



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112410035 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 14

(21) 申请号 202010844275.9

(22) 申请日 2020.08.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112410035 A

(43) 申请公布日 2021.02.26

(30) 优先权数据
10-2019-0101440 2019.08.20 KR

(73) 专利权人 高丽大学校产学协力团
地址 韩国首尔市城北区安岩路145

(72) 发明人 金雄 朴成南 孙源培 柳康烈
李致昊

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224
专利代理师 黄隶凡

(51) Int. Cl.
C09K 11/82 (2006.01)
C09K 11/78 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2007014318 A1, 2007.01.18
US 2007014318 A1, 2007.01.18

US 2011162711 A1, 2011.07.07

WO 2008041660 A1, 2008.04.10

US 2009147537 A1, 2009.06.11

WO 2007119230 A1, 2007.10.25

WO 2009077209 A2, 2009.06.25

US 2011062430 A1, 2011.03.17

US 2006221021 A1, 2006.10.05

US 2019002761 A1, 2019.01.03

Menglei Chang等.Core-shell-core heterostructural engineering of Y2O3:Eu3+/MCM-41/YVO4:Eu3+ for enhanced red emission and tunable, broadened-band response to excitation.《J Mater Sci: Mater Electron》.2017,第28卷16026-16035.

Menglei Chang等.Core-shell-core heterostructural engineering of Y2O3:Eu3+/MCM-41/YVO4:Eu3+ for enhanced red emission and tunable, broadened-band response to excitation.《J Mater Sci: Mater Electron》.2017,第28卷16026-16035.

审查员 张亚平

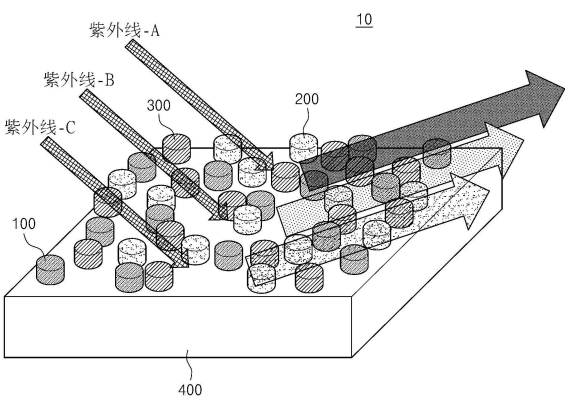
权利要求书3页 说明书12页 附图35页

(54) 发明名称

下转换发光组合体及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及当紫外线入射时产生可见光的下转换发光组合体。本发明一实施例的下转换发光组合体包括：第一结构体，由第一波长范围的紫外线入射时产生第一颜色的可见光的第一物质形成；第二结构体，由与第一波长范围不同的第二波长范围的紫外线入射时产生与上述第一颜色不同的第二颜色的可见光的第二物质形成，由于每种材料的独特的紫外线吸收波长范围，上述第一物质及上述第二物质的根据入射的紫外线的波长来产生的可见光的强度的分布与发射颜色不同。



1. 一种下转换发光组合体,其特征在于,
包括:

具有纳米图案的第一结构体,由第一波长范围的紫外线入射时产生第一颜色的可见光的第一物质形成;

具有纳米图案的第二结构体,由与所述第一波长范围不同的第二波长范围的紫外线入射时产生与所述第一颜色不同的第二颜色的可见光的第二物质形成,

由于每种材料的独特的紫外线吸收波长范围,所述第一物质及所述第二物质的根据入射的紫外线的波长来产生的可见光的强度的分布不同。

2. 根据权利要求1所述的下转换发光组合体,其特征在于,
还包括用于支撑所述第一结构体及所述第二结构体的基板,
所述第一结构体及所述第二结构体形成于所述基板上。

3. 根据权利要求1所述的下转换发光组合体,其特征在于,所述第一物质及所述第二物质由掺杂有镧系离子的氧化钇钒或氧化钇提供,以具有紫外线入射时产生可见光的下转换发光特性。

4. 根据权利要求3所述的下转换发光组合体,其特征在于,所述镧系离子由铈离子、铽离子或镱离子提供。

5. 根据权利要求1所述的下转换发光组合体,其特征在于,
还包括具有纳米图案的第三结构体,所述第三结构体由与所述第一波长范围以及所述第二波长范围不同的第三波长范围的紫外线入射时产生与所述第一颜色及所述第二颜色不同的第三颜色的可见光的第三物质形成,

由于每种材料的独特的紫外线吸收波长范围,所述第一物质、所述第二物质及所述第三物质的根据入射的紫外线的波长来产生的可见光的强度的分布不同。

6. 根据权利要求5所述的下转换发光组合体,其特征在于,
还包括用于支撑所述第一结构体、所述第二结构体及所述第三结构体的基板,
所述第一结构体、所述第二结构体及所述第三结构体形成于所述基板上。

7. 根据权利要求5所述的下转换发光组合体,其特征在于,所述第一物质、所述第二物质及所述第三物质由掺杂有镧系离子的氧化钇钒或氧化钇提供,以具有紫外线入射时产生可见光的下转换发光特性。

8. 根据权利要求5所述的下转换发光组合体,其特征在于,所述第一颜色、所述第二颜色及所述第三颜色分别为红色、绿色及蓝色中的一种颜色。

9. 根据权利要求1所述的下转换发光组合体,其特征在于,调节根据各个所述结构体的纳米图案的大小,由此能够调节所产生的可见光的颜色的范围。

10. 一种下转换发光组合体的制备方法,制备紫外线入射时产生可见光的下转换发光组合体,其特征在于,包括:

具有纳米图案的第一结构体形成步骤,在基板上形成由第一波长范围的紫外线入射时产生第一颜色的可见光的第一物质形成的第一结构体;

具有纳米图案的第二结构体形成步骤,在形成有所述第一结构体的所述基板上形成由与所述第一波长范围不同的第二波长范围的紫外线入射时产生与所述第一颜色不同的第二颜色的可见光的第二物质形成的第二结构体。

11. 根据权利要求10所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,所述第一结构体形成步骤包括:

第一涂布步骤,在基板上涂布溶解有构成所述第一物质的成分的第一溶液;

第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤,接着,在涂布有所述第一溶液的所述基板上放置聚二甲基硅氧烷模具;

第一溶剂蒸发步骤,接着,使涂布于所述基板上的所述第一溶液的溶剂蒸发。

12. 根据权利要求11所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,所述第一结构体形成步骤还包括:

第一聚二甲基硅氧烷去除步骤,在所述第一溶剂蒸发步骤之后,从所述基板上去除所述聚二甲基硅氧烷模具;

第一热处理步骤,接着,对所述基板进行热处理。

13. 根据权利要求11所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,

还包括制备所述第一溶液的第一溶液制备步骤,

在所述第一溶液制备步骤中,将 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 及柠檬酸和 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Bi(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ 或 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 混合于2-甲氧基乙醇溶剂来制备所述第一溶液。

14. 根据权利要求13所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,在所述第一溶液制备步骤中,还将 $VO(acac)_2$ 混合于所述2-甲氧基乙醇溶剂来制备所述第一溶液。

15. 根据权利要求10所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,所述第二结构体形成步骤包括:

第二涂布步骤,在形成有所述第一结构体的所述基板上涂布溶解有构成所述第二物质的成分的第二溶液;

第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤,接着,在涂布有所述第二溶液的所述基板上放置聚二甲基硅氧烷模具;

第二溶剂蒸发步骤,接着,使涂布于所述基板上的所述第二溶液的溶剂蒸发。

16. 根据权利要求15所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,所述第二结构体形成步骤还包括:

第二聚二甲基硅氧烷去除步骤,在所述第二溶剂蒸发步骤之后,从所述基板上去除所述聚二甲基硅氧烷模具;

第二热处理步骤,接着,对所述基板进行热处理。

17. 根据权利要求15所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,

还包括制备所述第二溶液的第二溶液制备步骤,

在所述第二溶液制备步骤中,将 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 及柠檬酸和 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Bi(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ 或 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 混合于2-甲氧基乙醇溶剂来制备所述第二溶液。

18. 根据权利要求17所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,在所述第二溶液制备步骤中,还将 $VO(acac)_2$ 混合于所述2-甲氧基乙醇溶剂来制备所述第二溶液。

19. 根据权利要求15所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,在所述第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤中,使所述聚二甲基硅氧烷模具相对于所述第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤中放置的所述聚二甲基硅氧烷模具以规定角度旋转来放置于涂布有所述第二溶液的所述基板上。

20. 根据权利要求10所述的下转换发光组合体的制备方法,其特征在于,还包括第三结构体形成步骤,在所述第三结构体形成步骤中,在形成有所述第一结构体及所述第二结构体的所述基板上形成由紫外线入射时产生与所述第一颜色及所述第二颜色不同的第三颜色的可见光的第三物质形成的第三结构体。

下转换发光组合体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及当紫外线入射时产生可见光的下转换发光组合体及其制备方法。本发明从作为韩国研究财团的(来源)未来有望融合技术先锋事业(课题号:2013M3C1A3065042, 管理机构:韩国高丽大学产学协力团, 课题名称:用于适用光谱控制平台的高效波长转换纳米物质合成及其应用, 研究期间:2013年9月18日~2019年2月28日)的一个环节执行的研究中导出。

背景技术

[0002] 在制备紫外线入射时以可见光进行下转换发光的下转换发光薄膜的现有技术中, 以作为大于纳米大小的单位的微图案薄膜制备下转换发光薄膜, 利用卤化物钙钛矿物质的纳米结构的下转换发光薄膜相关研究结果是存在的, 但是在这些情况下, 即使在周围环境下也遭受固有不稳定性的困扰。

[0003] 并且, 在传统的UV成像技术中, 在检测器中检测到宽范围波长的紫外光, 因此, 当将其应用于成像器件时, 没有可明显区分紫外光的波长的技术。

发明内容

[0004] 本发明用于提供发光强度、发光效率、发光质量及应用范围得到改善的下转换发光组合体及其制备方法。

[0005] 并且, 本发明用于提供可根据入射的紫外线的波长来产生不同颜色的可见光的下转换发光组合体及其制备方法。

[0006] 本发明要解决的问题不局限于此, 本发明所属技术领域的普通技术人员可从以下的记载内容中明确地理解未提及的其他技术问题。

[0007] 本发明提供当紫外线入射时产生可见光的下转换发光组合体。根据一实施例, 下转换发光组合体包括: 第一结构体, 由紫外线入射时产生第一颜色的可见光的第一物质形成; 第二结构体, 由紫外线入射时产生与上述第一颜色不同的第二颜色的可见光的第二物质形成, 上述第一物质及上述第二物质是产生不同波长范围的可见光的材料, 并且它们的紫外线吸收波长范围可被区分。

[0008] 本发明还可包括用于支撑上述第一结构体及上述第二结构体的基板, 上述第一结构体及上述第二结构体能够以纳米图案形成于上述基板上。

[0009] 上述第一物质及上述第二物质能够由掺杂有镧系离子的氧化钇钒(YVO_4)或氧化钇(Y_2O_3)提供, 以具有当紫外线入射时产生可见光的下转换发光特性。

[0010] 本发明还可包括第三结构体, 上述第三结构体由紫外线入射时产生与上述第一颜色及上述第二颜色不同的第三颜色的可见光的第三物质形成, 上述第一物质、上述第二物质及上述第三物质是产生不同波长范围的可见光的材料, 并且它们的紫外线吸收波长范围可被区分。

[0011] 上述下转换发光结构体还可包括用于支撑上述第一结构体、上述第二结构体及上

述第三结构体的基板,上述第一结构体、上述第二结构体及上述第三结构体能够以纳米图案形成于上述基板上。

[0012] 在下转换发光组合体中,上述第一物质、上述第二物质及上述第三物质由掺杂有镧系离子的氧化钇钒(YVO_4)或氧化钇(Y_2O_3)提供,以具有紫外线入射时产生可见光的下转换发光特性。

[0013] 上述镧系离子能够由铕(Eu^{3+})离子、铋(Bi^{3+})离子或铒(Er^{3+})离子提供。

[0014] 上述第一颜色、上述第二颜色及上述第三颜色可分别为红色、绿色及蓝色中的一种颜色。

[0015] 由第一结构、第二结构和第三结构的组合产生的可见光的颜色范围可以通过调节每个结构的纳米图案的尺寸来控制。

[0016] 并且,本发明提供制备紫外线入射时产生可见光的下转换发光组合体的下转换发光组合体的制备方法。根据一实施例,下转换发光组合体的制备方法包括:第一结构体形成步骤,在基板上形成由第一波长的紫外线入射时产生第一颜色的可见光的第一物质形成的第一结构体;第二结构体形成步骤,在形成有上述第一结构体的上述基板上形成由与第一波长不同的第二波长的紫外线入射时产生与上述第一颜色不同的第二颜色的可见光的第二物质形成的第二结构体。

[0017] 上述第一结构体形成步骤可包括:第一涂布步骤,在基板上涂布溶解有构成上述第一物质的成分的第一溶液;第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤,接着,在涂布有上述第一溶液的上述基板上放置聚二甲基硅氧烷(PDMS)模具;第一溶剂蒸发步骤,接着,使涂布于上述基板上的上述第一溶液的溶剂蒸发。

[0018] 上述第一结构体形成步骤还可包括:第一聚二甲基硅氧烷去除步骤,在上述第一溶剂蒸发步骤之后,从上述基板上去除上述聚二甲基硅氧烷模具;第一热处理步骤,接着,对上述基板进行热处理。

[0019] 上述下转换发光组合体的制备方法还可包括制备上述第一溶液的第一溶液制备步骤,在上述第一溶液制备步骤中,可将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及柠檬酸(Citric acid)和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合于2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol)溶剂来制备上述第一溶液。

[0020] 在上述第一溶液制备步骤中,还可将 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 混合于上述2-甲氧基乙醇溶剂来制备上述第一溶液。

[0021] 上述第二结构体形成步骤可包括:第二涂布步骤,在形成有上述第一结构体的上述基板上涂布溶解有构成上述第二物质的成分的第二溶液;第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤,接着,在涂布有上述第二溶液的上述基板上放置聚二甲基硅氧烷模具;第二溶剂蒸发步骤,接着,使涂布于上述基板上的上述第二溶液的溶剂蒸发。

[0022] 上述第二结构体形成步骤还可包括:第二聚二甲基硅氧烷去除步骤,在上述第二溶剂蒸发步骤之后,从上述基板上去除上述聚二甲基硅氧烷模具;第二热处理步骤,接着,对上述基板进行热处理。

[0023] 上述下转换发光组合体的制备方法还可包括制备上述第二溶液的第二溶液制备步骤,在上述第二溶液制备步骤中,可将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及柠檬酸和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合于2-甲氧基乙醇溶剂来制备上述第二溶液。

[0024] 在上述第二溶液制备步骤中,还可将 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 混合于上述2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol)溶剂来制备上述第二溶液。

[0025] 在上述第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤中,可使上述聚二甲基硅氧烷模具相对于在上述第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤中放置的上述聚二甲基硅氧烷模具以规定角度旋转来放置于涂布有上述第二溶液的上述基板上。

[0026] 上述下转换发光组合体的制备方法还可包括第三结构体形成步骤,在上述第三结构体形成步骤中,在形成有上述第一结构体及上述第二结构体的上述基板上形成由与第一波长以及第二波长不同的第三波长的紫外线入射时产生与上述第一颜色及上述第二颜色不同的第三颜色的可见光的第三物质形成的第三结构体。

[0027] 本发明一实施例的下转换发光组合体可改善发光强度、发光效率、发光质量及应用范围。

[0028] 并且,本发明一实施例的下转换发光组合体可根据入射的紫外线的波长来产生不同颜色的可见光。

附图说明

[0029] 图1为简要表示本发明一实施例的下转换发光组合体的立体图。

[0030] 图2为表示本发明一实施例的下转换发光组合体的制备方法的流程图。

[0031] 图3为表示图2的第一结构体形成步骤的流程图。

[0032] 图4为表示图2的第二结构体形成步骤的流程图。

[0033] 图5为表示图2的第三结构体形成步骤的流程图。

[0034] 图6为用于分析掺杂有平平地形成的镧系离子的氧化钇钒薄膜的形态、结构的照片及曲线图。

[0035] 图7为表示掺杂有平平地形成的镧系离子的氧化钇钒薄膜的吸光发光特性的曲线图。

[0036] 图8为表示本发明一实施例的相比于掺杂有铕的氧化钇钒纳米图案薄膜及掺杂有铈的氧化钇钒纳米图案薄膜的形态和一般(平平的)薄膜的发光特性提高的照片及曲线图。

[0037] 图9为分析通过本发明一实施例的纳米图案化来提高发光特性的原因的曲线图。

[0038] 图10为表示本发明一实施例的双重印刷的形态及发光特性的照片及曲线图。

[0039] 图11为表示根据本发明一实施例的双重印刷的紫外线激发波长的多色可见光转换的照片、曲线图及图表。

[0040] 图12为表示根据本发明一实施例的三重印刷的紫外线激发波长的多色可见光转换的照片、曲线图及图表。

[0041] 图13表示多种体积的 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 纳米图案的扫描电子显微镜(SEM)拍摄图像(图13a)、透射率光谱(图13b)及体积与米氏(Mie)共振波长间曲线图(图13c)。

[0042] 图14为改变 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的纳米图案的大小的 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 双重印刷的扫描电子显微镜拍摄图像(图14a)、254nm紫外线灯照射时的发光照照片(图14b)、312nm紫外线灯照射时的发光照照片(图14c)、254nm激发时的光致发光(PL)光谱(图14d)及国际照明委员会(CIE)色坐标(图14e)。

[0043] 图15为改变 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 纳米图案的大小的 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 双重印刷的扫描电子

显微镜拍摄图像(图15a)、254nm紫外线灯照射时的发光照片(图15b)、312nm紫外线灯照射时的发光照片(图15c)、254nm激发时的光致发光光谱(图15d)及国际照明委员会色坐标(图15e)。

[0044] 附图标记的说明

[0045] 10:下转换发光组合体 100:第一结构体

[0046] 200:第二结构体 300:第三结构体

[0047] 400:基板

具体实施方式

[0048] 以下,参照附图,更详细说明本发明的实施例。本发明的实施例能够以多种方式变形,不应被解释为本发明的范围局限于以下的实施例。本实施例用于向本发明所属技术领域的普通技术人员更加完整地说明本发明。因此,图中要素的形状被放大,以强调更明确的说明。

[0049] 图1为简要表示本发明一实施例的下转换发光组合体的立体图。参照图1,对于下转换发光组合体10而言,当紫外线入射时,产生可见光。下转换发光组合体10根据入射的紫外线的波长来产生不同的颜色的可见光。根据一实施例,下转换发光组合体10包括第一结构体100、第二结构体200、第三结构体300及基板400。

[0050] 第一结构体100由第一物质形成。第一物质为第一波长的紫外线入射时产生第一颜色的可见光的物质。

[0051] 第二结构体200由第二物质形成。第二物质为与第一波长不同的第二波长的紫外线入射时产生第二颜色的可见光的物质。第二颜色为与第一颜色不同的颜色。

[0052] 第三结构体300由第三物质形成。第三物质为与第一波长以及第二波长不同的第三波长的紫外线入射时产生第三颜色的可见光的物质。第三颜色为与第一颜色及第二颜色不同的颜色。根据一实施例,第一颜色、第二颜色及第三颜色可分别为红色、绿色及蓝色中的一种颜色。

[0053] 根据一实施例,第一物质、第二物质及第三物质由掺杂镧系离子的氧化钇钒(YVO_4)或氧化钇(Y_2O_3)提供,以具有紫外线入射时产生可见光的下转换发光特性。第一物质、第二物质及第三物质产生不同波长范围的可见光,并且它们的紫外线吸收波长范围可被区分。根据一实施例,镧系离子能够由铕(Eu^{3+})离子、铋(Bi^{3+})离子或铒(Er^{3+})离子提供。根据一实施例,第一物质能够由掺杂有铕离子的氧化钇($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$)或掺杂有铕离子的氧化钇钒($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$)提供。第二物质能够由掺杂有铒离子的氧化钇钒($\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$)或掺杂有铋离子的氧化钇钒($\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$)提供。第三物质能够由掺杂有铋离子的氧化钇($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$)提供。

[0054] 基板400用于支撑第一结构体100、第二结构体200及第三结构体300。第一结构体100、第二结构体200及第三结构体300以纳米图案形成于基板400上。根据一实施例,能够由二氧化硅(SiO_2)/硅(Si)或石英(Quartz)材质提供。

[0055] 因此,当紫外线入射时,第一结构体100、第二结构体200及第三结构体300分别产生不同的颜色的可见光,并且它们的紫外线吸收波长范围可被区分,可根据入射的紫外线波长实现发射颜色的控制。因而,可通过本发明的下转换发光组合体10产生的可见光的颜色检测入射的紫外线的波长。

[0056] 可选地,第三结构体300有可能不被提供。此时,第一颜色及第二颜色由红色、绿色、蓝色中的互不相同的一种颜色提供。并且,第一结构体100及第二结构体200与上述的实施例不同,可分别由掺杂有铕离子的氧化钇($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$)、掺杂有铕离子的氧化钇钒($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$)、掺杂有铒离子的氧化钇钒($\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$)、掺杂有铋离子的氧化钇钒($\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$)及掺杂有铋离子的氧化钇($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$)中的一种物质提供,以具有互不相同的颜色。当不提供第三结构体300时,也可通过具有独特的可见光发射波长和紫外线吸收波长范围的两种材料的组合来检测紫外线的波长。只是,提供第三结构体300的情况与不提供第三结构体300的情况相比,可判断的紫外线波长的范围及精密度等会更优秀。

