



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201313877 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101120201

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C09K11/56 (2006.01)**
B82Y30/00 (2011.01)

C09K11/62 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/07 新加坡
2011/10/19 新加坡

201104127-4
201107674-2

(71)申請人：拜耳（東南亞）私人有限公司（新加坡）BAYER (SOUTH EAST ASIA) PTE LTD
(SG)
新加坡

(72)發明人：霍海塞爾 維爾納 HOHEISEL, WERNER (DE)；田蘇珊 TIAN, SUSAN (CN)；田史哲 TIAN, SHIZHE (CN)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 41 頁

(54)名稱

以週期分類第 I B、I I B、I I I A、V I A 族元素為基礎之強螢光半導體核-殼奈米粒子的合成

SYNTHESIS OF HIGHLY FLUORESCING SEMICONDUCTING CORE-SHELL NANOPARTICLES BASED ON IB, IIB, IIIA, VIA ELEMENTS OF THE PERIODIC CLASSIFICATION

(57)摘要

本發明係關於一種用於製備半導體核-殼奈米粒子的方法，該半導體核-殼奈米粒子含有週期分類第 IB、IIB、IIIA、IVA、VA 或 VIA 族之元素，其中該核奈米粒子的組成物是選自 IB-VIA、IIB-VIA、IIIA-VIA、IB-IIIA-VIA 或 IB-IIB-IVA-VIA、IIB-IIIA-VIA 或 IIB-IVA-VA 或其混合物，且至少一殼含有 IIB 及 VIA 族之元素，其中如果該核組成物是 IIB-VIA，該殼含有至少一種選自 IB、IIIA、IVA 或 VA 族的其他元素，該方法包括下列步驟：i.)在溫度仍然低於發生核化的閾值下，將含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物之核反應混合物溶解在配體及溶劑混合物中，j.)將核反應混合物加熱至高於核化閾值溫度且隨後保持在該反應溫度進行核化，k.)任選地將經加熱的反應混合物保持在非常合適於核生長之溫度但是低於核化溫度，l.)將另外製備之含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物並在仍然低於發生核化的閾值溫度下將經加熱的殼反應混合物添加至步驟 b)或 c)之反應混合物中進行核奈米粒子之殼塗覆，m.)加熱步驟 d)之反應混合物並保持在殼生長溫度，n.)任選地對於 ZnS 殼製備，將另外製備的含有 ZnS 殼物質並在仍然低於發生核化的閾值溫度下加熱的殼反應混合物添加至步驟 d)或 e)之反應混合物中進行奈米粒子之殼塗覆，o.)加熱步驟 f)之反應混合物並保持在殼生長溫度，p.)然後冷卻反應混合物以防止進一步粒子生長。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201313877 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101120201

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 06 日

(51)Int. Cl. : **C09K11/56 (2006.01)**
B82Y30/00 (2011.01)

C09K11/62 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/07 新加坡
2011/10/19 新加坡

201104127-4
201107674-2

(71)申請人：拜耳（東南亞）私人有限公司（新加坡）BAYER (SOUTH EAST ASIA) PTE LTD
(SG)
新加坡

(72)發明人：霍海塞爾 維爾納 HOHEISEL, WERNER (DE)；田蘇珊 TIAN, SUSAN (CN)；田史哲 TIAN, SHIZHE (CN)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：4 共 41 頁

(54)名稱

以週期分類第 I B、I I B、I I I A、V I A 族元素為基礎之強螢光半導體核-殼奈米粒子的合成

SYNTHESIS OF HIGHLY FLUORESCING SEMICONDUCTING CORE-SHELL NANOPARTICLES BASED ON IB, IIB, IIIA, VIA ELEMENTS OF THE PERIODIC CLASSIFICATION

(57)摘要

本發明係關於一種用於製備半導體核-殼奈米粒子的方法，該半導體核-殼奈米粒子含有週期分類第 IB、IIB、IIIA、IVA、VA 或 VIA 族之元素，其中該核奈米粒子的組成物是選自 IB-VIA、IIB-VIA、IIIA-VIA、IB-IIIA-VIA 或 IB-IIB-IVA-VIA、IIB-IIIA-VIA 或 IIB-IVA-VA 或其混合物，且至少一殼含有 IIB 及 VIA 族之元素，其中如果該核組成物是 IIB-VIA，該殼含有至少一種選自 IB、IIIA、IVA 或 VA 族的其他元素，該方法包括下列步驟：i.)在溫度仍然低於發生核化的閾值下，將含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物之核反應混合物溶解在配體及溶劑混合物中，j.)將核反應混合物加熱至高於核化閾值溫度且隨後保持在該反應溫度進行核化，k.)任選地將經加熱的反應混合物保持在非常合適於核生長之溫度但是低於核化溫度，l.)將另外製備之含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物並在仍然低於發生核化的閾值溫度下將經加熱的殼反應混合物添加至步驟 b)或 c)之反應混合物中進行核奈米粒子之殼塗覆，m.)加熱步驟 d)之反應混合物並保持在殼生長溫度，n.)任選地對於 ZnS 殼製備，將另外製備的含有 ZnS 殼物質並在仍然低於發生核化的閾值溫度下加熱的殼反應混合物添加至步驟 d)或 e)之反應混合物中進行奈米粒子之殼塗覆，o.)加熱步驟 f)之反應混合物並保持在殼生長溫度，p.)然後冷卻反應混合物以防止進一步粒子生長。

j.)將核反應混合物加熱至高於核化閾值溫度且隨後保持在該反應溫度進行核化，

k.)任選地將經加熱的反應混合物保持在非常合適於核生長之溫度但是低於核化溫度，

l.)將另外製備之含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物並在仍然低於發生核化的閾值溫度下將經加熱的殼反應混合物添加至步驟 b)或 c)之反應混合物中進行核奈米粒子之殼塗覆，

m.)加熱步驟 d)之反應混合物並保持在殼生長溫度，

n.)任選地對於 ZnS 殼製備，將另外製備的含有 ZnS 殼物質並在仍然低於發生核化的閾值溫度下加熱的殼反應混合物添加至步驟 d)或 e)之反應混合物中進行奈米粒子之殼塗覆，

o.)加熱步驟 f)之反應混合物並保持在殼生長溫度，

p.)然後冷卻反應混合物以防止進一步粒子生長。

三、英文發明摘要：

A method for the preparation of semiconducting core-shell nanoparticles comprising elements of the groups IB, IIB, IIIA, IVA, VA or VIA of the periodic classification wherein the composition of the core nanoparticle is selected from the group consisting of IB-VIA, IIB-VIA, IIIA-VIA, IB-IIIA-VIA or IB-IIB-IVA-VIA, IIB-IIIA-VIA or IIB-IVA-VA or mixtures thereof, and at least one shell comprises elements of the groups IIB and VIA, wherein in case the core composition is IIB-VIA the shell comprises at least a further element selected from the groups IB, IIIA, IVA or VA, said method comprising the following steps:

a.) Core reaction mixture comprising at least one cation metal precursors and an anion precursor is dissolved in a ligand and solvent mixture at a temperature that is still beneath the threshold at which nucleation takes place,

b.) Core reaction mixture is heated above nucleation threshold temperature and then kept at the reaction temperature for core nucleation,

c.) Optionally the heated reaction mixture is kept at a temperature well suited for core growth but lower than the nucleation temperature,

d.) Shell reaction mixture prepared separately comprising at least one cation metal precursors and an anion precursor and heated at a temperature that is still beneath the threshold at which nucleation takes place is added to the reaction mixture of step b) or c) for shell coating of the core nanoparticles,

e.) reaction mixture of step d) is heated and hold to a shell growth temperature,

f.) optionally for ZnS shell preparation shell reaction mixture comprising ZnS shell material is prepared separately and heated at a temperature that is still beneath the threshold at which nucleation takes place is added to the reaction mixture of step d) or e) for shell coating of the nanoparticles,

g.) reaction mixture of step f) is heated and hold to a shell growth temperature,

h.) reaction mixture is then cooled down to prevent further particle growth.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於以週期分類第 IB、IIB、IIIA、VIA 族元素為基礎之強螢光半導體核-殼奈米粒子的製備。

