



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



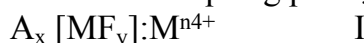
1-0029376

(51)⁷ C09K 11/61; H01L 33/52; H01L 33/50 (13) B

- (21) 1-2015-03773 (22) 14/03/2014
(86) PCT/US2014/027733 14/03/2014 (87) WO2014/152787 25/09/2014
(30) 61/791,511 15/03/2013 US; 14/208,592 13/03/2014 US
(45) 25/09/2021 402 (43) 25/12/2015 333A
(73) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
1 River Road, Schenectady, NY 12345, United States of America
(72) MURPHY, James, Edward (US); NAMMALWAR, Prasanth, Kumar (IN);
KARKADA, Nagaveni (IN); LYONS, Robert, Joseph (US); CHOWDHURY,
Ashfaqul, Islam (US); SETLUR, Anant, Achyut (US); GARCIA, Florencio (ES);
BEERS, William, Winder (US); DU, Fangming (CN).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP CHẤT LÂN QUANG PHA TẠP Mn^{4+} ỔN ĐỊNH MÀU VÀ THIẾT BỊ CHIẾU SÁNG BAO GỒM CHẤT LÂN QUANG PHA TẠP Mn^{4+}

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu, quy trình này bao gồm bước cho tiền chất có công thức I, ở dạng khí ở nhiệt độ cao tiếp xúc với tác nhân oxy hóa chứa flo để tạo thành chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu



trong đó:

A là Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 hoặc hỗn hợp của chúng;

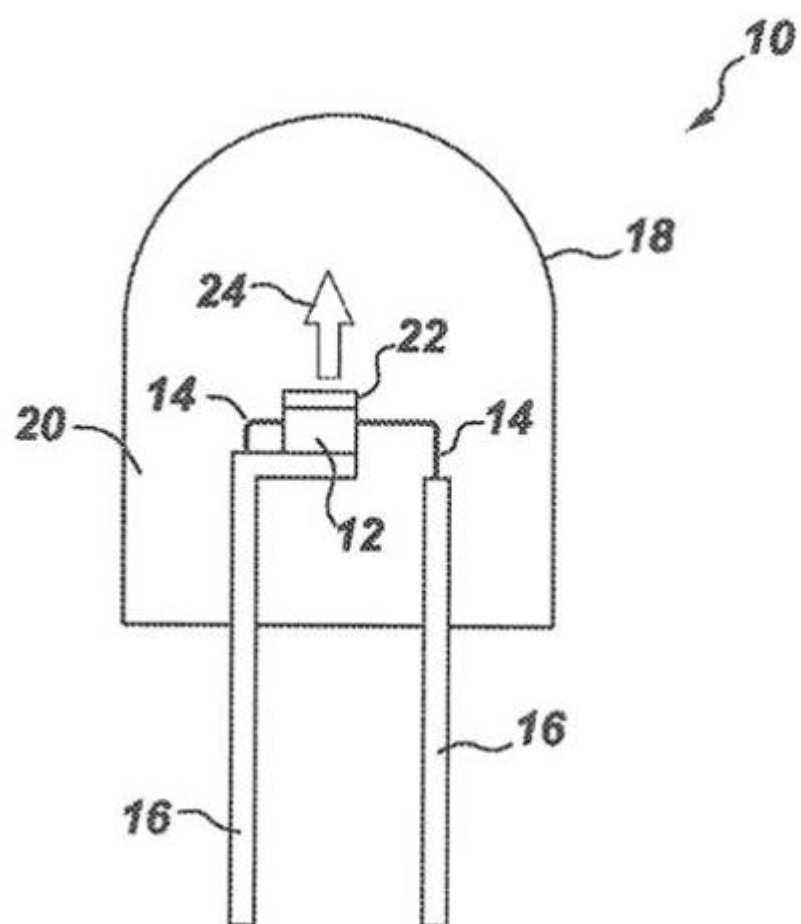
M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc hỗn hợp của chúng;

R là H, alkyl thấp hơn, hoặc hỗn hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích ion $[MF_y]$; và

y là 5, 6 hoặc 7.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến thiết bị chiếu sáng bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} .



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu, và thiết bị chiếu sáng bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} .

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

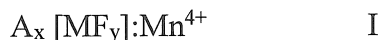
Chất lân quang phát ra màu đỏ được tạo thành chủ yếu từ vật liệu florua phức được hoạt hoá bởi Mn^{4+} , như các chất được đề cập trong các patent Mỹ số US 7,358,542, US 7,497,973, và US 7,648,649, có thể được sử dụng trong tổ hợp với chất lân quang phát ra màu vàng/màu xanh lục như YAG:Ce hoặc chế phẩm granat khác để đạt được ánh sáng trắng ấm (CCT<5000K trên quỹ tích vật đen (blackbody locus), chỉ số hoàn màu (color rendering index - CRI) >80) từ LED xanh lam, tương đương với chỉ số được tạo ra bởi đèn huỳnh quang, đèn sợi đốt và đèn halogen hiện tại. Các vật liệu này hấp thụ ánh sáng xanh lam mạnh và phát ra một cách hữu hiệu khoảng từ 610nm đến 635nm với sự phát ra màu đỏ/NIR ít đậm. Do đó, hiệu suất chiếu sáng được tối đa hoá so với chất lân quang màu đỏ, có sự phát ra đáng kể với màu đỏ đậm hơn, khi độ nhạy của mắt là kém. Hiệu suất lượng tử có thể vượt quá 85% dưới sự kích thích màu xanh lam (từ 440nm đến 460nm).

Trong khi hiệu suất và CRI của các hệ thống chiếu sáng bằng cách sử dụng hệ chủ florua pha tạp Mn^{4+} có thể là khá cao, một giới hạn tiềm ẩn là tính dễ bị thoái hoá của chúng trong các điều kiện nhiệt độ và độ ẩm cao (high temperature and humidity-HTHH). Có thể làm giảm sự thoái hoá này bằng cách sử dụng các bước xử lý sau tổng hợp, như được mô tả trong patent Mỹ số US 8,252,613. Tuy nhiên, sự cải thiện khác về độ ổn định của vật liệu vẫn được mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Một cách ngắn gọn, theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu. Tiền chất có công thức I được cho tiếp xúc

với tác nhân oxy hoá chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ cao để tạo thành chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu



trong đó,

A là Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 hoặc hỗn hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc hỗn hợp của chúng;

R là H, alkyl thấp hơn, hoặc hỗn hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích ion $[\text{MF}_y]$; và

y là 5, 6 hoặc 7.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các dấu hiệu, khía cạnh và lợi ích này và các dấu hiệu, khía cạnh và lợi ích khác của sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn khi đọc phần mô tả chi tiết sau đây có dựa vào các hình vẽ kèm theo trong đó các đặc điểm tương tự cũng là các phần trong toàn bộ hình vẽ, trong đó:

Fig.1 là hình chiếu cắt ngang sơ lược của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

Fig.2 là hình chiếu cắt ngang sơ lược của thiết bị chiếu sáng theo phương án khác của sáng chế;

Fig.3 là hình chiếu cắt ngang sơ lược của thiết bị chiếu sáng theo phương án khác nữa của sáng chế;

Fig.4 là hình phối cảnh cắt trích của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

Fig.5 là hình phối cảnh sơ lược của LED đèn nền thiết bị gắn bề mặt (surface-mounted device - SMD).

