



(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)



1-0033578

(51)⁸ C09K 11/61; C25B 9/18; C25B 1/00;
C01B 7/19

(13) B

(21) 1-2017-03217

(22) 02/03/2016

(86) PCT/US2016/020438 02/03/2016

(87) WO2016/141049 09/09/2016

(30) 1093/CHE/2015 05/03/2015 IN

(45) 25/10/2022 415

(43) 27/11/2017 356A

(73) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)

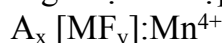
1 River Road, Schenectady, NY 12345, United States of America

(72) POROB, Digamber Gurudas (IN); SETLUR, Anant Achyut (US); NAMMALWAR, Prasanth Kumar (IN); MURPHY, James Edward (US).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) QUY TRÌNH TỔNG HỢP CHẤT PHÁT QUANG PHA TẠP MN⁴⁺

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn⁴⁺ có công thức I bằng cách điện phân. Quy trình này bao gồm bước điện phân dung dịch phản ứng bao gồm nguồn mangan, nguồn M và nguồn A. Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm chất phát quang được tạo ra bởi quy trình này. Thiết bị chiếu sáng và thiết bị đèn nền bao gồm chế phẩm chất phát quang cũng được đề cập.



(I)

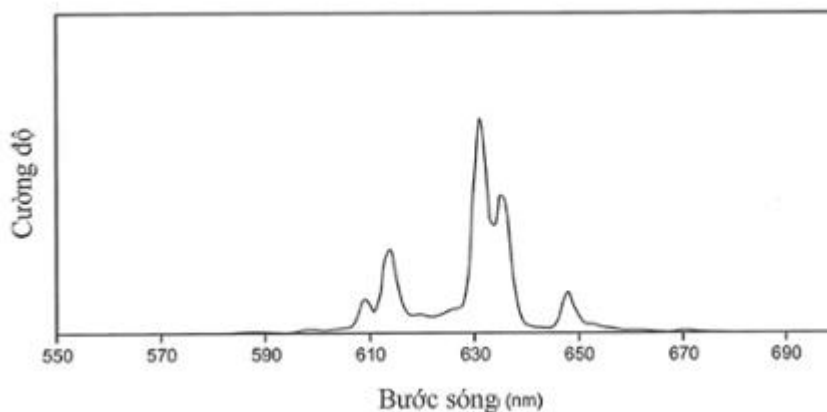
trong đó:

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

M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, 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.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Nói chung, sáng chế đề cập đến chất phát quang phát màu đỏ. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn^{4+} .

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất phát quang phát màu đỏ trên cơ sở 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 hoặc các chế phẩm màu đỏ thẫm khác 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 huỳnh 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 610-635nm và phát màu hơi đỏ thẫm/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 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).

Đã biết một số quy trình tổng hợp phức chất phát quang florua pha tạp Mn^{4+} , ví dụ như được mô tả trong US20120256125, WO2007/100824, US20100142189 và EP2508586. Thông thường, đối với các quy trình tổng hợp phức florua pha tạp Mn^{4+} này, sẽ sử dụng nguyên liệu ban đầu là hợp chất chứa mangan ở trạng thái hóa trị bốn (Mn^{4+}), ví dụ K_2MnF_6 . Tuy nhiên, nguyên liệu ban đầu này thường không bền trong môi trường, và do vậy, nó thường được điều chế để sử dụng ngay trước khi tổng hợp chất phát quang.

Do đó, có nhu cầu tìm ra các quy trình khác có các ưu điểm hơn các quy trình hiện hành, như cải thiện đặc tính của chất phát quang hoặc làm giảm chi phí sản xuất.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất các quy trình để tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I bằng cách điện phân. Quy trình này bao gồm bước điện phân dung dịch phản ứng bao gồm nguồn mangan, nguồn M và nguồn A, trong đó A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng; và M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng. Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có công thức (I) có thể được tạo ra bởi quy trình này.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất thiết bị chiếu sáng và thiết bị đèn nền, bao gồm chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có công thức (I).

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 mặt cắt ngang dưới dạng giản đồ của thiết bị chiếu sáng theo khác phương án 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, theo một phương án của sáng chế;

FIG. 6 là phổ phát xạ của chế phẩm chất phát quang được tổng hợp theo quy trình, theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Ngôn ngữ xấp xỉ, như được sử dụng trong suốt bản mô tả và yêu cầu bảo hộ, có thể được áp dụng để thay đổi bất kỳ lượng biểu diễn nào mà có thể thay đổi được mà không dẫn đến sự thay đổi về chức năng cơ bản liên quan đến nó. Do đó, giá trị được thay đổi bởi thuật ngữ hoặc các thuật ngữ, như "khoảng", là không giới hạn ở giá trị chính xác nêu. Trong một số ví dụ, ngôn ngữ xấp xỉ có thể tương ứng với sự chính xác của thiết bị đo giá trị. Trong bản mô tả và phần yêu cầu bảo hộ, dạng số ít bao gồm cả dạng số nhiều, trừ khi có quy định khác.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "chất phát quang" hoặc "vật liệu chất phát quang" hoặc "chế phẩm chất phát quang" có thể được sử dụng để biểu thị cả chế phẩm chất phát quang đơn cũng như hỗn hợp gồm nhiều chế phẩm chất phát quang.

Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ "florua dạng phức" hoặc "phức florua hoặc chất phát quang", có nghĩa là hợp chất phối trí, chứa ít nhất một tâm phối trí, được bao quanh bởi ion florua có vai trò làm phối tử, và được bù điện tích bằng ion trái dấu, nếu cần. Ví dụ, trong $K_2[SiF_6]$, 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.

Trong chất phát quang pha tạp Mn^{4+} , ví dụ vật liệu florua dạng phức pha tạp Mn^{4+} như $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, 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 vật chủ (bao gồm ion trái dấu) có thể biến đổi đặc tính kích thích và phát của chất hoạt hóa ion. Tâm phối trí của chế phẩm florua dạng phức là mangan (Mn). Mạng chủ nghĩa là, M trong công thức (I), là nguyên tố được lựa chọn một hoặc nhiều lần từ Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ga, In, Sc, Y, Bi, La, Gd, Nb, Ta. Trong một số trường hợp cụ thể, M là nguyên tố có hóa trị bốn được lựa chọn từ Si, Ge, Ti, và tổ hợp của chúng. Ion trái dấu, nghĩa là, A trong công thức I là kim loại kiềm được lựa chọn từ Li, Na, K, Rb, Cs, và tổ hợp của chúng, và y bằng 6.

Ví dụ về Mn^{4+} -chất phát quang pha tạp có công thức I bao gồm $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Rb_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[BiF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[YF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[LaF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[GdF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$. Theo các phương án cụ thể, chất phát quang có công thức I là $K_2SiF_6:Mn^{4+}$.

Theo các phương án của sáng chế, chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có công thức I có thể được điều chế bằng cách điện phân. Quy trình này bao gồm bước điện phân dung dịch phản ứng bao gồm nguồn mangan, nguồn M và nguồn A. Theo một phương án, dung dịch này được điều chế bằng cách trộn các hợp phần, nghĩa là, nguồn mangan, nguồn M và nguồn A trong dung dịch nước axit flohydric. Việc điện phân được tiến hành trong thiết bị điện phân bằng cách cho dòng điện qua dung dịch phản ứng này.

Nguồn mangan thích hợp là hợp chất trực tiếp cung cấp mangan hóa trị bốn (Mn^{4+}) hoặc có thể được chuyển hóa thành hợp chất khác để tạo ra mangan hóa trị bốn (Mn^{4+}) trong dung dịch với dung dịch nước axit flohydric. Theo một số phương án, nguồn mangan là hợp chất tạo ra mangan ở trạng thái hóa trị hai (Mn^{2+}), trạng thái hóa trị ba (Mn^{3+}), trạng thái hóa trị bốn (Mn^{4+}), trạng thái hóa trị năm (Mn^{5+}), trạng thái hóa trị sáu (Mn^{6+}) hoặc tổ hợp của chúng. Trong một vài trường hợp, hợp chất này chứa mangan ở trạng thái hóa trị hỗn hợp. Ví dụ về thích hợp các nguồn mangan bao gồm mangan (II) florua (MnF_2), mangan (III) florua (MnF_3), mangan (III) clorua ($MnCl_3$), mangan (II) clorua ($MnCl_2$) hydrate, mangan oxit (MnO_2) và tổ hợp của chúng. Theo phương án cụ thể, nguồn mangan

là MnO_2 , MnF_2 hoặc MnF_3 . Các ví dụ khác là mangan axetat, mangan cacbonat và mangan nitrat.

Sáng chế đề xuất cơ hội sử dụng hợp chất chứa mangan ở trạng thái oxy hóa chứ không phải trạng thái hóa trị bốn. Hợp chất tạo ra mangan ở trạng thái hóa trị hai, trạng thái hóa trị ba, trạng thái hóa trị năm, trạng thái hóa trị sáu hoặc trạng thái hóa trị hỗn hợp có thể được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu để điều chế chất phát quang có công thức I. Ví dụ về các hợp chất này được mô tả trên đây. Phần lớn các hợp chất này là sẵn có để dùng và dễ dàng xử lý bởi vì chúng là các chất trơ trong điều kiện môi trường. Theo một số phương án, mangan ở dạng nguyên tố, nghĩa là, có thể sử dụng mangan kim loại. Theo một số phương án, nguyên liệu ban đầu có thể là hợp chất tạo ra mangan ở trạng thái hóa trị bốn.

Nguồn A có thể là muối, trong đó tương ứng anion của A^+ là florua, clorua, axetat, clorua, oxalat, dihydro phosphat, hoặc tổ hợp của chúng. Cụ thể, anion này là florua. Ví dụ về nguyên liệu thích hợp bao gồm KF , KHF_2 , LiF , LiHF_2 , NaF , NaHF_2 , RbF , RbHF_2 , CsF , CsHF_2 , và tổ hợp của chúng. Theo phương án cụ thể, anion này là florua, và A bao gồm K.

Nguồn M có thể là hợp chất tan được trong axit flohydric. Như đã được mô tả trên đây, theo một số phương án, nguyên tố M là Si, Ge, Ti hoặc tổ hợp của chúng. Theo phương án cụ thể, M là Si. Ví dụ về các nguồn Si thích hợp bao gồm H_2SiF_6 , A_2SiF_6 , SiO_2 , SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OAc})_4$, tetraetyl orthosilicat ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) và tổ hợp của chúng. Ví dụ cụ thể về nguồn Si là H_2SiF_6 . Ví dụ về các nguồn Ge thích hợp bao gồm GeCl_4 , $\text{Ge}(\text{OEt})_4$, $\text{Ge}(\text{OPr})_4$, $\text{Ge}(\text{OMe})_4$, GeO_2 và tổ hợp của chúng.

