

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-504459

(P2015-504459A)

(43) 公表日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4H001
C08K 9/02 (2006.01)	C08K 9/02	4J002
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	5F142
H01L 33/50 (2010.01)	H01L 33/00 410	
B82Y 20/00 (2011.01)	B82Y 20/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-541053 (P2014-541053)	(71) 出願人	514116970
(86) (22) 出願日	平成24年9月14日 (2012. 9. 14)		パシフィック ライト テクノロジーズ
(85) 翻訳文提出日	平成26年7月4日 (2014. 7. 4)		コーポレーション
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/055623		アメリカ合衆国 97201 オレゴン州
(87) 国際公開番号	W02013/070319		ポートランド サウスウェスト コーベ
(87) 国際公開日	平成25年5月16日 (2013. 5. 16)		ット アベニュー 2828 スィート
(31) 優先権主張番号	61/558, 974		3
(32) 優先日	平成23年11月11日 (2011. 11. 11)	(74) 代理人	100083806
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 三好 秀和
(31) 優先権主張番号	13/485, 762	(74) 代理人	100095500
(32) 優先日	平成24年5月31日 (2012. 5. 31)		弁理士 伊藤 正和
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100111235
(31) 優先権主張番号	61/557, 653		弁理士 原 裕子
(32) 優先日	平成23年11月9日 (2011. 11. 9)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マトリックス中に半導体構造が埋め込まれたコンポジット

(57) 【要約】

マトリックス中に半導体構造が埋め込まれたコンポジットがここに記載される。一の例において、コンポジットはマトリックス材料を含む。複数の半導体構造がマトリックス材料中に埋め込まれる。各半導体構造は、第一の半導体材料から構成され、アスペクト比が1.0~2.0の、但し1.0及び2.0を含まない、異方性ナノ結晶コアを含む。各半導体構造は、異方性ナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の、異なる半導体材料から構成されるナノ結晶シェルも含む。絶縁層が各ナノ結晶シェル及び異方性ナノ結晶コアペアリングを封止する。

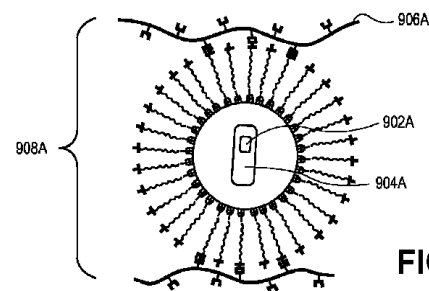


FIG. 9A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マトリックス材料、及び
マトリックス材料中に埋め込まれた複数の半導体構造を含み、各半導体構造が、
第一の半導体材料を含み、アスペクト比が1.0~2.0の間の、但し1.0及び2.0を含まない、異方性ナノ結晶コア、
異方性ナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の、異なる半導体材料を含むナノ結晶シェル、及び
ナノ結晶シェル及び異方性ナノ結晶コアを封止する絶縁層を含む、
コンポジット。

10

【請求項 2】

複数の半導体構造の各々は、マトリックス材料に架橋され、極性結合され、又はつながれている、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 3】

複数の半導体構造の各々は、共有、供与、もしくはイオン結合でマトリックス材料に結合されている、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 4】

1 又は 2 以上の半導体構造は、共役結合で絶縁層の外側層に結合されたカップリング剤をさらに含む、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 5】

絶縁層は、シリカ(SiO_x)の層を含み、及びカップリング剤はシランカップリング剤である、請求項 4 記載のコンポジット。

20

【請求項 6】

シランカップリング剤が、式 $\text{X}_n\text{SiY}_{4-n}$ を有し、ここで、X はマトリックス剤に結合可能な官能基であり且つヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、カルボキシ、エポキシ、アミン、ウレア、ビニル、アミド、アミノプラスト、及びシランからなる群より選ばれ、Y はヒドロキシ、フェノキシ、アルコキシ、ヒドロキシエーテル、シラン及びアミノプラストからなる群より選ばれる官能基であり、n は 1、2 又は 3 である、請求項 5 記載のコンポジット。

【請求項 7】

カップリング剤は、チタネートカップリング剤及びジルコネートカップリング剤からなる群より選ばれる、請求項 4 記載のコンポジット。

30

【請求項 8】

絶縁層はシリカ(SiO_x)の層を含み、及びマトリックス材料はシロキサンコポリマーを含む、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 9】

マトリックス材料は、400~700ナノメートルの範囲で90%より大きい紫外 可視分光透過率を有する、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 10】

マトリックス材料は、400~700ナノメートルの範囲で約1~2の屈折率を有する、請求項 1 記載のコンポジット。

40

【請求項 11】

マトリックス材料は - 40 ~ 250 で熱的に安定である、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 12】

マトリックス材料は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、ポリスチレン、ポリオキサイド、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリ無水物、ポリアミン、エポキシ、ポリアクリル性ポリマー、ポリビニルエステル、ポリウレタン、マレイック樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポ

50

リマーブレンド、ポリマーアロイ、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるポリマーを含む、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 1 3】

マトリックス材料が、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、及びポリジエチルシロキサンからなる群より選ばれるポリシロキサンを含む、請求項 1 2 記載のコンポジット。

【請求項 1 4】

マトリックス材料が、ジメチルシロキサン及びメチルヒドロジェンシロキサンからなる群より選ばれるシロキサンを含む、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 1 5】

複数の半導体構造はマトリックス材料中に均一に埋め込まれている、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 1 6】

マトリックス材料中に埋め込まれたコンパウンディング剤をさらに含み、該コンパウンディング剤は、酸化防止剤、顔料、染料、静電防止剤、フィラー、防炎剤、紫外(UV)安定剤、及び耐衝撃性改良剤からなる群より選ばれる、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 1 7】

マトリックス材料中に埋め込まれた触媒をさらに含み、該触媒はチオール触媒及び白金(Pt)触媒からなる群より選ばれる、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 1 8】

絶縁層はナノ結晶シェルに直接結合されており、ナノ結晶シェルの最外層を不動態化し、及び、ナノ結晶シェルのためのバリアとなる、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 1 9】

絶縁層は、一つのナノ結晶シェル/異方性ナノ結晶コアペアリングのみを封止する、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 2 0】

絶縁層が、シリカ(SiO_x)の層を含む、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 2 1】

異方性ナノ結晶コア及びナノ結晶シェルが量子ドットを形成する、請求項 1 記載のコンポジット。

【請求項 2 2】

量子ドットは少なくとも90%のフォトルミネッセンス量子収率(PLQY)を有する、請求項 2 1 記載のコンポジット。

【請求項 2 3】

マトリックス材料、及び

マトリックス材料と架橋され、極性結合され、又はつながれた複数の半導体構造を含み、各半導体構造が、

第一の半導体材料を含むナノ結晶コア、

ナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の、異なる半導体材料を含むナノ結晶シェル、及び

ナノ結晶シェル及びコアを封止する絶縁層を含む、

コンポジット。

【請求項 2 4】

1 又は 2 以上の半導体構造は、共役結合で絶縁層の外側層に結合されたカップリング剤をさらに含む、請求項 2 3 記載のコンポジット。

【請求項 2 5】

絶縁層は、シリカ(SiO_x)の層を含み、及びカップリング剤はシランカップリング剤である、請求項 2 4 記載のコンポジット。

【請求項 2 6】

10

20

30

40

50

シランカップリング剤が、式 X_nSiY_{4-n} を有し、ここで、Xはマトリックス剤に結合可能な官能基であり且つヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、カルボキシ、エポキシ、アミン、ウレア、ビニル、アミド、アミノプラスト、及びシランからなる群より選ばれ、Yはヒドロキシ、フェノキシ、アルコキシ、ヒドロキシエーテル、シラン及びアミノプラストからなる群より選ばれる官能基であり、nは1、2又は3である、請求項25記載のコンポジット。

【請求項27】

カップリング剤は、チタネートカップリング剤及びジルコネートカップリング剤からなる群より選ばれる、請求項24記載のコンポジット。

【請求項28】

絶縁層はシリカ(SiO_x)の層を含み、及びマトリックス材料はシロキサンコポリマーを含む、請求項23記載のコンポジット。

【請求項29】

マトリックス材料は、400~700ナノメートルの範囲で90%より大きい紫外可視分光透過率を有する、請求項23記載のコンポジット。

【請求項30】

マトリックス材料は、400~700ナノメートルの範囲で約1~2の屈折率を有する、請求項23記載のコンポジット。

【請求項31】

マトリックス材料は -40 ~ 150 で熱的に安定である、請求項23記載のコンポジット。

【請求項32】

マトリックス材料は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、ポリスチレン、ポリオキサイド、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリ無水物、ポリアミン、エポキシ、ポリアクリル性ポリマー、ポリビニルエステル、ポリウレタン、マレイック樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリマーブレンド、ポリマーアロイ、及びこれらの混合物からなる群より選ばれるポリマーを含む、請求項23記載のコンポジット。

【請求項33】

マトリックス材料が、ポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、及びポリジエチルシロキサンからなる群より選ばれるポリシロキサンを含む、請求項32記載のコンポジット。

【請求項34】

マトリックス材料が、ジメチルシロキサン及びメチルヒドロジェンシロキサンからなる群より選ばれるシロキサンを含む、請求項23記載のコンポジット。

【請求項35】

複数の半導体構造はマトリックス材料中に均一に埋め込まれている、請求項23記載のコンポジット。

【請求項36】

マトリックス材料中に埋め込まれたコンパウンディング剤をさらに含み、該コンパウンディング剤は、酸化防止剤、顔料、染料、静電防止剤、フィラー、防炎剤、紫外(UV)安定剤、及び耐衝撃性改良剤からなる群より選ばれる、請求項23記載のコンポジット。

【請求項37】

マトリックス材料中に埋め込まれた触媒をさらに含み、該触媒はチオール触媒及び白金(Pt)触媒からなる群より選ばれる、請求項23記載のコンポジット。

【請求項38】

絶縁層はナノ結晶シェルに直接結合されており、ナノ結晶シェルの最外層を不動態化し、及び、ナノ結晶シェルのためのバリアとなる、請求項23記載のコンポジット。

【請求項39】

10

20

30

40

50

絶縁層は、一つのナノ結晶シェル/ナノ結晶コアペアリングのみを封止する、請求項 2 3 記載のコンポジット。

【請求項 4 0】

絶縁層が、シリカ(SiO_x)の層を含む、請求項 2 3 記載のコンポジット。

【請求項 4 1】

ナノ結晶コア及びナノ結晶シェルが量子ドットを形成する、請求項 2 3 記載のコンポジット。

【請求項 4 2】

量子ドットは少なくとも90%のフォトルミネッセンス量子収率(PLQY)を有する、請求項 4 1 記載のコンポジット。

10

【請求項 4 3】

発光ダイオード、及び

該発光ダイオードをコートするコンポジットを含み、該コンポジットが、

マトリックス材料、及び

マトリックス材料中に埋め込まれた複数の半導体構造を含み、各半導体構造が、

量子ドットであって、第一の半導体材料を含むナノ結晶コア及びナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の異なる半導体材料を含むナノ結晶シェルを含み、少なくとも90%のフォトルミネッセンス量子収率(PLQY)を有する、量子ドット、及び

量子ドットを封止する絶縁層を含む、

照明装置。

20

【請求項 4 4】

各量子ドットからの発光が、ほとんど又は全部、ナノ結晶コアからである、請求項 4 3 記載の照明装置。

【請求項 4 5】

ナノ結晶コアからの発光が、量子ドットからの全発光の少なくとも約75%である、請求項 4 4 記載の照明装置。

【請求項 4 6】

各量子ドットの吸収スペクトル及び発光スペクトルが本質的に重複しない、請求項 4 3 記載の照明装置。

【請求項 4 7】

各量子ドットの、400ナノメートルでの吸収対量子ドットの励起子ピークでの吸収の吸収比が約5~35である、請求項 4 3 記載の照明装置。

30

【請求項 4 8】

各量子ドットがダウンコンバートする量子ドットである、請求項 4 3 記載の照明装置。

【請求項 4 9】

複数の半導体構造を形成すること、該半導体構造の各々を形成することが、

第一の半導体材料を含み、1.0~2.0の間の、但し1.0及び2.0を含まない、アスペクト比を有する異方性ナノ結晶コアを形成すること；

第二の、異なる半導体材料からナノ結晶シェルを形成して異方性ナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲むこと；及び

40

ナノ結晶シェル及び異方性ナノ結晶コアを封止する絶縁層を形成すること

を含み、及び、

該複数の半導体構造をマトリックス材料中に埋め込むこと、を含むコンポジットを作る方法。

【請求項 5 0】

複数の半導体構造をマトリックス材料中に埋め込むことが、複数の半導体構造をマトリックス材料に架橋すること、反応性接続すること、又はイオン結合することを含む、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 1】

絶縁層を形成することが、シリカ(SiO_x)の層を形成することを含む、請求項 4 9 記載の

50

方法。

【請求項 5 2】

複数の半導体構造をマトリックス材料中に埋め込むことが、マトリックス材料中に均一に埋め込むことを含む、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 3】

マトリックス材料中に複数の半導体構造を埋め込む前に、絶縁層を表面官能化することをさらに含む、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 4】

絶縁層を表面官能化することが、シランカップリング剤で絶縁層を処理することを含む、請求項 5 3 記載の方法。

10

【請求項 5 5】

シランカップリング剤で絶縁層を処理することが、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、及びオクチルトリメトキシシランからなる群より選ばれるカップリング剤を用いることを含む、請求項 5 4 記載の方法。

【請求項 5 6】

マトリックス材料中に複数の半導体構造を埋め込むことが、リガンドを有しない絶縁層を用いて半導体構造を埋め込むことを含む、請求項 4 9 記載の方法。

【請求項 5 7】

複数の半導体構造をマトリックス材料中に埋め込むことを含み、該半導体構造の各々が、第一の半導体材料を含むナノ結晶コア、及びナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の、異なる半導体材料を含むナノ結晶シェル、及びナノ結晶シェル及びコアを封止する絶縁層を含み、埋め込むことが、複数の半導体構造をマトリックス材料に架橋すること、反応性接続すること、又はイオン結合すること、を含むコンポジットを作る方法。

20

【請求項 5 8】

複数の半導体構造をマトリックス材料中に埋め込むことが、マトリックス材料中に均一に埋め込むことを含む、請求項 5 7 記載の方法。

【請求項 5 9】

マトリックス材料中に複数の半導体構造を埋め込む前に、絶縁層を表面官能化することをさらに含む、請求項 5 7 記載の方法。

30

【請求項 6 0】

絶縁層を表面官能化することが、シランカップリング剤で絶縁層を処理することを含む、請求項 5 9 記載の方法。

【請求項 6 1】

シランカップリング剤で絶縁層を処理することが、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、及びオクチルトリメトキシシランからなる群より選ばれるカップリング剤を用いることを含む、請求項 5 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

