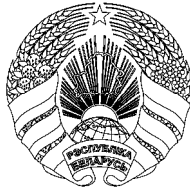


ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20418

(13) С1

(46) 2016.10.30

(51) МПК

C 03C 3/14 (2006.01)

C 03C 4/04 (2006.01)

(54)

ЛЕГКОПЛАВКОЕ СТЕКЛО ДЛЯ СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

(21) Номер заявки: а 20130444

(22) 2013.04.05

(43) 2014.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Бобкова Нинель Мироновна; Трусова Екатерина Евгеньевна; Подденежный Евгений Николаевич; Грушко Ника Николаевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) КЪЯО В. и др. Физика и химия стекла. - 2010. - Т. 36. - № 3. - С. 376-383.

БОБКОВА Н.М. и др. Стекло и керамика. - 2011. - № 11. - С. 3-6.

ЯРОШЕВИЧ И.Н. и др. Новые материалы и технологии их обработки. Сборник научных работ XII Республиканской студенческой научно-технической конференции. - Минск: БНТУ, 2012. - С. 251-252.

RU 2015121 С1, 1994.

US 8173043 В2, 2012.

US 6809049 В2, 2004.

(57)

Легкоплавкое стекло для светопреобразующих покрытий, включающее B_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO и BaO , отличающееся тем, что дополнительно содержит CaO и K_2O при следующем соотношении компонентов, мас. %:

B_2O_3	30-40
Bi_2O_3	25-35
ZnO	5-10
BaO	13-16
CaO	3-5
K_2O	7-11.

Изобретение относится к составам легкоплавких стекол, предназначенных для получения тонкослойных светопреобразующих покрытий удаленного ("remote") типа на стеклянных подложках в светодиодной технике и обладающих светопреобразующими свойствами при дополнительном введении в состав покрытия нанокристаллов люминофора.

В ряде случаев люминофор наносится непосредственно на поверхность светодиода в виде полимерно-кристаллического компаунда [1]. Недостатком такого нанесения люминофора на чип является небольшой срок эксплуатации полимерного компаунда из-за термической деградации полимера при нагреве чипа проходящим током и отравления наполнителя - люминофора - активными органическими группами полимерной основы. При удаленном расположении светопреобразующего компаунда, состоящего из стекла и нанокристаллов люминофора, обеспечивается высокая длительность службы светового прибора, повышение КПД вынесенного преобразователя и возможность многообразия конструктивных решений.

Применение стекла повышенной легкоплавкости в качестве составной части компаунда позволит использовать в качестве стеклянной подложки обычное листовое стекло или сферические поверхности электротехнических стекол. В этом случае легкоплавкое стекло должно обладать следующими свойствами: температурой полной растекаемости не выше температуры деформации стеклянной подложки; значением ТКЛР, согласующимся с ТКЛР подложки; показателем преломления, согласующимся с показателем преломления нанокристаллов люминофора.

Предлагаемые в научной литературе и патентах составы легкоплавких стекол относятся в большинстве случаев к многосвинцовым или бороцинковым системам, не обеспечивающим достижение необходимых свойств как по значениям ТКЛР, так и по показателю преломления. Так, согласно [2], в качестве легкоплавкого стекла с температурой плавления ниже 600 °С предложен состав, мас. %: B_2O_3 15,65-19,30; ZnO 0,2-1,0; Al_2O_3 0,05-4,13; Bi_2O_3 23,18-53,38; CdO 0,1-1,5; CuO 0,01-1,5; NiO 0,01-0,5; PbF_2 29,27-58,01. Недостатками этого стекла являются применение токсичного и летучего PbF_2 и сравнительно низкое значение показателя преломления (согласно расчетам - менее 1,6).

В качестве примера бессвинцовых бороцинковых стекол можно привести составы согласно [3]. Последние разработаны в системе $ZnO-B_2O_3-P_2O_5$, являющиеся основными компонентами и с введением Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO как оптимизирующих добавок. Количество первичных компонентов - 85 и более мас. % (предположительно 90 или более). Пределы содержания первичных компонентов, мас. %: ZnO 45-80; B_2O_3 5-45; P_2O_5 1,0-35; оптимизирующих: Al_2O_3 0-10; MgO 0-15; CaO 0-10; BaO 0-5 (в сумме 15 или менее). Назначение стекол - изолирующие покрытия люминесцентных трубок. Недостатком этих стекол является введение значительных количеств P_2O_5 как легколетучего компонента и низкие значения показателя преломления.

Наиболее близкими к предлагаемому изобретению являются стекла согласно [4], мас. %: Bi_2O_3 50-65; B_2O_3 25-40; Al_2O_3 1,5; ZnO 5,0; Sb_2O_3 3,5; BaO 5-15, используемые для паст в микроэлектронике (прототип). Недостатком его является значительное содержание оксида висмута, вызывающее активное окрашивание исходного стекла, существенно повышающее поглощение проходящего света.

