



(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 I656099 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：103132676

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C01G49/06 (2006.01) B82Y30/00 (2011.01)

(30)優先權：	2007/09/28	英國	0719073.9
	2007/09/28	英國	0719075.4
	2007/10/18	美國	60/980,946
	2008/09/26	美國	12/239,254
	2008/09/26	世界智慧財產權組織	PCT/GB2008/003288

(71)申請人：納諾柯技術有限公司 (英國) NANOCO TECHNOLOGIES LIMITED (GB)
英國

(72)發明人：皮凱特 耐吉 PICKETT, NIGEL (GB)；丹尼爾斯 馬修 史帝芬 DANIELS, STEVEN MATTHEW (GB)；慕奇塔克 伊拉納 MUSHTAQ, IMRANA (GB)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 1969190A

US 2006/0118757A1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 54 頁

(54)名稱

奈米粒子

NANOPARTICLES

(57)摘要

本發明係關於一種奈米粒子，其包含由第一材料組成之核及由第二材料組成之層。第一及第二材料中一者為併有來自週期表第 13 族及第 15 族之離子的半導體材料且第一及第二材料中另一者為併有選自週期表第 1 至 12 族、第 14 及 15 族中任一族之金屬離子的金屬氧化物材料。亦描述製備此奈米粒子之方法。另外提供一種奈米粒子，其包含由第一材料組成之核及由沈積於該核上之第二材料組成之層，其中第一及第二材料中一者為半導體材料且第一及第二材料中另一者為選自週期表第 3 至 10 族中任一族之金屬的氧化物。

A nanoparticle comprising a core comprised of a first material and a layer comprised of a second material. One of the first and second materials is a semiconductor material incorporating ions from group 13 and group 15 of the periodic table and the other of the first and second materials is a metal oxide material incorporating metal ions selected from any one of groups 1 to 12, 14 and 15 of the periodic table. Methods for preparing such nanoparticle are also described. There is further provided a nanoparticle comprising a core comprised of a first material and a layer comprised of a second material deposited on said core, wherein one of the first and second materials is a semiconductor material and the other of the first and second materials is an oxide of a metal selected from any one of groups 3 to 10 of the periodic table.

指定代表圖：

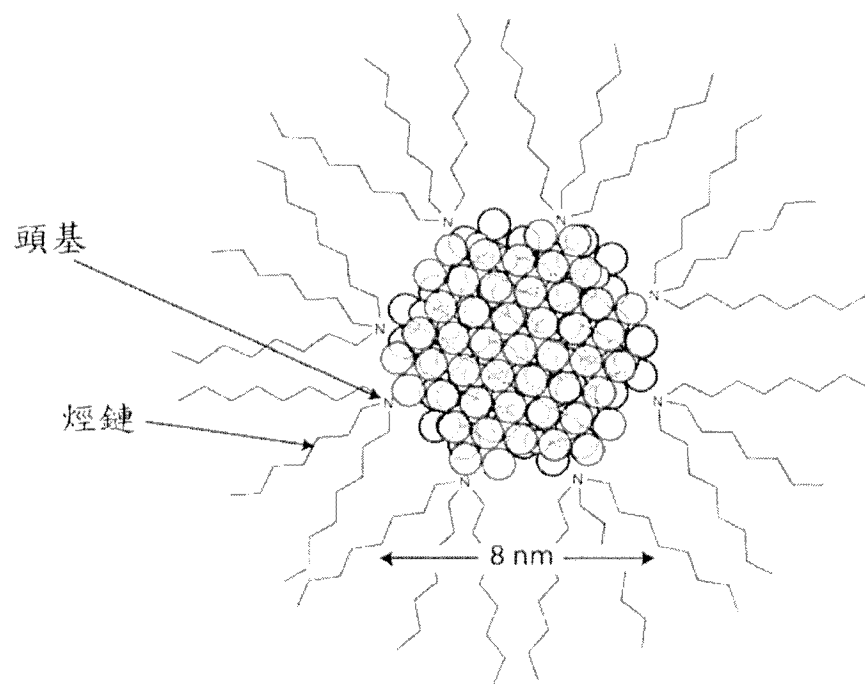


圖 2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

奈米粒子

NANOPARTICLES

【技術領域】

本發明係關於半導體奈米粒子。

【先前技術】

對製備及表徵包含具有(例如)在2-50 nm範圍內尺寸之粒子(經常稱為'量子點'或奈米晶)的化合物半導體存在實質性關注。此等研究主要由於此等材料之尺寸可調節電子特性而發生，此等材料可用於諸如光學及電子裝置之許多商業應用中以及其他應用中，該等應用現涵蓋生物標記、太陽能電池、催化、生物成像、發光二極體、一般空間照明及電致發光及光致發光顯示器以及許多新穎及新興應用。

半導體材料中受到最多研究者係硫族化物II-VI(亦即第12族-第16族)材料，諸如ZnS、ZnSe、CdS、CdSe及CdTe。最顯著地是，由於CdSe在可見光譜區上之光學可調節性，因此CdSe已受到極大研究。儘管在文獻中出現一些先前實例，但新近已自"顛倒(bottom up)"技術開發可再現方法，藉此使用"濕"化學程序逐個原子地製備粒子。

兩個基本因素(兩者均與個別半導體奈米粒子之尺寸相關)造成此等粒子之獨特特性。第一者為大的表面積與體積之比：當粒子變小時，表面原子與內部原子之數目比增大。此引起表面特性在材料之總體特性中起到重要作用。第二因素在於，在半導體奈米粒子中，材料之電子特性隨尺寸而變化，另外，隨著粒子尺寸減小，帶隙因為量子限制效應而逐漸變大。此效應由將"電子限定於盒中"，引起與在原子

及分子中所觀察到之能級類似的離散能級，而非如在相應主體半導體材料中之連續頻帶所導致。因此，對於半導體奈米粒子，因為物理參數，由具有大於第一激子躍遷之能量的電磁輻射(光子)之吸收產生之"電子與電洞"比相應粗晶質材料中更加靠近在一起，所以不能忽視電荷相互作用。此導致窄頻寬發射，其視粒度及組成而定。因此，量子點比相應粗晶質材料具有更高動能且因此第一激子躍遷(帶隙)隨粒徑減小而能量增加。

由於位於奈米粒子表面上之缺陷及懸鍵處發生之電子-電洞再結合導致非輻射電子-電洞再結合，因此由單一半導體材料連同外部有機鈍化層組成之單核半導體奈米粒子可具有相對較低之量子效率。

一種消除缺陷及懸鍵之方法為在核粒子表面上磊晶生長第二無機材料，其具有較寬能帶隙及與核材料的晶格之較小晶格失配，以產生"核-殼"粒子。核-殼粒子使限定於核中之任何載流子避免處於在不同情況下將充當非輻射再結合中心之表面狀態。一實例為生長於CdSe核之表面上的ZnS以提供CdSe/ZnS核/殼奈米粒子。

另一方法為製備核/多殼結構，其中"電子-電洞"對完全限於單一殼層，諸如量子點-量子井結構。此處，核具有寬帶隙材料，後接較窄帶隙材料之薄殼，且被另一寬帶隙層覆蓋，諸如在核心奈米晶體表面上使用Hg取代Cd而沈積僅若干單層HgS所生長之CdS/HgS/CdS。所得結構顯示光激發載流子明顯限定於HgS層中。

關於在任何核、核-殼或核-多殼奈米粒子中之最終無機表面原子之配位為不完全的，高反應性非完全配位原子"懸鍵"於粒子表面上，其可導致粒子凝聚。藉由以保護性有機基團鈍化(覆蓋)"裸"表面原子來克服此問題。

有機材料或外鞘材料之最外層(封端劑)有助於抑制粒子聚集且亦進一步保護奈米粒子免受其周圍化學環境影響，且其亦提供對其他無

機、有機或生物材料之化學鍵聯之方法。在許多情況下，封端劑為其中進行奈米粒子製備之溶劑，且由路易斯鹼化合物或稀釋於惰性溶劑(諸如烴)中之路易斯鹼化合物組成，藉此存在能夠供體類型配位至奈米粒子表面之孤電子對。

關於高品質半導體奈米粒子之合成的重要問題為粒子均勻性、尺寸分布、量子效率及對於商業應用中而言其長期化學及光穩定性。早期途徑應用習知膠體水性化學，較新近方法涉及使用有機金屬化合物之奈米微晶動力受控沈澱。大部分較新近方法基於由Murray、Norris及Bawendi¹所述之原始"成核及生長"方法，但使用不同於原始所用之有機金屬化合物的前驅體之其他前驅體，諸如氧化物(例如，CdO)、碳酸鹽(例如， MCO_3)、乙酸鹽(例如， $M(CH_3CO_2)$)及乙醯基丙酮化物(acetylacetonate)(例如， $M[CH_3COOCH=C(C-)CH_3]_2$)，其中，舉例而言， $M=Cd$ 或 Zn 。

Murray等人¹最初使用金屬-烷基(R_2M)(其中 $M=Cd$ 、 Zn 、 Te ； $R=Me$ 、 Et)及溶解於三-正辛基膦(TOP)中之三-正辛基膦硫化物/硒化物(TOPS/Se)之有機金屬溶液。視所製造之材料而定，在溫度範圍120-400°C內將此等前驅體溶液注入熱三-正辛基膦氧化物(TOPO)。此產生II-VI材料之經TOPO塗佈/覆蓋之半導體奈米粒子。粒子尺寸受控於溫度、封端劑、所用前驅體之濃度及合成進行之時間長度，在較高溫度、較高前驅體濃度及延長之反應時間下獲得較大粒子。此有機金屬途徑具有勝於其他合成方法之優勢，包括較大單分散性及高粒子結晶性。如所提及，此方法之許多變體現已出現於文獻中，其就單分散性及量子產率而言通常得到優質核及核-殼奈米粒子。

亦已證明單源前驅體適用於II-VI之半導體奈米粒子材料以及其他化合物半導體奈米粒子之合成中。雙(二烷基二硫基-/二硒基-胺甲醯基)鎘(II)/鋅(II)化合物、 $M(E_2CNR_2)_2$ (其中 $M=Zn$ 或 Cd ， $E=S$ 或 Se 且 $R=$

烷基)已用於類似'一鍋'合成程序中，其包括將前驅體溶解於三-正辛基膦(TOP)中，接著在200℃以上將其快速注入於熱三-正辛基膦氧化物/三-正辛基膦(TOPO/TOP)。

基本所有上文程序均依賴於高溫粒子成核，接著粒子在較低溫度下生長之原理。另外，為提供2-10 nm範圍內之奈米粒子的經單分散總體，必須將奈米粒子成核自奈米粒子生長適當分離。此藉由將一或兩個前驅體之較冷溶液快速注入至較熱配位溶劑(含有其他前驅體，其若在不同情況下則不存在)中來達成，該較熱配位溶劑起始粒子成核。一旦注射，突然添加之較冷溶液隨後即降低反應溫度(所添加溶液之體積通常為總溶液之約1/3)且抑制進一步成核。粒子生長(視所使用前驅體而定，為表面催化過程或經由Ostwald熟化)在較低溫度下繼續發生且因此將成核與生長分離，其產生窄的奈米粒子尺寸分布。此方法對於小規模合成而言運作良好，在該小規模合成中可將一溶液迅速添加至另一溶液中同時在整個反應中保持適度均勻之溫度。然而，對於商業應用所需之較大製備規模，藉此需要將大量溶液迅速注入至彼此中，在反應混和物內可出現顯著溫差，其可隨後引起不可接受之大粒度分布。

Cooney及合作者²使用II-VI分子簇($[S_4Cd_{10}(SPh)_{16}] [Me_3NH]_4$)以製造CdS之II-VI奈米粒子，其亦包括藉由碘來氧化表面覆蓋 SPh^- 配位體。此製備途徑包含將大多數II-VI簇分裂為離子，該等離子被剩餘II-VI($[S_4Cd_{10}(SPh)_{16}]^{4+}$)簇消耗，該等剩餘II-VI簇隨後生長為CdS之II-VI奈米粒子。

