



(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 I723092 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：105139924

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 02 日

(51) Int. Cl. : *H01L51/50 (2006.01)*
H01L33/04 (2010.01)
G02F1/015 (2006.01)

H01L33/26 (2010.01)
H01L33/44 (2010.01)

(30) 優先權：2015/12/02 美國

62/262,221

(71) 申請人：美商奈米系統股份有限公司 (美國) NANOSYS, INC. (US)
美國

(72) 發明人：哈洛夫 傑生 HARTLOVE, JASON (US)；哈德夫 維拉爾 HARDEV, VEERAL (US)；關氏海 KAN, SHIHAI (CN)；陳 建 CHEN, JIAN (US)；雅馬納加 傑伊 YAMANAGA, JAY (US)；怡潘 克里斯坦 IPPEN, CHRISTIAN (DE)；郭 文卓 GUO, WENZHUO (US)；霍茨 查理斯 HOTZ, CHARLES (US)；威爾森 羅伯特 E WILSON, ROBERT E. (US)

(74) 代理人：惲軼群；劉法正

(56) 參考文獻：

TW 201442942A

US 2013/0345458A1

US 2015/0109814A1

US 2015/00110029A1

審查人員：陳建銘

申請專利範圍項數：37 項 圖式數：10 共 72 頁

(54) 名稱

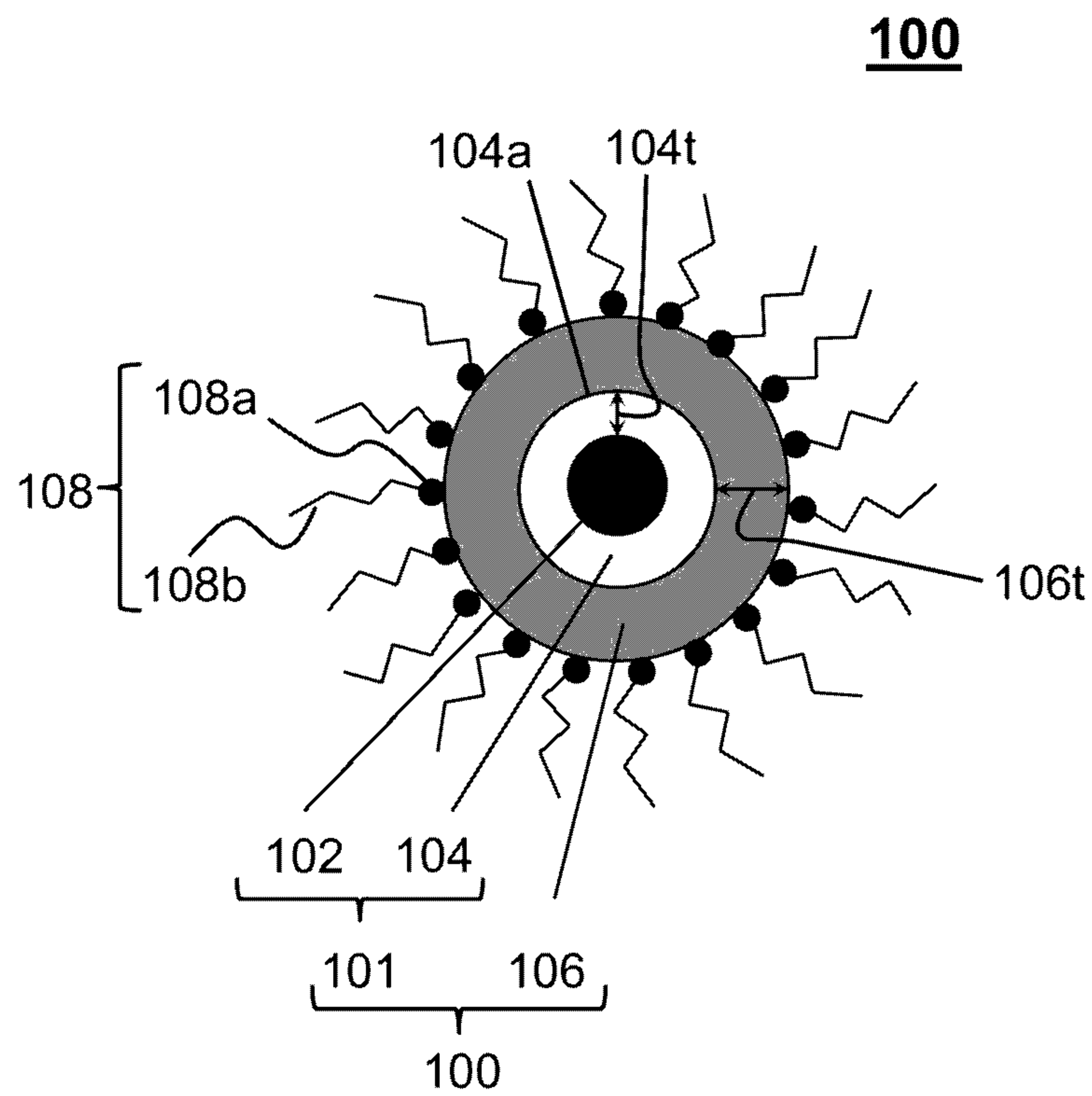
量子點封裝技術

(57) 摘要

在此描述的是量子點以及製造量子點之方法。方法開始於形成具有核心-殼結構以及該殼結構上帶有多個配位體之量子點。該方法包括用多個第二配位體交換該多個配位體。該多個第二配位體與該多個第一配位體相比，對該殼結構具有較弱的結合親和力。之後用水解烷氧矽烷交換該多個第二配位體，於該殼結構之表面上形成單層的水解烷氧矽烷。該方法包括使用該水解烷氧矽烷作為成核中心，在該殼結構周圍形成阻障層。

Quantum dots and methods of making quantum dots are described. A method begins with forming quantum dots having a core-shell structure with a plurality of ligands on the shell structure. The method includes exchanging the plurality of ligands with a plurality of second ligands. The plurality of second ligands have a weaker binding affinity to the shell structure than the plurality of first ligands. The plurality of second ligands are then exchanged with hydrolyzed alkoxy silane to form a monolayer of hydrolyzed alkoxy silane on a surface of the shell structure. The method includes forming a barrier layer around the shell structure by using the hydrolyzed alkoxy silane as a nucleation center.

指定代表圖：



符號簡單說明：

100 . . . 阻障層塗覆的量子點(QD)

101 . . . 核心-殼量子點(QD)

102 . . . 核心

104 . . . 殼

104a . . . 外表面

104t . . . 厚度

106 . . . 阻障層

106t . . . 厚度

108 . . . 界面活性劑

108a . . . 極性頭

108b . . . 非極性尾

【圖1】



申請日：105年12月2日

I723092請案號：105139924

IPC分類：H01L 51/50 (2006.01)
H01L 33/26 (2010.01)
H01L 33/04 (2010.01)
H01L 33/44 (2010.01)
G02F 1/015 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

量子點封裝技術

【英文發明名稱】

QUANTUM DOT ENCAPSULATION TECHNIQUES

【中文】

在此描述的是量子點以及製造量子點之方法。方法開始於形成具有核心-殼結構以及該殼結構上帶有多個配位體之量子點。該方法包括用多個第二配位體交換該多個配位體。該多個第二配位體與該多個第一配位體相比，對該殼結構具有較弱的結合親和力。之後用水解烷氧矽烷交換該多個第二配位體，於該殼結構之表面上形成單層的水解烷氧矽烷。該方法包括使用該水解烷氧矽烷作為成核中心，在該殼結構周圍形成阻障層。

【英文】

Quantum dots and methods of making quantum dots are described. A method begins with forming quantum dots having a core-shell structure with a plurality of ligands on the shell structure. The method includes exchanging the plurality of ligands with a plurality of second ligands. The plurality of second ligands have a weaker binding affinity to the shell structure than the plurality of first ligands. The plurality of second ligands are then exchanged with hydrolyzed alkoxy silane to form a monolayer of hydrolyzed alkoxy silane on a surface of the shell structure. The method includes forming a barrier layer around the shell structure by using the hydrolyzed alkoxy silane as a nucleation center.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100...阻障層塗覆的量子點 (QD)

101...核心-殼量子點 (QD)

102...核心

104...殼

104a...外表面

104t...厚度

106...阻障層

106t...厚度

108...界面活性劑

108a...極性頭

108b...非極性尾

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

量子點封裝技術

【英文發明名稱】

QUANTUM DOT ENCAPSULATION TECHNIQUES

【技術領域】

【0001】本申請案合併在2015年12月2日提申之美國臨時申請案第62/262,221號之全部內容以為參考。

【0002】本申請案有關一種包括含核心-殼結構之高亮度量子點(QDs)之顯示裝置。

【先前技術】

【0003】量子點(QDs)具有發出窄線寬單光譜峰之光的能力，可製造出高度飽和的顏色。發射波長可根據QDs的尺寸來調整。這種調整發射波長之能力，使得顯示器工程師可定制設計光譜，使顯示器之效率以及顏色性能最大化。

【0004】QDs之尺寸依賴特性可用於產生QD薄膜。QD薄膜可用作顯示裝置中之顏色向下轉換層。在發光顯示器中使用顏色向下轉換層，可在光通過彩色濾光片之前將白光向下轉換成較紅色的光、綠色的光或二者而改善系統效率。顏色向下轉換層之此種使用，可減少因過濾而引起之光能損失。

【0005】QDs因其等之寬的吸收以及窄的發射光譜而可用作為轉換材料。因為在約 $3\mu\text{m}$ - $6\mu\text{m}$ 之非常薄的顏

色向下轉換層中，這種應用所需的QDs的密度非常高，故當QDs於薄QD薄膜中彼此被緊密排列時，使用當前之方法製得之QDs會遇到其等之光學特性淬滅之問題。因此，使用QD薄膜作為顏色向下轉換層之當前基於QD之顯示裝置，遇到低量子產率(QY)之問題。

【發明內容】

【0006】據此，需要提高顯示裝置的品質。在此揭示的是可用於克服以上所提及有關顯示裝置之限制之具體例。

【0007】根據一具體例，製造磷化銮量子點之方法包含形成具有核心-殼結構以及該殼結構上帶有多個配位體之量子點。該方法包含用多個第二配位體交換該多個配位體。該多個第二配位體與該多個第一配位體相比，對該殼結構具有較弱的結合親和力。之後用水解烷氧矽烷交換該多個第二配位體，在該殼結構之表面上形成單層的水解烷氧矽烷。該方法包含使用該水解烷氧矽烷作為成核中心，在該殼結構周圍形成阻障層。

【0008】根據一具體例，該多個第一配位體包括羧酸。

【0009】根據一具體例，該多個第一配位體包含烷硫醇。

【0010】根據一具體例，該多個第二配位體包含油胺。

【0011】根據一具體例，該多個第二配位體包含脂

族胺。

【0012】根據一具體例，該多個第二配位體包含烷基膦。

【0013】根據一具體例，該多個第二配位體包含聚乙二醇烷基醚或聚乙二醇芳基醚。

【0014】根據一具體例，該阻障層包含氧化物。

【0015】根據一具體例，該阻障層包含二氧化矽。

【0016】根據一具體例，量子點薄膜包括量子點，在此各量子點包括核心-殼結構以及透光疏水性阻障層。該核心-殼結構具有一包括磷化銦(InP)之核心與一圍繞該核心包括硫化鋅(ZnS)或硒化鋅(ZnSe)之殼。該透光疏水性阻障層安置在該核心-殼結構上，以及僅圍繞單一個量子點。該量子點薄膜亦包括設計用於收容該量子點以及與該透光疏水性阻障層接觸之基質材料。

【0017】根據一具體例，該透光疏水性阻障層包含氧化物。

【0018】根據一具體例，該透光疏水性阻障層包含二氧化矽。

【0019】根據一具體例，該量子點薄膜另外包括安置在該透光疏水性阻障層之外表面上之界面活性劑。

【0020】根據一具體例，該基質材料包括可擠出材料。

【0021】根據一具體例，該基質材料包括亮度增強薄膜。

【0022】根據一具體例，該基質材料包括聚合物塑膠薄膜。

【0023】根據一具體例，該量子點薄膜包括一範圍從約70 μm 至約40 μm 之厚度。

【0024】根據一具體例，顯示裝置包括一在操作期間會發射寬帶輻射之有機層，以及一安置在該有機層上之量子點薄膜。該量子點薄膜包括量子點，其設計用於吸收寬帶輻射中小於一主發射峰波長之波長，以及作出反應於該主發射峰波長發射。各該量子點具有一包括磷化銦(InP)之核心與一圍繞該核心包括硫化鋅(ZnS)或硒化鋅(ZnSe)之殼，以及一圍繞該殼之疏水性阻障層，如此該疏水性阻障層僅圍繞單一個量子點。該量子點薄膜另外包括一設計用於收容該阻障層塗覆的量子點以及與該疏水性阻障層接觸之基質材料。該顯示裝置另外包括一光學元件，其被安置在該量子點薄膜上，設計用於阻斷該寬帶輻射中大於該主發射峰波長之另一組波長。

【0025】根據一具體例，該疏水性阻障層是設計用於在一個量子點的殼與其它和該一個量子點接觸之量子點的殼之間提供一距離，以防止凝集。

【0026】根據一具體例，該相鄰的阻障層塗覆的量子點間之距離相等或大於福斯特(Forster)半徑。

【0027】根據一具體例，該有機層、該量子點薄膜以及該光學元件是該顯示裝置之像素單元之一部分。

【0028】根據一具體例，該光學元件是彩色濾光

片。

【0029】根據一具體例，該疏水性阻障層包括氧化物。

【0030】根據一具體例，該疏水性阻障層包括二氧化矽。

【0031】根據一具體例，發光二極體(LED)裝置包括一光源單元、一安置在該光源單元上之量子點薄膜以及一安置在該量子點薄膜上之光學元件。

【0032】根據一具體例，一種製造該阻障層塗覆的量子點之方法，包括使用界面活性劑形成一反微胞溶液，使量子點併入該反微胞中，在該量子點上個別地塗覆一阻障層，形成該阻障層塗覆的量子點，以及進行酸蝕刻處理該阻障層塗覆的量子點。

【0033】根據一具體例，該方法另外包括在進行該酸蝕刻處理後，分離帶有該反微胞之界面活性劑於該阻障層上之阻障層塗覆的量子點。

【0034】根據一具體例，該使該量子點併入該反微胞中，包括形成該量子點與該反微胞溶液之第一混合物。

【0035】根據一具體例，該在該量子點上個別地塗覆一阻障層，包括形成一前趨物與該第一混合物之第二混合物以及形成一催化劑與該第二混合物之第三混合物。

【0036】根據一具體例，該進行酸蝕刻處理該阻障層塗覆的量子點，包括形成酸與該第三混合物之第四混合物。

【0037】根據一具體例，該進行酸蝕刻處理該阻障層量子點，包括選擇性地移除該催化劑以及形成酸與該第三混合物之第四混合物。

【0038】根據一具體例，該酸包括醋酸、氫氟酸、硝酸或脂肪酸。

【0039】根據一具體例，該阻障層塗覆的量子點具有介於50%至約70%之間之量子產率。

【0040】根據一具體例，製造量子點薄膜之方法包括形成阻障層塗覆的量子點，形成該阻障層量子點與一基質材料之均質混合物，以及在該阻障層塗覆的量子點以及基質材料上進行擠出製程。

【0041】根據一具體例，該進行擠出製程包括將該均質混合物引入一進料斗，透過一狹槽模頭擠出一具有該阻障層塗覆的量子點以及該基質材料之薄膜，以及使該擠出薄膜通過冷卻輓。

【0042】根據一具體例，該基質材料包括可擠出材料。

【0043】根據一具體例，該基質材料包括聚合物塑膠薄膜。

【0044】根據一具體例，該量子點薄膜包括一範圍從約70 μm 至約40 μm 之厚度。

【0045】將參照所附之圖式，詳細說明本發明之另外的特徵以及優點以及本發明之各種具體例之結構與操作。應注意，本發明不限於在此所述之特定具體例。此等

具體例在此僅出於說明的目的而呈現。根據在此之教示，額外的具體例對熟悉此技藝之人士而言是顯而易見的。

【圖式簡單說明】

【0046】所附之圖式，其在此併入形成本說明書之一部分，說明本發明之具體例，以及與說明內容一起進一步用於解釋本發明之具體例之原理，以便使熟悉此技藝之人士可製造以及使用本發明之具體例。

【0047】圖1說明根據一具體例之阻障層塗覆的QD之橫截面結構。

【0048】圖2A-2B說明根據一具體例之形成核心-殼QDs之過程。

【0049】圖3A-3C說明根據一具體例之形成阻礙層塗覆的QDs之過程。

【0050】圖4A-4C說明根據一具體例之磷化銮QDs上之配位體交換之過程。

【0051】圖5A-5D說明根據一具體例之阻障層塗覆的磷化銮QDs之穿透電子顯微照片。

【0052】圖6是根據一具體例之用於形成QDs之流程圖。

【0053】圖7是根據一具體例之用於進行配位體交換之流程圖。

【0054】圖8說明根據一具體例之QD薄膜。

【0055】圖8A說明根據一具體例之形成QD薄膜之方法。

【0056】圖8B說明根據一具體例圖8之QD薄膜之橫截面視圖。

【0057】圖9說明根據一具體例之顯示裝置之顯示面板之橫截面視圖。

【0058】圖10說明根據一具體例之顯示裝置之基於QD薄膜之像素單元之分解橫截面視圖概要圖。

【0059】以下之詳細的說明結合圖式(其中相同的參考字符標識相應的元件)時，將使得本發明之特徵以及優點變得更清楚明瞭。在圖式中，相似的參考編號通常意指一致、功能相似和/或結構相似之元件。元件第一次出現之圖式，由相應的參考編號之最左邊的數字指出。除非另外指出，否則揭示內容從頭到尾所提供之圖式不應被解釋為按比例之圖式。

【實施方式】

【0060】雖然可能討論到特定的構形以及配置，但應理解，此僅為例示說明之目的。熟悉此技藝之人士應能辨識出其它在不逸離本發明之技藝思想之情況下可使用之構形以及配置。對熟悉此技藝之人士而言，此發明亦可使用於各種除了該等在此特別提及的之外之其它的應用。

【0061】應注意，說明書中之“一種具體例”、“一具體例”、“一範例具體例”等等之引用，指的是所述之具體例可包括特定特徵、結構或特性，但每個具體例不必然包含該特定特徵、結構或特性。再者，此短語不必然指著相同的具體例。另外，當結合一具體例描述特定特徵、結構

或特性時，結合其它具體例來實現這樣的特徵、結構或特性是在本技術領域人士的知識範圍內，無論是否明確描述。

【0062】 在此說明中所有描述數量、材料之比率、材料之物理特性和/或用途之數字，除非有另外指明，否則應理解為已經過“約”一字之修飾。

【0063】 在此使用之術語“約”，表示給定數量之值可在該值之 $\pm 10\%$ 上下變化，或任擇地該值之 $\pm 5\%$ 上下變化，或在一些具體例中，所述值之 $\pm 1\%$ 上下變化。例如，“約100nm”涵蓋90nm至110nm (包括90nm和110nm)之尺寸範圍。

【0064】 在此使用之術語“形成反應混合物”或“形成混合物”，意指將至少兩種組份於適合該等組份彼此反應並形成第三組份之條件下之容器中結合。

【0065】 在此使用之術語“奈米結構”意指具有至少一個區域或特徵尺寸之尺寸小於約500nm之結構。在一些具體例中，該奈米結構具有小於約200nm、小於約100nm、小於約50nm、小於約20nm或小於約10nm之尺寸。典型地，該區域或特徵尺寸是沿著該結構之最小軸。此結構之例子包括奈米線、奈米棒、奈米管、枝狀奈米結構、奈米四足、三足、二足、奈米晶體、奈米點、QDs、奈米粒子等等。奈米結構可為如實質上結晶的、實質上單晶的、多晶的、非晶形的或其等之組合。在一些具體例中，該奈米結構之三個維度中之每一個具有尺寸小於約

500nm、小於約200nm、小於約100nm、小於約50nm、小於約20nm或小於約10nm。

【0066】在此使用之術語“QD”或“奈米晶體”意指實質上單晶的奈米結構。單晶具有至少一個區域或特徵尺寸之尺寸小於約500nm，且小至小於約1nm之量級。熟悉此技藝之人士應能輕易地了解術語“奈米晶體”、“QD”、“奈米點”以及“點”代表類似的結構以及在此可交換使用。本發明亦涵蓋使用多晶的或非晶形的奈米晶體。

【0067】談到奈米結構時使用之術語“異質結構”，是指以至少二種不同的和/或可區別的材料類型為特徵之奈米結構。典型地，該奈米結構之一個區域包含第一材料類型，而該奈米結構之第二區域包含第二材料類型。在某些具體例中，該奈米結構包含一具第一材料之核心以及至少一種具第二(或第三等等)材料之殼，在此該不同的材料類型是繞著例如奈米線之長軸、枝狀奈米線之一臂的長軸或奈米晶體之中心徑向分佈。殼可以但不需完全蓋住相鄰材料才被視為殼，或在奈米結構方面才被視為異質結構；例如，特徵為一材料之核心上覆蓋有第二材料之小島之奈米晶體，即為一種異質結構。在其它具體例中，不同的材料類型分佈在奈米結構內之不同的位置；如，沿著奈米線之主(長)軸或沿著枝狀奈米線之臂的長軸。異質結構內之不同的區域可包含完全不同的材料，或者是該不同的區域可包含具有不同摻雜物或不同濃度之相同摻雜物之基材(如，矽)。

