



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

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



1-0038520

(51)⁷ H01L 33/50; C09K 11/61; H01L 33/56; (13) B
C09K 11/02; C09K 11/77

(21) 1-2019-01114 (22) 15/09/2017
(86) PCT/US2017/051706 15/09/2017 (87) WO/2018/089100 17/05/2018
(30) 15/238,989 17/08/2016 US
(45) 25/01/2024 430 (43) 26/08/2019 377A
(73) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
1 River Road, Schenectady, New York 12345, United States of America
(72) MURPHY, James Edward (US); BEERS, William Winder (US); COHEN, William
Erwin (US).
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ PHOTPHO ĐƯỢC TRÁNG PHỦ

(57) Sáng chế đề cập đến photpho được tráng phủ, thiết bị chiếu sáng và quy trình điều chế photpho được tráng phủ. Photpho được tráng phủ này bao gồm vỏ chứa photpho thứ nhất được pha Mn^{4+} có công thức I



được đặt trực tiếp lên lõi chứa photpho thứ hai. Photpho thứ hai là chất khác với hợp chất có công thức (I) hoặc công thức II



trong đó

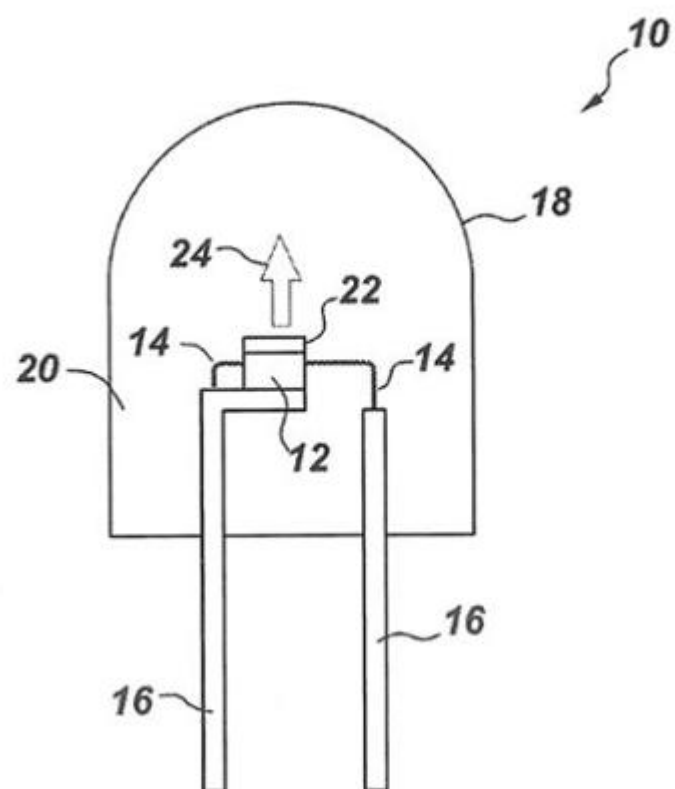
A độc lập tại mỗi lần xuất hiện là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M độc lập tại mỗi lần xuất hiện là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta,

Bi, Gd hoặc tổ hợp của chúng;

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

y là 5, 6, hoặc 7.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến photpho được tráng phủ, thiết bị chiếu sáng và quy trình điều chế photpho được tráng phủ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Photpho phát ánh sáng đỏ trên cơ sở nguyên liệu florua phức hợp được hoạt hóa bởi Mn^{4+} , như được mô tả trong các Patent Mỹ số US 7,358,542, US 7,497,973, và US 7,648,649 có thể được sử dụng kết hợp với photpho phát ra ánh sáng vàng/xanh như YAG:Ce hoặc các hỗn hợp granet khác để thu được ánh sáng trắng ấm áp ($CCTs < 5.000\text{ K}$ về quỹ tích vật thể đen, chỉ số tạo màu (CRI - color rendering index) $CRI > 80$) từ đèn LED xanh da trời, tương đương với chỉ số tạo màu bởi đèn huỳnh quang, đèn sợi đốt và đèn halogen hiện tại. Những vật liệu này hấp thụ mạnh ánh sáng màu xanh da trời và phát ra ánh sáng hiệu quả từ 610 - 635nm với ít phát xạ NIR/đỏ đậm. Do đó, hiệu suất sáng đạt cực đại so với photpho đỏ mà có độ phát xạ đáng kể về đỏ đậm mà độ nhạy mắt kém. Hiệu suất lượng tử có thể vượt quá 85% khi kích thích ánh sáng xanh da trời (440-460nm).

Gói LED gồm hỗn hợp gồm photpho phát ánh sáng đỏ và các photpho khác có thể gặp phải các vấn đề bao gồm sự tách pha và sự tán xạ ánh sáng do sự không khớp về chỉ số khúc xạ giữa photpho và các vật liệu kết dính. Theo đó, cần phải có vật liệu photpho có thể làm giảm bớt các vấn đề có thể nảy sinh đối với hỗn hợp pha trộn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Tóm lại, theo một khía cạnh, sáng chế đề cập đến photpho được tráng phủ gồm phần vỏ chứa photpho thứ nhất được pha Mn^{4+} có công thức I



được đặt trực tiếp lên lõi chứa photpho thứ hai. Photpho thứ hai là vật liệu khác với hợp chất có công thức I hoặc công thức II



Đối với hợp chất có công thức I và II

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

M độc lập tại mỗi lần xuất hiện là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

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

y là 5, 6, hoặc 7.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các đặc điểm, khía cạnh và ưu điểm của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn với phần mô tả chi tiết dưới đây cùng với việc với tham chiếu đến các hình vẽ kèm theo trong đó các đặc điểm giống nhau thể hiện các phần giống nhau xuyên suốt phần hình vẽ, trong đó:

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

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

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

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

Fig. 5 là hình phối cảnh dạng sơ đồ của đèn LED chiếu sáng ngược linh kiện lắp ráp bề mặt (SMD - surface-mounted device).

Fig. 6 là biểu đồ thể hiện quang phổ phát xạ của photpho được tráng phủ theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Photpho được pha Mn^{4+} trong công thức I là chất tạo thành vỏ của photpho được tráng phủ là các hợp chất phối trí chứa ít nhất một tâm phối trí được bao quanh bởi các ion florua hoạt động như các phối tử, và được bù điện tích bằng các ion đối khi cần. Trong một ví dụ, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, tâm phối trí là Si và ion đối là K. Ion hoạt hóa Mn^{4+} cũng hoạt động như một tâm phối trí, thay thế một phần của tâm của mạng lưới gốc, ví dụ, Si. Mạng lưới gốc (bao gồm ion đối lập) còn có thể biến đổi tính chất kích thích và phát xạ của ion hoạt hóa.

