

(19)



(11)

EP 2 718 396 B9

(12)

KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(15) Korrekturinformation:
Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe
Beschreibung Abschnitt(e) 63, 64
Ansprüche EN 1

(51) Int Cl.:
C09K 11/08 ^(2006.01) **C09K 11/77** ^(2006.01)
H01L 33/50 ^(2010.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/067337

(48) Corrigendum ausgegeben am:
15.08.2018 Patentblatt 2018/33

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/041377 (28.03.2013 Gazette 2013/13)

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.02.2018 Patentblatt 2018/07

(21) Anmeldenummer: **12766927.3**

(22) Anmeldetag: **05.09.2012**

(54) Beleuchtungseinheit

Illumination unit

Unité d'éclairage

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(72) Erfinder:
• **HUCKENBECK, Barbara**
86159 Augsburg (DE)
• **CUI, Hailing**
93051 Regensburg (DE)
• **JERMANN, Frank**
86343 Königsbrunn (DE)

(30) Priorität: **23.09.2011 DE 202011106052 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.04.2014 Patentblatt 2014/16

(74) Vertreter: **Epping - Hermann - Fischer**
Patentanwalts-gesellschaft mbH
Schloßschmidstraße 5
80639 München (DE)

(73) Patentinhaber:
• **OSRAM GmbH**
80807 München (DE)
• **OSRAM Opto Semiconductors GmbH**
93055 Regensburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2011/160944 DE-A1-102006 016 548
JP-A- 2007 137 946 JP-A- 2009 040 944
US-A1- 2006 232 193

EP 2 718 396 B9

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung geht aus von einer Lichtquelle gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1, insbesondere einer Konversions-LED. Derartige Konversions-LEDs sind insbesondere für Allgemeinbeleuchtung geeignet.

Stand der Technik

10 **[0002]** Aus der US-B 7 489 073 ist eine Konversions-LED bekannt, die als Leuchtstoff ein modifiziertes reguläres Orthosilikat verwendet.

Die Druckschrift WO 2011/160944 A1 betrifft einen Leuchtstoff auf der Basis von modifiziertem $M_2SiO_4 \cdot D$ und eine Lichtquelle mit einem solchen Leuchtstoff.

15 In der Druckschrift DE 10 2006 016 548 A1 und in der Druckschrift US 2006/0232193 A1 ist je ein blau bis orange emittierender Leuchtstoff und eine zugehörige Lichtquelle beschrieben.

Stabile grüne Leuchtstoffe, insbesondere mit einem Emissionsmaximum um 520-540 nm, stehen kaum zur Verfügung. Das erschwert den Einsatz von Konversions-LEDs bei der Displayhinterleuchtung und schränkt die Optimierung von High-CRI-LEDs oder Warmweiß-LEDs ein. Bisher werden in Produkten hauptsächlich Orthosilikate als Grünleuchtstoffe für diesen Bereich eingesetzt. Diese besitzen zwar teils hohe Quanteneffizienzen, zeigen aber ein unzureichendes Alterungsverhalten in LEDs.

20 **[0003]** Aus der US-B 7,489,073 ist ein Nitrido-Orthosilikat mit der Zusammensetzung $AE_{2-x-a}RE_xEu_aSiO_{4-x}N_x$ (AE=Sr, Ba, Ca, Mg; RE=Seltene Erden, insbesondere Y und/oder La) bekannt. EA oder auch AE steht hier für Erdalkali-Elemente. Durch den Einbau von YN und/oder LaN wird eine Rotverschiebung der spektralen Lage und zumeist eine Verbesserung der Quanteneffizienz des Leuchtstoffes erreicht. Das LED-Alterungsverhalten dieses Leuchtstoffes ist bereits mit dem dort beschriebenen Herstellverfahren deutlich besser als bei den konventionellen Orthosilikaten oder anderen grünen Sion-Leuchtstoffen wie z. B. $Ba_3Si_6O_{12}N_2 \cdot Eu$.

25 **[0004]** Für viele Anwendungen, wie z. B. für LCD-Hintergrundbeleuchtung, ist die Stabilität in feuchter Umgebung und bei höheren Temperaturen jedoch immer noch nicht optimal.

30 Darstellung der Erfindung

[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Beleuchtungseinheit gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die es gestattet, hohe Effizienz und Stabilität zu erzielen.

[0006] Diese Aufgabe wird gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1.

35 **[0007]** Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0008] Erfindungsgemäß wird jetzt ein neuartiger nitridischer Leuchtstoff bereitgestellt. Darunter fallen blau bzw. blaugrün bis gelb emittierende Leuchtstoffe, die insbesondere im Emissionsbereich typischer UV- und Blau-LEDs anregbar sind und gleichzeitig eine sehr hohe Stabilität in der LED aufweisen. Anwendungen können die Leuchtstoffe insbesondere in LEDs mit guter Farbwiedergabe, in LEDs für LCD-Hintergrundbeleuchtung, Color-on-demand LEDs oder weißen OLEDs finden. Auch ein Einsatz bei Laser Remote-Phosphor-Geräten (LARP) oder LED Remote Phosphor-Geräten ist möglich.

[0009] Weiße Halbleiter-basierte Lichtquellen wie LED, LARP und LERP gewinnen insbesondere in der LCD-Hinterleuchtung immer mehr an Bedeutung. Insbesondere steigt die Nachfrage nach warmweißen LEDs mit niedrigen Farbtemperaturen und guter Farbwiedergabe und gleichzeitig hoher Effizienz.

45 **[0010]** Die Leuchtstoffe müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen: Eine sehr hohe Stabilität gegenüber chemischen Einflüssen, beispielsweise Sauerstoff, Feuchtigkeit, Wechselwirkungen mit Vergussmaterialien, sowie gegenüber Strahlung. Um einen stabilen Farbort bei steigender Systemtemperatur zu gewährleisten, sind außerdem Leuchtstoffe erforderlich, die ein geringes Temperaturlöschverhalten aufweisen.

[0011] Derartige Leuchtstoffe werden in weißen LEDs und Color-on-Demand LEDs eingesetzt.

50 **[0012]** Die Anregung derartiger Leuchtstoffe geschieht bevorzugt mit kurzwelliger Strahlung im UV und kurzwelligen Blau, insbesondere im Bereich 360 bis 480 nm.

[0013] Die Erfindung basiert auf der Bereitstellung von Leuchtstoffen aus den Stoffklassen der Nitrido-Orthosilikate.

[0014] Es hat sich gezeigt, dass ein Unterschuss an SiO_2 bei diesen Leuchtstoffen zu höheren Quanteneffizienzen führt. Damit ergibt sich eine Zusammensetzung der Ansatzmischung für das stabilisierte Nitrido-Orthosilikat von $AE_{2-xa}RE_xEu_aSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x$ (AE=Sr, Ba, Ca, Mg; RE = Seltene Erdmetalle, ausgewählt aus der Gruppe La, Lu, Dy, Yb allein oder in Kombination), wobei x bevorzugt zwischen 0,002 und 0,02, a bevorzugt zwischen 0,01 und 0,2 liegt. Der für den SiO_2 -Unterschuss maßgebende Faktor y liegt im Bereich zwischen $0 < y \leq 0,1$, bevorzugt im Bereich von $0,002 \leq y \leq 0,02$. Bei dem hier beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Nitrido-Orthosilikats erweitert sich

außerdem bevorzugt in einer Ausführungsform die Eduktseite um Si_3N_4 und RE_2O_3 .

[0015] Für die Präparation von $\text{AE}_{2-x-a}\text{RE}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$ benötigt man entweder AECO_3 , SiO_2 , REN und Eu_2O_3 oder AECO_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , RE_2O_3 und Eu_2O_3 als Ausgangssubstanzen. Weiterhin können insbesondere Fluoride und Chloride, wie AECI_2 , AEF_2 , aber auch $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{F}$, H_3BO_3 , LiF und Kryolith, sowie Kombinationen davon, als Schmelzmittel eingesetzt werden.

[0016] Überraschenderweise zeigt sich, dass ein Leuchtstoff vom Typ stabilisiertes Nitrido-Orthosilikat mit ganz speziellen RE ausgewählt aus der Gruppe La, Lu, Dy, Yb allein oder in Kombination die für Halbleiter-Lichtquellen besonders kritischen Eigenschaften guter Effizienz bei Hochstrombetrieb und stabilen Alterungsverhaltens in optimaler Weise erfüllen. Dies gilt in besonderer Weise für die Anforderungen bei Lichtquellen für die LCD-Hinterleuchtung. Eine andere Anforderung ist Stabilität unter Bestrahlung mit Lasern als primärer Lichtquelle.

[0017] LCD-Hintergrundbeleuchtung gewinnt in vielen Industriesegmente immer mehr an Bedeutung. Insbesondere steigt die Nachfrage nach flachen Bauweisen der Hintergrundbeleuchtung. Sie kann zurzeit nur mittels Halbleiter-Lichtquellen wie LED-Hintergrundbeleuchtung befriedigt werden. Außerdem steigen gleichzeitig die Anforderungen der Bauteile bezüglich Farbwiedergabe, Lebensdauer und Effizienz stetig an.

[0018] Um z.B. eine weiße LED für die Hintergrundbeleuchtung, die einen hinreichend großen Farbraum besitzt, herstellen zu können, ist es erforderlich hinreichend schmalbandige grüne und rote Leuchtstoffe einzusetzen.

[0019] Die Leuchtstoffe müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen, um eine hohe Lebensdauer und Effizienz zu gewährleisten: Eine sehr hohe Stabilität gegenüber chemischen Einflüssen, beispielsweise Sauerstoff, Feuchtigkeit, Wechselwirkungen mit Vergussmaterialien, sowie gegenüber Strahlung. Um einen stabilen Farbort bei steigender Systemtemperatur zu gewährleisten, sind außerdem Leuchtstoffe erforderlich, die ein geringes Temperaturlöschverhalten bei Betriebstemperatur der LED aufweisen. Insbesondere grüne schmalbandige Leuchtstoffe, die eine hinreichende chemische Stabilität aufweisen, sind am Markt zurzeit nicht kommerziell erhältlich.

[0020] Bisherige LEDs für die Hintergrundbeleuchtung werden in der Regel entweder erreicht durch:

1. eine Kombination aus einer relativ langwelligen LED mit einem gelben Leuchtstoff,
2. eine Kombination von blauer LED mit breitbandigen Grünleuchtstoffen und Rotleuchtstoffen oder
3. eine Kombination von blauer mit einem schmalbandigen Grünleuchtstoff, bevorzugt ein Orthosilikat, und einem Rotleuchtstoff.

Die erste Lösung ist zwar effizient, es kann aber ein nur sehr kleiner Farbraum abgedeckt werden. Die zweite Lösung kann ebenfalls durch die breitbandige Grünemission nur für einen schmalen RGB-Farbraum genutzt werden. Die dritte Lösung ist zwar prinzipiell für einen NTSC Farbraum $> 85\%$ geeignet, aber zeigt aufgrund des verwendeten Grünleuchtstoffs (Orthosilikat) starke LED-Alterungserscheinungen und damit auch Effizienzverluste sowie Farbortverschiebungen, da Orthosilikate nicht hinreichend chemisch stabil sind. Die Abkürzung NTSC (National Television System Committee) bezieht sich dabei auf eine hochwertige Fernsehnorm.

[0021] Die erfindungsgemäße Lösung ist erstmals für eine ausreichend stabile und effiziente Hintergrundbeleuchtung geeignet, die einen hinreichend großen NTSC Farbraum ($\geq 85\%$) aufspannt. Sie besteht aus der Kombination einer blau-emittierenden LED mit einem neuartigen schmalbandig gelb-grün emittierenden unterstöchiometrischen Nitrido-Orthosilikats der Form $\text{AE}_{2-x-a}\text{RE}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$ und einem schmalbandigen roten Nitridoalumosilikat-Leuchtstoff der Form $\text{AEAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$.

[0022] Beide Leuchtstoff-Typen sind ähnlich stabil und ähnlich effizient, so dass es zu keinen unerwünschten Farbortverschiebungen kommt. Diese Entwicklung stellt einen Meilenstein hinsichtlich Halbleiter-basierter Lichtquellen, insbesondere zur Anwendung für die Hinterleuchtung von NTSCtauglichen Geräten, dar.

[0023] In diesem Zusammenhang hat sich vor allem $\text{RE} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Yb}$ allein oder in Kombination bewährt, da diese die erforderliche Hochstrom-Effizienz bereitstellen können.

[0024] Ein besonders bevorzugte Lichtquelle verwendet ein modifiziertes Orthosilikat, das eine Korngröße d_{50} im Bereich 10 bis 30 μm aufweist. Diese relativ grobe Körnung erweist sich als besonders effizient verglichen mit feinerer Körnung, aufgrund geringerer Streueigenschaften und der damit verbundenen sehr guten Absorption im Bereich der Anregungslichtquelle. Ein weiterer vorteilhafter Parameter des modifizierten Orthosilikats ist der Wert b_{80} , dieser sollte im Bereich $\leq 1,5$ liegen, um eine schmale Korngrößenverteilung zu gewährleisten, was ebenfalls die Effizienz und das Streuverhalten verbessert. Durch einen kleinen Wert $b_{80}=(d_{90}-d_{10})/d_{50}$, also sehr schmale Kornverteilungen, wird die daraus resultierende Streuung nahezu konstant gehalten. Dies ist wichtig z.B. für die Farbortsteuerung in einer LED. Bei sehr breiten Kornverteilungen mit b_{80} größer 1,5 ist die Streuung sehr unterschiedlich, je nach Korngrößenanteilen, und damit sind auch die daraus resultierenden Farborte unterschiedlich.

[0025] Der Anteil SiO_2 ist hier besonders kritisch. Die Langzeitstabilität der Lichtquelle, die das REN-stabilisierte Orthosilikat verwendet, verbessert sich dabei um mindestens 20% bis hin zu weit über 50%, je nach Umfang der Abweichung von der Stöchiometrie. Der Anteil y des RE bezogen auf M, sollte bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 % liegen, je nach Anwendungsbereich kann dieser Anteil auch noch höher gewählt werden, sollte aber 10% nicht übersteigen.

