



(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 I623490 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21) 申請案號：106104840

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 15 日

(51) Int. Cl. : C01B19/00 (2006.01)

C30B7/14 (2006.01)

H01L29/04 (2006.01)

B82Y20/00 (2011.01)

(71) 申請人：國立清華大學 (中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市東區光復路二段 101 號

(72) 發明人：陳學仕 CHEN, HSUEH-SHIH (TW)；洪竟哲 HUNG, CHING-CHE (TW)

(74) 代理人：高玉駿；楊祺雄

(56) 參考文獻：

TW 201442942A

CN 104910918A

CN 106206878A

Wan Ki Bae 等撰寫，「Gram-Scale One-Pot Synthesis of Highly Luminescent Blue Emitting Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS Nanocrystals」，Chem. Mater.，Vol. 20 (16)，2008 年出版，pp. 5307~5313

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：12 共 35 頁

(54) 名稱

雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法

METHOD FOR SYNTHESIS OF QUANTUM DOT NANOCRYSTALS WITH BIMODAL SIZE DISTRIBUTION

(57) 摘要

本發明提供一種以一鍋式合成方法合成得到同時具有雙粒徑分佈，且可發出不同波長之螢光的量子點奈米晶體。

This invention provides a one-pot synthesis method for fabrication quantum dot nanocrystals with bimodal size distribution and emission peaks.

指定代表圖：

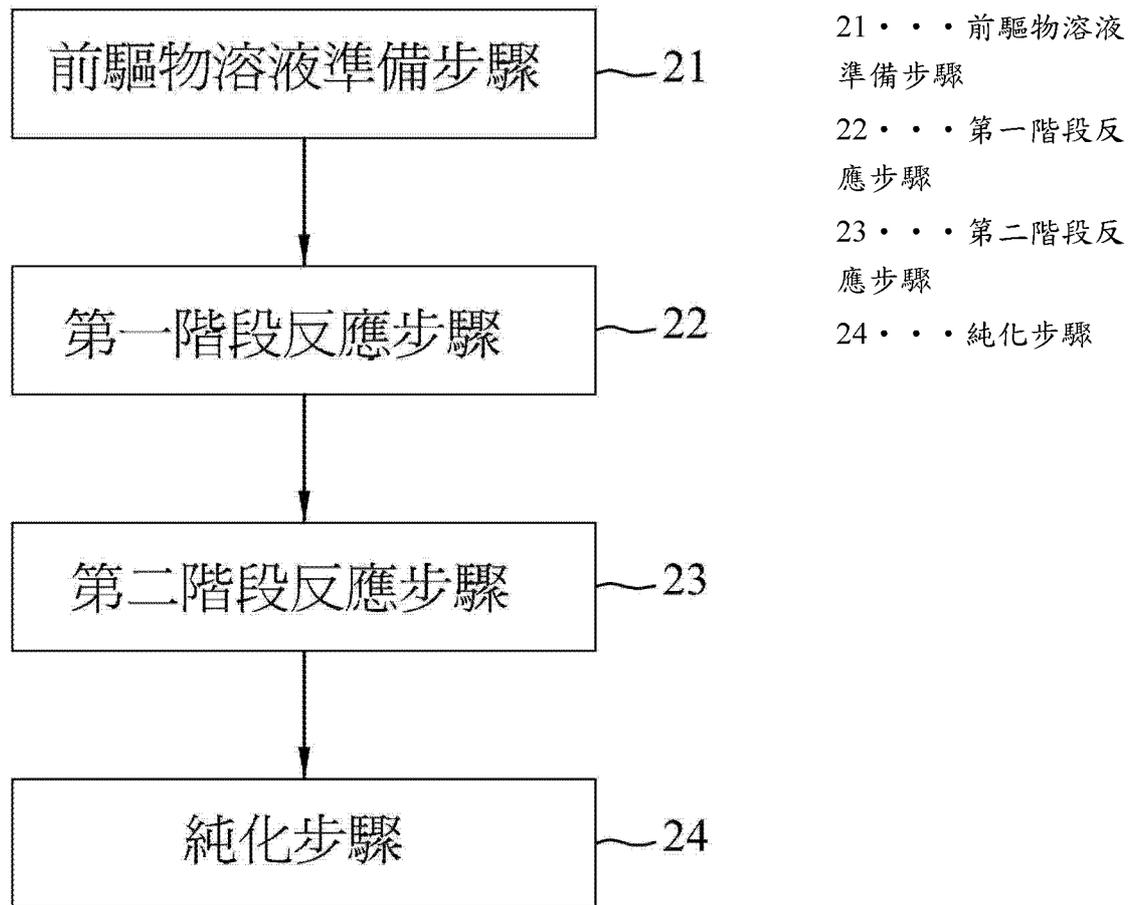


圖1

【發明說明書】

【中文發明名稱】 雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法

【英文發明名稱】 Method for synthesis of quantum dot nanocrystals with bimodal size distribution

