

(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. März 2012 (22.03.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/034625 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*C09K 11/71* (2006.01) *C09K 11/59* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/004104
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
16. August 2011 (16.08.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2010 045 368.4  
14. September 2010 (14.09.2010) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WINKLER, Holger** [DE/DE]; Lily-Pringsheim-Weg 17, 64291 Darmstadt (DE). **JUESTEL, Thomas** [DE/DE]; Auf dem Kamp 7, 58455 Witten (DE). **KATELNIKOVAS, Arturas**

[LT/DE]; Wilmeresch 16, 48565 Steinfurt (DE). **DARCANOVA, Olga** [LT/DE]; Stegerwaldstrasse 39, 48565 Steinfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SILICOPHOSPHATE LUMINOPHORES

(54) Bezeichnung : SILICOPHOSPHAT-LEUCHTSTOFFE

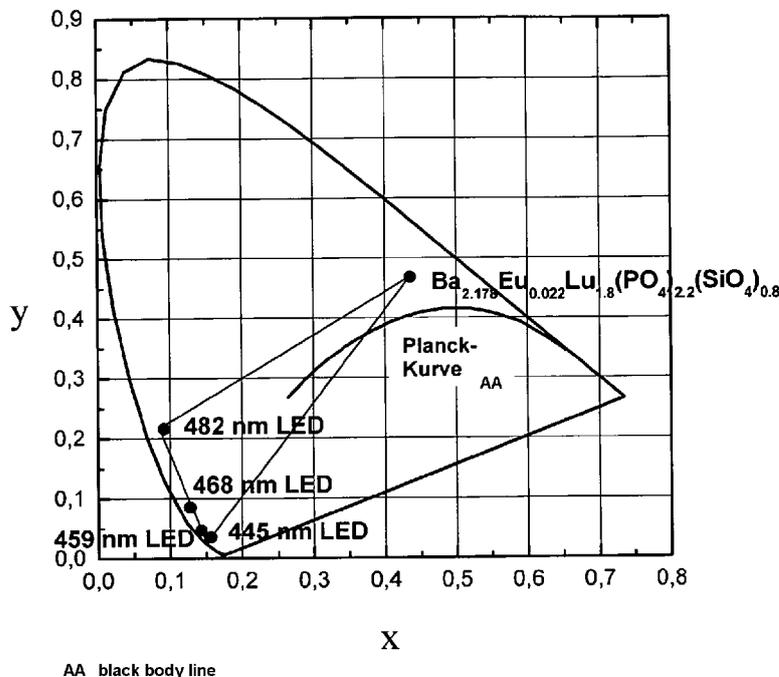


Fig. 5

(57) Abstract: The invention relates to compounds of the general formula (I):  $(Ba_{1-a-b}Sr_aEu_b)_{2+x}(Lu_{1-c-d}Y_cGd_d)_{2-x}(PO_4)_{2+x}(SiO_4)_{1-x}$ , where b is a value in the range  $0 < b \leq 0.2$ , a, c, d are each, independently of one another, a value in the range from 0 to 1, x is a value in the range from 0 to 0.8, and a process for preparing these luminophores and their use as conversion luminophores or in luminous materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel (I):  $(Ba_{1-a-b}Sr_aEu_b)_{2+x}(Lu_{1-c-d}Y_cGd_d)_{2-x}(PO_4)_{2+x}(SiO_4)_{1-x}$ , wobei b steht für einen Wert aus dem Bereich  $0 < b \leq 0,2$ , a, c, d stehen unabhängig voneinander für einen Wert aus dem Bereich von 0 bis 1, x steht für einen Wert aus dem Bereich von 0 bis 0,8 sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Leuchtstoffe und deren Verwendung als Konversionsleuchtstoffe bzw. in Leuchtmitteln.

WO 2012/034625 A1

IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:** — *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

## Silicophosphat-Leuchtstoffe

Die Erfindung betrifft Silicophosphat-Verbindungen, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und deren Verwendung als Konversionsleuchtstoffe bzw. in Leuchtmitteln.

Anorganische Leuchtstoffe werden in Fluoreszenzlichtquellen, emissiven Bildschirmen und als Szintillatorkristalle oder -keramiken für die Konversion von nicht sichtbarer Strahlung oder Hochenergiepartikeln in sichtbares Licht verwendet. Materialklassen, die weite Verbreitung für diese Aufgabe gefunden hat, sind die  $Ce^{3+}$  dotierten Granate, der allgemeinen Zusammensetzung  $(Y_{1-w-x-y-z}Gd_xLu_yTb_z)_3(Al_{1-a-b}Ga_aSc_b)_5O_{12}:Ce_w$ , wobei die VARIation der Zusammensetzung zur Optimierung des Spektrums, der Stabilität, der Abklingzeit und/oder zur Umgehung von Patentansprüchen herangezogen werden kann.

Schon 1996, d.h. kurz nach der technischen Realisierung einer blau-emittierenden (In,Ga)N LED mit hoher Energieeffizienz und einem Lichtstrom von mehreren Candela, wurden weiße LEDs durch die teilweise Konversion des blauen Lichts mit eben diesen Granaten realisiert, da die gelb-orange Emissionsfarbe dieser Leuchtstoffe komplementär zur blauen Emissionsfarbe der LED ist und man somit durch additive Farbmischung weißes Licht erhält.

Bis heute enthalten daher viele kommerziell erhältliche weiß-emittierende LEDs einen blau-emittierenden (In,Ga)N Halbleiterchip, der mit einem lumineszierendem Schirm bestehend aus einem keramischen  $Ce^{3+}$  dotierten Granat beschichtet ist.

Nichtsdestotrotz geht die Suche nach alternativen gelb-orange emittierenden Konvertermaterialien für Hochleistungs-LEDs unvermindert

weiter. Hier stehen zur Zeit vor allem  $\text{Ce}^{3+}$  oder  $\text{Eu}^{2+}$  dotierte Nitride und Oxynitride im Mittelpunkt des Interesses, da durch die hohe zentroide Verschiebung in diesen Wirtsgittern diese Aktivatoren Lumineszenz im grünen bis roten Spektralbereich zeigen, während in den meisten rein oxidischen Materialien sowohl  $\text{Ce}^{3+}$  als auch  $\text{Eu}^{2+}$  vor allem im UV- oder im blauen Spektralbereich lumineszieren.

Leuchtstoffe auf Basis der Eulytine Struktur wurden erstmals von G. Blasse beschrieben [J. Sol. State Chem. 2, 27-30 (1970)]. Allerdings wurden bisher nur Zusammensetzungen untersucht, die mit  $\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Ce}^{3+}$  dotiert sind. Diese sind jedoch für die Anregung mit blauen LEDs nicht geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Silicophosphat-Leuchtstoffe zu entwickeln, die eine gelb-orange Lumineszenz aufweisen und sich besonders für den Einsatz in Hochleistungs-pcLEDs zur Erzeugung kaltweißen Lichtes eignen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass  $\text{Eu}^{2+}$  dotierte Erdalkali-Luthetium-haltige-Silicophosphat-Leuchtstoffe die oben genannte Aufgabe erfüllen. Aufgrund der sehr breiten Fluoreszenzbande und des Farbpunktes sind diese Leuchtstoffe besonders für die Erzeugung von kaltweißen Lichtes geeignet. Sie zeichnen sich gegenüber den bekannten mit  $\text{Eu}^{3+}$  oder  $\text{Ce}^{3+}$  dotierten  $\text{Ba}_2\text{Y}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ -Leuchtstoffen durch die höhere Absorptionsstärke im blauen Spektralbereich aus.

Eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine Verbindung der Formel I,



wobei

b steht für einen Wert aus dem Bereich von  $0 < b \leq 0,2$

a, c, d stehen unabhängig voneinander für einen Wert aus dem Bereich von 0 bis 1

x steht für einen Wert aus dem Bereich von 0 bis 0,8.

Vorzugsweise steht x für einen Wert aus dem Bereich 0,05 bis 0,5 und insbesondere bevorzugt aus dem Bereich 0,1 bis 0,3.

5 Vorzugsweise steht a für einen Wert aus dem Bereich 0 bis 0,5, insbesondere bevorzugt aus dem Bereich 0 bis 0,2.

Vorzugsweise steht b für einen Wert aus dem Bereich  $0 < b < 0,1$ .

Vorzugsweise stehen c und d unabhängig voneinander für einen Wert aus dem Bereich von 0 bis 0,8.

10

Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bzw. die Mischungen o.g. erfindungsgemäßen Mischungen gemeinsam auch vereinfacht als Leuchtstoffe bezeichnet.

15 Erfindungsgemäße Leuchtstoffe in geringen Mengen eingesetzt ergeben bereits gute LED-Qualitäten. Die LED-Qualität wird dabei über übliche Parameter, wie beispielsweise den Color Rendering Index oder den Farbpunkt in CIE x und CIE y Koordinaten beschrieben.

20 Der Color Rendering Index oder CRI ist eine dem Fachmann geläufige, einheitslose lichttechnische Größe, welche die Farbwiedergabetreue einer künstlichen Lichtquelle mit derjenigen des Sonnenlichtes bzw. Filamentlichtquellen vergleicht (die beiden letztgenannten besitzen einen CRI von 100).

25

CIE x und CIE y stehen für die Koordinaten im dem dem Fachmann geläufigen CIE Normfarbdiagramm (hier Normalbeobachter 1931), mit denen die Farbe einer Lichtquelle beschrieben wird.

30 Alle oben aufgeführten Größen werden nach dem Fachmann geläufigen Methoden aus Emissionsspektren der Lichtquelle berechnet.

Im Kontext dieser Anmeldung wird als gelb-orange Licht solches Licht bezeichnet, dessen Intensitätsmaximum zwischen 560 und 590 nm Wellenlänge liegt und als rotes Licht, dessen Maximum zwischen 600 und 670 nm Wellenlänge liegt.

