

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97/32778

※ 申請日期：97.8.27

※IPC 分類：B82B 1/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有不消隱量子點之裝置

DEVICE CONTAINING NON-BLINKING QUANTUM DOTS

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商柯達公司

EASTMAN KODAK COMPANY

代表人：(中文/英文)

潘蜜拉 R 庫克

CROCKER, PAMELA R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州羅徹斯特市史谷特街343號

343 STATE STREET ROCHESTER, N.Y. 14650, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凱司 B 卡漢

KAHEN, KEITH B.

2. 任小凡

REN, XIAOFAN

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 中華人民共和國 P.R.C.

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；2007年10月30日；11/928,292

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使用不消隱奈米結晶之應用，且尤其係關於具有三元核CdZnSe之不消隱核/殼奈米結晶。

【先前技術】

膠體半導體奈米結晶、或量子點已經係許多研究的焦點。膠體量子點(在本文中稱為量子點或奈米結晶)比自組裝量子點易於大量製造。由於膠體量子點分散於溶劑中，故其可用於生物學應用。此外，低成本沈積製程的可能使得膠體量子點對於發光裝置(例如LED)以及其他電子裝置(例如，太陽能電池、雷射及量子計算裝置)具有吸引力。儘管膠體量子點在其適用性上可能比自組裝量子點寬，但其具有一些相對不足的屬性。舉例而言，自組裝量子點展示大約1奈秒的相對較短輻射壽命，而膠體量子點通常具有大約20-200奈秒的輻射壽命。膠體量子點亦展示特徵為在發射中有嚴重間歇現象之消隱，而自組裝量子點不具有此特性。

尤其關注者係II-VI半導體奈米結晶。該等奈米結晶在整個可見光譜中具有尺寸可調發光發射。在光致發光應用中，可使用單一光源同時激發不同尺寸的點，且其發射波長可藉由改變粒徑來連續調節。由於其亦能偶聯至生物分子(例如蛋白質或核酸)，故此光致發光性質使其成為傳統上用於生物醫學應用中之有機螢光染料的有吸引力之替代品。此外，發射之可調性質使量子點極適用於全色顯示器

應用及照明。由於CdSe奈米結晶已為大家接受的高溫有機金屬合成方法(Murray等人, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715 1993)及其在整個可見光譜中之尺寸可調光致發光(PL), 其已變成最廣泛研究的量子點(QD)。

如Hohng等人(J. Am. Chem. Soc. 126 1324-1325 (2004))注意到, 膠體半導體量子點亦比有機染料亮且遠比其更光穩定, 此使得其對於生物應用尤其引人關注。在公開文獻中亦已報告, 利用具有較寬帶隙之半導體層或利用聚合物表面鈍化量子點改良量子點之光學性質, 例如, 量子產率及光致漂白。然而, 通常認為量子點之消隱特性係難以克服的固有限制。由於在單一生物分子光譜學及使用單一光子源之量子資訊處理中不斷增加之應用可能極大地受益於持久且不消隱單一分子發射體, 故此令人遺憾。例如, 在最近單一點成像應用中, 膜接受體之追蹤由於記錄之頻閃性而頻繁中斷。在藉由信號飽和之總體成像中, 消隱亦可降低亮度。此外, 消隱限制膠體量子點在發光應用(例如單一分子LED)中之用途。

少數群體已經致力於解決膠體量子點消隱問題、尤其對於生物應用而言。2004年Hohng等人發現(Hohng等人, J. Am. Chem. So. 126, 1324-1325 (2004)), 量子點消隱可藉由利用硫醇部分鈍化QD表面來抑制。Hohng等人的試驗係利用展示固有消隱特性的CdSe/ZnS量子點實施。Larson等人研究使用水溶性CdSe/ZnS QD將QD封裝於雙親性聚合物中(Larson等人, Science 300, 1434-1435, 2003)。Hohng等

人及Larson等人之結果並未解決導致消隱點的內在問題，其僅控制了點表面的環境以減輕該問題。該兩種途徑僅用於保留於溶液中且允許特定表面鈍化之最終應用。

除消隱問題以外，膠體量子點與其自組裝對應物相比輻射壽命增加。輻射壽命定義為輻射步驟之一階速率常數的倒數、或若有一個以上的該步驟則該等速率常數和的倒數(IUPAC 化學術語總目錄 (Compendium of Chemical Terminology)，第2版(1997))。期望短輻射壽命以成功地與非輻射重組事件(例如福斯特能量轉移(Forster energy transfer))競爭。

儘管已有證據證明含CdSe核之量子點係研究最多且理解最佳之量子點，但一些研究者正尋找具有三元而非二元組合物之更複雜量子點。Han等人之美國專利第7,056,471號揭示三元及四元奈米結晶(量子點)之方法及用途。Han等人所闡述之奈米結晶並非核/殼量子點，更確切地其為均勻合金奈米結晶(亦稱為奈米合金)。儘管Han等人在其揭示內容中並未論述消隱問題，但Stefani等人使用由所揭示方法製得之奈米合金點用於研究光致發光消隱(Stefani等人，New Journal of Physics 7, 197 (2005))。Stefani等人發現，平均直徑為6.2奈米之單晶 $\text{Zn}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Se}$ QD展示光致發光消隱。儘管Stefani等人並未討論其三元奈米結晶之輻射壽命，但Lee等人已經研究膠體三元ZnCdSe半導體奈米棒(Lee等人，Journal of Chemical Physics 125, 164711 (2006))。Lee等人發現，該等三元奈米棒展示比相當的

CdSe/ZnSe核/殼奈米棒稍長的輻射壽命。CdSe/ZnSe奈米棒具有大約173奈秒的壽命，而該等三元棒所觀察到的最短壽命為277奈秒。

儘管在生物領域中的研究正尋找量子點代替有機螢光染料，但量子點用於電子裝置中亦具有前途。正進行研究以將量子點納入光伏打裝置、固態照明(主要作為量子點磷光體)、電致發光顯示器以及量子計算裝置。半導體發光二極體(LED)裝置在20世紀60年代早期即已製成且目前製造用於寬範圍的消費者及商業應用中。包括LED在內的層係基於晶體半導體材料，其生長需要超高真空技術，例如金屬有機物化學蒸氣沈積。此外，該等層通常需要於密切晶格匹配之基板上生長以形成無缺陷層。該等基於晶體之無機LED具有亮度高(由於層具有高傳導性)、壽命長、環境穩定性良好、及外部量子效率良好等優點。使用晶體半導體層產生所有該等優點，但亦導致許多缺點。顯著缺陷係高製造成本、難以與來自同一晶片之多色輸出組合、且需要高成本且剛性基板。

在20世紀80年代中期，發明基於使用小分子量分子之有機發光二極體(OLED)(Tang等人，Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))。在20世紀90年代早期，發明聚合物LED (Burroughes等人，Nature 347, 539 (1990))。在隨後15年內，基於有機物之LED顯示器已經進入市場且在裝置壽命、效率及亮度方面有極大改良。舉例而言，含磷光發射體之裝置的外部量子效率高達19%；然而，常規報告裝置壽命為數萬小

時。與基於晶體之無機LED相比，OLED具有遠遠降低之亮度(主要由於小載流子遷移率)，壽命縮短且裝置作業需要昂貴的封裝。另一方面，OLED享有潛在降低的製造成本、自同一裝置發射多種顏色的能力、且若封裝問題可解決則允許撓性顯示器等益處。

為改良OLED之性能，在20世紀90年代後期，提出含有機物及量子點之混合發射體的OLED裝置(Matoussi等人，J. Appl. Phys. 83, 7965 (1998))。將量子點添加於發射體層之優點在於可增強裝置之色域；可藉由簡單地改變量子點粒徑獲得紅色、綠色及藍色發射；且可降低製造成本。由於諸如量子點在發射體層中聚集等問題，該等裝置之效率與典型OLED裝置相比相當低。當使用純淨量子點膜作為發射體層時效率甚至更差(Hikmet等人，J. Appl. Phys. 93, 3509 (2003))。差的效率歸因於量子點層之絕緣性質。後來，當在有機電洞與電子傳輸層之間沈積量子點單層膜時，效率增加(至約1.5 cd/A)(Coe等人，Nature 420, 800 (2002))。應指出，量子點之發光主要由於有機分子上之激發子的福斯特能量轉移而出現(電子-電洞重組發生在有機分子上)。無論將來在效率方面有任何改良，該等混合裝置仍具有與純淨OLED裝置有關的所有缺點。

最近，藉由將單層厚核/殼CdSe/ZnS量子點層夾於真空沈積的n-及p-GaN層之間構造大體上全部為無機物的LED(Mueller等人，Nano Letters 5, 1039 (2005))。所得裝置具有差的外部量子效率，為0.001至0.01%。該問題一部分可

能與據報告在生長後存在的有機配位體三辛基氧化膦(TOPO)及三辛基膦(TOP)有關。該等有機配位體係絕緣體且可能導致差的電子及電洞至量子點注入。此外，由於使用藉由高真空技術生長之電子及電洞半導體層、且使用藍寶石基板，故該結構的其餘部分製造昂貴。

因此，構造基於量子點發射體的全部為無機物的LED將甚為有益，該LED藉由低成本沈積技術形成且其個別層展示良好導電性能。所得LED將組合晶體LED與有機LED的許多合意屬性。

對於固態照明應用而言，獲得高效率白光LED之最快途徑係將藍光、紫光、或近UV LED與適當磷光體組合。用量子點磷光體代替傳統光抽運磷光體具有許多優點，例如極大減少散射、顏色調節容易、改良演色性指數(CRI)、降低沈積方法成本、及使光抽運波長譜變寬。儘管有該等優點，但由於一些主要缺點量子點磷光體還未引入市場；例如，具有高量子點填充密度之磷光體膜溫度穩定性差且量子產率不足(10-30%)。為增加量子產率，許多工作者已藉由將適當填充劑(例如聚合物或環氧樹脂)與量子點合併以降低填充密度。此途徑之缺點在於，與10微米合意厚度相比所得量子點磷光體膜不可接受地厚(1 mm)。如Achermann等人(Achermann等人，Nano Lett 6, 1396 (2006))所討論，緻密膜之量子產率降低主要源於奈米粒子間相互作用，該等相互作用導致自發射量子點至非發射量子點的激發子轉移(福斯特能量轉移)。由於福斯特能量轉移速率

隨距離 d 以 $1/d^6$ 迅速降低，因此一種最小化此效應之方式係形成低密度膜(具有上述問題)。一種更合意途徑將降低量子點發射體的輻射壽命以更有效地與福斯特能量過程競爭，同時允許量子點磷光體之緻密膜。更特定而言，用實驗方法量測量子點滴注膜之福斯特能量轉移時間為毫微秒時間標度(Achermann等人，J. Phys. Chem B107, 13782 (2003))。

至今，光電子裝置或生物研究還未獲得本質上不消隱或具有短輻射壽命之可用膠體量子點。先前產生不消隱點之方法視應用而定且在利用量子點之技術學科中不能廣泛適用。儘管自組裝量子點展示短輻射壽命，但未報告展示類似性能之膠體量子點。因此，業內需要具有固有不消隱特性之膠體量子點以用於生物及電子應用。此外，業內需要具有短輻射壽命可用於生物及光電子應用之量子點。

【發明內容】

本發明之目標係提供不消隱核/殼三元量子點，其用於醫學、生物、量子計算、量子密碼編譯、照明及顯示器應用。

此目標係藉由光電子裝置達成，該裝置包含：

- (a) 兩個間隔開的電極；及
- (b) 至少一含三元核/殼奈米結晶之層，該等奈米結晶佈置於該等間隔電極之間且具有含合金組合物梯度的三元半導體核，且其中該等三元核/殼奈米結晶展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消

隱特性。

此目標進一步藉由包括複數個獨立控制的發光元件之無機發光裝置達成，其中至少一個發光元件包含：第一圖案化電極；與該第一電極對置之第二電極；及多晶無機發光層，其包含在半導體矩陣內在電極之間所形成之三元核/殼奈米結晶，其中該等三元核/殼奈米結晶具有含合金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消隱特性。

此目標進一步藉由單一光子光電子裝置達成，該裝置包含兩個間隔開的電極；及單一三元核/殼奈米結晶，其佈置於該兩個間隔開的電極之間且具有含合金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消隱特性。

此目標進一步藉由光學裝置達成，該裝置包含至少一含三元核/殼奈米結晶之層，其中該(等)三元核/殼奈米結晶具有含合金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒之單一分子不消隱特性；及光源，其用於光學激發該(等)三元核/殼奈米結晶以便自該(等)三元核/殼奈米結晶發射光。

此目標進一步藉由包括藉由輻射致動之標記物且用於檢測既定分析物之系統達成，該系統包含三元核/殼奈米結晶，該結晶具有含合金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒之單一分子不消隱特性；及分子，其與該三元核/殼奈米結晶偶