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種量子點奈米晶體的製備方法，特別是指一種以一鍋式(one pot)合成方法製備同時具有雙粒徑分佈之合金型量子點奈米晶體的製備方法。

【先前技術】

【0002】 半導體量子點奈米晶體由於其特殊的尺寸效應所造成的光、電特性，而可被廣泛的應用在發光二極體、太陽能電池、光偵測器等不同領域，因此，在近數十年來被廣為研究。以應用於發光二極體為例，由於量子點奈米晶體的組成及尺寸與其螢光波長息息相關，因此，如何控制量子點奈米晶體的組成及尺寸，則是在量子點奈米晶體領域的一個重要的研究方向。

【0003】 例如2001年美國專利US 6322901 B1揭示一種在具有單粒徑分佈的奈米粒子核(25Å~125Å)表面塗佈形成一層塗層，而得到一種具有高發光效率及光選擇性的奈米晶體材料。

【0004】 2002年美國專利US 6501091 B1則揭示一種固態發

光元件，包含分散在一基質的量子點。其中，該等量子點可選自 ZnS、ZnSe、CdS、CdSe 等，該基質可選自高分子 (polymer)、矽玻璃 (silica glasses) 或矽膠 (silica gel)，且該等量子點表面可再包含一層塗層。

【0005】 而 2004 年美國專利 US6821337 B2 揭示一種奈米晶體的製備方法。主要利用讓含金屬的非有機金屬化合物、配位溶劑 (coordinating solvent)，及硫族元素 (chalcogen source) 在預定條件下反應，而得到具有窄粒徑分佈的奈米晶體。

【0006】 此外，2009 年 Chen et.al. (Hsueh-Shih Chen and Ramachandran Vasant Kumar, Direct Synthesis of Quantum Dots with Controllable Multimodal Size Distribution, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 12236–12242) 則揭示合成具有多粒徑分佈之量子點奈米晶體的方法。此量子點奈米晶體雖然可同時發出不同波長的螢光，然而，該等量子點並不具有核-殼結構，且量子效率較低。而 2015 年 Chen et.al. (Guan-Hong Chen, Chang-Wei Yeh, Ming-Hua Yeh, Shih-Jung Ho and Hsueh-Shih Chen, Wide gamut white light emitting diodes using quantum dot-silicone film protected by an atomic layer deposited TiO₂ barrier, *ChemComm Communication*. 2015, 51, 14750–14753) 進一步揭示利用兩階段方式分別合成不同粒徑的量子點奈米晶體後，再對合成而得具有不同粒徑分佈的量子點奈米晶體進行殼層 (ZnS) 的成長，而得到具有核殼結構的量子點奈米晶體。

【0007】 而2016年美國專利US20160233378 A1則揭示另一種發光量子點及其製作方法，其主要是利用一鍋式反應步驟合成具有4元組成之量子點，此合成方式雖然可利用反應組成份調整所得之量子點的螢光發光波長，然而，此製備方法製得的量子點由其說明書的圖式可知僅可發出單一光色之螢光。

【發明內容】

【0008】 因此，本發明之目的，即在提供一種以一鍋式(one pot)反應方式，合成同時具有雙粒徑分佈且可發出不同波長及高發光效率之螢光的雙粒徑分佈之合金型量子點奈米晶體的製備方法。

【0009】 於是，本發明該雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法包含一前驅物溶液準備步驟、一第一階段反應步驟，及一第二階段反應步驟。

【0010】 該前驅物溶液準備步驟是分別製備一同時含有M1前驅物及M2前驅物的第一前驅物溶液，以及一含有A1前驅物的第二前驅物溶液，其中，該M1及M2選自下列群組的一金屬：Zn、Sn、Pb、Cd、In、Ga、Cs、Ge、Ti及Cu，且M1與M2不同，A1選自下列群組的一元素：Se、S、Te、P、As、N及O。

【0011】 該第一階段反應步驟是將該第一前驅物溶液加熱至300~310℃的溫度條件，接著將該第二前驅物溶液注入該第一前驅物溶液，形成一混合反應溶液，令該混合反應溶液於該溫度條件下

