

(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

14. Januar 2016 (14.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/005404 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/77 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/065516

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juli 2015 (07.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 213 177.4 7. Juli 2014 (07.07.2014) DE

(71) Anmelder: OSRAM GMBH [DE/DE]; Marcel-Breuer-
Straße 6, 80807 München (DE).

(72) Erfinder: VORSTHOVE, Mark; Gustav-Stresemann-
Str.32, 86199 Augsburg (DE). KONRAD, Armin;
Scheppacher Str. 7, 86845 Großaitingen (DE).
METZGER, Sabine; Kornblumenstr. 3, 86453 Dasing
(DE).

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, 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, ST,
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:

(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,

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A LUMINOPHORE WITH A COATING

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES LEUCHTSTOFFS MIT BESCHICHTUNG

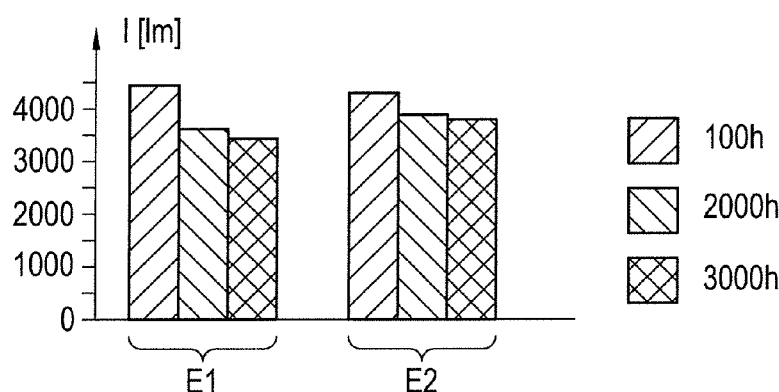


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a luminophore with a coating, in which the luminophore is provided in an aqueous solution with aluminum cations and then a pH-value of at least 7 is set for the aqueous solution so that aluminum hydroxide precipitates and attaches to the luminophore.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Leuchtstoffs mit einer Beschichtung, wobei der Leuchtstoff in einer wässrigen Lösung mit Aluminium-Kationen vorgesehen wird und dann für die wässrige Lösung ein pH-Wert von mindestens 7 eingestellt wird, sodass Aluminiumhydroxid ausfällt und sich an den Leuchtstoff anlagert.



WO 2016/005404 A1

Beschreibung

Verfahren zum Herstellen eines Leuchtstoffs mit Beschichtung

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines Leuchtstoffs mit einer Beschichtung.

Stand der Technik

Der Leuchtstoff ist dazu vorgesehen, höherenergetische elektromagnetische Strahlung in niedrigerenergetische zu konvertieren, kann auf eine Bestrahlung hin also üblicherweise sichtbares Konversionslicht emittieren. Ein entsprechender Leuchtstoff kann beispielsweise in einer Niederdruckentladungslampe Einsatz finden, in deren Entladungsgefäß auch in Abhängigkeit von der Befüllung üblicherweise vorwiegend ultraviolette Strahlung erzeugt wird, welche der an der Entladungsgefäßwand angeordnete Leuchtstoff dann in sichtbares Licht konvertieren kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt das technische Problem zugrunde, ein vorteilhaftes Herstellungsverfahren einen Leuchtstoff betreffend anzugeben.

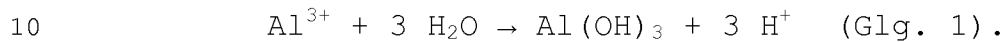
Darstellung der Erfindung

Erfindungsgemäß löst diese Aufgabe ein Verfahren mit den Schritten:

- Vorsehen von Aluminium-Kationen in wässriger Lösung;
- Vorsehen des Leuchtstoffs in der wässrigen Lösung;

- Einstellen eines pH-Werts von mindestens 7 für die wässrige Lösung, sodass Aluminiumhydroxid ausfällt und sich an den Leuchtstoff anlagert.

- 5 Es werden also der Leuchtstoff und die Aluminium-Kationen in demselben wässrigen Milieu vorgehalten, also die Aluminium-Kationen in Lösung. Wird für diese wässrige Lösung dann ein pH-Wert von mindestens 7 eingestellt, begünstigt dies folgende Reaktion:

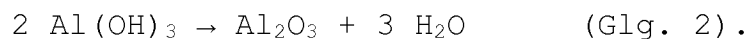


Das Aluminiumhydroxid fällt also aus und lagert sich dabei an den Leuchtstoff an. Wie nachstehend weiter im Detail erläutert, ist der Leuchtstoff bevorzugt in Form von Leuchtstoffpartikeln vorgesehen, die vorzugsweise in der wässrigen Lösung aus Aluminium-Kationen suspensiert sind. Im Allgemeinen kann nun bereits das angelagerte Aluminiumhydroxid selbst als Beschichtung genutzt werden, siehe unten im Detail.

Andererseits kann aber, insbesondere mit Blick auf das Anwendungsgebiet der Niederdruckentladungslampe, die Aluminiumhydroxid-Schicht auch nur ein Zwischenprodukt sein, das durch eine Wärmebehandlung in ein anderes Schichtmaterial umgesetzt wird, vorzugsweise in Aluminiumoxid. Experimentelle Untersuchungen der Erfinder an solchen mit Aluminiumoxid beschichteten Leuchtstoffpartikeln lassen eine jeweilig großflächige Bedeckung der Leuchtstoffpartikel mit der Aluminiumoxid-Schicht erkennen, und es kann demnach bereits eine entsprechend großflächige Anlagerung

des Aluminiumhydroxids an den Leuchtstoff angenommen werden.

Soll das angelagerte Aluminiumhydroxid noch umgesetzt werden, wird bevorzugt bei einer Temperatur von mindestens 350 °C wärmebehandelt. Das Aluminiumhydroxid wird
5 dadurch calciniert, es entsteht die Aluminiumoxid-Schicht, die insbesondere als Schutzschicht dienen kann:



Bei dem eingangs genannten Beispiel der Niederdruckentladungslampe kann der Leuchtstoff beispielsweise an einer
10 Innenwand des Entladungsgefäßes angeordnet sein. In dem Entladungsgefäß ist üblicherweise eine Gasfüllung mit einer vergleichsweise geringen Menge an Quecksilber vorgesehen, wobei das Quecksilber unter Betriebsbedingungen in
15 der Gasphase vorliegt. Wird die Gasfüllung dann über Elektroden ionisiert, kann beispielsweise aufgrund inelastischer Stöße der Quecksilberatome ultraviolettes Licht in dem Entladungsgefäß erzeugt und dann von dem Leuchtstoff konvertiert werden.

20 Auch in Abhängigkeit vom jeweilig eingesetzten Leuchtstoff kann es über die Lebensdauer der Lampe einerseits zu einem erheblichen Verbrauch des Quecksilbers kommen; andererseits kann sich die Konversionseffizienz des dem Plasma im Entladungsgefäß ausgesetzten
25 Leuchtstoffs über die Lebensdauer der Lampe auch verschlechtern. Ein verringerter Quecksilberverbrauch kann schon aus Umwelt- und Sicherheitsgründen vorteilhaft sein. Eine Veränderung des Lichtstroms über die Lebensdauer kann generell als nachteilig empfunden werden; be-

sonders störend ist sie jedoch im Falle einer Mischung mehrerer Leuchtstoffe, deren jeweiliger Beitrag zum resultierenden Mischlicht sich dadurch ändern kann, sodass sich der Farbort dann beispielsweise vom Weißpunkt bzw.
5 der Schwarzkörper-Kurve entfernen kann.

