



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117242588 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 15

(21) 申请号 202280030593.9

(22) 申请日 2022.03.24

(30) 优先权数据

2021-075918 2021.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/014064 2022.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230481 JA 2022.11.03

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 青木伸司 鸫岛一也 野岛义弘

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 陈玉净 谢顺星

(51) Int.Cl.

H01L 33/50 (2006.01)

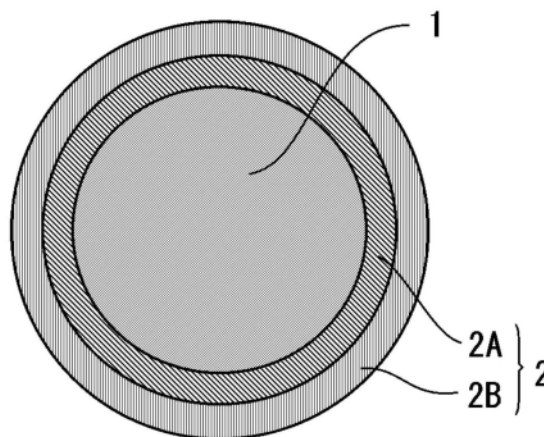
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

核壳型量子点及核壳型量子点的制造方法

(57) 摘要

本发明为一种核壳型量子点,该核壳型量子点具备:由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核;及包覆所述半导体纳米晶体核且包含由第II-VI族元素构成的单层或多层的壳层的半导体纳米晶体壳,所述壳层中的至少一层为含有Mg的壳层。由此,提供量子产率、荧光发光效率得以提高且发光的半峰全宽窄的核壳型量子点及该核壳型量子点的制造方法。



1. 一种核壳型量子点,其特征在于,所述核壳型量子点具备:
由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核;及
包覆所述半导体纳米晶体核且包含由第II-VI族元素构成的单层或多层的壳层的半导体纳米晶体壳,
所述壳层中的至少一层为含有Mg的壳层。
2. 根据权利要求1所述的核壳型量子点,其特征在于,所述半导体纳米晶体核由选自 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ 或 $\text{ZnTe}_y\text{S}_{1-y}$ 中的半导体纳米晶体或这些晶体的混晶构成。
3. 根据权利要求1或2所述的核壳型量子点,其特征在于,所述含有Mg的壳层由选自 $\text{Zn}_\alpha\text{Mg}_{1-\alpha}\text{Se}$ 或 $\text{Zn}_\beta\text{Mg}_{1-\beta}\text{S}$ 中的半导体纳米晶体或这些晶体的混晶构成。
4. 一种波长转换构件,其包含权利要求1~3中任一项所述的核壳型量子点。
5. 一种核壳型量子点的制造方法,其特征在于,所述制造方法包括:
在溶液中,合成由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核的步骤;及
将溶解了含有Zn与Mg的簇合物的溶液与溶解了第VI族前体的溶液添加至合成了所述半导体纳米晶体核的所述溶液中,在所述半导体纳米晶体核的表面形成含有Mg的壳层的步骤。

核壳型量子点及核壳型量子点的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及核壳型量子点及核壳型量子点的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体纳米颗粒单晶中,若晶体的尺寸为激子的玻尔半径以下,则会产生较强的量子限制效应(quantum confinement effect),导致能级离散。能级取决于晶体的尺寸,因此光吸收波长或发光波长能够通过晶体尺寸进行调整。此外,因半导体纳米颗粒单晶的激子复合产生的发光通过量子限制效应而变得高效,而且其发光基本上为明线,因此若能够实现大小一致的粒度分布,则能够进行高亮度窄带的发光,因而受到瞩目。将这种因纳米颗粒中的较强的量子限制效应产生的现象称为量子尺寸效应,正在以将利用了其性质的半导体纳米晶体广泛地开发应用作量子点为目的进行研究。

[0003] 作为量子点的应用,对在显示器用荧光体材料中的利用进行了研究。若能够实现窄带高效率的发光,则能够表现出以现有技术无法再现的颜色,因此作为下一代的显示器材料受到瞩目。

现有技术文献

非专利文献

[0004] 非专利文献1:Nozik et al,Highly efficient band-edge emission from InP quantum dots,Appl.Phys.Lett.68,3150(1996)

非专利文献2:J.P.Park,J.-J.Lee,S.-W.Kim,Highly luminescent InP/GaP/ZnS QDs emitting in the entire colorrange via a heating up process,Sci.Rep.6:30094(2016)

非专利文献3:Yang Li,Xiaoqi Hou,Xingliang Dai,Zhenlei Yao,Liulin Lv,Yizheng Jin,and Xiaogang Peng,Stoichiometry-controlled InP-based Quantum Dots:Synthesis,Photoluminescence,and Electroluminescence,J.Am.Chem.Soc.2019,141,6448-6452

发明内容

本发明要解决的技术问题

[0005] 虽然已经研究了作为发光特性最好的量子点的CdSe,但因其高毒性导致使用受限,必须研究无Cd的材料。在此背景下,受瞩目的材料为将InP作为核的量子点。CdSe在被MIT的研究组报告出的3年后的1996年已确认到了可见光的发光(非专利文献1),然后得知了其通过量子尺寸效应能够涵盖RGB(红: $\lambda=630\text{nm}$, 1.97eV ,绿: $\lambda=532\text{nm}$,蓝: $\lambda=465\text{nm}$),至今为止对其进行了潜心研究。