持溫大於15秒，使該M1前驅物、M2前驅物，及A1前驅物反應形成兩種組份相同但粒徑不同的第一奈米晶種及第二奈米晶種。

【0012】 該第二階段反應步驟是將一含有A2前驅物的第三前驅物溶液注入溫度介於300~310℃的該混合反應溶液並持溫1~5分鐘，令該A2前驅物自該第一奈米晶種與該第二奈米晶種表面成長，而使該第一奈米晶種與該第二奈米晶種成長為第一量子點奈米晶體與第二量子點奈米晶體，其中，A2選自下列群組的一元素：Se、S、Te、P、As、N及O，且與A1不同，且該第一量子點奈米晶體與該第二量子點奈米晶體具有不同的粒徑，可發出不同波長的螢光，且量子效率分別不小於15%。

【0013】 本發明之功效在於：利用反應溫度及時間控制，提供一種可以一鍋式合成方法合成得到同時具雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法。

【圖式簡單說明】

【0014】 本發明之其他的特徵及功效，將於參照圖式的實施方式中清楚地呈現，其中：

圖 1 是說明本發明該實施例的文字流程圖；

圖 2 是說明該比較例 1 於該 STEP1，在不同反應時間得到的量子點粉末的螢光光譜圖；

圖 3 是說明該比較例 1 於 STEP1 反應過程中，於反應 15s 得到的量子點粉末的 TEM 照片；

圖 4 是說明該比較例 1 於 STEP1 反應過程中，於反應 60s 得到的量子點粉末的 TEM 照片；

圖 5 是說明該具體例 1、6、9 製得之量子點粉末的螢光譜圖；

圖 6 是說明該比較例 2 及該具體例 1、3、4 所得到之量子點粉末的螢光光譜圖；

圖 7 是說明該具體例 1 於 STEP2 反應過程中，於不同反應時間得到的量子點粉末的螢光光譜圖；

圖 8 是說明該具體例 1、2 及比較例 1、2 得到的量子點粉末的螢光光譜圖；

圖 9 是說明該具體例 1 製得的 A-aQDs 及 B-aQDs 的 ICP 元素分析結果；

圖 10 是說明該具體例 1 製得的 A-aQDs 的半徑/組成分析結果；

圖 11 是說明該具體例 1 在 STEP2 的反應過程中，於不同反應時間取得之 A-aQDs 及 B-aQDs 的量子效率量測結果；

圖 12 是說明分別利用該具體例 1、4 及比較例 3 與 GaN 得到的白光二極體晶片的發光波長/螢光強度，及演色性和色座標量測結果。

【實施方式】

【0015】 本發明量子點奈米晶體的製備方法的實施例，是可用於製備同時具有雙粒徑分佈之量子點奈米晶體，該具有不同粒徑之量子點奈米晶體可發出不同波長的螢光，且不同粒徑之量子點奈米晶體的量子效率(Quantum efficiency)均不小於15%。

【0016】 此外，本發明還可利用製程的控制，調控該量子點奈米晶體的粒徑及不同粒徑的分佈量，而得以調整該量子點奈米晶體的發光波長及所發出之光色之強度，而可更廣泛的提供後續不同領域之應用。特別是可分別發出紅光及綠光，因此，將該實施例製得的具有雙粒徑分佈之量子點奈米晶體應用於藍光發光二極體時，即可與該藍光發光二極體混光，而得到白光二極體，且可藉由調整該量子點奈米晶體的發光波長及所發出之光色之強度而調控該白光二極體之演色性及色溫。

【0017】 參閱圖1，本發明量子點奈米晶體的製備方法的該實施例包含一前驅物溶液準備步驟21、一第一階段反應步驟22、一第二階段反應步驟23，及一純化步驟24。

【0018】 首先，進行該前驅物溶液準備步驟21，分別製備一同時含有M1前驅物及M2前驅物的第一前驅物溶液，以及一含有A1前驅物的第二前驅物溶液。其中，該M1及M2選自下列群組的一金屬：Zn、Sn、Pb、Cd、In、Ga、Cs、Ge、Ti、Cu、Mn、Co、

Fe、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni，及Ag，且M1與M2不同，A1選自下列群組的一元素：Se、S、Te、P、As、N及O。

【0019】 詳細的說，該第一前驅物溶液是包含該M1前驅物、該M2前驅物及溶劑，該M1前驅物、該M2前驅物是分別含有選自前述該等金屬之金屬陽離子的反應試劑，該溶劑較佳是選自非配位性(non-coordinating)有機溶劑，例如1-十八烯(1-octadecene)。該A1前驅物是選自含有前述該等元素之陰陽子的反應試劑。

