



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I857867 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：112145285

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl. : C09K11/02 (2006.01)

C09K11/70 (2006.01)

C09K11/88 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2019/06/13 日本

2019-110307

2019/08/01 日本

2019-142425

(71)申請人：日商昭榮化學工業股份有限公司 (日本) SHOEI CHEMICAL INC. (JP)

日本

(72)發明人：城戶信人 KIDO, MAKOTO (JP)；森山喬史 MORIYAMA, TAKAFUMI (JP)；佐佐

木洋和 SASAKI, HIROKAZU (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 109075222A

JP 2002-121549A

審查人員：呂燦

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 68 頁

(54)名稱

半導體奈米粒子複合體、半導體奈米粒子複合體分散液、半導體奈米粒子複合體組成物及半導體奈米粒子複合體硬化膜

(57)摘要

一種半導體奈米粒子複合體，係在半導體奈米粒子的表面上，配位著配位體的半導體奈米粒子複合體；其中，上述半導體奈米粒子係具有：含 In 與 P 之核、與 1 層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子；上述半導體奈米粒子係更進一步含有鹵素，且在上述半導體奈米粒子中，依原子換算，鹵素相對於 In 的莫耳比係 0.80~15.00；上述配位體係含有下述一般式(1)：HS-R₁-COO-R₂(1)所示巰基脂肪酸酯中之 1 種以上，而上述巰基脂肪酸酯的 SP 值係 9.20 以上，上述巰基脂肪酸酯的分子量係 700 以下，且上述配位體全體的平均 SP 值係 9.10~11.00。

根據本發明可提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中的半導體奈米粒子複合體。

A semiconductor nanoparticle complex in which ligands are coordinated to surfaces of semiconductor nanoparticles is characterized in that each of the semiconductor particles is a core/shell semiconductor nanoparticle having a core containing In and P, and one or more layers of shell; the semiconductor nanoparticle further contains halogen; in the semiconductor nanoparticles, the mole ratio of halogen to In is 0.80 to 15.00 in terms of atoms; the ligand contains at least one kind of mercapto fatty acid esters represented by the following general formula (1): Hs-R₁-COO-R₂(1); an SP value of the mercapto fatty acid esters is equal to or more than 9.20; a molecular weight of each mercapto fatty acid ester is equal to or less than 700; and an average SP value of the total ligands is from 9.10 to 11.00.

According to the present invention, a semiconductor nanoparticle complex capable of being dispersed in dispersion medium having polarity at a high mass fraction while maintaining a high fluorescence quantum yield (QY) of the semiconductor nanoparticles can be provided.

指定代表圖：

符號簡單說明：

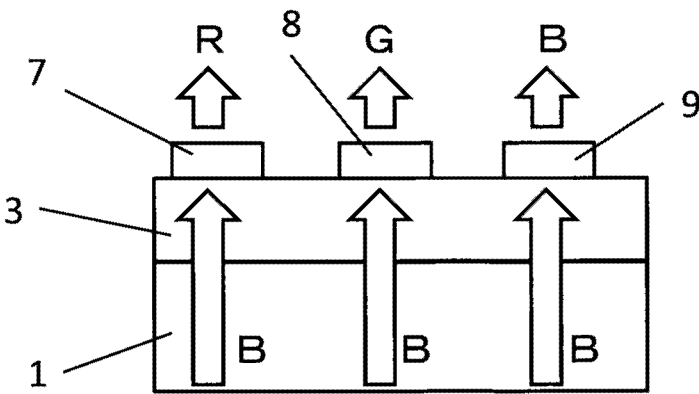
1:藍色 LED

3:液晶

7,8:QD 圖案

9:擴散層

【圖1】





I857867

【發明摘要】

【中文發明名稱】 半導體奈米粒子複合體、半導體奈米粒子複合體分散液、半導體奈米粒子複合體組成物及半導體奈米粒子複合體硬化膜

【英文發明名稱】 SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX, SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX DISPERSION, SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX COMPOSITION, AND SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX CURED FILM

【中文】

一種半導體奈米粒子複合體，係在半導體奈米粒子的表面上，配位著配位體的半導體奈米粒子複合體；其中，上述半導體奈米粒子係具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子；上述半導體奈米粒子係更進一步含有鹵素，且在上述半導體奈米粒子中，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比係0.80~15.00；上述配位體係含有下述一般式(1)：HS-R₁-COO-R₂(1)所示巰基脂肪酸酯中之1種以上，而上述巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巰基脂肪酸酯的分子量係700以下，且上述配位體全體的平均SP值係9.10~11.00。

根據本發明可提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中的半導體奈米粒子複合體。

【英文】

A semiconductor nanoparticle complex in which ligands are coordinated to surfaces of semiconductor nanoparticles is characterized in that each of the semiconductor particles is a core/shell semiconductor nanoparticle having a core containing In and P, and one or more layers of shell; the semiconductor nanoparticle further contains halogen; in the semiconductor nanoparticles, the mole ratio of halogen to In is 0.80 to 15.00 in terms of atoms; the ligand contains at least one kind of mercapto fatty acid esters represented by the following general formula (1): $\text{Hs-R}_1\text{-COO-R}_2$ (1); an SP value of the mercapto fatty acid esters is equal to or more than 9.20; a molecular weight of each mercapto fatty acid ester is equal to or less than 700; and an average SP value of the total ligands is from 9.10 to 11.00.

According to the present invention, a semiconductor nanoparticle complex capable of being dispersed in dispersion medium having polarity at a high mass fraction while maintaining a high fluorescence quantum yield (QY) of the semiconductor nanoparticles can be provided.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:藍色LED

3:液晶

7,8:QD圖案

9:擴散層

【發明說明書】

【中文發明名稱】 半導體奈米粒子複合體、半導體奈米粒子複合體分散液、半導體奈米粒子複合體組成物及半導體奈米粒子複合體硬化膜

【英文發明名稱】 SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX,
SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX DISPERSION,
SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX COMPOSITION, AND
SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPLEX CURED FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於半導體奈米粒子複合體。

【先前技術】

【0002】 能顯現出量子封鎖效應程度的微小半導體奈米粒子(量子點、QD)，係具有依存於粒徑的能隙。利用光激發、電荷注入等手段在半導體奈米粒子內形成的激子，因為利用再結合會釋出配合能隙之能量的光子，所以藉由適當選擇半導體奈米粒子的組成與粒徑，即可獲得所需波長的發光。

【0003】 半導體奈米粒子在研究初期係包含Cd、Pb等元素為中心進行檢討，但因為Cd、Pb係屬於限制使用的特定有害物質等規範對象物質，故，近年針對非Cd系、非Pb系半導體奈米粒子進行研究。

【0004】 半導體奈米粒子係有嘗試應用於例如：顯示器用途、活體標幟用途、太陽能電池用途等多種用途。就顯示器用途可期待應用於例如：QD薄膜、QD圖案、自發光型裝置(QLED)等。

【0005】 圖2所示係習知顯示器中，作為將來自光源的波長予以轉換用的裝置構成概略。如圖2所示，光源係使用藍色LED101，首先施行將該藍色光轉換為白色光。在由藍色光轉換為白色光時，最好採用由半導體奈米粒子分散於樹脂中形成厚度100 μm 左右的薄膜狀QD薄膜102。如QD薄膜102之類的波長轉換層所獲得之白色光，更進一步利用彩色濾光片(R)104、彩色濾光片(G)105、及彩色濾光片(B)106，分別轉換為紅色光、綠色光、及藍色光。另外，圖2中，省略偏光板。

【0006】 近年，如圖1所示，有朝在不使用QD薄膜情況下，將QD圖案使用為波長轉換層形式的顯示器(偏向板未圖示)開發演進。如圖1所示形式的顯示器，在不使來自屬於光源的藍色LED1之藍色光轉換為白色光情況下，使用QD圖案(7、8)直接從藍色光轉換為紅色光、或從藍色光轉換為綠色光。QD圖案(7、8)係藉由將分散於樹脂中的半導體奈米粒子施行圖案化而形成，厚度則因為顯示器構造上的限制便設為5 μm ~10 μm 左右。另外，關於藍色係利用使來自屬於光源的藍色LED1之藍色光，穿透過含擴散劑之擴散層9者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本專利特開2013-136498號公報

[非專利文獻]

【0008】

[非專利文獻1]神隆著、「半導體量子點、其合成法及生命科學應用」、生產與技術、第63卷、第2號、p.58-63、2011年

[非專利文獻2]Fabien Dubois et al, "A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange" J.AM.CHEM.SOC Vol.129, No.3, p.482-483, 2007

[非專利文獻3]Boon-Kin Pong et al, "Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water : A Procedure Guided by Computational Studies" Langmuir Vol.24, No.10, p.5270-5276, 2008

[非專利文獻4]Samsulida Abd. Rahman et al, "Thiolate-Capped CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots for the Sensitive Detection of Glucose" Sensors Vol.17, No.7, p.1537, 2017

[非專利文獻5]Whitney Nowak Wenger et al, "Functionalization of Cadmium Selenide Quantum Dots with Poly(ethylene glycol) : Ligand Exchange, Surface Coverage, and Dispersion Stability" Langmuir, Vol.33, No.33, pp8239-8245, 2017

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0009】 半導體奈米粒子及半導體奈米粒子複合體，一般係分散於分散介質中調製為分散液，再應用於各領域。特別係顯示器用途，使用經分散於二醇醚類、及二醇醚酯類等極性有機分散介質的分散液，藉由使上述分散液硬化，而形成QD薄膜、及QD圖案等硬化膜。然後，

為提高波長轉換效率，期待上述硬化膜中的半導體奈米粒子質量分率較高。

【0010】 但是，在非極性分散介質中合成的半導體奈米粒子及半導體奈米粒子複合體，因為疏水性高，雖對非極性分散介質的分散容易，但對極性分散介質的分散卻困難。

【0011】 在非極性分散介質中合成的半導體奈米粒子及半導體奈米粒子複合體，推測偶極-偶極力、氫鍵力較小。所以，即使極性分散介質中，在有機溶劑中合成的半導體奈米粒子仍是同樣，半導體奈米粒子可分散於偶極-偶極力、氫鍵力較小的甲苯、氯仿中。但是，因為該等極性分散介質的毒性強，無實用性可言。

【0012】 可將半導體奈米粒子分散於極性分散介質中的方法，已知有配位體交換法。配位體交換法係在半導體奈米粒子表面鍵結著配位體而獲得半導體奈米粒子複合體，再將該半導體奈米粒子複合體所含的配位體取代為具親水基配位體的方法。依此獲得的半導體奈米粒子複合體可分散於極性分散介質中。但是，非專利文獻1~非專利文獻5、及專利文獻1所揭示的半導體奈米粒子複合體，雖半導體奈米粒子可分散於極性分散介質，但卻有發光效率低的問題。

【0013】 另外，可將半導體奈米粒子分散於極性分散介質中的方法，此外尚已知有膠囊化法，膠囊化法係在由半導體奈米粒子表面鍵結著配位體而獲得的半導體奈米粒子複合體，更進一步被覆著兩親媒性聚合物的方法，針對半導體奈米粒子使用的分散劑量增加，導致半導體奈米粒子較難高質量分率化，故頗難適用。

【0014】 由此觀之，針對半導體奈米粒子複合體要求能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中。

【0015】 再者，在形成QD薄膜、及QD圖案等硬化膜之際，就使上述分散液硬化的硬化方法係可使用任意硬化方法，但當硬化方法係熱硬化的情況，因為半導體奈米粒子複合體的分散液會被加熱，半導體奈米粒子及半導體奈米粒子複合體需要具耐熱性。