【先前技術】

螢光半導體奈米粒子(也稱為量子點(quantum dots))正得到越來越多的商業價值。其可以作為有效的螢光劑使用其視為比有機染料更安定。

取決於商業用途，不同的化學組成物及粒子大小容許靈活調整螢光半導體奈米粒子。例如取決於化學組成物，可以涵蓋整個可見光範圍包括很難與有機物質反應的一部份 UV 及近 IR。而且，由於量子侷限效應，粒子大小的變化對於吸收及放射波長有很強烈的效應其可以用於大幅度調整發光顏色(數百奈米)至波長低於對應的晶體總能隙(bulk band gap)者。

但是，迄今最佳表現的物質仍然含有有毒的元素例如鎘、鉛或汞其強烈阻礙廣泛的商業用途。全世界都在研發替代的物質，當是迄今還沒有物質可顯現足夠的性能且可經濟地生產。因此需求具有非常好的性能及低毒性的替代物質。

US 7833506 B2 揭露一種通用的工藝技術，在連續方式下用微反應器技術合成半導體奈米粒子。使用這種技術，可以經濟地進行大規模的奈米粒子生產而促使以量子點為基礎的應用例如 O(Q)LEDs、白色或特殊顏色的 LEDs 用於顯示及照明、太陽能電池、防偽、光轉化器、用於生物分子的標籤等。為了實現具有高螢光量子產量之量子點，其必須用先進的設計生產，包括對組成物、殼的數量、其厚度及配體結構有某些要求之核-殼結構以確保適當的表面鈍化。

根據先前的揭露，具有不含鎘、鉛或汞的組成物之量子點，在材料與生命科學應用的廣泛領域中之商業用途有強烈的需求。

已發現三元或四元系統例如 IB-IIIA-VIA (IB = Cu, Ag; IIIA = In, Ga, Al; VIA = S, Se, Te) 是可行的候選者其中 CuInS_2 因為其有效螢光之可調性而在最近獲得最多的注意[US 2011-0039104 A1]。因為量子點之高螢光量子產量需要最少數量的晶格、點及表面缺陷之非常好的結晶性，三元系統之生產比二元系統有更多的挑戰性。這是因為供體-受體缺陷例如陽離子之空缺或反位缺陷因為偏離理想的化學計量而通常更可能，其可造成螢光淬滅。此是熟知且尤其真實於 CuInS_2 。已知加入鋅作為額外的陽離子以安定 CuInS_2 -晶格並造成增加螢光量子產量(H. Nakamura et al., Chem. Mater. 18 (2006) pp.

3330)。同時摻混鋅至 CuInS_2 晶格，因而形成四元晶格，由於藉由加入寬廣能隙半導體材料 ZnS 而擴大能隙，提供進一步轉移放射波長至藍光之機會。如果成份之結晶結構彼此吻合，簡化均勻合金奈米晶體之形成。 ZnS 通常存在為立方形或六角形，其可藉由用 Cu^+ 及 In^{3+} 統計地替換 ZnS 之 Zn^{2+} 位置並保持原先 ZnS 結晶對稱性而獲得。另外， ZnS 與 CuInS_2 之間的晶格常數之差異非常小(約 2.2%)，使得可能且容易分別合成均勻合金的奈米粒子 $\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 或 $(\text{CuInS}_2)_x(\text{ZnS})_{1-x}$ (D. Pan et al.; Chem. Commun. (2009), pp. 4221)。

另外， ZnS 具有合適寬大的能隙材料用於無機殼，其幾乎是全部種類的量子點獲得高螢光量子產量所需。此也真實於 CuInS_2 奈米粒子且 ZnS 之價的位置與傳導帶(conduction band)提供電荷載體波函數之有效侷限其典型是第 1 型半導體異質連接。據此， ZnS 有效地鈍化表面陷阱，主要是防止洩漏產生的電荷載體且因而其非放射再結合。因而增加量子產量(例如 R. Xie et al., J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) pp. 5691; K. Kuo et al., Thin Solid Films 517 (2008) pp. 1257)。

但是，再這些先前技藝中揭露的全部奈米粒子只是中度發光。已知三元或甚至四元奈米粒子之合成是依賴於前驅材料，在某些方法參數窗口中，其具有類似的反

應性以確保形成所要的奈米粒子之化學計量(US 2011-0039104 A1)。

可包含其他協調的配體以控制粒子形成、限制生長歷程及確保粒子之穩定分散。對於三元奈米粒子例如 CuInS_2 或甚至四元硫化物奈米粒子長鏈烷醇類例如十二烷硫醇是利其同時也作為粒子之硫來源(US 2011-0039104 A1)。陽離子型長鏈(不飽和)的表面活性劑例如油胺也是潛在的配體其經常同時存在於反應溶液中。

需要有方便的方法用於製備以週期分類第 IB、IIB、IIIA、VIA 族元素為基礎之強螢光半導體奈米粒子。

【發明內容】

本發明用於製備奈米粒子之方法包括下列步驟：

1.)在溫度仍然低於發生核化的閾值下，將用於核及殼之前驅物分別溶解在配體或表面活性劑及溶劑混合物中，通常是從室溫至 190°C ，較宜從 90°C 至 180°C ，因而製備核反應混合物及殼反應混合物。名詞配體及表面活性劑同義地在下面使用。

在使用三元核之情形中，在核反應混合物中的金屬前驅物之分子比例通常是接近根據塊體材料之化學計量比例且較宜在 ≤ 2 之因子變化，最宜在 ≤ 1.1 之因子。

此表示例如在 CuInS_2 之情形中，Cu-及 In-前驅物之分子比例範圍較宜從(1 - 2):(1 - 2)，最宜是(1 - 1.1):(1 - 1.1)。陰離子前驅物之莫耳含量較宜大於金屬鹽之莫耳含量。如果陰離子前驅物也是配體，通常使用從(100-1.5):1 的陰離子:陽離子之莫耳比例，較宜從(50-2):1，最宜從(12-3):1。較宜核溶液混合物含有陽離子鹽(也就是銅、銻、銀及鎘)之總量是濃度從 0.0005M 至 1M，較宜從 0.001M 至 0.5M，且更宜從 0.005M 至 0.1M 於至少一種溶劑中。

3.)將核反應混合物加熱至高於核化閾值溫度，通常是從 100°C 至 350°C ，較宜從 190°C 至 300°C ，最宜從 210°C 至 20°C ，且隨後保持在該反應溫度進行核化。加熱步驟較宜在加熱速率 $>1\text{K/s}$ 進行，較宜加熱速率 $>10\text{K/s}$ 且最宜加熱速率 $>100\text{K/s}$ ，其中較佳的步驟是將反應混合物用幫浦通過微型加熱交換機，用最高可能的加熱速率加熱混合物。將溫度保持一段時間較宜是在 10 分鐘及 10 小時之間，更宜在 10 分鐘及 1 小時之間。較宜將經加熱的反應混合物流入有微型加熱交換機的駐留微反應器內以調整並保持上述給定的溫度。

4.)任選地且為了較大的粒子或為了較佳的粒子品質，將經加熱的反應混合物保持在非常合適於核生長之溫度但是低於核化溫度，其中可以進行核反應混合物之第二次注射。溫度範圍是從 150°C 至 270°C ，較宜從 180

°C 至 250°C 且最宜從 200°C 至 240°C 且可藉由加熱油調整。將溫度保持一段時間較宜是在 10 分鐘及 10 小時之間，更宜在 10 分鐘及 1 小時之間。較宜將經加熱的反應混合物流入有微型熱交換機的駐留微反應器內以調整並保持上述給定的溫度。

