



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I608076 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：105106604 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 03 日

(51) Int. Cl. : C09K11/08 (2006.01) C09K11/02 (2006.01)
C08G79/00 (2006.01) H01L33/06 (2010.01)

(30) 優先權：2015/03/04 美國 62/128,354

(71) 申請人：納諾柯技術有限公司 (英國) NANOCO TECHNOLOGIES LIMITED (GB)
英國

(72) 發明人：華納 馬修 WERNER, MATTHEW (GB)；皮克 班傑明 PEEK, BENJAMIN
(GB)；阿里 阿布 穆罕默德 伊姆洛茲 ALI, ABU MOHAMMAD IMROZ
(BD)；莎瑪 莎螢 SALMA, SHAHIN (BD)；哈利斯 詹姆斯 HARRIS, JAMES
(GB)；丹尼爾斯 史蒂芬 DANIELS, STEVEN (GB)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：
TW 201340380A TW 201502238A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：3 共 30 頁

(54) 名稱

以金屬硫醇聚合物穩定化的量子點

QUANTUM DOTS STABILIZED WITH A METAL THIOL POLYMER

(57) 摘要

物質之組合物包含複數個量子點及用於穩定該等量子點之金屬硫醇聚合物。在某些實施例中，該金屬硫醇聚合物為鋅硫醇聚合物。該鋅硫醇聚合物可係烷烴硫醇鋅。該烷烴硫醇鋅可係十二烷硫醇鋅(Zn-DDT)。包含複數個量子點及金屬硫醇聚合物之組合物可與一或多種額外聚合物一起調配為含有量子點之珠粒或含有量子點之複合材料，例如，多層膜。

A composition of matter comprises a plurality of quantum dots and a metal thiol polymer that acts to stabilize the quantum dots. In certain embodiments, the metal thiol polymer is a zinc thiol polymer. The zinc thiol polymer may be a zinc alkanethiolate. The zinc alkanethiolate may be zinc dodecanethiolate (Zn-DDT). A composition comprising a plurality of quantum dots and a metal thiol polymer may be formulated with one or more additional polymers as a quantum dot-containing bead or as a quantum dot-containing composite material - e.g., a multilayer film.

指定代表圖：

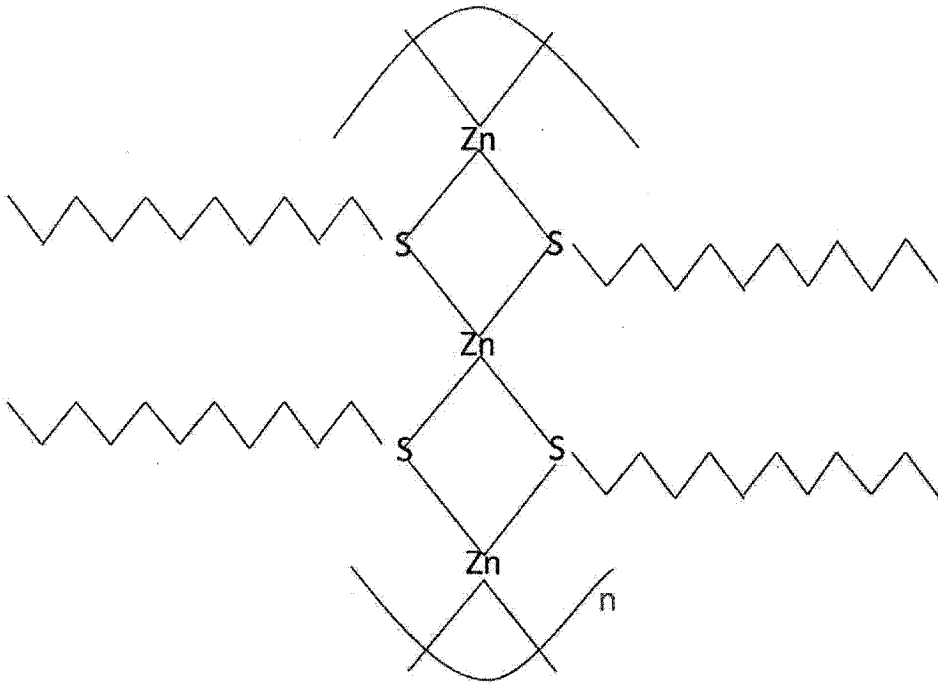


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

以金屬硫醇聚合物穩定化的量子點

QUANTUM DOTS STABILIZED WITH A METAL THIOL
POLYMER

相關申請案之交叉參考：

本申請案主張2015年3月4日提出申請之美國臨時申請案第62/128,354號之權益。

關於由聯邦政府發起之研究或開發的聲明：不適用

【技術領域】

本發明概言之係關於半導體奈米粒子(或「量子點」)。更具體而言，其係關於金屬硫醇聚合物(例如，鋅1-十二烷硫醇聚合物)用於提供具有增強穩定性之半導體奈米粒子之用途。

【先前技術】

包括在37 CFR 1.97及1.98下揭示之資訊之相關技術之闡述。

對利用由具有大約2 nm至50 nm之尺寸之粒子組成之化合物半導體(通常稱作量子點(QD)或奈米晶體)之性質存在廣泛興趣。該等材料由於其在諸如光學及電子裝置之諸多商業應用中及在諸多其他新的及新興應用中之範圍自生物標記、光伏打、催化作用、生物成像、LED、一般空間照明及電致發光顯示器之其他應用中可利用之大小可調諧電子性質而具有商業利益。

研究最多的半導體材料係硫屬化物II-VI材料，亦即，ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTe；尤其CdSe，此乃因其在光譜之可見區域上之可調諧性。用於大規模生產此等材料之可再現方法已依據「自底

部向上」技術開發，藉此使用「濕式」化學程序來逐原子地(亦即，自分子至簇至粒子)製備粒子。

與個別半導體奈米粒子之尺寸有關之兩個基本因素導致其具有獨特性質。第一因素係較大表面與體積之比率；當粒子變小時，表面原子數與內部原子數之比率會增大。此導致表面性質在材料之總體性質中起重要作用。第二因素係對於包括半導體奈米粒子之許多材料而言，材料之電子性質隨大小而變化。此外，由於量子侷限效應，帶隙隨著粒子之大小減小而逐漸變大。該效應係「箱中電子」之限制引起類似於在原子及分子中所觀察到之離散能階、而非如在相應塊狀半導體材料中所觀察到之連續能帶之結果。因此，對於半導體奈米粒子而言，由於物理參數，藉由吸收電磁輻射(能量大於第一激子躍遷之光子)而產生之電子及電洞與其在相應粗晶質材料中相比更緊密地靠在一起；此外不能忽略庫倫交互作用(Coulombic interaction)。此導致取決於奈米粒子材料之粒子大小及組分之窄帶寬發射。因此，量子點具有比相應粗晶質材料高之動能，且因而第一激子躍遷(帶隙)之能量隨粒子直徑減小而增大。