Gute Ergebnisse werden mit $y = 0,25$ bis 1% erzielt.

[0026] Der Leuchtstoff vom Typ modifiziertes Orthosilikat ist bevorzugt in Gießharz eingebettet und auf einer LED aufgebracht, bzw. als Keramik einer LED oder auch Laserdiode vorgeschaltet (LERP und LARP-Anwendung).

[0027] Bei Verwendung von Gießharz kann dieses auf der LED mittels chip level conversion, Sedimentation oder Volumenguss aufgebracht sein. Dabei wird vorzugsweise ein Füllmaterial mit einem Anteil von 1 bis 50 Gew.-% am Gießharz verwendet. Das Füllmaterial ist bevorzugt SiO_2 , insbesondere mit Korngröße d_{50} zwischen 3 und 7 μm . Weitere Bestandteile sind insbesondere Silikon.

[0028] Der Leuchtstoff ist grün emittierend und hat die Formel $\text{AE}_{(2-x-y)}\text{RE}_x\text{Eu}_y\text{Si}_{(1-s)}\text{O}_{(4-2s-x)}\text{N}_x$. AE ist Ba, Sr, Ca allein oder in Kombination, RE ist Lu, La, Dy, Yb allein oder in Kombination, wobei $0 < x < 0,1$ sowie $0 < y < 0,2$. Der besondere Wert derartiger Leuchtstoffe liegt darin, dass sie sehr schmalbandig emittieren, so dass sie die konkurrierende, aber sehr aufwendige Lösung mit drei farbig emittierenden LEDs vom Typ RGB ersetzen können. Grundsätzlich sind nur sehr wenige Leuchtstoffe schmalbandig genug, um für diese Anforderungen geeignet zu sein, noch dazu in der stark belasteten Umgebung einer Halbleiter-Lichtquelle als primäre Lichtquelle. Derartige Leuchtstoffe werden im folgenden auch als NOS, Nitrido-Orthosilikate, bezeichnet, wobei die Modifizierung mit Seltenen Erden RE auf Basis einer Nitrid-Zugabe REN als Dotierung mit der Seltenen Erde RE ausgedrückt wird, beispielsweise NOS:RE.

[0029] Ein bevorzugter zusätzlicher rot emittierender Leuchtstoff ist CAISiN:Eu, insbesondere ist es ein modifizierter Leuchtstoff mit der Beschränkung $\text{AE}(1-z)\text{Eu}_z\text{AISiN}(3-0,67t)\text{Ot}$ wobei $0 < z < 0,1$ und $0 < t < 0,1$ mit AE = Ca, Sr allein oder in Kombination. Der besondere Wert dieser Kombination liegt darin, dass diese Leuchtstoffe ähnlich schmalbandig emittieren wie der neuartige grün emittierende Leuchtstoff. Damit steht eine technische Lösung für die LCD-Hinterleuchtung bereit, die die sehr aufwendige Lösung mit drei farbig emittierenden LEDs vom Typ RGB ersetzen kann. Grundsätzlich sind nur sehr wenige Leuchtstoffe schmalbandig genug, um für diese Anforderungen geeignet zu sein, noch dazu in der stark belasteten Umgebung einer Halbleiter-Lichtquelle als primäre Lichtquelle. Schmalbandig heißt hier, dass beide Leuchtstoffe, der grün und der rot emittierende, eine FWHM von maximal 95 nm aufweisen.

[0030] Die besondere Herausforderung bei LCD-Lösungen ist die Anpassung an die dabei verwendeten grünen und roten Farbfilter. Übliche grün emittierende Leuchtstoffe, die hier Verwendung finden, haben eine Peakemission bei 540 nm und sind wenig flexibel. Daher ist es schwierig damit einen hohen Farb-Gamut zu erzielen, weil die üblichen Farbfilter auf ein grünes Maximum von 515 bis 535 nm angepasst sind. Verwendet man übliche Orthosilikate, so kann die Peakemission zwar gezielt in diesen Fensterbereich gebracht werden, aber es kommt bald zu Farbverschiebungen aufgrund der hohen Betriebstemperaturen und die Farbhomogenität lässt zu wünschen übrig.

[0031] Eine Beleuchtungseinheit gemäß der Erfindung beinhaltet neben der Lichtquelle mindestens ein Farbfilter mit einem Maximum im Bereich 625 bis 655 nm. Bevorzugt wird ein zweites Farbfilter für den grünen Bereich mit einem Maximum zwischen 515 und 535 nm eingesetzt. Bevorzugt ist insbesondere eine Lösung mit drei Farbfilter, einem blauen Farbfilter mit einem Maximum zwischen 435 und 455 nm, einem grünen Farbfilter mit einem Maximum zwischen 515 und 535 nm und einem roten Farbfilter mit einem Maximum von 625 bis 655 nm.

[0032] Hier ist der neuartige grün emittierende Leuchtstoff des Typs modifiziertes Orthosilikat wesentlich besser angepasst und insbesondere schmalbandig genug. Die FWHM des neuartigen Leuchtstoffs liegt typisch bei 60 bis 90 nm, ähnlich wie dies auch ein dazu passender Calsin-Leuchtstoff zeigt. Der Peak der Emission des modifizierten Leuchtstoffs lässt sich variabel auf 515 bis 535 nm durch geeignete Zusammensetzung einstellen, wodurch er optimal auf übliche Farbfilter angepasst ist. Die Kombination aus geeigneter blauer Halbleiter-Primärlichtquelle, LED oder Laserdiode, mit Peakemission 430 bis 460 nm, mit teilweiser Konversion des Primärlichts durch ein modifiziertes grün emittierendes Nitrido-Orthosilikat mit Peakemission im Bereich 510 bis 540 nm und mit teilweiser Konversion des Primärlichts durch einen rot emittierenden Leuchtstoff, AEAlSiN3:Eu, evtl. modifiziert, zeigt einen hohen Farb-Gamut und hohe Helligkeit, auch bei Verwendung der üblichen Farbfilter. Die Effizienz bleibt über die Lebensdauer konstant hoch.

[0033] Ein geeignetes Füllmaterial, das zusammen mit diesen Leuchtstoffen in Gießharz verwendet wird, ist SiO_2 , das nahezu transparent ist für Licht, bezogen auf Raumtemperatur. Eine Alternative ist Al_2O_3 . Daher treten dabei keine Helligkeitsverluste bei Raumtemperatur auf. Bei höheren Betriebstemperaturen ergibt sich eine Brechungsindex-Differenz zwischen dem Füllmaterial und dem Gießharz, wodurch die Streuung sich verstärkt. Dadurch werden Farbverschiebungen minimiert und die Farbhomogenität verbessert, wenn die Betriebstemperatur erreicht ist.

[0034] Statt Gießharz kann auch ein anderes Medium wie Silikon oder Glas verwendet werden. Der Leuchtstoff bzw. die Mischung kann ggf. auch direkt auf den Chip aufgebracht werden oder beabstandet davon, beispielsweise in einer Platte aus Glas oder Keramik.

[0035] Je nach gewähltem Farbraum und dabei angewendetem Farbfilter können auch andere Seltenerdmetalle Anwendung finden oder zu Yb, Dy, La oder Lu als Beifügung verwendet werden. Dies gilt vor allem für Ho, Er und Tm.

[0036] Je nach Anwendung können auch andere Aktivierungsmetalle außer Eu Anwendung finden. Bevorzugte Alternativen sind Ce oder Mn. Diese können insbesondere auch neben Eu als Ko-Dotierung verwendet werden. Im allgemeinen ist ihr Anteil dann bevorzugt maximal 30% am Aktivator D neben Eu.

[0037] Während NOS:La chemisch außerordentlich stabil ist, nimmt dessen Effizienz bei sehr hohen Vorwärtsströmen in einer LED ab. Je höher die Umgebungstemperatur, desto geringer wird überraschenderweise dieser nachteilige Effekt.

Dagegen zeigen NOS:Lu, NOS:Yb und NOS:Dy etwas weniger chemische Stabilität, aber sehr gute Konstanz der Effizienz bei hohen Vorwärtsströmen.

[0038] Die stabilisierende Wirkung des REN tritt bereits bei kleinen Konzentrationen von 0,025% am NOS:RE auf, dieser Stabilisierungseffekt bleibt bis mindestens zu einer Konzentration von 0,25% am NOS:RE erhalten.

5 **[0039]** Bevorzugte Konzentrationen der Aktivierung sind 2 bis 10% bezogen auf M, das im wesentlichen AE und RE ist.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

10 **[0040]** Im Folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Die Figuren zeigen:

Fig. 1 eine Konversions-LED;

15 Fig. 2 ein LED-Modul mit entfernt angebrachter Leuchtstoffmischung;

Fig. 3 ein Emissionsspektrum einer LCD-Backlight-LED mit einer Mischung aus einem grünen Leuchtstoff des Typs $(\text{Sr,Ba})_2\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x:\text{Eu, Lu}$ und einem roten Leuchtstoff des Typs Aluminotridosilikat $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$

20 Fig. 4 einen Vergleich des Farbraums NTSC und dem von einer LED gemäß Figur 3 aufgespannten Farbraum;

Fig. 5 einen Vergleich des von verschiedenen dotierten LEDs aufgespannten Farbraums relativ zum Farbraum NTSC;

25 Figur 6 die Effizienz verschiedener Leuchtstoffe im Betrieb einer LED unter Niederstrom- und Hochstrom-Bedingungen;

Figur 7 der Effizienzverlust nach 1000h eines Lu-dotierten NOS unter harschen Bedingungen, die die chemische Stabilität herausfordern;

30 Figur 8 der Effizienzverlust nach 1000h eines Yb-dotierten NOS unter harschen Bedingungen, die die chemische Stabilität herausfordern;

Figur 9 der Effizienzverlust nach 1000h eines Dy-dotierten NOS unter harschen Bedingungen, die die chemische Stabilität herausfordern;

35 Figur 10 der Effizienzverlust nach 1000h eines La-dotierten NOS unter harschen Bedingungen, die die chemische Stabilität herausfordern;

40 Figur 11 der Effizienzverlust nach 1000h eines geringfügig La-dotierten NOS unter harschen Bedingungen, die die chemische Stabilität herausfordern;

Figur 12 die Darstellung verschiedener Farbräume unter Einbezug von NTSC;

Figur 13 eine Darstellung einer Lampe mit Leuchtstoff;

45 Figur 14 eine Darstellung des Einflusses von SiO_2 auf die Stabilisierung des Farborts.

Bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

50 **[0041]** Figur 1 zeigt den Aufbau einer Konversions-LED für weißes Licht auf RGB-Basis wie an sich bekannt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement mit einem blau emittierende Chip 1 des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von 435 bis 455 nm Peakwellenlänge, beispielsweise 445 nm, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Der Chip 1 ist über einen Bonddraht 14 mit einem ersten Anschluss 3 und direkt mit einem zweiten elektrischen Anschluss 2 verbunden. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Silikon (60- 90 Gew.-%) und Leuchtstoffe 6 (etwa 15 bis 40 Gew.-%) enthält. Ein
55 erster Leuchtstoff ist ein grün emittierender Nitrido-Orthosilikat-Leuchtstoff $\text{AE}_{2-x-a}\text{RE}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$ mit AE ist Ba, Sr und mit RE ist Lu. Andere Ausführungsbeispiele verwenden zumindest eines der folgenden Elemente: für AE = Ba, Sr, Ca, Mg und für RE = Dy, Yb, La. Außerdem wird als zweiter Leuchtstoff ein rot emittierender Leuchtstoff, beispielsweise ein Aluminotridosilikat oder CaAlSiN_3 verwendet. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die

Primär- und Sekundärstrahlung vom Chip 1 bzw. den Leuchtstoffen 6 dient. Konkrete Ausführungsbeispiele für weitere Leuchtstoffe sind zur Erzeugung von Weiß ein durch Cu oder Sauerstoff modifiziertes $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ oder ein $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$.

[0042] Grundsätzlich ist die Verwendung der Leuchtstoff-Mischung als Dispersion, als Dünnschicht, etc. direkt auf der LED oder auch, wie an sich bekannt, auf einem separaten, der LED vorgeschalteten Träger möglich.

[0043] Eine Beleuchtungseinheit umfasst weiterhin auch ein grünes Farbfilter 45, ein rotes Farbfilter 46 und ggf. ein blaues Farbfilter 47, die der LED vorgelagert sind.

[0044] Figur 2 zeigt ein derartiges Modul 20 mit diversen LEDs 24 auf einer Grundplatte 21. Darüber ist ein Gehäuse montiert mit Seitenwänden 22 und einer Deckplatte 12. Die Leuchtstoff-Mischung ist hier als Schicht 25 sowohl auf den Seitenwänden als auch vor allem auf der Deckplatte 23, die transparent ist, angebracht.

[0045] Andere geeignete Lichtquellen sind Leuchtstofflampen oder Hochdruckentladungslampen, bei denen der neuartige Leuchtstoff zur Konversion der primären Strahlung herangezogen werden kann, allein oder in Kombination mit anderen Leuchtstoffen. Diese Leuchtstoffe sind üblicherweise an der Wand eines Kolbens der Lampe angebracht.

[0046] Figur 3 zeigt das Spektrum einer konvertierenden LCD-Backlight-LED auf Basis zweier Leuchtstoffe. Die Anregung erfolgt durch eine primär emittierende LED mit 448 nm Peak-Wellenlänge (blau). Auf der Abszisse ist die Wellenlänge in nm, auf der Ordinate die relative Emissionsintensität aufgetragen. Ein erster eingebrachter Leuchtstoff ist ein Rotleuchtstoff des Typs $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$, der zweite ist ein erfindungsgemäßer Grünleuchtstoff mit der Ansatzstöchiometrie $(\text{Ba},\text{Sr})_{2-x-a}\text{Lu}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$ mit $x = 0,005$, $a = 0,08$ und $y = 0,0075$.

