

(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
22. Mai 2009 (22.05.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/062579 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09K 11/77 (2006.01)

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/008685

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

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2008 (14.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 053 770.2
12. November 2007 (12.11.2007) DE

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

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **WINKLER, Holger** [DE/DE]; Lily-Pringsheim-Weg 17, 64291 Darmstadt (DE). **RUEGER, Reinhold** [DE/DE]; Schillerstrasse 11, 63322 Rödermark (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** COATED PHOSPHOR PARTICLES WITH REFRACTIVE INDEX ADAPTION

(54) **Bezeichnung:** BESCHICHTETE LEUCHTSTOFFPARTIKEL MIT BRECHUNGSINDEX-ANPASSUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to coated phosphor particles containing luminescent particles and at least one, preferably predominately transparent metal-, transition metal- or semimetal-oxide coating and also to a method for production thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft beschichtete Leuchtstoffpartikel enthaltend lumineszierende Partikel und mindestens eine, vorzugsweise weitgehend transparente, Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidbeschichtung sowie ein Verfahren zur deren Herstellung.



WO 2009/062579 A1

Beschichtete Leuchtstoffpartikel mit Brechungsindex-Anpassung

Die Erfindung betrifft beschichtete Leuchtstoffpartikel mit verbesserter Brechzahl sowie ein Verfahren zur deren Herstellung.

LED-Konversionsleuchtstoffe, wie YAG:Ce, TAG:Ce, Al₂O₃:Ce etc. besitzen eine hohe Brechzahl von ca. 1,8 und darüber. In der LED befinden sich die Leuchtstoffe meist eingebettet in einem Bindemittel (üblicherweise Silikon- oder Epoxidharz); diese Mischung stellt die Konversionsschicht dar. Die Bindemittel weisen eine Brechzahl innerhalb eines Bereiches von 1,4 bis 1,5 auf. Der Sprung der Brechzahl zwischen Bindemittel und Leuchtstoff von 0,4 Einheiten führt dazu, dass ein beträchtlicher Anteil des Lichtes in der Konversionsschicht an der Grenzfläche Bindemittel / Leuchtstoff gestreut wird. Dies bezieht sich insbesondere sowohl auf die Lichteinkopplung, d. h. das Licht des LED-Chips, welches den Leuchtstoff anregen soll, als auch auf die Auskopplung, d. h. das Fluoreszenzlicht, welches innerhalb des Leuchtstoffes entsteht und von diesem emittiert werden soll. Insgesamt betrachtet bewirkt der große und abrupte Brechzahl-Sprung eine Verringerung der Konversionseffizienz, da weniger Anregungslicht mit dem Leuchtstoff in Form von Absorption wechselwirkt. Des Weiteren wird auf dieselbe Weise das im Leuchtstoff erzeugte Fluoreszenzlicht durch Totalreflektion darin behindert, aus dem Leuchtstoff auszukoppeln. Im ungünstigsten Falle wird das im Inneren totalreflektierte Licht an Fehlstellen absorbiert und in Wärme umgewandelt und steht somit nicht mehr für eine später erfolgende ausgekoppelte Fluoreszenzstrahlung zur Verfügung. Dadurch wird die Effizienz des Leuchtstoffes abermals verringert.

Um diese nachteiligen, die Effizienz des Gesamtsystems verschlechternden Erscheinungen zu verringern, muss der

Brechzahlunterschied an der Grenzfläche zwischen Bindemittel und Leuchtstoff verringert oder zumindest nicht stufenförmig, sondern allmählich übergehend gestaltet werden.

Dem Stand der Technik entsprechend wird versucht, die Brechzahl der Bindemittel zu erhöhen, indem diesen farblose Feinstpartikel hinzugefügt werden, welche über eine hohe Brechzahl verfügen. Da jedoch die resultierende effektive Brechzahl des Bindemittel sich dann durch die Summe der volumetrisch gemittelten Brechzahlen aus dem Bindemittel und den hochbrechenden Feinstpartikeln ergibt, ist nur eine ungenügend geringe Erhöhung der Brechzahl möglich. Dies trifft umso mehr zu, als auch die Konzentration der zugesetzten Feinstpartikel nicht beliebig erhöht werden kann, weil es sonst zu einer nachteiligen Veränderung der Verarbeitungseigenschaften des Bindemittelgemisches kommt.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Brechzahl des Bindemittels besteht darin, spezielle funktionelle Gruppen z. B. in das Silikongerüst zu integrieren, insbesondere Aromaten. Dies erweist sich aber als nachteilig, weil die derart modifizierten Silikone eine geringere Strahlungs- und Temperaturbeständigkeit aufweisen, als unmodifizierte Silikone. Für den Einsatz in Hochleistungs-LEDs können derart modifizierte Bindemittel nicht herangezogen werden, weil es bereits nach wenigen hundert Betriebsstunden zu einer Degradation des Bindemittels kommen kann, was sich in Form einer Vergrauung bemerkbar machen kann. Dies widerspricht den langen Lebensdauern des LED-Chips von bis zu 100.000 Betriebsstunden.

Aus US 2007/0036988 ist eine Glasbeschichtung von einer Keramik enthaltend Leuchtstoffpartikeln bekannt, wobei die Leuchtstoffpartikel eine Partikelgröße zwischen 50 und 250 nm, vorzugsweise 150 nm besitzen. Die Leuchtstoffpartikel werden mittels herkömmlicher Festkörpersynthese („mixing and firing“) hergestellt.

Aus US 5220243 ist eine Beschichtung von ZnS-basierenden Leuchtstoffpartikeln bekannt, wobei die Beschichtung aus Trimethyl- oder Triethylaluminium besteht und über ein CVD-Verfahren (chemical vapor deposition) auf die Leuchtstoffpartikel gebracht wird. CVD Verfahren sind verfahrenstechnisch und apparatetechnisch sehr aufwändig: Es sind sehr hohe Reinheiten der (inerten) Gasatmosphäre über den gesamten Prozess erforderlich und die strömungstechnische Auslegung muss derart erfolgen, dass eine homogene Zuführung der einzelnen Gasströme an das zu beschichtende Material erfolgen kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, eine Verbesserung der Lichtein- und -auskopplung in und aus dem Leuchtstoff zu erzielen, ohne andere Eigenschaften, wie z. B. die Lebensdauer des LED-Systems zu verschlechtern.

