



(10) **DE 11 2007 001 638 B4 2020.06.04**

(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2007 001 638.8**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2007/057870**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2008/015207**  
(86) PCT-Anmeldetag: **31.07.2007**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **07.02.2008**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **04.06.2020**

(51) Int Cl.: **C09K 11/80 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:  
**10 2006 036 577.1 04.08.2006**

(73) Patentinhaber:  
**OSRAM GmbH, 80807 München, DE**

(74) Vertreter:  
**Epping Hermann Fischer  
Patentanwalts-gesellschaft mbH, 80639 München,  
DE**

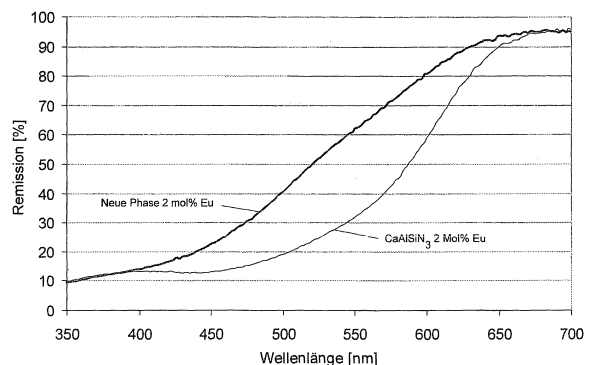
(72) Erfinder:  
**Becker, Daniel, Dr., 86199 Augsburg, DE; Fiedler,  
Tim, 81377 München, DE; Jermann, Frank, Dr.,  
86343 Königsbrunn, DE; Koch, Christian, 86507  
Oberottmarshausen, DE; Pohl, Bianca, 81379  
München, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**DE 101 33 352 A1**

**LE TOQUIN, R.; CHEETHAM, A. K. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications. Chemical physics letters, 2006, 423. Jg., Nr. 4-6, S. 352-356.**

(54) Bezeichnung: **Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate, Verfahren zur Herstellung eines Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate und Verwendung eines derartigen Leuchtstoffs in einer Lichtquelle**

(57) Hauptanspruch: Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate aus dem M-Al-Si-N System, mit einem Kation M, wobei M durch Ca allein repräsentiert ist oder durch eine Mischung von Ca mit mindestens einem weiteren Element aus der Gruppe Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Li, Na, Cu repräsentiert ist, wobei der Leuchtstoff mit mindestens einem Element aus der Gruppe Eu, Ce aktiviert ist, das M teilweise ersetzt, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff eine Phase bildet, die dem System  $M_3N_2-AlN-Si_3N_4$  zuzuordnen ist, wobei das atomare Verhältnis der Bestandteile  $M:Al > 0,375$  und das atomare Verhältnis  $Si:Al > 1,4$  ist, wobei der Leuchtstoff die Stöchiometrie  $M_{5-\delta}Al_{4-2\delta+y}Si_{8+2\delta-y}N_{18-y}O_y$  mit  $|\delta| \leq 0,5$  und  $0 \leq y \leq 2$  besitzt.



**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Die Erfindung betrifft insbesondere einen rot oder grün emittierenden Leuchtstoff, bevorzugt zum Einsatz bei Lichtquellen. Weiter betrifft die Erfindung eine Verwendung eines derartigen Leuchtstoffs in einer Lichtquelle und ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Leuchtstoffs.

## Stand der Technik

**[0002]** Die EP 1 568 753 A2 offenbart einen Leuchtstoff, der rot emittiert und die Zusammensetzung  $MSiAlN_3$ : Z aufweist. Dabei ist M vornehmlich Ca und der Aktivator Eu. Dieser Leuchtstoff ist im UV und blauen Spektralbereich gut anregbar. Er eignet sich für Lichtquellen wie LEDs. Die EP 1 153 101 A1 offenbart einen rot emittierenden Leuchtstoff  $M_2Si_5N_8:Eu$ , wobei M unter anderem Ca sein kann und der Aktivator Eu ist. Daneben wird in EP 1 278 250 A2 ein Eu-aktiviertes alpha-Sialon offenbart, das ein sehr gutes Temperaturverhalten aufweist, dessen Emissionsfarbort im gelben Spektralbereich liegt.

**[0003]** In der Druckschrift DE 101 33 352 A1 wird eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle und Europium-aktivierte SiAlON-Leuchtstoffe mit der Formel  $M_{p/2}Si_{1-2-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Eu^{2+}$  angegeben.

**[0004]** Die Druckschrift, LE TOQUIN, R.; CHEETHAM, A. K. Red-emitting cerium-based phosphor materials for solid-state lighting applications, Chemical Physics Letters, 2006, 423, S. 352-356, beschreibt einen rot emittierenden Cer-basierten Leuchtstoff mit der Formel  $CaSiN_2:Ce^{3+}$ .

## Darstellung der Erfindung

**[0005]** Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff mit hoher Effizienz bereitzustellen sowie die Verwendung eines derartigen Leuchtstoffs in einer Lichtquelle anzugeben. Eine weitere Aufgabe ist es, einen Leuchtstoff, der rot oder grün emittiert, bereitzustellen, und der insbesondere im Emissionsbereich typischer UV- oder blau-emittierender LEDs anregbar ist.

**[0006]** Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

**[0007]** Eine weitere Aufgabe ist die Verwendung eines derartigen Leuchtstoffs in einer Lichtquelle, insbesondere einer LED.

**[0008]** Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 12 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

**[0009]** Eine weitere Aufgabe ist das Verfahren zur Herstellung eines derartigen Leuchtstoffs.

**[0010]** Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 19 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

**[0011]** Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können auch in Zusammenhang mit anderen UV- oder Blau-Lichtquellen wie Molekularstrahlern (z.B. In-Entladungslampe), blauen OLEDs oder in Kombination mit blauen EL-Leuchtstoffen eingesetzt werden.

**[0012]** Der erfindungsgemäße Leuchtstoff ist eine neuartige Verbindung aus dem M-Al-Si-N System, insbesondere aus dem Ca-Al-Si-N System, und ermöglicht die Herstellung von farbstabilen, effizienten LEDs bzw. LED-Modulen auf Basis einer Konversions-LED. Weitere Anwendungsbereiche sind LEDs mit guter Farbwiedergabe, Color-on-demand-LEDs oder weiße OLEDs. Weiter lässt sich der neue Leuchtstoff bei konventionellen Lampen, insbesondere Leuchtstofflampen, aber auch für elektrische Geräte wie CRT, PDP, FED etc. anwenden.

**[0013]** Im Einzelnen handelt es sich insbesondere um einen rot emittierenden Leuchtstoff aus dem M-Al-Si-N System, mit einem Kation M, wobei M Ca allein oder Ca mit mindestens einem weiteren Element aus der

Gruppe Ba, Sr, Mg, Zn, Cd kombiniert sein kann, wobei der Leuchtstoff mit Eu allein oder in Kombination mit Ce aktiviert ist. Der Aktivator ersetzt das M teilweise und der Leuchtstoff bildet eine Phase, die dem System  $M_3N_2\text{-AlN-Si}_3N_4$  zuzuordnen ist. Alternativ handelt es sich um einen grün emittierenden Leuchtstoff aus dem gleichen System, der mit Ce dotiert ist. In allen Fällen ist das atomare Verhältnis der Bestandteile M:A1 und M:Si durch die Summenformel  $\text{Ca}_{5-5\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}$ :Eu mit  $|\delta| \leq 0,5$  definiert. Das heißt, die neue siliziumreiche Phase enthält stets mindestens 40% mehr Silizium als Aluminium. Anders ausgedrückt ist das Verhältnis Si/Al mindestens 1,4.

**[0014]** Der neue Leuchtstoff emittiert breitbandig und ist sehr stabil. Er eignet sich vor allem als Rotleuchtstoff zum Einsatz in Color on Demand LEDs, weißen LEDs, insbesondere mit Farbtemperaturen  $< 5000$  K, und bei anderen Lampen. Der Leuchtstoff hat einen im Hinblick auf sein Emissionsmaximum im Roten bei ca. 640 nm (1% Eu) relativ hohen visuellen Nutzeffekt ( $V_s = 0,33$ ) und ein gegenüber dem Leuchtstoff  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :Eu, der aus EP 1 153 101 A1 vorbekannt ist, und dem Leuchtstoff  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu aus EP 1 568 753 A2 ein signifikant verbessertes Temperaturlöschverhalten.

**[0015]** Bekannte Rot-Leuchtstoffe, die sich auch im nahen UV bzw. im Blauen effizient anregen lassen, sind neben den chemisch nicht sehr stabilen Sulfiden wie (Sr,Ca)S:Eu und den potenziell umweltgefährdenden Verbindungen wie Sr(S,Se):Eu die sogenannten Nitridosilikate, die überwiegend in der monoklinen  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ - bzw. in der orthorhombischen  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -Phase sowie  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu kristallisieren. Die Leuchtstoffe mit orthorhombischer  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu-Phase, wie in EP 1 568 753 A2 beschrieben, weisen bei entsprechender Eu-Dotierung (1%) eine tiefrote Emission mit einem niedrigen visuellen Nutzeffekt ( $< 0,3$ ) auf.  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ -basierte Leuchtstoffe emittieren dagegen bei nutzbaren Eu-Konzentrationen relativ kurzweilig (bei etwa 615 nm), zeigen aber eine ausgeprägte Temperaturlöschung.

#### Figurenliste

**[0016]** Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert werden. Die Figuren zeigen:

**Fig. 1** ein Phasendreieck, das den Existenzbereich verschiedener Verbindungen zeigt;

**Fig. 2** einen Vergleich der Emissionen verschiedener Leuchtstoffe für verschiedene Konzentrationen des Aktivators;

**Fig. 3** einen Vergleich der Remission verschiedener Leuchtstoffe bei gleicher Konzentration des Aktivators;

**Fig. 4** einen Vergleich der Remission des neuartigen Leuchtstoffs für verschiedene Konzentrationen des Aktivators;

**Fig. 5** die relative Effizienz als Funktion des Aluminiumanteils;

**Fig. 6** die relative Effizienz als Funktion des Siliziumanteils;

**Fig. 7** die Abhängigkeit von Dominanz- und Schwerpunktwellenlänge des neuartigen Leuchtstoffs von der Aktivator-Konzentration;

**Fig. 8** die Temperaturstabilität verschiedener Leuchtstoffe;

**Fig. 9** die Änderung der Schwerpunktwellenlänge verschiedener Leuchtstoffe bei Temperaturwechsel;

**Fig. 10** die Änderung der dominanten Wellenlänge verschiedener Leuchtstoffe bei Temperaturwechsel;

**Fig. 11** einen Vergleich der wichtigsten XRD-Linien zwischen verschiedenen Leuchtstoffen;

**Fig. 12** ein Diffraktogramm des neuen Leuchtstoffs;

**Fig. 13** ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu;

**Fig. 14** ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :Eu

**Fig. 15** ein Diffraktogramm des bekannten Leuchtstoffs  $\alpha$ -Sialon;

**Fig. 16** den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für rotes Licht;

**Fig. 17** den prinzipiellen Aufbau einer Lichtquelle für weißes Licht;

**Fig. 18** den prinzipiellen Aufbau einer Entladungslampe;

**Fig. 19** die Pulverhelligkeit des neuartigen Leuchtstoffs als Funktion der Aktivatorkonzentration;

- Fig. 20** die Helligkeit eines neuen rot emittierenden Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Parameter  $\delta$ ;  
**Fig. 21** das Emissionsverhalten einiger weiterer Ausführungsbeispiele für den neuartigen Leuchtstoff;  
**Fig. 22** das Temperatur-Löschverhalten der Leuchtstoffe aus **Fig. 21**;  
**Fig. 23** das Emissionsverhalten einiger weiterer Ausführungsbeispiele für den neuartigen Leuchtstoff;  
**Fig. 24** das Temperatur-Löschverhalten der Leuchtstoffe aus **Fig. 23**;  
**Fig. 25** das Anregungsverhalten eines Ce-dotierten neuartigen Leuchtstoffs (detektierte Emissionswellenlänge 520 nm);  
**Fig. 26** das Emissionsverhalten einiger weiterer Ausführungsbeispiele für den neuartigen Leuchtstoff;  
**Fig. 27** das Temperatur-Löschverhalten der Leuchtstoffe aus **Fig. 26**.

#### Bevorzugte Ausführungsform der Erfindung und Vergleichbeispiele

**[0017]** Ein neuartiger Eu-dotierter Leuchtstoff besitzt insbesondere in etwa die Stöchiometrie  $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$ :Eu. Ca steht hier stellvertretend für M. Diese Stöchiometrie ergibt sich aus der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und kann daher in der Verbindung in gewissen Grenzen variieren, da die hier beschriebene Phase eine erhebliche Phasenbreite aufweist. Analysen bestätigen die Zusammensetzung im Rahmen der Standardabweichungen. Der Existenzbereich der neuen Phase lässt sich klar gegen  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu abgrenzen. Das Grundgitter von  $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$  zeigt im XRD (Röntgen-Diffraktions-Diagramm) überraschenderweise ein Reflexmuster, das dem Eintrag gemäß JCPDS 39-747 ähnelt. Dagegen zeigt es deutlich andere Reflexmuster als der Leuchtstoff  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu, der in EP 1 568 753 A2 beschrieben ist. Dieser Unterschied ist auch an den Lumineszenzeigenschaften eindeutig nachweisbar.

**[0018]** Dieser Leuchtstoff bietet einen guten Kompromiss aus ausreichend roter Emission und visuellem Nutzeffekt. Dabei absorbiert er die Emission grüner bzw. gelber Leuchtstoffe, die u.U. einer Lichtquelle zusammen mit diesem roten Leuchtstoff vorgeschaltet sind, weniger stark als dies bei den Verbindungen  $(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :Eu und insbesondere  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu der Fall ist. Gegenüber allen anderen bekannten Rotleuchtstoffen ist außerdem das bessere Temperaturlöschverhalten von großem Vorteil. Damit ermöglicht der Leuchtstoff u.a. die Herstellung effizienter, warmweißer LEDs auf Basis der Konversion mehrerer Leuchtstoffe mit Farbtemperaturen zwischen 2700 und 4200 K.

**[0019]** **Fig. 1** zeigt ein Phasendreieck, aufgespannt durch die binären „Verbindungen“  $\text{SiN}_{4/3}$ , AlN und  $\text{CaN}_{2/3}$ . Dabei ist der Existenzbereich verschiedener Verbindungen gezeigt, wobei als Voraussetzung jeweils ein Phasenanteil von wenigstens 80 % angenommen wird. Bei einem Anteil  $\text{CaN}_{2/3}$  von weniger als 0,2 entsteht überwiegend nahezu sauerstofffreies Alpha-Sialon  $\text{Ca}_x(\text{Si},\text{Al})_{12}(\text{O},\text{N})_{16}$ :Eu. Bei  $\text{AlN} < 0,15$  bildet sich überwiegend  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ :Eu. Bei einem Ca/Si-Verhältnis von ungefähr 1:1 und einem Al-Gehalt von mehr als 0,2 bildet sich überwiegend die bekannte  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu Phase. In einem zwischen diesen bekannten Phasen liegenden Bereich wird überwiegend die neue siliziumreichere Phase gebildet. Diese Phase hat als Leuchtstoff eine besonders hohe Effizienz, wenn für die Verhältnisse Ca:Al:Si, bezogen auf Ca = 1, die relativen Verhältnisse Al = 0,7 bis 0,9 und Si = 1,5 bis 1,8 gelten. Eine einfache stöchiometrische Darstellung für Verbindung, die eine sehr hohe Effizienz zeigt, wird durch die Summenformel  $\text{Ca}_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}$ :Eu mit  $-0,5 \leq \delta \leq 0,5$  repräsentiert. Dieser Zusammensetzungsbereich ist im Phasendreieck in **Fig. 1** als gestrichelte Linie eingezeichnet. Proben mit > 80% neuer Phase unterhalb dieser Linie weisen tendenziell vor allem AlN als Fremdphase auf. Das nahezu weiße Aluminiumnitrid verschlechtert die Absorption des Leuchtstoffs im Spektralbereich der anregenden Strahlung und ist deshalb nicht wünschenswert. Proben geringfügig oberhalb der Linie enthalten im Wesentlichen zuviel Calciumnitrid in den Ausgangsmaterialien. Das unreaktierte Calciumnitrid verdampft aber bei den hohen Synthese-Temperaturen, so dass sich i. allg. weitgehend phasenreine Proben ergeben. Wie aus **Fig. 20** zu entnehmen, nimmt das Produkt aus Quanteneffizienz, Absorption der anregenden Strahlung und visuellem Nutzeffekt, d.h. die augenbewertete Helligkeit des Leuchtstoffs, für Verbindungen auf der Linie mit  $|\delta| \approx 0$  ein Maximum an. Daher handelt es sich bei der Verbindung mit der Summenformel  $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$ :Eu um eine besonders bevorzugte Ausführung des erfindungsgemäßen Leuchtstoffs.

**[0020]** **Fig. 2** zeigt einen Vergleich der Emissionen der neuen siliziumreicheren Phase mit der vorbekannten  $\text{CaAlSiN}_3$ :Eu-Phase bei zwei verschiedenen Eu-Konzentrationen, nämlich 1 und 2 Mol.-%. Dabei ersetzt das Eu immer das Ca. Die neue siliziumreichere Phase ist etwas breitbandiger und deutlich zum kurzwelligen Spektrum hin verschoben.

**[0021]** Fig. 3 zeigt einen Vergleich der Remission der neuen siliziumreicheren Phase mit der bekannten  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ -Phase bei gleicher Eu-Konzentration, nämlich 2 Mol.-%. Dabei ersetzt das Eu immer das Ca. Die neue siliziumreichere Phase ist bei UV-Anregung in Kombination mit einem an sich bekannten grünen und gelben Leuchtstoff vorteilhaft gegenüber der bekannten  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ -Phase, weil sie bei vergleichbarer Absorption im UV um 380 - 400 nm nicht so stark im blauen bis gelbgrünen Spektralbereich absorbiert.

