



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104838437 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201380063260.7

纳瑟莉·格雷斯蒂

(22)申请日 2013.10.04

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104838437 A

代理人 柳春琦

(43)申请公布日 2015.08.12

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

G09F 13/02(2006.01)

61/709,452 2012.10.04 US

G09F 13/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.06.03

G09F 13/20(2006.01)

G09F 13/42(2006.01)

G09F 13/22(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2013/003037 2013.10.04

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/064537 EN 2014.05.01

CN 102713730 A,2012.10.03,

CN 102713730 A,2012.10.03,

WO 2007/103310 A2,2007.09.13,

WO 2012/093344 A1,2012.07.12,

US 2007/0134292 A1,2007.06.14,

WO 2005/001889 A2,2005.01.06,

KR 10-2012-0002890 A,2012.01.09,

(73)专利权人 纳米技术有限公司  
地址 英国曼彻斯特

审查员 夏旻

(72)发明人 奈杰尔·皮克特  
翁布雷塔·马萨拉  
詹姆斯·哈里斯

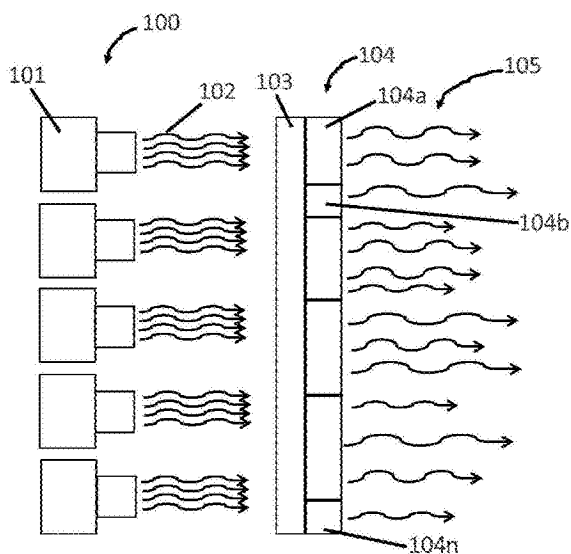
权利要求书1页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

使用量子点的照明标识

(57)摘要

照明标识(100)具有与透明或半透明基板(104)处于间隔开关系的一次光源(101),所述基板具有印刷或涂布在其上的量子点磷光体。一次光源(101)可以是蓝色LED、白色LED或其发光的大部分在光谱的紫外区中的LED。LED可以是用于透明或半透明基板(104)的背光和/或侧光、下光或上光。



1. 一种照明标识,所述照明标识包括:  
具有至少一个透明或半透明表面的外壳;  
在所述外壳内的光源,所述光源被配置成用一次光照明所述透明或半透明表面;  
位于所述光源和所述透明或半透明表面之间的光漫射器;和,  
多个量子点,所述量子点以预选的图案粘附至所述透明或半透明表面,所述量子点响应于由所述一次光的激发发射二次光,  
其中照明是所述一次光和所述二次光的混合。
2. 如权利要求1中所述的照明标识,其中所述预选的图案包括文字数字字符。
3. 如权利要求1中所述的照明标识,其中所述预选的图案包括图形图案。
4. 如权利要求1中所述的照明标识,其中所述光源包括主要在可见光谱的蓝色部分中或在电磁波谱的紫外部分中发光的发光二极管。
5. 如权利要求1中所述的照明标识,其中所述量子点包括II-VI、II-V、III-V、III-VI、IV或IV-VI半导体材料的核。
6. 如权利要求5中所述的照明标识,其中所述量子点包含不含重金属的半导体材料的核。
7. 如权利要求6中所述的照明标识,其中所述不含重金属的半导体材料包含含镉和磷的核。
8. 如权利要求6中所述的照明标识,其中所述不含重金属的半导体材料包含含镉和磷并且含一种或多种选自由锌、硫和硒组成的组中的元素的核。
9. 如权利要求6中所述的照明标识,其中所述不含重金属的半导体材料核被一层或多层包含不含重金属的II-VI和/或III-V半导体材料和/或它们的三元和四元合金的层包壳。
10. 如权利要求1中所述的照明标识,其中所述量子点作为干燥墨水的组分粘附至所述半透明表面。
11. 如权利要求10中所述的照明标识,所述照明标识还包括涂敷至所述干燥墨水的氧阻隔涂层。
12. 如权利要求11中所述的照明标识,其中所述氧阻隔涂层包含丁基橡胶。
13. 如权利要求1中所述的照明标识,其中所述量子点被包含在聚合物珠内。
14. 如权利要求1中所述的照明标识,其中所述量子点被包含在多孔聚合物的孔内。
15. 如权利要求1中所述的照明标识,所述照明标识包括固态发光二极管和在远离所述发光二极管的位置处的量子点磷光体。

## 使用量子点的照明标识

[0001] 背景

### 1. 发明领域。

[0002] 本发明涉及照明标识。更具体地,其涉及包括光致发光量子点(QD)的标识。

[0003] 2. 包括根据37CFR 1.97和1.98公开的信息的相关领域的描述。

[0004] 照明标识

[0005] 照明标识在从道路安全和警示或紧急情况标识到广告牌和商店门面的许多领域具有应用。照明标识可以由一系列不同的照明源制成,并且可以包括静态或滚动显示器。常规的照明显示器通常使用固态照明。颜色是标识的重要方面,因为其可以用于通过组合传达信息,例如红色通常表示危险。与其他光波长相比,人眼还更接受特定的光波长;在正常光条件下,人眼对大约555nm即黄绿色的光最敏感,而在低强度光条件下,眼睛变得更接受紫色和蓝色光并且对绿色和红色光较不敏感。因此,能够提供横跨可见光谱的大颜色范围的照明系统是有利的。

[0006] 发光明可以静态的、闪光的、或滚动的从而显示动态的信息。与其他显示形式相比,特定的照明系统通常更适用于一种显示形式,例如具有长切换时间的液晶显示器难以适用于闪光标识。标识可以是“背光式”(其中照射来自标识后方)、“前光式”(其中照射通常借助在标识前方发光的鹅颈灯)、或“侧光式”(不透明的标识被背光间接照明而得到光圈效应)。

[0007] 标识用途

[0008] 在许多管辖区域,法规适当地具有对发光的交通和安全标识的要求。例如,在英国,1994年的“交通标识条例和通用说明”规定,在街道照明使用期间或夜晚期间,在起街道照明系统一部分的作用的由电点亮的灯的50m内的任何道路上,内部或外部照明标识是强制性的。免除适用于临时标识;然而其必须被反向反射材料照明。来自美国研究的估算暗示,用LED代替白炽灯交通标识可以将能量成本降低93%;在以\$300估算用LED代替白炽灯泡的安装成本的情况下,以1,266kWh计算的每年能量节省可以在能量方面节省\$125 [“Responsible Purchasing Guide:LED Exit Signs,Street Lights,and Traffic Signals (尽职购买指南:LED出口标识、路灯、和交通信号)”,Responsible Purchasing Network,2009]。白炽灯泡和荧光照明的故障可能会是立刻发生的,这在交通标识用途中可能会具有潜在的严重后果。因此,故障是逐步发生(例如随时间变暗)的备选标识是合乎需要的,因为其提供了警示,给出了更换标识的时间。

[0009] 在英国,1996年的“健康与安全”法规要求,从照明标识发射的光必须产生适合其环境的发光对比度,从而不存在由于过量的光导致的过度刺眼强光,也不存在作为光不足的结果的低可见度。必须粘附特定的颜色;红色用于禁止、危险、和消防设备标识,黄色/琥珀色用于警示标识,蓝色用于指示标识,并且绿色用于紧急逃离、急救标识和用于表示没有危险。就交通标识而言,故障可能会具有潜在的危险后果,因此逐渐衰减而不是立刻衰减的照明系统是有利的。

[0010] 照明可以应用于广告牌以吸引观察者的注意。广告显示器受益于容易适配的照明

系统,因为广告通常是临时的,因此与临时招牌结合的永久性背光式系统通常是有利的。如果招牌是临时的,则低成本但快速的制造方法是合乎需要的,而显示寿命是较不重要的。

[0011] 发光的商店/商业门面标识可以用于吸引过路人的注意,并且用于使入口在夜晚期间更加可见。这对主要在夜晚经营的商业,如酒吧、饭店和夜总会来说尤其有效。照明显示可能需要为任何颜色的,并且通常被长时间连续照明,因此廉价地驱动的显示是合乎需要的。商店/商业门面标识通常尺寸大,因此没有尺寸限制的技术是优选的。

[0012] 信息标识,可以照明例如出口、厕所、“请在此付款”等以提高它们的可见度。此类标识需要为几乎任何颜色的,以适用于消费者的品位和要求。标识可能需要长时间的连续照明,因此廉价地驱动的可靠照明系统是有利的。

[0013] 总之,照明标识造成可观的世界范围内的能量成本和CO<sub>2</sub>排放。通过使用更“绿色”的照明标识技术,如在本文中所描述的QD标识显示器,不仅可以减少能量和CO<sub>2</sub>排放,而且还可以降低成本。在能量成本逐渐增加的情况下,可以通过能量节省来弥补QD标识显示器安装的投资成本,就公共出资的标识而言这是对纳税人有利的。本发明还提供了可靠的照明源,其逐渐衰减而不是立刻失效。在本文中所公开的发光装置可以用于制造许多不同类型的标识并且不限于前述用途。

