

公告本**發明專利說明書**

101年9月9日修正替換頁

中文說明書替換頁(101年9月)

(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：094117823

※ 申請日期：94.5.31

※IPC 分類：C08J 7/04, H01L 23/28

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米結構之沉積後包封：併入該包封體之組成物、裝置及系統
 POST-DEPOSITION ENCAPSULATION OF NANOSTRUCTURES :
 COMPOSITIONS, DEVICES AND SYSTEMS INCORPORATING SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商桑迪士克股份有限公司/SANDISK CORPORATION

代表人：(中文/英文)

瑪麗琳 葛勞班斯柯李/GLAUBENSKLEE, MARILYN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州謬佩塔斯市麥卡錫大道601號

601 MCCARTHY BOULEVARD, MILPITAS, CA 95035, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國/USA

三、發明人：(共 14 人)

姓名：(中文/英文)

1.懷特佛德 傑佛瑞 A./WHITEFORD, JEFFERY A.

2.巴瑞威 雷特/BREWER, RHETT

3.布瑞堤 米海/BURETEA, MIHAI

4.陳堅/CHEN, JIAN

5.克魯登 凱倫 C./CRUDEN, KAREN CHU

6.段向峰/DUAN, XIANGFENG

7.費里曼 威廉 P./FREEMAN, WILLIAM P.

8.海德 大衛/HEALD, DAVID

9.黎恩 法蘭西斯可/LEON, FRANCISCO

10.劉超/LIU, CHAO

11.麥瑟 安德烈/MEISEL, ANDREAS

12.明谷/MIN, KYU S.

13.帕斯 J. 瓦勒斯/PARCE, J. WALLACE

14.薛爾 艾利克/SCHER, ERIK

國籍：(中文/英文)

1.-3.5.7.-9.12.-14.美國/USA

4.6.10. 中國/China

11.德國/Germany

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；2004,06,08; 60/578,236

2. 美國；2004,11,30; 60/632,570

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種使用來製備個別經塗佈的奈米結構之配位基組成物，和該經塗佈的奈米結構它們本身及併入其之裝置。本發明亦提供一種在奈米結構上沉積後形成外殼及能可逆地改質奈米結構的方法。本發明之配位基及經塗佈的奈米結構對緊密填充之奈米結構組成物特別有用，其可具有經改良的量子侷限及/或可減少在奈米結構間之串音。

六、英文發明摘要：

Ligand compositions for use in preparing discrete coated nanostructures are provided, as well as the coated nanostructures themselves and devices incorporating same. Methods for post-deposition shell formation on a nanostructure and for reversibly modifying nanostructures are also provided. The ligands and coated nanostructures of the present invention are particularly useful for close packed nanostructure compositions, which can have improved quantum confinement and/or reduced cross-talk between nanostructures.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

相互參照的相關申請案

此申請案為一非暫時用途的專利申請案，其主張下列

5 先前暫時專利申請案之優先權及利益：2004年6月8日，由傑弗瑞(Jeffery)A.白福特(Whiteford)等人所提出的USSN 60/578,236，發表命名“奈米結晶之沉積後包封：併入該包封體之組成物、裝置及系統”；及2004年11月30日，由傑弗瑞A.白福特等人所提出的USSN 60/632,570，發表命名“奈

10 米結構之沉積後包封：併入該包封體之組成物、裝置及系統”，其每篇之全文皆以參考之方式併於本文而用於全部目的。

發明領域

本發明之領域主要關於奈米科技。更特別的是，本發

15 明涉及一包含個別經塗佈的奈米結構之組成物、裝置及方法。

【先前技術】

發明背景

各別的奈米結構和已埋入其它材料而形成一奈米組件

20 材料的那些組成物具有許多有前途的應用，包括利用其光學及電子性質之應用。特別有用的應用之一為將其使用在以奈米組件為基礎的記憶體之區域中，其中該奈米結構允許有高電荷儲存密度。

在可獲得能用來製備奈米結構的合成方法當中，通常

會使用由上往下圖案化的方法(諸如化學氣相沉積(CVD)或分子束磊晶(MBE))來產生核心及核心：外殼奈米結構。這些方法典型會產生大及/或混亂及/或低填充密度的奈米粒子，且其需要高成本(高溫、高真空)的加工步驟。亦可使用

5 以溶液為基礎的合成來合成一半導體奈米結晶(核心或核心/外殼)，其更容易與以溶液為基礎的沉積方法(諸如旋轉塗佈法或其它蒸發方法)相容。例如，可利用溶液沉積技術來製備包含CdSe核心(或結晶核心)與ZnS外殼的奈米結構(例如，可參見穆瑞(Murray)等人(1993)之“幾乎單分散的

10 CdE(E=S、Se、Te)半導體奈米結晶之合成及特徵”，J. Am. Chem. Soc. 115：8706-8715)。但是，利用這些及其它標準核殼型合成技術所產生之奈米結構典型不具有足夠的外殼厚度，而無法將足夠程度的電荷侷限在核心中來防止電荷擴散至位於第一奈米結構之數奈米內的其它奈米結構。

15 此外，利用化學自組織方法所合成的奈米結構典型會產生最經良好控制的形態及結晶尺寸，但是這些合成方法會產生一含有與之相關的其它有機及/或表面活性劑化合物之奈米結構。雖然該些有機污染物可在合成期間有用地提高溶解度及促進奈米結構之操控，但其會貪婪地與該奈

20 米結構表面結合，因此會抑制進一步操控新合成的奈米結構及/或將其整合進入裝置及終端應用中。

即使可將這些CdSe：ZnS架構製備成允許有高填充密度(例如，約 1×10^{12} /平方公分或較大)之直徑，ZnS外殼亦無法提供能讓奈米結構有效率地使用在微電子及光子裝置

(包括(但不限於)記憶體或電荷儲存裝置)中所需之足夠的量子侷限。

因此，在技藝中需要一可容易整合進入不同的製造方法中而不需進一步加工之個別經塗佈的奈米結構。較佳的是，該經塗佈的奈米結構可緊密地填充，同時可維持比標準CdSe/ZnS核心：外殼結構還大的量子侷限。本發明可滿足這些及其它需求，其可提供個別經塗佈的奈米結構、用來塗佈該個別的奈米結構之配位基、摻入該經塗佈的奈米結構之裝置及用來製備該經塗佈的奈米結構之方法。可在下列回顧中完全了解本發明。

【發明內容】

發明概要

下列一般種類的具體實施例之一會提供一個別經塗佈的奈米結構。該個別經塗佈的奈米結構包括一具有第一表面的各別奈米結構，及一與該各別奈米結構的第一表面結合之第一塗佈物。該第一塗佈物具有第一光學、電、物理或結構性質，且其能轉換成具有與第一塗佈物的光學、電、物理或結構性質之一或多種不同的第二塗佈物。在某些具體實施例中，該第一塗佈物將包封該奈米結構；在其它具體實施例中，該第一塗佈物會覆蓋一部分的奈米結構(例如，該奈米結構不與基板表面結合的部分)。在一個具體實施例中，該第二塗佈物的電性質為介電質性質；此具體實施例的典型第二塗佈物包括氧化矽、氧化硼及其組合。

可使用來製備本發明之個別經塗佈的組成物之奈米結

構包括(但不限於)奈米結晶、奈米點、奈米線、奈米棒、奈米管、多種奈米粒子(例如包括金屬、半導體或絕緣體奈米粒子)、金屬奈米粒子(諸如鈇、黃金、鉑、銀、鈦、鈮、鈷、錫、鋅、鎳、鐵或亞鐵酸鹽奈米粒子或這些之合金)、非晶相、結晶及多晶的無機或有機奈米粒子、及聚合物奈米粒子(諸如典型使用於組合的化學合成方法中那些，例如可從奔斯實驗室(Bangs Laboratories)(飛雪斯(Fishers)，IN)購得的那些)、奈米四腳體(nanotetrapod)、奈米三腳體(nanotripod)、奈米二腳體(nanobipod)、分支的奈米結構、分支的奈米結晶及分支的四腳體。在較佳的具體實施例中，該奈米結構包含球形、幾乎球形及/或等向的奈米粒子(諸如奈米點及/或量子點)。該經塗佈的奈米結構具有至少一維(例如，該經塗佈的奈米結構之直徑)少於約10奈米較佳，及其可選擇性少於約8奈米、5奈米或4奈米。在本發明的某些具體實施例中，該經塗佈的奈米結構之直徑在約2奈米至約6奈米之間，例如在2-4奈米之間。

可使用一數量的配位基組成物作為該奈米結構之塗佈物。在一個種類的具體實施例中，該第二塗佈物包括氧化物(例如， SiO_2)。在某些具體實施例中，該第一塗佈物具有一包含氧化矽籠型錯合物的第一組分，及一包含一或多個奈米結構黏結部分的第二組分。典型的奈米結構黏結部分包括膦酸鹽、亞磷酸鹽、羧酸鹽、磺酸鹽、亞磺酸鹽、胺、醇、醯胺及/或硫醇部分之經質子化或去質子化形式。較佳的奈米結構黏結部分包括膦酸鹽、亞磷酸鹽、羧酸鹽、磺

酸鹽及亞磺酸鹽的酯部分。典型來說，該奈米結構黏結部分會例如經由該籠的氧或矽原子而各自獨立地連結至該氧化矽籠型錯合物。

在某些具體實施例中，該經塗佈的奈米結構包括倍半矽氧烷倍半矽氧烷(silsesquioxanes)組成物作為該第一塗佈物。該倍半矽氧烷倍半矽氧烷可為一封閉的籠型結構或一部分開放的籠型結構。該氧化矽籠型錯合物(例如，倍半矽氧烷倍半矽氧烷)可選擇性衍生出一或多個硼、甲基、乙基、分支或直鏈含3至22(或更多)個碳原子之烷類或烯類、異丙基、異丁基、苯基、環戊基、環己基、環庚基、異辛基、降萘基及/或三甲基矽基、吸電子基團、供電子基團或其組合。在另一個具體實施例中，可在第一塗佈組成物中使用個別的矽酸鹽。可使用作為第一塗佈物的個別矽酸鹽之一為磷矽酸鹽。在硬化後，該氧化矽籠型錯合物第一塗佈物典型會轉換成包含氧化矽(例如， SiO_2)的第二堅硬塗佈物。

在本發明之組成物中所使用的塗佈物典型在其起始(即，轉換前或硬化前)狀態下具有第一性質，及在第二轉換後或硬化後之狀態下具有第二不同的性質。例如，對包含在轉換或硬化後具有不同電性質的塗佈物來說，該第一電性質可包括導電性，同時該第二電性質可為不導電性(或反之亦然)。同樣地，該材料在第一狀態下可為一電子導體或中性材料，同時該材料在第二狀態下可為一電洞導體。此外，對與光學性質相關的具體實施例來說，該第一及第二

光學性質可為不透明及透明(例如對可見光)。此外，該第一光學性質可包括在第一波長下的光吸收(或穿透或發射)，同時該第二光學性質包括在第二波長下的光吸收(或穿透或發射)。此外，對與結構性質相關的具體實施例來說，該材料在第一狀態下可為一可撓的分子，同時該第二狀態可包含一堅硬(多孔或固體)的外殼。在一個種類的具體實施例中，該第一物理性質包括溶解度(例如，在經選擇的溶劑中)，同時該第二電性質包括不導電性。該塗佈物之轉換可例如藉由施加熱及/或輻射而達成。

10 本發明亦提供一包含複數個個別經塗佈的奈米結構之陣列。在較佳的具體實施例中，該奈米結構成員顯現出具有密度大於約 1×10^{10} /平方公尺、大於約 1×10^{11} /平方公分，而大於約 1×10^{12} /平方公分更佳或甚至可大於約 1×10^{13} /平方公分。該奈米結構成員可選擇性與一基板(諸如矽晶圓)的表面結合。在15 某些具體實施例中，該奈米結構成員在與基板表面結合之前已被包封；然而在其它具體實施例中，該奈米結構成員的第一部分與一基板結合，及該奈米結構成員的第二部分與該第一塗佈物或第二塗佈物結合。該基板表面可選擇性包括一能與第二奈米結構黏結部分耦合的表面黏結配位基，20 例如，以與一部分的奈米結構表面結合。例如，在矽晶圓的實例中，矽烷部分將在該基板或表面上作用為黏結配位基。

包括複數個個別經塗佈的奈米結構之裝置可形成本發明之另一個特徵。可摻入本發明之個別經塗佈的奈米結構

之典型裝置包括(但不限於)電荷儲存裝置、記憶裝置(例如，快閃記憶裝置)及光生伏打裝置。

在另一個觀點中，本發明提供一種含經塗佈的奈米結構之組成物，其具有複數個奈米結構及一分隔開每個奈米結構成員之塗佈物。該塗佈物包括複數個已黏附至該奈米結構成員表面的奈米結構黏結部分；在該奈米結構黏結部分與該奈米結構成員的表面結合之後，該塗佈物可轉換成第二塗佈物(例如，一絕緣外殼；該第一塗佈物亦可選擇性絕緣)。該第二塗佈物或“外殼”可選擇性為一不可彎曲的結構，其可在毗連之奈米結構成員間提供一間隔(例如，經選擇或限定的距離，或堅硬的間隔)。例如，依所使用的塗佈物而定，所提供之經塗佈的奈米結構之直徑(或於填充的陣列中，在毗連之奈米結構間從中心至中心的距離)範圍可例如在約1至約100奈米之間，或可選擇性在約1奈米至約50奈米之間。在較佳的觀點中，想要較高的裝填密度，因此在奈米結構間之距離範圍可選擇性從約1奈米至約10奈米，約3奈米至約10奈米，在約2奈米至約6奈米之間更佳，例如，在約3至約5奈米或約2奈米至約4奈米之間。在某些觀點中，一能提供可接受的絕緣或塗佈厚度同時能保有高裝填密度之厚度較佳，該經塗佈的奈米結構之直徑範圍落在約2奈米至約6奈米內，或可選擇性約3.5奈米(或較少)。

在某些具體實施例中，該絕緣外殼可減少或防止在毗連或近側的奈米結構成員間，或在奈米結構與另一個毗連或近側的材料或基板間的(例如，橫向)電荷擴散或穿透。此

外，該外殼可減少或防止其它型式的穿透，諸如光或熱。
在一個種類的具體實施例中，該絕緣外殼可減少在奈米結構成員間之電荷擴散速率，藉此電子從一個奈米結構成員跳躍至另一個的平均時間可大於預定的時間長度(例如，大
5 於1毫秒、1秒、1分鐘、1小時、1天、1個月或甚至1年或更多)。

可使用在本發之明組成物中的奈米結構黏結部分包括(但不限於)一或多種膦酸鹽酯、膦酸、羧酸或酯、胺、膦、氧化膦、磺酸鹽、亞磺酸鹽、醇、環氧化合物、醯胺或硫
10 醇部分。可使用來形成該絕緣外殼的塗佈物可為有機、無機或有機/無機組成物的混雜體。在本發明的某些具體實施例中，該奈米結構黏結塗佈物包含一氧化矽籠型錯合物，諸如一或多種倍半矽氧烷或個別的矽酸鹽。

上述描述的具體實施例之全部特徵基本上同樣可應用
15 至這些相關聯的具體實施例；例如，關於奈米結構型式、奈米結構成員密度、與基板結合、包含在裝置中及/或其類似物。該組成物可選擇性包括一表面覆蓋組成物，例如，其之一可包括與該塗佈物或絕緣外殼相同的材料。

在進一步具體實施例中，本發明亦提供複數個包括堅
20 硬 SiO_2 外殼的個別奈米結構，其中該奈米結構成員：外殼架構之直徑(即，奈米結構成員與其外殼)少於約10奈米(或選擇性少於約8奈米、少於約6奈米、少於約4奈米或少於約3.5奈米)；及/或其中該奈米結構成員顯現出具有密度大於 1×10^{10} /平方公分，或選擇性大於約 1×10^{11} 平方公分，約

1×10¹²/平方公分，或甚至等於或大於約1×10¹³/平方公分。
該奈米結構成員可選擇性安排在陣列(例如整齊或混亂的
陣列)中。上述描述的具體實施例之全部特徵基本上同樣可
應用至這些相關聯的具體實施例；例如，關於奈米結構型
5 式、與基板結合、包含在裝置中、表面塗佈物及/或其類似
物。

本發明亦提供其中具有複數個個別經塗佈的奈米結構
之裝置、系統、組成物、薄膜及其類似物。可與本發明之
個別經塗佈的奈米結構一起使用的典型裝置之一為記憶裝
10 置，例如，快閃記憶裝置。在較佳的具體實施例中，該快
閃記憶裝置包括複數個包含堅硬SiO₂外殼之個別的奈米結
構，其中該奈米結構成員之直徑少於約6奈米，及其中該奈
米結構成員顯現出具有密度大於約1×10¹⁰/公分，或更佳的
密度為大於約1×10¹²/平方公分。其它典型的裝置包括電荷
15 儲存裝置及光生伏特裝置。

在進一步觀點中，本發明提供一種在奈米結構上沉積
後形成外殼的方法。該方法包括下列步驟：提供一或多種
具有與第一表面結合之配位基組成物的奈米結構，該配位
基組成物能轉換成堅硬外殼；及轉換或硬化該配位基組成
20 物及在該奈米結構的第一表面上產生該堅硬外殼，因此在
該配位基組成物沉積後形成該外殼。例如，該配位基組成
物可為於本文所描述的那些之任何一種。

該奈米結構可利用已在技藝中熟知的任何一種技術，
藉由合成一或多種奈米線、奈米棒、奈米管、分支的奈米

結構、分支的奈米結晶、奈米四腳體、奈米三腳體、奈米二腳體、奈米結晶、奈米點、量子點、奈米粒子或分支的四腳體(或其組合)而提供。對某些具體實施例來說，提供該一或多種奈米結構包括提供一具有至少一維少於10奈米，
5 少於約5奈米或在2-4奈米間或較小的半導體奈米結晶或金屬奈米結晶。

在一個種類的具體實施例中，該具有與第一表面結合之配位基組成物的奈米結構可藉由提供一或多種具有一或多種與該第一表面結合之表面活性劑的奈米結構，及讓該
10 表面活性劑與該配位基組成物交換而提供。該表面活性劑的交換步驟可利用不同程序來達成。例如，該表面活性劑(例如，羧酸、脂肪酸、膦及/或氧化膦)可經由“質量作用”效應來交換，其可藉由將該奈米結構懸浮或溶解在一有機溶劑中，及讓該懸浮的奈米結構與該配位基組成物結合，
15 因此讓在第一表面上的表面活性劑與該配位基組成物進行交換。可使用於此步驟的有機溶劑包括(但不限於)甲苯、氯仿、氯苯及其組合。此外，該表面活性劑可利用多種技術就地移除(例如，在沉積於基板上之後)，諸如可進行低溫有機汽提程序，接著使用反應性氧化物種(例如，藉由UV臭氧產生法、RF單原子氧產生法或氧自由基產生法而提供)來進行
20 氧化反應。然後，該配位基組成物可與經汽提的奈米結構結合。在另一種類的具體實施例中，於該配位基組成物存在下合成該奈米結構，因此不需要表面活性劑交換步驟。