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong các quy trình theo sáng chế, tiền chất không ổn định màu với tiền chất ổn định màu được ủ hoặc được cho vào nhiệt độ cao, trong khi tiếp xúc với khí quyển chứa tác nhân oxy hóa chứa flo. Tiền chất là vật liệu florua phức được hoạt hoá bởi Mn^{4+} có công thức I. Trong bản mô tả sáng chế này, thuật ngữ "vật liệu florua phức hoặc chất lân quang", có nghĩa là hợp chất phối hợp, chứa ít nhất một tâm phối hợp, được bao quanh bởi các ion florua có tác dụng làm phối tử và bù điện tích bởi các ion đối, nếu cần. Trong một ví dụ, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, tâm phối hợp là Si và ion đối là K. Florua phức thường được thể hiện như tổ hợp florua nhị phân đơn giản nhưng phép biểu diễn này không chỉ ra số phối hợp đối với các phối tử xung quanh tâm phối hợp. Dấu ngoặc vuông (thường được bỏ qua để đơn giản) cho biết rằng ion phức chúng bao gồm là các loại chất hoá học mới, khác với ion florua đơn giản. Ion hoạt hoá (Mn^{4+}) cũng có tác dụng như tâm phối hợp, thay thế một phần của các tâm của mạng lưới chủ, ví dụ, Si. Mạng lưới chủ (bao gồm các ion đối) còn có thể cải biến các đặc tính kích thích và phát ra của ion hoạt hoá.

Tiền chất không ổn định màu có chế phẩm danh định tương tự với chất lân quang ổn định màu nhưng thiếu độ ổn định màu của sản phẩm cuối cùng. Lượng mangan trong tiền chất pha tạp Mn^{4+} có công thức I và trong chất lân quang ổn định màu nằm trong khoảng từ 0,3% khối lượng đến 1,5% khối lượng, dựa trên tổng khối lượng của tiền chất hoặc chất lân quang ổn định màu. $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ chứa khoảng 0,5% khối lượng Mn, trước và sau khi nung, thường là ổn định màu nhiều hơn trong các điều kiện quang thông ở mức cao so với $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ chứa khoảng 0,68% khối lượng Mn, trước và sau khi nung. Đối với $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,50% khối lượng đến 0,85% khối lượng, cụ thể hơn là từ 0,65% khối lượng đến 0,75% khối lượng.

Theo phương án cụ thể, tâm phối hợp của tiền chất, tức là, M trong công thức I, là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc hỗn hợp của chúng. Cụ thể hơn là, tâm phối hợp là Si, Ge, Ti, hoặc hỗn hợp của chúng, và ion đối hoặc A trong công thức I, là Na, K, Rb, Cs, hoặc hỗn hợp của chúng, và y là 6. Các ví dụ về tiền chất có công thức I bao gồm $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]$, $Rb_2[TiF_6]$, $Cs_2[SiF_6]$, $Rb_2[SiF_6]$, $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[BiF_6]:Mn^{4+}$,

$K_3[YF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[LaF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[GdF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$. Trong các phương án cụ thể, tiền chất có công thức I là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

Mặc dù các tác giả sáng chế không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết cụ thể bất kỳ để giải thích sự cải thiện về độ ổn định màu mà có thể thu được từ việc cho tiền chất vào quy trình theo sáng chế, các tác giả sáng chế đã quy định rằng tiền chất có thể chứa các khiếm khuyết như sự chuyển chỗ, khoảng trống F^- , khoảng trống cation, ion Mn^{3+} , ion Mn^{2+} , sự thay thế OH^- của F^- hoặc các nhóm H^+/OH^- bề mặt hoặc kẽ hở mà tạo ra con đường tái tổ hợp không bức xạ và được hàn gắn hoặc được loại bỏ bằng việc phơi ra trước tác nhân oxy hóa ở nhiệt độ cao.

Nhiệt độ mà ở đó tiền chất được cho tiếp xúc với tác nhân oxy hóa chứa flo có thể nằm trong khoảng từ $200^\circ C$ đến $700^\circ C$, cụ thể là khoảng từ $350^\circ C$ đến $600^\circ C$ trong quá trình tiếp xúc và theo một số phương án nằm trong khoảng từ $200^\circ C$ đến $700^\circ C$. Theo các phương án khác nhau của sáng chế, nhiệt độ thấp nhất $100^\circ C$, cụ thể là thấp nhất $225^\circ C$, và cụ thể hơn là thấp nhất $350^\circ C$. Tiền chất lân quang được cho tiếp xúc với tác nhân oxy hóa trong khoảng thời gian đủ để chuyển hoá nó thành chất lân quang ổn định màu. Thời gian và nhiệt độ có tương quan với nhau và có thể được điều chỉnh cùng với nhau, ví dụ thời gian gia tăng trong quá trình làm giảm nhiệt độ hoặc nhiệt độ gia tăng trong khi giảm thời gian. Trong các phương án cụ thể, thời gian là ít nhất một giờ, cụ thể là trong ít nhất bốn giờ, cụ thể hơn là ít nhất sáu giờ và tốt nhất là ít nhất tám giờ. Theo phương án cụ thể, tiền chất được cho tiếp xúc với tác nhân oxy hóa trong khoảng thời gian ít nhất tám giờ và nhiệt độ thấp nhất $250^\circ C$, ví dụ ở khoảng $250^\circ C$ trong khoảng bốn giờ và sau đó ở nhiệt độ khoảng $350^\circ C$ trong khoảng bốn giờ.

Tác nhân oxy hóa chứa flo có thể là F_2 , HF , SF_6 , BrF_5 , NH_4HF_2 , NH_4F , KF , AlF_3 , SbF_5 , ClF_3 , BrF_3 , KrF , XeF_2 , XeF_4 , NF_3 , SiF_4 , PbF_2 , ZnF_2 , SnF_2 , CdF_2 hoặc hỗn hợp của chúng. Trong các phương án cụ thể, tác nhân oxy hóa chứa flo là F_2 . Lượng chất chống oxy hoá trong khí quyển có thể được thay đổi để thu được chất lân quang ổn định màu, cụ thể là trong sự kết hợp với sự thay đổi thời gian và nhiệt độ. Khi tác nhân oxy hóa chứa flo là F_2 , khí quyển có thể bao gồm ít nhất 0,5% F_2 , mặc dù nồng độ thấp hơn có thể là hữu hiệu theo một số phương án. Cụ thể là, khí quyển có thể bao gồm ít nhất 5% F_2 và cụ thể hơn là ít nhất 20% F_2 . Ngoài ra, khí quyển có thể bao gồm nitơ,

heli, neon, argon, krypton, xenon, trong tổ hợp bất kỳ với tác nhân oxy hóa chứa flo. Trong các phương án cụ thể, khí quyển gồm có khoảng 20% F₂ và khoảng 80% nitơ.

Cách cho tiền chất tiếp xúc với tác nhân oxy hóa chứa flo là không quá quan trọng và có thể được hoàn thành theo cách bất kỳ đủ để chuyển hoá tiền chất thành chất lân quang ổn định màu có các đặc tính mong muốn. Theo một số phương án, khoang chứa tiền chất có thể được định liều và sau đó bịt kín sao cho việc siêu áp tăng diễn ra khi khoang được gia nhiệt và theo cách khác, hỗn hợp flo và nitơ được chảy qua quy trình nung bảo đảm áp suất đồng nhất hơn. Theo một số phương án, liều bổ sung của tác nhân oxy hóa chứa flo có thể được đưa vào sau một khoảng thời gian.