【0020】 較佳地，該第一、二前驅物溶液的製備過程是在惰性氣氛，如氮氣、氬氣、氫氣、氖氣等條件下進行。

【0021】 接著，進行該第一階段反應步驟22，將前述該第一前驅物溶液加熱至300~310°C的溫度條件，接著將該第二前驅物溶液注入該第一前驅物溶液，形成一混合反應溶液，令該混合反應溶液於該溫度條件下持溫大於15秒，使該M1前驅物、M2前驅物，及A1前驅物反應形成兩種組份相同但粒徑不同的第一奈米晶種及第二奈米晶種。

【0022】 較佳地，該第一階段反應步驟22是在不小於300°C的溫度條件進行，且該混合反應溶液是於該溫度條件下持溫大於15秒至不大於3分鐘。更佳地，該第一階段反應步驟22是在該溫度條件下持溫不小於30秒至不大於3分鐘。

【0023】 然後，進行該第二階段反應步驟23，於與該第一階段

反應步驟22相同的溫度條件下，將一含有A2前驅物的第三前驅物溶液注入該混合反應溶液，令該A2前驅物自該第一奈米晶種與該第二奈米晶種表面成長，而使該第一奈米晶種與該第二奈米晶種成長為第一量子點奈米晶體與第二量子點奈米晶體。

【0024】 其中，A2選自下列群組的一元素：Se、S、Te、P、As、N及O，且與A1不同。

【0025】 該第一量子點奈米晶體與該第二量子點奈米晶體具有不同的粒徑、不同的螢光光譜，且量子效率分別不小於15%。

【0026】 要說明的是，當反應溫度不足或是所加入之A2前驅物的濃度不足時，因為無法克服該第一奈米晶種及第二奈米晶種的化學位能無法沉積於該第一奈米晶種及第二奈米晶種表面，而無法讓該第一奈米晶種及第二奈米晶種的粒徑成長成所需之量子點奈米晶體，較佳地，該A2前驅物於該混合反應溶液的體積莫耳濃度大於0.06M，且該第二階段反應步驟23是在大於300°C的溫度條件下持溫1~5分鐘。

【0027】 在一些實施例中，該第二階段反應步驟23是在大於300°C的溫度條件下持溫2~3分鐘，且該第一量子點奈米晶體與該第二量子點奈米晶體的量子效率分別不小於20%。

【0028】 最後，進行該純化步驟24，於該第二階段反應步驟23完成後將該混合反應溶液的溫度降至室溫進行純化，取得含有不同

粒徑，且量子效率分別高於20%的第一、二量子點奈米晶體的量子點粉末。

【0029】 其中，該第一量子點奈米晶體及第二量子點奈米晶體分別具有核-殼(core-shell)結構，該核的組成爲 $M_1M_2A_1$ ， $0 < x < 1$ ；該殼具有一包覆該核的內殼層，及一包覆該內殼層的外殼層，該內殼層的組成爲 $M_1M_2A_1A_2$ ， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ，且 y 隨著該第一量子點奈米晶體及該第二量子點奈米晶體的半徑增加而漸小，且該外殼層的組成 M_1A_2 或 M_2A_2 。

【0030】 詳細的說，該純化步驟24是於反應完成後的混合反應溶液加入丙酮，讓該第一、二量子點奈米晶體沉澱析出，接著利用離心(5000rpm/20min)方式取出沉澱物。然後，將該沉澱物分散於甲苯中，再利用過量的乙醇讓第一、二量子點奈米晶體重新沉澱析出，再以離心(5000rpm/20min)方式取出沉澱物，即可得到該第一、二量子點奈米晶體。前述該分散、沉澱及離心的過程可視需求重覆2~3次，此外，要說明的是，該純化步驟24也可視應用及需求而可不執行。

【0031】 此外，該實施例的該第二前驅物溶液也可還含有碘前驅物，因此，反應完成後得到的該第一量子點奈米晶體及該第二量子點奈米晶體的組成即可還分別摻雜碘。

【0032】 茲利用下列具體例及比較例說明本發明雙粒徑分佈之

量子點奈米晶體的製備方法的該實施例。

【0033】 具體例1

【0034】 <前驅物溶液配製>

【0035】 將 0.21mmol(0.27g) 的氧化鎘 (CdO)、4mmol 的 (7.39g) 醋酸鋅 (zinc acetate)、12.6mmol(24.68g) 的油酸 (oleic acid, OA) 及 15mL 的 1-十八烯 (1-octadecene, ODE) 加入到三頸圓底燒瓶中形成一混合物，將該混合物於 150°C、100mTorr 下脫氣除水 30 分鐘，接著，通入氮氣後升溫至 305°C，形成 Cd(OA)₂、Zn(OA)₂，以得到含有 (Cd(OA)₂、Zn(OA)₂) 的該第一前驅物溶液。

