

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94136895

※申請日期：94.10.21

※IPC 分類：H01L33/00

一、發明名稱：(中文/英文)

包括半導體奈米晶體之發光裝置

LIGHT EMITTING DEVICE INCLUDING SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美國麻省理工學院/MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

代表人：(中文/英文)

菲利波微茲 利塔 M./FILIPOWICZ, RITA M.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國麻州康橋·麻州街77號

77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA 02142-1324, USA

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 柯伊-蘇利文 賽斯/COE-SULLIVAN, SETH

2. 史泰克爾 約拿單 S./STECKEL, JONATHAN S.

3. 金利安/KIM LEEANN

4. 巴文迪 蒙古 G./BAWENDI, MOUNGI G.

5. 布羅維克 維拉迪米爾/BULOVIC, VLADIMIR

國籍：(中文/英文)

1. ~4. 美國/USA

5. 塞爾維亞與蒙特內哥羅/Serbia and Montenegro

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004,10,22; 60/620,967

2. 美國；2004,11,22; 60/629,579

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

優先權的請求

- 5 本案請求美國臨時專利申請案第60/620,967號，申請日2004年10月22日，和美國臨時專利申請案第60/629,579號，申請日2004年11月22日的優先權，各案全文以引用方式併入此處。

發明領域

- 本發明係關於一種包括半導體奈米晶體之發光裝置。
- 10 聯邦贊助研究或開發
- 遵照國家科學基金會補助金第DMR-9808941號，美國政府對本發明擁有某些權利。

【先前技術】

發明背景

- 15 發光裝置例如可用於顯示器(例如平板顯示器)、螢幕(例如電腦螢幕)及其它需要照明的物項。如此，發光裝置的亮度乃裝置的一項重要特色。此外，操作電壓低與效率高也是發光裝置的期望特色。

- 發光裝置可響應於裝置之主動元件的激勵而釋放出光子。經由跨裝置的主動元件(例如電致發光元件)施加電壓可刺激發光。電致發光元件可為聚合物，諸如共胺有機聚合物、或含有電致發光部分或有機分子層的聚合物。典型地，發光可經由裝置各層間被激勵的電荷進行輻射復合而發生。所發出之光具有發光側繪包括最大發光波長及發光強
- 20

度，分別係以亮度測定(燭/平方米(cd/m^2)或功率通量(W/m^2))。裝置的發光側繪及其它物理特性受材料的電子結構(例如能隙)的影響。發光裝置的亮度、所發射的彩色範圍、效率、操作電壓、及操作半生期可能基於裝置結構而

5 改變。

【發明內容】

發明概要

大體而言，發光裝置包括多個半導體奈米晶體。半導體奈米晶體為典型以一層有機配位子裝飾的奈米級無機半導體粒子。此等零維半導體結構顯示強力量子侷限效應，

10 可經由設計上下顛倒的化學辦法操控，來形成複合非同質結構，具有可以奈米晶體的尺寸及組成微調電子性質和光學性質。

半導體奈米晶體可用作為發光裝置的發光基團。因半導體奈米晶體具有狹窄發光線寬，可有效光致發光，且發光波長可微調，故半導體奈米晶體可作為期望的發光基團。

15 半導體奈米晶體可分散於溶液，因此可與諸如離心鑄造、滴落鑄造及浸塗等薄膜沈積技術可相容。但由此等沈積技術所獲得的淨半導體奈米晶體固體於固態發光裝置中之

20 電傳輸性質不佳。並非淨固體，半導體奈米晶體單層可用於發光裝置。單層可提供半導體奈米晶體有利的發光性質，同時減少對電效能的影響。

半導體奈米晶體單層典型諸如藉離心鑄造、蘭謬伯哲(Langmuir-Blodgett)技術或滴落鑄造法而可從溶液中自我

組裝。某些沈積半導體奈米晶體單層的技术對使用的基材造成限制，需要加入可影響層的電性質或光學性質的化學品，將基材置於苛刻條件下，或以某種方式約束可生長的裝置型別。此外，此等技术不允許將單層於橫向方向製作圖案。此二特徵造成現行技术用於多色LED於單一基材上的總成或用於裝置工作處理上不盡理想。

半導體奈米晶體可使用微接觸印刷而沈積於基材上。較佳，微接觸印刷允許微米級(例如小於1毫米，小於500微米，小於200微米或小於100微米)的結構圖案印刷於基材上。圖案結構可以較大尺規施用，諸如1毫米或以上，1厘米或以上，1米或以上或10米或以上。特別，半導體奈米晶體單層可藉微接觸印刷來沈積。此種辦法允許乾式(亦即未使用溶劑)施用圖案化半導體奈米晶體薄膜至基材，如此對基材的溶解度與表面化學並無特殊要求。

半導體奈米晶體單層的微接觸印刷可用來製造包括半導體奈米晶體的飽和色紅、綠及藍LED，將多個此種不同色LED置於單一基材上，以及形成微米級(小於100微米)的LED圖案。沈積程序可放大，允許於大表面積上廉價製造LED。

於一態樣中，一種形成裝置之方法包括將奈米材料置於施用器表面上，且讓該施用器表面與包括第一電極的基材接觸，藉此將至少部分奈米材料轉印至該基材，以及配置與該第一基材相對的第二基材。

施用器表面包括含凸部或凹部的圖案。奈米材料可包

括多個半導體奈米晶體。該等多個半導體奈米晶體可於基材上形成一層。該層可為半導體奈米晶體多層、半導體奈米晶體單層、或半導體奈米晶體部分單層。奈米材料可於基材上形成一層。該層可為奈米材料多層、奈米材料單層、或奈米材料部分單層。奈米材料可於基材上形成圖案。

該方法包括於放置奈米材料於施用器表面上之前，修改施用器表面。修改施用器表面包括施用器表面接觸所選用的組成物，來於接觸基材時從施用器至少釋放部分奈米材料。該組成物包括芳香族有機聚合物。

該方法包括放置第二奈米材料於第二施用器表面上，且該施用器表面接觸基材，藉此轉印至少部分第二奈米材料至基材。第一奈米材料和第二奈米材料各自分別包括多個半導體奈米晶體。該等第一多個半導體奈米晶體具有發光波長可與該等第二多個半導體奈米晶體的發光波長相區別。

該方法包括放置第三多個半導體奈米晶體於第三施用器表面上，且該第三施用器表面接觸基材，藉此轉印至少部分第三多個半導體奈米晶體至基材。該等第三多個半導體奈米晶體具有發光波長可與該等第一多個半導體奈米晶體的發光波長相區別，且與該等第二多個半導體奈米晶體的發光波長相區別。第一、第二及第三多個半導體奈米晶體可施用於基材的非重疊預先界定區。第一、第二及第三多個半導體奈米晶體之發光波長可選自於紫外光、藍、綠、黃、紅或紅外光發光波長或其組合。

圖案特色具有維度小於10毫米，小於1毫米，小於100微米，或小於1微米。圖案特色可具有維度至少1厘米、至少10厘米或至少100厘米。

5 基材可包括含電洞傳輸材料於電子上的一層。該方法包括形成包括電子傳輸材料於奈米材料上的一層。第二電極可施用於包括該電子傳輸材料之該層上方。

安置奈米材料於施用器表面上包括旋塗、刀塗、槽塗、浸塗、噴塗、桿塗、逆輥塗、正輥塗、氣刀塗、輥上之刀塗、凹版、微凹版、擠塑塗覆、滑動塗覆、簾塗或其組合。該施用器表面可大體上不含凸部或凹部。施用器可安
10 裝於轉鼓上。

於另一態樣中，發光裝置包括第一電極、與第一電極相對的第二電極、以及包括半導體奈米晶體單層設置於該第一電極與第二電極間的預先界定區。

15 該預先界定區可形成圖案。裝置可包括含第二半導體奈米晶體單層的第二預先界定區。該第一半導體奈米晶體具有發光波長與第二單層的發光波長不同。

裝置可包括一層包括電洞傳輸材料設置於該第一電極近端且係介於該第一電極與第二電極間。裝置也包括一層
20 包括電子傳輸材料設置於該第二電極近端且係介於該第一電極與第二電極間。包括半導體奈米晶體單層的該預先界定區可位於包括電洞傳輸材料該層與包括電子傳輸材料該層間。

於另一態樣中，一種發光方法包括提供一種裝置其包

括第一電極、與該第一電極相對的第二電極、以及包括設置於該第一電極與第二電極間的半導體奈米晶體單層之預先界定區；以及跨該第一電極與第二電極施加電壓。施加電壓包括讓電流通過第一電極與第二電極間。

- 5 於另一態樣中，一種顯示器包括多個發光裝置，此處至少一個發光裝置包括第一電極、與第一電極相對的第二電極、以及包括半導體奈米晶體單層設置於該第一電極與第二電極間的預先界定區。該顯示器可包括第二發光裝置包括第一電極、與第一電極相對的第二電極、以及包括半
- 10 導體奈米晶體單層設置於該第一電極與第二電極間的預先界定區。

- 第一發光裝置具有發光波長可與該第二發光裝置的發光波長相區別。該顯示器可包括第三發光裝置包括第一電極、與第一電極相對的第二電極、以及包括半導體奈米晶
- 15 體單層設置於該第一電極與第二電極間的預先界定區。該第三發光裝置具有發光波長可與第二發光裝置之發光波長相區別，且與該第一發光裝置的發光波長相區別。

- 該顯示器可包括第四發光裝置包括第一電極、與第一電極相對的第二電極、以及包括半導體奈米晶體單層設置
- 20 於該第一電極與第二電極間的預先界定區。該第四發光裝置具有發光波長可與第三發光裝置之發光波長相區別，可與第二發光裝置之發光波長相區別，且與該第一發光裝置的發光波長相區別。

發光裝置可具有維度小於10毫米，小於1毫米或小於

100微米。顯示器可包括背板，可包括主動矩陣電子裝置或被動矩陣電子裝置。

於另一態樣中，一種顯示器包括多個發光裝置，該發光裝置包括第一電極、與第一電極相對的第二電極、以及
5 包括半導體奈米晶體單層設置於該第一電極與第二電極間的預先界定區。各個發光裝置的半導體奈米晶體可具有選自於紫外光、藍、綠、黃、紅或紅外光發光波長或其組合的發光波長。