【0016】 再者，當形成QD薄膜、及QD圖案等硬化膜之際，就使上述分散液硬化的硬化方法係可使用任意硬化方法，但依照硬化方法(例如噴墨用等)，會有針對上述分散液要求低黏度的情況。

【0017】 緣是，本發明目的在於提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中的半導體奈米粒子複合體。又，本發明目的在於提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中，且耐熱性高，能有效使用於要求耐熱性用途的半導體奈米粒子複合體。又，本發明目的在於提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中，且分散於分散介質時的分散液黏度低，能有效使用於要求分散液黏度低之用途的半導體奈米粒子複合體。

(解決問題之技術手段)

【0018】 上述課題係利用以下的本發明而解決。

即，本發明所提供的半導體奈米粒子複合體(1)，係在半導體奈米粒子的表面上，配位著配位體的半導體奈米粒子複合體；

上述半導體奈米粒子係具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子；

上述半導體奈米粒子係更進一步含有鹵素，且在上述半導體奈米粒子中，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比係0.80~15.00；

上述配位體係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巰基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巰基脂肪酸酯的分子量係700以下；

且，上述配位體全體的平均SP值係9.10~11.00。

【0019】 再者，本發明(2)係提供特徵為上述一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量係300以上且700以下之(1)之半導體奈米粒子複合體。

【0020】 再者，本發明(3)係提供特徵為上述一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量係300以上且600以下之(1)之半導體奈米粒子複合體。

【0021】 再者，本發明(4)係提供特徵為上述配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)係1.00以下之(2)或(3)之半導體奈米粒子複合體。

【0022】 再者，本發明(5)係提供特徵為上述配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)係0.70以下之(2)或(3)之半導體奈米粒子複合體。

【0023】 再者，本發明(6)係提供特徵為上述配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)係0.40以上之(2)~(5)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0024】 再者，本發明(7)係提供特徵為上述一般式(1)所示巯基脂肪酸酯的分子量係未滿300之(1)之半導體奈米粒子複合體。

【0025】 再者，本發明(8)係提供特徵為上述配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)係0.40以下之(7)之半導體奈米粒子複合體。

【0026】 再者，本發明(9)係提供特徵為上述一般式(1)所示巯基脂肪酸酯在上述配位體全體中所佔的含有率係40mol%以上之(1)~(8)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0027】 再者，本發明(10)係提供特徵為上述一般式(1)所示巯基脂肪酸酯在上述配位體全體中所佔的含有率係50mol%以上之(1)~(8)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0028】 再者，本發明(11)係提供特徵為上述一般式(1)所示巯基脂肪酸酯在上述配位體全體中所佔的含有量係60mol%以上之(1)~(8)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0029】 再者，本發明(12)係提供特徵為上述殼至少1層者係由ZnSe形成之(1)~(11)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0030】 再者，本發明(13)係提供特徵為上述殼係2層以上，且上述殼的最外層係由ZnS形成之(1)~(12)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0031】 再者，本發明(14)係提供特徵為上述殼係至少由：由ZnSe所形成且覆蓋著上述核外側表面的第一殼、與由ZnS所形成且覆蓋著該第一殼外側表面的第二殼構成之(1)~(13)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0032】 再者，本發明(15)係提供特徵為上述一般式(1)中的 R_2 係含有從寡聚乙二醇基、聚乙二醇基及烷氧基所構成群組中選擇任一者之(1)~(14)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0033】 再者，本發明(16)係提供特徵為上述一般式(1)中 R_2 之未鍵結於-COO-側的末端基，係從烷基、烯基及炔基所構成群組中選擇任一者之(1)~(15)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0034】 再者，本發明(17)係提供特徵為上述配位體係更進一步含有脂肪族配位體之(1)~(16)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0035】 再者，本發明(18)係提供特徵為上述脂肪族配位體係從脂肪族硫醇、脂肪族羧酸及脂肪族膦所構成群組中選擇1種以上之(17)之半導體奈米粒子複合體。

【0036】 再者，本發明(19)係提供特徵為上述半導體奈米粒子複合體經精製後的量子效率係80%以上之(1)~(18)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0037】 再者，本發明(20)係提供特徵為上述半導體奈米粒子複合體的發光光譜半值寬係38nm以下之(1)~(19)中任一項之半導體奈米粒子複合體。

【0038】 再者，本發明(21)係提供由(1)~(20)中之任一項的半導體奈米粒子複合體，分散於有機分散介質中之半導體奈米粒子複合體分散液。

【0039】 再者，本發明(22)係提供由(1)~(20)中之任一項的半導體奈米粒子複合體，分散於單體或預聚物中之半導體奈米粒子複合體組成物。

【0040】 再者，本發明(23)係提供由(1)~(20)中之任一項的半導體奈米粒子複合體，分散於高分子基質中之半導體奈米粒子複合體硬化膜。

【0041】 再者，本發明(24)係提供特徵如下之半導體奈米粒子複合體：係藉由使具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子，且更進一步含有鹵素，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比為0.80~15.00的半導體奈米粒子，接觸於一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物而獲得；

上述表面修飾用化合物係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巯基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巰基脂肪酸酯的分子量係700以下；

且，上述表面修飾用化合物全體的平均SP值係9.10~11.00。

【0042】 再者，本發明(25)係提供特徵為上述表面修飾用化合物係更進一步含有：一端具有鍵結於半導體奈米粒子的鍵結基、另一端具有脂肪族基的含脂肪族基表面修飾用化合物之(24)之半導體奈米粒子複合體。

【0043】 另外，本案中「~」所示範圍係設為包含二端所示數字在內的範圍。

(對照先前技術之功效)

【0044】 根據本發明，可提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中的半導體奈米粒子複合體。又，根據本發明可提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中，且耐熱性高，能有效使用於要求耐熱性用途的半導體奈米粒子複合體。又，根據本發明可提供：能在保持半導體奈米粒子的高螢光量子效率(QY)狀態下，依高質量分率分散於具極性分散介質中，且分散於分散介質時的分散液黏度低，能有效使用於要求分散液黏度低之用途的半導體奈米粒子複合體。

【圖式簡單說明】

【0045】

圖1係QD裝置示意圖；

圖2係QD裝置示意圖。

【實施方式】

【0046】

(半導體奈米粒子複合體)

本發明的半導體奈米粒子複合體(A)，係在半導體奈米粒子的表面上，配位著配位體的半導體奈米粒子複合體；其特徵在於：

上述半導體奈米粒子係具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子；

上述半導體奈米粒子係更進一步含有鹵素，且上述半導體奈米粒子中的鹵素相對於In的莫耳比，依原子換算係0.80~15.00；

上述配位體係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巯基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巯基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巯基脂肪酸酯的分子量係700以下；

且，上述配位體全體的平均SP值係9.10~11.00。

【0047】 本發明的半導體奈米粒子複合體，係在半導體奈米粒子表面上配位著配位體的半導體奈米粒子、與配位體的複合體。本發明的半導體奈米粒子複合體係藉由使半導體奈米粒子與配位體相接觸而獲得。

【0048】 本發明中，所謂半導體奈米粒子複合體，係指具發光特性的半導體奈米粒子複合體。本發明的半導體奈米粒子複合體係吸收340nm~480nm光，發出發光譜峰波長400nm~750nm光的粒子。

【0049】 本發明半導體奈米粒子複合體的發光光譜半值寬(FWHM)，較佳係38nm以下、更佳係35nm以下。藉由發光光譜的半值寬在上述範圍內，當半導體奈米粒子複合體應用於顯示器等之時即可降低混色。

【0050】 本發明半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率(QY)，較佳係80%以上、更佳係85%以上。藉由半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率達80%以上，當應用於半導體奈米粒子時即可效率更佳地進行色轉換。

【0051】 本發明中，半導體奈米粒子複合體的光學特性係使用量子效率測定系統即可測定。使半導體奈米粒子複合體分散於分散液中，照射激發光獲得發光光譜。從此處所獲得發光光譜中，扣除掉經再激發所發出螢光份的再激發螢光發光光譜，再從所獲得的再激發校正過發光光譜中計算出螢光量子效率(QY)與半值寬(FWHM)。分散液係可舉例如：正己烷、PGMEA、氯仿等。

【0052】
(半導體奈米粒子)

本發明構成半導體奈米粒子複合體之半導體奈米粒子，係具有：含In與P的核、以及1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子。半導體奈米粒子中，殼係只要至少1層即可，半導體奈米粒子係可舉例如：由核與1層

殼構成的核/殼型半導體奈米粒子、由核與雙層殼構成的核/殼型半導體奈米粒子、由核與3層以上殼構成的核/殼型半導體奈米粒子。特別係藉由殼係由2層以上構成，即可維持半導體奈米粒子的螢光量子效率，即使半導體奈米粒子複合體仍可具有較高的螢光量子效率。又，半導體奈米粒子的構造係只要殼覆蓋著核表面至少其中一部分即可，最好核表面全體均覆蓋著殼的構造、更佳係核表面全體均勻覆蓋著殼的構造。

【0053】 殼較佳係含有：含Zn與Se之組成的殼，更佳係殼至少其中一層係由ZnSe形成。當半導體奈米粒子具有2層以上殼的情況，較佳係最外層為含Zn與S之組成的殼、更佳係ZnS。

【0054】 特別當殼係至少由：由ZnSe形成且覆蓋著核粒子外側表面之第一殼)、以及由ZnS形成且覆蓋著第一殼外側表面之第二殼構成的情況，可提高螢光量子效率。

【0055】 在不致損及本發明效果前提下，殼中的組成未必一定要計量組成，在各殼中亦可含有Zn、Se、S以外的元素，亦可具有一個以上之殼中構成殼的元素比率有變化之梯度型殼。

【0056】 此處，本發明中，關於殼是否有覆蓋著核至少其中一部分、以及殼內部的元素分佈，係例如使用穿透式電子顯微鏡，利用X射線能量散佈分析法(TEM-EDX)進行組成分析解析即可確認。

【0057】 本發明半導體奈米粒子複合體的半導體奈米粒子係含有鹵素。半導體奈米粒子中的鹵素相對於In之莫耳比，依原子換算係0.80~15.00、較佳係1.00~15.00。半導體奈米粒子所含的鹵素較佳係F、Cl、Br。藉由半導體奈米粒子依上述範圍含有鹵素，即可獲得較高螢光

量子效率、較狹窄半值寬，又在後述半導體奈米粒子複合體合成時，可抑制產生凝聚體。另外，鹵素係藉由存在於半導體奈米粒子的核與殼之界面及/或半導體奈米粒子的殼中，即可使前述效果更佳。

【0058】 本發明半導體奈米粒子複合體之半導體奈米粒子中，P相對於In的莫耳比，依原子換算較佳係0.20~0.95。又，Zn相對於In的莫耳比，依原子換算較佳係10.00~60.00。

【0059】 關於構成半導體奈米粒子的元素分析，係使用高頻感應耦合電漿放射光譜裝置(ICP)或X射線螢光分析裝置(XRF)即可實施。

【0060】 以下揭示關於半導體奈米粒子的製作方法例。

將In的前驅物、P的前驅物、及視需要的添加物，在溶劑中進行混合而獲得前驅物混合液，施行加熱即可形成半導體奈米粒子的核。溶劑係可使用配位性溶劑、非配位性溶劑。

溶劑例係可舉例如：1-十八碳烯、十六烷、角鯊烷、油胺、三辛膦、及三辛基氧化膦等。

In的前驅物係可舉例如：上述含有In的醋酸鹽、羧酸鹽、及鹵化物等，惟並不僅侷限於該等。

P的前驅物係可例如：上述含有P的有機化合物、氣體，惟並不僅侷限於該等。當前驅物係氣體的情況，一邊在含有上述氣體以外的前驅物混合液中注入氣體，一邊進行反應，即可形成核。