40

関連出願の相互参照

本出願は、2011年11月9日出願の米国仮出願第61 / 557,653号、2011年11月11日出願の米国仮出願第61 / 558,965号、及び2011年11月11日出願の米国仮出願第61 / 558,974号に基づく優先権を主張し、それらは引用によりその全内容が本明細書に包含される。

【0 0 0 2】

技術分野

本発明の実施態様は発光ダイオード(LEDs)のための量子ドットの分野、及び特にマトリックス中に埋め込まれた半導体構造を有するコンポジットに関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

50

高いフォトルミネッセンス量子収率(PLQY)を有する量子ドットは、固体状態照明用途で使用されるダウンコンバーティングナノコンポジットにおけるダウンコンバート材料として適用可能である。ダウンコンバート材料は、照明用途、特に発光ダイオード(LEDs)における性能、効率及び光選択性向上のために使用される。そのような用途において、量子ドットは(使用可能なもしくは選択された)特定の第一波長、通常、青、を吸収して、第二波長、通常、赤又は緑、を発光する。

【発明の概要】

【0004】

本発明の実施態様はマトリックス中に埋め込まれた半導体構造を有するコンポジットを包含する。

10

【0005】

一の実施態様において、コンポジットはマトリックス材料を含む。複数の半導体構造が該マトリックス材料中に埋め込まれる。各半導体構造は、第一の半導体材料からなり、アスペクト比が1.0と2.0の間、但し1.0及び2.0は含まない、異方性ナノ結晶コアを含む。各半導体構造は、少なくとも部分的に異方性ナノ結晶コアを覆う、第二の異なる半導体材料からなるナノ結晶シェルをも含む。絶縁層が、各ナノ結晶シェルと異方性ナノ結晶コアペアリングを封止する。

【0006】

他の実施態様において、コンポジットはマトリックス材料を含む。複数の半導体構造が、マトリックス材料に架橋され、極性結合され、又は接続される。各半導体構造は、第一の半導体材料からなるナノ結晶コア、及びナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の、異なる半導体材料からなるナノ結晶シェルを含む。絶縁層が、各ナノ結晶シェルとナノ結晶コアペアリングを封止する。

20

【0007】

他の実施態様において、照明装置は発光ダイオードを含む。照明装置は、該発光ダイオードをコートするコンポジットも含む。該コンポジットは、マトリックス材料及び該マトリックス材料中に埋め込まれた複数の半導体構造を含む。各半導体構造は、第一の半導体材料からなるナノ結晶コア、及びナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の異なる半導体材料からなるナノ結晶シェルから構成される量子ドットを含む。各量子ドットは少なくとも90%のフォトルミネッセンス量子収率(PLQY)を有する。絶縁層が、各量子ドットを封止する。

30

【0008】

他の実施態様において、コンポジットを作る方法は、複数の半導体構造を形成することを含む。各半導体構造を形成することは、第一の半導体材料からなり、1.0~2.0の、但し1.0及び2.0を含まない、アスペクト比を有する異方性ナノ結晶コアを形成することを含む。ナノ結晶シェルが、第二の、異なる半導体材料から形成され、異方性ナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む。絶縁層が形成されて、ナノ結晶シェルと異方性ナノ結晶コアを封止する。形成された複数の半導体構造は、次いで、マトリックス材料中に埋め込まれる。

40

【0009】

他の実施態様において、コンポジットを作る方法は、複数の半導体構造をマトリックス材料中に埋め込むことを含む。各半導体構造は第一の半導体材料からなる異方性ナノ結晶コア、及び異方性ナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の、異なる半導体材料からなるナノ結晶シェルも含む。絶縁層が、各ナノ結晶シェルとコアペアリングを封止する。埋め込むことは、複数の半導体構造を、マトリックス材料に架橋し、反応性接続し、又はイオン結合することを含む。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、従来の量子ドットについて、波長の関数としての先行技術のコア/シェル吸収(左側y軸)及び発光スペクトル強度(右側y軸)を示す。

50

【 0 0 1 1 】

【 図 2 】 図 2 は、本発明の実施態様に従う量子ドットの概略断面図である。

【 0 0 1 2 】

【 図 3 】 図 3 は、本発明の実施態様に従うフォトルミネッセンス絶対量子収率を測定するための積分球の概略図である。

【 0 0 1 3 】

【 図 4 】 図 4 は、本発明に従い、フォトルミネッセンス量子収率の測定で使用された、試料及び参照の発光スペクトルについての、ナノメータ単位で表す波長の関数としての光子カウントのプロットである。

【 0 0 1 4 】

【 図 5 】 図 5 は、本発明の実施態様に従う赤いCdSe / CdSコア / シェル量子ドットについての、紫外 - 可視吸収スペクトル及びフォトルミネッセンス発光スペクトルを含むプロットである。

【 0 0 1 5 】

【 図 6 】 図 6 は、本発明の実施態様に従う緑のCdSe / CdSコア / シェル量子ドットについての、紫外 - 可視吸収スペクトル及びフォトルミネッセンス発光スペクトルを含むプロットである。

【 0 0 1 6 】

【 図 7 】 図 7 は本発明の実施態様に従う、半導体構造をコーティングする逆ミセル法における操作を示す。

【 0 0 1 7 】

【 図 8 】 図 8 は本発明の実施態様に従う、シリカによる完全な封止を有する、シリカがコーティングされたCdSe / CdSコア / シェル量子ドットの透過型電子顕微鏡(TEM)像である。

【 0 0 1 8 】

【 図 9 】 図9A ~ 9Cは、本発明の実施態様に従う量子ドットを一体化することが可能なコンポジット組成物の概略図である。

【 0 0 1 9 】

【 図 1 0 】 図 1 0 は、本発明の実施態様に従うCdSe / CdSコア / シェル量子ドット試料の透過型電子顕微鏡(TEM)像である。

【 0 0 2 0 】

【 図 1 1 】 図 1 1 は本発明の実施態様に従う、96 %のPLQYを有するCdSe / CdSコア / シェル量子ドットについての、紫外 - 可視吸収スペクトル及びフォトルミネッセンス発光スペクトルを含むプロットである。

【 0 0 2 1 】

【 図 1 2 】 図 1 2 は本発明の実施態様に従う、96 %のPLQYを有するCdSe / CdSコア / シェル量子ドットの透過型電子顕微鏡(TEM)像である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

マトリックス中に半導体構造が埋め込まれたコンポジットがここに記載される。以下の記載において、多くの詳細な事項、例えば量子ドットの特定の幾何学的構造及び効率、が本発明の実施態様の十分な理解を達成するために記載される。本発明の実施態様が、これらの特定の詳細事項無しで実施し得ることは、当業者には明らかである。他の点として、周知の関連する装置、例えば多くの種々の適用可能な発光ダイオード(LEDs)は、本発明の実施態様を不必要に不明瞭にしないために、詳細には記載されない。さらに、図面に示される種々の実施態様は例示であり、その寸法(スケール)には必ずしも限定されない。

【 0 0 2 3 】

ここに開示されるのは、高いフォトルミネッセンス量子収率(PLQY's)を有する量子ドット及びそのような量子ドットを作り及び封止する方法である。高いPLQYは、先行技術の量子ドットに見られる欠陥及び自己吸収を顕著に減じる合成プロセスを用いて達成される。得られる量子ドットの幾何学的形状は、ロッド(棒)形状のシェル(殻)により囲まれ

10

20

30

40

50

た非球状の量子ドットコアを含む。コア/シェルペアリングのアスペクト又は体積比は、該ペアを作るのに使用される反応プロセスを監視することによって制御され得る。固体状照明を含む、高いPLQYsを有する量子ドット組成物の使用も開示される。他の用途には生物学的イメージング及び光電デバイスの製造が含まれる。

【0024】

参照点として、硫化カドミウム(CdS)ナノロッドシェル内に埋め込まれた球状セレン化カドミウム(CdSe)に基づく量子ドットが報告されている。そのような量子ドットは、高いPLQYを有しない。典型的には、先行技術のコア/シェル量子ドットは、減じられたPLQYに寄与するいくつかの構造的欠陥を有する。例えば、ダウンシフティング用途に使用される先行技術のコア/シェル量子ドットは、典型的には重複する吸収と発光プロファイルを有する。プロファイルの重複は、量子ドットの吸収及び発光の双方が、コア量子ドットのサイズ、形状及び組成により制御され、シェルがある場合でも表面の受動層としてのみ使用されるので、コア材料の選択に依るものであり得る。しかし、先行技術の構成は、相当量の自己吸収(ダウンシフトされた光の再吸収)へとつながり、それは測定されるPLQYを減じる。従って、典型的な先行技術のコア/シェル量子ドットのPLQYは80%未満であり、それはしばしばデバイス用途には十分高いとは言えない。さらに、先行技術のコア/シェル量子ドットが自己吸収を被る一部の理由は、コア/シェル材料の不適切な体積である。

10

【0025】

例として、図1は従来の量子ドットについて、先行技術のコア/シェルの、波長の関数としての吸収及び発光スペクトル強度のプロット100を示す。吸収スペクトル(102a、102b、102c)は、同じコアサイズで異なるシェルの厚み(a、b、c)を有するCdSeコアナノロッドのものである。図1は、レーザ光に暴露した後の3種のコア/シェル量子ドットの発光スペクトル(104a、104b、104c)も示す。各厚みのシェルにおいて、吸収スペクトルと発光スペクトルが重複する。

20

【0026】

先行技術量子ドットの低いPLQYは、ナノ結晶表面及び結晶の質が良くないことにも依る。質が良くないことは、90%を超えるPLQYを達成するための、結晶表面の処理もしくは調整のための合成技術能力が従来は欠けていたことが原因かもしれない。例えば、表面は、発光、従ってPLQYを減じるトラップ準位として作用するダングリングボンドを多く有し得る。この問題への以前のアプローチは、シェルのエピタキシャル性を保持するために、非常に薄いシェル、例えば約1/2モノレイヤーから5モノレイヤー、又は約1.5 nm迄の厚みの使用を含む。しかし、50~80%のPLQYが達成されたに過ぎない。そのような系では、相当量の自己吸収が残り、多くのデバイス用途においてPLQYを減じる。他のアプローチは、ナノメートルサイズの量子ドット上の、9モノレイヤー迄、又は約6nmの非常に体積の大きいシェル材料の成長を含む。しかし、コアとシェル材との格子定数の不整合により、満足の行く結果は得られていない。

30

【0027】

従来、コア/シェル量子ドット系を作るために、球状シェルが球状コアの上に成長されている。しかし、コアに付加するシェル材の体積が大きすぎると、シェルは応力によってしばしば割れる。応力は欠陥を招き、PLQYを減じる。量子ドットからのバンドエッジ発光が、欠陥電子状態に由来する、輻射及び非輻射減衰チャンネルの双方と競合することとなる。粒子の溶解性及び加工性を維持しつつ、サイズ依存性バンドエッジルミネッセンス効率を向上するために、不動態化剤としての有機分子の使用が試みられてきた。しかし、残念なことに、有機分子による不動態化は不完全または可逆性であることが多く、量子ドットの表面の一部を、例えば光酸化等の劣化効果に曝す。場合によっては、リガンド分子自体の化学劣化又は他のリガンドとの交換が、質の良くない量子ドットをもたらす。

40

【0028】

本発明の一以上の実施態様は、量子ドットの質及び挙動、及び調製された量子ドットのPLQYへの影響に関する、少なくとも一つ又はそれ以上の上記問題を解決する。一のアプローチにおいて、量子ドット粒子界面の質が、従来の系よりも向上される。例えば、一の態

50

様において、調製（例えば成長）された量子ドットの高いPLQY及び温度安定性が、好ましい輻射性再結合と競争するところの、電子・ホールペアの非輻射的再結合経路を与える内部（シード/ロッド界面）及び外部（ロッド表面）界面の欠陥の不動態化または除去を中心にして試みられる。このアプローチは、一般に量子ドットの室温でのPLQYを最大化することと一致する。従って、量子ドットフォノンに助けられる量子ドットからの熱放出経路は、熱的に励起されたキャリアの主な散逸機構として軽減される。そのようなトラップ準位の化学的又は物理的な性質は、現象学的に探究されていないが、界面で適切に電子濃度を調整することはトラップ準位を不活性し得る。そのような不動態化は、キャリアがより多くのこれらの状態にアクセスするのに十分なエネルギーを有する、高められた温度で特に重要である。

10

【0029】

一の実施態様において、ここに記載されるアプローチは、トラップ準位の不活性化の考え方の開発である。さらに、或る時間に亘るそのような不活性化努力の維持が量子ドット界面及び/又は最外面の、外界からの絶縁によって達成される。界面状態の不活性化は、量子ドットを含むポリマーコンポジットの調製、特に、いくらかの粒子が二以上の励起子を受け得るような高い流れ（flux）の光源（SSLのような場合）に曝されるポリマーコンポジット、の場合にも重要である。多重励起は、オージェ再結合によって、輻射的又は非輻射的に、単一励起状態へと再結合され得る。不動態化されていない量子ドットの系では、オージェレートが粒子体積及び励起密度（ポピュレーション）と共に増加する。しかし、一の実施態様において、濃い、高品質の、（例えばCdSの）非対称シェルが良好に形成されたシード（例えばCdSe）上に成長されて、オージェレートの増加を低減する。

20

【0030】

ここに記載される一以上の実施態様は、コア/シェル量子ドットの最適化された合成法に関する。特定の例において、高いPLQY及び温度安定性の量子ドットがCdSe/CdSコアシェルナノロッドから調製される。発光ダイオード(LED)蛍光体に代わる量子ドットを最適化するために、量子ドットの温度安定性が高められ、全体のPLQYが増加される。そのような向上された性能は、量子ドットの高い吸収及び狭い発光プロフィールを維持しながら達成される。一の実施態様において、ここに記載される物質系が、コア/シェル構造を採用することによる吸収と発光の別々の最適化のために調整される。コア物質は主に発光を制御し、及びシェルは主に吸収を制御する。ここに記載される系は、吸収と発光の別々の最適化を可能とし、及び、吸収と発光の非常に少ない重複を与え、量子ドット材料による発光の再吸収（即ち自己吸収）を最小化する。

