



(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  
(51) C09K 11/02; C09K 11/61; H01L 33/50; (13) B  
2010.01 C09K 11/57

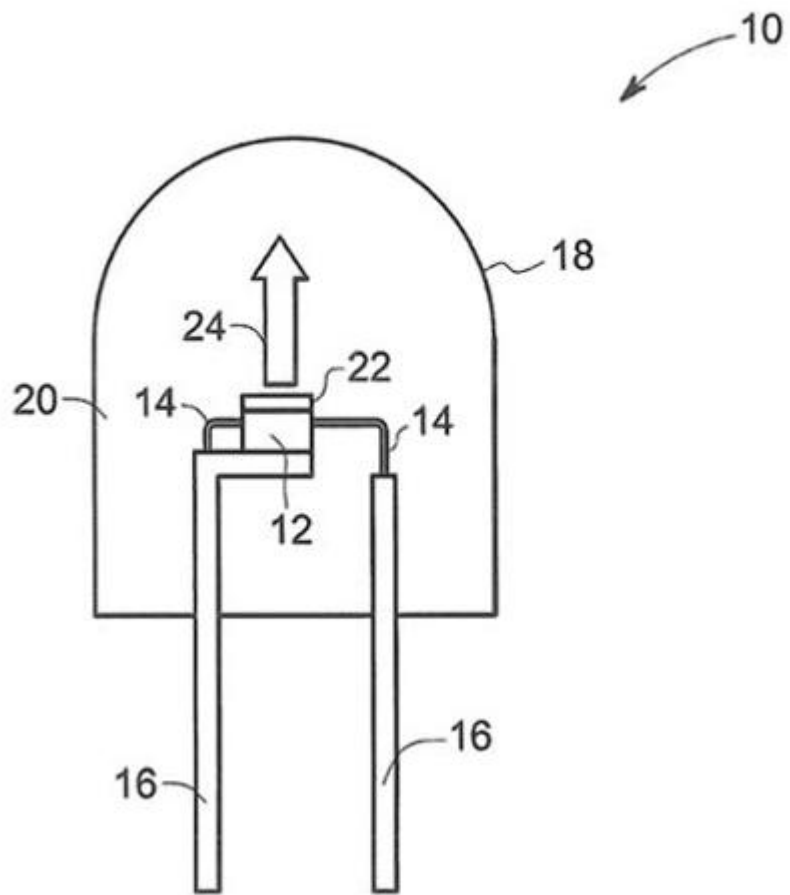


1-0039417

- 
- (21) 1-2019-03066 (22) 15/11/2017  
(86) PCT/US2017/061702 15/11/2017 (87) WO2018/093832 24/05/2018  
(30) 201641039267 17/11/2016 IN  
(45) 25/04/2024 433 (43) 25/11/2019 380A  
(73) CURRENT LIGHTING SOLUTIONS, LLC (US)  
1975 Noble Rd, Building 338, Nela Park, East Cleveland, Ohio 44112, United States  
of America  
(72) POROB, Digamber, Gurudas (IN); NAMMALWAR, Prasanth, Kumar (IN);  
RAMACHANDRA, Srinidhi (IN); BUTTS, Matthews, David (US); MURPHY,  
James, Edward (US).  
(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)
- 

(54) QUY TRÌNH PHỦ CHẤT LÂN QUANG

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình phủ chất lân quang có công thức I:  $A_x [MF_y]:Mn^{4+}$  bao gồm bước kết hợp chất lân quang có công thức I ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức II:  $A_x [MF_y]$  để tạo thành huyền phù và kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù, dung dịch thứ hai bao gồm tiền chất bao gồm nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi, stronti, magie, ytri, bari, scandi, lantan, và tổ hợp của chúng. Sáng chế còn đề cập đến tập hợp các hạt có lõi bao gồm chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được lắng phủ trên lõi, và thiết bị chiếu sáng (10) bao gồm tập hợp các hạt.



### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Sáng chế đề cập đến chất lân quang phát màu đỏ. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình phủ chất lân quang, tập hợp các hạt có lõi bao gồm chất lân quang và thiết bị chiếu sáng bao gồm tập hợp các hạt này.

### **Tình trạng kỹ thuật của sáng chế**

Việc chiếu sáng ở trạng thái rắn trên cơ sở việc chuyển hoá xuôi dòng chất lân quang của thiết bị phát sáng đã bắt đầu thay thế các đèn sợi đốt và huỳnh quang thông thường. Các thiết bị phát sáng bán dẫn được tạo màu, bao gồm các điốt phát sáng và các dụng cụ phát tia laze (cả hai nói chung được gọi trong bản mô tả này là các LED), đã thường được tạo ra từ các chất bán dẫn như gali nitrua (GaN) hoặc indi gali nitrua (InGaN). Ánh sáng được phát ra từ LED trên cơ sở GaN thường nằm trong khoảng UV và/hoặc xanh dương của phổ điện từ. Ánh sáng được phát ra từ LED được chuyển hoá thành sáng hữu ích cho mục đích trang trí bằng cách phủ hoặc bao đèn LED bằng lớp chất lân quang. Bằng cách đưa vào chất lân quang được kích thích bằng sự bức xạ được tạo ra bởi LED, có thể tạo ra ánh sáng có bước sóng khác nhau, ví dụ, trong khoảng nhìn thấy của phổ. Chất lân quang được tạo màu phát ra màu sắc theo yêu cầu và có độ chói cao hơn, và, khi kết hợp với ánh sáng được tạo ra bởi LED, chất lân quang tạo ra ánh sáng có thể được sử dụng để tạo ra ánh sáng trắng. LED trắng phổ biến nhất là dựa trên các chip InGaN phát sáng xanh dương. Chip phát ra ánh sáng xanh dương có thể được phủ bằng chất lân quang hoặc hỗn hợp của nó để chuyển một số bức xạ xanh dương thành màu bổ trợ, ví dụ, phát xạ vàng-xanh lục. LED phát ra trong vùng gần UV (405 nm) có thể được bao hỗn hợp chất lân quang bao gồm chất lân quang phát xạ xanh dương hoặc xanh dương-xanh lục và chất lân quang phát xạ đỏ. Toàn bộ ánh sáng từ chất lân quang và vi mạch LED tạo ra điểm màu với màu sắc tương ứng phối hợp (x và y) và nhiệt độ màu sắc tương quan (Correlated Color Temperature -CCT), và sự phân bố phổ của nó tạo ra khả năng tạo màu, được đo bởi hệ số hoàn màu (Color Rendering Index -CRI).

Mặc dù hiệu quả và CRI của LED sử dụng nguồn lân quang phát ánh sáng đỏ được pha tạp mangan có thể là khá cao, các hạn chế tiềm ẩn có thể là sự không ổn định và không đồng đều về màu sắc do độ nhạy của chúng với sự thoái biến trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm cao (HTHH). Có thể làm giảm vấn đề liên quan đến sự không ổn định

về màu sắc của chất lân quang phát ánh sáng đỏ được pha tạp mangan bằng cách sử dụng bước xử lý sau tổng hợp như được mô tả trong US 8,252,613. Tuy nhiên, vẫn có nhu cầu tìm ra chế phẩm chất lân quang phát ánh sáng đỏ với độ bền được cải thiện mà có thể be được sử dụng làm các hợp phần, riêng rẽ hoặc là một phần của hỗn hợp chất lân quang, để sản xuất LED và các nguồn ánh sáng khác. Các chế phẩm chất lân quang này có thể cho phép mảng nguồn ánh sáng rộng hơn với đặc tính mong muốn bao gồm chất lượng màu tốt ( $CRI > 80$ ), khoảng nhiệt độ màu lớn, và tương đối không nhạy với sự thay đổi nhiệt độ.

### **Bản chất kỹ thuật của sáng chế**

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất quy trình phủ chất lân quang có công thức I:  $A_x [MF_y]:Mn^{4+}$ . Quy trình này bao gồm bước kết hợp chất lân quang có công thức I ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức II để tạo thành huyền phù; và kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù, dung dịch thứ hai bao gồm tiền chất bao gồm nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi, stronti, magie, bari, ytri, scandi, lantan, và tổ hợp của chúng,



(I)



(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.

Theo các phương án cụ thể, chất lân quang có công thức I là  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ .

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất chế phẩm chất lân quang chứa quần thể hạt có lõi bao gồm chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được lắng phủ trên lõi; lớp phủ composit không chứa mangan bao gồm hợp chất có công thức II và florua kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi florua, stronti florua, magie florua, ytri florua, bari florua, scandi florua, lantan florua và tổ hợp của chúng.

### Mô tả vắn tắt hình vẽ

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

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

FIG. 2 là ảnh hiển vi điện tử quét của hạt lân quang được bao bằng lớp phủ composit không chứa mangan được sản xuất theo quy trình theo một phương án;

FIG. 3 là ảnh hiển vi điện tử quét của hạt lân quang được bao bằng lớp phủ composit không chứa mangan được sản xuất theo quy trình theo một phương án khác; và

FIG. 4 là ảnh hiển vi điện tử quét của hạt lân quang được bao của Ví dụ so sánh 1.

### Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả và phần yêu cầu bảo hộ, dạng số ít bao gồm cả dạng số nhiều, trừ khi văn cảnh chỉ rõ ràng theo cách khác.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ "hoặc" không có nghĩa nhằm giới hạn và dùng để chỉ ít nhất một trong số các hợp phần tham khảo có mặt và bao gồm các trường hợp trong đó tổ hợp của các hợp phần tham khảo có thể có mặt, trừ khi có quy định khác.

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 miêu tả định lượng 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 độ chính xác của thiết bị đo giá trị.

Trừ khi có quy định khác, tất cả mọi thuật ngữ khoa học và kỹ thuật sử dụng trong bản mô tả này có ý nghĩa như được hiểu thông thường bởi một người có kỹ năng trong lĩnh vực mà sáng chế này thuộc về lĩnh vực đó. Các thuật ngữ "chứa", "bao gồm" và "có" được dự tính là có nghĩa bao gồm và có nghĩa là có thể có các yếu tố bổ sung ngoài các yếu tố đã liệt kê. Các từ ngữ "thứ nhất", "thứ hai", v.v., như được sử dụng ở

đây, không thể hiện thứ tự, số lượng, hay tầm quan trọng nào, mà chỉ được dùng để phân biệt phân tử này với phân tử khác.