聯且對於該分析物具有結合親和力。

本發明之優點係三元核/殼奈米結晶之不消隱性質不受溶劑類型或殼上表面配位體類型的限制。此使得奈米結晶在許多環境及應用中保持不消隱。本發明之重要特徵係該等三元半導體核具有合金組合物梯度以達成不消隱及短輻射壽命性質。此外，具有三元核/殼奈米結晶與通常奈米結晶相比輻射壽命遠遠降低之優點，此能夠增強量子點磷光體膜、比傳統LED裝置、及單一光子LED裝置更有效。

【實施方式】

如以上在背景技術章節中所討論，產生不消隱且具有短輻射壽命之奈米結晶(或量子點)係有利地。當奈米結晶由多光子激發且產生兩個或以上電子-電洞對時引發單一分子消隱(M. Nirmal等人，Nature 383, 802 (1996))。能量並非以輻射方式釋放，而是該等對中的一對因俄歇重組(Auger recombination)失去其能量並將其能量轉移至其餘電子或電洞中的一者。然後經激發電子或電洞可自該奈米結晶噴射至周圍矩陣。在所得離子化奈米結晶中，俄歇重組過程超過輻射重組佔主導地位且儘管連續激發但該奈米結晶保持不發光。該奈米結晶將保持不發光直至噴射的載流子找到其返回該奈米結晶之途徑(例如經由隧道)並使該奈米結晶回到不帶電荷狀態為止。藉由此現象模型可看出，消隱可藉由防止載流子自奈米結晶內部噴射而減少或終止。形成極厚半導體殼(如自組裝量子點)係簡單解決方法，然而，由於殼中缺陷形成(由於晶格失配)與殼厚度成

比例，故此在實踐中難以實施。在其殼中具有缺陷之奈米結晶將不僅消隱(由於電荷可捕獲於缺陷處)，而且亦展示降低的量子效率。因此，人們需要尋找不同的方式將載流子束縛於奈米結晶體積內且遠離表面。可看出，藉由設計其中電子與電洞更緊密地束縛於中心區(且遠離表面)之奈米結晶，亦將使得電子與電洞輻射壽命由於帕塞爾效應(Purcell effect)而降低。

已知由於安德森局域化(Anderson localization)(P. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958))，原子位置(15%)或原子能級之甚至稍微無規化亦將導致材料中電荷載流子之局域化。半導體替代式合金展示原子能級之無規變化，且因此證明電荷局域化效應(E. Economou等人，Phys. Rev. Lett. 25, 520 (1970))。鑒於此結果，對載流子在奈米結晶中之局域化之假定推測係產生具有有序核中心、無規合金中間殼、及有序外殼之奈米結晶。添加有序外殼以確保電子與電洞保持束縛於核及中間殼區中。用於產生此設計奈米粒子之途徑論述於下文中。

通常，三元半導體合金奈米結晶係藉由在合成開始時將適當比例的陽離子(例如，CdZnSe)或陰離子(CdSeTe)添加於合成反應混合物中產生(R. Bailey等人，JACS 125, 7100 (2003))。此程序通常將產生均勻分佈於整個奈米結晶體積中之合金。以CdZnSe系統為例，為形成無規合金中間殼，較適當方案應係初始產生CdSe核，用ZnSe使其形成殼，且然後實施適當退火。如該項技術中所習知，擴散曲線應使

奈米結晶中之最大Zn濃度出現在表面處，而在核中心中Zn含量將遠遠降低(CdZnSe，但具有高Cd/Zn比)。若消弱Zn至奈米結晶中心之滲透，則經退火奈米粒子之表面區將展示最強的無規合金屬性，同時核區主要展示晶體CdSe之特性。因此，類核CdSe區中存在之電子電洞對(e-h pair)不僅藉由增加CdZnSe表面區能隙而局域化，而且藉由圍繞奈米結晶核區之無規合金帶所產生之載流子局域化來局域化。如上所述，可將寬帶隙材料(例如，ZnSeS或ZnS)之額外外殼添加於經退火奈米結構以確保將載流子束縛於核及中間殼(包含CdZnSe無規合金)區中。

本發明之更一般說明係三元半導體奈米結晶100，其自該三元奈米結晶之表面至高三元奈米結晶之中心合金組合物具有梯度。在三元半導體奈米結晶100之三元中心區145中，合金化程度可降低以便該半導體材料之組合物在很大程度上為二元。在三元中心145與三元表面135區之間有合金組合物過渡區，其中合金組合物自其三元中心組合物(主要為二元)變化至其三元表面組合物(三元無規合金)。為能夠更大的束縛電子及電洞，可將半導體殼110(或多個殼)添加於三元半導體奈米結晶100(具有合金組合物梯度)，由此導致形成三元核/殼奈米結晶120。該三元半導體奈米結晶(核、核/殼、或具有多個殼的核)可為奈米點、奈米棒、奈米線、奈米四足管、或展示量子侷限效應之任何其他更高維數奈米級粒子。就材料內容物而言，三元半導

體奈米結晶100可包括II-VI、III-V或IV-VI半導體材料；三元半導體材料之一些實例分別為CdZnSe、CdZnS、InGaAs及PbSeS。三元核/殼奈米結晶120之半導體殼110材料可由II-VI、III-V、或IV-VI半導體材料組合物；然而，由於至今僅利用II-VI材料實施過成功的奈米結晶結殼，故半導體殼110材料較佳可為II-VI半導體材料。(多個)半導體殼110材料可為二元、三元或四元複合物，例如ZnSe、CdS、ZnS、ZnSeS、或CdZnSeS。連接至三元核/殼奈米結晶120之表面者係有機配位體115，且有助於奈米結晶生長過程且幫助穩定所得膠體中之奈米結晶。產生該等三元核/殼奈米結晶120之特定方法以及展示其單一分子不消隱(工作時間大於數小時)及短輻射壽命(4-5奈秒)特性之數據將在以下實例部分中給出。概言之，形成三元核/殼奈米結晶120，其中該等三元半導體核包含合金組合物梯度，此產生特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消隱特性。

如以上針對CdZnSe三元半導體奈米結晶100所述，Zn之擴散曲線(自ZnSe殼)應使得該奈米結晶中最大Zn濃度將出現在三元表面區135中，而在三元中心區145中，Zn含量將遠低於此(CdZnSe，但具有高Cd/Zn比)。如將在以下實例章節中所討論，此曲線意想不到的結果(對於CdZnSe系統)係下伏晶格結構自三元中心區145中之纖鋅礦變至三元表面區135中之立方體(或閃鋅礦)。在三元中心區145與三元表面區135之間存在晶格過渡區，其中晶格自纖鋅礦演變

成閃鋅礦。此晶格結構演變可藉由下述觀測現象來解釋：吾人注意到在其中CdZnSe具有高Cd/Zn比例之三元中心區145中於室溫下晶格結構將反映CdSe奈米結晶之結構(即，纖鋅礦)。相應地，在其中CdZnSe中Cd/Zn比例小於1(且可能遠小於1)之三元表面區135中，於室溫下晶格結構將反映ZnSe奈米結晶之結構(即閃鋅礦)。晶格結構自三元中心區145至三元表面區135之變化的物理結果係增強電荷載流子至三元中心區145之局域化。所增強局域化可根據以下現象來理解。將電子放置於纖鋅礦三元中心區145中，由於其在核中向外傳播且開始進入閃鋅礦三元表面區135中，故電子波將由於晶格結構之改變而散射(如上所述，晶格位置即使發生低達15%的無規變化亦可造成安德森局域化)。應注意，若三元合金的兩個二元組份具有不同的室溫晶格結構，則僅存在此因晶格結構改變而導致之額外束縛。對於一般II-VI二元複合物而言，CdSe及CdS形成纖鋅礦奈米結晶，而CdTe、ZnS、ZnSe及ZnTe形成閃鋅礦奈米結晶。因此，作為實例三元CdZnS將展示晶格變化，而ZnSeTe則不展示。對於使CdTe/CdS核/殼奈米結晶退火之情況，假設陰離子晶格之相互擴散將導致三元中心區145中之閃鋅礦晶格及中三元表面區135之纖鋅礦晶格。

結合所有以上所述，假設將載流子束縛於本發明三元奈米結晶之三元中心區145中係由於擴散曲線所產生的以下三種現象而出現：1).三元表面區135之能隙大於三元中心區145之能隙(束縛之典型原因)；2)安德森局域化，由於與

三元中心區145中相比在三元表面區135中有更明顯的無規合金形成；及3)散射局域化，其係由於三元中心區145(例如，纖鋅礦)與三元表面區135(例如，閃鋅礦)之間之晶格結構差異。

本發明進一步係關於本文所揭示之三元核/殼量子點(或奈米結晶)，其偶聯至對既定分析物具有結合親和力之分子。藉由偶聯至對既定分析物具有結合親和力之分子形成可用於檢測既定分析物之標記化合物或探針，其中本發明奈米結晶用作發射輻射、較佳在電磁波譜的可見或近紅外範圍內標籤或標記。圖2給出正用於標記蛋白質之量子點的圖解。在此圖中，分析物510係蛋白質，結合夥伴505係抗體，且螢光標記係不消隱三元核/殼量子點120。對於本發明而言，激發輻射可為UV、可見或紅外光；而，由本發明三元核/殼奈米結晶120所發射之輻射亦可為UV、可見或紅外光，但具有較長的相應波長。本發明進一步包括含既定分析物之媒介；標記物，其由偶聯至本發明三元核/殼奈米結晶120且對既定分析物具有結合親和力之分子構成；光源，其利用輻射照亮標記物以使偶聯三元核/殼奈米結晶發射光；及檢測儀器，其用於分析所發射輻射以確定是否存在分析物。

原則上，各分析物皆可檢測是否存在至少能夠稍微特定結合至分析物之特定結合夥伴。該分析物可為化學化合物(例如藥品(例如，Aspirin®或利巴韋林(Ribavirin)))或生物化學分子(例如蛋白質(例如肌鈣蛋白))或核酸分子。當偶

合至對所關注分析物(例如利巴韋林)具有結合親和力之適宜分子(其亦稱為分析物結合夥伴)時，所得探針可用於(例如)螢光免疫分析來監測藥物在患者血漿中之含量。在肌鈣蛋白(其係心肌損壞之標記蛋白質且因此通常用於心臟病發作)之情況下，含抗肌鈣蛋白抗體及本發明奈米結晶之偶聯物可用於心臟病發作之診斷。

該分析物亦可為複雜生物結構，其包括(但不限於)病毒粒子、染色體或全細胞。舉例而言，若分析物結合夥伴係連接至細胞膜之脂質，則包括連接至此一脂質之本發明奈米結晶的偶聯物可用於全細胞之檢測及顯像目測。處於諸如細胞染色或細胞成像等目的，較佳使用發射可見光之奈米結晶。根據本發明揭示內容，欲藉由使用標記化合物檢測且包括偶聯至分析物結合夥伴之本發明奈米粒子之分析物較佳為生物分子。

因此，在進一步較佳實施例中，對分析物具有結合親和力之分子係蛋白質、肽、具有免疫原性半抗原特徵之化合物、核酸、碳水化合物或有機分子。用作分析物結合夥伴之蛋白質可為(例如)抗體、抗體片段、配位體、抗生物素蛋白、鏈黴抗生物素蛋白或酵素。有機分子之實例係諸如生物素、地高辛(digoxigenin)、血清素、葉酸衍生物及諸如此類等化合物。核酸可選自(但不限於)DNA、RNA或PNA分子、具有10至50個bp之短寡核苷酸以及較長核酸。

當用於檢測生物分子時，本發明三元核/殼奈米結晶可經由連接劑偶聯至對分析物具有結合活性之分子。本文所

有連接劑係指能夠將本發明三元核/殼奈米結晶連接至具有該結合親和力之分子的任何化合物。可用於將奈米結晶偶聯至該分析物結合夥伴之連接劑類型的實例係(雙官能團)連接劑，例如乙基-3-二甲基胺基碳化二亞胺或熟悉該項技術者習知的其他適宜交聯化合物。適宜連接劑之實例係N-(3-胺基丙基)3-巰基-苯甲醯胺、3-胺基丙基-三甲氧基矽烷、3-巰基丙基-三甲氧基矽烷、3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基馬來醯亞胺、及3-(三甲氧基甲矽烷基)丙基-醯肼。與連接劑反應之前，奈米結晶之表面可藉由用冰巰基乙酸處理進行修飾以產生游離巰基乙酸基團，然後該等基團可用於經由連接劑與分析物結合夥伴以共價方式偶合。