[0014] 显示器技术

[0015] “氙照明”通常用于指代含有氙或其他气体的气体放电灯管。灯管含有稀薄的气体,横跨其施加电压以从钨阴极中释放电子。电子碰撞,在灯管内部将气体离子化以形成等离子体。当实现了来自填充氙的灯的放电产生鲜艳的红光时,首次充分利用了氙照明。术语“氙照明”现在已经包括其他气体放电灯,包括氙、氙、氙、和汞蒸气。在灯管内部上的磷光体涂层可以用于调节发光,产生一系列颜色。磷光材料以比它们吸收的更长的波长发光,因为被吸收的辐射经历了斯托克斯位移(Stokes shift)。磷光体的实例包括BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>2+</sup>(450nm蓝色发光)、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(Mn,Sb)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(528nm绿色发光)、Mg<sub>4</sub>(F)(Ge,Sn)<sub>6</sub>:Mn(658nm红色发光)。在常规氙照明中,当打开灯时,将阴极加热至其热离子发光温度,因此释放电子。这种原理的变体是冷阴极照明,其中在低于热离子发光温度下释放电子。因此,冷阴极管通常比常规氙灯持续更长,然而它们效率较低。另外的优点是它们可以立刻打开和关闭。氙照明可以持续许多年,但是,灯管对气体被灯管的玻璃壁吸收敏感,增加了灯管的电阻,使得不能通过施加电压使其发光。此外,存在关于氙灯安全性的问题;灯管可能会是处于部分真空下的,并且因此如果破损可能会内爆。可能会释放有毒的汞蒸气。如果遭到涂有磷光体的玻璃割伤,磷光体可能会阻止血液凝固。因为气体放电灯具有作为热量的高能量损失,它们的使用限于超出人的触及范围的用途,以使经由物理接触的烫伤的风险最小化。

[0016] 在照明标识中发光二极管(LED)的使用正变得越来越普及。LED既直接用作照明源并且也与滤色器结合间接用作背光。LED通常由无机半导体制成,其以特定的波长发光,例如AlGaInP(红色)、GaP(绿色)、ZnSe(蓝色)。固态LED照明的其他形式包括有机发光二极管(OLED),其中发光层是共轭有机分子,使得离域π电子能够通过材料传导,以及聚合物发光二极管(PLED),其中有机分子是聚合物。SSL相比于常规白炽灯照明的优点包括较长的寿命,因较少的作为热量的能量损失而导致的较低的能量消耗,优秀的鲁棒性、耐久性和可靠性,以及更快的切换时间。因为几乎没有热量散逸,触摸灯泡是安全的,这对于标识用途来说是尤其有利的,因为允许在照明期间或不久之后安全地清洁和维护标识。然而,SSL是昂

贵的,并且难以产生高质量的白光。已经探索了多种由固态LED产生白光的方法。可以通过使用三个以上不同波长的LED得到白光,例如,利用红色、绿色和蓝色发光,产生高效率的白光。然而,这种方法非常昂贵并且难以产生纯白光。其他方法将在电磁(EM)波谱的UV或蓝色区中发光的LED与磷光体组合。一种方法是使用UV或蓝色LED与多个磷光体的组合,例如红色和绿色磷光体,如分别为 $\text{SrSi:Eu}^{2+}$ 和 $\text{SrGaS}_4:\text{Eu}^{2+}$ 。备选地,可以将蓝色LED和黄色磷光体组合,产生更廉价的白色光源,然而由于LED可调节性的缺乏和磷光体,此类材料的颜色控制和显色性指数通常是低的。

[0017] 灯箱可以用于照明标识中的背光。可以采用LED或荧光照明。含有图像的面板可以由半透明丙烯酸或曲面(flex-face)材料制成。曲面材料允许由单块材料制成任何尺寸的标识,因此避免了与将相邻的丙烯酸板连接有关的难题。灯箱对临时标识如广告是有利的,因为可以容易地替换招牌而无需改变背光。然而,照明限于单一的光颜色。

[0018] 点矩阵标识通常用于显示信息,如公共交通上的通知。标识由来自LED、液晶或阴极射线管的灯的矩阵组成。可以打开或关闭灯以显示文字和图形,还可以将其程序化以在整个显示器中滚动。尽管点矩阵标识相对廉价、可靠并且容易识别,它们通常限于单一颜色显示器,从而可以容易地改变显示。

[0019] 可以使用侧面发光的光纤线缆作为用于标识用途的氙照明的备选方案。在光纤中,来自LED或激光源的光沿着由封闭在较低折射率的覆层材料中的透明核组成的玻璃纤维传播,产生全内反射。对于侧面发光的线缆来说,在核和覆层材料之间存在粗糙的界面,从而不是全部的光是全内反射的并且少量是散射的。没有热量或电通过光纤传输,使得它们安全用于在所有气候条件下的室外用途,其对于安全标识来说是尤其有利的。也没有来自破损的纤维的火花的风险。典型的光源包括LED、石英卤素灯和氙金属卤化物灯。光纤的缺点包括高安装成本,并且对于侧面发光的纤维来说,由于光沿着线缆的损失,线缆的长度是有限的。

[0020] 可以被照明的双凸透镜显示器用于产生当从不同角度观察时看起来移动或变化的图像。双凸透镜显示器尤其适用于广告标识。双凸透镜显示器的缺点包括它们的高生产成本和显示器厚度,其可能由于所需的透镜而很大。

[0021] 等离子体显示器采用与放电和荧光照明类似的技术。数百万个微小单元装在在两块玻璃面板之间。单元含有稀有气体和汞的混合物。当对整个单元施加电压时,汞蒸发并且等离子体形成。当电子与汞原子碰撞时,发出UV光,其激发单元内部上的磷光体涂层以产生可见光或红外(IR)辐射。大约60%的辐射通常是以IR发出的。在等离子体显示器中,每个像素由三个单元组成:发射红光的单元、发射绿光的单元和发射蓝光的单元。通过改变电压,产生不同的颜色。对于标识用途,等离子体显示器的优点包括,它们具有比其他显示器形式如液晶显示器(LCD)更宽的观察角度。此外,它们具有纤薄的外形。然而,等离子体显示屏制造和运行相对昂贵,具有比LCD和LED更高的能量消耗。它们通常遭遇“屏蔽门效应(screen-door effects)”,其中像素之间的细线变得可见。等离子体显示标识难以适用于在高纬度下使用,因为空气压力和显示器内部气体的压力之间的压力差可能会产生蜂鸣声。

[0022] 电致发光(EL)显示器由夹在两个导电层之间的半导体材料制成。底层通常由反射材料制成,而顶层通常是透明导体,如氧化铟锡,以透射光。当电流通过EL材料时,原子受激发,使得它们发射光子。可以通过改变半导体材料来更改颜色。EL材料可用于标识用途,因

为它们可调节为基本上任何颜色,提供具有窄发射峰的单色光。从任何观察角度看亮度都是均匀的。此外,显示屏通常是薄的,并且具有低电力消耗。然而,通常需要高运行电压(>150V)以驱动EL显示器。

[0023] 标识可以由液晶显示器构成,液晶显示器需要通常来自阴极射线管的背光。显示器内的液晶对电场做出反应而改变它们的排列;这种变化改变了透射通过设备的光,因此改变了图像。对于标识用途来说,液晶提供了荧光灯管的较低能量的备选方案,并且处理更安全。可以将它们制造为大多数形状和尺寸的紧凑和重量轻的显示器。然而,缺点包括慢的响应和切换时间(这对动态显示器来说可能是不利的)以及有限的观察角度。

[0024] 当前可用于照明标识用途的显示器技术提供了多种形式和颜色,其可能比其他用途更适用于一种具体用途。每种技术均表现出其本身的优点和缺点,然而,在可以制成任何所需尺寸的紧凑封装件中似乎缺少这样的系统:其包括制造廉价且容易,具有低运行成本,以及在横跨整个可见光谱的颜色范围内的可得性。基于现有技术,存在对适合用于一系列情形和环境的可以在大颜色范围内以任何尺寸或形状快速并且廉价地制造的低功率静态显示器的需求。还需要的是,显示器可以安全的运行,并且如果损坏和在其寿命末期,构成有限的健康和安全风险。

[0025] 颜色可调性

[0026] 由于其制造容易并且因为使电路要求最小化,使用单色背光与远程介质以调节发光的显示器通常比多色照明源有利。LED正逐渐代替白炽灯和气体放电照明源用于背光,因为它们显示出较长的寿命,因较少的作为热量的能量损失而得到的较低的能量消耗,优秀的鲁棒性、耐久性和可靠性,以及更快的切换时间。然而,利用SSL难以得到高质量的白光并且它们的强度随着颜色大幅变化。因此,经常采用远程调节来自SSL的发光的方法。对于照明标识,当前用于得到来自背光源的二次单色光的技术包括滤色器和磷光体。

[0027] 滤色器包括具有一列过滤器的白色LED背光以透射单色光的区块(block)(图1)。滤色器通常是有利的,因为它们制造廉价,然而能量损失高(通常50-90%),因为不希望的波长被过滤器吸收。因此,得到的能量输出通常是低的。此外,滤色器需要宽谱光源;白光难以从LED中得到并,且因此它们是昂贵的。

