



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201800557 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：106105876

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/02 (2006.01)

C09K11/08 (2006.01)

C09K11/66 (2006.01)

C23C16/40 (2006.01)

B82Y20/00 (2011.01)

(30)優先權：2016/02/23

歐洲專利局

16156982.7

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：帕崗諾 桑卓 PAGANO, SANDRO (DE)；雷傑 羅福 RIEGER, RALPH (DE)；荷

密士 威爾佛瑞德 HERMES, WILFRIED (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

發光粒子

LUMINESCENT PARTICLES

(57)摘要

本發明係關於發光粒子、其產生方法及其作為發光顏料在諸如發光二極體等發光器件、功能膜、塗層或光阻劑中之用途。特定而言，本發明係關於包括核心及殼體之粒子，其中該核心包括複數個通式(I)： $E^a_x Q^b_y X_z$  化合物之奈米晶體 其中滿足  $a \cdot x + b \cdot y - z = 0$  以提供電中性， $E^a$  係具有正電荷  $a$  之陽離子， $Q^b$  係呈氧化態  $b$  且具有  $d^0$  或  $d^{10}$  電子組態之金屬  $X$  係 Cl、Br 或 I，且該殼體係包括無機材料之保形層。

The present invention relates to luminescent particles, a process of their production and their use as luminescent pigment in lighting devices such as light-emitting diodes, functional films, coatings, or photo resists. In particular, the present invention relates to a particle comprising a core and a shell, wherein the core comprises a plurality of nanocrystals of a compound of general formula (I):  $E^a_x Q^b_y X_z$  wherein  $a \cdot x + b \cdot y - z = 0$  is satisfied to provide electroneutrality,  $E^a$  is a cation with the positive charge  $a$ ,  $Q^b$  is a metal in the oxidation state  $b$  with a  $d^0$  or  $d^{10}$  electron configuration  $X$  is Cl, Br, or I, and the shell is a conformal layer comprising an inorganic material.

201800557

## 【發明摘要】

申請日: 106/02/22

IPC分類: *G09K 11/02* (2006.01)  
*G09K 11/08* (2006.01)  
*G09K 11/66* (2006.01)  
*G23G 16/40* (2006.01)  
*B82Y 20/00* (2011.01)

### 【中文發明名稱】

發光粒子

### 【英文發明名稱】

LUMINESCENT PARTICLES

### 【中文】

本發明係關於發光粒子、其產生方法及其作為發光顏料在諸如發光二極體等發光器件、功能膜、塗層或光阻劑中之用途。特定而言，本發明係關於包括核心及殼體之粒子，其中該核心包括複數個通式(I)： $E^a_x Q^b_y X_z$ 化合物之奈米晶體

其中滿足 $a \cdot x + b \cdot y - z = 0$ 以提供電中性，

$E^a$ 係具有正電荷 $a$ 之陽離子，

$Q^b$ 係呈氧化態 $b$ 且具有 $d^0$ 或 $d^{10}$ 電子組態之金屬

$X$ 係Cl、Br或I，且

該殼體係包括無機材料之保形層。

### 【英文】

The present invention relates to luminescent particles, a process of their production and their use as luminescent pigment in lighting devices such as light-emitting diodes, functional films, coatings, or photo resists. In particular, the present invention relates to a particle comprising a core and a shell, wherein the core comprises a plurality of nanocrystals of a compound of general formula (I):  $E^a_x Q^b_y X_z$

wherein  $a \cdot x + b \cdot y - z = 0$  is satisfied to provide electroneutrality,

$E^a$  is a cation with the positive charge  $a$ ,

$Q^b$  is a metal in the oxidation state  $b$  with a  $d^0$  or  $d^{10}$  electron configuration

$X$  is Cl, Br, or I, and

the shell is a conformal layer comprising an inorganic material.

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

發光粒子

## 【英文發明名稱】

LUMINESCENT PARTICLES

## 【技術領域】

本發明係關於發光粒子、其產生製程及其作為發光顏料在諸如發光二極體等發光器件、功能膜、塗層或光阻劑中之用途。

## 【先前技術】

白光之生成具有一定挑戰性，此乃因如發光二極體(LED)之光源通常產生灰白色光(例如藍光)。將灰白色光轉換成期望白光之典型方式係使用發光顏料，該等發光顏料吸收一部分光且以不同波長進行發射，從而透射光及發射光之組合產生白光。

WO 2015 / 061 555 A1揭示使用基於鈣鈦礦之材料作為磷光體。與傳統使用之發光顏料相比，該等材料展現高發光量子產率與窄發射光譜之組合。然而，該等鈣鈦礦材料在光源附近通常遇到之熱環境中針對空氣及水分具有低穩定性。

CN 104 861 958揭示藉由將基於鈣鈦礦之材料包埋於聚合基質中增加該等材料之穩定性之方法。然而，此複合材料難以處理且穩定性對於期望應用仍不足。

Kim等人在Journal of Materials Chemistry A，第3卷(2015)第20092 – 20096頁揭示具有鈣鈦礦層及覆蓋層之太陽能電池，該覆蓋層係藉由原子層沈積形成以增加鈣鈦礦層之穩定性。然而，此覆蓋層必須製備於器件

上，此意味著鈣鈦礦必須經保護直至形成覆蓋層為止。同樣，該等膜不能施加至撓性物體且覆蓋層中之輕微損害可導致破壞整個層。

WO 2007 / 109 734 A2揭示含有摻雜銻金屬鹵化物之發光材料，其可呈由含有(例如)氧化鋁之外層環繞之粒子形式。然而，該等材料在高熱、機械及化學應力下(例如在發光應用中)展示不充分穩定性。

### 【發明內容】

因此，本發明之一目的係提供在高熱、機械及化學應力之環境中針對空氣及水分具有增加之穩定性的發光材料。另外，發光材料應容易處理以得到關於器件製作期間之處理條件之最大靈活性。另一目的係提供具有降低毒性之發光材料，從而使得器件製作更加安全。