根據該等實施例，所形成其中本發明奈米結晶用作標籤或標記之標記物可應用於各個領域。許多標記物意欲用於生物學及醫藥領域。舉例而言，藉由偶聯至抗體，本文所述標記物常規可用於檢測細胞及組織(免疫組織化學)中之蛋白質(免疫細胞化學)、藉由螢光原位雜交(FISH)用於核酸檢測且用於檢測細菌及病毒。其亦可提供可靠工具用於各種試樣中mRNA、DNA表現譜之顯像及繪圖、及用於基於抗體-及抗原之陣列研究及抗原-抗體相互作用之檢測。此外，該等標記物亦能檢測食物及其他消費者最終產品中之痕量毒素。

本文所述基於三元核/殼量子點(或奈米結晶)之標記物可應用於活體外及活體內分析二者。舉例而言，其可用作活體內非侵襲性量度以鑑別癌症特徵，監測藥物遞送，評價

腫瘤的藥物誘導作用，並監測腫瘤內癌症藥物的空間及時間分配以可允許更有效且精確定量給藥。

不同信號增強途徑可應用於本文所述標記物。舉例而言，標記物之表面可經設計以便許多標記物聚集於一個目標分析物上，以使得螢光強度增加。另一實例係間接免疫分析技術，其中一級抗體靶向分析物，同時經結合一級抗體藉由二級抗體顯像。此信號檢測技術包括(但不限於)單-及雙-光子穩態及時間解析螢光。

在一個較佳實施例中，將該奈米結晶納入塑膠珠或乳膠珠。此外，含本文所定義本發明奈米結晶之檢測套組亦係本發明之一部分。

除上述作為螢光探針之生物醫學應用以外，本發明三元-核/殼量子點亦可用於發光裝置及量子資訊(計算及密碼編譯)裝置中。對於發光裝置應用而言，該等三元-核/殼量子點可由於點上之直接電子-電洞重組、自相鄰發射物質(有機物及無機物二者)之福斯特能量轉移、及自各種光源(例如，無機LED、有機LED、雷射及小型螢光燈)之光抽運而出現發射。福斯特能量轉移調節的來自包埋於LED裝置中之量子點的光發射已針對OLED(Coe等人，Nature 420, 800 (2002))及LED(Achermann等人，Nano Lett 6, 1396 (2006))二者進行闡述。兩種類型之LED裝置將因使用本發明三元-核/殼量子點而得以增強。更特定而言，期望一旦激發子轉移(經由福斯特能量轉移)至量子點即出現輻射重組以防止出現不期望的非輻射重組。由於該等三元

核/殼量子點具有短輻射壽命，故非輻射重組將減少，此使得LED裝置具有總體較高的內部量子效率。

在發光裝置中納入發射量子點之另一應用係使用其作為藉由較高能量(幫浦源之波長比平均發射波長短)的光源進行光抽運的發射磷光體。本發明之發明性光抽運裝置包含至少一具有三元核/殼奈米結晶之層及用於激發該等奈米結晶之光源，以使該等三元核/殼奈米結晶發射光。該光源可為LED(有機物或無機物)、雷射、小型螢光燈或該項技術中習知之任何其他不相干光源。磷光體或三元核/殼奈米結晶可用於產生白光，將較高能量的光轉換成特定可見波長帶(例如，產生綠光)、或該項技術中習知的任何其他期望波長轉換(發射紫外、藍色、青色、綠色、黃色、洋紅色、紅色或紅外輻射、或其組合)。如以上所論述，用量子點磷光體代替習用磷光體有許多優點；然而，其在產品中之使用受其在緻密量子點磷光體膜中之差的溫度性能及低量子效率的阻礙。因此，如以上所論述，後一不足可藉由使用具有短輻射壽命之發射量子點來補償，使用本發明之三元核/殼量子點作為磷光體將由於其短輻射壽命而增強量子效率。

最終類型的納入量子點之發光裝置係彼等由於點內部電子與電洞直接重組而出現發射者。再次，LED或雷射之內部量子效率(IQE)將因將本發明三元核/殼量子點(具有短輻射壽命)作為發射量子點納入該裝置中而得以增強。如光電子裝置技術中所習知，電子-電洞注入之後的短輻射壽

命使得裝置IQE增強，因此說明雷射及微腔LED裝置之IQE增強。

在圖3之圖解中，展示典型LED 11結構以幫助理解本發明之電致發光裝置實施例。LED 11包含在第一電極17與第二電極20之間之電致發光(EL)單元15。所繪示EL單元15包含在第一電極17與第二電極20之間之所有層，但不包括該等電極。發光層33包括半導體矩陣31中之發光三元-核/殼奈米結晶120。半導體矩陣31在混合LED裝置之情況下可為有機主體材料，或在無機量子點LED之情況下為晶體或多晶之無機半導體矩陣。可認為發光層33包含量子點之總體，此係關於在發射體層33中有許多發射光之量子點的事實。由於該等QD之每一個的輻射壽命縮短，故使用該等量子點總體之LED總體效率將得以改良優於習用量子點。儘管所繪示發光層33具有分散於半導體矩陣31內之發光三元核/殼奈米結晶120井，但此僅出於繪示性目的且不應理解為限制。三元核/殼奈米結晶120亦可為單一層或單層。EL單元15可視情況分別包含p-型或n-型電荷傳輸層35及37以改良電荷注入。EL單元15可具有額外電荷傳輸層、或接觸層(未展示)。一種典型LED裝置使用玻璃基板、透明導電陽極(例如，銦-錫-氧化物(ITO))、含層堆疊之EL單元15、及反射陰極層。EL單元15中之層可為有機物、無機物、或其組合。該裝置產生的光係透過玻璃基板10發射。此通常稱為底部發射裝置。或者，裝置可包括不透明基板、反射陽極、層堆疊(有機物、無機物、或其組合)、及

頂部透明陰極層。該裝置產生的光係穿過頂部透明電極發射。此通常稱為頂部發射裝置。

使用藉由膠體方法製備之量子點的LED不具有使用藉由高真空沈積技術生長之點的LED的約束(S. Nakamura等人, Electron. Lett. 34, 2435 (1998)), 即, 該基板無需與LED半導體系統晶格匹配。舉例而言, 該基板可為玻璃、塑膠、金屬箔或Si。另外, 膠體量子點可與許多不同半導體矩陣材料(包括有機物)組合。使用該等膠體技術形成量子點LED極為合意, 尤其若使用低成本沈積技術用於沈積LED層。

如該項技術中所習知, 形成量子點膜之兩種低成本途徑包括藉由滴注或旋轉澆注沈積三元核/殼奈米結晶120之膠體分散液。用於滴注量子點之常用溶劑係己烷:辛烷之9:1混合物(C. B. Murray等人, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545 (2000))。有機配位體115需經選擇以便量子點粒子溶於己烷中。因此, 具有以烴為主之尾端的有機配位體係良好選擇, 例如, 烷基胺。使用該項技術中習知之程序, 來自生長程序之配位體(例如, TOPO)可與所選有機配位體115交換(C. B. Murray等人, Annu. Rev. Mater. Sci. 30, 545 (2000))。當旋轉澆注量子點之膠體分散液時, 溶劑的要求係使得其易於在沈積表面上展開且在旋轉製程期間溶劑以適當速率蒸發。已發現, 基於醇之溶劑係良好選擇; 例如, 低沸點醇(例如, 乙醇)與較高沸點的醇(例如, 丁醇-己醇混合物)之組合獲得良好膜形成。因此, 配位體交換

可用於連接尾端溶於極性溶劑中之有機配位體(至量子點)；吡啶係適宜配位體之實例。由該兩種沈積方法所得之量子點膜發光，但不導電。由於不導電有機配位體將三元核/殼奈米結晶120隔開，故該等膜具電阻性。該等膜亦因移動電荷沿量子點傳播而具有電阻性，移動電荷由於半導體殼110之束縛位壘而被捕獲於核區中。

圖4示意性繪示提供同時發光及導電的無機發光層150之途徑。此概念係基於小(< 2 奈米)導電無機奈米粒子140與三元-核/殼奈米結晶120共沈積以形成無機發光層150。使用後續惰性氣體(Ar或N₂)退火步驟用於使較小無機奈米粒子140其各自之間燒結並燒結至較大三元-核/殼奈米結晶120之表面上。燒結無機奈米粒子140使得產生連續導電多晶半導體矩陣130。藉助燒結製程亦將此矩陣連接至三元核/殼奈米結晶120並形成多晶無機發光層。因此，該多晶無機發光層係三元核/殼奈米結晶與半導體矩陣奈米粒子之膠體分散液的退火膜。因此，產生自無機發光層150之邊緣、穿過半導體矩陣130並至各個三元-核/殼奈米結晶120之導電路徑，其中電子及電洞在發光三元半導體奈米結晶100中重組。亦應注意，包封導電半導體矩陣130中之三元-核/殼奈米結晶120具有保護該等量子點免於環境氧及濕氣二者影響的額外益處。

較佳地，無機奈米粒子140係由導電半導體材料構成，例如，IV (Si)、III-V(GaP)或II-VI(ZnS或ZnSe)型半導體。為容易地將電荷注入至三元-核/殼奈米結晶120中，無機奈

米粒子140較佳由帶隙與半導體殼110材料相當、更特定而言帶隙與殼材料帶隙相差不超過0.2 eV的半導體材料構成。對於ZnS為三元-核/殼奈米結晶120之外殼的情況，則無機奈米粒子140係由ZnS或具有低Se含量的ZnSSe構成。無機奈米粒子140係由該項技術中習知的化學方法製得。典型合成途徑係分子前體在高溫下在配位溶劑中分解、溶劑熱方法(O. Masala及R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 41 (2004))及捕獲沈澱(R. Rossetti等人, *J. Chem. Phys.* 80, 4464 (1984))。如該項技術中所習知，奈米級的奈米粒子相較於其整體對應物在遠遠降低的溫度下熔融(A. N. Goldstein等人, *Science* 256, 1425 (1992))。因此，期望無機奈米粒子140之直徑小於2奈米以增強該燒結製程，其中較佳尺寸為1-1.5奈米。就具有ZnS殼之較大三元-核/殼奈米結晶120而言，已報告2.8奈米ZnS粒子對於高達350°C之退火溫度相對穩定(S. B. Qadri等人, *Phys. Rev B* 60, 9191 (1999))。結合該兩個結果，退火製程之較佳溫度介於250與350°C之間且持續時間長達60分鐘，其使較小無機奈米粒子140其各自之間燒結並燒結至較大三元核/殼奈米結晶120之表面上，而較大三元-核/殼奈米結晶120之形狀及尺寸保持相對穩定。應注意，無機奈米粒子140可為奈米點、奈米棒、奈米線或任何其他高維奈米粒子，以便在該奈米粒子長度標度一個維數上小於2奈米，且因此能夠在250-350°C退火製程期間燒結該等奈米粒子。

圖5給出無機電致發光LED裝置200之一個實例，其納入

含三元-核/殼奈米結晶120之發光層150。基板160支撐所沈積半導體及金屬層；其唯一要求係其足夠硬以能夠進行沈積製程且其可經受熱退火製程(最高溫度約325°C)。其可透明或不透明。可能的基板材料係玻璃、矽、金屬箔、及一些塑膠。下一沈積材料係陽極170。對於其中基板160係p-型Si之情況而言，陽極170需要沈積於基板160之底部表面上。用於p-Si之適宜陽極金屬係Al。其可藉由熱蒸發或濺鍍沈積。其沈積後，使其在約430°C下退火20分鐘。對於所有其他以上提及之基板類型而言，陽極170係沈積於基板160之頂部表面上(如圖5中所示)且包括透明導體(例如，銦錫氧化物(ITO))。ITO可藉由濺鍍或該項技術中其他習知程序沈積。ITO通常在約300°C下退火1小時以改良其透明度。由於透明導體(例如，ITO)之薄層電阻，遠大於金屬之電阻，故可藉助陰罩使用熱蒸發或濺鍍選擇性沈積匯流排金屬190以降低自接觸墊至實際裝置之電壓降。然後沈積無機發光層150。如上文所討論，其可滴注或旋轉澆注於透明導體(或Si基板)上。亦可使用其他沈積技術，例如，對膠體量子點-無機奈米粒子混合物進行噴墨。沈積之後，將無機發光層150於250-300°C之較佳溫度下退火15-45分鐘。最後，將陰極180金屬沈積於無機發光層150上。候選陰極180金屬係與形成無機奈米粒子140之材料形成歐姆接觸者。舉例而言，對於ZnS無機奈米粒子140之情況而言，較佳金屬係Al。其可藉由熱蒸發或濺鍍沈積，隨後在285°C下退火10分鐘。彼等熟悉該項技術者亦可推斷出，

層組成可顛倒，以使陰極180沈積於基板160上且陽極170形成於無機發光層150上。對於Si支撐件而言，則基板160係n-型Si。

此外，基板160可為剛性或撓性且可作為單獨的單個片(例如薄層或晶圓)或作為連續卷材處理。典型基板材料包括玻璃、塑膠、金屬、陶瓷、半導體、金屬氧化物、半導體氧化物、半導體氮化物、或其組合。基板160可為若干材料之均勻混合物、材料複合物或多個材料層。基板160可端視預期光發射方向而透光或不透光。