5

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I umfassend folgende Schritte:

- a) Mischen von Lutetium-, Europium-, Silicium-, Barium-, Strontium-, Yttrium-, Gadolinium- und/oder Phosphat-haltigen Materialien
- 10 b) Zugabe mindestens eines weiteren anorganischen und/oder organischen Stoffes
- c) thermische Behandlung der Mischung.

15

Bei der oben genannten thermischen Behandlung ist es bevorzugt, wenn diese zumindest teilweise unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt wird. Im Schritt c) erfolgt die Umsetzung üblicherweise bei einer Temperatur oberhalb 800 °C. Vorzugsweise erfolgt die thermische Behandlung in einem Mehrstufenprozess, besonders bevorzugt 3-Stufig, d.h. zuerst wird bei einer Temperatur > 900 °C unter Luft kalziniert und anschließend vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb 1400°C, besonders bevorzugt bei T = 1500 bis 1700 °C unter reduzierenden Bedingungen geheizt. Die reduzierenden Bedingungen werden dabei z.B. mit Kohlenmonoxid, Formiergas oder Wasserstoff oder zumindest Vakuu  
20 oder Sauerstoffmangel-Atmosphäre eingestellt, bevorzugt unter Kohlenmonoxid erzeugt. Nach dem Vermahlen wird erneut bei einer Temperatur > 1000 °C, vorzugsweise zwischen 1100 und 1300°C kalziniert, vorzugsweise unter Formiergas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Strom und insbesondere bevorzugt im N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> -Strom (90 - 70 : 10 - 30).

25

30

Als anorganischen oder organischen Stoff (im Schritt b) wird ein Stoff aus der Gruppe der Ammoniumhalogenide, vorzugsweise Ammoniumchlorid, Erdalkalifluoride wie Calcium-, Strontium- oder Bariumfluorid, Borate,

Borsäure, Carbonate, vorzugsweise Ammoniumhydrogencarbonat, Alkoholate wie Oxalate und/oder Kieselsäure wie Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe kann entweder über eine herkömmliche Festkörperdiffusionsmethode (ausgehend von den Oxiden, Nitraten, Carbonaten oder Halogeniden der entsprechenden Erdalkalimetalle, Halbmetalle, Metalle oder Seltenerden) oder nasschemisch aus anorganischen und/oder organischen Metall- und/oder Seltenerd-Salzen mittels Sol-Gel-Verfahren, Copräzipitations- und /oder 10 Trocknungsverfahren erfolgen. Bevorzugt ist erfindungsgemäß die Festkörperdiffusionsmethode.

Bei den nasschemischen Verfahren über wässrige Vorstufen (Precursoren) der Leuchtstoffe sind folgende Methoden bekannt:

- 15 • Cofällung (auch Copräzipitation genannt) mit einer  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Lösung (siehe z.B. Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präp. anorg. Chem. 2002)
- Pecchini-Verfahren mit einer Lösung aus Zitronensäure und Ethylenglykol (siehe z.B. Annual Review of Materials Research Vol. 20 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)
- 25 • Eindampfen von Nitratlösungen und thermischer Umsetzung des Rückstandes

Bei der o.g. Cofällung werden z.B. Chloridlösungen der entsprechenden Leuchtstoffedukte mit einer  $\text{TEOS}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Lösung versetzt, wodurch sich

der Leuchtstoffprecursor bildet, der anschließend durch eine ein- oder mehrstufige thermische Behandlung in den Leuchtstoff umgewandelt wird.

5 Beim Pecchini-Verfahren werden z.B. 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.

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

15 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  $< 200^{\circ}\text{C}$  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.

20

Die o.g. 6 VerfahrensVArianten sind ausführlich in der WO2007/144060 (Merck) beschrieben, die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird.

25 Die erfindungsgemäßen gelb-orange-emittierenden Leuchtstoffe können auch mit rot-emittierenden Leuchtstoffen gemischt werden, wodurch sich

solche Mischungen sehr gut für Anwendungen in der Allgemeinbeleuchtung (z.B. für warm-weiße LEDs) und LCD-backlighting eignen.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher eine Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I und  
 5 mindestens einen rot-emittierenden Leuchtstoff, wobei dieser vorzugsweise ausgewählt wird aus Ce-dotierten Granaten, Eu-dotierten Thiogallaten, Eu-dotierten Sulfoseleniden und Eu- und/oder Ce-dotierten Nitriden, Oxynitriden, Aluminonitriden und/oder Mn(IV) dotierten Oxiden und/oder Fluoriden. Dabei kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn der rot-emittierende Leuchtstoff ausgewählt ist aus den nitridischen Leuchtstoffen,  
 10 vorzugsweise  $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ ,  $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu$ ,  $(Ca, Sr, Ba)SiN_2:Eu$ ,  $(Ca, Sr, Ba)_6Si_3O_6N_4:Eu$ ,  $(A_{2-0,5y-x}Eu_xSi_5N_{8-y}O_y)$ , wobei A steht für ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus Ca, Sr, Ba und x steht für einen Wert aus dem Bereich von 0,005 bis 1 und y steht für einen Wert aus dem  
 15 Bereich von 0,01 bis 3 oder Varianten der genannten Verbindungen, bei denen einzelne Gitterpositionen durch andere chemische Elemente, wie Alkalimetalle, Aluminium, Gallium, oder Gadolinium, substituiert sind bzw. solche weiteren Elemente als Dotierstoff Fehlstellen besetzen. Dem Fachmann bekannte und geeignete Materialsysteme stellen Siliconitride und Alumosiliconitride dar (vgl. Xie, Sci. Technol. Adv. Mater. 2007, 8, 588-  
 20 600): 1-1-2-Nitride, wie z.B. das  $CaSiN_2:Eu^{2+}$  (Le Toquin, Cheetham, Chem. Phys. Lett. 2006, 423, 352.), 2-5-8-Nitride, wie das  $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$  (Li et al., Chem. Mater. 2005, 15, 4492) und Alumosiliconitride, wie das  $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu^{2+}$  (K. Uheda et al.,  
 25 Electrochem. Solid State Lett. 2006, 9, H22).

Die Verbindung  $A_{2-0,5y-x}Eu_xSi_5N_{8-y}O_y$ , wobei A steht für ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus Ca, Sr, Ba und x steht für einen Wert aus dem Bereich von 0,005 bis 1 und y steht für einen Wert aus dem Bereich von 0,01 bis 3 ist in der Patentanmeldung EP10000933.1 beschrieben und wird  
 30 im folgenden Verbindung der Formel II genannt. Dabei kann die

Verbindung als Reinstoff oder im Gemisch mit mindestens einer weiteren Silicium und Sauerstoff enthaltenden Verbindung vorliegen, wobei es bevorzugt ist, wenn die mindestens eine weitere Silicium und Sauerstoff enthaltende Verbindung ein Reaktionsnebenprodukt der Herstellung der Verbindung der Formel II ist und diese die anwendungsrelevanten optischen Eigenschaften der Verbindung der Formel II nicht nachteilig beeinflusst. Daher ist eine Mischung enthaltend eine Verbindung der Formel II, die erhältlich ist durch ein Verfahren, bei dem in einem Schritt a) geeignete Edukte ausgewählt aus binären Nitriden, Halogeniden und Oxiden oder entsprechenden reaktiven Formen dazu gemischt werden und das Gemisch in einem Schritt b) unter reduktiven Bedingungen thermisch behandelt wird ein weiterer Erfindungsgegenstand.

In den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel II steht A in bevorzugten Ausführungsformen für Sr, während x in bevorzugten Ausführungsformen steht für einen Wert aus dem Bereich von 0,01 bis 0,8, vorzugsweise aus dem Bereich 0,02 bis 0,7 und insbesondere bevorzugt aus dem Bereich 0,05 bis 0,6 und insbesondere bevorzugt aus dem Bereich 0,1 bis 0,4 und y in bevorzugten Ausführungsformen steht für einen Wert aus dem Bereich von 0,1 bis 2,5, vorzugsweise aus dem Bereich 0,2 bis 2 und insbesondere bevorzugt aus dem Bereich 0,22 bis 1,8.

Zur Herstellung von Leuchtstoffen der Formel II werden in einem Schritt a) geeignete Edukte ausgewählt aus binären Nitriden, Halogeniden und Oxiden oder entsprechenden reaktiven Formen dazu gemischt und das Gemisch in einem Schritt b) unter reduktiven Bedingungen thermisch behandelt. Bei der oben genannten thermischen Behandlung ist es bevorzugt, wenn diese zumindest teilweise unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt wird. Im Schritt b) erfolgt die Umsetzung üblicherweise bei einer Temperatur oberhalb 800 C, vorzugsweise bei einer Temperatur oberhalb 1200°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1400°C – 1800°C. Die reduktiven Bedingungen werden dabei z.B. mit Kohlenmonoxid, Formiergas oder Wasserstoff oder zumindest

VAKuum oder Sauerstoffmangel-Atmosphäre eingestellt, bevorzugt im Stickstoffstrom, vorzugsweise im  $N_2/H_2$ -Strom und insbesondere bevorzugt im  $N_2/H_2/NH_3$ -Strom eingestellt. Soll die Verbindungen der Formel II rein hergestellt werden, so kann dies entweder über genaue Kontrolle der Eduktstöchiometrie oder durch mechanisches Abtrennen der Kristalle der Verbindungen der Formel II von den glasartigen Anteilen erfolgen. Die Abtrennung kann beispielsweise über die unterschiedliche Dichte, Partikelform oder Partikelgröße nach dem Fachmann bekannten Trennmethode

5

10

erfolgen. Dabei liegen erfindungsgemäß die Verbindung (bzw. Leuchtstoff) gemäß Formel I und der mindestens eine rot emittierende Leuchtstoff üblicherweise im Gewichtsverhältnis 20:1 bis 1:1 vor. Erfindungsgemäß bevorzugt ist es, wenn der mindestens eine Leuchtstoff der Formel I und der mindestens eine rot emittierende Leuchtstoff im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 3:1 und insbesondere bevorzugt 6:1 bis 4:1 vorliegen.