藉由包括核心及殼體之粒子來達成該等目標，其中該核心包括複數個通式(I)： $E^a Q^b X_z$ 化合物之奈米晶體

其中滿足 $a \cdot x + b \cdot y - z = 0$ 以提供電中性，

$E^a$ 係具有正電荷 $a$ 之陽離子，

$Q^b$ 係呈氧化態 $b$ 且具有 $d^0$ 或 $d^{10}$ 電子組態之金屬，

$X$ 係Cl、Br或I，且

該殼體係包括無機材料之保形層。

本發明另外係關於產生本發明粒子之製程，其包括在包括通式(I)化合物之核心處於運動的同時藉由原子層沈積圍繞該核心形成殼體。

本發明另外係關於本發明粒子作為發光顏料在光源、功能膜、塗層或光阻劑中之用途。

本發明另外係關於包含本發明粒子的光源。

### 【實施方式】

本發明之較佳實施例可參見實施方式及申請專利範圍。不同實施例

之組合屬本發明範圍內。

根據本發明，粒子包括核心及殼體，其中核心包括通式(I)化合物： $E^a_x Q^b_y X_z$ ，其中滿足 $a \cdot x + b \cdot y - z = 0$ 以提供電中性。 $E^a$ 係具有正電荷 $a$ 之陽離子。較佳地， $a$ 為1且 $E$ 係有機陽離子或鹼金屬陽離子。鹼金屬陽離子包含 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ 或 $Cs^+$ ，較佳係 $Rb^+$ 或 $Cs^+$ ，尤其係 $Cs^+$ 。較佳單價有機陽離子係一或多個氫原子由烷基或醯基交換之銨陽離子。一或多個氫原子由烷基交換之銨陽離子包含單烷基銨離子、二烷基銨離子、三烷基銨離子、四烷基銨離子。較佳地，一或多個烷基彼此獨立地係 $C_1 - C_6$ 烷基，尤其係甲基或乙基。一或多個氫原子由醯基交換之銨離子包含脒鎘離子及N-烷基脒鎘，較佳係脒鎘離子。較佳地，脒鎘離子係衍生自 $C_1 - C_6$ 甲醯胺，尤其係來自甲醯胺或乙醯胺。

$Q^b$ 係呈氧化態 $b$ 且具有 $d^0$ 或 $d^{10}$ 電子組態之金屬。實例包含Ge(II)、Sn(II)、Pb(II)、Ti(IV)、Zr(IV)、Cu(I)、Ag(I)、Zn(II)、Cd(II)，較佳係Ge(II)、Sn(II)、Pb(II)。

通式(I)化合物之具體實例包含甲銨鹵化鉛，例如甲銨碘化鉛( $CH_3NH_3PbI_3$ )或( $CH_3NH_3$ )<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>；甲脒鎘鹵化鉛，例如甲脒鎘碘化鉛( $HC(NH_2)PbI_3$ )、甲脒鎘溴化鉛( $HC(NH_2)PbBr_3$ )；甲脒鎘鹵化錫，例如甲脒鎘氯化錫( $HC(NH_2)SnCl_3$ )、甲脒鎘溴化錫( $HC(NH_2)SnBr_3$ )或甲脒鎘碘化錫( $HC(NH_2)SnI_3$ )；鹵化銻鉛，氯化銻鉛( $CsPbCl_3$ )、溴化銻鉛( $CsPbBr_3$ )或碘化銻鉛( $CsPbI_3$ )；或鹵化銻錫，例如溴化銻錫( $CsSnBr_3$ )或碘化銻錫( $CsSnI_3$ )；或層狀鈣鈦礦，例如( $R_1NR_2R_3R_4$ )<sub>2</sub>MI<sub>4</sub>，其中 $R_1$ 係 $C_3 - C_{12}$ 烷基或銨烷基且 $R_2$ 、 $R_3$ 及 $R_4$ 彼此獨立地係氫或 $C_1 - C_{12}$ 烷基，例如( $C_4H_9NH_3$ )<sub>2</sub>PbBr<sub>4</sub>及( $H_3N-C_4H_8-NH_3$ )PbI<sub>4</sub>。

在通式(I)化合物中，E可為一種鹼金屬陽離子或一或多個氫原子由烷基交換之銨陽離子或其可為一種以上鹼金屬陽離子或一或多個氫原子由烷基交換之銨陽離子之混合物。在通式(I)化合物中，Q可為Pb、Sn或Ge中之一者或其中之兩者或甚至所有三者。在通式(I)化合物中，X可為Cl、Br、I中之一者或其中之兩者或甚至全部。若通式(I)化合物中之E、Q及/或X係一種以上物質，則化合物較佳係固體溶液。實例係 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-\alpha}\text{Sn}_\alpha\text{I}_3$  (其中 $\alpha$ 係介於0與1之間之數字)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBrI}_2$ 、 $\text{HC}(\text{NH}_2)\text{PbCl}_2\text{I}$ 或 $\text{CsPbCl}_2\text{Br}$ 。

另外，通式(I)化合物可經摻雜。摻雜材料之實例包含：鹼金屬，例如Li、Na、K、Rb、Cs；鹼土金屬，例如Be、Mg、Ca、Sr、Ba；過渡金屬，例如Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg；第13族元素，例如B、Al、Ga、In、Tl；第14族元素，例如C、Si；第15族元素，例如N、P、As、Sb、Bi；第16族元素，例如O、S、Se、Te；第17族元素，例如F。摻雜材料之典型量為0.01 ppm至1000 ppm、較佳地0.1 ppm至100 ppm、尤其1 ppm至10 ppm，其中ppm代表百萬分率，其係指摻雜材料之重量對通式(I)化合物之重量之比率。

通式(I)化合物較佳係結晶化合物。較佳地，通式(I)化合物以鈣鈦礦晶體結構或鈣鈦礦相關晶體結構、尤其鈣鈦礦晶體結構發生結晶。

通式(I)化合物較佳地吸收具有300 nm至600 nm、更佳地400 nm至500 nm之波長之光，且較佳地在450 nm至800 nm、更佳地510 nm至650 nm之波長下發射。該等值係指在發射光譜中具有最大發射係數之波長。

吸收最大值可在該等值以外。發光量子效率係較佳地至少50%、更佳地至少75%、尤其至少90%、例如至少95%。發射光譜之半高全寬(FWHM)係較佳地100 nm或更低、更佳地70 nm或更低、尤其50 nm或更低、例如35 nm或更低。

本發明粒子包括含有通式(I)化合物之複數個奈米晶體之核心。奈米晶體較佳地具有1 nm至100 nm、更佳地2 nm至50 nm、例如3 nm至20 nm之質量平均直徑。奈米晶體、尤其市面有售者通常在表面上具有穩定劑。通常，該等穩定性係疏水性。然而，較佳具有親水性穩定劑，尤其係在奈米晶體表面上具有雙官能親水性穩定劑。具有親水性穩定劑之奈米晶體可自具有疏水性穩定劑之市售奈米晶體藉由穩定劑交換(例如藉由去除任一溶劑(若存在)且將奈米晶體懸浮於親水性穩定劑中)獲得。雙官能穩定劑之實例包含：二羧酸，例如己二酸；二胺，例如乙基二胺；或二硫醇，例如1,4-苯-二硫醇。

核心較佳地亦含有黏合劑。黏合劑可為陶瓷或聚合物。較佳陶瓷係二氧化矽。適宜聚合物包含改質纖維素、聚環氧乙烷、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯基縮醛、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯、樹脂(聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、馬來酸樹脂或矽樹脂)。

較佳地，核心進一步包括通常增加外部發光量子產率之散射粒子。散射粒子包含金屬或金屬氧化物粒子、氣泡及玻璃及聚合珠粒。金屬氧化物粒子較佳，尤其係TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>或ZnO。散射粒子通常具有0.1 μm至5 μm、較佳地0.2 μm至2 μm之大小。

