

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：97129037

※ 申請日期：97.7.31

※IPC 分類：C30B29/40 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米粒子

NANOPARTICLES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商納諾柯技術有限公司

NANOCO TECHNOLOGIES LIMITED

代表人：(中文/英文)

麥克 艾德爾曼

EDELMAN, MICHAEL

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國曼徹斯特市格拉頓街46號

46 GRAFTON STREET, MANCHESTER, M13 9NT,

UNITED KINGDOM

國 籍：(中文/英文)

英國 U.K.

三、發明人：（共 3 人）

姓 名：（中文/英文）

1. 耐吉 皮凱特
PICKETT, NIGEL
2. 馬修 史帝芬 丹尼爾斯
DANIELS, STEVEN MATTHEW
3. 伊拉納 慕奇塔克
MUSHTAQ, IMRANA

國 籍：（中文/英文）

1. 英國 U.K.
2. 英國 U.K.
3. 英國 U.K.

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. 英國；2007年07月31日；0714865.3

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。

五、中文發明摘要：

一種奈米粒子，其包含合併有來自週期表之第12族及第16族之離子的分子叢集化合物，及一提供於該分子叢集化合物上之核心半導體材料，其中該核心半導體材料合併來自週期表之第13族及第15族之離子。

六、英文發明摘要：

A nanoparticle comprised of a molecular cluster compound incorporating ions from groups 12 and 16 of the periodic table, and a core semiconductor material provided on said molecular cluster compound, wherein the core semiconductor material incorporates ions from groups 13 and 15 of the periodic table.

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：

(無元件符號說明)

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半導體奈米粒子。

【先前技術】

對製備及表徵由尺寸為(例如)2-50 nm範圍內之粒子(常稱作'量子點'或奈米晶體)組成之化合物半導體有大量興趣。此等研究主要由於此等材料之尺寸可調節電子特性而發生，其可被利用於諸如光學或電子設備之商業應用以及其它應用，例如生物標記、太陽電池、催化劑、生物成像、發光二極體、一般空間照明及電致發光及光致發光顯示器以及許多新型及新興應用。

研究最多之半導體材料為硫屬化物II-VI(亦即，第12族-第16族)材料，諸如ZnS、ZnSe、CdS、CdSe及CdTe。最引人注意的是，CdSe由於其在光譜之可見光區上的光學調節能力而被廣泛研究。儘管文獻中出現一些較早實例，但是最近自"由下而上"技術開發出可再現方法，藉此使用"濕"化學程序來一個原子接一個原子地製備粒子。

兩個基本因素(兩者均關於個別半導體奈米粒子之尺寸)為造成此等粒子之唯一特性之原因。第一因素為大表面積/體積比：隨著粒子變小，表面原子數目與內部原子數目之比率增加。此導致表面特性在材料之全部特性中起重要作用。第二因素為，在半導體奈米粒子中，材料之電子特性隨尺寸而變化，此外，隨著粒子尺寸減小，能帶隙因為量子限制效應而變大。此效應為引起離散能級之"盒中電子"

之限制的結果(其與在原子及分子中所觀察到之彼等類似)，而不是相應主體半導體材料中之連續頻帶。因此，對於半導體奈米粒子，因為物理參數，由具有大於第一激子躍遷之能量的電磁輻射(光子)之吸收作用產生之"電子-電洞"比相應粗晶質材料中的更加靠近，所以不可忽略庫侖作用。此導致窄頻寬發射，其取決於粒子尺寸及組合物。因此，量子點比相應粗晶質材料具有更高動能且因此第一激子躍遷(能帶隙)能量增加且粒子直徑減小。

由於疵點處發生之電子-電洞再結合及位於奈米粒子表面上之懸鍵(其導致非輻射電子-電洞再結合)，單一核心半導體奈米粒子(其由單一半導體材料連同外部有機鈍化層組成)可具有相對低的量子效率。

一種消除疵點及懸鍵之方法為生長第二無機材料，其具有較寬能帶隙及與核心粒子上磊晶生長之核心材料具有較小晶格失配，以產生"核-殼"粒子。核-殼粒子將核心中限制之任何載體與表面狀態分離，否則其將充當非輻射再結合中心。一個實例為生長於CdSe核心之表面上的ZnS以提供CdSe/ZnS核心/殼奈米粒子。

另一方法為製備核心/多殼結構，其中"電子-電洞"對完全限制於單一殼層，諸如量子點-量子井結構。此處，核心為寬頻帶材料，後接較窄頻帶材料之薄殼，且被另一寬頻帶層覆蓋，諸如在核心奈米晶體表面上使用Hg取代Cd以沈積少量HgS單層而生長的CdS/HgS/CdS。所得結構展示HgS層中光激勵載體之明顯限制。

關於任何核心、核-殼或核-多殼奈米粒子中之最終無機表面原子之配位為不完全的，高反應性非完全配位原子"懸鍵"於粒子表面上，其可導致粒子黏聚。藉由使用保護有機基團鈍化(覆蓋)"赤裸"表面原子來克服此問題。

有機材料或外鞘材料之最外層(封端劑)幫助抑制粒子聚集且亦進一步保護奈米粒子免受其周圍化學環境影響，並且亦提供對其它無機、有機或生物材料之化學鍵聯之方法。在許多情況中，封端劑為溶劑(奈米粒子之製備於此溶劑中執行)，且由路易斯鹼化合物或稀釋在惰性溶劑(諸如烴)中之路易斯鹼化合物組成，藉此存在能夠供體類型配位至奈米粒子之表面之孤電子對。

關於高品質半導體奈米粒子之合成之重要問題為粒子均一性、尺寸分布、量子效率及其於商業應用中之長期化學性及耐光性。早期方法應用習知膠狀水溶液化學，較新近方法涉及使用有機金屬化合物的奈米晶粒之動力控制沈澱。大部分較新近方法基於由Murray、Norris及Bawendi¹所描述之原始的"成核與生長"方法，但使用不同於原始使用的有機金屬化合物的前驅物之其它前驅物，諸如氧化物(例如，CdO)、碳酸鹽(例如， MCO_3)、醋酸鹽(例如， $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$)及乙醯基丙酮酸鹽(例如， $\text{M}[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{C}-)\text{CH}_3]_2$)，其中，舉例而言， $\text{M}=\text{Cd}$ 或 Zn 。

Murray等人最初使用金屬烷基(R_2M)(其中 $\text{M}=\text{Cd}$ 、 Zn 、 Te ； $\text{R}=\text{Me}$ 、 Et)及溶解於三-正辛基膦(TOP)中之三-正辛基膦硫化物/硒化物(TOPS/Se)之有機金屬溶液。視所生產之

材料而定，在 120-400°C 之溫度範圍下將此等前驅物溶液注入熱三-正辛基磷氧化物 (TOPO)。此產生 II-VI 材料之經 TOPO 塗覆/覆蓋之半導體奈米粒子。粒子之尺寸由溫度、封端劑、所使用前驅物之濃度及合成所經歷之時間控制，較高溫度、較高前驅物濃度及較長反應時間下可獲得較大粒子。此有機金屬方法具有優於其它合成方法之優點，包括較大單分散性及高粒子結晶性。如前所提及，此方法之許多變化已出現於文獻中，其通常在單分散性及量子產率方面提供高品質核心及核-殼奈米粒子。

亦證明單源前驅物在 II-VI 之半導體奈米粒子材料及其它化合物半導體奈米粒子之製備中為有用的。雙(二烷基二硫基-/二硒基-胺甲鹽基)鎘(II)/鋅(II)化合物、 $M(E_2CNR_2)_2$ (其中 $M=Zn$ 或 Cd ， $E=S$ 或 Se 且 $R=$ 烷基)已被用於類似'一鍋法'合成程序中，其包含在三-正辛基磷 (TOP) 中溶解前驅物，接著在高於 200°C 時將其快速注入熱三-正辛基磷氧化物/三-正辛基磷 (TOPO/TOP)。

基本所有上述程序依賴於高溫粒子凝核，接著粒子在較低溫度下生長之原理。此外，為提供 2-10 nm 範圍內之奈米粒子之經單分散之系集，必須將奈米粒子凝核與奈米粒子生長適當分離。藉由將一個或兩個前驅物之較冷溶液快速注入較熱配位溶劑(含有其它前驅物，若在其他情況下不存在)來達成此目的，該較熱配位溶劑起始粒子凝核。注入後，突然添加之較冷溶液隨後降低反應溫度(所添加溶液之體積通常為全部溶液之約 1/3)且抑制進一步凝核。

粒子生長(視所使用前驅物而定，為表面催化過程或經由 Ostwald 熟化)在較低溫度下繼續發生且因此分離凝核及生長，此產生狹窄的奈米粒子尺寸分布。此方法在小規模合成中作用較好，小規模合成中一溶液可被快速添加至另一溶液且同時在整個反應中保持合理均勻溫度。然而，對於商業應用所需之較大製備規模，其中需要將大量溶液快速注入另一溶液中，反應物混和物內能夠出現顯著溫度差，此溫度差隨後可導致不可接受之大粒子尺寸分布。

Cooney 及合作者使用 II-VI 分子叢集 $[\text{S}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{16}][\text{Me}_3\text{NH}]_4$ 以生產 CdS 之 II-VI 奈米粒子，其亦包含藉由碘來氧化表面覆蓋 SPh⁻ 配位子。此製備方法包含將多數 II-VI 叢集分裂為離子，此等離子被剩餘 II-VI $[\text{S}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{16}]^{4-}$ 叢集消耗，此等剩餘 II-VI $[\text{S}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{16}]^{4-}$ 叢集隨後生長為 CdS 之 II-VI 奈米粒子。

Strouse 及合作者使用類似合成方法，該方法使用 II-VI 叢集以生長 II-VI 奈米粒子，但使用熱解(熱離)而不是化學劑來起始粒子生長。此外，單源前驅物 $[\text{M}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{16}][\text{X}]_4$ 其中 $\text{X}=\text{Li}^+$ 或 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ 且 $\text{M}=\text{Cd}$ 或 Zn 被熱解，藉此發生一些叢集之分裂，接著粒子藉由捕獲自由 M 及 Se 離子而生長，或僅藉由叢集聚集在一起而生長，以最初形成較大叢集，接著為小奈米粒子，且最終為較大奈米粒子。

Cooney² 方法及 Strouse³ 方法均使用分子叢集來生長奈米粒子，但藉由一些叢集之分裂或叢集聚集而使用來自叢集之離子以生長較大奈米粒子。此兩種情況均不使用單獨奈米

粒子前驅物化合物以提供在原始分子叢集上生長較大奈米粒子所需之離子。此外，Cooney²方法或Strouse³方法均未在最終奈米粒子中保留原始個體分子叢集之結構完整性。此外，可發現此等方法均限於使用II-VI叢集形成II-VI奈米粒子，此為此等方法限於使用分子叢集之材料以建立較大奈米粒子之事實之必然結果。因此Cooney²及Strouse³工作在藉由使用其方法可生產之可能材料之範圍方面受到限制。

申請人之經公開之國際專利申請案PCT/GB2005/001611及PCT/GB2006/004003描述生產大量高品質單分散量子點之方法，其克服許多與較早期小規模方法相關聯之問題。在各種條件下在分子叢集化合物存在之情況下提供化學前驅物，在該等條件中分子叢集之完整性可得到保持且因此擔當明確的預製晶種或模板以提供凝核中心，該等凝核中心與化學前驅物反應以充分大規模地生產高品質奈米粒子以用於工業應用。

PCT/GB2005/001611及PCT/GB2006/004003中所描述方法之重要辨別特徵為在有分子叢集化合物存在的情況下實現前驅組合物至奈米粒子之轉化，此分子叢集化合物在奈米粒子生長中始終保留其結構完整性。叢集化合物之相同分子擔當晶種或凝核點，在其上起始奈米粒子生長。藉此，因為分子叢集已在系統中提供適當之明確凝核位點，所以無需高溫凝核步驟來起始奈米粒子生長。叢集化合物之分子擔當模板以指導奈米粒子生長。'分子叢集'為術

語，其在相關技術領域被廣泛理解，但出於明確性之緣故，在本文中其應被理解為關於3或3個以上金屬原子及其相關聯配位子之具有充分明確之化學結構之叢集，使得叢集化合物之所有分子擁有相同之相對分子式。因此分子叢集彼此相同，就如同一個H₂O分子與另一個H₂O分子相同一樣。藉由提供比較早期方法中使用之凝核位點更加明確之凝核位點，使用分子叢集化合物可提供基本上單分散的奈米粒子群。此方法之另一顯著優點為其可更簡易地擴大規模。生產適當分子叢集化合物之方法為此項技術中已知，可在劍橋晶體學資料中心(Cambridge Crystallographic Data Centre)(www.ccdc.ca.ac.uk)尋找其實例。

自先前論述中可瞭解，迄今已被廣泛研究之奈米材料中之許多材料合併有鎘離子。然而，存在與使用鎘及諸如汞及鉛基材料之其它重金屬相關聯之許多環境問題，所以需要開發無鎘奈米粒子材料。詳言之，需要生產無鎘量子點，其展示與當前鎘基材料類似之單分散性及尺寸可調之光致發光光譜。商業需求亦要求應儘可能低成本地大規模高產量生產此等材料。

