

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Juni 2010 (03.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2010/060437 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C09K 11/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/009142

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Oktober 2008 (29.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 056 342.8  
22. November 2007 (22.11.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PETRY, Ralf** [DE/DE]; Mozartstrasse 8A, 64347 Griesheim (DE). **RUEGER, Reinhold** [DE/DE]; Schillerstrasse 11, 63322 Roedermark (DE). **VOSGROENE, Tim** [DE/DE]; Waldmuehlenweg 9, 64372 Ober-Ramstadt (DE). **WINKLER, Holger** [DE/DE]; Lily-Pringsheim-Weg 17, 64291 Darmstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: SURFACE-MODIFIED CONVERSION LUMINOUS SUBSTANCES

(54) Bezeichnung : OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE KONVERSIONSLEUCHTSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to surface-modified luminous particles based on luminescent particles containing at least one luminescent compound, with the exception of  $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4$  or other silicates having one or more activator ions such as Eu, Ce, and Mn. At least one inorganic layer containing oxides/hydroxides of Si, Al, Zr, Zn, Ti and/or mixtures thereof, and an organic coating made of organosilanes or polyorganosiloxanes (silicones) and/or mixtures thereof, are applied to the luminescent particles. Also disclosed is a production method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel auf der Basis von lumineszierenden Teilchen, die mindestens eine lumineszierende Verbindung enthalten, wobei  $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4$  und andere Silikate mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Eu, Ce und Mn als lumineszierende Verbindung ausgenommen sind, und wobei auf die lumineszierenden Teilchen mindestens eine anorganische Schicht, enthaltend Oxide/Hydroxide von Si, Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus sowie eine organische Beschichtung aus Organosilanen oder Polyorganosiloxanen (Silicone) und/oder Mischungen hieraus, aufgebracht wird sowie ein Herstellverfahren.



WO 2010/060437 A1

## Oberflächenmodifizierte Konversionsleuchtstoffe

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel, auf die eine Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidbeschichtung und anschließend eine organische Beschichtung aufgebracht ist sowie deren Herstellverfahren.

Während der Aushärtung des Harzes, welches die LED Leuchtstoffe enthält, kommt es zu einer Sedimentation der Leuchtstoffpartikel. Als Folge entsteht eine inhomogene und nicht reproduzierbare Verteilung der Leuchtstoffe über dem LED Chip bzw. in der Remote-Phosphor-Schicht. Als Resultat weisen die LEDs große Unterschiede in der Lichtverteilung auf; sowohl die Verteilung über einer LED ist stark winkelabhängig (Abbildung 1), als auch die Lichteigenschaften von LED zu LED innerhalb einer Charge ist nicht einheitlich. Dadurch ist der LED Hersteller gezwungen, ein aufwändiges und kostenintensives Binning durchzuführen, welches in geringen Ausbeuten an verkaufsfähigen LEDs resultiert (Der Ziel-Bin mit Lichteigenschaften, welche die Anforderungen erfüllen hat eine Ausbeute von in etwa bis zu 10% der gesamten Produktion. Die restlichen weißen LEDs werden entweder vernichtet, oder als „open Bin“ oft unter Zweitmarken für anspruchlose Anwendungen zu niedrigen Preisen verkauft). Dieser Aufwand wird deutlich aus den Preisunterschieden zwischen blauen LEDs und weißen Leuchtstoff enthaltenden LEDs, welcher bis zu 100% betragen kann. Die hohen Initialkosten der weißen LEDs wiederum behindern die schnelle Substitution von uneffizienten und mit kurzer Lebensdauer behafteten Glühbirnen, Halogenlampen und Fluoreszenzlampen durch weiße LEDs.

Eine Funktionalisierung von Leuchtstoffen ist in der Literatur bereits beschrieben. In A. Meijerink et al. ,*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 1633 – 1636 wird beschrieben, wie man Nanoleuchtstoffe, welche über

eine reaktive Oberfläche verfügen (intrinsische Eigenschaft von Nanopartikeln, die ein großes Oberfläche zu Volumen-Verhältnis aufweisen und die hohe Oberflächenenergie mit Bindungen jeglicher Art absättigen) mit Glycin als Linker an Tetramethylrhodamin (Farbstoff) anbindet, um einen Ladungstransfer zu beobachten. Das beschriebene Verfahren ist jedoch ungeeignet um Leuchtstoffe an Harze anzubinden bzw. eine Kompatibilisierung zu erreichen.

Aus *Y. T. Nien et al. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93, 79 – 83* ist bekannt, wie man Nanoleuchtstoffe in HMDS (Hexamethyldisilazan) einbettet, um die reaktive und instabile Oberfläche abzusättigen. In diesem Fall findet keine Anbindung, sondern lediglich ein Einbetten des Nanoleuchtstoffes in eine SiO<sub>2</sub>-Matrix statt.

Aus der US 2007/0092758 ist eine Leuchtstoffpaste bekannt, die aus einem Leuchtstoff, einem Silan-haltigen Dispergiermittel sowie einem organischen Harz besteht. Es werden Leuchtstoff, Dispergiermittel und Bindemittel gemischt und der Leuchtstoff in das Bindemittel eindispersiert. Die verwendeten Dispergiermittel bestehen aus einem speziellen hydrophoben organischen Rest, einer hydrophoben Gruppe und einer an die hydrophile Gruppe gebundenen Silanol-Ankergruppe. Für die homogene Verteilung des Leuchtstoffes ist es trotz der zugesetzten Dispergiermittel notwendig, die Paste einer Mahlung zu unterwerfen. Dabei kann es zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des Leuchtstoffes kommen, z.B. durch den hohen Energieeintrag oder durch Kontaminationen aus dem Mahlkörpermaterial.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun einerseits darin, die oben genannten Nachteile wie inhomogene und nicht reproduzierbare Verteilung der Leuchtstoffpartikel über dem LED Chip zu vermeiden und andererseits einen Leuchtstoff bereitzustellen, der sich einfach in verschiedene Bindesysteme einarbeiten lässt.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass diese Inhomogenität der Lichtverteilung, welche durch inhomogene Leuchtstoffschichten verursacht wird, durch eine Kompatibilisierung der Leuchtstoffoberfläche mit dem Silikon- oder Epoxidharz vermieden wird. Bei der Kompatibilisierung wird die Oberfläche des Leuchtstoffes mit funktionellen chemischen Gruppen und Linkern ausgestattet. Diese erlauben eine Anpassung der Leuchtstoffpartikel an die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften des Harzes. Dadurch lassen sich homogene Mischungen aus Harz und Leuchtstoff herstellen, welche nicht zur Ausflockung neigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel auf der Basis von lumineszierenden Teilchen, die mindestens eine lumineszierende Verbindung enthalten, wobei  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$  und andere Silikate mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Eu, Ce und Mn und/oder Codotanten basierend auf Fe, Cu und/oder Zn ausgenommen sind, und wobei auf die lumineszierenden Teilchen mindestens eine anorganische Schicht, enthaltend Oxide/Hydroxide von Si, Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus, sowie anschließend eine organische Beschichtung aus Organosilanen oder Polyorganosiloxanen (Silicone) und/oder Mischungen hieraus, aufgebracht ist.