5.) 將含有殼物質的前驅物之殼反應混合物添加至用於分別在步驟 3.) 及 4.) 製備的核奈米粒子的殼塗覆之反應混合物中。或者是將含有核物質的反應溶液冷卻並加入含有殼物質的前驅物之其他反應混合物且在低於 150°C 之溫度混合，較宜低於 100°C。然後將含有核及殼物質的前驅物之反應混合物再度加熱。步驟 5 較宜在微混合器中進行。

6.) 加熱反應混合物並保持殼生長溫度從 150°C 至 260°C，較宜從 180°C 至 250°C 且最宜從 200°C 至 230°C 通常經一段時間較宜是在 5 分鐘及 10 小時之間，更宜在 10 分鐘及 3 小時之間且最宜在 15 分鐘及 90 分鐘之間。反應溫度可以藉由調整加熱油之溫度而調整。在一個較佳的具體實施例中，使用有熱交換機的駐留反應器在上述給定條件下生長殼物質。最宜將反應混合物流經連接至微型熱交換機的駐留微反應器並在上述給定條件下生長殼物質。任選地該駐留微反應器系統可以分割成一個微反應器及一個連接的傳統管系統其直徑不限制低於約 2 毫米。

較宜步驟 6.) 之外殼顯現厚度從 0.3 至 4 奈米幾乎純的殼物質，也就是較宜在外殼有百分比從 80% 至 100% 的殼物質。較宜重複步驟 5.) 及 6.) 以得到在較佳提到的厚度與組成物之外殼。

7.) 然後冷卻反應混合物以防止進一步粒子生長，較宜藉由流入第二個微型熱交換機或毛細管以冷卻反應溶液。

8.) 通常隨後藉由加入抗-溶劑將奈米粒子分離並乾燥。

本發明奈米粒子之核是含有下面元素族的奈米粒子：

- IB 例如 Cu、Ag 或其組合，
- IIB 特別是 Zn，
- IIIA 例如 Al、Ga、In 或其組合，
還提到作為金屬前驅物及
- VIA 例如 O、S、Se、Te 或其組合，還提到作為陰離子前驅物，

其中奈米粒子之組成物是選自 I-III-VI 或 I-II-IV-VI、II-III-VI 或 II-IV-V 或其混合物。

I-III-VI 族半導體在本發明中是 CuInS_2 、 AgInS_2 、 CuInSe_2 、 AgInSe_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 AgGaS_2 、 AgGaSe_2 、 CuInGaS 、 CuAgInS 、 CuInGaSe 、 CuAgInSe 、 AgInGaS 、 AgInGaSe 、 CuAgGaS 、 CuAgGaSe 。較宜

I-III-VI 族半導體在本發明中是 CuInS_2 、 AgInS_2 、 CuInSe_2 、 AgInSe_2 、 CuGaS_2 、 CuInGaS 、 CuAgInS 、 AgInGaS 。最宜 I-III-VI 族半導體在本發明中是 CuInS_2 、 AgInS_2 ，因為較低的毒性。

II-IV-V 族半導體在本發明中是例如 ZnSiP_2 、 ZnGeP_2 、 ZnSnP_2 、 ZnSiN_2 、 ZnGeN_2 、 ZnSnN_2 。

II-III-VI 族半導體在本發明中是例如 ZnX_2Y_4 ($\text{X} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{Y} = \text{S, Se, Te}$)。

I-II-IV-VI 族半導體在本發明中是例如 $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ 、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 。

用於 IB、IIB 或 IIIA 族元素的前驅物可以是任何無機或有機金屬化合物或元素金屬。例如 Cu-前驅物可以是 Cu-鹽例如醋酸亞銅(I)、醋酸銅(II)、氯化銅(II)、氯化亞銅(I)、碘化亞銅(I)、硫酸銅(II)或其任何混合物。In-前驅物可以是銦鹽例如醋酸銦、氯化銦、硫酸銦、硝酸銦或任何醋酸鹽、或其任何混合物。鎘源可以選自氯化鎘、醋酸鎘、硫酸鎘、硬脂酸鎘或其任何混合物。

Se源可以選自硒及雙(三甲矽烷基)硒、或其任何混合物。潛在的S-源可以是S或含S的化合物例如硫脲、雙(三甲矽烷基)硫或烷硫醇等。烷硫醇類可以是含有一或多個巰基官能基的硫醇、或含有一或多個巰基官能基的硫醇之混合物。含有一個巰基官能基的硫醇較宜是辛基硫醇、異辛基硫醇、十二烷基硫醇、十六烷基硫醇或十八烷基硫醇等。含有多個巰基官能基的硫醇較宜是1,8-二辛基硫醇或1,6-二辛基硫醇等。

金屬硫族化物(S、Se及Te)的來源也可以含有所謂的「單一來源前驅物」，也就是前驅物分子其含有合成所要的產物所需的全部必需成份。其據此分解成合適於合成之成份。在此情形中，其可以是但不限制於例如金屬單-或二硫胺基甲酸鹽/硒胺基甲酸鹽、金屬硫醇化物/硒醇化物、金屬硫羧酸鹽/硒羧酸鹽、金屬黃酸鹽、金屬單-或二硫磷酸鹽、金屬三硫碳酸鹽、金屬單-或二硫醇-複合物、金屬多硫化物、或金屬-硫醇-醚-複合物(也參見Narayan Pradhan et al.; J. Phys. Chem. B 107 (2003) 13843-13854)但是也根據此項領域專家已知的此類化合物。

較佳的殼材料是在室溫下在表面活性劑/溶劑混合物中顯現良好的溶解度之Zn前驅物。ZnS是較宜當使用十八烯基(ODE)及十八烷基硫醇(DDT)。

已發現在ZnS塗覆過程中，發生鋅離子擴散至CuInS₂-核內，因為在使用的高溫發生退火/合金化歷程，導致更少純的CuInS₂變成核。換句話說，合金化歷程造成保護殼變薄。此導致螢光之藍色轉移，由於隨後較小的核其導致Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S₂組成的粒子殼從粒子表面的x及y逐漸增加至CuInS₂的其餘核。因此，x及y是0 ≤ x, y ≤ 1, |x - y|的值沒有偏好，但較宜|x - y| < 0.3。因此，富含CuInS₂的粒子之內部變成更小(造成激發的激子更強烈的量子侷限)且同時能隙擴大接近ZnS。梯度層Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S₂在CuInS₂與ZnS之間進一步作為緩衝

層，更加減少晶格不匹配及表面/界面缺陷密度。發現螢光量子產量強烈地增加。在部份情形中，不能排除退火/合金化歷程影響整個粒子且不會留下純的CuInS₂核。尤其是在後者但是也在上述殼的任務之情形中，無法再有效地提供粒子核的有效飽和化及防止激子洩漏至粒子表面。

在本發明之方法中，當ZnS塗覆歷程及隨後步驟6)的退火步驟重複一或多次後，螢光量子產量進一步增加。各ZnS處理造成新的ZnS塗膜其可隨後引發Zn-離子新的擴散歷程進入粒子的內部。

重複ZnS塗覆歷程及退火步驟容許粒子內的Zn-濃度發展梯度其可影響整個粒子如果給予合適的方法參數(例如反應時間及溫度)。結果對第一個過度塗覆歷程達到增加50%相對於前者的量子產量(也就是從例如40%增加至60%或從50%至75%)，據此最大螢光放射保持幾乎固定，例如波長在590及600奈米之間的黃-橙螢光粒子之典型製備(只觀察到輕微的藍色轉移)，並有幾乎固定的頻寬(最大放射波長的範圍待定義)。

本發明奈米粒子之方法及結構舉例於圖1。

發現合理的厚殼從0.3至4奈米，較宜從0.5至3奈米，最宜從0.5至1.5奈米，純的ZnS外殼是高且穩定量子產量之必需。

本發明奈米粒子可以有不同的形狀、形態(球形粒子、棒、板、四角形等)及大小。本發明奈米粒子顯現

特徵平均粒子大小達40奈米，在一個較佳的具體實施例中是從0.5至20奈米，且在一個非常特別較佳的具體實施例中，粒子的特徵尺寸是從1至10奈米，特徵尺寸係指決定性質的尺寸，例如棒的直徑或四角形臂的直徑。可以達到的粒子大小分布通常具有 ± 10 奈米的標準偏差，較宜是 ± 5 奈米且特別較宜是 ± 2 奈米。粒子大小分布可以藉由穿透式電子顯微鏡影像之統計分析而建立及評估。

