



(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 I655268 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：103110535

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/00 (2006.01)**B82B3/00 (2006.01)****B82Y20/00 (2011.01)****B82Y30/00 (2011.01)****B82Y40/00 (2011.01)****H01L33/50 (2010.01)****H01L51/50 (2006.01)**

(30)優先權：2013/03/20

美國

61/803,563

2014/02/04

歐洲專利局

14153775.3

2014/03/13

歐洲專利局

14159373.1

(71)申請人：荷蘭商皇家飛利浦有限公司 (荷蘭) KONINKLIJKE PHILIPS N.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：庫爾 洛羅夫 KOOLE, ROELOF (NL)；波莫 瑪賽爾 林內 BOHMER, MARCEL RENE (NL)；克瑞吉 珍 卡爾尼斯 KRIEGE, JAN CORNELIS (NL)；維哈愛克斯 句帝非度斯 強漢那司 VERHOECKX, GODEFRIDUS JOHANNES (NL)；歐佛曼斯 保祿斯 修伯特斯 吉拉杜斯 OFFERMANS, PAULUS HUBERTUS GERARDUS (NL)；巴斯傑 派翠克 約翰 BAESJOU, PATRICK JOHN (NL)；庫爾 威爾賀摩斯 科倪理斯 KEUR, WILHELMUS CORNELIS (NL)；希林生 喬翰尼斯 法蘭西斯克斯 瑪莉亞 CILLESSEN, JOHANNES FRANCISCUS MARIA (NL)；維爾斯戴傑 艾蜜莉 喬翰尼斯 卡蘿 VERSTEGEN, EMILE JOHANNES KAREL (NL)；狄 拉特 安東尼斯 威赫姆斯 馬利亞 DE LAAT, ANTONIUS WILHELMUS MARIA (NL)

(74)代理人：林嘉興

(56)參考文獻：

TW 201120112A

JP 3-97639A

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：8 共 81 頁

(54)名稱

用於生產發光材料之程序、波長轉換器及發光裝置

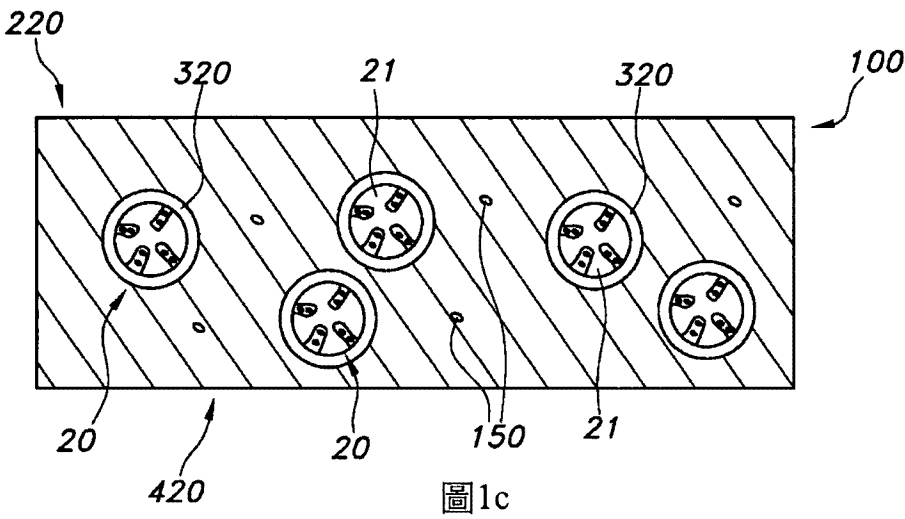
PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A LUMINESCENT MATERIAL, WAVELENGTH CONVERTER, AND LIGHTING DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種用於生產包括具有一多孔性無機材料核心之粒子，尤其是實質上球形粒子之一(粒子)發光材料之程序，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有具有嵌入於其中之發光量子點之一聚合材料之孔隙，尤其是大孔隙，其中該程序包括(i)運用包括該聚合材料之該等發光量子點及一可固化或可聚合前驅物之一第一液體(「墨水」)浸漬具有孔隙之一粒子多孔性無機材料之該等粒子，以提供至少部分填充有該等發光量子點及可固化或可聚合前驅物之孔隙；及(ii)固化或聚合該多孔性材料之孔隙內之該可固化或可聚合前驅物以及藉此獲得之一產品。

The invention provides a process for the production of a (particulate) luminescent material comprising particles, especially substantially spherical particles, having a porous inorganic material core with pores, especially macro pores, which are at least partly filled with a polymeric material with luminescent quantum dots embedded therein. wherein the process comprises (i) impregnating the particles of a particulate porous inorganic material with pores with a first liquid ("ink") comprising the luminescent quantum dots and a curable or polymerizable precursor of the polymeric material, to provide pores that are at least partly filled with said luminescent quantum dots and curable or polymerizable precursor; and (ii) curing or polymerizing the curable or polymerizable precursor within pores of the porous material, as well as a product obtainable thereby.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 20 . . . 第一粒子/粒子/發光材料粒子
- 21 . . . 多孔性無機材料核心/多孔性核心/無機核心
- 100 . . . 波長轉換器/光轉換器
- 150 . . . 第二發光材料
- 220 . . . 囊封
- 320 . . . 多層塗層/外殼
- 420 . . . 基質/透光固體基質

圖式

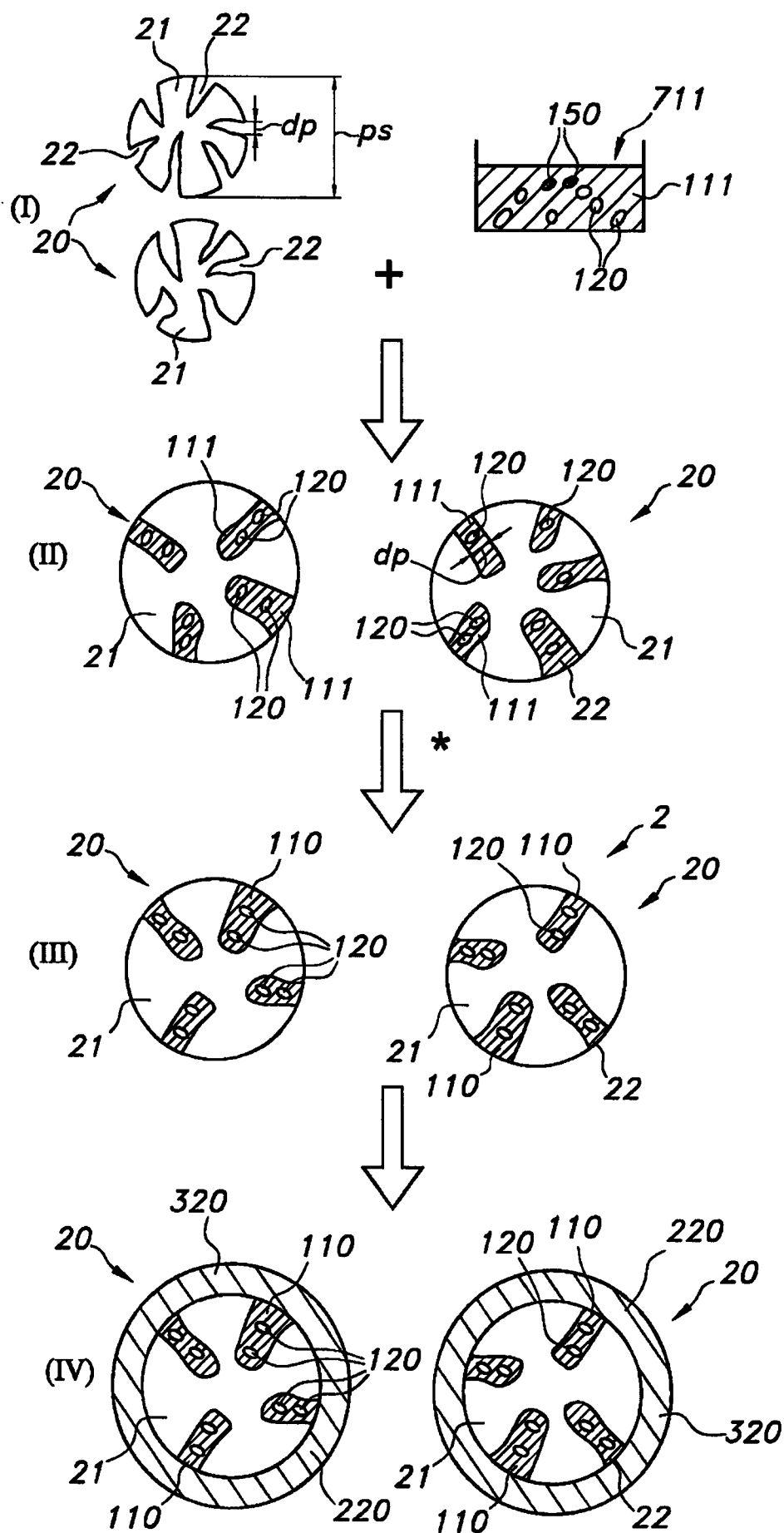


圖1a

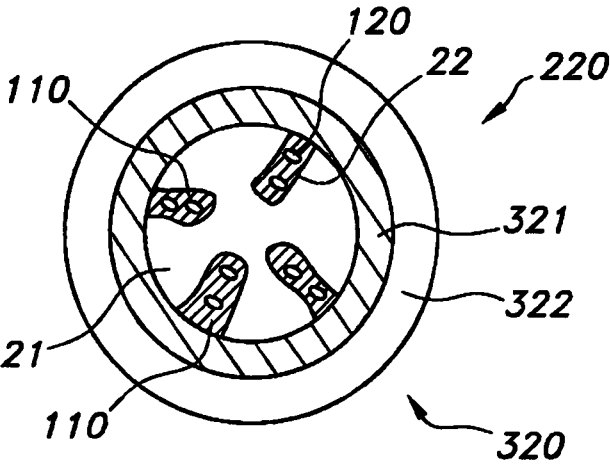


圖1b

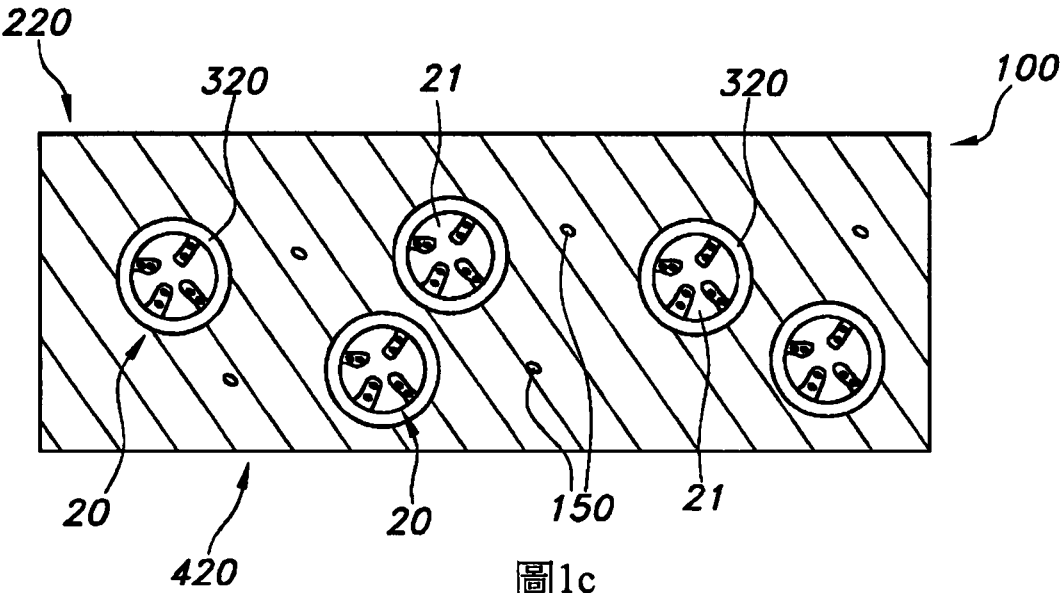


圖1c

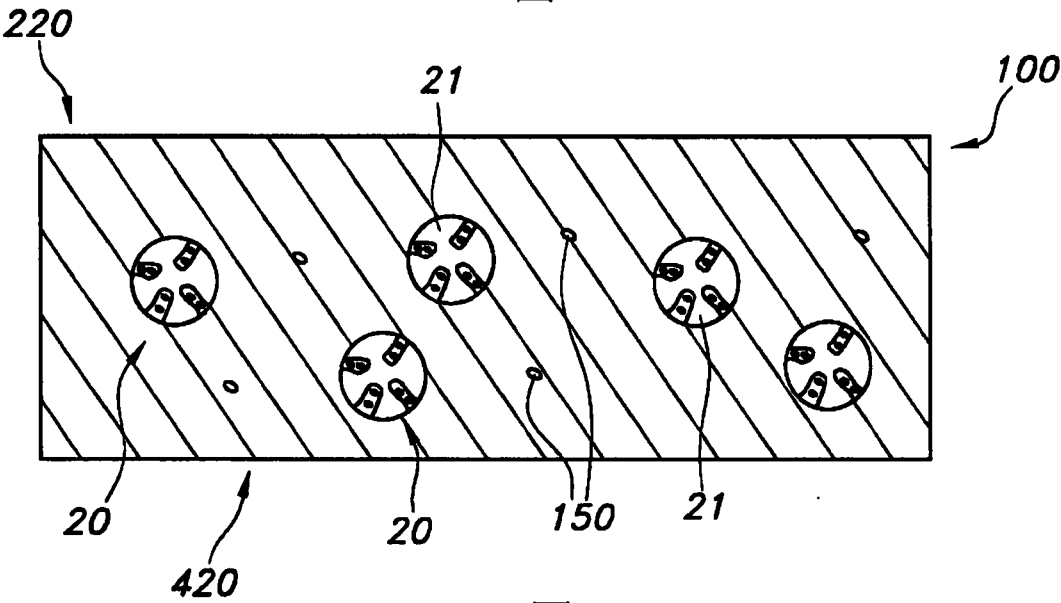
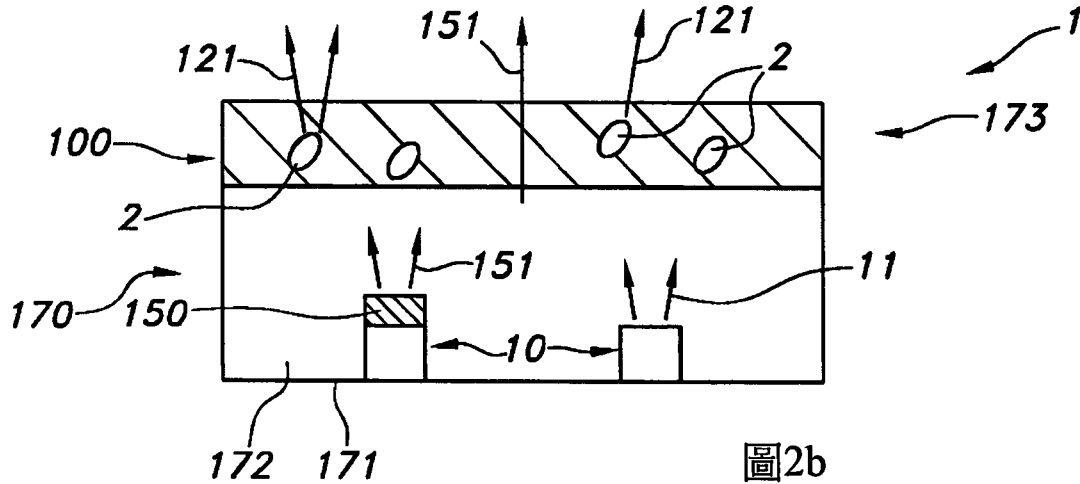
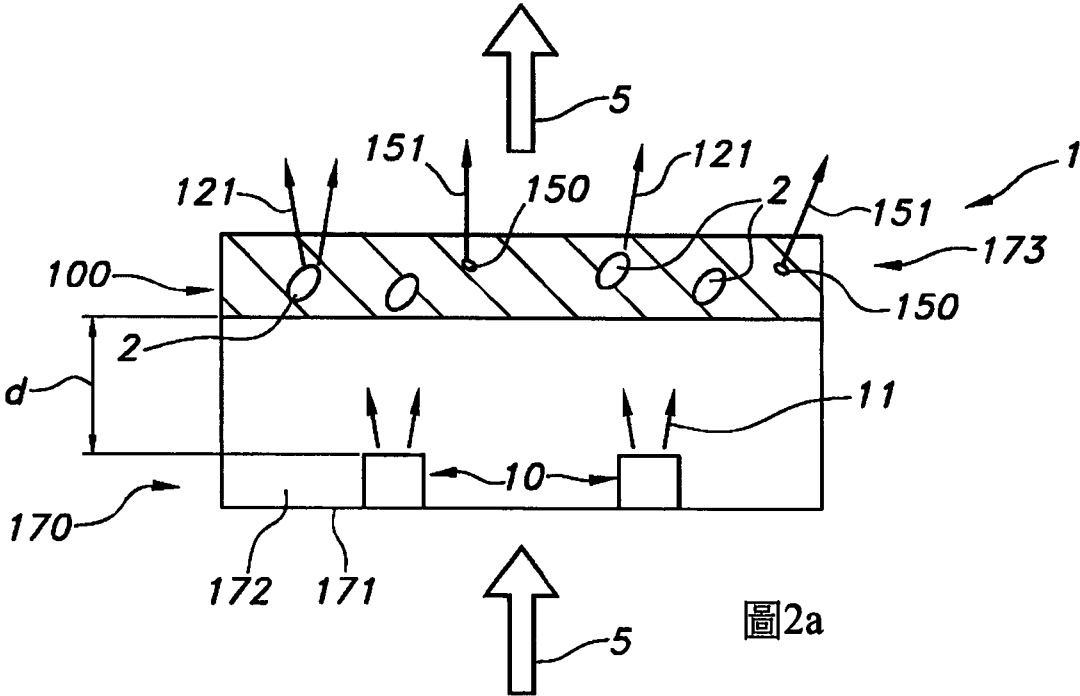
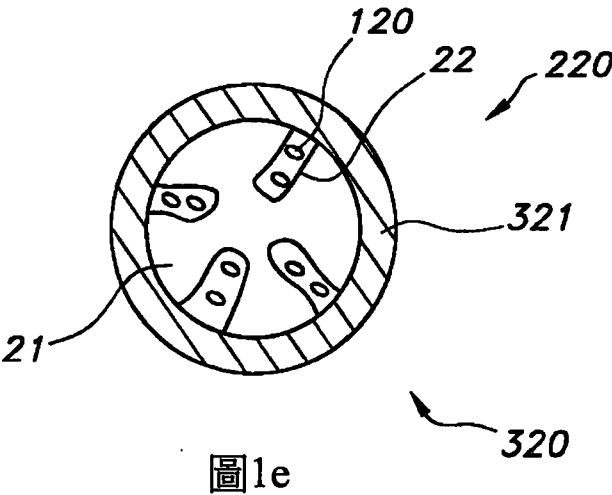
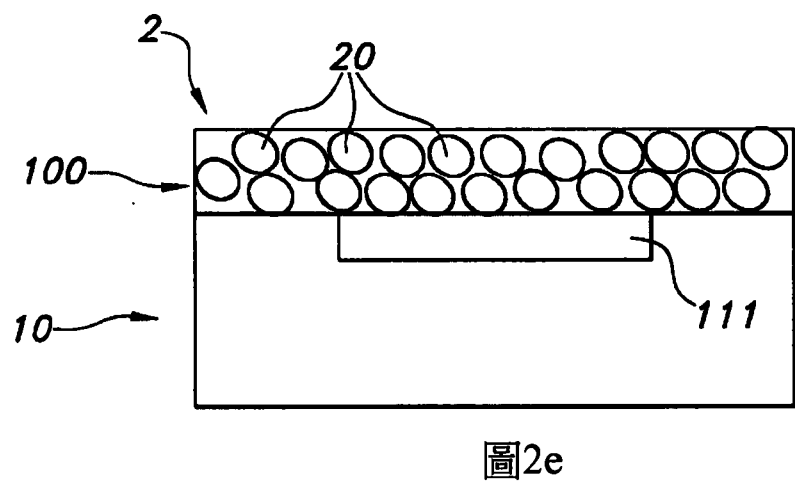
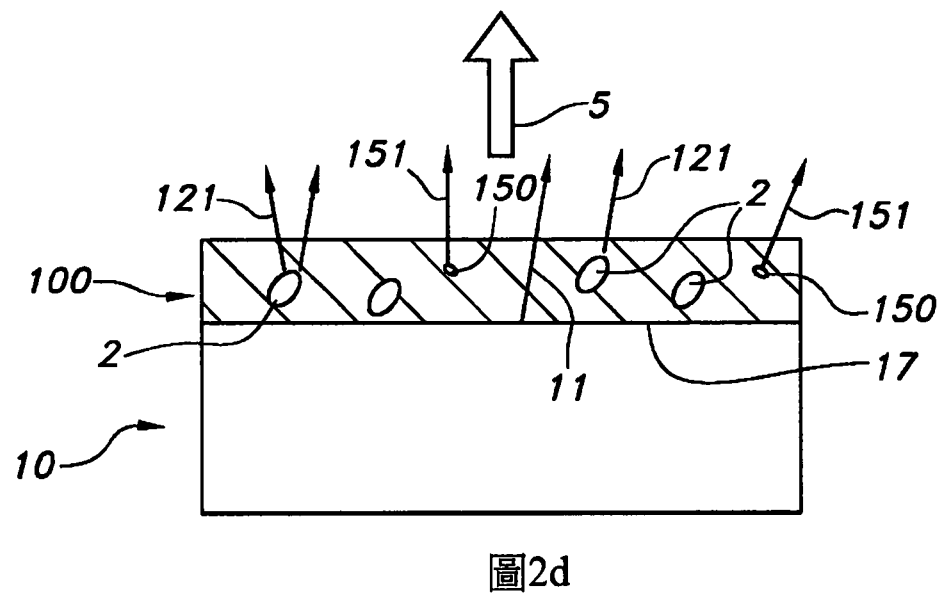
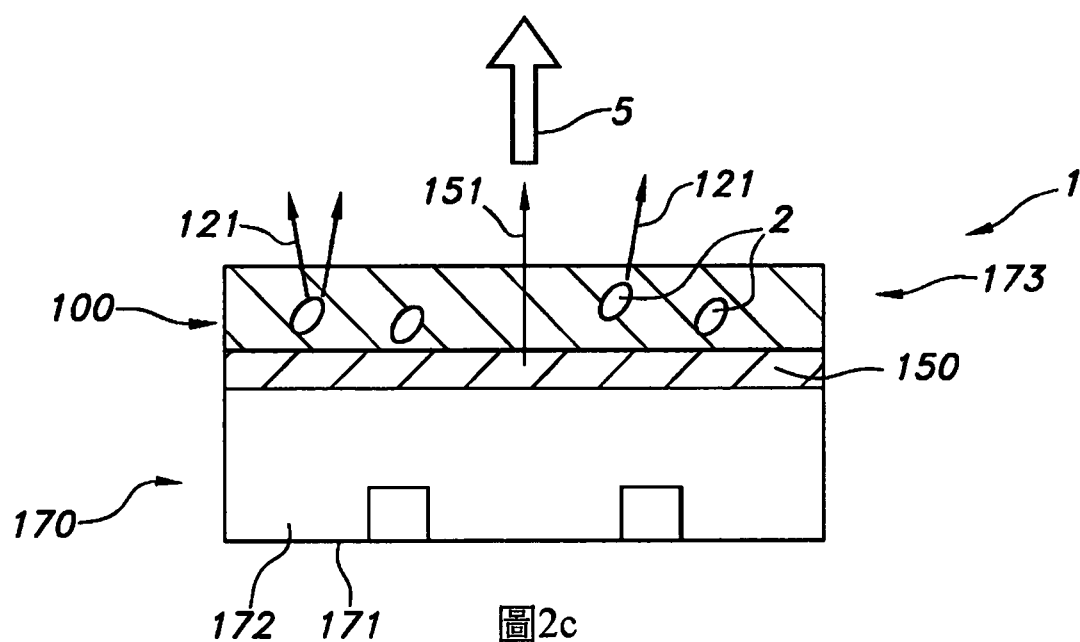