Strouse及合作者³使用類似合成方法，該方法使用II-VI簇以生長II-VI奈米粒子，但採用熱解(熱離(lyothermal))而非化學劑來起始粒子生長。另外，單源前驅體($[M_{10}Se_4(SPh)_{16}][X]_4$ ，其中 $X=Li^+$ 或 $(CH_3)_3NH^+$ ，且 $M=Cd$ 或 Zn)係經熱解，藉此發生一些簇之分裂，接著

粒子由游離M及Se離子之淨化而生長，或簡單地由簇聚集在一起而生長，以最初形成較大簇，接著小奈米粒子，及最終較大奈米粒子。

Cooney²及Strouse³方法均採用分子簇來生長奈米粒子，但藉由一些簇之分裂或簇聚集而使用來自簇之離子以生長較大奈米粒子。此兩種情況均不使用獨立奈米粒子前驅體組合物以提供在原始分子簇上生長較大奈米粒子所需之離子。另外，Cooney²或Strouse³方法均未在最終奈米粒子中保持原始個別分子簇之結構完整性。另外，可見此等方法均限於使用II-VI簇形成II-VI奈米粒子，其為此等方法限於使用分子簇之材料以構築較大奈米粒子之事實的必然結果。Cooney²及Strouse³之工作因此就可使用其方法製造之可能材料的範圍而言會受限。

申請者之經公開之國際專利申請案PCT/GB2005/001611及PCT/GB2006/004003描述製造大量高品質單分散量子點之方法，其克服許多與先前小規模方法相關之問題。在分子簇化合物存在下在藉此分子簇之完整性得以保持且以該方式充當適當定義之預製晶種或模板以提供成核中心之條件下提供化學前驅體，該等成核中心係與化學前驅體反應以充分大規模地製造高品質奈米粒子以便工業應用。

PCT/GB2005/001611及PCT/GB2006/004003中所述方法之重要辨別特徵為在分子簇化合物存在的情況下實現前驅組合物向奈米粒子之轉化，該分子簇化合物在整個奈米粒子生長中保持其結構完整性。簇化合物之相同分子充當晶種或成核點，在其上起始奈米粒子生長。以此方式，因為已藉由分子簇將適當定義之成核點提供於系統中，所以無需高溫成核步驟來起始奈米粒子生長。簇化合物之分子充當引導奈米粒子生長之模板。'分子簇'為術語，其在相關技術領域被廣泛理解，但為明確性起見，在本文中應被理解為係關於3或3種以上金屬原子及其具有充分適當定義之化學結構之相關配位體的簇，使得簇化合

物之所有分子均具有相同之相對分子式。因此分子簇彼此相同，就如同一個 H_2O 分子與另一個 H_2O 分子相同一樣。藉由提供比先前方法中採用之成核點更加適當定義之成核點，使用分子簇化合物可提供基本上單分散之奈米粒子之群。此方法之另一顯著優勢在於其可較易於按比例放大。製造合適分子簇化合物之方法為此項技術中已知，可在劍橋結晶資料中心 (Cambridge Crystallographic Data Centre) (www.ccdc.ca.ac.uk)發現其實例。

對雙功能及多功能奈米級材料存在重大關注。儘管此等材料之少數實例為已知的，諸如融合在一起以形成互連奈米粒子之異質結構的不同組成之奈米粒子(參見圖1)，但仍存在相對較少之成功製造及開發此等材料之報導。

【發明內容】

本發明之目標在於提供顯示增大功能性之奈米粒子材料。本發明之另一目標在於提供較穩固且/或顯示增強光學特性之奈米粒子。

本發明之第一態樣提供奈米粒子，其包含由第一材料組成之核及由第二材料組成之層，其中第一及第二材料中一者為併有自週期表第13族及第15族之離子的半導體材料且第一及第二材料中另一者為併有選自週期表第1至12族、第14及15族中任一族之金屬離子的金屬氧化物材料。

本發明之第二態樣提供製造奈米粒子之方法，該奈米粒子包含由第一材料組成之核及由第二材料組成之層，其中第一及第二材料中一者為併有自週期表第13族及第15族之離子的半導體材料且第一及第二材料中另一者為併有選自週期表第1至12族、第14及15族中任一族之金屬離子的金屬氧化物材料，該方法包含形成該由該第一材料組成之核及形成由該第二材料組成之層。

本發明之第一及第二態樣提供半導體/金屬氧化物核/殼量子點及

相關材料，及其製造方法。本發明提供半導體-金屬氧化物奈米粒子材料且包括另外稱為量子點或奈米晶(在尺寸範圍2-100 nm內)之化合物半導體粒子。根據本發明之第一態樣的奈米粒子材料可比含有非金屬氧化物之奈米粒子針對其周圍化學環境更為穩固，且在一些情況下具有在許多商業應用中所需之額外特性，諸如順磁性。

可以任何所需配置提供III-V半導體材料及金屬氧化物材料，舉例而言，奈米粒子核材料可包含金屬氧化物材料且生長於核上之材料的一或多個殼或層可包含III-V半導體材料。或者，奈米粒子核可包含III-V半導體材料且外殼或外殼中至少一者(其中提供一者以上)可包含金屬氧化物材料。

在本發明之一較佳實施例中，第一材料為III-V半導體材料且第二材料為自週期表第1至12族、第14及15族中任一族之金屬的氧化物。在一較佳實施例中，將金屬氧化物材料提供為在由III-V半導體材料組成之內部無機核與最外面有機覆蓋層之間的層。

許多金屬及金屬氧化物前驅體可用以形成包含金屬氧化物材料之殼，其中該金屬係取自週期表第1至12族、第14及15族中任一族，該殼生長於半導體奈米粒子核或核/殼上，從而產生量子點/金屬氧化物核/殼奈米粒子、量子點無機核及殼(具備外部金屬氧化物層)或核/多殼量子點(具備外部金屬氧化物殼)。外部金屬氧化物層可增強奈米粒子之光穩定性及化學穩定性且可因此致使奈米粒子對螢光猝滅具有抗性及/或對其周圍化學環境具有抗性。藉由將氧化物用作外層，若使奈米粒子駐留於含氧環境中，則應發生極少或無進一步之氧化。

在本發明之較佳實施例中，提供核/殼及核/多殼奈米粒子，其包含量子點核及金屬氧化物殼，其中該金屬係取自週期表第1至12族、第14及15族中任一族，或量子點核/殼結構(具有外部金屬氧化物殼)，其中該金屬係取自週期表第1至12族、第14及15族中任一族。核與金

屬氧化物殼之發光之組合對於用於諸如生物製品(biological)、顯示器、照明、太陽能電池及反差成像之應用而言為理想的。製備具有金屬氧化物外層之核/殼半導體奈米粒子改良半導體核材料之發光特性且使得其針對其周圍化學環境更穩定，亦即減少在材料表面或界面處之光氧化，其中該金屬係取自週期表第1至12族、第14及15族中任一族。此增強穩定性且對於許多商業應用而言為基本的。在一些情況下具有雙功能性、亦即具有發光及順磁特性兩者之粒子亦更為合意的。

關於形成本發明之第二態樣的方法，該核之形成較佳包含實現奈米粒子核前驅體組合物向奈米粒子核材料之轉化。該奈米粒子核前驅體組合物較佳包含含有待併入生長中奈米粒子核中之離子的第一及第二核前驅體物質。

較佳該第一核前驅體物質及該第二核前驅體物質為該核前驅體組合物中所含之獨立實體，且在分子簇化合物存在下在允許奈米粒子核接種及生長之條件下實現該轉化。

在另一較佳實施例中，該第一核前驅體物質與該第二核前驅體物質在該核前驅體組合物中所含之單一實體中組合。

由第二材料組成之層的形成較佳包含實現第二材料前驅體組合物成為該第二材料之轉化。第二材料前驅體組合物可包含待併入由第二材料組成之層中的第三及第四離子。第三及第四離子可為第二材料前驅體組合物中所含之獨立實體，或可在第二材料前驅體組合物中所含之單一實體中組合。

尤其較佳的是第一材料為併有自週期表第13及15族之離子的半導體材料且第二材料為金屬氧化物，其中金屬係取自週期表第1至12族、第14及15族中任一族。第二材料前驅體組合物較佳包含待併入由金屬氧化物組成之層中的金屬離子及氧化物離子。第二材料前驅體組合物可含有金屬羧酸鹽化合物，該金屬羧酸鹽化合物包含待併入由金

屬氧化物材料組成之層中的金屬離子，且該轉化可包含該金屬羧酸鹽化合物與醇化合物之反應。金屬可選自週期表第8(VIII)族，且可(例如)為鐵。金屬較佳係選自週期表第12(IIB)族且最佳為鋅。

本發明之第三態樣提供製造奈米粒子之方法，該奈米粒子包含由第一材料組成之核及由第二材料組成之層，其中第一及第二材料中一者為併有自週期表第13族及第15族之離子的半導體材料且第一及第二材料中另一者為金屬氧化物材料，該方法包含形成該由該第一材料組成之核及形成由該第二材料組成之層，其中形成該核包含實現奈米粒子核前驅體組合物向奈米粒子核材料之轉化，該核前驅體組合物包含含有待併入生長中奈米粒子核中之離子的獨立之第一及第二核前驅體物質，且該轉化係在分子簇化合物存在下在允許奈米粒子核接種及生長之條件下實現。

關於本發明之第三態樣，由第二材料組成之層的形成較佳包含實現第二材料前驅體組合物成為該第二材料之轉化。第二材料前驅體組合物較佳包含待併入由第二材料組成之層中的第三及第四離子。第三及第四離子可為第二材料前驅體組合物中所含之獨立實體，或第三與第四離子可在第二材料前驅體組合物中所含之單一實體中組合。

第一材料較佳為併有自週期表第13及15族之離子的半導體材料且第二材料為金屬氧化物。第二材料前驅體組合物較佳包含待併入由金屬氧化物組成之層中的金屬離子及氧化物離子。第二材料前驅體組合物最佳含有金屬羧酸鹽化合物，該金屬羧酸鹽化合物包含待併入由金屬氧化物材料組成之層中的金屬離子，且該轉化包含該金屬羧酸鹽化合物與醇化合物之反應。

本發明之第四態樣提供製造奈米粒子之方法，該奈米粒子包含由併有自週期表第13及15族之離子的半導體材料組成之核及由金屬氧化物材料組成之層，該方法包含形成該核且接著藉由實現金屬氧化物前

驅體組合物成為該金屬氧化物材料之轉化來形成該層，其中金屬氧化物前驅體組合物含有金屬羧酸鹽化合物，其包含待併入由金屬氧化物組成之層中的金屬離子，且該轉化包含該金屬羧酸鹽化合物與醇化合物之反應。

金屬氧化物前驅體組合物包含待併入由金屬氧化物組成之層中的氧化物離子。該等氧化物離子可衍生自金屬羧酸鹽化合物，或者衍生自除該金屬羧酸鹽化合物外之來源。

關於本發明之第四態樣，該核之形成較佳包含實現奈米粒子核前驅體組合物向奈米粒子核材料之轉化。該奈米粒子核前驅體組合物較佳包含含有待併入生長中奈米粒子核中之第13族離子及第15族離子的第一及第二核前驅體物質。較佳第一及第二核前驅體物質為該核前驅體組合物中所含之獨立實體，且在分子簇化合物存在下在允許奈米粒子核接種及生長之條件下實現該轉化。該第一核前驅體物質與該第二核前驅體物質或者可在該核前驅體組合物中所含之單一實體中組合。

關於本發明之第二、第三及第四態樣，金屬羧酸鹽化合物之羧酸鹽部分較佳包含2至6個碳原子，且最佳為金屬乙酸鹽化合物。該醇可為C₆-C₂₄直鏈或支鏈醇化合物，更佳為直鏈飽和C₁₂-C₂₀醇，且最佳為選自由1-十七醇、1-十八醇及1-十九醇組成之群的醇。金屬羧酸鹽化合物與醇之反應較佳產生包含於該奈米粒子層中之該金屬氧化物材料。

關於本發明之第二、第三及第四態樣，金屬可選自週期表第8族，在該情況下，該金屬最佳為鐵，或該金屬可選自週期表第12族，在該情況下該金屬較佳為鋅。

本發明之前四個態樣係關於製備奈米粒子材料，該等奈米粒子材料併有III-V半導體材料(亦即，併有自週期表第13及15族之離子的半導體材料)及某些金屬氧化物材料且包括另外稱為量子點或奈米晶(在