由單一半導體材料以及外部有機鈍化層組成之核半導體奈米粒子往往因在位於奈米粒子表面上之缺陷及懸鍵處所出現可導致非輻射性電子-電洞複合之電子-電洞複合而具有相對較低量子效率。一種消除量子點之無機表面上之缺陷及懸鍵之方法係在核心粒子之表面上磊晶生長具有較寬帶隙及與核心材料之小的晶格失配之第二無機材料，從而產生「核心-殼體」粒子。「核心-殼體」粒子將限制於核心中之任何載子與原本將用作非輻射複合中心之表面態分離。一實例係生長於CdSe核心之表面上之ZnS殼體。另一方法係製備核心-多殼體結構，其中「電子-電洞」對完全限制於由諸如量子點-量子井結構之特定材料之幾個單層組成之單一殼層。此處，核心為寬帶隙材料，隨後

係較窄帶隙材料之薄殼體，且由另一寬帶隙層覆蓋，諸如使用Hg來代替Cd生長於核奈米晶體之表面上以沈積僅幾個HgS單層、隨後在其上生長CdS單層之CdS/HgS/CdS。所得結構呈現光激載子於HgS層中之清晰限制。為進一步增加量子點之穩定性及幫助限制電子-電洞對，一種最常見方法係在核心上磊晶生長組份漸變合金層；此可有助於緩和原本可導致缺陷之應變。此外，對於CdSe核心而言，為改良結構穩定性及量子產率，可使用 $Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_y$ 之漸變合金層而非直接在核心上生長ZnS殼體。已發現此極大地增強量子點之光致發光發射。

以原子雜質摻雜量子點亦係操控奈米粒子之發射及吸收性質之有效方式。已開發出用於以錳及銅摻雜諸如硒化鋅及硫化鋅之寬帶隙材料(ZnSe:Mn或ZnS:Cu)之程序。在半導體奈米晶體中以不同發光激活劑摻雜可在甚至低於塊狀材料之帶隙之能量下調諧光致發光及電致發光，而量子大小效應可根據量子點之大小來調諧激發能而激活劑相關發射之能量沒有顯著變化。

量子點奈米粒子之廣泛利用因其物理/化學不穩定性及與為利用量子點全部潛力所需之諸多材料及/或製程(例如併入至溶劑、墨水、聚合物、玻璃、金屬、電子材料、電子裝置、生物分子及細胞中)之不相容性而受到限制。因此，已採用一系列量子點表面修飾程序來使得量子點更穩定且與期望應用之材料及/或處理要求相容。

量子點之尤其具有吸引力之應用領域係用於下一代發光二極體(LED)之研發。LED在現代生活中正變得愈來愈重要且可設想其在(例如)汽車照明、交通信號、一般照明及用於液晶顯示器(LCD)螢幕之背光單元(BLU)中具有成為量子點之一主要應用之潛力。LED背光LCD並非自發光的(不同於純LED系統)。存在使用LED背面照明LCD面板之若干方法，包括使用在面板後面之白色或RGB(紅色、綠色及藍色)

LED陣列及邊緣LED照明(其使用圍繞TV之內部框架之白色LED及光漫射面板以使光在LCD面板後面均勻傳播)。LED背光照明之變化提供不同益處。使用「白色」LED之LED背光照明產生饋光給個別LCD面板濾波器之更寬光譜源(類似於冷陰極螢光(CCFL)源)，此以較低成本產生比RGB LED更有限之顯示色域。LCD之邊緣LED照明允許更薄之外殼且LED背光LCD具有比電漿及CCFL電視更長之壽命及更好之能量效率。不同於CCFL背光，LED在其製造中不使用汞(環境污染物)。由於LED可比CCFL更快速地接通及切斷且可提供更高之光輸出，因此可達成極高對比度。其可產生深黑(LED切斷)及高亮度(LED接通)。

目前，LED裝置係由無機固態化合物半導體(例如AlGaAs (紅色)、AlGaInP (橙色-黃色-綠色)及AlGaInN (綠色-藍色))製得。然而，使用市售固態化合物半導體之混合物不能製造發射白光之固態LED。此外，難以藉由混合不同頻率之固態LED來產生「純」色彩。因此，當前用以產生所需色彩(包括白色)之色彩混合之主要方法係使用放置於固態LED之頂部上之磷光材料之組合，藉此磷光材料吸收來自LED之光(「一次光」)且然後以不同波長將其重新發射(「二次光」)，即，磷光材料將一次光下轉換為次級光。此外，使用藉由磷光體下轉換產生之白色LED導致比固態紅色-綠色-藍色LED之組合更低之成本且更簡單之裝置製造。

當前，用於下轉換應用之磷光材料吸收UV或主要藍色光並將其轉換為更長的波長，其中大多數磷光體當前使用以三價稀土摻雜之氧化物或鹵磷酸鹽。白光發射可藉由下述方式獲得：摻和在藍色、綠色及紅色區域中發射之磷光體與藍色或UV發射固態裝置之磷光體，亦即，藍色發光LED加上諸如 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 之綠色磷光體及諸如 SrSiEu^{2+} 之紅色磷光體、或UV發光LED加上諸如 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}; \text{Mu}^{2+}$ 之黃色磷

光體及藍綠色磷光體。白色LED亦可藉由組合藍色LED與黃色磷光體而製得，然而，在使用此技術時，色彩控制及演色性因缺乏LED與磷光體之可調諧性而較差。此外，習用LED磷光體技術使用之下轉換材料具有差的演色性(即，演色性指數(CRI) < 75)。

基於量子點之基本發光裝置已藉由將以膠狀產生之量子點包埋於光學上透明(或足夠透明) LED封裝介質(通常聚矽氧或丙烯酸酯)中並隨後將其置於固態LED之頂部來製得。量子點之使用潛在地具有一些優於使用更習用之磷光體之顯著優點，例如調諧發射波長之能力、強吸收性質及低散射(若量子點係單分散的)。

對於量子點在下一代發光裝置中之商業應用，量子點可併入LED封裝材料中，同時儘可能保持完全單分散且量子效率無顯著損失。迄今所開發之方法存在問題，此尤其由於當前LED封裝劑之性質。量子點可在調配於當前LED封裝劑中時聚集，從而降低量子點之光學性能。此外，甚至在量子點已併入LED封裝劑中後，氧氣仍可遷移穿過封裝劑到達量子點之表面，此可導致光氧化及由此量子產率(QY)之降低。

