Einsatz von Mn auf Anwendungen bei relativ geringen Intensitäten beschränkt.

- Die hohe Europiumdotierung lässt sich auch auf BAM-
 25 Leuchtstoffe mit anderer Stöchiometrie und Zusammensetzung anwenden. In einer weiteren Ausführungsform wird der BAM-Leuchtstoff beschrieben durch die Stöchiometrie $\text{Ba}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Mg}_{1-n+d}\text{Mn}_n\text{Al}_{10+2f}\text{O}_{17+d+3f}$.

Dabei gilt $0,2 \leq x \leq 0,48$; bevorzugt ist $0,35 \leq x \leq 0,45$;

$$0 \leq n \leq 0,3, \text{ bevorzugt } 0 \leq n \leq 0,2;$$

$$0 \leq d \leq 0,1;$$

$$-0,1 \leq f \leq 1,0.$$

Es handelt sich dabei um mehr oder weniger
5 stöchiometrisch einfach beschreibbare Verbindungen, wie
diese Varietäten für BAM bekannt sind. Grundsätzlich sind
solche Wirtsgitter beispielsweise aus WO 2006/072919
vorbekannt. In seiner allgemeinsten Form umfasst daher
das Wirtsgitter BAM auch Stöchiometrien beispielsweise
10 des Typs BaAl₁₂O₁₉ oder BAL. Noch allgemeiner formuliert
lässt sich die Vielzahl an Stöchiometrien für BAM so
darstellen, dass es sich um eine Mischung zweier
Aluminate handelt, wobei ein erstes Aluminat Ba-arm ist,
entsprechend der Stöchiometrie 0,82BaO*6Al₂O₃, und ein
15 zweites Aluminat Mg-haltig ist und das eigentliche BAM
BaMgAl₁₀O₁₇ repräsentiert. Weil das Ba-arme Aluminat und
das eigentliche BAM, also BaMgAl₁₀O₁₇, dieselbe
Kristallstruktur wie beta-Al₂O₃ haben, bilden beide
Verbindungen feste Lösungen mit beta-Al₂O₃-Struktur. Eine
20 allgemeine erfindungsgemäße Aluminat-Stöchiometrie lässt
sich daher beschreiben als
$$\{(1-a) * (0,82[\text{Ba}_x\text{Eu}_{1-x}\text{O}] * 6[\text{Al}_2\text{O}_3])\} * a(\text{Ba}_x\text{Eu}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}).$$

Dabei ist a grundsätzlich gegeben durch $0 \leq a \leq 1$.
insbesondere ist $a \geq 0,2$. Bevorzugt ist a mindestens
25 0,65, besonders bevorzugt ist a mindestens 0,8. Der Wert
für x liegt bei mindestens 0,52 bis hin zu 0,8. Bevorzugt
ist $x = 0,55$, bis 0,65.

Bei weniger belasteten Anwendungen kann auch Mn kodotiert
werden als Ersatz für Mg gemäß der Aluminat-Stöchiometrie

$$\{ (1-a) * (0,82 [Ba_xEu_{1-x}O] * 6 [Al_2O_3]) \} * a (Ba_xEu_{1-x}Mg_{1-z}Mn_zAl_{10}O_{17}) .$$

Dabei sollte z insbesondere kleiner 0,3 und bevorzugt höchstens 0,15 betragen, besonders bevorzugt höchstens 0,04.

- 5 Des weiteren lässt sich Ba in dieser Darstellung teilweise oder vollständig durch Sr, oder auch teilweise durch Ca, substituieren.

In einer weiteren Ausführungsform lässt sich die hohe Europiumkonzentration auf Leuchtstoffe anwenden, bei
 10 denen Ba teilweise oder vollständig durch Sr und/oder Ca ersetzt ist, und die vom eigentlichen BAM abgeleitet sind. Dieser Leuchtstoff wird beschrieben durch die Stöchiometrie $M_xEu_{1-x}Mg_{1-y+d}Mn_yAl_{10+2f}O_{17+d+3f}$ mit $M = (Ba, Sr, Ca)$, wobei M bevorzugt durch $Ba_z(Ca, Sr)_{1-z}$
 15 repräsentiert ist mit $z \geq 0,7$.

Dabei gilt $0,2 \leq x \leq 0,48$; bevorzugt ist $0,35 \leq x \leq 0,45$;

$0 \leq y \leq 0,3$, bevorzugt $0 \leq y \leq 0,2$;

$0 \leq d \leq 0,1$;

$-0,1 \leq f \leq 1,0$.

- 20 Ein derartiger LS eignet sich insbesondere für die Anwendung bei PDP (Plasma Display Panel). Für PDP werden häufig Mischungen von Leuchtstoffen verwendet, gemäß beispielsweise dem RGB-Prinzip. Insbesondere eignet sich dabei eine Mischung des neuartigen BAM mit $Zn_2SiO_4:Mn$
 25 oder $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ für die grün emittierende Leuchtstoff-Komponente und mit $(Y, Gd)BO_3:Eu$ oder YOE , also $Y_2O_3:Eu$ für die rot emittierende Leuchtstoff-Komponente.

Die Herstellung derartiger Leuchtstoffe gelingt im Prinzip ähnlich wie bei bekannten BAM-Leuchtstoffen. Als Schmelzmittel haben sich dabei Halogenverbindungen, bevorzugt Fluoride und Chloride, bewährt. Aber auch
5 Lithium- und Bor-haltige Verbindungen lassen sich einsetzen.

Für die Herstellung werden die Edukte Al_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , MgO , Eu_2O_3 , BaF_2 im Taumelmischer o.ä. für mehrere Stunden gemischt. Die Reaktionstemperatur sollte bei 1500
10 bis 1650 °C liegen. Danach wird Formiergas mit einem Anteil H_2 von 2 bis 20 % eingeleitet. Anschließend wird der Leuchtstoff in einer Mühle für etwa 5 bis 30 min gemahlen. Anschließend kann der Leuchtstoff ggf. noch Wasser oder verdünnten Säuren gewaschen werden.

Darüber hinaus lassen sich in dieses allgemeine Wirtsgitter auch in geringem Umfang die Elemente, F, Cl, Li, Na, B, La, Ce, Nd, Sm, Pr, Gd, Yb, Lu einsetzen. Dabei sollte die über XRD nachweisbare Gitterstruktur im wesentlichen unverändert bleiben. Im einzelnen lassen
20 sich insbesondere folgende Modifikationen durchführen:

-Ersatz von Al in geringem Umfang durch B;

-Substitution von 2M durch M_1+M_3 , wobei M_1 eines oder mehrere der einwertigen Metalle Li und/oder Na ist und M_3 eines oder mehrere der dreiwertigen Seltenerdmetalle aus
25 der Gruppe La, Ce, Nd, Sm, Pr, Gd, Yb, Lu ist;

- Einbau von M_1+H in das Wirtsgitter, wobei M_1 ein einwertiges Metall wie oben definiert ist und H eines oder mehrere Halogene aus der Gruppe F, Cl ist; bevorzugt liegt der Anteil bei maximal 1 %.

