



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 056 343 A1** 2009.05.28

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 056 343.6**

(22) Anmeldetag: **22.11.2007**

(43) Offenlegungstag: **28.05.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09K 11/02** (2006.01)

**C09K 11/59** (2006.01)

**H01L 33/00** (2006.01)

**H01L 51/54** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Litec LLL GmbH, 17489 Greifswald, DE; Merck  
Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

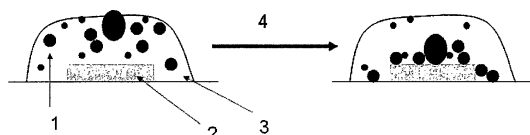
(72) Erfinder:

**Winkler, Holger, Dr., 64291 Darmstadt, DE; Rüger,  
Reinhold, Dr., 63322 Rödermark, DE; Petry, Ralf,  
Dr., 64347 Griesheim, DE; Vosgrone, Tim, Dr.,  
64372 Ober-Ramstadt, DE; Tews, Walter, Dr., 17489  
Greifswald, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Oberflachemodifizierte Leuchtstoffe**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel auf der Basis von lumineszierenden Teilchen aus  $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4$  und/oder anderen Silikaten jeweils einzeln oder Mischungen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Eu, Mn, Ce und/oder Codotanten, basierend auf Fe, Cu und/oder Zn, wobei auf die lumineszierenden Teilchen mindestens eine Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidbeschichtung und eine organische Beschichtung aufgebracht wird, sowie ein Herstellverfahren.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel auf der Basis von lumineszierenden Teilchen aus  $(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4$  und/oder anderen Silikaten, wobei auf die lumineszierenden Teilchen mindestens eine Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidschicht und eine organische Beschichtung aufgebracht wird sowie ein Herstellverfahren.

**[0002]** Während der Aushärtung des Harzes, welches die LED Leuchtstoffe enthält, kommt es zu einer Sedimentation der Leuchtstoffpartikel. Als Folge entsteht eine inhomogene und nicht reproduzierbare Verteilung der Leuchtstoffe über dem LED Chip bzw. in der Remote-Phosphor-Schicht. Als Resultat weisen die LEDs große Unterschiede in der Lichtverteilung auf; sowohl die Verteilung über einer LED ist stark winkelabhängig, als auch die Lichteigenschaften von LED zu LED innerhalb einer Charge ist nicht einheitlich. Dadurch ist der LED Hersteller gezwungen, ein aufwändiges und kostenintensives Binning durchzuführen, welches in geringen Ausbeuten an verkaufsfähigen LEDs resultiert (Der Ziel-Bin mit Lichteigenschaften, welche die Anforderungen erfüllen hat eine Ausbeute von in etwa bis zu 10% der gesamten Produktion. Die restlichen weißen LEDs werden entweder vernichtet, oder als „open Bin“ oft unter Zweitmarken für anspruchlose Anwendungen zu niedrigen Preisen verkauft). Dieser Aufwand wird deutlich aus den Preisunterschieden zwischen blauen LEDs und weißen Leuchtstoff enthaltenden LEDs, welcher bis zu 100% betragen kann. Die hohen Initialkosten der weißen LEDs wiederum behindern die schnelle Substitution von uneffizienten und mit kurzer Lebensdauer behafteten Glühlampen, Halogenlampen und Fluoreszenzlampen durch weiße LEDs.

**[0003]** Eine Funktionalisierung von Leuchtstoffen ist in der Literatur bereits beschrieben. In A. Meijerink et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 1633–1636 wird beschrieben, wie man Nanoleuchtstoffe, welche über eine reaktive Oberfläche verfügen (intrinsische Eigenschaft von Nanopartikeln, die ein großes Oberfläche zu Volumen-Verhältnis aufweisen und die hohe Oberflächenenergie mit Bindungen jeglicher Art absättigen) mit Glycin als Linker an Tetramethylrhodamin (Farbstoff) anbindet, um einen Ladungstransfer zu beobachten. Das beschriebene Verfahren ist jedoch ungeeignet um Leuchtstoffe an Harze anzubinden bzw. eine Kompatibilisierung zu erreichen.

**[0004]** Aus Y. T. Nien et al. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93, 79–83 ist bekannt, wie man Nanoleuchtstoffe in HMDS (Hexamethyldisilazan) einbettet, um die reaktive und instabile Oberfläche abzusättigen. In diesem Fall findet keine Anbindung, sondern lediglich ein Einbetten des Nanoleuchtstoffes in eine  $SiO_2$ -Matrix statt.

**[0005]** Aus der US 2007/0092758 ist eine Leuchtstoffpaste bekannt, die aus einem Leuchtstoff, einem Silan-haltigen Dispergiermittel sowie einem organischen Harz besteht. Es werden Leuchtstoff, Dispergiermittel und Bindemittel gemischt und der Leuchtstoff in das Bindemittel eindispersiert. Die verwendeten Dispergiermittel bestehen aus einem speziellen hydrophoben organischen Rest, einer hydrophoben Gruppe und einer an die hydrophile Gruppe gebundenen Silanol-Ankergruppe. Für die homogene Verteilung des Leuchtstoffes ist es trotz der zugesetzten Dispergiermittel notwendig, die Paste einer Mahlung zu unterwerfen. Dabei kann es zu einer Verschlechterung der Eigenschaften des Leuchtstoffes kommen, z. B. durch den hohen Energieeintrag oder durch Kontaminationen aus dem Mahlkörpermaterial.