透光基板160合意地用於透過基板160觀察光發射。透明玻璃或塑膠通常用於該等情況中。使用圖5作為參考，底部發射無機發光裝置可在透明的基板160上形成。第一電極(陽極170或陰極180)係沈積於基板160上且透明。然後，多晶無機發光層150形成於該透明第一電極上，且具反射性的第二電極(陰極180或陽極170)形成於無機發光層150上。

對於其中透過頂部電極觀察光發射之應用而言，底部支撐件之透射特性並不重要，且因此其可具透光性、光吸收性或光反射性。用於此情況之基板包括(但不限於)玻璃、塑膠、半導體材料、陶瓷、及電路板材料。再次參考圖5，頂部發射裝置可使用任何基板160形成。然後反射第一電極沈積於基板160上，無機發光層150形成於該第一電極上，且透明第二電極形成於無機發光層150上。此外，藉由使用透明基板160並由透明材料形成兩個電極可能使顯

示器兩側皆具有可視發射。

頂部發射及底部發射兩種裝置可為被動矩陣或主動矩陣裝置，且因此可視為電子顯示器。術語"電子顯示器"係指其中電子實體控制顯示器不同區域強度的顯示器。為使裝置具有獨立、可控、分開的發光區域，該等電極中的至少一個必須經圖案化。由此，發明性被動或主動矩陣發光裝置包括複數個獨立控制的發光元件，其中至少一發光元件包括：第一圖案化電極；與該第一電極對置之第二電極；及多晶無機發光層，其包括在半導體矩陣內在該等電極之間形成的三元核/殼奈米結晶。該等圖案化電極可藉由薄膜電子組件、或藉由在基板外部形成之驅動電路來控制。圖6繪示被動矩陣顯示器中面板外驅動器及一系列水平及垂直電極的實例。或者，基板160可為具有低溫多晶矽或非晶矽薄膜電結晶(TFT)之主動矩陣基板。基板160上之電子組件並不限於電結晶。基板160可包含其他主動電子組件，例如由晶體、多晶或非晶系半導體材料構成之薄膜電子組件。該等薄膜電子組件包括(但不限於)：TFT、電容器、二極體、開關及電阻器。

被動矩陣裝置之一個實例繪示於圖6中。本發明之無機發光顯示器裝置包括基板160。形成於基板160一側上之列電極12及行電極14界定被動矩陣像素元件13之列18及行19，其中該等列與行電極交疊。列及行電極12及14提供資料及選擇信號給被動矩陣像素元件13之陣列16。列電極12及行電極14分別連接至電接觸44及45。離散資料驅動器22

及選擇驅動器23經定位環繞陣列16之周邊且電連接至電接觸44及45。離散資料及選擇驅動器22及23係形成於分開的離散基板(例如矽)上之習用積體電路。其可如圖所示與基板160隔開，或與列及行電極12及14附裝至基板160同側上。離散資料驅動器22及選擇驅動器23使用被動矩陣控制方案驅動像素元件13並回應由顯示器控制器30藉助定址、資料及控制線24提供之定址及資料信號。資料值可使用習用記憶體寫入技術使用定址、資料及控制線24寫入資料驅動器22中。

再參照圖6，被動矩陣像素元件13包含回應電信號發射光之主動層。因此，無機電致發光媒介410(圖8)放置於電極12與14之間；無機電致發光媒介410包括無機發光層150。此外，無機電致發光媒介410可包括無機電荷傳輸層。當發光元件藉助一個行19及一個列18激勵時，在該行及列交叉點處之元件經激勵並發射光。可透過該基板或自頂部觀看光，此取決於用於構造該被動矩陣裝置之材料。

有許多用於底部發射主動矩陣裝置之可能像素設計。使用非晶矽型TFT之無機發光裝置200的一種設計的實際佈置圖展示於圖7中。各種電路組件(例如選擇電結晶320、儲存電容器330、及功率電結晶340)之構造可在圖7中看到。驅動電路組件係使用習用積體電路及薄膜電結晶製造技術製造。選擇線313形成於第一導體層中。功率線311及資料線312係形成於第二導體層中。在該兩個導體層之間形成絕緣體以使該兩個導體層電絕緣。此構造允許資料線與功

率線交叉而不會電連接，藉此形成像素矩陣。在不同導體層中所形成特徵間之電連接係藉由形成穿過佈置於該等導體層之間之絕緣層的接觸孔(亦稱為通孔)來達成。此揭示內容中使用術語電連接來表示能夠使電流流動之連接。此可係兩個導電元件之直接實體連接。電連接可具有電阻。電連接亦可藉助其他電路組件(例如電結晶或二極體)間接提供。

選擇線313之一部分延伸形成選擇電結晶320之閘極。在此第一導體層之上係第一絕緣層(未展示)，其亦稱為閘極絕緣層。選擇電結晶320係自第一半導體區321使用該項技術中習知的技術形成。第一端子(其可為源極或汲極端子)係自資料線312的一部分形成。選擇電結晶320之第二端子(即端子326)延伸形成儲存電容器330之第二電容器電極且亦藉助接觸孔342電連接至功率電結晶340之功率電結晶閘電極343。該等電結晶(例如選擇電結晶320)係作為底部閘極型電結晶展示，然而，在該項技術中亦習知其他類型(例如頂部閘極及雙閘極電結晶)且可使用。同樣，功率電結晶340形成於第二半導體區341中。第一半導體區321與第二半導體區341通常形成於閘極絕緣層上同一半導體層中。該半導體層係由多個子層(例如固有或未摻雜的子層及摻雜子層)構成。此處該半導體層係非晶矽，但亦可為多晶或晶體或除矽以外的習知半導體材料，例如有機半導體及金屬氧化物半導體。功率電結晶340之功率電結晶閘電極343形成於該第一導體層中。功率電結晶340之第一端

子係自功率線311之一部分形成，如圖所示。功率電結晶340之第二端子346係形成於第二導體層中。儲存電容器330係在該第一導體層中所形成第一電容器電極333與經形成作為端子326一部分的第二電容器電極之間形成，如上文所述。閘極絕緣層(未圖示)係佈置於該第一電容器電極與該第二電容器電極之間。第一電容器電極333係藉助接觸孔332電連接至功率線311。該項技術中習知替代構造，其中該儲存電容器並不直接連接至該功率線，而是提供單獨電容器線，其相對於功率線可維持不同電壓位準或相同電壓位準。

該無機發光裝置之下部電極381係自在該第一及第二導體層上形成之第三導體層形成。第二絕緣層(未圖示)係位於下部電極381與該第二導體層之間。該無機發光裝置之下部電極381藉助在此第二絕緣層中所形成之接觸孔345連接至功率電結晶340。

下部電極381用於將電接觸提供至該無機發光二極體之無機電致發光媒介(未圖示)。在下部電極381之周邊邊緣上亦可形成像素間絕緣層(未圖示)以覆蓋電極之邊緣並減少短路缺陷，如該項技術中所習知。該等像素間絕緣層之實例可在美國專利第6,246,179號中找到。

圖7裝置沿線X-X'之剖面示意圖展示於圖8中。在此剖面圖中，可看出絕緣基板160之位置以及第一絕緣層401(亦稱為閘極絕緣層)及第二絕緣層402之位置。該等絕緣層係作為單一層展示，但實際上可為不同絕緣材料的許多子

層。展示非晶矽功率電結晶340之構造。展示第二半導體區341具有固有子層341a及摻雜子層341b。

展示像素間絕緣體403在下部電極381之邊緣上的佈局。在下部電極381上，形成無機電致發光媒介410。無機電致發光媒介410包括在陽極與陰極間之所有層。在圖8中，無機電致發光媒介410展示為單一層，但其通常由複數個子層構成，例如多晶無機發光層及一或多個無機電荷傳輸層。在無機電致發光媒介410之上，形成上部電極420。在該等主動矩陣排布中上部電極420通常共用且用於將電連接提供至第二電壓位準。下部電極381及上部電極420用作間隔開的電極，其將電流提供至佈置於電極之間之無機電致發光媒介410。當以電方式激發時，在下部電極381之上在由像素間絕緣體403之開口界定之區域中的無機電致發光媒介410將發射光450。光450展示離開裝置底部(透過基板160)。此構造通稱為底部發射構造。此需要下部電極381至少部分透明。因此，下部電極381通常由諸如銦錫氧化物(ITO)、銦鋅氧化物(IZO)、或金屬(例如鋁或銀)之薄(小於25奈米)層、或其組合等材料構造。此一構造中之上部電極381通常具反射性，其至少部分的由反射金屬(例如鋁、鋁合金、銀或銀合金)構造。該項技術中習知相反構造，其中光穿過該上部電極在與基板相反之方向上離開。此相對構造通稱為頂部發射體構造。在此構造中，上部及下部電極之透光及反射性質分別與底部發射體構造相反。圖9中之剖面圖繪示與本發明一致之頂部發射體構造。圖9

可在圖8之描述範圍內理解。儘管未展示，但熟悉該項技術者應瞭解，額外像素佈置排布可應用於本發明用於非晶矽及低溫多晶矽電結晶二者。

本發明之三元-核/殼量子點可用於形成單色、多色或全色顯示器。術語"多色"描述能在不同區域發射具有不同色相的光的顯示器面板。具體而言，使用該術語來描述能顯示由不同顏色構成之圖像的顯示器面板。該等區域無需鄰接。術語"全色"通常用於描述能夠至少在可見光譜之紅、綠及藍光區域中發射並顯示呈任何色相組合之圖像的多色顯示器面板。由既定顯示器可產生色彩之整個集合稱為顯示器的色域。紅、綠及藍色構成三原色，藉由適當混合該等三原色可產生其他所有的顏色。然而，可使用另外的顏色來擴充色域。此外，有用於在可見範圍以外發射之顯示器的實際應用。因此，各發光元件或裝置之三元-核/殼量子點可經選擇以具有適於應用之發射波長。該等波長之特性可為紫外、藍色、青色、綠色、黃色、洋紅色、紅色或紅外、或其任何組合。

術語"像素"採用其業內公認的用法，用來指可經激發以獨立於其他區域發光之顯示器面板區域。術語"發光元件"及"獨立控制的發光元件"用於此討論目的與像素同義。亦應注意，不應從術語像素或發光元件推斷實際尺寸要求。裝置可由單一大發光元件、數百萬個小發光元件、或其中之任何實際構造構成。已公認，在全色系統中，將同時使用數個具有不同顏色的像素來產生寬範圍色彩，且觀察者

可將此一群組稱為一個像素。出於此論述之目的，將此一群組視為許多不同發光元件或像素。

本發明之無機發光裝置可具有寬帶發射。寬帶發射係具有可見光譜多個部分中之重要分量(例如藍光及綠光)的光。寬帶發射亦可包括其中發射光譜之紅、綠及藍光部分的光以產生白光。白光係使用者看上去為具有白色的光，或具有足以與彩色濾色器結合使用來產生實際全彩色顯示的發射光譜的光。本文所用術語"發白光"係指在內部產生白光之裝置，即使在觀看之前該光的一部分可藉由彩色濾色器去除。因此，本發明之發白光無機發光裝置可作為固態光源(例如燈)用於照明應用。在顯示器應用中，此一發白光無機發光裝置可用作顯示器背光用於調節光之光選通裝置中以形成圖像。此情況的一個實際實例可係液晶顯示器(LCD)中之顯示器背光。

電致發光應用(例如顯示器及照明)使用該裝置中該等量子點之總體性質。業內亦有僅利用單一量子點性質之電致發光應用。舉例而言，單一分子LED(或雷射)可為包埋於經蝕刻中型異質結中之單一量子點(J. Vuckovic等人，Appl. Phys. Lett. 82, 3596 (2003))、或可經製造以便LED(或雷射)之所有主動層皆包含於單一奈米結晶中(R. Agarwal及C.M. Lieber, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc. 85, 209-215 (2006))。在良好界定的定時或時鐘處產生單一光子(使用單一光子LED)之能力對於量子密鑰分配之實際實施方案(N. Gisin等人，Rev. Mod. Phys. 74, 145 (2002))、

以及基於光子量子位元 (qubit 或 quantum bit) 之量子計算 (E. Knill 等人, Nature 409, 46 (2001)) 及成網極為重要。當評價單一光子源之品質時考慮三種不同標準：高效率，小多光子概率 (藉由二階相關函數 $g^{(2)}(0)$ 量測) 及量子不可分辨性。對於一些量子密碼編譯實施方案 (例如，BB84 協定 (N. Gisin 等人, Rev. Mod. Phys. 74, 145 (2002))，要求高效率及小 $g^{(2)}(0)$ ，但未必具有量子不可分辨性。另一方面，對於量子資訊系統中之幾乎所有其他應用 (例如，線性光學量子計算 LOQC (E. Knill 等人, Nature 409, 46 (2001)) 而言，該等光子需要經受多光子干涉，且因此需要量子不可分辨性。