Bevorzugt enthalten die lumineszierenden Teilchen mindestens eine der folgenden Verbindungen:

$(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (mit oder ohne Pr),  $\text{YSiO}_2\text{N}:\text{Ce}$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ ,  $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu})_3\text{Al}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12-x}\text{N}_x:\text{Ce}$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  (mit oder ohne Mn),  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ , Molybdate, Wolframate, Vanadate, Gruppe-III-Nitride, Oxide, jeweils einzeln oder Gemischen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn, Cr, Tb und/oder Bi,

wobei die oben genannte Einschränkung bezüglich der dotierten /codotierten Silikate weiterhin gilt.

Die funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Leuchtstoffes bilden eine Verschlaufung und/oder Vernetzung bzw. chemische Verbindung mit den Komponenten des Harzes. Auf diese Weise lässt sich eine homogene Verteilung der Leuchtstoffpartikel im Harz fixieren. Während des Harzaushärtungsprozesses findet keine Sedimentation der Leuchtstoffpartikel statt. Insbesondere bei nasschemisch hergestellten, über eine hohe Homogenität der Partikeleigenschaften (z.B. Morphologie, Partikelgrößenverteilung) verfügbaren Leuchtstoffen lassen sich erfindungsgemäß vorteilhafte Leuchtstoffschichten realisieren.

Die Lichteigenschaften einer weißen LED, welche mit den erfindungsgemäß beschichteten Leuchtstoffen versehen sind, können der Figur 1 (schwarze Kurve) entnommen werden: die CCT ist über den gesamten Winkelbereich über der LED homogen; d.h. der Beobachter nimmt in jeder Position die gleiche Farbtemperatur („Lichtfarbe“) wahr. Im Gegensatz hierzu zeigt die mit herkömmlichen (über mix & fire hergestellt) Leuchtstoffen versehene, weiße LED eine große Varianz der CCT, so dass der Beobachter in verschiedenen Richtungen eine andere Lichtfarbe wahrnimmt.

Bei der Funktionalisierung bzw. Oberflächenmodifizierung werden zuerst reaktive Hydroxygruppen auf der Oberfläche der Leuchtstoffpartikel durch ein Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid über nasschemische oder Aufdampfprozesse (CVD-Verfahren) gebildet.

Die anorganische Beschichtung enthält vorzugsweise Nanopartikel und/oder Schichten aus Oxiden/Hydroxiden des Si, Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist eine Siliciumoxid/-hydroxid-Beschichtung, da sie über besonders viele reaktive Hydroxygruppen

verfügt, wodurch eine weitere Anlagerung einer organischen Beschichtung erleichtert wird.

Die anorganische Beschichtung aus Oxiden/Hydroxiden von Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus, ist vorzugsweise weitgehend transparent, d.h. sie muss sowohl für das Anregungs- wie auch für das Emissionsspektrum der jeweils eingesetzten Konversionsleuchtstoffe eine 90 %ige bis 100 %ige Transparenz gewährleisten. Andererseits kann die Transparenz der erfindungsgemäßen Beschichtung für alle Wellenlängen, die nicht den Anregungs- und Emissionswellenlängen entsprechen auch weniger als 90 % bis 100 % betragen.

Die beschichteten Leuchtstoffpartikel werden dann mit einer organischen, vorzugsweise weitgehend transparenten Beschichtung, aus Organosilanen oder Polyorganosiloxanen (Silicone) und/oder Mischungen hieraus, versehen. Diese Beschichtung erfolgt auch nasschemisch oder durch einen Aufdampfprozess. Die Silizium-organischen Verbindungen reagieren dabei mit den Oberflächen-OH-Gruppen der Leuchtstoffpartikel bzw. mit der anorganischen Beschichtung. Die Ketten der organischen Siliziumverbindung bilden eine mehr oder weniger poröse Schicht um die Leuchtstoffpartikel. Durch Modifizierung der organischen Ketten der Siliziumverbindungen wird die gewünschte Hydrophobie der Leuchtstoffpartikel, Struktur der Oligomer/Polymerketten und die Ankopplung (physikalische und/oder chemisch) an das Harz gesteuert. Als Organosilane werden bevorzugt Alkoxysilane eingesetzt.

Beispiele für Organosilane sind Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, i-Octyltrimethoxysilan, n-Octyltriethoxysilan, n-Decyltrimethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, vorzugsweise n-Octyltrimethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan. Als oligomere, alkoholfreie Organosilanhydrolysate eignen sich unter anderem die unter dem Handelsnamen „Dynasytan<sup>®</sup>“ von der Fa. Sivento vertriebenen Produkte, wie z. B. Dynasytan HS 2926, Dynasytan HS 2909, Dynasytan HS2907,

Dynasylan HS 2781, Dynasylan HS 2776, Dynasylan HS 2627. Darüber hinaus eignet sich oligomeres Vinylsilan als auch Aminosilanhydrolysat als organische Beschichtung. Funktionalisierte Organosilane sind beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 1,3-bis(3-glycidoxypropyl)-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxan, Ureidopropyltriethoxysilan, bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan.

Besonders bevorzugt werden folgende Verbindungen alleine oder in Mischungen eingesetzt:

- Silquest A-186<sup>®</sup> [beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan]
- Silquest A-1310<sup>®</sup> gamma-Isocyanatopropyltriethoxysilan
- Silquest A-1110<sup>®</sup> gamma-Aminopropyltrimethoxysilan
- Silquest A-1524<sup>®</sup> gamma-Harnstoffpropyltrimethoxysilan
- Silquest A-174<sup>®</sup> gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
- Silquest A-151<sup>®</sup> Vinyltriethoxysilan

Beispiele für polymere Silansysteme bzw. Polyorganosiloxane sind in WO 98/13426 beschrieben und werden z. B. von der Fa. Sivento unter dem Warenzeichen Hydrosil<sup>®</sup> vertrieben.