- Einbau auf Zwischengitterplätze von dreiwertigen Seltenerdmetallen M3 + ZZ, wobei M3 wie oben definiert ist und ZZ eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe F, Cl, O ist; auch Mischungen daraus; bevorzugt liegt der Anteil für F und Cl bei maximal 1 %, für O bei maximal 5 %.

- Einbau von verschiedenen metallischen Ionen wie Si, die in großen Konzentrationen die Lumineszenz quenchen würden, in einem Umfang, der die Lumineszenz noch nicht merklich verringert. Damit sind Anteile in Spuren gemeint, die deutlich unter 1 Gew.% liegen.

Der erfindungsgemäße Leuchtstoff lässt sich bevorzugt für Lichtquellen, die im UV emittieren anwenden, um eine Konversion in den sichtbaren Spektralbereich zu erzielen.

Die Anregung gelingt am besten bei einer Peakwellenlänge von 300 bis 420 nm, bevorzugt 340 bis 410 nm, besonders bevorzugt bei 380 bis 410 nm. Als Lichtquellen eignen sich Niederdrucklampen, Hochdruckentladungslampen, aber auch insbesondere LEDs nach dem Prinzip einer Konversions-LED. Dabei lassen sich zum einen farbig emittierende LEDs realisieren, wobei insbesondere nur ein einziger Leuchtstoff des oben beschriebenen Aluminat-Typs, insbesondere BAM, verwendet wird. Es lassen sich aber insbesondere auch weiß emittierende LEDs realisieren, wobei dafür im allgemeinen auch zusätzlich mindestens ein weiterer Leuchtstoff, der entweder gelb emittiert (für eine "BY"-Lösung), oder grün und rot emittierende Leuchtstoffe (für eine "RGB"-Lösung), wie an sich bekannt verwendet werden.

Für eine BY-Lösung eignet sich insbesondere ein Granat wie YAG:Ce oder ein Sion. Für eine RGB-Lösung eignen sich insbesondere grüne Leuchtstoffe wie Nitridosilikate und rote Leuchtstoff wie Nitride.

- 5 Der Leuchtstoff lässt sich im Prinzip aber auch für andere Zwecke einsetzen, insbesondere Beleuchtungssysteme wie in WO 2006/072919 erörtert, beispielsweise LCD und PDP.

Insbesondere lassen sich dafür auch Mischungen aus
10 verschiedenen Ausführungsformen des neuartigen Leuchtstoffs verwenden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im Folgenden soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Die Figuren zeigen:

Fig. 1 die Effizienz eines BAM-Leuchtstoffs bei Raumtemperatur als Funktion des Eu-Gehalts;
15

Fig. 2 die Effizienz des gleichen BAM-Leuchtstoff bei 175 °C als Funktion des Eu-Gehalts;

Fig. 3 die Emissionsintensität des gleichen BAM-Leuchtstoffs bei 400 nm Anregung als Funktion des Eu-Gehalts;
20

Fig. 4 die Quanteneffizienz des gleichen BAM-Leuchtstoffs als Funktion des Eu-Gehalts bei 400 nm Anregung;

Fig. 5 die Absorption des gleichen BAM-Leuchtstoffs bei 400 nm Anregung als Funktion des Eu-Gehalts;

Fig. 6 die Remission eines speziellen BAM-Leuchtstoffs als Funktion der Wellenlänge;

Fig. 7 die Emission des gleichen Leuchtstoffs als Funktion der Wellenlänge;

5 Fig. 8 das Löschungs-Verhalten (Quenching) des gleichen Leuchtstoffs als Funktion der Temperatur;

Fig. 9 das Emissionsverhalten eines modifizierten BAM-Leuchtstoffs beim Einbau von Mn;

Figur 10 das Emissionsverhalten verschiedener Leuchtstoffe mit unterschiedlicher Stöchiometrie;

Figur 11 den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für blaugrünes Licht;

Figur 12 den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht;

15 Figur 13 den prinzipiellen Aufbau einer Entladungslampe.

Bevorzugte Ausführung der Erfindung

Figur 1 zeigt die relative Effizienz eines BAM-Leuchtstoffs $\text{Ba}_x\text{Eu}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ als Funktion des Eu-Gehalts in Mol.-%, bezogen auf $M = (\text{Ba}, \text{Eu})$. Es zeigt sich, dass die optimale Eu-Konzentration bei Raumtemperatur (25 °C) bei etwa 60 % Eu liegt, entsprechend einem Wert $x = 0,4$.

Die gleiche Messung, bezogen auf eine Temperatur von 175 °C liefert das Ergebnis, dass hier die optimale Eu-Konzentration bei etwa 54% liegt, entsprechend einem Wert $x = 0,46$.

25 In Figur 3 ist die Emissionsintensität dieses Leuchtstoffs als Funktion der Eu-Konzentration bei

Anregung mit 400 nm gezeigt. Überraschenderweise erreicht die Intensität ihr Maximum erst bei einer Eu-Konzentration von etwa 60 %, was wieder einem Wert $x = 0,4$ entspricht.

- 5 In Figur 4 ist die Quanteneffizienz als Funktion der Eu-Konzentration gezeigt. Überraschenderweise steigt die Quanteneffizienz bei relativ langwelliger Anregung, hier beispielhaft bei 400 nm, mit zunehmendem Eu-Gehalt zunächst an. Ein Optimum zeigt sich bei Werten für Eu im
10 Bereich 50 bis 60 %, also einem $x = 0,4$ bis $0,5$.

Figur 5 zeigt die Absorption dieses BAM-Leuchtstoffs, bezogen auf eine Pulvertablette. Es zeigt sich, dass der neuartige Leuchtstoff eine gegenüber bisher üblichen BAM:Eu- Leuchtstoffen erheblich bessere Absorption auf-
15 weist.

Figur 6 zeigt die Remission des Leuchtstoffs $\text{Eu}_0{,}6\text{Ba}_{0{,}4}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$, in einer Pulvertablette vorliegend. Es zeigt sich, dass dieser Leuchtstoff eine gegenüber bisherigen Leuchtstoffen erheblich verbesserte Reflektanz
20 aufweist. Dies gilt insbesondere für die Absorption.

Figur 7 zeigt die Emission dieses konkreten Leuchtstoffs als Funktion der Wellenlänge. Es zeigt sich, dass das Emissionsverhalten sehr gut für LEDs mit hoher Farbwiedergabe geeignet ist. die Emission ist relativ langwellig
25 und hat einen hohen Blau-Grün-Anteil. Die Anregung ist auch hier mit 400 nm erfolgt.

Figur 8 zeigt das Lösungsverhalten dieses konkreten Leuchtstoffs als Funktion der Temperatur. Er ist sehr stabil, so dass bei 175°C die Effizienz immer noch mehr

als 80 % der Effizienz bei 25 °C beträgt. Dies macht den neuen Leuchtstoff besonders für temperaturbelastete Umgebungen, beispielsweise einer LED für Fahrzeugscheinwerfer, attraktiv.

