

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6972014号
(P6972014)

(45) 発行日 令和3年11月24日(2021.11.24)

(24) 登録日 令和3年11月5日(2021.11.5)

(51) Int.Cl.	F 1
GO2B 5/20	(2006.01) GO2B 5/20
CO1B 25/08	(2006.01) CO1B 25/08
B82Y 20/00	(2011.01) B82Y 20/00
B82Y 40/00	(2011.01) B82Y 40/00

請求項の数 24 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2018-555728 (P2018-555728)	(73) 特許権者	505082822 ナノシス・インク.
(86) (22) 出願日	平成29年4月26日 (2017.4.26)		アメリカ合衆国 95035 カリフォルニア 州 ミルピタス、エス・ヒルビュー・ドライブ 233 233 S. Hillview Drive Milpitas, CA 95035 U. S. A
(65) 公表番号	特表2019-515338 (P2019-515338A)		
(43) 公表日	令和1年6月6日 (2019.6.6)	(74) 代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(86) 國際出願番号	PCT/US2017/029543	(74) 代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(87) 國際公開番号	W02017/189666	(74) 代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(87) 國際公開日	平成29年11月2日 (2017.11.2)		
審査請求日	令和2年4月17日 (2020.4.17)		
(31) 優先権主張番号	62/327,803		
(32) 優先日	平成28年4月26日 (2016.4.26)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/475,027		
(32) 優先日	平成29年3月22日 (2017.3.22)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚いシェルコーティングを有する安定したInP量子ドット及びこれを生成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

InP / ZnSe / ZnSコア - シェルナノ構造であって、ZnSe及びZnSシェルのうち少なくとも1つの厚さは0.7nmから3.5nmであり、前記ナノ構造は60%から99%の量子収率を示し、前記ナノ構造は35nmから45nmの半値全幅をもつフオトルミネッセンススペクトルを示し、前記ナノ構造は、1.0から2.0のOD₄₅₀/ピーク比を示す、InP / ZnSe / ZnSコア - シェルナノ構造。

【請求項2】

前記シェルのうち少なくとも1つの厚さは0.9nmから3.5nmである、請求項1に記載のInP / ZnSe / ZnSコア - シェルナノ構造。

【請求項3】

請求項1に記載のInP / ZnSe / ZnSコア - シェルナノ構造を生成する方法であって、前記ナノ構造を提供するため、

(a) InPナノ結晶コアを亜鉛源、セレニウム源及び硫黄源に接触させることと、
(b) 200から310の温度で(a)を加熱することと、
を含む、方法。

【請求項4】

前記亜鉛源は、オレイン酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物から成る群から選択される、請求項3に記載の方法。

10

20

【請求項 5】

前記亜鉛源はステアリン酸亜鉛又はオレイン酸亜鉛である、請求項 3 に記載の方法。
記載の方法。

【請求項 6】

前記セレン源は、トリオクチルホスフィンセレニド、トリ(*n* - ブチル) ホスフィンセレニド、トリ(*sec* - ブチル) ホスフィンセレニド、トリ(*tert* - ブチル) ホスフィンセレニド、トリメチルホスフィンセレニド、トリフェニルホスフィンセレニド、ジフェニルホスフィンセレニド、フェニルホスフィンセレニド、トリシクロヘキシルホスフィンセレニド、シクロヘキシルホスフィンセレニド、1 - オクタンセレノール、1 - ドデカンセレノール、セレノフェノール、元素セレン、ビス(トリメチルシリル) セレニド、及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 3 に記載の方法。 10

【請求項 7】

前記セレン源はトリ(*n* - ブチル) ホスフィンセレニドである、請求項 3 に記載の方法。
。

【請求項 8】

前記InPコアと前記セレン源とのモル比は1 : 2から1 : 1000である、請求項 3 から 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記硫黄源は、元素硫黄、オクタンチオール、ドデカンチオール、オクタデカンチオール、トリブチルホスフィンスルフィド、イソチオシアノ酸シクロヘキシル、-トルエンチオール、エチレントリチオカルボナート、アリルメルカブタン、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、及びそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 3 に記載の方法。 20

【請求項 10】

前記硫黄源はオクタンチオールである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 11】

前記InPコアと前記硫黄源とのモル比は1 : 2から1 : 1000である、請求項 3 から 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

(b) における前記加熱することは250から310の温度で行われる、請求項 3 から 11 のいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 13】

前記ナノ構造は500nmから550nmの波長域に発光極大を示す、請求項 1 に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

【請求項 14】

前記ZnSe及びZnSシェルの厚さは、0.9nmから2nmである、請求項 1 に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

【請求項 15】

前記ZnSe及びZnSシェルは、2から5の単層の厚さを有する、請求項 1 に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。 40

【請求項 16】

前記ナノ構造は、60%から85%の量子収率を示す、請求項 1 に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

【請求項 17】

前記ZnSe及びZnSシェルの厚さは、0.9nmから2nmである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ZnSe及びZnSシェルは、2から5の単層の厚さを有する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 19】

前記ナノ構造は、60%から85%の量子収率を示す、請求項3に記載の方法。

【請求項20】

前記ZnSeシェルは、4.5の単層の厚さを有し、前記ZnSシェルは、2.0の単層の厚さを有する、請求項1に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

【請求項21】

前記ZnSeシェルは、4.0の単層の厚さを有し、前記ZnSシェルは、2.0の単層の厚さを有する、請求項1に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

【請求項22】

前記ZnSeシェルは、3.5の単層の厚さを有し、前記ZnSシェルは、2.0の単層の厚さを有する、請求項1に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

10

【請求項23】

前記ZnSeシェルは、2.5の単層の厚さを有し、前記ZnSシェルは、2.0の単層の厚さを有する、請求項1に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

【請求項24】

前記ZnSeシェルは、2.5-4.0の単層の厚さを有し、前記ZnSシェルは、2.0の単層の厚さを有する、請求項1に記載のInP/ZnSe/ZnSコア-シェルナノ構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

[0001] 高発光性ナノ構造 (highly luminescent nanostructure)、特に、ナノ結晶コアとZnSe及びZnSの厚いシェルとを含む、高発光性量子ドットが提供される。ナノ構造は、ZnSe及びZnSのシェルの間に1つ以上の傾斜ZnSe_xS_{1-x}単層を有し得る。ここで、xの値はナノ構造の内部から外部へ向かって徐々に小さくなる。また、高温合成方法を含むナノ構造を調製する方法も提供される。本発明の厚いシェルのナノ構造は、安定性の増大を示し、長期間にわたって高レベルのフォトルミネッセンス強度を維持することができる。また、青色光吸収が増大したナノ構造も提供される。

【背景技術】

【0002】

30

[0002] 半導体ナノ構造は、様々な電子デバイス及び光学デバイスに組み込むことができる。そのようなナノ構造の電気特性及び光学特性は、例えばそれらの組成、形状、及びサイズに応じて変動する。例えば半導体ナノ粒子のサイズ調整可能な特性は、発光ダイオード (LED)、レーザ、及び生物医学的標識等の用途にとって重要である。そのような用途では、高発光性ナノ構造が特に望ましい。

【0003】

[0003] LED及びディスプレイ等の用途においてナノ構造の可能性を最大限に活用するため、ナノ構造は5つの基準を同時に満たす必要がある。すなわち、狭く対称的な発光スペクトル、高いフォトルミネッセンス (PL) 量子収率 (QY: quantum yield)、高い光学安定性、環境に配慮した材料、及び大量生産向けの低コストの方法である。高放射性及び色調整可能な量子ドットに関するほとんどの過去の研究は、カドミウム、水銀、又は鉛を含む材料を中心としている。Wang, A.等のNanoscale 7: 2951-2959(2015)を参照のこと。しかしながら、カドミウム、水銀、又は鉛のような毒性物質が人の健康及び環境に重大な脅威を与える懸念が高まっており、欧州連合の特定有害物質使用制限に関する指令 (Restriction of Hazardous Substances rules) は、これらの材料を微量よりも多く含有する家庭用電化製品を禁止している。従って、LED及びディスプレイの製造のために、カドミウム、水銀、及び鉛を含まない材料を生成する必要がある。

40

【0004】

[0004] リン化インジウム系のカドミウムフリーの量子ドットは、原型のセレン化カドミウム量子ドットよりも本質的に安定性が低い。価電子帯及び伝導帯の高いエネルギーレベルによって、InP量子ドットは、励起された量子ドットから酸素への電子移動による光酸

50

化を生じやすくなり、また、アミン又はチオール等の電子供与物質が励起された量子ドットの正孔状態を再充填し、このため励起子の放射性再結合を抑制する可能性があるので、フォトルミネッセンスクエンチング(photoluminescence quenching)を生じやすくなる。例えば、Chibli, H.等の「Cytotoxicity of InP/ZnS quantum dots related to reactive oxygen species generation」、Nanoscale 3:2552-2559(2011)、Blackburn, J. L.等の「Electron and Hole Transfer from Indium Phosphide Quantum Dots」、J. Phys. Chem. B 109:2625-2631(2005)、及び、Selmarthen, D.等の「Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by a -Conjugated Polymer」、J. Phys. Chem. B 109:15927-15933(2005)を参照のこと。

【0005】

10

[0005] 量子ドットの無機シェルコーティングは、それらの電子構造を調整するための普遍的な手法である。更に、無機シェルの堆積は、表面欠陥の不動態化によっていっそうロバストな粒子を生成することができる。Ziegler, J.等のAdv. Mater. 20:4068-4073(2008)を参照のこと。例えば、ZnS等の広いバンドギャップの半導体材料のシェルを、CdSe又はInP等の狭いバンドギャップのコア上に堆積して、コア内に励起子が閉じ込められた構造を提供することができる。この手法は放射性再結合の確率を高め、1に近い量子収率及び薄いシェルコーティングを有する極めて高効率の量子ドットを合成することを可能とする。

【0006】

20

[0006] 広いバンドギャップの半導体材料のシェルを狭いバンドギャップのコア上に堆積したコアシェル量子ドットは、それでもやはり分解機構(degradation mechanism)を生じる傾向がある。これは、1ナノメートル未満の薄いシェルは環境要因への電荷移動を充分に抑制しないからである。数ナノメートルの厚いシェルコーティングは、トンネリング又は励起子移動の確率を低下させるので、厚いシェルコーティングは安定性を改善すると考えられる。これは、CdSe/CdS系について実証されている所見である。

【0007】

30

[0007] 量子ドットの組成にかかわらず、ほとんどの量子ドットは、励起光子に連続的に暴露された後は最初の高い量子収率を維持しない。多重シェル及び厚いシェルの形成(コア内の搬送波機能は量子ドット表面から遠くなる)等の精巧なシェル形成エンジニアリングは、この光誘起の量子ドット劣化を軽減するのに効果的である。更に、量子ドットの光分解は、それらを酸化物で包むこと、すなわち量子ドット表面を環境から物理的に隔離することで、遅延させ得ることがわかっている。Jo, J.-H.等、J. Alloys Compd. 647:6-13(2015)を参照のこと。

【0008】

40

[0008] CdSe/CdS巨大シェル量子ドット上の厚いコーティングは、発光コアを表面から数ナノメートル分離させることによって、環境要因及び表面電荷に対する安定性を改善することがわかっている。厚いシェルの量子ドットで見出される安定性の改善をしながら、薄いシェルの量子ドットの有利な特性も有する、例えば高い量子収率、狭い発光ピーク幅、調整可能な発光波長、及びコロイド安定性を有する材料を生成する必要がある。

【0009】

[0009] 厚いシェルを生成する場合、障害及び分解の多くの可能性があるので、薄いシェルの量子ドットの有利な特性を維持することは難しい。その可能性とは例えば、(1)質量増大、表面対体積率の低減、及び全表面積の増大によるドット沈降(dot precipitation)、(2)ドットを架橋するシェル材料による不可逆凝集、(3)シェル材料の二次核生成、(4)格子ひずみの緩和によって生じる界面欠陥、(5)優先ファセット(preference facet)上の異方性シェル成長、(6)非晶質シェル又は非エピタキシャル界面、(7)サイズ分布の拡大によって生じる広い発光ピークである。

【0010】

[0010] これらの不均質ナノ構造における界面は、欠陥が存在しない状態でなければなら

50

ない。欠陥は電荷キャリアの捕獲サイトとして作用し、そのため発光効率及び安定性の双方が劣化するからである。これらの半導体材料の格子間隔は本来異なるため、界面における結晶格子はひずむ。このひずみのエネルギー負荷は薄い層の良好なエピタキシャル整合によって補償されるが、厚い層では、シェル材料は緩和してその本来の格子となり、界面において不整合及び欠陥を生じる。シェル材料を増大することと材料の品質を維持することには固有のトレードオフが存在する。従って、これらの問題を克服する適切なシェル組成物を見出す必要がある。

【0011】

[0011] 最近の進歩によって、高発光性のコアのみのナノ結晶を得ることが可能になっている。しかしながら、これらのコアのみのナノ結晶の合成は安定性及び加工性の問題があり、これらの問題はコアのみのナノ結晶に内在する可能性がある。従って、例えば生物医学的用途のように複雑な化学的処理をナノ結晶に施さなければならない場合、又は、LED及びレーザのようにナノ結晶が一定の励起を必要とする場合は、コア／シェルのナノ結晶が好ましい。Li, J.J. 等、J. Am. Chem. Soc. 125:12567-12575(2003)を参照のこと。10

【0012】

[0012] シェル材料の成長中にサイズ分布を制御するため、考慮しなければならない2つの重要な問題がある。(1) シェル材料の均質な核生成の排除、及び(2) 溶液中の全てのコアナノ結晶に対するシェル前駆体の均質な単層成長によって、各コアナノ結晶の周りに等しい厚さのシェル層を生じること、である。連続イオン層吸着及び反応(SILAR: successive ion layer adsorption and reaction)は、元来、溶液槽から固体基板上に薄膜を堆積するために開発されたものであり、化合物半導体の高品質コア／シェルナノ結晶を成長させるための技法として導入されている。20

【0013】

[0013] CdSe / CdS コア／シェルナノ結晶は、SILAR 法を用いて、20 ~ 40 % のフォトルミネッセンス量子収率で調製されている。Li, J.J. 等、J. Am. Chem. Soc. 125:12567-12575(2003)を参照のこと。SILAR プロセスでは、各半反応に使用される前駆体の量が、全てのコアのための1つの単層カバレッジと合致するように計算される。これは、反応混合物中に存在する全てのコアの表面積に関する正確な知識を必要とする技法である。また、SILAR プロセスは、半反応の双方について定量的な反応収率を仮定しているので、各サイクル後に測定の不正確さが蓄積し、これは制御を失うことにつながる。30

【0014】

[0014] コロイド状原子層堆積(c - ALD: colloidal atomic layer deposition)プロセスは、Ithurria, S. 等、J. Am. Chem. Soc. 134:18585-18590(2012)において、コロイド状ナノ構造の合成のために提案された。c - ALD プロセスでは、ナノ粒子又は分子前駆体のいずれかを極性相又は非極性相との間で順次移動させて、未反応前駆体及び副産物が反応混合物中に蓄積するのを防止する。c - ALD プロセスは、コロイド状 CdSe ナノ結晶、CdSe ナノプレートレット、及び CdS ナノロッド上に CdS 層を成長させるために使用されている。しかしながら、c - ALD プロセスは、ホルムアミド、N - メチル - ホルムアミド、又はヒドラジン等の潜在的に有害な高極性溶媒に対する暴露を伴う相間移動プロトコルを使用する必要がある。40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

[0015] 厚いシェルにおける障害及び分解の可能性を回避する厚いシェルの合成方法を見出す必要がある。本発明は、カドミウムフリーの量子ドットの生成に適用できる厚いシェルのコーティング方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

[0016] 本発明は、コアと少なくとも2つのシェルとを備えた多層ナノ構造を提供する。

50

シェルのうち少なくとも2つは異なるシェル材料を含み、シェルのうち少なくとも1つの厚さは0.7nmから3.5nmである。

【0017】

[0017] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造のコアはInPを含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造の少なくとも1つのシェルはZnSを含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造の少なくとも1つのシェルはZnSeを含む。

【0018】

[0018] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造のシェルのうち少なくとも1つの厚さは0.9nmから3.5nmである。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造のシェルのうち少なくとも2つの厚さは0.7nmから3.5nmである。

10

【0019】

[0019] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造のシェルのうち少なくとも1つはZnSを含み、シェルのうち少なくとも1つはZnSeを含み、シェルのうち少なくとも2つの厚さは0.7nmから3.5nmである。

【0020】

[0020] 本発明は、多層ナノ構造を生成する方法を提供する。この方法は、少なくとも1つのシェルを含むナノ構造を提供するため、

(a) ナノ結晶コアを少なくとも2つのシェル前駆体に接触させることと、

(b) 約200から約310の温度で(a)を加熱することと、

を含み、少なくとも1つのシェルは2.5から10の単層を含む。

20

【0021】

[0021] いくつかの実施形態において、接触させるナノ結晶コアはInPを含む。

【0022】

[0022] いくつかの実施形態において、ナノ結晶コアに接触させる少なくとも2つのシェル前駆体は亜鉛源を含む。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、オレイン酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物から成る群から選択される。いくつかの実施形態において、亜鉛源はステアリン酸亜鉛又はオレイン酸亜鉛である。

【0023】

[0023] いくつかの実施形態において、ナノ結晶コアに接触させる少なくとも2つのシェル前駆体はセレン源を含む。いくつかの実施形態において、セレン源は、トリオクチルホスフィンセレニド、トリ(n-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(sec-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(tert-ブチル)ホスフィンセレニド、トリメチルホスフィンセレニド、トリフェニルホスフィンセレニド、ジフェニルホスフィンセレニド、フェニルホスフィンセレニド、トリシクロヘキシルホスフィンセレニド、シクロヘキシルホスフィンセレニド、1-オクタンセレノール(octaneselenol)、1-ドデカンセレノール(dodecaneselenol)、セレノフェノール(selenophenol)、元素セレン、ビス(トリメチルシリル)セレニド、及びそれらの混合物から成る群から選択される。いくつかの実施形態において、セレン源はトリ(n-ブチル)ホスフィンセレニド又はトリオクチルホスフィンセレニドである。

30

【0024】

[0024] いくつかの実施形態において、コアとセレン源とのモル比は1:2から1:100である。いくつかの実施形態において、コアとセレン源とのモル比は1:10から1:1000である。

【0025】

[0025] いくつかの実施形態において、ナノ結晶コアに接触させる少なくとも2つのシェル前駆体は硫黄源を含む。いくつかの実施形態において、硫黄源は、元素硫黄、オクタンチオール、ドデカンチオール、オクタデカンチオール、トリブチルホスフィンスルフィド、イソチオシアニ酸シクロヘキシル、-トルエンチオール、エチレントリチオカルボナート、アリルメルカプタン、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、トリオクチルホスフ