圖1d





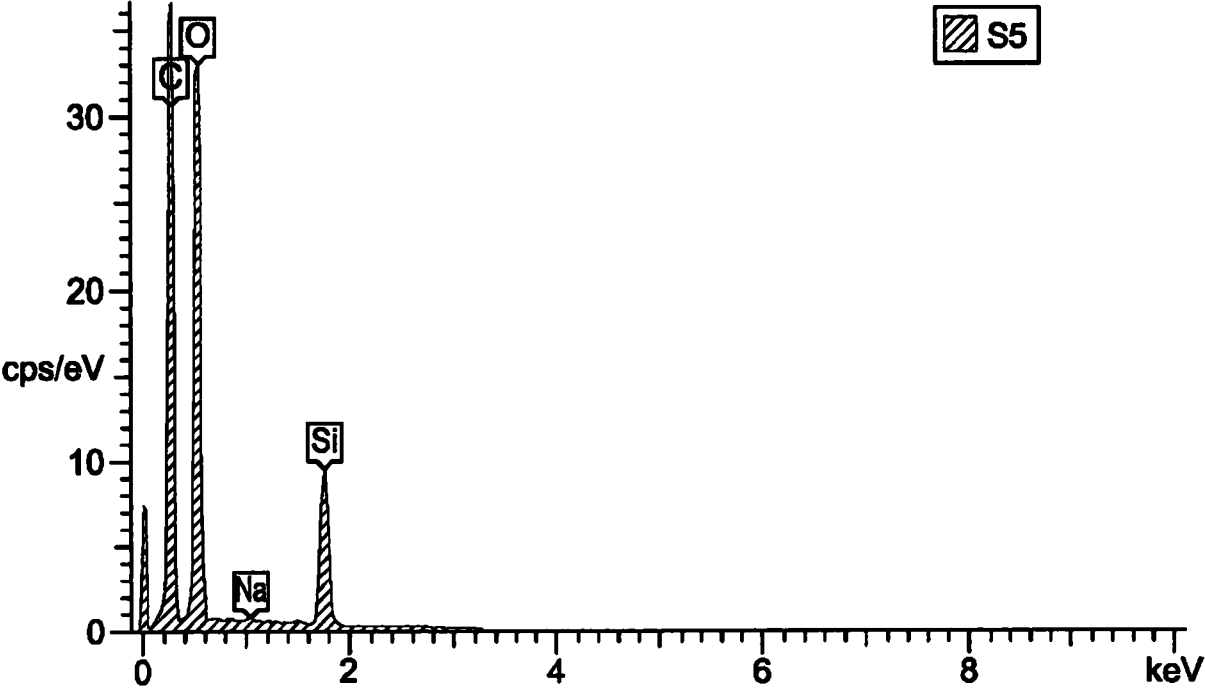


圖5c

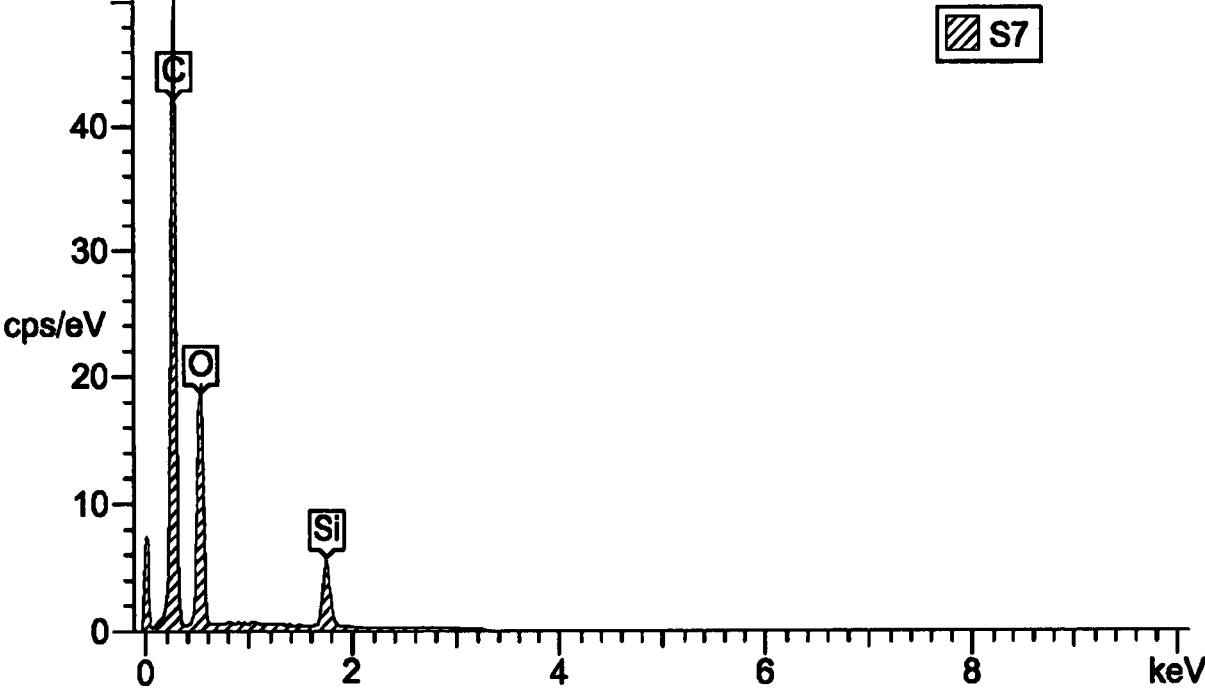


圖5d

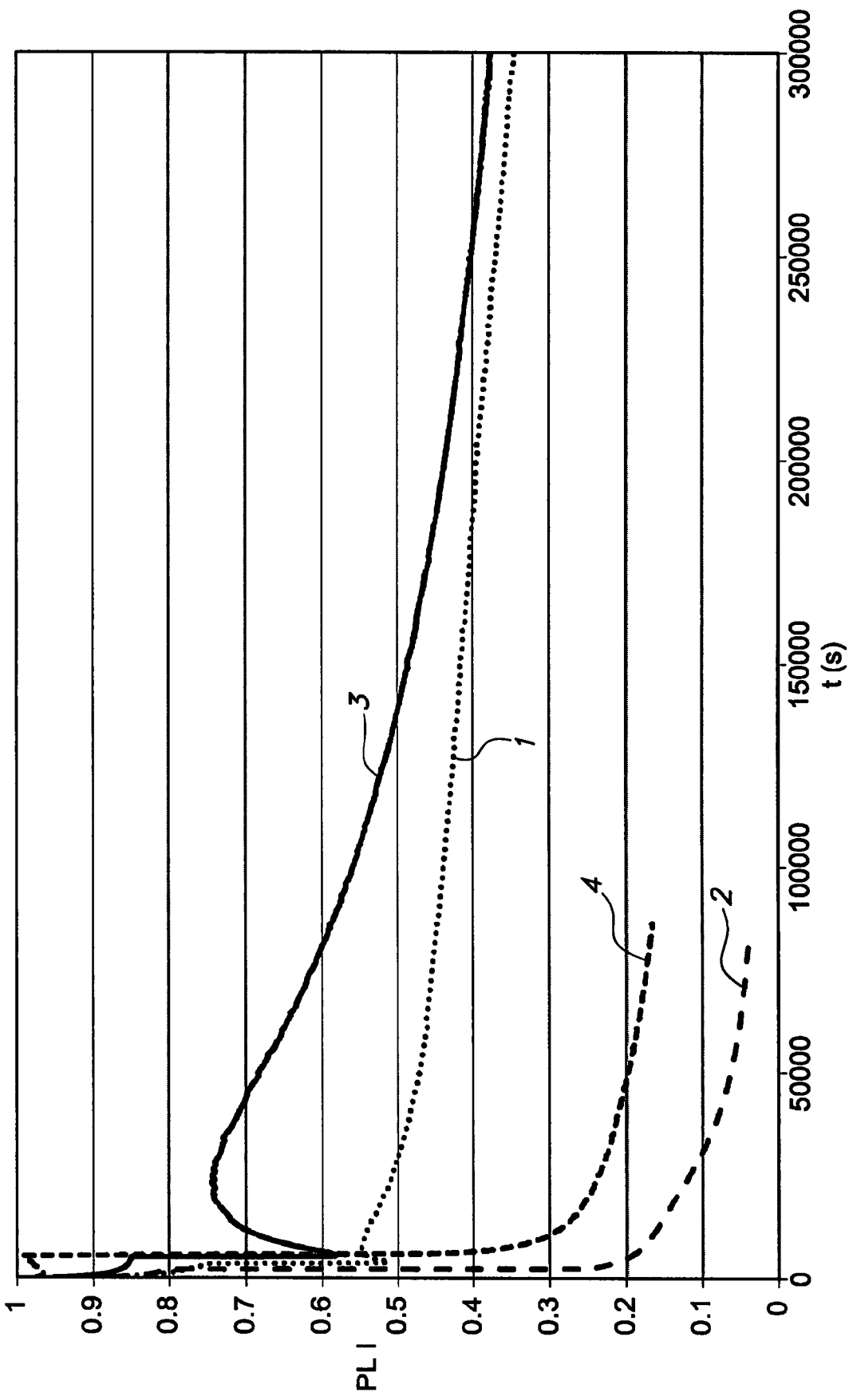


图6a

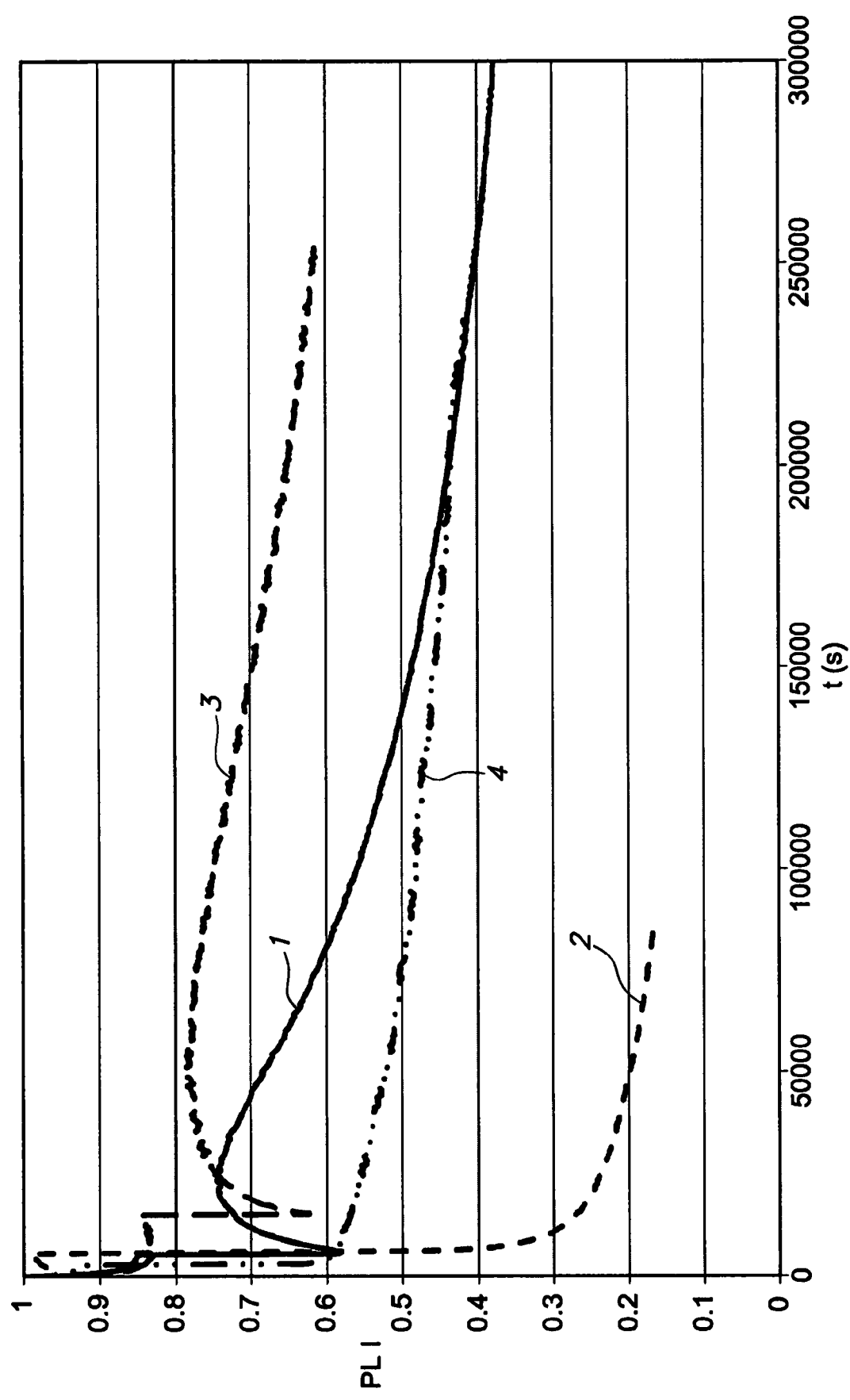


圖6b

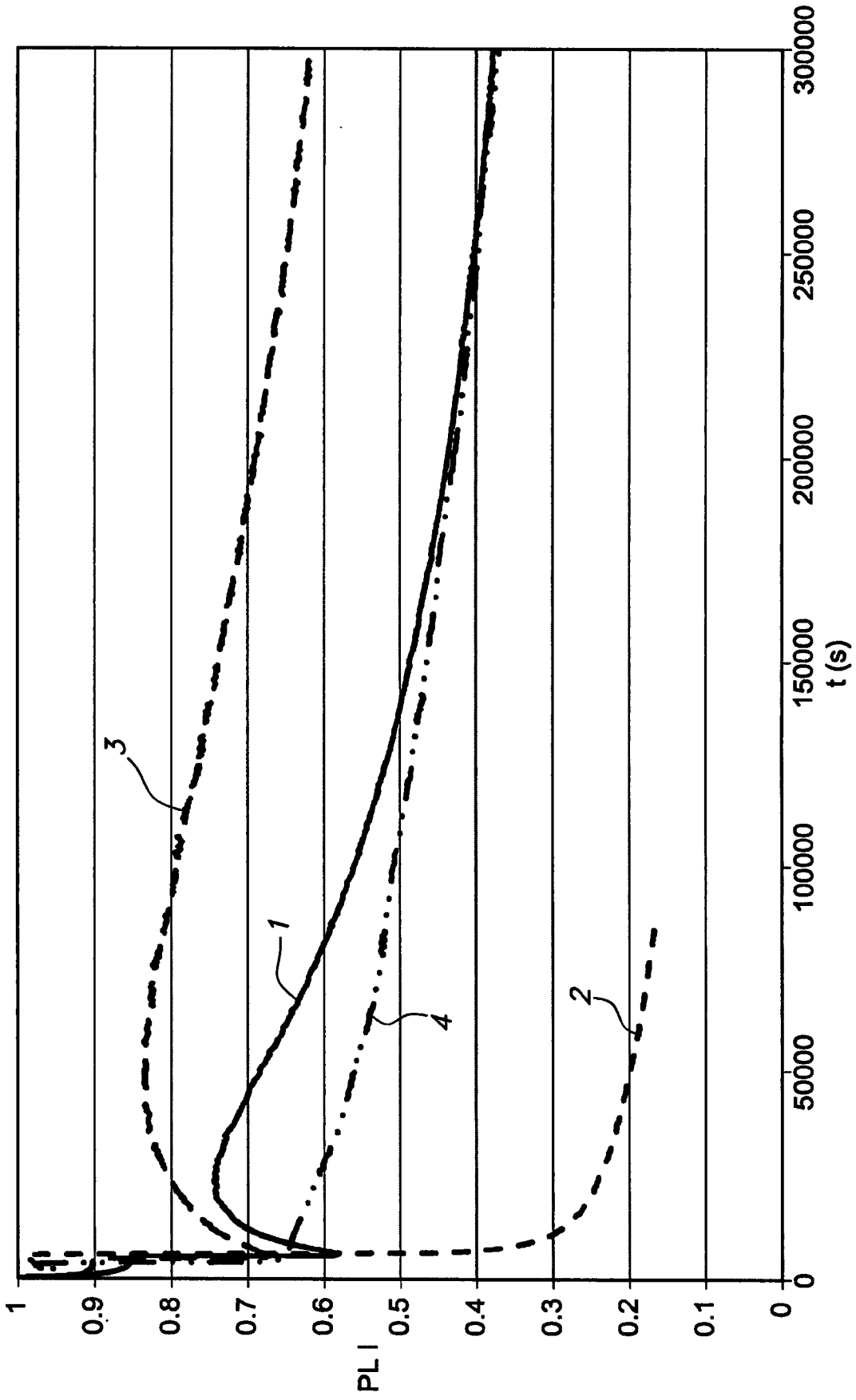


圖 6c

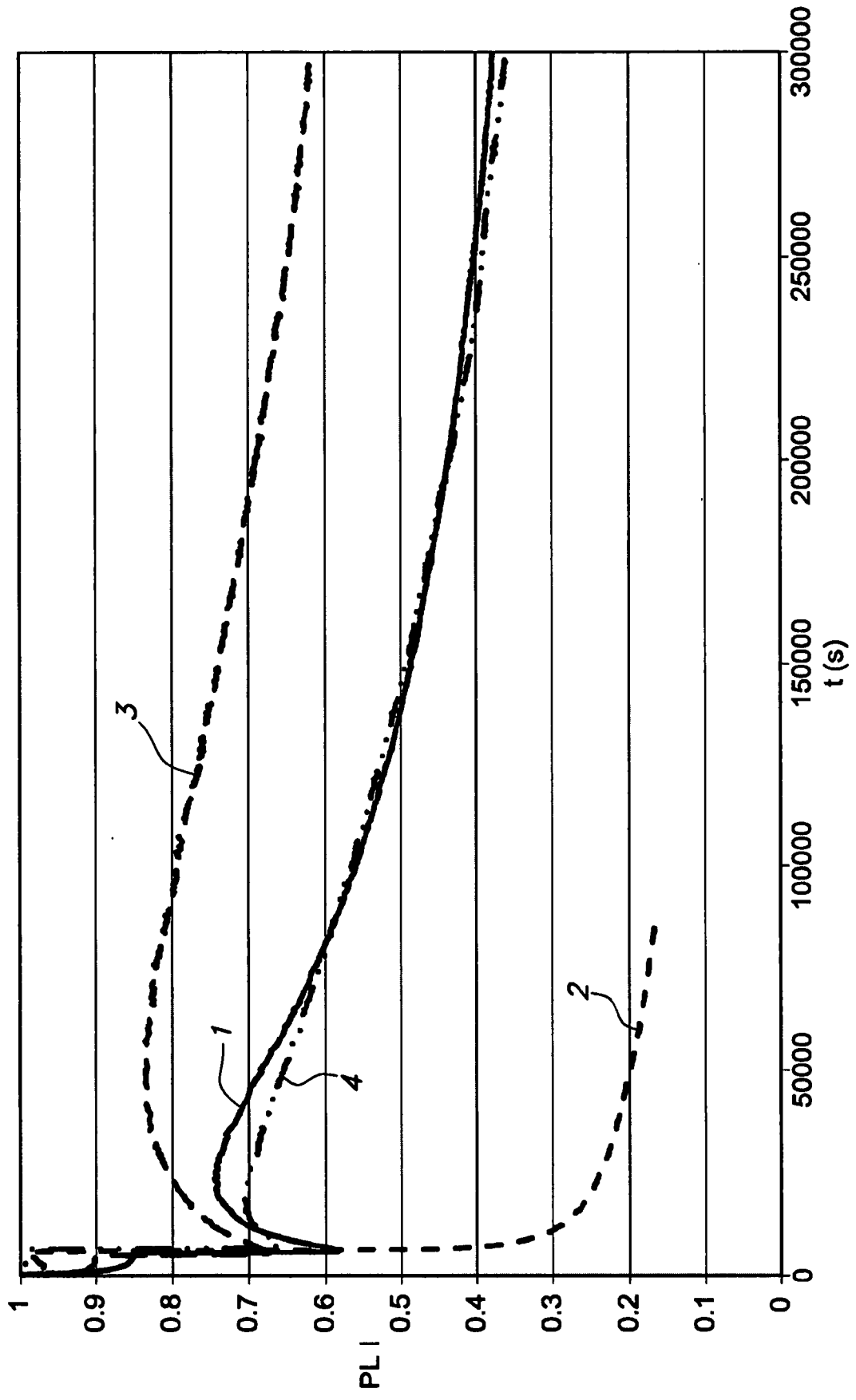


圖6d

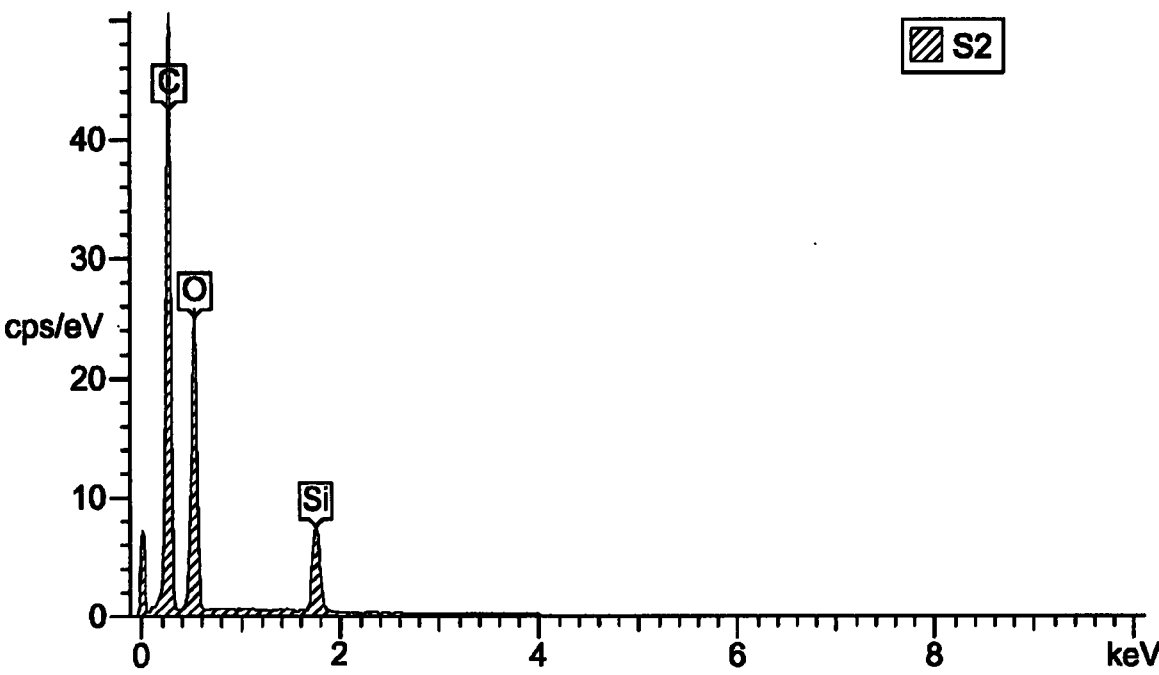


圖7c

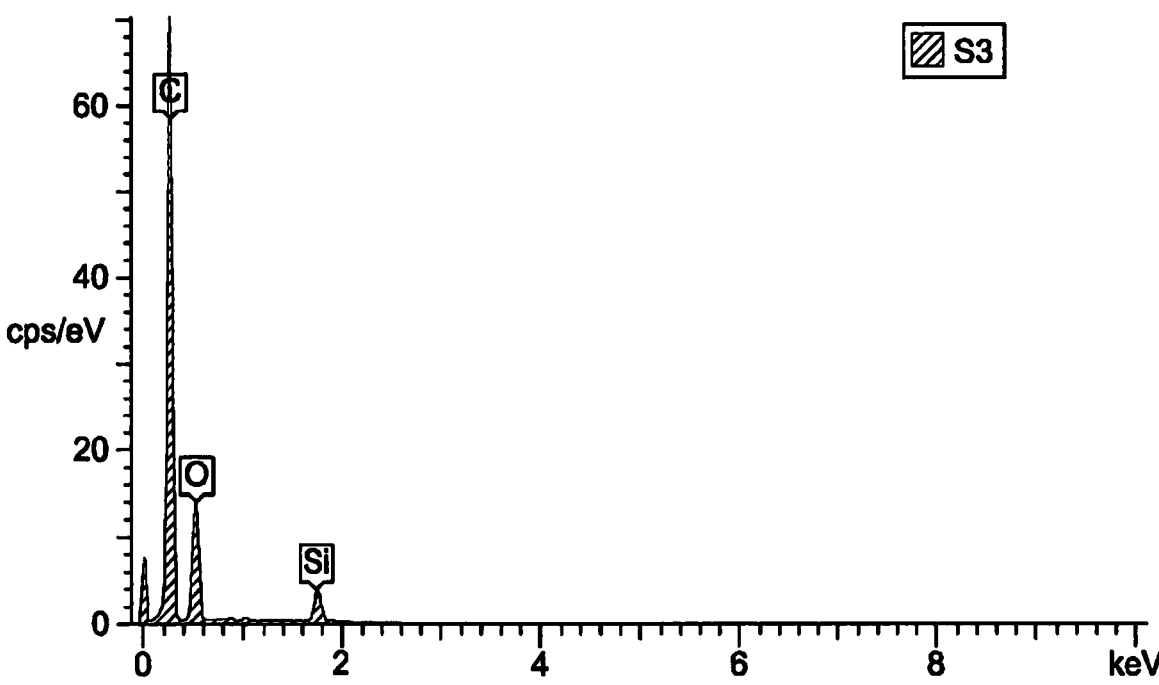


圖7d

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】

用於生產發光材料之程序、波長轉換器及發光裝置

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A LUMINESCENT
MATERIAL, WAVELENGTH CONVERTER, AND LIGHTING
DEVICE

【技術領域】

本發明係關於一(粒子)發光材料以及此(粒子)發光材料之一生產程序。本發明進一步係關於包括此(粒子)發光材料之一波長轉換器及照明裝置。

【先前技術】

此項技術中已知基於量子點(QD)之照明。例如，WO2012021643描述關於用於照明應用之量子點結構之系統及方法。特定言之，量子點及含量子點之墨水(包括不同波長量子點之混合物)經合成以用於所要光學性質且與一LED源整合以產生一三色白光源。該LED源可以各種方式與該等量子點整合，包含透過使用適當地放置於光學系統內之填充有含量子點之墨水之一小毛細管或一含量子點之膜。此等系統可導致以更高色域、更低功率消耗及降低之成本為特徵之經改良顯示器。例如，WO2012021643描述一種產生三色白光之方法，該方法包括使來自能夠發射藍色光之一光源之光與一光學材料接觸，該光學材料包括一主體材料及能夠發射綠色光之第一量子點以及能夠發射紅色光之第二量子點，其中在該光學材料中第一量子點對第二量子點之重量百分比比率在自約9：1至約2：1之一範圍中，且自來自該光源之光、來自該等第一量子點之光及來自該等第二量子點之光之一組合產生三色白光。

【發明內容】

諸如量子點(QD)之奈米粒子可擁有使其等成為用於固態照明中之先進發光材料之性質。在下文中，具有給定(可見)發光之能力之奈米粒子(諸如量子點)亦指示為「光轉換器奈米粒子」或「發光奈米粒子」。其等可(例如)用於將藍色光轉換至其他色彩以獲得具有高功效之高品質白光。諸如QD之奈米粒子具有藉由改變該等粒子之大小而得之一窄發射帶及色彩可調性之優點。

對於LED應用，量子點(QD)被視為一優勢磷光體。窄發射帶(約25 nm至50 nm)及高量子效率(QE) (在100°C時> 90%)尤其在其中替代無機及有機磷光體展示一遠更寬發射帶之紅色中使其等成為優越磷光體。對於一般照明應用，在QD在LED中可用作為紅色磷光體之情況中期望高達20%之效能之一總體改良。對於背光應用，效能之增益可甚至更多，此係因為綠色及紅色QD兩者之窄帶發射可與LCD之帶通濾波器匹配。總而言之，設想QD係近期LED應用之一重要綠色及/或紅色磷光體。

QD對應用之一主要問題在於其等對氧及水之敏感性。歸因於光氧化及/或藉由與水及/或氧之光化學反應之QD配位基介面之不穩定性，QD需要密封防氧及水以便在曝光及高溫之後保持其等高QE。一選項係(例如)藉由運用環氧樹脂或其他(半密封)密封件密封玻璃夾層而以一模組級密封/囊封QD。然而，較佳具有以一微級隔絕密封之一粒子材料。

朝向微粒子微研磨一第一主體中之QD且隨後囊封此等粒子或將微珠混合於另一主體中係一選項但亦可具有缺點。例如，在微研磨之後獲得之非球形形狀及大的大小分佈將阻礙微粒子至一第二主體中之適當混合且妨礙藉由一第二塗層之密封囊封。微珠之另一缺點大體上係QD主體材料(通常丙烯酸酯、聚矽氧或其他聚合物)與囊封材料(較佳諸如氧化鋁或二氧化矽之一無機材料)之間之熱膨脹係數之失配。

熱膨脹之間之一過大失配可引起(例如)破裂(crack)。已發現，當使用先前技術已知之有機微珠時，在熱膨脹無實質失配之情況下，即使當此等微珠實質上係球形時，亦可幾乎無法運用一無機塗層(其係一較佳塗層)塗佈此等微珠。此可導致壽命縮減。在一大CTE失配之情況中，諸如藉由微研磨獲得之一不規則形狀甚至進一步增加破裂形成之機會。

因此，本發明之一態樣係提供較佳進一步至少部分排除上述缺陷之一或多者之一發光材料尤其一粒子發光材料，及/或一波長轉換器及/或一照明裝置。本發明之又一態樣提供生產此發光材料，尤其此粒子發光材料之一程序。

此處，提出其中填充有(例如)一可固化QD聚合物樹脂混合物之一大的多孔性二氧化矽或氧化鋁粒子。在填充(大的多孔性二氧化矽或氧化鋁(或其他多孔性材料)之孔隙)之後，可(例如)運用二氧化矽、氧化鋁或其他密封劑(或此等密封劑之兩者或兩者以上之一(多層)組合)來囊封QD/聚合物/大的多孔性二氧化矽複合粒子。可很大程度上解決熱膨脹係數之差異之問題。替代或額外優點可在於不必首先產生QD/主體材料之微珠(具有其伴隨困難及缺點)。而是，可利用預製可用多孔性粒子。此外，與一有機微珠及無機密封劑之組合相比，一無機塗層至無機微粒子之粘著性實質上可更佳。無機塗層與一有機粒子之間之熱膨脹係數(CTE)失配可係大的，然而在本發明中，熱失配可係小的(或甚至實質上為零)。此外，歸因於聚合物與二氧化矽之折射率匹配及其中可分散複合粒子之最後基質(諸如(聚矽氧)樹脂)，最後複合粒子可實質上係非散射。此外，已知密封件並非始終完全，有利的係密封件中之針孔可存在一特定容限，此係因為原則上僅需要密封二氧化矽粒子之孔隙。因此，所得密封複合粒子可在空氣中處理，且可與(例如)光學級聚矽氧混合以最後應用於LED。

或者，因而針對LED應用藉由將其等直接混合於聚矽氧或其他適合主體材料中而使用經填充或固化之大的多孔性粒子(亦即，無第二囊封)。發現QD之穩定性及混合性高度取決於一第一主體之精確調配物(formulation)。然而，(例如)因為處理條件、成本或穩定性，所以此第一專屬主體可並非係LED應用之較佳主體材料。因此，填充有較佳QD主體材料(例如，丙烯酸酯)之大的多孔性二氧化矽粒子(PSP)可與較佳LED主體材料(例如，聚矽氧)混合。二氧化矽粒子在(例如)聚矽氧中之混合已係熟知且用於該領域。

最後，因而可藉由將其等直接混合於一密封第二主體材料(例如，半密封環氧樹脂或密封(低熔點)玻璃等)中而使用經填充及固化多孔性粒子(亦即，無第二囊封)。相比之下，如上文所指示，考慮到絮凝、不混合性及穩定性差，發現直接將QD混合至此等主體材料中係困難的。

因此，在本發明之一第一態樣中提供用於生產包括具有一多孔性無機材料核心之粒子，尤其是實質上球形粒子之一(粒子)發光材料之一程序，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有具有嵌入於其中之發光奈米粒子，尤其是量子點之一聚合材料之孔隙，尤其是大孔隙，其中該程序包括(i)運用包括聚合材料之發光奈米粒子，尤其是量子點及一可固化或可聚合前驅物之一第一液體(「墨水」)浸漬具有孔隙之一粒子多孔性無機材料之粒子，以提供至少部分填充有該等發光奈米粒子尤其量子點及可固化或可聚合前驅物之孔隙；及(ii)固化或聚合多孔性材料之孔隙內之可固化或可聚合前驅物。在一特定實施例中，該程序進一步包括(iii)將一囊封(諸如塗層或一基質中之嵌入物(embedding)或兩者)施覆至因此獲得之粒子(具有至少部分填充有具有嵌入於其中之發光奈米粒子，尤其量子點之一聚合材料之孔隙)。以此方式，可至少部分塗佈粒子，或(尤其)甚至完全塗佈粒子(亦即，尤