[0057] 以下,对制备上述的本发明实施例的下转换发光组合体10的下转换发光组合体的制备方法进行说明。

[0058] 图2为表示本发明一实施例的下转换发光组合体的制备方法的流程图。参照图1及图2,下转换发光组合体的制备方法包括第一结构体形成步骤S10、第二结构体形成步骤S20及第三结构体形成步骤S30。第一结构体形成步骤S10、第二结构体形成步骤S20及第三结构体形成步骤S30相互依次执行。

[0059] 图3为表示图2的第一结构体形成步骤S10的流程图。参照图1及图3,在第一结构体形成步骤S10中,在基板400上形成第一结构体100。根据一实施例,第一结构体形成步骤S10包括第一涂布步骤S11、第一聚二甲基硅氧烷(PDMS, Polydimethyl siloxane)模具放置步骤S12、第一溶剂蒸发步骤S13、第一聚二甲基硅氧烷模具去除步骤S14及第一热处理步骤S15。

[0060] 在第一涂布步骤S11中,在基板400上涂布第一溶液。第一溶液为溶解有构成第一物质的成分的溶液。

[0061] 第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12在第一涂布步骤S11之后执行。在第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12中,在第一涂布步骤S11中涂布有第一溶液的基板400上放置聚二甲基硅氧烷模具。根据一实施例,聚二甲基硅氧烷模具通过在制备成以高度为 $1.2\mu\text{m}$ 、直径为 650nm 且不提供第三结构体时间间隔为 $1.0\mu\text{m}$ 而提供第三结构体时间间隔为 $2.0\mu\text{m}$ 形成多个圆柱形纳米图案的二氧化硅母盘上使硅弹性涂布剂(Sylgard 184(道康宁, Dow Corning))固化来制成。在与涂布于如此制备的聚二甲基硅氧烷模具的基板400的第一溶液相接触的底面形成有与形成于上述二氧化硅母盘的纳米图案相匹配的图案。

[0062] 第一溶剂蒸发步骤S13在第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12之后执行。在第一溶剂蒸发步骤S13中,使涂布于基板400上的第一溶液的溶剂蒸发。根据一实施例,在第一溶剂蒸发步骤S13中,在 170°C 温度下,在电炉内使溶剂蒸发20分钟来形成前体纳米图案。

[0063] 第一聚二甲基硅氧烷去除步骤S14在第一溶剂蒸发步骤S13之后执行。在第一聚二甲基硅氧烷去除步骤S14中,从第一溶剂蒸发步骤S13结束的基板400上去除聚二甲基硅氧烷模具。

[0064] 第一热处理步骤S15在第一聚二甲基硅氧烷去除步骤S14之后执行。在第一热处理步骤S15中,对基板400进行热处理。根据一实施例,在第一热处理步骤S15中,如上所述,在管式电炉内,在 800 至 1000°C 的温度下,对形成有前体纳米图案的基板400热处理2小时之后,常温冷却来形成纳米图案的第一结构体。

[0065] 图4为表示图2的第二结构体形成步骤S20的流程图。参照图1及图4,在第二结构体

形成步骤S20中,在第一结构体形成步骤S10中形成有第一结构体100的基板400上形成第二结构体200。根据一实施例,第二结构体形成步骤S20包括第二涂布步骤S21、第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22、第二溶剂蒸发步骤S23、第二聚二甲基硅氧烷模具去除步骤S24及第二热处理步骤S25。第二涂布步骤S21、第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22、第二溶剂蒸发步骤S23、第二聚二甲基硅氧烷模具去除步骤S24及第二热处理步骤S25相互依次执行。

[0066] 在第二涂布步骤S21中,在第一结构体形成步骤S10中形成有第一结构体100的基板400上涂布溶解有构成第二物质的成分的第二溶液。

[0067] 在第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22中,在第二涂布步骤S21中涂布有第二溶液的基板400上放置聚二甲基硅氧烷模具。此时,使聚二甲基硅氧烷模具相对于在第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12中放置的聚二甲基硅氧烷模具以从基板400上面的任意一个地点与基板400的上面垂直延伸的虚拟的轴为中心旋转规定角度来放置于涂布有第二溶液的基板400上。例如,当下转换发光组合体10不提供第三结构体300时,使聚二甲基硅氧烷模具相对于在第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12中放置的聚二甲基硅氧烷模具旋转 $\pi/6$ 来放置于涂布有第二溶液的基板400上。与其不同,当下转换发光组合体10提供第三结构体300时,使聚二甲基硅氧烷模具相对于在第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12中放置的聚二甲基硅氧烷模具旋转 $\pi/9$ 来放置于涂布有第二溶液的基板400上。在第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22中,聚二甲基硅氧烷模具可使用与在第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12中使用的聚二甲基硅氧烷模具相同的形状的聚二甲基硅氧烷模具。聚二甲基硅氧烷模具本身具有弹性,因而与在第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22中使用的聚二甲基硅氧烷模具的已生成的第一结构体100相接触的部分自然收缩,因而不产生放置聚二甲基硅氧烷模具而使第一结构体100破损,或聚二甲基硅氧烷模具因第一结构体100而翘起等问题。

[0068] 在第二溶剂蒸发步骤S23中,使第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22结束的基板400的第二溶液的溶剂蒸发。

[0069] 在第二聚二甲基硅氧烷去除步骤S24中,从第二溶剂蒸发步骤S23结束的基板400上去除聚二甲基硅氧烷模具。

[0070] 在第二热处理步骤S25中,对第二溶剂蒸发步骤S23结束的基板400进行热处理。

[0071] 第二涂布步骤S21、第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22、第二溶剂蒸发步骤S23、第二聚二甲基硅氧烷去除步骤S24及第二热处理步骤S25的此外具体方法可与上述的第一涂布步骤S11、第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12、第一溶剂蒸发步骤S13、第一聚二甲基硅氧烷去除步骤S14及第一热处理步骤S15相同。

[0072] 图5为表示图2的第三结构体形成步骤S30的流程图。参照图1及图5,在第三结构体形成步骤S30中,在第一结构体形成步骤S10及第二结构体形成步骤S20中形成有第一结构体100及第二结构体200的基板400上形成第三结构体300。当不提供第三结构体300时,选择性地不执行第三结构体形成步骤S30。根据一实施例,第三结构体形成步骤S30包括第三涂布步骤S31、第三聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S32、第三溶剂蒸发步骤S33、第三聚二甲基硅氧烷去除步骤S34及第三热处理步骤S35。第三涂布步骤S31、第三聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S32、第三溶剂蒸发步骤S33、第三聚二甲基硅氧烷去除步骤S34及第三热处理步骤S35相互依次执行。

[0073] 在第三涂布步骤S31中,在第一结构体形成步骤S10及第二结构体形成步骤S20中

形成有第一结构体100及第二结构体200的基板400上涂布溶解有构成第三物质的成分的第三溶液。

[0074] 在第三聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S32中,在第三涂布步骤S31中涂布有第三溶液的基板400上放置聚二甲基硅氧烷模具。此时,使聚二甲基硅氧烷模具相对于在第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22中放置的聚二甲基硅氧烷模具以规定角度旋转来放置于涂布有第三溶液的基板400上。例如,使聚二甲基硅氧烷模具相对于在第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22中放置的聚二甲基硅氧烷模具以从基板400的上面的任意一个地点与基板400的上面垂直延伸的虚拟的轴为中心旋转 $\pi/9$ 来放置于涂布有第三溶液的基板400上。此时,聚二甲基硅氧烷模具可使用与在第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12和/或第二聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S22中使用的聚二甲基硅氧烷模具相同的形状的聚二甲基硅氧烷模具。

[0075] 在第三溶剂蒸发步骤S33中,使第三聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S32结束的基板400的第二溶液的溶剂蒸发。

[0076] 在第三聚二甲基硅氧烷去除步骤S34中,从第三溶剂蒸发步骤S33结束的基板400上去除聚二甲基硅氧烷模具。

[0077] 在第三热处理步骤S35中,对第三溶剂蒸发步骤S33结束的基板400进行热处理。

[0078] 第三涂布步骤S31、第三聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S32、第三溶剂蒸发步骤S33、第三聚二甲基硅氧烷去除步骤S34及第三热处理步骤S35的此外具体方法可与上述的第一涂布步骤S11、第一聚二甲基硅氧烷模具放置步骤S12、第一溶剂蒸发步骤S13、第一聚二甲基硅氧烷去除步骤S14及第一热处理步骤S15相同。

[0079] 根据一实施例,第一溶液、第二溶液及第三溶液将 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 及柠檬酸(Citric acid)和 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Bi(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ 或 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 混合于2-甲氧基乙醇溶剂来制备而成。与其不同,第一溶液、第二溶液及第三溶液可在2-甲氧基乙醇溶剂中与上述的溶质一同还混合 $VO(acac)_2$ 来制备而成。例如,第一物质、第二物质或第三物质以如下所述的方法制备而成。

[0080] 当第一物质、第二物质或第三物质由 $YVO_4:Eu^{3+}$ 或 $YVO_4:Bi^{3+}$ 制备时,混合1.637g (4.275mmol)的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、1.729g (9.0mmol)的柠檬酸、1.193g (4.5mmol)的 $VO(acac)_2$ 于3ml的2-甲氧基乙醇溶剂,并将100mg (225mmol)的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或105mg (225mmol)的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ 添加于上述溶液中,以进行掺杂。当由 $YVO_4:Er^{3+}$ 制备时,将1.689g (4.410mmol)的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、1.729g (9.0mmol)的柠檬酸(citric acid)、1.193g (4.5mmol)的 $VO(acac)_2$ 混合于3ml的2-甲氧基乙醇溶剂,并将40mg (90mmol)的 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 添加于上述溶液中,以进行掺杂,与其不同,当第一物质、第二物质或第三物质由掺杂有镧系离子的氧化钇制备时,将3.562g (9.3mmol)的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 混合于1ml的2-甲氧基乙醇及1ml的乙酸(acetic acid)的混合溶剂,并将312mg (700mmol)的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或93mg (200mmol)的 $Bi(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ 添加于上述溶液中,以进行掺杂。

[0081] 之后,以90℃的温度磁力搅拌1小时来将按上述段落内容混合的溶液制备成透明的第一溶液、第二溶液或第三溶液。

[0082] 以下,描述对掺杂有上述的镧系离子的钇钒、氧化钇薄膜、以纳米图案形成的薄膜、双重印刷(不提供第三结构体时)、三重印刷(提供第三结构体时)的评价。

[0083] 平平的薄膜、纳米图案薄膜、双重印刷及三重印刷的形状的拍摄利用扫描电子显微镜 (SEM, 日立 (Hitachi), S-4800, S-4700)。为了分析氧化钇钒薄膜的晶体学结构, 利用X射线衍射分析仪 (理学 (Rigaku) D, 最大 (max) -250V/PC)。为了分析表面成分, 利用X射线光电子分析仪 (XPS, ULVAC-PHI, X-T00L)。为了测定拉曼光谱, 利用拉曼光谱仪 (Horiba Jobin Yvon, LabRam ARAMIS IR2)。平平地形成的薄膜和以纳米图案形成的薄膜的下转换发光光谱利用通过Nd:YAG 1064nm激光 (连续光谱 (Continuum), Powerlite精密激光 (Precision laser) II 8000) 的频率三重调节的355nm脉冲激光和光谱仪 (海洋光学 (Ocean optics), HR2000+) 来进行测定。双重印刷时及三重印刷时的纳米图案的下转换发光光谱通过荧光分光光度计 (安捷伦 (Agilent), Cary Eclipse) 进行测定。测定时间分辨光致发光衰减光谱时利用通过Nd:YAG 1064nm激光的频率四重调节的266nm脉冲激光、单色光谱仪 (安多科技 (Andor technology), SR-303i) 及光电倍增管 (滨松 (Hamamatsu), R955)。为了测定透射率, 利用紫外可见近红外 (UV-VIS-NIR) 光谱仪 (安捷伦, Cary 5000, Cary 50)。

[0084] 图6为用于掺杂有平平地形成的镧系离子的氧化钇钒薄膜的形态、结构分析的照片及曲线图。图6a为通过扫描电子显微镜观察到的掺杂有铕的氧化钇钒薄膜的平面状态。图6b为通过扫描电子显微镜观察到的掺杂有铋的氧化钇钒薄膜的平面状态。图6c为通过扫描电子显微镜观察到的掺杂有铕的氧化钇钒薄膜的侧面状态。图6d为通过扫描电子显微镜观察到的掺杂有铋的氧化钇钒薄膜的侧面状态。图6e为分别掺杂有铕、铋的氧化钇钒薄膜的X射线衍射图案。图6f为分别掺杂有铕及铋的氧化钇钒薄膜的拉曼光谱。

[0085] 为了制备图6c所示的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 薄膜, 将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (546mg, 1.4mmol)、柠檬酸 (citric acid) (576mg, 3.0mmol)、 $\text{VO}(\text{acac})_2$ (398mg, 1.5mmol)、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (33mg, 75 μmol) 投入于2-甲氧基乙醇 (6ml) 之后, 在被封盖的小瓶中, 在90℃温度下磁力搅拌 (magnetically stirring) 1小时, 直到成为透明的溶液。为了制备平平的薄膜, 将合成的溶液40 μl 倒入 SiO_2/Si 或石英基板 (15×15mm) 上之后, 以3000rpm旋涂 (spin-coating) 20秒钟。涂布的薄膜样品在管式电炉 (tube furnace) 中, 在一般的大气 (环境空气 (ambient air)) 条件下以5℃/分钟的升温速度在900℃温度下加热2小时。图6d所示的 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 薄膜除了投入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (35mg, 75 μmol) 来替代 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (33mg, 75 μmol) 之外, 以如上所述的工序进行制备。

[0086] 参照图6, 可确认具有平平的, 即, 均匀的结构的面和厚度的氧化钇钒薄膜的形状。并且, 可确认上述薄膜均具有四方晶系晶体结构。

[0087] 图7为表示掺杂有平平地形成的镧系离子的氧化钇钒薄膜的吸发光特性的曲线图。图7a为由对数刻度表示掺杂有铕的氧化钇钒薄膜及掺杂有铋的氧化钇钒薄膜的吸光光谱的曲线图。图7b为掺杂有铕的氧化钇钒薄膜的发光光谱。图7c为掺杂有铋的氧化钇钒薄膜的发光光谱。图7d为表示掺杂有铕的氧化钇钒及掺杂有铋的氧化钇钒的能级和能量转移的示意图。参照图7a, 可确认上述薄膜可吸收紫外线区域。参照图7b及图7c, 可确认利用上述薄膜吸收的紫外线来使可见光发光。参照图7d, 可确认上述薄膜的吸发光特性和机理。

[0088] 图8为表示比较本发明一实施例的掺杂有铕的氧化钇钒纳米图案薄膜及掺杂有铋的氧化钇钒纳米图案薄膜的形态和一般 (平平的) 薄膜的发光特性提高的照片及曲线图。图8a为通过扫描电子显微镜观察到的掺杂有铕的氧化钇钒纳米图案薄膜的倾斜图像。图8b为通过扫描电子显微镜观察到的掺杂有铋的氧化钇钒纳米图案薄膜的倾斜图像。图8c为掺杂

有铈的氧化钇钒一般薄膜及纳米图案薄膜的355nm激光照射下的发光光谱。图8d为掺杂有铋的氧化钇钒一般薄膜及纳米图案薄膜的355nm激光照射下的发光光谱。图8e为掺杂有铈的氧化钇钒一般薄膜及纳米图案薄膜的365nm紫外线灯照射下的发光的照片图像。图8f为掺杂有铋的氧化钇钒一般薄膜及纳米图案薄膜的365nm紫外线灯照射下的发光的照片图像。

[0089] 为了制备图8a所示的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米图案薄膜,将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.637g, 4.275mmol)、柠檬酸(citric acid) (1.729g, 9.0mmol)、 $\text{VO}(\text{acac})_2$ (1.193g, 4.5mmol)和2-甲氧基乙醇(3ml)进行混合。为了掺杂,将 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100mg, 225 μmol)和上述溶液进行混合,并在被封盖的小瓶中在90℃温度下,将混合的溶液磁力搅拌1小时,直到成为透明的溶液。纳米图案薄膜通过软纳米压印光刻(soft nanoimprint lithography)工序制备而成。首先,制备具有1.2 μm 的高度、650nm的直径、1.0 μm 的间隔(在三重印刷中使用2.0 μm 的间隔)的 SiO_2 纳米图案的母盘。纳米图案的母盘使用聚苯乙烯珠层(polystyrene beads layer)通过反应离子刻蚀(reactive ion etching)工序制备而成。此时,将铝层(aluminum layer)用作刻蚀掩模(etch mask)。将Sylgard 184(道康宁)涂布于纳米图案的母盘上并进行固化来制备纳米图案的聚二甲基硅氧烷模具。将少量的合成的溶液倒入石英基板上之后,对制备而成的聚二甲基硅氧烷模具进行冲压(press)。然后,在炉内在170℃温度下加热20分钟之后,去除聚二甲基硅氧烷模具。在管式电炉(tube furnace)中在一般的大气(环境空气)条件下以5℃/分钟的升温速度在900℃温度下,将制备于基板上的纳米图案的薄膜加热2小时。图8b所示的 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 纳米图案薄膜除了用 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (105mg, 225 μmol)替代 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100mg, 225 μmol)来与溶液进行混合之外,通过如上所述的工序制备而成。

[0090] 参照图8a及图8b,可确认纳米图案薄膜的形状。参照图8c及图8d,可确认通过纳米图案化,薄膜的发光特性与平平的一般薄膜相比大大提高。参照图8e及图8f,能够以肉眼的方式确认通过纳米图案化,薄膜的发光强度高于平平的一般薄膜。

[0091] 图9为分析通过本发明一实施例的纳米图案化来提高发光特性的原因的曲线图。图9a为掺杂有铈的氧化钇钒及掺杂有铋的氧化钇钒的一般薄膜及纳米图案薄膜的透射率曲线图。图9b为掺杂有铈的氧化钇钒的一般薄膜及纳米图案薄膜的时间分辨光致发光衰减光谱。图9c为掺杂有铋的氧化钇钒一般薄膜及纳米图案薄膜的时间分辨光致发光衰减光谱。参照图9a,可确认与平平的薄膜的两个光谱不同,纳米图案薄膜在250至650nm的区间通过负峰(negative peak)发生米氏共振(Mie resonance)。可确认纳米图案薄膜的米氏共振引起的散射。即,生成因米氏共振引起的散射而减少透射率的峰值(peak)。并且,参照图9b及图9c,可知通过纳米图案薄膜的辐射衰减曲线(radiative decay curve)与平平的薄膜相比纳米图案薄膜的衰减速度快,由此,可确认在纳米图案中因米氏共振而物质内光子(光)更快地射出,以增加发光效率。

[0092] 图10为表示本发明一实施例的双重印刷的形态及发光特性的照片及曲线图。图10a为掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铈的氧化钇钒双重印刷的扫描电子显微镜拍摄图像。图10b为掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铈的氧化钇钒双重印刷的发光光谱。图10c为掺杂有铈的氧化钇钒纳米图案薄膜、掺杂有铋的氧化钇钒纳米图案薄膜、掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铈的氧化钇钒双重印刷的254nm紫外线灯照射下的发光照片。图10d为掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铈的氧化钇钒双重印刷的617nm发光峰值中的时间分辨光致发光衰减光

谱。图10e为掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铕的氧化钇钒双重印刷的540nm发光峰值中的时间分辨光致发光衰减光谱。

[0093] 为了进行图10c所示的 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 双重印刷,首先制备图8b的 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 图案。其次,为了制备 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 图案,将 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 溶液滴在 $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 图案上之后,对聚二甲基硅氧烷模具进行冲压。此时,为了将与第一个图案($\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}$ 图案)的重复最小化,第二个图案($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 图案)以 $\pi/6$ 角度旋转来进行。之后,在炉中在170℃温度下,加热20分钟之后,去除聚二甲基硅氧烷模具,并执行在一般的大气(环境空气)条件下以5℃/分钟的升温速度在900℃温度下加热2小时的热处理工序。

[0094] 参照图10a,可确认双重印刷的掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铕的氧化钇钒的纳米图案的形状。参照图10b,可确认对于双重印刷而言,同时检测到两种物质的发光光谱。参照图10c,可确认对于双重印刷而言,两种物质的混合的颜色发光。参照图10d及图10e,可确认同时检测到基于两种物质的发射衰减特性。即,参照图5,可确认双重印刷均具有基于铕、铋的发光特性,由此,红色和绿色进行混合来发出橙色的光的事实。

[0095] 图11为表示根据本发明一实施例的双重印刷的紫外线激发波长的多色可见光转换的照片、曲线图及图表。图11a为掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铕的氧化钇钒双重印刷的254nm及365nm紫外线灯照射下的发光照像。图11b为掺杂有铋的氧化钇钒及掺杂有铕的氧化钇钒双重印刷的250至340nm的紫外线激发时的发光光谱。图11c为根据铕离子的617nm发光和铋离子的540nm发光的激发波长的相对发光强度。图11d为根据激发波长的单印刷(不提供第二结构体及第三结构体时)及双重印刷的国际照明委员会色度图。图11e为通过掺杂有铕的氧化钇钒单印刷、掺杂有铋的氧化钇钒单印刷及上述两种物质的双重印刷的“KU”文字印刷的254nm及365nm紫外线灯照射下的发光照像。参照图11,可通过肉眼确认发光光谱、国际照明委员会色度图及紫外线灯照射下的发光色的方式确认可根据紫外线激发波长来调节双重印刷的发光色。尤其,参照图11,可确认可将双重印刷和单印刷进行涂布,以适用于根据紫外线波长来改变发光颜色的验证码。