**[0006]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun einerseits darin, die oben genannten Nachteile wie inhomogene und nicht reproduzierbare Verteilung der Leuchtstoffpartikel über dem LED Chip zu vermeiden und andererseits einen Leuchtstoff bereitzustellen, der sich einfach in verschiedene Bindsysteme einarbeiten lässt.

**[0007]** Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass diese Inhomogenität der Lichtverteilung, welche durch inhomogene Leuchtstoffschichten verursacht wird, durch eine Kompatibilisierung der Leuchtstoffoberfläche mit dem Silikon- oder Epoxidharz vermieden wird. Bei der Kompatibilisierung wird die Oberfläche des Leuchtstoffes mit funktionellen chemischen Gruppen und Linkern ausgestattet. Diese erlauben eine Anpassung der Leuchtstoffpartikel an die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften des Harzes. Dadurch lassen sich homogene Mischungen aus Harz und Leuchtstoff herstellen, welche nicht zur Ausflockung neigen.

**[0008]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel auf der Basis von lumineszierenden Teilchen, die mindestens eine lumineszierende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der  $(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4$  und andere Silikate jeweils einzeln oder Mischungen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn und/oder Codotanten basierend auf Fe, Cu und/oder Zn enthalten, wobei auf den lumineszierenden Teilchen mindestens eine Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidschicht sowie eine organische Beschichtung aufgebracht ist.

**[0009]** Die funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Leuchtstoffes bilden eine Verschlaufung und/oder Vernetzung bzw. chemische Verbindung mit den Komponenten des Harzes. Auf diese Weise lässt sich eine homogene Verteilung der Leuchtstoffpartikel im Harz fixieren. Während des Harzaushärtungsprozesses findet keine Sedimentation der Leuchtstoffpartikel statt. Insbesondere bei nasschemisch

hergestellten, über eine hohe Homogenität der Partikeleigenschaften (z. B. Morphologie, Partikelgrößenverteilung) verfügbaren Leuchtstoffen lassen sich erfindungsgemäß vorteilhafte Leuchtstoffschichten realisieren.

**[0010]** Die CCT (Correlated Color Temperature, d. h. Farbtemperatur) der erfindungsgemäßen LED ist über den gesamten Winkelbereich homogen; d. h. der Beobachter nimmt in jeder Position die gleiche Farbtemperatur („Lichtfarbe“) wahr. Im Gegensatz hierzu zeigt die mit herkömmlichen (über mix & fire hergestellt) Leuchtstoffen versehene, weiße LED eine große Varianz der CCT, so dass der Beobachter in verschiedenen Richtungen eine andere Lichtfarbe wahrnimmt.

**[0011]** Bei der Funktionalisierung bzw. Oberflächenmodifizierung werden zuerst reaktive Hydroxygruppen auf der Oberfläche der Leuchtstoffpartikel durch ein Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid über nasschemische oder Aufdampfprozesse (CVD-Verfahren) gebildet.

**[0012]** Das Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid enthält vorzugsweise Nanopartikel und/oder Schichten aus Oxiden/Hydroxiden von Si, Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist eine Siliciumoxid/-hydroxid-Beschichtung, da sie über besonders viele reaktive Hydroxygruppen verfügt, wodurch eine weitere Anlagerung einer organischen Beschichtung erleichtert wird.

**[0013]** Die Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidbeschichtung ist vorzugsweise weitgehend transparent, d. h. sie muss sowohl für das Anregungs- wie auch für das Emissionsspektrum der jeweils eingesetzten Konversionsleuchtstoffe eine 90%ige bis 100%ige Transparenz gewährleisten. Andererseits kann die Transparenz der erfindungsgemäßen Beschichtung für alle Wellenlängen, die nicht den Anregungs- und Emissionswellenlängen entsprechen auch weniger als 90% bis 100% betragen.

**[0014]** Die beschichteten Leuchtstoffpartikel werden dann mit einer organischen, vorzugsweise weitgehend transparenten Beschichtung, vorzugsweise aus Organosilanen oder Polyorganosiloxanen (Silicone) und/oder Mischungen hieraus, versehen. Diese Beschichtung erfolgt auch nasschemisch oder durch einen Aufdampfprozess. Die Silizium-organischen Verbindungen reagieren dabei mit den Oberflächen-OH-Gruppen der Leuchtstoffpartikel bzw. mit der anorganischen Beschichtung. Die Ketten der organischen Siliziumverbindung bilden eine mehr oder weniger poröse Schicht um die Leuchtstoffpartikel. Durch Modifizierung der organischen Ketten der Siliziumverbindungen wird die gewünschte Hydrophobie der Leuchtstoffpartikel, Struktur der Oligomer/Polymerketten und die Ankopplung (physikalische

