

(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
27. November 2014 (27.11.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/187669 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 35/584 (2006.01) **H01L 33/00** (2010.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/059361
- (22) Internationales Anmeldedatum:
7. Mai 2014 (07.05.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2013 105 307.6 23. Mai 2013 (23.05.2013) DE
- (71) Anmelder: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH** [DE/DE]; Leibnizstr. 4, 93055 Regensburg (DE).
- (72) Erfinder: **KECHELE, Juliane**; Schwalbenstr. 5, 86391 Stadtbergen (DE). **DALLMEIR, Simon**; Zugspitzstr. 2, 86343 Königsbrunn (DE). **TRAGL, Sonja**; Wittelsbacher Str. 4, 86199 Augsburg (DE). **BICHLER, Daniel**; Engadiner Str. 2/II/219, 81475 München (DE). **POHL-KLEIN, Bianca**; Angerfeldstr. 4a, 82205 Gilching (DE).
- (74) Anwalt: **EPPING HERMANN FISCHER PATENTANWALTSGESELLSCHAFT MBH**; Schloßschmidstr. 5, 80639 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

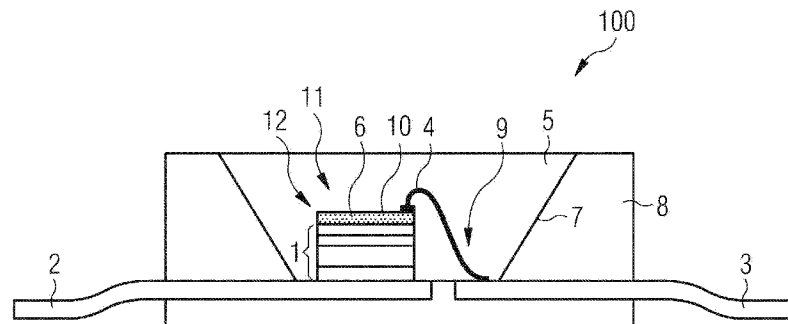
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POWDERY PRECURSOR MATERIAL, POWDERY PRECURSOR MATERIAL, AND USE OF SAID POWDERY PRECURSOR MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PULVERFÖRMIGEN PRECURSORMATERIALS, PULVERFÖRMIGES PRECURSORMATERIAL UND SEINE VERWENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a powdery precursor material for an optoelectronic component (100) having a first phase of the following general composition $(Ca_{1-a-b-c-d}Zn_dMg_eSr_fBa_gX_h)_2Si_3N_8$, wherein X is an activator that is selected from the group of the lanthanoids, wherein the following applies: $0 < a < 1$ and $0 \leq b \leq 1$ and $0 \leq c \leq 1$ and $0 \leq d \leq 1$ and $0 \leq e \leq 1$, comprising the following steps: A) producing a powdery mixture of starting materials, wherein the starting materials comprise ions of the aforementioned composition, wherein at least silicon nitride having a specific surface area greater than or equal to $9 \text{ m}^2/\text{g}$ is selected as a starting material, wherein the silicon nitride comprises alpha silicon nitride or is amorphous, and B) heat-treating the mixture under a protective gas atmosphere.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Precursormaterials für ein optoelektronisches Bauelement (100) mit einer ersten Phase der folgenden allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Ca}_{1-a-b-c-d-e}\text{Zn}_a\text{Mg}_c\text{Sr}_e\text{Ba}_b\text{X}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ wobei X ein Aktivator ist, der aus der Gruppe der Lanthanoide ausgewählt ist, wobei gilt: $0 < a < 1$ und $0 \leq b \leq 1$ und $0 \leq c \leq 1$ und $0 \leq d \leq 1$ und $0 \leq e \leq 1$, mit den Verfahrensschritten A) Herstellen einer pulverförmigen Mischung von Edukten, wobei die Edukte Ionen der oben genannten Zusammensetzung umfassen, wobei als Edukt mindestens Siliziumnitrid mit einer spezifischen Oberfläche von größer oder gleich $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ausgewählt wird, wobei das Siliziumnitrid alpha-Siliziumnitrid umfasst oder amorph ist, und B) Glühen der Mischung unter Schutzgasatmosphäre.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen
Precursormaterials, pulverförmiges Precursormaterial und
5 seine Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines
pulverförmigen Precursormaterials für ein optoelektronisches
Bauelement, ein pulverförmiges Precursormaterial und die
10 Verwendung des pulverförmigen Precursormaterials in einem
optoelektronischen Bauelement.

In optoelektronischen Bauelementen, wie beispielsweise
Leuchtdioden (LED), werden keramische Materialien oder
15 keramische Leuchtstoffe eingesetzt, welche von einer
Strahlungsquelle emittierte Strahlung einer ersten
Wellenlänge in eine Strahlung mit einer zweiten Wellenlänge
umwandeln. Die keramischen Materialien zeichnen sich unter
anderem durch eine hohe thermische Belastbarkeit aufgrund
20 ihrer guten Wärmeabführung aus. Ein keramisches Material oder
Leuchtstoff erfordert ein besonders feinteiliges und
reaktives Precursormaterial, welches eine hohe
Sinterfähigkeit aufweist, um es leicht Keramikprozessen, wie
Tape Casting oder Spark Plasma Sintern (SPS) unterwerfen zu
25 können. Das reaktives Precursormaterial kann dabei als Pulver
oder Keramik in einem optoelektronischen Bauelement
eingesetzt werden.

Eine zu lösende Aufgabe ist es, ein verbessertes Verfahren
30 zur Herstellung eines pulverförmigen Precursormaterials
anzugeben. Weitere Aufgaben bestehen darin, ein
pulverförmiges Precursormaterial und seine Verwendung
anzugeben. Diese Aufgaben werden durch die Gegenstände mit

den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst.
Vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen sind
Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

- 5 Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird ein Verfahren zur
Herstellung eines pulverförmigen Precursormaterials für ein
optoelektronisches Bauelement angegeben, wobei das
pulverförmige Precursormaterial eine erste Phase der
folgenden allgemeinen Zusammensetzung

10



aufweist,

wobei X ein Aktivator ist, der aus der Gruppe der Lanthanoide
ausgewählt ist,

wobei gilt: $0 < a < 1$ und $0 \leq b \leq 1$ und $0 \leq c \leq 1$ und $0 \leq d \leq$

15 1 und $0 \leq e \leq 1$,

mit den Verfahrensschritten

A) Herstellen einer pulverförmigen Mischung von Edukten,
wobei die Edukte Ionen der oben genannten Zusammensetzung
umfassen,

- 20 wobei als Edukt mindestens Siliziumnitrid mit einer
spezifischen Oberfläche von größer oder gleich $9 \text{ m}^2/\text{g}$
ausgewählt wird,

wobei das Siliziumnitrid alpha-Siliziumnitrid umfasst oder
amorph ist, und

- 25 B) Glühen der Mischung unter Schutzgasatmosphäre.

X wirkt hier als Aktivator oder Dotierstoff. Der Aktivator
kann sich dabei in das Kristallgitter z.B. anstelle der
Kationen Ca, Sr, Ba, Zn, Mn und/oder Mg des pulverförmigen

- 30 Precursormaterials der oben genannten allgemeinen
Zusammensetzung der ersten Phase einbauen. Der Aktivator kann
ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe der Lanthanoide

aufweisen. Der Aktivator kann aus einer Gruppe ausgewählt sein, die Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium umfasst. Insbesondere ist der Aktivator Europium, Cer und/oder Lanthan. Die Konzentration des Aktivators in dem pulverförmigen Precursormaterial kann 0,01 bis 20 mol-%, insbesondere 0,1 bis 5 mol-%, beispielsweise 2,5 mol-% sein.

- 10 Unter Schutzgasatmosphäre kann beispielsweise eine inerte oder eine reduzierende Atmosphäre verstanden werden. Diese Atmosphäre wirkt dabei reduzierend auf beispielsweise die Edukte und verhindert somit deren Oxidation. Eine reduzierende Atmosphäre schließt nicht aus, dass in dieser
- 15 reduzierenden Atmosphäre Sauerstoff vorhanden ist.

Unter erster Phase kann ein räumlicher Bereich verstanden werden, in dem bestimmte physikalische Parameter, wie Dichte oder Brechungsindex, und die chemische Zusammensetzung der

20 ersten Phase homogen ist. Dies bedeutet, dass die erste Phase eine konstante und einheitliche chemische Zusammensetzung der allgemeinen Formel $(\text{Ca}_{1-a-b-c-d-e}\text{Zn}_d\text{Mg}_e\text{Sr}_c\text{Ba}_b\text{X}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ aufweist.

Das gleiche gilt entsprechend für eine zweite Phase, welche

25 eine chemische Zusammensetzung $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$ aufweist. Eine zweite Phase kann hier und im Folgenden insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ umfassen oder daraus bestehen.

Die geglühte Mischung kann nach dem Mahlen je nach Bedarf

30 noch gesiebt werden.

