



(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



1-0049474

(51)^{2020.01} C09K 11/02; H01L 33/50; C09K 11/77 (13) B

-
- (21) 1-2020-07111 (22) 15/05/2019
(86) PCT/US2019/032466 15/05/2019 (87) WO 2019/222384 21/11/2019
(30) 62/672,729 17/05/2018 US; 62/673,044 17/05/2018 US; 15/993,116 30/05/2018 US
(45) 25/08/2025 449 (43) 25/05/2021 398A
(73) Current Lighting Solutions, LLC (US)
1975 Noble Rd., Building 338, Nela Park, East Cleveland, Ohio 44112, United States
of America
(72) Alan C. THOMAS (US); Yuming XIE (US); Jonathan MELMAN (US); Robert
NORDSELL (US); Yong Bok GO (US); Kristen BAROUDI (US); Evan THOMAS
(US).
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)
-

(54) THÀNH PHẦN PHÁT QUANG VÀ THIẾT BỊ PHÁT SÁNG

(21) 1-2020-07111

(57) Sáng chế đề cập đến các hạt photpho thioaluminat có lớp phủ chứa hoặc về cơ bản chứa nitrua, và các phương pháp tạo ra các hạt photpho này. Các điốt phát quang chuyển đổi photpho có thể chứa các hạt photpho được phủ này. Các lớp phủ nitrua trên các hạt photpho thioaluminat cung cấp một lớp chặn đối với nước được cải thiện đáng kể so với lớp phủ nhôm oxit và kéo dài tuổi thọ hoạt động của điốt phát quang chuyển đổi photpho này.

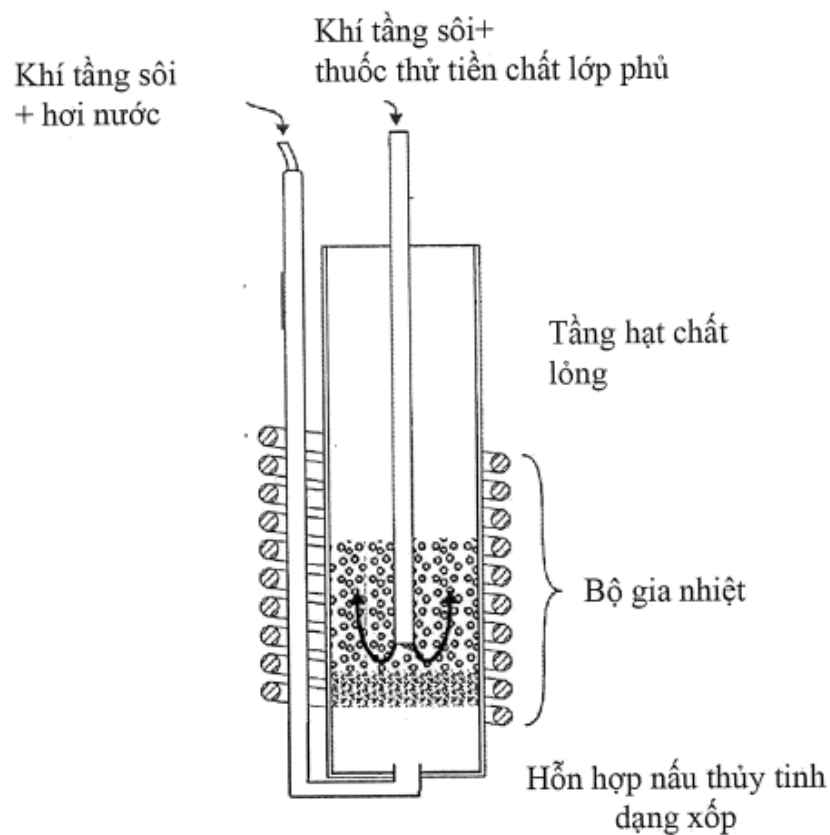


Fig.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các hạt photpho thioaluminat được phủ và các phương pháp phủ các hạt photpho thioaluminat.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong vài năm qua, đã đạt được những cải tiến to lớn trong việc chiếu sáng tiết kiệm năng lượng bằng đèn LED đồng thời mang lại chất lượng cao. Một tính năng khác của việc chiếu sáng bằng đèn LED là tuổi thọ của sản phẩm chiếu sáng rất lâu, thường với L70 (khoảng thời gian nguồn sáng sẽ hoạt động trước khi công suất lumen của nó giảm xuống 70% so với công suất ban đầu) lớn hơn 25.000 giờ. Ngược lại, các nguồn sáng trước đó của các đèn LED thường thay thế có L70 là 10.000 giờ (đèn huỳnh quang) hoặc hỏng hóc nghiêm trọng ở khoảng 1000 giờ (đèn sợi đốt). Tuổi thọ lâu dài này là tính năng của tất cả các bộ phận trong nguồn sáng của đèn LED, nhưng cụ thể là điốt phát quang màu xanh dương hoặc màu tím và các vật liệu photpho sự chuyển đổi giảm tần số hấp thụ ánh sáng phát ra từ điốt và chuyển đổi nó sang các màu khác để hoàn thành quang phổ có thể nhìn thấy được. Khi điốt suy giảm, đèn LED trở nên ít sáng hơn, nhưng vẫn giữ được sự cân bằng màu sắc của nó. Tuy nhiên, khi photpho suy giảm, đèn LED thường trở nên ít sáng hơn và cũng mất cân bằng màu sắc của nó. Đèn LED có thể có màu không phải màu trắng. Sự thay đổi màu sắc thường gặp nhiều vấn đề hơn từ góc độ của người dùng.

Cấu trúc phổ biến nhất cho các cụm đèn LED là để phân tán vật liệu photpho trong chất nền silicon để tạo thành cận và lắng đọng cận này vào vùng cóc phản chiếu mà bao gồm điốt phát quang. Cụm Đèn LED có hai loại vùng phản chiếu, bề mặt phản chiếu khuếch tán thường được làm bằng nhựa hoặc gốm và nhiều bề mặt phản chiếu như gương được tạo thành từ các tiếp điểm điện. Thông thường, các bề mặt phản chiếu như gương được mạ bạc để tăng cường đáng kể khả năng phản chiếu và tăng khả năng tách ánh sáng từ cụm đèn.