Theo một số phương án, nguồn M và nguồn A đồng thời được bổ sung với nguồn mangan vào dung dịch nước axit flohydric để tạo thành dung dịch phản ứng. Tiếp theo, dung dịch phản ứng này được điện phân như được mô tả trong bản mô tả này.

Như đã được mô tả trên đây, việc điện phân được tiến hành trong thiết bị điện phân có một điện cực dương và một điện cực âm. Các vật liệu dẫn điện thích hợp bất kỳ mà bền về mặt hóa học trong axit flohydric có thể được sử dụng làm điện cực. Một vài kim loại thích hợp để làm điện cực là platin (Pt), rodi (Rh), vàng (Au), hoặc tổ hợp của chúng. Theo một phương án, điện cực platin được sử dụng. Một số phương án khác bao gồm Pt-10%Rh. Ví dụ về điện cực phi kim loại là than chì. Theo một phương án, nguồn điện cấp được nối với điện cực để cho dòng điện khoảng 0,75 A ở hiệu điện thế 3 V để tiến hành điện phân. Dung dịch phản ứng này có thể được khuấy liên tục trong quá trình điện phân.

Sau khi điện phân xong, thu được huyền phù, mà nó được lọc và tiếp theo, rửa tiếp theo là sấy khô để thu được sản phẩm ở dạng bột.

Tuy nhiên, tốc độ bổ sung các hợp phần, thời gian bổ sung và thứ tự bổ sung của chúng, nhiệt độ và nồng độ các chất phản ứng là không bị giới hạn, và có thể được điều chỉnh để tối ưu hóa tính năng của chất phát quang pha tạp Mn^{4+} thu được cho các ứng dụng cụ thể.

Theo một số phương án, trước tiên, dung dịch được tạo thành bằng cách hòa tan nguồn mangan trong dung dịch nước axit flohydric. Trước tiên, dung dịch mangan này được điện phân trong một khoảng thời gian bằng cách cho dòng điện đi qua dung dịch này để tạo thành dung dịch mangan đã điện phân. Trong một vài trường hợp, việc điện phân dung dịch mangan được tiến hành cho đến khi mangan thu được ở trạng thái hóa trị ba (ion Mn^{3+}) nghĩa là thường được nhận diện bằng cách quan sát dung dịch màu nâu đỏ. Tiếp theo, lượng thích hợp của nguồn M và nguồn A được kết hợp với dung dịch mangan đã điện phân để tạo thành dung dịch tổ hợp. Dung dịch tổ hợp này được điện phân tiếp bằng cách cho dòng điện qua dung dịch này, như được mô tả trên đây.

Nồng độ axit flohydric trong dung dịch nước được sử dụng trong quy trình theo sáng chế thường nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến khoảng 70% khối lượng, cụ thể là khoảng 40% khối lượng đến khoảng 55% khối lượng. Các axit khác có thể bao gồm trong dung dịch này, nếu muốn, như axit hexaflosilicic (H_2SiF_6).

Do đó, một số phương án của sáng chế đề xuất chế phẩm chất phát quang có nguồn gốc từ việc điện phân dung dịch phản ứng chứa nguồn mangan, nguồn nguyên tố có hóa trị bốn M và nguồn kim loại kiềm A, trong đó A được lựa chọn từ Li, Na, K, Rb, Cs và tổ hợp của chúng; và M được lựa chọn từ Si, Ge, Ti và tổ hợp của chúng. Chi tiết của quy trình này được mô tả trên đây.

Quy trình theo sáng chế cho phép kiểm soát của cỡ hạt của hạt chất phát quang thu được. Bằng cách tối ưu hóa các chi tiết của quy trình như lượng axit flohydric, lượng nguồn của các hợp phần, và khoảng thời gian điện phân, có thể thay đổi cỡ hạt của hạt chất phát quang thu được.

Theo một số phương án, chế phẩm chất phát quang có sự phân bố cỡ hạt với cỡ hạt D50 nhỏ hơn khoảng 50 micron. Theo một số phương án, cỡ hạt D50 nằm trong khoảng từ 20 micron đến khoảng 30 micron. Theo một số phương án, tập hợp hạt chất phát quang có cỡ hạt D90 nằm trong khoảng từ 30 micron đến khoảng 70 micron.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, trị số D như D90, D50 và D10 thường sử dụng để thể hiện sự phân bố cỡ hạt. D90, D50 hoặc D10 được xác định là trị số kích cỡ lần lượt tương ứng với sự phân bố kích cỡ lũy tích ở 90%, 50%, hoặc 10%, mà cho thấy 90%, 50%, hoặc 10% hạt của một mẫu nhỏ hơn trị số D90, D50, hoặc D10.

