(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114127225 A
(43)申请公布日 2022.03.01

(21)申请号 202080043418.4
(22)申请日 2020.05.26
(30)优先权数据
2019-110307 2019.06.13 JP
2019-142425 2019.08.01 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/020686 2020.05.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/250663 JA 2020.12.17
(71)申请人 昭荣化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 城户信人 森山乔史 佐佐木洋和
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 张涛
(51)Int.Cl.
C09K 11/02(2006.01)
C09K 11/72(2006.01)
C09K 11/88(2006.01)
C08G 65/32(2006.01)
G02B 5/20(2006.01)

权利要求书2页 说明书30页 附图1页

(54)发明名称

半导体纳米粒子复合体、半导体纳米粒子复合体分散液、半导体纳米粒子复合体组合物和半导体纳米粒子复合体固化膜

(57)摘要

本发明涉及一种半导体纳米粒子复合体，其为在半导体纳米粒子的表面配位有配体的半导体纳米粒子复合体，其中，所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子，所述半导体纳米粒子还包含卤素，在所述半导体纳米粒子中，以原子计，卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00，所述配体包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯，HS-R_1-COO-R_2(1)，所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上，所述巯基脂肪酸酯的分子量为700以下，并且所述配体整体的平均SP值为9.10～11.00。根据本发明，可提供：在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率(QY)的同时，能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中的半导体纳米粒子复合体。

CN 114127225 A

1.一种半导体纳米粒子复合体,其为在半导体纳米粒子的表面配位有配体的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子,

所述半导体纳米粒子还包含卤素,在所述半导体纳米粒子中,以原子计,卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00,

所述配体包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯,

$HS\text{-}R_1\text{-}COO\text{-}R_2$(1)

通式(1)中,R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基,R_2表示亲水基团,

所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上,所述巯基脂肪酸酯的分子量为700以下,

并且所述配体整体的平均SP值为9.10～11.00。

2.根据权利要求1所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以上700以下。

3.根据权利要求1所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以上600以下。

4.根据权利要求2或3项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为1.00以下。

5.根据权利要求2或3所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为0.70以下。

6.根据权利要求2～5中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为0.40以上。

7.根据权利要求1所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量不足300。

8.根据权利要求7所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为0.40以下。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在所述配体整体中所占的含有率为40mol％以上。

10.根据权利要求1～8中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在所述配体整体中所占的含有率为50mol％以上。

11.根据权利要求1～8中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在所述配体整体中所占的含量为60mo l％以上。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述壳中的至少一层由ZnSe形成。

13.根据权利要求1～12中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述壳为2层以上,所述壳的最外层由ZnS形成。

14.根据权利要求1～13中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述壳至少包含:由ZnSe形成的覆盖所述芯的外侧表面的第一壳、和由ZnS形成的覆盖该第一壳的外侧表面的第二壳。

15.根据权利要求1～14中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)中的R_2为选自低聚乙二醇基、聚乙二醇基和烷氧基中的任一种。

16.根据权利要求1～15中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述通式(1)中的R_2的未与羧基键合的末端基团为选自烷基、烯基和炔基中的任一种。

17.根据权利要求1～16中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述配体进一步包含脂肪族配体。

18.根据权利要求17所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述脂肪族配体为选自脂肪族硫醇、脂肪族羧酸和脂肪族膦中的1种以上。

19.根据权利要求1～18中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述半导体纳米粒子复合体的纯化后的量子效率为80％以上。

20.根据权利要求1～19中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述半导体纳米粒子复合体的发射光谱的半值宽度为38nm以下。

21.一种半导体纳米粒子复合体分散液,其通过将权利要求1～20中任一项所述的半导体纳米粒子复合体分散在有机分散介质中而得到。

22.一种半导体纳米粒子复合体组合物,其通过将权利要求1～20中任一项所述的半导体纳米粒子复合体分散在单体或预聚物中而得到。

23.一种半导体纳米粒子复合体固化膜,其通过将权利要求1～20中任一项所述的半导体纳米粒子复合体分散在高分子基体中而得到。

24.一种半导体纳米粒子复合体,其是通过使在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物与半导体纳米粒子接触而得到的半导体纳米粒子复合体,所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子,在半导体纳米粒子中,还包含卤素,以原子计,卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00,其中,

所述表面修饰用化合物包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯,

$HS-R_1-COO-R_2$(1)

通式(1)中,R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基,R_2表示亲水基团,

所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上,所述巯基脂肪酸酯的分子量为700以下,

并且所述表面修饰用化合物整体的平均SP值为9.10～11.00。

25.根据权利要求24所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

所述表面修饰用化合物进一步包含:在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团,在另一端侧具有脂肪族基团的含脂肪族基团的表面修饰用化合物。