Đèn LED bằng photpho thường được làm từ ion chất hoạt hóa, thường là europi hóa trị hai hoặc xeri hóa trị ba, trong chất chủ. Ion chất hoạt hóa trực tiếp hấp thụ ánh sáng tới và phát ra ánh sáng có bước sóng dài hơn trong quá trình được gọi là sự chuyển đổi giảm tần số. Tức là, photon tới được chuyển đổi giảm tần số từ photon màu xanh

đương có năng lượng cao hơn thành photon có năng lượng thấp hơn, chẳng hạn như màu xanh ngọc, màu xanh lá cây, màu vàng, màu cam hoặc màu đỏ. Chất chủ giúp điều chỉnh các bước sóng hấp thụ và phát xạ của chất hoạt hóa. Ngoài ra, mức độ kết tinh của chất chủ xung quanh chất hoạt hóa có thể đóng một vai trò lớn trong hiệu quả hấp thụ và phát xạ.

Sự suy giảm photpho thường được cho là do tác động của nước hoặc oxy khi có nhiệt và ánh sáng do đèn LED tạo ra. Việc phủ nhiều loại photpho thành lớp đã trở thành thông lệ để ngăn nước hoặc oxy tiếp xúc với photpho và tạo điều kiện cho sự phân hủy. Thông thường, các lớp phủ này là các oxit vô cơ, và được lắng đọng trên photpho bởi pha dung dịch, ví dụ: sol-gel, phản ứng, hoặc phản ứng pha hơi.

Photpho thường có thể suy biến thông qua ba cơ chế. Thứ nhất, quá trình oxy hóa của chất hoạt hóa có thể loại bỏ sự hấp thụ chuyển đổi điện tích từ quỹ đạo 4f đến 5d của nó, khiến nó không thể hấp thụ ánh sáng tới. Thứ hai, chất chủ có thể biến dạng về mặt hóa học, làm thay đổi năng lượng hấp thụ và phát xạ của chất hoạt hóa. Thứ ba, chất chủ có thể biến dạng về mặt vật lý, làm mất sự kết tinh xung quanh chất hoạt hóa và làm giảm hiệu quả của sự hấp thụ và phát xạ của chất hoạt hóa. Thông thường, sự biến đổi hóa học ở nhiệt độ thấp đối với chất chủ cũng sẽ làm giảm sự kết tinh. Tác động tổng thể của các thoái biến này phụ thuộc vào mức độ của chất chủ, ở trạng thái ban đầu hoặc ở trạng thái thoái biến, cho phép nước hoặc oxy để thâm qua vật liệu. Ví dụ, sự thoái biến của các vật liệu photpho granat nhôm ytri pha xeri là rất chậm so với photpho orthosilicat kiềm thổ pha europi.

Không giống như các photpho oxit và photpho nitrua, mà tạo nên gần như toàn bộ photpho được sử dụng với mục đích thương mại, photpho dựa trên sunfua (ví dụ: photpho thioaluminat) bổ sung thêm cơ cấu hồng đèn LED bổ sung. Phản ứng thủy phân với nước có thể giải phóng lưu huỳnh từ photpho mà có thể làm giảm hiệu suất, ví dụ như làm xỉn các bề mặt phản chiếu trong cụm đèn LED. Việc bôi đen này có thể làm giảm đáng kể công suất tỏa sáng của đèn LED chuyển đổi photpho. Do đó, việc thất bại phủ đúng cách các photpho sunfua có thể gây ra một vấn đề lớn hơn là việc thất bại phủ đúng cách các photpho oxit hoặc photpho nitrua.

Khả năng để phủ photpho sunfua hiệu quả bị cản trở bởi sự khác biệt về hóa học của bề mặt giữa các photpho này và các chất tương tự oxit hoặc nitrua của chúng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Theo một khía cạnh của sáng chế, các hạt photpho thioaluminat có lớp phủ chứa, về cơ bản bao gồm hoặc bao gồm nitrua. Ví dụ, lớp phủ nitrua có thể chứa, về cơ bản bao gồm hoặc bao gồm nhôm nitrua, gali nitrua, hoặc các hỗn hợp của chúng. Các lớp phủ nitrua trên các hạt photpho thioaluminat tạo thành lớp chặn đối với nước được cải thiện đáng kể, so với lớp phủ nhôm oxit. Sự cải thiện này có thể là do tiền chất lớp phủ nitrua không phản ứng với các khí bốc hơi từ bề mặt photpho sunfua không ổn định.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, các phương pháp được bộc lộ để tạo ra các hạt photpho thioaluminat được phủ nitrua.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, đèn LED được chuyển đổi photpho bao gồm các hạt photpho thioaluminat được phủ nitrua.

Các phương án này và các phương án khác, các tính năng và ưu điểm của sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn đối với những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này khi tham khảo phần mô tả chi tiết hơn sau đây của sáng chế cùng với các hình vẽ đi kèm được mô tả vắn tắt đầu tiên.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện sơ đồ của bình phản ứng hóa lỏng làm ví dụ để lắng đọng hơi về mặt hóa học trên các hạt photpho.

Fig.2 thể hiện quang phổ quang điện tử tia x trong vùng 2p lưu huỳnh cho hai mẫu photpho được phủ.

Fig.3 thể hiện ví dụ về dữ liệu khối quang phổ - trọng trường nhiệt cho mẫu canxi thioaluminat photpho không được phủ.

Fig.4A là ảnh hiển vi của mẫu ZnS được phủ Al_2O_3 sau khi thử nghiệm AgNO_3 .

Fig.4B là ảnh hiển vi của mẫu ZnS phủ AlN sau khi thử nghiệm AgNO_3 .

Fig.4C thể hiện hình ảnh trên kính hiển vi của các hạt canxi thioaluminat photpho được phủ Al_2O_3 sau khi thử nghiệm AgNO_3 .

Fig.4D thể hiện hình ảnh kính hiển vi của các hạt canxi thioaluminat photpho được phủ AlN sau khi thử nghiệm bằng AgNO_3 .

Mô tả chi tiết sáng chế

Mô tả chi tiết sau đây nên được đọc với việc tham chiếu đến các hình vẽ, mô tả các phương án có chọn lọc và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế. Mô tả chi tiết minh họa bằng ví dụ, không phải bằng cách giới hạn, các nguyên tắc của sáng chế. Bản mô tả này sẽ được hiểu rõ ràng đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực nghệ

thuật này thực hiện và sử dụng sáng chế, đồng thời mô tả một số phương án, sự điều chỉnh, sửa đổi, lựa chọn thay thế và cách sử dụng của sáng chế, bao gồm những gì được cho là phương thức tốt nhất để thực hiện sáng chế. Khi được dùng trong bản mô tả và các yêu cầu bảo hộ được đính kèm, các dạng số ít “a”, “an” và “the” gồm có cả số nhiều trừ khi ngữ cảnh thể hiện khác đi một cách rõ ràng.