Überraschenderweise wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem ein Leuchtstoff in einem nasschemischen Verfahren mit einer anorganischen Beschichtung in ein neues Leuchtstoffmaterial überführt wird, welche die Ein- und Auskopplung von Licht verbessert. Im einfachsten Fall ist dies eine poröse Beschichtung mit einem Material mittlerer oder hoher Brechzahl.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit beschichtete Leuchtstoffpartikel enthaltend lumineszierende Teilchen und mindestens eine Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxidbeschichtung erhältlich durch Mischen von mindestens zwei Edukten mit mindestens einem Dotierstoff und anschließender, vorzugsweise mehrstufiger, Kalzinierung zu Leuchtstoffpartikeln sowie Beschichtung mit Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxiden nach nasschemischen Methoden und nochmalige Kalzinierung.

Die Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetallbeschichtung 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.

Das dadurch entstehende erfindungsgemäße Leuchtstoffmaterial weist durch die nach außen hin zunehmende Porosität in der Beschichtung eine mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche des ursprünglichen Leuchtstoffes abnehmende effektive Brechzahl auf (siehe Fig. 1 und 2). Die Brechzahl nimmt dabei stetig ab vom Wert der Bulk-Brechzahl des ursprünglichen Leuchtstoffes bis zur Brechzahl des Bindemittels (z.B. Epoxy- oder Silikonharz), in dem das neue Leuchtstoffmaterial suspendiert ist. Dabei treten keine Brechzahlsprünge auf, so dass die Lichtstreuung beim Übergang durch die Grenzfläche Bindemittel- neues Leuchtstoffmaterial verringert wird. Ein- und austretendes Licht sieht dann keine scharfe Phasengrenze mehr, an der eine Reflexion stattfinden kann (siehe Fig. 2).

Unter dem Begriff „Porosität bzw. porös“ versteht man die mittlere Porenöffnung an der Oberfläche eines Materials. Die erfindungsgemäße beschichtete Leuchtstoffoberfläche ist vorzugsweise meso- oder makroporös, wobei „mesoporös“ eine Porenöffnung zwischen 2 bis 50 nm und „makroporös“ eine Porengröße > 50 nm beschreibt.

Diese porösen Beschichtungen bieten außerdem die Möglichkeit, den Brechungsindex einer Einzelschicht weiter zu reduzieren.

Die Partikelgröße der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe beträgt zwischen 50 nm und 40 µm, vorzugsweise zwischen 1 µm und 20 µm.

Die Dicke der erfindungsgemäßen Beschichtung beträgt zwischen 10 nm und 200 nm, vorzugsweise 15 nm und 100 nm. Die Teilchengröße der Primärpartikel der Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid-Beschichtung beträgt zwischen 5 nm und 50 nm.

Insbesondere kommen als Material für die erfindungsgemäßen Leuchtstoffpartikel folgende Verbindungen in Frage:

(Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb, Th, Ir, Sb, Bi)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce (mit oder ohne Pr), YSiO₂N:Ce, Y₂Si₃O₃N₄:Ce, Gd₂Si₃O₃N₄:Ce, (Y, Gd, Tb, Lu)₃Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x:Ce, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (mit oder ohne Mn), SrAl₂O₄:Eu, Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, (Ca, Sr, Ba)Si₂N₂O₂:Eu, SrSiAl₂O₃N₂:Eu, (Ca, Sr, Ba)₂Si₅N₈:Eu, (Ca, Sr, Ba)SiN₂:Eu, CaAlSiN₃:Eu, (Ca, Sr, Ba)₂SiO₄:Eu und andere Silikate, Molybdate, Wolframate, Vanadate, Gruppe-III-Nitride, Oxide, jeweils einzeln oder Gemischen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn, Cr, Tb und/oder Bi.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform besteht die Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid-Beschichtung aus wenigstens zwei Komponenten A und B unterschiedlicher Brechzahl. Die Schicht ist so aufgebaut, dass sich ein Brechzahlgradient von innen nach außen ergibt, mit der höheren Brechzahl innen und der niedrigeren Brechzahl außen.

Eine solche Beschichtung besteht an der Oberfläche des Leuchtstoffpartikels im Wesentlichen aus dem Stoff A mit der höheren Brechzahl, auf der Außenseite der Beschichtung im Wesentlichen aus dem Stoff B mit der niedrigeren Brechzahl. Dazwischen liegt eine Mischung aus A und B vor mit einem Gradienten der Zusammensetzung.

Beispiele für A und B sind:

Al₂O₃ und SiO₂, ZnO und SiO₂ oder ZrO₂ und SiO₂

Beispiele für Mischungen aus mehr als zwei Komponenten sind ZnO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 oder TiO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 . Bevorzugte Komponenten für A und B sind Al_2O_3 und SiO_2 . Die Beschichtung kann dicht bzw. zusammenhängend oder porös sein, wobei letztere bevorzugt sind. Sie kann als Mischfällung der Komponenten oder alternierendes Füllen der Komponenten aufgebracht werden.

In einer weiteren Ausführungsform besteht die reflexionsmindernde Beschichtung nur aus einem Material mittlerer Brechzahl, deren optische Dicke ein Viertel der Wellenlänge des einfallenden oder emittierten Lichtes oder ein ungeradzahliges Vielfaches davon ist. Die optimale Brechzahl für die Beschichtung errechnet sich nach der Formel $n = \sqrt{n_1 \cdot n_2}$, wobei n_1 die Brechzahl des Leuchtstoffs und n_2 die des Bindemittels ist. Eine solche Schicht besteht beispielsweise aus Aluminiumsilikat oder einer Mischung aus Aluminiumoxid und SiO_2 . Über das Verhältnis der hoch- und niedrigbrechenden Komponenten lässt sich die Brechzahl der Beschichtung steuern.

In einer weiteren Ausführungsform besteht die reflexionsmindernde Beschichtung aus einer Mehrschichtenanordnung alternierender Schichten hoher und niedriger Brechzahl. Die optische Dicke der Schichten ist so abgestimmt, dass die Reflexion bei der Wellenlänge des einfallenden Lichtes zur Anregung der Lumineszenz und/oder der Wellenlänge der Lumineszenz minimal ist. Dies ist in z.B. dann der Fall, wenn die optische Dicke der Schichten einem Viertel der Wellenlänge des Lichtes entspricht. Die optimale geometrische Dicke der Schichten ergibt sich dann nach der Formel $d = k \cdot (\lambda / 4 n_g)$, wobei d die Schichtdicke, λ die Wellenlänge des Lichtes und n_g die Brechzahl der Schicht und k eine ganzzahlige ungerade Zahl, vorzugsweise 1, ist. Vorzugsweise sind die Schichtdicken so optimiert, dass sowohl die Reflexion bei der Anregungs- als auch der Emissionswellenlänge stark vermindert wird. Dabei kann zur Optimierung des Gesamtergebnisses von der für die spezifischen Wellenlängen der Anregung und Emission optimalen Schichtdicken abgewichen werden.