其它本發明之特色、目的及優點由詳細說明部分和附
10 圖以及從申請專利範圍將顯然自明。

圖式簡單說明

第1圖為顯示發光裝置之示意圖。

第2圖為顯示形成發光裝置之方法之略圖。

第3圖為顯示施加材料至基材之方法之略圖。

15 第4a-4c圖為表面之原子力顯微影像。

第5A-5D圖為顯示發光裝置之效能之線圖。

第6a-6c圖為發光裝置之照片。

第7A-7H圖顯示發光裝置的性質。

【實施方式】

20 較佳實施例之詳細說明

發光裝置可包括分開該裝置的兩個電極之兩層(或更多層)。一層的材料可根據材料的傳輸電洞的能力來選擇，或稱作為電洞傳輸層(HTL)。另一層的材料可根據該材料傳輸電子的能力來選擇，或稱作為電子傳輸層(ETL)。電子傳

輸層典型包括電致發光層。當施加電壓時，一個電極將電洞(正電荷載子)注入電洞傳輸層，而另一電極將電子注入電子傳輸層。被注入的電洞或電子各自朝向帶相反電荷的電子遷移。當電子和電洞位在同一個分子上時，形成激子，

5 激子可復合來發光。

發光裝置可具有諸如第1圖所示結構，其中包含第一電極2、與電極2接觸的第一層3、與層3接觸的第二層4、及與第二層4接觸的第二電極5。第一層3可為電洞傳輸層，而第二層4可為電子傳輸層。至少一層可為非聚合物。另外，分

10 開發光層(未顯示於第1圖)可含括於電洞傳輸層與電子傳輸層間。該結構之該等電極之一係與基材1接觸。各個電極可接觸電源供應器來跨該結構提供電壓。當跨非同質結構施加具有適當極性的電壓時，藉該非同質結構之發光層可產生電致發光。第一層3包括多個半導體奈米晶體，例如實質

15 上單一分散的奈米晶體族群。另外，分開發光層可包括多個奈米晶體。包括奈米晶體層可為奈米晶體單層。

包括半導體奈米晶體的發光裝置可經由離心鑄造含HTL有機半導體分子和半導體奈米晶體的溶液來製造，此處HTL係透過相分離而形成於半導體奈米晶體單層下方(例如參照美國專利申請案第10/400,907及10/400,908號，申請

20 日皆為2003年3月28日，各案全文以引用方式併入此處)。此種相分離技術可再現性地將半導體奈米晶體單層放置於有機半導體HTL與ETL間，藉此可有效探勘半導體奈米晶體的有利發光性質，同時減少其對電效能的影響。藉此種技

術製造的裝置受到溶劑的雜質所限，需要使用可溶解於半導體奈米晶體的相同溶劑的有機半導體分子。相分離技術不適合用來將半導體奈米晶體單層沈積於HTL和HIL頂上(原因在於溶劑會摧毀下方的有機薄膜)。相分離法也不允許控制於相同基材上發出不同色彩光的半導體奈米晶體的所在位置。同樣地，相分離法也不允許於相同基材上製作發出不同色彩光的奈米晶體圖案。

基材可為不透明或透明。基材可為剛性或可撓性。基材可為塑膠、金屬或玻璃。第一電極例如可為高功函數、電洞注入導體，諸如氧化銦錫(ITO)層。其它第一電極材料包括氧化鎵銦錫、氧化鋅銦錫、氮化鈦或多苯胺。第二電極例如可為低功函數(例如低於4.0 eV)之電子注入金屬諸如Al、Ba、Yb、Ca、鋰-鋁合金(Li:Al)或鎂-銀合金(Mg:Ag)。諸如Mg:Ag之類的第二電極可以例如銀層等不透明保護金屬層覆蓋，來保護陰極層不被大氣氧化，或實質透明的相當薄的ITO層。第一電極之厚度為約500埃至4000埃。第一層厚度為約50埃至約1000埃。第二層厚度為約50埃至約1000埃。第二電極厚度為約50埃至大於約1000埃。

電子傳輸層(ETL)可為分子基體。分子基體可為非聚合物。分子基體可包括小分子，例如金屬錯合物。例如金屬錯合物可為8-羥基喹啉之金屬錯合物。8-羥基喹啉之金屬錯合物可為鋁、鎵、銦、鋅或鎂錯合物，例如參(8-羥基喹啉)鋁(Alq_3)。ETL中的其它材料類別包括金屬類噻吡化合物、嘮二唑金屬螯合物、三唑類、六噻吩衍生物、吡啶及苯乙

烯基蔥衍生物。電洞傳輸層可包括有機發色基團。有機發色基團可為苯基胺諸如N,N'-二苯基-N,N'-貳(3-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TPD)。HTL可包括多苯胺、多吡咯、多(伸苯基伸乙烯基)、銅吡花青、芳香族第三級胺或多核芳香族第三級胺、4,4'-貳(9-吡啶基)-1,1'-聯苯化合物或N,N,N',N'-四芳基聯苯胺。

各層可藉旋塗法、浸塗法、氣相沈積法或其它薄膜沈積法而沈積於其中一個電極之表面上。例如參考M. C. Schlamp, et al., J. Appl. Phys., 82, 5837-5842, (1997); V. Santhanam, et al., Langmuir, 19, 7881-7887, (2003); and X. Lin, et al., J. Phys. Chem. B, 105,3353-3357, (2001), 各文全文以引用方式併入此處。第二電極可夾置於、濺鍍於或蒸鍍於固體層至暴露面上。電極中之一者或二者可經製作圖案。裝置之電極可藉導電路徑而連結至電壓源。當施加電壓時，裝置發光。

微接觸印刷提供一種施用材料至基材上的預先界定區之方法。例如參考A. Kumar及G. Whitesides, 應用物理學函件, 63, 2002-2004, (1993); 及V. Santhanam及R.P. Andres, 奈米函件, 4, 41-44, (2004), 各文全文以引用方式併入此處。預先界定區為基材上之選擇性施用材料區。材料和基材可經選擇，讓材料實質上維持完全於該預定區以內。經由選擇可形成圖案的預定區，可施用材料至基材因而讓該材料形成圖案。圖案可為規則圖案(諸如陣列或一串列線)或不規則圖案。一旦材料圖案形成於基材上，基材可有包

括材料區(預先界定區)和實質上不含材料區。某些情況下，材料於基材上形成單層。預先界定區可有非連續區。換言之，當材料施用於基材的預先界定區時，包括該材料的位置可與實質上不含該材料的其它位置分開。

- 5 通常，微接觸印刷係始於形成圖案化模具。模具具有帶有凸部和凹部圖案的表面。例如經由以當接觸圖案化模具表面時固化的液體聚合物前驅物來塗覆模具的圖案化表面，可形成具有互補的凸部和凹部圖案的衝壓件。然後將衝壓件上墨；換言之，衝壓件接觸欲沈積於基材上的材料
- 10 。該材料變成可逆性黏著於衝壓件上。然後上墨衝壓件接觸基材。衝壓件的升高部分可接觸基材，而衝壓件的凹陷區可與基材分開。若上墨的衝壓件接觸基材，則墨水材料(或至少其部分)從衝壓件轉印至基材上。藉此方式，凸部與凹部圖案從衝壓件轉印至基材上，來作為基材上的包含材
- 15 料區與不含材料區。微接觸印刷及相關技術例如述於美國專利第5,512,131；6,180,239；及6,518,168號，各案全文以引用方式併入此處。

- 第2圖顯示摘述微接觸印刷程序的基本步驟之流程圖。首先，使用標準半導體處理技術製作矽母批料，該標準
- 20 半導體處理技術於矽表面上界定圖案，例如凸部和凹部圖案(另外用於非圖案化沈積，可使用空白矽母批料)。然後將聚二甲基矽氧烷(PDMS，例如席爾佳(Sylgard) 184)前驅物混合、除氣、傾倒至母批料上，且再度除氣，讓其於室溫(或高於室溫，來獲得較快速的固化時間)固化(步驟1)。表面

包括矽母批料圖案的PDMS衝壓件，隨後讓其不含母批料，且切成期望的形狀和尺寸。然後此衝壓件可選擇性以表面化學層來改性，該表面化學層視需要經選擇為方便黏著且釋放出墨水的表面化學層(步驟2)。該表面化學層可為藉墨水溶劑溶脹的衝壓件之障壁層，且為墨水的黏著/釋放層。藉化學氣相沈積而沈積的芳香族有機聚合物可用作為表面化學層。例如參考S. Coe-Sullivan等人，先進功能材料，15，1117-1124(2005)，全文以引用方式併入此處。藉化學氣相沈積施加表面化學層，結果獲得成形衝壓件的隨形塗層。表面化學層可選用於氯仿溶劑合墨水可相容的材料。然後墨水施加至衝壓件(步驟3)。上墨的衝壓件接觸基材，溫和加壓30秒來轉印墨水至新基材(步驟4)。

墨水包括奈米材料。奈米材料可為任一種尺寸小於100奈米的材料。奈米材料例如可為奈米粒子(例如矽氧奈米粒子、鈦氧奈米粒子或金屬奈米粒子)、半導體奈米晶體、奈米管(例如單壁碳奈米管或多壁碳奈米管)、奈米線、奈米桿或聚合物。

例如，表面化學層可為化學氣相沈積的帕里蘭(Parylene)-C層。帕里蘭-C層例如依據欲重製的圖案而定可為0.1至2微米厚度(步驟2)。然後經由離心拋擲半導體奈米晶體溶液而將此衝壓件上墨(步驟3)。溶液例如為濃度1-10毫克/毫升半導體奈米晶體分散於氯仿。濃度可依據期望的結果來改變。然後上墨衝壓件接觸基材，溫和施加壓力30秒來將墨水(亦即半導體奈米晶體單層)完全轉印至新基材

上(步驟4)。第2A和2B圖顯示經ITO塗覆之玻璃基材的製備。包括有機半導體的電洞傳輸層及/或電洞注入層(分別為HTL和HIL)經熱蒸鍍於ITO基材上。經製作圖案的半導體奈米晶體單層轉印至此HTL層，然後可加入裝置其餘部分(例如電子傳輸層(ETL)、電子注入層(EIL)和金屬接點)(步驟5)。

第3圖顯示於基材上形成材料圖案的系統。液體施用器100輸送墨水小滴110，墨水小滴110可於衝壓件135之印刷面130上形成墨點120。墨水小滴110可連續施用或間歇施用。連續施用可於基材上獲得連續墨水圖案，而間歇施用可於基材上形成墨水圖案。圖案本質可經由控制藉施用器100所施用的時序和小墨滴大小加以控制。衝壓件135例如為安裝於轉鼓140周邊的圓柱形衝壓件。衝壓件135(可為有紋理衝壓件或不含結構的衝壓件)於接觸點160接觸基材150表面155。當轉鼓140旋轉(以彎曲箭頭指示)時，墨水點120到達接觸點160，墨水點轉印至基材150表面155(於直線箭頭指示方向移動)，來形成轉印的墨水點170。轉鼓140和衝壓件135可組配來施加壓力至基材150的接觸點160，俾便輔助墨水點120的轉印。系統可連續操作。

