

Johanna Flock

Beschichtung von Konversionsleuchtstoffen mittels der Stöber-Methode

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Master of Science

der Studienrichtung Master Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit LUMITECH Produktion und Entwicklung GmbH

Betreuer: DI Dr. techn. Roland Fischer
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz
Firmenbetreuer: Dr. Franz Schrank

2010



LUMITECH[™]

Kurzfassung

Ein Konversionsleuchtstoff, auch Phosphor genannt, wird in eine LED integriert, um weißes Licht zu erzeugen. Dieser wird jedoch sehr leicht von der Umgebungsfeuchte hydrolisiert und degradiert. Ein Lösungsansatz ist die Beschichtung mit transparenten anorganischen Verbindungen, um die Stabilität zu gewähren. Weiters besteht die Möglichkeit in sehr dünnen Schichten noch organische Gruppen einzubauen. Die organischen Reste verleihen der Schicht hydrophobe Eigenschaften. Dies ist essentiell, um eine stabile Dispersion in der Verbundmasse zu gewährleisten, in dem der Phosphor in der LED vorliegt. Dadurch wird eine weitere Stabilität des Leuchtstoffes erreicht. Das Ziel dieser Masterarbeit stellt nun die Beschichtung der Leuchtstoffe mittels einer anorganischen Schicht dar, um die Stabilität gegenüber Feuchtigkeit zu verbessern ohne die Leuchtkraft negativ zu beeinflussen.

Abstract

A technological application of phosphors, luminescent materials which convert UV radiation or blue light, is the light emitting diode. A major disadvantage of phosphors is the degradation caused by hydrolysis by moisture from the atmosphere. The degradation is prevented by coating of the phosphor particles with a transparent inorganic moisture-proof film. In addition, a layer with organic groups will be included to provide the coating with hydrophobic properties. A homogeneous dispersion of the phosphor particles in the filler compound of the LED will be achieved due to the organic groups. The intention of this master thesis is the coating of these particles to prevent the degradation without influencing the wavelength of the emitted light.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Danksagung	iv
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Literaturstand	6
3 Ergebnisse und Diskussion	11
3.1 Silika-Nanopartikel nach der Stöber-Methode	11
3.1.1 Charakterisierung der Silika-Nanopartikel	13
3.2 Beschichtung des Konversionsleuchtstoffes	21
3.2.1 Beschichtung unter Katalyse der ethanolischen Ammoniaklösung	23
3.2.2 Beschichtung mittels Primer	25
3.2.3 Beschichtung mit zwei Silikaschichten und Einsatz von Ethylen- diamin als Katalysator	28
3.2.4 Basische Vorbehandlung und Ammoniumhydroxid als Katalysator	32
3.2.5 Tempern der Silikabeschichtung	36
3.2.6 Charakterisierung der Beschichtung	37
4 Experimenteller Teil	56
4.1 Allgemein	56
4.1.1 Materialien	56
4.1.2 Charakterisierungstechniken	57
4.2 Herstellung von Silika-Nanopartikel	58
4.2.1 Allgemeine Methode zur Herstellung von Silika-Nanopartikeln . .	58

4.2.2	Herstellung von Silika-Nanopartikeln mittels ethanolischer Ammoniaklösung	58
4.2.3	Herstellung von Silika-Nanopartikeln unter Variation der Wasser- und Tetraethylorthosilikatkonzentration	59
4.2.4	Herstellung von Silika-Nanopartikeln unter Variation des basischen Katalysators	59
4.2.5	Herstellung von Silika-Nanopartikeln unter Variation der Reaktionszeit	60
4.3	Beschichtung des Phosphors mittels der Stöber-Methode . . .	60
4.3.1	Basische Vorbehandlung	60
4.3.2	Beschichtung des Phosphors mittels Primer	61
4.3.3	Allgemeine Methode zur Beschichtung des Phosphors mit Silika-Nanopartikeln	61
4.3.4	Beschichtung des Phosphors mit einer zweiten Alkyl-Silikaschicht	61
4.3.5	Beschichtung des Phosphors mittels basischer Katalyse der ethanolischen Ammoniaklösung	62
4.3.6	Beschichtung eines mit Kieselsäure verrieselten Phosphors . . .	62
4.3.7	Beschichtung des Phosphors unter Variation des Lösungsmittels	62
4.3.8	Tempern der Beschichtung	62
4.3.9	Herstellung der Silikonformkörper	63
5	Zusammenfassung	64
	Abbildungsverzeichnis	69
	Tabellenverzeichnis	70
	Literaturverzeichnis	I

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle Dr. Roland Fischer für die Möglichkeiten, die er für mich aufgetan hat, danken. Danke auch an Petra Wilfling und Kathrin Schittelkopf für Diskussionen, Anmerkungen und Ratschläge, sowie an Prof. Robert Saf, Olivia Moser und vor allem Dorith Meischler für die Hilfe bei den Messungen am Elektronenmikroskop. Weiterer Dank gilt Dr. Pölt vom Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung für die gute Zusammenarbeit. Auch der gesamten Arbeitsgruppe Uhlig und dem Institut für Anorganische Chemie danke ich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Die vorliegende Masterarbeit ist mit Unterstützung des Projekts *ErfinderInnen* entstanden. Herzlichen Dank somit an die FFG und an meinen Firmenbetreuer Franz Schrank der Firma LUMITECH Entwicklung und Produktion GmbH.

Weiters gilt mein Dank meiner Familie die mich in all meinen Vorhaben immer unterstützt haben. Besonderer Dank gilt Max für sein Dasein, seine Geduld und seinen Rückhalt.

Johanna Flock
Graz, Austria, November 2010

Abkürzungsverzeichnis

ATR	Attenuated Total Refection
bp	Siedepunkt
CIE	Commission international de l'éclairage(Internationale Beleuchtungskomission)
d	Dichte
Glymo	3-(2,3-Epoxypropoxypropyl)trimethoxysilan
IR	Infrarot
LED	Light Emitting Diode
M	Molar; Konzentrationsangabe: mol/L
MG	Molekulargewicht
mp	Schmelzpunkt
MTES	Methyltriethoxysilan
NaOS	Natriumorthosilikat
PhTES	Phenyltriethoxysilan
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TMDS	1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol
TPOS	Tetrapropylorthosilikat
UV	Ultraviolett
VTES	Vinyltriethoxysilan

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Konversionsleuchtstoffe, auch Phosphore genannt, werden in der modernen Lichttechnologie eingesetzt, um die Wellenlänge einer Lichtquelle zu modifizieren und somit weißes Licht zu erzeugen. Die Erzeugung von weißem Licht soll mittels LEDs (Light Emitting Diodes) realisiert werden, da sich diese durch Vorteile wie geringen Platzbedarf, Erschütterungsunempfindlichkeit, hohe Effizienz und hohe Lebensdauer auszeichnen.¹

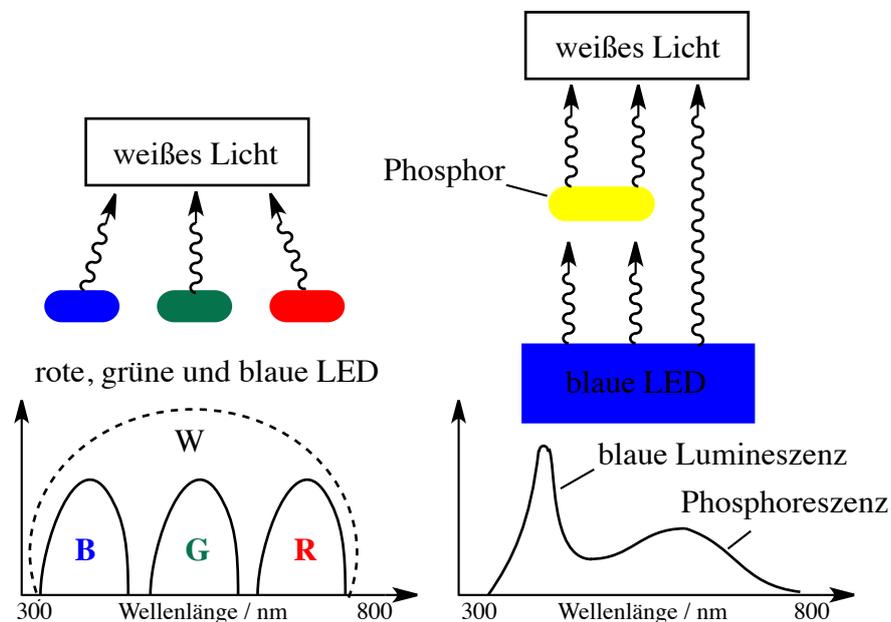


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der additiven Farbmischung dreier Halbleiterdioden zur Generierung von weißem Licht (links). Farbkonversion einer blauen LED und eines gelb-emittierenden Phosphors (rechts).

Das Prinzip der lichtemittierenden Diode basiert auf der Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren. Der Übergang eines Elektrons vom n-dotierten Leitungsband in das p-dotierte Valenzband erzeugt Licht, welches abhängig von der Bandlücke des Halbleiters in einer bestimmten Wellenlänge emittiert wird. Spektral breitbandige Emissionen werden jedoch nicht beziehungsweise nur ineffizient erreicht. Techniken, die eingesetzt werden, um weißes Licht mittels Halbleiterdioden zu generieren, sind die additive Mischung der Grundfarben rot, grün und blau sowie die Farbkonversion einer blauen LED mittels Konversionsleuchtstoffen.

Das Prinzip der Farbkonversion beruht auf der Tatsache, dass ein Konversionsleuchtstoff (Phosphor) über einer Lichtquelle angeordnet ist. Die Lichtquelle ist vorzugsweise eine anorganische LED, die im UV- oder blauen Bereich emittiert. Der Phosphor absorbiert zum Teil diese kurzwellige Strahlung und wird zur Photolumineszenz angeregt. Dadurch emittiert dieser im gelb-grünen, gelben oder orangefarbenen Bereich mit hoher Effizienz. Das weiße Licht ergibt sich aus der Mischung der emittierten Strahlung des Konversionsleuchtstoffes und der transmittierten Strahlung der LED.

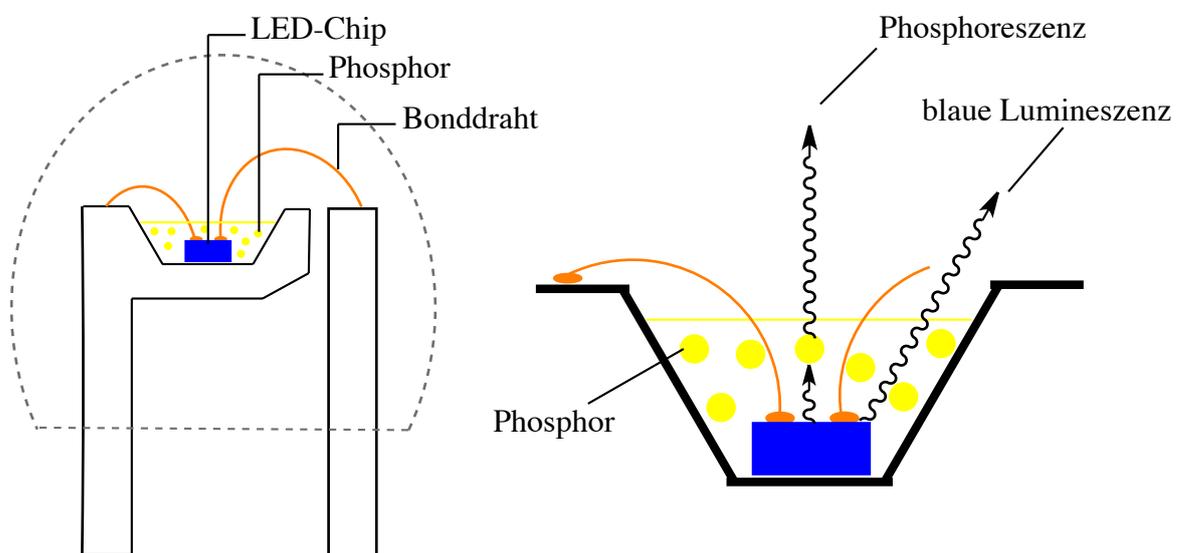


Abbildung 1.2: Das Prinzip der Farbkonversion mittels einer blauen LED und eines Leuchtstoffes (Phosphor) zur Generierung von weißem Licht. Schema einer LED (links) und Entstehung von weißem Licht mittels Farbkonversion (rechts).²

Anforderungen an Konversionsleuchtstoffe sind eine gute Effizienz (hohe Quantenausbeute und Lichtausbeute bei LED Modulen) und eine gute Langzeitstabilität. LED Module für die Allgemeinbeleuchtung müssen auch eine hohe Farbwiedergabequalität aufweisen, d.h. Farben sollen möglichst natürlich erscheinen. Dieses Ziel kann erreicht werden, wenn mehr als ein Phosphor eingesetzt wird und möglichst der gesamte spektrale Bereich von 400 bis 700 nm abgedeckt wird. Gut dazu geeignet sind europiumaktivierte Erdalkaliorthosilikate der Zusammensetzung $\text{Sr}_{1,9}\text{Ba}_{0,08}\text{Ca}_{0,02}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$. Diese wurden 2002 von Tridonic Optoelectronics GmbH patentiert.¹ Je nach Zusammensetzung kann die Emission von grün bis orange variiert werden. Somit steht ein chemisch einheitliches Phosphorsystem zur Erreichung der oben genannten Ziele zur Verfügung.

Die Firma LUMITECH stellt Farbkonversionsmaterialien zur Herstellung von LED Modulen her. Diese Formulierungen werden zur Abdeckung von LED-Chips eingesetzt. In vielen Produkten werden Orthosilikatleuchtstoffe unter Verwendung der Chip On Board-Technologie (COB) eingesetzt.

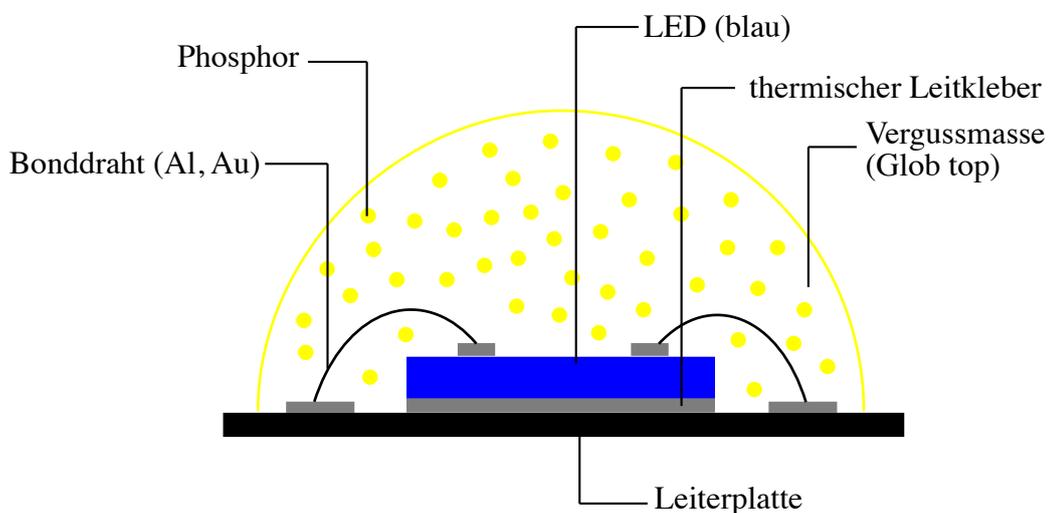


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der COB-Technologie³

Der Phosphor wird in einer Vergussmasse dispergiert und der LED-Chip wird mit dieser abgedeckt,³ wie in Abbildung 1.3 schematisch ersichtlich ist. Die Vergussmasse ist je nach Anwendung entweder auf Basis eines Epoxidharzes oder eines Silikons zusammengesetzt. Im Zuge der vorliegenden Masterar-

beit wird der Leuchtstoff in ein Hochleistungssilikon eingearbeitet, welches die Eigenschaft besitzt, transparent zu sein und somit keine Strahlung zu absorbieren.

Der Orthosilikatleuchtstoff hat für die Weißlichterzeugung die erforderlichen Eigenschaften, jedoch weist dieser Instabilität auf, die die Lebensdauer der emittierenden Vorrichtung stark beeinflusst. Der Leuchtstoff wird durch die Umgebungsfeuchtigkeit hydrolysiert, da er durch die Verbundmasse nicht vollständig von der umgebenden Atmosphäre isoliert wird. Des Weiteren herrschen erhöhte Temperaturen von zirka 50 °C bis 60 °C im Lampeninneren, die die Degradation des Phosphors beschleunigen. Mit zunehmender Betriebsdauer und Hydrolyse des Phosphors verringert sich die Konverteremission, dies führt zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums (Farbortverschiebung). Die Farbortverschiebung tritt aufgrund der fehlenden Konverterwirkung auf, wodurch immer mehr Primärstrahlung der blauen LED emittiert wird.⁴

Ziel der vorliegenden Masterarbeit ist es nun, den Konversionsleuchtstoff gegen Feuchtigkeitseintritt zu schützen und somit die Lebensdauer der emittierenden Vorrichtung zu erhöhen. Mittels eines dichten, wasserbeständigen Films soll die Degradation verhindert werden. Anforderungen an das Beschichtungsmaterial sind Transparenz, um die emittierte Strahlung nicht zu absorbieren, Hitzestabilität, gute Wärmeleitfähigkeit, mechanische Stabilität und, dass die Beschichtung gut in dem eingesetzten Silikon dispergiert. Der Schutzfilm soll des Weiteren die Farbwerte des Leuchtstoffes nicht beeinflussen und nicht mit diesem reagieren oder diesen zersetzen. Im Beschichtungsprozess darf keine Säure eingesetzt oder gebildet werden, da eine saure Atmosphäre die Degradation des Leuchtstoffes beschleunigt.

Ein Beschichtungsmaterial, das all diese Anforderungen erfüllt, ist Silika, welches aus einem Netzwerk von SiO_2 -Einheiten aufgebaut ist. Silika ist ein transparentes, dielektrisches Material, welches weder Licht absorbiert noch Elektronen leitet.⁵ Mittels Hydrolyse und Kondensation von Tetraalkylorthosilikaten ($\text{R}_4\text{O}_4\text{Si}$) entstehen unter basischen Bedingungen Silika-Nanopartikel.⁶ Diese Methode zur Herstellung von Silika wurde in den letzten Jahrzehnten zur Beschichtung von Metall-Nanopartikeln genutzt.⁷ Da die Leuchtstoff-Partikel eine Größe von 10-20 μm aufweisen, ändert sich der Größenmaßstab im Ver-

gleich zu den Metall-Nanopartikeln um den Faktor 1000, wodurch sich die Voraussetzungen für eine Beschichtung stark verändern. Mittels der sogenannten Stöber-Methode⁶ soll nun eine Silika-Beschichtung für ein System im μm -Maßstab realisiert werden.

Ein Teil der Masterarbeit behandelt die Charakterisierung der Silika-Nanopartikel. Je nach Wahl des basischen Katalysators und der Konzentration der Edukte variiert die Größe und die Beschaffenheit der Silikapartikel. Diese Parameter beeinflussen das Beschichtungsverhalten mittels Silika enorm. Mittels Variation der Parameter und Charakterisierung der gebildeten Partikel soll eine optimale Beschichtung realisiert werden.

Im zweiten Teil der Masterarbeit wird dieses Beschichtungssystem auf den Konversionsleuchtstoff angewendet. Eine Charakterisierung erfolgt mittels Säuretests, IR-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Quanteneffizienzmessungen, sowie Klima- und Alterungstests. Mittels dieser Analysen ist eine Überprüfung der Stabilität des beschichteten Phosphors gegeben und eine Vorhersage über den Einsatz als Allgemeinbeleuchtung möglich.

Kapitel 2

Literaturstand

Der Einsatz von Silika als Beschichtungsmaterial wird in der Literatur häufig beschrieben. In den letzten Jahrzehnten wurde vor allem intensiv an der Beschichtung von Metall-Nanopartikeln geforscht. In einem Übersichtsartikel von S. Liu und M.-Y. Han wurden die erfolgreichsten Methoden der letzten fünf Jahre zusammengefasst.⁷ Zahlreiche Varianten für eine Beschichtung mit Silika wurden entwickelt und die Basis all dieser Vorgehensweisen beruht auf der Stöber-Methode.⁶

1968 publizierten Stöber, Fink und Bonn ein Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung monodisperser, sphärischer Silika-Nanopartikel. Tetraalkoxysilane werden unter basischen Bedingungen in einer alkoholisch-wässrigen Lösung hydrolysiert und die in Folge entstehenden Silanolgruppen kondensiert.

Für eine direkte Beschichtung müssen die Materialien eine Silika-Affinität oder funktionelle Gruppen an der Oberfläche aufweisen. Eine affine Oberfläche erzeugt elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Partikel und Schicht. Funktionelle Gruppen, wie Hydroxy- oder Aminogruppen, binden während der Kondensation kovalent an die Silanolgruppen. Eine weitere Anforderung ist die bestmögliche Dispersion der Partikel im Reaktionsmedium. Materialien, die in einer alkoholisch-wässrigen Lösung dispergierbar sind, wie Eisenoxid,⁸ können direkt mittels Hydrolyse und Polykondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) beschichtet werden.

Bei Metall-Nanopartikeln ist dieser Fall oft nicht gegeben und der Einsatz von Stabilisatoren, Surfactants oder Silan-Coupling-Agents ist notwendig. Das Stabilisieren von Metall-Nanopartikeln kann durch den Einsatz von bifunktionellen Molekülen erfolgen. Sie adsorbieren einerseits stark an die Metalloberfläche und verfügen andererseits über funktionelle Gruppen, welche kovalente Bindungen mit der Silikaschicht eingehen. Liz-Marzán et al. modifizieren die Oberfläche von Citrat-reduzierten Gold-Nanopartikeln mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan.⁹ Die Aminogruppe bindet an die Goldoberfläche, die Trimethoxysilylgruppen ragen in das Reaktionsmedium und stehen somit für die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zur Verfügung.

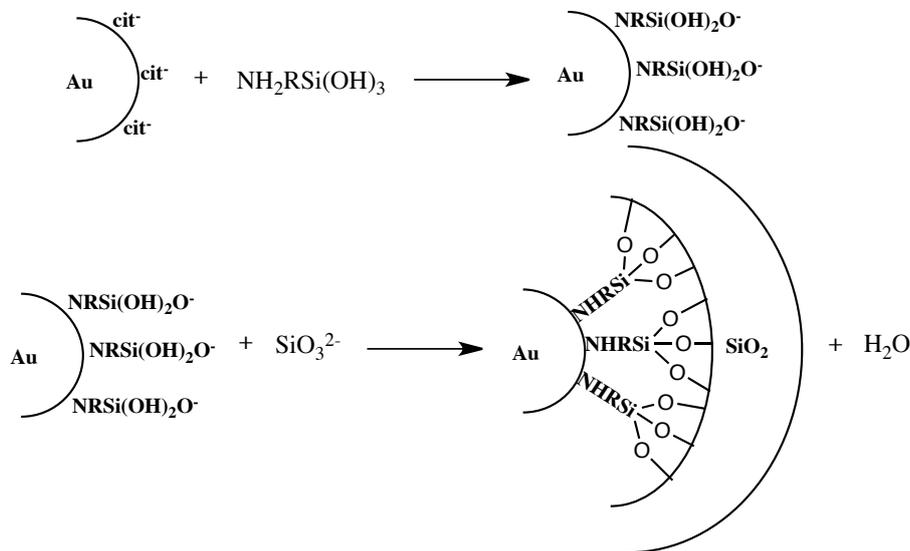


Abbildung 2.1: Molekulare Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln: Die Citrat-reduzierten Gold-Nanopartikel werden mittels des Primers (3-Aminopropyl)trimethoxysilan im Reaktionsmedium stabilisiert. Eine Beschichtung mittels Silica wird aufgrund der funktionellen Hydroxygruppen möglich.

Weitere Beispiele sind die Adsorption von Methoxy-Poly(ethylenglykol)silan an Silber- und Eisenoxid-Nanopartikel von Yang et al.¹⁰ und der Einsatz des Polymers Polyvinylpyrrolidon von der Forschungsgruppe um C. Graf.¹¹ Auch hier basiert das Beschichten der Metall-Nanopartikel auf den bifunktionellen Eigenschaften der Surfactants.