Wie im Rahmen der Ausführungsbeispiele im Detail erläutert, nimmt der Lichtstrom einer Niederdruckentladungslampe mit einem erfindungsgemäß mit Aluminiumoxid beschichtetem Leuchtstoff über die Lebensdauer weniger
10 stark ab als im Falle desselben Leuchtstoffs ohne Schutzbeschichtung (vgl. Fig. 1). Die Aluminiumoxid-Schicht kann bei der Niederdruckentladungslampe von besonderem Interesse sein, weil sie im Vergleich zu dem Aluminiumhydroxid weniger bzw. gar nicht mit dem Quecksilber reagieren bzw. weniger Kontamination eintragen kann.
15

Im Allgemeinen kann aber auch eine Aluminiumhydroxid-Beschichtung bzw. eine andere Vorstufe (siehe unten) der Aluminiumoxid-Schicht von Interesse sein, insbesondere bei LED-Anwendungen bzw. sogenannten *remote phosphor*-
20 Aufbauten, also einem Leuchtstoffelement, das von einer beabstandet dazu angeordneten Pumpstrahlungsquelle angeregt wird, etwa einem LASER. Das Leuchtstoffelement kann bspw. aus agglomerierten Leuchtstoffpartikeln aufgebaut oder als gesinterte Leuchtstoffkeramik vorgesehen sein.
25 Bei den LED-Anwendungen kann der Leuchtstoff direkt auf den LED-Chip aufgebracht sein, bspw. in Form einer Keramik, oder etwa in ein Verfüllmaterial eingebettet werden; das Verfüllmaterial, z. B. Silikon, bedeckt den LED-Chip zumindest teilweise. Egal ob der Leuchtstoff direkt aufgebracht oder eingebettet ist, wird er von der von dem
30

LED-*Chip* emittierten Strahlung, etwa blauem Licht, durchsetzt. Die Strahlung kann von dem Leuchtstoff vollständig konvertiert werden (Vollkonversion) und auch nur zum Teil (Teilkonversion) und im letztgenannten Fall dann gemeinsam mit der Konversionsstrahlung in Mischung genutzt werden, etwa als weißes Mischlicht.

Die Erfinder haben nun einerseits festgestellt, dass eine Beschichtung mit Aluminiumoxid oder auch bereits einer Vorstufe, insbesondere dem Aluminiumhydroxid, Vorteile die Verarbeitbarkeit des Leuchtstoffs betreffend haben kann. Eine weitere Vorstufe des Oxids kann bspw. Böhmit (AlO(OH)) sein; bevorzugt ist jedoch Aluminiumhydroxid oder Aluminiumoxid als fertige Beschichtung, besonders bevorzugt letzteres. Insbesondere bei nitridischen Leuchtstoffen (siehe unten im Detail) können sich beschichtete Leuchtstoffpartikel bspw. besser zu einer Leuchtstoffkeramik sintern lassen, der beschichtete Leuchtstoff ist dann also Präkursor. Die Beschichtung kann aber bspw. auch beim Einbetten in ein Verfüllmaterial Vorteile bieten, etwa eine bessere Verbindung zwischen den (beschichteten) Leuchtstoffpartikeln und dem Silikon gewährleisten.

Andererseits haben die Erfinder auch beobachtet, dass die Beschichtung die Quanteneffizienz verbessern kann, was unter anderem bei den Granatleuchtstoffen, aber auch bei nitridischen Leuchtstoffen (siehe unten) von Interesse sein kann. Hier kann die Beschichtung nach momentaner Einschätzung gegebenenfalls eine Brechungsindexanpassung bzw. eine Anpassung des Remissions- bzw. Streuverhaltens schaffen. Jedenfalls haben die Erfinder an mit dem Alumi-

niumhydroxid beschichteten Leuchtstoffpartikeln eine höhere Quanteneffizienz gemessen.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung finden sich in den abhängigen Ansprüchen und der nachstehenden
5 Beschreibung, wobei in der Darstellung weiterhin nicht im Einzelnen zwischen dem Beschichten des Leuchtstoffs und der Herstellung einer entsprechenden Niederdruckentladungslampe oder Leuchtstoff-Keramik beziehungsweise der Lampe oder LED selbst unterschieden wird; jedenfalls im-
10 plizit ist die Offenbarung hinsichtlich sämtlicher Anspruchskategorien zu lesen.

In bevorzugter Ausgestaltung wird die wässrige Lösung mit den Aluminium-Kationen durch Hydratisierung eines Aluminiumsalzes bereitgestellt. Das Aluminiumsalz, das im All-
15 gemeinen beispielsweise die Form AlR_3 mit dem Rest R haben kann, wird also in Wasser gegeben und beispielsweise unter Rühren, etwa mit einem Magnetrührer, gelöst.

Vorzugsweise ist das Aluminiumsalz Aluminiumnitrat ($Al(NO_3)_3$), Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) und/oder Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3$); das „Aluminiumsalz“ kann also auch eine Mischung mehrerer dieser Salze sein, vorzugsweise ist es jedoch genau eines davon, besonders bevorzugt Aluminiumnitrat oder Aluminiumchlorid. Da bspw. Aluminiumnitrat
20 hygroskopisch ist, kann es als Hydrat (z. B. als Aluminiumnitrat nonahydrat) vorgesehen werden, womit sich dann beim Lösen in Wasser reproduzierbar ein Masseverhältnis Salz zu Wasser einstellen lässt.

Nochmals zu den hauptanspruchsgemäßen Verfahrensschritten: Das „Vorsehen“ des Leuchtstoffs in der wässrigen Lö-

sung ist nicht zwingend als „Einbringen“ des Leuchtstoffs in die wässrige Lösung zu lesen, sondern es kann beispielsweise auch der Leuchtstoff bereits in wässrigem Milieu suspensiert sein und die wässrige Lösung mit Aluminium-Kationen erst anschließend durch Hinzufügen eines Aluminiumsalzes erzeugt werden. Der Leuchtstoff ist dann gleichwohl in der wässrigen Lösung mit den Aluminium-Kationen vorgesehen. Bevorzugt ist indes, dass die wässrige Lösung mit den Aluminium-Kationen für sich bereitgestellt wird und auch der Leuchtstoff für sich in ein wässriges Milieu gebracht wird, welches dann mit der wässrigen Lösung vermennt wird.

Zum Ausfällen des Aluminiumhydroxids wird ein pH-Wert von mindestens 7 eingestellt, wobei ein pH-Wert von mindestens 7,5 weiter bevorzugt sein kann, und zwar im Allgemeinen auch unabhängig vom Vorsehen einer Obergrenze. Bevorzugt soll der pH-Wert nicht größer 9 sein, besonders bevorzugt nicht größer 8,5, wobei das Vorsehen einer solchen Obergrenze im Allgemeinen auch unabhängig von der eben genannten bevorzugten Untergrenze (7,5) von Interesse sein kann. Generell kann zum Einstellen des pH-Werts beispielsweise eine Alkalie zugegeben werden, vorzugsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder eine wässrige Ammoniaklösung, etwa halbverdünnte Ammoniaklösung.