半导体纳米粒子复合体、半导体纳米粒子复合体分散液、半导体纳米粒子复合体组合物和半导体纳米粒子复合体固化膜

[技术领域]

[0001] 本发明涉及半导体纳米粒子复合体。

[背景技术]

[0002] 表现量子限制效果的程度的微小半导体纳米粒子(量子点,QD),具有取决于粒径的带隙。通过光激发、电荷注入等手段形成在半导体纳米粒子内的激子,通过再结合而放出与带隙对应的能量的光子,因此,通过适当选择半导体纳米粒子的组成及其粒径,能够得到期望的波长处的发光。

[0003] 半导体纳米粒子,在研究初期以包含Cd、Pb的元素为中心进行了探讨,但是,Cd、Pb为特定有害物质使用限制等的管制对象物质,因此近年开始了非Cd类、非Pb类的半导体纳米粒子的研究。

[0004] 半导体纳米粒子,尝试了显示器用途、生体标识用途、太阳电池用途等各种用途中的应用。作为显示器用途,期待着在QD膜、QD图案、自发光型设备(QLED)等中的应用。

[0005] 图2中,表示以往的显示器中用于转换来自光源的波长的装置构成的概要。如图2表示那样,作为光源使用了蓝色LED101,首先,将该蓝色光转换为白色光。从蓝色光至白色光的转换中,适宜使用了:将半导体纳米粒子分散在树脂中并形成厚度为100μm左右的膜状而得到的QD膜102。通过QD膜102这样的波长转换层而得到的白色光,进一步通过彩色滤光片(R)104、彩色滤光片(G)105和彩色滤光片(B)106,分别转换为红色光、绿色光和蓝色光。需要说明的是,图2中省略了偏振片。

[0006] 近年,如图1表示的那样,不使用QD膜而将QD图案用作波长转换层的类型的显示器(偏振片未图示)的开发得到了发展。在图1表示的类型的显示器中,不将来自作为光源的蓝色LED1的蓝色光转换为白色光,而使用QD图案(7、8)从蓝色光直接转换为红色光、或从蓝色光直接转换为绿色光。QD图案(7、8),通过对分散在树脂中的半导体纳米粒子进行图案化而形成,由于显示器的结构上的限制,其厚度为5μm～10μm左右。需要说明的是,就蓝色而言,利用将来自作为光源的蓝色LED1的蓝色光透射包含扩散剂的扩散层9而得到的光。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献1]日本特开2013-136498号公报

[0010] [非专利文献]

[0011] [非专利文献1]神隆著,“半导体量子点、其合成法以及在生命科学中的应用”,生产和技术,第63卷,第2号,p.58-63,2011年

[0012] [非专利文献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

[0013] [非专利文献3]Boon-Kin Pong et al,“Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water:A Procedure Gu ided

by Computational Studies"Langmuir Vol.24,No.10,p.5270-5276,2008

[0014] [非专利文献4]Samsulida Abd.Rahman et al,"Thiolate-Capped CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots for the Sensitive Detection of Glucose"Senso rs Vol.17,No.7,p.1537,2017

[0015] [非专利文献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,pp82 39-8245,2017

[发明内容]

[0016] [发明所解决的技术问题]

[0017] 半导体纳米粒子和半导体纳米粒子复合体通常分散在分散介质中制备为分散液，并应用于各领域。特别是，在显示器用途中，通过使用分散在二醇醚类和二醇醚酯类等极性有机分散介质中而得到的分散液，并使所述分散液固化，而形成QD膜和QD图案等固化膜。并且，为了提高波长转换效率，优选所述固化膜中的半导体纳米粒子的质量分数较高。

[0018] 然而，在非极性分散介质中合成得到的半导体纳米粒子和半导体纳米粒子复合体的疏水性较高，因此易于分散在非极性分散介质中，但是难以分散在极性分散介质中。

[0019] 在非极性分散介质中合成的半导体纳米粒子和半导体纳米粒子复合体被认为具有较低的偶极间力、氢键合力。因此，即使在极性分散介质中，也能够与在有机溶剂中合成得到的半导体纳米粒子同样地，使半导体纳米粒子分散在偶极间力、氢键合力较小的甲苯、氯仿中。然而，这些极性分散介质的毒性较强，因此不具有实用性。

[0020] 作为可将半导体纳米粒子分散在极性分散介质中的方法，已知有配体交换法。配体交换法是：将配体与半导体纳米粒子的表面键合而得到的半导体纳米粒子复合体中包含的配体替代为具有亲水基团的配体的方法。由此得到的半导体纳米粒子复合体可分散在极性分散介质中。然而，就非专利文献1～非专利文献5和专利文献1中公开的半导体纳米粒子复合体而言，虽然半导体纳米粒子可分散在极性分散介质中，但是存在发光效率降低这样的问题。