Konversionsleuchtstoffe stellen eine gänzlich unterschiedliche Stoffklasse im Gegensatz zu Metall-Nanopartikeln dar. Sie besitzen hydrophile Gruppen an

der Oberfläche, meist Hydroxygruppen. Somit ist es möglich, eine kovalente Bindung zwischen der Silikaschicht und der Phosphoroberfläche zu generieren. Weiters zeigen sie ein hydrophiles Verhalten und sind sehr gut im ethanolisch-wässrigen Reaktionsmedium dispergierbar.

Literatur zur Beschichtung von Konversionsleuchtstoffen findet man ausschließlich in Form von Patenten. Das Patent von Jüstel et al. beschreibt mehrere Möglichkeiten der Beschichtung. Die Schutzschicht kann sowohl aus organischem Material, wie Latex, bestehen als auch aus anorganischen Materialien, wie Polysiloxan, Polyphosphat, Borat, MgO, Al₂O₃ und SiO₂.^{4,12} Für eine Beschichtung mit Silika werden drei Syntheserouten vorgeschlagen. Eine umfasst die Hydrolyse und Kondensation von Boro-, Phospho- oder Alkalisilikaten mittels basischer Katalyse durch Ammoniumhydroxid. Diese Form der Beschichtung kann durch eine zweite Silikaschicht aufgewertet werden, indem eine ethanolische Lösung von TEOS in die Reaktionslösung hinzugegeben wird, welche zusätzlich SiO₂ abscheidet. Die zweite Syntheseroute beschreibt die Hydrolyse und Kondensation eines Metallsalzes, beispielsweise eines Siliziumacetats oder -citrats, welches aufgrund sukzessiver Erhöhung des pH-Wertes mittels einer ammoniak-haltigen Atmosphäre das Siliziumoxid oder -hydroxid ausfällt. Eine weitere Route stellt das Herstellen einer ethanolischen TEOS-Leuchtstoff-Dispersion dar. Durch Entfernen des Lösungsmittels entstehen Phosphorpartikel, welche in TEOS eingekapselt sind. Eine dichte geschlossene Schicht wird mittels einer wasserdampf-gesättigten Atmosphäre erhalten.

Im Patent der Sarnoff Corporation werden Konversionsleuchtstoffe entweder mittels Chemical Vapor Deposition (CVD, chemische Gasphasenabscheidung) oder mittels Liquid Phase Deposition beschichtet.¹³ Bei der CVD werden unbeschichtete Phosphorpartikel in den Strom eines inerten Gases eingebracht. Bei erhöhten Temperaturen werden die monomeren Ausgangsstoffe über den Gasstrom zugefügt und eine Schicht wird hydrolytisch abgeschieden. Die Herstellung einer Silikaschicht mittels Liquid Phase Deposition erfolgt über die Dispersion des Phosphors in einem Lösungsmittel und die Hydrolyse und Kondensation der monomeren Ausgangsstoffe. Monomere Edukte sind in diesem Fall zum Beispiel halogenierte Metalle, wie TiCl₄, SiCl₄, alkylierte Metalle, wie Al(CH₃)₃, B(CH₃)₃, Zr(C₂H₅)₄ oder Metallalkoxide wie TEOS. Mit diesen Ver-

fahren ist es weiters möglich mehrere Schichten unterschiedlichen Materials auf den Leuchtstoff aufzubringen. Eine weitere Möglichkeit der Beschichtung beschreibt die Sarnoff Corporation in einem weiteren Patent.¹⁴ Nanopartikel, wie Silikapartikel oder organische Polymere, werden mit dem Phosphor gut vermengt. Hierbei wird auf ein Lösungsmittel verzichtet. Bei guter Durchmischung ist der Konversionsleuchtstoff von den Nanopartikeln umgeben. Bei hohen Temperaturen zwischen 500 und 1100 °C und einer Zeitspanne von 20 bis 120 Minuten wird die Mischung getempert, ein Sintern der Nanopartikel erfolgt und eine Schicht entsteht.¹⁴

Vergleichbar der Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln, können auch bifunktionelle Moleküle zur Beschichtung eingesetzt werden. Kobusch und Liebold¹⁵ patentierten eine Art der Beschichtung, in der Alkylsilanole, insbesondere ein Aminoalkylsilanol oder ein 3-Glycidoalkylsilanol, eingesetzt werden. Die Funktion dieser Schicht ist das Wechselwirken der Alkylgruppen mit der Verbundmasse, in der der Phosphor für die Anwendung dispergiert wird. Dies verbessert die Haftung der Leuchtstoffpartikel im verwendeten Silikon oder Harz und eine Delamination wird ausgeschlossen. Dadurch entsteht eine kompaktere, dichtere Dispersion der Phosphorpartikel in der Verbundmasse und ein Eindringen der Feuchtigkeit wird erschwert. Des Weiteren wird die Alterung des Phosphors durch die verhinderte Delamination stark verringert.

In der vorliegenden Masterarbeit soll auch die Haftung zur Verbundmasse gestärkt und somit der Phosphor vor Hydrolyse und Alterung weitestgehend geschützt werden. Eine mögliche Lösung ist das Aufbringen zweier Schichten. Die erste Schicht besteht rein aus Silika und wird mittels der Stöber-Methode erhalten. Die zweite Schicht hingegen soll organische Gruppen aufweisen, welche mit der Verbundmasse, dem Silikon, in Wechselwirkung treten. Auch die zweite Schicht wird über die Stöber-Methode mittels Hydrolyse und Kondensation von Alkyltrialkoxysilanen synthetisiert. Keines der behandelten Patente beschreibt ein solches System. Bisweilen wurden auch keine Versuche unternommen, die Oberfläche reaktiver zu gestalten. In dieser Masterarbeit wird untersucht, inwieweit basische Vorbehandlung und Primer, wie Glymo und Natriumorthosilikat, eine reaktivere Oberfläche erzeugen und dichtere Schichten ermöglichen. Als weitere Methode wird das Tempern der am Phosphor haf-

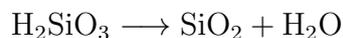
tenden Silika-Nanopartikel erforscht. Insbesondere soll dabei untersucht werden, ob dichtere Schichten erhalten werden können.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Silika-Nanopartikel nach der Stöber-Methode

Stöber, Fink und Bonn untersuchten in den 60er Jahren die Bildung von Silika-Nanopartikeln unter Variation der beteiligten Parameter.⁶ Der Einsatz von Tetraalkoxysilan in einem alkoholisch-wässrigen System führt, wie bereits erwähnt, unter basischer Katalyse zu Silika-Nanopartikel. In Gleichung (3.1) ist die Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat ersichtlich. In weiterer Folge wird dieses in einer Kondensationsreaktion in Gleichung (3.2) zu Silikapartikeln vernetzt.



Als basischer Katalysator fungiert Ammoniak, in Form einer gesättigten Ammoniumhydroxidlösung in Wasser oder in Form eines ammoniakhaltigen Alkohols. Hierfür wird Ammoniakgas in den jeweilig verwendeten Alkohol eingeleitet bis eine gesättigte ammoniakhaltige Lösung vorliegt. Als Lösungsmittel verwenden Stöber et al.⁶ Alkohole, beginnend bei Methanol über Ethanol, Propa-

nol bis *n*-Butanol. Die Tetraalkoxysilane variieren mit den organischen Resten von Tetramethoxysilan bis Tetrapentoxysilan.

Die Größe der Silika-Nanopartikel ist abhängig von der Konzentration der Base, der Konzentration des Wassers, der Art des eingesetzten Alkohols, sowie der Art des Alkylesters. Je geringer der organische Rest des Alkylesters, desto kleiner bilden sich die Silikapartikel aus. Dies bedeutet, dass Silikapartikel, welche mittels Tetramethylorthosilikat entstehen, kleiner sind, als jene welche mittels dem Pentyl-Analogen entstehen. Die Kinetik der Hydrolyse und Kondensationsreaktion zeigt auch einen signifikanten Trend: Bei Einsatz eines Pentylesters erfolgt die Bildung von Silikapartikeln viel langsamer. Die Reaktionszeit sinkt mit kürzer werdenden Alkylresten von Pentyl- bis Methylestern.

Die Art des Alkohols spielt auch eine entscheidende Rolle und zeigt eine ähnliche Zusammensetzung. In Abhängigkeit der Kettenlänge der Alkohole (von Methanol bis *n*-Butanol) bilden sich immer größere Silikapartikel. In einem Pentylestersystem mit Ethanol entstehen Partikelgrößen von zirka 360 nm. In demselben System mit einem Alkoholgemisch aus Propanol und Methanol (3:1) bilden sich Silikapartikel mit einer Größe von zirka 660 nm aus.

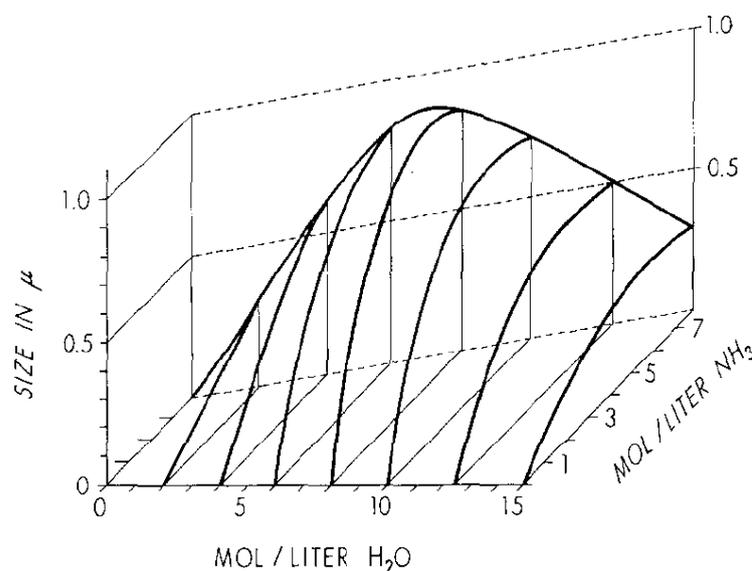


Abbildung 3.1: Der Einfluss auf die Partikelgröße aufgrund der Konzentrationsveränderung der Parameter H₂O und NH₃ nach Stöber in einem Ethanol-Ethylester-System bei 0,28 molarer Konzentration von TEOS.⁶

Der Einfluss der Wasser- und Ammoniakkonzentration ist in Abbildung 3.1 des Ethanol-Ethylester-Systems ersichtlich. Bei Abwesenheit der Base entstehen keine sphärischen Silikapartikel. Ammoniak ist somit für die Bildung sphärischer Partikel notwendig. Ein Anstieg der Ammoniakkonzentration (bis zu 8 M) unter konstanten Reaktionsbedingungen resultiert in größeren Partikeln. Wenn die Wasserkonzentration variiert wird, wird ein Maximum der Partikelgröße bei sechs molarer Konzentration von H_2O erreicht. Bei der Variation der Konzentration von TEOS (0,02 M bis 0,5 M) hingegen, ergibt sich keine signifikante Änderung der Partikelgröße.

In dieser Masterarbeit werden die Ergebnisse von Stöber in Hinblick auf das Ethanol-Ethylester-Systems bezüglich der Wasser- und Ammoniakkonzentration reproduziert. Des weiteren erfolgt der Einsatz anderer basischer Katalysatoren, wie Ethylendiamin und Triethylamin, und die Untersuchung der Reaktionszeit für die Bildung von sphärischen Silika-Nanopartikeln. Diese Untersuchungsergebnisse unterstützen bei der Auswahl der geeigneten Reaktionsparameter für eine optimale Beschichtung der Konversionsleuchtstoffe.

3.1.1 Charakterisierung der Silika-Nanopartikel

Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie (siehe 4.1.2) mit dem Programm SemAfore anhand einer Auswahl klar abgrenzbarer Silika-Nanopartikel. Es handelt sich um Doppelbestimmungen, wobei die Größe der Silikapartikel auf 10 nm genau angegeben wird. Die erhaltenen Ergebnisse stellen einen Trend der Partikelgröße dar, welche sich aufgrund der Variation der Parameter ergeben.

3.1.1.1 Einfluss des basischen Katalysators

Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Art des Katalysators und dessen Konzentration wird untersucht. Hierfür werden als basische Katalysatoren Ammoniak (NH_3), Ethylendiamin ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) oder Triethylamin (Et_3N) eingesetzt. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von 0,1 M bis 4 M. Die Wasserkonzentration wird auf 8 M und die Konzentration des Tetraethylorthosilikats

auf 0,28 M konstant gehalten. Nach zwei Stunden Reaktionszeit werden Proben für die Messung am Elektronenmikroskop entnommen.

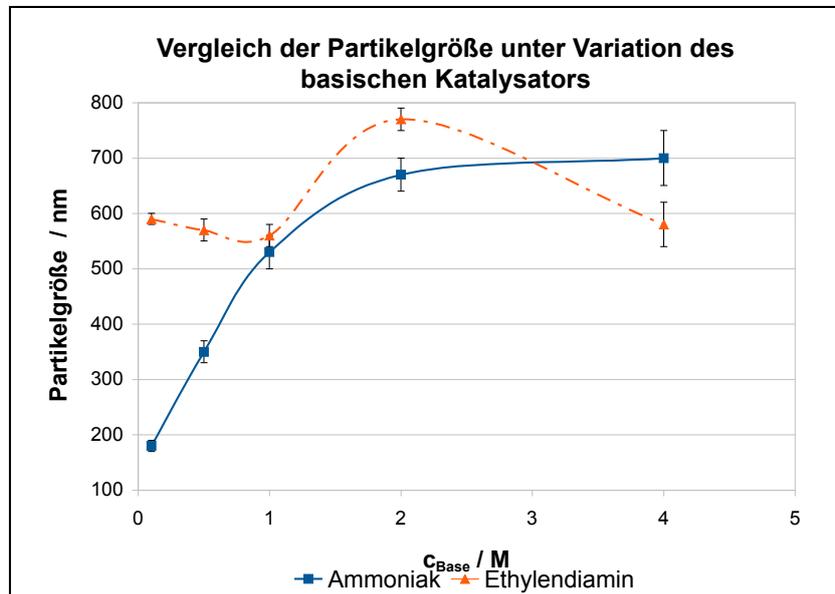
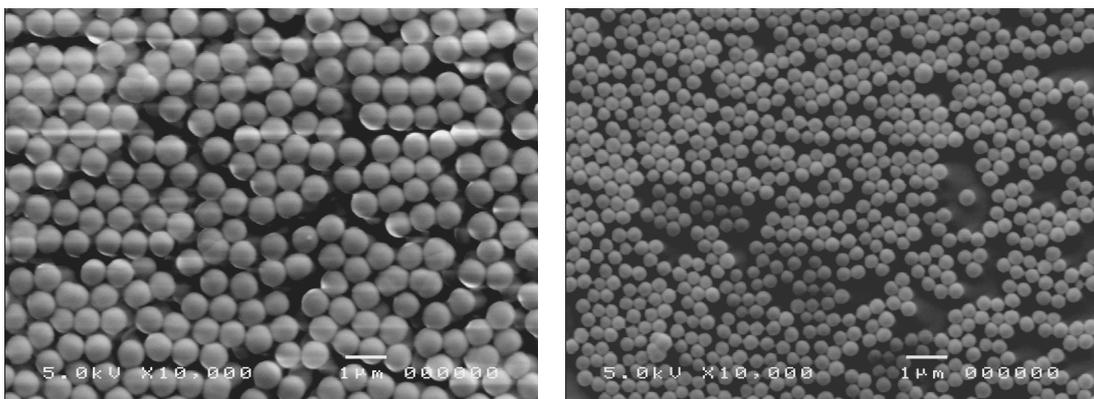


Abbildung 3.2: Einfluss der basischen Katalysatoren Ammoniak und Ethylendiamin auf die Partikelgröße.

Die Ergebnisse für die Basen Ammoniak und Ethylendiamin sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Versuche mit Triethylamin werden gesondert betrachtet, da die Ergebnisse nur unzureichend charakterisierbar sind.



(a) Gebildete Silika-Nanopartikel in der 2 M Ammoniaklösung. (b) Silika-Nanopartikel in der 0,5 M Ammoniaklösung.

Abbildung 3.3: Die homogene Größenverteilung der gebildeten Silika-Nanopartikel mittels Ammoniak als basischer Katalysator.

Die basische Katalyse mittels Ammoniak verfolgt den Trend, den auch schon Stöber et al. ermittelten.⁶ Mit steigender Ammoniakkonzentration nimmt die Größe der Silika-Nanopartikel zu. Die gebildeten Silika-Nanopartikel weisen im jeweiligen Produkt eine homogene Partikelgröße auf und sind sphärisch.

Abbildung 3.3 ist exemplarisch für die homogene Größenverteilung aller erhaltenen Produkte. Bei der vier molaren Ammoniakkonzentration beginnen die gebildeten Silikapartikel zu agglomerieren. Es liegen sowohl einzelne Silikapartikel in der Probe vor, als auch Agglomerate.

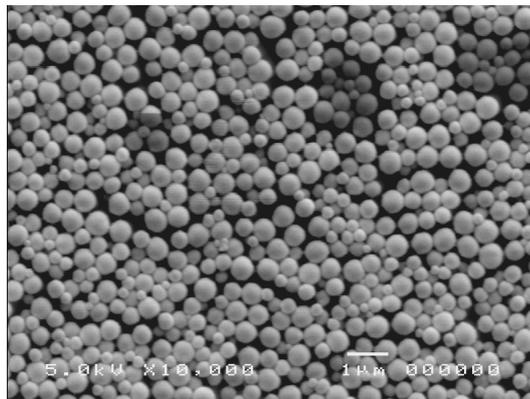
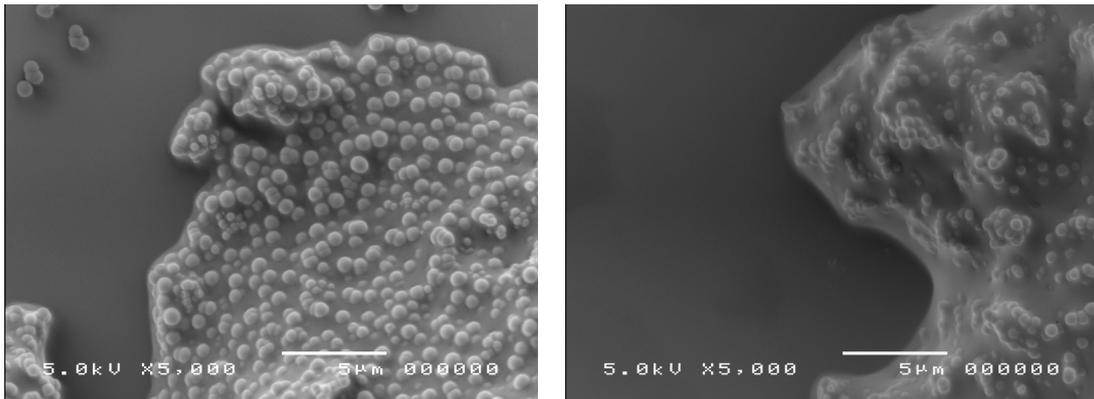


Abbildung 3.4: Auswirkungen einer unzureichenden Rührung bei der Herstellung von Silika-Nanopartikeln. Es entsteht eine weit streuende Größenverteilung.

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass eine starke Rührung bei der Herstellung von Silika-Nanopartikeln notwendig ist. Wenn keine starke, einheitliche Rührung gegeben ist, kommt es zu einer inhomogenen Größenverteilung, wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist.

Bei der Verwendung von Ethylendiamin anstelle von Ammoniak zeigt die Partikelgröße keine Abhängigkeit von der Basenkonzentration. Generell weisen die Partikel eine Größe von zirka 600 nm auf. Größere Silikapartikel, von zirka 770 nm, werden lediglich bei zwei molarer Konzentration erhalten. Des Weiteren beginnt bei einer Konzentration von 2 M die Bildung von Kieselgel. Dies bedeutet, dass nicht nur ausschließlich Silikapartikel gebildet werden, sondern auch ein SiO_2 -Netzwerk, welches keine sphärischen Partikel ausbildet.

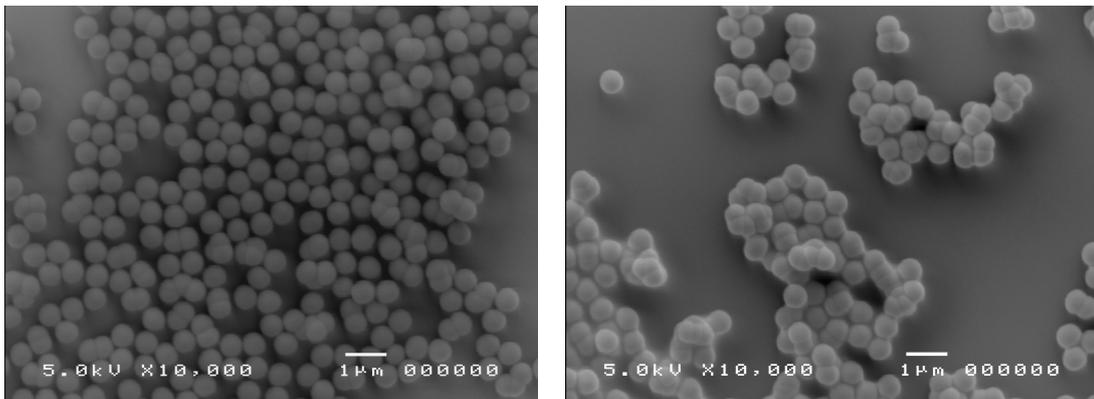
Das Produkt in vier molarer Ethylendiaminlösung zeigt viel Kieselgelbildung, was in Abbildung 3.5b ersichtlich ist. Die Silikapartikel sind in diesem regel-



(a) Gebildete Silikapartikel und Kieselgel bei einer zwei molaren Ethylendiaminkonzentration.

(b) Bildung der Silikapartikel und des Kieselgels bei einer Ethylendiaminkonzentration von 4 M.

Abbildung 3.5: Ab einer Ethylendiaminkonzentration von 2 M wird Kieselgel gebildet.



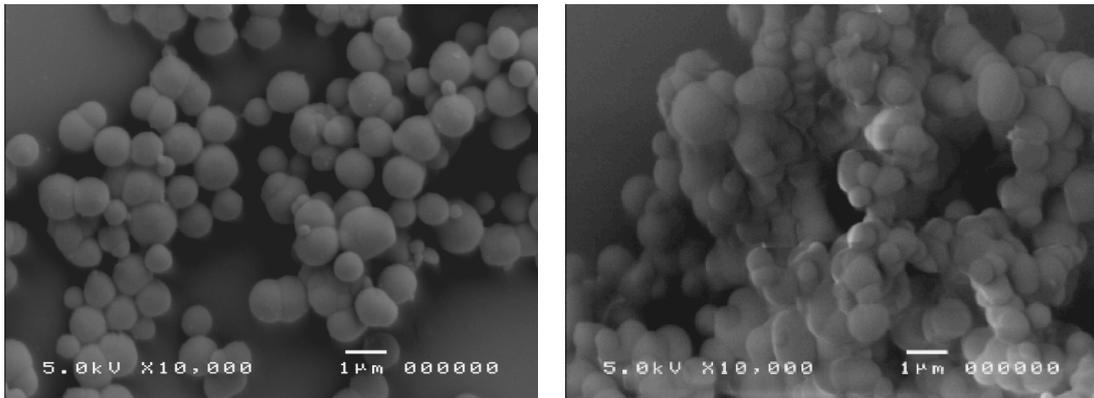
(a) 0,5 molare Ethylendiaminkonzentration.

(b) Ein molare Ethylendiaminkonzentration.