量子點(QD)可出於各種原因併入聚合物珠粒中。經標記之珠粒揭示於美國專利第7,674,844號及第7,544,725號中。多層塗佈之量子點珠粒闡述於美國公開案第2014/0264196號中且具有矽基表面殼體之量子點珠粒之製備闡述於美國公開案第2014/0264193號中。亦已開發量子點聚合物珠粒用於照明及顯示應用。將量子點併入珠粒中在處理、保護量子點免於光氧化及易於演色方面提供益處。然而，將量子點併入珠粒中之一有害效應係量子點之量子產率往往降低。

傳統上，QD珠粒係經由懸浮聚合藉由以下來製備：混合QD與含有作為單體之甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、作為交聯劑之三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTM)及作為光起始劑之苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲

醯基)氧化磷(IRGACURE® 819)之(甲基)丙烯酸酯樹脂，及使用UV-LED光來固化。儘管已藉由懸浮聚合成功地合成了明亮QD珠粒，但是由於所得珠粒大小較大，該等珠粒不適用於在許多應用中使用，例如照明及顯示應用。合成大小範圍低於50微米的小珠粒極具挑戰性且隨著珠粒大小減小，通常觀察到光致發光量子產率(QY)下降。

最近，已開發出用於製造用於照明及顯示應用之紅色及綠色二者之小($< 50 \mu\text{m}$)、明亮QD珠粒之簡易方法。該方法涉及添加TWEEN®聚山梨醇酯表面活性劑[ICI Americas公司]以及聚乙烯醇(PVOH)水溶液，此導致形成更小、更亮之珠粒。

該方法已經延伸以包括使用SPAN®表面活性劑[Croda International PLC] (一系列聚去水山梨醇酯表面活性劑)來代替TWEEN®表面活性劑。

在此一懸浮聚合中，可將包含未洗滌單體(例如，甲基丙烯酸月桂酯)、交聯劑(例如，三羥甲基丙烷甲基丙烯酸酯)及光起始劑(例如IRGACURE 819)之溶液添加至乾燥量子點以製得QD-樹脂溶液。可以約400 rpm至1000 rpm攪拌PVOH與表面活性劑(例如，TWEEN 80)之水溶液並在氮氣氣氛下注入QD-樹脂溶液。視情況，可添加表面活性劑至QD-樹脂溶液。可允許溶液平衡且然後藉由暴露於UV光固化。所得小的QD聚合物珠粒可藉由利用冷水及乙腈洗滌並在真空下乾燥來回收。

紅色發光及綠色發光QD珠粒二者均已藉由懸浮聚合成功合成，但尤其紅色珠粒之量子產率(QY)迄今為止仍低於大多數顯示應用所要求者。習用量子點聚合物珠粒亦對熱敏感，即，珠粒經加熱後量子點之量子產率顯著降低。此對於珠粒之後處理(例如原子層沈積(ALD)塗佈)施加限制，且可限制其處理至裝置中(例如將含有螢光珠粒之LED焊接至電路板)。

鑒於量子點之應用跨越此一寬範圍應用(包括但不限於基於量子點之發光裝置，例如顯示器背光單元(BLU))之顯著潛力，各群組已努力開展工作以開發用於增加量子點之穩定性以使其更明亮、壽命更長及/或對各種類型之處理條件較不敏感之方法。舉例而言，合理有效的基於量子點之發光裝置可在實驗室條件下基於當前公開方法製造。然而，在基於量子點之材料之開發及以經濟上可行之規模製造且提供足夠高的性能位準以滿足消費者需求之基於量子點之裝置(例如發光裝置)之方法方面仍存在顯著挑戰。

【發明內容】

已發現，將金屬硫醇配位聚合物添加至量子點珠粒及組合物中具有至少兩個明顯益處：1)與在無金屬硫醇聚合物之情形下所合成之珠粒及複合物相比，其顯著增加QY；及，2)納入金屬硫醇聚合物而製得之珠粒及複合物更加熱穩定，即，其加熱後保留其初始QY之較高比例。

本發明包含用以製備不含重金屬之量子點珠粒及複合物之方法，該方法使用有機金屬鋅硫化物聚合物(例如Zn-DDT (1-十二烷硫醇)聚合物)在其他習用合成方法中作為添加劑或使用金屬硫醇聚合物作為珠粒或複合物之聚合物基質。

藉由上述方法而不利用Zn-DDT聚合物來製造小的QD珠粒之先前嘗試產生之珠粒具有比利用Zn-DDT聚合物所合成之珠粒實質上低之亮度。

本發明之方法製得高度明亮之QD珠粒及複合物，其在加熱後保留其QY之較大部分。該等屬性對改良QD聚合物珠粒及複合物之性能產生實質影響。

低交聯、高度明亮之珠粒及複合物適用於製作用於顯示應用之膜。較高交聯之明亮珠粒適用於(例如)具有金屬氧化物表面塗層(例如

Al₂O₃)之ALD-塗佈，以降低水蒸氣透過率及其他氣體及液體之滲透性。此等經塗佈之珠粒亦可適用於顯示及照明應用。

由於添加某些類型之Zn-DDT (取決於所使用之具體合成途徑)至珠粒及複合物中降低發射光譜中峰值之半峰全幅值(FWHM)且降低通常在量子點併入至基質中時所觀察到之紅移之量，因此可產生經改良之演色性。

具有薄或不完整無機殼體之量子點或具有極高純度之量子點(且因此缺少大量過剩之穩定配體)在處置時顯示不可接受之光致發光量子產率之損失。此一直係將其併入至應用中(例如在顯示及照明應用中用作色彩轉換材料)之顯著阻礙。

含有量子點之複合物亦受益於金屬-硫醇聚合物之添加。舉例而言，用於產生用於顯示應用之量子點膜之兩相樹脂系統使用經固化以提供固體-固體最終膜之環氧外相與丙烯酸酯內相之液體-液體系統，當Zn-十二烷硫醇聚合物用作兩相樹脂系統之內相中量子點之主體材料時展現增強之穩定性及性能。

已開發出根據本發明之各種量子點-(金屬-硫醇聚合物)複合材料，且將其與各種外相型樹脂組合，並評估在膜中之性能及壽命。已證明，使用金屬-硫醇聚合物作為主體材料對於維持膜之外部量子效率以及在光應力下之邊緣進入穩定性及在熱應力下之黑暗進入穩定性係有益的。