在特定核大小及殼厚度的粒子之大小及形態，可以藉由調整前驅物材料之濃度及濃度比例、配體種類及溶劑以及方法參數例如溫度、溫度坡度、前驅物添加的順序及動力學等而變化。

溶劑可以是任何非配位性長鏈分子(10或超過10個C)，較宜是非極性或低極性。根據極性尺度，極性指數變化可從4至0，較宜1.5至0，最宜0.8至0，以水的極性指數是9為基準(V.J. Barwick, Trends in Analytical Chemistry, vol. 16, no. 6, 1997, p.293ff, Table 5)。該溶劑是高沸點溶劑，在鏈中較宜沒有任何雙鍵以防止任何副反應。在反應溫度期間，該有機溶劑必需是安定且降解儘可能減少。較宜該有機溶劑的沸點是高於 200°C ，更宜高於 240°C 。其中合適的溶劑是十八烯、1-十六烯、1-二十烯、石蠟、二苯醚、苜醚、二辛醚、角鯊烷、三辛基胺、熱轉移流體或其任何溶劑之混合物。

配體可以是(氧化)磷、磷酸、次磷酸、烷基胺、硫

醇及羧酸。合適的配體是油胺、油酸、三辛基磷、三辛基氧化磷、肉豆蔻酸、低分子量硫醇類(從8至18°C)例如十二烷硫醇、十四烷硫醇、十六烷硫醇、以及其混合物。為了更好地發光，在CuInS₂生產的量子產量中，較宜是硫醇類且最宜是十二烷硫醇、十四烷硫醇及十六烷硫醇。

奈米粒子之性質例如粒子大小及粒子形態是使用穿透式電子顯微鏡(TEM, Philips CM 20)鑑定。奈米粒子之光致螢光是經由UV/VIS吸收(Jena Analytics, Specord)及螢光光譜儀(Fluorolog 3, Jobin Yvon)測試。

鑑定還包括熱重力分析-質譜儀(TGA-MS)、X-光光電子能譜儀(XPS)、X-光繞射儀(XRD)及螢光光譜儀(PL)。

本發明方法可以延伸用於製備不同形態的奈米粒子。例如，其可包括三元銅錒硫化物或四元銅錒鋅硫化物或摻混/合金的銅錒硫化物所以組成物是Cu_xIn_yZn_zS_n。也可以合形成態ZnS@Cu_xIn_yS_n.@ZnS之反相第I型粒子以擴大可得到的顏色範圍。

本發明方法之另一個優點是顏色可以調整從500至920奈米。

訝異地，當用Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S₂的合金開始時，螢光放射峰的藍色轉移遠少明顯於當用純的CuInS₂開始作為核。據此，對於製備較長(更紅)放射波長的粒子，有利於用合金開始。施加上述方法在具有ZnS塗膜的合金核

(但是改良以達到較大的核直徑)上，導致量子產量約40%的深紅色螢光粒子。額外的ZnS處理及隨後退火，再度增加達50%相對於原始值之量子產量。

為了合成綠色螢光粒子，改變合成條件(較高量的配位配體、較短的反應時間及溫度)以用較小的粒子大小開始並用純的CuInS₂作為核，使在添加ZnS後利用較強烈的藍色轉移供殼生長。最後的粒子結構因此是CuInS₂@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S₂@ZnS。額外的ZnS處理及隨後外殼之退火，再度增加達50%相對於原始值之量子產量。

本發明方法也容許用純的ZnS核開始，隨後在上面提議的ZnS處理之前生長第一CuInS₂殼且隨後退火。此方法確保較大的能隙內核其經上面的揭露後，退火引發擴散歷程，提供高量子產量之藍色與綠色螢光奈米粒子。

在本發明方法之另一個步驟中，表面配體可以交換以改良所得到的奈米粒子在給定環境中的溶解度。例如可以得到在基質例如矽氧烷、聚環氧化物中的溶解度供嵌入奈米粒子至特殊聚合物中或可以得到水溶性奈米粒子供生物-成像應用。

商業應用的重點是將本發明方法調整成一連續生產方法。迄今，據我們所知，在CuInS₂及其相關的結構上合成奈米粒子，全都基於批次路徑，其無可避免地遭遇熱及質量轉移之困難。最近推出的微流體法可以實現在密閉系統中的操作，且經由加強熱及質量轉移之提供

的合成條件之精確控制，使得再現性反應可以達成。顯示根據本發明藉由以微反應技術為基礎之連續途徑，使用組成物IB-IIIA-VIA (IB = Cu, Ag; IIIA = In, Ga, Al; VIA = S, Se, Te)合成三元或四元奈米粒子之適用性。

與批次合成比較，連續合成路徑

1)因為核化及晶體生長分開，容許窄大小分布的所提奈米粒子之合成

2)具有藉由參數調整而調整粒子大小之靈活性

3)具有在奈米粒子上生長原則上不限數量的殼之靈活性

4)因為精確的反應條件控制，顯現極佳的再現性

5)非常合適大規模生產

對於 $Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2@ZnS$ 半導體奈米粒子之合成，當從含有陽離子及陰離子前驅物、表面活性劑及有機反應介質的反應混合物開始時，發現其可以合成。將反應混合物用幫浦抽至合適的微-熱交換機以加熱反應溶液，然後通過駐留微反應器後加入用於額外殼塗覆的含有陽離子及/或陰離子前驅物之反應混合物。後者歷程可以視需要重複以達到高螢光量子產量及高安定性。然後快速冷卻含有粒子的溶液。

本發明之第一個主題因此是一種用於製備含有以週期分類第IB、IIB、IIIA、VIA族元素為基礎之半導體核-殼奈米粒子之方法，其中該核奈米粒子之組成物是選自 IB-VIA、IIB-VIA、IIIA-VIA、IB-IIIA-VIA 或

IB-IIB-IVA-VIA、IIB-IIIA-VIA或IIB-IVA-VA族或其混合物，及至少一種含有IIB及VIA族元素之殼，其中如果核組成物是IIB-VIA，該殼含有至少一種選自IB、IIIA、IVA或VA族之其他元素，該方法包含下列步驟：

a)在溫度仍然低於發生核化的閾值下，將含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物之核反應混合物溶解在配體及溶劑混合物中，

b)將核反應混合物加熱至高於核化閾值溫度且隨後保持在該反應溫度進行核化，

c)任選地將經加熱的反應混合物保持在非常合適於核生長之溫度但是低於核化溫度，

d)另外製備含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物並在仍然低於發生核化的閾值溫度下將經加熱的殼反應混合物添加至步驟b)或c)之反應混合物中進行核奈米粒子之殼塗覆，

e)加熱步驟d)之反應混合物並保持在殼生長溫度，

f)任選地對於ZnS殼製備，將另外製備的含有ZnS殼物質並在仍然低於發生核化的閾值溫度下加熱的殼反應混合物添加至步驟d)或e)之反應混合物中進行奈米粒子之殼塗覆，

g)加熱步驟f)之反應混合物並保持在殼生長溫度，

h)然後冷卻反應混合物以防止進一步粒子生長。

顯示的任選步驟f)及g)導致更高的量子產量。

特別是用此方法製備形態

$\text{ZnS}@ABC_2@A_xB_y\text{Zn}_{2-x-y}C_2@ZnS$ 、
 $\text{ZnS}@A_xB_y\text{Zn}_{2-x-y}C_2@ABC_2@A_xB_y\text{Zn}_{2-x-y}C_2@ZnC$ 或
 $\text{ZnS}@A_xB_y\text{Zn}_{2-x-y}C_2@ZnS$ 之反相第I型粒子。