- 5 Figur 9 zeigt das Emissionsverhalten eines Leuchtstoffs mit der Stöchiometrie $\text{Ba}_{0,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$. der Einbau von Mn auf Mg-Gitterplätze ermöglicht die Realisierung eines hocheffizienten, schmalbandigen Grünleuchtstoffs, der sich ideal beispielsweise für die LCD-Hinterleuchtung eignet.
- 10

Figur 10 zeigt einen Vergleich der Emission verschiedener Mischungen aus einer Ba-armen Aluminatphase und der eigentlichen BAM-Phase. Der Mischungsparameter ist a , wie oben beschrieben. Bei geringer Aluminat-Konzentration, $a = 0,08$, wird keine signifikante Änderungen gegenüber der reinen BAM-Phase, also $a = 0$, beobachtet. Beide Kurven liegen praktisch übereinander. Bei hoher Aluminat-Konzentration a ergibt sich eine kurzwellige Verschiebung der Emission. Im gezeigten Ausführungsbeispiel ist $a = 0,88$. Dabei ist jeweils die Eu-Konzentration x , als Anteil am Metall $M = (\text{Ba}_{1-x}, \text{Eu}_x)$ verstanden, 60 %. Dabei wird kein Mn als Co-Dotierung verwendet ($z = 0$). Dieser Mischungseffekt kann zur optimalen Einstellung der Emissionswellenlänge bzw. ihres Peaks in einer LED genutzt werden.

15

20

25

Figur 11 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Konversions-LED, auch LUKOLED, genannt, mit dem erfindungsgemäßen Leuchtstoff. Der Aufbau einer Lichtquelle für blaugrünes Licht ist in Figur 11 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem Chip 1 des Typs

30

InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge im UV von beispielsweise 405 nm, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Der Chip 1 ist über einen Bonddraht 4 mit einem ersten Anschluss 3 und direkt mit einem zweiten elektrischen Anschluss 2 verbunden. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Silikonharz (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente 6 (typisch weniger als 20 Gew.-%) enthält. Die Ausnehmung hat eine Wand 7, die als Reflektor für die Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip 1 bzw. den Pigmenten 6 dient. Die Primärstrahlung der UV-LED wird vollständig vom Leuchtstoff in blaugrüne Strahlung konvertiert. Der verwendete Leuchtstoff ist das oben beschriebene BAM: (Eu,Mn).

Analog lässt sich mit einem derartigen Leuchtstoff auch eine Lichtquelle für weißes Licht realisieren, indem beispielsweise drei Leuchtstoffe verwendet werden, die von der UV-Strahlungsquelle angeregt werden, rot, grün und blau zu emittieren. Der grüne Leuchtstoff ist beispielsweise ein Ba-Sion, der rote ist beispielsweise $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}:\text{Eu}$ oder ein Nitridosilikat $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ und der blaue ist ein Aluminat-Leuchtstoff wie BAM:Eu mit $x = 0,4$. bevorzugt ist dabei der blaue Leuchtstoff des Typs BAM:Eu direkt auf der Oberfläche des Chips in einer Schicht 100 mit einer Dicke zwischen 5 und 50 μm , bevorzugt 5 bis 30 μm aufgetragen. Diese Schicht wird beispielsweise elektrophoretisch aufgetragen. Sie kann wegen der extrem hohen Absorption dieses Leuchtstoffs so dünn gehalten werden und enthält bevorzugt maximal 20 Gew.% anderer Beifügungen wie Binder. Die andern

Leuchtstoffe, sofern weitere verwendet werden, sind jedoch weiter entfernt, insbesondere im Harz verteilt dargestellt, oder auf der ersten Schicht 100 als zweite Schicht aufgetragen.

- 5 Der Aufbau einer anderen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 12 explizit gezeigt. Die Lichtquelle, ist ein Halbleiterbauelement 16 vom Typ LED mit einem UV emittierenden Chip 11 des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von beispielsweise 380 nm. Das Halbleiterbauelement 16 ist in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 18
10 mit Seitenwand 15 und Deckel 19 eingebettet. Der Chip ist die Primärlichtquelle für zwei Leuchtstoffe. Der erste Leuchtstoff 14 ist das BAM:Eu(60%), der die primäre Strahlung des Chips 13 teilweise konvertiert und in blaue
15 Strahlung der Peakemission 460 nm umwandelt. Der zweite Leuchtstoff ist ein gelber Leuchtstoff wie beispielsweise YAG:Ce, der die primäre Strahlung des Chips 13 teilweise konvertiert und in gelbe Strahlung der Peakemission 560 nm umwandelt.
- 20 In einem anderen Ausführungsbeispiel wird als primäre Lichtquelle eine UV-LED (etwa 380 nm) für eine weiße RGB-Lumineszenzkonversions-LED verwendet, wobei hier Probleme mit Alterung und Degradation von Gehäuse und Harz bzw. Leuchtstoff durch zusätzliche an sich bekannte Maßnahmen
25 möglichst weitgehend vermieden werden müssen wie sorgfältige Wahl des Gehäusematerials, Zugabe UV-resistenter Harzkomponenten. Der große Vorteil dieser Lösung ist die geringe Blickwinkelabhängigkeit der Emissionsfarbe und die hohe Farbstabilität.

Figur 13 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 BAM:Eu(60 %) besteht. In aller Regel werden bei Leuchtstofflampen sog. Dreibandeneleuchtstoffe eingesetzt. Dazu ist ein grüner und roter Leuchtstoff beigemischt. Gut geeignet sind Ba-Silikon sowie rotes Nitridosilikat $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$.

Dieses Leuchtstoff-System ist einerseits der Indium-Strahlung angepasst, weil diese wesentliche Anteile sowohl im UV als auch im blauen Spektralbereich hat, die beide gleichermaßen gut absorbiert werden. Diese Mischung eignet sich aber auch für konventionelle Leuchtstofflampen. Möglich ist auch die Anwendung bei einer Indium-Lampe auf Hochdruck-Basis wie an sich aus US 4 810 938 bekannt. Dabei hat die Lampe ein übliches Entladungsgefäß mit Metallhalogenid-Füllung. Die Strahlung trifft auf eine Leuchtstoff-Schicht auf einem Außenkolben, die einen Teil der primären Strahlung in blaugrüne Strahlungsanteile umwandelt. Die Leuchtstoff-Schicht besteht aus BAM:Eu(60 %). Diese Technik ist im Prinzip beispielsweise in der US-B 6 958 575 beschrieben.

Als Lichtquelle für ein Beleuchtungssystem eignet sich bevorzugt eine LED, insbesondere auf Basis von InGaN oder eine Entladungslampe, insbesondere auf Basis von Quecksilber oder ein Beleuchtungsmodul, insbesondere auf Basis einer LED. Der erfindungsgemäße Leuchtstoff kann direkt auf der Lichtquelle aufgetragen sein oder auch separat davorgeschaltet sein.