Độ ổn định màu và hiệu quả lượng tử của chất lân quang được nung trong quy trình theo sáng chế có thể được tăng cường bằng cách xử lý chất lân quang ở dạng hạt bằng dung dịch bão hoà chứa chế phẩm có công thức II



trong axit flohydric trong nước, như được mô tả trong patent Mỹ số US 8,252,613. Nhiệt độ mà ở đó chất lân quang được cho tiếp xúc với dung dịch nằm trong khoảng từ 20°C đến 50°C. Khoảng thời gian được đòi hỏi để tạo ra chất lân quang ổn định màu nằm trong khoảng từ một phút đến năm giờ, cụ thể là khoảng từ năm phút đến một giờ. Nồng độ của axit flohydric trong dung dịch HF trong nước nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến 70% khối lượng, cụ thể là khoảng từ 40% khối lượng đến 70% khối lượng. Dung dịch đậm đặc ít hơn có thể tạo năng suất chất lân quang thấp hơn.

Thiết bị chiếu sáng hoặc thiết bị phát sáng hoặc đèn 10 theo một phương án của sáng chế được thể hiện trên Fig.1. Thiết bị chiếu sáng 10 bao gồm nguồn bức xạ bán dẫn, được thể hiện như chip diot phát sáng (LED) 12, và dây dẫn 14 được gắn điện vào chip LED. Dây dẫn 14 có thể là dây mỏng được mang bởi (các) khung dây dẫn dày hơn 16 hoặc dây dẫn có thể tự được mang bởi điện cực và khung dây dẫn có thể được bỏ qua. Dây dẫn 14 cung cấp dòng điện đến chip LED 12 và do đó làm cho nó phát ra bức xạ.

Đèn có thể bao gồm nguồn ánh sáng xanh lam hoặc tia cực tím bán dẫn bất kỳ mà có khả năng tạo ra ánh sáng trắng khi bức xạ phát ra của nó được hướng vào chất lân quang. Theo một phương án, nguồn sáng chất bán dẫn là LED phát ra màu xanh

được pha tạp với các tạp chất khác nhau. Do đó, LED có thể bao gồm diot bán dẫn dựa trên các lớp bán dẫn III-V, II-VI hoặc IV-IV thích hợp bất kỳ và có bước sóng phát ra khoảng từ 250nm đến 550nm. Cụ thể là, LED có thể chứa ít nhất một lớp bán dẫn bao gồm GaN, ZnSe hoặc SiC. Ví dụ, LED có thể bao gồm chất bán dẫn nitrua có công thức $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ (trong đó $0 \leq i$; $0 \leq j$; $0 \leq k$ và $i + j + k = 1$) có bước sóng phát ra lớn hơn khoảng 250nm và nhỏ hơn khoảng 550nm. Trong các phương án cụ thể, chip là LED phát ra tia cận cực tím hoặc xanh có bước sóng phát ra đỉnh khoảng từ 400nm đến 500nm. Các chất bán dẫn LED là đã được biết đến trong lĩnh vực này. Nguồn bức xạ được mô tả trong bản mô tả này như LED cho tiện lợi hơn. Tuy nhiên, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ này có nghĩa là bao gồm tất cả các nguồn bức xạ bán dẫn bao gồm, ví dụ diot laze bán dẫn. Hơn nữa, mặc dù phần mô tả chung về các cấu trúc lấy làm ví dụ của sáng chế được mô tả trong bản mô tả này được dẫn về phía nguồn sáng dựa vào LED vô cơ, nên được hiểu rằng chip LED có thể được thay thế bằng nguồn bức xạ khác trừ phi có chỉ định khác và sự tham khảo bất kỳ đến chất bán dẫn, chất bán dẫn LED, hoặc chip LED chỉ là phép biểu diễn của nguồn bức xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm nhưng không chỉ giới hạn ở, diot phát sáng hữu cơ.

Trong thiết bị chiếu sáng 10, chế phẩm chất lân quang 22 được ghép cặp về mặt bức xạ với chip LED 12. Được ghép cặp về mặt bức xạ có nghĩa là các yếu tố được kết hợp với nhau sao cho bức xạ từ yếu tố này được truyền sang yếu tố khác. Chế phẩm chất lân quang 22 được bố trí trên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, huyền phù gốc nước chứa (các) chất lân quang có thể được tạo thành và được áp dụng như lớp chất lân quang vào bề mặt LED. Theo một phương pháp, bùn nhão silicon trong đó hạt chất lân quang được tạo huyền phù một cách ngẫu nhiên được đặt vào xung quanh LED. Phương pháp này chỉ là ví dụ minh họa về vị trí có thể thực hiện được của chế phẩm chất lân quang 22 và LED 12. Do đó, chế phẩm chất lân quang 22 có thể được phủ qua hoặc một cách trực tiếp vào bề mặt phát sáng của chip LED 12 bằng cách bao phủ và làm khô huyền phù chất lân quang lên chip LED 12. Trong trường hợp về huyền phù được tạo thành chủ yếu từ silicon, huyền phù được lưu hoá ở nhiệt độ thích hợp. Vỏ 18 và bao nang 20 nên là trong suốt để cho phép ánh sáng trắng 24 được truyền qua các yếu tố này. Mặc dù không được dự định là hạn chế, theo một

số phương án, kích cỡ hạt trung bình của chế phẩm chất lân quang nằm trong khoảng từ 1 micron đến 50 micron, cụ thể là khoảng từ 15 micron đến 35 micron.

Theo các phương án khác, chế phẩm chất lân quang 22 được bố trí rải rác trong vật liệu bao nang 20, thay cho được tạo ra một cách trực tiếp trên chip LED 12. Chất lân quang (ở dạng bột) có thể được bố trí rải rác trong vùng đơn lẻ của vật liệu bao nang 20 hoặc qua toàn bộ thể tích của vật liệu bao nang. Ánh sáng xanh được phát ra bởi chip LED 12 trộn với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm chất lân quang 22, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện như ánh sáng trắng. Nếu chất lân quang được bố trí rải rác trong vật liệu bao nang 20, thì bột chất lân quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme hoặc silicon, nạp xung quanh chip LED 12 và sau đó tiền chất polyme có thể được lưu hoá để hoá rắn vật liệu polyme hoặc silicon. Phương pháp bố trí rải rác chất lân quang đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như nạp truyền.

Theo một số phương án, vật liệu bao nang 20 là ma trận silicon có chỉ số khúc xạ R, và ngoài chế phẩm chất lân quang 22, chứa vật liệu pha loãng có độ hấp thụ nhỏ hơn khoảng 5% và chỉ số khúc xạ $R \pm 0,1$. Vật liệu pha loãng có chỉ số khúc xạ $\leq 1,7$, cụ thể là $\leq 1,6$ và cụ thể hơn là $\leq 1,5$. Trong các phương án cụ thể, vật liệu pha loãng có công thức II, và có chỉ số khúc xạ khoảng 1,4. Việc bổ sung vật liệu bất hoạt về mặt quang học vào hỗn hợp chất lân quang/silicon có thể tạo ra sự phân bố từ từ hơn của quang thông qua hỗn hợp chất lân quang/bao nang và có thể dẫn đến tổn hại cho chất lân quang. Các vật liệu thích hợp để pha loãng bao gồm hợp chất florua như LiF, MgF₂, CaF₂, SrF₂, AlF₃, K₂NaAlF₆, KMgF₃, CaLiAlF₆, K₂LiAlF₆, và K₂SiF₆, mà có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,38 (AlF₃ và K₂NaAlF₆) đến 1,43 (CaF₂), và polyme có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,254 đến 1,7. Các ví dụ không hạn chế về polyme thích hợp để sử dụng làm chất pha loãng bao gồm polycarbonat, polyeste, ni lông, polyetherimit, polyetherketon và polyme thu được từ styren, acrylat, methacrylat, vinyl, vinyl axetat, etylen, propylen oxit và etylen oxit monome và copolyme của nó, bao gồm các dẫn xuất được halogen hoá và không được halogen hoá. Các bột polyme có thể được hợp nhất một cách trực tiếp vào trong chất bao nang silicon trước khi lưu hoá silicon.