Hàm lượng mangan trong photpho có công thức I nằm trong khoảng từ 1% mol đến khoảng 30% mol, cụ thể là từ khoảng 3% mol đến khoảng 20% mol. Trong các phương án mà công thức photpho I là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, hàm lượng mangan nằm trong từ khoảng 1% mol (khoảng 0,25% trọng lượng) đến khoảng 25% mol (khoảng 6% trọng lượng), tốt hơn là từ khoảng 2% mol (khoảng 0,5% trọng lượng) đến khoảng 20 mol (khoảng 5% trọng lượng), và tốt hơn nữa là từ khoảng 2% mol (khoảng 0,5% trọng lượng) đến khoảng 4% trọng lượng (khoảng 16,5% mol).

Theo các phương án cụ thể, tâm phối trí của photpho, là M trong công thức I, là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc tổ hợp của chúng. Cụ thể hơn, tâm phối trí là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng, và ion đối, hoặc A trong công thức I là Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng, và y là 6. Ví dụ về photpho có công thức I bao gồm $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_2\text{SnF}_6:\text{Mn}^{4+}$, Cs_2TiF_6 , Rb_2TiF_6 , Cs_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , $\text{Na}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{Na}_2\text{ZrF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{ZrF}_7:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{BiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{YF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{LaF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{GdF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{NbF}_7:\text{Mn}^{4+}$, $\text{K}_3\text{TaF}_7:\text{Mn}^{4+}$. Theo các phương án cụ thể, photpho có công thức là $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$.

Theo một số phương án, lõi của photpho được tráng phủ là phức hợp gồm photpho phát ra khoảng ánh sáng xanh lá cây. Photpho được tráng phủ này phát ra cả khoảng ánh sáng vàng-xanh và đỏ, và khi được sử dụng kết hợp với đèn LED xanh da trời, có thể không cần các photpho khác để tạo ra ánh sáng trắng. Các ví dụ về photpho xanh lá cây có thể tạo thành lõi bao gồm granet được pha Ce^{3+} , và photpho oxy nitrua được pha Eu^{2+} . Granet được pha Ce^{3+} thích hợp bao gồm ytri nhôm granet được pha Ce^{3+} , cụ thể là $(\text{Y,Gd,Tb,La,Sm,Pr,Lu})_3(\text{Al,Ga})_{5-\alpha}\text{O}_{12-3/2\alpha}:\text{Ce}^{3+}$ (trong đó $0 \leq \alpha \leq 0,5$), cụ thể hơn là ytri nhôm granet được pha Ce^{3+} . Photpho oxy nitrua được pha Eu^{2+} bao gồm

photpho β -SiAlON được pha Eu^{2+} như các chất được mô tả trong US 7,544,310, và các bằng sáng chế khác được chuyển nhượng cho National Institute for Materials Science, và US 8,237,348, và bằng sáng chế khác được chuyển nhượng cho Sharp Kabushiki Kaisa.

Theo một số phương án khác, lõi của photpho được tráng phủ được cấu thành từ photpho nitrua được pha Eu^{2+} phát ra khoảng ánh sáng đỏ. Các ví dụ về photpho đỏ có thể tạo thành lõi bao gồm $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ và photpho nitrua được pha Eu^{2+} như $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$, và $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$.

Nhìn chung, lõi của photpho được tráng phủ là phức hợp của vật liệu khác với hợp chất có công thức I hoặc công thức II ổn định với các điều kiện để điều chế lớp phủ có thể bao gồm tiếp xúc với axit mạnh như HF, các chất oxy hóa như khí flo, và nhiệt độ cao. Photpho được tráng phủ có thể được điều chế bằng cách cho hỗn dịch của photpho mà sẽ tạo thành lõi của photpho được tráng phủ trong dung dịch HF tiếp xúc với nguồn Mn^{4+} , A^+ , và M. Theo một số phương án, photpho được điều chế bằng cách thêm từ từ dung dịch thứ nhất chứa nguồn M và HF và dung dịch thứ hai chứa nguồn Mn vào photpho lõi được tạo huyền phù với sự có mặt của nguồn A, để tạo thành photpho được tráng phủ.

Các vật liệu được sử dụng làm nguồn Mn bao gồm, ví dụ, K_2MnF_6 , KMnO_4 , K_2MnCl_6 , MnF_4 , MnF_3 , MnF_2 , MnO_2 , và tổ hợp của chúng và cụ thể là K_2MnF_6 . Khi photpho vỏ là K_2SiF_6 , nguồn của M có thể là hợp chất chứa Si, tan tốt trong dung dịch, ví dụ, H_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 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 tốt hơn bởi vì nó có độ hòa tan trong nước rất cao, và nó không chứa phần tử kim loại kiềm dưới dạng tạp chất. Nguồn của M có thể là một hợp chất hoặc tổ hợp của hai hoặc nhiều hợp chất. Hàm lượng vật liệu thô thường được sử dụng phù hợp với hợp chất mong muốn, ngoại trừ, trong một vài phương án, có thể xuất hiện quá nhiều nguồn của A.

Photpho được tráng phủ có thể trải qua quá trình xử lý sau tổng hợp giúp làm tăng độ ổn định màu của photpho có công thức I mà không gây hại cho photpho trong lõi. Cụ thể là, photpho được tráng phủ có thể tiếp xúc với chất oxy hóa chứa flo ở dạng khí tại nhiệt độ cao như được mô tả trong bằng sáng chế số US 8,309,724. Khoảng

nhệt độ nằm trong từ khoảng 200°C đến khoảng 700°C, cụ thể là từ khoảng 350°C đến khoảng 700°C trong quá trình tiếp xúc, và theo một số phương án là từ khoảng 500°C đến khoảng 700°C. Photpho được cho tiếp xúc với chất oxi hóa trong một khoảng thời gian đủ để chuyển hóa nó thành photpho ổn định màu. Thời gian và nhiệt độ có mối quan hệ với nhau, và có thể được điều chỉnh cùng nhau, ví dụ, tăng thời gian trong khi giảm nhiệt độ, hoặc tăng nhiệt độ trong khi giảm thời gian. Theo các phương án cụ thể, thời gian ít nhất là một giờ, tốt hơn là ít nhất bốn giờ, tốt hơn nữa là ít nhất sáu giờ, và tốt nhất là ít nhất tám giờ.