Ansprüche

1. Leuchtstoff aus dem BAM-System als Wirtsgitter, mit der Stöchiometrie $M_xEu_{1-x}Mg_{1-y+d}Mn_yAl_{10+2f}O_{17+d+3f}$, dadurch gekennzeichnet, dass gilt
 $0,2 \leq x \leq 0,48$; bevorzugt ist $0,35 \leq x \leq 0,45$;
5 $0 \leq y \leq 0,3$, bevorzugt $0 \leq y \leq 0,2$;
 $0 \leq d \leq 0,1$;
 $-0,1 \leq f \leq 1,0$.
2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stöchiometrie $Ba_xEu_{1-x}MgAl_{10}O_{17}$, ist wobei
10 für x gilt: $0,35 \leq x \leq 0,45$.
3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stöchiometrie $Ba_xEu_{1-x}Mg_zMn_{1-z}Al_{10}O_{17}$, ist, wobei x im Bereich $x = 0,35$ bis $0,48$ angesetzt ist und dass für $z = 0,65$ bis $0,995$ angesetzt ist.
- 15 4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stöchiometrie $Ba_xEu_{1-x}Mg_{1-k+d}Mn_kAl_{10+2f}O_{17+d+3f}$, ist, wobei gilt:
 $0,2 \leq x \leq 0,48$; bevorzugt ist $0,35 \leq x \leq 0,45$;
 $0 \leq k \leq 0,3$, bevorzugt $0 \leq k \leq 0,2$;
20 $0 \leq d \leq 0,1$;
 $-0,1 \leq f \leq 1,0$.
5. Verwendung des Leuchtstoffs gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Konversion von Primärstrahlung, wobei die Peakwellenlänge der Primärstrahlung

im Bereich 300 bis 420 nm, bevorzugt 340 bis 410 nm liegt.

6. Beleuchtungssystem mit einer Lichtquelle und mindestens einem davorgeschalteten Leuchtstoff zur
5 mindestens teilweisen Konversion der Strahlung der Lichtquelle in längerwellige Strahlung, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle primäre Strahlung mit einer Peakwellenlänge im Bereich 300 bis 420 nm emittiert und dass ein zur Konversion eingesetzter
10 Leuchtstoff ein Aluminat des Wirtsgitter-Typs BAM ist, das mit Eu und evtl. zusätzlich mit Mn dotiert ist, wobei das Aluminat die Stöchiometrie aufweist: Leuchtstoff aus dem BAM-System, mit der Stöchiometrie $M_xEu_{1-x}Mg_{1-y+d}Mn_yAl_{10+2f}O_{17+d+3f}$, dadurch gekennzeichnet, dass gilt
15 $0,2 \leq x \leq 0,48$; bevorzugt ist $0,35 \leq x \leq 0,45$;
 $0 \leq y \leq 0,3$, bevorzugt $0 \leq y \leq 0,2$;
 $0 \leq d \leq 0,1$;
 $-0,1 \leq f \leq 1,0$.
- 20 7. Beleuchtungssystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle eine LED ist, insbesondere auf Basis von InGaN.
8. Beleuchtungssystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle eine Entladungslampe
25 ist, insbesondere auf Basis von Quecksilber.

9. Beleuchtungssystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Lichtquelle ein Beleuchtungsmodul mit einer LED ist, insbesondere auf Basis von InGaN.