[0006] 然而,已知相较于CdSe,InP的光学特性差。其中的问题之一为改善InP量子点的量子产率。基本上,由于作为纳米尺寸的半导体晶体颗粒的量子点的表面极具活性、带隙小的核的反应性非常高,因此仅利用CdSe或InP等的核时,容易在晶体表面产生悬挂键等缺陷。

因此,制造出了一种将带隙大于核、晶格失配小的半导体纳米晶体作为壳的核壳型半导体晶体颗粒。例如,CdSe类的量子点可以获得接近100%的量子产率。另一方面,虽然InP类的量子点同样也通过以壳进行包覆而改善量子产率,但量子产率却止步于60%~80%,希望进一步改善量子产率。此外,CdSe类的量子点的发光的半峰全宽(FWHM)低于30nm,能够实现显示器用途中所要求的鲜明的发光特性。另一方面,InP类的量子点的FWHM为35nm以上而较大,需要在改善量子产率的同时改善FWHM。

[0007] 作为FWHM变大的原因,可列举出相较于CdSe,InP的带隙变化相对于粒径变化较大,即使为与CdSe相同的粒度分布,其FWHM仍会变宽。这是由于相较于CdSe,有效质量较小的InP的带隙变化相对于粒径变大。

[0008] 因此,谋求一种有效质量大,且通过量子尺寸效应能够发出绿色、红色光的材料。作为其有力的量子点,存在一种将ZnTe与ZnSe或ZnTe与ZnS制成混晶的组成的半导体纳米颗粒。ZnS、ZnSe或ZnTe虽然可制作有效质量大、半峰全宽小的材料,但将其分别单独使用时无法发出绿色、红色的光。然而,若为ZnTe与ZnSe或ZnTe与ZnS的混晶,则能够引起较大的带隙弯曲(bandgap bowing),发出绿色、红色的光,因此是半峰全宽窄的发光材料的有力候补。实际上,在非专利文献2中,得到了535nm的发光波长下的半峰全宽为26nm的材料,虽然能够期待良好的发光特性,但可列举出量子产率低的技术问题。

[0009] 另一方面,在非专利文献3中,使ZnSe、ZnS的壳层相对于ZnSeTe生长而成功得到了80%以上的高量子产率,但半峰全宽在519nm下为45nm而较大。作为其原因,可列举出以下原因:由于在壳层生长时发光波长向长波长侧移动,因此核壳结构中的激子的限制不充分,激子渗出至壳部分的宽阔范围,不仅核的粒度分布会因壳生长分布而受到较大影响,而且半峰全宽也会因壳生长分布而受到较大影响。

[0010] 如上所述,例如将ZnTe与ZnSe或ZnTe与ZnS的混晶用作核的由第II-VI族元素构成的量子点存在量子产率低这一问题。作为改善量子产率的方法,对形成ZnSe、ZnS等的壳的方法进行了研究,虽然已知量子产率会被改善至80%,但需要进一步对发光波长向长波长侧移动的问题及发光的半峰全宽为35nm而较宽的情况进行改善。

[0011] 本发明为了解决上述技术问题而完成,其目的在于提供量子产率、荧光发光效率得以提高且发光的半峰全宽窄的核壳型量子点及该核壳型量子点的制造方法。

解决技术问题的技术手段

[0012] 本发明为了达成上述目的而完成,其提供一种核壳型量子点,所述核壳型量子点具备:由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核;及包覆所述半导体纳米晶体核且包含由第II-VI族元素构成的单层或多层的壳层的半导体纳米晶体壳,所述壳层中的至少一层为含有Mg的壳层。

[0013] 根据这样的核壳型量子点,能够有效地抑制激子的渗出,能够有效地改善量子产率、荧光发光效率而不依赖于壳的厚度,其结果,形成发光的半峰全宽窄的量子点。

[0014] 此时,能够制成所述半导体纳米晶体核由选自 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ 或 $\text{ZnTe}_y\text{S}_{1-y}$ 中的半导体纳米晶体或这些晶体的混晶构成的核壳型量子点。

[0015] 由此,有效质量增大,发光的半峰全宽更窄。

[0016] 此时,能够制成所述含有Mg的壳层由选自 $\text{Zn}_\alpha\text{Mg}_{1-\alpha}\text{Se}$ 或 $\text{Zn}_\beta\text{Mg}_{1-\beta}\text{S}$ 中的半导体纳米晶体或这些晶体的混晶构成的核壳型量子点。

[0017] 由此,激子的限制效果得到进一步改善。

[0018] 此时,能够制成含有上述核壳型量子点的波长转换构件。

[0019] 由此,形成高品质的波长转换构件。

[0020] 本发明为了达成上述目的而完成,其还提供一种核壳型量子点的制造方法,所述制造方法包括:在溶液中,合成由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核的步骤;及将溶解了含有Zn与Mg的簇合物的溶液与溶解了第VI族前体的溶液添加至合成了所述半导体纳米晶体核的所述溶液中,在所述半导体纳米晶体核的表面形成含有Mg的壳层的步骤。

[0021] 根据这样的核壳型量子点的制造方法,能够稳定地进行较高的Mg掺杂,能够制造一种量子产率、荧光发光效率得以提高且发光的半峰全宽窄的核壳型量子点。

发明效果

[0022] 如上所述,根据本发明的核壳型量子点,通过在由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核上至少形成一层含有Mg的壳层,能够有效地抑制激子的渗出,能够改善量子产率、荧光发光效率而不依赖于壳的厚度,其结果,形成发光的半峰全宽窄的量子点。此外,根据本发明的核壳型量子点的制造方法,能够制造如上所述的量子点。