當電子和電洞位在奈米晶體上時，可於發光波長出現發光。發光頻率係與量子侷限半導體材料的帶隙相應。該帶隙為奈米晶體的尺寸之函數。直徑小的奈米晶體可具有介於物質分子形式與物質龐大形式中間的性質。例如，具有較小直徑的基於半導體材料的奈米晶體於全部三個維度

皆具有電子和電洞二者的量子侷限，結果導致具有較小結晶大小的材料的有效帶隙增加。結果，奈米晶體吸光和發光隨著結晶大小的縮小和遷移至藍光，或遷移至較高能。

來自奈米晶體的發光可為窄高斯發光帶，經由改變奈米晶體大小、奈米晶體組成、或二者，該奈米晶體發光可微調通過頻譜之紫外光、可見光或紅外光區的完整波長範圍。舉例言之，CdSe可微調於可見光區，InAs可微調於紅外光區。奈米晶體族群的尺寸分散度窄，結果導致於狹窄光譜範圍的發光。奈米晶體族群可為單一分散，且奈米晶體直徑可具有小於15% rms偏差，較佳小於10%且更佳小於5%。可觀察到不大於約75奈米，較佳60奈米，更佳40奈米，及最佳30奈米全寬於半最大(FWHM)的狹窄範圍的頻譜發光。發光範圍隨著奈米晶體直徑分散度的降低而縮小。半導體奈米晶體可具有高發射量子效率，諸如大於10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、或80%。

形成奈米晶體之半導體可包括II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、或II-IV-V族化合物例如ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、GaSe、InN、InP、InAs、InSb、TiN、TiP、TiAs、TiSb、PbS、PbSe、PbTe或其混合物。

單一分散半導體奈米晶體之製備方法包括注入熱配位溶劑的有機金屬試劑諸如二甲基鎘的熱解。如此允許分開

孕核，結果獲得巨觀量的奈米晶體經控制的成長。奈米晶體之製備與操作例如說明於美國專利6,322,901及6,576,291及美國專利申請案第60/550,314號，各案全文以引用方式併入此處。奈米晶體之製法為膠體成長方法。經由將M施體和X施體快速注入熱配位溶劑內而出現膠體成長。注入產生晶核，晶核可以控制方式成長來形成奈米晶體。反應混合物經溫和加熱來將奈米晶體成長與退火。樣本中奈米晶體的平均大小和大小分佈係依據成長溫度決定。維持穩定成長所需的成長溫度係隨著平均晶體大小的加大而增高。奈米晶體屬於奈米晶體族群中的一員。由於分開孕核以及控制成長的結果，所得奈米晶體族群具有狹窄且單一分散的直徑分佈。單一分散的直徑分佈也可稱作為大小。於孕核後，於配位溶劑中的奈米晶體經過控制的成長與退火程序，也可獲得均勻的表面衍生結構與規則核心結構。隨著尺寸分散度的銳化，可升高溫度來維持穩定成長。經由加入更多M施體或X施體，可縮短成長週期。

M施體可為無機化合物、有機金屬化合物或元素金屬。M為鎘、鋅、鎂、汞、鋁、鎵、銦或鉈。X施體為可與M施體反應來形成通式MX之材料的化合物。典型地，X施體為硫屬化物施體或磷屬化物施體，諸如磷硫屬化物、貳(矽烷基)硫屬化物、二氧、銨鹽、或參(矽烷基)磷屬化物。適當X施體包括二氧、貳(三甲基矽烷基)硒化物((TMS)₂Se)、三烷基磷硒化物諸如(三-正辛基磷)硒化物(TOPSe)或(三-正丁基磷)硒化物(TBPSe)、三烷基磷碲化物諸如(三-正辛基

5 膦)碲化物(TOPTe)或六丙基磷三鹽胺碲化物(HPPTTe)、貳(三甲基矽烷基)碲化物((TMS)₂Te)、貳(三甲基矽烷基)硫化物((TMS)₂S)、三烷基膦硫化物諸如(三-正辛基膦)硫化物(TOPS)、銨鹽如鹵化銨(例如NH₄Cl)、參(三甲基矽烷基)磷化物((TMS)₃P)、參(三甲基矽烷基)砷化物((TMS)₃As)、或參(三甲基矽烷基)銻化物((TMS)₃Sb)。若干實施例中，M施體和X施體為同一個分子內部之部分。

10 配位溶劑可輔助控制奈米晶體的生長。配位溶劑為具有施體孤電子對的化合物，例如具有孤電子對可用來與成長中的奈米晶體表面配位。溶劑配位可穩定成長中的奈米晶體。典型配位溶劑包括烷基膦類、烷基膦氧化物、烷基膦酸、或烷基亞膦酸，但諸如吡啶類、咪唑類及胺類等其它配位溶劑也適合用於奈米晶體的製造。適當配位溶劑包括吡啶、三正辛基膦(TOP)、三正辛基膦氧化物(TOPO)、
 15 及參-羥基丙基膦(tHPP)。可使用技術級TOPO。

反應成長期期間大小分佈可藉監視粒子的吸收線寬來估測。響應於粒子吸收光譜，反應溫度的修改允許於成長期間維持銳利粒徑分佈。晶體成長期間，反應物可添加至孕核溶液來成長較大型晶體。經由於特定奈米晶體平均直
 20 徑停止成長，且選擇適當半導體材料組成，可於300奈米至5微米之波長範圍或400奈米至800奈米CdSe及CdTe。連續調整奈米晶體之發光光譜。奈米晶體具有直徑小於150埃。奈米晶體族群之平均直徑係於15埃至125埃之範圍。

奈米晶體可為有窄大小分散度的奈米晶體族群之一員

。奈米晶體可為球形、桿形、圓盤形或其它形狀。奈米晶體可包括半導體材料核心。奈米晶體可包括具有式MX之核心，此處M為鎘、鋅、鎂、汞、鋁、銻、銾、鉈或其混合物；而X為氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、銻或其混合物。

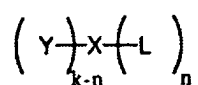
5 於核心表面可有頂塗層。頂塗層可為組成與核心組成不同的半導體材料。奈米晶體表面上的半導體材料頂塗層可包括II-VI族化合物、II-V族化合物、III-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、I-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、或II-IV-V族化合物例如ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS
10 、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、GaSe、InN、InP、InAs、InSb、TiN、TiP、TiAs、TiSb、PbS、PbSe、PbTe或其混合物。例如ZnS、ZnSe或CdS頂塗層可成長於CdSe或CdTe奈米晶體上。頂塗覆法例如說明於美國專利6,322,901。經
15 由調整頂塗層期間反應混合物的溫度且監視核心的吸收光譜，可獲得具有高發光量子效率及窄粒徑分散度之經過頂塗覆的材料。頂塗層之厚度可為1至10單層。

粒徑分佈可進一步使用奈米晶體之不良溶劑諸如甲醇/丁醇而藉大小選擇沈澱來進一步精製，如美國專利
20 6,322,901所述。例如奈米晶體可分散於10%丁醇於己烷溶液。可逐滴添加甲醇至此攪拌中的溶液直到不透明度持續為止。藉離心分離上清液與絮凝產物，製造於試樣中富含最大型小結晶的沈澱。此項程序可重複至位在觀察得吸收光譜進一步銳化為止。大小選擇沈澱可於包括吡啶/己烷及

氯仿/甲醇等多種溶劑/非溶劑對中進行。大小經選擇之奈米晶體族群具平均直徑的偏差不超過15% rms，較佳為10% rms偏差或以下，及更佳為5% rms偏差或以下。

奈米晶體外表面包括於成長過程中偏離配位溶劑的一層化合物。表面可經由重複暴露於競爭性配位基來修改而形成頂層。舉例言之，加端基奈米晶體分散液可使用配位有機化合物如吡啶處理，來製造小型結晶，該小型結晶溶液分散於吡啶、甲醇、及芳香族化合物，但不再分散於脂肪族溶劑。此種表面交換過程可以任一種可與奈米晶體外表面配位或鍵結的化合物進行，例如包括膦類、硫醇類、胺類及磷酸鹽類。奈米晶體可暴露於具有表面親和力的短鏈聚合物，且止於對懸浮液或分散介質有親和力的部分。此種親和力可改良懸浮液的安定性且防止奈米晶體的絮凝。奈米晶體外層說明於美國專利6,251,303，該案全文以引用方式併入此處。

更特別，配位用的配位子具有化學式：



其中k為2、3或5及n為1、2、3、4或5，故k-n不小於零；X為O、S、S=O、SO₂、Se、Se=O、N、N=O、P、P=O、As或As=O；Y及L各自分別為芳基、雜芳基、或選擇性含有至少一個雙鍵、至少一個參鍵或至少一個雙鍵和一個參鍵的直鏈或分支C₂₋₁₂烴鏈。烴鏈和選擇性以一個或多個C₁₋₄烷基、C₂₋₄烯基、C₂₋₄炔基、C₁₋₄烷氧基、羥基、鹵原子

、胺基、硝基、氰基、 C_{3-5} 環烷基、3-5員雜環烷基、芳基、雜芳基、 C_{1-4} 烷基羰氧基、 C_{1-4} 烷氧基羰基、 C_{1-4} 烷基羰基或甲醯基取代。烴鏈也可選擇性由-O-、-S-、-N(R^a)-、-N(R^a)-C(O)-O-、-O-C(O)-N(R^a)-、-N(R^a)-C(O)-N(R^b)-、
 5 -O-C(O)-O-、-P(R^a)-、或-P(O)(R^a)-。R^a和R^b各自分別為氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基、羥基烷基、羥基或鹵烷基。

芳基為經取代或未經取代之環狀芳香族基。其實例包括苯基、苄基、萘基、甲苯基、蒽基、硝基苯基或鹵苯基。雜芳基為環中有一個或多個雜原子之芳基，諸如呋喃基
 10 、吡啶基、吡咯基、菲基。

適當配位用配位子可於市面上購得，或可藉尋常合成有機技術製備，例如述於J. March，先進有機化學，全文以引用方式併入此處。

穿透式電子顯微術(TEM)可提供有關奈米族群之大小
 15 、形狀與分散度的資訊。粉末X光繞射(XRD)樣式也可提供有關奈米晶體之晶體結構類型與品質的最完整資訊。由於透過X光相干性長度，粒徑係與峰寬度成反比，故也可獲得大小的估值。舉例言之，奈米晶體直徑可藉穿透式電子顯微術直接測量，或例如使用雪瑞爾(Scherrer)方程式從X光
 20 繞射資料估算。也可由UV/Vis吸收光譜估測。