Hochbrechende Schichten bestehen in dieser Ausführungsform vorzugsweise aus Titandioxid, SnO_2 oder ZrO_2 , niedrigbrechende Schichten aus SiO_2 oder MgF_2 .

5

Die Beschichtung der Leuchtstoffpartikel erfolgt vorzugsweise nasschemisch durch Auffällen der Metalloxide oder Hydroxide in wässriger Suspension. Dazu wird der unbeschichtete Leuchtstoff in einem Reaktor in Wasser suspendiert und durch gleichzeitiges Zudosieren eines

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

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

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

20

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Leuchtstoffpartikeln mit mindestens einem weitgehend transparenten Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid, gekennzeichnet durch die Schritte:

25

- a. Herstellen einer vorkalzinierten Leuchtstoffprecursor-Suspension durch Mischen von mindestens zwei Edukten und mindestens einem Dotierstoff und thermisch behandelt bei einer Temperatur $T_1 > 150^\circ\text{C}$.

30

- b. die vorkalzierte Leuchtstoffprecursor-Mischung wird anschließend bei einer Temperatur $T_2 > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu Leuchtstoffpartikeln kalziniert.

- 5 c. Beschichtung der Leuchtstoffpartikel mit mindestens einem, vorzugsweise weitgehend transparenten, Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid in einem nasschemischen Prozess und anschließende Kalzinierung.

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

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

20 anorganischen und/oder organischen Flüssigkeiten gelöst und/oder suspendiert sind. Vorzugsweise werden Mischnitratlösungen, Chlorid- oder Hydroxidlösungen eingesetzt, welche die entsprechenden Elemente im erforderlichen stöchiometrischen Verhältnis enthalten.

25 Als weitgehend transparente Oxide für die Beschichtung werden vorzugsweise Aluminiumoxid, Zinkoxid, Titandioxid, Zirkoniumoxid oder Siliziumoxid oder Kombinationen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Aluminiumoxid eingesetzt.

30 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.

5

Für die nasschemische Vorbehandlung einer wässrigen Vorstufe der Leuchtstoffe (= Leuchtstoffprecursoren) bestehend z.B. aus einem Gemisch von Yttriumnitrat-, Aluminiumnitrat- und Cernitratlösung sind folgende bekannte Methoden bevorzugt:

10

- Cofällung mit einer NH_4HCO_3 -Lösung (*siehe z.B. Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präp. anorg. Chem. 2002*)
- Pecchini-Verfahren mit einer Lösung aus Zitronensäure und Ethylenglykol (*siehe z.B. Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281-331*)

15

- Combustion-Verfahren unter Verwendung von Harnstoff
- Sprühtrocknung wässriger oder organischer Salzlösungen (Edukte)
- Sprühpyrolyse (auch Spraypyrolyse genannt) wässriger oder organischer Salzlösungen (Edukte)

20

Bei der o.g. erfindungsgemäß besonders bevorzugten Cofällung werden z.B. Chlorid- oder Nitratlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte mit einer NH_4HCO_3 -Lösung versetzt, wodurch sich der Leuchtstoffprecursor bildet.

25

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

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

5 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
10 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.

15 Die o.g. 5 Verfahrensvarianten sind ausführlich in der WO 2007/004488 (Merck) beschrieben, die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe kann nach verschiedenen nasschemischen Methoden erfolgen, indem
- 20 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,
- 25 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
- 30 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.

5

- 4) die mit Hilfe der Methoden 1 – 3 hergestellten Leuchtstoffe nachträglich nasschemisch beschichtet werden.

10

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

15

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

20

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

25

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

30

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.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Primärlichtquelle, dessen Emissionsmaximum bzw. -maxima im Bereich 380 nm bis 530 nm, bevorzugt 430 nm bis zu etwa 500 nm reicht. Insbesondere bevorzugt ist ein Bereich zwischen 440 und 480 nm, wobei die primäre Strahlung teilweise oder vollständig durch die erfindungsgemäßen beschichteten Leuchtstoffe in längerwellige Strahlung konvertiert wird. Vorzugsweise ist diese Beleuchtungseinheit weiß emittierend oder emittiert Licht mit einem bestimmten Farbpunkt (Color-on-demand-Prinzip).

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

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

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).

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.

Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können entweder in einem Harz dispergiert (z.B. Epoxy- oder Siliconharz), direkt auf der Primärlichtquelle angeordnet werden oder aber von dieser, je nach Anwendung, entfernt angeordnet sein (letzte 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.

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.

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.

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.

Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe zur Konversion der blauen oder im nahen UV-liegenden Emission in sichtbare weiße Strahlung. Weiterhin ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe zur Konversion der Primärstrahlung in einen bestimmten Farbpunkt nach dem „Color on demand“- Konzept bevorzugt.

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 Anwendungsbereiche der Elektrolumineszenz-Folie sind z.B. Werbung, Displayhintergrundbeleuchtung in Flüssigkristallbildschirmen (LC-Displays) und Dünnschichttransistor-Displays (TFT-Displays), selbstleuchtende KFZ-Kennzeichenschilder, Bodengrafik (in Verbindung mit einem tritt- und rutschfesten Laminat), in Anzeigen- und/oder Bedienelementen beispielsweise in Automobilen, Zügen, Schiffen und Flugzeugen oder auch Haushalts-, Garten-, Mess- oder Sport- und Freizeitgeräten.

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.

5

Beispiele

Beispiel 1: Beschichtung von Rubinplättchen $\text{Al}_{1.991}\text{O}_3\text{:Cr}_{0.009}$ mit Aluminiumoxid

10 In 450 ml entionisierten Wasser werden 223.8 g Aluminiumsulfat-18-hydrat, 114.5 g Natriumsulfat, 93.7 g Kaliumsulfat und 2.59 g $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ (Chromalaun) bei etwa 75 °C gelöst. Zu diesem Gemisch werden 2.0 g einer 34.4 % Titansulfat-Lösung zugefügt, woraus die wässrige Lösung (a) resultiert.