Theo một số phương án, chế phẩm chất phát quang có sự phân bố cỡ hạt với trị số D50 nhỏ hơn khoảng 10 micron. Theo phương án cụ thể, cỡ hạt D50 nằm trong khoảng từ 5 micron đến khoảng 15 micron. Theo một số phương án, cỡ hạt D90 nằm trong khoảng từ 10 micron đến khoảng 20 micron. Theo một số phương án, cỡ hạt D10 nằm trong khoảng từ 1 micron đến khoảng 10 micron. Theo phương án cụ thể, cỡ hạt D10/D50/D90 là 2/6/10 micron.

Sự phân bố cỡ hạt mịn của chất phát quang có thể có lợi cho các đặc tính mong muốn. Ví dụ, tốc độ trầm tích (hoặc tốc độ lắng) của hạt chất phát quang trong vật liệu bao nang (ví dụ, silicon) giảm theo cỡ hạt của hạt chất phát quang. Bằng cách kiểm soát cỡ hạt và sự phân bố cỡ hạt, tốc độ trầm tích của hạt có thể được điều chỉnh để phù hợp, chậm hơn hoặc nhanh hơn các chất phát quang khác trong hỗn hợp, và do đó, làm cho có thể kiểm soát việc tách của chất phát quang. Việc tách của chất phát quang có thể có lợi để bảo vệ chất phát quang pha tạp Mn^{4+} khỏi bị hỏng do các dòng kích thích. Ngoài ra, lượng và vị trí (gần hơn hoặc xa hơn so với vi mạch đèn LED) của hạt chất phát quang có thể được kiểm soát để đạt được điểm màu mong muốn. Hơn thế nữa, cỡ hạt mịn (như đã bàn luận trên đây) có thể cho phép sử dụng các kỹ thuật lắng phủ đơn giản, ví dụ kỹ thuật phun phủ.

Theo một phương án, chất phát quang pha tạp Mn^{4+} tổng hợp được cho tiếp xúc với chất tẩy tạp kim loại. Chất tẩy tạp kim loại loại bỏ các tạp chất của kim loại, mà có thể xuất hiện trong quá trình tổng hợp từ điện cực. Ví dụ về chất tẩy tạp kim loại để loại bỏ tạp chất platin contamination là Smopex®.

Sau khi kết thúc các bước của quy trình tổng hợp đã mô tả, chất phát quang pha tạp Mn^{4+} có thể qua quy trình xử lý như được mô tả trong patent Mỹ số US8,252,613. Theo một phương án, chất phát quang pha tạp Mn^{4+} tổng hợp được cho tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ cao. Nhiệt độ tại đó chất phát quang được cho tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo có thể nằm trong khoảng từ 200°C đến khoảng 900°C, cụ thể là nằm trong khoảng từ 350°C đến khoảng 600°C, và theo một số phương án từ khoảng 400°C đến khoảng 575°C. Theo một số phương án của sáng chế, nhiệt độ ít nhất là 100°C, cụ thể ít nhất là 225°C, và cụ thể hơn ít nhất là 350°C. Chất phát quang được cho tiếp xúc

với chất oxy hóa trong thời gian đủ để làm tăng tính năng và độ bền của chất phát quang thu được. 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, cụ thể ít nhất là bốn giờ, cụ thể hơn ít nhất là sáu giờ, và cụ thể nhất ít nhất là tám giờ.

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 lạnh. 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 nhỏ hơn hoặc bằng 5°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 lạnh có kiểm soát, nhiệt độ có thể giảm với tốc độ cao hoặc thấp hơn tốc độ kiểm soát ban đầu.

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 , 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 môi trường oxy hóa có thể thay đổi để thu được các đặc tính mong muốn của chất phát quang, đặc biệt 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, môi trường gồm khoảng 20% F_2 và khoảng 80% nitơ.

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 đạt được 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.

Theo một phương án, chất phát quang pha tạp Mn^{4+} được xử lý tiếp với dung dịch bão hòa chứa chế phẩm có công thức (II) trong dung dịch nước axit flohydric sau khi cho chất phát quang tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo. Nhiệt độ tại đó chất phát quang được cho tiếp xúc với dung dịch nằm trong khoảng từ 20°C đến khoảng 50°C. Khoảng thời gian cần để xử lý chất phát quang nằm trong khoảng từ một phút đến khoảng năm giờ, cụ thể là từ khoảng năm phút đến khoảng một giờ. Nồng độ axit flohydric trong dung dịch HF trong nước nằm trong khoảng từ 20% khối lượng đến khoảng 70% khối lượng, cụ thể là khoảng 40% khối lượng đến khoảng 70% khối lượng. Các dung dịch ít cô đặc có thể tạo ra chất phát quang với hiệu suất thấp hơn.



(II)

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, Hf, 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

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 của một đơn vị với điều kiện 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 tổ hợp trị số số học có thể giữa trị số nhỏ nhất đến trị số cao nhất được coi là được nêu một cách cụ thể trong bản mô tả theo cách tương tự.