【0061】 半導體奈米粒子係在不致損及本發明效果前提下，亦可含有In與P以外的元素中之1種或以上，此情況，上述元素的前驅物只要在核形成時添加即可。添加物係可舉例如分散劑之羧酸、胺類、硫醇

類、磷類、氧化磷類、次磷酸類、及磷酸類等、惟並不僅侷限於該等。分散劑亦可兼用為溶劑。

【0062】 在半導體奈米粒子的核形成後，視需要添加鹵化物，即可提升半導體奈米粒子的發光特性。

【0063】 其中一實施形態，將由In前驅物、及視需要的分散劑添加於溶劑中而獲得的前驅物溶液，在真空下進行混合，先依 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 加熱6小時~24小時後，再添加P前驅物，經依 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 加熱3分鐘~60分鐘後，施行冷卻。更添加鹵素前驅物，依 $25^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $150^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 施行加熱處理，即可獲得含核粒子之核粒子分散液。

【0064】 藉由在所獲得合成的核粒子分散液中添加殼形成前驅物，半導體奈米粒子便獲形成核/殼構造，俾能提高螢光量子效率(QY)與安定性。

【0065】 構成殼的元素係可認為在核粒子的表面形成合金、異質結構、或非晶質構造等構造，但亦可認為其中一部分利用擴散朝核粒子內部移動。

【0066】 所添加的殼形成元素主要存在於核粒子的表面附近，具有保護半導體奈米粒子免受外在因子影響的作用。半導體奈米粒子的核/殼構造較佳係殼覆蓋著核至少其中一部分，更佳係均勻覆蓋著核粒子表面全體。

【0067】 其中一實施形態，在前述核粒子分散液中添加Zn前驅物與Se前驅物後，依 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳 $180^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 加熱，然後添加

Zn前驅物與S前驅物，再依200℃~400℃、較佳250℃~350℃加熱。藉此即可獲得核/殼型的半導體奈米粒子。

【0068】 此處並無特別的限定，Zn前驅物係可使用例如：醋酸鋅、丙酸鋅及肉豆蔻酸鋅等羧酸鹽；氯化鋅及溴化鋅等鹵化物；二乙基鋅等有機鹽等等。

Se前驅物係可使用例如：三丁基硒化磷、三辛基硒化磷及三(三甲矽烷基)硒化磷等硒化磷類；苯硒醇及硒代半胱胺酸(selenocysteine)等硒醇類；及硒/十八碳烯溶液等。

S前驅物係可使用例如：三丁基硫化磷、三辛基硫化磷及三(三甲矽烷基)硫化磷等硫化磷類；辛烷硫醇、十二烷硫醇及十八烷硫醇等硫醇類；及硫/十八碳烯溶液等。

【0069】 殼的前驅物係可預先混合，再一次全部、或分為複數次添加，亦可分別各自一次全部、或分為複數次添加。當殼前驅物係分為複數次添加的情況，亦可在各殼前驅物添加後分別改變溫度施行加熱。

【0070】 本發明的半導體奈米粒子之製作方法並無特別的限定，除上述所示方法之外，尚亦可採取習知施行的任意方法，例如：熱注射法、均勻溶劑法、逆微胞法、CVD法等製作方法。

【0071】

(配位體)

本發明的半導體奈米粒子複合體係在上述半導體奈米粒子的表面上配位著配位體。此處所謂配位，係指配位基化學性影響半導體奈米粒

子的表面。可依配位鍵、其他的任意鍵結形式(例如共價鍵、離子鍵、氫鍵等)鍵結於半導體奈米粒子的表面，或者當半導體奈米粒子的表面至少其中一部分具有配位基的情況，亦可未必一定要形成鍵結。

【0072】 本發明的半導體奈米粒子複合體中，配位於半導體奈米粒子上的配位體系含有下述一般式(1)所示巰基脂肪酸酯。



【0073】 一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基。即，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯係 R_1 的一端鍵結著-SH、另一端鍵結著-COO- R_2 的化合物。本發明的半導體奈米粒子複合體中，配位於半導體奈米粒子的配位體，亦可含有一般式(1)所示巰基脂肪酸酯中之1種，亦可含有一般式(1)所示巰基脂肪酸酯中之2種以上。

【0074】 藉由一般式(1)所示巰基脂肪酸酯配位於半導體奈米粒子，即可獲得螢光量子效率高、半值寬狹窄的半導體奈米粒子複合體。

【0075】 一般式(1)中， R_1 係可舉例如：亞甲基(- CH_2 -)、伸乙基(- CH_2CH_2 -)、伸丙基(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -)、甲基伸乙基(- $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -)、二甲基亞甲基(- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -)。

【0076】 一般式(1)中， R_2 係在屬於親水基之前提下，其餘並無特別的限制，可舉例如含有：烷基、炔基、烯基、烷氧基、羥基、醛基、羧基、胺基、亞胺基、硝基、氰基、乙烯基、芳基、鹵素基、酮基、醚鍵、酯鍵、矽氧烷鍵等基的親水基。 R_2 較佳係具有寡聚乙二醇基、聚乙二醇基或烷氧基的親水基，更佳係寡聚乙二醇基或聚乙二醇基。藉由 R_2 係含有由寡聚乙二醇基、聚乙二醇基及烷氧基構成之群中選擇之任一者

的親水基，即可使半導體奈米粒子高濃度分散於極性溶劑中。又，一般式(1)中， R_2 之不與-COO-鍵結側的末端基，較佳係從烷基、烯基及炔基所構成群組中選擇任一者。藉由 R_2 之不與-COO-鍵結側的末端基係從烷基、烯基及炔基所構成群組中選擇之任一者，即可抑制半導體奈米粒子複合體間的相互作用，可使半導體奈米粒子高濃度分散於極性溶劑中。

【0077】 一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量係700以下。藉由一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量在700以下，即可使半導體奈米粒子高濃度分散於極性溶劑中。

【0078】 另外，本發明中，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量，係指一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的平均分子量。關於一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的平均分子量，係指使用GPC法(凝膠滲透色層分析)施行測定，再將所獲得值的數量平均設為平均分子量(數量平均分子量Mn)。

【0079】 再者，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上、較佳係9.20~12.00。藉由SP值在上述範圍內，即可使半導體奈米粒子分散於極性溶劑中。此處，SP值係依照Y-MB法進行計算決定。本發明中，當配位體係使用2種類以上一般式(1)所示巰基脂肪酸酯時，便將各自巰基脂肪酸酯的SP值乘上各自巰基脂肪酸酯的體積分率後，再將加總的SP值設為巰基脂肪酸酯的SP值。例如當半導體奈米粒子配位有：SP值 A_1 的巰基脂肪酸酯 P_1 體積%、SP值 A_2 的巰基脂肪酸酯 P_2 體積%、...時，巰基脂肪酸酯SP值便如以下式(2)所示：

$$\text{巰基脂肪酸酯的SP值} = \sum (A_i \times P_i / 100) \quad (2)$$

【0080】 本發明的半導體奈米粒子複合體中，配位體係可含有一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的配位體。此種一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的配位體，係一端具有與半導體奈米粒子配位之具鍵結性的化合物前提下，其餘並無特別的限制，可使用為配位於半導體奈米粒子的化合物，且藉由併用一般式(1)所示巰基脂肪酸酯，即可將配位體全體的平均SP值調整於9.20~11.00、較佳9.20~10.00。

【0081】 一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的配位體SP值，並無特別的限制，較佳係7.50~15.00、更佳係7.50~15.00。

【0082】 配位於半導體奈米粒子上的全體配位體之平均SP值係9.20~11.00、較佳係9.20~10.00。藉由配位於半導體奈米粒子上的全體配位體之平均SP值在上述範圍內，即可使半導體奈米粒子分散於極性溶劑中。配位體的SP值係從採用Y-MB法的構造式即可計算出。當配位於半導體奈米粒子的配位體係複數種的情況，便將各配位體的SP值乘上配位體的體積分率後，再將加總的總配位體平均SP值設為配位體的SP值。例如當半導體奈米粒子配位有：SP值 A_1 的配位體 P_1 體積%、SP值 A_2 的配位體 P_2 體積%、...時，總配位體的平均SP值係如下式(3)所示：

$$\text{總配位體平均SP值} = \Sigma(A_i \times P_i / 100) \quad (3)$$

【0083】 一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的配位體，較佳係脂肪族配位體。藉由配位體含有脂肪族配位體，即可使半導體奈米粒子高濃度分散於極性溶劑中。又，亦可分散於更廣範圍SP值的有機溶劑中。又，當使用後述組成物及分散液時，可擴大分散介質的選項。

【0084】 脂肪族配位體係可舉例如：脂肪族硫醇、脂肪族羧酸、脂肪族膦、脂肪族氧化膦、脂肪族胺等，就從與半導體奈米粒子間之配位力強度的觀點，較佳係從脂肪族硫醇、脂肪族羧酸及脂肪族膦所構成群組中選擇1種以上。又，脂肪族配位體的脂肪族基亦可含有取代基、雜原子。

【0085】 在全體配位體中所佔的一般式(1)所示巰基脂肪酸酯含有率，較佳係40mol%以上、更佳係50mol%以上、特佳係60mol%以上。藉由全體配位體中所佔的一般式(1)所示巰基脂肪酸酯含有率在上述範圍內，即可使半導體奈米粒子高濃度分散於極性溶劑中，且可提高量子效率。

【0086】 本發明的半導體奈米粒子複合體(A)係可例如以下第一形態。本發明半導體奈米粒子複合體(A)的第一形態，係本發明的半導體奈米粒子複合體(A)中，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量為300以上且700以下、較佳300以上且600以下的半導體奈米粒子複合體。

【0087】 即，本發明半導體奈米粒子複合體(A)的第一形態，係在半導體奈米粒子的表面上，配位著配位體的半導體奈米粒子複合體，其特徵在於：

上述半導體奈米粒子係具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子；

上述半導體奈米粒子係更進一步含有鹵素，且在上述半導體奈米粒子中，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比係0.80~15.00；

上述配位體係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巯基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巯基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巯基脂肪酸酯的分子量係300以上且700以下、較佳係300以上且600以下；

且，上述配位體全體的平均SP值係9.10~11.00。

藉由一般式(1)所示巯基脂肪酸酯的分子量在上述範圍內，因為半導體奈米粒子分散於有機溶劑中，可確保充分的立體障礙，可依更高濃度分散，更可提升半導體奈米粒子複合體的耐熱性。另外，本發明中，所謂耐熱性，係指將半導體奈米粒子複合體在某溫度下施行熱處理時，即便經熱處理後仍能再分散於熱處理前所分散的溶劑中。

【0088】 耐熱性評價的實施形態之一，係將半導體奈米粒子複合體在大氣環境中依180℃施行1小時處理後，再判斷半導體奈米粒子複合體是否能再分散於良溶劑。耐熱性不足的二半導體奈米粒子複合體會因配位體改質或脫離，導致加熱後對良溶劑的分散性明顯降低。