15 In 250 ml entionisiertem Wasser werden 0.9 g tert. Natriumphosphat-12 hydrate und 107.9 g Natriumcarbonat gelöst, woraus die wässrige Lösung (b) entsteht.

Die beiden wässrigen Lösungen (a) und (b) werden gleichzeitig zu 200 ml entionisiertem Wasser unter Rühren innerhalb 15 Min. gegeben. Es wird
20 weitere 15 Min. gerührt.

Die entstehende Lösung wird bis zur Trockene eingedampft und an Luftatmosphäre bei einer Temperatur von 800 °C über eine Stunde behandelt, sodass die Rubinplättchen resultieren.

25 In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der 50 g chromdotierte Aluminiumoxidpartikel (Ruby-Leuchtstoffe) und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, in 2 ½ Stunden zudosiert. Dabei wird
30 der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Leuchtstoff

abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C gegläht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Ohne weitere Behandlung zerfällt das Produkt in ein feines Pulver, das in kurzer Zeit praktisch rückstandslos durch das Sieb fällt.

Man erhält 61 g des beschichteten Leuchtstoffs, ca. 98% d. Th.

Beispiel 2: Beschichtung von Rubinplättchen $\text{Al}_{1.991}\text{O}_3:\text{Cr}_{0.009}$ mit Aluminiumoxid und Siliciumoxid

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der 50 g chromdotierte Aluminiumoxidpartikel (Ruby-Leuchtstoffe) und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, mit einer Rate von 4 ml/min 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 der pH auf 7,5 gestellt und es werden 80 g Natronwasserglas (eingestellt auf 12,5 Gew. % SiO_2) mit 0,75 ml/min zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Salzsäure konstant gehalten. Nach der Zudosierung von Wasserglas wird eine Stunde bei der Fällungstemperatur nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C gegläht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Ohne weitere Behandlung zerfällt das Produkt in ein feines Pulver, das in kurzer Zeit praktisch rückstandslos durch das Sieb fällt.

Man erhält 70 g Leuchtstoff, ca. 96,5% d. Th.

Beispiel 3: Beschichtung von Rubinplättchen $\text{Al}_{1.991}\text{O}_3\text{:Cr}_{0.009}$ mit Silica

50 g des Produktes aus Beispiel 1 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 170 g Wasser gegeben. Unter Rühren wird bei 65 °C eine Lösung von 48 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 48 g wasserfreiem Ethanol langsam (ca. 1 ml/min) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension nach 2 Stunden nachgerührt, auf Raumtemperatur gebracht und abfiltriert. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen, getrocknet, anschließend geglüht und gesiebt. Man erhält 63 g (ca. 98% d. Th.) eines matten Pulver von blaßvioletter Farbe.

Beispiel 4: Beschichtung des Leuchtstoffes YAG:Ce mit Aluminiumoxid

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der 50 g YAG:Ce und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, in 2 ½ Stunden zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Leuchtstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C geglüht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Beispiel 5: Beschichtung des Leuchtstoffes $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{SiN}_2\text{:Eu}$ mit Aluminiumoxid

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der 50 g $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{SiN}_2\text{:Eu}$ und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser

suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, in 2 ½ Stunden zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Leuchtstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C geglüht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Beispiel 6: Beschichtung des Leuchtstoffes $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_2\text{N}_8$:Eu mit Aluminiumoxid

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der 50 g $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_2\text{N}_8$:Eu und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, in 2 ½ Stunden zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Leuchtstoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C geglüht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Beispiel 7: Beschichtung des Leuchtstoffes YAG:Ce mit SiO_2

50 g des YAG:Ce 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 170 g Wasser gegeben. Unter Rühren wird bei 65 °C eine Lösung von 48 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 48 g wasserfreiem Ethanol langsam (ca. 1 ml/min) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension nach 2 Stunden nachgerührt, auf Raumtemperatur gebracht und abfiltriert.

Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen, getrocknet, anschließend
geglüht und gesiebt.

**Beispiel 8: Beschichtung des Leuchtstoffes (Ca,Sr,Ba)SiN₂:Eu mit
SiO₂**

50 g (Ca,Sr,Ba)SiN₂: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% NH₃) in 170 g Wasser
gegeben. Unter Rühren wird bei 65 °C eine Lösung von 48 g
Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 48 g wasserfreiem Ethanol langsam (ca. 1
ml/min) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Suspension
nach 2 Stunden nachgerührt, auf Raumtemperatur gebracht und abfiltriert.
Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen, getrocknet, anschließend
geglüht und gesiebt.

**Beispiel 9: Beschichtung des Leuchtstoffes (Ca,Sr,Ba)₂Si₅N₈:Eu mit
SiO₂**

50 g des (Ca,Sr,Ba)₂Si₅N₈: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%
NH₃) in 170 g Wasser gegeben. Unter Rühren wird bei 65 °C eine Lösung
von 48 g Tetraethylorthosilikat (TEOS) in 48 g wasserfreiem Ethanol
langsam (ca. 1 ml/min) zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die
Suspension nach 2 Stunden nachgerührt, auf Raumtemperatur gebracht
und abfiltriert. Der Rückstand wird mit Ethanol gewaschen, getrocknet,
anschließend gegläht und gesiebt.