und/oder chemisch) an das Harz gesteuert. Als Organosilane werden bevorzugt Alkoxysilane eingesetzt. Beispiele für Organosilane sind Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, i-Octyltrimethoxysilan, n-Octyltriethoxysilan, n-Decyltrimethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, vorzugsweise n-Octyltrimethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan. Als oligomere, alkoholfreie Organosilanhydrolysate eignen sich unter anderem die unter dem Handelsnamen „Dynasytan®“ von der Fa. Sivento vertriebenen Produkte, wie z. B. Dynasytan HS 2926, Dynasytan HS 2909, Dynasytan HS 2907, Dynasytan HS 2781, Dynasytan HS 2776, Dynasytan HS 2627. Darüber hinaus eignet sich oligomeres Vinylsilan als auch Aminosilanhydrolysat als organische Beschichtung. Funktionalisierte Organosilane sind beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 1,3-bis(3-glycidylpropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Ureidopropyltriethoxysilan, bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan.

**[0015]** Besonders bevorzugt werden folgende Verbindungen alleine oder in Mischungen eingesetzt:

- Silquest A-186® [beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan]
- Silquest A-1310® gamma-Isocyanatopropyltriethoxysilan
- Silquest A-1110® gamma-Aminopropyltrimethoxysilan
- Silquest A-1524® gamma-Harnstoffpropyltrimethoxysilan
- Silquest A-174® gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
- Silquest A-151® Vinyltriethoxysilan

**[0016]** Beispiele für polymere Silansysteme bzw. Polyorganosiloxane sind in WO 98/13426 beschrieben und werden z. B. von der Fa. Sivento unter dem Warenzeichen Hydrosil® vertrieben.

**[0017]** Die Wahl eines geeigneten Silans ist u. a. davon abhängig, ob die Anbindung des Silans an einen Epoxidharz oder an einen Siliconharz erfolgen soll. Für Hochleistungs-LEDs (Highpower-LEDs mit elektrischer Anschlussleistung von min. 1 W)) wird man einen Langzeitstrahlungs- und temperaturstabilen Siliconharz verwenden, für low- oder medium-power-LEDs (elektrische Anschlussleistung < 1 W) hingegen, wie sie z. B. für Backlighting-Anwendungen geeignet sind, wird man einen weniger strahlungs- und temperaturstabilen Epoxidharz auswählen.

**[0018]** Die Partikelgröße der erfindungsgemäßen

Leuchtstoffe beträgt zwischen 1 µm und 40 µm, vorzugsweise zwischen 2 µm und 20 µm.

**[0019]** Die Dicke der erfindungsgemäßen Beschichtung, bestehend aus anorganischer und organischer Beschichtung, beträgt zwischen 5 nm und 200 nm, vorzugsweise 10 nm und 50 nm. Die Teilchengröße der Primärpartikel der Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid-Beschichtung beträgt zwischen 5 nm und 50 nm. Die erfindungsgemäße Beschichtung ist nicht zwangsläufig homogen, sondern kann auch in Form von Inseln oder in Tropfenform auf der Oberfläche der Partikel vorliegen. Die Dicke der organischen Beschichtung hängt ab von der Molmasse der organischen Gruppen und kann zwischen 0.5 nm und 50 nm, vorzugsweise zwischen 1 und 5 nm liegen.

**[0020]** Die Menge der organischen Beschichtung beträgt zwischen 0.02 Gew.% und 5 Gew.% bezogen auf den oberflächenbeschichteten Leuchtstoffpartikel, vorzugsweise 0.1 bis 2 Gew.%.

**[0021]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikel gekennzeichnet durch die Schritte:

- a. Herstellen eines Leuchtstoffpartikels durch Mischen von mindestens zwei Edukten und mindestens einem Dotierstoff und thermische Behandlung bei einer Temperatur  $T > 150^{\circ}\text{C}$ ,
- b. der Leuchtstoffpartikel wird in einem nasschemischen oder Aufdampfprozess mit einem Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid beschichtet,
- c. Aufbringung einer organischen Beschichtung.

**[0022]** Die Beschichtung der Leuchtstoffpartikel erfolgt besonders bevorzugt nasschemisch durch Auffällen der Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxide oder Hydroxide in wässriger Dispersion. Dazu wird der unbeschichtete Leuchtstoff in einem Reaktor in Wasser suspendiert und durch gleichzeitiges Zudosieren mindestens eines Metallsalzes und mindestens eines Fällungsmittels unter Rühren mit dem Metalloxyd oder Hydroxyd beschichtet.

**[0023]** Alternativ zu Metallsalzen können auch metallorganische Verbindungen, z. B. Metallalkoholate, zudosiert werden, die dann durch hydrolytische Zersetzung Metalloxide oder -hydroxide bilden. Ein anderer möglicher Weg zur Beschichtung der Partikel ist die Beschichtung über einen Sol-Gel-Prozess in einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Ethanol oder Methanol. Dieses Verfahren eignet sich besonders für wasserempfindliche Materialien sowie für säure- oder alkaliempfindliche Stoffe.