【0089】 本發明半導體奈米粒子複合體(A)的第一態樣，配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)較佳係1.00以下、更佳係0.70以下。藉由配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)在上述範圍內，即可在維持半導體奈米粒子複合體的耐熱性狀態下，使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中。

【0090】 再者，本發明半導體奈米粒子複合體(A)的第一形態，配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)較佳係

0.40以上。藉由配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)在上述範圍內，即可在維持半導體奈米粒子複合體的耐熱性狀態下，使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中。

【0091】 本發明的半導體奈米粒子複合體(A)係可舉例如以下第二形態。本發明半導體奈米粒子複合體(A)的第二形態，係本發明的半導體奈米粒子複合體(A)中，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量未滿300的半導體奈米粒子複合體。

【0092】 即，本發明半導體奈米粒子複合體(A)的第二形態，係在半導體奈米粒子的表面上，配位著配位體的半導體奈米粒子複合體，其特徵在於：

上述半導體奈米粒子係具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子；

上述半導體奈米粒子係更進一步含有鹵素，且在上述半導體奈米粒子中，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比係、0.80~15.00；

上述配位體係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巰基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巰基脂肪酸酯的SP值達9.20以上，且上述巰基脂肪酸酯的分子量未滿300、較佳係100以上且未滿300；

且，上述配位體全體的平均SP值係9.10~11.00。

藉由一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量在上述範圍內，即使半導體奈米粒子複合體依高質量分率分散，仍可降低分散液的黏度。另外，本發明中，所謂半導體奈米粒子複合體依高質量分率分散時的分散液黏度低，係指使半導體奈米粒子複合體依半導體奈米粒子質量比例30.0質量%分散於丙烯酸異茨酯時，25℃黏度在30cp以下。

【0093】 本發明半導體奈米粒子複合體(A)的第二形態，配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)較佳係0.40以下。藉由配位體與半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)在上述範圍內，即可抑制已分散半導體奈米粒子複合體的分散液黏度增加，且能使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中。

【0094】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)，係具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子，藉由使更進一步含有鹵素、且依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比0.80~15.00的半導體奈米粒子，接觸於一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物，而獲得的半導體奈米粒子複合體，其特徵在於：

上述表面修飾用化合物係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巰基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巰基脂肪酸酯的分子量係700以下；

且，上述表面修飾用化合物全體的平均SP值係9.10~11.00。

【0095】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)係藉由使半導體奈米粒子，接觸於一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物，而獲得的半導體奈米粒子複合體。使半導體奈米粒子接觸於表面修飾用化合物的方法，並無特別的限定，例如在半導體奈米粒子的分散液中，添加表面修飾用化合物的方法。依照表面修飾用化合物對半導體奈米粒子的鍵結力，在添加表面修飾用化合物時順帶施行加熱、攪拌。

【0096】 本發明半導體奈米粒子複合體(B)的半導體奈米粒子，係與本發明半導體奈米粒子複合體(A)的半導體奈米粒子同樣。

【0097】 一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物，其鍵結基係可舉例如：硫醇基、羧酸基、膦基、氧化膦基、胺基等。一端具有與半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物，係可舉例如：本發明半導體奈米粒子複合體(A)的配位體。

【0098】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)，一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物係含有下述一般式(1)所示巰基脂肪酸酯：



【0099】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)中，屬於表面修飾用化合物的一般式(1)所示巰基脂肪酸酯，係與本發明半導體奈米粒子複合體(A)的一般式(1)所示巰基脂肪酸酯同樣。

【0100】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)中，藉由將一般式(1)所示巰基脂肪酸酯使用為表面修飾用化合物，即可獲得螢光量子效率高、半值寬狹窄的半導體奈米粒子複合體。

【0101】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)中，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量係700以下。藉由一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量在700以下，即可使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑。

【0102】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)中，更進一步一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上、較佳係9.20~12.00。藉由SP值在上述範圍內，即可使半導體奈米粒子分散於極性溶劑中。

【0103】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)中，一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物，係可含有一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的表面修飾用化合物。此種一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的表面修飾用化合物，係在一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結性基的化合物前提下，其餘並無特別的限制，只要能使用為半導體奈米粒子的表面修飾用化合物，且藉由併用一般式(1)所示巰基脂肪酸酯，將表面修飾用化合物全體的平均SP值調整於9.20~11.00、較佳9.20~10.00即可。

【0104】 一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的表面修飾用化合物SP值，並無特別的限制，較佳係7.00~15.00、更佳係7.50~15.00。

【0105】 一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物全體之平均SP值，係9.20~11.00、較佳係9.20~10.00。藉由一

端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物全體的平均SP值在上述範圍內，即可使半導體奈米粒子分散於極性溶劑中。

【0106】 一般式(1)所示巰基脂肪酸酯以外的表面修飾用化合物，較佳係一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基、另一端具有脂肪族基的含脂肪族基表面修飾用化合物。藉由表面修飾用化合物係含有含脂肪族基表面修飾用化合物，即可使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中。又，亦可分散於更廣範圍SP值的有機溶劑中。又，使用於後述組成物及分散液時，可擴大分散介質的選項。

【0107】 含脂肪族基表面修飾用化合物係可舉例如：脂肪族硫醇、脂肪族羧酸、脂肪族膦、脂肪族氧化膦、脂肪族胺等，就從與半導體奈米粒子間之配位力強度的觀點，較佳係從脂肪族硫醇、脂肪族羧酸及脂肪族膦所構成群組中選擇1種以上。又，含脂肪族基表面修飾用化合物的脂肪族基亦可含有取代基、雜原子。

【0108】 在一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物全體中，所佔的一般式(1)所示巰基脂肪酸酯含有率，較佳係40mol%以上、更佳係50mol%以上、特佳係60mol%以上。藉由將一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物全體中，所佔的一般式(1)所示巰基脂肪酸酯含有率設定在上述範圍內，即可使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中，且可提高量子效率。

【0109】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)係可例如以下第一形態。本發明半導體奈米粒子複合體(B)的第一形態，係本發明的半導

體奈米粒子複合體(B)中，一般式(1)所示巯基脂肪酸酯的分子量300以上且700以下、較佳300以上且600以下的半導體奈米粒子複合體。

【0110】 即，本發明半導體奈米粒子複合體(B)的第一形態，係藉由使具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子，且更進一步含有鹵素，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比0.80~15.00的半導體奈米粒子，接觸於一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物，而獲得的半導體奈米粒子複合體；其特徵在於：

上述表面修飾用化合物係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巯基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巯基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，且上述巯基脂肪酸酯的分子量係300以上且700以下、較佳300以上且600以下；

且，上述表面修飾用化合物全體的平均SP值係9.10~11.00。

藉由一般式(1)所示巯基脂肪酸酯的分子量在上述範圍內，因為半導體奈米粒子能分散於有機溶劑中，即可確保充分的立體障礙，能依更高濃度分散，更可提升半導體奈米粒子複合體的耐熱性。

【0111】 本發明半導體奈米粒子複合體(B)的第一形態，表面修飾用化合物與半導體奈米粒子的質量比(表面修飾用化合物/半導體奈米粒子)，較佳係1.00以下、更佳係0.70以下。藉由表面修飾用化合物與半導體奈米粒子的質量比(表面修飾用化合物/半導體奈米粒子)在上述範

圍內，即可在維持導體奈米粒子複合體的耐熱性狀態下，使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中。

【0112】 再者，本發明半導體奈米粒子複合體(B)的第一形態，表面修飾用化合物與半導體奈米粒子的質量比(表面修飾用化合物/半導體奈米粒子)，較佳係0.40以上。藉由表面修飾用化合物與半導體奈米粒子的質量比(表面修飾用化合物/半導體奈米粒子)在上述範圍內，即可在維持半導體奈米粒子複合體的耐熱性狀態下，使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中。

【0113】 本發明的半導體奈米粒子複合體(B)係可舉例如以下第二形態。本發明半導體奈米粒子複合體(B)的第二形態，係本發明的半導體奈米粒子複合體(B)中，一般式(1)所示巯基脂肪酸酯的分子量未滿300的半導體奈米粒子複合體。

【0114】 即，本發明半導體奈米粒子複合體(B)的第二形態，係藉由使具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子，且更進一步含有鹵素，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比0.80~15.00的半導體奈米粒子，接觸到一端具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物，而獲得的半導體奈米粒子複合體，其特徵在於：

上述表面修飾用化合物係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巯基脂肪酸酯中之1種以上；

上述巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，且上述巰基脂肪酸酯的分子量係未滿300、較佳100以上且未滿300；

且，上述表面修飾用化合物全體的平均SP值係9.10~11.00

之半導體奈米粒子複合體。藉由一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量在上述範圍內，即可降低已分散半導體奈米粒子複合體的分散液之黏度。

【0115】 本發明半導體奈米粒子複合體(B)的第二形態，表面修飾用化合物與半導體奈米粒子的質量比(表面修飾用化合物/半導體奈米粒子)，較佳係0.40以下。藉由表面修飾用化合物與半導體奈米粒子的質量比(表面修飾用化合物/半導體奈米粒子)在上述範圍內，即可抑制已分散半導體奈米粒子複合體的分散液黏度增加，且可使半導體奈米粒子依高濃度分散於極性溶劑中。

【0116】

(關於精製)

本發明的半導體奈米粒子複合體，視需要可從反應溶液進行分離精製。精製方法係採取使用貧溶劑使半導體奈米粒子複合體凝聚後，再分離半導體奈米粒子複合體的方法。

【0117】 一實施形態中，藉由添加丙酮等極性轉換溶劑，即可使半導體奈米粒子複合體從分散液中析出。所析出的半導體奈米粒子複合體利用過濾或離心分離即可回收，另一方面，含有未反應起始物質與其他雜質的上澄液係可丟棄或再利用。接著，將所析出的半導體奈米粒

子複合體更進一步利用分散介質施行洗淨，即可再度使分散。此精製製程可重複例如2~4次，或直到成為所需純度為止。

【0118】 本發明中，半導體奈米粒子複合體的精製方法係除上述所示方法之外，尚亦可單獨或組合使用例如：凝聚、液液萃取、蒸餾、電沉積、粒徑篩析層析及/或超過濾、以及其他的任意方法。

【0119】

(半導體奈米粒子複合體分散液)

本發明的半導體奈米粒子複合體係可分散於極性分散介質中，形成半導體奈米粒子複合體分散液。本發明中，所謂半導體奈米粒子複合體分散於分散介質中的狀態，係表示使半導體奈米粒子複合體與分散介質混合時，半導體奈米粒子複合體非沉澱狀態、或未殘留可目視渾濁(起霧)的狀態。另外，由半導體奈米粒子複合體分散於分散介質中者，稱為半導體奈米粒子複合體分散液。

【0120】 本發明的半導體奈米粒子複合體係分散於SP值達8.50以上的有機分散介質，甚至SP值達9.00以上的有機分散介質、SP值達10.00以上的有機分散介質中，形成半導體奈米粒子複合體分散液。

【0121】 此處的SP值係依照與上述極性配位體的SP值決定方法同樣，由韓森溶解度參數(Hansen solubility parameters)計算出的值。韓森溶解度參數(Hansen solubility parameters)係使用手冊[例如"Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook",第2版、C. M. Hansen (2007)]中的值、或由Hanson與Abbot et al.所提供的