[0021] 需要说明的是，作为可将半导体纳米粒子分散在极性分散介质中的方法，还知道有胶囊化法，胶囊化法是指：将使配体与半导体纳米粒子的表面键合而得到的半导体纳米粒子复合体进一步用两亲性聚合物进行包覆的方法，因此，会使得分散剂相对于半导体纳米粒子的量增加，导致半导体纳米粒子的高质量分数化变得困难，因此难以适用。

[0022] 由此可见，对于半导体纳米粒子复合体，要求在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率(QY)的同时，能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中。

[0023] 此外，在形成QD膜和QD图案等固化膜时，作为使所述分散液固化的固化方法而使用了所有的固化方法，但是在固化方法为热固化的情况下，对半导体纳米粒子复合体的分散液施加热，因此半导体纳米粒子和半导体纳米粒子复合体需要具有耐热性。

[0024] 此外，在形成QD膜和QD图案等固化膜时，作为使所述分散液固化的方法而使用了所有的固化方法，但是根据固化方法(例如喷墨用等)，存在需要所述分散液具有低粘度的情况。

[0025] 因此，本发明的目的在于：提供在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率

(QY)的同时,能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中的半导体纳米粒子复合体。此外,本发明的目的在于:提供在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率(QY)的同时,能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中,并且耐热性较高,可用于要求耐热性的用途中的半导体纳米粒子复合体。此外,本发明的目的在于:提供在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率(QY)的同时,能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中,并且分散在分散介质中时的分散液的粘度较低,可用于要求分散液的粘度较低的用途中的半导体纳米粒子复合体。

[0026] [解决问题的技术手段]

[0027] 上述问题通过以下的本发明而得到解决。

[0028] 即,本发明的半导体纳米粒子复合体(1)提供一种半导体纳米粒子复合体,其为在半导体纳米粒子的表面配位有配体的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0029] 所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子,

[0030] 所述半导体纳米粒子还包含卤素,在所述半导体纳米粒子中,以原子计,卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00,

[0031] 所述配体包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯,

[0032] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0033] 通式(1)中,R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基,R_2表示亲水基团,

[0034] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上,所述巯基脂肪酸酯的分子量为700以下,

[0035] 并且所述配体整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0036] 此外,本发明(2)提供(1)的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0037] 所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以上700以下。

[0038] 此外,本发明(3)提供(1)的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0039] 所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以上600以下。

[0040] 此外,本发明(4)提供(2)或(3)的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0041] 所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为1.00以下。

[0042] 此外,本发明(5)提供(2)或(3)的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0043] 所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为0.70以下。

[0044] 此外,本发明(6)提供(2)～(5)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0045] 所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为0.40以上。

[0046] 此外,本发明(7)提供(1)的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0047] 所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量不足300。

[0048] 此外,本发明(8)提供(7)的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0049] 所述配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)为0.40以下。

[0050] 此外,本发明(9)提供(1)～(8)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0051] 所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在所述配体整体中所占的含有率为40mol%以上。

[0052] 此外,本发明(10)提供(1)～(8)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0053] 所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在所述配体整体中所占的含有率为50mol%以

上。

[0054] 此外，本发明(11)提供(1)～(8)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0055] 所述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在所述配体整体中所占的含量为60mol％以上。

[0056] 此外，本发明(12)提供(1)～(11)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0057] 所述壳中的至少一层由ZnSe形成。

[0058] 此外，本发明(13)提供(1)～(12)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0059] 所述壳为2层以上，所述壳的最外层由ZnS形成。

[0060] 此外，本发明(14)提供(1)～(13)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0061] 所述壳至少包含：由ZnSe形成的覆盖所述芯的外侧表面的第一壳、和由ZnS形成的覆盖该第一壳的外侧表面的第二壳。

[0062] 此外，本发明(15)提供(1)～(14)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0063] 所述通式(1)中的R_2为选自低聚乙二醇基、聚乙二醇基和烷氧基中的任一种。

[0064] 此外，本发明(16)提供(1)～(15)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0065] 所述通式(1)中的R_2的未与羧基键合的末端基团为选自烷基、烯基和炔基中的任一种。

[0066] 此外，本发明(17)提供(1)～(16)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0067] 所述配体进一步包含脂肪族配体。

[0068] 此外，本发明(18)提供(17)的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0069] 所述脂肪族配体为选自脂肪族硫醇、脂肪族羧酸和脂肪族膦中的1种以上。

[0070] 此外，本发明(19)提供(1)～(18)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0071] 所述半导体纳米粒子复合体的纯化后的量子效率为80％以上。