30

【0031】

ナノ結晶コアとナノ結晶シェルペアリングを有する量子ドットの最適化された構造を確立するために、いくつかの要因が絡み合され得る。参考のため、図2に本発明の実施態様に従う、量子ドットの概略断面図を示す。図2を参照すると、半導体構造（例えば量子ドット構造）200は、ナノ結晶シェル204に囲まれたナノ結晶コア202を含む。ナノ結晶コア202は長さ軸($a_{コア}$)及び幅軸($b_{コア}$)及び深さ軸($c_{コア}$)を有し、深さ軸は図2に示される表面の内側及び外側に在る。同様に、ナノ結晶シェル204が長さ軸($a_{シェル}$)及び幅軸($b_{シェル}$)及び深さ軸($c_{シェル}$)を有し、深さ軸は図2に示される表面の内側及び外側に在る。ナノ結晶コア202は中心203を有し、及びナノ結晶シェル204は中心205を有する。図2に描かれているように、ナノ結晶シェル204はナノ結晶コア202をb軸方向に量206で囲む。

40

【0032】

以下は、本発明の実施態様に従い、図2に示されるパラメータに関して、最適化されてよい量子ドットの性質である。ナノ結晶コア202直径(a , b 又は c)及びアスペクト比（例えば a/b)は、発光波長（赤い発光を増すために、いずれかのもののより高い値）のための粗い調整用に制御できる。全体的により小さいナノ結晶コアは、体積に対する表面の比がより大きくなる。206に沿ったナノ結晶シェルの幅は収率の最適化のために調整され得、及び量子閉じ込め付与は、レッドシフト及び表面効果の緩和の制御へのアプローチである。しかし、厚み206の値の最適化の際には歪についても検討されなければならない。シ

50

ェルの長さ($a_{\text{シェル}}$)はより長い輻射減衰時間及び増加された光吸収を与えるために調整可能である。構造200の全体のアスペクト比(例えば $a_{\text{シェル}}/b_{\text{シェル}}$ 及び $a_{\text{シェル}}/c_{\text{シェル}}$ の大きい方)は調整されて、PLQYに直接影響を及ぼし得る。一方、200についての全体の表面/体積比は比較的小さく維持されてより小さい表面欠陥をもたらし、より高いフォトルミネッセンスを与え、及び自己吸収を制限する。図2を再び参照すると、シェル/コア界面207は、転移及び歪部位を避けるために調整され得る。そのような一態様において、以下に仔細に記載するように、注入温度及び混合パラメータ、界面活性剤の使用、及び前駆体の反応性の制御のうちの1又はそれ以上を調整することにより高質の界面が得られる。

【0033】

本発明の一実施態様に従い、高いPLQYの量子ドットは異方性コアを用いたコア/シェルペアリングに基づく。図2を参照すると、異方性コアは $a_{\text{コア}}$ 、 $b_{\text{コア}}$ 又は $c_{\text{コア}}$ のうちの1の軸が、残りの1又は双方の軸と異なるものである。そのような異方性コアのアスペクト比は、 $a_{\text{コア}}$ 、 $b_{\text{コア}}$ 又は $c_{\text{コア}}$ のうちの最も長いものを $a_{\text{コア}}$ 、 $b_{\text{コア}}$ 又は $c_{\text{コア}}$ のうちの最も短いもので除して得られる1より大きい数として決定される(等方性コアはアスペクト比が1である)。異方性コアの外表面は、(例えば楕円におけるような)丸い又は曲がったエッジ、又は(例えば伸ばされた又は長くされた四面体または六面体プリズムにおけるような)切断面を有し、1より大きいアスペクト比を与えることが理解されるべきである(本発明の実施態様に沿って、球、四面体プリズム、及び六面体プリズムはすべてアスペクト比1を有すると考えられることに注意されたい)。

【0034】

量子ドットの異方性ナノ結晶コアのアスペクト比の可動範囲は、PLQYの最大化のために選ばれてよい。例えば、実質的に等方性のコアはPLQYを増大するための利点を持たないかもしれない、一方、アスペクト比が大きすぎるもの(例えば2以上)は、それを囲むシェルを形成する際に、合成上及び幾何学的上困難にするかもしれない。さらに、コアと異なる材料で構成されたシェル中にコアを埋め込むことも、得られる量子ドットのPLQYを増加するために使用し得る。

【0035】

従って、一の実施態様において、半導体構造は第一の半導体材料から構成され、アスペクト比が1.0と2.0の間、但し1.0と2.0は含まない、異方性ナノ結晶コアを含む。半導体構造は、異方性ナノ結晶コアの少なくとも一部を取り囲む、第二の異なる半導体材料から構成される、ナノ結晶シェルをも含む。一の実施態様において、異方性ナノ結晶コアのアスペクト比は約1.01~1.2の範囲であり、特別な実施態様において、約1.1~1.2の範囲である。丸くされたエッジの場合、ナノ結晶コアは実質的に、但し完全にではなく、球状である。しかし、ナノ結晶コアは切断された面を有していてもよい。一の実施態様において、異方性ナノ結晶コアは、後述する実施例で詳細に記載するように、ナノ結晶シェルに対して非対称な向きで配置される。

【0036】

PLQYの最大化のために量子ドットの構造に関する他の点は、周囲のシェル内においてコアを非対称に配向させることである。例えば、再び図2を参照すると、コア202の中心203は、シェル202の中心205と非整合(例えば、シェル202の中心205と異なる空間位置を有する)であり得る。一の実施態様において、半導体構造は第一の半導体材料からなる異方性ナノ結晶コアを含む。半導体構造は、異方性ナノ結晶コアの少なくとも一部を取り囲む、第二の異なる半導体材料からなるナノ結晶シェルも含む。異方性ナノ結晶コアは、ナノ結晶シェルに対して非対称な向きで配置される。そのような一の実施態様において、ナノ結晶シェルは長軸(例えば $a_{\text{シェル}}$)を有し、及び異方性ナノ結晶コアは該長軸方向に中心からずれて配置される。他の実施態様において、ナノ結晶シェルは短軸(例えば $b_{\text{シェル}}$)を有し、及び、異方性ナノ結晶コアは該短軸方向に中心からずれて配置される。さらに他の実施態様において、しかし、ナノ結晶シェルは長軸(例えば $a_{\text{シェル}}$)及び短軸(例えば $b_{\text{シェル}}$)を有し、異方性ナノ結晶コアは長軸及び短軸の双方の方向に中心からずれて配

置される。

【0037】

上述のナノ結晶コアとナノ結晶シェルのペアリングに関し、一の実施態様において、ナノ結晶シェルは異方性ナノ結晶コアを完全に取り囲む。他の実施態様では、しかし、ナノ結晶シェルはナノ結晶コアを部分的にのみ取り囲み、例えばテトラポッド幾何学的構造またはアレンジにおける様に、異方性ナノ結晶コアの一部を露出させる。一の実施態様において、ナノ結晶シェルは異方性ナノ結晶シェルであって、異方性ナノ結晶コアを、異方性ナノ結晶シェルと異方性ナノ結晶コアの間の界面において取り囲む、例えばナノロッド、である。異方性ナノ結晶シェルは、界面における束縛準位を不動態化又は低減する。異方性ナノ結晶シェルも、又は、代わりに、界面の束縛準位を不活性化し得る。

10

【0038】

再び上述のナノ結晶コア及びナノ結晶シェルのペアリングに関して、一の実施態様において、第一及び第二の半導体材料（コア及びシェルそれぞれ）は、各々、限定されることなく、例えば周期表第II-VI族材料、第III-V族材料、第IV-VI族材料、第I-III-VI族材料、又は第II-IV-VI族材料であり、及び、一の実施態様において単結晶である。一のような実施態様において、第一及び第二の半導体材料は双方とも第II-VI族材料であり、第一の半導体材料は、セレン化カドミウム(CdSe)であり、及び、第二の半導体材料は硫化カドミウム(CdS)、硫化亜鉛(ZnS)、又はセレン化亜鉛(ZnSe)のうちの一つであり、但しこれらに限定されない。一の実施態様において、半導体構造はさらにナノ結晶シェルを少なくとも部分的に取り囲むナノ結晶外側シェルを含み、及び、一の実施態様において、ナノ結晶外側シェルはナノ結晶シェルを完全に取り囲む。ナノ結晶外側シェルは、第一及び第二の半導体材料と異なる第三の半導体材料からなる。特別な実施態様において、第一の半導体材料はセレン化カドミウム(CdSe)であり、第二の半導体材料は硫化カドミウム(CdS)であり、及び第三の半導体材料は硫化亜鉛(ZnS)である。

20

【0039】

再び上述のナノ結晶コア及びナノ結晶シェルのペアリングに関して、一の実施態様において、半導体構造（即ちコア/シェルペアリング全体として）は、約1.5~10の範囲、及び特に3~6の範囲のアスペクト比を有する。一の実施態様において、ナノ結晶シェルは長軸及び短軸を有する。長軸は約5~40ナノメートルの範囲の長さを有する。短軸は、ナノ結晶シェルの短軸方向の異方性ナノ結晶コアの直径より約1~5ナノメートル大きい。そのような特定の実施態様において、異方性ナノ結晶コアは約2~5ナノメートルの直径を有する。他の実施態様において、異方性ナノ結晶コアは約2~5ナノメートルの直径を有する。異方性ナノ結晶コア上の、ナノ結晶シェルの短軸に沿ったナノ結晶シェルの厚みは、約1~5ナノメートルの第二の半導体材料である。

30

【0040】

再度上述のナノ結晶コア及びナノ結晶シェルのペアリングに関して、一の実施態様において、異方性ナノ結晶コア及びナノ結晶シェルは量子ドットを形成する。そのような実施態様において、量子ドットは、少なくとも90%のフォトルミネッセンス量子収率(PLQY)を有する。量子ドットからの発光はほとんど、もしくはすべて、ナノ結晶コアからであってよい。例えば、一の実施態様において、異方性ナノ結晶コアからの発光は、量子ドットからの全発光の少なくとも約75%である。量子ドットの吸収スペクトル及び発光スペクトルは、本質的に重複しない。例えば、一の実施態様において、400ナノメートルの吸収に基づく量子ドットの吸収対量子ドットの励起子ピークでの吸収の比は、約5~35である。

40

【0041】

一の実施態様において、上記ナノ結晶コア及びナノ結晶シェルペアリングに基づく量子ドットは、ダウンコンバート性の量子ドットである。しかし、他の実施態様において、量子ドットはアップシフト性の量子ドットである。いずれの場合においても、照明装置は発光ダイオード及び、複数の上述したような量子ドットを含んでよい。量子ドットはLEDの近位に適用されてよく、LEDからの発光をダウンコンバート又はアップシフトする。このようにして、本発明に従う半導体構造は、固体状態の照明において有利に使用され得る。

50

可視スペクトルは、人間の目に見える約380 nmと約780 nmの間の波長を有する異なる色の光を含む。LEDは紫外又は青色光を発光し、それはここに記載される半導体構造によってダウンコンバート（又はアップシフト）される。本発明のデバイスにおいて色半導体構造の任意の適切な比が使用される。本発明の実施態様に従うLEDデバイスは、十分な量の、入手可能な任意の青色を赤、緑、黄色、橙、青、青藍、又は他の色にダウンコンバートする、ここに記載される半導体構造（例えば量子ドット）を備えてよい。

【0042】

本発明の実施態様に従う半導体構造は、例えば、1以上の以下の環境の生物学的イメージングに有利に使用され得る：蛍光共鳴エネルギー転移分析(FRET)、遺伝子技術、タンパク質細胞の蛍光ラベリング、細胞トラッキング、病原体及び毒素検出、動物のインビボイメージング又は腫瘍生物学的研究。従って、本発明の実施態様は、ここに記載される量子ドットを有するプローブを企図する。

10

【0043】

本発明の実施態様に従う半導体構造は、高いPLQYが重要である層状光電セルにおいて有利に使用され得る。従って、本発明の実施態様はここに記載される量子ドットを用いた光電デバイスを企図する。

【0044】

CdSe量子ドットを作るために多くの合成方法がある。例えば、一の実施態様において、不活性雰囲気下（例えば、超高純度(UHP)アルゴン）、酸化カドミウム(CdO)が界面活性剤（例えば、オクタデシルフォスフィン酸(ODPA)）及び溶剤（例えばトリオクチルフォスフィンオキシド(TOPO)；トリオクチルフォスフィン(TOP)）の存在下、高温（例えば350~370℃）で解離される。得られるCd²⁺カチオンが速い注入によって、溶媒和されたセレンアニオン(Se²⁻)に曝されて、核形成して小さいCdSeシードを形成する。該シードは溶液中に残る使用可能なCd²⁺及びSe²⁻を利用して成長を続け、得られる量子ドットは溶液中の界面活性剤(ODPA)との表面相互作用によって安定にされている。CdSeシードのアスペクト比は典型的には1と2の間であり、溶液中のODPAのCdに対する濃度の比によって決まる。これらのコアの質及び最終サイズはいくつかの変数、例えば、但し限定されないが、反応時間、温度、反応物濃度、界面活性剤濃度、反応系の湿度、又は混合速度、によって影響を受ける。反応は、CdSeシードの狭い分布（透過電子顕微鏡(TEM)によって評価される）、典型的にはやや円筒形状（やはりTEMによって評価される）及び長い時間に亘る溶液の安定性を示すCdSeシードが、目的とされる。

20

30

【0045】

不活性雰囲気下（例えばUHPアルゴン）での、硫化カドミウム(CdS)シェルのCdSeシード又はナノ結晶コア上での成長は、酸化カドミウム(CdO)が、界面活性剤（例えばODPA及びヘキサシルフォスホン酸(HPA)）及び溶媒（例えばTOPO及び/又はTOP）の存在下で、高い温度（例えば350~380℃）で解離される。得られる溶液中のCd²⁺カチオンが速い注入によって、溶媒和された硫黄アニオン(S²⁻)及びCdSeコアに曝される。CdSシェルの成長がCdSeコアの周囲で直ちに起こる。短鎖及び長鎖フォスホン酸双方の使用が構造のc-軸に沿った成長速度を促進し、及びa-軸に沿った成長を遅くし、ロッド形状のコア/シェルナノ材料となる。

40

【0046】

CdSe/CdSコア-シェル量子ドットはかなりの量子収率（例えば70~75%）を示すことが文献に示されている。しかし、これらの系における表面束縛準位の持続（それは全体的フォトルミネッセンス量子収率を減じる）が種々の要因、例えば、但しこれらに限定されない、コア-シェル界面での応力、高いアスペクト比（コア/シェルペアリングのロッド長さのロッド幅に対する比）から起こり、それは不動態化を要するより大きい量子ドット表面積、又はより悪いシェルの表面安定性へとつながる。

