

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2011 年 3 月 3 日 (03.03.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/022875 A1

- (51) 国际专利分类号:
C03C 17/06 (2006.01) H01J 63/00 (2006.01)
C03C 4/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/073514
- (22) 国际申请日: 2009 年 8 月 26 日 (26.08.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 海洋王照明科技股份有限公司 (OCEAN'S KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 层, Guangdong 518054 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 周明杰 (ZHOU, Mingjie) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 层, Guangdong 518054 (CN)。 马文波 (MA, Wenbo) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 层, Guangdong 518054 (CN)。 刘玉刚 (LIU, Yugang) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 层, Guangdong 518054 (CN)。 李清涛 (LI, Qingtao) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道海王大厦 A 座 22 层, Guangdong 518054 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳中一专利商标事务所 (SHENZHEN ZHONGYI PATENT AND TRADEMARK OFFICE); 中国广东省深圳市福田区深南中路 1014 号老特区报社四楼西区 (5 号信箱), Guangdong 518028 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: LUMINESCENT ELEMENT, PRODUCING METHOD THEREOF AND LUMINESCENCE METHOD USING THE SAME

(54) 发明名称: 发光元件、其制造方法及其发光方法

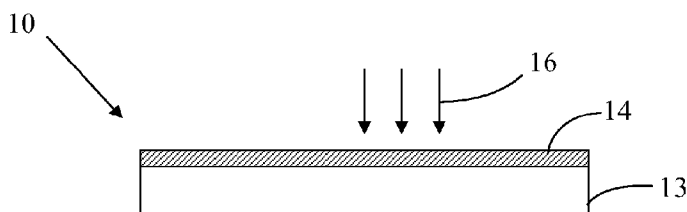


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: A luminescent element comprises a luminescent glass and a metal layer formed on the surface of the luminescent glass. Said metal layer has microstructure. The composition of said luminescent glass is $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$, wherein R represents alkali metal element, and a, b, c, and n are, by mol part, 9.5-40, 8-40, 35-70 and 0.01-1 respectively. A method for producing said luminescent element and a luminescence method are also provided. The luminescent element has good luminescence homogeneity, high luminescence efficiency, good luminescence stability and simple structure, and can be used in luminescent device with ultrahigh brightness.

[见续页]

WO 2011/022875 A1



(57) 摘要:

一种发光元件，包括发光玻璃和在其表面上形成的金属层。所述金属层具有显微结构，所述发光玻璃的组成为 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ ，其中 R 表示碱金属元素，a、b、c 和 n 以摩尔份数表示，分别为 9.5-40、8-40、35-70 和 0.01-1。还提供了该发光元件的制造方法和一种发光方法。该发光元件的发光均匀性好，发光效率高，发光稳定性好并且结构简单，可用在超高亮度的发光器件上。

说明书

发光元件、其制造方法及其发光方法

技术领域

- [1] 本发明属于发光材料技术领域，具体涉及一种具有玻璃基材的发光材料的发光元件、其制造方法及其发光方法。

背景技术

- [2] 传统的作为发光基体的材料包括荧光粉、纳米晶体及玻璃等，相对于晶体和荧光粉而言，玻璃具有透明、坚硬及良好化学稳定性和优良的光学性质；而且玻璃更容易被加工成各种形状大小的产品，如各种形状或尺寸的显示器件或照明光源。

- [3] 例如，在真空微电子学领域中，场发射器件通常利用发光玻璃作为发光体，其在照明及显示领域显示出了广阔的应用前景，引起国内外研究机构的广泛关注。场发射器件工作原理是：在真空环境下，阳极相对场发射阴极阵列（Field emissive arrays, FEAs）施加正向电压形成加速电场，阴极发射的电子加速轰向阳极板上的发光材料而发光。场发射器件的工作温度范围宽（-40°C~80°C）、响应时间短（<1ms）、结构简单、省电，符合绿色环保要求。另外，荧光粉体、发光玻璃、发光薄膜等材料都可以在场发射器件中作为发光材料使用，但它们都存在发光效率低这一本质问题，极大限制了场发射器件的应用，特别是在照明领域的应用。