Lượng mangan trong chất phát quang pha tạp Mn^{4+} thu được nằm trong khoảng từ 0,3 phần trăm khối lượng (% khối lượng) đến khoảng 2,5 % khối lượng, (từ khoảng 1,2 phần trăm mol (% mol) đến khoảng 10 % mol), tính theo tổng trọng lượng của tiền chất

hoặc chất phát quang. Theo một số phương án, lượng mangan nằm trong khoảng từ 0,3 % khối lượng đến khoảng 1,5 % khối lượng (từ khoảng 1,2 mol% đến khoảng 6 mol%), cụ thể từ khoảng 0,50 % khối lượng đến khoảng 0,85 % khối lượng (từ khoảng 2 mol% đến khoảng 3,4 mol%), và cụ thể hơn từ khoảng 0,65 % khối lượng đến khoảng 0,75 % khối lượng (từ khoảng 2,6 mol% đến khoảng 3 mol%). Theo các phương án khác, lượng mangan nằm trong khoảng từ 0,75 % khối lượng đến 2,5 % khối lượng (khoảng 3 mol% đến khoảng 10 mol%), cụ thể từ khoảng 0,9 % khối lượng to 1,5 % khối lượng (từ khoảng 3,5 mol% đến khoảng 6 mol%), cụ thể hơn từ khoảng 0,9 % khối lượng đến khoảng 1,4 % khối lượng (khoảng 3,0 mol% đến khoảng 5,5 mol%), và cụ thể hơn nữa từ khoảng 0,9 % khối lượng đến khoảng 1,3 % khối lượng (khoảng 3,5 mol% đến khoảng 5,1 mol%).

Theo một số phương án, sáng chế đề xuất thiết bị chiếu sáng chứa vật liệu chất phát quang được ghép phát xạ với nguồn ánh sáng. FIG. 1 minh họa thiết bị chiếu sáng hoặc tổ hợp phát sáng hoặc đèn 10 theo một phương án của sáng chế. Thiết bị chiếu sáng 10 bao gồm nguồn phát xạ chất bán dẫn, được thể hiện dưới dạng vi mạch diot 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 vật liệu 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 vào các lớp bán dẫn III-V, II-VI hoặc IV-IV thích hợp bất kỳ và có bước sóng phát ra cao nhất nằm trong khoảng từ 250 đến 550nm. Cụ thể, LED có thể chứa ít nhất một lớp chất bán dẫn bao gồm GaN, ZnSe hoặc SiC. Ví dụ, LED có thể bao 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 550 nm. Theo phương án cụ thể, vi mạch là LED phát tia UV gần hoặc màu xanh dương có đỉnh bước sóng phát 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 chất bán dẫn bao gồm, ví dụ, diot laze chất 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, sẽ được hiểu rằng vi mạch LED có thể được thay thế bởi các nguồn phát xạ trừ khi có quy định khác và chỉ dẫn bất kỳ đến chất bán dẫn, chất bán dẫn LED, hoặc vi mạch LED là đại diện duy nhất của nguồn phát xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, diot phát sáng hữu cơ.

Trong thiết bị chiếu sáng 10, vật liệu chất phát quang 22 được ghép phát xạ vào vi mạch LED 12. Vật liệu chất phát quang 22 bao gồm chất phát quang pha tạp Mn^{4+} như được mô tả trong các phương án nêu trên. Việc được ghép phát xạ được có nghĩa là các bộ phận được kết hợp với nhau vì vậy sự phát xạ được phát ra từ bộ phận này được truyền đến bộ phận khác. Vật liệu chất phát quang 22 được lắng phủ lên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, huyền phù gốc 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 đèn LED. Phương pháp này chỉ là ví dụ về các vị trí có thể của vật liệu chất phát quang 22 và LED 12. Do đó, vật liệu 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 gốc 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 màu trắng 24 truyền qua được các chi tiết này.

Theo phương án khác, vật liệu 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. Vật liệu 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 màu trắng. Nếu vật liệu chất phát quang được đặt rải rác bên trong vật liệu chất bao 20, thì bột chất huỳnh quang có thể được bổ sung vào tiền chất polyme hoặc silicon, và sau đó, tiền chất polyme có thể được lưu hóa để hóa rắn vật liệu polyme hoặc silicon trước hoặc sau khi nạp hỗn hợp này vào vi mạch LED 12. Ví dụ về tiền chất polyme bao gồm polyme dẻo nhiệt hoặc nhiệt rắn hoặc nhựa, ví dụ, nhựa epoxy. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác khác đã biết cũng có thể được sử dụng, như nạp chuyển.

Theo một số phương án, vật liệu chất bao 20 có chỉ số khúc xạ R, và chứa, ngoài chế phẩm chất huỳnh 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 $\leq 1,7$, cụ thể là $\leq 1,6$, và cụ thể hơn là $\leq 1,5$. Theo phương án cụ thể, chất pha loãng có công thức (II): $A_x[MF_y]$, và có chỉ số khúc xạ 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 qua 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, polyesters, nylon, polyeteimit, polyeteketon, polyme có nguồn gốc từ styren, acrylat, metacrylat, vinyl, vinyl axetat, etylen, propylen oxit, etylen oxit monome, hoặc copolyme của chúng, bao gồm các dẫn xuất halogen hóa và không halogen hóa. Các bột polyme 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 vật liệu 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. vật liệu 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 vật liệu chất phát quang 22, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng. Tất nhiên, vật liệu 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 ứng với kết cấu của FIG. 1, ngoại trừ vật liệu 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. Vật liệu 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. Việc phát xạ (được thể hiện bằng mũi tên 126) được phát bởi vi mạch LED 112 trộn với ánh sáng được phát bởi vật liệu chất phát quang 122, và ánh sáng hỗn hợp hiện ra dưới dạng ánh sáng trắng 124. Nếu vật liệu 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, polyme hoặc tiền chất silicon có thể được lưu hóa để hóa rắn polyme hoặc silicon. Các phương pháp đặt chất phát quang rải rác khác đã biết 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 vật liệu 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 vật liệu 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. Vật liệu 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 vật liệu 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 vật liệu 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 phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng không đáng kể của chất hấp thụ.