【0068】在此使用之術語，奈米結構之“直徑”，指的是垂直於奈米結構之第一軸之橫截面之直徑，在此該第一軸相對於第二以及第三軸具有最大的長度差(第二以及第三軸是二個長度彼此最相近之軸)。第一軸不一定是奈米結構之最長軸；如，對碟形奈米結構而言，橫截面可能是垂直於該碟之短縱向軸之實質上圓形的橫截面。在橫截面不是圓形之情況下，直徑是橫截面之主軸與次軸之平均值。對於細長或高縱橫比之奈米結構，諸如奈米線，直徑是測量橫跨垂直於奈米線之最長軸之橫截面。至於球形奈米結構，直徑是從一邊穿過球形之中心測量至另一邊。

【0069】術語“結晶的”或“實質上結晶的”當用於奈米結構時，意指該奈米結構典型地在結構之一或多個維度上展現出長程有序。熟悉此技藝之人士應可理解，術語“長程有序”將取決於特定奈米結構之絕對尺寸，因為單晶體之排序不能超出該晶體之邊界。在此情況下，“長程有序”將意指在奈米結構之至少主維度上實質上有序。在一些情況下，奈米結構可能帶有氧化物或其它塗層，或可能由核心與至少一種殼構成。在此等情況下，應可理解的是，氧化物、殼或其它塗層可能，但不一定，展現此排序(如，其可能為非晶形的、多晶的或其它)。在此情況下，“結晶的”、“實質上結晶的”、“實質上單晶的”或“單晶的”一詞，意指奈米結構之中心核心(排除塗層或殼)。在此使用之術語“結晶的”或“實質上結晶的”意圖亦涵蓋包含各種缺失、堆疊層錯、原子取代等等之結構，只要結構

展現出實質上長程有序即可(如，有序超過奈米結構或其核心的至少一個軸的長度的至少約80%)。此外，應可理解，核心與奈米結構外面之間或核心與相鄰殼之間或殼與第二相鄰殼之間之界面可包含非結晶區域，且甚至可為非晶形的。這不防礙奈米結構成為在此所定義之結晶或實質上結晶的。

【0070】術語“單晶的”當用在奈米結構時，意指該奈米結構實質上是結晶的，且基本上包含單晶。當用在包含核心與一或多種殼之奈米結構異質結構時，“單晶的”指的是該核心是實質上結晶的，且基本上包含單晶。

【0071】在此使用之術語“配位體”指的是一種能夠如透過與奈米結構表面之共價、離子、凡得瓦力或其它分子交互反應而與奈米結構之一或多個面(不管弱或強)交互反應之分子。

【0072】在此使用之術語“量子產率”(或QY)意指如奈米結構或奈米結構群發射之光子對吸收之光子的比率。如此技術所知的，量子產率典型地是經由使用具有已知量子產率值之定性清楚的標準樣品之比較方法而定。

【0073】在此使用之術語“主發射峰波長”指的是發射光譜展現出最高強度處之波長。

【0074】在此使用之術語“半高寬”(FWHM)意指QDs大小分佈之測量值。QDs之發射光譜通常具有高斯(Gaussian)曲線之形狀。高斯曲線之寬度定義為FWHM且反應出QDs之大小分佈。FWHM愈小相應於愈窄的

QDs大小分佈。FWHM亦取決於發射波長最大值。

阻障層塗覆的 QD 結構之範例具體例

【0075】圖1說明根據一具體例之阻障層塗覆的QD 100之橫截面結構。阻障層塗覆的QD 100包括QD 101以及阻障層106。QD 101包括核心102以及殼104。核心102包括可在吸收較高能量時發光之半導體材料。有關核心102之半導體材料之例子包括磷化銦(InP)、硒化鎘(CdSe)、硫化鋅(ZnS)、硫化鉛(PbS)、砷化銦(InAs)、磷化銦鎵(InGaP)、硒化鎘鋅(CdZnSe)、硒化鋅(ZnSe)以及碲化鎘(CdTe)。亦可使用任何可展現直接能隙之其它II-VI族、III-V族、三元或四元半導體結構。在一具體例中，核心102亦可包括一或多種摻雜物如金屬、合金。金屬摻雜物之例子可包括，但不限於，鋅(Zn)、銅(Cu)、鋁(Al)、鉑(Pt)、鉻(Cr)、鎢(W)、鈀(Pd)或其等之組合。相較於未摻雜的QDs，核心102中存在一或多種摻雜物可改善QD 101之結構與光學安定性以及量子產率(QY)。

【0076】根據一具體例，核心102具有尺寸小於20nm之直徑。在另一具體例中，核心102可具有尺寸介於約1nm與約5nm之間之直徑。將核心102之尺寸以及之後QD 101之尺寸裁切至奈米範圍內之能力，使得光發射能夠涵蓋整個光譜。一般而言，較大的QDs會發射朝光譜之紅色端之光，而較小的QDs會發射朝光譜之藍色端之光。此種效應之發生是因為較大的QDs比較小的QDs具有

更緊密間隔的能階。此容許QD能吸收含較低能量之光子，即，該等較接近光譜之紅色端之光子。

【0077】殼**104**圍繞核心**102**且被安置在核心**102**之外表面上。殼**104**可包括硫化鎘(CdS)、硫化鋅鎘(ZnCdS)、硫硒化鋅(ZnSeS)、硒化鋅(ZnSe)以及硫化鋅(ZnS)。在一具體例中，殼**104**可具有一厚度**104t**，例如，一或多個單層。在其它具體例中，殼**104**可具有介於約1nm與約5nm間之厚度**104t**。殼**104**可用於幫助降低與核心**102**之晶格失配以及改善QD **101**之QY。殼**104**亦可幫助鈍化以及移除核心**102**上之表面陷阱狀態，諸如懸鍵，以增加QD **101**之QY。表面陷阱狀態之存在可提供非輻射復合中心，因而導致QD **101**之發射效率降低。

【0078】在替代具體例中，在沒有逸離本發明之思想範疇之情況下，QD **101**可包括安置在殼**104**上之第二殼，或超過二個圍繞核心**102**之殼。在一具體例中，該第二殼可為大約二個單層厚，且典型地，雖然不是必需的，亦為半導體材料。第二殼可提供給核心**102**保護作用。第二殼材料可為硫化鋅(ZnS)或硒化鋅(ZnSe)，然而在不逸離本發明之思想範疇之情況下，亦可使用其它材料。

【0079】阻障層**106**配置成可在QD **101**上形成一塗層。在一具體例中，阻障層**106**係安置在殼**104**之外表面**104a**上，且實質上與其接觸。在具有一或多個殼之QD **101**之具體例中，阻障層**106**可被安置在QD **101**之最外面的殼上且實質上與其接觸。在一範例具體例中，阻障層

106配置成可作為具有多個QDs之例如溶液、組成物和/或薄膜中之QD **101**與一或多個QDs間之分隔物，在此該多個QDs可與QD **101**和/或阻障層塗覆的QD **100**相似。在此等QD溶液、QD組成物和/或QD薄膜中，阻障層**106**可幫助防止QD **101**與相鄰的QDs產生凝集。QD **101**與相鄰的QDs之凝集可能會導致QD **101**之尺寸增加，因而使得包括QD **101**之凝集的QD (未示出)之光學發射特性降低或淬滅。如上所述，QDs之光學特徵是尺寸依賴性的，因此由於凝集而產生QD尺寸增加，會導致淬滅現象。阻障層**106**亦可防止QD **101**再吸收從該QD溶液、QD組成物和/或QD薄膜中其它的QDs發射之光，因此改善了此等QD溶液、QD組成物和/或QD薄膜之QY。在另外的具體例中，阻障層**106**可保護QD **101**，使其免於可能會對QD **101**之結構與光學特性產生不利影響之例如濕氣、空氣和/或惡劣的環境的影響(如，光刻處理QDs期間和/或製造基於QD之裝置之製程期間之高溫以及化學物質)。

【0080】阻障層**106**包括一或多種材料，其為非晶形的、透光的和/或非電活性的。適合的阻障層包括無機材料，諸如，但不限於，無機氧化物和/或氮化物。根據各種不同的具體例，用作阻障層**106**之材料之例子包括Al、Ba、Ca、Mg、Ni、Si、Ti或Zr之氧化物和/或氮化物。在各種不同的具體例中，阻障層**106**可具有範圍從約8nm至約15nm之厚度**106t**。在一些具體例中，為了降低或實質上排除相鄰的QDs **100**間之共振能量轉移和/或光學發

射之再吸收並因此改善相鄰的QDs **100**之QY，厚度**106t**可具有一使得例如溶液、組成物和/或薄膜中二個相鄰的QDs **100**間中心至中心之距離等於或大於福斯特半徑(在此技藝中亦稱作福斯特距離)之最小值。在一些具體例中，厚度**106t**可具有介於約8nm至約15nm之間之最小值。

【0081】福斯特半徑指的是二個相鄰的QDs，諸如QDs **100**，之中心對中心之距離，在此距離下，此等二個相鄰的QDs間之共振能量轉移效率為約50%。二個相鄰的QDs間之中心對中心之距離大於福斯特半徑時，可降低相鄰的QDs之共振能量轉移效率以及改善光發射特性與QY。共振能量轉移的過程，可發生在一個於電子激發態下之QD將其激發能量轉移到附近或相鄰的QD的時候。此共振能量轉移過程是一種非輻射量子力學過程。因此，當從一個QD上發生共振能量轉移時，該一個QD之光學發射特性可能會淬滅以及該一個QD之QY可能會受到不利的影響。

【0082】如圖1所示，根據一具體例之阻障層塗覆的QD **100**可額外地或任擇地包括多個配位體或界面活性劑**108**。根據一具體例，配位體或界面活性劑**108**可被吸附或結合至阻障層塗覆的QD **100**之外表面，諸如在阻障層**106**之外表面上。該多個配位體或界面活性劑**108**可包括親水性或極性頭**108a**以及疏水性或非極性尾**108b**。該親水性或極性頭**108a**可結合至阻障層**106**。配位體或界面活

性劑**108**的存在，可幫助例如溶液、組成物和/或薄膜中之QD **100**和/或QD **101**在其等之形成期間與其它的QDs分開。假如容許QDs在其等之形成期間凝集，則諸如QD **100**和/或QD **101**之QDs之量子效率可能會下降。配位體或界面活性劑**108**亦可用於給予阻障層塗覆的QD **100**某些特性，諸如疏水性，以提供於非極性溶劑中之混溶性，或提供供其它化合物結合之反應位置(如，反微胞系統)。

【0083】存在多種可用作為配位體**108**之配位體。在一些具體例中，該配位體是選自於月桂酸、己酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸以及油酸之脂肪酸。在一些具體例中，該配位體是選自於下列之有機磷或有機磷氧化物：三辛基氧化磷(TOPO)、三辛基磷(TOP)、二苯基磷(DPP)、三苯基氧化磷以及三丁基氧化磷。在一些具體例中，該配位體是選自於下列之胺：十二烷基胺、油胺、十六烷基胺以及十八烷基胺。在一些具體例中，該配位體是三辛基磷(TOP)。在一些具體例中，該配位體是油胺。在一些具體例中，該配位體是二苯基磷。

【0084】存在多種可用作為界面活性劑**108**之界面活性劑。非離子性界面活性劑可用作為界面活性劑**108**。非離子性界面活性劑之一些例子包括聚氧乙烯(5)壬基苯基醚(商品名IGEPAL CO-520)、聚氧乙烯(9)壬基苯基醚(IGEPAL CO-630)、辛基氧基聚(乙烯氧基)乙醇(IGEPAL CA-630)、聚乙二醇油基醚(Brij 93)、聚乙二醇十六烷基醚(Brij 52)、聚乙二醇十八烷基醚(Brij

S10)、聚氧乙烯(10)異辛基環己基醚(Triton X-100)以及聚氧乙烯支鏈壬基環己基醚(Triton N-101)。

【0085】陰離子性界面活性劑亦可用作為界面活性劑108。陰離子性界面活性劑之一些例子包括二辛基磺基琥珀酸鈉、硬脂酸鈉、月桂基硫酸鈉、單十二烷基磷酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉以及肉豆蔻基硫酸鈉。

【0086】在一些具體例中，可將QDs **101**和/或**100**合成為可發出紅色、橘色和/或黃色範圍之光。在一些具體例中，可將QDs **101**和/或**100**合成為可發出綠色和/或黃色範圍之光。在一些具體例中，可將QDs **101**和/或**100**合成為可發出藍色、靛藍色、紫色和/或紫外線範圍之光。在一些具體例中，可將QDs **101**和/或**100**合成為具有波長介在約605nm與約650nm之間、約510nm與約550nm之間或約300nm與約480nm之間之主發射峰。

【0087】可將QDs **101**和/或**100**合成為可展現出高QY。在一些具體例中，可將QDs **101**和/或**100**合成為可展現出介於80%與95%之間或介於85%與90%之間之QY。

【0088】因此，根據各種不同的具體例，可將QD **100**合成為可使QD **101**上阻障層**106**的存在，基本上不會改變或淬滅QD **101**的光發射特性。

【0089】可使用有機染料作為參考值(如，以羅丹明640作為在530nm激發波長下發紅光之QDs **101**和/或**100**之參考值，以螢光染料作為在440nm激發波長下發綠光

之 QDs **101** 和/或 **100** 之參考值，以 1,10-二苯基蔥作為在 355nm 激發波長下發藍光之 QDs **101** 和/或 **100** 之參考值)，依照下列之方程式計算 QDs 之 QY：

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \left(\frac{\text{Grad}_x}{\text{Grad}_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right)。$$

下標 **ST** 以及 **X** 分別表示標準品(參考染料)以及核心/殼 QDs 溶液(測試樣本)。 Φ_x 是核心/殼 QDs 之量子產率，而 Φ_{ST} 是參考染料之量子產率。 $\text{Grad} = (I/A)$ ，在此 **I** 是發射峰(波長刻度)下之面積；**A** 是在激發波長下之吸光度。 η 是參考染料或核心/殼 QDs 在溶劑中之折射率。見如 Williams et al. (1983) “Relative fluorescence quantum yields using a computer controlled luminescence spectrometer” *Analyst* 108:1067。Williams et al. 中所列出之參考值是用於發綠光以及紅光之 QDs。

形成核心-殼 QDs 之範例方法

【0090】圖 2A-2B 說明根據一具體例之形成 QDs **201** 之不同的階段。QDs **201** 可與如上所述之 QD **101** 相似。應注意，在圖 2A-2B 顯示形成三個 QDs 僅為例示說明之目的。然而根據在此之說明，熟悉此技藝之人士應可理解以下所述之方法能產生任何數目之與 QDs **201** 相似之 QDs。

【0091】核心之形成—圖 2A 說明根據一具體例之形成核心 **202** 以及天然配位體或界面活性劑 **207** 後之 QDs **201**。核心 **202** 以及天然配位體 **207** 可分別與核心 **102** 以及配位體 **108** 相似。在一具體例中，具有天然配位體或界面

活性劑**207**附著於其等之外表面上之核心**202**，可用溶液相膠體法形成。膠體法可包括形成一包含一或多種陽離子前趨物、一或多種陰離子前趨物以及溶劑之第一混合物。該方法可另外包括在第一溫度下加熱一或多種配位體或界面活性劑之溶液，以及藉由將該第一混合物快速地注射進入該經過加熱之一或多種配位體或界面活性劑之溶液，形成第二混合物，接著在第二溫度下加熱該第二混合物。該一或多種配位體或界面活性劑可為任何一種以上所述之配位體或界面活性劑。在一些具體例中，該第一溫度介在約200°C與約400°C之間，而在一些具體例中，該第二溫度介在約150°C與約350°C之間。該第一溫度可選擇成能夠引起該陽離子前趨物與該陰離子前趨物之間之反應之溫度。該陽離子以及陰離子前趨物可反應形成反應產物的核。

【0092】在此初始成核階段之後，可透過將單體(其存在該第二混合物中)添加至處在低於該第一溫度之第二溫度下之核中，從該核上長出核心**202**。在達到所需尺寸和/或形狀後，移除在第二溫度下之加熱，可停止核心**202**之生長。此在第二溫度下之加熱過程可持續約1min至約120min。根據各種不同的範例具體例，所產生的核心**202**之尺寸和/或形狀，可經由獨立地或結合操縱諸如溫度、前趨物材料之種類以及配位體或界面活性劑對單體之比率之參數加以控制。所產生的核心**202**之尺寸和/或形狀，可使用熟悉此技藝之人士已知之技術測定。在一些具

體例中，可藉由比較添加單體前與後核心**202**的直徑來測定尺寸和/或形狀。在一些具體例中，添加單體前與後核心**202**的直徑可用穿透電子顯微鏡(TEM)測定。

【0093】在核心**202**長到所需的尺寸和/或形狀之後，使其等冷卻。在一些具體例中，使核心**202**冷卻至室溫。在一些具體例中，加入有機溶劑稀釋該包含核心**202**之第二混合物。在一些具體例中，該有機溶劑是己烷、庚烷、甲苯、苯、乙醚、丙酮、醋酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲醯胺或N-甲基吡咯烷酮。在一些具體例中，該有機溶劑是甲苯。

【0094】在一些具體例中，在核心**202**長到所需的尺寸和/或形狀之後，將其等分離出來。在一些具體例中，核心**202**之分離，是藉由使其等從該第二混合物或該稀釋的第二混合物之溶劑中沈澱下來。在一些具體例中，是利用甲醇、乙醇、異丙醇或正-丁醇之絮凝作用來分離核心**202**。

【0095】在該第一混合物中使用的配位體之例子包括十二烷基胺(DA)、十六烷基胺(HA)、十八烷基胺(OA)、硬脂酸(SA)、月桂酸(LA)、己基磷酸(HPA)、十四烷基磷酸(TDPA)、三辛基磷(TOP)或三辛基氧化磷(TOPO)。在一具體例中，在該第一混合物中使用之配位體以及溶劑可為相同的化學物質。例如，長鏈脂肪酸以及胺類以及TOPO可作為溶劑以及配位體功能二者。

【0096】成殼(Shelling)處理-核心形成過程後接著

QDs **201**之成殼處理，如圖**2B**所示。圖**2B**說明殼**204**形成後之QDs **201**。殼**204**可與以上所述之殼**104**相似。繞著核心**202**形成殼**204**之處理，可包括使核心**202**懸浮在諸如，但不限於，1-十八烯、1-癸烯、1-十二烯或十四烯之溶劑或溶劑之混合物中，然後在第三溫度下加熱核心**202**之懸浮液。在一些具體例中，該第三溫度介在100°C與約200°C之間。該成殼處理可另外包括藉由在第三溫度下添加包括殼**204**之元素之前趨物而形成一第三混合物。在一些具體例中，該第三溫度介在250°C與約350°C之間。例如，可在該第三混合物中使用用於形成包含硫化鎘(CdS)之殼**204**之鎘前趨物以及硫前趨物。在一範例中，殼**204**包括III-V族材料或II-VI族材料。在另一範例中，殼**204**之元素可與核心**202**之元素不一樣。核心**202**與殼**204**之材料可選擇成使二種材料間具有低的晶格失配。低的晶格失配使能夠在核心**202**之表面上形成均勻以及磊晶生長的殼**204**。在第一殼形成之方法中，核心**202**可作為核，供殼**204**從其等之表面生長出。

【0097】當在核心**202**上達到所需厚度的殼**204**後，除去在第三溫度下之加熱可停止在核心**202**上之殼**204**的生長。此在第三溫度下之加熱過程可持續從約50min至約100min。根據各種不同的範例具體例，可經由獨立地或結合地操縱諸如溫度、前趨物材料種類以及前趨物之數量之參數，來控制所產生的殼**204**的厚度。

【0098】在殼**204**生長至所需之厚度後，可使所產生

的核心-殼QDs **201**冷卻。在一些具體例中，QDs **201**冷卻至室溫。在一些具體例中，在QDs **201**形成後，將其等分離出來。在一些具體例中，利用溶劑(如，乙醇)以及離心沈澱來分離QDs **201**。

【0099】所產生的核心-殼QDs **201**可具有窄尺寸分佈(即，小的FWHM)以及高QY。在一些具體例中，核心-殼QDs **201**之光致發光光譜具有範圍從約20nm至40nm、從約22nm至40nm、從約24nm至40nm、從約26nm至40nm、從約28nm至40nm、從約20nm至36nm、從約20nm至34nm或從約20nm至30nm之FWHM。

【0100】在一些具體例中，可將核心-殼QDs **201**合成為可發出紅色、橘色和/或黃色範圍之光。在一些具體例中，可將核心-殼QDs **201**合成為可發出綠色和/或黃色範圍之光。在一些具體例中，可將核心-殼QDs **201**合成為可發出藍色、靛藍色、紫色和/或紫外線範圍之光。在一些具體例中，可將核心-殼QDs **201**合成為具有波長介在約605nm與約650nm之間、約510nm與約550nm之間或約300nm與約480nm之間之主發射峰。

形成阻障層塗覆的核心-殼 QDs 之範例方法

【0101】圖3A-3C說明根據一具體例，在各核心-殼QDs **301**上形成阻障層**306**，以形成阻障層塗覆的核心-殼QDs **300**。阻障層**306**可與以上所述之阻障層**106**相似，而QDs **300**可與以上所述之QDs **100**相似。在一具體例中，形成阻障層**306**之方法是根據反相乳液法，其包括形