[0047] Die Herstellung des neuartigen unterstöchiometrischen Leuchtstoffs gelingt auf folgende Weise:

[0048] Die Edukte analog den Ansatzmischungen 1 bis 4 werden, bevorzugt zusammen mit einem geeigneten Schmelzmittel, eingewogen und homogenisiert. Anschließend wird die Eduktmischung für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre (insbesondere unter N_2 bzw. Ar oder einem Gemisch aus N_2/H_2 oder Ar/H_2) bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1500°C gegläht. Darauf kann eine Zweitglühung, ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre (insbesondere unter N_2 bzw. Ar oder einem Gemisch aus N_2/H_2 oder Ar/H_2) bei Temperaturen zwischen 800°C und 1400°C , erfolgen. Die Synthese wird in einem geeigneten Ofen, wie z.B. Rohroder Kammerofen durchgeführt.

a) Vergleichsbeispiel/Ansatzmischung 1 (Stand der Technik):

73,5 g SrCO_3 , 98,1 g BaCO_3 , 31,1 g SiO_2 und 7,2 g Eu_2O_3 ;

b) Vergleichsbeispiel/Ansatzmischung 2 (Stand der Technik):

73,3 g SrCO_3 , 97,9 g BaCO_3 , 31,1 g SiO_2 , 0,4 g LaN und 7,2 g Eu_2O_3 ;

c) Ausführungsbeispiel /Ansatzmischung 3:

73,4 g SrCO_3 , 98,0 g BaCO_3 , 30,8 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,4 g La_2O_3 und 7,2 g Eu_2O_3 ;

d) Ausführungsbeispiel/Ansatzmischung 4:

73,3 g SrCO_3 , 98,0 g BaCO_3 , 30,9 g SiO_2 , 0,4 g LaN und 7,2 g Eu_2O_3 ;

[0049] Bereits durch den Einbau von Lanthan und Stickstoff wie in Vergleichsbeispiel 2 ist bereits bei höheren Temperaturen und in feuchter Umgebung eine deutliche Verbesserung der LED-Stabilität zu erkennen. Für viele Anwendungen, wie z. B. für LCD-Hintergrundbeleuchtung, ist diese Stabilität jedoch immer noch nicht optimal.

[0050] Die hier beschriebene neue Ansatzstöchiometrie gemäß Ausführungsbeispiel 3 bzw. 4 mit einem entsprechenden Unterschuss an SiO_2 führt nachweislich zu einer verbesserten LED-Stabilität, vor allem in feuchter Umgebung und bei höheren Temperaturen. In Figur 5 ist die LED-Stabilität bei einer Temperatur von 45°C und 95% Luftfeuchtigkeit für die vier verschiedenen Ansatzmischungen dargestellt. Als Ordinate ist das relative Konversionsverhältnis aufgetragen, die Abszisse ist die Zeit in Minuten. Es zeigt sich, dass die Ausführungsbeispiele 3 und 4 etwa zueinander gleichwertig sind und beide den Vergleichsbeispielen 1 und 2 merklich überlegen sind.

[0051] Die relative Quanteneffizienzen QE_{460} der neuartigen Leuchtstoffe gemäß Ausführungsbeispiel 3 und 4 bei Anregung mit 460 nm ist um 3% höher als beim Vergleichsbeispiel 2.

[0052] Die Präparation der dargestellten Nitrido-Orthosilikate der Form $\text{AE}_{2-x-a}\text{RE}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$ erfolgt typischerweise aus AECO_3 , SiO_2 , REN und Eu_2O_3 oder AECO_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , $(\text{RE})_2\text{O}_3$ und Eu_2O_3 als Ausgangssubstanzen. Im Letzteren werden die Seltenen Erden als $(\text{RE})_2\text{O}_3$ eingesetzt, wenn bevorzugt dreiwertige Oxide gebildet werden. Bei Selten-Erd-Oxiden die bevorzugt als Mischoxide vorliegen wie beispielsweise Tb gewöhnlich als III/IV Mischoxid Tb_4O_7 vorliegt, werden die Mischoxide bevorzugt eingesetzt. Weiterhin können anstelle von REN oder RE-Oxid in Verbindung

EP 2 718 396 B9

mit Si_3N_4 , auch In, Y oder Sc als Nitrid bzw. als eine Kombination aus Oxid und Si_3N_4 eingesetzt werden.

[0053] Weiterhin können insbesondere Fluoride und Chloride, wie AeCl_2 oder RECl_2 , AEF_2 oder RECl_2 , aber auch $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{F}$, H_3BO_3 , LiF und Kryolith, sowie Kombinationen davon, als Schmelzmittel eingesetzt werden.

5 **[0054]** Die Edukte analog der Ansatzmischungen werden zusammen mit einem geeigneten Schmelzmittel eingewogen und homogenisiert. Anschließend wird die Eduktmischung für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre (z. B. unter N_2 bzw. Ar oder einem Gemisch aus N_2/H_2 oder Ar/H_2) bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1500°C gegläut. Darauf kann eine Zweitglühung, ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre (z. B. unter N_2 bzw. Ar oder einem Gemisch aus N_2/H_2 oder Ar/H_2) bei Temperaturen zwischen 800°C und 1400°C , erfolgen. Die Synthese wird in einem geeigneten Ofen, wie z.B. Rohr- oder Kammerofen durchgeführt.

10

Ansatzmischung 1:

[0055] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g La_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

15

Ansatzmischung 2:

[0056] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,4 g Pr_6O_{11} und 7,0 g Eu_2O_3

20

Ansatzmischung 3:

[0057] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,4 g Nd_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 4:

25

[0058] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,4 g Sm_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 5:

30

[0059] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,4 g Gd_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 6:

[0060] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g Tb_4O_7 und 7,0 g Eu_2O_3

35

Ansatzmischung 7:

[0061] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g Dy_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 8:

40

[0062] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g Ho_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 9:

45

[0063] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g Er_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 10:

50

[0064] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g Tm_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 11:

[0065] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g Yb_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

55

Ansatzmischung 12:

[0066] 69,9 g SrCO_3 , 93,3 g BaCO_3 , 29,3 g SiO_2 , 0,1 g Si_3N_4 , 0,5 g Lu_2O_3 und 7,0 g Eu_2O_3

Ansatzmischung 13:

[0067] 69,9 g SrCO₃, 93,3 g BaCO₃, 29,3 g SiO₂, 0,1 g Si₃N₄, 0,4 g Y₂O₃ und 7,0 g Eu₂O₃

5 Ansatzmischung 14:

[0068] 69,9 g SrCO₃, 93,3 g BaCO₃, 29,3 g SiO₂, 0,1 g Si₃N₄, 0,2 g Sc₂O₃ und 7,0 g Eu₂O₃

10 Ansatzmischung 15:

[0069] 69,9 g SrCO₃, 93,3 g BaCO₃, 29,3 g SiO₂, 0,1 g Si₃N₄, 0,4 g In₂O₃ und 7,0 g Eu₂O₃

[0070] In der nachfolgenden Tabelle 1 ist ein Vergleich der spektralen Eigenschaften am Beispiel einer La/N-Dotierung mit und ohne SiO₂-Unterschuss wiedergegeben.

15 Tab. 1

Zusammensetzung	$\Lambda_{exc.}$ [nm]	x	y	Λ_{dom} [nm]	FWHM [nm]	QE [%]
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} La _{0.005} Eu _{0.08})SiO _{3,995} N _{0.005}	460	0.285	0.638	545.9	64.2	87
(Ba _{0.09575} Sr _{0.9575} La _{0.005} Eu _{0.08})v	460	0.285	0.639	545.9	64.1	100

20 **[0071]** Die spektralen Daten weiterer Ausführungsbeispiele sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Zusammensetzung	$\Lambda_{exc.}$ [nm]	x	y	Λ_{dom} [nm]	FWHM [nm]	QE [%]
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} La _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	285	639	5.9	4.1	1.00
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Pr _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	288	636	6.4	4.4	0.95
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Sm _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	285	638	5.9	5.0	0.89
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Gd _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	286	637	6.1	5.4	0.97
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Tb _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	290	637	6.9	5.2	1.02
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Dy _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	289	637	6.7	5.1	1.00
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} HO _{0.005} EU _{0.08}) Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	292	635	7.2	5.7	0.98
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Er _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	297	632	8.1	6.5	0.97
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Tm _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	297	634	8.2	6.4	1.00
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Yb _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	298	633	8.3	7.1	0.98
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Lu _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	298	632	8.3	7.2	1.01
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Y _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	294	635	7.6	5.5	1.02
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} In _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	301	630	8.8	8.0	0.99
(Ba _{0.9575} Sr _{0.9575} Sc _{0.005} Eu _{0.08})Si _{0.9925} O _{3,9875} N _{0.005}	60	296	633	8.0	6.9	1.00

50 **[0072]** Ein Ausführungsbeispiel einer weißen LED (gemäß Aufbau aus Figur 2) mit dem zugehörigen Farbraum im Vergleich zum NTSC Farbraum ist in Figur 4 dargestellt. Die Blaukomponente wird hier durch die Primärstrahlung mit der PeakEmissionswellenlänge 448 nm der LED bereitgestellt, die Grünkomponente ist Sekundärstrahlung, basierend auf einem modifizierten Nitrido-Orthosilikat der Form (Ba_{0.9575}Sr_{0.9575}Lu_{0.005}Eu_{0.08})Si_{0.9925}O_{3,98}N_{0.005}, die Rotkomponente Sekundärstrahlung, basierend auf einem roten Nitridoalumosilikat der Form CaAlSiN₃:Eu²⁺. Das zugehörige Spektrum ist in Figur 3 dargestellt.

55 **[0073]** Um einen hinreichend großen NTSC-Farbraum > 85% aufspannen zu können, ist es nötig, den Farbort der Leuchtstoffe durch ein geeignetes AE-RE-Verhältnis anzupassen. Diese gute Anpassbarkeit ist ein besonderer Vorteil des stabilisierten NOS. Im Folgenden ist die Abhängigkeit des Farborts vom relativen Ba/Sr-Gehalt im stabilisierten Nitrido-Orthosilikat gemäß Figur 3 beispielhaft dargestellt, wobei die Farbkoordinaten u' und v' als Abszisse und Ordinate aufgetragen sind. Damit einher geht die Beeinflussung der Größe des NTSC-Farbraumes, siehe Figur 5. Der größte

Farbraum wir hier mit einem relativen Verhältnis Sr/Ba von 1:1 erzielt (Kurve (2)), auch ein Verhältnis 1,1:0,9 gemäß Kurve (3) zeigt noch akzeptable Ergebnisse.

[0074] Der neue grüne Nitrido-Orthosilikat-Leuchtstoff zeigt generell gegenüber herkömmlichen grünen Orthosilikaten eine höhere chemische Stabilität, wobei das Ausmaß der Stabilisierung und die Effizienz des Leuchtstoffes bei niedrigen und hohen Strömen von der "Dotierung" mit REN abhängig sind. Dotierung meint hier die Zugabe in kleinen Mengen.

[0075] Ausführungsbeispiele des Nitrido-Orthosilikats der Form $(\text{Ba}_{0,9575}\text{Sr}_{0,9575}\text{RE}_{0,005}\text{Eu}_{0,08})\text{Si}_{0,9925}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,005}$ zur Hoch- bzw. Niedrigstrom-Effizienz sind in Figur 6 dargestellt. Hochstrombetrieb bedeutet dabei typisch 500 mA, allgemeiner mindestens 200 mA bis hin zu 700 mA. Niedrigstrombetrieb bedeutet typisch 50 mA, allgemeiner 30 mA bis hin zu 150 mA. Hier zeigen Lu und Yb als RE-Dotierung die besten Ergebnisse. Das Vergleichsbeispiel Orthosilikat bedeutet $\text{BaSrSiO}_4:\text{Eu}$ als Orthosilikat ohne REN-Dotierung, die anderen Leuchtstoff sind mit REN stabilisierte Leuchtstoffe des gleichen Typs, wobei RE jeweils das angegebene Element bedeutet. Eine Zugabe von Lu und Yb sind dem reinen Orthosilikat in der Hochstromeignung mindestens ebenbürtig, mit dem zusätzlichen Vorteil der Farbort-Anpassung.

[0076] Die Präparation der dargestellten Nitrido-Orthosilikate der Form $\text{AE}_{2-x-a}\text{RE}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$, siehe auch US 7 489 073, oder $\text{AE}_{2-x-a}\text{RE}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$ erfolgt typischerweise aus AECO_3 , SiO_2 , REN und Eu_2O_3 oder AECO_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , $(\text{RE})_2\text{O}_3$ und Eu_2O_3 als Ausgangssubstanzen. Im Letzteren werden die Seltenen Erden als $(\text{RE})_2\text{O}_3$ eingesetzt, wenn bevorzugt dreiwertige Oxide gebildet werden. Bei Selten-Erd-Oxiden, die bevorzugt als Mischoxide vorliegen, wie beispielsweise Tb gewöhnlich als III/IV-Mischoxid Tb_4O_7 vorliegt, werden die Mischoxide bevorzugt eingesetzt.

[0077] Weiterhin können insbesondere Fluoride und Chloride, wie AECl_2 oder RECl_2 , AEF_2 oder RECl_2 , aber auch $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{F}$, H_3BO_3 , LiF und Kryolith, sowie Kombinationen davon, als Schmelzmittel eingesetzt werden.

[0078] Die Edukte analog der Ansatzmischungen 1 bis 12 werden zusammen mit einem geeigneten Schmelzmittel eingewogen und homogenisiert. Anschließend wird die Eduktmischung für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre (z. B. unter N_2 bzw. Ar oder einem Gemisch aus N_2/H_2 oder Ar/H_2) bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1500°C gegläht. Darauf kann eine Zweitglühung, ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre (z. B. unter N_2 bzw. Ar oder einem Gemisch aus N_2/H_2 oder Ar/H_2) bei Temperaturen zwischen 800°C und 1400°C , erfolgen. Die Synthese wird in einem geeigneten Ofen, wie z.B. Rohr- oder Kammerofen durchgeführt.