Abbildung 3.6: Bei einer Basenkonzentration unter 2 M, bilden sich einzelne Silikapartikel und kein Kieselgel. Als Beispiele sind die Ergebnisse bei einer 1 M und eine 0,5 M Konzentration abgebildet.

recht eingebaut. In der Reaktion mit zwei molarer Konzentration sind die Silikapartikel noch deutlich zu erkennen. Diese Kieselgelbildung ist ein Indiz dafür, weshalb sich die Größe der Silikapartikel bei einer Konzentrationserhöhung nicht entscheidend ändert. Die Ergebnisse der Partikelgrößen von 0,1 M bis 1 M weisen jedoch keine Größenänderung auf, obwohl keine Kieselgelbildung beobachtet wird. Die Bildung von Kieselgel kann als eine Methode angesehen werden, um beim Beschichten eine dichte Silikaschicht zu erhalten. Der Konversionsleuchtstoff muss somit keiner weiteren Behandlung, wie dem Tempern, unterzogen werden, um eine dichte, wasserundurchlässige Schicht zu ermöglichen.

Die Ergebnisse für den basischen Katalysator Triethylamin sind, wie schon erwähnt, schwer charakterisierbar. Bei Konzentrationen von 0,1 M bis 1 M sind die hergestellten Silikapartikel unter 100 nm groß. Ein ausreichendes Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops JOEL JSM-5410 ist bei einer Vergrößerung über 10.000 für diese Substanz nicht mehr gegeben. Die Silikapartikel der Konzentrationen 0,5 M und 1 M können auf eine Größe von zirka 50 nm und 100 nm abgeschätzt werden. Für die 0,1 M Triethylaminkonzentration kann keine Partikelgröße mehr angegeben werden.



(a) Bei der zwei molaren Triethylaminkonzentration ist keine einheitliche Partikelgröße gegeben.

(b) Bei hoher Triethylaminkonzentration von 4 M steigt das Partikelwachstum enorm an. Jedoch bilden sich kaum sphärische Silikapartikel und das Produkt agglomeriert stark.

Abbildung 3.7: Kein Trend ist bei der Katalyse mittels Triethylamin zu erkennen. Die Bildung einheitlicher Silikapartikel ist nicht möglich.

Bei zwei und vier molarer Triethylaminkonzentration steigt die Partikelgröße enorm an. Es bilden sich Agglomerate großer Silikapartikel, welche aber nur teilweise sphärische Formen ausbilden. Des weiteren entstehen keine Silikapartikel mit einheitlicher Partikelgröße, wie in Abbildung 3.7a ersichtlich ist. Aufgrund der unregelmäßigen Form der Partikel, der stark streuenden Partikelgröße und der starken Agglomeration können die Silikapartikel in Hinsicht auf ihre Größe nicht charakterisiert werden.

3.1.1.2 Einfluss der Wasserkonzentration

Die Wasserkonzentration wird von 4 M bis 9 M bei ansonsten konstanten Reaktionsbedingungen variiert. Die Ammoniakkonzentration wird konstant auf 2

M und die Tetraethylorthosilikatkonzentration auf 0,28 M gehalten. In der Abbildung 3.8 ist der Einfluss auf die Partikelgröße bei Variation der Wasserkonzentration dargestellt.

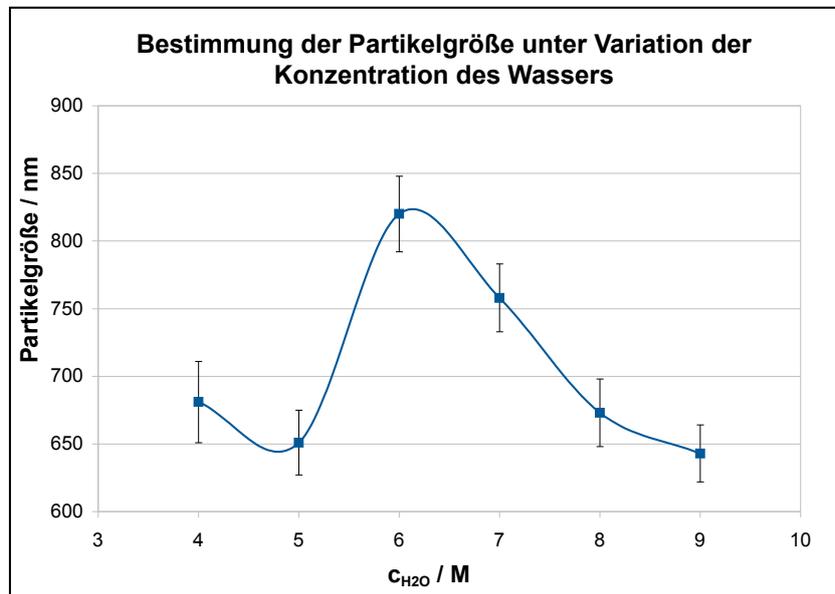


Abbildung 3.8: Einfluss der Wasserkonzentration auf die Partikelgröße

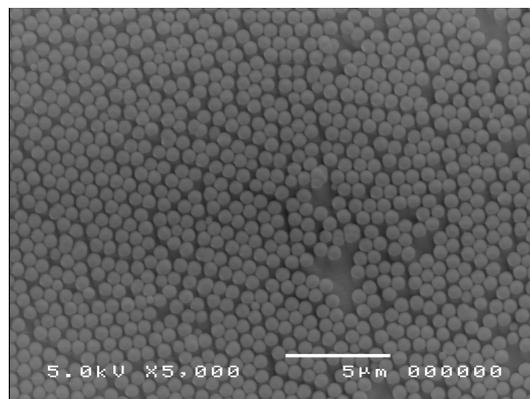


Abbildung 3.9: Gebildete Silikapartikel bei einer Wasserkonzentration von 9 M zeigen eine homogene Größenverteilung auf und agglomerieren nicht.

Die Daten von Stöber et al.⁶ können reproduziert werden, wie im Vergleich mit Abbildung 3.1 ersichtlich ist. Ein Maximum der Partikelgröße tritt bei einer sechs molaren Wasserkonzentration auf. Sie weisen eine homogene Größenverteilung auf und agglomerieren nicht, wie es beispielsweise in Abbildung 3.9 zu sehen ist.

3.1.1.3 Einfluss der Reaktionszeit auf die Partikelgröße

Um einen Vergleich der Reaktionszeiten herzustellen, werden die Reaktionen, in denen die Ammoniakkonzentration von in 0,1 M bis 4 M variiert wird, herangezogen. Die Probenentnahme erfolgt nach 15 Minuten, 2 Stunden und 16 Stunden.

Nach 15 Minuten sind in der 0,1 molaren Ammoniaklösung keine Silikapartikel mittels Elektronenmikroskopie nachweisbar. Eventuell hat die Kondensationsreaktion noch nicht eingesetzt. Der Start der Kondensationsreaktion ist durch eine weißliche Trübung der Reaktionslösung zu erkennen, die je nach Konzentration des Katalysators nach zehn bis 20 Minuten einsetzt. Bei der Reaktionslösung mit 0,1 molarem Ammoniak ist nach 15 Minuten noch keine weißliche Trübung zu erkennen.

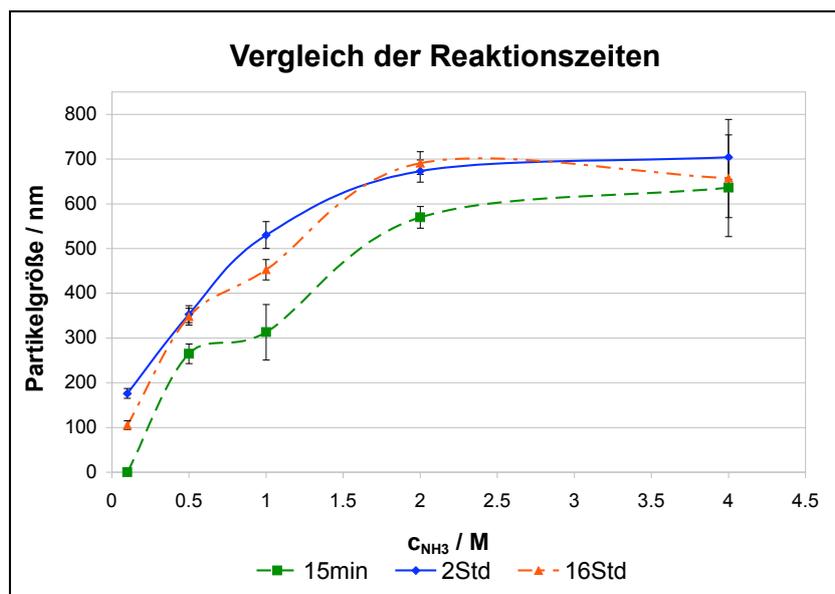
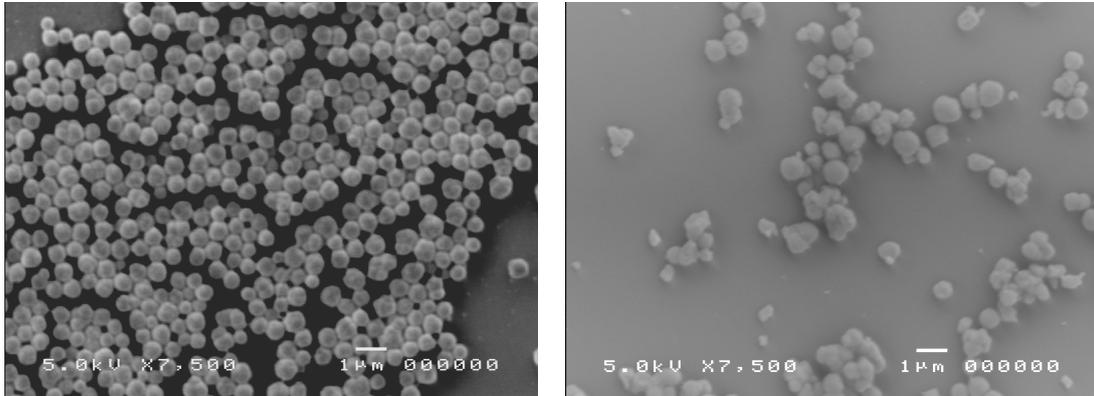


Abbildung 3.10: Einfluss der Reaktionszeit auf die Partikelgröße.

Auffällig ist, dass die Partikelgrößen nach 15 Minuten deutlich kleiner sind, wie in Abbildung 3.10 erkennbar ist. Die Kondensationsreaktion hat eingesetzt und benötigt bei geringen Konzentrationen des basischen Katalysators länger, um die thermodynamisch günstigste Partikelgröße zu erreichen. Bei vier molarer Konzentration an Ammoniak ist diese Größe bereits in 15 Minuten erreicht.

Nach zwei Stunden sind auch bei der 0,1 molaren Probe messbare Partikelgrößen entstanden.



- (a) Nach einer Reaktionszeit von 15 Minuten entstehen sphärische Silikapartikel in der vier molaren Lösung
- (b) Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden ätzt die stark konzentrierte Base die Silikapartikel an und zerstört sie somit.

Abbildung 3.11: Vergleich der Proben bei 15-minütiger und 16-stündiger Reaktionszeit.

Während die Größe der Silikapartikel sowohl nach 15 Minuten, zwei Stunden und 16 Stunden mit steigender Katalysatorkonzentration zunimmt, ist zu beachten, dass nach 16 Stunden die Größe der Silikapartikel wieder abnimmt. Dies ist damit zu erklären, dass die Base nach vollständiger Hydrolyse und Kondensation die entstandenen Silikapartikel anätzt und somit zerstört, wie in Abbildung 3.11 ersichtlich ist. Bei der 4M Ammoniaklösung ist dies sehr gut zu beobachten.

3.2 Beschichtung des Konversionsleuchtstoffes

Eine Beschichtung von Konversionsleuchtstoffen ist notwendig, da diese leicht von der Umgebungsfeuchte hydrolysiert werden. Dadurch verliert der Leuchtstoff an Leuchtkraft und an der Eigenschaft, ultraviolettes oder blaues Licht zu konvertieren. Die fehlende Konverterwirkung hat zur Folge, dass es zu einer Farbortverschiebung in den ultravioletten oder blauen Bereich kommt und kein weißes Licht mehr erzeugt werden kann.

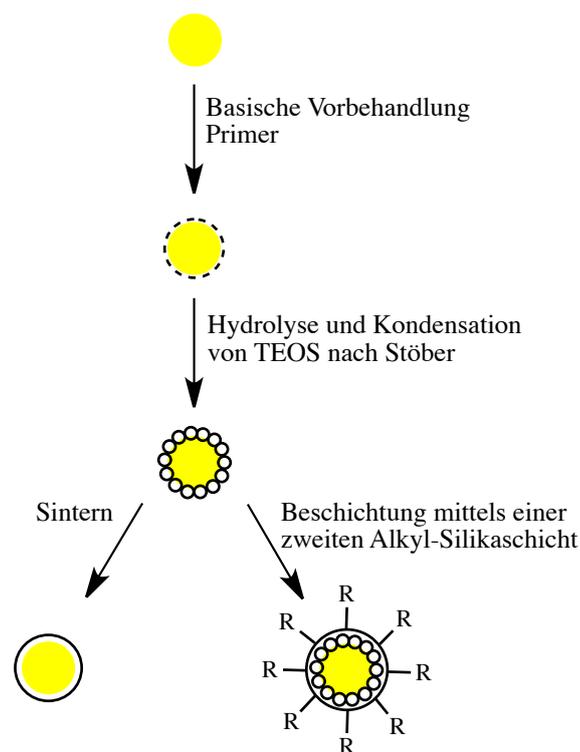


Abbildung 3.12: Konzept für die Beschichtung von Silikpartikeln.

Mittels einer Beschichtung soll der Feuchtigkeitseintritt verhindert und somit die Lebensdauer der emittierenden Vorrichtung erhöht werden. Das Beschichtungsmaterial der Wahl ist Glas (Silika). Es erfüllt alle Anforderungen, wie Transparenz, gute Wärmeleitfähigkeit, mechanische Stabilität und, dass die Farbwerte der emittierenden Vorrichtung nicht beeinflusst werden. Eine weitere Aufgabe, die die Beschichtung erfüllen soll, ist die Generierung einer Wechselwirkung zur Verbundmasse, dem Silikon. Dadurch erhalten die

Phosphorpartikel eine bessere Stabilisierung in der Silikonmatrix. Ein weiterer Schutz vor den Einwirkungen der umgebenden Atmosphäre wird erzielt und somit die Degradation verhindert.

In Abbildung 3.12 ist das Konzept der Beschichtung dargestellt. Der erste Schritt stellt zwei Möglichkeiten dar, um eine reaktivere Oberfläche für die Beschichtung zu schaffen. Mittels einer basischen Vorbehandlung können die hydrophilen Gruppen, die möglicherweise aufgrund von längerer Lagerung verkümmern, wieder funktionalisiert werden. Auch die Behandlung mittels Primer, wie Natriumorthosilikat (NaOS) und Glymo, ermöglicht eine reaktivere Oberfläche der Phosphorpartikel. Das eingesetzte Tetraethylorthosilikat kann an den Primer kovalent binden.

Nach der basischen Vorbehandlung oder Adsorption von Primern erfolgt die Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilikat unter basischer Katalyse. Diese Schicht wird entweder erhöhten Temperaturen ausgesetzt oder mit einer zweiten Alkyl-Silikaschicht überzogen. Die Behandlung mit hohen Temperaturen führt zu einem Sintern der Silika-Nanopartikel und soll dadurch eine dichtere Schicht generieren. Das Aufbringen einer zweiten Alkyl-Silikaschicht erweitert zum einen die bestehende Beschichtung und schützt somit vor Feuchtigkeitseintritt, andererseits wechselwirken die organischen Gruppen mit dem Silikon, wodurch die Stabilisierung der Phosphorpartikel in der Silikonmatrix verbessert wird. Die zweite Alkyl-Silikaschicht wird mittels Hydrolyse und Kondensation von Methyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan oder 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol erreicht. Die Vinylgruppe kann während der Vernetzung der Silikonkomponenten eingebunden werden und somit eine kovalente Bindung mit der Verbundmasse eingehen.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Silika-Nanopartikel sind die Grundlage für die durchgeführten Beschichtungsversuche. Eine Reaktionszeit von zwei bis drei Stunden wird gewählt, um eine ausreichende Beschichtung zu gewährleisten, aber auch, um das Anätzen der gebildeten Silikapartikel durch die Base zu verhindern. Die basische Katalyse erfolgt mittels Ammoniak und Ethylendiamin. Ammoniak wird entweder als gesättigte ethanolische Lösung oder als Ammoniumhydroxid (32% in H₂O) eingesetzt. Die Konzentration der Base wird im Laufe der Versuche variiert. Dies beeinflusst die Partikelgröße

der gebildeten Silikapartikel. Die Partikelgröße ist ein entscheidender Parameter für eine erfolgreiche Beschichtung. Diese Erkenntnis wird im folgenden Kapitel anhand der erhaltenen Ergebnisse begründet. Des Weiteren werden die Resultate der basischen Vorbehandlung, der Reaktion mit Primern, die Charakterisierung der zweiten Alkyl-Silikaschicht und der Temperversuche diskutiert.

3.2.1 Beschichtung unter Katalyse der ethanolischen Ammoniaklösung

In den folgenden Versuchen werden Tetraethylorthosilikat, Vinyl-, Methyl- und Phenyltriethoxysilan als alleiniges Beschichtungsmaterial eingesetzt. Das heißt, dass die Alkyltriethoxysilane als einzelne Beschichtung fungieren und nicht in Form einer zweiten Schicht. Dies wird deshalb so gewählt, um herauszufinden, ob eine Beschichtung allein ausreichend sein kann. Des Weiteren wird erforscht, ob der Einsatz von Ammoniak in Form einer gesättigten ethanolischen Lösung als Katalysator vorteilhaft ist. Bei Verwendung der ethanolischen Ammoniaklösung als Katalysator wird die Reaktionslösung mit einer 0,1 N HCl titriert, um die Basenkonzentration festzustellen. Die Reaktionslösung besteht aus der ethanolischen Ammoniaklösung und einer Wasserkonzentration von 6 M. Das jeweilige Silan wird in die Reaktionslösung zugegeben und somit die Reaktion gestartet. Die Durchführung der Reaktion ist im Kapitel 4.3.5 ersichtlich.

In Abbildung 3.13 sind die Ergebnisse aus den Säuretests der beschichteten Proben dargestellt. Die beschichteten Proben werden in Silikon eingearbeitet wodurch Silikonformkörper gewonnen werden (siehe Kapitel 4.3.9). Diese Silikonformkörper werden 24 Stunden in einer 90%igen Essigsäureatmosphäre gelagert. Der Phosphor verliert die Leuchtkraft nicht aufgrund der Säure selbst, sondern aufgrund des 10%igen Wasseranteils. Bei einer 100%igen Säureatmosphäre bleibt die Leuchtkraft des Phosphors erhalten. Die Säure fungiert als eine Art Katalysator, da bei Anwesenheit von Säure die Degradation des Leuchtstoffes durch Feuchtigkeit beschleunigt wird. Bei jedem Säuretest ist eine Referenz in Form eines unbeschichteten Phosphors involviert, um einen Vergleich der nachlassenden Leuchtkraft zu

ermöglichen. Weiters wird die Leuchtkraft der beschichteten Proben mit und ohne Säurebehandlung verglichen. Die Phosphore werden mittels einer UV-Lampe angeregt und somit zum Leuchten gebracht.

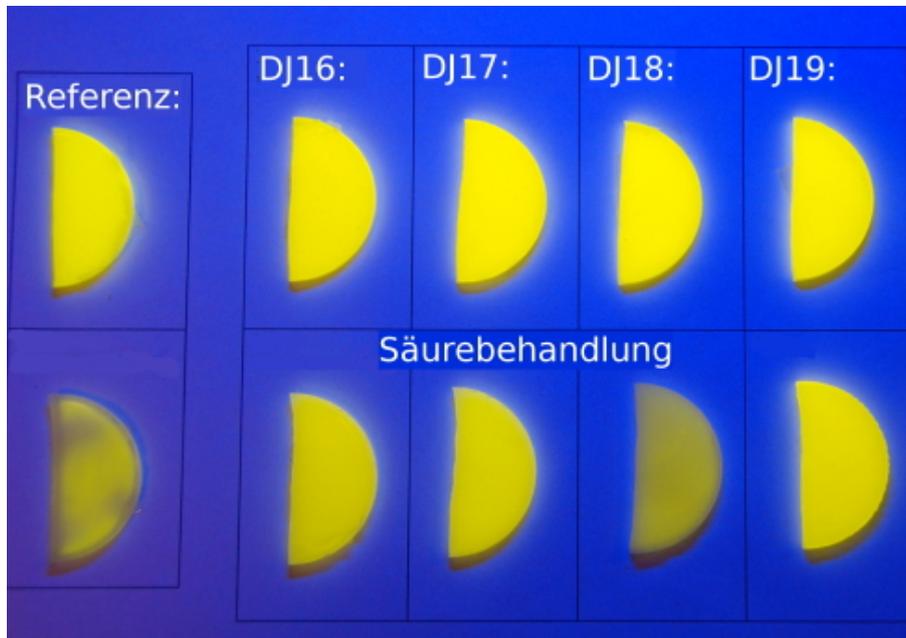


Abbildung 3.13: Säuretest der Beschichtung mittels ethanolischer Ammoniaklösung. Die Proben beinhalten unterschiedliche Silane. Referenz: unbeschichteter Phosphor, DJ16: VTES; DJ17: MTES; DJ18: PhTES; DJ19: TEOS. Die obere Reihe dient als Referenz, die untere Reihe zeigt die Auswirkung der Säurebehandlung, den Verlust der Leuchtkraft.

Die oberen Formkörper in Abbildung 3.13 dienen als Referenz, die nicht in der Säureatmosphäre gelagert werden. Die untere Reihe stellt die Auswirkungen der Säurebehandlung, in Form des Verlusts an Leuchtkraft, dar. Links in Abbildung 3.13 ist die Säurebehandlung des gänzlich unbeschichteten Phosphors zu sehen. Ein sehr starker Leuchtkraftverlust ist eingetreten. Die anderen Proben leiden auch an einer Verringerung der Leuchtkraft. Die Proben, welche nur mit Alkyltriethoxysilanen beschichtet sind, verlieren die Leuchtkraft am meisten. Vor allem die Probe DJ18 mit PhTES ist deutlich beeinträchtigt. Ein möglicher Grund ist, dass die Phenylgruppen selbst auch Strahlung absorbieren. Somit ist PhTES für eine Anwendung unbrauchbar.

Die Proben DJ16 beziehungsweise DJ17, welche mit VTES beziehungsweise MTES beschichtet sind, zeigen ein etwas höheres Emissionsvermögen als die Probe DJ18. Jedoch zeigen die Proben eine generell geringere Leuchtkraft als Probe DJ19, die eine TEOS-Beschichtung aufweist. Eine erste grundlegende Schicht aus TEOS ist notwendig, um den Phosphor ausreichend vor Feuchtigkeit zu schützen. Daraus kann man schließen, dass eine Beschichtung, welche nur aus einer Alkyl-Silikaschicht besteht, nicht vorteilhaft ist.

Der Einsatz der ethanolischen Ammoniaklösung als basischer Katalysator hat für die Probe DJ19 ein gutes Resultat ergeben. Die Leuchtkraft nach der Säurebehandlung ist nur gering vermindert. Die Reaktionsbedingungen sind jedoch nicht gut kontrollierbar. Die Ammoniakkonzentration variiert leicht, da Ammoniak einerseits sehr leicht abdampft, andererseits fungiert der basische Katalysator auch als Lösungsmittel, wodurch entweder das Volumen oder die Basenkonzentration variiert. Dadurch entstehen teilweise Schwierigkeiten die Proben repräsentativ zu vergleichen. Des Weiteren muss die Basenkonzentration mittels Titration nachgewiesen werden, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt bedeutet. Der Einsatz von Ammoniumhydroxid ist dosierbar, repräsentativer bezüglich der Vergleiche der hergestellten Beschichtungen und leichter zu beziehen, da keine Herstellung notwendig ist. Somit ist Ammoniumhydroxid als basischer Katalysator im Gegensatz zu der ethanolischen Ammoniaklösung favorisiert.

3.2.2 Beschichtung mittels Primer

Yang et al. publizierten, wie schon im Kapitel 2 erwähnt, eine Methode, um Silber- oder Eisenoxidpartikel mit dem Primer Methoxy-(Polyethylenglykol)silan zu beschichten.¹⁰ Diese Methode umfasst das Dispergieren der Metall-Nanopartikel in einem Lösungsmittel und die Zugabe des Primers. Dieser adsorbiert durch leichtes Erhitzen nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden an die Partikeloberfläche.