**[0024]** Die Edukte zur Herstellung des Leuchtstoffs bestehen, wie oben erwähnt, aus dem Basismaterial

(z. B. Salzlösungen des Aluminiums, Yttriums und Cer) sowie mindestens einem Dotierstoff, vorzugsweise Europium oder Cer und gegebenenfalls weiteren Gd-, Lu-, Sc-, Sm-, Tb-, Pr- und/oder Gahaltigen Materialien. Als Edukte kommen anorganische und/oder organische Stoffe wie Nitrate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate, Carboxylate, Alkoholate, Acetate, Oxalate, Halogenide, Sulfate, metallorganische Verbindungen, Hydroxide und/oder Oxide der Metalle, Halbmetalle, Übergangsmetalle und/oder Seltenerden in Frage, welche in anorganischen und/oder organischen Flüssigkeiten gelöst und/oder suspendiert sind. Vorzugsweise werden Mischnitratlösungen, Chlorid- oder Hydroxydlösungen eingesetzt, welche die entsprechenden Elemente im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis enthalten.

**[0025]** Die nasschemische Herstellung besitzt gegenüber der herkömmlichen Festkörperdiffusions-Methode (engl. mixing and firing) generell den Vorteil, dass die resultierenden Materialien eine höhere Einheitlichkeit in Bezug auf die stöchiometrische Zusammensetzung, die Partikelgröße und die Morphologie der Partikel aufweisen, aus denen der erfindungsgemäße Leuchtstoff hergestellt wird.

**[0026]** Für die nasschemische Herstellung eines Leuchtstoffpartikels bestehend z. B. aus einem Gemisch von Bariumnitrat-, Strontiumnitrat-, hochdisperses Siliciumdioxid, Ammoniumchlorid und Europiumnitrat Hexahydratlösung sind folgende bekannte Methoden bevorzugt:

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

**[0027]** Bei der o. g. erfindungsgemäß besonders bevorzugten Cofällung werden z. B. Chlorid- oder Nitratlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte mit einer  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Lösung versetzt, wodurch sich der Leuchtstoffprecursor bildet.

**[0028]** Beim Pecchini-Verfahren werden z. B. die o. g. Nitratlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte bei Raumtemperatur mit einem Fällungsreagenz bestehend aus Zitronensäure und Ethylenglykol versetzt und anschließend erhitzt. Durch Erhöhung der Viskosität kommt es zur Leuchtstoffprecursor-Bil-

dung.

**[0029]** Beim bekannten Combustion-Verfahren werden z. B. die o. g. Nitratlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte in Wasser gelöst, dann unter Rückfluss gekocht und mit Harnstoff versetzt, wodurch sich der Leuchtstoffprecursor langsam bildet.

**[0030]** Die Sprühpyrolyse gehört zu den Aerosolverfahren, die durch Versprühen von Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen in einen durch unterschiedliche Art und Weise erhitzten Reaktionsraum (Reaktor) sowie die Bildung und Abscheidung von Feststoff-Partikeln gekennzeichnet sind. Im Gegensatz zur Sprühtrocknung mit Heißgastemperaturen < 200°C finden bei der Sprühpyrolyse als Hochtemperatur-Prozess außer der Verdampfung des Lösungsmittels zusätzlich die thermische Zersetzung der verwendeten Edukte (z. B. Salze) sowie die Neubildung von Stoffen (z. B. Oxide, Mischoxide) statt.

**[0031]** Die o. g. 5 Verfahrensvarianten sind ausführlich in der DE 10 2006 027 133.5 (Merck) beschrieben, die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird.

**[0032]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikel kann nach verschiedenen nasschemischen Methoden erfolgen, indem

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

**[0033]** Vorzugsweise geschieht die nasschemische Herstellung des Leuchtstoffes nach dem Präzipitations- und/oder Sol-Gel-Verfahren.

**[0034]** Bei der oben genannten thermischen Nachbehandlung ist es bevorzugt, wenn die Glühung zumindest teilweise unter reduzierenden Bedingungen (z. B. mit Kohlenmonoxid, Formiergas, reinem Was-

serstoff, Mischungen aus Wasserstoff mit einem Inertgas oder zumindest Vakuum oder Sauerstoffmangel-Atmosphäre) durchgeführt wird.

**[0035]** Generell ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen unbeschichteten Leuchtstoffe über die Festkörperdiffusions-Methode herzustellen, was jedoch die schon erwähnten Nachteile verursacht.

**[0036]** Mit Hilfe der oben genannten Verfahren können beliebige äußere Formen der Leuchtstoffpartikel hergestellt werden, wie sphärische Partikel, Plättchen und strukturierte Materialien und Keramiken.

**[0037]** Die Anregbarkeit der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe erstreckt sich zudem über einen weiten Bereich, der von etwa 250 nm bis 560 nm, bevorzugt 380 nm bis zu etwa 500 nm reicht. Damit sind diese Leuchtstoffe zur Anregung durch UV oder blau emittierende Primärlichtquellen wie LEDs oder konventionellen Entladungslampen (z. B. auf Hg-Basis) geeignet.