[0079] Hierbei werden drei Varianten des Nitrido-Orthosilikat-Leuchtstoffes der Form $\text{AE}_{2-x-a}\text{RE}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$ aufgrund ihres Verhaltens bei der kombinierten Betrachtung von Alterungsstabilität und Effizienz bevorzugt. Beide Aspekte sind für eine Beleuchtungseinheit für LCD-Hinterleuchtung gleichermaßen bedeutend.

1. Ein Nitrido-Orthosilikat der Ausführung $\text{AE}_{2-x-a}\text{Lu}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$, welches eine höhere chemische Stabilität im Vergleich zu kommerziellen Orthosilikaten aufweist, siehe dazu Figur 7 und sowohl bei niedrigen Strömen als auch bei hohen LED-Strömen vergleichbare Effizienz zeigt, siehe dazu Figur 6. Als Benchmark ist normales Orthosilikat ohne REN aber sonst gleicher Zusammensetzung gewählt. Das dargestellte NOS:Lu ist $(\text{Ba}_{0,9575}\text{Sr}_{0,9575}\text{Lu}_{0,005}\text{Eu}_{0,08})\text{Si}_{0,9925}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,005}$ unter blauer primärer Anregung bei 447 nm.

2. Ein Nitrido-Orthosilikat der Ausführung $\text{AE}_{2-x-a}\text{Yb}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$, welches eine höhere chemische Stabilität in der LED gegenüber herkömmlichen Orthosilikaten aufweist, siehe dazu Figur 8, und sowohl bei niedrigen Strömen als auch bei hohen LED-Strömen vergleichbare Effizienz zeigt, siehe dazu Figur 6. Das dargestellt NOS:Yb ist $(\text{Ba}_{0,9575}\text{Sr}_{0,9575}\text{Yb}_{0,005}\text{Eu}_{0,08})\text{Si}_{0,9925}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,005}$ unter blauer primärer Anregung bei 448 nm.

3. Ein Nitrido-Orthosilikat der Ausführung $\text{AE}_{2-x-a}\text{Dy}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$, welches eine höhere chemische Stabilität in der LED gegenüber herkömmlichen Orthosilikaten aufweist, siehe dazu Figur 9, und bei niedrigen Strömen vergleichbare, bei hohen LED-Strömen nahezu vergleichbare Effizienz zeigt, siehe dazu Figur 6. Das dargestellt NOS:Dy ist $(\text{Ba}_{0,9575}\text{Sr}_{0,9575}\text{Dy}_{0,005}\text{Eu}_{0,08})\text{Si}_{0,9925}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,005}$ unter blauer primärer Anregung bei 447 nm.

[0080] Die Eigenschaften der oben beschriebenen Leuchtstoffkombinationen erlauben die Realisierung einer Abdeckung von mindestens 85% des NTSC Farbraums bei sehr guter Alterungsstabilität und Effizienz.

[0081] Für Applikationen, die hohe chemische Stabilitätsansprüche stellen, kann bevorzugt ein Nitrido-Orthosilikat der Ausführung $\text{AE}_{2-x-a}\text{La}_x\text{Eu}_a\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x$, welches eine extrem hohe chemische Stabilität in der LED gegenüber herkömmlichen Orthosilikaten aufweist, eingesetzt werden, siehe dazu Figur 10 und Figur 11 für verschiedene Anteile La, mit vergleichbarer Effizienz bei niedrigen Betriebsströmen, siehe Figur 6. das in Figur 10 dargestellte NOS:La ist $(\text{Ba}_{0,9575}\text{Sr}_{0,9575}\text{La}_{0,005}\text{Eu}_{0,08})\text{Si}_{0,9925}\text{O}_{3,98}\text{N}_{0,005}$ unter blauer primärer Anregung bei 447 nm. In Figur 11 ist der La-Anteil 0,0025.

[0082] Schließlich zeigt Figur 12 einen Vergleich der verschiedenen derzeit verwendeten Farbräume. Dabei ist NTSC einer der größten überhaupt definierten Farbräume. Entsprechend schwer ist er mit technischen Lösungen darzustellen. Je größer der Überlapp mit diesem Farbraum durch eine technische Lösung ist, desto mehr Farben können damit beispielsweise auf einem Fernseher dargestellt werden.

[0083] Der Begriff 85% NTSC bedeutet, dass mit einer entsprechenden Lichtquelle, nämlich einer Kombination aus

LED (blau) und zwei Leuchtstoffen (rot und grün) nach Filterung durch die roten und grünen Farbfilter 85% dieses Farbraums flächenmäßig abgedeckt werden können. Für einen derart großen Farbraum benötigt man ungewöhnlich schmalbandige Leuchtstoffe, die bevorzugt nur eine FWHM von 70 nm und weniger besitzen. Daher können für die Realisierung des NTSC-Farbraums die allermeisten Leuchtstoffe nicht eingesetzt werden, insbesondere beispielsweise keine Granate oder modifizierte Granate. Ein Beispiel ist die mögliche Verwendung von LuAGaG:Ce, der wegen seiner fehlenden Schmalbandigkeit nur für den sehr viel kleineren Farbraum sRGB (in Figur 12 dargestellt) eingesetzt werden kann, aber keinesfalls für den NTSC-Farbraum.

[0084] Überraschenderweise gelingt die zuverlässige Realisierung bisher nur mit ausgewählten modifizierten Nitrido-Orthosilikaten, sofern RE als Lu, Dy, La oder Yb oder eine Kombination daraus ausgewählt ist.

[0085] Figur 13 zeigt eine Leuchtstofflampe 90 mit einem Kolben 91 und zwei Elektroden 92. Sie enthält eine übliche Füllung, die Quecksilber aufweist, und eine Leuchtstoff-Schicht 93 unter Einbeziehung eines NOS-Leuchtstoffs mit Ansatz-Stöchiometrie der Formel $EA_{2-x-a}RE_xEu_aSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x$.

[0086] Figur 14 zeigt den Einfluss von SiO_2 als Füllmaterial im Vergussmaterial auf die Stabilisierung des Farborts als Funktion der Temperatur. Mit einem Anteil von 10 Gew.-% SiO_2 gelingt es im gezeigten Ausführungsbeispiel, die Farbortverschiebung, was die x-Koordinate betrifft, in einem Temperaturbereich von 25°C bis 145°C unter 0,001 zu halten. Die y-Koordinate lässt sich schlechter stabilisieren, jedoch hat auch hier SiO_2 einen positiven Einfluss. Empfehlenswert ist vor allem ein Anteil von SiO_2 im Bereich 5 bis 15%. Weitere Bestandteile des Vergussmaterials sind im wesentlichen Silikon und Leuchtstoff.

Patentansprüche

1. Beleuchtungseinheit für eine LCD-Hinterleuchtung mit

- mindestens einem Farbfilter,
- einer Lichtquelle mit einer primären Strahlungsquelle, die Strahlung im kurzwelligen Bereich des optischen Spektralbereichs im Wellenlängenbereich 420 bis 480 nm emittiert, und
- zumindest einem ersten Leuchtstoff, der diese Strahlung ganz oder teilweise in sekundäre längerwellige Strahlung im sichtbaren Spektralbereich konvertiert, wobei der erste Leuchtstoff aus der Klasse der nitridisch modifizierten Orthosilikate (NOS) stammt, der aus der Struktur $M_2SiO_4:D$ abgeleitet ist, und dieses Orthosilikat ein mit RE und N stabilisiertes Orthosilikat ist, so dass die Ansatz-Stöchiometrie der Formel $EA_{2-x-a}RE_xEu_aSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x$ entspricht, wobei,
- der Leuchtstoff als Komponente M überwiegend die Gruppe EA = Sr, Ba, Ca oder Mg allein oder in Kombination aufweist
- die aktivierende Dotierung D zumindest aus Eu besteht und einen Anteil von M ersetzt,
- ein Anteil SiO_2 im Unterschuss eingebracht ist und der für den Unterschuss maßgebende Faktor y im Bereich von $0 < y \leq 0,1$ liegt,
- der Anteil a des Eu zwischen $a = 0,01$ und $0,20$ beträgt,
- der Anteil x zwischen $0,002$ und $0,02$ beträgt, - RE = La oder Lu oder Dy oder Yb allein oder in Kombination, und
- die Halbwertsbreite FWHM des ersten Leuchtstoffs höchstens 90 nm beträgt.

2. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** EA Sr und Ba zusammengenommen mit mindestens 66 mol-% enthält, mit einem Anteil des Ca von maximal 5 mol-% und mit einem Anteil des Mg von maximal 30 mol-%,

wobei EA eine Mischung aus Sr und Ba ist mit Sr/Ba = 0,3 bis 2,3, bevorzugt eine Mischung aus Sr und Ba ist mit Sr/Ba = 0,8 bis 1,2, und besonders bevorzugt eine Mischung aus Sr und Ba ist mit Sr/Ba = 0,9 bis 1,1.

3. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der für den Unterschuss maßgebende Faktor y im Bereich von $0,002 \leq y \leq 0,02$ liegt.

4. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die primäre Strahlungsquelle Strahlung im Blauen im Wellenlängenbereich 440 bis 470 nm emittiert,

wobei diese Strahlung mittels des ersten Leuchtstoffs teilweise in sekundäre grüne Strahlung im sichtbaren Spektralbereich konvertiert wird, mit einer Peakemission im Bereich 510 bis 540 nm.

5. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,**

dass als primäre Strahlungsquelle eine Leuchtdiode auf Basis von InGaN oder InGaAlP verwendet wird.

- 5
6. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil der primären Strahlung weiterhin mittels weiterer Leuchtstoffe in längerwellige Strahlung konvertiert wird, wobei mindestens ein Leuchtstoff eine FWHM von höchstens 90 nm aufweist.
- 10
7. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein zweiter Leuchtstoff der Lichtquelle vorgeschaltet ist, der rot emittiert und aus der Klasse $AEAlSiN_3:Eu$ stammt, mit $AE = Ca$ und/oder Sr , allein oder in Kombination.
- 15
8. Beleuchtungseinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lichtquelle zusammen mit drei Farbfiltern verwendet wird, wobei die Lichtquelle und die Farbfilter so aufeinander abgestimmt sind, dass ein vordefinierter Farbraum zu mindestens 85% abgedeckt ist, wobei der Farbraum NTSC ist.
- 20
9. Beleuchtungseinheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Lichtquelle zusammen mit mindestens einem Farbfilter für den roten Spektralbereich mit einem Maximum im Bereich von 625 bis 655 nm, zusammen mit einem Farbfilter für den grünen Spektralbereich mit einem Maximum im Bereich 515 bis 535 nm und zusammen mit einem Filter für den blauen Spektralbereich mit einem Maximum zwischen 435 bis 455 nm verwendet wird.

Claims

1. An illumination unit for LCD backlighting, with

- 25
- at least one color filter,
 - a light source with a primary radiation source, which emits radiation in the shortwave range of the optical spectral range in the wavelength range of 420 to 480 nm, and
 - at least a first luminescent substance, which converts this radiation entirely or partially into secondary longer-wave radiation in the visible spectral range, wherein the first luminescent substance originates from the class of nitridic modified orthosilicates (NOS), which is derived from the structure $M_2SiO_4:D$, and this orthosilicate is an orthosilicate stabilized with RE and N, where RE = rare earth metal, so that the batch stoichiometry corresponds to the formula $EA_{2-x-a}RE_xEu_aSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x$, wherein
- 30
- the luminescent substance has as a component M predominantly the group $EA = Sr, Ba, Ca, \text{ or } Mg$ alone or in combination,
 - the activating dopant D is composed at least of Eu and replaces a proportion of M,
 - a proportion of SiO_2 is introduced in deficiency and the factor y, which is decisive for the deficiency, is in the range of $0 < y \leq 0.1$,
 - the proportion a of the Eu is between $a = 0.01$ and 0.20 ,
 - the proportion x is between 0.002 and 0.02 ,
- 35
- RE = La or Lu or Dy or Yb alone or in combination, and
 - the full width at half maximum FWHM of the first luminescent substance is at most 90 nm.
- 40

2. The illumination unit according to claim 1, **characterized in that** EA contains Sr and Ba together with at least 66 mol-%, with a proportion of Ca of at most 5 mol% and a proportion of Mg of at most 30 mol%, wherein EA is a mixture of Sr and Ba with $Sr/Ba = 0.3$ to 2.3 , preferably a mixture of Sr and Ba with $Sr/Ba = 0.8$ to 1.2 , and particularly preferably a mixture of Sr and Ba with $Sr/Ba = 0.9$ to 1.1 .

45

3. The illumination unit according to claim 1, **characterized in that** the factor y, which is decisive for the deficiency, is in the range of $0.002 \leq y \leq 0.02$.

50

4. The illumination unit according to claim 1, **characterized in that** the primary radiation source emits radiation in the blue in the wavelength range of 440 to 470 nm, wherein this radiation is partially converted by means of the first luminescent substance into secondary green radiation in the visible spectral range, having peak emission in the range of 510 to 540 nm.

55

5. The illumination unit according to claim 4, **characterized in that** a light-emitting diode based on InGaN or InGaAlP is used as the primary radiation source.

6. The illumination unit according to claim 4, **characterized in that** a part of the primary radiation is furthermore converted by means of further luminescent substances into longer-wave radiation, wherein at least one luminescent substance has an FWHM of at most 90 nm.
7. The illumination unit according to claim 6, **characterized in that** a second luminescent substance is connected upstream from the light source, which emits in red and originates from the class $AEAlSiN_3:Eu$, where $AE = Ca$ and/or Sr , alone or in combination.
8. The illumination unit according to one of the preceding claims, wherein the light source is used together with three color filters, wherein light source and color filters are adapted to one another such that a predefined color space is covered by at least 85%, wherein the color space is in particular NTSC.
9. The illumination unit according to one of the preceding claims, wherein the light source is used together with at least one color filter for the red spectral range having a maximum in the range of 625 to 655 nm, together with a color filter for the green spectral range having a maximum in the range of 515 and 535 and together with a color filter for the blue spectral range having a maximum in the range of 435 to 455 nm.