[0072] 此外，本发明(20)提供(1)～(19)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0073] 所述半导体纳米粒子复合体的发射光谱的半值宽度为38nm以下。

[0074] 此外，本发明(21)提供一种半导体纳米粒子复合体分散液，其通过将(1)～(20)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体分散在有机分散介质中而得到。

[0075] 此外，本发明(22)提供一种半导体纳米粒子复合体组合物，其通过将(1)～(20)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体分散在单体或预聚物中而得到。

[0076] 此外，本发明(23)提供一种半导体纳米粒子复合体固化膜，其通过将(1)～(20)中任一项所述的半导体纳米粒子复合体分散在高分子基体中而得到。

[0077] 此外，本发明(24)提供一种半导体纳米粒子复合体，其是通过使在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物与半导体纳米粒子接触而得到的半导体纳米粒子复合体，所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子，在半导体纳米粒子中，还包含卤素，以原子计，卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00，其中，

[0078] 所述表面修饰用化合物包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯，

[0079] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0080] 通式(1)中，R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基，R_2表示亲水基团，

[0081] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上，所述巯基脂肪酸酯的分子量为700以下，

[0082] 并且所述表面修饰用化合物整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0083] 此外,本发明(25)提供(24)的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0084] 所述表面修饰用化合物进一步包含:在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团,在另一端侧具有脂肪族基团的含脂肪族基团的表面修饰用化合物。

[0085] 需要说明的是,本申请中“~”表示的范围是包含其两端表示的数字的范围。

[0086] [发明的效果]

[0087] 根据本发明,可提供:在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率(QY)的同时,能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中的半导体纳米粒子复合体。此外,根据本发明,可提供:在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率(QY)的同时,能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中,并且耐热性较高,可用于要求耐热性的用途中的半导体纳米粒子复合体。此外,根据本发明,可提供:在保持半导体纳米粒子的较高的荧光量子效率(QY)的同时,能够以高质量分数分散在具有极性的分散介质中,并且分散在分散介质中时的分散液的粘度较低,可用于要求分散液的粘度较低的用途中的半导体纳米粒子复合体。

[附图说明]

[0088] [图1]表示QD设备的示意图。

[0089] [图2]表示QD设备的示意图。

[0090] [本发明的具体实施方式]

[0091] (半导体纳米粒子复合体)

[0092] 本发明的半导体纳米粒子复合体(A)为一种半导体纳米粒子复合体,其为在半导体纳米粒子的表面配位有配体的半导体纳米粒子复合体,其中,

[0093] 所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子,

[0094] 所述半导体纳米粒子还包含卤素,在所述半导体纳米粒子中,以原子计,卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00,

[0095] 所述配体包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯,

[0096] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0097] 通式(1)中,R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基,R_2表示亲水基团,

[0098] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上,所述巯基脂肪酸酯的分子量为700以下,

[0099] 并且所述配体整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0100] 本发明的半导体纳米粒子复合体是在半导体纳米粒子的表面配位有配体的半导体纳米粒子与配体的复合体。本发明的半导体纳米粒子复合体通过使半导体纳米粒子与配体接触而得到。

[0101] 在本发明中,半导体纳米粒子复合体是指,具有发光特性的半导体的纳米粒子复合体。本发明的半导体纳米粒子复合体是吸收340nm～480nm的光,并且发射发光峰波长为400nm～750nm的光的粒子。

[0102] 本发明的半导体纳米粒子复合体的发射光谱的半值宽度(FWHM)优选为38nm以下,更优选为35nm以下。通过将发射光谱的半值宽度设为所述范围内,能够在将半导体纳米粒子复合体应用于显示器等时降低混色。

[0103] 本发明的半导体纳米粒子复合体的荧光量子效率(QY)优选为80％以上，更优选为85％以上。通过将半导体纳米粒子复合体的荧光量子效率设为80％以上，在应用半导体纳米粒子时，能够更加效率良好地进行颜色转换。

[0104] 在本发明中，半导体纳米粒子复合体的光学特性可使用量子效率测定系统进行测定。将半导体纳米粒子复合体分散在分散液中，照射激发光而得到发射光谱。根据从此处得到的发射光谱除去再激发而荧光发光的部分的再激发荧光发射光谱而得到的再激发校正后的发射光谱来计算荧光量子效率(QY)和半值宽度(FWHM)。分散液例如可举出正己烷、PGMEA、氯仿等。

[0105] (半导体纳米粒子)