Theo phương án khác nữa, chế phẩm chất lân quang 22 được phủ lên bề mặt của vỏ 18, thay cho được tạo thành qua chip LED 12. Chế phẩm chất lân quang tốt hơn

được phủ lên bề mặt trong của vỏ 18, mặc dù chất lân quang có thể được phủ lên bề mặt ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất lân quang 22 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ có phần đỉnh của bề mặt vỏ. Ánh sáng tia cực tím/xanh được phát ra bởi chip LED 12 trộn với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm chất lân quang 22, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện như ánh sáng trắng. Tất nhiên, chất lân quang có thể được định vị ở hai hoặc tất cả ba vị trí bất kỳ hoặc ở vị trí thích hợp khác bất kỳ, như theo cách tách biệt với vỏ hoặc được tích hợp vào trong LED.

Fig.2 minh hoạ cấu trúc thứ hai của hệ thống theo sáng chế. Các chữ số tương ứng của các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.4 (ví dụ 12 trên Fig.1 và 112 trên Fig.2) đề cập đến các cấu trúc tương ứng trong mỗi hình vẽ, trừ phi có chỉ định khác. Cấu trúc của phương án của Fig.2 là tương tự với cấu trúc của Fig.1, ngoại trừ rằng chế phẩm chất lân quang 122 được bố trí rải rác trong vật liệu bao nang 120, thay vì được tạo ra một cách trực tiếp trên chip LED 112. Chất lân quang (ở dạng bột) có thể được bố trí rải rác trong vùng đơn lẻ của vật liệu bao nang hoặc qua toàn bộ thể tích của vật liệu bao nang. Bức xạ (được chỉ ra bởi mũi tên 126) được phát ra bởi chip LED 112 trộn với ánh sáng được phát ra bởi chất lân quang 122, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện như ánh sáng trắng 124. Nếu chất lân quang được bố trí rải rác trong vật liệu bao nang 120, thì bột chất lân quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme và nạp xung quanh chip LED 112. Tiền chất polyme hoặc silicon sau đó có thể được lưu hoá để hoá rắn polyme hoặc silicon. Phương pháp bố trí rải rác chất lân quang đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như đúc chuyển.

Fig.3 minh hoạ cấu trúc thứ ba có thể thực hiện được của hệ thống theo sáng chế. Cấu trúc của phương án được thể hiện trên Fig.3 là tương tự với cấu trúc của Fig.1, ngoại trừ rằng chế phẩm chất lân quang 222 được phủ lên bề mặt của màng bao 218, thay vì được tạo thành qua chip LED 212. Chế phẩm chất lân quang 222 tốt hơn được phủ lên bề mặt trong của màng bao 218, mặc dù chất lân quang có thể được phủ lên bề mặt ngoài của màng bao, nếu muốn. Chế phẩm chất lân quang 222 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của màng bao, hoặc chỉ có phần đỉnh của bề mặt của màng bao. Bức xạ 226 được phát ra bởi chip LED 212 trộn với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm chất lân quang 222, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện như ánh sáng trắng 224. Tất nhiên, các cấu trúc của các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.3 có thể được tổ hợp và chất lân quang có thể

được định vị ở hai hoặc tất cả ba vị trí bất kỳ hoặc ở vị trí thích hợp khác bất kỳ, như theo cách tách biệt với màng bao, hoặc được bố trí rải rác vào trong LED.

Theo cấu trúc bất kỳ trong số các cấu trúc trên đây, đèn cũng có thể bao gồm nhiều hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), mà được gắn vào vật liệu bao nang. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ nhôm oxit hoặc titan oxit. Hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng được phát ra từ chip LED, tốt hơn là với lượng hấp thụ không đáng kể.

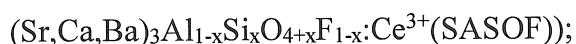
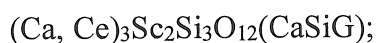
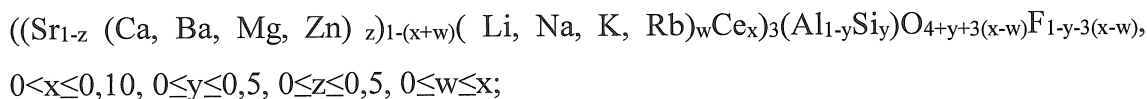
Như được thể hiện trong cấu trúc thứ tư trên Fig.4, chip LED 412 có thể được gắn vào cốc phản xạ 430. Cốc 430 có thể được tạo thành từ hoặc được phủ bằng vật liệu điện môi, như nhôm oxit, titan oxit hoặc các bột điện môi khác đã được biết đến trong lĩnh vực này hoặc được phủ bằng kim loại phản xạ, như nhôm hoặc bạc. Phần còn lại của cấu trúc của phương án của Fig.4 là tương tự với phần còn lại của bất kỳ trong số các hình vẽ trước và có thể bao gồm ít nhất hai dây dẫn 416, dây dẫn điện 432, và vật liệu bao nang 420. Cốc phản xạ 430 được mang bởi dây dẫn thứ nhất 416 và dây dẫn điện 432 được sử dụng để nối điện chip LED 412 với dây dẫn thứ hai 416.

Cấu trúc khác (cụ thể là cho ứng dụng đèn nền) là thiết bị gắn bề mặt ("SMD") loại diot phát sáng 550, ví dụ như được minh họa trên Fig.5. SMD này là "loại phát ra ở bên" và có cửa sổ phát sáng 552 ở phần nhô ra của chi tiết dẫn ánh sáng 554. Gói SMD có thể bao gồm chip LED như được xác định trên đây và vật liệu phát quang mà được kích thích bởi ánh sáng được phát ra từ chip LED. Các thiết bị đèn nền khác bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, máy vô tuyến truyền hình, máy tính, điện thoại thông minh, máy tính bảng và các thiết bị cầm tay khác mà có màn hình hiển thị bao gồm nguồn sáng chất bán dẫn; và chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu theo sáng chế.

Khi được sử dụng với LED phát ra ở từ 350nm đến 550nm và một hoặc nhiều chất lân quang thích hợp khác, hệ thống phát sáng thu được sẽ tạo ra ánh sáng có màu trắng. Đèn 10 cũng có thể bao gồm hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), mà được gắn vào vật liệu bao nang. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm oxit hoặc titan oxit. Hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng được phát ra từ chip LED, tốt hơn là với lượng hấp thụ không đáng kể.