【發明內容】

本發明之一目的在於解決用於奈米粒子材料之生產的先前技術方法中固有之一或多個問題。另一目的在於提供新型無鎘奈米粒子材料，其滿足一或多個上述之商業需求。

本發明係關於III-V奈米粒子，其生長於(且藉此合併)II-VI分子叢集上。本發明之第一態樣提供一種奈米粒子，其

包含合併有來自週期表之第12族及第16族之離子的分子叢集化合物，及一提供於該分子叢集化合物上之核心半導體材料，其中該核心半導體材料合併來自週期表之第13族及第15族之離子。

本發明之第二態樣提供一種用於生產奈米粒子的方法，該奈米粒子包含合併有來自週期表之第12族及第16族之離子的分子叢集化合物，且在該分子叢集化合物上提供的核心半導體材料，該核心半導體材料合併有來自週期表之第13族及第15族之離子，該方法包含在合併有來自週期表之第12族及第16族之離子的分子叢集化合物存在之情況下，在允許奈米粒子核心材料加種晶及生長的條件下，實現包含含有分別來自週期表之第13族及第15族之離子之第一及第二核心前驅物質之奈米粒子核心前驅組合物至奈米粒子核心材料之轉化。

因此本發明提供可相對低成本大規模生產III-V奈米粒子之方法。

分子叢集化合物與核心半導體材料較佳具有相容之晶相，其允許該核心半導體材料在該分子叢集化合物上生長。最佳為分子叢集化合物與核心半導體材料具有相同之晶相。在下述實例中，使用硫化鋅叢集以生長磷化銦核心半導體奈米粒子。儘管發明者不希望受任何特定理論限制，但假設可能獲得ZnS叢集/InP核心奈米粒子之原因可被歸因於ZnS叢集及InP核心材料均擁有六方晶相之事實，因此其彼此相容且促進InP層在ZnS叢集上之生長。

儘管已預測合併有一種類型材料之叢集及生長於該叢集上之不同類型材料之核心之奈米粒子將展示低量子產率，但令人驚奇地發現根據本發明之第一態樣之奈米粒子展示範圍約為20%至60%之相對高量子效率且在進一步製備後處理後高達90%。此外，已測定可藉由使用氟化氫清洗奈米粒子表面及/或在核心半導體材料(諸如II-VI材料(例如ZnS))上生長另外一或多個半導體材料層來進一步改良量子產率。

分子叢集化合物較佳合併有鋅離子。在本發明之第一態樣之奈米粒子之較佳實施例中，分子叢集化合物合併有第16族離子，其選自由下列各物組成之群：硫離子、硒離子及碲離子。

核心半導體材料較佳合併有第13族離子，其選自由下列各物組成之群：鋁離子、鎵離子及銦離子。核心半導體材料可合併有第15族離子，其選自由下列各物組成之群：氮離子、砷離子及銻離子。

在較佳實施例中，本發明之第一態樣之奈米粒子包含第一層，該第一層包含提供於該奈米粒子核心上之第一半導體材料。可選擇任何適當半導體材料作為第一半導體材料，諸如(但不限於)IIA-VIB材料、IIB-VIB材料、II-V材料、III-V材料、III-IV材料、III-VI材料、IV-VI材料或合併有過渡金屬元素或d-區塊元素之材料。第一半導體材料較佳合併有來自週期表之第12族之離子，諸如鋅離子。第一半導體材料可合併有來自週期表之第16族之離子，諸如

硫離子、硒離子及碲離子。

奈米粒子可包含第二層，該第二層包含提供於該第一層上之第二半導體材料。視情況，可在第二層上提供更多的半導體材料層或殼。可自任何適當之半導體材料形成第二及任何後繼層，諸如(但不限於)IIA-VIB材料、IIB-VIB材料、II-V材料、III-V材料、III-IV材料、III-VI材料、IV-VI材料或合併有過渡金屬元素或d-區塊元素之材料。

在用於生產根據本發明之第一態樣之奈米粒子的較佳方法中，在奈米粒子前驅物存在的情況下將種晶II-VI分子叢集置於溶劑(配位或非配位)中以起始粒子生長。將種晶分子叢集用作模板以自存在於反應溶液內之其它前驅物起始粒子生長。被用作種晶劑之分子叢集可為經預製的或在擔當種晶劑之前原位生產。在反應過程開始處，一些前驅物可(或可不)與分子叢集一起存在，然而，隨著反應進行及溫度增加，可週期性地以逐滴溶液或固體添加額外量之前驅物至反應。

本方法係關於奈米粒子前驅組合物至所要奈米粒子之轉化。適當前驅物包括單源前驅物，其中兩或兩種以上離子被併入生長中之奈米粒子，或多源前驅物，其中兩或兩種以上單獨前驅物(各自含有至少一種離子)將被包括於生長中之奈米粒子。可在奈米粒子生長開始前添加形成最終所要產率之奈米粒子所需要的總量的前驅組合物，或者，可在整個反應中階段性添加前驅組合物。

可在任何適當之溶劑中進行前驅物至奈米粒子材料之轉

化。應瞭解，保持叢集化合物之分子之完整性為重要的。因此，當叢集化合物及奈米粒子前驅物被引入溶劑時，溶劑之溫度必須足夠高以確保良好溶解及叢集化合物之混合(本化合物無須完全溶解，但完全溶解是理想的)，但不應過高以致破壞叢集化合物分子之完整性。一旦叢集化合物及前驅組合物足夠良好地溶解入溶劑中，將因此形成之溶液之溫度增加至一溫度，或溫度範圍，其足夠高以起始奈米粒子生長，但不會過高以致損害叢集化合物分子之完整性。隨著溫度增加，將另外量的前驅物以逐滴或固體形式添加至反應。接著可在所要求長時間內將溶液溫度保持在此溫度或此溫度範圍內以形成擁有所要特性之奈米粒子。

可使用廣泛範圍之適當溶劑。所使用之特定溶劑通常至少部分視反應物質之性質(亦即，奈米粒子前驅物及/或叢集化合物，及/或將形成之奈米粒子之類型)而定。典型溶劑包括路易斯鹼型配位溶劑，諸如膦(例如 TOP)，氧化膦(例如 TOPO)、胺(例如 HDA)、諸如正辛硫醇之硫醇，或非配位有機溶劑，例如烷烴及烯烴。若使用非配位溶劑，則將通常在另一配位劑存在之情況下使用以擔當封端劑，原因如下：

若形成之奈米粒子意欲用作量子點，則覆蓋為未完全配位之"懸鍵"的表面原子以最小化非輻射電子-電洞再結合及抑制粒子黏聚(其可降低量子效率或形成奈米粒子之聚集體)為重要的。已知許多不同之配位溶劑，其亦可擔當封端劑或鈍化劑，例如(但不限於此等封端劑)，TOP、

TOPO、HAD或諸如肉豆蔻酸(十四酸)之長鏈有機酸、長鏈胺、官能化PEG鏈。若選擇之溶劑無法擔當封端劑，則可在奈米粒子生長期間將任何理想封端劑添加至反應混和物。此等封端劑通常為路易斯鹼，包括磷類(三辛基磷、三酚磷、第三丁基磷)、磷氧化物(三辛基磷氧化物)、烷基磷酸、烷基胺(六癸基胺、辛基胺)、芳香基-胺、吡啶、正辛硫醇、長鏈脂肪酸及噻吩之單或多齒配位體，但可使用廣泛範圍之其它劑，諸如在奈米粒子周圍形成保護外鞘之油酸及有機聚合物。

量子點之最外層(封端劑)亦可由處理額外官能基之經配位之配位體組成，該等官能基可被用作至其它無機、有機或生物材料之化學鍵，藉此官能基背向量子點表面且能夠與其它可用分子鍵結/反應，諸如(但不限於)第一胺、第二胺、醇類、羧酸、疊氮化合物、羥基。量子點之最外層(封端劑)亦可由處理官能基之經配位之配位體組成，該官能基為可聚合的且可被用以在粒子周圍形成聚合物。

最外層(封端劑)亦可由有機單元組成，該等有機單元直接鍵接至最外無機層且亦能夠擁有官能基，未鍵接至粒子表面，可被用以在粒子周圍形成聚合物，或用於進一步反應。

關於形成本發明之第二態樣之方法，分子叢集化合物較佳合併有鋅離子。分子叢集化合物較佳合併有第16族離子，其選自由下列各物組成之群：硫離子、硒離子及碲離子。

第一及第二核心前驅物質可為該核心前驅組合物中含有之單獨實體。在該種狀況下，可從選自由下列各物組成之群之源得到核心半導體材料之第13族離子：III-磷、III-(TMS)₃、III-(烷基)、III-(芳香基)、III-(肉豆蔻酸鹽)₃、III-(醋酸鹽)₃、III-(肉豆蔻酸鹽)(醋酸鹽)₂、III-(肉豆蔻酸鹽)₂(醋酸鹽)及III-(III)乙醯基丙酮酸鹽。可從有機金屬化合物、配位化合物、無機鹽及/或元素源得到核心半導體材料之第13族離子。此外，可從有機金屬化合物、配位化合物、無機鹽及/或元素源得到核心半導體材料之第15族離子。

第一及第二核心前驅物質可被化合為該核心前驅組合物中含有之單一實體。

該方法可進一步包含形成第一層，該第一層包含奈米粒子核心材料上之第一半導體材料。第一半導體材料之第一層之形成較佳包含實現第一材料前驅組合物至該第一材料之轉化。第一材料前驅組合物較佳包含將被合併入包含第一材料之層之第三離子及第四離子。第三離子及第四離子可為第一材料前驅組合物中含有之單獨實體或可化合為第一材料前驅組合物中含有之單一實體。

較佳為在第一半導體材料之第一層形成前將奈米粒子核心材料曝露於氟化氫。如下文實例中更詳細描述，使用包含氟化氫之溶液蝕刻奈米粒子核心之表面可增加奈米粒子之量子效率。

本發明係關於使用II-VI分子叢集生產的III-V奈米粒

子，藉此與小奈米粒子之系集(其固有地缺乏分子叢集之無名性質)相比較，叢集為明確的相同之分子實體。因為只有少數已知之III-V分子叢集，所以使用II-VI分子叢集代替III-V叢集，III-V分子叢集難於製備且通常對空氣及濕氣敏感，然而存在可藉由簡易程序製備的許多II-VI分子叢集，其多數不對空氣及濕氣敏感。可在許多II-VI分子叢集上接種III-V粒子，且因此現首次瞭解到不要求使用III-V分子叢集生長III-V奈米粒子或其無優勢。藉由使用分子叢集，不再需要如生產III-V量子點之習知方法中之高溫凝核步驟，此意謂大規模合成為可能的。

此外，使用諸如 $[\text{HNEt}_3]_4[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ 之II-VI分子叢集接種諸如InP及GaP量子點及其合金之III-V奈米粒子之生長為可能的。在添加或原位形成II-VI分子叢集後，添加且消耗III及V離子之分子源("分子原料")以促進粒子生長。可將此等分子源週期性添加至反應溶液以在維持自由離子濃度的同時將自由離子之濃度保持在最低以抑制Ostwald's熟化及奈米粒子尺寸範圍之分散發生。

可藉由加熱(熱解)或溶熱法來起始奈米粒子生長。本文中所用之術語"溶熱"係指加熱反應溶液以起始及保持粒子生長且意欲涵蓋有時亦被稱作水熱、溶液熱解及熱離之方法。亦可藉由改變反應條件來完成粒子製備，諸如添加鹼或酸、提高壓力(亦即，使用大於大氣壓之壓力)、施加電磁輻射(諸如微波輻射)或熟習此項技術者已知之許多其它方法中之任一者。

製備 III-V 半導體量子點之條件

原料

分子原料可為單源前驅物之形式，藉此待生長奈米粒子中所有所要求之元素存在於各自含有待生長奈米粒子內所要求之一或多個元素/離子之單一化合物前驅物或前驅物之組合中。此等原料可在反應開始時添加或在整個粒子生長反應中週期性添加。此原料可為液體、溶液、固體、漿料或氣體形式。

晶種叢集之原位形成

可在反應前預製將被用作晶種模板之叢集且在反應過程開始時將其添加至反應溶液，或在添加用於奈米粒子生長之前驅物前在反應溶液中原位形成。

將製備系統之類型

半導體核心材料

本發明針對 III-V 奈米粒子材料及其合金之製備且包括又稱作量子點或奈米晶體之化合物半導體粒子，其尺寸通常在 2-100 nm 範圍內且包括奈米粒子核心材料，該奈米粒子核心材料包含：

包括來自週期表之第 13 族(III)之第一元素及來自週期表之第 15 族(V)之第二元素之 III-V 材料，以及三元、四元及經摻雜之材料。

奈米粒子核心材料之較佳實例包括(但不限於)：BP、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN 及 BN。

屬於本發明之第一態樣之奈米粒子不但包括合併有III及V離子之二元相位材料，而且包括分別合併有除存在之III及V離子外的一或兩種其它類型離子之三元及四元相奈米粒子。應瞭解，三元相奈米粒子由三組份材料組成且四元相奈米粒子由四組份材料組成。

經摻雜之奈米粒子係指進一步合併有包含一或多個主族或稀土元素(最通常為過渡金屬或稀土元素，諸如(但不限於) Mn^+ 或 Cu^{2+})之摻雜劑之上述類型奈米粒子。

外部無機殼

使用於在核心III-V奈米粒子上生長之任何殼或後繼若干殼上之材料在大多數情況下將為與核心材料晶格類型類似之材料，亦即，具有與核心材料匹配之閉合晶格使得其可磊晶生長於核心上，但無須限於具有此相容性之材料。然而，若兩材料(核心與殼)不相容，則可在核心外部首先生長緩衝層(介於半導體核心與半導體殼之間)。生長於核心上之任何緩衝層或殼層之材料可包括包含以下各物之材料：