[0096] 图12为表示根据本发明一实施例的三重印刷的紫外线激发波长的多色可见光转换的照片、曲线图及图表。图12a为掺杂有铒的氧化钇钒、掺杂有铋的氧化钇及掺杂有铕的氧化钇三重印刷的扫描电子显微镜低倍率拍摄图像。图12b为掺杂有铒的氧化钇钒、掺杂铋的氧化钇及掺杂有铕的氧化钇三重印刷的扫描电子显微镜中倍率拍摄图像。图12c为掺杂有铒的氧化钇钒单印刷、掺杂有铋的氧化钇单印刷及掺杂有铕的氧化钇单印刷的吸光光谱。图12d为掺杂有铒的氧化钇钒、掺杂有铋的氧化钇及掺杂有铕的氧化钇三重印刷的254nm、312nm及365nm紫外线灯照射时的发光照像。图12e为掺杂有铒的氧化钇钒、掺杂有铋的氧化钇及掺杂有铕的氧化钇三重印刷的250至370nm的紫外线激发时的发光光谱。图12f为掺杂有铒的氧化钇钒、掺杂有铋的氧化钇及掺杂有铕的氧化钇三重印刷的250至370nm的紫外线激发时发光光谱的国际照明委员会色度图。

[0097] 图12a及图12b所示的 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 三重印刷制备工序如下。为了合成 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 溶液,将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.689g, 4.410mmol)、柠檬酸(citric acid)(1.729g, 9.0mmol)、 $\text{VO}(\text{acac})_2$ (1.193g, 4.5mmol)和2-甲氧基乙醇(3ml)进行混合。之后,为了进行掺杂,将 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (40mg, 90μmol)和上述溶液进行混合,并在被封盖的小瓶中,在90℃温度下将混合的溶液磁力搅拌1小时,直到成为透明的溶液。

[0098] 为了合成 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 溶液,将 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (3.562g, 9.3mmol) 混合于2-甲氧基乙醇 (1ml) 和乙酸 (acetic acid) (1ml)。在上述溶液中添加 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (312mg, 700 μ mol), 以进行掺杂。在被封盖的小瓶中,在90℃温度下,混合的溶液磁力搅拌1小时,直到成为透明的溶液。

[0099] 为了合成 $Y_2O_3:Bi^{3+}$ 溶液,将 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (3.754g, 9.8mmol) 混合于2-甲氧基乙醇 (1ml) 和乙酸 (acetic acid) (1ml)。在上述溶液中添加 $Bi(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (93mg, 200 μ mol), 以进行掺杂。在被封盖的小瓶中,在90℃温度下将混合的溶液磁力搅拌1小时,直到成为透明的溶液。

[0100] 使用合成的三种溶液来将 $YVO_4:Er^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Bi^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 依次进行图案化。连续的图案化工序与上述图10的工序相同地执行。第二个图案 ($Y_2O_3:Bi^{3+}$ 图案) 及第三个图案 ($Y_2O_3:Eu^{3+}$ 图案) 时的旋转角度为 $\pi/9$, 三种物质的热处理温度分别为1000℃、800℃、800℃。

[0101] 参照图12a及图12b,可确认三重印刷的形状。参照图12c,可确认提供的三种物质吸收分别不同的波长区域的紫外线。参照图12d,可通过肉眼确认三重印刷根据入射的紫外线的波长来产生不同颜色的可见光。参照图12e及图12f,可确认根据250至370nm范围的紫外线来改变光谱形状。参照图12,可通过肉眼确认发光光谱、国际照明委员会色度图及紫外线灯照射下的发光色,来确认可根据紫外线激发波长来调节三重印刷的发光色。

[0102] 图13表示多种体积的 $YVO_4:Er^{3+}$ 纳米图案的扫描电子显微镜拍摄图像 (图13a)、透射率光谱 (图13b) 及体积与米氏共振波长间曲线图 (图13c)。图13a上的比例尺 (scale bar) 表示300nm。参照图13b,上述数据示出根据纳米图案的大小来改变米氏共振波长。可确认随着8个纳米图案体积增加,透射率光谱上的米氏共振波长 (星号) 增加。参照图13c,可确认纳米图案的体积和米氏共振波长之间的关系大致为比例关系。

[0103] 由此,可确认可调节纳米图案的大小来调节米氏共振波长。图14为改变 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的纳米图案的大小的 $YVO_4:Er^{3+}/Y_2O_3:Eu^{3+}$ 双重印刷的扫描电子显微镜拍摄图像 (图14a)、254nm紫外线灯照射时的发光照片 (图14b)、312nm紫外线灯照射时的发光照片 (图14c)、254nm激发时的光致发光光谱 (图14d) 及国际照明委员会色坐标 (图14e)。如上所述,当将第一结构体100、第二结构体200及第三结构体300中的两种物质同时进行纳米图案化 (双重印刷) 时,可根据入射的紫外线的波长来实现多色发光。参照图14,当调节构成双重印刷的各个物质纳米图案的大小时,可调节发光颜色。由此,可进行具有最优化的纳米图案尺寸的双重印刷。参照图14a,为了观察根据纳米图案大小的发光颜色变化,进行改变 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米图案的大小的 $YVO_4:Er^{3+}/Y_2O_3:Eu^{3+}$ 双重印刷。可观察从样品#1越向#6,规定地维持 $YVO_4:Er^{3+}$ 纳米图案的大小,且 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米图案的大小增加。参照图14b,可确认当254nm紫外线灯照射时,从样品#1越向#6, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的红色发光变强。参照图14d,可确认在光致发光光谱上,从样品#1越向#6, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的611nm峰值 (Peak) 强度逐渐增加。参照图14e,观察到当将图14d转换为国际照明委员会色坐标时, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米图案的大小越增加,坐标越逐渐向红色区域的颜色移动。 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米图案的大小越增加,红色发光的强度越增加,这是因为米氏共振波长逐渐接近 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 发光波长而增加发光效率,这并不是单纯的体积增加引起的发光强度增加。参照图14c,观察到当312nm紫外线照射时,与 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米图案的大小无关地,绿色发光。这是因为在该紫外线区域中只有 $YVO_4:Er^{3+}$ 吸收光。综合上述结果,可知样品中样品#6的根据入射波长的发光颜色范围最宽,因而可视为最优化的样品。

[0104] 图15为改变 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 纳米图案的大小的 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 双重印刷的扫描电子显微镜拍摄图像(图15a)、254nm紫外线灯照射时的发光照片(图15b)、312nm紫外线灯照射时的发光照片(图15c)、254nm激发时的光致发光光谱(图15d)及国际照明委员会色坐标(图15e)。参照图15a,与图14相反,进行改变 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 纳米图案的大小的 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 双重印刷。可观察从样品#1越向#6,规定地维持 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米图案的大小,且 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 纳米图案的大小增加。参照图15b,可确认当254nm紫外线灯照射时,从样品#1越向#6, $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 的绿色发光变强。参照图15d,可确认在光致发光光谱上,从样品#1越向#6, $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 的554及524nm峰值强度逐渐增加。参照图15e,观察到当将图15d转换为国际照明委员会色坐标时, $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 纳米图案的大小越增加,坐标越逐渐向绿色区域的颜色移动。 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 纳米图案的大小越增加,绿色发光的强度越增加,这是因为与图14相同,米氏共振波长逐渐接近 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 发光波长而增加发光效率,这并不是单纯的体积增加引起的发光强度增加。参照图15c,观察到当312nm紫外线照射时,所有样品只进行绿色发光。这是因为在该紫外线区域中只有 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 吸收光。综合上述结果,可知样品中样品#1的根据入射波长的发光颜色范围最宽,因而可视为最优化的样品。

[0105] 综合图13至图15的结果,可确认根据纳米图案的大小来调节米氏共振波长,可调节该共振波长来调节发光强度。可制备可利用其来调节双重印刷内纳米图案的大小,从而根据入射的紫外线波长来实现最宽的区域的多色发光的最优化的器件。并且,其还可相同地适用于三重印刷的情况。因此,本发明实施例的下转换发光组合体10可分别调节第一结构体100及第二结构体200或第一结构体100、第二结构体200及第三结构体300的纳米图案的大小来调节产生的可见光的颜色的范围。

[0106] 如上所述,对于本发明的下转换发光组合体10而言,当紫外线入射时,根据紫外线的波长来以互不相同的强度发出互不相同的颜色的可见光的两个或三个结构体由纳米图案提供。因此,因基于纳米图案的光和物质之间的米氏共振(Mie resonance)现象而增加光的吸收和发光效率,最终,提高发光强度及发光质量。并且,本发明的下转换发光组合体10可通过纳米图案改善薄膜的发光效率,从而适用于器件时,提高其性能,根据入射的紫外线的波长来产生不同颜色的可见光,从而可通过肉眼容易确认紫外线的波长。当适用于紫外线摄像机之类的紫外线成像系统时,其可应用于根据波长来实现多色成像,并节减制备成本等多种领域。

[0107] 尤其,本发明的下转换发光组合体10可将不必要的紫外线转换为太阳能电池所需的可见光来提高太阳能电池的效率。并且,本发明的下转换发光组合体10可将不必要的紫外线转换为光催化作用所需的光的波长来提高光催化剂的效率。

[0108] 以上详细说明用于例示本发明。并且,上述的内容示出本发明的优选实施方式进行说明,本发明可在多种不同的组合、变更及环境中使用。即,可在本说明书中公开的发明概念的范围、与上述的公开内容等同的范围和/或本领域的技术或知识范围内进行变更或修改。上述的实施例说明用于实现本发明的技术思想的最佳状态,还可实现本发明的具体适用领域及用途中所需的多种变更。因此,以上的发明内容并不是以公开的实施方式限制本发明的意图。并且,所附的发明要求保护范围应被解释为还包括其他实施方式。