Revendications

1. Unité d'éclairage pour un rétroéclairage à LCD, comprenant
- au moins un filtre de couleur,
 - une source lumineuse comprenant une source primaire de rayonnement qui émet un rayonnement dans la plage des ondes courtes du domaine spectral optique dans la gamme de longueur d'ondes de 420 à 480 nm, et
 - au moins un premier luminophore qui convertit ce rayonnement entièrement ou en partie en rayonnement secondaire d'ondes plus longues dans le domaine spectral visible, le premier luminophore provenant de la classe des orthosilicates (NOS) nitridiquement modifiés, qui est dérivé de la structure $M_2SiO_4:D$, et cet orthosilicate étant un orthosilicate stabilisé avec RE et N, de sorte que la stoechiométrie d'approche correspond à la formule $EA_{2-x-a}RE_xEu_aSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x$,
 - le luminophore présentant en tant que composant M principalement le groupe $EA = Sr, Ba, Ca$ ou Mg , seul ou en combinaison
 - le dopage d'activation D étant au moins constitué de Eu et substituant une fraction de M,
 - une proportion de SiO_2 étant amenée en quantité inférieure et le facteur y qui détermine le déficit étant situé dans la plage de $0 < y \leq 0,1$,
 - la proportion a de Eu étant entre $a = 0,01$ et $0,20$,
 - la proportion x étant entre $0,002$ et $0,02$, - $RE = La$ ou Lu ou Dy ou Yb , seuls ou en combinaison, et
 - la demi-largeur FWHM du premier luminophore étant au maximum de 90 nm.
2. Unité d'éclairage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** pris ensemble, EA contient au moins 66 % en moles en Sr et Ba , avec une proportion de Ca de maximum 5 % en moles et avec une proportion de Mg de maximum 30% en moles, EA étant un mélange de Sr et de Ba , avec $Sr/Ba = 0,3$ à $2,3$, de préférence un mélange de Sr et de Ba avec $Sr/Ba = 0,8$ à $1,2$, et de manière particulièrement préférée un mélange constitué de Sr et de Ba , avec $Sr/Ba = 0,9$ à $1,1$.
3. Unité d'éclairage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le facteur y qui détermine le déficit est situé dans la plage de $0,002 \leq y \leq 0,02$.
4. Unité d'éclairage selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la source primaire de rayonnement émet dans le bleu dans la plage de longueur d'ondes de 440 à 470 nm, ce rayonnement étant converti en partie en rayonnement secondaire vert dans le domaine spectral visible au moyen du premier luminophore, avec une émission de crête située dans la plage de 510 à 540 nm.
5. Unité d'éclairage selon la revendication 4, **caractérisée en ce qu'**une diode électroluminescente sur la base de $InGaN$ ou $InGaAlP$ est utilisée comme source primaire de rayonnement.
6. Unité d'éclairage selon la revendication 4, **caractérisée en ce qu'**une partie du rayonnement primaire est en outre

EP 2 718 396 B9

convertie en rayonnement d'ondes plus longues au moyen des luminophores supplémentaires, au moins un luminophore présentant une FWHM de maximum 90 nm.

- 5
7. Unité d'éclairage selon la revendication 6, **caractérisée en ce qu'**un deuxième luminophore se trouve en amont de la source lumineuse, lequel émet du rouge et provient de la classe $AEAlSiN_3$: EU, avec AE = Ca et/ou Sr, seuls ou en combinaison.
- 10
8. Unité d'éclairage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la source lumineuse est utilisée en association avec trois filtres de couleur, la source lumineuse et les filtres de couleurs étant adaptés les uns aux autres de manière à ce qu'un espace de couleur prédéfini soit couvert à au moins 85%, l'espace de couleur étant NTSC.
- 15
9. Unité d'éclairage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la source lumineuse est utilisée en association avec au moins un filtre de couleur pour le domaine spectral rouge avec un maximum situé dans la plage de 625 à 655 nm, en association avec un filtre de couleur pour le domaine spectral vert avec un maximum situé dans la plage de 515 à 535 nm et en association avec un filtre pour le domaine spectral bleu avec un maximum situé entre 435 à 455 nm.