【0036】 將 0.117mmole(0.09g) 的硒 (Se) 粉溶於 0.3mL 的三辛基磷 (trioctylphosphine, TOP)，得到一第二前驅物溶液 (TOPSe)，

【0037】 將 3.65mmole(1.17g) 的硫 (S) 粉溶於 1.7mL 的三辛基磷 (trioctylphosphine, TOP)，得到一第三前驅物溶液 (TOPS)。

【0038】 <第一階段反應步驟(以下以STEP1表示)>

【0039】 將該第一前驅物溶液加熱到約 305°C 後，將該第二前驅物溶液 (TOPSe) 加入該第一前驅物溶液中，形成一反應混合溶液，將該反應混合溶液的溫度調整至 300°C，並於此溫度條件下反應 30 秒 (s)。

【0040】 <第二階段反應步驟(以下以STEP2表示)>

【0041】 接著，將該第三前驅物溶液(TOPS)注入該反應混合溶液，並於300°C下反應3分鐘，以完成反應。

【0042】 <純化步驟>

【0043】 反應完成後，將完成反應後的該反應混合溶液降溫至室溫，以丙酮沉澱析出後，並重複地以50ml甲苯和50ml乙醇的混合溶液離心純化後，即可取得該具體例1製得的含有雙粒徑分佈的該第一量子點奈米晶體(A-aQDs)與該第二量子點奈米晶體(B-aQDs)的量子點粉末。

【0044】 具體例2

【0045】 該具體例2的製程條件與該具體例1大致相同，不同處在於該具體例2中，該第三前驅物溶液的硫粉為1.82mmol

【0046】 具體例3~5

【0047】 該具體例3~5的製程條件與該具體例1大致相同，不同處在於該具體例3~5中，該STEP1的反應時間分別為45秒、60秒及90秒。

【0048】 具體例6~8

【0049】 該具體例6~8的製程條件與該具體例1大致相同，不同處在於該具體例6~8中，該第二前驅物溶液的硒粉為0.233mmol，且該STEP1的反應時間分別為30秒、45秒及60秒。

【0050】 具體例9~11

【0051】 該具體例9~11的製程條件與該具體例1大致相同，不同處在於該具體例9~11中，該第二前驅物溶液的硒粉為0.35mmol，且該STEP1的反應時間分別為30秒、45秒及60秒。

【0052】 比較例1

【0053】 該比較例1的製程條件與該具體例1大致相同，不同處在於該比較例1僅進行該STEP1，並於反應3分鐘後，即冷卻純化，未進行該STEP2。

【0054】 比較例2

【0055】 該比較例2的製程條件與該具體例1大致相同，不同處在於該比較例2中，該第三前驅物溶液的硫粉為0.91mmol。

【0056】 比較例3~5

【0057】 該比較例3~5的製程條件與該具體例1大致相同，不同處在於該比較例3~5中，該第二前驅物溶液的硒粉分別為0.117mmol、0.233mmol，及0.35mmol，且該STEP1的反應時間為15秒。

【0058】 茲將前述具體例1~11及比較例1~5的製程參數及相關前驅物含量整理於表1。

| | CdO/Zn(OAc) ₂ (mmole) | Se (mmole) | STEP1 時間(秒) | S (mmole) | STEP2 時間(秒) |
|------|-------------------------------------|---------------|----------------|--------------|----------------|
| 具體例1 | 0.21/4 | 0.117 | 30 | 3.65 | 180 |
| 具體例2 | 0.21/4 | 0.117 | 30 | 1.82 | 180 |
| 具體例3 | 0.21/4 | 0.117 | 45 | 3.65 | 180 |
| 具體例4 | 0.21/4 | 0.117 | 60 | 3.65 | 180 |
| 具體例5 | 0.21/4 | 0.117 | 90 | 3.65 | 180 |
| 具體例6 | 0.21/4 | 0.233 | 30 | 3.65 | 180 |

| | | | | | |
|-------|--------|-------|-----|------|-----|
| 具體例7 | 0.21/4 | 0.233 | 45 | 3.65 | 180 |
| 具體例8 | 0.21/4 | 0.233 | 60 | 3.65 | 180 |
| 具體例9 | 0.21/4 | 0.35 | 30 | 3.65 | 180 |
| 具體例10 | 0.21/4 | 0.35 | 45 | 3.65 | 180 |
| 具體例11 | 0.21/4 | 0.35 | 60 | 3.65 | 180 |
| 比較例1 | 0.21/4 | 0.117 | 180 | - | - |
| 比較例2 | 0.21/4 | 0.117 | 180 | 0.91 | 180 |
| 比較例3 | 0.21/4 | 0.117 | 15 | 3.65 | 180 |
| 比較例4 | 0.21/4 | 0.233 | 15 | 3.65 | 180 |
| 比較例5 | 0.21/4 | 0.35 | 15 | 3.65 | 180 |