IIA-VIB (2-16)材料，合併有來自週期表之第2族之第一元素及來自週期表之第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料以及經摻雜之材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： MgS 、 MgSe 、 MgTe 、 CaS 、 CaSe 、 CaTe 、 SrS 、 SrSe 、 SrTe 。

IIB-VIB (12-16)材料，合併有來自週期表之第12族之第一元素及來自週期表之第16族之第二元素且亦包括三元及

四元材料以及經摻雜之材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 。

II-V材料，合併有來自週期表之第12族之第一元素及來自週期表之第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料以及經摻雜之材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： Zn_3P_2 、 Zn_3As_2 、 Cd_3P_2 、 Cd_3As_2 、 Cd_3N_2 、 Zn_3N_2 。

III-V材料，合併有來自週期表之第13族之第一元素及來自週期表之第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料以及經摻雜之材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： BP 、 AlP 、 AlAs 、 AlSb 、 GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb 、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 、 AlN 、 BN 。

III-IV材料，合併有來自週期表之第13族之第一元素及來自週期表之第14族之第二元素且亦包括三元及四元材料以及經摻雜之材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： B_4C 、 Al_4C_3 、 Ga_4C 。

III-VI材料，合併有來自週期表之第13族之第一元素及來自週期表之第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2Te_3 。

IV-VI材料，合併有來自週期表之第14族之第一元素及來自週期表之第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料以及經摻雜之材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 Sb_2Te_3 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 。

奈米粒子材料，合併有來自週期表之過渡金屬中任何族之第一元素及來自週期表之d-區塊元素之任何族之第二元素且亦包括三元及四元材料以及經摻雜之材料。奈米粒子材料包括(但不限於)： NiS 、 CrS 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 。

奈米粒子形狀

奈米粒子之形狀不限於球形且可為任何所要之形狀，舉例而言，棒形、球形、圓盤形、四角形或星形。可藉由在反應粒子生長過程中添加化合物來實現對奈米粒子形狀之控制，此化合物將優先結合至生長中粒子之特定晶格面且隨後在特定方向抑制或減緩粒子生長。可被添加以實現此效應之化合物之非限制性實例包括：膦酸(n-四癸基膦酸、己基膦酸、1-癸烷磺酸、12-羥基十二烷酸、n-十八基膦酸)。

製備程序之簡要描述

本發明意欲提供大體上純的單分散奈米晶體粒子，其可藉由諸如配位有機層之封端劑而相對於粒子聚集或周圍化學環境穩定。表示此等奈米粒子之適當之化學式為 ME_nL_y 其中M=第III族元素，E=第V族元素，L=配位體(例如配位有機層/封端劑)，且n與y表示組份E及L之適當化學計量。

製備半導體材料之奈米粒子之第一步為使用分子叢集作為模板以自其它元素源前驅物接種奈米粒子之生長。藉由將少量將被用作模板之叢集與高沸點溶劑(其亦可為封端劑，為路易斯鹼配位化合物，諸如(但不限於)膦、氧化

膦、胺或有機酸)；或添加有諸如油酸之封端劑化合物之諸如烷(十八烯)之惰性溶劑混合來實現。隨著反應溫度增加，以逐滴(液體形式)或按固體粉末量的方式週期性添加M及E之源前驅物。接著將用於M之源及用於E之源添加至反應混和物。M及E前驅物源可為兩個單獨前驅物(一種含有M且另一種含有E)之形式或為在單分子內含有M及E兩者之單源前驅物。

接著可將能夠控制所生長之奈米粒子之形狀之其它試劑添加(或不添加)至反應。此等添加劑為化合物形式，其能夠優先結合至生長中奈米粒子之特定面(晶格面)且因此沿粒子之特定方向抑制或減緩粒子生長。可將其它元素源前驅物添加(或不添加)至反應物以生產三元、四元或經摻雜之粒子。

將分子叢集與配位化合物混合且接著以穩定速率加熱反應混和物直至在分子叢集-模板之表面上起始粒子生長。可在適當溫度下將更多量的M及E前驅物添加至反應混和物。更多的前驅物的添加可為批量添加形式，藉此在一段時間內添加固體前驅物或含有前驅物之溶液，或藉由溶液相前驅物之持續逐滴添加。因為粒子凝核與生長完全分離，本發明顯示在粒子尺寸方面之高度控制，由反應溫度及存在之前驅物之濃度來控制粒子尺寸。一旦獲得所要之粒子尺寸(如藉由原位光學探針或反應溶液之等分試樣而自反應溶液之UV及/或PL光譜確立)，可將溫度下降(或不下降)特定量且將存留之混合物退火一段時間(自10分鐘至

72小時)。

可對已形成之奈米粒子執行進一步連續處理以形成ME/NY核-殼或核-多殼粒子。可在隔離奈米粒子前或隔離奈米粒子後執行核-殼粒子製備，藉此奈米粒子與反應隔離且再溶解入新(潔淨)封端劑中(相同之封端劑化合物或不同之封端劑化合物)，因為此可得到較佳品質量子點。將用於N之源與用於Y前驅物之源(N及Y為殼或生長於ME核心量子點上之層所需要之元素)添加至反應混和物且可為兩個單獨前驅物(一種含有N且另一種含有Y)之形式或為在單分子內含有N及Y兩者之單源前驅物以形成ME/NY核-殼材料之核-殼粒子。

可使用適當元素前驅物重複此步驟直至形成所要的核-多殼材料。奈米粒子尺寸及粒子系集中之尺寸分布取決於生長時間、溫度及溶液中反應物濃度，較高溫度產生較大奈米粒子。

用於晶種之叢集之類型

本發明包括使用II-VI分子叢集，藉此與奈米粒子相比，所使用之叢集為相同分子實體，此固有地限制集合體中分子叢集之無名性質。叢集擔當"胚胎型"模板以用於奈米粒子之生長，藉此其它分子源前驅物對生長過程貢獻離子且因此叢集隨後生長為粒子。

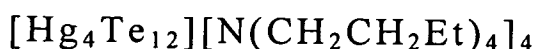
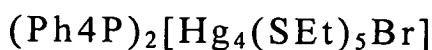
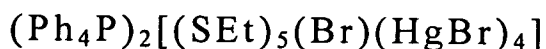
分子叢集合併來自週期表第12族之第一離子及來自週期表第16族之第二離子。

第12族之離子可選自由鋅、鎘或汞組成之群。

第16族之離子可選自由硫、硒及碲組成之群。

可使用之分子叢集之較佳實施例為(但不限於)：

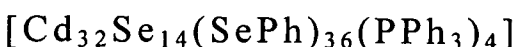
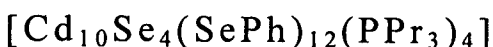
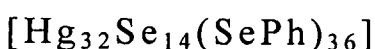
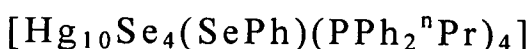
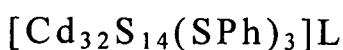
IIB-VIB



IIB-VIB

● $[RME^tBu]_5$ 其中 $M=Zn、Cd、Hg$ ； $E=S、Se、Te$ ； $R=Me、Et、Ph$

$[X]_4[E_4M_{10}(SR)_{16}]$ 其中 $M=Zn、Cd、Hg$ ； $E=S、Se、Te$ ； $X=Me_3NH^+、Li^+、Et_3NH^+$



$[M_4(SPh)_{12}]^+[X]_2^-$ 其中 $M=Zn、Cd、Hg$ ； $X=Me_4N^+、Li^+$



$[MeMEiPr]$ 其中 $M=Zn、Cd、Hg$ ； $E=S、Se、Te$

$[RCdSR']_5$ 其中 $R=O(ClO_3)$ 、 $R'=PPh_3、^iPr$

$[Cd_{10}E_4(E'Ph)_{12}(PR_3)_4]$ 其中 $E=Te、Se、S$ 且獨立地 $E'=Te、Se、S$



$[M_4Te_{12}]^{4-}$ 其中 $M=Cd、Hg$

$[Ph_{12}M_{18}Cd_{10}(PEt_3)_3]$ 其中 $M=Te、Se$

用於無機核心之前驅物

III離子源

III-膦、III-(TMS)₃、III-(烷基)、III-(芳香基)、III-(肉豆蔻酸鹽)₃、III-(醋酸鹽)₃、III-(肉豆蔻酸鹽)(醋酸鹽)₂、III-(肉豆蔻酸鹽)₂(醋酸鹽)、III-(III)乙醯基丙酮酸鹽。

有機金屬化合物，諸如(但不限於)MR₃其中 $M=Ga、In、Al、B$ ； $R=$ 烷基或芳基，舉例而言 $AlR_3、GaR_3、InR_3$ ($R=Me、Et、^iPr$)。

配位化合物，諸如碳酸鹽， $M(CH_3COO)_3$ 其中 $M=B、Al、Ga、In$ ；β-二酮酸鹽或其衍生物，諸如乙醯基丙酮酸鹽(2,4-戊二酸鹽) $M[CH_3COOCH=C(O-)CH_3]_2$ 其中 $M=B、Al、Ga、In$ 。

無機鹽，諸如氧化物(例如 $In_2O_3、Ga_2O_3$)或硝酸鹽(例如 $Al(NO_3)_3、In(NO_3)_3、Ga(NO_3)_3$)。

元素源，諸如 $B、Al、Ga、In$ 。

V離子源

有機金屬化合物，諸如(但不限於)NR₃、PR₃、AsR₃、SbR₃($R=Me、Et、^tBu、^iBu、Pr^i、Ph$ 等)；NHR₂、PHR₂、AsHR₂、SbHR₂($R=Me、Et、^tBu、^iBu、Pr^i、Ph$ 等)；NH₂R、PH₂R、AsH₂R、SbH₂R₃($R=Me、Et、^tBu、^iBu、Pr^i、Ph$ 等)；PH₃、AsH₃； $M(NMe)_3$ $M=P、Sb、As$ ；二甲肼(Me_2NNH_2)；乙基疊氮化合物($Et-NNN$)；肼(H_2NNH_2)；

Me_3SiN_3 。

配位化合物，諸如(但不限於)碳酸鹽、 MCO_3 $\text{M}=\text{P}$ 、次碳酸鉍 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ； β -二酮酸鹽或其衍生物，諸如乙醯基丙酮酸鹽(2,4-戊二酸鹽) $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{M}$ $\text{M}=\text{Bi}$ ； $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{M}$ 。

無機鹽，諸如氧化物 P_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 ，或硝酸鹽 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。

元素源，諸如 N 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 。

● 經化合之III-V離子源-ME單源前驅物

對於包含III-V元素之化合物半導體奈米粒子，III及V離子亦可為單源前驅物之形式，藉此待使用之前驅物於單分子內含有M及E兩者。

單源前驅物可為有機金屬化合物、無機鹽或配位化合物， $(\text{M}_a\text{E}_b)\text{L}_c$ ，其中M及E為奈米粒子內所要之元素，L為封端配位體且a、b及c為表示M、E及L之適當化學計量之數目。

● 對於III-V核心半導體，單源前驅物可為(但不限於)：

對於GaN： $[(\text{Me})_2\text{GaN}(\text{H})^t\text{Bu}]_2[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ ；

對於GaP： $[\text{Ph}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_3\text{Ga}(\text{Ph})_2\text{Cl}]$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaPEt}_2]_3$ 、 $[^t\text{Bu}_2\text{GaPH}_2]_3$ 、

$[\text{Me}_2\text{GaP}(^i\text{Pr})_2]_3[^t\text{BuGaPAr}']_2$ 、 $[^t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_9]_2$ ；

對於GaAs： $\text{Ga}(\text{As}^t\text{Bu}_2)_3$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、

$[^t\text{Bu}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ；

對於GaSb： $[\text{Et}_2\text{GaSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ；

對於 InP : $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{R}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{InP}^t\text{Bu}_2]_2$ ；

對於 InSb : $[\text{Me}_2\text{InSb}^t\text{Bu}_2]_3$ 、 $[\text{Et}_2\text{InSb}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 、 $[\text{Me}_2\text{InNEt}_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{AlAs}^t\text{Bu}_2]_2$ ；

對於 AlSb : $[^t\text{Bu}_2\text{AlSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ；

對於 GaAs : $[^n\text{Bu}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{Ga}_2\text{As}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 。

用於任何外部無機殼或後繼殼(ME)之前驅物

對於由 III-V 核心及 ME_nL_m 殼 (其中 M 及 E 為殼或後繼殼層中之元素) 組成之化合物核心/殼半導體奈米粒子，可進一步將用於元素 M 之源添加至反應物，且用於元素 M 之源可由能夠向生長粒子提供 E 離子源之任何含有 E 之物質組成。

M 源

前驅物可由 (但不限於) 有機金屬化合物、無機鹽、配位化合物或元素源組成。用於第一元素之 II-VI、III-V、III-VI 或 IV-V 之實例包括 (但不限於)：

有機金屬化合物，諸如 (但不限於) MR_2 其中 $\text{M}=\text{Mg}$ 、 $\text{R}=\text{烷基或芳基}(\text{Mg}^t\text{Bu}_2)$ ； MR_2 其中 $\text{M}=\text{Zn}$ 、 Cd 、 Te ； $\text{R}=\text{烷基或芳基}(\text{Me}_2\text{Zn}$ 、 Et_2Zn 、 Me_2Cd 、 $\text{Et}_2\text{Cd})$ ； MR_3 其中 $\text{M}=\text{Ga}$ 、 In 、 Al 、 B ； $\text{R}=\text{烷基或芳基}[\text{AlR}_3$ 、 GaR_3 、 InR_3 ($\text{R}=\text{Me}$ 、 Et 、 ^iPr)]。