【0047】

従来の合成方法で形成される量子ドットの品質に対する、上記合成上の制限を解決するために、一の実施態様において、多切断面アプローチが量子ドット材料における表面束縛

50

準位の源の低減又は除去のために使用される。例えば、コア/シェルペアリングの成長の間のより低い反応温度は、CdSe - CdS界面における成長を遅くし、各材料に最も応力が低い位置へ配向するための時間を与える。アスペクト比は、溶液中の界面活性剤の比を変えること、及び、温度を制御することによって制御される。反応中のODPA/HPA比の増加は、それほど邪魔ではないHPA界面活性剤をより邪魔なODPA界面活性剤で置き換えることによって、コア/シェルペアリングの終わりににおける速い成長を遅くする。さらに、低められた反応温度は、コア/シェルペアリングの終わりににおける低減された成長にも寄与する。これらの変数を制御することによって、コア/シェルペアリングのアスペクト比が量子収率のために最適化される。そのような実施態様において、最適な界面活性剤比の決定に続き、作られた量子ドットの溶液中での長期安定性を維持しながら、界面活性剤全体の濃度が最大PLQYを達成するために調整される。さらに、一の実施態様において、シード又はコアのアスペクト比は（例えばシード/シェルペアリングとは対照的に）、その上での高い質のシェルの成長のための適切な幾何学的形状を与えるために、1.0及び2.0の間、但し1.0及び2.0を含まない、に限定される。

10

【0048】

他の側面において、CdSe と CdS界面を向上する追加の又は他の方法は、一の実施態様において、反応前にCdSeコア表面を化学的に処理することを含む。CdSeコアは、CdS成長状態への導入に先立ち、長鎖界面活性剤(ODPA)によって安定化される。反応的リガンドの交換が、除去し易いリガンド（例えば第1級または第2級アミン）でODPA界面活性剤を置き換えるために使用でき、CdSeコアとCdS成長薬剤との反応の向上を容易にする。

20

【0049】

溶液中のPLQYに影響を及ぼす上記要因に加え、自己吸収は、これらの材料がフィルムにキャストされたときのPLQYを悪くする。この現象はCdSeが他の量子ドットによる発光を再吸収するとき起こり得る。一の実施態様において、量子ドット構造を含むフィルム中の粒子濃度を同じ又はより低く維持しながら、同じCdSeコアの周囲のCdSシェルの厚みがコア/シェルペアリングによる光吸収量を増加するために増大される。最適界面活性剤比が、所望のアスペクト比及びコア/シェルペアリングの溶解度を目指すことを可能とする一方、シェル形成反応のためのより多くのCd及びSの追加は、シェルの成長を増加する。

【0050】

従って、一の実施態様において、半導体構造、例えば上述の量子ドット構造、を作る方法全体は、異方性ナノ結晶コアを第一の半導体材料から作ることを含む。ナノ結晶シェルは第二の、異なる半導体材料から作られ、異方性コアを少なくとも部分的に取り囲む。一の実施態様において、異方性ナノ結晶コアは、1.0 と2.0の間、但し1.0 と2.0は含まない、のアスペクト比を有する。

30

【0051】

ナノ結晶コアとナノ結晶シェルペアリングを作る上述の一般的方法に関し、一の実施態様において、ナノ結晶シェルを作る前に、異方性ナノ結晶コアが溶液中で界面活性剤によって安定化される。一の実施態様において、界面活性剤はオクタデシルフォスホン酸(ODPA)である。他の実施態様において、界面活性剤は異方性ナノ結晶コアのためのリガンドとして作用する。該実施態様において、方法は、ナノ結晶シェルを形成する前に、界面活性剤リガンドを第二のリガンド、界面活性剤リガンドより不安定なリガンド、で置き換えることをさらに含む。特定の実施態様において、第二のリガンドは、但し限定されことなく、第一級アミン又は第二級アミンである。

40

【0052】

再びナノ結晶コアとナノ結晶シェルペアリングを作る上述の一般的方法に関し、一の実施態様において、ナノ結晶シェルの形成は、界面活性剤の混合物の存在下で、第二の半導体材料を形成することを含む。一の実施態様において、界面活性剤の混合物はオクタデシルフォスホン酸(ODPA) とヘキシルフォスホン酸 (HPA)の混合物を含む。特定の実施態様において、ナノ結晶シェルの形成は、ODPA対HPAの比を調整することによるナノ結晶シェルのアスペクト比の調整を含む。界面活性剤の混合物の存在下で、第二の半導体材料

50

を形成することは、溶媒、例えば、但し限定されないが、トリオクチルフォスフィンオキサイド(TOPO)及びトリオクチルフォスフィン(TOP)を使用することを含むか、又は、代わりに含む。

【0053】

再びナノ結晶コアとナノ結晶シェルペアリングを作る上述の一般的方法に関し、一の実施態様において、異方性ナノ結晶コアの形成は、約350~380 の温度での形成を含む。一の実施態様において、異方性ナノ結晶コアを形成することは、界面活性剤の存在下で、約300~400 の温度で、酸化カドミウム(CdO)及びセレン(Se)からセレン化カドミウム(CdSe)ナノ結晶を作ることを含む。反応は、完結する前に止められる。一の実施態様において、ナノ結晶シェルの形成は、酸化カドミウム(CdO)と硫黄(S)から約120~380 の範囲の温度で、硫化カドミウム(CdS)ナノ結晶層をCdSeナノ結晶の上に形成することを含む。この反応も、完結する前に止められる。

10

【0054】

形成される半導体構造のアスペクト比は、いくつかの方法のうちの一つによって制御され得る。例えば、界面活性剤及び/又はリガンドを交換し、及びシェルの成長速度を変え、それによってアスペクト比を変えるために、リガンド交換が使用され得る。コア/シェル成長の間のコア濃度の変更も採用され得る。コア濃度の増加及び/又は界面活性剤の濃度減少は、コア/シェルペアリングのより低いアスペクト比となる。例えばCdSのためのS等のシェル材料の濃度の増加は、コア/シェルペアリングの端部における成長速度を増加し、コア/シェルペアリングのより長い、より高いアスペクト比となる。

20

【0055】

上述のとおり、一の実施態様において、ナノ結晶コアで反応性リガンド交換が行われ、コア界面活性剤を除去し易いリガンド(例えば第1級アミン又は第2級アミン)に置き換えて、CdSeコアとCdS成長薬剤との反応を容易にする。一の実施態様において、ここで使用されるコアは結合された、又はそれに付随したリガンドを有する。結合は、供与結合、ファンデアワールス力、共役結合、イオン結合又は他の力もしくは結合、及びそれらの組み合わせである。コアと共に使用されるリガンドは、ナノ結晶の表面に結合するための1以上の官能基を含み得る。特定の実施態様の一つにおいて、リガンドは疎水性溶媒と親和性の官能基を有する。

【0056】

一の実施態様において、シェル成長の間のより低い反応温度は、コア/シェル界面における遅い成長を来す。特定の理論又は原理に縛られることを欲しているのではないが、この方法はコアとシェルシード結晶の双方に、成長の間、それらが最小応力の位置へと配向するための時間を許容すると信じられる。コア/シェルペアリング構造の端部での成長が容易であり、使用可能な前駆体(例えばCdSシェルについてはCd, S:TOP)の濃度に主として支配される。コアシェルペアリングの側面における成長は、コア/シェルペアリングの表面上の安定化リガンドにより強く影響を受ける。リガンドは反応溶液とコア/シェルペアリング構造の表面との間の平衡状態で存在し得る。より低い反応温度はこの平衡をリガンドがより表面上に在る方へとずらし、成長前駆体がこの表面に到達するのをより困難とする。従って、幅方向の成長はより低い温度で阻害され、コア/シェルペアリングのより

30

40

【0057】

上述の半導体又は量子ドット構造及び該半導体又は量子ドット構造を作る方法の一般的な考察において、一の実施態様において、量子ドットは青又は紫外(V)状態(regime)を吸収し、可視状態(例えば赤、橙、黄色、緑、青、青藍及び紫、特に赤及び緑)を発光するように作られる。上述の量子ドットは、制限された自己吸収によって高いPLQYを有し、コアの狭いサイズ分布を有し、コアの経時安定性(例えば溶液中のPLQY及び散乱によって評価される)を与え、精製段階における生成物の大きな損失が無い。一以上の上述の実施態様に従い作られた量子ドットは、デカップルされた吸収と発光状態を有し、吸収はシェルによって、及び発光はコアによって制御される。一の実施態様において、コアの直径

50

は発光色と関連し、例えばコア直径が3ナノメートルから5.5ナノメートルになると、ほぼ緑 黄色 赤の発光になる。

【0058】

半導体構造、例えば量子ドット、及び該構造を作る方法に関して上述した実施態様に関し、結晶欠陥又はその低減に関する概念が考慮される。例えば、結晶欠陥はナノ結晶コアもしくはナノ結晶シェル中に、コア/シェルペアリングの界面に、又はコア又はシェルの表面に形成され、又は、形成されないようにし得る。一の実施態様において、結晶欠陥は自由面、不規則性、不純物格子欠陥、及び格子侵入、転位、格子振動、又はグレイン境界の1以上により生じる結晶対称性からのずれである。該ずれは、構造欠陥又は格子欠陥と呼ばれる。励起子は、励起された電子及び付随するホールによって形成される結晶中での動的なエネルギーの濃縮である。励起子ピークは基底状態の電子がバンドギャップを飛び越えるための最小エネルギーに関連付けられる吸収スペクトル中のピークと定義される。コア/シェル量子ドット吸収スペクトルは、短波長で大きくなる重複する一連のピークのように見える。それらの離散した電子エネルギーレベルのために、各ピークは離散した電子-ホール(励起子)エネルギーレベルの間のエネルギー遷移に対応する。量子ドットは第一の励起子ピーク、それは吸収オンセットとも呼ばれる、よりも長い波長の光は吸収しない。第一励起子ピークの波長及びそれに続く全てのピークは、量子ドットの組成とサイズの関数である。吸収比は、コア/シェルナノ結晶の400nmにおける吸光度をコア/シェルナノ結晶の第一の励起子ピークにおける吸光度で除したものである。フォトルミネッセンス量子収率(PLQY)は、発光された光子数の吸収された光子に対する比として定義される。ここに記載されるコア/シェルペアリングは、タイプ1のバンドアライメントを有し得、例えばコアバンドギャップがシェルのバンドギャップの中に入れ子になっている。発光波長は、コアナノ結晶のサイズ及び形状を制御して、コアのバンドギャップを制御することによって決定され得る。発光波長もシェルのサイズ及び形状を制御することによって制御され得る。一の実施態様において、シェル材料の量/体積は、コア材料のそれよりもずっと大きい。その結果、吸収オンセット波長は、主にシェルのバンドギャップによって制御される。本発明の一実施態様に従うコア/シェル量子ドットは、シェル中に生成された電子-ホールペアを有し、それはコアへと漏れて再結合し、量子ドットコアからの発光となる。好ましくは、発光は実質的に量子ドットコアからのものである。

【0059】

フォトルミネッセンス量子収率(PLQY)の測定は、Laurent Porres ら「積分球を用いた溶液のフォトルミネッセンス量子収率の絶対測定」、Journal of Fluorescence (2006) DOI: 10.1007/s10895-005-0054-8, Springer Science + Business Media, Inc.に開示された方法に従い行うことができる。例として、図3に本発明の実施態様に従う、絶対量子収率を測定するための積分球300が示される。積分球300は、サンプルホルダー302、分光器304、校正された光源306及び紫外(UV) LED 308を備える。図4は、本発明の実施態様に従い、フォトルミネッセンス量子収率の測定で使用された、試料及び参照発光スペクトルについての、ナノメートル単位で表された波長の関数としての、光子カウントのプロット400である。プロット400を参照すると、試料の励起及び発光ピーク双方が、参照の対応する励起及び発光ピークに対して校正されている。

【0060】

一の実施態様において、PLQYがLabsphere(商標)6"積分球、校正された白色光(Labsphere(商標) LPS-100-0105)、紫外LED(3.8W、405nm Thorlabs(商標) M405L2)及び可視近赤外分光器(Ocean Optics(商標) USB4000 - VIS-NIR)を用いて測定された。分光器及び紫外LEDは、Ocean Optics(商標) UV-Vis光ファイバーを用いて球内に結合される。分光ファイバーは、球の側面のポート中のレンズに、励起源に対して90度の角度で接続される。レンズは拡散光だけがレンズに届くように、平らな邪魔板の後ろに存在する。校正された白色光源が球の側面のポートに、励起源及び分光器ポートの双方に対して90度で、固定される。カスタムメイドのサンプルホルダーが固体及び溶液(キュベット)サンプルを保持し、及び直接及び間接測定位置の間でサンプルを回転するために使用される

。サンプルホルダーは拡散反射性材料の硫酸バリウムでコートされている。測定が記録される前に、校正された白色光が波長の関数として分光器を校正するために使用される（毎秒のカウント数を、相対強度対波長へと変換する）。PLQYを測定するために、球内に参照サンプルが挿入され、励起源LED信号が記録される。この参照サンプルは、量子ドットの特
性だけを測定するために、通常、ブランク、例えば量子ドットを含まない溶媒又はサン
プルを含むキュベットである。マトリックスの特性を測定するのが好ましい場合には、ブ
ランクは基材（substrate）だけであり得る。次いで、サンプルが、直接測定の場合には
ビームライン上に、及び、間接測定の場合にはビームから外れた位置で、球内に挿入さ
れる。スペクトルが記録され、及び、励起と発光バンドとに分離され、各々が積分されて、
吸収された単位光子当たりの発光された光子の数がフォトルミネッセンス収率(PLQY)であ
り、それはサンプルの発光と参照発光の差を参照励起とサンプル励起の差で除したものに
等しい。

10

【0061】

本発明の実施態様に従う量子ドットは、90～100%、又は少なくとも90%、より好まし
くは少なくとも91%、より好ましくは少なくとも92%、より好ましくは少なくとも93%、
より好ましくは少なくとも94%、より好ましくは少なくとも95%、より好ましくは少な
くとも96%、より好ましくは少なくとも97%、より好ましくは少なくとも98%、より好ま
しくは少なくとも99%、及び最も好ましくは100%のPLQYを有する。図5は、本発明の実
施態様に従う、赤いCdSe/CdSコア/シェル量子ドットについての紫外-可視吸収スペクト
ル502及びフォトルミネッセンス発光スペクトル504を含むプロット500である。量子ドッ
トは、重なる吸収と発光バンドを本質的に有さず、約24の吸収比を有する。PLQYは617nm
で94%であった。平均長さは（透過電子顕微鏡（TEM）データから）、 $27\text{nm} \pm 3.3\text{nm}$ であ
った。平均幅は（TEMデータから）、 $7.9\text{nm} \pm 1.1\text{nm}$ であった。平均アスペクト比は（TEMデ
ータから）、 3.5 ± 0.6 であった。図6は本発明の実施態様に従う、緑のCdSe/CdSコア/シ
ェル量子ドットについての紫外-可視吸収スペクトル602及びフォトルミネッセンス発
光スペクトル604を含むプロット600である。量子ドットは吸収と発光バンドの僅かな程度
の重なりを有し、吸収比16（プラス又はマイナス1）を有する。