Mit dem oben genannten Verfahren können besonders feinteilige pulverförmige Precursormaterialien hergestellt werden. Durch

die Wahl geeigneter Syntheseparameter und Edukte kann Einfluss auf die Partikelgröße beziehungsweise die Korngröße oder Agglomerationsgröße oder den Korngrößenwert des resultierenden pulverförmigen Precursormaterials genommen werden. Dabei spielt insbesondere die Reaktivität der Edukte beispielsweise der eingesetzten Nitride eine Rolle.

In dem Verfahrensschritt A) wird zumindest als Nitrid Siliziumnitrid (Si_3N_4) ausgewählt oder eingesetzt. Ein entscheidender Parameter für die Reaktivität solcher Nitride ist ihre spezifische Oberfläche. Die spezifische Oberfläche meint hier die Oberfläche des Materials je Gewichtseinheit. Die spezifische Oberfläche kann beispielsweise durch Gasadsorption (BET-Messung) bestimmt werden.

Die spezifische Oberfläche der eingesetzten Nitride, insbesondere des Siliziumnitrids, ist größer oder gleich $9 \text{ m}^2/\text{g}$. Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist die spezifische Oberfläche zumindest eines Nitrids, beispielsweise des Siliziumnitrids, aus dem Bereich von $9 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere aus dem Bereich von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $110 \text{ m}^2/\text{g}$, beispielsweise $11 \text{ m}^2/\text{g}$ ausgewählt. Je reaktiver das oder die eingesetzten Nitride sind, desto feinteiliger wird das hergestellte Precursormaterial. Bei einer zu hohen spezifischen Oberfläche, beispielsweise von größer als $150 \text{ m}^2/\text{g}$, besteht die Gefahr, dass die resultierenden pulverförmigen Precursormaterialien grobkörnig werden und zu stark sintern. Außerdem besteht die Gefahr einer oxidischen Verunreinigung durch die erhöhte Reaktivität der Oberfläche.

Siliziumnitrid besitzt kristalline und amorphe Modifikationen. Unter Modifikation versteht man hier und im Folgenden die Eigenschaft einer Substanz in verschiedenen

Erscheinungsformen vorkommen zu können. Die Modifikationen des Siliziumnitrids zeigen den gleichen Atomaufbau und/oder besitzen die gleichen Verhältnisse von Si zu N, unterscheiden sich aber in der räumlichen Anordnung ihrer Atome, der
5 Struktur und zeigen somit unterschiedliche Eigenschaften. Die unterschiedlichen Gitterstrukturen des Siliziumnitrids können sich durch Einflüsse wie Druck und/oder Temperatur bilden. Siliziumnitrid kommt in drei kristallinen Modifikationen vor: alpha-Siliziumnitrid (α -Si₃N₄), beta-Siliziumnitrid (β -
10 Si₃N₄) und gamma-Siliziumnitrid (γ -Si₃N₄).

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird als Edukt Siliziumnitrid eingesetzt, welches zu einem Anteil von größer oder gleich 90 %, insbesondere größer oder gleich 95%,
15 beispielsweise 99% in der Modifikation des alpha-Siliziumnitrids vorkommt. Insbesondere ist als Edukt ein Siliziumnitrid, welches mehr als 10 Gew-% (oder %) beta-Siliziumnitrid aufweist, zu vermeiden. Ein Anteil an Gew-% meint hier einen Anteil, der durch das Verhältnis des
20 Massenanteils zur Gesamtmasse definiert ist.

Das Siliziumnitrid kann gemäß einer Ausführungsform amorph sein. Damit ist hier gemeint, dass die Atome des Siliziumnitrids keine geordneten Strukturen, sondern ein
25 unregelmäßiges Muster bilden. Amorphes Siliziumnitrid weist daher lediglich eine Nahordnung, aber keine Fernordnung auf.

Im Gegensatz zu einem grobkörnigen Precursormaterial meint hier ein fein verteiltes und/oder pulverförmiges
30 Precursormaterial, dass das Precursormaterial einen geringen ersten Korngrößenwert d_{10} und/oder einen geringen zweiten Korngrößenwert d_{50} und/oder einen geringen dritten Korngrößenwert d_{90} aufweist. Insbesondere weist der erste

Korngrößenwert d_{10} einen Wert kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$ auf. Der zweite Korngrößenwert d_{50} weist insbesondere einen Wert kleiner als $5\text{ }\mu\text{m}$ auf. Der dritte Korngrößenwert d_{90} weist insbesondere einen Wert kleiner als $20\text{ }\mu\text{m}$ auf.

5

Als erster Korngrößenwert d_{10} wird im Folgenden, wenn nichts anderes angegeben, der Wert d_{10} verstanden, der so definiert ist, dass 10 % des Materials bezogen auf den Volumenanteil unterhalb und/oder 90 % des Materials bezogen auf den Volumenanteil oberhalb dieser Größe beziehungsweise dieses Durchmessers liegt. Der zweite Korngrößenwert d_{50} wird im Folgenden, wenn nichts anderes angegeben, der Wert d_{50} verstanden, der so definiert ist, dass 50 % des Materials bezogen auf den Volumenanteil unterhalb und/oder 50 % des Materials bezogen auf den Volumenanteil oberhalb dieser Größe beziehungsweise dieses Durchmessers liegt. Der dritte Korngrößenwert d_{90} wird hier, wenn nichts anderes angegeben, so definiert ist, dass 90 % des Materials bezogen auf den Volumenanteil unterhalb und/oder 10 % des Materials bezogen auf den Volumenanteil oberhalb dieser Größe beziehungsweise dieses Durchmessers liegt. Der Begriff Korngröße und/oder Korngrößenwert kann in diesem Zusammenhang die Primärkorngröße eines einzelnen Korns meinen. Alternativ kann der Begriff Korngröße und/oder Korngrößenwert auch die Agglomerationskorngröße umfassen. Der erste, zweite beziehungsweise dritte Korngrößenwert kann, z.B. mittels Laserbeugung bestimmt werden. Der d_{10} -, d_{50} -und d_{90} -Wert beschreibt eine Korngrößenverteilung. Die angebenen Größen bzw. Durchmesser der Partikel stellen Äquivalenzdurchmesser einer Kugel mit gleichem Streuvermögen dar.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform können im Verfahrensschritt A) die Edukte stöchiometrisch eingewogen

werden. Stöchiometrisch bedeutet, dass die Ionen der Edukte entsprechend ihrem Anteil in der Zielverbindung - hier der Zusammensetzung der ersten Phase, eingesetzt werden.

Alternativ können die Edukte auch nicht stöchiometrisch

5 eingewogen werden, wobei zumindest ein Edukt oder eine Ausgangssubstanz im Überschuss eingewogen werden kann, um eventuell Abdampfungsverluste während der Herstellung zu kompensieren. Beispielsweise können Edukte, welche Erdalkalikomponenten oder Erdalkali-Kationen umfassen, im
10 Überschuss eingewogen werden.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform werden im Verfahrensschritt A) als Edukte Carbonate, Oxide, Nitride, Carbide, Metalle und/oder Halogenide eingesetzt.

15

Dabei können Erdalkaliverbindungen und/oder Zinkverbindungen aus Legierung, Hydriden, Siliziden, Nitriden, Halogeniden, Oxiden, Amiden, Aminen, Carbonaten, Metallen und Mischungen dieser Verbindungen und/oder Metalle ausgewählt werden.

20 Bevorzugt werden Calciumnitrid, Strontiumnitrid und/oder Bariumnitrid eingesetzt.

Eine Siliziumverbindung kann aus Siliziumnitriden, Erdalkalisiliziden, Siliziumdiimiden, Siliziumhydriden,

25 Siliziumoxid, Si-Halbmetail oder Mischungen dieser

Verbindungen und/oder des Si-Halbmetail ausgewählt werden.

Bevorzugt wird Siliziumnitrid eingesetzt, das stabil, leicht verfügbar und günstig ist. Siliziumnitrid kann in einer Eduktmischung enthalten sein.

30

Verbindungen aus der Gruppe der Lanthanoide, beispielsweise Verbindungen von Europium, können aus Oxiden, Nitriden, Halogeniden, Hydriden, Metallen oder Mischungen dieser

Verbindungen und/oder Metalle ausgewählt werden. Bevorzugt wird Europiumoxid eingesetzt, das stabil, leicht verfügbar und günstig ist.

- 5 Gemäß zumindest einer Ausführungsform werden im Verfahrensschritt A) in der ersten Phase enthaltene Erdalkali-Kationen, bezogen auf den Gesamtanteil aller Kationen der ersten Phase, im Überschuss von kleiner oder gleich 1 mol-% zugesetzt, wobei in oder nach dem
- 10 Verfahrensschritt B) neben der ersten Phase eine zweite Phase erzeugt wird. Die zweite Phase weist die folgende allgemeine Zusammensetzung auf: $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$. Insbesondere weist die zweite Phase die allgemeine Zusammensetzung auf: $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$

- 15 Erdalkali-Kation meint hier insbesondere ein zweiwertiges Ion des Calciums und/oder Strontiums und/oder Bariums. Erdalkali-Kation kann aber ein zweiwertiges Ion des Magnesiums und/oder Zinks bedeuten. Der Begriff „Erdalkali-Kation“ schließt damit
- 20 Kationen von Nebengruppen-Elementen wie Zink mit ein.