其一保形塗層)。

在一進一步態樣中，本發明亦提供可藉由本發明之程序獲得之一(粒子)發光材料或包括此(粒子)發光材料之一固體基質。因此，本發明亦提供包括具有一多孔性無機材料核心之粒子之一(粒子)發光材料，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有具有嵌入於其中之發光奈米粒子尤其量子點之聚合材料之孔隙。此外，本發明亦提供包括具有嵌入於其中之(粒子)發光材料(如本文中所定義，及/或可根據本文中定義之程序獲得)之一透光固體基質之一波長轉換器。

本發明進一步關於量子點描述為(發光)奈米粒子之特定實施例。

在又一進一步態樣中，本發明亦提供一照明裝置，該照明裝置包括(i)一光源，其經組態以產生光源光，(ii)如本文中定義或可藉由本文中定義之程序獲得之(粒子)發光材料，其中(粒子)發光材料經組態以將該光源光之至少部分轉換為可見發光量子點光。如本文中所指示，(粒子)發光材料可嵌入於一透光固體基質中。

運用上述發明，有利地可提供一基於可良好處理的QD之發光材料(例如，如粒子發光材料)。運用本發明，QD可自環境良好屏蔽，藉此促進QD之壽命。

此外，在實施例中，(大孔隙)粒子至少部分，尤其是實質上完全藉由囊封圍封。亦參見下文，該囊封可係一(多)層(塗層)，但亦可包括一(固體基質)。此囊封可甚至進一步改良壽命。特定言之，考慮到壽命，包括一無機材料之一囊封，甚至更尤其此無機材料具有一熱膨脹係數(CTE)，該熱膨脹係數(CTE)具有同樣於核心之無機材料之CTE或僅不同於在1/5至5尤其1/3至3(諸如2/3至3/2之核心之無機材料之CTE值)之範圍內之一因數之一值可係有利的。無機核心材料與(粒子)塗層材料之CTE之間之差異愈小，則失配愈小，且(粒子)發光材料之壽命可愈長。再者，粒子之一愈加球形形狀將降低破裂之機會。大的

多孔性粒子中之剩餘空隙(未填充有含有QD之聚合材料之小體積)可幫助防止囊封塗層中之破裂，此係因為其等提供聚合材料可膨脹至其中而不施加力於基質材料或囊封上之一體積。

不必運用一無機材料(諸如呈一塗層或基質之形式)囊封無機主體或核心材料，而是亦可運用一有機材料(有機塗層或基質)囊封無機主體。因此，一般而言，囊封多孔性無機材料核心之第一材料層(若可用)具有不同於多孔性無機材料核心之CTE(其具有在 $1/5$ 至 5 尤其 $1/3$ 至 3 (諸如 $2/3$ 至 $3/2$)之一範圍內之一因數)之一CTE。例如，核心可係氧化鋁且囊封可係氧化鋁或具有一低CTE之環氧樹脂或丙烯酸酯。因此，在一些實施例中，該程序進一步包括將一囊封施覆至在固化或聚合之後獲得之粒子。同樣地，本發明因此亦提供其中粒子包括囊封粒子之至少部分(亦即，至少部分囊封核心)之一囊封之一粒子發光材料。特定言之，該囊封包括一無機塗層，甚至更特定言之，該囊封包括一塗層，該塗層包括與核心實體接觸之至少一層，其中此層本質上由一無機材料組成，且甚至更特定言之由與核心相同之無機材料組成。因此，(粒子)無機主體尤其包括多孔性二氧化矽、多孔性氧化鋁、多孔性玻璃、多孔性氧化鋯(ZrO_2)或多孔性氧化鈦，且塗層(至少)分別包括二氧化矽塗層、氧化鋁塗層、玻璃塗層(相同類型的玻璃)、氧化鋯塗層或氧化鈦塗層。

在粒子未塗佈之情況中，粒子本身事實上係多孔性核心。因此，本文中術語「核心」或「多孔性核心」尤其係指(尚)未塗佈或囊封或(尚)未塗佈及囊封之多孔性粒子。特定言之，一塗層可圍封粒子整個外表面面積(A)之至少50%，甚至更多至至少80%，又尤其甚至更多至至少95%(諸如100%)。因此，粒子可藉由一外殼完全圍封。術語外殼不一定係指球形外殼；外殼亦可係非球形(下文亦可見)。

此處，囊封可係指一塗層(諸如一單層塗層或一多層塗層)。此塗

層圍封粒子之至少部分，尤其整個粒子(亦即，一外殼圍封核心)。以此方式，量子點實質上以藉由聚合主體材料之第一保護線且藉由可在整個核心周圍形成一外殼之囊封之一第二保護線自環境屏蔽。核心可係球形，但不必係球形。因此，外殼亦可不必係球形。例如，主體材料中填充有QD之大的多孔性粒子可係類蛋形(egg-like shaped)，且外殼因此可具有一蛋殼之形狀。

特定言之，塗層包括一無機材料。在實施例中，塗層由無機材料組成。在特定實施例中，該程序包括藉由運用一無機塗層(通常金屬氧化物塗層，諸如選自由含矽氧化物、含鋁氧化物、含銦氧化物、玻璃、含鈦氧化物、含鉛氧化物及含鉕氧化物組成之群組)(至少部分)塗佈粒子而提供囊封。

此處，術語「含矽氧化物」可係指含矽氧化物之類者，諸如矽酸鹽，如含 SiO_4^{4-} 基之氧化物、含 SiO_3^{2-} 基之氧化物、含 $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ 基之氧化物等，但特定言之，其亦係指 SiO_2 (二氧化矽)。實例係(例如) Mg_2SiO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ 及因此 SiO_2 。術語「含鋁氧化物」可係指含鋁氧化物之類者，諸如鋁酸鹽，如 MgAl_2O_4 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及尤其 Al_2O_3 。術語「含鈦氧化物」可係指含鈦氧化物之類者，諸如鈦酸鹽，如 Ba_2TiO_4 、 CaTiO_3 ，但亦係指 Li_2TiO_3 ，且尤其係指 TiO_2 。在其他實施例中，無機塗層係選自由銦金屬氧化物塗層組成之群組，諸如選自由可施覆之氧化銦錫(ITO)塗層及氧化銦鋅塗層組成之群組。在其他實施例中，塗層包括選自由氧化銦塗層(ZrO_2)及氧化錫(SnO_2) (SNO)塗層組成之群組。特定言之，塗層(作為一囊封之實施例)係選自二氧化矽、氧化鋁、ITO及SNO之群組之一或多者。亦可施覆諸如上文描述之此等材料之組合或包括具有不同組合物之層之多層塗層。玻璃之實例係(例如)硼酸鹽玻璃、磷酸鹽玻璃、硼矽酸鹽玻璃等。

替代地或額外地，亦可施覆一有機塗層，諸如聚對二甲苯塗層((化學汽相沈積之)聚(對萘)聚合物塗層)或聚乙烯醇(PVC)塗層等。

塗層可包括一單層塗層或一多層塗層。多層塗層可包括堆疊至彼此之複數個不同層。在實施例中，此等層之一或多者係無機材料層。替代地或額外地，在實施例中，此等層之一或多者係有機材料層。在一特定實施例中，一第一層包括一有機(材料)層，其可相對容易地施覆至粒子，且一第二層(更遠離核心)包括一無機(材料)層。特定言之，施覆無機材料層，此係因為此等無機材料層可給出最佳密封囊封且可給出最佳CTE匹配。其中可以一汽相程序(例如，使用一流體床反應器)施覆(若干)塗層。在一特定實施例中，該程序包括藉由一汽相程序，尤其是以一流體床反應器藉由原子層沈積(ALD)(至少部分)(多層)塗佈粒子而提供囊封。如此項技術中已知，原子層沈積係尤其基於一汽相化學程序之循序使用之一薄膜沈積技術。大多數ALD反應使用兩種化學品(通常稱作前驅物)。此等前驅物以一循序自限制方式與一表面一次反應一下。特定言之，藉由使前驅物重複曝露於生長表面而沈積一薄膜。此項技術中已知若干ALD方法，諸如電漿增強型ALD或熱輔助ALD。一適合程序之一實例描述於WO2010100235A1中，該案以引用的方式併入本文中。然而，亦可應用除ALD外之塗佈方法。此項技術中已知粉末ALD。

金屬氧化物塗層(諸如二氧化矽塗層)之濕式化學生長可藉由(例如)溶膠-凝膠化學或替代沈澱方法達成。金屬氧化物粒子之無機之無機表面係金屬氧化物外殼藉由溶膠-凝膠化學之進一步生長之一適合起始點。例如，多孔性二氧化矽粒子周圍之二氧化矽塗層可藉由在水介質中添加諸如TEOS(四乙基正矽酸鹽)之二氧化矽前驅物(亦稱作為Stöber程序)而達成(可在酸性及鹼性環境兩者中完成)。較佳地，在非水溶性介質中執行無機囊封層之化學生長。在其他例項中，可期望首