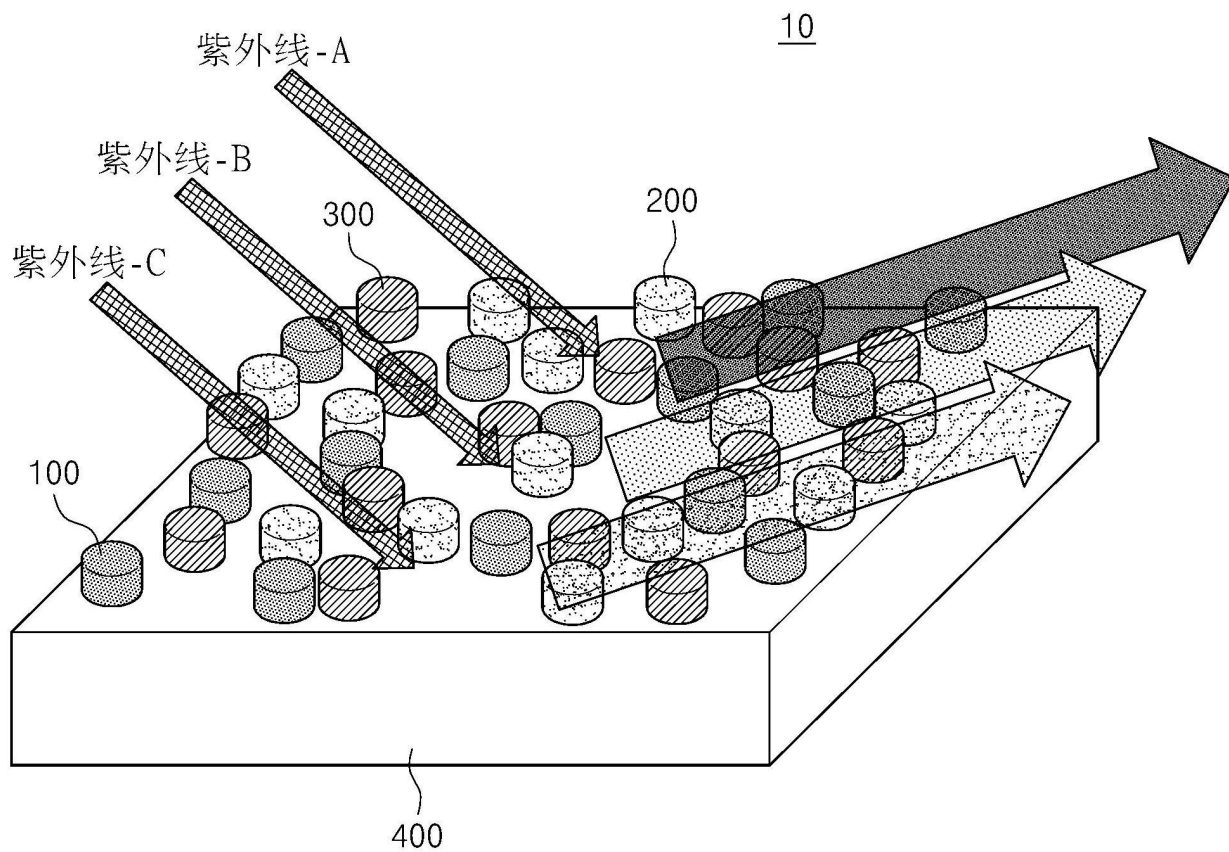


图1

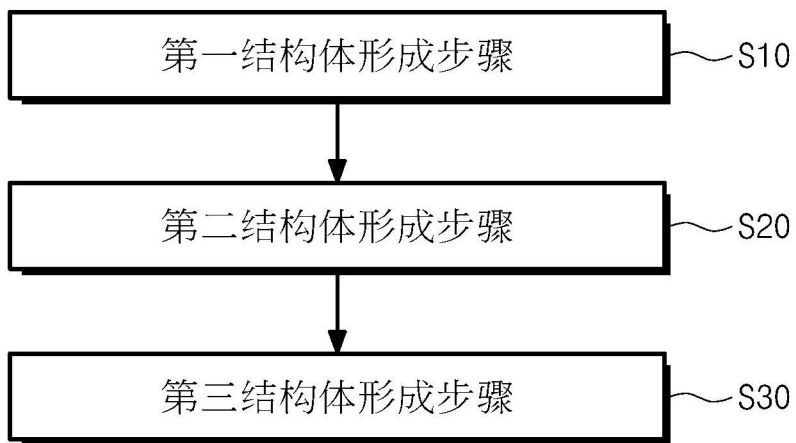


图2

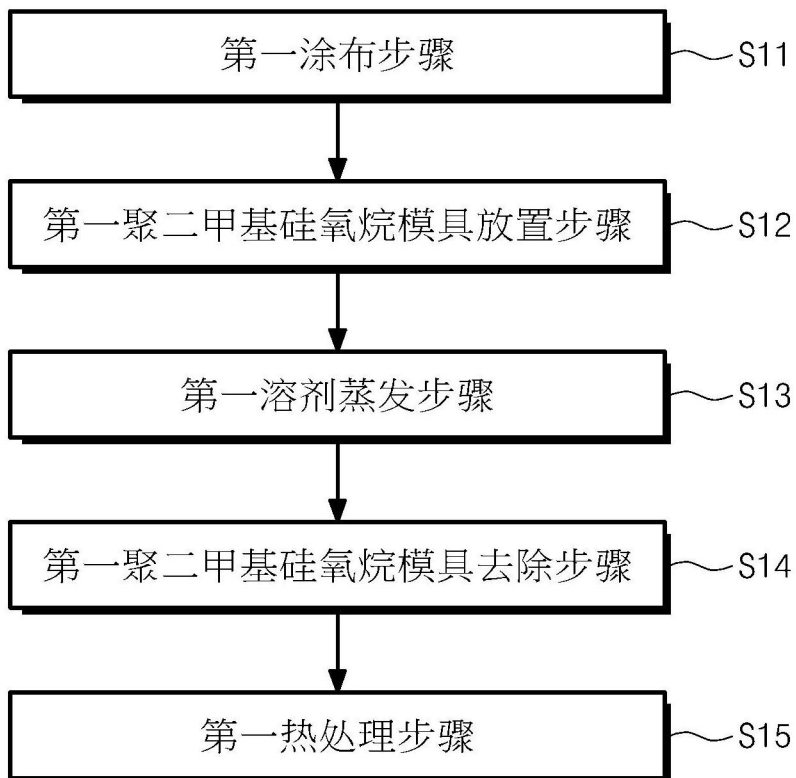


图3

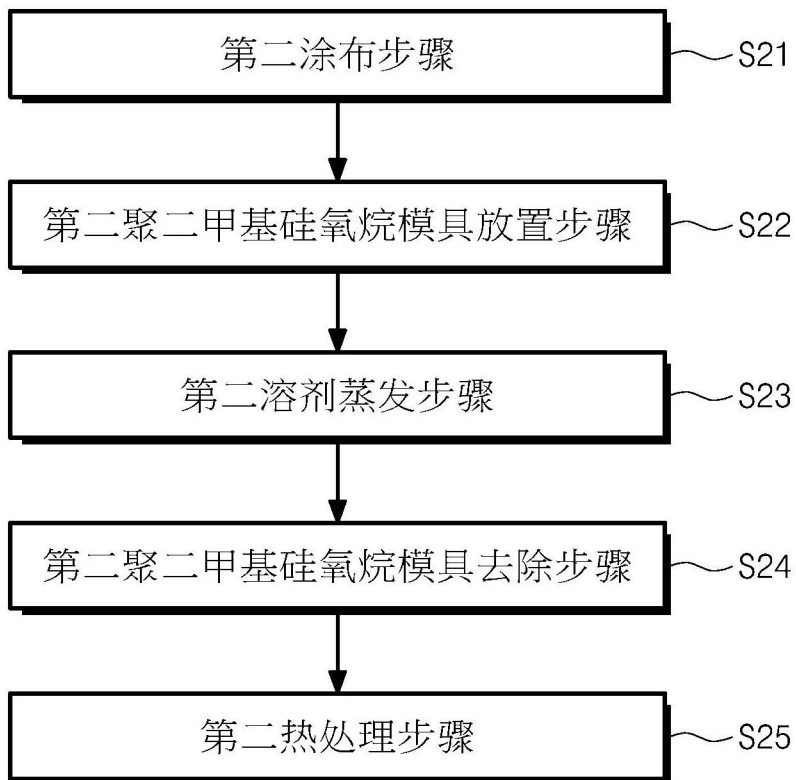


图4

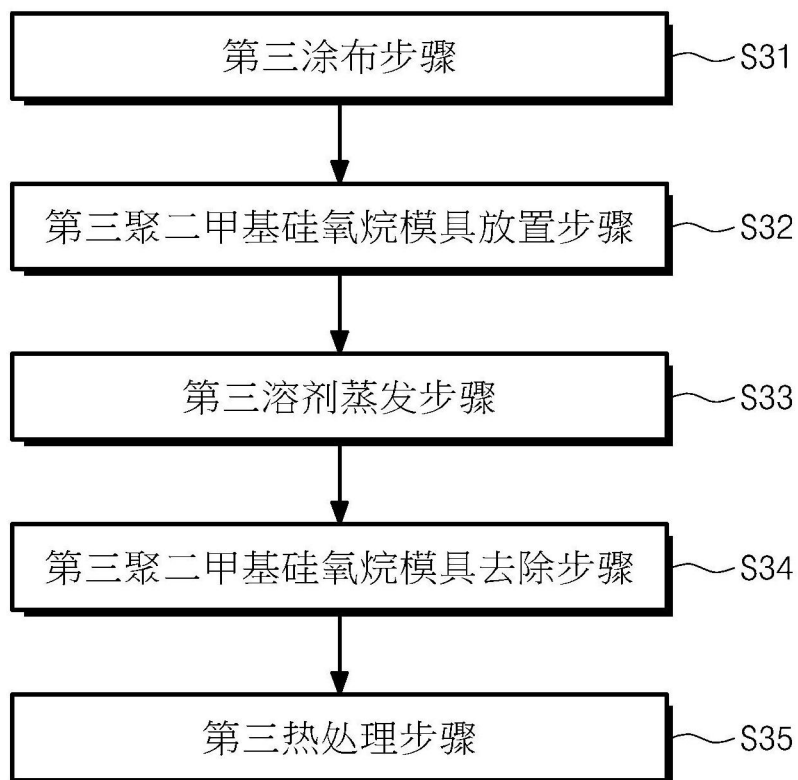


图5

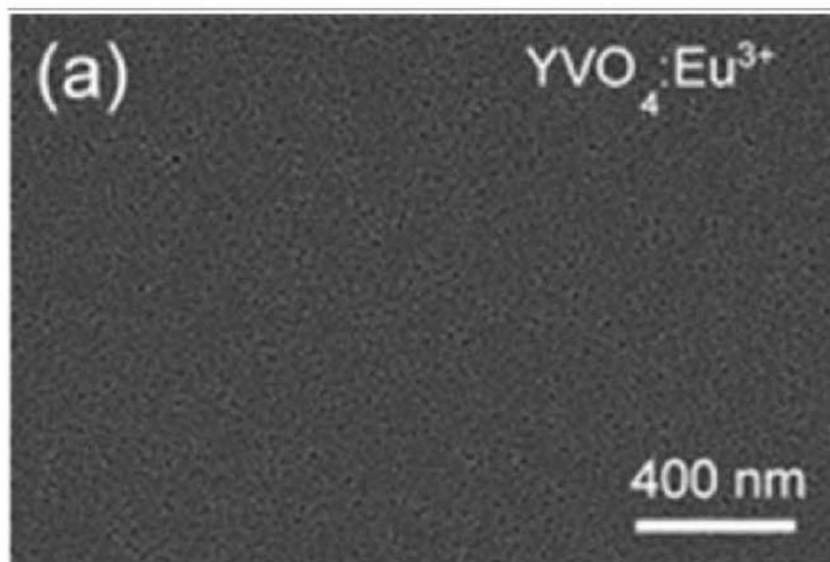


图6A

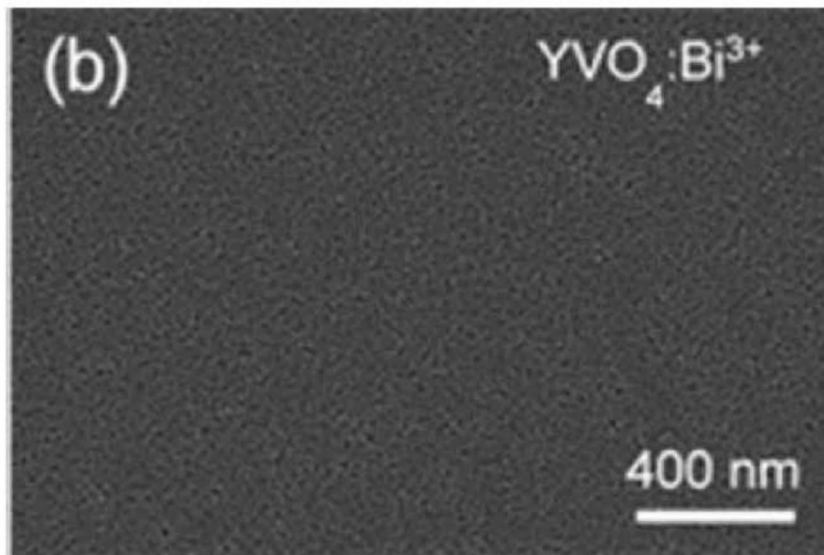


图6B

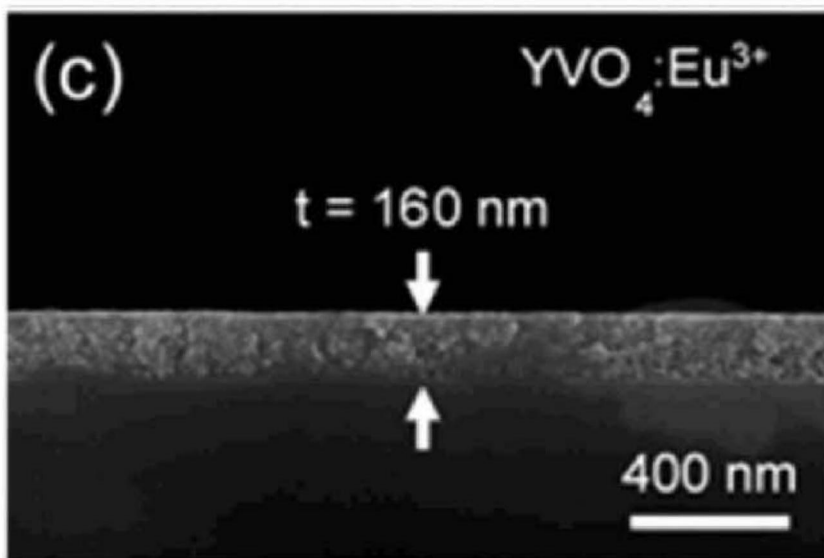


图6C

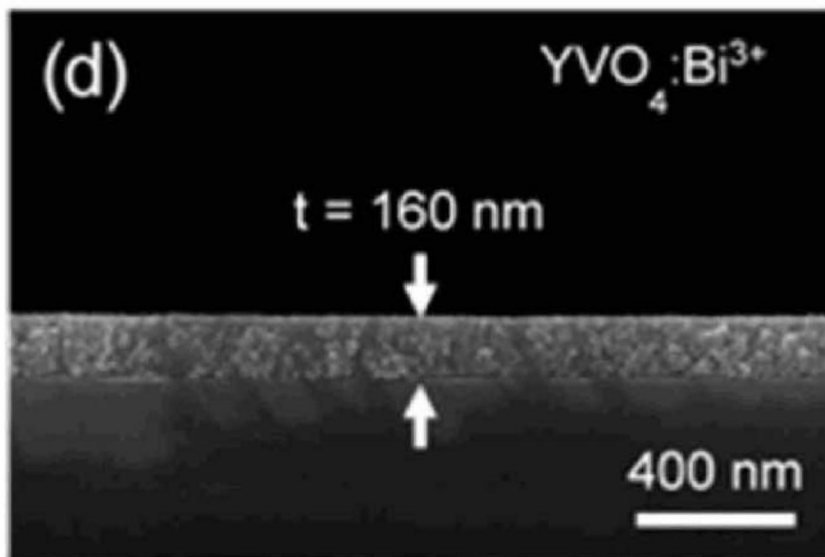


图6D

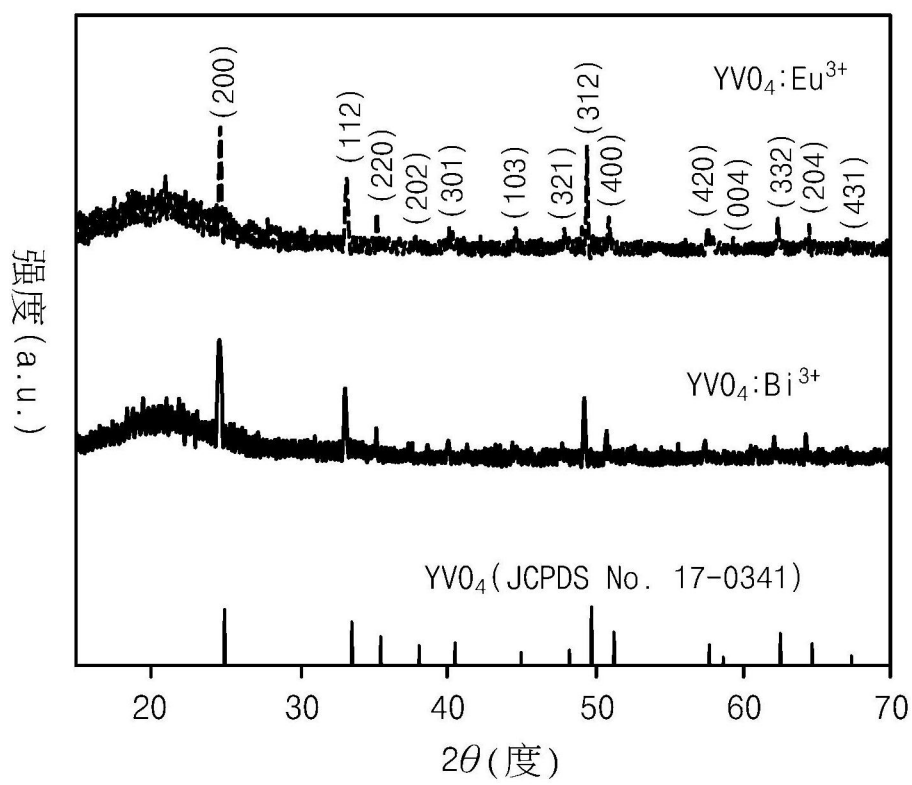


图6E

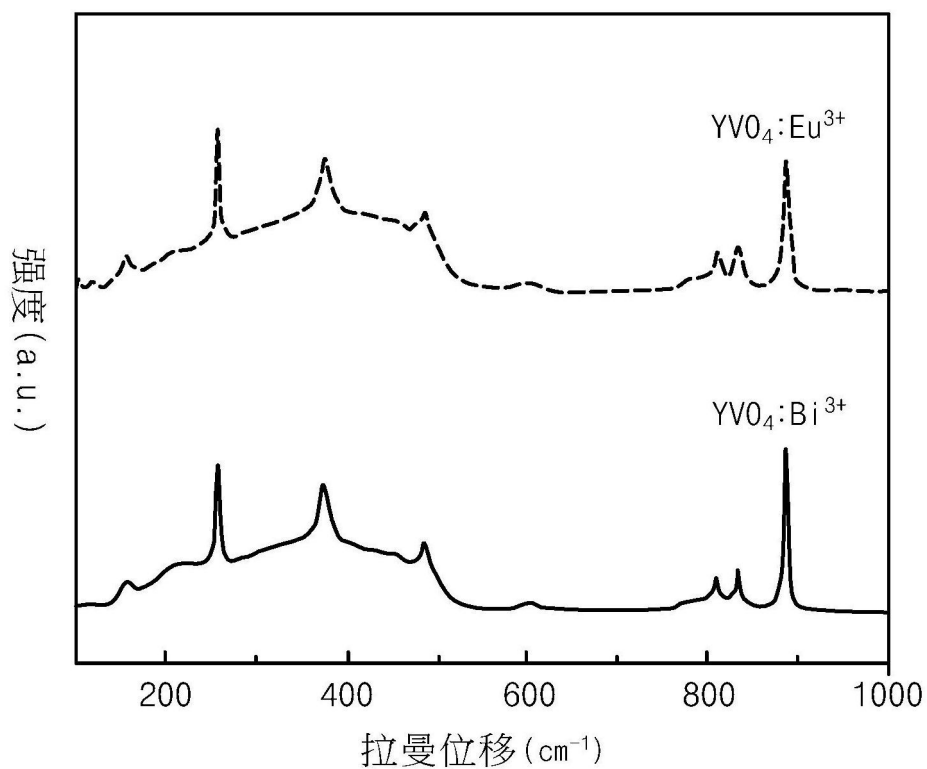