[0106] 本发明的构成半导体纳米粒子复合体的半导体纳米粒子，是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子。半导体纳米粒子中，壳可以为至少1层，作为半导体纳米粒子，例如，可举出：包含芯和1层的壳的芯/壳型的半导体纳米粒子；包含芯和2层的壳的芯/壳型的半导体纳米粒子；包含芯和3层以上的壳的芯/壳型的半导体纳米粒子。特别是，通过使壳由2层以上构成，能够保持半导体纳米粒子的荧光量子效率，作为半导体纳米粒子复合体也能够具有较高的荧光量子效率。此外，作为半导体纳米粒子的结构，壳包覆芯的表面的至少一部分即可，优选壳覆盖了芯的表面整体的结构，特别优选壳均匀地覆盖了芯的表面整体的结构。

[0107] 就壳而言，优选包含含有Zn和Se的组成的壳，优选壳的至少一层由Zn Se形成。在半导体纳米粒子具有2层以上的壳的情况下，优选最外层为包含Zn和S的组成的壳，进一步优选ZnS。

[0108] 特别是，在壳至少包含由ZnSe形成并且覆盖芯粒子的外侧表面的第一壳、和由ZnS形成并且覆盖第一壳的外侧表面的第二壳的情况下，能够提高荧光量子效率。

[0109] 只要不损害本发明的效果，壳中的组成不必须是化学计量组成，各壳中可包含Zn、Se、S以外的元素，可具有一个以上的壳中构成壳的元素的比例发生变化的梯度型的壳。

[0110] 此处，在本发明中，对于壳是否覆盖芯的至少一部分以及壳内部的元素分布，例如，可通过使用利用了透射型电子显微镜的能量分散型X射线分光法(TEM-EDX)进行组成分析解析来确认。

[0111] 本发明的半导体纳米粒子复合体的半导体纳米粒子包含卤素。半导体纳米粒子中的卤素相对于In的摩尔比，以原子计为0.80～15.00，优选为1.00～15.00。半导体纳米粒子中含有的卤素优选为F、Cl、Br。通过使半导体纳米粒子在所述范围内包含卤素，能够得到较高的荧光量子效率、较窄的半值宽度，此外，在后述的半导体纳米粒子复合体的合成时，能够抑制凝聚体的产生。需要说明的是，通过使卤素存在于半导体纳米粒子的芯和壳的界面和/或半导体纳米粒子的壳中，能够进一步得到所述效果。

[0112] 本发明的半导体纳米粒子复合体的半导体纳米粒子中，P相对于In的摩尔比，以原子计优选为0.20～0.95。此外，Zn相对于In的摩尔比，以原子计优选为10.00～60.00。

[0113] 对于构成半导体纳米粒子的元素的分析，可使用高频电感耦合等离子体发光分析装置(ICP)或荧光X射线分析装置(XRF)来进行。

[0114] 在下文中公开了与半导体纳米粒子的制备方法相关的实例。

[0115] 将In的前体、P的前体和视需要而定的添加物在溶剂中混合而得到的前体混合液

加热，而形成半导体纳米粒子的芯。作为溶剂，使用了配位性溶剂、非配位性溶剂。

[0116] 作为溶剂的实例，可举出1-十八碳烯、十六烷、角鲨烷、油胺、三辛基膦和三辛基氧化膦等。

[0117] 作为In的前体，可举出包含所述In元素的乙酸盐、羧酸盐和卤化物等，但不限于此。

[0118] 作为P的前体，可举出包含所述P元素的有机化合物、气体，但不限于此。在前体为气体的情况下，可以向包含所述气体以外的前体混合液注入气体的同时进行反应来形成芯。

[0119] 半导体纳米粒子，在不阻碍本发明的效果的前提下，可以包含1种以上的In和P以外的元素，在该情况下于芯形成时添加所述元素的前体即可。

[0120] 作为添加物，例如，作为分散剂可举出羧酸、胺类、硫醇类、膦类、氧化膦类、次膦酸类和膦酸类等，但不限于此。分散剂可以兼作溶剂。

[0121] 形成半导体纳米粒子的芯后，可视需要而添加卤化物，来提高半导体纳米粒子的发光特性。

[0122] 一个实施方式中，将In前体和视需要而定的分散剂添加在溶剂中而得到的前体溶液在真空下混合，在100℃～300℃下加热6小时～24小时后，进一步添加P前体并在200℃～400℃下加热3分钟～60分钟后，冷却。可进一步添加卤素前体，在25℃～300℃、优选100℃～300℃、更优选150℃～280℃下进行加热处理，而得到包含芯粒子的芯粒子分散液。

[0123] 可通过向合成得到的芯粒子分散液中添加壳形成前体，而将半导体纳米粒子设为芯/壳结构，提高荧光量子效率(QY)和稳定性。

[0124] 构成壳的元素可能在芯粒子的表面形成合金、异质结构或无定形结构等结构，但是一部分可能通过扩散而移动至芯粒子的内部。

[0125] 添加的壳形成元素，主要存在于芯粒子的表面附近，具有保护半导体纳米粒子免受外部因素影响的作用。半导体纳米粒子的芯/壳结构中，壳优选包覆芯的至少一部分，进一步优选均匀地包覆芯粒子的表面整体。