Die Methode von Yang et al.¹⁰ soll genutzt werden, um eine Oberflächenmodifikation der Phosphorpartikel mit den Primern Glymo und Natriumorthosilikat (NaOS) zu erzielen. Die Primer schaffen eine reaktivere Oberfläche und verbessern dadurch die Beschichtung mittels TEOS. Dafür

werden die Primer in das Lösungsmittel, Ethanol, zugegeben und der unbeschichtete Phosphor wird anschließend dispergiert. Die genaueren Reaktionsbedingungen sind im Kapitel 4.3.2 angeführt. Die Reaktionslösung wird nicht erhitzt, um zu forsche Reaktionsbedingungen aufgrund der Labilität des Leuchtstoffes zu vermeiden. Nach 12 Stunden Rühren wird mittels IR-Spektroskopie ermittelt, ob die Primer an der Oberfläche haften.

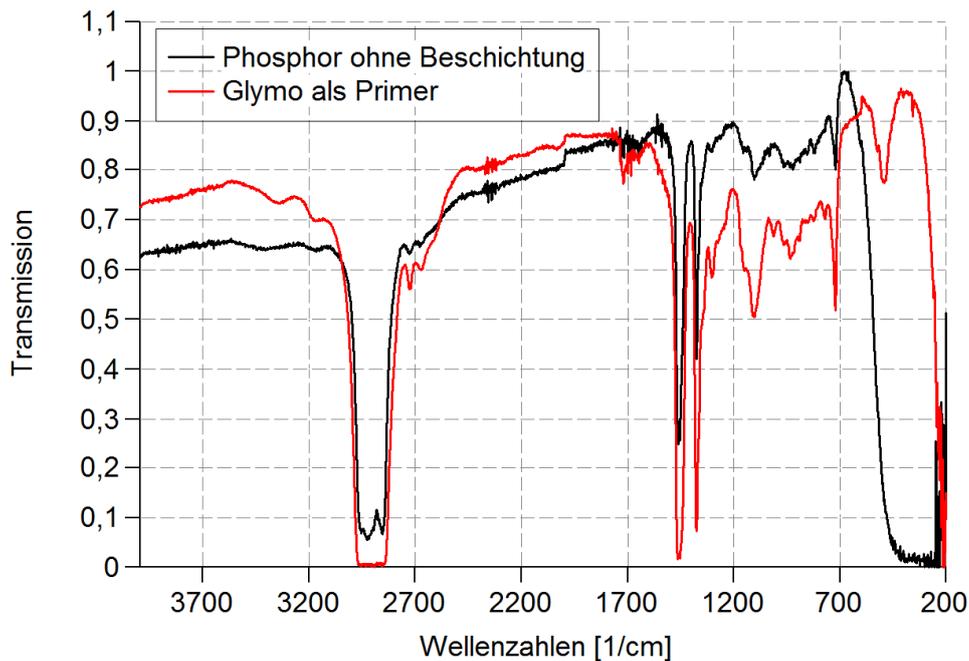


Abbildung 3.14: In diesem IR-Spektrum ist die Beschichtung mit dem Primer Glymo ersichtlich. Die Siloxanbande bei 480 cm⁻¹ zeigt deutlich, dass der Primer die Partikeloberfläche modifiziert.

Die Adsorption von Glymo an die Partikeloberfläche ist, wie in Spektrum 3.14 zu sehen ist, erfolgreich. Die Siloxanbande bei 480 cm⁻¹ beweist dies eindeutig. Der Primer Glymo dürfte aufgrund einer Hydrolyse und Kondensationsreaktion kovalent an die Partikeloberfläche gebunden sein. Dies ist möglich, da eine lange Reaktionszeit gegeben ist. Bei langen Reaktionszeiten setzt die Hydrolyse und Kondensationsreaktion auch ohne jegliche Katalyse ein.

Auf gleicher Weise wird die Reaktion mit dem Primer NaOS durchgeführt. Ein wesentlicher Unterschied stellt jedoch die schlechte Löslichkeit des Primers in

Ethanol dar. Es bilden sich kleine Tropfen, welche sich am Boden des Rundkolbens sammeln.

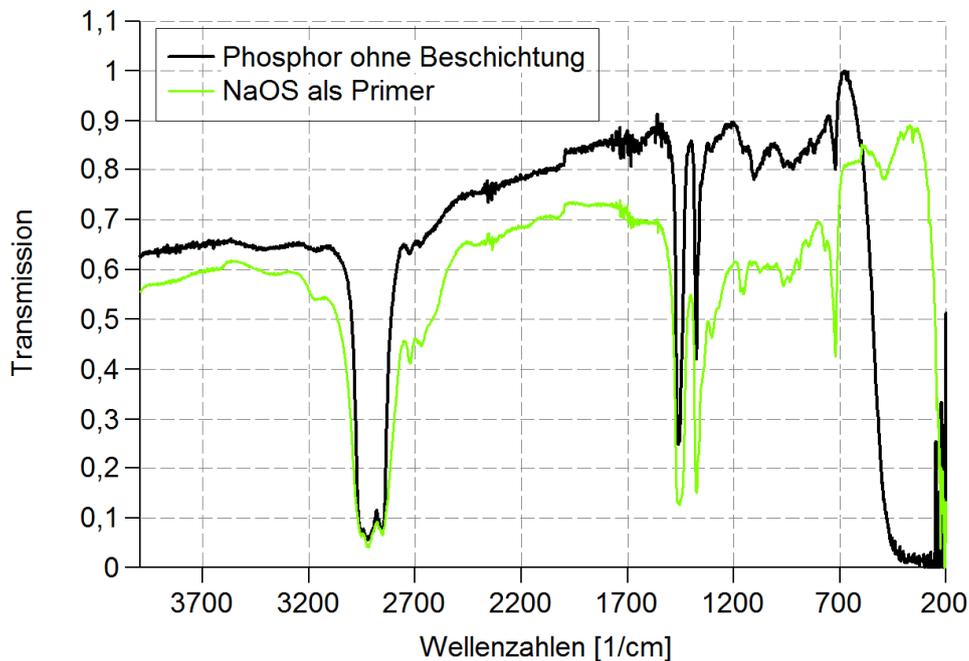


Abbildung 3.15: Mittels IR-Spektroskopie kann die Oberflächenmodifikation mit NaOS als Primer nachgewiesen werden. Dies ist eindeutig durch die Siloxanbande bei 480 cm^{-1} zu erkennen.

In Spektrum 3.15 ist ersichtlich, dass eine Oberflächenmodifikation durch NaOS stattfindet. Dies ist wiederum an der Siloxanbande bei 480 cm^{-1} erkennbar. Dies zeigt, dass, trotz der schlechten Löslichkeit, NaOS an die Partikeloberfläche bindet. Hierbei handelt es sich wiederum um eine Hydrolyse- und Kondensationsreaktion des Primers an die Partikeloberfläche des Phosphors.

Nach der Behandlung mittels Primer wird die Beschichtung mit TEOS fortgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Kapitel 4.3.2 nachzulesen. Die erhaltenen beschichteten Partikel werden einem schnellen Säuretest (siehe 4.1.2) unterzogen. Dieser Säuretest zeigt schnell und effektiv, ob eine Verbesserung durch die Beschichtung eingetreten ist oder nicht. Eine gewisse Menge der Referenz und der zwei beschichteten Proben wird gleichzeitig in 5%iger Essigsäure dispergiert. Die Degradation des Phosphors kann somit beobachtet

werden. Generell wird der unbeschichtete Phosphor nach 20 bis 30 Minuten zersetzt und verliert dadurch die Leuchtkraft.

Im Falle der Oberflächenmodifikation mittels Glymo lässt die Leuchtkraft des Phosphors sogar schon etwas früher nach als die der Referenz. Die Beschichtung mittels TEOS ist nicht erfolgreich, da der Phosphor labiler als in unbehandelter Form ist. Auch die Partikeloberfläche scheint für eine Beschichtung durch TEOS nicht geeignet zu sein, da sich Glymo an der Oberfläche befindet und TEOS scheinbar an der Reaktion hindert. Die Partikeloberfläche ist also unreaktiver als ohne jegliche Behandlung mittels Primer. Der Einsatz von Glymo als Primer erfüllt nicht die geforderte Eigenschaft, die Beschichtung zu verbessern, und ist somit nicht für eine weitere Behandlung geeignet.

Der Säuretest für den Primer NaOS verläuft erwartungsgemäß und erzielt eine länger anhaltende Leuchtkraft als die Referenz. Die Beschichtung mittels dieses Primers wird im Laufe der vorliegenden Masterarbeit weiterhin verfolgt und in Beschichtungsversuchen eingesetzt.

3.2.3 Beschichtung mit zwei Silikaschichten und Einsatz von Ethylendiamin als Katalysator

Die Fähigkeiten des basischen Katalysators Ethylendiamin, eine dichte Beschichtung zu erzielen, wird erprobt. Ammoniak bildet sphärische homogene Silika-Nanopartikel, welche je nach Ammoniakkonzentration unterschiedliche Partikelgrößen aufweisen, wie in Kapitel 3.1.1 dargestellt. Ethylendiamin hingegen führt zu sphärischen Silika-Nanopartikeln und ab einer zwei molaren Ethylendiaminkonzentration zusätzlich zu Kieselgel. Diese interessante Eigenschaft kann eine dichtere Beschichtung ermöglichen.

Weiters wird an die Oberfläche der ersten Beschichtung mittels TEOS noch eine zweite Alkyl-Silikaschicht kondensiert. Die Reaktionsbedingungen sind im Kapitel 4.3.4 einzusehen. Die Zugabe von Alkyltriethoxysilan in die Reaktionslösung startet unter basischer Katalyse die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion. Diese Zugabe erfolgt erst nachdem TEOS zwei Stunden lang mit der Partikeloberfläche des Phosphors reagierte. Somit soll sicher gestellt werden,

dass die Kondensationsreaktion von TEOS beendet und eine Beschichtung entstanden ist.

Für die Beschichtungsversuche mit Ethylendiamin wird die Reaktion laut der allgemeinen Methode 4.3.3 durchgeführt. Die Konzentration des Ethylendiamins wird variiert (4 M, 2 M, 1 M). Die Wasserkonzentration liegt bei 8 M und Ethanol dient als Lösungsmittel.

Die Reaktionen mit Ethylendiamin umfassen die Beschichtung

- mit TEOS,
- mit TEOS und einer zweiten Methyltriethoxysilanschicht,
- mit TEOS und einer zweiten Methyltriethoxysilanschicht mit Natriumorthosilikat als Primer,
- mit verrieselter Kieselsäure.

Eine Verrieselung ist ein Mischungsverfahren, welches zwei pulvrige Komponenten sehr fein miteinander vermengt. Dadurch sind die Phosphorpartikel mit Kieselsäure umgeben, womit eine Silikabeschichtung mittels einer Hydrolyse- und Kondensationsreaktion der feinverteilten Kieselsäure entstehen kann.

In Abbildung 3.16 sind die Ergebnisse dieser Variationen ersichtlich. Es fällt sofort auf, dass die Reaktionen DJ33 und DJ36 kaum mehr Leuchtkraft aufweisen. Der Leuchtkraftverlust ist jedoch schon bei den nicht behandelten Proben bemerkbar. Weiters scheinen die Proben vergilbt zu sein. Vor allem die Probe DJ33 mit vier molarer Ethylendiaminkonzentration zeigt ein deutlich dunkleres Gelb als die anderen Ethylendiaminproben. Dies ist möglicherweise auf den hohen Anteil an Ethylendiamin in der Probe zurückzuführen. Das Ethylendiamin dürfte in die Beschichtung, in Form von Aminoxiden, eingebunden sein und dadurch die Erscheinung des Leuchtstoffes verändern. Das Vergilben ist noch stärker nach der Härtung eingetreten. Bei hohen Temperaturen, um die 150 °C, dürfte noch mehr Aminoxid gebildet werden. Bei geringeren Konzentrationen fällt dieses Phänomen nicht so stark auf.

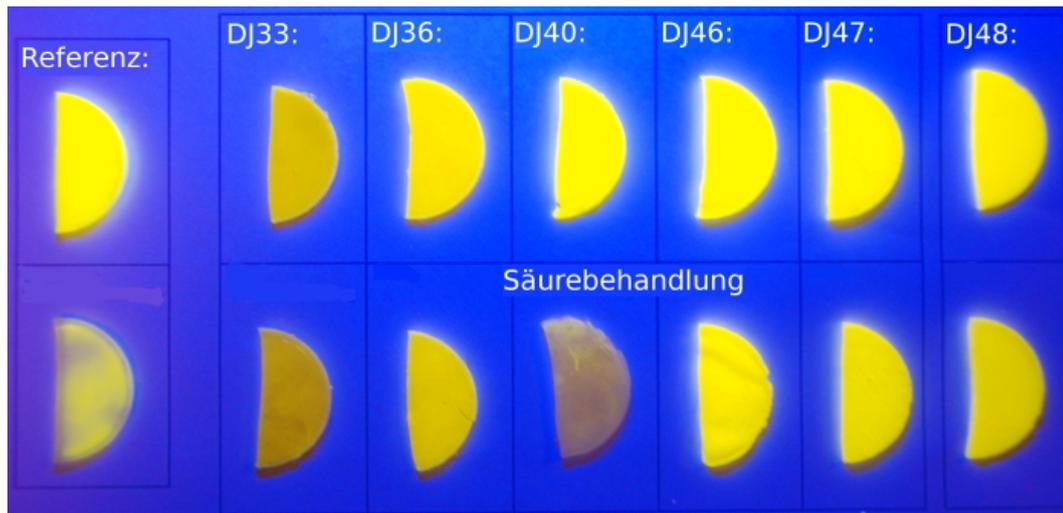


Abbildung 3.16: Säuretest der Beschichtung mittels basischer Katalyse von Ethylendiamin. Referenz: unbeschichteter Phosphor, DJ33: 4 M $\text{Et}(\text{NH}_2)_2$, TEOS+MTES; DJ36: 1 M $\text{Et}(\text{NH}_2)_2$, TEOS+MTES; DJ40: 4 M $\text{Et}(\text{NH}_2)_2$, Verrieselung; DJ46: 2 M $\text{Et}(\text{NH}_2)_2$, TEOS+MTES; DJ47: 2 M $\text{Et}(\text{NH}_2)_2$, NaOS als Primer, TEOS+MTES; DJ48: 2 M $\text{Et}(\text{NH}_2)_2$, TEOS; Die obere Reihe dient als unbehandelte Referenz, die untere Reihe zeigt die Auswirkung der Säurebehandlung, den Verlust der Leuchtkraft.

Eine schützende Beschichtung mittels Verrieselung des Phosphors zu erzielen, ist, wie Probe DJ40 zeigt, nicht möglich. Eine Variation der Konzentration des basischen Katalysators ändert das Ergebnis nicht. Die in der Säureatmosphäre gelagerte Probe weist keine Leuchtkraft mehr auf. Die Untersuchung des beschichteten Phosphors mittels IR-Spektroskopie 3.17 zeigt eine Modifikation der Oberfläche durch die kondensierte Kieselsäure.

Eine Beschichtung mittels der Hydrolyse- und Kondensation der feinverteilten Kieselsäure ist möglich. Jedoch entsteht eine Schicht, die nicht vor dem Eindringen der Feuchtigkeit und der sauren Atmosphäre schützt. Diese Art der Beschichtung wird somit nicht weiter verfolgt.

Die Proben DJ46, DJ47 und DJ48 zeigen auch nach 24 Stunden Lagerung in der Säureatmosphäre eine gute Leuchtkraft. Der Vergleich des unbeschichteten Phosphors zeigt, dass die Beschichtung vor Feuchtigkeitseintritt schützt und das Konzept erfolgreich ist. Im Vergleich zu den unbehandelten Proben, die in der oberen Reihe gezeigt sind, ist die Leuchtkraft jedoch noch erkennbar vermindert. Die Beschichtung wurde mit einer zwei molaren Ethylendiaminkonzentration erhalten. Bei dieser Basenkonzentration ist, im Vergleich zu der vier

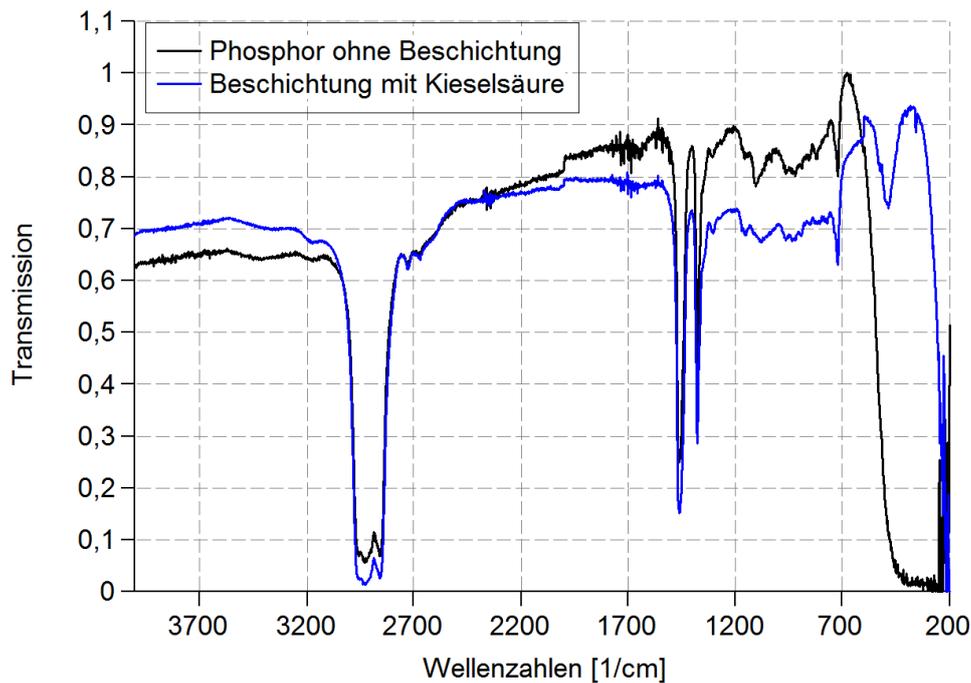


Abbildung 3.17: Mittels IR-Spektroskopie kann die Beschichtung mittels verrieselter Kieselsäure nachgewiesen werden. Dies ist eindeutig durch die Siloxanbande bei 480 cm^{-1} erkennbar.

oder ein molaren Ethylendiaminkonzentration, das Optimum der Schutzschicht erreicht.

Die Proben DJ46 und DJ47 weisen eine Beschichtung, bestehend aus zwei Silikaschichten, auf. Die erste ist eine reine Silikaschicht, aus TEOS synthetisiert, die zweite enthält zusätzlich Methylgruppen, welche von der Reaktion aus Methyltriethoxysilan stammen. DJ47 enthält eine zusätzliche Primerschicht mit NaOS. Es ist mittels Säuretest kein Unterschied der Leuchtkraft zwischen der Behandlung mit und ohne Primer erkennbar. Probe DJ48, welche nur eine Silikaschicht aufweist und auch nicht mit einem Primer behandelt wurde, ergibt ein gutes Resultat bezüglich der Leuchtkraft. Anscheinend ist die Partikeloberfläche schon sehr reaktiv und eine schützende Schicht auch ohne Primerschicht möglich. Auch der Vergleich der Proben DJ46 und DJ48 zeigt dieselbe Leuchtkraft nach der Säurebehandlung. Der Einfluss der Methylgruppen bezüglich der Haftung in der Silikonmatrix ist durch einen Säuretest nicht feststellbar. Hierfür ist ein Lebensdauertest notwendig (siehe 3.2.6).

Um die Versuche zu charakterisieren werden, wie schon erwähnt, Silikonformkörper hergestellt (siehe 4.3.9). Bei der Herstellung ergibt sich ein wesentliches Problem mit den Ethylendiaminproben. Die Härtung des Silikons ist nach einer Stunde bei 80 °C im Trockenschrank nicht vollzogen. Auch bei drei weiteren Stunden ergibt sich keine Härtung der Formkörper. Letztlich werden die Proben auf 150 °C erhitzt und die Proben härten schließlich aus. Der Grund für die Härtungsprobleme ist das Ethylendiamin selbst. Ethylendiamin reagiert mit dem Pt-Katalysator und unterbindet somit die Härtung des Silikons. Die Härtung erfolgt durch eine Pt-katalysierte Hydrosilylierung, welche die Silikonkomponenten vernetzt. Trotz guter Aufarbeitung, Waschen und Trocknen der Proben im Vakuum unter leichtem Erhitzen kann das Problem nicht gelöst werden. Dies deutet, abseits des Vergilbens bei vier molarer Konzentration, darauf hin, dass Ethylendiamin in die Schicht eingebaut ist. Für eine industrielle Anwendung und Präparation sind die Proben von Ethylendiamin nicht geeignet, da das Silikon innerhalb von einer Stunde bei 80 °C härten muss.

3.2.4 Basische Vorbehandlung und Ammoniumhydroxid als Katalysator

In diesem Kapitel wird der Einsatz von Ammoniumhydroxid (32% NH_3 in H_2O) als Katalysator diskutiert. Dieser wird anhand von Beschichtungen mit nur einer Silikaschicht aus TEOS und dem System mit zwei Silikaschichten erprobt. Des Weiteren wird der unbeschichtete Phosphor mit unterschiedlichen Basen behandelt. Dies soll eine reaktivere Oberfläche schaffen und die Beschichtung optimieren.

Aufgrund der unkontrollierbaren Reaktionsbedingungen mit der ethanolschen Ammoniaklösung und der Probleme bei der Härtung des Silikons mit Ethylendiamin, ist Ammoniumhydroxid der Katalysator der Wahl. Jedoch treten bei den Beschichtungsversuchen Probleme auf. Bei Einsatz von Ammoniumhydroxid als basischem Katalysator fällt während der Hydrolyse und Kondensationsreaktion von TEOS auf, dass die Phosphorpartikel an die Glaswand des Rundkolbens adsorbieren. Auch bei starker Rührung ist dieses Phänomen nicht zu vermeiden. Erst bei kräftigem Schütteln des Kolbens lösen sich die Phosphorpartikel ab, adsorbieren jedoch nach einigen Minuten wieder an der Glaswand.

Aufgrund dessen wird der Leuchtstoff unregelmäßig bis kaum beschichtet. Das Adsorbieren der Phosphorpartikel wird beim Einsatz der ethanolischen Ammoniaklösung nicht beobachtet.

Die Silika-Nanopartikel, welche durch Katalyse mittels Ammoniumhydroxid entstehen, kondensieren nicht nur am Phosphor und in Lösung, sondern auch an der Glaswand des Kolbens. Die Phosphorpartikel adsorbieren auch an die Glaswand, weil die schon bestehende Silikaschicht mit den Silika-Nanopartikel der Glaswand wechselwirken. Dieses Problem kann nur durch Tausch des Reaktionsgefäßes gelöst werden. Anstatt der üblichen Rundkolben aus Glas werden transparente Gefäße aus Kunststoff eingesetzt. Die gebildeten Silika-Nanopartikel können auf der hydrophoben Oberfläche nicht adsorbieren und die Reaktionsbedingungen für eine einheitliche Beschichtung werden ermöglicht.

Die Ammoniumhydroxidkonzentration wird auf 2 M belassen. Bei dieser Konzentration entstehen homogene Silika-Nanopartikel ohne jegliche Agglomeration. Weiters haben sich die Resultate mit zwei molarer Ethylendiaminkonzentration (siehe 3.2.3) als am besten erwiesen.

Die basische Vorbehandlung wird mittels der Basen NaOH, KOH, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ realisiert, um einen Vergleich zu ermöglichen. Hierfür werden 2%ige Lösungen der jeweiligen Base in Wasser vorbereitet (siehe 4.3.1). Eine 2%ige Lösung wird hergestellt, da $\text{Sr}(\text{OH})_2$ eine schlechte Löslichkeit (20 g/L) in Wasser aufweist und die basischen Vorbehandlungen bezüglich der Basenstärke vergleichbar sein müssen. Somit stellt $\text{Sr}(\text{OH})_2$ die limitierende Komponente dar. Der Leuchtstoff wird über Nacht in der basischen Lösung gerührt, um das Funktionalisieren der reaktiven Gruppen sicher zu stellen. In Abbildung 3.18 ist der Vergleich der basischen Vorbehandlungen mit einer unbehandelten, beschichteten Probe, DJ58, ersichtlich.