[0028] 可以通过将在电磁(EM)波谱的UV或蓝色区中发光的LED与磷光体组合而实现颜色可调性;磷光材料以比它们吸收的更长的波长发光,因为被吸收的辐射经历了斯托克斯位移(Stokes shift)。磷光体通常是由过渡金属或稀土掺杂的化合物制造的。实例包括 $\text{SrSi:Eu}^{2+}$ 、 $\text{MgF}_2:\text{Mn}$ 、 $\text{InBO}_3:\text{Eu}$ 和 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,它们分别在红色、橙色、黄色和绿色区发光。颜色可调性受可用的磷光体的范围限制。由于氧化、晶格降解和扩散过程,磷光体的寿命效率是有限的。此外,它们通常是不溶的,使得它们难以处理。

[0029] 可以通过控制粒径而不改变固有物质将QD(约2-50nm级别的半导体纳米粒子)调节为以电磁波谱的从UV至近IR区域的任何波长发光。

[0030] 已经广泛地研究了II-VI硫属化物半导体纳米粒子,如ZnS、ZnSe、CdS、CdSe和CdTe。尤其是,CdSe由于其在EM波谱的整个可见光范围内的光致发光的可调性,已被广泛研究。在现有技术中,描述了许多由“白下而上”的方法出发的可重现的、可规模化的合成,由此,从分子到簇到粒子,一个原子一个原子地合成粒子。此类方法使用“湿法化学”技术。

[0031] 由于Cd的毒性,它对于商业应用而言是不适宜的;限制商业产品中重金属的使用

的法规正在全球内实施,例如EU指令2002/95/EC“电子设备中有害物质的使用的限制”禁止含有高于指定水平的铅、镉、汞、和六价铬的新型电气和电子设备的销售。因此,已经探索尝试合成不含重金属的量子点半导体。一个这样的候选物是III-V族半导体InP,以及这种物质与其他元素的合金。尽管光致发光不与Cd系量子点一样窄,但可以以商业规模合成具有 $<60\text{nm}$ 的半高全宽(FWHM)和 $>90\%$ 的光致发光量子产率(PLQY)的InP系半导体纳米粒子,并且可以在从蓝色到红色区的整个可见光谱内调节它们的发光。

[0032] 量子点的独特性质归因于它们的尺寸。当粒子尺寸减小时,表面与内部原子的比率增加;纳米粒子的大的表面积与体积比导致了对材料性质具有强烈影响的表面性质。此外,当纳米粒径减小时,电子功函数开始被限制为越来越小的尺寸,使得纳米粒子的性质变得介于大块材料与单独的原子的性质之间,称为“量子限制”现象。当纳米粒径减小时,带隙变得更大,并且纳米粒子形成不连续的能级,而不是如在大块半导体中观察到的连续能带。因此,纳米粒子在比大块材料的能量更高的能量处发光。由于库仑相互作用,量子点具有比它们的大块对应物更高的动能,因此具有更窄的带宽度,并且当粒径减小时,带隙能量增加。

[0033] 由在表面上通过有机层钝化的单一半导体材料制成的QD称为“核”。核倾向于具有相对低的量子效率,因为电子-空穴复合由纳米粒子的表面上的缺陷和悬挂键促进,导致非辐射发射。多种方法用于增强量子效率。第一种方法是合成“核-壳”纳米粒子,其中在核的表面上外延生长较宽带隙材料的“壳”层;这起到消除表面缺陷和悬挂键的作用,因此防止了非辐射发射。核-壳材料的实例包括CdSe/ZnS和InP/ZnS。第二种方法是生长核-多壳“量子点-量子阱”材料。在这种体系中,在宽带隙核的表面上生长窄带隙材料的薄层,之后在窄带隙壳的表面上生长宽带隙材料的最终层。这种方法确保了全部光激发的载流子被限制在较窄带隙层中,并且实例包括CdS/HgS/CdS和AlAs/GaAs/AlAs。第三种技术是生长“梯度壳”QD,其中在核表面上外延生长在组分上具有梯度的合金壳;这起到消除由于应力导致的缺陷的作用。一种这样的实例是CdSe/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}_{1-y}\text{S}_y$ 。

[0034] 可以通过操控粒径将QD发射调节至比大块材料的带隙更高的能量。将吸收和发射改变至比大块半导体的吸收和发射能量更低的能量的方法包括用过渡金属掺杂宽带隙QD以形成“d点”。在一个实例中,Pradhan和Peng描述了用Mn掺杂ZnSe以将光致发光从 $565\text{nm}$ 调节至 $610\text{nm}$ [N.Pradhan等人,J.Am.Chem.Soc.,2007,129,3339]。

[0035] QD磷光体可以用于对来自廉价UV或蓝色固态照明源的发射进行降频变换。因为可以通过操控粒径而容易地合成任何颜色的QD,可以在完全横跨EM波谱的可见光范围内调节发射,以产生任何所需的显示颜色。

[0036] 在稍早的专利申请(US 2010/0123155 A1,2009年11月19日提交,其全部内容通过引用结合在本文中)中,我们讨论了“QD珠”的制备,其中将QD包封至包含光学透明介质的微珠中;之后将QD珠嵌入在主体LED包封介质中。珠直径的范围可以为 $20\text{nm}$ 至 $0.5\text{mm}$ 。相对于“裸露的”QD,QD珠提供对机械及热处理的增强的稳定性,以及对水分、空气和光氧化的改善的稳定性,允许在空气中加工的可能性,这可以降低制造成本。通过将QD包封至珠中,还保护它们不受包封介质的潜在地破坏性的化学环境的影响。微珠包封还起到消除对作为磷光体的裸露的QD的光学性能有害的团聚的作用。

[0037] 在现有技术中描述了用于显示器技术的QD磷光体的实例,然而大多数基于II-VI

和IV-VI半导体,如CdSe和PbSe。在提出不含重金属的QD的情况下,未讨论装置制造的实例和效率。

[0038] 美国专利号7,405,516 B1和7,833,076 B1提出了将QD添加至等离子体显示装置的外壳以调节来自气体放电的发射,然而没有提供适合的QD或用于它们的结合的方法的实例。

[0039] 专利US 7,857,485 B2公开了使用发射UV或蓝色光的LED,随后使用发光材料例如QD以将LED发射调节为所需波长的LED显示装置。没有建议QD材料,并且没有给出使用QD的装置制造的实例。

[0040] 专利申请US 2009/023183 A1描述了背光组件,其包括光源和位于附近以调节发射的一系列波长转换器。在通过可以由QD材料制造的波长转换器之后,一部分被转换的光发出,而其余部分被引导至另一个波长转换器。没有公开适合的QD材料或它们在装置制造中的用途的实例。

[0041] 许多专利和专利申请提出了使用QD材料作为磷光体。EP 1 758 144 A1、EP 1 775 748 A2、US 2007/0046571 A1和US 2007/0080640 A1都描述了包括QD磷光体层的等离子体显示面板装置。EP 1 788 604、US 7,667,233 B2和US 2007/0117251 A1公开了具有可以由QD制成的磷光体层的平面灯等离子体显示装置。US 2007/0090302 A1描述了包括可以通过气体放电激发的磷光体层的显示装置。磷光体层可以由QD制造。尽管这些专利中的每一个均涉及作为磷光体的QD用于显示器技术的用途,没有提供它们在装置中的用途或适合的QD材料的实例。

[0042] 在专利申请US 2006/0221021 A1中,Hajjar等人描述了用至少一个激发光束激发一种或多种在屏幕上的荧光材料的荧光屏和显示装置。荧光材料可以包括磷光体和非磷光体,如QD,可是没有指定适合的QD的实例。未例示出结合QD的装置制造。

[0043] Son等人的专利申请US 2007/0080642 A1描述了具有可以包括QD的磷光体层气体放电显示面板,但是没有提供适合的QD或它们用于其中的显示器的实例。

[0044] 在专利申请US 2007/0241682 A1中,Park等人描述了具有两个发光层的气体放电单元。第一发光层由磷光体组成,而第二发光层可以由阴极发光或QD材料制成,可是没有建议适合的QD材料。没有提供利用QD的装置制造的实例。

[0045] Nam等人的专利申请US 2008/019772描述了包括气体放电灯管以及红色、绿色和蓝色磷光体以产生白光的显示装置。可以使用常规的磷光体或备选的可印刷的QD材料。没有指定QD材料,并且也没有例示出其可印刷性或与显示装置的结合。

[0046] 在专利申请公开WO 2011/103204 A2中,Bretchnelder等人提出了发光单元,所述发光单元可以包括LED和远程发光材料,所述远程发光材料可以包括QD。没有给出适合的QD的实例和它们的用途的描述。

[0047] 专利申请US 2009/0034230 A1描述了可以将固态照明与波长转换材料如磷光体和/或QD组合以对发射进行降频变换的照明装置。没有提供QD材料和它们的用途的实例。

[0048] 专利申请US 2007/0188483 A1描述了用于室外标识的显示装置。尽管提及了QD材料可以用于制造电子纸状显示器,但是没有提供适合的QD或它们在装置制造中的用途的实例。

[0049] 两个公开的国际专利申请WO 2010/123809 A2和WO 2010.123814 A1描述了包括

LED的显示装置,所述LED具有夹在两个掺杂的半导体层之间的量子阱的有源层,其充当波长转换器以对来自LED源的光进行降频变换。尽管提出了IV族:Si或Ge、III-V族、或II-VI族QD作为适合的材料,没有说明它们在显示装置中的应用。

[0050] 专利EP 2 270 884 A1描述了具有通过间隔体分离的光源和波长调节器的显示装置。尽管不包括其在装置中的用途的描述,波长调节器可以由无机QD磷光体制成。

[0051] US 2011/0249424 A1和EP 2 381 495 A2描述了具有LED背光和波长转换材料的LED封装。波长转换材料可以由磷光体和/或QD制成。适合的QD包括II-VI族和III-V族材料,然而没有提供它们与LED封装结合的实例。