本發明之方法包括轉換或硬化該配位基組成物，以在

該經配位基交換的奈米結構之第一表面上產生第二塗佈物(例如，在某些具體實施例中，堅硬及/或絕緣外殼)的步驟。在較佳的具體實施例中，該硬化步驟可藉由在將不會降解或危及奈米結構之溫度下，加熱該具有與之結合的配位基組成物之奈米結構而進行。對本發明之含奈米結構的組成物來說，該硬化典型可在溫度低於約500°C下進行。在某些具體實施例中，該加熱製程可在200-350°C間進行。該硬化製程可導致第二塗佈物或外殼形成(例如，在該奈米結構的第一表面上之薄固體基質)。該外殼可包括例如導電組成物、電絕緣組成物、光學透明組成物、光學不透明組成物或甚至這些特徵之組合。在較佳的具體實施例中，該第二塗佈物為一包含玻璃或玻璃似的組成物(諸如SiO₂)之堅硬的絕緣外殼。

該硬化步驟可選擇性在氧化環境中進行加熱該奈米結構。在該奈米結構包含金屬的具體實施例中，在氧化環境中加熱該奈米結構可將金屬轉換成金屬氧化物。例如，在該奈米結構經加工(其可包括例如將該奈米結構曝露至溫度在約200°C至約750°C之間，或甚至大於750°C)及/或在該奈米結構上配置一介電質後，可選擇性在還原環境中加熱該奈米結構而將該金屬氧化物轉換成金屬。

在本發明之方法中所使用的奈米結構可選擇性例如經由第二奈米結構表面來耦合至基板。雖然可使用不同的基板，但典型的基板之一為矽基板，例如，矽晶圓(例如，含或不含氧化矽塗佈物)。另一個典型的基板為氮化矽表面，

其可在矽晶圓、穿透式電子顯微鏡(TEM)網柵或其它合適的基板上。在某些具體實施例中，經塗佈的奈米結構可經由第二奈米結構表面(例如，該表面不與該配位基組成物接觸的部分)耦合。

5 本發明之方法可選擇性進一步包括將一平面化組成物(例如，旋壓玻璃平面化組成物)塗佈至一或多個已耦合至基板的奈米結構之步驟。雖然此可選擇的步驟可在該硬化步驟前或後進行，但在該配位基硬化成該堅硬外殼後塗佈該平面化組成物較佳。

10 在進一步觀點中，本發明提供一種具有堅硬外殼的奈米結構，該外殼可利用於本文所描述的方法於沉積後形成而製備。在某些較佳的具體實施例中，該堅硬外殼包含矽(例如， SiO_2)及/或硼(例如， B_2O_3)。

 本發明亦提供一種能可逆地改質奈米結構的方法。在
15 該方法中，會提供一或多種包含金屬的奈米結構。氧化該金屬以產生一金屬氧化物，及加工該奈米結構。然後，還原該金屬氧化物以提供該金屬。該金屬可藉由在氧化環境(例如，含氧環境)中加熱該奈米結構而氧化。該奈米結構典型可加熱至溫度約 200°C 至約 700°C 之間(例如，在約 200°C
20 至約 500°C 之間)。該金屬氧化物可類似地藉由在還原環境(例如，含氫環境，例如，形成氣體)中加熱該奈米結構而還原。

 本發明的這些及其它目標及特徵將在讀取下列詳細說明與伴隨的圖形後更完整地明瞭。

定義

在詳細描述本發明之前，需了解本發明不由特別的裝置或系統所限制，其當然可變化。亦需了解的是，於本文所使用的術語其目的僅有描述特別的具體實施例，而不意欲限制。如於此專利說明書及附加的申請專利範圍中所使用，單一形式之“一”、“一種”及“該”，除非內容有明確指出，否則其包括複數個指示對象。因此，例如，參考至“一奈米結構”，其包括二或更多種奈米結構之組合；參考至“一配位基組成物”，其包括配位基之混合物，及其類似物。

除非其它方面有所定義，否則於本文中所使用的全部工藝及科學名稱具有與一般由熟知本發明所涉及之技藝的人士所了解之意義相同。雖然可使用任何類似或等於本文所描述的那些方法及材料來進行本發明之試驗，但於本文所描述的材料及方法較佳。在本發明之描述及申請專利範圍中，將根據下列所設定的定義使用下列術語。

如使用於本文，名稱“奈米結構”指為一具有至少一個區域或特徵尺寸少於約500奈米之結構，例如，少於約100奈米，少於約50奈米或甚至少於約10奈米或約5奈米。該區域或特徵尺寸典型將順著該結構的最小軸。此結構的實例包括奈米線、奈米棒、奈米管、分支的奈米結晶、奈米四腳體、三腳體、二腳體、奈米結晶、奈米點、量子點、奈米粒子、分支的四腳體(例如，無機樹狀聚合物(dendrimers))及其類似物。奈米結構在材料性質上可為實質上均勻，或在某些具體實施例中，其可不均勻(例如，異質結構)。該奈

米結構可例如實質上結晶、實質上單晶、多晶、金屬、聚合物、非晶相或其組合。該奈米結構可包含例如金屬、半導體、絕緣體或其組合。在一個觀點中，該奈米結構的三維每維之尺寸皆少於約500奈米，例如，少於約200奈米，
5 少於約100奈米，少於約50奈米，少於約10奈米或甚至少於約5奈米。

當使用於相關的奈米結構時，名稱“結晶”或“實質上結晶”指為該奈米結構典型在貫穿該結構的一或多維上具有一長範圍的規律之事實。將由熟知此技藝之人士了解的是，名稱“長範圍的規律”將依該特定的奈米結構之絕對尺寸而定，如單晶的規律無法延伸超過該結晶的界限。於此
10 實例中，“長範圍的規律”將意謂著實質上貫穿至少該奈米結構的大多數維度有規律。在某些例子中，該奈米結構可承載一氧化物或其它塗佈物，或可由一核心及至少一個外殼組成。在此例子中，需了解的是，該氧化物、外殼或其
15 它塗佈物不需要具有此規律(例如，其可為非晶相、多晶或其它)。在此例子中，措辭“結晶”、“實質上結晶”、“實質上單晶”或“單晶”指為該奈米結構的中央核心(排除該塗佈層或外殼)。如使用於本文，名稱“結晶”或“實質上結晶”意指
20 為亦包括一包含多種缺陷、疊差、原子取代及其類似物之結構，只要該結構具有實質上一長範圍的規律(例如，規律度超過該奈米結構或其核心之至少一個軸的長度之至少約80%)。此外，需了解的是，在核心與該奈米結構的外部間或在核心與毗連的外殼間或在外殼與第二毗連的外殼間之

介面可包括非結晶區域及甚至可為非晶相。此不會防止該奈米結構結晶或實質上結晶(如於本文所定義)。

當與該奈米結構相關地使用時，名稱“單晶”說明出該奈米結構實質上結晶且實質上包含一單晶。當與包含一核心及一或多個外殼之奈米結構異質結構相關地使用時，“單晶”說明出該核心實質上結晶且實質上包含一單晶。

“奈米結晶”為一實質上單晶的奈米結構。因此，該奈米結晶具有至少一個區域或特徵尺寸少於約500奈米，例如，少於約200奈米、少於約100奈米、少於約50奈米或甚至少於約20奈米。名稱“奈米結晶”意欲包括實質上包含多種缺陷、疊差、原子取代及其類似物之單晶奈米結構，和實質上沒有此缺陷、缺點或取代的單晶奈米結構。在包含一核心及一或多個外殼之奈米結晶異質結構的實例中，該奈米結晶的核心典型為一實質上單晶，但是外殼則不需要。在一個觀點中，該奈米結晶的三維每維之尺寸皆少於約500奈米，例如，少於約200奈米、少於約100奈米、少於約50奈米或甚至少於約20奈米。奈米結晶的實例包括(但不限於)實質上球形的奈米結晶、分支的奈米結晶及實質上單晶的奈米線、奈米棒、奈米點、量子點、奈米四腳體、三腳體、二腳體及分支的四腳體(例如，無機樹狀聚合物)。

“實質上球形的奈米結晶”為一縱深比率在約0.8至約1.2奈米間之結晶。

“奈米棒”為一具有一主軸比其它二主軸長的奈米結構。因此，奈米棒之縱深比率大於一。本發明之奈米棒的

- 典型縱深比率在約1.5至約10之間，但是其縱深比率可大於約10，大於約20，大於約50，或大於約100或甚至大於約10,000。較長的奈米棒(例如，縱深比率大於約10的那些)有時指為奈米線。奈米棒的直徑典型少於約500奈米，較佳少於約200奈米，更佳少於約150奈米及最佳少於約100奈米，約50奈米或約25奈米，或甚至少於約10奈米或約5奈米。奈米棒可具有一可變的直徑或可具有一實質上均勻的直徑，亦即，該直徑可在最大變化之區域上顯示出少於約20%的變化(例如，少於約10%，少於約5%或少於約1%)。
- 10 奈米棒典型為實質上結晶及/或實質上單晶，但是其可例如為多晶或非晶相。

- “分支的奈米結構”為一具有三或更多隻臂狀物的奈米結構，其中每隻臂狀物皆具有奈米棒的特徵；或為一具有二或更多隻臂狀物的奈米結構，其每隻臂狀物皆具有奈米棒的特徵且其從具有可與該臂狀物區別的結晶結構之中央區域散發出。其實例包括(但不限於)奈米二腳體(二腳體)、奈米三腳體(三腳體)及奈米四腳體(四腳體)，其各別具有二、三或四隻臂狀物。
- 15

- “奈米四腳體”通常為一四面體分支的奈米結構，其具有四隻臂狀物從中央區域或核心散發出，其中在任何二隻臂狀物間之角度大約109.5度。該核心典型具有一結晶結構及該臂狀物具有另一種結晶結構。
- 20

“奈米粒子”為任何縱深比率少於約1.5的奈米結構。該奈米粒子可為任何形狀，及包括例如奈米結晶、實質上球

形的顆粒(其縱深比率約0.9至約1.2)及不規則形狀的顆粒。
該奈米粒子可為非晶相、結晶、部分結晶、多晶或其它。
該奈米粒子在材料性質上可為實質上均勻，或在某些具體
實施例中可不均勻(例如異質結構)。該奈米粒子可從基本上
5 任何方便的材料來製造。

“縱深比率”為奈米結構的第一軸長度除以該奈米結構
的第二及第三軸之平均長度，其中該第二及第三軸為二個
長度大部分幾乎彼此相等的軸。例如，完美的棒之縱深比
率為其長軸長度除以垂直於(法線至)該長軸的截面直徑。
10 如使用於本文，奈米結構的“直徑”指為垂直於該奈米
結構的第一軸之截面直徑，其中該第一軸在相對於第二及
第三軸(該第二及第三軸為二個長度大部分幾乎彼此相等
的軸)之長度上具有最大差異。該第一軸不必為該奈米結構
的最長軸；例如，對盤形奈米結構來說，該截面實質上為
15 一垂直於該盤的短縱軸之圓形截面。若該截面不為圓形，
則該直徑為該截面的主要及較小軸之平均。對拉長或高縱
深比率的奈米結構(諸如奈米線或奈米棒)來說，直徑典型為
貫穿垂直於該奈米線或奈米棒的最長軸之截面的度量值。
對球形奈米結構(諸如量子點)來說，該直徑為從一邊穿過球
20 形中心至另一邊之度量值。

如使用於本文，名稱“塗佈物”指為已塗佈至一表面(諸
如奈米結構的表面)之配位基。該塗佈物可完全或部分包封
其已塗佈之結構。再者，該塗佈物可為多孔或固體。

名稱“光學性質”指為包括穿透或產生光子之物理特

徵。

同樣地，名稱“電性質”指為包括穿透或產生電子(或電洞)之物理特徵。

措辭“高填充密度”或“高密度”指為每平方公分含約
5 10^{12} 或較多個奈米結構之密度。

“有機基團”為一包含至少一個碳氫鍵結的化學基團。

“烴基團”為一由碳及氫原子所組成的化學基團。

“烷基”指為一線性、分支或環狀的飽和烴部分及其包
括全部的位置異構物，例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙
10 基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊
基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙
基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、
1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-
二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲
15 基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、
2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基
-1-甲基丙基及1-乙基-2-甲基丙基、環戊基、環己基、正庚
基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基及其類似物。
烷基可例如經取代或未經取代。

20 “烯基”指為一線性、分支或環狀的不飽和烴部分，其
包含一或多個碳碳雙鍵。典型的烯基包括乙烯基、2-丙烯
基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙
烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-2-丁烯基、
2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-

甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、
 1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、2-己烯基、3-己烯
 基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊
 烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯
 5 基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、
 1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-
 甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯
 基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲
 基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、
 10 2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-2-
 丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-2-丁
 烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-
 甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基及其類似物。該烯
 基可經取代或未經取代。

15 “炔基”指為一線性、分支或環狀的不飽和烴部分，其
 包含一或多個碳碳三鍵。典型的炔基包括例如2-丙炔基、
 2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔
 基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲
 基-3-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-
 20 己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、
 1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-
 甲基-4-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-
 二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁
 炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基

-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基、1-乙基-1-甲基-2-丙炔基及其類似物。炔基可經取代或未經取代。

名稱“芳基”指為一包含或由芳香族基團所組成的化學取代基。典型的芳基包括例如苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、烷基-芳基或其類似物。該芳基可選擇性包括多個芳香環(例如，二苯基等等)。該芳基可例如經取代或未經取代。在“經取代的芳基”中，至少一個氫由一或多個其它原子置換。

名稱“烷基-芳基”指為一包含烷基及芳基部分的基團。
“雜原子”指為任何非為碳或氫原子之原子。其實例包括(但不限於)氧、氮、硫、磷及硼。

“表面活性劑”為一能與奈米結構的一或多個表面互相作用(不論弱或強)之分子。

如使用於本文，名稱“約”顯示出所提供的量之值可改變該值之 $\pm 10\%$ 或選擇性該值之 $\pm 5\%$ ，或在某些具體實施例中，因此描述之值的 $\pm 1\%$ 。

於本文可定義或特徵化出多種其它名稱。

圖式簡單說明

第1圖描述出可使用作為本發明之奈米結構配位基的典型倍半矽氧烷骨架。

第2圖提供一具有已摻入作為奈米結構黏結前端基團之磷酸鹽部分的典型個別矽酸鹽配位基。

第3圖提供一使用經配位基塗佈的量子點來製備一基材之圖式說明。在頂格中，已塗佈至該CdSe奈米點的表面

之表面活性劑(結晶合成配位基)與一磷矽酸鹽配位基交換。在中間格中， SiO_2 表面塗佈一矽烷配位基，以形成一表面組合配位基(SAL)的自組裝單層。在底格中，將該經配位基交換的奈米點塗佈至該經SAL塗佈的基材，在組合、
5 洗滌及硬化步驟後，在 SiO_2 基材上遺留一緊密填充的CdSe點單層，而 SiO_2 在該些點之間。

第4圖提供一在複數個毗連的量子點上將第一塗佈物轉換成第二塗佈物的圖式側視圖(上)及俯視圖(下)。左圖顯示出一在 SiO_2 基材上緊密填充的CdSe點單層，而 SiO_2 配位
10 基則在該些點之間。在加熱硬化後，在該配位基轉換成 SiO_2 介電質期間，右圖顯示出一在 SiO_2 基材上緊密填充的CdSe點單層，而 SiO_2 在該些點之間。

第5圖提供本發明的典型第一塗佈組成物。

第6圖提供製造該倍半矽氧烷配位基七環戊基POSS二
15 矽烷醇二乙氧基磷酸酯的典型合成方法。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

許多電子設備應用將從能提供具有改善的能量阻障高度及/或量子侷限之奈米結構的製程及組成物受惠。具有這
20 些提高性質之奈米結構可使用在微電子學領域中，例如其可用於經量子化的電荷儲存及/或轉移；或可在光子學中用於光子產生及轉移。例如，固態儲存裝置(諸如快閃記憶裝置)會使用具有個別的讀取及寫入性質之儲存媒質。可藉由將電荷儲存在緻密填充的個別奈米結構(諸如量子點)上來

執行提高儲存容積。特別是，具有高密度良好填充(例如，具有球形、幾乎球形及/或等向結構的那些，諸如奈米點或量子點)和經改良的量子侷限性質之奈米結構，對使用在個別及/或經量子化的電荷儲存和光子產生及轉移上特別有前途。

在點之間的串音(即，由於在奈米結構間的電子交互作用而產生之訊號干擾)會導致差的裝置性能。但是，本發明提供一組成物、方法及裝置，其中該經奈米結構化的電荷儲存元件能緊密填充(例如密度 1×10^{10} /平方公尺或較大，甚至在高密度例如 1×10^{11} /平方公分或較大)，同時其可保有或改善量子侷限，其藉由控制在奈米結構間之距離及/或藉由繞著個別的奈米結構引進絕緣或介電質塗佈材料(諸如二氧化矽)。

例如，關於使用奈米結構作為電荷儲存元件時所考慮的二個明顯問題包括適當的表面性質，及將經選擇的奈米結構填入整齊或混亂的單層中。對高密度資料儲存應用來說，該奈米結構較佳以一或多層緊密填充的整齊單層提供。在半導奈米結晶的實例中，於技藝中已利用在奈米結晶上的脂肪族表面活性劑與芳香族共軛的有機材料間之相偏析，及經由旋轉塗佈法沉積來製備六角形填充的CdSe單層。但是，在記憶裝置製造製程中並不想要將奈米結晶埋入有機基質中(或在其頂端上)。為此目的，在一個具體實施例中，本發明提供一種含有倍半矽氧烷或矽酸鹽配位基表面配位基的單層量子點，其可利用多種自組裝方法來製備

且與電荷儲存應用相容。

可使用一與奈米結構表面結合的配位基或塗佈物來達成在奈米結構間維持一經選擇的距離。該配位基-奈米結構錯合物的尺寸及因此在毗連之奈米結構間的距離可隨著不同應用而變化，而此變化可藉由改變所結合的配位基之組成物而達成。因此，可使用該配位基的尺寸來控制在含奈米結構的基材或基質之製備期間的點對點之間隔。