**[0022]** Fig. 4 zeigt den Vergleich der Remission der neuen siliziumreichen Phase für verschiedene Eu-Konzentrationen. Je höher die Eu-Konzentration, desto geringer wird die Remission.

**[0023]** Fig. 5 zeigt die Effizienz des neuartigen Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Anteil des Aluminiums bei fest gewähltem Ca- und Si-Anteil. Dabei ist  $\text{Ca} = 1$  und  $\text{Si} = 1,5$ . Das Maximum liegt bei etwa  $\text{Al} = 0,8 - 0,9$  im Einklang mit der bevorzugten Stöchiometrie.

**[0024]** In ähnlicher Weise zeigt Fig. 6 die Effizienz des neuartigen Leuchtstoffs in Abhängigkeit vom Anteil des Siliziums bei fest gewähltem Ca- und Al-Anteil. Dabei ist  $\text{Ca} = 1$  und  $\text{Al} = 0,75$ . Das Maximum liegt bei etwa  $\text{Si} = 1,5$  bis  $1,8$  im Einklang mit der bevorzugten Stöchiometrie.

**[0025]** Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der Dominanz- und der Schwerpunktswellenlänge (Rauten bzw. Quadrate) von der Konzentration des Aktivators  $\text{Eu}^{2+}$  im Bereich von 1 Mol.-% bis 4 Mol.-%. Die Emission ist bei gleichem Eu-Gehalt deutlich langwelliger als bei  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$  und deutlich kurzwelliger als bei  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ , die für 2% Eu-Anteil ebenfalls eingetragen sind.

**[0026]** Die überragende Temperaturstabilität des neuen siliziumreicheren Leuchtstoffs zeigt Fig. 8. Dort ist die relative Helligkeit der beiden bekannten rot emittierenden Leuchtstoffe  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$  und  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$  mit der neuen siliziumreicheren Phase für einen Temperaturbereich von 25 bis 225 °C verglichen. Bisher gibt es keinen bekannten Leuchtstoff mit geringerer Temperaturlöschung als die neue siliziumreichere Phase. Bei gleicher Eu-Konzentration von 2 Mol.-% ist die Emission von  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$  nur bedingt temperaturstabil. Die relative Helligkeit nimmt auf 30 % gegenüber der bei Zimmertemperatur ab.  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$  ist merklich stabiler und verliert nur etwa 30 % an Helligkeit, so dass die restliche Helligkeit noch 70 % beträgt. Dagegen zeigt die neue siliziumreichere Phase eine hohe Stabilität. Die restliche Helligkeit bei 225 °C beträgt etwa 85%. Bei geringerem Eu-Gehalt lässt sie sich noch weiter steigern auf knapp 90 %.

**[0027]** Eine weitere herausragende Eigenschaft des neuen Leuchtstoffs ist die hohe Stabilität der Schwerpunktswellenlänge der Emission bei wechselnder Temperatur, siehe Fig. 9. Bei relativ geringer Konzentration des Aktivators, beispielsweise 1 Mol.-% Eu, ist praktisch keine Drift festzustellen. Erst bei höherer Konzentration (2 Mol.-%) ist eine nennenswerte Drift zu kürzeren Wellenlängen hin bemerkbar. Sie beträgt etwa 3 nm bei 225°C verglichen mit Zimmertemperatur. Diese Drift ist jedoch immer noch wesentlich kleiner als bei anderen Rotleuchtstoffen: bei  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$  und bei  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$  liegt sie jeweils in der Größenordnung von 9 nm im selben Temperaturbereich. Diese Befunde zeigen die überragende Bedeutung des neuen Leuchtstoffs für Hochleistungs-LEDs.

**[0028]** Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei Untersuchung der dominanten Wellenlänge der gleichen Leuchtstoffe, die in Fig. 10 angegeben ist.

**[0029]** Fig. 11 zeigt einen Vergleich der Lage der wichtigsten XRD-Linien (Basis ist  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) bei dem aus EP 1 568 753 bekannten  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$  (nach oben aufgetragen) und der neuen siliziumreicheren Phase  $\text{Ca}_5\text{A}_{14}\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$  (nach unten aufgetragen).

**[0030]** Fig. 12 zeigt ein Diffraktogramm (XRD-Aufnahme) für ein Ausführungsbeispiel der neuen Phase. Im Vergleich dazu ist auch eine XRD-Aufnahme des aus EP 1 568 753 bekannten  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$  (Fig. 13) gezeigt.

**[0031]** Die Kristallgitter der Leuchtstoffe  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$  und  $\text{Ca}_5\text{A}_{14}\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$  lassen sich überraschenderweise in der gleichen Raumgruppe beschreiben. Ein Vergleich der Gitterparameter für das bekannte alte  $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$  (1 %) und für den neu synthetisierten Leuchtstoff  $\text{Ca}_5\text{A}_{14}\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$  (1% Eu) ergibt für die längste Achse der konventionellen orthorhombischen Einheitszelle eine Länge  $a$  von 0,9802 nm (alt) ggü. 0,9531 nm (neu). Allgemein zeigen sich für die oben genannte Verbindung gute Effizienzen für Leuchtstoffe, deren Gitterparameter der längsten Achse  $a$  im Bereich 0,950 bis 0,965 nm liegt. Eine Variation des Gitterparameters kann durch z. B. eine leichte Variation der Stöchiometrie ( $\delta \neq 0$ ) erreicht werden.

**[0032]** Die Tabelle 1 zeigt eine Messung der Farbortanteile  $x$ ,  $y$  an verschiedenen Verbindungen, die dem System Ca-Al-Si-N angehören, normiert auf  $Ca=1$ . Der neuartige Leuchtstoff taucht an verschiedenen Stellen auf und zeigt eine der höchsten Effizienzen.

**[0033]** Die Herstellung des erfindungsgemäßen Eu-dotierten Leuchtstoffs kann beispielsweise folgendermaßen erfolgen:

Grundsätzlich können verschiedene Ausführungsbeispiele mit und ohne Schmelzmittel wie  $CaF_2$ ,  $AlF_3$ ,  $LiF$  oder  $H_3BO_3$  hergestellt werden.

**[0034]** Für die Synthese werden die Vorläufersubstanzen  $AlN$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  und vorzugsweise ein Schmelzmittel wie  $CaF_2$  als Ausgangssubstanzen verwendet.

**[0035]** Die Einwaage der Ausgangssubstanzen erfolgt in der Glovebox, wobei die Ansatzmenge 18 g oder 20 g betrug. Das Mischen erfolgt ebenfalls in Schutzgasatmosphäre.

**[0036]** Die so hergestellte Ansatzmischung wird in Wolfram-, Aluminiumnitrid- oder Bornitrid-Tiegeln gefüllt und bei Temperaturen von  $1500\text{ °C}$  -  $1700\text{ °C}$  vorzugsweise in einer  $5\%H_2/95\%N_2$ -Atmosphäre geglüht. Die Haltezeit bei der Glühtemperatur betrug bei den hier vorgestellten Ausführungsbeispielen zwischen 2 und 5 h.

**[0037]** Nach der Glühung wird der Glühkuchen in einer Mörmühle 20 min gemahlen und nach einer  $54\text{ }\mu\text{m}$  Siebung weiter charakterisiert.

Tab. 1

Beispiele für verschiedene Ansatz-Einwaagen:			
Substanz	Probe 1	Probe 2	Probe 3
$Ca_3N_2$	5.563 g	5.482 g	5.499 g
$AlN$	3.729 g	3.674 g	3.686 g
$Si_3N_4$	8.508 g	8.384 g	8.409 g
$Eu_2O_3$	0.200 g	0.197 g	0.198 g
$CaF_2$	0.000 g	0.262 g	0.000 g
$H_3BO_3$	0.000 g	0.000 g	0.208 g
Gesamteinwaage	18.000 g	18.000 g	18.000 g

**[0038]** Besonders gut eignet sich der neuartige Leuchtstoff für die Anwendung bei Lichtquellen wie Leuchtstofflampen oder insbesondere LEDs.

**[0039]** Der Aufbau einer Lichtquelle für rotes Licht ist in **Fig. 16** explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem Chip **1** des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge im UV von beispielsweise 405 nm, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse **8** im Bereich einer Ausnehmung **9** eingebettet ist. Der Chip **1** ist über einen Bonddraht **4** mit einem ersten Anschluss **3** und direkt mit einem zweiten elektrischen Anschluss **2** verbunden. Die Ausnehmung **9** ist mit einer Vergussmasse **5** gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80 bis 90 Gew.-%) und Leuchtstoffpigmente **6** (weniger als 20 Gew.-%) enthält. Die Ausnehmung hat eine Wand **7**, die als Reflektor für die Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip **1** bzw. den Pigmenten **6** dient. Die Primärstrahlung der UV-LED wird vollständig vom Leuchtstoff in rot konvertiert. Der verwendete Leuchtstoff ist das oben beschriebene Nitridosilikat. Analog lässt sich damit auch eine Lichtquelle für weißes Licht realisieren, indem drei Leuchtstoffe verwendet werden, die von der UV-Strahlungsquelle angeregt werden, rot, grün und blau zu emittieren. Der rote Leuchtstoff ist das neuartige  $M_5Al_4Si_8N_{18}:Eu$ , der grüne ist beispielsweise  $(Sr_{0,95}Eu_{0,05})Si_2O_2N_2$  und der blaue ist beispielsweise ein Aluminat- oder Phosphat-Leuchtstoff wie  $BAM:Eu$  oder  $SCAP:Eu$  o.ä.

**[0040]** Der Aufbau einer anderen Lichtquelle für weißes Licht ist in **Fig. 17** explizit gezeigt. Die Lichtquelle, ist ein Halbleiterbauelement **16** vom Typ LED mit einem blau emittierenden Chip **11** des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von beispielsweise 460 nm. Das Halbleiterbauelement **16** ist in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse **18** mit Seitenwand **15** und Deckel **19** eingebettet. Der Chip ist die Primärlichtquelle für zwei Leuchtstoffe. Der erste Leuchtstoff **14** ist das Oxinitridosilikat  $(Sr_{0,95}Eu_{0,05})Si_2O_2N_2$ , der die primä-

re Strahlung des Chips **13** teilweise konvertiert und in grüne Strahlung der Peakemission 547 nm mit  $\lambda_{\text{dom}} = 563$  nm umwandelt. Der zweite Leuchtstoff ist das neuartige Nitridosilikat M5A14Si8N18:Eu, das die primäre Strahlung des Chips **13** teilweise konvertiert und in rote Strahlung der Peakemission 654 nm mit  $\lambda_{\text{dom}} = 600$  nm umwandelt.

**[0041]** Der besondere Vorteil der Verwendung einer langwelligen primären Lichtquelle (450 bis 465 nm) für die Lumineszenzkonversions-LED ist, dass hier Probleme mit Alterung und Degradation von Gehäuse und Harz bzw. Leuchtstoff vermieden werden, so dass eine lange Lebensdauer erzielt wird.

**[0042]** In einem anderen Beispiel wird als primäre Lichtquelle eine UV-LED (etwa 380 nm) für eine weiße RGB Lumineszenzkonversions-LED verwendet, wobei hier Probleme mit Alterung und Degradation von Gehäuse und Harz bzw. Leuchtstoff durch zusätzliche an sich bekannte Maßnahmen möglichst weitgehend vermieden werden müssen wie sorgfältige Wahl des Gehäusematerials, Zugabe UV-resistenter Harzkomponenten. Der große Vorteil dieser Lösung ist die geringe Blickwinkelabhängigkeit der Emissionsfarbe und die hohe Farbstabilität.

**[0043]** Fig. 18 zeigt eine Niederdruck-Entladungslampe **20** mit einer quecksilberfreien Gasfüllung **21** (schematisiert), die eine Indiumverbindung und ein Puffergas analog WO 02/10374 enthält, wobei eine Schicht **22** aus Nitridosilikat M5A14Si8N18:Eu innen am Kolben **23** angebracht ist. Insbesondere ist hier  $M = \text{Ca}_{0,8}\text{Mg}_{0,1}\text{Sr}_{0,1}$  oder  $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}$ . In aller Regel ist auch ein blauer und grüner Leuchtstoff beigemischt. Gut geeignet sind BAM:Eu oder BaMgAl10O17:Eu sowie SrSi2O2N2:Eu.

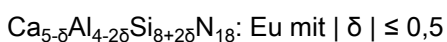
**[0044]** Dieses Leuchtstoff-System ist einerseits der Indium-Strahlung angepasst, weil diese wesentliche Anteile sowohl im UV als auch im blauen Spektralbereich hat, die beide gleichermaßen gut absorbiert werden, diese Mischung eignet sich aber auch für konventionelle Leuchtstofflampen. Möglich ist auch die Anwendung bei einer Indium-Lampe auf Hochdruck-Basis wie an sich aus US 4 810 938 bekannt.

**[0045]** Eine Hochdruckentladungslampe mit Rotverbesserung zeigt Fig. 15. Dabei hat die Lampe ein übliches Entladungsgefäß mit Metallhalogenid-Füllung. Die Strahlung trifft auf eine Leuchtstoff-Schicht auf einem Außenkolben, die einen Teil der primären Strahlung in rote Strahlungsanteile umwandelt. Die Leuchtstoff-Schicht besteht aus M5Al4Si8N18:Eu. Diese Technik ist im Prinzip beispielsweise in der US-B 6 958 575 beschrieben.

**[0046]** Fig. 19 zeigt die Pulverhelligkeit des neuen Leuchtstoffs als Funktion des Gehalts an Aktivator Eu, der Ca ersetzt. Ein Optimum wird im Bereich um 1,5 Mol.-% bis 2,5 Mol.-% gefunden. Die Pulverhelligkeit ist ein Maß für die Effizienz des Leuchtstoffs in einer LED.

**[0047]** Der neue Leuchtstoff lässt sich sowohl mit als auch ohne Schmelzmittel herstellen. In letzterem Fall ist ein fluoridisches Schmelzmittel wie CaF2 oder AlF3 bevorzugt. Während die bekannte Verbindung CaAlSiN3:Eu offenbar gemäß EP 1 568 753 A2 ohne Schmelzmittel herzustellen ist, erhält man im Fall von Ca5Al4Si8N18:Eu die besten Ergebnisse mit fluoridischen Schmelzmitteln, insbesondere CaF2. Setzt man die Effizienz einer Probe ohne Schmelzmittel auf 100 %, erreicht man bei Zugabe von Borsäure H3BO3 eine Effizienz von etwa 107% und bei Verwendung von CaF2 als Schmelzmittel sogar 117%. Auch Chloride wie CaCl2 oder NH4Cl können eingesetzt werden.

**[0048]** Der neue Leuchtstoff lässt sich insbesondere beschreiben durch Ansatz einer allgemeinen Stöchiometrie, die folgender Zusammensetzung entspricht:



**[0049]** Dabei ersetzt der Aktivator Eu jeweils das Metall-Ion teilweise, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Mol.-%, besonders bevorzugt im Bereich 1 bis 3 Mol.-%. Der Parameter  $\delta$  sollte dabei im Bereich  $|\delta| \leq 0,5$  und bevorzugt bei  $-0,5 \leq \delta \leq 0,35$ , siehe Fig. 20, liegen. Denn dann ist der Parameter aus dem Produkt von Quanteneffizienz QE, visueller Helligkeit Vs und dem Wert 1-R (R ist die Reflexion) am höchsten. Das heißt, der Si-Anteil der neuen siliziumreichen Phase ist stets mindestens 40% größer als der Al-Anteil ( $\text{Si}/\text{Al} > 1.4$ ) und das Ca/(Al+Si)-Verhältnis ist stets größer als 0,375. Damit unterscheidet sich die Stöchiometrie deutlich von der alpha-Sialon-Phase mit einem maximalen Ca/(Si+Al)-Verhältnis von  $1,5/12$  (Literaturwert) = 0,125.

**[0050]** Dabei ist auch in geringem Maße ein Austausch von SiN durch AlO möglich, insbesondere entsprechend der Formel

$M_{5-\delta}Al_{4-2\delta+y}Si_{8+2\delta-y}N_{18-y}O_y$ : Eu mit  $|\delta| \leq 0,5$ .

**[0051]** Bevorzugt ist dabei ein Wert von  $y \leq 2$ . Typischerweise wird durch Sauerstoffverunreinigungen in den Ausgangsmaterialien sowie durch die Wahl der Ausgangsmaterialien und der Synthesemethode ein geringer Restsauerstoffanteil von weniger als 2 Gew.% Sauerstoff eingestellt.

**[0052]** Für M eignet sich nicht nur Ca allein, sondern insbesondere auch eine Mischung von Ca und Sr sowie eine Mischung von Ca und Mg. Im Falle der Ca-Sr-Mischung, also  $M = (Ca,Sr)$  lassen sich Anteile x des Sr bis etwa 90 Mol.-% einsetzen, also  $x = 0$  bis 0,9 für  $M = Ca_{1-x}Sr_x$ . Im Falle einer Ca-Mg-Mischung, also  $M = (Ca, Mg)$  lassen sich Anteile x des Mg bis etwa 50 Mol.-% einsetzen, also  $x = 0$  bis 0,5 für  $M = Ca_{1-x}Mg_x$ .