應瞭解，教示之其他態樣對熟習此項技術者而言自以下闡述將變得顯而易見，其中各種實施例係以圖解說明方式顯示及闡述。

【圖式簡單說明】

圖1係一種具體鋅硫醇聚合物之預期結構。

圖2係根據本發明藉由懸浮/乳化聚合利用Zn-DDT來合成小QD珠粒之示意圖。

圖3A顯示背光單元(BLU)光譜且圖3B為根據本發明之具體膜之所得色域模擬。

【實施方式】

如上文所論述，具有薄或不完整無機殼體之量子點或具有足夠高純度之量子點(彼等缺少足夠大量過量之穩定配體者)當光激發時隨時間展現不可接受之發光強度之損失。此一直係其併入至商業應用中(例如在顯示及照明應用中用作色彩轉換材料)之顯著障礙。

已發現，與不使用金屬硫醇聚合物合成之量子點或組合物相比，將鋅硫醇聚合物添加至含有量子點之珠粒或複合材料中意外增加量子點珠粒或組合物之QY。此外，以納入金屬硫醇聚合物所製得之量子點複合物更加熱穩定。

鋅硫醇聚合物相對易於製備並併入至量子點中。先前技術之一種具體方法係由Su Chen、Chunhui Hu、Li Chen及Nanping Xu在*Chem Commun.*, 2007, 1919–1921中闡述。

當鋅硫醇聚合物包括於量子點珠粒及複合物之製備中時，觀察到極少或沒有溶液量子點量子產率(QY)之損失。將聚合物添加劑併入至含有QD之樹脂中有助於穩定光致發光(PL) QY，即，在其中具有經併入之金屬硫醇聚合物之珠粒及複合物中，PL QY損失較小。

本發明涉及藉由納入至量子點-(金屬-硫醇聚合物)珠粒及複合材料中來增強量子點對環境因素及處理條件之穩定性及隨後穩定化量子點在有效及穩定色彩下轉換應用中之用途。

Zn-十二烷硫醇聚合物對量子點之穩定性增強表明，若此聚合物在兩相樹脂系統之內相中用作量子點之主體材料，則可實現穩定性及性能之有益改良。

開發量子點-(金屬-硫醇聚合物)複合材料，且將其與各種外相型樹脂組合，並評估膜中量子點之性能及壽命。使用金屬-硫醇聚合物

作為主體材料證明對於維持膜之外部量子效率(EQE)以及光應力下之邊緣進入穩定性及熱應力下之黑暗進入穩定性係有益的。

本發明在使用金屬-硫醇配位聚合物作為量子點之主體以改良在處理成應用格式期間量子點之量子產率(QY)之維持方面亦有應用，在例示性情形中(但不限於此)為由通常預期將使量子點性能降格之侵蝕性極性聚合物製得之膜。

Zn-DDT聚合物可藉由各種技術合成且可使用配體之不同烷烴鏈長度。然而，每一合成路徑產生具有不同性質之材料。至本發明申請日期為止已知之產生最有用材料之合成路徑係如下所述。可改變每一前體之比率以產生具有不同性質之聚合物：

將無水乙酸鋅在100°C下於THERMINOL® 66 [SOLUTIA公司, 575 MARYVILLE CENTRE DRIVE, ST. LOUIS, MISSOURI 63141] (一種包含經修飾之三聯苯之合成熱傳遞流體)中脫氣1 hr。將溶液放置於惰性N₂氣氛下且使溫度升高至230°C並退火1 hr。1小時後，相對於無水乙酸鋅之使用量添加一定量之十二烷硫醇(Zn對S比率為1:0.9)。溶液保持退火1小時且然後冷卻至70°C。將溶液在70°C下利用等於THERMINOL 66之使用量之體積的丙酮沈澱。

Zn-DDT聚合物作為濃稠、蠟狀膨脹物沈澱出。此物質顯示可聯想到玉米澱粉於水中之剪切稠化性質。所產生之物質用丙酮洗滌且然後在90°C下於甲苯中溶解30分鐘。所產生之甲苯溶液係無色的且在冷卻至室溫時不發生沈澱。並非所有物質均可溶解於甲苯中。不可溶物質然後使用真空進行乾燥並隨後研磨成細粉末。

對於可溶於甲苯中之物質而言，以兩個體積當量之丙酮沈澱甲苯溶液。然後將經沈澱之物質離心且在丙酮中進行超音處理以去除甲苯。甲苯似乎對此物質具有親和力。然後將沈澱物溶解於環己烷中且用丙酮重新沈澱。此最終沈澱物然後在真空下乾燥並使用研杵及研鉢

研磨。將乾燥及壓碎製程重複三次，產生自由流動之白色固體。

分析及測試珠粒中不溶性及可溶性部分二者。一般而言，不可溶部分含有結晶物質且良好分配於習用珠粒樹脂(例如，LMA/TMPTM)中。可溶性Zn-DDT部分可用於此處未詳述之其他應用中。

已開發出使用前體二甲基丙烯酸鋅之替代合成路徑以改變Zn(DDT)聚合物之官能性：

將無水二甲基丙烯酸鋅在100°C下於THERMINOL 66中脫氣1 hr。然後將溶液放置在惰性氣氛(N₂)下且使溫度升高至230°C並退火1 hr。1小時後，相對於無水乙酸鋅之使用量添加一定量之十二烷-硫醇(Zn對S比率為1:0.9)。溶液保持退火1 hr且然後冷卻至70°C。

將溶液在70°C下利用等於THERMINOL之使用量體積的丙酮沈澱。此產生極細沈澱物，其完全不溶於先前所提及之任何溶劑。沈澱物用丙酮進一步洗滌以純化終產物。經洗滌之固體然後在真空下乾燥24 hr以產生極細、自由流動的灰白色粉末。

預期包括經官能化之烷烴硫醇在內之其他烷烴硫醇可應用於本發明中。舉例而言，DDT可在烷烴鏈之與硫醇基團相反之末端(或者，在具支鏈烷烴之情況下，在遠離硫醇基團之位置處)具有反應性官能基，該反應性官能基使得其交聯或鍵結至聚合物主體本身。

本發明之應用係在兩個範例(即，QD珠粒及含有QD之複合材料)中說明：

量子點珠粒

藉由懸浮聚合製造QD珠粒之合成程序係在圖2中以示意方式圖解說明。

實例1：使用Zn-DDT聚合物製備低交聯之小的明亮紅色珠粒

PVOH溶液之製備：聚乙烯醇(PVOH)水溶液係藉由將PVOH溶解

於去離子水中並攪拌過夜來製備。在珠粒合成之前，過濾PVOH溶液以去除任何未溶解之PVOH或灰塵粒子。將1% TWEEN® 80表面活性劑[CRODA AMERICAS LLC, 1209 ORANGE STREET, WILMINGTON DELAWARE 19801]添加於4% PVOH水溶液中。