【0059】 參閱圖2~4，圖2是將該比較例1於該STEP1反應過程，分別於不同反應時間(1、15、30、60、120、180秒(s))取樣、純化後得到的量子點粉末的螢光光譜圖。圖3、4是該比較例1於STEP1反應過程中，於反應15s及60s取得之樣品的穿透式電子顯微鏡(TEM)照片。

【0060】 由圖2可知，當未加入TOPSe時(0 s)，並無螢光放射峰值產生，顯示在加入TOPSe之前，並不會產生奈米晶體；當加入TOPSe之後(15~30s)，會產生兩種不同粒徑的奈米晶種：較大粒徑的A-aSeed，及較小粒徑的B-aSeed，因此，會在不同波長位置出現螢光放射峰值。隨著反應時間增加，A-aSeed持續成長，因此可明顯看出其放出的螢光向長波長偏移，並在約2分鐘後停止成長(螢光放射峰值約固定於630nm)；而B-aSeed則維持原尺寸，並因螢光強度相對較弱而無法觀察到其螢光放射峰值。而由圖3可得知當STEP1的反應時間不足(小於15秒)時，其所形成之奈米晶種的粒徑分佈較寬，無法得到較具體的雙粒徑分佈；而圖4則可看出當STEP1的反應時間增加(60秒)時，其所形成之奈米晶種的粒徑則可

具有雙粒徑分佈，且以較大粒徑的奈米晶種的數量居多。

【0061】 此外，參閱圖5，圖5是該具體例1、6、9製得之量子點粉末的螢光譜圖(圖5分別以TOPSe0.117、TOPSe0.233、TOPSe0.35分別表示該具體例1、6、9)，由圖5可知，隨著TOPSe濃度的增加會使得粒徑較大的A-aSeed的數量增加(波長不變)，因此，可調整讓長波長的螢光強度增加。

【0062】 參閱圖6，圖6是該比較例3及該具體例1、4、5所得到之量子點粉末的螢光光譜圖(圖6中分別以15s、30s、60s、90s表示)。由圖6可得知，當STEP1反應時間為15秒(比較例3)時，螢光光譜僅觀察到單一放射峰值，顯示當STEP1反應時間不足時，因為所形成之奈米晶種的粒徑分佈較寬，無法得到較具體的雙粒徑分佈，所以最終並無法得到同時具有雙粒徑分佈的量子點奈米晶體。而隨著STEP1反應時間增長，開始呈現雙粒徑分佈，且時間越長，具有較大粒徑之A-aSeed的數量會增加。

【0063】 接著，參閱圖7、8，圖7是該具體例1於STEP2反應過程中，於不同反應時間(1、15、30、60、120、180秒(s))取樣、純化後得到的量子點粉末的螢光光譜圖。圖8是該具體例1、2(以TOPS1.82、TOPS3.65表示)及比較例1、2(以TOPS0、TOPS0.91表示得到的量子點粉末的螢光光譜圖。

【0064】 由圖7可知，當STEP1形成具有雙粒徑分佈之奈米晶

種(A-aSeed及B-aSeed)因為趨於化學位能穩定而停止生長後，再藉由於STEP2額外加入足夠濃度之反應單體(TOPS)，克服A-aSeed及B-aSeed的表面化學位能，因此，該反應單體可再於該A-aSeed及B-aSeed的表面沉積而驅始該A-aSeed及B-aSeed的粒徑持續成長。且隨著反應時間增加，A-aSeed及B-aSeed均會分別成長為具有較大粒徑的第一量子點奈米晶體(A-aQDs)及第二量子點奈米晶體(B-aQDs)，故由圖7可明顯看出其放出的螢光隨著時間增長粒徑增加而均向長波長偏移，並在約2分鐘後穩定停止成長(螢光放射峰值約分別故定於560nm及630nm)。而由圖8的結果則可看出，當STEP2加入之反應單體(TOPS)的濃度不足時，所得到的量子晶體粉末僅可觀察到單一螢光峰值(TOPS0.91)，顯示最終並無法得到具有雙粒徑分佈的量子點奈米晶體；隨著硫濃度增加至一定量時才能形成雙粒徑分佈之量子點奈米晶體，此外，硫濃度越高更多的硫會進入量子點結構並合金化，因此，最終形成的量子點奈米晶體會往藍波長位移。