在一個特定的具體實施例中，核大小及殼厚度是藉由調整前驅物材料之濃度及濃度比例、配體種類及溶劑以及方法參數例如溫度、溫度坡度、前驅物添加的順序及動力學等而變化。重複一或數個個別步驟也屬於特定的具體實施例。

在一個特定的具體實施例中，本發明方法是在含有選自用於步驟a)及d)微混合機、用於步驟b)、c)及e)駐留反應器較宜是駐留微反應器、及用於f)微熱交換機的元素之微反應器系統中進行，其中微混合機及駐留反應器也含有微熱交換機且元件是彼此連接，所以反應混合物是連續從一元件流到另一元件。

因此本發明之其他目的是：

-含有週期分類第IB、IIB、IIIA、IVA、VA或VIA族元素之半導體核-殼奈米粒子，其中：

- 核奈米粒子之組成物是選自IB-VIA、IIB-VIA、IIIA-VIA、IB-IIIA-VIA或IB-IIB-IVA-VIA、IIB-IIIA-VIA、IIB-IVA-VA或其混合物，且

- 至少一個殼含有IIB及VIA族元素，其中如果核組成物是IIB-VIA，該殼含有至少一種選自IB、IIIA、IVA或VA族之其他元素，

- 在波長約580-800奈米有最大放射且量子產量 $\geq 60\%$ 。

特別是以上述週期分類第IB、IIB、IIIA、VIA族元素為基礎的半導體核-殼奈米粒子可以藉由本發明方法獲得，

-具有下面通式之半導體核-殼奈米粒子：

- $ABC_2@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2$ 或
- $A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS$ 或
- $ABC_2@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS$ 或
- $ZnS@ABC_2@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS$,
- $ZnS@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS$ 或
- $ZnS@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ABC_2@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS$

其中A=一或多個第IB族之元素，B=一或多個第IIIA族之元素或C=一或多個第VIA族之元素，且

其中x及y是 $0 < x$ 且 $y < 1$ ， $|x - y|$ 的值沒有偏好，但x及y從粒子表面至其餘的核逐漸增加。

特別是其中A = Cu或Ag，B = Al、Ga或In，C = O、S、Se或Te且其中x及y是 $0 \leq x$ ， $y \leq 1$ ， $|x - y|$ 的值沒有偏好，但x及y從粒子表面至其餘的核逐漸增加。

特別是：具有下面通式之半導體核-殼奈米粒子：

- $CuInS_2@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2$ 或
- $Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2@ZnS$
- $CuInS_2@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2@ZnS$ 或
- $ZnS@CuInS_2@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2@ZnS$
- $ZnS@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2@ZnS$ 或
- $ZnS@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2@CuInS_2@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S_2@ZnS$

其中 A = Cu 或 Ag, B = Al、Ga 或 In, C = O、S、Se 或 Te 且其中 x 及 y 是 $0 \leq x, y \leq 1$, $|x - y|$ 的值沒有偏好, 但 x 及 y 從粒子表面至其餘的核逐漸增加。

使用本發明提供的方法製備的奈米粒子可以應用在生物標籤、發光二極體、薄膜太陽能電池、聚合物太陽能電池等領域。

本發明之其他主題因此是調製物, 特別是含有本發明半導體核-殼奈米粒子之墨水或裝置。

【實施方式】

實例 1: 製備紅色發光的 CuInS₂ 核粒子

將 74 毫克醋酸亞銅(I) (97%)、175 毫克醋酸銻(III) (99.99%)、15 毫升 1-十八烯(90%)及 1.5 毫升十二烷硫醇(98%)添加至 3-頸圓底燒瓶(RBF), 脫氣 30 分鐘並用 N₂ 沖提。將溶液在 N₂ 下快速加熱至 240°C 經 60 分鐘並冷卻至室溫。分散液之螢光放射峰位在 685 奈米且半峰全寬(FWHM)是 140 奈米。量子產量是 5%, 以磺醯羅丹明(sulforhodamine) B 作為參考為基準。

實例 2: 製備紅色發光的 CuInS₂ 核粒子

將 26.6 毫克碘化亞銅(I) (98%)、40 毫克醋酸銻(III) (99.99%)、19.7 毫升 1-十八烯(90%)及 0.3 毫升十二烷硫醇(98%)添加至 3-頸圓底燒瓶(RBF), 脫氣 5 分鐘並用 N₂ 沖提。將溶液在 N₂ 下快速加熱至 220°C 經 40 分鐘而得到 CuInS₂ 核粒子。量子產量是 15.2%, 以磺醯羅丹明 B 作為參考為基準。

實例 3：製備黃色發光的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 核-梯度殼粒子

將74毫克醋酸亞銅(I) (97%)、175毫克醋酸銻(III) (99.99%)、15毫升1-十八烯(90%)及1.5毫升十二烷硫醇(98%)添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提數次(前驅物1)。然後將220毫克醋酸鋅(99.99%)、6毫升1-十八烯(90%)及3毫升十二烷硫醇(98%)添加至樣本瓶中並在油浴中加熱至 100°C 以溶解化學品直到形成透明或幾乎透明的溶液(前驅物2)。將前驅物1在 N_2 下快速加熱至 240°C (經60分鐘)。然後將前驅物2快速注射至前驅物1中，所以反應混合物快速冷卻至 220°C 。將反應混合物保持在此溫度經240分鐘後緩慢冷卻至室溫。分散液之螢光放射峰位在594奈米且半峰全寬(FWHM)是115奈米。量子產量是55%，以磺醯羅丹明B作為參考為基準。

實例 4：製備黃色發光的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2@ \text{ZnS}$ 核-梯度殼-殼粒子

在合成中，將24毫升在實例3揭露所得的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 添加至3-頸RBF內，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提。製備220毫克醋酸鋅(99.99%)、6毫升1-十八烯(90%)、3毫升十二烷硫醇及2毫升油酸並在3個連續批次加入。反應在 220°C 進行。第一批次經由注射針泵(11毫升在1毫升/分鐘)注射，第二批次在30分鐘後注射且第三批次在另30分鐘後注射。與實例2的製備比較，

量子產量增加至78%，以磺醯羅丹明B作為參考為基準。分散液之螢光放射峰位在595奈米且半峰全寬(FWHM)在約115奈米。

實例 5: 製備綠色發光的 $\text{CuInS}_2@\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2@\text{ZnS}$ 核-梯度殼-殼粒子

將76毫克醋酸亞銅(I) (97%)、175毫克醋酸銻(III) (99.99%)、15毫升1-十八烯(90%)及3毫升十二烷硫醇(98%) (70%)添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提數次(前驅物1)。將溶液加熱至 220°C (10分鐘)。然後將1.7554毫克醋酸鋅(99.99%)、24毫升1-十八烯(90%)、12毫升十二烷硫醇(98%)、8毫升油胺(70%)及8毫升TOP添加至樣本瓶中並在油浴中加熱至 50°C 以溶解化學品直到形成透明的溶液(前驅物2)。使用水浴將前驅物1溫度從 220°C 快速冷卻至 50°C (在2分鐘)。在 50°C 將前驅物2注射至反應中。使反應在 50°C 混合5分鐘並將溫度上升至 240°C 。反應在 240°C 進行30分鐘。在另一個覆塗合成中，將28毫升上述所得的 $\text{CuInS}_2@\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 添加至3-頸RBF中，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提。然後另外製備2個批次，各含220毫克醋酸鋅(99.99%)、6毫升1-十八烯(90%)、3毫升十二烷硫醇(98%)及2毫升油胺(70%)，將其添加至樣品瓶中並在油浴中加熱至 100°C 以溶解化學品直到形成透明或幾乎透明的溶液(前驅物3)。在 220°C 使用注射針泵(11毫升在1毫升/分鐘)將第一批次的預驅物3注射至28毫升所得的

$\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 反應溶液中。在第一次注射後，使其反應30分鐘。然後在220°C使用注射針泵(11毫升在1毫升/分鐘)注射第二批次。然後使反應溶液保持在220°C經另30分鐘。分散液之螢光放射峰位在545奈米且半峰全寬(FWHM)在約115奈米。量子產量是33%。