較佳地，核心進一步在表面上含有官能化有機化合物層(例如單層)。該等層可增加通式(I)化合物之穩定性以及殼體至核心之黏著。官能化有

機化合物包含有機胺、羧酸或有機硫醇。較佳地，官能化有機化合物含有4至32個碳原子、更佳地8至24個碳原子。較佳地，有機化合物含有至少一個碳-碳雙鍵。官能化有機化合物之實例包含油酸、油胺。甚至更佳地，官能化有機化合物含有至少兩個官能基。實例係癸二酸或十二烷二酸二胺、乙烯-二硫醇或1,4-苯-二硫醇。

根據本發明，粒子進一步包括呈包括無機材料之保形層形式之殼體。本發明背景中之無機物係指含有至少1 wt.-%、較佳地至少2 wt.-%、更佳地至少5 wt.-%、尤其至少10 wt.-%之至少一種金屬或半金屬之材料。

無機材料包含無機氧化物、無機氮化物、無機碳化物、鈣鈦礦氧化物、石榴石、燒綠石、透明導體及II-VI化合物。較佳者係無機氧化物。通常，無機材料含有金屬或半金屬。特定而言，金屬係Li、Be、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Bi。半金屬係B、Si、As、Ge、Sb。較佳金屬或半金屬係B、Al、Si、Ti、Zn、Y、Zr、La，尤其係Al。

無機氧化物之實例包含：鹼土金屬氧化物，例如BeO、MgO、CaO、SrO、BaO；主族金屬氧化物，例如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、Tl<sub>2</sub>O、PbO、PbO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；過渡金屬氧化物，例如Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CrO<sub>2</sub>、MnO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuO、ZnO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Tc}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Rh}_2\text{O}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ReO}_3$ 、 $\text{OsO}_4$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{PtO}_2$ 、 $\text{AuO}$ 、 $\text{Hg}_2\text{O}$ ；鑼系元素氧化物，例如 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 。較佳者係 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ ，尤其係 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。通常，本發明薄層中之氧化物在一定程度上發生水合。然而，將該等水合物視為由本發明上下文中之上述式所代表之氧化物。或者，舉例而言，氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可由更通用之式 $\text{AlO}_x(\text{OH})_y$ 代表，其中 $0 \leq x \leq 1.5$ ； $0 \leq y \leq 3$ 且 $2x + y = 3$ ，較佳地 $1 \leq x \leq 1.5$ ； $0 \leq y \leq 1$ 且 $2x + y = 3$ 。

無機氮化物之實例包含 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{WN}$ 、 $\text{MoN}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{Zr}_3\text{N}_4$ 、 $\text{InN}$ 及 $\text{Hf}_3\text{N}_4$ ，較佳係 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Zr}_3\text{N}_4$ 。無機碳化物之實例包含 $\text{B}_4\text{C}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZrC}$ 。鈣鈦礦氧化物之實例包含 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_3$ 及 $\text{LaCoO}_3$ 。石榴石之實例包含 $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 及 $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。燒綠石之實例包含 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Gd}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.9}$ 、 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 。透明導體之實例包含 $\text{Sn}$ 摻雜 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}$ 摻雜 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{F}$ 摻雜 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}$ 摻雜 $\text{ZnO}$ 。II-VI化合物之實例係 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnTe}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{BaS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{CdSe}$ 。另外，混合氧化物及/或氮化物係可能的，例如 $\text{AlON}$ 、 $\text{SiAlON}$ 。

殼體可含有僅一種或一種以上(例如兩種)無機材料。若殼體含有一種以上無機材料，則較佳地該等無機材料位於單獨層中以形成(在兩種無機材料之情形下)內殼體及外殼體(例如含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之內殼體及含有 $\text{ZrO}_2$ 之外殼體)。另外，殼體可含有一或多個有機層、較佳地分子單層。該等層預

計會增加殼體之機械穩定性，亦即在施加機械應力或應變時較佳地保持殼體之障壁性質。

根據本發明，殼體係保形的。如在技術領域中通常所使用，保形殼體在其覆蓋核心之任一地方具有相同或實質上相同之厚度。實質上通常意指，在最低厚度處之厚度為最厚地方厚度之至少50%、更佳地至少70%、尤其至少90%。殼體較佳地可藉由如下文所闡述之原子層沈積獲得。較佳地，殼體覆蓋核心表面之至少95%、更佳地至少99%、尤其完全或實質上完全覆蓋。

殼體較佳地具有0.3 nm至100 nm、更佳地1 nm至50 nm、尤其2 nm至20 nm、例如3 nm至8 nm或12 nm至18 nm之厚度。可(例如)藉由以下方式來測定殼體之厚度及一致性：在基質(例如固體乙烯)中冷凍試樣，破裂試樣且藉由掃描電子顯微術(SEM)分析。

較佳地，粒子進一步含有軟材料之額外外殼體。軟材料包含蠟、聚合物及軟樹脂(例如聚矽氧)。塗層可為均勻殼體或其可僅覆蓋表面之實質性部分(例如至少70%、尤其至少90%)。軟材料之第二殼體另外增加了粒子之機械穩健性，從而容許甚至苛刻處理條件且不會對粒子造成任何損害。

本發明粒子較佳地具有0.1  $\mu\text{m}$ 至500  $\mu\text{m}$ 、更佳地0.5  $\mu\text{m}$ 至100  $\mu\text{m}$ 、尤其1  $\mu\text{m}$ 至20  $\mu\text{m}$ 之粒度。

本發明粒子之優點之一在於其在器件製作中之靈活性。舉例而言，可將粒子處理成含有任一習用溶劑之油墨或膏。因無機殼體，核心不會溶解或以任一其他方式(例如藉由溶劑中之水)受影響。同樣，與在機械應力下發生破裂之未經處理膜相比，可將粒子處理成機械撓性物體。另外，可

混合含有不同通式(I)化合物之粒子以獲得某些色彩效應，而通式(I)之個別粒子保持彼此分離，從而維持其高發光量子產率及其窄發射光譜。

本發明另外係關於製備本發明粒子之製程。此製程包括圍繞包括通式(I)化合物之複數個奈米晶體之核心形成殼體。核心係如上文所闡述。

若核心包括複數個包埋於黏合劑中之通式(I)化合物之粒子，則通式(I)化合物之粒子較佳地與黏合劑發生團聚以(例如)藉由溶膠-凝膠製程、藉由噴霧乾燥製程或藉由乳液製程形成團聚物。