附图说明

[0023] 图1示出本发明的核壳型量子点的一个实例。

图2示出本发明的核壳型量子点的制造方法的一个实例。

具体实施方式

[0024] 以下,对本发明进行详细说明,但本发明不受其限定。

[0025] 如上所述,谋求量子产率、荧光发光效率得以提高且发光的半峰全宽窄的核壳型量子点及该核壳型量子点的制造方法。为了解决该技术问题,本申请的发明人反复进行了认真研究,结果发现,根据下述核壳型量子点,能够提高量子产率、荧光发光效率,其结果,形成发光的半峰全宽窄的核壳型量子点,从而完成了本发明,所述核壳型量子点具备:由含有S(硫)、Se(硒)或Te(碲)中的至少一种与Zn(锌)的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核;及包覆所述半导体纳米晶体核且包含由第II-VI族元素构成的单层或多层的壳层的半导体纳米晶体壳,所述壳层中的至少一层为含有Mg的壳层。

[0026] 此外,本申请的发明人发现,根据下述的核壳型量子点的制造方法,能够制造如上所述的量子产率、荧光发光效率得以改善且发光的半峰全宽窄的核壳型量子点,从而完成了本发明,所述核壳型量子点的制造方法包括:在溶液中,合成由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核的步骤;及将溶解了含有Zn与Mg的簇合物的溶液与溶解了第VI族前体的溶液添加至合成了所述半导体纳米晶体核的所述溶液中,在所述半导体纳米晶体核的表面形成含有Mg的壳层的步骤。

[0027] 以下,参照附图进行说明。

[0028] [核壳型量子点]

图1中示出了本发明的核壳型量子点的一个实例。如图1所示,本发明的核壳型量

子点10具备半导体纳米晶体核1与包覆半导体纳米晶体核1的半导体纳米晶体壳2。半导体纳米晶体核1由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成。半导体纳米晶体壳2具备由第II-VI族元素构成的单层或多层的壳层,壳层中的至少一层为含有Mg的壳层2A(以下,有时称为“含Mg壳层2A”)。在图1所示的实例中,除了含Mg壳层2A以外,半导体纳米晶体壳2还具备一层壳层2B。

[0029] (半导体纳米晶体核)

接着,对半导体纳米晶体核1进行说明。半导体纳米晶体核1只要由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成,则没有特别限定。特别优选至少含有ZnTe,并含有选自ZnSe、ZnS中的半导体纳米晶体或这些晶体的混晶,更优选由选自 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) 或 $\text{ZnTe}_y\text{S}_{1-y}$ ($0 < y < 1$) 中的半导体纳米晶体或这些晶体的混晶构成。若为这样的组成,则有效质量大,发光的半峰全宽更窄。通过掺杂Se或S,会产生较大的带隙弯曲,因此能够使可发出430nm~500nm的光的ZnTe纳米颗粒的发光波长向长波长侧移动(~630nm)。进一步,发光的半峰全宽得到改善。

[0030] (半导体纳米晶体壳)

接着,对半导体纳米晶体壳进行说明。半导体纳米晶体壳只要包含由第II-VI族元素构成的单层或多层的壳层且该壳层中的至少一层为含Mg壳层即可。

[0031] 含Mg壳层2A只要由第II-VI族元素构成且含有Mg,则没有特别限定。在半导体纳米晶体壳2含有多层的壳层时,除含Mg壳层2A以外的壳层、例如图1中的壳层2B可以含有Mg,也可以不含Mg。此外,在使用含有Mg的ZnSe的壳层作为含Mg壳层2A,并形成除ZnSe类以外的壳层作为含Mg壳层2A的外侧的壳层2B时,若形成ZnS的壳或含有Mg的ZnS壳,则晶格失配变小,因而优选。此外,由于MgSe及MgS容易与空气中的水、氧气等进行反应,因此优选以在大气中仍旧稳定的ZnS包覆最外层表面。

[0032] 此外,含Mg壳层2A优选由选自 $\text{Zn}_\alpha\text{Mg}_{1-\alpha}\text{Se}$ ($0 < \alpha < 1$) 或 $\text{Zn}_\beta\text{Mg}_{1-\beta}\text{S}$ ($0 < \beta < 1$) 中的半导体纳米晶体或这些晶体的混晶构成。由此,激子的限制效果得到进一步改善。为了通过核壳结构改善激子的限制,需要调整核与壳之间的能带偏移(band offset)的位置关系。在将ZnTe、 $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ 或 $\text{ZnTe}_y\text{S}_{1-y}$ 等作为核时,由于Te的影响,LUMO的位置相较于ZnSe或ZnS会大幅上升,因此电子的限制特别困难。在ZnSe的核上安装ZnS的壳时也相同,因ZnSe的量子限制效应造成的带隙上升会导致ZnSeS中的限制变难,因此难以改善量子产率,若为ZnS,则晶格失配大,难以顺利地形成壳层。因此认为,通过选择能够进一步提高壳材料的LUMO的位置的材料,能够改善激子的限制。