先將一有機塗層提供至粒子(第一塗層)且接著施覆(若干)濕式化學生長金屬氧化物塗層以防止QD曝露於水。

然而，亦可應用諸如(舉例而言)描述於WO2010/100235中之塗佈粒子之其他塗佈程序。其中可應用化學汽相沈積及/或原子層沈積以提供(多層)塗層。

因此，在特定實施例中，本發明亦提供將一囊封施覆至在固化或聚合之後獲得之粒子，其中該程序包括藉由多層塗佈粒子，尤其是以一氣相程序，尤其是使用一流體床反應器來提供囊封，其中因此獲得之多層塗層包括與核心接觸之一第一塗層，其中在一特定實施例中該第一塗層包括一有機聚合物塗層，且其中該多層塗層包括相對於該第一塗層更遠離核心之一第二塗層，且其中該第二塗層包括一無機塗層。因此，本發明亦提供包括具有一多孔性無機材料核心之粒子之一粒子發光材料，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有具有嵌入於其中之聚合材料之孔隙，其中核心係運用一塗層，尤其是一多層塗層囊封。

在一替代實施例中，因此獲得之多層塗層包括與核心接觸之一第一塗層，其中在一特定實施例中，該第一塗層包括一無機塗層，且其中該多塗層包括相對於該第一塗層更遠離核心之一第二塗層，且其中該第二塗層包括一有機聚合物塗層。其之一優點可在於，歸因於化學匹配，將一無機塗層施覆至粒子(核心)可相對容易。當無機材料核心具有與塗層相同之晶格常數及/或實質上由與塗層相同之元素組成時，此可尤其係該情況。因此，當施覆一無機塗層時，無機材料核心可用作為無機塗層材料生長之基礎。如上文所指示，第一塗層尤其與核心接觸超過核心之表面面積之至少50%，甚至更尤其至至少95%，諸如粒子(或核心)之整個外表面面積(A)之100%。

因此，在一實施例中，因此獲得之多層塗層包括一有機聚合物

塗層及一無機塗層。多層塗層可因此包括一或多個無機塗層(亦即，塗佈層)及一或多個有機塗層(亦即，塗佈層)，其等可視情況交替且形成交替無機及有機層之一堆疊。

(多層)塗層可尤其具有在10 nm至10 μm (諸如尤其50 nm至2 μm)之範圍中之一厚度。一般而言，塗層厚度小於粒子直徑。

運用塗佈程序，獲得包括一核心及一外殼之粒子。該外殼可具有至少10 nm(如至少50 nm)之一厚度(參見上文)。該外殼可尤其包括一無機層。該核心包括發光奈米粒子。然而外殼實質上不包括此等粒子。因此，可提供多孔性無機粒子，其中孔隙中具有發光奈米粒子，且其中多孔性粒子藉由(實質上)不包括此等發光奈米粒子之一外殼圍封。特定言之，外殼之厚度係至少10 nm。然而，此等粒子可嵌入於一基質中(亦參見下文)。

替代地或亦額外地，本發明亦提供嵌入於一基質中之(粒子)發光材料(一囊封之又一實施例)。此基質尤其係一本體或層，諸如一自支撐層，其中在該基質內可用複數個粒子(孔隙內具有無機(多孔性)核心及發光奈米粒子)。例如，此等粒子可分散在其中。此基質可係一波導或具有波導引性質(亦參見下文)。因此，在本發明之一進一步態樣中亦提供一程序，其中該程序(進一步)包括藉由將粒子嵌入於一透光(固體)基質中而提供囊封。再者，本發明因此提供包括具有粒子發光材料之一透光(固體)基質之一波長轉換器。該基質可包括選自由一透光有機材料支撐組成之群組之一或多個材料，諸如選自由以下各者組成之群組：PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)、PEN(聚乙烯萘)、PC(聚碳酸酯)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)(樹脂玻璃或珀斯佩有機玻璃)、醋酸丁酸纖維素(CAB)、聚矽氧(尤其諸如聚甲基苯基聚矽氧)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、(PETG)(經乙二醇改質之聚對苯二甲酸乙二酯)、PDMS(聚

二甲基矽氧烷)及COC(環烯烴共聚物)。然而，在另一實施例中，基質(材料)可包括一無機材料。較佳無機材料選自由(低熔點)玻璃、(熔融)石英及透光陶瓷材料組成之群組。亦可應用包括無機部分及有機部分兩者之混合材料。尤其較佳，聚矽氧、PMMA、環氧樹脂、PET、透明PC或玻璃作為基質(材料)之材料。注意，上述選自由一透光有機材料支撐組成之群組之一或多個材料亦可應用為在孔隙中具有發光量子點之聚合材料。因此，用於此材料之一前驅物亦可(針對其中量子點可嵌入於無機核心之孔隙中之聚合材料)應用為可固化或可聚合前驅物。

當基質包括一聚合基質時，該聚合基質可尤其實質上同樣於其中嵌入量子點之孔隙中之聚合材料。

然而，在另一實施例中，可在粒子發光材料之存在下運用可實質上不同於用以在多孔性材料之孔隙內固化或聚合之可固化或可聚合前驅物之一可固化或可聚合前驅物產生聚合基質(亦進一步參見下文)。因此，運用本發明可更自由選擇用於聚合基質之材料。

特定言之，藉由一囊封圍封(粒子)發光材料。如本文中所使用者，其中「囊封」可係指抗一特定元素或化合物(例如，氧(O₂)(諸如呈空氣之形式)及/或水)之保護。在一實施例中，囊封可係完全(本文中亦稱作為完全囊封)。特定言之，在一實施例中，藉由實質上不滲透氧之一材料至少部分囊封粒子發光材料。在一實施例中，藉由實質上不滲透水分(例如，水)之一材料至少部分囊封粒子發光材料。在一實施例中，藉由實質上不滲透空氣之一材料至少部分囊封粒子發光材料。在一實施例中，藉由實質上不滲透氧及水分之一材料至少部分囊封粒子發光材料。在另一實施例中，藉由實質上不滲透氧及水分之一或多者之一材料完全囊封粒子發光材料。如上文所指示，尤其至少包括一無機塗層之一囊封可有益於此保護。

如熟習此項技術者將明白，兩個或兩個以上囊封之一組合係可能的，諸如具有嵌入於一基質中之運用一塗層(諸如一多層塗層)囊封之粒子之一粒子發光材料。因此，該程序亦可包括以下之一或多者(i)藉由將粒子嵌入於一透光固體基質中而提供囊封(至粒子發光材料)，及(ii)藉由(至少部分)塗佈粒子且隨後將粒子嵌入於一透光固體基質中而提供囊封。

囊封之至少部分可透射光(尤其可見)，且藉此將容許激發光到達波長轉換器奈米粒子且容許來自其之發射光(至少可見)自囊封波長轉換器逸出。特定言之，囊封(諸如基質材料)對於具有選自380 nm至750 nm之範圍之一波長之光具透射性。例如，基質材料可透射藍色及/或綠色及/或紅色光。特定言之，囊封(諸如基質材料)至少對於420 nm至680 nm之整個範圍具透射性。特定言之，囊封(諸如基質材料)對於藉由照明單元之光源(亦參見下文)產生且具有選自可見波長範圍之一波長之光可具有在50%至100%之範圍中，尤其是70%至100%之範圍中之一光透射性。以此方式，囊封(諸如基質材料)對於來自照明單元之光具透射性。可藉由將具有一第一強度之一特定波長之光提供至材料且使該波長之光在透射穿過該材料之後量測之強度與提供至該材料之該特定波長之光之第一強度相關判定透射性或透光性(亦參見CRC Handbook of Chemistry and Physics之E-208及E-406，第69版，第1088-1989頁)。

波長轉換器可係透明或半透明，但可尤其係透明。當波長轉換器具透射性時，光源之光可未藉由波長轉換器完全吸收。特定言之，當使用藍色光時，此可係所偏好的，此係因為藍色光可用以激發發光材料且可用以(以白光)提供一藍色成分。

因此，本發明亦提供一波長轉換器，其包括具有嵌入於其中之如本文中定義或可藉由本文中定義之程序獲得之(粒子)發光材料之一

透光固體基質。

術語「粒子」發光材料係指包括粒子之一發光材料。在本發明中，粒子將包括一無機主體，一般而言，該無機主體將並非設計為發光的，然而不排除此。主體包括至少部分填充有聚合材料之孔隙。聚合材料含有嵌入於其中之奈米粒子尤其QD。因此，孔隙包括QD，該等QD可不僅在孔隙之表面處，而是其等可主要散佈在孔隙內之聚合物上方。在本文中，粒子發光材料亦指示為「複合粒子」。

如上文所指示，在運用量子點浸漬且在固化及/或聚合之後可因而使用無機主體粒子。在此例項中，粒子不具有塗層。然而，亦在此等實施例中，應用術語「核心」，然而粒子可完全由此核心組成。可選擇地囊封粒子。此可係一塗層，亦即，原則上各粒子在核心之周圍可包含一塗層：核心-塗層粒子。然而，粒子亦可嵌入於一基質中，諸如一膜或本體：此基質囊封複數個(視情況經塗佈)之核心。在此等實施例及變體之各者中，核心之孔隙圍封量子點。

(粒子)無機材料主體尤其包括多孔性二氧化矽、多孔性氧化鋁、多孔性玻璃、多孔性氧化鋯(ZrO_2)及多孔性氧化鈦。在又另一實施例中，(粒子)無機材料主體尤其包括碳化矽(SiC)、水滑石、塊滑石(皂石)、堇青石(鎂鐵鋁環矽酸鹽(magnesium iron aluminum cyclosilicate))及氧化鋯(五氧化二鋯)。因此，在又另一實施例中，(粒子)無機主體包括多孔性玻璃。玻璃之實例係(例如)硼酸鹽玻璃、磷酸鹽玻璃、硼矽酸鹽玻璃等。多孔性玻璃之實例係(例如)Vycor[®]玻璃，諸如(舉例而言)多孔性玻璃7930，然而可應用其他多孔性玻璃。

注意，在一實施例中，一粒子多孔性無機材料(亦即，無機主體)之粒子可包含不同類型之粒子之一組合。此可包含一或多種不同類型的粒子大小(如雙峰或多峰粒子大小分佈)及化學上不同類型的粒子(如多孔性二氧化矽及多孔性氧化鋁之一組合)。

粒子大小尤其在 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 之範圍中，諸如在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之範圍中。粒子大小可尤其定義為垂直於一孔隙軸之孔隙之尺寸。例如，粒子大小可係寬度或高度或直徑。如習知此項技術者已知，可尤其藉由汞壓孔率測定法(尤其對於較大孔隙)及氣體吸收/解吸(對於較小孔隙)來判定孔隙大小。孔隙可具有各種形狀，諸如槽形、墨水壺形及狹縫形。孔隙可互連。平均孔隙大小尤其在 $0.05\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 之範圍中，諸如在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 之範圍中。

此外，粒子大小大體上可在 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $800\ \mu\text{m}$ (諸如 $1\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$)之範圍中，尤其在 $2\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ (如 $2\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$)之範圍中。此處，粒子大小尤其係指(諸如(舉例而言)可運用SEM分析及光學地估計粒子大小，或運用一馬爾文(Malvern)粒子大小分析器或其他基於雷射之粒子大小分析而導出之)數量平均粒子大小。粒子大小亦可(諸如運用SEM)而自顯微量測導出。特定言之，平均粒子大小大體上可在 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $800\ \mu\text{m}$ (諸如 $1\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$)之範圍中，尤其在 $2\ \mu\text{m}$ 至 $20\ \mu\text{m}$ (如 $2\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$)之範圍中。因此，本文中粒子亦指示為微粒子。

如熟習此項技術者將明白，孔隙大小(大體上)將小於粒子大小。一般而言，平均孔隙大小亦小於平均粒子大小。運用本發明，可首次提供具有良好照明性質之一基於量子點之微粒子材料。因此，本發光材料可用於習知程序中，如在一LED晶粒上之一發光層中處理或在一LED圓頂之一基質中分散或包含於(如在一螢光燈中)一照明塗層之一塗層材料中。

特定言之，多孔性無機粒子係圓角粒子，尤其良好圓角粒子，諸如實質上球形粒子。考慮到粒子之處理，諸如當在諸如一T8管(熟習照明技術之一者通常已知)之一照明裝置之一透射窗上塗佈包括粒子之一膠時，此可係有利的。此外，多孔性無機粒子之圓角形狀亦可促進一完全及均勻塗層在其中(若可用)之形成且降低粒子/塗層介面處

破裂形成之機會。特定言之，數量平均圓度大於0.92，尤其大於0.95，諸如至少0.98。此處，圓度定義為 $4\pi A/P^2$ ，其中A係粒子之表面面積(假定孔隙為閉合)，且P係其周長。圓度係與粒子具有相同面積之一圓之周長之一比率。因此，可基於良好定義的多孔性粒子(如多孔性二氧化矽粒子)而產生可非常良好處理之發光材料。

在一特定實施例中，多孔性無機材料包括上述材料之一或多者，諸如多孔性二氧化矽、多孔性氧化鋁、多孔性玻璃、多孔性氧化鈦之一或多者，孔隙具有在0.1 μm 至10 μm 之範圍中之平均孔隙大小(dp)，且前驅物包括可固化丙烯酸酯。特定言之，丙烯酸酯(但亦聚矽氧)可良好工作以嵌入QD。

在填充及施覆或選用塗佈之前，多孔性無機材料或核心可包含包括填充開口之一外層。粒子可(例如)包括一外層，該外層包括與核心材料相同但更緻密之材料及/或該外層可包括一塗層。此塗層可阻擋孔隙之部分。在其中此塗層阻擋孔隙之部分之實施例中，塗層亦將包括填充孔。外層或塗層中填充孔之總面積可包含核心之總外表面面積(A)之5%至95%，諸如面積之20%至80%。具有一外層之此等多孔性無機粒子商業上可自Vitrabio-Biosearch/VitraBio GmbH作為Trisoperl粒子購得。

因此，特定言之，本發明亦提供如本文中定義之一發光材料，其中粒子包括囊封核心之至少一部分之一囊封，其中多孔性無機材料包括多孔性二氧化矽、多孔性氧化鋁、多孔性玻璃、多孔性氧化鋯及多孔性氧化鈦之一或多者，其中孔隙具有在0.1 μm 至10 μm 之範圍中之平均孔隙大小(dp)，且其中聚合材料尤其包括丙烯酸酯、聚矽氧或環氧樹脂類型聚合物(或聚矽氧類型聚合物)之一或多者，且其中囊封尤其包括一無機塗層。如上文所指示，至於CTE匹配，與無機核心組合之一無機塗層可具有優點，然而亦可發現考慮到CTE之適合有機塗

層。此外，此無機塗層可相對簡單地施覆於核心上。此外，如上文所指示，無機塗層可相對較滲透水及/或氣體。可選擇地，尤其當CTE差異小於在1/5至5之範圍中之一因數(亦即，以無機核心材料之CTE除以塗層材料之CTE在1/5至5之範圍中)時，亦可施覆與無機核心組合之一有機塗層。

此等孔隙至少部分填充有第一液體(可固化墨水)。特定言之，孔隙可實質上填充有第一液體。可順應初始濕潤技術應用浸漬。替代地(或額外地)，在浸漬之後，使經浸漬粒子及剩餘第一液體與彼此分離。然而，在初始濕潤之情況中，剩餘第一液體可實質上為零，此係因為在初始濕潤技術中，第一液體之體積將係選定為實質上等於孔隙體積。因此，在實施例中，順應初始濕潤技術應用浸漬，或在浸漬之後，使經浸漬粒子及剩餘第一液體與彼此分離。

在一進一步實施例中，在浸漬之前，粒子經受次大氣壓。此可促進具有QD之前驅物(液體)滲入至孔隙中。藉由次大氣壓，移除氣體以使得填充更完全。替代地或額外地，多孔性無機材料之孔隙係疏水的。例如，孔隙可塗佈有矽烷。用於疏水化內孔隙表面之一方法係(例如)透過施覆疏水性矽烷單分子層。此等單分子層由共價地鍵結至(矽質)表面之一反應性無機頭基及自組織以形成烴鏈之一密緻網路之一有機尾組成。因為此等塗層僅係一個單分子層厚，所以其等尺寸不超過幾nm之厚度，諸如(舉例而言)小於10 nm。替代地或額外地，可施覆聚四氟乙烯塗層。替代地或額外地，可藉由在與具有QD之前驅物(液體)接觸時及/或之後使粒子經受一高壓(諸如1.2巴或更高)而(進一步)促進浸漬。

如上文所指示，可藉由固化或聚合多孔性材料之孔隙內之可固化或可聚合前驅物而獲得擁有QD之聚合材料。因此，已引入可固化前驅物便可開始固化。替代地(或額外地)，已引入可聚合前驅物便可

開始聚合。

液體可因此包括發光量子點及可固化或可聚合前驅物。液體因此(一般而言)可並非係一溶劑，而是在實施例中本質上可係由發光量子點及可固化或可聚合前驅物及視情況其他材料組成，其中視情況其他材料係尤其選自由粒子材料及無機材料(諸如粒子無機材料，如散射材料或無機粒子發光材料)組成之群組。在實施例中，選用其他材料亦可包括一染料(亦參見下文)。在一些領域中，聚合亦視為固化。此處，固化尤其係指交聯。

例如，可聚合前驅物可包括可聚合單體。在此例項中，在孔隙內擁有QD之聚合材料基於自由基可聚合單體。片語「其中聚合(主體)材料基於自由基可聚合單體」可尤其指示聚合物主體材料可藉由能夠藉由自由基聚合反應形成聚合物之反應單體獲得。下文提及此等聚合物之非限定數目個實例，且熟習此項技術者可自其導出可使用之單體(亦即，單體前驅物)(亦參見下文)。此單體因此尤其包含一或多個自由基可聚合基團(其等可用於在照射之後與一光起始劑之聚合反應)。在一實施例中，此等單體可包含不同類型之單體。特定言之，自由基可聚合單體選自由乙烯單體、丙烯酸酯單體及硫醇及二烯之一組合組成之群組。

例如，如可自WO 03/093328導出，可藉由一自由基聚合方法聚合之單體之實例包含(但不限於) α -烯烴；諸如丁二烯及氯丁二烯之二烯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及類似物；雜原子取代的 α -烯烴(例如，醋酸乙烯酯)、乙烯基烷基醚(例如，乙基乙烯基醚)、乙烯基三甲基矽烷、氯乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、N-(3-二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺)、二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺及類似衍生物；丙烯酸及衍生物(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸)、巴豆酸、丙烯酸腈、以甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基取代的丙烯酸酯及

類似衍生物(例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、巴豆酸甲酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、烷基巴豆酸酯及相關酯)；環烯烴及多環烯烴化合物(例如，環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯及直至C₂₀之環狀衍生物)；多環衍生物(例如，降冰片烯及直至C₂₀之衍生物)；環乙烯基醚(例如，2,3-二氫呋喃、3,4-二氫呋喃及類似衍生物)；烯丙醇衍生物(例如，乙烯基碳酸伸乙酯)、諸如順丁烯二酸及反丁烯二酸化合物之雙取代烯烴(例如，順丁烯二酐、二乙基延胡索酸及類似物)；及其等之混合物。

如可自(例如)WO 2011/031871導出，單體之額外實例包含(但不限於)甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸苯甲酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸丁酯、n-甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二對苯酚-A乙氧基二丙烯酸、4-羥基丁酯、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥丙酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、2,2,3,3,4,4,5,5-丙烯酸八氟戊酯、季戊四醇三丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基2-丙烯酸甲酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯醯胺n,n-亞甲基-聚丙烯醛-醯胺丙烯酸苯酯及二乙烯苯。

此等類型之單體之許多者係丙烯酸酯系統。因此，術語「丙烯酸酯」可係指上述該等系統之任何者，諸如丙烯酸酯、丙烯酸甲酯(甲基丙烯酸酯)、丙烯酸丁酯、丙烯酸月桂酯等。同樣地，乙烯單體可係指包括乙烯基之任何單體。

術語「其中聚合(主體)材料基於自由基可聚合單體」不排除(例如)單體起始材料中存在(例如)交聯劑。對於波長轉換器之合成參見下文。

原則上，獲得之聚合物可係任何聚合物，諸如線性聚合物、(高

度)分支聚合物、交聯聚合物、星狀聚合物、樹枝狀聚合物、無規共聚物、交替共聚物、接枝共聚物、嵌段共聚物及三聚物。在一實施例中，聚合(主體)材料可係或包括樹脂。

特定言之，應用該等自由基可聚合單體，此導致透光聚合物。在本發明之實施例中，(透光聚合物)係展示高光透射性之聚合物。較佳地，在波長區域400 nm至700 nm中，小於5%/mm之一平均吸收偏好小於2 %/mm，尤其小於1 %/mm(每mm聚合物厚度)。因此，在一實施例中，第一聚合物在400 nm至700 nm之波長範圍中具有小於5 %/mm，更偏好小於2 %/mm，且最偏好小於1 %/mm之一吸收。注意，聚合物之透射及吸收係關於聚合物本身(亦即，聚合(主體)材料)，且並非係關於波長轉換器(亦即，包含波長轉換器奈米粒子)之透射。特定言之，(聚合物)在整個波長區域400 nm至700 nm內之最大吸收小於20 %/mm，甚至更尤其小於10 %/mm。透射(T)及吸收(A)關係為 $A=1-T_o/T_i$ ，其中 T_i 係照射在在品項(諸如聚合物或轉換器)上之可見光之強度，且 T_o 係在該品項之另一側處逸出之光之強度。可藉由將具有一第一強度之一特定波長之光提供至材料且使該波長之光在透射穿過該材料之後量測之強度與提供至該材料之該特定波長之光之第一強度相關判定透射性或透光性(亦參見CRC Handbook of Chemistry and Physics之E-208及E-406，第69版，第1088-1989頁)。

如可自(例如)WO 2011/031871導出，聚合物之實例係(例如且不限於)聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氧化乙烯、聚矽氧烷、聚亞苯基、聚噻吩、聚(乙烯苯基)、聚矽烷、聚對苯二甲酸乙二酯及聚(次苯乙炔)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸月桂酯、聚碳酸酯、環氧樹脂及其他環氧樹脂。如已相對於單體所述，此等類型之聚合物之一些者係丙烯酸酯系統。因此，術語「聚丙烯酸酯」可係指該等上述系統之任何者，諸如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯(聚丙烯酸甲酯)、聚

丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸月桂酯等。同樣地，乙烯聚合物可係指基於包括乙烯基之單體之任何聚合物，諸如聚乙烯、聚丙烯等。