在溶膠-凝膠製程中，使分散於有機溶劑中之通式(I)化合物之粒子與可溶性前體進行反應，可溶性前體濃縮且沈積於通式(I)化合物之粒子周圍以形成(例如)無機氧化物、無機氫氧化物或無機硫化物。較佳地，前體含有至少一種金屬或半金屬(尤其係Al、Zr、Ti、Fe、Zn、Sn、Si)或稀土金屬(亦即Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb或Lu)。適宜前體包含：乙醯基丙酮酸鹽，例如參(乙醯基丙酮酸)矽；烷氧化物、尤其C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>烷氧化物，例如四-異丙基鈦或三乙氧基鋁；硫屬化物；鹵化物，例如四氯化矽；羧酸鹽；夾心化合物，例如二茂鋅；或縮合物，Li/Na/K水玻璃、Na/K偏矽酸鹽、聚矽氮烷或聚矽氧。矽烷氧化物較佳包含原矽酸四烷基酯、三烷氧基矽烷或三芳基氧基矽烷、二烷氧基矽烷或二芳基氧基矽烷。可使用一種前體或一種以上前體之混合物，較佳使用一種前體。

較佳者係原矽酸四烷基酯。較佳實例係原矽酸四甲基酯(TMOS)、原矽酸四乙基酯(TEOS)、原矽酸四丙基酯、原矽酸四丁基酯、原矽酸四戊基酯、原矽酸四苯基酯、原矽酸三甲基酯-單乙基酯、原矽酸二甲基酯-二乙基酯、原矽酸三乙基酯-單甲基酯、原矽酸三甲基酯-單丙基酯、原矽酸

單甲基酯-三丁基酯、原矽酸單甲基酯-三戊基酯、原矽酸單甲基酯-三苯基氧基酯、原矽酸二甲基酯-二丙基酯、原矽酸三丙基酯-單甲基酯、原矽酸三甲基酯-單丁基酯、原矽酸二甲基酯-二丁基酯、原矽酸三乙基酯-單丙基酯、原矽酸二乙基酯-二丙基酯、原矽酸三丁基酯-單丙基酯、原矽酸二甲基酯-單乙基酯-單丁基酯、原矽酸二乙基酯-單甲基酯-單丁基酯、原矽酸二乙基酯-單丙基酯-單丁基酯、原矽酸二丙基酯-單甲基酯-單乙基酯、原矽酸二丙基酯-單甲基酯-單丁基酯、原矽酸二丙基酯-單乙基酯-單丁基酯、原矽酸二丁基酯-單甲基酯-單乙基酯、原矽酸二丁基酯-單乙基酯-單丙基酯、原矽酸單甲基酯-單乙基酯-單丙基酯-單丁基酯。

三烷氧基矽烷或三芳基氧基矽烷之較佳實例係三甲氧基甲基矽烷、三乙氧基甲基矽烷、三丙氧基甲基矽烷、三苯基氧基甲基矽烷、三甲氧基乙基矽烷、三乙氧基乙基矽烷、三丙氧基乙基矽烷、三苯基氧基乙基矽烷、三甲氧基丙基矽烷、三乙氧基丙基矽烷、三丙氧基丙基矽烷、三苯基氧基丙基矽烷、三甲氧基苯基矽烷、三乙氧基苯基矽烷、三丙氧基苯基矽烷、三苯基氧基苯基矽烷。

二烷氧基矽烷或二芳基氧基矽烷之較佳實例係二甲氧基-二甲基矽烷、二乙氧基-二甲基矽烷、二丙氧基-二甲基矽烷、二苯基氧基-二甲基矽烷、二甲氧基-二乙基矽烷、二乙氧基-二乙基矽烷、二丙氧基-二乙基矽烷、二苯基氧基-二乙基矽烷、二甲氧基-二丙基矽烷、二乙氧基-二丙基矽烷、二丙氧基-二丙基矽烷、二苯基氧基-二丙基矽烷、二甲氧基-二苯基矽烷、二乙氧基-二苯基矽烷、二丙氧基-二苯基矽烷、二苯基氧基-二苯基矽烷。

適宜有機溶劑包含：醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、二乙

二醇；酮，例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮；非環狀醚，例如二乙醚、二-正丁基醚；環狀醚，例如四氫呋喃、二噁烷、三噁烷；醯胺，例如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮；腈，例如乙腈；芳香族烴，例如甲苯或二甲苯；雜芳族化合物，例如吡啶；氯化溶劑，例如氯仿；脂肪族烴，例如己烷或辛烷。較佳溶劑係溶解極低濃度(例如小於10 g/l、較佳地小於1 g/l、尤其小於0.1 g/l)之通式(I)化合物者，例如芳香族或脂肪族烴。因一些通式(I)化合物對水敏感，故較佳使用低水含量溶劑或無水溶劑。較佳地，溶劑之水含量小於1000 ppm、更佳地小於100 ppm、尤其小於10 ppm，其中ppm代表百萬分率。測定有機溶劑之水含量之適當方法係根據卡爾費希爾(Karl Fischer)方法進行直接滴定，如DIN 51777-1部分1 (1983)中所詳細闡述。

較佳地，在溶膠-凝膠製程之前活化通式(I)化合物之粒子以增加通式(I)化合物之粒子之反應性及/或其表面連結性。可藉由使用氧化劑(例如過氧化物或偶氮化合物)進行處理來實施活化。過氧化物之實例係過氧化氫、二苯甲醯基過氧化物、過氧化二碳酸二環己基酯、二月桂醯基過氧化物、甲基乙基酮過氧化物、二-第三丁基過氧化物、乙醯基丙酮過氧化物、第三丁基過氧化氫、異丙基苯過氧化氫、過新癸酸第三丁基酯、過新戊酸第三戊基酯、過新戊酸第三丁基酯、過新己酸第三丁基酯、過2-乙基己酸第三丁基酯、過苯甲酸第三丁基酯、過氧二硫酸鋰、過氧二硫酸鈉、過氧二硫酸鉀或過氧二硫酸銨。偶氮化合物之實例係偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-脒基丙烷)二鹽酸鹽、2-(胺甲醯基偶氮)異丁腈、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)。或者，可藉由使用以下物質進行處理來實施活化：苯乙烯、乙基基甲苯、乙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、乙烯氯、二氯亞乙烯、丙烯

腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺；丙烯酸或甲基丙烯酸之 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基或 $C_3$ - $C_{20}$ -烯基酯，例如甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己基酯、甲基丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸月桂基酯、甲基丙烯酸月桂基酯、丙烯酸油基酯、甲基丙烯酸油基酯、丙烯酸棕櫚基酯、甲基丙烯酸棕櫚基酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯；含羥基單體、尤其(甲基)丙烯酸 $C_1$ - $C_{10}$ -羥基烷基酯，例如(甲基)丙烯酸羥乙基酯、(甲基)丙烯酸羥丙基酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油基酯；酸性物，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯基氧基丙酸、甲基丙烯醯基氧基丙酸、丙烯醯基氧基乙酸、甲基丙烯醯基氧基乙酸、巴豆酸、烏頭酸、衣康酸、馬來酸單甲基酯、馬來酸、衣康酸單甲基酯、馬來酸酐、富馬酸、富馬酸單甲基酯、衣康酸酐、油酸、亞麻油酸、亞油酸、蓖麻油酸、棕櫚油酸、反油酸、異油酸、二十碳烯酸(eicosenoic acid)、鯨蠟烯酸、芥子酸、神經酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、鰵油酸；矽烷單體，例如乙烷基烷氧基矽烷(例如乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三異丙氧基矽烷、乙基三苯氧基矽烷、乙基參(二甲基矽氧基)矽烷、乙基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、乙基參(3-甲氧基丙氧基)矽烷、乙基參(三甲基矽氧基)矽烷)或丙烯醯基氧基矽烷(例如2-(丙烯醯基氧基乙氧基)三甲基矽烷、丙烯醯基氧基甲基三甲基矽烷、(3-丙烯醯基氧基丙基)二甲基-甲氧基矽烷、(3-丙烯醯基氧基丙基)甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷、(3-丙烯醯基氧基丙基)甲基-二甲氧基矽烷、(3-丙烯醯基氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-丙烯醯基氧基丙基)參(三甲基矽氧基)矽烷)或甲基丙烯醯基氧基矽烷(例如(3-甲基丙烯醯基氧基丙基)三甲氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯基氧基丙