配位化合物，諸如 (但不限於) 碳酸鹽 MCO_3 $\text{M}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba ，[鹼式碳酸鎂 $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2$]； $\text{M}(\text{CO}_3)_2$ $\text{M}=\text{Zn}$ 、 Cd ； MCO_3 $\text{M}=\text{Pb}$ ；醋酸鹽； $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ $\text{M}=\text{Mg}$ 、 Ca 、

Sr、Ba、Zn、Cd、Hg； $M(\text{CH}_3\text{C})_3$ $M=\text{B}$ 、Al、Ga、In； β -二酮酸鹽或其衍生物，諸如乙醯基丙酮酸鹽(2,4-戊二酸鹽) $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_2$ $M=\text{Mg}$ 、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg； $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_2$ $M=\text{B}$ 、Al、Ga、In。草酸鹽 SrC_2O_4 、 CaC_2O_4 、 BaC_2O_4 、 SnC_2O_4 。

無機鹽，諸如(但不限於)氧化物 SrO 、 ZnO 、 CdO 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO_2 、 PbO_2 ；硝酸鹽 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。

元素源，諸如(但不限於) Mg 、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Sn、Pb。

E源

可進一步將用於元素E之源添加至反應且用於元素E之源可由能夠向生長粒子提供E離子源之任何含有E之物質組成。

前驅物可由(但不限於)有機金屬化合物、無機鹽、配位化合物或元素源組成。II-VI、III-V、III-VI或IV-V半導體奈米粒子中元素E之實例包括(但不限於)：

有機金屬化合物，諸如(但不限於)： NR_3 、 PR_3 、 AsR_3 、 SbR_3 ($R=\text{Me}$ 、Et、 ^tBu 、 ^iBu 、 Pr^i 、Ph等)； NHR_2 、 PHR_2 、 AsHR_2 、 SbHR_2 ($R=\text{Me}$ 、Et、 ^tBu 、 ^iBu 、 Pr^i 、Ph等)； NH_2R 、 PH_2R 、 AsH_2R 、 SbH_2R_3 ($R=\text{Me}$ 、Et、 ^tBu 、 ^iBu 、 Pr^i 、Ph等)； PH_3 、 AsH_3 ； $\text{M}(\text{NMe})_3$ $M=\text{P}$ 、Sb、As；二甲

肼 (Me_2NNH_2) ; 乙基疊氮化合物 (Et-NNN) ; 肼 (H_2NNH_2) ; Me_3SiN_3 。

MR_2 ($\text{M}=\text{S}$ 、 Se 、 Te ; $\text{R}=\text{Me}$ 、 Et 、 ^tBu 、 ^iBu 等) ; HMR ($\text{M}=\text{S}$ 、 Se 、 Te ; $\text{R}=\text{Me}$ 、 Et 、 ^tBu 、 ^iBu 、 ^iPr 、 Ph 等) ; 硫脲 $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$; $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 。

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{OOCH}_3)_2$ 。

配位化合物，諸如(但不限於)碳酸鹽， MCO_3 $\text{M}=\text{P}$ 、次碳酸鉍 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$; $\text{M}(\text{CO}_3)_2$; 醋酸鹽 $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ $\text{M}=\text{S}$ 、 Se 、 Te ; $\text{M}(\text{CH}_3\text{C})_3$ $\text{M}=\text{Sn}$ 、 Pb ; β -二酮酸鹽或其衍生物，諸如乙醯基丙酮酸鹽(2,4-戊二酸鹽) $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{M}$ ， $\text{M}=\text{Bi}$; $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{M}$ ， $\text{M}=\text{S}$ 、 Se 、 Te ; $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{M}$ ， $\text{M}=\text{Sn}$ 、 Pb ; 硫脲、硒脲 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{Se})\text{NH}_2$ 。

無機鹽，諸如(但不限於)氧化物 P_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 SO_2 、 SeO_2 、 TeO_2 、 Sn_2O 、 PbO 、 PbO_2 ; 硝酸鹽 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。

元素源 : Sn 、 Ge 、 N 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 、 S 、 Se 、 Te 、 Sn 、 Pb 。

經化合之III-V離子源-ME單源前驅物

對於式ME之化合物半導體奈米粒子殼，可由單源前驅物提供元素M及E，藉此待使用之前驅物於單一實體內含有M及E兩者。此前驅物可為有機金屬化合物、無機鹽或配位化合物， $(\text{M}_a\text{E}_b)\text{L}_c$ 其中M及E為奈米粒子內所要之元素，L為封端配位體且a、b及c為適當之化學計量值。

II-VI半導體殼(其中M為第II族離子且E為第VI族離子)之非限制性實例包括雙(二烷基二硫基-胺甲鹽基)M、式 $M(S_2CNR_2)_2$ 之(II)錯合物或相關之Se及Te化合物(其中 $M=Zn、Cd、Hg$ ； $S=S、Se、O、Te$ 且 $R=$ 烷基或芳基)、 CdS 、 $Cd[SSiMe_3]_2$ 、 $Cd(SCNHNH_2)_2Cl_2$ 、 $Cd(SOCR)_2 \cdot py$ 、 $CdSe[Cd(SePh)_2]_2$ 。

對於III-V半導體殼，ME單源前驅物之非限制性實例包括：

對於GaN： $[(Me)_2GaN(H)^tBu]_2$ 、 $[H_2GaNH_2]_3$ ；

對於GaP： $[Ph_2GaP(SiMe_3)_3Ga(Ph)_2Cl]$ 、 $[Et_2GaP(SiMe_3)_2]_2$ 、 $[Et_2GaPEt_2]_3$ 、 $[^tBu_2GaPH_2]_3[Me_2GaP(^iPr)_2]_3$ 、 $[^tBuGaPAr']_2$ 、 $[^tBu_2GaP(H)C_5H_9]_2$ ；

對於GaAs： $Ga(As^tBu_2)_3$ 、 $[Et_2GaAs(SiMe_3)_2]_2$ 、 $[^tBu_2GaAs(SiMe_3)_2]_2$ 、

對於GaSb： $[Et_2GaSb(SiMe_3)_2]_2$ ；

對於InP： $[(Me_3SiCH_2)_2InP(SiMe_3)_2]_2$ 、 $[R_2InP(SiMe_3)_2]_2$ 、 $[Me_2InP^tBu_2]_2$ ；

對於InSb： $[Me_2InSb^tBu_2]_3$ 、 $[Et_2InSb(SiMe_3)_2]_3$ 、 $[Me_2InNEt_2]_2$ 、 $[Et_2AlAs^tBu_2]_2$ ；

對於AlSb： $[^tBu_2AlSb(SiMe_3)_2]_2$ ；

對於GaAs： $[^nBu_2GaAs^tBu_2]_2$ 、 $[Me_2Ga_2As^tBu_2]_2$ 、 $[Et_2GaAs^tBu_2]_2$ 。

對於II-V半導體殼，ME單源前驅物之非限制性實例包括：

對於 Cd_3P_2 ： $[\text{MeCdP}^t\text{Bu}_2]_3$ 、 $\text{Cd}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]_2$ 、 Zn_3P_2 、 $\text{Zn}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]_2$ 。

對於IV-VI半導體殼，ME單源前驅物之非限制性實例包括：

對於 PbS ：鉛(II)二硫代胺基甲酸鹽；及

對於 PbSe ：鉛(II)硒代胺基甲酸鹽。

【實施方式】

現將參考以下非限制性實例論證本發明，且參看以下圖式：

實例

所有合成及操作都用標準Schlenk及手套箱技術在乾燥無氧氬氣或氮氣氣氛中進行。在使用之前，將所有溶劑分析分級且自適當乾燥劑蒸餾(Na/K -二苯甲酮用於 THF 、 Et_2O 、甲苯、己烷、戊烷；鎂用於甲醇、乙醇且氫化鈣用於丙酮)。將所有化學物分析分級。

在CARLO ERBA CHNS-OEA1108元素分析儀上執行元素分析。在Helios β 分光光度計上量測UV-Vis吸收光譜。使用具有380 nm之激勵波長之Fluorolog-3(FL3-22)分光光度計量測光致發光(PL)光譜，將狹縫設定為2 nm且整合時間為1 s來獲得光譜或使用Ocean Optics 2000 USB探針原位量測。使用單色 Cu-K_α 輻射在Bruker AXS D8繞射儀上執行粉末X-射線繞射(PXRD)量測，其中平坦安裝樣品且按 0.04° 步長自 10° 掃描至 70° ，計數率為2.5秒。在角度為 3° 處使用掠射角入射偵檢器，在 20° - 60° 上獲得步長均為 0.04° 的20個值，計數時間為1秒。使用Philips CM200透射式電子顯

微鏡觀察奈米粒子之形態及尺寸分布且用於X-射線螢光之能量散布分析(EDAX)。藉由在銅柵格(300篩孔, Agar Scientific公司產品)上置放一滴樣品於甲苯中之稀釋懸浮劑來製備用於TEM及EDAX之樣品。允許在室溫下乾燥過量溶劑。

一般程序

使用II-VI叢集(諸如 $[\text{HNEt}_3]_4[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$)及少量"原料"前驅物(亦即, 諸如銦(肉豆蔻酸鹽之第III族前驅物及諸如P(TMS)之第V族元素前驅物)作為原料前驅物且將其添加至含有封端劑之溶液, 接著增加溫度且將反應物攪拌一段時間, 導致開始形成III-V粒子。

如原位PL探針監控, 進一步逐滴添加該兩種原料前驅物導致量子點之PL發射最大值紅移。若在此階段進一步添加前驅物, 則無PL最大值之進一步紅移, 因此粒子不再生長。然而, 當溫度增加(5-40°C)時, PL最大值又紅移。當將更多前驅物添加至反應溶液時, PL最大值又紅移。因此, 可重複在增量增加溫度後添加前驅物之循環直至PL最大峰值在理想發射處。接著將反應物冷卻至較低溫度且允許進一步退火一段時間, 可分離合併有II-VI叢集之III-V奈米粒子。

分子叢集之選擇

因為只有少數已知之III-V分子叢集, 所以使用II-VI分子叢集代替III-V分子叢集, III-V分子叢集難於製備且通常對空氣及濕氣敏感, 然而可藉由簡易程序製備許多II-VI

分子叢集，且II-VI叢集不為空氣敏感及濕氣敏感的。因此可在II-VI分子叢集上接種III-V粒子，且現首次瞭解到使用III-V分子叢集生長III-V奈米粒子為無理由且無優勢的。

實例1：

InP 奈米粒子(紅光發射)之製備

將二-正丁基癸二酸酯(200 ml)及60℃的肉豆蔻酸(10 g)置放入圓底三頸燒瓶且使用N₂淨化，接著添加ZnS叢集[HNEt₃]₄[Zn₁₀S₄(SPh)₁₆](0.94 g)。接著將反應混和物加熱至100℃歷時30分鐘，接著使用電子注射泵以48 ml/hr之速率在15分鐘週期內添加[In₂(Ac)₃(MA)₃](0.25 M, 12 ml)。接著以相同添加速率添加(TMS)₃P(0.25 M, 12 ml)。一旦添加完成，反應溫度增加至180℃且按如下方式進一步添加[In₂(Ac)₃(MA)₃]及(TMS)₃P：添加[In₂(Ac)₃(MA)₃](16 ml)，接著(TMS)₃P(16 ml)，接著溫度增加至200℃，接著進一步添加[In₂(Ac)₃(MA)₃](10 ml)，以使粒子生長至需要的尺寸且因此得到所需要的紅區中的發射。接著將溫度於200℃保持1小時，接著降低至160℃，接著允許將反應混和物退火3天。使用乙腈來分離粒子，離心並收集粒子。粒子顯示5-60%之量子效率。

實例2：

製備在500-700 nm範圍內發射之*InP*量子點及生長ZnS殼

將二-丁基酯(100 ml)及肉豆蔻酸(10.0627 g)置放於三頸燒瓶中且在真空中70℃下除氣一小時。接著，引入氮氣且

溫度增加至 90°C。添加 ZnS 分子叢集 $[\text{Et}_3\text{NH}_4][\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ (4.7076 g) 且允許將混合物攪拌 45 分鐘。接著溫度增加至 100°C，隨後逐滴添加 $\text{In}(\text{MA})_3$ (1 M, 15 ml)，接著添加 $(\text{TMS})_3\text{P}$ (1 M, 15 ml)。允許攪拌反應混和物同時溫度增加至 140°C。在 140°C 下，進一步添加 $\text{In}(\text{MA})_3$ (1 M, 35 ml) (攪拌 5 分鐘) 及 $(\text{TMS})_3\text{P}$ (1 M, 35 ml)。溫度緩慢增加至 180°C 且進一步逐滴添加 $\text{In}(\text{MA})_3$ (1 M, 55 ml)，接著添加 $(\text{TMS})_3\text{P}$ (1 M, 40 ml)。藉由以上述方式添加前驅物，InP 之奈米粒子能夠生長且發射最大值自 520 nm 逐漸增加至 700 nm，藉此當獲得理想發射最大值時可停止反應且在此溫度下攪拌半小時。接著，溫度降低至 160°C 且將反應混和物退火至多 4 天 (在比反應溫度低 20-40°C 之間的溫度下)。此階段亦使用 UV 燈來輔助退火。