Photpho sunfua có thể có các đặc tính quang phổ rất hấp dẫn. Cụ thể là, quang phổ phát xạ của nhiều photpho sunfua có thể rất hẹp, được đặc trưng bởi độ rộng toàn phần với một nửa của cực đại (FWHM) nhỏ hơn 50 nm, và đôi khi là từ 25 đến 30 nm. Độ hẹp quang phổ này có thể cực kỳ hấp dẫn trong các ứng dụng chiếu sáng thông minh và chiếu sáng chung.

Photpho sunfua được hoạt hóa đất hiếm có hóa trị hai được quan tâm bao gồm $RE_{1-w}A_wM_xE_y$, trong đó RE có thể là một hoặc nhiều nguyên tố đất hiếm (ví dụ, Eu hoặc Gd), A có thể là một hoặc nhiều nguyên tố được chọn từ nhóm Mg, Ca, Sr, hoặc Ba, M có thể là một hoặc nhiều nguyên tố được chọn từ nhóm Al, Ga, B, In, Sc, Lu hoặc Y, E bao gồm lưu huỳnh và có thể là một hoặc nhiều nguyên tố được chọn từ nhóm S, Se, O và Te, w lớn hơn hoặc bằng không, và nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 0,99 hoặc nhỏ hơn hoặc bằng 1, $0 < w \leq 1$, $2 \leq x \leq 4$ và $4 \leq y \leq 7$. Các photpho này có thể được gọi ở đây là photpho thioaluminat hoặc canxi thioaluminat photpho. Thông thường, chúng có khả năng hấp thụ ánh sáng màu xanh dương hoặc tia cực tím và phát ra ánh sáng có bước sóng đỉnh trong vùng màu xanh lá cây của quang phổ có thể nhìn thấy được.

Các photpho thioaluminat này có thể phản ứng với nước để giải phóng H_2S và chuyển đổi một phần chất chủ sunfua thành oxit. Sự thay đổi này ảnh hưởng đến các đặc tính quang học của photpho, thường chuyển đổi sự hấp thụ thành năng lượng cao hơn nhiều cũng như giảm cường độ hấp thụ và phát xạ do giảm độ kết tinh xung quanh tâm của chất hoạt hóa.

Sunfua tự do, chẳng hạn như có thể được giải phóng từ quá trình thủy phân của photpho sunfua như H_2S hoặc các chất tương tự, có thể phá vỡ việc nén chặt ở một số mức độ. Ở các nồng độ cao, nó có thể ức chế sự đóng rắn của các silicon được sử dụng để kết nang. Sự ức chế đóng rắn này có nghĩa là photpho có thể di chuyển trong cụm đèn, làm thay đổi điểm màu của đèn LED và các liên kết dây từ các tiếp điểm đến khuôn không được bảo vệ, làm cho đèn LED dễ bị hỏng do đứt các kết nối điện. Ở nồng độ thấp hơn, sunfua có thể phản ứng theo thời gian để ăn mòn và bôi đen bạc của miếng

đệm tiếp điểm điện và bôi đen vàng của liên kết dây từ tiếp điểm đến khuôn. Cơ cấu thoát biến thứ hai này cũng có thể phát huy tác dụng nếu có mặt các nguồn lưu huỳnh ở dạng cation, chẳng hạn như SO_2 , và có thể được tăng tốc bởi thế điện hóa khi dòng điện chạy qua cụm đèn.

Tất cả các cơ cấu này rút ngắn tuổi thọ của nguồn sáng của đèn LED được chuyển đổi photpho.

Như đã đề cập ở trên, các tác giả sáng chế biết rằng việc phủ các hạt photpho có thể ức chế sự tiến triển của nước thành photpho và cản trở sự phân hủy của nó. Các phương pháp thông thường của việc phủ là tạo lớp silic oxit bằng quá trình sol-gel hoặc lớp nhôm oxit bằng cách lắng đọng hơi về mặt hóa học.

Trong quá trình sol-gel, các hạt photpho được tạo huyền phù trong dung môi. Dung môi chứa tiền chất tạo lớp phủ, và phản ứng được bắt đầu để tạo ra tiền chất thành lớp phủ liên tục trên các hạt photpho. Tùy thuộc vào hệ thống, tiền chất có thể được bắt đầu với sự có mặt của photpho, hoặc nó có thể được bắt đầu trước khi đưa vào photpho. Ví dụ, photpho có thể được khuấy trong dung dịch nước hoặc etanol của tetraetoxysilan (TEOS). Sau đó, quá trình phủ có thể được bắt đầu bằng cách thêm dung dịch amoniac để thay đổi độ pH và đẩy nhanh tốc độ thủy phân silan tạo thành lớp phủ silic oxit trên photpho. Các loại tiền chất khác đã biết, chẳng hạn như isopropoxit titan etanolic và nhôm nitrat có nước. Nhiều hóa chất sol-gel khác đã biết và có thể được sử dụng.

Quá trình lắng đọng hơi về mặt hóa học thường được thực hiện trên các hạt đã được hóa lỏng trong tầng sôi. Việc tạo tầng sôi thường đòi hỏi phải cho bột photpho vào trong cột có màng không thấm khí mà còn không thấm bột hoặc hỗn hợp nấu thủy tinh ở dưới đáy. Bột được tạo huyền phù bằng lực hướng lên của chất khí mà chống lại lực hướng xuống của trọng lực. Quá trình hóa lỏng này cho phép tiếp cận tất cả các bề mặt của các hạt photpho có thể không tiếp xúc trong bột rắn hoặc thậm chí trong dung dịch được khuấy. Dòng khí thứ hai có thể mang tiền chất thứ hai cho lớp phủ và có thể đưa nó đến gần vị trí giữa của vùng hóa lỏng. Ví dụ về hệ thống phủ hạt được hóa lỏng được mô tả trên Fig.1.

Một trong số các cách bố trí hệ thống hóa lỏng này sử dụng argon làm khí hóa lỏng, và trong hai dòng riêng biệt, argon sẽ tạo bọt khí qua nước sau đó đi qua hỗn hợp nấu thủy tinh và qua nhôm trimetyl (TMA) sau đó đi vào giữa vùng hóa lỏng. Các chất phản ứng này được trộn trong vùng hóa lỏng, và vùng này được làm nóng từ 100°C đến

300°C. Sau đó, quá trình thủy phân TMA tiến hành để tạo thành một lớp phủ nhôm oxit vô định hình trên các hạt photpho. Các khí mang trơ khác có thể được sử dụng ngoài argon, ví dụ nitơ.