20

【0062】

他の側面において、ナノ結晶コア及び対応するナノ結晶シェル及び絶縁性コーティング
を有する半導体構造が記載される。特に、コートされた量子ドット構造及び該構造を作る
方法が以下に記載される。一の実施態様において、コア/シェル量子ドットが、フォトル
ミネッセンス量子収率90～100%の組成を有することに帰結する方法によってシリカによ
ってコートされる。一の実施態様において、半導体構造は、逆ミセル法を用いてシリカに
よってコートされる。量子ドットは、発光が実質的にコアからとなるように工夫され得る
。

30

【0063】

従来技術の量子ドットは、約90%超のPLQYsを達成できるような方法でナノ結晶表面を
処理できない従来 of 合成技術の結果、あまり良くないナノ結晶表面及び結晶品質を有する
。例えば、ナノ結晶コア/シェルペアリングの表面は発光、従ってPLQY、を減じる束縛準
位として作用する多くのダングリングボンドを有し得る。量子ドット表面を修飾する先行
技術には、量子ドットをシリカでコーティングすること含まれる。しかし、先行技術の
シリカでコートされた量子ドットは、固体状態照明デバイス中での継続的な使用に必要な
PLQYを達成しない。

40

【0064】

従来のアプローチでは、シリカコーティングは一度に一より多い粒子（例えば量子ドッ
ト構造）を封止し、或は、不完全な封止となる。そのような従来 of アプローチの一つは、
自己集積ミセル（self-assembled micelles）を用いて、量子ドットをシリカでコーティ
ングすることを含む。該方法は、ミセルを形成するために、大半を占める極性溶媒の存在
を要する。この要件は、封止するミセルを生成するための極性溶媒環境のためのものであ
り、生物学的タグ付け及びイメージング等の水性ベースの用途への該技術の使用に制限さ
れる。

50

れる。結合された疎水性界面活性剤又はリガンドを有する量子ドットは、水性溶液に不溶性であり、従って、マイクロエマルジョンの水性ドメイン内でシリカをナノ結晶と共に沈殿させることができない。リガンド交換反応が必要とされ得るが、表面の質の劣化につながる。しかし、従来の量子ドットシステムは、例えばフォスホン酸、アミン、及びカルボン酸等のリガンドの弱い供与ファンデアワールス結合に依存して、溶液中での構造を維持し、及び量子ドットの表面を保護し及び不動態化することが多い。

【0065】

量子ドットを、製品に集積化することは、加工の間の溶液環境及び最終的には封止に使用されるプラスチック又はゲルとの化学的相溶性のための保護を要し得る。該相溶性が無いと、粒子はマトリックス中で凝集し、及び/又は再分布する可能性があり、それは例えば固体状態照明製品中では許容されない出来事である。表面の保護及び電子的に均一な環境の維持は、非輻射性経路(トラップ)の濃度を最小限にすることを保証し、発光エネルギー(色)を可能な限り均一とする。さらに、表面は、例えば酸素等の環境上の劣化要素によるさらなる化学反応から保護される。これは、量子ドットが200 mWの高温及び高いエネルギーの光の、一定の高強度発光に耐えなければならない、LED用途について特に重要である。しかし、従来の量子ドットリガンドの弱い表面結合は、劣化要素の量子ドット表面へのアクセスを許容するので、LED製品の加工及び要求される長期性能にとって非理想的である。

【0066】

本発明の実施態様に従い、シリカ及び他のリガンドでコートされたコア/シェル量子ドットは、高いPLQYを有する構造である。一の実施態様において、ゾル-ゲル法が開発され、それは量子ドットを個別にシリカの殻で封止し、非常に安定な高いPLQYの量子ドット粒子を与える。ここに開示されるコートされた量子ドットは、長期に亘って安定な(PLQY及び溶液中での散乱により評価される)、CdSe コアの狭いサイズ分布を有利に有する。

【0067】

一の一般的実施態様において、半導体構造は第一の半導体材料から構成されるナノ結晶コアを含む。半導体構造は、ナノ結晶コアの少なくとも一部を取り囲む第二の異なる半導体材料から構成される、ナノ結晶シェルも含む。絶縁層はナノ結晶シェル及びナノ結晶コアを封止、例えばコートする。このようにして、コートされた半導体構造は、コートされた上述の量子ドットのような構造を含む。例えば、一の実施態様において、ナノ結晶コアは異方性、例えば、アスペクト比1.0~2.0、但し1.0及び2.0は含まない、を有する。他の例において、一の実施態様では、ナノ結晶コアは異方性であり、ナノ結晶シェル中に非対称な向きで配置される。一の実施態様において、ナノ結晶コア及びナノ結晶シェルは量子ドットを形成する。

【0068】

上述のコートされたナノ結晶コア及びナノ結晶シェルペアリングに関し、一の実施態様において、絶縁層はナノ結晶シェルに直接結合されている。そのような一の実施態様において、絶縁層はナノ結晶シェルの最外層を不動態化する。他の実施態様において、絶縁層はナノ結晶シェル及びナノ結晶コアにとっての、該絶縁層の外への不透過性のバリアとなる。いずれの場合も、絶縁層は、ただ一つのナノ結晶シェル/ナノ結晶コアペアリングを封止する。一の実施態様において、半導体構造は、ナノ結晶シェルを少なくとも部分的に取り囲むナノ結晶外側シェルをナノ結晶シェルと絶縁層の間に、さらに含む。ナノ結晶外側シェルは、シェルの半導体材料、及び可能であればコアの半導体材料、と異なる第三の半導体材料から構成される。

【0069】

再び、上述のコートされたナノ結晶コア及びナノ結晶シェルペアリングに関し、一の実施態様において、絶縁層は、例えばシリカ(SiO_x)、酸化チタン(TiO_x)、酸化ジルコニウム(ZrO_x)、アルミナ(AlO_x)、又はハフニア(HfO_x)の層からなり、但しこれらに限定されない。一の実施態様において、該層は約3~30ナノメートルの厚みを有するシリカの層である。一の実施態様において、絶縁層は不定形層である。

10

20

30

40

50

【0070】

再び上述のコートされたナノ結晶コア及びナノ結晶シェルペアリングに関し、一の実施態様において、絶縁層の外表面にはリガンドが無い。しかし、他の実施態様では、絶縁層の外表面はリガンド官能化されている (ligand-functionalized)。一の実施態様において、絶縁層外表面は、限定されることなく例えば、1以上の加水分解性基を有するシラン、又は官能性もしくは非官能性二座シラン等のリガンド、但しこれらに限定されない、によってリガンド官能化されている。他の実施態様において、絶縁層の外表面は、1、2、もしくは3の不活性もしくは有機官能性置換基を有する、式 $(R^1O)_3SiR^2$ 、 $(R^1O)_2SiR^2R^3$ 、又は $(R^1O)SiR^2R^3R^4$ で表されるモノ -、ジ -、もしくはトリ - アルコキシシラン、ここで R^1 はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、もしくはブチルであり、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同一又は異なり、及び、H置換基、アルキル、アルケン、アルキン、アリール、ハロゲン誘導体、アルコール、(モノ、ジ、トリ、ポリ)エチレングリコール、(第二級、第三級、第四級)アミン、ジアミン、ポリアミン、アジド、イソシアネート、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、エーテル、アルデヒド、カルボキシレート、エステル、無水物、フォスフェート、フォスフィン、メルカプト、チオール、スルフォネートであり、及び $(R^1O)_3Si-(CH_2)_n-R-(CH_2)_n-Si(RO)_3$ の構造の直鎖状もしくは環状シラン、ここでR及び R^1 はHもしくはアルキル、アルケン、アルキン、アリール、ハロゲン誘導体、アルコール、(モノ、ジ、トリ、ポリ)エチレングリコール、(第二級、第三級、第四級)アミン、ジアミン、ポリアミン、アジド、イソシアネート、アクリレート、メタクリレート、エポキシ、エーテル、アルデヒド、カルボキシレート、エステル、無水物、フォスフェート、フォスフィン、メルカプト、チオール、スルフォネートからなる群より選ばれる置換基であり、及び、直鎖状もしくは環状クロロシラン、又はアザシラン等のリガンド、但しこれらに限定されない、によってリガンド官能化されている。他の実施態様において、絶縁層の外表面は、限定されることなく例えば、化学的もしくは非化学的相互作用、例えば共有結合、イオン結合、H-結合、ファンデアワールス力によってシリカ表面に結合する官能性を有する有機もしくは無機化合物のリガンド、但しこれらに限定されない、によってリガンド官能化されている。さらに他の態様において、絶縁層の外表面は、例えば、メトキシ及びエトキシシラン、 $(MeO)_3Si$ アリル、 $(MeO)_3Si$ ビニル、 $(MeO)_2SiMe$ ビニル、 $(EtO)_3Si$ ビニル、 $EtOSi(ビニル)_3$ 、モノ - メトキシシラン、クロロシラン、又は1, 2 - ビス - (トリエトキシシラン)エタン等のリガンド、但しこれらに限定されない、によってリガンド官能化されている。いずれの場合も、一の実施態様において、絶縁層の外表面がリガンド官能化されていて、溶解性、分散性、熱安定性、光安定性、又はこれらの組み合わせを半導体構造に与える。例えば、一の実施態様において、絶縁層の外表面は、小分子、オリゴマー、ポリマー又は巨大分子を絶縁層の外表面にリンクする介在性リンカーと反応するのに適したOH基を含み、該介在性リンカーは、例えば、エポキシド、カルボニルジイミダゾール、塩化シアヌール、又はイソシアネートであるが、これらに限定されない。

【0071】

再び、上述のコートされたナノ結晶コア及びナノ結晶シェルペアリングに関し、一の実施態様において、ナノ結晶コアは、約2~5ナノメートルの直径を有する。ナノ結晶シェルは、長軸及び短軸を有し、長軸は約5~40ナノメートルの長さを有し、及び短軸はナノ結晶コアの直径より約1~5ナノメートル大きい。絶縁層は該長軸と共軸(コアクシャル)である軸に沿って約1~20ナノメートルの厚みを有し、及び該短軸と共軸である軸に沿って約3~30ナノメートルの厚みを有する。

【0072】

照明装置は、発光ダイオード及び複数の半導体構造を含み得、該半導体構造は例えば発光ダイオードから吸収した光をダウンコンバートする。例えば、一の実施態様において、各半導体構造は、第一の半導体材料から構成されたナノ結晶コア及びナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む、第二の異なる半導体材料から構成されたナノ結晶シェルを有する量子ドットを含む。各量子ドットは少なくとも90%のフォトルミネッセンス量子収率(P

10

20

30

40

50

LQY)を有する。絶縁層が各量子ドットを封止する。

【0073】

簡単に上述したとおり、絶縁層が形成されてナノ結晶シェル及び異方性ナノ結晶コアを封止してよい。例えば、一の実施態様において、逆ミセルゾル-ゲル反応を用いてシリカ層が形成される。一の実施態様において、逆ミセルゾル-ゲル反応の使用は、ナノ結晶シェル/ナノ結晶コアペアリングを第一の非極性溶媒中に溶解して第一の溶液を形成することを含む。次いで、第一の溶液を、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)、3-メルカプトトリメトキシシラン、又はフォスホン酸もしくはカルボン酸官能基を含むシラン等の種(species)、但しこれらに限定されない、と一緒に、第二の非極性溶媒中に溶解された界面活性剤を含む第二の溶液に加える。次いで、水酸化アンモニウム及びテトラオルソシリケート (TEOS)を第二の溶液に添加する。

10

【0074】

このようにして、本発明に従う、シリカでコートされた半導体ナノ結晶が、逆ミセル法等のゾル-ゲル反応によって作られ得る。例として、図7は、本発明の実施態様に従う半導体構造のコーティングへの逆ミセルアプローチの操作を示す。図7のAは、量子ドットヘテロ構造(QDH) 702 (例えばナノ結晶コア/シェルペアリング) は、そこに結合されているTOPO リガンド704 及びTOP リガンド706を有する。Bは、複数のTOPO リガンド 704 及びTOP リガンド706 が複数の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ リガンド708で交換されている。Bの構造は、次いで、TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) 及び水酸化アンモニウム (NH_4OH) と反応されて、図7Cに示すようにQDH 702を取り囲むシリカコーティング710を形成する。図8は、本発明の実施態様に従う、シリカで完全に封止された、シリカでコートされた802 CdSe / CdS コア/シェル量子ドット804の透過電子顕微鏡(TEM)像800 である。このとおり、シリカコーティング源である水酸化アンモニウム及びテトラエチルオルソシリケートと(TEOS)の添加後、逆ミセルが形成される。TEOSがミセルを通して拡散し、アンモニアによって加水分解されて均一 SiO_2 シェルを量子ドット表面上に形成する。このアプローチは、異なるサイズの量子ドットを含めるための大きな自由度を与える。一の実施態様において、形成される絶縁層の厚みは第二の溶液に添加するTEOSの量に依存する。

20

【0075】

再び、上述のコートされたナノ結晶コア及びナノ結晶シェルペアリングの形成方法に関し、一の実施態様において、第一及び第二の非極性溶媒はシクロヘキサンである。一の実施態様において、コーティング層の形成は、シリカ層の形成を含み、さらに、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム(AOT)とテトラオルソシリケート(TEOS)の組み合わせの使用をさらに含む。さらに他の実施態様において、しかし、層の形成は、シリカ層の形成を含み、及び、ポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテルとテトラオルソシリケート(TEOS)の組み合わせの使用をさらに含む。他の実施態様では、しかし、層の形成はシリカ層の形成を含み、及び、カチオン性界面活性剤、例えばCTAB (セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、又はブルロニック界面活性剤、例えばブルロニックF 127 (エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドブロックコポリマー) 及びこれらの混合物の使用をさらに含む。

30

【0076】

シリカシェルを成長させたとき、そのシェルの最終サイズは反応溶液中のTEOSの量に直接依存する。本発明の実施態様に従うシリカコーティングは、コア/シェルQDHに共形(コンフォーマル)であるか又は非共形(ノンコンフォーマル)である。シリカコーティングは約3nm~30 nm厚である。c-軸に沿ったシリカコーティングの厚みは約1nmと小さいか、又は約20 nmと大きい。a-軸に沿ったシリカコーティングの厚みは、約3nm~30 nmである。シリカシェルが完成したら、製造物を溶媒で洗って残ったリガンドを除く。シリカでコートされた量子ドットは、ポリマーマトリックス中に配合されて、さらなる表面官能化に供され得る。しかし、本発明の実施態様に従うシリカシェルは、マトリックス中での溶解性、分散性、熱安定性、及び光安定性を与えるリガンドによって官能化されてもよい。