基)甲基二甲氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯基氧基丙基)二甲基甲氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯基氧基丙基)三乙氧基矽烷、(甲基丙烯醯基氧基甲基)甲基二乙氧基矽烷、(3-甲基丙烯醯基氧基丙基)甲基二乙基氧基矽烷)。

在溶膠-凝膠製程之初始階段，在通式(I)化合物之粒子周圍形成薄殼體。在反應進行的同時，若干通式(I)化合物之粒子與殼體形成聚集物，其中通式(I)化合物之粒子彼此經由初始形成之殼體分離。若前體及/或通式(I)化合物之粒子之濃度足夠高及/或反應以足夠高速率進行，則獲得此一團聚。適宜前體濃度取決於前體，但通常為0.0001 mol/l至10 mol/l、較佳地0.001 mol/l至5 mol/l、更佳地0.01 mol/l至2 mol/l、尤其0.1 mol/l至1 mol/l。通式(I)化合物之粒子之較佳濃度為0.1 g/l至200 g/l、更佳地0.2 g/l至100 g/l、甚至更佳地0.5 g/l至50 g/l、尤其1 g/l至20 g/l。反應速率可受溫度及/或觸媒影響。較佳反應溫度為30℃至150℃、更佳地50℃至100℃。較佳觸媒包含有機酸(例如乙酸或草酸)或鹼(例如氨或氫氧化鉀)。

用於團聚通式(I)化合物之粒子之噴霧乾燥製程可為傳統噴霧乾燥製程，其中自含有通式(I)化合物之粒子、溶劑及黏合劑(其溶於溶劑中)之懸浮液形成團聚物。適宜溶劑應具有高揮發性，例如烷烴，例如己烷；鹵化烴，例如二氯甲烷；醇，例如甲醇、乙醇、異丙醇；酮，例如丙酮；酯，例如乙酸乙酯；芳香族烴，例如甲苯。溶劑應較佳地具有如上文所闡述之低水含量。適宜黏合劑包含：聚合物，例如改質纖維素、聚環氧乙烷、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯基縮醛、聚碳酸酯、聚(甲基)丙烯酸酯；樹脂，例如聚胺基甲酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、馬來酸樹脂；鹽，例如乙酸鉀、氯化銨、乳酸鈉；糖，例如葡萄糖。應選擇通式(I)化合物之粒子及黏合劑在溶劑中之濃度以致使懸浮液具有足夠低黏度而能夠霧化。較佳

地，懸浮液中之黏合劑對通式(I)化合物之粒子之重量比率為0.01至1、更佳地0.1至0.5。

或者，藉由反應性噴霧乾燥製程來形成團聚物。在此一製程中，使含有通式(I)化合物之粒子及至少一種前體之懸浮液發生霧化，該前體在噴霧乾燥製程期間因化學反應而發生凝固。可以各種方式來實現凝固，例如藉由熱、UV或電子束固化或硬化劑(其發生共噴霧)。藉由加熱來凝固之適宜前體包含樹脂，例如丙烯酸酯樹脂、環氧化物樹脂、聚矽氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚砜樹脂。亦可使用如上文針對溶膠-凝膠製程所闡述之前體，例如原矽酸四乙氧基酯。在此情形下，懸浮液進一步包括如上文所闡述之觸媒。在UV或電子束固化下凝固之適宜前體包含：單-、雙-或多官能(甲基)丙烯酸單體，例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁基酯、丙烯酸乙烯基酯；單-、雙-或多官能芳香族單體，例如苯乙烯、二乙烯基苯；可固化樹脂，例如丙烯酸樹脂、環氧樹脂、乙烯基酯樹脂、聚矽氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚砜樹脂。通常，添加UV起始劑，例如Irgacure®系列之一。可使用各種波長之光(例如使用UV-A (315 - 380 nm)、UV-B (280 - 315 nm)、UV-C (200 - 280 nm)、較佳地UV-B)實施UV固化。在硬化劑存在下凝固之適宜前體包含：鹽，例如氯化鈣，其係藉由可溶性碳酸鹽(例如碳酸鈉)硬化；聚電解質，例如聚丙烯酸，其係藉由多價離子(例如鋁)或相反電荷之聚電解質(例如聚乙烯基氯化銨)硬化。

在該等噴霧乾燥製程中之任一者中，通常藉由噴嘴、較佳地兩組份噴射器(其中一種組份係促進霧化製程之惰性氣體)來實施霧化。將經霧化懸浮液暴露於乾燥氣體流、較佳地惰性氣體(例如氮或氬)。氣體在與霧化懸浮液接觸之前之溫度係較佳地50℃至300℃、更佳地100℃至250℃。較

佳地藉由旋風分離器收集團聚物。

對於用於團聚之乳液製程而言，將通式(I)化合物之粒子分散於可乳化於溶劑中之液體中且可進行凝固。通常，將可聚合單體用於該等液體。實例包含：(甲基)丙烯酸單體，例如甲基丙烯酸甲酯；芳香族乙烯基單體，例如苯乙烯；乙烯基醚，例如甲基乙烯基醚；N-乙烯基醯胺，例如N-乙烯基甲醯胺或N-乙烯基吡咯啉酮；或聚矽氧，例如二甲基-二氯矽烷或乙醯基官能化寡(二甲基矽氧烷)或較佳地黏度為500 mPa·s至10000 mPa·s、較佳地1000 mPa·s至5000 mPa·s之兩組份(2K)聚矽氧。形成連續相之溶劑可為水，但較佳地其係無水溶劑(例如乙腈、全氟化溶劑或離子液體)。乳液通常需要(例如)藉由表面活性劑、藉由小粒子(Pickering)或聚合物進行穩定化。可以各種方式實現乳化，例如藉由高剪切混合、藉由使用高壓均質器、藉由超音波或藉由通過微流體通道。在乳化之後，藉由加熱及/或藉由UV固化來凝固分散相。通常，使用起始劑，例如過氧化物，例如第三丁基過氧化物；偶氮起始劑，例如偶氮-異丁腈(AIBN)；或Irgacure®起始劑。在加熱時，使用較佳地50℃至150℃、更佳地70℃至95℃之溫度。較佳地，在惰性氣氛(例如氮或氬)下進行加熱及/或UV固化。通常在常壓至100巴、較佳地1.5巴至10巴之壓力下實施加熱及/或UV固化。實施加熱及/或UV固化較佳地1至10 h、更佳地2至5 h。可使用各種波長之光(例如使用UV-A (315 - 380 nm)、UV-B (280 - 315 nm)、UV-C (200 - 280 nm)、較佳地UV-B)實施UV固化。在硬化分散相之後，藉由去除溶劑(例如藉由過濾或離心)來獲得團聚物。

