



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



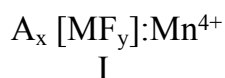
1-0032800

(51)^{2010.01} C09K 11/61; H01L 33/50; C09K 11/66; (13) B
H01L 33/00; C09K 11/62; C09K 11/64

- (21) 1-2017-04617 (22) 11/05/2016
(86) PCT/US2016/031760 11/05/2016 (87) WO2016/195937 08/12/2016
(30) 62/169,192 01/06/2015 US; 14/950,644 24/11/2015 US
(45) 25/08/2022 413 (43) 26/04/2018 361A
(73) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
1 River Road, Schenectady, NY 12345, United States of America
(72) DU, Fangming (CN); BEERS, William, Winder (US); COHEN, William, Erwin
(US); NELSON, Clark, David (US); NOVAK, Jenna, Marie (US); ROOT, John,
Matthew (US); MURPHY, James, Edward (US); SISTA, Srinivas, Prasad (US).
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ CHẤT PHÁT QUANG ĐƯỢC PHA TẠP MN⁴⁺ VÀ
CHẤT PHÁT QUANG ĐƯỢC PHA TẠP MN⁴⁺ BỀN MÀU

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất phát quang được pha tạp Mn⁴⁺ có công
thức I:



bao gồm bước bổ sung từ từ dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai vào thiết bị phản ứng
và từ từ xả dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng trong khi thể tích của dung dịch
sản phẩm trong thiết bị phản ứng duy trì không đổi;
trong đó,

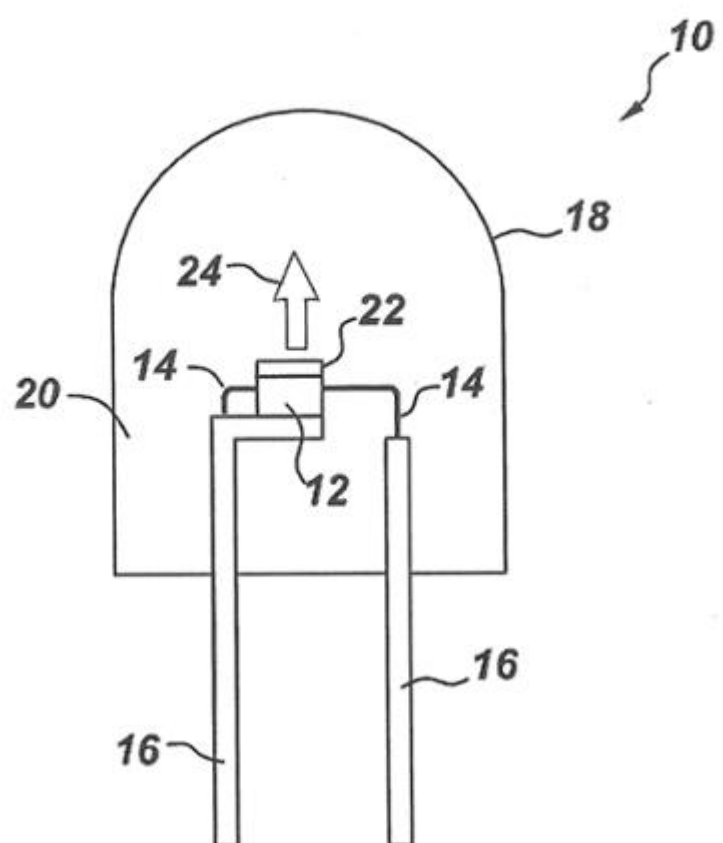
A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

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

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion [MF]_y;

y bằng 5, 6 hoặc 7.

Dung dịch thứ nhất chứa nguồn M và HF và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn đi vào
thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A. Sáng chế còn đề cập đến quy trình điều chế
chất phát quang được pha tạp Mn⁴⁺ bền màu.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} và chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} được điều chế theo quy trình này, và thiết bị chiếu sáng và thiết bị đèn nền bao gồm chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} .

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất phát quang phát màu đỏ trên cơ sở các chất florua dạng phức được hoạt hóa bằng Mn^{4+} , như các chất được mô tả trong US 7,358,542, US 7,497,973, và US 7,648,649, có thể được sử dụng kết hợp với chất phát quang phát màu vàng/màu xanh lá như YAG:Ce để đạt được ánh sáng màu trắng ấm (CCTs < 5000 K trên ổ vật thể đen, chỉ số hoàn màu (color rendering index-CRI) > 80) từ đèn LED màu xanh dương, tương đương với CRI được tạo ra bởi đèn phát quang, đèn sợi đốt và đèn halogen hiện hành. Các chất này hấp thụ ánh sáng màu xanh dương một cách mạnh mẽ và phát một cách hiệu quả ở bước sóng nằm trong khoảng từ 610nm đến 658nm ra màu đỏ hơi đậm/hồng ngoại gần. Do đó, hiệu quả phát sáng được tối đa hóa hơn so với chất phát quang đỏ mà có khả năng phát đáng kể trong vùng màu đỏ đậm hơn mà tại đó độ nhạy của mắt là thấp. Hiệu suất lượng tử có thể lớn hơn 85% trong vùng kích thích màu xanh dương (440-460nm). Ngoài ra, việc sử dụng các chất phát quang đỏ này để cho thiết bị hiển thị có thể tạo ra gam màu và hiệu quả cao.

Các quy trình để điều chế các chất được mô tả trong tài liệu khoa học và bằng sáng chế thường bao gồm việc trộn các nguyên liệu thô và kết tủa sản phẩm. Một số ví dụ về các quy trình theo mẻ này được mô tả trong Paulusz, A.G., J. Electrochem. Soc., 942-947 (1973), US 7,497,973, và US 8,491,816. Tuy nhiên, các vấn đề khi tăng quy mô và sự biến thiên tính chất của sản phẩm giữa các mẻ có thể là vấn đề quan trọng. Hơn nữa, các quy trình theo mẻ sản xuất các chất có khoảng cỡ hạt rộng gồm cả các hạt tương đối lớn. Các hạt lớn có thể làm tắc thiết bị phân phối, gây ra các vấn đề khi sản xuất các gói LED, và còn có xu hướng lắng đọng không đều, dẫn đến sự phân bố không đồng nhất. Do đó, cần có các quy trình điều chế chất phát quang đỏ mà có thể tạo ra sản phẩm có cỡ hạt trung bình nhỏ hơn và mức độ phân bố cỡ hạt hẹp hơn, và cho phép kiểm soát tốt hơn

các tính chất cuối cùng của sản phẩm trong khi vẫn duy trì hiệu năng chiếu sáng và các ứng dụng hiển thị.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tóm lại, theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình điều chế chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bao gồm bước bổ sung từ từ dung dịch thứ nhất chứa nguồn M và HF và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A, để tạo thành dung dịch sản phẩm chứa chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} ; và tháo định kỳ dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng.

Chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} có thể có công thức I:



I

trong đó,

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

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

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

y bằng 5, 6 hoặc 7;

hoặc chất phát quang có thể được chọn từ các hợp chất có công thức (A)-(H)

- (A) $A_2[MF_5]:Mn^{4+}$, trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Al, Ga, In, và tổ hợp của chúng;
- (B) $A_3[MF_6]:Mn^{4+}$, trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Al, Ga, In, và tổ hợp của chúng;
- (C) $Zn_2[MF_7]:Mn^{4+}$, trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Al, Ga, In, và tổ hợp của chúng;
- (D) $A[In_2F_7]:Mn^{4+}$ trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , và tổ hợp của chúng;
- (E) $A_2[MF_6]:Mn^{4+}$, trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 , và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Ge, Si, Sn, Ti, Zr, và tổ hợp của chúng;

(F) $E[\text{MF}_6]:\text{Mn}^{4+}$, trong đó E được chọn từ nhóm bao gồm Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, và tổ hợp của chúng; và trong đó M được chọn từ nhóm bao gồm Ge, Si, Sn, Ti, Zr, và tổ hợp của chúng;

(G) $\text{Ba}_{0,65}\text{Zr}_{0,35}\text{F}_{2,70}:\text{Mn}^{4+}$; và

(H) $\text{A}_3[\text{ZrF}_7]:\text{Mn}^{4+}$ trong đó A được chọn từ nhóm bao gồm Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 .