- Insbesondere entsteht zusätzlich eine zweite Phase $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$, wenn die Erdalkali-Kationen Barium umfassen oder
- 25 daraus bestehen.

- $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ kann dabei als Sinterhilfe zur Herstellung eines keramischen Materials aus diesem Precursormaterial dienen.
- 30 Darüber hinaus kann auch die Streueigenschaft der resultierenden Keramik mit $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ beeinflusst werden. Dadurch ist eine nachträgliche Mischung des pulverförmigen Precursormaterials mit $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und 0

$\leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ als Sinterhilfe nicht erforderlich oder kann vermieden werden, da es bereits homogen verteilt im Produkt vorliegt. Die gezielte Bildung von $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$,
5 insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ als Sinterhilfe bietet den Vorteil einer homogenen Verteilung der beiden Phasen ohne einen zusätzlichen Mischschritt durchführen zu müssen. Dies bedeutet weniger energetischen Eintrag auf die Pulver, Arbeitsschrittersparnis sowie Zeitersparnis. Insbesondere ist
10 der Anteil an $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ als zweite Phase $\leq 10 \%$ (Gew%), insbesondere $\leq 8 \%$, beispielsweise 5% in dem pulverförmigen Precursormaterial vorhanden.

15 Bei dem hier beschriebenen Verfahren besteht bei bariumhaltigen Edukten die Möglichkeit, über die Einstellung der Syntheseparameter im Produkt den Anteil des als Sinteradditiv wirkenden $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ im Precursormaterial zu
20 steuern. Die Bildung des $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ kann über den Erdalkali-Kation-Überschuss gesteuert werden. Ist der Erdalkali-Kation-Überschuss $\leq 1 \text{ mol-\%}$ bezogen auf den Gesamtanteil aller Kationen, so entsteht bei bariumhaltigen Edukten $(\text{Ca}_{1-x-}$
25 $y\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ als zweite Phase bzw. Nebenphase. Dieses lässt sich durch partielle Abdampfung oder Zersetzung der Erdalkali-Kationen oder Erdalkali-Nitriden während der Synthese erklären, wodurch ein Unterschuss an Erdalkali-Nitriden
30 entsteht. Dies wird durch die Bildung des $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ ausgeglichen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform werden im Verfahrensschritt A) als Ionen Erdalkali-Kationen bezogen auf die Zusammensetzung der ersten Phase in stöchiometrischem Anteil oder im Überschuss von größer oder gleich 1 mol-%
5 bezogen auf den Gesamtanteil aller Kationen der ersten Phase zugesetzt, wobei in oder nach dem Verfahrensschritt B) ausschließlich die erste Phase erhalten wird. Ist der Anteil des Erdalkali-Kation-Überschusses größer oder gleich 1 mol-%, kann die Bildung des $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq$
10 $y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ unterbunden werden. Somit entsteht lediglich die erste Phase.

Die Schüttdichte der Edukte beeinflusst die Partikelgröße des Produkts. Im Verfahrensschritt A) sollte insbesondere darauf
15 geachtet werden, dass die Schüttdichte der Edukte gering ist. Je komprimierter die pulverförmige Mischung der Edukte im Verfahrensschritt A) ist, desto grobkörniger wird das resultierende pulverförmige Precursormaterial. Eine geringe Schüttdichte führt hingegen zu einem fein verteilten
20 Precursormaterial. Eine geringe Schüttdichte kann insbesondere durch lockeres Mischen und/oder Siebung der Edukte, ohne diese zu verdichten, im Verfahrensschritt A) erzeugt werden. Wird im Verfahrensschritt B) mehr als einmal geglüht, so kann die Schüttdichte durch Auflockern des
25 Glühkuchens nach den jeweiligen Glühungen verringert werden.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird im Verfahrensschritt A) zusätzlich ein Schmelzmittel zugesetzt. Alternativ kann auch auf ein Schmelzmittel im
30 Verfahrensschritt A) verzichtet werden. Das Schmelzmittel kann für die Verbesserung der Kristallinität und zur Unterstützung des Kristallwachstums des pulverförmigen Precursormaterials eingesetzt werden. Zum anderen kann durch

die Zugabe des Schmelzmittels die Reaktionstemperatur oder Glüh­temperatur herabgesetzt werden. Die Edukte können mit dem Schmelzmittel homogenisiert werden. Die Homogenisierung kann beispielsweise in einer Mörsermühle, einer Kugelmühle, einem
5 Turbulentmischer, einem Flugscharmischer oder mittels anderer geeigneter Methoden erfolgen. Das Schmelzmittel kann auch erst bei weiteren Glühungen hinzugefügt werden.

In dem Verfahren kann der Verfahrensschritt B) mindestens ein
10 Mal durchgeführt werden. Insbesondere kann der Verfahrensschritt B) ein bis fünf Mal, insbesondere ein bis drei Mal, beispielsweise zwei Mal durchgeführt werden. Durch die Anzahl der Glühungen mit jeweils anschließendem Mahlen und gegebenenfalls Sieben kann die Partikelgröße oder
15 Korngröße bzw. Korngrößenwert des resultierenden Precursormaterials beeinflusst werden. Nach der letzten durchgeführten Glühung wird die Mischung gemahlen und/oder gesiebt.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird zwischen den einzelnen Glühschritten und/oder vor dem Glühen im
20 Verfahrensschritt B) die Mischung gemahlen und/oder gelockert und/oder gesiebt. Dadurch wird die Mischung immer wieder gelockert, sodass die Körner möglichst locker und/oder wenig
25 agglomeriert vorliegen und ein feines pulverförmiges Precursormaterial erzeugt werden kann.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird in dem Verfahren das Glühen im Verfahrensschritt B) bei einer Temperatur,
30 welche aus dem Bereich von 1200 °C bis 1700 °C oder 1200 °C bis 1600 °C ausgewählt ist, durchgeführt. Insbesondere wird der Verfahrensschritt B) bei einer Temperatur zwischen 1200 bis 1500 °C, beispielsweise 1450 °C durchgeführt. Enthält die

Eduktmischung viel Calcium, so kann das Glühen im Verfahrensschritt B) bei einer Temperatur größer 1000 °C erfolgen. Wenn Erdalkali-Kationen ausschließlich aus bariumhaltigen Edukten stammen, kann das Glühen im

5 Verfahrensschritt B) bei einer Temperatur zwischen 1350 °C und 1600 °C durchgeführt werden. Durch die Auswahl der Temperatur kann die Korngröße bzw. Korngrößenwert des resultierenden pulverförmigen Precursormaterials beeinflusst werden. Die Temperatur bezeichnet hier die Maximaltemperatur

10 oder die maximale Synthesetemperatur im Verfahrensschritt B). Die in diesem Verfahren gewählte Synthesetemperatur kann niedriger als jene Temperaturen von herkömmlichen Verfahren sein. Die Anwendung niedrigerer Temperaturen im Verfahrensschritt B) führt zu einer verbesserten

15 Sinterfähigkeit, wenn das pulverförmige Precursormaterial weiterverarbeitet wird.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird während des Glühens im Verfahrensschritt B) eine Haltezeit eingehalten,

20 die aus dem Bereich von einer Minute bis 24 Stunden ausgewählt ist. Insbesondere ist die Haltezeit aus dem Bereich 30 Minuten bis acht Stunden, beispielsweise aus dem Bereich zwei Stunden bis sechs Stunden, beispielsweise zwei Stunden ausgewählt. Unter Haltezeit ist die Zeit zu

25 verstehen, während der die maximale Temperatur gehalten wird. Zusammen mit der Aufheiz- und Abkühlzeit ergibt die Haltezeit die gesamte Glühdauer. Mit der Haltezeit kann die Partikelgröße des resultierenden pulverförmigen Precursormaterials ebenfalls beeinflusst werden.

30

Ein weiterer Parameter zur Beeinflussung der Partikelgröße des resultierenden pulverförmigen Precursormaterials sind die Aufheiz- und Abkühlrampen. Diese können beispielsweise je

nach Ofentyp ausgewählt werden. Ein Ofentyp ist beispielsweise ein Rohrofen, ein Kammerofen oder ein Durchschubofen.

- 5 Die Glühung kann in einem Tiegel beispielsweise aus Wolfram, Molybdän, Korund, Aluminiumoxid (Saphir), Graphit oder Bornitrid erfolgen. Dabei kann der Tiegel eine Auskleidung beispielsweise aus Molybdän oder eine Auskleidung aus Saphir aufweisen. Das Glühen kann in einem gasdichten Ofen unter
- 10 reduzierender Atmosphäre und/oder Inertgas, wie zum Beispiel in Wasserstoff, Ammoniak, Argon, Stickstoff oder Mischungen daraus erfolgen. Die Atmosphäre kann fließend oder stationär sein. Es kann zudem von Vorteil für die Qualität des resultierenden Precursormaterials sein, wenn elementarer
- 15 Kohlenstoff in fein verteilter Form in dem Ofenraum anwesend ist. Alternativ ist es möglich, Kohlenstoff direkt in die Mischung der Edukte zu geben.