**[0053]** Fig. 21 zeigt die Emission von  $(Ca,Sr)_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}$ :Eu(2%) mit  $\delta = -0,5$  für verschiedene Anteile x des Sr von  $x=0$  bis  $x=1$ . Da das Sr-Ion größer als das Ca-Ion ist, sollte es eine Verschiebung der Peak-Wellenlänge zu kürzeren Wellenlängen hin bewirken, weil die Wechselwirkung des Aktivators mit seiner Umgebung im Gitter durch die Aufweitung kleiner werden sollte. Es zeigt sich aber überraschenderweise, dass die Zugabe von Sr unterschiedliche Effekte bewirkt, je nachdem wieviel Sr zugegeben wird. Die Intensität der Emission nimmt bei geringen Beimengungen an Sr zu, ohne dass eine wesentliche Verschiebung der Peakemission eintritt. Dieser Effekt gilt für Beimengungen an Sr bis etwa  $x = 0,2$ . Bei weiterer Erhöhung der Sr-Beimengung ist der Effekt keine Intensitätssteigerung, sondern eine Verschiebung der Peakemission hin zu kürzeren Wellenlängen. Dieser Effekt tritt etwa bei  $x=0,25$  bis  $x = 0,9$  ein. Eine weitere Erhöhung des Sr-Anteils vermindert die Intensität der Emission drastisch. Fig. 22 zeigt die Temperaturempfindlichkeit des neuartigen Leuchtstoffs, normiert auf Raumtemperatur, in einem Bereich bis 225 °C. Es zeigt sich, dass alle Proben, die von ihrem Emissionsverhalten her vorteilhaft sind, auch ein gutes thermisches Löschverhalten zeigen, insbesondere gilt dies für kleine Beimengungen an Sr bis 15 %.

**[0054]** Fig. 23 zeigt die Emission von  $(Ca,Mg)_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}$ :Eu(2%) mit  $\delta = -0,5$  für verschiedene Anteile x des Mg von  $x=0$  bis  $x=1$ . Da das Mg-Ion kleiner als das Ca-Ion ist, sollte die Zugabe an Mg eine Verschiebung der Peakemission hin zu größeren Wellenlängen bewirken. Es zeigt sich aber, dass die Zugabe von Mg im Wesentlichen nur die Intensität der Emission beeinflusst, und zwar je nachdem, wieviel Mg zugegeben wird. Die Intensität der Emission nimmt bei geringen Beimengungen an Mg zu, ohne dass eine wesentliche Verschiebung der Peakemission eintritt. Dieser Effekt gilt für Beimengungen an Mg bis etwa  $x = 0,1$ . Bei weiterer Erhöhung der Mg-Beimengung nimmt die Intensität immer weiter ab, wobei bis  $x=0,25$  noch relativ gute Werte erhalten werden, bei  $x=0,5$  fällt die Intensität etwa auf die Hälfte. Bei  $x=1$  tritt überhaupt keine Emission mehr auf. Fig. 24 zeigt die Temperaturempfindlichkeit des neuartigen Leuchtstoffs, normiert auf Raumtemperatur, in einem Bereich bis 225 °C. Es zeigt sich, dass alle Proben, die von ihrem Emissionsverhalten her vorteilhaft sind, auch ein gutes thermisches Löschverhalten zeigen, insbesondere gilt dies überraschenderweise für kleine Beimengungen an Mg um 15 %, insbesondere von 13 bis 20 %. Insgesamt liegt eine optimale Beimengung von Mg also etwa im Bereich  $x = 0,1$  bis 0,15.

**[0055]** Praktisch alle Proben aus Fig. 22 und Fig. 24 sind besser für Anwendungen bei hohen Temperaturen geeignet als das bekannte  $CaAlSiN_3$ :Eu(2%), das bei 225°C ein thermisches Löschverhalten (Quenching) von 70% zeigt (Pulverhelligkeit relativ zu Zimmertemperatur 25°C). Die meisten der gezeigten Proben haben Werte von 75 bis 85%.

**[0056]** Fig. 25 zeigt das Anregungsspektrum einer mit Cer als Aktivator dotierten Probe des Leuchtstoffs  $Ca_5(Al_{0,98}Mg_{0,02}Si_{0,375})_4Si_8N_{18}$ :Ce(1%), in der Ca zu 1 % durch Ce ersetzt ist. Dieser Ce-dotierte Leuchtstoff ist etwa von 300 bis fast 450 nm gut anregbar.

**[0057]** Weitere Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele des Leuchtstoffs betreffen andere Stöchiometrien, sowie den zusätzlichen Einbau von Li oder auch Na für M in geringen Mengen von typisch 0,5 bis 6 Mol.-% von M. Konkrete Beispiele sind in Tab. 2. angegeben. Die Proben B bis F sind Ausführungsbeispiele, wohingegen die Probe A ein Vergleichsbeispiel ist. Die Anregung erfolgte bei 460 nm, wenn nicht anders angegeben.

Tab. 2

Verbindung	Rel. Q.E.	Rel. Helligkeit	x	y	$\lambda_{\text{Dom}}$	Probe
$(\text{Ca}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_{5,5}\text{Al}_5\text{Si}_7\text{N}_{18}$	93%	76%	0,656	0,341	608	A
$(\text{Ca}_{0,98}\text{Eu}_{0,02})_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$	100%	100%	0,622	0,375	599	B
$(\text{Ca}_{0,97}\text{Eu}_{0,01}\text{Ce}_{0,01}\text{Li}_{0,01})_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$	77%	99%	0,592	0,403	594	C
$(\text{Ca}_{0,97}\text{Eu}_{0,015}\text{Ce}_{0,015})_5\text{Al}_{3,975}\text{Si}_8\text{N}_{18}$	67%	76%	0,609	0,386	597	D
$(\text{Ca}_{0,99}\text{Ce}_{0,01})_5(\text{Al}_{0,98}\text{Mg}_{0,02375})_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$ *	44%	57%	0,344	0,479	558	E
$(\text{Ca}_{0,94}\text{Eu}_{0,02}\text{Li}_{0,04})_5\text{Al}_{3,8}\text{Si}_{8,2}\text{N}_{18}$	97%	93%	0,626	0,371	600	F
*bei 400 nm Anregung						

**[0058]** Angegeben sind die relative Quanteneffizienz Q.E., die relative Helligkeit, die Farbortkomponenten x und y sowie die dominante Wellenlänge.

**[0059]** Die rein cer-dotierte Probe wurde in etwa im Bereich ihres Absorptionsmaximums bei nm angeregt. Es ist aber deswegen die Anregung mit 460 nm nicht ausgeschlossen. Es zeigt sich, dass bei Eu,Ce-kodotierten Proben sich der Farbort mit der Anregungswellenlänge von 400 zu 460 nm verschiebt. Denn bei 400 nm wird die Ce-Emission relativ zu Eu besser angeregt als bei 460 nm. Insgesamt wird durch die grüne Ce-Emissionskomponente die Emission der Proben auch bei 460 bereits kurzwelliger.

**[0060]** Im Fall des Ce-Einbaus ist die Ladungskompensation über das einwertige Ion Li oder auch Na auf den M-Platz vorteilhaft, vor allem in Bezug auf das Temperatur-Löschverhalten. Damit kann auch ein variables Al/Si-Verhältnis gut kompensiert werden. Im allgemeinen wird dabei Li über einen sauerstofffreien Precursor eingebracht, meist LiF. Der gezielte Li-Einbau mit Ladungskompensation über das Al/Si-Verhältnis reduziert zwar die Effizienz minimal, aber er verbessert dafür das Temperatur-Löschverhalten - insbesondere im Falle Eu-dotierter Leuchtstoffe.

**[0061]** Das Temperatur-Löschverhalten der Ce-dotierten Probe ist absolut gesehen ausgezeichnet. Die rein Ce-dotierte Ausführungsform emittiert im Grünen, die rein Eu-dotierte Ausführungsform emittiert im Roten, wie bereits die Tab. 2 ausweist. Außerdem hat sich auch noch gezeigt, dass kleine Mengen an Cu als partieller Ersatz für M verwendet werden können, insbesondere bis zu 20 Mol.-%, bevorzugt bis 5 Mol.-%. Dadurch lassen sich Emission und Effizienz in ähnlicher Weise wie bei Substitution mit Mg oder Sr beeinflussen.

**[0062]** Fig. 26 zeigt das Emissionsverhalten der Proben A, B, C, D, F.

**[0063]** Fig. 27 zeigt das relative Temperatur-Löschverhalten aller sechs Proben A bis F bis 225 °C. Es ist bei fast allen Proben ausgezeichnet.

### Patentansprüche

1. Leuchtstoff aus der Klasse der Nitridosilikate aus dem M-Al-Si-N System, mit einem Kation M, wobei M durch Ca allein repräsentiert ist oder durch eine Mischung von Ca mit mindestens einem weiteren Element aus der Gruppe Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Li, Na, Cu repräsentiert ist, wobei der Leuchtstoff mit mindestens einem Element aus der Gruppe Eu, Ce aktiviert ist, das M teilweise ersetzt, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Leuchtstoff eine Phase bildet, die dem System  $\text{M}_3\text{N}_2\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$  zuzuordnen ist, wobei das atomare Verhältnis der Bestandteile  $\text{M}:\text{Al} > 0,375$  und das atomare Verhältnis  $\text{Si}:\text{Al} > 1,4$  ist, wobei der Leuchtstoff die Stöchiometrie  $\text{M}_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta+y}\text{Si}_{8+2\delta-y}\text{N}_{18-y}\text{O}_y$  mit  $|\delta| \leq 0,5$  und  $0 \leq y \leq 2$  besitzt.

2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Aktivator Eu ist, wobei der Leuchtstoff rot emittiert.

3. Leuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Aktivator Ce ist, wobei der Leuchtstoff grün emittiert, oder dass der Aktivator Eu, Ce ist, wobei der Leuchtstoff grün bis rot emittiert.

4. Leuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Leuchtstoff die Stöchiometrie  $\text{M}_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}$  mit  $|\delta| \leq 0,5$  besitzt.

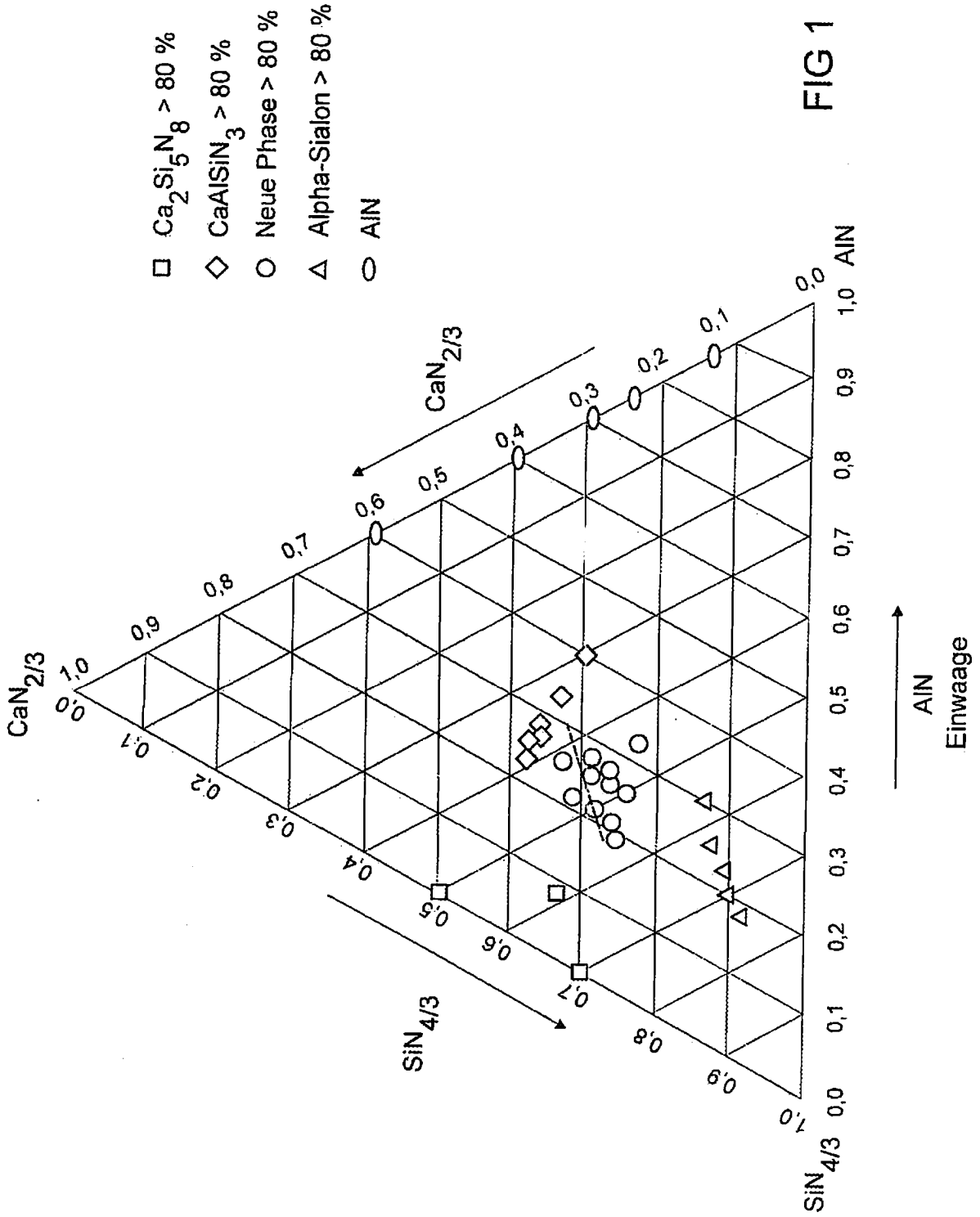
5. Leuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Leuchtstoff die Stöchiometrie  $M_5Al_4Si_8N_{18}$  besitzt.
6. Leuchtstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dominanz-Wellenlänge des Leuchtstoffs im Bereich 585 bis 620 nm liegt.
7. Leuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $M = Ca$  oder  $M = Ca_{1-x}Sr_x$  mit  $x \leq 0,9$  oder  $M = Ca_{1-x}Mg_x$  mit  $x \leq 0,5$ .
8. Leuchtstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Anteil des Aktivators Eu an M mindestens 0,5 Mol.-% und höchstens 5 Mol.-% beträgt.
9. Leuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass er photonisch anregbar ist, und zwar im Bereich 300 bis 485 nm.
10. Leuchtstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass er photonisch anregbar ist, und zwar im Bereich 300 bis 470 nm.
11. Leuchtstoff nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die längste Achse a der konventionellen orthorhombischen Einheitszelle im Bereich 0,950 bis 0,965 nm liegt.
12. Verwendung eines Leuchtstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in einer Lichtquelle mit einer primären Strahlungsquelle, die Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs im Wellenlängenbereich 300 bis 485 nm emittiert, wobei diese Strahlung mittels mindestens dem Leuchtstoff ganz oder teilweise in sekundäre längerwellige Strahlung im sichtbaren Spektralbereich konvertiert wird.
13. Verwendung eines Leuchtstoffs in einer Lichtquelle nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass als primäre Strahlungsquelle eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN oder InGaAlP oder eine Entladungslampe auf Niederdruck- oder Hochdruckbasis oder eine elektrolumineszente Lampe verwendet wird.
14. Verwendung eines Leuchtstoffs in einer Lichtquelle nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass als primäre Strahlungsquelle eine Entladungslampe auf Niederdruck- oder Hochdruckbasis mit einer Indiumhaltigen Füllung verwendet wird.
15. Verwendung eines Leuchtstoffs in einer Lichtquelle nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Teil der primären Strahlung weiterhin mittels eines zweiten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung konvertiert wird.
16. Verwendung eines Leuchtstoffs in einer Lichtquelle nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Teil der primären Strahlung weiterhin mittels eines dritten Leuchtstoffs in längerwellige Strahlung konvertiert wird.
17. Verwendung eines Leuchtstoffs in einer Lichtquelle nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Leuchtstoffe geeignet gewählt und gemischt sind um weißes Licht zu erzeugen.
18. Verwendung eines Leuchtstoffs in einer Lichtquelle nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lichtquelle eine Hochdruckentladungslampe mit Metallhalogenidfüllung ist, die in einem Entladungsgefäß enthalten ist, das in einem Außenkolben untergebracht ist, wobei auf dem Außenkolben lichtkonvertierende Beschichtung aufgebracht ist, die einen ersten Leuchtstoff enthält.
19. Verfahren zur Herstellung eines hocheffizienten Leuchtstoffs gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** folgende Verfahrensschritte:  
a) Bereitstellen der Ausgangsstoffe  $Ca_3N_2$ , AlN und  $Si_3N_4$  sowie des Aktivator-Vorläufers, in stöchiometrischen Verhältnis; Mischen dieser Ausgangsstoffe.  
b) Glühung dieser Mischung in einer reduzierenden Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1500 und 1700 °C.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, **gekennzeichnet** dadurch, dass in Schritt a)  $Eu_2O_3$  als Aktivator-Vorläufer bereitgestellt wird.

21. Verfahren gemäß Anspruch 19, bei dem in Schritt a) ein fluoridisches Schmelzmittel zugegeben wird.

22. Verwendung eines Leuchtstoffs aus der Klasse der Nitridosilikate nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in einer Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Lichtquelle, wobei die Lichtquelle primäre Strahlung im Bereich 300 bis 485 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung durch die Leuchtstoffe konvertiert wird, die der primären Strahlung der Lichtquelle ausgesetzt sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konversion zumindest unter Zuhilfenahme des Leuchtstoffs erfolgt.