**[0038]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Primärlichtquelle, dessen Emissionsmaximum im Bereich 250 nm bis 530 nm, bevorzugt 380 nm bis zu etwa 500 nm reicht, wobei die primäre Strahlung teilweise oder vollständig durch die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Leuchtstoffe in längerwellige Strahlung konvertiert wird. Vorzugsweise ist diese Beleuchtungseinheit weiß emittierend oder emittiert Licht mit einem bestimmten Farbpunkt (Color-on-demand-Prinzip).

**[0039]** In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beleuchtungseinheit handelt es sich bei der Lichtquelle um ein lumineszentes Indium-AluminiumGalliumNitrid, insbesondere der Formel  $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ , wobei  $0 \leq i$ ,  $0 \leq j$ ,  $0 \leq k$ , und  $i + j + k = 1$  ist. Dem Fachmann sind mögliche Formen von derartigen Lichtquellen bekannt. Es kann sich hierbei um lichtemittierende LED-Chips unterschiedlichen Aufbaus handeln.

**[0040]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beleuchtungseinheit handelt es sich bei der Lichtquelle um eine lumineszente auf ZnO, TCO (Transparent conducting oxide), ZnSe oder SiC basierende Anordnung oder auch um eine auf einer organischen lichtemittierende Schicht basierende Anordnung (OLED).

**[0041]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Beleuchtungseinheit handelt es sich bei der Lichtquelle um eine Quelle, die Elektrolumineszenz und/oder Photolumineszenz zeigt. Weiterhin kann es sich bei der Lichtquelle auch um eine Plasma- oder Entladungsquelle handeln.

**[0042]** Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können entweder in einem Harz dispergiert (z. B. Epoxid- oder Siliconharz), direkt auf der Primärlichtquelle angeordnet werden oder aber von dieser, je nach Anwendung, entfernt angeordnet sein (letztere Anordnung schließt auch die „Remote phosphor Technologie“ mit ein). Die Vorteile der „Remote phosphor Technologie“ sind dem Fachmann bekannt und z. B. der folgenden Publikation zu entnehmen: Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol 44, No. 21 (2005). L649–L651.

**[0043]** In einer weiteren Ausführungsform ist es bevorzugt, wenn die optische Ankopplung der Beleuchtungseinheit zwischen dem beschichteten Leuchtstoff und der Primärlichtquelle durch eine lichtleitende Anordnung realisiert wird.

**[0044]** Dadurch ist es möglich, dass an einem zentralen Ort die Primärlichtquelle installiert wird und diese mittels lichtleitender Vorrichtungen, wie beispielsweise lichtleitenden Fasern, an den Leuchtstoff optisch angekoppelt ist. Auf diese Weise lassen sich den Beleuchtungswünschen angepasste Leuchten lediglich bestehend aus einem oder unterschiedlichen Leuchtstoffen, die zu einem Leuchtschirm angeordnet sein können, und einem Lichtleiter, der an die Primärlichtquelle angekoppelt ist, realisieren. Auf diese Weise ist es möglich, eine starke Primärlichtquelle an einen für die elektrische Installation günstigen Ort zu platzieren und ohne weitere elektrische Verkabelung, sondern nur durch Verlegen von Lichtleitern an beliebigen Orten Leuchten aus Leuchtstoffen, welche an die Lichtleiter gekoppelt sind, zu installieren.

**[0045]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe zur teilweisen oder vollständigen Konversion der blauen oder im nahen UV-liegenden Emission einer Lumineszenzdiode.

**[0046]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe in Elektrolumineszenz-Materialien, wie beispielsweise Elektrolumineszenz-Folien (auch Leuchtfolien oder Lichtfolien genannt), in denen beispielsweise Zinksulfid oder Zinksulfid dotiert mit  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^+$ , oder  $Ag^+$  als Emitter eingesetzt wird, die im gelbgrünen Bereich emittieren. Die Anwendungsgebiete der Elektrolumineszenz-Folie sind z. B. Werbung, Displayhintergrundbeleuchtung in Flüssigkristallbildschirmen (LC-Displays) und Dünnschichttransistor-Displays (TFT-Displays), selbstleuchtende KFZ-Kennzeichenschilder, Bodengrafik (in Verbindung mit einem tritt- und rutschfesten Laminat), in Anzeigen- und/oder Bedienelementen beispielsweise in Automobilen, Zügen, Schiffen und Flugzeugen oder auch Haushalts-, Garten-, Mess- oder Sport- und Freizeitgeräten.

**[0047]** Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen. Sie sind jedoch keinesfalls als limitierend zu betrachten. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden. Die in den Beispielen angegebenen Temperaturen gelten immer in °C. Es versteht sich weiterhin von selbst, dass sich sowohl in der Beschreibung als auch in den Beispielen die zugegebenen Mengen der Komponenten in den Zusammensetzungen immer zu insgesamt 100% addieren. Gegebene Prozentangaben sind immer im gegebenen Zusammenhang zu sehen. Sie beziehen sich üblicherweise aber immer auf die Masse der angegebenen Teil- oder Gesamtmenge.