- Mehrfaches Glühen der Edukte mit oder ohne
- 20 zwischengeschalteten Nachbearbeitungsprozess, wie zum Beispiel Mahlen und/oder Sieben kann die Kristallinität oder die Korngrößenverteilung weiter verbessern. Weitere Vorteile können eine niedrigere Defektdichte verbunden mit verbesserten optischen Eigenschaften des resultierenden
- 25 Precursormaterials und/oder eine höhere Stabilität des resultierenden Precursormaterials sein.

- Gemäß zumindest einer Ausführungsform folgt dem Verfahrensschritt B) ein Verfahrensschritt C). In dem
- 30 Verfahrensschritt C) kann das pulverförmige Precursormaterial gemahlen werden. Mahlung kann z.B. in einer Kugelmühle (nass oder trocken), in einer Fließbettmühle oder in einer

Mörsermühle mit einer Mahldauer von 1 Minute bis vier Stunden erfolgen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform folgt nach oder vor dem
5 Verfahrensschritt C) ein Verfahrensschritt D). In dem
Verfahrensschritt D) kann das pulverförmige Precursormaterial
in Lauge und/oder Säure gewaschen werden. Die Säure kann
beispielsweise aus einer Gruppe ausgewählt sein, die
Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Flusssäure,
10 organische Säuren und Mischungen daraus umfasst. Die Lauge
kann aus einer Gruppe ausgewählt werden, die beispielsweise
Kalilauge, Natronlauge und Mischungen daraus umfasst.
Derartige Waschungen können die Effizienz erhöhen, wenn ein
dotiertes pulverförmiges Precursormaterial hergestellt wird.
15 Des Weiteren können dadurch Nebenphasen, Glasphasen oder
andere Verunreinigungen entfernt werden sowie eine
Verbesserung der optischen Eigenschaften des pulverförmigen
Precursormaterials erreicht werden.

20 Es wird weiterhin ein pulverförmiges Precursormaterial
angegeben, das mit einem Verfahren gemäß den obigen
Ausführungen hergestellt ist.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform weist das pulverförmige
25 Precursormaterial einen ersten Korngrößenwert d_{10} und/oder
einen zweiten Korngrößenwert d_{50} und/oder einen dritten
Korngrößenwert d_{90} auf. Der erste Korngrößenwert d_{10} ist
kleiner als 1 μm , insbesondere kleiner als 0,5 μm ,
beispielsweise 0,2 oder 0,3 μm . Der zweite Korngrößenwert d_{50}
30 ist kleiner als 5 μm , insbesondere kleiner als 2 μm ,
beispielsweise 0,9 oder 1 μm . Der dritte Korngrößenwert d_{90}
ist kleiner als 20 μm , insbesondere kleiner als 15 μm ,

beispielsweise zwischen 3,9 und 6,7 μm , beispielsweise 2,4 μm .

Mit dem Verfahren wird also ein besonders fein verteiltes
5 oder feinteiliges pulverförmiges Precursormaterial
bereitgestellt, das sowohl eine sehr kleinen ersten
Korngrößenwert d_{10} , als auch einen zweiten Korngrößenwert
 d_{50} , als auch einen dritten Korngrößenwert d_{90} aufweist. Das
fein verteilte pulverförmige Precursormaterial eignet sich
10 zum Einsatz in optoelektronischen Bauelementen, wie
beispielsweise Leuchtdioden. Das schließt sowohl den Einsatz
des Precursors in Form von Pulver als pulverförmigen
Konversionsstoff als auch die Weiterverarbeitung des
Precursors zu keramischen Leuchtstoffkonvertern oder die
15 Verwendung dieser in optoelektronischen Bauelementen ein.
Letzteres ist vor allem durch die gute Sinterfähigkeit des
fein verteilten pulverförmigen Precursormaterials bedingt.

Es wird weiterhin die Verwendung des pulverförmigen
20 Precursormaterials zur Bildung von mindestens einer
keramischen Schicht eines optoelektronischen Bauelements
angegeben. Das optoelektronische Bauelement kann
beispielsweise eine LED umfassen.

25 Gemäß zumindest einer Ausführungsform kann das pulverförmige
Precursormaterial als Pulver, z.B. eingebettet in Silikon, im
Strahlengang eines optoelektronischen Bauelements eingesetzt
werden.

30 Gemäß zumindest einer Ausführungsform bildet das
pulverförmige Precursormaterial ein Ausgangsmaterial für die
Herstellung einer keramischen Schicht eines
optoelektronischen Bauelements, wobei die keramische Schicht

zur Anordnung im Strahlengang des optoelektronischen Bauelements, welche eine Halbleiterschichtenfolge aufweist, vorgesehen ist.

- 5 Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist im Strahlengang des optoelektronischen Bauelements zur Erzeugung von weißem Licht zumindest ein zusätzlicher Leuchtstoff oder ein zusätzliches Precursormaterial angeordnet.
- 10 Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist das pulverförmige Precusormaterial in einem optoelektronischen Bauelement als Pulver ausgeformt, wobei das Pulver, z.B. eingebettet in Silikon, im Strahlengang des optoelektronischen Bauelements, welches eine Halbleiterschichtenfolge aufweist, angeordnet
- 15 ist.

- Gemäß dieser Ausführungsform sind die in der Halbleiterschichtenfolge vorkommenden Halbleitermaterialien nicht beschränkt, sofern diese zumindest teilweise
- 20 Elektrolumineszenz aufweisen. Es werden beispielsweise Verbindungen aus den Elementen verwendet, die aus Indium, Gallium, Aluminium, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff, Silizium, Kohlenstoff und Kombinationen daraus ausgewählt sind. Es können aber auch andere Elemente und Zusätze
- 25 verwendet werden. Die Schichtenfolge mit einem aktiven Bereich kann beispielsweise auf Nitridverbindungshalbleitermaterialien basieren. „Auf Nitrid-Verbindungshalbleitermaterial basierend“ bedeutet im vorliegenden Zusammenhang, dass die Halbleiterschichtenfolge oder zumindest ein Teil
- 30 davon, ein Nitrid-Verbindungshalbleitermaterial, vorzugsweise $\text{Al}_n\text{Ga}_m\text{In}_{1-n-m}\text{N}$ aufweist oder aus diesem besteht, wobei $0 \leq n \leq 1$, $0 \leq m \leq 1$ und $n+m \leq 1$. Dabei muss dieses Material nicht zwingend eine mathematisch exakte Zusammensetzung nach obiger

Formel aufweisen. Vielmehr kann es beispielsweise ein oder mehrere Dotierstoffe sowie zusätzliche Bestandteile aufweisen. Der Einfachheit halber beinhaltet obige Formel jedoch nur die wesentlichen Bestandteile des Kristallgitters
5 (Al, Ga, In, N), auch wenn diese teilweise durch geringe Mengen weiterer Stoffe ersetzt und/oder ergänzt sein können.

Die Halbleiterschichtenfolge kann als aktiven Bereich beispielsweise einen herkömmlichen pn-Übergang, eine
10 Doppelheterostruktur, eine Einfach-Quantentopfstruktur (SQW-Struktur) oder eine Mehrfach-Quantentopfstruktur (MQW-Struktur) aufweisen. Die Halbleiterschichtenfolge kann neben dem aktiven Bereich weitere funktionelle Schichten und funktionelle Bereiche umfassen, etwa p- oder n-dotierte
15 Ladungsträgertransportschichten, also Elektronen- oder Löchertransportschichten, p- oder n-dotierte Confinement- oder Cladding-Schichten, Pufferschichten und/oder Elektroden sowie Kombinationen daraus. Solche den aktiven Bereich oder die weiteren funktionellen Schichten und Bereiche betreffende
20 Strukturen sind dem Fachmann insbesondere hinsichtlich Aufbau, Funktion und Struktur bekannt und werden von daher an dieser Stelle nicht näher erläutert.