[0126] 一个实施方式中，在向所述芯粒子分散液中添加Zn前体和Se前体后，在150℃～300℃、优选180℃～250℃下加热，然后添加Zn前体和S前体，在200℃～400℃、优选250℃～350℃下加热。由此可得到芯/壳型的半导体纳米粒子。

[0127] 此处，虽然没有特别限定，但是作为Zn前体，可使用乙酸锌、丙酸锌和肉豆蔻酸锌等羧酸盐、氯化锌和溴化锌等卤化物、二乙基锌等有机盐等。

[0128] 作为Se前体，可使用:三丁基硒化膦、三辛基硒化膦和三(三甲基甲硅烷基)硒化膦等硒化膦类、苯硒醇和硒代半胱氨酸等硒醇类和硒/十八碳烯溶液等。

[0129] 作为S前体，可使用三丁基硫化膦、三辛基硫化膦和三(三甲基甲硅烷基)硫化膦等硫化膦类、辛硫醇、十二硫醇和十八硫醇等硫醇类和硫/十八碳烯溶液等。

[0130] 壳的前体，可以预先混合，一次或分多次进行添加，也可以分别一次或分多次进行添加。在分多次添加壳前体的情况下，各壳前体添加后可以分别变更温度并加热。

[0131] 本发明中，半导体纳米粒子的制备方法没有特别限定，除了所述方法之外，可通过现有方法进行，可采用基于热注入法、均匀溶剂法、反胶束法、CVD法等的制备方法、或任意方法。

[0132] -配体-

[0133] 本发明的半导体纳米粒子复合体在所述半导体纳米粒子的表面配位有配体。此处所述的配位是指，配体对半导体纳米粒子的表面化学性地施加影响。可以通过配位键、其他任意的键合形式(例如共价键、离子键、氢键等)与半导体纳米粒子的表面键合，或者在半导体纳米粒子的表面的至少一部分具有配体的情况下，也不必形成键合。

[0134] 本发明的半导体纳米粒子复合体中，与半导体纳米粒子配位的配体包含下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯。

[0135] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0136] 通式(1)中，R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基，R_2表示亲水基团。即，通式(1)表示的巯基脂肪酸酯是-SH与R_1的一侧键合，$-COO-R_2$与另一侧键合而得到的化合物。本发明的半导体纳米粒子复合体中，与半导体纳米粒子配位的配体，可包含通式(1)表示的巯基脂肪酸酯中的1种，也可以包含2种以上的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯。

[0137] 通过使通式(1)表示的巯基脂肪酸酯与半导体纳米粒子配位，能够得到荧光量子效率较高，半值宽度较窄的半导体纳米粒子复合体。

[0138] 通式(1)中，作为R_1，可举出：亚甲基($-CH_2-$)、亚乙基($-CH_2CH_2-$)、亚丙基($-CH_2CH_2CH_2-$)、甲基亚乙基($-CH(CH_3)-$)、二甲基亚甲基($-C(CH_3)_2-$)。

[0139] 通式(1)中，R_2只要是亲水基团就没有特别限制，例如，可举出：包含烷基、炔基、烯基、烷氧基、羟基、醛基、羧基、氨基、亚氨基、硝基、氰基、乙烯基、芳基、卤代基、酮基、醚键、酯键、硅氧烷键等基团的亲水基团。R_2优选为具有低聚乙二醇基、聚乙二醇基或烷氧基的亲水基团，特别优选为低聚乙二醇基或聚乙二醇基。R_2是具有低聚乙二醇基、聚乙二醇基或烷氧基的亲水基团，因此能够将半导体纳米粒子高浓度地分散在极性溶剂中。此外，通式(1)中，R_2的未与羧基键合的一侧的末端基团优选为选自烷基、烯基和炔基中的任一种。R_2的未与羧基键合的一侧的末端基团为选自烷基、烯基和炔基中的任一种，因此能够抑制半导体纳米粒子复合体间的相互作用，使半导体纳米粒子高浓度地分散在极性溶剂中。

[0140] 通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为700以下。通过使通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为700以下，能够将半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0141] 需要说明的是，在本发明中，通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量是指通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的平均分子量。就通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的平均分子量而言，将使用GPC法(凝胶渗透色谱法)进行测定而得到的值的数量平均设为平均分子量(数均分子量Mn)。