Các chất oxi 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 , C_1 - C_4 florua cacbon, hoặc tổ hợp của chúng. Các ví dụ về florua cacbon thích hợp bao gồm CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , CHF_3 , CF_3CH_2F , và CF_2CHF . Theo các phương án cụ thể, chất oxi hóa chứa flo là F_2 . Hàm lượng chất oxi hóa trong không khí có thể thay đổi để thu được photpho ổn định màu, đặc biệt là kết hợp với việc thay đổi thời gian và nhiệt độ. Trong khi chất oxi hóa chứa flo là F_2 , không khí có thể chứa ít nhất 0,5% F_2 , mặc dù theo một số phương án hàm lượng thấp hơn có thể có hiệu quả. Cụ thể, không khí có thể chứa ít nhất 5% F_2 và tốt hơn nếu chứa ít nhất 20% F_2 . Không khí còn có thể có thêm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, kết hợp với chất oxi hóa chứa flo bất kỳ. Theo các phương án cụ thể, không khí được cấu thành từ khoảng 20% F_2 và khoảng 80% nitơ.

Photpho được tráng phủ có thể được xử lý cùng với dung dịch của hợp chất có công thức II trong dung dịch axit flohydric chứa nước, như đã mô tả trong bằng sáng chế số US 8,252,613, US 8,710,487, và US 2015/0054400 trước hoặc sau khi tiếp xúc với chất oxi hóa chứa flo, hoặc cả trước và sau. Dung dịch có thể là bão hòa hoặc gần bão hòa. Dung dịch gần bão hòa là dung dịch có 1-10% dung môi vượt quá hàm lượng yêu cầu để tạo thành dung dịch bão hòa. Nhiệt độ tại đó photpho được cho tiếp xúc với dung dịch không bị giới hạn cụ thể và có thể được lựa chọn theo sự thuận tiện, mặc dù các tham số khác như thời gian hoặc nồng độ có thể được điều chỉnh tại nhiệt độ cao hoặc thấp để thu được các đặc tính mong muốn của photpho. Theo các phương án cụ thể, khoảng nhiệt độ từ khoảng 20°C đến khoảng 50°C. Thời gian cần để xử lý photpho nằm trong khoảng từ một phút đến khoảng năm phút, tốt hơn là từ khoảng

năm phút đến khoảng một giờ. Nồng độ của axit flohydric trong dung dịch chứa nước HF nằm trong khoảng từ 20% trọng lượng/trọng lượng đến khoảng 70% trọng lượng/trọng lượng, cụ thể là khoảng 40% trọng lượng/trọng lượng đến khoảng 70% trọng lượng/trọng lượng.

Thiết bị chiếu sáng hoặc thiết bị phát xạ ánh sáng hoặc đèn 10 theo một phương án trong sáng chế được minh họa trong Fig. 1. Thiết bị chiếu sáng 10 có cấu tạo gồm một nguồn bức xạ bán dẫn, dưới dạng chip điốt phát quang (LED) 12, và các dây dẫn chính 14 nối điện với chip LED. Các dây dẫn chính 14 là dây mỏng đỡ bởi (các) khung dây dẫn 16 dày hơn hoặc dây dẫn chính có thể là các điện cực tự đỡ và có thể bỏ đi khung dây dẫn. Dây dẫn chính 14 cung cấp dòng điện cho chip LED 12 và do đó làm cho chip này phát ra bức xạ.

Đèn có thể bao gồm nguồn sáng UV hoặc nguồn sáng xanh bán dẫn bất kỳ mà có thể tạo ra ánh sáng trắng khi sự bức xạ được phát ra của nó được hướng đến photpho. Theo một phương án, nguồn ánh sáng bán dẫn là LED phát ra ánh sáng xanh da trời được pha nhiều tạp chất khác nhau. Do đó, LED có thể bao gồm diot bán dẫn dựa trên lớp bán dẫn bất kỳ III-V, II-VI hoặc IV-IV thích hợp và có bước sóng phát xạ từ 250 đến 550nm. Cụ thể là, LED có thể là chất bán dẫn indii gali (nhôm) nitrua có bước sóng phát xạ lớn hơn khoảng 250nm và nhỏ hơn khoảng 550nm. Theo một phương án cụ thể, chip là LED phát sáng màu xanh hoặc gần UV có đỉnh phát xạ tại bước sóng từ khoảng 400 đến khoảng 500nm. Các chất bán dẫn LED này đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật. Nguồn bức xạ đã được mô tả trong bản mô tả này dưới dạng LED cho thuận tiện. Tuy nhiên, như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ này có nghĩa là bao gồm tất cả các nguồn bức xạ bán dẫn bao gồm, ví dụ, các đi-ốt laze bán dẫn. Hơn nữa, mặc dù thảo luận chung của các cấu trúc mẫu của sáng chế được thảo luận ở đây hướng tới các nguồn ánh sáng trên cơ sở LED vô cơ, nó nên được hiểu rằng chip LED có thể được thay thế hoặc được bổ sung bằng nguồn bức xạ khác trừ khi các ghi chú khác và tham chiếu bất kỳ đến chất bán dẫn, LED bán dẫn hoặc chip LED chỉ là đại diện cho nguồn bức xạ thích hợp bất kỳ, bao gồm, nhưng không giới hạn ở, điốt phát quang hữu cơ.

Trong thiết bị chiếu sáng 10, chế phẩm photpho 22 được ghép nối bức xạ với

chip LED 12. Được ghép nối bức xạ có nghĩa là các phần tử được liên kết với nhau sao cho bức xạ phát ra từ phần tử này được truyền đến phần tử kia. Chế phẩm photpho 22 được đặt lên LED 12 bằng phương pháp thích hợp bất kỳ. Ví dụ, hỗn dịch trên cơ sở nước của (các) photpho có thể được tạo ra, và được phủ dưới dạng lớp photpho lên bề mặt LED. Theo phương pháp này, huyền phù đặc silicon trong đó các hạt photpho được treo lơ lửng ngẫu nhiên được đặt xung quanh LED. Phương pháp này chỉ đơn thuần là một ví dụ về các vị trí có thể có của chế phẩm photpho 22 và LED 22. Do đó, chế phẩm photpho 22 có thể được phủ lên trên hoặc trực tiếp lên bề mặt phát ra ánh sáng của chip LED 12 bằng cách phủ và làm khô hỗn dịch photpho trên chip LED 12. Trong trường hợp hỗn dịch trên cơ sở silicon, hỗn dịch được lưu hóa tại nhiệt độ thích hợp. Cả vỏ 18 và chất bao 20 nên là trong suốt để cho phép ánh sáng trắng 24 được truyền qua các phần tử này. Mặc dù không nhằm giới hạn ở đó, theo một số phương án, kích thước hạt trung bình của chế phẩm photpho nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 50 micromet, cụ thể là từ khoảng 15 đến khoảng 35 micromet.