Các trị số số học bất kỳ được nêu trong bản mô tả này bao gồm tất cả các trị số từ trị số thấp hơn đến trị số cao hơn theo số gia là một đơn vị với điều kiện là có khoảng cách ít nhất là 2 đơn vị giữa trị số nhỏ hơn bất kỳ đến trị số cao hơn bất kỳ. Để làm ví dụ, nếu chỉ ra rằng 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, nằm trong khoảng từ 1 đến 90, hoặc từ 20 đến 80, thì dự định rằng các trị số như là từ 15 đến 85, từ 22 đến 68, từ 43 đến 51, từ 30 đến 32 v.v. 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 bằng số có thể có giữa trị số nhỏ nhất và trị số cao nhất được coi là được nêu một cách cụ thể trong bản mô tả này theo cách tương tự.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “chất lân quang”, “chế phẩm lân quang” hoặc “vật liệu lân quang” có thể được sử dụng để biểu thị cả chế phẩm lân quang đơn cũng như hỗn hợp trộn gồm hai hoặc nhiều chất lân quang. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “đèn” hoặc “thiết bị chiếu sáng” hoặc “hệ thống chiếu sáng” đề cập đến bất kỳ nguồn ánh sáng nhìn thấy và tử ngoại mà được tạo ra bằng ít nhất một thành phần phát sáng tạo ra sự phát xạ ánh sáng khi được cấp năng lượng, ví dụ vật liệu lân quang hoặc diot phát sáng.

Một số phương án đề xuất quy trình phủ chất lân quang có công thức I:  $A_x [MF_y]:Mn^{4+}$ . Quy trình này bao gồm bước kết hợp chất lân quang có công thức I ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức II:  $A_x [MF_y]$  để tạo thành huyền phù và kết hợp dung dịch thứ hai vào huyền phù. Dung dịch thứ hai bao gồm tiền chất bao gồm nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi, stronti, magie, bari, yitri, scandi, lantan, và tổ hợp của chúng; tiền chất có thể còn bao gồm anion được chọn từ halogenua, hydroxit, nitrat, axetat,  $MF_y$  hoặc tổ hợp của chúng. Theo một số phương án, quy trình này có thể tạo ra hạt lân quang được bao có lõi bao gồm chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được lắng phủ trên lõi. Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ "tiền chất" có nghĩa là ít nhất một phần của một hoặc nhiều hợp chất bao gồm dưới dạng tiền chất trong dung dịch thứ hai được kết hợp vào lớp phủ composit không chứa mangan. Lớp phủ composit không chứa mangan

bao gồm hợp chất có công thức II và florua kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi florua, stronti florua, magie florua, ytri florua, bari florua, scandi florua, lantan florua và tổ hợp của chúng.

Cả chất lân quang có công thức I và hợp chất có công thức II đều là florua dạng phức. Cụ thể hơn, chất lân quang có công thức I là florua dạng phức được pha tạp mangan ( $Mn^{4+}$ ). Trong ngữ cảnh của sáng chế, thuật ngữ “chất lân quang dạng phức” và “chất lân quang florua dạng phức” dùng để chỉ hợp chất phối trí, có mạng chủ chứa một tâm phối trí (ít nhất M hoặc mangan), được bao quanh bởi các ion florua đóng vai trò làm phối tử, và được bù điện tích bằng các ion trái dấu (A), nếu cần. Ví dụ, trong  $K_2[SiF_6]$ , tâm phối trí là Si và ion trái dấu là K. Florua dạng phức đôi khi được viết dưới dạng tổ hợp gồm florua nhị phân nhưng cách biểu thị như vậy không chỉ ra số phối trí cho các phối tử xung quanh tâm phối trí. Dấu ngoặc đơn (đôi khi được bỏ đi cho đơn giản) chỉ ra rằng phức ion này bao hàm một loại hóa chất mới, khác với ion florua đơn.

Ion trái dấu A trong công thức I và công thức II là Li, Na, K, Rb, Cs, hoặc tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, A là Na, K, hoặc tổ hợp của chúng. Tâm phối trí M là Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Sn, Al, Ga, In, Sc, Y, Bi, La, Gd, Nb, Ta, hoặc tổ hợp của chúng. Theo một số phương án, M là Si, Ge, Ti, hoặc tổ hợp của chúng. Theo các phương án nhất định, A là K, và M là Si.

Ví dụ thích hợp về hợp chất có công thức II bao gồm  $K_2[SiF_6]$ ,  $K_2[TiF_6]$ ,  $K_2[SnF_6]$ ,  $Cs_2[TiF_6]$ ,  $Rb_2[TiF_6]$ ,  $Cs_2[SiF_6]$ ,  $Rb_2[SiF_6]$ ,  $Na_2[TiF_6]$ ,  $Na_2[ZrF_6]$ ,  $K_3[ZrF_7]$ ,  $K_3[BiF_7]$ ,  $K_3[YF_7]$ ,  $K_3[LaF_7]$ ,  $K_3[GdF_7]$ ,  $K_3[NbF_7]$  và  $K_3[TaF_7]$ . Theo các phương án nhất định, hợp chất có công thức II là  $K_2MnF_6$ .

Trong chất lân quang có công thức I, chẳng hạn chất lân quang florua dạng phức được pha tạp  $Mn^{4+}$  như  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ , nguyên tố pha tạp, mà là mangan (Mn) hoạt động như một tâm phối trí khác nữa, thay thế một phần của tâm phối trí này, chẳng hạn, Si. Nguyên tố pha tạp ‘Mn’ được đề cập đến như là ‘chất pha tạp’ hoặc ‘chất hoạt hóa’. Thuật ngữ “ion pha tạp” hoặc “ion hoạt hóa”, như được sử dụng ở đây, dùng để chỉ ion (chẳng hạn  $Mn^{4+}$ ) được pha tạp trong chất lân quang dạng phức mà tạo tâm phát quang và chịu trách nhiệm cho sự phát quang của chất lân quang có công thức I. Mạng chủ (bao gồm các ion trái dấu) cũng có thể biến đổi các đặc tính kích thích và phát xạ của ion hoạt hóa.

Ví dụ về chất lân quang có công thức I bao gồm  $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$ ,  $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$ ,  $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$ ,  $Cs_2[TiF_6]:Mn^{4+}$ ,  $Rb_2[TiF_6]:Mn^{4+}$ ,  $Cs_2[SiF_6]:Mn^{4+}$ ,  $Rb_2[SiF_6]:Mn^{4+}$ ,  $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$ ,  $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$ ,  $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$ ,  $K_3[BiF_7]:Mn^{4+}$ ,  $K_3[YF_7]:Mn^{4+}$ ,  $K_3[LaF_7]:Mn^{4+}$ ,  $K_3[GdF_7]:Mn^{4+}$ ,  $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$  hoặc  $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$ . Theo các phương án nhất định, chất lân quang có công thức I là  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ .

Theo một số phương án, lượng mangan trong chất lân quang có công thức I nằm trong khoảng từ khoảng 0,3 phần trăm khối lượng (wt %) đến khoảng 4,9 % khối lượng, (từ khoảng 1,2 phần trăm mol (% mol) đến khoảng 20 % mol), tính theo tổng khối lượng của chất lân quang có công thức I. Theo một số phương án, lượng mangan trong chất lân quang có công thức I nằm trong khoảng từ khoảng 0,3 phần trăm khối lượng (wt %) đến khoảng 3,9 % khối lượng, (từ khoảng 1,2 phần trăm mol (% mol) đến khoảng 16 % mol). Theo một số phương án, lượng mangan trong chất lân quang có công thức I nằm trong khoảng từ khoảng 0,3 phần trăm khối lượng (% wt) đến khoảng 2,5 % wt, (từ khoảng 1,2 phần trăm mol (% mol) đến khoảng 10 % mol). Theo một số phương án, lượng mangan nằm trong khoảng từ khoảng 0,50 % wt đến khoảng 0,85 % wt (từ khoảng 2 % mol đến khoảng 3,4 % mol), và theo các phương án nhất định, từ khoảng 0,65 % wt đến khoảng 0,75 % wt (từ khoảng 2,6 % mol đến khoảng 3 % mol). Theo một số các phương án khác, lượng mangan nằm trong khoảng từ khoảng 0,75 % trọng lượng đến khoảng 2,5 % trọng lượng (khoảng 3 % mol đến khoảng 10 % mol). Theo một số phương án, lượng mangan nằm trong khoảng từ khoảng 0,9 % khối lượng đến 1,5 % khối lượng (từ khoảng 3,5 % mol đến khoảng 6 % mol), và theo các phương án nhất định, từ khoảng 0,9 % khối lượng đến khoảng 1,4 % khối lượng (khoảng 3,0 % mol đến khoảng 5,5 % mol).

Chất lân quang có công thức I có thể có phân bố cỡ hạt với cỡ hạt có D50 nằm trong khoảng từ khoảng 10 micron đến khoảng 80 micron. Theo một số phương án, mong muốn sử dụng hạt có kích thước hạt nhỏ, ví dụ, kích thước hạt D50 nhỏ hơn 30 micron, đặc biệt nằm trong khoảng từ 20 đến 30 micron. Theo một số phương án, chất lân quang có công thức I có cỡ hạt D50 nằm trong khoảng từ khoảng 10 micron đến khoảng 20 micron. Theo một số phương án cụ thể, chất lân quang có công thức I có cỡ hạt D50 nằm trong khoảng từ khoảng 12 micron đến khoảng 18 micron.

Theo một số phương án, chất lân quang có công thức I được xử lý để gia tăng tính năng và độ bền (hiệu suất lượng tử, độ bền nhiệt, độ bền với độ ẩm, độ ổn định



thông lượng, và độ bền màu) của chất lân quang có công thức I. Theo một phương án, chất lân quang có công thức I ở dạng hạt được cho tiếp xúc với chất oxy hoá chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ cao. Các chi tiết về quy trình cho chất lân quang có công thức I ở dạng hạt tiếp xúc với chất oxy hoá chứa flo được mô tả dưới đây.

Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất bao gồm dung dịch chứa hợp chất có công thức II trong dung dịch nước axit flohydric. Dung dịch thứ nhất có thể được điều chế bằng cách hoà tan hợp chất có công thức II trong dung dịch nước axit flohydric. Nồng độ của dung dịch nước axit flohydric được sử dụng trong dung dịch thứ nhất có thể nằm trong khoảng từ khoảng 20 phần trăm khối lượng đến khoảng 70 phần trăm khối lượng. Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất bao gồm dung dịch nước axit flohydric có nồng độ nằm trong khoảng từ khoảng 20 % trọng lượng đến khoảng 40 % trọng lượng. Một lượng nhỏ các axit khác có thể được bao gồm trong dung dịch thứ nhất, nếu cần, như axit hexaflosilixic. Theo một số phương án, dung dịch thứ nhất là dung dịch chứa hợp chất có công thức II bão hoà trong dung dịch nước axit flohydric. Theo các phương án nhất định, dung dịch thứ nhất là dung dịch bão hoà chứa  $K_2SiF_6$  trong dung dịch nước axit flohydric.

Tiền chất bao gồm cation kiềm thổ, cation đất hiếm, hoặc tổ hợp của chúng, cụ thể là canxi, stronti, magie, bari, ytri, lantan, hoặc tổ hợp của chúng. Tiền chất bổ sung bao gồm anion được chọn từ halogenua, hydroxit, nitrat, axetat,  $MF_y$  hoặc tổ hợp của chúng.

Ví dụ thích hợp về các tiền chất bao gồm canxi halogenua, stronti halogenua, magie halogenua, ytri halogenua, lantan halogenua, canxi hydroxit, stronti hydroxit, magie hydroxit, ytri hydroxit, lantan hydroxit, canxi nitrat, stronti nitrat, magie nitrat, ytri nitrat, lantan nitrat, canxi axetat, stronti axetat, magie axetat, ytri axetat, lantan axetat,  $MgSiF_6$ ,  $SrSiF_6$ ,  $BaSiF_6$ , và  $CaSiF_6$ . Theo các phương án nhất định, tiền chất là canxi clorua, stronti clorua, magie clorua, ytri clorua, lantan clorua,  $MgSiF_6$ ,  $CaSiF_6$ , hoặc tổ hợp của chúng.

Theo phương án cụ thể, quy trình này bao gồm bước kết hợp  $K_2SiF_6$ :  $Mn^{4+}$  ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm  $K_2SiF_6$  và axit flohydric để tạo thành huyền phù; và kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù này. Dung dịch thứ hai bao gồm tiền chất được chọn từ nhóm bao gồm canxi clorua, stronti clorua, magie clorua, lantan clorua, ytri clorua, scandi clorua,  $MgSiF_6$ ,  $CaSiF_6$ , và tổ hợp của chúng.

Theo một số phương án, dung dịch thứ hai bao gồm dung môi hữu cơ. Dung dịch thứ hai có thể được điều chế bằng cách hoà tan tiền chất với lượng thích hợp trong dung môi hữu cơ. Tiền chất có thể có độ hoà tan cao hơn 75 phần trăm trong dung môi hữu cơ. Theo một số phương án, tiền chất có độ hoà tan cao hơn 80 phần trăm trong dung môi hữu cơ. Ví dụ thích hợp về dung môi hữu cơ bao gồm metanol, etanol, rượu isopropylic, dimethylsulfoxit, axetonitril, hoặc tổ hợp của chúng.

Theo phương án khác, dung dịch thứ hai là dung dịch nước, nghĩa là, dung dịch không chứa dung môi hữu cơ. Do đó, quy trình này bao gồm bước kết hợp  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm  $K_2SiF_6$  và axit flohydric để tạo thành huyền phù; và kết hợp dung dịch thứ hai chứa tiền chất với huyền phù này. Cả dung dịch thứ nhất và thứ hai đều không chứa dung môi hữu cơ.

Lượng của các hợp phần, nghĩa là, hợp chất có công thức II và tiền chất trong dung dịch thứ nhất và thứ hai tương ứng, và nồng độ của các chất phản ứng trong dung dịch này, thích hợp để thực hiện phản ứng hoá học mong muốn, và nhờ đó tạo thành lớp phủ composit mong muốn trên hạt của chất lân quang có công thức I (nghĩa là, hạt lân quang được bao bằng lớp phủ composit). Theo các phương án, trong đó dung dịch thứ hai chứa dung môi hữu cơ, tỷ lệ mol giữa tiền chất trong dung dịch thứ hai với hợp chất có công thức II trong dung dịch thứ nhất nằm trong khoảng từ khoảng 1:5 đến khoảng 1:10. Theo một số phương án, tỷ lệ mol giữa tiền chất trong dung dịch thứ hai với hợp chất có công thức II trong dung dịch thứ nhất nằm trong khoảng từ khoảng 1:1 đến khoảng 1:3.

Trong hệ nước làm ví dụ, trong đó dung dịch thứ hai không chứa dung môi hữu cơ, chất lân quang có công thức I là  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  và tiền chất của dung dịch thứ hai bao gồm anion  $SiF_6$ . Nồng độ của chất lân quang trong dung dịch thứ nhất nằm trong khoảng từ khoảng 1 gam trong 5 ml dung dịch đến khoảng 1 gam trong 30 ml dung dịch. Tỷ lệ thể tích giữa dung dịch thứ hai với dung dịch thứ nhất nằm trong khoảng từ khoảng 1:49 đến khoảng 20:30, tốt hơn là từ khoảng 4:46 đến khoảng 15:35 (thể tích). Nồng độ của tiền chất trong dung dịch thứ hai nằm trong khoảng từ khoảng 0,4M đến dung dịch bão hòa (<0,9M ở khoảng 20°C), tốt hơn là từ khoảng 0,6M - 0,9M.

Như đã lưu ý, quy trình này bao gồm bước kết hợp chất lân quang có công thức I ở dạng hạt vào dung dịch thứ nhất để tạo thành huyền phù. Theo một số phương án, quy trình này còn bao gồm bước tạo thành dung dịch thứ nhất trước khi kết hợp chất

lân quang có công thức I với dung dịch thứ nhất. Trong trường hợp này, quy trình này bao gồm bước tạo thành dung dịch thứ nhất bằng cách hoà tan hợp chất có công thức II trong dung dịch nước axit flohydric. Theo các phương án nhất định, dung dịch thứ nhất được điều chế bằng cách hoà tan  $K_2SiF_6$  trong dung dịch nước axit flohydric để tạo thành dung dịch bão hoà. Theo một số phương án, quy trình này bao gồm bước bổ sung chất lân quang có công thức I ở dạng hạt vào dung dịch bão hoà để tạo thành huyền phù. Các nguyên liệu của hợp chất có công thức II và chất lân quang có công thức I là đã được bàn luận trên đây.

Theo một số phương án, quy trình này còn bao gồm bước cho chất lân quang có công thức I ở dạng hạt tiếp xúc với chất oxy hoá chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ cao trước khi kết hợp chất lân quang có công thức I ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất, hoặc sau khi chất lân quang đã bao được tạo thành. Chất oxy hóa chứa flo có thể bao gồm  $F_2$ , HF,  $SF_6$ , BrFs,  $H_4HF_2$ ,  $H_4F$ , KF,  $AlF_3$ , SbFs,  $ClF_3$ ,  $BrF_3$ , KrF,  $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $F_3$ ,  $SiF_4$ ,  $PbF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $SnF_2$ ,  $CdF_2$  hoặc tổ hợp của chúng. Theo phương án cụ thể, chất oxy hóa chứa flo là  $F_2$ . Lượng chất oxy hóa trong khí quyển có thể thay đổi để thu được hạt lân quang bền, cụ thể là cùng với sự thay đổi của thời gian và nhiệt độ. Khi chất oxy hóa chứa flo là  $F_2$ , khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 0,5%  $F_2$ , mặc dù nồng độ thấp hơn cũng có thể hữu hiệu trong một vài phương án. Cụ thể, khí quyển có thể bao gồm ít nhất là 5%  $F_2$  và cụ thể hơn ít nhất là 20%  $F_2$ . Khí quyển còn có thể bao gồm nitơ, heli, neon, argon, krypton, xenon, trong hỗn hợp bất kỳ với chất oxy hóa chứa flo. Theo phương án cụ thể, môi trường gồm khoảng 20%  $F_2$  và khoảng 80% nitơ.

Nhiệt độ cao tại đó chất lân quang có công thức I được cho tiếp xúc với chất oxy hoá chứa flo có thể là ít nhất là 100 °C. Theo một số phương án, nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 200 °C đến khoảng 700 °C, và cụ thể hơn, từ khoảng 350 °C đến khoảng 600 °C. Chất lân quang có công thức I ở dạng hạt được cho tiếp xúc với chất oxy hoá trong khoảng thời gian đủ để làm tăng tính năng và độ bền của nó. 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. Bước cho tiếp xúc có thể bao gồm nhiều giai đoạn tiếp xúc, trong khoảng thời gian và nhiệt độ khác nhau. Theo một số phương án, chất lân quang có công thức I ở dạng hạt được cho tiếp xúc với chất oxy hoá chứa flo ở nhiệt độ ít nhất là 250 °C trong khoảng

thời gian ít nhất là tám giờ, ví dụ, ở khoảng 450 °C trong khoảng bốn giờ và ở khoảng 560 °C trong khoảng bốn giờ tiếp theo.

Sau khi tạo thành huyền phù, quy trình này bao gồm bước kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù. Theo một số phương án, quy trình này còn bao gồm bước tạo thành dung dịch thứ hai bằng cách hoà tan lượng thích hợp của tiền chất trong dung môi hữu cơ. Các tiền chất và dung môi hữu cơ thích hợp để điều chế dung dịch thứ hai là đã được bàn luận trên đây. Ví dụ, dung dịch thứ hai có thể được điều chế bằng cách hoà tan canxi clorua hoặc stronti clorua trong etanol.

Bước kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù có thể được tiến hành với tốc độ chậm. Ví dụ, khi dung dịch thứ hai chứa khoảng 60 ml dung môi hữu cơ, nó có thể được bổ sung vào huyền phù từng giọt một. Theo một số phương án, bước kết hợp được tiến hành bằng cách kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù với tốc độ nhỏ hơn 5 ml/phút. Theo một số phương án, tốc độ kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù nằm trong khoảng từ khoảng 0,1 ml/phút đến khoảng 2 ml/phút.