Lớp phủ nhôm oxit cũng có thể được lắng đọng trong quá trình tạo lớp, đôi khi được gọi là lắng đọng lớp nguyên tử (ALD), trong đó các hạt photpho được xử lý với nồng độ nhỏ của nước để tạo thành lớp nước/hydroxit trên bề mặt của các hạt, buồng phản ứng được hút chân không để loại bỏ tất cả nước và sau đó đổ đầy nồng độ nhỏ của TMA, mà chất này phản ứng với các hydroxyl bề mặt còn lại trong nước để tạo thành lớp nhôm oxit. Buồng phản ứng một lần nữa được hút chân không và đổ đầy với nồng độ thấp của nước, và các bước được lặp lại cho đến khi số lớp mong muốn được lắng đọng.

Độ dày chính xác của lớp phủ sẽ được xác định một phần bằng phương pháp được sử dụng; ALD sẽ tạo thành lớp phủ mỏng nhất, CVD sẽ tạo thành lớp phủ dày hơn, trong khi sol-gel thường sẽ tạo thành lớp phủ dày hơn nhiều.

Các nỗ lực để phủ lên vật liệu photpho thioaluminat bằng các phương pháp sol-gel khác nhau đã dẫn đến sự thoái biến đáng kể tính chất hấp thụ và phát xạ của vật liệu photpho do phản ứng hóa học của photpho.

Các nỗ lực để tạo thành nhôm oxit hoặc nhôm oxit cộng với lớp phủ oxit kim loại khác trên vật liệu photpho thioaluminat bằng phương pháp CVD/tầng sôi hoặc phương pháp ALD với nhôm trimetyl và nước đã thành công hơn, trong đó vật liệu không thể hiện sự thoái biến hoàn toàn trong quá trình phủ. Tuy nhiên, các phương pháp phủ này không tạo thành lớp chặn mà cho phép vật liệu photpho tồn tại trong các thử nghiệm độ tin cậy của đèn LED thông thường.

Thông thường, photpho được thử nghiệm như một phần của các đèn LED tạo thành cụm bằng cách quan sát sự duy trì lumen và sự thay đổi màu sắc của nó trong một khoảng thời gian ở các điều kiện khác nhau. Thử nghiệm điển hình sẽ là thử nghiệm về tuổi thọ hoạt động ở nhiệt độ cao (HTOL), trong đó đèn LED được bật nguồn trong lò thử nghiệm ở nhiệt độ cao. Các nhiệt độ điển hình để thử nghiệm HTOL là 85°C và 125°C, và các thời lượng điển hình là 1008 giờ và 6000 giờ. Thử nghiệm điển hình khác sẽ là thử nghiệm về tuổi thọ hoạt động ở nhiệt độ cao, ướt (WHTOL), trong đó các đèn LED có thể được bật nguồn trong toàn bộ thời gian hoặc có thể được cấp nguồn theo chu kỳ đều đặn trong lò thử nghiệm ở nhiệt độ cao và độ ẩm được điều chỉnh. Các điều

kiện điển hình để thử nghiệm WHTOL là 60°C/90% độ ẩm tương đối (60/90) và 85°C/85% độ ẩm tương đối (85/85) và thời lượng điển hình là 1008 giờ. Tiêu chí thành công có thể khác nhau tùy thuộc vào người thực hiện thử nghiệm, nhưng nhìn chung, duy trì lumen ít nhất phải lớn hơn 80% sau 1008 giờ thử nghiệm WHTOL. Nghĩa là, độ sáng ở cuối giai đoạn thử nghiệm phải bằng ít nhất 80% độ sáng ban đầu và độ chuyển màu được đo bằng $\Delta u'v'$ (sự thay đổi trong tọa độ màu được đo trong không gian màu CIE 1976 từ đầu giai đoạn thử nghiệm đến cuối giai đoạn thử nghiệm) ít nhất phải nhỏ hơn 0,007.

Ngoài ra, photpho sunfua được phủ có thể được thử nghiệm đối với tính hiệu quả của lớp phủ trong việc làm kín trong lưu huỳnh bằng cách cho bột photpho vào trong dung dịch bạc nitrat. Các ion bạc trong dung dịch sẽ phản ứng với bất kỳ sunfua nào mà chưa được chắn khỏi dung dịch bởi lớp phủ và tạo thành Ag_2S màu đen. Kết tủa màu đen này có thể dễ dàng nhìn thấy bằng mắt sau khi tạo thành và thời gian xuất hiện của nó có thể được sử dụng như một thước đo hiệu quả của lớp phủ.

Ví dụ, một số mẫu europi được phủ nhôm oxit pha stronti thiogalat, photpho đã được nghiên cứu kỹ, không bị sẫm lại trong dung dịch bạc nitrat trong khoảng 336 giờ và duy trì khoảng 80% độ sáng ban đầu sau 1008 giờ của thử nghiệm 60/90.

Ngược lại, một số mẫu mạnh hơn của nhôm oxit được phủ europi được pha canxi thioaluminat sẽ sẫm hơn trong dung dịch bạc nitrat sau khoảng 20 phút và không duy trì được 80% độ sáng ban đầu chỉ sau 168 giờ của thử nghiệm.

Như được thể hiện trên Fig.2, các phân tích về photpho stronti thiogalat (STG) được phủ bởi lớp phủ nhôm oxit và của canxi thioaluminat photpho được phủ bởi lớp phủ nhôm oxit bởi XPS trong vùng lưu huỳnh 2p thể hiện tín hiệu cho STG, nếu có, nhưng đáng chú ý cường độ từ 160 đến 172 eV (khoảng 3% nguyên tử) cho canxi thioaluminat photpho. Lưu huỳnh này được dự đoán là phản ứng với độ ẩm và tạo điều kiện cho photpho bị thất bại khi được xác định bằng các phương pháp thử nghiệm khác nhau (dung dịch bạc nitrat và thử nghiệm đèn LED được tạo thành cụm). Người ta suy đoán rằng các photpho thioaluminat làm bốc hơi sunfua trong quá trình phủ, sau đó liên tục được gắn lại với lớp ngoài của lớp phủ.