Die Proben zeigen im Säuretest eine sehr gute Stabilität gegenüber Feuchtigkeit. Die Leuchtkraft der mit Säure behandelten Proben und die der unbehandelten Proben weisen kaum mehr einen Unterschied auf. Nur die Katalyse mittels zwei molaren Ammoniumhydroxid ist erfolgreich. Die Verarbeitung mit der Verbundmasse, dem Silikon, stellt im Gegensatz zu Ethylendiamin, kein Problem dar. Das Silikon härtet nach einer Stunde bei 80°C aus. Nun können

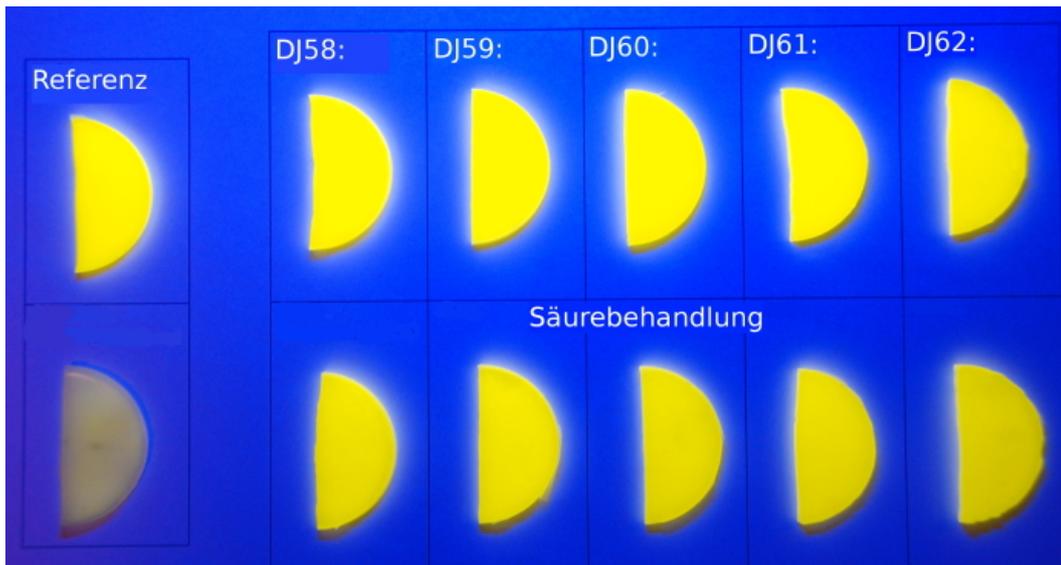


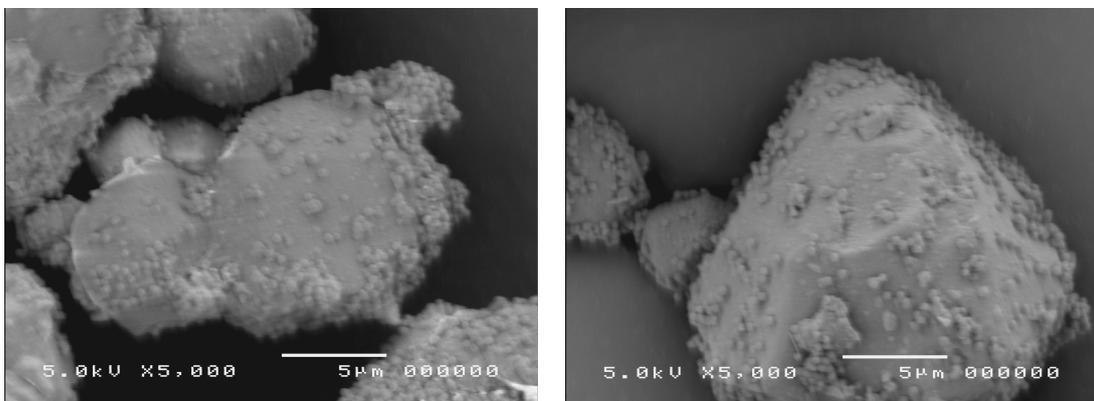
Abbildung 3.18: Vergleich der Säuretestergebnisse für die basischen Vorbehandlungen bei Beschichtungen mittels Katalyse von Ammoniumhydroxid. Es handelt sich bei allen Proben um eine Beschichtung mittels zweier Schichten durch TEOS und MTES. Referenz: unbeschichteter Phosphor, DJ58: keine basische Behandlung, DJ59: $\text{Sr}(\text{OH})_2$; DJ60: $\text{Ba}(\text{OH})_2$; DJ61: NaOH ; DJ62: KOH ; Die obere Reihe dient als unbeschichtete Referenz, die untere Reihe zeigt die Auswirkung der Säurebehandlung, den Verlust der Leuchtkraft.

weitere Analysemethoden eingesetzt werden, um die bestehende schützende Schicht zu charakterisieren. Ein Vergleich der basischen Vorbehandlung mittels Säuretest ist aussagegelos, da kein Unterschied festzustellen ist. Im Kapitel 3.2.6 wird die Beschichtung mittels anderer Analysemethoden charakterisiert und der Einfluss der basischen Vorbehandlung wird somit erfasst.

3.2.5 Tempern der Silikabeschichtung

Die Sarnoff Corporation beschreibt in ihrem Patent aus dem Jahre 2000,¹⁴ dass Nanopartikel, wie Silikapartikel und organische Polymere, bei erhöhten Temperaturen sintern und somit eine Schicht erhalten wird. Dafür werden die Nanopartikel mit dem Leuchtstoff gut vermengt und Temperaturen zwischen 500 °C und 1100 °C ausgesetzt. Sie verwenden kein Lösungsmittel für den Mischungsprozess. Die Beschichtung mittels TEOS besteht aus Silika-Nanopartikeln. Bei einer Behandlung mit erhöhten Temperaturen sintern diese und sollten somit eine dichtere Schicht formen.

Hierfür wird der mittels TEOS beschichtete Phosphor in einen Röhrenofen gegeben. Dieser wird mit Formiergas 30 Minuten lang gespült, bevor das Heizprogramm einsetzt. Der Röhrenofen wird auf 450 °C, 500 °C oder 550 °C erhitzt und diese Temperaturen werden zwei Stunden lang gehalten. Danach wird langsam unter Formiergas abgekühlt bis die Proben Raumtemperatur aufweisen. Der beschichtete Phosphor wird mit einem Additiv versehen. Das Additiv



(a) Beschichteter Phosphor ohne Natriumboratzugabe.

(b) Beschichteter Phosphor mit Natriumboratzugabe.

Abbildung 3.19: Tempern der Silikaschicht bei 450 °C: Es tritt kein Sintern der Silika-Nanopartikel ein. Auf der Partikeloberfläche sind die sphärischen Silikapartikel noch deutlich zu erkennen. Auch durch Natriumboratzugabe setzt kein Sintern der Partikel ein.

Natriumborat hat die Eigenschaft den Schmelzpunkt einer Substanz zu senken. Es erfolgt die Zugabe von zirka 15% an Natriumborat, bezogen auf die eingesetzte Gesamtmasse des Produkts. Um einen Vergleich zu ermöglichen,

werden Proben mit und ohne Natriumboratzusatz getempert und mittels Elektronenmikroskopie untersucht.

In Abbildung 3.19 ist zu erkennen, dass die Silika-Nanopartikel, die sich auf der Oberfläche des Phosphors befinden, nicht gesintert sind. Die Zugabe von Natriumborat ändert dies nicht. Bei Temperaturen von 500 °C und 550 °C wird auch kein Sintern der Silikapartikel festgestellt. Die Temperaturen müssen demgemäß noch höher sein, um einen Effekt zu erzielen. Jedoch tritt schon bei Temperaturen um 500 °C das Problem auf, dass die Farbe des Leuchtstoffes etwas verändert wird. Dies ist vor allem bei Proben bemerkbar, die zuvor einer basischen Vorbehandlung unterzogen wurden. Der Phosphor erscheint grünlich. Dies ist dadurch gegeben, dass das zweiwertige Europium zu dreiwertigem oxidiert wird, welches eine grüne Farbe aufweist. Auch bei längerem Spülen mit Formiergas ist dieses Phänomen eingetreten. Das Tempern stellt somit keine geeignete Methode dar, um dichtere Schichten zu erhalten, da die Leuchtkraft des Leuchtstoffes durch die Behandlung beeinträchtigt wird.

3.2.6 Charakterisierung der Beschichtung

In diesem Kapitel wird die entwickelte Beschichtung mittels Elektronenmikroskopie, Feuchtigkeits- und Lebensdauertests charakterisiert. Dadurch kann festgestellt werden, ob eine homogene dichte Schicht entstanden ist. Weiters sollen die organischen Gruppen der zweiten Alkyl-Silikaschicht mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen werden. Der Nachweis der organischen Gruppen auf der Partikeloberfläche ist notwendig, da dies die Grundlage für die Wechselwirkung mit der Verbundmasse und somit für eine bessere Stabilisierung im Silikon ist.

3.2.6.1 Nachweis der organischen Gruppen

Für den Nachweis der organischen Gruppen werden Beschichtungen hergestellt, welche in ihrer Alkyltriethoxysilankonzentration variieren (0,1 M; 0,28 M; 0,5 M; 0,7 M; 1M). Dieser Trend soll mittels Elementaranalyse nachgewiesen werden. Jedoch können aus den Ergebnissen keine Rückschlüsse gezogen werden; weder für die Schicht mittels MTES noch für eine Beschichtung mittels

VTES. Der Anteil der organischen Gruppen im Vergleich zu der Gesamtmasse des Phosphors ist zu gering, um einen Trend mittels Elementaranalyse zu verfolgen.

Auch mittels IR-Spektroskopie können die organischen Gruppen nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise sind die organischen Gruppen nicht nach außen gerichtet, was eine Erklärung für die Abwesenheit der CH-Bande sein kann. Aufgrund dieser Vermutung wird das Lösungsmittel Ethanol mit Tetrahydrofuran ersetzt. Dadurch entsteht eine hydrophobe Umgebung, wodurch die organischen Gruppen favorisiert in das Lösungsmittel ragen. Der Phosphor dispergiert nicht gut in diesem Medium, doch bei starker Rührung ergibt sich eine beständige Beschichtung, wie in Abbildung 3.20 bei den Proben DJ72 und DJ73 zu erkennen ist.

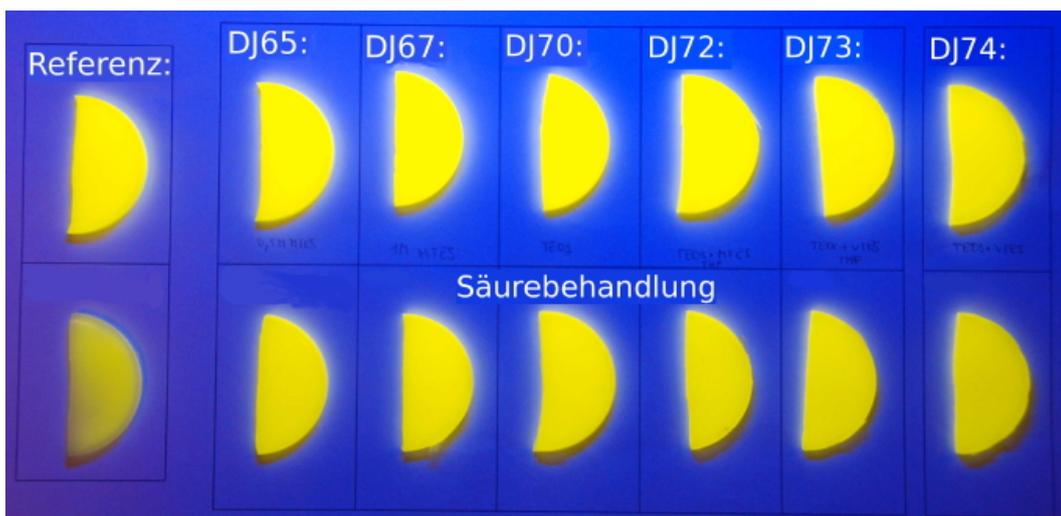


Abbildung 3.20: Ein Vergleich der unterschiedlichen Alkyl-Silikaschichten mittels MTES und VTES nach dem Säuretest. Auch die unterschiedlichen Konzentrationen an MTES können verglichen werden. Weiters auch der Einsatz von THF als Lösungsmittel. Referenz: unbeschichteter Phosphor, DJ65: 0,5 M MTES; DJ67: 1 M MTES; DJ70: TEOS; DJ72: TEOS+MTES in THF; DJ73: TEOS+VTES in THF; DJ74: TEOS+VTES; Die obere Reihe dient als unbeschichteter Referenz, die untere Reihe zeigt die Auswirkung der Säurebehandlung, den Verlust der Leuchtkraft.

Die Proben, bei welchen Ethanol durch THF ersetzt wird, werden wiederum mittels IR-Spektroskopie vermessen. Doch auch hier ist der Nachweis der organischen Gruppen nicht möglich.

Die organischen Gruppen müssen jedoch an der Oberfläche haften, auch bei den Versuchen in Ethanol. Dies wird bewiesen, da bei dem einfachen Versuch, den beschichteten Phosphor in Wasser zu geben, ein sofortiges Agglomerieren der Partikel festzustellen ist. Des weiteren schwimmen die Partikel an der Wasseroberfläche. Im Vergleich zu Phosphorpartikel, welche nur mittels TEOS beschichtet sind, fällt auf, dass diese sehr gut im hydrophilen Medium dispergieren. Kein Agglomerieren der Partikel ist zu beobachten. Aufgrund dessen werden die Proben mittels einer ATR-Einheit und dem Gerät Bruker EQUINOX 55 nochmals vermessen. Diesmal ist der Nachweis der organischen Gruppen möglich, wie die Abbildung 3.21 zeigt.

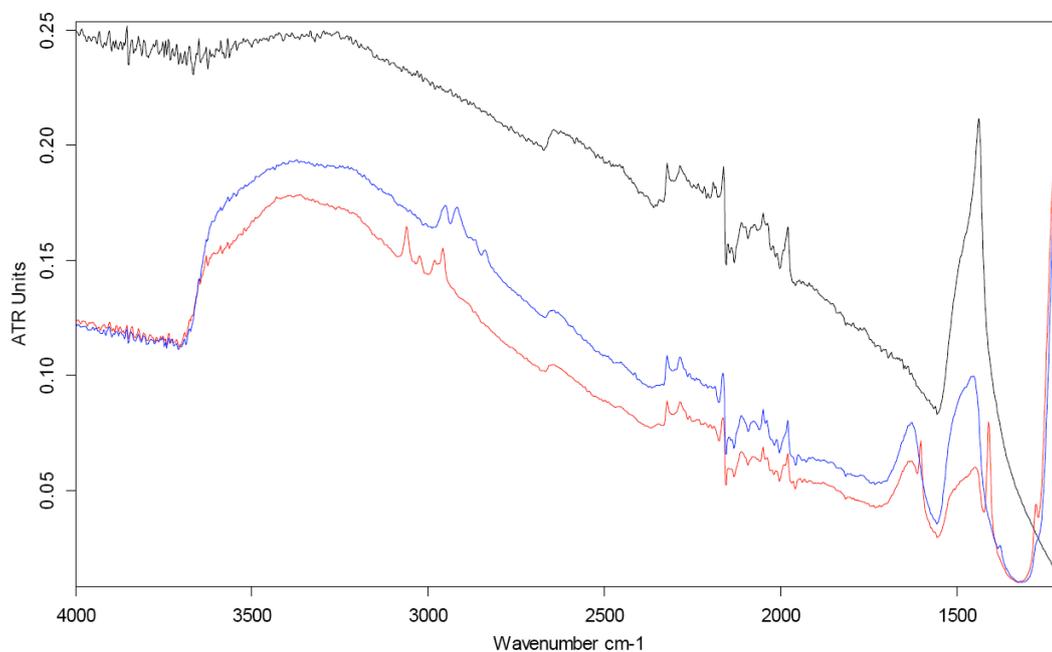


Abbildung 3.21: Nachweis der organischen Gruppen mittels IR-Spektroskopie. (schwarz: unbeschichteter Phosphor als Referenz; blau: Methylgruppe; rot: Vinylgruppen).

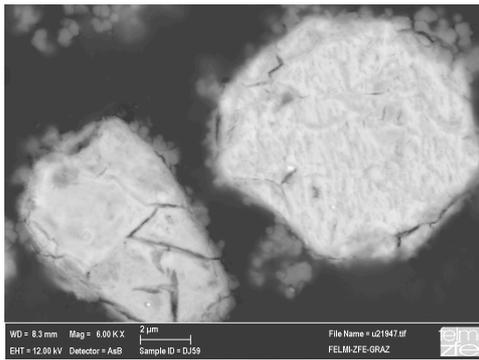
Die CH-Banden bei zirka 3000 cm^{-1} sind deutlich zu erkennen. Für die Vinylgruppe ist auch noch die charakteristische scharfe Bande bei 1650 cm^{-1} ersichtlich. Die organischen Gruppen befinden sich aufgrund des Nachweises an der Oberfläche der Beschichtung und können somit mit dem Silikon wechselwirken.

Die Proben in Abbildung 3.20 zeigen, dass eine schützende Beschichtung besteht. Zwischen den behandelten und unbehandelten Proben ist kein Unter-

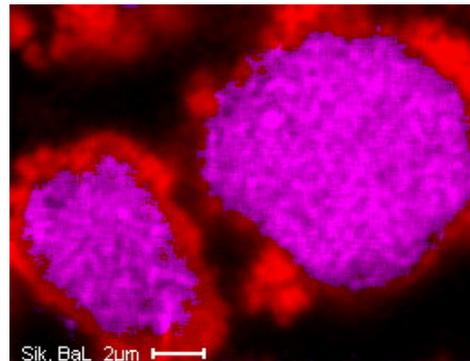
schied im Leuchtkraftvermögen zu erkennen. Des weiteren kann auch nicht unterschieden werden, welche Art der Beschichtung am besten vor Feuchtigkeitseintritt schützt. Dies soll anhand von Feuchtigkeits- und Lebensdauerstest in LED-Testlampen untersucht werden.

3.2.6.2 Bestimmung der Schichtdicke mittels REM

Die Schichtdicke der Beschichtung wird mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelt. Hierfür werden Querschnitte einer Probe erfasst und Elementverteilungsbilder der Elemente O(K), Si(K), Sr(L), Ba(L) und Eu(L) erstellt (siehe 4.1.2). Die Elementverteilungsbilder entstehen mittels der Aufnahme von Röntgenspektren, welche in jedem Pixel des Rasters einer vorgewählten Fläche aufgenommen werden. Es werden Proben mit und ohne basischer Vorbehandlung verglichen.



(a) BSE-Aufnahme der Probe DJ59: TEOS+MTES-Beschichtung, basische Vorbehandlung: $\text{Sr}(\text{OH})_2$.



(b) Überlagerung der Elementverteilungsbilder der Elemente Si(rot) und Ba(magenta).

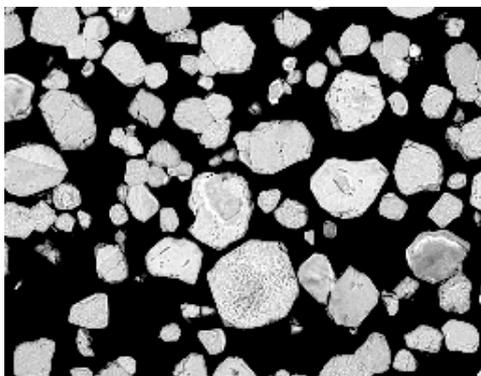
Abbildung 3.22: Charakterisierung der Beschichtung mittels Rasterelektronenmikroskopie: Die Probe weist eine basische Vorbehandlung, sowie zwei Silikaschichten (aus TEOS+MTES) auf. Eine Schichtdicke von mindestens 200 nm kann abgeschätzt werden.

In Abbildung 3.22 ist die BSE(Backscattered Electrons)-Aufnahme und die Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Si und Ba ersichtlich. Eine Aussage über die Beschichtung zu treffen, ist allein über die BSE-Aufnahme, welche den Materialkontrast liefert, nicht möglich. Die Überlagerung von Ba(L) und Si(K) wird gewählt, da Ba ausschließlich in der Matrix des Phosphors vorkommt und mit dem Röntgensignal von Si nicht überlappt. Die Überlagerung

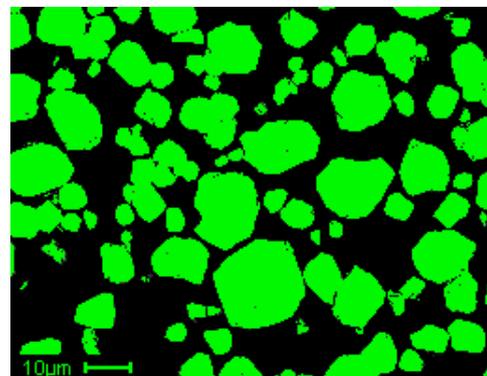
der Elementverteilungsbilder mit Sr(L) wäre beispielsweise unvorteilhaft, da die Signale von Sr und Si stark überlappen.

Die Beschichtung in Abbildung 3.22 erfolgt rund um den Phosphor und umschließt diesen erfolgreich. Sie ist jedoch nicht homogen, sondern weist teilweise eine Schichtdicke von mindestens 200 nm bis 2 μm auf. Aufgrund dessen ist eine genaue Angabe der Schichtdicke nicht möglich.

Der Vergleich mit einer Probe ohne Vorbehandlung ergibt bezüglich der Beschichtung das gleiche Ergebnis. Jedoch fällt bei den Elementverteilungsbildern auf, dass die Elemente des Phosphors Eu, Ba und Sr eine andere Verteilung im Phosphor aufweisen und die mittlere Partikelgröße des Phosphors unterschiedlich ist. Dieses Phänomen wird näher untersucht, indem der Phosphor ohne jegliche Beschichtung mit und ohne basischer Vorbehandlung untersucht wird. Es werden drei Proben präpartiert. In Probe 1 wird der Phosphor nur in der Reaktionslösung (Ethanol, Wasser, Ammoniumhydroxid) ohne Zugabe des Silans gerührt. Probe 2 wird nur mit $\text{Sr}(\text{OH})_2$ behandelt und Probe 3 weist sowohl die basische Vorbehandlung auf, als auch das Rühren in der Reaktionslösung.



(a) BSE-Aufnahme der Probe 3: basische Vorbehandlung: $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und Einwirkung der Reaktionslösung auf den unbeschichteten Phosphor.



(b) Analysebereich (grün) der Probe 3.

Abbildung 3.23: Analysebereich der Probe 3 für die Aufnahme der Elementverteilungsbilder.