Trong quá trình kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù, chất kết tủa có thể bắt đầu tạo thành. Do các hợp phần của dung dịch thứ hai phản ứng với các hợp phần của dung dịch thứ nhất, chất kết tủa bao gồm hợp chất có công thức II và florua kim loại bắt đầu tạo thành. Florua kim loại là florua của nguyên tố mà có mặt trong tiền chất. Do phản ứng hoá học xảy ra, quy trình này có thể còn bao gồm bước phân bố chất kết tủa trên bề mặt hạt của chất lân quang có công thức I, và nhờ đó tạo thành lớp phủ composit trên hạt. Theo một số phương án, lớp phủ composit bao gồm hợp chất có công thức II và florua kim loại. Theo một số phương án, lớp phủ composit bao gồm các hạt cỡ nano được hấp phụ vật lý trên bề mặt của hạt. Theo một số phương án, phản ứng hoá học có thể được tiến hành ở nhiệt độ cao, ví dụ, lên đến khoảng 100 °C. Theo các phương án nhất định, phản ứng hóa học được tiến hành ở nhiệt độ trong phòng (~ 25°C).

Dạng hạt của chất lân quang có công thức I có thể bao gồm hạt với kích thước hạt khác nhau, nghĩa là, khoảng rộng của kích thước hạt. Huyền phù có thể gồm tập hợp các hạt lớn hơn trong phần ở gần đáy của đồ chứa hơn so với tập hợp các hạt nhỏ hơn trong các phần khác mà tương đối xa đáy của đồ chứa. Theo một số phương án, quy trình này bao gồm bước kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù ở đáy của đồ chứa ví dụ, bằng cách sử dụng pipet. Việc này có thể giúp tạo thành chất kết tủa trong phần

huyền phù gần đáy của đồ chứa và phủ gần như toàn bộ hạt bao gồm các hạt lớn hơn mà thường có xu hướng ở dưới đáy.

Theo một số phương án, trong bước kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù, huyền phù được cho qua chuyển động khuấy. Trong một số trường hợp, chuyển động khuấy dùng để chỉ việc khuấy huyền phù. Theo một số phương án, quy trình này bao gồm bước cho liên tục huyền phù vào chuyển động khuấy trong toàn bộ bước kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù. Chuyển động khuấy này có thể cho phép chất kết tủa được tạo thành phân bố trên gần như toàn bộ hạt của chất lân quang có công thức I, và nhờ đó tạo thành hạt được bao của chất lân quang có công thức I với lớp phủ composit. Chuyển động khuấy của huyền phù có thể đảm bảo sự chuyển động liên tục của các hạt của chất lân quang có công thức I trong huyền phù, vì vậy gần như toàn bộ các hạt (lớn và nhỏ) của chất lân quang có công thức I được bao lớp phủ composit.

Quy trình này có thể còn bao gồm bước lọc huyền phù sau khi kết thúc bước kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù để thu được hạt thành phẩm. Quy trình này có thể còn bao gồm bước rửa hạt thành phẩm tiếp theo là sấy khô để thu được hạt được bao của chất lân quang có công thức I. Theo một số phương án, quy trình này do đó bao gồm bước tạo thành hạt được bao của chất lân quang có công thức I với lớp phủ composit. Theo một số phương án, hạt được bao của chất lân quang có công thức I thu được ở dạng bột.

Độ dày của lớp phủ composit và kích thước hạt trong chế phẩm lớp phủ composit có thể tùy thuộc vào các thông số của quy trình, ví dụ, một hoặc nhiều lượng của các hợp phần của dung dịch thứ nhất và dung dịch thứ hai và tốc độ kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù, và có thể kiểm soát được bằng cách điều chỉnh các thông số này.

Một số phương án đề xuất quy trình bao hạt lân quang có công thức  $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$ . Quy trình này bao gồm bước kết hợp  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm  $K_2SiF_6$  và axit flohydric để tạo thành huyền phù và kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù này. Dung dịch thứ nhất có thể bao gồm dung dịch bão hoà chứa  $K_2SiF_6$  trong dung dịch nước axit flohydric. Dung dịch thứ hai có thể bao gồm etanol và tiền chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi clorua, stronti clorua, magie clorua, bari clorua, ytri clorua, lantan clorua, và tổ hợp của chúng. Các đặc điểm khác của quy trình được mô tả trên đây.

Theo một số phương án, sáng chế đề xuất chế phẩm chất lân quang bao gồm tập hợp các hạt có lõi bao gồm chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được lắng phủ trên lõi. Theo một số phương án, lõi của tập hợp các hạt là các hạt của chất lân quang có công thức I. Lớp phủ composit không chứa mangan bao gồm hợp chất có công thức II và florua kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi florua, stronti florua, magie florua, ytri florua, scandi florua, bari florua, lantan florua, và tổ hợp của chúng. Thuật ngữ “lớp phủ composit không chứa mangan” và “lớp phủ composit” có thể được sử dụng như nhau trong toàn bộ bản mô tả. Theo phương án trong đó dung môi hữu cơ được sử dụng, tỷ lệ mol giữa florua kim loại với hợp chất có công thức II trong lớp phủ composit nằm trong khoảng từ khoảng 1:6 đến khoảng 1:3. Lớp phủ composit có thể bao gồm các hạt cỡ nano có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ khoảng 10 nm đến khoảng 200 nm. Theo một số phương án, các hạt cỡ nano có kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng từ khoảng 50 nm đến khoảng 100 nm. Theo một số phương án, quần thể hạt được bao có thể được điều chế bởi quy trình như được mô tả trên đây.

Lớp phủ composit có thể được lắng phủ đồng nhất trên lõi bao gồm chất lân quang có công thức I. Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “lắng phủ đồng nhất” có nghĩa là lớp phủ composit là phủ gần như toàn bộ bề mặt của lõi. Theo một số phương án, lớp phủ composit này che phủ nhiều hơn 80 phần trăm toàn bộ bề mặt của lõi.

Lớp phủ composit có thể bảo vệ lõi bao gồm chất lân quang có công thức I (ví dụ, hạt của chất lân quang có công thức I) không bị phân rã. Hạt được bao của chất lân quang có công thức I với lớp phủ composit có độ bền cao hơn độ bền của hạt của chất lân quang có công thức I (nghĩa là, hạt không được bao). Độ ổn định của hạt lân quang (được bao hoặc chưa được bao) có thể dùng để chỉ độ ổn định của các hạt lân quang trong môi trường có nhiệt độ cao và độ ẩm cao. Thông thường, độ ổn định của nguyên liệu chất lân quang có thể được phân tích bằng cách xác định sự thay đổi hiệu suất lượng tử của nguyên liệu chất lân quang sau khi cho nguyên liệu chất lân quang này tiếp xúc với môi trường có nhiệt độ cao và độ ẩm cao. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “môi trường có nhiệt độ cao và độ ẩm cao dùng để chỉ môi trường có độ ẩm tương đối ít nhất là 85 phần trăm (đối với môi trường không ẩm) và độ nhiệt độ ít nhất là 85 độ Celsius. Theo một số phương án, mức độ thay đổi hiệu suất lượng tử sau khi cho các hạt được

bao của chất lân quang có công thức I tiếp xúc với lớp phủ composit là thấp hơn mức độ thay đổi hiệu suất lượng tử của hạt của chất lân quang có công thức I. Hạt được bao của chất lân quang có công thức I với lớp phủ composit có thể có độ bền được cải thiện cao hơn gấp hai lần độ bền của hạt của chất lân quang có công thức I trong môi trường nhiệt độ cao và độ ẩm cao.

Một số phương án đề cập đến thiết bị chiếu sáng chứa chế phẩm chất lân quang được ghép bức xạ với nguồn ánh sáng bán dẫn. Chế phẩm chất lân quang bao gồm tập hợp các hạt có lõi bao gồm chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được lắng phủ trên lõi (như được mô tả trên đây). Theo một phương án, nguồn sáng bán dẫn có thể là nguồn sáng điốt phát sáng (light emitting diode - LED). “Được ghép bức xạ” có nghĩa là bức xạ từ nguồn ánh sáng bán dẫn được truyền đến chế phẩm chất lân quang, và chế phẩm chất lân quang phát ra bức xạ có bước sóng khác. Sự kết hợp của ánh sáng từ nguồn ánh sáng bán dẫn và ánh sáng phát ra từ chế phẩm chất lân quang có thể được sử dụng để tạo ra sự phát xạ màu sắc mong muốn hoặc ánh sáng trắng. Ví dụ, thiết bị LED phát sáng có thể dựa trên vi mạch InGaN LED phát ra ánh sáng màu xanh da trời. Chip LED phát sáng xanh dương có thể bao gồm một lớp chứa chế phẩm chất lân quang để chuyển một số bức xạ xanh dương thành màu bổ trợ, chẳng hạn phát xạ đỏ hoặc phát xạ trắng.

FIG. 1 minh họa thiết bị chiếu sáng hoặc đèn 10 theo một số phương án. Đèn 10 bao gồm vi mạch điốt phát sáng (LED) 12, và dây chì 14 được nối điện với vi mạch LED. Dây chì 14 cung cấp dòng điện cho chip LED 12 và do đó, làm cho nó phát ra bức xạ. Vi mạch LED 12 có thể là bất kỳ nguồn sáng xanh dương hoặc tử ngoại dạng bán dẫn, ví dụ dựa trên chất bán dẫn nitrit có công thức  $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$  (trong đó  $0 < i$ ;  $0 < j$ ;  $0 < k$  và  $i + j + k = 1$ ) có bước sóng phát xạ lớn hơn khoảng 250 nm và nhỏ hơn khoảng 550 nm. Theo các phương án cụ thể, chip LED 12 có thể là chip LED phát xạ màu xanh dương có bước sóng phát xạ đỉnh từ khoảng 400 nanomet đến khoảng 500 nanomet. Trong đèn 10, chế phẩm chất lân quang 22 (như được mô tả trong các phương án trên đây) được bố trí trên bề mặt của vi mạch LED 12, và được gắn theo cách bức xạ với vi mạch 12. Chế phẩm chất lân quang 22 có thể được bố trí trên bề mặt của LED 12 bằng bất kỳ phương pháp đã biết trong lĩnh vực. Ánh sáng phát ra bởi vi mạch LED 12 trộn lẫn với ánh sáng phát ra bởi chế phẩm chất lân quang 22 để tạo ra sự phát xạ mong muốn (được chỉ ra bởi mũi tên 24).