Zn-DDT樹脂溶液之製備：為製備樹脂，將溶解於甲苯中之紅色基於InPZnS之合金量子點(13 mg/3 mL樹脂) [PLmax= 627 nm, FWHM = 56 nm, QY (稀釋，甲苯) = 80%]在惰性氣氛下轉移至含有攪拌棒之琥珀色玻璃小瓶中。在減壓及連續攪拌下去除甲苯。一旦去除所有可見痕跡之溶劑，即將殘留物在真空下加熱至40°C 達45分鐘以去除任何殘留溶劑。儲備溶液係藉由以下來製備：添加脫氣甲基丙烯酸月桂酯(LMA, 5.2 mL)及三甲基丙烷甲基丙烯酸酯交聯劑(TMPTM, 0.8 mL)至光起始劑混合物 IRGACURE® 819 起始劑(40 mg, 0.74 wt.%)及 IRGACURE 651 (40 mg, 0.74%) [BASF SE公司, CARL-BOSCH-STR. 38 LUDWIGSHAFEN GERMANY 67056]中。在黑暗中攪拌混合物以確保完全溶解。然後在惰性氣氛及黑暗條件下將所需量之儲備溶液添加至乾燥QD殘留物中以形成樹脂溶液。過夜攪拌樹脂溶液以確保QD之完全分散。第二天，將所需量之Zn-DDT粉末脫氣1 hr，然後將QD樹脂溶液添加至其中並攪拌過夜。

利用 Zn-DDT 製備 QD 珠粒：在 20 mL 玻璃小瓶中，將 PVOH/Tween 80 溶液(4/1 wt.%, 10 mL)在真空/氮氣循環下脫氣數小時。對於每一試驗而言，在 800 rpm 連續攪拌及 N₂ 下將 1 g 樹脂溶液注射至 PVOH/Tween 80 水溶液中。使溶液平衡 15 分鐘，然後在 UV LED 套組下固化 10 分鐘以形成 QD 珠粒。QD 珠粒隨後用水及乙腈洗滌，然後在真空下乾燥。表徵數據連同在真空中加熱超過 48 hr 後之 QY 一起呈現於圖 1 中。

表1. 低交聯珠粒1/0.154 LMA/TMPTM，如珠粒膜中通常所用。

樣品ID	Zn-DDT濃度%	QY %	PL	FWHM	80°C下加熱後之QY %
B361	0	48	639	58	27
B362	2.5	60	640	55	n/a
B363	5	62	639	53	45
B364	7.5	67	637	54	n/a
B365	10	69	634	53	58
B380	12.5	74	636	54	n/a
B381	15	73	637	54	58

表1中之數據說明珠粒之QY隨著Zn-DDT濃度之增加而增加。此外，FWHM減小且在珠粒中量子點之紅移量減小。表1中之數據亦說明以多於約10%之Zn-DDT聚合物製得之珠粒在加熱時保留顯著較高比例之初始QY。

如圖3中所示，Zn-DDT聚合物併入至珠粒中係隨著具有較高Zn-DDT負載之珠粒(樣品ID B364-365)沉降於小瓶之底部上而發生。然而，沒有或具有較少Zn-DDT之珠粒漂浮(樣品ID B361及B362)。有趣地，已發現具有5% Zn-DDT之珠粒將製得穩定膠態乳膠溶液。

實例2：使用Zn-DDT聚合物來製備較高交聯之明亮紅色珠粒

遵循類似於實例1之程序，唯使用TWEEN® 80表面活性劑(3 wt.%) [CRODA AMERICAS LLC, 1209 ORANGE STREET, WILMINGTON DELAWARE 19801]、1:0.5比率之LMA:TMPTM及1 wt.%之IRGACURE 819用於樹脂溶液製備。將3 mL Zn-DDT QD樹脂溶液注射至於250 mL Tornado反應容器中之脫氧PVOH溶液中。在800 RPM下平衡時間為5分鐘且固化時間為10分鐘。表徵數據係顯示於表2中。

表2. 在利用Al₂O₃進行ALD塗佈之前及之後較高交聯珠粒之細節。

珠粒ID	初始QY (%)	Zn-DDT濃度(%)	ALD之後之QY (%)	之後:之前比率
B199	41	0	15	0.37
B200	55	10	44	0.80
B201	62	20	56	0.90

表2中之數據展示，較高交聯珠粒之QY藉由增加Zn-DDT濃度而增加。表2亦說明在利用Al₂O₃進行ALD塗佈後，具有20% Zn-DDT之珠粒之QY保留初始QY之約90%。對於不含Zn-DDT之珠粒而言，在ALD塗佈後僅保留初始QY之37%。

含有QD之複合材料

量子點-(金屬-硫醇聚合物)複合材料之製備可藉由將兩種組份量子點與金屬-硫醇聚合物作為甲苯溶液混合、隨後藉由真空蒸餾去除甲苯來達成。此外，可添加散射劑(以幫助藍色光吸收及光提取)。使用Zn-十二烷硫醇聚合物來製備複合物之實例係在實例3中給出。在此情形中，所使用之金屬-硫醇聚合物係遵循文獻方法(S. Chen、C. Hu、L. Chen及N. Xu, *Chem. Commun.*, 2007, 1919)製備之Zn-十二烷硫醇聚合物。製備後，藉由螢光光譜法使用裝配有積分球配件之Hamamatsu光譜儀研究經碾磨粉末之光致發光(PL)光學性質。PL峰波長、發射峰之半峰全幅值(FWHM)及光致發光量子產率(PLQY)係使用450 nm之激發波長測定。實例數據呈現於表3中。

經碾磨複合物粉末之PLQY性能與其他固體形式(例如聚合化珠粒)相比有利，其中PLQY量測值往往由於自由基聚合誘發之損害及在珠粒合成期間所需之侵蝕性外相材料而低於70%。