Es werden für jede Probe Phosphorpartikel als Analysebereiche markiert (grün), wie exemplarisch in Abbildung 3.23, ersichtlich ist. Dies dient dazu, eine Auskunft über Zusammensetzung des Phosphors zu erhalten. Es

werden wiederum Elementverteilungsbilder aufgenommen und die ermittelten Verhältnisse verglichen. Es ist zu erwähnen, dass es sich hierbei nur um grobe Näherungswerte handelt. In Abbildung 3.24 ist deutlich zu erkennen, dass der

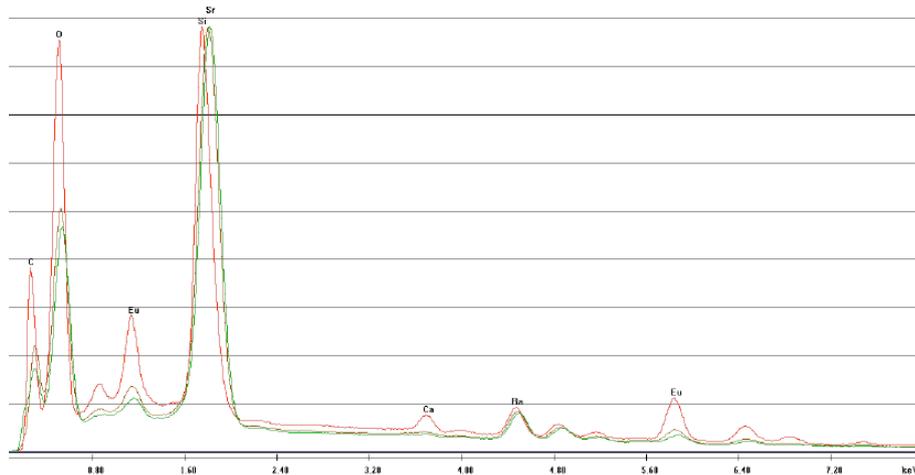
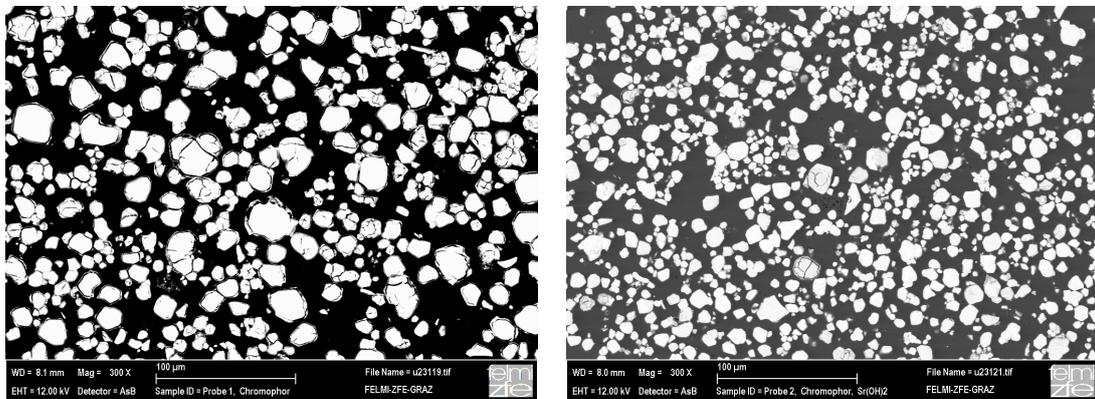


Abbildung 3.24: Röntgenspektrum der Proben 1, 2 und 3: Es ist eindeutig zu erkennen, dass sich der Leuchtstoff nach der Behandlung mit $\text{Sr}(\text{OH})_2$ verändert. Der Anteil an Eu und Ca sinkt deutlich.



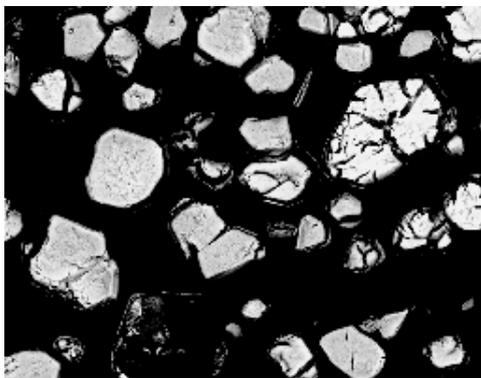
(a) BSE-Aufnahme der Probe 1 bei 300-facher Vergrößerung. (b) BSE-Aufnahme der Probe 2 bei 300-facher Vergrößerung.

Abbildung 3.25: Ein Vergleich von Probe 1 (ohne basischer Vorbehandlung) und von Probe 2 (mit basischer Vorbehandlung) zeigt, dass sich die Größe der Phosphorpartikel ändert.

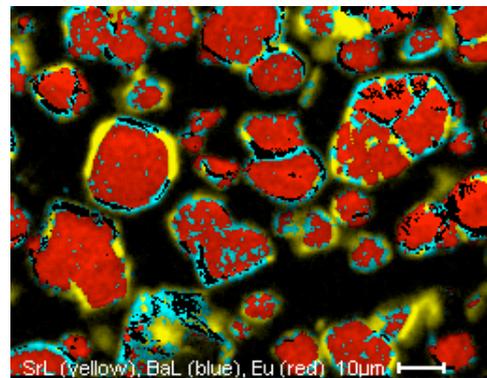
Leuchtstoff aufgrund der basischen Vorbehandlung verändert wird. Vor allem der Anteil an Europium nimmt stark ab. Des Weiteren ist bei der Betrachtung der Phosphorproben vor und nach der Basenbehandlung zu erkennen, dass

die durchschnittliche Größe des Phosphors sinkt. In Abbildung 3.25 ist ein Vergleich der Proben 1 und 2 ersichtlich.

Der Phosphor, welcher nicht mit einer Base behandelt wird, zeigt in einigen Partikeln Risse auf. Diese können von der Präparation der Probenquerschnitte herrühren. Die Proben werden geschliffen und poliert. Jedoch ist auffällig, dass sich das Europium, welches vor der Basenbehandlung gleichmäßig verteilt ist, nach der Behandlung vor allem am Rand der Partikel anreichert, wie im Vergleich der Abbildungen 3.26 und 3.27 zu sehen ist.

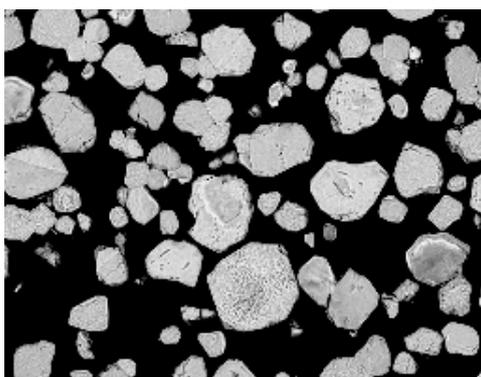


(a) BSE-Aufnahme der Probe 1.

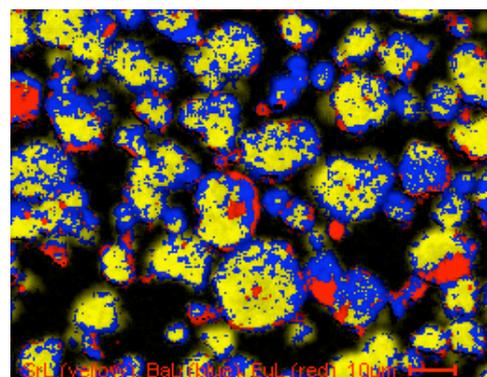


(b) Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Sr(gelb), Ba(blau) und Eu(rot).

Abbildung 3.26: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Sr, Ba, und Eu der Probe 1. Der Europiumanteil ist homogen verteilt.



(a) BSE-Aufnahme der Probe 3.



(b) Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Sr(gelb), Ba(blau) und Eu(rot).

Abbildung 3.27: Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Sr, Ba, und Eu der Probe 3. Der Europiumanteil ist inhomogen verteilt und ist vor allem am Rand angereichert.

Das Europium in Abbildung 3.26b ist homogen im Phosphor verteilt. Bei Betrachtung der Abbildung 3.27b fällt auf, dass der Anteil an Europium verringert ist und Anreicherungen am Rand entstehen. Der Sr-Anteil nimmt, wie man auch Tabelle 3.1 entnehmen kann, zu. Eine Vermutung, weshalb dieses Phänomen auftritt ist, dass der Phosphor schon davor Risse aufweist. Diese Risse stellen Schwachstellen dar und zerbrechen bei der basischen Vorbehandlung. Folglich diffundieren Ionen aus den zerbrochenen Stücken, aber auch Sr^{2+} von $\text{Sr}(\text{OH})_2$ in die Bruchstücke. Dies würde die ermittelten Gewichtsprozent der markierten Analysebereiche der Proben in Tabelle 3.1 erklären und die Anreicherung des Eu^{2+} am Rand der Partikel. Diese Vermutung erklärt weiters, weshalb beim Tempern der Proben, welche einer basischen Vorbehandlung unterzogen wurden, eine deutlich intensivere grüne Färbung aufgetreten ist. Es kann mehr Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidieren, weil es am Rand angereichert ist.

Tabelle 3.1: Ermittelte Gewichtsprozent (Wt) der Proben 1, 2 und 3 mittels der Aufnahme der Elementverteilung durch Röntgenspektren.

Element	Probe 1(Wt) / %	Probe 2 (Wt) / %	Probe 3 (Wt) / %
O(K)	22,8	22,5	23,1
Si(K)	16,0	8,9	5,6
Sr(L)	11,9	38,5	46,0
Ca(K)	1,4	0,5	0,4
Ba(L)	10,9	14,5	14,8
Eu(L)	37,0	15,1	10,1
Total	100	100	100

In Tabelle 3.1 sind die ermittelten Gewichtsprozent der Proben 1, 2 und 3 dargestellt. Obwohl es sich um Näherungswerte handelt, ist ein Trend eindeutig ablesbar. Der Anteil des Europium sinkt, wie schon in Spektrum 3.24 ersichtlich ist, während der Anteil des Sr steigt. Der Anstieg des Sr-Anteils kann nur aufgrund des vermutlich stattfindenden Ionenaustausches erklärt werden.

Mittels REM wird eine ungefähre Schichtdickenbestimmung ermittelt, welche mindestens 200 nm aufweist. Die Beschichtung ist zwar inhomogen, aber über den ganzen Phosphor verteilt und schützt somit vor Feuchtigkeitseintritt.

3.2.6.3 Lebensdauer- und Feuchtigkeits tests der LED-Testlampen

Die Firma LUMITECH Entwicklung und Produktion GmbH erstellt LED-Testlampen mit den beschichteten Phosphorproben. Mit diesen Testlampen kann die Lebensdauer des Leuchtstoffes, auch unter dem Einfluss erhöhter Umgebungsfeuchte, untersucht werden. Der gewählte Aufbau der Testleuchten und die Betriebsbedingungen ermöglichen einen praxisnahen Test für den Einsatz der Phosphore in LED Modulen. Die Schutzwirkung von Beschichtungen, die nach unterschiedlichen Beschichtungsmethoden aufgebracht wurden, kann im direkten Vergleich beurteilt werden.

Es werden Proben mit einer Beschichtung

- mit TEOS mit und ohne basischer Vorbehandlung,
- mit TEOS und einer zweiten VTES-Schicht mit und ohne basischer Vorbehandlung,
- mit TEOS und einer zweiten MTES-Schicht (0,5 M) mit basischer Vorbehandlung,
- mit TEOS und einer zweiten TMDS-Schicht mit und ohne basischer Vorbehandlung

präpariert. Dadurch wird ein Vergleich der Beschichtung mit und ohne basischer Vorbehandlung, mit und ohne der zweiten Alkyl-Silikaschicht und mit unterschiedlichen Alkyl-Silikaschichten ermöglicht.

Abbildung 3.28 zeigt, wie der Mensch die Farbmischung von rot, grün und blau wahrnimmt. Die x-Achse gibt den Rotanteil, die y-Achse den Grünanteil in CIE an. Die Einheit ist nach der internationalen Beleuchtungskommission (CIE, Commission international de l'éclairage) benannt. Der Blauanteil ergibt sich aus $1 - (CIE_x + CIE_y)$. Bereich 1 zeigt den Bereich der Emissionen verfügbarer Phosphore und Bereich 2 den Bereich der verwendeten blauen LEDs. Durch additive Mischung dieser emittierten Strahlung entsteht weißes Licht. Die zur Beurteilung wichtigen Größen sind die Helligkeit und die Farborte der Emission. Die Farbortverschiebung wird als Differenz der Startmessung der jeweili-

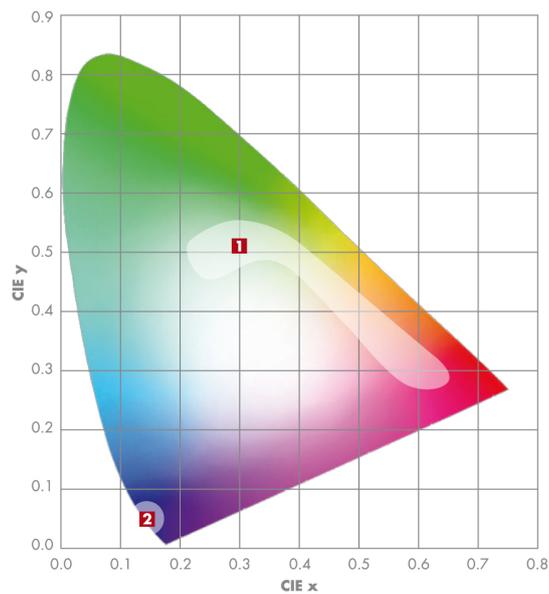


Abbildung 3.28: Farbkonversion einer blauen LED und eines Phosphors: Weißes Licht wird erzeugt (Mitte). Aufgrund von Alterung oder Feuchtigkeitseintritt kommt es zu einer Farbortverschiebung in den blauen Bereich. Das Maß der Farbortverschiebung wird durch $\Delta\text{CIE } x$ in x-Richtung und $\Delta\text{CIE } y$ in y-Richtung beschrieben.³

gen Testlampe und der Folgemessungen (3., 7., 14., 21. und 56. Tag) als $\Delta\text{CIE } x$ und $\Delta\text{CIE } y$ angegeben. Der Lebensdauer- und der Feuchtigkeitstest werden mittels dieser Abweichungen ausgewertet.

Der Lebensdauertest wird bei Raumtemperatur durchgeführt. 20 Testlampen werden mit einem Nennstrom von 350 mA betrieben, wodurch eine Temperatur von zirka 60°C im Lampeninneren entsteht. Diese erhöhte Temperatur im Lampeninneren und/oder die kurzwellige Strahlung (blaue LED, 460 nm) erzeugt eine Degradation des Leuchtstoffes, was zu einer Farbortverschiebung in den blauen Bereich führt. Diese Farbortverschiebung wird mittels der Abweichungen $\Delta\text{CIE } x$ und $\Delta\text{CIE } y$ beobachtet. Fünf weitere Testlampen der jeweiligen Probe werden nicht andauernd betrieben, sondern nur während der Messungen (3., 7., 14., 21. und 56. Tag), um eine interne Referenz, welche nicht durch den Betrieb degradiert, zu erhalten. Diese Testlampen dienen nicht als Referenz für die verschiedenen Beschichtungsmethoden, sondern Überprüfen lediglich die Funktionalität des Testlaufs. Des Weiteren wird die Änderung des

Lichtstroms (ΔP) gegenüber der Startmessung ermittelt. Der Lichtstrom gibt die Strahlungsintensität der jeweiligen Testlampe an.

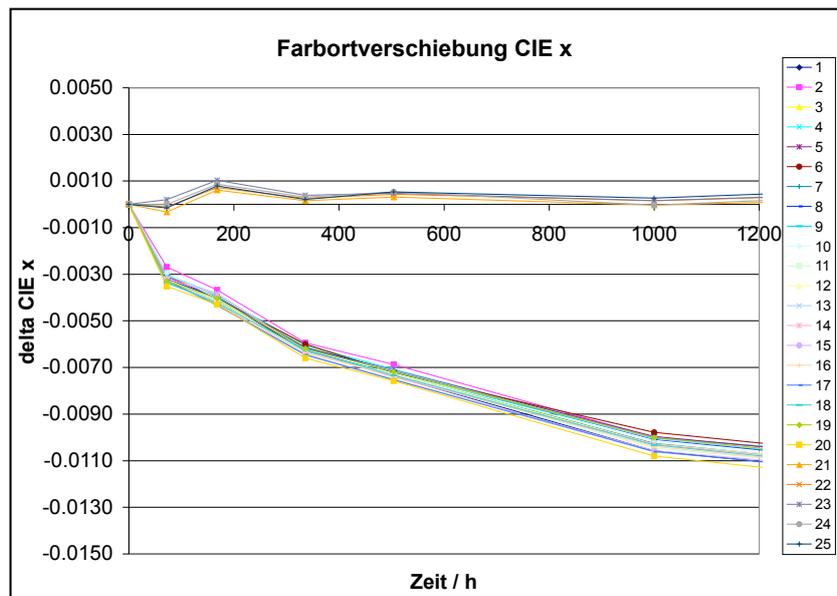
Tabelle 3.2: Die gemittelten Ergebnisse des Lebensdauertests nach 1000 Stunden. Es ist ersichtlich, dass die Farbortverschiebung bei Beschichtung im Vergleich zur Referenz verringert wird. Vor allem die Proben DJ79 und DJ82 zeigen eine deutliche Verbesserung.

Probe	Komponenten	ΔP	$\Delta CIE x$	$\Delta CIE y$
Referenz	unbeschichteter Phosphor	87	-0,011	-0,015
DJ63	TEOS+VTES; Sr(OH) ₂	83	-0,009	-0,013
DJ70	TEOS	85	-0,008	-0,011
DJ74	TEOS+VTES;	81	-0,011	-0,015
DJ77	TEOS; Sr(OH) ₂	78	-0,013	-0,017
DJ78	TEOS+TMDS; Sr(OH) ₂	86	-0,008	-0,012
DJ79	TEOS+MTES (0,5M); Sr(OH) ₂	87	-0,007	-0,009
DJ82	TEOS+TMDS;	86	-0,007	-0,008

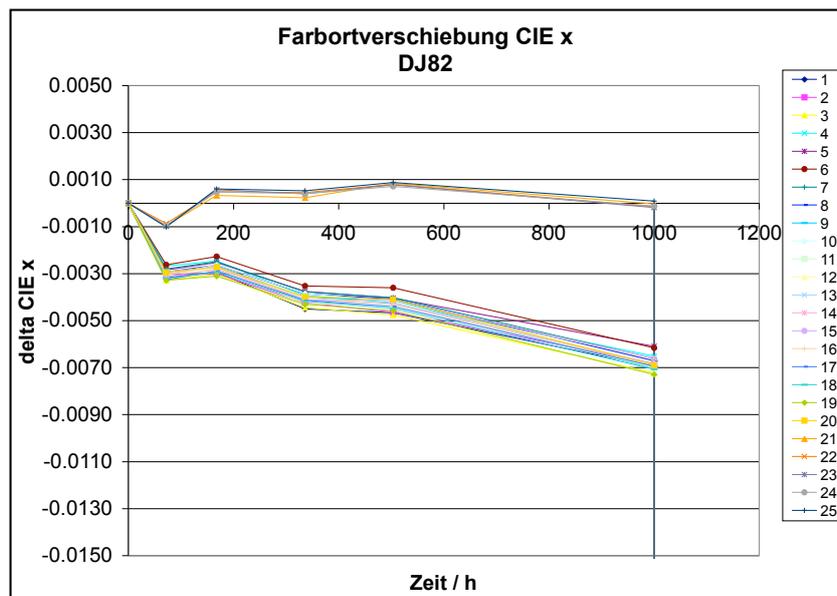
In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse des Lebensdauertests ersichtlich. Der Lebensdauertest der Beschichtung mittels TEOS alleine beziehungsweise TEOS und VTES ergeben kaum eine Verringerung der Farbortverschiebung und bieten somit kaum einen Schutz gegen Degradation durch Alterung. Die Annahme, dass VTES mit der Verbundmasse bei der Vernetzung Bindungen aufbaut und somit vor der Degradation des Phosphors schützt, hat sich als falsch herausgestellt. Auch die Beschichtung mit nur einer Silikaschicht löst das Problem der Degradation durch Alterung nicht. Des Weiteren fällt auf, dass der Lichtstrom, bei den Proben DJ63 bis DJ77 in Tabelle 3.2 mit diesen Beschichtungsmethoden verringert wird.

Bemerkenswert ist, dass die Proben DJ79 und DJ82 eine deutlich geringere Degradation und somit Alterung im Vergleich zur Referenz aufweisen. Des Weiteren werden sehr gute Ergebnisse für den Lichtstrom erhalten, wenn man bedenkt, dass es sich um ein Zwei-Schicht-System handelt (vergleiche Tabelle 3.2). Eine zweite Silikaschicht gebildet aus MTES oder TMDS ist somit sehr günstig für den Schutz vor der Degradation von Konversionsleuchtstoffen, wie ein Vergleich der Referenz und der Probe DJ82 in den Abbildungen 3.29 und 3.30 zeigen.

Im Patent der Firma OSRAM Opto Semiconductors GmbH¹⁵ beschreiben die Autoren, dass eine Degradation des Leuchtstoffes eintritt, wenn sich dieser von



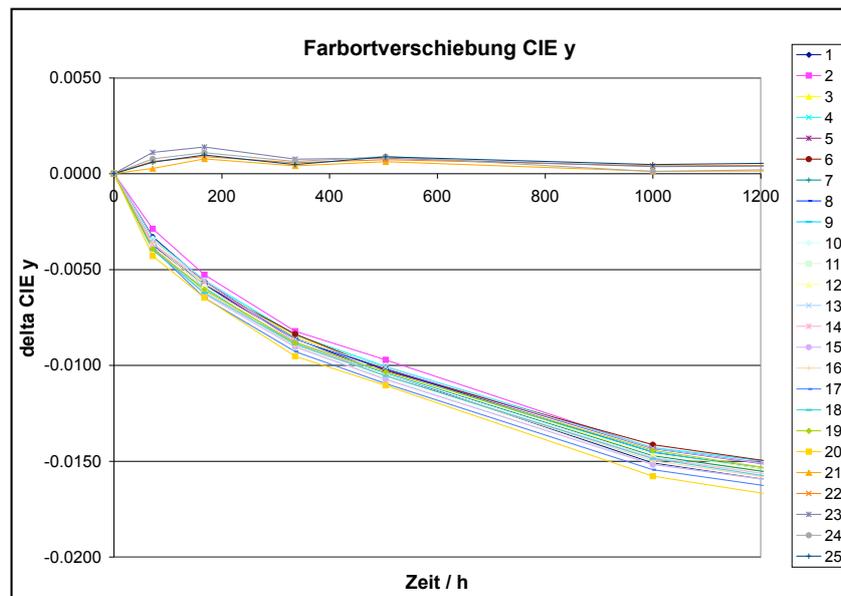
(a) Farbortverschiebung in CIE x-Richtung der unbeschichteten Probe im Lebensdauer-test.



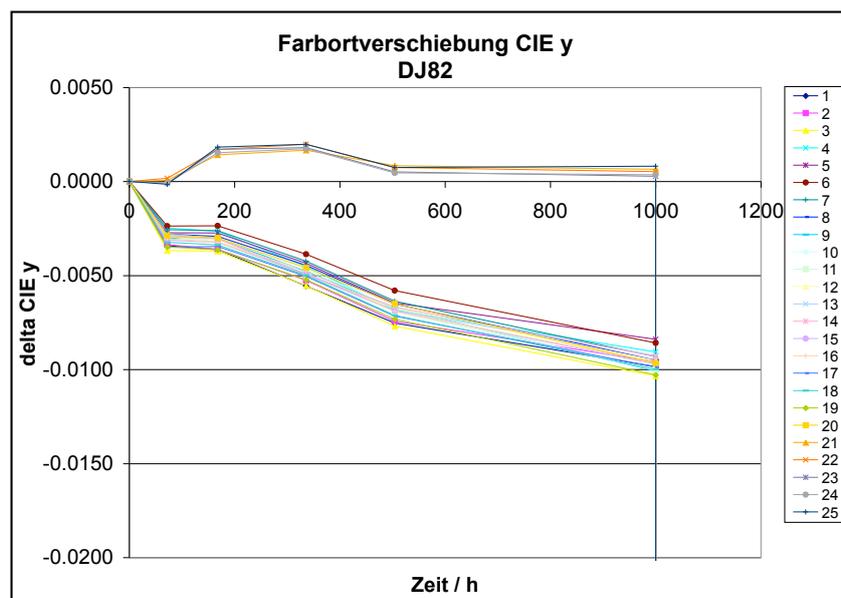
(b) Farbortverschiebung in CIE x-Richtung der Probe DJ82 im Lebensdauer-test.

Abbildung 3.29: Vergleich der Farbortverschiebung CIE_x der Referenz und der Probe DJ82 im Lebensdauer-test. Eine deutliche Verringerung der Farbortverschiebung und somit Verbesserung ist durch die Beschichtung mittels TEOS und TMDS eingetreten.

der Verbundmasse löst. Weiters wird erläutert, dass bei Wechselwirkung von bifunktionellen Gruppen mit der Verbundmasse, die Delamination des Leucht-



(a) Farbortverschiebung in CIE y-Richtung der unbeschichteten Probe im Lebensdauer-test.