对发明的公开

技术问题

- [4] 有鉴于此，本发明提供一种具有发光均匀性高、发光效率高、稳定性好、结构简单的发光元件，以及一种制备工艺简单、成本低的发光元件制造方法。
- [5] 本发明还提供一种操作简便、方便可靠、大大增强发光材料发光效率的发光元件发光方法。

技术解决方案

- [6] 一种发光元件，其包括发光玻璃，所述发光玻璃的表面设有一金属层，所述金属层具有金属显微结构，所述发光玻璃的化学成分为 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ ，其中R为碱金属元素，a、b、c、n为摩尔份数，它们的取值范围：a为9.5~40，b为8~40，c为35~70，n为0.01~1。
- [7] 一种发光元件制造方法，其包括如下步骤：
- [8] 制备发光玻璃，所述发光玻璃的化学成分为 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ ，其中R为碱金属元素，a、b、c、n为摩尔份数，它们的取值范围：a为9.5~40，b为8~40，c为35~70，n为0.01~1；
- [9] 在所述发光玻璃的表面形成一金属层；及
- [10] 将所述发光玻璃及金属层在真空下进行退火处理，使所述金属层形成金属显微结构，冷却后即形成所述的发光元件。
- [11] 以及，一种发光元件的发光方法，其包括如下步骤：
- [12] 按照上述制造方法获得发光元件；及
- [13] 对金属层发射阴极射线，在阴极射线激发下金属层与发光玻璃之间形成表面等离子体，使发光玻璃发光。

有益效果

- [14] 在上述发光元件中，通过采用在发光玻璃上设置一层具有显微结构的金属层，该金属层能在阴极射线下与发光玻璃之间的界面形成表面等离子体，通过表面等离子体效应，使发光玻璃的内量子效率大大提高，即发光玻璃的自发辐射增强，进而大大增强了发光玻璃的发光效率，从而解决了发光材料发光效率低这一问题。因而，在发光元件的发光方法中，只需对金属层发射阴极射线，金属层与发光玻璃之间形成表面等离子体，以增强发光玻璃发光效率，提高其发光可靠性。由于发光元件包括发光玻璃和金属层，这种双层结构简单，同时，在发光玻璃和金属层间有均匀界面，从而表现出很高的发光均匀性和稳定性。在发光元件的发光方法中，只需对金属层发射阴极射线，金属层与发光玻璃之间形成表面等离子体，即能大大增强发光玻璃的发光效率，提高其发光可靠性。
- [15] 在上述的发光元件制备方法中，只需要在发光玻璃上形成一层金属层，然后经过退火处理，即可获得所述发光元件，该制备方法工艺简单、降低成本，具有

广阔的生产应用前景。

附图说明

[16] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：

[17] 图1是本发明实施例的发光元件结构示意图；

[18] 图2是本发明实施例的发光元件制备方法流程图；

[19] 图3是本发明实施例的发光元件的发光方法流程图；

[20] 图4是实施例1的发光元件与未加金属层的发光玻璃对比的发光光谱图，该发光光谱图是在5KV加速电压的阴极射线激发下以岛津RF-5301PC光谱仪为检测器分析得出。

本发明的实施方式

[21] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用 限定本发明。

[22] 请参阅图1，示出本发明实施例的发光元件10，其包括发光玻璃13以及设于发光玻璃13表面的金属层14。金属层14具有金属显微结构，该金属显微结构有时也称为微纳结构。进一步，该金属显微结构是非周期性的，即由无规则排列的金属晶体构成。

[23] 该发光玻璃13是锰离子掺杂的硅酸盐玻璃，其化学成分为 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ ，其中R为碱金属元素，a、b、c、n为摩尔份数，它们的取值范围：a为9.5~40，b为8~40，c为35~70，n为0.01~1。碱金属优选为K、Na、Li中的至少一种。