15

20

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung einer Leuchtstoffmischung bei dem mindestens eine Verbindung (bzw. Leuchtstoff) der Formel I mit mindestens einem rot emittierenden Leuchtstoff gemischt wird.

25

Die Partikelgröße der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe beträgt üblicherweise zwischen 50 nm und 30  $\mu m$ , vorzugsweise zwischen 1  $\mu m$  und 20  $\mu m$ .

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzen die Leuchtstoffe in Partikelform eine geschlossene Oberflächenbeschichtung, die aus  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$  und/oder  $Y_2O_3$  oder Mischoxide daraus besteht. Diese Oberflächenbeschichtung hat den Vorteil, dass durch eine geeignete Abstufung der Brechungsindices der Beschichtungsmaterialien eine Anpassung des Brechungsindex mit der Umgebung erzielt werden kann. In

diesem Fall wird die Streuung des Lichtes an der Oberfläche des Leuchtstoffes verringert und ein größerer Anteil des Lichtes kann in den Leuchtstoff eindringen und dort absorbiert und konvertiert werden. Außerdem ermöglicht es die Brechungsindex-angepasste  
5 Oberflächebeschichtung, dass mehr Licht aus dem Leuchtstoff ausgekoppelt wird, weil die interne Totalreflexion verringert wird.

Zudem ist eine geschlossene Schicht dann vorteilhaft, wenn der Leuchtstoff verkapselt werden muss. Dies kann erforderlich sein, um einer  
10 Empfindlichkeit des Leuchtstoffes oder Teilen davon gegen diffundierendes Wasser oder andere Materialien in der unmittelbaren Umgebung zu entgegnen. Ein weiterer Grund für die Verkapselung mit einer geschlossenen Hülle ist eine thermische Entkoppelung des eigentlichen Leuchtstoffes von der Wärme, die im Chip entsteht. Diese Wärme führt zu  
15 einer Verringerung der Fluoreszenzlichtausbeute des Leuchtstoffes und kann auch die Farbe des Fluoreszenzlichts beeinflussen. Schließlich ist es möglich durch eine solche Beschichtung die Effizienz des Leuchtstoffes zu erhöhen, indem im Leuchtstoff entstehende Gitterschwingungen in ihrer Ausbreitung an die Umgebung gehindert werden.

Außerdem bevorzugt ist es, wenn die Leuchtstoffe eine poröse Oberflächenbeschichtung besitzen, die aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder Mischoxide daraus oder aus der Leuchtstoff-  
25 zusammensetzung besteht. Diese porösen Beschichtungen bieten die Möglichkeit, den Brechungsindex einer Einzelschicht weiter zu reduzieren. Die Herstellung solcher poröser Beschichtungen kann nach drei herkömmlichen Methoden geschehen, wie sie in WO 03/027015 beschrieben werden, die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird: das Ätzen von Glas (z.B.  
30 Natron-Kalk-Gläser (siehe US 4019884)), das Aufbringen einer porösen Schicht und die Kombination aus poröser Schicht und einem Ätzvorgang.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzen die Leuchtstoffpartikel eine Oberfläche, die funktionelle Gruppen trägt, welche eine chemische Anbindung an die Umgebung, vorzugsweise bestehend aus Epoxy- oder Silikonharz ermöglicht. Diese funktionellen Gruppen können z.B. über Oxogruppen angebundene Ester oder andere Derivate sein, die mit Bestandteilen der Bindemittel auf Basis von Epoxiden und / oder Silikonen Verknüpfungen eingehen können. Solche Oberflächen haben den Vorteil, dass eine homogene Einmischung der Leuchtstoffe in das Bindemittel ermöglicht wird. Des Weiteren können dadurch die rheologischen Eigenschaften des Systems Leuchtstoff / Bindemittel und auch die Topfzeiten in einem gewissen Masse eingestellt werden. Damit wird die Verarbeitung der Gemische vereinfacht.

Da die auf dem LED Chip aufgebrachte erfindungsgemäße Leuchtstoffschicht vorzugsweise aus einem Gemisch von Silikon und homogenen Leuchtstoffpartikeln besteht, welches im Volumenguss aufgebracht wird, und das Silikon eine Oberflächenspannung aufweist, ist diese Leuchtstoffschicht auf mikroskopischer Ebene nicht einheitlich bzw. ist die Dicke der Schicht nicht durchweg konstant. Dies ist in der Regel auch der Fall wenn der Leuchtstoff nicht nach dem Volumengussverfahren, sondern im sogenannten Chip-Level-Konversionsverfahren, bei dem eine hochkonzentrierte, dünne Leuchtstoffschicht mit Hilfe von elektrostatischen Methoden direkt auf die Oberfläche des Chips appliziert wird, aufgebracht wird.

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

Die Herstellung von plättchenförmigen Leuchtstoffen als weitere bevorzugte Ausführungsform geschieht nach herkömmlichen Verfahren aus den entsprechenden Metall- und/oder Seltenerd-Salzen. Das Herstellverfahren

ist in EP 763573 und DE 102006054331 ausführlich beschrieben, welche voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt werden. Diese plättchenförmigen Leuchtstoffe können hergestellt werden, indem ein natürlicher oder synthetisch

5 hergestellter hoch stabiler Träger bzw. ein Substrat aus beispielsweise Glimmer-,  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ -, Glas- oder  $\text{TiO}_2$ -Plättchen, welches ein sehr großes Aspektverhältnis aufweist, eine atomar glatte Oberfläche und eine einstellbare Dicke besitzt, durch Fällungsreaktion in wässriger Dispersion oder Suspension mit einer Leuchtstoffschicht beschichtet werden kann.

10 Neben Glimmer,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Glas oder  $\text{TiO}_2$  oder Gemischen derselben können die Plättchen auch aus dem Leuchtstoffmaterial selbst bestehen, oder aus einem Material aufgebaut sein. Falls das Plättchen selbst lediglich als Träger für die Leuchtstoffbeschichtung dient, muss diese aus einem Material bestehen, welches transparent für die Primärstrahlung

15 der LED ist, oder die Primärstrahlung absorbiert und diese Energie auf die Leuchtstoffschicht überträgt. Die plättchenförmigen Leuchtstoffe werden in einem Harz (z.B. Silikon- oder Epoxidharz), dispergiert und diese Dispersion wird auf dem LED Chip aufgebracht.

Die plättchenförmigen Leuchtstoffe können in Dicken von 50 nm bis zu

20 etwa 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 150 nm und 5  $\mu\text{m}$ , grosstechnisch hergestellt werden. Der Durchmesser beträgt dabei von 50 nm bis 20  $\mu\text{m}$ . Er besitzt in der Regel ein Aspektverhältnis (Verhältnis des Durchmessers zur Teilchendicke) von 1: 1 bis 400 : 1, und insbesondere 3 : 1 bis 100 : 1. Die Plättchenausdehnung (Länge x Breite) ist von der Anordnung

25 abhängig. Plättchen eignen sich auch als Streuzentren innerhalb der Konversionsschicht, insbesondere dann, wenn sie besonders kleine Abmessungen aufweisen.

Die dem LED Chip zugewandte Oberfläche des erfindungsgemäßen plättchenförmigen Leuchtstoffes kann mit einer Beschichtung versehen

30 werden, welche entspiegelnd in Bezug auf die von dem LED Chip emittierte Primärstrahlung wirkt. Dies führt zu einer Verringerung der Rückstreuung

der Primärstrahlung, wodurch diese besser in den erfindungsgemäßen Leuchtstoffkörper eingekoppelt werden kann.

Hierfür eignen sich beispielsweise brechzahlangepasste Beschichtungen, die eine folgende Dicke  $d$  aufweisen müssen:  $d = [\text{Wellenlänge der Primärstrahlung des LED Chips} / (4 * \text{Brechzahl der Leuchtstoffkeramik})]$ , s. beispielsweise Gerthsen, Physik, Springer Verlag, 18. Auflage, 1995. Diese Beschichtung kann auch aus photonischen Kristallen bestehen. Wobei hierunter auch eine Strukturierung der Oberfläche des plättchenförmigen Leuchtstoffes fällt, um bestimmte Funktionalitäten zu erreichen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe in Form von keramischen Körpern erfolgt analog nach dem in der DE 102006037730 (Merck) beschriebenen Verfahren, die voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme eingefügt wird. Dabei wird der Leuchtstoff durch Mischen der entsprechenden Edukte und Dotierstoffe nasschemisch hergestellt, anschließend isostatisch verpresst und in Form eines homogenen dünnen und nicht porösen Plättchens direkt auf die Oberfläche des Chips aufgebracht. Somit findet keine ortsabhängige Variation der Anregung und Emission des Leuchtstoffes statt, wodurch die damit ausgerüstete LED einen homogenen und farbkonstanten Lichtkegel emittiert und über eine hohe Lichtleistung verfügt. Die keramischen Leuchtstoffkörper können z.B. als Plättchen in Dicken von einigen 100 nm bis zu etwa 500  $\mu\text{m}$  großtechnisch hergestellt werden. Die Plättchenausdehnung (Länge x Breite) ist von der Anordnung abhängig. Bei direkter Aufbringung auf den Chip ist die Größe des Plättchens gemäß der Chipausdehnung (von ca. 100  $\mu\text{m}$  \* 100  $\mu\text{m}$  bis zu mehreren  $\text{mm}^2$ ) mit einem gewissen Übermaß von ca. 10% - zu 30% der Chipoberfläche bei geeigneter Chipanordnung (z.B. Flip-Chip-Anordnung) oder entsprechend zu wählen. Wird das Leuchtstoffplättchen über einer fertigen LED angebracht, so ist der austretende Lichtkegel vollständig vom Plättchen zu erfassen.