[0033] 认为提高LUMO的位置的最佳材料为MgSe或MgS。MgSe的带隙为3.59eV(混合了锌),MgS的带隙为4.45eV(混合了锌),分别具有大于ZnSe的2.82eV、大于ZnS的3.78eV的带隙,能够适宜地用作壳。此外,晶格常数也分别与ZnSe及ZnS的值接近,能够形成混晶。然而,在核材料为ZnTeSe或ZnTeS等Zn类II-VI族半导体纳米颗粒时,晶体结构为闪锌矿型。由于MgSe或MgS的氯化钠型的结构为稳定结构,因此为了稳定生长,优选制成作为与ZnSe或ZnS的混晶的 $\text{Zn}_\alpha\text{Mg}_{1-\alpha}\text{Se}$ 或 $\text{Zn}_\beta\text{Mg}_{1-\beta}\text{S}$ 或其混晶。这是由于,若制成与ZnSe或ZnS的混晶,则会成为闪锌矿型。此外,在 $\text{Zn}_\alpha\text{Mg}_{1-\alpha}\text{Se}$ 或 $\text{Zn}_\beta\text{Mg}_{1-\beta}\text{S}$ 壳中,优选添加10%以上的Mg。若为这样的Mg的量,则能够更稳定地获得限制激子所需的势垒。

[0034] 此外,若对壳结构进行多段化,则量子产率会得到进一步改善,因此可以形成

ZnMgSe壳层,接着形成ZnMgSe及ZnMgS的混晶壳层。

[0035] 也可以进一步形成ZnSe及ZnS的混晶壳层,最后形成ZnS层。

[0036] 另外,关于上述壳层形成的确认,能够利用透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope:TEM)测定得到的颗粒图像,测定颗粒尺寸的增大,并利用能量色散型X射线分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry:EDX)进行元素分析,计算合成含Mg壳层后的Zn、Mg元素的比例。

[0037] 此外,为了赋予分散性、降低表面缺陷,本发明的核壳型量子点优选在表面上配位有被称为配体的有机配体。从提高在非极性溶剂中的分散性的角度出发,配体优选含有脂肪族烃。作为这样的配体,例如可列举出油酸、硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、癸酸、辛酸、油胺、硬脂(十八)胺、十二(月桂)胺、癸胺、辛胺、十八硫醇、十六硫醇、十四硫醇、十二硫醇、癸硫醇、辛硫醇、三辛基磷、三辛基氧化磷、三苯基磷、三苯基氧化磷、三丁基磷、三丁基氧化磷等,这些配体可以单独使用一种,也可以组合使用多种。

[0038] [波长转换构件]

本发明的波长转换构件含有本发明的核壳型量子点。由此,能够提供高品质的波长转换构件。作为波长转换构件,例如可列举出使用了将本发明的核壳型量子点分散在树脂中而成的树脂组合物的波长转换构件。波长转换构件的具体的形态没有特别限定,例如可列举出将核壳型量子点分散在树脂中而成的波长转换膜或滤色片等。此时的树脂材料没有特别限定,优选不引起核壳型量子点的凝集、不引起荧光发光效率的劣化的树脂材料,例如可列举出有机硅树脂或丙烯酸树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、氟树脂等。为了提高作为波长转换材料的荧光发光效率,优选这些材料的透射率高,特别优选透射率为70%以上。

[0039] 还能够提供在结合有蓝色LED的导光面板上设置有上述波长转换构件(例如,波长转换膜)的背光源单元及具备该背光源单元的图像显示装置。此外,还能够提供一种在结合有蓝色LED的导光面板与液晶显示面板之间配置有上述波长转换构件的图像显示装置。在这样的背光源单元或图像显示装置中,波长转换构件吸收作为光源的一次光的蓝色光的至少一部分,放出波长大于一次光的二次光,由此能够变换为具有依赖于量子点的发光波长的任意波长分布的光。

[0040] [核壳型量子点的制造方法]

接着,对本发明的核壳型量子点的制造方法进行说明。本发明的核壳型量子点的制造方法如图2所示,包括:在溶液中合成由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核的步骤(核合成步骤:S1);将溶解了含有Zn与Mg的簇合物的溶液与溶解了第VI族前体的溶液添加至合成了半导体纳米晶体核的所述溶液中,在所述半导体纳米晶体核的表面形成含有Mg的壳层的步骤(含Mg壳层形成步骤:S2)。

[0041] (核合成步骤)

首先,对图1的S1所示的合成由含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核的步骤进行说明。在S1中,通过在150℃以上且350℃以下的高温条件下,向含有Zn的第II族前体溶液中添加含有S、Se或Te中的至少一种的第VI族前体溶液,能够合成由第II-VI族元素构成的半导体纳米晶体核。或者通过在150℃以上且350℃以下的高温条件下,向含有高沸点的有机溶剂与以抑制凝集为目的而加入的有机酸或胺、膦等配体的溶液中,添加含有Zn的第II族前体溶液与含有S、Se或Te中的至少一种的第VI族前

体溶液,能够合成由第II-VI族构成的半导体纳米晶体核。

[0042] 作为第II族前体,例如可列举出氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、氧化锌、碳酸锌、羧酸锌、二甲基锌、二乙基锌、硝酸锌、硫酸锌等。通过根据进行反应的第VI族前体的反应性来从这些前体中选择原料,能够制备良好的含有S、Se或Te中的至少一种与Zn的混晶。例如,在与S=TOP(三辛基膦)溶液、Se=TOP溶液、Te=TOP溶液等进行反应时,通过将反应性高的二乙基锌用作第II族前体,能够合成均匀掺杂有第VI族的第II-VI族半导体纳米晶体核。此外,在使用硼氢化锂(例如,“Super-Hydride”(注册商标)等)对S=TOP溶液这样的第VI族前体进行处理以提高亲核性时,或作为反应性的调整使用在二苯基膦中溶解有Te或Se、S的第VI族前体以代替TOP时,通过使用使氧化锌或乙酸锌、碳酸锌与作为配体的有机酸进行反应而成的锌前体,能够合成由均匀掺杂有第VI族元素的第II-VI族构成的半导体纳米晶体核。