Mặc dù, mô tả chung về các kết cấu của các thiết bị chiếu sáng được nêu làm ví dụ theo sáng chế được đề cập trong bản mô tả này được hướng về các nguồn sáng dựa trên LED vô cơ, cần phải hiểu rằng vi mạch LED có thể được thay thế bởi kết cấu phát sáng hữu cơ hoặc nguồn phát xạ khác trừ khi có quy định khác, và rằng bất kỳ sự tham chiếu đến vi mạch LED hoặc chất bán dẫn chỉ nhằm đại diện cho nguồn phát xạ thích hợp bất kỳ.

Tiếp tục tham chiếu đến Fig. 1, vi mạch LED 12 có thể được bao với vỏ 18, bao gồm vi mạch LED 12 và vật liệu bao 20. Vỏ 18 có thể là, ví dụ, thủy tinh hoặc chất dẻo. Vi mạch LED 12 có thể được bao bởi vật liệu bao 20. Vật liệu bao 20 có thể là thủy tinh nhiệt độ thấp, polyme, epoxy, hoặc nhựa thích hợp đã biết trong lĩnh vực, ví dụ, nhựa silicon hoặc epoxy. Theo một phương án khác, đèn 10 có thể chỉ bao gồm vật liệu bao 20 mà không có vỏ ngoài 18.

Thiết bị chiếu sáng LED 10 cũng có thể bao gồm nhiều hạt (không được thể hiện) để phân tán hoặc khuếch tán ánh sáng phát ra. Các hạt tán xạ này có thể thường được gắn trong vật liệu bao 20. Các hạt tán xạ có thể bao gồm, ví dụ, các hạt được tạo từ  $Al_2O_3$  (nhôm oxit) hoặc  $TiO_2$  (titan oxit). Các hạt tán xạ này có thể làm tán xạ một cách có hiệu quả ánh sáng được phát ra từ vi mạch LED, tốt hơn là với một lượng hấp thụ không đáng kể.

Các cấu trúc khác nhau của đèn 10 là đã biết trong lĩnh vực. Ví dụ, theo một số phương án, chế phẩm chất lân quang có thể được đặt rải rác bên trong vật liệu bao 20, thay vì được bố trí trực tiếp trên vi mạch LED 12 (xem FIG. 1). Theo một số phương án khác, chế phẩm chất lân quang có thể được phủ lên trên bề mặt của vỏ 18, thay vì được tạo thành trên vi mạch LED 12. Ngoài ra, theo một số phương án, đèn 10 có thể bao gồm nhiều chip LED (không được thể hiện trên hình vẽ). Các cấu hình khác nhau này có thể được kết hợp, với chế phẩm lân quang nằm ở hai hoặc toàn bộ ba vị trí hoặc ở vị trí bất kỳ thích hợp khác, như tách rời khỏi vỏ 18 hoặc được tích hợp vào chip LED 12. Ngoài ra, các chế phẩm chất lân quang khác có thể được sử dụng trong các phần khác nhau của đèn 10.

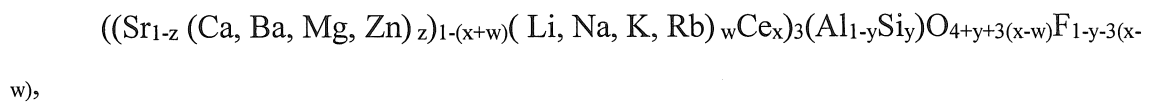
Bằng cách sử dụng chế phẩm lân quang được mô tả trong sáng chế theo một số phương án, có thể tạo ra đèn phát ánh sáng đỏ hoặc ánh sáng trắng có độ phát sáng cao, và trị số CRI cao trong khoảng nhiệt độ tạo màu quan tâm thấp (2500 K đến 4000 K) để chiếu sáng thông thường.



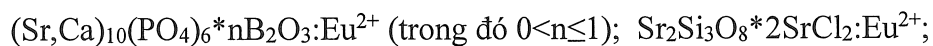
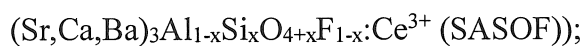
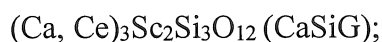
Các ví dụ không giới hạn về thiết bị hoặc phương tiện chiếu sáng bao gồm các thiết bị để kích thích các diot phát sáng (Light-Emitting Diodes -LEDs) như đèn huỳnh quang, ống tia âm cực, thiết bị màn hình plasma, màn hình tinh thể lỏng (Liquid Crystal Displays - LCD's), các thiết bị kích thích UV, như tron đèn màu, đèn chiếu sáng nền, màn hình tinh thể lỏng (LCD), màn hình plasma, đèn kích thích xenon, và hệ ghi nhãn kích thích bằng UV. Danh sách các thiết bị này được hiểu là chỉ để làm ví dụ mà không phải là toàn bộ. Theo một số phương án, thiết bị đèn nền bao gồm thiết bị chiếu sáng như được mô tả ở đây. Thiết bị đèn nền có thể bao gồm cấu trúc thiết bị lắp đặt trên bề mặt (surface mounted device-SMD). Ví dụ về thiết bị đèn nền bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, tivi, màn hình máy tính, điện thoại di động, điện thoại thông thường, khung ảnh kỹ thuật số, máy tính bảng, máy tính xách tay, màn hình ô tô, đầu đọc sách điện tử, từ điển điện tử, thiết bị chơi game và các thiết bị cầm tay khác có màn hình bao gồm nguồn sáng LED như được mô tả ở đây.

Ngoài các hạt được bao của chất lân quang có công thức I, chế phẩm lân quang có thể bao gồm một hoặc nhiều chất lân quang khác. Khi chế phẩm lân quang được dùng làm thiết bị chiếu sáng kết hợp với bức xạ phát sáng LED màu xanh da trời hoặc gần UV trong khoảng từ khoảng 250 đến 550 nm, ánh sáng thu được được phát ra bởi thiết bị chiếu sáng có thể là ánh sáng trắng. Các chất lân quang khác như các chất lân quang màu xanh lục, xanh da trời, vàng, đỏ, cam, hoặc các màu khác có thể được sử dụng trong chế phẩm lân quang (chẳng hạn, hỗn hợp trộn) để tùy biến màu trắng của ánh sáng thu được tạo ra sự phân bố năng lượng phổ đặc trưng.

Các chất lân quang thích hợp để dùng trong chế phẩm lân quang bao gồm, nhưng không giới hạn ở:



$$0 < x \leq 0.10, 0 \leq y \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.5, 0 \leq w \leq x;$$



$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$ ;  
 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ;  
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-$ ;  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+}$ ;  $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$ ;  
 $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}$ ;  
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-n}\text{O}_{4-2n}:\text{Eu}^{2+}$  (trong đó  $-0.2 \leq n \leq 0.2$ );  
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-a}\text{O}_{12-3/2a}:\text{Ce}^{3+}$  (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  $0 \leq m \leq 0,5$ );  
 $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y})$ ,  $\alpha\text{-SiAlON}$  được pha tạp  $\text{Eu}^{2+}$  và/hoặc  $\text{Ce}^{3+}$ ;  
 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$ ;  
 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $3,5\text{MgO} \cdot 0,5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ ;  
 $\text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3$ , (trong đó  $0 \leq c \leq 0,2$ ,  $0 \leq f \leq 0,2$ );  
 $\text{Ca}_{1-h-r}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg}, \text{Zn})_h\text{SiN}_3$ , (trong đó  $0 \leq h \leq 0,2$ ,  $0 \leq r \leq 0,2$ );  
 $\text{Ca}_{1-2s-t}\text{Ce}_s(\text{Li}, \text{Na})_s\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3$ , (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 nguyên liệu khác thích hợp để dùng trong chế phẩm lân quang bao gồm các polyme điện phát quang như polyflore, tốt hơn là poly(9,9-dioctyl floren) và các copolyme của nó, 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, chế phẩm lân quang có thể bao gồm các thuốc nhuộm lân quang màu xanh da trời, vàng, cam, xanh lá hoặc đỏ hoặc phức hợp kim loại, 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 da trời). 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 da trời ADS bao gồm ADS064BE, ADS065BE, và ADS070BE. Thuốc nhuộm màu đỏ ADS bao gồm ADS067RE, ADS068RE, ADS069RE, ADS075RE, ADS076RE, ADS067RE, và ADS077RE.

Theo một số phương án, nguyên liệu phát quang khác bao gồm nguyên liệu chấm lượng tử (quantum dot - QD) phát ánh sáng xanh lục. Nguyên liệu QD phát ánh sáng xanh lục có thể bao gồm hợp chất nhóm II-VI, hợp chất nhóm III-V, hợp chất nhóm IV-IV, hợp chất nhóm IV, hợp chất nhóm I-III-VI<sub>2</sub>, hoặc hỗn hợp của chúng. Ví dụ không giới hạn về các hợp chất nhóm II-VI bao gồm CdSe, CdTe, CdS, ZnSe, ZnTe, ZnS, HgTe, HgS, HgSe, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe, HgZnSTe, hoặc tổ hợp của chúng. Các hợp chất nhóm III-V có thể được chọn từ nhóm gồm GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, GaAlNAs, GaAlPAs, GalnNP, GalnNAs, GalnPAs, InAlNP, InAlNAs, InAlPAs, và tổ hợp của chúng. Ví dụ về các hợp chất nhóm IV bao gồm Si, Ge, SiC, và SiGe. Ví dụ về các hợp chất kiểu chalcopyrit nhóm I-III-VI<sub>2</sub> bao gồm CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub> và tổ hợp của chúng.