Theo các phương án khác, chế phẩm photpho 22 được rải trong vật liệu làm chất bao 20, thay vì được tạo ra trực tiếp trên chip LED 12. Photpho (ở dạng bột) có thể được rải trong một vùng của vật liệu làm chất bao 20 hoặc xuyên suốt khắp toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Ánh sáng xanh được phát ra bởi chip LED 12 kết hợp với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm photpho 22, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng. Nếu photpho được rải trong vật liệu làm chất bao 20, sau đó bột photpho có thể được thêm vào tiền chất polyme hoặc silicon, được tải xung quanh chip LED 12, và sau đó tiền chất polyme có thể được lưu hóa để đóng rắn thành vật liệu polyme hoặc silicon. Các phương pháp rải photpho đã biết khác cũng được sử dụng, như chuyển tải.

Theo một số phương án, vật liệu làm chất bao 20 là chất nền silicon có chỉ số khúc xạ R , và, ngoài chế phẩm photpho 22 còn chứa chất pha loãng có độ hấp thụ nhỏ hơn khoảng 5% và chỉ số khúc xạ là $R \pm 0,1$. Chất pha loãng có chỉ số khúc xạ $\leq 1,7$, tốt hơn là $\leq 1,6$, và tốt hơn nữa là $\leq 1,5$. Theo các phương án cụ thể, chất pha loãng là chất có công thức II, và có chỉ số khúc xạ khoảng 1,4. Thêm chất không hoạt quang vào hỗn hợp photpho/silicon có thể tạo ra nhiều phân phối từng bậc của thông lượng ánh sáng thông qua hỗn hợp photpho/chất bao và có thể dẫn đến ít gây hại cho

photpho. Các chất thích hợp để làm chất pha loãng bao gồm các 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 các polyme có chỉ số khúc xạ nằm trong khoảng từ 1,254 đến khoảng 1,7. Các ví dụ không giới hạn về các polyme thích hợp để sử dụng làm chất pha loãng bao gồm polycacbonat, polyeste, nylon, polyetherimit, polyetexeton, và các polyme có nguồn gốc từ styren, acrylat, metacrylat, vinyl, vinyl axetat, etylen, propylen oxit, và etylen oxit monome, và các copolyme của chúng, bao gồm các dẫn xuất được halogen hóa và không được halogen hóa. Bột polyme này có thể kết hợp trực tiếp vào trong các chất bao silicon trước khi lưu hóa silicon.

Theo các phương án khác nữa, chế phẩm photpho 22 được phủ lên trên bề mặt của vỏ 18, thay vì được tạo ra trên chip LED 12. Chế phẩm photpho tốt hơn nếu được phủ lên bề mặt trong của vỏ 18, mặc dù photpho có thể được phủ lên bề mặt ngoài của toàn bộ vỏ, nếu muốn. Chế phẩm photpho 22 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ phủ lên phần trên cùng bề mặt của vỏ. Ánh sáng UV/xanh da trời được phát ra bởi chip LED 12 kết hợp với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm photpho 22, và được kết hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng. Theo một số phương án, photpho có thể được tải lên tại hai hoặc ba vị trí bất kỳ hoặc tại vị trí thích hợp khác bất kỳ, như tách riêng khỏi vỏ hoặc hợp nhất vào trong đèn LED.

Fig. 2 minh họa cấu trúc thứ hai của hệ thống theo sáng chế. Các số tương ứng từ các Fig. 1-4 (ví dụ, 12 trong Fig. 1 và 112 trong Fig. 2) đề cập đến các cấu trúc tương ứng trong mỗi hình vẽ, trừ khi được chỉ ra khác. Cấu trúc theo phương án được thể hiện trong Fig. 2 giống với cấu trúc trong Fig. 1, ngoại trừ việc chế phẩm photpho 122 được rải trong vật liệu làm chất bao 120, thay vì được tạo ra trực tiếp trên chip LED 112. Photpho (ở dạng bột) có thể được rải trong một vùng của vật liệu làm chất bao hoặc xuyên suốt khắp toàn bộ thể tích của vật liệu chất bao. Bức xạ (biểu diễn dưới dạng mũi tên 126) được phát ra bởi chip LED 112 kết hợp với ánh sáng được phát ra bởi photpho 122, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng 124. Nếu photpho được rải trong vật liệu làm chất bao 120, sau đó bột photpho có thể được thêm vào tiền chất polyme, và được nạp xung quanh chip LED 112. Tiền chất polyme hoặc silicon sau đó có thể được lưu hóa để đóng rắn polyme hoặc silicon. Các phương

pháp rải photpho đã biết khác, như đúc ép chuyên cũng có thể được sử dụng.

Fig. 3 minh họa cấu trúc có thể có thứ ba của hệ thống theo sáng chế. Cấu trúc theo phương án được thể hiện trong Fig. 3 giống với cấu trúc trong Fig. 1, ngoại trừ việc chế phẩm photpho 222 được phủ lên trên bề mặt của lớp vỏ 218, thay vì được tạo ra trên chip LED 212. Chế phẩm photpho 222 tốt hơn nếu được phủ lên bề mặt trong của vỏ 218, mặc dù photpho có thể được phủ lên bề mặt ngoài của vỏ, nếu muốn. Chế phẩm photpho 222 có thể được phủ lên toàn bộ bề mặt của vỏ hoặc chỉ phủ lên phần trên cùng bề mặt của vỏ. Bức xạ 226 được phát ra bởi chip LED 212 kết hợp với ánh sáng được phát ra bởi chế phẩm photpho 222, và ánh sáng hỗn hợp xuất hiện dưới dạng ánh sáng trắng 224. Các cấu trúc trong các hình vẽ Fig. 1-3 có thể được kết hợp, và photpho có thể được đặt tại hai hoặc ba vị trí bất kỳ hoặc tại vị trí thích hợp khác bất kỳ, như tách riêng khỏi vỏ, hoặc hợp nhất vào trong đèn LED.