40

50

インスルフィド、及びそれらの混合物から成る群から選択される。いくつかの実施形態において、硫黄源はオクタンチオールである。

【0026】

[0026] いくつかの実施形態において、コアと硫黄源とのモル比は1:2から1:1000である。いくつかの実施形態において、コアと硫黄源とのモル比は1:10から1:1000である。

【0027】

[0027] いくつかの実施形態において、ナノ結晶コア及び少なくとも1つのシェル材料は約250から約310の温度で加熱される。いくつかの実施形態において、ナノ結晶コア及び少なくとも1つのシェル材料は約280の温度で加熱される。

10

【0028】

[0028] いくつかの実施形態において、ナノ結晶コア及び少なくとも1つのシェル材料の加熱は2分から240分の間維持される。いくつかの実施形態において、ナノ結晶コア及び少なくとも2つのシェル前駆体の加熱は30分から120分の間維持される。

【0029】

[0029] いくつかの実施形態において、ナノ結晶コアを少なくとも2つのシェル前駆物質に接触させることは溶媒を更に含む。いくつかの実施形態において、溶媒は、1-オクタデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、エイコサン、オクタデカン、ヘキサデカン、テトラデカン、スクアレン、スクアラン、トリオクチルホスフィンオキシド、及びジオクチルエーテルから成る群から選択される。いくつかの実施形態において、溶媒は1-オクタデセンである。

20

【0030】

[0030] いくつかの実施形態において、ナノ結晶コアはInPナノ結晶であり、少なくとも1つのシェルはZnSを含み、少なくとも1つのシェルはZnSeを含み、ナノ結晶コア及び少なくとも2つのシェル前駆体の加熱は約250から約310の温度で行われる。

【0031】

[0031] 本発明は、多層ナノ構造を生成する方法を提供する。この方法は、少なくとも2つのシェルを含むナノ構造を提供するため、

(a) ナノ結晶コアを少なくとも2つのシェル前駆体に接触させることと、

30

(b) 約200から約310の温度で(a)を加熱することと、

(c) (b)を少なくとも1つのシェル前駆体に接触させることであって、少なくとも1つのシェル前駆体は(a)におけるシェル前駆体とは異なる、ことと、

(d) 約200から約310の温度で(c)を加熱することと、

を含み、少なくとも1つのシェルは2.5から10の単層を含む。

【0032】

[0032] いくつかの実施形態において、接触させる少なくとも2つのシェル前駆体は亜鉛源を含む。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、オレイン酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物から成る群から選択される。いくつかの実施形態において、亜鉛源はステアリン酸亜鉛又はオレイン酸亜鉛である。

40

【0033】

[0033] いくつかの実施形態において、接触させる少なくとも2つのシェル前駆体はセレン源を含む。いくつかの実施形態において、セレン源は、トリオクチルホスフィンセレニド、トリ(n-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(sec-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(tert-ブチル)ホスフィンセレニド、トリメチルホスフィンセレニド、トリフェニルホスフィンセレニド、ジフェニルホスフィンセレニド、フェニルホスフィンセレニド、トリシクロヘキシルホスフィンセレニド、シクロヘキシルホスフィンセレニド、1-オクタンセレノール、1-ドデカンセレノール、セレノフェノール、元素セレン、ビス(トリメチルシリル)セレニド、及びそれらの混合物から成る群から選択される。いく

50

つかの実施形態において、セレン源はトリ(*n* - ブチル) ホスフィンセレニド又はトリオクチルホスフィンセレニドである。

【 0 0 3 4 】

[0034] いくつかの実施形態において、接触させる少なくとも 2 つのシェル前駆体は硫黄源を含む。いくつかの実施形態において、硫黄源は、元素硫黄、オクタンチオール、ドデカンチオール、オクタデカンチオール、トリブチルホスフィンスルフィド、イソチオシアノ酸シクロヘキシル、 - トルエンチオール、エチレントリチオカルボナート、アリルメルカプタン、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、及びそれらの混合物から成る群から選択される。いくつかの実施形態において、硫黄源はオクタンチオールである。

10

【 0 0 3 5 】

[0035] また、本発明は、コアと少なくとも 2 つのシェルとを備えた多層ナノ構造を提供する。シェルのうち少なくとも 2 つは異なるシェル材料を含み、シェルのうち少なくとも 1 つはシェル材料の約 2 から約 10 の単層を含み、ナノ構造は約 1.0 から約 8.0 の正規化光学密度を有する。

【 0 0 3 6 】

[0036] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は、ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、CdO、CdSe、CdS、CdTe、HgO、HgS、HgTe、BN、BP、BAs、BSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaSb、InN、InP、InAs、及びInSbから成る群から選択されるコアを含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は、ZnS、ZnSe、CdSe、CdS、及びInPから成る群から選択されるコアを含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造のコアはInPを含む。

20

【 0 0 3 7 】

[0037] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも 2 つのシェルを含み、少なくとも 1 つのシェルはZnSを含む。

【 0 0 3 8 】

[0038] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも 2 つのシェルを含み、少なくとも 1 つのシェルはZnSeを含む。

30

【 0 0 3 9 】

[0039] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも 2 つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも 1 つはシェル材料の約 3 から約 8 の単層を含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも 2 つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも 1 つはシェル材料の約 3 から約 5 の単層を含む。

【 0 0 4 0 】

[0040] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は約 1.5 から約 8.0 の正規化光学密度を有する。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は約 1.8 から約 8.0 の正規化光学密度を有する。

【 0 0 4 1 】

[0041] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも 2 つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも 1 つはZnSeを含み、シェルのうち少なくとも 1 つはシェル材料の約 3 から約 5 の単層を含み、ナノ構造は約 1.3 から約 8.0 の正規化光学密度を有する。

40

【 0 0 4 2 】

[0042] また、本発明は、コアと少なくとも 2 つのシェルとを備えた多層ナノ構造を提供する。シェルのうち少なくとも 2 つは異なるシェル材料を含み、シェルのうち少なくとも 1 つはシェル材料の約 2 から約 10 の単層を含み、シェルのうち少なくとも 1 つは合金を含み、ナノ構造は約 1.0 から約 8.0 の正規化光学密度を有する。

【 0 0 4 3 】

[0043] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造コアは、ZnO、ZnSe、ZnS

50

、ZnTe、CdO、CdSe、CdS、CdTe、HgO、HgS、HgTe、BN、BP、BAs、BSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaSb、InN、InP、InAs、及びInSbから成る群から選択される。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造コアは、ZnS、ZnSe、CdSe、CdS、及びInPから成る群から選択される。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造コアはInPを含む。

【0044】

[0044] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも2つのシェルを含み、少なくとも1つのシェルはZnSを含む。

【0045】

[0045] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも2つのシェルを含み、少なくとも1つのシェルはZnSeを含む。

【0046】

[0046] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも2つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも1つはシェル材料の約3から約8の単層を含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも2つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも1つはシェル材料の約3から約5の単層を含む。

【0047】

[0047] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも2つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも1つは、ZnS、GaN、ZnSe、AlP、CdS、GaP、ZnTe、AlAs、CdSe、AlSb、CdTe、GaAs、Sn、Ge、又はInPを含む合金を含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも2つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも1つはZnTeを含む合金を含む。

【0048】

[0048] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は約1.5から約8.0の正規化光学密度を有する。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は約1.8から約8.0の正規化光学密度を有する。

【0049】

[0049] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造は少なくとも2つのシェルを含み、シェルのうち少なくとも1つはZnSeを含み、シェルのうち少なくとも1つはシェル材料の約3から約5の単層を含み、シェルのうち少なくとも1つはZnTeの合金を含み、ナノ構造は約1.8から約8.0の正規化光学密度を有する。

【0050】

[0050] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、約1.0から約8.0の正規化光学密度を有するナノ構造を提供する。

【0051】

[0051] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、少なくとも1つのシェルを含むナノ構造を提供し、少なくとも1つのシェルは約3から約10の単層を含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、少なくとも1つのシェルを含むナノ構造を提供し、少なくとも1つのシェルは約3から約8の単層を含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、少なくとも1つのシェルを含むナノ構造を提供し、少なくとも1つのシェルは約3から約5の単層を含む。

【0052】

[0052] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、約1.5から約8.0の正規化光学密度を有するナノ構造を提供する。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、約1.8から約8.0の正規化光学密度を有するナノ構造を提供する。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、約1.0から約8.0の正規化光学密度を有するナノ構造を提供する。

【0053】

[0053] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、少なくとも1つ

10

20

30

40

50

のシェルを有するナノ構造を提供し、少なくとも1つのシェルは約3から約10の単層を含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、少なくとも1つのシェルを有するナノ構造を提供し、少なくとも1つのシェルは約3から約8の単層を含む。いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、少なくとも1つのシェルを有するナノ構造を提供し、少なくとも1つのシェルは約3から約5の単層を含む。

【0054】

[0054] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、少なくとも1つの追加の構成要素に接触させることを更に含む。

【0055】

[0055] いくつかの実施形態において、少なくとも1つの追加の構成要素は、ZnS、GaN、ZnSe、AlP、CdS、GaP、ZnTe、AlAs、CdSe、AlSb、CdTe、GaAs、Sn、Ge、及びInPから成る群から選択される。 10

【0056】

[0056] いくつかの実施形態において、少なくとも1つの追加の構成要素はZnTeである。

【0057】

[0057] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、約1.5から約8.0の正規化光学密度を有するナノ構造を提供する。

【0058】

[0058] いくつかの実施形態において、多層ナノ構造を生成する方法は、約1.8から約8.0の正規化光学密度を有するナノ構造を提供する。 20

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】[0059] 低温合成を用いて調製された1.3の単層のZnSe及び4.5の単層のZnSのターゲットシェル厚さを有する薄いシェルのInP量子ドットの透過型電子顕微鏡写真(TEM: transmission electron micrograph)である。薄いシェルのInP/ZnSe/ZnS量子ドットは $3.2 \pm 0.4 \text{ nm}$ の平均粒径を有する。

【図2】[0060] 本発明の高温方法を用いて調製された3.5の単層のZnSe及び4.5の単層のZnSのターゲットシェル厚さを有する厚いシェルのInP量子ドットのTEM画像である。厚いシェルのInP/ZnSe/ZnS量子ドットは $5.85 \pm 0.99 \text{ nm}$ (計算値は 6.93 nm)の平均粒径を有し、粒径範囲は 3.5 nm から 7.8 nm である。 30

【図3】[0061] 本発明の高温方法を用いて調製された1.5の単層のZnSe及び7.5の単層のZnSのターゲットシェル厚さを有する厚いシェルのInP量子ドットのTEM画像である。厚いシェルのInP/ZnSe/ZnS量子ドットは $6.3 \pm 0.8 \text{ nm}$ (計算値は 7.5 nm)の平均粒径を有する。

【図4】[0062] 低温合成を用いて調製された1.3の層のZnSe及び4.5の単層のZnSを有する薄いシェルのInP量子ドットと本発明の高温方法を用いて調製された3.5の単層のZnSe及び4.5の単層のZnSを有する厚いシェルのInP量子ドットの吸収スペクトルである。薄いシェルのInP/ZnSe/ZnS量子ドットに比べ、厚いシェルでは、低波長領域において著しく吸収が増大している。 40

【図5】[0063] 低温合成を用いて調製された1.3の単層のZnSe及び4.5の単層のZnSを有する薄いシェルのInP量子ドットと本発明の高温方法を用いて調製された3.5の単層のZnSe及び4.5の単層のZnSを有する厚いシェルのInP量子ドットの、経時的な高流量の青色光暴露のもとでの加速寿命試験の結果を示すグラフである。グラフに示されているように、薄いシェルのInP量子ドットは投影寿命の数百時間内に急降下を示し、その後も低下し続ける。これに対し、厚いシェルの量子ドットは数千時間にわたって初期の明るさを維持し、劣化の開始が遅い。

【図6】[0064] セレン源としてトリオクチルホスフィンセレニド(TOPS e)を使用する本発明の高温方法を用いてInP/ZnSe/ZnSナノ粒子を合成する方法を示す 50

概略図である。

【図7】[0065] セレン源としてトリ-n-ブチルホスフィンセレニド(TBPSe)を使用する本発明の高温方法を用いてInP/ZnSe/ZnSナノ粒子を合成する方法を示す概略図である。

【図8】[0066] 300nmから650nmの波長における以下の量子ドットの吸収スペクトルである。(A) InPコア量子ドット、(B)低温方法を用いて調製された1.3の単層のZnSe及び4.5の単層のZnSを有するInPコア、(C)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の単層のZnSeを有するInPコア、(D)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の単層のZnSe及び2.5の単層のZnSを有するInPコア、(E)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の単層のZnSe及び4.5の単層のZnSを有するInPコア、(F)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の単層のZnSe及び7.5の単層のZnSを有するInPコア。スペクトルに示されているように、低温方法を用いて調製された薄いシェルに比べ、本発明の高温方法を用いて調製された厚いシェルを用いるInPコア量子ドットでは、360nm未満の波長の吸光度が増大している。10

【図9】[0067] 400nmから575nmの波長における以下の量子ドットの吸収スペクトルである。(A) InPコア量子ドット、(B)低温方法を用いて調製された1.3の層のZnSe及び4.5の層のZnSを有するInPコア、(C)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の層のZnSeを有するInPコア、(D)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の層のZnSe及び2.5の層のZnSを有するInPコア、(E)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の層のZnSe及び4.5の層のZnSを有するInPコア、(F)セレン源としてTOPSeを用い、本発明の高温方法を用いて調製された、1.5の層のZnSe及び7.5の層のZnSを有するInPコア。スペクトルに示されているように、ZnSeの層の増大と共に赤色シフトが、ZnSの層の増大と共に青色シフトが見られる。20

【図10】[0068] 400nmから575nmの波長における緑色InPコアを含む量子ドットの吸収スペクトルである。(A)2.5の単層のZnSe及び2.0の単層のZnS、(B)3.5の単層のZnSe及び2.5の単層のZnS、(C)4.0の単層のZnSe及び2.5の単層のZnS、(D)4.5の単層のZnSe及び2.0の単層のZnS。比較のため、青色LEDスペクトルが示されている。30

【図11】[0069] 400nmから575nmの波長における緑色InPコアを含む量子ドットの吸収スペクトルである。(A)3.5の単層のZnSe_{0.975}Te_{0.025}及び2.5の単層のZnS、(B)3.5の単層のZnSe及び2.5の単層のZnS。比較のため、青色LEDスペクトルが示されている。

【発明を実施するための形態】

【0060】

定義

[0070] 特に他の規定がない限り、本明細書で使用される全ての技術用語及び科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。以下の定義は当技術分野における定義を補足し、本出願を対象とし、いずれの関連する事案にも関連しない事案にも帰属しない、例えば本願と所有者が同一であるいずれの特許にも出願にも帰属しない。本明細書に記載されるものと同様の又は同等のいずれの方法及び材料も本発明の試験のための実施において使用できるが、本明細書では好適な材料及び方法が記載される。従って、本明細書で使用される用語は特定の実施形態を記載することのみを目的としており、限定は意図していない。40

【0061】

[0071] 本明細書及び添付の特許請求の範囲で用いる場合、単数形「a(1つの)」、「a n(1つの)」、及び「the(その)」は、特に他の明確な指示がない限り、複数の言及を

含む。従って、例えば「1つのナノ構造 (a nanostructure)」という場合は、複数のそのようなナノ構造を含む。

【0062】

[0072] 本明細書で用いる場合、「about (約)」という用語は、所与の量の値が、記載された値の±10%、又は任意選択的にその値の±5%、又はいくつかの実施形態ではその値の±1%変動することを示す。例えば「約100nm」は、90nmから110nmまでの大きさ(90nm及び110nmを含めて)の範囲を包含する。

【0063】

[0073] 「ナノ構造」は、少なくとも1つの領域又は特徴の寸法が約500nm未満の構造である。いくつかの実施形態において、ナノ構造の寸法は、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、又は約10nm未満である。典型的に、領域又は特徴の寸法は、構造の最小軸に沿ったものである。そのような構造の例には、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、分岐ナノ構造、ナノテトラポッド、三脚(tripod)、二脚(bipod)、ナノ結晶、ナノドット、量子ドット、ナノ粒子等が含まれる。ナノ構造は、例えば実質的に結晶、実質的に単結晶、多結晶、非晶質、又はそれらの組み合わせであり得る。いくつかの実施形態において、ナノ構造の3次元の各々の寸法は、約500nm未満、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、又は約10nm未満である。

10

【0064】

[0074] ナノ構造を参照して用いられる「ヘテロ構造」という用語は、少なくとも2つの異なる及び/又は区別できる材料タイプによって特徴付けられるナノ構造を指す。典型的に、ナノ構造の1つの領域は第1の材料タイプを含み、ナノ構造の第2の領域は第2の材料タイプを含む。いくつかの実施形態において、ナノ構造は、第1の材料のコアと第2の(又は第3等の)材料の少なくとも1つのシェルとを含み、これら異なる材料タイプは、例えば、ナノワイヤの長軸、分岐ナノワイヤのアームの長軸、又はナノ結晶の中央を中心とした放射状に分布している。シェルは、シェルと見なされるために又はナノ構造がヘテロ構造と見なされるために、隣接材料を完全に覆う可能性があるが、必ずしもその必要はない。例えば、1つの材料のコアが第2の材料の小さいアイランドで覆われていることを特徴とするナノ結晶はヘテロ構造である。他の実施形態では、異なる材料タイプはナノ構造内の異なる位置に分布し、例えば、ナノワイヤの主軸(長軸)に沿って又は分岐ナノワイヤのアームの長軸に沿って分布している。ヘテロ構造内の異なる領域は完全に異なる材料を含むことができ、又は、異なる領域は、異なるドーパントもしくは異なる濃度の同じドーパントを有するベース材料(例えばシリコン)を含むことができる。

20

【0065】

[0075] 本明細書で用いる場合、ナノ構造の「直径」は、ナノ構造の第1の軸に対して垂直な断面の直径を指す。第1の軸は、第2及び第3の軸に対して長さが最も大きく異なる(第2及び第3の軸は、長さがほぼ等しい2つの軸である)。第1の軸は必ずしもナノ構造の最長の軸ではない。例えばディスク状ナノ構造では、断面は、ディスクの短い長手方向軸に対して垂直なほぼ円形の断面である。断面が円形でない場合、直径はその断面の長軸及び短軸の平均である。ナノワイヤのような細長い又は高アスペクト比のナノ構造では、直径は、ナノワイヤの最長の軸に対して垂直な断面で測定される。球形ナノ構造では、直径は、球の中心を通って一方側から他方側まで測定される。

30

【0066】

[0076] 「結晶」又は「実質的に結晶」という用語は、ナノ構造に関して使用される場合、ナノ構造が典型的に構造の1以上の次元において長距離秩序(long-range ordering)を示すことを指す。「長距離秩序」という用語が特定のナノ構造の絶対的なサイズに依存することは、当業者によって理解されよう。単一の結晶の秩序は、その結晶の境界を超えて延出できないからである。この場合、「長距離秩序」は、ナノ構造の寸法の少なくとも大部分に及ぶ実質的な秩序(order)を意味する。場合によっては、ナノ構造は、酸化物もしくは他のコーティングを有するか、又はコアと少なくとも1つのシェルとから構成さ