Để giúp kiểm tra sự suy đoán liên quan đến lưu huỳnh trong lớp phủ của thioaluminat, một số photpho thioaluminat canxi không được phủ đã được phân tích bằng phân tích trọng trường nhiệt kết hợp với khối phổ (TGA-MS). Trong kỹ thuật này,

mẫu được nung nóng dưới dòng khí, khối lượng của nó được theo dõi, và khí thải ra được phân tích bằng khối phổ. Cụ thể, canxi thioaluminat photpho, mà chịu nhiều chế độ gia công khác nhau, được nung nóng trong khí trơ (argon) và thể hiện khối lượng 34 tương ứng với H_2S là khối lượng chính giảm ở nhiệt độ lên đến 300°C . Tập dữ liệu ví dụ được thể hiện trên Fig.3. Như được thể hiện trên Fig.3, khối lượng 44 tương ứng với CO_2 hoặc CH_2CHO , khối lượng 48 tương ứng với SO hoặc CH_3SH , khối lượng 64 tương ứng với SO_2 và khối lượng 66 tương ứng với H_2S_2 .

Các phân tích này chỉ ra sự không tương thích của bề mặt photpho thioaluminat và các chất hóa học được sử dụng để lắng đọng các lớp phủ oxit. Sự không tương thích này phát sinh khi tính hóa học của lớp phủ làm bay hơi một số lưu huỳnh ra khỏi bề mặt và lắng đọng lại như một phần của lớp phủ, tạo ra một đường phản ứng liên tục để nước xâm nhập vào lớp phủ và phản ứng/phân hủy vật liệu photpho.

Do những thiếu sót được phát hiện trong việc cố gắng phủ một lớp oxit lên canxi thioaluminat photpho, các tác giả sáng chế đã phát hiện rằng cần phải có một sự thay đổi đáng kể trong phương pháp phủ. Sau đó, các tác giả sáng chế đã phát triển một phương pháp phủ được cải tiến bao gồm việc phủ vật liệu photpho thioaluminat bằng một lớp nitrua chứ không phải bằng nhôm oxit. Ví dụ, nhôm nitrua, gali nitrua, và hỗn hợp của cả hai có thể thích hợp cho các lớp phủ này. Trong quá trình này, amoniac tinh khiết, hoặc amoniac với khí trơ, được sử dụng làm khí hóa lỏng và nhôm trimetyl có thể được sử dụng làm nguồn nhôm để lắng đọng một lớp nhôm nitrua. Ngoài ra, gali trimetyl có thể được thay thế cho nhôm trimetyl để lắng đọng một lớp gali nitrua thay vì một lớp nhôm nitrua. Một lớp hỗn hợp nhôm nitrua và gali nitrua có thể được lắng đọng bằng cách sử dụng cả nhôm trimetyl và gali trimetyl trong quá trình này.

Một lớp phủ khác, chẳng hạn như nhôm oxit, silic oxit, hoặc nhôm oxit và silic oxit có thể được thêm tùy ý phía trên lớp nhôm nitrua, ví dụ bằng một trong số các phương pháp phủ được mô tả ở trên. Trong một số biến thể, có thể có một lớp oxit bên dưới lớp nhôm nitrua, được tạo ra trong quá trình rửa hạt photpho trước khi lắng đọng lớp phủ nitrua. Do đó trong một số biến thể có thể có oxit hoặc các lớp khác ở trên và ở dưới lớp nitrua.

Bảng 1 dưới đây thể hiện dữ liệu cho một loạt các lần chạy lớp phủ, tất cả đều được chạy với cùng một lô photpho. Các dữ liệu này, đối với mỗi thử nghiệm lớp phủ, một số tham chiếu, lượng photpho được nạp vào bình phản ứng, lượng photpho thu hồi

được, nhiệt độ mà bình phản ứng được giữ trong chu kỳ lớp phủ, thời gian của chu kỳ lớp phủ, dòng chảy tốc độ của khí argon qua máy sục khí nhôm trimetyl và vào bình phản ứng (L/phút), tốc độ dòng amoniac khan vào bình phản ứng (L/phút), tỷ lệ trọng lượng của nitơ và tiền chất nhôm được sử dụng, và lượng về mặt lý thuyết của nhôm nitrua được tạo ra liên quan đến lượng photpho trong bình phản ứng.

Bảng 2 dưới đây thể hiện dữ liệu quang phổ về mẫu photpho trước khi phủ và sau mỗi lần chạy lớp phủ. Ngoài ra, rất nhiều photpho riêng biệt đã được phủ bằng ALD và dữ liệu quang phổ được thể hiện cho mẫu trước khi phủ và sau khi phủ.

Các mẫu thioaluminat được phủ nhôm nitrua hoặc Al_2O_3 được thử bằng cách cho bột photpho vào dung dịch bạc nitrat đã được mô tả ở trên. Trong các thử nghiệm này, vài mg photpho được phủ được cho vào một lọ nhỏ. Một vài mL của $0,01\text{M AgNO}_3(\text{aq})$ được thêm vào lọ và ghi lại thời gian khi mức độ được xác định trước của việc sôi đen do sự tạo ra của bạc sunfua được quan sát bằng mắt thường. Thời gian ghi lại là thời gian thất bại (TTF), và cho ta một thước đo tương đối về hiệu quả của lớp phủ. Bảng 3 dưới đây báo cáo thời gian không đạt yêu cầu của AgNO_3 đối với mẫu có lớp phủ Al_2O_3 tốt nhất, mẫu có lớp phủ AlN được lắng đọng bằng ALD và hai mẫu có lớp phủ CVD AlN. Sau 19 phút, sự sẫm lại được quan sát trong lớp phủ Al_2O_3 tốt nhất. Đến 40 phút, AlN đã được làm sẫm bởi mẫu ALD. Sau 3 giờ, sự sẫm lại được quan sát thấy ở AlN sẫm hơn bởi mẫu CVD (NBG20180326), trong khi sự sẫm lại lần thứ nhất được quan sát thấy ở AlN muộn hơn bởi mẫu CVD (NBG20180327) sau 4,5 giờ.

Các kết quả thử nghiệm này (ví dụ, đối với NBG20180327) cho thấy rằng nhiệt độ phản ứng 300°C là đủ để tạo ra lớp phủ nhôm nitrua trên hạt photpho thioaluminat có hiệu quả hơn so với lớp phủ nhôm oxit tốt nhất được chuẩn bị cho nghiên cứu này. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua của hạt photpho NBG20180327 có mặt cắt ngang thể hiện lớp phủ nhôm nitrua là đa tinh thể và có độ dày từ 50 đến 60 nm. Nhôm Nitrua được xác định bằng EDS. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua của hạt photpho thioaluminat có mặt cắt ngang được phủ bằng lớp phủ nhôm oxit tốt nhất thể hiện lớp phủ nhôm oxit có độ dày lớn hơn 200 nm.