Das pulverförmige Precursormaterial kann die keramische
25 Schicht vollständig bilden. Alternativ können weitere Zusätze, welche nicht das pulverförmige Precursormaterial beinhalten, in der keramischen Schicht enthalten sein. Das pulverförmige Precursormaterial kann zu einer Keramik oder zu einer Keramikschicht weiterverarbeitet werden. Die
30 Keramikverarbeitung kann beispielsweise durch Spark Plasma Sintern (SPS) oder Tape Casting oder Heißpressen oder Hot isostatic pressing (HIP) und ggf. anschließendem Sintern erfolgen.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform umfasst das pulverförmige Precursormaterial die erste Phase und die zweite Phase oder besteht daraus. Dabei kann die zweite Phase
5 als Sinterhilfe zur Bildung der keramischen Schicht dienen. Dies zeigt den Vorteil, dass die zweite Phase in situ erzeugt wird und dadurch nicht zusätzlich zugemischt werden muss, um die keramische Schicht herzustellen. Dies spart einen weiteren Mischschritt, Zeit und Arbeitsschritte. Weiterhin
10 bedeutet dies weniger energetischen Eintrag auf das pulverförmige Precursormaterial.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wird die keramische Schicht als Wellenlängenkonversionsschicht eingesetzt. Die
15 Wellenlängenkonversionsschicht kann in einer Leuchtdiode, beispielsweise einer Vollkonversionsdiode, enthalten sein. In der Wellenlängenkonversionsschicht kann somit ein pulverförmiges Precursormaterial eingesetzt werden, das ein Leuchtstoffprecursor ist und geringe Partikelgröße und damit
20 eine gute Sinterfähigkeit aufweist. Der Einsatz in einer Wellenlängenkonversionsschicht kann als Pulver oder als weiterverarbeitete Keramik erfolgen. In beiden Fällen kann die Wellenlängenkonversionsschicht im Strahlengang der Leuchtdiode angeordnet sein und eine emittierte
25 Primärstrahlung teilweise oder vollständig in eine Sekundärstrahlung mit unterschiedlicher, meist längerer Wellenlänge umwandeln.

Die Wellenlängenkonversionsschicht kann mit den üblichen
30 Keramikherstellungsverfahren, wie sie im Zusammenhang mit dem pulverförmigen Precursormaterial angegeben sind, hergestellt werden. Um eine für den Keramikherstellungsprozess benötigte kleine Partikel- oder Agglomeratgröße des pulverförmigen

Precursormaterials zu erreichen, müssten grobkörnige Pulver vergleichsweise stark gemahlen werden. Dies führt allerdings unter anderem zu einer schlechteren Effizienz der Materialien aufgrund von Gitterdefekten sowie Verunreinigungen, die durch

5 den langen Mahlprozess in das Mahlgut eingetragen werden. Dies resultiert in einer geringen Quanteneffizienz. Außerdem führt ein langer Mahlprozess nicht zwangsläufig zu einem feinteiligen pulverförmigen Precursormaterial. Dadurch, dass das pulverförmige Precursormaterial in diesem hier

10 beschriebenen Verfahren mit reaktiven Edukten hergestellt wird, ist es bereits so feinteilig, dass längere Mahlprozesse vermieden werden können. Daher kann das pulverförmige Precursormaterial zu effizienten Wellenlängenkonversionsschichten verarbeitet werden.

15 Alternativ kann das pulverförmige Precursormaterial ohne Weiterverarbeitung als pulverförmiges Konversionsmaterial in einem optoelektronischen Bauelement eingesetzt werden. Dazu kann das pulverförmige Precursormaterial in einen

20 Volumenverguss verarbeitet werden. Das pulverförmige Precursormaterial kann dabei in einem Matrixmaterial, beispielsweise Silikon oder anderen geeigneten Matrixmaterialien eingebettet werden. Das pulverförmige Precursormaterial eingebettet in Matrixmaterial kann als

25 Verguss, Schicht oder Folie ausgeformt sein.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist die Wellenlängenkonversionsschicht als Plättchen ausgeformt, wobei das Plättchen direkt auf einer Strahlungshauptseite der

30 Halbleiterschichtenfolge angeordnet ist. Die Strahlungshauptseite bezeichnet hier eine Fläche der Halbleiterschichtenfolge, welche quer zur Wachstumsrichtung der Halbleiterschichtenfolge angeordnet ist. „Direkt“

bedeutet hier und im Folgenden, dass die Wellenlängen-
konversionsschicht unmittelbar in mechanischem Kontakt mit
der Strahlungshauptseite steht. Dabei sind keine weiteren
Schichten und/oder Elemente zwischen der Wellenlängen-
5 konversionsschicht und der Strahlungshauptseite angeordnet.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform wandelt die Wellen-
längenkonversionsschicht die von der Halbleiterschichtenfolge
emittierte elektromagnetische Primärstrahlung vollständig in
10 eine elektromagnetische Sekundärstrahlung um.

Alternativ wandelt die Wellenlängenkonversionsschicht nur ein
Teil, beispielsweise 70 % der von der Halbleiterschichten-
folge emittierten elektromagnetischen Primärstrahlung in eine
15 elektromagnetische Sekundärstrahlung um.

Gemäß einer Ausführungsform ist die Wellenlängenkonversions-
schicht in direktem Kontakt mit der Strahlungsquelle. So kann
die Konversion der elektromagnetischen Primärstrahlung in die
20 elektromagnetische Sekundärstrahlung zumindest teilweise nahe
der Strahlungsquelle, beispielsweise in einem Abstand
zwischen keramischer Schicht und Strahlungsquelle von kleiner
oder gleich 200 μm , bevorzugt kleiner oder gleich 50 μm
erfolgen (so genannte "Chip Level Conversion").

25

Gemäß einer Ausführungsform ist die Wellenlängenkonversions-
schicht von der Strahlungsquelle beabstandet. So kann
zumindest teilweise die Konversion der elektromagnetischen
Primärstrahlung in die elektromagnetische Sekundärstrahlung
30 in einem großen Abstand zur Strahlungsquelle erfolgen.
Beispielsweise in einem Abstand zwischen keramischer Schicht
und Strahlungsquelle von größer oder gleich 200 μm , bevorzugt

größer oder gleich 750 μm , besonders bevorzugt größer oder gleich 900 μm (so genannte "Remote Phosphor Conversion").

5 Mit dem hier beschriebenen Verfahren wird eine einfache und verbesserte Möglichkeit gegeben, feinteiliges pulverförmiges Precursormaterial auch im industriellen Maßstab herzustellen.

Hier und im Folgenden bezeichnen Farbangaben in Bezug auf emittierende Leuchtstoffe oder Precursormaterialien den
10 jeweiligen Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform emittiert das Precursormaterial im roten Spektralbereich. Das rot-emittierende Precursormaterial kann als Pulver oder Keramik
15 ausgeformt sein. Das rot-emittierende Precursormaterial kann im Strahlengang eines optoelektronischen Bauelements angeordnet sein.

Zusätzlich kann das optoelektronische Bauelement eine
20 Schicht, welche im gelben Spektralbereich emittiert, aufweisen. Die gelb-emittierende Schicht kann als Pulver oder Keramik ausgeformt sein. Die gelb-emittierende Schicht kann im Strahlengang eines optoelektronischen Bauelements angeordnet sein. Insbesondere können Yttrium-Aluminium-Granat
25 (YAG) und/oder Lutetium-Aluminium-Granat (LuAG) in einer oder als gelb-emittierende Schicht verwendet werden.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist eine rot- und gelb-emittierende Schicht im Strahlengang der blau emittierenden
30 Primärstrahlung in einem optoelektronischen Bauelement angeordnet. Die Primärstrahlung wird dabei nur teilweise von den rot- und gelb-emittierenden Schichten konvertiert, so dass die Gesamtemission des optoelektronischen Bauelements

für einen äußeren Betrachter als warm-weißes Licht
wahrgenommen wird.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist im Strahlengang des
5 optoelektronischen Bauelements aufbauend auf den vorher
genannten Ausführungsformen noch zumindest ein zusätzlicher
Leuchtstoff oder ein zusätzliches Precursormaterial
angeordnet. Prinzipiell kann der zusätzliche Leuchtstoff oder
das zusätzliche Precursormaterial irgendeine Wellenlänge aus
10 dem sichtbaren Spektralbereich emittieren. Insbesondere
emittiert der zusätzliche Leuchtstoff oder das zusätzliche
Precursormaterial im blauen oder grünen Spektralbereich,
beispielsweise im Wellenlängenbereich von 440 bis 520 nm. Die
Gesamtemission des optoelektronischen Bauelements kann für
15 einen äußeren Betrachter als weißes Licht wahrgenommen
werden.

Gemäß zumindest einer Ausführungsform ist das pulverförmige
Precursormaterial als Pulver ausgebildet und in einem
20 optoelektronischen Bauelement angeordnet. Das Pulver ist im
Strahlengang des optoelektronischen Bauelements, welches eine
Halbleiterschichtenfolge aufweist, angeordnet.

Weitere Vorteile und vorteilhafte Ausführungsformen des
25 Verfahrens, des pulverförmigen Precursormaterials und seiner
Verwendung ergeben sich aus den folgenden
Ausführungsbeispielen und Figuren.

Die Figur 1 zeigt eine schematische Seitenansicht eines
30 optoelektronischen Bauelements gemäß einer
Ausführungsform.

Im Folgenden wird ein Vergleichsbeispiel V1 zur Herstellung eines grobkörnigen pulverförmigen Precursormaterials und Ausführungsbeispiele A1 bis A6 zur Herstellung von feinteiliges pulverförmigen Precursormaterialien angegeben.