成反微胞**310**。此等反微胞**310**可作為在核心-殼QDs **301**上塗覆阻障層**306**之反應中心。在一具體例中，阻障層**306**之形成可涉及形成反微胞**310**，使核心-殼QDs **301**併入反微胞**310**中，以及塗覆處理該併入的核心-殼QDs **301**，如下所述。在一些具體例中，QDs **300**之形成可額外或任擇地包括在該塗覆處理後，即在形成阻障層**306**之後，進行酸蝕刻處理。具有核心**302**以及一或多個殼**304**之QDs **301**可與以上所述之核心-殼QDs **101**、**201**相似。核心**302**可與以上所述之核心**102**、**202**相似，以及一或多個殼**304**可與以上所述之殼**104**、**204**相似。

【0102】反微胞之形成—圖3A說明根據一具體例之於反相乳液(未示出)中形成之反微胞**310**。反微胞**310**之形成可包括形成反相乳液以及在該反相乳液中添加界面活性劑**308**。根據一具體例，該乳液可經由混合二種不可溶混的液體如親水極性溶劑以及疏水非極性溶劑而形成。水可用作極性溶劑，而烴可用作疏水非極性溶劑。可用作疏水非極性溶劑之烴之例子包括環戊烷、環己烷、環庚烷、甲苯或己烷。該二種不可溶混的液體在該反相乳液中，由於彼此不可溶混，所以傾向分成二個不同相、連續相以及非連續相。在一些具體例中，該二種不同相是連續非水相(如，烴相)以及非連續水相。

【0103】在一些具體例中，可藉由添加界面活性劑**308**形成一第一混合物，來安定在該反相乳液中之該二種不同相。界面活性劑**308**可與界面活性劑**108**相似。界面

活性劑**308**之一些例子包括聚氧乙烯(5)壬基苯基醚(商品名IGEPAL CO-520)、聚氧乙烯(9)壬基苯基醚(IGEPAL CO-630)、辛苯氧基聚(乙烯氧基)乙醇(IGEPAL CA-630)、聚乙二醇油基醚(Brij 93)、聚乙二醇十六烷基醚(Brij 52)、聚乙二醇十八烷基醚(Brij S10)、聚氧乙烯(10)異辛基環己基醚(Triton X-100)、聚氧乙烯支鏈壬基環己基醚(Triton N-101)、二辛基磺基琥珀酸鈉、硬脂酸鈉、月桂基硫酸鈉、單十二烷基磷酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉以及肉豆蔻基硫酸鈉。

【0104】界面活性劑**308**可藉由在該反相乳液中形成反微胞**310**之分散體，使非連續水相分離成反微胞**310**之核心**312**內之水相環境來幫助安定該非連續水相。各反微胞**310**是由加至該反相乳液中之界面活性劑**308**中之一群界面活性劑形成。在一些具體例中，各反微胞**310**包括一由界面活性劑**308**之親水極性基團**308a** (在此技藝中有時稱作頭)形成之親水部分，以及由界面活性劑**308**之疏水非極性基團**308b** (在此技藝中有時稱作尾)形成之疏水部分。在各反微胞**310**中，可溶於水相之親水極性頭**308a**可形成圍繞各反微胞核心**312**內所含之水相之親水性殼，而可溶於連續非水相之對應的疏水非極性尾**308b**可形成圍繞該親水性殼之疏水性殼。在一些具體例中，反微胞**310**具球形，且操縱加至該反相乳液中之界面活性劑**308**之類型和/或數量可控制反微胞**310**之大小。

【0105】使核心-殼QDs併入反微胞中-形成反微胞

310之後，可接著使核心-殼QDs **301**併入反微胞**310**之核心**312**中，如圖3B所示。在一具體例中，此併入過程包括形成一具有核心-殼QDs **301**分散於溶劑(如，環己烷、甲苯或己烷)中之QD溶液。該QD溶液可用與以上所述用於形成QDs **201**之相似的方法形成。根據一具體例，該併入過程另外包括形成該QD溶液與該具有反微胞**310**之第一混合物之第二混合物。

【0106】與以上所述之QDs **201**相似，QDs **301**在加至反相乳液之前，可具有結合在最外面的殼**304**之外表面上之天然配位體或界面活性劑**207**。如圖3B所示，在一些具體例中，QDs **301**之此等天然配位體或界面活性劑**207**具有親水性基團，其使得該第二混合物中之QDs **301**被拉至被分離在反微胞**310**之核心**312**內之水相中，且被封在核心**312**內。天然配位體或界面活性劑**207**可動態結合至QDs **301**，即，天然配位體或界面活性劑係以開關形式結合至QDs **301**，其可提供天然配位體或界面活性劑**207**被界面活性劑**308**取代之機會。當QDs **301**被封在核心**312**內時，此等天然配位體**207**對最外面的殼**304**之外表面之結合親和力會影響形成阻障層**306**之能力。根據一具體例，用水解烷氧矽烷， $(RO)_3SiOH$ ，交換天然配位體**207**，以便在最外面的殼**304**之外表面上形成單層的水解烷氧矽烷。此單層的水解烷氧矽烷作為阻障層**306**生長之成核位置，如以下所述。

【0107】該第二混合物中此等QD填充的反微胞**310**

中之每個，提供封在反微胞**310**中之各個QDs **301**上形成阻障層**306**之環境或反應中心。在一些具體例中，該第二混合物中之各個反微胞**310**封住一個QDs **301**。QDs **301**一對一的併入反微胞**310**中，可幫助防止QDs **301**彼此之凝集，且容許在QDs **301**上個別地塗覆阻障層**306**。應注意的是，即使圖3A-3B圖式說明相等數目之QDs **301**以及反微胞**310**，但熟悉此技藝之人士根據在此之說明應可理解，在一些具體例中，在該反相乳液中所形成之反微胞的數目(相似於反微胞**310**)，可大於加至該反相乳液中之核心-殼QDs之數目(相似於核心-殼QDs **301**)。在此具體例中，該反微胞中之一些可保持不含核心-殼QDs。

【0108】阻障層之形成-根據一具體例，在於該第二混合物中使QDs **301**併入反微胞**310**中後，在各個併入的QDs **301**上形成阻障層**306**，如圖5C所示。在一具體例中，阻障層**306**之形成包括形成一第三混合物，其具有一或多種含阻障層**306**之元素之前趨物以及該第二混合物。例如，可於該第二混合物中添加Al、Ba、Ca、Mg、Ni、Si、Ti或Zr前趨物，用以形成包含Al、Ba、Ca、Mg、Ni、Si、Ti或Zr之氧化物和/或氮化物之阻障層**306**。在一些具體例中，使用四乙氧基矽烷(TEOS)、四甲氧基矽烷、四丙氧基矽烷或四丁氧基矽烷作為Si前趨物。可先將該一或多種前趨物製備成溶液，然後以約6mL/min至8mL/min間之速率加進該第二混合物中，同時激烈攪拌該第二混合物。

【0109】根據一具體例，阻障層**306**之形成另外包括形成一第四混合物，其具有一或多種催化劑以及該第三混合物。在一具體例中，於該第三混合物中添加氨水作為催化劑。可先將該一或多種催化劑製備成溶液，然後以約4mL/min至7mL/min間之速率加至該第三混合物中，同時激烈攪拌該第三混合物。所添加之前趨物以及催化劑二者均由於其等與羥基(OH)基團之親和力而被拉至反微胞**310**之水相中之QDs **301**上。一旦所添加的前趨物以及催化劑與對應的一個QDs **301**一起被封在各個反微胞**310**中，所添加的一或多種前趨物會經歷催化水解轉換成中間形式，其進一步經歷縮合反應而形成圍繞對應一個QDs **301**之個別的阻障層**306**塗層。在一些具體例中，結合至QDs **301**之界面活性劑**308**完全地被水解矽前趨物取代，形成單層的水解矽前趨物。在一範例中，一旦Si前趨物諸如TEOS以及氨催化劑，被拉進並與對應一個QDs **301**一起被封在各個反微胞**310**提供之反應中心內，TEOS會經歷氨催化水解而轉換成中間形式，四羥基矽烷，其進一步經歷縮合反應而形成圍繞對應一個QDs **301**之個別的SiO₂阻障層**306**塗層。在一些具體例中，所添加之一或多種前趨物之此水解以及縮合反應，是在沒有攪拌和/或加熱該第四混合物之情況下進行。在一些具體例中，容許此水解以及縮合反應進行約1天至約7天，直到該第四混合物中實質上所有的一或多種前趨物用光。

【0110】例如，最外面的殼**304**之表面上之水解烷氧

矽烷(未示出)會經歷進一步的水解，最終形成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。此等水解TEOS會透過Si-O-Si之結合彼此連接形成阻障層**306**，如圍繞QDs **301**之致密固態 SiO_2 層。此過程持續形成 SiO_2 厚殼直至TEOS用完。

【0111】所形成之阻障層**306**之厚度，可經由獨立地或結合操縱諸如前趨物之數量、QDs之濃度以及水解與縮合反應時間之參數來控制。在一具體例中，於該第三混合物中之前趨物的數量相同之情況下，增加該第二混合物中QDs **301**之濃度或數目，可降低阻障層**306**之厚度。

【0112】在替代具體例中，欲達到阻障層**306**之期望厚度所需之該一或多種前趨物之數量，是在該阻障層生長過程之二或多個階段添加。例如，可先於該第二混合物中加入一部分數量之前趨物製得該第三混合物，然後在該第三混合物中之前趨物已於水解以及縮合反應期間用完之後，再將剩餘數量之前趨物加至該第四混合物中。

【0113】在各種不同的具體例中，阻障層**306**可生長至範圍從約8nm至約15nm之厚度**306t**。在一些具體例中，厚度**306t**可具有一使在例如溶液、組成物和/或薄膜中二個相鄰的QDs **300**間中心至中心之距離等於或大於福斯特半徑(在此技藝中亦稱作福斯特距離)之最小值。在一些具體例中，厚度**306t**可具有介於約8nm至約15nm間之最小值。

【0114】酸蝕刻處理—根據一具體例，可在阻障層**306**生長至所欲厚度後，在QDs **300**上進行酸蝕刻處理。

在一些具體例中，可於該第四混合物中添加一或多種酸，形成一第五混合物。該一或多種酸之例子包括醋酸、氫氟酸、硝酸、脂肪酸或其等之組合。在一些具體例中，可將該第五混合物中之一或多種酸與一或多種催化劑間之莫耳比維持在從約1.5至約10之範圍內。在一具體例中，可將該第五混合物中之醋酸與氫氧化銨催化劑間之莫耳比維持在約2。在該第五混合物中之蝕刻過程可進行一段範圍從約5分鐘至約2天之時間。改變加至該第四混合物之一或多種酸之濃度、蝕刻溫度、該一或多種酸對該一或多種催化劑之莫耳比和/或阻障層**306**之厚度，可改變酸蝕刻之速率。

【0115】 QDs **300**之這種塗覆後酸蝕刻處理，可幫助實質上降低QDs **301**之光學發射特性之淬滅。此光學淬滅可因在蝕刻處理之前，QDs **301**與在QDs **301**上之處理期間所使用之化學物質(如，阻障層塗覆處理期間所使用之催化劑)反應而引起。例如，使用氫氧化銨催化劑可在QDs **301**之表面**301s**上製造出OH⁻與NH₄⁺離子之配位位點。此等離子可作為表面**301s**上之光電子陷阱位點，而光電子陷阱位點會引起QDs **301**之光學發射特性之淬滅。在酸蝕刻處理期間對表面**301s**之蝕刻，可幫助腐蝕掉QDs **301**之表面**301s**上此等會引起QDs **301**之光學淬滅之光電子陷阱位點和/或其它陷阱位點和/或缺陷，因此實質上降低QDs **301**之光學發射特性的淬滅。該阻障層塗覆的QDs **300**之酸蝕刻處理可一直持續到QDs **300**之QY實質

上與未經塗覆的QDs **301**之QY相似。即該酸蝕刻處理可一直持續到QDs **301**上因處理的負面作用(如，緩衝阻障層塗覆處理之負面作用)實質上降低為止。

【0116】應注意的是，即使QDs **301**上存在阻障層**306**，但來自該第五混合物中之一或多種酸之酸分子或 H^+ 離子仍可穿透多孔的阻障層**306**，然後達到表面**301s**。

【0117】在一些具體例中，該酸蝕刻處理可在阻障層**306**形成處理之前以及之後在QDs **301**上進行。

【0118】在一些具體例中，可在添加該一或多種酸(如，醋酸)至該第四混合物中以形成用於酸蝕刻處理QDs **300**之第五混合物之前，選擇性地利用例如蒸發作用，移除該一或多種催化劑(如，氫氧化銨)。

【0119】在該酸蝕刻處理之後，可接著從該第五混合物中移除該溶劑、未反應之一或多種前趨物、該一或多種催化劑以及反應副產物。在一些具體例中，可利用溫度在約 $40^{\circ}C$ 至約 $60^{\circ}C$ 之間真空下之蒸發作用，移除該溶劑、未反應之前趨物以及反應副產物。移除溶劑以及前趨物後產生之濃縮物，可進一步在溫度約 $50^{\circ}C$ 至約 $70^{\circ}C$ 之間真空下乾燥約60分鐘至約90分鐘。在一些具體例中，在酸蝕刻處理之後，可藉由使用溶劑(如，乙醇)以及離心之沈澱，分離所產生的阻障層塗覆的核心-殼QDs **300**，然後再將其重新分散於諸如，但不限於，甲苯之疏水性溶劑中。

【0120】在一具體例中，利用在約 $40^{\circ}C$ 至約 $60^{\circ}C$ 間

之中等溫度下真空蒸發，移除溶劑、未反應之一或多種前趨物、一或多種催化劑以及反應副產物，可確保界面活性劑**308**仍保持結合至QDs **300**之外表面，如圖5C所示。根據一具體例，阻障層**306**上之界面活性劑**308**之疏水性尾**308b**提供一疏水性殼，其確保所產生的乾燥且分離之QDs **300**於疏水環境(如，甲苯、光阻材料)中之分散性，以利在不會不利地影響QDs **300**之光學特性之情況下，與例如裝置製造之製程相容。

【0121】該經分離以及再分散之QDs **300**可具有與QDs **301**相似之窄尺寸分佈(即，小的FWHM)以及高QY。在一些具體例中，QDs **301**以及**300**二者之光致發光光譜具有範圍從約20nm至40nm、從約22nm至40nm、從約24nm至40nm、從約26nm至40nm、從約28nm至40nm、從約20nm至36nm、從約20nm至34nm或從約20nm至30nm之FWHM。

【0122】在一些具體例中，經過酸蝕刻處理之阻障層塗覆的QDs **300**展現的QY，比在沒酸蝕刻處理下之阻障層塗覆的QDs所展現的QY高出約10%至約20%。

用於形成氧化物塗覆的InP基QDs之範例方法

【0123】下列範例方法示範高亮度InP/ZnS、InP/ZnSe或InP/ZnSe/ZnS QDs(在此亦稱作InP基QDs)之生長。根據一具體例，氧化物塗覆的InP基QDs可與QDs **100**和/或**300**相似。該氧化物塗覆的InP基QDs具有與以上所述之QDs **101**、**201**和/或**301**相似之核心/殼結

構，且亦具有與以上所述之阻障層**106**和/或**306**相似之SiO₂阻障層。

【0124】 InP基QDs之形成—使用以上所述用於形成核心-殼QDs之方法製備此等QDs。該InP基QDs可包括硫化鋅(ZnS)之殼、硒化鋅(ZnSe)之殼或具有ZnSe與ZnS層(ZnSe/ZnS)二者之雙殼構形。

【0125】 配位體交換程序—天然配位體會強力地結合到InP基QDs之含鋅殼。此係因為鋅是強路易士酸，而諸如羧酸或烷硫醇之天然配位體是強路易士鹼之事實。此強結合親和力在阻障層之形成時會產生問題，因為無法輕易地用水解烷氧矽烷交換該強力結合的配位體。根據一具體例，在用水解烷氧矽烷交換之前，先用較弱結合的配位體交換該天然配位體。

【0126】 圖4A-4C示意出此配位體之交換過程。此配位體交換過程可在圖2B所示之QDs **201**形成後，以及在圖3B所示之使QDs併入微胞**310**之前發生。在另一範例中，此配位體交換過程可在圖3B所示之使QDs併入微胞**310**之後，但在圖3C所示之阻障層**306**生長之前發生。

【0127】 從圖4A開始，根據一些具體例，InP基QDs **401**包括InP之核心**402**以及ZnS或ZnSe之殼**404**。天然配位體**407**結合至殼**404**之外表面。天然配位體**407**可包括羧酸(諸如己酸、月桂酸或油酸)或烷硫醇(諸如辛烷硫醇或十二烷硫醇)，且典型地用於達到高光致發光效率。圖4A中所述之QDs可與該等之前於圖2B中所述的相似。

【0128】圖4B說明根據一具體例之第一配位體交換過程。在第一配位體交換中，天然配位體**407**被多個第二配位體**410**取代。根據一具體例，多個第二配位體**410**相較於天然配位體**407**，對殼**404**具有較弱的結合親和力。多個第二配位體**410**可包括油胺、脂族胺、烷基磷或聚乙二醇。

【0129】為了使較弱的結合配位體取代較強的結合配位體，可製造有利於將配位體交換平衡向前移動之條件。此可包括增加較弱的配位體之濃度、減少較強的配位體之濃度和/或提高溫度等等。一些用多個第二配位體**410**取代天然配位體**407**之範例方法述於下。

【0130】配位體交換範例1

【0131】用20mL之甲苯稀釋20mL含有100奈米莫耳之量子點之量子點生長溶液。藉由與40mL之乙醇混合，沈澱出QDs。之後利用離心分離沈澱的QDs，然後使其再懸浮於40mL之甲苯中。之後，於此溶液中加入5mL之油胺，並在110°C氮氣下加熱該混合物2個小時，然後使其冷卻至室溫。之後，藉由與90mL乙醇混合，再次沈澱出QDs。離心後，將沈澱的QDs再懸浮於20mL之環己烷中。在此範例中，在第一沈澱步驟後，天然(較強的)配位體之濃度大幅地減少。所添加之較弱的配位體(如，油胺)之濃度大幅提高。

【0132】配位體交換範例2

【0133】用20mL之甲苯稀釋20mL含有100奈米莫耳

之量子點之量子點生長溶液。藉由於該溶液中添加40mL之乙醇，沈澱出QDs。之後利用離心分離沈澱的QDs，然後使其再懸浮於40mL之甲苯中。之後，於此溶液中加入10mL之聚氧乙烯(5)壬基苯基醚(NP-5)，並在110°C氮氣下加熱該混合物2個小時。之後，藉由添加50mL之乙醇，再次沈澱出QDs。離心後，將沈澱的QDs再懸浮於10mL之環己烷中。在此範例中，在第一沈澱步驟後，天然(較強的)配位體之濃度大幅地減少。所添加之較弱的配位體(如，聚氧乙烯(5)壬基苯基醚(NP-5))之濃度大幅提高。

【0134】配位體交換範例3

【0135】用20mL之甲苯稀釋20mL含有100奈米莫耳之量子點之量子點生長溶液。藉由於該溶液中添加40mL之乙醇，沈澱出QDs。之後利用離心分離沈澱的QDs，然後使其再懸浮於40mL之甲苯中。之後，於此溶液中加入5mL之雙(2-乙己基)胺，並在110°C下加熱該混合物2個小時。之後，藉由添加45mL之乙醇，再次沈澱出QDs。離心後，將沈澱的QDs再懸浮於100mL之環己烷中。在此範例中，在第一沈澱步驟後，天然(較強的)配位體之濃度大幅地減少。所添加之較弱的配位體(如，雙(2-乙己基)胺)之濃度大幅提高。

【0136】配位體交換範例4

【0137】使2mL之油胺溶液混合與10mL含有100奈米莫耳之QDs之量子點生長溶液。在300°C氮氣下加熱該

混合物2個小時，然後使其冷卻至室溫。於該混合物中依次加入20mL之甲苯、30mL之乙醇，以便沈澱出QDs。將該QDs再懸浮於10mL之環己烷中。在此範例中，較弱的配位體(如，油胺)之濃度僅稍微比天然配位體高。高交換溫度是此配位體交換之主要驅動力。

【0138】圖4C說明根據一具體例之第二配位體交換過程。多個第二配位體**410**被水解烷氧矽烷**412**取代。根據一具體例，該交換在殼**404**之表面上形成單層的水解烷氧矽烷**412**。可使用任一種水解矽烷取代水解烷氧矽烷**412**。由於多個第二配位體**410**與含鋅殼**404**間之低結合親和力，所以水解烷氧矽烷**412**能取代多個第二配位體**410**。

【0139】該單層的水解烷氧矽烷**412**作用為如圖3C所示之阻障層**306**之生長的成核點。例如，當多個第二配位體**410**被水解烷氧矽烷**412**取代時，阻障層**306**透過Zn-O-Si鏈結的形成而共價結合至InP基QDs **401**之殼**404**。在此範例中之阻障層**306**是氧化物，如二氧化矽。用於形成二氧化矽阻障層之範例方法提供於下。