20

25

30

35

40

45

50

55

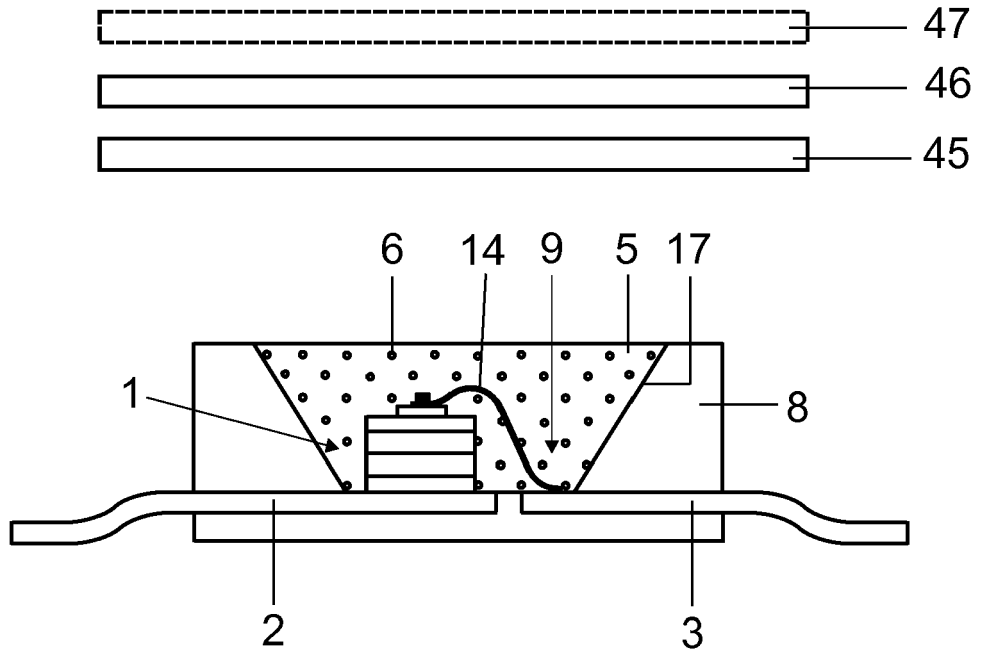


FIG 1

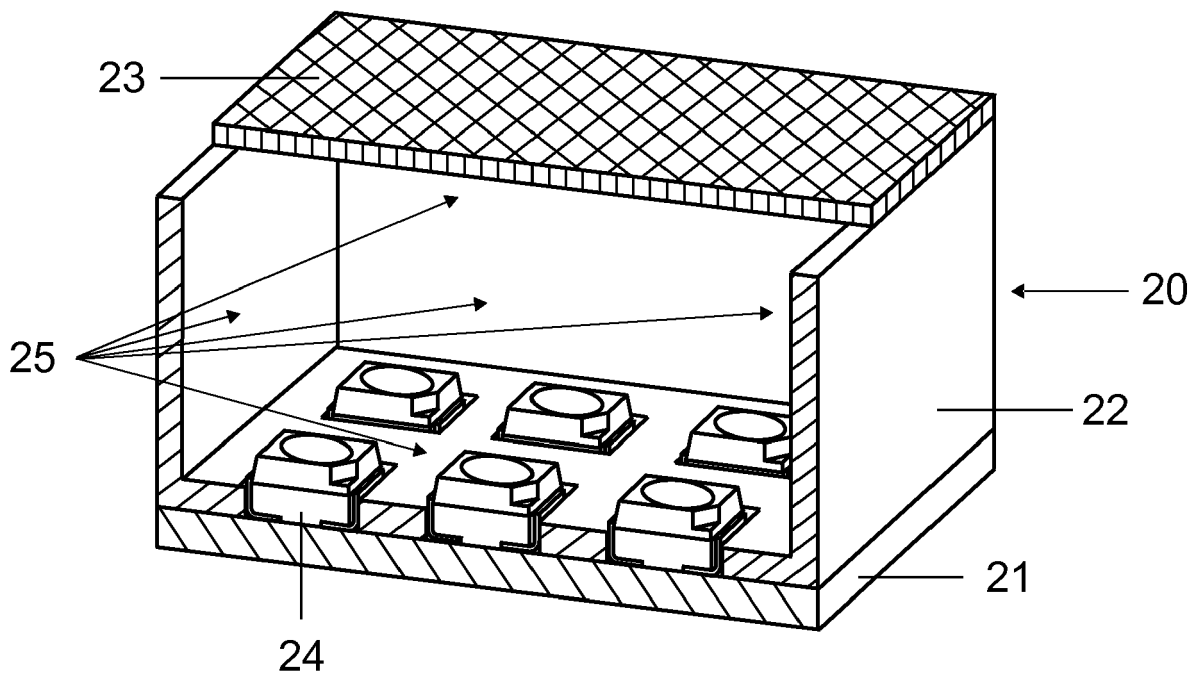


FIG 2

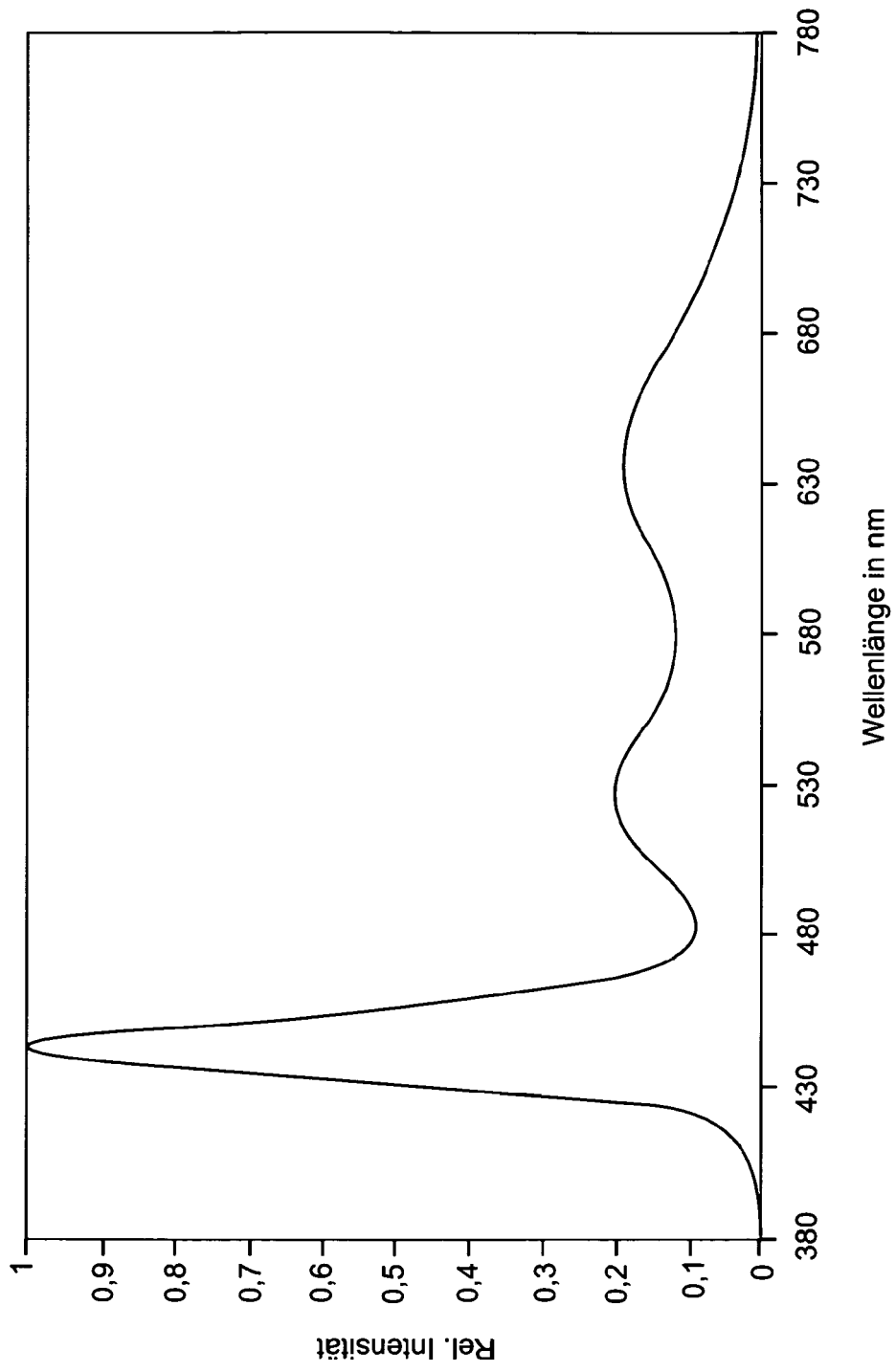


FIG 3

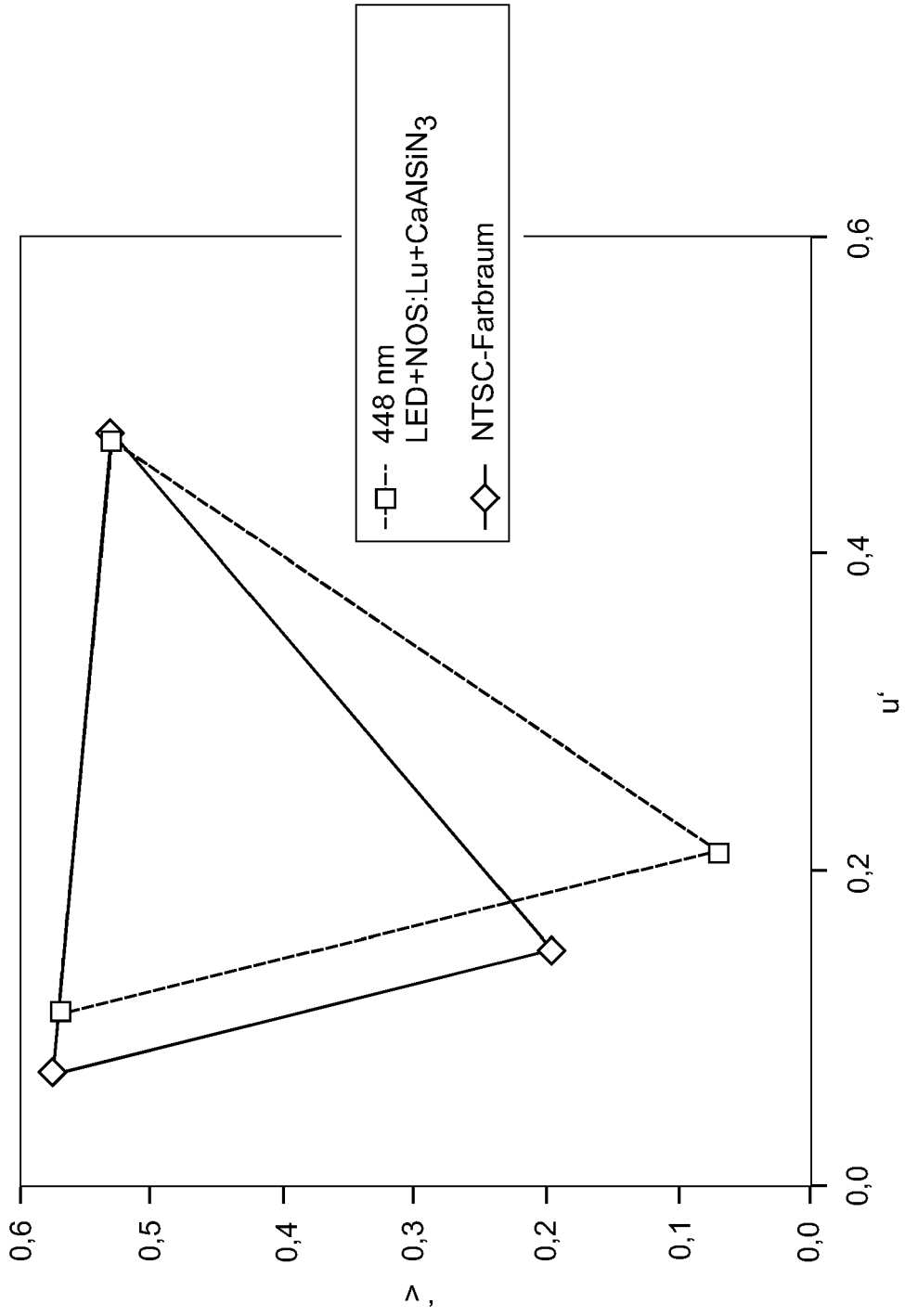


FIG 4

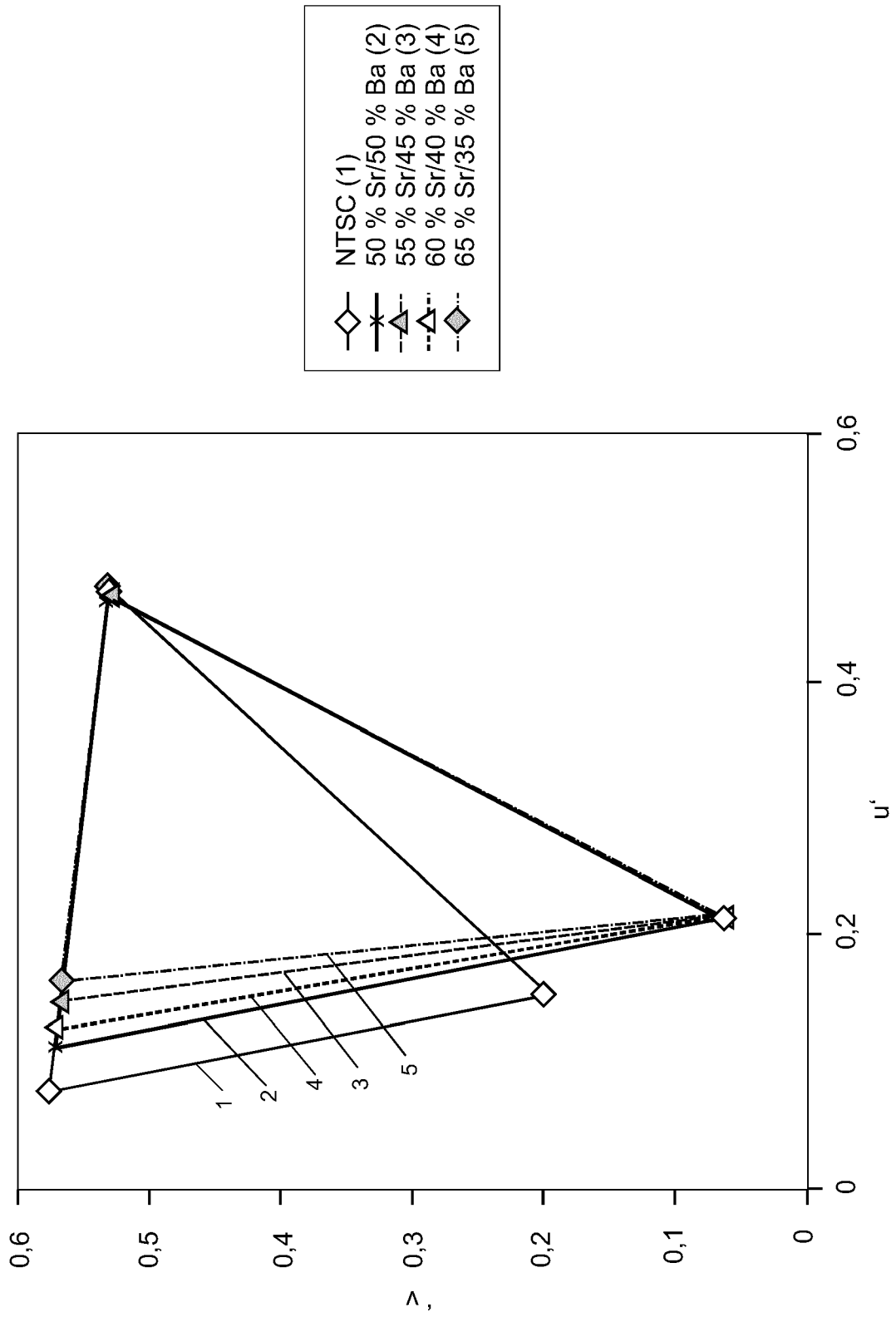


FIG 5

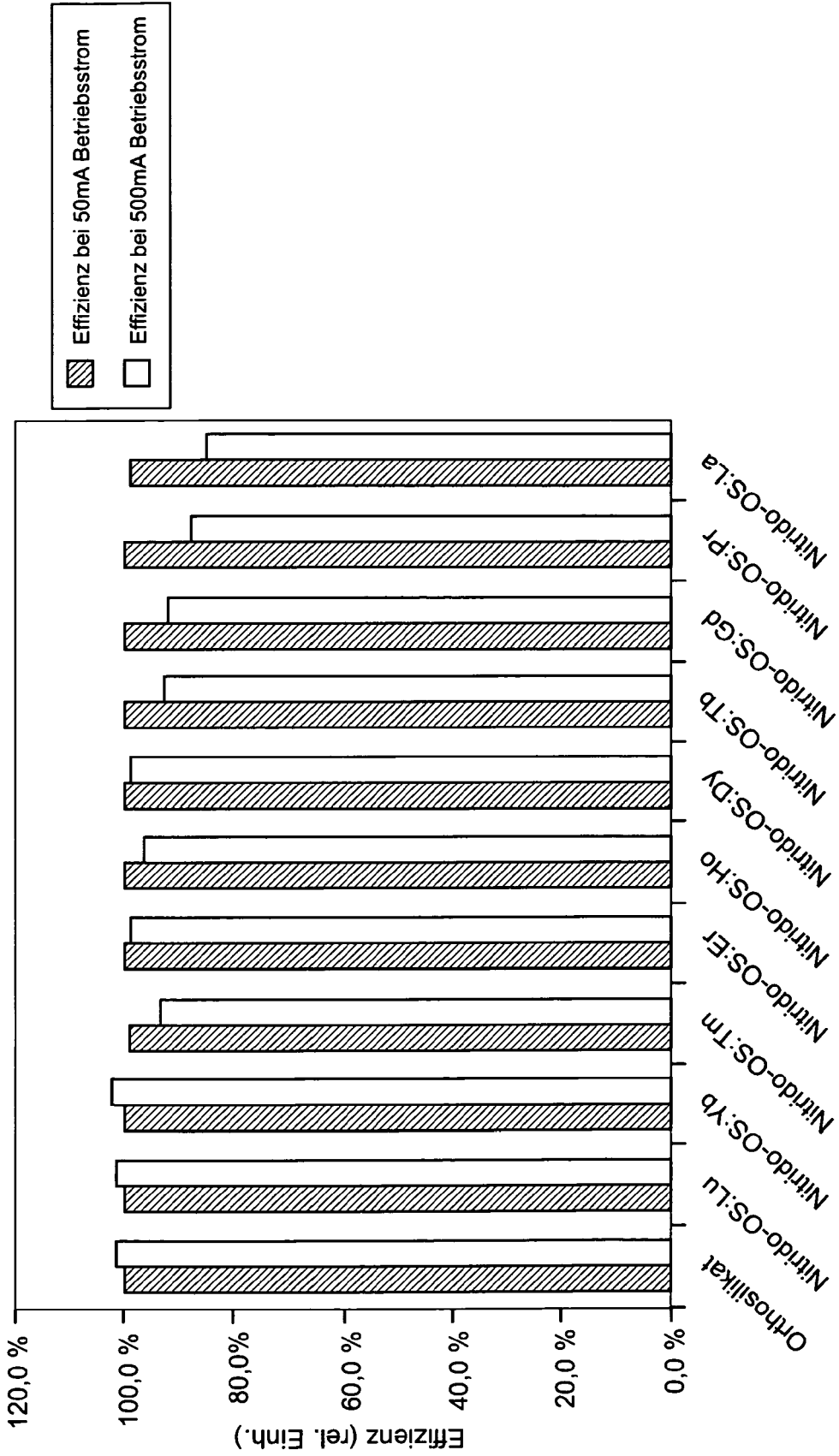


FIG 6