5

Vergleichsbeispiel V1: Herstellung von $(\text{Sr}_{1-a-b}\text{Ba}_b\text{Eu}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$

99 g Sr_3N_2 , 150 g Ba_3N_2 , 234 g Si_3N_4 (spezifische Oberfläche 2,2 m^2/g) und 14 g Eu_2O_3 werden unter Schutzgasatmosphäre eingewogen und homogenisiert. Die Eduktmischung wird leicht verdichtet für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre im Rohr- oder Kammerofen bei Temperaturen zwischen 1500 °C und 1800 °C gegläht. Anschließend werden weitere Glühungen zur Anpassung der Korngröße bzw. des Korngrößenwertes ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre, zwischen 1500 °C und 1800 °C durchgeführt. Nach Mahlung und Siebung des Glühkuchens resultiert ein grobkörniger Leuchtstoff.

20 Ausführungsbeispiel A1: Herstellung von $(\text{Sr}_{1-a-b}\text{Ba}_b\text{Eu}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$

33 g Sr_3N_2 , 155 g Ba_3N_2 , 156 g Si_3N_4 (spezifische Oberfläche ungefähr 11 m^2/g) und 2 g Eu_2O_3 werden unter Schutzgasatmosphäre eingewogen und homogenisiert. Die durch eine Siebung aufgelockerte Eduktmischung wird für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre im Rohr- oder Kammerofen bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1600 °C gegläht. Anschließend erfolgt maximal eine zweite Glühung ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre bei 1300 °C bis 1600 °C. Zwischen der ersten und zweiten Glühung wird der Glühkuchen aufgemahlen, durch eine Siebung erneut aufgelockert und unverdichtet in einem Tiegel gefüllt. Nach

anschließender Mahlung und Siebung des Glühkuchens resultiert ein einphasiges, feinkörniges, pulverförmiges Precursormaterial. Das pulverförmige Precursormaterial weist einen ersten Korngrößenwert d_{10} von $0,3\text{ }\mu\text{m}$, einen zweiten
5 Korngrößenwert d_{50} von $1,9\text{ }\mu\text{m}$ und einen dritten Korngrößenwert d_{90} von $14\text{ }\mu\text{m}$ auf. Dies ist in nachfolgender Tabelle 1 gezeigt.

Ausführungsbeispiel A2: Herstellung von $(\text{Sr}_{1-a-b}\text{Ba}_b\text{Eu}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$
10 mit $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$

40 g Sr_3N_2 , 147 g Ba_3N_2 , 162 g Si_3N_4 (spezifische Oberfläche ungefähr $11\text{ m}^2/\text{g}$) und 2 g Eu_2O_3 werden unter Berücksichtigung des Erdalkali-Kationen-Überschusses unter Schutzgasatmosphäre
15 eingewogen und homogenisiert. Anschließend wird die durch eine Siebung aufgelockerte Eduktmischung für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre im Rohr- oder Kammerofen bei Temperaturen zwischen $1300\text{ }^\circ\text{C}$ und $1600\text{ }^\circ\text{C}$ geglüht. Darauf kann eine zweite Glühung ebenfalls unter reduzierender
20 Atmosphäre bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1600\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen. Zwischen den Glühungen wird der Glühkuchen aufgemahlen und durch eine Siebung aufgelockert und unverdichtet in einen Tiegel gefüllt. Nach anschließender Mahlung und Siebung des Glühkuchens resultiert ein feinkörniges, pulverförmiges
25 Precursormaterial, welches eine erste und zweite Phase aufweist. Die zweite Phase mit der Zusammensetzung $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ ist zu einem Anteil von 5 % im pulverförmigen Precursormaterial enthalten. Die Korngrößenwerte ergeben sich
30 aus der Tabelle 1.

Ausführungsbeispiel A3: Herstellung von $(\text{Sr}_{1-a-b}\text{Ba}_b\text{Eu}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$
mit $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$

49 g Sr_3N_2 , 226 g Ba_3N_2 , 234 g Si_3N_4 (spezifische Oberfläche ungefähr $110 \text{ m}^2/\text{g}$) und 3 g Eu_2O_3 werden unter Schutzgasatmosphäre eingewogen und homogenisiert.

- 5 Anschließend wird die Eduktmischung für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre im Rohr- oder Kammerofen bei Temperaturen zwischen 1300°C und 1600°C gegläht. Es erfolgt maximal eine zweite Glühung ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre bei 1300°C bis 1600°C . Zwischen der ersten und
- 10 zweiten Glühung wird der Glühkuchen aufgemahlen und durch eine Siebung erneut aufgelockert. Nach anschließender Mahlung und Siebung des Glühkuchens resultiert ein feinkörniges, pulverförmiges Precursormaterial mit einer ersten und zweiten Phase, wobei die zweite Phase die Zusammensetzung $(\text{Sr}_{1-}$
- 15 $\text{yBa}_x)\text{Si}_7\text{N}_{10}$ mit $0 \leq x \leq 1$ und $0 \leq y \leq 1$, insbesondere $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ aufweist.

Ausführungsbeispiel A4: Herstellung von $(\text{Sr}_{1-a-b}\text{Ca}_b\text{Eu}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$

20

- 66 g Sr_3N_2 , 34 g Ca_3N_2 , 156 g Si_3N_4 (spezifische Oberfläche ungefähr $11 \text{ m}^2/\text{g}$) und 1 g Eu_2O_3 werden unter Schutzgasatmosphäre eingewogen und homogenisiert. Die Eduktmischung wird locker und unverdichtet in einen Tiegel
- 25 gefüllt und 30 bis 300 Minuten unter reduzierender Atmosphäre im Rohr- oder Kammerofen bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1500°C gegläht. Es erfolgt keine weitere Glühung, da das Produkt bereits phasenrein und feinteilig ist. Nach anschließender Mahlung und Siebung des Glühkuchens resultiert
- 30 ein feinkörniges, pulverförmiges Precursormaterial. Das pulverförmige Precursormaterial weist einen ersten Korngrößenwert d_{10} von $0,3 \mu\text{m}$, einen zweiten Korngrößenwert

d_{50} von 1 μm und einen dritten Korngrößenwert d_{90} von 2,4 μm auf.

Ausführungsbeispiel A5: Herstellung von $(\text{Ca}_{1-a-b-}$

5 $_{\text{c}}\text{Sr}_{\text{c}}\text{Ba}_{\text{b}}\text{Eu}_{\text{a}})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $0 < a < 1$ und $0 < b < 1$ und $0 < c < 1$

5 g Ca_3N_2 , 81 g Sr_3N_2 , 122 g Ba_3N_2 , 210 g Si_3N_4 (spezifische Oberfläche ungefähr 11 m^2/g) und 3 g Eu_2O_3 werden unter Schutzgasatmosphäre eingewogen und homogenisiert.

10 Anschließend wird die Eduktmischung locker und unverdichtet in einen Tiegel gefüllt und für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre im Rohr- oder Kammerofen bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1600 °C gegläht. Es kann eine zweite Glühung, ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre
15 zwischen 1300 °C und 1600 °C erfolgen. Zwischen den Glühungen wird der Glühkuchen aufgemahlen, durch eine Siebung aufgelockert und unverdichtet in einen Tiegel gefüllt. Nach anschließender Mahlung und Siebung des Glühkuchens resultiert ein fein verteiltes pulverförmiges Precursormaterial, welche
20 eine erste Phase umfasst oder daraus besteht.

Ausführungsbeispiel A6: Herstellung von $(\text{Sr}_{1-a}\text{Eu}_a)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ mit $0 < a < 1$

25 194 g Sr_3N_2 , 234 g Si_3N_4 (spezifische Oberfläche ungefähr 11 m^2/g) und 3 g Eu_2O_3 werden unter Schutzgasatmosphäre eingewogen und homogenisiert. Die Eduktmischung wird leicht verdichtet in einen Tiegel gefüllt und für mehrere Stunden unter reduzierender Atmosphäre im Rohr- oder Kammerofen bei
30 Temperaturen zwischen 1200 °C und 1600 °C gegläht.

Anschließend können weitere Glühungen, ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre zwischen 1200 °C und 1600 °C erfolgen. Zwischen den Glühungen wird der Glühkuchen

aufgemahlen und leicht verdichtet in einen Tiegel gefüllt. Nach anschließender Mahlung und Siebung des Glühkuchens resultiert ein fein verteiltes, pulverförmiges Precursormaterial.

- 5 In den Ausführungsbeispielen A1 bis A6 wurde das als Edukt verwendete Siliziumnitrid zu einem Anteil von größer oder gleich 90% in der Modifikation des alpha-Siliziumnitrids oder als amorphes Siliziumnitrid eingesetzt.
- 10 Die folgende Tabelle 1 zeigt die spezifische Oberfläche A von Si_3N_4 in m^2/g , den ersten Korngrößenwert d_{10} in μm , den zweiten Korngrößenwert d_{50} in μm und den dritten Korngrößenwert d_{90} in μm . Weiterhin ist in der Tabelle 1 angegeben, welche Erdalkali-Kationen der ersten Phase
- 15 vorhanden sind.