裝置可於經過控制(不含氧及不含水分)之環境製造，防止於製造程序期間發光效率的淬熄。其它多層結構可用來改良裝置的效能(例如參考美國專利第10/400,908及10/400,908號，各案全文以引用方式併入此處)。位障層諸

如電子位障層(EBL)、電洞位障層(HBL)或電子及電洞位障層(eBL)可導入結構體內。位障層可包括3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-第三丁基苯基-1,2,4-三唑(TAZ)，3,4,5-三苯基-1,2,4-三唑，3,5-貳(4-第三丁基苯基)-4-苯基-1,2,4-三唑，貝索庫波音(bathocuproine)(BCP)，4,4',4"-參{N-(3-甲基苯基)-N-苯基胺基}三苯基胺(m-MTDATA)，聚伸乙基二氧基噻吩(PEDOT)，1,3-貳(5-(4-二苯基胺基)苯基-1,3,4-二噁唑-2-基)苯，2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-二噁唑，1,3-貳[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-二噁唑-2-基]苯，1,4-貳(5-(4-二苯基胺基)苯基-1,3,4-二噁唑-2-基)苯，或1,3,5-參[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-二噁唑-2-基]苯。

有機發光裝置的效能可藉提高其效率，縮窄或加寬其發射光譜，或偏振其發光來改良。例如參考Bulović等人，半導體及半金屬 64，255 (2000)，Adachi等人，Appl. Phys. Lett. 78，1622(2001)，Yamasaki等人，Appl. Phys. Lett. 76，1243(2000)，Dirr等人，Jpn. J. Appl. Phys. 37, 1457(1998)，及D' Andrade等人，MRS秋季會議，BB6.2 (2001)，各文全文以引用方式併入此處。奈米晶體可含括於有效混成有機/無機發光裝置。

奈米晶體之窄FWHM可獲得飽和彩色發光。由於奈米晶體發光裝置並無光子耗損於紅外光發光及紫外光發光，故如此即使於可見光譜的紅光部分和藍光部分也可獲得有效奈米晶體發光裝置。於單一材料系統的整個可見光譜的可寬廣微調飽和色發光，係藉任一類有機發色基團所無法

匹配的(例如參考Dabbousi等人，J. Phys. Chem. 101，
9463(1997)，全文以引用方式併入此處)。奈米晶體之單一
分散族群可發射跨窄波長範圍之光。包括多於一種尺寸之
奈米晶體裝置可發射多於一個窄波長範圍之光。由觀視者
5 所接收得的發光色彩可經由選擇裝置的奈米晶體大小與材
料的適當組合加以控制。此外，共價鍵結的無機奈米晶體
之環境安定性，提示當奈米晶體用作為發光中心時，混成
有機/無機發光裝置之裝置壽命應該可匹配或超過全有機
發光裝置的壽命。奈米晶體的帶緣能階的簡併，有助於全
10 部可能基質的捕捉與輻射復合，而無論該基質係由直接電
荷注入所產生或由能量移轉所產生。因此最大理論奈米晶
體-發光裝置效率係可媲美磷光有機發光裝置的單位效率
。奈米晶體的激發態壽命(τ)係比典型磷($\tau > 0.5$ 微秒)遠更短
(τ 約為10奈秒)，因此奈米晶體發光裝置即使於高電流密度
15 時也可有效操作。

裝置可製備成發射可見光或紅外光。半導體奈米晶體
之大小及材料可選擇讓奈米晶體發射具有選定波長的可見
光或紅外光。該波長為300奈米至2,500奈米或以上，例如
300奈米至400奈米，400奈米至700奈米，700奈米至1100奈
20 米，1100奈米至2500奈米，或大於2500奈米。

個別裝置可於單一基材上的多個位置形成來形成顯示
器。顯示器包括可發射不同波長的裝置。經由以不同彩色
發光半導體奈米晶體陣列來圖案化基材，可形成包括具有
不同色的像素之顯示器。於某些用途，基材可包括背板。

背板包括主動電子裝置或被動電子裝置來控制個別像素或
切換個別像素的電源。含括背板可用於諸如顯示器、感測
器或成像器等用途。特別背板可組配作為主動矩陣、被動
矩陣、固定格式、直接驅動器或混成電路。顯示器可組配
5 用於靜態影像、移動影像或照明。照明顯示器可提供白光
、單色光、或可調色光。

第4圖驗證藉原子力顯微術(AFM)測量得於微接觸印
刷程序各步驟觀察得的表面離型。第4a圖顯示當投擲於平
坦(未經圖案化)母批料時，PDMS衝壓件本身的平坦度。第
10 4b圖和第4c圖分別顯示以半導體奈米晶體上墨之衝壓件，
以及於有機半導體電洞傳輸層上被轉印的半導體奈米晶體
。半導體奈米晶體形成次單層(亦即未覆蓋全部可用區的單
層)，覆蓋第4c圖之30-40%表面積。第4b圖及第4c圖中，組
成次單層的半導體奈米晶體島為可見，但個別半導體奈米
15 晶體唯有在與其它半導體奈米晶體分開時才可觀察得。於
第4b圖及第4c圖觀察得的總峰至峰高度小於10奈米，指示
沈積確實厚度只有一個單層(本實驗使用的半導體奈米晶
體之直徑為6-8奈米)。具有薄膜面積遮蓋率大於90%之單層
可經由增高於用來將衝壓件打印的原先氯仿溶液中的半導
20 體奈米晶體濃度來達成。

相反地，半導體奈米晶體的微接觸印刷是不會將雜質
導入裝置製造的乾燥程序(亦即無需溶劑)。裝置中的全部有
機層皆係於超高真空條件下進行。有機層只暴露於氮氣環
境一詞來沈積半導體奈米晶體層。並無任何有機半導體材

料於任何裝置製造步驟暴露於溶劑。半導體奈米晶體沈積之後接著沈積電洞位障層(HBL)3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-第三丁基苯基-1,2,4-三唑(TAZ)及ETL、參(8-羥基喹啉)鋁(Alq_3)及最終為蒸鍍的Mg:Ag/Ag陰極(50:1 Mg:Ag重量比)。

第5圖顯示使用半導體奈米晶體微接觸印刷技術製造的紅、綠及藍發光裝置的裝置特性。紅、綠及藍發光半導體奈米晶體全部皆分開印刷於熱蒸鍍的電洞傳輸材料4,4'-N,N'-二吡嗪基-聯苯(CBP)薄膜上。

第5A-5D圖顯示紅、綠及藍光發光裝置之裝置特性。紅、綠及藍發光裝置之電致發光(EL)光譜顯示於第5A圖，連同對個別紅、綠及藍裝置拍攝的數位相片。外部量子效率曲線及電流-電壓曲線分別顯示於第5B圖及第5C圖。各圖中線的色彩係與該裝置發光色彩相對應。第5D圖顯示由落在CIE層析圖的個別裝置所發光色彩與HDTV標準彩色三角之比較。

先前對半導體奈米晶體的研究工作係採用N,N'-二苯基-N,N'-貳(3-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TPD)作為HTL，原因在於TPD於氯仿及氯苯(可與半導體奈米晶體相容的溶劑)具有良好溶解度可媲美多種其它HTL候選者。微接觸印刷法不要求HTL/HIL材料係與半導體奈米晶體為溶劑可相容。因此探勘其它HTL/HIL材料，採用寬帶隙有機半導體CBP。如第5A圖及第5D圖可知，較大帶隙CBP分子可於裝置產生遠較佳的色彩飽和度。色彩飽和度係指該色彩對

人眼顯示有多純且以國際d'Eclairage學會(CIE)彩度座標定量，係從發光波長和頻寬(於半最大的全寬)計算而得，隨後於CIE圖上作圖，如第5D圖所示。

色彩飽和度較高可歸因於今日使用CBP所能獲得之下坡能量移轉程序較大，結果獲得有機發光強度降低，而半導體奈米晶體發光強度增高，結果又獲得半導體奈米晶體EL對有機EL之比值加大。

紅及綠半導體奈米晶體裝置的優異色彩飽和度可以相對於目前高傳真電視(HDTV)標準色彩三角，於CIE圖上的位置表示，如第5D圖所示。藍光裝置的CIE色彩飽和度只位在HDTV標準色彩三角的內部，係由於藍光裝置EL光譜所見紅尾的結果(第5A圖)。此種紅尾係由於激發態復合物(exiplex)發光的結果，換言之，於發明人裝置結構中兩個大帶隙HTL與HBL間的混合態。此種激發態復合物發光未見於紅光裝置，可能原因在於來自激發態復合物的該等能態為福斯特(Förster)能傳輸至發紅光半導體奈米晶體之故。綠光裝置只具有極為小量的此種激發態復合物發光，可能原因在於發綠光半導體奈米晶體單層的薄膜遮蓋率高，結果將HTL與HBL分開，因此其交互作用以及奈米晶體本身的高PL量子效率(40%)促成奈米晶體(EL)相對於有機激發態復合物EL的強度高。另一項促成因素為當裝置於高電流(約100微安培)運作時，激發態復合物發光峰從約620奈米遷移至約520奈米，恰在綠光奈米晶體發光峰上方，可完全被發綠光奈米晶體所涵蓋，或為傳輸至發綠光奈米晶體的福

斯特能量。隨著發藍光半導體奈米晶體PL量子效率的增高(目前為20%)，藍光裝置將改良。第5B圖顯示紅、綠及藍半導體奈米晶體裝置之外部量子效率(EQE)，驗證具有半導體奈米晶體PL量子效率的裝置級的EQE為何。目前於加工處理且準備供裝置使用後，使用具有PL量子效率70%的半導體奈米晶體，發紅光裝置的EQE為1.2%。使用具有量子效率為40%的半導體奈米晶體，發綠光奈米晶體裝置具有EQE為0.5%。使用具有量子效率為20%的半導體奈米晶體，發藍光奈米晶體裝置具有EQE為0.25%。全部三色奈米晶體裝置皆具有可再現性安定的電流-電壓(IV)特徵，如第5C圖可見，導通電壓為2-5伏特及操作電壓為8-12伏特。對全部三色奈米晶體發光裝置，於約2毫安培/平方厘米及約10伏特可達成顯示器亮度(100 cd/m^2)。

半導體奈米晶體微接觸印刷技術提供將不同色發光半導體奈米晶體以圖案置於同一個基材上，結果導致形成供全彩顯示用途的像素。全彩顯示器的像素尺寸典型約為20-30微米。圖案化半導體奈米晶體發光裝置可形成小於100微米大小。第6a圖顯示於同一個1吋基材上，於發紅光半導體奈米晶體區旁衝壓發綠光半導體奈米晶體區的結果。於第6a圖中已經被導通的三個裝置為相鄰的發紅光裝置及發綠光裝置以及於未衝壓半導體奈米晶體該區的裝置(亦即有機LED具有結構：ITO/CBP/TAZ/Alq₃/Mg:Ag/Ag)。