倘若核心進一步包括散射材料，則該等材料包含於團聚製程中。散射粒子闡述於上文中。

亦可藉由向多孔基質材料中加載通式(I)化合物(例如藉由將通式(I)化合物溶於溶劑中，添加多孔基質材料，且蒸發溶劑)來形成本發明粒子之核心。在此情形下，多孔基質材料用作製程中所獲得粒子之黏合劑。適宜多孔基質材料具有平均孔隙直徑為 0.1  $\mu\text{m}$ 至500  $\mu\text{m}$ 、較佳地0.5  $\mu\text{m}$ 至200  $\mu\text{m}$ 、尤其1  $\mu\text{m}$ 至100  $\mu\text{m}$ 之孔隙。多孔基質材料包含沸石、金屬有機框架、多孔樹脂或聚合物粒子。較佳者係沸石。

在一些情形下，有利的是，在形成殼體之前燒結本發明粒子之核心。通常，燒結意指加熱至50 $^{\circ}\text{C}$ 至300 $^{\circ}\text{C}$ 、較佳地80 $^{\circ}\text{C}$ 至200 $^{\circ}\text{C}$ 、尤其100–150 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度保持1 min至6小時、較佳地20 min至3小時、尤其30 min至90 min之時間段。

較佳地，在形成殼體之前，使用氧化劑(例如臭氧或電漿，例如氧或臭氧電漿)處理核心以增加核心表面之反應性。

根據本發明，藉由原子層沈積形成殼體。原子層沈積(ALD)係如下製程：其中來自氣相之化合物與表面以自我限制性方式反應形成理想地由單一分子層組成之層。此層可發生分解或與來自氣相之不同化合物發生反應。可重複此循環以累積較厚層。ALD之等效表達係分子層沈積(MLD)或原子層磊晶(ALE)。George (Chemical Reviews 110 (2010), 111-131) 詳細闡述ALD方法。

藉由ALD形成之殼體較佳地含有金屬或半金屬(隨後縮寫為(半)金屬)。因此，採用含(半)金屬化合物作為前體。可成為氣態之任一含(半)金屬化合物皆適宜。較佳地，含(半)金屬化合物係(半)金屬有機化合物。該等化合物包含烷基(半)金屬，例如二甲基鋅、三甲基鋁或二丁基錫；(半)金屬烷氧基化物，例如四甲氧基矽或四-異丙氧基鋁；環戊二烯加合物，

例如二茂鐵或二茂鈦；(半)金屬碳烯，例如五新戊醇鉭(tantalum-pentaneopentylat) 或雙伸咪唑啉基氯化鈦(bisimidazolidinylenrutheniumchloride)；(半)金屬鹵化物，例如四溴化鎢或四氯化鈦；一氧化碳錯合物，例如六羰基鉻或四羰基鎳。更佳地，含(半)金屬化合物係烷基(半)金屬，尤其係C<sub>1</sub>至C<sub>4</sub>烷基(半)金屬。尤佳前體係三甲基鋁。

可在一個ALD循環中僅沈積一種含(半)金屬化合物或在一個ALD循環中使用一種以上含(半)金屬化合物。若在一個ALD循環中使用一種以上含(半)金屬化合物，則可同時沈積其或相繼地沈積其(在該情形下，後續化合物可與經前述化合物覆蓋之表面發生反應)。

除沈積一種或一種以上含(半)金屬化合物外，ALD循環包括分解所沈積含(半)金屬化合物。可以各種方式來實現此分解。可使基板之溫度增加至超過含(半)金屬化合物之分解溫度。

另外，可將所沈積含(半)金屬化合物暴露於：電漿(例如氧電漿或氫電漿)；氧化劑，例如氧、氧基團、臭氧、氧化亞氮(N<sub>2</sub>O)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>)或過氧化氫；還原劑，例如氫、醇、肼或羥基胺；或溶劑，例如水。較佳使用氧化劑、電漿或水以獲得金屬氧化物或半金屬氧化物之層。較佳暴露於水、氧電漿或臭氧。尤佳暴露於水。

作為分解含(半)金屬化合物之替代方式，可使所沈積含(半)金屬化合物與具有至少兩個可與含(半)金屬化合物發生反應之官能基之化合物進行反應。該等化合物與表面進行反應且代表用於含(半)金屬化合物在後續ALD循環中之進一步沈積反應之錨定基團。該等化合物之實例包含：二醇，例如乙二醇、1,4-丁二醇或對-氫醌；二硫醇，例如1,4-丁二硫醇或

1,4-巰基苯；羥基硫醇，例如巰基乙醇或4-羥甲基硫苯；二胺，例如乙二胺或對-伸苯基-二胺；羥胺，例如乙醇胺或4-胺基苄基醇；硫胺，例如胺基硫代乙醇。

實施ALD製程之典型壓力在1500毫巴至 $10^{-5}$ 毫巴、較佳地100毫巴至 $10^{-3}$ 毫巴、更佳地10毫巴至0.1毫巴之範圍內。因此，較佳地在可調節壓力之裝置中(例如在真空室中)運行該製程。或者，在常壓或常壓附近(亦即500毫巴至1500毫巴、較佳地800毫巴至1200毫巴)運行反應。因大部分擬由ALD沈積之化合物具有低於製程壓力之蒸氣壓，故較佳地混合蒸氣與惰性氣體(例如氮或氬)。ALD製程之溫度在 $-20^{\circ}\text{C}$ 至 $500^{\circ}\text{C}$ 、較佳地 $0^{\circ}\text{C}$ 至 $300^{\circ}\text{C}$ 、尤其 $50^{\circ}\text{C}$ 至 $200^{\circ}\text{C}$ 、例如 $80^{\circ}\text{C}$ 至 $150^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。通常，在一個ALD循環中使表面暴露於含(半)金屬化合物達1 ms至30 s、較佳地10 ms至5 s、尤其50 ms至1 s。較佳地在使表面暴露於含(半)金屬化合物或具有不同化學結構之任一其他化合物期間，使用惰性氣體將基板通常吹掃0.1 s至10 min、較佳地1 s至3 min、尤其10 s至1 min。