图6F

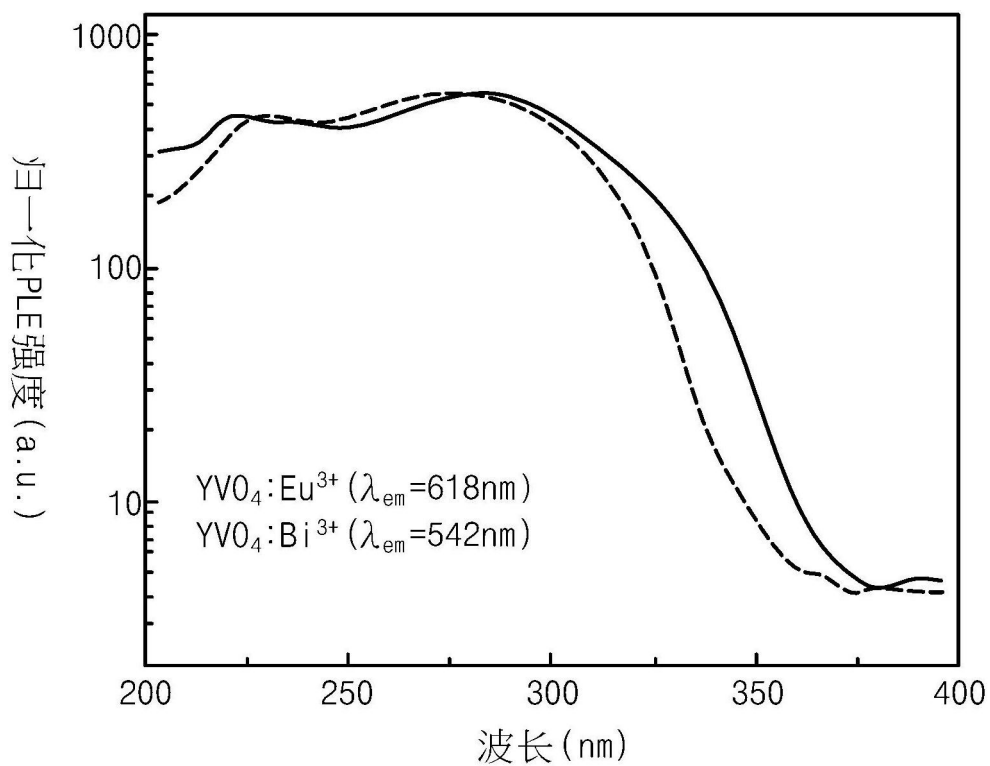


图7A

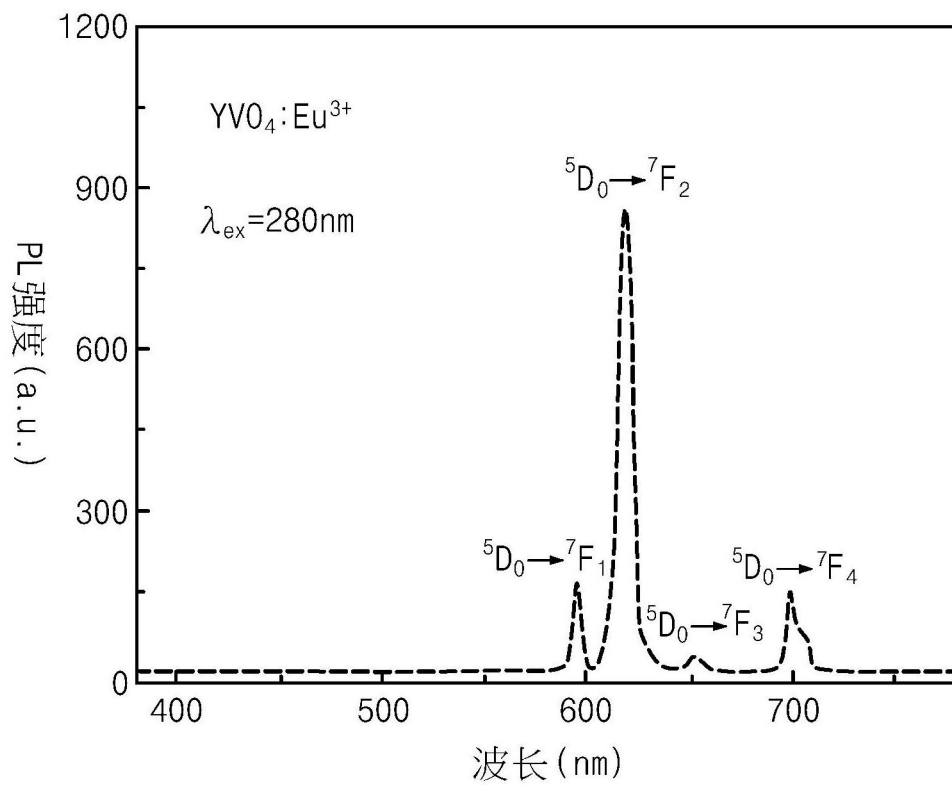


图7B

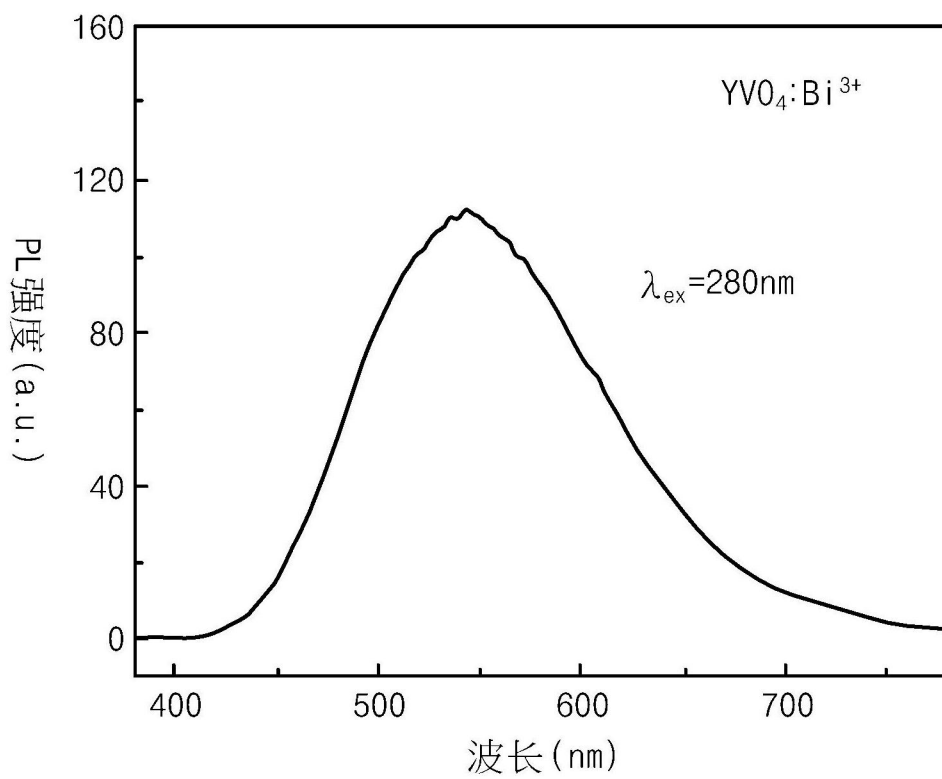


图7C

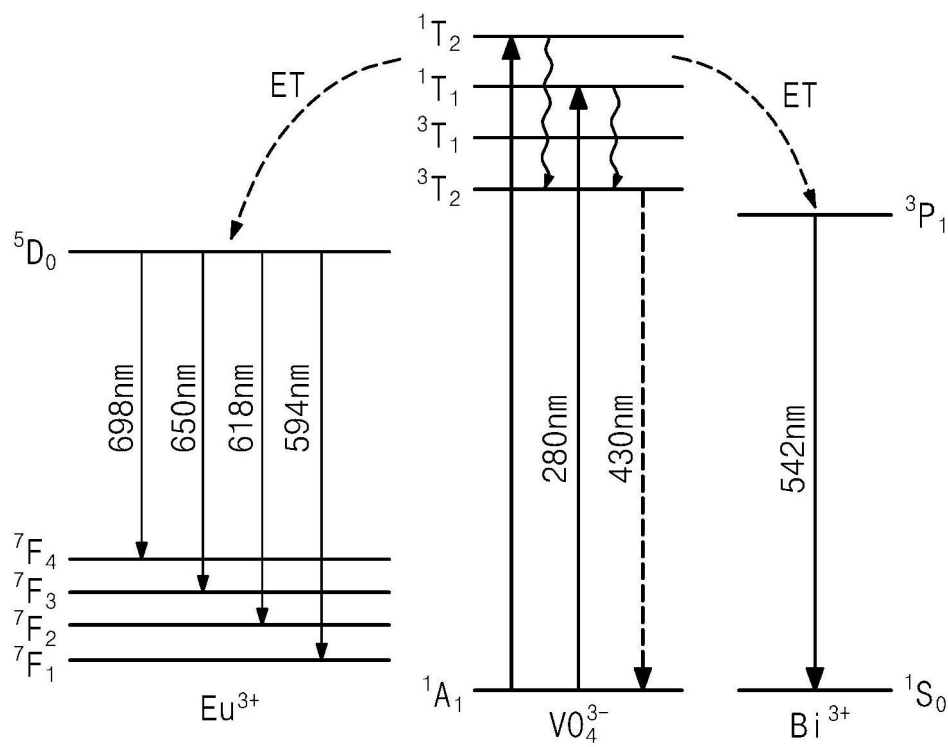


图7D

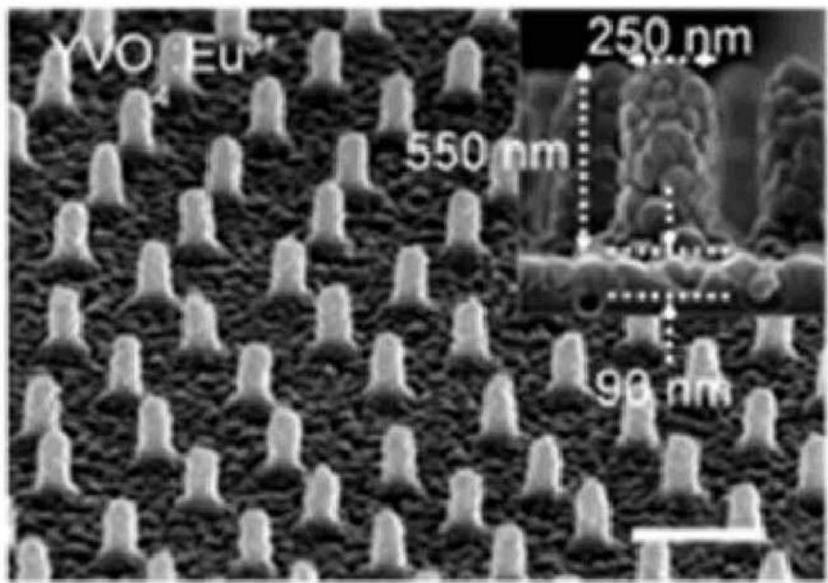


图8A

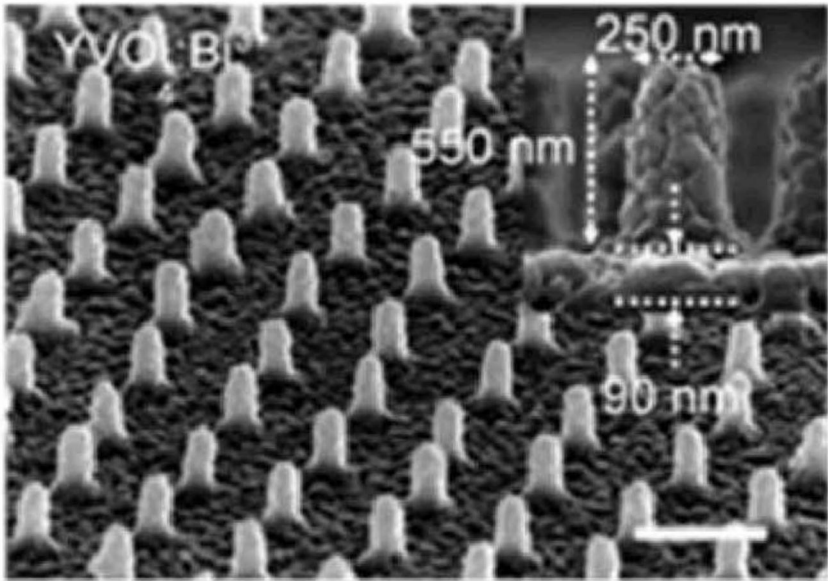


图8B

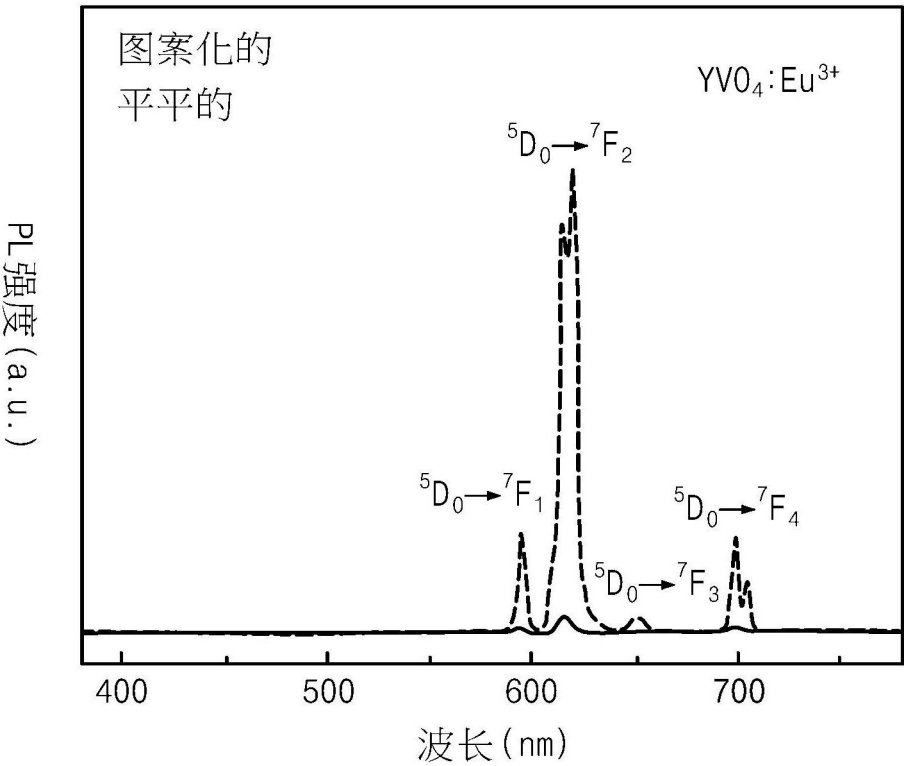


图8C

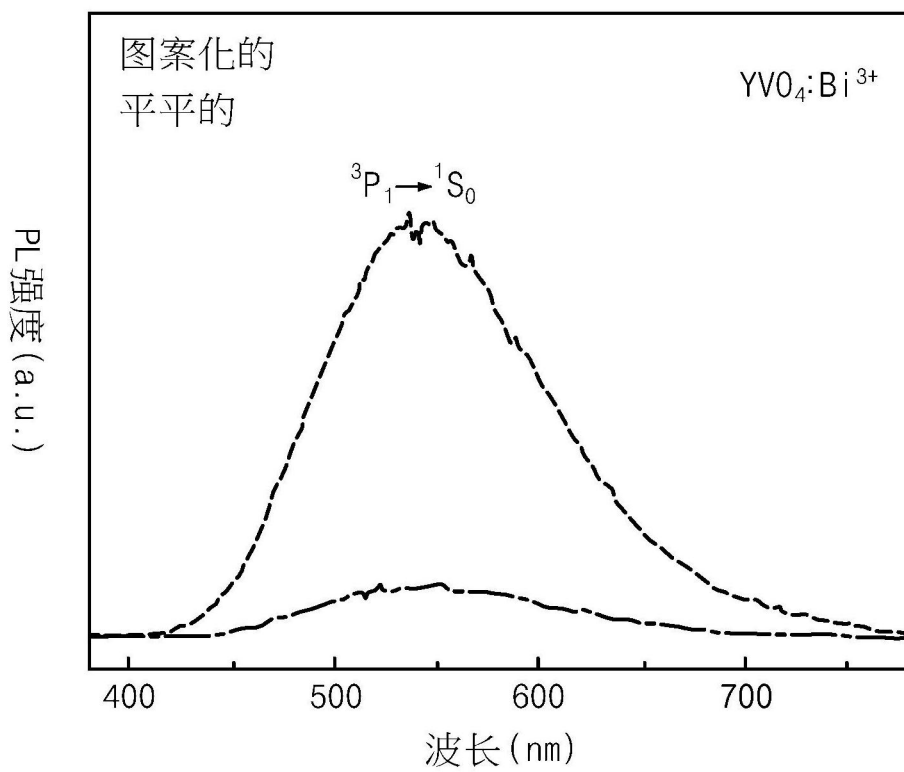


图8D

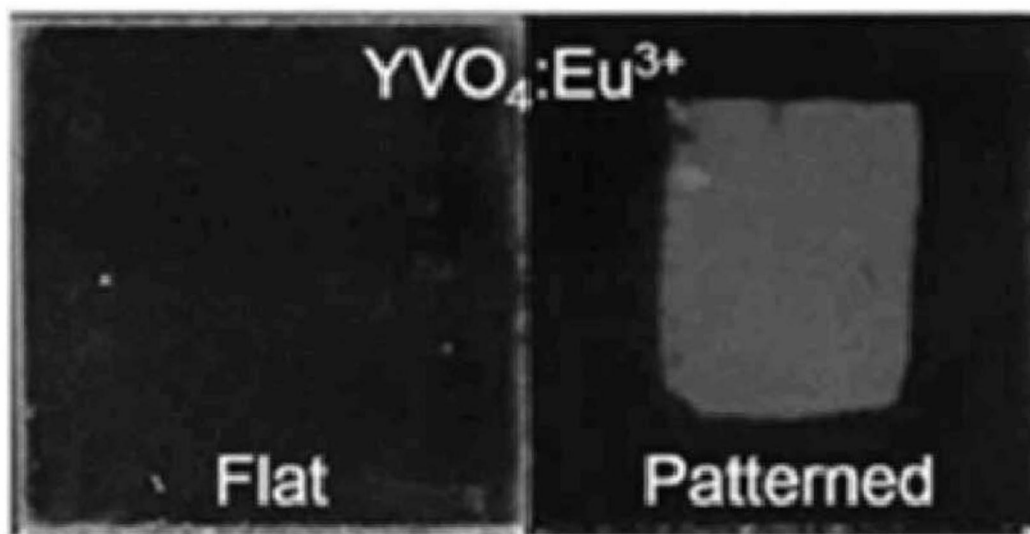


图8E

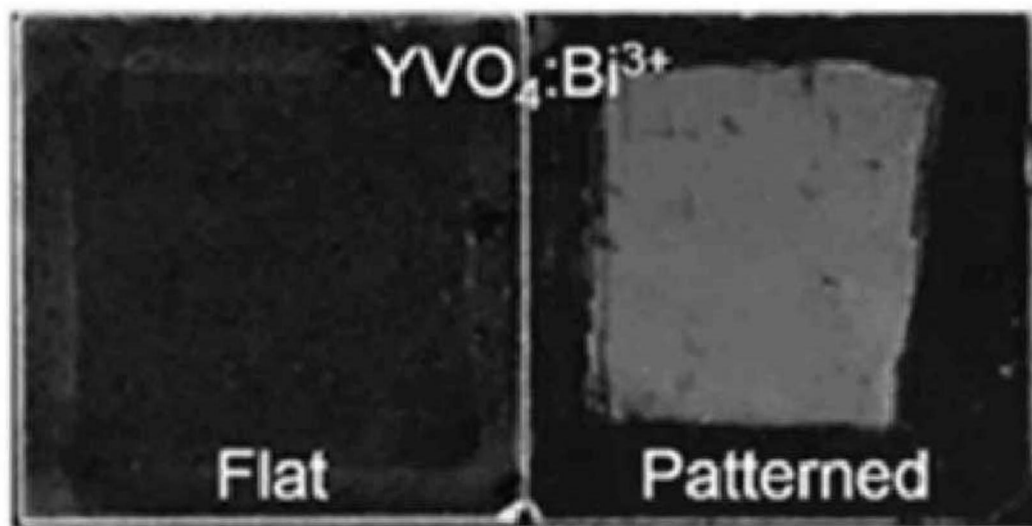


图8F

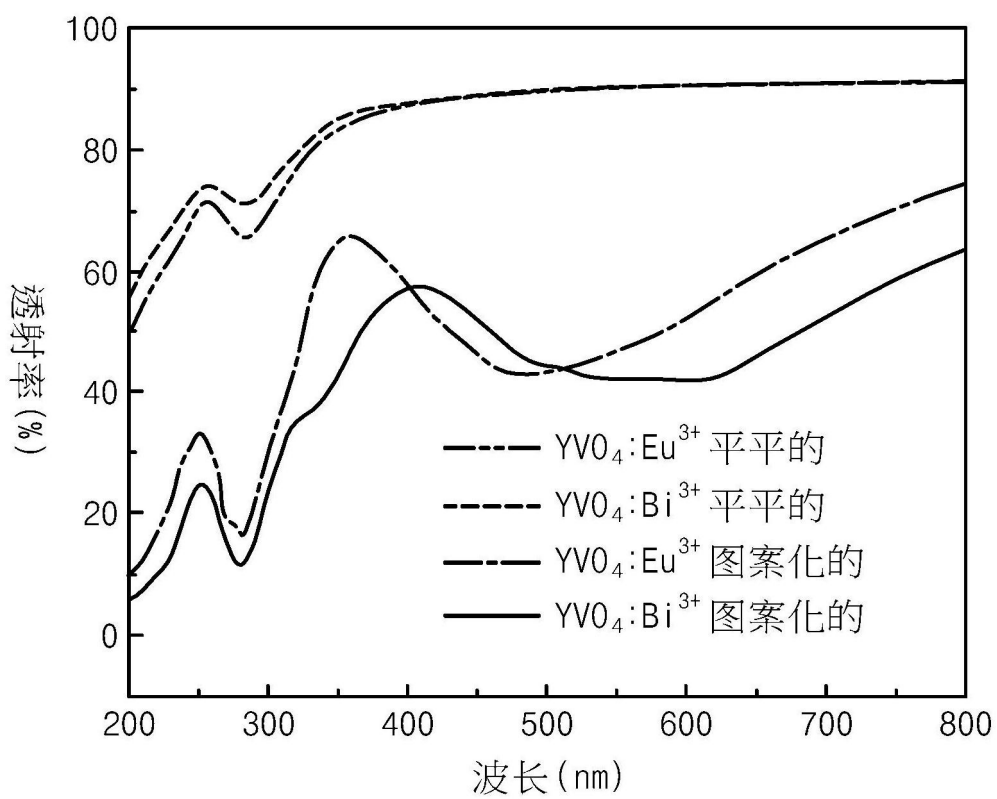