40

50

【0077】

他の側面において、量子ドットコンポジット組成物が記載される。例えば、上述の量子ドット（コートされた量子ドットを含む）がマトリックス材料中に埋め込まれて、プラスチックもしくは他の材料をマトリックスとして用いた、コンポジットを形成し得る。一の実施態様において、マトリックス材料及びシリカでコートされたコア/シェル量子ドットを含み、フォトルミネッセンス量子効率90~100%を有するコンポジット組成物が形成される。該量子ドットは、LED用途においてダウンコンバートに適したマトリックス材料中へ配合され得る。

【0078】

従来法で形成されたコンポジットは典型的には、マトリックス材料中での量子ドットの分散が不均一であるという問題があり、粒子の凝集につながる。凝集は、発光クエンチングによる発光出力の減少につながるほど酷くなり得る。他の問題は、量子ドットとマトリックスとの相溶性の欠如であり、コンポジット性能を減じる。物質相溶性の欠如は、ポリマー/量子ドット界面における不連続性を招き、普通に使用されたときにコンポジット欠陥の起点となり得る。

【0079】

従って、コートされた量子ドットとカップリング剤との強い接着を与え、及び、カップリング剤とポリマーマトリックスの間の強い接着を与える、強く、熱劣化に耐え、化学劣化に耐えるマトリックス中に量子ドット組成物を含むコンポジット材料が望まれている。以下に記載される実施態様は、高いPLQYを有し、発光ダイオードを含む固体状態デバイスの照明に適した、高い屈折率のフィルムを製造するための、コンポジットマトリックス中に配合された量子ドットを含む。

【0080】

一の実施態様において、量子ドットをマトリックス材料に配合するアプローチは、量子ドットをシリカシェルでコーティングすること、及びシリカシェルを適切な条件下で2つの反応性官能性を有するシランカップリングと反応させることを含む。該方法は、縮合反応を進め、シランの一端をシリカ表面に結合し、分子の他の端部をマトリックス中への一体化のために露出された状態で残す。他のアプローチは、金属酸化物ナノ結晶等の硬化性物質をマトリックス材料中に配合することを含む。硬化性物質において、金属酸化物ナノ結晶はシランカップリング剤だけでなく、チタネートもしくはジルコネートカップリング剤を介してポリマーマトリックスに結合され、ここでカップリング剤の金属原子が金属酸化物ナノ結晶の酸素原子と結合する。金属酸化物は、より高い屈折率を有していないので、ナノ結晶金属酸化物を含む硬化性物質は、固体状態デバイス中のLEDから発せられる光子の光抽出効率を向上するのに十分な屈折率を達成できない。硫化亜鉛(ZnS)を含む高い屈折率材料をマトリックス材料中に配合することが、試みられた他のアプローチである。高屈折率材料を作るに当たり、ZnSコロイドが、マトリックス材料中のオリゴマー骨格上に存在するイソシアネート官能基と結合する水酸基を有するリガンドを用いて合成された。

【0081】

一般的な実施態様において、コンポジットはマトリックス材料を含む。複数の半導体構造（例えば、上述の量子ドット構造等のコートされたもしくはコートされていないコア/シェルペアリング）が、マトリックス材料中に埋め込まれる。一の実施態様において、照明装置は、発光ダイオード及び発光ダイオードをコーティングするコンポジットを含む。該コンポジットは、量子ドットを以下に記載するマトリックス材料中に埋め込んで形成される。

【0082】

上述のコンポジットに関し、一の実施態様において、複数の半導体構造の各々は、マトリックス材料に架橋され、極性結合され、又はつながれる。一の実施態様において、複数の半導体構造の各々は、共有、供与、もしくはイオン結合でマトリックス材料に結合される。例として、図9A~9Cは、本発明の実施態様に従う、量子ドット一体化のための可能な

コンポジット組成物を示す。図9Aを参照すると、ナノ結晶コア902A及びシェル904Aペアリングがポリマーマトリックス906A中に、複数の及び鎖間の結合を介した活性な架橋によって配合されて、架橋された組成物908Aを形成する。図9Bを参照すると、ナノ結晶コア902B及びシェル904Bペアリングが、極性に基づく化学的類似性及び溶解によってポリマーマトリックス906B中に配合されて、極性に基づく組成物908Bを形成している。図9Cを参照すると、ナノ結晶コア902C及びシェル904Cペアリングが、ポリマーマトリックス906C中にまばらな結合及び化学的類似性による反応性のつなぎ留めによって配合されて、反応性つなぎ留めに基づく組成物908Cを形成している。

【0083】

再び上述のコンポジットに関して、一の実施態様において、1以上の半導体構造は、共役結合で絶縁層の外側層に結合するカップリング剤をさらに含む。例えば、一の実施態様において、絶縁層は、シリカ(SiO_x)を含むか、シリカであり、カップリング剤は、シランカップリング剤、例えば式 $\text{X}_n\text{SiY}_{4-n}$ を有し、ここで、Xはマトリックス剤に結合可能な官能基であり、例えば、但しこれらに限定されず、ヒドロキシ、アルコキシ、イソシアネート、カルボキシ、エポキシ、アミン、ウレア、ビニル、アミド、アミノプラスト、及びシラン等のうちの一つであり、Yは例えば、但しこれらに限定されず、ヒドロキシ、フェノキシ、アルコキシ、ヒドロキシエーテル、シラン又はアミノプラスト等の官能基であり、nは1、2又は3である。他の実施態様においては、しかし、カップリング剤は、チタネートカップリング剤、又はジルコネートカップリング剤の一つであるが、これらに限定されない。カップリング剤、カップリングリガンド、リガンド及びカップリング剤という言葉は、上述のように互いに互換性があるものとして使用され、広く、ナノ粒子に結合するもしくは結合可能な原子、分子又は他の化学的実体(entity)又は部位(moiety)を含む。結合は、供与結合、共有結合、イオン結合、ファンデアワールス力、又は他の力もしくは結合であることが理解されるべきである。

【0084】

シリカがコートされた量子ドットのシリカ表面が複数の官能性部位を有するシランカップリング剤で修飾されている場合、シリカシェル表面へのカップリング及びマトリックス剤及び/又は他のマトリックス添加剤へのカップリングが可能となる。そのようなアプローチは、可能な限り少ない努力(例えば反応エネルギー)で、コンポジットマトリックスに亘って均一な分散を与える。シリカでコートされた量子ドットとマトリックス樹脂とのより強い物理的及び/又は化学的結合が起こる。シランカップリング組成物は、シリカでコートされた量子ドット、それは無機であり、及びポリマーマトリックス、それは有機であり得る、双方と相溶性でなければならない。いかなる理論又は原理に束縛されることなく、シランカップリング剤は、シランカップリング剤上の反応性官能基がシリカ及び/又はマトリックス樹脂表面上の官能基と相互作用して、シリカとマトリックス樹脂の間に架橋(ブリッジ)を形成すると思われる。関与する官能基は、典型的には極性であり、カップリング剤は親水性である傾向があり、水性粒度(サイズ)組成中で容易に分散する。

【0085】

本発明の実施態様に適したマトリック材料は、以下の基準を満たし得る：それらは、紫外-可視分光器で測定される400~700nmの範囲で90%より大きい透過率を有する光学的に透明なものであり得る。それらは400~700nmの範囲約1.0~2.0、好ましくは1.4より大きい高い屈折率を有し得る。それらは必要であればLED表面への良好な接着性を有し得、及び/又は自立(self-supporting)用途向けに十分に剛直である。それらは、広い温度範囲で、例えば-40~150、及び長い時間(典型的に1~10w/cm²の光強度の450nmの青色で50,000時間の間)特性を維持でき得る。

【0086】

再び上記コンポジットに関し、一の実施態様において、絶縁層はシリカ(SiO_x)の層からなり、及びマトリックス材料はシロキサンコポリマーからなる。他の実施態様において、マトリックス材料は、400~700nmの範囲で90%より大きい紫外-可視分光透過率を有する。他の実施態様において、マトリックス材料は、400~700nmの範囲で約1.0~2.0の屈折率

を有する。一の実施態様において、マトリックス材料は - 40 ~ 250 で熱的に安定である。一の実施態様において、マトリックス材料は、ポリマー、例えば、但しそれらに限定されず、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリイミド、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、ポリスチレン、ポリオキサイド、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリ無水物、ポリアミン、エポキシ、ポリアクリル性ポリマー、ポリビニルエステル、ポリウレタン、マレイック樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリマーブレンド、ポリマーアロイ、又はこれらの混合物からなる。一の実施態様において、マトリックス材料は、ポリシロキサン、例えば、但しこれらに限定されず、ポリジメチルシロキサン (PDMS)、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、及びポリジエチルシロキサン、からなる。一の実施態様において、マトリックス材料はシロキサン、例えば、但しこれらに限定されず、ジメチルシロキサン、又はメチルヒドロジェンシロキサン、からなる。

10

20

30

40

50

【0087】

さらに、上述のコンポジットに関し、一の実施態様において、複数の半導体構造はマトリックス材料中に均一に埋め込まれる。一の実施態様において、コンポジットはマトリックス材料中に埋め込まれたコンパウンディング剤をさらに含む。コンパウンディング剤は、例えば、但し限定されず、酸化防止剤、顔料、染料、静電防止剤、フィラー、防炎剤、紫外(UV)安定剤、又は耐衝撃性改良剤である。一の実施態様において、コンポジットは、マトリックス材料中に埋め込まれた触媒、例えば、但し限定されず、チオール触媒、又は白金(Pt)触媒をさらに含む。

【0088】

従って、一の実施態様において、製造方法は、マトリックス材料中に埋め込まれた複数の半導体構造を形成すること（又は予め形成された半導体構造をマトリックス材料中に埋め込むこと）を含む。一の実施態様において、マトリックス材料中に複数の半導体構造を埋め込むことは、複数の半導体構造をマトリックス材料に架橋し、反応性接続し、又はイオン結合することを含む。一の実施態様において、該方法はマトリックス材料中に複数の半導体構造を埋め込む前に、半導体構造のための絶縁層を表面官能化することをさらに含む。一の実施態様において、表面官能化することは、シランカップリング剤で絶縁層を処理することを含む。しかし、他の実施態様では、コートされた半導体構造がリガンドの無い絶縁層を用いてマトリック中に埋め込まれる。

【0089】

他の実施態様において、シリカでコートされた量子ドット表面での単なる置換が、望ましくない粘土の追加が無い安定な一体化のために効果的であり、シリコーンゲルのように低い粘度の製造物を作るのに適する。本発明の一の実施態様において、コンポジットはマトリックスとシラン基を介して架橋され、伸縮性のある (elastic) ネットワークを形成するのに適切な数のシラン基を含む、量子ドットを含む。加えて、種々の基材への適切な接着が実現される。さらに、シリコーンベースのマトリックも使用され得る。そのようなポリマーの構造は架橋された組成物中でマイクロ構造を作ることによって得られ、それによって優れた機械的強度を有する架橋されたポリマーコンパウンドを与える。さらに、反応性シラン基の分布によって、架橋後に高い伸縮性が得られる。

【0090】

< 合成方法例 >

[実施例 1]

CdSe コアナノ結晶の合成

0.560g (560 mg) のODPA固体を25 ml の丸底 3 首フラスコに加え、及び6g のTOPO 固体をフラスコに添加した。0.120g (120 mg) の CdO 固体をフラスコに添加した。フラスコをシールし、UHPアルゴンガス流の下、フラスコ中の薬剤 (CdO, ODPA, TOPO) を120 に加熱して反応させる。反応混合物が液状になったとき、800 RPMで回転し始め、CdO 及びODPAを完全に分散させる。温度が120 付近で平衡になったとき、反応混合物の脱気を開始

する：標準的脱気は系が維持できる最も低い圧、好ましくは10～30トルで30分間である。第一の脱気後、反応を、UHPアルゴンガスを流すことへと戻す。反応温度を280℃へと上げて、CdOを解離させた。解離は、CdOの典型的な赤色の消失を伴う。CdOの解離後、反応系を第二の脱気工程のために120℃に冷却する。好ましくは、この工程はゆっくり行う。一の実施態様において、40℃の幅で行われ、各段階で平衡に達するようにする。反応混合物が約120℃に冷めたら、第二の脱気工程を始める。第二の脱気工程は、典型的には、可能な最も低い真空度で1時間である。第二の脱気後、反応を、UHPアルゴンガスを流すことへと戻す。反応混合物を加熱する。温度が280℃より高くなりながら、3.0 gのTOPを反応溶液中へと注入する。370℃で反応溶液を平衡にさせる。反応が370℃で平衡に達したら、0.836 gの14% Se:TOPストック溶液を溶液中へと注入する。コアからの所望の発光が達成できるまで反応を行う。CdSeコアについては、該時間は通常、5～10分である。反応を止めるために：攪拌を継続しながら、反応系にUHPアルゴンガスを流し、フラスコの外側に窒素を吹き付けることによって溶液を急速に冷却する。反応温度が約80℃になったら、反応溶液を空気に曝し、及び、約6 mLのトルエンを注入する。2-プロパノール(IPA)を反応溶液に追加することによってCdSeナノ結晶を沈殿させる。好ましくは、好ましい沈殿のために、反応溶液/ IPAが体積比約50/50の混合物でなければならない。5分間、6000 RPMで遠心分離する。CdSeを可能な限り少ない量のトルエン(< 2mL)に再溶解する。IPAによってCdSeを再沈殿させる。遠心分離を行う。上澄み液をデカンテーションする。CdSe固体を無水トルエン中に溶解する。

10

20

30

40

50

【0091】

[実施例 2]

PLQY>90%を有するCdSe / CdSコア - シェルナノ結晶ヘテロ構造の合成

0.290g (290 mg) の ODPAを丸底フラスコへ入れる。0.080g (80 mg) のヘキシルフォスホン酸 (HPA)をフラスコ内へ入れる。3g のTOPOをフラスコへ入れる。0.090g (90 mg) のCdO固体を反応フラスコへ入れる。フラスコをシールし、UHPアルゴンガス流の下、フラスコ中の薬剤 (CdO, ODPA, TOPO, HPA) を120℃に加熱して反応させる。反応混合物が約60℃で液状になったとき、800 RPMで回転し始め、CdO、ODPA及びHPAを完全に分散させる。温度が120℃付近で落ち着いたとき、反応混合物からの脱気を開始する。脱気工程後、反応を、UHPアルゴンガスを流すことへと戻す。反応温度を280℃超へと上げて、CdOを解離させる。反応温度のセットポイントを320℃へと上げる。温度が280℃を超えたら1.5 gのTOPを注入する。反応が320℃で平衡になったら、1.447 gの7.4% S:TOPストック溶液、及び0.235gの濃度調整されたCdSe シードストックを反応溶液中加入する。直ちに温度コントローラのセットポイントを300℃に下げる。反応を、シェルの所望の長さ及び幅を製造するのに必要な時間、進行させて、アスペクト比1.5～10、より好ましくは3～6のロッドを得る。シェル成長のための反応温度は、120℃～380℃、好ましくは260℃～320℃、より好ましくは290℃～300℃である。