40

50

れる可能性がある。そのような場合、酸化物、1又は複数のシェル、又は他のコーティングは、そのような秩序を示し得るが、必ずしもその必要はないことは認められよう（すなわち、これは非晶質、多結晶、又は他のものであり得る）。そのような場合、「結晶」、「実質的に結晶」、「実質的に単結晶」、又は「単結晶」という表現は、ナノ構造の中央のコアを指す（コーティング層又はシェルを除く）。構造が、実質的な長距離秩序（例えばナノ構造又はそのコアの少なくとも1つの軸の長さの少なくとも約80%にわたる秩序）を示す限り、本明細書で用いられる「結晶」又は「実質的に結晶」という用語は、様々な欠陥、積層欠陥、原子置換等を含む構造も包含することが意図される。更に、コアとナノ構造の外側との間、又はコアと隣接するシェルとの間、又はシェルと第2の隣接するシェルとの間の界面は、非結晶領域を含む場合があり、非晶質であり得ることは認められよう。これは、ナノ構造が本明細書で規定される結晶又は実質的に結晶であることを妨げない。

【0067】

[0077] ナノ構造に関して使用される場合、「単結晶」という用語は、ナノ構造が実質的に結晶であり、実質的に单一の結晶を含むことを示す。コアと1つ以上のシェルとを含むナノ構造ヘテロ構造に関して使用される場合、「単結晶」は、コアが実質的に結晶であり、実質的に单一の結晶を含むことを示す。

【0068】

[0078] 「ナノ結晶」は、実質的に単結晶であるナノ構造である。従ってナノ結晶は、約500nm未満の少なくとも1つの領域又は特徴の寸法を有する。いくつかの実施形態において、ナノ結晶の寸法は、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、又は約10nm未満である。「ナノ結晶」という用語は、様々な欠陥、積層欠陥、原子置換等を含む実質的に単結晶のナノ構造、及び、そのような欠陥、積層欠陥、又は置換を含まない実質的に単結晶のナノ構造を包含することが意図される。コアと1つ以上のシェルとを含むナノ結晶ヘテロ構造の場合、ナノ結晶のコアは通常は実質的に単結晶であるが、1又は複数のシェルはその必要はない。いくつかの実施形態において、ナノ結晶の3次元の各々の寸法は、約500nm未満、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、又は約10nm未満である。

【0069】

[0079] 「量子ドット」（又は「ドット」）という用語は、量子閉じ込め又は励起子閉じ込めを示すナノ結晶を指す。量子ドットは材料特性において実質的に均質とすることができます、又は、いくつかの実施形態では不均質とすることができます、例えばコア及び少なくとも1つのシェルを含む。量子ドットの光学特性は、それらの粒子サイズ、化学組成、及び/又は表面組成によって影響を受ける可能性があり、当技術で利用可能である適切な光学試験によって決定できる。例えばナノ結晶サイズを約1nmから約15nmの範囲内に調整できること、光学スペクトル全体にわたる光子放出カバレッジによって演色に高い多様性を与えることが可能となる。

【0070】

[0080] 「配位子」は、例えば、ナノ構造の表面との共有結合性相互作用、イオン性相互作用、ファンデルワールス相互作用、又は他の分子間相互作用によって、ナノ構造の1つ以上の面と（弱いか強いかに関わらず）相互作用することができる分子である。

【0071】

[0081] 「フォトルミネッセンス量子収率」は、例えばナノ構造又はナノ構造のポピュレーション（population）によって吸収された光子に対する放出された光子の比である。当技術分野において既知のように、量子収率は典型的に、既知の量子収率値を有する充分に特徴付けられた標準サンプルを用いた比較法によって決定される。

【0072】

[0082] 本明細書で用いる場合、「単層」という用語は、関連する格子面間の最小距離としてシェル材料のバルク結晶構造から導出されるシェル厚さの測定単位である。一例として、立方格子構造では、1つの単層の厚さは、[111]方向の隣接した格子面間の距離

10

20

30

40

50

として決定される。一例として、立方晶ZnSeの1つの単層は0.328nmに相当し、立方晶ZnSの1つの単層は0.31nm厚さに相当する。合金材料の単層の厚さは、ベガードの法則によって合金組成から決定することができる。

【0073】

[0083] 本明細書で用いる場合、「シェル」という用語は、コア上に堆積された材料、又は、シェル材料の単一の堆積動作から生じる同一もしくは異なる組成のすでに堆積されたシェル上に堆積された材料を指す。正確なシェル厚さは材料並びに前駆体の入力及び変換に依存し、ナノメートル又は単層の単位で記録することができる。本明細書で用いる場合、「ターゲットシェル厚さ」は、必要な前駆体量を計算するために用いられる、意図されたシェル厚さを指す。本明細書で用いる場合、「実際のシェル厚さ」は、合成後に実際に堆積されたシェル材料の量を指し、当技術分野で既知の方法によって測定できる。一例として、実際のシェル厚さは、シェル合成の前後のナノ結晶のTEM画像から決定された粒径を比較することによって測定できる。

【0074】

[0084] 本明細書で用いる場合、「半値全幅 (FWHM : full width at half maximum)」は、量子ドットのサイズ分布の測度である。量子ドットの発光スペクトルは一般にガウス曲線の形状を有する。ガウス曲線の幅はFWHMとして定義され、粒子のサイズ分布の理解を与える。より小さいFWHMは、より狭い量子ドットナノ結晶サイズ分布に対応する。FWHMは発光波長極大にも依存する。

【0075】

[0085] 本明細書で用いる場合、「アルキル」は、示される炭素原子数を有する直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ラジカルを指す。いくつかの実施形態において、アルキルは、C₁-₂アルキル、C₁-₃アルキル、C₁-₄アルキル、C₁-₅アルキル、C₁-₆アルキル、C₁-₇アルキル、C₁-₈アルキル、C₁-₉アルキル、C₁-₁₀アルキル、C₁-₁₂アルキル、C₁-₁₄アルキル、C₁-₁₆アルキル、C₁-₁₈アルキル、C₁-₂₀アルキル、C₈-₂₀アルキル、C₁₂-₂₀アルキル、C₁₄-₂₀アルキル、C₁₆-₂₀アルキル、又はC₁₈-₂₀アルキルである。例えばC₁-₆アルキルは、限定ではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、及びヘキシルを含む。いくつかの実施形態では、アルキルは、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、又はイコサニルである。

【0076】

[0086] 特に他の明確な指示がない限り、本明細書に列挙した範囲は、始めの値と終わりの値を含む (inclusive)。

【0077】

[0087] 本明細書では、様々な追加の用語が定義されるか、又は他の方法で特徴付けられる。

【0078】

コアの生成

[0088] 多種多様なナノ構造のコロイド合成のための方法は当技術分野において既知である。そのような方法は、例えば、生成されるナノ構造のサイズ及び/又は形状の分布を制御するため、ナノ構造の成長を制御するための技法を含む。

【0079】

[0089] 典型的なコロイド合成では、前駆体を急速に注入し、高温溶液（例えば高温溶媒及び/又は界面活性剤）中で熱分解することによって、半導体ナノ構造が生成される。前駆体は同時に又は順次注入することができる。前駆体は急速に反応して核を形成する。典型的に注入/核生成温度よりも低い成長温度で、核にモノマーを加えることによって、ナノ構造の成長が生じる。

【0080】

10

20

30

40

50

[0090] 配位子はナノ構造表面と相互作用する。成長温度において、配位子はナノ構造表面に対して迅速に吸着及び脱着することで、成長中のナノ構造の凝集を抑制しながら、ナノ構造に対する原子の追加及び／又は除去を可能とする。一般に、ナノ構造表面と弱く配位結合する配位子はナノ構造の急速な成長を可能とする一方で、ナノ構造表面とより強く結合する配位子ではナノ構造成長が遅くなる。また、配位子は、前駆体の1つ（又はそれ以上）と相互作用してナノ構造成長を遅くする可能性がある。

【0081】

[0091] 単一の配位子の存在下でのナノ構造成長は通常、球形ナノ構造を生じる。しかしながら、2つ以上の配位子の混合物を用いると、例えば2つ（又はそれ以上）の配位子が成長中のナノ構造の異なる結晶面に異なるように吸着する場合、非球形ナノ構造を生成できるように成長を制御することが可能となる。

10

【0082】

[0092] このように、多数のパラメータがナノ構造の成長に影響を及ぼすことが知られており、これらを個別に又は組み合わせて操作することで、生成されるナノ構造のサイズ及び／又は形状の分布を制御できる。これらには、例えば温度（核生成及び／又は成長）、前駆体の組成、時間に依存する前駆体濃度、前駆体の相互の比、界面活性剤の組成、界面活性剤の数、及び1又は複数の界面活性剤の相互の比及び／又は前駆体に対する比が含まれる。

【0083】

[0093] II - VI族のナノ構造の合成は、米国特許第6,225,198号、第6,322,901号、第6,207,229号、第6,607,829号、第7,060,243号、第7,374,824号、第6,861,155号、第7,125,605号、第7,566,476号、第8,158,193号、及び第8,101,234号、並びに、米国特許出願公報第2011/0262752号及び第2011/0263062号に記載されている。いくつかの実施形態では、コアは、ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、CdO、CdSe、CdS、CdTe、HgO、HgSe、HgS、及びHgTeから成る群から選択されたII - VI族ナノ結晶である。いくつかの実施形態では、コアは、ZnSe、ZnS、CdSe、及びCdSから成る群から選択されたナノ結晶である。

20

【0084】

30

[0094] CdSe及びCdS量子ドットのようなII - VI族ナノ構造は望ましい発光挙動を示すことができるが、カドミウムの毒性等の問題によって、そのようなナノ構造を使用できる用途は限定される。従って、良好な発光特性を有する毒性の低い代替案が極めて望ましい。一般にII - V族ナノ構造、具体的にはInP系ナノ構造は、発光範囲が一致するためにカドミウム系材料の最良の代替案として知られている。

【0085】

[0095] いくつかの実施形態において、ナノ構造はカドミウムフリーである。本明細書で用いる場合、「カドミウムフリー（free of cadmium）」という用語は、ナノ構造に含まれるカドミウムが100重量ppm未満であることを意図している。特定有害物質使用制限（RoHS : Restriction of Hazardous Substances）に従った定義は、未加工の（raw）均質前駆体材料中のカドミウムが0.01重量%（100ppm）以下でなければならないと要求している。本発明のカドミウムフリーのナノ構造におけるカドミウムレベルは、前駆体材料中の微量金属濃度によって限定される。カドミウムフリーのナノ構造の前駆体材料における微量金属（カドミウムを含む）濃度は、誘導結合プラズマ質量分析（ICP - M S : inductively coupled plasma mass spectroscopy）によって測定することができ、10億分の1（ppb）レベルである。いくつかの実施形態では、「カドミウムフリー」のナノ構造は、約50ppm未満、約20ppm未満、約10ppm未満、又は約1ppm未満のカドミウムを含む。

40

【0086】

[0096] いくつかの実施形態において、コアはII - V族ナノ構造である。いくつかの

50

実施形態において、コアは、BN、BP、BAs、BSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、及びInSbから成る群から選択されたIII-Vナノ結晶である。いくつかの実施形態において、コアはInPナノ結晶である。

【0087】

[0097] III-Vナノ構造の合成は、米国特許第5,505,928号、第6,306,736号、第6,576,291号、第6,788,453号、第6,821,337号、第7,138,098号、第7,557,028号、第8,062,967号、第7,645,397号、及び第8,282,412号、及び米国特許出願公報第2015/236195号に記載されている。また、III-V族ナノ構造の合成は、Wells, R. L. 等の「The use of tris(trimethylsilyl)arsine to prepare gallium arsenide and indium arsenide」Chem. Mater. 1:4-6(1989)、及び、Guzelian, A. A. 等の「Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots」Appl. Phys. Lett. 69:1432-1434(1996)にも記載されている。

【0088】

[0098] InP系ナノ構造の合成は、例えば、Xie, R. 等の「Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared」J. Am. Chem. Soc. 129:15432-15433(2007)；Micic, O.I. 等の「Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe₂ shells on InP cores: Experiment and theory」J. Phys. Chem. B 104:12149-12156 (2000)；Liu, Z. 等の「Coreduction colloidal synthesis of III-V nanocrystals: The case of InP」Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 47:3540-3542 (2008)；Li, L. 等の「Economic synthesis of high quality InP nanocrystals using calcium phosphide as the phosphorus precursor」Chem. Mater. 20:2621-2623 (2008)；D. Battaglia and X. Peng の「Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent」Nano Letters 2:1027-1030 (2002)；Kim, S. 等の「Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes」J. Am. Chem. Soc. 134:3804-3809 (2012)；Nann, T. 等の「Water splitting by visible light: A nanophotocathode for hydrogen production」Angew. Chem. Int. Ed. 49: 1574-1577 (2010)；Borchert, H. 等の「Investigation of ZnS passivated InP nanocrystals by XPS」Nano Letters 2:151-154 (2002)；L. Li and P. Reissの「One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection」J. Am. Chem. Soc. 130:11588-11589 (2008)；Hussain, S. 等の「One-pot fabrication of high-quality InP/ZnS (core/shell) quantum dots and their application to cellular imaging」Chem physchem. 10:1466-1470 (2009)；Xu, S. 等の「Rapid synthesis of high-quality InP nanocrystals」J. Am. Chem. Soc. 128:1054-1055 (2006)；Micic, O.I. 等の「Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots」J. Phys. Chem. B 101:4904-4912 (1997)；Hubbold, S. 等の「Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles」Chemphyschem. 5:331-334 (2001)；CrosGagneux, A. 等の「Surface chemistry of InP quantum dots: A comprehensive study」J. Am. Chem. Soc. 132:18147-18157 (2010)；Micic, O.I. 等の「Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP₂ quantum dots」J. Phys. Chem. 99:7754-7759 (1995)；Guzelian, A.A. 等の「Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals」J. Phys. Chem. 100:7212-7219 (1996)；Lucey, D.W. 等の「Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a non-coordinating solvent」Chem. Mater. 17:3754-3762 (2005)；Lim, J. 等の「InP@ZnSeS, core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability」Chem. Mater. 23:4459-4463 (2011)；及び、Zan, F. 等の「Experimental studies on blinking behavior of single InP/ZnS quantum dots: Effects of synthetic conditions and UV irradiation」J. Phys. Chem. C 116:394-3950 (2012)に記載されている。しかしながら、こういった努力は、高い収率を有するInPナノ構造の生成において限られた成功を収めたに過ぎない。

10

20

30

40

50

【0089】

[0099] いくつかの実施形態において、コアはドープされている。いくつかの実施形態において、ナノ結晶コアのドーパントは、1つ以上の遷移金属を含む金属を含む。いくつかの実施形態において、ドーパントは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、及びそれらの組み合わせから成る群から選択された遷移金属である。いくつかの実施形態において、ドーパントは非金属を含む。いくつかの実施形態において、ドーパントは、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdS、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、CuInS₂、CuInSe₂、AlN、AlP、AlAs、GaN、GaP、又はGaAsである。

10

【0090】

[0100] いくつかの実施形態において、コアはシェルの堆積前に精製される。いくつかの実施形態において、コアはろ過されてコア溶液から沈殿物が除去される。

【0091】

[0101] いくつかの実施形態では、シェルの堆積前にコアに酸エッチングステップを行う。

【0092】

[0102] いくつかの実施形態において、コアの直径は量子閉じ込めを用いて決定される。量子ドットのようなゼロ次元ナノ結晶における量子閉じ込めは、結晶境界内の電子の空間的閉じ込めによって生じる。材料の直径が波動関数のドブロイ波長と同じ大きさになったら、量子閉じ込めを観察することができる。ナノ粒子の電子特性及び光学特性は、バルク材料のものから大きく逸脱する。粒子の波長に比べて閉じ込め寸法が大きい場合、粒子は自由であるようにふるまう。この状態の間、バンドギャップは連続エネルギー状態によるその最初のエネルギーに留まる。しかしながら、閉じ込め寸法が縮小して、典型的にナノスケールである特定の限界に達すると、エネルギースペクトルは離散的になる。その結果、バンドギャップはサイズに依存するようになる。

20

【0093】

シェルの生成

[0103] いくつかの実施形態において、本発明のナノ構造はコアと少なくとも1つのシェルとを含む。いくつかの実施形態において、本発明のナノ構造はコアと少なくとも2つのシェルとを含む。シェルは、例えばナノ構造の量子収率及び/又は安定性を増大させることができる。いくつかの実施形態において、コア及びシェルは異なる材料を含む。いくつかの実施形態において、ナノ構造は異なるシェル材料のシェルを含む。

30

【0094】

[0104] いくつかの実施形態において、コア又はコア/シェル(複数のシェル)構造の上に、II族及びVI族の元素の混合物を含むシェルが堆積される。いくつかの実施形態では、亜鉛源、セレン源、硫黄源、テルル源、及びカドミウム源のうち少なくとも2つの混合物によって、シェルが堆積される。いくつかの実施形態では、亜鉛源、セレン源、硫黄源、テルル源、及びカドミウム源のうち2つの混合物によって、シェルが堆積される。いくつかの実施形態では、亜鉛源、セレン源、硫黄源、テルル源、及びカドミウム源のうち3つの混合物によって、シェルが堆積される。いくつかの実施形態において、シェルは、亜鉛及び硫黄；亜鉛及びセレン；亜鉛、硫黄、及びセレン；亜鉛及びテルル；亜鉛、テルル、及び硫黄；亜鉛、テルル、及びセレン；亜鉛、カドミウム、及び硫黄；亜鉛、カドミウム、及びセレン；カドミウム及び硫黄；カドミウム及びセレン；カドミウム、セレン、及び硫黄；カドミウム、亜鉛、及び硫黄；カドミウム、亜鉛、及びセレン；又は、カドミウム、亜鉛、硫黄、及びセレンから成る。

40

【0095】

[0105] いくつかの実施形態において、シェルは、シェル材料の2つ以上の単層を含む。単層の数は全ナノ構造の平均である。従って、シェル内の単層の数は小数である可能性がある。いくつかの実施形態において、シェル内の単層の数は、0.25から10、0.2

50

5から8、0.25から7、0.25から6、0.25から5、0.25から4、0.25から3、0.25から2、2から10、2から8、2から7、2から6、2から5、2から4、2から3、3から10、3から8、3から7、3から6、3から5、3から4、4から10、4から8、4から7、4から6、4から5、5から10、5から8、5から7、5から6、6から10、6から8、6から7、7から10、7から8、又は8から10である。いくつかの実施形態では、シェルは3から5の単層を含む。

【0096】

[0106] シェルの厚さは、提供する前駆体の量を変えることによって制御できる。所与のシェル厚さを得るため、前駆体のうち少なくとも1つは任意選択的に、成長反応が実質的に完了した時に所定の厚さのシェルが得られるような量で提供される。2つ以上の異なる前駆体が提供される場合、各前駆体の量を限定するか、又は前駆体のうち1つを限定量で提供すると共に他の前駆体を余分に提供する。