[24] 其中，金属层14可以是由化学稳定性良好的金属，例如不易氧化腐蚀的金属，另外也可以是常用的金属，优选为金、银、铝、铜、钛、铁、镍、钴、铬、铂、钯、镁、锌中的至少一种金属形成的，更优选为由金、银、铝中的至少一种金属形成的。金属层14中的金属物种可以是它们的单金属或者复合金属。复合金属可以是上述金属两种或两种以上的合金，例如，金属层14可以是银铝合金层或金铝合金层，其中银或金的重量分数优选为70%以上。金属层14的厚度优选为0.5纳米~200纳米，更优选为1纳米~100纳米。

[25] 上述发光元件10作为发光元件，可广泛应用于超高亮度和高速运作的发光器件

上，例如场发射显示器、场发射光源或大型广告显示牌等产品中。以场发射显示器为例，阳极相对场发射阴极阵列施加正向电压形成加速电场，阴极发射的电子，即对金属层14发射阴极射线16，具有显微结构的金属层14与发光玻璃13之间形成表面等离子体，通过表面等离子体效应，使发光玻璃13的内量子效率大大提高，即发光玻璃的自发辐射增强，进而大大增强了发光玻璃的发光效率，从而解决发光材料发光效率低这一问题。另外，由于是发光玻璃13表面形成一层金属层，整个金属层与发光玻璃13之间形成均匀界面，可以提高发光的均匀性。

[26] 请参阅图1和2，说明本发明实施例的发光元件制造方法的流程，该制造方法包括如下步骤：

[27] S01：制备发光玻璃13，发光玻璃13的化学成分为 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ ，其中R为碱金属元素，a、b、c、n为摩尔份数，它们的取值范围：a为9.5~40，b为8~40，c为35~70，n为0.01~1；

[28] S02：在发光玻璃13的表面形成一金属层14；及

[29] S03：将发光玻璃13及金属层14在真空下进行退火处理，使金属层14形成金属显微结构，冷却后形成发光元件10。

[30] 在步骤S01中，发光玻璃13制备步骤如下：按照发光玻璃的化学成分中的摩尔份数来称取各成分的金属氧化物，在1200~1600°C温度下熔融，冷却至室温，再置于还原气氛中，在400°C~750°C温度下退火3~12小时，制得发光玻璃。具体制备步骤如下：以分析纯的碱金属盐、 SiO_2 、 ZnO 、 MnO_2 为主要原料，按照发光玻璃 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ 的各组分之间的摩尔份数比例，来称取相应的原料，在1200~1600°C温度下熔融1~5小时，冷却至室温，再置于还原气氛中，400~750°C温度下退火3~12小时，制得发光玻璃。另外，还可将制得的玻璃进一步切割、抛光加工成一定的尺寸，以符合应用需求。

[31] 与前面描述的结构相类似，此处形成金属层14可以是采用化学稳定性良好的金属材质源沉积形成，例如不易氧化腐蚀的金属，另外也可以是常用的金属，优选为金、银、铝、铜、钛、铁、镍、钴、铬、铂、钯、镁、锌中的至少一种金

属，更优选为由金、银、铝中的至少一种金属。在步骤S02中，该金属层14是通过将上述至少一种金属通过物理或化学气相沉积法形成于发光玻璃13表面，例如但不限于用溅射或蒸镀方法形成于发光玻璃13的表面。金属层14的厚度优选为0.5纳米~200纳米，更优选为1纳米~100纳米。

[32] 步骤S03具体如下：在发光玻璃13表面形成金属层14后，在50°C~650°C下进行真空退火处理，退火时间为5分钟~5小时，然后自然冷却至室温。其中，退火温度优选为100°C~500°C，退火时间优选为15分钟~3小时。