Nguyên liệu QD để dùng làm nguyên liệu phát quang khác có thể là lõi/vỏ QD, bao gồm lõi, ít nhất một vỏ phủ trên lõi, và một vỏ ngoài cùng bao gồm một hoặc nhiều phối tử, đặc biệt là các phối tử polyme hữu cơ. Các nguyên liệu làm ví dụ để điều chế các QD lõi-vỏ bao gồm, nhưng không giới hạn ở, Si, Ge, Sn, Se, Te, B, C (kể cả kim cương), P, Co, Au, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InN, InP, InAs, InSb, AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdSeZn, CdTe, HgS, HgSe, HgTe, BeS, BeSe, BeTe, MgS, MgSe, MnS, MnSe, GeS, GeSe, GeTe, SnS, SnSe, SnTe, PbO, PbS, PbSe, PbTe, CuF, CuCl, CuBr, CuI, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Al, Ga, In)<sub>2</sub>(S, Se, Te)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>CO, và kết hợp thích hợp của hai hoặc nhiều nguyên liệu này. Ví dụ về các QD lõi-vỏ bao gồm, nhưng không giới

hạn ở, CdSe/ZnS, CdSe/CdS, CdSe/CdS/ZnS, CdSeZn/CdS/ZnS, CdSeZn/ZnS, InP/ZnS, PbSe/PbS, PbSe/PbS, CdTe/CdS, và CdTe/ZnS.

Vật liệu QD thường bao gồm các phối tử được liên hợp với, kết hợp với, liên kết với, hoặc gắn vào bề mặt của chúng. Cụ thể, các QD có thể bao gồm lớp phủ bao gồm các phối tử để bảo vệ các QD này khỏi các điều kiện môi trường bao gồm nhiệt độ cao, ánh sáng cường độ cao, các khí bên ngoài, và độ ẩm, điều chỉnh sự kết tập, và cho phép các QD phân tán trong nguyên liệu gắn kết chủ.

Tỷ lệ của mỗi nguyên liệu phát quang riêng rẽ, ví dụ hạt được bao của chất lân quang có công thức I với lớp phủ composit và các nguyên liệu phát quang khác trong chế phẩm chất lân quang có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc tính của ánh sáng xuất ra mong muốn. Tỷ phần tương đối của mỗi nguyên liệu phát sáng riêng rẽ trong chế phẩm chất lân quang có thể được điều chỉnh sao cho khi các tai phát xạ của chúng được trộn lẫn và được dùng trong thiết bị chiếu sáng, ánh sáng nhìn thấy có các trị số x và y định trước trên biểu đồ sắc độ CIE được tạo ra bởi International Commission on Illumination (CIE) sẽ được tạo ra. Theo các phương án cụ thể, thiết bị chiếu sáng phát ra ánh sáng trắng. Theo một số phương án, ánh sáng màu trắng thu được 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. Cường độ và lượng chính xác của mỗi nguyên liệu phát quang trong chế phẩm chất lân quang để dùng trong thiết bị chiếu sáng như được mô tả trong bản mô tả này có thể thay đổi theo nhu cầu của người sử dụng cuối cùng.

#### **Ví dụ thực hiện sáng chế**

Các ví dụ dưới đây chỉ nhằm mục đích minh họa, và không nên được hiểu là dạng giới hạn bất kỳ nào đối với phạm vi của sáng chế được yêu cầu bảo hộ. Trừ khi được chỉ ra theo cách khác, tất cả các thành phần và hợp phần là sẵn có trên thị trường từ những nhà cung cấp hóa chất thông dụng.

**Thử nghiệm độ bền trong môi trường HTHH**

Các mẫu được phân tán vào silicon (Sylguard 184) để tạo thành vữa tương ứng, và các vữa này được sử dụng để tạo ra các dải băng mẫu tương ứng. Mỗi loại vữa được điều chế bằng cách trộn 0,7g mẫu với 1,5g Sylguard 184. Tiếp theo, các vữa được tạo thành dải băng và lưu hoá ở 90 °C trong 35 phút để thu được dải băng tự đứng.

Các dải băng được đo hiệu suất lượng tử (QE) ở bước sóng kích thích 450 nm bằng cách sử dụng hệ thống đo hiệu suất lượng tử. Tiếp theo, các dải băng được cho

vào buồng nhiệt độ cao và cao độ ẩm (HTHH) (85 °C, độ ẩm tương đối 85%). Sau khi tiếp xúc với môi trường HTHH trong thời gian mong muốn, QE của các dải băng được đo lại ở bước sóng kích thích 450 nm.

Các ví dụ 1-10: Các hạt chất lân quang được bao lớp phủ composit: Dung môi hữu cơ:

Bột lân quang  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  được tổng hợp theo quy trình được mô tả trong tài liệu tham khảo là Patent Mỹ số 7,497,973 trong dung dịch HF với nhiệt độ sấy bằng khoảng 70 độ Celsius. Bột lân quang  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  đã tổng hợp được được xử lý bằng cách sử dụng quy trình như đã mô tả trong tài liệu tham khảo là Patent Mỹ số 8,906,724. Lượng mangan có mặt trong bột lân quang  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  bằng khoảng 10 % mol.

Quy trình bao

Bột  $K_2SiF_6$  (5g) được hoà tan trong 100 ml HF (48%) để điều chế dung dịch bão hoà (0,2 mol/lít). Bột chất lân quang  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  (3g) (được tổng hợp và được xử lý như được mô tả trên đây) được bổ sung vào dung dịch bão hoà này, và huyền phù này được khuấy từ với tốc độ 350 vòng trên một phút (revolutions per minute). Lượng tiền chất (hợp chất đất hiếm hoặc hợp chất kiềm thổ) được hòa tan với các lượng etanol khác nhau. Các lớp phủ đồng nhất nhất thường được tạo thành khi các dung dịch được bổ sung từ từ (lớn hơn khoảng 5 phút) vào huyền phù. Dung dịch chứa tiền chất được bổ sung vào huyền phù (chứa bột lân quang  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  được phân tán trong dung dịch bão hoà) với tốc độ 2 ml/phút trong khi khuấy liên tục huyền phù này. Chất lân quang đã bao được lọc ra, và rửa bằng etanol, tiếp theo là axeton. Tiếp theo, sấy khô chất lân quang được bao trong chân không để tạo ra bột lân quang được bao.

Các mẫu được điều chế bằng quy trình phủ như được mô tả trên đây bằng cách sử dụng một số tiền chất (hợp chất kiềm thổ hoặc đất hiếm) như được nêu trong Bảng 1. Một số chi tiết của các điều kiện thử nghiệm được tổng hợp trong Bảng 1.

Bảng 1

Mẫu	Dung dịch bão hòa chứa $K_2SiF_6$ (g) trong HF	Chất lân quang $K_2SiF_6:Mn^{4+}$	Tiền chất (gam)	Etanol (ml)
Ví dụ 1	40	3	1,14 $CaCl_2$	60
Ví dụ 2	60	3	1,14 $CaCl_2$	60
Ví dụ 3	80	3	1,14 $CaCl_2$	60
Ví dụ 4	40	3	1,14 $CaCl_2$	20
Ví dụ 5	40	3	1,14 $CaCl_2$	40
Ví dụ 6	40	3	1,14 $CaCl_2$	60
Ví dụ 7	40	3	1,14 $SrCl_2$	60
Ví dụ 8	40	3	1,25g $MgCl_2$	60
Ví dụ 9	40	3	1,39g $YCl_3$	60
Ví dụ 10	40	3	0,06g $LaCl_3$	40

Ví dụ so sánh 1: Hạt chất lân quang được bao  $CaF_2$

Bột chất lân quang  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  (3g) được bổ sung vào metanol (40mL) và huyền phù này được khuấy từ với tốc độ 350 vòng/phút.  $CaCl_2$  (1.14g) được hòa tan trong 60mL metanol. Dung dịch thu được được bổ sung vào huyền phù (chứa bột lân quang  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  được phân tán trong metanol) với tốc độ 2 ml/phút trong khi khuấy liên tục huyền phù này. Lượng HF theo hệ số tỷ lệ (48%) cũng được bổ sung vào huyền phù với tốc độ 2 ml/phút. Chất lân quang được bao thu được được lọc ra, và rửa bằng etanol hoặc metanol, tiếp theo là axeton. Tiếp theo, sấy khô chất lân quang được bao trong chân không để tạo ra bột lân quang được bao thu được.

Các mẫu được điều chế trong các ví dụ từ Ví dụ 1-10 và Ví dụ so sánh 1 được đánh giá bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope SEM) và phổ nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction - XRD). Fig. 2, 3, và 4 thể hiện ảnh SEM của các mẫu được điều chế lần lượt trong các Ví dụ 1, Ví dụ 7, và Ví dụ so sánh 1. Có thể thấy rõ ràng từ ảnh SEM là các mẫu của các ví dụ từ Ví dụ 1 và 7 bao gồm hạt lân quang được bao là được bao đồng nhất bằng lớp phủ composit ( $K_2SiF_6$  và  $CaF_2/SrF_2$ ) trái với mẫu của Ví dụ so sánh 1 bao gồm hạt lân quang được bao  $CaF_2$ . Ngoài ra, kết quả XRD cho thấy rằng hàm lượng mangan trên bề mặt hạt lân quang được bao của các

mẫu của các Ví dụ 1 và 7 là tương đối thấp hơn hàm lượng mangan của hạt lân quang được bao  $\text{CaF}_2$  của Ví dụ so sánh 1. Hạt lân quang được bao  $\text{CaF}_2$  của Ví dụ so sánh 1 có hàm lượng mangan cao hơn 5 lần hàm lượng mangan của hạt lân quang được bao của các mẫu của các Ví dụ 1 và 7. Các kết quả cũng cho thấy rằng hạt lân quang được bao của các mẫu của các Ví dụ 1 và 7 được bao đồng nhất hơn bằng lớp phủ composit (bao gồm  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  và  $\text{CaF}_2/\text{SrF}_2$ ) so với lớp phủ của hạt lân quang được bao  $\text{CaF}_2$  của Ví dụ so sánh 1.

Bảng 2 thể hiện QE và tỷ lệ thay đổi QE (hoặc độ giảm QE) của băng được sản xuất bằng cách sử dụng các mẫu của Ví dụ 1, Ví dụ so sánh 1, và Ví dụ so sánh 2 trước và sau khi tiếp xúc với môi trường HTFIH trong 75 giờ.