藉由使用套管技術添加經乾燥之脫氣甲醇 (約 200 ml) 來分離奈米粒子。允許沈澱物沈積且接著借助濾棒經由套管來移除甲醇。添加經乾燥之脫氣氯仿 (約 10 ml) 以清洗固體。接著在真空中將固體乾燥 1 天。此生產 5.60 g 的 InP 核心奈米粒子。元素分析：最大 PL=630 nm，FWHM=70 nm。

操作後處理

藉由使用稀 HF 酸清洗來增加上述製備之 InP 量子點之量子產率。量子點被溶解入無水脫氣氯仿 (~270 ml)。移除 50 ml 部分且置放於塑料燒瓶中，使用氮氣沖洗。使用塑料注射器，藉由向水中添加 3 ml 60% w/w HF 組成 HF 溶液且將

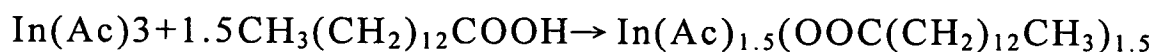
其添加至脫氣 THF (17 ml)。將 HF 經 5 小時逐滴添加至 InP 點。添加完成後，將溶液攪拌隔夜。藉由經由水中氯化鈣溶液萃取來移除過量 HF 及乾燥經蝕刻之 InP 點。將經乾燥之點再散布於 50 ml 氯仿中以備進一步使用。最大 567 nm，FWHM 60 nm。此階段核心材料之量子效率在 25-90% 範圍內。

ZnS 殼之生長

在 3 頸燒瓶中徹底乾燥 HF 蝕刻之 InP 核心粒子之 20 ml 部分。添加 1.3 g 肉豆蔻酸及 20 ml 二-正丁基癸二酸酯且除氣 30 分鐘。將溶液加熱至 200°C，接著添加 1.2 g 無水醋酸鋅且接著逐滴添加 2 ml 1 M(TMS)₂S(速率為 7.93 ml/hr)，添加完成後攪拌溶液。將溶液保持在 200°C 歷時 1 小時，接著冷卻至室溫。藉由添加 40 ml 無水脫氣甲醇來分離粒子且離心。除去清液層且將 30 ml 無水脫氣己烷添加至剩餘固體。允許將溶液沈積 5 小時且接著再離心。收集清液層且丟棄剩餘固體。PL 發射峰值 Max.=535 nm，FWHM=65 nm。此階段奈米粒子核心/殼材料之量子效率在 35-90% 範圍內。

實例 3：

肉豆蔻酸鋁 0.25 M 之製備



將肉豆蔻酸 (70.798 g, 0.3100 莫耳, 1.5 eqv)、醋酸鋁 (58.392 g, 0.200 莫耳, 1 eqv) 及癸二酸二丁酯 (626.4 ml, 568.3 g, 1.864 莫耳) 置放入 1L 圓底燒瓶中且在真空中加熱

至118℃歷時2天及1夜。建立使用冰/鹽/丙酮冷卻之預收集器，且定期檢查此及高真空溶劑收集器並消除在肉豆蔻酸銻合成期間累積的任何凍結之乙酸。

TMSP 0.25 M之製備

將Schlenk試管及注射器烘乾隔夜。接著將Schlenk試管轉移至真空管道且允許冷卻。將癸二酸二丁酯在真空中除氣且經1小時溫和加熱，接著將92.74 ml(0.294莫耳)癸二酸二丁酯轉移至氮氣氛中的Schlenk試管。在真空中轉移TMSP(7.26 ml, 0.025莫耳)且將其與癸二酸二丁酯混合。

具有綠光發射之InP量子點之製備及ZnS/ZnO殼之生長

在高真空中60℃與90℃之間的溫度下將肉豆蔻酸(140.000 g, 0.444莫耳)及癸二酸二丁酯(2800 ml)除氣歷時1小時。使用氫將系統換氣且接著立即添加[Et₃NH₄][Zn₁₀S₄(SPh)₁₆]叢集(13.16 g)。加熱反應混和物歷時15分鐘直至其達到100℃之溫度，在此階段接著將反應混和物保持在100℃歷時30分鐘。叢集未完全溶解但改為形成白色懸浮液。

第一次添加肉豆蔻酸銻(168 ml, 0.25 M)以每秒3滴之速率開始且將溫度始終保持在100℃。在肉豆蔻酸鹽溶液添加完成後，將反應混和物在100℃下攪拌5分鐘。接著以每秒2滴之速率添加TMSP(168 ml, 0.25 M)且再次仔細監控溫度。一旦添加完成，將反應混合物儘快加熱至180℃，此處應小心確保不過熱。一旦達到180℃，再次以每秒3滴之速率添加肉豆蔻酸銻(224 ml, 0.25 M)。接著將反應混合物

保持在180℃歷時30分鐘。接著允許將反應物冷卻至160℃且將溫度保持在150-160℃之間退火歷時3天。

退火後，允許將混合物冷卻至室溫，接著將其500 ml部分灌注入大燒杯中且使用乙腈沈澱。接著將經絮凝之溶液轉移至離心試管且離心直至形成離心塊。排除透明上澄液且將桔黃色沈澱物再溶解入最小量氯仿中且靜置於空氣中隔夜。

操作後處理

肉豆蔻酸中之預蝕刻

在旋轉式汽化機上移除氯仿且將固體再溶解入癸二酸二丁酯(600 ml)中。接著添加肉豆蔻酸(80 g)且將混合物加熱至140℃歷時6小時。允許冷卻混合物且按與上述相同之方式使用乙腈沈澱。

HF蝕刻

將離心塊再溶解入氯仿中(1750 ml)且將此溶液用於HF蝕刻。將溶液置放於500 W鎢電燈泡前且緩慢添加並攪拌8 ml四氫呋喃中之2 ml HF(48%)的溶液。使用光學手持探針監控溶液的光學發射光譜且該光譜伴隨強度增加而逐漸開始紅移。添加HF溶液直至所記錄之波長開始藍移，接著用空氣將HF/THF/CHCl₃吹除。於丙酮中清洗所得糊狀物，使用乙腈沈澱且接著於己烷中清洗並第二次在乙腈中沈澱。接著將沈澱物溶解入最小量癸二酸二丁酯中，除氣並使其處於氬中。

ZnS/ZnO殼之生長

將按上述形成之InP奈米粒子在室溫下除氣歷時1小時。在高真空中100°C下將羧基-PEG-甲基酯(125.82 g)除氣歷時1小時且接著允許冷卻至室溫。將醋酸鋅(34.903 g, 0.1902莫耳)及將經除氣之InP奈米粒子添加至經冷卻之醚且接著置放於真空中歷時5分鐘並使用氫淨化三次。將含有InP奈米粒子之溶液加熱至180°C，同時在120°C時迅速注入經除氣之正辛硫醇(8.3111 g, 0.0568莫耳)。將反應混合物保持在180°C歷時1小時且接著以每秒1滴之速率添加辛醇(24.93 g, 30.04 ml, 0.1914莫耳)。將反應混合物重新加熱至180°C歷時30分鐘，接著允許冷卻至室溫，然後添加己烷(350 ml)。傾析膠狀沈澱物上層且將乙腈(700 ml)添加至經傾析之溶液。接著將混合物添加至單獨漏斗且添加丙酮直至沈澱物開始絮凝。溶液自絮凝物周圍流出且離心以回收整個產物。接著將絮凝物及經離心之沈澱物溶解入經除氣之氯仿中。

實例4：

具有綠光發射之InP量子點之製備

根據實例3中描述之程序製備肉豆蔻酸銻及TMSP。

在高真空中60°C與90°C之間的溫度下將肉豆蔻酸(70.000 g, 0.222莫耳)及癸二酸二丁酯(1400 ml)除氣歷時1小時。使用氫將系統換氣且接著立即添加 $[\text{Et}_3\text{NH}_4][\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ 叢集(6.58 g)。加熱反應混合物歷時15分鐘直至其達到100°C之溫度，在此階段接著將反應混合物保持在100°C歷時30分鐘。叢集未完全溶解但改為形成白色懸浮液。

第一次添加肉豆蔻酸鉬(84 ml, 0.25 M)以每秒3滴之速率開始且將溫度始終保持在100℃。在肉豆蔻酸鹽溶液添加完成後，將反應混和物在100℃下攪拌歷時5分鐘。接著以每秒2滴之速率添加TMSP(84 ml, 0.25 M)且再次仔細監控溫度。一旦添加完成，將反應混合物儘快加熱至180℃，此處應小心確保不過熱。一旦達到180℃，再次以每秒3滴之速率添加肉豆蔻酸鉬(112 ml, 0.25 M)。接著將反應混合物保持在180℃歷時30分鐘。接著允許將反應物冷卻至160℃且將溫度保持在150-160℃之間退火歷時3天。

退火後，允許將混合物冷卻至室溫，接著將其500 ml部分灌注入大燒杯中且使用乙腈沈澱。接著將經絮凝之溶液轉移至離心試管且離心直至形成離心塊。排除透明上澄液且將桔黃色沈澱物再溶解入最小量氯仿中且靜置於空氣中隔夜。

操作後處理

肉豆蔻酸中之預蝕刻

在旋轉式汽化機上移除氯仿且將固體再溶解入癸二酸二丁酯(300 ml)中。接著添加肉豆蔻酸(40 g)且將混合物加熱至140℃歷時6小時。允許冷卻混合物且按與上述相同之方式使用乙腈沈澱。

HF蝕刻

將離心塊再溶解入氯仿中(900 ml)且將此溶液用於HF蝕刻。將溶液置放於500 W鎢電燈泡前且緩慢添加並攪拌8 ml四氫呋喃中之2 ml HF(48%)的溶液。使用光學手持探針

監控光學發射光譜且該發射光譜伴隨強度增加逐漸開始紅移。添加HF溶液直至所記錄之波長開始藍移，接著用空氣將HF/THF/CHCl₃吹除。於丙酮中清洗所得糊狀物，使用乙腈沈澱且接著於己烷中清洗並第二次在乙腈中沈澱。接著將沈澱物溶解入最小量癸二酸二丁酯中，除氣並使其處於氬中。

實例 5：

具有紅光發射之InP量子點之製備

根據先前程序製備肉豆蔻酸銅及TMSP。

在高真空中60°C與90°C之間的溫度下將肉豆蔻酸(120.000 g, 0.526莫耳)及癸二酸二丁酯(2400 ml)除氣歷時1小時。使用氬將系統換氣且接著立即添加[Et₃NH₄][Zn₁₀S₄(SPh)₁₆]叢集(11.28 g)。加熱反應混合物歷時15分鐘直至其達到100°C之溫度，在此階段接著將反應混合物保持在100°C歷時30分鐘。叢集未完全溶解但改為形成白色懸浮液。

第一次添加肉豆蔻酸銅(144 ml, 0.25 M)以每秒3滴之速率開始且將溫度始終保持在100°C。在肉豆蔻酸鹽溶液添加完成後，將反應混合物在100°C下攪拌歷時5分鐘。接著以每秒2滴之速率添加TMSP(144 ml, 0.25 M)且再次仔細監控溫度。一旦添加完成，將反應混合物儘快加熱至180°C，此處應小心確保不過熱(增加溫度的時間略多於30分鐘)。一旦達到180°C，第二次以每秒3滴之速率添加肉豆蔻酸銅(192 ml, 0.25 M)。再次將反應物保持在180°C歷時5分鐘，接著第二次以每秒2滴之速率添加TMSP(192 ml,

0.25 M)。添加完成後立即將溫度升高至200℃且再次小心以防止突增，且逐滴添加肉豆蔻酸鉬之最終部分(120 ml, 0.25 M)。將反應物保持在200℃歷時60分鐘，接著冷卻至160℃。接著在140℃與160℃之間的溫度下將反應混合物退火歷時3天。

退火後，允許將混合物冷卻至室溫，接著將其500 ml部分灌注入大燒杯中且使用乙腈沈澱(600 ml)。接著將經絮凝之溶液轉移至離心試管且以4000轉/分鐘離心歷時5分鐘。排除透明上澄液且將紅色沈澱物再溶解入氯仿中且靜置於空氣中隔夜。

操作後處理

肉豆蔻酸中之預蝕刻

在旋轉式汽化機上移除氯仿且將固體再溶解入癸二酸二丁酯(600 ml)中。接著添加肉豆蔻酸(80 g)且將混合物加熱至140℃歷時6小時。允許冷卻混合物且按與先前論述相同之方式使用乙腈沈澱。

HF蝕刻

將離心塊再溶解入氯仿中(1750 ml)且將此溶液用於HF蝕刻。將溶液置放於500 W鎢電燈泡前且緩慢添加並攪拌8 ml四氫呋喃中之2 ml HF(48%)的溶液。使用光學手持探針監控溶液的光學發射光譜且該光譜伴隨強度增加逐漸開始紅移。添加HF溶液直至所記錄之波長開始藍移，接著用空氣將HF/THF/CHCl₃吹除。於丙酮中清洗所得糊狀物，使用乙腈沈澱且接著於己烷中清洗並第二次在乙腈中沈澱。

接著將沈澱物溶解入最小量癸二酸二丁酯中，除氣並使其處於氬中。

實例 6：

具有紅光發射之 *InP* 量子點之製備

在高真空中 60°C 與 90°C 之間的溫度下將肉豆蔻酸 (60.000 g, 0.263 莫耳) 及癸二酸二丁酯 (1200 ml) 除氣歷時 1 小時。使用氬將系統換氣且接著立即添加 $[\text{Et}_3\text{NH}_4][\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ 叢集 (5.64 g)。加熱反應混合物歷時 15 分鐘直至其達到 100°C 之溫度，在此階段接著將反應混合物保持在 100°C 歷時 30 分鐘。叢集未完全溶解但改為形成白色懸浮液。