已經構造藉由雷射進行光抽運 (C. Santori 等人, Nature 419, 594 (2002)) 及電抽運 (Z. Yuan 等人, Science 295, 102 (2002)) 之單一光子 LED，其中在大多數情況下發射物質係自組裝量子點。改良裝置效率之典型途徑係在微腔構造中設置量子點，其中在所有三維方向上進行限制可獲得最佳結果。由於束縛，裝置之 IQE 得以改良 (由於帕塞爾效應) 且收集效率極大增強 (由於可用輸出模式數量極大減少)。與 IQE 改良相關者係量子點輻射壽命的極大降低 (約 5 倍)，降至約 100-200 ps。此輻射壽命之降低亦使得量子不可分辨性得以改良 (A. J. Shields, Nature Photon. 1, 215 (2007))。因此，高效率及量子不可分辨性二者之關鍵因素係短輻射壽命。同樣地，由於本發明三元-核/殼量子點與典型膠體量子點相比具有極大降低的輻射壽命，因此其有

利地用於以光學方式或以電方式抽運之單一光子LED裝置。本發明三元-核/殼量子點之另一有用態樣係其不消隱。自然地，若單一光子LED源由於不期望消隱特性而關斷，則其有用性將極大降低。就電抽運單一光子LED而言，本發明之較佳光電子裝置具有兩個間隔開的電極以及佈置於該兩個間隔開的電極之間的單一三元核/殼奈米結晶120。如該項技術中所習知，含單一三元核/殼奈米結晶120之電抽運單一光子LED亦可包括n-及p-傳輸層、圍繞該單一奈米結晶之導電有機或無機矩陣材料、分佈式布拉格反射鏡(distributed bragg reflector)、及其他習知增強作用以改良裝置之IQE及收集效率。對於光抽運單一光子LED而言，較佳實施例係光學腔，其包含至少一在適宜矩陣中包括單一三元核/殼奈米結晶120之層及用於光學激發三元核/殼奈米結晶120以使得發射UV、可見或紅外光之光源。該矩陣材料可為無機物、有機物或其組合。較佳地，該光源係雷射。如業內所習知，包含單一三元核/殼奈米結晶120之光抽運單一光子LED亦可包括介質反射鏡、光子晶格、間隔層、及其他習知增強作用以改良裝置之IQE及收集效率。總之，本發明三元-核/殼量子點之不消隱及短輻射壽命兩種性質使得其可額外用於單一光子LED裝置(以光學方式或電方式抽運)中從而可用於量子密碼編譯及量子計算應用中。

呈現以下實例以進一步理解本發明而不應理解為限制本發明。

本發明實例I-1

本發明三元核/殼不消隱奈米結晶 $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ 之製備：

所有合成途徑皆使用標準無空氣程序利用乾燥箱及希萊克線(Schlenk link)實施。產生三元核之第一步係形成CdSe核。通常，將0.0755克TDPA(1-十四烷基膦酸)、4克預脫氣TOPO(三辛基氧化膦)、及2.5克HAD(十六烷基胺)添加於三頸燒瓶中。將混合物於100°C下脫氣半個小時。藉由將0.01莫耳硒溶於10毫升TOP(三辛基膦)中製備1 M TOPSe之儲備溶液。將1毫升TOPSe添加於該燒瓶中並將混合物加熱至300°C。在劇烈攪拌下快速注入鎘儲備溶液(0.06克CdAc₂於3毫升TOP中)以使CdSe奈米結晶成核，此後將溫度設定在260°C用於進一步生長。5-10分鐘後，不再加熱並使燒瓶冷卻至室溫。

將2.5毫升如此製得之粗CdSe核在半小時內再次加熱至300°C。在乾燥箱中製備兩種溶液。一種溶液由0.14毫升1 M ZnEt₂(於己烷中)及0.56毫升TOP構成；另一種由0.14毫升1 M TOPSe(於TOP中)及0.56毫升額外TOP構成。將兩種溶液分別裝載於1毫升唧筒中。一旦核粗製溶液之溫度達到300°C，即將0.35毫升ZnEt₂溶液自唧筒注入加熱溶液中，隨後在20秒鐘內注入0.35毫升TOPSe溶液。以20秒鐘的時間間隔重複以上程序直至兩個唧筒的內容物皆耗盡為止。添加後，將反應混合物再加熱5分鐘，且然後不再加熱以使反應停止。

此製程之最終步驟係使CdZnSe三元核形成殼。將具有如此製得之粗 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 核的三頸反應燒瓶加熱至 $190^{\circ}C$ 。在劇烈攪拌下緩慢地逐滴添加 $ZnEt_2$ (1 M, 0.625毫升)及TOPSe (1M, 1.25毫升)於1毫升TOP中之溶液。添加完後，使溫度降至 $180^{\circ}C$ 並將溶液再攪拌1小時以形成經退火 $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ 奈米結晶。

本發明實例I-2

本發明三元核/殼不消隱奈米結晶 $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSeS$ 之製備：

所有合成途徑皆使用標準無空氣程序利用乾燥箱及希萊克線實施。產生三元核之第一步係形成CdSe核。在三頸燒瓶中，將0.2毫莫耳CdO及0.5克硬脂酸加熱至 $180^{\circ}C$ 直至混合物變得澄清為止。在乾燥箱內，將3毫升HAD及6毫升TOPO添加於該混合物中。在希萊克線上在劇烈攪拌下將混合物加熱至 $310^{\circ}C$ ，隨之注入1毫升1 M TOPSe。然後使溫度降至 $290-300^{\circ}C$ 並再攪拌10分鐘。

然後，在CdSe核上形成ZnSe殼。使核粗製溶液冷卻返回至室溫後，將其重新加熱至 $190^{\circ}C$ 。在唧筒中添加260微升於己烷中的1 M二乙基鋅、260微升1M TOPSe及2毫升TOP。然後將唧筒內容物以10毫升/小時之速率添加於CdSe核粗製溶液中。添加後，使混合物溫度降至 $180^{\circ}C$ ，以使所得三元核退火45-90分鐘。 $180^{\circ}C$ 退火後，使混合物溫度返回至室溫。然而於 $300^{\circ}C$ 下實施二次退火30分鐘以產生含合金組合物梯度之三元核奈米結晶。

此製程之最後步驟係利用 ZnSeS(在以下實例中為 $\text{ZnSe}_{0.33}\text{S}_{0.67}$)使 CdZnSe 三元核形成殼。在新的 3-頸燒瓶中添加 1.5 毫升 CdZnSe 粗製核、4 毫升 TOPO、及 3 毫升 HDA，隨後將混合物加熱至 190°C 。在唧筒中添加 804 微升於己烷中之 1 M 二乙基鋅、268 微升 1M TOPSe、536 微升於己烷中之 0.25 M 雙(三甲基甲矽烷基)硫化物及 2.5 毫升 TOP。然後將唧筒內容物以 10 毫升/小時之速率添加於 CdZnSe 核粗製溶液。添加後，使混合物溫度降至 180°C ，以使所得三元核退火 45-90 分鐘。

圖 10 展示此實例三元核/殼奈米結晶之 TEM(透射式電子顯微鏡)圖像。應注意，發射奈米結晶係縱橫比為約 2.5:1 之量子棒。圖 11 展示此實例經分離三元核/殼奈米結晶之 STEM(掃描 TEM)圖像。該圖像係以 5 百萬放大倍數獲得。該奈米結晶係沿 $(-2\ 1\ 0\ 0)$ 纖鋅礦軸成像。該圖像展示，該奈米結晶在奈米棒中心具有纖鋅礦晶格結構(如由晶格條紋之波紋所示)且在奈米棒之末端具有立方(或閃鋅礦)晶格，如藉由晶格條紋之定向所示。亦獲得此實例之核三元奈米結晶(因此無外殼)之 STEM 圖像，其展示自該奈米結晶之中心處的纖鋅礦至該奈米結晶表面處的立方(閃鋅礦)之晶格過渡。

單一分子消隱及反聚束量測

對實例 I-1 及 I-2 之三元核/殼奈米結晶實施標準單一分子消隱及反聚束量測。此外為了進行比較，亦量測來自 Quantum Dot Corporation 之先前技術 CdTe 奈米結晶(80%量

子產率)。對於兩種單一分子量測，遵循標準程序以用於在石英蓋玻片上產生極稀薄奈米結晶膜。光學量測係使用由532奈米連續綠光雷射激發之Nikon共焦顯微鏡(confocal microscope)實施。藉由油浸物鏡(1.5 NA)將雷射激發聚焦成約400奈米之繞射限制光斑。藉助同一物鏡收集來自試樣的發射，其中藉由濾光器濾除532奈米光。然後將發射引入矽雪崩光電二極體(SAPD)中。螢光強度對時間迹線係藉由將SAPD輸出饋送至積分時間為1-30 ms/區段之TTL多頻道分析儀(multichannel scaler)而獲得。用於激發所有奈米結晶(本發明及先前技術二者)所用雷射功率密度在約0.1-10 kW/cm²之間變化。反聚束量測係使用具有50/50光束分離器及兩個單一-光子計數SAPD之Hanbury-Brown and Twiss設備(R. Hanbury等人，Nature 177, 27 (1956))實施。該兩個SAPD連接至時間振幅轉換器之開始及停止輸入，其輸出儲存於時間相關光子計數卡中。

圖12A及12B給出實例I-1之核/殼三元奈米結晶之螢光時間迹線的實例。對於圖12A中所示之資料，雷射功率密度為約1 kW/cm² (30 ms時間區段)，而對於圖12B中之資料而言，雷射功率密度為約10 kW/cm² (10 ms時間區段)。如可看出，該等三元奈米結晶之工作時間為約10分鐘。實際上，三元奈米結晶關斷並非由於消隱現象，而係由於光致漂白。因此，具有良好光穩定特性之三元奈米結晶具有長達數小時的工作時間(對於1 kW/cm²激發密度而言)。亦證實，在極快時間標度上並不出現消隱，此乃因對小至1 ms

之時間區段獲得相似時間迹線。在 10 kW/cm^2 之較高雷射功率激發密度下，圖12B展示三元點之工作時間為約10分鐘(超過約10分鐘，在 10 kW/cm^2 激發密度下所有三元點變得光致漂白)。來自實例I-2之三元點亦具有極長工作時間(>10分鐘)；此外其由於光致漂白而關斷。

出於比較，圖13展示先前技術CdTe奈米結晶在 10 kW/cm^2 雷射功率激發密度下之螢光時間迹線，其中收集時間區段為10 ms。圖13中所示之時間迹線特性係文獻中所報告奈米結晶之典型特性，其中所報告最高工作時間為約1分鐘。因此，本發明三元核/殼奈米結晶與先前在文獻中所報告的先前技術奈米結晶相比具有明顯不同單一分子螢光間歇現象特性。

圖14A及14B分別給出實例I-1之核/殼三元奈米結晶及先前技術CdTe奈米結晶之代表性二階相關函數 $g^{(2)}(\tau)$ 。三元奈米結晶之相關函數在 $\tau=0$ 處展示明顯的反聚束特性。此對於本發明奈米結晶尤其重要，此乃因其表明不消隱特性係由於分離的奈米結晶。可看出，核/殼三元奈米結晶之輻射壽命(平均4-5奈秒)明顯低於先前技術CdTe奈米結晶之輻射壽命(平均20奈秒)。為了比較，量子棒之輻射壽命(藉由反聚束量測得出)可介於20-200奈秒之間，而自組裝量子點之壽命在1-2奈秒範圍內。對於實例I-2之三元核/殼奈米結晶，光致漂白問題導致難以使用反聚束量測推測輻射壽命。

量子產率量測

對由實例I-1及I-2之三元核/殼奈米結晶構成之緻密奈米結晶膜實施絕對量子產率量測(使用積分球)。對於I-1情況，實施標準配位體交換以去除TOPO、HDA及TOP配位體且其僅用HDA替換。將HDA封端奈米結晶之濃甲苯分散液滴注於載玻片上。所得絕對量子產率為約75%。相比而言，相應分散液之相對量子產率為約80%。對於I-2情況，實施配位體交換以用吡啶替換所生長配位體。再一次形成較濃分散液(乙醇溶劑)並滴注於載玻片上。所得膜之絕對量子產率為約40%，而相應分散液之產率為約36%。在兩種情況下，在自溶液量測至緻密膜量測之過程中量子產率皆未降格(在實驗誤差範圍內)。相比而言，習知典型奈米結晶在自溶液至膜之過程中量子產率陡降至少2或3倍(Achermann等人，Nano Lett 6, 1396 (2006))。