【0140】使50mL之NP-5溶液與400mL之環己烷於500mL瓶中混合20分鐘。於此混合物中加入配製於含有250nmol QDs之環己烷中之配位體交換的InP基QDs溶液。再攪拌20分鐘後，於1分鐘內激烈攪拌下加入3mL之TEOS。再進一步攪拌該混合物20分鐘，然後於2-3分鐘內激烈攪拌下加入6mL之30%氫氧化銨溶液。添加後，再

持續攪拌2分鐘。最後，將瓶子蓋起來，置於旁，在不攪拌或加熱之情況下歷時24個小時至7天。反應結束時，使溶劑以及未反應的前趨物在50°C真空下蒸發，產生於NP-5中之二氧化矽塗覆的QDs濃縮物。使該濃縮物進一步在60°C真空下乾燥60分鐘，以便能完全地移除濕氣。最後，利用沈澱以及離心分離出二氧化矽塗覆的QDs，以及使其再懸浮於甲苯中，形成安定的疏水性溶液。

【0141】 圖5A-5D說明InP基QDs在使用之前所述之反相微乳液方法而包覆於二氧化矽阻障層內後之TEM影像。該TEM影像係使用電子加速電壓120 kV取得。每個影像中之比例尺代表100nm。圖5A說明在用水解烷氧矽烷交換之前，其等之天然配位體已經過油酸交換之InP基QDs。圖5B說明在用水解烷氧矽烷交換之前，其等之天然配位體已經過油胺交換之InP基QDs。圖5C說明在用水解烷氧矽烷交換之前，其等之天然配位體已經過油酸/油胺化合物交換之InP基QDs。圖5D說明在用水解烷氧矽烷交換之前，其等之天然配位體已經過油酸/十二烷硫醇交換之InP基QDs。

【0142】 從TEM影像中可看到，僅經過油胺之配位體交換之InP基QDs得到成功的包覆，各二氧化矽阻障層內具有僅單一個QD。經過其它配位體交換之QDs（見圖5A、5C以及5D）不是完全沒被併入，就是在二氧化矽粒子中併入多個QDs。

【0143】 在一些具體例中，沒有經過酸蝕刻處理之

SiO₂塗覆的InP/ZnS/Se QDs，展現出QY介於40%與70%之間、介於45%與70%之間、介於50%與70%之間、介於40%與65%之間、介於40%與60%之間、介於40%與50%之間、介於45%與55%之間或介於介於55%與65%之間。在一些具體例中，該酸蝕刻處理之SiO₂塗覆的InP/ZnS/Se QDs展現出QY介於60%與80%之間、介於65%與80%之間、介於70%與80%之間、介於60%與75%之間或介於65%與75%之間。

用於形成阻障層塗覆的核心-殼QDs之範例步驟

【0144】圖6說明根據一具體例之用於製造阻障層塗覆的核心-殼QDs之流程圖。進行方法**600**可形成與QDs**100**、**101**、**201**、**300**、**301**以及**401**相似之QDs。方法**600**並不是詳盡無遺的，以及可在不逸離本發明之技術思想之情況下進行其它步驟。僅供例示說明之目的，將參照圖2A-2B以及3A-3C中所述之範例方法來說明圖6中所述之步驟。步驟可依特定應用以不同的順序進行或不進行。

【0145】根據一具體例，於步驟**602**中，形成具有核心-殼QDs之QD溶液。例如，藉由使核心-殼QDs如QDs**101**、**201**和/或**301**分散於溶劑(如，環己烷、甲苯或己烷)中，產生具有核心-殼QDs之QD溶液。

【0146】根據一具體例，在步驟**604**中，於安定的反相乳液中形成反微胞。例如，藉由形成一或多種界面活性劑(如，IGEPAL CO-520、IGEPAL CO-630、IGEPAL CA-630、Triton X-100或Brij 53)與疏水性溶劑如，但不

限於，環戊烷、環己烷或環庚烷之第一混合物，然後攪拌該第一混合物約20分鐘，而產生於安定的反相乳液中之反微胞。

【0147】根據一具體例，於步驟**606**中，使該核心-殼QDs併入該反微胞中。例如，藉由形成該QD溶液與該第一混合物之第二混合物，以及攪拌該第二混合物約20min，而使該核心-殼QDs併入該反微胞中。

【0148】根據一具體例，於步驟**608**中，在該併入的QDs上個別地塗覆一阻障層。例如，藉由形成一或多種前趨物溶液與該第二混合物之第三混合物，以及攪拌該第三混合物約20 min，而在該併入的QDs上個別地塗覆一阻障層。在第三混合物形成後，接著形成一或多種催化劑與該第三混合物之第四混合物，然後攪拌該第四混合物約2min。在約2min之攪拌後，將含該第四混合物之瓶子蓋起來，在沒有攪拌或加熱該第四混合物之情況下貯存7天。

【0149】根據一具體例，在步驟**610**中，使所產生的阻障層塗覆的QDs經酸蝕刻之處理。例如，藉由形成一或多種酸與該第四混合物之第五混合物，然後在該第五混合物中處理該所產生的阻障層塗覆的QDs約12個小時，使該所產生的阻障層塗覆的QDs經酸蝕刻之處理。在一些具體例中，步驟**610**可為任選的步驟。

【0150】根據一具體例，在步驟**612**中，從該第五混合物中分離出阻障層塗覆的QDs。例如，藉由在溫度約或

低於約50°C之真空下使溶劑、未反應的前趨物、催化劑以及反應副產物蒸發，分離出該酸蝕刻處理之阻障層塗覆的QDs，產生與例如以上所述之QDs 300相似之阻障層塗覆的QDs，具有界面活性劑在其等之外表面上。在該蒸發後，接著進一步在溫度約60°C之真空下乾燥該酸蝕刻處理之阻障層塗覆的QDs約60min，從其等移除實質上所有的濕氣。乾燥後，利用沈澱以及離心分離出該酸蝕刻處理之阻障層塗覆的QDs。

用於進行配位體交換之範例步驟

【0151】圖7說明根據一具體例之用於在核心-殼QDs上進行配位體交換方法之流程圖。方法700可為形成與QDs 100以及300相似的QDs之方法之一部分進行。方法700並不是詳盡無遺的，以及可在不逸離本發明之技術思想之情況下進行其它步驟。僅供例示說明之目的，可參照圖4A-4C中所述之範例方法來說明圖7中所述之步驟。步驟可依特定應用以不同的順序進行或不進行。根據一具體例，方法700接在方法600之步驟602之後，接在方法600之步驟604之後或接在方法600之步驟606之後進行。為了促進阻障層之生長，方法700可在任何需要以較弱的結合配位體取代QDs上之強結合配位體之情況下進行。

【0152】根據一具體例，在步驟702中，提供在殼結構之表面上具有天然配位體之具核心-殼結構之量子點。在步驟702中，亦可使用與圖2A以及2B中所述相似之方法形成具有核心-殼結構之量子點。此等核心-殼量子點可

與InP基QDs **401**相似。該天然配位體之例子包括羧酸(諸如己酸、月桂酸或油酸)或烷硫醇(諸如辛烷硫醇或十二烷硫醇)。

【0153】根據一具體例，在步驟**704**中，進行第一配位體交換過程，以便以第二多個配位體交換該天然配位體。該第二多個配位體可包括油胺、脂族胺、烷基膦、聚乙二醇烷基醚或聚乙二醇芳基醚。

【0154】根據一具體例，該多個第二配位體相較於該天然配位體，對該量子點之殼結構具有較弱的結合親和力。為了使結合力較弱之配位體可取代結合力較強的配位體，可製造有利於使配位體交換平衡向前移動之條件。此可包括增加較弱配位體之濃度、降低較強配位體之濃度和/或提高溫度等等。

【0155】根據一具體例，於步驟**706**中，進行第二配位體交換過程，以便以水解烷氧矽烷交換該多個第二配位體。該水解烷氧矽烷作為用以引發氧化物阻障層，諸如二氧化矽阻障層，之生長之成核中心。阻障層之生長述於方法**600**之步驟**608**中。

使用弱結合天然配位體形成阻障層

【0156】InP基QDs傳統上是使用強路易士鹼之配位體，諸如羧酸或烷硫醇合成的。根據一具體例，另一用於產生InP基QDs之方法包括使天然配位體結合至InP基QDs之鋅基殼(具弱結合親和力)。在此範例中，不需進行中介配位體交換，因為弱結合配位體可直接被水解烷氧矽

烷取代。弱結合至InP基QDs之鋅基殼之配位體之例子包括三辛基膦(TOP)、三丁基膦、二苯基膦、三辛基氧化膦、脂族胺、脂族二胺、聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇芳基醚。此等InP基QDs可具有一包含硫化鋅之第一殼以及一包含硫化鋅之第二殼。

【0157】 下列是使用TOP作為弱結合天然配位體形成InP基QDs之範例方法：將6.0mL之1-十八烯(ODE)以及3.0mL之三辛基膦(TOP)在室溫下注入100mL之3頸瓶中，之後將反應溫度設定至310°C。一旦溫度穩定在310°C時，在15-30分鐘內透過注射泵同時將二個貯備溶液注入反應器中。該二個貯備溶液是分開製備的：貯備溶液1是2.0mL之ODE、1.8mL之2.0M TOP-Se以及3mL之InP核心溶液(配製於TOP中，含3600nmol之InP核心)之摻合物。該InP核心之第一激子吸收峰為580nm，以及該核心之平均直徑為約2.7nm。貯備溶液2是8.9mL配製於TOP中之0.5M油酸鋅(II)之貯備溶液。在該等貯備溶液注射完成後，使反應保持在310°C下5-15分鐘。

【0158】 保持5-15分鐘後，在30-60分鐘內透過注射泵注入二種額外的貯備溶液(貯備溶液3與貯備溶液4)。該二種貯備溶液是分開製備的：貯備溶液3是17.5mL配製於TOP中之0.5M油酸鋅(II)貯備溶液，貯備溶液4是16.8mL之1.0M TOP-硫溶液、4.0mL TOP以及9.5mL之ODE之摻合物。注射後，使該反應溶液保持在310°C下5-15分鐘，之後在轉移進入用於純化之手套箱之前冷卻至室溫。

用等量之甲苯稀釋該反應溶液。之後使該經稀釋之溶液混合與等量的乙醇，以沈積出量子點。離心後，將量子點分離開來，然後再懸浮於環己烷中供用於阻障層塗覆。

【0159】如上所述，使用水解烷氧矽烷作為成核中心進行用較弱的結合配位體合成之InP基QDs之包覆處理，引起氧化物阻障層之生長。

QD薄膜之範例具體例

【0160】諸如以上所述之QDs **100**和/或**300**之發光QDs，可用於各種因具有銳利、穩定以及可控制，以及光學發射角度限定在可見以及紅外線光譜而受益之不同的應用。此等應用可使用呈圖8所示之QD薄膜**800**形式之發光QDs。在一些應用方面，發光QDs可為在基材上壓制成型以及用光刻方法圖案化之QD薄膜**800**。顯示裝置如有機發光二極體(OLED)顯示裝置或液晶顯示(LCD)裝置，可使用此一種QD薄膜**800**作為例如顏色向下轉換層。根據一些具體例，在此等顯示裝置中，QD薄膜**800**可以是其顯示面板或其顯示面板的像素單元的一部分，且可置於光源或顯示裝置之基材上。

【0161】通常顯示裝置中之非基於QD之顏色向下轉換層之厚度範圍可能從約 $1\mu\text{m}$ 至約 $10\mu\text{m}$ 。為了從相似厚度之基於QD之顏色向下轉換層，諸如QD薄膜**800**中，達到相似或更高的光學密度以及QY，需在QDs彼此不會凝集之情況下，在QD薄膜**800**內載負高密度以及緊密包裝的QDs (即，相鄰的QDs實質上彼此接觸)。然而，依當前

的方法製得之QDs當緊密包裝於QD薄膜中時，容易凝集和/或再吸收相鄰的QDs之發射，因此由於其等光學特性之淬滅，產生比非基於QD之顏色向下轉換層低的QY。在一些具體例中，此等問題可使用阻障層塗覆的核心-殼QDs，諸如QDs **100**和/或**300**，之QD薄膜克服。該阻障層可幫助防止此等QDs凝集以及再吸收彼此的發射，因此即使此等QDs緊密包裝於約 $1\mu\text{m}$ 至約 $3\mu\text{m}$ 之QD薄膜上，亦可達到高光學密度以及QY。此等QDs之阻障層亦可幫助其等在QD薄膜之處理期間抵抗惡劣的環境(如，熱、化學物質)。

【0162】相較於當前基於QD之顯示裝置中之多層基於QD之顏色轉換光學膜，該阻障層塗覆的核心-殼QDs，諸如QD薄膜(諸如QD薄膜**800**)中之QDs **100**和/或**300**，亦可幫助達到更薄和/或達到單層基於QD之顏色轉換光學膜。較薄和/或單層基於QD之顏色轉換光學膜，可符合現今之移動顯示應用和/或諸如可穿戴顯示裝置進一步的顯示應用，對顏色轉換光學膜之要求。此等要求中之一些在顏色轉換光學膜方面，可以是具有最大厚度小於約 $75\mu\text{m}$ 、限定的光學發射角度特性和/或在顏色轉換光學膜周長四周具有最小或無邊緣降解。

【0163】當前的多層基於QD之顏色轉換光學膜無法符合此等要求，而此等要求對需要盡可能薄的組件之移動顯示應用以及無邊框顯示器而言可能是關鍵的要求。此等當前的多層基於QD之光學膜包括介於以聚合物塑膠為主

之基材之間之QD薄膜，其中該以聚合物塑膠為主之基材係作為保護QDs薄膜中之QDs免受大氣環境影響之阻障膜和/或作為QD薄膜之支撐結構。此以聚合物塑膠為主之基材之使用，使得此等當前的光學膜之總厚度等於或大於約 $175\mu\text{m}$ 。當QD薄膜(諸如QD薄膜**800**)中之阻障層塗覆的核心-殼QDs(諸如QDs **100**和/或**300**)上個別地塗覆阻障層時，可排除以聚合物塑膠為主之基材之使用。因此，具有諸如QD薄膜**800**之QD薄膜之顏色轉換光學膜之厚度可降低至小於約 $75\mu\text{m}$ 。在一些具體例中，QD薄膜**800**可包括包埋在聚合物塑膠薄膜(其容許被包埋的QDs發射出之光透過)中之阻障層塗覆的核心-殼QDs，諸如QDs **100**和/或**300**。該聚合物塑膠薄膜可在不增加其總厚度而超過顯示器應用所需之最大厚度之情況下，提供QD薄膜**800**機械支撐以及額外抵抗環境的保護。

【0164】而且，為了達到限定的光學發射角度，可在此等當前的光學膜中使用額外的光學薄膜，諸如亮度增強薄膜(BEFs)，此會增加其等之總厚度而超過 $175\mu\text{m}$ 。在一些具體例中，沒使用此BEFs之QD薄膜(諸如QD薄膜**800**)之顏色轉換光學膜，可達到限定的光學發射角度。在一些具體例中，可將阻障層塗覆的核心-殼QDs，諸如QDs **100**和/或**300**包埋在BEFs或顯示裝置之其它透光層中，以形成諸如QD薄膜**800**之QD薄膜。

【0165】應可理解的是，包埋在如上所述之聚合物塑膠薄膜、BEFs或其它透光層中之包括阻障層塗覆的核

心-殼QDs，諸如QDs **100**和/或**300**，之QD薄膜，諸如QD薄膜**800**，可能不需要任何額外用於壓制阻障塗覆的QDs和/或用於支撐該QD薄膜之基材。在一些具體例中，QD薄膜，諸如QD薄膜**800**，可與其它光學薄膜堆疊，而此疊層可具有厚度在從約70 μm 至約200 μm 之範圍內。

【0166】圖8說明根據一具體例之QD薄膜**800**之橫截面視圖。根據一具體例，QD薄膜**800**可包括多個阻障層塗覆的核心-殼QDs **802**以及基質材料**810**。根據一具體例，QDs **802**之結構、功能和/或特徵可與QDs **100**和/或**300**相似，且可被包埋在或以其它方式安置在基質材料**810**中。在一範例中，QDs **802**包括四周圍繞阻障層**306**之InP基QDs **401**，在此阻障層**306**是二氧化矽。在此範例中，各阻障層**306**僅圍繞單一個InP基QD **401**。

【0167】在此使用之術語“包埋”用於指QDs被封在或包在構成基質之主要組份之基質材料**810**內。應注意，在一具體例中，QDs **802**可均勻分佈在整個基質材料**810**中，但在其它具體例中，QDs **802**可依特定應用的均勻分佈函數分佈。應注意，即使QDs **802**顯示出具有相同直徑，但熟悉此技藝之人士當能理解，QDs **802**可具一尺寸分佈。相似於QDs **300**，QDs **802**可具有窄尺寸分佈以及高QY。

【0168】在一具體例中，QDs **802**可包括具有可發射藍光可見波長光譜、綠光可見波長光譜或紅色可見波長光譜之大小的同質QDs群。在其它具體例中，QDs **802**可包

括一具有可發射藍色可見波長光譜之大小的第一QDs群、一具有可發射綠色可見波長光譜之大小的第二QDs群以及一具有可發射紅色可見波長光譜之大小的第三QDs群。

【0169】基質材料**810**可為任一種能夠收容QDs **802**之適合的主基質材料。例如，BEFs或顯示裝置之其它透光層可為用以收容QDs **902**之主基質材料。適合的基質材料可與QDs **802**以及任何將QD薄膜**800**應用於裝置中之周圍包裝材料或層，在化學以及光學上相容。適合的基質材料可包括不黃化光學材料，其對一次以及二次光二者均為透明的，從而容許一次以及二次光二者透射過基質材料。在一具體例中，基質材料**810**可完全圍繞各個QDs **802**。在需要可彎曲或可壓模的QD薄膜**800**之應用中，基質材料**810**可為可撓性的。選擇性地，基質材料**810**可包括高機械強度、非可撓性材料。

【0170】在另一具體例中，基質材料**810**可具有低氧以及水份滲透性、展現高度的光以及化學安定性、展現有利的折射率以及可黏附至QDs **802**之外表面，因此提供氣密以保護QDs **802**。在另一具體例中，基質材料**810**可為可用UV或熱固化方法固化的，以利捲對捲加工。

【0171】基質材料**810**可包括聚合物以及有機與無機氧化物。在一些具體例中，基質材料**810**可為可擠出的材料，即能夠在薄膜擠出工藝中被擠出之材料。用於基質材料**810**之適合的聚合物，可為任何熟悉此技藝之人士已知可用於此目的之聚合物。該聚合物可為實質上半透明或實

質上透明的。基質材料**810**可包括，但不限於，環氧樹脂、丙烯酸酯、降冰片烯、聚乙烯、聚(乙烯醇縮丁醛)；聚(醋酸乙烯酯)、聚脲、聚胺基甲酸酯、聚丙烯、聚碳酸酯或其等之組合；聚矽氧以及聚矽氧衍生物，包括，但不限於，胺基聚矽氧(AMS)、聚苯甲基矽氧烷、聚苯基烷基矽氧烷、聚二苯基矽氧烷、聚二烷基矽氧烷、倍半矽氧烷、氟化聚矽氧以及乙烯與氫化物取代的聚矽氧；丙烯酸聚合物以及由包括，但不限於，甲基甲基丙烯酸酯、丁基甲基丙烯酸酯以及月桂基甲基丙烯酸酯之單體形成之共聚物；苯乙烯基聚合物，諸如聚苯乙烯、胺基聚苯乙烯(APS)以及聚(丙烯腈-乙烯基苯乙烯)(AES)；與諸如二乙基苯之二官能性單體交聯之聚合物；適合用於交聯配位體材料之交聯劑，結合胺配位體(如，APS或PEI胺配位體)以形成環氧樹脂之環氧化物，等等。在一些具體例中，於基質材料**810**中添加氧化鈦(TiO_2)、ZnS或玻璃粒，用以改善QD薄膜**800**之光轉換效率。

【0172】根據一些具體例，QD薄膜**800**可藉由混合QDs **802**於聚合物(如，光阻)中以及將該QD聚合物混合物壓制到基材上、混合QDs **802**與單體以及將其等聚合在一起、混合QDs **802**於溶膠-凝膠中形成氧化物或藉由任何其它熟悉此技藝之人士已知之方法形成。

【0173】根據一些具體例，QD薄膜**800**之形成可包括圖8A中所述之擠出製程。該薄膜擠出製程可包括形成基質材料**810**與阻障層塗覆的核心-殼QDs諸如QDs **100**和

/或**300**之均質混合物**811**，將均質混合物**811**引入安裝在頂部之進料斗**814**，其進料至擠出器**816**。在一些具體例中，該均質混合物**811**可呈丸粒之形式。該薄膜擠出製程可另外包括從狹槽模頭**818**擠出QD膜**800**，然後使擠出的QD薄膜**800**通過冷卻輥**820**。在一些具體例中，擠出的QD薄膜**800**可具厚度小於約 $75\mu\text{m}$ ，例如，範圍從約 $70\mu\text{m}$ 至約 $40\mu\text{m}$ 、從約 $65\mu\text{m}$ 至約 $40\mu\text{m}$ 、從約 $60\mu\text{m}$ 至約 $40\mu\text{m}$ 或從約 $50\mu\text{m}$ 至約 $40\mu\text{m}$ 。在一些具體例中，QD薄膜**800**之形成可任擇地包括接在該薄膜擠出製程後之第二製程。該第二製程可包括諸如共擠出、熱成形、真空成形、電漿處理、模製和/或壓花之製程，以便在QD薄膜**800**之上表面**800s**上提供紋理**813**，如圖8B中QD薄膜**800**之橫截面視圖所示。QD薄膜**800**之紋理上表面**800s**可幫助改善，例如，QD薄膜**800**之限定的光擴散特性和/或限定的光學發射角度特性。