Die Wahl eines geeigneten Silans ist u.a. davon abhängig, ob die Anbindung des Silans an einen Epoxidharz oder an einen Siliconharz erfolgen soll. Für Hochleistungs-LEDs (Highpower-LEDs mit elektrischer Anschlussleistung von min. 1 W) wird man einen Langzeitstrahlungs- und temperaturstabilen Siliconharz verwenden, für low- oder medium-power-LEDs (elektrische Anschlussleistung < 1W) hingegen, wie sie z.B. für

Backlighting-Anwendungen geeignet sind, wird man einen weniger temperatur- und strahlungsstabilen Epoxidharz auswählen.

5 Die Partikelgröße der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe beträgt zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$ .

10 Die Dicke der erfindungsgemäßen Beschichtung, bestehend aus anorganischer und organischer Beschichtung, beträgt zwischen 5 nm und 200 nm, vorzugsweise 10 nm und 50 nm. Die Teilchengröße der Primärpartikel der Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid-Beschichtung beträgt zwischen 5 nm und 50 nm. Die erfindungsgemäße Beschichtung ist nicht zwangsläufig homogen, sondern kann auch in Form von Inseln oder in Tropfenform auf der Oberfläche der Partikel vorliegen. Die Dicke der organischen Beschichtung hängt ab von der Molmasse der  
15 organischen Gruppen und kann zwischen 0.5 nm und 50 nm, vorzugsweise zwischen 1 und 5 nm liegen.

Die Menge der organischen Beschichtung beträgt zwischen 0.02 und 5 Gew.% bezogen auf den oberflächenbeschichteten Leuchtstoffpartikel, vorzugsweise 0.1 bis 2 Gew.%.  
20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikel gekennzeichnet durch die Schritte:

- 25
- a. Herstellen eines Leuchtstoffpartikels durch Mischen von mindestens zwei Edukten und mindestens einem Dotierstoff und thermische Behandlung bei einer Temperatur  $T > 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
  - 30 b. der Leuchtstoffpartikel wird in einem nasschemischen oder Aufdampfprozess mit einer anorganischen Schicht enthaltend Oxide/Hydroxide von Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus, beschichtet,

- c. Aufbringung einer organischen Beschichtung aus Organosilanen oder Polyorganosiloxanen (Silicone) und/oder Mischungen hieraus.

5

Die Beschichtung der Leuchtstoffpartikel erfolgt besonders bevorzugt nasschemisch durch Auffällen der oben genannten Oxide oder Hydroxide in wässriger Dispersion. Dazu wird der unbeschichtete Leuchtstoff in einem Reaktor in Wasser suspendiert und durch gleichzeitiges Zudosieren

10 mindestens eines Metallsalzes und mindestens eines Fällungsmittels unter Rühren mit dem Metalloxid oder Hydroxid beschichtet.

Alternativ zu Metallsalzen können auch metallorganische Verbindungen, z.B. Metallalkoholate, zudosiert werden, die dann durch hydrolytische Zersetzung Metalloxide oder -hydroxide bilden. Ein anderer möglicher Weg

15 zur Beschichtung der Partikel ist die Beschichtung über einen Sol-Gel-Prozess in einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Ethanol oder Methanol. Dieses Verfahren eignet sich besonders für wasserempfindliche Materialien sowie für säure- oder alkaliempfindliche Stoffe.

20

Die Edukte zur Herstellung des Leuchtstoffs bestehen, wie oben erwähnt, aus dem Basismaterial (z. B. Salzlösungen des Aluminiums, Yttriums und Cer) sowie mindestens einem Dotierstoff, vorzugsweise Europium oder Cer und gegebenenfalls weiteren Gd-, Lu-, Sc-, Sm-, Tb-, Pr- und/oder Ga-

25 haltigen Materialien. Als Edukte kommen anorganische und/oder organische Stoffe wie Nitrate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate, Carboxylate, Alkoholate, Acetate, Oxalate, Halogenide, Sulfate, metallorganische Verbindungen, Hydroxide und/oder Oxide der Metalle, Halbmetalle, Übergangsmetalle und/oder Seltenerden in Frage, welche in

30 anorganischen und/oder organischen Flüssigkeiten gelöst und/oder suspendiert sind. Vorzugsweise werden Mischnitratlösungen, Chlorid- oder

Hydroxidlösungen eingesetzt, welche die entsprechenden Elemente im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis enthalten.

5 Die nasschemische Herstellung besitzt gegenüber der herkömmlichen Festkörperdiffusions-Methode (engl. mixing and firing) generell den Vorteil, dass die resultierenden Materialien eine höhere Einheitlichkeit in Bezug auf die stöchiometrische Zusammensetzung, die Partikelgröße und die Morphologie der Partikel aufweisen, aus denen der erfindungsgemäße  
10 Leuchtstoff hergestellt wird.

Für die nasschemische Herstellung eines Leuchtstoffpartikels bestehend z.B. aus einem Gemisch von Yttriumnitrat-, Aluminiumnitrat- und Cernitratlösung sind folgende bekannte Methoden bevorzugt:

- 15
- Cofällung mit einer  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Lösung (*siehe z.B. Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präp. anorg. Chem. 2002*)
  - Pecchini-Verfahren mit einer Lösung aus Zitronensäure und Ethylenglykol (*siehe z.B. Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281-331*)
- 20
- Combustion-Verfahren unter Verwendung von Harnstoff
  - Sprühtrocknung wässriger oder organischer Salzlösungen (Edukte)
  - Sprühpyrolyse (auch Spraypyrolyse genannt) wässriger oder organischer Salzlösungen (Edukte)

25 Bei der o.g. erfindungsgemäß besonders bevorzugten Cofällung werden z.B. Chlorid- oder Nitratlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte mit einer  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Lösung versetzt, wodurch sich der Leuchtstoffprecursor bildet.

5 Beim Pecchini-Verfahren werden z.B. die o.g. Nitratlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte bei Raumtemperatur mit einem Fällungsreagenz bestehend aus Zitronensäure und Ethylenglykol versetzt und anschließend erhitzt. Durch Erhöhung der Viskosität kommt es zur Leuchtstoffprecursor-Bildung.