Die Seitenflächen des keramischen Leuchtstoffkörpers können mit einem Leicht- oder Edelmetall, vorzugsweise Aluminium oder Silber verspiegelt werden. Die Verspiegelung bewirkt, dass kein Licht lateral aus dem Leuchtstoffkörper austritt. Lateral austretendes Licht kann den aus der LED auszukoppelnden Lichtstrom verringern. Die Verspiegelung des keramischen Leuchtstoffkörpers erfolgt in einem Prozessschritt nach der isostatischen Verpressung zu Stangen oder Plättchen, wobei vor der Verspiegelung eventuell ein Schneider der Stangen oder Plättchen in die erforderliche Größe erfolgen kann. Die Seitenflächen werden hierzu z.B. mit einer Lösung aus Silbernitrat und Glucose benetzt und anschließend bei erhöhter Temperatur einer Ammoniak-Atmosphäre ausgesetzt. Hierbei bildet sich z.B. ein silberner Belag auf den Seitenflächen aus.

Alternativ bieten sich auch stromlose Metallisierungsverfahren an, siehe beispielsweise Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter Verlag oder Ullmanns Enzyklopädie der chemischen Technologie.

Der keramische Leuchtstoffkörper kann, falls erforderlich, mit einer Wasserglaslösung auf dem Untergrund eines LED Chip fixiert werden.

In einer weiteren Ausführungsform besitzt der keramische Leuchtstoffkörper auf der, einem LED Chip entgegengesetzten Seite eine strukturierte (z.B. pyramidale) Oberfläche. Somit kann möglichst viel Licht aus dem Leuchtstoffkörper ausgekoppelt werden. Die strukturierte Oberfläche auf dem Leuchtstoffkörper wird dadurch hergestellt, in dem beim isostatischen Verpressen das Presswerkzeug eine strukturierte Pressplatte aufweist und dadurch eine Struktur in die Oberfläche prägt. Strukturierte Oberflächen sind dann gewünscht, wenn möglichst dünne Leuchtstoffkörper bzw. Plättchen hergestellt werden sollen. Die Pressbedingungen sind dem Fachmann bekannt (siehe J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe, Kap. 4, Deutscher Wirtschaftsdienst,

1998). Wichtig ist, dass als Presstemperaturen  $2/3$  bis zu  $5/6$  der Schmelztemperatur des zu verpressenden Stoffes verwendet werden.

5 Die Anregbarkeit der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe erstrecken sich zudem über einen weiten Bereich, der von etwa 410 nm bis 530 nm, bevorzugt 430 nm bis zu etwa 500 nm reicht. Damit sind diese Leuchtstoffe nicht nur zur Anregung durch violett oder blau emittierende Lichtquellen wie LEDs oder konventionelle Entladungslampen (z.B. auf Hg-Basis) geeignet, sondern auch für Lichtquellen wie solche, welche die blaue  $\text{In}^{3+}$ -Linie bei  
10 451 nm ausnutzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Lichtquelle, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Halbleiter und mindestens einen Leuchtstoff nach Formel I enthält.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Lichtquelle dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Halbleiter und mindestens eine Verbindung nach Formel I sowie mindestens einen rot emittierenden Leuchtstoff enthält. Vorzugsweise ist diese Beleuchtungseinheit weiß  
20 emittierend oder emittiert Licht mit einem bestimmten Farbpunkt (Color-on-demand-Prinzip).

Unter dem color-on-demand Konzept versteht man die Realisierung von Licht eines bestimmten Farbpunktes mit einer pcLED (= phosphor  
25 converted LED) unter Einsatz eines oder mehrerer Leuchtstoffe. Dieses Konzept wird z.B. verwendet, um bestimmte Corporate Designs, z.B. für beleuchtete Firmenlogos, Marken etc. zu erzeugen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lichtquelle handelt es sich bei dem Halbleiter 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.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lichtquelle 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).

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lichtquelle 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.

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

20 Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können entweder in einem Harz dispergiert (z.B. Epoxy- oder Siliconharz), oder bei geeigneten Größenverhältnissen direkt auf der Lichtquelle 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.

30 Weitere Erfindungsgegenstände sind eine Beleuchtungseinheit, insbesondere zur Hintergrundbeleuchtung von Anzeigevorrichtungen, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie mindestens eine oben beschriebene Lichtquelle enthält und entsprechende Anzeigevorrichtungen, insbesondere Flüssigkristallanzeigevorrichtung (LC Display), mit einer

Hintergrundbeleuchtung, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens eine solche Beleuchtungseinheit enthalten.

Weiterhin bevorzugt ist eine Beleuchtungseinheit, insbesondere zur  
5 Allgemeinbeleuchtung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie einen CRI (=color rendering index) > 60, vorzugsweise > 70, noch bevorzugter >85 aufweist. CRI-Werte > 85 können allerdings nur realisiert werden, wenn der erfindungsgemäße gelb-orange Leuchtstoff nach Formel I zusätzlich mit roten Leuchtstoffen in der LED kombiniert wird.

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

Dadurch ist es möglich, dass an einem zentralen Ort der Halbleiter  
15 installiert wird und dieser 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  
20 sein können, und einem Lichtleiter, der an die Lichtquelle angekoppelt ist, realisieren. Auf diese Weise ist es möglich, eine starke Lichtquelle 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  
25 gekoppelt sind, zu installieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe zur teilweisen oder vollständigen  
30 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 Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung in weitestem Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend  
10 aufgeführten Anmeldungen und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt. 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  
15 käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden.

## Beispiele

### 5 **Beispiel 1: Herstellung von $\text{Ba}_{2.178}\text{Eu}_{0.022}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$**

0.0172 g (0.049 mmol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1.5918 g (4.000 mmol)  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 1.2912 g (9.778 mmol)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 1.9103 g (9.680 mmol)  $\text{BaCO}_3$ , 0.2136 g (3.555 mmol)  $\text{SiO}_2$  und 0.02 g (0.323 mmol)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  werden mit Aceton  
10 aufgeschlämmt und in einem Achatmörser gründlich vermengt. Das Pulver wird getrocknet und für 5 h bei 1000 °C zur Phasenbildung an Luft kalziniert. Anschließend wird 10 h bei 1550 °C unter CO geheizt, damit die Kristallisation einsetzt und Europium zum diValenten Zustand reduziert wird. Schließlich wird das Pulver nach dem Vermahlen erneut einer  
15 Kalzination unterworfen, und zwar nun für 5 h bei 1200 °C unter Formiergas  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (90/10), um verbliebenes  $\text{Eu}^{3+}$  vollständig zu reduzieren. Der erhaltene Sinterkuchen wird gemahlen und durch ein 36 µm Sieb gesiebt.  
Der CIE1931 Farbpunkt des Leuchtstoffes liegt bei  $x = 0,436$  und  $y =$   
20  $0,467$ , wobei das Lumenäquivalent 301 lm/W ist.

### **Beispiel 2: Herstellung von $\text{Ba}_{2.112}\text{Eu}_{0.088}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$**

25 0.0687 g (0.195 mmol)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 1.5900 g (3.996 mmol)  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 1.2899 g (9.778 mmol)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 1.8504 g (9.377 mmol)  $\text{BaCO}_3$ , 0.2134 g (3.552 mmol)  $\text{SiO}_2$  und 0.02 g (0.323 mmol)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  werden mit Aceton  
aufgeschlämmt und in einem Achatmörser gründlich vermengt. Das Pulver wird getrocknet und für 5 h bei 1000 °C zur Phasenbildung an Luft  
30 kalziniert. Anschließend wird 10 h bei 1550 °C unter CO geheizt, damit die Kristallisation einsetzt und Europium zum diValenten Zustand reduziert wird. Schließlich wird das Pulver nach dem Vermahlen erneut einer

Kalzination unterworfen, und zwar nun für 5 h bei 1200 °C unter Formiergas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (90/10), um verbliebenes Eu<sup>3+</sup> vollständig zu reduzieren. Der erhaltene Sinterkuchen wird gemahlen und durch ein 36 µm Sieb gesiebt.

5 Der CIE1931 Farbpunkt des Leuchtstoffes liegt bei x = 0,426 und y = 0,472, wobei das Lumenäquivalent 307 lm/W ist

### **Darstellung von nitridischen Leuchtstoffen für Mischungen**

#### 10 **Beispiel 3A: Herstellung von Sr<sub>1,8</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>7,6</sub>O<sub>0,4</sub>:Eu**

13,96 g Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 0,996 g EuN und 4,512 g Siliciumdioxid werden in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox eingewogen und vermischt. Das entstandene Gemisch wird in einen Molybdäntiegel gefüllt und in einen Rohrofen  
15 überführt. Anschließend wird das Gemisch 8 Stunden bei 1600 °C unter einer Stickstoff/Wasserstoffatmosphäre kalziniert. Nach Abkühlung wird der Rohleuchtstoff entnommen, kurz gemörsert und erneut in einen Molybdäntiegel gefüllt, der dann in einen Hochdruckofen überführt wird. In diesem wird der Leuchtstoff erneut 8 Stunden bei 1600 °C unter einem  
20 Stickstoffdruck von 65 bar kalziniert.