#### Beispiele

Ausführungsbeispiel 1: Beschichtung eines Leuchtstoffpulvers mit  $SiO_2$  (Erzeugung aktiver Hydroxygruppen)

**[0048]** 50 g eines Leuchtstoffes aus  $Ba_2SiO_4:Eu$  werden in einem 2-L-Reaktor mit Schliffdeckel, Heizmantel und Rückflußkühler in 1 Liter Ethanol suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 17 g Ammoniakwasser (25 Gew.%  $NH_3$ ) in 70 ml Wasser und 100 ml Ethanol gegeben. Unter Rühren wird bei 65°C eine Lösung von 48 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 48 g wasserfreiem Ethanol langsam (ca. 1 ml/min) zuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension nach 2 Stunden nachgerührt, auf Raumtemperatur gebracht und abfiltriert. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Ausführungsbeispiel 2: Beschichtung eines Leuchtstoffes mit  $Al_2O_3$

**[0049]** In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 50 g  $Ba_2SiO_4:Eu$ -Leuchtstoff in 950 g Ethanol suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80°C 600 g einer ethanolischen Lösung von 98,7 g  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  pro Kg Lösung enthält, in 2 ½ Stunden zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Leuchtstoff abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

Beschichtung des Leuchtstoffes aus Beispiel 1 und/oder 2 mit funktionellen Gruppen:

Ausführungsbeispiel 3a: Silane für Epoxypolymere (Hydrophile Variante, GE-Silane, Epoxy-Silan; für Epoxy-Harze geeignet)

**[0050]** 100 g des Leuchtstoffes bzw. des oberflächenmodifizierten  $Ba_2SiO_4:Eu$ -Leuchtstoffes wird in

1350 ml VE-Wasser unter intensivem Rühren suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit 5 wt%  $H_2SO_4$  auf pH = 6.5 eingestellt und die Suspension auf 75°C erhitzt. Anschließend werden 4,0 g eines 1:1-Gemisches von Silquest A-186® [beta-(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan] und Silquest A-1310® [Gamma-isocyanatopropyltriethoxysilan] innerhalb von 60 min bei moderatem Rühren zur Suspension dazudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird anschließend 15 min gerührt, um die Ankopplung der Silane an die Oberfläche zu vervollständigen. Der pH-Wert wird mittels 5 wt%  $H_2SO_4$  auf 6.5 korrigiert.

**[0051]** Die Suspension wird anschließend abfiltriert und mit VE-Wasser salzfrei gewaschen. Die Trocknung erfolgt 20 h bei 130°C. Das so erhaltene Leuchtstoffpulver wird dann mittels 20 µm Sieb gesiebt.

#### Ausführungsbeispiel 3b: Silane speziell für Silicon-Leuchtstoff-Ankopplung

**[0052]** 100 g des oberflächenmodifizierten  $Ba_2SiO_4$ :Eu-Leuchtstoffes wird in 1350 ml VE-Wasser unter intensivem Rühren suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit 5 wt%  $H_2SO_4$  auf pH = 6.5 eingestellt und die Suspension auf 75°C erhitzt. Anschließend werden 6,0 g eines 1:2-Gemisches von Silquest A-1110® [gamma-aminopropyltrimethoxysilan] und Silquest A-1524® [Gamma-Harnstoffpropyltrimethoxysilan] innerhalb von 75 min bei moderatem Rühren zur Suspension dazudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird anschließend 15 min gerührt, um die Ankopplung der Silane an die Oberfläche zu vervollständigen. Der pH-Wert wird mittels 5 wt%  $H_2SO_4$  auf 6.5 korrigiert.

**[0053]** Die Suspension wird anschließend abfiltriert und mit VE-Wasser salzfrei gewaschen. Die Trocknung erfolgt 20 h bei 140°C. Das so erhaltene Leuchtstoffpulver wird dann mittels 20 µm Sieb gesiebt.

#### Ausführungsbeispiel 3c: Vinylsilan für Silicon-Leuchtstoff-Ankopplung

**[0054]** 100 g des oberflächenmodifizierten  $Ba_2SiO_4$ :Eu-Leuchtstoffes wird in 1350 ml VE-Wasser unter intensivem Rühren suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit 5 wt%  $H_2SO_4$  auf pH = 6.8 eingestellt und die Suspension auf 75°C erhitzt. Anschließend werden 6,0 g eines 1:2-Gemisches von Silquest A-174® [Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan] und Silquest A-151® [Vinyltriethoxysilan] innerhalb von 90 min bei moderatem Rühren zur Suspension dazudosiert. Nach erfolgter Zugabe wird anschließend 15 min gerührt, um die Ankopplung der Silane an die Oberfläche zu vervollständigen. Der pH-Wert wird mittels 5 wt%  $H_2SO_4$  auf 6.5 korrigiert. Die Suspension wird anschließend ab-