第6b圖驗證此種技術達成次100微米圖案化來形成奈米晶體發光顯示器用之像素的實際潛例。為了製造第6b圖

所示裝置，於全區上衝壓發綠光之半導體奈米晶體。隨後，使用已經使用柱來圖案化的衝壓件而於發綠光的奈米晶體頂上衝壓發紅光半導體奈米晶體。柱高度5微米，直徑90微米。已經被導通之裝置直徑為0.5毫米，此裝置內部的紅

5 圈為次100微米圖案化發紅光半導體奈米晶體。微接觸印刷用來製作次微米結構圖案(參考美國專利第5,512,131；6,180,239；及6,518,168號，各案全文以引用方式併入此處)。

。第6c圖顯示半導體奈米晶體單層的圖案化線。此種技術可用來製造全彩主動矩陣奈米晶體發光裝置顯示器。衝壓

10 件係以高1微米寬100微米的線圖案化。使用此種圖案化衝壓件衝壓發綠光奈米晶體，且經由陰極(Mg:Ag/Ag)大小來界定裝置導通區1毫米的結果，為發綠光奈米晶體(可見100微米寬度線)發光散佈有發藍光有機EL，於衝壓線間之區域不存在有奈米晶體的結果所致。

15 可產生紅、綠及藍裝置之電致發光的印刷奈米晶體單層顯示於第7A圖，其皆具有相同的層狀薄膜結構ITO/CBP(厚40奈米層)/奈米晶體單層/TAZ(15奈米)/Alq₃(25奈米)/Mg:Ag/Ag(參考第7D圖插圖)。第7C圖為奈米晶體單層衝壓至有機電洞傳輸層後的AFM影像。第7A圖中各裝置間的唯一

20 差異為藉奈米晶體之大小及組成判定的奈米晶體單層之發光色彩。有機薄膜和金屬膜全部皆係於10⁻⁶托耳蒸鍍。第7F圖及第7G圖顯示如同150奈米寬奈米晶體單層圖案(第7E圖)，所達成之LED像素之25微米(1000 dpi)的圖案化。第7G圖中，紅及綠奈米晶體單層之寬25微米交叉條紋彼此衝壓於

LED結構，其中TPD(厚40奈米)替換CBP。第7H圖為操作奈米晶體LED照片，驗證使用微接觸印刷之多色區圖案化。於相同基材上的兩個相鄰區衝壓有發紅光及發綠光之奈米晶體單層。三個不同裝置被導通；一個裝置製作於已經衝壓發紅光奈米晶體該區，一個裝置製作於已經衝壓發綠光奈米晶體該區，以及一個裝置製作於未衝壓奈米晶體該區(發藍光)。紅奈米晶體及綠奈米晶體及藍TPD的電致發光係於對LED施加5伏特偏壓時同時觀察得。

無溶劑沈積奈米晶體單層，可使用熱蒸鍍有機半導體CBP作為電洞傳輸層。CBP的寬帶隙促成更有效的電荷侷限，促成LED色彩飽和度的改良，對藍、綠及紅LED分別獲得CIE座標(0.18, 0.13)、(0.21, 0.70)及(0.66, 0.34)，於視訊亮度上具有相應的外部量子效率分別為0.2%、0.5%及1.0%(第7B圖)。三個不同色的電流/電壓資料示於第7D圖。由奈米晶體LED產生的寬廣範圍色彩，超過液晶顯示器(LCD)及有機LED(OLED)技術二者的效能，提示基於奈米晶體的LED適合用於高解析度、準確彩色平板顯示器，以及用於一般光源。

發紅、綠及藍光之基於半導體奈米晶體的發光裝置比較有機LED及液晶顯示器有效且有高度色彩飽和度，可利用微接觸印刷奈米晶體單層而圖案化來用於全彩顯示器用途之像素。

其它實施例係屬於如下申請專利範圍之範圍內。

【圖式簡單說明】

第1圖為顯示發光裝置之示意圖。

第2圖為顯示形成發光裝置之方法之略圖。

第3圖為顯示施加材料至基材之方法之略圖。

第4a-4c圖為表面之原子力顯微影像。

5 第5A-5D圖為顯示發光裝置之效能之線圖。

第6a-6c圖為發光裝置之照片。

第7A-7H圖顯示發光裝置的性質。

【主要元件符號說明】

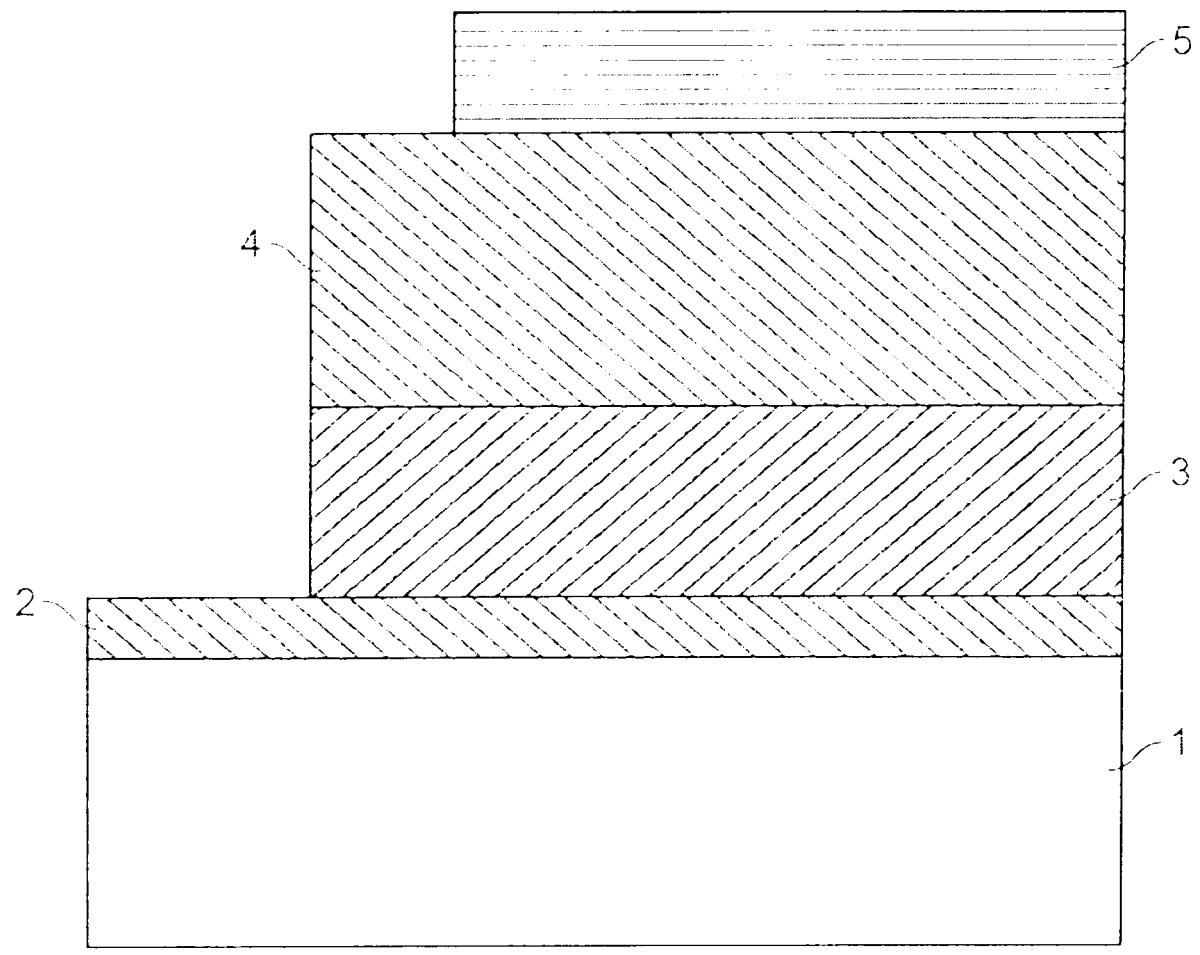
1-5...方法步驟	130...列印表面
2...第一電極	135...衝壓件
3...第一層	140...轉鼓
4...第二層	150...基材
5...第二電極	155...表面
100...液體施用器	160...接觸點
110...墨水小滴	170...轉印的墨水點
120...墨水點	

五、中文發明摘要：

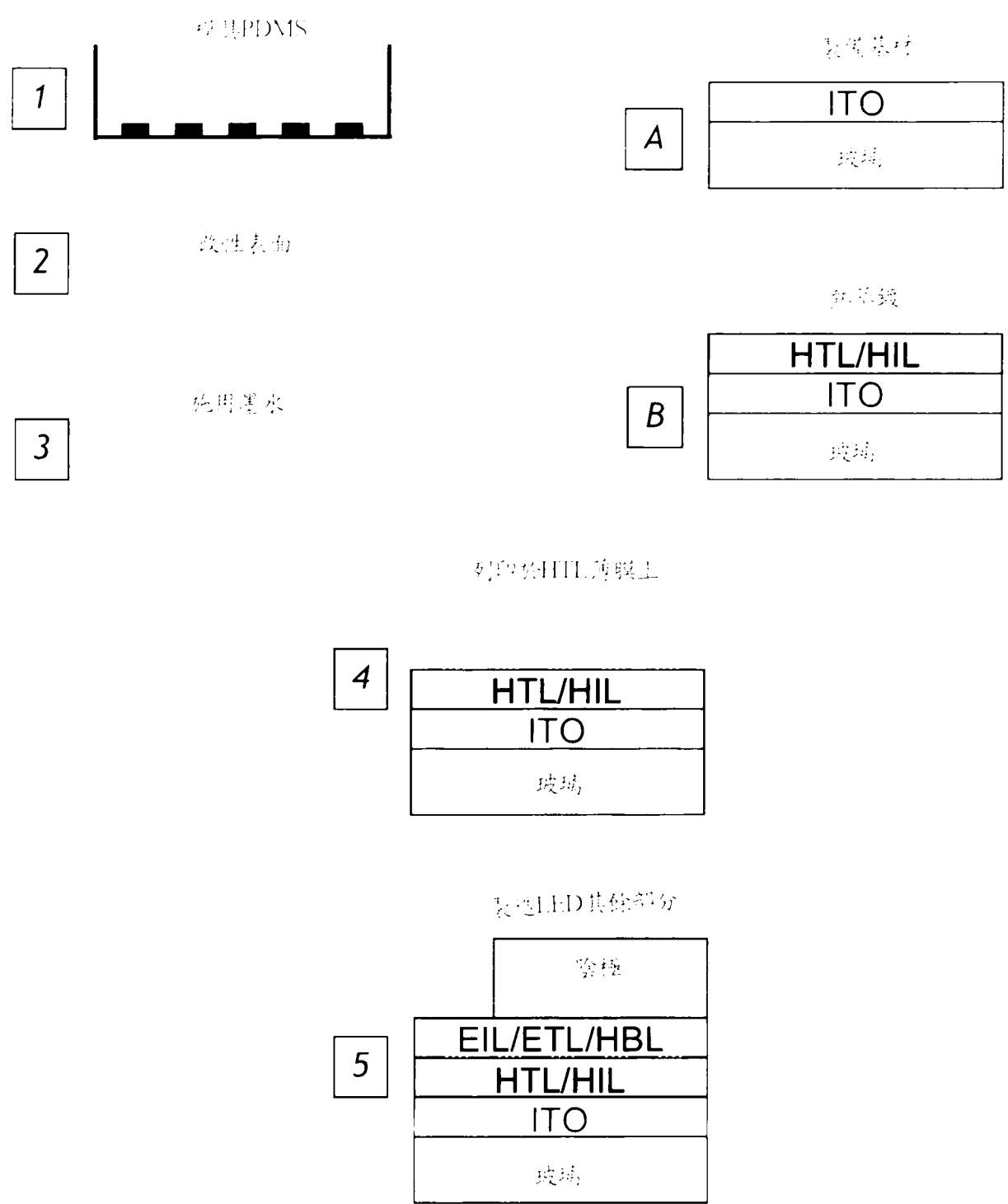
一種包括半導體奈米晶體於一層的發光裝置。該層可為半導體奈米晶體單層。該單層可於基材上形成圖案。