基於QD薄膜之顯示裝置之範例具體例

【0174】圖9說明根據一具體例之顯示裝置之顯示面板**900**之分解橫截面概要圖。在一些具體例中，該顯示裝置是一種OLED顯示裝置或LCD裝置。根據此具體例之一範例，顯示面板**900**可包括多個像素單元**930**、透射蓋板**932**以及背板**934**。雖然圖9顯示具幾個像素單元**930**之顯示面板**900**，但熟悉此技藝之人士應能理解，在不逸離本發明之一般概念之情況下，顯示裝置之顯示面板**900**可包括一或二維之像素單元陣列以及任何數目之像素單元。

【0175】蓋板**932**可作為於其上可安裝顯示裝置之其它組件(如，電極)之透光基材和/或可作為像素單元**930**之透光保護蓋。在一些具體例中，像素單元**930**可為具有紅色、綠色以及藍色子像素單元之三色。在一些具體例中，像素單元**930**可為具有紅色、綠色或藍色子像素單元之單色。在一些具體例中，顯示面板**900**可具有三色與單色像素單元**930**二者之組合。在一些具體例中，像素單元**930**可具有二或多種子像素單元。

【0176】通常，顯示面板中之像素單元具有光源與彩色濾光片，以及從此等像素單元發射之光，是白色光源經過彩色濾光片於顯示裝置上產生紅色、綠色以及藍色像素而產生。使用彩色濾光片會濾除不欲的波長，即，光能。當前的顯示裝置已經有使用QD薄膜作為像素單元中之顏色向下轉換薄膜，用以降低因過濾而產生之光能損失。QDs在低於其等之發射波長下具有非常廣的吸收特徵，因此可吸收以及將從光源波長放射出之許多波長轉換成所欲的像素單元之波長。然而，當前基於QD之顯示裝置之缺點之一是，數微米或更小之薄QD薄膜無法達到高光學密度以及高QY。若將QDs緊密包裝在如以上所述之薄的QD薄膜內，很容易產生凝集。使用諸如以上所述之包括阻障層塗覆的QDs(諸如QDs**100**、**300**和/或**802**)之薄膜(諸如QD薄膜**800**)作為顯示裝置之像素單元中之顏色向下轉換薄膜，可克服此缺點。

【0177】圖10說明根據一具體例之顯示裝置之顯示

面板中之三色像素單元**1030**之分解橫截面視圖。在一些具體例中，該顯示裝置是OLED顯示裝置或LCD裝置。在一範例中，像素**1030**可與像素單元**930**相似，且可被實現為顯示面板**900**之一部分。在另一範例中，像素單元**930**中之至少一個可具有與像素單元**1030**相似之構形。像素單元**1030**可包括紅色子像素單元**1040**、綠色子像素單元**1050**以及藍色子像素單元**1060**。紅色子像素單元**1040**可包括一白色或藍色光源**1042**、一安置在光源**1042**之發射表面上，包括發紅光QDs (如，QDs **100**、**300**、**802**)之QD薄膜**1044**以及一任擇地透光基材**1046**。在一些具體例中，光源**1042**以及QD薄膜**1044**實質上彼此接觸。根據一具體例，因為QD薄膜**1044**之發紅光QDs可吸收從光源**1042**發射出之實質上所有的波長(即，實質上所有的光能)，所以在紅色子像素單元**1040**中可排除使用紅色濾光片來阻擋從光源發射出之非紅色波長。在一些具體例中，白色光源**1042**是白色OLED或白色LED。白色OLED可包括配置成可發出白光之有機層。

【0178】綠色子像素單元**1050**可包括一白色或藍色光源**1052**、一安置在光源**1052**之發射表面上，包括發綠光QDs (如，QDs **100**、**300**、**802**)之QD薄膜**1054**以及一綠色濾光片**1056**。在一些具體例中，光源**1052**以及QD薄膜**1054**實質上彼此接觸，以及QD薄膜**1054**與濾光片**1056**實質上彼此接觸。QD薄膜**1054**之發綠光QDs可吸收實質上從光源**1052**發出之所有小於其等發射波長之波

長，以及通過實質上從光源**1052**發出之所有大於其等發射波長之波長。如此，根據一具體例，可在綠色子像素單元**1050**中使用綠色濾光片**1056**，以便濾掉較長的波長(如，對應於紅光之波長)。在一些具體例中，白色光源**1052**是白色OLED或白色LED。

【0179】藍色子像素單元**1060**可包括一白色光源**1062**、一透光基材**1064**以及一藍色濾光片**1066**。根據一具體例，可於藍色子像素單元**1060**中使用藍色濾光片**1066**，用以濾掉從光源發出高於發藍光波長之波長(如，對應於紅和/或綠光之波長)。在一具體例中，白色光源是白色OLED。在替代具體例中，藍色子像素單元**1060**可包括一UV光源**1062**、一安置在光源**1062**之發射表面上，包括發藍光QDs(如，QDs **100**、**300**、**802**)之QD薄膜**1054**，以及一藍色濾光片**1066**。在一些具體例中，光源**1062**以及QD薄膜**1064**實質上彼此接觸，而QD薄膜**1064**與濾光片**1066**實質上彼此接觸。QD薄膜**1064**之發藍光QDs可吸收實質上從光源**1062**發出之所有小於其等發射波長之波長，以及通過實質上從光源**1062**發出之所有大於其等發射波長之波長。如此，根據一具體例，可在藍色子像素單元**1060**中使用藍色濾光片**1066**，以便濾掉較長的波長(如，對應於紅光及/或綠光之波長)。在一些具體例中，該UV光源是UV LED。

【0180】根據一具體例，本發明亦提供一種基於QD之發光二極體(LED)，其包含一光源單元、一QD薄膜，

諸如QD薄膜**800**，其包含一群安置在該光源單元上之阻障層塗覆的QDs如QDs **100**和/或**300**，以及一安置在該薄膜層上之光學元件。該光源單元可配置成可發射小於該阻障層塗覆的QDs群所發射之主發射峰波長之主發射峰波長的光。

【0181】應當理解，應以詳細的說明部分，而不是發明概要以及發明摘要來說明申請專利範圍。發明概要以及發明摘要部分可闡述本發明人所設想本發明之一或多個，但不是全部的例示性具體例，因此並不意圖以任何方式來限制本發明以及所附之申請專利範圍。

【0182】在上文中已借助於例示說明特定功能以及其關係之功能構件塊來說明本發明。為了方便說明，在此已任意的定義此等功能構件塊之邊界。但可以定義替代邊界，只要該特定的功能以及其關係可被適當地實現即可。

【0183】前面特定具體例之說明將完全揭示本發明的一般性質，其他人可以通過應用本技藝領域之知識，在不需過多的實驗之情況下，在不會偏離本發明之一般概念之情況下，容易地修改和/或適應此等特定具體例的各種應用。因此，根據在此所呈現之教示以及指導，此等適應以及修改應落在所揭示之具體例之等同物的含意以及範圍內。應可理解，在此之語法或術語是為說明之目的，而不是限制，因此本發明說明書中之術語或語法，應由熟悉此技藝之人士根據該教示以及指導來作解釋。

【0184】本發明之廣度與範疇不應受到以上所述之

例示性具體例中任一個之限制，而是應僅依據下列申請專利範圍以及其等之等同物界定。

【符號說明】

【0185】

- 100、300...阻障層塗覆的量子點 (QD)
- 101、201、301、401...核心-殼量子點 (QD)
- 106、306...阻障層
- 102、202、302、402...核心
- 104、204、304、404...殼
- 104t...厚度
- 104a...外表面
- 106t、306t...厚度
- 108、207、308...界面活性劑
- 108a...極性頭
- 108b...非極性尾
- 310...反微胞
- 308a...親水極性基團
- 308b...疏水非極性基團
- 312...反微胞核心
- 301s...表面
- 407...天然配位體
- 410...第二配位體
- 412...水解烷氧矽烷
- 600、700...方法
- 602、604、606、608、610、612、702、704、706...方塊
- 800...QD薄膜
- 802...阻障層塗覆的核心-殼QDs
- 810...基質材料

811...均質混合物
814...進料斗
816...擠出器
818...狹槽模頭
820...冷卻輥
813...紋理
800s...上表面
932...透光蓋板
900...顯示面板
934...背板
930、1030...像素單元
1040...紅色子像素單元
1050...綠色子像素單元
1060...藍色子像素單元
1042、1052...白色或藍色光源
1044、1054...QD薄膜
1046、1064...透光基材
1056...濾光片
1062...白色光源
1066...藍色濾光片

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種製造磷化銦量子點之方法，該方法包含：

形成量子點，其具有一包含磷化銦(InP)之核心、一包含硫化鋅(ZnS)或硒化鋅(ZnSe)之殼結構以及具有結合至該殼結構之多個第一配位體；

用多個第二配位體交換該多個第一配位體，其中該多個第二配位體與該多個第一配位體相比，對該殼結構具有較弱的結合親和力；

用水解烷氧矽烷交換該多個第二配位體，在該殼結構之表面上形成單層的水解烷氧矽烷；以及

使用該水解烷氧矽烷作為成核中心，在該殼結構周圍形成阻障層。

【第2項】 如請求項1之方法，其中該多個第一配位體包含羧酸。

【第3項】 如請求項1之方法，其中該多個第一配位體包含烷硫醇。

【第4項】 如請求項1至3項中任一項之方法，其中該多個第二配位體包含油胺。

【第5項】 如請求項1至3項中任一項之方法，其中該多個第二配位體包含脂族胺。

【第6項】 如請求項1至3項中任一項之方法，其中該多個第二配位體包含烷基膦。

【第7項】 如請求項1至3項中任一項之方法，其中

該多個第二配位體包含聚乙二醇烷基醚或聚乙二醇芳基醚。

【第8項】 如請求項1至3項中任一項之方法，其中該阻障層包含氧化物。

【第9項】 如請求項8之方法，其中該阻障層包含二氧化矽。

【第10項】 一種量子點薄膜，其包含：

量子點，各量子點包括：

一核心-殼結構，其具有一包含磷化銦(InP)之核心以及一包含硫化鋅(ZnS)或硒化鋅(ZnSe)圍繞該核心之殼結構，以及

一透光疏水性阻障層，其安置在該核心-殼結構上，其中該透光疏水性阻障層僅圍繞單一個量子點；以及

一基質材料，其配置成可用於收容該量子點以及實質上與該透光疏水性阻障層接觸，其中該基質材料包括可擠出材料。

【第11項】 如請求項10之量子點薄膜，其中該透光疏水性阻障層包含氧化物。

【第12項】 如請求項11之量子點薄膜，其中該透光疏水性阻障層包含二氧化矽。

【第13項】 如請求項10之量子點薄膜，其另外包含安置在該透光疏水性阻障層之外表面上之界面活性劑。

【第14項】 如請求項10至13中任一項之量子點薄膜，其中該基質材料包括亮度增強薄膜。

【第15項】如請求項10至13中任一項之量子點薄膜，其中該基質材料包括以聚合物塑膠為主之基材。

【第16項】如請求項10至13中任一項之量子點薄膜，其另外包含一範圍從約70 μm 至約40 μm 之厚度。

【第17項】一種顯示裝置，其包含：

一在操作期間會發射寬帶輻射之有機層；

一量子點薄膜，安置在該有機層上，其包含：

配置成可吸收該寬帶輻射中小於一主發射峰波長之波長且作出反應於該主發射峰波長發射之量子點，其中各該量子點具有一包含磷化銦(InP)之核心與一包含硫化鋅(ZnS)或硒化鋅(ZnSe)圍繞該核心之殼，以及一圍繞該殼之疏水性阻障層，如此該疏水性阻障層僅圍繞單一個量子點，以及