總之，實例I-1及I-2之三元核/殼奈米結晶展示不消隱(具有大於數小時之工作時間)、與自組裝量子點相似之極短輻射壽命(4-5奈秒)及在緻密奈米結晶磷光體膜中抵抗鄰近猝滅。

【圖式簡單說明】

圖1展示本發明三元核/殼奈米結晶之示意圖；

圖2展示由本發明三元核/殼奈米結晶構成之生物標記的實例；

圖3展示本發明發光裝置的側視示意圖；

圖4展示本發明無機發光層截面示意圖；

圖5展示本發明發光裝置另一實施例之側視示意圖；

圖6展示本發明被動矩陣電致發光(EL)裝置之實例；
 圖7展示本發明底部發射電致發光裝置之像素佈置；
 圖8展示本發明底部發射電致發光裝置之剖面；
 圖9展示本發明頂部發射電致發光裝置之剖面；
 圖10展示本發明三元核/殼奈米結晶之TEM圖像；
 圖11展示本發明三元核/殼奈米結晶之STEM圖像；
 圖12A及12B展示本發明三元核/殼奈米結晶之螢光時間迹線；

圖13展示代表先前技術之習用奈米結晶的螢光時間迹線；且

圖14A及14B展示本發明三元核/殼奈米結晶及習用先前技術奈米結晶之二階相關函數 $g^{(2)}(\tau)$ 。

【主要元件符號說明】

10	基板
11	LED
12	列電極
13	像素元件
14	行電極
15	EL單元
16	陣列
17	第一電極
18	列
19	行
20	第二電極

22	資料驅動器
23	選擇驅動器
24	控制線
30	控制器
31	半導體矩陣
33	發光層
35, 37	電荷傳輸層(可選)
44	電接觸
45	電接觸
100	三元半導體奈米結晶
110	半導體殼
115	有機配位體
120	三元核/殼奈米結晶
130	半導體矩陣
135	三元表面區
140	無機奈米粒子
145	三元中心區
150	無機發光層
160	基板
170	陽極
180	陰極
190	匯流排金屬
200	無機發光裝置
311	功率線

312	資料線
313	選擇線
320	選擇電結晶
321	第一半導體區
326	端子
330	電容器
332	接觸孔
333	電容器電極
340	功率電結晶
341	第二半導體區
341a	固有子層
341b	經摻雜子層
342	接觸孔
343	功率電結晶閘電極
345	接觸孔
346	端子
381	下部電極
401	第一絕緣層
402	第二絕緣層
403	像素間絕緣體
410	無機電致發光媒介
420	上部電極
450	光

五、中文發明摘要：

本發明係關於光電子裝置，其包括：兩個間隔開的電極；及至少一含三元核/殼奈米結晶之層，該等奈米結晶佈置於該等間隔電極之間且具有含合金組合物梯度的三元半導體核，且其中該等三元核/殼奈米結晶展示特徵為工作時間(on time)大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消隱特性。

六、英文發明摘要：

An optoelectronic device including two spaced apart electrodes; and at least one layer containing ternary core/shell nanocrystals disposed between the spaced electrodes and having ternary semiconductor cores containing a gradient in alloy composition and wherein the ternary core/shell nanocrystals exhibit single molecule non-blinking behavior characterized by on times greater than one minute or radiative lifetimes less than 10 ns.

十、申請專利範圍：

1. 一種光電子裝置，其包含：
 - (a) 兩個間隔開的電極；及
 - (b) 至少一含三元核/殼奈米結晶之層，該等奈米結晶佈置於該等間隔電極之間且具有一含一合金組合物梯度的三元半導體核且其中該等三元核/殼奈米結晶展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消隱特性。
2. 如請求項1之光電子裝置，其中該裝置係一顯示器背光或一固態光源。
3. 一種無機發光裝置，其包括複數個獨立受控發光元件，其中至少一個發光元件包含：一第一圖案化電極；與該第一電極對置之一第二電極；及一多晶無機發光層，其包含在該等電極之間所形成之一半導體矩陣內的三元核/殼奈米結晶，其中該等三元核/殼奈米結晶具有含合金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消隱特性。
4. 如請求項3之無機發光裝置，其進一步包括形成於基板上之薄膜電子組件或形成於該基板外部之驅動電路，以用於獨立控制施加於該等圖案化第一電極之信號。
5. 如請求項4之無機發光裝置，其中該等薄膜電子組件係由晶體、多晶或非晶系半導體材料構成。
6. 如請求項3之無機發光裝置，其中該裝置係顯示器背光、多色顯示器、全色顯示器、單色顯示器或照明裝

置。

7. 如請求項3之無機發光裝置，其中該等獨立受控的發光元件發射不同顏色的光。
8. 如請求項3之無機發光裝置，其中各個發光元件之三元核/殼奈米結晶具有選自紫外、藍色、青色、綠色、黃色、洋紅色、紅色或紅外發射波長、或其組合之發射波長。
9. 如請求項3之無機發光裝置，其中該多晶無機發光層係三元核/殼奈米結晶及半導體矩陣奈米粒子之一膠體分散液的一退火膜。
10. 一種單一光子光電子裝置，其包含：
 - (a) 兩個間隔開的電極；及
 - (b) 一單一三元核/殼奈米結晶，其佈置於該兩個間隔開的電極之間且具有一含一合金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒的單一分子不消隱特性。
11. 如請求項10之光電子裝置，其中該裝置包括在量子計算或量子密碼編譯裝置中。
12. 一種光學裝置，其包含：
 - (a) 至少一含三元核/殼奈米結晶之層，其中該(等)三元核/殼奈米結晶具有含合金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒之單一分子不消隱特性；及
 - (b) 一光源，其用於光學激發該(等)三元核/殼奈米結

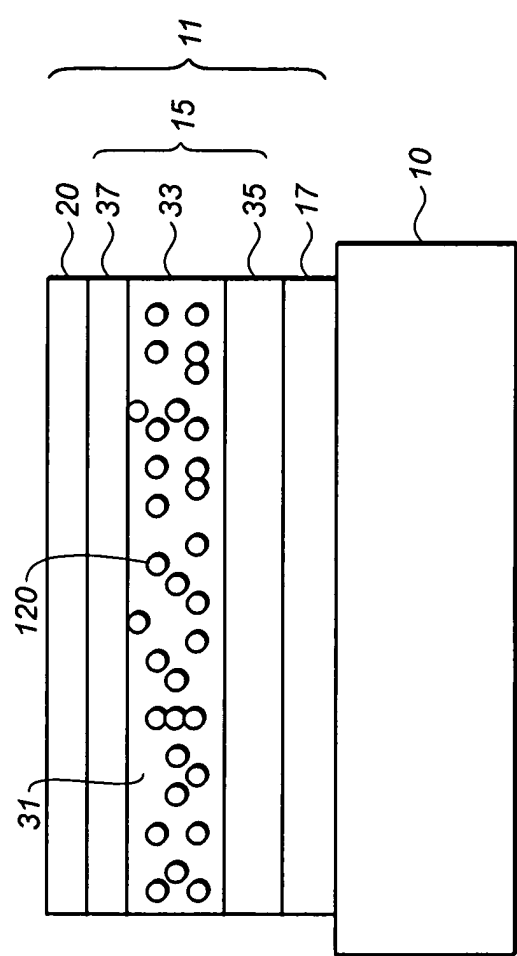
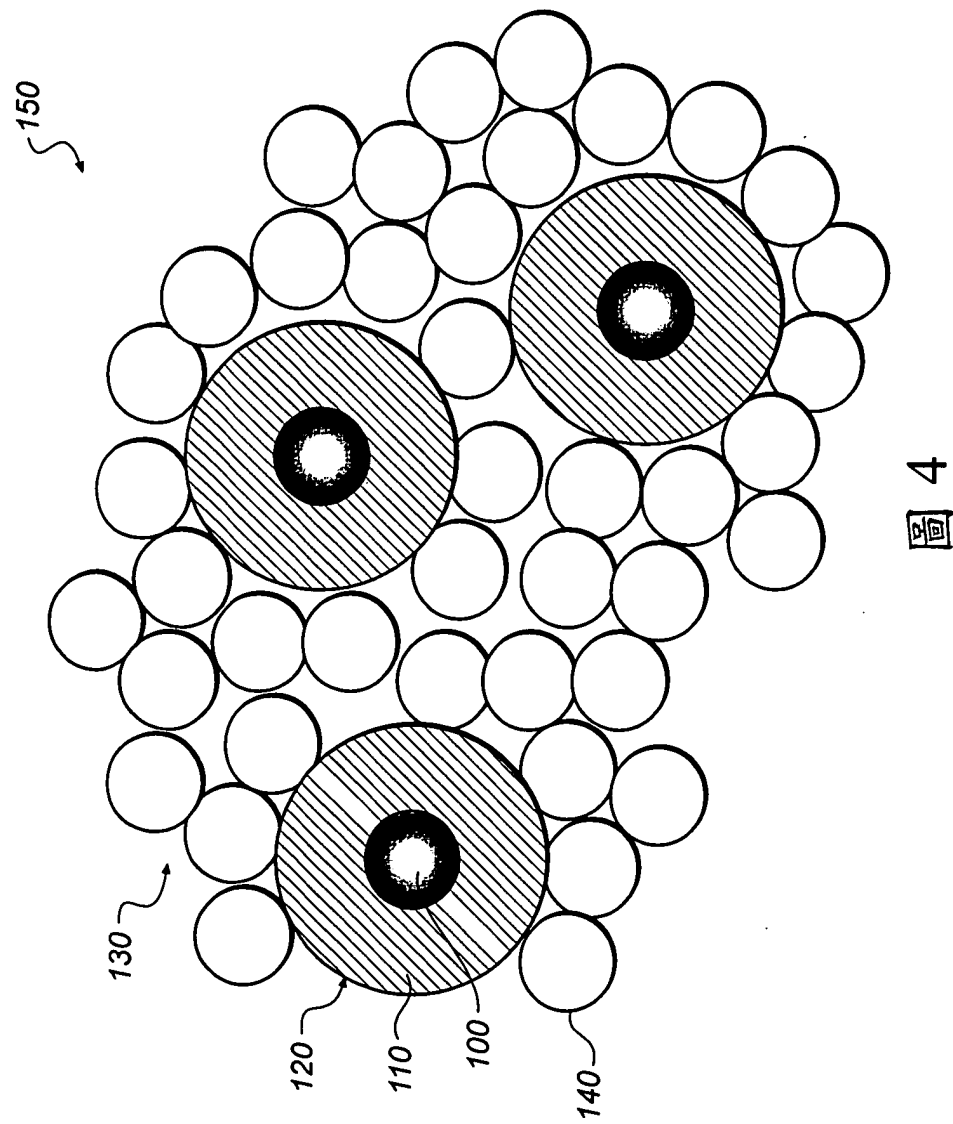