表3. 量子點-(金屬-硫醇聚合物)複合材料樣品之實例光致發光PL、FWHM及PLQY數據。

樣品	稀釋甲苯QD規格			QD負載	QD複合材料			
	PL	FWHM	PLQY	(mg/g 聚合物)	PL	FWHM	PLQY	%Abs
1101+(<35 μ m)	528	45	77	35	535	45	74	20%
1129 (>35 μ m)	522	45	80	35	529	44	71	21%
1116 (>35 μ m)	524	44	79	35	533	43	68	22%
1116 (<35 μ m)	524	44	79	35	528	45	72	25%
1101+(>35 μ m)	528	45	77	35	536	44	74	20%
1129 (<35 μ m)	522	45	80	35	527	47	74	17%
1130 (<35 μ m)	634	53	83	8	642	57	85	19%
258A(<35 μ m)	631	51	78	8	635	55	68	19%
1130 (>35 μ m)	634	53	83	14	642	57	78	18%
1182 (<35 μ m)	525	43	78	35	530	44	63	11%
1183 (<35 μ m)	628	52	81	14	631	53	78	11%

為測試該等粉末之效用，使用小的、低功率LED在標準SMD 3528封裝中製備數個LED。用於製備此等LED之方法詳述於實例4中。在製備後，LED中複合物之外部量子效率(EQE)係藉由與使用相同Optocast 3553 UV-固化環氧樹脂而不存在任何複合材料所製備之空白LED (即，不含QD之LED)比較並在20 mA之正向電流下來測定。鑒於LED中之複合物具有極高吸光度，EQE相當好且遠好於利用直接分散於單獨Optocast UV及/或熱固化環氧中之量子點(其中該等量子點由於與極性樹脂之負相互作用而經受顯著淬火)可達成者。

表4. 併入至低功率、SMD 3528 LED中之量子點-(金屬-硫醇聚合物) 複合材料樣品之實例光致發光PL、FWHM及PLQY數據。

樣品ID	稀釋甲苯QD規格			QD負載 (mg/g聚合物)	經固化之Optocast LED			
	PL	FWHM	PLQY		PL	FWHM	EQE	%Abs
1101+(<35 μ m)	528	45	77	35	544	42	43	84%
1129 (>35 μ m)	522	45	80	35	541	40	55	81%
1116 (>35 μ m)	524	44	79	35	540	42	59	70%
1116 (<35 μ m)	524	44	79	35	536	42	54	64%
1101+(>35 μ m)	528	45	77	35	542	42	50	75%
1129 (<35 μ m)	522	45	80	35	538	41	48	79%
1130 (<35 μ m)	634	53	83	8	646	56	41	72%
258A(<35 μ m)	631	51	78	8	641	54	32	78%
1130 (>35 μ m)	634	53	83	14	644	56	57	60%
1182 (<35 μ m)	525	43	78	35	538	40	57	73%
1183 (<35 μ m)	628	52	81	14	635	54	65	47%

為進一步測試所製備複合物粉末之效用，將其分散於各種極性樹脂中，且藉由將樹脂夾入兩片障壁膜之間並藉由UV光暴露固化樹脂來製備發光膜。樹脂混合物製備及後續膜製備之實例係呈現於實例5中。製備之後，將膜切割成約14 x 18 mm之數片用於EQE及壽命應力測試量測。研究了數種極性樹脂，且在幾乎所有情況下，複合材料獲得之膜具有相對較高之EQE。樹脂及複合材料之量之細節以及膜EQE均呈現於表5中。在一系列樣品及樹脂中，所達成之最低EQE為41%，其中大多數樹脂獲得之膜具有49%之EQE。

表5. 複合物-樹脂調配物細節及所得膜EQE。

膜編碼	綠色QD 質量, mg	紅色QD 質量, mg	BaSO ₄ 質量	樹脂	樹脂質量, mg	EQE
403B	100	60	65	Epotek OG142	740	48%
404	100	60	65	Epotek OG142	500	48%
407A	100	60	65	訂製丙烯酸酯1	500	49%
407B	100	60	65	訂製丙烯酸酯1	500	49%
411A	110	41	65	訂製丙烯酸酯1	500	49%
411B	110	41	65	訂製丙烯酸酯2/ 訂製丙烯酸酯1	500	41%
412D	110	52	65	(75/25混合物)	500	47%
416A	110	52	65	訂製丙烯酸酯3	600	45%
416B	110	52	65	訂製丙烯酸酯4	600	50%
416C	110	52	65	Optocast 3553	600	46%
418A	172	98	73	訂製丙烯酸酯3	1600	52%
425A	520	300	0	訂製丙烯酸酯5	2400	47%
425B	541	315	0	訂製丙烯酸酯5	2400	48%
425C	568	340	0	訂製丙烯酸酯5	2400	49%

所使用樹脂之一些可商業購得。然而，一些係作為訂製調配物製備。不同樹脂調配物通常可描述為：

- 訂製丙烯酸酯1：具有雙官能單體之環氧丙烯酸酯樹脂
- 訂製丙烯酸酯2：低玻璃轉化溫度(T_g)丙烯酸酯樹脂
- 訂製丙烯酸酯3：具有雙官能單體之環氧丙烯酸酯樹脂
- 訂製丙烯酸酯4：高 T_g 丙烯酸酯樹脂
- 訂製丙烯酸酯5：具有雙官能單體之環氧丙烯酸酯樹脂

量子點-(金屬-硫醇聚合物)複合材料對性能維持之影響的進一步說明可在表6中看出，其中顯然使用固體QD-(金屬-硫醇聚合物)複合物之膜的EQE與彼等使用在液體單體內相中之QD者相比具有很大改

良。具體而言，產生低 T_g 丙烯酸酯之訂製丙烯酸酯2明顯損害液體單體內相性能，與當使用更溫和樹脂(例如訂製丙烯酸酯1)時之約40%之EQE相比，其產生13%之低EQE。此最可能係由於金屬-硫醇聚合物形成超疏水結構之能力[S. Chen、C. Hu、L. Chen及N. Xu, *Chem. Commun.*, 2007, 1919]，此在保護量子點免於外相樹脂中之有害組份方面極好。

表6. 當量子點併入金屬硫醇聚合物複合物中或固化前樹脂中之液體單體內相中時膜EQE之比較。

內相	外相	膜EQE
液體LMA/TMPTM	訂製丙烯酸酯 2	13%
QD-(金屬-硫醇聚合物)複合物固體	訂製丙烯酸酯 2	41%
液體LMA/TMPTM	訂製丙烯酸酯 1	38%
QD-(金屬-硫醇聚合物)複合物固體	訂製丙烯酸酯 1	49%

金屬-硫醇聚合物如何有助於保護量子點之進一步證據係藉由將樣品熱處理來提供。表7顯示樣品在熱處理之前及之後之PLQY量測值，且指示與具有經包埋量子點之其他類型之固體(在此情況下，丙烯酸酯珠粒)相比，複合物極好地維持PLQY性能。