[0052] 专利申请WO 2010/092362 A2描述了具有与胶体QD紧密接触的LED的装置。给出CdTe和核-壳CdSe/CdS作为适合的QD材料,可是没有提供它们的用途的实例。

[0053] 专利申请US 2011/0182056 A1描述了由通过磷光体调节发光的大块半极性或非极性材料制造的LED装置,其中磷光体可以由QD(包括CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、和CdSe)制成从而在对亮度影响最小的情况下调节发光。没有给出实例以说明QD在装置中的用途。

[0054] US 8,017,972 B2和US 2007/0246734 A1描述了由具有蓝色和绿色磷光体连同具有比红色磷光体更好的发光的红色QD的UV LED组成的白色LED装置。QD通过来自蓝色和绿色磷光体光致发光的发光而激发,以缓解QD直接暴露于UV光的破坏作用。包括II-VI族和III-V族QD作为适合的材料,可是仅公开了红色CdSe QD合成。

[0055] 专利申请US 2006/0157686、JP 2006/199963 A和US 2011/0121260 A1描述了在LED中使用的QD磷光体制备,其利用在其中纳米粒子不在树脂中聚集的配制物。建议的是,QD可以与无机磷光体混合。阐明了II-VI族和III-V族QD材料作为适合的材料,可是仅公开了CdSe/CdS核-壳QD合成(具有85%量子产率)。还描述了用于LED制备的方法。

[0056] US 8,030,843和US 2010/0066775 A1描述了用于制造与UV LED一起使用的QD磷光体的方法。磷光体材料包括具有有机封端材料的QD核和活化剂层。提出了ZnS和ZnO作为适合的QD,并且包括它们的合成。合成不是通过胶体方法,因此需要两步过程进行合成,之后用有机物质如巯基琥珀酸和二硫方酸将粒子覆盖。

[0057] 专利申请US 2011/0156575 A1包括显示装置,所述显示装置具有包括LED芯片和QD磷光体的照明单元以及增强显示的滤色器。据称,可以使用红色、绿色和蓝色QD磷光体,其由Cd材料和无Cd材料制造。包括一些数据以支持CdSe/ZnSe QD的使用。

[0058] US 2008/0246017 A1描述了用于利用调节发光的纳米粒子层制造LED芯片的方法。据称,可以使用II-VI族、IV-VI族、III-V族和I-III-V族QD。提供了突出混色比以实现来自多个波长发光的QD的特定颜色发光的实例,然而仅使用CdSe和PbS QD。不包括QD合成的细节。

[0059] US 2008/0173886 A1描述了制造使用分散在丙烯酸酯中、沉积在光源上以对发射进行降频变换的QD的固态照明的方法。据称,可以使用被II-IV族、III-V族、或IV-VI族材料包壳的或被金属如Cd、Zn、Hg、Pb、Al、Ga或In包壳的II-VI族、III-V族、IV-VI族核。描述了用于QD分散和固化过程的方法。包括其中已经在装置中使用红色CdSe、绿色CdSe、红色和绿色CdSe、和PbSe的实例,然而没有详述QD合成。

[0060] 概述

[0061] 所公开的QD系标识克服了与现有技术中背光LED标识显示器相关的处理和性能问

题中的一些。根据一个实施方案,所公开的标识使用完全可溶的量子点墨水以能够形成远程磷光体层。QD磷光体层的使用提供了横跨整个可见光谱的可调性。据证实,在本文中所描述的显示装置可以任选地利用不含重金属的QD磷光材料制造,这符合关于电子设备中重金属使用的法规。

[0062] 根据一个实施方案,标识由具有至少一个透明或半透明表面的外壳(即壳体)制成。壳体含有被配置成照明透明/半透明表面的光源。换句话说,在本文中也称为一次光源的光源从背后照明透明/半透明表面。QD以预选的图案粘附至透明/半透明表面。例如,可以将QD以表示文字数字字符和/或图形要素的图案印刷至透明/半透明表面上。根据一些实施方案,印刷有QD的透明/半透明表面另外涂布有一个或多个保护层,如氧阻隔层。

[0063] 根据备选方案实施方案,一次光源不结合至具有QD印刷的透明/半透明表面的壳体中。例如,一次光源可以位于透明/半透明表面的边缘(顶边、底边、左边/或右边)中的一个处。或者一次光源可以位于透明/半透明表面之前或之后。根据一些实施方案,透明/半透明表面本身可以是光导或者可以与光导结合,所述光导用于收集来自一次光源的光并且将其引导至印刷在透明/半透明表面上的QD磷光体。

[0064] 在本文中所公开的标识可以具有从安全标识到广告的多种用途。所公开的标识的优点包括:

[0065] • QD磷光体比具有白色背光的滤色器更亮并且更有效。

[0066] • 可以产生浓烈的色彩。

[0067] • 装置用固态LED廉价地驱动。

[0068] • 本发明使用容易获得的蓝色LED照明源,其比白色LED照明更廉价。

[0069] • 显示器可以调节为任何颜色。

[0070] • QD标识可以廉价且快速地印刷和更换。

[0071] • QD是可溶的。QD墨水可以通过许多方法印刷,例如丝网印刷、喷墨印刷和刮刀涂布。

[0072] • QD不需要特定的激发波长。

[0073] • 与使用多种颜色的LED的系统相比,需要较少的线路并且制造成本更廉价。

[0074] • 与在其中磷光体与背光直接接触的装置相比,远程磷光体结构提供优秀的寿命和性能。

[0075] • QD显示器洁净和维持起来是安全的,并且如果损坏,构成最小的健康和安全风险。

[0076] • 照明的故障是逐步发生的,而不是突然的,这对安全标识来说可能是有益的。

[0077] • 可以使用不含重金属的QD制造显示器以生产标识,所述标识完全符合在新型电子和电气设备中限制或禁止特定物质——铅、镉、多溴联苯(PBB)、汞、六价铬和多溴二苯醚(PBDE)阻燃剂——的法规,如欧盟所采用的限制有害物质的指令(Restriction of Hazardous Substances Directive,RoHS)。

[0078] 附图的数个视图的简述

[0079] 图1是如在本文中所公开的QD磷光体标识的实施方案的图。

[0080] 图2是示出使用QD珠的红色和绿色QD的混色方法的图,将红色和绿色QD结合至同一个珠中(图2A),或者制备单独的红色和绿色QD珠,它们可以印刷在同一QD磷光体板上(图

2B)。

[0081] 图3示出了使用,其具有漫射器和嵌入在适合的外壳单元中的QD磷光体。

[0082] 详细描述

[0083] 图1说明了如在本文中所公开的QD系照明标识的实施方案100。标识100包括一个或多个一次光源101,其发出第一颜色的光102。例如,一个或多个一次光源101可以是发出紫外或蓝色光102的固态LED。一次光撞击在其上设置QD磷光体层104的漫射器103上。备选地,图1的元件103可以仅是透明或半透明基板而不是漫射器。根据另一个实施方案,元件103可以包括透明或半透明基板和漫射器二者。在外壳中,QD磷光体层吸收一次光102并且发出二次光105。QD磷光体层104可以图案化为104a部分、104b部分、.....104n部分,所述部分具有QD磷光体的不同的混合物。例如,QD磷光体层104的104a部分可以包括吸收一次光102并且发射光105a的QD。QD磷光体层104的104b部分可以包括吸收一次光102并且发射光105b的QD。例如,105a可以是绿光并且105b可以是红光。一些量的一次光102还可以透射通过漫射器和QD磷光体层,并且可以与从QD磷光体发出的光混合。

[0084] 如在图1中所示,被作为一次光源的UV或蓝色LED照明的量子点磷光材料产生的二次光比使用滤色器从白光得到的二次光更亮。与使用滤色器的50-90%相比,能量损失通常为10-20%。因为几乎没有热量产生,能量损失和电力消耗也低于其他照明系统,如氙和荧光灯管。

[0085] 与使用气体放电灯管的标识显示器(对于其来说存在作为热量的高能量损失)相比,在本文中所描述的QD标识显示系统驱动起来是廉价的。可以使用单一固态照明(SSL)背光发出多种纯色,降低了与安装多个LED相关的成本,一并降低了与多个照明源所需的增加的线路相关的成本。

[0086] QD磷光体层可以被比滤色器系标识所需的白色LED廉价得多的UV或蓝色LED照明。QD磷光体将UV或蓝色光降频变换为通过粒径调节的更长的波长,其作为明亮的、窄带宽光发射。因此,产生浓烈的、强烈的颜色。利用Cd系QD,可以通过操控粒径将发光调节为任何所需的颜色。此外,利用不含重金属的量子点(例如,CFQD™量子点,可从Nanoco Group PLC, Manchester, UK获得),可以使用无毒材料在从蓝色到红色的整个可见光谱内调节发光。产生一系列的颜色比固态LED方便得多,固态LED需要一系列不同的有色固态LED或不同的磷光体。此外,相对于许多其他磷光体,QD需要较少的特定激发波长。因为可由QD材料发射整个可见光谱的颜色,可以达到1996年英国“健康和安”法规的全部颜色要求。

[0087] 可以使用含有QD材料的墨水将QD磷光体层印刷至基板上。在本文中所公开的QD材料在一系列有机溶剂中是可溶的,并且所得到的墨水可以通过许多方法印刷,包括丝网印刷、喷墨印刷和刮刀涂布。可加工性的便利使得标识能够产生并且廉价且快速地更换。这对于紧急标识如消防出口来说尤其有利,在这种情况下,如果标识遭遇损坏,它们必须容易更换。