Beim bekannten Combustion-Verfahren werden z.B. die o.g. Nitratlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte in Wasser gelöst, dann unter Rückfluss gekocht und mit Harnstoff versetzt, wodurch sich der Leuchtstoffprecursor langsam bildet.

10 Die Sprühpyrolyse gehört zu den Aerosolverfahren, die durch Versprühen von Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen in einen durch unterschiedliche Art und Weise erhitzten Reaktionsraum (Reaktor) sowie die Bildung und Abscheidung von Feststoff- Partikeln gekennzeichnet sind. Im Gegensatz zur Sprühtrocknung mit Heißgastemperaturen < 200°C  
15 finden bei der Sprühpyrolyse als Hochtemperatur- Prozess außer der Verdampfung des Lösungsmittels zusätzlich die thermische Zersetzung der verwendeten Edukte (z. B. Salze) sowie die Neubildung von Stoffen (z. B. Oxide, Mischoxide) statt.

20 Die o.g. 5 Verfahrensvarianten sind ausführlich in der DE 102006027133.5 (Merck) beschrieben, die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikel kann nach verschiedenen nasschemischen Methoden erfolgen, indem

- 1) eine homogene Ausfällung der Bestandteile erfolgt, gefolgt von der Abtrennung des Lösemittels und einer ein- oder mehrstufigen thermischen Nachbehandlung, wobei ein Schritt davon in reduzierender Atmosphäre erfolgen kann,

- 5           2) die Mischung fein verteilt wird, beispielsweise mit Hilfe eines Sprühprozesses und eine Entfernung des Lösemittels erfolgt, gefolgt von einer ein- oder mehrstufigen thermischen Nachbehandlung, wobei ein Schritt davon in reduzierender Atmosphäre erfolgen kann, oder
- 10           3) die Mischung fein verteilt wird, beispielsweise mit Hilfe eines Sprühprozesses und eine Entfernung des Lösemittels einhergehend mit einer Pyrolyse erfolgt, gefolgt von einer ein- oder mehrstufigen thermischen Nachbehandlung, wobei ein Schritt davon in reduzierender Atmosphäre erfolgen kann.
- 15           4) die mit Hilfe der Methoden 1 – 3 hergestellten Leuchtstoffe nachträglich nasschemisch beschichtet werden.

Vorzugsweise geschieht die nasschemische Herstellung des Leuchtstoffes nach dem Präzipitations- und/oder Sol-Gel-Verfahren.

20           Bei der oben genannten thermischen Nachbehandlung ist es bevorzugt, wenn die Glühung zumindest teilweise unter reduzierenden Bedingungen (z.B. mit Kohlenmonoxid, Formiergas, reinem Wasserstoff, Mischungen aus Wasserstoff mit einem Inertgas oder zumindest Vakuum oder Sauerstoffmangel-Atmosphäre) durchgeführt wird.

25           Generell ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen unbeschichteten Leuchtstoffe über die Festkörperdiffusions-Methode herzustellen, was jedoch die schon erwähnten Nachteile verursacht.

30           In einer weiteren Ausführungsform kann es erfindungsgemäß auch von Vorteil sein, wenn man die Beschichtung mit einem anorganischem Oxid weglässt und die Leuchtstoffpartikel nur mit einer organischen Beschichtung versieht.

Mit Hilfe der oben genannten Verfahren können beliebige äußere Formen der Leuchtstoffpartikel hergestellt werden, wie sphärische Partikel, Plättchen und strukturierte Materialien und Keramiken.

5

Die Anregbarkeit der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe erstreckt sich zudem über einen weiten Bereich, der von etwa 250 nm bis 560 nm, bevorzugt 380 nm bis zu etwa 500 nm reicht. Damit sind diese Leuchtstoffe zur Anregung durch UV oder blau emittierende Primärlichtquellen wie LEDs oder konventionellen Entladungslampen (z.B. auf Hg-Basis) geeignet.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Primärlichtquelle, dessen Emissionsmaximum im Bereich 250 nm bis 530 nm, bevorzugt 380 nm bis zu etwa 500 nm reicht, wobei die primäre Strahlung teilweise oder vollständig durch die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Leuchtstoffe in längerwellige Strahlung konvertiert wird. Vorzugsweise ist diese Beleuchtungseinheit weiß emittierend oder emittiert Licht mit einem bestimmten Farbpunkt (Color-on-demand-Prinzip).

15

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beleuchtungseinheit handelt es sich bei der Lichtquelle um ein lumineszentes IndiumAluminiumGalliumNitrid, insbesondere der Formel  $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ , wobei  $0 \leq i$ ,  $0 \leq j$ ,  $0 \leq k$ , und  $i+j+k=1$  ist.

25

Dem Fachmann sind mögliche Formen von derartigen Lichtquellen bekannt. Es kann sich hierbei um lichtemittierende LED-Chips unterschiedlichen Aufbaus handeln.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beleuchtungseinheit handelt es sich bei der Lichtquelle um eine

lumineszente auf ZnO, TCO (Transparent conducting oxide), ZnSe oder SiC basierende Anordnung oder auch um eine auf einer organischen lichtemittierende Schicht basierende Anordnung (OLED).

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beleuchtungseinheit handelt es sich bei der Lichtquelle um eine Quelle, die Elektrolumineszenz und/oder Photolumineszenz zeigt. Weiterhin kann es sich bei der Lichtquelle auch um eine Plasma- oder Entladungsquelle handeln.

10 Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können entweder in einem Harz dispergiert (z.B. Epoxid- oder Siliconharz), direkt auf der Primärlichtquelle angeordnet werden oder aber von dieser, je nach Anwendung, entfernt angeordnet sein (letztere Anordnung schliesst auch die „Remote phosphor Technologie“ mit ein). Die Vorteile der „Remote phosphor Technologie“ sind dem Fachmann bekannt und z.B. der folgenden Publikation zu entnehmen: Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005). L649-L651.

20 In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn die optische Ankopplung der Beleuchtungseinheit zwischen dem beschichteten Leuchtstoff und der Primärlichtquelle durch eine lichtleitende Anordnung realisiert wird.