2-100 nm尺寸範圍內)之化合物半導體粒子。

在奈米粒子之核中，或在奈米粒子核上形成之材料的外殼或層之一或多者中可包括III-V半導體材料。尤其較佳在奈米粒子核中包括III-V材料。

III-V半導體材料可併有選自由硼、鋁、鎵及銦組成之群的第13族離子；及/或選自由磷化物、砷化物及氮化物組成之群的第15族離子。

相同或不同半導體材料可圍繞奈米粒子核形成一或多個殼層，其受支配於限制條件：奈米粒子材料亦併有為金屬氧化物之材料。

本發明之第一態樣的奈米粒子可另外包含非III-V半導體材料。非III-V半導體材料可併有選自週期表第2至16族中至少一族之離子。非III-V半導體材料較佳用於一或多個生長於奈米粒子核上之殼或層中且在大多數情況下將具有與其上生長非III-V材料之緊接內層中材料類似之晶格類型，亦即與緊接內部材料具有接近晶格匹配以使非III-V材料可磊晶生長，但不必要侷限於具此相容性之材料。

非III-V半導體材料可併有自週期表第2(IIA)族之離子，其可選自由鎂、鈣及鋇組成之群。非III-V半導體材料可併有自週期表第12(IIB)族之離子，諸如選自由鋅、鎘及汞組成之群的離子。非III-V半導體材料可併有自第14(IVB)族之離子，諸如鉛或錫離子。非III-V半導體材料可併有自週期表第16(VIB)族之離子。舉例而言，離子係選自由硫、硒及碲組成之群。非III-V半導體材料可併有自週期表第14族之離子，例如碳化物離子。非III-V半導體材料可併有選自由以下各離子組成之群的離子：自週期表過渡金屬族之離子或自週期表d區之離子。非III-V半導體材料可併有自第13(IIIB)族之離子，例如選自由硼、鋁、鎵及銦組成之群的離子，或自週期表第15(VB)族之離子，諸如選自由磷化物、砷化物及氮化物組成之群的離子，其受支配於限制

條件：非III-V並不併有自第13族及第15族之離子。

若(例如)兩種材料，核與殼不相容或不充分相容以便於由第二材料組成之層在由第一材料組成之核上可接受地生長，則可使由第三材料組成之緩衝層生長於核外，於核與殼之間。第三材料較佳為併有選自週期表第2至16族中至少一族之離子的半導體材料。第三材料可併有上文關於非III-V半導體離子闡明之離子中任一者，且亦可包括呈任何所需組合之自週期表第13族及第15族之離子。

非III-V半導體材料及/或半導體材料之緩衝層可包含：

IIA-VIB(2-16)材料，其併有自週期表第2族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： MgS 、 MgSe 、 MgTe 、 CaS 、 CaSe 、 CaTe 、 SrS 、 SrSe 、 SrTe 。

IIB-VIB(12-16)材料，其併有自週期表第12族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 。

II-V材料，其併有自週期表第12族之第一元素及自週期表第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： Zn_3P_2 、 Zn_3As_2 、 Cd_3P_2 、 Cd_3As_2 、 Cd_3N_2 、 Zn_3N_2 。

III-IV材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第14族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： B_4C 、 Al_4C_3 、 Ga_4C 。

III-VI材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 ； In_2S_3 、

In_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2Te_3 。

IV-VI材料，其併有自週期表第14族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 。

奈米粒子材料，其併有自週期表過渡金屬中任何族之第一元素及自週期表d區元素之任何族的第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： NiS 、 CrS 、 CuInS_2 。

除以上材料之外，緩衝層亦可包含：

III-V材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： BP 、 AlP 、 AlAs 、 AlSb ； GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb ； InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 、 AlN 、 BN 。

關於本發明之第一態樣，奈米粒子核及/或任何數目之殼層中所含之金屬氧化物材料為取自週期表第1至12族、第14或15族之任何金屬的氧化物。

金屬較佳係選自週期表第1族且可選自由鋰、鈉及鉀組成之群。金屬較佳係選自週期表第2族且可選自由鈹、鎂、鈣、鋇及鋇組成之群。金屬較佳係選自週期表第3族且可選自由釷及釷組成之群。金屬較佳係選自週期表第4族且可選自由鈦、鋯及鉛組成之群。

金屬較佳係選自週期表第5族且可選自由釩、鈮及鉭組成之群。金屬較佳係選自週期表第6族且可選自由鉻、鉬及鎢組成之群。金屬較佳係選自週期表第7族且可選自由錳及錒組成之群。

金屬尤其較佳係選自週期表第8族且較佳該第8族金屬係選自由鐵、鈷及鈷組成之群。第8族金屬最佳為鐵。氧化鐵可具有選自由 FeO 、 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 組成之群的式子，且最佳為 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

金屬較佳係選自週期表第9族且可選自由鈷、銻及銻組成之群。

金屬較佳係選自週期表第10族且可選自由鎳、鈮及鉑組成之群。金屬較佳係選自週期表第11族且可選自由銅、銀及金組成之群。

在一較佳實施例中，金屬係選自週期表第12族且可選自由鋅、鎘及汞組成之群。金屬尤其較佳為鋅。

金屬可為鑼系元素。

金屬較佳係選自週期表第14族且可選自由矽、鍺、錫及鉛組成之群。金屬較佳係選自週期表第15族且可選自由砷、銻及鉍組成之群。

應瞭解本發明之第三及第四態樣適於製造包含核及層之奈米粒子，其中核及層中一者為III-V半導體材料且另一者為金屬氧化物材料，其中金屬係取自週期表之任何適當族。因此，關於根據本發明之第二及第三態樣形成之奈米粒子，如上關於本發明之第一及第二態樣所述，金屬氧化物之金屬可取自第1至12族、第14及15族中任一族，但另外，金屬可選自週期表第13族，且因此可選自由硼、鋁、鎵、銦及鉈組成之群。

在本發明之第一態樣的一較佳實施例中，奈米粒子包含磷化銦核及生長於該核上之氧化鋅殼。較佳藉由使磷化銦核生長於諸如硫化鋅之II-VI半導體簇上，且接著藉由將含鋅羧酸溶液熱分解來沈積氧化鋅殼，從而形成奈米粒子。

在本發明之第一態樣的替代性較佳實施例中，奈米粒子包含磷化銦核及氧化鐵殼，該殼較佳為生長於該核上之 γ - Fe_2O_3 。較佳藉由使磷化銦核生長於諸如硫化鋅之II-VI半導體簇上，且接著沈積衍生自銅鐵靈鐵(較佳為 $\text{Fe}_2(\text{cup})_3$)之氧化鐵的殼，從而形成奈米粒子。

屬於本發明第一態樣且使用根據本發明之第二、第三及第四態樣之方法形成之奈米粒子不僅包括併有兩種類型離子之二元相材料而且包括分別併有三或四種類型離子之三元及四元相奈米粒子。應瞭解，三元相奈米粒子係由三組份材料組成且四元相奈米粒子係由四組份材

料組成。

摻雜之奈米粒子係指另外併有摻雜劑之以上類型之奈米粒子，該摻雜劑係由一或多種主族或稀土元素組成，最經常為過渡金屬或稀土元素，諸如(但不限於) Mn^+ 或 Cu^{2+} 。

本發明之第五態樣提供奈米粒子，該奈米粒子包含由第一材料組成之核及由第二材料組成之層，其中第一及第二材料中一者為半導體材料且第一及第二材料中另一者為選自週期表第3至10族中任一族之金屬的氧化物。

本發明之第六態樣提供製造奈米粒子之方法，該奈米粒子包含由第一材料組成之核及由第二材料組成之層，其中第一及第二材料中一者為半導體材料且第一及第二材料中另一者為選自週期表第3至10族中任一族之金屬的氧化物，該方法包含形成該由該第一材料組成之核及形成由該第二材料組成之層。

本發明之第五及第六態樣提供半導體/金屬氧化物核/殼量子點及相關材料，及其製造方法。本發明提供半導體-金屬氧化物奈米粒子材料且包括另外稱為量子點或奈米晶(在尺寸範圍2-100 nm內)之化合物半導體粒子。根據本發明之第五態樣的奈米粒子材料可比含有非金屬氧化物之奈米粒子針對其周圍化學環境更為穩固，且在一些情況下具有在許多商業應用中所需之額外特性，諸如順磁性。

可以任何所需配置提供本發明之第五及第六態樣中之半導體材料及金屬氧化物材料，舉例而言，奈米粒子核材料可包含金屬氧化物材料且生長於核上之材料之各殼或層可包含半導體材料，或者奈米粒子核可包含半導體材料且外殼或外殼中至少一者可包含金屬氧化物材料。

在本發明之第五及第六態樣的一較佳實施例中，第一材料為半導體材料且第二材料為選自週期表第3至10族之金屬的氧化物。在一較

佳實施例中，將金屬氧化物材料提供為在內部無機核或層與最外面有機覆蓋層之間的層。

許多金屬及金屬氧化物前驅體可用以形成包含金屬氧化物材料之殼，其中該金屬係取自週期表第3至10族中任一族，該殼生長於半導體奈米粒子核或核/殼上，從而產生量子點/金屬氧化物核/殼奈米粒子、量子點無機核及殼(具備外部金屬氧化物層)或核/多殼量子點(具備外部金屬氧化物殼)。外部金屬氧化物層可增強奈米粒子之光穩定性及化學穩定性且可因此致使奈米粒子對螢光猝滅及/或其周圍化學環境具有抗性。藉由將氧化物用作外層，若使奈米粒子駐留於含氧環境中，則應發生極少或無進一步之氧化。

在本發明之第五及第六態樣的較佳實施例中，提供核/殼及核/多殼奈米粒子，其包含量子點核及金屬氧化物殼或量子點核/(多)殼結構(具有外部金屬氧化物殼)。核與金屬氧化物殼之發光之組合對於用於諸如生物製品、顯示器、照明、太陽能電池及反差成像之應用而言為理想的。製備具有金屬氧化物外層之核/殼半導體奈米粒子改良半導體核材料之發光特性且使得其針對其周圍化學環境更穩定，亦即減少在材料表面或界面處之光氧化。此增強穩定性且對於許多商業應用而言為基本的。在一些情況下具有雙功能性、亦即具有發光及順磁特性兩者之粒子亦更為合意的。

關於形成本發明之第六態樣的方法，該核之形成較佳包含實現奈米粒子核前驅體組合物向奈米粒子核材料之轉化。該奈米粒子核前驅體組合物較佳包含含有待併入生長中奈米粒子核中之離子的第一及第二核前驅體物質。

較佳該第一核前驅體物質及該第二核前驅體物質為該核前驅體組合物中所含之獨立實體，且在分子簇化合物存在下在允許奈米粒子核接種及生長之條件下實現該轉化。

在本發明之第六態樣的另一較佳實施例中，該第一核前驅體物質與該第二核前驅體物質在該核前驅體組合物中所含之單一實體中組合。

在本發明之第五及第六態樣中，半導體材料可併有選自週期表第2至16族中至少一族之離子。

在本發明之第六態樣中，由第二材料組成之層的形成較佳包含實現第二材料前驅體組合物成為該第二材料之轉化。第二材料前驅體組合物可包含待併入由第二材料組成之層中的第三及第四離子。第三及第四離子可為第二材料前驅體組合物中所含之獨立實體，或可在第二材料前驅體組合物中所含之單一實體中組合。

尤其較佳地，第一材料為半導體材料且第二材料為金屬氧化物。第二材料前驅體組合物較佳包含待併入由金屬氧化物組成之層中的金屬離子及氧化物離子。第二材料前驅體組合物可含有包含金屬陽離子及N-亞硝基苯胍陰離子之分子錯合物。金屬較佳係選自週期表第8(VIII)族且最佳為鐵。