图9A

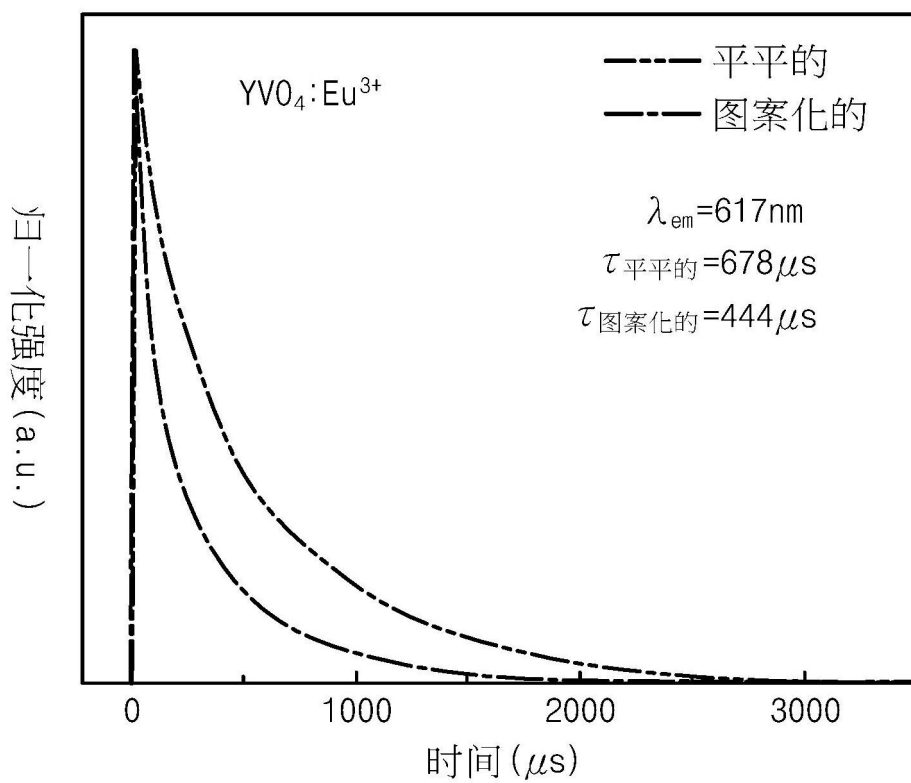


图9B

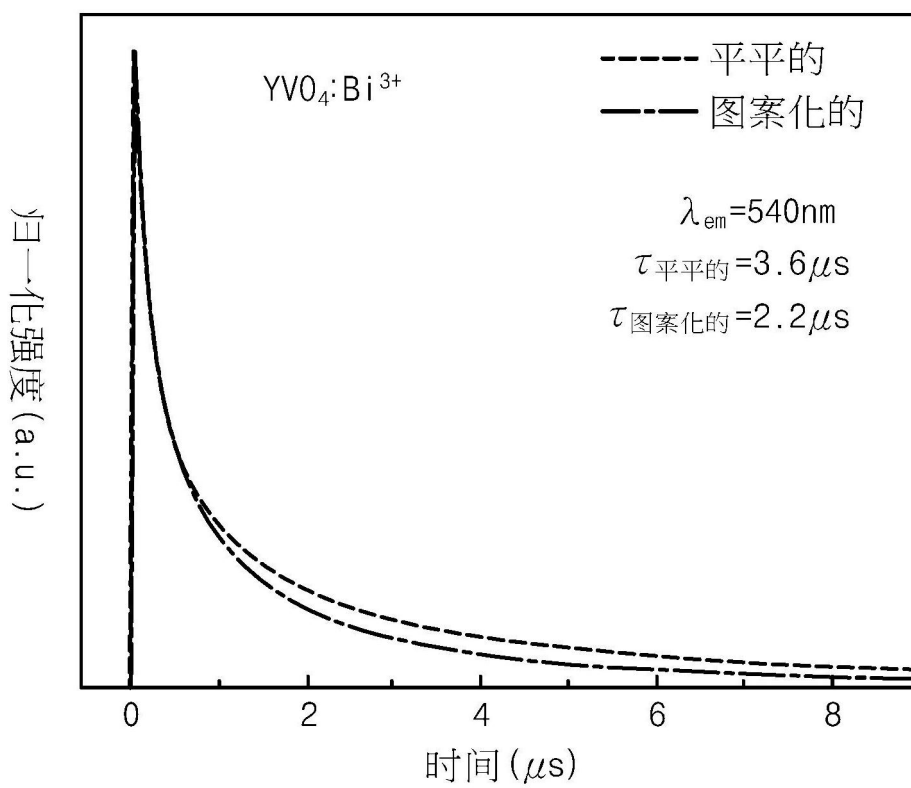


图9C

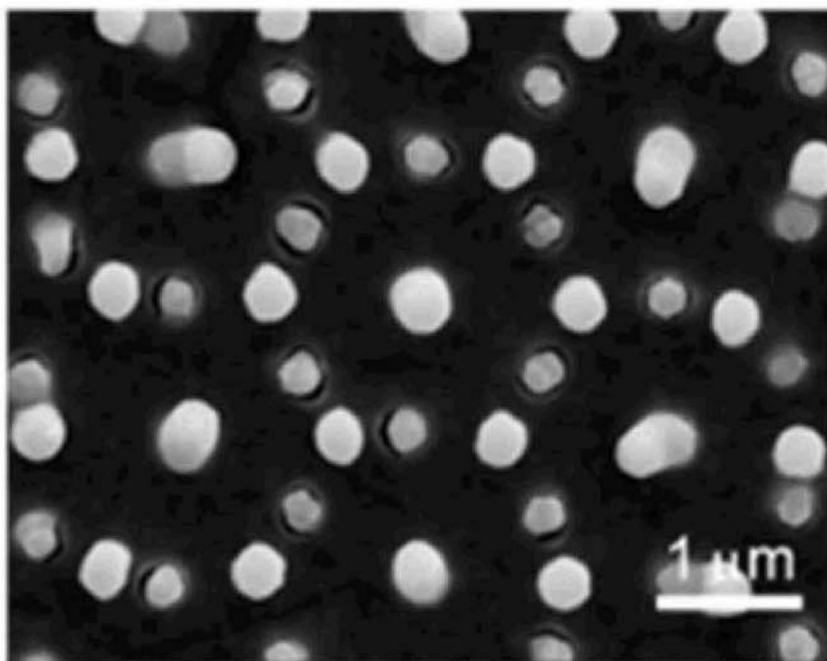


图10A

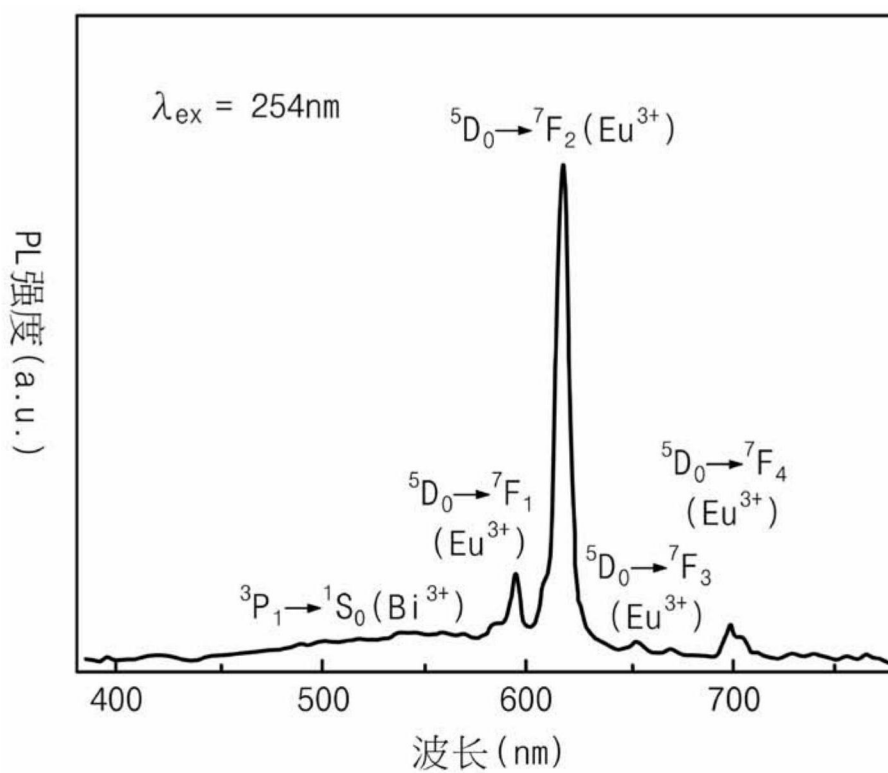


图10B

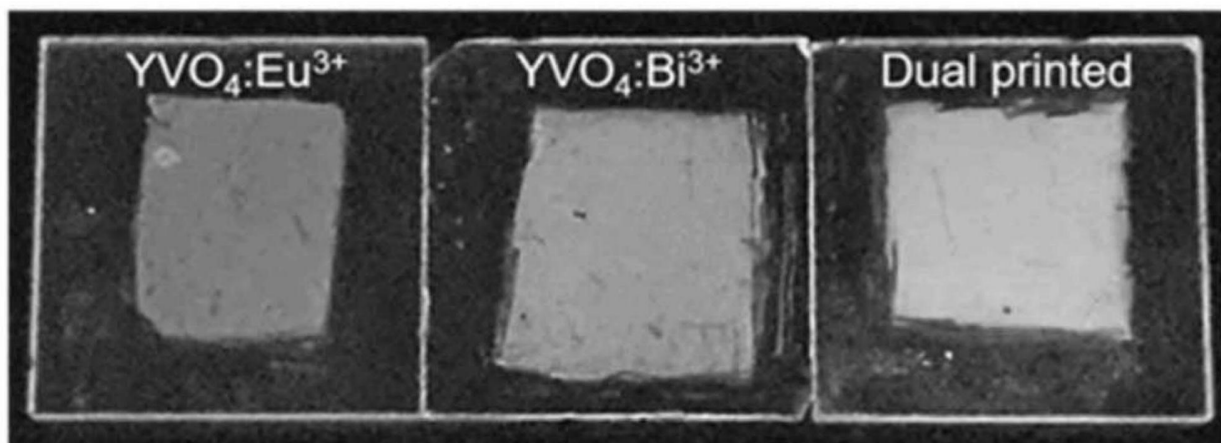


图10C

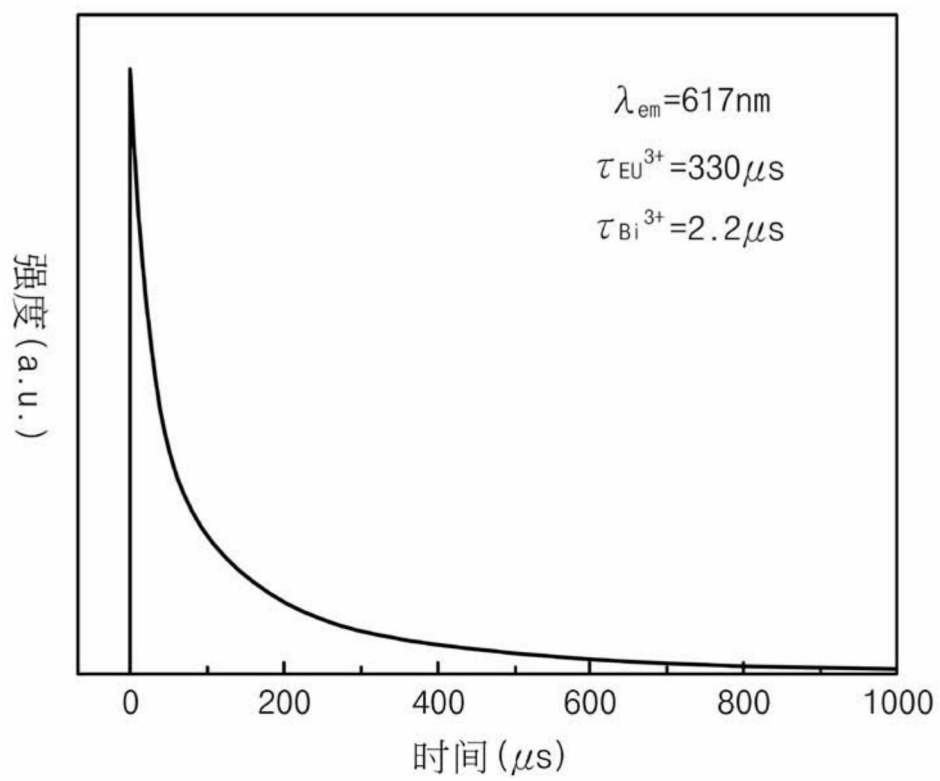


图10D

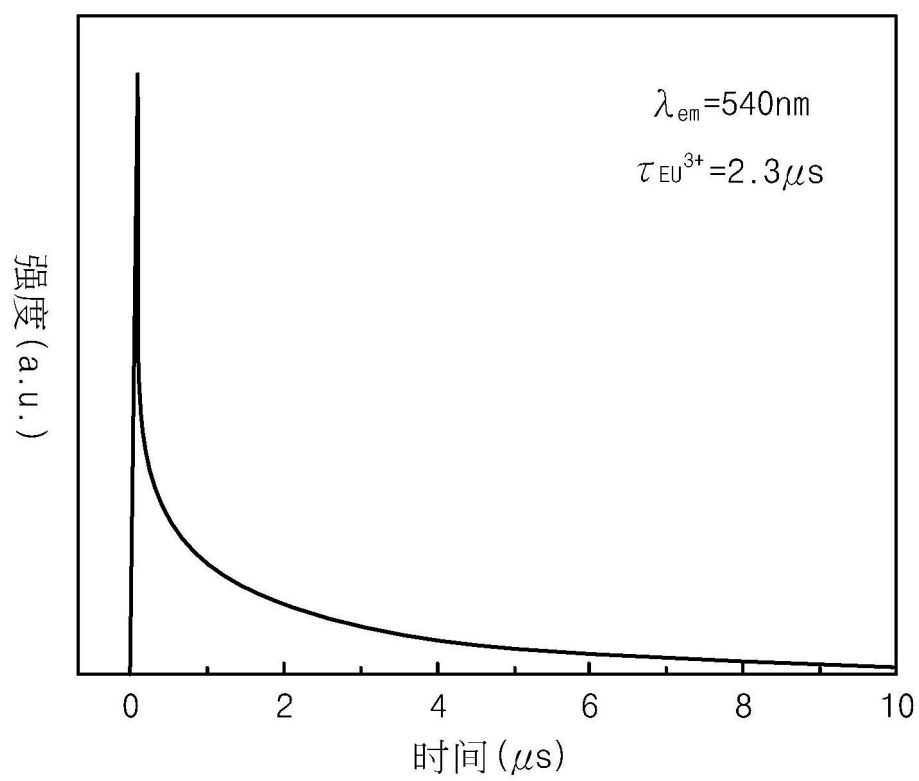


图10E

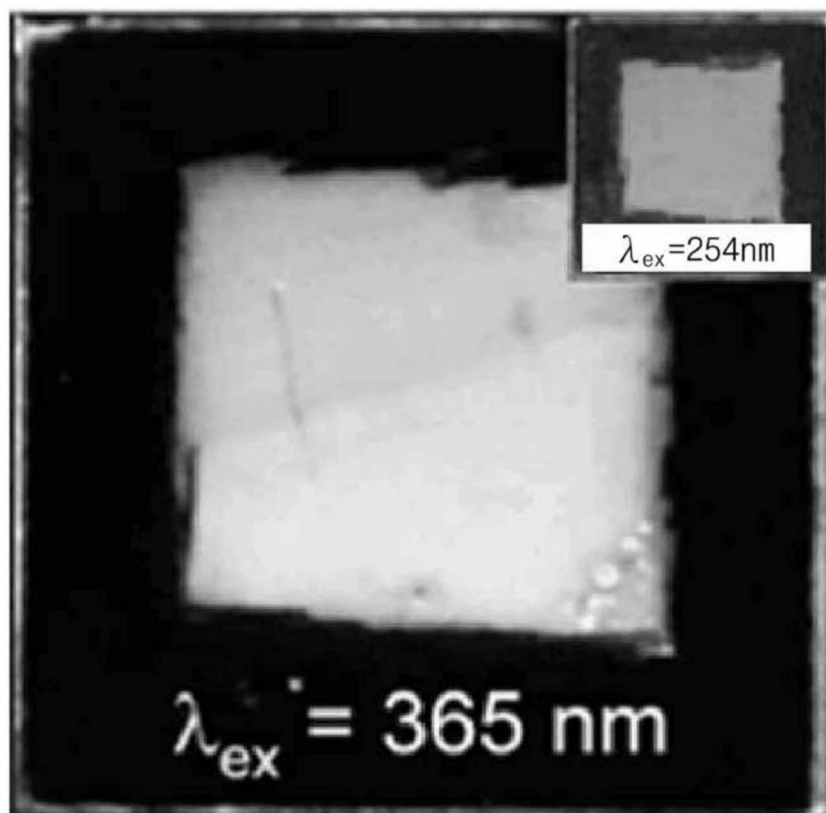


图11A

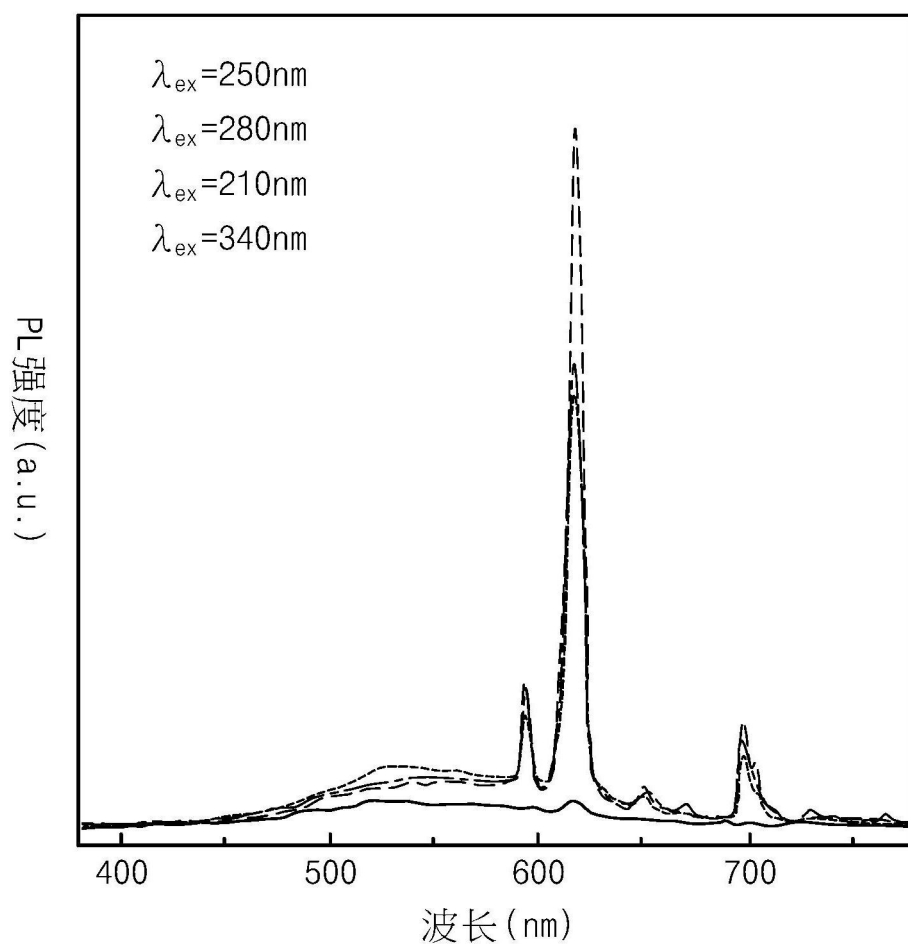


图11B

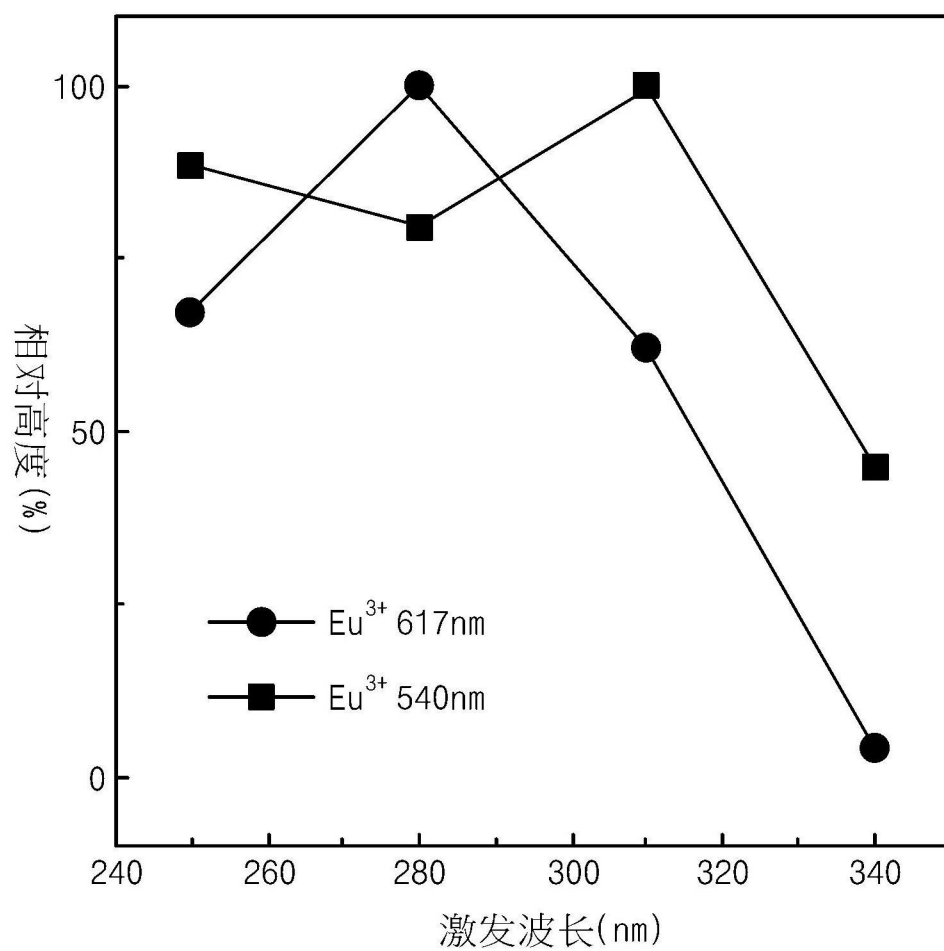


图11C