此外，亦可藉由引進一能轉換成具有第二想要的性質之第二塗佈物(例如，為介電質)之配位基塗佈物來調整該奈米結構組成物的物理性質。例如，在本文所提供的某些具體實施例中，在其“加工後”或硬化狀態中之經塗佈的奈米結晶會與含二氧化矽的第二塗佈物或外殼絕緣，例如以減低在奈米結晶間之串音。其它想要的性質包括(但不限於)展性、堅硬度、熱耐受性、導電度、透明度及不透明度(不透明)，此端視所包含的應用而定。再者，亦可在本發明之組成物中包含一在轉換成第二塗佈物後會影響該奈米結構組成物的HOMO或價鍵結程度之配位基組成物。

雖然主要描述電荷絕緣體及/或例如用於電荷儲存應用(諸如非揮發性記憶體)之奈米結構間隔，但是，需由熟知此技藝之人士在讀取本公告後了解的是，本發明及/或其多種各別或結合的組分觀點擁有極寬廣的可行性且遠遠超過由這些特定應用所具體化的事項。特別是，可提供或包括能就地轉換或其它當想要時(例如，在與奈米結構結合之後，以便改變奈米結構的性質)能轉換之可轉換的塗佈物，

其擁有一廣泛可應用的值。例如，可使用一能提供第一光學性質的塗佈材料來沉積一光學塗佈物，但是其可在沉積後轉換成擁有第二光學性質。此外，能各別結合一塗佈物與一奈米結構(該塗佈物可更容易以一種形式操控，但是當其已均勻或想要地塗佈到該奈米結構上時，其晚後可經轉換)，以提供一明顯優於先前所描述的奈米結構塗佈物製程之優點。

個別經塗佈的奈米結構

本發明提供一種包含個別經塗佈的奈米結構之方法及組成物。這些奈米結構與已埋入基質中的奈米結構不同，其中每個經塗佈的奈米結構在合成後或在隨後的塗佈後具有一經限定的界限，其可提供該塗佈物不與所環繞的基質鄰近。為了容易討論，該塗佈材料於本文中通常指為“配位基”，其中此塗佈物典型包括一能與該奈米結構表面具有各別的交互作用(例如，共價、離子、凡得瓦爾(van der Waals))之分子，或其具有其它特定的分子交互作用。本發明亦提供複數個個別經塗佈的奈米結構，其中該第一塗佈物已轉換成第二塗佈物，如此各別的奈米結構不會直接接觸或不會有不想要的連通(例如，電連通)。再者，該經塗佈的奈米結構之第二塗佈物(外殼)組分經常為非晶相，而不像已在技藝中所熟知的典型核心：外殼型式之奈米結構。該經塗佈的奈米結構(例如，奈米結構：塗佈物架構)之直徑可選擇性少於約10奈米，及可選擇性少於約5奈米，少於約4奈米或甚至少於約3.5奈米。

本發明之個別經塗佈的奈米結構包括一各別的奈米結構，其具有一第一表面及一與該各別的奈米結構之第一表面結合且具有第一光學、電、物理或結構性質的第一塗佈物，其中該第一塗佈物能轉換成一具有與第一塗佈物的電、光學、結構及/或其它物理性質不同之第二塗佈物。在某些具體實施例中，該第一塗佈物會包封該奈米結構(即，其完全包圍該欲塗佈的奈米結構)。在其它具體實施例中，該奈米結構經部分包封。例如，該第一塗佈物可覆蓋該奈米結構其不與另一種組成物(諸如基材表面)結合之部分。

10 複數個經塗佈的奈米結構

本發明亦提供一種含經塗佈的奈米結構之組成物，其具有複數個奈米結構且具有一可分隔開每個奈米結構成員之第一塗佈物。該塗佈物典型具有複數個可使用來將該塗佈物黏附至該奈米結構成員表面的奈米結構黏結部分。然後，該第一塗佈物可轉換成一擁有至少一種性質與原始塗佈物不同之第二塗佈物或外殼，例如，一電、光學、化學及/或結構不同的塗佈物，例如，絕緣與相對的導電(或至少非絕緣)或以堅硬取代可展延。如描述於本文之絕緣塗佈物(或絕緣外殼)包括一不導電材料(例如，介電質)。該絕緣外殼通常能防止實質上電荷轉移至少一段短時間；例如，該絕緣外殼可減低在奈米結構成員間之電荷擴散速率，如此電子從一奈米結構成員跳躍至另一個之平均時間為至少一毫秒，或可選擇性至少10毫秒、至少100毫秒、至少1秒、至少1分鐘、至少1小時、至少1天、至少1月或至少1年或較

長。實質上可選擇性防止該電荷轉移(例如，包含該絕緣奈米結構之裝置可維持一施加電荷狀態)一段預定長度的時間範圍，其可從1毫秒至至少1秒、1分鐘、1小時、1天、1年或較長。藉由提供根據本發明之可轉換的塗佈物機制(例如，與包括一外殼組分之經合成的奈米結晶相反)可獲得一些優點(包括例如提供較小的核殼型結構及潛在更黏結的外殼層)，且當將此奈米結晶安排在一層(例如，單層)中時，其允許有較高的裝填密度。對某些具體實施例來說，提供密度約 1×10^{10} /平方公尺的複數個奈米結構即足夠。但是，在較佳的具體實施例中，在含奈米結構的組成物層中之複數個奈米結構具有密度約 1×10^{11} /平方公分或較大，或約 1×10^{12} /平方公分或較大，更佳為約 1×10^{13} /平方公分或較大。

該複數個個別經塗佈的奈米結構(例如，在選擇密度)可選擇性提供為一單層。但是，在某些具體實施例中，該複數個奈米結構包括多重單層，其每層各自獨立地具有一經選擇或想要的奈米結構成員密度。

在較佳的具體實施例中，該複數個經塗佈的奈米結構可在多種高密度資料儲存應用中作用為電荷儲存元件。將該複數個經塗佈的奈米結構使用於這些應用所需之二個關鍵為：選擇適當的表面性質及將該奈米結構緊密填充在單層陣列(選擇性經良好排列的單層陣列)中。如由巴洛維克(Bulovic)及其同事所顯示(寇伊(Coe)等人，“在分子有機裝置中來自單一單層奈米結晶的電致發光”，2002，自然，420：800-803)，可利用在奈米結晶上的脂肪族表面活性劑

與沉積(經由旋轉塗佈)在該奈米結晶上的芳香族共軛有機材料間之相偏析來製備一六角形填充的CdSe型半導體奈米結晶單層。但是，在記憶裝置製造製程中，並不想要將奈米結晶組成物埋入40奈米厚的有機基質中(或在其頂端上)。在
5 其它問題當中，該(相當導電的)有機基質之厚度將無法提供足夠的量子侷限，及其將減低該裝置的讀取/寫入效率及可預測性。再者，該有機層不與典型的記憶體製造技術相容。為此目的，本發明提供一種可與電荷儲存應用更相容之經塗佈的奈米結構。在特定的較佳具體實施例中，本發明之
10 複數個經塗佈的奈米結構包括一或多層具有倍半矽氧烷或矽酸鹽配位基表面配位基之奈米點單層。這些可例如利用描述於本文的多種自組裝方法來製備；在硬化後，所產生的奈米結構可由含二氧化矽配位基的第二塗佈物隔絕。在其它優點當中，該氧化物第二塗佈物可減少在奈米結構間
15 之串音。

塗佈物及相關的性質

在本發明之組成物、裝置及方法中，使用作為第一塗佈物的配位基可製備為一種工具，藉其可產生一具有經選擇或想要的性質之第二塗佈物。該第二塗佈物可提供一經
20 改變的電、光學、物理或結構狀態(如與第一塗佈物比較)，諸如其堅硬度、溶解度及/或光學性質(折射率、發射及/或吸收性質)改變。多種塗佈組成物可考慮使用於本發明中。例如，該塗佈物可為一有機組成物，諸如多種可化學或輻射轉換(例如，透過交聯、進一步聚合等等)成經改變的(第

二)塗佈組成物之聚合前驅物。典型的有機組成物包括(但不
 限於)樹狀分子PAMAM(胺樹狀分子)、胺(或其它奈米結晶
 黏結前端基團)終端的甲基丙烯酸甲酯(聚甲基丙烯酸甲酯
 前驅物)、含膦酸鹽前端基團的聚合物、羧酸終端的二烯或
 5 二炔組成物、任何含雜原子單體(其可在化學、熱或光活化
 後轉換成聚合物)和由白福特等人描述在USSN 10/656,910
 中(2003年9月4日提出及標題為“使電荷轉移至奈米結構或
 從其轉移出容易之有機物種”)的配位基。

此外，該塗佈物為一無機組成物。該塗佈物可選擇性
 10 包括一矽或氧化矽部分。將由熟知技藝之人士了解的是，
 如於本文中所使用的名稱“氧化矽”可了解指為在任何氧化
 程度下的矽。因此，名稱“氧化矽”可指為化學結構 SiO_x ，
 其中x在1至2之間。可使用於本發明的無機塗佈物包括(但
 不限於)氧化錫、氧化釩、氧化錳、氧化鈦、氧化鋯、氧化
 15 鎢及氧化鈮、碳化矽、氮化矽和其它含矽塗佈物及/或含硼
 塗佈物。在某些較佳的具體實施例中，該塗佈物包括一混
 雜的有機/無機組成物，諸如某些提供於本文的氧化矽籠型
 錯合物具體實施例。亦可參見下列所提供的組成物：舒伯
 特(Schubert)(2001)之“由共價鍵結的無機簇補強之聚合
 20 物”，Chem. Mater.13：3487-3494；飛褐(Feher)及窩惹
 (Walzer)(1991)之“含釩的倍半矽氧烷之合成及特徵”，Inorg.
Chem. 30：1689-1694；科羅拿多(Coronado)及苟美日
 (Gomez)-加西亞(Garcia)(1998)之“以多金屬氧酸鹽
 (polyoxometalate)為基礎的分子材料”，Chem. Rev. 98：

- 273-296；卡捉吳李斯(Katsoulis)(1998)之“多金屬氧酸鹽之應用評述”，Chem. Rev. 98：359-387；米勒(Muller)及彼得斯(Peters)(1998)之“多金屬氧酸鹽之非常大的簇-奈米尺度磁鐵”，Chem. Rev. 98：239-271；魯雷(Rhule)等人(1998)之“在藥物中之多金屬氧酸鹽”，Chem. Rev. 98：327-357；溫史達克(Weinstock)(1998)之“多金屬氧酸鹽的均相電子轉移反應”，Chem. Rev. 98：113-170；及鈴木(Suzuki)(1999)之“有機硼衍生物與有機親電子基的交叉耦合反應之最近發展，1995-1998”，J. Organomet. Chem. 576：147-168；斜裏兒(Sellier)等人(2003)之“釩青銅 $\text{SrV}_6\text{O}_{15}$ 的結晶結構及在金屬-絕緣體轉換下之電荷級數”，固態科學(Solid State Sciences) 5：591-599；巴加克夫(Bulgakov)等人(2000)之“氧化鋅簇的雷射消融合成：新型的芙家族？”，Chem. Phys Lett. 320：19-25；西丟(Citeau)等人(2001)之“新穎的籠型有機碲酸鹽(IV)大環宿主包封一溴陰離子宿客”，Chem. Commun. pp.2006-2007；吉甘特(Gigant)等人(2001)之“某些新型芳氧化鈦(IV)的合成及分子結構”，J. Am. Chem. Soc. 123：11623-11637；劉(Liu)等人(2001)之“從六個 V_4Co 五原子環所建構之新穎的雙金屬籠型錯合物： $[(2,2'\text{-Py}_2\text{NH})_2\text{Co}]_3\text{V}_8\text{O}_{23}$ 的熱液合成及結晶結構”，Chem. Commun. pp.1636-1637；及“多核子倍半矽氧烷金屬錯合物之形成及反應性”，2003安得哈芬科技大學(Eindhoven University of Technology)之羅伯(Rob) W. J. M.漢森(Hanssen)的論文命題。

在較佳的具體實施例中，該塗佈物為一含矽塗佈物(例

如，一無機或一混雜的無機/有機組成物)，其可在塗佈物沉
積及該奈米結構黏結部分與該奈米結構成員的表面結合
後，轉換成堅硬的 SiO_2 絕緣外殼。本發明提供一種經塗佈
的奈米結構，其中該第二塗佈物包含一堅硬的 SiO_2 外殼，
5 及其中該個別經塗佈的奈米結構之直徑可選擇性少於或等
於50奈米，少於或等於20奈米，少於或等於10奈米，少於
或等於6奈米，或少於或等於3.5奈米。

在某些具體實施例中，可例如在已鍵結基材的奈米結
構組成物之製備期間，使用該塗佈物來在毗連之奈米結構
10 成員間提供一間隔(可參見例如在第3及4圖所描述的具體
實施例)。可選擇性篩選本發明之塗佈物配位基，以便該經
塗佈的奈米結構可經填充而在奈米結構(中心至中心)間提
供少於約10奈米，或在奈米結構中心間可選擇性少於約8奈
米，少於約5奈米或少於約4奈米。在許多具體實施例中，
15 該塗佈物可在奈米結構表面間提供一約8-10奈米、約4-8奈
米或較佳約2-4奈米(例如，配位基長度為1-2奈米)之間隔。

在較佳的具體實施例中，該塗佈組成物或該堅硬外殼
可減少或防止電荷在奈米結構成員間擴散。在此具體實施
例中，可轉換成矽及/或硼的氧化物第二塗佈物之塗佈組成
20 物特別佳。

在該配位基塗佈物轉換成第二塗佈物(其性質典型與
該第一塗佈物不同)後，該經塗佈的奈米結構可選擇性與一
基材結合及/或覆蓋一表面覆蓋材料。該表面覆蓋材料可選
擇性為一與該第一塗佈物或該第二塗佈物類似的組成物。

例如，在繞著個別的奈米結構形成一堅硬 SiO_2 外殼後，該複數個奈米結構可覆蓋以一亦可轉換成 SiO_2 的組成物，因此可將該奈米結構埋入矽基質中。

在本發明之組成物、裝置及方法中，使用作為第一塗佈物的配位基可製備作為一種工具，藉其來產生一具有經選擇或想要的性質之第二塗佈物。例如，在快閃記憶裝置中所使用的量子點需要在毗連之奈米結構間維持一個別的界面。此可藉由提供一能轉換成具有所限定的直徑之堅硬外殼(第二塗佈物)的配位基而達成，因此可控制在點之間的距離。此外，若該第二塗佈物亦作用來改善量子侷限及減低在量子點間之串音時，其可改良裝置性能；亦想要一能產生一具有介電質特徵的第二塗佈物之配位基。本發明提供一種配位基組成物，其可使用作為第一塗佈物、可使用來產生一具有例如經改善的阻障高度及/或量子侷限之個別經塗佈的奈米結構。

該第一塗佈物及第二塗佈物典型具有不同的物理性質。例如，該第一塗佈物可呈電中性(第一電性質)，同時該第二塗佈物包含一偶極矩(第二電性質)；類似地，該第一塗佈物可包含一偶極矩，同時第二塗佈物呈電中性。在另一個具體實施例中，該第一塗佈物可為不絕緣或導電(例如，共軛導電有機金屬混雜物種)，同時該第二塗佈物可為絕緣或不導電(例如，金屬氧化物)。在進一步具體實施例中，該第一塗佈物可為絕緣或不導電，及該第二塗佈物可為不絕緣或導電。特別有興趣的是，將可展延的第一塗佈物轉換

成堅硬的第二塗佈物(特別是具有半導體性或絕緣性質那些)。可使用作為堅硬的絕緣外殼來包封所選擇之奈米結構的較佳組成物具體實施例之一為氧化矽(SiO_2)；此堅硬的 SiO_2 第二塗佈物可選擇性從可展延包含氧化矽籠型化錯合
 5 物(例如，倍半矽氧烷類)之第一塗佈物來製造。

此外，該第一及第二塗佈物可在光學性質上不同。例如，該第一光學性質包括在第一波長處的光吸收或發射，及該第二光學性質包括在第二波長處的光吸收或發射(例如，藉由含鋇塗佈物或其類似物)。此外，該第一光學性質
 10 可為減低或不穿透光(不透明度)，同時該第二光學性質可為透明(或反之亦然)。另一個有興趣的具體實施例包括該第一及第二塗佈物具有不同的能帶隙能量，例如，以改變該經塗佈的奈米結構之電子及/或導電性質。

至於另一個實例，該第一及第二塗佈物可在物理性質
 15 上不同，諸如在所選擇的溶劑中之溶解度。例如，該第一塗佈物可提供該經塗佈的奈米結構能溶於所選擇的溶劑中，以使該奈米結構容易散佈、沉積或其類似性質；同時包含該第二塗佈物的奈米結構較不溶於所選擇之溶劑中。將明瞭的是，該第一及第二塗佈物可具有上述性質之組
 20 合；例如，該第一塗佈物可增加在所選擇的溶劑中之溶解度，同時該第二塗佈物為不導電。

氧化矽籠型錯合物

在較佳的具體實施例中，該使用來塗佈該奈米結構之配位基塗佈物為一氧化矽籠型錯合物。該已熟知為倍半矽

氧烷類(或silasesquioxanes，例如多面體寡聚性倍半矽氧烷類(POSS))的多環含矽化合物為一可溶的個別氧化矽籠型錯合物型式(例如可參見前述的漢森)。典型的倍半矽氧烷類包括氫倍半矽氧烷(HSQ)及甲基倍半矽氧烷(MSQ)；其它倍半矽氧烷結構則提供在第1圖中，其中R基團包括多種化學部分，其包括(但不限於)短鏈烷基，諸如甲基、乙基、異丙基、異丁基；長鏈烷基，諸如異辛基及降萘基；和芳香族及非芳香族環狀結構，諸如苯基、環戊基、環己基及環庚基。該倍半矽氧烷可為一封閉籠型結構或一部分開放的籠型結構(例如，該環的某些氧不與二毗連的矽原子耦合；例如可參見第5B圖)。沿著該籠型錯合物的邊緣設置或在角落處之非矽酸鹽的有機基團可作用來調和，以讓該配位基黏結至該奈米結構的曝露表面。該非矽酸鹽基團可選擇性作為吸電子(或供電子)基團。可摻入該倍半矽氧烷部分的官能基包括(但不限於)烷基、醇、膦、膦酸鹽、硫醇、醚、羧酸鹽、胺、環氧化合物、烯烴及芳基、和有興趣的其它奈米結構黏結部分、溶解部分或吸/供電子基團。