Theo khía cạnh khác, sáng chế cũng mô tả chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} được điều chế bằng quy trình này.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Các dấu hiệu, khía cạnh, và ưu điểm này và khác của sáng chế sẽ được hiểu rõ hơn khi đọc phần mô tả sau có dựa vào hình vẽ kèm theo trong đó các chi tiết được đánh số như nhau trong toàn bộ các hình vẽ, trong đó:

FIG. 1 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo một phương án của sáng chế;

FIG. 2 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo phương án khác của sáng chế;

FIG. 3 là hình chiếu cắt ngang dưới dạng giản đồ 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 dưới dạng giản đồ của thiết bị được gắn vào bề mặt (surface-mounted device-SMD) của đèn nền LED.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} được mô tả trong bản mô tả này là các chất florua dạng phức, hoặc các hợp chất phối trí, chứa ít nhất một tâm phối trí, được bao quanh bởi các ion florua đóng vai trò làm các phối tử, và được bù điện tích bằng các ion trái dấu nếu cần. Ví dụ, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, tâm phối trí là Si và ion trái dấu là K. Phức florua đôi khi được viết dưới dạng kết hợp của florua đơn, nhị phân nhưng sự biểu diễn này không chỉ ra số phối trí cho các phối tử xung quanh tâm phối trí. Dấu ngoặc đơn (đôi khi được bỏ đi cho đơn giản) chỉ ra rằng phức ion này bao hàm một loại hóa chất mới, khác với ion florua đơn. Ion hoạt hóa (Mn^{4+}) cũng đóng vai trò làm tâm phối trí, thay thế cho một phần của tâm của mạng chủ, ví dụ, Si. Mạng chủ (bao gồm các ion trái dấu) có thể biến đổi thêm đặc tính kích thích và phát của ion hoạt hóa.

Theo phương án cụ thể, tâm phối trí của chất phát quang, nghĩa là, M trong công thức I, là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc tổ hợp của chúng. Cụ thể hơn là, tâm phối trí là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng, và ion trái dấu, hoặc A trong công thức I, là Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng, và y bằng 6. Ví dụ về chất phát quang có công thức I gồm $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]$, $Rb_2[TiF_6]$, $Cs_2[SiF_6]$, $Rb_2[SiF_6]$, $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[BiF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[YF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[LaF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[GdF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$. Theo các phương án cụ thể, chất phát quang có công thức I là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

Lượng mangan trong chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} có công thức I có thể nằm trong khoảng từ 1,2%mol (khoảng 0,3% trọng lượng) đến khoảng 16,5%mol (khoảng 4% trọng lượng). Theo các phương án cụ thể, lượng mangan có thể nằm trong khoảng từ khoảng 2%mol (khoảng 0,5% trọng lượng) đến 13,4%mol (khoảng 3,3% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 12,2%mol (khoảng 3% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 11,2%mol (khoảng 2,76% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến khoảng 10%mol (khoảng 2,5% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến 5,5%mol (khoảng 1,4% trọng lượng), hoặc từ khoảng 2%mol đến khoảng 3,0%mol (khoảng 0,75% trọng lượng).

Quy trình theo sáng chế bao gồm bước từ từ bổ sung dung dịch thứ nhất chứa nước HF và nguồn M và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A để tạo thành dung dịch sản phẩm chứa chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} có công thức I, và tháo định kỳ dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng. Các dung dịch nguyên liệu gồm ít nhất là dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai, cùng với các dung dịch khác mà có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng trước hoặc trong khi tháo. Quy trình theo sáng chế bao gồm bước từ từ bổ sung dung dịch thứ nhất chứa nước HF và nguồn M và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A trong khi từ từ tháo dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng. Việc tháo ít nhất một phần dung dịch sản phẩm diễn ra đồng thời với việc bổ sung dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai. Thể tích của dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng được duy trì ở mức cân bằng bằng cách tháo dung dịch sản phẩm với cùng tốc độ mà dung dịch nguyên liệu được bổ sung vào thiết bị phản ứng. Các dung dịch nguyên liệu gồm ít nhất là dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai, cùng với các dung dịch khác mà có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng trước hoặc trong khi tháo.

Theo một số phương án, các dung dịch nguyên liệu có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng trong suốt giai đoạn ban đầu mà không tháo dung dịch sản phẩm. Theo một số phương án, thiết bị phản ứng có thể được nạp trước nguyên liệu được chọn từ HF, nguồn A, các hạt chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} sơ tạo, hoặc tổ hợp của chúng. Chất không phải dung môi hoặc đối dung môi cho sản phẩm chất phát quang cũng có thể được đưa vào phân nạp trước. Nguyên liệu thích hợp cho đối dung môi bao gồm axeton, axit axetic, isopropanol, etanol, metanol, axetonitril, dimetyl formamit, hoặc tổ hợp của chúng. Cách khác, đối dung môi có thể được chứa trong dung dịch nguyên liệu bất kỳ, hoặc trong dung dịch nguyên liệu riêng biệt mà không có nguồn M hoặc Mn, đặc biệt là trong dung dịch nguyên liệu mà chứa nguồn A không chứa nguồn M hoặc Mn.

Sau giai đoạn ban đầu, ít nhất một phần dung dịch sản phẩm được tháo. Việc bổ sung dung dịch nguyên liệu có thể được tiếp tục trong khi tháo dung dịch sản phẩm, mặc dù, theo một số phương án, có thể mong muốn ngừng việc bổ sung trong quá trình tháo. Độ dài của mỗi lần bổ sung trước hoặc giữa các lần tháo thường nằm trong khoảng từ 2 đến 30 phút, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 5-15 phút, đặc biệt hơn là nằm trong khoảng từ 8-12 phút. Thời gian bổ sung lâu hơn có thể tạo ra các hạt lớn hơn, và/hoặc làm hỏng sản phẩm, dẫn đến làm mất các đặc tính mong muốn như độ sáng. Tổng thời gian phản ứng, nghĩa là, tổng thời gian bổ sung không bị giới hạn. Theo một số phương án, nó có thể khoảng một giờ.

Dung dịch thứ nhất bao gồm dung dịch nước HF và nguồn M. Nguồn M có thể là hợp chất chứa Si, có độ hòa tan tốt trong dung dịch, ví dụ, H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $(NH_4)_2SiF_6$, Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , SiO_2 hoặc tổ hợp của chúng, cụ thể là H_2SiF_6 . Việc sử dụng H_2SiF_6 là có lợi vì nó có độ hòa tan rất cao trong nước, và nó không chứa tạp chất là nguyên tố kim loại kiềm. Nguồn M có thể là hợp chất đơn hoặc kết hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Nồng độ HF trong dung dịch thứ nhất có thể là ít nhất 25% trọng lượng, đặc biệt là ít nhất 30% trọng lượng, đặc biệt hơn là ít nhất 35% trọng lượng. Nước có thể được bổ sung vào dung dịch thứ nhất, giảm nồng độ của HF, để làm giảm cỡ hạt và cải thiện hiệu suất sản phẩm. Nồng độ của nguyên liệu được sử dụng làm nguồn M có thể là $\leq 25\%$ trọng lượng, đặc biệt là $\leq 15\%$ trọng lượng.

Dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn, và có thể còn chứa nước HF làm dung môi. Các nguyên liệu thích hợp để sử dụng làm nguồn Mn gồm, ví dụ, K_2MnF_6 , $KMnO_4$, K_2MnCl_6 , MnF_4 , MnF_3 , MnF_2 , MnO_2 , và các tổ hợp của chúng, và đặc biệt là K_2MnF_6 .

Nồng độ của hợp chất hoặc các hợp chất được sử dụng làm nguồn Mn là không bị giới hạn; và thường được hạn chế bằng độ hòa tan của nó trong dung dịch. Nồng độ HF trong dung dịch thứ hai có thể ít nhất là 20% trọng lượng, đặc biệt là ít nhất 40% trọng lượng.

Các dung dịch thứ nhất và thứ hai được bổ sung vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A trong khi khuấy dung dịch sản phẩm. Lượng nguyên liệu thô được sử dụng thường tương ứng với thành phần mong muốn, ngoại trừ việc lượng dư nguồn A có thể có mặt. Tốc độ dòng có thể được điều chỉnh sao cho các nguồn M và Mn được bổ sung theo tỷ lệ tỷ lệ lượng thô trong khi nguồn A là nhiều hơn lượng tỷ lệ. Trong nhiều phương án, nguồn A được bổ sung với lượng dư mol nằm trong khoảng từ khoảng 150% đến 300%, đặc biệt là với lượng dư mol nằm trong khoảng từ khoảng 175% đến 300%. Ví dụ, trong K_2SiF_6 pha tạp Mn, lượng tỷ lệ của K cần thiết là 2 mol trên một mol K_2SiF_6 pha tạp Mn, và lượng KF hoặc KHF_2 được sử dụng nằm trong khoảng từ khoảng 3,5 mol đến khoảng 6 mol sản phẩm chất phát quang.