In bevorzugter Ausgestaltung beträgt die Temperatur bei der bevorzugten Wärmebehandlung (siehe vorne) mindestens 400 °C, in dieser Reihenfolge zunehmend bevorzugt mindestens 420 °C, 440 °C, 460 °C, 480 °C bzw. 500 °C. Eine bevorzugte Obergrenze der Temperatur liegt bei höchstens 1000 °C, wobei höchstens 950 °C, 900 °C, 850 °C, 800 °C,

750 °C bzw. 700 °C in der Reihenfolge der Nennung zunehmend weiter bevorzugt sind. Auch in diesem Fall kann das Vorsehen einer der genannten Untergrenzen unabhängig vom Vorsehen einer der genannten Obergrenzen bevorzugt sein,
5 und umgekehrt.

Die Zeitdauer der Wärmebehandlung, also die Zeitdauer, für welche der Leuchtstoff bei einer Temperatur in einem vorstehend genannten Bereich gehalten wird, liegt vorzugsweise bei mindestens 5 Stunden, in dieser Reihenfolge
10 zunehmend bevorzugt mindestens 6 Stunden, 7 Stunden, 8 Stunden bzw. 9 Stunden; von diesen Untergrenzen unabhängige Obergrenzen können beispielsweise bei höchstens 15 Stunden, in dieser Reihenfolge zunehmend bevorzugt höchstens 14 Stunden, 13 Stunden, 12 Stunden bzw. 11 Stunden
15 liegen.

Im Allgemeinen kann die Wärmebehandlung auch an Luft erfolgen, also insbesondere in der Umgebung von Sauerstoff; bevorzugt wird sie jedoch unter Schutzgasatmosphäre in Abwesenheit von Sauerstoff vorgenommen, etwa in einer Argon- und/oder Stickstoff-Atmosphäre.
20

Die fertige Beschichtung, also etwa die Aluminiumoxid-Schicht oder auch die Aluminiumhydroxid-Schicht, hat bevorzugt eine Dicke von mindestens 5 nm, weiter bevorzugt von mindestens 7,5 nm, besonders bevorzugt von mindestens
25 10 nm. Bevorzugte Obergrenzen können beispielsweise bei höchstens 25 nm, vorzugsweise höchstens 20 nm, weiter bevorzugt höchstens 15 nm, liegen. Die Schichtdicke je Partikel ergibt sich über das jeweilige Partikel gemittelt; die Schicht muss nicht zwingend geschlossen sein, sondern

es kann beispielsweise auch eine flockenartige Anlagerung erfolgen. Das Vorsehen einer Obergrenze kann wiederum auch unabhängig vom Vorsehen einer Untergrenze bevorzugt sein, und umgekehrt.

5 Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist der Leuchtstoff einen oxidischen Leuchtstoff auf bzw. besteht daraus, wobei als „oxidischer Leuchtstoff“ beispielsweise ein Halophosphat-Leuchtstoff vorgesehen sein kann; der Halophosphat-Leuchtstoff kann beispielsweise die Form
10 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl})_2:(\text{Sb}), \quad \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl})_2:(\text{Sb},\text{Mn})$ oder $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl})_2:(\text{Sb},\text{Mn})$ haben. Bei Halophosphat-Leuchtstoffen können der vorstehend beschriebene Quecksilberverbrauch bzw. die Abnahme der Konversionseffizienz über die Lebensdauer besonders ausgeprägt sein, kommen
15 also anders ausgedrückt die erzielbaren Verbesserungen im Besonderen zum Tragen.

Aufgrund der also über die Lebensdauer stabileren Konversionseigenschaften, also einer geringeren Abnahme des Lichtstroms als im Falle eines nicht beschichteten
20 Halophosphat-Leuchtstoffs, kann dieser dann beispielsweise auch in einer Leuchtstoffmischung vorgesehen werden. Der schutzbeschichtete Halophosphat-Leuchtstoff stellt dann gemeinsam mit (einem) weiteren Leuchtstoff(en) im Betrieb einer entsprechenden Entladungslampe vorzugsweise
25 weißes Mischlicht zur Verfügung, wobei sich der Farbort des Mischlichts über die Lebensdauer kaum oder jedenfalls nicht merklich ändert. Ein Halophosphat-Leuchtstoff kann dann in einer Leuchtstoffmischung beispielsweise auch einen Sonder- bzw. Seltenerd-Leuchtstoff ersetzen, was bei-

spielsweise hinsichtlich einer Verfügbarkeit der Rohstoffe bzw. aus Kostengründen vorteilhaft sein kann.

In bevorzugter Ausgestaltung weist der Leuchtstoff einen nitridischen Leuchtstoff auf, vorzugsweise besteht er daraus. Als nitridischer Leuchtstoff kann bspw. ein sogenannter Sialon-Leuchtstoff der Form $M1_xM2_y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$ oder $M1_{2-z}M2_zSi_8Al_4N_{16}$ von Interesse sein (mit M1 = eines oder mehrere Elemente aus Li, Mg, Ca, Y und der Gruppe der Lanthanoide mit Ausnahme von Ce und La und M2 = eines oder mehrere Elemente aus Ce, Pr, Eu, Tb, Yb und Er, wobei $0,3 < x + y < 1,5$ und $0 < y < 0,7$ und $0 \leq z \leq 2$). Der nitridische Leuchtstoff kann auch der Form $(Sr,Ca)AlSiN_3$ oder $Sr(Sr,Ca)Al_2Si_2N_6$, jeweils dotiert mit Ce, Pr, Eu, Tb, Yb und/oder Er, sein. Möglich ist auch ein nitridischer Leuchtstoff $M_2Si_5N_8$, dotiert mit Ce, Pr, Eu, Tb, Yb und/oder Er (mit M = eines oder mehrere Elemente aus Ca, Sr, Ba, Mg und Zn).

Der nitridische Leuchtstoff kann bspw. auch beta-Sialon sein, etwa der Form $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu$. Als nitridischer Leuchtstoff kann ferner $AE_{2-x-a}RE_xEu_aSiO_{4-x}N_x$ (mit AE = ein oder mehrere Elemente aus Sr, Ba, Ca und Mg und RE = ein oder mehrere Seltenerdelemente, wobei $x = 0,3$ bis 2 und $a = 0,02$ bis 0,45) oder $AE_{2-x-a}RE_xEu_aSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x$ vorgesehen sein (mit AE = ein oder mehrere Elemente aus Sr, Ba, Ca und Mg und RE = ein oder mehrere Seltenerdelemente, wobei $a = 0,01$ bis 0,2, $x = 0,003$ bis 0,2 und $y = 0$ bis 0,1). „Nitridischer Leuchtstoff“ kann dabei im Allgemeinen auch auf eine Mischung einer Mehrzahl der genannten Einzel-leuchtstoffe zu lesen sein, bevorzugt meint es genau einen Einzelleuchtstoff.

In bevorzugter Ausgestaltung weist der Leuchtstoff einen oxidischen Leuchtstoff auf, vorzugsweise besteht er daraus. Der oxidische Leuchtstoff kann bspw. der Form $M_2SiO_4:Eu^{2+}$ sein, wobei M ein divalentes Metall umfassend
5 zumindest ein Erdalkalimetall (Mg, Ca, Sr, Ba) ist, vorzugsweise umfassend eine Kombination von zumindest zwei Erdalkalimetallen, weiter bevorzugt umfassend eine Kombination von Sr und Ba. Als oxidischer Leuchtstoff kann auch ein Granatleuchtstoff vorgesehen sein, etwa der Form
10 $A_3B_5O_{12}:Ce$ (mit A = ein oder mehrere Elemente aus Y, Sc, La, Gd, Lu und Tb und B = ein oder mehrere Elemente aus Al, Ga und Sc), bspw. LuAG:Ce.