[33] 请参阅图1和3，说明本发明实施例的发光元件发光方法的流程，该发光方法包括如下步骤：

[34] S11：按照前述发光元件制造方法获得发光元件10；

[35] S12：对金属层14发射阴极射线16，在阴极射线16的激发下，金属层14与发光玻璃13之间形成表面等离子体，使发光玻璃13发光。

[36] 发光元件10具有前面描述各种结构及组份等特征。在实际应用中，实现步骤S12可以采用场发射显示器或照明光源，在真空环境下，阳极相对场发射阴极阵列施加正向电压形成加速电场，阴极发射阴极射线16，在阴极射线16的激发下，电子束首先穿透金属层14进而激发发光玻璃13发光，在这个过程中，金属层14与发光玻璃13的界面上产生了表面等离子体效应，通过该效应使发光玻璃13的内量子效率大大提高，即发光材料的自发辐射增强，进而大大增强了发光材料的发光效率。

[37] 表面等离子体（Surface Plasmon, SP）是一种沿金属和介质界面传播的波，其振幅随离开界面的距离而指数衰减。当改变金属表面结构时，表面等离子体激元（Surface plasmon polaritons, SPPs）

的性质、色散关系、激发模式、耦合效应等都将产生重大的变化。SPPs引发的电磁场，不仅仅能够限制光波在亚波长尺寸结构中传播，而且能够产生和操控从光频到微波波段的电磁辐射，实现对光传播的主动操控。因此，本实施例利用该SPPs的激发性能，增大发光玻璃的光学态密度和增强其自发辐射速率；而且，可利用表面等离子体的耦合效应，当发光玻璃发出光时，能与其发生耦合

共振效应，从而大大提高发光玻璃的内量子效率，提高发光玻璃的发光效率。

[38] 以下通过多个实施例来举例说明发光元件的不同组成及其制备方法，以及其性能等方面。

[39] 实施例1

[40] 选择大小为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 、表面抛光的上述制备方法制得的 $9.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{ZnO} \cdot 55 \text{ SiO}_2 \cdot 0.35\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用磁控溅射设备在其表面沉积厚度为 2 nm 的金属银层，然后将其置于真空度小于 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空环境下，以 300°C 的温度退火处理半小时，然后冷却至室温，即得到本实施例的发光元件。

[41] 用电子枪产生的阴极射线轰击本实施例所制备的发光元件，电子束首先穿透金属层进而激发发光玻璃发光，产生如图4所示的发光光谱。图中曲线11为未加金属银层时发光玻璃的发光光谱图；曲线12为本实施例制备的附加了金属结构的发光玻璃的发光光谱图，从图中可以看到，由于金属层与发光玻璃之间产生了表面等离子体效应，相对于未加金属层时发光玻璃，本实施例的附加了金属结构的发光玻璃从 300 nm 到 700 nm 的发光积分强度是未加金属层时发光玻璃发光积分强度的2.1倍，使发光性能得到极大提高。

[42] 以下各个实施例的发光光谱图都与实施例1相类似，各发光元件也具有类似的发光强度效果，在下面不再赘述。

[43] 实施例2

[44] 选择大小为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 、表面抛光的上述制备方法制得的 $20\text{Li}_2\text{O} \cdot 24\text{ZnO} \cdot 56 \text{ SiO}_2 \cdot 0.24\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用磁控溅射设备在发光玻璃表面沉积厚度为 0.5 nm 的金属金层，然后将其置于真空度小于 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空环境下，以 200°C 的温度退火处理1小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[45] 实施例3

[46] 选择大小为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 、表面抛光的，按照上述制备方法制得的 $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{ZnO} \cdot 50 \text{ SiO}_2 \cdot 0.01\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用磁控溅射设备在发光玻璃表面沉积厚度为 200 nm 的金属铝层，然后将其置于真空度小于 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的真空环境下，以 500°C 的温度退火处理5小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[47] 实施例4

[48] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $12\text{K}_2\text{O}\cdot 30\text{ZnO}\cdot 58\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用电子束蒸发设备在其表面沉积厚度为100nm的金属镁层层,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 650°C 的温度退火处理5分钟,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[49] 实施例5