考慮到光透射性及/或化學穩定性及/或生產程序考量，聚合(主體)材料尤其選自由以下各者組成之群組：聚乙烯聚合物(諸如聚乙烯、聚丙烯等)、聚丙烯酸酯聚合物(諸如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸月桂酯等)及硫醇-烯聚合物(諸如聚噻吩)。

術語「基於自由基起始劑之材料」係指可自組合聚合(主體)材料發現或評估之自由基起始劑之剩餘物。此基於自由基起始劑之材料可包含未反應之自由基起始劑，但亦包含已反應之自由基起始劑。若已消耗自由基起始劑，則其係指源自該自由基起始劑之聚合(主體)材料之基團。在一實施例中，術語「自由基起始劑」可係指複數個不同自由基起始劑。

自由基聚合方法已為人熟知且涉及藉由自一自由基產生劑(例如，過氧化物或偶氮起始劑)形成一自由基起始之反應。藉由將自由基添加至隨後以一逐步方式添加至額外未飽和單體之一未飽和單體分子以形成一生長鏈或聚合物而起始一反應。

如可自(例如)WO 03/093328導出，自由基起始劑之實例包含(但不限於)以下各者：有機過氧化物，如：第三烷基過氧化酯(t-alkyl peroxyester)、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧乙酸三級丁酯、過氧異丁酸三級丁酯(ter-butyl peroxy pivalate)、過氧化順丁烯二酸三級丁酯、單過氧化碳酸酯、OO-三級丁基O-過氧化碳酸異丙酯、二過氧縮酮、3,3-雙-(過氧三級戊基)-丁酸乙酯、4,4-雙(過氧三級丁基)-戊酸正丁酯、1,1-雙(過氧三級丁基)-環己烷、1,1-雙(過氧三級戊基)-環己烷、二烷基過氧化物、2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基-3-乙炔、2,5-雙(過氧三級丁基)-2,5-二甲基乙烷、雙-三級戊基過氧化物、雙-三級丁基過氧化物、雙異苯丙基過氧化物、第三丁基氫過氧化物、三級丁基

氫過氧化物、三級戊基氫過氧化物、 α -異丙苯基氫過氧化物、酮過氧化物、甲基乙基酮過氧化物、過氧化環己酮、2,4-過氧化乙醯丙酮、過氧化異丁醯基、過氧二碳酸異丙基酯、雙-過氧二碳酸正丁酯、雙-過氧二碳酸二級丁酯、過氧化新癸酸三級丁酯、過氧化二辛醯、過氧化二癸醯、過氧化二丙醯、過氧化二癸醯、過氧化二丙醯、過氧化二月桂醯、過氧異丁酸三級丁酯、過氧乙酸三級丁酯、過-,5,5-三甲基乙酸三級丁酯；偶氮化合物，如：2,2'-偶氮雙[4-甲氧基-2,4-二甲基]戊烷、2,3'-偶氮雙[2,4-二甲基]戊烷、2,2'-偶氮雙[異丁腈]；碳-碳起始劑，如：2,3-二甲基-2,3-二苯丁烷、3,4-二甲基-3,4-二苯己烷、1,1,2,2-四苯基-1,2-雙(三甲基甲矽烷氧基)乙烷；無機過氧化物，如：過氧化氫、過氧二硫酸鉀；光起始劑，如：二苯甲酮4-苯基二苯甲酮、噻噸酮(xanthone thioxanthone)、2-氯噻噸酮、4,4'-雙(N, N'-二甲胺基二苯甲酮)、苯甲基、9,10-菲醌、9,10-蒽醌、 α,α -二甲基- α -羥基苯乙酮、(1-羥基環己基)-苯基甲酮、安息香醌(如甲基、乙基、異丁基、安息香醌)、 α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮、1-苯基-1,2-丙二酮、2-(O-苯甲醯)肟、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物、 α -二甲胺基- α -乙基- α -苯甲基-3,5-二甲基-4-嗎啉基苯乙酮等。

如可自(例如) WO 2011/031871導出，大體上存在兩種類別之光起始劑。在第一類別中，化學品經歷鍵斷裂以產生自由基。此等光起始劑之實例包含安息香醌、苯甲基縮酮、 α -烷氧基-苯乙酮、 α -胺基-苯烷基酮及醯基膦氧化物。第二類別之光起始劑特徵在於其中光起始劑與共起始劑反應以形成自由基之雙分子反應。此之實例係二苯甲酮/胺、噻噸酮/胺及二茂鈦(可見光)。可有用於用於粒子製備之光可聚合單體之光起始劑之特定實例之一非窮舉性清單包含來自CIBA之以下者：IRGACURE 184 (1-羥基-環己基-苯基-酮)、DAROCUR 1173 (2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)、IRGACURE 2959 (2-羥基-1-[4-(2-羥乙氧

基)苯基]-2-甲基-1-丙酮)、DAROCUR MBF (苯甲醯甲酸甲酯)、IRGACURE 754 (氧基-苯基-乙酸2-[2氧代-2苯基-乙醯氧基-乙氧基]-乙酯及氧基-苯基-乙酸2-[2-羥基-乙氧基]-乙酯)、IRGACURE 651 α , (α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮)、IRGACURE 369 (2-苯甲基-2-(二甲胺基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮)、IRGACURE 907 (2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮)、DAROCUR TPO (二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物)、IRGACURE 819 (膦氧化物, 苯基雙(BAPO) (2,4,6-三甲基苯甲醯))、IRGACURE 784 (雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)雙[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]鈦)、IRGACURE 250 (碘,(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-六氟磷酸酯(1-))。

熱起始劑之一實例係過氧化苯甲醯及偶氮異丁腈(AIBN)(亦進一步見下文)。額外地或替代此偶氮起始劑,亦可使用過氧化物起始劑。額外地或替代此起始劑,亦可使用諸如 α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮之光起始劑。

聚合反應可藉由加熱或照射自由基可聚合聚合物而開始,尤其可藉由(至少部分)照射自由基可聚合單體而開始。特定言之,聚合反應可在運用高能射線(諸如UV、X射線、 γ 射線、電子)照射之後光化學地起始。若實質缺乏自由基(光)起始劑,則聚合反應可藉由(例如,UV)照射混合物(包含自由基可聚合單體)而開始。在一些情況中,可期望加熱混合物超出系統之玻璃轉變溫度以便達到完全聚合。當聚合開始時,溫度可再次降低至低於玻璃轉變溫度;在終止之後,在一些實施例中,因此獲得之波長轉換器可冷卻至低於玻璃轉變溫度。然而,如熟習此項技術者將明白,亦可應用其他方法。特定言之,在聚合期間,溫度將不高於所使用(若干)單體之沸點。

較佳地,在聚合(實質上)開始之前,可實質上降低混合物上方之氧值分壓。例如,在低氧氣氛下提供混合物,或在提供混合物之後但

在聚合之前降低氧分壓。在一實施例中，聚合發生於低氧環境(如套手工作箱)中。特定言之，可應用惰性氣體，如Ar、CO₂或N₂之一或多者。可選擇地，聚合可發生於降低之壓力下。或者，混合物上方之氣體中之氧量(至少在聚合期間)小於1 ppm，諸如小於0.2 ppm。因此，該方法可尤其包括在將混合物維持於一惰性氣體氣氛中時聚合自由基可聚合單體。

一替代聚合物可係聚矽氧，諸如尤其聚甲基-苯基聚矽氧、PDMS、聚倍半矽氧烷或其他類型之聚氧烷化合物。因此，前驅物亦可包括可聚合聚矽氧前驅物。例如，可應用具有Pt催化劑之矽氫化。在一實施例中，儘管烯系不飽和環氧化物與含SiH聚矽氧之間之矽氫化反應，然可製成可固化環氧聚矽氧產品。此可藉由季銨、磷或鉀六鹵基鉑酸酯(hexahaloplatinate)催化。

在一特定實施例中，前驅物包括矽氧烷(聚矽氧)之一前驅物。特定言之，聚矽氧可係如可購自(例如) Dow、Shinetsu或Wacker之光學級商用(可聚合或可固化)聚矽氧。

此外，(例如)對於環氧化或舉胺基甲酸酯，加成聚合反應可係一選項。聚合反應之其他機構係UV、熱(具有或不具有催化劑)等。

例如，可固化前驅物可包括可固化聚合物。在此例項中，在孔隙內擁有QD之聚合材料可係基於可固化聚合物。

例如，可藉由將聚合物鏈交聯在一起而使一液體聚合物(孔隙內)轉變成固體或凝膠體。可交聯之液體聚合物之實例(例如)描述於EP 0246875中，其中交聯具有交聯組分之硫醇末端液體聚合物。在另一實施例中，可固化聚矽氧。

如上文所指示，發光材料大體上包括粒子，該等粒子在其等孔隙內具有擁有發光量子點之聚合材料。術語「量子點」或「發光量子點」亦可指示不同類型之量子點(亦即，具有不同光譜性質之量子點)

之一組合。本文中QD亦指示為「波長轉換器奈米粒子」。

本文中指示為波長轉換器奈米粒子之量子點或發光奈米粒子可(例如)包括選自由以下各者組成之群組之II-VI族化合物半導體量子點(核心-外殼量子點，其中核心選自由以下各者組成之群組)CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe及HgZnSTe。在另一實施例中，發光奈米粒子可(例如)係選自由以下各者組成之群組之III-V族化合物半導體量子點(核心-外殼量子點，其中核心係選自由以下各者組成之群組)GaN、GaP、GaAs、AlN、AlP、AlAs、InN、InP、InGaP、InAs、GaNP、GaNAs、GaPAs、AlNP、AlNAs、AlPAs、InNP、InNAs、InPAs、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlPAs、GaInNP、GaInNAs、GaInPAs、InAlNP、InAlNAs及InAlPAs。在又一進一步實施例中，發光奈米粒子可(例如)係選自由以下各者組成之群組之I-III-VI₂黃銅礦式半導體量子點(核心-外殼量子點，其中核心係選自由以下各者組成之群組)CuInS₂、CuInSe₂、CuGaS₂、CuGaSe₂、AgInS₂、AgInSe₂、AgGaS₂及AgGaSe₂。在又一進一步實施例中，發光奈米粒子可(例如)係(核心-外殼量子點，其中核心選自由以下各者組成之群組)I-V-VI₂半導體量子點，諸如選自由以下各者組成之群組(核心-外殼量子點，其中核心係選自由以下各者組成之群組)LiAsSe₂、NaAsSe₂及KAsSe₂。在又一進一步實施例中，發光奈米粒子可(例如)係(核心-外殼量子點，其中核心係選自由以下各者組成之群組)IV-VI族化合物半導體奈米晶體，諸如SbTe。在一特定實施例中，發光奈米粒子選自由以下各者組成之群組(核心-外殼量子點，其

中核心選自由以下各者組成之群組)InP、CuInS₂、CuInSe₂、CdTe、CdSe、CdSeTe、AgInS₂及AgInSe₂。在又一進一步實施例中，發光奈米粒子可(例如)係選自具有諸如ZnSe:Mn、ZnS:Mn之內部摻雜劑之上述材料之(核心-外殼量子點，其中核心係選自由以下各者組成之群組)II-VI、III-V、I-III-V及IV-VI族化合物半導體奈米晶體之一者。摻雜元素可係選自Mn、Ag、Zn、Eu、S、P、Cu、Ce、Tb、Au、Pb、Tb、Sb、Sn及Tl。本文中，基於發光奈米粒子之發光材料亦可包括不同類型之QD，諸如CdSe及ZnSe:Mn。

顯然使用II-VI量子點係尤其有利的。因此，在一實施例中，基於半導體之發光量子點包括II-VI量子點，該等II-VI量子點尤其係選自由以下各者組成之群組(核心-外殼量子點，其中核心係選自由以下各者組成之群組)CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe及HgZnSTe，甚至更尤其係選自由以下各者組成之群組：CdS、CdSe、CdSe/CdS及CdSe/CdS/ZnS。

發光奈米粒子(無塗層)可具有在約2 nm至50 nm(諸如2 nm至20 nm，尤其是2 nm至10 nm，甚至更尤其是2 nm至5 nm)之範圍中之尺寸；尤其至少90%之奈米粒子分別具有在該指示範圍中之尺寸(亦即，至少90%之奈米粒子具有在2 nm至50 nm之範圍中之尺寸，或尤其至少90%之奈米粒子具有在2 nm至5 nm之範圍中之尺寸)。術語「尺寸」取決於奈米粒子之形狀尤其係指長度、寬度及直徑之一或多者。

在一實施例中，波長轉換器奈米粒子具有在自約1奈米(nm)至約

1000奈米(nm)之一範圍中(且較佳在自約1 nm至約100 nm之一範圍中)之一平均粒子大小。在一實施例中，奈米粒子具有在自約1 nm至約20 nm之一範圍中之一平均粒子大小。在一實施例中，奈米粒子具有在自約1 nm至約10 nm之一範圍中之一平均粒子大小。

典型點係由諸如砷化鎘、硫化鎘、砷化銦及磷化銦之二元合金製成。然而，點亦可由諸如硒硫化鎘之三元合金製成。此等量子點在具有10至50個原子之一直徑之量子點體積內可含有少達100至100,000個原子。此對應於約2奈米至10奈米。例如，可提供具有約3 nm之一直徑之球形粒子(諸如，CdSe、InP或CuInSe₂)。發光奈米粒子(無塗層)可具有球形、立方體、桿、線、圓盤、多莢(multi-pod)等之形狀，其中在一維度上之大小小於10 nm。例如，可提供具有20 nm之長度及4 nm之一直徑之CdSe奈米柱。因此，在一實施例中，基於半導體之發光量子點包括核心-外殼量子點。在又一實施例中，基於半導體之發光量子點包括點棒(dots-in-rods)奈米粒子。亦可應用不同類型之粒子之一組合。此處，術語「不同類型」可係指不同幾何形狀以及不同類型之半導體發光材料。因此，亦可應用(上文所指示之)量子點或發光奈米粒子之兩者或兩者以上之一組合。

製造一半導體奈米晶體之一方法之一實例(諸如自WO 2011/031871導出)係一膠體生長程序。膠體生長係藉由將一M供體及一X供體注入至一熱配位溶劑中而發生。用於製備單分散半導體奈米晶體之一較佳方法之一實例包括熱解注入至一熱配位溶劑中之有機金屬試劑(諸如二甲鎘)。此允許離散成核心且導致宏觀量之半導體奈米晶體之受控生長。該注入產生可以一受控方式生長以形成一半導體奈米晶體之一核心。可溫和地加熱反應混合物以使半導體奈米晶體生長且韌化。一樣本中之半導體奈米晶體之平均大小及大小分佈兩者取決於生長溫度。維持穩定生長所需之生長溫度隨著平均晶體大小增加而

增加。半導體奈米晶體係一半導體奈米晶體群體之一成員。由於離散成核心及受控生長，可獲得之半導體奈米晶體群體具有一窄直徑大小分佈。小直徑大小分佈亦可稱作為大小。較佳地，一單分散粒子群體包含一粒子群體，其中該群體中至少約60%之粒子落於一特定粒子大小範圍內。

在一實施例中，奈米粒子可包括半導體奈米晶體，該半導體奈米晶體包含包括一第一半導體材料之一核心及包括一第二半導體材料之一外殼，其中該外殼安置在該核心之一表面之至少一部分上方。包含一核心及外殼之一半導體奈米晶體亦稱作為一「核心/外殼」半導體奈米晶體。上文指示之材料之任一者可尤其用作為核心。因此，在上文量子點材料之清單之一些者中應用片語「核心-外殼量子點，其中核心係選自由…組成之群組」。

例如，半導體奈米晶體可包含具有化學式MX之一核心，其中M可係鎘、鋅、鎂、汞、鋁、鎵、銦、鉈或其等之混合物，且X可係氧、硫、硒、碲、氮、磷、砷、銻或其等之混合物。適於用作為半導體奈米晶體核心之材料之實例包含(但不限於)：ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgS、MgSe、GaAs、GaN、GaP、GaSe、GaSb、HgO、HgS、HgSe、HgTe、InAs、InN、InP、InGaP、InSb、AlAs、AlN、AlP、AlSb、TiN、TiP、TiAs、TiSb、PbO、PbS、PbSe、PbTe、Ge、Si、包含前述之任一者之一合金及/或包含前述之任一者、包含三元及四元混合物或合金之一混合物。

外殼可係具有相同於或不同於核心之組合物之一組合物之一半導體材料。該外殼包括在該核心之一表面上之一半導體材料之一外塗層，半導體奈米晶體可包含IV族元素、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、II-IV-V族化合物、包含前述之任一者之合金

及/或包含前述之任一者、包含三元及四元混合物或合金之混合物。實例包含(但不限於)：ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、MgS、MgSe、GaAs、GaN、GaP、GaSe、GaSb、HgO、HgS、HgSe、HgTe、InAs、InN、InP、InGaP、InSb、AlAs、AlN、AlP、AlSb、TiN、TiP、TiAs、TiSb、PbO、PbS、PbSe、PbTe、Ge、Si、包含前述之任一者之一合金及/或包含前述之任一者之一混合物。例如，ZnS、ZnSe或CdS外塗層可生長在CdSe或CdTe半導體奈米晶體上。(例如)在美國專利6,322,901中描述一外塗佈程序。藉由調整外塗佈期間反應混合物之溫度及監測核心之吸收光譜，可獲得具有高發射量子效率及窄大小分佈之外塗佈材料。外塗層可包括一或多個層。該外塗層包括相同於或不同於核心之組合物之至少一半導體材料。較佳地，該外塗層具有自約1個單層至約10個單層之一厚度。一外塗層亦可具有大於10個單層之一厚度。在一實施例中，在一核心上可包含一個以上外塗層。

在一實施例中，周圍「外殼」材料可具有大於核心材料之能帶隙之一能帶隙。在某些其他實施例中，周圍外殼材料可具有小於核心材料之能帶隙之一能帶隙。

在一實施例中，外殼可係選定以便具有接近於「核心」基板之原子間距之一原子間距。在某些其他實施例中，外殼及核心材料可具有相同晶體結構。

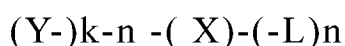
半導體奈米晶體(核心)外殼材料之實例包含(不限於)：紅色(例如，(CdSe)ZnS(核心)外殼)、綠色(例如，(CdZnSe)CdZnS(核心)外殼等)及藍色(例如，(CdS)CdZnS(核心)外殼)(針對基於半導體之特定波長轉換器奈米粒子之實例進一步亦參見上文)。注意，如本文中描述，作為(無機)塗層之外殼可係半導體奈米晶體上之一塗層。此QD應係一核心-外殼奈米粒子，接著該(無機塗層)係外殼上之一塗層，亦

即，一外殼至少部分(甚至更尤其完全)圍封發光奈米粒子。

特定言之，波長轉換器包括相對於波長轉換器之總重量之0.01 wt.%至25 wt.%(諸如0.1 wt.%至5 wt.%)波長轉換器奈米粒子(特別是QD)。第一主體材料中QD之濃度較佳介於0.5% wt與25% wt之間。第二主體基質中多孔性粒子(包括第一可固化主體中之QD)之濃度決定波長轉換器中QD之總體濃度。在一實施例中，半導體奈米晶體較佳具有附著於其等之配位基，諸如例如描述於WO 2011/031871中。在一實施例中，可自在生長程序期間使用之配位溶劑衍生出該等配位基。在一實施例中，可藉由將表面重複曝露於過量的競爭配位基團以形成一覆疊層而使該表面改質。

例如，可運用諸如吡啶之一配位有機化合物處理經封端(capped)半導體奈米晶體之一分散液以產生微晶，該等微晶容易分散於吡啶、甲醇及芳烴中但不再分散於脂族溶劑中。可運用能夠與半導體奈米晶體之外表面配位或鍵結之任何化合物(包含例如羧酸、膦、硫醇、胺及磷酸鹽)執行此一表面交換程序。半導體奈米晶體可曝露於展現對表面之親和力且以具有對一液體介質(半導體奈米晶體懸浮或分散於該液體介質中)之親和力之一部分終止之短鏈聚合物。此親和力改良懸浮之穩定性且阻礙半導體奈米晶體之絮凝。

更明確言之，配位性配位基可具有化學式：



其中k係2、3、4或5，且n係1、2、3、4或5，使得k-n不小於零；X係O、OS、O-Se、O-N、O-P、O-As、S、S=O、S₂O₂、Se、Se=O、N、N=O、P、P=O、C=O As或As=O；Y及L之各者(獨立地)係H、OH、芳基、雜芳基或視情況含有至少一雙鍵、至少一三鍵或至少一雙鍵及一三鍵之一直鏈或支鏈C₂-18烴鏈。該烴鏈可視情況經以下者取代：一或多個C₁-4烷基、C₂-4烯基、C₂-4炔基、C₁-4烷氧基、羥基、鹵

基、胺基、硝基、氰基、C3-5環烷基、3-5元雜環烷基、芳基、雜芳基、C1-4烷基羰氧基、C1-4烷基羰基、C1-4烷基羰基或甲醯基。該烴鏈亦可視情況由以下者中斷：-O-、-S-、-N(Ra)-、-N(Ra)-C(0)-O-、-O-C(0)-N(Ra)-、-N(Ra)-C(0)-N(Rb)-、-O-C(0)-O-、-P(Ra)-或-P(0)(Ra)-。Ra及Rb之各者(獨立地)係氫、烷基、烯基、炔基、烷氧基、羧烷基、羧基或鹵烷基。芳基基團係經取代或未經取代之環芳基團。實例包含苯基、苄基、萘基、甲苯基、蒽基、硝基苯基或鹵苯基。雜芳基基團係在環中具有一或多個雜原子之芳基基團，例如呋喃基、吡啶基、吡咯基、菲基。

進一步配位基可尤其係油酸及三辛基磷及三辛基磷氧化物之一或多者。因此，配位基可尤其係選自由以下各者組成之群組：酸、胺、磷、磷氧化物及硫醇。

一適合配位性配位基可商業購買或藉由一般合成有機技術製備(例如，如在J.March之Advanced Organic Chemistry中所描述)。其他配位基描述於2003年8月15日申請之在2007年1月9日作為美國專利第7,160,613號發證之「Stabilized Semiconductor Nanocrystals」之美國專利申請案第10/641,292號中，該案之全文以引用的方式併入本文中。配位基之其他實例包含苄基膦酸、在苯基基團之環上包含至少一取代基團之苄基膦酸、此等酸之一共軛鹼及包含前述之一或多者之混合物。在一實施例中，一配位基包括4-羧基苄基膦酸、該酸之一共軛鹼或前述之一混合物。在一實施例中，一配位基包括3,5-二-三丁基-4-羧基-苄基-膦酸、該酸之一共軛鹼或前述之一混合物。可有用於本發明之配位基之額外實例描述於Breen等人在2008年9月12日申請之「Functionalized Nanoparticles And Method」之國際申請案第PCT/US2008/010651號及Breen等人在2009年7月28日申請之「Nanoparticle Including Multi- Functional Ligand and Method」之國