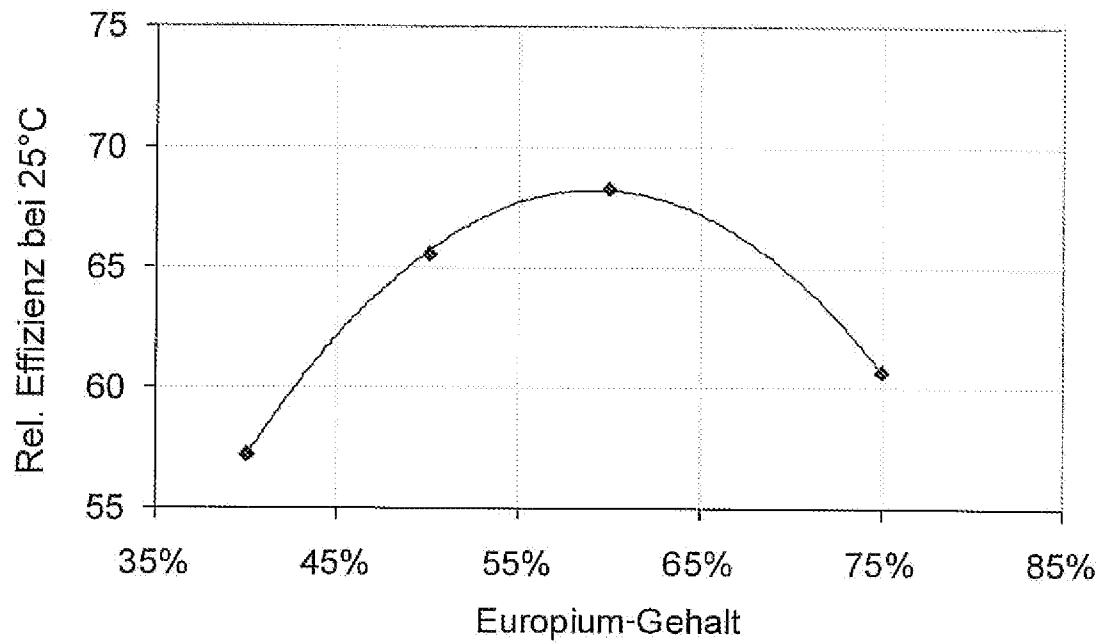


FIG 1

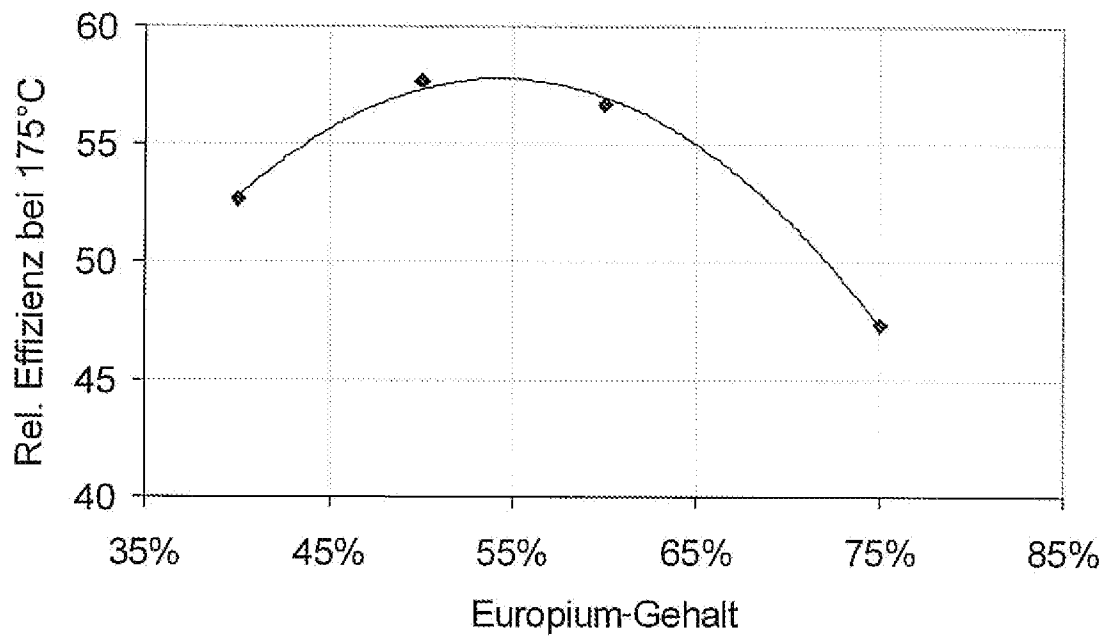


FIG 2

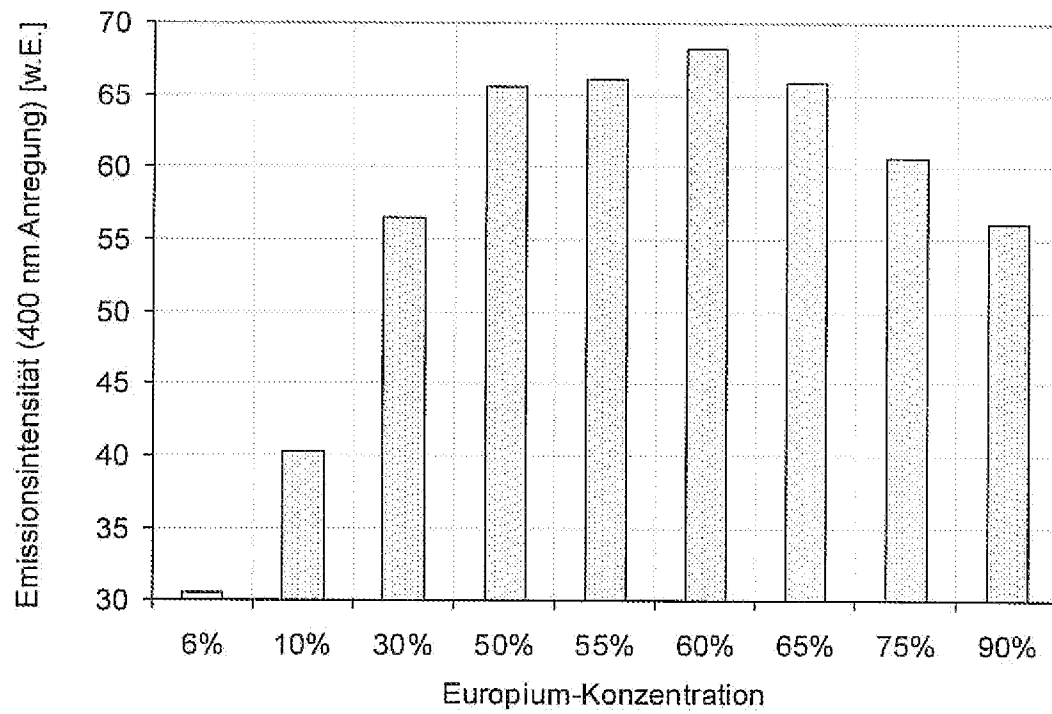


FIG 3

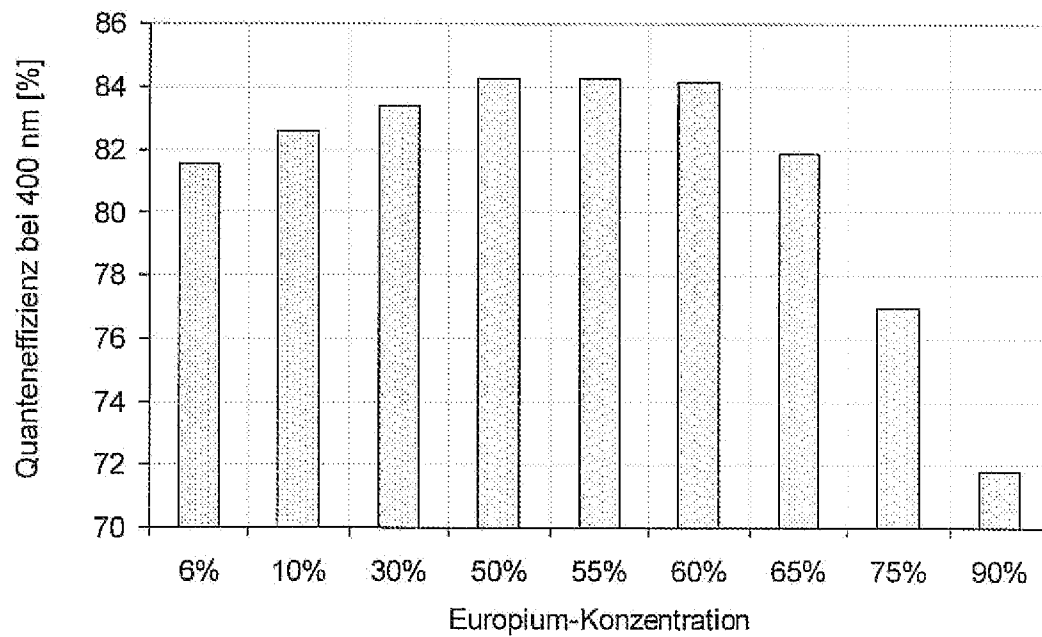


FIG 4

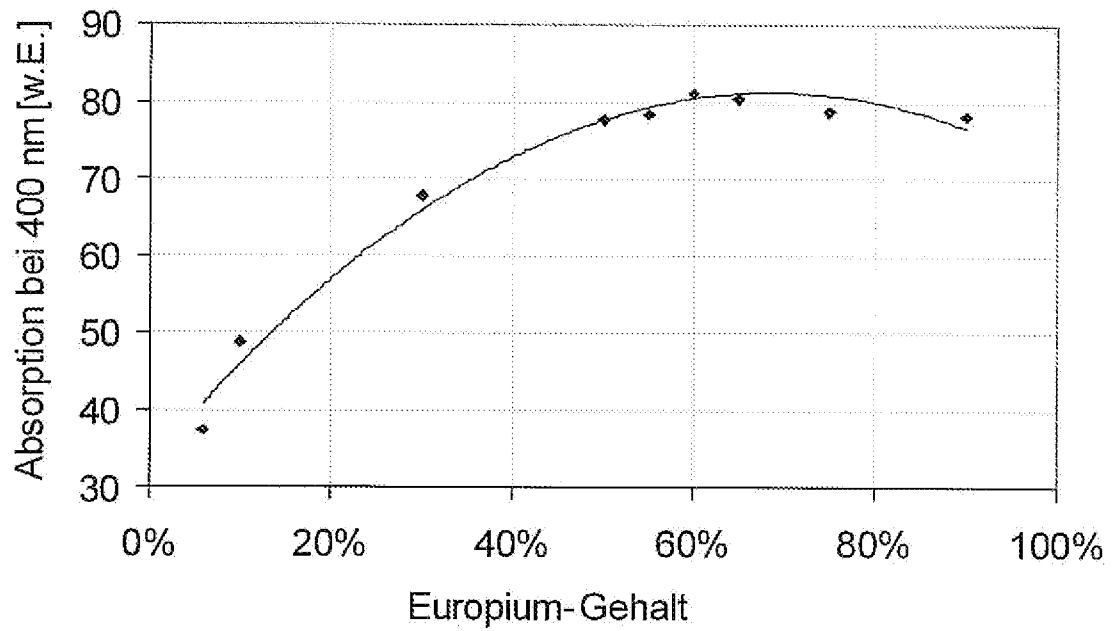


FIG 5

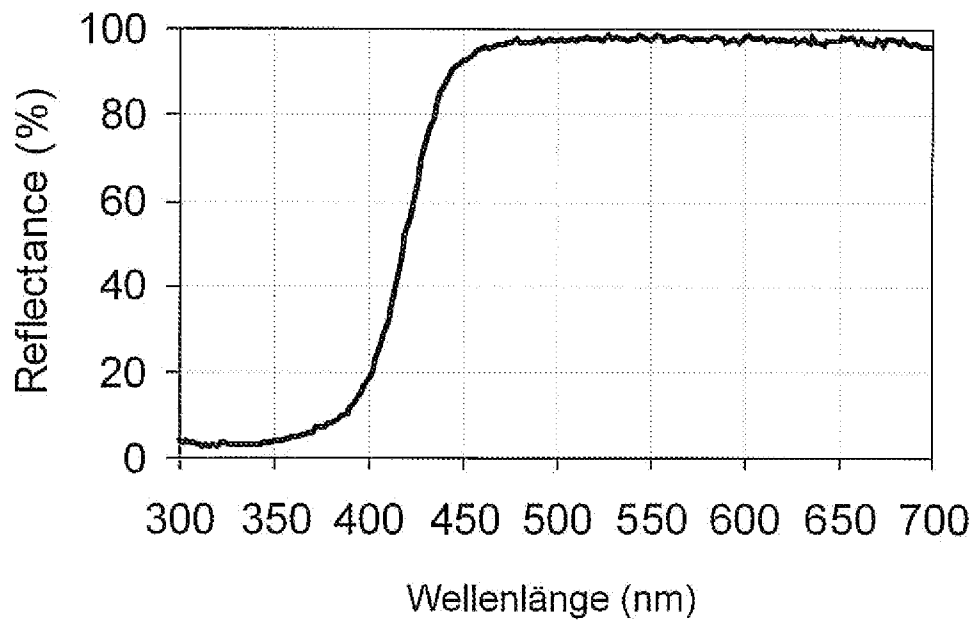


FIG 6

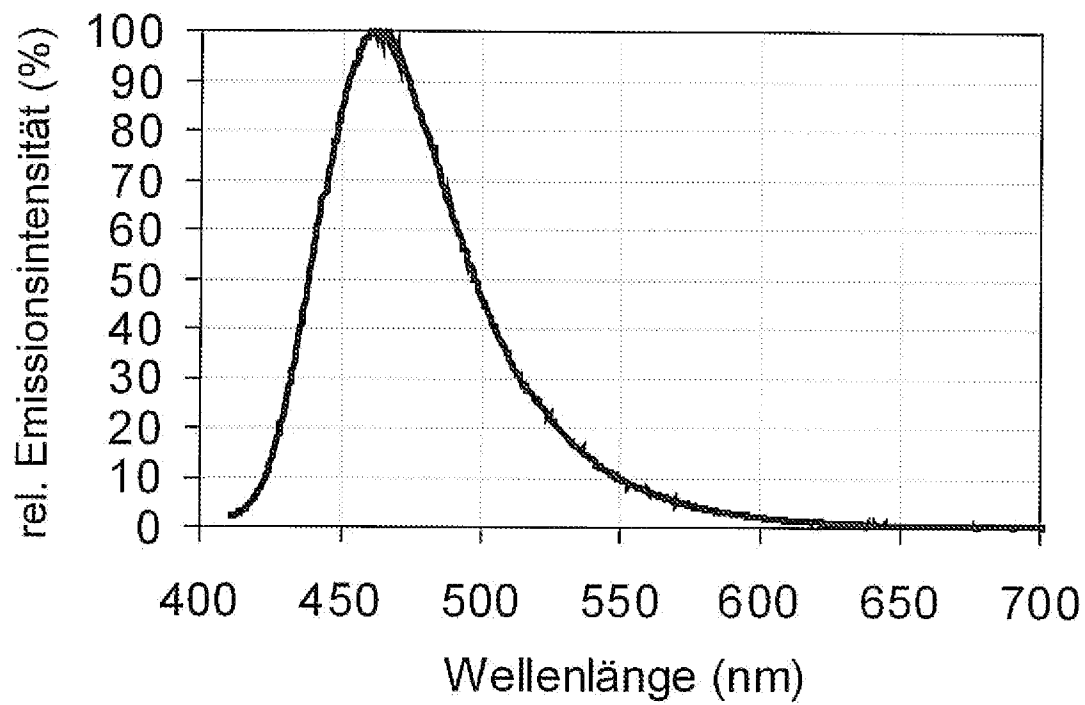


FIG 7

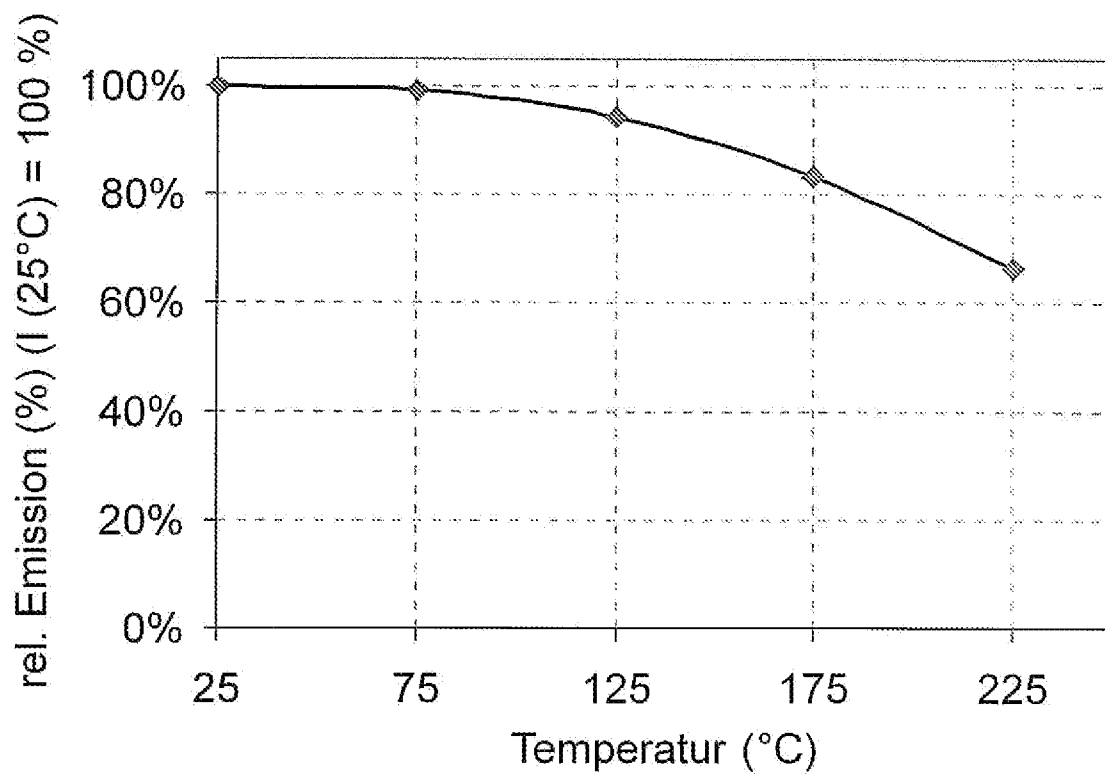


FIG 8

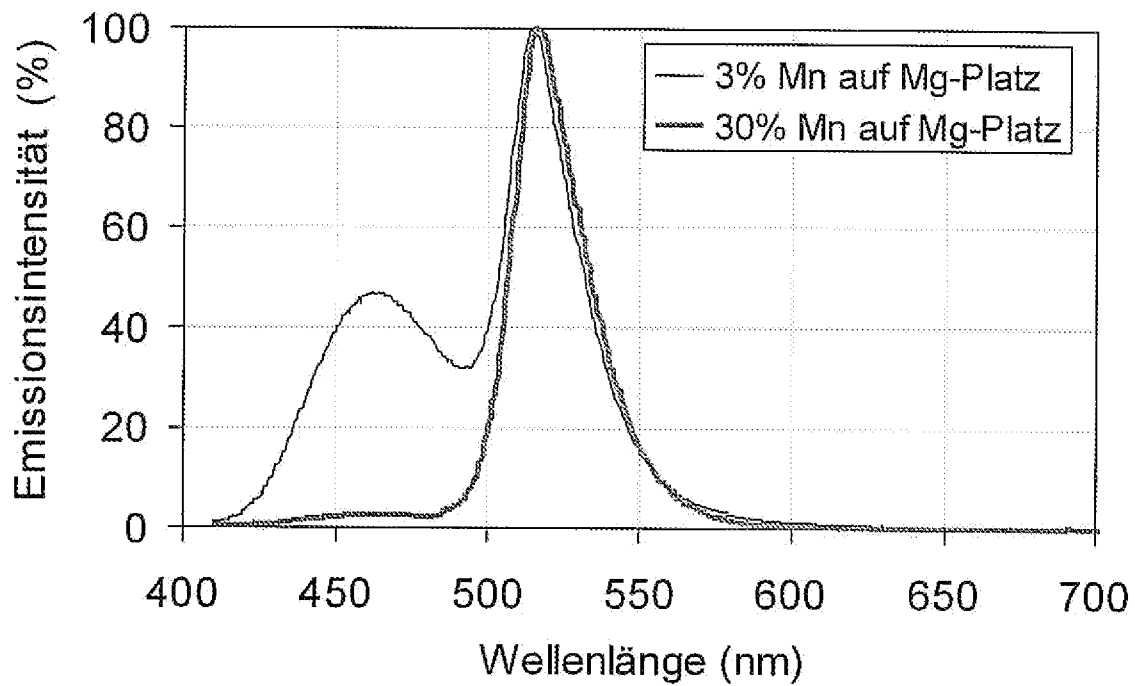


FIG 9

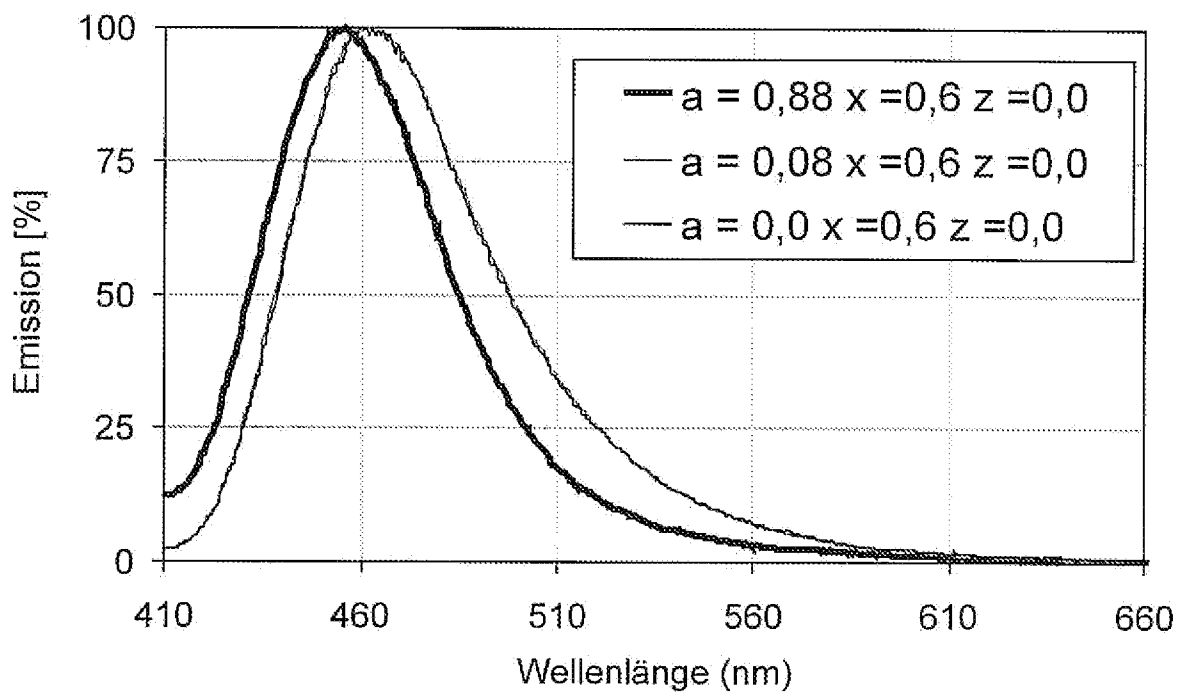


FIG 10

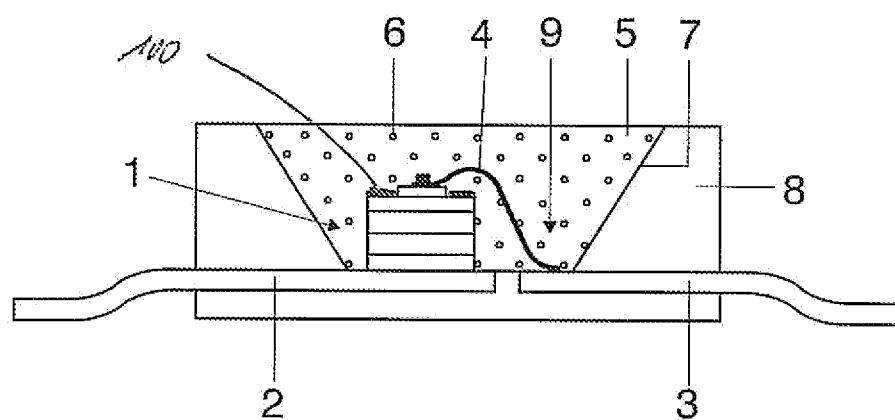


FIG 11

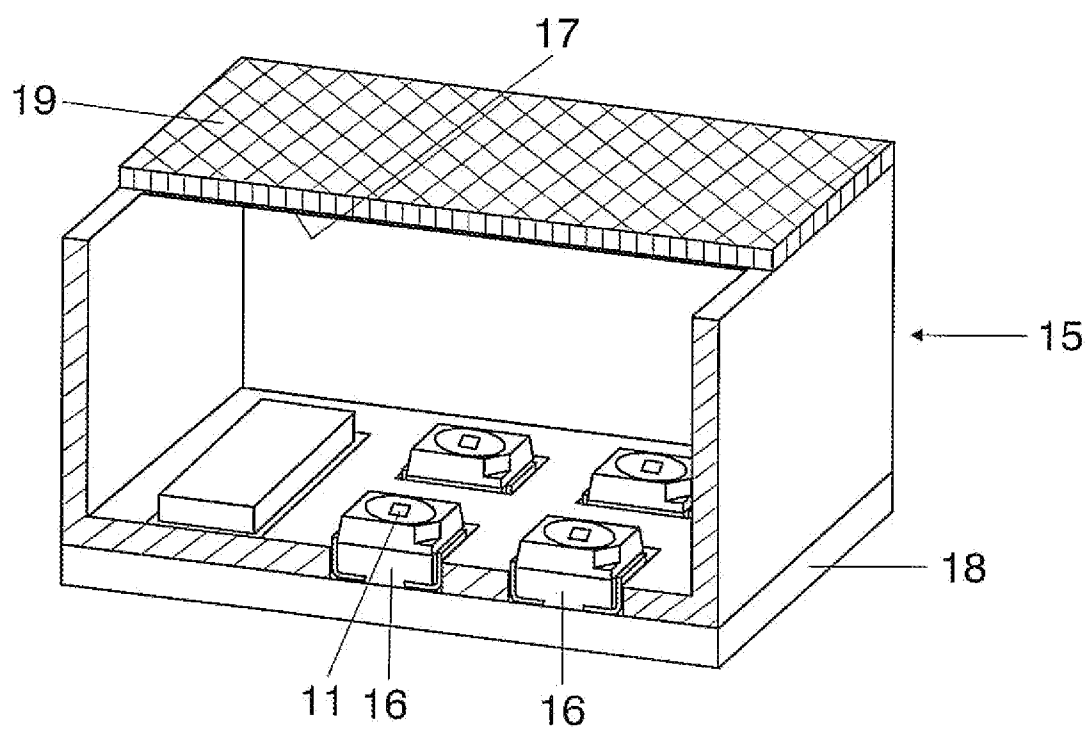


FIG 12

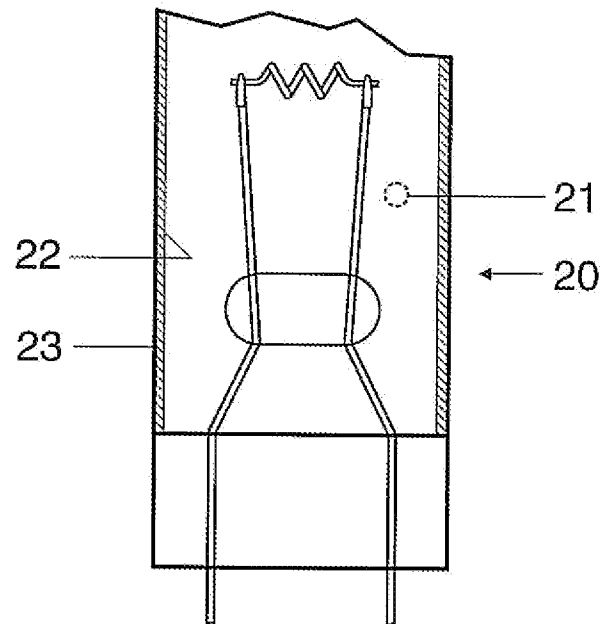


FIG 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/065668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/80 H01J61/44

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 H01J

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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/027781 A1 (DONG YI [US] ET AL) 9 February 2006 (2006-02-09) paragraphs [0069], [0070]; figure 15 claims 1-13	1,5-9