表7. 熱處理丙烯酸酯珠粒與Zn-硫醇聚合物複合物固體之後之QY維持之比較。

珠粒	初始 PLQY	熱處理之後之PLQY	之前：之後比率
B199丙烯酸酯聚合物珠粒	41%	15%	0.37
QD-Zn/DDT聚合物複合物	79%	73%	0.92

為測試複合物在BLU作為色彩轉換材料之液晶顯示器(LCD)中之可用性，將QD-(金屬-硫醇聚合物)複合材料分散於不同樹脂中並製得夾層式膜，其中含有QD之層係夾於兩片障壁膜之間。製造之後，在

藍色BLU上測試膜在亮度及白點方面之性能，且使用針對紅色、綠色及藍色像素之液晶模組(LCM)透射光譜模擬可能色域性能。QD-(金屬-硫醇聚合物)複合物膜之實例光譜及隨後色域分別重現於圖3A及圖3B中。在此樣品膜(425B)之情形下，在550-尼特(nit) BLU上亮度為2280尼特且利用漫射器/BEF/DBEF光學膜堆疊。色域模擬係使用透射光譜來完成，該等透射光譜係自市售電視接收機測定且當應用於BLU數據時，給出與Digital Cinema Initiatives P3 (DCI-P3)標準具有96%之重疊之大色域。BLU白點(x,y)為0.267, 0.238，其在施加透射光譜後給出0.290, 0.296之期望白點。

進一步對於BLU性能數據，膜亦切割為更小之片(約19 mm x 14 mm)且經受設計為測試在加速使用條件下膜之性能之維持之數個不同壽命應力測試。在實際應用中，膜通常將暴露於BLU內之約3 mW/cm²至10 mW/cm²之藍光輻照度。如此，將膜利用在室溫下2.4 mW/cm²之輻照度(即時測試)及在60°C/90%相對濕度下106 mW/cm²之輻照度(加速測試)之輻照度及濕度進行應力測試。此外，其在60°C/90%相對濕度(RH)下經受黑暗測試。

在所有測試中，膜維持良好性能，此證明在即時測試中在2500 hr測試時程中性能未降格。在60°C/90% RH條件下，膜亦顯示相對良好之性能維持，當暴露於106 mW/cm²藍光應力下維持超過80%相對性能，且當在黑暗中受應力時，對於綠色發光量子點而言超過90%，且對於紅色發光量子點而言超過70%。重要的是，在黑暗測試中，不存在已在其他系統中證明係問題之邊緣進入之可見跡象。

實例3. 量子點-(金屬-硫醇聚合物)複合材料之製備。

將2毫升35 mg/mL濃度之綠色發光量子點(不含重金屬之半導體奈米粒子)之甲苯溶液添加至14 mL冰乙酸中。藉由離心分離所得沈澱物並棄掉上清液。將所收集之固體用乙腈沖洗且然後溶解於正己烷中

並離心。棄掉任何剩餘未溶解之固體並將己烷溶液轉移至分液漏斗。添加乙腈(15mL)並晃動漏斗。相分離後，棄掉極性層。將此提取製程再重複2次，以產生在分液漏斗玻璃上之塗層及兩個無色液體相，棄掉該等液體相。再次用乙腈沖洗該塗層。若洗滌液為酸性，則再次沖洗塗層直至沖洗溶劑經測試pH大約中性為止。最後，將塗層溶解在甲苯(3 mL)中。

單獨地，將1 g Zn-十二烷硫醇聚合物溶解於甲苯(10 mL)中並與1 mL以上所製備之量子點溶液混合。添加硫酸鋇粉末(70 mg)並超音處理混合物。將所得懸浮液在真空中蒸發至乾燥，以產生黃色固體，將其放置在氬氣下。然後使用冷凍乾燥技術去除痕量溶劑。利用液氮冷卻樣品，在減壓下放置若干分鐘，使其緩慢回至室溫(其在減壓下放置若干分鐘之位置處)，然後用氬氣氣氛回填。將該循環重複至少5次直至獲得自由流動固體為止。然後將樣品轉移至惰性氣氛手套箱中，在此以瑪瑙研杵及研鉢研磨樣品並使其穿過35微米篩進行篩分，以獲得自由流動、高度發光之粉末。

實例4. 測試LED之製備

將經研磨及篩分之QD-(Zn-十二烷硫醇聚合物)-BaSO₄複合材料(9 mg)稱量於乾淨玻璃小瓶中。添加UV固化環氧Optocast 3553 (120 μL)並充分混合懸浮液。小體積(3 μL)之懸浮液沈積於3528 LED封裝之空孔中，且藉由暴露於UV光(360 nm, 170 mW/cm², 64秒)固化樹脂。

實例5. 發光複合物膜之製備。

在惰性氣氛手套箱中將樣品1116 (172 mg)、樣品1130 (98 mg)及BaSO₄稱量於乾淨的琥珀色小瓶中。添加基於環氧-丙烯酸酯之樹脂(800 mg)並用乾淨的金屬抹刀將混合物充分混合直至獲得色彩均勻之黏性混合物為止。然後將小瓶蓋上蓋子並自手套箱中移除，且在黃光下將其分配至具有約10⁻² g/m²/天之透氧率(OTR)之基於PET之障壁膜

之障壁側上。將另一片障壁膜以障壁側朝向樹脂置於樹脂頂部上，且牽拉夾層穿過軋輥以使樹脂鋪展並界定膜厚度。此步驟之後，將膜放置在UV固化爐中30秒，在此遞送約800 mJ之劑量且膜完全固化。

優點

在複合材料中使用金屬-硫醇配位聚合物作為量子點之主體具有若干優點。首先，聚合物與量子點間存在強相互作用，使得當與聚合物相互作用時量子點極其穩定且聚合物保護量子點免於諸如起始劑及極性外相組份之有害外部試劑。第二，可將複合物製備成固體，以使得膜之後續演色相對簡單且僅涉及稱重不同粉末，隨後使其與外相樹脂混合。第三，有不同色彩之固體複合物當混入外相樹脂中時將不會混合，此使得演色簡單。最後，由於沒有固化步驟且量子點簡單地包埋於主體基質中，因此不存在因固化而對量子點之損害所導致之性能損失。

上述呈現體現本發明原理之系統之具體實施例。熟習此項技術者將能夠設想出即使在本文中並未明確揭示但體現彼等原理並因此在本發明範圍內之替代及變化。儘管已顯示並闡述本發明之具體實施例，但其並不意欲限制本專利之範圍。熟習此項技術者應理解，可在不背離如以下申請專利範圍字面上及等效地涵蓋之本發明範圍之情況下進行各種改變及修改。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：105106604