第一次添加肉豆蔻酸銅 (72 ml, 0.25 M) 以每秒 3 滴之速率開始且將溫度始終保持在 100°C。在肉豆蔻酸鹽溶液添加完成後，將反應混合物在 100°C 下攪拌歷時 5 分鐘。接著以每秒 2 滴之速率添加 TMSP (72 ml, 0.25 M) 且再次仔細監控溫度。一旦添加完成，將反應混合物儘快加熱至 180°C，此處應小心確保不過熱 (增加溫度的時間略多於 30 分鐘)。一旦達到 180°C，第二次以每秒 3 滴之速率添加肉豆蔻酸銅 (96 ml, 0.25 M)。再次將反應物保持在 180°C 歷時 5 分鐘，接著第二次以每秒 2 滴之速率添加 TMSP (96 ml, 0.25 M)。添加完成後立即將溫度升高至 200°C 且再次小心以防止突增。將反應物保持在 200°C 歷時 60 分鐘，接著冷卻至 160°C。接著在 140°C 與 160°C 之間將反應混合物退火歷時 3 天。

操作後處理

肉豆蔻酸中之預蝕刻

在旋轉式汽化機上移除氯仿且將固體再溶解入癸二酸二丁酯(300 ml)中。接著添加肉豆蔻酸(40 g)且將混合物加熱至140°C歷時6小時。允許冷卻混合物且按與上述相同之方法使用乙腈沈澱。

HF蝕刻

將離心塊再溶解入氯仿中(900 ml)且將此溶液用於HF蝕刻。將溶液置放於500 W鎢電燈泡前且緩慢添加並攪拌8 ml四氫呋喃中之2 ml HF(48%)的溶液。使用光學手持探針監控溶液的光學發射光譜且該光譜伴隨強度增加逐漸開始紅移。添加HF溶液直至所記錄之波長開始藍移，接著用空氣將HF/THF/CHCl₃吹除。於丙酮中清洗所得糊狀物，使用乙腈沈澱且接著於己烷中清洗並第二次在乙腈中沈澱。接著將沈澱物溶解入最小量癸二酸二丁酯中，除氣並使其處於氬中。

實例7：

InMA₃前驅物之製備

材料	數量	莫耳	MW	等級
醋酸銦	100 g	0.34	292	99%
肉豆蔻酸	313 g	1.37	228.4	99-100%
溶劑				
丙酮	800 mL			分析性
癸二酸二丁酯	30 mL		314.47	98%

在三頸燒瓶中(1公升)，在氮中將In(Ac)₃(100 g)與肉豆蔻酸(313 g)加熱至140°C歷時2小時。將反應混合物冷卻至

80℃且將反應物燒瓶附接至蒸餾裝置。將反應混合物置放於輕度真空中歷時5小時，接著置於氮中在60℃下隔夜。(在反應之第一步中收集60 mL乙酸)。在1升圓錐形燒瓶中，添加分析等級丙酮(400 mL)且允許攪拌。將反應混合物緩慢添加至丙酮且伴隨持續攪拌。將反應混合物攪拌15分鐘且接著靜置。黃色固體沈積於底部且傾析過量溶劑。使用丙酮將黃色固體清洗3次直至固體為白色且溶劑中褪色為最小。使用Buchner漏斗及燒瓶裝置過濾固體且接著在真空下於乾燥器中乾燥隔夜。最終產物：InMA₃乾燥粉末質量=226.82 g。

InMA₃(1莫耳)前驅物溶液之製備

在250 mL三頸燒瓶中(裝備有冷凝器及溫度計)，將InMA₃(100 g)及癸二酸二丁酯(30 mL)始終於100℃下除氣歷時1小時30分鐘。保持反應溫度直至溶液變為無色。在室溫下固化InMA₃溶液，因此當使用時應保持約60℃之溫度且劇烈攪拌。

(TMSi)₃P(1莫耳)前驅物溶液之製備

材料	數量	莫耳	MW	密度
(TMSi) ₃ P	29 mL	0.10	250.54	0.863
癸二酸二丁酯	71 mL	0.10	314.46	0.936

在250 mL三頸燒瓶中，在100℃下將癸二酸二丁酯(100 mL)除氣2小時30分鐘。在經烘乾之大Schlenk試管中，添加癸二酸二丁酯(71 mL)，接著在強氮氣流中添加(TMSi)₃P(29 mL)。

具有綠光發射之InP量子點之製備及ZnS/ZnO殼之生長

材料	數量	莫耳	MW	等級
封端劑				
肉豆蔻酸	5.125 g	0.0225	228.37	99-100%
試劑				
[Et ₃ NH ₄]Zn ₁₀ S ₄ (SPh) ₁₆	0.47 g	1.6x10 ⁻⁴	2937.67	
癸二酸二丁酯	100 mL		314.47	98%
InMA ₃ (1 M)	7 mL	7x10 ⁻³	796.91	
(TMSi) ₃ P (1 M)	7 mL	7x10 ⁻³	250.54	
溶劑				
乙腈	100 mL			無水
氯仿	200 mL			

將癸二酸二丁酯(100 mL)及肉豆蔻酸(5.125 g)在裝備有冷凝器及溫度計之250 mL三頸燒瓶中真空100°C下除氣1小時。在強氮氣流及80°C下添加[Et₃NH₄]Zn₁₀S₄(SPh)₁₆叢集(0.47 g)且伴隨劇烈攪拌。將反應混合物劇烈攪拌30分鐘。接著將反應溫度增加至100°C。

藉由緩慢逐滴添加InMA₃溶液(1 M, 3 mL)來起始InP奈米粒子之接種，接著將其劇烈攪拌5分鐘。5分鐘後，緩慢逐滴添加(TMSi)₃P(1 M, 3 mL)。接著將反應溫度增加至160°C。160°C下第二次緩慢逐滴添加InMA₃(1 M, 4 mL)。在第二次添加(TMSi)₃P(1 M, 4 mL)前將反應混合物攪拌5分鐘。較佳在整個添加期間劇烈攪拌反應物溶液。將反應溫度增加至190°C且攪拌1小時。接著將反應溫度降低至160°C且在此溫度下將反應混合物退火歷時3天。

可使用5 nm狹縫以量測光致發光。3天後，將反應混合物冷卻至室溫。在氮中藉由添加無水乙腈(100 mL)來分離

InP 奈米粒子。使用離心法來分離固體且將其再溶解入 CHCl_3 (200 mL) 中。

操作後處理

HF 蝕刻

藉由混合 2 mL 含水 HF (58-62 重量 % 溶液) 及 THF (8 mL 分析等級) 來製備 HF 溶液。在 250 mL 圓錐形燒瓶中，將 HF (總共 1.4 mL) 添加至上述製備之散布於氯仿中之 InP 奈米粒子。在空氣中經 7-8 小時逐滴添加 0.2 mL HF 溶液且伴隨劇烈攪拌。使用經過截止濾光片之光 (截止波長視尺寸而定) 輻照反應混合物。使用 500 W 氙燈作為光源。

視被蝕刻之奈米粒子之特定批次之規模而定，蝕刻過程將在約 10-15 小時後完成。藉由蒸發 CHCl_3 將經 HF 蝕刻之高發光 InP 奈米粒子分離。接著使用丙酮 (10-15 mL) 清洗經 HF 蝕刻之 InP 奈米粒子，接著添加乙腈 (100 mL)。藉由離心法來分離固體且在將其散布入癸二酸二丁酯 (視批次規模而定，約 20 mL) 之前第二次使用丙酮 (5 mL) 清洗。經有效蝕刻之 InP 奈米粒子顯示強發光且具有為 15-30% 之 PL 量子效率。

此方法生產約 2 公克具有 535 nm (± 5 nm) 處發射及 $\text{FWHM} < 70$ nm 之 InP 量子點。

ZnS/ZnO 殼之生長

材料	數量	莫耳	MW	密度
封端劑				
肉豆蔻酸	5.2 g	0.0227	228.37	99-100%
試劑				
癸二酸二丁酯	15 mL	0.0446	314.46	0.936
醋酸鋅	2.8g	0.0153	183.48	
正辛硫醇	0.82 mL	4.72×10^{-3}	146.29	0.843
1-辛醇	2.2 mL	0.0139	130.23	0.827
試劑				
乙腈	160 mL			
甲苯	40 mL			

將癸二酸二丁酯(15 mL)及肉豆蔻酸(5.2 g)於附接至具有側臂之冷凝器及溫度計之250 mL三頸燒瓶中在100℃下除氣1小時30分鐘。將上述製備之InP奈米粒子(2.32 g)在單獨燒瓶中除氣1小時。將癸二酸二丁酯(15 mL)及肉豆蔻酸(5.2 g)之反應混合物冷卻至約60℃且添加InP奈米粒子。將反應混合物進一步除氣45分鐘。

在強氮氣流下經由側臂將醋酸鋅(2.8 g)添加入一部分且伴隨劇烈攪拌。將反應混合物除氣15分鐘且在除氣期間使用N₂沖洗若干次。接著將反應溫度增加至120℃。

在120℃下快速添加正辛硫醇(0.82 mL)且將溫度升高至220℃。將溫度保持在220℃歷時1小時30分鐘以形成ZnS殼。接著將反應溶液冷卻至180℃。

在180℃下緩慢逐滴添加1-辛醇(2.2 mL)。添加完成後，將溶液在190℃下攪拌30分鐘以形成ZnO殼。

將反應混合物冷卻至室溫且攪拌隔夜。藉由無水乙腈(80 mL)在N₂中分離InP/ZnS/ZnO核-殼粒子且藉由離心法收

集。將粒子散布入甲苯(20 mL)中且使用乙腈再沈澱，接著離心。接著將粒子再散布入甲苯(20 mL)中。離心最終溶液以移除任何不溶解材料。最終產物：質量=1.62 g, $PL_{max}=521\text{ nm}$ ， $FWHM=61\text{ nm}$ ， $PLQY=64\%$ 。

實例 8：

具有紅光發射之InP量子點之製備

材料	數量	莫耳	MW	等級
封端劑				
肉豆蔻酸	5.125 g	0.0225	228.37	99-100%
試劑				
$[Et_3NH_4]Zn_{10}S_4(SPh)_{16}$	0.47 g	1.6×10^{-4}	2937.67	
癸二酸二丁酯	100 mL		314.47	98%
InMA ₃ (1 M)	10 mL	0.01	796.91	
$(TMSi)_3P$ (1 M)	9.25 mL	9.25×10^{-3}	250.54	
試劑				
乙腈	100 mL			無水
氯仿	200 mL			

將癸二酸二丁酯(100 mL)及肉豆蔻酸(5.125 g)在裝備有冷凝器及溫度計之250 mL三頸燒瓶中真空100°C下除氣1小時。在強氮氣流及80°C下添加 $[Et_3NH_4]Zn_{10}S_4(SPh)_{16}$ 叢集(0.47 g)且伴隨劇烈攪拌。將反應混合物劇烈攪拌30分鐘。接著將反應溫度增加至100°C。

藉由緩慢逐滴添加InMA₃溶液(1 M, 3 mL)來起始InP奈米粒子之接種，接著將其劇烈攪拌5分鐘。5分鐘後，緩慢逐滴添加 $(TMSi)_3P$ (1 M, 3 mL)。接著將反應溫度增加至160°C。在160°C下第二次緩慢逐滴添加InMA₃(1 M, 4 mL)。在第二次添加 $(TMSi)_3P$ (1 M, 4 mL)前將反應物混合

物攪拌5分鐘。將反應溫度增加至180℃且第三次添加InMA₃溶液(1 M, 3 mL), 接著添加(TMSi)₃P (1 M, 2.25 mL)。較佳在整個添加期間劇烈攪拌反應溶液。將反應溫度增加至200℃且攪拌1小時。接著將反應溫度降低至170℃且在此溫度下將反應混合物退火歷時3天。

可使用5 nm狹縫以量測光致發光。3天後, 將反應物混合物冷卻至室溫。在氮中藉由添加無水乙腈(100 mL)來分離InP核心。使用離心法來分離固體且將其再溶解入CHCl₃ (200 mL)中。

操作後處理

HF蝕刻

藉由化合4 mL含水HF(58-62重量%溶液)及THF(16 mL分析等級)來製備HF溶液。在250 mL圓錐形燒瓶中, 將HF(總共5 mL)添加至散布於氯仿中之InP奈米粒子。在空氣中經5-8小時逐滴添加0.2 mL HF溶液且伴隨劇烈攪拌。使用經過截止濾光片之光(截止波長視尺寸而定)輻照反應混合物。使用500 W氙燈泡作為光源。

視被蝕刻之奈米粒子之特定批次之規模而定, 蝕刻過程將在約10-15小時後完成。藉由蒸發CHCl₃將經HF蝕刻之高發光InP奈米粒子自反應混和物分離。接著使用丙酮(10-15 mL)清洗經HF蝕刻之InP奈米粒子, 接著添加乙腈(100 mL)。藉由離心分離來分離固體且在將其散布入癸二酸二丁酯(視批次規模而定, 約20 mL)之前第二次使用丙酮(5 mL)清洗。經有效蝕刻之InP奈米粒子顯示強發光且具有為