[0088] 在2012年9月21日提交的共同拥有的专利申请公开号2013/0075692中描述了含QD的墨水,其全部内容通过引用结合在本文中。特别适合的墨水配制物包括分配在聚苯乙烯/甲苯混合物中的QD或含QD的珠。其他适合的墨水基质包括丙烯酸酯。

[0089] 使用远程磷光体结构,而不是其中磷光体与背光物理接触的系统,提供了提高的寿命。因为其较少暴露于从一次光源发出的热,降低了磷光体的热猝灭。这有助于维持装置

整个寿命中的颜色频率和强度。

[0090] 当前用于标识用途的发光显示器技术的一些缺点围绕着它们的安全性。安全性是在标识的整个寿命中最关键的要考虑的问题。需要的是,可以安全地维护标识,并且系统的潜在的损害或故障不构成明显的风险。这对于公共场所的标识来说尤其重要,其可能会潜在地伤害过路人。QD磷光体标识旨在将与显示器技术相关的许多现有安全性顾虑最小化。因为QD磷光体标识使用固态LED背光,几乎没有热量产生。因此,可以在操作的同时触摸标识而没有烫伤的风险。这对于公共场所中低位置的标识来说尤其有利。QD磷光体层不发出大量的热量。照明排列不包括高压或真空,因此如果装置损坏,不存在爆炸或内爆的风险。

[0091] 在本文中所公开的标识将会随时间逐渐失效。失效可以来自LED背光,或者来自QD磷光体的光致发光的衰减。二者将会造成标识显示器逐渐变暗,同时后者还可能会造成发射波长的逐渐迁移,因为更高比例的LED背光透射。这些性能的逐渐变化对于标识用途来说比与放电照明相关的立刻失效更有利。逐渐变化提供了标识可能正达到其寿命末期的警示并且为更换留出时间,然而立刻照明失效可能无法提供警示并且具有潜在的危险后果,例如,如用于安全标识的话。

[0092] 本文所使用的QD最佳地由核-壳半导体纳米粒子制成。

[0093] 核材料可以由以下材料制成:

[0094] II-VI族化合物,其包括来自周期表的第12(II)族的第一元素和来自周期表的第16(VI)族的第二元素,以及三元和四元材料,包括,但不限于: CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe。

[0095] II-V族化合物,其结合来自周期表的第12族的第一元素和来自周期表的第15族的第二元素,并且还包含三元和四元材料和掺杂材料。纳米粒子材料包括,但不限于: Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>、Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>、Cd<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>。

[0096] III-V族化合物,其包括来自周期表的第13(III)族的第一元素和来自周期表的第15(V)族的第二元素,以及三元和四元材料。纳米粒子核材料的实例包括,但不限于: BP、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb; InN、InP、InAs、InSb、AlN、BN、GaN<sub>P</sub>、GaN<sub>As</sub>、InN<sub>P</sub>、InN<sub>As</sub>、GAI<sub>n</sub>P<sub>As</sub>、GaAlP<sub>As</sub>、GaAlP<sub>Sb</sub>、GaInN<sub>Sb</sub>、InAlN<sub>Sb</sub>、InAlP<sub>As</sub>、InAlP<sub>Sb</sub>。

[0097] III-VI族化合物,其包括来自周期表的第13族的第一元素和来自周期表第16族的第二元素,并且还包含三元和四元材料。纳米粒子材料包括,但不限于: Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>。

[0098] IV族元素或化合物包括来自第14(IV)族的元素: Si、Ge、SiC、SiGe。

[0099] IV-VI族化合物,其包括来自周期表的第14(IV)族的第一元素和来自周期表第16(VI)族的第二元素,以及三元和四元材料,包括,但不限于: PbS、PbSe、PbTe、SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbSe、SnPbTe、SnPbSeTe、SnPbSTe。

[0100] 在纳米粒子核上生长的一个或多个壳层可以包括以下材料中的任意一种或多种:

[0101] IIA-VIB(2-16)族材料,其结合来自周期表的第2族的第一元素和来自周期表的第16族的第二元素,并且还包含三元和四元材料和掺杂材料。纳米粒子材料包括,但不限于: MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe。

[0102] IIB-VIB (12-16) 族材料,其结合来自周期表的第12族的第一元素和来自周期表的第16族的第二元素,并且还包括三元和四元材料和掺杂的材料。纳米粒子材料包括,但不限于:ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe。

[0103] II-V族材料,其结合来自周期表的第12族的第一元素和来自周期表的第15族的第二元素,并且还包括三元和四元材料和掺杂材料。纳米粒子材料包括,但不限于:Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>、Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>、Cd<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>。

[0104] III-V族材料,其结合来自周期表的第13族的第一元素和来自周期表的第15族的第二元素,并且还包括三元和四元材料和掺杂的材料。纳米粒子材料包括,但不限于:BP、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb; InN、InP、InAs、InSb、AlN、BN。

[0105] III-IV族材料,其结合来自周期表的第13族的第一元素和周期表的第14族的第二元素,并且还包括三元和四元材料和掺杂的材料。纳米粒子材料包括,但不限于:B<sub>4</sub>C、Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、Ga<sub>4</sub>C。

[0106] III-VI族材料,其结合来自周期表的第13族的第一元素和来自周期表的第16族的第二元素,并且还包括三元和四元材料。纳米粒子材料包括,但不限于:Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>。

[0107] IV-VI族材料,其结合来自周期表的第14族的第一元素和来自周期表的第16族的第二元素,并且还包括三元和四元材料和掺杂的材料。纳米粒子材料包括,但不限于:PbS、PbSe、PbTe、Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、SnS、SnSe、SnTe。

[0108] 纳米粒子材料,其结合来自周期表的d区中的任意族的第一元素,以及来自周期表的任意第16族的第二元素,并且还包括三元和四元材料和掺杂的材料。纳米粒子材料包括,但不限于:NiS、CrS、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、CuGaS<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>。

[0109] 在一个具体的实施方案中,QD由不含重金属的半导体材料制成。例如,核可以包含InP或者可以包含合金,所述合金包含镉和磷并且还包含一种或多种其他元素,如锌、硒、或硫。可以用一个或多个包含不含重金属的半导体材料(如,但不限于,II-VI族材料,例如ZnO、ZnSe、ZnS, III-V族材料,例如GaP,和/或它们三元和四元合金)的层将核包壳。这种方法使用能够横跨整个可见光谱发射、同时完全符合禁止在电子和电气产品中使用重金属的法规的QD。

[0110] 在任意核、核-壳或核-多壳、掺杂或梯度纳米粒子的表面上的原子周围的配位是不完全的,并且不完全配位的原子具有“悬挂键”,这可能使得它们是高度反应性的并且可以导致粒子聚集。这种问题通过用保护有机基团将“裸露的”表面原子钝化(封端)而克服。

[0111] 有机材料的最外层(封端剂)或鞘材料有助于抑制粒子-粒子聚集,进一步保护纳米粒子不受它们的周边电子和化学环境影响。可以选择封端剂以提供在为其可印刷性(粘度、挥发性等)选择的适合的溶剂中的溶解性。在许多情况下,封端剂是在其中进行纳米粒子制备的溶剂,并且由路易斯碱化合物或稀释在惰性溶剂如烃中的路易斯碱化合物组成。在能够对纳米粒子表面供体型配位的路易斯碱封端剂上存在孤对电子;并且包括,单齿或多齿配体如膦(三辛基膦、三苯基膦、叔丁基膦等)、氧化膦(三辛基氧化膦、三苯基氧化膦等)、烷基膦酸、烷基胺(十八烷基胺、十六烷基胺、辛胺等)、芳基胺、吡啶、长链脂肪酸(肉豆蔻酸、油酸、十一碳烯酸等)和噻吩,但作为本领域技术人员应知道,不局限于这些材料。

[0112] QD的最外层(封端剂)也可以由具有另外的官能团的配位配体组成,其可以用作与

其他无机、有机或生物材料的化学连接,由此官能团从QD表面向外伸出并且能够与其他可得的分子结合/反应/相互作用,其他可得的分子比如胺、醇、羧酸、酯、酰氯、酸酐、醚、烷基卤、酰胺、烯烃、烷烃、炔烃、丙二烯衍生物、氨基酸、叠氮基等,但是,如本领域技术人员已知的,并不限于这些官能化的分子。QD的最外层(封端剂)还可以由配位的配体组成,所述配体具有可聚合并且可用于在粒子周围形成聚合物层的官能团。

[0113] 最外层(封端剂)还可以由有机单元组成,所述有机单元直接结合到最外的无机层,如经由无机表面(ZnS)与硫醇封端分子之间的S-S键。这些还可以拥有一个或多个未结合到粒子表面的另外的官能团,这些官能团可用于在粒子周围形成聚合物,或用于进一步的反应/相互作用/化学键。

[0114] 再次参照图1,可以用直接分散至墨水配制物中的“裸露的”QD制造QD磷光体层104。备选地,可以在其分散至墨水配制物中之前将QD结合至微珠中。QD微珠能够展现出优秀的鲁棒性和比裸露的QD更长的寿命,并且能够对装置制造的机械和热处理规程更稳定。通过将QD材料结合至聚合物微珠中,纳米粒子变得更耐空气、水分和光氧化,开启了在空气中加工的可能性,这将极大地减少制造成本。可以从20nm至0.5mm调节珠尺寸,使得能够控制墨粘度,而不改变QD的固有光学性质。粘度决定了QD珠墨如何流动通过网目、干燥及粘着至基材,所以不需要稀释剂改变粘度,降低了墨制剂的成本。通过将QD结合至微珠中,消除了粒子团聚对于裸包封的QD的光学性能有害影响。