Practice(HSPiP)程式(第2版)即可決定。關於上述手冊未記載的有機分散介質，利用Y-MB法計算即可決定。

【0122】 本發明中，本發明半導體奈米粒子複合體分散液的可機分散介質係從：甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇等醇類；丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、環戊酮、環己酮等酮類；醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸異丙酯、醋酸正丙酯、醋酸正丁酯、乳酸乙酯等酯類；二乙醚、二丙醚、二丁醚、四氫呋喃等醚類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二丙二醇二乙醚等二醇醚類；乙二醇醋酸酯、乙二醇單乙醚醋酸酯、二乙二醇單乙醚醋酸酯、二乙二醇單丁醚醋酸酯、丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)、二丙二醇單乙醚醋酸酯等二醇醚酯類等之中選擇。藉由使本發明的半導體奈米粒子複合體分散於該等有機分散介質中，當應用於後述分散於硬化膜與樹脂時，即可在維持半導體奈米粒子複合體分散性狀態下使用。

【0123】 特別係本發明的半導體奈米粒子複合體，有機分散介質係可選擇醇類、二醇醚類及二醇醚酯類等極性有機分散介質。藉由使本發明的半導體奈米粒子複合體分散於該等有機分散介質中，當應用於後述分散於硬化膜與樹脂時，即可在維持半導體奈米粒子複合體分散性狀態下使用。特別係在光阻領域中，稀釋溶劑一般係使用PGMEA及PGME，若半導體奈米粒子複合體能分散於PGMEA及PGME中，半導體奈米粒子複合體即可廣泛應用於光阻領域。

【0124】 本發明的半導體奈米粒子複合體係藉由上述構成，即可使半導體奈米粒子複合體依高質量分率分散於有機分散介質，結果可使半導體奈米粒子複合體分散液中的半導體奈米粒子質量分率達20質量%以上、甚至達30質量%以上、更達35質量%以上。

【0125】 再者，本發明中，本發明半導體奈米粒子複合體分散液的分散介質係可選擇單體。單體並無特別的限定，最好係能廣範圍選擇半導體奈米粒子應用對象的(甲基)丙烯酸單體。(甲基)丙烯酸單體係配合半導體奈米粒子複合體分散液的應用，可從例如：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苈酯、3,5,5-三甲基環己醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、2-乙基己二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、2-苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯($n \geq 2$)、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸-2-羥乙酯、2-羥基(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸二環戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異苈氧基乙酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、(甲基)丙烯酸二甲基金剛烷酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、 ω -羧基-聚己內酯($n \geq 2$)單丙烯酸酯、丙烯酸-2-羥基-3-

苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基-3-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜戊環烷-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸-(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲酯、*o*-苯基酚乙氧基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲胺酯、(甲基)丙烯酸二乙胺酯、酞酸-2-(甲基)丙烯醯氧乙酯、六氫酞酸-2-(甲基)丙烯醯氧乙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、磷酸-2-(甲基)丙烯醯氧乙酯、丙烯醯咪啉、二甲基丙烯醯胺、二甲胺基丙基丙烯醯胺、異丙基丙烯醯胺、二乙基丙烯醯胺、羥乙基丙烯醯胺、及N-丙烯醯氧基乙基六氫酞醯亞胺等(甲基)丙烯酸單體中選擇。該等係可單獨使用、亦可混合使用2種以上。特別係丙烯酸單體配合半導體奈米粒子複合體分散液的應用，較佳係從(甲基)丙烯酸月桂酯、及1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯中選擇1種、或2種以上的混合物。

【0126】 再者，本發明中，本發明半導體奈米粒子複合體分散液的分散介質係可選擇預聚物。預聚物並無特別的限定，可例如：丙烯酸樹脂預聚物、聚矽氧樹脂預聚物、及環氧樹脂預聚物。

【0127】

(半導體奈米粒子複合體組成物)

本發明中，本發明半導體奈米粒子複合體分散液的分散介質係選擇單體或預聚物，即可形成半導體奈米粒子複合體組成物。即，本發明的半導體奈米粒子複合體組成物，係由本發明半導體奈米粒子複合體分散於單體或預聚物中的半導體奈米粒子複合體組成物。單體或預聚物並無特別的限定，可舉例如：含乙烯性不飽和鍵的自由基聚合性化合物、矽氧烷化合物、環氧化合物、異氰酸酯化合物、及酚衍生物等。單體係可

例如：使用為上述分散介質的單體。又，預聚物係可舉例如使用為上述分散介質的預聚物。

【0128】 再者，本發明的半導體奈米粒子複合體組成物係可含有交聯劑。交聯劑係依照本發明半導體奈米粒子複合體組成物中的單體種類，可從：多官能基(甲基)丙烯酸酯、多官能基矽烷化合物、多官能基胺、多官能基羧酸、多官能基硫醇、多官能基醇、及多官能基異氰酸酯等中選擇。

【0129】 再者，本發明的半導體奈米粒子複合體組成物，係可更進一步含有例如：戊烷、己烷、環己烷、異己烷、庚烷、辛烷及石油醚等脂肪族烴類；醇類、酮類、酯類、二醇醚類、二醇醚酯類、苯、甲苯、二甲苯及礦油精等芳香族烴類；及二氯甲烷及氯仿等鹵素烷等不會影響硬化的各種有機溶劑。另外，上述有機溶劑不僅使用於半導體奈米粒子複合體組成物的稀釋，亦可使用為有機分散介質。即，亦可使本發明的半導體奈米粒子複合體分散於上述有機溶劑中，形成半導體奈米粒子複合體分散液。

【0130】 再者，本發明的半導體奈米粒子複合體組成物係依照半導體奈米粒子複合體組成物中的單體種類，亦可含有適當之例如：起始劑、散亂劑、觸媒、黏結劑、界面活性劑、密黏促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝聚劑、及分散劑等。

【0131】 再者，為提升本發明半導體奈米粒子複合體組成物、或後述本發明半導體奈米粒子複合體硬化膜的光學特性，半導體奈米粒子複合體組成物亦可含有散亂劑。散亂劑係氧化鈦、氧化鋅等金屬氧化

物，該等的粒徑較佳係100nm~500nm。就從散亂效果的觀點，散亂劑的粒徑更佳係200nm~400nm。藉由含有散亂劑，吸光度即可獲提升2倍左右。本發明半導體奈米粒子複合體組成物的散亂劑含有量，相對於組成物較佳係2質量%~30質量%，就從維持組成物圖案性的觀點，更佳係5質量%~20質量%。

【0132】 藉由本發明半導體奈米粒子複合體的構成，即可使本發明半導體奈米粒子複合體組成物中的半導體奈米粒子質量分率達30質量%以上。藉由將半導體奈米粒子複合體組成物中的半導體奈米粒子質量分率設為30質量%~95質量%，則即在後述硬化膜中，仍可使半導體奈米粒子複合體及半導體奈米粒子依高質量分率分散。

【0133】 將本發明的半導體奈米粒子複合體組成物形成10 μ m膜時，對來自上述膜法線方向的波長450nm光之吸光度較佳係1.0以上、更佳係1.3以上、特佳係1.5以上。藉此，因為可有效率地吸收背光源的光，所以可降低後述硬化膜的厚度，即可將適用的裝置小型化。

【0134】

(稀釋組成物)

稀釋組成物係由前述本發明的半導體奈米粒子複合體組成物，利用有機溶劑進行稀釋而成。

【0135】 稀釋半導體奈米粒子複合體組成物的有機溶劑，並無特別的限定，可例如：戊烷、己烷、環己烷、異己烷、庚烷、辛烷及石油醚等脂肪族烴類；醇類、酮類、酯類、二醇醚類、二醇醚酯類、苯、甲苯、二甲苯及礦油精等芳香族烴類；及二氯甲烷、氯仿等鹵化烷等等。

該等之中，就從對廣範圍樹脂的溶解性、以及塗膜時的被膜均勻性觀點，較佳係二醇醚類及二醇醚酯類。

【0136】

(半導體奈米粒子複合體硬化膜)

本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜，係指由含有本發明半導體奈米粒子複合體的膜，進行硬化者。本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜，係由前述半導體奈米粒子複合體組成物或稀釋組成物，硬化呈膜狀而獲得。

【0137】 本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜，係含有：本發明半導體奈米粒子複合體的半導體奈米粒子、配位於半導體奈米粒子表面上的配位體、以及高分子基質。換言之，本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜，係由本發明的半導體奈米粒子複合體分散於高分子基質中的硬化膜。

【0138】 高分子基質並無特別的限定，係可舉例如：(甲基)丙烯酸樹脂、聚矽氧樹脂、環氧樹脂、聚矽氧樹脂、順丁烯二酸樹脂、丁醛樹脂、聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等。另外，藉由使前述本發明的半導體奈米粒子複合體組成物硬化，亦可獲得本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜。本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜，亦可更進一步含有交聯劑。

【0139】 使膜硬化的方法並無特別的限定，利用例如：熱處理、紫外線處理等，構成膜的組成物所適用硬化方法，即可使膜硬化。

【0140】 本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜中，所含的半導體奈米粒子、與配位於半導體奈米粒子表面上的配位體，較佳係前述構成本發明半導體奈米粒子複合體。藉由本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜中，所含半導體奈米粒子複合體係如前述構成，即可使半導體奈米粒子複合體依更高質量分率分散於硬化膜中。半導體奈米粒子複合體硬化膜中的半導體奈米粒子質量分率較佳係30質量%以上、更佳係40質量%以上。但，若達70質量%以上，則構成膜的組成物減少，較難硬化形成膜。

【0141】 本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜，因為依高質量分率含有半導體奈米粒子複合體，故能提高半導體奈米粒子複合體硬化膜的吸光度。將本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜形成10 μ m厚度時，對來自半導體奈米粒子複合體硬化膜法線方向的波長450nm光，吸光度較佳係1.0以上、更佳係1.3以上、特佳係1.5以上。

【0142】 再者，本發明的半導體奈米粒子複合體硬化膜中，因為含有具高發光特性的半導體奈米粒子複合體，故可提供發光特性高的半導體奈米粒子複合體硬化膜。本發明半導體奈米粒子複合體硬化膜的螢光量子效率，較佳係70%以上、更佳係80%以上。

【0143】 本發明半導體奈米粒子複合體硬化膜的厚度，為使使用半導體奈米粒子複合體硬化膜的裝置小型化，較佳係50 μ m以下、更佳係20 μ m以下、特佳係10 μ m以下。

【0144】

(半導體奈米粒子複合體圖案化膜及顯示元件)

半導體奈米粒子複合體圖案化膜係藉由將前述半導體奈米粒子複合體組成物或稀釋組成物，施行圖案形成膜狀即可獲得。對半導體奈米粒子複合體組成物及稀釋組成物施行圖案形成的方法，並無特別的限定，可例如：旋塗、棒塗、噴墨、網版印刷、及光學微影術等。

【0145】 顯示元件係使用上述半導體奈米粒子複合體圖案化膜。例如：藉由將半導體奈米粒子複合體圖案化膜使用為波長轉換層，即可提供具有優異螢光量子效率的顯示元件。

【0146】 本說明書所記載的構成及/或方法係僅止於例示而已，因為可有多數種變形形態，故應理解該等的具體例或實施例並非限定的意思。本說明書所記載的特定順序或方法，係表示多數種處理方法中的一種。所以，說明及/或所記載的各種行為，係可依照說明及/或所記載的順序實施，抑或者可省略。同樣的，前述方法的順序亦可變更。

【0147】 本揭示的主題係涵蓋：本說明書所揭示各種方法、系統及構成、以及其他的特徵、機能、行為、及/或性質等所有新穎且非輕易思及的組合及二次性組合、以及該等的所有均等物。