„Oxidischer Leuchtstoff“ kann dabei auf eine Mischung einer Mehrzahl der genannten Einzelleuchtstoffe zu lesen
15 sein, bevorzugt meint es genau einen Einzelleuchtstoff. Generell kann sich „Leuchtstoff“ im Allgemeinen auf eine Mischung mehrerer Einzelleuchtstoffe beziehen, etwa auch eines oxidischen mit einem nitridischen Einzelleuchtstoff, vorzugsweise betrifft „Leuchtstoff“ jedoch
20 genau einen Einzelleuchtstoff.

Wie bereits eingangs erwähnt, wird der Leuchtstoff bevorzugt in Form von Leuchtstoffpartikeln vorgesehen, an welche sich das Aluminiumhydroxid anlagert. Im Allgemeinen könnte der „Leuchtstoff“ indes beim Beschichten bereits
25 die Form eines makroskopischen Körpers haben, also beispielsweise ein schichtförmiges Leuchtstoffelement sein; „makroskopisch“ kann beispielsweise eine Abmessung $\geq 100 \mu m$, vorzugsweise $\geq 1 mm$, in zumindest zwei zueinander senkrechten Richtungen meinen.

Die bevorzugten Leuchtstoffpartikel können in Wasser suspensiert werden bzw. sein, und es kann im Allgemeinen dann auch das Aluminiumsalz direkt in diese Suspension gegeben werden. Vorzugsweise werden jedoch die

5 Leuchtstoffpartikel für sich in Wasser suspensiert und wird diese Leuchtstoffpartikel-Suspension dann mit der ebenfalls für sich hergestellten wässrigen Lösung der Aluminium-Kationen vermengt. Dies erfolgt vorzugsweise unter Rühren, beispielsweise mit einem Magnetrührer.

10 Wird die wässrige Lösung mit Aluminium-Kationen in bevorzugter Ausgestaltung durch Hydratisierung eines Aluminiumsalzes, etwa Aluminiumnitrat, hergestellt, kann das Masseverhältnis von Aluminiumsalz zu Leuchtstoff beispielsweise bei mindestens 1:8, vorzugsweise mindestens

15 1:6, besonders bevorzugt mindestens 1:4, liegen; davon unabhängige bevorzugte Obergrenzen können beispielsweise bei höchstens 3:4, vorzugsweise höchstens 2:3, besonders bevorzugt höchstens 1:2, liegen. Die Leuchtstoffpartikel können beispielsweise einen mittleren Durchmesser von min-

20 destens 0,2 μm , in dieser Reihenfolge zunehmend bevorzugt mindestens 0,5 μm , 1 μm , 1,5 μm , 2 μm , 2,5 μm , 3 μm , 3,5 μm , 4 μm , 4,5 μm bzw. 5 μm , haben; davon unabhängige Obergrenzen können beispielsweise bei in dieser Reihenfolge zunehmend bevorzugt höchstens 30 μm , 27,5 μm , 25

25 μm , 22,5 μm , 20 μm , 17,5 μm , 15 μm , 12,5 μm , 10 μm bzw. 9 μm , liegen (jeweils ohne Schutzbeschichtung).

Auch unabhängig von der Größe im Einzelnen kann bevorzugt sein, dass die Suspension mit den Leuchtstoffpartikeln erwärmt wird, etwa auf mindestens 60 °C, vorzugsweise

30 mindestens 70 °C, und (davon unabhängig) bspw. nicht mehr

als 100 °C, 95 °C bzw. 90 °C. Vorzugsweise hat die Suspension dann auch eine entsprechend erhöhte Temperatur, wenn die Lösung mit den Aluminium-Kationen zugegeben wird.

- 5 Die Leuchtstoffpartikel mit dem angelagerten Aluminiumhydroxid werden vorzugsweise ausgefiltert, und die bevorzugte Wärmebehandlung erfolgt im Anschluss. Weiter bevorzugt ist dabei ein Trockenschritt zwischengeschaltet, werden die Leuchtstoffpartikel also nach dem Ausfiltern
10 und vor der Wärmebehandlung getrocknet, beispielsweise bei einer Temperatur von höchstens 200 °C, vorzugsweise höchstens 150 °C; eine mögliche Untergrenze kann beispielsweise bei mindestens 50 °C liegen. Das Trocknen kann auch integriert erfolgen, also während einer Auf-
15 heizphase, die der Wärmebehandlung vorhergeht; die Aufheizphase kann dann also beispielsweise einen Zeitabschnitt mit konstanter Temperatur umfassen.

Im Allgemeinen kann ein eben beschriebenes Ausfiltern und Trocknen auch unabhängig von einer nachfolgenden Wärmebe-
20 handlung von Interesse sein, also auch bei einer Aluminiumhydroxid-Beschichtung als fertige Schicht.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Sintern einer Leuchtstoff-Keramik, bei welchem ein in einem vorliegend offenbarten Verfahren beschichteter Leuchtstoff als
25 Präkursor verwendet wird. Ferner betrifft die Erfindung auch eine entsprechende Verwendung eines beschichteten Leuchtstoffs.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen einer Niederdruckentladungslampe mit einem Entladungsge-

fäß, an dessen Innenwand eine Schicht mit einem schutzbeschichteten Leuchtstoff angeordnet ist, wobei der Leuchtstoff in einer vorstehend beschriebenen Weise beschichtet wird. Im Allgemeinen könnte dies auch erst bei
5 einem bereits an der Entladungsgefäß-Innenwand angelagerten Leuchtstoff erfolgen, vorzugsweise wird jedoch der Leuchtstoff zunächst schutzbeschichtet und dann der bereits schutzbeschichtete Leuchtstoff in das Entladungsgefäß eingebracht. Der Leuchtstoff ist „an“ der Entladungs-
10 gefäß-Innenwand vorgesehen, aber nicht zwingend in unmittelbarem Kontakt mit dieser; es kann beispielsweise eine Schutzschicht zwischen Leuchtstoff und Entladungsgefäß-Innenwand vorgesehen sein, um einem Austritt nicht konvertierter UV-Strahlung vorzubeugen.

15 Besonders bevorzugt ist eine Niederdruckentladungslampe mit einem schutzbeschichteten Leuchtstoff, insbesondere einem schutzbeschichteten Halophosphat-Leuchtstoff, der gemeinsam mit (einem) anderen Leuchtstoff(en) in dem Entladungsgefäß vorgesehen ist, vorzugsweise in einer Mischung (in einem Gemenge). Im Allgemeinen könnten die
20 verschiedenen Leuchtstoffe jedoch auch schichtweise aufeinander folgend vorgesehen sein. Die Erfindung betrifft ausdrücklich sowohl die Herstellung einer entsprechenden Niederdruckentladungslampe als auch die Lampe selbst. Wie
25 vorstehend erläutert, kann der schutzbeschichtete Leuchtstoff beispielsweise einen Sonder- bzw. Seltenerd-Leuchtstoff ersetzen und der Farbort des Mischlichts über die Lebensdauer gleichwohl weitgehend konstant gehalten werden.