[0043] 此外,对于在溶剂中溶解第II族前体的方法没有特别限定,例如优选加热至100℃~180℃的温度而使其溶解的方法。特别是通过在此时进行减压,能够从溶解的溶液中去溶解氧或水分等,因而优选。

[0044] 作为第VI族前体,只要从以能够得到所需的粒径、粒度分布的方式控制反应性的角度出发进行适当选择即可,例如可以从以下成分中选择:将Se、S、Te中的任意一种以上溶解于1-十八碳烯、1-十六碳烯、1-十二碳烯等脂肪族不饱和烃、正十八烷、正十六烷、正十二烷等脂肪族饱和烃、三辛基膦、二苯基膦等膦、油胺、十二胺、十六胺等具有长链烷基的胺等溶液中而成的第VI族前体;或烷基硫醇、硫化三烷基膦、双(三烷基硅基)硫醚、硒化三烷基膦、硒化三烯基膦、双(三烷基硅基)硒、碲化三烷基膦、碲化三烯基膦、双(三烷基硅基)碲等。

[0045] 此外,对于在溶剂中溶解固体的第VI族前体的方法没有特别限制,例如优选加热至100℃~250℃的温度而使其溶解的方法。

[0046] 对于溶剂没有特别限定,可根据合成温度或前体的溶解性进行适当选择,例如能够适当地利用1-十八碳烯、1-十六碳烯、1-十二碳烯等脂肪族不饱和烃、正十八烷、正十六烷、正十二烷等脂肪族饱和烃、三辛基膦等烷基膦、油胺、十二胺、十六胺等具有长链烷基的胺等。

[0047] 此外,对于合成温度及保持时间,由于同样能够以可得到所需的粒径、粒度分布的方式进行适当调整,因此没有特别限定。

[0048] (含Mg壳层形成步骤)

接着,对在半导体纳米晶体核的表面形成含有Mg的壳层的步骤(S2)进行说明。对于掺杂有Mg的壳层的形成反应,本申请的发明人研究了各种方法,但使用通常的方法时,Mg的掺杂量低,只能够掺杂数%左右,掺杂效率差。通常,在将乙酸锌或长链羧酸锌作为前体时,用于掺杂的Mg前体为卤化镁或长链羧酸镁。然而,Mg前体的反应性低,几乎无法导入至壳层中。另一方面,在将反应性高的烷基镁试剂与烷基锌试剂进行混合时,虽然反应会进行,但几乎不以壳的形式生长,而是以彼此分开的颗粒的形式生长。

[0049] 在此背景下,本申请的发明人发现了稳定地进行高掺杂的方法,例如作为实现10%以上的掺杂量的方法,利用含有Zn与Mg的簇合物(Mg固溶在Zn簇合物中而成的锌镁簇合物)。通过在非活性气氛下一边脱气一边将乙酸锌或硬脂酸锌等羧酸锌加热至100℃~

260℃,进一步加热至240℃~360℃,从而发生热分解,形成四核锌簇合物或七核锌簇合物等簇合物。若在形成该簇合物时掺杂Mg,则能够制备适合于ZnMgSe层的形成的、作为ZnMg前体的含有Zn与Mg的簇合物。

[0050] 此外,除此以外,Zn簇合物还能够适当利用多金属氧酸盐(POM)、有机-无机结构体(MOF)或碱性碳酸锌,但只要Zn与Mg被混合而成为一体即可,没有特别限定。

[0051] 作为Zn前体,例如可列举出乙酸锌、乙酰丙酮锌、羧酸锌等。

[0052] 作为Mg前体,例如可列举出乙酸镁、硬脂酸镁等羧酸镁等,只要根据Zn前体进行适当选择即可。

[0053] 对于第VI族前体,与在核合成步骤中所示的方法相同,只要从以能够得到所需的粒径、粒度分布的方式控制反应性的角度出发进行适当选择即可,例如可列举出硫、烷基硫醇、硫化三烷基膦、双(三烷基硅基)硫醚、硒、硒化三烷基膦、硒化三烯基膦、双(三烷基硅基)硒等,但没有特别限定。

[0054] 对于在溶剂中溶解作为ZnMg前体的含有Zn与Mg的簇合物的方法,没有特别限定。例如优选加热至100℃~180℃的温度而使其溶解的方法。特别是通过在此时进行加压,能够从溶解的溶液中去掉溶解氧或水分等,因而优选。此外,在溶剂中溶解固体的第VI族前体的方法没有特别限定,例如优选加热至100℃~250℃的温度而使其溶解的方法。

[0055] 此外,对于在溶剂中溶解固体的含有Zn与Mg的簇合物(锌镁簇合物)的方法没有特别限定,例如优选加热至50℃~180℃的温度而使其溶解的方法。特别是通过在此时进行减压,能够从溶解的溶液中去掉溶解氧或水分等,因而优选。

[0056] 此外,对于合成温度及保持时间,由于能够适当调整以得到所需的特性,因此没有特别限定。

[0057] 其中,作为对含有Zn与Mg的簇合物的生成进行确认的方法,可列举出使用了MALDI-TOFMS(基质辅助激光解吸电离飞行时间型质谱仪)的测定。根据通过MALDI-TOFMS测定得到的碎片峰与经过模拟的碎片峰一致,能够确认在Zn簇合物中含有Mg。此外,在为不稳定的簇合物时,通过粉末X射线晶体结构解析,也能够确认含有Mg造成的峰的移动。

[0058] (壳层形成步骤)