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

#### Ausführungsbeispiel 4: Herstellung einer LED

**[0055]** Es werden die folgenden Mischungen in einem Speedmixer® (Drehzahl 3000 UpM, Zeitdauer: 5 min, Raumtemperatur) hergestellt:

50 ml der beiden Harzkomponenten JCR 6122 a und b werden mit jeweils 8 Gew.% von dem nach Beispiel 3a, b, oder c kompatibilisierten Leuchtstoffpulver und 1,2% Kieselsäurepulver mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 µm gemischt. Die beiden Harzmischungen werden vereinigt, gerührt und entgast. Danach werden 10 ml in das Vorratsgefäß eines Jetdispensers oder Schraubendosierventildispensers gefüllt. Unter das Dispensventil werden gebondete COB (Chip an Board) Roh-LED packages platziert. Nun werden mit dem Dispenser glob tops aus der Harzmischung auf die Chips der Roh-LED packages getropft. Diese beschichteten LEDs werden im Trockenschrank bei 150°C über 1 Stunde temperiert. Dabei härtet das Harz aus.

#### Beschreibung der Figuren

**[0056]** Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

**[0057]** **Fig. 1:** Über „mix & fire“ hergestellte Leuchtstoffe (1) in Harz (3) eingearbeitet über dem LED Chip (2). Die linke Graphik stellt den Zustand direkt nach dem Aufbringen des Leuchtstoff-Harzmischungs auf den Chip dar. Nach dem Aushärten des Harzes (4) ist der Zustand der Leuchtstoffharzmischung wie folgt (rechte Skizze): die größeren Leuchtstoffpartikel zeigen eine starke Tendenz zur Sedimentation. Dadurch verteilen sich die Partikel inhomogen. Diese Verteilung wird nach der Harzverfestigung „eingefroren“.

**[0058]** **Fig. 2:** Über nasschemische Verfahren hergestellte Leuchtstoffpulver (1) in Harz (3) eingearbeitet über dem LED Chip (2). Die linke Abbildung zeigt die homogene Verteilung der einheitlichen Leuchtstoffpulver. Diese Homogenität wird durch die erfindungsgemäße Kompatibilisierung der Leuchtstoffoberfläche mit den Harzeigenschaften ermöglicht. Während der Aushärtung kommt es nicht zu einer Störung der Verteilung, weil die Leuchtstoffe erfindungsgemäß mit dem Harz vernetzt oder chemisch verbunden sind. Schlussendlich ist die Leuchtstoffschicht über der LED einheitlich (siehe rechte Abbildung).

**[0059]** **Fig. 3:** zeigt Silicon- bzw. Silan- beschichtete Leuchtstoffpartikel (1) mit zwei unterschiedlichen

Strukturen bzgl. der Polymerketten (2). Die oberflächengebundenen Polymerketten verbessern einerseits die Dispergierbarkeit der Leuchtstoffpartikel im Harz. Andererseits können die Polymerketten als „Spacer“ wirken und somit die Agglomeration von Leuchtstoffpartikeln verhindern. Des Weiteren wird eine Anbindung der kompatibilisierten Leuchtstoffpartikel an das Harz (Vernetzung oder Reaktion mit Bestandteilen des Harzes) erzielt.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 2007/0092758 [0005]
- WO 98/13426 [0016]
- DE 102006027133 [0031]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- A. Meijerink et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, 6, 1633–1636 [0003]
- Y. T. Nien et al. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93, 79–83 [0004]
- Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präg. anorg. Chem. 2002 [0026]
- Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281–331 [0026]
- Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol 44, No. 21 (2005). L649–L651 [0042]

### Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel auf der Basis von lumineszierenden Teilchen, die mindestens eine lumineszierende Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der  $(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4$  und andere Silikate jeweils einzeln oder Mischungen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn und/oder Codotanten basierend auf Fe, Cu und/oder Zn enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf den lumineszierenden Teilchen mindestens eine Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidschicht sowie eine organische Beschichtung aufgebracht ist.

2. Oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidschicht Oxide/Hydroxide von Si, Al, Zr, Zn, Ti und/oder Mischungen hieraus enthält.

3. Oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Beschichtung Organosilane oder Polyorganosiloxane (Silicone) und/oder Mischungen hieraus enthält.

4. Oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße der Leuchtstoffpartikel zwischen 1 und 40  $\mu m$  liegt.

5. Oberflächemodifizierte Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidbeschichtung und die organische Beschichtung weitgehend transparent sind.