Задачей предлагаемого изобретения является получение легкоплавкого стекла для светопреобразующих покрытий, соответствующего по свойствам указанным требованиям, на основе которого можно получать тонкослойные светопреобразующие покрытия на стеклянных подложках из плоского листового стекла или сферических поверхностях электротехнических стекол при температурах вжигания не выше 600-650 °С, значениями ТКЛР в пределах $(85-100) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ и показателем преломления не менее 1,7, соответствующим показателю преломления люминофора - алюмоиттриевого граната ($YAG: Ce^{3+}$).

Для решения поставленной задачи предлагается легкоплавкое стекло для светопреобразующих покрытий, включающее B_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO и BaO , отличающееся тем, что оно дополнительно содержит CaO и K_2O при следующем соотношении компонентов, мас. %:

B_2O_3	30-40
Bi_2O_3	25-35
ZnO	5-10
BaO	13-16
CaO	3-5
K_2O	7-11.

Совместное введение в составы боратных легкоплавких стекол BaO и CaO обусловлено способностью их образовывать легкоплавкие кальциевоборатные бораты составов $Ca(BO_2)_2 \cdot 3BaO(BO_2)_2$, $Ca(BO_2)_2 \cdot Ba(BO_2)_2$ и $2Ca(BO_2)_2 \cdot Ba(BO_2)_2$ с температурами плавления соответственно 1056, 1088 и 1074 °С [5], что способствует повышению легкоплавкости исходных стекол в целом, а также повышает значение ТКЛР боратных стекол. Количественное соотношение указанных компонентов в предлагаемых составах легко-

ВУ 20418 С1 2016.10.30

плавких стекол позволяет получить тонкослойные светопреобразующие покрытия на стеклянных подложках из листового стекла при температурах нанесения не выше 650 °С. Данные составы стекол предлагаются впервые. Конкретные составы стекол и прототипа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы стекол, мас. %

Компоненты	Составы опытных стекол			Прототип [3]
	1	2	3	
B ₂ O ₃	40,0	35,0	30,0	25,0-40,0
Bi ₂ O ₃	25,0	30,0	35,0	50,0-65,0
ZnO	10,0	10,0	6,0	5,0
BaO	13,0	14,0	16,0	5,0-15,0
CaO	2,0	4,0	3,0	-
K ₂ O	7,0	7,0	10,0	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	1,5
Sb ₂ O ₃	-	-	-	3,5

В качестве сырьевых материалов для синтезируемых стекол применялись Bi₂O₃, H₃BO₃, ZnO, BaCO₃, KNO₃, CaCO₃, все реактивы марки "ч". Варка стекол осуществлялась в корундовых тиглях в электрической печи при температурах 1000-1100 °С с выдержкой при конечной температуре 1 ч.

Основные физико-технические свойства стекол приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства стекол

Компоненты	Показатели свойств			Прототип [3]
	1	2	3	
Температура варки, °С	1000	1000	950	1200
Температура начала размягчения, °С	525	520	520	490-512
Температура полной растекаемости, °С	620	605	615	-
ТКЛР·10 ⁻⁷ К ⁻¹	96,6	97,4	99,3	65-76,3
Показатель преломления	1,720	1,738	1,750	-

Как следует из приведенных данных, заявляемые составы стекол по сравнению с прототипом имеют более высокие значения ТКЛР, согласующиеся с ТКЛР стеклянной подложки, и повышенный показатель преломления, близкий к показателю преломления люминофора.

Для получения светопреобразующего покрытия на основе заявляемых составов стекол стеклянную фритту подвергают тонкому помолу совместно с дополнительно введенным люминофором YAG:Ce³⁺ в количестве 20-30 %. Полученный порошок смешивают с органическим связующим, наносят путем распыления на соответствующую подложку, высушивают и обжигают при температурах, близких к температурам полного растекания.

Данное изобретение может быть использовано при создании высокоэкономичных источников общего освещения на основе светодиодов повышенной мощности. Предлагаемое стекло может также использоваться в микроэлектронике в качестве припоя.

ВУ 20418 С1 2016.10.30

Источники информации:

1. Шуберг Ф.Е. Светодиоды. - М.: Физматлит, 2008. - 496 с.
2. Патент РФ 2016863, МПК, С03 С 8/24, 1994.
2. Патент US 6.809.049В2, МПК С 03С 3/19, 2004.
3. Кьяо В., Чен П. Свойства бессвинцовых $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ стекол, используемых в пастах для электронной промышленности // Физика и химия стекла. - 2010. - Т. 36. - № 3. - С. 376-383 (прототип).
4. Рза-заде, П.Ф., Рустамов П.Г., Гейдарова Э.А. Азербайджанский химический журнал. - 1961. - № 5 (17). - С. 113.