較佳的衍生作用之一為讓硼併入該氧化矽籠型單體，此將會在熱處理後產生氧化硼及氧化矽的第二塗佈物。

典型的倍半矽氧烷骨架則提供在第1圖。倍半矽氧烷可購買，或例如藉由水解縮合 RSiCl_3 或 RSi(OR)_3 單體來合成(例如，可參見飛褐等人(1989)之J. Am. Chem. Soc. 111: 1741；布朗(Brown)等人(1964)之J. Am. Chem. Soc. 86: 1120；布朗等人(1965)之J. Am. Chem. Soc. 87: 4313-4323)。

可藉由操控反應條件(包括溶劑選擇、pH、溫度)及選擇R基團取代基來指導在合成期間所形成的籠型化結構之本質(例如，多面體型式，封閉對開放)(飛褐等人(1995)，多面體(Polyhedron)14：3239-3253)。其它倍半矽氧烷骨架(例如，
5 用來衍生出含有奈米結構黏結部分)可從混雜塑膠(Hybrid Plastics)購得(噴泉谷(Fountain Valley)，CA；在www.hybridplastics.com上)。

該倍半矽氧烷骨架在使用作為組成物前或在本發明之方法中，典型可耦合至一或多個奈米結構黏結部分。可使
10 用任何已在技藝中熟知的一些標準耦合反應來衍生出例如含有一或多個奈米結構黏結前端基團的倍半矽氧烷骨架。例如，可參見由飛褐等人描述在(1995)多面體14：3239-3253中之反應。其它與一般合成技術有關的資訊(如已由熟知技藝之人士所熟知)可在例如菲森登及菲森登(Fessendon and
15 Fessendon)，(1982)有機化學，第2版，威拉得葛蘭特出版社(Willard Grant Press)，波士頓大眾(Boston Mass)；卡雷及桑得堡(Carey & Sundberg)，(1990)高等有機化學，第3版，部份A及B，充氣間出版社(Plenum Press)，紐約；及馬趣(March)，(1985)高等有機化學，第3版，約翰威利及宋斯(John
20 Wiley and Sons)，紐約中發現。可選擇性修改其中所描述的標準化學反應，以提高反應效率、產率及/或方便性。

可在本發明中使用作為第一塗佈物之倍半矽氧烷組成物包括(但不限於)在第5圖及表1中所提供的組成物。

亦可由奈米結構黏結部分衍生出其它個別的矽酸鹽，

以形成本發明之組成物。例如，環戊基三甲氧基矽烷(CAS 143487-47-2)將與水縮合及組合成籠型結構。然後，可在籠形成前或後，將該奈米結構黏結前端基團耦合至一或多個無羥基位置。

5 磷矽酸鹽配位基為另一個可使用在描述於本文的組成物及方法中之較佳具體實施例。如描述在第2圖中，可使用在該磷矽酸鹽配位基上的磷酸鹽基團來將該配位基耦合至一奈米結構。在本發明之方法及組成物中使用一可熱分解成SiO₂的磷矽酸鹽配位基較佳；外殼併入SiO₂將導致阻障
10 高度比ZnS高，及在隨後的加工或製造步驟期間具有潛在較高的溫度容忍度。在第5圖之A及B格中提供典型的磷矽酸鹽配位基。

其它具有硫醇部分作為該奈米結構黏結前端基團之配位基則描述在第5圖之D-I格中。將明瞭的是，某些奈米結構黏結基團對某些奈米結構組成物較佳；例如，具有硫醇
15 (例如，芳基硫醇)部分的配位基，對某些金屬奈米結構(例如，Pd奈米結構)來說為較佳的配位基。

典型的奈米結構黏結部分(其一或多個典型會各自獨立地經由氧或矽原子耦合至該氧化矽籠型錯合物)包括(但
20 不限於)：膦酸鹽、亞膦酸鹽、羧酸鹽、磺酸鹽、亞磺酸鹽、胺、醇、醯胺及/或硫醇部分之經質子化或去質子化的形式；膦酸鹽、亞膦酸鹽、羧酸鹽、磺酸鹽及亞磺酸鹽的酯部分；膦、氧化膦及環氧化合物。

多金屬氧酸鹽

在本發明的其它具體實施例中，使用來塗佈該奈米結構之配位基塗佈物為一多金屬氧酸鹽。該多金屬氧酸鹽為一金屬-氧簇陰離子，其典型從前過渡金屬(V、N、Ta、Mo及W)在其最高氧化狀態下形成。可從多金屬氧酸鹽組成物製備出許多衍生物，包括鹵化物、烷氧基、硫醇、磷醯基及有機矽烷基衍生物；至於好的回顧，則可參見高惹(Gouzerh)及普撓斯特(Proust)的(1990)Chem. Rev. 98：77-111。例如，在本發明之組成物及方法中可使用多釩氧酸鹽衍生物作為第一塗佈物。然後，將該第一配位基將轉換成一包含氧化釩的第二塗佈物，其性質可與那些氧化矽比較。

該多金屬氧酸鹽可使用在該奈米結構上作為第一塗佈物，隨後轉換成具有不同性質的第二塗佈物。某些多金屬氧酸鹽(例如，以鉬及鎢為基礎的多金屬氧酸鹽之酸形式)具有光致變色或電致變色性質，其可在轉換成第二塗佈物後經還原或改變(例如，可藉由以有機還原劑處理或藉由曝露至外部施加電場(例如，可參見山瀨(Yamase)之(1998)Chem. Rev. 98：307-325))。

其它配位基組成物

該第二配位基可選擇性包括一兒茶酚官能基團，其可使用來調整該第二塗佈物之電化學性質。可使用於本發明之兒茶酚官能基包括(但不限於)焦兒茶酚、水楊酸及2,2-聯苯酚(例如，可參見吉甘特等人之(2001)J. Am. Chem. Soc. 123：11632-11637)。

在本發明的許多具體實施例中，該第二塗佈物為一絕緣組成物(例如，其可使用來繞著該奈米結構形成一絕緣外殼)。在較佳的具體實施例中，該第二塗佈物為一金屬氧化物或一能形成氧化物多面體之玻璃或玻璃似的組成物。二

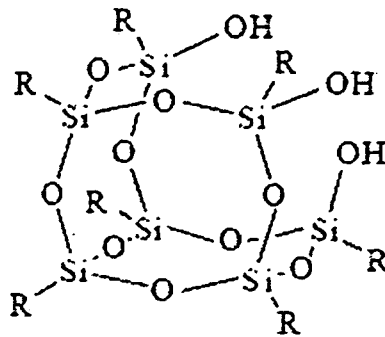
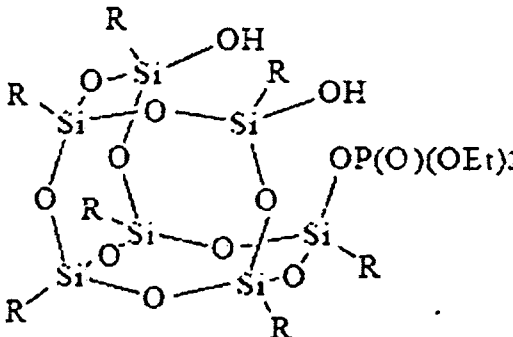
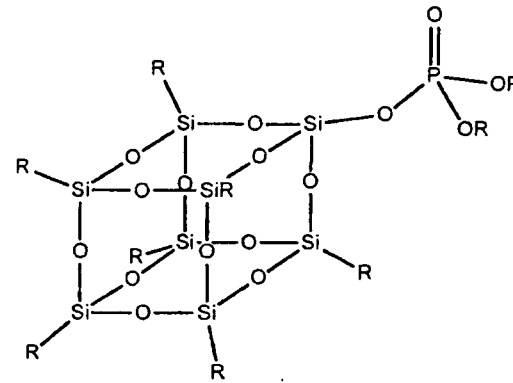
5 氧化矽(SiO_2)、氧化硼(B_2O_3)及氧化鈦(TiO_2)為較佳的第二塗佈物組分，其可從本發明的第一塗佈物藉由例如熱降解(雖然亦可使用其它氧化狀態)產生。其它有興趣的第二塗佈物包括(但不限於)下列組成物，包括： GeO_2 、 P_2O_5 、 AsO_5 、 P_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 及 WO_3

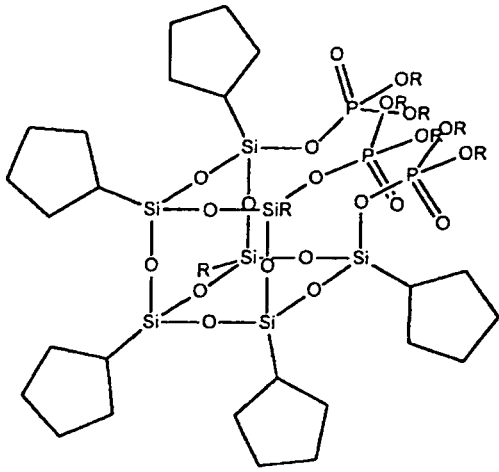
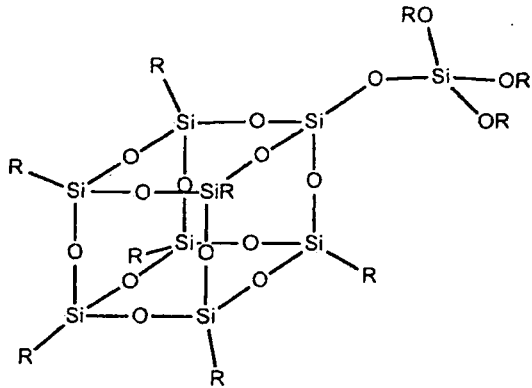
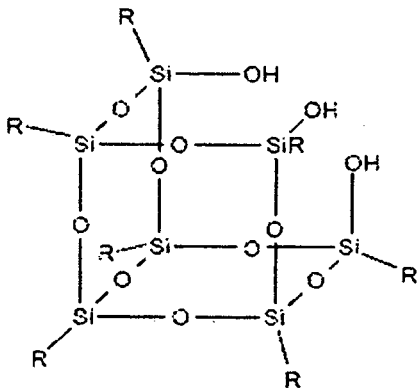
10 和所提供的金屬氧化物之其它氧化狀態。

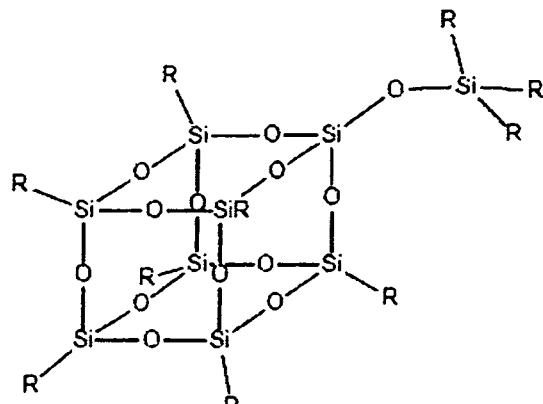
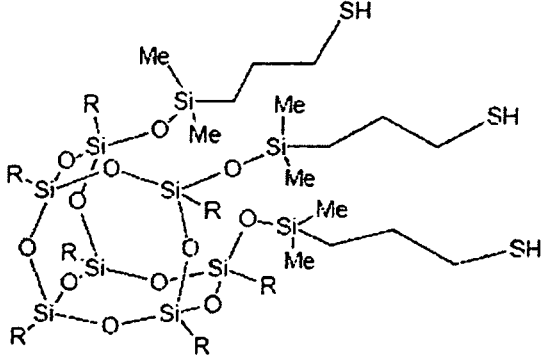
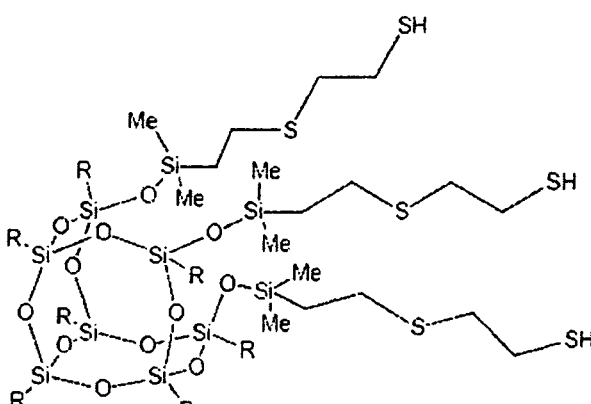
典型的組成物

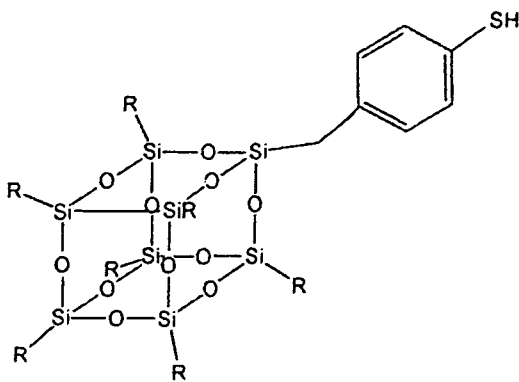
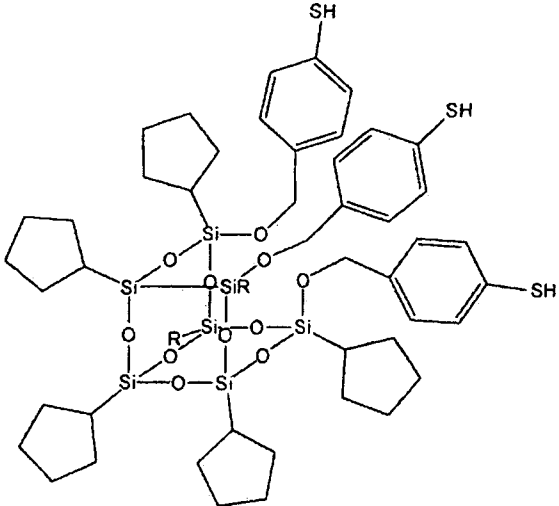
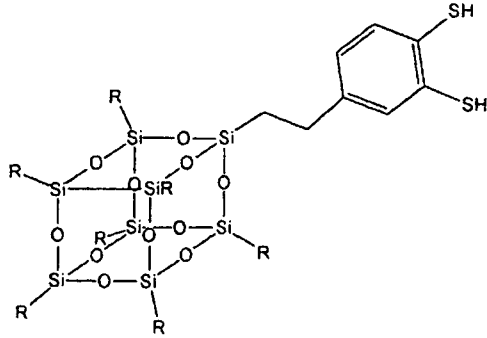
下列表1和第5及6圖提供一可使用在本發明中作為第一塗佈物的典型組成物。

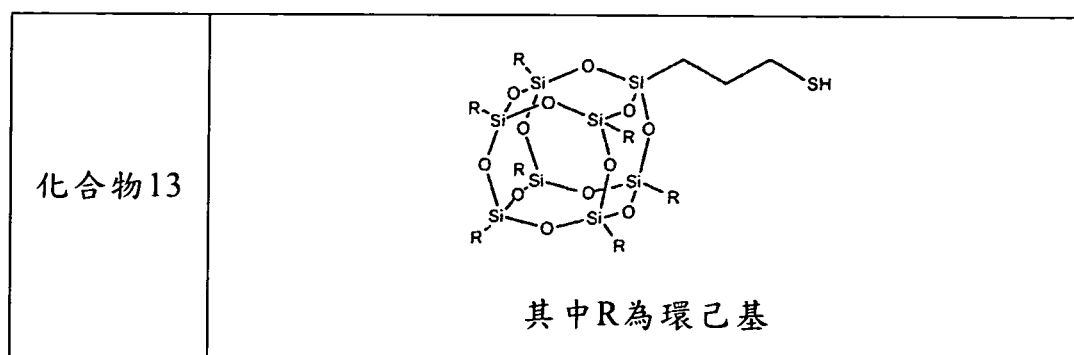
表 1

化合物1	 其中R為環戊基
化合物2	 其中R為環戊基
化合物3	 其中R為氫或烷基

化合物4	 其中R為烷基、雜原子或吸電子基團
化合物5	 其中R為烷基或奈米結構黏結基團
化合物6	 其中R為氫、烷基或奈米結構黏結基團

化合物7	 其中R為鹵化物、離去基團或奈米結構黏結基團
化合物8	 其中R為異丁基
化合物9	 其中R為異丁基

化合物10	 其中R為烷基或氫原子
化合物11	 其中R為烷基
化合物12	 其中R為異丁基



- 其它可使用作為第一塗佈物的典型組成物包括(但不限於)如化合物1-3、5-6及8-13之化合物，但是R為一有機基團或氫原子。例如，R可為烴基團。在某些具體實施例中，
- 5 R可為烷基(例如，具有少於20或甚至少於10個碳原子的環狀烷基或短鏈烷基)、芳基、烷基芳基、烯基或炔基。例如，在某些具體實施例中，R可為異丁基、甲基、己基、環戊基或環己基。

- 在一個觀點中，本發明亦提供一種組成物，其可以一
- 10 介電質塗佈物各別塗佈個別的奈米結構。該組成物包括一含氧化矽籠型錯合物的第一組分及一含一或多個奈米結構黏結部分的第二組分，其中每個奈米結構黏結部分例如可經由氧或矽原子各自獨立地與該氧化矽籠型錯合物耦合。本發明之組成物會在該組成物沉積於該奈米結構之表面上
- 15 後轉換成該介電質塗佈物。

奈米結構

- 可使用已利用任何在技藝中已熟知的一些合成技術所製備之奈米結構來製備本發明之個別經塗佈的奈米結構，其例如包括半導體及金屬奈米結構二者。典型來說，該第
- 20 一塗佈物可在該奈米結構之合成完成後(例如，在該奈米結

構已從任何在合成製程期間所使用的溶劑或建構材料中移出後)轉換成第二塗佈物。較佳的是，該第一塗佈物不難從該奈米結構表面置換。

該奈米結構可選擇性與一基材(諸如矽晶圓或TEM網
5 柵)之表面結合。在某些具體實施例中，該基材已經一組成物(諸如經官能化的自組裝單層(SAM)配位基)處理以便與該奈米結構結合。用來官能化該基材表面的典型組成物包括一氫化矽塗佈物、一具有奈米結構黏結部分的矽烷配位基或其它可提供或接受用來氫鍵結至經塗佈的奈米結構質
10 子之化學部分(例如胺、醇、膦酸鹽、氟或其它非碳雜原子)。例如，該矽烷配位基可包括具有式 $[X_3Si\text{-間隔子-黏結基團}]$ 之結構，其中X可為Cl、OR、烷基、芳基、其它烴、雜原子或這些基團之組合，及其中該間隔子可為烷基、芳基及/或雜原子組合。該配位基的結構可選擇性對光活化敏感，
15 而導致該配位基可經由內含的可光交聯基團交聯(例如，至彼此或經SAL塗佈的基材表面)。可使用於本發明的典型表面配位基(在第4圖中通常指為“SAL”)可從傑利斯特有限公司(Gelest Inc.)(塔里城(Tullytown)，PA；在www.gelest.com上)商業購得。