在根據本發明所有上文定義之態樣(亦即第一、第二、第三、第四、第五及第六態樣)製造奈米粒子之較佳方法中，在奈米粒子前驅體存在下將接種II-VI分子簇置於溶劑(配位或非配位)中以起始粒子生長。將接種分子簇用作模板以自存在於反應溶液中之其他前驅體起始粒子生長。待用作接種劑之分子簇可在充當接種劑之前經預製或就地製造。在反應過程開始時一些前驅體可能或可能不連同分子簇一起存在，然而當反應進行且溫度增大時，可以溶液形式逐滴地或以固體形式週期性地將額外量之前驅體添加至反應中。

該方法關注奈米粒子前驅體組合物向所需奈米粒子之轉化。合適前驅體包括單源前驅體，其中兩種或兩種以上離子待併入生長中奈米粒子中，或多源前驅體，其中兩種或兩種以上獨立前驅體，其每一者

含有至少一種待包括於生長中奈米粒子中之離子。可在奈米粒子已開始生長之前添加形成最終所需產率之奈米粒子所需的前驅體組合物之總量，或者可在整個反應中分階段添加前驅體組合物。

可在任何合適溶劑中進行前驅體向奈米粒子材料之轉化。應瞭解重要的在於保持簇化合物分子之完整性。因此，當將簇化合物及奈米粒子前驅體引入至溶劑中時，溶劑溫度必須足夠高以確保簇化合物之令人滿意之溶解及混合(本發明之化合物不必要完全溶解，但完全溶解為所需的)，但不過高以致破壞簇化合物分子之完整性。一旦簇化合物及前驅體組合物充分適當地溶解於溶劑中，將由此形成之溶液的溫度升高至一溫度，或溫度範圍，其係足夠高以起始奈米粒子生長但不過高以致損害簇化合物分子之完整性。當溫度增大時，以逐滴方式或以固體形式將其他量之前驅體添加至反應中。接著可將溶液溫度保持在此溫度下或在此溫度範圍內(只要為形成具有所需特性之奈米粒子所需)。

大量適當溶劑為可用的。所用之特定溶劑通常至少部分視反應物質(亦即奈米粒子前驅體及/或簇化合物)之性質及/或待形成之奈米粒子的類型而定。典型溶劑包括路易斯鹼型配位溶劑，諸如膦(例如，TOP)、氧化膦(例如，TOPO)、胺(例如，HDA)、諸如辛烷硫醇之硫醇，或非配位有機溶劑，例如烷烴及烯烴。若使用非配位溶劑，則其將通常在另一配位劑存在下使用，該另一配位劑出於以下原因充當封端劑。

若所形成之奈米粒子意欲用作量子點，則重要的在於為不完全配位"懸鍵"之表面原子係經覆蓋以最小化非輻射電子-電洞再結合且抑制粒子凝聚，粒子凝聚可降低量子效率或形成奈米粒子聚集體。已知許多亦可充當封端劑或鈍化劑之不同配位溶劑，例如TOP、TOPO、HDA或長鏈有機酸，諸如肉豆蔻酸(十四酸)、長鏈胺(如圖2中所描

繪)、官能化PEG(聚乙二醇)鏈，但不限於此等封端劑。

若選擇不能充當封端劑之溶劑，則可在奈米粒子生長期間將任何所需封端劑添加至反應混合物中。此等封端劑通常為路易斯鹼，包括類型膦(三辛基膦、三酚膦、第三丁基膦)、氧化膦(氧化三辛基膦)、烷基膦酸、烷基胺(例如，十六胺、辛胺(參見圖2))、芳胺、吡啶、辛烷硫醇、長鏈脂肪酸及噻吩之單齒或多齒配位體，但大量其他藥劑係可用的，諸如油酸及圍繞奈米粒子形成保護外鞘之有機聚合物。參考圖2，其中描繪含有高碳烷基之第三胺，胺頭基團應對奈米晶具有強親和性且烴鏈有助於在溶劑中溶解及分散奈米晶。

量子點之最外層(封端劑)亦可由經配位之配位體組成，該配位體具有可用作對其他無機、有機或生物材料之化學鍵聯的額外官能基，藉此官能基背離量子點表面指向且可用來鍵結其他可用分子/與其他可用分子反應，該等其他可用分子諸如為(但不限於)第一胺、第二胺、醇、羧酸、疊氮化物、羥基。量子點之最外層(封端劑)亦可由經配位之配位體組成，該配位體具有可聚合且可用以圍繞粒子形成聚合物之官能基。

最外層(封端劑)亦可由有機單元組成，該等有機單元係與最外面無機層直接鍵結且亦可具有官能基，該官能基不與粒子表面鍵結，可用以圍繞粒子形成聚合物，或用於其他反應。

本發明之第一態樣係關於併有III-V半導體材料及金屬氧化物材料之半導體奈米粒子，其中該金屬係取自週期表第1至12族、第14及15族中任一族。儘管本發明之第二態樣係關於製造根據本發明之第一態樣的奈米粒子材料，但應瞭解表示本發明之第三及第四態樣的方法係關於形成併有III-V半導體材料及任何類型金屬氧化物材料之奈米粒子。

本發明之第五及第六態樣係關於併有半導體材料及金屬氧化物材

料之半導體奈米粒子，其中金屬係選自週期表第3至10族。

在製造根據以上定義之本發明六個態樣中任一者之奈米粒子的較佳方法中，採用分子簇，例如II-VI分子簇，藉此與小奈米粒子之總體相比(其固有地不含分子簇之無名性質)，簇係適當定義為相同分子實體。II-VI分子簇可用以使包含II-VI或非II-VI半導體材料(例如III-V材料，諸如InP)之核生長，因為存在大量可藉由簡單程序製造且不對空氣及水分敏感之II-VI分子簇，通常如III-V簇之情況。藉由使用分子簇，不需要高溫成核步驟(如在製造量子點之習知方法中)，其意謂大規模合成為可能的。

另外，可能使用II-VI分子簇，諸如 $[\text{HNEt}_3]_4 [\text{Zn}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ 以為諸如InP及GaP量子點及其合金之III-V奈米粒子材料之生長接種。在添加或就地形成II-VI分子簇之後，添加且消耗III及V離子之分子源"分子進料"以便於粒子生長。可將此等分子源週期性地添加至反應溶液中以便保持游離離子之濃度至最小值，同時保持游離離子之濃度以抑制Ostwald熟化發生及奈米粒子尺寸範圍散焦發生。

奈米粒子生長可藉由加熱(熱解)或藉由溶劑熱(solvothermal)方法來起始。術語溶劑熱應在本文中用以係指在反應溶液中加熱以便起始且保持粒子生長且意欲涵蓋亦有時稱為熱溶劑(thermolvol)、溶液裂解及熱離之方法。粒子製備亦可藉由改變反應條件以誘導化學反應來實現，諸如添加鹼或酸、提高壓力，亦即使用大於大氣壓之壓力、應用電磁輻射，諸如微波輻射或熟習此項技術者已知之許多其他方法中任一者。

一旦形成所需奈米粒子核，至少一個殼層即生長於各核之表面上以提供本發明之第一態樣的奈米粒子。可採用任何適當方法以提供該或各殼層。

本發明之第五及第六態樣係關於製備併有半導體材料及金屬氧化

物材料之奈米粒子材料，其中該金屬係取自週期表第3至10族中一族，且包括另外稱為量子點或奈米晶(在尺寸範圍2-100 nm內)之化合物半導體粒子。

半導體材料可形成根據本發明之第五態樣的奈米粒子之核材料。相同或不同半導體材料可圍繞奈米粒子核形成一或多個殼層，其受支配於限制條件：奈米粒子材料亦併有一材料，其為選自週期表第3至10族中一族之金屬的氧化物。

根據本發明之第五態樣，奈米粒子核及/或一或多個提供於核上之殼中可包含之半導體材料可包含選自週期表第2至16族中至少一族之離子。

半導體材料可併有自週期表第2(IIA)族之離子，其可選自由鎂、鈣及鋇組成之群。

半導體材料可併有自週期表第12(IIB)族之離子，諸如選自由鋅、鎘及汞組成之群的離子。

半導體材料可併有自第13(IIIB)族之離子，例如選自由硼、鋁、鎵及銦組成之群的離子。

半導體材料可併有自第14(IV)族之離子，諸如鉛或錫離子。藉由其他實例，第14族離子可為碳化物離子。

半導體材料可併有自週期表第16(VIB)族之離子。舉例而言，離子係選自由硫、硒及碲組成之群。

可存在併入半導體材料中之自週期表第15(VB)族之離子，諸如選自磷化物、砷化物及氮化物組成之群的離子。

半導體材料可併有選自由以下各離子組成之群的離子：自週期表過渡金屬族之離子或自週期表d區之離子。

用於本發明之第五及第六態樣中之較佳實施例中的奈米粒子核半導體材料可包含：

IIA-VIB(2-16)材料，其併有自週期表第2族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： MgS 、 MgSe 、 MgTe 、 CaS 、 CaSe 、 CaTe 、 SrS 、 SrSe 、 SrTe 、 BaS 、 BaSe 、 BaTe 。

IIB-VIB(12-16)材料，其併有自週期表第12族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 。

II-V材料，其併有自週期表第12族之第一元素及自週期表第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： Zn_3P_2 、 Zn_3As_2 、 Cd_3P_2 、 Cd_3As_2 、 Cd_3N_2 、 Zn_3N_2 。

III-V材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： BP 、 AlP 、 AlAs 、 AlSb ； GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb ； InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 、 AlN 、 BN 。

III-IV材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第14族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： B_4C 、 Al_4C_3 、 Ga_4C 。

III-VI材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 GeTe 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2Te_3 、 InTe 。

IV-VI材料，其併有自週期表第14族之第一元素及自週期表第16族之第二元素，且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 。

奈米粒子半導體材料，其併有自週期表過渡金屬中任何族之第一元素及自週期表d區元素之任何族的第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： NiS 、 CrS 、 CuInS_2 。

用於任何殼或後續許多殼上之材料在大多數情況下將具有與其上生長下一層之緊接內層類似之晶格類型材料，亦即與緊接內部材料具有接近晶格匹配以使其可磊晶生長，但不必要侷限於具此相容性之材料。若(例如)兩種材料，核與殼不相容或不充分相容以便於由第二材料組成之層在由第一材料組成之核上可接受地生長，則可使由第三材料組成之緩衝層生長於核外，於核與殼之間。第三材料較佳為併有選自週期表第2至16族中至少一族之離子的半導體材料。

奈米粒子殼或緩衝層半導體材料可包含：

IIA-VIB(2-16)材料，其併有自週期表第2族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： MgS 、 MgSe 、 MgTe 、 CaS 、 CaSe 、 CaTe 、 SrS 、 SrSe 、 SrTe 。

IIB-VIB(12-16)材料，其併有自週期表第12族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 。

II-V材料，其併有自週期表第12族之第一元素及自週期表第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)： Zn_3P_2 、 Zn_3As_2 、 Cd_3P_2 、 Cd_3As_2 、 Cd_3N_2 、 Zn_3N_2 。

III-V材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第15族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材

料包括(但不限於)：BP、AlP、AlAs、AlSb；GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、BN。

III-IV材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第14族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)：B₄C、Al₄C₃、Ga₄C。

III-VI材料，其併有自週期表第13族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)：Al₂S₃、Al₂Se₃、Al₂Te₃、Ga₂S₃、Ga₂Se₃；In₂S₃、In₂Se₃、Ga₂Te₃、In₂Te₃。

IV-VI材料，其併有自週期表第14族之第一元素及自週期表第16族之第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)：PbS、PbSe、PbTe、SnS、SnSe、SnTe。

奈米粒子材料，其併有自週期表過渡金屬中任何族之第一元素及自週期表d區元素之任何族的第二元素且亦包括三元及四元材料及摻雜材料。奈米粒子半導體材料包括(但不限於)：NiS、CrS、CuInS₂。

奈米粒子核及/或任何數目之殼層中所含之金屬氧化物材料為取自週期表第3至10族之任何金屬的氧化物。

金屬可選自週期表第5至10族中任一族。金屬更佳係選自週期表第6至9族中任一族，且又更佳金屬係選自週期表第7至9族中任一族。金屬尤其較佳係選自週期表之第8族。第8金屬族可選自由鐵、鈦及鐵組成之群，且最佳為鐵。氧化鐵可具有選自由FeO、Fe₂O₃及Fe₃O₄組成之群的式子且最佳為磁赤鐵礦或γ-Fe₂O₃。