25 Dadurch ist es möglich, dass an einem zentralen Ort die Primärlichtquelle installiert wird und diese mittels lichtleitender Vorrichtungen, wie beispielsweise lichtleitenden Fasern, an den Leuchtstoff optisch angekoppelt ist. Auf diese Weise lassen sich den Beleuchtungswünschen angepasste Leuchten lediglich bestehend aus einem oder unterschiedlichen Leuchtstoffen, die zu einem Leuchtschirm angeordnet sein können, und einem Lichtleiter, der an die Primärlichtquelle  
30 angekoppelt ist, realisieren. Auf diese Weise ist es möglich, eine starke Primärlichtquelle an einen für die elektrische Installation günstigen Ort zu

platzieren und ohne weitere elektrische Verkabelung, sondern nur durch Verlegen von Lichtleitern an beliebigen Orten Leuchten aus Leuchtstoffen, welche an die Lichtleiter gekoppelt sind, zu installieren.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe zur teilweisen oder vollständigen Konversion der blauen oder im nahen UV-liegenden Emission einer Lumineszenzdiode.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe in Elektrolumineszenz-Materialien, wie beispielsweise Elektrolumineszenz-Folien (auch Leuchtfolien oder Lichtfolien genannt), in denen beispielsweise Zinksulfid oder Zinksulfid  
15 dotiert mit  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^+$ , oder  $Ag^+$  als Emitter eingesetzt wird, die im gelbgrünen Bereich emittieren. Die Anwendungsbereiche der Elektrolumineszenz-Folie sind z.B. Werbung, Displayhintergrundbeleuchtung in Flüssigkristallbildschirmen (LC-Displays) und Dünnschichttransistor-Displays (TFT-Displays), selbstleuchtende KFZ-Kennzeichenschilder, Bodengrafik (in Verbindung mit einem tritt- und  
20 rutschfesten Laminat), in Anzeigen- und/oder Bedienelementen beispielsweise in Automobilen, Zügen, Schiffen und Flugzeugen oder auch Haushalts-, Garten-, Mess- oder Sport- und Freizeitgeräten.

25 Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen. Sie sind jedoch keinesfalls als limitierend zu betrachten. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden. Die in den Beispielen angegebenen  
30 Temperaturen gelten immer in °C. Es versteht sich weiterhin von selbst, dass sich sowohl in der Beschreibung als auch in den Beispielen die zugegebenen Mengen der Komponenten in den Zusammensetzungen

immer zu insgesamt 100% addieren. Gegebene Prozentangaben sind immer im gegebenen Zusammenhang zu sehen. Sie beziehen sich üblicherweise aber immer auf die Masse der angegebenen Teil- oder Gesamtmenge.

5

### Beispiele

#### **Ausführungsbeispiel 1: Beschichtung eines YAG:Ce-Leuchtstoffpulvers mit SiO<sub>2</sub> (Erzeugung aktiver Hydroxygruppen)**

10

50 g eines YAG:Ce-Leuchtstoffes werden in einem 2-L-Reaktor mit Schliffdeckel, Heizmantel und Rückflußkühler in 1 Liter Ethanol suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 17 g Ammoniakwasser (25 Gew% NH<sub>3</sub>) in 170 g Wasser gegeben. Unter Rühren wird bei 65 °C eine Lösung von 48 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 48 g wasserfreiem Ethanol langsam (ca. 1 ml/min) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension nach 2 Stunden nachgerührt, auf Raumtemperatur gebracht und abfiltriert. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

15

20

#### **Ausführungsbeispiel 2: Beschichtung eines YAG:Ce-Leuchtstoffes mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

25

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 50 g YAG:Ce-Leuchtstoff in 950 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g AlCl<sub>3</sub> \*6H<sub>2</sub>O pro Kg Lösung enthält, in 2 ½ Stunden zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Leuchtstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

30

**Ausführungsbeispiel 3: Beschichtung eines Nitrid- Leuchtstoffpulvers mit SiO<sub>2</sub>**

5 50 g Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>SiN<sub>2</sub>:Eu werden in einem 2-L-Reaktor mit Schliffdeckel, Heizmantel und Rückflußkühler in 1 Liter Ethanol suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 17 g Ammoniakwasser (25 Gew% NH<sub>3</sub>) in 170 g Wasser gegeben. Unter Rühren wird bei 65 °C eine Lösung von 35 g  
10 Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 35 g wasserfreiem Ethanol langsam (ca. 1 ml/min) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension nach 2 Stunden nachgerührt, auf Raumtemperatur gebracht und abfiltriert. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

15 **Ausführungsbeispiel 4: Beschichtung eines Nitrid- Leuchtstoffpulvers mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 50 g (Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu in 950 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80  
20 °C 600g einer wässrigen Lösung von 76,7 g AlCl<sub>3</sub> \*6H<sub>2</sub>O pro Kg Lösung enthält, in 2 ½ Stunden zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird auf  
25 Raumtemperatur abgekühlt, der Leuchtstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

**Beschichtung des Leuchtstoffes aus den Beispielen 1 bis 4 mit funktionellen Gruppen:**

**Ausführungsbeispiel 5a: Silane für Epoxypolymere (Hydrophile Variante, GE-Silane, Epoxy-Silan; für Epoxy-Harze geeignet)**

5 100 g eines in den obigen Beispielen beschriebenen, mit SiO<sub>2</sub> und/oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Leuchtstoffes werden in 1350 ml VE- Wasser unter intensivem Rühren suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit 5 wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH=6.5 eingestellt und die Suspension auf 75°C erhitzt. Anschließend werden 4,0 g eines 1:1-Gemisches von Silquest A-186<sup>®</sup> [beta-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan] und Silquest A-1310<sup>®</sup> [Gamma-isocyanatopropyltriethoxysilan] innerhalb von 60 min bei moderatem Rühren zur Suspension dazudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird anschließend 15 min gerührt, um die Ankopplung der Silane an die Oberfläche zu vervollständigen. Der pH-Wert wird mittels 5 wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 6.5 korrigiert.

15 Die Suspension wird anschließend abfiltriert und mit VE-Wasser salzfrei gewaschen. Die Trocknung erfolgt 20 h bei 130°C. Das so erhaltene Leuchtstoffpulver wird dann mittels 20 µm Sieb gesiebt.