實例 6: 製備紅色發光的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2@ \text{ZnS}$ 核-梯度殼-殼粒子

將76毫克醋酸亞銅(I) (97%)、175毫克醋酸銻(III) (99.99%)、110毫克醋酸鋅(99.99%)、15毫升1-十八烯(90%)及1.5毫升十二烷硫醇(98%) (70%)添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提(前驅物1)。將溶液加熱至190°C。在190°C注射6毫升油胺並將溶液加熱至280°C直到溶液變成深紅色並保持30分鐘。然後將溶液快速冷卻至220°C。將877毫克醋酸鋅(99.99%)、24毫升1-十八烯(90%)、12毫升十二烷硫醇(98%)及8毫升油胺(70%)添加至樣本瓶中並在油浴中加熱至50°C以溶解化學品直到形成透明的溶液(前驅物2)。在220°C使用注射針泵(30毫升+30毫升在3毫升/分鐘)將前驅物2注射至前驅物1反應溶液中經10分鐘注射。反應在220°C進行90分鐘。在另一個覆塗合成中，將26毫升上述所得的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 添加至3-頸RBF中，脫氣30分鐘並沖入 N_2 。然後另外製備2個批次，各含220毫克醋酸鋅(99.99%)、6毫升1-十八烯(90%)、3毫升十二烷硫醇(98%)及3毫升油胺(70%)，將其添加至樣品瓶中並在油浴

中加熱至100°C以溶解化學品直到形成透明的溶液(前驅物2)。在220°C使用注射針泵(12毫升在1毫升/分鐘)將第一批次的預驅物2注射至前驅物1反應溶液中經12分鐘。經30分鐘後，在220°C使用相同的速率(12毫升在1毫升/分鐘)注射第二批次並保持在該溫度經另30分鐘。隨後使溶液冷卻至室溫。分散液之螢光放射峰位在約660奈米且半峰全寬(FWHM)在約130奈米。量子產量是54%。

實例 7：製備 IR 發光的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2@ \text{ZnS}$ 核-梯度殼-殼粒子

將76毫克醋酸亞銅(I) (97%)、175毫克醋酸銻(III) (99.99%)、15毫升1-十八烯(90%)及0.9毫升十二烷硫醇(98%)添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提(前驅物1)。將溶液加熱至260°C並使反應在260°C進行15分鐘。然後將438.9毫克醋酸鋅(99.99%)、12毫升1-十八烯(90%)、6毫升十二烷硫醇(98%)、4毫升油胺(70%)及4毫升TOP添加至樣本瓶中並在油浴中加熱至50°C以溶解化學品直到形成透明的溶液(前驅物2)。使用水浴將前驅物1溫度從260°C快速冷卻至50°C(在2分鐘)。在50°C將前驅物2注射至反應中。使反應在50°C混合5分鐘並將溫度上升至200°C。反應在200°C進行30分鐘。在另一個覆塗合成中，將16.5毫升上述所得的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 添加至3-頸RBF中，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提。然後另外製備2個批次，各含220毫克醋酸

鋅(99.99%)、6毫升1-十八烯(90%)、3毫升十二烷硫醇(98%)及3毫升油胺(70%)，將其添加至樣品瓶中並在油浴中加熱至100°C以溶解化學品直到形成透明的溶液(前驅物3)。將所得的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2$ 加熱至220°C後使用注射針泵(12毫升在1毫升/分鐘)注射前驅物2。經15分鐘後，在220°C使用相同的速率(12毫升在1毫升/分鐘)注射第二批次並保持在該溫度經另15分鐘。隨後使溶液冷卻至室溫。分散液之螢光放射峰位在約740奈米且半峰全寬(FWHM)在約150奈米。量子產量是42%。

實例 8：縮短反應時間製備橙色高度發光的 $\text{CuInS}_2@ \text{Cu}_x\text{In}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{S}_2@ \text{ZnS}$ 核-梯度殼-殼粒子

核前驅物溶液製備：將103.9毫克醋酸亞銅(I) (97%)、240.1毫克醋酸銻(III) (99.99%)、50毫升1-十八烯(90%)及3毫升十二烷硫醇(98%)添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)中，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提。將溶液在 N_2 下快速加熱至190°C經45分鐘並冷卻至室溫，然後加入67毫升ODE並持續攪拌另10分鐘後得到核前驅物溶液。

殼前驅物溶液製備：將120.7毫克醋酸鋅(99.99%)、83毫升1-十八烯(90%)、16毫升十二烷硫醇(98%)、11毫升油胺(70%)及11毫升TOP添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)中，脫氣30分鐘並用 N_2 沖提。將溶液在 N_2 下加熱至100°C經30分鐘並冷卻至室溫以溶解化學品直到形成透明的殼前驅物溶液。

取出10毫升核前驅物溶液至RBF中，脫氣30分鐘並換成 N_2 。將溶液加熱至 $240^\circ C$ 並保持加熱30分鐘後，在冷卻水浴中在3分鐘內冷卻至 $60^\circ C$ 。然後加入10毫升先前製備的殼前驅物溶液並在 $60^\circ C$ 攪拌5分鐘。將混合物加熱至 $230^\circ C$ 並保持加熱15分鐘。分散液之螢光放射峰位在約604奈米且半峰全寬(FWHM)在約120奈米。量子產量是62%。

實例 9：縮短反應時間製備紅色高度發光的 $CuInS_2/ZnS$ 核/殼粒子

核製備：將26.6毫克碘化亞銅(I) (98%)、40毫克醋酸銻(III) (99.99%)、19.7毫升1-十八烯(90%)及0.3毫升十二烷硫醇(98%)添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)中，脫氣5分鐘並用 N_2 沖提。將溶液在 N_2 下快速加熱至 $220^\circ C$ 經45分鐘，在11%的量子產量下得到 $CuInS_2$ 核粒子。

殼前驅物溶液製備：將1207毫克醋酸鋅(99.99%)、83毫升1-十八烯(90%)、16毫升十二烷硫醇(98%)、11毫升油胺(70%)及11毫升TOP添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)中，脫氣30分鐘並沖入 N_2 。將溶液在 N_2 下加熱至 $100^\circ C$ 經30分鐘並冷卻至室溫以溶解化學品直到形成透明的殼前驅物溶液。

核-殼粒子之樣本製備：將30毫升上述殼前驅物溶液添加至核溶液中並攪拌，脫氣並用 N_2 沖提。將溶液連續加熱至 $230^\circ C$ 並在此溫度保持75分鐘使達成 $CuInS_2/ZnS$ 核/殼粒子。分散液之螢光放射峰位在約663

奈米且半峰全寬(FWHM)在約160奈米。隨後使溶液冷卻至室溫。分散液之螢光放射峰位在約670奈米且半峰全寬(FWHM)在約160奈米。量子產量是81%。

實例 10：使用單一注射經由連續路徑製備 CuInS_2 核粒子

根據圖3建立含有微反應器1 (Sandwich reactor, article no. 0213, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)及熱交換機(Coaxial heat exchanger, article no. 0309, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)的模組微反應器系統。

整個模組微反應器用ODE清洗直到出口溶液變成透明且沒有泡沫留在管內；檢查全部模組之密封效應並將溫度上升至250°C供前驅物注射。

製備前驅物溶液1：將160毫克碘化亞銅(I) (98%)、240毫克醋酸銻(III) (99.99%)、116毫升1-十八烯(90%)及4毫升十二烷硫醇(98%)添加至3-頸圓底燒瓶(RBF)中，脫氣5分鐘並用 N_2 沖提。

在2毫升/分鐘將前驅物1溶液注射至調整為250°C的微反應器內。如此形成的 CuInS_2 溶液激發微反應器並用冷水經由熱交換機冷卻且在5分鐘後收集。分散液之螢光放射峰位在約690奈米且半峰全寬(FWHM)在約135奈米。量子產量是22%。