(b) Farbortverschiebung in CIE y-Richtung der Probe DJ82 im Lebensdauer-test.

Abbildung 3.30: Vergleich der Farbortverschiebung CIEy der Referenz und der Probe DJ82 im Lebensdauer-test. Auch in diesen Diagrammen ist eine Verbesserung mittels der Beschichtung von TEOS und TMDS eingetreten.

stoffes von der Verbundmasse verhindert wird. Dadurch soll auch die Alterung des Leuchstoffes verzögert werden. Dieses Phänomen dürfte auf Grund der Methylgruppen eintreten. Die Methylgruppen weisen eine gute Wechselwir-

kung mit dem Silikon auf und verhindern somit eine Delamination des Phosphors. Dies führt zu einer Verhinderung der Degradation und verringert die Farbortverschiebung. Des Weiteren ist anzumerken, dass für die Reaktion mit MTES eine doppelt so hohe Konzentration, wie bei der allgemeinen Methode (4.3.3), eingesetzt wurde. Dies erklärt die guten Ergebnisse der Probe DJ79 im Vergleich zu den analogen VTES-Reaktionen. Dies bedeutet, dass eine Erhöhung der Konzentration des Alkyltriethoxysilans eine Verbesserung der Beschichtung darstellt. Wenn nun die Konzentration von TMDS erhöht wird, so wird noch eine deutlichere Verringerung der Farbortverschiebung erwartet. TMDS weist vier Methylgruppen pro Molekül auf. Dies ist auch der Grund, weshalb vor allem die TMDS-Beschichtung sehr gut abschneidet.

Die Beschichtung mittel VTES stellt vermutlich auch bei Erhöhung der Konzentration keine gute Alternative dar, da die erhaltenen Werte des Lichtstromes nicht für diese Art der Beschichtung sprechen.

Für den Feuchtetest werden Zwischenmessungen nach 72, 168, 336, 500 und 1000 Stunden Testdauer gemacht, die Gesamtdauer beträgt 1344 Stunden (56 Tage).

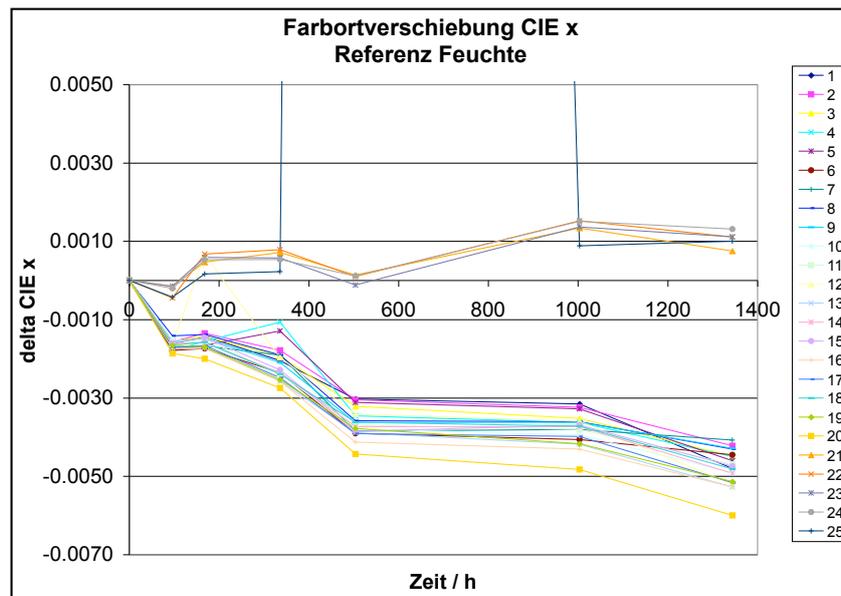
Der Feuchtigkeitstest wird bei einer Temperatur von 85 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 85% 56 Tage lang durchgeführt. Wiederum werden 20 Testlampen bei einem Nennstrom von 350 mA betrieben. Eine Farbortverschiebung aufgrund der Degradation des Phosphors wird erwartet, welche durch die oben beschriebenen Parameter ΔCIE_x und ΔCIE_y dargestellt wird. In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse des Feuchtigkeitstests dargestellt. Fünf weitere Testlampen der jeweiligen Probe dienen als Referenz für die Funktion des Tests.

Die Farbortverschiebung durch Feuchtigkeitseintritt ist nicht so verheerend, wie die Farbortverschiebung, welche durch die Alterung des Phosphors ausgelöst wird. Die Farbortverschiebung durch Alterung ist doppelt so hoch. Trotzdem ist es mittels einer Beschichtung gelungen die Farbortverschiebung zu reduzieren, wie auch die Abbildungen 3.31 und 3.32 exemplarisch zeigen. Diesmal scheint der Einfluss der zweiten Alkyl-Silikaschicht nicht groß, da auch für Probe DJ70, welche nur mittels TEOS beschichtet wurde, ein gutes Ergebnis erzielt wird. Auffällig ist, dass beispielsweise Probe DJ79 eine positive Abweichung in ΔCIE_x zeigt. Dies ist dadurch bedingt, dass am Anfang eine relativ

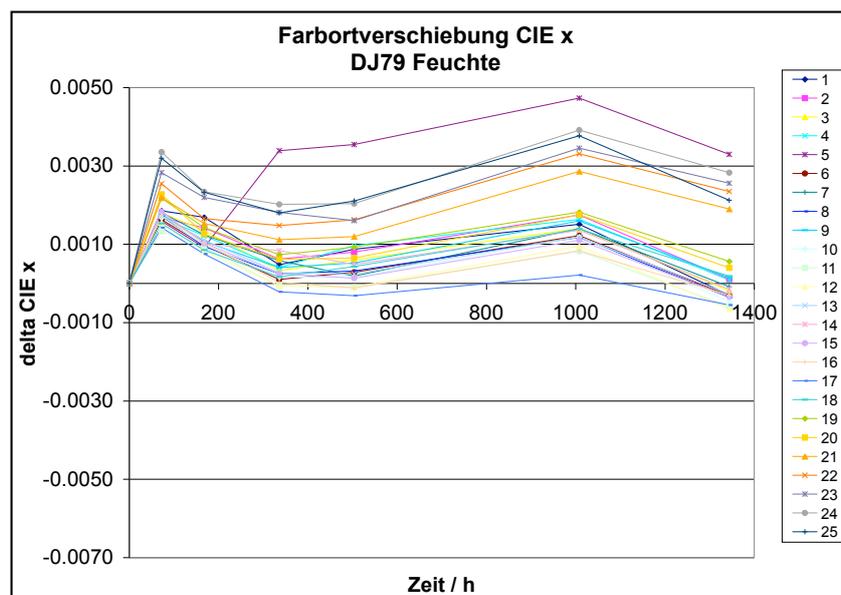
Tabelle 3.3: Die gemittelten Ergebnisse des Feuchtigkeitstest nach 56 Tagen. Die Intensität der beschichteten Proben hat sich im Vergleich zur Referenz etwas verringert. Die Farbortverschiebung hat mit einer Beschichtung ein weniger starkes Ausmaß. Dies bedeutet, dass die Beschichtung, vor allem der Proben DJ78 und DJ79, erfolgreich ist.

Probe	Komponenten	ΔP	$\Delta CIE x$	$\Delta CIE y$
Referenz	unbeschichteter Phosphor	91	-0,004	-0,006
DJ58	TEOS+MTES (0,28 M)	91	-0,005	-0,009
DJ63	TEOS+VTES; Sr(OH) ₂	87	+0,003	-0,001
DJ70	TEOS	88	+0,002	-0,003
DJ74	TEOS+VTES;	89	-0,001	-0,006
DJ77	TEOS; Sr(OH) ₂	86	-0,002	-0,007
DJ78	TEOS+TMDS; Sr(OH) ₂	89	+0,001	-0,003
DJ79	TEOS+MTES (0,5M); Sr(OH) ₂	89	+0,002	-0,002
DJ82	TEOS+TMDS;	89	-0,001	-0.006

große Änderung in plus-Richtung aufgetreten ist. Laut der Firma LUMITECH werden derartige größere Änderungen nach relativ kurzer Testdauer bisweilen beobachtet, wobei allerdings nicht abgeklärt ist, wodurch diese verursacht werden. Mögliche Erklärungen liegen in einem Einschwingverhalten der Lampen, beziehungsweise schließt LUMITECH Messfehler in der Startmessung nicht aus. Der Phosphor ist kaum für ein derartiges Verhalten verantwortlich. Ein Vergleich der Proben DJ58 und DJ79 zeigt, dass die Erhöhung der Konzentration des Methyltriethoxysilans großen Einfluss auf den Schutz gegen Feuchtigkeitseintritt hat. Probe DJ58 schneidet im Feuchtigkeitstest schlecht ab, wo hingegen Probe DJ79 gute Ergebnisse erzielt. Dies ist ausschließlich durch die Erhöhung der MTES-Konzentration von 0,28 M auf 0,5 M zurückzuführen. Da Probe DJ58 keine guten Ergebnisse erzielt hat, wird kein Alterungstest durchgeführt. Weiters ist auffällig, dass Proben, die im Alterungstest einen deutlich schlechteren Lichtstrom aufweisen als die Referenz, beim Feuchtigkeitstest gute Ergebnisse erzielen, wie Probe DJ63 zeigt. Dieses Phänomen tritt laut der Firma Lumitech Entwicklung und Produktion GmbH des öfteren auf. Allgemein weisen diese Phosphore bei höherer Umgebungstemperatur (experimentell bis 90 °C untersucht) im Vergleich zum Betrieb bei Raumtemperatur eine geringere Alterung auf. Dies ist sowohl über den Lichtstrom als auch über die CIE Koordinaten ersichtlich (vgl. Tabelle 3.2 und 3.3. Für den Feuchtetest kann das bedeuten, dass bei vernachlässigbarem Anteil durch die Feuchte selbst schlichtweg die erhöhte Umgebungstemperatur für die verminderte Alterung verantwortlich ist.



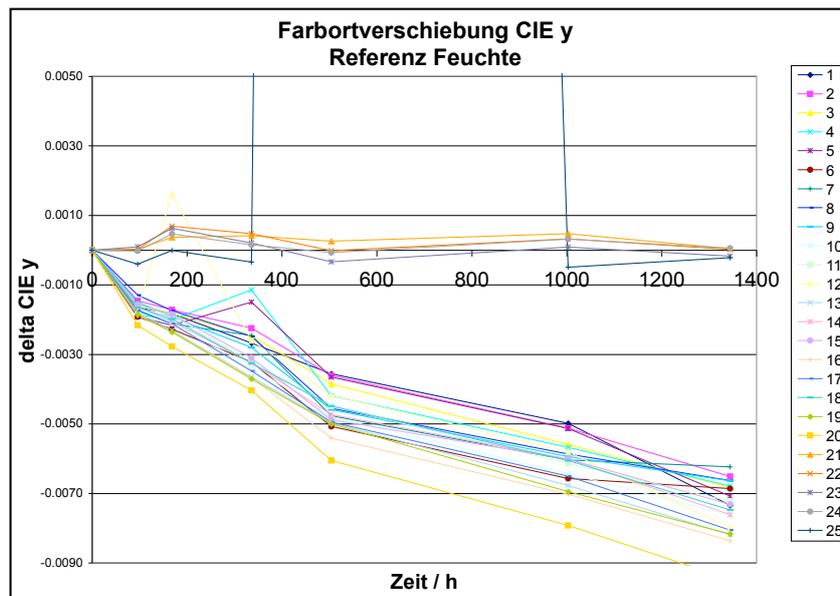
(a) Farbortverschiebung in CIE x-Richtung der unbeschichteten Probe im Feuchtigkeitstest.



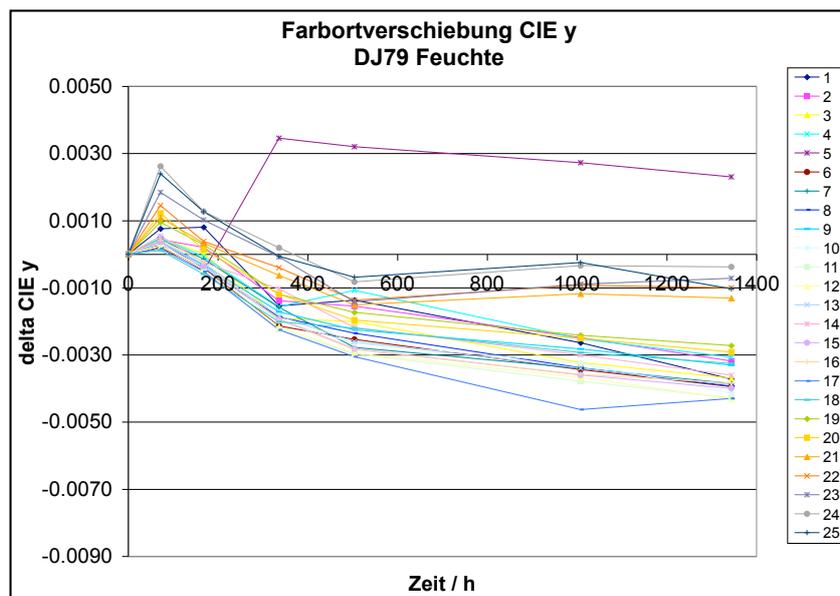
(b) Farbortverschiebung in CIE x-Richtung der Probe DJ79 im Feuchtigkeitstest.

Abbildung 3.31: Vergleich der Farbortverschiebung CIE_x der Referenz und der Probe DJ79 im Feuchtigkeitstest. Eine Verringerung der Farbortverschiebung und Verbesserung ist durch die Beschichtung mittels TEOS und MTES eingetreten.

Proben, wie DJ63, welche im Feuchtigkeitstest gute Ergebnisse erzielen, müssen im Alterungstest nicht automatisch auch gut abschneiden. Proben, wie DJ79 und DJ82, welche sowohl im Feuchtigkeitstest als auch im Alterungstest



(a) Farbortverschiebung in CIE y-Richtung der unbeschichteten Probe im Feuchtigkeitstest. Ein Ausreißer ist zu erkennen, welcher aufgrund eines Kontaktfehlers in der Testlampe auftritt.



(b) Farbortverschiebung in CIE y-Richtung der Probe DJ79 im Feuchtigkeitstest.

Abbildung 3.32: Vergleich der Farbortverschiebung CIEy der Referenz und der Probe DJ79 im Feuchtigkeitstest. Auch in diesen Diagrammen ist zu erkennen, dass eine Verbesserung mittels der Beschichtung von TEOS und MTES eingetreten ist.

gute Resultate zeigen und einen sehr guten Lichtstrom aufweisen, erfüllen die Anforderungen sehr gut.

3.2.6.4 Effizienzmessungen der LED-Testlampen

Bei der Effizienzmessung wird die Lichtausbeute der hergestellten Testlampen gemessen. Hierbei wird festgestellt, ob die Beschichtung die Leuchtkraft des Phosphors beeinträchtigt. In Abbildung 3.33 ist zu erkennen, inwiefern die Lichtausbeute durch eine Beschichtung verringert wird.

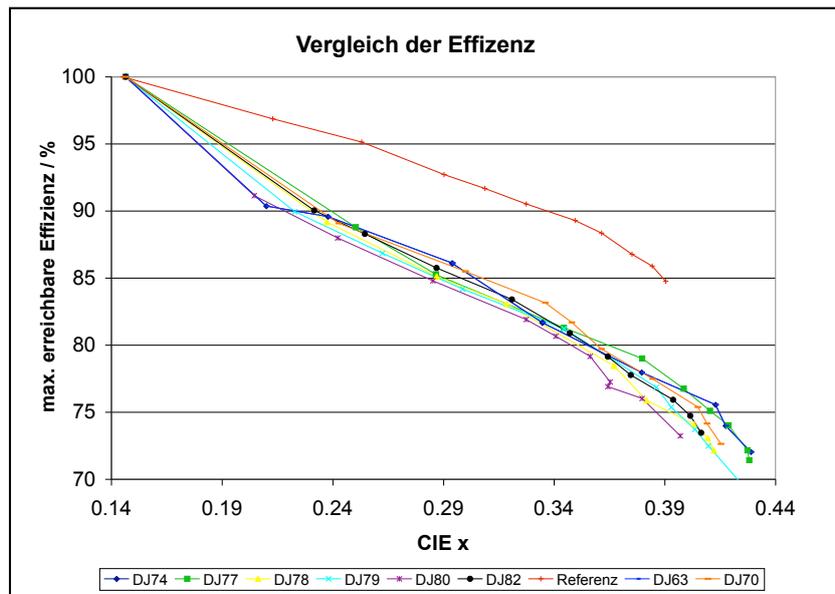


Abbildung 3.33: Effizienz der Lichtausbeute: Es ist der prozentuelle Anteil der maximal zu erreichenden Lichtausbeute der beschichteten Proben dargestellt.

Die Effizienzmessungen zeigen eine Verringerung der Lichtausbeute um maximal 20% im Vergleich zur maximal erreichbaren Lichtausbeute des unbeschichteten Phosphors. Die beschichteten Proben variieren untereinander um zirka 5%. Die Proben DJ63, DJ70 und DJ82 zeigen eine gute Effizienz. Dies zeigt, dass die Effizienz sowohl bei einer Silikaschicht (DJ70), als auch bei zwei Silikaschichten (DJ63 und DJ82) ähnliche Werte annimmt. Auch die organischen Gruppen scheinen keinen großen Einfluss zu haben. Dadurch kann kein Trend der unterschiedlichen Beschichtungen bestimmt werden.

Bezüglich der basischen Vorbehandlungen ist zu sagen, dass kein eindeutiger Trend ersichtlich ist. Aufgrund der REM-Analyse in Kapitel 3.2.6.2 erwartet man deutlich schlechtere Ergebnisse für die veränderten Phosphorparti-

kel. Anscheinend erreicht die Lichtausbeute bei einer gewissen Konzentration an Europium, der emittierenden Komponente, eine Sättigung. Das Europium dürfte sehr hoch konzentriert sein und auch bei einer deutlichen Verringerung der Konzentration teilweise gute Ergebnisse liefern. Bei einem Vergleich der basischen Vorbehandlung im Feuchtigkeits- und Alterungstest zeigt sich, dass die unbehandelten Proben im Alterungstests generell bessere Ergebnisse liefern als die basisch behandelten. Der umgekehrte Fall tritt beim Feuchtigkeits-test auf. Die basische Vorbehandlung kann nicht in die Beschichtungsmethode involviert werden, da der Phosphor in seiner Zusammensetzung verändert wird. Auch die Effizienzmessung zeigt bezüglich der basischen Vorbehandlung keinen Trend.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

4.1 Allgemein

4.1.1 Materialien

Vinyltriethoxysilan (95%, VTES), Phenyltriethoxysilan (98%, PhTES), Tetrapropylorthosilikat (98%, TPOS), Ethylendiamin(99%), Triethylamin(99%) und Strontiumhydroxid (95%, $\text{Sr}(\text{OH})_2$) wurden von Sigma-Aldrich und Methyltriethoxysilan(MTES) und 3-(2,3-Epoxypropoxypropyl)trimethoxysilan (Glymo) von Degussa GmbH erhalten. Die Basen NaOH, KOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Ammoniumhydroxid (32% in H_2O), sowie Tetraethylorthosilikat (98%, TEOS) wurden von Fluka und Natriumtetraborat-Decahydrat (99,5%) und Essigsäure (100%) von Merck bezogen. Die verwendeten Lösungsmittel waren von analytischer Reinheit. Die bezogenen Chemikalien wurden, wie erhalten, verwendet. Die Herstellung von 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol erfolgte nach dem Patent von *The BOC-group, Inc.*¹⁶

Von der Firma LUMITECH Produktion und Entwicklung GmbH wurden der Konversionsleuchtstoff, eine Verrieselung des Leuchtstoffes mit Kieselsäure und das Zwei-Komponenten-Silikon (XE14-C0035), in welchem der beschichtete Leuchtstoff dispergiert wird, zur Verfügung gestellt. Weiters wurden FC-742 AcotaTM) CertonalTM) Electronic Coating, ein teflonartiges Öl, und Kieselsäure (HDK H18, von Wacker) bereitgestellt, welche zur Herstellung der Silikonformkörper benötigt werden.

Tabelle 4.1: Chemische und physikalische Eigenschaften der verwendeten Chemikalien

	MG / g / mol	bp / °C	mp / °C	d²⁰ / g / mL
Ba(OH)₂	171,34	-	>300	2,2
Ethylendiamin	60,1	118	8,5	0,9
Essigsäure	60,05	117	16,2	1,05
Glymo	236,34	120	-	1,07
KOH	56,11	-	361	-
MTES	178,3	142	-	0,89
NaOH	40	-	318	-
NaB₂O₃*10 H₂O	381,37	-	-	1,73
NH₃ (32% in H₂O)	35,05	-	-	0,9
PhTES	240,37	112	-	0,99
Sr(OH)₂	121,63	-	-	-
TEOS	208,32	168	-	0,93
TPOS	264,43	94	-	0,91
Triethylamin	101,19	88,8	-115	0,73
VTES	190,31	160	-	0,9

4.1.2 Charakterisierungstechniken

Die Partikelgröße und Morphologie der Silika-Nanopartikel werden mittels JEOL JSM-5410 Rasterelektronenmikroskop ermittelt. Die Präparation beinhaltet das Auftragen auf Objektträger und die anschließende Bedampfung mit einer Goldschicht, um elektrische Leitfähigkeit zu ermöglichen.

Die Charakterisierung der Beschichtung erfolgt über eine Anzahl verschiedener Techniken. Ein schneller Nachweis für die Beständigkeit der Beschichtung ist die Zugabe des beschichteten Phosphors zu 5%iger CH₃COOH. Dafür werden zirka 0,3 g der Referenz und der zwei beschichteten Proben gleichzeitig in zirka 10 mL 5% Essigsäure dispergiert und die Degradation des Phosphors beobachtet. Ein weiterer Säuretest beinhaltet die Herstellung von Formkörpern aus Silikon (siehe 4.3.9), worin der beschichtete Leuchtstoff dispergiert wird. Diese werden 24 Stunden in einer 90%igen Säureatmosphäre gelagert, wonach die reduzierte Leuchtkraft mit der ursprünglichen verglichen wird. Der Phosphor wird mit einer UV-Lampe (*UVITEC LF-206.MS*) bestrahlt und somit zum Leuchten angeregt. Die Primer und die Beschichtung werden anhand von FT-IR-Spektroskopie (*Perkin-Elmer 883*) ermittelt. Das Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung (FELMI) des Joanneum Rese-

arch Graz weist die organischen Gruppen der zweiten Schicht mittels dem FT-IR-Spektrometer (*Bruker EQUINOX 55*) mit der ATR-Einfachreflexionseinheit (*MIRacle*) mit Diamantkristall nach. Des Weiteren erfasst das FELMI Elementverteilungsbilder des beschichteten Phosphors mittels Rasterelektronenmikroskopie (*Zeiss Ultra 55/EDXS (EDAX Genesis)*). Hierfür wird der beschichtete Phosphor in ein Kunstharz eingebettet, geschliffen, poliert und mit einer dünnen Kohlenstoffschicht (10-20 nm) bedampft, um eine elektrisch leitfähige Oberfläche herzustellen.

Die LUMITECH Entwicklung und Produktion GmbH führt Effizienzmessungen, Feuchtigkeits- und Alterungstests durch. Hierfür wird der beschichtete Phosphor in die Testlampen integriert. Die optische Charakterisierung der Prüflinge erfolgt mit dem Kompakt Array Spektrometer CAS 140C-154 ISP 500 und einem Keithley Sourcemeter 2420.

4.2 Herstellung von Silika-Nanopartikel

4.2.1 Allgemeine Methode zur Herstellung von Silika-Nanopartikeln

Ethanol, $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ und ein basischer Katalysator werden in einem Einhalskolben vorgelegt und mittels Magnetrührer stark gerührt. Das Silan wird rasch zugegeben und eine Probe nach zwei Stunden auf einen Objektträger aufgetragen.