【0065】 參閱圖9，再就該A-aQDs及B-aQDs的組成而言，圖9是將該具體例1取得的量子晶體粉末，經粒徑分離後得到的A-aQDs及B-aQDs進行感應耦合電漿元素分析(ICP element analysis)的結果。由圖9可知，本發明合成得到之A-aQDs及

B-aQDs的組成份相同，差異在於成分比例不同。

【0066】 再參閱圖10，圖10(a)、(b)是將該具體例1分離得到的A-aQDs，配合TEM光譜圖及感應耦合電漿質譜分析光譜(ICP-MS spectra)，而得到該A-aQDs自核的中心點沿半徑的成份分佈結果。由圖10可知，因為Cd及Se的反應性較高，因此，在STEP1會先形成以Cd-及Se-為主並含有少量Zn-的核，而於STEP2(TOPS注入)後，較低反應性的Zn及S則會在後續反應中反應，而形成以Cd-、Zn、S-為主且組成比例漸變的內殼層，而在內殼層的最外部則會以形成硫化鋅為主的外殼層。藉由於殼層引入不同含量的Zn及S，可讓形成的該量子點奈米晶體的能隙由核層沿著半徑漸增，因此可將電子、電洞對束縛於核，促進電子、電洞的再結合而提升量子效率。此外，藉由Zn及S的引進也可對量子點奈米晶體表面的懸鍵(dangling bond)形成保護。

【0067】 再參閱圖11，圖11為該具體例1在STEP2的反應過程中，於不同反應時間取得之該第一、二量子點奈米晶體(A-aQDs、B-aQDs)的量子效率量測結果，圖11中以TOPS Injection表示STEP2開始時間。

【0068】 由圖11可知，A-aSeed及B-aSeed由於粒徑過小，因此量子效率並不佳。而本發明藉由進一步進行STEP2，讓A-aSeed及B-aSeed可分別成長為較大並具有雙粒徑分佈的

A-aQDs、B-aQDs，而可讓得到A-aQDs的量子效率由9%提升到約25%，而B-aQDs的量子效率則可由3%最高提升到65%，整體量子效率可提升到約90%。

【0069】 參閱圖12，圖12是分別將本發明該具體例1、4及比較例3製得之量子點奈米晶體分散於聚二甲基矽氧烷(PDMS)並經硬化形成光學膜後與可發出藍光的氮化鎵(GaN)發光層整合，所製得的白光二極體晶片的發光波長/螢光強度，及演色性和色座標量測結果。圖12(a)~(c)分別表示該具體例4、具體例1及比較例3。

【0070】 由圖12結果可知，該等白光二極體晶片的演色性(color rendering index, CRI)分別為：56.5%、64.9%、77.1%，色座標(color axes)分別為：(0.330, 0.480)、(0.390, 0.294)及(0.314, 0.295)，顯示利用本發明之製備方法不僅可用於製備可同時具有雙螢光發光波長的量子點奈米晶體，且利用製程參數的調整還可控制製得之量子點奈米晶體的粒徑及不同粒徑之量子點奈米晶體數量的分佈，藉以調整所發出之螢光的波長及不同螢光波長的強度，而可更易於後續於製備白光二極體晶片時之演色性及色溫的調控。

【0071】 綜上所述，本發明利用一鍋式合成方法，藉由第一階段反應步驟形成雙粒徑分佈之奈米晶種，再利用第二階段反應添加

反應單體，令該成雙粒徑分佈之奈米晶種成長，而得到具有高效率且為雙粒徑分佈並可發出不同波長之螢光的合金型量子點奈米晶體，而可易於後續應用於製備白光二極體晶片時之演色性及色溫的調控，故確實可達成本發明之目的。

【0072】 惟以上所述者，僅為本發明之實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，凡是依本發明申請專利範圍及專利說明書內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【符號說明】

【0073】

| | | | |
|----|-----------|----|----------|
| 21 | 前驅物溶液準備步驟 | 23 | 第二階段反應步驟 |
| 22 | 第一階段反應步驟 | 24 | 純化步驟 |

申請案號: 106104840

申請日: 106/02/15

【發明摘要】

IPC分類號: C01B 19/00 (2006.01)
C30B 7/14 (2006.01)
H01L 29/04 (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01)

【中文發明名稱】 雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法

【英文發明名稱】 Method for synthesis of quantum dot nanocrystals with bimodal size distribution

【中文】

本發明提供一種以一鍋式合成方法合成得到同時具有雙粒徑分佈，且可發出不同波長之螢光的量子點奈米晶體。

【英文】

This invention provides a one-pot synthesis method for fabrication quantum dot nanocrystals with bimodal size distribution and emission peaks.