Bảng 2

Dải băng mẫu	Chế phẩm phủ	QE trước khi tiếp xúc với HTHH	QE sau khi tiếp xúc với HTHH sau 75 giờ	% giảm QE
Ví dụ 1	$\text{CaF}_2 + \text{K}_2\text{SiF}_6$	99,6	97,4	2,2
Ví dụ so sánh 1	$\text{CaF}_2$	60	46,6	22
Ví dụ so sánh 2	Không được phủ	92,7	86,1	7,1

Như được thể hiện trong Bảng 2, mức độ thay đổi QE của mẫu của Ví dụ so sánh 1 là 22 % và mức độ thay đổi QE của mẫu của Ví dụ so sánh 2 là 7 % sau khi tiếp xúc với HTHH trong 75 giờ. Các kết quả này cho thấy rõ ràng là chất lân quang được bao  $\text{CaF}_2$  của Ví dụ so sánh 1 bị phân huỷ đáng kể sau khi tiếp xúc với HTHH. Tuy nhiên, tỷ lệ thay đổi QE của mẫu của Ví dụ 1 (có chất lân quang được bao với lớp phủ composit) là 2,2 % sau khi tiếp xúc với HTHH trong 75 giờ, là thấp hơn nhiều tỷ lệ thay đổi QE của các mẫu của Ví dụ so sánh 1 và 2.

Thêm vào đó, Bảng 3 thể hiện QE và tỷ lệ thay đổi QE của các mẫu của các Ví dụ 1, 7, 8, 9, và 10 so với mẫu của Ví dụ so sánh 2 trước và sau khi tiếp xúc với điều kiện HTHH trong 140 giờ.

Bảng 3

Dải băng mẫu	Chế phẩm phủ	QE trước khi tiếp xúc với HTHH	QE sau khi tiếp xúc với HTHH sau 140 giờ	% giảm QE
Ví dụ 1	CaF <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	96	82	14,7
Ví dụ 7	SrF <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	96,6	85,3	11,7
Ví dụ 8	MgF <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	97,4	90,8	6,7
Ví dụ 9	LaF <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	97,3	84,4	13,3
Ví dụ 10	CaF <sub>2</sub> + K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	98	85,3	13
Ví dụ so sánh 2	Không được phủ	96,7	69,4	28,2

Bảng 3 cho thấy rằng tỷ lệ thay đổi QE của các mẫu của các Ví dụ 1, 7, 8, 9, và 10 là thấp hơn đáng kể (< một nửa) tỷ lệ thay đổi của QE của mẫu của Ví dụ so sánh 2 (có hạt lân quang không được bao) sau khi tiếp xúc với HTHH trong 140 giờ. Các kết quả này cho thấy rằng hạt lân quang được bao với lớp phủ composit (các mẫu của các Ví dụ 1, 7-10) có độ bền trong môi trường HTHH tương đối cao hơn độ bền của chất lân quang không được bao của Ví dụ so sánh 2.

Các ví dụ 11-19: Các hạt chất lân quang được bao lớp phủ composit: Dung môi phi hữu cơ/nước

Ví dụ 11. Magie hexaflosilicat hexahydrat (1,8036 gam, 6,571 mmol) được trộn với 4 ml nước khử ion. Hỗn hợp này được lọc qua màng 0,45 µm và tiếp theo, pha loãng với 4 ml dung dịch nước H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 35% để thu được Dung dịch A. Theo cách riêng biệt, 8 ml 49% nước HF được bổ sung vào ống nhựa 20 ml chứa thanh khuấy. Trong khi khuấy mạnh, 2 ml Dung dịch A được bổ sung vào dung dịch HF. Lượng dư chất kết tủa trắng được tạo thành.

Ví dụ 12. 8 ml dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> được bổ sung vào ống nhựa 20 ml chứa thanh khuấy. Trong khi khuấy mạnh, 2 ml Dung dịch A (từ Ví dụ 1) được bổ sung vào dung dịch HF. Lượng dư chất kết tủa trắng được tạo thành.

Ví dụ 13. 8 ml dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> được bổ sung vào vào ống nhựa 20 ml chứa thanh khuấy. Trong khi khuấy mạnh, 2 ml dung dịch chứa



1 ml nước khử ion và 1 ml dung dịch nước  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  35% được bổ sung vào dung dịch HF. Một lượng nhỏ chất kết tủa được tạo thành.

Ví dụ 14.  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  được tôi ở 540 °C và tiếp theo, được xử lý bằng dung dịch  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  bão hòa như sau: Dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  (50 mL) được bổ sung vào  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (5g) trong cốc nhựa 100 ml chứa thanh khuấy. Hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 30 giây và tiếp theo, tốc độ khuấy được giảm xuống. Sau khi khuấy 20 phút ở nhiệt độ trong phòng, dừng khuấy và hỗn hợp phản ứng được để yên. Dịch nổi được gạn bỏ. Bột ướt được lọc, rửa bằng axeton và làm khô trong chân không. Bột khô được rây qua màng có mắt cỡ 170.

Ví dụ 15.  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  được điều chế trong Ví dụ 14 được xử lý lần thứ 2 như được mô tả trong Ví dụ 14.

Ví dụ 16. Magie hexaflosilicat hexahydrat (3,6072 gam, 13,14 mmol) được trộn với 8 ml nước khử ion. Hỗn hợp này được lọc qua màng 0,45  $\mu\text{m}$  và tiếp theo, pha loãng với 8 ml dung dịch nước  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  35% để thu được dung dịch B. Theo cách riêng biệt, 5 gam sản phẩm từ Ví dụ 14 được bổ sung vào cốc nhựa 100 ml chứa thanh khuấy. 45 mL dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  được bổ sung. Hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 30 giây và tiếp theo, tốc độ khuấy được giảm xuống. Dung dịch B (5 mL, chứa 4,03 mmol  $\text{MgSiF}_6$ ) được bổ sung nhỏ giọt trong thời gian 9 phút hỗn hợp gồm  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  trong khi khuấy. Sau tổng cộng 20 phút, dừng khuấy và hỗn hợp phản ứng được để lắng. Dịch nổi được gạn bỏ. Bột ướt được lọc, rửa bằng axeton và làm khô trong chân không. Bột khô được rây qua màng có mắt cỡ 170. Lượng mol  $\text{MgSiF}_6$  được bổ sung vào  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  bằng với lượng mol trong 250 mg  $\text{MgF}_2$  (5% khối lượng của  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  ban đầu [5% của 5g = 250 mg  $\text{MgF}_2$  = 4,03 mmol]).

Ví dụ 17. 5 gam sản phẩm từ Ví dụ 14 được bổ sung vào cốc nhựa 100 ml chứa thanh khuấy. 40 mL dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  được bổ sung. Hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 30 giây và tiếp theo, tốc độ khuấy được giảm xuống. Dung dịch B (10 mL, chứa 8,06 mmol  $\text{MgSiF}_6$ ) từ Ví dụ 6 được bổ sung nhỏ giọt trong thời gian 15 phút vào hỗn hợp gồm  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  trong khi khuấy. Sau tổng cộng 25 phút, dừng khuấy và hỗn hợp phản ứng được để lắng. Dịch nổi được gạn bỏ. Bột ướt được lọc, rửa bằng axeton và làm khô trong chân không. Bột khô được rây qua màng có mắt cỡ 170. Lượng mol  $\text{MgSiF}_6$  được bổ sung vào  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  bằng với lượng mol trong 500 mg  $\text{MgF}_2$  (10% khối lượng của  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  ban đầu).

Ví dụ 18. Sản phẩm từ Ví dụ 14 (5 gam) được bổ sung vào cốc nhựa 100 ml chứa thanh khuấy. 50 mL dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng  $K_2SiF_6$  được bổ sung. Hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 30 giây và tiếp theo, tốc độ khuấy được giảm xuống. Sau khi khuấy 20 phút ở nhiệt độ trong phòng, dừng khuấy và hỗn hợp phản ứng được để yên. Dịch nổi được gạn bỏ. Bổ sung 42 ml dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng  $K_2SiF_6$  vào bột ướt này. Khuấy hỗn hợp này và tiếp theo, 5 ml dung dịch, được điều chế như được mô tả trong Dung dịch B trong Ví dụ 16, được bổ sung nhỏ giọt vào trong thời gian 11 phút. Sau tổng cộng 20 phút từ lúc bắt đầu bổ sung  $MgSiF_6$ , dừng khuấy và hỗn hợp phản ứng được để yên. Dịch nổi được gạn bỏ. Bột ướt được lọc, rửa bằng axeton và làm khô trong chân không. Bột khô được rây qua màng có mắt cỡ 170. Lượng mol  $MgSiF_6$  được bổ sung vào  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  bằng với lượng mol trong 250 mg  $MgF_2$  (5% khối lượng của  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  ban đầu).

Ví dụ 19. Sản phẩm từ Ví dụ 14 (5 gam) được bổ sung vào cốc nhựa 100 ml chứa thanh khuấy. 50 mL dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng  $K_2SiF_6$  được bổ sung. Hỗn hợp này được khuấy mạnh trong 30 giây và tiếp theo, tốc độ khuấy được giảm xuống. Sau khi khuấy 20 phút ở nhiệt độ trong phòng, dừng khuấy và hỗn hợp phản ứng được để yên. Dịch nổi được gạn bỏ. Bổ sung 42 ml dung dịch nước HF 49% được bão hòa bằng  $K_2SiF_6$  vào bột ướt này. Khuấy hỗn hợp này và tiếp theo, 5 ml dung dịch, được điều chế như được mô tả trong Dung dịch B trong Ví dụ 16, được bổ sung bằng bơm xiranh với tốc độ 10 ml/giờ). Sau tổng cộng 30 phút từ lúc bắt đầu bổ sung  $MgSiF_6$ , dừng khuấy và hỗn hợp phản ứng được để yên. Dịch nổi được gạn bỏ. Bột ướt được lọc, rửa bằng axeton và làm khô trong chân không. Bột khô được rây qua màng có mắt cỡ 170. Lượng mol  $MgSiF_6$  được bổ sung vào  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  bằng với lượng mol trong 250 mg  $MgF_2$  (5% khối lượng của  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$  ban đầu).

Các mẫu nguyên liệu được điều chế trong các Ví dụ 15-19 được cho qua phân tích XPS để xác định chế phẩm bề mặt. Độ sâu lấy mẫu nằm trong khoảng từ 0,5-10 nm. Dữ liệu cho thấy rằng bề mặt của sản phẩm đã bao chất lân quang là chủ yếu là  $MgF_2$  với một chút  $K_2SiF_6$ .

Bảng 4 thể hiện sự thay đổi QE của các nguyên liệu được điều chế trong các Ví dụ 14-19, sau khi tiếp xúc với môi trường HTHH. Như có thể thấy từ Bảng 4, các nguyên liệu được bao bền hơn trong môi trường HTHH, với mức độ lớp phủ cao hơn, các bước xử lý bổ sung, và việc bổ sung từ từ tiền chất được thực hiện tốt nhất.