[實施例]

【0148】 以下，利用實施例及比較例，針對本發明進行具體說明，惟，本發明並不僅侷限於該等。

【0149】

(配位體)

依如下述，製作實施例及比較例所使用的配位體單體。另外，以下，

「PEG」係指聚乙二醇鏈，「 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3$ 」所示構造。

<配位體單體之製作>

(巯丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯之調製方法)

在燒瓶中，將4.2g的3-巯丙酸(40mmol)、4.7g的二丙酮醇(40mmol)、5.4g的1-羥苯并三唑(40mmol)、100mL的二氯甲烷、以及7.7g的鹽酸-1-乙基-3-(3-二甲胺基丙基)羰二醯亞胺(40mmol)，於氮環境下混合。溶液在室溫中進行60分鐘反應後，將反應溶液移至分液漏斗中，依序使用飽和小蘇打水、水、飽和食鹽水施行洗淨。所獲得有機相經使用硫酸鎂乾燥後，再經過濾、蒸發而濃縮。該濃縮物利用以己烷及醋酸乙酯為展開溶劑的管柱色層分析儀施行精製，便獲得目標之配位體(巯丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯)。

【0150】

(硫代乙醇酸PEG酯(分子量470)之調製方法)

在燒瓶中，將3.7g的硫代乙醇酸(40mmol)、19.2g的甲氧基PEG-OH(分子量400、48mmol)、及0.2g的濃硫酸，於氮環境下施行混合。溶液在60℃一邊攪拌，一邊減壓至30mmHg以下，進行反應24小時。待反應溶液冷卻至室溫後，溶解於甲苯中，依序使用飽和小蘇打水、水、飽和食鹽水施行洗淨。所獲得有機相使用硫酸鎂施行乾燥後，過濾有機相，經蒸發濃縮，獲得目標配位體(硫代乙醇酸PEG酯、分子量470)。

【0151】

(硫代乙醇酸PEG酯(分子量760)之調製方法)

除將甲氧基PEG-OH(分子量400、48mmol)，改變為甲氧基PEG-OH(分子量690、48mmol)之外，其餘均依照與上述同樣地施行調製，獲得分子量760的硫代乙醇酸PEG酯。

【0152】

(3-巰丙酸PEG酯(分子量550)之調製方法)

在燒瓶中，將4.2g的3-巰丙酸(40mmol)、21.6g的甲氧基PEG-OH(分子量450、48mmol)、及0.2g的濃硫酸，於氮環境下施行混合。溶液在60℃一邊攪拌，一邊減壓至30mmHg以下，進行反應24小時。待反應溶液冷卻至室溫後，溶解於甲苯中，依序使用飽和小蘇打水、水、飽和食鹽水施行洗淨。所獲得有機相使用硫酸鎂施行乾燥後，過濾有機相，經蒸發濃縮，獲得目標配位體(3-巰丙酸PEG酯、分子量550)。

【0153】

(3-巰丙酸PEG酯(分子量640)之調製方法)

除將甲氧基PEG-OH(分子量450、48mmol)，變更為甲氧基PEG-OH(分子量550、48mmol)之外，其餘均依照與上述同樣地施行調製，獲得分子量760的3-巰丙酸PEG酯。

【0154】

(3-巰丙酸-2-[2-(2-乙醯氧基乙氧基)乙氧基]乙酯之調製方法)

在燒瓶中，將2.1g的3-巰丙酸(20mmol)、1.2g的醋酸(20mmol)、7.2g的三乙二醇(48mmol)、100mL的甲苯、及0.2g的濃硫酸，於氮環境下施行混合。在燒瓶中裝設Dean-Stark裝置，再將溶液在110℃一邊攪拌，進行反應24小時。待反應溶液冷卻至室溫後，依序使用飽和小蘇打

水、水、飽和食鹽水施行洗淨。所獲得有機相經使用硫酸鎂施行乾燥後，經過濾、蒸發濃縮。該濃縮物利用以己烷及醋酸乙酯為展開溶劑的管柱色層分析儀施行精製，獲得目標配位體(3-巰丙酸-2-[2-(2-乙醯氧基乙氧基)乙氧基]乙酯)。

【0155】

(6-巰基己烷酸PEG酯之調製方法)

在燒瓶中，將5.9g的6-巰基己烷酸(40mmol)、19.2g的甲氧基PEG-OH(分子量400、48mmol)、及0.2g的濃硫酸，於氮環境下施行混合。溶液在60℃一邊攪拌，一邊減壓至30mmHg以下，進行反應24小時。待反應溶液冷卻至室溫後，溶解於甲苯中，依序使用飽和小蘇打水、水、飽和食鹽水施行洗淨。所獲得有機相使用硫酸鎂施行乾燥後，過濾有機相，經蒸發濃縮，獲得目標配位體(6-巰基己烷酸PEG酯、分子量530)。

【0156】

(3-巰丙酸-2-[2-(2-乙醯丙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯之調製方法)

在燒瓶中，將2.1g的3-巰丙酸(20mmol)、2.3g的4-戊酮酸(20mmol)、6.0g的三乙二醇(40mmol)、5.4g的1-羥苯并三唑(40mmol)、100mL的二氯甲烷、以及7.7g的鹽酸-1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)羰二醯亞胺(40mmol)，於氮環境下施行混合。溶液在室溫中進行60分鐘反應後，將反應溶液移至分液漏斗中，依序使用飽和小蘇打水、水、飽和食鹽水施行洗淨。所獲得有機相使用硫酸鎂施行乾燥後，經過濾，利用蒸發施行濃縮。該濃縮物利用以己烷及醋酸乙酯為展開溶劑的管柱色層分

析儀施行精製，獲得目標配位體(3-巰丙酸-2-[2-(2-乙醯丙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯)。

【0157】

(3-巰丙酸-2-[2-[2-(2-己氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯之調製方法)

在燒瓶中，將4.2g的3-巰丙酸(40mmol)、13.4g的四乙二醇單己醚(48mmol)、100mL的甲苯、以及0.2g的濃硫酸，於氮環境下施行混合。將Dean-Stark裝置裝設於燒瓶，溶液在110℃一邊攪拌，進行反應24小時。待反應溶液冷卻至室溫後，依序使用飽和小蘇打水、水、飽和食鹽水施行洗淨。所獲得有機相使用硫酸鎂施行乾燥後，經過濾，利用蒸發施行濃縮。該濃縮物利用以己烷及醋酸乙酯為展開溶劑的管柱色層分析儀施行精製，獲得目標配位體(3-巰丙酸-2-[2-[2-(2-己氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯)。

【0158】

[實施例1]

依照以下方法，施行InP系半導體奈米粒子複合體的製作。

(核粒子之製作)

將醋酸銻(0.3mmol)與油酸鋅(0.6mmol)，添加於油酸(0.9mmol)、1-十二烷硫醇(0.1mmol)及十八碳烯(10mL)的混合物中，於真空下(<20Pa)依約120℃加熱，進行反應1小時。將已在真空下反應的混合物，於25℃、氮環境下，添加三(三甲矽烷基)膦(0.2mmol)後，加熱至約300℃，進行10分鐘反應。反應液冷卻至25℃，注入辛醯氯(1.1mmol)，依

約250℃加熱30分鐘後，冷卻至25℃，獲得InP系半導體奈米粒子的分散液。

【0159】

(殼形成用前驅物)

殼製作時，首先施行以下的前驅物調製。

(Zn前驅物溶液之調製)

將40mmol油酸鋅與75mL十八碳烯混合，施行真空化，依110℃加熱1小時，調製得[Zn]=0.4M的Zn前驅物。

(Se前驅物(硒化三辛膦)之調製)

將22mmol硒粉末與10mL三辛膦在氮中混合，攪拌直到完全溶解為止，獲得[Se]=2.2M的硒化三辛膦。

(S前驅物(三辛基硫化膦)之調製)

將22mmol硫粉末與10mL三辛膦在氮中混合，攪拌直到完全溶解為止，獲得[S]=2.2M的三辛基硫化膦。

【0160】 使用依如上述所獲得各前驅物，依如下述在上述InP系半導體奈米粒子(核)表面上施行殼形成。

(殼之形成)

將核之分散液加熱至200℃。在250℃下，添加於6.0mL的Zn前驅物溶液與2.0mL硒化三辛膦中，進行30分鐘反應，而在InP系半導體奈米粒子的表面上形成ZnSe殼。又，添加4.0mL的Zn前驅物溶液與1.8mL三辛基硫化膦，升溫至280℃進行1小時反應，形成ZnS殼。

所獲得半導體奈米粒子經利用STEM-EDS進行觀察，結果確認到有形成核/殼構造。

在已分散合成所獲得核/殼型構造半導體奈米粒子的溶液中，添加脫水丙酮，而使半導體奈米粒子凝聚。接著，施行離心分離(4000rpm、10分鐘)後，去除上澄液，使半導體奈米粒子再分散於己烷中。重複此步驟，獲得經精製的半導體奈米粒子。

【0161】

(組成分析)

半導體奈米粒子的元素分析係使用高頻感應耦合電漿放射光譜裝置(ICP)、以及X射線螢光分析裝置(XRF)實施。ICP測定時，將精製的半導體奈米粒子利用硝酸溶解並加熱後，稀釋於水中，使用ICP發光分析裝置(島津製作所製、ICPS-8100)，依檢量線法測定。XRF測定係將已使分散液含浸於濾紙中者放入樣品支撐架中，使用X射線螢光分析裝置(Rigaku製、ZSX100e)施行定量分析。半導體奈米粒子中的鹵素相對於In之莫耳比，如表1所記載。

【0162】

(半導體奈米粒子複合體之製作)

在燒瓶中，將所精製的半導體奈米粒子依質量比成為10質量%方式分散於1-十八碳烯中，而調製得半導體奈米粒子的1-十八碳烯分散液。所調製的半導體奈米粒子之1-十八碳烯分散液10.0g放入燒瓶中，添加巰基脂肪酸酯之硫代乙醇酸PEG酯(分子量470)3.6g、以及非極性配位體之十二烷硫醇0.4g，於氮環境下施行110℃、60分鐘攪拌，冷卻至25

℃，獲得半導體奈米粒子複合體。將含有上述半導體奈米粒子複合體的反應溶液移入離心沉澱管，依4000G施行20分鐘離心分離，而分離出透明的1-十八碳烯相與半導體奈米粒子複合體相。去除1-十八碳烯相，回收剩餘的半導體奈米粒子複合體相。

在所獲得半導體奈米粒子複合體相中添加丙酮5.0mL，而製得分散液。在所獲得分散液中添加50mL正己烷，依4000G施行20分鐘離心分離。經離心分離後，去除透明的上澄液，回收沉澱物。重複此操作數次，獲得精製的半導體奈米粒子複合體。

【0163】

<分析>

(配位體的分子量測定)

配位體的分子量測定係使用液相色層分析儀(LC-20：島津製作所)，利用GPC法施行。首先，使配位體溶解於THF(四氫呋喃)中，獲得析出液。將析出液注入於管柱(KF-801，KF-803，KF-805：Shodex)中，從所獲得的分子量分佈曲線計算出數量平均分子量。此時，標準物質係使用已知平均分子量的聚乙二醇(Polyethylene glycol READY__CAL SET Mp 102-40,000：ALDRICH)。

【0164】

(螢光量子效率測定)