**Beispiel 10: Beschichtung des Leuchtstoffes YAG:Ce mit einer
Mischung aus Al₂O₃ und SiO₂**

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der
50 g YAG:Ce und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser

suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, mit einer Rate von 4 ml/min zudosiert. Dabei wird der pH-Wert durch Zudosierung von Natronlauge konstant auf 6,5 gehalten. Nach dem Ende der

5 Zudosierung wird noch 1 Stunde bei 80°C nachgerührt, dann wird der pH auf 7,5 gestellt und es werden 80 g Natronwasserglas (eingestellt auf 12,5 Gew. % SiO_2) mit 0,75 ml/min zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Salzsäure konstant gehalten. Nach der Wasserglaszudosierung wird eine

10 Stunde bei der Fällungstemperatur nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C geglüht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Beispiel 11: Beschichtung des Leuchtstoffes (Ca,Sr,Ba) SiN_2 :Eu mit einer Mischung aus Al_2O_3 und SiO_2

15 In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der 50 g (Ca,Sr,Ba) SiN_2 :Eu und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, mit einer

20 Rate von 4 ml/min 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 der pH auf 7,5 gestellt und es werden 80 g Natronwasserglas (eingestellt auf 12,5 Gew. % SiO_2) mit 0,75 ml/min zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit

25 Salzsäure konstant gehalten. Nach der Wasserglaszudosierung wird eine Stunde bei der Fällungstemperatur nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C geglüht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Beispiel 12: Beschichtung des Leuchtstoffes $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ mit einer Mischung aus Al_2O_3 und SiO_2

In einem Glasreaktor mit Heizmantel werden 75 g eines Filterkuchens, der 50 g $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ und 25 g Restfeuchte enthält, in 925 g VE-Wasser suspendiert. Zu der Suspension werden unter Rühren bei 80 °C 600g einer wässrigen Lösung von 98,7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro Kg Lösung enthält, mit einer Rate von 4 ml/min 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 der pH auf 7,5 gestellt und es werden 80 g Natronwasserglas (eingestellt auf 12,5 Gew. % SiO_2) mit 0,75 ml/min zudosiert. Der pH-Wert wird dabei mit Salzsäure konstant gehalten. Nach der Wasserglaszudosierung wird eine Stunde bei der Fällungstemperatur nachgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der getrocknete Leuchtstoff wird abschließend 30 min bei 750 °C geglüht und abschließend über ein 50µ-Sieb gesiebt.

Beschreibung der Figuren

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

Fig. 1: das Leuchtstoffpartikel (1) wird in einem nasschemischen Verfahren (2) mit einer nach außen hin poröser werdenden Beschichtung (3) versehen. Die Gesamtheit aus (1) + (3) stellt das neue
10 Leuchtstoffmaterial dar.

Fig. 2: links der unbeschichtete Leuchtstoff (1) in der Harzmatrix (4); im Falle von gebräuchlichem Silikonharz mit der Brechzahl $n = 1,38$ bis $1,5$ entsteht an der Grenzfläche zwischen Harz und Leuchtstoff ein
15 Brechzahlsprung vom niedrigbrechenden Harz (n_4) zum hochbrechenden Leuchtstoff (n_1). Das führt dazu, dass an der Grenzfläche ein großer Anteil des anregenden Lichtes gestreut wird und ein großer Anteil des im Leuchtstoff entstehenden Lichtes in der Auskopplung behindert wird wegen Totalreflektion. Im rechten Teil ist das erfindungsgemäße, neue
20 Leuchtstoffmaterial skizziert: das neue Leuchtstoffmaterial entsteht aus dem Leuchtstoff (1), indem über chemische Verknüpfungen eine poröse Beschichtung (3) an die Oberfläche fest angebunden wird. Die Beschichtung bewirkt, dass ein allmählicher Übergang zwischen der Brechzahl des hochbrechenden Leuchtstoffes (n_1) und der Brechzahl des
25 niedrigbrechenden Harzes (n_4) stattfindet. Dadurch wird weniger Anregungslicht gestreut und die Totalreflektion wird verringert. D.h. der Leuchtstoff kann mehr Licht absorbieren und mehr Fluoreszenzlicht auskoppeln.

30 Fig.3: zeigt eine REM-Aufnahme eines mit Alumina beschichteten Leuchtstoffes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ mit poröser Oberfläche

Fig. 4: zeigt eine REM-Aufnahme eines Leuchtstoffes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$
beschichtet mit einer Mischfällung aus Al_2O_3 und SiO_2 mit einem
Brechzahlgradienten von reinem Aluminiumoxid (ca. 1,78) auf SiO_2
(ca. 1,4).

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche

- 5 1. Beschichtete Leuchtstoffpartikel enthaltend lumineszierende Teilchen und mindestens eine Beschichtung aus mindestens einem Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid erhältlich durch Mischen von mindestens zwei Edukten mit mindestens einem Dotierstoff und anschließender Kalzinierung zu Leuchtstoffpartikeln sowie
- 10 Beschichtung mit Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxiden nach nasschemischen Methoden und nochmaliger Kalzinierung.
- 15 2. Beschichtete Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der beschichteten Leuchtstoffpartikel porös ist.
- 20 3. Beschichtete Leuchtstoffpartikel nach Anspruch 1 und/oder 2, wobei jedes der beschichteten Partikel ein lumineszierendes Teilchen umfasst, das aus mindestens einer lumineszierenden Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe der $(Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ (mit oder ohne Pr), $YSiO_2N:Ce$, $Y_2Si_3O_3N_4:Ce$, $Gd_2Si_3O_3N_4:Ce$, $(Y, Gd, Tb, Lu)_3Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x:Ce$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ (mit oder ohne Mn), $SrAl_2O_4:Eu$, $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$, $(Ca, Sr, Ba)Si_2N_2O_2:Eu$, $SrSiAl_2O_3N_2:Eu$, $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$, $(Ca, Sr, Ba)SiN_2:Eu$,
- 25 $CaAlSiN_3:Eu$, $(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4:Eu$ und andere Silikate, Molybdate, Wolframate, Vanadate, Gruppe-III-Nitride, Oxide, jeweils einzeln oder Gemischen derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn, Cr, Tb und/oder Bi, besteht.
- 30

4. Beschichtete Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße der Leuchtstoffpartikel zwischen 1 und 40 μm liegt.
- 5 5. Beschichtete Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxydbeschichtung weitgehend transparent ist.
- 10 6. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Leuchtstoffpartikeln mit mindestens einem Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxyd, gekennzeichnet durch die Schritte:
- 15 a) Herstellen einer vorkalzinieren Leuchtstoffprecursor-Suspension durch Mischen von mindestens zwei Edukten und mindestens einem Dotierstoff und thermisch behandelt bei einer Temperatur $T_1 > 150\text{ }^\circ\text{C}$
- 20 b) die vorkalzinieren Leuchtstoffprecursor-Mischung wird anschließend bei einer Temperatur $T_2 > 800\text{ }^\circ\text{C}$ zu Leuchtstoffpartikeln kalzinieren.
- 25 c) Beschichtung der Leuchtstoffpartikel mit mindestens einem Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxyd in einem nasschemischen Prozess und anschließende Kalzinieren.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxyd weitgehend transparent ist.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxyd Nanopartikel aus

Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Zinkoxid, Titanoxid, Siliciumoxid oder Kombinationen davon eingesetzt werden.