10

【0097】

[0107] 各シェルの厚さは当業者に既知の技法を用いて決定することができる。いくつかの実施形態において、各シェルの厚さは、各シェルを追加する前後のナノ構造の平均直径を比較することによって決定される。いくつかの実施形態では、各シェルを追加する前後のナノ構造の平均直径はTEMによって決定される。いくつかの実施形態において、各シェルの厚さは、0.05nmから3.5nm、0.05nmから2nm、0.05nmから0.9nm、0.05nmから0.7nm、0.05nmから0.5nm、0.05nmから0.3nm、0.05nmから0.1nm、0.1nmから3.5nm、0.1nmから2nm、0.1nmから0.9nm、0.1nmから0.7nm、0.1nmから0.5nm、0.1nmから0.3nm、0.3nmから3.5nm、0.3nmから2nm、0.3nmから0.9nm、0.3nmから0.7nm、0.3nmから0.5nm、0.5nmから3.5nm、0.5nmから2nm、0.5nmから0.9nm、0.5nmから0.7nm、0.7nmから3.5nm、0.7nmから2nm、0.7nmから0.9nm、0.9nmから3.5nm、0.9nmから2nm、又は2nmから3.5nmである。

20

【0098】

[0108] いくつかの実施形態において、各シェルは少なくとも1つのナノ構造配位子の存在下で合成される。配位子は例えば、溶媒又はポリマー中のナノ構造の混和性を向上させ（ナノ構造が凝集しないように組成物全体に分散させることを可能とする）、ナノ構造の量子収率を増大させ、及び/又は（例えばナノ構造がマトリックス内に組み込まれた場合）ナノ構造のルミネッセンスを保存することができる。いくつかの実施形態では、コア合成及びシェル合成のための1又は複数の配位子は同一である。いくつかの実施形態では、コア合成及びシェル合成のための1又は複数の配位子は異なる。合成の後、ナノ構造の表面上の配位子は、他の所望の特性を有する異なる配位子と交換することができる。配位子の例は、米国特許第7,572,395号、第8,143,703号、第8,425,803号、第8,563,133号、第8,916,064号、第9,005,480号、第9,139,770号、及び第9,169,435号、及び米国特許出願公報第2008/0118755号に開示されている。

30

【0099】

[0109] シェルの合成に適した配位子は当業者によって知られている。いくつかの実施形態において、配位子は、ラウリン酸、カブロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、及びオレイン酸から成る群から選択された脂肪酸である。いくつかの実施形態において、配位子は、トリオクチルホスフィンオキシド（TOP-O）、トリオクチルホスフィン（TOP）、ジフェニルホスフィン（DPP）、トリフェニルホスフィンオキシド、及びトリブチルホスフィンオキシドから選択された有機ホスフィン又は有機ホスフィンオキシドである。いくつかの実施形態において、配位子は、ドデシルアミン、オレイルアミン、ヘキサデシルアミン、ジオクチルアミン、及びオクタデシルアミンから成る群から選択されたアミンである。いくつかの実施形態において、配位子は、トリブチルホスフィン

40

50

、オレイン酸、又はオレイン酸亜鉛である。

【0100】

[0110] いくつかの実施形態において、各シェルは配位子の混合物の存在下で生成される。いくつかの実施形態において、各シェルは、2、3、4、5、又は6の異なる配位子を含む混合物の存在下で生成される。いくつかの実施形態において、各シェルは3つの異なる配位子を含む混合物の存在下で生成される。いくつかの実施形態において、配位子の混合物は、トリブチルホスフィン、オレイン酸、及びオレイン酸亜鉛を含む。

【0101】

[0111] いくつかの実施形態において、各シェルは溶媒の存在下で生成される。いくつかの実施形態において、溶媒は、1-オクタデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、エイコサン、オクタデカン、ヘキサデカン、テトラデカン、スクアレン、スクアラン、トリオクチルホスフィンオキシド、及びジオクチルエーテルから成る群から選択される。いくつかの実施形態において、溶媒は1-オクタデセンである。

【0102】

[0112] いくつかの実施形態において、コア又はコア/シェル(複数のシェル)とシェル前駆体とを、20から310、20から280、20から250、20から200、20から150、20から100、20から50、50から310、50から280、50から250、50から200、50から150、50から100、100から310、100から280、100から250、100から200、100から150、150から310、150から280、150から250、150から200、200から310、200から280、200から250、250から310、250から280、又は280から310の追加温度で接触させる。いくつかの実施形態では、コア又はコア/シェル(複数のシェル)とシェル前駆体とを、20から100の追加温度で接触させる。

【0103】

[0113] いくつかの実施形態では、コア又はコア/シェル(複数のシェル)とシェル前駆体とを接触させた後、反応混合物の温度を上げて、200から310、200から280、200から250、200から220、220から310、220から280、又は280から310の高温にする。いくつかの実施形態では、コア又はコア/シェル(複数のシェル)とシェル前駆体とを接触させた後、反応混合物の温度を上げて250から310にする。

【0104】

[0114] いくつかの実施形態では、コア又はコア/シェル(複数のシェル)とシェル前駆体とを接触させた後、温度が高温に到達するのに要する時間は、2分から240分、2分から200分、2分から100分、2分から60分、2分から40分、5分から240分、5分から200分、5分から100分、5分から60分、5分から40分、10分から240分、10分から200分、10分から100分、10分から60分、10分から40分、40分から240分、40分から200分、40分から100分、40分から60分、60分から240分、60分から200分、60分から100分、100分から240分、100分から200分、又は200分から240分の間である。

【0105】

[0115] いくつかの実施形態では、コア又はコア/シェル(複数のシェル)とシェル前駆体とを接触させた後、反応混合物の温度が高温に維持されるのは、2分から240分、2分から200分、2分から100分、2分から60分、2分から40分、5分から240分、5分から200分、5分から100分、5分から60分、5分から40分、10分から240分、10分から200分、10分から100分、10分から60分、10分から40分、40分から240分、40分から200分、40分から100分、40分から60分、60分から240分、60分から200分、60分から100分、100分から240分、100分から200分、又は200分から240分の間である。

10

20

30

40

50

40分、100分から200分、又は200分から240分の間である。いくつかの実施形態では、コア又はコア/シェル(複数のシェル)とシェル前駆体とを接触させた後、反応混合物の温度が高温に維持されるのは30分から120分の間である。

【0106】

[0116] いくつかの実施形態では、反応混合物にシェル材料前駆体を更に加え、その後高温に維持することによって、追加のシェルを生成する。典型的には、前のシェルの反応が実質的に完了した後(例えば、前の前駆体のうち少なくとも1つが消耗されたかもしくは反応から除去された場合、又は追加の成長が検出できない場合)、追加のシェル前駆体を与える。前駆体の更なる追加によって追加のシェルを生成する。

【0107】

[0117] いくつかの実施形態では、追加のシェル材料前駆体を追加して更なるシェルを提供する前に、ナノ構造を冷却する。いくつかの実施形態では、シェル材料前駆体を追加して更なるシェルを提供する前に、ナノ構造を高温に維持する。

【0108】

[0118] ナノ構造に充分なシェル層を追加して所望の厚さ及び直径に到達した後、ナノ構造を冷却することができる。いくつかの実施形態では、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造を室温に冷却する。いくつかの実施形態では、有機溶媒を追加して、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造を含む反応混合物を希釈する。

【0109】

[0119] いくつかの実施形態において、反応混合物を希釈するため使用される有機溶媒は、エタノール、ヘキサン、ペンタン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、アセトン、酢酸エチル、ジクロロメタン(塩化メチレン)、クロロホルム、ジメチルホルミアミド、又はN-メチルピロリジノンである。いくつかの実施形態において、有機溶媒はトルエンである。

【0110】

[0120] いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造は単離される。いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造は、有機溶媒を用いた沈殿によって単離される。いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造は、エタノールを用いた凝集(flocculation)によって単離される。

【0111】

[0121] 単層の数は、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造のサイズを決定する。コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造の大きさは、当業者に既知の技法を用いて決定することができる。いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造の大きさはTEMを用いて決定される。いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造の平均直径は、1nmから15nm、1nmから10nm、1nmから9nm、1nmから8nm、1nmから7nm、1nmから6nm、1nmから5nm、5nmから15nm、5nmから10nm、5nmから9nm、5nmから8nm、5nmから7nm、5nmから6nm、6nmから15nm、6nmから10nm、6nmから9nm、6nmから8nm、6nmから7nm、7nmから15nm、7nmから10nm、7nmから9nm、7nmから8nm、8nmから15nm、8nmから10nm、8nmから9nm、9nmから15nm、9nmから10nm、又は10nmから15nmである。いくつかの実施形態では、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造は6nmから7nmの平均直径を有する。

【0112】

[0122] いくつかの実施形態では、追加シェルの堆積前に、コア/シェル(複数のシェル)のナノ構造に酸エッチングステップを行う。

【0113】

ZnSeシェルの生成

[0123] いくつかの実施形態において、コア又はコア/シェル(複数のシェル)のナノ構

10

20

30

40

50

造上に堆積されるシェルは $ZnSe$ シェルである。

【 0 1 1 4 】

[0124] いくつかの実施形態において、ZnSeシェルを調製するためコア又はコア／シェル（複数のシェル）のナノ構造に接触させるシェル前駆体は、亜鉛源及びセレン源を含む。

【 0 1 1 5 】

[0125] いくつかの実施形態において、亜鉛源はジアルキル亜鉛化合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源はカルボン酸亜鉛である。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、炭酸亜鉛、シアン化亜鉛、硝酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、酸化亜鉛、過酸化亜鉛、過塩素酸亜鉛、硫酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、オレイン酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源はオレイン酸亜鉛である。

10

〔 0 1 1 6 〕

[0126] いくつかの実施形態において、セレン源はアルキル置換セレノ尿素 (selenourea) である。いくつかの実施形態において、セレン源はホスフィンセレニドである。いくつかの実施形態において、セレン源は、トリオクチルホスフィンセレニド、トリ (n-ブチル) ホスフィンセレニド、トリ (sec-ブチル) ホスフィンセレニド、トリ (tert-ブチル) ホスフィンセレニド、トリメチルホスフィンセレニド、トリフェニルホスフィンセレニド、ジフェニルホスフィンセレニド、フェニルホスフィンセレニド、トリシクロヘキシルホスフィンセレニド、シクロヘキシルホスフィンセレニド、1-オクタンセレノール、1-ドデカンセレノール、セレノフェノール、元素セレン、セレン化水素、ビス(トリメチルシリル)セレニド、セレノ尿素、及びそれらの混合物から選択される。いくつかの実施形態において、セレン源は、トリ (n-ブチル) ホスフィンセレニド、トリ (sec-ブチル) ホスフィンセレニド、トリ (tert-ブチル) ホスフィンセレニドである。いくつかの実施形態において、セレン源はトリオクチルホスフィンセレニドである。

20

〔 0 1 1 7 〕

[0127] いくつかの実施形態において、ZnSeシェルを調製するためのコアと亜鉛源とのモル比は、1:2から1:1000、1:2から1:100、1:2から1:50、1:2から1:25、1:2から1:15、1:2から1:10、1:2から1:5、1:5から1:1000、1:5から1:100、1:5から1:50、1:5から1:25、1:5から1:15、1:5から1:10、1:10から1:1000、1:10から1:100、1:10から1:50、1:10から1:25、1:10から1:15、1:15から1:1000、1:15から1:100、1:15から1:50、1:15から1:25、1:25から1:1000、1:25から1:100、1:25から1:50、又は1:50から1:1000、1:50から1:100、1:100から1:100である。

30

〔 0 1 1 8 〕

[0128] いくつかの実施形態において、ZnSeシェルを調製するためのコアとセレン源とのモル比は、1:2から1:1000、1:2から1:100、1:2から1:50、1:2から1:25、1:2から1:15、1:2から1:10、1:2から1:5、1:5から1:1000、1:5から1:100、1:5から1:50、1:5から1:25、1:5から1:15、1:5から1:10、1:10から1:1000、1:10から1:100、1:10から1:50、1:10から1:25、1:10から1:15、1:15から1:1000、1:15から1:100、1:15から1:50、1:15から1:25、1:25から1:1000、1:25から1:100、1:25から1:50、又は1:50から1:1000、1:50から1:100、1:100から1:100、1:100から1:50

10

000である。

【0119】

[0129] いくつかの実施形態では、 $ZnSe$ シェルにおける単層の数は、0.25から10、0.25から8、0.25から7、0.25から6、0.25から5、0.25から4、0.25から3、0.25から2、2から10、2から8、2から7、2から6、2から5、2から4、2から3、3から10、3から8、3から7、3から6、3から5、3から4、4から10、4から8、4から7、4から6、4から5、5から10、5から8、5から7、5から6、6から10、6から8、6から7、7から10、7から8、又は8から10である。いくつかの実施形態において、 $ZnSe$ シェルは2から6の単層を含む。いくつかの実施形態において、 $ZnSe$ シェルは3から4の単層を含む。 10

【0120】

[0130] いくつかの実施形態において、 $ZnSe$ 単層は約0.328nmの厚さを有する。

【0121】

[0131] いくつかの実施形態において、 $ZnSe$ シェルの厚さは、0.08nmから3.5nm、0.08nmから2nm、0.08nmから0.9nm、0.08nmから0.7nm、0.08nmから0.5nm、0.08nmから0.2nm、0.2nmから3.5nm、0.2nmから0.7nm、0.2nmから0.5nm、0.5nmから3.5nm、0.5nmから2nm、0.5nmから0.9nm、0.5nmから0.7nm、0.7nmから3.5nm、0.7nmから2nm、0.7nmから0.9nm、0.9nmから3.5nm、0.9nmから2nm、又は2nmから3.5nmである。 20

【0122】

$ZnSe_{x}S_{1-x}$ シェルの生成

[0132] いくつかの実施形態において、高発光性ナノ構造は、内側シェルと外側シェルとの間にシェル層を含む。いくつかの実施形態において、ナノ構造は $ZnSe_{x}S_{1-x}$ シェルを含む。ここで、 $0 < x < 1$ である。

【0123】

[0133] いくつかの実施形態において、ナノ構造は $ZnSe_{x}S_{1-x}$ シェルを含み、ここで x は0から1である。いくつかの実施形態において、 x は0.01から0.99である。いくつかの実施形態において、 x は、0.25から1、0.25から0.75、0.25から0.5、0.5から1、0.5から0.75、又は0.75から1である。いくつかの実施形態において、 x は0.5である。 30

【0124】

[0134] いくつかの実施形態において、 $ZnSe_{x}S_{1-x}$ シェルは、 $ZnSe$ シェルと ZnS シェルとの格子ひずみを緩和する。

【0125】

[0135] いくつかの実施形態において、 $ZnSe_{x}S_{1-x}$ シェルの x は、生成されるナノ構造の内部から外部に向かって徐々に小さくなる。

【0126】

[0136] いくつかの実施形態において、 $ZnSe_{x}S_{1-x}$ シェルの層を調製するためコア又はコア/シェルに接触させるシェル前駆体は、亜鉛源、セレン源、及び硫黄源を含む。

【0127】

[0137] いくつかの実施形態において、亜鉛源はジアルキル亜鉛化合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源はカルボン酸亜鉛である。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、炭酸亜鉛、シアン化亜鉛、硝酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、酸化亜鉛、過酸化亜鉛、過塩素酸亜鉛、硫酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオ 50

カルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、オレイン酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源はオレイン酸亜鉛である。

【0128】

[0138] いくつかの実施形態において、セレン源はアルキル置換セレノ尿素である。いくつかの実施形態において、セレン源はホスフィンセレニドである。いくつかの実施形態において、セレン源は、トリオクチルホスフィンセレニド、トリ(*n*-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(*s*ec-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(*t*er*t*-ブチル)ホスフィンセレニド、トリメチルホスフィンセレニド、トリフェニルホスフィンセレニド、ジフェニルホスフィンセレニド、フェニルホスフィンセレニド、トリシクロヘキシルホスフィンセレニド、シクロヘキシルホスフィンセレニド、1-オクタンセレノール、1-ドデカンセレノール、セレノフェノール、元素セレン、セレン化水素、ビス(トリメチルシリル)セレニド、セレノ尿素、及びそれらの混合物から選択される。いくつかの実施形態において、セレン源は、トリ(*n*-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(*s*ec-ブチル)ホスフィンセレニド、トリ(*t*er*t*-ブチル)ホスフィンセレニドである。いくつかの実施形態において、セレン源はトリオクチルホスフィンセレニドである。

10

【0129】

[0139] いくつかの実施形態において、硫黄源は、元素硫黄、オクタンチオール、ドデカンチオール、オクタデカンチオール、トリブチルホスフィンスルフィド、イソチオシアニ酸シクロヘキシル、-トルエンチオール、エチレントリチオカルボナート、アリルメルカプタン、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、及びそれらの混合物から選択される。いくつかの実施形態において、硫黄源はアルキル置換ジチオカルバミン酸亜鉛である。いくつかの実施形態において、硫黄源はオクタンチオールである。

20

【0130】

ZnSシェルの生成

[0140] いくつかの実施形態において、コア又はコア/シェル(複数のシェル)のナノ構造上に堆積されるシェルはZnSシェルである。

【0131】

30

[0141] いくつかの実施形態において、ZnSシェルを調製するためコア又はコア/シェル(複数のシェル)のナノ構造に接触させるシェル前駆体は、亜鉛源及び硫黄源を含む。

【0132】

[0142] いくつかの実施形態において、ZnSシェルは粒子表面における欠陥を不動態化させ、これは、LED及びレーザ等のデバイスで使用される場合に量子収率の改善と効率の向上をもたらす。更に、欠陥状態によって生じるスペクトル不純度を不動態化によって排除することができ、これは色飽和を増大させる。

【0133】

[0143] いくつかの実施形態において、亜鉛源はジアルキル亜鉛化合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源はカルボン酸亜鉛である。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、炭酸亜鉛、シアノ化亜鉛、硝酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、酸化亜鉛、過酸化亜鉛、過塩素酸亜鉛、硫酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源は、オレイン酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、又はそれらの混合物である。いくつかの実施形態において、亜鉛源はオレイン酸亜鉛である。

40

【0134】

[0144] いくつかの実施形態において、亜鉛源は、亜鉛塩をカルボン酸と反応させること

50

によって生成される。いくつかの実施形態において、カルボン酸は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブタ-2-エン酸 (but-2-enoic acid)、ブタ-3-エン酸 (but-3-enoic acid)、ペント-2-エン酸 (pent-2-enoic acid)、ペント-4-エン酸 (pent-4-enoic acid)、ヘキサ-2-エン酸 (hex-2-enoic acid)、ヘキサ-3-エン酸 (hex-3-enoic acid)、ヘキサ-4-エン酸 (hex-4-enoic acid)、ヘキサ-5-エン酸 (hex-5-enoic acid)、ヘプタ-6-エン酸 (hept-6-enoic acid)、オクタ-2-エン酸 (oct-2-enoic acid)、デカ-2-エン酸 (dec-2-enoic acid)、ウンデカ-10-エン酸 (undec-10-enoic acid)、ドデカ-5-エン酸 (dodec-5-enoic acid)、オレイン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、リノール酸、-リノール酸、カレンド酸、エイコサジエン酸、エイコサトリエン酸、アラキドン酸、ステアリドン酸、安息香酸、p-トルイル酸、-トルイル酸、m-トルイル酸、ヒドロ桂皮酸、ナフテン酸、桂皮酸、p-トルエンスルホン酸、及びそれらの混合物から選択される。