[0142] 此外，通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上，优选为9.20～12.00。通过将SP值设为所述范围内，能够将半导体纳米粒子分散在极性溶剂中。此处，SP值通过Y-MB法进行计算并决定。本发明中，在使用2种以上的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯作为配体的情况下，将各巯基脂肪酸酯的体积分数乘以各巯基脂肪酸酯的SP值后，将相加得到的SP值设为巯基脂肪酸酯的SP值。例如，在半导体纳米粒子配位有SP值A_1的巯基脂肪酸酯P_1体积%、SP值A_2的巯基脂肪酸酯P_2体积%、…的情况下，巯基脂肪酸酯SP值表示为以下的式(2)。

[0143] 巯基脂肪酸酯的SP值＝$\Sigma(Ai\times Pi/100)$ (2)

[0144] 本发明的半导体纳米粒子复合体中，作为配体，可包含通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的配体。作为这样的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的配体，如果是在一端侧具有

与半导体纳米粒子配位的键合性的基团的化合物，就没有特别限制，只要是能够用作与半导体纳米粒子配位的化合物，并且，通过与通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的组合使用，能够将配体整体的平均SP值调节至9.20～11.00，优选9.20～10.00的物质即可。

[0145] 通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的配体的SP值，没有特别限定，优选为7.50～15.00，特别优选为7.50～15.00。

[0146] 与半导体纳米粒子配位的配体整体的平均SP值为9.20～11.00，优选为9.20～10.00。通过将与半导体纳米粒子配位的配体整体的平均SP值设为所述范围，能够将半导体纳米粒子分散在极性溶剂中。配体的SP值，可使用Y-MB法根据结构式进行计算。在与半导体纳米粒子配位的配体为多种的情况下，将配体的体积分数乘以各配体的SP值后，将相加得到的所有配体的平均SP值设为配体的SP值。例如，在半导体纳米粒子配位有SP值A_1的配体P_1体积％、SP值A_2的配体P_2体积％、…的情况下，所有配体的平均SP值表示为以下的式(3)。

[0147] 所有配体的平均SP值＝Σ(Ai×Pi/100) (3)

[0148] 作为通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的配体，优选脂肪族配体。通过包含脂肪族配体作为配体，能够将半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。并且，还能够分散在更广范围的SP值的有机溶剂中。此外，在适用于后述的组合物和分散液时，能够扩大分散介质的选择范围。

[0149] 作为脂肪族配体，可举出：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，从与半导体纳米粒子的配位力的强度出发，优选选自脂肪族硫醇、脂肪族羧酸和脂肪族膦中的1种以上。此外，脂肪族配体的脂肪族基团可包含取代基、杂原子。

[0150] 通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在配体整体中所占的含有率优选为40mol％以上，更优选为50mol％以上，进一步优选为60mol％以上。通过将通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在配体整体中所占的含有率设为所述范围，能够将半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中，并且提高量子效率。

[0151] 作为本发明的半导体纳米粒子复合体(A)，可举出以下的第一方案。本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的第一方案为：本发明的半导体纳米粒子复合体(A)中，通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以上700以下，优选为300以上600以下的半导体纳米粒子复合体。

[0152] 即，本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的第一方案为一种半导体纳米粒子复合体，其为在半导体纳米粒子的表面配位有配体的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0153] 所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子，

[0154] 所述半导体纳米粒子还包含卤素，在所述半导体纳米粒子中，以原子计，卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00，

[0155] 所述配体包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯，

[0156] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0157] 通式(1)中，R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基，R_2表示亲水基团，

[0158] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上，所述巯基脂肪酸酯的分子量为300以上700以下，优选为300以上600以下，

[0159] 并且所述配体整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0160] 通过将通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量设为所述范围，能够确保用于使半导体纳米粒子分散在有机溶剂中的充分的空间位阻，能够以更高浓度进行分散，并且提高半导体纳米粒子复合体的耐热性。需要说明的是，在本发明中，耐热性是指，将半导体纳米粒子复合体在一定温度下进行热处理时，热处理后能够再分散于热处理前所分散的溶剂中。

[0161] 作为耐热性的评价的实施方式之一，可通过将半导体纳米粒子复合体在空气氛围中在180℃下处理1小时后，基于是否再分散于半导体纳米粒子复合体的良溶剂中来进行判断。耐热性不充分的半导体纳米粒子复合体中，会因配体的变性或脱离，而使得加热后在良溶剂中的分散性明显降低。

[0162] 本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的第一方案中，配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)优选为1.00以下，更优选为0.70以下。通过将配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)设为所述范围，能够在保持半导体纳米粒子复合体的耐热性的同时，使半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0163] 此外，本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的第一方案中，配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)优选为0.40以上。通过将配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)设为所述范围，能够在保持半导体纳米粒子复合体的耐热性的同时，使半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0164] 作为本发明的半导体纳米粒子复合体(A)，可举出以下的第二方案。本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的第二方案为：本发明的半导体纳米粒子复合体(A)中，通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量不足300的半导体纳米粒子复合体。