Es folgen 25 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



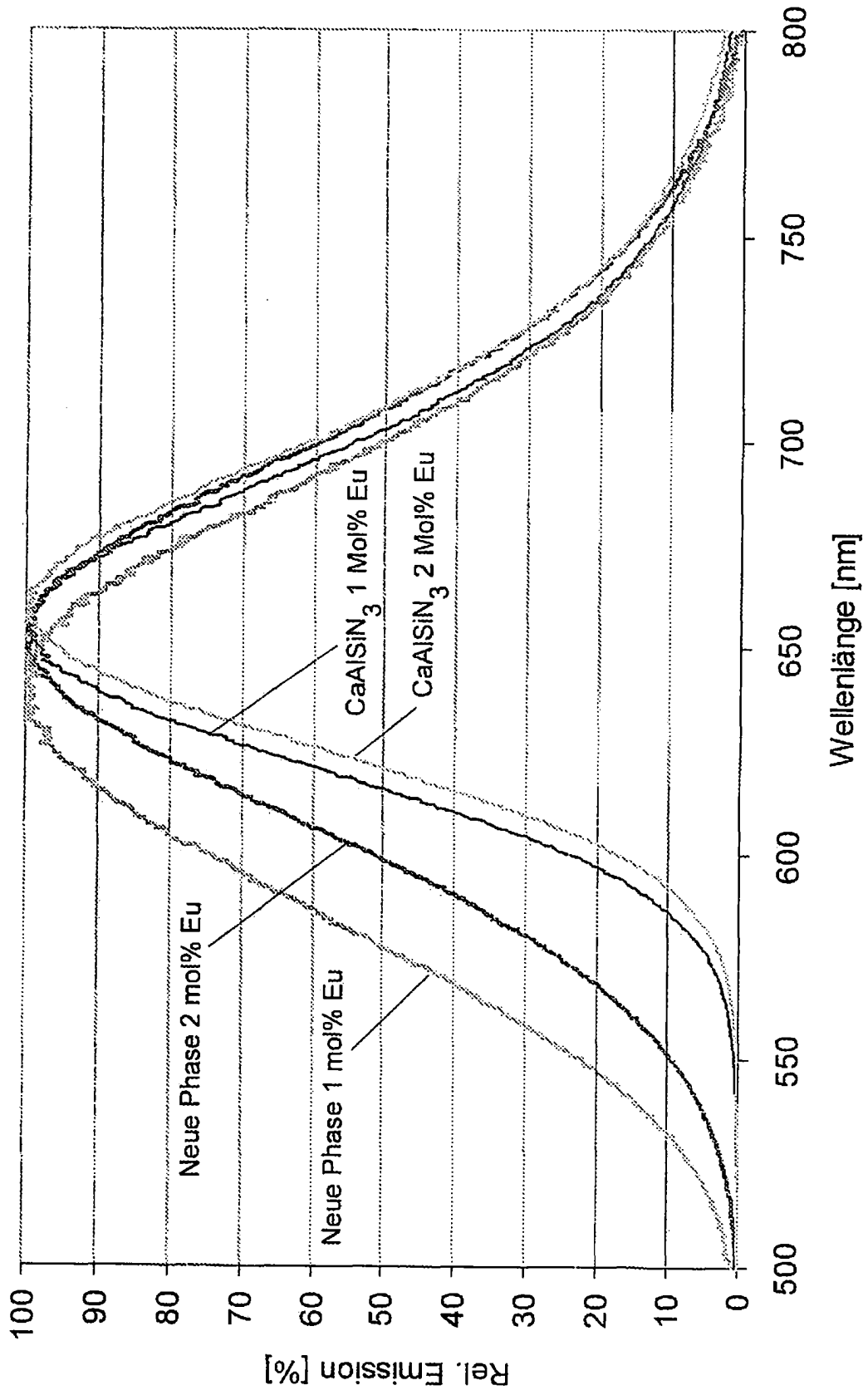


FIG 2

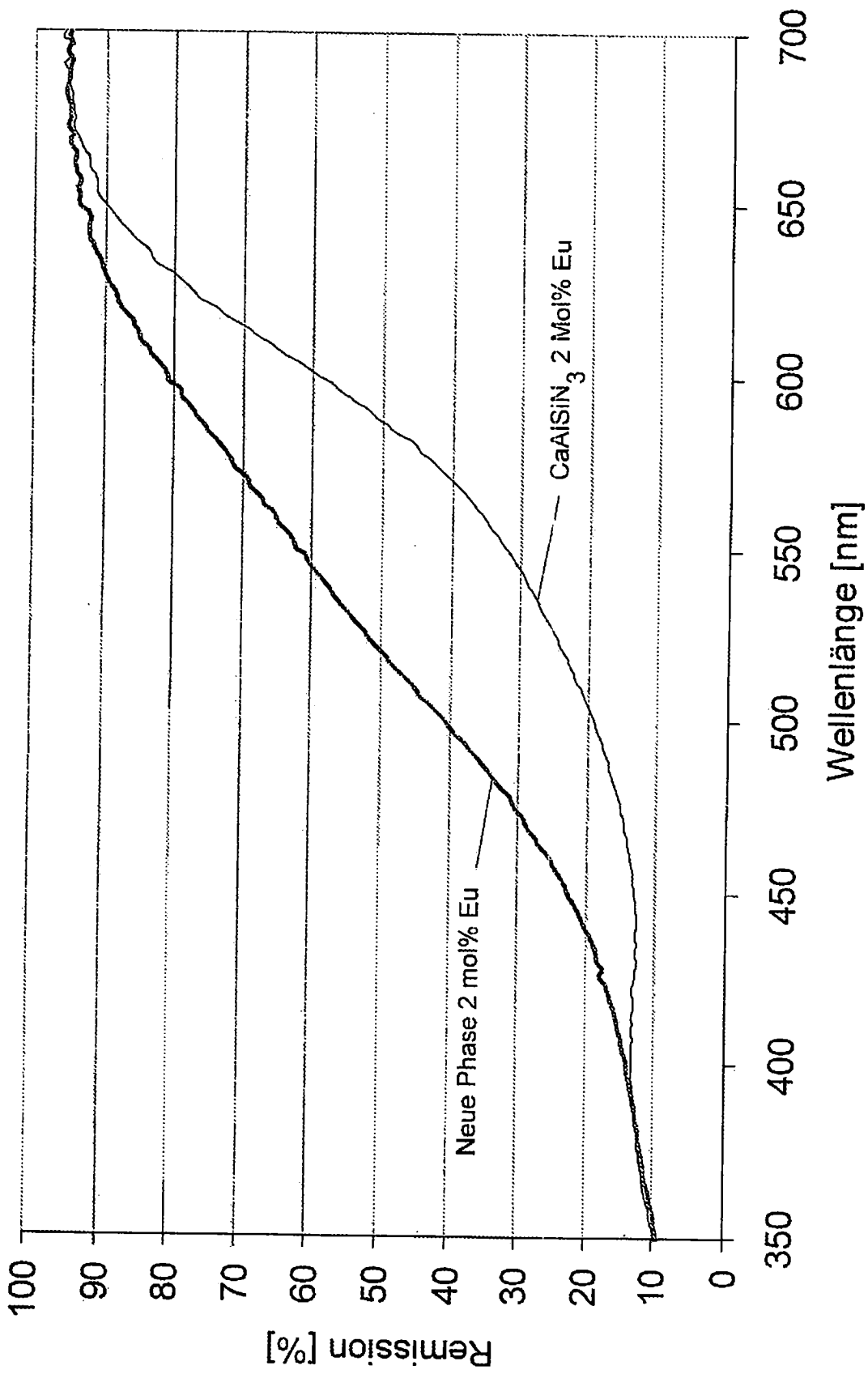


FIG 3

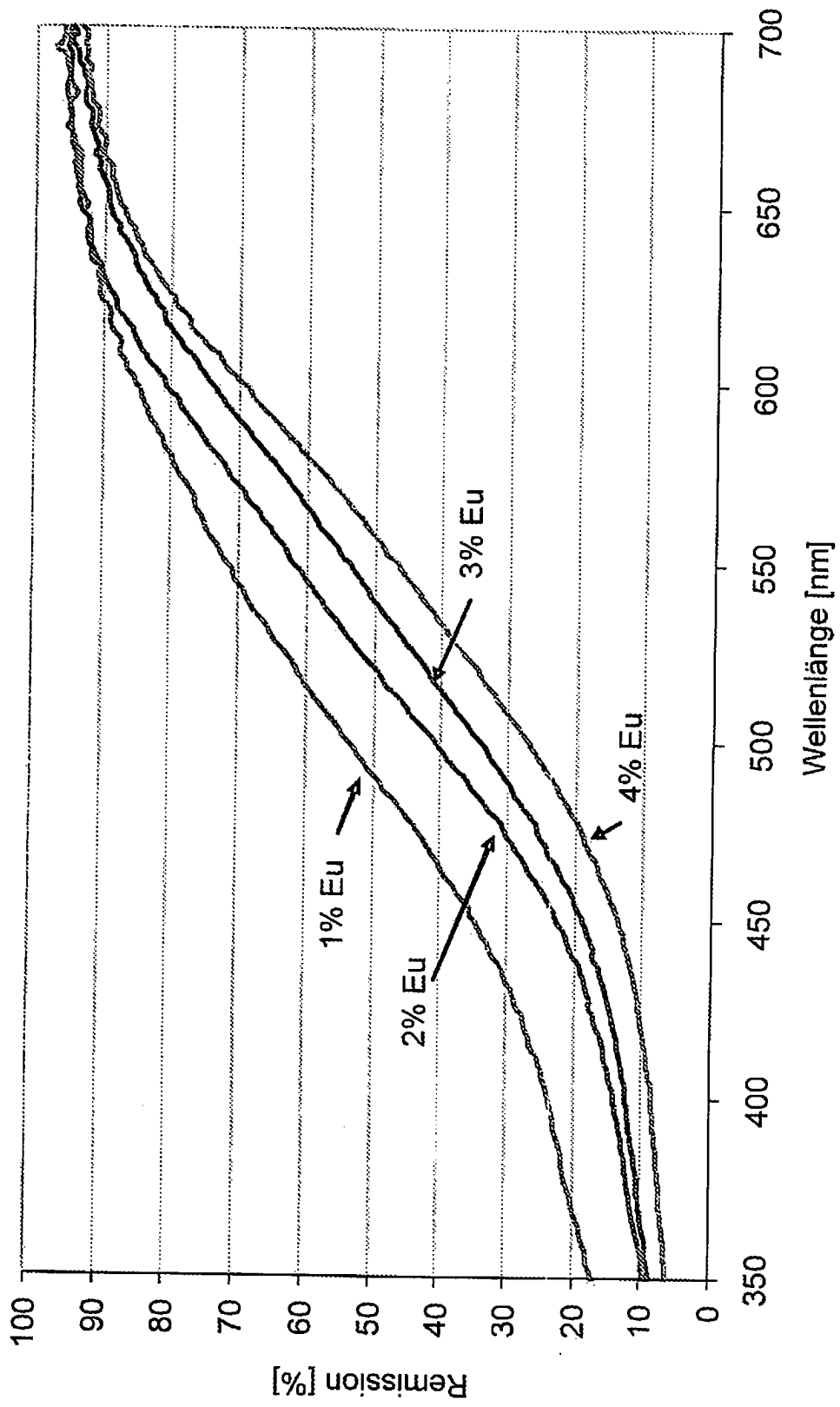
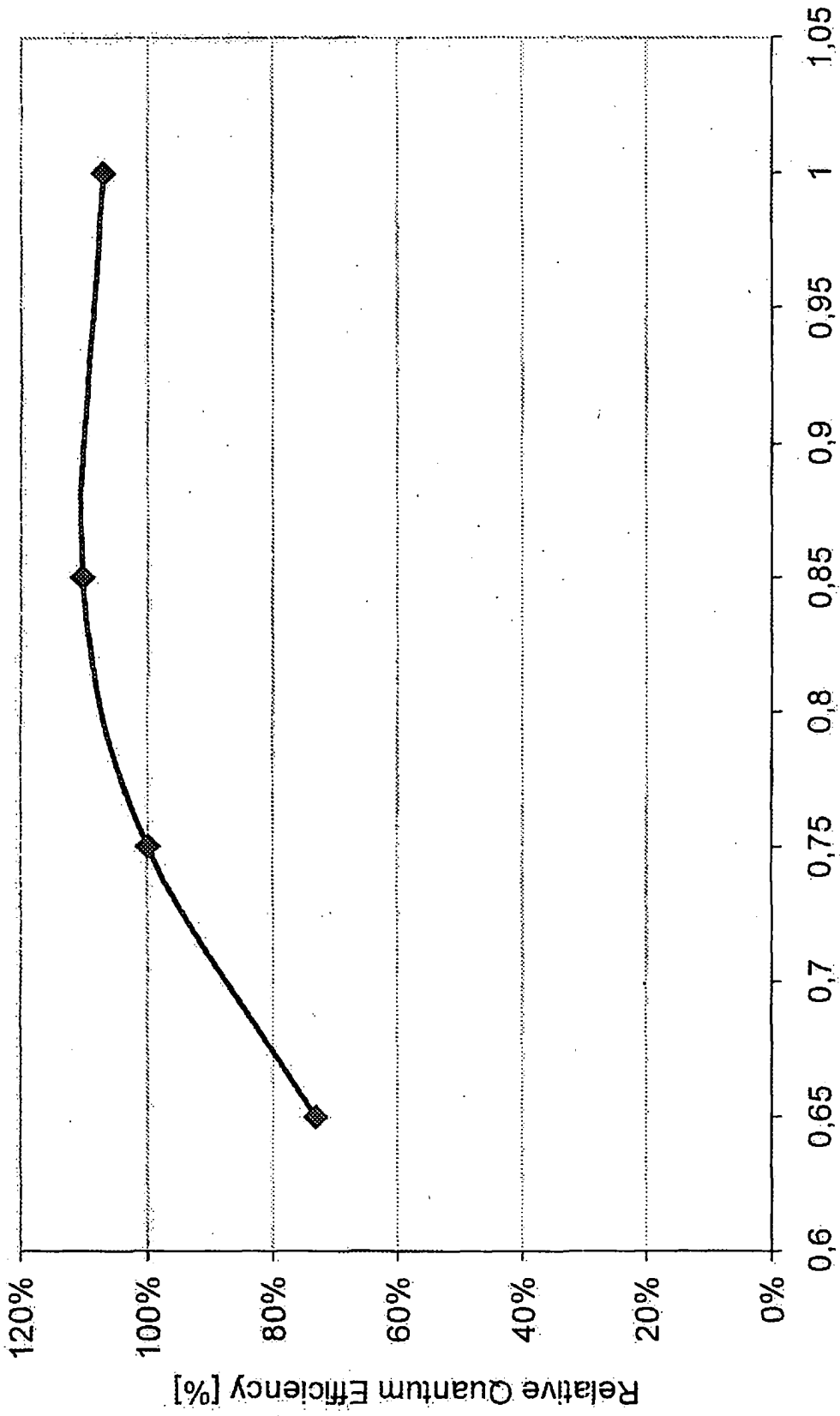
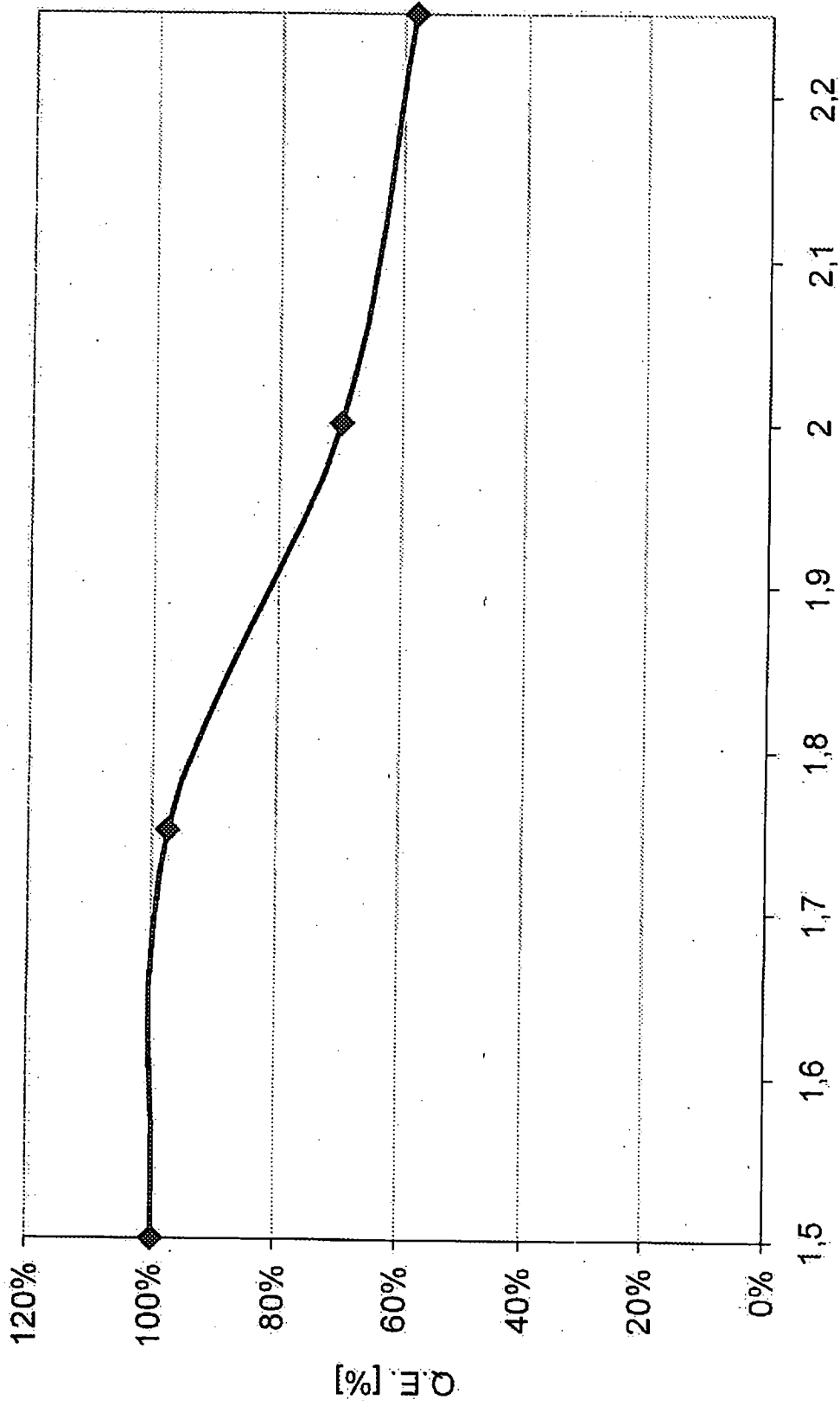


FIG 4



Aluminiumanteil (zu Ca = 1 und Si = 1,5)

FIG 5



Siliziumanteil (zu Ca = 1 und Al = 0,75)