【0135】

[0145] いくつかの実施形態において、硫黄源は、元素硫黄、オクタンチオール、ドデカンチオール、オクタデカンチオール、トリブチルホスフィンスルフィド、イソチオシアニ酸シクロヘキシル、-トルエンチオール、エチレントリチオカルボナート、アリルメルカプタン、ビス(トリメチルシリル)スルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィド、及びそれらの混合物から選択される。いくつかの実施形態において、硫黄源はアルキル置換ジチオカルバミン酸亜鉛である。いくつかの実施形態において、硫黄源はオクタンチオールである。

【0136】

[0146] いくつかの実施形態において、ZnSシェルを調製するためのコアと亜鉛源とのモル比は、1:2から1:1000、1:2から1:100、1:2から1:50、1:2から1:25、1:2から1:15、1:2から1:10、1:2から1:5、1:5から1:1000、1:5から1:100、1:5から1:50、1:5から1:50、1:5から1:25、1:5から1:25、1:5から1:15、1:5から1:10、1:10から1:1000、1:10から1:100、1:10から1:100、1:10から1:50、1:10から1:50、1:10から1:15、1:15から1:1000、1:15から1:100、1:15から1:50、1:15から1:50、1:15から1:25、1:25から1:1000、1:25から1:100、1:25から1:50、又は1:50から1:1000、1:50から1:100、1:100から1:1000である。

【0137】

[0147] 一実施形態において、ZnSを調製するためのコアと硫黄源とのモル比は、1:2から1:1000、1:2から1:100、1:2から1:50、1:2から1:25、1:2から1:15、1:2から1:10、1:2から1:5、1:5から1:1000、1:5から1:100、1:5から1:50、1:5から1:50、1:5から1:25、1:5から1:25、1:5から1:15、1:5から1:10、1:10から1:1000、1:10から1:100、1:10から1:100、1:10から1:50、1:10から1:25、1:10から1:15、1:15から1:1000、1:15から1:100、1:15から1:50、1:15から1:25、1:25から1:1000、1:25から1:100、1:25から1:50、又は1:50から1:1000である。

【0138】

[0148] いくつかの実施形態において、ZnSシェルにおける単層の数は、0.25から1.0、0.25から8、0.25から7、0.25から6、0.25から5、0.25から4、0.25から3、0.25から2、2から10、2から8、2から7、2から6、2から5、2から4、2から3、3から10、3から8、3から7、3から6、3から5、3から4、4から10、4から8、4から7、4から6、4から5、5から10、5から8、5から7、5から6、6から10、6から8、6から7、7から10、7から8、

10

20

30

40

50

又は8から10である。いくつかの実施形態において、ZnSシェルは2から12の単層を含む。いくつかの実施形態において、ZnSシェルは4から6の単層を含む。

【0139】

[0149] いくつかの実施形態において、ZnS単層は約0.31nmの厚さを有する。

【0140】

[0150] いくつかの実施形態において、ZnSシェルの厚さは、0.08nmから3.5nm、0.08nmから2nm、0.08nmから0.9nm、0.08nmから0.7nm、0.08nmから0.5nm、0.08nmから0.2nm、0.2nmから3.5nm、0.2nmから2nm、0.2nmから0.9nm、0.2nmから0.7nm、0.2nmから0.5nm、0.5nmから3.5nm、0.5nmから2nm、0.5nmから0.9nm、0.5nmから0.7nm、0.7nmから3.5nm、0.7nmから2nm、0.7nmから0.9nm、0.9nmから3.5nm、0.9nmから2nm、又は2nmから3.5nmである。 10

【0141】

コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造

[0151] いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造は、コア／ZnSe/ZnSナノ構造、又はコア／ZnSe/ZnSe_xS_{1-x}/ZnSナノ構造である。いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造は、InP/ZnSe/ZnSナノ構造、又はInP/ZnSe/ZnSe_xS_{1-x}/ZnSナノ構造である。 20

【0142】

[0152] いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造は高いフォトルミネッセンス量子収率を示す。いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造のフォトルミネッセンス量子収量は、60%から99%、60%から95%、60%から90%、60%から85%、60%から80%、60%から70%、70%から99%、70%から95%、70%から90%、70%から85%、70%から80%、80%から99%、80%から95%、80%から90%、80%から85%、85%から99%、85%から95%、80%から85%、85%から99%、85%から90%、90%から99%、90%から95%、又は95%から99%である。いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造は85%から96%のフォトルミネッセンス量子収率を示す。 30

【0143】

[0153] コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造のフォトルミネッセンススペクトルは、事実上、スペクトルのいかなる所望の部分もカバーすることができる。いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造のフォトルミネッセンススペクトルの発光極大は、300nmから750nm、300nmから650nm、300nmから550nm、300nmから450nm、450nmから750nm、450nmから650nm、450nmから550nm、550nmから750nm、550nmから650nm、又は650nmから750nmである。いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造のフォトルミネッセンススペクトルは、500nmから550nmの発光極大を有する。いくつかの実施形態において、コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造のフォトルミネッセンススペクトルは、600nmから650nmの発光極大を有する。 40

【0144】

[0154] コア／シェル（複数のシェル）ナノ構造のサイズ分布は比較的狭い可能性がある。いくつかの実施形態において、ポピュレーション又はコア／シェル（複数のシェル）ナノ構造のフォトルミネッセンススペクトルは、10nmから60nm、10nmから40nm、10nmから30nm、10nmから20nm、20nmから60nm、20nmから40nm、20nmから30nm、30nmから60nm、30nmから40nm、 50

又は40nmから60nmの半値全幅を有し得る。いくつかの実施形態において、ポピュレーション又はコア/シェル(複数のシェル)ナノ構造のフォトルミネッセンススペクトルは、35nmから45nmの半値全幅を有し得る。

【0145】

[0155] いくつかの実施形態において、本発明のコア/シェル(複数のシェル)ナノ構造は、連続的な青色光暴露のもとで長期間にわたって高レベルのフォトルミネッセンス強度を維持することができる。いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)ナノ構造は、少なくとも2,000時間、少なくとも4,000時間、少なくとも6,000時間、少なくとも8,000時間、又は少なくとも10,000時間、(始動強度レベルと比較して)90%強度を維持することができる。いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)ナノ構造は、少なくとも2,000時間、少なくとも4,000時間、少なくとも6,000時間、少なくとも8,000時間、又は少なくとも10,000時間、(始動強度レベルと比較して)80%強度を維持することができる。いくつかの実施形態において、コア/シェル(複数のシェル)ナノ構造は、少なくとも2,000時間、少なくとも4,000時間、少なくとも6,000時間、少なくとも8,000時間、又は少なくとも10,000時間、(始動強度レベルと比較して)70%強度を維持することができる。

【0146】

[0156] 得られるコア/シェル(複数のシェル)ナノ構造は、任意選択的に、ナノ構造蛍光体の生成に使用されるマトリックス(例えば有機ポリマー、シリコン含有ポリマー、無機、ガラス状、及び/又は他のマトリックス)に埋め込まれる、及び/又は、例えばLED、バックライト、ダウンライト、もしくは他のディスプレイ、もしくは照明ユニット、もしくは光学フィルタ等のデバイスに組み込まれる。例示的な蛍光体及び照明ユニットは、例えば、所望の波長もしくはその近傍に発光極大を有するナノ構造ポピュレーションを組み込むことによって特定の色の光を発生するか、又は、異なる発光極大を有する2つ以上の異なるナノ構造ポピュレーションを組み込むことによって広い色域を発生することができる。種々の適切なマトリックスが当技術分野において既知である。例えば、米国特許第7,068,898号及び米国特許出願公報第2010/0276638号、2007/0034833号、及び2012/0113672号を参照のこと。例示的なナノ構造蛍光体膜、LED、バックライトユニット等は、例えば、米国特許出願公報第2010/0276638号、2012/0113672号、2008/0237540号、2010/0110728号、及び2010/0155749号、及び米国特許第7,374,807号、第7,645,397号、第6,501,091号、及び第6,803,719号に記載されている。

【0147】

[0157] 所与の直径の球形InPコアに基づいて、所望の球形シェルの体積、質量、従ってモル量を測定することにより、InP、ZnSe、及びZnSの相対モル比が計算される。例えば、1.8nm直径の緑色InPコアをZnSeの3の単層及びZnSの4の単層でコーティングしたものは、コア内に拘束されたInPのモル量に対して、9.2モル等量のZnSe及び42.8モル等量のZnSを必要とする。このシェル構造によって、6.23nmの全粒径が得られる。図2は、1.8nm直径の緑色InPコアをZnSeの3の単層及びZnSの4の単層でコーティングした合成サンプルのTEM画像を示し、これは5.9nmの測定平均粒径を有する粒子サイズを与える。図1に示されるような、同じタイプのコアを用いた、3.5nmの平均粒子サイズを有する過去に調査された薄いシェルの材料と比較すると、本発明の方法を用いてシェル厚さが2倍よりも大きくなることが示される。更に、図4の緑色InPコアの吸収スペクトルは、ZnSe及びZnSeシェル材料が吸収性である低波長領域で著しい吸光度の増大を示している。また、コア/シェルナノ構造のフォトルミネッセンス励起スペクトルは、これと同じ形状をとり、この吸光度の増大が二次粒子ポピュレーションでなくシェル材料に起因することを示している。

10

20

30

40

50

【0148】

[0158] 得られるコア / シェル (複数のシェル) ナノ構造は、例えば生体撮像又は標識のような撮像又は標識のために使用することができる。従って、得られるコア / シェル (複数のシェル) ナノ構造は任意選択的に、限定ではないが、ペプチド又はタンパク質 (例えば抗体又は抗体ドメイン、アビジン、ストレプトアビジン、ニュートラアビジン (neuroavidin)、又は他の結合もしくは認識分子)、配位子 (例えばビオチン)、ポリヌクレオチド (例えば短いオリゴヌクレオチド又は長い核酸)、炭水化物、又は脂質 (例えばリン脂質又は他のミセル) を含む、1又は複数の生体分子に共有結合又は非共有結合される。1つ以上のコア / シェル (複数のシェル) ナノ構造は、所与の用途に望ましいように、各生体分子に結合することができる。そのようなコア / シェル (複数のシェル) ナノ構造で標識した生体分子は、例えばインビトロ、インビボ、及びインセルロ (in cellulo) で、例えば結合又は化学反応の調査、並びに細胞内、細胞、及び生物標識における用途がある。
10

【0149】

[0159] また、これらの方法から得られたコア / シェル (複数のシェル) ナノ構造も本発明の特徴である。従って、実施形態の1つのクラス (class) は、コア / シェル (複数のシェル) ナノ構造のポピュレーションを提供する。いくつかの実施形態において、コア / シェル (複数のシェル) ナノ構造は量子ドットである。

【0150】

酸化物材料によるナノ構造のコーティング

20

[0160] ほとんどの量子ドットは、それらの組成にかかわらず、励起光子に連続的に暴露された後は最初の高い量子収率を維持しない。厚いシェルの使用は、光誘起の量子収率劣化の効果を軽減するのに効果的であるが、量子ドットを酸化物で包むことによってその光分解を更に遅延させることができる。量子ドットを酸化物でコーティングすると、その表面は環境から物理的に隔離される。

【0151】

[0161] 量子ドットを酸化物材料でコーティングすると、その光安定性が増大することが示されている。Jo, J.-H. 等の J. Alloy & Compounds 647: 6-13 (2015) では、InP/ZnS 赤色発光量子ドットに In_2O_3 の酸化相を上塗りした。これは、光安定性結果の比較によって示されたように、量子ドット光分解を著しく軽減することがわかった。
30

【0152】

[0162] いくつかの実施形態において、ナノ構造は安定性の増大のために酸化物材料でコーティングされる。いくつかの実施形態において、酸化物材料は In_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、又は TiO_2 である。

【0153】

青色光吸収を増大させた量子ドット

[0163] 量子ドットのフォトルミネッセンス用途では、高エネルギー光源を用いた励起によって発光が刺激される。典型的に、これは 440 nm から 460 nm の範囲内に発光ピークを有する青色 LED である。一部の量子ドットはこの範囲内で比較的低い吸光度を示すが、これは、特に、青色光子から量子ドットが発する光子へのほぼ定量的な変換が望ましい用途では、性能の妨げになる。そのような用途の一例はディスプレイのカラーフィルタであり、この場合、青色光の漏れは色域カバレッジを縮小する。
40

【0154】

[0164] 緑色 InP 量子ドットは青色吸収が小さい。これは、この波長範囲が吸収の谷 (absorption valley) と一致するからである。この谷は量子閉じ込めの結果として生じる。量子閉じ込め効果は、材料のサイズが電子波動関数のドブロイ波長と同じ大きさである場合に観察される。材料がこの小ささである場合、その電子特性及び光学特性はバルク材料のものから大きく逸脱する。量子閉じ込めはバルク材料の連続的なエネルギー帯の崩壊を引き起こし、離散的な原子のようなエネルギーレベルにする。離散的なエネルギー状態は、バルク半導体の連続的な吸収スペクトルとは対照的である離散的な吸収スペクトルを生じる
50

。 Koole, R. の「Size Effects on Semiconductor Nanoparticles」 Nanoparticles, Ed. C. de Mello Donega、ハイデルベルグ、ベルリン : Springer-Verlag, 2014、13~50ページを参照のこと。

【 0 1 5 5 】

[0165] 典型的に、量子ドットコア上のシェルは不動態化及び安定化のために用いられ、光学的に活性の構成要素であるとは考えられない。しかしながら、InP量子ドット上のシェルは光子変換プロセスに関する可能性がある。例えば、金属ドーピングはCdSe/Cd_xPb_{1-x}Sコア/シェル量子ドットの光吸収を向上させることができ、この吸収増大はPbドーピングに起因する。Zhao, H. 等のSmall 12:5354-5365(2016)を参考のこと。

10

【 0 1 5 6 】

[0166] CdSe/CdSコア/シェル量子ドットは、最初のCdSeコアに比べて、厚いシェル(CdSの約14の単層)を有する量子井戸では、最大で45分の1の再吸収の低減を示すことがわかっている。I. Coropceanu and M. G. Bawendi, Nano Lett. 14:4097-4101(2014)を参考のこと。

【 0 1 5 7 】

[0167] コア発光で測定されたフォトoluminescence励起スペクトルは、吸収スペクトルと同様の形状をとることがわかっている。これにより、光子が高いエネルギーでシェルに吸収され、次いで発生した励起子がほとんど又は全く損失なしにコアへ移動し、その結果として発光が生じることが認められる。2.7 eV(460 nm)というZnSeのバルクバンドギャップを考慮すると、ZnSeバッファ層は440~460 nmの所望の範囲内における吸収に寄与し得る。この洞察を利用するため、より厚いZnSeバッファを有する量子ドットを合成し、これは図10に示されているように、440~460 nmの波長範囲内で高い吸光度を有することがわかった。

20

【 0 1 5 8 】

[0168] いくつかの実施形態において、ナノ構造の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計を用いて測定することができる。

【 0 1 5 9 】

[0169] ナノ構造が約440 nmから約495 nmの波長の光を吸収する場合、これは青色光を吸収する。いくつかの実施形態において、ナノ構造の青色光吸収が測定されるのは、約440 nmから約495 nm、約440 nmから約480 nm、約440 nmから約460 nm、約440 nmから約450 nm、約450 nmから約495 nm、約450 nmから約480 nm、約450 nmから約460 nm、約460 nmから約495 nm、約460 nmから約480 nm、又は約480 nmから約495 nmの波長である。いくつかの実施形態において、ナノ構造の青色光吸収が測定されるのは、440 nm、450 nm、460 nm、480 nm、又は495 nmの波長である。

30

【 0 1 6 0 】

[0170] 紫外可視分光法又は紫外可視分光光度法は、可視光及び隣接する(近紫外及び近赤外)範囲の光を測定する。電磁スペクトルのこの範囲において、分子では電子遷移が生じる。可視紫外分光法は吸光度に基づいている。分光法において、吸光度Aは以下のように定義される。

40

$$A = \log_{10}(I_0/I)$$

ここで、Iは、サンプルを通過した指定波長の光の強度(透過光強度)であり、I₀は、サンプルに入射する前の光又は入射光の強度である。吸収という用語は光を吸収する物理プロセスを指し、吸光度は数学的な量を指す。吸光度は真の単位を持たないが、多くの場合、「吸光度単位」又はAUで記録される。

【 0 1 6 1 】

[0171] 光学密度(OD: optical density)は、単位長当たりの吸光度、すなわち、吸光度をサンプルの厚さで除算したものである。波長における光学密度は以下のように定義される。

50

$$OD = A / L = -(1/L) \log_{10}(I_0/I)$$

L = 光が通過するサンプル内の距離（サンプル厚さ）を cm で示す。

A = 波長における吸光度である。

I_0 = 入射光ビームの強度である。

I = 透過光ビームの強度である。

光学密度は、AU/cm と同等である OD で測定される。サンプル厚さが 1 cm である場合、OD = A である。

【0162】

[0172] 紫外可視スペクトルからの測定を比較するため、吸光度測定を正規化する必要がある。吸収スペクトルは、各吸収曲線を特定波長における各吸光度値で除算することによって正規化される。一般に、正規化ポイントとして、第 1 の励起子ピーク吸収波長における吸光度が選択される。

10

【0163】

[0173] 所望の波長における光学密度を正規化するため、以下の式を用いて、第 1 の励起子ピーク吸収波長における光学密度に対して所望の波長における光学密度の比を比較することができる。

$$\text{正規化OD} = OD / \text{ピーク比} = A / (\text{ピーク比} \cdot L)$$

OD = ある波長で測定されたサンプルの光学密度である。

ピーク比 = 第 1 の励起子ピーク吸収波長における光学密度である。

A = ある波長で測定したサンプルの吸光度である。

20

L = 光が通過するサンプル内の距離（サンプル厚さ）を cm で示す。

例えば、以下の式を用いて、450 nm における正規化された光学密度を計算することができる。

$$\text{正規化OD}_{450} = OD_{450} / \text{ピーク比} = A_{450} / (\text{ピーク比} \cdot L)$$