Nguồn A có thể là hợp chất đơn hoặc hỗn hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Các nguyên liệu thích hợp gồm KF, KHF_2 , KOH, KCl, KBr, KI, $KOCH_3$ hoặc K_2CO_3 , đặc biệt là KF và KHF_2 , đặc biệt hơn là KHF_2 . Nguồn Mn mà chứa K, như K_2MnF_6 , có thể là nguồn K, đặc biệt là kết hợp với KF hoặc KHF_2 . Nguồn A có thể có trong một hoặc cả hai dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai, có trong dung dịch thứ ba được bổ sung riêng rẽ, có trong bình phản ứng, hoặc trong kết hợp của một hoặc nhiều yếu tố này.

Sau khi dung dịch sản phẩm được tháo ra khỏi thiết bị phản ứng, chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} có thể được tách ra từ dung dịch sản phẩm bằng cách đơn giản là gạn dung môi ra hoặc bằng cách lọc, và được xử lý như được mô tả trong US 8,252,613 hoặc US 2015/0054400, với dung dịch đặc của hợp chất có công thức II trong nước axit flohydric;



II

trong đó,

A^I là H, Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

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

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

y bằng 5, 6 hoặc 7.

Hợp chất có công thức II bao gồm ít nhất anion MF_y của hợp chất gốc của sản phẩm chất phát quang, và cũng có thể bao gồm cation A^+ của hợp chất có công thức I. Đối với sản phẩm chất phát quang có công thức K_2SiF_6 pha tạp Mn, các nguyên liệu thích hợp cho hợp chất có công thức II gồm H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $(NH_4)_2SiF_6$, Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , hoặc tổ hợp của chúng, đặc biệt là H_2SiF_6 , K_2SiF_6 và các tổ hợp của chúng, đặc biệt hơn là K_2SiF_6 . Dung dịch xử lý là dung dịch bão hòa hoặc gần bão hòa của hợp chất có công thức II trong axit flohydric. Dung dịch gần bão hòa chứa lượng dư nước HF khoảng 1 đến 10% được bổ sung vào dung dịch bão hòa. Nồng độ HF trong dung dịch này nằm trong khoảng từ khoảng 25% (trọng lượng/thể tích) đến khoảng 70% (trọng lượng/thể tích), cụ thể là từ khoảng 40% (trọng lượng/thể tích) đến khoảng 50% (trọng lượng/thể tích). Các dung dịch ít đặc có thể dẫn đến sự hiệu năng của chất phát quang giảm. Lượng dung dịch xử lý được sử dụng nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến 30 ml/g sản phẩm, đặc biệt là khoảng 5 đến 20 ml/g sản phẩm, đặc biệt hơn là khoảng 5 đến 15 ml/g sản phẩm.

Chất phát quang được xử lý có thể được lọc trong chân không, và được rửa bằng một hoặc nhiều dung môi để loại bỏ HF và các nguyên liệu thô không phản ứng. Các nguyên liệu thích hợp làm dung môi rửa gồm axit axetic và axeton, và các tổ hợp của chúng.

Biên độ (span) là số đo độ rộng của đường cong phân bố cỡ hạt đối với nguyên liệu hạt hoặc bột, và được xác định theo phương trình (1):

$$Span = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (1)$$

trong đó,

D_{50} là cỡ hạt trung bình phân bố thể tích;

D_{90} là cỡ hạt phân bố thể tích mà lớn hơn cỡ hạt của 90% số hạt phân bố; và

D_{10} là cỡ hạt phân bố thể tích mà lớn hơn cỡ hạt của 10% số hạt phân bố.

Cỡ hạt của bột chất phát quang có thể được đo một cách thuận tiện bằng phương pháp nhiễu xạ laze, và phần mềm được cung cấp kèm theo các thiết bị có trên thị trường có thể xuất ra các trị số cỡ hạt D_{90} , D_{10} , và D_{50} và biên độ của sự phân bố. Đối với các hạt chất phát quang theo sáng chế, cỡ hạt D_{50} nằm trong khoảng từ khoảng 10 μ m đến khoảng 40 μ m, đặc biệt là từ khoảng 15 μ m đến khoảng 35 μ m, đặc biệt hơn là từ khoảng 20 μ m đến khoảng 30 μ m. Biên độ của phân bố cỡ hạt có thể là $\leq 1,0$, đặc biệt là $\leq 0,9$, đặc biệt hơn là $\leq 0,8$, và thậm chí đặc biệt hơn nữa là $\leq 0,7$. Cỡ hạt có thể được kiểm soát bằng

cách điều chỉnh các tốc độ dòng, các nồng độ chất phản ứng, và thể tích cân bằng của dung dịch sản phẩm.

Sau khi sản phẩm chất phát quang được tách ra khỏi dung dịch sản phẩm, được xử lý và làm khô, nó có thể được ủ để cải thiện độ ổn định như được mô tả trong US 8,906,724. Trong các phương án này, sản phẩm chất phát quang được giữ ở nhiệt độ cao, trong khi tiếp xúc với khí quyển chứa chất oxy hóa chứa flo. Chất 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_2 , XeF_2 , XeF_4 , NF_3 , SiF_4 , PbF_2 , ZnF_2 , SnF_2 , CdF_2 hoặc tổ hợp của chúng. Theo phương án cụ thể, chất oxy hóa chứa flo là F_2 . Lượng chất oxy hóa trong khí quyển có thể thay đổi để thu được chất phát quang bền màu, cụ thể là cùng với sự thay đổi của thời gian và nhiệt độ. Khi chất oxy hóa chứa flo là F_2 , khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 0,5% F_2 , mặc dù nồng độ thấp hơn cũng có thể hữu hiệu trong một vài phương án. Cụ thể, khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 5% F_2 và cụ thể hơn ít nhất là 20% F_2 . Khí quyển còn có thể bao gồm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, trong hỗn hợp bất kỳ với chất oxy hóa chứa flo. Theo phương án cụ thể, khí quyển gồm có khoảng 20% F_2 và khoảng 80% nitơ.

Nhiệt độ tại đó chất phát quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo là nhiệt độ bất kỳ nằm trong khoảng từ 200°C đến khoảng 700°C, cụ thể là nằm trong khoảng từ 350°C đến khoảng 600°C trong quá trình tiếp xúc, và theo một số phương án từ khoảng 500°C đến khoảng 600°C. Chất phát quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa trong thời gian đủ để chuyển hóa nó thành chất phát quang bền màu. Thời gian và nhiệt độ là có liên quan với nhau, và có thể được điều chỉnh cùng với nhau, ví dụ, tăng thời gian trong khi giảm nhiệt độ, hoặc tăng nhiệt độ trong khi giảm thời gian. Theo phương án cụ thể, thời gian ít nhất là một giờ, đặc biệt là ít nhất bốn giờ, đặc biệt hơn là ít nhất sáu giờ, và đặc biệt nhất là ít nhất tám giờ.

Sau khi giữ ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian mong muốn, nhiệt độ trong lò nung có thể được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát trong khi duy trì khí quyển oxy hóa trong thời gian làm nguội ban đầu. Sau thời gian làm nguội ban đầu, tốc độ làm nguội có thể được kiểm soát với tốc độ giống hoặc khác nhau, hoặc có thể không được kiểm soát. Theo một số phương án, tốc độ làm nguội được kiểm soát ít nhất cho đến khi đạt đến nhiệt độ 200°C. Theo phương án khác, tốc độ làm nguội được kiểm soát ít nhất cho đến khi đạt đến nhiệt độ tại đó là an toàn để làm sạch khí quyển. Ví dụ, nhiệt độ có thể được giảm xuống đến khoảng 50°C trước khi việc làm sạch khí quyển flo bắt đầu. Việc

làm giảm nhiệt độ với tốc độ được kiểm soát $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút có thể tạo ra sản phẩm chất phát quang có đặc tính tốt hơn việc giảm nhiệt độ với tốc độ $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Theo một số phương án, tốc độ có thể được kiểm soát $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, cụ thể là $\leq 3^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, cụ thể hơn là với tốc độ $\leq 1^{\circ}\text{C}$ mỗi phút.