較佳地，實施3至1000個ALD循環、更佳地10至500、尤其20至200、例如30至80或120至180個循環。

較佳地，在每一第三至第20 ALD循環中，使所沈積含(半)金屬化合物與具有至少兩個官能基之化合物進行反應，更佳地在每一第4至第15 ALD循環中、甚至更佳地在每一第5至第12 ALD循環中、尤其在每一第6至第10 ALD循環中。在剩餘ALD循環中，分解所沈積含(半)金屬化合物。每一ALD循環可採用相同含(半)金屬化合物或不同化合物，較佳採用至少兩種不同含(半)金屬化合物、尤其至少兩種含有不同金屬之化合物。

根據本發明，核心在原子層沈積期間處於運動中。可藉由旋轉或振

動反應器皿或氣體流來生成運動。氣體流較佳。氣體流較佳係含有含(半)金屬化合物及視情況惰性氣體之氣體。較佳地，氣體流處於0.01 l/h/克核心至100 l/h/克核心、更佳地0.1 l/h/克核心至10 l/h/克核心之速率下。習用流化床反應器適用於本發明製程。尤其適宜之裝置闡述於WO 2010/100 335 A1中。尤其針對ALD製程進行改良之旋轉窯亦較佳。

倘若粒子包括軟材料之另一殼體，則此殼體可藉由習用塗覆技術(例如在流化床反應器中)形成。軟材料可熔解或溶於溶劑中。在後一情形下，通常在塗覆製程期間蒸發溶劑。

本發明粒子可用作光源、功能膜、塗層、光阻劑或成像中之發光顏料。因此，本發明係關於粒子在光源、功能膜、塗層、光阻劑或成像中之用途。功能膜包含安全應用，例如用於鈔票、郵票或重要文件之標記物。成像包含生物成像，其中將發光粒子吸收於生物材料中以製備藉由光發光可見之結構特徵。

本發明另外係關於包括本發明粒子之光源。較佳地，光源係發光二極體(LED)、尤其磷光體轉換之LED。LED包括半導體，較佳實例係InGaN、ZnSe、GaN、AlGaP、AlGaInP或GaP。較佳地使用該等粒子作為光源中之磷光體，例如作為下轉換材料。甚至更佳地，使用該等粒子作為遠端磷光體，亦即作為距光源一定距離之磷光體。同樣，本發明粒子可用於功能膜塗、層或光阻劑中，其中其用作(例如)色彩轉換器或色彩過濾器。

通常，將本發明粒子包埋於基質中，基質會形成光源之光束通過之層。基質係透明材料，包含聚合物、樹脂或玻璃。較佳樹脂係聚矽氧樹脂。可藉由以下方式來製備包含本發明粒子之基質：沈積粒子於液體前體

(例如烷基氯矽烷混合物)中之懸浮液，且(例如)藉由暴露於水蒸氣來固化此懸浮液。或者，可藉由以下方式來產生層：熔化基質，與本發明粒子混合且將此混合物施加至光源中。

## 實例

### 實例1：通式(I)化合物之製備

根據 *Angewandte Chemie International Edition* 第54卷(2015)，第15424頁如下所述來合成 $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ )。所有合成皆係在氬或氮之惰性氣氛中使用舒倫克技術(Schlenk technique)進行。

$\text{CsPbBr}_3$  奈米晶體合成之實例性闡述：在25 mL三頸燒瓶中混合 $\text{PbBr}_2$  (0.07 g, 0.19 mmol)於5 mL脫氣1-十八烯(ODE)之混合物且脫氣，添加油酸(0.5 mL)及油胺(0.5 mL)。在120°C下攪拌混合物。在30 min之後， $\text{PbBr}_2$ 完全溶解且將混合物加熱至180°C。將0.125 M油酸銻於1-十八烯中之溶液預加熱至100°C且將0.4 mL此溶液快速注射至先前所闡述混合物中。使用冰浴將含有所得微綠色溶液之燒瓶驟冷且添加5 mL第三丁醇。將含有經沈澱奈米晶體之混合物離心(5000 rpm) 10 min且將所得顆粒再分散於5 mL甲苯中。粒徑在5-20 nm範圍內，如藉由透射電子顯微術所測定。

為量測發射強度，製備含有於聚苯乙烯基質中之通式(I)化合物之奈米粒子之甲苯分散液，將其用刮刀進行處理且在真空下乾燥。膜中之奈米粒子濃度為1 wt.-%且乾燥膜厚度為100-200  $\mu\text{m}$ 。

### 實例2：通式(I)化合物之晶體之製備

將 $\text{PbBr}_2$  (5.00 g, 13.6 mmol)及 $\text{CsBr}$  (2.90 g, 13.6 mmol)之混合物密封於抽真空石英安瓿中且加熱至500°C保持3 h。在冷卻至室溫之後，使用

研鉢所獲得晶錠製成粉末。

為量測粒子之發射強度，製備位於玻璃板上之聚矽氧膜。使用 speedmixer (DAC 400 FVZ, Hauschild) 將 1 wt.-% 粒子與 2K 聚矽氧樹脂 (Wacker Elastosil RT 604) 混合。使用醫用刮刀 (300  $\mu\text{m}$ ) 製備膜且在 70 °C 下固化 1 h。所得膜厚度為 200-250  $\mu\text{m}$ 。所得材料在 450 nm 下激發不展示任何發光。

### 實例3：通式(I)化合物之奈米晶體之ALD塗覆

因奈米粒子之性質，塗覆如在實例1中藉由ALD直接獲得之通式(I)化合物之奈米晶體之嘗試並不成功。藉由乾燥奈米粒子懸浮液，獲得油性粉末，此使得不可能藉由ALD塗覆單一奈米粒子。

### 實例4：通式(I)化合物於有機黏合劑中之奈米晶體

將聚苯乙烯 (PS 168N, Styrolution) 或 Zeonex (PS 168N, Zeon) 添加至實例1中所獲得之甲苯分散液中，其中分散液中之通式(I)化合物之濃度為 5%。將分散液裝載至 Büchi B-290 噴霧乾燥塔中且使用下列參數進行噴霧：0.5-0.7 mm 噴嘴、120-140 °C 入口溫度及 40-70 °C 出口溫度、1 L/h 供給速率及 N<sub>2</sub> 氣體。藉由使用額外甲苯來調節用於無故障噴霧乾燥之適當黏度。以乾燥粉末形式收集材料且儲存於氮下。

為量測由此獲得之粒子之發射強度，製備位於玻璃板上之聚矽氧膜。使用 speedmixer (DAC 400 FVZ, Hauschild) 將粒子與 2K 聚矽氧樹脂 (Wacker Elastosil RT 604) 混合以獲得含有 20 wt.-% 粒子之混合物。使用醫用刮刀 (300  $\mu\text{m}$ ) 製備膜且在 70 °C 下固化 1 h。所得膜厚度為 200-250  $\mu\text{m}$ 。