金屬氧化物可包括(但不限於)以下過渡金屬之氧化物：鈾(Sc)、鈾(Y)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈪(Hf)、釩(V)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鉻(Cr)、鉬(Mo)、鎢(W)、錳(Mn)、鎳(Re)、鐵(Fe)、鈷(Ru)、銱(Os)、鈷(Co)、銠(Rh)、銱(Ir)、鎳(Ni)、鈀(Pd)及鉑(Pt)。

在本發明之第五態樣的一較佳實施例中，奈米粒子包含磷化銦核及氧化鐵殼，較佳生長於該核上之 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。較佳藉由使磷化銦核生長於諸如硫化鋅之II-VI半導體簇上，且接著沈積衍生自銅鐵靈鐵(較佳為 $\text{Fe}_2(\text{cup})_3$)之氧化鐵的殼，從而形成奈米粒子。

屬於本發明之第五態樣的奈米粒子不僅包括併有兩種類型離子之二元相材料，而且包括分別併有三或四種類型離子之三元及四元相奈米粒子。應瞭解，三元相奈米粒子係由三組份材料組成且四元相奈米粒子係由四組份材料組成。

摻雜之奈米粒子係指另外併有摻雜劑之以上類型之奈米粒子，該摻雜劑係由一或多種主族或稀土元素組成，最經常為過渡金屬或稀土元素，諸如(但不限於) Mn^+ 或 Cu^{2+} 。

根據以上定義之本發明第一及第五態樣之奈米粒子及使用根據本發明之第二、第三及第六態樣之方法製造的奈米粒子可併有一或多層選自以下各物之金屬氧化物材料：

+1氧化態

氧化銀(I)， Ag_2O ；

+2氧化態

一氧化鋁， AlO ；氧化鋇， BaO ；氧化鈹， BeO ；氧化鎘， CdO ；氧化鈣， CaO ；氧化鈷(II)， CoO ；氧化銅(II)， CuO ；氧化鐵(II)， FeO ；氧化鉛(II)， PbO ；氧化鎂(II)， MgO ；氧化汞(II)， HgO ；氧化鎳(II)， NiO ；氧化鈀(II)， PdO ；氧化銀(II)， AgO ；氧化銦， SrO ；氧化錫， SnO ；氧化鈦(II)， TiO ；氧化釩(II)， VO ；氧化鋅， ZnO 。

+3氧化態

氧化鋁， Al_2O_3 ；三氧化二銻， Sb_2O_3 ；三氧化二砷， As_2O_3 ；三氧化二鉍， Bi_2O_3 ；氧化硼， B_2O_3 ；氧化鉻(III)， Cr_2O_3 ；氧化鉕(III)， Er_2O_3 ；氧化釷(III)， Gd_2O_3 ；氧化鎵(III)， Ga_2O_3 ；氧化鈦

(III)， Ho_2O_3 ；氧化銦(III)， In_2O_3 ；氧化鐵(III)， Fe_2O_3 ；氧化鑷(III)， La_2O_3 ；氧化鐳(III)， Lu_2O_3 ；氧化鎳(III)， Ni_2O_3 ；氧化銻(III)， Rh_2O_3 ；氧化釔(III)， Sm_2O_3 ；氧化釷(III)， Sc_2O_3 ；氧化鉍(III)， Tb_2O_3 ；氧化鉭(III)， Tl_2O_3 ；氧化鎳(III)， Tm_2O_3 ；氧化鈦(III)， Ti_2O_3 ；氧化鎢(III)， W_2O_3 ；氧化釩(III)， V_2O_3 ；氧化鐿(III)， Yb_2O_3 ；氧化釔(III)， Y_2O_3 。

+4氧化態

氧化鈾(IV)， CeO_2 ；氧化鉻(IV)， CrO_2 ；二氧化鍺， GeO_2 ；氧化鈦(IV)， HfO_2 ；氧化鉛(IV)， PbO_2 ；氧化錳(IV)， MnO_2 ；氧化鈾(IV)， PuO_2 ；氧化鈳(IV)， RuO_2 ；氧化矽(IV)， SiO_2 ；二氧化鈷， ThO_2 ；二氧化錫， SnO_2 ；二氧化鈦， TiO_2 ；氧化鎢(IV)， WO_2 ；二氧化鈾， UO_2 ；氧化釩(IV)， VO_2 ；二氧化鋯， ZrO_2 。

+5氧化態

五氧化二銻， Sb_2O_5 ；五氧化二砷， As_2O_5 ；五氧化二鈮， Nb_2O_5 ；五氧化二鉭， Ta_2O_5 ；氧化釩(V)， V_2O_5 。

+6氧化態

三氧化鉻， CrO_3 ；氧化鉬(VI)， MoO_3 ；三氧化銻， ReO_3 ；三氧化碲， TeO_3 ；三氧化鎢， WO_3 ；三氧化鈾， UO_3 。

+7氧化態

氧化錳(VII)， Mn_2O_7 ；氧化銻(VII)， Re_2O_7 。

混合氧化物

氧化銦錫及氧化銦鋅

奈米粒子形狀

奈米粒子之形狀不限於球體且可獲得任何所需形狀，例如棒形、球形、圓盤形、四腳錐體(tetrapod)形或星形。可藉由在反應粒子生長過程中添加化合物來達成對奈米粒子形狀之控制，該化合物將與生長

中粒子之特定晶格面優先結合且隨後在特定方向抑制或減緩粒子生長。可添加之化合物的實例包括(但不限於)：膦酸(正十四基膦酸、己基膦酸、1-癸烷磺酸、12-羥基十二烷酸、正十八基膦酸)。

進料

此等分子進料可呈單源前驅體之形式，藉此待生長奈米粒子中所有所需元素均存在於單一化合物前驅體或各自含有待生長奈米粒子內所需之一或多個元素/離子之前驅體組合中。此等進料可在反應開始時添加或在整個粒子生長反應中週期性添加。此進料可呈液體、溶液、固體、漿料或氣體之形式。

可自獨立源或自單一源提供用於可形成奈米粒子核及/或任何外殼層或後續殼層之半導體材料的前驅體。

M離子源

對於具有式 $(ME)_nL_m$ (其中M=第一元素，E=第二元素，L=配位體，例如配位有機層/封端劑，且n及m表示組份E及L之適當化學計量之量)之化合物半導體奈米粒子材料，將元素M之來源(亦即前驅體)添加至反應中且該來源可為任何具有為生長中粒子提供M離子源之能力的含M物質。前驅體可包含(但不限於)有機金屬化合物、無機鹽、配位化合物或元素。

關於元素M，II-VI、III-V、III-VI及IV-V半導體材料之實例包括(但不限於)：

有機金屬化合物，諸如(但不限於) MR_2 ，其中M=Mg，R=烷基或芳基(Mg^tBu_2)； MR_2 ，其中M=Zn、Cd、Te；R=烷基或芳基(Me_2Zn 、 Et_2Zn 、 Me_2Cd 、 Et_2Cd)； MR_3 ，其中M=Ga、In、Al、B；R=烷基或芳基[AlR_3 、 GaR_3 、 InR_3 (R=Me、Et、 iPr)]。

配位化合物，諸如碳酸鹽(但不限於) MCO_3 M=Ca、Sr、Ba，[碳酸鎂氫氧化鎂 $(MgCO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2$]； $M(CO_3)_2$ M=Zn、Cd； MCO_3

M=Pb: 乙酸鹽: $M(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ M=Mg、Ca、Sr、Ba；Zn、Cd、Hg；
 $M(\text{CH}_3\text{C})_3$ M=B、Al、Ga、In: β -二酮或其衍生物，諸如乙醯基丙酮化
 物(2,4-戊二酸鹽) $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$ M=Mg、Ca、Sr、Ba、
 Zn、Cd、Hg； $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$ M=B、Al、Ga、In。草酸鹽
 SrC_2O_4 、 CaC_2O_4 、 BaC_2O_4 、 SnC_2O_4 。

無機鹽諸如(但不限於)氧化物(例如， SrO 、 ZnO 、 CdO 、 In_2O_3 、
 Ga_2O_3 、 SnO_2 、 PbO_2)或硝酸鹽(例如， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、
 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)。

元素源諸如(但不限於)Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、B、
 Al、Ga、In、Sn、Pb。

E離子源

對於具有式 $(\text{ME})_n\text{L}_m$ (其中M =第一元素，E=第二元素，L=配位
 體，例如配位有機層/封端劑，且n及m表示組份E及L之適當化學計量
 之量)之化合物半導體奈米粒子材料，將元素E之來源(亦即前驅體)添
 加至反應中且該來源可為任何具有為生長中粒子提供E離子源之能力
 的含E物質。前驅體可包含(但不限於)有機金屬化合物、無機鹽、配
 位化合物或元素。

關於元素E，II-VI、III-V、III-VI或IV-V半導體材料之實例包括
 (但不限於)：

有機金屬化合物，諸如(但不限於) NR_3 、 PR_3 、 AsR_3 、
 SbR_3 (R=Me、Et、 ^tBu 、 ^iBu 、 Pr^i 、Ph等)； NHR_2 、 PHR_2 、 AsHR_2 、
 SbHR_2 (R=Me、Et、 ^tBu 、 ^iBu 、 Pr^i 、Ph等)； NH_2R 、 PH_2R 、 AsH_2R 、
 SbH_2R_3 (R=Me、Et、 ^tBu 、 ^iBu 、 Pr^i 、Ph等)； PH_3 、 AsH_3 ； $\text{M}(\text{NMe})_3$
 M=P、Sb、As；二甲基苯氧異丙肼(dimethyldrazine)(Me_2NNH_2)；乙
 基疊氮化物(Et-NNN)；肼(H_2NNH_2)； Me_3SiN_3 。

$\text{MR}_2(\text{M}=\text{S}、\text{Se}、\text{Te}；\text{R}=\text{Me}、\text{Et}、^t\text{Bu}、^i\text{Bu} \text{ 及其類似物})；$
 $\text{HMR}(\text{M}=\text{S}、\text{Se}、\text{Te}；\text{R}=\text{Me}、\text{Et}、^t\text{Bu}、^i\text{Bu}、^i\text{Pr}、\text{Ph} \text{ 及其類似物})；$
 硫脲 $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ； $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ 。

$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4、\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4、\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{OOCH}_3)_2$ 。

配位化合物諸如(但不限於)碳酸鹽， MCO_3 $\text{M}=\text{P}$ ，次碳酸銻
 $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ ； $\text{M}(\text{CO}_3)_2$ ；乙酸鹽 $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO})_2$ $\text{M}=\text{S}、\text{Se}、\text{Te}$ ； $\text{M}(\text{CH}_3\text{C})_3$
 $\text{M}=\text{Sn}、\text{Pb}$ ； β -二酮或其衍生物，諸如乙醯基丙酮化物(2,4-戊二酸
 鹽) $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_3\text{M}$ $\text{M}=\text{Bi}$ ； $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{M}$
 $\text{M}=\text{S}、\text{Se}、\text{Te}$ ； $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2\text{M}$ $\text{M}=\text{Sn}、\text{Pb}$ ；硫脲、硒脲
 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{Se})\text{NH}_2$ 。

無機鹽諸如(但不限於)氧化物 $\text{P}_2\text{O}_3、\text{As}_2\text{O}_3、\text{Sb}_2\text{O}_3、\text{Sb}_2\text{O}_4、$
 $\text{Sb}_2\text{O}_5、\text{Bi}_2\text{O}_3、\text{SO}_2、\text{SeO}_2、\text{TeO}_2、\text{Sn}_2\text{O}、\text{PbO}、\text{PbO}_2$ ；硝酸鹽
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3、\text{Sn}(\text{NO}_3)_4、\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 。

元素源諸如(但不限於)： $\text{Sn}、\text{Ge}、\text{N}、\text{P}、\text{As}、\text{Sb}、\text{Bi}、\text{S}、\text{Se}、$
 $\text{Te}、\text{Sn}、\text{Pb}$ 。