- 5 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 10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die nasschemische Herstellung der Leuchtstoffprecursoren aus einer der folgenden Methoden gewählt wird:
- Cofällung mit einer NH_4HCO_3 -Lösung
 - 15 • Pecchini-Prozess mit einer Lösung aus Zitronensäure und Ethylenglycol
 - Combustion-Prozess unter Verwendung von Harnstoff
 - Sprühtrocknung der dispergierten Edukte
 - Sprühpyrolyse der dispergierten Edukte
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die nasschemische Herstellung der Leuchtstoffprecursoren mittels Cofällung mit einer NH_4HCO_3 -Lösung erfolgt.
- 25 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit mindestens einem Metal-, Übergangsmetall- oder Halbmetalloxid mittels Zugabe wässriger oder nichtwässriger Lösungen von nichtflüchtigen Salzen und/oder metallorganischen Verbindungen durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte und der Dotierstoff
anorganische und/oder organische Stoffe wie Nitrate, Carbonate,
Hydrogencarbonate, Phosphate, Carboxylate, Alkoholate, Acetate,
5 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.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Leuchtstoffpartikel aus mindestens
einem der folgenden Leuchtstoffmaterialien bestehen:
(Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb, Th, Ir, Sb, Bi)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce (mit oder ohne
Pr), YSiO₂N:Ce, Y₂Si₃O₃N₄:Ce, Gd₂Si₃O₃N₄:Ce, (Y, Gd, Tb, Lu)₃Al₅-
5 xSi_xO_{12-x}N_x:Ce, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (mit oder ohne Mn), SrAl₂O₄:Eu,
Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu, (Ca, Sr, Ba)Si₂N₂O₂:Eu, SrSiAl₂O₃N₂:Eu,
(Ca, Sr, Ba)₂Si₅N₈:Eu, (Ca, Sr, Ba)SiN₂:Eu, CaAlSiN₃:Eu,
(Ca, Sr, Ba)₂SiO₄:Eu und andere Silikate, Molybdate, Wolframate,
Vanadate, Gruppe-III-Nitride, Oxide, jeweils einzeln oder Gemischen
derselben mit einem oder mehreren Aktivatorionen wie Ce, Eu, Mn, Cr,
0 Tb und/oder Bi.

15. Beleuchtungseinheit mit mindestens einer Primärlichtquelle, deren
Emissionsmaximum im Bereich 250 nm bis 530 nm liegt, vorzugsweise
5 zwischen 380 nm und 500 nm, wobei diese Strahlung teilweise oder
vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch
beschichtete Leuchtstoffpartikel nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 5.

16. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei der Lichtquelle um ein lumineszentes

IndiumAluminiumGalliumNitrid, insbesondere der Formel $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$, wobei $0 \leq i$, $0 \leq j$, $0 \leq k$, und $i+j+k=1$ handelt.

5 17. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es bei der Lichtquelle um eine lumineszente auf ZnO, TCO (Transparent conducting oxide), ZnSe oder SiC basierende Verbindung handelt.

10 18. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lichtquelle um eine auf einer organischen lichtemittierenden Schicht basierendes Material handelt.

15 19. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lichtquelle um eine Quelle handelt, die Elektrolumineszenz und/oder Photolumineszenz zeigt.

20 20. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Lichtquelle um eine Plasma- oder Entladungsquelle handelt.

25 21. Verwendung von beschichteten Leuchtstoffpartikeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur teilweisen oder vollständigen Konversion der blauen oder im nahen UV-liegenden Emission einer Lumineszenzdiode.