	Erdalkali-Kationen	A in m^2/g	d_{10} in μm	d_{50} in μm	d_{90} in μm
V1	Sr-Ba	2,2	3,6	9,5	16,8
A1	Sr-Ba	11	0,3	1,9	14,0
A2	Sr-Ba	11	0,4	1,9	14,9
A3	Sr-Ba	110	0,2	0,9	6,6
A4	Sr-Ca	11	0,3	1,0	2,4
A5	Sr-Ba-Ca	11	0,2	0,9	3,9
A6	Sr	11	0,3	2,0	6,7

- Es konnte gezeigt werden, dass durch die hohe spezifische Oberfläche der Nitride als Edukte, beispielsweise des
- 20 Siliziumnitrids, und durch die Verwendung von alpha-Siliziumnitrid oder amorphem Siliziumnitrid als Edukt ein feinteiliges pulverförmiges Precursormaterial gezielt hergestellt werden kann und in seinen Sintereigenschaften beziehungsweise seiner Oberfläche gesteuert werden kann.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, neben der Partikelgröße Einfluss auf die Packungsdichte zum Beispiel bei der Verarbeitung mittels Tape Casting zu nehmen. Ist der Anteil an alpha-Siliziumnitrid größer oder gleich 90 % am

5 verwendeten Siliziumnitrid oder ist Siliziumnitrid amorph und weist eine spezifische Oberfläche von größer oder gleich 9 m²/g auf, dann können pulverförmige Precursormaterialien mit sehr kleinen Korngrößenwerten erzeugt werden.

10 Die Figur 1 zeigt eine schematische Seitenansicht eines optoelektronischen Bauelements 100 am Ausführungsbeispiel einer Leuchtdiode (LED). Das optoelektronische Bauelement 100 weist eine Schichtenfolge 1 mit einem aktiven Bereich (nicht explizit gezeigt), einen ersten elektrischen Anschluss 2,

15 einen zweiten elektrischen Anschluss 3, einen Bonddraht 4, einen Verguss 5, eine Gehäusewand 7, ein Gehäuse 8, eine Ausnehmung 9, ein Precursormaterial 6 zur Bildung einer keramischen Schicht 11 oder Wellenlängenkonversionsschicht 12 und ein Matrixmaterial 10 auf. Die Schichtenfolge 1 mit einem

20 aktiven Bereich, welche die Wellenlängenkonversionsschicht 12 umfasst, ist innerhalb des optoelektronischen Bauelements 100, des Vergusses 5 und/oder der Ausnehmung 9 angeordnet. Der erste und zweite elektrische Anschluss 2, 3 sind unter der Schichtenfolge 1 mit einem aktiven Bereich angeordnet.

25 Einen mittelbar und/oder unmittelbar direkten elektrischen und/oder mechanischen Kontakt weisen die Schichtenfolge 1 mit einem aktiven Bereich und der Bonddraht 4 und die Schichtenfolge 1 mit einem aktiven Bereich mit dem ersten und/oder dem zweiten elektrische Anschluss 2,3 auf.

30

Weiterhin kann die Schichtenfolge 1 mit einem aktiven Bereich auf einem Träger (hier nicht gezeigt) angeordnet sein. Bei einem Träger kann es sich beispielsweise um ein Printed

Circuit Board (PCB), ein Keramiksubstrat, eine Leiterplatte oder eine Metallplatte, z.B. Aluminiumplatte handeln.

Alternativ ist eine trägerlose Anordnung der Schichtenfolge 1 bei so genannten Dünnschichtchips möglich.

Der aktive Bereich ist zur Emission elektromagnetischer Primärstrahlung in eine Abstrahlrichtung geeignet. Die Schichtenfolge 1 mit einem aktiven Bereich kann beispielsweise auf Nitridverbindungshalbleitermaterial basieren. Nitridverbindungshalbleitermaterial emittiert insbesondere elektromagnetische Primärstrahlung im blauen und/oder ultravioletten Spektralbereich. Insbesondere kann InGaN als Nitridverbindungshalbleitermaterial, welche eine elektromagnetische Primärstrahlung mit einer Wellenlänge von 460 nm aufweist, verwendet werden.

Im Strahlengang der elektromagnetischen Primärstrahlung ist die Wellenlängenkonversionsschicht 12 angeordnet. Das Matrixmaterial 10 ist beispielsweise Polymer- oder Keramikmaterial. Dabei ist die Wellenlängenkonversionsschicht 12 unmittelbar in direktem mechanischem und/oder elektrischem Kontakt auf der Schichtenfolge 1 mit einem aktiven Bereich angeordnet.

Alternativ können weitere Schichten und Materialien, wie beispielsweise der Verguss, zwischen der Wellenlängenkonversionsschicht 12 und der Schichtenfolge 1 angeordnet sein (hier nicht gezeigt).

Alternativ kann die Wellenlängenkonversionsschicht 12 mittelbar oder unmittelbar an der Gehäusewand 7 eines Gehäuses 8 angeordnet sein (hier nicht gezeigt).

Alternativ ist es möglich, dass das Precursormaterial in einer Vergussmasse eingebettet ist (hier nicht gezeigt) und zusammen mit dem Matrixmaterial 10 als Verguss 5 ausgeformt ist.

5

Die Wellenlängenkonversionsschicht 12 konvertiert zumindest teilweise die elektromagnetische Primärstrahlung in eine elektromagnetische Sekundärstrahlung. Beispielsweise wird die elektromagnetische Primärstrahlung im blauen Spektralbereich der elektromagnetischen Strahlung emittiert, wobei zumindest ein Teil dieser elektromagnetischen Primärstrahlung von der Wellenlängenkonversionsschicht 12 in eine elektromagnetische Sekundärstrahlung im roten und/oder grünen Spektralbereich und/oder Kombinationen daraus umgewandelt wird. Die aus dem optoelektronischen Bauelement austretende Gesamtstrahlung ist eine Überlagerung aus blau emittierender Primärstrahlung und rot und grün emittierender Sekundärstrahlung, wobei die für den äußeren Betrachter sichtbare Gesamtemission weißes Licht ist.

20

Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand der Ausführungsbeispiele beschränkt, vielmehr umfasst die Erfindung jedes neue Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn dieses Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen angegeben ist.

25

Diese Patentanmeldung beansprucht die Priorität der deutschen Patentanmeldung 10 2013 105 307.6 deren Offenbarungsgehalt hiermit durch Rückbezug aufgenommen wird.

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen
Precursormaterials für ein optoelektronisches Bauelement
5 (100) mit einer ersten Phase der folgenden allgemeinen
Zusammensetzung



wobei X ein Aktivator ist, der aus der Gruppe der Lanthanoide
10 ausgewählt ist,

wobei gilt: $0 < a < 1$ und $0 \leq b \leq 1$ und $0 \leq c \leq 1$ und $0 \leq d \leq 1$ und $0 \leq e \leq 1$,

mit den Verfahrensschritten

A) Herstellen einer pulverförmigen Mischung von Edukten,
15 wobei die Edukte Ionen der oben genannten Zusammensetzung
umfassen,

wobei als Edukt mindestens Siliziumnitrid mit einer
spezifischen Oberfläche von größer oder gleich $9 \text{ m}^2/\text{g}$
ausgewählt wird,

20 wobei das Siliziumnitrid alpha-Siliziumnitrid umfasst oder
amorph ist, und

B) Glühen der Mischung unter Schutzgasatmosphäre.

2. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch, wobei das als
25 Edukt verwendete Siliziumnitrid als alpha-Siliziumnitrid zu
einem Anteil von größer oder gleich 90% eingesetzt wird.

3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das
Siliziumnitrid eine spezifische Oberfläche im Bereich von 9
30 m^2/g bis $150 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Glühen im Verfahrensschritt B) bei einer Temperatur, welche aus dem Bereich von 1200 °C bis 1700 °C ausgewählt ist, durchgeführt wird.

5

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei im Verfahrensschritt A) als Edukte Carbonate, Oxide, Nitride, Carbide, Metalle und/oder Halogenide eingesetzt werden.

10 6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Verfahrensschritt B) ein bis fünfmal durchgeführt wird.