組合ME離子源-ME單源前驅體

對於包含元素M及E之化合物半導體奈米粒子而言，元素M及E之
 來源可呈單源前驅體之形式，藉此待使用之前驅體在單一分子內含有
 M及E。

此前驅體可為有機金屬化合物、無機鹽或配位化合物，
 $(\text{M}_a\text{E}_b)_L$ ，其中M及E為奈米粒子中所需之元素，L為封端配位體且a、
 b及c為表示M、E及L之適當化學計量的數字。

II-VI半導體(其中M=II且E=VI元素)之實例可為(但不限於)雙(二
 烷基二硫基-胺甲醯基)M、式 $\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ 之(II)錯合物或相關Se及Te
 化合物， $\text{M}=\text{Zn}、\text{Cd}、\text{Hg}$ ； $\text{S}=\text{S}、\text{Se}、\text{O}、\text{Te}$ 且R=烷基或芳基；
 $\text{CdS}、\text{Cd}[\text{SSiMe}_3]_2、\text{Cd}(\text{SCNHNH}_2)_2\text{Cl}_2、\text{Cd}(\text{SOCR})_2\cdot\text{py}$ ；

$\text{CdSe}[\text{Cd}(\text{SePh})_2]_2$ 。

對於III-V半導體而言，前驅體可為(但不限於)：

對於GaN： $[(\text{Me})_2\text{GaN}(\text{H})^t\text{Bu}]_2$ $[\text{H}_2\text{GaNH}_2]_3$ ；

對於GaP： $[\text{Ph}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_3\text{Ga}(\text{Ph})_2\text{Cl}][\text{Et}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、
 $[\text{Et}_2\text{GaPEt}_2]_3$ 、 $[\text{Bu}_2\text{GaPH}_2]_3$ $[\text{Me}_2\text{GaP}(\text{iPr})_2]_3$ $[\text{BuGaPAr}']_2$ 、
 $[\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{C}_5\text{H}_9]_2$ ；

對於GaAs： $\text{Ga}(\text{As}^t\text{Bu}_2)_3$ $[\text{Et}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、
 $[\text{Bu}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ；

對於GaSb： $[\text{Et}_2\text{GaSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ；

對於InP： $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ $[\text{R}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ 、
 $[\text{Me}_2\text{InP}^t\text{Bu}_2]_2$ ；

對於InSb： $[\text{Me}_2\text{InSb}^t\text{Bu}_2]_3$ $[\text{Et}_2\text{InSb}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ 、 $[\text{Me}_2\text{InNEt}_2]_2$ 、
 $[\text{Et}_2\text{AlAs}^t\text{Bu}_2]_2$ ；

對於AlSb： $[\text{Bu}_2\text{AlSb}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ；

對於GaAs： $[\text{nBu}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ $[\text{Me}_2\text{Ga}_2\text{As}^t\text{Bu}_2]_2$ $[\text{Et}_2\text{GaAs}^t\text{Bu}_2]_2$ 。

對於II-V半導體而言，前驅體可為(但不限於)：

對於 Cd_3P_2 $[\text{MeCdP}^t\text{Bu}_2]_3$ $\text{Cd}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]_2$ ； Zn_3P_2 $\text{Zn}[\text{P}(\text{SiPh}_3)_2]_2$ 。

對於IV-VI半導體而言，前驅體可為(但不限於)：

對於PbS：二硫胺基甲酸鉛(II)；

對於PbSe：硒基胺基甲酸鉛(II)。

金屬-氧化物外層

對於根據本發明前四個態樣之金屬氧化物核及/或殼層之生長，將金屬元素之來源添加至反應中且該來源可包含任何具有為生長中粒子提供適當金屬離子來源之能力的含金屬物質。若氧原子存在於前驅體中，則前驅體亦可為氧原子源，或氧源可自包括氧之獨立含氧前驅體。前驅體可包含(但不限於)有機金屬化合物、無機鹽、配位化合物

或元素本身。

金屬氧化物前驅體可為(但不限於)以下各物：

第1(IA)族之氧化物

鋰(Li)、鈉(Na)、鉀(K)

第2(IIA)族之氧化物

鈹(Be)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、銦(Sr)、鋇(Ba)

過渡元素，第3-12族(IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII B、IB、IIB)之氧化物

鈾(Sc)、釔(Y)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、釩(V)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鉻(Cr)、鉬(Mo)、鎢(W)、錳(Mn)、錳(Re)、鐵(Fe)、鈦(Ru)、鐵(Os)、鈷(Co)、銑(Rh)、銱、鎳(Ni)、鈀(Pd)、鉑(Pt)、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、鋅(Zn)、鎘(Cd)及汞(Hg)。

鑷系元素之氧化物

鑷(La)、鈾(Ce)、鐳(Pr)、釹(Nd)、釷(Sm)、鎔(Eu)、釷(Gd)、銩(Tb)、鐿(Dy)、釹(Ho)、鉕(ER)、銩™、鐿(Yb)、鑷(Lu)。

第13(IIIA)族之氧化物-適用於本發明之第三及第四態樣。

硼(B)、鋁(Al)、鎵(Ga)、銦(In)、鉍(Tl)

第14(IVA)族之氧化物

矽(Si)、鍺(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)

第15(VA)族之氧化物

砷(As)、銻(Sb)、鉍(Bi)。

對於根據本發明第五及第六態樣之金屬氧化物核及/或殼層之生長，將金屬元素之來源添加至反應中且該來源可包含任何具有為生長中粒子提供適當金屬離子源之能力的含金屬物質。若氧原子存在於前驅體中，則前驅體亦可為氧原子源，或氧源可自包括氧之獨立含氧前驅體。前驅體可包含(但不限於)有機金屬化合物、無機鹽、配位化合

物或元素本身。

金屬氧化物前驅體可為(但不限於)以下過渡金屬之氧化物：鈦(Sc)、釔(Y)、鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈪(Hf)、釩(V)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鉻(Cr)、鉬(Mo)、鎢(W)、錳(Mn)、錳(Re)、鐵(Fe)、鈳(Ru)、銱(Os)、鈷(Co)、銲(Rh)、銱(Ir)、鎳(Ni)、鈀(Pd)及鉑(Pt)。

在提供金屬氧化物之殼層的較佳方法中，可使用含有待併入金屬氧化物層中之金屬離子及氧化物離子之分子錯合物。可以足以提供所需量之金屬離子及氧化物離子的單一部分或複數(例如，2、3、4或5)部分將錯合物添加至奈米粒子核(例如，InP或CdSe)中。

含有氧化物離子、可與合適金屬陽離子組合使用之較佳陰離子錯合物為N-亞硝基苯胍(銅鐵靈)。此陰離子錯合物尤其適於與鐵離子一起使用。因此，用以在半導體核奈米粒子上提供氧化鐵殼之尤其較佳錯合物為銅鐵靈鐵。

可為有利的在於在添加分子錯合物之前加熱含有奈米粒子核之溶液。合適溫度可在約150℃至約300℃，更佳約180℃至約270℃，又更佳約200℃至約250℃且最佳約220℃至約230℃之範圍中。

在添加分子錯合物(當使用單一部分時)或添加最終部分之分子錯合物(當使用兩部分或兩部分以上時)之後，可需要將奈米粒子溶液冷卻至較低溫度，例如約160℃至約200℃，更佳約180℃，其部分地視在添加分子錯合物之前及期間的奈米粒子溶液之溫度而定。

在冷卻之後，可接著將奈米粒子溶液保持在較冷溫度下歷經允許奈米粒子退火之時間段。較佳退火期係在約1小時至約72小時，更佳約12小時至約48小時，且最佳約20至30小時之範圍中。

在退火之後，可為適當的在於將奈米粒子溶液進一步冷卻至較低溫度(例如，約30℃至約100℃，更佳約50℃至約80℃，更佳約70℃)以限制奈米粒子進一步生長且便於最終金屬氧化物塗佈奈米粒子之分

離。

提供金屬氧化物之殼層的另一較佳方法包括在長鏈(例如， C_{16} - C_{20})醇存在下分解金屬羧酸鹽以產生可沈積於奈米粒子核上之金屬氧化物，及酯作為雙產物。在此方法中，較佳將金屬羧酸鹽添加至含有奈米粒子核之溶液中，接著將其加熱至第一高溫，隨後添加含有預定量長鏈醇之溶液。接著較佳將混合物保持在第一溫度下歷時預定之時間段。可接著將混合物溫度進一步增至第二溫度且保持在該增大之溫度下歷時另一時間段，隨後冷卻至約室溫，此時可分離金屬氧化物塗佈奈米粒子。

第一高溫較佳在約 150°C 至約 250°C ，更佳約 160°C 至約 220°C 之範圍中，且最佳為約 180°C 。受支配於限制條件：第二溫度高於第一溫度，第二溫度較佳在約 180°C 至約 300°C ，更佳約 200°C 至約 250°C 之範圍中，且最佳為約 230°C 。

較佳將醇溶液緩慢添加至羧酸鹽溶液中，舉例而言，可歷經至少2至3分鐘，若非較長則諸如5至10分鐘或甚至更長之期間添加醇溶液。

可將反應混合物之溫度保持在第一溫度下歷時至少約5至10分鐘且更佳更長，諸如至少約20至30分鐘或甚至更長。在將反應混合物溫度升高至第二溫度之後，較佳將混合物保持在此增大之溫度下歷時至少約1至2分鐘且更佳更長，例如至少約4至5分鐘或更長。

【圖式簡單說明】

圖1為與複數個CdS奈米粒子連接之先前技術氧化鐵核奈米粒子之示意圖；

圖2為塗有辛胺封端劑之奈米粒子的示意圖；

圖3為以下各項之示意圖：a)僅由半導體核組成之粒子，b)由半導體核及根據本發明第一態樣之較佳實施例的金屬-氧化物殼組成之

粒子，及c)由半導體核、不同半導體材料之緩衝層及根據本發明第一態樣之另一較佳實施例的外部金屬-氧化物殼組成之粒子；

圖4為如下在實例3中所述製備之根據本發明第一態樣之較佳實施例的半導體/金屬氧化物(InP/Fe₂O₃)核/殼奈米粒子之示意圖；

圖5展示根據實例4製得之InP及InP/In₂O₃奈米粒子之光致發光光譜；

圖6展示如下實例5中所述製備之根據本發明第五態樣之較佳實施例的具有增大Fe₂O₃殼厚度之CdSe/γ-Fe₂O₃奈米粒子的光致發光光譜；

圖7展示根據實例5製備之CdSe/γ-Fe₂O₃核/殼奈米粒子(頂線)及CdSe奈米粒子(底線)之X射線繞射圖樣；

圖8為CdSe奈米粒子之透射電子顯微影像；且

圖9為根據實例5製備之CdSe/γ-Fe₂O₃核/殼奈米粒子之透射電子顯微影像。

【實施方式】

參考以下非限制性實例說明本發明。

實例

除非另有說明，否則在乾燥無氧氬或氮氣氛下使用標準Schlenk或手套箱(glove box)技術進行所有合成及操作。在使用之前，自適當乾燥劑蒸餾所有溶劑(Na/K-二苯甲酮用於THF、Et₂O、甲苯、己烷及戊烷)。

在 Heliosβ Thermospectronic 上量測 UV-vis 吸收光譜。以 Fluorolog-3(FL3-22)光譜儀且使用 Ocean Optics 儀器量測光致發光(PL)光譜。使用單色 Cu-K_α 輻射在 Bruker AXS D8 繞射計上預形成粉末 X 射線繞射(PXRD)量測。

實例1

製備InP/ZnO核/殼奈米粒子(紅色)

InP核粒子係如下製得：在60℃下將200 ml癸二酸二正丁酯及10 g 肉豆蔻酸置於圓底三頸燒瓶中且以N₂淨化，在此之後，添加0.94 g ZnS簇[HNEt₃]₄[Zn₁₀S₄(SPh)₁₆]。接著將反應加熱至100℃歷時30分鐘，接著使用電子注射泵以48 ml/hr之速率歷經15 min之期間添加12 ml溶解於癸二酸二正丁酯中之0.25 M [In₂(Ac)₃(MA)₃]，在此之後，在相同添加速率下添加12 ml 0.25 M (TMS)₃P。