Trong thử nghiệm bổ sung, các mẫu được gắn vào kính bằng băng keo hai mặt, được ngâm trong dung dịch bạc nitrat, và được quan sát trong vài giờ. Bốn mẫu được so sánh: kẽm sunfua được phủ bằng Al_2O_3 , thể hiện trên Fig.4A; kẽm sunfua được phủ

bằng AlN, được thể hiện trên Fig.4B; mẫu photpho thioaluminat, NBG20180301, được phủ bằng lớp phủ nhôm oxit tốt nhất đã được xác định trước, được thể hiện trên Fig.4C; và mẫu của cùng một lô photpho được phủ bằng AlN (ví dụ, NBG20180327), được thể hiện trên Fig.4D. Sau khoảng 8 giờ, các mẫu được so sánh. Kẽm sunfua với lớp phủ nhôm oxit không sẫm lại, trong khi kẽm sunfua có phủ nhôm nitrua thể hiện một số phần trăm sẫm lại. Mẫu photpho có lớp phủ nhôm oxit còn lại một vài hạt photpho màu xanh lá cây, tuy nhiên nó đã làm sẫm lại gần như hoàn toàn (Fig.4C), trong khi mẫu được phủ nhôm nitrua có vẻ sẫm lại ít hơn một nửa (Fig.4D).

Các photpho thioaluminat được phủ nitrua theo sáng chế có thể được kết hợp quang học với nguồn kích thích theo bất kỳ cách thức thông thường nào. Một trong số nhiều phương pháp phổ biến hơn là kết hợp các photpho phát ra màu xanh lục, chẳng hạn như photpho thioaluminat được phủ nitrua được mô tả ở đây, với photpho màu đỏ và photpho màu xanh dương và/hoặc màu vàng tùy ý. Photpho có thể kết hợp với nhau và sau đó bổ sung thêm chất bao chẳng hạn như silicon, epoxy, hoặc một vài polyme khác, hoặc photpho có thể được kết hợp trong quá trình thêm chất bao của chúng. Sau đó, chất bao được nạp photpho có thể được đặt trong đường quang học của nguồn kích thích, chẳng hạn như đèn LED hoặc điốt laze phát ra ánh sáng tia cực tím, màu tím hoặc màu xanh dương. Một phương pháp phổ biến là để lắng đọng huyền phù đặc của photpho hoặc các photpho vào trong bao gói LED (điốt phát sáng) mà có chứa khuôn dập LED. Sau đó, huyền phù được đóng rắn tạo thành bao cụm đèn LED được kết nang. Phương pháp khác bao gồm tạo hình chất bao thành một hình dạng hoặc phủ chất bao lên trên chất nền mà có thể đã có hình dạng cụ thể rồi, hoặc sau đó có thể tạo hình thành hình dạng cụ thể. Ngoài ra, chất bao có chứa photpho có thể được bố trí trên hoặc gần (ví dụ, phủ lên trên) vùng khớp nối trong của thanh dẫn sáng hoặc trên vùng khớp nối ngoài của thanh dẫn sáng, chẳng hạn thanh dẫn sáng dự định dùng trong màn hình hiển thị. Ngoài ra, thành phần photpho có thể được lắng đọng như một màng mỏng trên khuôn dập của đèn LED hoặc trên chất nền khác và sau đó tùy ý được nối với nguồn sáng. Sự kết hợp của nguồn kích thích và photpho của sáng chế có thể được sử dụng trong việc chiếu sáng nói chung, ứng dụng chiếu sáng hốc tường, chiếu sáng từ phía sau màn hình hiển thị, hoặc các ứng dụng chiếu sáng khác.

Bảng 1 Dữ liệu chạy lớp phủ

Mẫu lớp phủ #	Khối	Khối	Nhiệt	Thời	Tỷ lệ,	Tỷ	Tỷ	Tỷ	%
---------------	------	------	-------	------	--------	----	----	----	---

	lượng ban đầu	lượng cuối cùng	độ bình phản ứng	gian bình phản ứng	Ar/TMA	lệ, NH ₃	trọng lượng NH ₃ /TMA	AlN eq
NBG20180326	1	0,5	300	1	0,030	0,029	9,9	7,3%
NBG20180327	1,2	0,7	300	1	0,016	0,013	9	3,1%
NBG20180328	1,1	0,66	250	1	0,012	0,011	9,3	2,7%
NBG20180329	1,5	0,9	300	1,5	0,016	0,011	7,3	3,7%

Bảng 2 Dữ liệu quang phổ:

Mẫu lớp phủ #	Đỉnh λ (nm)	FWHM (nm)	PL%
Không được phủ	528	40	107
NBG20180326	527	41	83
NBG20180327	527	41	94
NBG20180328	526	41	94
NBG20180329	526	41	90
Không được phủ	527	39	113
AlN bằng ALD 100 nm	525	40	69

Bảng 3 Dữ liệu thử nghiệm độ bền của AgNO₃:

Mẫu lớp phủ #	AgNO ₃ TTF, các giờ
(a) Al ₂ O ₃	0,3
(b) AlN bằng ALD	0,5
(c) AlN bằng CVD (NBG20180326)	3

(d) AlN bằng CVD (NBG20180327)	4,5
--------------------------------------	-----

Phần mô tả chỉ để minh họa và không bị giới hạn. Những biến thể tiếp theo sẽ trở nên rõ ràng với những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực chiếu sáng trong phần mô tả này và được dự tính nằm trong phạm vi của yêu cầu bảo hộ.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thành phần phát quang của chất bao gồm:

các hạt của vật liệu photpho sunfua được đặc trưng bởi công thức $RE_{1-w}A_wM_xE_y$,
trong đó:

RE là nguyên tố đất hiếm hoặc hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm;

A được chọn từ nhóm bao gồm Magiê, Canxi, Stronti, Bari và hỗn hợp của chúng;

M được chọn từ nhóm bao gồm Nhôm, Gali, Bo, Indi, Scandi, Lutetium, Ytri và
hỗn hợp của chúng;

E bao gồm lưu huỳnh và tùy ý ít nhất một trong số Selen, Oxy và Telua;

$$0 \leq w \leq 1,0;$$

$$2 \leq x \leq 4; \text{ và}$$

$$4 \leq y \leq 7;$$

và lớp phủ nitrua bao gồm nhôm nitrua, gali nitrua, hoặc hỗn hợp của nhôm nitrua
và gali nitrua trên mỗi hạt.

2. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó lớp phủ nitrua bao gồm nhôm
nitrua.

3. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó lớp phủ nitrua chủ yếu bao
gồm nhôm nitrua.

4. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó lớp phủ nitrua bao gồm gali
nitrua.

5. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó lớp phủ nitrua chủ yếu bao
gồm gali nitrua.

6. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó vật liệu photpho sunfua có khả
năng hấp thụ ánh sáng màu xanh lam, màu tím hoặc tia cực tím và phản ứng phát ra ánh
sáng có bước sóng đỉnh trong vùng màu xanh lá cây của quang phổ có thể nhìn được.

7. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó lớp phủ nitrua được xử lý trực

tiếp trên vật liệu photpho sunfua.

8. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó mỗi hạt bao gồm một lớp oxit được bố trí giữa vật liệu photpho sunfua và lớp phủ nhôm nitrua.

9. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó mỗi hạt bao gồm ít nhất một lớp phủ thứ hai được bố trí trên lớp phủ nitrua.

10. Thành phần phát quang của chất theo điểm 9, trong đó lớp phủ thứ hai là lớp oxit.

11. Thành phần phát quang của chất theo điểm 1, trong đó RE là Europi.

12. Thiết bị phát sáng bao gồm:

điốt phát sáng phát ra ánh sáng sơ cấp; và

các hạt của vật liệu photpho sunfua được đặc trưng bởi công thức $RE_{1-w}A_wM_xE_y$,

trong đó:

RE là nguyên tố đất hiếm hoặc hỗn hợp của các nguyên tố đất hiếm;

A được chọn từ nhóm bao gồm Magiê, Canxi, Stronti, Bari và hỗn hợp của chúng;

M được chọn từ nhóm bao gồm Nhôm, Gali, Bo, Indi, Scandi, Lutetium, Ytri và

hỗn hợp của chúng;

E bao gồm lưu huỳnh và tùy ý ít nhất một trong số Selen, Oxy và Telua;

$0 \leq w \leq 1,0$;

$2 \leq x \leq 4$; và

$4 \leq y \leq 7$;

trong đó vật liệu photpho sunfua có khả năng hấp thụ ít nhất một phần ánh sáng sơ cấp và phản ứng lại sự phát ra ánh sáng thứ cấp có bước sóng dài hơn bước sóng của ánh sáng sơ cấp, và mỗi hạt của vật liệu photpho sunfua bao gồm một lớp phủ nitrua bao gồm nhôm nitrua, gali nitrua hoặc hỗn hợp nhôm nitrua và gali nitrua.

13. Thiết bị phát sáng theo điểm 12, trong đó lớp phủ nitrua bao gồm nhôm nitrua.

14. Thiết bị phát sáng theo điểm 12, trong đó lớp phủ nitrua chủ yếu bao gồm nhôm

nitrua.

15. Thiết bị phát sáng theo điểm 12, trong đó lớp phủ nitrua bao gồm gali nitrua.

16. Thiết bị phát sáng theo điểm 12, trong đó lớp phủ nitrua chủ yếu bao gồm gali nitrua.

17. Thiết bị phát sáng theo điểm 12, trong đó ánh sáng thứ cấp có bước sóng đỉnh trong vùng màu xanh lá cây của quang phổ có thể nhìn thấy được.

18. Thiết bị phát sáng theo điểm 12, trong đó RE là Europi.

19. Thiết bị phát sáng theo điểm 18, trong đó ánh sáng chính là ánh sáng xanh.

20. Thiết bị phát sáng theo điểm 19, trong đó ánh sáng thứ cấp có bước sóng đỉnh trong vùng màu xanh lá cây của quang phổ có thể nhìn thấy được.