[0115] 此外,如在图2中所示,QD珠提供有效的混色方法。图2A说明了其中不同颜色的QD,例如,发绿光的QD 201和发红光的QD 202结合至珠203中的实施方案。结合了两种QD颜色的珠203之后结合至QD磷光体层204中。备选地,各自含有不同的单一QD颜色的多个QD珠可以结合至磷光体层中。例如,图2B说明了其中珠205结合发绿光的QD 201并且珠206结合发红光的QD 202的实施方案。珠205和206二者可以结合至QD磷光体层207中。应该理解的是,可以使用发射任何颜色的QD并且可以使用图2A和2B中所示的方法的组合。

[0116] QD结合至珠中描述于以上提及的共同拥有的专利申请公开号2010/0123155中。简而言之,一种这样的用于将QD结合至微珠中的方法包括在QD的周围生长聚合物珠。第二种方法将QD结合至预先存在的微珠中。

[0117] 就第一选择而言,例如,可以用至少一种、更优选两种以上可聚合配体(任选地,一种配体过量)处理十六烷基胺封端的CdSe系半导体纳米粒子,使得至少一些十六烷基胺封端层被一种或多种可聚合的配体置换。封端层被一种或多种可聚合配体的置换可以通过选择具有与三辛基氧化膦(TOPO)的结构类似的结构的一种或多种可聚合配体实现,三辛基氧化膦(TOPO)是已知的并且对于CdSe基纳米粒子具有非常高的亲和性的配体。应该理解的是,这种基础方法可以应用于其他纳米粒子/配体对以获得类似的效果。也就是说,对于任何特定类型的纳米粒子(材料和/或尺寸),可以通过以下方式选择一种或多种合适的可聚合表面结合配体:选择包含与已知的表面结合配体的结构以某种方式相似(例如具有类似的物理和/或化学结构)的结构动机(motif)的可聚合配体。当以这种方式将纳米粒子表面改性之后,可以将它们加入至许多微小规模聚合反应的单体组分中以形成多种含QD的树脂和珠。另一个选择是一种或多种要用于形成光学透明介质的可聚合单体在要结合至光学透明介质中的半导体纳米粒子的至少一部分存在的情况下的聚合。所得到的材料共价结合QD,并且即使在经过长时间的索氏提取(S Soxhlet extraction)之后,看起来仍然颜色非常

鲜艳。

[0118] 可以用于构造含QD的珠的聚合方法的实例包括,但不限于,悬浮、分散、乳液、活性、阴离子、阳离子、RAFT、ATRP、本体、闭环复分解和开环复分解。可以通过使得单体相互反应的任何适当方法如通过使用自由基、光、超声波、阳离子、阴离子或热促使聚合反应的引发。优选方法是悬浮聚合,包括由其形成光学透明介质的一种或多种可聚合单体的热固化。所述可聚合单体优选包括(甲基)丙烯酸甲酯,二甲基丙烯酸乙二醇酯和乙酸乙烯酯。已经显示这种单体的组合展现出与现有可商购的LED密封剂的优异的相容性,并且已经用于制造与基本上使用现有技术方法制备的装置相比展现出明显改善的性能的发光装置。其他优选的可聚合单体是环氧树脂或聚环氧化物单体,其可以使用任何适合的机制(如用紫外线照射固化)聚合。

[0119] 可以通过下列方式制备包含QD的微珠:在聚合物基质中分散已知的QD群,固化聚合物,然后研磨所得到的固化材料。对于与固化后变得相对硬和脆的聚合物,如许多常见的环氧树脂或聚环氧化物聚合物(例如来自Electronic Materials, Inc., USA的Optocast™ 3553)一起使用来说,这是特别适合的。

[0120] 可以简单地通过将QD加入至用于构造所述珠的试剂混合物产生含QD的珠。在一些实例中,初生QD将在当从用于它们的合成的反应中分离时使用,并且因此通常覆盖有惰性外部有机配体层。在备选的工序中,可以在珠形成反应之前进行配体交换过程。在这里,将一种或多种化学反应性配体(例如,还含有可聚合部分的用于QD的配体)过量加入至被覆盖在惰性外部有机层中的初生QD的溶液。在适当的保温时间之后,例如通过沉淀和随后的离心分将QD分离,洗涤并且之后结合至在珠形成反应/过程中所使用的试剂的混合物中。

[0121] 两种QD结合策略都将造成QD统计上随机地结合至珠中,并且因此聚合反应将产生含有在统计上类似的量的QD的珠。对本领域技术人员来说显而易见的是,可以通过用于构造珠的聚合反应的选择来控制珠的尺寸,并且另外,一旦已经选择了聚合方法,则还可以通过选择适合的反应条件来控制珠的尺寸,例如在悬浮聚合反应中通过更迅速地搅拌反应混合物以产生较小的珠。此外,通过选择工序连同是否在模具中进行反应,可以容易地控制珠的形状。可以通过改变构造珠的单体混合物的组成来改变珠的组成。类似地,珠还可以与不同量的一种或多种交联剂(例如二乙烯基苯)交联。如果用高交联度例如大于5摩尔%的交联剂来构造珠,则可以适宜的是在珠形成反应期间结合致孔剂(例如甲苯或环己烷)。以这种方式使用致孔剂在构成每个珠的基体内留下了永久孔隙。这些孔隙可以是足够大的,以允许QD进入珠中。

[0122] 还可以使用基于反相乳液的技术将QD结合在珠中。可以将QD与一种或多种前体混合至光学透明涂层材料,并且之后引入至含有例如有机溶剂和适合的盐的稳定反相乳液中。在搅拌之后,前体形成包围QD的微珠,然后可以使用任何合适的方法收集微珠,例如离心。如果需要,在通过加入额外量的一种或多种必需壳层前体材料将含QD的珠的分离之前,可以加入相同或不同光学透明材料的一个或多个额外的表面层或壳。

[0123] 就用于将QD结合至珠中的第二选择而言,可以通过物理包埋将QD固定在聚合物珠中。例如,可以将QD在适合的溶剂(例如有机溶剂)中的溶液与聚合物珠的样品一起温育。使用任何适当的方法移除溶剂造成QD固定在聚合物珠的基体内。QD保持固定在珠中,除非将样品再悬浮在量子点易溶于其中的溶剂(例如有机溶剂)中。任选地,在这个阶段,可以将珠

的外部密封。备选地,可以使QD的至少一部分物理附着至预制的聚合物珠。通过将半导体纳米粒子的一部分固定在预制的聚合物珠的聚合物基体内,或者通过半导体纳米粒子与预制的预制的聚合物珠之间的化学、共价、离子或物理连接,可以实现所述附着。预制的聚合物珠的实例包括聚苯乙烯、聚二乙烯基苯和聚硫醇。

[0124] QD可以以数种方式不可逆地结合至预制的珠中,例如化学、共价、离子、物理(例如通过包埋)或任何其他形式的相互作用。如果预制的珠要用于QD的结合,珠的溶剂可及表面可以是化学惰性的(例如聚苯乙烯),或者备选地,它们可以是化学反应性的/官能化的(例如Merrifield树脂)。可以在珠的构造期间引入化学官能团,例如通过结合化学官能化的单体,或者备选地,可以在珠构造后的处理中引入化学官能团,例如通过进行氯甲基化反应。另外,可以使用珠构造后的聚合接枝或其他类似方法引入化学官能团,由此可以使一种或多种化学反应性聚合物附着至所述珠的外层/可及表面。可以进行多于一种这样的构造后衍生化过程以将化学官能团引入至珠之上/之中。

[0125] 就在珠形成反应期间QD结合至珠中而言,即上述第一选择,预制珠可以具有任何形状、尺寸和组成,可以具有任何程度的交联剂,并且如果在致孔剂的存在下构造则可以含有永久孔隙。通过温育在QD在有机溶剂中的溶液并且将该溶剂加入至珠,可以将QD吸收到珠中。溶剂必须能够润湿珠,并且,在轻微交联的珠,优选0-10%交联并且最优选0-2%交联的情况下,除将QD溶剂化之外,溶剂还应当使得聚合物基体溶胀。在将含QD的溶剂与珠温育之后,将所述溶剂除去,例如通过将混合物加热并且使溶剂蒸发,并且使QD嵌入构成珠的聚合物基体中,或者备选地,通过加入QD在其中不易溶但是与第一溶剂相混的第二溶剂,使得QD沉淀在构成珠的聚合物基质内。如果珠不是化学反应性的,固定化可以是可逆性,或者如果珠是化学反应性的,则QD可以通过化学、共价、离子或任何其他形式的相互作用永久地被保持在聚合物基体内。

[0126] 要结合QD的是溶胶-凝胶和玻璃的光学透明介质可以与如上所述在珠形成过程期间用于将QD结合至珠中的方法相似的方式形成。例如,可以将单一类型的QD(例如一种颜色)加入至用于制备溶胶-凝胶或玻璃的反应混合物。备选地,可以将两种以上类型的QD(例如两种以上颜色)加入至用于制备溶胶-凝胶或玻璃的反应混合物。通过这些工序制备的溶胶-凝胶和玻璃可以具有任何形状、形态或3维结构。例如,粒子可以是球形的、盘状的、棒状的、卵形的、立方体的、长方形的、或许多其他可能构造的任一种。