Khoảng thời gian trong đó nhiệt độ được giảm xuống với tốc độ được kiểm soát có liên quan đến nhiệt độ tiếp xúc và tốc độ làm nguội. Ví dụ, khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, khoảng thời gian để kiểm soát tốc độ làm nguội có thể nhỏ hơn một giờ, sau đó nhiệt độ có thể được để cho giảm đến nhiệt độ làm sạch hoặc nhiệt độ môi trường mà không cần kiểm soát bên ngoài. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $\leq 5^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm nguội có thể nhỏ hơn hai giờ. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $\leq 3^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm nguội có thể nhỏ hơn ba giờ. Khi nhiệt độ tiếp xúc là 540°C và tốc độ làm nguội là $\leq 1^{\circ}\text{C}$ mỗi phút, thì thời gian làm nguội có thể nhỏ hơn bốn giờ. Ví dụ, nhiệt độ có thể được giảm xuống đến khoảng 200°C trong khi làm nguội có kiểm soát, thì việc kiểm soát có thể dừng lại. Sau thời gian làm nguội có kiểm soát, nhiệt độ có thể giảm với tốc độ cao hoặc thấp hơn tốc độ kiểm soát ban đầu.

Cách cho chất phát quang tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo không bị giới hạn và có thể được thực hiện theo cách bất kỳ đủ để chuyển hóa chất phát quang thành chất phát quang bền màu có đặc tính mong muốn. Theo một số phương án, khoang chứa chất phát quang có thể được định mức và tiếp theo được bịt kín sao cho tạo ra sự quá áp khi khoang này được gia nhiệt, và trong các khoang khác, hỗn hợp flo và nitơ được thổi qua quy trình ủ để đảm bảo áp suất đồng nhất hơn. Theo một số phương án, một lượng chất oxy hóa chứa flo bổ sung có thể được đưa vào sau một khoảng thời gian.

Chất phát quang được ủ này có thể được xử lý bằng dung dịch bão hòa hoặc gần như bão hòa của thành phần có công thức II trong nước axit flohydric, như được mô tả trong US 8,252,613. Lượng dung dịch xử lý được sử dụng nằm trong khoảng từ khoảng 10ml/g sản phẩm đến 20ml/g sản phẩm, đặc biệt là khoảng 10ml/g sản phẩm. Chất phát quang được ủ được xử lý này có thể được tách bằng cách lọc, rửa bằng các dung môi như axit axetic và axeton để loại bỏ các chất nhiễm bẩn và các vết nước, và được bảo quản trong khí nitơ.

Các trị số số học bất kỳ được nêu trong bản mô tả này bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp hơn đến trị số cao hơn theo số gia là một đơn vị với điều kiện là có khoảng

cách ít nhất là 2 đơn vị giữa trị số nhỏ hơn bất kỳ đến trị số cao hơn bất kỳ. Để làm ví dụ, nếu chỉ ra là lượng của một thành phần hoặc trị số của một biến của quy trình, ví dụ, như nhiệt độ, áp suất, thời gian và các biến tương tự, ví dụ, từ 1 đến 90, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 20 đến 80, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 30 đến 70, là được dự định là các trị số như nằm trong khoảng từ 15 đến 85, từ 22 đến 68, từ 43 đến 51, từ 30 đến 32, v.v. là được liệt kê một cách rõ ràng trong bản mô tả này. Đối với các trị số nhỏ hơn một, một đơn vị được coi là 0,0001, 0,001, 0,01 hoặc 0,1, nếu phù hợp. Đây chỉ là các ví dụ mà bản mô tả này dự định và tất cả các kết hợp trị số số học khả dĩ giữa trị số nhỏ nhất và trị số cao nhất được coi là được nêu một cách cụ thể trong bản mô tả này theo cách tương tự.

Thiết bị chiếu sáng hoặc tổ hợp 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 phát xạ chất bán dẫn, được thể hiện dưới dạng vi mạch đèn điốt phát sáng (light emitting diode-LED) 12, và dây chì 14 được nối điện với vi mạch LED. Dây chì 14 có thể là dạng dây mảnh được đỡ bởi khung chì dày hơn 16 hoặc dây chì này có thể là điện cực tự đỡ và có thể bỏ qua khung chì. Dây chì 14 cung cấp dòng điện cho vi mạch LED 12 và do đó, làm cho nó phát xạ.

Đèn có thể bao gồm nguồn sáng UV hoặc màu xanh dương UV bằng chất bán dẫn bất kỳ mà có thể tạo ra ánh sáng trắng khi bức xạ phát ra của nó được hướng vào chất phát quang. Theo một phương án, nguồn sáng bằng chất bán dẫn là LED phát màu xanh dương pha tạp nhiều tạp chất khác nhau. Do đó, LED có thể bao gồm điốt 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 nằm trong khoảng từ 250 đến 550nm. Cụ thể, LED có thể chứa ít nhất một lớp bán dẫn chứa GaN, ZnSe hoặc SiC. Ví dụ, LED có thể gồm hợp chất bán dẫn nitrua được thể hiện bằng 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 lớn hơn khoảng 250nm và nhỏ hơn khoảng 550nm. Theo các phương án cụ thể, vi mạch là LED phát tia uv gần hoặc phát màu xanh dương có bước sóng phát đỉnh nằm trong khoảng từ 400 đến khoảng 500nm. Các chất bán dẫn dùng cho LED là đã biết rõ trong lĩnh vực này. Nguồn phát xạ được mô tả trong bản mô tả này ở dạng LED cho tiện. Tuy nhiên, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ này dùng để chỉ tất cả các nguồn phát xạ bán dẫn bao gồm, ví dụ, điốt laze bán dẫn. Ngoài ra, mặc dù sự thảo luận chung của các kết cấu để làm ví dụ theo sáng chế được đề cập trong bản mô tả này được

tập trung vào các nguồn sáng trên cơ sở LED vô cơ, nhưng cần hiểu rằng vi mạch LED có thể được thay thế bởi nguồn phát xạ khác trừ khi có quy định khác và chỉ dẫn bất kỳ đến chất bán dẫn, LED bán dẫn, hoặc vi mạch LED sẽ chỉ là đại diện của nguồn phát xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, điốt phát sáng hữu cơ.

Trong thiết bị chiếu sáng 10, chế phẩm chất phát quang 22 được ghép phát xạ vào vi mạch LED 12. Việc được ghép phát xạ có nghĩa là các bộ phận được kết hợp với nhau nhờ đó sự phát xạ được phát ra từ bộ phận này được truyền đến bộ phận khác. Chế phẩm chất phát quang 22 được lắng phủ lên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, huyền phù trên nền nước chứa (các) chất phát quang có thể được tạo thành, và phủ dưới dạng lớp chất phát quang lên bề mặt LED. Theo một phương pháp dạng này, vữa silicon trong đó các hạt chất phát quang được tạo huyền phù một cách ngẫu nhiên được bố trí xung quanh LED. Phương pháp này chỉ là ví dụ về các vị trí có thể của chế phẩm chất phát quang 22 và LED 12. Do đó, chế phẩm chất phát quang 22 có thể được phủ lên hoặc trực tiếp lên bề mặt phát sáng của vi mạch LED 12 bằng cách phủ và sấy khô huyền phù chất phát quang trên vi mạch LED 12. Trong trường hợp huyền phù trên nền silicon, huyền phù này được lưu hóa ở nhiệt độ thích hợp. Cả vỏ 18 và chất bao 20 đều phải trong suốt để cho phép ánh sáng trắng 24 truyền qua được các chi tiết này. Mặc dù không nhằm mục đích giới hạn, theo một số phương án, cỡ hạt trung bình của chế phẩm chất phát quang nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 50 micron, đặc biệt là từ khoảng 15 đến khoảng 35 micron.

Theo phương án khác, chế phẩm chất phát quang 22 được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thay cho việc được tạo thành trực tiếp trên vi mạch LED 12. Chất phát quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao 20 hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Ánh sáng màu xanh dương được phát bởi vi mạch LED 12 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất phát quang 22, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng. Nếu chất phát quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thì bột chất phát quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme hoặc silicon, được nạp xung quanh vi mạch LED 12, và sau đó, tiền chất polyme có thể được lưu hóa để hóa rắn vật liệu polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như nạp chuyên.