Nach Abkühlung wird der Leuchtstoff entnommen und in 100 ml 1molarer Salzsäure suspendiert. Die entstehende Suspension wird 3 Stunden gerührt, anschließend wird der Rührer ausgeschaltet. Nach einigen Minuten wird der Überstand abgegossen, der verbleibende Rückstand wird erneut in  
25 VE-Wasser aufgenommen, abgenutscht, mit VE-Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

#### 30 **Beispiel 3B: Herstellung von Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>7,666</sub>O<sub>0,5</sub>:Eu**

17,84 g Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 2,655 g EuN und 22,21 g Siliciumnitrid und 1,502 Siliciumdioxid werden in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox eingewogen

und vermischt. Das entstandene Gemisch wird in einen Molybdäntiegel gefüllt und in einen Rohrofen überführt. Anschließend wird das Gemisch 8 Stunden bei 1600 °C unter einer Stickstoff/Wasserstoffatmosphäre kalziniert. Nach Abkühlung wird der Rohleuchtstoff entnommen, kurz gemörsert und erneut in einen Molybdäntiegel gefüllt, der dann in einen Hochdruckofen überführt wird. In diesem wird der Leuchtstoff erneut 8 Stunden bei 1600 °C unter einem Stickstoffdruck von 65 bar kalziniert. Nach Abkühlung wird der Leuchtstoff entnommen und in 100 ml VE-Wasser suspendiert. Die entstehende Suspension wird 30 Minuten gerührt, anschließend wird der Rührer ausgeschaltet. Nach einigen Minuten wird der Überstand abgegossen, der verbleibende Rückstand wird erneut in VE-Wasser aufgenommen, abgenutscht, mit VE-Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

### Beispiel 3C: Herstellung des Leuchtstoffs $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

1,84 g  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ , 0,166 g EuN und 2,33 g Siliciumnitrid werden in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox eingewogen und vermischt. Das entstandene Gemisch wird in einen Molybdäntiegel gefüllt und in einen Rohrofen überführt. Anschließend wird das Gemisch 8 Stunden bei 1600 °C unter einer Stickstoff/Wasserstoffatmosphäre kalziniert. Nach Abkühlung wird der Rohleuchtstoff entnommen, kurz gemörsert und erneut in einen Molybdäntiegel gefüllt, der dann in einen Hochdruckofen überführt wird. In diesem wird der Leuchtstoff erneut 8 Stunden bei 1600 °C unter einem Stickstoffdruck von 65 bar kalziniert.

Nach Abkühlung wird der Leuchtstoff entnommen und in 100 ml VE-Wasser suspendiert. Die entstehende Suspension wird 30 Minuten gerührt, anschließend wird der Rührer ausgeschaltet. Nach einigen Minuten wird der Überstand abgegossen, der verbleibende Rückstand wird erneut in VE-Wasser aufgenommen, abgenutscht, mit VE-Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

**Beispiel 3D: Herstellung des Leuchtstoffs (Sr,Ca)AlSiN<sub>3</sub>:Eu**

5 2,22 g Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 0,33g Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 0,05 g EuN, 1,23 g AlN und 1,4 g Siliciumnitrid  
werden in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox eingewogen und  
vermischt. Das entstandene Gemisch wird in einen Bornitrid-Tiegel gefüllt  
und in eine heißisostatische Presse (HIP) überführt. Es wurde ein  
Stickstoffdruck von 500 bar eingestellt, anschließend wurde das Material  
10 auf 1700 °C erhitzt und 4 Stunden bei dieser Temperatur getempert, hierbei  
stieg der Druck auf 1740 bar. Nach Abkühlung und Ventilation wurde das  
Material entnommen und in 100 ml VE-Wasser suspendiert. Die  
entstehende Suspension wird 30 Minuten gerührt, anschließend wird der  
Rührer ausgeschaltet. Nach einigen Minuten wird der Überstand  
abgegossen, der verbleibende Rückstand wird erneut in VE-Wasser  
15 aufgenommen, abgenutscht, mit VE-Wasser neutral gewaschen und  
getrocknet.

**4. Herstellung der Leuchtstoffmischungen****Beispiel 4.1: Ba<sub>2.178</sub>Eu<sub>0.022</sub>Lu<sub>1.8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2.2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.8</sub>-Nitrid“**

20 10 g des Leuchtstoffes aus Beispiel 1 werden mit 1 g des Leuchtstoffes aus  
Beispiel 3C innig vermischt.

25 Analog wird eine Mischung enthaltend die Leuchtstoffe aus Beispiel 1 und  
3A bzw. 1 und 3B bzw. 1 und 3D hergestellt.

**Beispiel 5: Herstellung einer Leuchtdiode**

30 Die Leuchtstoffmischung aus Beispiel 4.1 wird in einem Taumelmischer mit  
einem 2-Komponenten Silikon (OE 6550 der Fa. Dow Corning) gemischt,  
so dass gleiche Mengen der Leuchtstoffmischung in den beiden  
Komponenten des Silikons dispergiert sind; die Gesamtkonzentration der  
Leuchtstoffmischung im Silikon beträgt 8 Gew.-%.

5 ml jeder der beiden Leuchtstoff enthaltenden Silikon Komponenten werden homogen miteinander gemischt und in einen Dispenser überführt. Mit Hilfe des Dispensers werden leere LED packages von der Fa. OSA optoelectronics, Berlin, welche einen  $100 \mu\text{m}^2$  großen GaN Chip enthalten, befüllt. Danach werden die LEDs in eine Wärmekammer gestellt, um über 1 h bei  $150^\circ\text{C}$  das Silikon zu verfestigen.

Zusammensetzung	Emissionsmax. [nm]	CIE 1931 x, y	Quantenausbeute bei 420 nm*	Lumenäquivalent [lm/W]
$\text{Ba}_{2.178}\text{Eu}_{0.022}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$	580	0.436 0.467	85%	301
$\text{Ba}_{2.178}\text{Eu}_{0.022}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$	575	0,426 0.472	80%	307

\* Quantenausbeuten wurden aus den Emissionsspektren (siehe Fig. 3 und 7) und den Reflexionsgraden bei 420 nm ermittelt

**Tab. 1** zeigt die optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe

CIE x und CIE y stehen für die Koordinaten in dem dem Fachmann geläufigen CIE Normfarbdiagramm (hier Normalbeobachter 1931), mit denen die Farbe einer Lichtquelle beschrieben wird.

Alle oben aufgeführten Größen werden nach dem Fachmann geläufigen Methoden aus Emissionsspektren der Lichtquelle berechnet.

Das Lumenäquivalent [lm/W] ergibt sich aus dem Produkt des normierten Emissionsspektrum  $I(\lambda)$  mit der Augenempfindlichkeitskurve  $V(\lambda)$ .

### Beschreibung der Figuren

5

Fig. 1: zeigt einen Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Leuchtstoffen der Zusammensetzung  $\text{Ba}_{2.2}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$  ohne Dotierung und mit  $\text{Eu}^{2+}$  Dotierung (0.25 – 1.0%) im Vergleich zu dem Diffraktogramm der Referenz  $\text{Ba}_2\text{Y}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ . Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Rigaku Miniflux II unter Verwendung von Cu-K-alpha-Strahlung aufgenommen. Der Messbereich  $2\theta$  betrug  $10 - 80^\circ$ .

10

15

Fig. 2: zeigt ein Anregungsspektrum von  $\text{Ba}_{2.178}\text{Eu}_{0.022}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$ . Das Spektrum wurde an einer halbunendlich dicken Pulverschicht mit einem Edinburgh Instruments FL900 Spektrometer unter Verwendung einer Xe-Hochdrucklampe und eines Hamamatsu Photomultipliers bei Raumtemperatur aufgenommen.

20

Fig. 3: zeigt das normierte Emissionsspektrum von  $\text{Ba}_{2.178}\text{Eu}_{0.022}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$ . Das Spektrum wurde an einer halbunendlich dicken Pulverschicht mit einem Edinburgh Instruments FL900 Spektrometer unter Verwendung einer Xe-Hochdrucklampe und eines Hamamatsu Photomultipliers bei Raumtemperatur aufgenommen.

25

Fig. 4: zeigt ein Reflexionsspektrum von  $\text{Ba}_{2.178}\text{Eu}_{0.022}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$ . Das Spektrum wurde an einer halbunendlich dicken Pulverschicht mit einem Edinburgh Instruments F920 Spektrometer in einer Ulbricht.-Kugel unter Verwendung einer Xe-Hochdrucklampe und eines Hamamatsu Photomultipliers bei Raumtemperatur aufgenommen.

30

Fig. 5: zeigt ein CIE 1931 Farbdigramm mit dem Farbpunkt von  $\text{Ba}_{2.178}\text{Eu}_{0.022}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$  und diverser blauer LEDs (von Lumileds Luxeon) und der Black body line (BBL), welche den Farbpunktverlauf eines Planck'schen Strahlers mit der Temperatur darstellt.

5

Fig. 6: zeigt ein Anregungsspektrum von  $\text{Ba}_{2.112}\text{Eu}_{0.088}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$ . Das Spektrum wurden an einer halbumendlich dicken Pulverschicht mit einem Edinburgh Instruments FL900 Spektrometer unter Verwendung einer Xe-Hochdrucklampe und eines Hamamatsu Photomultipliers bei Raumtemperatur aufgenommen.

10

Fig. 7: zeigt das normierte Emissionsspektrum von  $\text{Ba}_{2.112}\text{Eu}_{0.088}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$ . Das Spektrum wurden an einer halbumendlich dicken Pulverschicht mit einem Edinburgh Instruments FL900 Spektrometer unter Verwendung einer Xe-Hochdrucklampe und eines Hamamatsu Photomultipliers bei Raumtemperatur aufgenommen.

15

Fig. 8: zeigt ein Reflexionsspektrum von  $\text{Ba}_{2.112}\text{Eu}_{0.088}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$ . Das Spektrum wurden an einer halbumendlich dicken Pulverschicht mit einem Edinburgh Instruments F920 Spektrometer in einer Ulbricht.-Kugel unter Verwendung einer Xe-Hochdrucklampe und eines Hamamatsu Photomultipliers bei Raumtemperatur aufgenommen.

20

Fig.9: zeigt ein CIE 1931 Farbdigramm mit dem Farbpunkt von  $\text{Ba}_{2.112}\text{Eu}_{0.088}\text{Lu}_{1.8}(\text{PO}_4)_{2.2}(\text{SiO}_4)_{0.8}$  und diverser blauer LEDs (Lumileds Luxeon) und der Black body line (BBL), welche den Farbpunktverlauf eines Planck'schen Strahlers mit der Temperatur darstellt.

25

30

## Patentansprüche

5

### 1. Verbindung der Formel I



wobei

10

b steht für einen Wert aus dem Bereich von  $0 < b \leq 0,2$

a, c, d stehen unabhängig voneinander für einen Wert aus dem Bereich von 0 bis 1,

x steht für einen Wert aus dem Bereich von 0 bis 0,8.

15

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x steht für einen Wert aus dem Bereich von 0,05 bis 0,50, vorzugsweise aus dem Bereich von 0,1 bis 0,3.