15-30%之PL量子效率。

此方法生產約2公克具有610 nm(± 5 nm)處發射及FWHM<90 nm之InP量子點。

*ZnS/ZnO*殼之生長

材料	數量	莫耳	MW	密度
封端劑				
肉豆蔻酸	6.71 g	0.0294	228.37	99-100%
試劑				
癸二酸二丁酯	15 mL		314.46	0.936
醋酸鋅	3.61 g	0.0197	183.48	
正辛硫醇	1.1 mL	6.34×10^{-3}	146.29	0.843
1-辛醇	2.84 mL	0.0180	130.23	0.827
試劑				
乙腈	160 mL			
甲苯	80 mL			

將癸二酸二丁酯(15 mL)及肉豆蔻酸(6.71 g)於附接至具有側臂之冷凝器及溫度計之250 mL三頸燒瓶中在100℃下除氣1小時30分鐘。將上述製備之InP奈米粒子(2.58 g)在單獨燒瓶中除氣1小時。將癸二酸二丁酯(15 mL)及肉豆蔻酸(6.71 g)之反應混合物冷卻至約60℃且添加InP奈米粒子。將反應混合物進一步除氣45分鐘。

在強氮氣流下經由側臂將醋酸鋅(3.61 g)添加入一部分且伴隨劇烈攪拌。將反應混合物除氣15分鐘且在除氣之間使用N₂沖洗若干次。接著將反應溫度增加至120℃。

在120℃下快速添加正辛硫醇(1.1 mL)且將溫度升高至220℃。將溫度保持在220℃歷時1小時30分鐘以形成ZnS殼。接著將反應溶液冷卻至180℃。

在 180°C 下緩慢逐滴添加 1-辛醇 (2.84 mL)。添加完成後，將溶液在 190°C 下攪拌 30 分鐘以形成 ZnO 殼。

將反應混合物冷卻至室溫且攪拌隔夜。藉由無水乙腈 (80 mL) 在 N₂ 中分離 InP/ZnS/ZnO 核-殼粒子且藉由離心法收集。將粒子散布入甲苯 (30 mL) 且使用乙腈再沈澱，接著離心。接著將粒子再散布入甲苯 (50 mL) 中。離心最終溶液以移除任何不溶解材料。最終產物：質量 = 3.2 g，PL_{max} = 605 nm，FWHM = 93 nm，PLQY = 61%。

參考書目

1. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8706。
2. Løover, T.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P.; Henderson, W. J. *Mater. Chem.*, 1997, 7(4), 647。
3. Cumberland, S. L.; Hanif, K. M.; Javier, A.; Khitov, K. A.; Strouse, G. F.; Woessner, S. M.; Yun, C. S. *Chem. Mater.* 2002, 14, 1576。

【圖式簡單說明】

圖 1 為表示覆蓋有界面活性劑之奈米粒子之示意圖，界面活性劑頭端對奈米晶體具有強親和力且界面活性劑之烴鏈幫助將奈米晶體溶解且散布入溶劑中；

圖 2 為表示 a) 由半導體 InP 核心組成之粒子，b) 由半導體 InP 核心及半導體 ZnS 殼組成之粒子，c) 由半導體 InP 核心、不同半導體材料 (ZnSe) 之緩衝層及外部半導體 ZnS 殼組成之粒子之示意圖；

圖 3 為表示磷化銦量子點形成之示意圖，使用 $[\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}][\text{X}]_4$ ($\text{x}=\text{Li}^+$ 或 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$) 作為分子晶種且逐滴添加醋酸鎘，三-正辛基磷硒化物(鎘及硒元素源前驅物)且使用六癸基胺作為封端劑；

圖 4a 及 4b 展示 InP 量子點之 UV 及 PL 發射光譜 a) 在與反應混和物分離後且在加熱退火前 b) 在加熱退火後；

圖 5 說明可被用作晶種模板之分子叢集；及

圖 6 展示與反應混和物分離後 InP/ZnS 量子點之 UV 及 PL 發射光譜。

十、申請專利範圍：

1. 一種奈米粒子，其包含合併有來自週期表之第12族及第16族之離子的分子叢集化合物，及提供於該分子叢集化合物上之核心半導體材料，其中該核心半導體材料合併有來自週期表之第13族及第15族之離子。
2. 如請求項1之奈米粒子，其中該分子叢集化合物及該核心半導體材料具有相容之晶相，其允許該核心半導體材料在該分子叢集化合物上生長。
3. 如請求項1之奈米粒子，其中該分子叢集化合物及該核心半導體材料具有相同之晶相。
4. 如請求項1之奈米粒子，其中該分子叢集化合物合併有鋅離子。
5. 如請求項1之奈米粒子，其中該分子叢集化合物合併有選自由下列各物組成之群之第16族離子：硫離子、硒離子及碲離子。
6. 如請求項1、2或3之奈米粒子，其中該分子叢集化合物係選自由下列各物組成之群： $[(PPh_3)Hg]_4(SPh)_6$ 、 $(Ph_4P)_2[(SEt)_5(Br)(HgBr)_4]$ 、 $(Ph_4P)_2[Hg_4(SEt)_5Br]$ 及 $[Hg_4Te_{12}][N(CH_2CH_2Et)_4]_4$ 。
7. 如請求項1、2或3之奈米粒子，其中該分子叢集化合物係選自由下列各物組成之群： $[RME^tBu]_5$ ，其中 $M=Zn$ 、 Cd 、 Hg ， $E=S$ 、 Se 、 Te ， $R=Me$ 、 Et 、 Ph ； $[X]_4[E_4M_{10}(SR)_{16}]$ ，其中 $M=Zn$ 、 Cd 、 Hg ， $E=S$ 、 Se 、 Te ， $X=Me_3NH^+$ 、 Li^+ 、 Et_3NH^+ ； $[Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36}]^+L$ ，其

中 L 為封端配位體； $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})(\text{PPh}_2^{\text{n}}\text{Pr})_4]$ ； $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$ ； $[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPr}_3)_4]$ ； $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$ ； $[\text{M}_4(\text{SPh})_{12}]^+[\text{X}]_2^-$ ，其中 $\text{M}=\text{Zn}$ 、 Cd 、 Hg ， $\text{X}=\text{Me}_4\text{N}^+$ 、 Li^+ ； $[\text{Zn}(\text{SEt})\text{Et}]_{10}$ ，其中 $\text{M}=\text{Zn}$ 、 Cd 、 Hg ， $\text{E}=\text{S}$ 、 Se 、 Te ； $[\text{RCdSR}']_5$ ，其中 $\text{R}=\text{O}(\text{ClO}_3)$ ， $\text{R}'=\text{PPh}_3$ 、 ^iPr ； $[\text{Cd}_{10}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{12}(\text{PR}_3)_4]$ ，其中 $\text{E}=\text{Te}$ 、 Se 、 S 且獨立的 $\text{E}'=\text{Te}$ 、 Se 、 S ； $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ ； $[\text{M}_4\text{Te}_{12}]^{4-}$ ，其中 $\text{M}=\text{Cd}$ 、 Hg ；及 $[\text{Ph}_{12}\text{M}_{18}\text{Cd}_{10}(\text{PEt}_3)_3]$ ，其中 $\text{M}=\text{Te}$ 、 Se 。

8. 如請求項 1 之奈米粒子，其中該核心半導體材料合併有選自由下列各物組成之群之第 13 族離子：鋁離子、鎵離子及銦離子。
9. 如請求項 1 之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第 13 族離子係自選自由下列各物組成之群之來源衍生：
III-膦、III-(TMS)₃、III-(烷基)、III-(芳香基)、III-(肉豆蔻酸鹽)₃、III-(醋酸鹽)₃、III-(肉豆蔻酸鹽)(醋酸鹽)₂、III-(肉豆蔻酸鹽)₂(醋酸鹽)及 III-(III)乙醯基丙酮酸鹽。
10. 如請求項 1 之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第 13 族離子係自有機金屬化合物衍生。
11. 如請求項 1 之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第 13 族離子係自配位化合物衍生。
12. 如請求項 1 之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第 13 族離子係自無機鹽衍生。
13. 如請求項 1 之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等

第13族離子係自元素源衍生。

14. 如請求項1之奈米粒子，其中該核心半導體材料合併有選自由下列各物組成之群之第15族離子：氮離子、砷離子及銻離子。

15. 如請求項1之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第15族離子係自有機金屬化合物衍生。

16. 如請求項1之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第15族離子係自配位化合物衍生。

17. 如請求項1之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第15族離子係自無機鹽衍生。

18. 如請求項1之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第15族離子係自元素源衍生。

19. 如請求項1之奈米粒子，其中該核心半導體材料之該等第13族離子及該等第15族離子係自選自由下列各物組成之群之單一來源衍生： $[(\text{Me})_2\text{GaN}(\text{H})^t\text{Bu}]_2[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ 、 $[\text{Ph}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_3\text{Ga}(\text{Ph})_2\text{Cl}]$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaPEt}_2]_3$ 、 $[\text{tBu}_2\text{GaPH}_2]_3$ 、 $[\text{Me}_2\text{GaP}(^i\text{Pr})_2]_3$ 、 $[^t\text{BuGaPAr}']_2$ 、 $[^t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_9]_2$ 、 $\text{Ga}(\text{As}^t\text{Bu}_2)_3$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[^t\text{Bu}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{InP}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{InSb}^t\text{Bu}_2]_3$ 、 $[\text{Et}_2\text{InSb}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 、 $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{Et})_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{AlAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[^t\text{Bu}_2\text{AlSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[^n\text{Bu}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{Ga}_2\text{As}^t\text{Bu}_2]_2$ 及 $[\text{Et}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 。

20. 如請求項1之奈米粒子，其中該奈米粒子展示在約20%至

60 %之範圍內之量子效率。

21. 如請求項1之奈米粒子，其中該奈米粒子包含第一層，該第一層包含提供於該奈米粒子核心上之第一半導體材料。
22. 如請求項21之奈米粒子，其中該第一半導體材料合併有來自週期表之第12族之離子。
23. 如請求項21之奈米粒子，其中該第一半導體材料合併有鋅離子。
24. 如請求項21之奈米粒子，其中該第一半導體材料合併有來自週期表之第16族之離子。
25. 如請求項21之奈米粒子，其中該第一半導體材料合併有選自由下列各物組成之群之第16族離子：硫離子、硒離子及碲離子。
26. 如請求項1之奈米粒子，其中該奈米粒子包含第二層，該第二層包含提供於該第一層上之第二半導體材料。
27. 一種用於生產奈米粒子之方法，該奈米粒子包含合併有來自週期表之第12族及第16族之離子的分子叢集化合物，及提供於該分子叢集化合物上之核心半導體材料，該核心半導體材料合併有來自週期表之第13族及第15族之離子，該方法包含在合併有來自週期表之第12族及第16族之離子的該分子叢集化合物存在之情況下，在允許該奈米粒子核心材料加晶種及生長的條件下，實現包含分別含有來自週期表之第13族及第15族之離子之第一及第二核心前驅物質之奈米粒子核心前驅組合物至該奈米

粒子核心之該材料之轉化。

28. 如請求項27之方法，其中該分子叢集化合物合併有鋅離子。
29. 如請求項27或28之方法，其中該分子叢集化合物合併有選自由下列各物組成之群之第16族離子：硫離子、硒離子及碲離子。
30. 如請求項27之方法，其中該分子叢集化合物係選自由下列各物組成之群： $[\{(PPh_3)Hg\}_4(SPh)_6]$ 、 $(Ph_4P)_2[(SEt)_5(Br)(HgBr)_4]$ 、 $(Ph_4P)_2[Hg_4(SEt)_5Br]$ 及 $[Hg_4Te_{12}][N(CH_2CH_2Et)_4]_4$ 。
31. 如請求項27之方法，其中該分子叢集化合物係選自由下列各物組成之群： $[RME^tBu]_5$ ，其中 $M=Zn$ 、 Cd 、 Hg ， $E=S$ 、 Se 、 Te ， $R=Me$ 、 Et 、 Ph ； $[X]_4[E_4M_{10}(SR)_{16}]$ ，其中 $M=Zn$ 、 Cd 、 Hg ， $E=S$ 、 Se 、 Te ， $X=Me_3NH^+$ 、 Li^+ 、 Et_3NH^+ ； $[Cd_{32}S_{14}(SPh)_{36}]^+L$ ，其中 L 為封端配位體； $[Hg_{10}Se_4(SePh)(PPh_2^iPr)_4]$ ； $[Hg_{32}Se_{14}(SePh)_{36}]$ ； $[Cd_{10}Se_4(SePh)_{12}(PPr_3)_4]$ ； $[Cd_{32}Se_4(SePh)_{36}(PPh_3)_4]$ ； $[M_4(SPh)_{12}]^+[X]_2^-$ ，其中 $M=Zn$ 、 Cd 、 Hg ， $X=Me_4N^+$ 、 Li^+ ； $[Zn(SEt)Et]_{10}$ ； $[MeMEiPr]$ ，其中 $M=Zn$ 、 Cd 、 Hg ， $E=S$ 、 Se 、 Te ； $[RCdSR']_5$ ，其中 $R=O(ClO_3)$ ， $R'=PPh_3$ 、 iPr ； $[Cd_{10}E_4(E'Ph)_{12}(PR_3)_4]$ ，其中 $E=Te$ 、 Se 、 S 且獨立的 $E'=Te$ 、 Se 、 S ； $[Cd_8Se(SePh)_{12}Cl_4]^{2-}$ ； $[M_4Te_{12}]^{4-}$ ，其中 $M=Cd$ 、 Hg ；及 $[Ph_{12}M_{18}Cd_{10}(PEt_3)_3]$ ，其中 $M=Te$ 、 Se 。
32. 如請求項27之方法，其中該核心半導體材料合併有選自由下列各物組成之群之第13族離子：鋁離子、鎵離子及