[50] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $22\text{Li}_2\text{O}\cdot 8\text{ZnO}\cdot 70\text{SiO}_2\cdot 0.05\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用电子束蒸发设备在其表面沉积厚度为1nm的金属钼层,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 100°C 的温度退火处理3小时,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[51] 实施例6

[52] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 17\text{ZnO}\cdot 42\text{SiO}_2\cdot 1\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用电子束蒸发设备在其表面沉积厚度为5nm的金属铂层,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 450°C 的温度退火处理15分钟,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[53] 实施例7

[54] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $26\text{K}_2\text{O}\cdot 24\text{ZnO}\cdot 50\text{SiO}_2\cdot 0.33\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用电子束蒸发设备在其表面沉积厚度为20nm的金属铁层,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 50°C 的温度退火处理5小时,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[55] 实施例8

[56] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 35\text{ZnO}\cdot 35\text{SiO}_2\cdot 0.4\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用电子束蒸发设备在发光玻璃表面沉积厚度为10nm的金属钛层,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 150°C 的温度退火处理2小时,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[57] 实施例9

[58] 择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $10\text{Li}_2\text{O}\cdot 30\text{ZnO}\cdot 60\text{SiO}_2\cdot 0.3\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用电子束蒸发设备在发光玻璃表面沉积厚度为50nm

的金属铜层，然后将其置于真空度小于 1×10^{-3} Pa的真空环境下，以 200°C 的温度退火处理2.5小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[59] 实施例10

[60] 选择大小为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的，按照上述制备方法制得的 $9.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{ZnO} \cdot 55\text{SiO}_2 \cdot 0.35\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用电子束蒸发设备在其表面沉积厚度为150nm的金属锌层，然后将其置于真空度小于 1×10^{-3} Pa的真空环境下，以 350°C 的温度退火处理0.5小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[61] 实施例11

[62] 选择大小为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的，按照上述制备方法制得的 $9.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{ZnO} \cdot 55\text{SiO}_2 \cdot 0.35\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用电子束蒸发设备在发光玻璃表面沉积厚度为120nm的金属铬层，然后将其置于真空度小于 1×10^{-3} Pa的真空环境下，以 250°C 的温度退火处理2小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[63] 实施例12

[64] 选择大小为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的，按照上述制备方法制得的 $9.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{ZnO} \cdot 55\text{SiO}_2 \cdot 0.35\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用电子束蒸发设备在发光玻璃表面沉积厚度为40nm的金属镍层，然后将其置于真空度小于 1×10^{-3} Pa的真空环境下，以 80°C 的温度退火处理4小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[65] 实施例13

[66] 选择大小为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的，按照上述制备方法制得的 $9.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 35\text{ZnO} \cdot 55\text{SiO}_2 \cdot 0.35\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用电子束蒸发设备在发光玻璃表面沉积厚度为180nm的金属钴层，然后将其置于真空度小于 1×10^{-3} Pa的真空环境下，以 400°C 的温度退火处理1小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[67] 实施例14

[68] 选择大小为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的，按照上述制备方法制得的 $15\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{ZnO} \cdot 65\text{SiO}_2 \cdot 0.2\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃，利用电子束蒸发设备在发光玻璃表面沉积厚度为0.5nm的金属金铝层，在金铝层中，金和铝的质量分数分别约为80%和20%，然后将其置于真空度小于 1×10^{-3} Pa的真空环境下，以 200°C 的温度退火处理1小时，然后冷却至室温，得到本实施例的发光元件。

[69] 实施例15

[70] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 18\text{ZnO}\cdot 55\text{SiO}_2\cdot 0.6\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用磁控溅射设备在发光玻璃表面沉积厚度为 15nm 的金属银铝层,在银铝层中,银和铝的重量份数分别约为90%和10%,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 200°C 的温度退火处理1小时,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[71] 实施例16