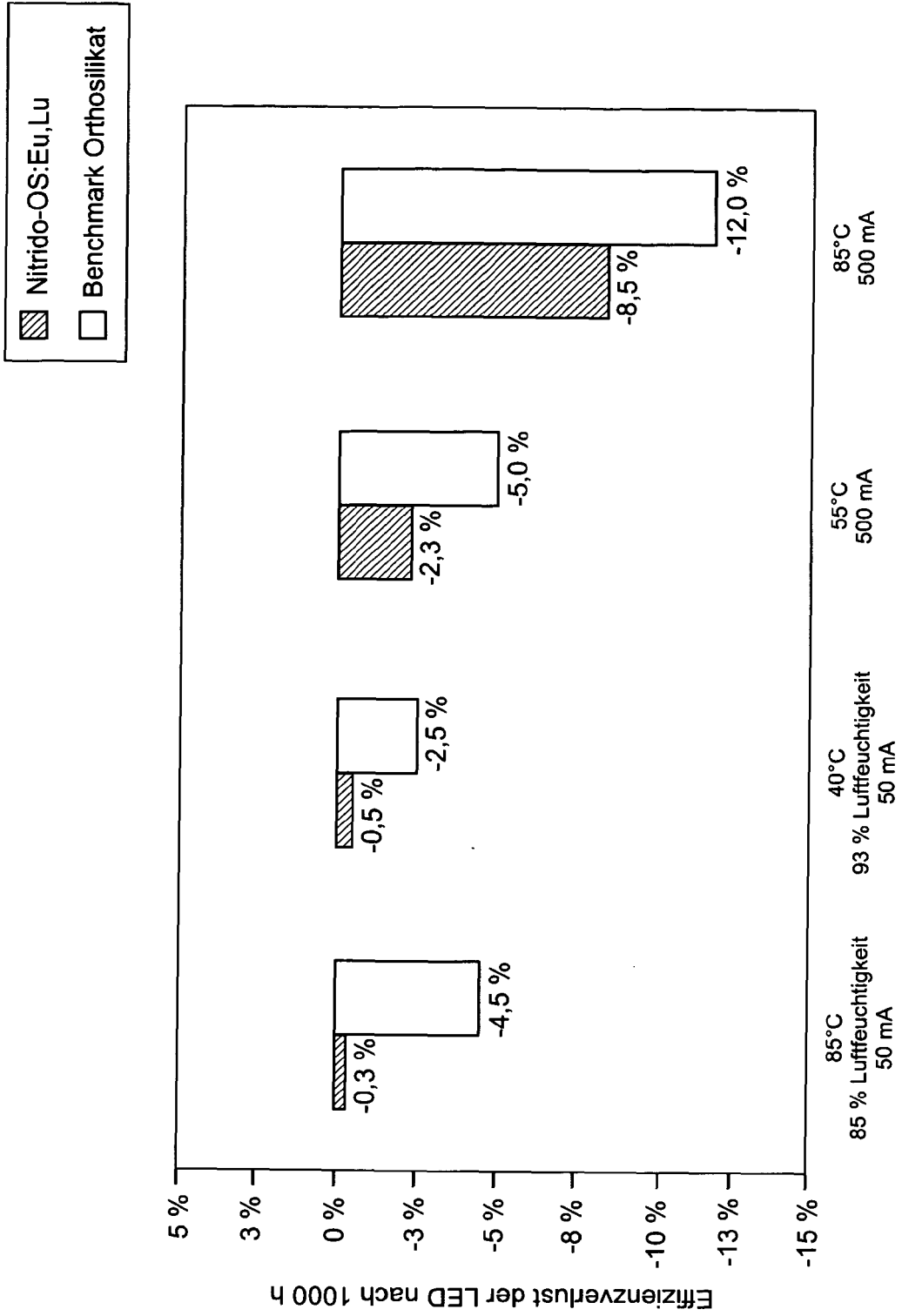


FIG 7

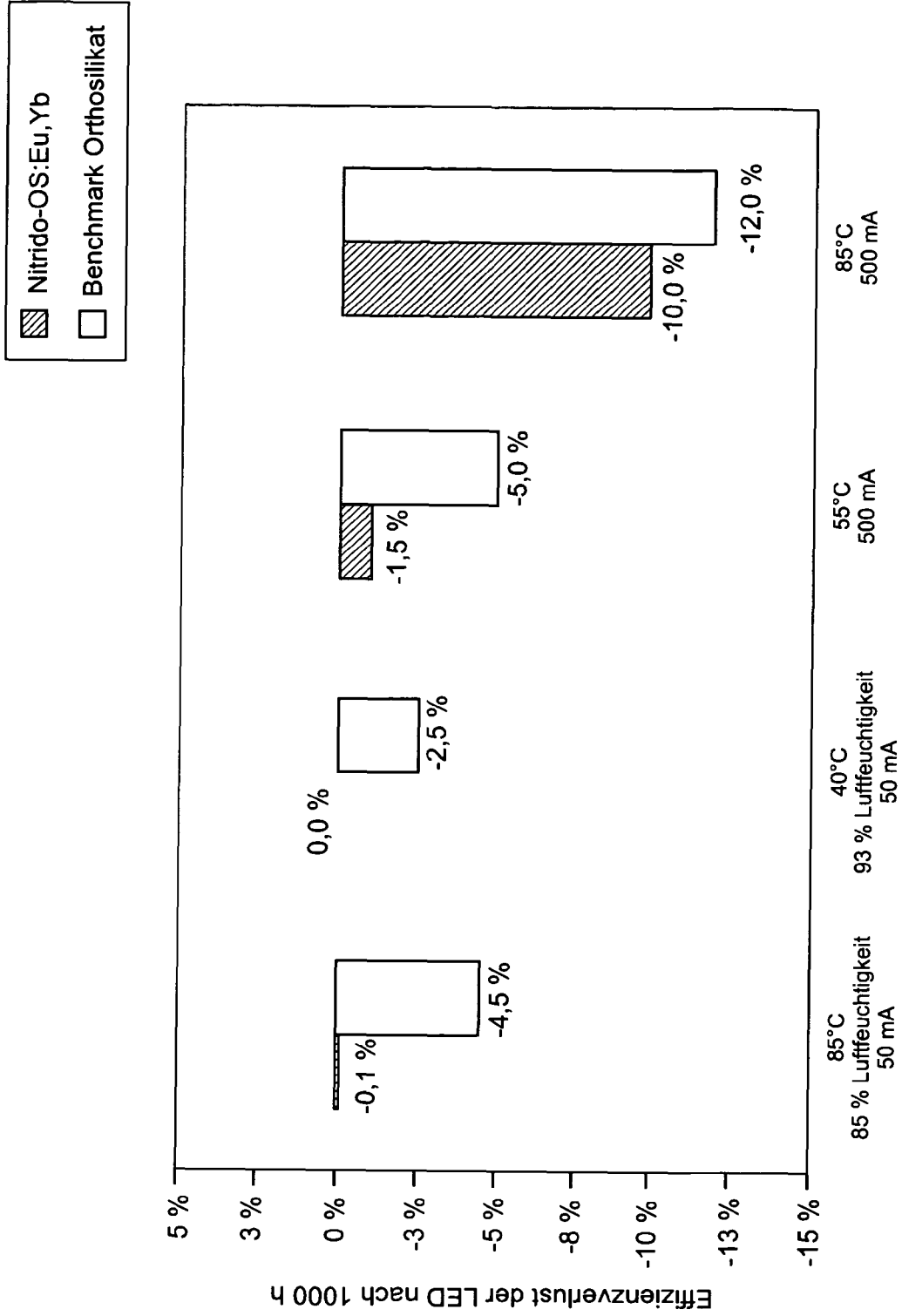


FIG 8

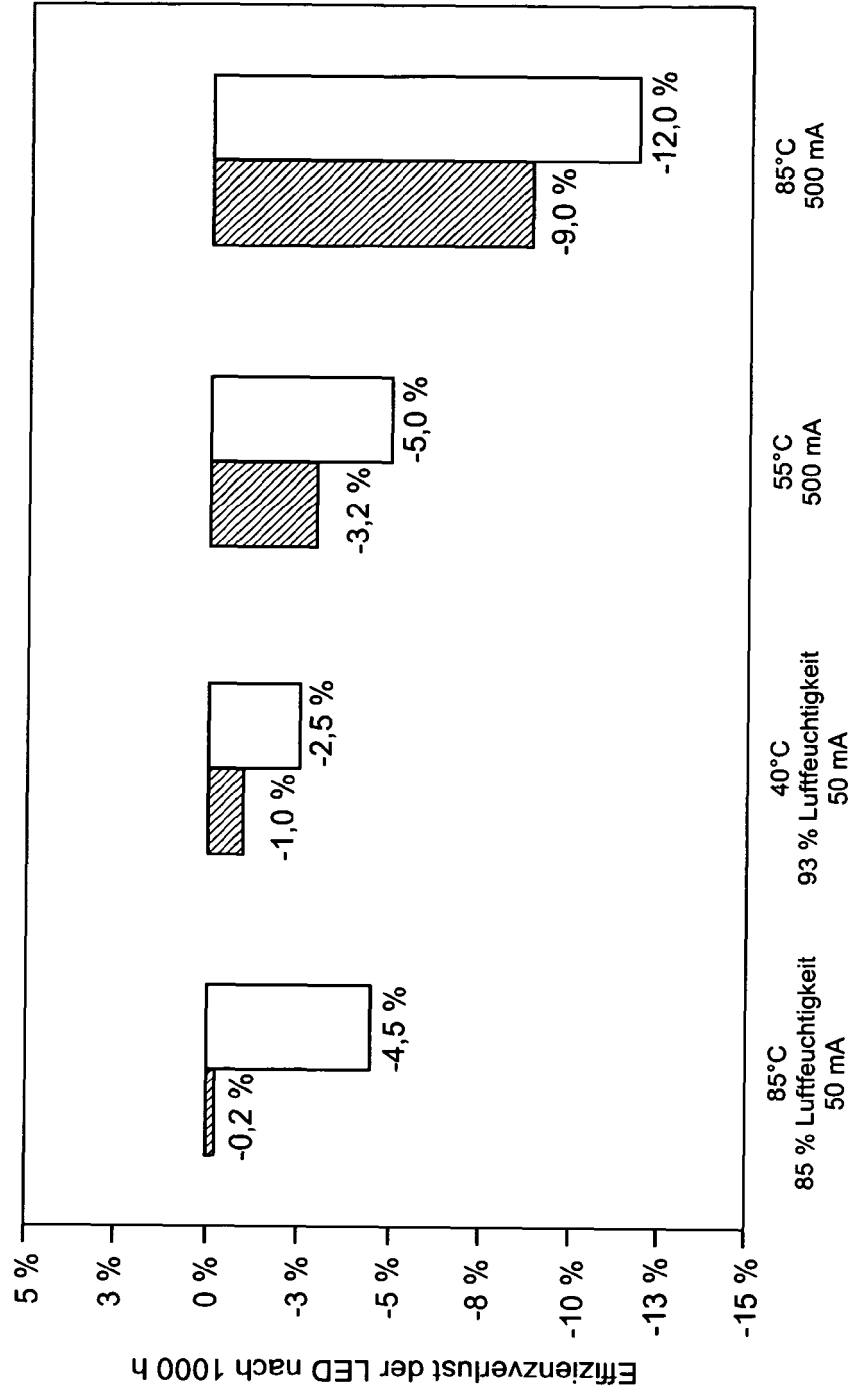
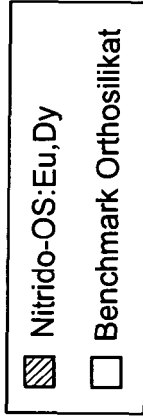


FIG 9

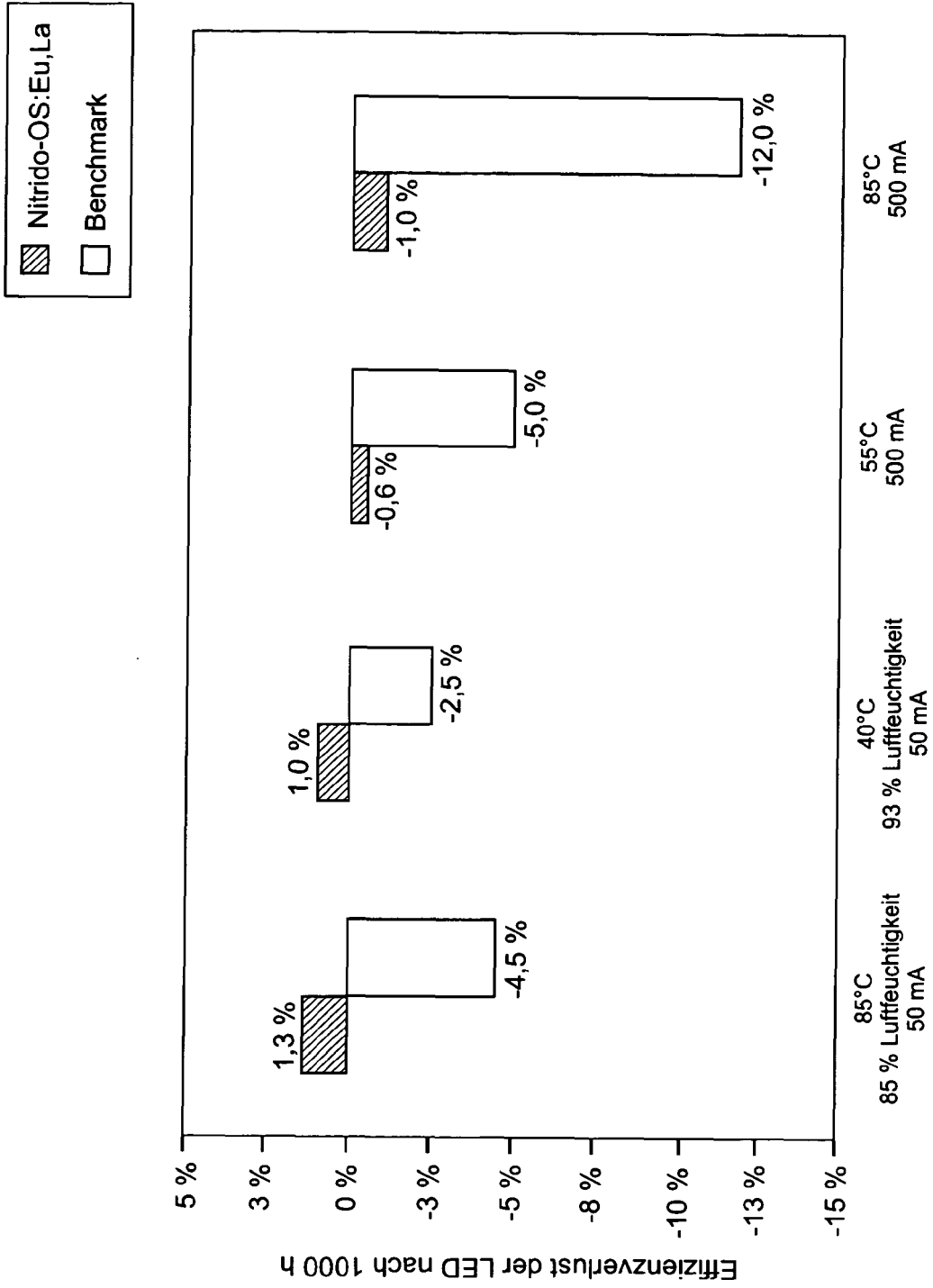


FIG 10

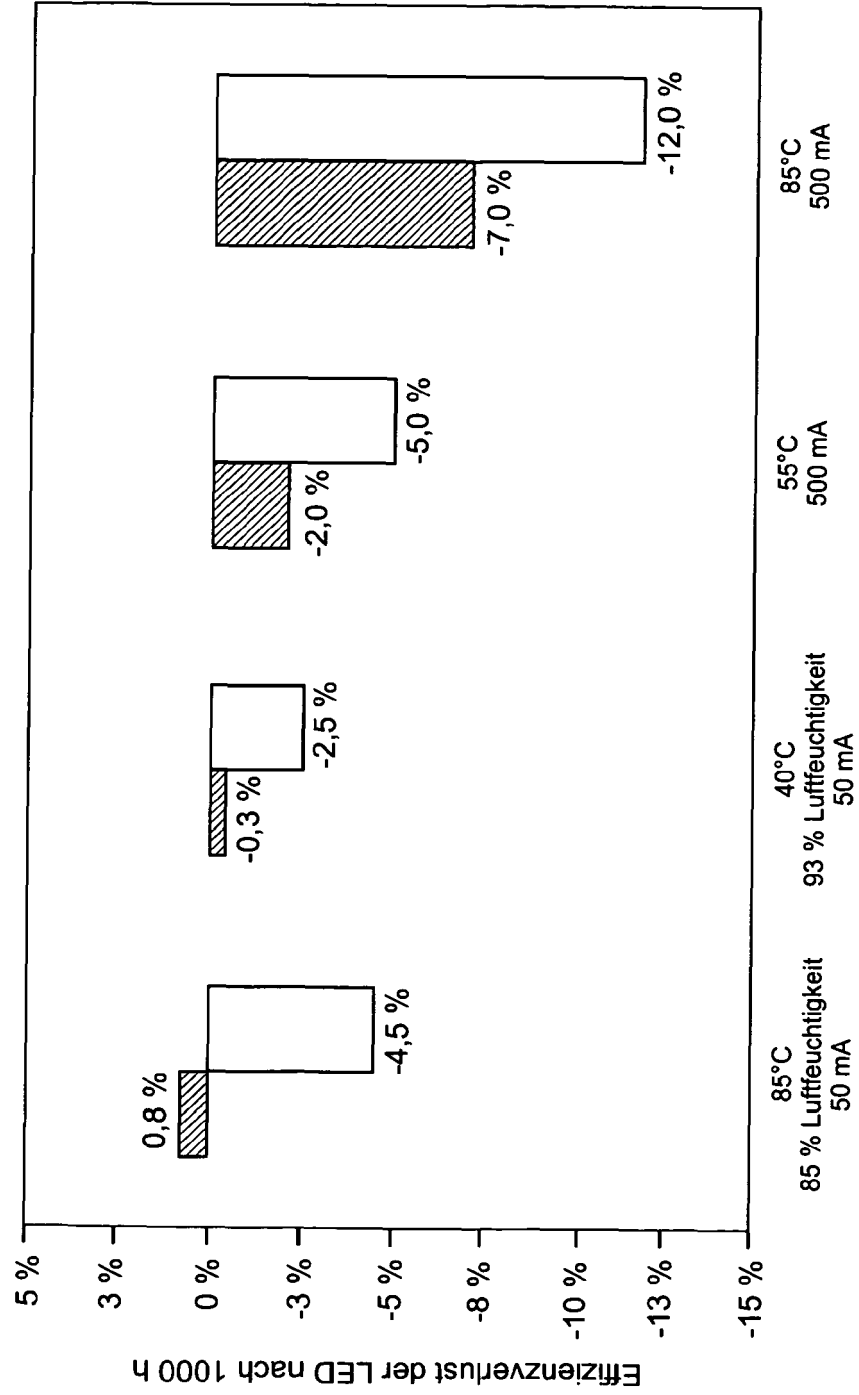
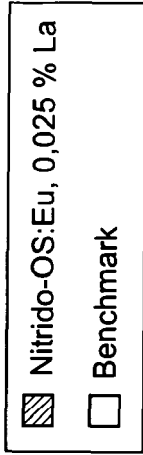