一旦添加完成，即將反應溫度增至180℃。為使粒子生長上至所需尺寸及因此所需之紅色發射，如下進行[In₂(Ac)₃(MA)₃]及(TMS)₃P溶液之再添加：添加16 ml [In₂(Ac)₃(MA)₃]接著添加16 ml (TMS)₃P，接著使溫度增至200℃，接著再添加10 ml [In₂(Ac)₃(MA)₃]，接著將溫度保持在200℃下歷時1 hr且接著降低至160℃且允許反應退火3天。接著使用乙腈來分離粒子，將其離心且收集。InP量子點在550 nm下具有發射峰。

ZnO殼之形成係基於合適金屬羧酸之分解產物，該分解係用長鏈醇從而產生酯作為雙產物。將如上所述製備之165.8 mg InP核點溶解於10 ml癸二酸二正丁酯中。接著將此添加至含有乙酸鋅及肉豆蔻酸之3頸圓底燒瓶中且接著將燒瓶脫氣且以N₂淨化若干次。在一獨立燒瓶中，在80℃下構成1-十八醇(2.575 g, 9.522 mmol)與酯5 ml癸二酸二正丁酯之溶液。

接著將含有該等點之反應溶液加熱至180℃，在該溫度下歷經5-10分鐘之期間緩慢添加醇溶液。接著將反應溫度保持30分鐘，按照將溫度增至230℃且在此溫度下保持5分鐘，隨後冷卻至室溫。

藉由添加過量乙腈、離心、以乙腈進一步洗滌所得濕固體小球且再次離心來分離試樣。以氯仿溶解所得小球且過濾以移除任何剩餘不溶性物質。

實例2

製備InP/ZnS/ZnO核/殼/殼奈米粒子

InP核粒子係如下製得：在60℃下將200 ml癸二酸二正丁酯及10 g 肉豆蔻酸置於圓底三頸燒瓶中且以N₂淨化，在此之後，添加0.94 g ZnS簇[HNEt₃]₄[Zn₁₀S₄(SPh)₁₆]。接著將反應加熱至100℃歷時30分鐘，接著使用電子注射泵以48 ml/hr之速率歷經15 min之期間添加12 ml溶解於癸二酸二正丁酯中之0.25 M [In₂(Ac)₃(MA)₃]，在此之後，在相同添加速率下添加12 ml 0.25 M (TMS)₃P。

一旦添加完成，即將反應溫度增至180℃。為使粒子生長上至所需尺寸及因此所需紅色發射，如下進行[In₂(Ac)₃(MA)₃]及(TMS)₃P溶液之再添加：添加16 ml [In₂(Ac)₃(MA)₃]接著添加16 ml (TMS)₃P，接著使溫度增至200℃，接著再添加10 ml [In₂(Ac)₃(MA)₃]，接著將溫度保持在200℃下歷時1 hr且接著降低至160℃且允許反應退火3天。接著使用乙腈來分離粒子，將其離心且收集。InP量子點在550 nm下具有發射峰。

將使用不同S源之兩種方法(方法1.(TMS)₂S；方法2.辛烷硫醇)用以在InP核奈米粒子上形成ZnS緩衝層，隨後添加ZnO外殼。

方法1

使3.13 g(13.7 mmol)肉豆蔻酸及6.75 ml癸二酸二正丁酯脫氣。在室溫下添加300 mg HF蝕刻InP點及1.68 g(9.15 mmol)無水乙酸鋅。將溶液緩慢加熱至180℃。逐滴添加9.2 ml(2.3 mmol)0.25 M (TMS)₂S且在完成後將混合物攪拌30分鐘。

方法2

使3.13 g肉豆蔻酸及6.75 ml癸二酸二正丁酯脫氣。在室溫下添加300 mg HF蝕刻InP點及1.68 g無水乙酸鋅。將溶液緩慢加熱至120℃。以整份方式添加0.4 ml(2.3 mmol)辛烷硫醇且將溫度增至180℃，在該溫度下將其保持30分鐘。

ZnO殼之形成係基於合適金屬羧酸之分解產物，該分解係用長鏈醇從而產生酯作為雙產物。將如上所述製備之165.8 mg InP核點溶解於10 ml癸二酸二正丁酯中。接著將此添加至含有乙酸鋅及肉豆蔻酸之3頸圓底燒瓶中且接著將燒瓶脫氣且以N₂淨化若干次。在一獨立燒瓶中，在80℃下構成1-十八醇(2.575 g, 9.522 mmol)與酯5 ml癸二酸二正丁酯之溶液。

接著將含有該等點之反應溶液加熱至180℃，在該溫度下歷經5-10分鐘之期間緩慢添加醇溶液。接著將反應溫度保持30分鐘，按照將溫度增至230℃且在此溫度下保持5分鐘，隨後冷卻至室溫。

藉由添加過量乙腈、離心、以乙腈進一步洗滌所得濕固體小球且再次離心來分離試樣。以氯仿溶解所得小球且過濾以移除任何剩餘不溶性物質。

實例3

InP/Fe₂O₃核/殼奈米粒子之製備及特性

InP核粒子係如下製得：在60℃下將200 ml癸二酸二正丁酯及10 g肉豆蔻酸置於圓底三頸燒瓶中且以N₂淨化，在此之後，添加0.94 g ZnS簇[HNEt₃]₄[Zn₁₀S₄(SPh)₁₆]。接著將反應加熱至100℃歷時30分鐘，接著使用電子注射泵以48 ml/hr之速率歷經15 min之期間添加12 ml溶解於癸二酸二正丁酯中之0.25 M [In₂(Ac)₃(MA)₃]溶液，在此之後，在相同添加速率下添加12 ml溶解於癸二酸二正丁酯中之(TMS)₃P之0.25 M溶液。

一旦添加完成，即將反應溫度增至180℃。為使粒子生長上至所需尺寸及因此所需紅色發射，如下進行[In₂(Ac)₃(MA)₃]及(TMS)₃P之再添加：添加16 ml [In₂(Ac)₃(MA)₃]接著添加16 ml (TMS)₃P，接著使溫度增至200℃，接著再添加10 ml [In₂(Ac)₃(MA)₃]，接著將溫度保持在200℃下歷時1 hr且接著降低至160℃且允許反應退火3天。使用乙

層(除 ZnS 緩衝層之外)可改良 InP/In₂O₃/ZnS/ZnO 奈米粒子材料之最終量子產率及/或穩定性。

實例5

合成 CdSe/Fe₂O₃(具有綠色發射)

在典型合成中，在 120℃ 下將 100 g HDA(十六胺)脫氣一小時。接著以氮淨化燒瓶且在 100℃ 下以整份方式添加 1.25 g 呈固體之 [Et₃NH]₄[Cd₁₀Se₄(SPh)₁₆]。將溶液緩慢加熱至 260℃ 且在此溫度下保持約 1 小時。將溶液冷卻至 150℃ 且再添加 0.25 g [Et₃NH]₄[Cd₁₀Se₄(SPh)₁₆]。將溶液再熱至 260℃ 再歷時一小時或直至最大發射峰達至 550 nm。藉由冷卻反應溶液、以過量甲醇沈澱、離心及以氮流乾燥來收集 CdSe 奈米粒子。

製造 FeCup₃ 於辛胺中之稀溶液，溶解 30 ml 辛胺、0.248 g FeCup₃ 以得到 0.018 M 溶液。在獨立燒瓶中，在 120℃ 下將 75 g HDA 脫氣，接著冷卻至 100℃ 且添加 0.3 g 550 nm CdSe 粒子。將反應溫度升高至 230℃ 且以構成總計 10 ml 添加溶液之 5 個獨立部分 1 ml、1 ml、1 ml、2 ml 及 5 ml 逐滴添加 FeCup₃/辛胺溶液。在各部分中間，將反應保持攪拌 5 分鐘。

在完全添加 FeCup₃ 之後，將反應冷卻至 180℃ 且保持至退火至多 3 小時，接著冷卻至室溫且以甲醇藉由沈澱來分離，接著離心且以氮流乾燥。

元素分析得到 C=24.42，H=3.93，N=1.32，Cd=42.46，Fe=2.61。

實例6

製備 CdSe/Fe₂O₃ 核/殼奈米粒子(具有紅色發射)

將 25 g 部分之十六胺(HDA)置於三頸圓底燒瓶中，且藉由在動態真空下加熱至 120℃ 歷時 > 1 小時來乾燥及脫氣。將溶液冷卻至 60℃，以氮填充反應燒瓶且使用標準無空氣技術將以下試劑負載至燒瓶中：

0.10 g $[\text{HNEt}_3]_4[\text{Cd}_{10}\text{Se}_4(\text{SPh})_{16}]$ 、2 mL預混前驅體溶液(0.25 M Me_2Cd 及0.25 M元素硒溶解於三辛基磷中之溶液)。將溫度增至120°C且允許攪拌2小時。此時，起始以約0.2°C/min之速率自120°C至200°C之程式化溫度勻變。同時，以約0.05 mL/min之速率逐滴再添加4 mL預混前驅體溶液。

當PL發射最大值已達至所需發射($\lambda_{\text{max}}=585\text{ nm}$)時，藉由冷卻至60°C接著添加過量無水甲醇以使粒子自溶液沈澱來停止粒子生長。藉由離心將沈澱分離，保留小球且將上清液丟棄。

將125 mg部分之CdSe小球置於含有25 g十八胺之先前已在真空下在120°C下乾燥且脫氣之125 mL圓底燒瓶中。將溶液溫度升高至220°C且歷經10分鐘期間逐滴添加2.5 mL於辛胺中之0.0286 M銅鐵靈鐵溶液。將溶液保持再攪拌20分鐘，隨後歷經10分鐘期間逐滴添加第二個2.5 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。將溶液攪拌20 min。歷經10分鐘期間逐滴添加第三且最終2.5 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。

在最終添加之後，將反應再攪拌20分鐘，且將反應冷卻至180°C。將溶液保持在180°C下攪拌4 hr，隨後冷卻至70°C且移除15 mL反應混合物且置於離心管中。添加45 mL部分之甲醇以使粒子沈澱。藉由離心將沈澱分離為小球且丟棄上清液。將部分小球再分散於甲苯中。

FeCuP_3 層之形成產生PL最大值及第一吸收峰之約3.5 nm之微小紅移(參見圖4)，其顯著小於當CdS或ZnS磊晶生長於粒子上時之位移。

圖5展示CdSe/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 奈米晶之XRD圖樣具有與純CdSe核之XRD圖樣極類似之形狀，然而可看到CdSe/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 三個主峰變尖。在繞射圖樣中，未有明顯之可由塊狀 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 引起之顯著峰。

圖6展示具有平均直徑3.7 nm之CdSe奈米粒子的TEM影像。圖7展示當以 Fe_2O_3 為殼時粒度增至4.2 nm。在以 Fe_2O_3 為殼之後似乎存在奈

米粒子之微小聚集，然而粒子仍易於溶解於有機溶劑中。

實例7

製備ZnSe/Fe₂O₃核/殼奈米粒子

使125 mL圓底燒瓶負載有25 g十八胺及旋轉棒，將燒瓶附著於schlenk線且排氣。在真空下在120℃下將溶劑乾燥且脫氣1 hr。以氮填充燒瓶且歷經2 hr期間將溫度自120℃增至340℃。此時，將4 mL預混前驅體溶液(0.25 M二乙基鋅及0.25 M元素硒溶解於TOP中)注入燒瓶中。在前驅體溶液注射之後反應溫度立即跌至300℃且保持在300℃下。

● 歷經4小時期間逐滴再添加16 mL部分之預混前驅體溶液。將溫度降低至250℃且保持溶液攪拌隔夜。以熱(70℃)正丁醇使ZnSe奈米粒子沈澱且藉由離心將其分離為小球。

丟棄上清液且將125 mg ZnSe小球置於含有25 g十八胺之先前已在真空下在120℃下乾燥且脫氣之125 mL圓底燒瓶中。將溶液溫度升高至220℃且歷經10分鐘期間逐滴添加2.5 mL於辛胺中之0.0286 M銅鐵靈鐵溶液。將溶液保持再攪拌20分鐘，隨後獲得等分試樣且歷經10分鐘期間逐滴添加第二個2.5 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。將溶液攪拌20分鐘，● 歷經10分鐘期間逐滴添加第三個及最終2.5 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。