實例 11：使用雙重注射經由連續路徑製備 CuInS_2 核粒子

根據實例7進行核前驅物溶液製備。根據圖4建立含有微反應器1及2 (Sandwich reactor, article no. 0213,

Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) 、微混合機 (Valve-assisted mixer, article no. 0111, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) 及熱交換機 (Coaxial heat exchanger, article no. 0309, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) 的模組微反應器系統。

整個模組微反應器用 ODE 清洗直到出口溶液變成透明且沒有泡沫留在管內；檢查全部模組之密封效應並將溫度上升至 250°C 及 220°C 分別供第一前驅物注射及第二前驅物注射。

在 2 毫升/分鐘將前驅物 1 溶液注射至調整為 250°C 的第一微反應器內。如此形成的 CuInS₂ 溶液激發第一微反應器並流入微混合機。在 2 毫升/分鐘將其他前驅物溶液注射至相同的微混合機內。然後將兩種溶液在微混合機內混合後將整個第二微反應器調整至溫度是 220°C。當其激發第二微反應器時，溶液的顏色變淡很多。然後用冷水經由熱交換機冷卻且在 5 分鐘後收集。分散液之螢光放射峰位在約 674 奈米且半峰全寬 (FWHM) 在約 120 奈米。量子產量是 6.1%。

實例 12：經由連續路徑製備

CuInS₂@Cu_xIn_yZn_{2-x-y}S₂@ZnS 核 - 梯度殼 - 殼粒子
CuInS₂ 核粒子

根據實例 7 進行核及殼前驅物溶液製備。

根據實例 7 進行核前驅物溶液製備。根據圖 4 建立含有微反應器 1 及 2 (Sandwich reactor, article no. 0213,

Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) 、微混合機 (Valve-assisted mixer, article no. 0111, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) 及熱交換機 (Coaxial heat exchanger, article no. 0309, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) 的模組微反應器系統。

整個模組微反應器用 ODE 清洗直到出口溶液變成透明且沒有泡沫留在管內；檢查全部模組之密封效應並將溫度上升至 250°C 及 240°C 分別供第一前驅物注射及第二前驅物注射。

在 1 毫升/分鐘將核前驅物溶液注射至溫度調整為 250°C 的第一微反應器內。如此形成的 CuInS_2 溶液激發第一微反應器並流入微混合機。在 1 毫升/分鐘將其他殼前驅物溶液注射至相同的微混合機內。兩種溶液混合後將整個第二微反應器調整至 240°C。當其激發第二微反應器時，溶液的顏色變淡很多。然後用冷水經由熱交換機冷卻且在 5 分鐘後收集。分散液之螢光放射峰位在約 612 奈米且半峰全寬 (FWHM) 在約 120 奈米。量子產量是 31%。

【圖式簡單說明】

圖 1：本發明奈米粒子之結構。

圖 2：在下面實例中合成的 CuInS_2 核殼奈米粒子之吸收及光致發光光譜：a(實例 5)，b(實例 4)，c(實例 6)，d(實例 7)。

圖 3：在實例 10 中使用的微反應器系統之圖解。

圖 4：在實例 11 及 12 中使用的微反應器系統之圖解。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製備半導體核-殼奈米粒子之方法，該半導體核-殼奈米粒子含有以週期分類第IB、IIB、IIIA、VIA族之元素，其中該核奈米粒子之組成物是選自IB-VIA、IIB-VIA、IIIA-VIA、IB-IIIA-VIA或IB-IIB-IVA-VIA、IIB-IIIA-VIA或IIB-IVA-VA族或其混合物，及至少一殼含有IIB及VIA族元素，其中如果核組成物是IIB-VIA，該殼含有至少一種選自IB、IIIA、IVA或VA族之其他元素，該方法包含下列步驟：
 - a)在溫度仍然低於發生核化的閾值下，將含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物之核反應混合物溶解在配體及溶劑混合物中，
 - b)將核反應混合物加熱至高於核化閾值溫度且隨後保持在該反應溫度進行核化，
 - c)任選地將經加熱的反應混合物保持在非常合適於核生長之溫度但是低於核化溫度，
 - d)把殼反應混合物添加至步驟b)或c)之反應混合物中進行核奈米粒子之殼塗覆，該殼反應混合物係另外製備之含有至少一種陽離子金屬前驅物及陰離子前驅物並在仍然低於發生核化的閾值溫度加熱，
 - e)加熱步驟d)之反應混合物並保持在殼生長溫度，
 - f)任選地對於ZnS殼製備，將另外製備的含有ZnS殼物質並在仍然低於發生核化的閾值溫度下加熱的殼

反應混合物添加至步驟d)或e)之反應混合物中進行奈米粒子之殼塗覆，

g)加熱步驟f)之反應混合物並保持在殼生長溫度，

h)然後冷卻反應混合物以防止進一步粒子生長。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中各使用一個三元核或四元第一殼且金屬前驅物在步驟a)的核反應混合物中的分子比例是從(1-2):1-2)，陰離子前驅物為過量。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中步驟c)的反應混合物是在步驟d)之前冷卻。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中核大小及殼厚度分別是藉由調整前驅物材料之濃度及濃度比例、配體種類及溶劑以及方法參數例如溫度、溫度梯度、前驅物添加的順序及動力學而變化。
5. 根據申請專利範圍第1至4項中任一項之方法，其中殼生長是容許進行至外殼顯現厚度從0.3至4奈米的純殼材料。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中ZnS殼是藉由重複用於ZnS殼製備的步驟得到厚度從0.3至4奈米的純殼材料而製備。
7. 根據申請專利範圍第1至6項中任一項之方法在含有選自用於混合步驟之微混合機、用於反應步驟之駐留微反應器、及用於冷卻步驟之微熱交換機的元

件之微反應器系統中進行，其中微混合機及駐留反應器也含有微熱交換機且元件是彼此連接，以使反應混合物連續地從一元件流到另一元件。

8. 一種半導體核-殼奈米粒子，其含有週期分類第IB、IIB、IIIA、IVA、VA或VIA族之元素，其中：

- 核奈米粒子之組成物是選自IB-VIA、IIB-VIA、IIIA-VIA、IB-IIIA-VIA或IB-IIB-IVA-VIA、IIB-IIIA-VIA、IIB-IVA-VA或其混合物，且

- 至少一個殼含有IIB及VIA族元素，其中如果核組成物是IIB-VIA，該殼含有至少一種選自IB、IIIA、IVA或VA族之其他元素，

- 在波長約580-800奈米有最大放射且量子產量 $\geq 60\%$ 。

9. 根據申請專利範圍第8項之半導體核-殼奈米粒子，其可藉由根據申請專利範圍第1至7項中任一項之方法獲得。

10. 根據申請專利範圍第8至9項中任一項之半導體核-殼奈米粒子，其含有ZnS殼其中ZnS殼含有厚度從0.3至4奈米的純殼材料。

11. 一種具有下面通式之半導體核-殼奈米粒子：

- $ABC_2@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2$ 或

- $A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS$ 或

- $ABC_2@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS$ 或

- $ZnS@ABC_2@A_xB_yZn_{2-x-y}C_2@ZnS,$

- $\text{ZnS}@A_x\text{B}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{C}_2@\text{ZnS}$ 或

- $\text{ZnS}@A_x\text{B}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{C}_2@ABC_2@A_x\text{B}_y\text{Zn}_{2-x-y}\text{C}_2@\text{ZnS}$

其中A=一或多個第IB族之元素，B=一或多個第IIIA族之元素，或C=一或多個第VIA族之元素，且其中x及y是 $0 < x$ 且 $y < 1$ ， $|x - y|$ 的值沒有偏好，但x及y從粒子表面至其餘的核逐漸增加。