Theo cấu trúc bất kỳ trong số các kết cấu nêu trên, đèn cũng có thể gồm nhiều hạt tán xạ (không được minh họa), mà được nhúng vào vật liệu làm chất bao. Các ví dụ về các hạt tán xạ có thể được sử dụng bao gồm, nhưng không giới hạn ở, nhôm và titan. Các hạt tán xạ tán xạ hiệu quả ánh sáng định hướng được phát ra từ chip LED, tốt hơn nếu với lượng hấp thụ không đáng kể.

Như được thể hiện trong cấu trúc thứ tư trong Fig. 4, chip LED 412 có thể được lắp vào trong cốc phản xạ 430. Cốc 430 có thể được làm từ hoặc được phủ bằng chất điện môi, như nhôm, titan, hoặc bột điện môi khác đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, hoặc được phủ bằng kim loại phản xạ, như nhôm hoặc bạc. Bộ phận còn lại của cấu trúc theo phương án được thể hiện trong Fig. 4 giống với những bộ phận còn lại trong các hình vẽ trước đó, và có thể bao gồm hai dây dẫn chính 416, dây dẫn điện 432, và vật liệu làm chất bao 420. Cốc phản xạ 430 được đỡ bằng dây dẫn chính thứ nhất 416 và dây dẫn điện 432 được sử dụng để nối điện chip LED 412 với dây dẫn chính thứ hai 416.

Cấu trúc khác (cụ thể là với các ứng dụng chiếu ngược sáng) là điốt phát quang loại linh kiện lắp ráp bề mặt (surface mounted device - "SMD") 550, ví dụ, như được minh họa trong Fig. 5. SMD này là "kiểu phát xạ bên" và có cửa sổ phát xạ ánh sáng 552 trên phần nhô ra của bộ phận dẫn ánh sáng 554. Gói SMD có thể bao gồm chip

LED như được mô tả ở trên, và vật liệu photpho bao gồm photpho được tráng phủ theo sáng chế. Các thiết bị chiếu sáng ngược bao gồm, nhưng không giới hạn ở TV, máy tính, và thiết bị cầm tay khác như điện thoại thông minh và máy tính bảng.

Khi được sử dụng với LED phát xạ tại bước sóng từ 350 đến 550nm và một hoặc nhiều photpho thích hợp khác, hệ thống phát sáng thu được có thể tạo ra ánh sáng có màu trắng. Đèn 10 cũng có thêm các hạt tán xạ (không được minh họa), mà được nhúng rải vào trong vật liệu làm chất bao. Các hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, nhôm hoặc titan. Các hạt tán xạ tán xạ hiệu quả ánh sáng định hướng được phát ra từ chip LED, tốt hơn nếu với lượng hấp thụ không đáng kể.

Ngoài photpho được tráng phủ theo sáng chế, chế phẩm photpho 22 có thể chứa một hoặc nhiều photpho khác. Các photpho phát ra khoảng ánh sáng xanh lá cây, xanh da trời, vàng, đỏ hoặc cam có thể được sử dụng trong hỗn hợp pha trộn để điều chỉnh màu sắc của ánh sáng được phát ra và tạo thành phân bố công suất phổ chuyên biệt. Các chất khác thích hợp để sử dụng trong chế phẩm photpho 22 bao gồm polyme điện phát quang như polyflorene, tốt hơn là poly(9,9-dioctyl floren) và các copolyme của nó, như poly(9,9'-dioctylflorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)diphenylamin) (F8-TFB); poly(vinylcarbazol); và polyphenylenvinylene và các dẫn xuất của chúng. Ngoài ra, lớp phát xạ ánh sáng có thể bao gồm các thuốc nhuộm lân quang màu xanh da trời, vàng, cam, xanh lá cây, đỏ hoặc phức hợp kim loại hoặc tổ hợp của chúng. Vật liệu thích hợp sử dụng làm thuốc nhuộm lân quang bao gồm, nhưng không giới hạn ở, tris(1-phenylisoquinolin) iridi (III) (thuốc nhuộm đỏ), tris(2-phenylpyridin) iridi (thuốc nhuộm xanh lục) và iridi (III) bis(2-(4,6-diflophenyl)pyridinato-N,C2) (thuốc nhuộm xanh dương). Phức hợp kim loại lân quang và phát quang thương mại từ ADS (American Dyes Source, Inc.) cũng có thể được sử dụng. Thuốc nhuộm xanh lục ADS bao gồm ADS060GE, ADS061GE, ADS063GE, và ADS066GE, ADS078GE, và ADS090GE. Thuốc nhuộm xanh dương ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Photpho thích hợp để sử dụng trong chế phẩm photpho 22 bao gồm, nhưng không giới hạn ở:

$((\text{Sr}_{1-z}(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_z)_{1-(x+w)}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb})_w\text{Ce}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$,
 $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$;

$(\text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{CaSiG})$;

$(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{4+x}\text{F}_{1-x}:\text{Ce}^{3+}(\text{SASOF})$;

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

Các photpho này cũng được sử dụng làm lõi của photpho được tráng phủ nơi mà các điều kiện của phản ứng điều chế không dẫn đến sự phân rã.

Tỉ lệ của mỗi photpho riêng rẽ trong hỗn hợp photpho có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc điểm của đầu ra ánh sáng mong muốn. Tỷ lệ tương đối của các photpho riêng rẽ trong hỗn hợp photpho trong các phương án khác nhau có thể được điều chỉnh sao

cho khi sự phát xạ của chúng được pha trộn và sử dụng trong thiết bị chiếu sáng LED, tạo ra ánh sáng nhìn thấy có giá trị x và y định trước trên giản đồ sắc độ CIE. Ánh sáng trắng có thể được tạo ra. Ánh sáng trắng, ví dụ, có thể có giá trị x nằm trong từ khoảng 0,20 đến khoảng 0,55, và giá trị y nằm trong từ khoảng 0,20 đến khoảng 0,55. Tuy nhiên, như đã nêu, tính đồng nhất và hàm lượng chính xác của mỗi photpho trong chế phẩm photpho có thể thay đổi theo nhu cầu của người dùng cuối. Ví dụ, vật liệu có thể được sử dụng cho LED định dùng để chiếu sáng ngược màn hình tinh thể lỏng (LCD - liquid crystal display). Trong ứng dụng này, điểm màu LED có thể được điều chỉnh phù hợp dựa trên màu trắng, đỏ, xanh lá cây, và xanh da trời mong muốn sau khi đi qua tổ hợp LCD/bộ lọc màu.