OD₄₅₀ = 450 nm で測定されたサンプルの光学密度である。

A₄₅₀ = 450 nm で測定されたサンプルの吸光度である。

ピーク比 = 第 1 の励起子ピーク吸収波長における光学密度である。

L = 光が通過するサンプル内の距離（サンプル厚さ）を cm で示す。

【0164】

[0174] いくつかの実施形態において、ナノ構造は、約 440 nm から約 495 nm の波長における正規化光学密度が、約 1.0 から約 8.0、約 1.0 から約 6.0、約 1.0 から約 3.0、約 1.0 から約 2.0、約 1.0 から約 1.8、約 1.0 から約 1.5、約 1.5 から約 8.0、約 1.5 から約 6.0、約 1.5 から約 3.0、約 1.5 から約 2.0、約 1.5 から約 1.8、約 1.8 から約 8.0、約 1.8 から約 2.0、約 2.0 から約 8.0、約 2.0 から約 6.0、約 2.0 から約 3.0、約 3.0 から約 8.0、約 3.0 から約 6.0、又は約 6.0 から約 8.0 である。いくつかの実施形態において、本発明のナノ構造は、約 440 nm から約 460 nm の波長における正規化光学密度が、約 1.0 から約 8.0、約 1.0 から約 6.0、約 1.0 から約 3.0、約 1.0 から約 2.0、約 1.0 から約 1.8、約 1.0 から約 1.5、約 1.5 から約 8.0、約 1.5 から約 6.0、約 1.5 から約 3.0、約 1.5 から約 2.0、約 1.5 から約 1.8、約 1.8 から約 8.0、約 1.8 から約 6.0、約 1.8 から約 3.0、約 1.8 から約 2.0、約 2.0 から約 8.0、約 2.0 から約 6.0、約 2.0 から約 3.0、約 3.0 から約 8.0、約 3.0 から約 6.0、又は約 6.0 から約 8.0 である。いくつかの実施形態において、ナノ構造は、約 450 nm の波長における正規化光学密度が、約 1.0 から約 8.0、約 1.0 から約 6.0、約 1.0 から約 3.0、約 1.0 から約 2.0、約 1.0 から約 1.8、約 1.0 から約 1.5、約 1.5 から約 8.0、約 1.5 から約 6.0、約 1.5 から約 3.0、約 1.5 から約 2.0、約 1.5 から約 1.8、約 1.8 から約 8.0、約 1.8 から約 6.0、約 1.8 から約 3.0、約 1.8 から約 2.0、約 2.0 から約 8.0、約 2.0 から約 6.0、約 2.0 から約 3.0、約 3.0 から約 8.0、約 3.0 から約 6.0、又は約 6.0 から約 8.0 である。いくつかの実施形態において、ナノ構造は、約 440 nm から約 460 nm の波長における正規化光学密度が、約 1.0 から約 8.0、約 1.0 から約 6.0、約 1.0 から約 3.0、約 1.0 から約 2.0、約 1.0 から約 1.8、約 1.0 から約 1.5、約 1.5 から約 8.0、約 1.5 から約 6.0、約 1.5 から約 3.0、約 1.5 から約 2.0、約 1.5 から約 1.8、約 1.8 から約 8.0、約 1.8 から約 6.0、約 1.8 から約 3.0、約 1.8 から約 2.0、約 2.0 から約 8.0、約 2.0 から約 6.0、約 2.0 から約 3.0、約 3.0 から約 8.0、約 3.0 から約 6.0、又は約 6.0 から約 8.0 である。いくつかの実施形態において、ナノ構造は、約 450 nm の波長における正規化光学密度が、約 1.0 から約 8.0、約 1.0 から約 6.0、約 1.0 から約 3.0、約 1.0 から約 2.0、約 1.0 から約 1.8、約 1.0 から約 1.5、約 1.5 から約 8.0、約 1.5 から約 6.0、約 1.5 から約 3.0、約 1.5 から約 2.0、約 1.5 から約 1.8、約 1.8 から約 8.0、約 1.8 から約 6.0、約 1.8 から約 3.0、約 1.8 から約 2.0、約 2.0 から約 8.0、約 2.0 から約 6.0、約 2.0 から約 3.0、約 3.0 から約 8.0、約 3.0 から約 6.0、又は約 6.0 から約 8.0 である。

30

40

50

0、又は約 6 . 0 から約 8 . 0 である。いくつかの実施形態において、ナノ構造のポピュレーションの青色光正規化吸光度を増大させるための方法が提供される。いくつかの実施形態において、本発明は、ナノ構造のポピュレーションの青色光正規化光学密度を増大させるための方法を提供する。

【 0 1 6 5 】

[0175] いくつかの実施形態において、青色光正規化光学密度は、シェル単層の数を増やすことによって増大する。いくつかの実施形態において、約 2 の単層を含むシェルは、約 0 . 2 5 から約 1 の単層を含むシェルに比べ、青色光正規化光学密度の増大を示す。いくつかの実施形態において、3 の単層を含むシェルは、約 0 . 2 5 から約 2 の単層、約 0 . 2 5 から約 1 の単層、又は約 1 から約 2 の単層を含むシェルに比べ、青色光正規化光学密度の増大を示す。いくつかの実施形態において、4 の単層を含むシェルは、約 0 . 2 5 から約 3 の単層、約 0 . 2 5 から約 2 の単層、約 0 . 2 5 から約 1 の単層、約 1 から約 3 の単層、又は約 1 から約 2 の単層を含むシェルに比べ、青色光正規化光学密度の増大を示す。いくつかの実施形態において、5 の単層を含むシェルは、約 0 . 2 5 から約 4 の単層、約 0 . 2 5 から約 3 の単層、約 0 . 2 5 から約 2 の単層、約 0 . 2 5 から約 1 の単層、約 1 から約 4 の単層、約 1 から約 3 の単層、約 1 から約 2 の単層、約 2 から約 4 の単層、約 2 から約 3 の単層、又は約 3 から約 4 の単層を含むシェルに比べ、青色光正規化光学密度の増大を示す。いくつかの実施形態において、6 の単層を含むシェルは、約 0 . 2 5 から約 5 の単層、約 0 . 2 5 から約 4 の単層、約 0 . 2 5 から約 3 の単層、約 0 . 2 5 から約 2 の単層、約 0 . 2 5 から約 1 の単層、約 1 から約 3 の単層、約 1 から約 2 の単層、約 2 から約 5 の単層、約 2 から約 4 の単層、約 2 から約 3 の単層、約 3 から約 5 の単層、約 3 から約 4 の単層、又は約 4 から約 5 の単層を含むシェルに比べ、青色光正規化光学密度の増大を示す。いくつかの実施形態において、7 の単層を含むシェルは、約 0 . 2 5 から約 6 の単層、約 0 . 2 5 から約 5 の単層、約 0 . 2 5 から約 4 の単層、約 0 . 2 5 から約 3 の単層、約 0 . 2 5 から約 2 の単層、約 0 . 2 5 から約 1 の単層、約 1 から約 6 の単層、約 1 から約 5 の単層、約 1 から約 4 の単層、約 1 から約 3 の単層、約 1 から約 2 の単層、約 2 から約 6 の単層、約 2 から約 5 の単層、約 2 から約 4 の単層、約 2 から約 3 の単層、約 3 から約 6 の単層、約 3 から約 5 の単層、約 3 から約 4 の単層、約 4 から約 6 の単層、約 4 から約 5 の単層、又は約 5 から約 6 の単層を含むシェルに比べ、青色光正規化光学密度の増大を示す。いくつかの実施形態において、8 の単層を含むシェルは、約 0 . 2 5 から約 7 の単層、約 0 . 2 5 から約 6 の単層、約 0 . 2 5 から約 5 の単層、約 0 . 2 5 から約 4 の単層、約 0 . 2 5 から約 3 の単層、約 0 . 2 5 から約 2 の単層、約 0 . 2 5 から約 1 の単層、約 1 から約 7 の単層、約 1 から約 6 の単層、約 1 から約 5 の単層、約 1 から約 4 の単層、約 1 から約 3 の単層、約 1 から約 2 の単層、約 2 から約 7 の単層、約 2 から約 6 の単層、約 2 から約 5 の単層、約 2 から約 4 の単層、約 2 から約 3 の単層、約 3 から約 7 の単層、約 3 から約 6 の単層、約 3 から約 5 の単層、約 3 から約 4 の単層、約 4 から約 7 の単層、約 4 から約 6 の単層、約 4 から約 5 の単層、約 5 から約 7 の単層、約 5 から約 6 の単層、又は約 6 から約 7 の単層を含むシェルに比べ、青色光正規化光学密度の増大を示す。

【 0 1 6 6 】

[0176] いくつかの実施形態では、シェル単層の数を増やすと、その結果として得られる正規化光学密度の増大は、約 0 . 1 から約 2 . 0 、約 0 . 1 から約 1 . 5 、約 0 . 1 から約 1 . 0 、約 0 . 1 から約 0 . 5 、約 0 . 1 から約 0 . 3 、約 0 . 3 から約 2 . 0 、約 0 . 3 から約 1 . 5 、約 0 . 3 から約 1 . 0 、約 0 . 3 から約 0 . 5 、約 0 . 5 から約 2 . 0 、約 0 . 5 から約 1 . 5 、約 0 . 5 から約 1 . 0 、約 1 . 0 から約 2 . 0 、約 1 . 0 から約 1 . 5 、又は約 1 . 5 から約 2 . 0 である。いくつかの実施形態において、シェル単層の数を増やすと、その結果として約 4 4 0 n m から約 4 6 0 n m の波長で得られる正規化光学密度の増大は、約 0 . 1 から約 2 . 0 、約 0 . 1 から約 1 . 5 、約 0 . 1 から約 1 . 0 、約 0 . 1 から約 0 . 5 、約 0 . 1 から約 0 . 3 、約 0 . 3 から約 2 . 0 、約 0 . 3 から約 1 . 5 、約 0 . 3 から約 1 . 0 、約 0 . 3 から約 0 . 5 、約 0 . 5 から約 2 . 0 、約 0 . 5 から約 1 . 5 、又は約 1 . 5 から約 2 . 0 である。

10

20

30

40

50

約 0 . 5 から 約 1 . 5 、 約 0 . 5 から 約 1 . 0 、 約 1 . 0 から 約 2 . 0 、 約 1 . 0 から 約 1 . 5 、 又は 約 1 . 5 から 約 2 . 0 である。いくつかの実施形態において、シェル単層の数を増やすと、その結果として約 4 5 0 nm の波長で得られる正規化光学密度の増大は、約 0 . 1 から 約 2 . 0 、 約 0 . 1 から 約 1 . 5 、 約 0 . 1 から 約 1 . 0 、 約 0 . 1 から 約 0 . 5 、 約 0 . 1 から 約 0 . 3 、 約 0 . 3 から 約 2 . 0 、 約 0 . 3 から 約 1 . 5 、 約 0 . 3 から 約 1 . 0 、 約 0 . 3 から 約 0 . 5 、 約 0 . 5 から 約 2 . 0 、 約 0 . 5 から 約 1 . 5 、 約 0 . 5 から 約 1 . 0 、 約 1 . 0 から 約 2 . 0 、 約 1 . 0 から 約 1 . 5 、 又は 約 1 . 5 から 約 2 . 0 である。

【 0 1 6 7 】

[0177] いくつかの実施形態において、ZnSe シェル単層の数を増やすと、青色光正規化光学密度の増大が得られる。いくつかの実施形態において、ZnSe シェル単層の数を増やすと、約 4 4 0 nm から 約 4 6 0 nm の波長で正規化光学密度の増大が得られる。いくつかの実施形態において、ZnSe シェル単層の数を増やすと、約 4 5 0 nm の波長で正規化光学密度の増大が得られる。 10

【 0 1 6 8 】

[0178] いくつかの実施形態において、ZnSe シェル単層の数を増やすと、その結果として得られる青色正規化光学密度の増大は、約 0 . 1 から 約 2 . 0 、 約 0 . 1 から 約 1 . 5 、 約 0 . 1 から 約 1 . 0 、 約 0 . 1 から 約 0 . 5 、 約 0 . 1 から 約 0 . 3 、 約 0 . 3 から 約 2 . 0 、 約 0 . 3 から 約 1 . 5 、 約 0 . 3 から 約 1 . 0 、 約 0 . 3 から 約 0 . 5 、 約 0 . 5 から 約 2 . 0 、 約 0 . 5 から 約 1 . 5 、 約 0 . 5 から 約 1 . 0 、 約 1 . 0 から 約 2 . 0 、 約 1 . 0 から 約 1 . 5 、 又は 約 1 . 5 から 約 2 . 0 である。いくつかの実施形態において、ZnSe シェル単層の数を増やすと、その結果として約 4 4 0 nm から 約 4 6 0 nm の波長で得られる光学密度の増大は、約 0 . 1 から 約 2 . 0 、 約 0 . 1 から 約 1 . 5 、 約 0 . 1 から 約 1 . 0 、 紦 0 . 1 から 約 0 . 5 、 紦 0 . 1 から 約 0 . 3 、 紦 0 . 3 から 約 2 . 0 、 紦 0 . 3 から 約 1 . 5 、 紦 0 . 3 から 約 1 . 0 、 紦 0 . 3 から 紦 0 . 5 、 紦 0 . 5 から 紦 2 . 0 、 紦 0 . 5 から 紦 1 . 5 、 紦 0 . 5 から 紦 1 . 0 、 紦 1 . 0 から 紦 2 . 0 、 紦 1 . 0 から 紦 1 . 5 、 又は 紦 1 . 5 から 紦 2 . 0 である。いくつかの実施形態において、シェル単層の数を増やすと、その結果として約 4 5 0 nm の波長で得られる光学密度の増大は、約 0 . 1 から 約 2 . 0 、 約 0 . 1 から 約 1 . 5 、 約 0 . 1 から 約 1 . 0 、 約 0 . 1 から 約 0 . 5 、 約 0 . 1 から 約 0 . 3 、 約 0 . 3 から 約 2 . 0 、 約 0 . 3 から 約 1 . 5 、 約 0 . 3 から 約 1 . 0 、 約 0 . 3 から 紦 0 . 5 、 紦 0 . 5 から 紦 1 . 5 、 紦 0 . 5 から 紦 1 . 0 、 紦 1 . 0 から 紦 2 . 0 、 紦 1 . 0 から 紦 1 . 5 、 又は 紦 1 . 5 から 紦 2 . 0 である。いくつかの実施形態において、ZnSe シェル単層の数を増やすと、その結果として約 4 4 0 nm から 約 4 6 0 nm の波長で得られる光学密度の増大は、約 0 . 1 から 約 2 . 0 、 約 0 . 1 から 約 1 . 5 、 約 0 . 1 から 約 1 . 0 、 約 0 . 1 から 約 0 . 5 、 約 0 . 1 から 約 0 . 3 、 約 0 . 3 から 約 2 . 0 、 約 0 . 3 から 約 1 . 5 、 約 0 . 3 から 約 1 . 0 、 約 0 . 3 から 紦 0 . 5 、 紦 0 . 5 から 紦 2 . 0 、 紦 0 . 5 から 紦 1 . 5 、 紦 0 . 5 から 紦 1 . 0 、 紦 1 . 0 から 紦 2 . 0 、 紦 1 . 0 から 紦 1 . 5 、 又は 紦 1 . 5 から 紦 2 . 0 である。 20

【 0 1 6 9 】

[0179] バンドギャップは、固体において電子状態が存在することができない範囲である。合金の組成を制御することによって、又は交互の組成を有する層状ナノ構造を構築することによって、バンドギャップ及び結果として得られるナノ構造の波長を制御及び変更することができる。 30

【 0 1 7 0 】

[0180] 以下の式により、バルクバンドギャップからナノ結晶のための波長を決定することができる。 40

$$\text{波長 (nm)} = 1240.8 / \text{エネルギー (eV)}$$

【 0 1 7 1 】

[0181] 従って、2 . 7 eV のバルクバンドギャップを有する ZnSe ナノ結晶は、約 4 6 0 nm の波長に対応する。3 . 6 eV のバルクバンドギャップを有する ZnS ナノ結晶は、約 3 4 5 nm の波長に対応する。また、2 . 2 5 eV のバルクバンドギャップを有する ZnTe ナノ結晶は、約 5 5 1 nm の波長に対応する。 50

【 0 1 7 2 】

[0182] 4 5 0 nm における光学密度を増大させるため、ZnS 又は GaN 等の大きいバンドギャップを有する少なくとも 1 つの成分と ZnSe の合金を生成することができる。

また、480nmにおける光学密度を増大させるため、AlP、CdS、GaP、ZnTe、AlAs、CdSe、AlSb、CdTe、GaAs、又はInP等の小さいバンドギャップを有する少なくとも1つの成分とZnSeの合金を生成することができる。

【0173】

[0183] 450nmにおける光学密度を増大させるため、ZnSe、AlP、CdS、GaP、ZnTe、AlAs、CdSe、AlSb、CdTe、GaAs、又はInP等の小さいバンドギャップを有する少なくとも1つの成分とZnSの合金を生成することができる。また、450nmにおける光学密度を増大させるため、ZnS又はGaN等の大きいバンドギャップを有する少なくとも1つの成分とZnTeの合金を生成することができる。

10

【0174】

[0184] いくつかの実施形態において、合金を生成するため加えられる成分は、ZnS、GaN、ZnSe、AlP、CdS、GaP、ZnTe、AlAs、CdSe、AlSb、CdTe、GaAs、Sn、Ge、及びInPから成る群から選択される。

【0175】

[0185] いくつかの実施形態において、バンドギャップ及び結果として得られるナノ構造の波長は、少なくとも1つのシェル単層に成分を追加して合金を生成することによって制御される。いくつかの実施形態では、約0.25から約8の単層、約0.25から約6の単層、約0.25から約4の単層、約0.25から約2の単層、約0.25から約1の単層、約1から約8の単層、約1から約6の単層、約1から約4の単層、約1から約2の単層、約2から約8の単層、約2から約6の単層、約2から約4の単層、約4から約8の単層、約4から約6の単層、又は約6から約8の単層に成分を追加して、合金を生成する。

20

【0176】

[0186] いくつかの実施形態では、生成された合金によって、特定の波長におけるナノ構造の正規化光学密度の増大が得られる。いくつかの実施形態では、生成された合金によって、ナノ構造の青色光正規化光学密度の増大が得られる。いくつかの実施形態では、生成された合金によって、約440nmから約460nmでナノ構造の正規化光学密度の増大が得られる。いくつかの実施形態では、生成された合金によって、約450nmでナノ構造の正規化光学密度の増大が得られる。