在最終添加之後，將反應再攪拌20分鐘，且允許反應冷卻至180℃。將溶液在180℃下保持攪拌4 hr隨後冷卻至70℃。將15 mL部分之反應混合物移除且置於離心管中。添加45 mL部分之甲醇以使粒子沈澱。藉由離心將沈澱分離為小球且丟棄上清液。將部分小球再分散於甲苯中。

實例8

CdTe/Fe₂O₃核/殼奈米粒子之製備及特性

將125 mL圓底燒瓶負載25 g十六胺及旋轉棒。將燒瓶附著於schlenk線且排氣。在真空下在120℃下將溶劑乾燥且脫氣1 hr。以氬填充燒瓶且歷經2 hr期間將溫度自120℃增至260℃。此時，添加4 mL預混前驅體溶液(0.25 M二甲基鋇及0.25 M元素碲溶解於TOP中)。在前驅體溶液注射之後反應溫度立即跌至240℃且在240℃下保持5分鐘。藉由自套子(mantle)移除燒瓶且將其暴露於冷空氣流使溫度降低至50℃。以甲醇使CdTe奈米粒子沈澱且藉由離心將其分離為小球。

丟棄上清液且將125 mg CdTe小球置於含有25 g十六胺之先前已在真空下在120℃下乾燥且脫氣之125 mL圓底燒瓶中。將溶液溫度升高至220℃且歷經10分鐘期間逐滴添加2.5 mL於辛胺中之0.0286 M銅鐵靈鐵溶液。將溶液保持再攪拌20分鐘，歷經10分鐘期間逐滴添加第二個2.5 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。將溶液攪拌20分鐘，且接著歷經10分鐘期間逐滴添加第三個及最終2.5 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。

在最終添加之後，將反應再攪拌20分鐘，且將反應冷卻至180℃。將溶液在180℃下保持攪拌4 hr隨後冷卻至70℃。將15 mL部分之反應混合物移除且置於離心管中。添加45 mL部分之甲醇以使粒子沈澱。藉由離心將沈澱分離為小球且丟棄上清液。將部分小球再分散於甲苯中。

實例9

*InP/In₂O₃/ZnS/ZnO*核/殼奈米粒子之製備及特性

合成*InP/In₂O₃*核

材料	量	莫耳	MW	等級
癸二酸二正丁酯	250 ml	0.0744	314.46	tech
[Et ₃ NH] ₄ [Zn ₁₀ S ₄ (SPh) ₁₆]	9.4 g	0.0032	2937.67	
肉豆蔻酸	25 g	4.469 × 10 ⁻³	228.37	99%
豆蔻酸鈉	40 mL	0.04	796.93	

(1 M溶液於酯中)				
參(三甲基矽烷基磷)	26 ml	0.026	250.54	
1 M溶液於酯中				
1-辛醇	53.8	0.3416	130.23	99%
氯仿	50 ml			無水
甲醇	100 mL			無水
乙腈	250 mL			無水

將酯添加至配備有冷凝器、溫度計及磁性攪拌棒之3頸圓底燒瓶中，接著在真空下在100℃下脫氣兩小時。使溫度減至70℃且置於氮氣氛下。以整份方式添加簇且攪拌30分鐘。將溫度增至100℃接著逐滴添加15 ml $\text{In}(\text{MA})_3$ 。在完全添加之後，將反應攪拌5分鐘接著逐滴添加15 ml $(\text{TMS})_3\text{P}$ 。將溫度增至160℃接著逐滴添加20 ml $\text{Im}(\text{MA})_3$ 。在完全添加之後，將反應攪拌5分鐘接著逐滴添加8 ml $(\text{TMS})_3\text{P}$ 。將溫度增至190℃接著逐滴添加5 ml $\text{In}(\text{MA})_3$ 。在完全添加之後，將反應攪拌5分鐘接著逐滴添加3 ml $(\text{TMS})_3\text{P}$ 。將溫度增至200℃，在該溫度下將其保持攪拌1小時。將溫度減至160℃且保持量子點退火3天。將溫度增至180℃接著以整份方式添加辛醇。將反應保持攪拌30分鐘接著冷卻至室溫。添加無水乙腈直至粒子絮凝，接著將沈澱離心。將濕粉末再溶解於最小體積之氯仿中且以甲醇再沈澱。再次將濕粉末再溶解於最小體積之氯仿中，接著以甲醇再沈澱。將該等點溶解於氯仿中，接著在空氣中使用HF稀溶液來蝕刻歷經3天期間直至看到最大發光強度。

以ZnS/ZnO殼為InP/In₂O₃核加殼

材料	量	莫耳	MW	等級
50 ml酯中之InP/In ₂ O ₃ 核	5.64			
癸二酸二正丁酯	70 ml	0.0744	314.46	Tech
十一烯酸	18 g	0.0978	184.28	98%

乙酸鋅	15 g	0.0818	183.46	99.99%
1-辛烷硫醇	9 ml	0.0519	146.29	98.5%
1-辛醇	12.8	0.0813	130.23	99%
甲苯	40 ml			無水
乙腈	180 ml			無水
乙酸乙酯	100 ml			無水

將酯、如上所述製得之核及十一烯酸一起添加於配備有冷凝器、溫度計及磁性攪拌棒之3頸圓底燒瓶中，接著在真空下在100℃下脫氣2小時。將溫度減至70℃，接著在強氮流下以小份將乙酸鋅添加至燒瓶之一個頸中。使溫度增至100℃，接著在減壓下將反應排氣20分鐘接著以氮淨化。接著再排氣/淨化兩次。將溫度增至120℃接著以整份方式添加辛烷硫醇。將溫度增至230℃且保持90分鐘。將溫度減至180℃，接著以整份方式添加辛醇且在180℃下保持30分鐘。接著將溶液冷卻至室溫。添加無水乙腈直至粒子絮凝，接著經由填充矽藻土之燒結漏斗過濾沈澱。沈澱首先係以熱乙腈洗滌(丟棄洗滌液)，接著以熱乙酸乙酯(其溶解該等點)洗滌。接著藉由添加乙腈使溶解於乙酸乙酯中之點再沈澱。最終將沈澱之點溶解於最小體積之甲苯中且儲存於惰性氣氛中。將InP/In₂O₃/ZnS/ZnO核/殼奈米粒子製為在506 nm下發射，具有55 nm之半高全寬(FWHM)及50%之量子產率(QY)。

參考文獻

1. Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706。
2. LØver, T.; Bowmaker, G. A.; Seakins, J. M.; Cooney, R. P.; Henderson, W. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*(4), 647。
3. Cumberland, S. L.; Hanif, K. M.; Javier, A.; Khitov, K. A.; Strouse, G. F.; Woessner, S. M.; Yun, C. S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1576。

I656099

發明摘要

※ 申請案號：

103132676 (由97137502分割)

※ 申請日：

97.9.30

※IPC 分類：H01L

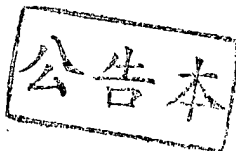
C01G 49/06 (2006.01)

B82Y 3/00 (2011.01)

【發明名稱】

奈米粒子

NANOPARTICLES



【中文】

本發明係關於一種奈米粒子，其包含由第一材料組成之核及由第二材料組成之層。第一及第二材料中一者為併有來自週期表第13族及第15族之離子的半導體材料且第一及第二材料中另一者為併有選自週期表第1至12族、第14及15族中任一族之金屬離子的金屬氧化物材料。亦描述製備此奈米粒子之方法。另外提供一種奈米粒子，其包含由第一材料組成之核及由沈積於該核上之第二材料組成之層，其中第一及第二材料中一者為半導體材料且第一及第二材料中另一者為選自週期表第3至10族中任一族之金屬的氧化物。

【英文】

A nanoparticle comprising a core comprised of a first material and a layer comprised of a second material. One of the first and second materials is a semiconductor material incorporating ions from group 13 and group 15 of the periodic table and the other of the first and second materials is a metal oxide material incorporating metal ions selected from any one of groups 1 to 12, 14 and 15 of the periodic table. Methods for preparing such nanoparticle are also described. There is further provided a nanoparticle comprising a core comprised of a first material and a layer comprised of a second material deposited on said core, wherein one of the first and second materials is a semiconductor material and the other of the first and second materials is an oxide of a metal selected from any one of groups 3 to 10 of the periodic table.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

（ 無 ）

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（ 無 ）

臍來分離粒子，將其離心且收集。InP量子點在550 nm下具有發射。

以甲醇使InP奈米粒子沈澱且藉由離心分離為小球。丟棄上清液且將1.0 g InP小球置於含有50 g十六胺之先前已在真空下在120°C下乾燥且脫氣之125 mL圓底燒瓶中。

將溶液溫度升高至230°C且歷經10分鐘期間逐滴添加3.30 mL於辛胺中之0.0286 M銅鐵靈鐵溶液。將溶液保持再攪拌20分鐘，隨後獲得等分試樣且歷經10分鐘期間逐滴添加第二個3.30 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。將溶液攪拌20 min且獲得等分試樣。歷經10分鐘期間逐滴添加第三且最終3.30 mL部分之銅鐵靈鐵溶液。

在最終添加之後，將反應再攪拌20 min，冷卻至180°C且在180°C下保持攪拌24 hr，隨後冷卻至70°C。添加甲醇以使粒子沈澱。藉由離心將沈澱分離為小球且丟棄上清液。

核/殼粒子之PL發射強度比添加Fe₂O₃層前之核粒子強200倍。圖4中展示InP/Fe₂O₃核/殼奈米粒子之示意圖。

實例4

如實例1中所述製得發射紅色之InP奈米粒子核。

接著將與實例1中所述方法類似之方法用以在InP核上沈積一層In₂O₃：移除30 ml InP反應溶液且接著在Ar下加熱至180°C。緩慢添加3 ml辛醇且接著保持30分鐘隨後冷卻至室溫。儘管申請者不希望受任何特定理論約束，但咸信InP核反應溶液中過量之In(MA)₃係與辛醇反應以在InP核上沈積In₂O₃殼。

觀察到In₂O₃核/殼奈米粒子之量子產率比無殼InP核之量子產率大6倍(參見圖5)。

假定In₂O₃殼可充當在根據上文實例2製得之奈米粒子中InP核與ZnS及ZnO外層之間的緩衝層。基於當InP核塗有In₂O₃時觀察到之量子產率改良，與實例2中製得之InP/ZnS/ZnO相比，添加另一In₂O₃緩衝

申請專利範圍

1. 一種奈米粒子，其包含：

一核心，其包含併有來自週期表第13及15族或來自第12及16族之離子的半導體材料，且具有核心量子產率；

至少一殼層，其包含併有選自週期表第8、9、11、12或13族之金屬離子的金屬氧化物材料；及

一有機覆蓋層，其包含配位化合物；

其中該有機覆蓋層係最外層，且經由該配位化合物與該核或該至少一殼層之表面原子配位所形成；且

其中該奈米粒子具有大於該核心量子產率之量子產率。

2. 如請求項1之奈米粒子，其中該金屬係選自週期表第8族。

3. 如請求項2之奈米粒子，其中該第8族金屬係鐵。

4. 如請求項3之奈米粒子，其中該氧化鐵具有選自由FeO、Fe₂O₃及Fe₃O₄所組成之群之式子。

5. 如請求項3之奈米粒子，其中該氧化鐵為γ-Fe₂O₃。

6. 如請求項1之奈米粒子，其中該金屬係選自週期表第11族。

7. 如請求項1之奈米粒子，其中該金屬係選自週期表第12族。

8. 如請求項1之奈米粒子，其中該金屬係選自週期表第13族。

9. 如請求項1之奈米粒子，其中該併入該半導體材料之第13族離子係選自由硼、鋁、鎵及銦所組成之群。

10. 如請求項1之奈米粒子，其中該併入該半導體材料之第15族離子係選自由磷化物、砷化物及氮化物所組成之群。

11. 如請求項1之奈米粒子，其進一步包含安置於該核與該至少一殼層之間的第三材料之層。

12. 如請求項11之奈米粒子，其中該第三材料為併有選自週期表第2至16族中至少一族之離子的半導體材料。