[72] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 15\text{ZnO}\cdot 45\text{SiO}_2\cdot 0.8\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用电子束蒸发设备在发光玻璃表面沉积厚度为 10nm 的金属银铝层,在银铝层中,银和铝的重量份数分别约为80%和20%,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 150°C 的温度退火处理2小时,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[73] 实施例17

[74] 选择大小为 $1\times 1\text{cm}^2$ 、表面抛光的,按照上述制备方法制得的 $12\text{Li}_2\text{O}\cdot 20\text{ZnO}\cdot 52\text{SiO}_2\cdot 0.7\text{MnO}_2$ 绿色发光玻璃,利用磁控溅射设备在发光玻璃表面沉积厚度为 12nm 的金属金铝层,在金铝层中,金和铝的重量份数分别为90%和10%,然后将其置于真空度小于 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的真空环境下,以 120°C 的温度退火处理2小时,然后冷却至室温,得到本实施例的发光元件。

[75] 在以上描述的各实施例中,采用在发光玻璃13上设置一层具有显微结构的金属层14,该金属层14能在阴极射线与发光玻璃13之间的界面形成表面等离子体,通过表面等离子体效应,使发光玻璃13的内量子效率大大提高,使得发光材料的自发辐射增强,进而大大增强了发光材料的发光效率,从而解决发光材料发光效率低这一问题。在发光元件的发光方法中,只需对金属层14发射阴极射线,金属层14与发光玻璃13之间形成表面等离子体,以增强发光玻璃13的发光效率,提高其发光可靠性。由于发光元件10包括发光玻璃13和金属层14,这种双层结构简单,同时,在发光玻璃13和金属层14间有均匀界面,从而表现出很高的发光均匀性和稳定性。在发光元件的发光方法中,只需对金属层14发射阴极射线,金属层14与发光玻璃13之间形成表面等离子体,即能大大增强发光玻

璃13的发光效率，提高其发光可靠性。

[76] 在本发明实施例的发光元件制备方法中，只需要在发光玻璃13上形成一层金属层14，然后经过退火处理，即可获得所需发光元件10，该制备方法工艺简单、降低成本，具有广阔的生产应用前景，尤其可用在超高亮度和高速运作的发光器件上，如场发射显示器。

[77] 上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

- [1] 一种发光元件，其包括发光玻璃，其特征在于，所述发光玻璃的表面设有一金属层，所述金属层具有金属显微结构，所述发光玻璃的化学成分为 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ ，其中R为碱金属元素，a、b、c、n为摩尔份数，它们的取值范围：a为9.5~40，b为8~40，c为35~70，n为0.01~1。
- [2] 如权利要求1所述的发光元件，其特征在于，所述金属层的金属为金、银、铝、铜、钛、铁、镍、钴、铬、铂、钯、镁、锌中的至少一种。
- [3] 如权利要求1所述的发光元件，其特征在于，所述金属层的显微结构为非周期性的显微结构。
- [4] 如权利要求1所述的发光元件，其特征在于，所述碱金属元素为Na、K、Li中的至少一种。
- [5] 如权利要求1所述的发光元件，其特征在于，所述金属层的厚度为0.5纳米至200纳米。
- [6] 一种发光元件制造方法，其包括如下步骤：
制备发光玻璃，所述发光玻璃的化学成分为 $aR_2O \cdot bZnO \cdot cSiO_2 \cdot nMnO_2$ ，其中R为碱金属元素，a、b、c、n为摩尔份数，它们的取值范围：a为9.5~40，b为8~40，c为35~70，n为0.01~1；
在所述发光玻璃的表面形成一金属层；及
将所述发光玻璃及金属层在真空下进行退火处理，使所述金属层形成金属显微结构，冷却后即形成所述发光元件。
- [7] 如权利要求6所述的发光元件制造方法，其特征在于，所述金属层采用溅射或蒸镀方法形成于所述发光玻璃的表面。
- [8] 如权利要求6所述的发光元件制造方法，其特征在于，所述发光玻璃的制备步骤如下：按照所述发光玻璃的化学成分中的摩尔份数来称取各成分的金属氧化物，在1200~1600°C温度下熔融，冷却至室温，再置于还原气氛中，在400°C~750°C温度下退火3~12小时，制得所述发光玻璃。
- [9] 如权利要求7所述的发光元件制造方法，其特征在于，所述退火处理是在50°C~650°C下进行，退火时间为5分钟~5小时。