一配置成可收容該量子點以及與該疏水性阻障層接觸之基質材料；以及

一光學元件，其被安置在該量子點薄膜上，配置成可阻斷該寬帶輻射中大於該主發射峰波長之波長。

【第18項】如請求項17之顯示裝置，其中該疏水性阻障層是配置成可在一個量子點的殼與其它和該一個量子點接觸之量子點的殼之間提供一距離，以防止凝集。

【第19項】如請求項18之顯示裝置，其中該距離等於或大於福斯特(Forster)半徑。

【第20項】如請求項17至19中任一項之顯示裝置，其中該有機層、該量子點薄膜以及該光學元件是該顯示裝

置之像素單元之一部分。

【第21項】如請求項17至19中任一項之顯示裝置，其中該光學元件是彩色濾光片。

【第22項】如請求項17至19中任一項之顯示裝置，其中該疏水性阻障層包括氧化物。

【第23項】如請求項17至19中任一項之顯示裝置，其中該疏水性阻障層包括二氧化矽。

【第24項】一種發光二極體(LED)裝置，其包含：

一光源單元；

一如請求項10至16中任一項之量子點薄膜，其安置在該光源單元上；以及

一光學元件，安置在該量子點薄膜上。

【第25項】一種製造阻障層塗覆的量子點之方法，該方法包含：

使用界面活性劑形成一反微胞溶液；

使量子點併入該反微胞中；

在該量子點上個別地塗覆一阻障層，形成該阻障層塗覆的量子點；以及

進行酸蝕刻處理該阻障層塗覆的量子點。

【第26項】如請求項25之方法，其另外包含在進行該酸蝕刻處理後，分離帶有該反微胞之界面活性劑於該阻障層上之阻障層塗覆的量子點。

【第27項】如請求項25之方法，其中該使量子點併入該反微胞中，包括形成該量子點與該反微胞溶液之第一

混合物。

【第28項】如請求項25至27中任一項之方法，其中該在該量子點上個別地塗覆一阻障層包括：

形成一前趨物與該第一混合物之第二混合物；以及