Như được thể hiện trong kết cấu thứ bốn 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 (cụ thể cho ứng dụng đèn nền) là diot phát sáng 550 loại gắn vào bề mặt ("SMD"), ví dụ như được minh họa trên FIG. 5. SMD này là "loại phát bên cạnh" 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, màn hình, 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 pha tạp Mn^{4+} theo sáng chế.

Khi được sử dụng với đèn LED phát ở bước sóng nằm trong khoảng từ 250 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 phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn nếu với một lượng không đáng kể của chất hấp thụ.

Ngoài chất phát quang pha tạp Mn^{4+} bên màu, vật liệu 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 màu trắng. Các nguồn chất phát quang bổ sung 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.

Nguồn chất phát quang bổ sung thích hợp để sử dụng trong vật liệu chất phát quang 22 bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở:

$((Sr_{1-z}(Ca, Ba, Mg, Zn)_z)_{1-(x+w)}(Li, Na, K, Rb)_wCe_x)_3(Al_{1-y}Si_y)O_{4+y+3(x-w)}F_{1-y-3(x-w)}$, $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$; $(Ca, Ce)_3Sc_2Si_3O_{12}$ (CaSiG); $(Sr, Ca, Ba)_3Al_{1-x}Si_xO_{4+x}F_{1-x}:Ce^{3+}$ (SASOF)); $(Ba, Sr, Ca)_5(PO_4)_3(Cl, F, Br, OH):Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)BPO_5:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6 \cdot vB_2O_3:Eu^{2+}$ (trong đó $0 < v \leq 1$); $Sr_2Si_3O_8 \cdot 2SrCl_2:Eu^{2+}$; $(Ca, Sr, Ba)_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$; $2SrO \cdot 0,84P_2O_5 \cdot 0,16B_2O_3:Eu^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4:Eu^{2+}$; $(Y, Gd, Lu, Sc, La)BO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $ZnS:Cu^+, Cl^-$; $ZnS:Cu^+, Al^{3+}$; $ZnS:Ag^+, Cl^-$; $ZnS:Ag^+, Al^{3+}$; $(Ba, Sr, Ca)_2Si_{1-\xi}O_{4-2\xi}:Eu^{2+}$ (trong đó $-0,2 \leq \xi \leq 0,2$); $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$; $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)_2S_4:Eu^{2+}$; $(Y, Gd, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_{5-\alpha}O_{12-3/2\alpha}:Ce^{3+}$ (trong đó $0 \leq \alpha \leq 0,5$); $(Ca, Sr)_8(Mg, Zn)(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $Na_2Gd_2B_2O_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_2P_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_3:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Gd, Y, Lu, La)VO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Ca, Sr)S:Eu^{2+}, Ce^{3+}$;

$\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$; $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$; $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$; $(\text{Y},\text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+},\text{Mo}^{6+}$;
 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_\beta\text{Si}_\gamma\text{N}_\mu:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $2\beta+4\gamma=3\mu$); $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x:\text{Eu}^{2+}$ (trong đó $0\leq x\leq 2$); $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$; $(\text{Lu},\text{Sc},\text{Y},\text{Tb})_{2-u-v}\text{Ce}_v\text{Ca}_{1+u}\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{P}_w(\text{Si},\text{Ge})_{3-w}\text{O}_{12-u/2}$
 (trong đó $0,5\leq u\leq 1$, $0<v\leq 0,1$, và $0\leq w\leq 0,2$); $(\text{Y},\text{Lu},\text{Gd})_{2-\phi}\text{Ca}_\phi\text{Si}_4\text{N}_{6+\phi}\text{C}_{1-\phi}:\text{Ce}^{3+}$, (trong đó $0\leq \phi\leq 0,5$); $(\text{Lu},\text{Ca},\text{Li},\text{Mg},\text{Y})$, α -SiAlON pha tạp với Eu^{2+} và/hoặc Ce^{3+} ;
 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+},\text{Ce}^{3+}$; β -SiAlON: $\text{Eu}^{2+}, 3,5\text{MgO}\cdot 0,5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$;
 $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$; $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$; $\text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3$, (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 $0\leq h\leq 0,2$, $0\leq r\leq 0,2$); $\text{Ca}_{1-2s-t}\text{Ce}_s(\text{Li},\text{Na})_t\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3$, (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 $0\leq \sigma\leq 0,2$, $0\leq \chi\leq 0,4$, $0\leq \phi\leq 0,2$).

Các chất khác thích hợp để sử dụng trong vật liệu chất phát quang 22 bao gồm polyme điện phát quang như polyflore, tốt hơn là poly(9,9-dioctylflore) và copolyme của chúng, như poly(9,9'-dioctylflore-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 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 huỳnh 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.

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 phát ra mong muốn. Tỷ phần tương đối của mỗi loại chất phát quang trong các 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 màu 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 vật liệu 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/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 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.