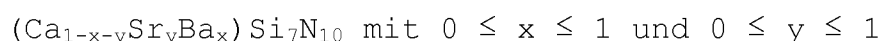
7. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch, wobei zwischen den einzelnen Glühschritten und/oder vor dem Glühen im

15 Verfahrensschritt B) die Mischung gemahlen und/oder gelockert und/oder gesiebt wird.

8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei während des Glühens im Verfahrensschritt B) eine Haltezeit
20 eingehalten wird, die aus dem Bereich von 1 Minute bis 24 Stunden ausgewählt ist.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei im Verfahrensschritt A) in der ersten Phase enthaltene

25 Erdalkali-Kationen, bezogen auf den Gesamtanteil aller Kationen in der ersten Phase, im Überschuss von kleiner oder gleich 1 mol-% zugesetzt werden,
wobei in oder nach dem Verfahrensschritt B) neben der ersten Phase eine zweite Phase erzeugt wird,
30 wobei die zweite Phase die folgende allgemeine Zusammensetzung aufweist:



10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei im Verfahrensschritt A) als Ionen Erdalkali-Kationen bezogen auf die Zusammensetzung der ersten Phase in stöchiometrischem Anteil oder im Überschuss von größer oder gleich 1 mol-%
5 bezogen auf den Gesamtanteil aller Kationen in der ersten Phase zugesetzt werden,
wobei in oder nach dem Verfahrensschritt B) ausschließlich die erste Phase erhalten wird.
- 10 11. Pulverförmiges Precursormaterial, das mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt ist.
12. Pulverförmiges Precursormaterial, das einen ersten Korngrößenwert d_{10} und/oder einen zweiten Korngrößenwert d_{50}
15 und/oder einen dritten Korngrößenwert d_{90} aufweist,
wobei der erste Korngrößenwert d_{10} kleiner als 1 μm ,
wobei der zweite Korngrößenwert d_{50} kleiner als 5 μm , und
wobei der dritte Korngrößenwert d_{90} kleiner als 20 μm ist.
- 20 13. Verwendung eines pulverförmigen Precursormaterials gemäß dem Anspruch 11 oder 12 zur Bildung einer keramischen Schicht (11) eines optoelektronischen Bauelements (100), wobei die keramische Schicht (11) zur Anordnung im Strahlengang des optoelektronischen Bauelements (100), welches eine
25 Halbleiterschichtenfolge (1) aufweist, vorgesehen ist.
14. Verwendung eines pulverförmigen Precursormaterials gemäß dem Anspruch 13, wobei das pulverförmige Precursormaterial die erste Phase und die zweite Phase umfasst oder daraus
30 besteht,
wobei die zweite Phase als Sinterhilfe zur Bildung der keramischen Schicht (11) dient.

15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, wobei die keramische Schicht (11) als Wellenlängenkonversionsschicht (12) eingesetzt wird.

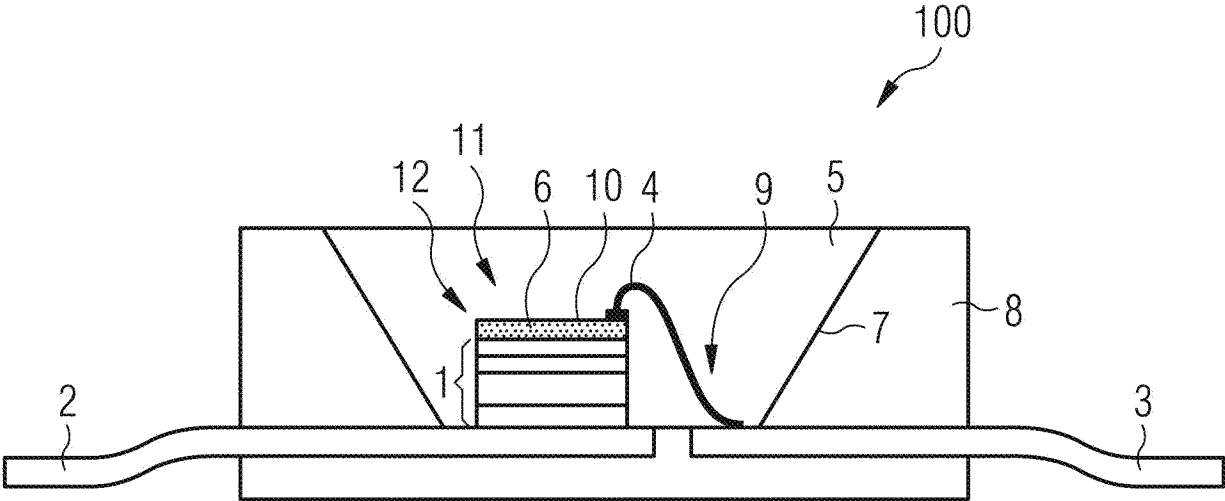
5 16. Verwendung nach vorherigem Anspruch, wobei die Wellenlängenkonversionsschicht (12) als Plättchen ausgeformt ist, wobei das Plättchen direkt auf einer Strahlungshauptseite der Halbleiterschichtenfolge (1) angeordnet ist.

10

17. Verwendung nach Anspruch 13, wobei im Strahlengang des optoelektronischen Bauelements zur Erzeugung von weißem Licht zumindest ein zusätzlicher Leuchtstoff oder ein zusätzliches Precursormaterial oder eine zusätzliche Leuchtstoffkeramik
15 angeordnet ist.

20

18. Verwendung eines pulverförmigen Precursormaterials nach Anspruch 13 in einem optoelektronischen Bauelement (100), wobei das pulverförmige Precusormaterial als Pulver
ausgeformt ist, wobei das Pulver im Strahlengang des optoelektronischen Bauelements, welches eine Halbleiterschichtenfolge (1) aufweist, angeordnet ist.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/059361A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/584 H01L33/00
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)
C04B H01L

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KOEN VAN DEN EECKHOUT ET AL: "Luminescent Afterglow Behavior in the M2Si5N8: Eu Family (M = Ca, Sr, Ba)", MATERIALS, vol. 4, no. 12, 1 January 2011 (2011-01-01), pages 980-990, XP055072784, DOI: 10.3390/ma4060980	1-8, 10-18
A	page 981, lines 1-5 Experimental; page 981 - page 982 abstract ----- -/--	9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 2014

Date of mailing of the international search report

07/07/2014

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

Sow, Eve

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/059361

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RONG-JUN XIE ET AL: "A simple, efficient synthetic route to Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ -based red phosphors for white light-emitting diodes", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 18, no. 23, 14 November 2006 (2006-11-14), pages 5578-5583, XP002566453, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/CM061010N [retrieved on 2006-10-19]	1-8, 11-18
A	abstract Experimental Section; page 5579 Results and Discussion; page 5579 Conclusions; page 5583 -----	9
X	EP 1 806 390 A1 (NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP]) 11 July 2007 (2007-07-11) paragraph [[0002]] example 1 example Comparative 2 -----	1-8, 10-18
X	WATANABE H ET AL: "Crystal structure and luminescence of Sr _{0.99} Eu _{0.01} AlSiN ₃ ", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, ORLANDO, FL, US, vol. 181, no. 8, 1 August 2008 (2008-08-01), pages 1848-1852, XP023784673, ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1016/J.JSSC.2008.04.017 [retrieved on 2008-05-03] Experimental; page 1848 page 1848, lines 1-4 -----	1-3,5,6, 8,11-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/059361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1806390	A1	11-07-2007	CN 101044223 A	26-09-2007
			EP 1806390 A1	11-07-2007
			JP 4674348 B2	20-04-2011
			JP 2006089547 A	06-04-2006
			KR 20070053323 A	23-05-2007
			TW 1373507 B	01-10-2012
			US 2008001126 A1	03-01-2008
			WO 2006033417 A1	30-03-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B35/584 H01L33/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B H01L

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KOEN VAN DEN EECKHOUT ET AL: "Luminescent Afterglow Behavior in the M2Si5N8: Eu Family (M = Ca, Sr, Ba)", MATERIALS, Bd. 4, Nr. 12, 1. Januar 2011 (2011-01-01), Seiten 980-990, XP055072784, DOI: 10.3390/ma4060980	1-8, 10-18
A	Seite 981, Zeilen 1-5 Experimental; Seite 981 - Seite 982 Zusammenfassung ----- -/-	9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

25. Juni 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/07/2014

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

Sow, Eve

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	RONG-JUN XIE ET AL: "A simple, efficient synthetic route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$ -based red phosphors for white light-emitting diodes", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 18, Nr. 23, 14. November 2006 (2006-11-14), Seiten 5578-5583, XP002566453, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/CM061010N [gefunden am 2006-10-19]	1-8, 11-18
A	Zusammenfassung Experimental Section; Seite 5579 Results and Discussion; Seite 5579 Conclusions; Seite 5583 -----	9
X	EP 1 806 390 A1 (NAT INST FOR MATERIALS SCIENCE [JP]) 11. Juli 2007 (2007-07-11) Absatz [[0002]] Beispiel 1 Beispiel Comparative 2 -----	1-8, 10-18
X	WATANABE H ET AL: "Crystal structure and luminescence of $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSi}_3\text{N}_8$ ", JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, ORLANDO, FL, US, Bd. 181, Nr. 8, 1. August 2008 (2008-08-01), Seiten 1848-1852, XP023784673, ISSN: 0022-4596, DOI: 10.1016/J.JSSC.2008.04.017 [gefunden am 2008-05-03] Experimental; Seite 1848 Seite 1848, Zeilen 1-4 -----	1-3,5,6, 8,11-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/059361

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1806390	A1	11-07-2007	CN	101044223 A	26-09-2007
			EP	1806390 A1	11-07-2007
			JP	4674348 B2	20-04-2011
			JP	2006089547 A	06-04-2006
			KR	20070053323 A	23-05-2007
			TW	I373507 B	01-10-2012
			US	2008001126 A1	03-01-2008
			WO	2006033417 A1	30-03-2006