Photpho được tráng phủ theo sáng chế có thể được sử dụng trong các ứng dụng khác với những ứng dụng đã mô tả ở trên, dưới dạng photpho dùng cho đèn huỳnh quang, ống phóng tia âm cực, màn hình plasma hoặc thiết bị màn hình tinh thể lỏng (LCD). Vật liệu còn có thể được sử dụng làm chất phát sáng nhấp nháy cho nhiệt lượng kế điện tử, trong máy ảnh tia gamma, trong máy chụp cấp lớp vi tính, hoặc các thiết bị laze.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1: Photpho YAG với lớp phủ photpho PFS nhẹ

Photpho granet được pha Ce^{3+} (YAG), GTP Loại 9802 YAG được mua từ hãng Global Tungsten & Powders, Towanda, PA. Bột YAG (12g) được thêm vào cốc mở chứa 130ml dung dịch xử lý đã mô tả ở trên. Hỗn dịch này được khuấy trong 10 phút. KF (4,5g) được thêm vào cốc mở chứa 20ml HF 48% trong khi đang được khuấy. Quá trình này tỏa nhiều nhiệt và dung dịch được làm lạnh trong một vài phút. K_2MnF_6 (1,5g) được thêm vào cốc mở chứa 30ml dung dịch HF 48% và dung dịch được khuấy trong 5 phút. Cho vào dung dịch YAG đang khuấy, từng giọt dung dịch K_2MnF_6 tại tốc độ 4ml/phút. Dung dịch KF được thêm vào cùng cốc mở này với tốc độ 3ml/phút sau khi nhỏ từng giọt dung dịch K_2MnF_6 trong 3 phút. Khi thêm KF vào xong, hỗn dịch phản ứng được khuấy thêm trong 5 phút. Sau khi ngừng khuấy, gạn dịch nổi đi, vật liệu vỏ lõi được lọc chân không, tráng một lần với axit axetic và hai lần với axeton và sau đó được để khô qua đêm dưới chân không.

Dung dịch xử lý gồm K_2SiF_6 được hòa tan trong HF 49% được điều chế bằng cách thêm 4,2g K_2SiF_6 trên mỗi 100ml HF 49% để tạo thành hỗn dịch, hỗn dịch này được lọc chân không để loại bỏ các chất rắn thừa. Gần 2% thể tích HF 49% được thêm vào dung dịch bão hòa, để tạo thành dung dịch gần bão hòa.

Photpho đã khô được thêm vào dung dịch xử lý với tốc độ khoảng 6ml dung dịch trên mỗi gam sản phẩm và khuấy trong khoảng 20 phút. Sản phẩm đã xử lý được lọc chân không, tráng một lần với axit axetic và ba lần với axeton, và sau đó được làm khô dưới chân không. Bột đã khô được sàng qua sàng 170 mắt lưới, và được ủ trong điều kiện không khí gồm 20% F_2 /80% nitơ trong khoảng 8 giờ tại nhiệt độ $540^\circ C$.

Vật liệu đã ủ được trộn với dung dịch xử lý là HF 49% gần bão hòa với K_2SiF_6 với tốc độ khoảng 12ml dung dịch trên mỗi 1 gam sản phẩm và khuấy trong khoảng 20 phút. Sản phẩm đã xử lý được lọc chân không, tráng một lần với axit axetic và ba lần với axeton, và sau đó được làm khô dưới chân không. Bột đã khô được sàng qua sàng 170 mắt lưới.

Ví dụ 2: Photpho YAG với lớp phủ photpho PFS nặng

Bột GTP Loại 9802 YAG (12g) được thêm vào cốc mở chứa 130ml HF 48%. Hỗn dịch này được khuấy trong 10 phút. KF (8g) được thêm vào cốc mở thứ hai chứa 20ml HF 48% trong khi đang được khuấy. Quá trình này tỏa nhiều nhiệt. K_2MnF_6 (2g) được thêm vào cốc mở thứ ba chứa 30ml dung dịch HF 48% và dung dịch được khuấy trong 5 phút. Với cốc mở thứ 4, 4ml H_2SiF_6 35% được thêm vào 12ml HF 48% và khuấy đều. Cho vào dung dịch đang khuấy YAG, từng giọt dung dịch K_2MnF_6 vào với tốc độ 4ml/phút. Sau khi dung dịch K_2MnF_6 được nhỏ từng giọt với tốc độ 3ml/phút, bắt đầu thêm dung dịch KF vào cùng cốc mở này với tốc độ 3ml/phút. Dung dịch H_2SiF_6 được thêm từng giọt với tốc độ 3ml/phút sau khi dung dịch K_2MnF_6 được nhỏ giọt trong 4 phút. Khi thêm H_2SiF_6 vào xong, hỗn dịch phản ứng được khuấy thêm trong 5 phút. Sau khi ngừng khuấy, gạt dịch nổi đi, vật liệu vỏ lõi được lọc chân không, tráng một lần với axit axetic và hai lần với axeton và sau đó được để khô qua đêm dưới chân không. Photpho đã khô được xử lý, ủ và xử lý lại như trong Ví dụ 1.

Ví dụ so sánh 1: Photpho YAG xử lý HF

Bột GTP Loại 9802 YAG (12g) được thêm vào cốc mở chứa 130ml HF 48%. Sau khi khuấy hỗn dịch trong 30 phút, gạn bỏ dịch nổi, vật liệu YAG được lọc chân không, tráng một lần với axit axetic và hai lần với axeton và sau đó được để khô qua đêm dưới chân không.

Thu được dữ liệu kích thước hạt sử dụng Phân tích phân phối kích cỡ hạt laze Horiba LA-960. Phân phối cỡ hạt cho vật liệu đầu vào YAG, photpho được tráng phủ trong ví dụ 1 và 2 và photpho YAG đã xử lý trong ví dụ so sánh 1 được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1	
	d10/d50/d90 (nm)
GTP Loại 9802 YAG	10,7/15/19,9
Ví dụ so sánh 1	11,3/15,6/21
Ví dụ 1	15,8/26,2/43
Ví dụ 2	16/29,5/59

Fig. 6 thể hiện quang phổ phát xạ của bốn chất. Có thể thấy rằng YAG:Ce không bị phân rã sau 30 phút rửa trong HF 49%. Cường độ phát xạ của YAG:Ce được rửa với HF (ví dụ so sánh 1) tăng 13% do các hạt mịn được loại bỏ trong quá trình gạn. Mức phát xạ tối đa của Ce^{3+} cũng được dịch chuyển sang đỏ 3,5nm. Đối với photpho đã phủ theo ví dụ 1 và 2, các mẫu được phủ nhiều hơn phát xạ ít hơn do Ce^{3+} và phát xạ mạnh hơn do Mn^{4+} , giả định rằng cường độ phát xạ tương đối của hai photpho có thể được điều chỉnh.