Ferner betrifft die Erfindung auch die Verwendung einer entsprechenden Niederdruckentladungslampe zur Beleuchtung mit Weißlicht, wobei der Farbwiedergabeindex R_a (DIN 6169) ≥ 85 , vorzugsweise ≥ 87 , besonders bevorzugt ≥ 89 , ist; mögliche Obergrenzen können beispielsweise bei höchstens 95 bzw. 90 liegen. Die Farbtemperatur soll vorzugsweise mindestens 4500 K und (davon unabhängig) höchstens 6000 K betragen.

Die Erfindung betrifft auch eine LED mit einem LED-Chip (*light-emitting diode*, lichtemittierendes Halbleiter-Bauelement) und einem Leuchtstoff, der in einem vorliegend offenbarten Verfahren beschichtet worden ist.

Kurze Beschreibung der Figuren

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei in der Darstellung auch weiterhin nicht zwischen Leuchtstoff und Niederdruckentladungslampe differenziert wird und die Merkmale im Rahmen des Hauptanspruchs auch in anderer Kombination erfindungswesentlich sein können.

Im Einzelnen zeigt

Fig. 1 ein Balkendiagramm zur Illustration der Abnahme des Lichtstroms einer Niederdruckentladungslampe mit erfindungsgemäß schutzbeschichtetem Leuchtstoff im Vergleich zu einer Standard-Niederdruckentladungslampe;

Fig. 2 ein Balkendiagramm zur Illustration des Quecksilberverbrauchs einer Niederdruckentladungslampe mit

erfindungsgemäß schutzbeschichtetem Leuchtstoff im Vergleich zu einer Standard-Niederdruckentladungslampe;

Fig. 3 ein Diagramm zur Illustration der lebensdauerabhängigen Abnahme des Lichtstroms eines erfindungsgemäß schutzbeschichteten Leuchtstoffs im Vergleich zu einem nicht beschichteten Leuchtstoff;

Fig. 4 eine tabellarische Übersicht der in den Fig. 1 und 2 grafisch wiedergegebenen Werte;

Fig. 5 eine Differenzkalorimetrie-Messung, welche die Temperaturabhängigkeit der Umwandlung von Aluminiumhydroxid zu Aluminiumoxid veranschaulicht.

Bevorzugte Ausführung der Erfindung

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der Niederdruckentladungslampe mit schutzbeschichtetem Leuchtstoff wird der in Partikelform vorgesehene Halophosphat-Leuchtstoff zunächst in Wasser suspensiert. Ferner wird eine wässrige Lösung mit Aluminium-Kationen hergestellt, und zwar indem Aluminiumnitrat als Aluminiumsalz in Wasser als Lösungsmittel eingebracht wird (zunächst noch gesondert von der Leuchtstoffpartikel-Suspension).

Die wässrige Lösung mit den Aluminium-Kationen wird dann unter Rühren in die wässrige Leuchtstoffpartikel-Suspension gegeben. Auf 1 kg Leuchtstoff kommen in etwa 350 g Aluminiumnitrat, wobei die Leuchtstoffpartikel einen Durchmesser zwischen 6,5 μm und 8,5 μm haben. Indem dann nach dem Mischen von Lösung und Suspension ein pH-

Wert von ca. 8 durch Zugabe wässriger Ammoniaklösung eingestellt wird, fällt Aluminiumhydroxid aus und lagert sich an die suspensierten Leuchtstoffpartikel an.

Die Leuchtstoffpartikel mit jeweilig angelagerter Aluminiumhydroxid-Schicht werden dann aus der Suspension ausgefiltert und getrocknet. Anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur von circa 600 °C. Bei einer TGA-DSC-Messung (Dynamische Differenzkalorimetrie), siehe auch Figur 5, haben die Erfinder an den mit Aluminiumhydroxid beschichteten Leuchtstoffpartikeln eine erste Veränderung bei circa 105 °C beobachtet, die auf eine Abspaltung von adsorbiertem Wasser zurückgeführt werden kann. Veränderungen bei circa 257 °C und circa 400 °C können dann auf die Umwandlung des Aluminiumhydroxids zu Aluminiumoxid zurückgeführt werden, wobei Böhmit (AlO(OH)) ein Zwischenprodukt darstellt.

Im Weiteren wird dann ein Glasrohr als Entladungsgefäß der Entladungslampe vorgesehen und an seiner Innenwand mit dem schutzbeschichteten Leuchtstoff beschichtet. Dazu wird letzterer suspensiert und wird diese Suspension beim sogenannten „Beschlämmen“ in das Glasrohr gegossen, gesprüht oder pneumatisch gedrückt. Zuvor kann die Suspension durch Nasssiebung (*wet sieving*) gereinigt werden, um beispielsweise Agglomerate oder grobe Partikel herauszutrennen. Der Suspension kann auch ein Binder zugesetzt werden, welcher dann gemeinsam mit dem Leuchtstoffpartikel-Anteil die Dicke der resultierenden Leuchtstoffschicht mitbestimmt (weitere Einflussgrößen können beispielsweise die Temperatur und die Luftströmung während der Trocknungsphase sein). Die Suspension kann mit entwe-

der einem organischen Lösungsmittel, etwa Butylacetat, oder auch Wasser hergestellt werden.

Im Anschluss wird das Glasrohr endseitig durch Einschmelzen eines Elektrodengestells verschlossen, wobei im Falle
5 einer vorliegend untersuchten T8 58W-Lampe beiderends des geraden Glasrohres jeweils ein sogenanntes „Tellergerüst“ (Glasteller, Stromdurchführung und Elektrode) eingeschmolzen wird. Um beispielsweise noch im Leuchtstoff gebundene Gas- bzw. Wassermoleküle zu entfernen, wird
10 dann vor dem Versiegeln in einem Pumpprozess evakuiert und gespült, etwa mit Argon. Anschließend wird die Lampe mit der Grundgas- und Quecksilbermenge gefüllt und das Entladungsgefäß dann verschlossen.

Fig. 1 zeigt nun in einem Balkendiagramm die Entwicklung
15 des von einer T8-Lampe emittierten Lichtstroms in Abhängigkeit von der Lebensdauer, also der bisherigen Brenndauer. Die linken drei Balken („E1“) entsprechen dabei einer Standard T8-Lampe, der Halophosphat-Leuchtstoff ist also nicht in erfindungsgemäßer Weise mit Aluminiumoxid beschichtet (Referenz). Die drei rechten Balken („E2“)
20 geben die zeitabhängige Entwicklung für eine im Übrigen baugleiche T8-Lampe mit erfindungsgemäß beschichtetem Leuchtstoff wieder.

Anfangs ist der Lichtstrom im Referenzfall höher, was an
25 dem 100 Stunden-Wert zu erkennen ist, dieser liegt für die Referenz-Lampe in etwa bei 4450 Lumen, bei der erfindungsgemäßen Lampe hingegen nur bei rund 4280 Lumen. Die Aluminiumoxid-Beschichtung kann also den Lichtstrom ein-

gangs beispielsweise aufgrund einer gewissen Absorption oder Streuung etwas verringern.

Nach 2000 Stunden ist der Lichtstrom im Falle der erfindungsgemäßen Lampe mit rund 3890 Lumen höher als jener
5 der Referenz-Lampe mit rund 3610 Lumen. Der Lichtstrom der Referenz-Lampe fällt also deutlich stärker ab und liegt trotz des anfänglich größeren Ausgangswerts dann unter jenem der erfindungsgemäßen Lampe. Dieser Unterschied besteht dann auch noch nach 3000 Stunden.