### 實例5：通式(I)化合物於有機黏合劑中之奈米晶體之ALD塗覆

使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 藉由真空ALD來塗覆實例4中所獲得之粒子。將試樣裝載至ALD反應室中且使用惰性載氣吹掃系統。在0.1-2毫巴之製程壓力範圍及介於60°C與150°C之間之基板溫度下交替暴露於三甲基鋁及水蒸氣以得到氧化鋁之均勻逐循環生長。藉由氣動ALD閥門控制脈衝反應物。脈衝長度可在10 ms之間有所變化且並無上限(因該塗覆製程之自我限制性性質)。藉由原位微量天平量測來監測所沈積膜厚度。

為量測發射強度，使用speedmixer (DAC 400 FVZ, Hauschild)將所塗覆粒子與2K聚矽氧樹脂(Wacker Elastosil RT 604)混合以獲得20 wt.-%之粒子濃度。使用醫用刮刀(300  $\mu\text{m}$ )製備其膜且在70°C下固化1 h。所得膜厚度為200-250  $\mu\text{m}$ 。

實例6：通式(I)化合物於無機黏合劑中之奈米晶體

根據Nanoletters第16卷(2016)，第5866頁進行 $\text{CsPbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ )之模板輔助合成。將孔徑為150 Å且粒度分佈為35-70 nm之商業二氧化矽凝膠(Davisil等級643，Sigma Aldrich)在150°C及真空下乾燥12 h。使用75  $\mu\text{L}$   $\text{CsPbBr}_3$ 於N-甲基甲醯胺中之0.1 M溶液浸漬5.0 mg所獲得二氧化矽。在浸漬之後，藉由使用濾紙阻尼來去除過量溶液。將由此獲得之粉末夾於兩個載玻片之間且在真空烘箱中於最高150°C下加熱40分鐘。然後，將粉末在真空下冷卻至80°C且然後在空氣中冷卻至室溫。為量測由此獲得之粒子之發射強度，製備位於玻璃板上之聚矽氧膜。使用speedmixer (DAC 400 FVZ, Hauschild)將粒子與2K聚矽氧樹脂(Wacker Elastosil RT 604)混合以獲得2.6 wt.-%之粒子濃度。使用醫用刮刀(300  $\mu\text{m}$ )製備膜且在70°C下固化1 h。所得膜厚度為200-250  $\mu\text{m}$ 。

實例7：通式(I)化合物於無機黏合劑中之奈米晶體之ALD塗覆

使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 藉由真空ALD來塗覆實例6中所獲得之粒子。將試樣裝載至ALD反應室中且使用惰性載氣吹掃系統。在0.1-2毫巴之製程壓力範圍及介於60°C與150°C之間之基板溫度下交替暴露於三甲基鋁及水蒸氣以得到氧化鋁之均勻逐循環生長。藉由氣動ALD閥門控制脈衝反應物。脈衝長度可在10 ms之間有所變化且並無上限(因該塗覆製程之自我限制性性質)。藉由原位微量天平量測來監測所沈積膜厚度。

為量測發射強度，使用speedmixer (DAC 400 FVZ, Hauschild)將由此獲得之粒子與2K聚矽氧樹脂(Wacker Elastosil RT 604)混合以獲得20 wt.-%之粒子濃度。使用醫用刮刀(300  $\mu\text{m}$ )製備其膜且在70°C下固化1 h。所得膜厚度為200-250  $\mu\text{m}$ 。

#### 發射強度之量測

使用經校準量子產率檢測系統(Hamamatsu，型號C9920-02)量測膜之量子產率及發射光譜。將膜置於改良Philips Fortimo藍色LED燈中用於降格測試。控制Philips Fortimo以得到具有通量100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 之穩定450 nm發射。在照明期間，將試樣加熱至最高30-50°C。在使用Fortimo器件將膜照射24 h後，量測發射強度。將發射強度除以初始發射強度以得到發射強度之降低百分比。相同實驗之個別試樣在24h之後展現發射強度具有 $\pm 20\%$ 之寬分佈。針對每一實驗量測三份試樣，所有獲得值皆在表1中所闡述之24h之後發射強度範圍內。此係給出範圍而非個別結果之原因。

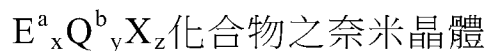
| 實例 | 膜中之通式(I)化合物之濃度 | ALD處理                                    | 在24 h之後之發射強度 |
|----|----------------|------------------------------------------|--------------|
| 1  | 1%             | -                                        | < 20%        |
| 2  | 1%             | -                                        | < 20%        |
| 3  | -              | -                                        | -            |
| 4  | 1%             | -                                        | < 20%        |
| 5  | 1%             | 50個循環，<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | > 20%        |
| 6  | 1%             | -                                        | < 20%        |
| 7  | 1%             | 50個循環，<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | > 20%        |

表1：上述實例之匯總。該表展示，使用額外ALD障壁層塗覆之粒子在使用100 mW/cm<sup>2</sup>藍色LED光輻照24 h之後展示較高發射強度。

# 【發明申請專利範圍】

## 【第1項】

一種包括核心及殼體之粒子，其中該核心包括複數個通式(I)：



其中滿足  $a \cdot x + b \cdot y - z = 0$  以提供電中性，

$E^a$  係具有正電荷  $a$  之陽離子，

$Q^b$  係呈氧化態  $b$  且具有  $d^0$  或  $d^{10}$  電子組態之金屬，

$X$  係 Cl、Br 或 I，且

該殼體係包括無機材料之保形層。

## 【第2項】

如請求項1之粒子，其中該等奈米晶體在表面上具有穩定劑。

## 【第3項】

如請求項1或2之粒子，其中該核心含有黏合劑。

## 【第4項】

如請求項1或2之粒子，其中該黏合劑係二氧化矽或聚合黏合劑。

## 【第5項】

如請求項1或2之粒子，其中  $E^a$  係  $Cs^+$ 。

## 【第6項】

如請求項1或2之粒子，其中該殼體具有 2 nm 至 20 nm 之厚度。

## 【第7項】

如請求項1或2之粒子，其中該粒子具有 1  $\mu m$  至 50  $\mu m$  之大小。

## 【第8項】

如請求項1或2之粒子，其中該核心含有散射粒子。

**【第9項】**

如請求項1或2之粒子，其中該殼體包括氧化鋁。

**【第10項】**

一種產生如請求項1至9之粒子之方法，其包括在包括複數個通式(I)化合物之奈米晶體之核心處於運動的同時藉由原子層沈積圍繞該核心形成殼體。

**【第11項】**

如請求項10之方法，其中該原子層沈積方法採用三甲基鋁。

**【第12項】**

如請求項10或11之方法，其中該原子層沈積方法係在50℃至200℃之溫度下實施。

**【第13項】**

如請求項10或11之方法，其中該等粒子藉由流化床裝置保持運動。

**【第14項】**

一種如請求項1至9中任一項之粒子之用途，其用作光源、功能膜、塗層、光阻劑或成像中之發光顏料。

**【第15項】**

一種光源，其包括如請求項1至9中任一項之粒子。