FIG 6

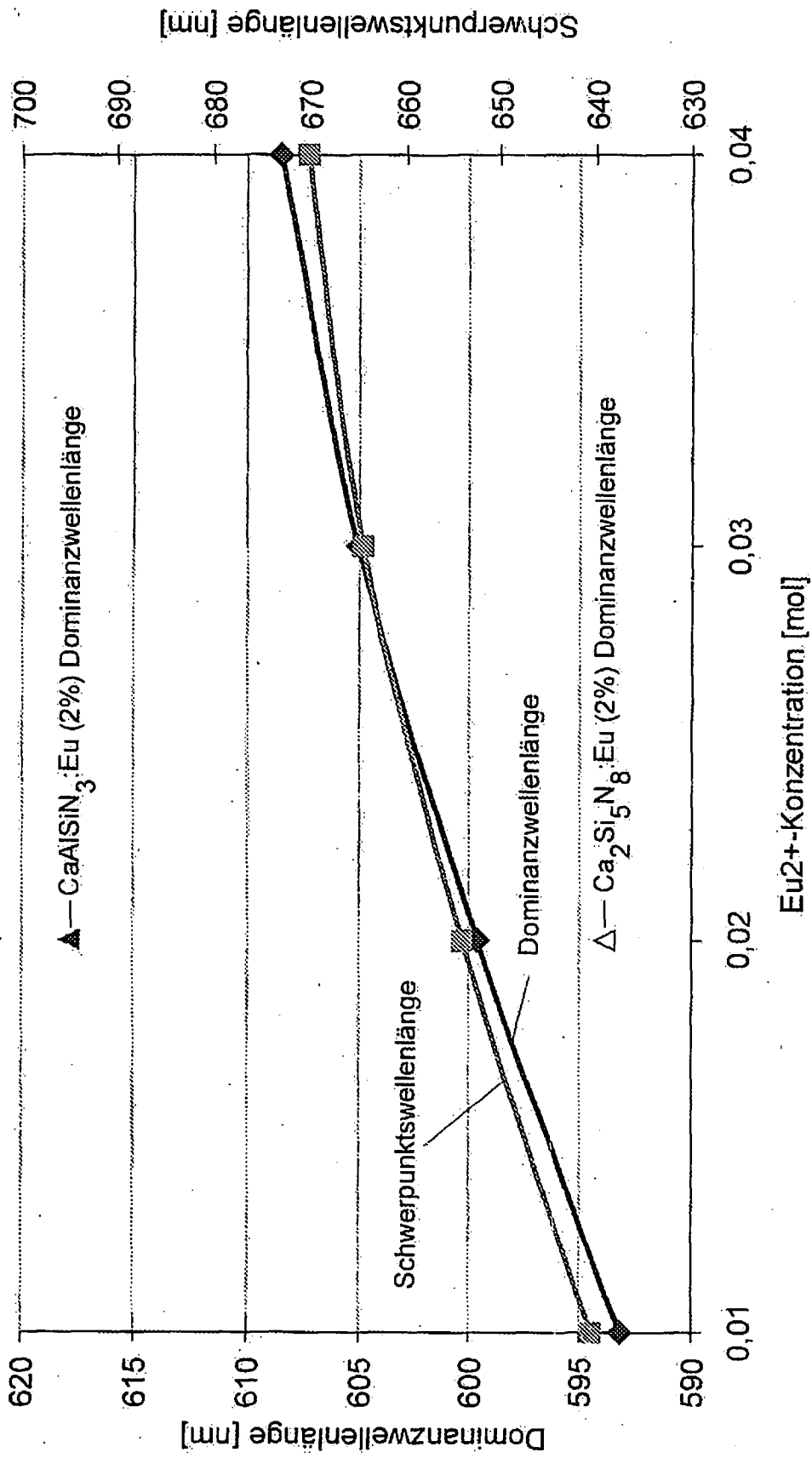


FIG 7

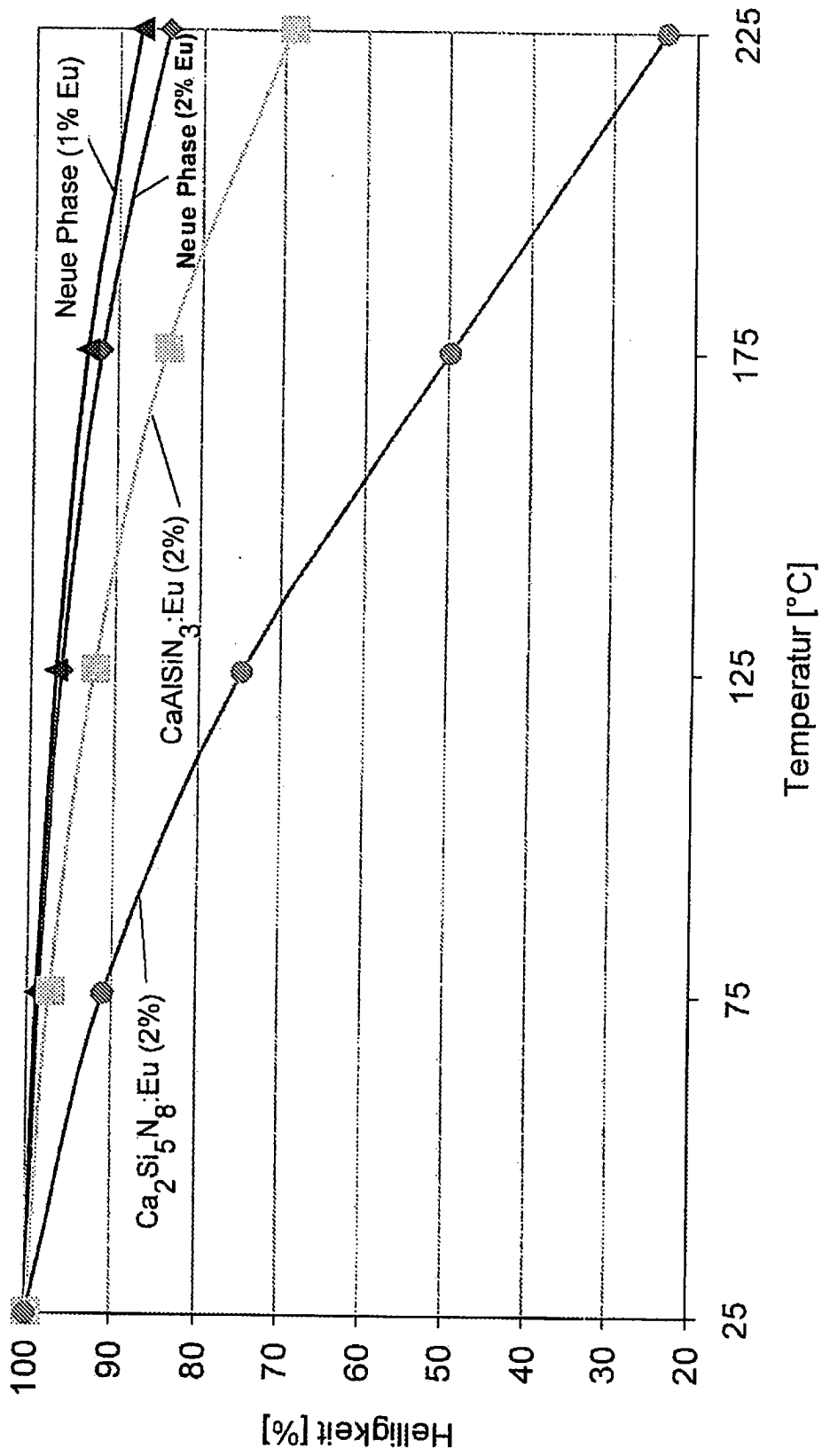


FIG 8

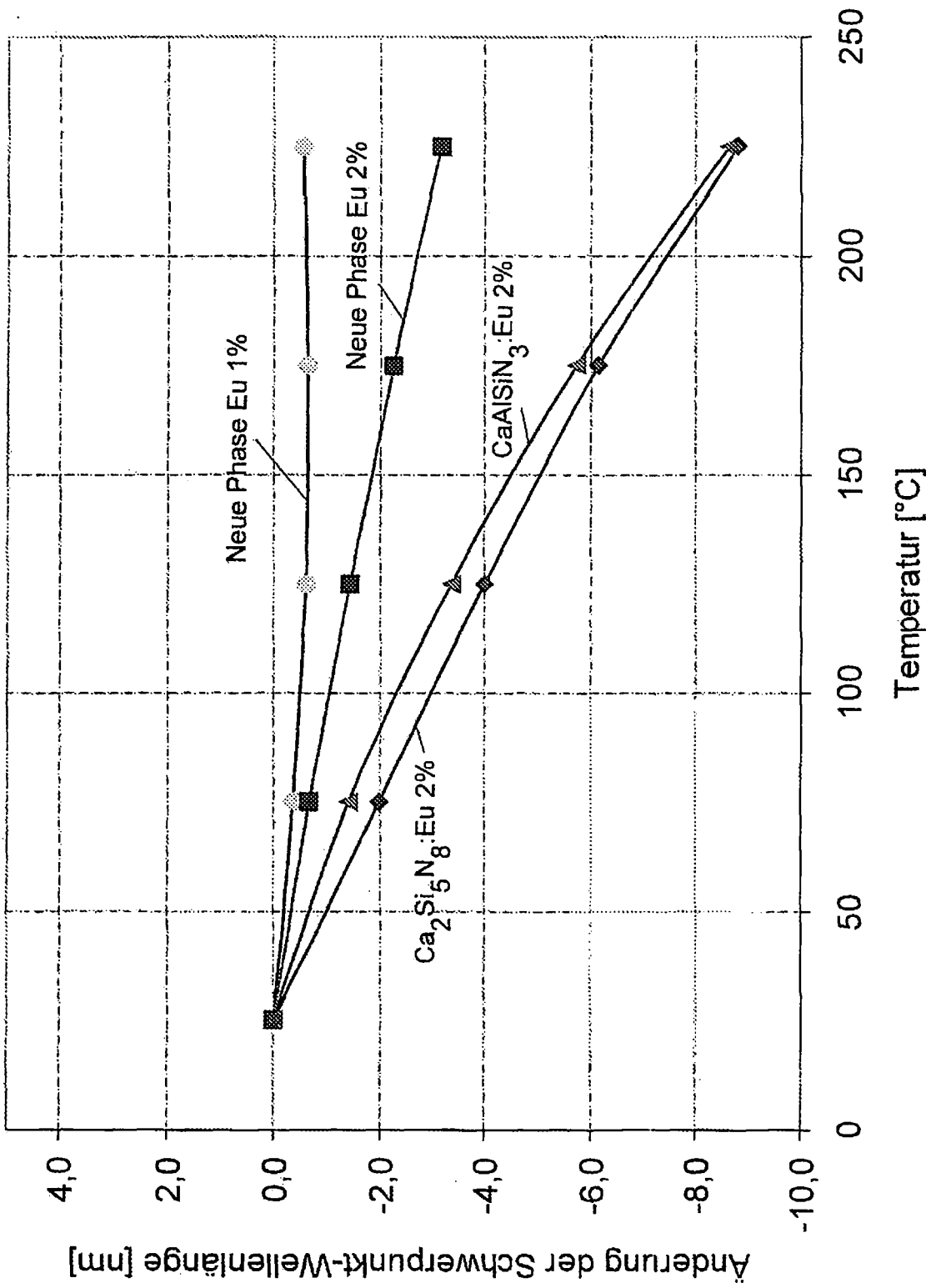


FIG 9

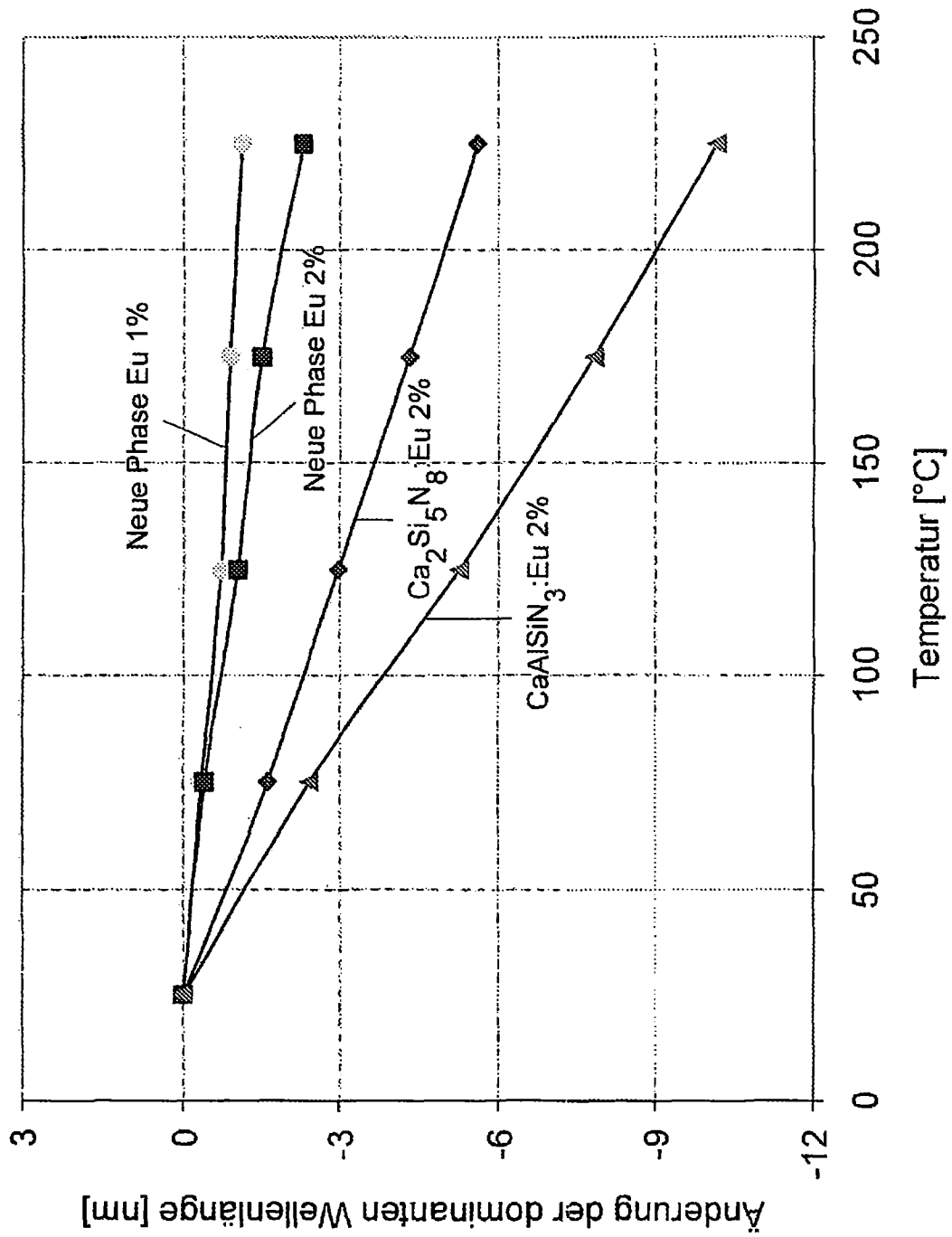


FIG 10

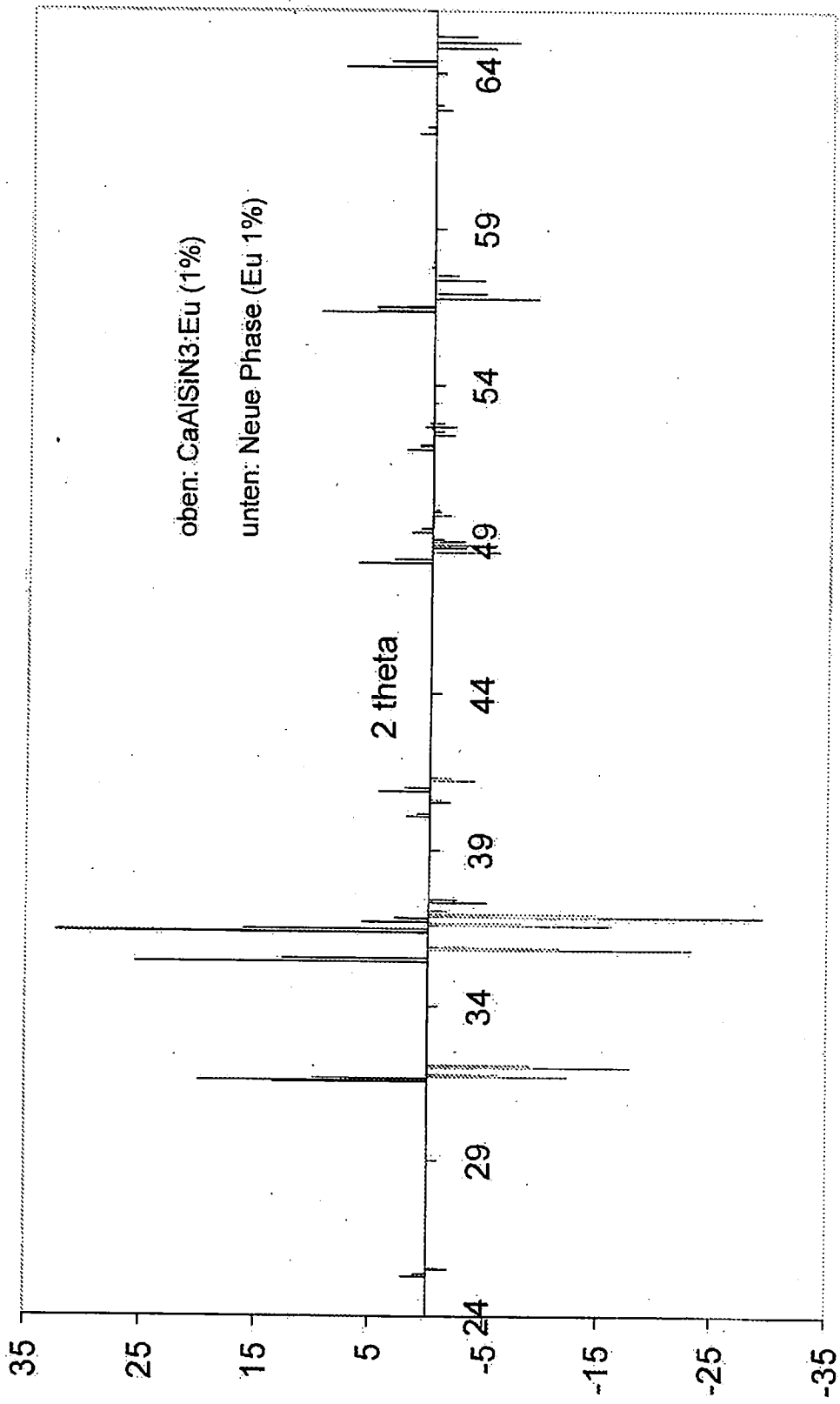


FIG 11