Ngoài chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu, chế phẩm chất lân quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều chất lân quang khác. Khi được sử dụng trong thiết bị chiếu sáng trong tổ hợp với LED xanh hoặc gần cực tím phát ra bức xạ nằm trong khoảng từ 250nm đến 550nm, ánh sáng thu được được phát ra bởi thiết bị sẽ là ánh sáng trắng. Chất lân quang khác như chất lân quang màu xanh lam, xanh lục, màu vàng, màu đỏ, màu cam hoặc màu khác có thể được sử dụng trong hỗn hợp để tùy biến màu trắng của ánh sáng thu được và tạo ra sự phân bố phổ đặc hiệu. Các vật liệu khác thích hợp để sử dụng trong chế phẩm chất lân quang 22 bao gồm các polyme điện phát quang như polyfluoren, tốt hơn là poly(9,9-diocetyl fluoren) và các copolyme của chúng, như poly(9,9'-diocetylfluoren-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)diphenylamin) (F8-TFB); poly(vinylcarbazol) và polyphenylenvinylen và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, lớp phát sáng có thể bao gồm thuốc nhuộm lân quang màu xanh lam, màu vàng, màu cam, màu xanh lục hoặc màu đỏ hoặc phức kim loại hoặc hỗn hợp của chúng. Các vật liệu thích hợp để sử dụng làm thuốc nhuộm phát quang bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tris(1-phenylisoquinolin) iridi (III) (nhuộm màu đỏ), tris(2-phenylpyridin) iridi (thuốc nhuộm màu xanh) và Iridi (III) bis(2-(4,6-difluorephenyl)pyridinato-N,C2) (nhuộm màu xanh lam). Phức kim loại huỳnh quang và lân quang có bán sẵn trên thị trường từ ADS (American Dyes Source, Inc.) cũng có thể được sử dụng. Thuốc nhuộm màu xanh lam ADS bao gồm ADS060GE, ADS061GE, ADS063GE, và ADS066GE, ADS078GE, và ADS090GE. Thuốc nhuộm màu xanh lam ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm màu đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Chất lân quang ổn định để sử dụng trong chế phẩm chất lân quang 22 bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:



$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}): \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot v\text{B}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0 < v \leq 1$); $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2: \text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; \text{BaAl}_8\text{O}_{13}: \text{Eu}^{2+}; 2\text{SrO} \cdot 0,84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,16\text{B}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}; (\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3: \text{Ce}^{3+},$
 $\text{Tb}^{3+}; \text{ZnS}: \text{Cu}^+, \text{Cl}^-; \text{ZnS}: \text{Cu}^+, \text{Al}^{3+}; \text{ZnS}: \text{Ag}^+, \text{Cl}^-; \text{ZnS}: \text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-\xi}\text{O}_{4-2\xi}: \text{Eu}^{2+}$
 (trong đó $0 \leq \xi \leq 0,2$); $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4: \text{Eu}^{2+}; (\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-\alpha}\text{O}_{12-3/2\alpha}: \text{Ce}^{3+}$ (trong
 đó $0 \leq \alpha \leq 0,5$); $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; \text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+};$
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+};$
 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; (\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4: \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}; (\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+};$
 $\text{SrY}_2\text{S}_4: \text{Eu}^{2+}; \text{CaLa}_2\text{S}_4: \text{Ce}^{3+}; (\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}; (\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6: \text{Eu}^{3+}, \text{Mo}^{6+};$
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_\beta\text{Si}_\gamma\text{N}_\mu: \text{Eu}^{2+}$ (trong đó $2\beta + 4\gamma = 3\mu$); $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+};$
 $(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb})_{2-u-v}\text{Ce}_v\text{Ca}_{1+u}\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{P}_w(\text{Si}, \text{Ge})_{3-w}\text{O}_{12-u/2}$ (trong đó $-0,5 \leq u \leq 1, 0 < v \leq 0,1,$
 $0 \leq w \leq 0,2$); $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-\phi}\text{Ca}_\phi\text{Si}_4\text{N}_{6+\phi}\text{C}_{1-\phi}: \text{Ce}^{3+}$, (trong đó $0 \leq \phi \leq 0,5$); $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y}),$
 $\alpha\text{-SiAlON}$ hỗn tạp với Eu^{2+} và/hoặc Ce^{3+} ; $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2: \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}; \beta\text{-SiAlON}: \text{Eu}^{2+},$
 $3,5\text{MgO} \cdot 0,5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2: \text{Mn}^{4+}; \text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3$, (trong đó $0 \leq c \leq 0,2, 0 \leq f \leq 0,2$);
 $\text{Ca}_{1-h-r}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg}, \text{Zn})_h\text{SiN}_3$, (trong đó $0 \leq h \leq 0,2, 0 \leq r \leq 0,2$); Ca_{1-2s-}
 $t\text{Ce}_s(\text{Li}, \text{Na})_s\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3$, (trong đó $0 \leq s \leq 0,2, 0 \leq t \leq 0,2, s+t > 0$); và $\text{Ca}_{1-\sigma-\chi-}$
 $\phi\text{Ce}_\sigma(\text{Li}, \text{Na})_\chi\text{Eu}_\phi\text{Al}_{1+\sigma-\chi}\text{Si}_{1-\sigma+\chi}\text{N}_3$, (trong đó $0 \leq \sigma \leq 0,2, 0 \leq \chi \leq 0,4, 0 \leq \phi \leq 0,2$).

Tỷ lệ của mỗi trong số các chất lân quang đơn lẻ trong hỗn hợp chất lân quang có thể thay đổi phụ thuộc vào các đặc điểm của công suất ánh sáng mong muốn. Tỷ phần tương đối của các chất lân quang đơn lẻ theo hỗn hợp chất lân quang của các phương án khác nhau có thể được điều chỉnh sao cho khi sự phát ra của chúng được trộn lẫn và được dùng trong thiết bị phát sáng LED, có ánh sáng có thể nhìn thấy được tạo ra của các trị số x và y định trước của biểu đồ kết tủa màu CIE. Như được kể đến, ánh sáng trắng tốt hơn được tạo ra. Ví dụ, ánh sáng trắng này có thể có trị số x nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,55 và trị số y nằm trong khoảng từ 0,20 đến 0,55. Tuy nhiên, như được kể đến, sự giống nhau và lượng chính xác của mỗi chất lân quang trong Chế phẩm chất lân quang có thể được thay đổi theo nhu cầu của người dùng cuối cùng. Ví dụ, vật liệu có thể được sử dụng đối với các LED được dự định để chiếu sáng ngược màn hình tinh thể lỏng (LCD). Trong ứng dụng này, điểm màu LED sẽ được chỉnh

một cách thích hợp dựa vào màu trắng, màu đỏ, màu xanh lục và màu xanh lam sau khi chuyển qua tổ hợp lọc LCD/màu.

Các thiết bị LED hợp nhất chất lân quang ổn định màu và được sử dụng để chiếu sáng ngược hoặc chiếu sáng huỳnh quang chung có thể có sự thay đổi màu $<1,5$ MacAdam elip trong 2.000 giờ vận hành của thiết bị và trong các phương án cụ thể, <1 MacAdam elip trong 2.000 giờ, trong đó chất/hỗn hợp polyme phát quang là tiếp xúc trực tiếp với bề mặt chip LED, hiệu suất LED cảm điện ở tương lớn hơn 40% và cường độ dòng điện LED lớn hơn $2A/cm^2$. Trong thử nghiệm thúc đẩy, trong đó chất/hỗn hợp polyme phát quang là tiếp xúc trực tiếp với bề mặt chip LED, hiệu suất LED cảm điện ở tương lớn hơn 18%, và cường độ dòng điện LED lớn hơn $70A/cm^2$, các thiết bị LED có thể có sự thay đổi màu $<1,5$ MacAdam elip trong 30 phút.

Chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu của sáng chế có thể được sử dụng trong các ứng dụng khác với các ứng dụng được mô tả trên đây. Ví dụ, vật liệu có thể được sử dụng làm chất lân quang trong đèn huỳnh quang, trong ống dây catot, trong thiết bị màn hình plasma hoặc trong màn hình tinh thể lỏng (LCD). Vật liệu cũng có thể được sử dụng làm bộ nhấp nháy trong nhiệt lượng kế điện từ, trong máy ảnh tia gamma, trong bộ phân hình X quang máy tính hoặc trong laze. Việc sử dụng này chỉ đơn thuần lấy làm ví dụ và không hạn chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình chung

Tạo ra mẫu bằng silicon

Các mẫu được tạo ra bằng cách trộn 500mg vật liệu sẽ được thử nghiệm với 1,50g silicon (Sylgard 184). Khử khí hỗn hợp trong không chân không trong khoảng 15 phút. Rót hỗn hợp (0,70g) vào mẫu dạng đĩa (đường kính 28,7mm và độ dày 0,79mm) và nung trong 30 phút ở $90^{\circ}C$. Cắt mẫu thành hình vuông có kích cỡ khoảng $5mm \times 5mm$ để thử nghiệm.