際申請案第PCT/US2009/004345號中，該等案之各者以引用的方式併入本文中。

如上文所指示，本程序亦可應用於非量子點發光奈米粒子。

在已將第一液體引入至粒子多孔性無機材料之孔隙中之後，可視情況洗滌材料。在用於填充孔隙之一初始濕潤技術之情況中，此可係不必要的，但當存在剩餘的第一液體時，可期望洗滌粒子。在一實施例中，此可在使粒子材料與第一液體分離之後完成。特定言之，洗滌液體對於可聚合前驅物係一非溶劑。一非溶劑可定義為其中一材料(此處該可聚合材料)不溶解或至多僅溶解0.01 g/l之量之一液體。因此，本發明亦提供其中在固化或聚合之前但在浸漬之後運用一溶劑尤其運用對於可固化或可聚合前驅物係非溶劑之一溶劑洗滌粒子之一程序。在一特定實施例中，在固化或聚合之前完全不存在洗滌。

因此，一般而言，該程序可包含：運用第一液體填充孔隙，使具有(至少部分填充之孔隙)之粒子與第一液體分離，視情況清洗粒子，及固化/聚合可固化或可聚合前驅物(其(至少部分)在孔隙中可用)。可運用此項技術中已知之技術(諸如過濾、(重力)沉降及傾析等)完成分離。一有利益選項係使用一過濾器。在此過濾器(諸如一布赫納漏斗)上，可收集微粒子。若須要，則可洗滌微粒子以移除該等粒子之表面處之過量及/或剩餘第一液體。因此，特定言之，本發明亦提供其中在固化或聚合之前但在浸漬粒子之後分離經浸漬粒子與可能剩餘第一液體之一程序。此後，多孔性核心之孔隙中之材料可經受固化/聚合。本文中，應用術語「可能剩餘第一液體」，此係因為在一初始濕潤技術或第一液體之刻意填充量小於孔隙體積之情況中，此可導致其中不存在待移除之剩餘液體之一情境。

然而，若須要，此洗滌可刻意地(*deliberately*)用以已移除前驅物。在此等例項中，顯然奈米粒子保持在孔隙中，無可聚合前驅物或

實質上不具有可聚合前驅物。在此實施例中，固化可導致非常低量的聚合材料或無聚合材料。在此實施例中，可期望將粒子嵌入於一基質中(對於基質亦參見上文)。因此，在一進一步態樣中，本發明提供用於生產包括具有一多孔性無機材料核心之粒子尤其實質上球形粒子之一(粒子)發光材料之一程序，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有具有嵌入於其中之發光奈米粒子尤其量子點之一聚合材料之孔隙尤其大孔隙，其中該程序包括(i)運用包括發光奈米粒子尤其量子點及(視情況)聚合材料之一可固化或可聚合前驅物之一第一液體(「墨水」)浸漬具有孔隙之一粒子多孔性無機材料之粒子以提供至少部分填充有該發光奈米粒子尤其量子點及(視情況)可固化或可聚合前驅物之孔隙，針對可固化或可聚合運用一溶劑或針對第一液體運用一溶劑洗滌因此獲得之粒子；視情況(ii)固化或聚合多孔性材料之孔隙內之該可固化或可聚合前驅物。在一特定實施例中，該程序進一步包括(iii)將一囊封(諸如塗層、或一基質中之嵌入物或兩者)施覆至因此獲得之粒子(具有至少部分填充有發光奈米粒子尤其量子點之孔隙)。因此，在此等實施例中，第一液體可不必包含一可聚合(或可固化)材料。因此，運用一適合溶劑(亦即，第一液體之一溶劑)，可洗淨(沖洗掉)第一液體，而粒子顯然保持嵌入於孔隙中。第一液體之一溶劑顯然亦可係溶劑之一組合。此外，第一液體之溶劑可尤其係能夠溶解第一液體之一或多種液體組分之一溶劑或溶劑之組合。

一般而言，第一液體係其中奈米粒子可良好分散之一液體。

在又一進一步實施例中，在運用第一液體(具有量子點)填充孔隙及固化及/或聚合孔隙中之可固化或可聚合材料(具有QD)之後，粒子經受一第二填充。此第二填充可運用相同第一液體完成。然而，此第二填充亦可運用不具有QD之相同第一液體完成。儘管孔隙大體上經良好填充，然此第二填充可用以在孔隙之第一填充可尚未(刻意地)完

全之情況中完全填充孔隙。當然，亦可應用此多階程序以運用不同類型之QD填充。以此方式，在孔隙內可獲得一層狀QD結構。(例如)首先運用一第一類型之QD且此後運用一第二類型之QD(根據本文中描述之程序)部分填充孔隙可係有利的，其中尤其第一類型之QD在長於第二類型之QD之波長之一波長下發射。

如上文所指示，本發明本身亦提供一波長轉換器，亦即，包括具有(粒子)發光材料(如本文中定義及/或可根據本文中定義之程序獲得)之一透光固體基質之一波長轉換器(亦參見上文)。

特定言之，此波長轉換器可進一步包括一第二發光材料。特定言之，該第二發光材料在光之激發下具有(將具有)不同於發光量子點之發光波長分佈之另一發光波長分佈。例如，即使QD實質上具有(核心之)相同化學組合物，但具有其他尺寸仍可已導致不同發射。此第二發光材料(在相同激發波長下)可因此具有不同於量子點或量子點之混合物之一發射。然而，可選擇地，該第二發光材料亦可藉由QD之發光光激發。

藉由使用不同類型之QD之一混合物及/或一第二發光材料，可調諧波長轉換器之發光，(及因此在可應用之情況下)亦可調諧照明裝置之照明裝置光。

再者，其他物種(除單體及波長轉換器奈米粒子之外)可存在於(可固化或可聚合前驅物及QD及/或一聚合主體材料(基質)之)開始混合物中且可併入聚合主體材料中。例如，亦可併入如TiO₂粒子之反射粒子。再者，可存在不具有奈米粒子特性之無機發光材料(如微米級微粒無機發光材料)以及上文所指示之交聯劑。上文指示關於單體及波長轉換器奈米粒子以及關於選用自由基起始劑之資訊。如亦可自上文導出者，混合物(亦即，尤其包括聚合物之發光量子點極易可固化或可聚合前驅物之第一液體)可包括相對於該混合物之總重量之0.01

wt.%至25 wt.%波長轉換器奈米粒子。

如上文所指示，本發明亦提供一照明裝置，該照明裝置包括(i)一光源，其經組態以產生光源光，(ii)如本文中界定或可藉由本文中界定之程序獲得之(粒子)發光材料，其中該(粒子)發光材料經組態以將該光源光之至少部分轉換為可見發光量子點光。

在一特定實施例中，照明裝置包括如本文中定義之波長轉換器，該波長轉換器配置於距光源之一非零距離處。然而，亦可選定其他配置以將(粒子)發光材料配置於距光源之一非零距離處(諸如距一LED晶粒之一非零距離處)。考慮到效率及/或穩定性，將QD或(特定言之)波長轉換器配置於距光源之一非零距離處(諸如0.5 mm至50 mm，如1 mm至50mm)可係有利的。因此，在一實施例中，波長轉換器可組態於光源之一非零距離處。

替代地或額外地，發光材料或波長轉換器直接應用於光源之一發光表面，諸如直接在一LED晶粒上(亦參見上文)。

此外，該方法可包括藉由一囊封(尤其氧不可滲透囊封)圍封因此獲得之波長轉換器。特定言之，在波長轉換器仍處於降低之氧氣氛及水氣氛下時，應用此囊封。因此，(亦)可囊封波長轉換器。波長轉換器可係一膜、一層(諸如一自支撐層)或一本體。

波長轉換器可組態為照明裝置之光出射窗。因此，在此實施例中，來自光源之光及轉換器光(進一步參見下文)可(在使用照明裝置期間)自該裝置通孔及波長轉換器發出。波長轉換器亦可組態成反射模式。例如，一光混合室可包括一或多個壁(其包括波長轉換器(反射模式))及/或一出射窗(其包括波長轉換器(透射模式))。

波長轉換器(或更精確言之，波長轉換器奈米粒子)輻射耦合至光源(或，如上文所指示，複數個光源)。術語「輻射耦合」尤其意謂光源及波長轉換器彼此相關聯使得由該光源發射之輻射之至少部分藉由

該波長轉換器接收(且至少部分轉換為發光)。術語「發光」係指發射在由光源之光源光激發之後發射之波長轉換器奈米粒子之發射。此發光在本文中亦指示為轉換器光(其至少包括可見光，亦參見下文)。

波長轉換器大體上亦將組態於光源之下游。術語「上游」及「下游」係關於品項或特徵相對於來自一光產生構件(此處尤其指光源)之光之傳播之一配置，其中相對於在來自該光產生構件之一光束內之一第一位置，在該光束中更接近於該光產生構件之一第二位置係「上游」，且在該光束內更遠離該光產生構件之一第三位置係「下游」。

裝置尤其經組態以產生裝置光，該裝置光至少部分包括轉換器光，但其視情況亦可包括(剩餘)光源光。例如，波長轉換器可經組態以僅部分轉換光源光。在此例項中，裝置光可包括轉換器光及光源光。然而，在另一實施例中，波長轉換器亦可經組態以轉換全部光源光。

因此，在一特定實施例中，照明裝置經組態以提供包括光源光及轉換器光兩者之照明裝置光，例如前者係藍色光，且後者包括黃色光、或黃色及紅色光、或綠色及紅色光或綠色、黃色及紅色光等。在又另一特定實施例中，照明裝置經組態以僅提供僅包括轉換器光之照明裝置光。此可(例如)在照射波長轉換器之光源光僅作為經轉換光而離開波長轉換器之下游側(亦即，波長轉換器吸收穿透至波長轉換器中之全部光源光)時(尤其在透射模式中)發生。

術語「波長轉換器」亦可係指複數個波長轉換器。此等可配置於彼此之下游，但亦可配置成彼此鄰近(視情況亦甚至實體接觸直接相鄰波長轉換器)。在一實施例中，複數個波長轉換器可包括具有不同光學性質之兩個或兩個以上子集。例如，一或多個子集可經組態以產生具有一第一光譜光分佈之波長轉換器光，如綠色光，且一或多個

子集可經組態以產生具有一第二光譜光分佈之波長轉換器光，如紅色光。可應用兩個或兩個以上子集。當應用具有不同光學性質之不同子集時，例如，可提供白光及/或裝置光(亦即，轉換器光及(在波長轉換器之下游所剩餘之)選用剩餘光源光)之色彩。尤其當應用複數個光源時，可個別控制該複數個光源之兩個或兩個以上子集(其等與具有不同光學性質之兩個或兩個以上波長轉換器子集輻射耦合)，可調諧裝置光之色彩。製造白光之其他選項亦係可行的(亦參見下文)。

照明裝置可係以下各者之部分或可應用於以下各者中：例如，辦公室照明系統、家庭應用系統、商店照明系統、家用照明系統、補強照明系統、局部照明系統、劇場照明系統、光纖應用系統、投影系統、自發光顯示系統、像素化顯示系統、分段式顯示系統、警告標誌系統、醫學照明應用系統、指示器標誌系統、裝飾性照明系統、可攜式系統、汽車應用、溫室照明系統、園藝照明或LCD背光。

如上文所指示，照明單元可用作為一LCD顯示裝置中之一背光單元。因此，本發明亦提供包括如本文中定義之照明單元之一LCD顯示裝置，該照明單元係組態為背光單元。在一進一步態樣中，本發明亦提供包括一背光單元之一液晶顯示裝置，其中該背光單元包括如本文中定義之一或多個照明裝置。

較佳地，光源係在操作期間發射(光源光)至少選自200 nm至490 nm之範圍之一波長之光之一光源，尤其係在操作期間發射至少選自400 nm至490 nm之範圍，甚至更尤其在440 nm至490 nm之範圍中之波長之光之一光源。此光可部分由波長轉換器奈米粒子使用(亦進一步參見下文)。因此，在一特定實施例中，光源經組態以產生藍色光。

在一特定實施例中，光源包括一固態LED光源(諸如一LED或雷射二極體)。

術語「光源」亦可係關於複數個光源，諸如2個至20個(固

態)LED光源。因此，術語LED亦可係指複數個LED。

本文中之術語白光已為熟習此項技術者所知。其尤其係關於具有介於約2000 K與20000 K之間，尤其2700 K至20000 K，對於一般照明尤其在約2700 K與6500 K之範圍中且對於背光目的尤其在約7000 K與20000 K之範圍中，且尤其在自BBL(黑體軌跡)之約15 SDCM(色彩匹配之標準偏差)內，尤其在自BBL之約10 SDCM內，甚至更尤其在自BBL之約5 SDCM內之一相關色溫(CCT)之光。

在一實施例中，光源亦可提供具有介於約5000 K與20000 K之間之一相關色溫(CCT)之光源光，例如，直接磷光體轉換之LED(具有用於(例如)獲得10000 K之磷光體薄層之藍色發光二極體)。因此，在一特定實施例中，光源經組態以提供具有在5000 K至20000 K之範圍中，甚至更尤其在6000 K至20000 K(諸如8000 K至20000 K)之範圍中之一相關色溫之光源光。相對較高色溫之優點可在於在光源光中可存在一相對較高藍色分量。

術語「紫色光」或「紫色發射」尤其係關於具有在約380 nm至440 nm之範圍中之一波長之光。術語「藍色光」或「藍色發射」尤其係關於具有在約440 nm至490 nm之範圍中之一波長之光(包含一些紫色及青色色調)。術語「綠色光」或「綠色發射」尤其係關於具有在約490 nm至560 nm之範圍中之一波長之光。術語「黃色光」或「黃色發射」尤其係關於具有在約540 nm至570 nm之範圍中之一波長之光。術語「橙色光」或「橙色發射」尤其係關於具有在約570 nm至600 nm之範圍中之一波長之光。術語「紅色光」或「紅色發射」尤其係關於具有在約600 nm至750 nm之範圍中之一波長之光。術語「粉紅色光」或「粉紅色發射」係關於具有一藍色分量及一紅色分量之光。術語「可見」、「可見光」或「可見發射」係指具有在約380 nm至750 nm之範圍中之一波長之光。

熟習此項技術者將瞭解本文中(諸如在「實質上全部光」中或在「實質上組成」中)之術語「實質上」。術語「實質上」亦可包含具有「完整」、「完全」、「全部」等之實施例。因此，在實施例中亦可移除形容詞實質上。在適用之情況下，術語「實質上」亦可關於90%或更高，諸如95%或更高，尤其是99%或更高，甚至更尤其是99.5%或更高，包含100%。術語「包括」亦包含其中術語「包括」意謂「由...組成」之實施例。術語「及/或」尤其關於在「及/或」之前或之後提及之品項之一或多者。例如，一片語「品項1及/或品項2」及類似片語可關於品項1及品項2之一或多者。在一實施例中，術語「包括」可關於「由...組成」，但在另一實施例中亦可係指「含有至少經定義物種及視情況含有一或多個其他物種」。

此外，在描述及申請專利範圍中，術語第一、第二、第三及類似物係用於區分類似元件且未必用於描述一循序或時間順序。應瞭解，所使用之術語在適當境況下可互換且本文中描述之本發明之實施例能夠以除本文中所描述或圖解說明以外之其他序列操作。

其中在操作期間描述本文中之裝置。如熟習此項技術者將明白，本發明並不限於操作方法或操作中之裝置。

應注意，上述實施例圖解說明而非限制本發明，且熟習此項技術者在不脫離隨附申請專利範圍之範疇之情況下將能夠設計許多替代實施例。在申請專利範圍中，放置於括號之間之任何參考符號不應理解為限制申請專利範圍。使用動詞「包括」及其變化形式並不排除存在除一請求項中陳述之元件或步驟以外之元件或步驟。在一元件前之不定冠詞「一」或「一個」不排除存在複數個此等元件。可借助於包括若干相異元件之硬體及一合適程式化電腦實施本發明。在列舉若干構件之裝置請求項中，此等構件之若干者可藉由硬體之一相同品項來體現。某些措施敘述在相互不同之附屬請求項中，但僅就此事實並不

表示此等措施之組合不能利用以更具優越性。

本發明進一步適用於包括描述中所描述及/或附圖中所展示之特性化特徵之一或多者之一裝置。本發明進一步係關於一種包括該描述中所描述及/或附圖中所展示之特性化特徵之一或多者之方法或程序。

可組合本專利中所論述之各種態樣以提供額外優點。此外，一些該等特徵可形成一或多個分割申請案之基礎。

上文描述之大部分實施例包含運用包含一可固化或可聚合前驅物(及發光奈米粒子，尤其發光量子點)之一第一液體(「墨水」)填充孔隙。或者，可運用隨後未固化或聚合之一液體中之發光奈米粒子填充孔隙。例如，可蒸發第一液體，藉此使發光奈米粒子保持於多孔性無機材料核心之孔隙中。此後，可尤其經由一原子層沈積程序塗佈核心。因此，在又一態樣中，本發明亦提供用於生產包括具有一多孔性無機材料核心之粒子之一發光材料之一程序，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有發光量子點之孔隙，其中該程序包括：運用包括發光奈米粒子(諸如發光量子點)之一第一液體浸漬具有孔隙之粒子多孔性無機材料之粒子以提供至少部分填充有該等發光奈米粒子(諸如發光量子點)及液體材料(尤其該等發光量子點之一溶劑)之孔隙；及視情況移除該液體。此後，可視情況運用一塗層(尤其經由一ALD程序)塗佈具有至少部分填充有發光奈米粒子(諸如發光量子點)之孔隙之多孔性無機材料以在(個別)粒子上提供一塗層。此塗層或外殼可具有至少10 nm之一厚度。上述關於粒子、發光奈米粒子、塗層及囊封等之實施例係適用於本發明之此態樣(亦即，孔隙中之發光奈米粒子未嵌入於一聚合物中)。特定言之，如本文中描述之塗層(其在具有孔隙之至少部分填充之多孔性無機材料上)完全圍封粒子(核心-外殼粒子(其中核心係無機核心))。本發明本身亦提供此發光材料以及一波長轉換

器及/或包括此發光材料(或包括此發光材料之波長轉換器)之一照明裝置。因此，在一進一步態樣中，本發明亦提供包括具有一多孔性無機材料核心之粒子之一發光材料，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有發光量子點(120)之孔隙，且其中該等粒子塗佈刻意的無機塗層(至少10 nm厚度)。因此，發光奈米粒子尤其圍封於孔隙中且藉由閉合該等孔隙之塗層保護。因此，特定言之，該等粒子具有以下特徵值一或多者(甚至更尤其全部)(i)具有在1 μm 至500 μm 之範圍中之粒子大小(ps)，(ii)其中該等粒子包括囊封核心之至少部分之一囊封，(iii)其中多孔性無機材料包括多孔性氧化矽、多孔性氧化鋁、多孔性玻璃、多孔性氧化鋯及多孔性氧化鈦之一或多者，(iv)其中該等孔隙具有在0.1 μm 至10 μm 之範圍中之平均孔隙大小(dp)，及(v)其中該囊封(220)包括一無機塗層。此等粒子可進一步嵌入於一聚合基質中以提供(例如)波長轉換器。用以將發光奈米粒子(諸如發光量子點)引入至孔隙中之一適合溶劑尤其包括烷烴(諸如己烷、庚烷)、甲苯、氯仿、醇(諸如乙醇及丁醇之一或多者)及水之一或多者。附著至奈米粒子之配位基可促進奈米粒子在溶劑中之溶解(亦參見上文)。

【圖式簡單說明】

現將參考隨附示意圖僅經由實例之方式描述本發明之實施例，隨附示意圖中對應元件符號指示對應零件，且其中：

圖1a至圖1e示意性地描繪程序及發光材料之一實施例之一些態樣；

圖2a至圖2e示意性地描繪照明裝置之一實施例之一些態樣；

圖3(包括圖3a、圖3b、圖3c及圖3d)展示具有Ebecryl 150之Trisoperl PSP之現場浸染。黑色內部(未填充部分)隨時間緩慢消失；

圖4展示一螢光顯微鏡影像，其展示此等粒子展示亮QD發射；

圖5a展示一ALD-a粒子之一截面之一HR-SEM影像。圖5b至圖5d

分別展示藉由HR-SEM圖5a中指示之區域(分別為影像光譜4、5、7)之EDX之元素分析。

圖6a展示一未浸漬樣本及經浸漬樣本在N₂及空氣氣氛中作為時間(t，以秒為單位)之函數之正規化光致發光強度(PL I)。全部量測於10 W/cm²藍色通量及100°C下執行；圖6b展示具有及不具有ALD塗層之經浸漬樣本在N₂及空氣氣氛中作為時間之函數之正規化光致發光強度(PL I)。全部量測於10 W/cm²藍色通量及100°C下執行。圖6c展示具有ALD塗層及無ALD塗層之經浸漬樣本在N₂及空氣氣氛中作為時間(t，以秒為單位)之函數之正規化光致發光強度(PL I)。全部量測於10 W/cm²藍色通量及100°C下執行；且又圖6d展示具有ALD塗層及無ALD塗層之經浸漬樣本在N₂及空氣氣氛中作為時間(t，以秒為單位)之函數之正規化光致發光強度(PL I)。全部量測於10 W/cm²藍色通量及100°C下執行。然而在圖6b及圖6c中，「經浸漬ALD-a/c，空氣」之曲線分別係與「經浸漬ALD-a/c，N₂」相同之圖表中指示之相同樣本隨時間之一延續，圖6d展示在經浸漬ALD粒子在空氣條件下直接經受光致發光之後獲得之曲線(曲線4)「經浸漬ALD-c，空氣」(因此無在N₂下之作為時間之函數之PL之一較早量測)。下文表1中指示圖6a至圖6d中之曲線。