20 在該組成物中所使用的各別奈米結構包括(但不限於)奈米結晶、奈米點、奈米線、奈米棒、奈米管、量子點、奈米粒子、奈米四腳體、三腳體、二腳體、分支的奈米結晶或分支的四腳體。本發明不限於半導體奈米結構或金屬奈米結構；所使用的奈米結構型式在某種程度上可由其意

欲的目的來決定。雖然在本發明中可使用這些奈米結構具體實施例之任何一種，但是為了闡明的目的，可使用球形、幾乎球形及/或等向的奈米結晶(諸如奈米點及/或量子點)作為原型奈米結構。對許多具體實施例來說，該經塗佈的

5 奈米點或量子點之直徑(例如，第一尺寸)少於約10奈米，及其可選擇性少於約8奈米、6奈米、5奈米或4奈米。在某些具體實施例中，該奈米結構(例如，點)的直徑範圍可從約2奈米至約4奈米。在使用緻密填充的奈米結構陣列之較佳具體實施例中，該經塗佈的量子點或奈米點之直徑少於或等

10 於約6奈米，或其可選擇性少於或等於約3.5奈米。

奈米結構(諸如奈米結晶、量子點、奈米粒子及其類似物)可利用一些已由熟知此技藝之人士所熟知的機制來製造。再者，其尺寸可利用任何方便的方法(其可依不同材料採用不同方法)來控制，及它們可選擇性經清洗以移除過量

15 來自其合成的殘餘表面活性劑及/或過量的配位基。可參見例如史雀(Scher)等人於2004年3月10日所提出之美國專利申請案USSN 10/796,832，標題為“奈米結晶之製造方法及因此製造之奈米結晶”；史雀等人在2004年2月11日所提出的USSN 60/544,285，標題為“奈米結晶之製造方法，使用

20 該結晶的組成物、裝置及系統”；史雀等人在2004年11月15日所提出的USSN 60/628,455，標題為“III-V族半導體奈米結構之合成方法及使用其所製得的組成物”；及白福特等人在2004年12月16日所提出的USSN 60/637,409，標題為“第

10族金屬奈米結構之合成方法及使用其所製得的組成

物”；及在其中的參考資料。

可從基本上任何方便的材料來製造能使用在本發明之含奈米結構的組成物中之奈米結構。例如，該奈米結晶可包含無機材料(例如，選自於多種II-VI族、III-V族或IV族半導體之半導體材料)，及包括例如一包含一選自於週期表第II族的第一元素及一選自於VI族的第二元素之材料(例如，ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、Si-Se、SrTe、BaS、BaSe、BaTe及類似材料)；一包含一選自於III族的第一元素及一選自於V族的第二元素之材料(例如，GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb及類似的材料)；一包含IV族元素之材料(Ge、Si及類似的材料)；一諸如PbS、PbSe、PbTe、AlS、AlP及AlSb的材料；或其合金或混合物。在使用於本發明之奈米結構的合成中，亦可使用金屬(諸如Pd、Pt、Au、Ag、Ni、Fe、Sn、Zn、Ti、Ir及Co)，如亦可為其金屬氧化物。與在本發明中所使用的奈米結晶結構有關之更詳細的說明可例如在2003年9月4日所提出的美國專利申請案序號10/656,802中發現，其標題為“以奈米組件為基礎的光生伏打裝置”，其全文以參考之方式併於本文而用於全部目的。

在較佳的具體實施例中，本發明之裝置可使用一包含小且呈粗略球形的CdSe或Pd奈米結晶之奈米結構、或其它以金屬或半導體為基礎的奈米結構(其可合成為球形、幾乎球形及/或等向奈米粒子(諸如奈米點及/或量子點))。

在奈米結構上沉積後形成外殼的方法

技藝中已熟知經由沉積在有機導電材料層上或中來製備核心/外殼CdSe/ZnS半導體的製造及使用方法，但是這些方法存在有一些問題。例如，該奈米結構：外殼架構的薄

5 ZnS外殼不具有足夠高的能量阻障，而無法防止電荷從該奈米結構漏出。雖然此問題可藉由成長一非常厚的ZnS外殼來解決，但此方法在合成上並不切實際，如在數層單層後，張力會造成缺陷形成，奈米結晶會變成不溶，及在奈米結晶間之間隔將太寬而無法滿足記憶體應用想要的裝填密

10 度。此問題理論上可藉由成長一具有一第一外殼(ZnS)及一額外的外殼(SiO₂)之核心結構(CdSe)來解決，但是，此方法亦具有關於缺陷形成、溶解度及間隔之相同缺點。本發明可阻遏這些問題，其可藉由使用一能在硬化後轉變成第二塗佈物(例如，氧化物)，但是亦可維持該奈米結構在有機溶

15 劑中之溶解度(例如，為了沉積的目的)之配位基，來進行將該配位基直接交換到所選擇之奈米結構上；或其可藉由於此配位基存在下成長該奈米結構來阻遏。

本發明提供一種在奈米結構上沉積後形成外殼的方法。該方法包括下列步驟：a)提供一或多種奈米結構，其

20 具有一能與第一表面結合的配位基組成物，其中該配位基組成物能轉換成具有不同電、光學、物理或結構性質的第二塗佈物(例如，轉換成堅硬外殼)；及b)硬化該配位基組成物及在該奈米結構的第一表面上產生該第二塗佈物(例如，堅硬外殼)，因此，在該奈米結構上，於該沉積配位基

組成物後之奈米結構上形成一外殼。本發明之方法在不會失去或降解該奈米結構之結構及/或物理性質的溫度下進行較佳。

在一個種類的具體實施例中，該具有與之結合的配位基組成物之奈米結構可藉由交換表面配位基來提供。在此種類的具體實施例中，該提供一或多種具有與第一表面結合的配位基組成物之奈米結構包括：提供一或多種具有一或多種與第一表面結合的表面活性劑之奈米結構；及以該配位基組成物交換在該第一表面上的表面活性劑。在另一個種類的具體實施例中，於配位基組成物存在下合成該奈米結構，且不需要配位基交換。

提供該奈米結構

本發明之方法可使用來在任何奈米結構上產生一外殼或第二塗佈物，該奈米結構可包括(但不限於)奈米結晶、奈米點、奈米線、奈米棒、奈米管、量子點、奈米粒子、奈米四腳體、奈米三腳體、奈米二腳體、分支的奈米結構及其類似物。再者，本發明之方法不限於藉由特定的合成方法所製備之奈米結構。例如，Pd、CdSe、CdTe及CdS奈米結晶之以有機金屬溶液為基礎的合成典型會使用多種表面活性劑及/或脂肪酸作為溶解試劑(可參見例如彭(Peng)等人之美國專利公告2002/0066401，標題“膠體奈米結晶之合成”；彭等人之美國專利公告2003/173541，標題“具有高光照發光量子產率之膠體奈米結晶及其製備方法”；金(Kim)等人(2003)於 NanoLetters 3：1289-1291；及 丘(Qu)等人

(2001)於NanoLetters 1: 333-337及在其中所引用的參考資料)。使用這些或其它弱黏結的有機組成物所製備之奈米結構可使用於本發明的方法中。

交換表面配位基

5 在該方法的某些具體實施例中，該奈米結構可藉由弱黏結的有機組成物存在下來製備或生長起始結構(例如，核心奈米結構組分)而提供(“生長配位基”)。該生長配位基與奈米結構之結合比使用來產生該第一塗佈物(“置換配位基”)的配位基弱，因此可容易例如藉由質量作用來交換。

10 在本發明之方法中所使用的奈米結構通常具有一或多個與奈米結構表面結合的有機組成物(或生長配位基)(例如，用來在合成程序期間溶解該奈米結構)。典型的生長配位基包括表面活性劑，例如，磷類或氧化磷類，諸如三辛基磷(TOP)、三正丁基磷(TBP)或三辛基氧化磷(TOPO)；或
15 酸類，諸如十六烷基膦酸(HDPA)或十八烷基膦酸(ODPA)。再者或此外，可在合成及仍然與奈米結構表面結合期間使用多種長鏈羧酸(例如，脂肪酸，諸如硬脂酸、棕櫚酸、荳蔻酸、月桂酸、癸酸、辛酸、己酸及丁酸類；和其它飽和或不飽和脂質似的結構)。在本發明之方法中，該生長配位
20 基可以能轉換成第二配位基或第二塗佈物且具有不同的電、光學、物理或結構性質之配位基組成物來交換，因此形成一經配位基交換的奈米結構組成物。在較佳的具體實施例中，該生長配位基可以能轉換成堅硬絕緣外殼(諸如氧化物)的配位基組成物來交換。

可利用任何一種已在技藝中熟知的機制來達成以本發明之配位基或第一塗佈物來交換該已與奈米結構表面結合的表面活性劑。在一個具體實施例中，交換該表面活性劑包括將該奈米結構懸浮或溶解在有機溶劑中，及將該經懸浮的奈米結構與該配位基組成物結合。可使用於交換製程的溶劑包括任何典型使用於相關的奈米結構合成及加工之溶劑，諸如甲苯、氯仿、氯苯及其類似物。交換步驟的進行溫度將依所包含的配位基而定，其範圍可從室溫至等於或大於100°C、200°C、300°C及其類似溫度之高溫。例如，包含磺酸部分的表面配位基可經交換而沒有實質上加熱，及可選擇性在室溫下進行。

在另一個具體實施例中，該奈米結構會與一基材表面(例如，固相具體實施例而非在溶液中)耦合或結合。該在奈米結構表面上的有機表面活性劑可就地移除，例如，經由低溫有機汽提製程(在溫度<500°C下及選擇性在200-350°C之間)。該汽提製程可選擇性接著氧化反應(例如，使用反應性氧化物)。隨後，可利用任何一種已在技藝中熟知的技術(氣相沉積、噴灑、浸泡等等)，將該置換配位基(例如，該第一塗佈物的配位基)塗佈至該奈米結構。

20 單層之自組裝

該經配位基塗佈的奈米結構可選擇性由於分子間的自組裝力量而誘發形成單層。例如，在較佳的具體實施例中，本發明提供一種具有經改質的倍半矽氧烷或矽酸鹽配位基之奈米結晶而用於電荷儲存應用。該奈米結構安排成緊密

填充的陣列較佳，或高密度及/或整齊緊密填充的陣列更佳。可利用多種溼式製程方法，諸如將該奈米結構-第一配位基組成物沉積到自組裝之單層(SAMS)或其它經官能化的基材或氧化物上；或利用蒸發驅動的組合來達成該緊密填充的陣列之經控制的自組裝。

該自組裝的單層之組分成員會與基材表面和奈米結構二者結合，因此會在二者之間形成一跨橋或連結子。多種可使用於本發明的SAM組成物包括(但不限於)有機矽烷類、膦酸類、膦類、硫醇類、胺類、雜原子及其類似物。

在一個較佳的具體實施例中，對倍半矽氧烷或矽酸鹽配位基來說，該SAM由一矽烷配位基與一黏結前端組成。在另一個較佳的具體實施例中，該基材直接以合適於黏結至奈米結晶的黏結基團官能化。將該奈米結構施加在溶液中，及利用例如旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、噴灑塗佈法或習知的印刷技術沉積在SAM或經官能化的基材上。隨後，使用有機溶劑(諸如甲苯或氯仿)清洗掉該基材之過量(未黏結)的奈米結構，此可產生一經含矽配位基塗佈的奈米結晶單層。

此外，該單層可藉由蒸發驅動的組合來製備，而不需要經特別處理的基材。利用旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、噴灑塗佈法或習知的印刷技術，將該奈米結晶從溶液沉積在基材上。藉由控制該溶劑的去溼製程，可獲得相當整齊的奈米結晶陣列。

關於單層形成之更詳細考慮可例如在由黑爾得(Heald)

等人於2005年4月3日提出之美國專利申請案序號60/671,134，標題為“形成奈米結構單層之方法及裝置及包含此單層之裝置”(其全文以參考之方式併於本文而用於全部目的)中發現。

5 硬化該配位基組成物及產生該第二塗佈物

在沉積及單層形成後，該基材可經熱退火，以硬化該第一塗佈物層，因此在該奈米結構的第一表面上形成該第二層，其在某些具體實施例中為一堅硬的絕緣外殼。該使用於硬化步驟的技術將依在該方法中所使用的配位基組成物之型式而定。該硬化可例如在惰性環境(諸如氬或氮)中或在氧氣中進行。可因應該表面配位基來調整該硬化製程的溫度。例如，硬化該組成物可包括加熱該具有與之結合的配位基組成物之奈米結構，以在該奈米結構表面上形成該堅硬外殼。該加熱可以一或多個階段及使用多種設備來進行，諸如加熱板或石英爐(可參見顏(Yang)等人之(2001) Proc. Natl. Acad. Sci. 25:339-343)。在某些具體實施例中，將該配位基：奈米結構錯合物加熱至低於約500°C，及可選擇性加熱至在200-350°C之間。熱硬化該倍半矽氧烷配位基典型包括將該含倍半矽氧烷的組成物加熱至溫度低於約500°C(較佳低於約350°C)，因此將該籠型結構轉換成一網狀結構。在其它包括含矽配位基的具體實施例中，該熱硬化製程會將該第一塗佈物分解成第二塗佈物SiO₂。可例如經由熱解重量分析，使用FTIR光譜儀來監視該第一塗佈物轉換成第二塗佈物(或外殼)(可參見前述的顏(2001)及在其中

所引用的參考資料)。

在另一個具體實施例中，將該配位基組成物從第一塗佈物轉換成該具有經改變的電子或光學性質之第二塗佈物或外殼可包括輻照該組成物。例如，對使用PMMA前驅物或羧酸鹽二烯或二炔部分的具體實施例來說，該聚合製程會經光活化，而導致第一塗佈物交聯以形成該有機外殼(第二塗佈物)。

在某些具體實施例中，一或多種在本發明之方法中所提供的奈米結構可經由第二奈米結構表面耦合至一基材。此基材可選擇性為一矽晶圓。在某些具體實施例中，該奈米結構成員可在與基材表面結合前經包封；同時在其它具體實施例中，該奈米結構成員的第一部分會與基材結合，及該奈米結構成員的第二部分會與該第一塗佈物或第二塗佈物結合。該矽晶圓的表面可選擇性包括一與第二奈米結構黏結部分耦合的矽烷配位基，例如，以促進該基材與部分的奈米結構表面結合。

該硬化製程可選擇性接著旋轉塗佈另一層例如第一塗佈物(矽酸鹽或其類似物)到已鍵結基材之經塗佈的奈米結構上及熱硬化，因此可提供一表面塗佈物或覆蓋物。在某些具體實施例中，該表面層為一絕緣的氧化層。本發明之方法可選擇性更包括塗佈一平面化組成物的步驟，以作為該已塗佈至與基材耦合的奈米結構之覆蓋物或表面塗佈組成物。可在硬化該配位基組成物之步驟前或後塗佈該可選擇的平面化組成物。該平面化組成物會填充任何殘餘的窄

間隔，而在該晶圓及/或奈米結構組成物之經處理的部分上產生一(相當)平坦的表面。該表面塗佈物或平面化材料與該經塗佈的奈米結構之堅硬外殼相容較佳。該平面化組成物可選擇性為一介電材料(其組成物可類似於第二塗佈組成物或與其不同)。

典型的平面化材料包括(但不限於)多種指為旋轉塗佈玻璃(SOG)的矽酸鹽、磷矽酸鹽及矽氧烷類。可選擇性使用本發明之配位基組成物作為該平面化組成物。

本發明亦提供一種具有沉積後形成之堅硬外殼的奈米結構，其可利用描述於本文的方法來製備。在較佳的具體實施例中，該堅硬外殼包括矽或氧化矽，及該奈米結構：外殼組成物的直徑少於或等於約6奈米。

用來減低電荷在複數個量子點當中擴散之方法

在進一步觀點中，本發明提供一種用來減低電荷在複數個奈米結構(例如，奈米點及特別是量子點)當中擴散之方法。該方法包括下列步驟：將一包含吸電子基團的組成物耦合至該奈米點成員(或其它奈米結構)表面；及在奈米點成員的表面上形成一偶極距及增加該奈米點的電子親和力，因此可減低任何在奈米點當中的電荷擴散(諸如橫向電荷擴散)。因此形成的奈米結構可選擇性使用在如描述於本文之沉積後形成外殼的組成物及方法中。

許多本發明之配位基組成物具有吸電子特徵且可在本方法中使用作為吸電子組成物。在某些具體實施例中，該吸電子組成物包含氟原子(例如，F⁻、SiF₃或其它SiF₃衍生

物)。該吸電子組成物可選擇性進一步包含一奈米結構黏結基團(諸如膦酸部分)，以耦合至該奈米結構。

本發明之配位基組成物的第一及第二性質可選擇性具有光致變色相關的性質(例如，包含在塗佈物中，可由進入
5 的刺激(諸如光或其它入射的電磁輻射)引起顏色改變)。在某些具體實施例中，該吸電子組成物包括一經光活化的分子內鹽。可使用於本發明之方法及組成物的典型分子內鹽包括(但不限於) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 。亦可參見留斯帝克(Leaustic)等人之(2001)“摻雜陽離子螺吡
10 喃的矽凝膠之光致變色”，New. J Chem. 25: 1297-1301及在其中所引用的參考資料。

本發明亦提供一具有減低的電荷擴散之複數個奈米點(例如，量子點)，其可如描述於本文之方法般製備。

記憶裝置之製造方法

15 本發明亦提供一種以奈米結構為基礎的記憶裝置之製造方法，該裝置使用該奈米結晶來貯存電荷。如前述寇伊等人2002所描述，可在一有機導電材料層上/中沉積一核心/外殼CdSe/ZnS半導體。但是，使用此先前描述的方法會有一些問題。首先，利用此方法所產生的薄ZnS外殼不具有足
20 夠高的能量阻障而無法防止電荷漏出該奈米結晶。雖然此問題理論上可藉由成長非常厚的ZnS外殼來解決，但此方法在合成上並不切實際。在沉積數層單層外殼後，張力會造成缺陷形成及/或奈米結晶會變成不溶，因此會對可行的外殼厚度提供一實際限制。再者，在經厚厚塗佈的奈米結晶