形成一催化劑與該第二混合物之第三混合物。

【第29項】如請求項25至27中任一項之方法，其中該進行酸蝕刻處理該阻障層塗覆的量子點，包含形成一酸與該第三混合物之第四混合物。

【第30項】如請求項25至27中任一項之方法，其中該進行酸蝕刻處理該阻障層量子點包含：

選擇性移除該催化劑；以及

形成一酸與該第三混合物之第四混合物。

【第31項】如請求項25至27中任一項之方法，其中該酸包括醋酸、氫氯酸、硝酸或脂肪酸。

【第32項】如請求項25至27中任一項之方法，其中該阻障層塗覆的量子點具有介於50%至約70%之間之量子產率。

【第33項】一種製造如請求項10至16中任一項之QD薄膜之方法，該方法包含：

使用如請求項25至32中任一項之方法形成阻障層塗覆的量子點；

形成該阻障層量子點與一基質材料之均質混合物；

以及

在該均質混合物上進行擠出製程。

【第34項】如請求項33之方法，其中該進行擠出製程包含：

將該均質混合物引入一進料斗；

透過一狹槽模頭擠出一具有該阻障層塗覆的量子點以及該基質材料之薄膜；以及

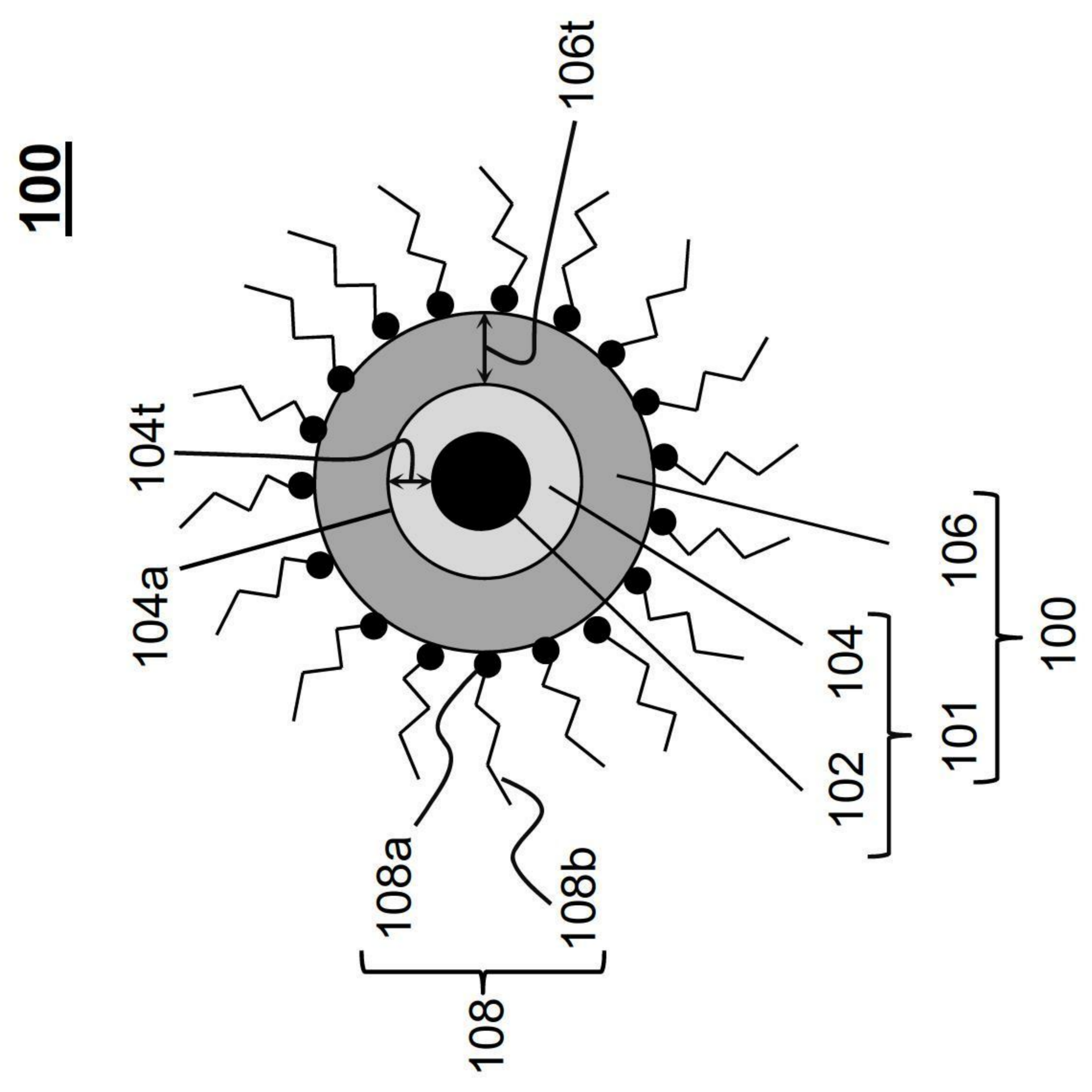
使該擠出薄膜通過冷卻輓。

【第35項】如請求項33或34之方法，其中該基質材料包括可擠出材料。

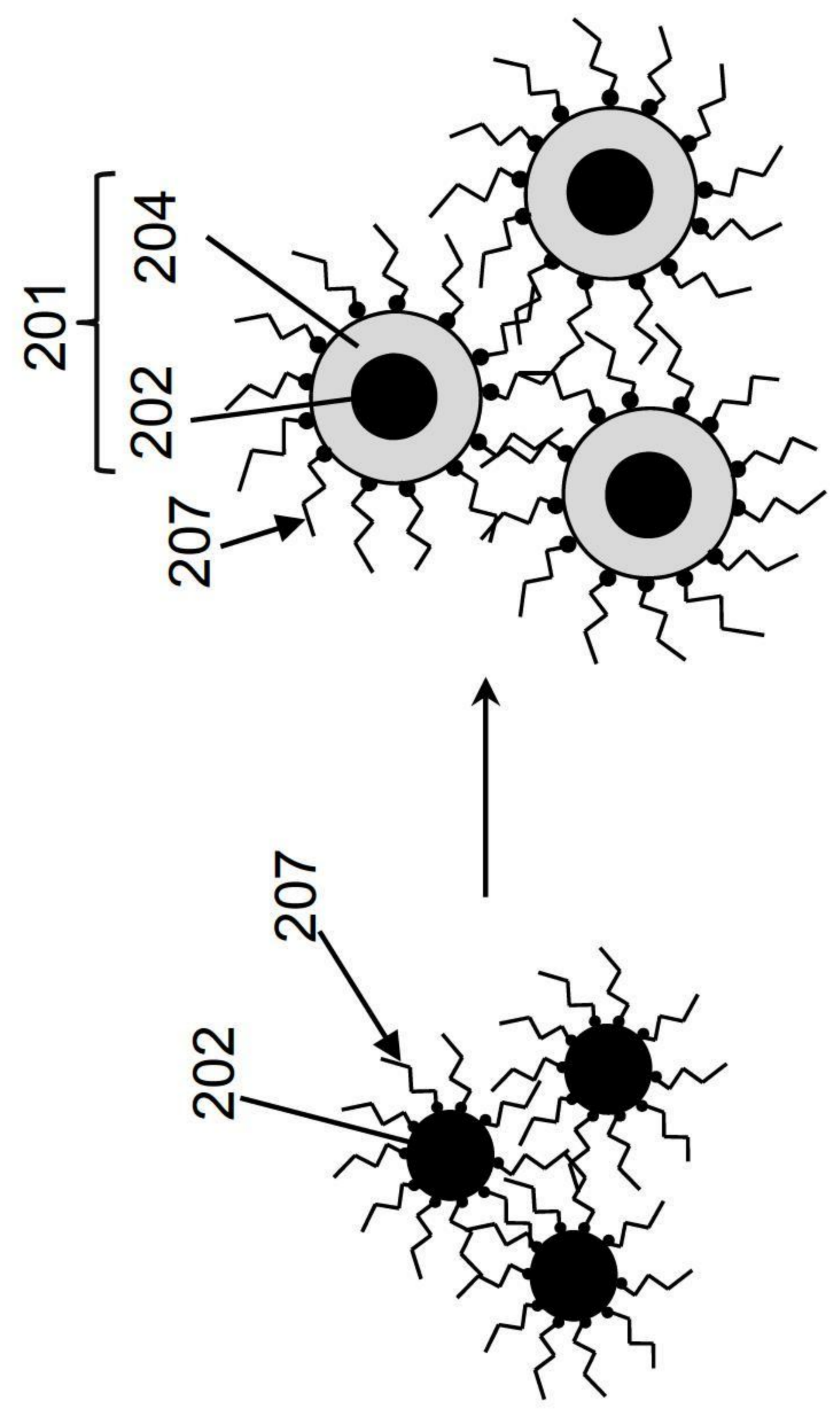
【第36項】如請求項33或34之方法，其中該基質材料包括聚合物塑膠薄膜。

【第37項】如請求項33或34之方法，其中該QD薄膜之厚度範圍從約70 μm 至約40 μm 。

【發明圖式】

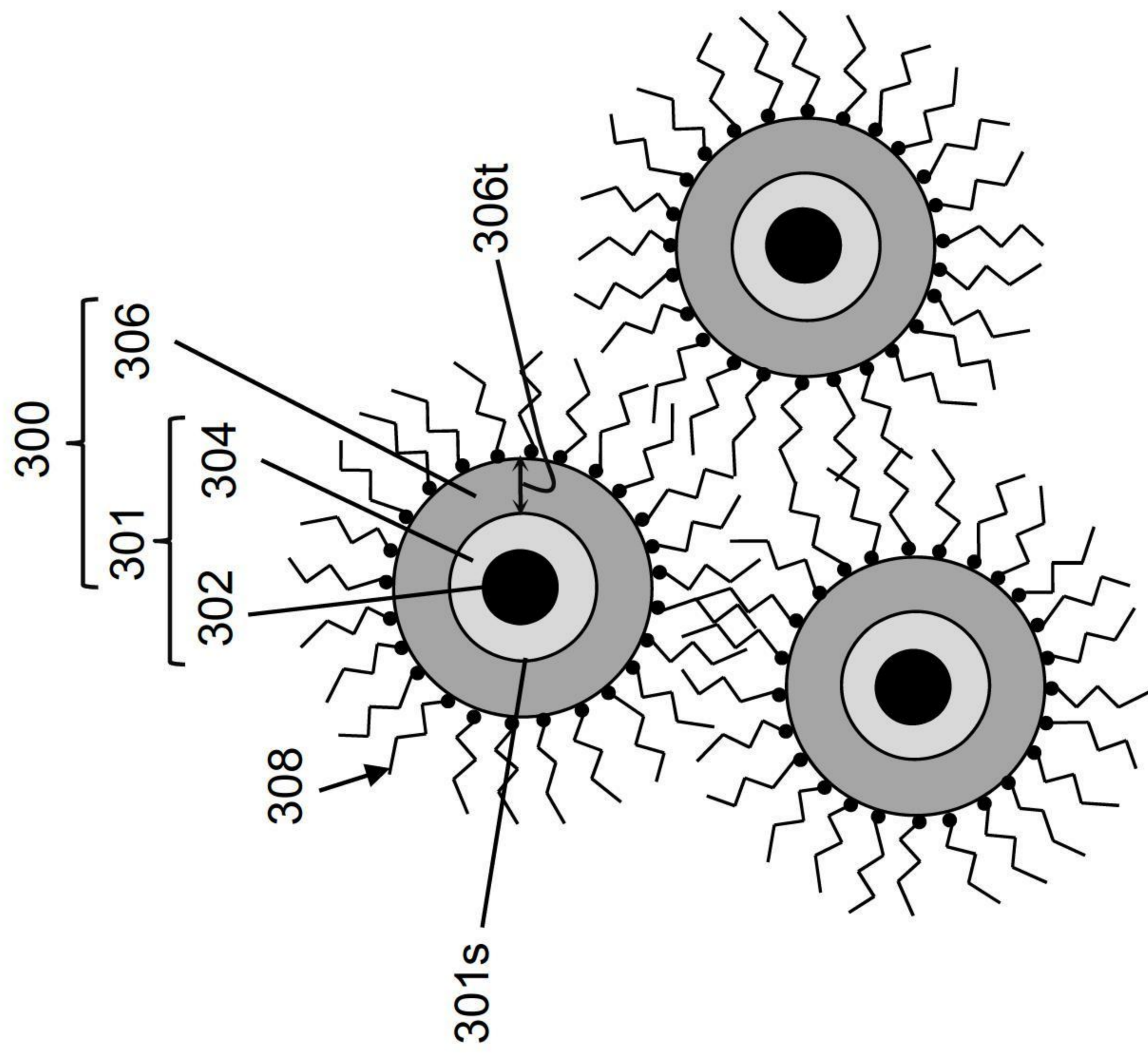


【圖1】

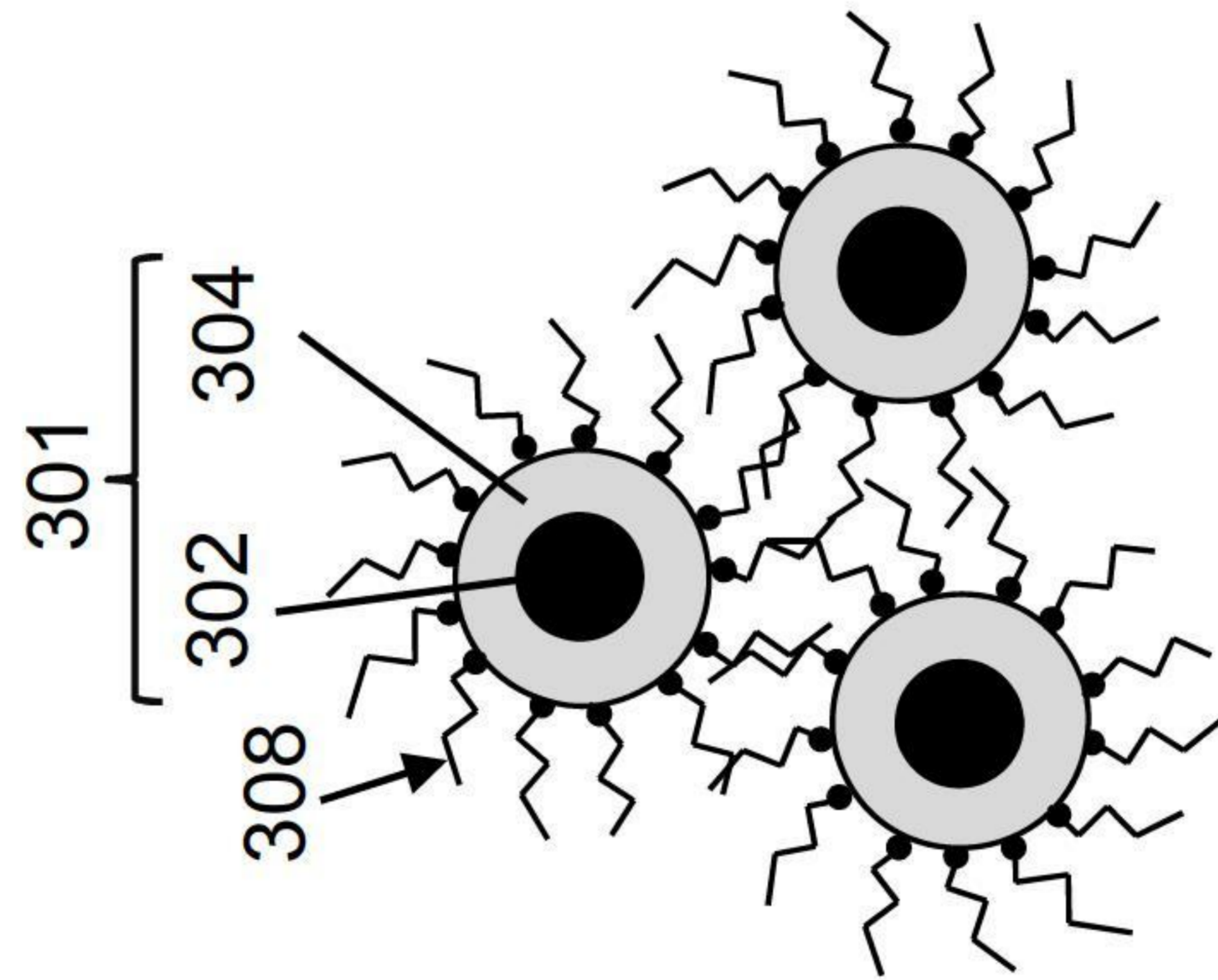