半導體奈米粒子複合體的光學特性係使用螢光量子效率測定系統(大塚電子製、QE-2100)測定。使合成獲得的半導體奈米粒子複合體分散於分散介質中，以450nm單色光為激發光，施行照射獲得發光光譜。

從此處所獲得發光光譜中，扣除掉經再激發所發出螢光份的再激發螢光發光光譜，再從所獲得的再激發校正過發光光譜中計算出螢光量子效率(QY)與半值寬(FWHM)。分散介質係使用丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)。所獲得結果係如表2所記載。

【0165】

(^1H -NMR測定)

針對所精製的半導體奈米粒子複合體，使用核磁共振(NMR)裝置(日本電子股份有限公司製JNM-LA400)分析在半導體奈米粒子上配位的配位體。所有測定均係溶劑使用重氯仿，化學位移的內標準物質使用四甲矽烷，施行 ^1H -NMR測定。從實施例1所獲得半導體奈米粒子複合體，分別觀測到在0.8~1.6ppm附近有出現因十二烷硫醇之烷基產生的訊號、與再3.5~4.0ppm附近出現因聚乙二醇骨架產生的訊號。從該等訊號的面積比計算出各配位體的存在比。根據各配位體的存在比，計算出總配位體的平均SP值、與巰基脂肪酸酯相對於總配位體的比率。所獲得結果，如表1與表3所記載。

【0166】

(熱重量分析)

將所精製的半導體奈米粒子複合體利用示差熱重量分析(DTA-TG)加熱至550℃後，保持10分鐘，然後降溫。將分析後的殘留質量設為半導體奈米粒子的質量，從該值確認半導體奈米粒子複合體中的配位體與半導體奈米粒子之質量比(配位體/半導體奈米粒子)。所獲得結果係如表1與表3所記載。

【0167】

(分散性試驗)

參考上述質量比，在半導體奈米粒子複合體中依半導體奈米粒子濃度分別成為20.0質量%、30.0質量%、35.0質量%的方式添加有機分散介質，確認此時的分散狀態。將呈分散者記為「○」，並將有觀察到沉澱及渾濁者記為「×」，結果如表2及表4所記載。另外，分散介質係使用丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)。

【0168】

(過濾性試驗)

針對可調製為半導體奈米粒子濃度20.0質量%之半導體奈米粒子複合體PGMEA分散液的樣品，實施過濾性試驗。量取20質量%半導體奈米粒子複合體PGMEA溶液1mL於注射器中，使用開孔0.45 μ m的PTFE針筒過濾器(過濾器徑13mm)施行過濾。將可通過1片針筒過濾器者記為「○」，將途中便出現孔塞者記為「×」，結果如表2與表4所記載。

【0169】

(耐熱性試驗)

量取50mg半導體奈米粒子複合體於樣品管中，於大氣環境下，依180℃加熱60分鐘。樣品空冷至室溫，添加1mL氯仿，確認此時的分散狀態。將呈分散者記為「○」，將有觀察到沉澱與渾濁者記為「×」，結果如表2與表4所記載。

【0170】

(黏度測定)

使半導體奈米粒子複合體依半導體奈米粒子濃度成為30.0質量%的方式分散於丙烯酸異苧酯中，調製得分散液。其次，將所獲得分散液依25℃，利用TA Instruments製AR-2000流變儀測定黏度。測定係先依 0.1s^{-1} 施行預剪切1分鐘後，再使剪切速度從 0.1s^{-1} 變化至 1000s^{-1} 而實施。若 100s^{-1} 時的黏度在30cp以下之情況記為「◎」，超過30cp且60cp以下的情況記為「○」，超過60cp的情況記為「×」，結果如表2及表4所記載。另外，將無法調製30質量%半導體奈米粒子複合體丙烯酸異苧酯分散液的樣品記為「—」(連字符)。

【0171】

[實施例2]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，除巯基脂肪酸酯係改為使用3-巯丙酸PEG酯(分子量550)3.2g、脂肪族配位體係改為使用油酸0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0172】

[實施例3]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，除巯基脂肪酸酯係改為使用硫代乙醇酸PEG酯(分子量470)3.2g、脂肪族配位體係改為使用3-巯丙酸乙基己酯0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0173】

[實施例4]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，除巰基脂肪酸酯係改為使用3-巰丙酸PEG酯(分子量640)6.4g、脂肪族配位體係改為使用十二烷硫醇0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0174】

[實施例5]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，除巰基脂肪酸酯係改為使用硫代乙醇酸PEG酯(分子量470)2.8g、脂肪族配位體係改為使用十二烷硫醇1.2g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0175】

[實施例6]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，除巰基脂肪酸酯係改為使用硫代乙醇酸PEG酯(分子量470)2.4g、脂肪族配位體係改為使用十二烷硫醇1.6g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0176】

[實施例7]

在核粒子之分散液製作時使用0.45mmol的辛醯氯，且在半導體奈米粒子複合體製作時，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸PEG酯(分子量550)3.6g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.4g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0177】**[實施例8]**

在核粒子之分散液製作時使用2.5mmol的辛醯氯，且在半導體奈米粒子複合體製作時，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸PEG酯3.8g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.2g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0178】**[實施例9]**

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸-2-[2-[2-(2-己氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯3.6g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.4g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0179】**[實施例10]**

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸-2-[2-(2-乙醯丙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯3.8g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.2g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0180】**[實施例11]**

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯3.6g、脂肪族配位體係使用三辛磷0.4g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0181】

[實施例12]

在核粒子之分散液製作時使用0.45mmol的辛醯氯，且在半導體奈米粒子複合體製作時，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯3.2g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0182】

[實施例13]

在核粒子之分散液製作時使用2.5mmol的辛醯氯，且在半導體奈米粒子複合體製作時，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯3.2g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0183】

[實施例14]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯2.8g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇1.2g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0184】

[實施例15]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巯基脂肪酸酯係使用3-巯丙酸-2-[2-(2-乙醯氧基乙氧基)乙氧基]乙酯3.8g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.05g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0185】

[實施例16]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巯基脂肪酸酯係使用3-巯丙酸-3-甲氧基丁酯2.8g、脂肪族配位體係改為使用苯硫醇1.2g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0186】

[實施例17]

在殼形成反應中，經形成ZnSe殼後，在未添加Zn前驅物溶液與三辛基硫化磷情況下，冷卻至室溫。更，在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巯基脂肪酸酯係使用3-巯丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯3.2g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0187】

[比較例1]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巯基脂肪酸酯係使用硫代乙醇酸PEG酯(分子量760)9.6g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0188】

[比較例2]

在核粒子之分散液製作時使用4.5mmol的辛醯氯，在半導體奈米粒子複合體製作時，巰基脂肪酸酯係使用硫代乙醇酸PEG酯(分子量470)3.6g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.4g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0189】

[比較例3]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巰基脂肪酸酯係使用6-巰基己烷酸PEG酯3.2g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0190】

[比較例4]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巰基脂肪酸酯係使用硫代乙醇酸PEG酯(分子量470)2.0g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇2.0g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。另外，螢光量子產率測定時，溶劑係使用氯仿。

【0191】

[比較例5]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，未添加巰基脂肪酸酯，且脂肪族配位體係使用十二烷硫醇4.0g，在氮環境下，依110℃施行60分鐘攪拌，冷卻至25℃，獲得半導體奈米粒子複合體。將含有上述半導體奈米粒子複合體的反應溶液移入離心沉澱管，添加丙酮100mL，依

4000G施行20分鐘離心分離，分離為透明的上澄液、與半導體奈米粒子複合體相。去除上澄液，回收殘餘的半導體奈米粒子複合體相。在所獲得半導體奈米粒子複合體相中添加正己烷5.0mL，製得分散液。在所獲得分散液中添加50mL丙酮，依4000G施行20分鐘離心分離。經離心分離後，去除透明的上澄液，回收沉澱物。重複此項作數次。除此之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。另外，螢光量子產率測定時的溶劑係使用正己烷。

【0192】

[比較例6]

在核粒子之分散液製作時使用0.2mmol的辛醯氯，在半導體奈米粒子複合體製作時，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯3.2g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0193】

[比較例7]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巰基脂肪酸酯係使用3-巰丙酸乙基己酯3.2g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.8g，於氮環境下，依110℃攪拌60分鐘，然後冷卻至25℃，獲得半導體奈米粒子複合體。將含有上述半導體奈米粒子複合體的反應溶液移入離心沉澱管，添加丙酮100mL，依4000G施行20分鐘離心分離，分離為透明的上澄液、與半導體奈米粒子複合體相。去除上澄液，回收殘餘的半導體奈米粒子複合體相。在所獲得半導體奈米粒子複合體相中添加正己烷5.0mL，製得分

散液。在所獲得分散液中添加50mL丙酮，依4000G施行20分鐘離心分離。經離心分離後，去除透明的上澄液，回收沉澱物。重複此項作數次。除此之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。另外，螢光量子產率測定時的溶劑係使用氯仿。

【0194】

[比較例8]

在製作半導體奈米粒子複合體的步驟中，巯基脂肪酸酯係使用3-巯丙酸-2-羥乙酯3.2g、脂肪族配位體係使用三辛膦0.8g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。該半導體奈米粒子複合體對氯仿與PGMEA呈不會分散，無法實施螢光量子產率測定。

【0195】

[比較例9]

在核粒子之分散液製作時使用4.5mmol的辛醯氯，在半導體奈米粒子複合體製作時，巯基脂肪酸酯係使用3-巯丙酸-3-甲氧基丁酯3.6g、脂肪族配位體係使用十二烷硫醇0.4g之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0196】

[比較例10]

在核粒子之分散液製作時，沒有添加辛醯氯之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

【0197】

[比較例11]

在核粒子之分散液製作時，取代醋酸鉬，改為添加氯化鉬0.3mmol，且沒有添加辛醯氯之外，其餘均依照與實施例1同樣的方法獲得半導體奈米粒子複合體。

在核粒子之分散液製作時所添加的氯化鉬，在合成中會生成副產物氯化氫。所以，針對最終所獲得的半導體奈米粒子中，相較於鹵素前驅物係在核粒子分散液製作時有添加鹵素前驅物的情況下，得知半導體奈米粒子中的鹵素含有量較少。

【0198】 另外，表1~表4所示代號之意義係如下述：

MPAE: 巰基脂肪酸酯

QD: 半導體奈米粒子

DDT: 十二烷硫醇

TOP: 三辛膦

EHMP: 3-巰丙酸乙基己酯

PGMEA: 丙二醇單甲醚醋酸酯

【0199】

[表1]