Y	US 2005/275333 A1 (LIU RU-SHI [TW] ET AL) 15 December 2005 (2005-12-15) paragraphs [0001], [0025], [0026]; claims 1-5	1,5-9
Y	WO 2006/076737 A (INTEMATIX CORP [US]; WANG NING [US]; DONG YI [US]; CHENG SHIFAN [US];) 20 July 2006 (2006-07-20) page 14, line 4 - page 15, line 30 page 18, line 14 - line 22; claims 1-24	1,5-9

☒ 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2009

Date of mailing of the international search report

15/04/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5816 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/EP2008/065668

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/253114 A1 (SETLUR ANANT A [US] ET AL SETLUR ANANT ACHYUT [US] ET AL) 17 November 2005 (2005-11-17) paragraphs [0022], [0054] claims 1-32 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/065668

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006027781 A1	09-02-2006	AU 2004322660 A1 BR PI0418983 A CA 2575615 A1 CN 101019241 A CN 101292009 A EP 1784872 A2 JP 2008509552 T KR 20070041737 A US 2006027785 A1 US 2008073616 A1 WO 2006022793 A2	02-03-2006 11-12-2007 02-03-2006 15-08-2007 22-10-2008 16-05-2007 27-03-2008 19-04-2007 09-02-2006 27-03-2008 02-03-2006