六、英文發明摘要：

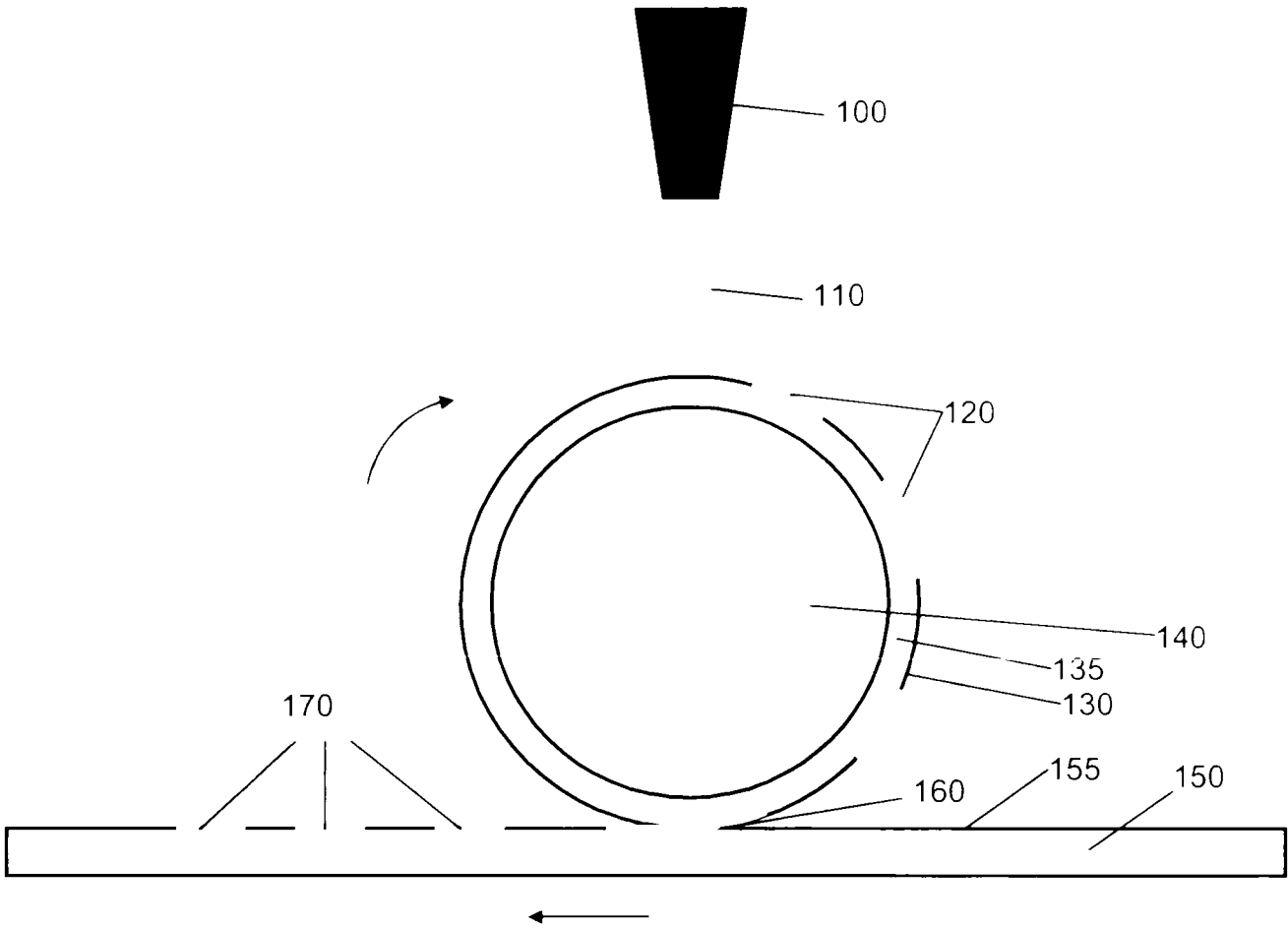
A light emitting device includes a semiconductor nanocrystal in a layer. The layer can be a monolayer of semiconductor nanocrystals. The monolayer can form a pattern on a substrate.