Chất phát quang pha tạp Mn^{4+} 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 huỳnh quang, trong ống tia âm cực, trong thiết bị màn hình plasma hoặc trong màn hình tinh thể lỏng (LCD). Các chất này còn có thể được sử dụng làm thiết bị đếm nhấp nháy trong nhiệt lượng kế điện từ, trong máy ảnh tia gama, 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 dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa, và không nên được hiểu là bất kỳ dạng giới hạn nào đối với phạm vi của sáng chế được yêu cầu bảo hộ.

Ví dụ 1

MnF_2 (0,082 gam) được trộn trong 70 ml dung dịch HF khoảng 48 phần trăm trong nồi platin. Ngâm một dải platin vào dung dịch. Trong khi khuấy, dung dịch này được điện phân với điện thế khoảng 3 von và dòng điện khoảng 0,75 A cho đến khi thu được dung dịch màu nâu đỏ. Khi dung dịch màu nâu đỏ được tạo thành, 7,5 ml H_2SiF_6 và 4,05 gam KHF_2 được bổ sung vào dung dịch, và tiếp tục điện phân ở 3 von và 0,75 A trong khoảng 2-3 giờ. Huyền phù màu vàng nhạt được tạo thành. Huyền phù này được lọc, tiếp theo là rửa bằng axeton. Cuối cùng, sản phẩm bột thu được được sấy khô trong chân không ở khoảng 100°C.

Tiếp theo, xác định đặc điểm bột thu được để phân tích cấu trúc tinh thể của nó bằng cách sử dụng phổ nhiễu xạ tia X trên mẫu bột. Bột này được xác định là có cấu trúc tinh thể tương tự với K_2SiF_6 , xác nhận việc tạo thành phức florua. Ngoài ra, xác định đặc điểm bột này để đo phổ phát xạ của nó bằng cách sử dụng quang phổ kế. Fig. 6 thể hiện phổ phát xạ của sản phẩm bột thu được. Sản phẩm bột phát huỳnh quang màu đỏ khi được

chiếu ánh sáng xanh dương hoặc UV, chứng tỏ việc tạo thành phức florua pha tạp Mn^{4+} nghĩa là, chất phát quang được thể hiện dưới dạng $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$. Chất phát quang được đo hiệu suất lượng tử ở bước sóng kích thích 450 nm bằng cách sử dụng hệ thống đo hiệu suất lượng tử. Hiệu suất lượng tử của chất phát quang đo được là khoảng 76.

Tiếp theo, phân tích chất phát quang bằng cách sử dụng thiết bị phân tích cỡ hạt (Malvern). Đã quan sát thấy rằng chất phát quang này chủ yếu gồm các hạt có cỡ hạt D10/D50/D90 vào khoảng 2/6/20 micron.

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 này. Do đó, cần phải hiểu rằng các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo nhằm để bao gồm tất cả các cải biến và thay đổi nằm trong phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình tổng hợp chất phát quang pha tạp Mn^{4+} 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, Hf, 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;

quy trình này bao gồm bước điện phân dung dịch phản ứng bao gồm nguồn mangan, nguồn M và nguồn A.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước điện phân dung dịch phản ứng bao gồm các công đoạn:

cho dòng điện qua dung dịch bao gồm nguồn mangan để tạo thành dung dịch mangan đã điện phân,

kết hợp nguồn M và nguồn A với dung dịch mangan đã điện phân để tạo thành dung dịch tổ hợp; và

cho dòng điện qua dung dịch tổ hợp này.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó dung dịch mangan còn bao gồm axit flohydric.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn mangan là hợp chất bao gồm Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} hoặc tổ hợp của chúng.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn mangan là MnF_2 , MnF_3 , $MnCl_3$, $MnCl_2$, MnO_2 hoặc tổ hợp của chúng.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó M là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn M là H_2SiF_6 , A_2SiF_6 , SiO_2 , $SiCl_4$, $Si(OAc)_4$ hoặc tổ hợp của chúng.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn A là AF, ACl, AOCH₃, A₂C₂O₄, AH₂PO₄, hoặc tổ hợp của chúng.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó nguồn A là KF, KHF₂, hoặc tổ hợp của chúng.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất phát quang pha tạp Mn⁴⁺ có công thức I là A₂[MF₆]:Mn⁴⁺, trong đó A là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng; và M là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất phát quang pha tạp Mn⁴⁺ có công thức I là K₂SiF₆:Mn⁴⁺.