20 **Ausführungsbeispiel 5b: Silane speziell für Silicon-Leuchtstoff-Ankopplung**

25 100 g eines in den obigen Beispielen beschriebenen, mit SiO<sub>2</sub> und/oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Leuchtstoffes werden in 1350 ml VE- Wasser unter intensivem Rühren suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit 5 wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH=6.5 eingestellt und die Suspension auf 75°C erhitzt. Anschließend werden 6,0 g eines 1:2-Gemisches von Silquest A-1110<sup>®</sup> [gamma-aminopropyltrimethoxysilan] und Silquest A-1524<sup>®</sup> [Gamma-Harnstoffpropyltrimethoxysilan] innerhalb von 75 min bei moderatem Rühren zur Suspension dazudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird 30 anschließend 15 min gerührt, um die Ankopplung der Silane an die

Oberfläche zu vervollständigen. Der pH-Wert wird mittels 5 wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 6.5 korrigiert.

Die Suspension wird anschließend abfiltriert und mit VE-Wasser salzfrei gewaschen. Die Trocknung erfolgt 20 h bei 140°C. Das so erhaltene Leuchtstoffpulver wird dann mittels 20 µm Sieb gesiebt.

### **Ausführungsbeispiel 5c: Vinylsilan für Silicon-Leuchtstoff-Ankopplung**

100 g eines in den obigen Beispielen beschriebenen, mit SiO<sub>2</sub> und/oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Leuchtstoffes werden in 1350 ml VE- Wasser unter intensivem Rühren suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit 5 wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH=6.8 eingestellt und die Suspension auf 75°C erhitzt. Anschließend werden 6,0 g eines 1:2-Gemisches von Silquest A-174<sup>®</sup> [Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan] und Silquest A-151<sup>®</sup> [Vinyltriethoxysilan] innerhalb von 90 min bei moderatem Rühren zur Suspension dazudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird anschließend 15 min gerührt, um die Ankopplung der Silane an die Oberfläche zu vervollständigen. Der pH-Wert wird mittels 5 wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 6.5 korrigiert. Die Suspension wird anschließend abfiltriert und mit VE-Wasser salzfrei gewaschen. Die Trocknung erfolgt 20 h bei 140°C. Das so erhaltene Leuchtstoffpulver wird dann mittels 20 µm Sieb gesiebt.

### **Ausführungsbeispiel 6: Herstellung einer LED**

Es werden die folgenden Mischungen in einem Speedmixer<sup>®</sup> (Drehzahl 3000 UpM, Zeitdauer: 5 min, Raumtemperatur) hergestellt:  
50 ml der beiden Harzkomponenten JCR 6122 a und b werden mit jeweils 8 Gew. % von dem nach Beispiel 3 a, b, oder c kompatibilisierten Leuchtstoffpulver und 1,2 % Kieselsäurepulver mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 µm gemischt. Die beiden Harzmischungen werden

5 vereinigt, gerührt und entgast. Danach werden 10 ml in das Vorratsgefäß eines Jetdispensers oder Schraubendosierventildispensers gefüllt. Unter das Dispensventil werden gebondete COB (Chip on Board) Roh-LED packages platziert. Nun werden mit dem Dispenser glob tops aus der Harzmischung auf die Chips der Roh-LED packages getropft. Diese beschichteten LEDs werden im Trockenschrank bei 150°C über 1 Stunde temperiert. Dabei härtet das Harz aus.

10

### Beschreibung der Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

15

Fig. 1: Unbeschichtete Leuchtstoffe (1) in Harz (3) eingearbeitet über dem LED Chip (2). Die linke Graphik stellt den Zustand direkt nach dem Aufbringen des Leuchtstoff-Harzgemisches auf den Chip dar. Nach dem Aushärten des Harzes (4) ist der Zustand der Leuchtstoffharzmischung wie folgt (rechte Skizze): die größeren Leuchtstoffpartikel zeigen eine starke Tendenz zur Sedimentation. Dadurch verteilen sich die Partikel inhomogen. Diese Verteilung wird nach der Harzverfestigung „eingefroren“.

20

25

Fig.2: Erfindungsgemäß beschichtete Leuchtstoffe (1) in Harz (3) eingearbeitet über dem LED Chip (2). Die linke Abbildung zeigt die homogene Verteilung der einheitlichen Leuchtstoffpulver. Diese Homogenität wird durch die erfindungsgemäße Kompatibilisierung der Leuchtstoffoberfläche mit den Harzeigenschaften ermöglicht. Während der Aushärtung kommt es nicht zu einer Störung der Verteilung, weil die Leuchtstoffe erfindungsgemäß mit dem Harz vernetzt oder chemisch

30

verbunden sind. Schlussendlich ist die Leuchtstoffschicht über der LED einheitlich (siehe rechte Abbildung).

5 Fig. 3: zeigt Silicon- bzw. Silan- beschichtete Leuchtstoffpartikel (1) mit zwei unterschiedlichen Strukturen bzgl. der Polymerketten (2). Die oberflächengebundenen Polymerketten verbessern einerseits die Dispergierbarkeit der Leuchtstoffpartikel im Harz. Andererseits können die Polymerketten als „Spacer“ wirken und somit die Agglomeration von Leuchtstoffpartikeln verhindern. Des Weiteren wird eine Anbindung der  
10 kompatibilisierten Leuchtstoffpartikel an das Harz (Vernetzung oder Reaktion mit Bestandteilen des Harzes) erzielt.

15

20

25

30

## Patentansprüche

- 5 1. Oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel auf der Basis von lumineszierenden Teilchen, die mindestens eine lumineszierende Verbindung enthalten, wobei  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$  und andere Silikate mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Eu, Ce und Mn und/oder Codotanten basierend auf Fe, Cu und/oder Zn als lumineszierende
- 10 Verbindungen ausgenommen sind, dadurch gekennzeichnet, dass auf den lumineszierenden Teilchen mindestens eine anorganische Schicht, enthaltend Oxide/Hydroxide von Si, Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus, sowie eine organische Beschichtung aus Organosilanen oder Polyorganosiloxanen (Silicone) und/oder Mischungen hieraus, aufgebracht ist.
- 15
2. Oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierenden Teilchen mindestens eine lumineszierende Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der (Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (mit oder ohne Pr), YSiO<sub>2</sub>N:Ce, Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Ce, Gd<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Ce, (Y, Gd, Tb, Lu)<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12-x</sub>N<sub>x</sub>:Ce, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu (mit oder ohne Mn), SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu, (Ca, Sr, Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Eu, SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>:Eu, (Ca, Sr, Ba)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu, (Ca, Sr, Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu, CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu, Molybdate, Wolframate, Vanadate,
- 20 Gruppe-III-Nitride, Oxide, jeweils einzeln oder Gemischen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn, Cr, Tb und/oder Bi enthalten.
- 25
3. Oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1 und/oder
- 30 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße der Leuchtstoffpartikel zwischen 1 und 40 µm liegt.