10 Zusammengefasst ist der Lichtstrom der erfindungsgemäßen Lampe also einerseits trotz des anfänglich etwas geringeren Werts über die gesamte Lebensdauer betrachtet höher. Die Abnahme ist also geringer, sodass andererseits die Emissionseigenschaften auch stabiler sind. Der
15 Halophosphat-Leuchtstoff kann deshalb vorteilhafterweise nicht nur wie im vorliegenden Beispiel als Breitband-Leuchtstoff eingesetzt werden, sondern aufgrund des stabilen anteiligen Beitrags auch in einer Mischung mit anderen Leuchtstoffen.

20 Bei dem anhand von Fig. 1 erläuterten Vergleich wurden zur Ermittlung der Daten für die Referenz-Lampe und die erfindungsgemäße Lampe jeweils 6 Muster untersucht, das 95%-Konfidenzintervall liegt jeweils ca. +/- 50 lm um die angegebenen Werte.

25 Fig. 2 illustriert den Quecksilberverbrauch der Referenz-Lampe („E1“) im Vergleich zur erfindungsgemäßen Lampe („E2“). Im Falle der Referenz nimmt die Quecksilbermenge von rund 2 mg über ca. 0,9 mg (2000 Stunden) auf weniger als 0,6 mg (3000 Stunden) ab. Demgegenüber beträgt die

Quecksilbermenge im Falle der erfindungsgemäßen Lampe bei 2000 Stunden noch immer mehr als 1,8 mg und bei 3000 Stunden noch mehr als 1,6 mg. Das 95%-Konfidenzintervall liegt im Falle von E1 bei ca. 0,4 mg und für E2 bei ca.
5 0,25 mg.

Nach 3000 Stunden liegt der Quecksilberverlust im Falle der erfindungsgemäßen Lampe bei nur 0,45 mg, wohingegen bei der Referenz-Lampe rund 1,4 mg verbraucht wurden. Mit dem Quecksilberverbrauch verringert sich auch der Licht-
10 strom, vgl. Fig. 1.

Durch die Aluminiumoxid-Beschichtung wird jedoch nicht nur der Quecksilberverbrauch reduziert, sondern der Leuchtstoff auch generell gegenüber dem Plasma geschützt, sodass auch die Konversionseffizienz des Leuchtstoffs
15 über die Lebensdauer besser erhalten bleibt. Dies illustriert Fig. 3, das Diagramm zeigt den von einem erfindungsgemäß schutzbeschichteten Halophosphat-Leuchtstoff emittierten Lichtstrom über die Lebensdauer (A) im Vergleich zu einem nicht schutzbeschichteten Halophosphat-
20 Leuchtstoff (B). Im Gegensatz zu Fig. 1 illustriert das Diagramm also allein die Veränderung des Leuchtstoffs, unabhängig von der Abnahme der Quecksilbermenge. Insbesondere zu Beginn nimmt der von dem nicht schutzbeschichteten Halophosphat-Leuchtstoff emittierte Lichtstrom deutlich stärker ab, und die sich so ergebende Differenz
25 bleibt auch für die weitere Lebensdauer bestehen.

In der in Fig. 4 gezeigten Tabelle sind die in den Fig. 1 und 2 grafisch wiedergegebenen Werte zusammengefasst.

Fig. 5 zeigt das Ergebnis der bereits vorstehend diskutierten TGA-DSC-Messung. Die erste Kurve 51 wird durch Differenz-Thermoanalyse (DTA bzw. DSC, linke y-Achse) ermittelt; die zweite Kurve 52 ergibt sich durch thermogravimetrische Analyse (TGA, rechte y-Achse) und illustriert den Masseverlust beim Ausheizen der mit Aluminiumhydroxid beschichteten Leuchtstoffpartikel. In Zusammenschau damit zeigt die erste Kurve 51 dann an, ob die bei einem jeweiligen Übergang ablaufenden Prozess exotherm (Ausschlag nach oben) oder endotherm (Ausschlag nach unten) sind. Hinsichtlich der bei den einzelnen Temperaturen (105 °C, 257 °C und 400 °C) eintretenden Änderungen wird auf die vorstehende Beschreibung verwiesen.

Weitere, nicht mit Figuren illustrierte Ausführungsbeispiele betreffen eine Aluminiumhydroxid-Beschichtung, und zwar zum einen nitridischer und zum anderen oxidischer Leuchtstoffpartikel. Der nitridische Leuchtstoff hatte die Form $\text{Sr}(\text{Sr},\text{Ca})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ und der oxidische Leuchtstoff die Form $\text{LuAG}:\text{Ce}$. Beide Leuchtstoffe wurden nach demselben Rezept beschichtet, wobei zunächst von dem jeweiligen Leuchtstoff jeweils 100 g in 500 ml Wasser suspensiert wurden und die jeweilige Suspension dann unter Rühren auf 80 °C erwärmt wurde.

Das Aluminiumnitrat wurde als Aluminiumnitrat nonahydrat (mit neun Kristallwassern) in entionisiertem Wasser gelöst (25 g in 100 ml entionisiertem Wasser). Jeder der Suspensionen wurde dann eine solche Lösung mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/Minute zugegeben. Dabei wurde jeweils der pH-Wert mittels halbverdünnter Ammoniaklösung auf einem Wert von ca. 8 gehalten.

Nach vollständiger Zugabe der jeweiligen Aluminiumnitratlösung wurde die jeweilige Suspension noch für 5 Minuten nachgerührt und anschließend über eine Filternutsche abfiltriert; danach wurde 3-mal mit jeweils
5 200 ml Wasser nachgewaschen. Der jeweilige Filterkuchen wurde dann jeweils für ca. 16 Stunden in einem Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Anschließend wurde an den entsprechend mit einer Aluminiumhydroxid-Beschichtung versehenen Leuchtstoffpartikeln
10 eine Quanteneffizienzmessung vorgenommen, und zwar jeweils im Vergleich zu einer Referenzprobe des jeweilig unbeschichteten Leuchtstoffs. Sowohl bei dem nitridischen als auch bei dem oxidischen Leuchtstoff konnte hierbei eine Erhöhung der Quanteneffizienz durch die Beschichtung
15 um ca. 1 % beobachtet werden.

Ansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Leuchtstoffs mit einer Beschichtung, welcher Leuchtstoff dazu vorgesehen ist, höherenergetische Strahlung in niedrigerenergetische Konversionsstrahlung zu konvertieren,
welches Verfahren die Schritte umfasst:
 - Vorsehen von Aluminium-Kationen in wässriger Lösung;
 - Vorsehen des Leuchtstoffs in der wässrigen Lösung;
 - Einstellen eines pH-Werts von mindestens 7 für die wässrige Lösung, sodass Aluminiumhydroxid ausfällt und sich an den Leuchtstoff anlagert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem ein Aluminiumsalz vorgesehen wird und die wässrige Lösung mit den Aluminium-Kationen durch Hydratisierung des Aluminiumsalzes bereitgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei welchem das Aluminiumsalz mindestens eines von Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid und Aluminiumsulfat ist.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem der für die wässrige Lösung eingestellte pH-Wert zum Ausfällen des Aluminiumhydroxids mindestens 7,5 und höchstens 9, vorzugsweise höchstens 8,5, beträgt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem der Leuchtstoff mindestens einer von einem nitridischen Leuchtstoff und einem oxidischen Leuchtstoff ist.
- 5
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem der Leuchtstoff in Form von Leuchtstoffpartikeln vorgesehen wird und sich das Aluminiumhydroxid an die Leuchtstoffpartikel anlagert.
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei welchem die Leuchtstoffpartikel zunächst in Wasser suspensiert werden und diese Leuchtstoffpartikel-Suspension dann mit der wässrigen Lösung vermennt wird.
- 15
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem das angelagerte Aluminiumhydroxid durch eine Wärmebehandlung des Leuchtstoffs mit dem angelagerten Aluminiumhydroxid bei einer Temperatur von mindestens 350 °C in eine Aluminiumoxid-Schicht umgesetzt wird.
- 20
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei welchem die fertige Beschichtung eine Dicke von mindestens 5 nm und von höchstens 25 nm hat.
- 25
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, optional auch in Verbindung mit Anspruch 9, bei welchem die Leuchtstoffpartikel mit dem angelagerten Aluminiumhydroxid ausgefiltert werden und die Wärmebehandlung danach erfolgt.
- 30