表1：	圖6a至圖6d中曲線之綜述			
圖	曲線1	曲線2	曲線3	曲線4
圖6a	未浸漬，N ₂	未浸漬，空氣	經浸漬，無ALD，N ₂ 經浸漬，無ALD，空氣	
Fig. 6b	經浸漬，無ALD，N ₂		經浸漬，無ALD，空氣 經浸漬，ALD-a，N ₂	
Fig. 6c	經浸漬，無ALD，N ₂		經浸漬，無ALD，空氣 經浸漬，ALD-c，N ₂	
			經浸漬，ALD-c，空氣	

Fig. 6d 經浸漬，無ALD，N₂ 經浸漬，無ALD，空氣
 經浸漬，ALD-c，N₂ 經浸漬，ALD-c，空氣

圖7a係一ALD-b粒子之一截面之SEM影像。光譜(S1至S3)(分別為圖7b至圖7d)展示藉由SEM影像中指示之區域之EDX之元素分析；

圖8a至圖8b展示一非ALD塗佈PSP反應物1(8a)及ALD-b塗佈PSP(8b)之填充開口之SEM影像；圖8c更詳細展示粒子之一SEM。填充開口清楚可見。

【實施方式】

圖1a示意性地描繪第一粒子20，其具有一多孔性無機材料核心21及可與包括可固化或可聚合前驅物111之一液體組合之孔隙22。運用指稱711指示該液體。該液體進一步包括量子點120且視情況可包括一第二發光材料150。此第二發光材料150係指示為離散品項(諸如粒子)，然而亦可包括分子分散於液體711中之分子(如無機分子或有機分子)。在一實施例中，液體711包括為本質上可固化或可聚合前驅物111之液體組分及(視情況)聚合反應之交聯劑或起始劑。混合粒子20及液體711(階段I)，藉此獲得具有經填充孔隙之粒子(階段II)。在填充之後，可移除過量液體711。

接著，使可固化或可聚合前驅物固化或聚合。此可(例如)藉由將UV光及/或熱能等提供至可固化或可聚合前驅物而完成。在反應之後，階段III獲得具有至少部分填充孔隙之粒子20，其等充滿其中嵌入有發光量子點之聚合材料110。歸因於QD之存在，此粒子材料係發光的，且將在藉由UV及/或藍色光激發之後給出光。本文中，此粒子材料亦指示為發光材料2。在此階段，粒子20同樣於多孔性核心21。

可選擇地，程序可藉由運用一塗層或一主體基質之一或多者囊封因此獲得之粒子發光材料2而繼續。圖1b及圖1c中分別描繪其等產品之實施例。階段IV中展示一塗佈程序之結果，其中粒子20藉由囊封

220圍封，且此處呈一塗層320之形式。塗層可(例如)視情況在進一步處理步驟之後在一流體床反應器中運用在粒子20上形成一塗層之塗層前驅物執行。

圖1b示意性地描繪其中將一多層塗層320施覆至此發光材料粒子20之一實施例，此處具有直接鄰近於核心之一第一層321，及直接鄰近於該第一層321之進一步遠離的一第二層322。例如，前者層可係一薄無機層，且第二層可係一(較)厚無機層(或反之亦然)。可選擇地，可應用複數個交替第一及第二層，其等可係全部有機、全部無機或其等之一組合。例如，多層塗層包括一無機材料之交替第一及第二層，例如含鋁氧化物及含鈦氧化物之交替第一及第二層，或含鋁氧化物及含銦氧化物之交替第一及第二層。該多層塗層之總厚度可在20 nm至100 nm之範圍中，更較佳在30 nm至80 nm之範圍中。第一層及第二層之厚度可在0.2 nm至10 nm之範圍中，更較佳在1 nm至5 nm之範圍中。

圖1c示意性地描繪嵌入於一基質420中之粒子發光材料2。此系統亦可指示為波長轉換器100。例如，此波長轉換器100亦包括第二發光材料150。圖1d示意性地描繪其中將在階段III中獲得之粒子嵌入於基質420中之一實施例。聚合材料(110；參見圖1a)可視為第一囊封，塗層320可視為第二囊封，且基質420可視為第三囊封。

圖1e示意性地描繪具有一塗層320(例如一單一層321，然而一多層亦可係可能的)之一發光材料粒子20之一實例。此處，已將量子點120引入至不具有一可聚合或可固化前驅物之孔隙中。例如，可已在已施覆塗層320之前蒸發已引入量子點120之液體。

圖1a(IV)、圖1b、圖1c及圖1e全部示意性地展示其中(第一)塗層與核心接觸超過粒子(或核心)之整個外表面面積(A)之100%之實施例。注意，此等發光材料粒子20包括無機核心21，在該等核心周圍

(視情況)具有一塗層或外殼320。在此等孔隙之孔隙中，發光奈米粒子或量子點120可用。此等奈米粒子亦可係核心-外殼類型粒子(未明確描述)。因此核心-外殼類型量子點在核心(其等繼而塗佈有一塗層或囊封(外殼))之孔隙中可用。

運用指稱 dp 指示孔隙大小，其大體上指示孔隙寬度或孔隙直徑之一平均尺寸。運用 ps 指示粒子大小，其大體上指示粒子寬度、粒子長度或粒子直徑之一平均尺寸。

圖2a示意性地描繪一照明裝置1。照明裝置1包括經組態以產生光源光11(諸如藍色光或UV光或兩者)之一光源10。此處，經由實例之方式描繪兩個光源10，然而顯然可存在兩個以上或僅一個光源10。此外，照明裝置1包括發光材料2。(粒子)發光材料2經組態以將光源光11之至少部分轉換為可見發光量子點光121，例如綠色、黃色、橙色及紅色光之一或多者。此處，描繪一光轉換器100，諸如(舉例而言)描繪於圖1c中。例如，照明裝置1進一步包括第二發光材料150，其在激發之後提供第二發光材料光或發光151。與可見發光量子點光121相比，此發光151大體上將具有另一光譜光分佈。運用照明裝置光5指示節油照明裝置產生之全部光，照明裝置光5在此示意性實施例中包括可見發光量子點光121及選用第二發光材料光151。注意，發光量子點(或此處光轉換器100)係配置於距(若干)光源10之一非零距離 d 處。

如上文所指示，在浸漬有量子點及固化及/或聚合之後(亦即，在圖1a中之階段III之後)因而可使用無機主體粒子。在此例項中，粒子不具有塗層。然而，亦在此等實施例中，應用術語「核心」，然而粒子可完全由此核心組成。可選擇地囊封粒子(圖1A中之階段IV；圖1B至圖1D)。此可係一塗層(圖1A中之階段IV；圖1B)，亦即，原則上各粒子在核心周圍可包含一塗層：核心-塗層粒子。然而，粒子亦可嵌入於一基質(諸如一膜或本體)中：(圖1C&圖1D)此基質囊封複數個經

塗佈核心(圖1C)或複數個未塗佈核心(圖1D)；當然，經塗佈核心與未塗佈核心之組合亦可係可能的，在此等實施例及變體之各者中，核心之孔隙圍封量子點。

此處，且亦在示意性圖式2b及2c中，展示一模組170，其具有一壁171、一腔172及一透射窗173。此處，壁171及透射窗173圍封腔172。在圖2a至圖2c中，透射窗173用作為一包封或一包封之一部分。此處，透射窗包封腔172之至少部分。注意，透射窗不必係平坦的。透射窗(在實施例中包括基質)亦可係彎曲的，如在一TLED之實施例或一改進白熾燈(泡)中。

在圖2b中，例如，第二發光材料150配置為光源10之一或多者之部分。例如，光源10可包括具有在染料上或分散在(聚矽氧)圓頂中之第二發光材料150之一LED。

在圖2c中，例如，第二發光材料150應用為透射窗173之(上游)塗層，其在此實施例中再次包括光轉換器100。

圖2d示意性地描繪其中發光材料2(或事實上(例如)光轉換器)直接施覆在一光源10之光出射面(此處，例如一LED之LED晶粒17)上之一實施例。

因此，第二發光材料可(例如)存在於第一聚合材料(110)或透光固體基質(420)中。

圖2e示意性地描繪具有一發光材料層2之一光源10。例如，此等可配置於一LED晶粒111(之表面)上。

其他組態亦係可能的，如(舉例而言)複數個LED或其他光源與(一延伸)光轉換器100接觸。如上文所指示，光轉換器之另一術語係波長轉換器。例如，光轉換器可係一圓頂狀光轉換器，具有鄰近於其之一或多個光源，尤其LED。

因此，在一實施例中，QD分散在單體/低聚物之一墨水中，該墨

水在照射或加熱或聚合之後可固化。理想地，QD良好分散，且已知QD主體組合在藍色通量及高溫(諸如介於50°C與150°C之間或尤其介於75°C與125°C之間)下展示高度穩定行為。使具有0.5 μm 至500 μm 之一大小及0.1 μm 至10 μm 之孔隙之大的多孔性二氧化矽與QD墨水混合，且容許墨水填充二氧化矽粒子之微孔隙。可藉由在添加QD墨水之前抽空多孔性粒子而促進孔隙之填充。經填充複合粒子與混合物隔離，且固化或聚合粒子內之墨水。隨後視情況運用一無機密封材料塗佈經固化或經聚合複合粒子。

例如，提及一些QD墨水組合：

- 分散在丙烯酸酯(單體或低聚物)中之QD
- 分散在聚矽氧(主要低聚物)中之QD
- 分散在環氧樹脂(單體或低聚物)中之QD
- 分散在任何其他可固化聚合物樹脂(單體或低聚物)中之QD

在填充之前，較佳完全乾燥多孔性粒子以將水含量降低至一最小值。通常一燒結方法用以乾燥多孔性二氧化矽或其他多孔性材料。

在(二氧化矽)粒子內之QD墨水固化或聚合之後，隔離複合粒子。接著視情況較佳使用以下各者運用一無機塗層密封隔離複合粒子：

- 使用一流體床反應器自汽相之沈積技術(PVD、ALD等)
- 以化學(濕式化學或化學汽相沈積)合成自前驅物材料生長一無機外殼

或者，在複合粒子之外部上沈積諸如環氧樹脂或茈或聚對二甲苯之一有機材料。

或者，可將隔離多孔性粒子直接(無密封)插入於一密封主體材料中，諸如環氧樹脂(例如，DELO Katiobond 686)或低熔點玻璃。

最終結果係可在空氣中處理(類似於當前如何處置YAG:Ce磷光

體)密封複合QD/聚合物/無機材料粒子。該等粒子可(例如)與一光學級聚矽氧混合且接著沈積於LED或基板上。

下文實例尤其描述其中首先運用QD丙烯酸基質浸漬多孔性二氧化矽粒子(Trisoperl)，接著過濾以移除過量丙烯酸且接著固化之途徑。在固化步驟之後，可視情況運用甲苯或其他溶劑洗滌粒子。如所期望，發現多孔性二氧化矽粒子在全部此等步驟之後填充有丙烯酸。

首先，展示可藉由一顯微鏡現場跟蹤多孔性二氧化矽粒子運用丙烯酸酯浸漬：歸因於散射，未填充且嵌入於一液體中之多孔性二氧化矽粒子呈現黑色。經填充多孔性二氧化矽粒子呈現透明。因此可精細地記錄多孔性二氧化矽粒子之填充。作為實例，使用Ebecryl 150及Sylgard 184、PDMS聚矽氧。歸隱於散射，液體內之多孔性二氧化矽粒子係黑色，但小滴內部具有液體之多孔性二氧化矽粒子係透明(因此經填充)。藉此展示高黏度聚矽氧(諸如Sylgard 184或丙烯酸酯)容易充滿多孔性二氧化矽粒子之孔隙。在高黏度Ebecryl中，觀察到填充大致上採用100秒至500秒，在低黏度IBMA(甲基丙烯酸異冰片酯)中，觀察到填充係數秒之一事件。最後，全部粒子呈現透明。

圖3展示在不同時間間隔處Trisoperl PSP在ebecryl 150中之浸漬。可見粒子在短時間間隔處仍具有一部分黑色內部，該黑色內部隨時間緩慢消失。在高黏度Ebecryl中，觀察到填充大致上採用100秒至500秒，在IBMA中，觀察到填充係數秒之一事件。最後，全部粒子呈現透明。

當現場浸漬之粒子曝露於UV光(亦可在一顯微鏡下(「現場」)完成)時，觀察到粒子內部內之「破裂」。此歸因於丙烯酸在固化之後之收縮(可高達10%)及後續丙烯酸自內部壁之分層，從而產生新散射孔隙。對於聚矽氧，收縮看似遠更小(百分之幾)且未觀察到破裂。

執行浸漬程序之一實施例，其由以下步驟組成：

1- 混合 ebecryl 150 或 IBMA/HDDA 之 80/20 混合物中之 QD(0.1 wt. %至1 wt. %)

2-添加0.5% wt irgacure (選用)

3-將1克之triosperl多孔性二氧化矽粒子添加至5克之QD丙烯酸混合物

4-溫和地攪拌/搖動達10分鐘

5-將QD丙烯酸多孔性二氧化矽粒子混合物施覆於一過濾器上，該過濾器放置於一布赫納漏斗上

6-將真空施用於漏斗達1分鐘至10分鐘

7-運用乙醇、庚烷、甲苯或另一溶劑沖洗過濾器上之多孔性二氧化矽粒子(選用)

8-自過濾器移除粉末

9-在N₂流下將粉末散佈在一玻璃板或小瓶上方且運用UV固化

10-將經固化粉末分散在甲苯中且施加一超音波處理

11-移除甲苯，導致經浸漬粉末

其中，根據步驟1至9(但無步驟7浸漬及固化)0.1% wt QD及0.5 % wt. PI(光起始劑)。

在一進一步實例中，根據步驟1至11(無步驟7)浸漬 Trisoperl 粒子。在此情況中，在IBMA/HDDA(5g)(其中添加有1克之多孔性二氧化矽粒子及0.5% wt光起始劑(irgacure))中製成晶體叢(晶體叢) QD在庚烷中之一0.1% wt分散液。在過濾之後，在N₂流中運用UV光固化粉末達10分鐘。此導致一黏性粉末，藉由將該黏性粉末分散在甲苯中且給予其以一1分鐘US處理而將使其轉換為個別多孔性二氧化矽粒子之一鬆散粉末。移除甲苯且將粒子施覆於一玻璃圓盤上以在顯微鏡下進行現場研究。當使此等多孔性二氧化矽粒子與Ebecryl接觸時，粒子不展示再填充，而是瞬間透明。此外，一些粒子展現一棕色色彩及破

裂，此指示粒子內之丙烯酸被固化，且未再次再填充。此藉由以下事實說明，經良好浸漬及固化之多孔性二氧化矽粒子將具有不容許運用 ebecryl 之一(快速)第二填充之堵塞孔隙。然而，有時觀察到可運用甲苯再填充此等堵塞孔隙，鑒於其黏度此係不足為奇的。

螢光顯微鏡影像(圖3)展示此等粒子展示亮 QD 發射。此處，運用 IBMA/HDDA 中之 0.1% wt QD 浸漬 Trisoperl 多孔性二氧化矽粒子。固化多孔性二氧化矽粒子且在甲苯中給予一超音波處理，在此之後在添加一 Ebecryl 小滴之一玻璃板上將其等散佈開。

測試不同二氧化矽粒子對用於製造發光材料之本程序之適合性。下文表2中給出一非窮舉性清單：

表2：用於實驗中的一些二氧化矽粒子之清單

粒子大小(μm)	孔隙大小(nm)
類型1 30-70	100-450
類型2 約30	約160
類型3 約30	150-200

特定言之，類型3係非常球形粒子(圓度超過0.95)，此有利於將以塗層施覆於粒子上(若須要)。

在 N_2 流下執行量子點填充粒子多孔性發光材料之穩定性量測。顯然多孔性二氧化矽粒子中 QD 之穩定性非常類似於直接分散在 IBMA/HDDA 而無多孔性粒子之相同商用基於 QD 之奈米粒子。然而，本發光材料易於處置，可用於當前最先進技術塗佈程序或基質分散程序中，且無需無氧及/或無水環境。亦顯然，孔隙中 QD 之量子效率大約與原始量子點之量子效率相同乃至與原始量子點之量子效率相同。

汞壓孔率測定法用以判定在浸漬步驟之後二氧化矽粒子之孔隙所填充之程度。首先，判定無任何處理之 Trisoperl 粒子具有 $1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$ 之一特定孔隙體積之粉末。其次，在無一溶劑洗滌步驟(步驟7)

之情況下，判定Ebecryl及IBMA/HDDA填充之Trisoperl粒子之特定孔隙體積分別係 $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Ebecryl) 及 $0.00 \text{ cm}^3/\text{g}$ (未偵測到)(IBMA/HDDA)。此確認Trisoperl粒子幾乎完全充滿經固化丙烯酸墨水。

使用上文描述之浸漬方法(使用布赫納漏斗)，隨後在經浸漬粒子周圍施覆一ALD塗層。在一些實驗中，該塗層包括50 nm之氧化鋁。運用ALD塗層，可改良QD在空氣中之穩定性(相對於無一塗層之經浸漬粒子)。運用ALD塗層，展示QD在空氣中之穩定性類似於在氮中之穩定性，此展示成功施覆ALD塗層，且使水/空氣保持在經浸漬粒子外部。下文進一步詳細描述該等實驗。

實例1 製備經浸漬粒子

如下浸漬Trisoperl粒子：將1克之晶體叢QD在庚烷中之5% wt分散液添加至IBMA/HDDA(5g)。此導致QD在IBMA/HDDA(1克之PSP已添加至IBMA/HDDA)中之一1 % wt分散液及0.5 % wt光起始劑(irgacure 184)。將粉末-丙烯酸混合物放在一布赫納漏斗上，且在套手工作箱中過濾達幾分鐘。在過濾之後，在套手工作箱中運用UV光固化粉末達4分鐘。此導致一黏性粉末，藉由在一封閉小瓶中(因此不與周邊空氣接觸)將該黏性粉末分散在甲苯中且給予其以一15分鐘US處理而將其轉換為個別PSP之一鬆散粉末。接著，在套手工作箱中藉由傾析移除甲苯，其後接著幾小時之抽空以移除全部甲苯。FTIR量測展示丙烯酸具有一95%轉換率，此意謂丙烯酸之一幾乎完全固化。將此等粒子之一子集混合至ebecryl 150中以進行QE及穩定性量測。對於兩個不同浸漬實驗，此等QD之QE係量測為51%及52%。無浸漬情況下，HDDA/IBMA中QD之QE係量測為處於69%。此意謂在浸漬、固化及引入至一第二基質之後，QE存在一損耗。此降低之原因不明，但可能係歸因於額外處理步驟。表3中總結QE資料。

實例2 經浸漬PSP上之電漿增強型ALD

在矽晶圓上方將50 mg之經浸漬PSP(反應物1)散佈開(在套手工作箱外)且將其插入至一ASM雙室ALD系統之Emerald室(對於電漿增強型ALD)中。在100℃下使用TMA(三甲基鋁)及O₂作為反應性氣體而使用電漿增強型ALD程序施覆一50 nm氧化鋁層。在沈積之後，收穫粉末且將其混合至Ebecryl 150(具有1% wt irgacure 184)中以製成一第二基質中之經ALD塗佈之PSP之固化膜。如上文在實例1中描述，除IBMA/HDDA(無浸漬)中之清晰QD之膜之外，亦製成無ALD之相同浸漬PSP之參考樣本。在全部情況中，由一100 μm丙烯酸層組成之樣本介於兩個玻璃板中間。使用電漿增強型ALD ALD塗佈之PSP(自此之後稱作樣本ALD-a)之QE具有50%之一QE，其與ALD塗佈之前之QE相同(反應物1,52%)。ALD塗層因此對QD之QE(幾乎)不具影響。

表3：各種膜上之QE資料之概述

描述	ALD	PL	QE (%)
IBMA/HDDA中之QD (未浸漬)		無ALD	69
IBMA/HDDA中之QD	經浸漬PSP-反應物1	無ALD	52
IBMA/HDDA中之QD	經浸漬PSP-反應物2	無ALD	51
ALD -a塗佈PSP反應物1	在100°C下電漿		50
ALD -b塗佈PSP反應物1	在150 °C下熱		31
ALD -c塗佈PSP反應物2	在100 °C下熱		33

QE相對較低。此係歸因於商用QD材料配合一相對較低初始QE使用之事實。當應用以更佳品質之QD時，遠更高QE係可能的，但該等QD商業上不容易大規模地可用。

來自ALD-a之經ALD塗佈之粒子用以進行SEM中之截面積研究。圖5a展示具有ALD-a塗層之PSP之一SEM影像。在製備之研磨面(截面)中，粒子之一些者完全嵌入於環氧樹脂載劑中。因此該等影像提供粒

子上之一3D視圖，其中可識別3個不同區域。此外，此等粒子使用選定區域EDX提供分析該等粒子之塗層之可能性。第一區域係PSP之內部(例如，在光譜7之位置處)，其中可清楚識別多孔性結構。亦展示在位置「光譜7」處記錄之EDX，其中僅可觀察到矽而無鋁。第二區域係PSP之外部，其中呈現一更密緻二氧化矽外殼(自此之後稱作「蛋殼」)。自此等粒子PSP已知其等在粒子周圍具有一密緻二氧化矽外殼，惟一些「填充開口」(亦參見附錄中之SEM影像)除外。在此區域(光譜5)處記錄之一EDX光譜實際上僅展示矽。可識別之第三區域係「蛋殼」頂部上之一額外薄層，其係藉由ALD施覆之氧化鋁層。在此位置(光譜4)處記錄之EDX光譜清楚展示實際上存在鋁，確認ALD塗層已導致氧化鋁在粒子之外殼上之沈積。在SEM影像中，可見此第二層非常保形。在頂部部分處(在光譜5之位置處)二氧化矽蛋殼曝露之事實係歸因於所施加以製成截面之研磨(研磨面之製備)。