20

3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 oder 2 umfassend folgende Verfahrensschritte:

a) Mischen von Lutetium-, Europium-, Silicium-, Barium-, Strontium-, Yttrium-, Gadolinium- und/oder Phosphat-haltigen Materialien,

b) Zugabe mindestens eines weiteren anorganischen und/oder organischen Stoffes,

25

c) thermische Behandlung der Mischung.

30

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen oder organischen Stoffe (Verfahrensschritt b) ausgewählt werden aus der Gruppe der Ammoniumhalogenide, Erdalkalifluoride wie Calcium-, Strontium- oder Bariumfluorid, Borate, Borsäure, Carbonate, vorzugsweise Ammoniumhydrogencarbonat, Alkoholate wie Oxalate und/oder Kieselsäureester wie TEOS.

5. Verfahren nach Anspruch 3 und/oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung der Mischung mehrstufig, vorzugsweise 3-stufig abläuft.
- 5
6. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 oder 2 und mindestens einen rot emittierenden Leuchtstoff.
7. Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein rot emittierender Leuchtstoff ausgewählt ist aus Ce-dotierten Granaten, Eu-dotierten Thiogallaten, Eu-dotierten Sulfoseleniden und Eu- und/oder Ce-dotierten Nitriden, Oxynitriden, Alumonitriden und/oder Mn(IV) dotierten Oxiden und/oder Fluoriden.
- 10
8. Mischung nach Anspruch 6 und/oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein rot emittierender Leuchtstoff ausgewählt ist aus nitridischen Leuchtstoffen, vorzugsweise  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_6\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4:\text{Eu}$ , oder  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{2-x/2}\text{Si}_5\text{N}_{8-x}\text{O}_x:\text{Eu}$ , wobei x steht für eine Zahl aus dem Bereich 0,01 bis 3.
- 15
9. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung der Formel I mit mindestens einem rot emittierenden Leuchtstoff gemischt wird.
- 20
10. Lichtquelle, dadurch gekennzeichnet, dass diese einen Halbleiter und mindestens eine Verbindung nach Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 enthält.
- 25
11. Lichtquelle nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Halbleiter um ein lumineszentes IndiumAluminiumGalliumNitrid,
- 30

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 12. Beleuchtungseinheit, insbesondere zur Hintergrundbeleuchtung von Anzeigevorrichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Lichtquelle nach den Ansprüchen 10 oder 11 enthält.

10 13. Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die optische Ankopplung zwischen dem Leuchtstoff und dem Halbleiter durch eine lichtleitende Anordnung realisiert ist.

15 14. Anzeigevorrichtung, insbesondere Flüssigkristallanzeigevorrichtung (LC Display), dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Beleuchtungseinheit nach Anspruch 12 oder 13 enthält.

20 15. Verwendung von mindestens einer Verbindung nach Anspruch 1 oder 2 als Konversionsleuchtstoff zur teilweisen oder vollständigen Konversion der blauen oder im nahen UV-liegenden Emission einer Lumineszenzdiode.

25

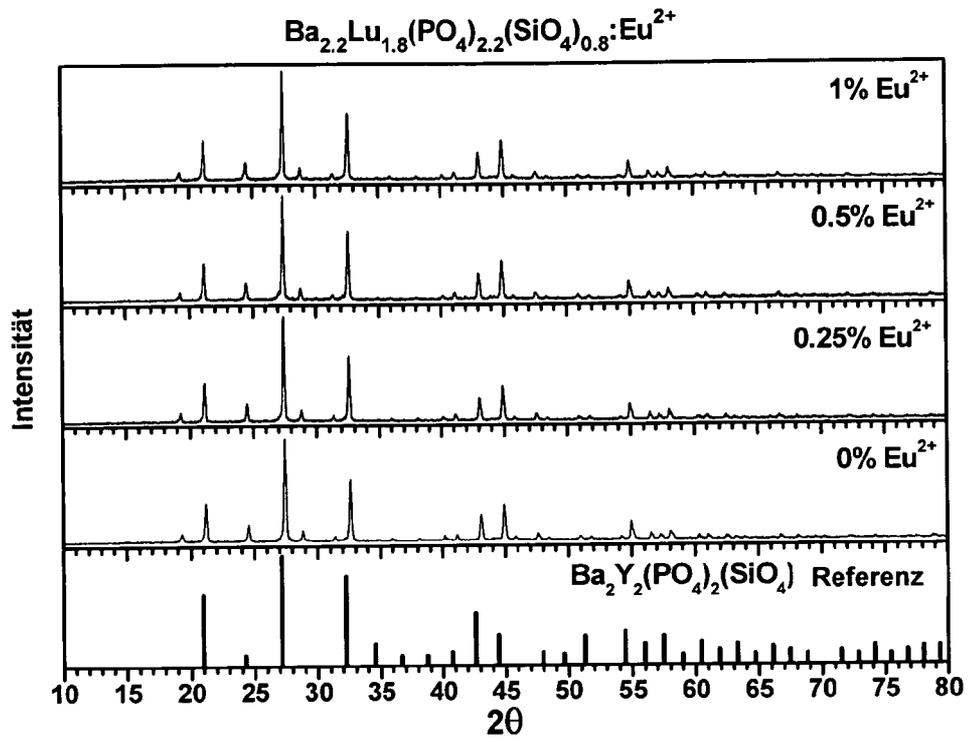
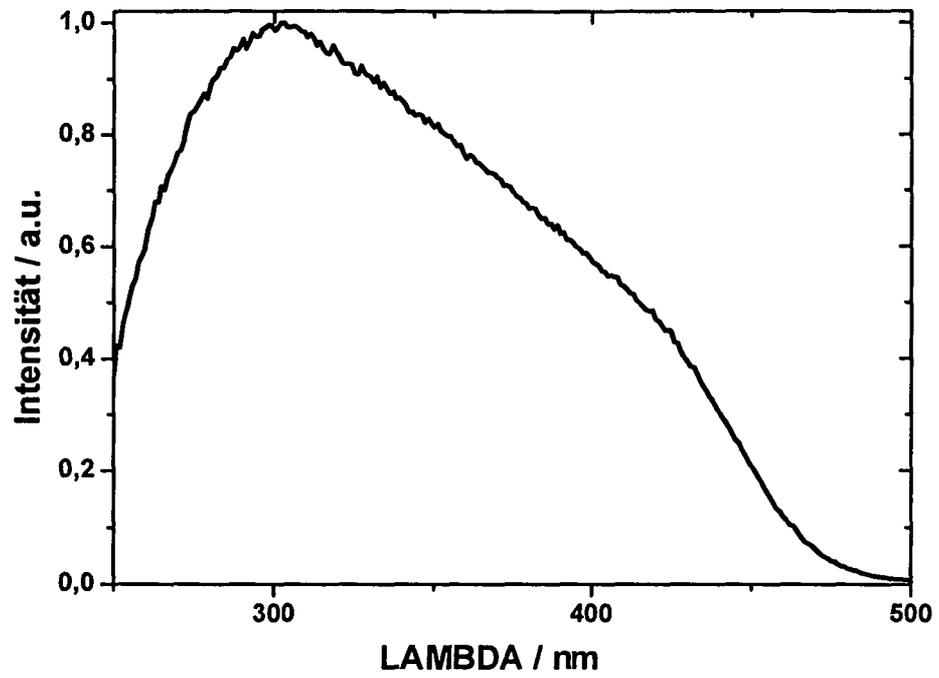


Fig. 1



5 Fig.2

10

15

20

5

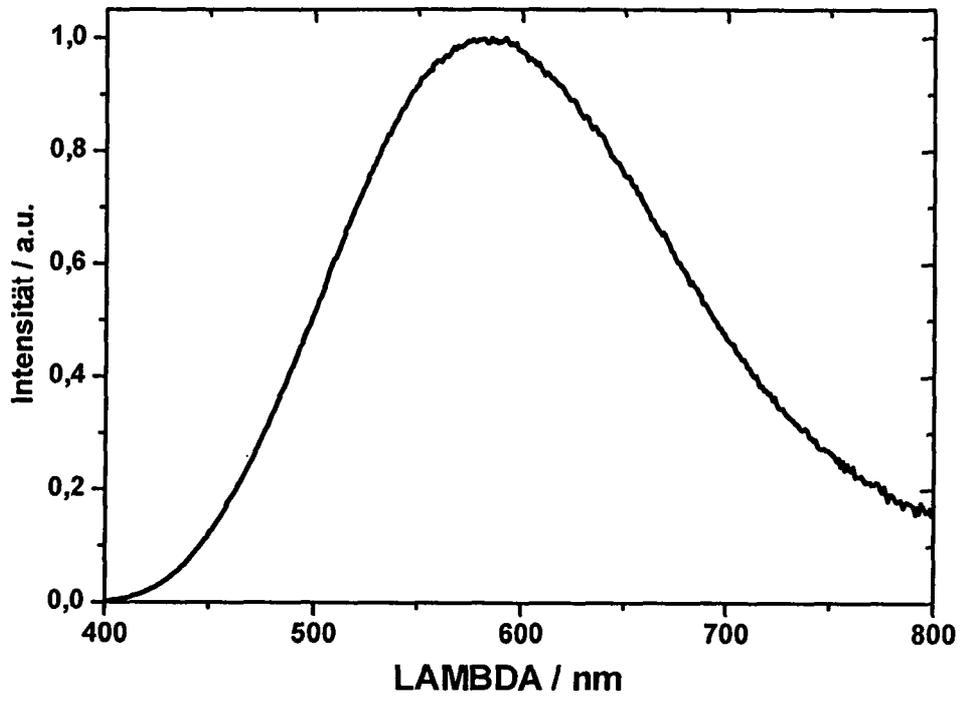
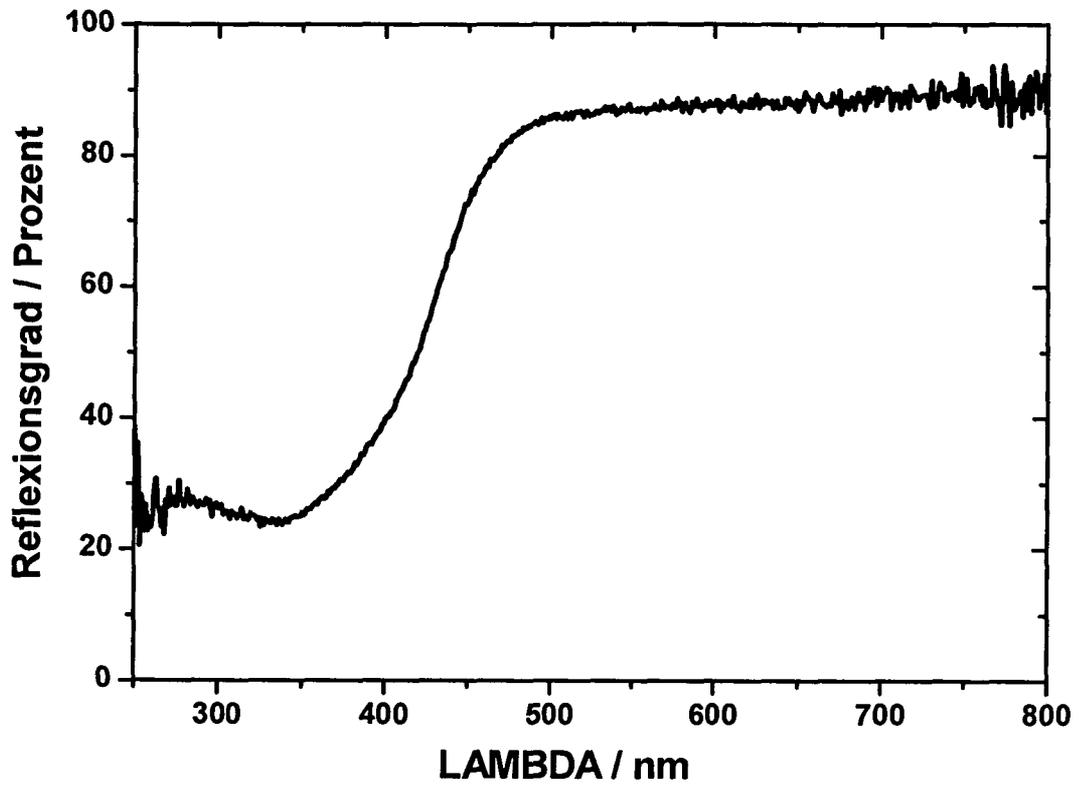