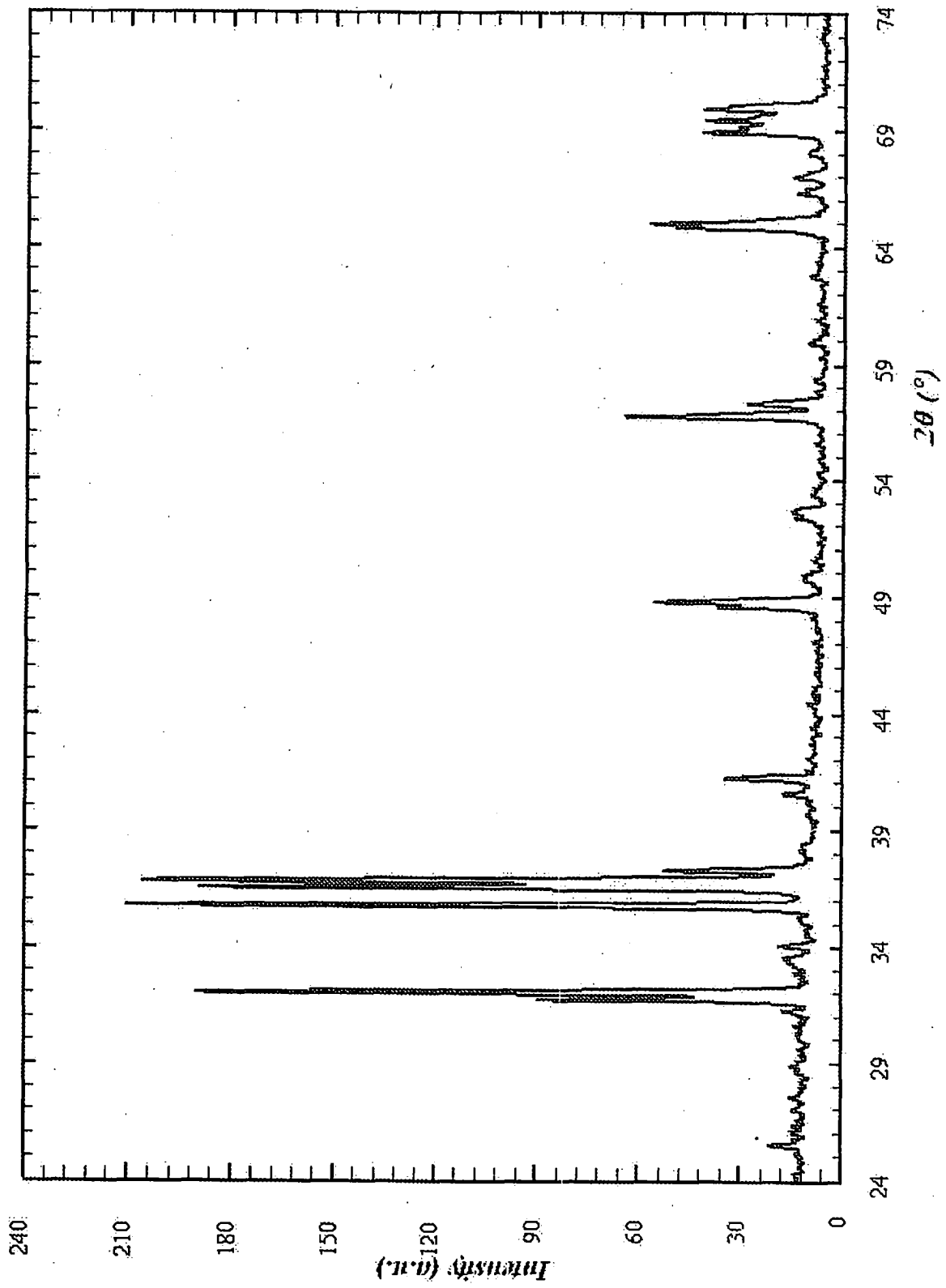


FIG 12

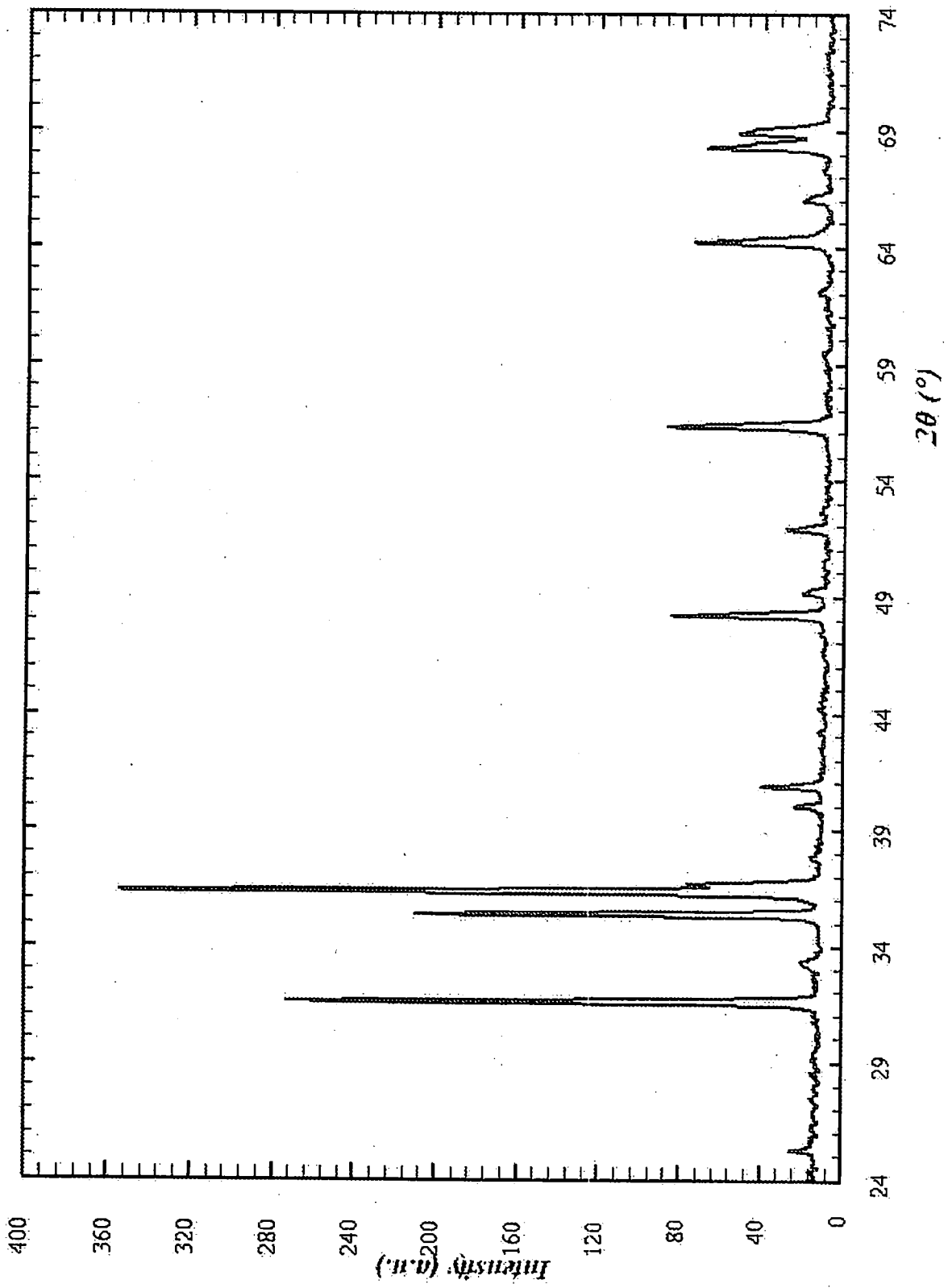


FIG 13

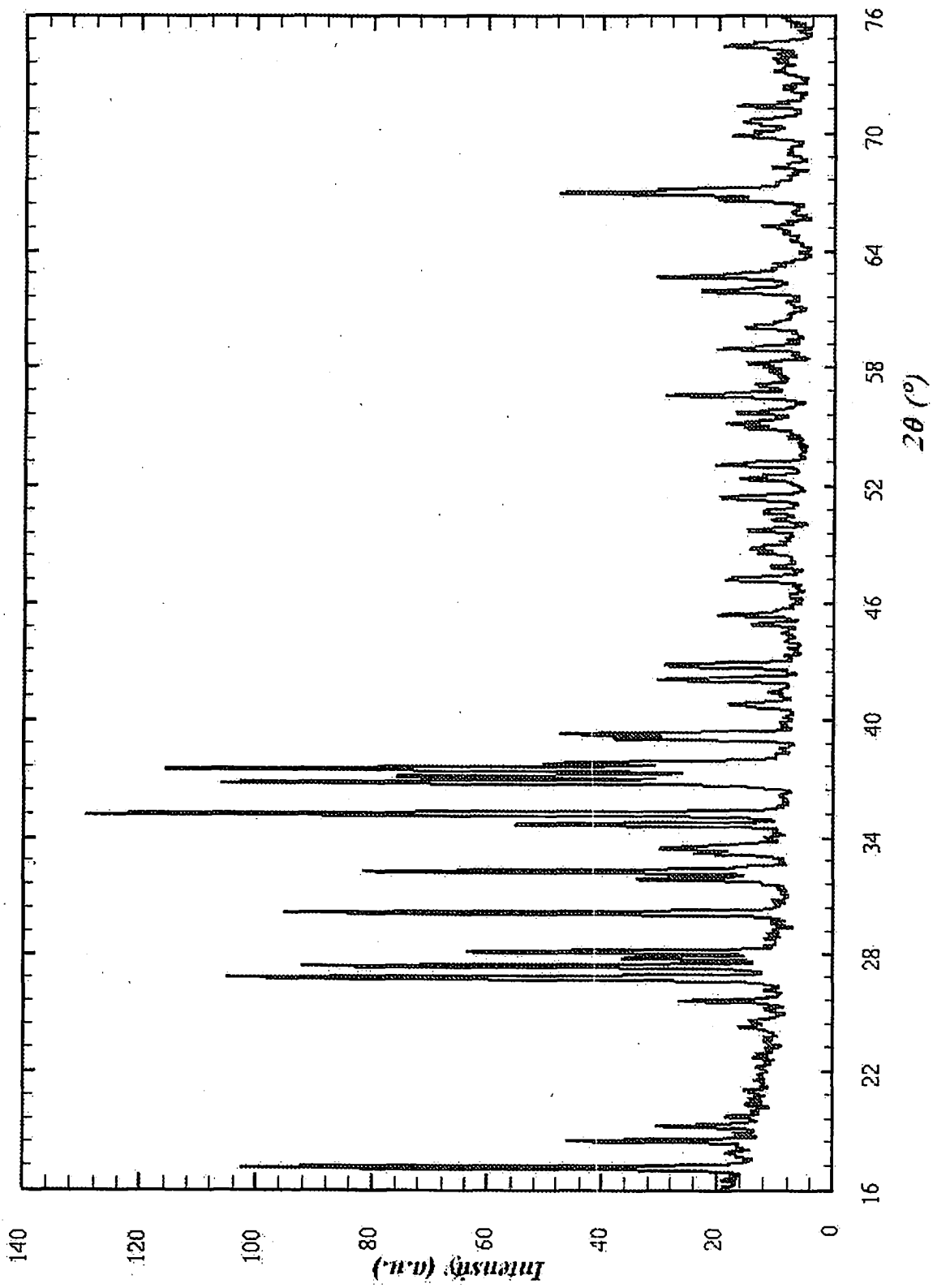


FIG 14

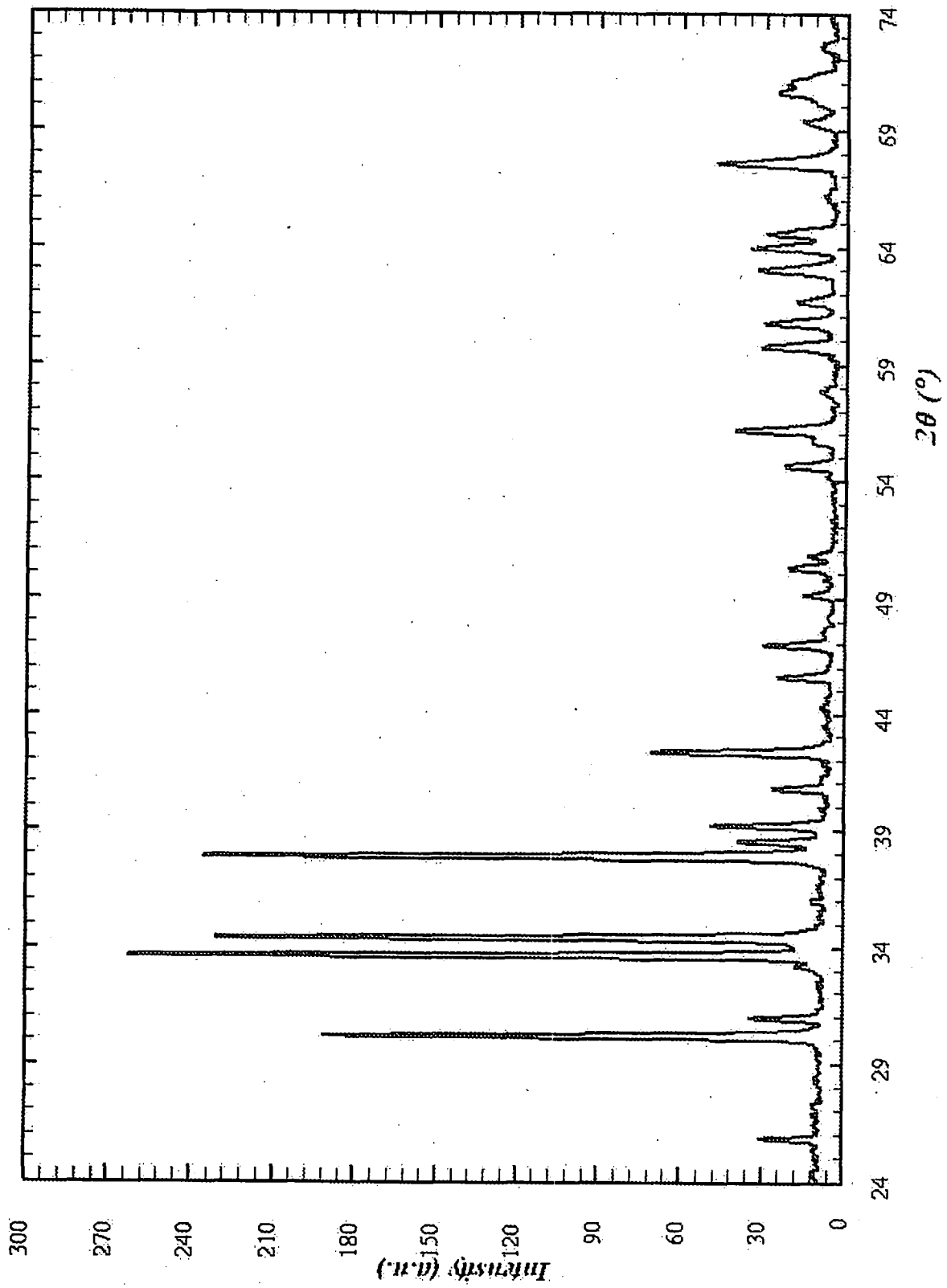


FIG 15

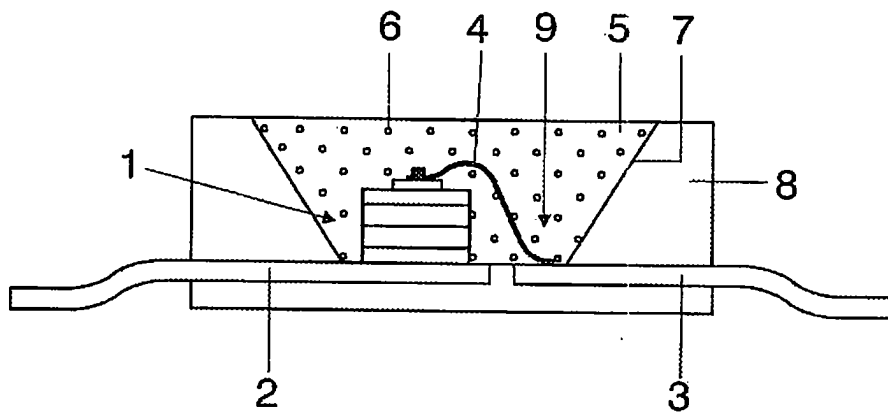


FIG 16

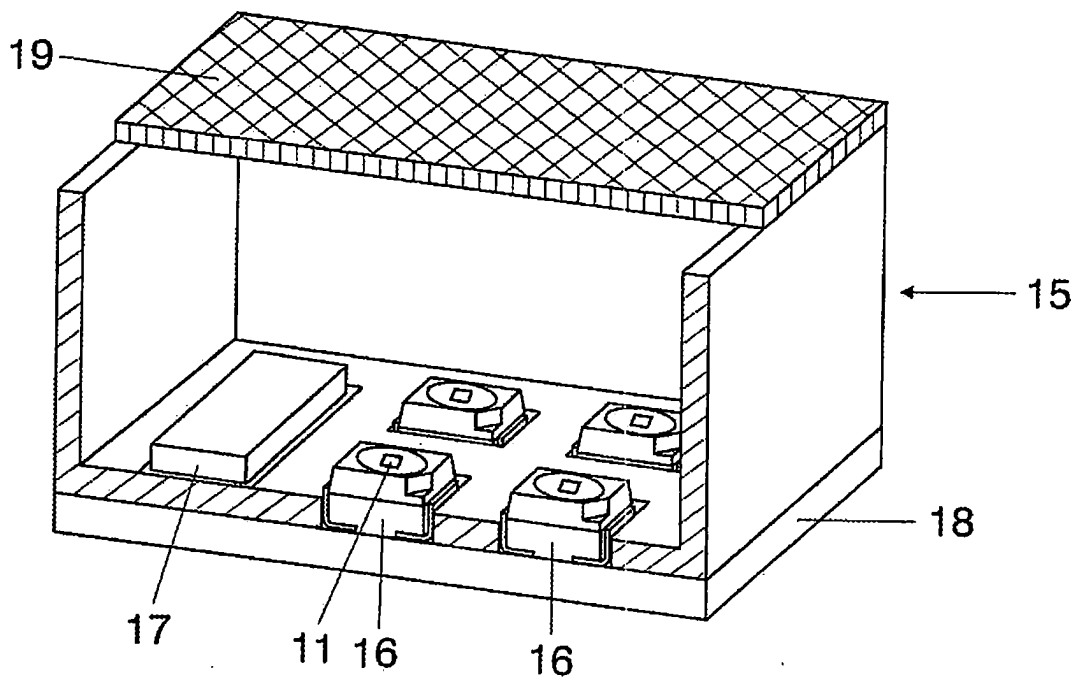