如图2的S3所示,能够进一步形成壳层2B。壳层2B可以含有Mg,也可以为不含Mg的壳层。为了简便地制造,优选使用形成上述含Mg壳层的步骤后的反应溶液而直接使壳层生长。壳层2B的结构优选为含有ZnSe、ZnS或其混晶的壳结构,没有特别限定,但从稳定性的角度出发,最外层表面优选使用ZnS。为了抑制壳层合成后的凝集,优选向溶解了配体的溶液中分别添加第II族前体、第VI族前体使其溶解。反应中,向含Mg壳层形成步骤后的反应溶液中加入第II族前体溶液而制备混合溶液之后,在150℃以上且350℃以下的高温条件下添加第VI族前体溶液,由此能够合成第II-VI族半导体纳米晶体壳。

[0059] 作为第II族前体,与核合成步骤相同,例如可列举出氟化锌、氯化锌、溴化锌、碘化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、氧化锌、碳酸锌、羧酸锌、二甲基锌、二乙基锌、硝酸锌、硫酸锌等。由于壳层的形成中不需要高反应性,因此能够根据操作的容易程度或对溶剂的相容性等,适当利用羧酸锌或乙酸锌、卤化锌。此外,对于在溶剂中溶解固体的第II族前体原料的方法没有特别限定,例如优选加热至100℃~180℃的温度而使其溶解的方法。特别是通过在此时进行减压,能够从溶解的溶液中去掉溶解氧或水分等,因而优选。

[0060] 作为第VI族前体,例如可列举出硫、烷基硫醇、硫化三烷基膦、双(三烷基硅基)硫醚、硒、硒化三烷基膦、硒化三烯基膦、双(三烷基硅基)硒等。对于这些前体中的硫源,从得到的核壳颗粒的分散稳定性的角度出发,优选十二硫醇等具有长链烷基的烷基硫醇。对于在溶剂中溶解固体的第VI族前体原料的方法没有特别限定,例如优选加热至100℃~180℃的温度而使其溶解的方法。

[0061] [波长转换构件的制造方法]

作为波长转换构件,例如在制成波长转换膜时,通过将本发明的核壳型量子点与树脂进行混合,能够将其分散在树脂中。在该工序中,能够将在溶剂中分散有核壳型量子点的溶液添加混合在树脂中,从而使其在树脂中分散。此外,通过将去除溶剂并呈粉体状的核壳型量子点添加至树脂中且进行捏合,也能够使其在树脂中分散。或者还有一种在核壳型量子点共存下使树脂的构成要素的单体或低聚物聚合的方法。在树脂中分散核壳型量子点的方法没有特别限制,能够根据目的进行适当选择。

[0062] 分散核壳型量子点的溶剂只要与所使用的树脂有相容性即可,没有特别限制。此外,树脂材料没有特别限制,能够根据所需的特性适当选择有机硅树脂、丙烯酸树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂等。为了提高作为波长转换材料的效率,优选这些树脂的透射率高,特别优选透射率为80%以上。

[0063] 此外,也可以含有除核壳型量子点以外的物质,可以含有作为光散射体的二氧化硅或氧化锆、氧化铝、二氧化钛等微粒,也可以含有无机荧光体或有机荧光体。作为无机荧光体,可例示出YAG、LSN、LYSN、CASN、SCASN、KSF、CSO、 β -SIALON、GYAG、LuAG、SBCA,作为有机荧光体,可例示出茈萜生物、蒽醌生物、蒽生物、酞菁生物、花青生物、二噁嗪生物、苯并噁嗪酮生物、香豆素生物、喹啉酮生物、苯并噁唑生物、吡唑啉生物等。

[0064] 此外,通过将在树脂中分散有核壳型量子点的树脂组合物涂布在PET或聚酰亚胺等透明膜上,使其固化,形成树脂层,并进行层压加工,也能够得到波长转换材料。对透明膜的涂布能够使用喷雾或喷墨等喷雾法、旋涂、棒涂、刮刀涂布法、凹版印刷法或胶版印刷法。此外,树脂层及透明膜的厚度没有特别限制,能够根据用途进行适当选择。

实施例

[0065] 以下,列举实施例对本发明进行具体说明,但本发明不受这些实施例限定。

[0066] [实施例1]

(核合成步骤)

首先,作为半导体纳米晶体核,合成ZnSeTe核。先在烧瓶内加入2mL的油酸、10mL的1-十八碳烯,在减压下以100℃进行加热搅拌,进行1小时脱气。然后,使用氮气对烧瓶内进行吹洗,加热至290℃。在溶液的温度稳定之后,另外以所需的组成比向二乙基锌溶液中添加在三辛基膦中加入Te使其溶解并制备成0.3M的Te=TOP溶液、及在三辛基膦中加入Se使其溶解并制备成0.3M的Se=TOP溶液,制成锌-第VI族前体溶液并向其中添加所制备的前述溶液,以270℃保持30分钟。溶液着色为红褐色,确认到生成了核颗粒。

[0067] (含Mg壳层形成步骤)

接着,形成作为含Mg壳层的ZnMgSe。在另外的烧瓶中加入2.53g (4.0mmol)的硬脂酸锌、1.18g (2.0mmol)的硬脂酸镁,加热至150℃进行搅拌,一边溶解一边进行1小时脱气,进一步加热至320℃,保持1小时之后,加入6mL的十八碳烯,准备硬脂酸锌镁簇前体十八碳