圖 3



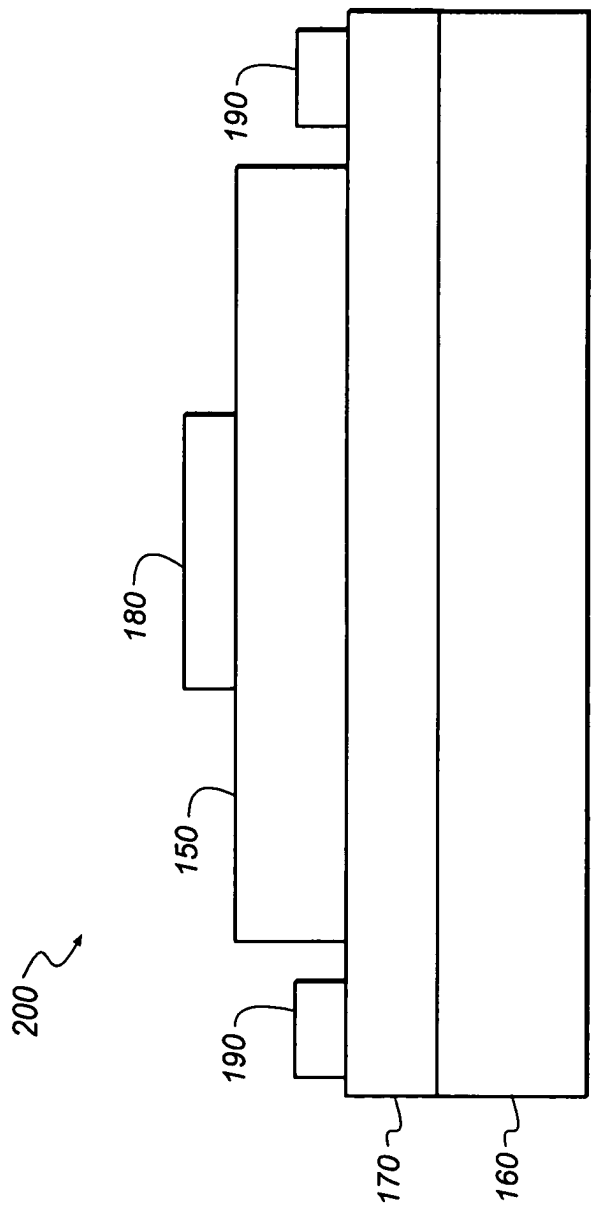
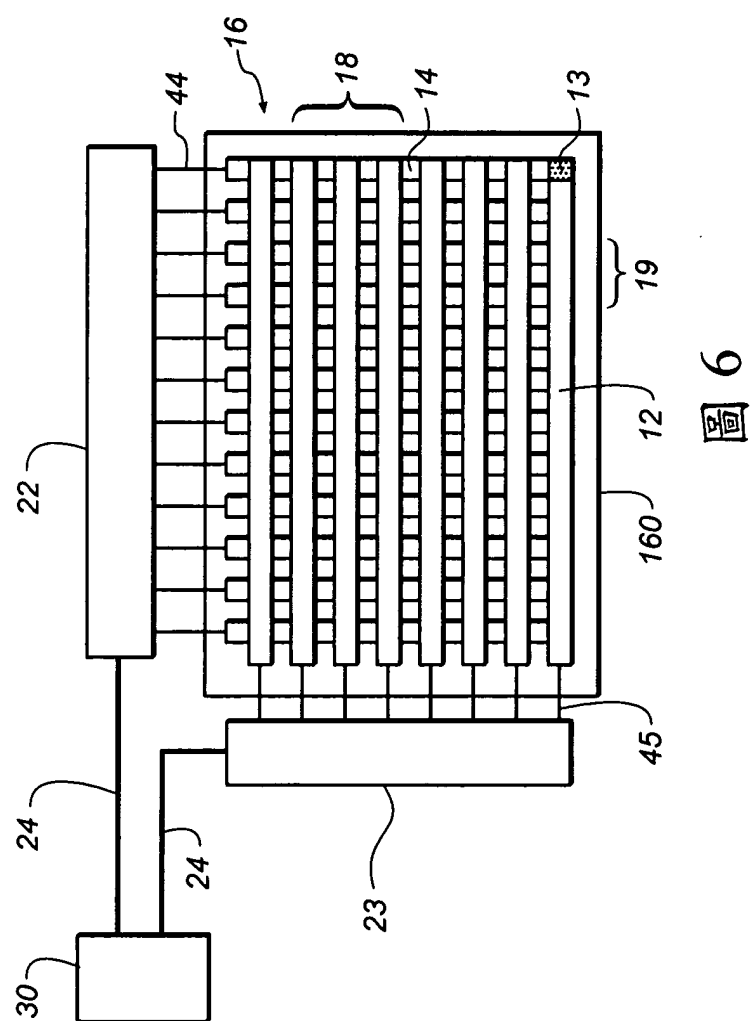
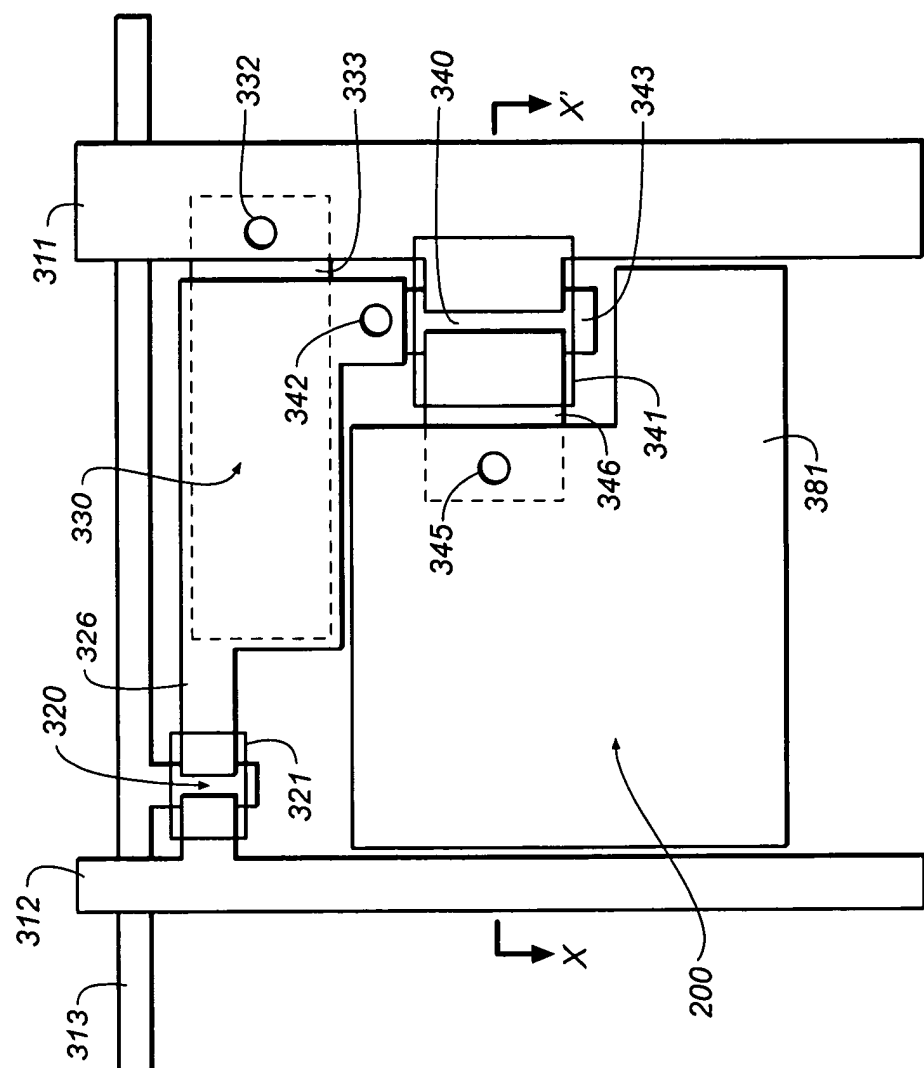