Trong khi chỉ các dấu hiệu kỹ thuật nhất định của sáng chế được minh họa và mô tả trong phần mô tả này, nhiều cải biến và thay đổi khác có thể được thực hiện bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Do đó, cần phải hiểu rằng các cải biến và thay đổi điều nằm trong phạm vi bảo hộ của sáng chế được xác định bởi phần yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế photpho được tráng phủ, quy trình này bao gồm bước cho hỗn dịch của vật liệu photpho ở dạng hạt trong dung dịch HF, tiếp xúc với nguồn Mn^{4+} , A^+ , và M, để tạo thành photpho được tráng phủ có vỏ chứa photpho thứ nhất có công thức I,



được đặt trực tiếp lên lõi chứa photpho thứ hai;

và

chuyển đổi photpho được tráng phủ thành photpho được tráng phủ ổn định màu bằng cách cho photpho được tráng phủ đã tạo thành tiếp xúc:

với chất oxi hóa chứa flo ở dạng khí tại nhiệt độ cao nằm trong từ khoảng 350°C đến khoảng 700°C ,

và với hợp chất có công thức II, $A_x[MF_y]$ trong axit flohydric chứa nước, trong đó photpho thứ hai là chất khác với hợp chất có công thức I hoặc công thức II:



trong đó:

bước cho tiếp xúc với hợp chất có công thức II trong axit flohydric chứa nước là bước gồm: 1, trước khi, hoặc 2, cả trước và sau khi, photpho được tráng phủ được cho tiếp xúc với chất oxi hóa chứa flo ở dạng khí tại nhiệt độ cao nằm trong từ khoảng 350°C đến khoảng 700°C ,

A độc lập tại mỗi lần xuất hiện là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng;

M độc lập tại mỗi lần xuất hiện là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Hf, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, hoặc tổ hợp của chúng;

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

y là 5, 6, hoặc 7.

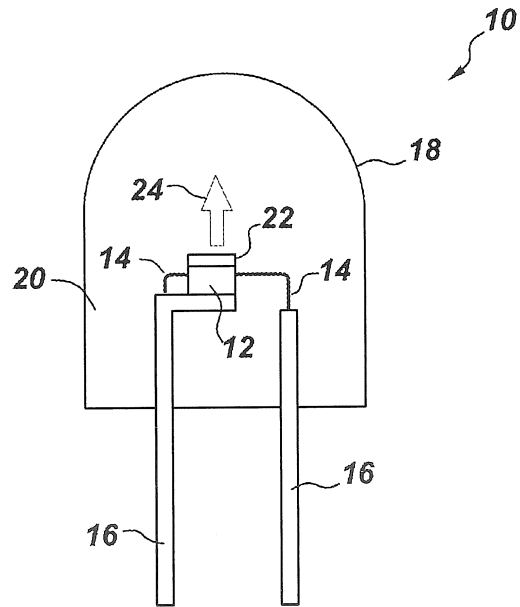
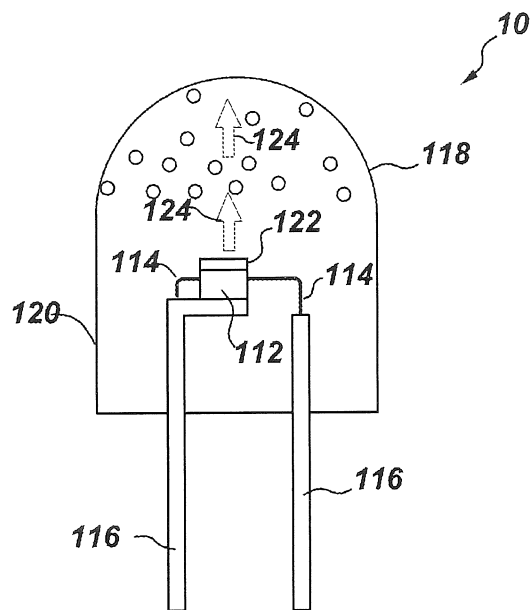
2. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ hai là photpho xanh lá cây.
3. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ hai là photpho granet được pha Ce^{3+} .
4. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ hai là $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{-}\alpha\text{O}_{12-3/2\alpha}:\text{Ce}^{3+}$ (trong đó $0 \leq \alpha \leq 0,5$).
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ hai là photpho β -SiAlON được pha Eu^{2+} .
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ hai là $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$.
7. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ hai là photpho nitrua được pha Eu^{2+} .
8. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ hai là $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}[\text{Mg}_3\text{SiN}_4]:\text{Eu}^{2+}$, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$, hoặc tổ hợp của chúng.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó M là Si, Ge, Sn, Ti, Zr, hoặc tổ hợp của chúng.
10. Quy trình theo điểm 1, trong đó A là Na, K, hoặc tổ hợp của chúng.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó

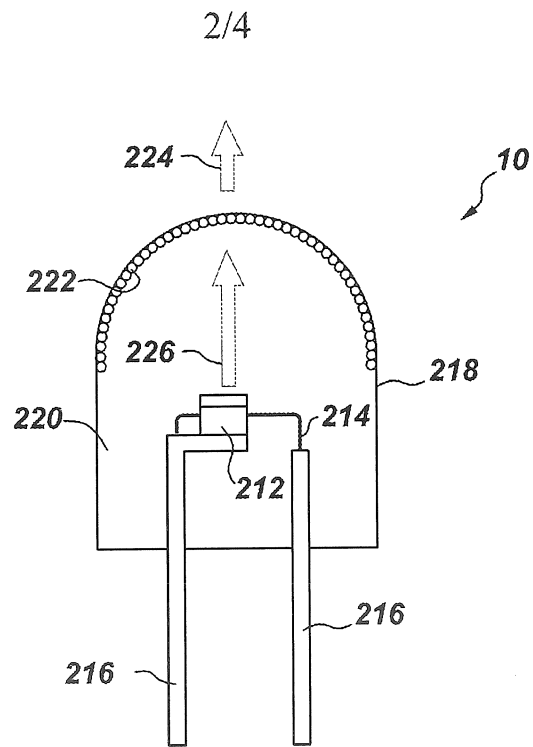
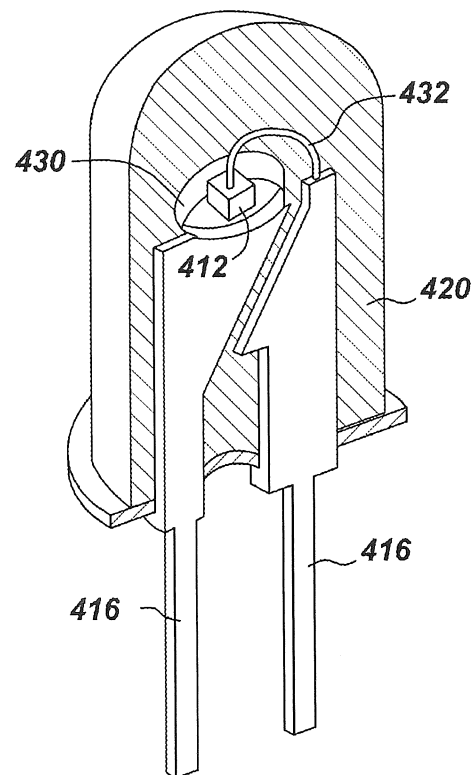
A là Na, K, Rb, Cs, hoặc hỗn hợp của chúng;

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

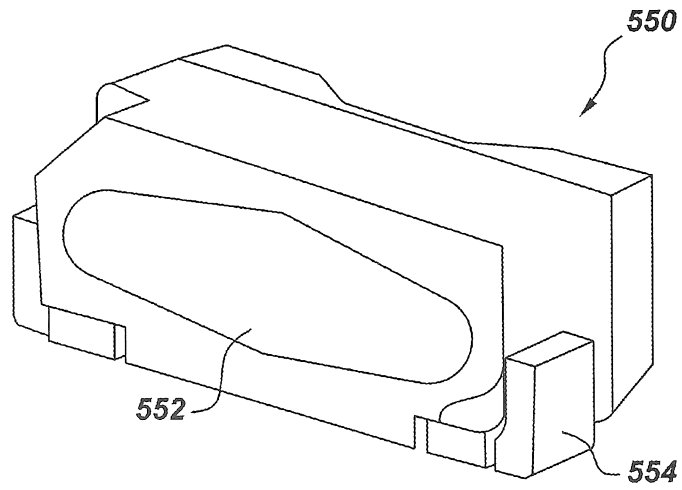
y là 6.
12. Quy trình theo điểm 1, trong đó photpho thứ nhất là $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$.

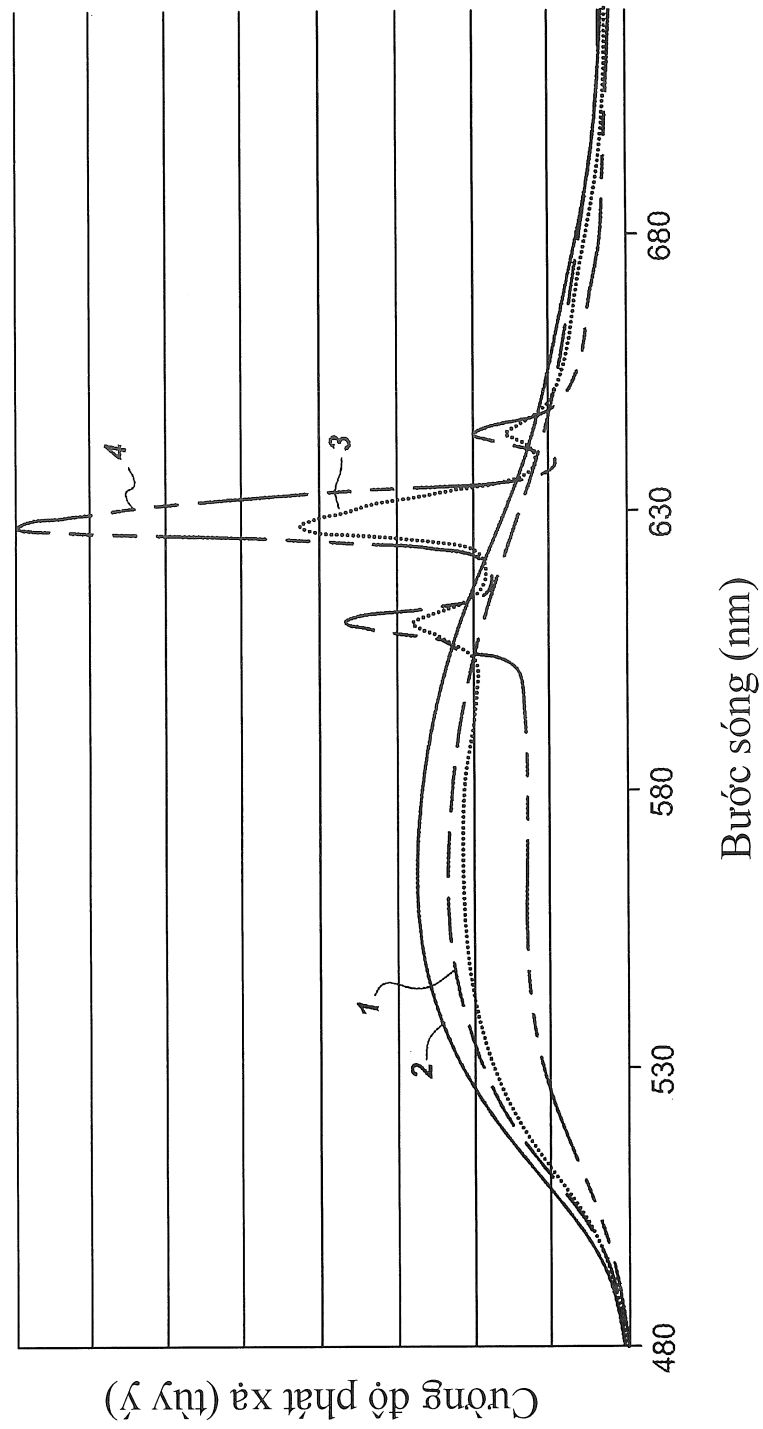
1/4

*Fig. 1**Fig. 2*

*Fig. 3**Fig. 4*

3/4

*Fig. 5*

**Fig. 6**