- 5 4. Oberflächemodifizierte Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Beschichtung und die organische Beschichtung weitgehend transparent sind.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung eines oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikels nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Schritte:
- 15 a) Herstellen eines Leuchtstoffpartikels durch Mischen von mindestens zwei Edukten und mindestens einem Dotierstoff und thermische Behandlung bei einer Temperatur  $T > 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- 20 b) der Leuchtstoffpartikel wird in einem nasschemischen oder Aufdampfprozess mit einer anorganischen Schicht enthaltend Oxide/Hydroxide von Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus, beschichtet,
- 25 c) Aufbringung einer organischen Beschichtung aus Organosilanen oder Polyorganosiloxanen (Silicone) und/oder Mischungen hieraus.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Oxid sowie die organische Beschichtung weitgehend transparent sind.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff nasschemisch aus organischen und/oder anorganischen Metall-, Halbmetall-, Übergangsmetall- und/oder

Seltenerd-Salzen mittels Sol-Gel-Verfahren und/oder Präzipitationsverfahren hergestellt wird.

- 5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit mindestens einem anorganischen Oxid mittels Zugabe wässriger oder nichtwässriger Lösungen von nichtflüchtigen Salzen und/oder metallorganischen Verbindungen durchgeführt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte und der Dotierstoff anorganische und/oder organische Stoffe wie Nitrate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate, Carboxylate, Alkoholate, Acetate, Oxalate, Halogenide, Sulfate, metallorganische Verbindungen, Hydroxide und/oder Oxide der
- 15 Metalle, Halbmetalle, Übergangsmetalle und /oder Seltenerden sind, welche in anorganischen und/oder organischen Flüssigkeiten gelöst und/oder suspendiert sind.
- 20 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Leuchtstoffpartikel aus mindestens einem der folgenden Leuchtstoffmaterialien bestehen:
- (Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb, Th, Ir, Sb, Bi)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce (mit oder ohne Pr), YSiO<sub>2</sub>N:Ce, Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Ce, Gd<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Ce, (Y, Gd, Tb, Lu)<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12-x</sub>N<sub>x</sub>:Ce, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu (mit oder ohne Mn), SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,
- 25 Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu, (Ca, Sr, Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Eu, SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>:Eu, (Ca, Sr, Ba)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>3</sub>:Eu, (Ca, Sr, Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu, CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu, Molybdate, Wolframate, Vanadate, Gruppe-III-Nitride, Oxide, jeweils einzeln oder Gemischen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn, Cr, Tb und/oder Bi, wobei (Ca, Sr, Ba)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> und andere Silikate
- 30 mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Eu, Ce oder Mn und/oder Codotanten basierend auf Fe, Cu und/oder Zn ausgenommen sind.

- 5 11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass  
Verfahrensschritt b), nämlich die Beschichtung mit einer anorganischen  
Schicht, entfällt.
- 10 12. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Primärlichtquelle, deren  
Emissionsmaximum im Bereich 250 nm bis 530 nm liegt, vorzugsweise  
zwischen 380 nm und 500 nm, wobei diese Strahlung teilweise oder  
vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch  
oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren  
der Ansprüche 1 bis 6.
- 15 13. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass  
es sich bei der Lichtquelle um ein lumineszentes  
IndiumAluminiumGalliumNitrid, insbesondere der Formel  $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ ,  
wobei  $0 \leq i$ ,  $0 \leq j$ ,  $0 \leq k$ , und  $i+j+k=1$  handelt.
- 20 14. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass  
der Leuchtstoff direkt auf der primären Lichtquelle und/oder von dieser  
entfernt angeordnet ist.
- 25 15. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass  
die optische Ankopplung zwischen dem Leuchtstoff und der primären  
Lichtquelle durch eine lichtleitende Anordnung realisiert ist.
- 30 16. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass  
es sich bei der Lichtquelle um eine auf einer organischen  
lichtemittierenden Schicht basierendes Material handelt.

17. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lichtquelle um eine Quelle handelt, die Elektrolumineszenz und/oder Photolumineszenz zeigt.

5 18. Verwendung von mindestens einem oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1 als Konversionsleuchtstoff zur Konversion der Primärstrahlung in einen bestimmten Farbpunkt nach dem color-on-demand-Konzept.

10 19. Verwendung von mindestens einem oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1 zur Konversion der blauen oder im nahen UV-liegenden Emission in sichtbare weiße Strahlung.