FIG 17

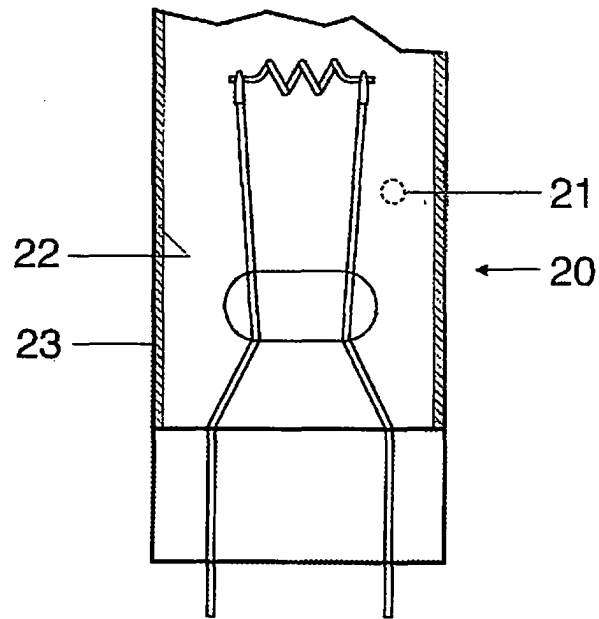


FIG 18

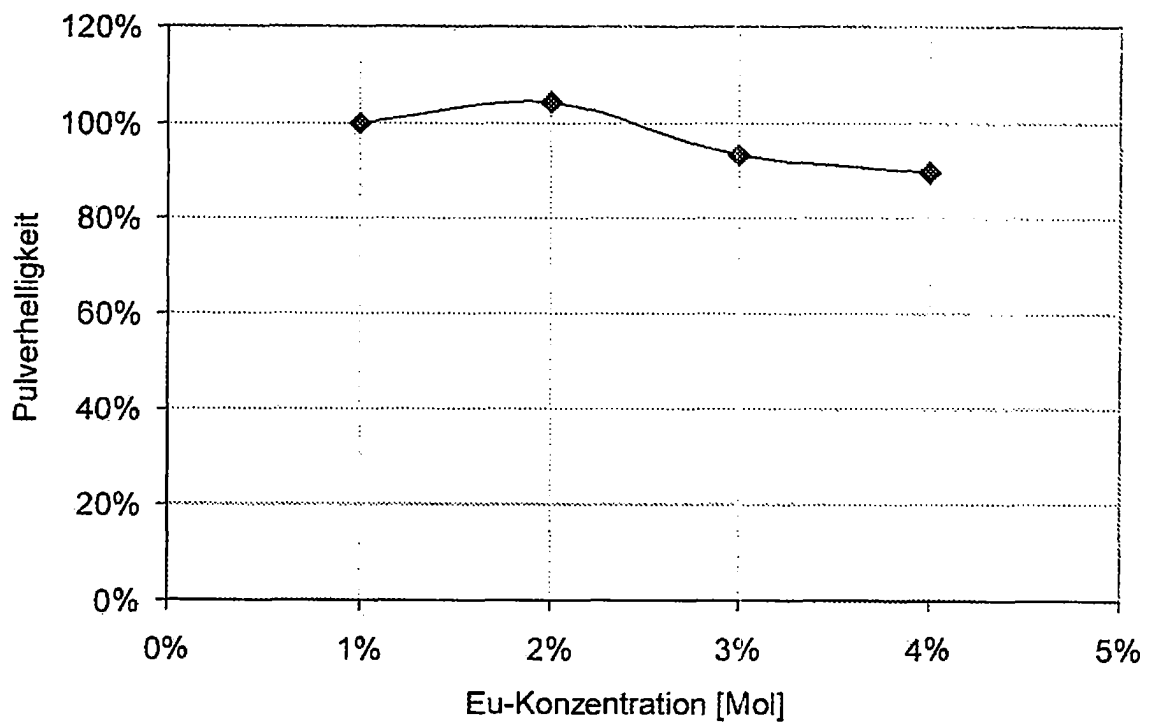


FIG 19

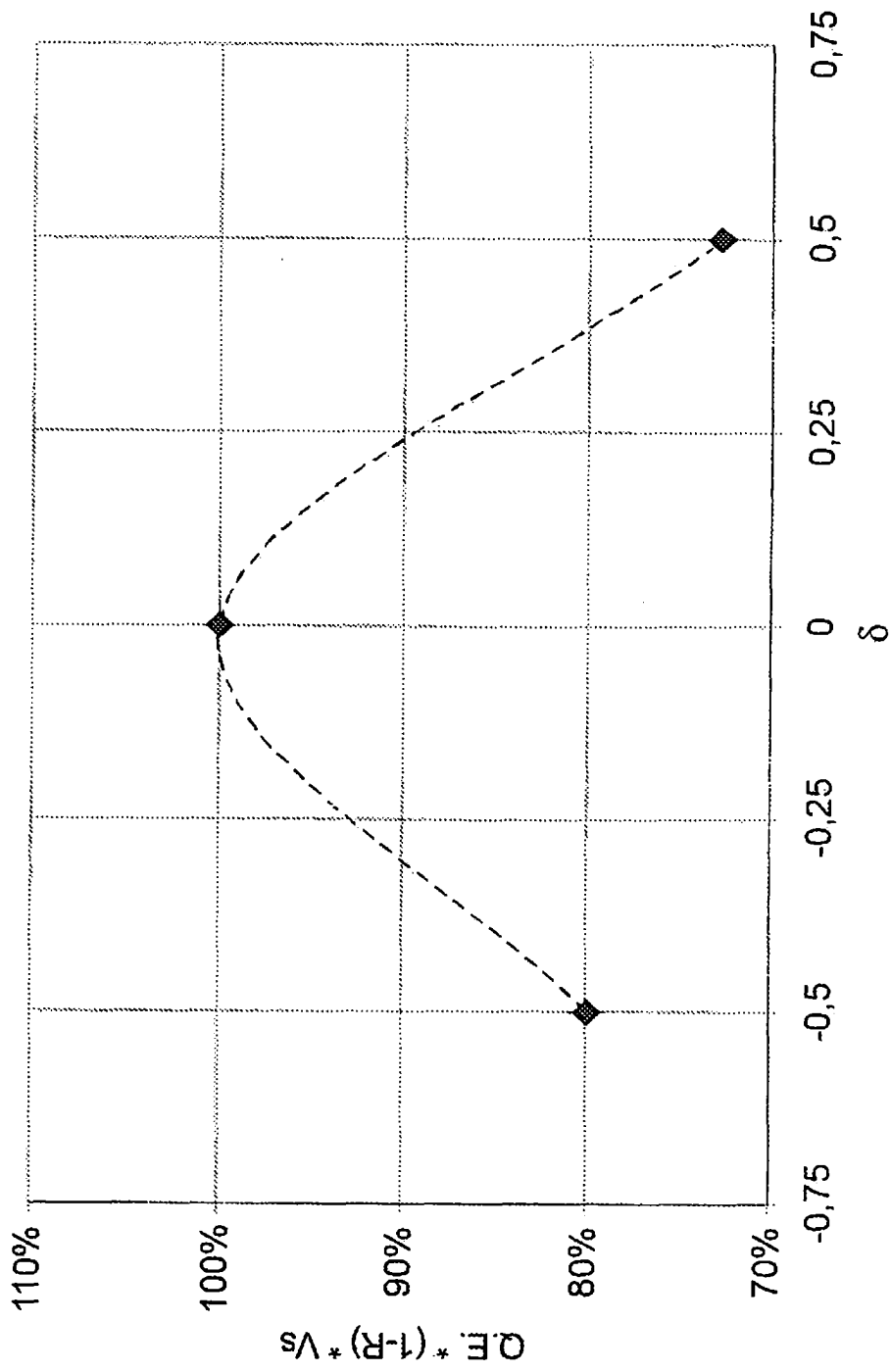


FIG 20

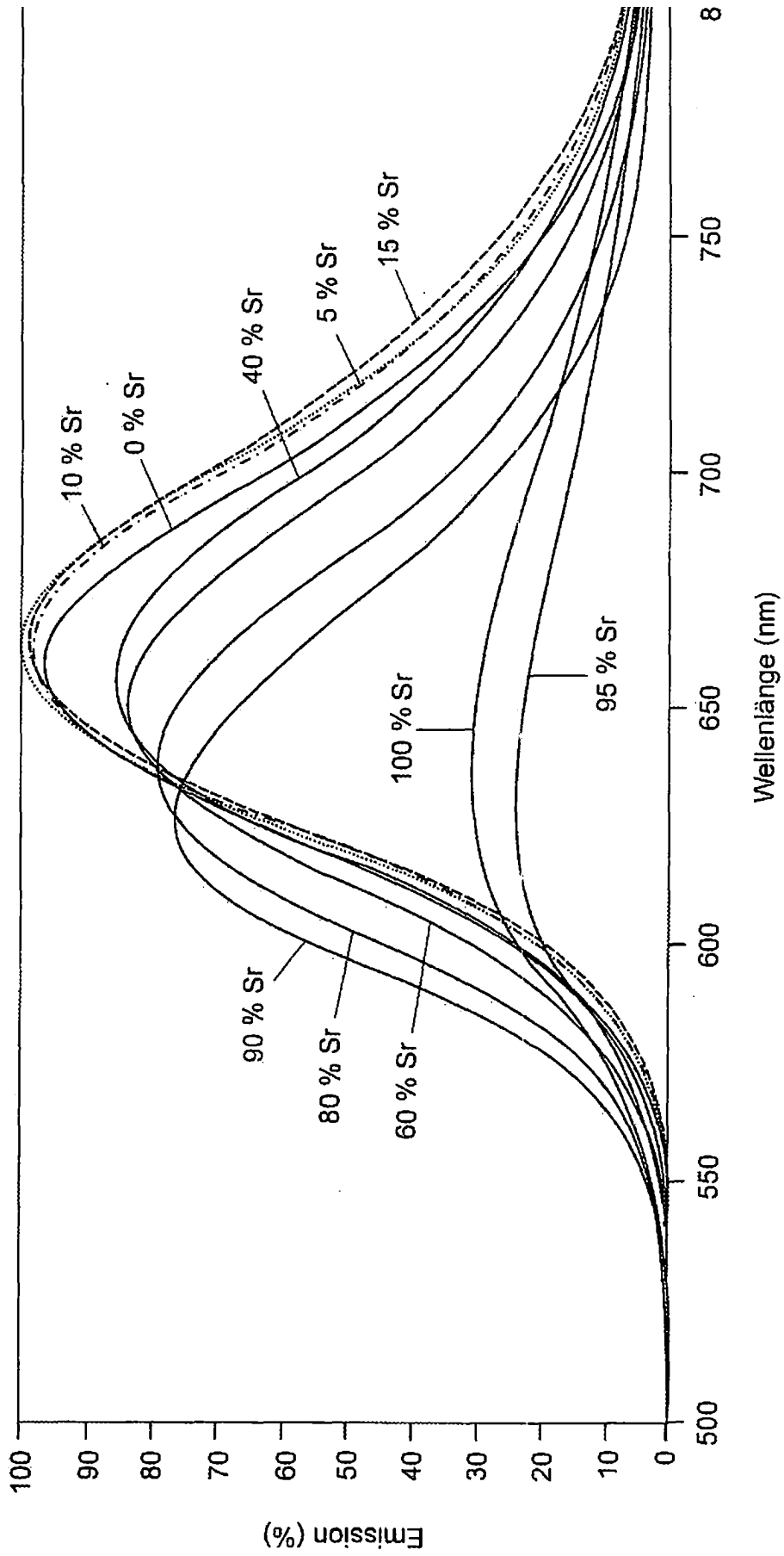


FIG 21

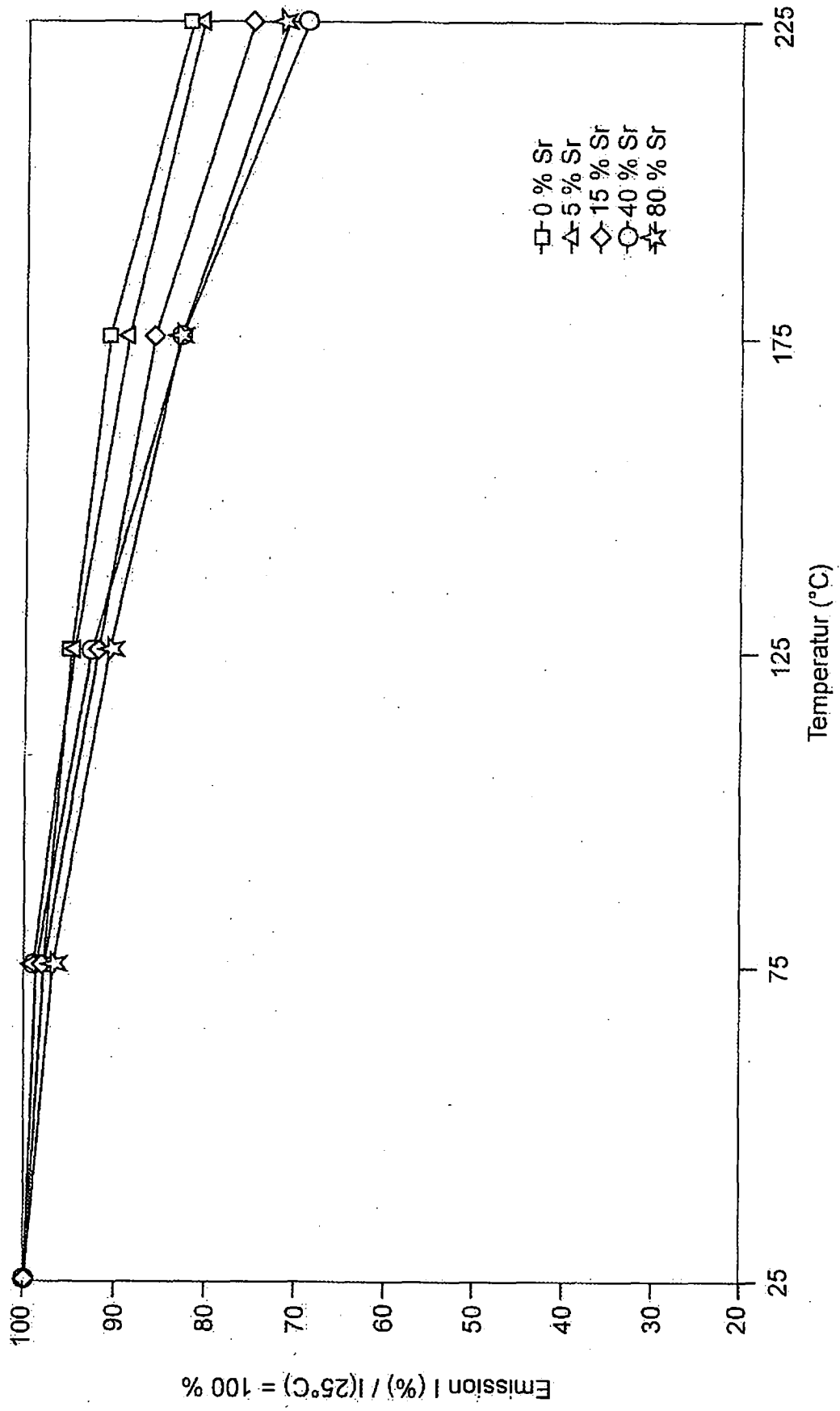