30

【0177】

[0187] いくつかの実施形態では、少なくとも1つの成分を追加して合金を生成することにより、その結果として得られる青色正規化光学密度の増大は、約0.1から約2.0、約0.1から約1.5、約0.1から約1.0、約0.1から約0.5、約0.1から約0.3、約0.3から約2.0、約0.3から約1.5、約0.3から約1.0、約0.3から約0.5、約0.5から約2.0、約0.5から約1.5、約0.5から約1.0、約1.0から約2.0、約1.0から約1.5、又は約1.5から約2.0である。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの成分を追加して合金を生成することにより、その結果として約440nmから約460nmの波長で得られる光学密度の増大は、約0.1から約2.0、約0.1から約1.5、約0.1から約1.0、約0.1から約0.5、約0.1から約0.3、約0.3から約2.0、約0.3から約1.5、約0.3から約1.0、約0.3から約0.5、約0.5から約2.0、約0.5から約1.5、約0.5から約1.0、約1.0から約2.0、約1.0から約1.5、又は約1.5から約2.0である。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの成分を追加して合金を生成することにより、その結果として約450nmの波長で得られる光学密度の増大は、約0.1から約2.0、約0.1から約1.5、約0.1から約1.0、約0.1から約0.5、約0.1から約0.3、約0.3から約2.0、約0.3から約1.5、約0.3から約1.0、約0.3から約0.5、約0.5から約2.0、約0.5から約1.5、約0.5から約1.0、約1.0から約2.0、約1.0から約1.5、又は約1.5から約2.0である。

40

【0178】

50

実施例

[0188] 以下の実施例は、本明細書に記載される生成物及び方法の例示であり、非限定的である。本分野において通常経験され、本開示の当業者に明らかである多種多様な条件、公式化、及び他のパラメータの適切な変更及び適合は、本発明の精神及び範囲内である。

【0179】

[0189] 以下で、高発光性ナノ構造の成長を実証する一連の実施例について述べる。

【0180】

実施例 1

[0190] 280 を超える温度で、前駆体としてオレイン酸亜鉛、トリ-*n*-ブチルホスフィンセレニド、及びオクタンチオールを用いた、緑色InPコア上の厚いZnSe/ZnS多層シェルの堆積について説明する。緑色InPコアの合成は米国特許出願公報第2014/0001405号に開示されている。

【0181】

[0191] 470 nm の吸収ピーク、66.32 mg/mL のヘキサン中の濃度、及び3.5 単層のZnSe と 4.5 単層のZnS のシェル厚さで、InP コアについて化学当量 (stoichiometry) を計算した。オレイン酸亜鉛は固体として酢酸亜鉛及びオレイン酸から調製した。TBPSe はセレンペレット及びトリ (*n*-ブチル) ホスフィンから調製した。

【0182】

[0192] 250 mL の三つ口丸底フラスコに、3.48 g (5.54 ミリモル、13.38 当量) のオレイン酸亜鉛と 33.54 mL の 1-オクタデセンを、室温の空气中で加えた。フラスコには、攪拌子、ゴム隔壁、シュレンクアダプタ (Schlenk adaptor)、及び熱電対が備えられていた。フラスコを、ゴムホースを介してシュレンク管に接続した。少なくとも 3 サイクルの真空 (< 50 ミリトル) 及び窒素のフラッシュによって、不活性条件を確立した。混合物を窒素流のもとで 80 まで加熱して透明な溶液を得た。温度を維持し、フラスコを再び真空下に置いて、ガス発生 (< 50 ミリトル) が観察されなくなるまでポンプで引いた。加熱マントルを除去し、フラスコを窒素流のもとで冷却した。

【0183】

[0193] 温度が約 50 になったら、0.91 mL のヘキサン中の 0.060 g (0.41 ミリモル、1.00 当量) の InP (コアの直径 = 17.79 オングストローム) を加えた。フラスコを注意深く真空下に置き、混合物を < 50 ミリトルまでポンプで引いてヘキサンを除去した。この後、反応混合物を窒素流のもとで 80 まで加熱して透明な溶液を得た。約 100 で、2.52 mL (5.04 ミリモル、12.16 当量) のトリ-*n*-ブチルホスフィンセレニド (TBPSe) を加えた。温度を 280 に設定し、タイマを始動した。280 の反応温度は約 16 分後に到達し、その後、タイマカウントが 40 分になるまで保持された。加熱マントルを除去し、フラスコを自然冷却した。

【0184】

[0194] 温度が 100 未満になったら、窒素流を毎時 15 立方フィートまで増大させ、隔壁を除去し、16.57 g (26.38 ミリモル、63.72 当量) のオレイン酸亜鉛と 0.45 g (2.25 ミリモル、5.48 当量) のラウリン酸を、粉末ロートを介して加えた。隔壁を再び挿入した後、ガス発生 (< 50 ミリトル) が観察されなくなるまで、フラスコを注意深く真空下に置いた。バッファ層エッチングのため反応混合物を窒素流のもとで 280 まで加熱し、15 分間保持した (ランプタイム (ramp time) を含む。ヒータの始動時に計時を開始した)。この後、反応フラスコを自然冷却した。約 130 ~ 150 で、4.16 mL (23.98 ミリモル、57.93 当量) のオクタンチオールを、シリンジを介して加えた。温度を 300 に設定し、タイマを再び始動させた。反応温度は約 14 分後に到達し、50 分間保持された。加熱マントルを除去し、フラスコを自然冷却した。

【0185】

[0195] 反応混合物の温度が 100 未満に低下した後、窒素流のもとで熱電対をガラス

10

20

30

40

50

栓に取り換えた。フラスコを注意深く低真空中にセットし、2つのPTEボトルと共にグローブボックス内に置いた。混合物を一方のPTEボトルに注ぎ、フラスコを4mLのヘキサンで2度洗浄し、洗浄液をそのPTEボトルに加えた。ボトル内の混合物を室温まで冷却した後、4000rpmで5分間遠心分離して不溶性物質を分離した。透明であるが色鮮やかな上澄みを第2のPTEボトルへ移し、より多くの量子ドット材料を不溶性副生成物から抽出するために第1のPTEボトルに16mLのヘキサンを加えた。第1のボトルを振ってボルテックスして(vortex)充分な混合を保証し、次いで4000rpmで5分間遠心分離を行った。上澄みを第2のPTEボトル内の第1の上澄みと組み合わせ、この時点で色が薄くなった第1のボトル内の不溶性ワックスを廃棄した。組み合わせた上澄みをエタノール(2×容積、約120mL)で沈殿させ、4000rpmで5分間遠心分離した。この時点でほぼ無色になった上澄みを廃棄し、遠心分離物を、合計4mLのトルエンに(最初は2mL、次いで1mLでボトルを2度洗浄する)再分散させた。

【0186】

[0196] 反応の間、分光分析のため、ほぼ15分おきに約50μLのアリコートを取り出した。これらのアリコートを1mLのヘキサンで直ちに急冷し、次いでキュベット内で4mLのヘキサンに約100μLのサンプルを加えることによって更に希釈した。このキュベットに、吸光分光分析、蛍光分光分析、及び(ピーク発光波長における)蛍光励起分光分析を行った。

【0187】

[0197] 各ステップの終了時に、TEM分析のため、約200μLの(ZnSe)シェル及びZnSシェルのアリコートを取り出した。次いでこれらを、グローブボックス内で1:3のヘキサン:エタノール溶液により3回洗った。OD₃₅₀ = 0.4のヘキサン溶液をTEM分析のために提供した。

【0188】

[0198] 量子収率(QY)測定のため、検査中に(又は冷却中の最後の反応ステップ後に)、組み合わせた上澄みから0.5mLのアリコートを取り出し、量子収率分析のために提供した。

【0189】

実施例2

[0199] 280を超える温度で、前駆体としてオレイン酸亜鉛、トリ-n-ブチルホスフィンセレニド、及びオクタンチオールを用いた、緑色InPコア上の厚いZnSe/ZnS多層シェルの堆積について説明する。生成されたナノ構造のターゲットシェル厚さは、1.5の単層のZnSe及び2.5の単層のZnSであった。

【0190】

[0200] 100mLの四つ口丸底フラスコに、0.409g(0.651ミリモル、3.1当量)のオレイン酸亜鉛と2mLの1-オクタデセンを、室温の空气中で加えた。フラスコには、ガラス栓、ゴム隔壁、シュレンクアダプタ、及び熱電対が備えられていた。フラスコを、ゴムホースを介してシュレンク管に接続した。少なくとも3サイクルの真空(<50ミリトル)及び窒素のフラッシュによって、不活性条件を確立した。混合物を窒素流のもとで80まで加熱して透明な溶液を得た。温度を維持し、フラスコを再び真空中に置いて、ガス発生(<50ミリトル)が観察されなくなるまでポンプで引いた。加熱マントルを除去し、フラスコを窒素流のもとで冷却した。

【0191】

[0201] 温度が約50になつたら、0.46mLのヘキサン中の0.030g(0.21ミリモル、1.00当量)のInP(コアの直径=18.43オングストローム)を加えた。フラスコを真空中に置き、<50ミリトルまでポンプで引いてヘキサンを除去した。この後、反応混合物を窒素流のもとで80まで加熱して透明な溶液を得た。約100で、0.308mL(0.616ミリモル、2.93当量)のトリ-n-ブチルホスフィンセレニド(TBPSe)を加えた。温度を280に設定し、タイマを始動した。2

80 の反応温度は約16分後に到達し、その後、タイマカウントが40分になるまで保持された。加熱マントルを除去し、フラスコを自然冷却した。

【0192】

[0202] 温度が100 未満になったら、窒素流を毎時15立方フィートまで増大させ、隔壁を除去し、1.77g (2.82ミリモル、13.41当量) のオレイン酸亜鉛を、粉末ロートを介して加えた。隔壁を再び挿入した後、ガス発生 (<50ミリトル) が観察されなくなるまで、フラスコを注意深く真空下に置いた。反応混合物を窒素流のもとで280 まで加熱し、15分間保持した(ランプタイムを含む。ヒータの始動時に計時を開始した)。この後、反応フラスコを自然冷却した。約130~150 で、0.45mL (2.59ミリモル、12.35当量) のオクタンチオールを、シリンジを介して加えた。温度を300 に設定し、タイマを再び始動させた。反応温度は約14分後に到達し、50分間保持された。加熱マントルを除去し、フラスコを自然冷却した。

【0193】

[0203] 反応混合物の温度が100 未満に低下した後、窒素流のもとで熱電対をガラス栓に取り換えた。フラスコを注意深く低減圧下にセットし、2つのPTFEボトルと共にグローブボックス内に置いた。混合物を一方のPTFEボトルに注ぎ、フラスコを4mL のヘキサンで2度洗浄し、洗浄液をそのPTFEボトルに加えた。ボトル内の混合物を室温まで冷却した後、4000 rpmで5分間遠心分離して不溶性物質を分離した。透明であるが色鮮やかな上澄みを第2のPTFEボトルへ移し、より多くの量子ドット材料を不溶性副生成物から抽出するために第1のPTFEボトルに16mL のヘキサンを加えた。第1のボトルを振ってボルテックスして充分な混合を保証し、次いで4000 rpmで5分間遠心分離を行った。上澄みを第2のPTFEボトル内の第1の上澄みと組み合わせ、この時点で色が薄くなった第1のボトル内の不溶性ワックスを廃棄した。組み合わせた上澄みをエタノール (2×容積、約120mL) で沈殿させ、4000 rpmで5分間遠心分離した。この時点でほぼ無色になった上澄みを廃棄し、遠心分離物を、合計4mL のトルエンに(最初は2mL、次いで1mLでボトルを2度洗浄する) 再分散させた。

【0194】

[0204] 反応の間、分光分析のため、ほぼ15分おきに約50μL のアリコートを取り出した。これらのアリコートを1mL のヘキサンで直ちに急冷し、次いでキュベット内で4mL のヘキサンに約100μL のサンプルを加えることによって更に希釈した。このキュベットに、吸光分光分析、蛍光分光分析、及び(ピーク発光波長における) 蛍光励起分光分析を行った。

【0195】

[0205] 各ステップの終了時に、TEM分析のため、約200μL の(ZnSeシェル及びZnSシェルの)アリコートを取り出した。次いでこれらを、グローブボックス内で1:3のヘキサン:エタノール溶液により3回洗った。OD₃₅₀ = 0.4 のヘキサン溶液をTEM分析のために提供した。

【0196】

[0206] 量子収率 (QY) 測定のため、検査中に(又は冷却中の最後の反応ステップ後に)、組み合わせた上澄みから0.5mL のアリコートを取り出し、量子収率分析のために提供した。

【0197】

実施例3

[0207] 実施例2の合成方法を使用し、反応混合物に加えるオレイン酸亜鉛及びオクタンチオールの量を変えて、1.5の単層のZnSe、及び(A)4.5の単層のZnS、及び(B)7.5の単層のZnSのターゲットシェル厚さを有する緑色InPコアを備えたナノ構造を調製した。以下の量のオレイン酸亜鉛及びオクタンチオール前駆体を用いてZnSシェルを調製した。

(A)4.5の単層のZnSでは、

4.47g のオレイン酸亜鉛、及び

10

20

30

40

50

1. 13 mL のオクタンチオール。
 (B) 7. 5 の単層の ZnS では、
 11. 44 g のオレイン酸亜鉛、及び
 2. 88 mL のオクタンチオール。

【0198】

実施例 4

[0208] 実施例 2 の合成方法を使用し、反応混合物に加えるオレイン酸亜鉛、TOPSe 及びオクタンチオールの量を変えて、2. 5 の単層の ZnSe、及び (A) 2. 5 の単層の ZnS、及び (B) 4. 5 の単層の ZnS、及び (C) 7. 5 の単層の ZnS のターゲットシェル厚さを有する緑色 InP コアを備えたナノ構造を調製した。3つ全てのナノ構造の ZnSe シェルを調製するため、以下の量のオレイン酸亜鉛及び TOPSe 前駆体を用いた。
 10

0. 90 g のオレイン酸亜鉛、及び
 0. 68 mL (1. 92 M TOPSe)。

以下の量のオレイン酸亜鉛及びオクタンチオール前駆体を用いて ZnS シェルを調製した。

(A) 2. 5 の単層の ZnS (ナノ構造では約 50. 33 オングストローム) では、

2. 47 g のオレイン酸亜鉛、及び
 0. 62 mL のオクタンチオール。

(B) 4. 5 の単層の ZnS (ナノ構造では約 62. 73 オングストローム) では、

6. 91 g のオレイン酸亜鉛、及び
 1. 49 mL のオクタンチオール。

(C) 7. 5 の単層の ZnS (ナノ構造では約 81. 33 オングストローム) では、

15. 34 g のオレイン酸亜鉛、及び
 3. 61 mL のオクタンチオール。

【0199】

実施例 5

[0209] 実施例 2 の合成方法を使用し、反応混合物に加えるオレイン酸亜鉛、TBPSe 及びオクタンチオールの量を変えて、3. 5 の単層の ZnSe、及び (A) 4. 5 の単層の ZnS、及び (B) 7. 5 の単層の ZnS のターゲットシェル厚さを有する緑色 InP コアを備えたナノ構造を調製した。3つ全てのナノ構造の ZnSe シェルを調製するため、以下の量のオレイン酸亜鉛及び TBPSe 前駆体を用いた。
 30

0. 97 g のオレイン酸亜鉛、及び
 0. 70 mL (2 M TBPSe)。

以下の量のオレイン酸亜鉛及びオクタンチオール前駆体を用いて ZnS 層を調製した。

(A) 4. 5 の単層の ZnS (ナノ構造では約 69. 29 オングストローム) では、

4. 55 g のオレイン酸亜鉛、及び
 1. 14 mL のオクタンチオール。

(B) 7. 5 の単層の ZnS (ナノ構造では約 87. 89 オングストローム) では、

10. 56 g のオレイン酸亜鉛、及び
 2. 65 mL のオクタンチオール。

【0200】

実施例 6

[0210] 実施例 2 の合成方法を使用し、反応混合物に加えるオレイン酸亜鉛、TBPSe 及びオクタンチオールの量を変えて、3. 5 の単層の ZnSe 及び 4. 5 の単層の ZnS を有する赤色 InP コア (コアの直径 = 27. 24 オングストローム、0. 0581 g の InP) を用いたナノ構造を調製した。以下の量のオレイン酸亜鉛及び TBPSe 前駆体を用いて ZnSe シェルを調製した。
 40

1. 60 g のオレイン酸亜鉛、及び
 1. 16 mL (2 M TBPSe)。

以下の量のオレイン酸亜鉛及びオクタンチオール前駆体を用いて、ZnSシェル（ナノ構造では約78.10オングストローム）を調製した。

6.08gのオレイン酸亜鉛、及び
1.53mLのオクタンチオール。

【0201】

実施例7

[0211] この手順は、280を超える温度で、前駆体としてオレイン酸亜鉛、トリ-n-ブチルホスフィンセレニド（TBPSe）、及びオクタンチオールを用いた、緑色InPコア上の厚いZnSe_xS_{1-x}/ZnSシェルの堆積を説明する。

【0202】

[0212] 479nmの吸収ピーク、59.96mg/mLのヘキサン中の濃度、及び3.5単層のZnSe_xS_{1-x}（x=0.5）と4.5単層のZnSのシェル厚さで、InPコアについて化学当量を計算した。オレイン酸亜鉛は固体として酢酸亜鉛及びオレイン酸から調製した。TBPSeは2M溶液としてセレンペレット及びトリ（n-ブチル）ホスフィンから調製した。

【0203】

[0213] 250mLの三つ口丸底フラスコに、17.8g（28.34ミリモル、69.12当量）のオレイン酸亜鉛、5.68g（28.34ミリモル）のラウリン酸、及び33mLの1-オクタデセンを、室温の空气中で加えた。フラスコには、攪拌子、ゴム隔壁、シュレンクアダプタ、及び熱電対が備えられていた。フラスコを、ゴムホースを介してシュレンク管に接続した。少なくとも3サイクルの真空（<80ミリトル）及び窒素のフラッシュによって、不活性条件を確立した。混合物を窒素流のもとで80まで加熱して透明な溶液を得た。加熱マントルを除去し、フラスコを窒素流のもとで冷却した。

【0204】

[0214] 温度が約100になったら、0.41mLのヘキサン中の0.060g（0.41ミリモル、1.00当量）のInPを加えた。フラスコを真空下に置き、10分間、<80ミリトルまでポンプで引いてヘキサンを除去した。窒素流のもとで温度を280に設定した。温度が約100になったら、1.26mL（2.53ミリモル、6.17当量）のトリ-n-ブチルホスフィンセレニド（TBPSe）及び0.44mL（2.53ミリモル、6.17当量）のオクタンチオールを加えた。タイマを始動した。280の反応温度は約16分後に到達し、その後、タイマカウントが80分になるまで保持された。次いで温度を310に設定した。4.04mL（23.29ミリモル、56.80当量）のオクタンチオールを、20分かけてシリンジポンプを介して滴下した。オクタンチオールを全て加えた後、温度を60分間310に保った。加熱マントルを除去し、フラスコを自然冷却した。