【0092】

400nmで及びCdSe励起子ピークでの試料の吸収を測定して、反応を監視する。最も好ましくは、400nmでの吸収をCdSe励起子ピークでの吸収で除した値が約25～30のとき、反応が止められるが、本発明は該吸収の比が約6～約100であってよく、好ましくは約15～35であってよいことを企図する。「成長を止める」とは、所望であれば、シェルの成長を止めるために当業界で公知の及び使用可能な任意の方法が使用され得ることを意味する。いくつかの方法は、他の方法に比べてシェルの成長をより速く停止する。

【0093】

吸収の測定は、紫外 - 可視分光分析法で行うことができ、該方法には反応の継続的モニタリングのためのフローインジェクション分析が含まれる。一の実施態様において、反応は加熱マントルを取り除き、及び反応容器を冷却することによって停止もしくは中止される。反応温度が約80℃付近になったら、反応溶液を空気に曝し、約4～6mLのトルエンを注入する。量子ドットは反応溶液を4つの小さい遠心分離管に、各管に同じ体積になるように移すことによって、精製される。QDH生成物は2-プロパノール(IPA)を反応溶液に添加す

ることによって沈澱される。遠心分離に続いて、上澄み液がデカンテーションされる。QDHが、可能な限り少ない量（例えば約2mL未満）のトルエンに再溶解され、及び一つの遠心分離管に凝縮される。沈殿及び遠心分離工程が繰り返される。最終的な固体生成物が、次いで、約2gのトルエン中に溶解される。

【0094】

[実施例 3]

吸収比6~100を有するCdSe / CdS量子ドットの合成

実施例2に従い、吸収比6~100を有する量子ドットを作った。図10は、本発明の実施態様に従う、CdSe / CdSコア / シェル(1002 / 1004)量子ドット試料の透過電子顕微鏡(TEM)像1000である。TEM像1000は、低い積層欠陥の密度及び半導体構造1002 / 1004に沿った、目に見える他の欠陥が無いことから推測されるように、実質的に構造欠陥が無い。

10

【0095】

[実施例 4]

96%のPLQYを有するCdSe / CdS赤い量子ドットの合成

実施例2に従い、606nmにおいて吸収比6~100及び96%のPLQYを有する量子ドットを作った。平均長さは(TEMデータから)、 $22.3 \text{ nm} \pm 3.1 \text{ nm}$ である。平均幅は(TEMデータから)、 $6.0 \text{ nm} \pm 0.6 \text{ nm}$ である。平均アスペクト比は(TEMデータから)、 3.8 ± 0.6 である。図11は、本発明の実施態様に従い、96%のPLQYを有するCdSe / CdSコア / シェル量子ドットの、紫外 - 可視吸収スペクトル1102及びフォトルミネッセンス発光スペクトル1104を含むプロット1100である。該量子ドットは、本質的に吸収バンドと発光バンドとの重なりが無い。図12は、本発明の実施態様に従い、実施例4で作成したCdSe / CdS量子ドットの透過電子顕微鏡(TEM)像1200である。

20

【0096】

[実施例 5]

量子ドット構造における反応性リガンド交換

実施例2で得られた濃度が調整されたCdSe ストックの0.235gを、空気が無い環境中で、反応性交換化合物、トリメチルシリルピロリジン(TMS-Pyr)に、20分間曝し、及び完全に混合した。20分後、アルコール、通常、2-プロパノール又はメタノールを混合物に追加して、TMS-Pyr薬剤の反応性をクエンチし、交換反応されたCdSe粒子を沈澱させた。沈澱された粒子を6000 RPMで5分間、遠心分離する。得られる上澄み液をデカンテーションし、実施例2で記載した手順で使用するために、沈澱物を0.235gの無水トルエン中に再溶解する。反応性リガンド交換は、任意の数の所望の表面官能性をロッド成長の前の量子ドットコア表面、又は合成後のコア / シェル粒子の表面に導入するために使用される。

30

【0097】

[実施例 6]

スルホコハク酸ジオクチルナトリウム(AOT)を用いた、半導体ナノ結晶コア / シェルペアリングのコーティング

約4.5gのAOTを50mLのシクロヘキサンの溶解する。0.5gのQDHを水 / メタノールで沈澱させ、次いで、ヘキサンに再溶解する。20 μL の3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)を添加して、30分間攪拌する。直ちに900 μL の NH_4OH (29wt%)、次いで、600 μL のTEOSを溶液中に添加する。溶液を約16時間攪拌して、混合物を反応させてナノ結晶をシリカシェルでコートする。シリカがコートされた粒子をメタノールで沈澱させ、沈澱された粒子を、遠心分離を用いて上澄みから分離する。SiO₂でコートされた粒子は、トルエンに再分散するか、又はシクロヘキサン中に残すことができる。

40

【0098】

[実施例 7]

IGEPAL CO-520を用いた、半導体ナノ結晶のシリカによるコーティング

約4.46gのIgepal CO-520 (ポリオキシエチレン (5) ノニルフェニルエーテル)を50mLのシクロヘキサンに溶解し、混合する。「n」は、3, 4, 5, 6, 7, 8, 9又は10であり、好ましくは5である。トルエンに溶解された0.5gの量子ドットを添加する。20 μL

50

の3- APTMSを添加して、約30分間攪拌する。直ちに900 μ Lの NH_4OH (29wt%)、次いで、600 μ LのTEOSを溶液中に添加する。溶液を約16時間、1600rpmで攪拌して、反応によりナノ結晶をシリカシェルでコートする。ミセルをIPAで壊して、遠心分離により集める。 SiO_2 でコートされた粒子は、ポリマーと一体化するために、トルエンに再溶解するか、又はシクロヘキサン中に残すことができる。

【0099】

[実施例 8]

メトキシシランカップリング剤

シリカシェルを有するコア/シェル量子ドットを、20部のトルエンと1部の $(\text{MeO})_3\text{SiR}$ (Rはアリルもしくはビニル)中に分散し、攪拌を継続してカップリング反応させる。官能化された粒子を分離し、及びIPAで沈澱させ、及び、6000rpmで10分間遠心分離することによって洗浄する。該手順を2回繰り返す。洗浄された粒子を既知量のトルエン又はポリマー溶液中に分散する。

10

【0100】

[実施例 9]

量子ドット/ポリマーの調製

フィルムを調製するために、溶媒の相溶性及び使用するマトリックスポリマーに応じて、トルエン又はシクロヘキサン中の既知量の量子ドットを、予め調製したポリマー溶液に添加する。溶解の際、マトリックスとの極性の整合、粘度の増加もしくは低減、又はキャストフィルムからの溶媒の揮発速度のために好ましければ、他の溶媒も使用してよい。

20

【0101】

[実施例 10]

フィルムのキャストイング

約360 μ LのQDHポリマー溶液を12mmの円形ガラス上に滴下キャストイングして、コンボジット組成物を用意する。ポリマー溶液に添加する量子ドットの量は、最終QDHフィルムの光学濃度に応じて調整することができる。フィルムをキャストイングした後、溶媒をゆっくり揮発させることが、大きな表面欠陥の無いフィルムを作るために重要である。トルエン中のQDH - ポリマー溶液を、排気されたドラフトチャンバー内で揮発させる。フィルムは、平らなステンレス板上にキャストされる。フィルムが乾いたら、PLQY及び紫外 - 可視特性が分析される。

30

【0102】

[実施例 11]

種々のメトキシ及びエトキシシラン： $(\text{MeO})_3\text{Si}$ アリル、 $(\text{MeO})_3\text{Si}$ ビニル、 $(\text{MeO})_2\text{SiMe}$ ビニル、 $(\text{EtO})_3\text{Si}$ ビニル、 $\text{EtOSi}(\text{ビニル})_3$ 、によって、シリカシェルを有する量子ドットを官能化した。官能化されたシリカシェルを有する量子ドットを、次いで、架橋のための添加剤を含み、EVAの場合のTAICもしくはシロキサン用のジビニルシランのような共架橋剤(コエジェント)を含まない、標準的ポリマー処方中で用いた。

【0103】

[実施例 12]

一の実施態様において、オレフィン基が、EVAの場合にはラジカル機構によって、又はシロキサンの場合にはヒドロシリル化機構によって、架橋プロセスに関与できることが好ましい。アリル及びビニルが好ましいが、他のオレフィンも含むことができる。

40

【0104】

[実施例 13]

一の実施態様において、架橋度は、量子ドットのシリカ表面上の、より高濃度のオレフィン基を用いることによって、上昇させ得る。

【0105】

[実施例 14]

極性の利用

シリカシェルを有する粒子の表面を、例えば、LED用のポリシロキサン等のポリマーマ

50

トリックスとの相溶性を最大化するために、有機置換シランで修飾する。シリカ表面を有機置換シランで修飾すると、それらの特性がグラフトされた官能基によって修飾される。

【 0 1 0 6 】

[実施例 1 5]

白金触媒

実施例 9 ~ 1 4 で、白金ベースの触媒を入れてもよい。官能化されたシリカ粒子に加えて 2 種の、競合するか又は相補的な触媒も、架橋のために使用できる。

【 0 1 0 7 】

[実施例 1 6]

チオール触媒

実施例 1 5 の白金触媒を、チオール - 二重結合反応が可能なチオール触媒で置き換える。ジチオール又は他官能性チオールを使用する。この方法は、熱硬化に代えて、UV効果を可能とする。

【 0 1 0 8 】

以上のとおり、マトリックス中に半導体構造が埋め込まれたコンポジットが開示された。本発明の一の実施態様に従い、コンポジットはマトリックス材料を含む。複数の半導体構造が、該マトリックス材料中に埋め込まれる。各半導体構造は、第一の半導体材料で構成され、アスペクト比 1.0 ~ 2.0、但し 1.0 及び 2.0 を含まない、を有する異方性ナノ結晶コアを含む。各半導体構造は、異方性ナノ結晶コアを少なくとも部分的に取り囲む第二の異なる半導体材料で構成されるナノ結晶シェルも含む。絶縁層が、各ナノ結晶シェル及び異

10

20

【 図 1 】

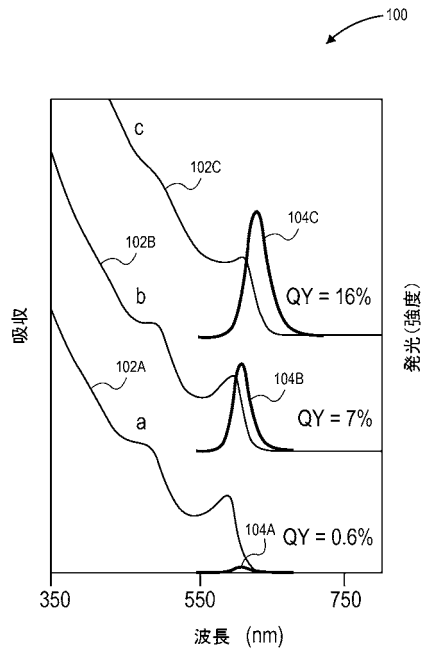


FIG. 1
(従来技術)