- [10] 一种发光元件的发光方法，其包括如下步骤：
按照权利要求6-9任一项所述的发光元件制造方法获得发光元件；及
对金属层发射阴极射线，在阴极射线激发下金属层与发光玻璃之间形成表面等离子体，使发光玻璃发光。

说明书附图

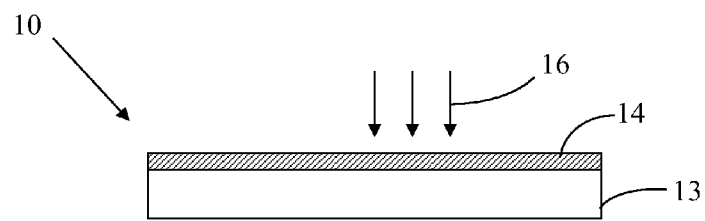


图 1

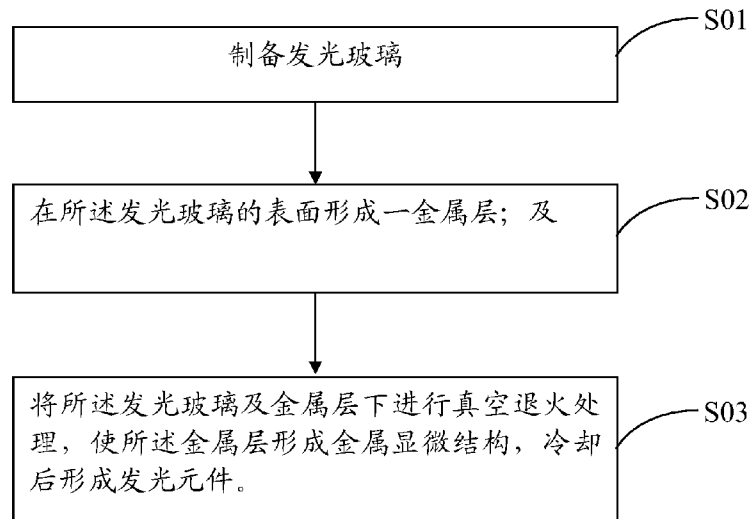


图 2

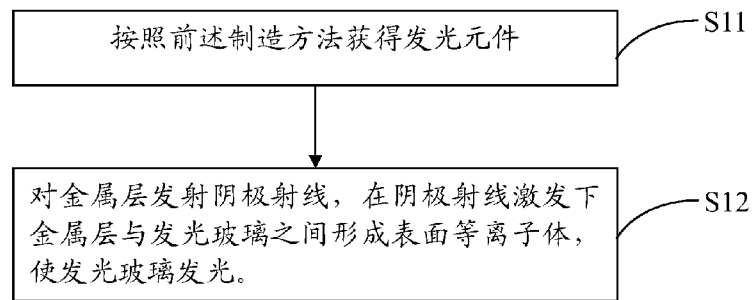


图 3

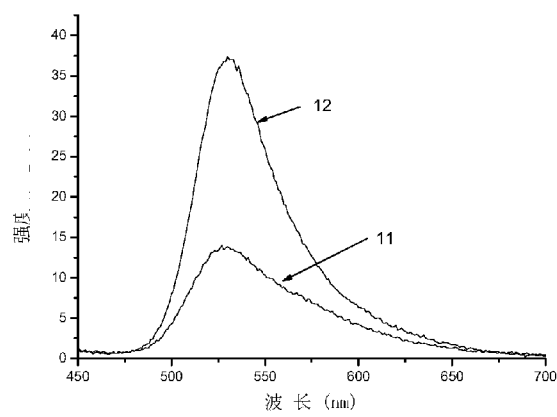


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/073514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C03C; H01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: glass, luminesc+, fluoresc+, metal, microstructure, micro-nano structure, ZnO, SiO2, MnO2, zinc oxide, silica, silicon dioxide, manganese dioxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US5843855A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 01 Dec. 1998 (01.12.1998) Claim 1	1-10
A	CN1805105A (UNIV SHANXI SCIENCE & TECH) 19 Jul. 2006 (19.07.2006) Claims 1-3	1-10
A	CN1765794A (SCHOTT AG) 03 May 2006 (03.05.2006) The whole document	1-10
A	CN1664056A (UNIV SOUTHEAST) 07 Sep. 2005 (07.09.2005) The whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 Apr. 2010 (26.04.2010)

Date of mailing of the international search report
03 Jun. 2010 (03.06.2010)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer
ZHAO, Shuang
Telephone No. (86-10)62084690

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2009/073514

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US5843855A	01.12.1998	NONE	
CN1805105A	19.07.2006	CN100433235C	12.11.2008
CN1765794A	03.05.2006	DE202005004487U	24.11.2005
		DE202005004459U	24.11.2005
		US2006006786A	12.01.2006
		US7498731B	03.03.2009
		US2006010917A	19.01.2006
		JP2006028011A	02.02.2006
		JP2006056770A	02.03.2006
		JP2006065304A	09.03.2006
		KR20060050043A	19.05.2006
		KR20060050053A	19.05.2006
		KR20060050052A	19.05.2006
		US2006120105A	08.06.2006
		DE102004033653A	21.09.2006