圖 5





7

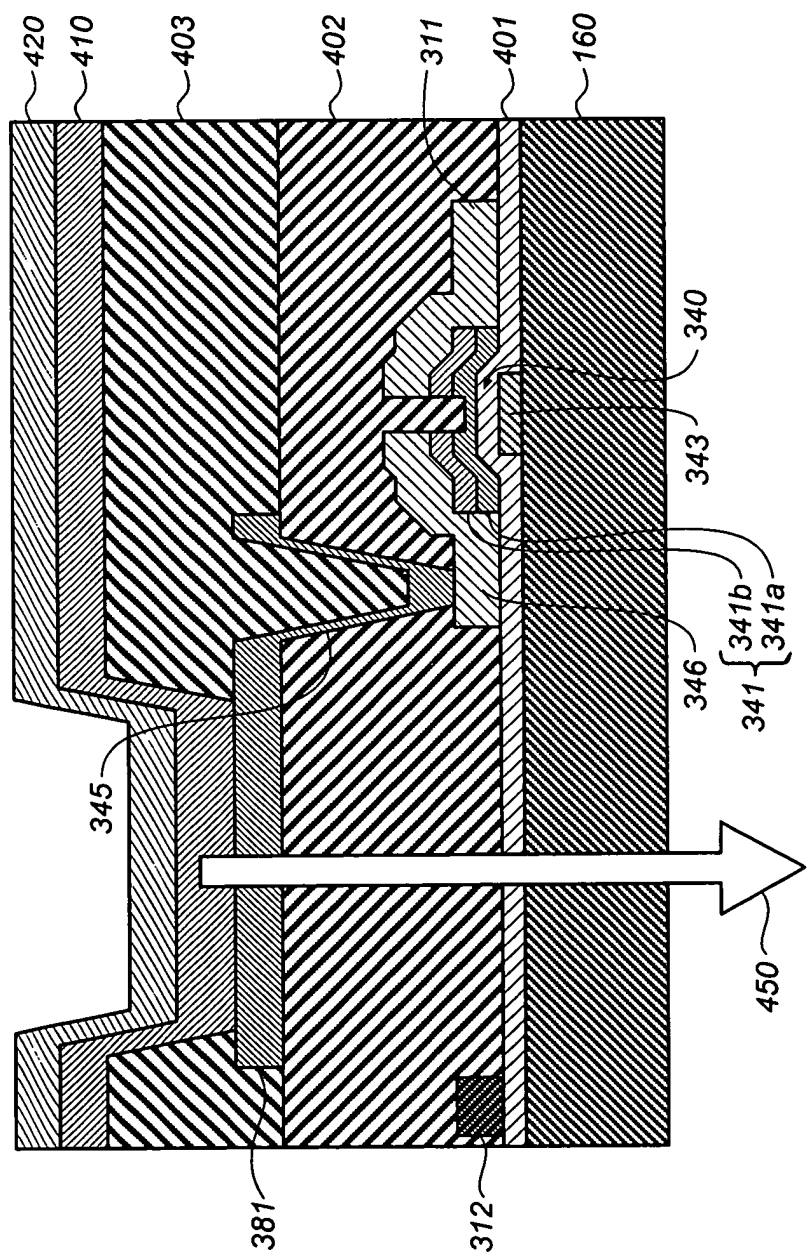


圖 8

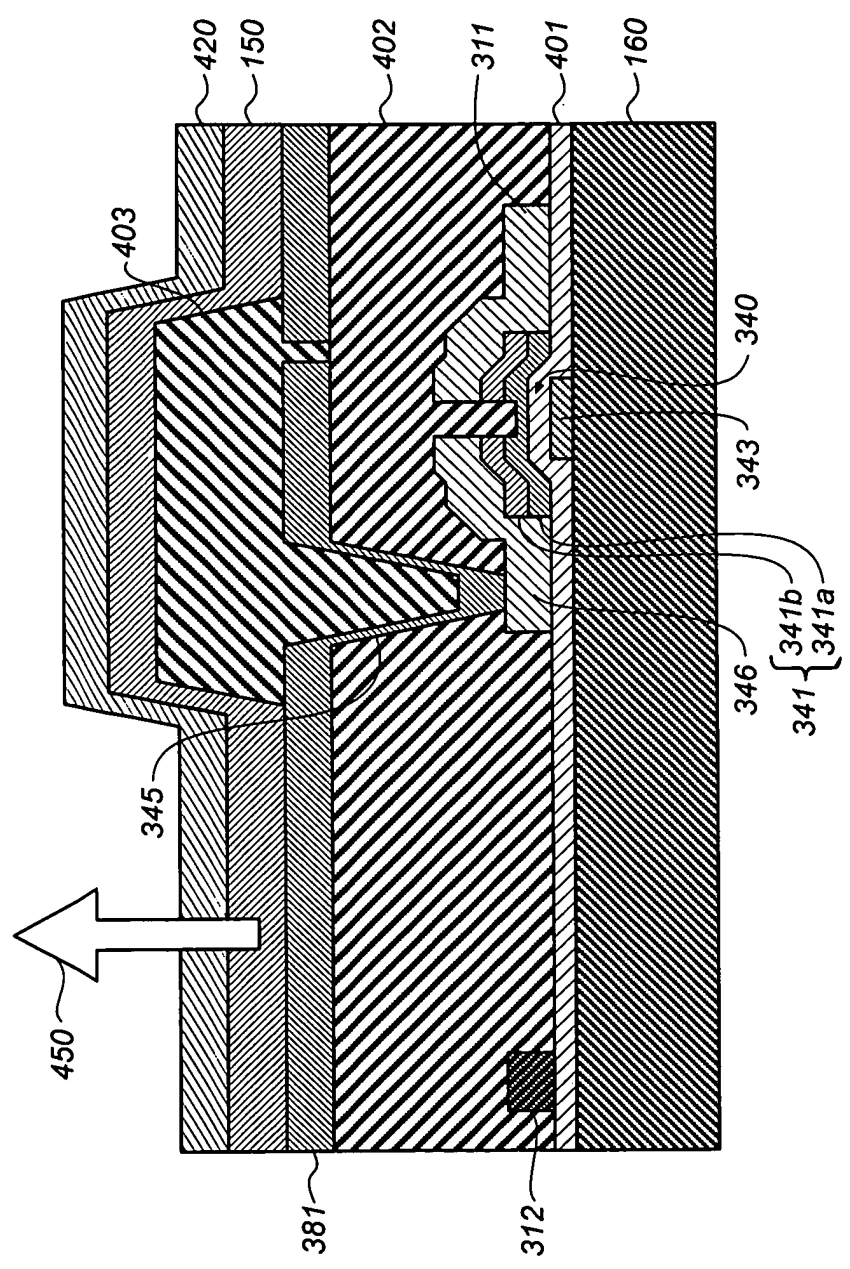


圖 9

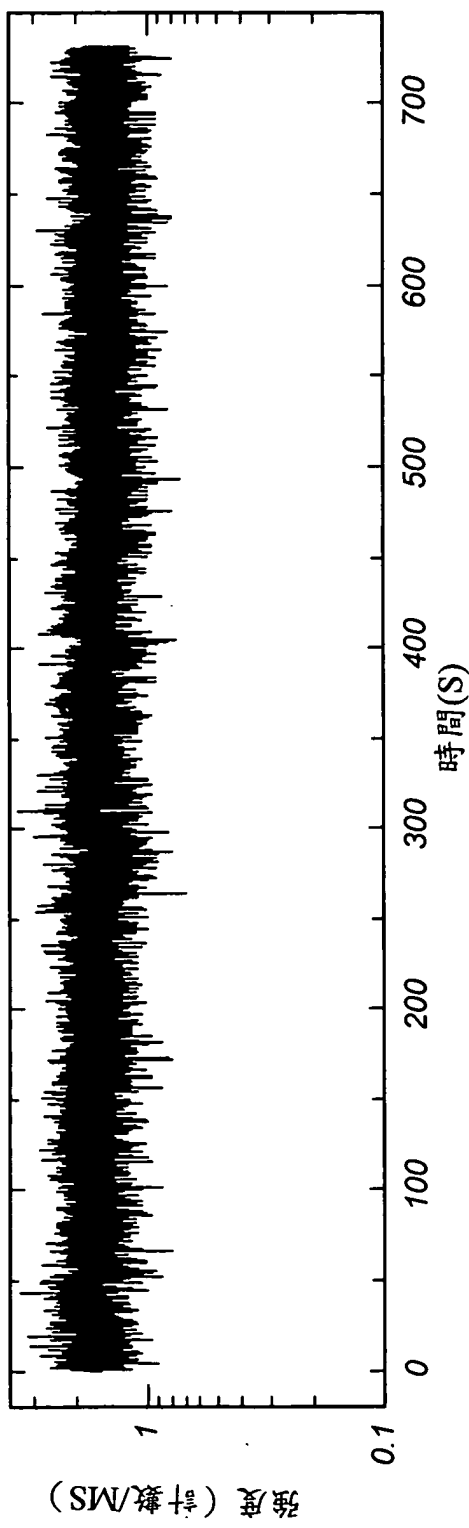


圖 12A

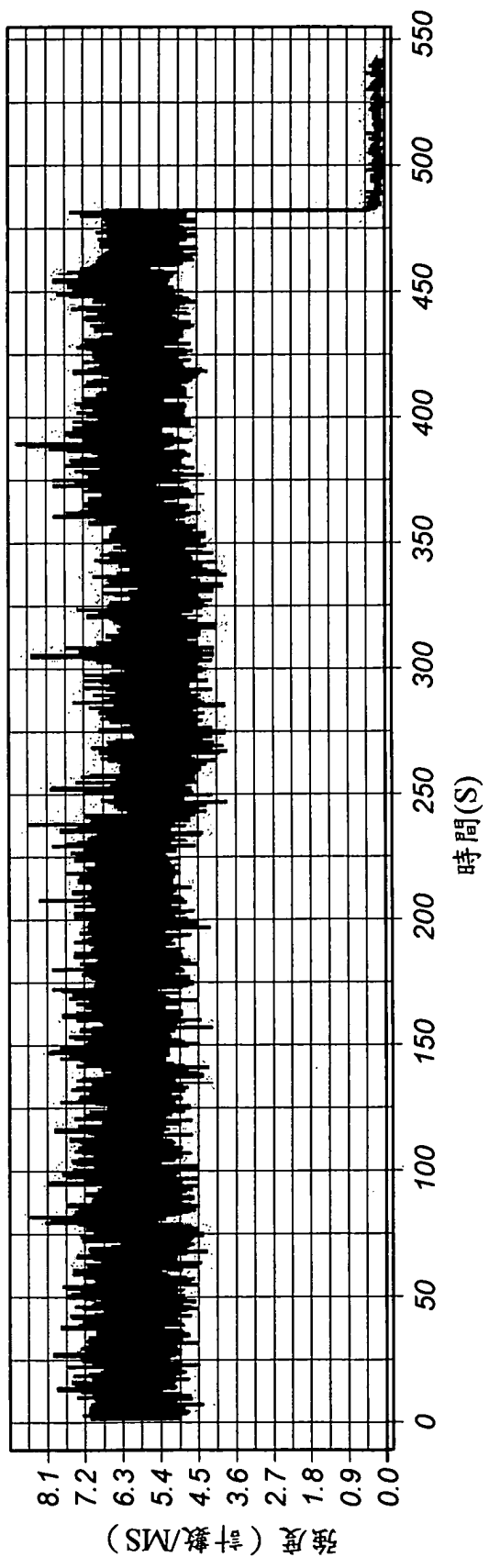
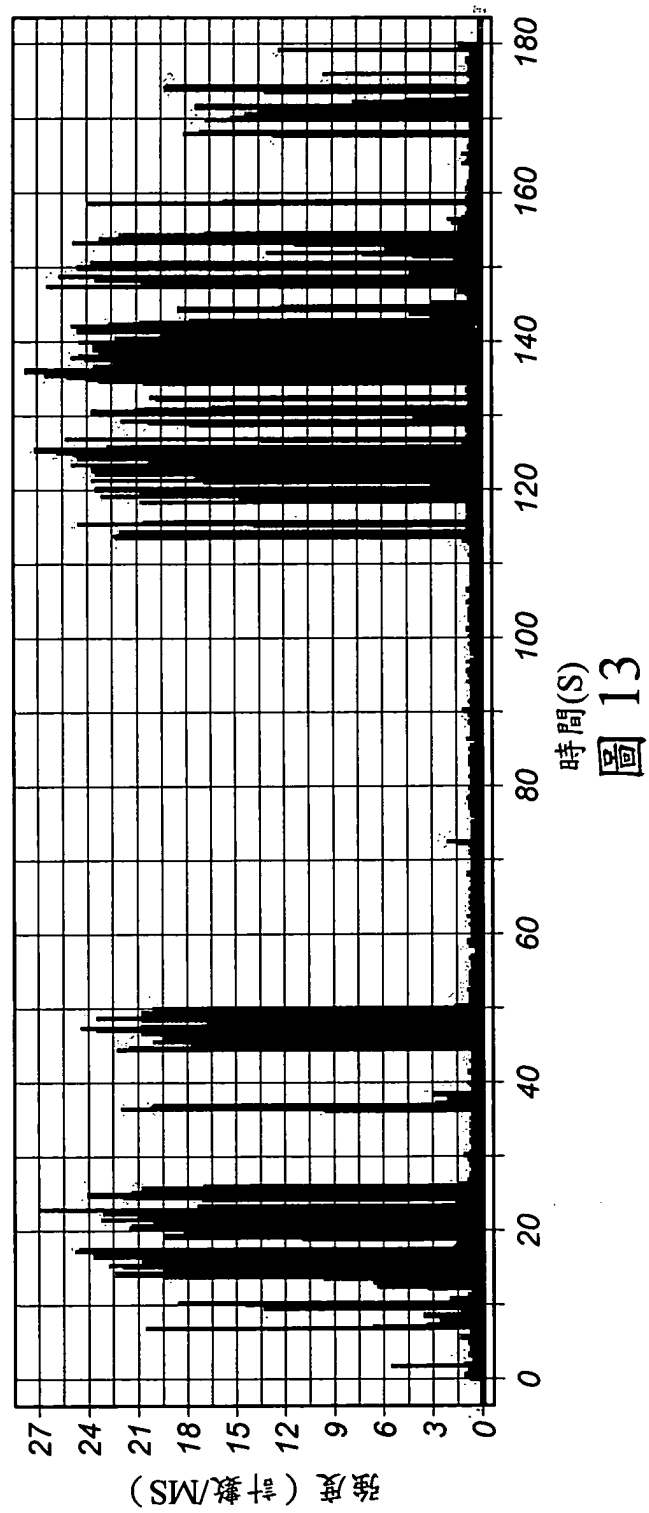


圖 12B



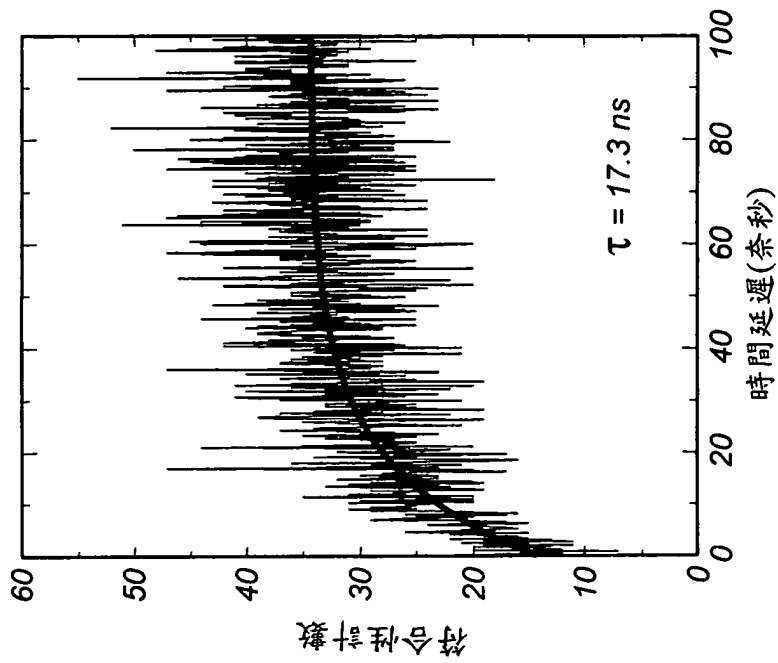


圖 14B

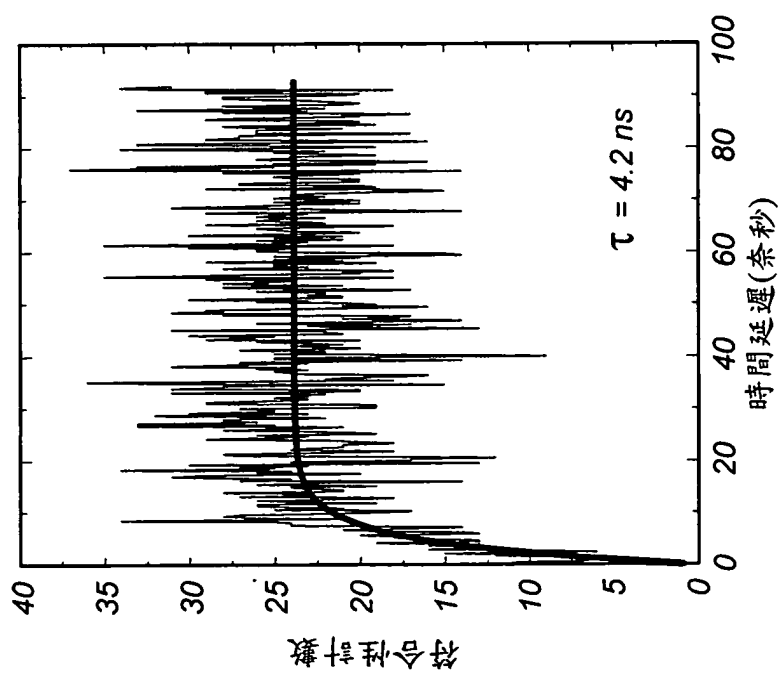


圖 14A

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：

100	三元半導體奈米結晶
110	半導體殼
115	有機配位體
120	三元核/殼奈米結晶
135	三元表面區
145	三元中心區

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

晶以使自該(等)三元核/殼奈米結晶發射光。

13. 如請求項12之光學裝置，其中該裝置係一單一光子光學裝置，且其中該至少一層包含一單一三元核/殼奈米結晶，且該光源係一雷射。
14. 如請求項13之光學裝置，其中該裝置包括在量子計算或量子密碼編譯裝置中。
15. 如請求項12之光學裝置，其中該光源係一無機LED、一有機LED、一雷射、或一小型螢光燈。
16. 如請求項12之光學裝置，其中該(等)三元核/殼奈米結晶具有選自紫外、藍色、青色、綠色、黃色、洋紅色、紅色或紅外發射波長、或其組合之發射波長。
17. 一種包括可藉由輻射致動且用於檢測既定分析物的標記物之系統，該系統包含：
 - (a) 一個三元核/殼奈米結晶，其具有含一合一金組合物梯度之三元半導體核且展示特徵為工作時間大於1分鐘或輻射壽命小於10奈秒之單一分子不消隱特性；及
 - (b) 一分子，其與該三元核/殼奈米結晶偶聯且對於該分析物具有結合親和力。
18. 如請求項17之系統，其進一步包括：
 - (c) 一包含該既定分析物之媒介，及；
 - (d) 一光源，其用於利用輻射照亮標記物，此使得所分析之偶聯三元核/殼奈米結晶發射光以確定該分析物是否存在。