【 図 2 】

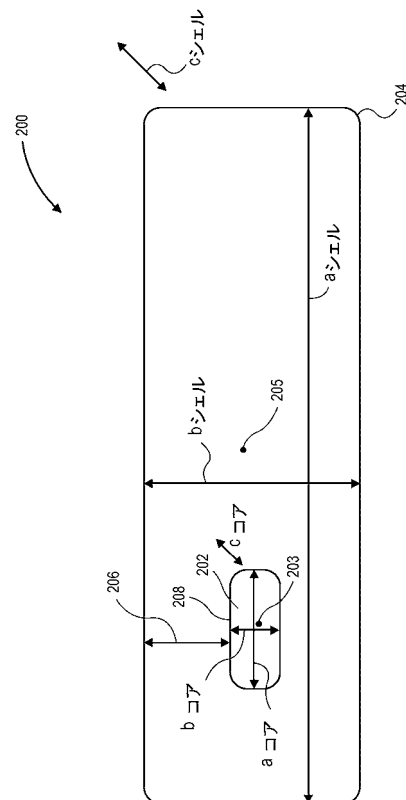


FIG. 2

【 図 3 】

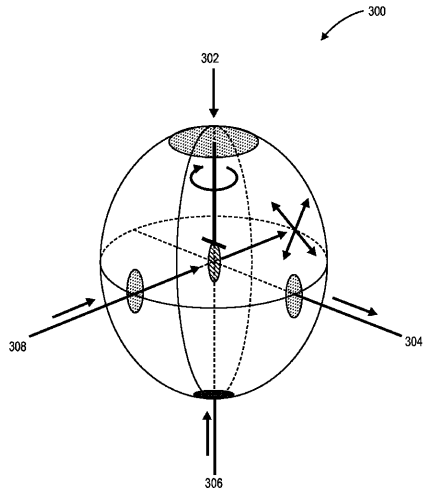


FIG. 3

【 図 4 】

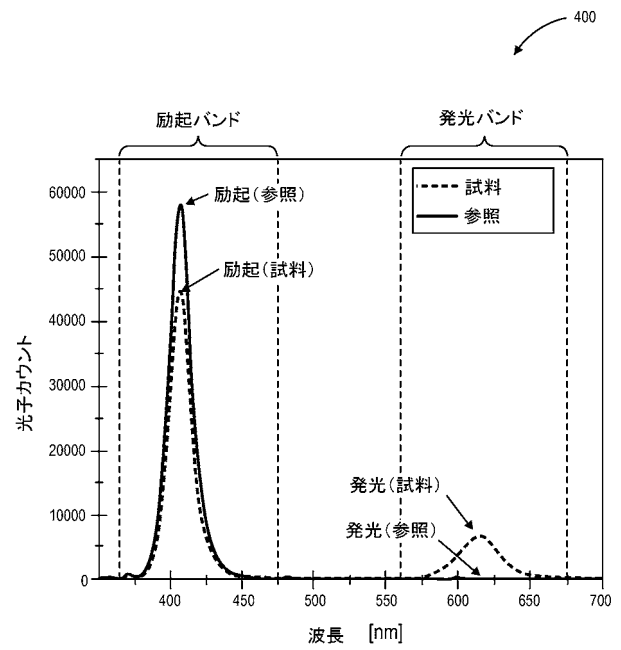


FIG. 4

【 図 5 】

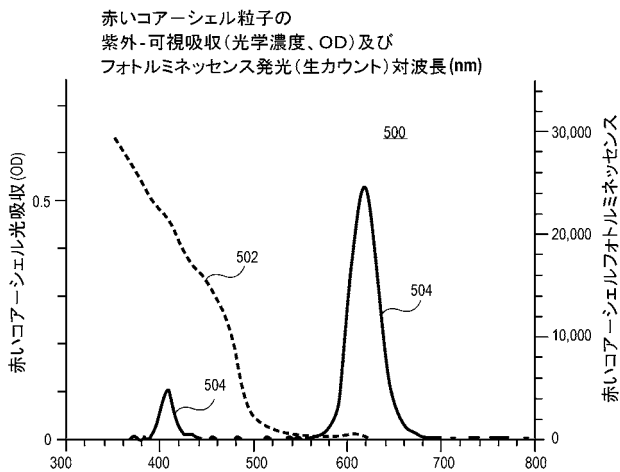


FIG. 5

【 図 6 】

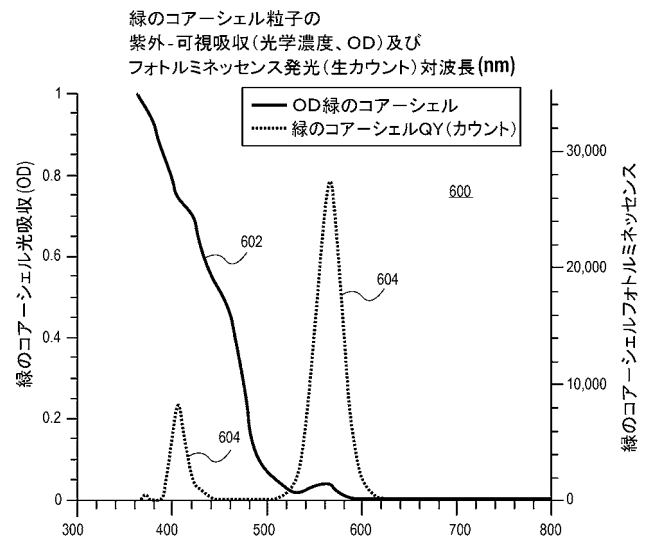


FIG. 6

【 図 7 】

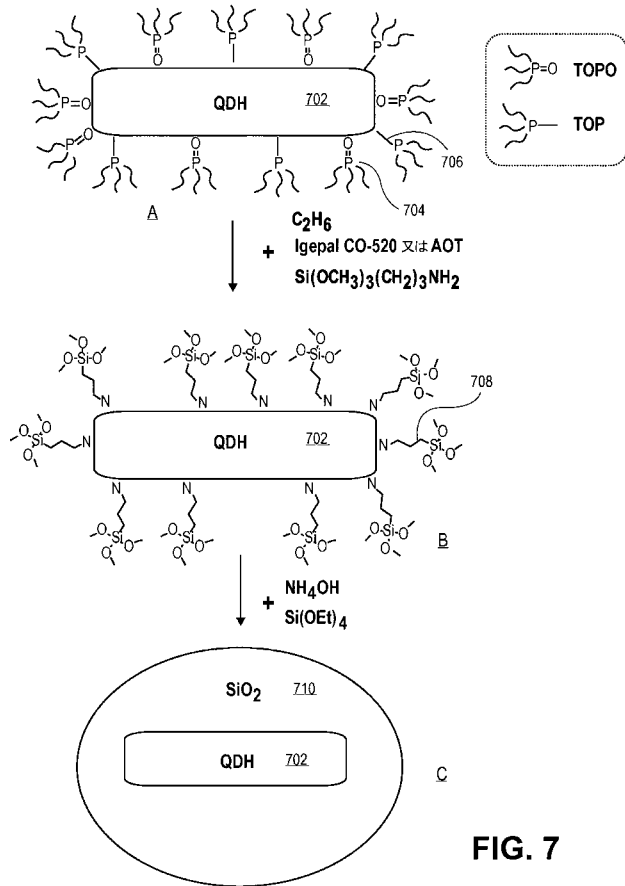


FIG. 7

【 図 8 】

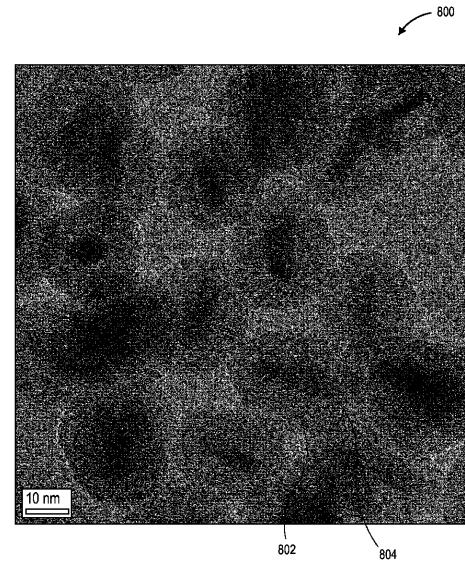


FIG. 8

【 図 9 A 】

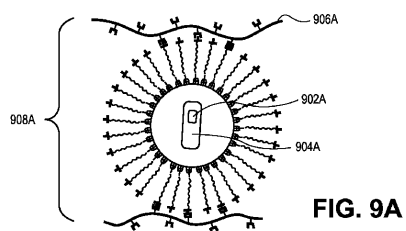


FIG. 9A

【 図 9 B 】

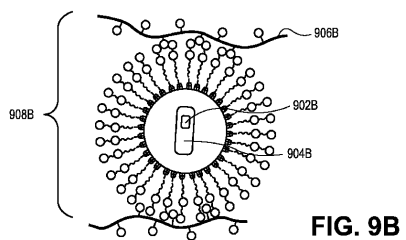


FIG. 9B

【 図 9 C 】

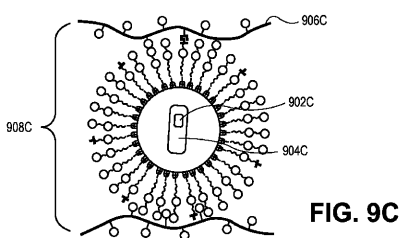


FIG. 9C

【 図 10 】

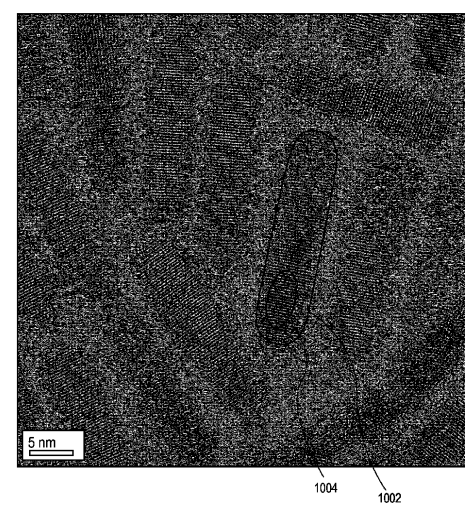


FIG. 10

【図 1 1】

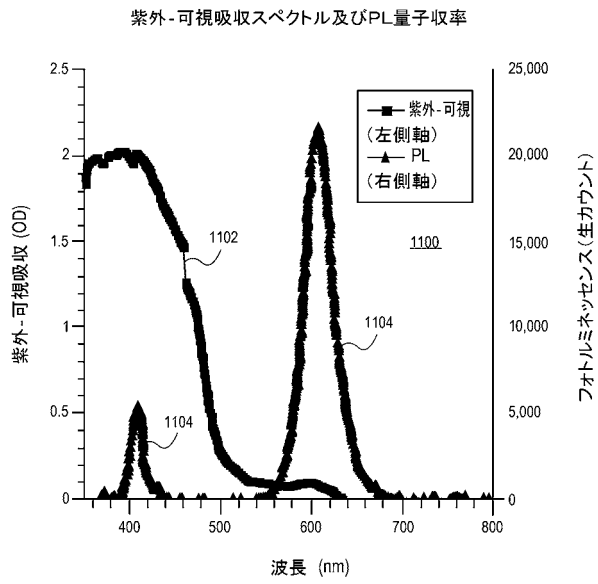


FIG. 11

【図 1 2】

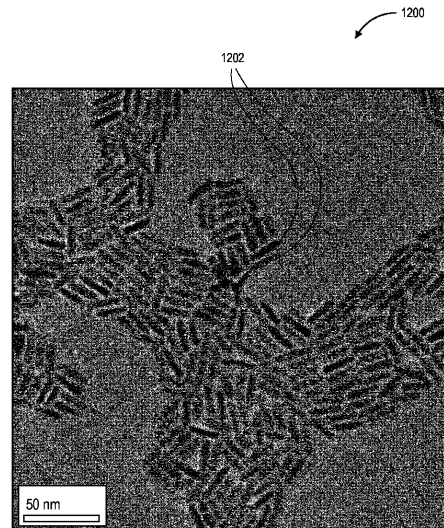




FIG. 12

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/055623
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09K 11/02(2006.01)i, B82B 1/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K 11/02; C09K 11/56; H01L 31/0224; C23C 14/34; H01L 51/54; B32B 5/16; C09K 11/54; H01L 51/50; C09K 11/06; H01L 31/0232; C09K 11/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: anisotropic nanocrystalline core, nanocrystalline shell, photoluminescence quantum yield, aspect ratio of anisotropic nanocrystalline		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011-0220194 A1 (KURTIN, J. N. et al.) 15 September 2011 See claims 1, 11-15, 22-27; figure 3; paragraphs [0057], [0058], [0060], [0068], [0069], [0074], [0075].	23,28,32-36,38-43 ,46,48,57,58
Y		1,2,8,12-16,18-22 ,49-52,56
A		3-7,9-11,17,24-27 ,29-31,37,44,45,47 ,53-55,59-61
Y	(MANNA, L. et al.). Epitaxial Growth and Photochemical Annealing of GradedCdS/ZnS Shells on Colloidal CdSe Nanorods. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. 2002, Vol. 124, No. 24, pp. 7136-7145 See page 7136, 7137, 7140.	1,2,8,12-16,18-22 ,49-52,56
A	US 2008-0237540 A1 (DUBROW, R. S.) 2 October 2008 See claims 1-3, 7-12; paragraphs [0022], [0026]-[0028], [0035], [0046].	1-61
A	KR 10-2011-0106176 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.; SNU R&DB FOUNDATION) 28 September 2011 See abstract; claims 1, 2, 4-6, 12-14, 16-19, 22, 23; paragraphs [0028]-[0032].	1-61
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 FEBRUARY 2013 (25.02.2013)		Date of mailing of the international search report 25 FEBRUARY 2013 (25.02.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer HONG, Sung Ran  Telephone No. 82-42-481-5405

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2012/055623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010-0051870 A1 (RAMPRASAD, D.) 4 March 2010 See claims 8-14 18, 19, 25, 26, 29, 92-101, 104; paragraph [0184].	1-61
A	US 2008-0296534 A1 (LIFSHITZ, E. et al.) 4 December 2008 See paragraphs [0028], [0029]; claims 1, 3, 4, 9, 10, 16.	1-61
A	US 2004-0151898 A1 (REISS, P. et al.) 5 August 2004 See abstract; claims 1-7, 11, 14-17, 25-28.	1-61

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/055623

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011-0220194 A1	15.09.2011	WO 2011-008881 A2 WO 2011-008881 A3	20.01.2011 11.08.2011
US 2008-0237540 A1	02.10.2008	CA 2678798 A1 CN 101641424 A EP 2121872 A1 EP 2121872 A4 EP 2494603 A1 JP 2010-528118 A KR 10-2010-0015662 A KR 10-2012-0099704 A US 2010-0110728 A1 US 2010-0155749 A1 WO 2008-115498 A1 WO 2011-053635 A1	25.09.2008 03.02.2010 25.11.2009 16.11.2011 05.09.2012 19.08.2010 12.02.2010 11.09.2012 06.05.2010 24.06.2010 25.09.2008 05.05.2011
KR 10-2011-0106176 A	28.09.2011	CN 102201506 A EP 2371926 A2 EP 2371926 A3 JP 2011-195810 A US 2011-0227034 A1	28.09.2011 05.10.2011 05.12.2012 06.10.2011 22.09.2011
US 2010-0051870 A1	04.03.2010	WO 2008-063653 A1	29.05.2008
US 2008-0296534 A1	04.12.2008	EP 1799885 A2 EP 1799885 A4 WO 2006-027778 A2 WO 2006-027778 A3	27.06.2007 24.03.2010 16.03.2006 08.02.2007
US 2004-0151898 A1	05.08.2004	EP 1493193 A2 FR 2838241 A1 FR 2838241 B1 JP 2005-522534 A US 7387833 B2 WO 03-08-5066 A3 WO 03-085066 A2	05.01.2005 10.10.2003 25.06.2004 28.07.2005 17.06.2008 26.02.2004 16.10.2003

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 8 2 Y 40/00 (2011.01) B 8 2 Y 40/00

(31) 優先権主張番号 61/558,964

(32) 優先日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 カーティン、 ジュアニータ
 アメリカ合衆国 9 7 1 2 4 オレゴン州 ヒルズボロ ノースイースト サイダ レーン 5 8
 5 3

(72) 発明者 リーズ、 コリン
 アメリカ合衆国 9 7 2 1 0 オレゴン州 ポートランド ノースウェスト 2 4 ス アベニュー
 9 1 6

(72) 発明者 テオバルト、 ブライアン
 アメリカ合衆国 9 7 0 0 6 オレゴン州 ビーバートン ノースウェスト デザート キャニオン
 ドライブ 1 6 7 6 8

(72) 発明者 カリロ、 マシュー ジェイ .
 アメリカ合衆国 9 7 2 1 8 オレゴン州 ポートランド ノースイースト 4 7 ス アベニュー
 4 5 4 0

(72) 発明者 パク、 オン - ホ
 アメリカ合衆国 9 5 1 2 9 カリフォルニア州 サンノゼ ブルックベール ドライブ 1 6 5
 2

(72) 発明者 マッソン、 ジェオルジェタ
 アメリカ合衆国 9 4 5 4 9 カリフォルニア州 ラファイエット ウォルナット ストリート
 3 5 8 9 ユニット ジー

(72) 発明者 ヒューズ、 スティーブン エム .
 アメリカ合衆国 ワシントン州 ワラワラ スタントン ストリート 2 2 2

F ターム(参考) 4H001 CA01 CC11

4J002 BB031 BB121 BC031 BE041 BG131 CB001 CC041 CC181 CD001 CG001
 CH021 CK011 CK021 CL001 CM011 CM041 CN031 CP031 CP041 DG066
 FB076 FB096 FB106 FB136 FB146 FD206 GC00
 5F142 AA22 CG03 CG04 CG05 DA12 DA55 DA64 DA73 GA21 HA01