【圖2A】

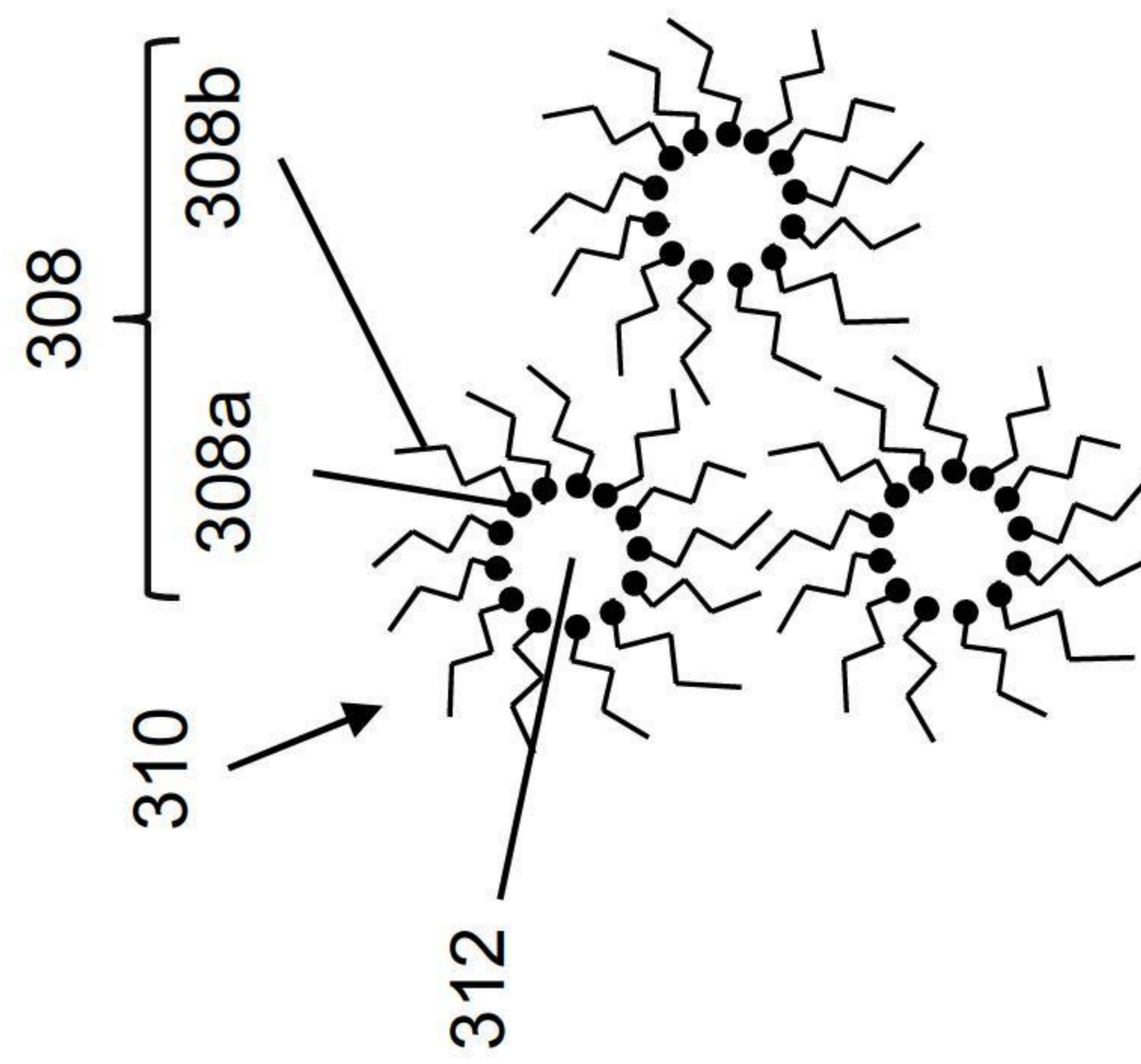
【圖2B】



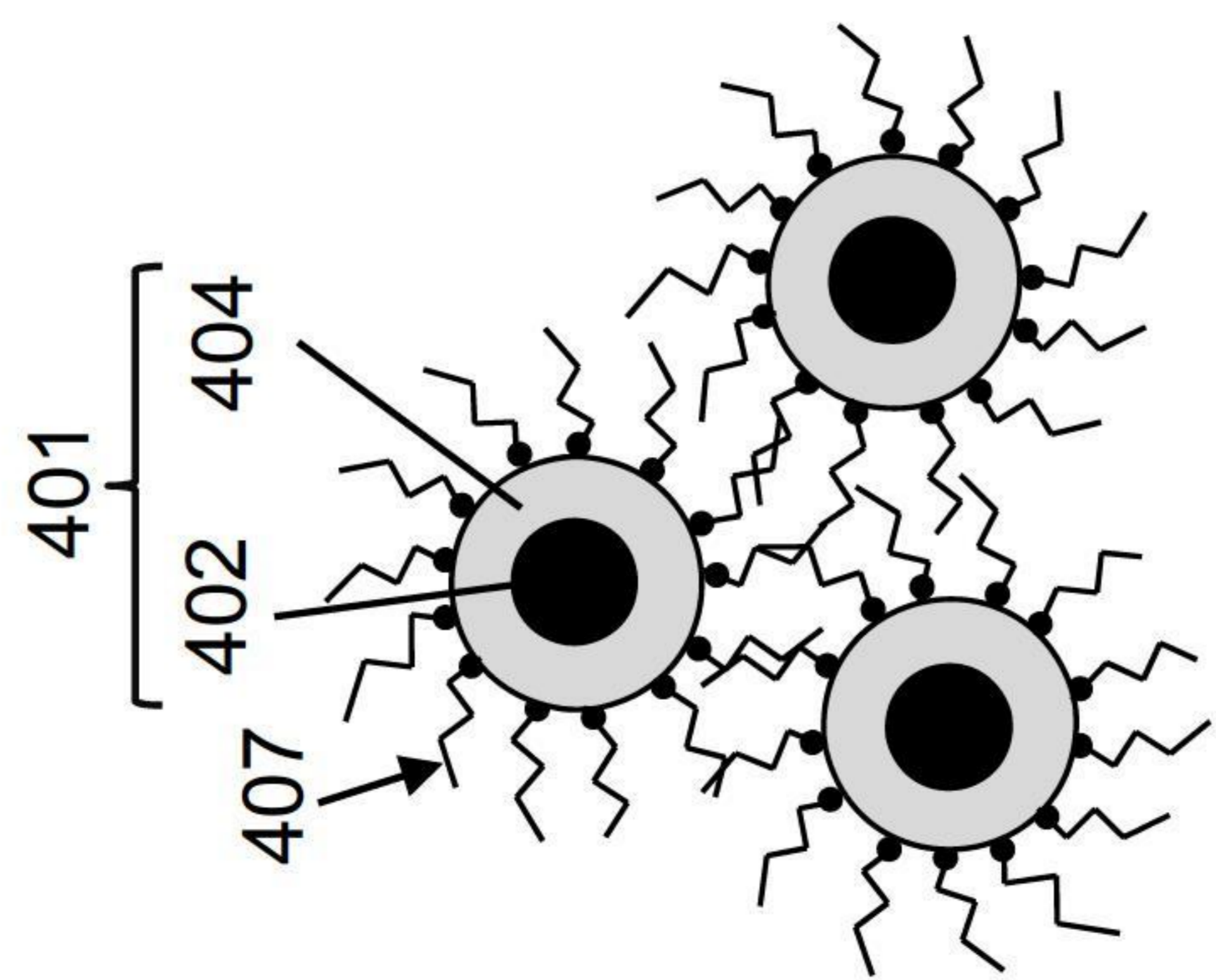
【圖3C】



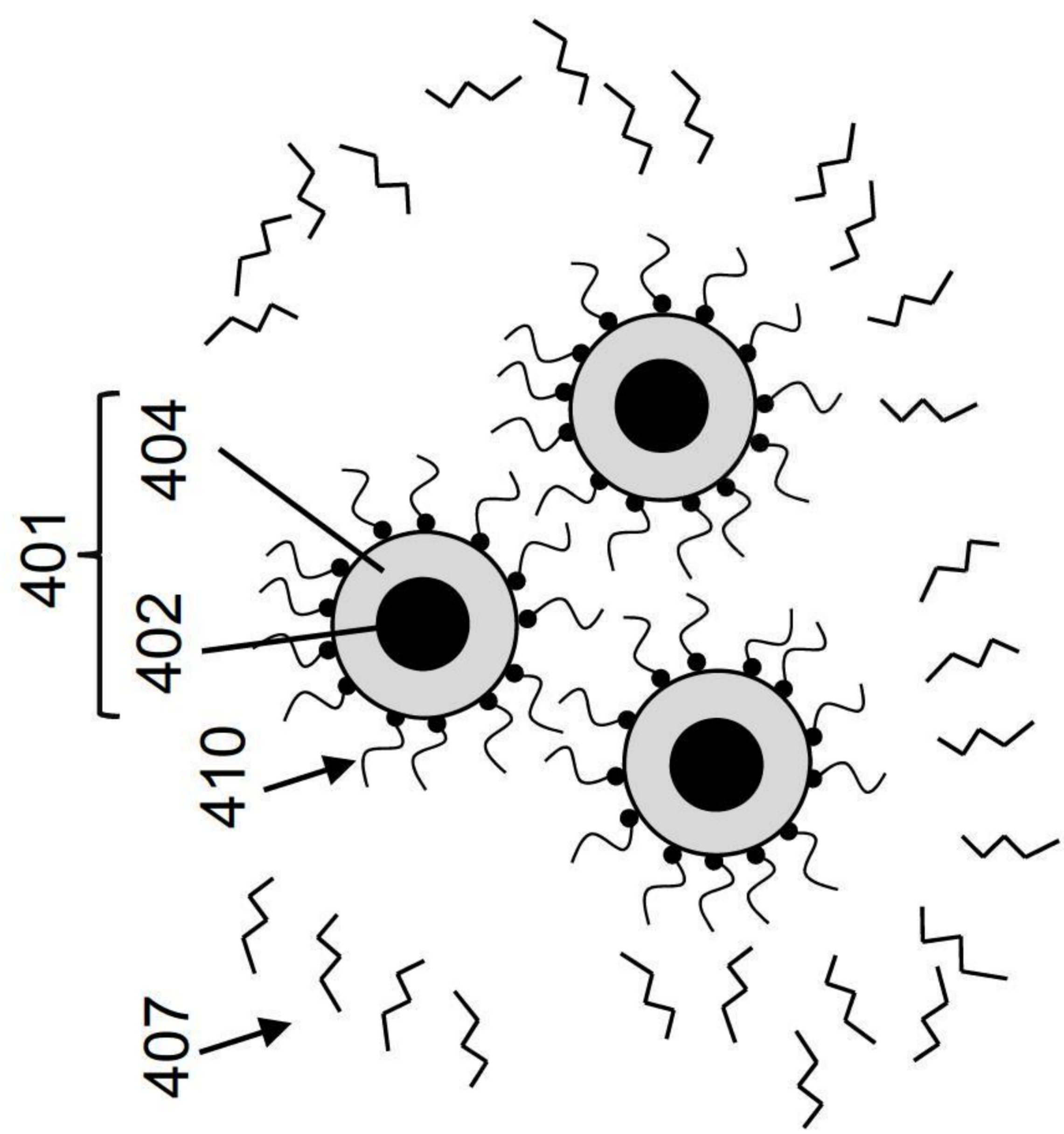
【圖3B】



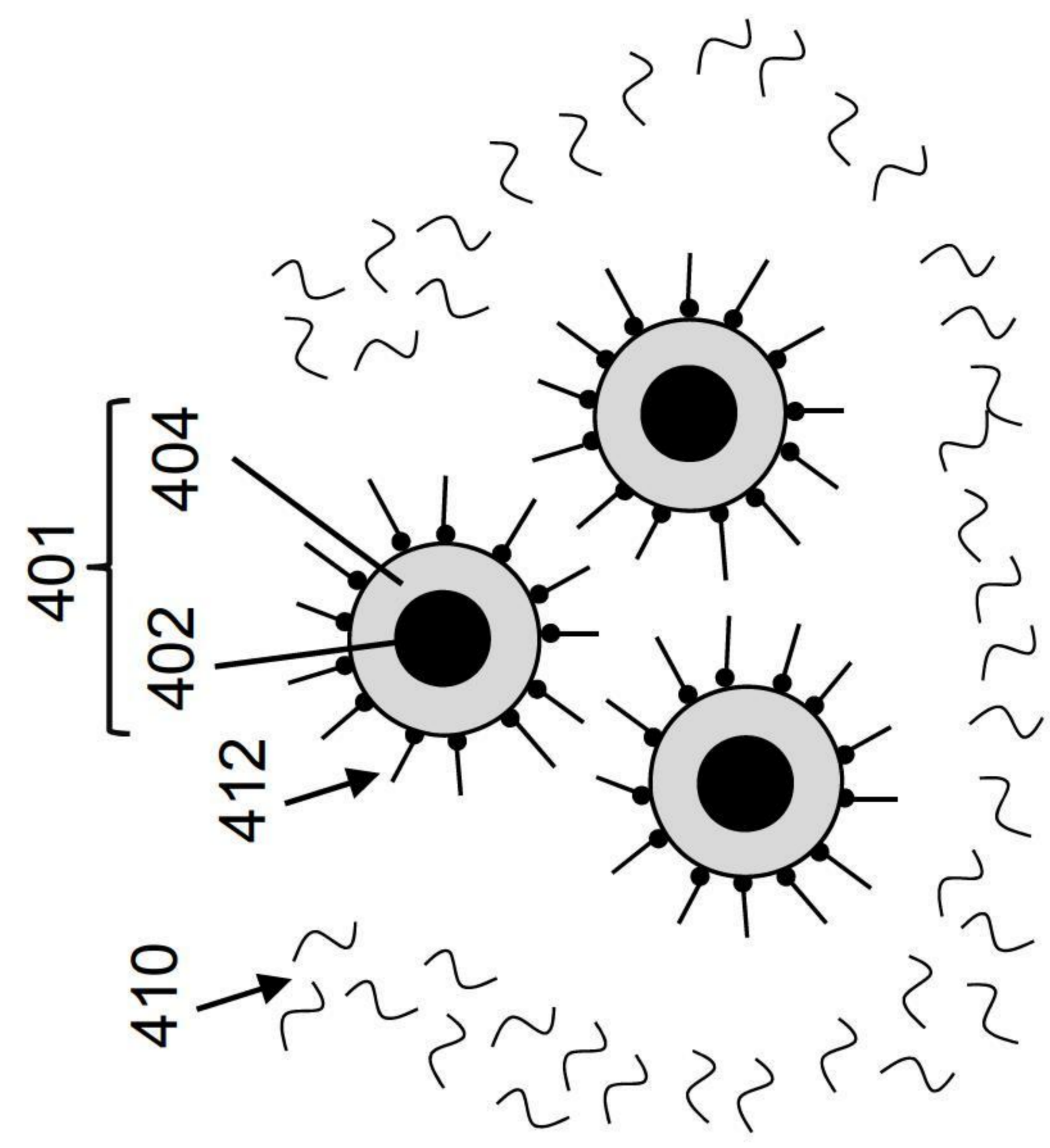
【圖3A】



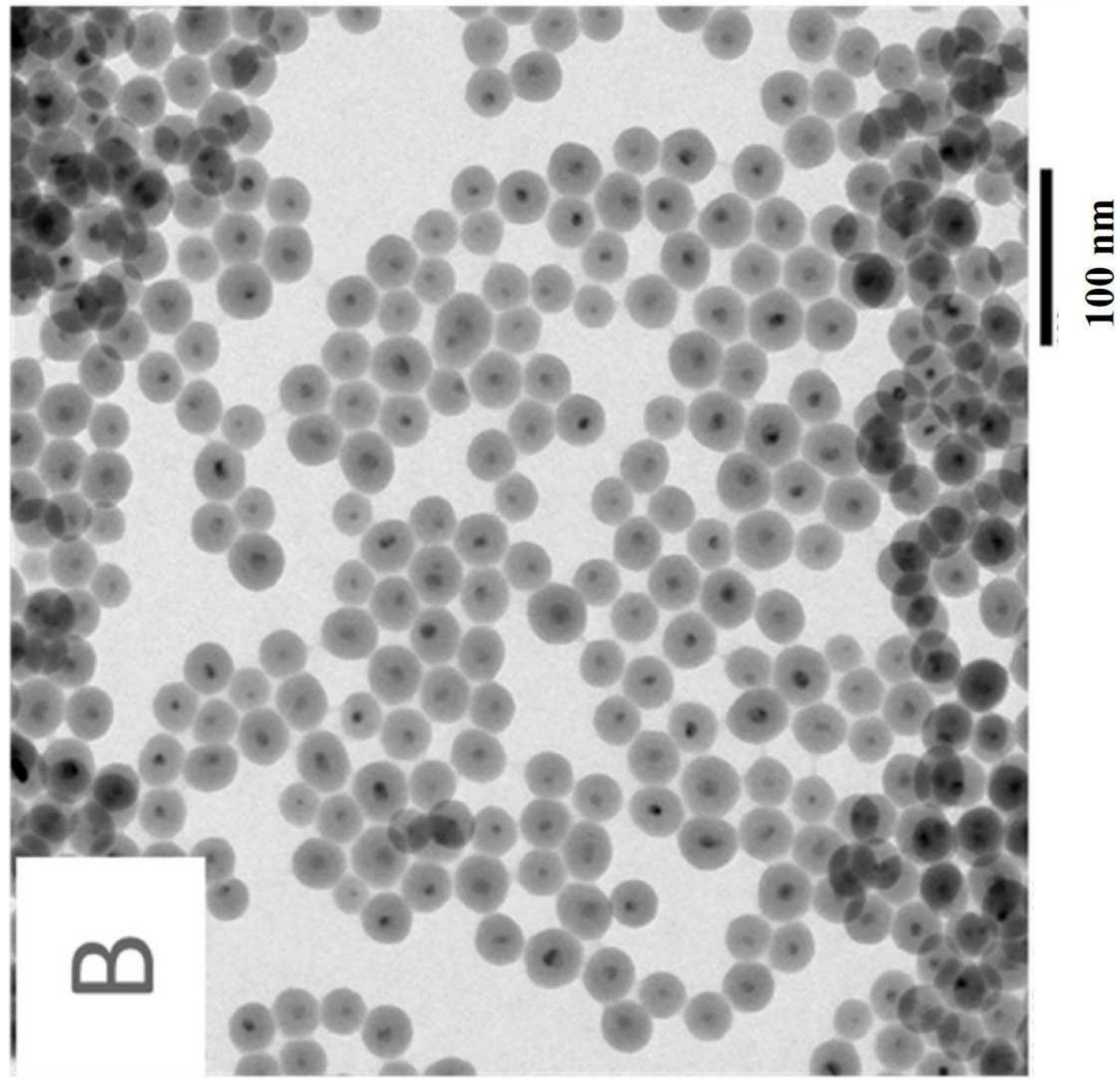
【圖4A】



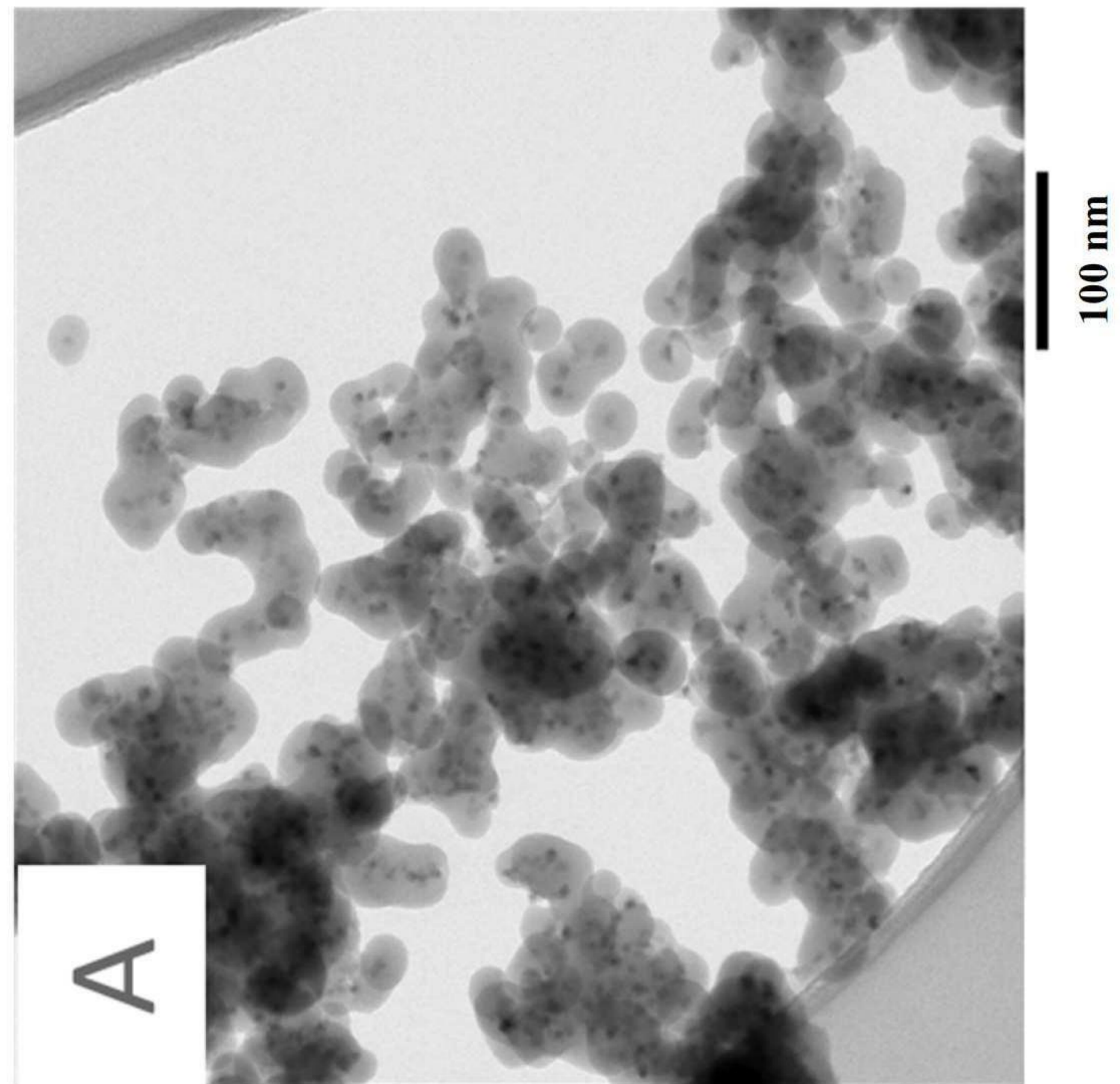
【圖4B】



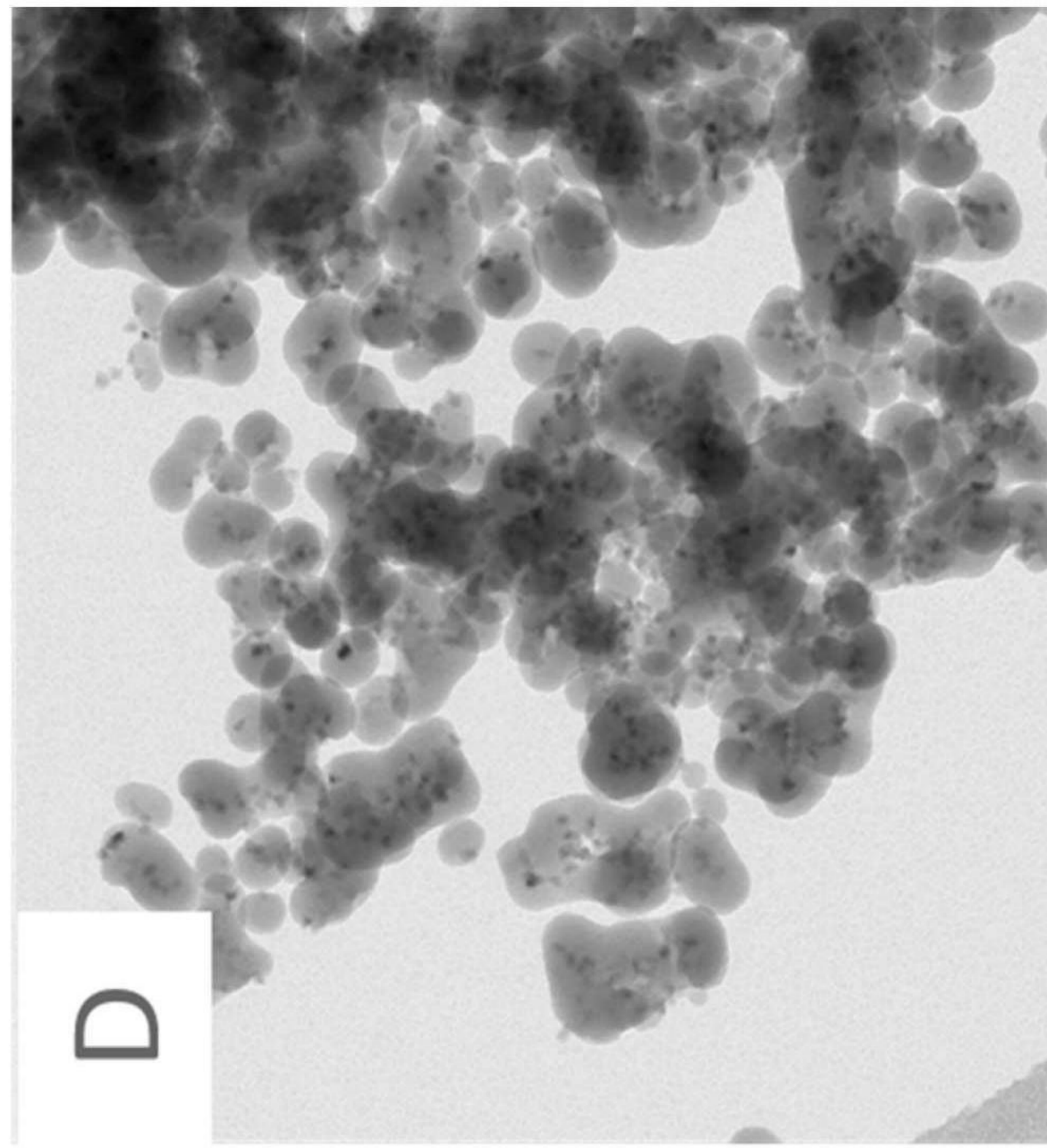
【圖4C】



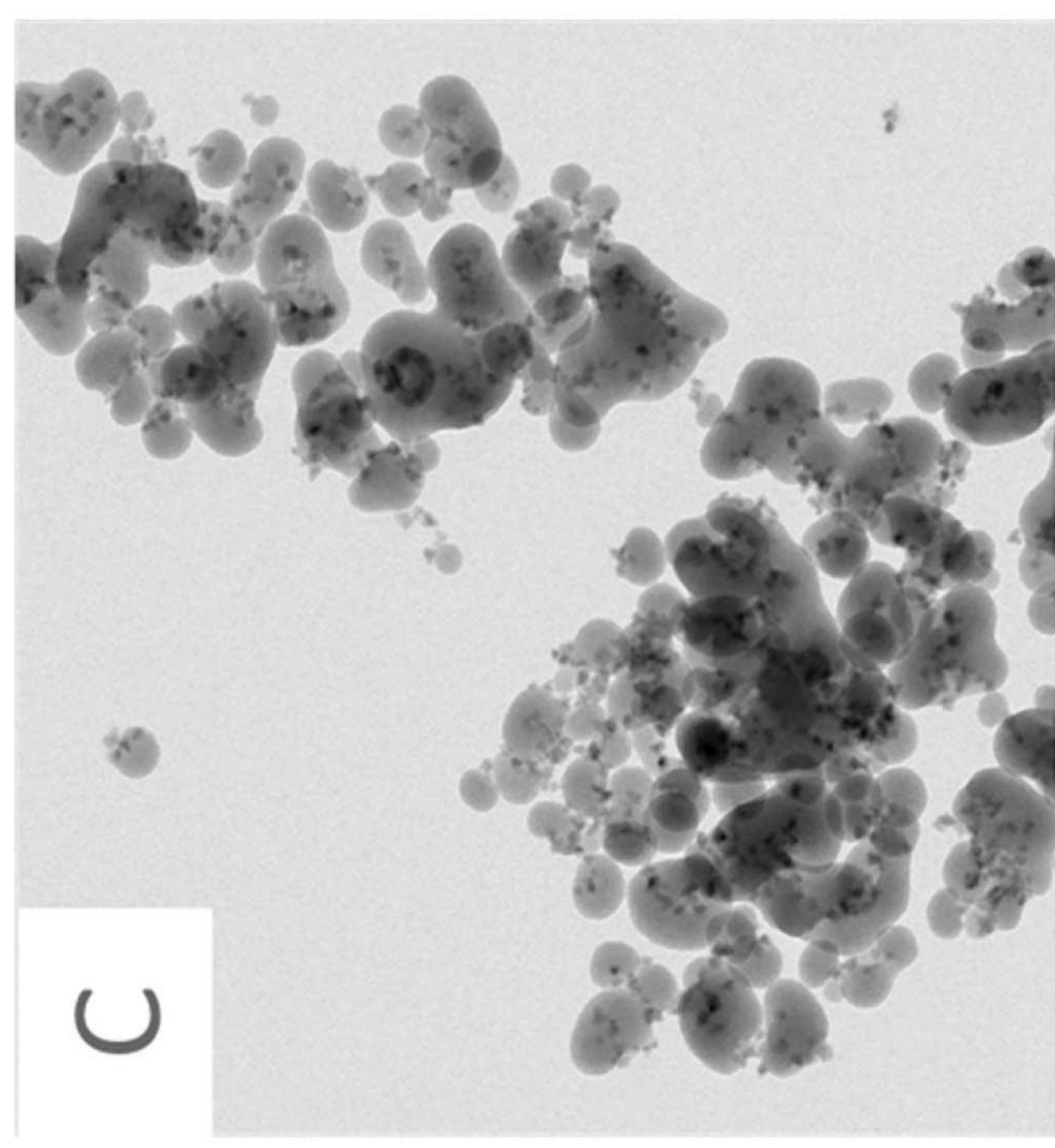
【圖5B】



【圖5A】

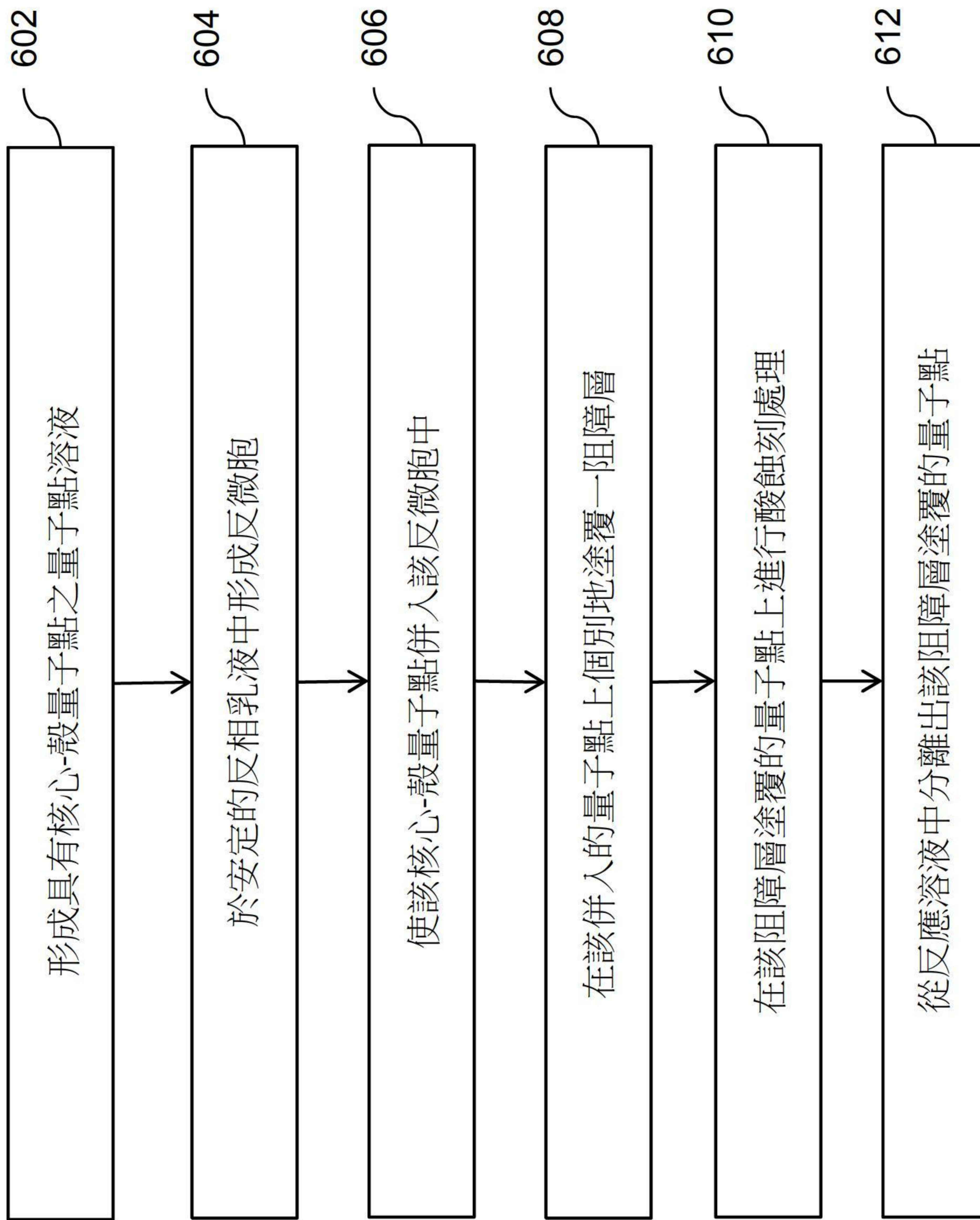


【圖5D】



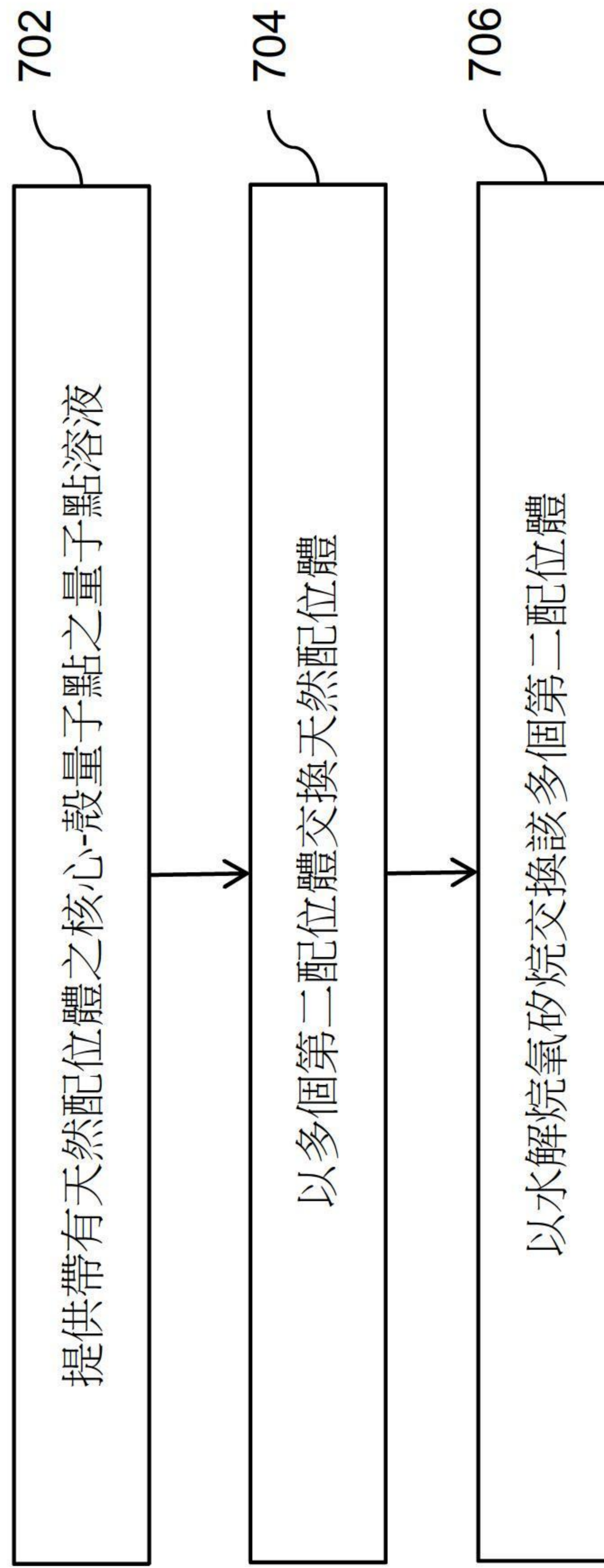
【圖5C】

600

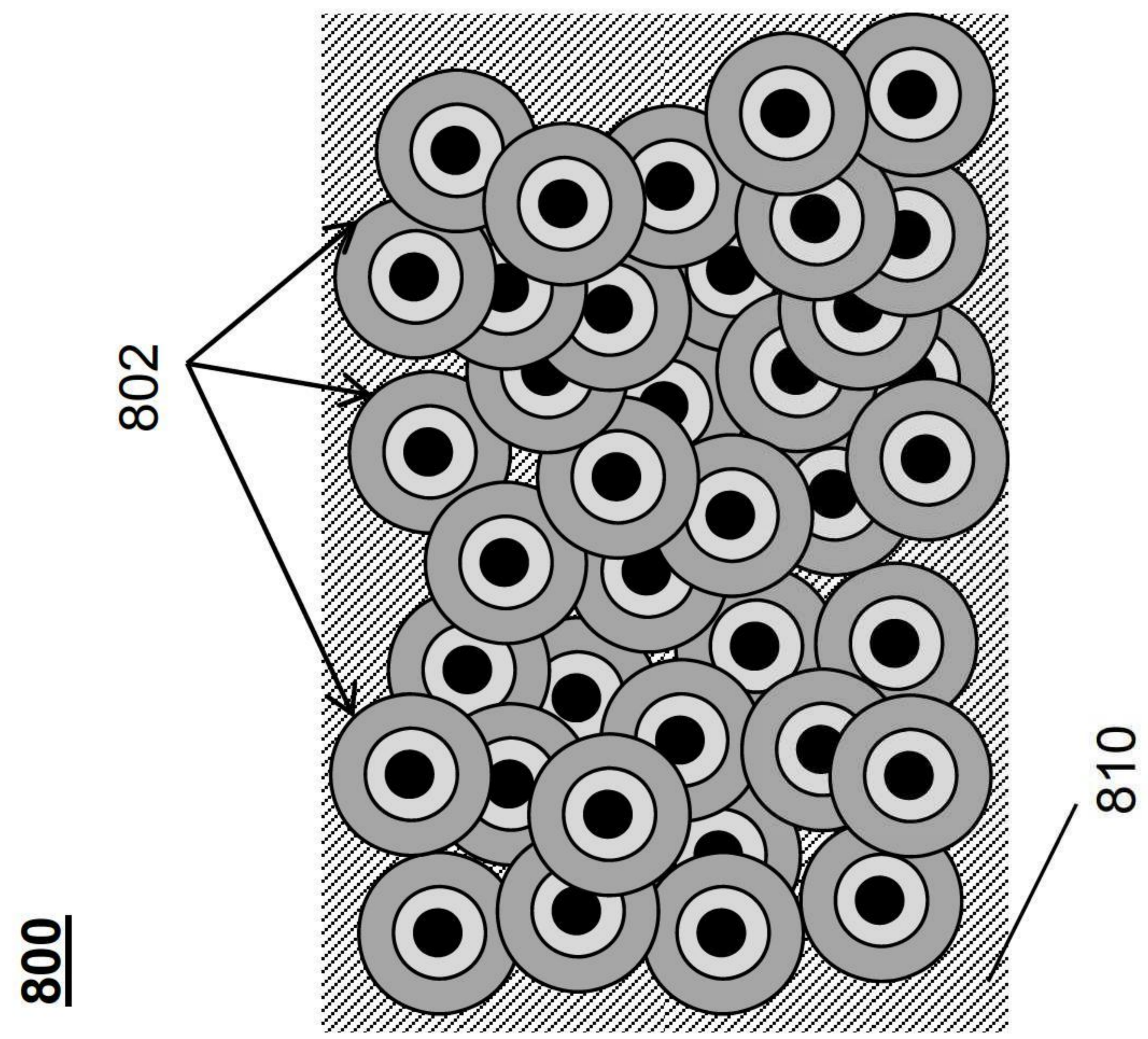


【圖6】

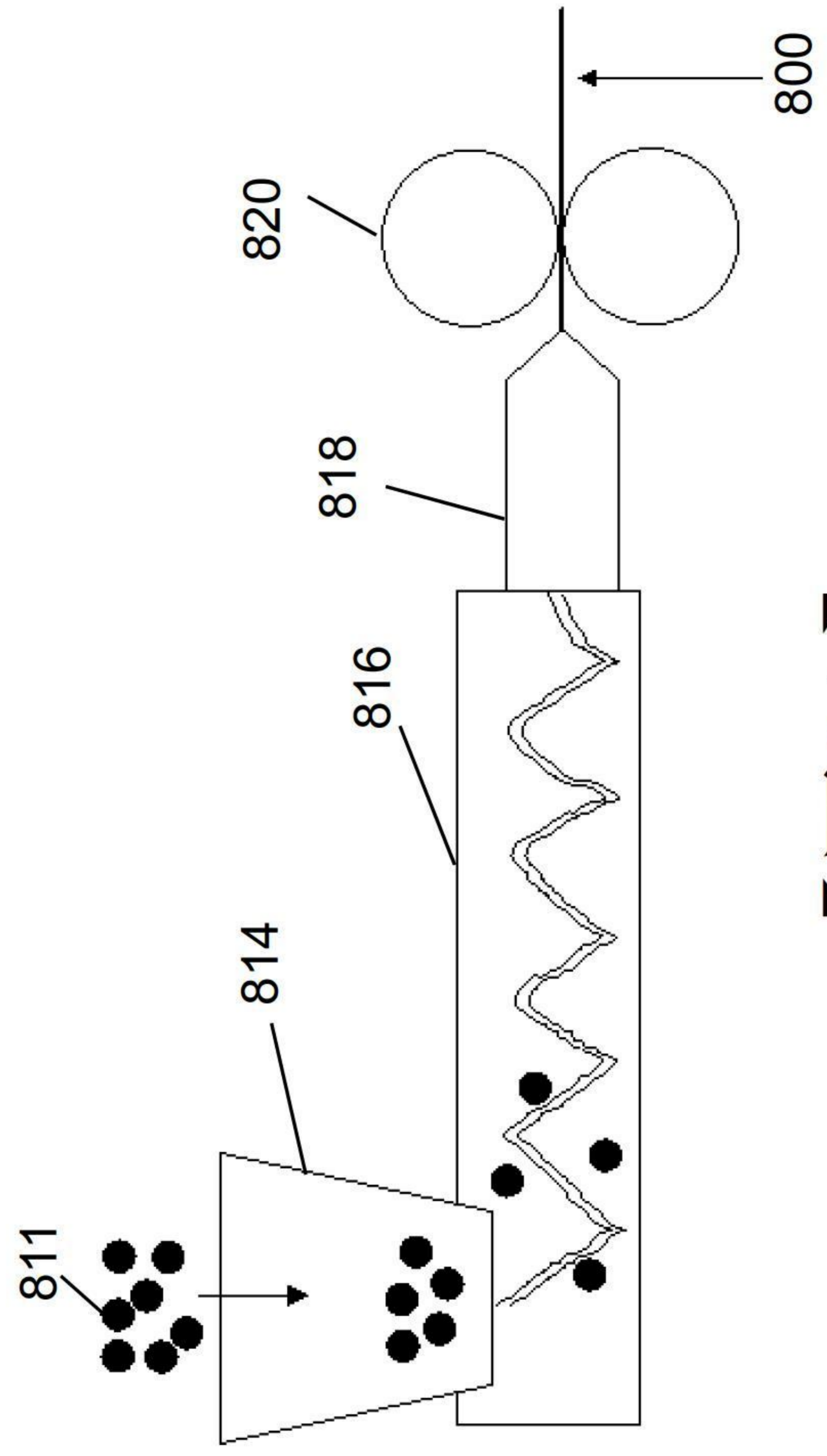
700



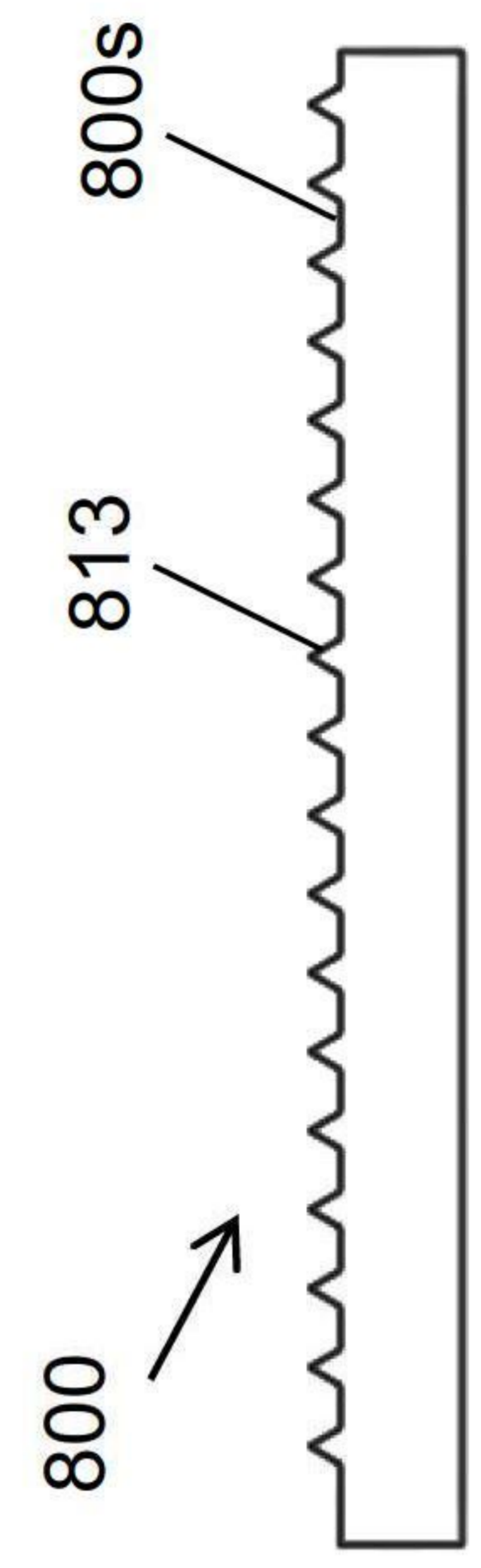
【圖7】



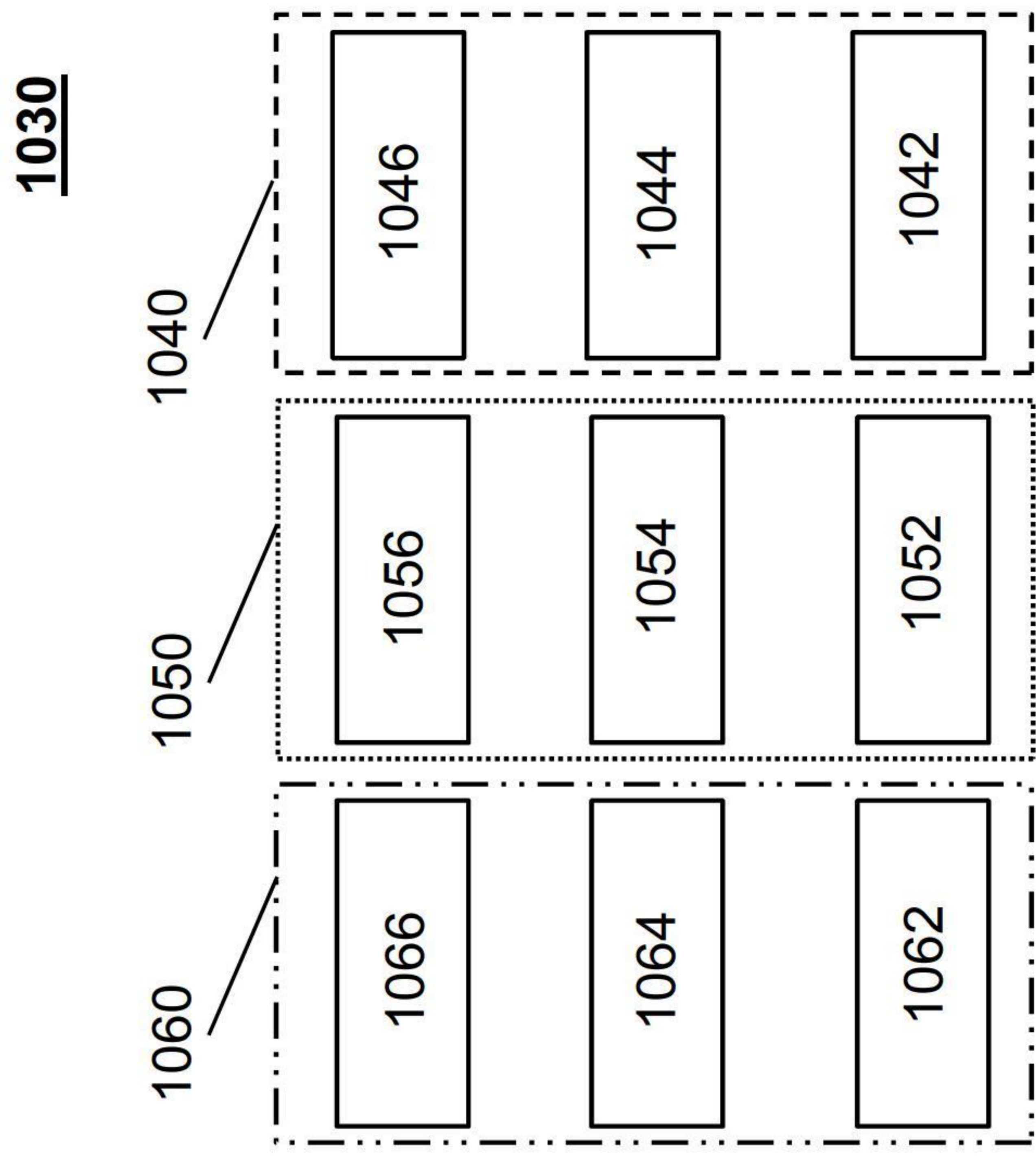
【圖8】



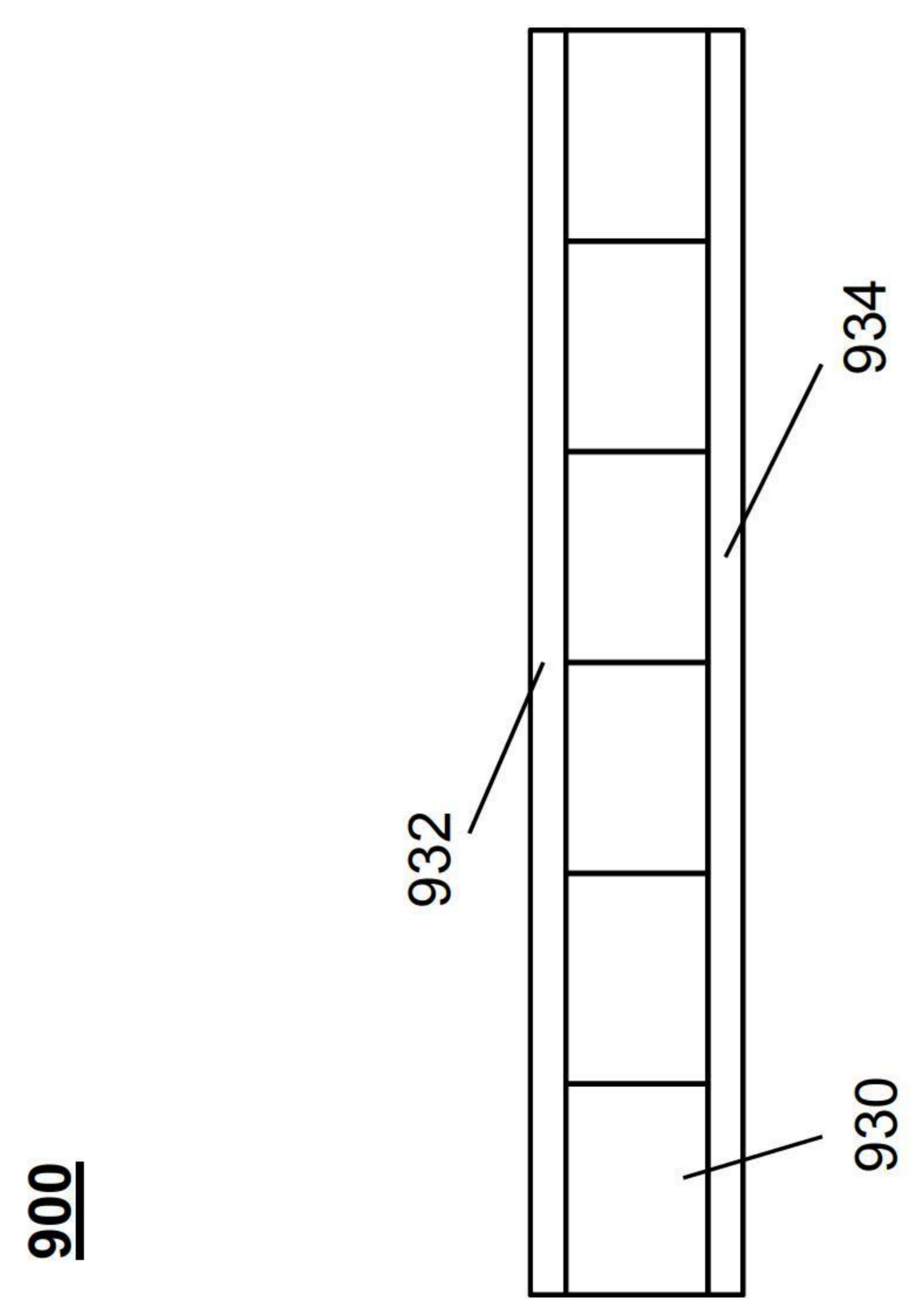
【圖8A】



【圖8B】



【圖10】



【圖9】