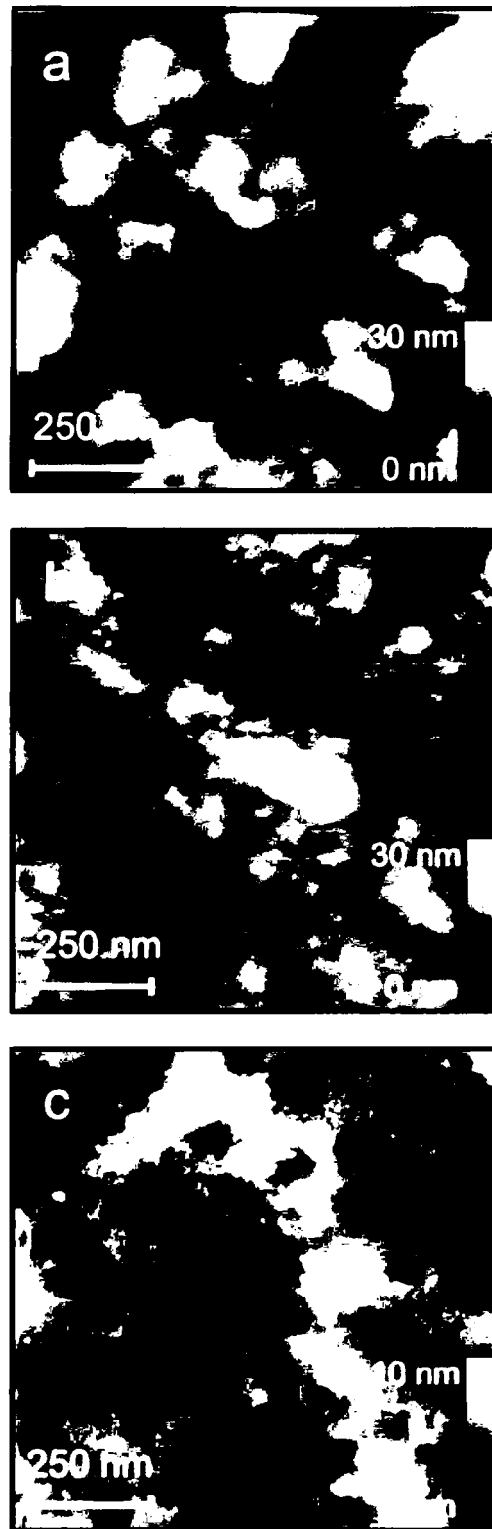
第 1 圖



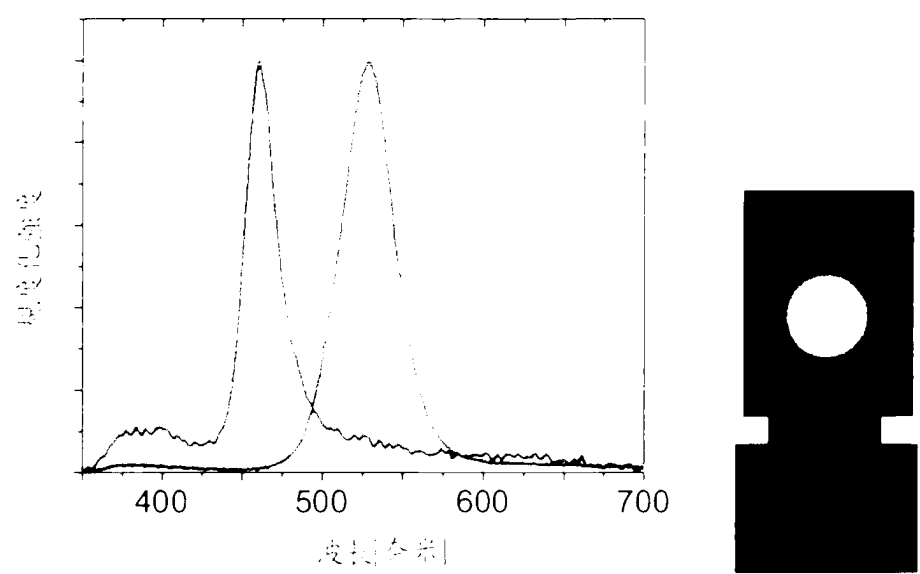
第 2 圖



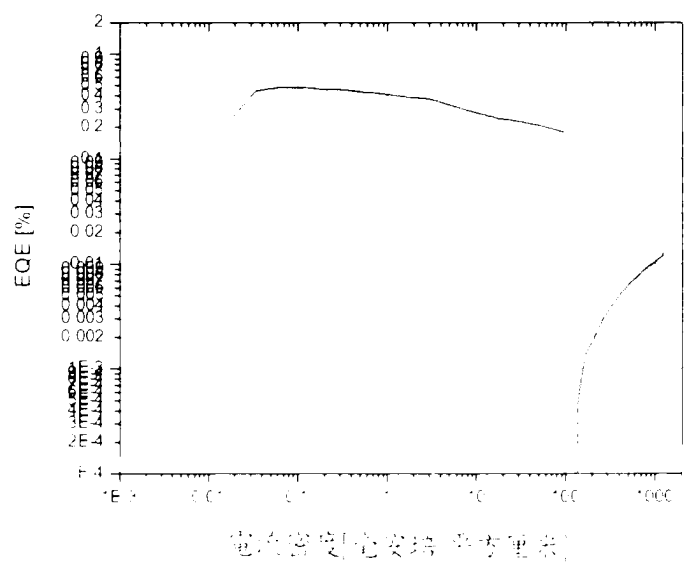
第 3 圖



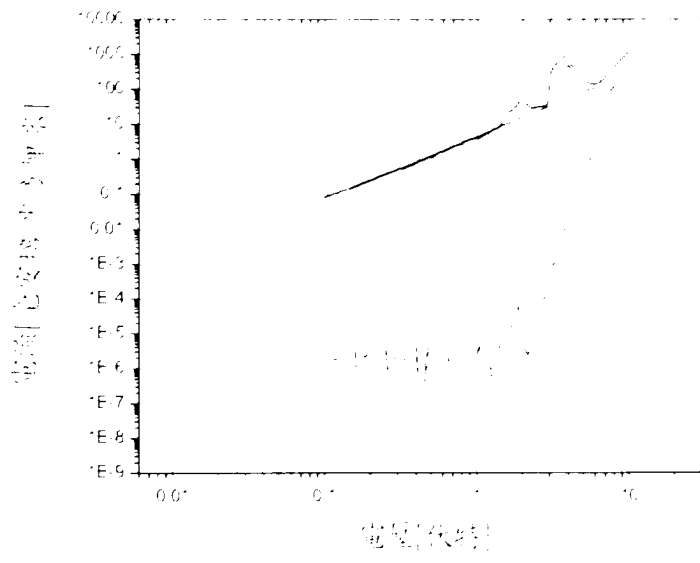
第 4 圖



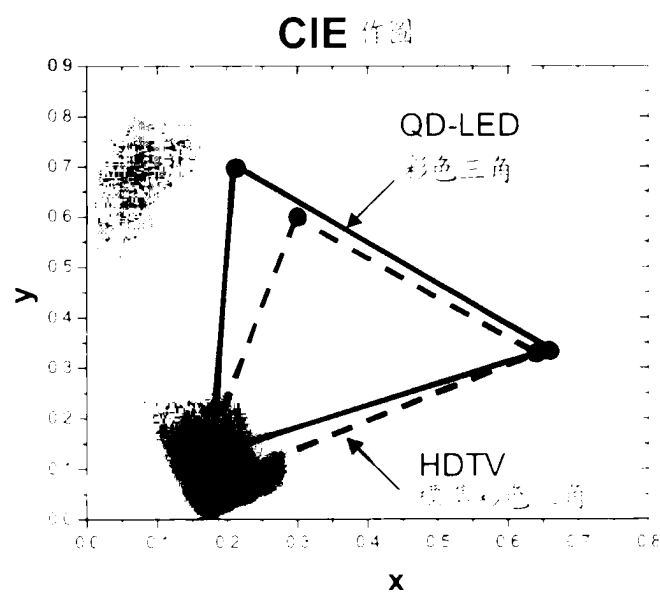
第 5A 圖



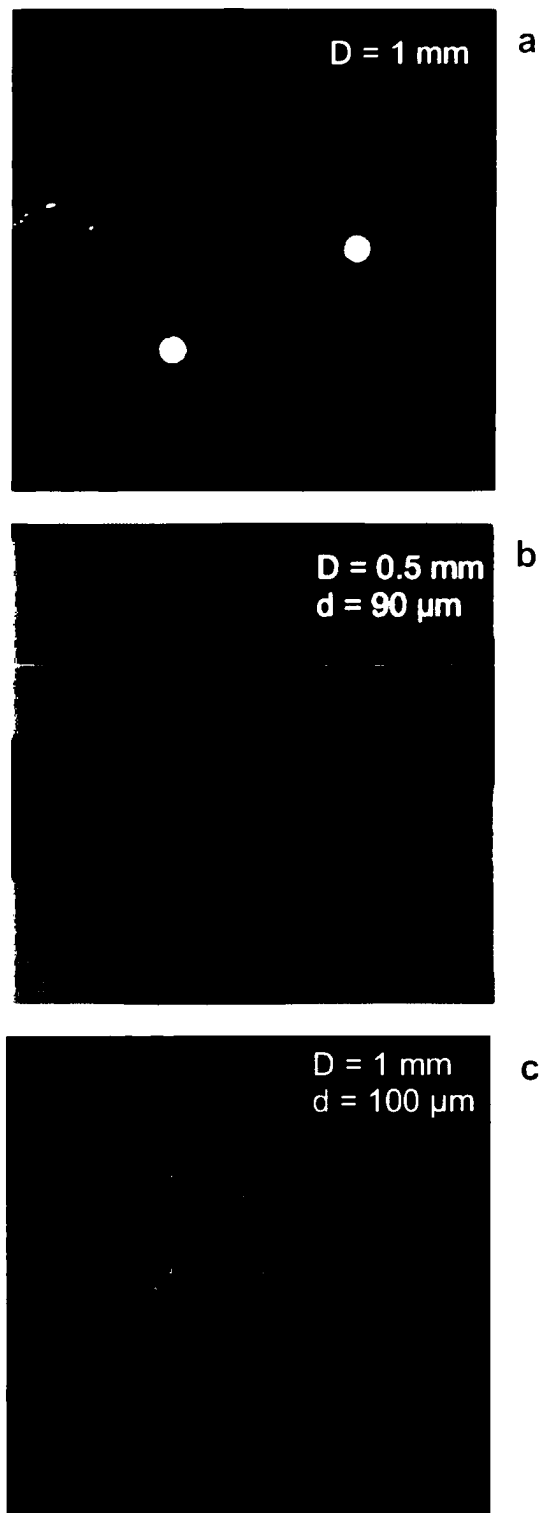
第 5B 圖



第 5C 圖



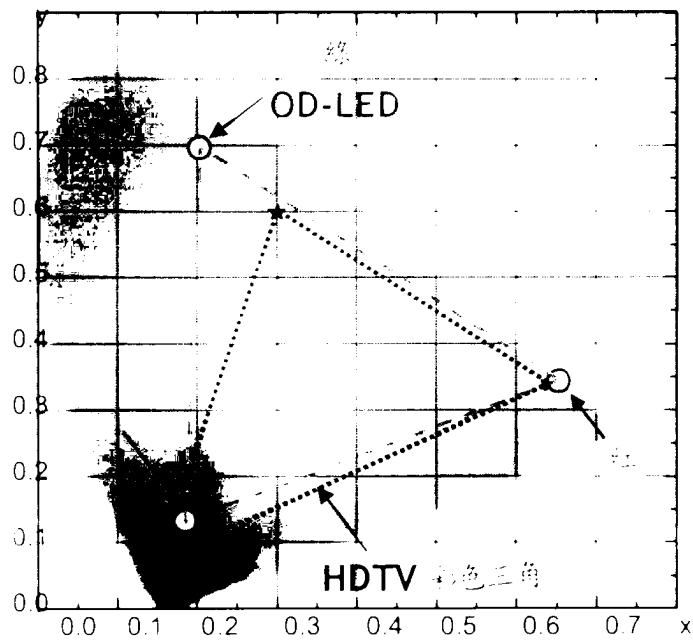
第 5D 圖



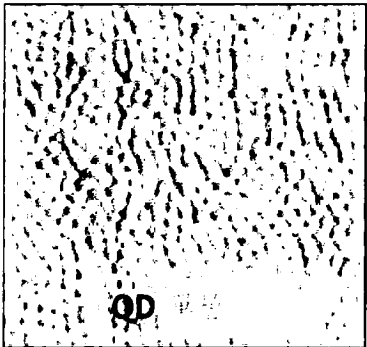
第 6 圖



第 7A 圖



第 7B 圖



第 7C 圖

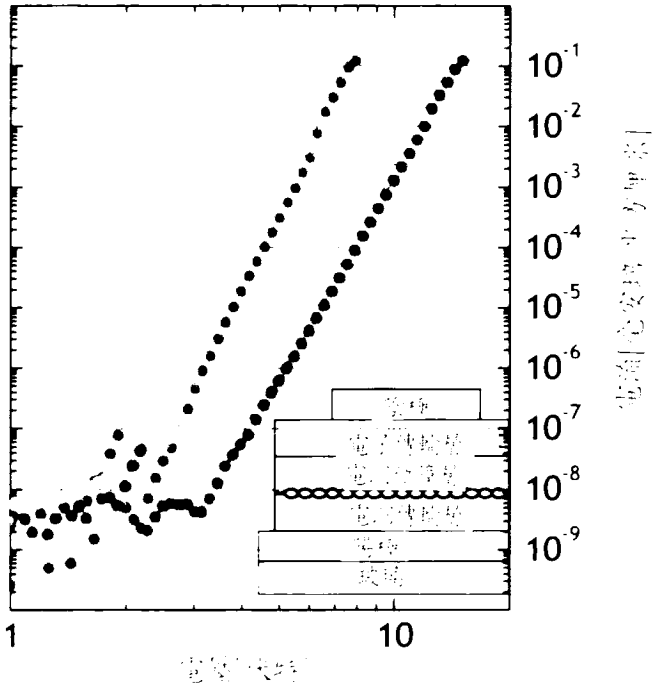
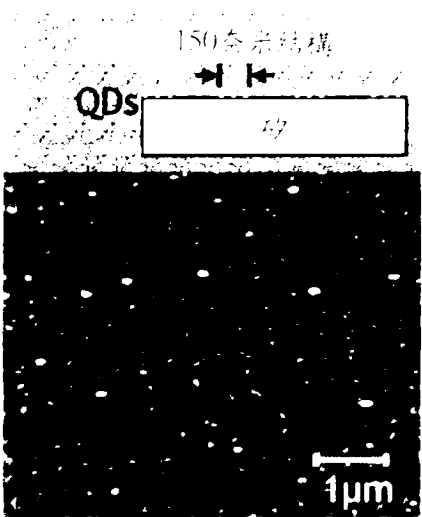
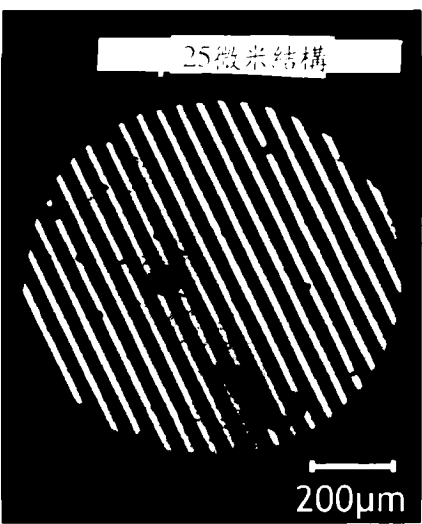