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem die Leuchtstoffpartikel mit dem angelagerten Aluminiumhydroxid nach dem Ausfiltern und vor der Wärmebehandlung getrocknet werden.
12. Verfahren zum Sintern einer Leuchtstoff-Keramik, bei welchem ein in einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche beschichteter Leuchtstoff als Präkursor verwendet wird.
13. Verfahren zum Herstellen einer Niederdruckentladungslampe mit einem Entladungsgefäß, an dessen Innenwand eine Schicht mit einem beschichteten Leuchtstoff vorgesehen ist, wobei der Leuchtstoff in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 beschichtet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei welchem der Leuchtstoff beschichtet wird und dann der bereits beschichtete Leuchtstoff in das Entladungsgefäß eingebracht wird.
15. Niederdruckentladungslampe, hergestellt in einem Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, bei welcher der beschichtete Leuchtstoff gemeinsam mit einem weiteren Leuchtstoff in dem Entladungsgefäß vorgesehen ist, vorzugsweise in einer Leuchtstoffmischung.

16. LED mit einem LED-*Chip* und einem Leuchtstoff, der in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 beschichtet worden ist.
- 5 17. Verwendung einer Niederdruckentladungslampe nach Anspruch 15 zur Beleuchtung mit einem Farbwiedergabeindex $R_a \geq 85$.
- 10 18. Verwendung eines in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 beschichteten Leuchtstoffs als Präkursor zum Sintern einer Leuchtstoff-Keramik.

1/2

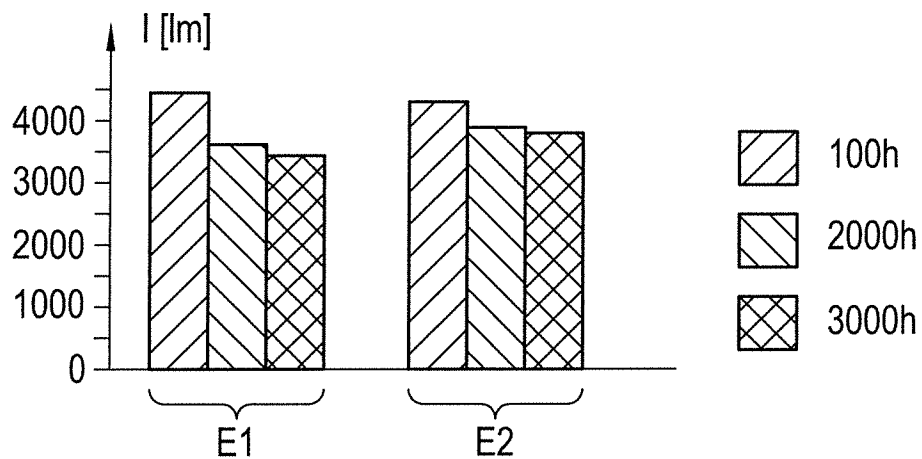


Fig. 1

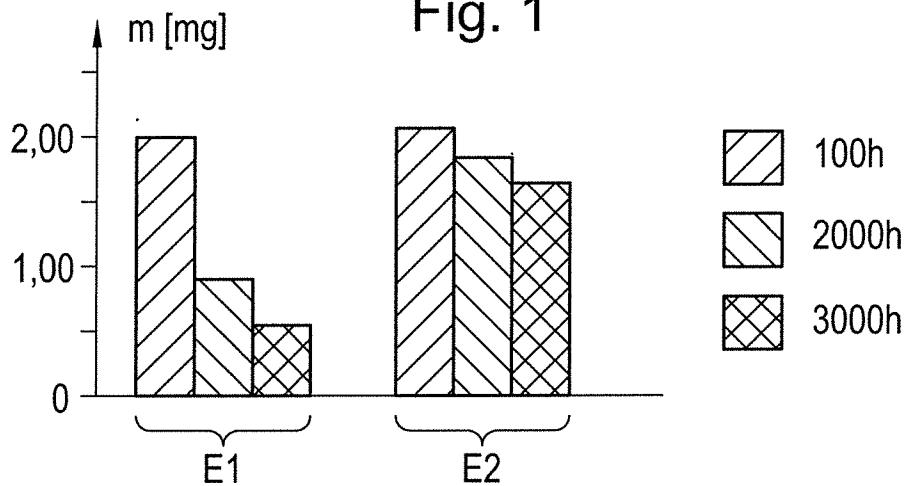


Fig. 2

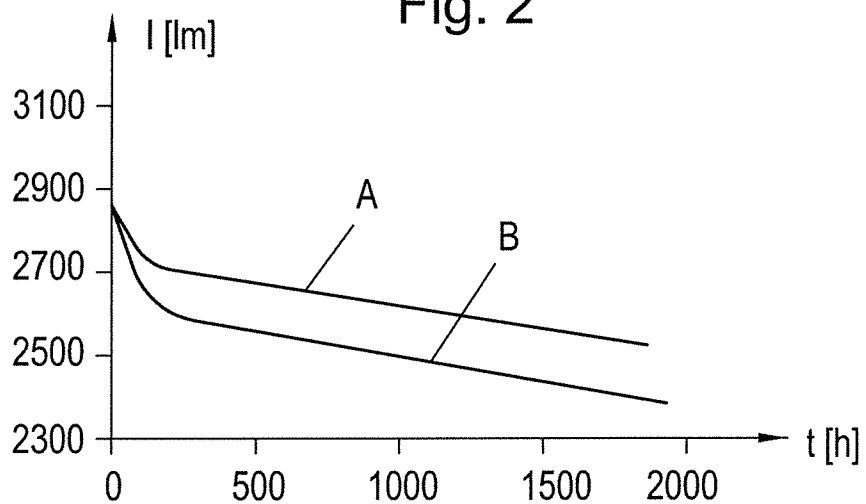


Fig. 3

2/2

	E ₁	E ₂		E ₁	E ₂
I _{100h} [lm]	4449,98	4280,03	m(Hg) _{100h} [my]	1,97	2,10
I _{2000h} [lm]	3607,93	3887,53	m(Hg) _{2000h} [my]	0,93	1,85
I _{3000h} [lm]	3446,71	3794,69	m(Hg) _{3000h} [my]	0,56	1,65