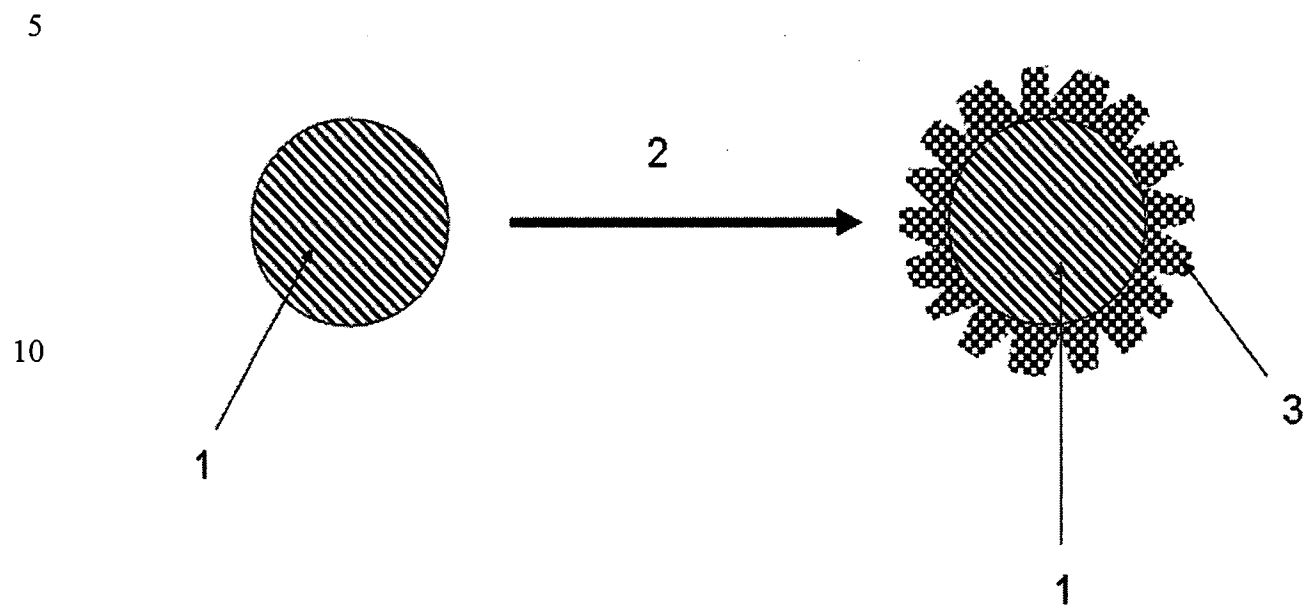


Fig.1

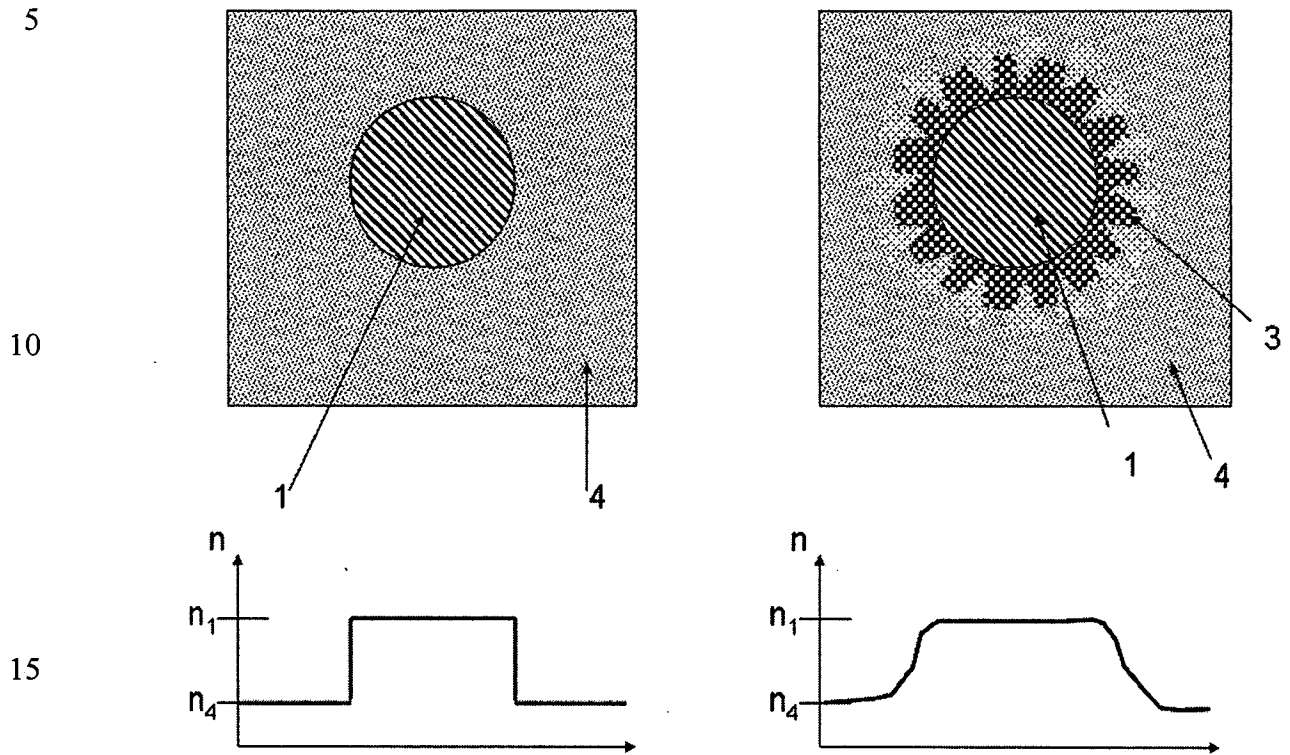


Fig. 2

5

10

15

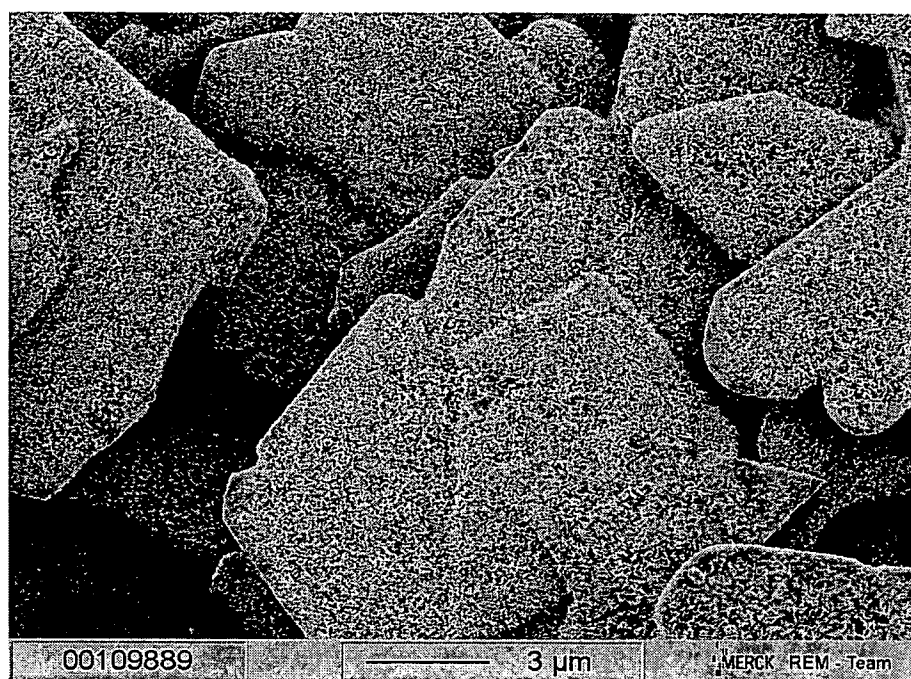


Fig.3

20

25

5

10

15



Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/008685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/77

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

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

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

EPO-Internal, 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 Y	US 2006/152139 A1 (HSIEH HSIANG-CHENG [TW] ET AL) 13 July 2006 (2006-07-13) claims 1,3,6,10 paragraph [0034]	1-5, 15-21 8
X	US 2004/166320 A1 (KOBUSCH MANFRED [DE]) 26 August 2004 (2004-08-26) claims 1-3 paragraph [0037]	1,3
X Y	US 6 150 757 A (RONDA CORNELIS R [DE] ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) claims 1-4,6,8 column 1, line 10 - line 13 column 2, line 37 - line 42 column 2, line 66 - column 3, line 1 column 4, line 15 - line 56 ----- -/--	3,9 8,10-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 Februar 2009

Date of mailing of the international search report

10/02/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ziegler, Jan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/008685