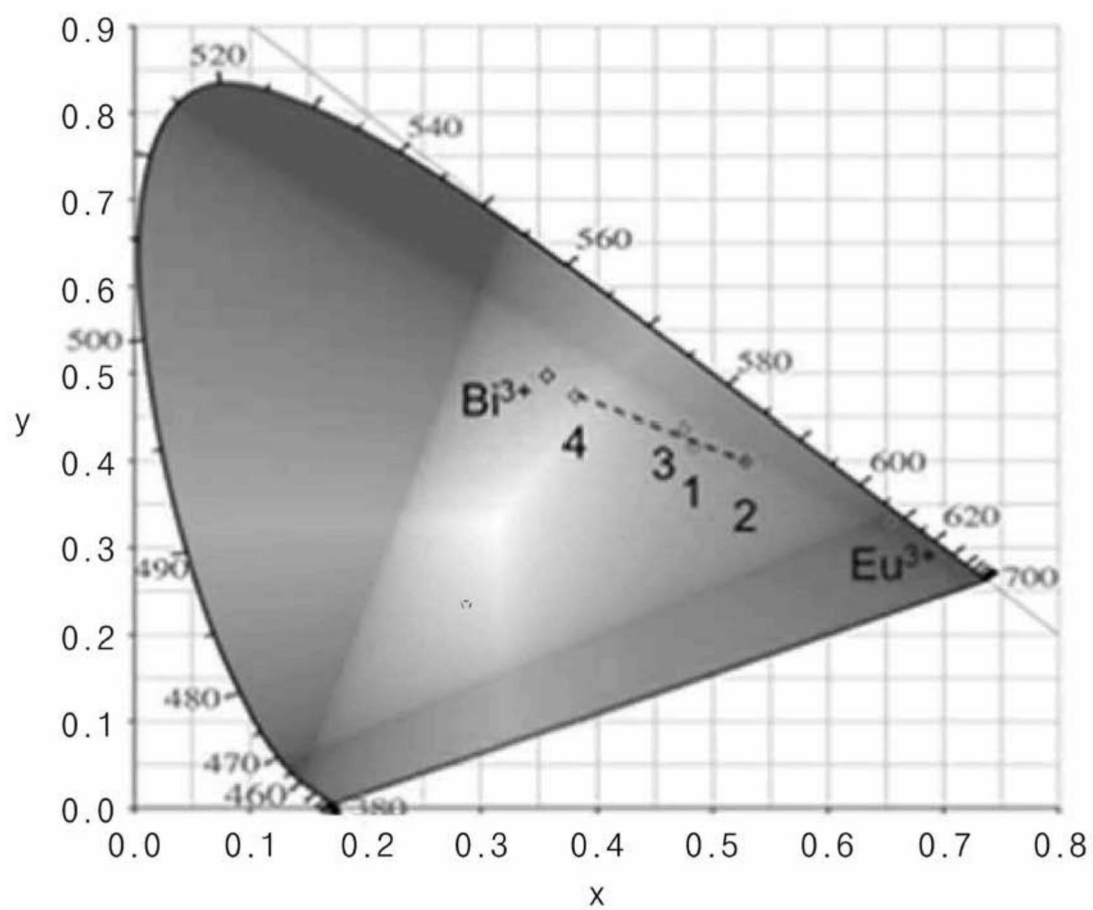


图11D

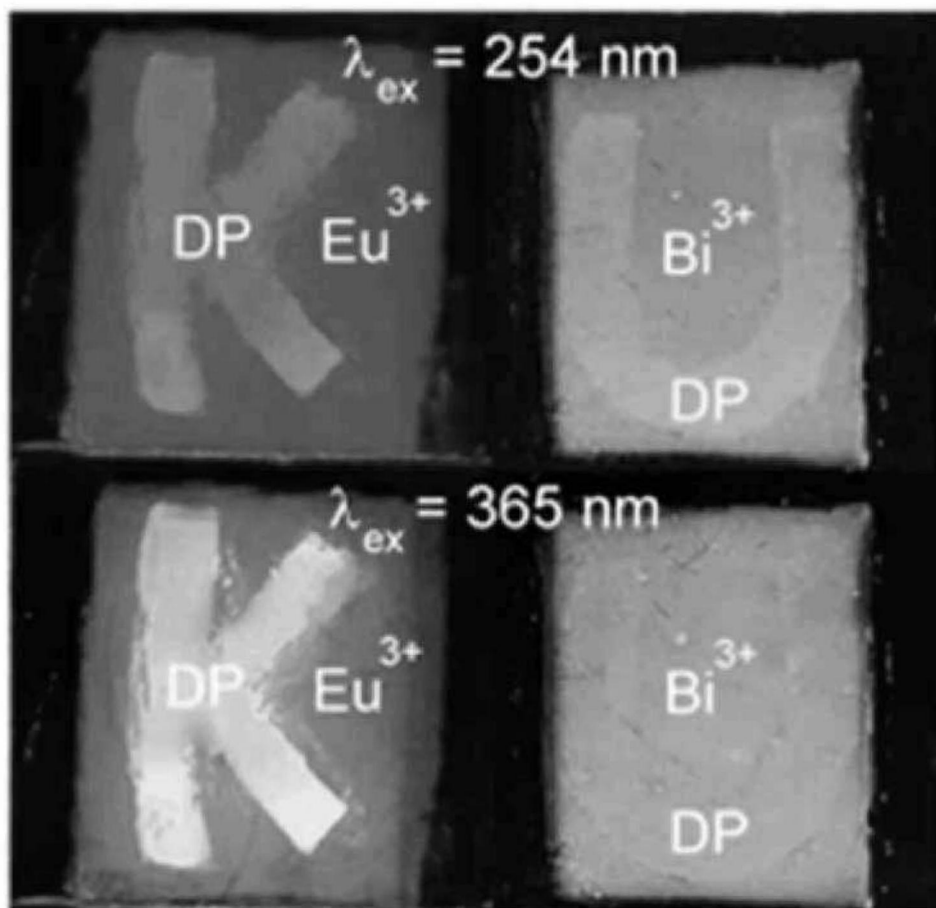


图11E

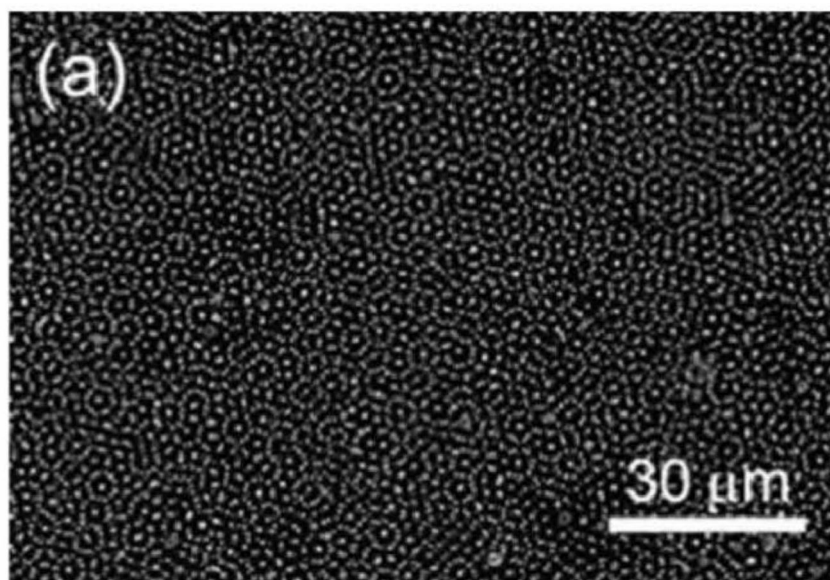


图12A

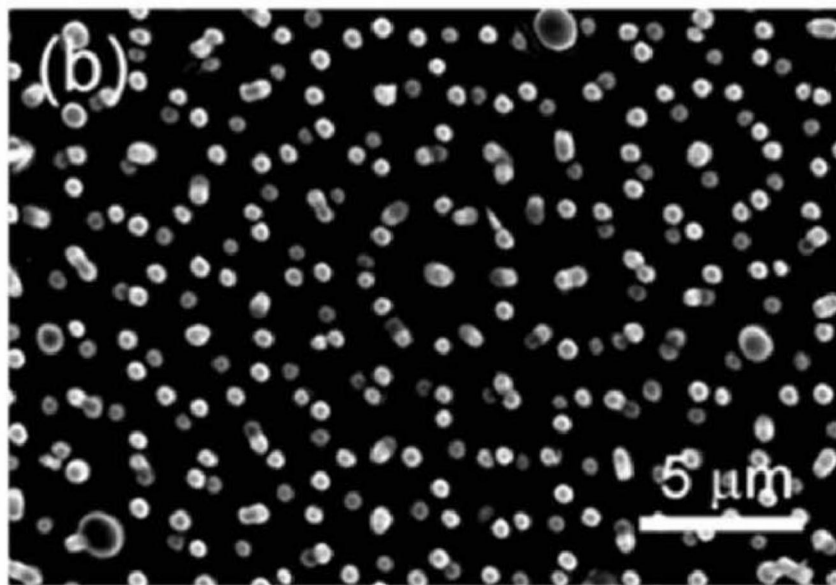


图12B

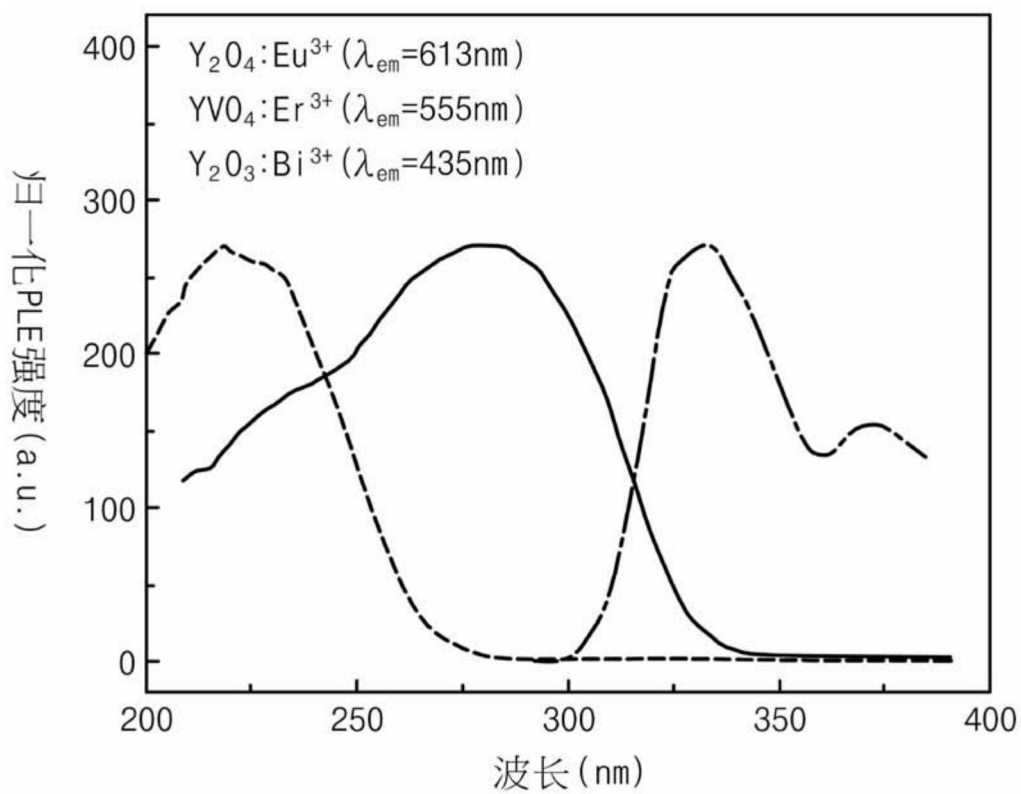


图12C

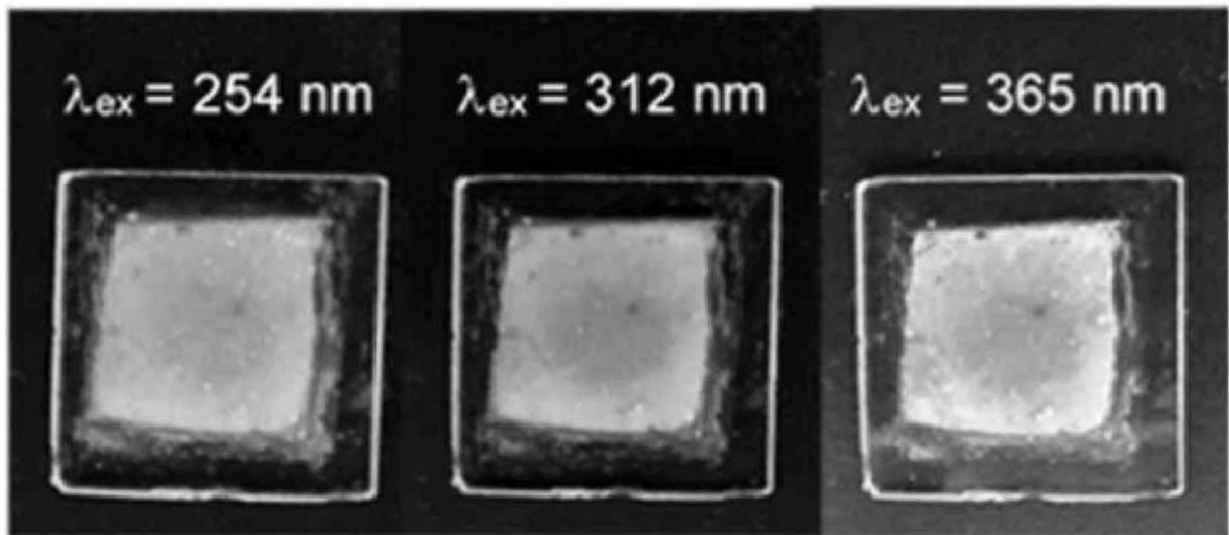


图12D

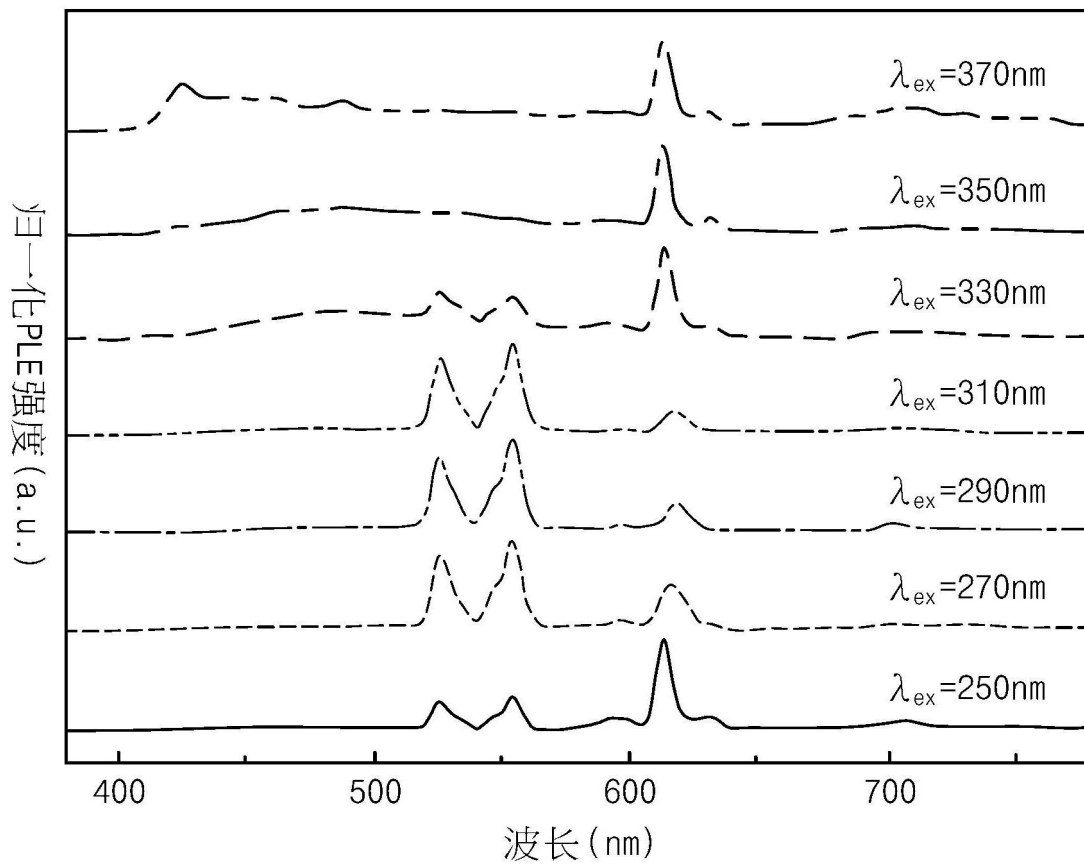


图12E

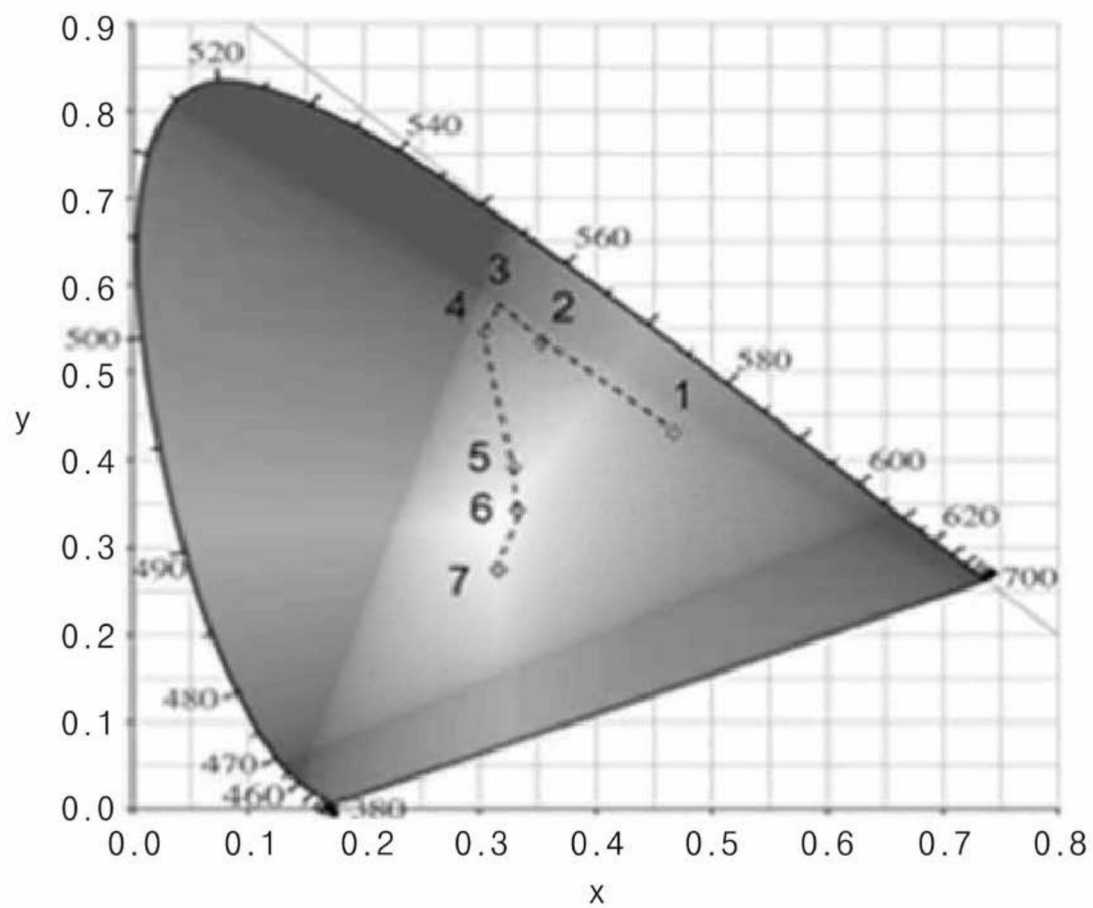


图12F

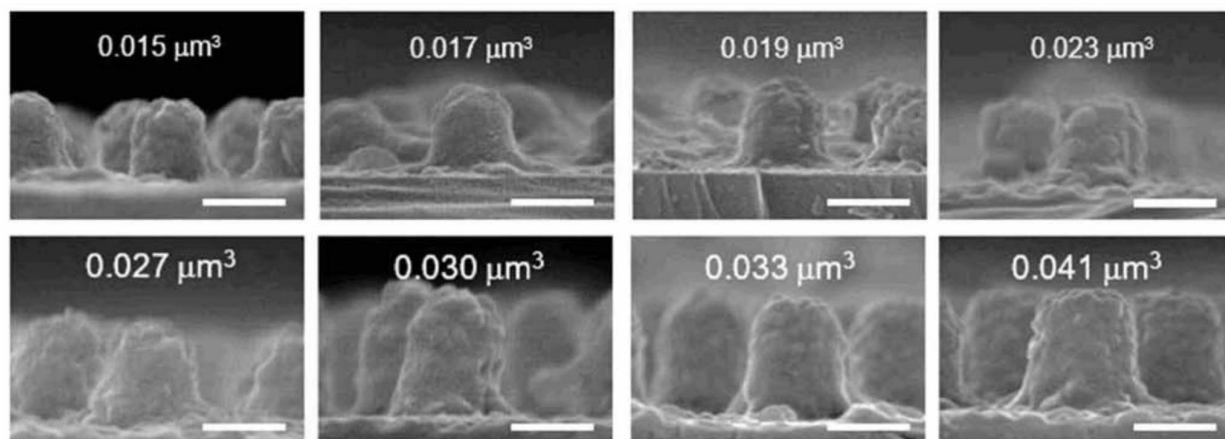


图13A

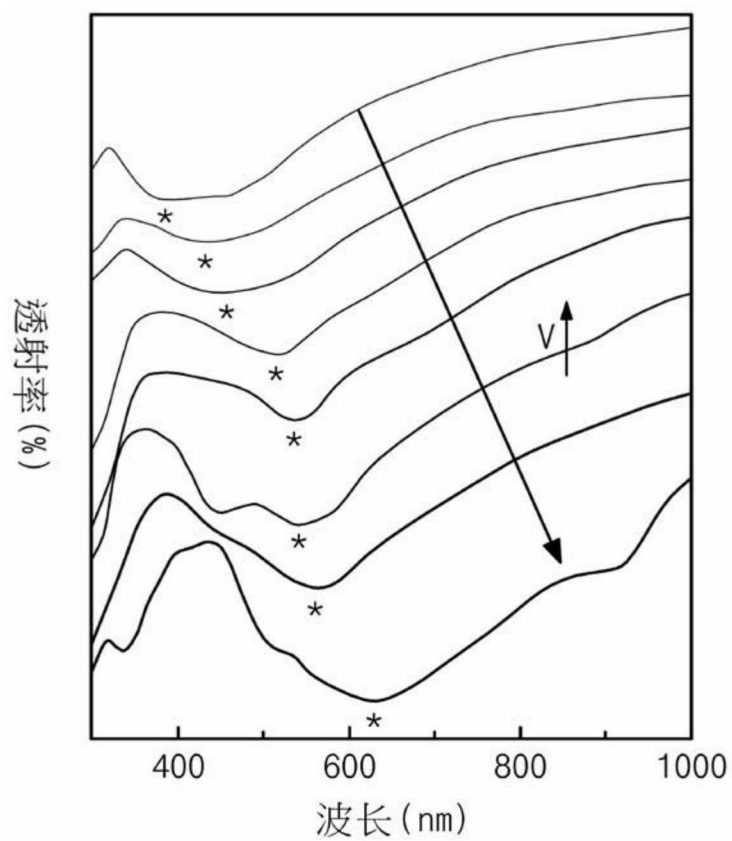


图13B

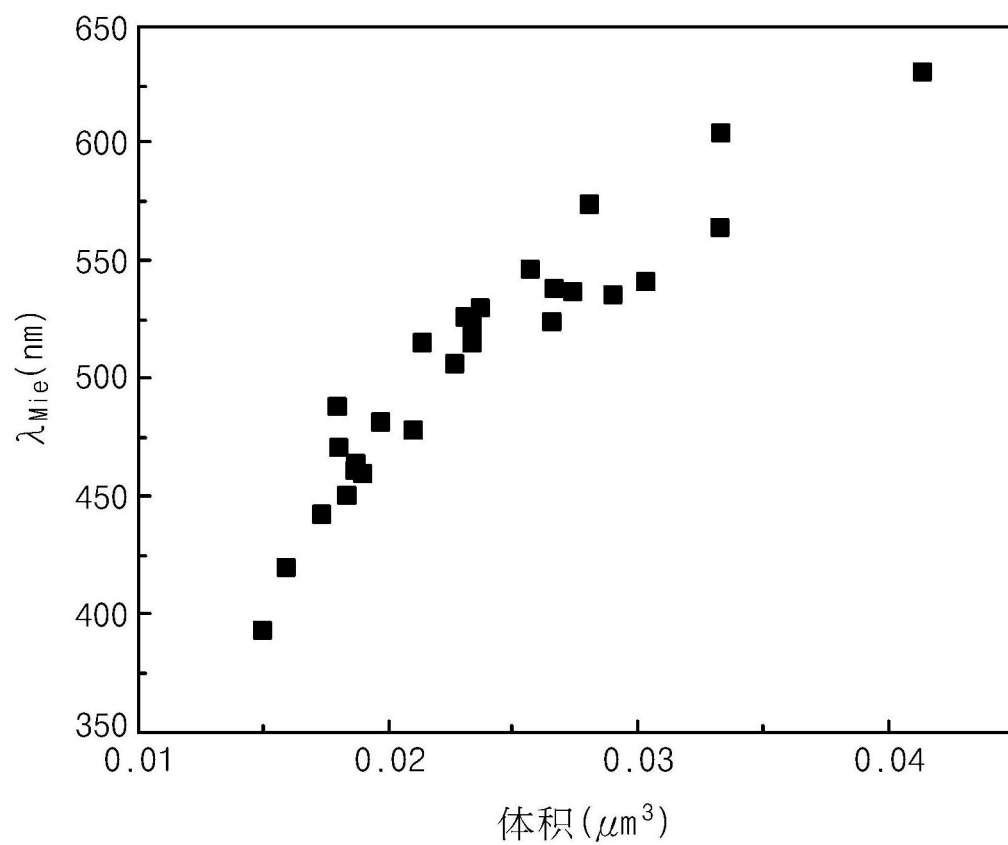