Thử nghiệm độ ổn định

Các điều kiện quang thông ở mức cao

Diot lazer phát ra ở 446nm được ghép cặp với sợi quang học với ống chuẩn trực ở đầu cuối khác của nó. Công suất bằng 310mW và đường kính chùm ở mẫu bằng 700 micron. Việc này tương tự với quang thông 80W/cm² trên bề mặt mẫu. Quang phổ phân bố năng lượng quang phổ (SPD) mà là tổ hợp của bức xạ tan sắc từ lazer và phát ra từ chất lân quang kích thích được gom với hình cầu tích hợp (đường kính) 1m và dữ liệu được xử lý bằng phần mềm quang phổ kế (Specwin). Ở khoảng thời gian hai phút, năng lượng tích hợp từ lazer và sự phát quang được ghi chép trong khoảng thời gian 21 giờ bằng cách tích hợp SPD lần lượt từ 400nm đến 500nm và từ 550nm đến 700nm. 90 phút đầu tiên của phép đo được loại bỏ để tránh các tác dụng do sự ổn định hoá nhiệt của lazer. Tỷ lệ phần trăm mất cường độ do tổn hại lazer được tính toán như sau:

$$Tổn thất cường độ (\%) = 100 \frac{(\text{Công suất} - \text{Công suất ban đầu})}{\text{Công suất ban đầu}}$$

Trong khi chỉ có năng lượng phát ra từ chất lân quang được tạo biểu đồ, năng lượng tích hợp từ sự phát ra lazer cũng như vị trí đỉnh của nó được điểm tra để bảo đảm rằng lazer vẫn ổn định (sự thay đổi nhỏ hơn 1%) trong thời gian thử nghiệm.

Xử lý độ ẩm cao ở nhiệt độ cao (HHTH)

Các mẫu để xử lý nhiệt độ cao, độ ẩm cao (HHTH) được tạo ra bằng cách trộn năng lượng phát quang vào trong chất kết dính methyl silicon hai phần (RTV-615, Momentive Performance Materials) với tỷ lệ 0,9g chất lân quang với 0,825g silicon (các phần A+B). Hỗn hợp chất lân quangphotpho/silicon sau đó được rót vào trong bộ giữ mẫu nhôm và lưu hoá ở 90°C trong 20 phút. Lưu trữ mẫu đối chứng trong nitơ, và mẫu cho phơi trần với các điều kiện HHTH được đặt vào trong khoang khí quyển kiểm soát độ ẩm tương đối 85°C/85%. Các mẫu HHTH được loại bỏ theo định kỳ và cường độ huỳnh quang của chúng trong sự kích thích 450nm so với cường độ của mẫu đối chứng.

Các ví dụ từ 1 đến 12 nung trong khí flo

Quy trình

Tiền chất kali flosilicat pha tạp Mn (PFS:Mn), K₂SiF₆:Mn, chứa 0,68% khối lượng Mn, dựa trên tổng khối lượng của vật liệu tiền chất được đặt vào trong khoang của lò. Khoang lò được tạo chân không và làm đầy bằng khí quyển chứa khí flo và khí

nitor. Sau đó, khoang được gia nhiệt đến nhiệt độ nung mong muốn. Sau khi giữ trong khoảng thời gian mong muốn, khoang được làm mát đến nhiệt độ trong phòng. Tạo chân không hỗn hợp flo nitor, làm đầy khoang và làm sạch vài lần bằng nitor để bảo đảm việc loại bỏ hoàn toàn khí flo trước khi mở khoang.

Đối với các ví dụ từ 1 đến 5, khí quyển trong khoang gồm có 20% khí flo và 80% khí nitor. Đối với ví dụ 6, khí quyển gồm có 5% khí flo và 95% khí nitor. Lò nung thiết lập nhiệt độ điểm và thời gian trong khoảng thời gian nung thứ nhất (T1 và t1) và lò nung thiết lập nhiệt độ điểm và thời gian trong khoảng thời gian nung thứ hai, nếu có, (T2 và t2) được chỉ ra trong bảng 1. Do lò nung thiết lập và cách để mẫu đặt vào so với ghép cặp nhiệt đôi chứng trong nhiệt độ mẫu thực của lò trong lò bằng từ 25 đến 75°C cao hơn so với điểm thiết lập của lò.

Độ ổn định của tiền chất PFS:Mn có % khối lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,68 đến 0,73% khối lượng và chất lân quang (Ví dụ so sánh 1) được thử nghiệm trong các điều kiện quang thông cao và các kết quả được thể hiện trong bảng 1. Vật liệu nung trải qua tổn hại ít hơn một cách đáng kể so với vật liệu mà không được xử lý nhiệt.

Bảng 1						
Ví dụ số	T1 (°C)	t1 (giờ)	T2 (°C)	t2 (giờ)	Tổn hại laze	Chú thích
Ví dụ so sánh 1	--	--	--	--	6% đến 9%	Không xử lý nhiệt
1	225	4	--	--	3,8%	
2	225	4	350	4	1,8%	Sau xử lý
3	300	4	425	4	0,8%	
4	350	4	--	--	2,7%	
5	425	4	--	--	1,1%	
6	225	4	350	4	2,5%	5% F ₂ và 95% N ₂

Ví dụ 2 Sau xử lý của chất lân quang được nung

Bột chất lân quang PFS được nung của Ví dụ 2 được xử lý bằng dung dịch bão hoà chứa K₂SiF₆ bằng cách đặt bột (khoảng 10g) vào cốc Teflon chứa 100mL dung dịch bão hoà chứa K₂SiF₆ (ban đầu được tạo ra bằng cách bổ sung khoảng 17g K₂SiF₆ trong 40% HF ở nhiệt độ trong phòng, khuấy và lọc dung dịch). Khuấy từ từ huyền phù và lọc phần còn lại và làm khô trong chân không. Việc loại bỏ tiếp HF ra khỏi phần lọc được làm khô được thực hiện bằng cách rửa trong axeton từ 3 đến 5 lần và gia nhiệt phần lọc đến 100°C trong 10 phút. Độ ổn định của chất lân quang sau xử lý cùng với mẫu PFS mà không được nung nhưng được xử lý sau được đánh giá trong

các điều kiện HHTH, ở độ ổn tương đối 85°C/85% trong 620 giờ. Mẫu sau xử lý trải qua sự thoái hoá ít hơn trong các điều kiện nhiệt độ/độ ẩm cao, duy trì cường độ phát ra khoảng 94%, trong khi mẫu không nung duy trì cường độ phát ra khoảng 86%.

Ví dụ so sánh từ 2 đến 7

Các mẫu tiền chất PFS không nung và không xử lý có hàm lượng Mn nằm trong khoảng từ 0,5% đến 0,85% khối lượng được thử nghiệm trong các điều kiện quang thông cao như được thể hiện trong bảng 2.