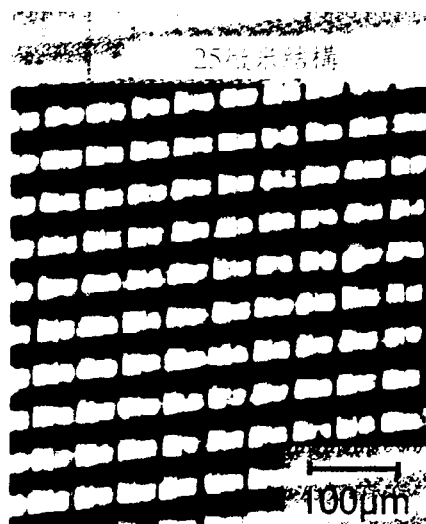
圖 7D



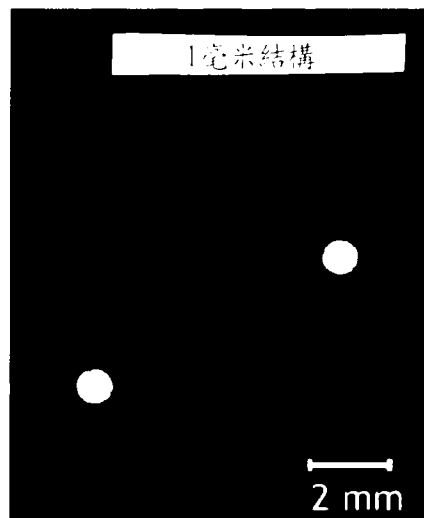
第 7E 圖



第 7F 圖



第 7G 圖



第 7H 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1-5...方法步驟

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 94136895 號專利申請案 申請專利範圍替換本 日期：102 年 12 月 6 日

十、申請專利範圍：

1. 一種形成裝置之方法，包含：

改性一施用器之表面；

5 放置墨水於該經改性之施用器表面上，該墨水包含多個半導體奈米晶體及溶劑，其中該多個奈米晶體形成一單層；

將包含一無溶劑墨水之該經改性之施用器表面接觸包括第一電極的基材，藉此將至少部分的該多個半導體奈米晶體乾式轉印至該基材；以及

10 設置與該第一電極相對的第二電極，且該多個半導體奈米晶體係藉由接觸印刷而置於該第一電極及該第二電極間。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該施用器表面包括包含凸部或凹部的圖案。

15 3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該等多個半導體奈米晶體於該基材上形成一層。

4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該層為半導體奈米晶體的多層。

20 5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該層為半導體奈米晶體的部分單層。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該多個半導體奈米晶體於該基材上形成圖案。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中改性該施用器表面包含該施用器表面接觸一種組成物，該組成物經選定可

於接觸基材時從施用器釋放至少部分多個半導體奈米晶體。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該組成物包括芳香族有機聚合物。

5 9. 如申請專利範圍第1項之方法，進一步包含放置第二墨水於第二施用器表面上，該第二墨水包含第二多個半導體奈米晶體及一溶劑；以及

令該包含無溶劑第二墨水之第二施用器表面接觸該基材，藉此乾式轉印至少部分多個半導體奈米晶體至
10 基材。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該等第一多個半導體奈米晶體具有發光波長可與該第二多個半導體奈米晶體的發光波長區別。

11. 如申請專利範圍第10項之方法，進一步包含放置第三多個半導體奈米晶體於第三施用器表面上；以及
15

該第三施用器表面接觸該基材，藉此轉印至少部分該等第三多個半導體奈米晶體至基材。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該等第三多個半導體奈米晶體具有發光波長可與該等第一多個半導體奈米晶體之發光波長區別，且可與該第二多個半導體奈米晶體的發光波長區別。
20

13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該等第一、第二及第三多個半導體奈米晶體係施用於該基材之非重疊的預先界定區內。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該等第一、第二及第三多個半導體奈米晶體的發光波長係選自於紫外光、藍光、綠光、黃光、紅光或紅外光發光波長或其組合。
- 5 15. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該圖案之結構具有小於10毫米的維度。
16. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該圖案之結構具有小於1毫米的維度。
- 10 17. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該圖案之結構具有小於100微米的維度。
18. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該圖案之結構具有小於1微米的維度。
19. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該圖案之結構具有至少1厘米的維度。
- 15 20. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該圖案之結構具有至少10厘米的維度。
21. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該圖案之結構具有至少100厘米的維度。
22. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該基材包括含電洞傳輸材料於第一電極上的一層。
- 20 23. 如申請專利範圍第22項之方法，進一步包括形成含電子傳輸材料於該多個半導體奈米晶體上方的一層。
24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該第二電極係施用於包括該電子傳輸材料之該層上方。

25. 如申請專利範圍第1項之方法，其中放置多個半導體奈米晶體於施用器表面上包括旋塗、刀塗、槽塗、浸塗、噴塗、桿塗、逆輥塗、正輥塗、氣刀塗、輥上之刀塗、凹版、微凹版、擠塑塗覆、滑動塗覆、簾塗或其組合。
- 5 26. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該經改性之施用器表面實質上不含凸部及凹部。
27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該施用器係安裝於轉鼓上其中放置該多個半導體奈米晶體於施用器表面上包括間歇施用該多個半導體奈米晶體。
- 10 28. 一種發光裝置，包含：
- 第一電極；
- 與該第一電極相對的第二電極；以及
- 預先界定區，其包括膠體成長半導體奈米晶體單層，設置於該第一電極與該第二電極間，其中該膠體成長
- 15 半導體奈米晶體單層係實質上單一分散族群的膠體成長半導體奈米晶體，其中該半導體奈米晶體的量子效率係大於60%。
29. 如申請專利範圍第28項之裝置，其中該預先界定區形成圖案。
- 20 30. 如申請專利範圍第28項之裝置，進一步包含含第二半導體奈米晶體單層的第二預先界定區。
31. 如申請專利範圍第28項之裝置，進一步包含含電洞傳輸材料的一層設置於該第一電極近處且係介於該第一電極與第二電極間。

32. 如申請專利範圍第31項之裝置，進一步包含含電子傳輸材料的一層設置於該第二電極近處且係介於該第一電極與第二電極間。

5 33. 如申請專利範圍第32項之裝置，其中包含該半導體奈米晶體單層的預先界定區係設置於包含電洞傳輸材料之該層與包括電子傳輸材料之該層間。

34. 如申請專利範圍第33項之裝置，進一步包含含第二半導體奈米晶體單層的第二預先界定區。

10 35. 如申請專利範圍第34項之裝置，其中該第一膠體成長半導體奈米晶體單層具有發光波長與該第二單層的發光波長不同。

36. 一種發光方法包含：

15 提供一種裝置其包括第一電極、與該第一電極相對的第二電極、以及包括設置於該第一電極與第二電極間的膠體成長半導體奈米晶體單層之預先界定區；以及

跨該第一電極與第二電極施加電壓，其中該膠體成長半導體奈米晶體單層係實質上單一分散族群的膠體成長半導體奈米晶體，其中該半導體奈米晶體的量子效率係大於60%。

20 37. 如申請專利範圍第36項之方法，其中跨該第一電極與第二電極施加電壓包括於第一電極與第二電極間通電流。

38. 一種包括多個發光裝置的顯示器，其中至少一個發光裝置包含：

第一電極；

與該第一電極相對的第二電極；以及

預先界定區，其包括膠體成長半導體奈米晶體單層
設置於該第一電極與該第二電極間，其中該膠體成長半
導體奈米晶體單層係實質上單一分散族群的膠體成長
5 半導體奈米晶體，其中該半導體奈米晶體的量子效率係
大於60%。

39. 如申請專利範圍第38項之顯示器，進一步包含第二發光
裝置包括：

第一電極；

10 與該第一電極相對的第二電極；以及

預先界定區，其包括膠體成長半導體奈米晶體單層
設置於該第一電極與該第二電極間。

40. 如申請專利範圍第39項之顯示器，其中該第一發光裝置
具有發光波長可與該第二發光裝置的發光波長區別。

15 41. 如申請專利範圍第40項之顯示器，進一步包含第三發光
裝置包括：

第一電極；

與該第一電極相對的第二電極；以及

預先界定區，其包括膠體成長半導體奈米晶體單層
20 設置於該第一電極與該第二電極間，其中該第三發光裝
置具有發光波長可與該第二發光裝置的發光波長區別
，且與該第一發光裝置的發光波長區別。

42. 如申請專利範圍第41項之顯示器，進一步包含第四發光
裝置包括：

第一電極；

與該第一電極相對的第二電極；以及

預先界定區，其包括膠體成長半導體奈米晶體單層
設置於該第一電極與該第二電極間，其中該第四發光裝
置具有發光波長可與該第三發光裝置的發光波長區別
，可與該第二發光裝置的發光波長區別，且與該第一發
光裝置的發光波長區別。

43. 如申請專利範圍第38項之顯示器，其中該發光裝置之預
先界定區包含一圖案，其中該圖案之結構具有小於10毫
米之維度。

44. 如申請專利範圍第38項之顯示器，其中該發光裝置之預
先界定區包含一圖案，其中該圖案之結構具有小於1毫
米之維度。

45. 如申請專利範圍第38項之顯示器，其中該發光裝置之預
先界定區包含一圖案，其中該圖案之結構具有小於100
微米之維度。

46. 如申請專利範圍第38項之顯示器，其中該多個發光裝置
係形成於單一基材上的多個位置，且其中該基材進一步
包含背板。

47. 如申請專利範圍第46項之顯示器，其中該背板包括主動
矩陣電子裝置。

48. 如申請專利範圍第46項之顯示器，其中該背板包括被動
矩陣電子裝置。

49. 一種包括多個發光裝置的顯示器，包含：

第一電極；

與該第一電極相對的第二電極；以及

預先界定區，其包括膠體成長半導體奈米晶體單層
設置於該第一電極與該第二電極間，其中該膠體成長半
5 導體奈米晶體單層係實質上單一分散族群的膠體成長
半導體奈米晶體，其中該半導體奈米晶體的量子效率係
大於60%。

50. 如申請專利範圍第49項之顯示器，其中各個發光裝置的
膠體成長半導體奈米晶體可具有選自於紫外光、藍、
10 綠、黃、紅或紅外光發光波長或其組合的發光波長。