銦離子。

33. 如請求項27之方法，其中該核心半導體材料合併有選自由下列各物組成之群之第15族離子：氮離子、砷離子及銻離子。
34. 如請求項27之方法，其中該第一及第二核心前驅物質為該核心前驅組合物中包含之單獨實體。
35. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第13族離子係自選自由下列各物組成之群之源衍生：III-膦、III-(TMS)₃、III-(烷基)、III-(芳香基)、III-(肉豆蔻酸鹽)₃、III-(醋酸鹽)₃、III-(肉豆蔻酸鹽)(醋酸鹽)₂、III-(肉豆蔻酸鹽)₂(醋酸鹽)及III-(III)乙醯基丙酮酸鹽。
36. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第13族離子係自有機金屬化合物衍生。
37. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第13族離子係自配位化合物衍生。
38. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第13族離子係自無機鹽衍生。
39. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第13族離子係自元素源衍生。
40. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第15族離子係自有機金屬化合物衍生。
41. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第15族離子係自配位化合物衍生。
42. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第15

族離子係自無機鹽衍生。

43. 如請求項34之方法，其中該核心半導體材料之該等第15族離子係自元素源衍生。

44. 如請求項27之方法，其中該第一及第二核心前驅物質組合於該核心前驅組合物中包含之單一實體中。

45. 如請求項44之方法，其中該核心半導體材料之該等第13族離子及該等第15族離子係自選自由下列各物組成之群之單一來源衍生： $[(\text{Me})_2\text{GaN}(\text{H})^t\text{Bu}]_2[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3[\text{Ph}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_3\text{Ga}(\text{Ph})_2\text{Cl}]$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaPEt}_2]_3$ 、 $[\text{tBu}_2\text{GaPH}_2]_3$ 、 $[\text{Me}_2\text{GaP}(^i\text{Pr})_2]_3$ 、 $[\text{tBuGaPAr}']_2$ 、 $[\text{tBu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_9]_2$ 、 $\text{Ga}(\text{As}^t\text{Bu}_2)_3$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{tBu}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{GaSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{InP}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{InSb}^t\text{Bu}_2]_3$ 、 $[\text{Et}_2\text{InSb}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 、 $[\text{Me}_2\text{InN}(\text{Et})_2]_2$ 、 $[\text{Et}_2\text{AlAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[\text{tBu}_2\text{AlSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、 $[\text{nBu}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{Ga}_2\text{As}^t\text{Bu}_2]_2$ 及 $[\text{Et}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 。

46. 如請求項27之方法，其中該方法進一步包含形成第一層，該第一層包含該奈米粒子核心材料上之第一半導體材料。

47. 如請求項46之方法，其中該第一半導體材料之該第一層之形成包含實現第一材料前驅組合物至該第一材料之轉化。

48. 如請求項47之方法，其中該第一材料前驅組合物包含將被合併入包含該第一材料之該層之第三離子及第四離子。

49. 如請求項48之方法，其中該等第三離子及該等第四離子為該第一材料前驅組合物中含有之單獨實體。
50. 如請求項48之方法，其中該等第三離子及該等第四離子組合於該第一材料前驅組合物中含有之單一實體中。
51. 如請求項46之方法，其中在該第一半導體材料之該第一層形成前將該奈米粒子核心材料曝露於氟化氫。

十一、圖式：

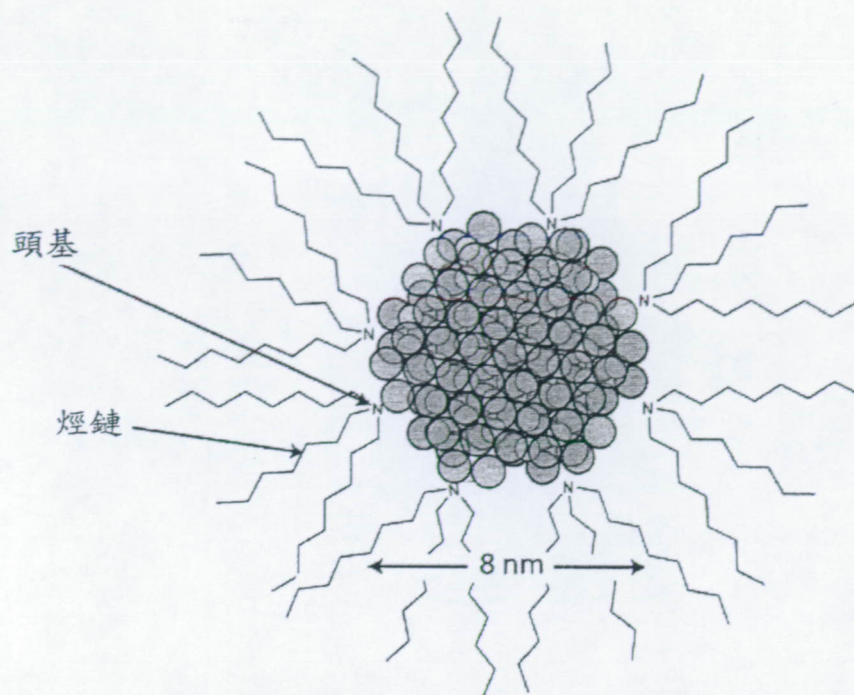


圖1

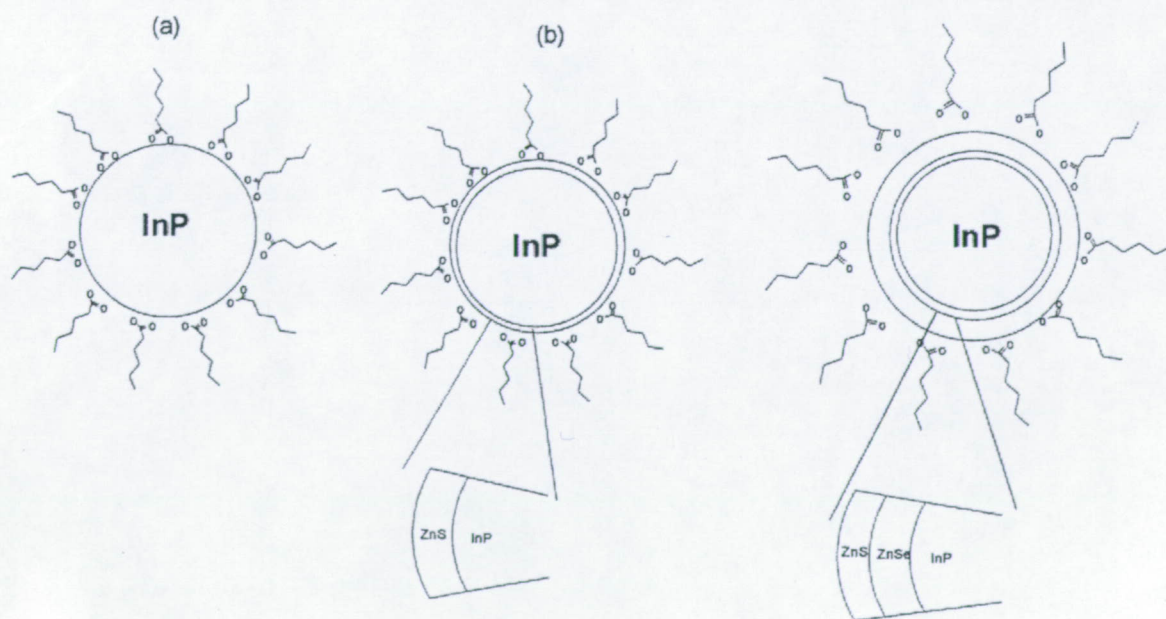


圖2



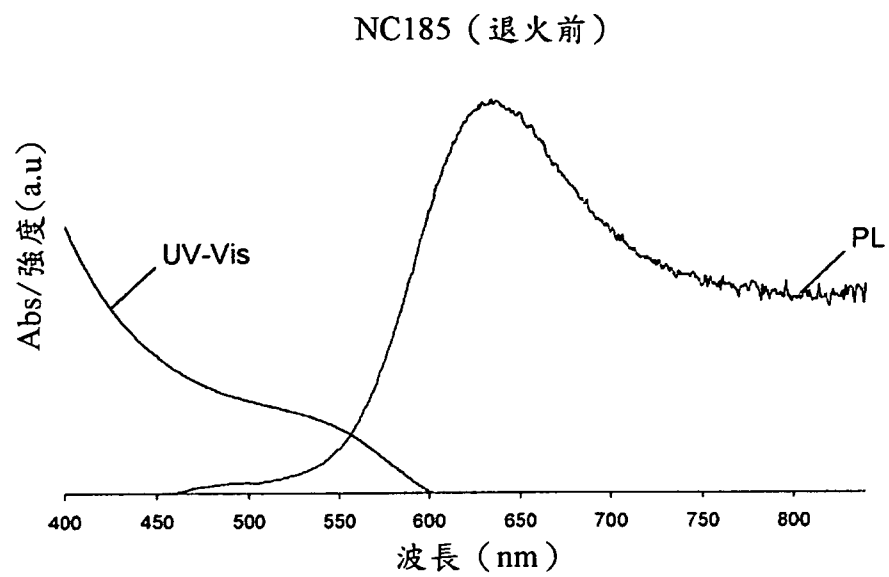


圖4a

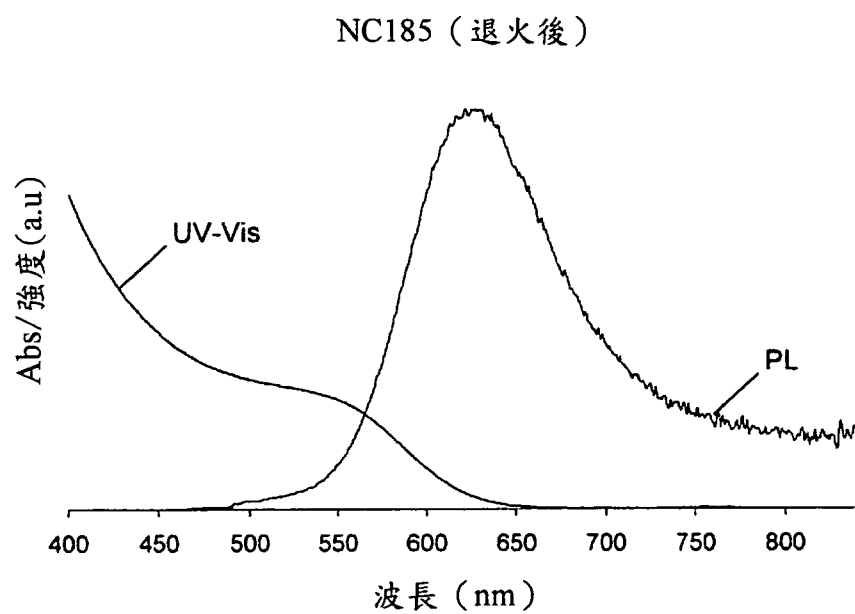


圖4b

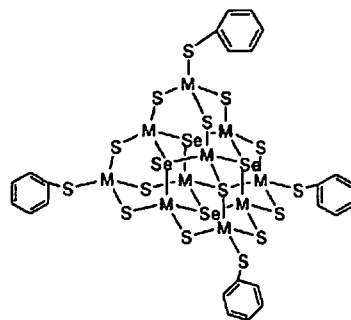
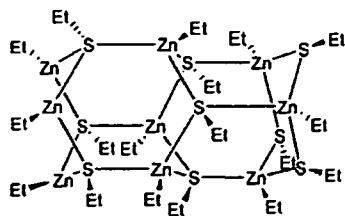


圖5

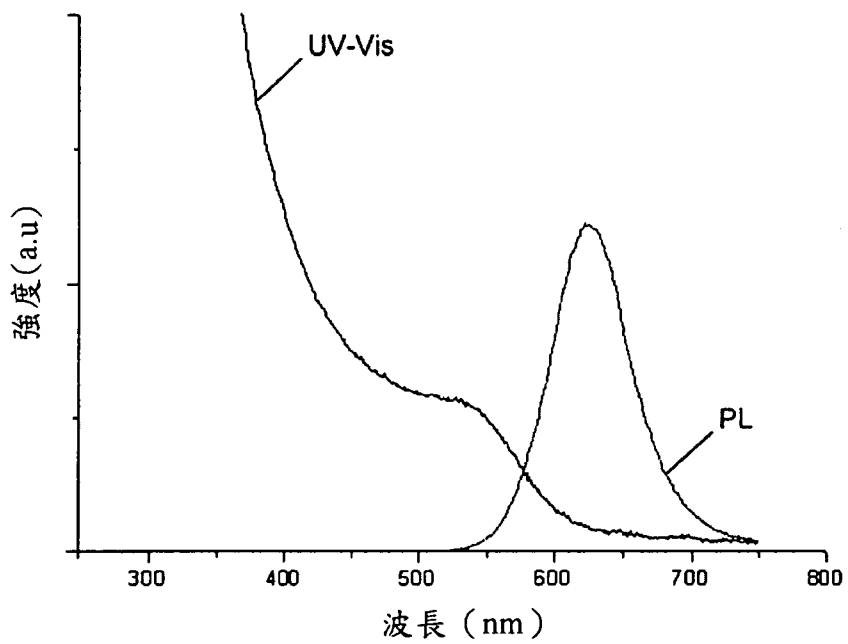


圖6