Theo một số phương án, vật liệu chất bao 20 là nền silicon có chỉ số khúc xạ R , và chứa, ngoài chế phẩm chất phát quang 22, chất pha loãng có độ hấp thụ nhỏ hơn

khoảng 5% và chỉ số khúc xạ $R \pm 0,1$. Chất pha loãng có chỉ số khúc xạ $\leq 1,7$, đặc biệt là $\leq 1,6$, và đặc biệt hơn là $\leq 1,5$. Theo phương án cụ thể, chất pha loãng là có công thức II, và có chỉ số khúc xạ là khoảng 1,4. Việc bổ sung vật liệu không hoạt động quang học vào hỗn hợp chất phát quang/silicon có thể tạo ra sự phân phối thông lượng ánh sáng từ từ hơn xuyên suốt hỗn hợp chất phát quang/chất bao và có thể dẫn đến làm giảm hư tổn chất phát quang. Các chất thích hợp làm chất pha loãng bao gồm hợp chất florua như LiF, MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , AlF_3 , K_2NaAlF_6 , $KMgF_3$, $CaLiAlF_6$, K_2LiAlF_6 , và K_2SiF_6 , có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,38 (AlF_3 và K_2NaAlF_6) đến khoảng 1,43 (CaF_2), và polyme có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,254 đến khoảng 1,7. Ví dụ không giới hạn về các polyme thích hợp để làm chất pha loãng bao gồm polycacbonat, polyeste, nylon, polyeteimit, polyeteketon, và polyme có nguồn gốc từ styren, acrylat, metacrylat, vinyl, vinyl axetat, etylen, propylen oxit, và etylen oxit monome, và copolyme của chúng, bao gồm các dẫn xuất halogen hóa và không halogen hóa. Các bột polyme này có thể được kết hợp trực tiếp vào chất bao silicon trước khi lưu hóa silicon.

Theo phương án khác nữa, chế phẩm chất phát quang 22 được phủ lên bề mặt của vỏ 18, thay cho việc được tạo thành trên vi mạch LED 12. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất phát quang được phủ lên bề mặt bên trong của vỏ 18, mặc dù chất phát quang có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất phát quang 22 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ phần trên cùng của bề mặt của vỏ. Ánh sáng màu xanh dương/UV được phát bởi vi mạch LED 12 trộn với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm chất phát quang 22, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng. Tất nhiên, chất phát quang có thể nằm ở hai hoặc toàn bộ ba vị trí bất kỳ hoặc ở vị trí bất kỳ thích hợp khác, như tách rời khỏi vỏ hoặc tích hợp vào LED.

FIG. 2 minh họa kết cấu thứ hai của hệ thống theo sáng chế. Các số tương ứng với các hình từ FIG. 1-4 (ví dụ 12 trên FIG. 1 và 112 trên FIG. 2) liên quan đến các kết cấu tương ứng trong mỗi hình vẽ, trừ khi có quy định khác. Kết cấu của phương án theo FIG. 2 tương tự với kết cấu của FIG. 1, ngoại trừ chế phẩm chất phát quang 122 là được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thay cho việc được tạo thành trực tiếp trên vi mạch LED 112. Chất phát quang (ở dạng bột) có thể được đặt rải rác bên trong một vùng của vật liệu chất bao hoặc trong toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Việc phát xạ (được thể hiện bằng mũi tên 126) được phát bởi vi mạch LED 112 trộn với ánh sáng được phát bởi chất phát quang 122, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng 124. Nếu

chất phát quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 120, thì bột chất phát quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme, và nạp xung quanh vi mạch LED 112. Tiếp theo, tiền chất polyme hoặc silicon có thể được lưu hóa để hóa rắn polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác đã biết khác cũng có thể được sử dụng, như đúc chuyên.

FIG. 3 minh họa kết cấu có thể thứ ba của hệ thống theo sáng chế. Kết cấu của phương án được thể hiện trên FIG. 3 tương tự với kết cấu của FIG. 1, ngoại trừ chế phẩm chất phát quang 222 được phủ lên bề mặt của vỏ 218, thay cho việc được tạo thành trên vi mạch LED 212. Tốt hơn, nếu chế phẩm chất phát quang 222 được phủ lên bề mặt bên trong của vỏ 218, mặc dù chất phát quang có thể được phủ lên bề mặt bên ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm chất phát quang 222 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ, hoặc chỉ phần trên cùng của bề mặt của vỏ. Ánh sáng phát xạ 226 được phát bởi vi mạch LED 212 trộn với ánh sáng được phát bởi chế phẩm chất phát quang 222, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng 224. Tất nhiên, các kết cấu của các hình từ FIG. 1-3 có thể được kết hợp, và chất phát quang có thể nằm ở bất kỳ hai hoặc tất cả ba vị trí, hoặc ở vị trí thích hợp bất kỳ khác, như tách rời khỏi vỏ, hoặc tích hợp vào LED.

Trong kết cấu bất kỳ trong số các kết cấu nêu trên, đèn còn có thể bao gồm nhiều hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), được nhúng trong vật liệu chất bao. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm oxit hoặc titan oxit. Các hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Như được thể hiện trong kết cấu thứ tư trên FIG. 4, vi mạch LED 412 có thể được gắn vào trong cốc phản chiếu 430. Cốc 430 này có thể được làm từ hoặc được phủ bằng chất điện môi, như nhôm oxit, titan oxit, hoặc các bột điện môi khác đã biết trong lĩnh vực này, hoặc được phủ bằng kim loại phản chiếu, như nhôm hoặc bạc. Phần còn lại của kết cấu của phương án trên FIG. 4 là tương tự như phần còn lại bất kỳ của các hình vẽ trên đây, và có thể bao gồm hai dây chì 416, dây dẫn 432, và vật liệu chất bao 420. Cốc phản chiếu 430 được đỡ bởi dây chì thứ nhất 416 và dây dẫn 432 được sử dụng để nối điện với vi mạch LED 412 bằng dây chì thứ hai 416.

Kết cấu khác (đặc biệt cho ứng dụng đèn nền) là điốt phát sáng 550 loại gắn vào bề mặt ("SMD"), ví dụ như được minh họa trên FIG. 5. SMD này là "loại phát phụ" và có cửa sổ phát sáng 552 trên phần nhô ra của bộ phận dẫn ánh sáng 554. Gói SMD có thể

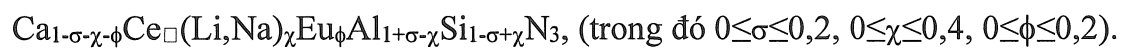
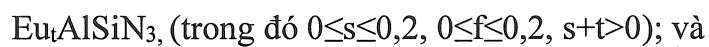
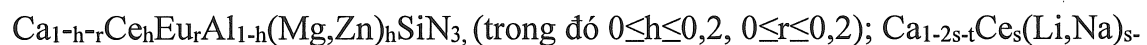
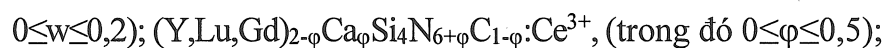
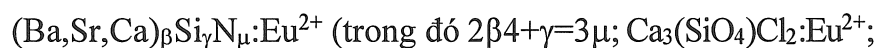
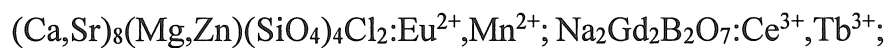
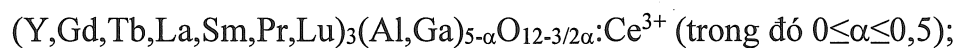
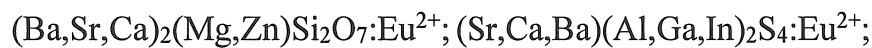
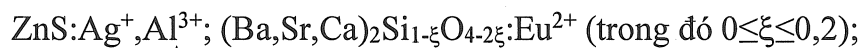
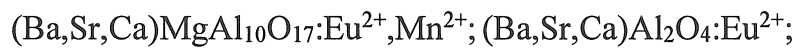
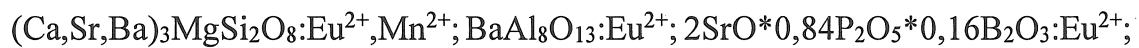
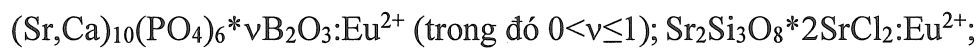
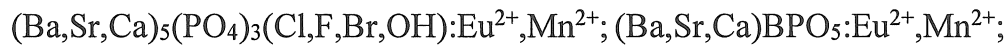
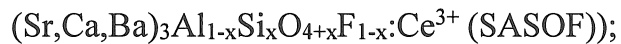
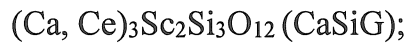
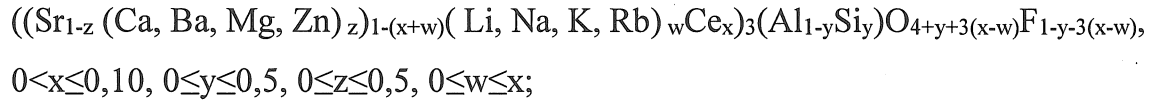
bao gồm vi mạch LED như được xác định trên đây, và chất phát quang được kích thích bởi ánh sáng phát ra từ vi mạch LED. Các thiết bị đèn nền khác bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, TV, máy tính, điện thoại thông minh, máy tính bảng và các thiết bị cầm tay khác có màn hình bao gồm nguồn ánh sáng bán dẫn; và chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu theo sáng chế.