4.2.2 Herstellung von Silika-Nanopartikeln mittels ethanolischer Ammoniaklösung

4.2.2.1 Herstellung der ethanolischen Ammoniaklösung

450 mL Ethanol werden in einen 500 mL-Dreihalskolben vorgelegt, welcher mit einer Gasein- und -ausleitung versehen ist. Sechs Stunden lang wird Ammoniak bei 0°C eingeleitet. Die Bestimmung der Ammoniakkonzentration erfolgt über Titration mit 0,1 N HCL mit einem Universalindikator von MERCK. Eine Konzentration von 5,1 M wird bestimmt.

4.2.2.2 Herstellung der Silika-Nanopartikel

Die ethanolische Ammoniaklösung wird vorgelegt und $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ (6 M) zugegeben. Eine Titration mit 0,1 N HCl zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration in der Reaktionslösung wird durchgeführt. Das Tetraalkoxysilan (0,28 M) oder Alkyltriethoxysilan (0,28 M) wird rasch hinzugefügt, wodurch sofort eine weiße Trübung entsteht. Eine Probe wird nach zwei Stunden Rühren entnommen und auf einen Objektträger aufgetragen.

Tabelle 4.2: Herstellung von Silika-Nanopartikeln mittels ethanolischer Ammoniaklösung: Eingesetzte Silane, die bestimmte Ammoniakkonzentration und die zugegebenen Volumina der ethanolischen Ammoniaklösung

Silan	c_{NH_3} / M	$V_{\text{NH}_3/\text{EtOH}}$ / M
TEOS	4,4	16,7
VTES	4,5	16,9
TPOS	4,5	16,6
MTES	4,7	17,0
PhTES	4,4	16,6

4.2.3 Herstellung von Silika-Nanopartikeln unter Variation der Wasser- und Tetraethylorthosilikatkonzentration

Die Herstellung erfolgt laut allgemeiner Methode 4.2.1. Die Parameter werden variiert, um den Einfluss auf die Partikelgröße der Silika-Nanopartikel zu bestimmen. Die Konzentration des basischen Katalysators NH_3 wird auf 2 M konstant gehalten. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgt unter Variation der Konzentration von Wasser (3,8, 5, 6, 8 und 9 M) und der Konzentration von TEOS (0,05, 0,1, 0,28, 0,7, 1 und 2 M). Bei Variation der Wasserkonzentration wird die TEOS-Konzentration auf 0,28 M und bei Variation des TEOS die Wasserkonzentration auf 8 M belassen.

4.2.4 Herstellung von Silika-Nanopartikeln unter Variation des basischen Katalysators

Ethanol, $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ (8 M) und einer der basischen Katalysatoren NH_3 (32% in H_2O), Ethylendiamin oder Triethylamin (0,1, 0,5, 1, 2 und 4 M) werden in einem 50 mL-Einhalskolben vorgelegt und mittels Magnetrührer stark gerührt.

Tetraethylorthosilikat (TEOS, 0,28 M) wird rasch zugegeben und eine Probe nach zwei Stunden auf einen Objektträger aufgetragen.

4.2.5 Herstellung von Silika-Nanopartikeln unter Variation der Reaktionszeit

Die Herstellung erfolgt laut allgemeiner Methode 4.2.1. Die Proben werden in den Abständen von 10min, 20min, 1 Stunde, 2 Stunden und 16 Stunden entnommen und auf einen Objektträger aufgetragen.

4.3 Beschichtung des Phosphors mittels der Stöber-Methode

4.3.1 Basische Vorbehandlung

Eine 2%ige Lösung der jeweiligen Base in $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ wird vorbereitet. Jede der in Tabelle 4.3 angeführten Basen ist in dieser Konzentration in Wasser löslich und ein Vergleich der unterschiedlichen Vorbehandlungen wird ermöglicht. $\text{Sr}(\text{OH})_2$ stellt aufgrund der schlechten Löslichkeit in Wasser die limitierende Komponente dar, wie in Abbildung 4.3 ersichtlich ist. 40 g des unbeschichteten Phosphors werden zu 80mL der basischen Lösung zugegeben und 12 Stunden gerührt. In der unten stehenden Tabelle 4.3 sind die Löslichkeiten der Basen in Wasser ersichtlich.

Tabelle 4.3: Löslichkeiten der Basen NaOH, KOH, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Wasser.

	$L_{\text{H}_2\text{O}} / \text{g/L}$	m_L / g
NaOH	1260	50,4
KOH	1120	44,8
Sr(OH)₂	20	0,8
Ba(OH)₂	72	2,9

4.3.2 Beschichtung des Phosphors mittels Primer

Ethanol und der gegebenenfalls vorbehandelte Phosphor (0,1 g/mL) werden in einem 100 mL-Einhalskolben vorgelegt. Der Primer Glymo (1 M) oder NaOS (NaOS) wird zugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird eine Probe für eine IR-Messung entnommen, welche mit EtOH nachgewaschen wird. Die weitere Durchführung erfolgt laut der allgemeinen Methode 4.3.3 mittels Zugabe des basischen Katalysators, des destillierten Wassers und des Tetraethylorthosilikats.

4.3.3 Allgemeine Methode zur Beschichtung des Phosphors mit Silika-Nanopartikeln

Ethanol, $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ (8 M) und der basische Katalysator NH_3 (32% in H_2O , 2 M) oder Ethylendiamin (2 M) werden, im Falle des Ammoniaks in einem 250 ml-Kunststoffgefäß und im Falle des Ethylendiamin in einem 100 mL-Einhalskolben, vorgelegt und mittels Magnetrührer stark gerührt. Der unbeschichtete, gegebenenfalls vorbehandelte Phosphor (0,1g/ml) wird in der Lösung unter starkem Rühren dispergiert. Die Zugabe von TEOS (0,28 M) erfolgt in 5 Schritten alle 10 Minuten. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt und danach mittels einer Büchnerfritte und Filterpapier abfiltriert und mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ drei Mal nachgewaschen. Das Produkt wird 12 Stunden bei 120 °C getrocknet.

4.3.4 Beschichtung des Phosphors mit einer zweiten Alkyl-Silikaschicht

Die Durchführung erfolgt laut der allgemeinen Methode 4.3.3. Nach der Zugabe von TEOS wird die Reaktionslösung eine Stunde gerührt. Danach wird Methyltriethoxysilan (0,28 M, MTES), Vinyltriethoxysilan (0,28 M, VTES) oder 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan-1,3-diol (0,28 M, TMDS) zugegeben. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird das Produkt laut der allgemeinen Methode 4.3.3 aufgearbeitet und getrocknet.

4.3.5 Beschichtung des Phosphors mittels basischer Katalyse der ethanologischen Ammoniaklösung

Die ethanologische Ammoniaklösung wird vorgelegt und $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$ (6 M) zugegeben. Eine Titration mit 0,1 N HCl zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration wird durchgeführt. Der zu beschichtende Phosphor (0,1 g/mL) wird zugegeben und die Lösung stark gerührt. Nach Zugabe des TEOS, VTES, MTES oder PhTES (0,28 M) wird die Lösung zwei Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt laut allgemeiner Methode 4.3.3.

4.3.6 Beschichtung eines mit Kieselsäure verrieselten Phosphors

Die Vorgehensweise erfolgt laut allgemeiner Methode 4.3.3 unter Einsatz eines Phosphors, welcher mit Kieselsäure verrieselt wurde. Hierfür werden 19 g des Phosphors mit 1 g Kieselsäure (T40, unbehandelt, BET Oberfläche 400 m^2/g) 12 Stunden mit einem Diagonalmischer vermengt. Dies bedeutet, dass zwischen den Phosphorpartikeln Kieselsäure fein verteilt ist. Die Kieselsäure wird mittels basischer Katalyse hydrolysiert und kondensiert. Während der Synthese wird kein Silan für die Beschichtung zugegeben. Allein die kondensierte Kieselsäure fungiert als Beschichtung.

4.3.7 Beschichtung des Phosphors unter Variation des Lösungsmittels

Die Durchführung erfolgt laut allgemeiner Methode 4.3.3. Ethanol wird durch Tetrahydrofuran ersetzt.

4.3.8 Tempern der Beschichtung

1 g der jeweiligen beschichteten Probe wird in ein Keramikschißchen und mit diesem in den Röhrenofen (*CARBOLITE GHA12/600*) überführt. Eine halbe Stunde wird der Röhrenofen vor Heizbeginn mit Formiergas gespült. Danach werden die Proben für zwei Stunden auf 450 °C, 500 °C oder 550 °C erhitzt. Das

langsame Abkühlen erfolgt noch unter Formiergas, bis die Proben Raumtemperatur aufweisen.

4.3.9 Herstellung der Silikonformkörper

Für die Herstellung von Silikonformkörpern wird das Zwei-Komponenten-Silikon XE 14 C0035 verwendet. Die eingesetzten Komponenten und deren prozentueller Anteil für die Verarbeitung sind in Tabelle 4.4 ersichtlich. Die zwei Silikonkomponenten werden in ein 50 mL-Becherglas eingewogen. Die Kieselsäure wird zugegeben und mit dem Silikon gut durchmischt. Danach wird die Phosphorprobe hinzugefügt und es wird wiederum gut gerührt. Die in Silikon eingearbeitete Probe wird in einen Exsikator transferiert und für zirka eine halbe Stunde entgast. Hierbei schäumt das Silikon stark. Nach der Entgasung wird das Silikon mit der eingearbeiteten Probe in eine Petrischale, welche zur Formgebung dient, überführt. Die Petrischale wird davor mit CertonalTM, einem teflonartigen Öl, beschichtet, um das Silikon nach der Härtung wieder gut aus der Form abzulösen.

Tabelle 4.4: Komponenten für die Herstellung von Silikonformkörpern.

	Komponente A	Komponente B	Kieselsäure	Phosphor
Angabe / %	44	44	2	10

Kapitel 5

Zusammenfassung

Light Emitting Diodes (LEDs) im Einsatz als Allgemeinbeleuchtung überzeugen durch Vorteile, wie hohe Effizienz, geringen Platzbedarf, Erschütterungsunempfindlichkeit und hohe Lebensdauer. Die Erzeugung von weißem Licht mittels LEDs gelingt durch Farbkonversion einer blauen, anorganischen LED mit einem Phosphor. Der Phosphor zeigt jedoch in der Anwendung Instabilität auf. Dieser wird leicht durch Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre hydrolysiert und dadurch degradiert. Die Degradation wird bei erhöhten Temperaturen, welche im Lampeninneren vorherrschen, beschleunigt. Ein weiteres Problem stellt die Alterung des Phosphors dar. Die Alterung wird durch Delamination von der Verbundmasse, dem Silikon, verstärkt. Eine Lösung dieser Probleme ist eine Beschichtung mittels Silika. Eine Silikabeschichtung wird in dieser vorliegenden Masterarbeit mittels der Stöber-Methode⁶ erreicht. Durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktion von Tetraethylorthosilikat entstehen unter basischer Katalyse Silika-Nanopartikel.

Im ersten Teil der vorliegenden Masterarbeit wird die Partikelgröße der Silika-Nanopartikel durch Variation des basischen Katalysators, der Wasserkonzentration und der Reaktionszeit untersucht. Dadurch werden wichtige Informationen für die Parameter einer dichten wirkungsvollen Beschichtung gewonnen. Die basische Katalyse mit Ammoniak zeigt, dass die Partikelgröße mit steigender Ammoniakkonzentration zunimmt. Es entstehen sphärische Partikel mit einer homogenen Größenverteilung. Die Base Ethylendiamin zeigt kein konzentrationsabhängiges Verhalten wie Ammoniak, bildet jedoch ab einer zweimolaren Ethylendiaminkonzentration Silika-Nanopartikel und Kieselgel. Diese

interessante Eigenschaft kann eine dichte Beschichtung ermöglichen. Der Einsatz von Triethylamin als basischer Katalysator stellt, wie in Kapitel 3.1.1.1 beschrieben wird, keine Alternative dar. Ein weiteres wichtiges Resultat ist, dass eine Reaktionszeit von zwei Stunden optimal ist. Bei geringerer Reaktionszeit ist die thermodynamisch günstige Partikelgröße der Silika-Nanopartikel teilweise noch nicht erreicht. Bei Reaktionszeiten um die 16 Stunden zersetzt die Base die gebildeten Partikel wieder. Bei Variation der Wasserkonzentration wird ein Maximum der Partikelgröße bei 6 M erreicht. Somit kann gezeigt werden, dass auch die Ergebnisse von Stöber et al.⁶ reproduziert werden können.

Im zweiten Teil der vorliegenden Masterarbeit werden die Erkenntnisse der Untersuchung der Silika-Nanopartikel eingebunden und eine Beschichtung des Phosphors wird hergestellt. Der Phosphor wird mit einer Base oder einem Primer behandelt, um eine reaktivere Oberfläche zu generieren. Die Adsorption eines Primers, wie Glymo oder Natriumorthosilikat, ist möglich. Jedoch ist dadurch keine schützendere Schicht entstanden.

Die basische Vorbehandlung hat auch keinen positiven Effekt gezeigt. Die Base zersetzt den Phosphor und ändert die Zusammensetzung. Dies ist jedoch nur mittels Rasterelektronenmikroskopie ersichtlich. Elementarverteilungsbilder der Proben zeigen, dass die Konzentration des Europiums, der absorbierenden und emittierenden Komponente, stark verringert wird. Des Weiteren ist ersichtlich, dass schon der unbehandelte Phosphor Risse aufweist. Dadurch zerbrechen die Phosphorpartikel aufgrund der basischen Vorbehandlung und das Europium ist vorwiegend am Rand angereichert, anstatt homogen verteilt zu sein. Diese Änderung der Zusammensetzung des Phosphors ist über die Alterungs- und Feuchtigkeitstests kaum ersichtlich. Es kann kein Trend festgestellt werden. Ein Grund ist möglicherweise, dass das Europium sehr hoch konzentriert ist und eine Sättigung der Lichtausbeute auch bei niedrigen Konzentrationen erreicht wird. Dadurch ist kein Unterschied in der Lichtausbeute zu erkennen. Aufgrund der Zersetzung der Phosphorpartikle stellt die basische Vorbehandlung keine Alternative dar, um eine reaktivere Oberfläche zu generieren.

Die Beschichtung wird mittels der Hydrolyse und Kondensation von TEOS erreicht. Das Tempern dieser TEOS-Schicht soll das Sintern der Silika-

Nanopartikel und somit eine dichte Schicht ermöglichen. Da jedoch das Europium bei erhöhten Temperaturen von 450 °C bis 550 °C, trotz des Einsatzes von Formiergas, oxidiert wird, stellt dies auch keine Alternative dar, um eine dichte wasserabweisende Schicht zu erzeugen. Eine weitere Möglichkeit ist die Beschichtung mit einer zweiten Alkyl-Silikaschicht. Die organischen Gruppen wechselwirken mit dem Silikon, verhindern dadurch die Delamination der Phosphorpartikel von der Verbundmasse, und verringern somit die Alterung und Degradation des Phosphors. Es werden die Silane MTES, VTES und TMDS eingesetzt. Ein Feuchtigkeits- und Alterungstest wird mit diesen Proben durchgeführt und mit dem unbehandelten Phosphor und dem Phosphor mit einer Silikaschicht verglichen. Die Beschichtung nur mit TEOS zeigt, dass der Feuchtigkeitseintritt besser verhindert, jedoch die Alterung im Vergleich zum unbeschichteten Phosphor nicht verringert wird. Dies zeigt, dass organische Gruppen an der Oberfläche vorhanden sein müssen, um die Delamination zu verhindern und somit die Alterung zu verringern. Die Ergebnisse der VTES-Beschichtung zeigen jedoch ein ähnliches Ergebnis. Die Vermutung, dass die Vinylgruppe im Silikon vernetzt wird und somit eine Delamination verhindert wird, bewahrheitet sich nicht. Somit stellt eine Silikabeschichtung nur aus TEOS, beziehungsweise aus TEOS und einer zweiten VTES-Schicht, keine Möglichkeit dar, um eine wirkungsvolle Schicht zu kreieren.

Der Einsatz von MTES und TMDS zeigt, dass eine schützende Beschichtung erfolgreich generiert werden kann. Die Alterung kann, im Vergleich zu dem unbeschichteten Phosphor, sogar um bis zu 40% verringert werden. Die Strahlungsintensität wird dazu kaum bis gar nicht verändert, was für eine sehr gute Beschichtung spricht. Um die Beschichtungen noch wirkungsvoller zu gestalten, müsste die Konzentration von MTES und TMDS erhöht werden. Der Vergleich zweier Proben mit 0,28 molarer und 0,5 molarer MTES Konzentration zeigt, dass eine deutlich schützendere Beschichtung gegen Feuchtigkeitseintritt entstanden ist. Die Wechselwirkung der Methylgruppen verhindern erfolgreich die Delamination von der Verbundmasse. Diese Erkenntnis könnte in einer weiteren Arbeit näher erforscht werden. Die Konzentration von MTES und TMDS soll erhöht werden, so dass die Alterung und der Feuchtigkeitseintritt noch mehr reduziert wird, ohne die Lichtausbeute zu beeinflussen.

Die Reduktion der Lichtausbeute kann auch mit den basischen Reaktionsbedingungen zusammenhängen. Wenn nun die Ammoniakkonzentration verringert wird, um milde basische Bedingungen zu schaffen, könnte die Effizienz der Lichtausbeute erhöht werden. Trotzdem muss aber eine wirkungsvolle Beschichtung ermöglicht werden. Weitere Versuche könnten die Variation der Alkylgruppe mit beispielsweise Ethyl- oder Propylgruppen involvieren. Sie beinhalten keine Doppelbindung wie VTES, die wie der Alterungstest zeigt, die Strahlungsintensität stark beeinflusst. So kann möglicherweise die Delamination der Phosphorpartikel noch mehr verhindert werden. Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine schützende Beschichtung mittels TEOS und einer zweiten MTES- oder TMDS-Schicht erfolgreich ermöglicht wurde.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Generierung von weißem Licht	1
1.2	Das Prinzip der Farbkonversion	2
1.3	Schematische Darstellung der COB-Technologie ³	3
2.1	Molekulare Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln	7
3.1	Einfluss auf die Partikelgröße nach Stöber	12
3.2	Einfluss der basischen Katalysatoren	14
3.3	Die homogene Größenverteilung mittels Ammoniak	14
3.4	Unzureichende Rührung bei der Herstellung von Silika-Nanopartikeln	15
3.5	Bildung von Kieselgel bei Ethylendiamin	16
3.6	Einzelne Silikapartikel bei Ethylendiaminkonzentrationen unter 2 M	16
3.7	Silikapartikel mittels Katalyse von Triethylamin	17
3.8	Einfluss der Wasserkonzentration	18
3.9	Silikapartikel bei einer Wasserkonzentration von 9 M	18
3.10	Einfluss der Reaktionszeit	19
3.11	Ätzen der Silikapartikel bei zu langer Reaktionszeit.	20
3.12	Konzept für die Beschichtung von Silikapartikeln	21
3.13	Säuretest der Beschichtung mittels ethanolischer Ammoniaklösung	24
3.14	IR-Spektrum des Phosphors mit Glymo als Primer	26
3.15	IR-Spektrum des Phosphors mit NaOS als Primer	27
3.16	Säuretest der Beschichtung mittels basischer Katalyse von Ethylendiamin	30
3.17	IR-Spektrum der Beschichtung mittels verrieselter Kieselsäure	31
3.18	Vergleich der basischen Vorbehandlungen mittels Säuretest	35
3.19	Tempern der Silikaschicht	36

3.20 Vergleich der unterschiedlichen Alkyl-Silikaschichten mittels Säuretest	38
3.21 Nachweis der organischen Gruppen mittels IR-Spektroskopie . .	39
3.22 Charakterisierung der Beschichtung mittels Rasterelektronenmikroskopie	40
3.23 Analysenbereich der Probe 3 für die Aufnahme der Elementverteilungsbilder	41
3.24 Röntgenspektrum der Proben 1, 2 und 3	42
3.25 Vergleich der durchschnittlichen Größe der Phosphorpartikel . .	42
3.26 Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Sr, Ba, und Eu der Probe 1	43
3.27 Überlagerung der Elementverteilungsbilder von Sr, Ba, und Eu der Probe 3	43
3.28 Farbkonversion einer blauen LED und eines Phosphors	46
3.29 Vergleich der Farbortverschiebung CIE _x der Referenz und der Probe DJ82 im Lebensdauertest	48
3.30 Vergleich der Farbortverschiebung CIE _y der Referenz und der Probe DJ82 im Lebensdauertest	49
3.31 Vergleich der Farbortverschiebung CIE _x der Referenz und der Probe DJ79 im Feuchtigkeitstest	52
3.32 Vergleich der Farbortverschiebung CIE _y der Referenz und der Probe DJ79 im Feuchtigkeitstest	53
3.33 Effizienz der Lichtausbeute	54

Tabellenverzeichnis

3.1	Ermittelte Gewichtsprozent (Wt) der Proben 1, 2 und 3	44
3.2	Ergebnisse des Lebensdauertests nach 1000 Stunden	47
3.3	Ergebnisse des Feuchtigkeitstest nach 56 Tagen	51
4.1	Materialien-Tabelle	57
4.2	Herstellung von Silika-Nanopartikeln mittels ethanolischer Ammoniaklösung: Eingesetzte Silane, die bestimmte Ammoniakkonzentration und die zugegebenen Volumina der ethanolischen Ammoniaklösung	59
4.3	Löslichkeiten der Basen NaOH, KOH, Sr(OH) ₂ und Ba(OH) ₂ in Wasser.	60
4.4	Komponenten für die Herstellung von Silikonformkörpern.	63

Literaturverzeichnis

- [1] Tasch, S.; Pachler, P.; Roth, G.; Tews, W.; Kempfert, W.; Starick, D. Light source comprising a light-emitting element. Technical Report WO 02/054502 A1, TRIDONIC OPTOELECTRONICS GmbH, 2002.
- [2] Schubert, E. F. *Light Emitting Diodes*. Cambridge University Press, 2003.
- [3] <http://www.lumitech.at>. *Darstellung eines farbkonvertierten LED-Chip*. LUMITECH Produktion und Entwicklung GmbH, Oktober 2010.
- [4] Jüstel, T.; Ronda, C.; Mayr, W.; Weller, V. Lichtemittierende vorrichtung mit beschichtetem leuchtstoff. Technical Report EP 1 199 757 A2, Philips Cororate Intellectual Property GmbH, 2002.
- [5] Halas, N. J. *ACS Nano*, **2008**, 2(2), 179–183.
- [6] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62–69.
- [7] Liu, S.; Han, M.-Y. *Cemistry an Asian journal*, **2010**, 5, 36–45.
- [8] Azuma, Y. *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition*, **2006**, 100-639.
- [9] Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir*, **1996**, 12, 4329–4335.
- [10] Shen, R.; Camargo, P. H. C.; Xia, Y.; Yang, H. *Langmuir*, **2008**, 24, 11189–11195.
- [11] Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; Blaaderen, A. V. *Langmuir*, **2003**, 19, 6693–6700.
- [12] Jüstel, T.; Ronda, C.; Mayr, W.; Schmidt, P.; Weller, V. Light-emitting device with coated phosphor. Technical Report US 2002/0105266 A1, Philips Cororate Intellectual Property GmbH, 2002.

- [13] Tian, Y.; Yocom, P. N.; Aziz, S.; Zakbarov, O.; Sides, A. Metal silicate halide phosphors and led lighting devices using the same. Technical Report US 2007/0125982 A1, Sarnoff Coporation, 2007.
- [14] Tian, Y. Method of coating micrometer sized inorganic particles. Technical Report WO 00/69986, Sarnoff Coporation, 2000.
- [15] Kobusch, M.; Liebold, U. Beschichteter leuchtstoff, lichtemittierende vorrichtung mit derartigem leuchtstoff und verfahren zu seiner herstellung. Technical Report DE 103 46 777 A1, OSRAM opto Semiconductors GmbH, 2005.
- [16] Ma, C.; Wang, Q. M. Asymmetric organocyclosiloxanes and their use for making organosilicon polymer low-k dielectric film. Technical Report US2002/ 0132408/ A1, The BOC-group, Inc., 2002.