【0205】

[0215] 反応混合物の温度が120未満に低下した後、窒素流のもとで熱電対をガラス栓に取り換えた。フラスコを注意深く低減圧下にセットし、1つのPTFEボトルと共にグローブボックス内に置いた。混合物をPTFEボトルに注ぎ、フラスコを4mLのヘキサンで2度洗浄し、洗浄液をPTFEボトルに加えた。ボトル内の混合物を室温まで冷却した後、4000rpmで5分間遠心分離して不溶性物質を分離した。混合物を一晩放置した。透明であるが色鮮やかな上澄みを第2のPTFEボトルへ移し、より多くの量子ドット材料を不溶性副生成物から抽出するために第1のPTFEボトルに16~20mLのヘキサンを加えた。第1のボトルを振ってボルテックスして充分な混合を保証し、次いで4000rpmで5分間遠心分離を行った。上澄みを第2のPTFEボトル内の第1の上澄みと組み合わせ、この時点で色が薄くなった第1のボトル内の不溶性ワックスを廃棄した。組み合わせた上澄みをエタノール（2.5×容積）で沈殿させ、4000rpmで5分間遠心分離した。この時点でほぼ無色になった上澄みを廃棄し、遠心分離物を合計20mLのトルエンに再分散させた。ボトルを約15分間放置して、更に固体を沈殿させた。固体が沈殿したら、ボトルを4000rpmで5分間遠心分離した。透明な溶液を別のボ

10

20

30

40

50

トルに移した。溶液を $2.5 \times$ 体積のエタノール (50 mL) で洗って、量子ドットを沈殿させた。わずかに白濁した上澄みを廃棄した。3~4 mL のトルエンを加えて量子ドットを再分散させた。ボトルを 2×1 mL のトルエンで洗浄した。

【0206】

[0216] 反応の間、分光分析のため、ほぼ 15 分おきに約 50μ L のアリコートを取り出した。これらのアリコートを 1 mL のヘキサンで直ちに急冷し、次いでキュベット内で 4 mL のヘキサンに約 100μ L のサンプルを加えることによって更に希釈した。このキュベットに、吸光分光分析、蛍光分光分析、及び(ピーク発光波長における)蛍光励起分光分析を行った。

【0207】

[0217] 各ステップの終了時に、TEM 分析のため、約 200μ L の (ZnSe シェル及び ZnS シェルの) アリコートを取り出した。次いでこれらを、グローブボックス内で 1:3 のヘキサン:エタノール溶液により 3 回洗った。OD₃₅₀ = 0.4 のヘキサン溶液を TEM 分析のために提供した。

【0208】

[0218] 量子収率 (QY) 測定のため、検査中に(又は冷却中の最後の反応ステップ後に)、組み合わせた上澄みから 0.5 mL のアリコートを取り出し、量子収率分析のために提供した。

【0209】

実施例 8

【0210】

【表 1】

表 1. InP/ZnSe/ZnS ナノ構造

ナノ構造	合成方法及びセレン源	Abs (λ/nm)	発光 (λ/nm)	FWHM (nm)	量子収率 (%)
InP コア		479			
InP コア 1.3 単層 ZnSe 4.5 単層 ZnS	低温	502.0	535.2	45.6	81.1
InP コア 1.5 単層 ZnSe 7.5 単層 ZnS	高温 TOPSe	505.8	536.0	45.8	47.6
InP コア 2.5 単層 ZnSe 7.5 単層 ZnS	高温 TOPSe	510.1	541.1	47.1	24.9
InP コア 3.5 単層 ZnSe 4.5 単層 ZnS	高温 TOPSe	514.9	541.1	42.7	40.2
InP コア 3.5 単層 ZnSe 10.5 単層 ZnS	高温 TOPSe	510.3	537.4	46.3	11.8
InP コア 3.5 単層 ZnSe 4.5 単層 ZnS	高温 TBPSe	521.7	545.9	40.6	56.7
InP コア(濃縮) 3.5 単層 ZnSe 4.5 単層 ZnS	高温 TBPSe	529.9	554.4	40.2	67.9
InP コア(濃縮) 2.5 単層 ZnSe 4.5 単層 ZnS	高温 TBPSe	521.8	550.5	42.6	63.7
InP コア 3.5 単層 ZnSe 4.5 単層 ZnS	高温 TBPSe	521.0	546.0	41.5	54.0

【0211】

表 1 に示されているように、セレン源として TOPSe の代わりに TBPSe を用いると、赤色シフトが増大すると共に量子収率が上昇する。また、表 1 に示されているように、InP コアを濃縮すると、赤色シフトが増大すると共に量子収率が上昇する。

【0212】

実施例 9

[0219] 実施例 2 の合成方法を使用し、反応混合物に加えるオレイン酸亜鉛、TBPSe、及びオクタンチオールの量を変えて、2.0 の単層又は 2.5 の単層の ZnS、及び (A) 2.5 の単層、(B) 3.5 の単層、(C) 4.0 の単層、及び (D) 4.0 の単層

10

20

30

40

50

のZnSeの様々なターゲットシェル厚さを有する緑色InPコア(457nm吸収ピーク、58mgのInP)を備えたナノ構造を調製した。

【0213】

[0220] 以下の量のオレイン酸亜鉛、TBPSe、及びオクタンチオール前駆体を用いて、2.5の単層のZnSe及び2.0の単層のZnSを有するZnSe/ZnSシェルを調製した。

10.3gのオレイン酸亜鉛、
0.73mLのTBPSe(4M)、及び
1.06mLのオクタンチオール。

【0214】

[0221] 以下の量のオレイン酸亜鉛、TBPSe、及びオクタンチオール前駆体を用いて、3.5の単層のZnSe及び2.5の単層のZnSを有するZnSe/ZnSシェルを調製した。

10.3gのオレイン酸亜鉛、
1.32mLのTBPSe(4M)、及び
1.93mLのオクタンチオール。

【0215】

[0222] 以下の量のオレイン酸亜鉛、TBPSe、及びオクタンチオール前駆体を用いて、4.0の単層のZnSe及び2.5の単層のZnSを有するZnSe/ZnSシェルを調製した。

12.3gのオレイン酸亜鉛、
1.71mLのTBPSe(4M)、及び
2.20mLのオクタンチオール。

【0216】

[0223] 以下の量のオレイン酸亜鉛、TBPSe、及びオクタンチオール前駆体を用いて、4.5の単層のZnSe及び2.0の単層のZnSを有するZnSe/ZnSシェルを調製した。

12.2gのオレイン酸亜鉛、
2.15mLのTBPSe(4M)、及び
1.88mLのオクタンチオール。

【0217】

実施例10

[0224] 実施例9で調製したナノ構造を、表2に示すように、それらの光学特性について分析した。

【0218】

【表2】

表2. InP/ZnSe/ZnSナノ構造の光学特性

バッファ層構造	吸収ピーク(WL/nm)	発光ピーク(WL/nm)	FWHM(nm)	量子収率	OD ₄₅₀ /ピーク比
2.5 ML ZnSe	510.8	538.2	41.4	84.1 %	1.00
3.5 ML ZnSe	511.7	538.1	41.7	77.5 %	1.35
4.0 ML ZnSe	511.6	536.8	40.8	67.5 %	1.59
4.5 ML ZnSe	511.4	539.3	42.6	61.8 %	1.82

【0219】

[0225] 増大した青色光正規化吸収は、第1の励起子ピーク吸収波長の光学密度に対する450nmの光学密度の比として測定される。励起子ピークはInPコアによる吸収のみから生じるが、460nm未満の波長における高いエネルギー吸収は、ZnSeシェルでの光子吸収による寄与分を含み、シェル体積と共に増大する。また、これは、1粒子当たりの光学密度が、例えば2.5の単層(ML)から4.5MLのZnSeへ増大した場合に82%上昇することを意味する。シェルで吸収されると、高エネルギーのシェル励起子は迅

10

20

30

40

50

速にコアへ移動し、コア励起状態から発光が生じる。この移動は、厚いシェルの材料での量子収率低下によって示されるように定量的でないが、吸収の増大は量子収率損失よりも相対的に大きいので、結果として、これらの厚いシェル材料によって、より多くの青色光子が緑色光子に変換される。

【0220】

[0226] 図10は、ZnSeシェル厚さを増大させた場合のサンプルの吸収スペクトルを示す。スペクトルは励起子ピークで正規化されている。従って、450 nmにおける吸収強度から、シェル吸収の増大が明らかに認められる。

【0221】

実施例1 1

[0227] 吸光度を増大させるための別の戦略は、シェルバンドギャップを縮小することである。実施例2の合成方法を使用し、以下の量のオレイン酸亜鉛、TBPSe、テルル化トリオクチルホスフィン（元素テルルをトリオクチルホスフィンに溶解することにより調製した）、及びオクタンチオール前駆体を反応混合物に加えて、3.5の単層のZnSe_{0.975}Te_{0.025}、及び2.5の単層のZnSのターゲットシェル厚さを有する緑色InPコア（457 nm吸収ピーク、58 mgのInP）を備えたナノ構造を調製した。

10.3 gのオレイン酸亜鉛、
1.32 mLのTBPSe（4 M）、
0.66 mLのTOPTe（0.2 M）、及び
1.93 mLのオクタンチオール。

【0222】

[0228] 図11は、2.5モル%のテルルとZnSeの合金によるシェルを、同じピーク波長のTeフリーのサンプルと比較した例を示す。図11において、OD₄₅₀/ピーク比は明らかに増大している。

【0223】

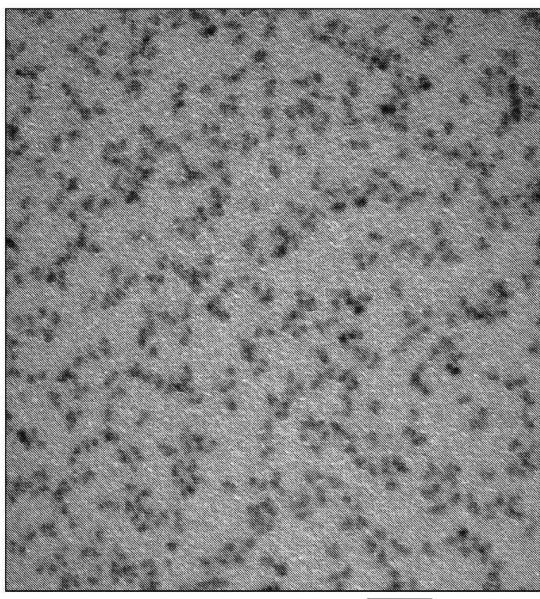
[0229] これまで本発明を記載したが、本発明又はそのいずれの実施形態の範囲にも影響を及ぼすことなく、広範かつ均等範囲（equivalent range）の条件、公式化、及び他のパラメータ内でこれを実行できることは、当業者によって理解されよう。本明細書で言及した全ての特許、特許出願、及び公報は、援用により全体が本願に完全に含まれる。

10

20

30

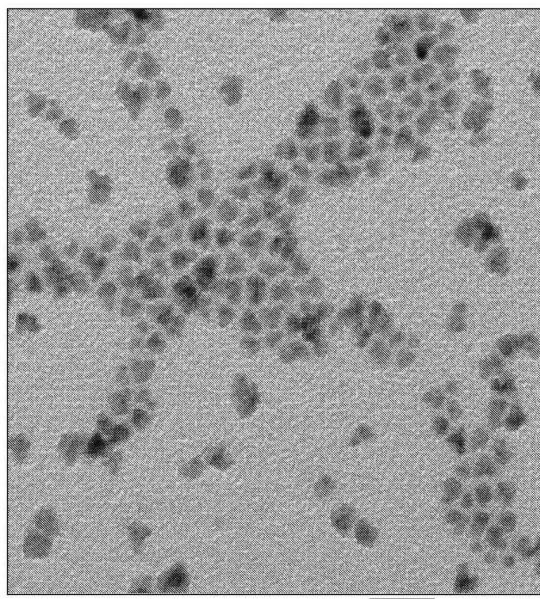
【図1】



プリント倍率: 1080000x @ 7.0 in

HV=120.0kV
直接倍率: 110000x

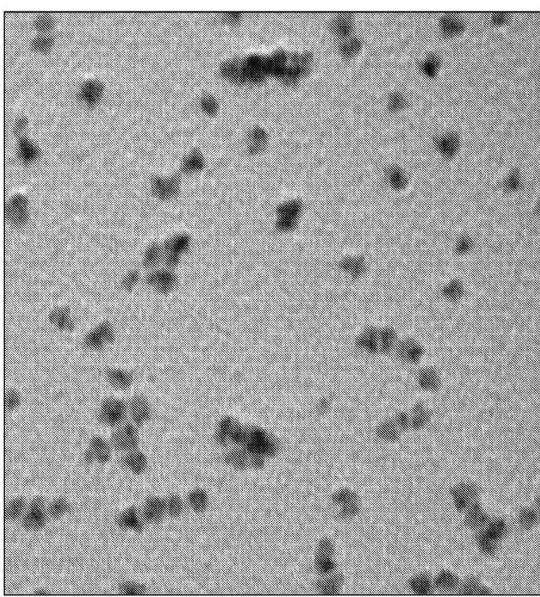
【図2】



プリント倍率: 1080000x @ 7.0 in

HV=120.0kV
直接倍率: 110000x

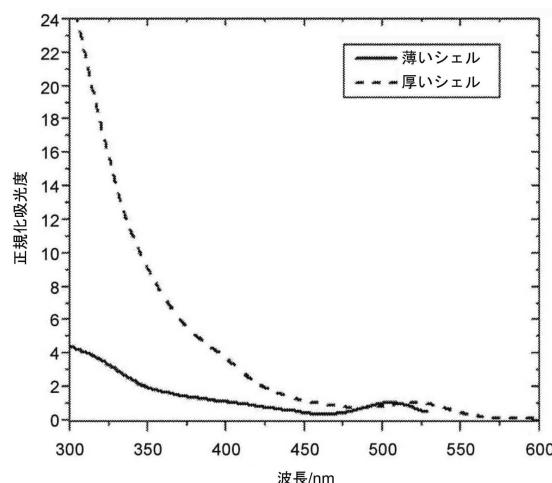
【図3】



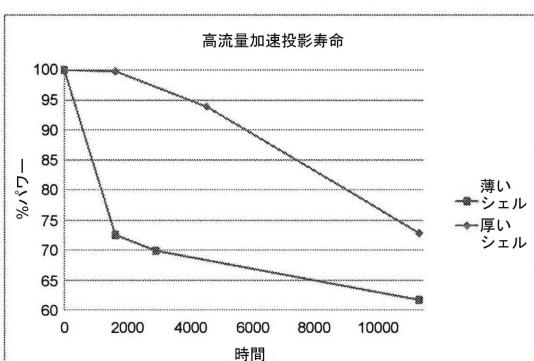
プリント倍率: 1080000x @ 7.0 in

HV=120.0kV
直接倍率: 110000x

【図4】



【図5】



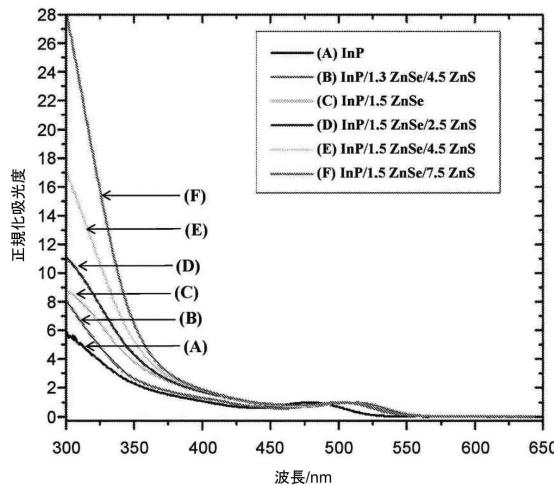
【図6】



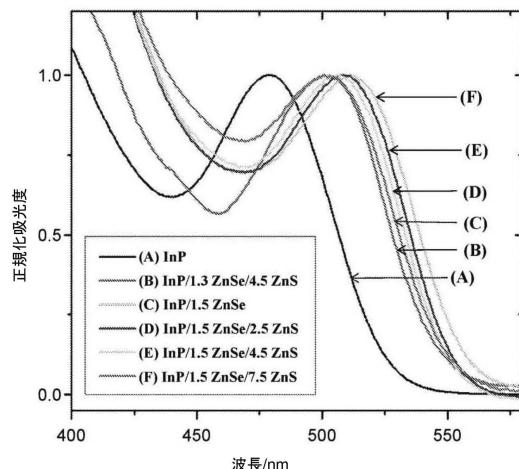
【図7】



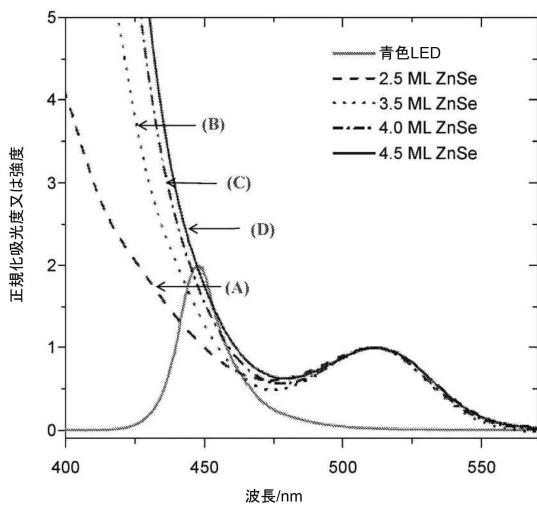
【図8】



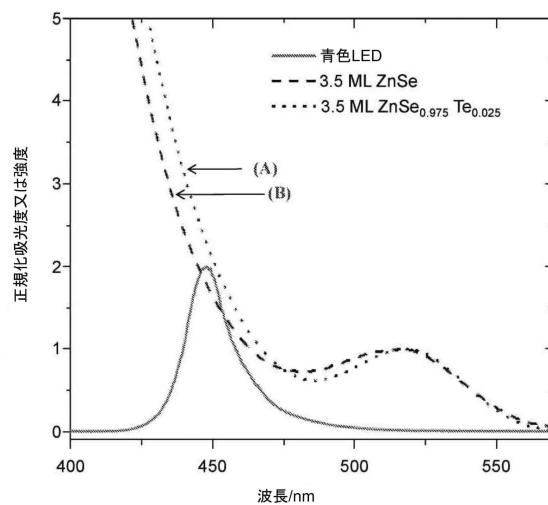
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(74)代理人 100134120
弁理士 内藤 和彦

(72)発明者 イッペン, ク里斯チャン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 94086, サニーベール, ポプラー コート 999

(72)発明者 チョウ, イーワ アニー
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 95138, サン ノゼ, ロドリング ドライブ 6953
ナンバー 8

(72)発明者 ワン, チュンミン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 95035, ミルピタス, バーレイ ドライブ 1788

(72)発明者 カン, シハイ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 95129, サン ノゼ, ノーウォーク ドライブ 425
1, アパートメント ナンバー 204

(72)発明者 グオ, ウェンツアオ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 95125, サン ノゼ, ルビノ サークル 3071

(72)発明者 ジエン - ラ プラント, イラン
アメリカ合衆国, カリフォルニア州 95110, サン ノゼ, ライランド パーク ドライブ
20, アパートメント 305

審査官 酒井 康博

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0226991(US, A1)
特表2015-529698(JP, A)
米国特許出願公開第2015/0041759(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 B 5 / 20
C 01 B 25 / 08
B 82 Y 20 / 00
B 82 Y 40 / 00