Các ví dụ từ 7 đến 12

Các mẫu tiền chất PFS được nung ở nhiệt độ điểm được thiết lập trong lò nằm trong khoảng từ 425 đến 550°C trong thời gian nằm trong khoảng từ 4 đến 8 giờ như được thể hiện trong bảng 2. Sau khi nung, tất cả các mẫu được xử lý trong dung dịch K_2SiF_6 bão hoà trong 48% HF như trong ví dụ 2. Chất lân quang được nung được thử nghiệm trong các điều kiện quang thông cao và các kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2				
Ví dụ số	Hàm lượng Mn (% khối lượng)	Nhiệt độ lò T, °C	Thời gian	Tổn hại laze/% tổn thất cường độ
Ví dụ so sánh 2	0,74%	N/A		6,9%
7		500	8 giờ	1,5%
Ví dụ so sánh 3	0,84%	N/A		10,9%
8		500	8 giờ	2,3%
Ví dụ so sánh 4	0,68%	N/A		7,1%
9		475	8 giờ	1,0%
Ví dụ so sánh 5	0,73%	N/A		8,4%
10		500	8 giờ	1,25%
Ví dụ so sánh 6	0,71%	N/A		9,9%
11		475	8 giờ	1,1%
Ví dụ so sánh 7	0,53%	N/A		3,3%
12		425	4 giờ	0,6%

Ví dụ 13 Băng PFS Silicon pha loãng

$K_2SiF_6:Mn$ (0,68% khối lượng Mn) không nung được trộn với tiền chất silicon và được tạo thành trong băng rắn gồm có 87,8% thể tích silicon và 12,2% thể tích PFS. Đối chứng chứa hỗn hợp 1:1 gồm $K_2SiF_6:Mn$ (0,68% khối lượng Mn) (PFS pha tạp) và K_2SiF_6 (0% khối lượng Mn) (PFS không pha tạp), có chế phẩm cuối cùng 75,6% thể tích silicon, 12,2% PFS không pha tạp và 12,2% thể tích PFS pha tạp.

Băng được cho vào thử nghiệm ổn định trong các điều kiện quang thông ở mức cao. Việc mất cường độ năng lượng đối với mẫu PFS pha loãng bằng khoảng 2,5% sau 24 giờ, và thấp hơn một cách đáng kể so với đối chứng.

Ví dụ 14 Hàm lượng Mn giảm

Tiền chất kali flosilicat (PFS:Mn) pha tạp Mn, $K_2SiF_6:Mn$, chứa 0,53% khối lượng Mn, dựa trên tổng khối lượng vật liệu tiền chất được thử nghiệm trong các điều kiện quang thông cao và các kết quả được thể hiện trong bảng 3. Vật liệu chứa hàm lượng Mn thấp hơn trải qua tổn hại ít hơn một cách đáng kể so với đối chứng mà không được xử lý nhiệt (Ví dụ so sánh 8).

Bảng 3			
Ví dụ	Tổn hại laze	% Mn	Chú thích
Ví dụ so sánh 8	Từ 6% đến 9%	Từ 0,68 đến 0,73	Không nung
14	3,4%	0,53	Mn^{4+} giảm 25%

Ví dụ 15 Nhiệt độ nung cao hơn trong lò thay thế

Tiền chất kali flosilicat (PFS:Mn) pha tạp Mn, $K_2SiF_6:Mn$, chứa 0,84% khối lượng Mn, dựa trên tổng khối lượng của vật liệu tiền chất được nung trong các điều kiện được thể hiện trong bảng 4 trong lò khác nhau mà nhiệt độ được thiết lập của nó gần bằng nhiệt độ tối đa trong lò. Sau bước nung, vật liệu được xử lý bằng cách sử dụng quy trình sau xử lý trong ví dụ 2. Chất lân quang và mẫu được nung, không được xử lý (Ví dụ so sánh 9) được thử nghiệm trong các điều kiện quang thông cao. Các kết quả được thể hiện trong bảng 4. Vật liệu được nung và sau xử lý trải qua tổn hại ít hơn một cách đáng kể so với đối chứng mà không được xử lý nhiệt. Ngoài ra, hiệu suất lượng tử chất lân quang trong sự kích thích LED xanh lam là cao hơn khoảng 7,5% so với mẫu đối chứng ban đầu.

Bảng 4				
Ví dụ	Tổn hại laze	Hiệu suất lượng tử tương đối	% Mn	Điều kiện
Ví dụ so sánh 9	10,9%	100	0,84%	Không nung
15	1,5%	107,5	0,82%	540°C trong 10 psia của 20%F ₂ /80%N ₂ trong 8 giờ

Các ví dụ 16 và 17 quy trình đóng gói và thử nghiệm LED

Gói LED được tạo thành bằng cách sử dụng chất lân quang K₂SiF₆:Mn⁴⁺ mà được nung bằng cách sử dụng các điều kiện trong các ví dụ 2 (ví dụ 16) và 5 (ví dụ 17) cũng như chất lân quang K₂SiF₆:Mn⁴⁺ không nung (Ví dụ so sánh 10 và 11). Chất lân quang được trộn với garnet pha tạp Ce³⁺ và chất gắn kết silicon và bố trí trong gói tương tự với gói 3030 LED thông thường với hai chip LED phát ra màu xanh lam trong nhiệt độ màu khoảng 4000K. Sau đó, gói được gắn vào bảng mạch in. Kích thước LED trong các gói này bằng khoảng 0,65mmx0,65mm; thu được vùng LED này, cường độ dòng điện LED được xác định như sau:

Cường độ dòng điện LED=dòng điện điều khiển/[(vùng LED)*(số LED trong gói)]

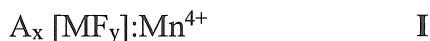
Các thiết bị của Ví dụ so sánh 10 và ví dụ 16 được vận hành ở 30mA, ở nhiệt độ môi trường (T_{môi trường}) 47°C trong 4000 giờ. Thiết bị của Ví dụ so sánh 11 và ví dụ 17 được vận hành ở dòng điện điều khiển 700mA ở nhiệt độ bảng (T_{bảng}) 60°C trong 30 phút. Bằng cách sử dụng công thức trên đây, dòng điện điều khiển 30mA thu được cường độ dòng điện LED bằng khoảng 3,6A/cm², và dòng điện điều khiển 700mA thu được cường độ dòng điện LED bằng khoảng 83A/cm². Các gói LED tương tự mà không có chất lân quang thu được hiệu suất cắm điện ở tương (được xác định bằng năng lượng quang học phát ra được chia theo công suất điện nguồn vào) 54% ở dòng điện điều khiển 100mA và nhiệt độ bảng 60°C và 22% ở dòng điện điều khiển 700mA và nhiệt độ bảng 60°C. Điểm màu của thiết bị thu được bằng cách đo sự phân bố công suất quang phổ của thiết bị LED bằng cách sử dụng quang phổ kế hình cầu tích hợp ở các thời điểm khác nhau sau khi thao tác LED trong dòng điện điều khiển khác nhau và nhiệt độ môi trường/bảng khác nhau. Các kết quả được thể hiện trong các bảng 5 và 6.

Bảng 5				
Ví dụ số	Bước MacAdam sau 4000 giờ	Dx sau 4000 giờ	Dy sau 4000 giờ	D[cường độ ở 631nm] sau 4000 giờ
Ví dụ so sánh 10	1,82	0,0023	0,0010	91,7%
16	0,91	0,0004	0,0000	93,5%

Bảng 6				
Ví dụ số	Bước MacAdam sau 30 phút	Dx sau 30 phút	Dy sau 30 phút	D[I(631 nm)/I(455nm)] sau 30 phút
Ví dụ so sánh 11	4,0	-0,0058	-0,0012	-10,5%
17	0,5	-0,0011	-0,0009	-1,3%

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu, quy trình này bao gồm bước cho tiền chất có công thức I,



ở nhiệt độ cao tiếp xúc với tác nhân oxy hóa chứa flo ở dạng khí để tạo thành chất lân quang pha tạp Mn^{4+} ổn định màu;

trong đó:

A là Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 hoặc hỗn hợp của chúng;

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc hỗn hợp của chúng;

R là H, alkyl thấp hơn, hoặc hỗn hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích ion $[MF_y]$; và

y là 5, 6 hoặc 7.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó tác nhân oxy hóa chứa flo là F_2 , HF khan, BrF_5 , NH_4HF_2 , NH_4F , AlF_3 , SF_6 , SbF_5 , ClF_3 , BrF_3 , KrF , XeF_2 , XeF_4 , NF_3 , PbF_2 , ZnF_2 , SiF_4 , SnF_2 , CdF_2 hoặc hỗn hợp của chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó tác nhân oxy hóa chứa flo là F_2 .