※ 申請日：105/03/03

C09K 11/08 (2006.01)

※IPC 分類：C09K 11/02 (2006.01)

C08G 79/00 (2006.01)

H01L 33/06 (2010.01)

【發明名稱】

以金屬硫醇聚合物穩定化的量子點

QUANTUM DOTS STABILIZED WITH A METAL THIOL
POLYMER

【中文】

物質之組合物包含複數個量子點及用於穩定該等量子點之金屬硫醇聚合物。在某些實施例中，該金屬硫醇聚合物為鋅硫醇聚合物。該鋅硫醇聚合物可係烷烴硫醇鋅。該烷烴硫醇鋅可係十二烷硫醇鋅 (Zn-DDT)。包含複數個量子點及金屬硫醇聚合物之組合物可與一或多種額外聚合物一起調配為含有量子點之珠粒或含有量子點之複合材料，例如，多層膜。

【英文】

A composition of matter comprises a plurality of quantum dots and a metal thiol polymer that acts to stabilize the quantum dots. In certain embodiments, the metal thiol polymer is a zinc thiol polymer. The zinc thiol polymer may be a zinc alkanethiolate. The zinc alkanethiolate may be zinc dodecanethiolate (Zn-DDT). A composition comprising a plurality of quantum dots and a metal thiol polymer may be formulated with one or more additional polymers as a quantum dot-containing bead or as a quantum dot-containing composite material – e.g., a multilayer film.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種物質之組合物，其包含以下各項之混合物：
 複數個紅色發光量子點；
 複數個綠色發光量子點；及
 烷烴硫醇鋅聚合物。
2. 如請求項1之組合物，其中該烷烴硫醇鋅係十二烷硫醇鋅(Zn-DDT)。
3. 如請求項1之組合物，其進一步包含不同於該烷烴硫醇鋅聚合物之樹脂材料。
4. 如請求項1之組合物，其調配為乾燥粉末。
5. 如請求項1之組合物，其調配為溶液。
6. 一種物質之組合物，其包含以下各項：
 包含複數個珠粒之粉末，其中每一珠粒包含：
 十二烷硫醇鋅(Zn-DDT)；及
 量子點奈米粒子群體。
7. 如請求項6之組合物，其中每一珠粒含有至少約10重量% Zn-DDT。
8. 如請求項6之組合物，其中每一珠粒含有至少約20重量% Zn-DDT。
9. 如請求項6之組合物，其進一步包含：
 佈置於每一珠粒上之表面塗層，該表面塗層包含至少一個表面塗層。
10. 如請求項9之組合物，其中每一表面塗層基本上由一或多個塗層材料之單層組成。
11. 如請求項6之組合物，其中該表面塗層係無機材料。

12. 如請求項6之組合物，其中該表面塗層係金屬氧化物。
13. 如請求項6之組合物，其中該表面塗層係氧化鋁或氧化矽。
14. 如請求項6之組合物，其中該表面塗層係聚合的。
15. 如請求項6之組合物，其中該表面塗層係烷氧化物合金聚合物。
16. 如請求項6之組合物，其中該等量子點奈米粒子包含銻及磷。
17. 如請求項6之組合物，其中該等量子點奈米粒子基本上不含鎘。
18. 如請求項6之組合物，其中該表面塗層包含兩個或多個包含不同材料之表面塗層。
19. 如請求項6之組合物，其中每一珠粒包含約1000個至約10,000個奈米粒子。
20. 如請求項6之組合物，其中每一珠粒包含約10,000個至約100,000個量子點奈米粒子。
21. 一種用於製備量子點珠粒之方法，其包含：
 - 製備包含可聚合單體、交聯劑及聚合光起始劑之第一溶液；
 - 將量子點分散在該第一溶液中以產生第二溶液；
 - 混合該第二溶液與十二烷硫醇鋅(Zn-DDT)聚合物以產生第三溶液；
 - 在連續攪拌下添加該第三溶液至聚乙烯醇與表面活性劑之水溶液以形成第四溶液；及，
 - 將該第四溶液暴露於紫外光以形成量子點珠粒。
22. 一種複合材料，其包含：
 - 複數個紅色發光量子點；
 - 複數個綠色發光量子點；
 - 樹脂；及
 - 烷烴硫醇鋅聚合物。
23. 如請求項22之複合材料，其中該烷烴硫醇鋅係十二烷硫醇鋅(Zn-

DDT)。

24. 如請求項22之複合材料，其中該樹脂包含具有雙官能單體之環氧丙烯酸酯樹脂。
25. 如請求項22之複合材料，其中該樹脂包含低 T_g 丙烯酸酯樹脂。
26. 如請求項22之複合材料，其中該樹脂包含高 T_g 丙烯酸酯樹脂。
27. 一種複合材料，其包含：
 - 包埋於包含烷烴硫醇鋅聚合物之樹脂中之複數個紅色發光量子點與複數個綠色發光量子點，
 - 其中包埋於該樹脂中包含該烷烴硫醇鋅聚合物之該等量子點係呈經碾磨複合物粉末之形式。
28. 如請求項27之複合材料，其中該烷烴硫醇鋅聚合物係十二烷硫醇鋅(Zn-DDT)。
29. 一種複合物膜，其包含：
 - 第一障壁層；
 - 第二障壁層；
 - 包埋於包含十二烷硫醇鋅(Zn-DDT)聚合物之樹脂中之量子點層，其佈置於該第一障壁層與該第二障壁層之間。
30. 如請求項29之複合物膜，其中該第一障壁層及該第二障壁層實質上不可滲透氧及水蒸氣。
31. 一種用於製備十二烷硫醇鋅(Zn-DDT)聚合物之方法，其包含：
 - 添加乙酸鋅或二甲基丙烯酸鋅至合成熱傳遞流體以形成第一溶液；
 - 使該第一溶液在惰性氣氛下退火；然後，
 - 相對於所用乙酸鋅或二甲基丙烯酸鋅之量以一定量添加十二烷硫醇至該第一溶液，以提供第二溶液；
 - 使該第二溶液退火；

冷卻該第二溶液；

添加非溶劑以沈澱Zn-DDT聚合物；

在非極性溶劑中溶解該經沈澱之Zn-DDT聚合物以產生第三溶液及不可溶物質；及，

乾燥該不可溶物質。

32. 如請求項31之方法，其中相對於所用乙酸鋅或二甲基丙烯酸鋅之量以一定量添加十二烷硫醇至該第一溶液中以提供第二溶液包含以使得該第二溶液具有約1:0.9之Zn對S比率之量添加十二烷硫醇。