6. Verfahren zur Herstellung eines oberflächenmodifizierten Leuchtstoffpartikels nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Schritte:

- a) Herstellen eines Leuchtstoffpartikels durch Mischen von mindestens zwei Edukten und mindestens einem Dotierstoff und thermische Behandlung bei einer Temperatur  $T > 150^\circ C$ ,
- b) der Leuchtstoffpartikel wird in einem nasschemischen oder Aufdampfprozess mit einem Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid beschichtet,
- c) Aufbringung einer organischen Beschichtung.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid sowie die organische Beschichtung weitgehend transparent sind.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid Nanopartikel und/oder Schichten aus Oxiden/Hydroxiden von Si, Al, Zr, Zn,

Ti, oder Kombinationen davon eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff nasschemisch aus organischen und/oder anorganischen Metall-, Halbmetall-, Übergangsmetall- und/oder Seltenerd-Salzen mittels Sol-Gel-Verfahren und/oder Präzipitationsverfahren hergestellt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit mindestens einem Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid mittels Zugabe wässriger oder nichtwässriger Lösungen von nichtflüchtigen Salzen und/oder metallorganischen Verbindungen durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte und der Dotierstoff anorganische und/oder organische Stoffe wie Nitrate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate, Carboxylate, Alkoholate, Acetate, Oxalate, Halogenide, Sulfate, metallorganische Verbindungen, Hydroxide und/oder Oxide der Metalle, Halbmetalle, Übergangsmetalle und/oder Seltenerden sind, welche in anorganischen und/oder organischen Flüssigkeiten gelöst und/oder suspendiert sind.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Leuchtstoffpartikel mindestens einen der folgenden Leuchtstoffmaterialien enthalten:  
 $(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4:Eu$  und andere Silikate jeweils einzeln oder Gemische derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn und/oder Codotanten basierend auf Fe, Cu, Zn.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Beschichtung Organosilane oder Polyorganosiloxane (Silicone) und/oder Mischungen hieraus enthält.

14. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Primärlichtquelle, deren Emissionsmaximum im Bereich 250 nm bis 530 nm liegt, vorzugsweise zwischen 380 nm und 500 nm, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch oberflächenmodifizierte Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.

15. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lichtquelle um ein lumineszentes IndiumAluminiumGalliumNitrid, insbesondere der Formel  $In_iGa_jAl_kN$ , wobei  $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$ , und  $i + j + k = 1$  handelt.

16. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Leuchtstoff direkt auf der primären Lichtquelle und/oder von dieser entfernt angeordnet ist.

17. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die optische Ankopplung zwischen dem Leuchtstoff und der primären Lichtquelle durch eine lichtleitende Anordnung realisiert ist.

18. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lichtquelle um eine auf einer organischen lichtemittierenden Schicht basierendes Material handelt.

19. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lichtquelle um eine Quelle handelt, die Elektrolumineszenz und/oder Photolumineszenz zeigt.

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

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

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

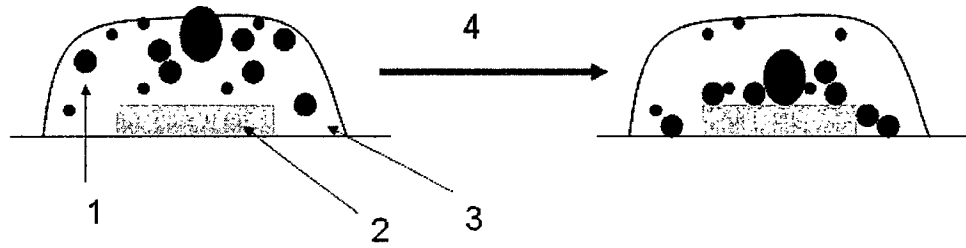


Fig. 1

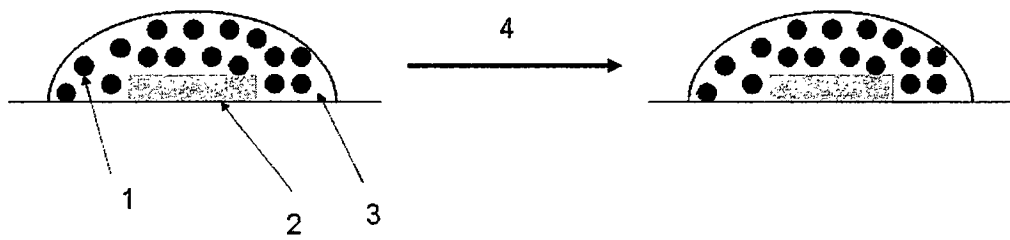


Fig. 2

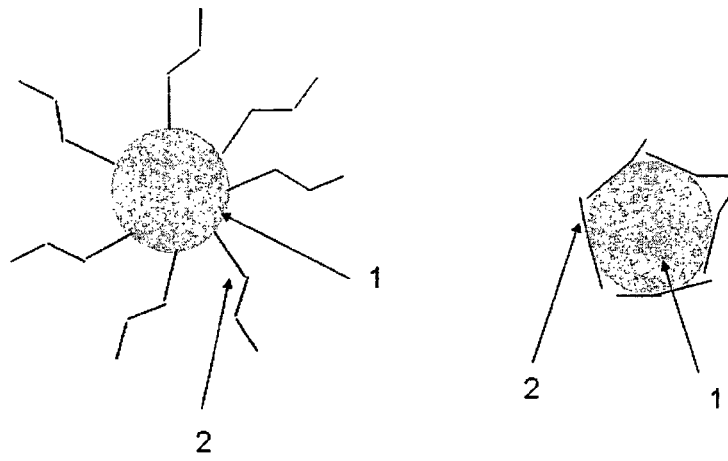


Fig. 3