烯溶液。将4.5mL (2.8mmol) 的该硬脂酸锌镁簇前体十八碳烯溶液添加至270℃的核合成后的反应溶液中,搅拌30分钟。接着,在另外的烧瓶中加入0.4g (5mmol) 的硒、4mL的三辛基膦,加热至150℃使其溶解,准备1.25M的硒化三辛基膦溶液。在反应溶液中添加2.4mL (3.0mmol) 的所制备的硒化三辛基膦溶液,搅拌30分钟。

[0068] (壳层形成步骤)

接着,形成ZnS壳层。在另外的烧瓶中加入3.0g (4.74mmol) 的硬脂酸锌与15mL的十八碳烯,加热至100℃使其溶解,在真空下搅拌1小时使其脱气,制备锌前体溶液。在合成了含Mg壳层的270℃的反应溶液中加入10mL的该锌前体溶液,保持30分钟。接着,在0.16g (5mmol) 的硫中加入4mL的三辛基膦,加热至150℃使其溶解,制备1.25M的硫化三辛基膦溶液,在反应溶液中加入1.0mL的该硫化三辛基膦溶液,搅拌1小时。在反应溶液中加入0.44g (2.2mmol) 的乙酸锌,在减压下加热至100℃,进行搅拌,由此使其溶解。再次使用氮气对烧瓶内进行吹洗,升温至230℃,在反应溶液中添加0.98mL (4mmol) 的1-十二硫醇,保持1小时。

[0069] 将得到的溶液冷却至室温,加入乙醇,通过离心分离,由此使纳米颗粒沉淀,去除上清液。进一步加入己烷使其分散,再次加入乙醇,进行离心分离,去除上清液,使其再分散于己烷中,制备ZnSeTe/ZnMgSe/ZnS己烷溶液。

[0070] [比较例1]

(核合成步骤)

不包括含Mg壳层形成步骤,制备以与实施例1相同的条件制备的核合成溶液。

[0071] (壳层形成步骤)

作为包覆核的壳层,依次形成ZnSeS、ZnS。在另外的烧瓶中加入6.0g (9.48mmol) 的硬脂酸锌与30mL的十八碳烯,加热至100℃使其溶解,在真空下搅拌1小时使其脱气,制备锌前体溶液。将10mL的该锌前体溶液加入至合成了核的270℃的反应溶液中,保持30分钟。接着,在0.11g (3.5mmol) 的硫、0.12g (1.5mmol) 的硒中加入4mL的三辛基膦,加热至150℃使其溶解,制备1.25M的硫化硒化三辛基膦溶液,在反应溶液中加入1.0mL的该硫化硒化三辛基膦,搅拌1小时。接着,再次在反应溶液中加入10mL的所制备的锌前体溶液,搅拌30分钟,在另外的烧瓶中加入0.16g (5mmol) 的硫、4mL的三辛基膦,加热至150℃使其溶解,制备1.25M的硫化三辛基膦溶液,在反应溶液中加入1.0mL的该硫化三辛基膦溶液,进一步搅拌1小时。在反应溶液中加入0.44g (2.2mmol) 的乙酸锌,在减压下加热至100℃,通过进行搅拌使其溶解。再次使用氮气对烧瓶内进行吹洗,升温至230℃,在反应溶液中添加0.98mL (4mmol) 的1-十二硫醇,保持1小时。

[0072] 将得到的溶液冷却至室温,加入乙醇,通过进行离心分离,由此使纳米颗粒沉淀,去除上清液。进一步加入己烷使其分散,再次加入乙醇,进行离心分离,去除上清液,使其在己烷中进行再分散,制备ZnSeTe/ZnSeS/ZnS己烷溶液。

[0073] [实施例2]

制备以与实施例1相同的条件制备至含Mg壳层的反应溶液。接着,在另外的烧瓶中加入6.0g (9.48mmol) 的硬脂酸锌与30mL的十八碳烯,加热至100℃使其溶解,在真空下搅拌1小时使其脱气,制备锌前体溶液,在制备至含Mg壳层的270℃的反应溶液中加入10mL的该锌前体溶液,保持30分钟。接着,在0.11g (3.5mmol) 的硫、0.12g (1.5mmol) 的硒中加入4mL的三辛基膦,加热至150℃使其溶解,制备1.25M的硫化硒化三辛基膦溶液,在反应溶液中加入

1.0mL的该硫化硒化三辛基磷溶液,搅拌1小时。接着,再次在反应溶液中加入10mL的已制备好的锌前体溶液,搅拌30分钟,在另外的烧瓶中加入0.16g (5mmol) 的硫、4mL的三辛基磷,加热至150℃使其溶解,制备1.25M的硫化三辛基磷溶液,在反应溶液中加入1.0mL的该硫化三辛基磷溶液,进一步搅拌1小时。在反应溶液中加入0.44g (2.2mmol) 的乙酸锌,在减压下加热至100℃,进行搅拌,由此使其溶解。再次使用氮气对烧瓶内进行吹洗,升温至230℃,在反应溶液中添加0.98mL (4mmol) 的1-十二硫醇,保持1小时。

[0074] 将得到的溶液冷却至室温,加入乙醇,通过离心分离,由此使纳米颗粒沉淀,去除上清液。进一步加入己烷使其分散,再次加入乙醇,进行离心分离,去除上清液,使其再分散于己烷中,制备ZnSeTe/ZnMgSe/ZnSeS/ZnS己烷溶液。

[0075] [平均粒径测定]

对于得到的核壳型量子点的平均粒径的测定,使用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope:TEM)对至少20个颗粒进行直接观察,计算具有与颗粒的投影面积相同的面积的圆的直径,使用其平均值。

[0076] [元素分析]