1/4

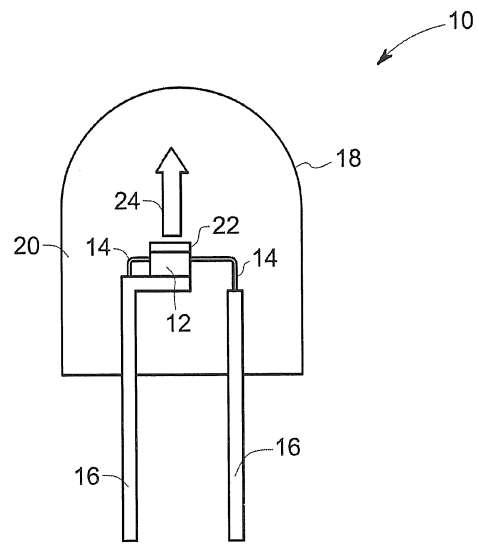


FIG. 1

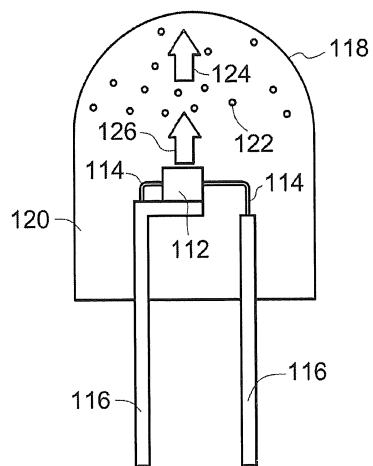
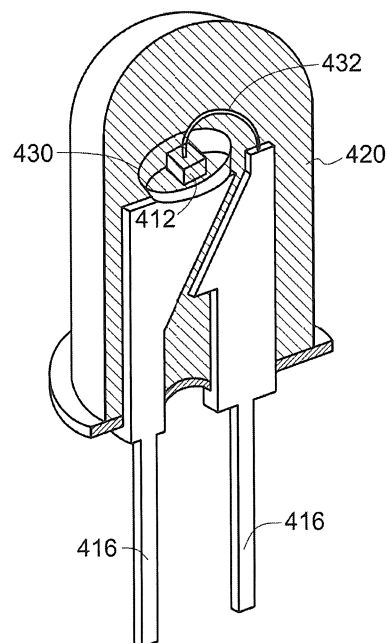
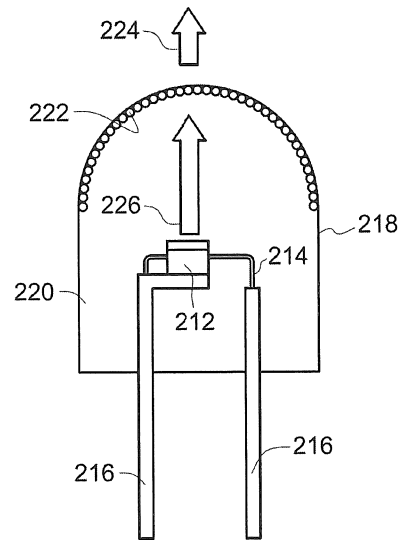


FIG. 2

2/4



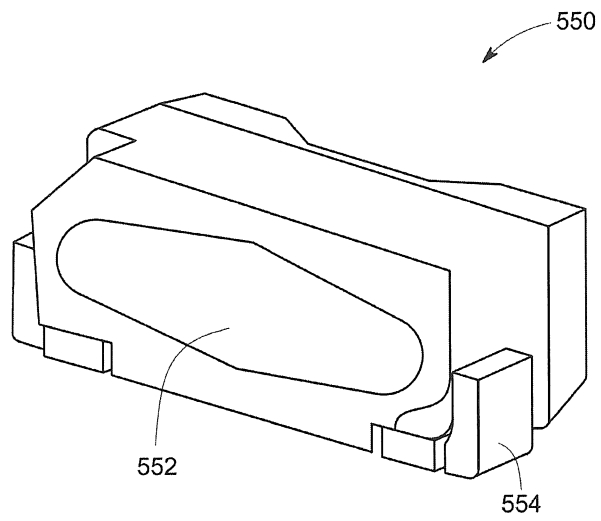


FIG. 5

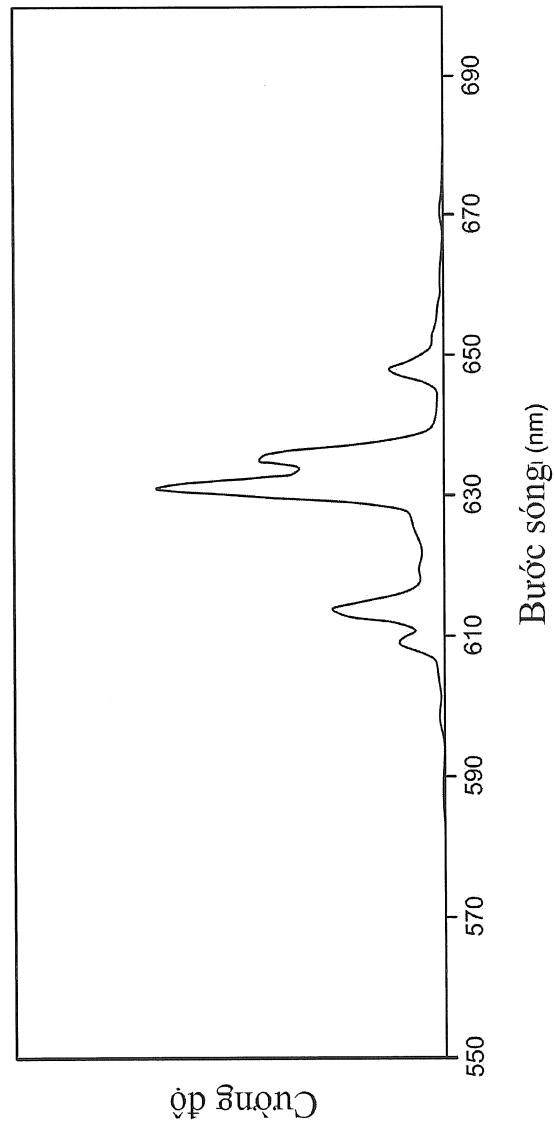


FIG. 6