FIG 22

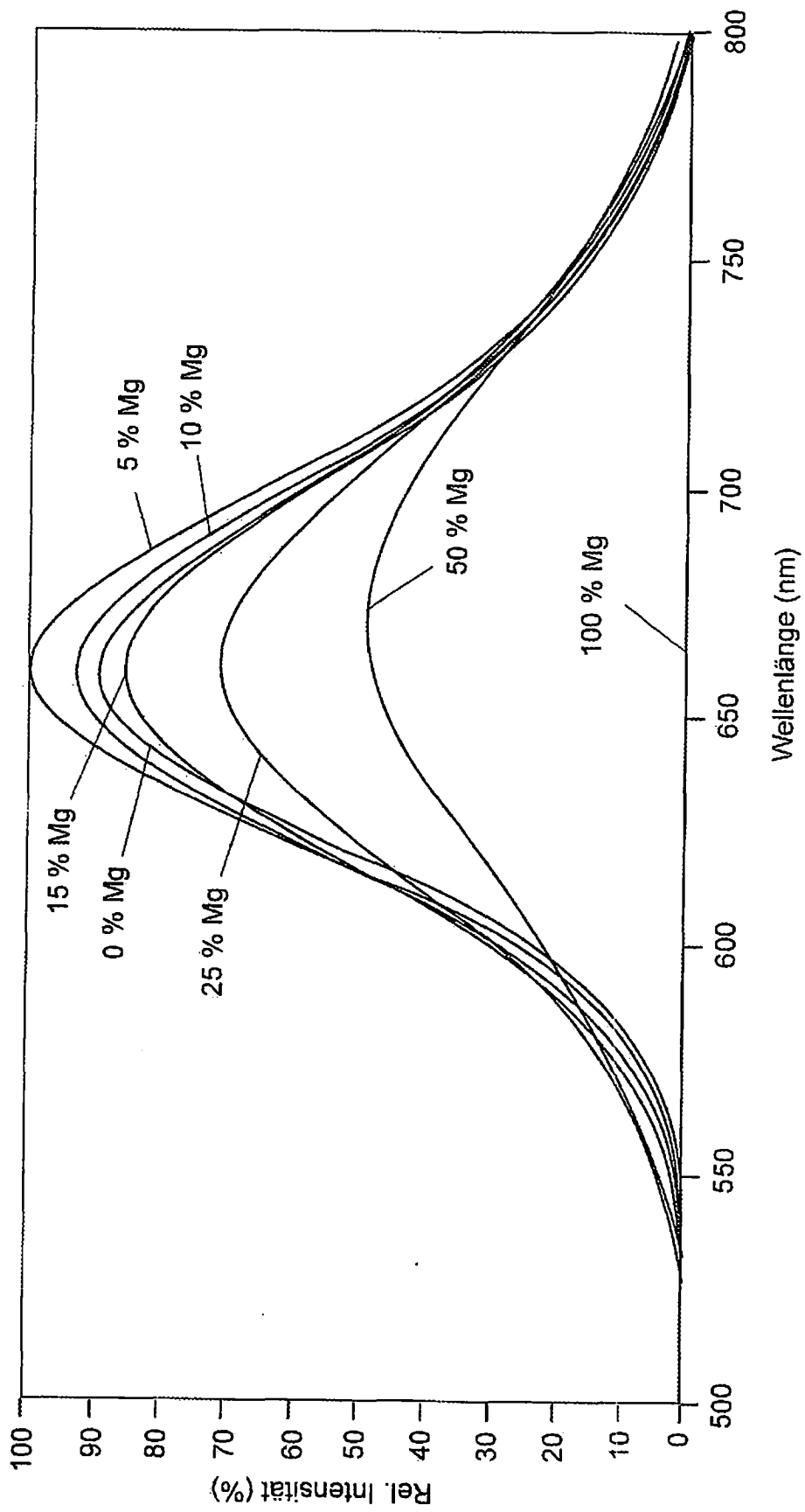


FIG 23

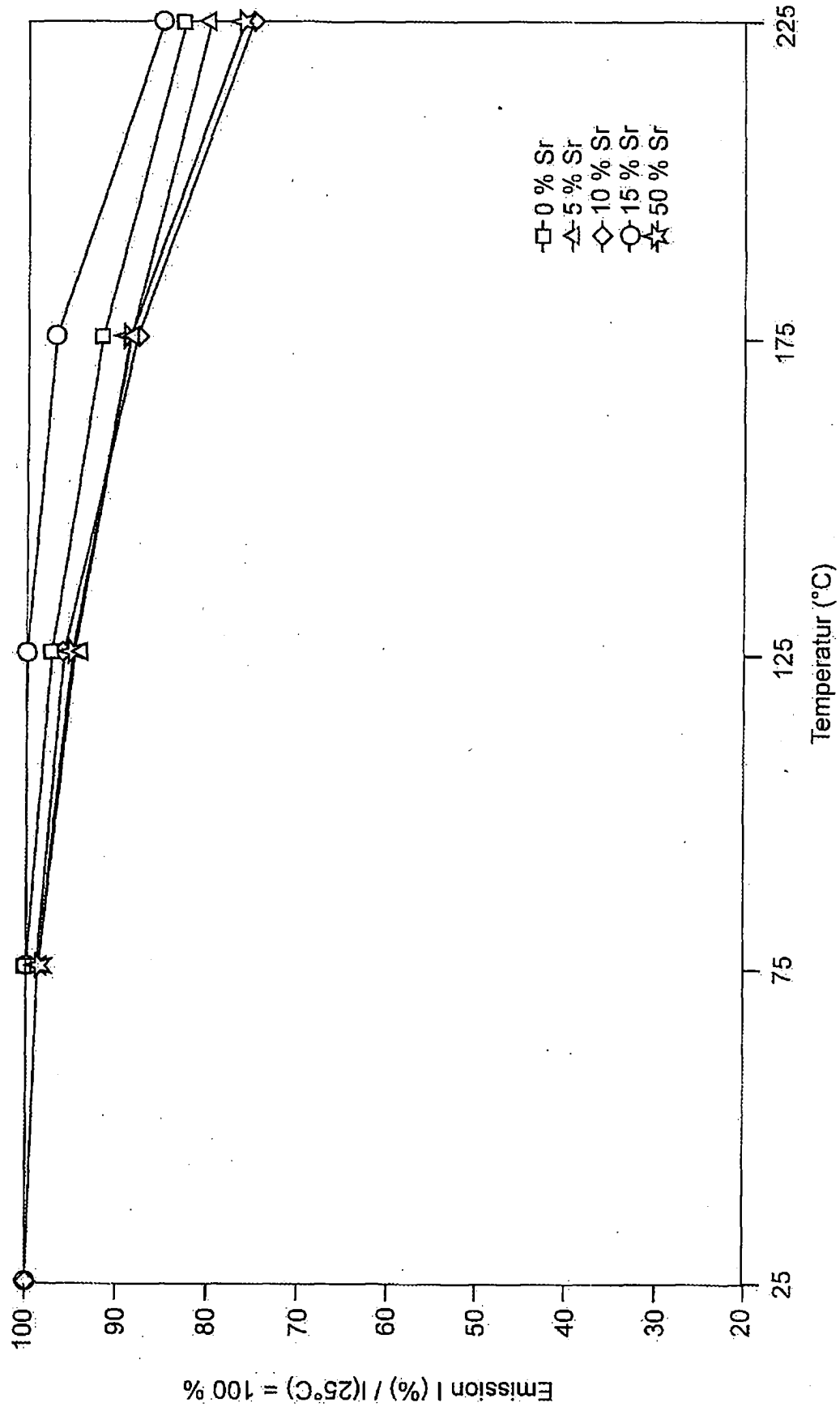


FIG 24

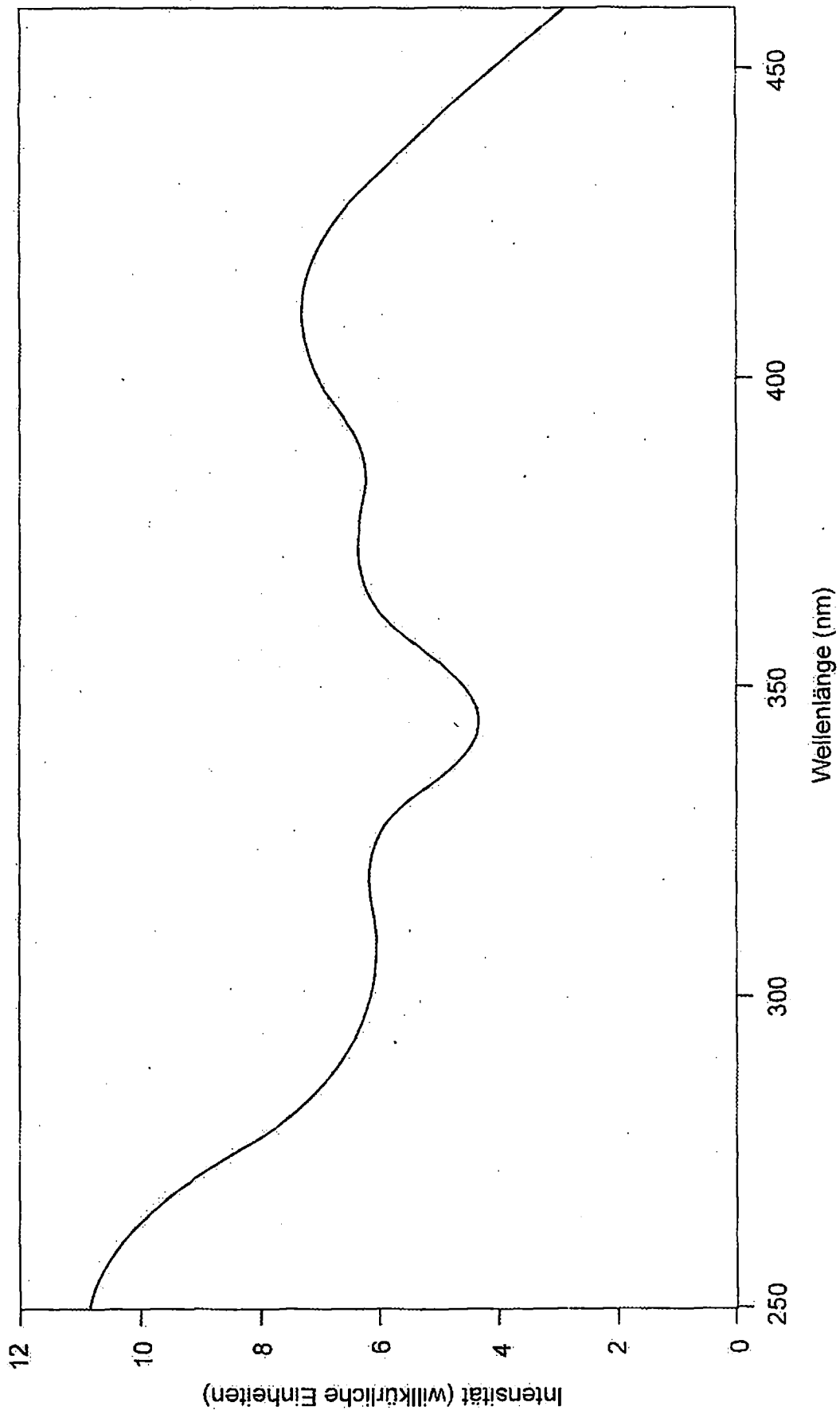


FIG 25

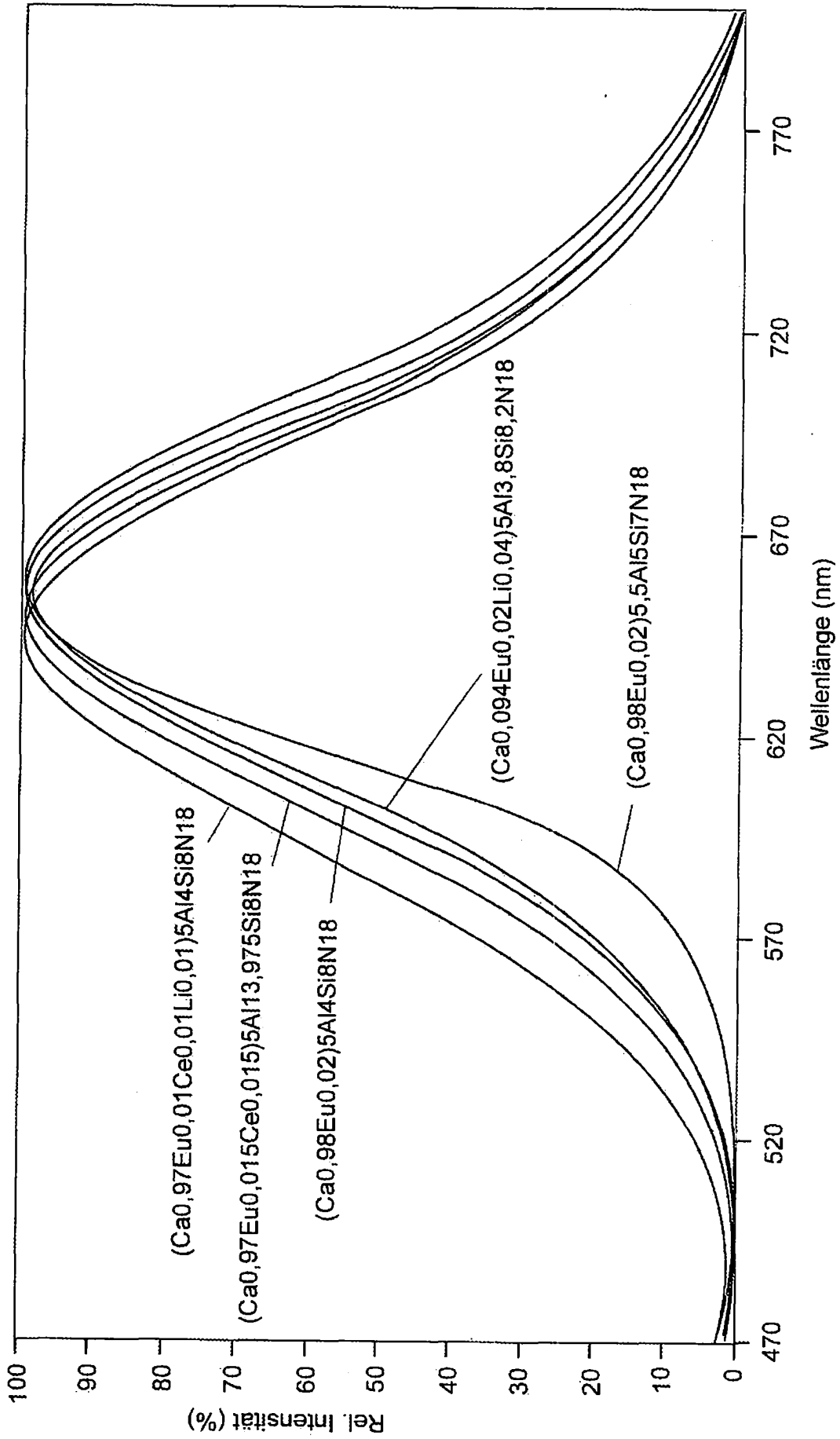


FIG 26

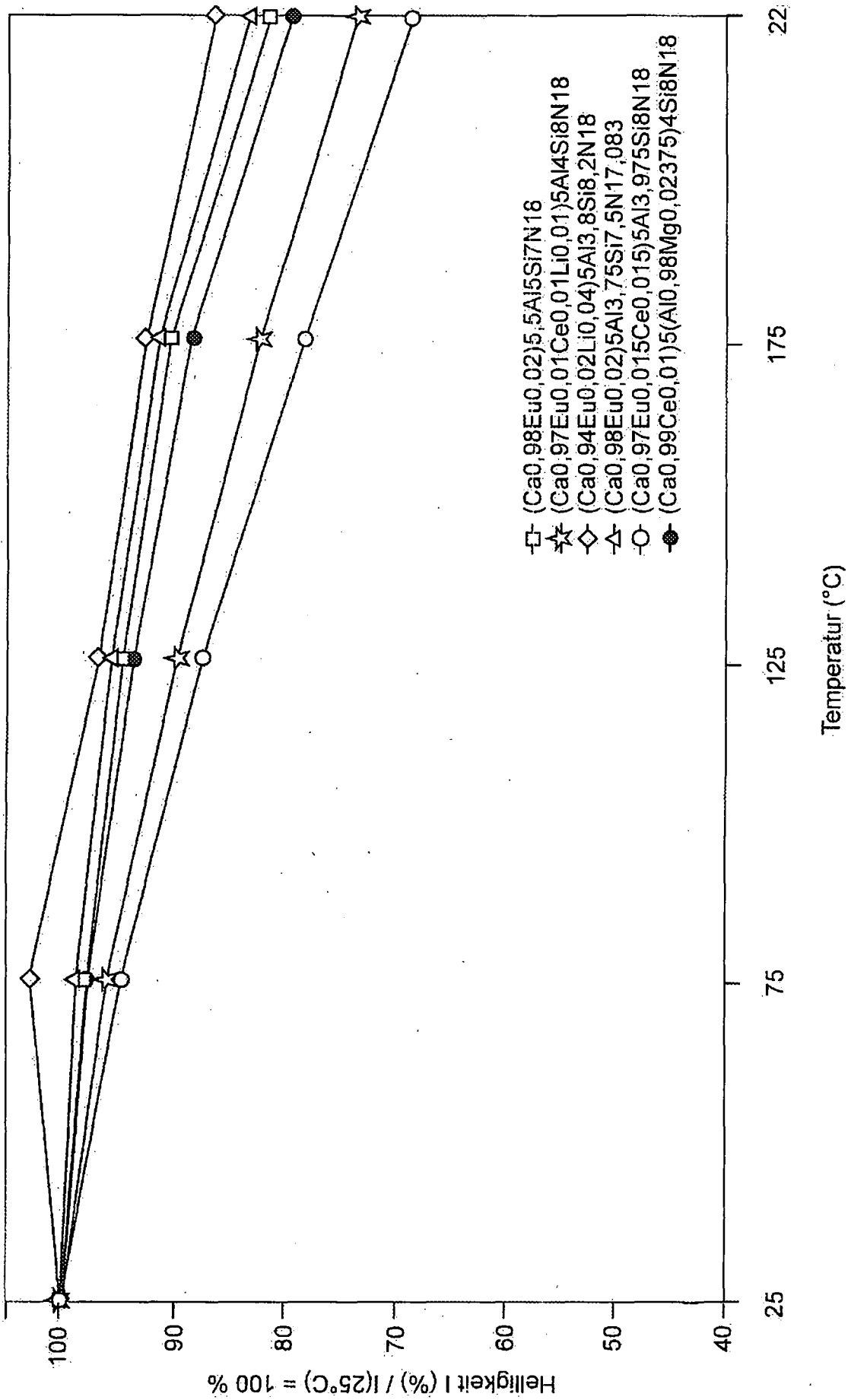


FIG 27