[0127] 通过在起提高稳定性的添加剂的作用的材料的存在下将QD结合至珠中,并且任选地为珠提供保护性表面涂层,降低(如果没有完全消除的话)了有害物种如水分、氧和/或自由基的迁移,结果是提高了半导体纳米粒子的物理、化学和/或光稳定性。

[0128] 可以在珠的制造过程的初始阶段将添加剂与“裸露的”半导体纳米粒子和前体结合。备选地,或者附加地,可以在已经将半导体纳米粒子包埋在珠内之后加入添加剂。

[0129] 可以在珠形成过程期间单独地加入或以任何所需组合加入的添加剂可以根据它们的预期功能分组如下:

[0130] 机械密封:气相二氧化硅(例如Cab-O-Sil™)、ZnO、TiO<sub>2</sub>、ZrO、硬脂酸镁、硬脂酸锌,全部用作填料以提供机械密封和/或减小孔隙率。

[0131] 封端剂:十四烷基磷酸(TDPA)、油酸、硬脂酸、多不饱和脂肪酸、山梨酸、甲基丙烯酸锌、硬脂酸镁、硬脂酸锌、肉豆蔻酸异丙酯。这些中的一些具有多个官能度并且可以起封

端剂、自由基清除剂和/或还原剂的作用。

[0132] 还原剂：抗坏血酸棕榈酸酯、 $\alpha$ -生育酚(维生素E)、辛硫醇、丁基化羟基苯甲醚(BHA)、丁基化羟基甲苯(BHT)、没食子酸酯(丙酯、月桂酯、辛酯等)、和偏亚硫酸氢盐(例如，钠盐或钾盐)。

[0133] 自由基清除剂：二苯甲酮。

[0134] 氢化物反应试剂：1,4-丁二醇、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、1,6-庚二烯-4-醇、1,7-辛二烯、和1,4-丁二烯。

[0135] 用于特定应用的一种或多种添加剂的选择将依赖于半导体纳米粒子材料的性质(例如纳米粒子材料对于物理、化学和/或光诱导的降解有多敏感)、初级基体材料的性质(例如它对于潜在有害的物种,如自由基、氧、湿气等有多么地多孔),将含有初级粒子的最终材料或装置的预期功能(例如材料或装置的作业条件),以及为加工所述最终的材料或装置所需的处理条件。因此,一种或多种合适的添加剂可以选自以上五个清单中,以适合任何所需半导体纳米粒子应用。

[0136] 在结合至珠中之后或者在印刷“裸露的”QD墨之后,可以将QD进一步用合适的材料覆盖以对每个珠提供保护性阻隔层,以防止潜在有害的物种,例如氧、湿气或自由基从外部环境通过珠材料达到半导体纳米粒子的通过或扩散。作为结果,半导体纳米粒子对于它们的周边环境以及各种在如QD磷光体或QD墨印刷的光导的制造的应用中采用纳米粒子典型需要的加工条件较不敏感。

[0137] 涂层优选是对于氧或任意类型的氧化剂经由珠材料的通过的阻隔层。涂层可以是对于自由基物种的通过的阻隔层,和/或优选是湿气阻隔层以使得珠周围环境中的湿气不能接触结合在珠内的半导体纳米粒子。

[0138] 涂布可以在珠的表面上提供任意适宜厚度的一层材料,条件是它提供所需水平的保护。表面层涂层可以为约1至10nm厚,高达约400至500nm厚,或更高。优选的层厚度在1nm至200nm的范围内,更优选约5nm至100nm。

[0139] 涂层可以包含无机材料,如电介质(绝缘体)、金属氧化物、金属氮化物或二氧化硅系材料(例如玻璃)。

[0140] 金属氧化物可以是单一金属氧化物(即与单一类型的金属离子组合的氧化物离子,例如 $Al_2O_3$ ),或者可以是混和的金属氧化物(即与两种以上类型的金属离子组合的氧化物离子,例如 $SrTiO_3$ )。(混合的)金属氧化物的一种或多种金属离子可以选自周期表的任意合适的族,如第2、13、14或15族,或者可以是过渡金属、d区金属或镧系金属。

[0141] 优选的金属氧化物选自由下列各项组成的组: $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $NiO$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $PrO_x$ ( $x$ =适合的整数)、 $Nd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $EuO_y$ ( $y$ =适合的整数)、 $Gd_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $PbZrO_3$ 、 $Bi_mTi_nO$ ( $m, n$ =适合的整数)、 $Bi_aSi_bO$ ( $a, b$ =适合的整数)、 $SrTa_2O_6$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $YScO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $NdAlO_3$ 、 $GdScO_3$ 、 $LaScO_3$ 、 $LaLuO_3$ 、 $Er_3Ga_5O_{13}$ 。

[0142] 优选的金属氮化物可以选自由下列各项组成的组: $BN$ 、 $AlN$ 、 $GaN$ 、 $InN$ 、 $Zr_3N_4$ 、 $Cu_2N$ 、 $Hf_3N_4$ 、 $SiN_c$ ( $c$ =适合的整数)、 $TiN$ 、 $Ta_3N_5$ 、 $TiSiN$ 、 $TiAlN$ 、 $TaN$ 、 $NbN$ 、 $MoN$ 、 $WN_d$ ( $d$ =适合的整数)、 $WN_eC_f$ ( $e, f$ =适合的整数)。

[0143] 无机涂层可以包含任意合适的晶体形式的二氧化硅。

[0144] 涂层可以结合无机材料,与有机或聚合材料的组合,例如,无机/聚合物共混物,如二氧化硅-丙烯酸酯共混物材料。

[0145] 涂层可以包含聚合物材料,其可以是饱和或不饱和烃聚合物,或者可以结合一个或多个杂原子(例如O、S、N、卤素)或含有杂原子的官能团(例如羰基、氰基、醚、环氧基、酰胺等)。

[0146] 优选的聚合物涂层材料的实例包括丙烯酸酯聚合物(例如聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸辛酯、烷基氰基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯等)、环氧化物(例如,EPOTEK 301A和B热固化环氧树脂、EPOTEK OG112-4一锅法UV固化环氧树脂,或EX0135 A和B热固化环氧树脂)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯、聚硫醚、聚丙烯腈(polyacrylonitrils)、聚二烯烃、聚苯乙烯聚丁二烯共聚物(Kratons)、二萘嵌苯(pyrelenes)、聚-对-二甲苯基(帕利灵)、聚醚醚酮(PEEK)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚二乙烯基苯、聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚异丁烯(丁基橡胶)、聚异戊二烯、和纤维素衍生物(甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素苯二甲酸酯、硝基纤维素),以及它们的组合。

[0147] 此外,上述涂层可以作为印刷在透明/半透明基板上的QD磷光体墨层的顶部上的层涂敷。

[0148] 在以下实例中说明了结合了QD的使用的照明标识。在本文中包括的实例意在出于说明本发明的目的,并且本发明不限于这些。

#### [0149] 实施例1

[0150] 在图3中示出了标识的一个实施方案。这种照明标识利用远程磷光体结构制造。使用一种或多种QD墨水301以在基板上形成图案。将一种或多种QD墨水印刷至适合的介质如玻璃基板302上,和/或包封在其中。QD印刷的基板302,连同漫射器板303和一次背光源304嵌入在适合的外壳单元306中。例如,一次背光源可以是一个或多个UV或蓝色固态LED。包封的QD树脂被照明,由此激发一个或多个树脂中的QD。视纳米粒子尺寸而定,图案化的QD树脂将一次LED发射降频变换为更长的波长。从标识中发出可以与一次光混合的降频变换的光。

#### [0151] 实施例2

[0152] 在另一个实施方案中,通过独立于标识的光源将印刷的QD磷光体材料的光导远程照明。这种结构尤其适用于不需要永久发光的标识。

[0153] 可以将QD墨水直接印刷至透明/半透明基板上(玻璃、Perspex等,但不限于这些)。任选地,干燥墨水可以覆盖有氧阻隔层,如但不限于丁基橡胶,以提高QD磷光体的寿命。基板本身可以是光导,或者基板可以与光导结合,所述光导收集来自一次光源的光并且将其引导至印刷的QD磷光体。光导可以从任何方向被UV或蓝色固态LED照明:例如从正面、后面、上面、下面,或者从两侧。

[0154] 尽管已经示出和描述了本发明的具体的实施方案,它们并非意在限制本发明涵盖的内容。本领域技术人员将理解,可以在不背离如由以下权利要求在文字上和等价地涵盖的本发明的范围的情况下进行多种变化和改变。