Fig. 3

10

15

20



5

Fig. 4

10

15

20

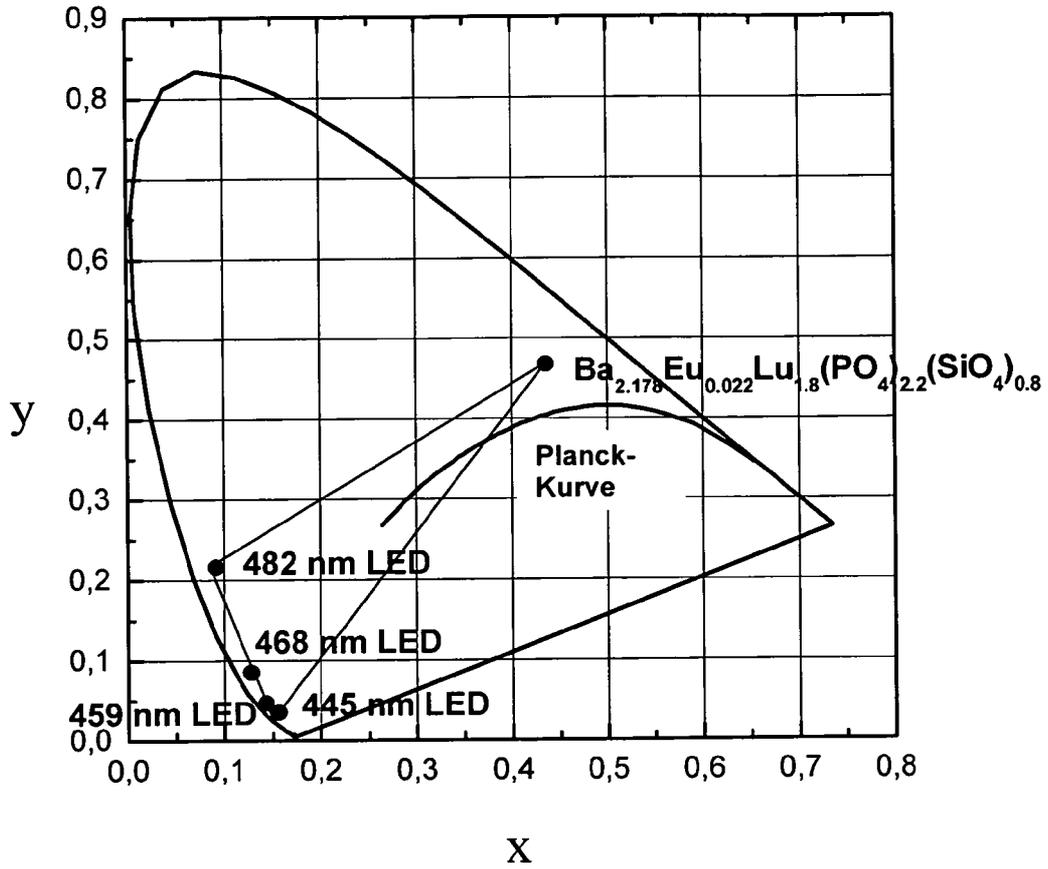
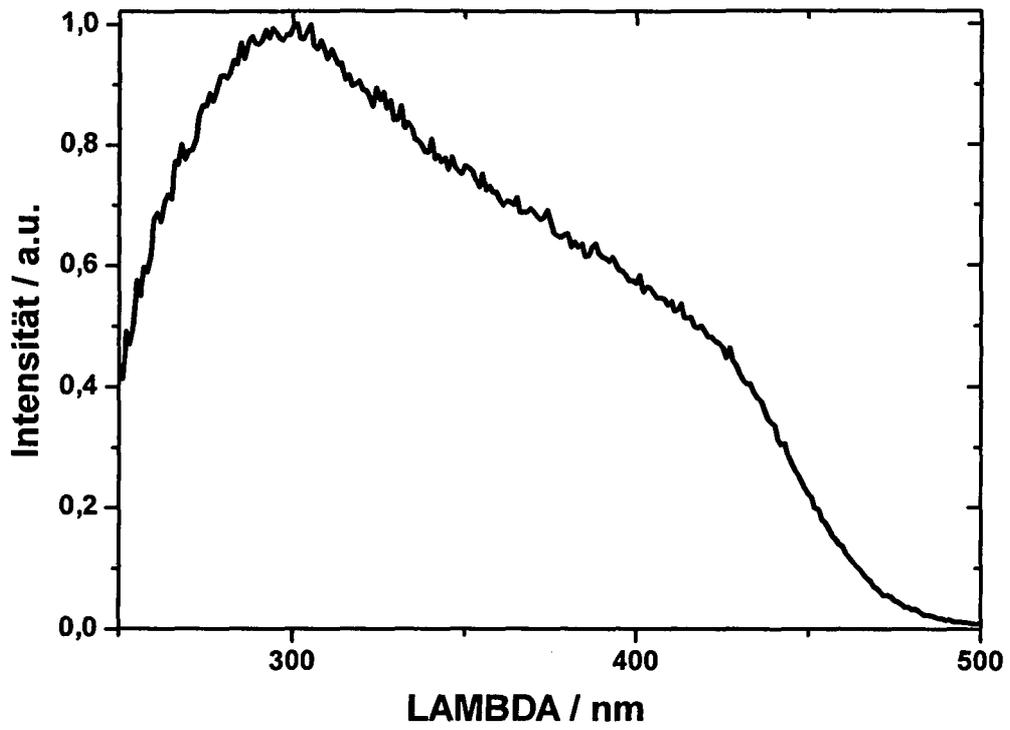