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó nhiệt độ ít nhất là $100^\circ C$.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó tiền chất lân quang được cho tiếp xúc với chất phản ứng trong khoảng thời gian ít nhất là một giờ.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí quyển bao gồm ít nhất là 0,5% flo.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí quyển còn chứa thêm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, hoặc hỗn hợp của chúng.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó khí quyển chứa khoảng 20% flo và khoảng 80% nitơ.

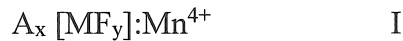
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc hỗn hợp của chúng.

10. Thiết bị chiếu sáng bao gồm:

nguồn sáng bằng chất bán dẫn; và

hỗn hợp chất lân quang được liên kết bức xạ với nguồn sáng và được phân tán trong ma trận silicon có chỉ số khúc xạ R;

trong đó hỗn hợp chất lân quang bao gồm chất lân quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I



và vật liệu pha loãng có độ hấp thụ nhỏ hơn khoảng 5% và chỉ số khúc xạ $R \pm 0,1$;

trong đó:

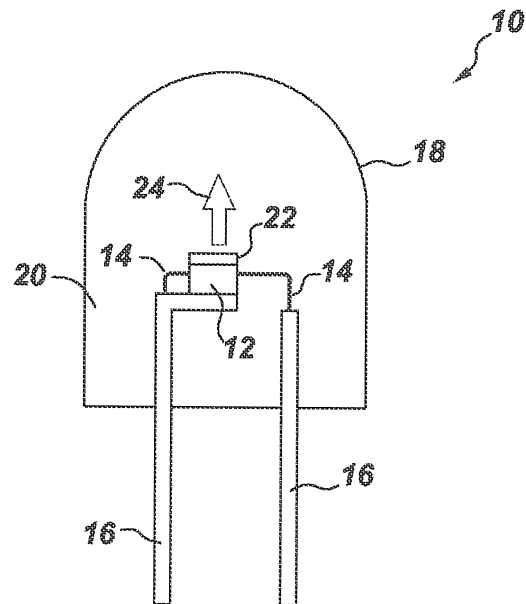
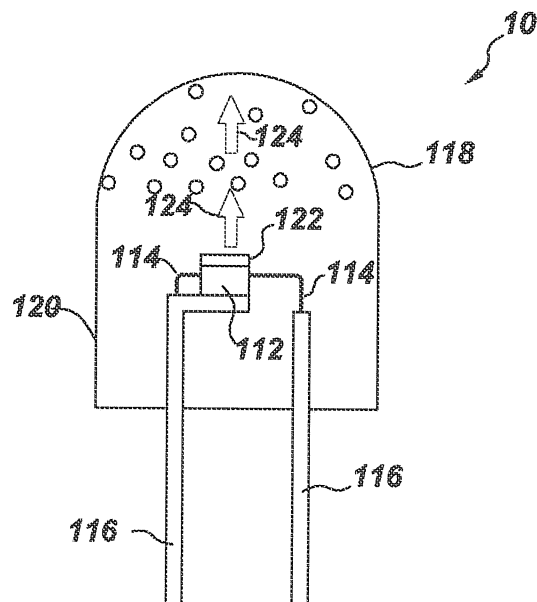
A là Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 hoặc hỗn hợp của chúng;

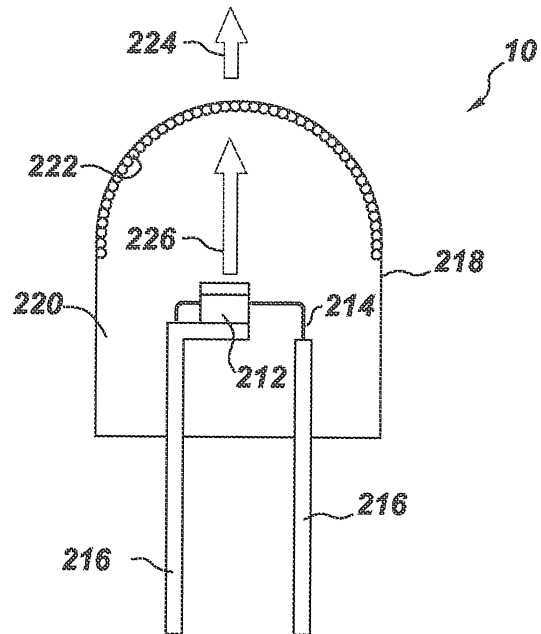
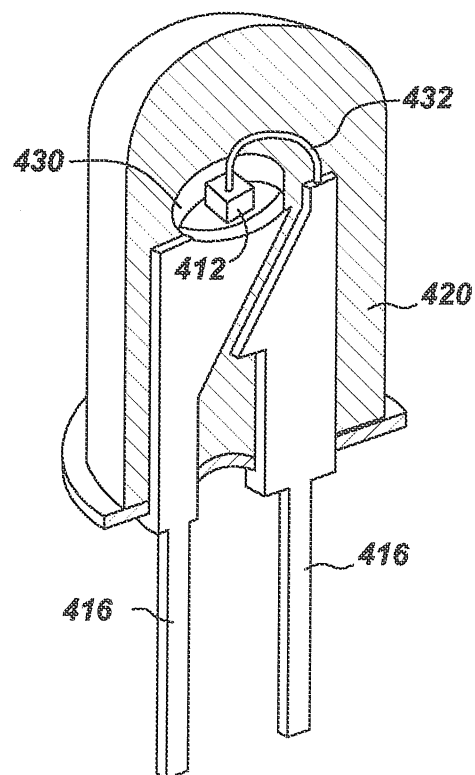
M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc hỗn hợp của chúng;

R là H, alkyl thấp, hoặc hỗn hợp của chúng;

x là trị số tuyệt đối của điện tích ion $[MF_y]$; và

y là 5, 6 hoặc 7.

*Fig. 1**Fig. 2*

*Fig. 3**Fig. 4*

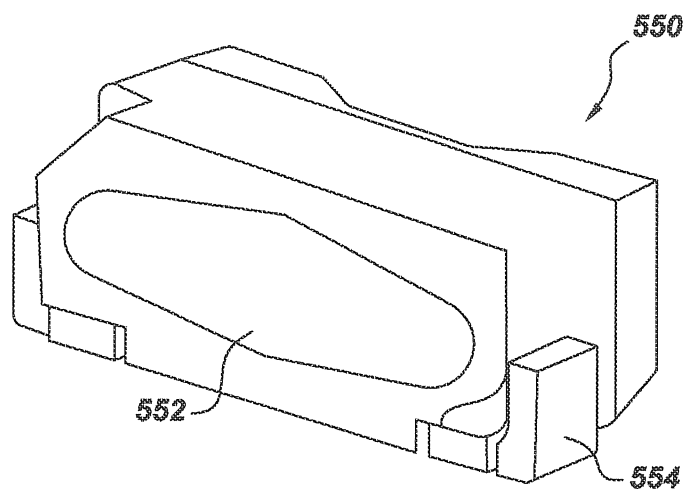


Fig. 5