1/5

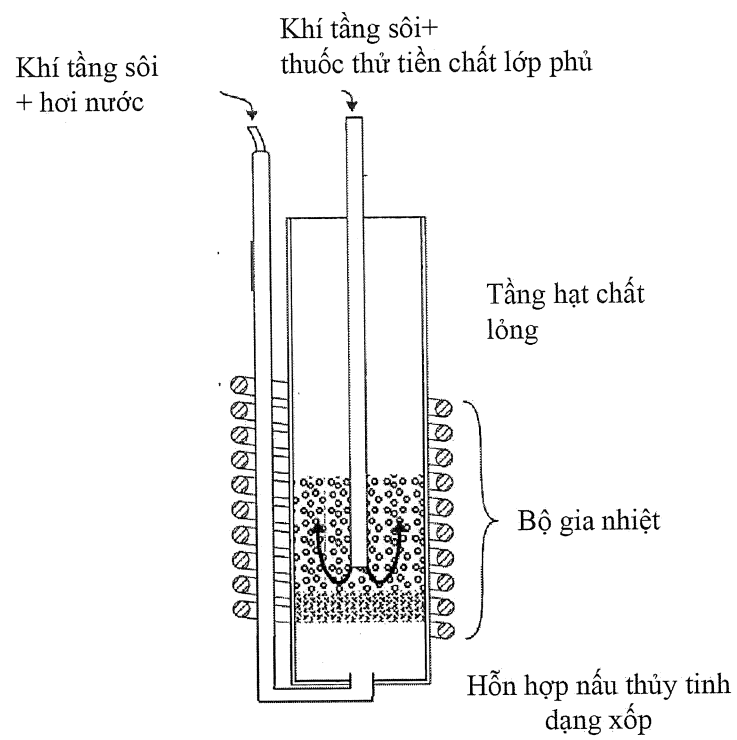


Fig.1

2/5

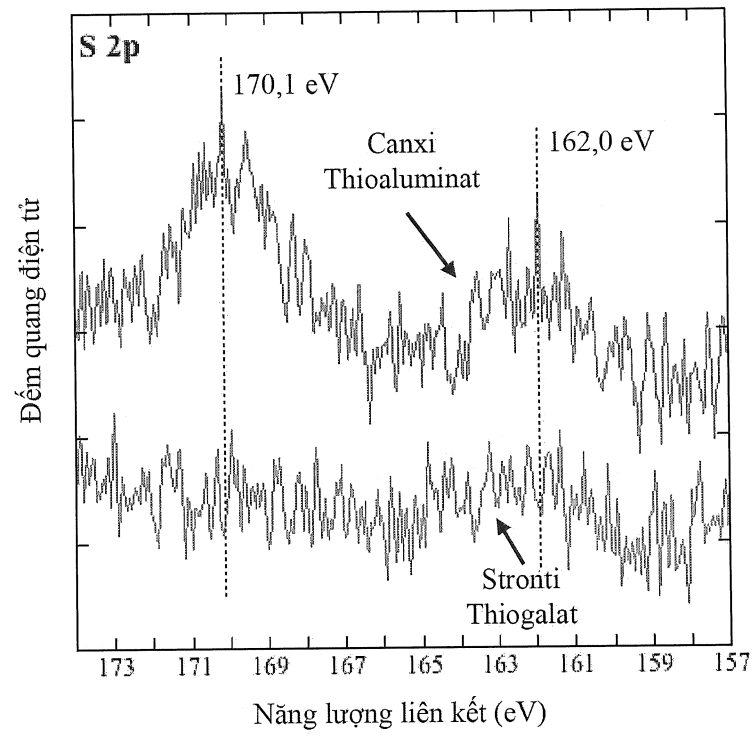


Fig.2

3/5

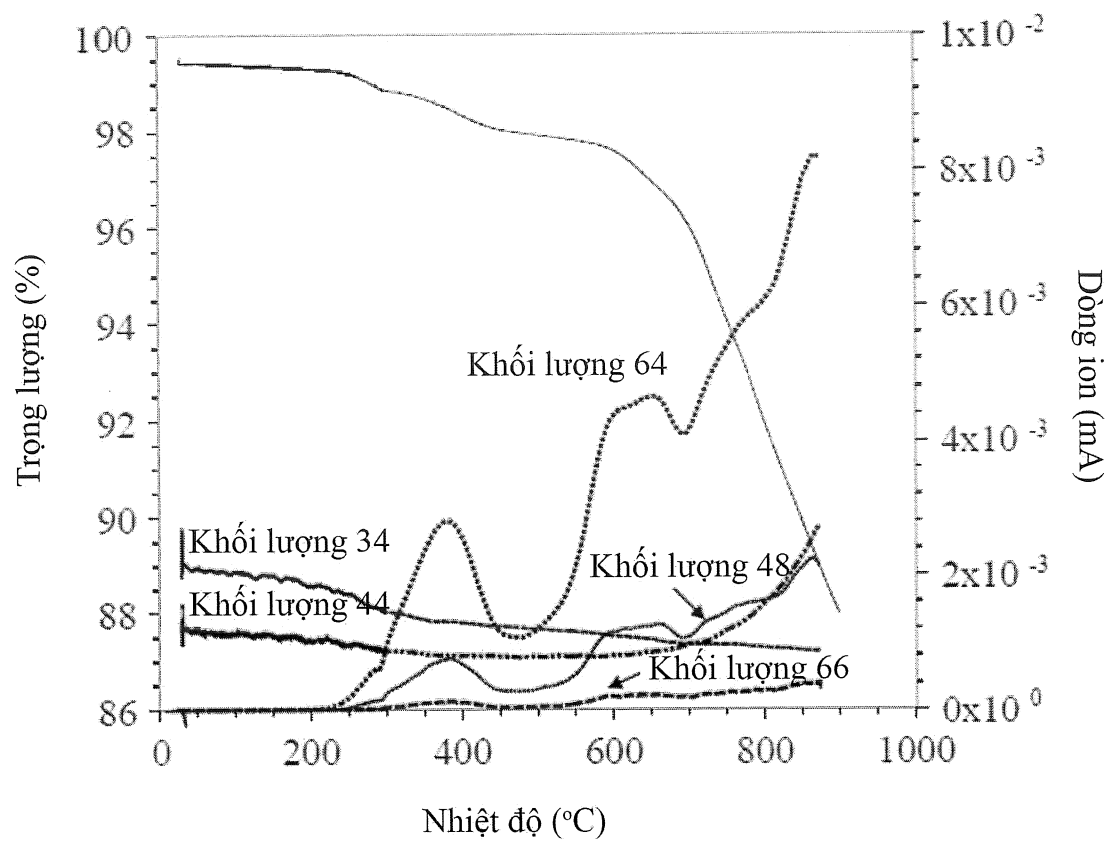


Fig.3

4/5

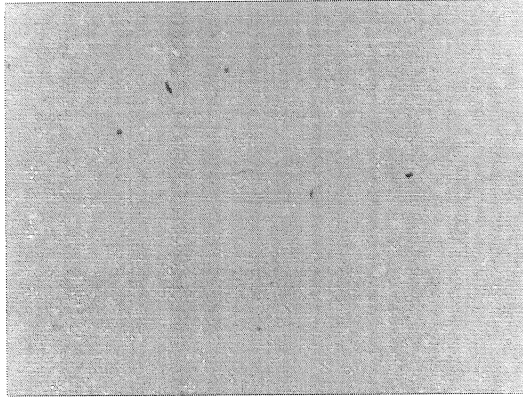


Fig.4A

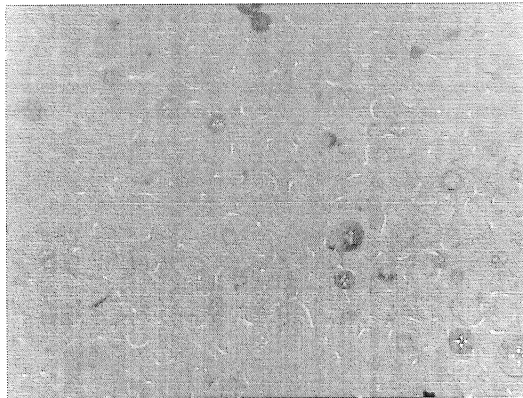


Fig.4B

5/5

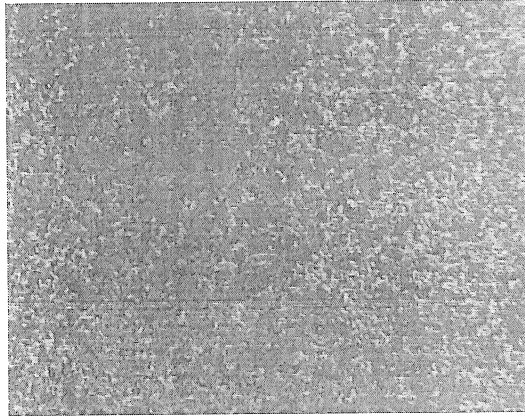


Fig.4C

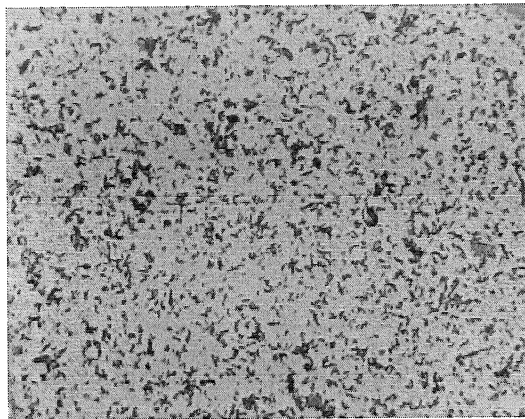


Fig.4D