Fig. 5

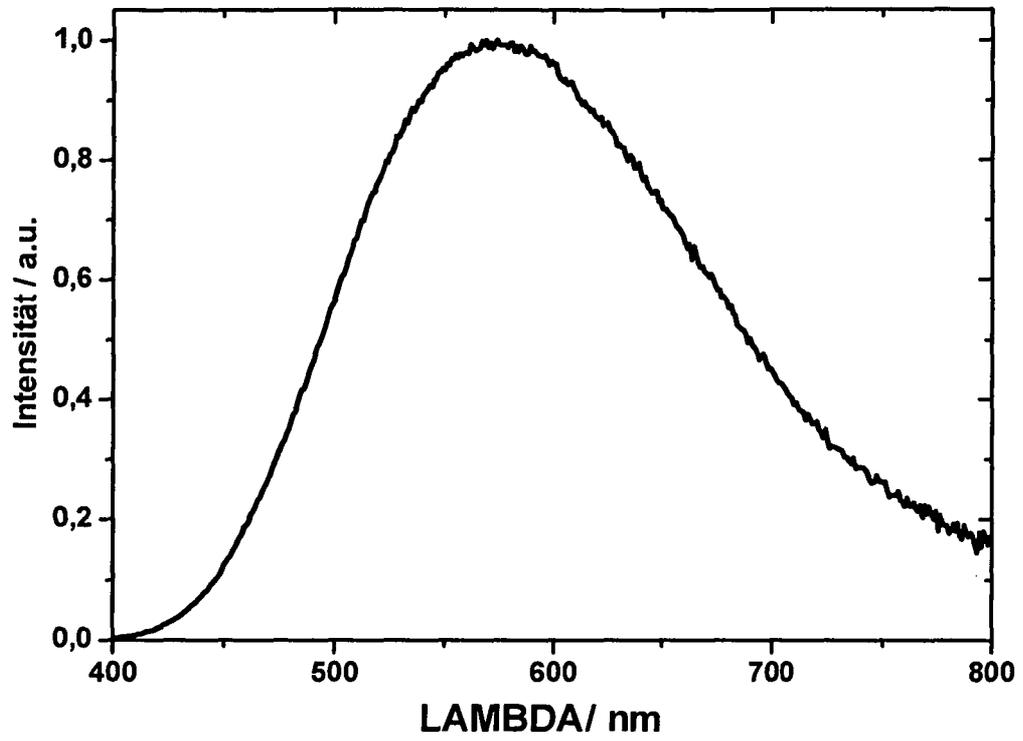


5 Fig. 6

10

15

20



5

Fig. 7

10

15

20

5

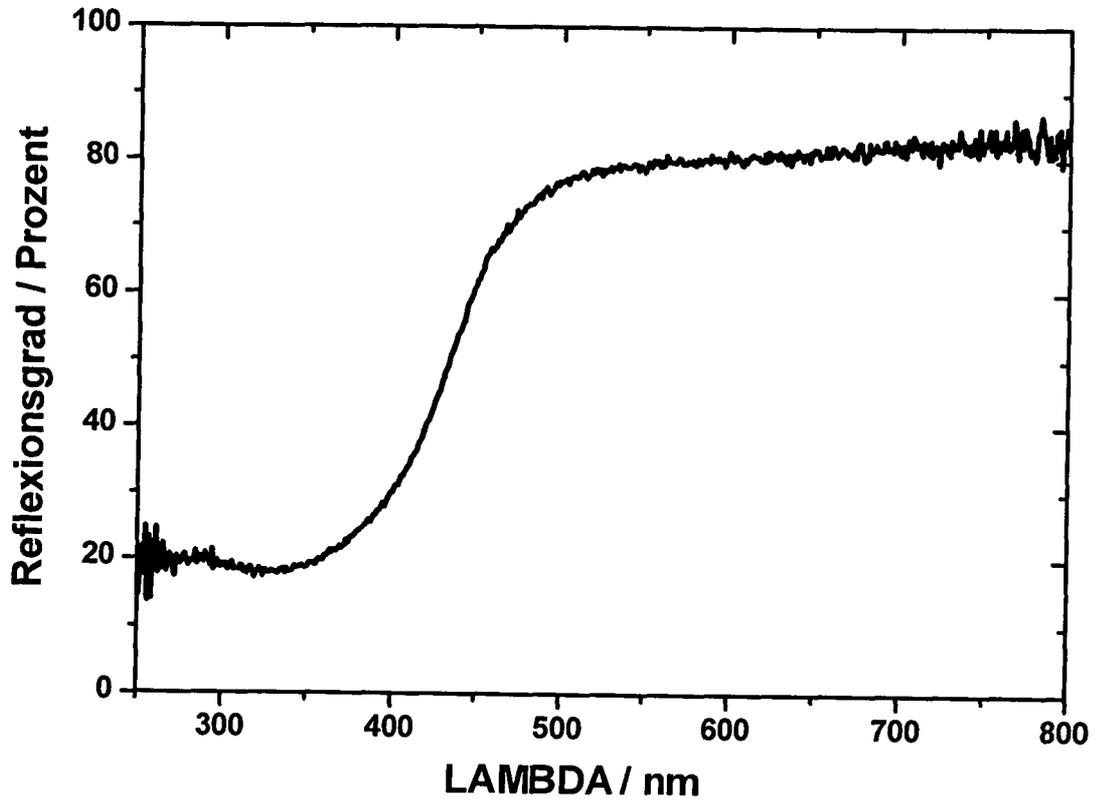


Fig.8

10

15

20

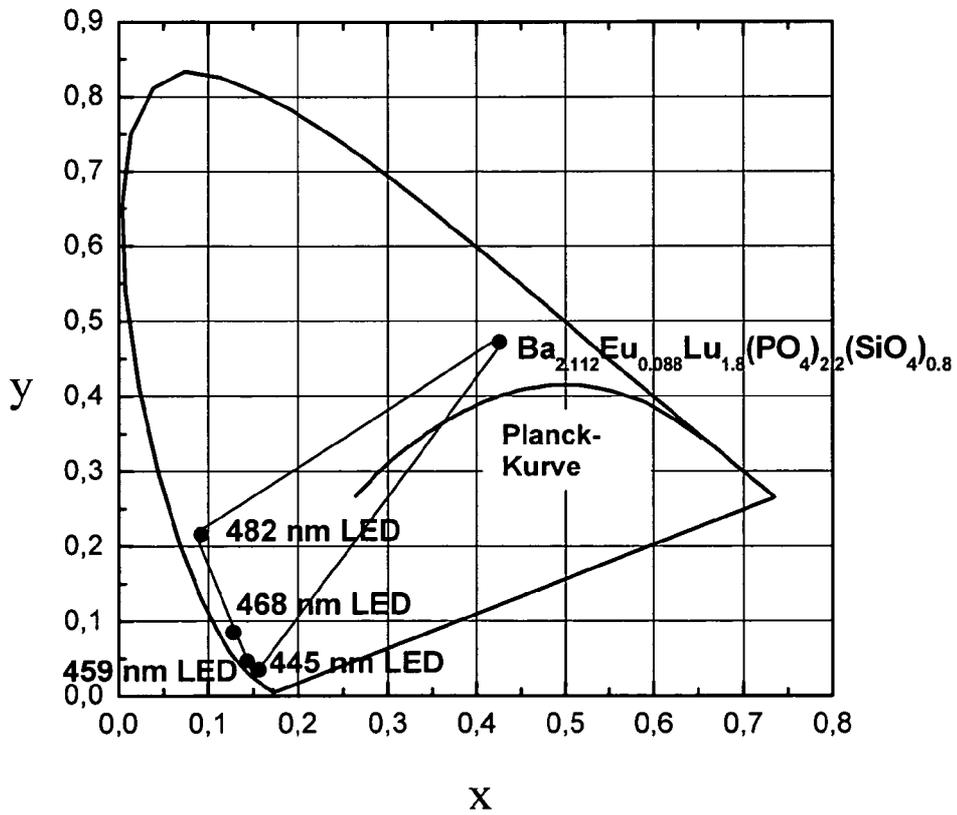


Fig.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/004104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C09K11/71 C09K11/59  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C09K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101 597 493 A (DECHUN SUN [CN]) 9 December 2009 (2009-12-09) the whole document	1-15
A	US 2006/231851 A1 (SETLUR ANANT A [US] ET AL SETLUR ANANT ACHYUT [US] ET AL) 19 October 2006 (2006-10-19) the whole document	1-15
A	CN 101 029 231 A (UNIV FUDAN [CN]) 5 September 2007 (2007-09-05) the whole document	1-15
A	US 2009/114939 A1 (SCHMIDT PETER [DE] ET AL) 7 May 2009 (2009-05-07) the whole document	1-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier 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  21 October 2011	Date of mailing of the international search report  07/11/2011
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Mehdaoui, Imed
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/004104

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 151 443 A (BOOM PETRUS F J VAN DEN [NL] ET AL) 24 April 1979 (1979-04-24) the whole document -----	1-15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/004104
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101597493	A	09-12-2009	NONE
-----			
US 2006231851	A1	19-10-2006	CN 101180381 A 14-05-2008
			EP 1871857 A1 02-01-2008
			JP 2008538455 A 23-10-2008
			KR 20080003898 A 08-01-2008
			WO 2006113656 A1 26-10-2006
-----			
CN 101029231	A	05-09-2007	NONE
-----			
US 2009114939	A1	07-05-2009	CN 101443433 A 27-05-2009
			EP 2013315 A2 14-01-2009
			WO 2007125453 A2 08-11-2007
			JP 2009535441 A 01-10-2009
			TW 200811273 A 01-03-2008
-----			
US 4151443	A	24-04-1979	CA 1111634 A1 03-11-1981
			DE 2841545 A1 12-04-1979
			FR 2404663 A1 27-04-1979
			GB 2009217 A 13-06-1979
			JP 1355646 C 24-12-1986
			JP 54057480 A 09-05-1979
			JP 61018952 B 15-05-1986
			NL 7710776 A 05-04-1979
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C09K11/71 C09K11/59  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CN 101 597 493 A (DECHUN SUN [CN]) 9. Dezember 2009 (2009-12-09) das ganze Dokument	1-15
A	US 2006/231851 A1 (SETLUR ANANT A [US] ET AL SETLUR ANANT ACHYUT [US] ET AL) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) das ganze Dokument	1-15
A	CN 101 029 231 A (UNIV FUDAN [CN]) 5. September 2007 (2007-09-05) das ganze Dokument	1-15
A	US 2009/114939 A1 (SCHMIDT PETER [DE] ET AL) 7. Mai 2009 (2009-05-07) das ganze Dokument	1-15
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" 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

21. Oktober 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/11/2011

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

Mehdaoui, Imed

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 151 443 A (BOOM PETRUS F J VAN DEN [NL] ET AL) 24. April 1979 (1979-04-24) das ganze Dokument -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/004104

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 101597493	A	09-12-2009	KEINE
-----			
US 2006231851	A1	19-10-2006	CN 101180381 A 14-05-2008
			EP 1871857 A1 02-01-2008
			JP 2008538455 A 23-10-2008
			KR 20080003898 A 08-01-2008
			WO 2006113656 A1 26-10-2006
-----			
CN 101029231	A	05-09-2007	KEINE
-----			
US 2009114939	A1	07-05-2009	CN 101443433 A 27-05-2009
			EP 2013315 A2 14-01-2009
			WO 2007125453 A2 08-11-2007
			JP 2009535441 A 01-10-2009
			TW 200811273 A 01-03-2008
-----			
US 4151443	A	24-04-1979	CA 1111634 A1 03-11-1981
			DE 2841545 A1 12-04-1979
			FR 2404663 A1 27-04-1979
			GB 2009217 A 13-06-1979
			JP 1355646 C 24-12-1986
			JP 54057480 A 09-05-1979
			JP 61018952 B 15-05-1986
			NL 7710776 A 05-04-1979
-----			