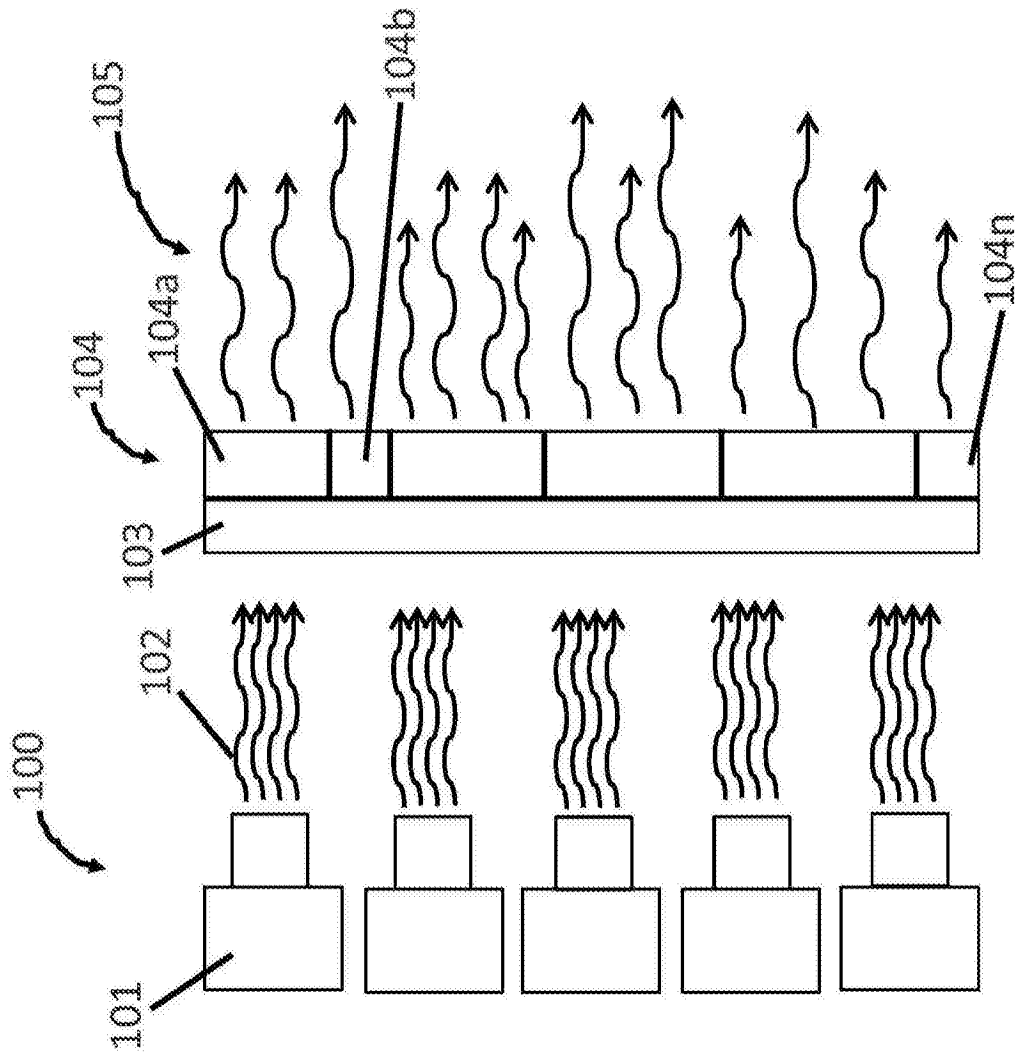


图1

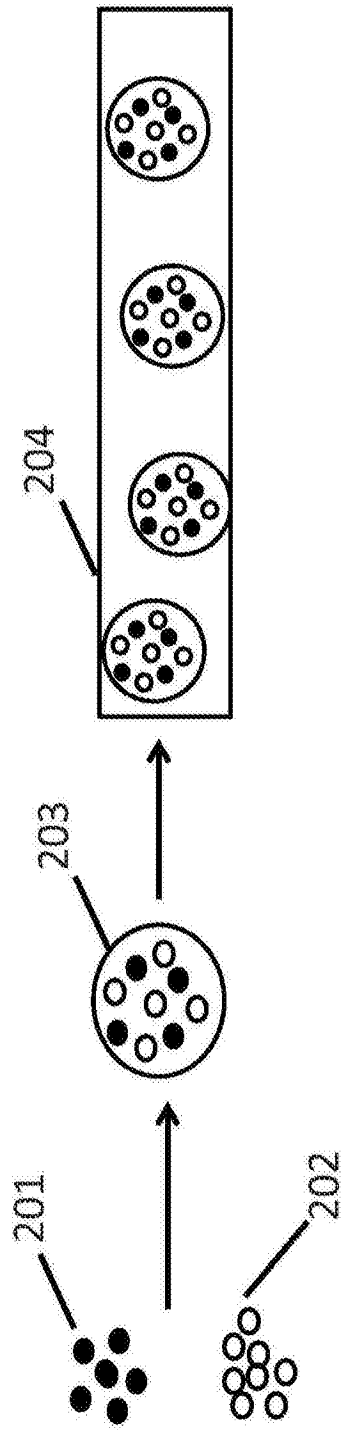


图2A

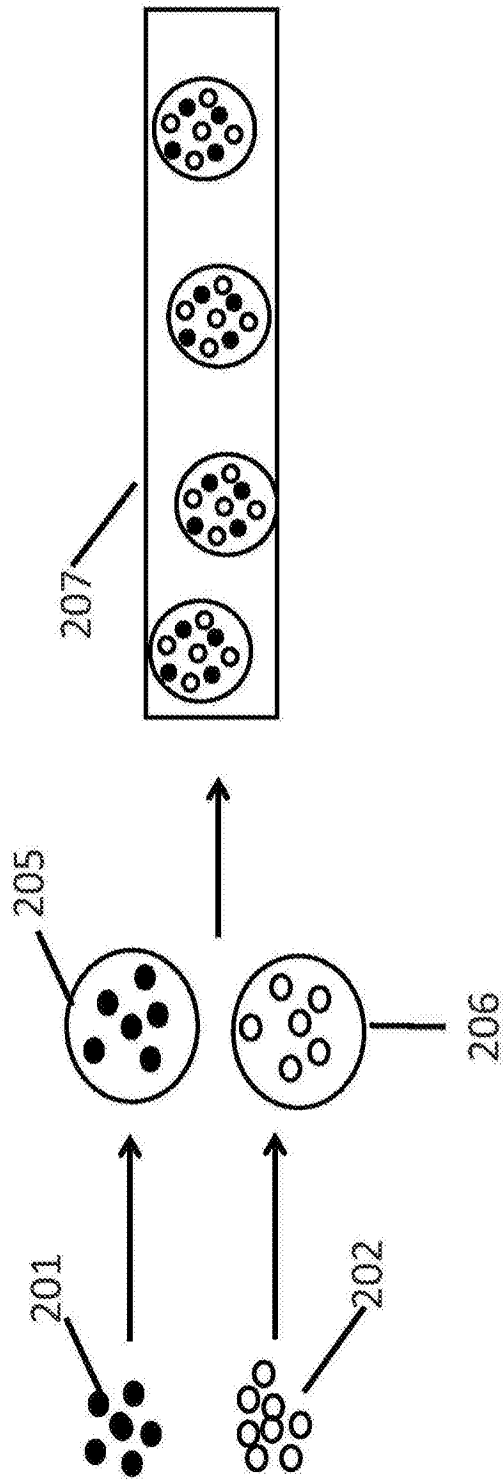


图2B

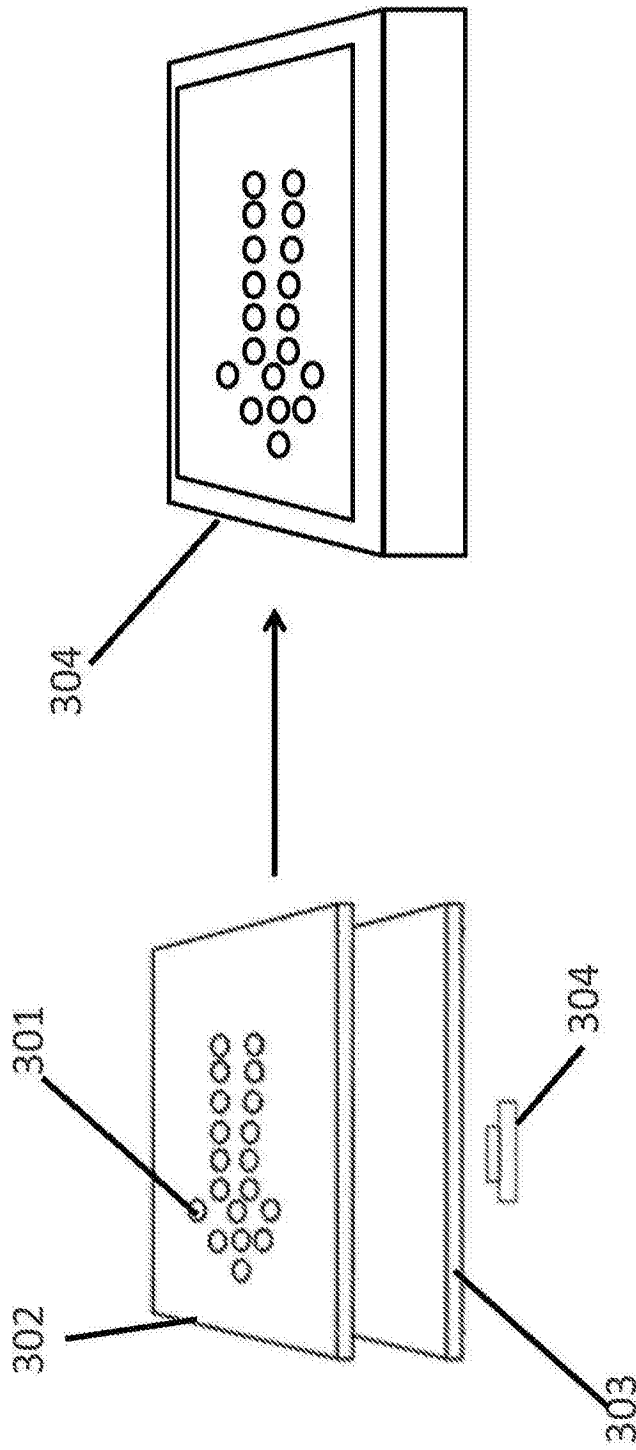


图3