US 2005275333 A1	15-12-2005	NONE	
WO 2006076737 A	20-07-2006	CN 101142296 A EP 1838806 A2 JP 2008527151 T KR 20070093002 A US 2006158090 A1 US 2008018235 A1	12-03-2008 03-10-2007 24-07-2008 14-09-2007 20-07-2006 24-01-2008
US 2005253114 A1	17-11-2005	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/065668

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09K11/80 H01J61/44

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K H01J

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, PAJ, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2006/027781 A1 (DONG YI [US] ET AL) 9. Februar 2006 (2006-02-09) Absätze [0069], [0070]; Abbildung 15 Ansprüche 1-13	1,5-9
Y	US 2005/275333 A1 (LIU RU-SHI [TW] ET AL) 15. Dezember 2005 (2005-12-15) Absätze [0001], [0025], [0026]; Ansprüche 1-5	1,5-9
Y	WO 2006/076737 A (INTEMATIX CORP [US]; WANG NING [US]; DONG YI [US]; CHENG SHIFAN [US];) 20. Juli 2006 (2006-07-20) Seite 14, Zeile 4 - Seite 15, Zeile 30 Seite 18, Zeile 14 - Zeile 22; Ansprüche 1-24	1,5-9
	----- -/-	

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. April 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/04/2009

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/065668

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2005/253114 A1 (SETLUR ANANT A [US] ET AL SETLUR ANANT ACHYUT [US] ET AL) 17. November 2005 (2005-11-17) Absätze [0022], [0054] Ansprüche 1-32 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/065668

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2006027781	A1	09-02-2006	AU	2004322660 A1	02-03-2006
			BR	PI0418983 A	11-12-2007
			CA	2575615 A1	02-03-2006
			CN	101019241 A	15-08-2007
			CN	101292009 A	22-10-2008
			EP	1784872 A2	16-05-2007
			JP	2008509552 T	27-03-2008
			KR	20070041737 A	19-04-2007
			US	2006027785 A1	09-02-2006
			US	2008073616 A1	27-03-2008
			WO	2006022793 A2	02-03-2006
US 2005275333	A1	15-12-2005	KEINE		
WO 2006076737	A	20-07-2006	CN	101142296 A	12-03-2008
			EP	1838806 A2	03-10-2007
			JP	2008527151 T	24-07-2008
			KR	20070093002 A	14-09-2007
			US	2006158090 A1	20-07-2006
			US	2008018235 A1	24-01-2008
US 2005253114	A1	17-11-2005	KEINE		