間之間隔將會太大，而無法滿足記憶體應用想要的裝填密度。該問題亦可藉由成長一核心(CdSe)外殼(ZnS)及第三外殼(SiO₂)來解決，此方法在合成上可行，但是其具有與上述編列的那些類似之問題。本發明獲得一種新穎的方法，其

5 使用如於本文所提供的配位基組成物(例如，經改質的倍半矽氧烷配位基)來進行將該配位基直接交換到奈米結構上(例如，小且呈粗略球形的CdSe或Pd奈米結晶)。此外，如所提及，該奈米結構可於該配位基組成物存在下成長。較佳的是，該配位基的第一塗佈物可轉換或硬化成氧化物，

10 且將維持該奈米結構在有機溶劑中的溶解度(為了沉積之目的)。

使用該奈米結晶來貯存電荷之以奈米結構為基礎的記憶裝置之製造方法包括下列步驟：a)提供複數個奈米結構成員，其已與一弱黏結生長配位基結合；b)以一置換配位

15 基來交換該生長配位基，及在該奈米結構成員上形成第一塗佈物；c)讓該經塗佈的奈米結構成員與一基材表面結合；及d)將該第一塗佈物轉換成一在電、光學、物理或結構性質之一或多種上不同的第二塗佈物，因此製造一以奈米結構為基礎的記憶裝置。在相關種類的具體實施例中，

20 步驟a及b可由單一步驟來置換，其中該奈米結構可於配位基存在下合成，藉此該配位基可在該奈米結構成員上形成第一塗佈物。較佳的是，具有球形、幾乎球形及/或等向幾何的奈米粒子(諸如奈米點及/或量子點)對緊密填充該奈米結構來說最有效。可例如利用質量作用交換來完成以第一

塗佈物之置換配位基交換該生長配位基或表面活性劑。為了使此製程容易，該弱鍵結的生長配位基之黏結常數少於使用在第一塗佈物中的那些配位基較佳。

此奈米結構合成方法的優點之一為該奈米結構產物包含比利用現在可獲得之方法所製備的那些還少的有機污染物。另一個優點為該置換配位基之長度可經調整，以控制該經塗佈的奈米結構之直徑，因此可合適地間隔開該奈米結晶，以減少及/或防止電荷漏出，同時仍然允許有高填充密度。

10 裝置

可使用本發明之含奈米結構的組成物來製造許多電子及光學應用。特別是，任何使用(或可設計來使用)奈米點奈米結構的裝置將從本發明之組成物及方法受惠。例如，可使用本發明之含奈米結構的組成物來製備多種電子應用(諸如電晶體及記憶裝置)。亦可將本發明之含奈米結構的組成物使用於發光應用(諸如LED、LCD的背平面照光、磷光劑、PV、光電探測器及光電二極體)，如其它光電子裝置(諸如光生伏打裝置)般。再者，該經塗佈的奈米結構可使用在訊號緩衝組成物中及/或作為可偵測標籤(例如，以具有特定的發射波長之第二光學性質為基礎)。

本發明之含奈米結構的組成物對快閃記憶體架構之架構特別有用。快閃記憶體為一種可快速清除及再程式化型式的電子抹除式唯讀記憶體(EEPROM)。使用此持續供電、非易失記憶體型式的裝置可在比標準EEPROM裝置高的有

效速度下操作，因為該記憶體會成區塊改變而取代一次一個位元組。

快閃記憶體每單元典型會譯出單一位元，其包含二個由薄氧化層分隔開的電晶體(一控制閘及一浮閘)。該單元之特徵為在二個閘之間的特定臨限電壓。電荷經程式化/貯存在浮閘上，其亦會控制二種在電晶體間可能的電壓程度(該單元的開/關狀態)。亦已發展出多位元技術，其中該單元具有二或更多個電壓閾(即，貫穿每個單元的電壓已劃分成多於二階)。

如於本文所提及，在近側訊號載體間之未經調節的訊號穿透(串音)會減低所提供的裝置之性能/效率。可減低在含奈米結構的裝置中之奈米結構當中的串音之機制之一為增加在奈米結構間之距離。此方法當在處理奈米尺度結構(諸如量子點)時特別有用。增加在毗連的量子點間之距離可藉由形成一包圍每個點成員的堅硬外殼而達成，因此控制在其之間的距離。該堅硬外殼會在將第一塗佈物沉積到個別奈米結構上之後形成，因此可維持各別奈米結構的個別(物理分隔開)特徵。若以適當的(例如，介電或不導電)材料製得時，該堅硬外殼亦可提供另一種能減低在奈米結構間之串音的機制。

本發明之含奈米結構的組成物可製備成密度 10^{10} /平方公分、 10^{11} /平方公分、 10^{12} /平方公分或較大，而沒有損失量子侷限或增加在量子點成員間之串音。

本發明提供一種新穎用來製造雜結構奈米結晶之方

法，例如，該奈米結晶由二或更多種不同組成物元件所組成，其中該不同元件可一起授予該奈米結晶有用的性質。如於本文所提及，此異質結構典型以核殼型取向體現，其中該第一材料的核心由第二材料的外殼包圍。值得注意的是，該第一材料可包含導體、半導體或絕緣體(例如，介電質)；及該第二材料可同樣包含導體、半導體或絕緣體(例如，介電質)，而其可為任何可能的組合(例如，二個導電材料、一導電材料及一絕緣體等等)。本發明之方法可提供加工彈性，以讓這些奈米結晶更易於製造和操控某些參數，例如尺寸在次-10奈米的範圍內(此先前無法獲得)。因此，預計任何欲放置典型的核殼型奈米結晶之應用將可為本發明之組成物(例如，根據描述於本文的方法所製得之那些奈米結晶組成物)的潛在應用。此外，可從這些新穎的方法所獲得之能力來獲得多種額外的應用。

15 可逆地改質奈米結構之方法

對某些應用來說，例如，某些以奈米結構為基礎的裝置、奈米結構之製造必需抵擋高溫製程，例如，而沒有熔化及與毗連的奈米結構熔融。雖然在此應用中可使用經選擇包含具有高熔點材料的奈米結構，但當結構的物理尺寸減低至奈米範圍時，全部材料的熔點皆會降低；因此，高溫加工步驟甚至對高熔點材料亦會成為問題。

本發明提供一種新穎能可逆地改質奈米結構(例如，半導體裝置之奈米結構組分)之方法，以在隨後的製程步驟中保護該奈米結構。至於特定的實例之一，本發明之方法可

使用來氧化鈮量子點(例如，藉由在氧化環境中高溫退火)，以增加其在製造一快閃記憶裝置時，於該些點上包封一介電質層的製程期間之抗熔融性。該氧化反應可逆(例如，藉由在還原環境中高溫退火)，以將氧化鈮轉換回純(或實質上純的)鈮，以將鈮金屬的性質使用於裝置性能上。值得注意的是，本發明之方法可在多種隨後的操作(包括(但不限於)曝露至高溫)期間保護任何不同材料、形狀及尺寸的奈米結構。

因此，一般種類的具體實施例之一可提供一種能可逆地改質奈米結構的方法。在此方法中，提供一或多種包含金屬的奈米結構。該金屬曾經氧化而產生一金屬氧化物，及該奈米結構可經加工。然後，還原該金屬氧化物以提供該金屬。

該金屬可藉由在氧化環境(例如，包含氧)中加熱該奈米結構而氧化。該奈米結構典型會加熱至溫度在約200°C至約700°C之間(例如，在約200°C至約500°C之間)。該金屬氧化物可類似地藉由在還原環境(例如，含氫的環境，例如，形成氣體(即，5%在N₂中的H₂))中加熱該奈米結構而還原。將明瞭的是，該反應性氣體能夠通過任何環繞該奈米結構的材料進入該奈米結構較佳。此外，該奈米結構可藉由在氮大氣氛中加熱而至少部分還原。該奈米結構典型可加熱至溫度在約200°C至約700°C之間(例如，在約200°C至約500°C之間)。

該欲改質的奈米結構基本上可為任何尺寸及/或形

狀。因此，例如，該奈米結構可包括一或多種奈米線、奈米棒、奈米管、分支的奈米結晶、奈米四腳體、三腳體、二腳體、奈米結晶、奈米點、量子點、奈米粒子、分支的四腳體或其組合。在一個種類的具體實施例中，該奈米結構實質上為球形的奈米結構。

該方法可使用於包含任何能進行可逆的氧化反應之金屬的奈米結構。例如，該金屬可為一貴重金屬(例如，Au、Ag或Pt)或一過渡金屬(例如，Ni、Fe、Sn或Zn)。在一個較佳種類的具體實施例中，該金屬為Pd；在此種類的具體實施例中，該金屬氧化物典型為PdO。整個奈米結構或其部分(例如，表面層)可經氧化。例如，可氧化多於10%包含一奈米結構群的金屬，例如，其可多於20%，多於50%，多於75%或甚至多於90%。該氧化(及相反地，還原)可例如經由諸如能量分散光譜儀(EDS)之技術來監視。

如所提及，此可逆的氧化可在加工期間(例如，某些會在高溫下進行的裝置製造步驟)保護該奈米結構。因此，例如，在一個種類的具體實施例中，加工該奈米結構包括將該奈米結構曝露至溫度在約200°C至約750°C之間(例如，溫度高於約250°C，高於約500°C或高於約600°C)或甚至至溫度高於約750°C。此高溫例如會在當於該奈米結構上配置一介電質時遇到。

該奈米結構可藉由此可逆的氧化反應來保護其例如不在高溫下熔融。額外地(或此外)，該奈米結構可由諸如描述於本文的那些塗佈物來保護。因此，在一個種類的具體實

施例中，所提供的一或多種奈米結構具有一與每個奈米結構的第一表面結合之第一塗佈物。該第一塗佈物具有第一光學、電、物理或結構性質，且其能轉換成具有不同的光學、電、物理或結構性質之第二塗佈物。該第一及/或第二塗佈物可例如為任何於本文所描述的那些。因此，例如該第二塗佈物可包含氧化物(例如， SiO_2)，其可選擇性從諸如描述於本文的那些倍半矽氧烷組成物形成。該第一塗佈物可藉由在氧化環境中加熱該奈米結構而轉換成第二塗佈物；將明瞭的是，此轉換可同步伴隨著該金屬的氧化反應。

10 該塗佈物(例如， SiO_2)可幫助在奈米結構間維持物理分隔開，因此可減低毗連的奈米結構當曝露至高溫時熔合的趨勢。該倍半矽氧烷配位基包括次化學計量的氧，用以形成 SiO_2 ；因此，在氧化環境中硬化一包含倍半矽氧烷的第一塗佈物時，可形成一品質較好的 SiO_2 第二塗佈物，其亦可(或

15 此外)幫助阻擋奈米結構熔融。

實例

提供下列實例以闡明(但非限制)本發明。需了解的是，於本文中所描述之實例及具體實施例僅有闡明的目的，將可由熟知此技藝之人士建議出不同的改質或稍微變化，且

20 此欲包含在此申請案的精神及權限和所附加的申請專利範圍之範圍內。

實例1：緊密填充的奈米結構單層之製備

用來製備具有緊密填充的奈米結構之基材的方法則圖式描述在第3及4圖中。合成一奈米點(描述為球形)，且在其

表面上塗佈一表面活性劑。該表面活性劑可與倍半矽氧烷或其它矽酸鹽配位基(L)進行配位基交換。

以一承載一奈米結構黏結前端基團(B)的矽烷配位基塗佈一經選擇的基材(例如，二氧化矽晶圓)。該矽烷配位基
 5 會在基材表面上互相作用及結合成一表面組合配位基(SAL)之自組裝單層，而提供一黏結奈米結構的介面(如由垂直的箭號指出)。典型的表面組合配位基包括一環狀二甲基胺基部分及一 SiMe_2 基團，其經由一連結子耦合在一起(環狀二甲基胺基-有機間隔子- SiMe_2)。

10 然後，旋轉塗佈或浸塗含有該些點的溶劑，將該經配位基交換的奈米點放在SAL基材上。將過多的點清洗出基材，可產生一與二氧化矽隔絕之含配位基的奈米點單層。由於該表面組合配位基的單層本質，該些奈米點會緊密地填充(顯示在第4圖的側視圖)。然後，熱退火該鍵結奈米結構的基材以硬化該層，因此將第一塗佈物(例如，磷矽酸鹽
 15 配位基)轉換成第二塗佈物(SiO_2 外殼)。所產生之經退火的表面可選擇性經處理，以旋轉塗佈另一矽酸鹽層(表面覆蓋或覆蓋物)及熱硬化，以產生一奈米點記憶裝置。

實例2：七環戊基POSS二矽烷醇二乙氧基磷酸鹽之合成

20 如於本文所提供般進行典型的多面體寡聚性倍半矽氧烷(POSS)配位基七環戊基POSS二矽烷醇二乙氧基磷酸鹽2之合成(第6圖)。全部程序皆在惰性環境中使用施冷克技術進行。在 $4\text{\AA}$ 分子篩上乾燥溶劑及以三次冷凍-真空-融化循環來除氣。利用靜置式真空，在乾燥器中以五氧化磷來乾

燥七環戊基POSS三矽烷醇1 12小時；及在使用前，真空轉移氯膦酸二乙酯(Cl-P(O)(OEt)_2)。在拉荷拉(La Jolla)之史克麗普斯研究協會(Scripps Research Institute)處進行質譜儀分析，及以布魯克(Bruker)FT NMR，使用在162MHz處的 ^{31}P 5 進行 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR光譜分析。

將該反應設定在50毫升的施冷克燒瓶中。將七環戊基POSS三矽烷醇1(1.00克，1.14毫莫耳)溶解在甲苯(10毫升)與三乙胺(15毫升)之組合中，此可產生一透明的溶液。然後，利用注射器加入 ClP(O)(OEt)_2 (0.650克，0.545毫升，3.77 10 毫莫耳)，同時攪拌超過1分鐘。在約5分鐘後，該透明溶液會轉成混濁。在氬氣中攪拌過夜。

在加入 ClP(O)(OEt)_2 後大約20小時，利用真空轉移移除揮發性組分。殘餘物以己烷(3×8 毫升)萃取，及再次利用真空轉移來移除揮發性組分。將殘餘物溶解在1.25毫升的甲 15 苯中及以6毫升的乙腈來析出溶液，如為一油狀物。丟棄上面相及重覆該析出製程兩次。然後，將該油溶解在6毫升的THF、2毫升的甲苯及最後約6毫升的乙腈中。最後的溶劑慢慢加入且混合，直到該溶液轉成混濁。然後將該混合物冷卻至 -35°C 過夜，其會產生一些白色微結晶。移除上層液 20 及利用真空轉移來移除揮發性溶劑，直到餘留約原始起始體積的三分之一，因此提供一實質量的白色微結晶。移除剩餘的上層液，在燒瓶中留下產物。然後，在真空中乾燥該白色結晶產物2，直到獲得 <0.010 托耳的壓力1小時。分離該產物，如為白色微結晶，0.320克，0.313毫莫耳或產率

27.5%。質量 Spec：ESI-TOF(-) m/z 1034 [M-H+Na]，ESI-TOF(+) m/z 1011 [M-H]。NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, Tol- d_8 , 25°C) δ -11.3(s, 1P)。

此反應亦可以 2.0 當量的 Cl-P(O)(OEt) $_2$ 與 2.0 當量的
5 Et $_3$ N 或吡啶在甲苯中操作。進行如上所述之反應程序，包括該己烷洗滌，及藉由在 -35°C 下從由 THF、甲苯及乙腈所組成之混合溶劑系統中結晶來分離產物。

本發明之其它倍半矽氧烷衍生物包括：

1) 封閉的矽酸鹽籠型 POSS 分子單矽烷醇，其具有一有
10 機間隔子鍵結至該醇，以提供一醚(芳基或烷基衍生物)；及在該間隔子的另一終端上之碳鍵結將導致該奈米結構黏結前端基團。

2) 開放的矽酸鹽籠型 POSS 分子三矽烷醇，其具有三個
有機間隔子鍵結至該醇，以提供一三醚；及在該間隔子的
15 其它終端上之碳鍵結會耦合至該奈米結構黏結部分。

3) 藉由縮合而製備的矽酸鹽二聚物(或較大的寡聚物)
化合物。經二官能基矽烷及單雜原子官能化的 POSS 具有一
黏結基團，其在該二官能基矽烷間隔子單元的中間處之中
心。

20 4) 藉由選擇性(Si-O-Si)打開該籠(例如，在一邊上)，將矽酸鹽封閉的籠型從內向轉換至外向，及以該黏結前端基團改質經曝露的二醇，以側邊進入該黏結或交聯的籠型分子。

實例 3：在 SAM 上產生一經塗佈的奈米結構單層

可利用多種溼式製程方法(諸如可沉積到一自組裝單層(SAM)上)來獲得該可用於電荷儲存應用、經倍半矽氧烷或矽酸鹽配位基修改、經控制的奈米結晶自組裝單層。此方法可使用來製備具有緊密填充的奈米結構陣列單層，較佳為一整齊緊密填充的奈米結構陣列。

可將一由一矽烷配位基與一用於倍半矽氧烷或矽酸鹽配位基之黏結前端所組成的自組裝單層塗佈至一基材表面。可利用旋轉、浸漬或噴灑塗佈或習知的印刷技術，將該奈米結晶從溶液沉積在SAM上。將過量的點清洗出基材，此可產生一與二氧化矽隔絕之含配位基的單層奈米結晶。

實例4：利用蒸發驅動的組合來產生一經塗佈的奈米結構之整齊的單層

此外，可利用蒸發驅動之組合來製備本發明之含奈米結構的單層。在此具體實施例中，並不需要經特別處理、經官能化或積層能有用地與奈米結構結合之化學部分的基材。將CdSe奈米結晶滴鑄到氮化矽基材上。藉由該表面配位基之組成物及藉由能吸收溶劑的無塵室衣料之毛細作用表面來控制該去溼製程。藉由控制該溶劑的去溼製程，可獲得相當整齊的奈米結晶陣列。