Fig. 4

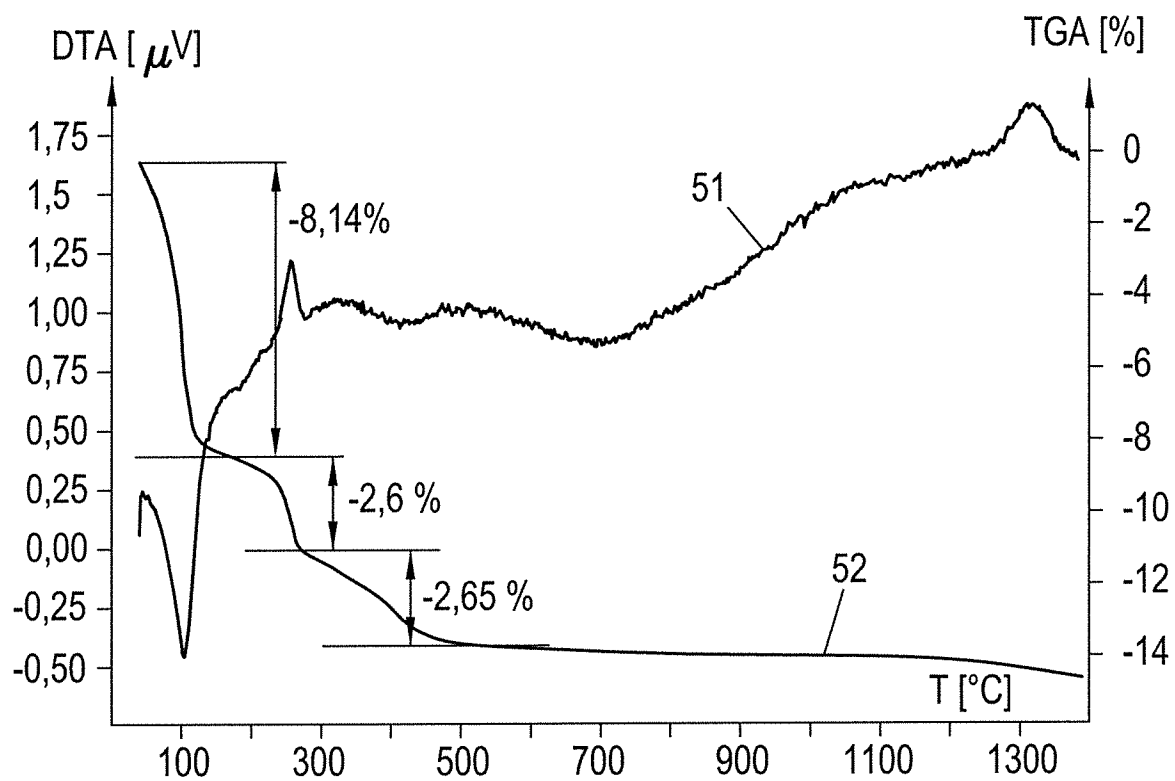


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/065516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K11/02 C09K11/77
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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, 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	WO 2004/087832 A1 (LG ELECTRONICS INC [KR]; YOO JAE-SOO [KR]; JUNG BYUNG-WOO [KR]; HONG G) 14 October 2004 (2004-10-14) claim 3 figure 3 example 4 the whole document	1-14, 16-18
X	WO 96/05265 A1 (PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; PHILIPS NORDEN AB [SE]) 22 February 1996 (1996-02-22) figure 1 the whole document ----- -/--	15



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

21 September 2015

Date of mailing of the international search report

06/10/2015

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

Ziegler, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/065516

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/001444 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE] 3 January 2013 (2013-01-03) example 1 the whole document -----	1-18
A	EP 2 716 732 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]) 9 April 2014 (2014-04-09) examples 1-4 the whole document -----	1-18
A	US 6 150 757 A (RONDA CORNELIS R [DE] ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) figure 1 the whole document -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065516

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004087832	A1	14-10-2004	CN 1751110 A 22-03-2006
			EP 1594940 A1 16-11-2005
			KR 20040074793 A 26-08-2004
			US 2006210791 A1 21-09-2006
			WO 2004087832 A1 14-10-2004
WO 9605265	A1	22-02-1996	DE 69526423 D1 23-05-2002
			DE 69526423 T2 05-12-2002
			EP 0737234 A1 16-10-1996
			JP 3859704 B2 20-12-2006
			JP H09504138 A 22-04-1997
			US 5811154 A 22-09-1998
			WO 9605265 A1 22-02-1996
WO 2013001444	A1	03-01-2013	CN 103619991 A 05-03-2014
			EP 2726572 A1 07-05-2014
			JP 2014523945 A 18-09-2014
			US 2014131619 A1 15-05-2014
			WO 2013001444 A1 03-01-2013
EP 2716732	A1	09-04-2014	CN 103717702 A 09-04-2014
			EP 2716732 A1 09-04-2014
			JP 5196084 B1 15-05-2013
			JP WO2012165290 A1 23-02-2015
			KR 20140024932 A 03-03-2014
			TW 201302979 A 16-01-2013
			US 2014161975 A1 12-06-2014
			WO 2012165290 A1 06-12-2012
US 6150757	A	21-11-2000	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09K11/02 C09K11/77
 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, INSPEC, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/087832 A1 (LG ELECTRONICS INC [KR]; YOO JAE-SOO [KR]; JUNG BYUNG-WOO [KR]; HONG G) 14. Oktober 2004 (2004-10-14) Anspruch 3 Abbildung 3 Beispiel 4 das ganze Dokument	1-14, 16-18
X	WO 96/05265 A1 (PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; PHILIPS NORDEN AB [SE]) 22. Februar 1996 (1996-02-22) Abbildung 1 das ganze Dokument	15
	----- -/-	

☒ 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

21. September 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2015

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

Ziegler, Jan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2013/001444 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]; PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY [DE]) 3. Januar 2013 (2013-01-03) Beispiel 1 das ganze Dokument -----	1-18
A	EP 2 716 732 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO [JP]) 9. April 2014 (2014-04-09) Beispiele 1-4 das ganze Dokument -----	1-18
A	US 6 150 757 A (RONDA CORNELIS R [DE] ET AL) 21. November 2000 (2000-11-21) Abbildung 1 das ganze Dokument -----	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/065516

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2004087832	A1	14-10-2004	CN	1751110	A		22-03-2006	
			EP	1594940	A1		16-11-2005	
			KR	20040074793	A		26-08-2004	
			US	2006210791	A1		21-09-2006	
			WO	2004087832	A1		14-10-2004	

WO 9605265	A1	22-02-1996	DE	69526423	D1		23-05-2002	
			DE	69526423	T2		05-12-2002	
			EP	0737234	A1		16-10-1996	
			JP	3859704	B2		20-12-2006	
			JP	H09504138	A		22-04-1997	
			US	5811154	A		22-09-1998	
			WO	9605265	A1		22-02-1996	

WO 2013001444	A1	03-01-2013	CN	103619991	A		05-03-2014	
			EP	2726572	A1		07-05-2014	
			JP	2014523945	A		18-09-2014	
			US	2014131619	A1		15-05-2014	
			WO	2013001444	A1		03-01-2013	

EP 2716732	A1	09-04-2014	CN	103717702	A		09-04-2014	
			EP	2716732	A1		09-04-2014	
			JP	5196084	B1		15-05-2013	
			JP	W02012165290	A1		23-02-2015	
			KR	20140024932	A		03-03-2014	
			TW	201302979	A		16-01-2013	
			US	2014161975	A1		12-06-2014	
			WO	2012165290	A1		06-12-2012	

US 6150757	A	21-11-2000	KEINE					