	半導體奈米粒子		半導體奈米粒子複合體							
			配位體種類		配位體 分子量	SP值			MPAE/ 總配位體 [mol比]	配位體/半導體奈米粒子 [質量比]
	半導體構造	鹵素/In [mol比]	MPAE	脂肪族配位體 or 其他配位體	MPAE	MPAE	脂肪族配位體 or 其他配位體	總配位 體平均		
實施例1	InP/ZnSe/ZnS	3.70	硫代乙醇酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59
實施例2	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巰丙酸PEG酯	油酸	550	9.49	8.58	9.31	0.67	0.64
實施例3	InP/ZnSe/ZnS	3.90	硫代乙醇酸PEG酯	EHMP	470	9.60	8.92	9.47	0.65	0.61
實施例4	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巰丙酸PEG酯	DDT	640	9.46	8.31	9.34	0.72	0.82
實施例5	InP/ZnSe/ZnS	3.80	硫代乙醇酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.28	0.56	0.54
實施例6	InP/ZnSe/ZnS	3.90	硫代乙醇酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.15	0.44	0.47
實施例7	InP/ZnSe/ZnS	0.90	3-巰丙酸PEG酯	DDT	550	9.49	8.31	9.40	0.82	0.69
實施例8	InP/ZnSe/ZnS	14.00	3-巰丙酸PEG酯	DDT	550	9.49	8.31	9.45	0.91	0.72
實施例9	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巰丙酸-2-[2-(2-(2-己氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯	DDT	367	9.22	8.31	9.13	0.83	0.51
實施例10	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巰丙酸2-[2-(2-乙醯丙氧基乙氧基)乙氧基]乙基	辛烷酸	336	10.12	9.71	10.10	0.89	0.43
實施例11	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巰丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯	TOP	204	9.61	7.61	9.41	0.94	0.28
實施例12	InP/ZnSe/ZnS	0.90	3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯酯	DDT	192	9.53	8.31	9.28	0.81	0.27
實施例13	InP/ZnSe/ZnS	14.00	3-巰丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯	DDT	204	9.61	8.31	9.35	0.80	0.28
實施例14	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯	DDT	192	9.53	8.31	9.16	0.71	0.32
實施例15	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巰丙酸-2-[2-(2-乙醯氧基乙氧基)乙氧基]乙酯	DDT	280	10.18	8.31	10.08	0.93	0.35
實施例16	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯	苯硫醇	192	9.53	10.14	9.69	0.61	0.22
實施例17	InP/ZnSe	3.90	3-巰丙酸-1,1-二甲基-3-氧基丁酯	DDT	204	9.61	8.31	9.35	0.80	0.28

【0200】 [表2]

	光學特性		分散性試驗			過濾性	耐熱試驗後 再分散性	分散液之 黏度評價
	螢光量子效率 (%)	半值寬 (nm)	PGMEA					
			20質量%	30質量%	35質量%			
實施例1	91	34	○	○	○	○	○	○
實施例2	87	33	○	○	○	○	○	○
實施例3	88	33	○	○	○	○	○	○
實施例4	90	33	○	○	×	○	○	○
實施例5	84	33	○	○	○	○	○	○
實施例6	81	34	○	○	○	○	○	○
實施例7	86	34	○	○	○	○	○	○
實施例8	89	36	○	○	○	○	○	○
實施例9	86	33	○	○	○	○	○	○
實施例10	85	33	○	○	○	○	○	○
實施例11	90	33	○	○	○	○	×	◎
實施例12	85	34	○	○	○	○	×	◎
實施例13	91	35	○	○	○	○	×	◎
實施例14	86	33	○	○	○	○	×	◎
實施例15	88	33	○	○	○	○	×	◎
實施例16	85	33	○	○	×	○	×	◎
實施例17	83	33	○	○	○	○	×	◎

【0201】 [表3]

	半導體奈米粒子		半導體奈米粒子複合體							
			配位體種類		配位體 分子量	SP值			MPAE/總配位體 [mol比]	配位體/半導體奈米粒子 [質量比]
	半導體構造	鹵素/In [mol比]	MPAE	脂肪族配位體 or 其他配位體	MPAE	MPAE	脂肪族配位體 or 其他配位體	總配位 體平均		
比較例1	InP/ZnSe/ZnS	3.90	硫代乙醇酸 PEG 酯	DDT	760	9.55	8.31	9.46	0.76	1.27
比較例2	InP/ZnSe/ZnS	15.50	硫代乙醇酸 PEG 酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.54
比較例3	InP/ZnSe/ZnS	3.80	6-巰基己烷酸 PEG 酯	DDT	530	9.13	8.31	9.05	0.77	0.59
比較例4	InP/ZnSe/ZnS	3.90	硫代乙醇酸 PEG 酯	DDT	470	9.60	8.31	8.96	0.30	0.45
比較例5	InP/ZnSe/ZnS	3.70	無	DDT	—	0.00	8.31	8.31	—	0.25
比較例6	InP/ZnSe/ZnS	0.60	3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯	DDT	192	9.53	8.31	9.28	0.81	0.27
比較例7	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巰丙酸-2-乙基己酯	DDT	218	8.92	8.31	8.80	0.79	0.27
比較例8	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巰丙酸-2-羥乙酯	TOP	150	12.19	7.61	11.27	0.91	0.25
比較例9	InP/ZnSe/ZnS	15.30	3-巰丙酸-3-甲氧基丁酯	DDT	192	9.53	8.31	9.41	0.90	0.32
比較例10	InP/ZnSe/ZnS	0.00	硫代乙醇酸 PEG 酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59
比較例11	InP/ZnSe/ZnS	0.10	硫代乙醇酸 PEG 酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59

【0202】

[表4]

	光學特性		分散性試驗			過濾性	耐熱試驗後 再分散性	分散液之 黏度評價
	螢光量子效率 (%)	半值寬 (nm)	PGMEA					
			20質量%	30質量%	35質量%			
比較例1	85	33	○	×	×	○	○	×
比較例2	65	50	○	○	○	×	○	×
比較例3	75	33	○	×	×	○	○	×
比較例4	74	33	×	×	×	—	○	—
比較例5	77	34	×	×	×	—	○	—
比較例6	72	39	○	○	○	×	×	×
比較例7	90	33	×	×	×	—	×	—
比較例8	—	—	×	×	×	—	—	—
比較例9	63	51	○	○	○	×	○	×
比較例10	52	55	○	○	○	×	×	×
比較例11	64	52	○	○	○	×	×	×

【0203】 由上述結果得知，實施例1~17，半導體奈米粒子複合體係具有較高的螢光量子效率(QY)，且對具極性分散介質的分散性優異，可依高質量分率分散。

另一方面，沒有使用巰基脂肪酸酯的比較例5、巰基脂肪酸酯的分子量過大的比較例1、巰基脂肪酸酯SP值過低的比較例3及比較例7、配位體全體平均SP過低的比較例4、以及配位體全體平均SP過高的比較例8，均係對具極性分散介質的分散性差，較難依高質量分率分散。又，比較例2、比較例6、比較例9、比較例10及比較例11，因為半導體奈米粒子的鹵素/In逾越本發明所規定範圍外，所以螢光量子效率低、且過濾性亦低。

【0204】 再者，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量在300以上且700以下範圍內的實施例1~10之耐熱性優異，本發明中，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯係使用分子量300以上且700以下的半導體奈米粒子複合體，得知適用於特別重視耐熱性的用途。另外，實施例1~10，分散於分散介質時的分散液黏度，雖較高於使用分子量未滿300之一般式(1)

所示巰基脂肪酸酯的實施例11~17，但特別係針對要求分散介質低黏度化用途以外的用途，仍可使用。

【0205】 再者，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的分子量在300以下範圍的實施例11~17，使分散於分散介質時的分散液黏度低。由此得知，本發明中，如實施例11~17，一般式(1)所示巰基脂肪酸酯係使用分子量未滿300的半導體奈米粒子複合體，雖未如使用分子量300以上且700以下之一般式(1)所示巰基脂肪酸酯的實施例1~10般具有耐熱性，但頗適用於相較耐熱性之下，更重視分散液低黏度化的用途。

【符號說明】

【0206】

1,101:藍色LED

3,103:液晶

7,8:QD圖案

9:擴散層

11:核

12:殼

102:QD薄膜

104:彩色濾光片(R)

105:彩色濾光片(G)

106:彩色濾光片(B)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種半導體奈米粒子複合體，係在半導體奈米粒子的表面上，配位著配位體的半導體奈米粒子複合體；其特徵在於：

上述半導體奈米粒子係具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子；

上述半導體奈米粒子係更進一步含有鹵素，且在上述半導體奈米粒子中，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比係0.80~15.00；

上述配位體係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示巯基脂肪酸酯之1種以上；

上述巯基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巯基脂肪酸酯的分子量係未滿300；

上述配位體全體的平均SP值係9.10~11.00；且

上述配位體與上述半導體奈米粒子的質量比(配位體/半導體奈米粒子)係0.40以下。

【請求項2】 如請求項1之半導體奈米粒子複合體，其中，上述一般式(1)所示巯基脂肪酸酯在上述配位體全體中所佔的含有率係40mol%以上。

【請求項3】 如請求項1之半導體奈米粒子複合體，其中，上述殼至少1者係由ZnSe形成。

【請求項4】 如請求項1之半導體奈米粒子複合體，其中，上述殼係

2層以上，且上述殼的最外層係由ZnS形成。

【請求項5】 如請求項1之半導體奈米粒子複合體，其中，上述一般式(1)中的 R_2 係含有從寡聚乙二醇基、聚乙二醇基及烷氧基所構成群組中選擇之任一者。

【請求項6】 如請求項1之半導體奈米粒子複合體，其中，上述一般式(1)中 R_2 之未鍵結於-COO-側的末端基，係從烷基、烯基及炔基所構成群組中選擇之任一者。

【請求項7】 如請求項1之半導體奈米粒子複合體，其中，上述配位體係更進一步含有脂肪族配位體。

【請求項8】 一種半導體奈米粒子複合體分散液，係由請求項1至7中任一項之半導體奈米粒子複合體，分散於極性有機分散介質中。

【請求項9】 一種半導體奈米粒子複合體組成物，係由請求項1至7中任一項之半導體奈米粒子複合體，分散於單體或預聚物中。

【請求項10】 一種半導體奈米粒子複合體硬化膜，係由請求項1至7中任一項之半導體奈米粒子複合體，分散於高分子基質中。

【請求項11】 一種半導體奈米粒子複合體，係藉由使具有：含In與P之核、與1層以上之殼的核/殼型半導體奈米粒子，且更進一步含有鹵素，依原子換算，鹵素相對於In的莫耳比為0.80~15.00的半導體奈米粒子，接觸於一端側具有鍵結於半導體奈米粒子之鍵結基的表面修飾用化合物而獲得；

上述表面修飾用化合物係含有下述一般式(1)：



(一般式(1)中， R_1 係表示碳數1~3之伸烷基； R_2 係表示親水基)所示
巰基脂肪酸酯之1種以上；

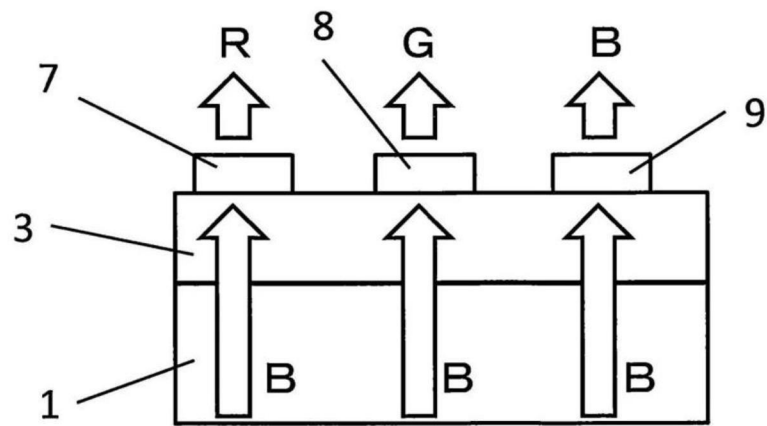
上述巰基脂肪酸酯的SP值係9.20以上，上述巰基脂肪酸酯的分子量
係未滿300；

上述表面修飾用化合物全體的平均SP值係9.10~11.00；且

上述表面修飾用化合物與上述半導體奈米粒子的質量比(表面修飾
用化合物/半導體奈米粒子)係0.40以下。

【發明圖式】

【圖1】



【圖2】