图13C

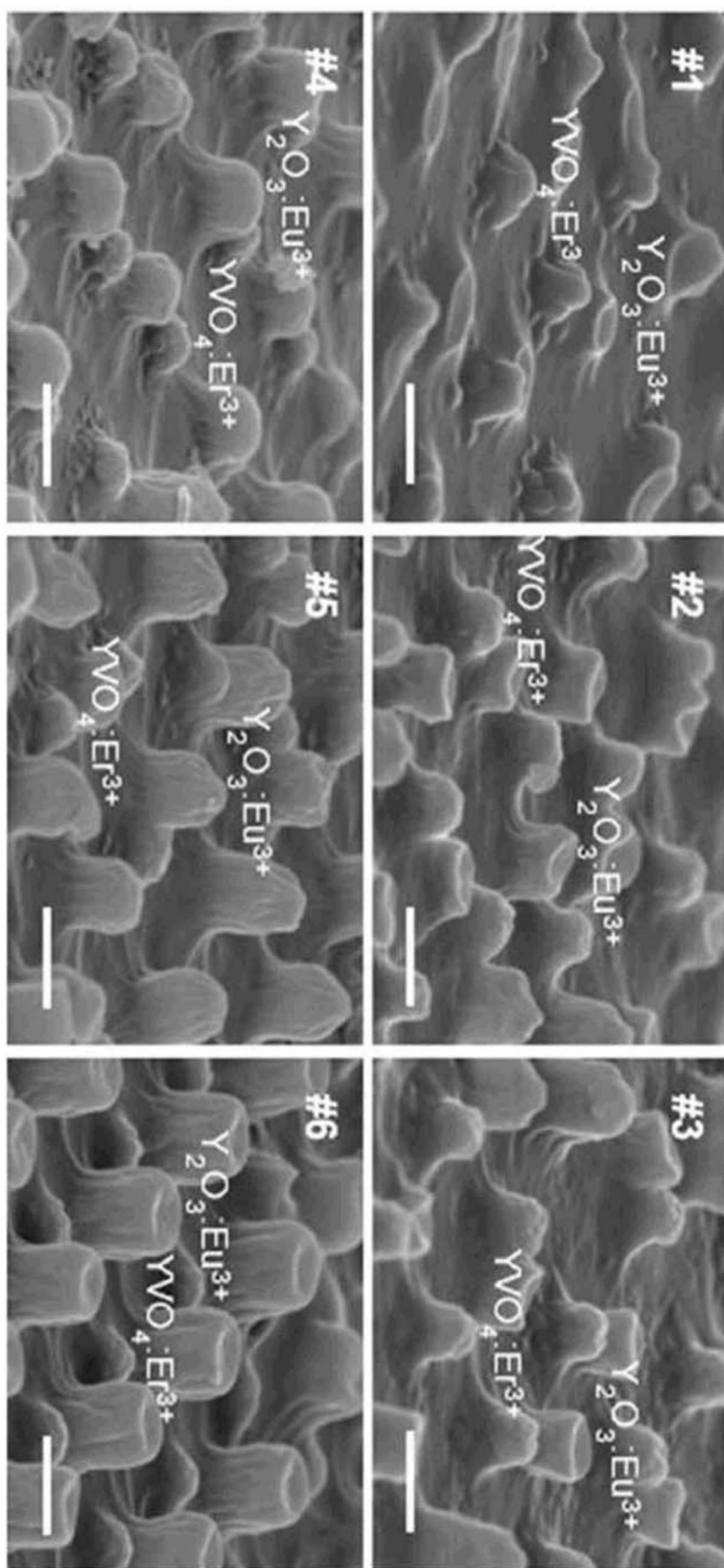


图14A

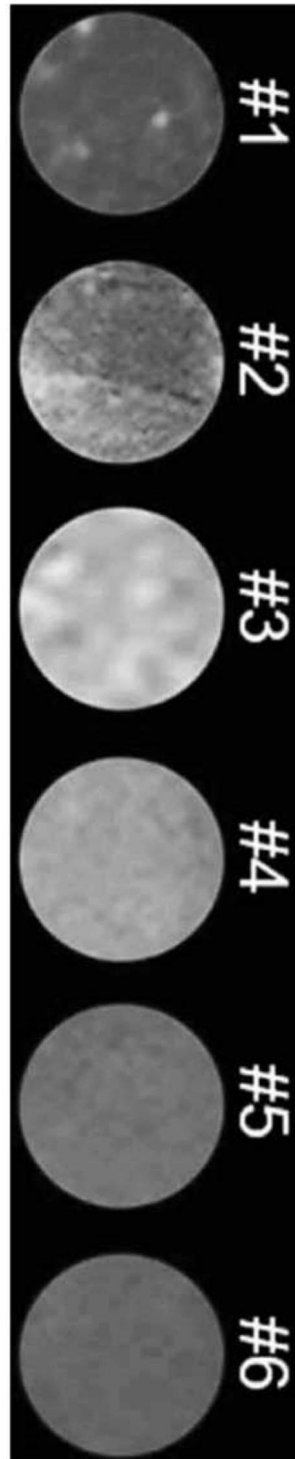


图14B

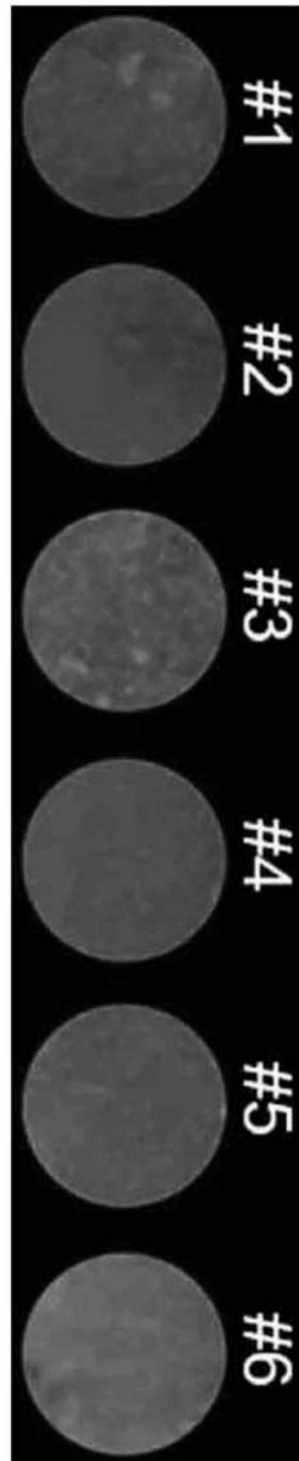


图14C

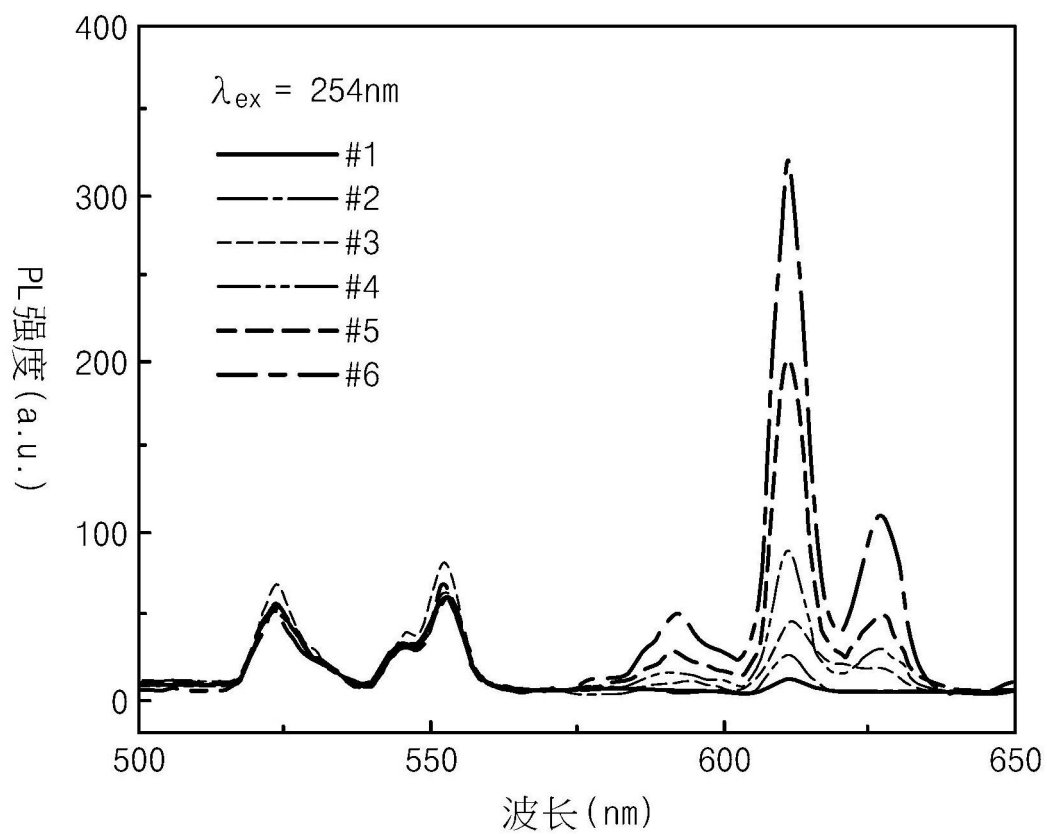


图14D

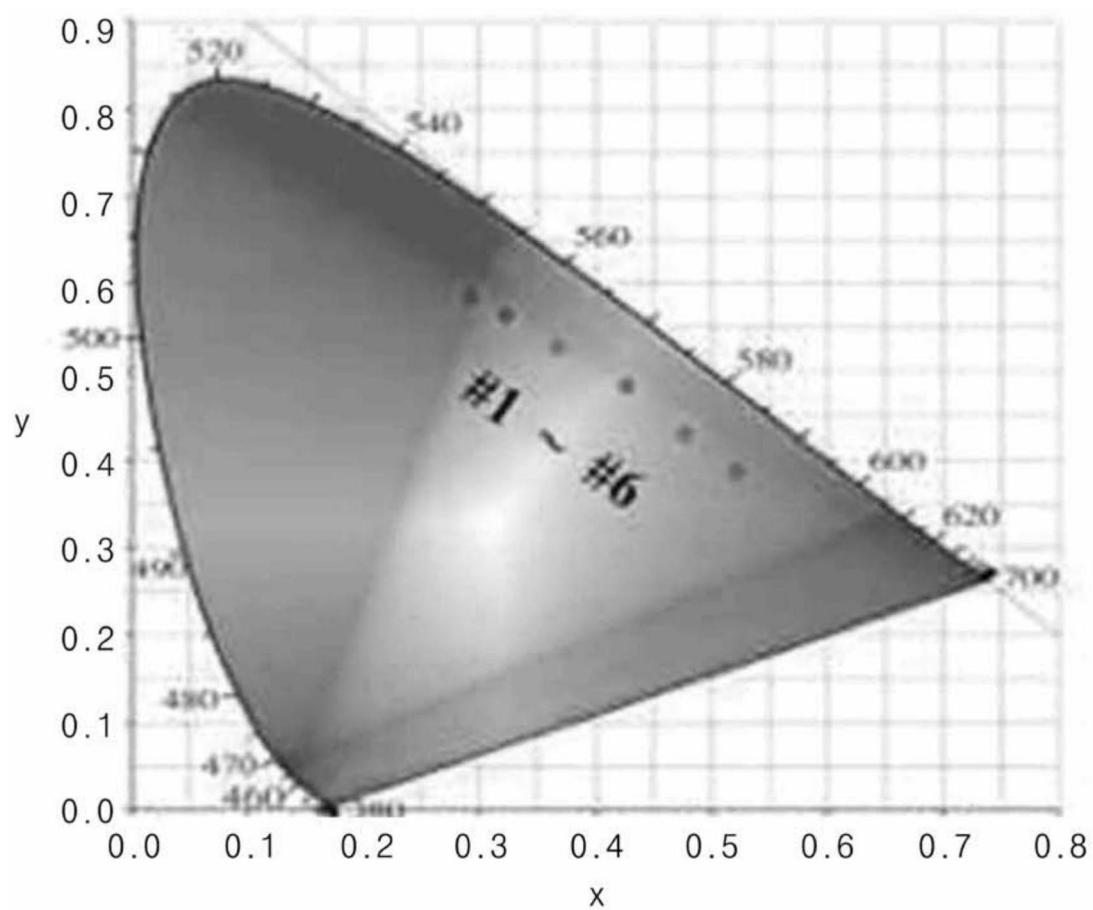


图14E

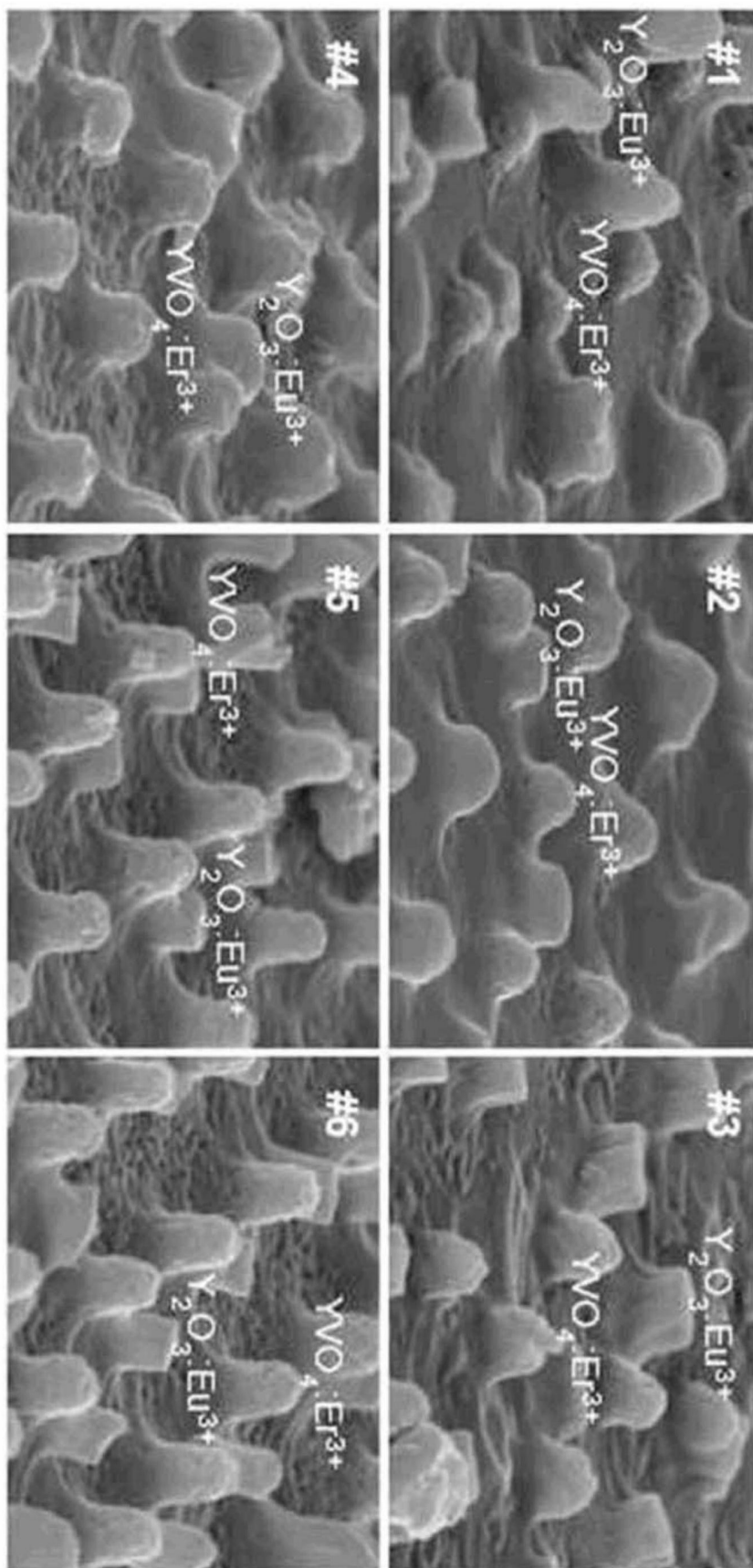


图15A

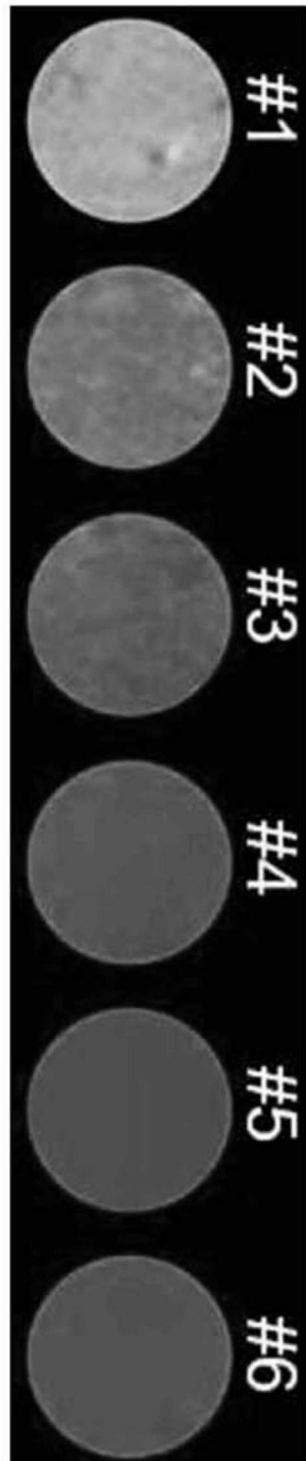


图15B

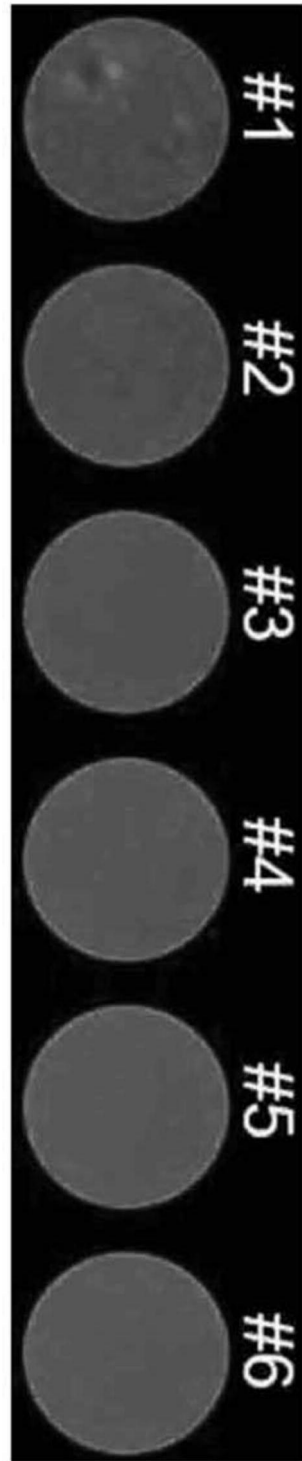


图15C

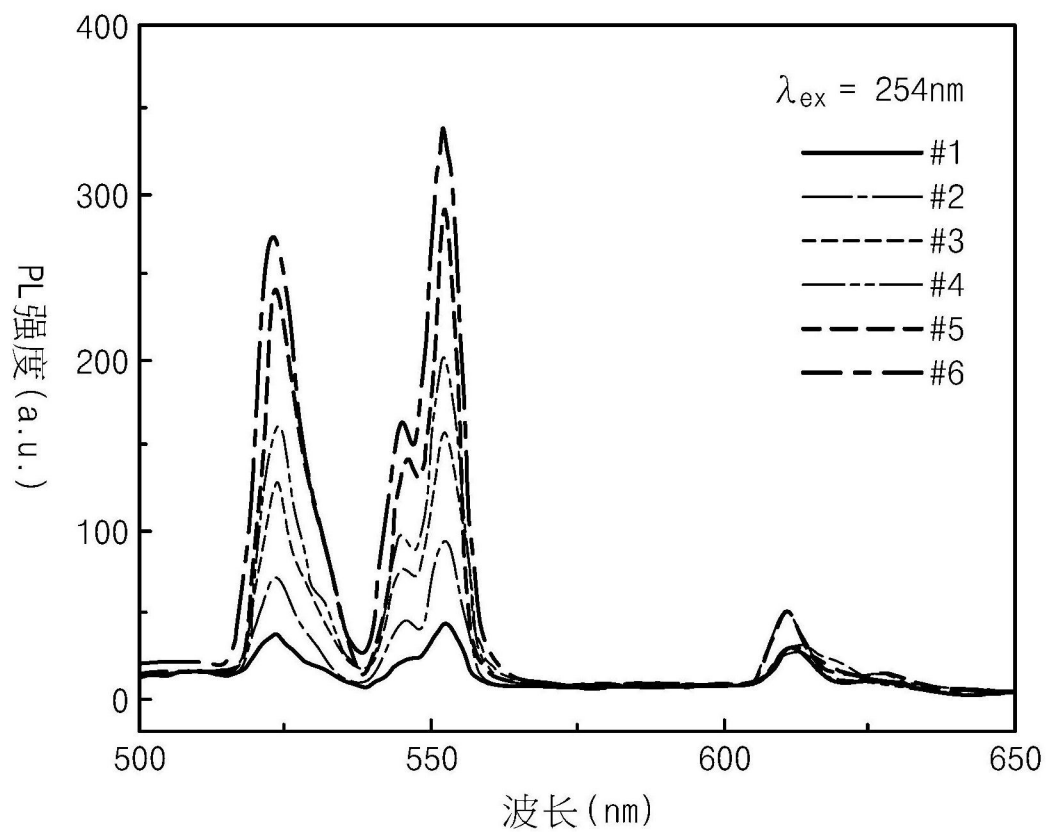


图15D

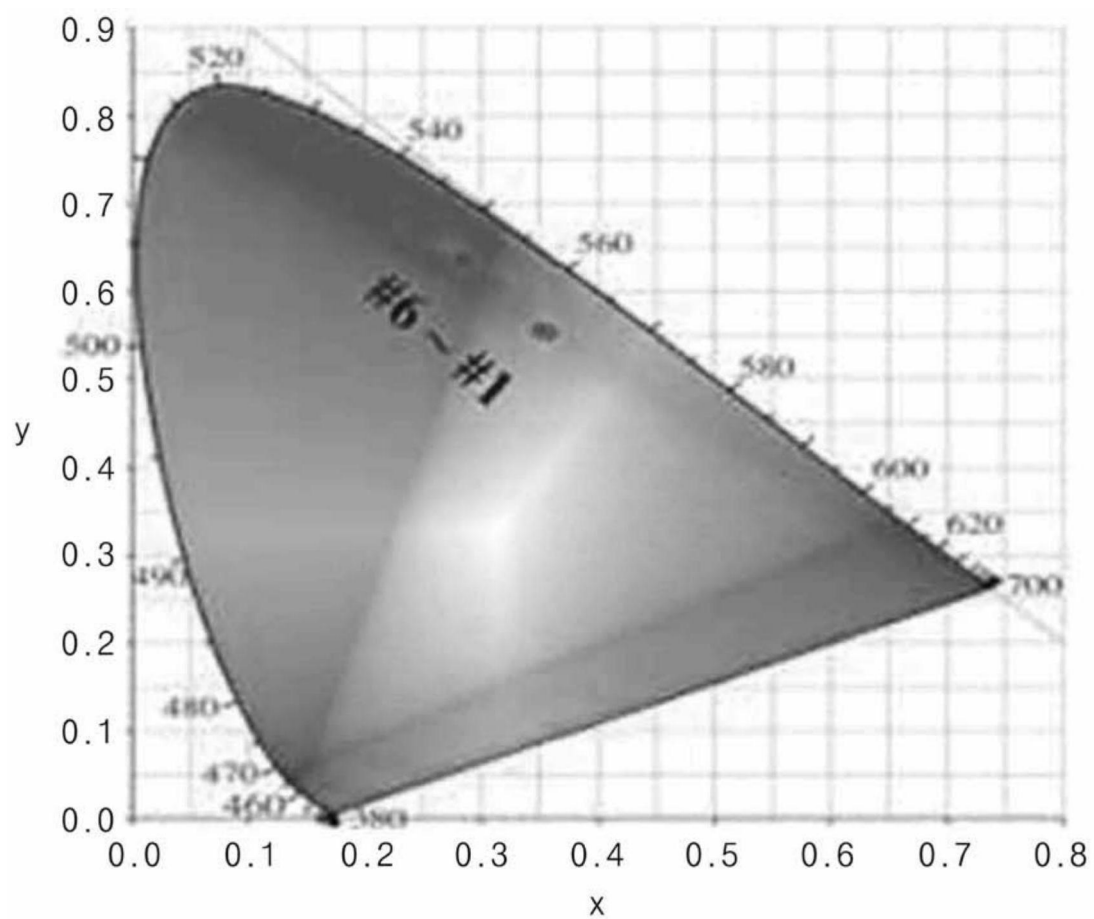


图15E