FIG 11

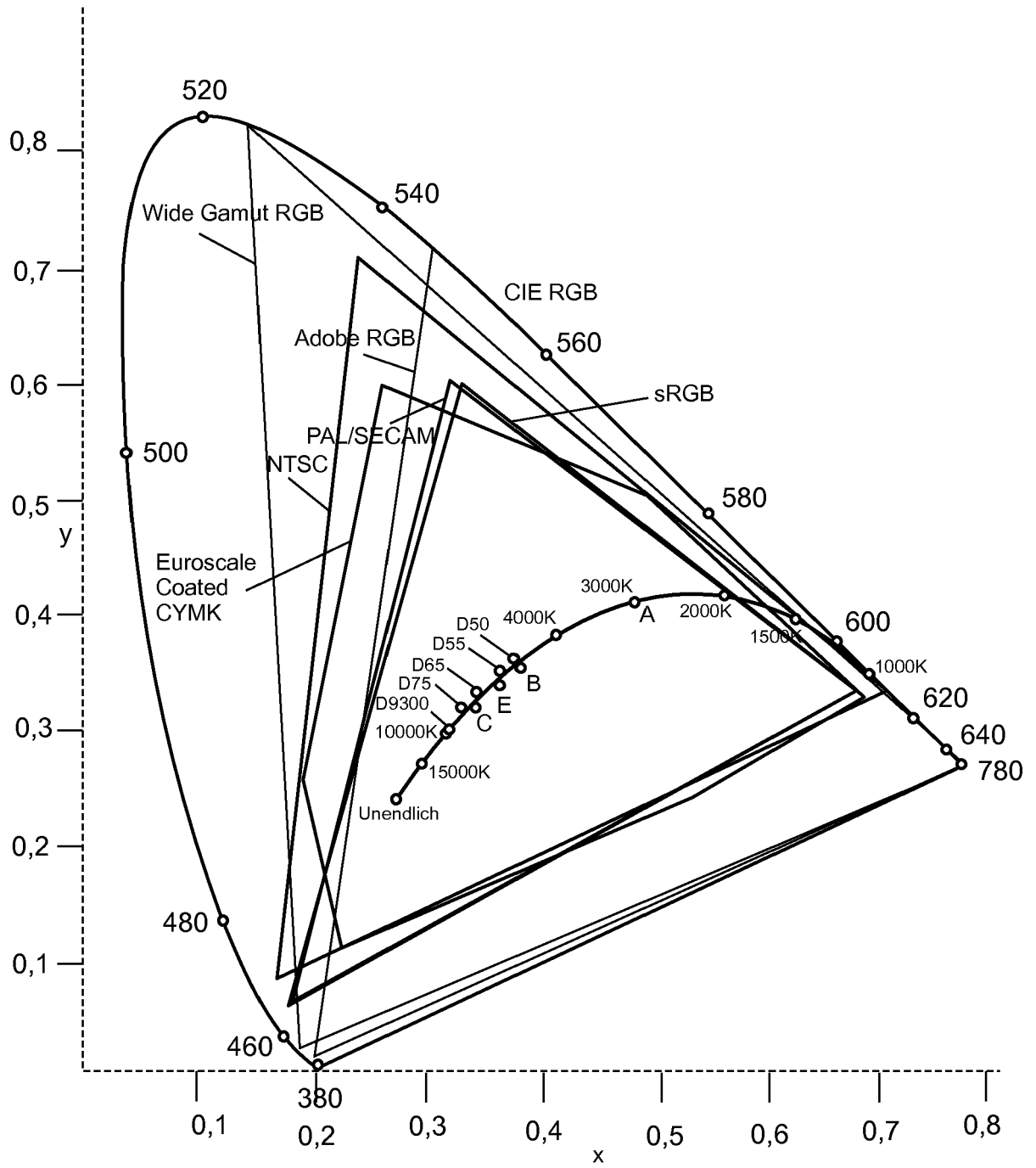


FIG 12

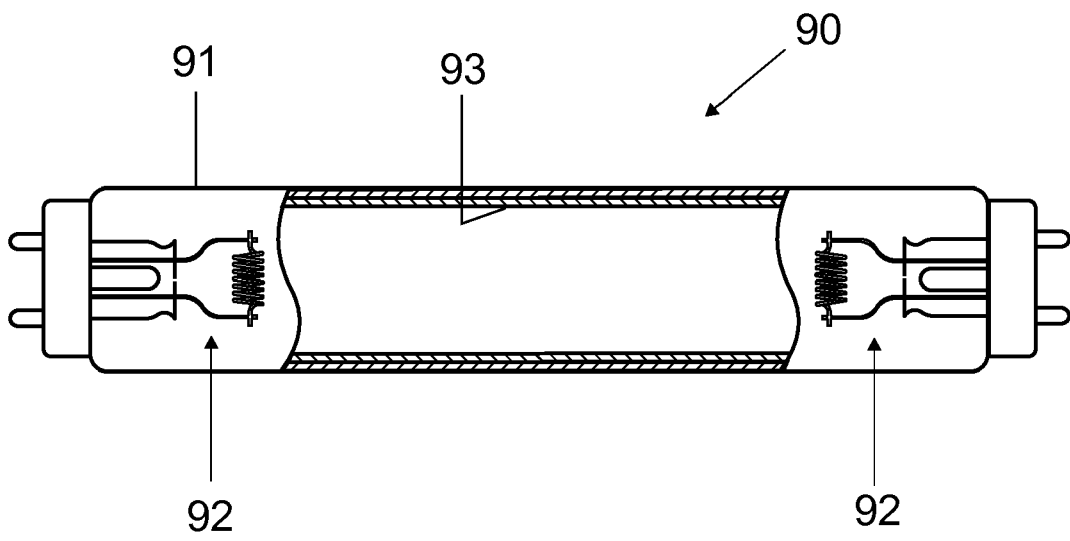


FIG 13

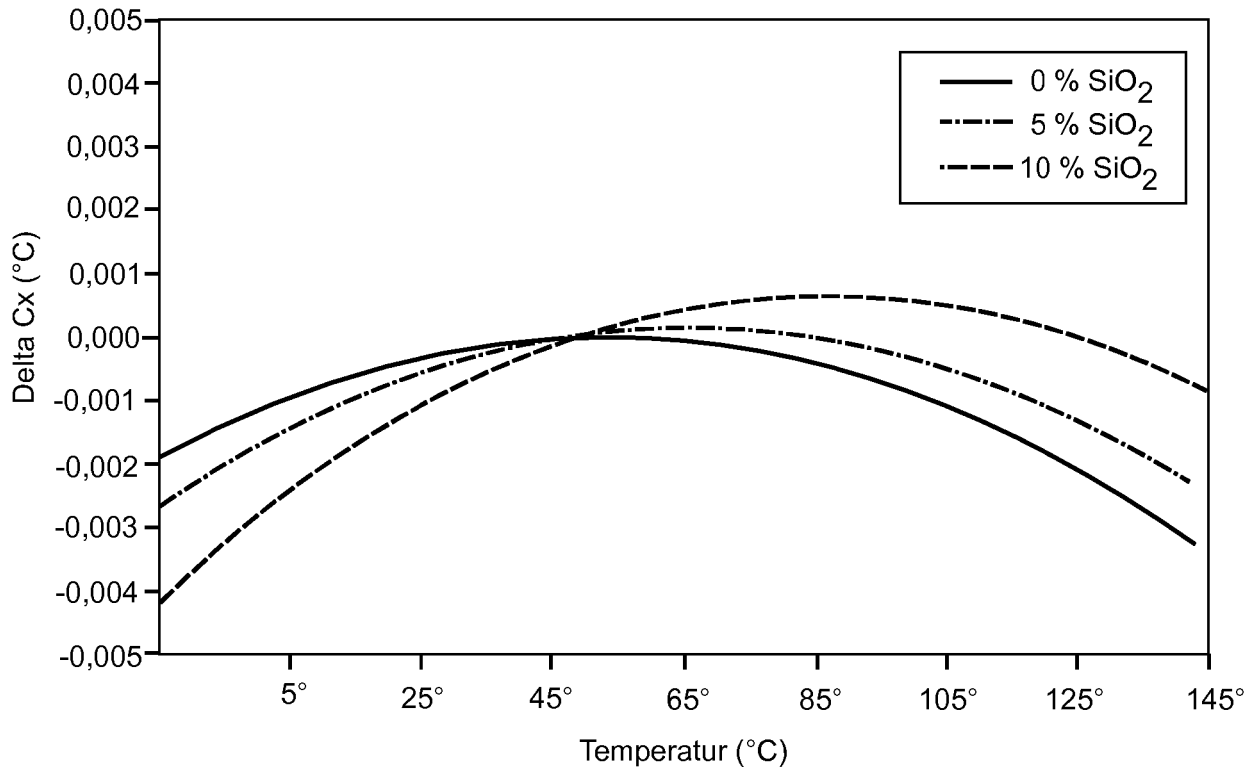


FIG 14a

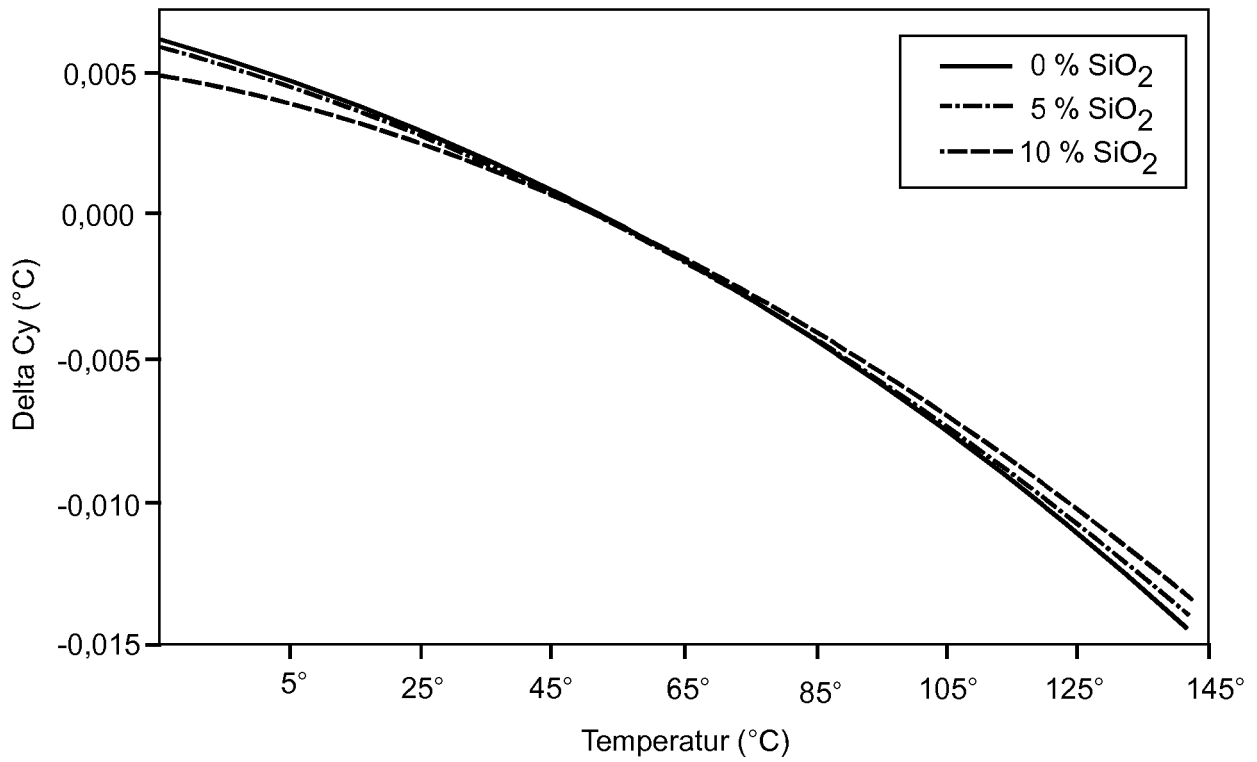


FIG 14b

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 7489073 B [0002] [0003] [0076]
- WO 2011160944 A1 [0002]
- DE 102006016548 A1 [0002]
- US 20060232193 A1 [0002]