15

20

25

30

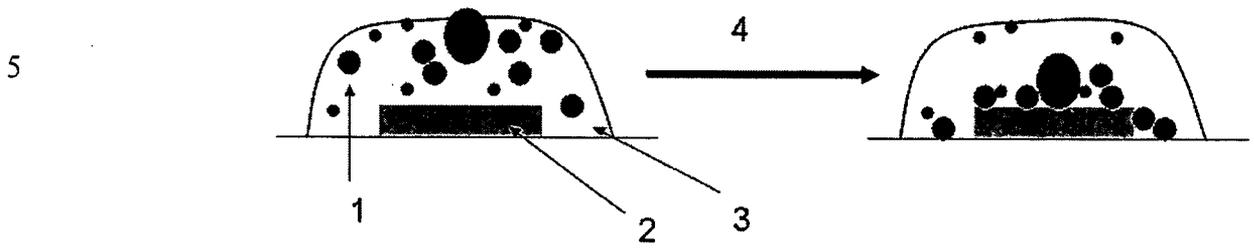


Fig. 1

10

15

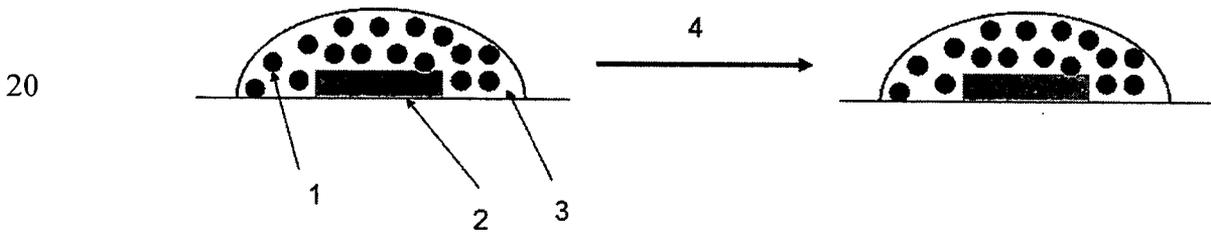
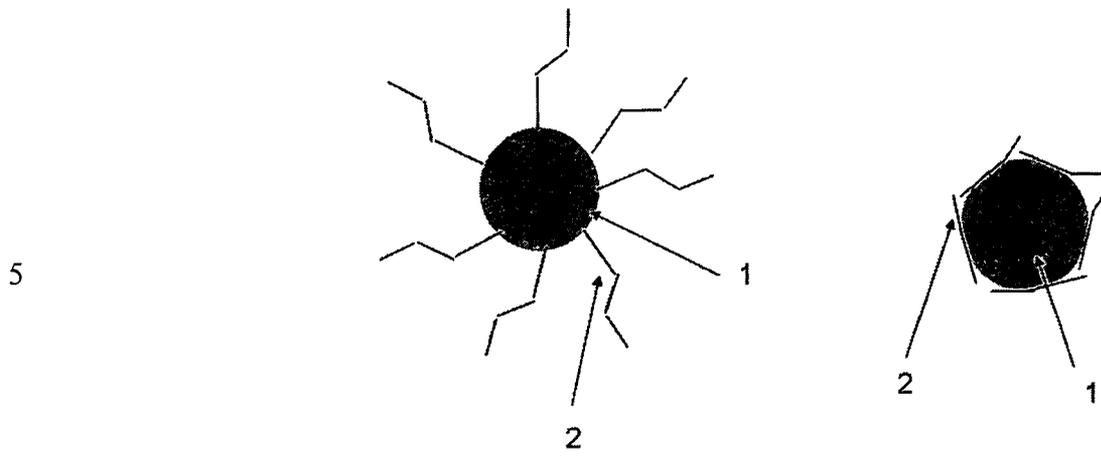


Fig. 2

25



10 Fig. 3

15

20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/009142

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/02  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09 279137 A (TOSHIBA CORP; TOSHIBA ELECTRONIC ENG) 28 October 1997 (1997-10-28)	1,5
Y	abstract paragraphs [0043], [0044]; claim 5 Ausführungsbeispiele	2-4,6-19
X	US 4 921 727 A (DATTA PABITRA [US] ET AL) 1 May 1990 (1990-05-01)	1,5
Y	claims 1-2 examples 1-5 column 1	2-4,6-19
X	US 6 177 030 B1 (SHOJI TAKEHIKO [JP] ET AL) 23 January 2001 (2001-01-23)	1,5
Y	claim 1 column 10, line 55 - column 11, line 40 examples 1-3	2-4,6-19
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2010

Date of mailing of the international search report

23/04/2010

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Saldamli, Saltuk

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/009142

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/098644 A1 (THOMAS ALAN C [US]) 29 May 2003 (2003-05-29)	1
A	claim 1 -----	2-19
X	JP 2005 330490 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 2 December 2005 (2005-12-02)	1,5
Y	claim 1	2-4,6-19
	paragraph [0002] -----	
A	SCHLOTTER P ET AL: "Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaIn double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/S0921-5107(98)00352-3, vol. 59, no. 1-3, 6 May 1999 (1999-05-06), pages 390-394, XP004173273 ISSN: 0921-5107 the whole document -----	1-19

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/009142

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9279137	A	28-10-1997	NONE	
US 4921727	A	01-05-1990	CA 2003751 A1 DE 3942132 A1 FR 2640806 A1 IT 1237189 B JP 2665895 B2 JP 8053667 A JP 2111814 C JP 2283789 A JP 8016216 B	21-06-1990 28-06-1990 22-06-1990 24-05-1993 22-10-1997 27-02-1996 21-11-1996 21-11-1990 21-02-1996
US 6177030	B1	23-01-2001	NONE	
US 2003098644	A1	29-05-2003	CN 1419396 A DE 10252519 A1 JP 2003183638 A	21-05-2003 28-05-2003 03-07-2003
JP 2005330490	A	02-12-2005	NONE	

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C09K11/02  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C09K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 09 279137 A (TOSHIBA CORP; TOSHIBA ELECTRONIC ENG) 28. Oktober 1997 (1997-10-28)	1,5
Y	Zusammenfassung Absätze [0043], [0044]; Anspruch 5 Ausführungsbeispiele	2-4,6-19
X	US 4 921 727 A (DATTA PABITRA [US] ET AL) 1. Mai 1990 (1990-05-01)	1,5
Y	Ansprüche 1-2 Beispiele 1-5 Spalte 1	2-4,6-19
X	US 6 177 030 B1 (SHOJI TAKEHIKO [JP] ET AL) 23. Januar 2001 (2001-01-23)	1,5
Y	Anspruch 1 Spalte 10, Zeile 55 - Spalte 11, Zeile 40 Beispiele 1-3	2-4,6-19
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/04/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Saldamli, Saltuk

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/098644 A1 (THOMAS ALAN C [US]) 29. Mai 2003 (2003-05-29)	1
A	Anspruch 1 -----	2-19
X	JP 2005 330490 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 2. Dezember 2005 (2005-12-02)	1,5
Y	Anspruch 1	2-4,6-19
	Absatz [0002] -----	
A	SCHLOTTER P ET AL: "Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaN double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH LNKD- DOI:10.1016/S0921-5107(98)00352-3, Bd. 59, Nr. 1-3, 6. Mai 1999 (1999-05-06), Seiten 390-394, XP004173273 ISSN: 0921-5107 das ganze Dokument -----	1-19

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2008/009142**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 9279137	A	28-10-1997	KEINE		
US 4921727	A	01-05-1990	CA	2003751 A1	21-06-1990
			DE	3942132 A1	28-06-1990
			FR	2640806 A1	22-06-1990
			IT	1237189 B	24-05-1993
			JP	2665895 B2	22-10-1997
			JP	8053667 A	27-02-1996
			JP	2111814 C	21-11-1996
			JP	2283789 A	21-11-1990
			JP	8016216 B	21-02-1996
US 6177030	B1	23-01-2001	KEINE		
US 2003098644	A1	29-05-2003	CN	1419396 A	21-05-2003
			DE	10252519 A1	28-05-2003
			JP	2003183638 A	03-07-2003
JP 2005330490	A	02-12-2005	KEINE		