Khi được sử dụng với LED phát ở bước sóng nằm trong khoảng từ 350 đến 550nm và một hoặc nhiều chất phát quang thích hợp khác, hệ thống chiếu sáng thu được sẽ tạo ra ánh sáng có màu trắng. Đèn 10 còn có thể bao gồm hạt tán xạ (không được thể hiện trên hình vẽ), được nhúng trong vật liệu chất bao. Hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm oxit hoặc titan oxit. Các hạt tán xạ tán xạ một cách hữu hiệu ánh sáng định hướng phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Ngoài chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu, chế phẩm chất phát quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phát quang khác. Khi được sử dụng trong thiết bị chiếu sáng kết hợp với LED phát xạ màu xanh dương hoặc UV gần trong khoảng từ 250 đến 550nm, ánh sáng thu được được phát bởi tổ hợp này sẽ là ánh sáng trắng. Các nguồn chất phát quang khác như các chất phát quang màu xanh lá, màu xanh dương, màu vàng, màu đỏ, màu da cam, hoặc chất phát quang màu khác có thể được sử dụng trong hỗn hợp này để tùy biến màu trắng của ánh sáng thu được và tạo ra sự phân phối công suất phổ đặc trưng. Các chất khác thích hợp để sử dụng trong chế phẩm chất phát quang 22 gồm các polyme điện phát quang như các polyflorene, tốt hơn là poly(9,9-dioctyl florene) và các copolyme của chúng, như poly(9,9'-dioctylflorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)diphenylamin) (F8-TFB); poly(vinylcarbazol) và polyphenylen-vinylene và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, lớp phát sáng có thể bao gồm thuốc nhuộm hoặc phức kim loại lân quang màu xanh dương, màu vàng, màu da cam, màu xanh lá hoặc màu đỏ, hoặc tổ hợp của chúng. Các chất thích hợp để sử dụng làm thuốc nhuộm lân quang bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tris(1-phenylisoquinolin) iridi (III) (thuốc nhuộm màu đỏ), tris(2-phenylpyridin) iridi (thuốc nhuộm màu xanh lá) và iridi (III) bis(2-(4,6-diflophenyl)-pyridinato-N,C2) (thuốc nhuộm màu xanh dương). Các phức kim loại phát quang và lân quang có bán trên thị trường của ADS (American Dyes Source, Inc.) cũng có thể được sử dụng. Thuốc nhuộm màu xanh lá ADS bao gồm ADS060GE, ADS061GE, ADS063GE, và ADS066GE, ADS078GE, và ADS090GE. Thuốc nhuộm màu xanh dương ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm màu đỏ

ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Nguồn chất phát quang thích hợp để sử dụng trong chế phẩm chất phát quang 22, ngoài chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:



Cụ thể là, chế phẩm chất phát quang 22 có thể bao gồm một hoặc nhiều chất phát quang mà tạo ra sự phân phối công suất phổ màu xanh dưới kích thích bức xạ cực tím,

màu tím, hoặc màu xanh dương. Trong ngữ cảnh của sáng chế, chế phẩm này được dùng để chỉ chất phát quang màu xanh lá hoặc vật liệu chất phát quang màu xanh lá. Chất phát quang màu xanh lá có thể ở dạng chế phẩm đơn hoặc hỗn hợp mà phát ra ánh sáng trong khoảng từ màu xanh lá đến màu xanh lá-vàng đến màu vàng, như ytri nhôm granat pha tạp xeri, cụ thể là $(Y, Gd, Lu, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$. Chất phát quang màu xanh còn có thể là hỗn hợp gồm vật liệu granat dịch chuyển sang xanh dương và đỏ. Ví dụ, granat pha tạp Ce^{3+} có việc phát sáng dịch chuyển sang xanh dương có thể được sử dụng kết hợp với granat pha tạp Ce^{3+} có việc phát sáng dịch chuyển sang đỏ, tạo ra hỗn hợp có sự phân phối công suất phổ màu xanh lá. Granat dịch chuyển sang xanh dương và đỏ là đã biết trong lĩnh vực này. Theo một số phương án, so với chất phát quang $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ cơ sở, granat dịch chuyển sang xanh dương có thể có sự thay thế Lu^{3+} cho Y^{3+} , sự thay thế Ga^{3+} cho Al^{3+} , hoặc có lượng pha tạp Ce^{3+} thấp hơn trong chế phẩm chất phát quang $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Granat dịch chuyển sang đỏ có thể có sự thay thế Gd^{3+}/Tb^{3+} cho Y^{3+} hoặc có lượng pha tạp Ce^{3+} cao hơn. Ví dụ về chất phát quang màu xanh lá mà đặc biệt hữu dụng đối với các ứng dụng hiển thị là β -SiAlON.

Tỷ lệ của mỗi loại chất phát quang riêng rẽ trong hỗn hợp chất phát quang có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc điểm của ánh sáng xuất ra mong muốn. Tỷ phần tương đối của mỗi chất phát quang trong các phương án hỗn hợp chất phát quang có thể được điều chỉnh sao cho khi việc phát của chúng được trộn và sử dụng trong thiết bị chiếu sáng LED, sẽ tạo ra ánh sáng nhìn thấy có trị số x và y đã định trên biểu đồ sắc độ CIE. Như đã nêu, tốt hơn nếu ánh sáng trắng được tạo ra. Ánh sáng màu trắng này, ví dụ, có thể có trị số x nằm trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55, và trị số y nằm trong khoảng từ 0,20 đến khoảng 0,55. Tuy nhiên, như đã nêu độ đồng nhất chính xác và lượng của mỗi loại chất phát quang trong chế phẩm chất phát quang có thể thay đổi theo nhu cầu của người sử dụng cuối cùng. Ví dụ, các vật liệu có thể được sử dụng cho LED được dự định để dùng cho đèn nền màn hình tinh thể lỏng (liquid crystal display-LCD). Trong ứng dụng này, điểm màu LED sẽ được điều chỉnh một cách thích hợp dựa trên màu trắng, màu đỏ, màu xanh lá, và màu xanh dương mong muốn sau khi đi qua LCD/kết hợp bộ lọc màu. Danh sách các chất phát quang tiềm năng để trộn được đưa ra trong bản mô tả này không bị giới hạn và chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} này có thể được trộn với một số loại chất phát quang có khả năng phát khác nhau để đạt được sự phân phối công suất phổ mong muốn.

Theo một số phương án, thiết bị chiếu sáng 10 có nhiệt độ màu nhỏ hơn hoặc bằng 4200°K, và chế phẩm chất phát quang 22 bao gồm chất phát quang đỏ cấu thành từ chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I. Điều này có nghĩa là, chỉ chất phát quang đỏ có mặt trong chế phẩm chất phát quang 22 là chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu; cụ thể là, chất phát quang là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Chế phẩm này có thể còn bao gồm chất phát quang màu xanh lá. Chất phát quang màu xanh lá có thể là granat pha tạp Ce^{3+} hoặc hỗn hợp của các granat, đặc biệt là ytri nhôm granat pha tạp Ce^{3+} , và đặc biệt hơn là, YAG có công thức $(\text{Y},\text{Gd},\text{Lu},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$. Khi chất phát quang đỏ là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, tỷ lệ khối lượng của chất phát quang đỏ với chất phát quang xanh lá có thể nhỏ hơn 3,3, tỷ lệ này có thể là thấp hơn đáng kể tỷ lệ của các chất phát quang đỏ của chế phẩm tương tự, nhưng có lượng pha tạp Mn thấp hơn.

Chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu theo sáng chế có thể được sử dụng trong nhiều ứng dụng khác ngoài các ứng dụng được mô tả trên đây. Ví dụ, các chất này có thể được sử dụng làm chất phát quang trong đèn phát quang, trong ống tia âm cực, trong thiết bị màn hình plasma hoặc trong màn hình tinh thể lỏng (LCD). Chất này còn có thể được sử dụng làm thiết bị đếm nhấp nháy trong nhiệt lượng kế điện từ, trong máy ảnh tia gamma, trong máy chụp cắt lớp hoặc trong máy laze. Các ứng dụng này chỉ nhằm mục đích ví dụ và không giới hạn sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ so sánh 1 và 2: Điều chế K_2SiF_6 pha tạp Mn^{4+} bằng quy trình theo mề

Lượng và sự phân phối nguyên liệu ban đầu trong Cốc A-D được thể hiện trong Bảng 1. Cốc A được khuấy mạnh, và các thành phần của cốc B được bổ sung từng giọt vào đó trong khoảng mười phút. Việc bổ sung từng giọt thành phần của cốc C và D vào cốc A được bắt đầu khoảng một phút sau khi thành phần của cốc B được bắt đầu và tiếp tục trong khoảng chín phút. Chất kết tủa được nấu trong 10 phút và dừng khuấy. Dịch nổi được gạn, và chất kết tủa được lọc trong chân không, rửa một lần bằng axit axetic và hai lần bằng axeton, và tiếp theo, làm khô trong chân không. Bột đã được làm khô được rây qua sàng cỡ lỗ 325, và ủ trong khí quyển 20% F_2 /80% nitơ trong 8 giờ ở 540°C. Chất phát quang đã ủ này được rửa bằng dung dịch 49% HF bão hòa với K_2SiF_6 , làm khô trong chân không và rây qua sàng cỡ lỗ 325.