		TW274826B	01.03.2007
CN1664056A	07.09.2005	CN1294233C	10.01.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/073514

Continuation of: **A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C03C17/06 (2006.01)i

C03C4/12 (2006.01)i

H01J63/00 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2009/073514

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C03C; H01J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: 玻璃, 发光, 荧光, 金属, 显微结构, 微纳结构, 氧化锌, 氧化硅, 二氧化硅, 二氧化锰, glass, luminesc+, fluoresc+, metal, microstructure, micro-nano structure, ZnO, SiO₂, MnO₂, zinc oxide, silica, silicon dioxide, manganese dioxide

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US5843855A (通用电器公司) 01.12 月 1998 (01.12.1998) 权利要求 1	1-10
A	CN1805105A (陕西科技大学) 19.7 月 2006 (19.07.2006) 权利要求 1-3	1-10
A	CN1765794A (肖特股份有限公司) 03.5 月 2006 (03.05.2006) 全文	1-10
A	CN1664056A (东南大学) 07.9 月 2005 (07.09.2005) 全文	1-10



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

26.4 月 2010 (26.04.2010)

国际检索报告邮寄日期

03.6 月 2010 (03.06.2010)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

赵爽

电话号码: (86-10) 62084690

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2009/073514

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US5843855A	01.12.1998	无	
CN1805105A	19.07.2006	CN100433235C	12.11.2008
CN1765794A	03.05.2006	DE202005004487U	24.11.2005
		DE202005004459U	24.11.2005
		US2006006786A	12.01.2006
		US7498731B	03.03.2009
		US2006010917A	19.01.2006
		JP2006028011A	02.02.2006
		JP2006056770A	02.03.2006
		JP2006065304A	09.03.2006
		KR20060050043A	19.05.2006
		KR20060050053A	19.05.2006
		KR20060050052A	19.05.2006
		US2006120105A	08.06.2006
		DE102004033653A	21.09.2006
		TW274826B	01.03.2007
CN1664056A	07.09.2005	CN1294233C	10.01.2007

续: **A. 主题的分类**

C03C17/06 (2006.01) i

C03C4/12 (2006.01) i

H01J63/00 (2006.01) i