12. 根據申請專利範圍第11項之半導體核-殼奈米粒子，其中A = Cu或Ag，B = Al、Ga或In，C = O、S、Se或Te且其中x及y是 $0 \leq x$ ， $y \leq 1$ ， $|x - y|$ 的值沒有偏好，但x及y從粒子表面至其餘的核逐漸增加。
13. 根據申請專利範圍第12項之半導體核-殼奈米粒子，其中A=Cu，B=In且C=S。
14. 一種調製物，其含有根據申請專利範圍第8至13項中任一項之核-殼奈米粒子。
15. 一種裝置，其含有根據申請專利範圍第8至13項中任一項之核-殼奈米粒子。
16. 根據申請專利範圍第15項之裝置，其中該裝置是電子裝置。

八、圖式：

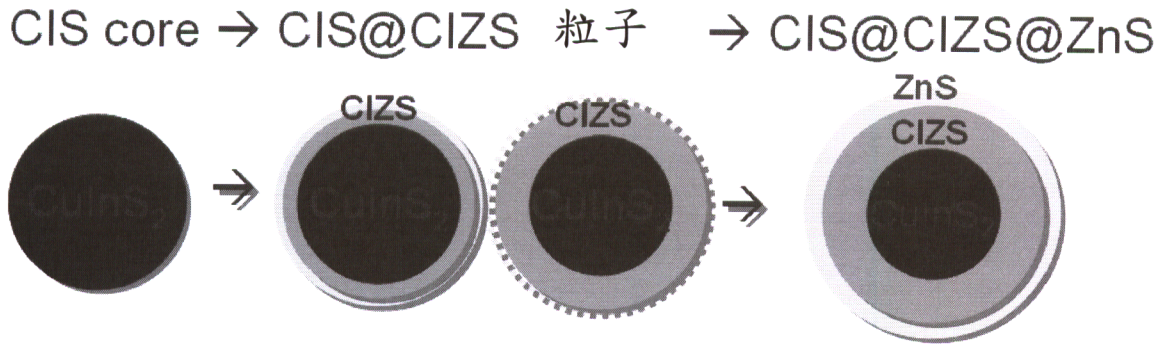


圖 1

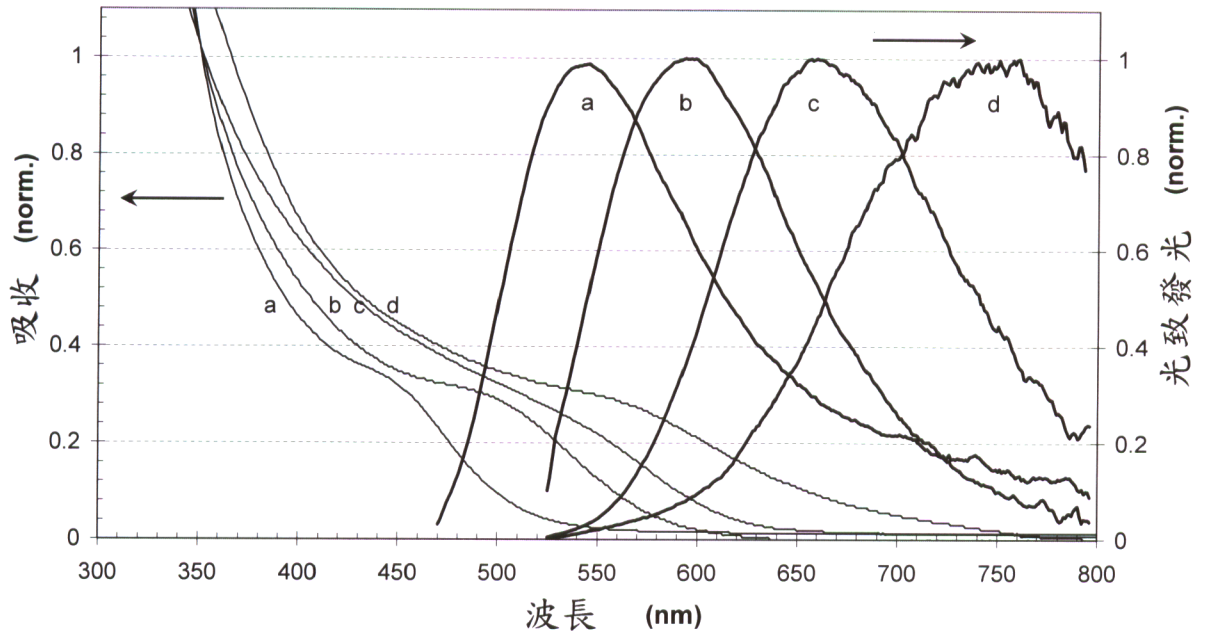


圖 2

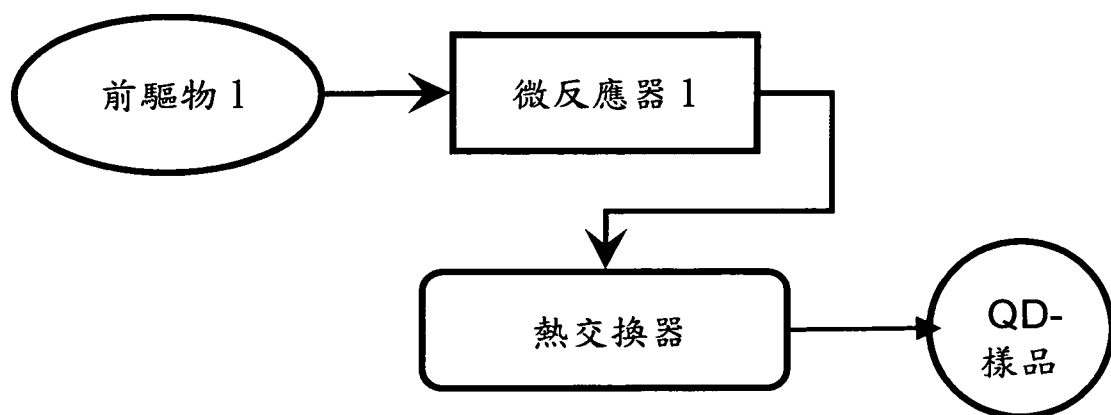


圖 3

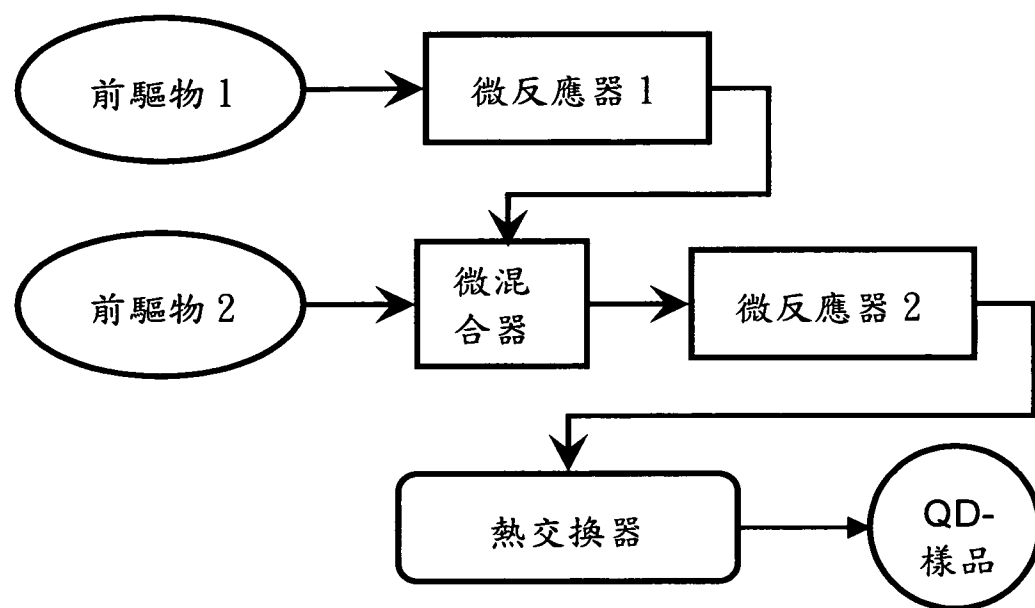


圖 4