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 350 829 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 8 October 2003 (2003-10-08) claims 3-6 paragraphs [0063] - [0067] -----	6,7,9
X	EP 0 763 573 A (MERCK PATENT GMBH [DE]) 19 March 1997 (1997-03-19)	6
Y	claims 1-5; example 1 -----	10-14
X	WO 98/37165 A (NANOCHEM RES LLC [US]) 27 August 1998 (1998-08-27) claims 1,5,6,19,26,27,33,34,40-42,48-50,56-61,69 -----	3
X	EP 0 415 469 A (AGFA GEVAERT NV [BE]) 6 March 1991 (1991-03-06) claims 1,2,6,10 page 3, line 28 - page 5, line 45 examples 1,4 -----	6
P,X	US 2008/003160 A1 (KIM KYUNG NAM [KR] ET AL) 3 January 2008 (2008-01-03) paragraphs [0043] - [0054], [0095] -----	2,3, 15-21
P,X	DE 10 2007 001903 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 21 May 2008 (2008-05-21) claims 1,3,6-12 paragraph [0023] - paragraph [0030] -----	2,3,6,8, 9
P,X	US 2007/278935 A1 (HARADA MASAMICHI [JP]) 6 December 2007 (2007-12-06) claims 1,3-6 paragraphs [0040], [0097] figure 2 -----	1-3,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/008685

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006152139	A1	13-07-2006	DE 102005041260 A1 KR 20060082440 A TW 249861 B	20-07-2006 18-07-2006 21-02-2006
US 2004166320	A1	26-08-2004	DE 10307282 A1 JP 2004250705 A	02-09-2004 09-09-2004
US 6150757	A	21-11-2000	NONE	
EP 1350829	A	08-10-2003	CN 1498257 A WO 03025088 A1 JP 4042372 B2 JP 2003082343 A US 2004043692 A1	19-05-2004 27-03-2003 06-02-2008 19-03-2003 04-03-2004
EP 0763573	A	19-03-1997	CN 1150165 A DE 69613642 D1 DE 69613642 T2 ES 2160194 T3 JP 3242561 B2 JP 9077512 A US 5702519 A	21-05-1997 09-08-2001 29-05-2002 01-11-2001 25-12-2001 25-03-1997 30-12-1997
WO 9837165	A	27-08-1998	AU 6665598 A DE 69834559 T2 EP 0985007 A1 JP 2001513828 T WO 9837166 A1	09-09-1998 06-06-2007 15-03-2000 04-09-2001 27-08-1998
EP 0415469	A	06-03-1991	DE 69004765 D1 DE 69004765 T2 JP 3149286 A	05-01-1994 26-05-1994 25-06-1991
US 2008003160	A1	03-01-2008	JP 2008007779 A	17-01-2008
DE 102007001903	A1	21-05-2008	WO 2008058618 A1	22-05-2008
US 2007278935	A1	06-12-2007	CN 101081980 A JP 2007324475 A	05-12-2007 13-12-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/008685

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K11/77

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 2006/152139 A1 (HSIEH HSIANG-CHENG [TW] ET AL) 13. Juli 2006 (2006-07-13) Ansprüche 1,3,6,10 Absatz [0034]	1-5, 15-21 8
X	US 2004/166320 A1 (KOBUSCH MANFRED [DE]) 26. August 2004 (2004-08-26) Ansprüche 1-3 Absatz [0037]	1,3
X Y	US 6 150 757 A (RONDA CORNELIS R [DE] ET AL) 21. November 2000 (2000-11-21) Ansprüche 1-4,6,8 Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 13 Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 42 Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 3, Zeile 1 Spalte 4, Zeile 15 - Zeile 56 ----- -/--	3,9 8,10-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/02/2009

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/008685

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 350 829 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 8. Oktober 2003 (2003-10-08) Ansprüche 3-6 Absätze [0063] - [0067] -----	6,7,9
X	EP 0 763 573 A (MERCK PATENT GMBH [DE]) 19. März 1997 (1997-03-19)	6
Y	Ansprüche 1-5; Beispiel 1 -----	10-14
X	WO 98/37165 A (NANOCHEM RES LLC [US]) 27. August 1998 (1998-08-27) Ansprüche 1,5,6,19,26,27,33,34,40-42,48-50,56-61,69 -----	3
X	EP 0 415 469 A (AGFA GEVAERT NV [BE]) 6. März 1991 (1991-03-06) Ansprüche 1,2,6,10 Seite 3, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 45 Beispiele 1,4 -----	6
P,X	US 2008/003160 A1 (KIM KYUNG NAM [KR] ET AL) 3. Januar 2008 (2008-01-03) Absätze [0043] - [0054], [0095] -----	2,3, 15-21
P,X	DE 10 2007 001903 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 21. Mai 2008 (2008-05-21) Ansprüche 1,3,6-12 Absatz [0023] - Absatz [0030] -----	2,3,6,8, 9
P,X	US 2007/278935 A1 (HARADA MASAMICHI [JP]) 6. Dezember 2007 (2007-12-06) Ansprüche 1,3-6 Absätze [0040], [0097] Abbildung 2 -----	1-3,8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/008685

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2006152139 A1	13-07-2006	DE 102005041260 A1 KR 20060082440 A TW 249861 B	20-07-2006 18-07-2006 21-02-2006
US 2004166320 A1	26-08-2004	DE 10307282 A1 JP 2004250705 A	02-09-2004 09-09-2004
US 6150757 A	21-11-2000	KEINE	
EP 1350829 A	08-10-2003	CN 1498257 A WO 03025088 A1 JP 4042372 B2 JP 2003082343 A US 2004043692 A1	19-05-2004 27-03-2003 06-02-2008 19-03-2003 04-03-2004
EP 0763573 A	19-03-1997	CN 1150165 A DE 69613642 D1 DE 69613642 T2 ES 2160194 T3 JP 3242561 B2 JP 9077512 A US 5702519 A	21-05-1997 09-08-2001 29-05-2002 01-11-2001 25-12-2001 25-03-1997 30-12-1997
WO 9837165 A	27-08-1998	AU 6665598 A DE 69834559 T2 EP 0985007 A1 JP 2001513828 T WO 9837166 A1	09-09-1998 06-06-2007 15-03-2000 04-09-2001 27-08-1998
EP 0415469 A	06-03-1991	DE 69004765 D1 DE 69004765 T2 JP 3149286 A	05-01-1994 26-05-1994 25-06-1991
US 2008003160 A1	03-01-2008	JP 2008007779 A	17-01-2008
DE 102007001903 A1	21-05-2008	WO 2008058618 A1	22-05-2008
US 2007278935 A1	06-12-2007	CN 101081980 A JP 2007324475 A	05-12-2007 13-12-2007