Bảng 1 Nguyên liệu thô của quy trình theo mẻ										
Ví dụ so sánh số	Dung dịch A				Dung dịch B		Dung dịch C		Dung dịch D	
	KF (g)	KH ₂ F (g)	K ₂ MnF ₆ (g)	HF (49%) (mL)	H ₂ SiF ₆ (35%) (mL)	HF (49%) (mL)	K ₂ MnF ₆ (g)	HF (49%) (mL)	KF (g)	HF (49%) (mL)
1		6,6	0,44	120,0	35,0	122,5	1,00	35,0	22,5	42,5
2		6,6	0,75	120,0	35,0	70,0	1,61	40,0	22,5	42,5

Ví dụ 1: Điều chế K₂SiF₆ pha tạp Mn⁴⁺--0,75% Mn bằng quy trình dòng bán liên tục

Quy trình

Đầu tiên, thiết bị phản ứng được nạp dung dịch chứa KF hoặc kali biflorua trong HF. Các chất nạp ban đầu cũng có thể chứa K₂MnF₆. Tiếp theo, nạp riêng rẽ các dung dịch nguyên liệu của K₂SiF₆ và K₂MnF₆, đều trong HF. Dung dịch KF hoặc kali biflorua trong HF có thể được nạp riêng rẽ, mặc dù KF có thể kết hợp với các dung dịch khác hoặc trong nguyên liệu nạp ban đầu. Sau khoảng mười phút, dừng việc nạp, và một phần của hỗn hợp được lấy ra khỏi thiết bị phản ứng. Quy trình này có thể được lặp lại nhiều lần.

Quy trình cụ thể

Sử dụng thiết bị phản ứng PTFE dung tích 1,0l và cánh khuấy hình chữ U.

Nắp của thiết bị phản ứng cần có ba lỗ được khoan để lắp ba ống nạp liệu và một khe cho phép cánh khuấy nằm ở tâm của thiết bị phản ứng.

Chuẩn bị 3 chai Nalgene dung tích 500mL sạch và khô có đánh dấu thể tích nạp phù hợp. Một chai được đánh dấu tổng thể tích nạp cho phản ứng thứ nhất. Hai chai còn lại sẽ được đánh dấu tổng thể tích nạp cho phản ứng thứ hai, thứ ba, và các phản ứng tiếp theo. (Khi thiết bị phản ứng được tháo sau mỗi mẻ, 120ml dung dịch sẽ còn lại trong thiết bị phản ứng)

Chuẩn bị nguyên liệu nạp theo bảng sau.

Nguyên liệu nạp	Nồng độ/Mô tả	Thể tích yêu cầu
K_2MnF_6	1,96g/40mL HF	410 mL
H_2SiF_6	1 mL/2 mL HF	945 mL
KF	100g/150 mL HF	342,5 mL

Mỗi tất cả các bơm và nhồi ống vào nắp của thiết bị phản ứng.

Tốc độ bơm				
Lần chạy	KF	H_2SiF_6	K_2MnF_6	Lượng tháo
1	5	24,7(40s)/12,7	4,7	218 mL
2		13,5	5,7	290 mL
3				
4			5,9	293 mL
5				
6			6,1	295 mL

Trong lần vận hành đầu tiên, nạp KHF_2 (120 mL) và 0,84g Mn vào thiết bị phản ứng. Trong khi thiết bị khuấy chạy với tốc độ 250 vòng/phút, bắt đầu bơm nguyên liệu nạp Si với tốc độ 24,7ml/phút. Sau 40 giây, đổi tốc độ về 12,7 ml/phút. Sau 1 phút, bắt đầu nạp KF và Mn. Vận hành với tất cả nguyên liệu nạp cho đến 9 phút 30 giây. Dừng nạp Mn và KF vào thời điểm 9 phút 30 giây. Vào thời điểm 10 phút, dừng nạp Si.

Khi dừng việc nạp tất cả các nguyên liệu nạp, tháo các chất trong thiết bị phản ứng vào chai Nalgene và chỉ để lại 120ml trong thiết bị phản ứng (tháo 218 ml). Đậy nắp chai và để sang một bên.

Thay đổi tốc độ nạp liệu Si và Mn của phản ứng thứ hai. Bắt đầu nạp tất cả các nguyên liệu và chạy trong 12 phút. Sau mười phút, lặp lại quy trình tháo (tháo 290 mL). Để các chai sang một bên và lặp lại quy trình này cho mẻ thứ ba và thứ tư.

Trong khi chạy mẻ thứ tư, bắt đầu lọc bằng cách gạn và rót PFS vào thiết bị lọc. Lọc cả ba mẻ cùng với nhau. Rửa cho đến khi độ pH đạt 5,5 và để sang một bên cho khô và rây.

Tháo mẻ thứ tư, sử dụng một trong số các chai của mẻ 2 hoặc 3, để sang một bên và chạy và tháo mẻ 5 bằng cách sử dụng chai khác. Trong khi chạy mẻ thứ sáu, lọc các mẻ thứ tư và thứ năm cùng với nhau. Rửa và để sang một bên.

Sau khi dừng bơm của mẻ thứ sáu, chuẩn bị phễu và tháo hết toàn bộ thiết bị phản ứng. Rửa như các mẻ trước.

Rây toàn bộ các bột qua rây cỡ 325.

Ví dụ 2-3: Điều chế K_2SiF_6 pha tạp Mn^{4+} ~0,75% và 1,35% Mn bằng quy trình dòng bán liên tục

Quy trình của Ví dụ 1 được lặp lại với Ví dụ 2 và 3. Sử dụng cùng lượng nguyên liệu thô cho Ví dụ 2; với Ví dụ 3, lượng Mn tăng cân xứng để đạt được khoảng 1,35% Mn trong sản phẩm chất phát quang. Kết quả, gồm cả dữ liệu phân bố cỡ hạt của chất phát quang thu được được thể hiện trong Bảng 2.

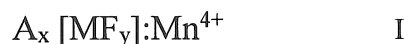
Bảng 2									
Ví dụ số.	Mn%	Tổng sản lượng (g)	Hiệu suất (g/phút)	PFS đi qua rây cỡ 325 (g)	PFS quá cỡ (gam)	Kích thước hạt			
						d10	d50	d90	Biên độ
Đối chứng									
Ví dụ 1	~0,75%	27,6	2,76	24,2	3,4	15,6	27,3	44,7	1,07
Đối chứng									
Ví dụ 2	~1,35%	30,6	3,06	26,7	3,9	18,9	27,8	39,8	0,75
Ví dụ 1	~0,75%	239,6	6,7	237	2,6	16,2	26,7	41,6	0,95
Ví dụ 2	~0,75%	233,5	6,5	230	3,5	15,4	26,5	43,2	1,05
Ví dụ 3	~1,35%	221,4	6,2	219,3	2,1	18,1	26,9	39,1	0,78

Đối với các Ví dụ so sánh 1 và 2, có thể thấy rằng lượng các chất có hạt lớn hơn mắt sàng của rây cỡ 325 là tương đối nhiều. Trái lại, đối với chất phát quang của các Ví dụ 1-3, lượng các hạt quá cỡ được giảm xuống một cách đáng kể.