實例5：經排列可使用在記憶裝置中的奈米結構之製備

本發明描述一般基於將奈米結晶使用於電荷儲存的記憶裝置之製造方法。該方法迫使使用沒有外殼的CdSe奈米結晶來進行，然後與一經膦酸鹽酯前端基團改質的倍半矽

氧烷配位基進行配位基交換，以黏結至該奈米結晶。然後，以單層將這些奈米結晶沉積在一經氧化物塗佈的基材上。

但是，可藉由修改該奈米結晶合成而容易地將所使用之相同的一般方法應用至金屬奈米結晶，以製得一呈粗略球形且含有弱黏結配位基的金屬奈米結晶，例如Pd奈米結晶。然後，清潔這些及例如經由NMR標出特徵。該配位基可藉由將不同的前端基團接附至該倍半矽氧烷而改質，例如將一硫醇或磺酸鹽基團黏結至該奈米結晶較好。該配位基將經純化，然後以NMR及質譜儀取得特徵。讓該配位基交換到奈米結晶上，使用VT-NMR來監視該交換。然後，清潔該經交換的奈米結晶，以移除過多的配位基。然後，經由旋轉塗佈或蒸發將奈米結晶沉積到該經製備之基材上(SAM經塗佈、經官能化或未經官能化的氧化物基材)。

本發明的多種觀點可容易地變化或改變，同時仍然達成個別經塗佈的奈米結構之合成。所使用的奈米結構型式可變化：CdSe、任何II-VI、III-V或IV族半導體、任何金屬(包括(但不限於)Pd、Pt、Au、Ag、Ni、Fe、Sn、Zn及Co)。可在起始合成期間或藉由隨後的尺寸選擇來提供一窄的尺寸分佈。再者，該弱鍵結生長配位基或該第一塗佈物(例如，氧化物相關)配位基之配位基黏結基團可變化：硫醇、磺酸鹽、亞磺酸鹽、亞磷酸鹽、羧酸鹽、膦酸鹽、膦酸鹽酯、胺、膦等等。可依第一塗佈物之選擇及意欲的用途而產生(在硬化後)不同的氧化物配位基，諸如 SiO_x 、 TiO_x 、 V_nO_x 或其它氧化物。該沉積方法亦可改變超過於此描述的那些。

另一種用來形成氧化物的方法為可控制地氧化該奈米結晶表面(例如，藉由吹入氧通過奈米結晶的稀釋溶液)，以產生一可提供能量阻障的氧化物(例如，Co核心與氧化鈷外殼)。本發明之第一塗佈物配位基仍然可以溶液塗佈及在單層沉積後硬化。在此記憶體應用中，所應用的方法亦可使用於需要埋入基質中的奈米結晶，諸如tagants或磷光劑。

實例6：以奈米結構為基礎的電荷儲存裝置之製備

可製備以奈米結晶為基礎的電容器，例如作為以奈米結晶為基礎的電荷儲存裝置(諸如快閃記憶裝置)之可行性闡明。為了製造此一實例裝置，製備一在上面含有3-6奈米厚的通道氧化層之矽晶圓。藉由表面活性劑交換或藉由於配位基存在下及懸浮在有機溶劑(諸如甲苯)中合成，來製備一具有本發明之配位基組成物(例如，闡明在第5圖第F格之POSS配位基)與之結合的鈹量子點。然後，將該奈米結晶旋轉或滴到該塗佈氧化物的晶圓之表面上，溼潤及乾燥。沖洗掉過多的奈米結晶，基本上會在該晶圓上遺留一奈米結晶單層。於250°C下，在包含氧的環境中烘烤該晶圓10-30分鐘，以硬化該配位基組成物及形成該第二塗佈物(例如，SiO₂外殼)。利用化學氣相沉積法將另一氧化層(例如，SiO₂層)沉積在該奈米結晶上，將鉻及黃金蒸鍍到該氧化層上，以形成一電極。然後，在施加程式及清除電壓前及後測量該裝置之CV曲線特徵。

雖然為了清楚及了解之目的已在前述的發明中描述一些細節，但將由熟知此技藝之人士在讀取此公告後明白，

可在形式及細節上製得不同的變化而沒有離開本發明的真實範圍。例如，上述描述的全部技術及裝置可以不同的組合使用。在此申請案中所引用的全部公告、專利、專利申請案及/或其它文件，其全文皆以參考方式併入本文而用於全部目的，且其相同程度如若每篇各別的公告、專利、專利申請案及/或其它文件經各別指出欲以參考方式併入本文而用於全部目的。

【圖式簡單說明】

第1圖描述出可使用作為本發明之奈米結構配位基的典型倍半矽氧烷骨架。

第2圖提供一具有已摻入作為奈米結構黏結前端基團之磷酸鹽部分的典型個別矽酸鹽配位基。

第3圖提供一使用經配位基塗佈的量子點來製備一基材之圖式說明。在頂格中，已塗佈至該CdSe奈米點的表面之表面活性劑(結晶合成配位基)與一磷矽酸鹽配位基交換。在中間格中， SiO_2 表面塗佈一矽烷配位基，以形成一表面組合配位基(SAL)的自組裝單層。在底格中，將該經配位基交換的奈米點塗佈至該經SAL塗佈的基材，在組合、洗滌及硬化步驟後，在 SiO_2 基材上遺留一緊密填充的CdSe點單層，而 SiO_2 在該些點之間。

第4圖提供一在複數個毗連的量子點上將第一塗佈物轉換成第二塗佈物的圖式側視圖(上)及俯視圖(下)。左圖顯示出一在 SiO_2 基材上緊密填充的CdSe點單層，而 SiO_2 配位基則在該些點之間。在加熱硬化後，在該配位基轉換成 SiO_2

介電質期間，右圖顯示出一在 SiO_2 基材上緊密填充的CdSe點單層，而 SiO_2 在該些點之間。

第5圖提供本發明的典型第一塗佈組成物。

第6圖提供製造該倍半矽氧烷配位基七環戊基POSS二
5 矽烷醇二乙氧基磷酸酯的典型合成方法。

【主要元件符號說明】

(無)

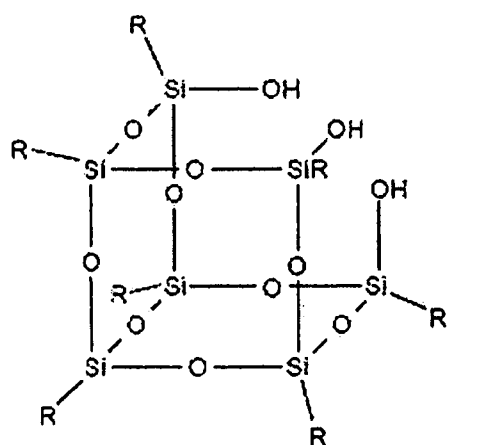
十、申請專利範圍：

1. 一種個別經塗佈的奈米結構，其包含：

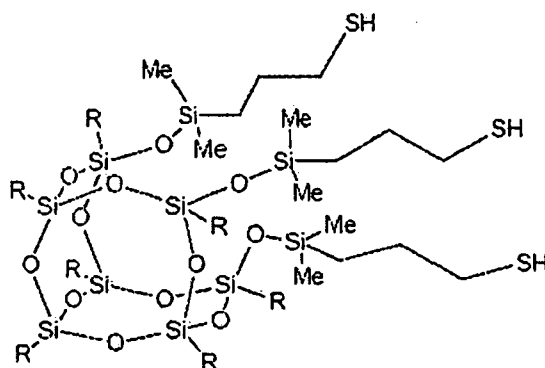
一具有一第一表面之各別的奈米結構；及

一與該各別的奈米結構之該第一表面結合的第一

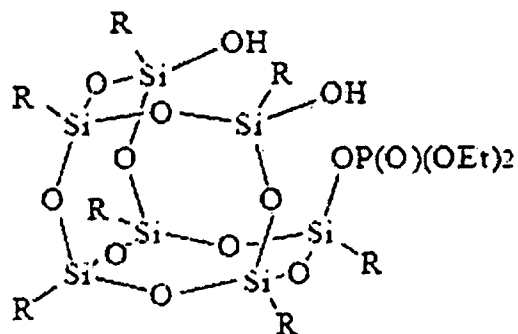
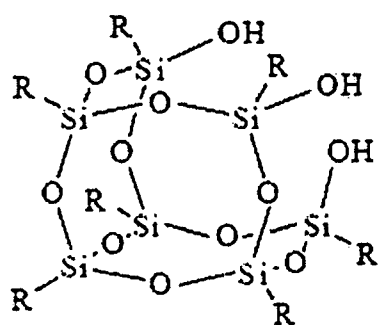
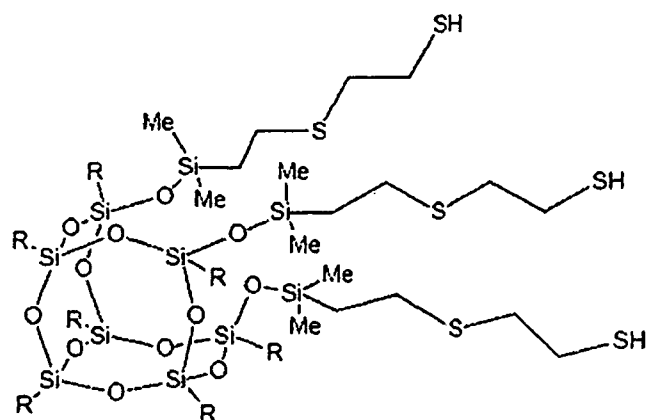
5 塗佈物，其中該第一塗佈物包含一含有氧化矽籠型錯合物的第一組分，以及一包含多於一個奈米結構黏結部分的第二組分，其中每個奈米結構黏結部分係與該氧化矽籠型錯合物耦合，其中該第一塗佈物能經由加熱至低於
10 500°C 而轉換成包含SiO₂之第二塗佈物；其中該第一塗佈物係選自由下列所組成之群：

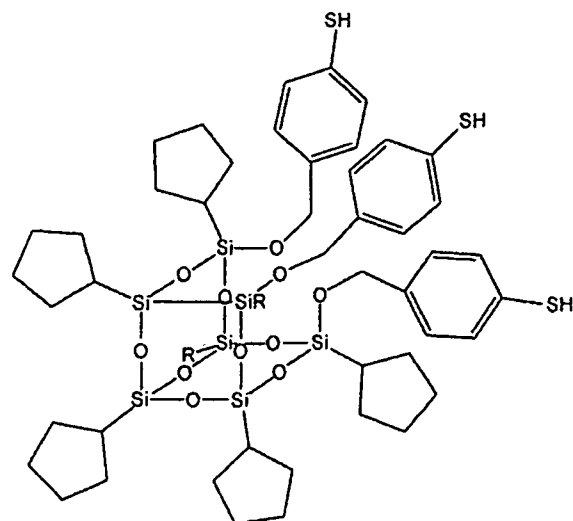


;

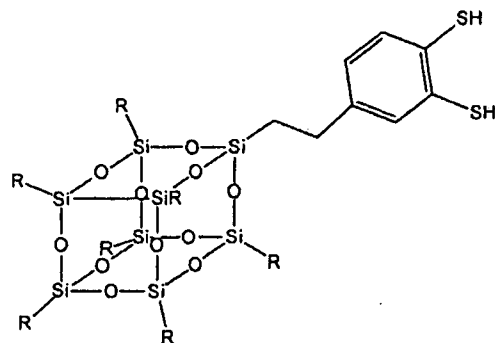


;





； 及



；

其中R為一有機基團或氫原子。

2. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該第一塗佈物或該第二塗佈物會包封該奈米結構。
3. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該個別經塗佈的奈米結構之直徑在約2奈米至約6奈米間。
4. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該各別的奈米結構包括奈米結晶、奈米點、奈米線、奈米棒、奈米管、量子點、奈米粒子、奈米四腳體、奈米三腳體、奈米二腳體或分支的奈米結構。

5. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，

其中每個奈米結構黏結部分可各自獨立地與該氧化矽籠型錯合物耦合。

5 6. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中每個奈米結構黏結部分可各自獨立地經由一氧原子與該氧化矽籠型錯合物耦合。

7. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該氧化矽籠型錯合物包括倍半矽氧烷(silsesquioxane)組成物。

10 8. 如請求項7之經塗佈的奈米結構，其中該倍半矽氧烷包括封閉籠型結構。

9. 如請求項7之經塗佈的奈米結構，其中該倍半矽氧烷包括部分開放的籠型結構。

15 10. 如請求項7之經塗佈的奈米結構，其中該倍半矽氧烷可衍生出含有一或多個硼、甲基、乙基、異丙基、異丁基、分支或直鏈具有3至22個碳之烷烴、分支或直鏈具有3至22個碳之烯烴、苯基、環戊基、環己基、環庚基、異辛基、降烷基或三甲基矽基或其組合。

11. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該氧化矽籠型錯合物包含一或多種個別的矽酸鹽。

20 12. 如請求項11之經塗佈的奈米結構，其中該個別的矽酸鹽包括磷矽酸鹽。

13. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該奈米結構黏結部分包含一或多種下列物種：膦酸鹽、羧酸鹽、胺、亞磷酸鹽、膦酸鹽酯、磺酸鹽、亞磺酸鹽、醇、醯胺或硫

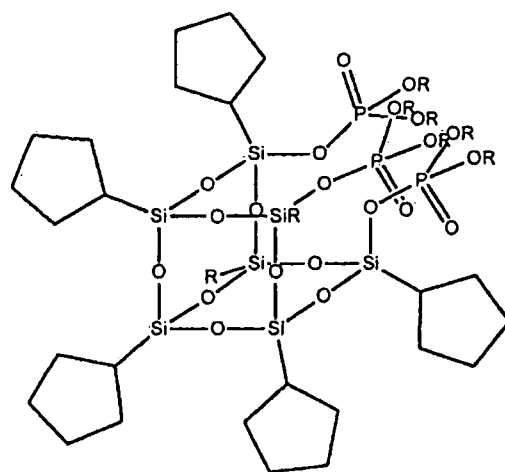
醇部分之經質子化或去質子化的形式。

14. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中R為一烴基團。

15. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中R可為烷基、環狀烷基、芳基或烷基芳基。

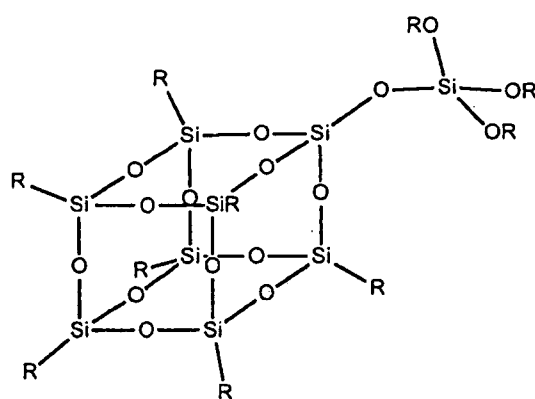
5 16. 如請求項15之經塗佈的奈米結構，其中R可為異丁基、甲基、己基、環戊基或環己基。

17. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該第一塗佈物可選自於由下列所組成之群：



10

其中R可為烷基、雜原子或吸電子基團；及



其中R為鹵化物。

18. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該第一塗佈物可

在施加熱之後轉換成該第二塗佈物。

19. 如請求項1之經塗佈的奈米結構，其中該第一塗佈物可在施加輻射之後轉換成該第二塗佈物。

5 20. 一種陣列，其包含複數個如請求項1之個別經塗佈的奈米結構。

21. 如請求項20之陣列，其中該奈米結構成員顯現出具有密度大於 1×10^{10} /平方公分。

22. 如請求項20之陣列，其中該奈米結構成員顯現出具有密度大於 1×10^{12} /平方公分。

10 23. 如請求項20之陣列，其中該奈米結構成員與一基材的表面結合。

24. 如請求項23之陣列，其中該基材包括矽晶圓。

15 25. 如請求項23之陣列，其中該奈米結構成員的一第一部分與該基材結合，及其中該奈米結構成員的一第二部分與該第一塗佈物或該第二塗佈物結合。

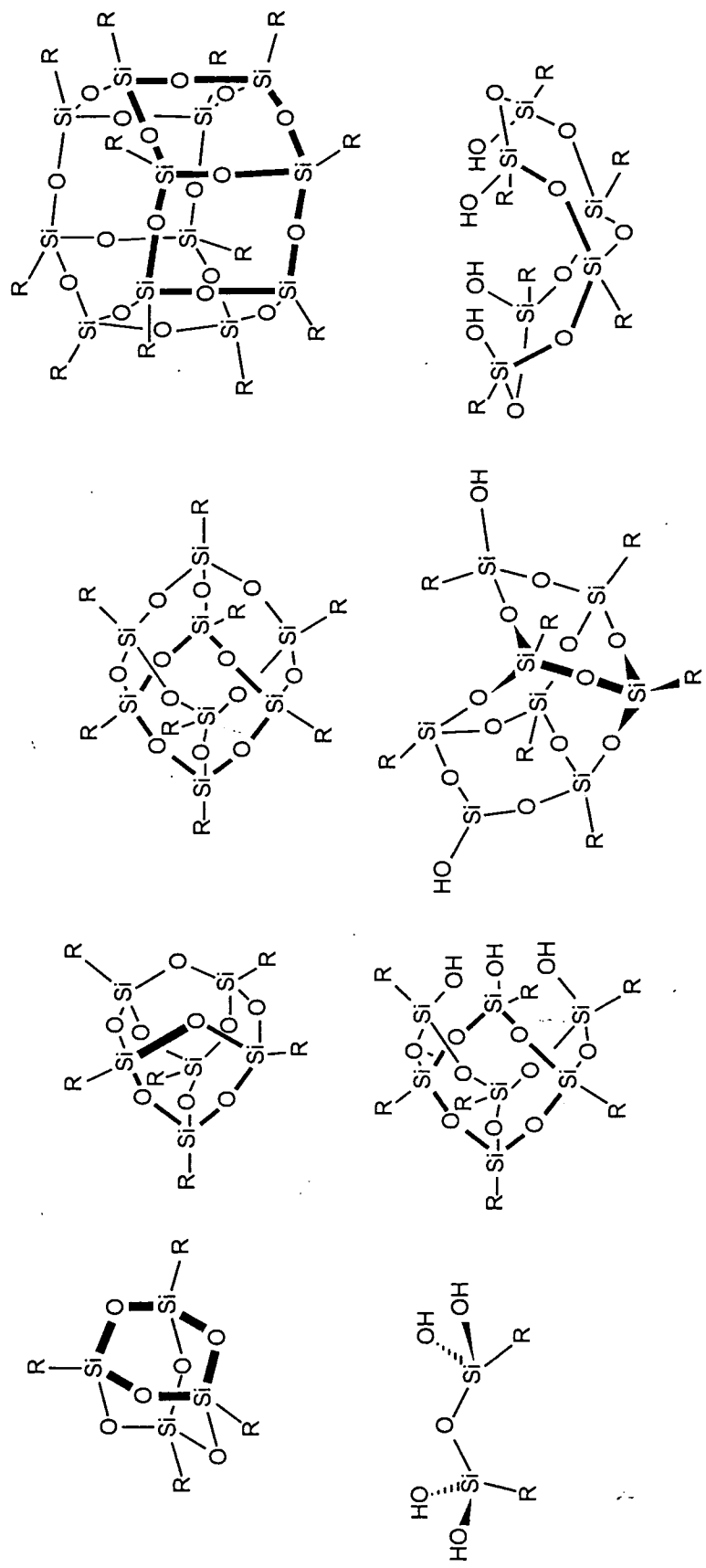
26. 一種裝置，其包含複數個如請求項1之個別經塗佈的奈米結構。

27. 如請求項26之裝置，其中該裝置包括一電荷儲存裝置。

28. 如請求項26之裝置，其中該裝置包括一記憶裝置。

20 29. 如請求項28之裝置，其中該裝置包括一快閃記憶裝置。

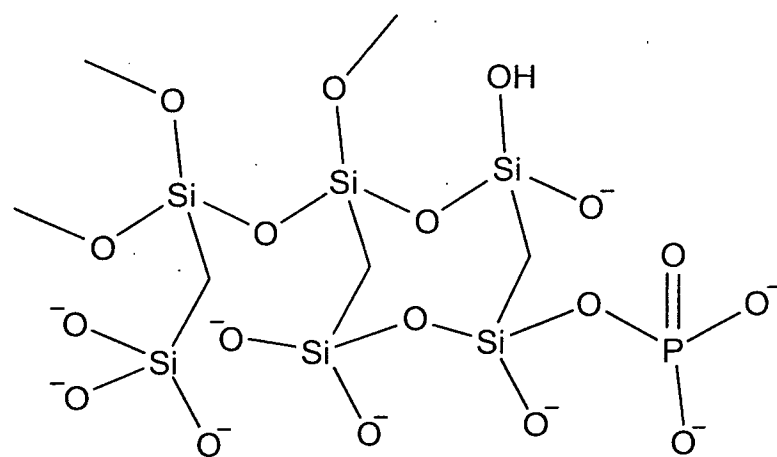
30. 如請求項26之裝置，其中該裝置包括一光生伏打裝置。



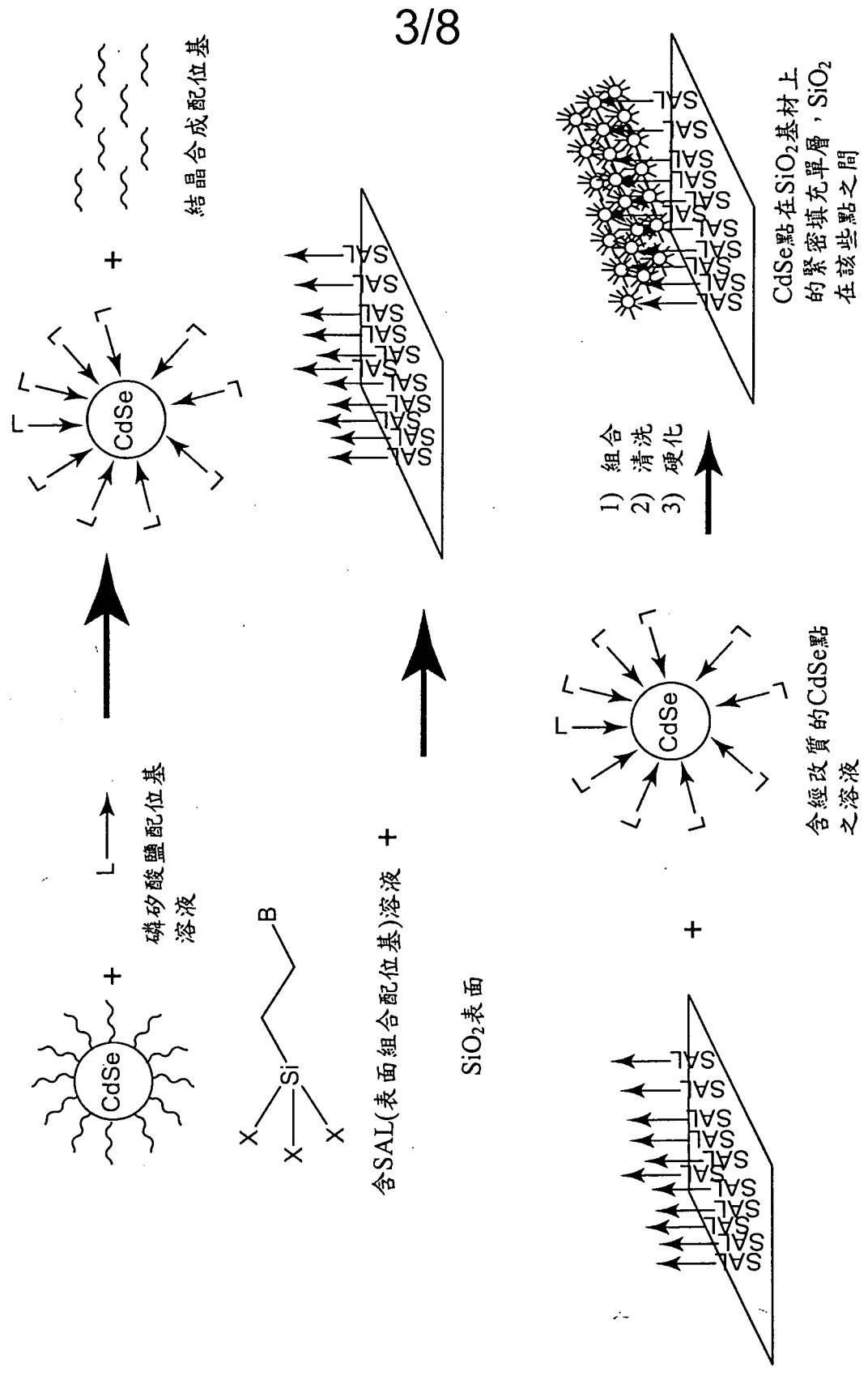
R= 甲基 乙基 异丙基 苯基
 异丁基 环戊基 环己基 环庚基
 异辛基 降苄基

第 1 圖

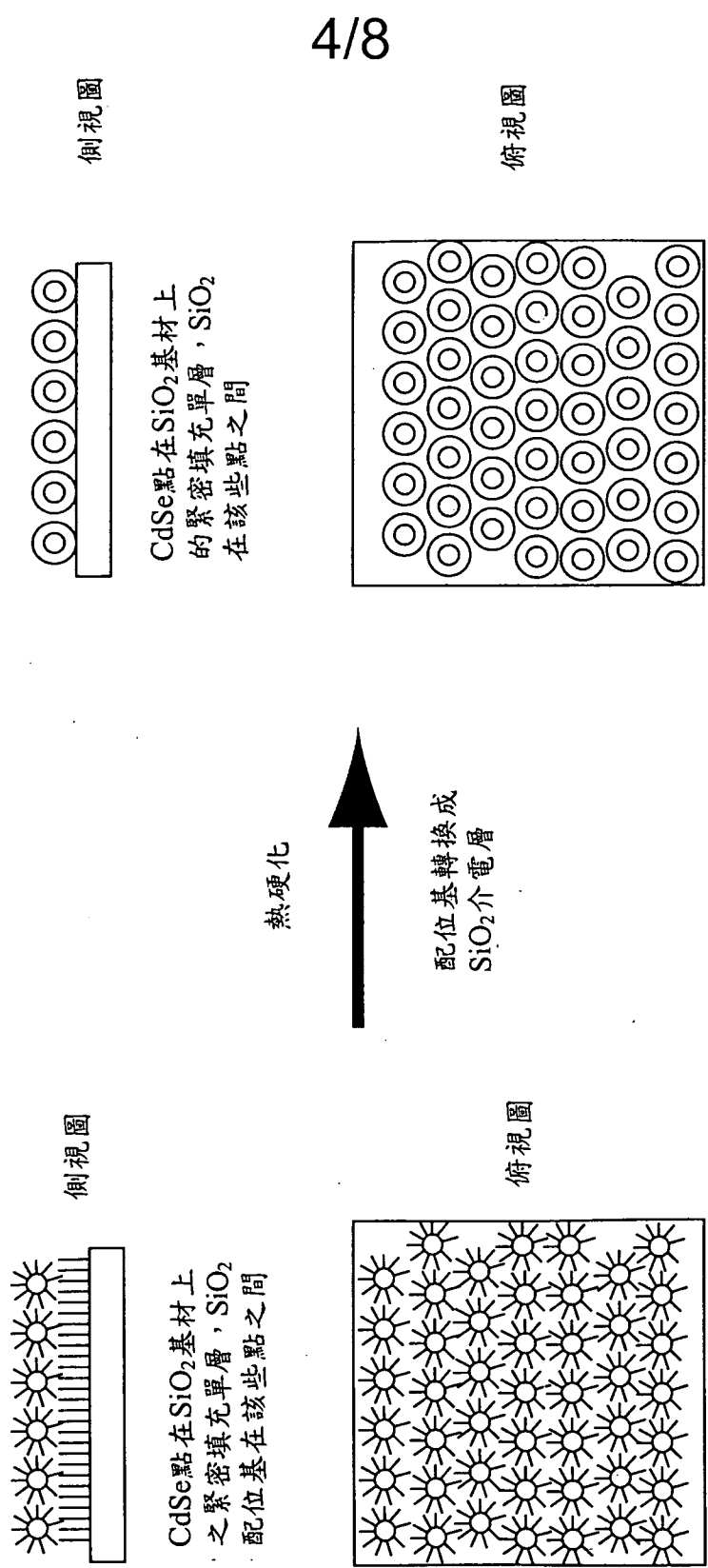
2/8



第 2 圖



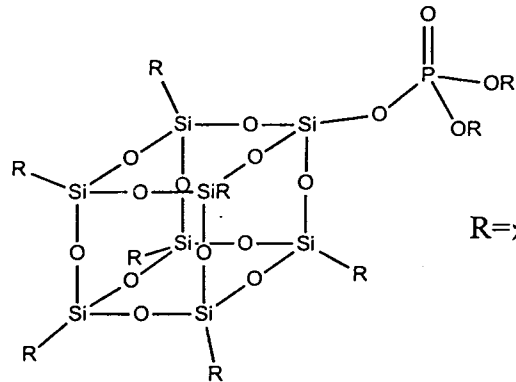
第 3 圖



第 4 圖

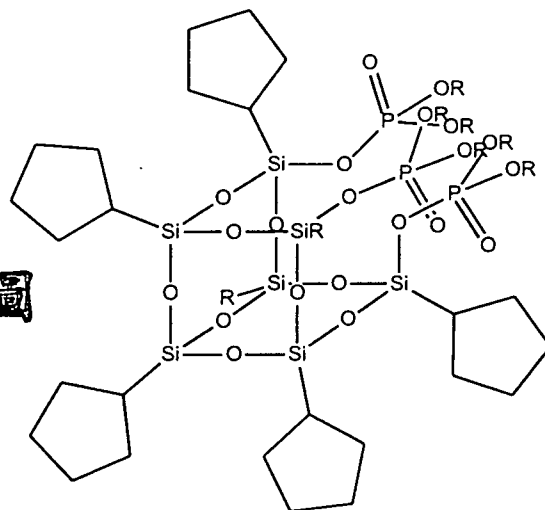
5/8

第5A圖



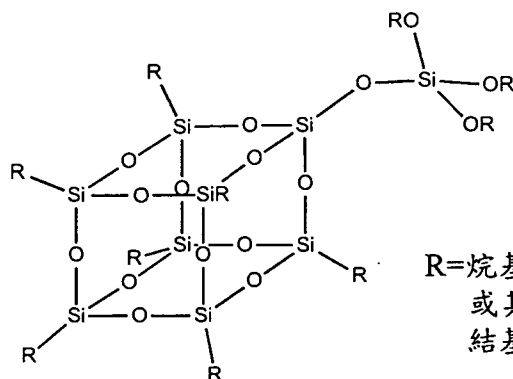
R=烷基，H或其它原子

第5B圖



R=烷基，雜原子或
吸電子基團

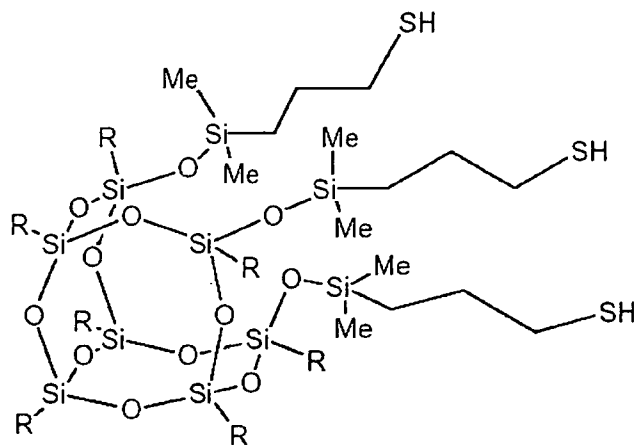
第5C圖



R=烷基或以鹵化物
或其它離去或黏
結基團來置換OR

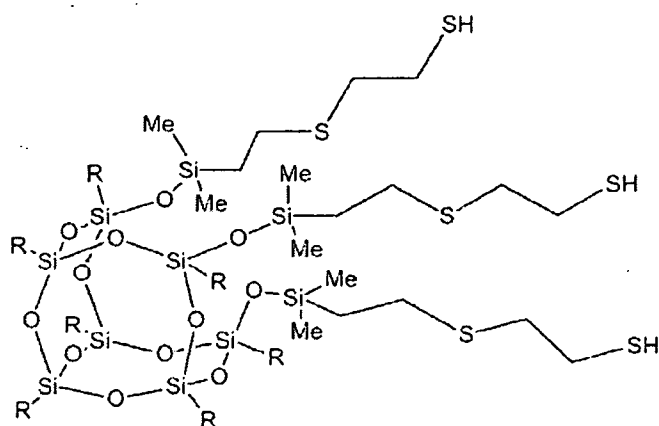
6/8

第 5D 圖



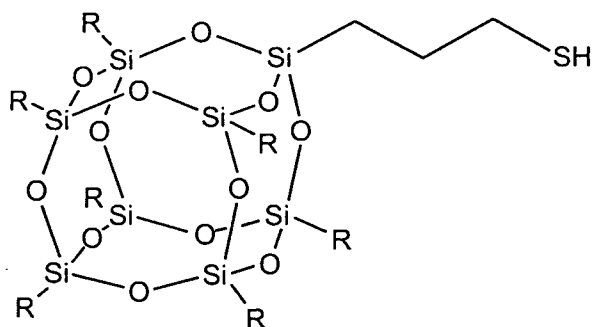
R = 異丁基

第 5E 圖



R = 異丁基

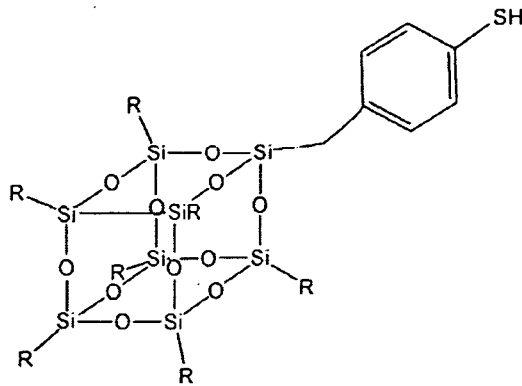
第 5F 圖



R = 環己基

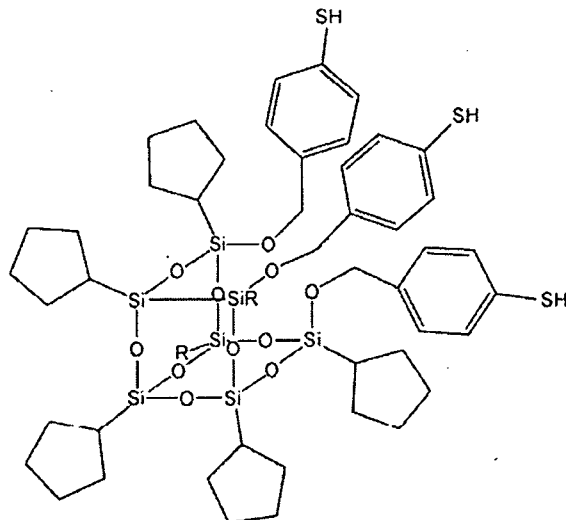
7/8

第 5G 圖



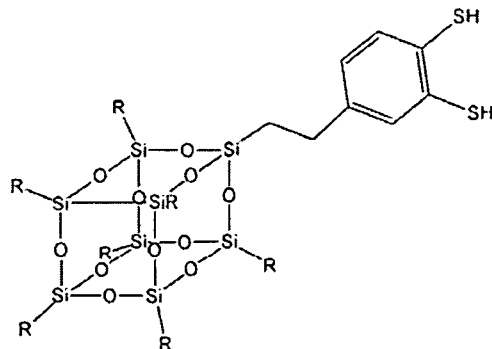
其中R為烷基或氫原子

第 5H 圖

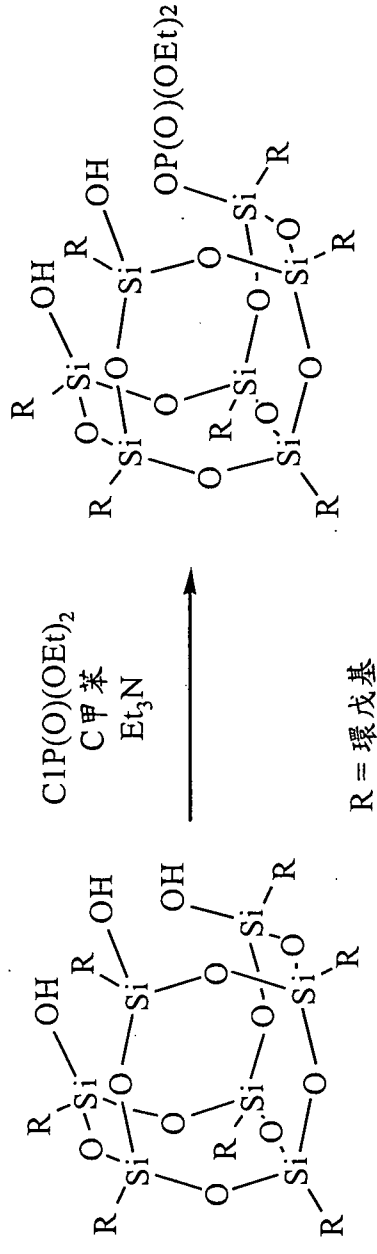


其中R為烷基

第 5I 圖



其中R為異丁基



第 6 圖