分别在核合成后、含Mg壳层形成后、壳层形成后获取样本,加入乙醇使颗粒沉淀,加入己烷使其再分散,由此制备各工序的样本溶液,利用能量色散型X射线分析(Energy Dispersive X-ray spectrometry:EDX)进行元素分析,对Zn、Mg、Te、Se、S计算元素的比例。

[0077] [发光波长、发光半峰全宽、发光效率测定]

在实施例1、2及比较例1中,作为量子点的荧光发光特性评价,使用OTSUKA ELECTRONICS CO.,LTD.制造的量子效率测定系统(QE-2100),测定450nm激发波长下的量子点的发光波长、荧光发光的半峰全宽及荧光发光效率(内量子效率)。

[0078] 将实施例1、2及比较例1的测定结果综合示于表1。

[0079] [表1]

	核				含Mg壳层		壳层	
实施例1	平均粒径		4.8	nm	6.8	nm	9.1	nm
	元素分析	Zn	52.1	%	31.2	%	35.6	%
		Mg	0	%	18.8	%	14.4	%
		Te	28.4	%	1.5	%	1.1	%
		Se	19.5	%	48.5	%	37.2	%
		S	0	%	-	%	11.6	%
	发光波长						539	nm
	发光半峰全宽						31	nm
	内量子效率						41	%
比较例1	平均粒径		4.8	nm	-	nm	8.2	nm
	元素分析	Zn	52.1	%	-	%	50	%
		Mg	0	%	-	%	0	%
		Te	28.4	%	-	%	4.2	%
		Se	19.5	%	-	%	7.7	%
		S	0	%	-	%	38	%
	发光波长						532	nm
	发光半峰全宽						38	nm
	内量子效率						7	%
实施例2	平均粒径		4.8	nm	6.8	nm	9.7	nm
	元素分析	Zn	52.1	%	31.2	%	36.6	%
		Mg	0	%	18.8	%	13.4	%
		Te	28.4	%	1.5	%	1.1	%
		Se	19.5	%	48.5	%	35.6	%
		S	0	%	-	%	13.3	%
	发光波长						540	nm
	发光半峰全宽						29.4	nm
	内量子效率						62	%

[0080] 如表1所示,如上所述,实施例1、2在含Mg壳层合成后,平均粒径相较于核合成后增大了2nm左右。进一步通过元素分析检测到了Mg元素,视作形成了ZnMgSe。另外,实施例1、2的壳层由于是在形成了含Mg壳层的溶液中形成的,因此含有Mg。然后,对形成壳层之后的发光特性进行比较,虽然相较于比较例1,实施例1、2的发光波长向长波长侧移动,但发光的半峰全宽相较于比较例变小,形成了晶格失配小的壳,因此暗示了壳层容易顺利地生长。能够确认到相较于比较例1,实施例1、2的荧光发光效率(内量子效率)更高,表示含Mg壳层在改善量子产率方面具有效果。此外,由于即使形成了壳层,也未引起因凝集造成的发光半峰全宽的恶化所带来的向长波长侧的移动,因此表示容易调整发光波长。对于核壳型量子点的制造方法,由于可连续地进行核合成、含Mg壳层形成、壳层形成,因此体现出其作为一种扩大规模也较容易的制造方法。

[0081] 如上所述,根据本发明的实施例,能够得到量子产率、荧光发光效率得以提高且发光的半峰全宽窄的核壳型量子点。

[0082] 另外,本发明不受上述实施方案限定。上述实施方案为例示,具有与本发明的权利要求书中记载的技术构思实质相同的构成、并发挥相同作用效果的技术方案均包含在本发

明的技术范围内。

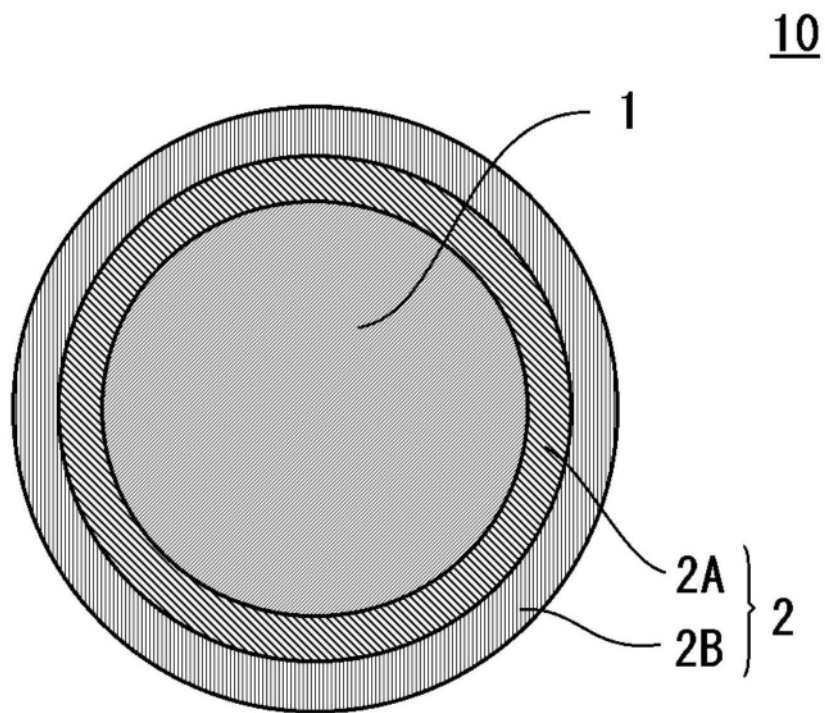


图1



图2