Ví dụ số	Ghi chú	%Mn	QE ban đầu	QE giảm sau khi 85°C / độ ẩm 85%			
				50h	100h	150h	200h
14	Không được phủ	2,57%	100,4%	7,7%	15,2%	22,1%	27,0%
15	Không được phủ, được xử lý 2x	2,51%	99,9%	6,5%	13,3	20,5%	25,3%
16	lớp phủ 5% khối lượng	2,24%	99,5%	4,1%	8,3%	13,7%	17,9%
17	lớp phủ 10% khối lượng	2,21%	99,0%	3,7%	6,1%	8,8%	11,4%
18	lớp phủ 5% khối lượng, được xử lý 2x	2,20%	99,6%	3,6%	6,6%	11,5%	15,2%
19	Bổ sung từ từ; lớp phủ 5% khối lượng, được xử lý 2x	2,21%	99,8%	4,5%	7,2%	10,7%	12,3%

Ví dụ số	Mã mẫu
14	C103015-TGAT(161)F1934-30-C
15	C103015-TGAT(161)F1934-30-T
16	C103015-TGAT(161)F1934-30-Mg5
17	C103015-TGAT(161)F1934-30-Mg10
18	C103015-TGAT(161)F1934-30-TMg5
19	C103015-TGAT(161)F1934-30-TPMg5

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 các chuyên gia trong lĩnh vực này. Do đó, cần phải hiểu rằng các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo được nhằm để bao gồm tất cả các cải biến và thay đổi nằm trong đúng tinh thần của sáng chế.

## YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình phủ chất lân quang, bao gồm:

kết hợp chất lân quang có công thức I ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm hợp chất có công thức II để tạo thành huyền phù; và

kết hợp dung dịch thứ hai với huyền phù, dung dịch thứ hai bao gồm tiền chất bao gồm nguyên tố được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi, stronti, magie, bari, ytri, scandi, lantan, và tổ hợp của chúng,



(I)



(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.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó tiền chất này còn chứa anion được chọn từ halogenua, hydroxit, nitrat, axetat,  $MF_y$  hoặc tổ hợp của chúng.

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó tiền chất là canxi clorua, stronti clorua, magie clorua, ytri clorua, lantan clorua, scandi clorua,  $MgSiF_6$ ,  $CaSiF_6$ ,  $BaSiF_6$ ,  $SrSiF_6$ , hoặc tổ hợp của chúng.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch thứ hai còn bao gồm dung môi hữu cơ được lựa chọn từ nhóm bao gồm metanol, etanol, rượu isopropylic, dimetyl sulfoxit, axetonitril, và tổ hợp của chúng.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch thứ hai không chứa dung môi hữu cơ.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó dung dịch thứ nhất còn bao gồm axit flohydric.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó tiền chất này chứa magie.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này còn bao gồm bước cho chất lân quang có công thức I ở dạng hạt tiếp xúc với chất oxy hoá chứa flo ở dạng khí ở nhiệt độ cao trước khi kết hợp chất lân quang có công thức I với dung dịch thứ nhất.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó chất lân quang có công thức I là  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ .

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó:

$K_2SiF_6:Mn^{4+}$  được kết hợp ở dạng hạt với dung dịch thứ nhất bao gồm  $K_2SiF_6$  và axit flohydric để tạo thành huyền phù; và

dung dịch thứ hai được kết hợp với huyền phù, dung dịch thứ hai này bao gồm tiền chất được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi clorua, stronti clorua, magie clorua, lantan clorua, ytri clorua, scandi clorua,  $MgSiF_6$ ,  $CaSiF_6$ ,  $SrSiF_6$ ,  $BaSiF_6$ , và tổ hợp của chúng.

11. Quy trình phủ chất lân quang bao gồm:

kết hợp  $K_2SiF_6:Mn$  ở dạng hạt trong dung dịch thứ nhất bao gồm  $K_2SiF_6$  và axit flohydric trong nước để tạo thành huyền phù; và

kết hợp dung dịch nước thứ hai chứa tiền chất có công thức  $M'SiF_6$  với huyền phù, trong đó  $M'$  là Mg, Ca, Ba, Sr, hoặc tổ hợp của chúng.

12. Quy trình theo điểm 11, trong đó hợp chất có công thức  $M'SiF_6$  là  $MgSiF_6$ .

13. Tập hợp các hạt có lõi chứa chất lân quang có công thức I và lớp phủ composit không chứa mangan được lắng phủ trên lõi, lớp phủ composit không chứa mangan bao gồm hợp chất có công thức II và florua kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm canxi florua, stronti florua, magie florua, ytri florua, scandi florua, lantan florua, và tổ hợp của chúng,



(I)



(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.

14. Tập hợp các hạt theo điểm 13, trong đó chất lân quang có công thức I là  $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ .

15. Tập hợp các hạt theo điểm 13, trong đó hợp chất có công thức II là  $K_2SiF_6$ .

16. Tập hợp các hạt theo điểm 13, trong đó lượng lớp phủ composit không chứa mangan so với chất lân quang có công thức I trong lõi nằm trong khoảng từ 1-20% khối lượng.

17. Tập hợp các hạt theo điểm 16, trong đó lượng lớp phủ composit không chứa mangan so với chất lân quang có công thức I trong lõi nằm trong khoảng từ 5-15% khối lượng.

18. Tập hợp các hạt theo điểm 13, trong đó chất lân quang có công thức I là  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  và lớp phủ composit chứa  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  và  $\text{MgF}_2$ .
19. Thiết bị chiếu sáng bao gồm nguồn ánh sáng bán dẫn và tập hợp các hạt theo điểm 12.
20. Thiết bị chiếu sáng theo điểm 19, trong đó thiết bị chiếu sáng là thiết bị đèn nền.
21. Thiết bị chiếu sáng theo điểm 20, trong đó thiết bị đèn nền là tivi, màn hình máy tính, điện thoại di động, điện thoại thông thường, khung ảnh kỹ thuật số, máy tính bảng, máy tính xách tay, màn hình ô tô, đầu đọc sách điện tử, từ điển điện tử hoặc thiết bị chơi game.

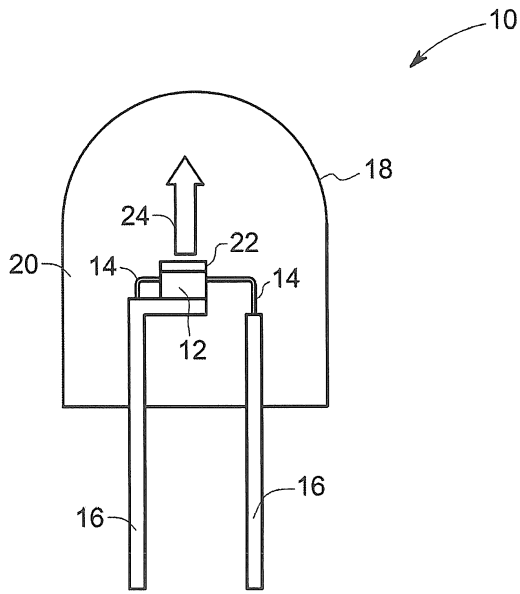


FIG. 1

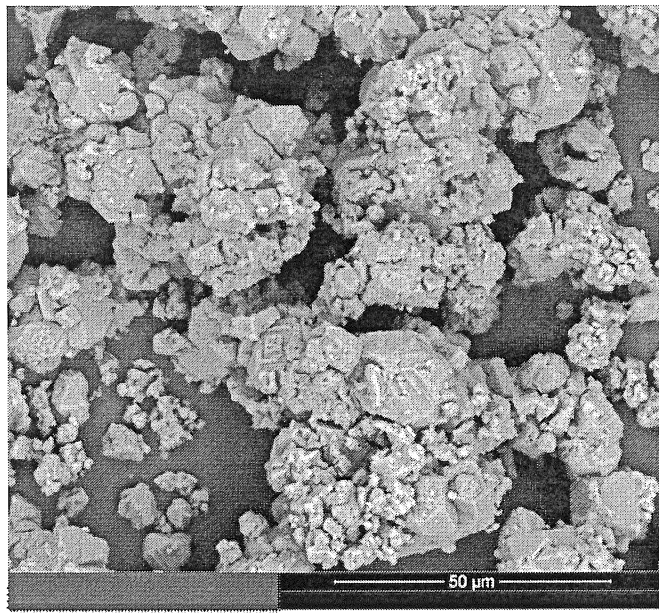


FIG. 2

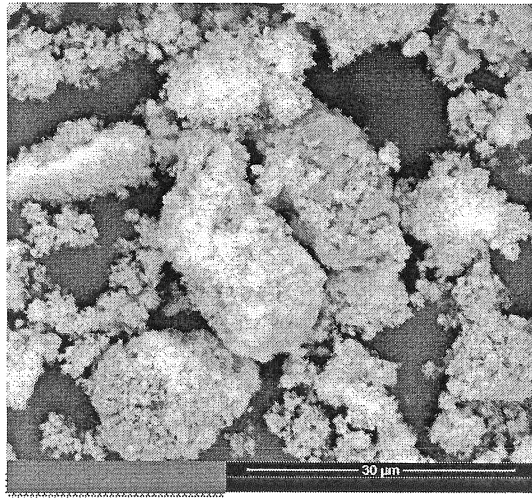


FIG. 3

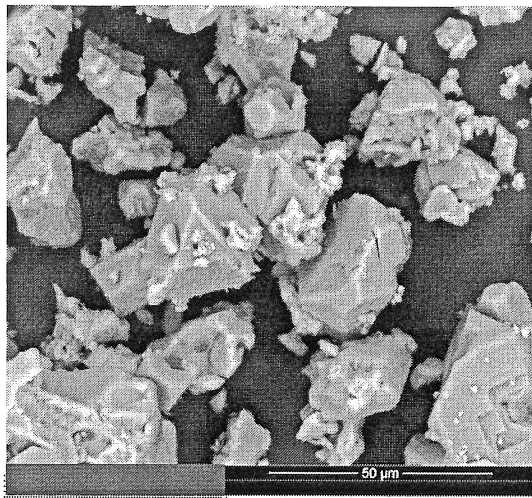


FIG. 4