Mặc dù chỉ một số dấu hiệu nhất định của sáng chế được minh họa và mô tả trong bản mô tả này, các cải biến và thay đổi khác có thể được tiến hành bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Do đó, cần phải hiểu rằng các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo nhằm mục đích bao gồm tất cả các cải biến và thay đổi nằm trong phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} có công thức I:



quy trình này bao gồm bước bổ sung từ từ dung dịch thứ nhất chứa nguồn M và HF và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A, để tạo thành dung dịch sản phẩm chứa chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} ; và

tháo định kỳ ít nhất một phần dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng; trong đó:

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

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

x là trị số tuyệt đối của điện tích của ion $[MF]_y$;

y bằng 5, 6 hoặc 7;

tách chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} ra khỏi dung dịch sản phẩm; và cho chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} này tiếp xúc ở nhiệt độ cao với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí để tạo thành chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm giai đoạn ban đầu trong đó dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai được bổ sung từ từ vào thiết bị phản ứng mà không tháo dung dịch sản phẩm.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước nạp trước nguyên liệu được chọn từ nhóm bao gồm HF, nguồn A, các hạt chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} sơ tạo, hoặc tổ hợp của chúng vào thiết bị phản ứng.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó:

A là Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng; và

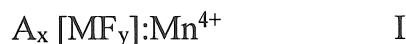
Y bằng 6.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó M là Si.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} có công thức I là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất oxy hóa chứa flo là F_2 .

8. Quy trình điều chế chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I,



quy trình này bao gồm bước bổ sung từ từ nguyên liệu thứ nhất chứa HF và nguồn M và nguyên liệu thứ hai chứa nguồn Mn vào thiết bị phản ứng với sự có mặt của nguồn A, để tạo thành dung dịch sản phẩm chứa chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} ;

tháo định kỳ dung dịch sản phẩm ra khỏi thiết bị phản ứng trong khi thể tích dung dịch sản phẩm trong thiết bị phản ứng vẫn duy trì không đổi;

tách chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} ra khỏi dung dịch sản phẩm; và

cho chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} tiếp xúc ở nhiệt độ cao với khí flo để tạo ra chất phát quang được pha tạp Mn^{4+} bền màu có công thức I;

trong đó:

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

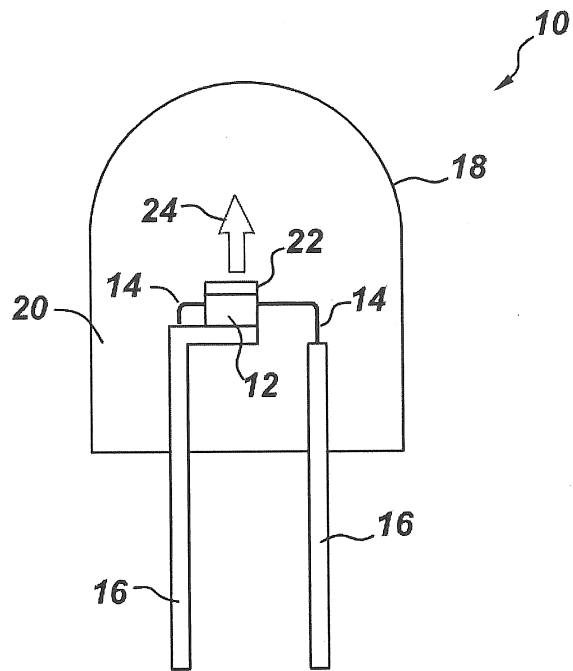
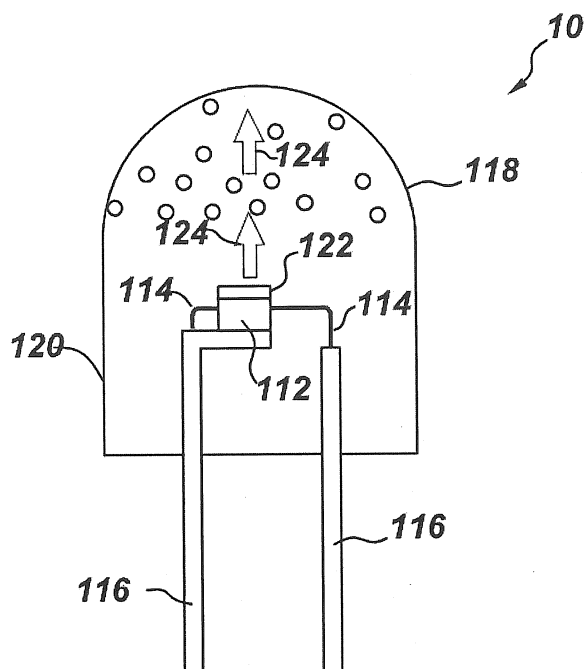
M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

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

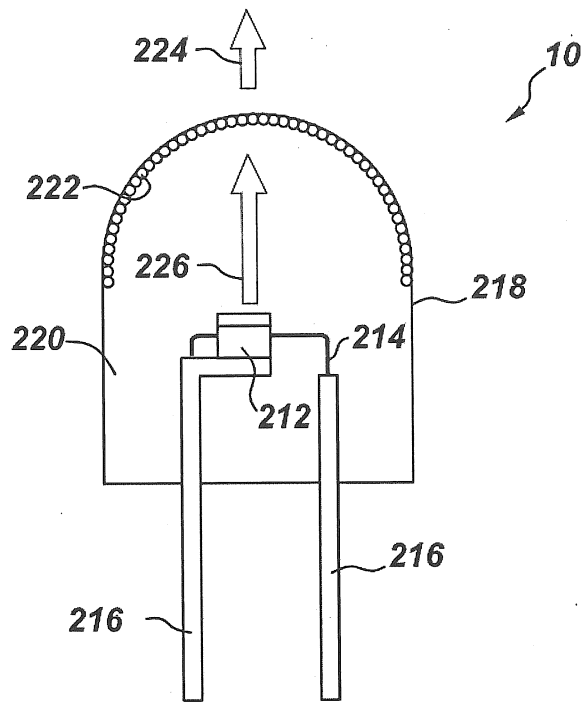
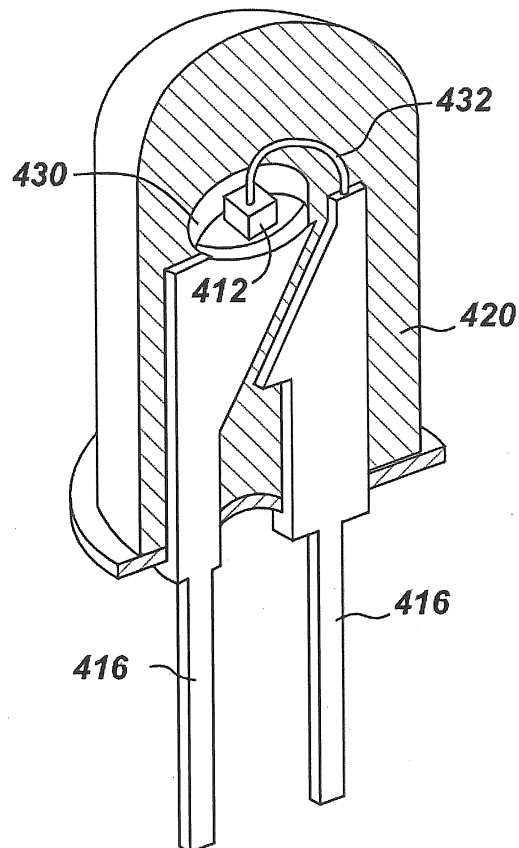
y bằng 5, 6 hoặc 7.

9. Quy trình theo điểm 8, trong đó quy trình này còn bao gồm bước bổ sung nguyên liệu thứ ba chứa nguồn A vào thiết bị phản ứng.

1/3

*Fig. 1**Fig. 2*

2/3

*Fig. 3**Fig. 4*

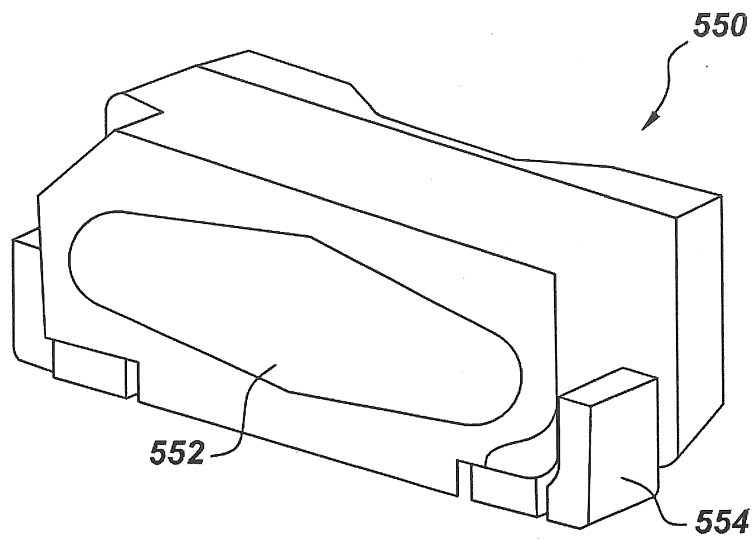


Fig. 5