【指定代表圖】：圖（1）。

【代表圖之符號簡單說明】

| | | | |
|----|-----------|----|----------|
| 21 | 前驅物溶液準備步驟 | 23 | 第二階段反應步驟 |
| 22 | 第一階段反應步驟 | 24 | 純化步驟 |

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法，包含：

一前驅物溶液準備步驟，利用非配位性有機溶劑分別製備一同時含有M1前驅物及M2前驅物的第一前驅物溶液，以及一含有A1前驅物的第二前驅物溶液，其中，M1及M2選自下列群組的一金屬：Zn、Sn、Pb、Cd、In、Ga、Cs、Ge、Ti、Cu、Mn、Co、Fe、Al、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni，及Ag，且該M1與M2不同，A1選自下列群組的一元素：Se、S、Te、P、As、N及O；

一第一階段反應步驟，將該第一前驅物溶液加熱至大於300~310℃的溫度條件，接著將該第二前驅物溶液注入該第一前驅物溶液，形成一混合反應溶液，令該混合反應溶液中，A1前驅物的莫耳數與M1前驅物及M2前驅物的莫耳數和的比值介於0.117/4.21~0.35/4.21，並於該溫度條件下持溫大於15秒至不大於3分鐘，使該M1前驅物、M2前驅物，及A1前驅物反應形成兩種組份相同但粒徑不同的第一奈米晶種及第二奈米晶種；及

一第二階段反應步驟，將一含有A2前驅物及非配位性有機溶劑的第三前驅物溶液注入溫度介於300~310℃的該混合反應溶液，讓該A2前驅物於該混合反應溶液的體積莫耳濃度大於0.06M，並持溫1~5分鐘，令該A2前驅物自該第一奈米晶種與該第二奈米晶種表面成長，而使該第一奈米晶種與該第二奈米晶種成長為第一量子點奈米晶體與第二量子點奈米晶體，其中，A2選自下列群組的一元

素：Se、S、Te、P、As、N及O，且與A1不同，該第一量子點奈米晶體與該第二量子點奈米晶體具有不同的粒徑，可發出不同波長的螢光，且量子效率分別不小於15%。

【第2項】如請求項1所述雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法，還包含一實施於該第二階段反應步驟後的純化步驟，該純化步驟是將該第一量子點奈米晶體與第二量子點奈米晶體自該混合反應溶液沉降析出。

【第3項】如請求項1所述雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法，其中，該第二階段反應步驟是在300~310℃的溫度條件下持溫2~3分鐘，且該等第一量子點奈米晶體及該第二量子點奈米晶體的量子效率分別不小於20%。

【第4項】如請求項1所述雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法，其中，該第一量子點奈米晶體及第二量子點奈米晶體分別具有核殼結構，該核的組成爲 $M1_xM2_{1-x}A1$ ， $0 < x < 1$ ；該殼具有一包覆該核的內殼層，及一包覆該內殼層的外殼層，該內殼層的組成爲 $M1_xM2_{1-x}A1_yA2_{1-x}$ ， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ ，且y隨著該第一量子點奈米晶體及該第二量子點奈米晶體的半徑增加而漸小，且該外殼層的組成M1A2或M2A2。

【第5項】如請求項4所述雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法，其中，該M1、M2分別爲Zn、Cd，該A1、A2分別爲Se、S。

【第6項】如請求項1所述雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法，其中，該第二前驅物溶液還含有碘前驅物，該第一量

子點奈米晶體及該第二量子點奈米晶體的組成還分別摻雜碘。

申請案號: 106104840

申請日: 106/02/15

【發明摘要】

IPC分類號: C01B 19/00 (2006.01)
C30B 7/14 (2006.01)
H01L 29/04 (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01)

【中文發明名稱】 雙粒徑分佈之量子點奈米晶體的製備方法

【英文發明名稱】 Method for synthesis of quantum dot nanocrystals with bimodal size distribution

【中文】

本發明提供一種以一鍋式合成方法合成得到同時具有雙粒徑分佈，且可發出不同波長之螢光的量子點奈米晶體。

【英文】

This invention provides a one-pot synthesis method for fabrication quantum dot nanocrystals with bimodal size distribution and emission peaks.

【指定代表圖】：圖（1）。

【代表圖之符號簡單說明】

| | | | |
|----|-----------|----|----------|
| 21 | 前驅物溶液準備步驟 | 23 | 第二階段反應步驟 |
| 22 | 第一階段反應步驟 | 24 | 純化步驟 |