自SEM影像及EDX，顯然氧化鋁塗層相當保形且亦覆蓋填充開口。然而，SEM可無法非常定量地判定藉由氧化鋁之精確覆蓋範圍，且亦可無法提供至何種程度可同樣良好塗佈全部粒子之統計資訊。XPS(X射線光譜術)係一種探測基板之幾nm外之元素組合物之技術。表4中概述電漿增強型ALD塗佈之粒子(ALD-a)上之XPS之一分析，其中與一未塗佈PSP(無ALD反應物1)作出一比較。未塗佈粒子僅展示矽及來自QD之一些Cd、Zn及Se。有機材料可能源自來自基板之污染物或曝露於外部之丙烯酸。相比之下，ALD塗佈之粒子主要顯示氧化鋁作為無機塗層，且最重要的係未偵測到矽。由於此量測中矽之偵測極限係~ 0.1 %，故斷定表面之至少99%已塗佈有氧化鋁。

表4：樣本ALD-a及一blanc(無ALD塗層)上之XPS量測之概述。數字給出原子重量%，且加總高達~100 %：

Al 2p C 1s Cd 3d O 1s Se 3p3 Si 2p Zn 2p3

峰值	74.2	284.8				103.5	
呈現為	Al ₂ O ₃	org				SiO ₂	
Blanc	-	46	0.5	39	0.3	14	0.81
ALD-a	22	32	-	47	-	-	0.03

由於ALD塗層經施覆以改良QD在空氣中之穩定性，故在浸漬之前及浸漬之後且具有及不具有ALD塗層量測光致發光穩定性。全部量測係在10W/cm²藍色通量(使用一450 nm藍色雷射)及100°C溫度之相同條件下執行。在~ 5000秒之後再此等量測中可見之快速降低係歸因於溫度自25°C上升至100°C；熱淬滅引起PL強度之一快速降低。

圖 6a 展示無浸漬(69%之 QE)及有浸漬(反應物 1,52%之 QE)之 IBMA/HDDA 中 QD 之參考樣本之穩定性曲線。首先在氮之一流中量測樣本，其中 100 μm QD 膜靜止夾置於兩個玻璃板之間以避免水/空氣至樣本中之任何擴散。曲線展示相當類似的行為，分別具有在 1.3E-6 及 1.5E-6 s⁻¹ 之~ 250.000 秒之後之一衰退率。在此等條件下之此衰退對於商用 QD 及 IBMA/HDDA 丙烯酸酯此組合非常典型。結果展示浸漬程序因而對 QD PL 穩定性不具影響。最初兩個曲線之間存在一可見差異；曲線 3 展示比曲線 1 更為光增亮(photobrightening)。光增亮係對於 QD 頻繁觀察到之一現象，尚未良好理解該現象且其亦超出本發明之範疇。因此，將不進一步詳述此光增亮效應。

當在空氣中量測兩個樣本時(其中移除頂部玻璃板以容許水/空氣快速到達雷射光點)，該等樣本展示衰退率之一急劇增加。於無浸漬之樣本相比，經浸漬樣本表現稍佳，此可歸因於水/空氣至二氧化矽粒子中之較長擴散長度。

圖 6b 展示無 ALD 之經浸漬樣本在 N₂ 及空氣中之相同穩定性曲線，及另外具有電漿增強型 ALD 塗層之經浸漬樣本(樣本 ALD-a)之穩定性曲線。首先，在 N₂ 氣氛中，觀察到經浸漬樣本之穩定性不受 ALD

塗層影響；在250.000秒之後，其展示 $1.4\text{E}-6 \text{ s}^{-1}$ 之一非常類似衰退率。螢光顯微鏡展示總浸漬球體發光：不存在藉由沈積程序引起之「死皮(dead skin)」。最重要的係，當在空氣中量測時，觀察到ALD塗佈與未塗佈樣本之間之穩定性之一清楚差異。ALD塗佈樣本在空氣中展示非常類似於在 N_2 中之一衰退率(再次 $1.4\text{E}-6$)。 N_2 及空氣中之衰退率如此類似之事實為ALD塗層可非常有效地使水/空氣保持在二氧化矽粒子外部提供證據。

實例3 經浸漬PSP上在 150°C 下之熱ALD

在矽晶圓上(套手工作箱外部)散佈開30 mg之經浸漬PSP(反應物1)，且將其插入至一ASM雙室ALD系統之Pulsar室(對於熱ALD)中。在 150°C 下使用TMA(三甲基鋁)及 O_3 作為反應性氣體而使用熱ALD施覆一50 nm氧化鋁層。在沈積之後，收穫粉末且將其混合至Ebecryl 150(具有1% wt irgacure 184)中以製成一第二基質中之ALD塗佈PSP之固化膜。在 150°C 下使用熱ALD ALD塗佈之PSP之QE(自此之後稱作樣本ALD-b)具有31%之一QE，與ALD塗佈之前(反應物1，52%之QE)相比，該QE係20%之一降低。

來自ALD-b之ALD塗佈粒子之一小部分用以製成截面且在SEM中研究。圖7a展示具有ALD-b塗層之PSP之一SEM影像。在製備研磨面(截面)中，粒子之一些者未完全嵌入於環氧樹脂載劑中。因此，影像提供粒子上之一3D視圖，其中可識別3個不同區域。此外，此等粒子使用選定區域EDX提供分析粒子之塗層之可能性。第一區域係PSP之內部(在光譜3(S3)之位置處)(圖7d)，其中可清楚識別多孔性結構。亦展示在位置「光譜3」處記錄之EDX，其中僅可觀察到矽而無鋁。第二區域係PSP之外部，其中呈現一更密緻二氧化矽外殼(稱作「蛋殼」)。自此等粒子PSP已知其等在粒子周圍具有一密緻二氧化矽外殼，惟一些「填充開口」除外(亦參見附錄中之SEM影像)。在此區域

(光譜2；S2(圖7c))處記錄之一EDX光譜實際上僅展示矽。可識別之第三區域係「蛋殼」頂部上之額外薄層，其係藉由ALD施覆至氧化鋁層。在此位置(光譜1；S1(圖7b))處記錄之EDX光譜清楚展示實際上存在鋁，確認ALD塗層已導致鋁在粒子之外殼上之沈積。在SEM影像中，可見此鋁層非常保形。二氧化矽蛋殼在頂部部分處(在光譜2(S2)之位置處)曝露之事實係歸因於所施加以製成截面之研磨(研磨面之製備)。

如上文所提及，PSP由一密緻「蛋殼」覆蓋，且每粒子具有幾個所謂的填充開口，此容許藉由QD丙烯酸墨水浸漬粒子。為確保PSP之一完全密封，亦需要填充開口塗佈有氧化鋁。圖8a至圖8b展示未塗佈有ALD之PSP(圖8a，PSP反應物1)及塗佈有熱ALD之PSP(圖8b，ALD-b)之此等填充開口的SEM影像。未塗佈PSP清楚展示蛋殼(亮環)在此開口處係不連續的(在SEM中，一亮外觀反映一高密度之無機材料)。ALD塗佈樣本展示填充開口已藉由氧化鋁塗佈，且氧化鋁實際上突出至孔隙中。已知ALD塗層可非常保形，此係因為分子前驅物可擴散/滲透至小孔隙(此處諸如200 nm孔隙)中。為此，填充開口之此多孔性區域中之總體氧化鋁沈積可能高於蛋殼之頂部(該頂部相當平滑)，與蛋殼周圍之塗層相比，此可藉由填充開口相對「較厚」較亮的外觀而定性地認知。預期藉由ALD塗層填充此等孔隙之開口有益於獲得一良好密封的PSP。

實例4 在100°C下在經浸漬PSP上之熱ALD

在矽晶圓上方(套手工作箱外部)散佈開100 mg之經浸漬PSP(反應物2)，且將其插入至一ASM雙室ALD系統之Pulsar室(對於熱ALD)中。在150°C下使用TMA(三甲基鋁)及O₃作為反應性氣體而使用熱ALD施覆一50 nm氧化鋁層。在沈積之後，收穫粉末且將其混合至Ebecryl 150(具有0.5% wt irgacure 184)中以製成一第二基質中之ALD

塗佈PSP之固化膜。使用熱ALD ALD塗佈之PSP之QE(自此之後稱作樣本ALD-c)具有33%之一QE，與ALD塗佈之前(反應物2，51%)相比，該QE係20%之一降低。此實例及先前實例展示熱ALD引起QE之一實質降低，此無法僅歸因於溫度，此係因為ALD-a(電漿增強型)亦係在100°C下執行。用於熱ALD之臭氧可係QE降低之原因，但此未進一步研究。

自實例3之edx，未斷定氧化鋁塗層係100%保形，亦未給出全部粒子之統計資訊。在100°C下熱增強型ALD塗佈粒子上XPS之一分析(ALD-c之一duplo實驗)展示在氧化鋁沈積之後不可再觀察到二氧化矽。斷定電漿增強型及熱ALD兩者能夠運用至少99%覆蓋範圍保形塗佈此等多孔性二氧化矽粒子之表面。

由於ALD塗層係施覆以改良QD在空氣中之穩定性，故在浸漬之前及浸漬之後且具有及不具有ALD塗層量測光致發光穩定性。全部量測係在10W/cm²藍色通量(使用一450 nm藍色雷射)及100°C溫度之相同條件下執行。

實例2中論述經浸漬樣本之穩定性對未浸漬樣本之穩定性，且展示浸漬對QD PL在N₂中之穩定性不具有影響。然而，在空氣中，對於兩種情況觀察到一急劇衰退。圖6c概述具有ALD塗層之經浸漬PSP(反應物1，亦展示於實例2中)及具有熱ALD塗層之經浸漬PSP(ALD-c)之結果。圖6c中之曲線3展示QD之PL穩定性不受ALD塗層影響，此係因為其與無ALD塗層(曲線1)相比係非常類似的。此外，清楚具有ALD塗層之樣本在N₂中在250.000秒後展示與在空氣中非常類似之一衰退率(分別1.3E-6及1.9E-6 s⁻¹)，然而非ALD樣本在空氣中展示比在氮中遠差之穩定性。再者，斷定一熱ALD塗層使水/空氣保持在多孔性二氧化矽粒子外部係非常有效的。

圖6b及圖6c展示「經浸漬ALD-a/c，空氣」之曲線(在兩個圖中為

曲線3)，其等事實上分別係與「經浸漬ALD-a/c，N₂」相同之圖表中指示之相同樣本隨時間之一延續。僅起始點再次處於0秒。注意，N₂-曲線(曲線3)之端強度大約等於空氣-曲線(曲線4)之此等起始強度。此亦係空氣曲線未展示上述光增亮之原因。圖6d展示曲線(曲線4)「經浸漬ALD-c，空氣」，其係在經浸漬ALD粒子在空氣條件下直接經受光致發光量測之後獲得(因此無在N₂下之作為時間之一函數之PL之一較早量測)。此處，再次感知初始光增亮。

如上文所指示，亦斷定一熱ALD塗層使水/空氣保持在多孔性二氧化矽粒子外係非常有效的。因此，將氧化鋁ALD塗層施覆至粒子多孔性無機材料以容許在塗佈之後藉由EDX對外殼之一良好分析(與二氧化矽粒子上之二氧化矽塗層相比，二氧化矽粒子上之氧化鋁塗層可更容易分析)。然而，可藉由一精確相同ALD程序施覆二氧化矽塗層。

HR-SEM影像亦展示粒子之外部上幾乎無任何丙烯酸樹脂污染物。外殼及ALD塗層相當平滑。此處，已使用一固定ALD塗佈技術(在一晶圓上塗佈粉末)，其已給出非常有前景結果。使用(例如)流體床ALD之粉末塗佈應(若無更佳結果)至少給出類似結果。此外，粉末塗佈ALD亦應能夠塗佈大量的粉末。該領域中已知多克粉末反應物之塗佈。

注意，本發明不限於藉由ALD程序獲得核心上之塗層(或外殼)。亦可應用其他程序。

實例5：運用低分子量聚矽氧例示性浸漬Trisoperl粒子

如PCT/IB2013/059577中描述般以聚氧烷配位基改質來自晶體叢之商用QD，該案以引用的方式併入本文中。所使用之配位基係在支鏈中具有胺官能基之一5000 Mw聚氧烷分子(AB109373，黏度~ 100 cSt.)，其中在配位基交換之前首先將胺基團轉換為羧酸(如

PCT/IB2013/059577中描述)。配位基透過羧酸結合至QD表面，且矽氧烷配位基使得QD易混合至低分子量聚氧烷(低於100 cSt.)中。

在配位基交換之後，藉由將1 ml庚烷及2 ml之乙醇添加至500 μ l之QD配位基混合物(~ 1% wt QD)而純化QD一次。QD小球再分散在250 μ l庚烷中(因此2% wt QD)。將250 μ l庚烷中經純化QD添加至0.5克AB109380(25-35%甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物；黏度25-35 cSt.)中。此給出一透明混合物(不可能無矽氧烷配位基)。

將4 μ l之二甲苯中之鉑催化劑之經100次稀釋溶液(AB146697(鉑-二乙烯四甲基二矽氧烷混合物；(2.1-2.4%Pt))添加至2克之AB109356(聚二甲基矽氧烷,乙烯二甲基矽氧基封端；黏度100 cSt.)。QD-AB109380混合物及Pt-109356經組合及有力地攪拌達幾分鐘，導致一清楚及透明可固化QD-聚矽氧混合物(0.2% wt QD)。

將0.5克之triosperl粒子添加至該混合物，且混合達1分鐘以容許浸漬。將QD-聚矽氧-triosperl混合物放在布赫納漏斗上過濾且抽空達5分鐘。以此方式，移除過量的QD-聚矽氧液體，且布赫納漏斗上剩餘相當乾燥但稍黏性的粉末。在顯微鏡下研究所得經浸漬粉末，且自亮場影像斷定粒子適當浸漬有QD-聚矽氧液體(無一黑色但光亮外觀)。在螢光顯微鏡中，觀察到來自經浸漬粒子之亮外觀。

接著，固化浸漬有QD-聚矽氧混合物之triosperl粒子。可觀察到在5分鐘固化之後，亮場影像中之光亮外觀部分消失，且在90分鐘固化之後，其完全消失。在90分鐘固化之後，粒子具有一黑色外觀，此係歸因於在固化之後聚矽氧之收縮(與高分子量聚矽氧相比，此對於低分子量聚矽氧更明顯)，此導致孔隙內之「破裂」。破裂引起光之散射，給出黑色外觀(對於丙烯酸酯填充粒子亦觀察到)。

最後，使經固化經浸漬triosperl粒子混合至甲苯中且聲振達2分鐘。超音波處理因此粒子再聚結成經浸漬粒子在甲苯中之一精細分散

液。在超音波處理之後，粒子被引入至Ebecryl 150(一高黏度丙烯酸酯)中。經固化經浸漬triosperl粒子之亮場顯微鏡影像展現一黑色外觀(該黑色外觀保持)。換言之，未觀察到多孔性粒子之再填充(此引起粒子變為非散射)。對於未浸漬粒子，在數十秒內觀察到再填充。對於聚矽氧浸漬之粒子並非此情況。

經浸漬及經固化triosperl之螢光顯微鏡針對全部粒子展示粒子之均勻發光。總結而言，亦展示triosperl粒子可浸漬有一可固化QD-聚矽氧混合物，可固化且可運用超音波處理在甲苯中洗滌，從而導致一精細去聚結(de-agglomerated)之粉末。

AB109356係指聚二甲基矽氧烷,乙烯二甲基矽氧基封端；黏度100 cSt；AB109380係指25-35%甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物；黏度25-35 cSt；AB146697係指二甲苯中之鉑-二乙烯四甲基二矽氧烷混合物；(2.1-2.4%Pt)。此等化學物可購自ABCR。

【符號說明】

1	照明裝置
2	發光材料/發光材料粒子/粒子發光材料
5	照明裝置光
10	光源
11	光/光源光
17	發光二極體(LED)晶粒
20	第一粒子/粒子/發光材料粒子
21	多孔性無機材料核心/多孔性核心/無機核心
22	孔隙
100	波長轉換器/光轉換器
110	聚合材料/第一聚合材料
111	可固化或可聚合前驅物

120	量子點
121	可見發光量子點光
150	第二發光材料
151	發光/選用第二發光材料光
170	模組
171	壁
172	腔
173	透射窗
220	囊封
320	多層塗層/外殼
321	第一層/單一層
322	第二層
420	基質/透光固體基質
711	液體



I655268

發明摘要

※ 申請案號：103110535

※ 申請日：103/03/20

※IPC 分類：

C09K 11/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

H01L 33/50 (2010.01)

H01L 51/50 (2006.01)

【發明名稱】

用於生產發光材料之程序、波長轉換器及發光裝置

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF A LUMINESCENT
MATERIAL, WAVELENGTH CONVERTER, AND LIGHTING
DEVICE

【中文】

本發明提供一種用於生產包括具有一多孔性無機材料核心之粒子，尤其是實質上球形粒子之一(粒子)發光材料之程序，該多孔性無機材料核心具有至少部分填充有具有嵌入於其中之發光量子點之一聚合材料之孔隙，尤其是大孔隙，其中該程序包括(i)運用包括該聚合材料之該等發光量子點及一可固化或可聚合前驅物之一第一液體(「墨水」)浸漬具有孔隙之一粒子多孔性無機材料之該等粒子，以提供至少部分填充有該等發光量子點及可固化或可聚合前驅物之孔隙；及(ii)固化或聚合該多孔性材料之孔隙內之該可固化或可聚合前驅物以及藉此獲得之一產品。

【英文】

The invention provides a process for the production of a (particulate) luminescent material comprising particles, especially substantially spherical particles, having a porous inorganic material core with pores, especially macro pores, which are at least partly filled with a polymeric material with luminescent quantum dots embedded therein, wherein the process comprises (i) impregnating the particles of a particulate porous inorganic material with pores with a first liquid ("ink") comprising the luminescent quantum dots and a curable or polymerizable precursor of the polymeric material, to provide pores that are at least partly filled with said luminescent quantum dots and curable or polymerizable precursor; and (ii) curing or polymerizing the curable or polymerizable precursor within pores of the porous material, as well as a product obtainable thereby.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1c ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|-----|----------------------|
| 20 | 第一粒子/粒子/發光材料粒子 |
| 21 | 多孔性無機材料核心/多孔性核心/無機核心 |
| 100 | 波長轉換器/光轉換器 |
| 150 | 第二發光材料 |
| 220 | 囊封 |
| 320 | 多層塗層/外殼 |
| 420 | 基質/透光固體基質 |

【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. 一種用於生產包括具有一多孔性無機材料核心(21)之粒子(20)之一發光材料(2)之程序，該多孔性無機材料核心(21)具有至少部分填充有具有嵌入於其中之發光量子點(120)之一聚合材料(110)之孔隙(22)，其中該程序包括：

運用包括該等發光量子點(120)及該聚合材料(110)之一可固化或可聚合前驅物(111)之一第一液體(711)浸漬(impregnating)具有該多孔性無機材料核心(21)之該等粒子(20)，以提供至少部分填充有該等發光量子點(120)及可固化或可聚合前驅物(111)之孔隙(22)；及

固化或聚合該多孔性無機材料之孔隙(22)內之該可固化或可聚合前驅物(111)。

2. 如請求項1之程序，其中在固化或聚合之前但在浸漬該等粒子(20)之後，使該等經浸漬粒子與可能剩餘第一液體分離。
3. 如請求項1或2之程序，其中該多孔性無機材料之該等孔隙(22)係疏水的。
4. 如請求項1或2之程序，其中該等粒子(20)具有在1 μm 至500 μm 之範圍中之粒子大小(ps)，其中該多孔性無機材料包括多孔性二氧化矽、多孔性氧化鋁、多孔性玻璃、多孔性氧化鋯及多孔性氧化鈦之一或多者，其中該等孔隙(22)具有在0.1 μm 至10 μm 之範圍中之平均孔隙大小(dp)，且其中該前驅物(111)包括一可固化丙烯酸酯或聚矽氧。
5. 如請求項1或2之程序，其中該程序進一步包括將一囊封(220)施覆至在固化或聚合之後獲得之該等粒子(20)。
6. 如請求項5之程序，其中該程序包括藉由運用選自由含矽氧化

物、含鋁氧化物、含銦氧化物、玻璃、含鈦氧化物、含鉛氧化物及含鉕氧化物組成之群組之一無機塗層至少部分塗佈該等粒子(20)而提供該囊封(220)。

7. 如請求項5之程序，其中該程序包括藉由多層塗佈該等粒子(20)而提供該囊封(220)，其中因此獲得之多層塗層(320)包括一有機聚合物塗層及一無機塗層，或選自含矽氧化物、含鋁氧化物、含銦氧化物、玻璃、含鈦氧化物、含鉛氧化物及含鉕氧化物之該群組之至少兩個塗層。
8. 如請求項5之程序，其中該程序包括藉由原子層沈積(ALD)至少部分塗佈該等粒子(20)而提供該囊封(220)。
9. 如請求項5之程序，其中該程序包括以下之一或多者：(i)藉由將該等粒子嵌入於一透光固體基質(420)中而提供該囊封(220)，及(ii)藉由至少部分塗佈該等粒子且隨後將該等粒子嵌入於一透光固體基質(420)中而提供該囊封(220)。
10. 一種包括一透光固體基質(matrix, 420)之波長轉換器(100)，該透光固體基質(420)具有嵌入於其中之可根據請求項1至9中任一項之程序獲得之發光材料(2)。
11. 如請求項10之波長轉換器(100)，其進一步包括一第二發光材料(150)。
12. 一種發光裝置(1)，其包括：
 - 一光源(10)，其經組態以產生光源光(11)，
 - 可藉由根據請求項1至9中任一項之程序獲得之發光材料(2)，其中該發光材料(2)經組態以將該光源光(11)之至少部分轉換為可見發光量子點光(121)。
13. 如請求項12之發光裝置(1)，其中該等發光量子點(120)係選自由核心-外殼量子點組成之群組，其中該核心選自由以下各者組成

之群組：CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe、GaN、GaP、GaAs、AlN、AlP、AlAs、InN、InP、InGaP、InAs、GaNP、GaNAs、GaPAs、AlNP、AlNAs、AlPAs、InNP、InNAs、InPAs、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlPAs、GaInNP、GaInNAs、GaInPAs、InAlNP、InAlNAs及InAlPAs奈米粒子。

14. 如請求項12或13之發光裝置(1)，其包括配置於距該光源(10)一零或非零距離(d)處之根據請求項10或11之波長轉換器(100)，其中該照明裝置(1)進一步包括一第二發光材料(150)，其中與該等發光量子點(120)相比，在光(11)之激發下之該第二發光材料(150)具有發光之另一波長分佈。