[0165] 即，本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的第二方案为一种半导体纳米粒子复合体，其为在半导体纳米粒子的表面配位有配体的半导体纳米粒子复合体，其中，

[0166] 所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子，

[0167] 所述半导体纳米粒子还包含卤素，在所述半导体纳米粒子中，以原子计，卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00，

[0168] 所述配体包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯，

[0169] $HS\text{-}R_1\text{-}COO\text{-}R_2$ (1)

[0170] 通式(1)中，R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基，R_2表示亲水基团，

[0171] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上，所述巯基脂肪酸酯的分子量不足300，优选为100以上并且不足300，

[0172] 并且所述配体整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0173] 通过将通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量设为所述范围，即使在将半导体纳米粒子复合体以高质量分数进行分散的情况下也能够降低分散液的粘度。需要说明的是，在本发明中，将半导体纳米粒子复合体以高质量分数进行分散时的分散液的粘度较低是指，将半导体纳米粒子复合体以使得半导体纳米粒子以质量比例计为30.0质量%的方式分散在丙烯酸异冰片酯中时，25℃下的粘度为30cp以下。

[0174] 本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的第二方案中，配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)优选为0.40以下。通过将配体与半导体纳米粒子的质量比(配

体/半导体纳米粒子)设为所述范围,能够在抑制分散有半导体纳米粒子复合体的分散液的粘度增加的同时,使半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0175] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)为一种半导体纳米粒子复合体,其是通过使在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物与半导体纳米粒子接触而得到的半导体纳米粒子复合体,所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子,在半导体纳米粒子中,还包含卤素,以原子计,卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00,其中,

[0176] 所述表面修饰用化合物包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯,

[0177] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0178] 通式(1)中,R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基,R_2表示亲水基团,

[0179] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上,所述巯基脂肪酸酯的分子量为700以下,

[0180] 并且所述表面修饰用化合物整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0181] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)为:使在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物与半导体纳米粒子接触而得到的半导体纳米粒子复合体。使表面修饰用化合物与半导体纳米粒子接触的方法,没有特别限定,例如可举出:向半导体纳米粒子的分散液中添加表面修饰用化合物的方法。根据表面修饰用化合物对于半导体纳米粒子的键合力,可以在添加表面修饰用化合物时附带加热、搅拌。

[0182] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的半导体纳米粒子与本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的半导体纳米粒子同样。

[0183] 作为在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物的键合性基团,可举出:硫醇基、羧酸基、膦基、氧化膦基、胺基等。作为在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物,可举出本发明的半导体纳米粒子复合体(A)的配体。

[0184] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中,作为在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物,包含下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯。

[0185] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0186] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中,作为表面修饰用化合物的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯与本发明的半导体纳米粒子复合体(A)中的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯同样。

[0187] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中,通过将通式(1)表示的巯基脂肪酸酯用作表面修饰用化合物,能够得到荧光量子效率较高,半值宽度较窄的半导体纳米粒子复合体。

[0188] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中,通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为700以下。通过使通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为700以下,能够将半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0189] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中,此外,通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上,优选为9.20～12.00。通过将SP值设为所述范围内,能够将半导体纳米粒子分散在极性溶剂中。

[0190] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中,作为在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物,可包含通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的表面修

饰用化合物。作为这样的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的表面修饰用化合物，如果是在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性的基团的化合物，就没有特别限制，只要是可用作半导体纳米粒子的表面修饰用化合物，并且，通过与通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的组合使用，能够将表面修饰用化合物整体的平均SP值调节为9.20～11.00，优选9.20～10.00的物质即可。

[0191] 通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的表面修饰用化合物的SP值，没有特别限定，优选为7.00～15.00，特别优选为7.50～15.00。

[0192] 在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物整体的平均SP值为9.20～11.00，优选为9.20～10.00。通过将在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物整体的平均SP值设为所述范围，能够将半导体纳米粒子分散在极性溶剂中。

[0193] 作为通式(1)表示的巯基脂肪酸酯以外的表面修饰用化合物，优选在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团，在另一端侧具有脂肪族基团的含脂肪族基团的表面修饰用化合物。作为表面修饰用化合物，通过包含含脂肪族基团的表面修饰用化合物，能够将半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。并且，还能够分散在更广范围的SP值的有机溶剂中。此外，在适用于后述的组合物和分散液时，能够扩大分散介质的选择范围。

[0194] 作为含脂肪族基团的表面修饰用化合物，可举出脂肪族硫醇、脂肪族羧酸、脂肪族膦、脂肪族氧化膦、脂肪族胺等，从与半导体纳米粒子的配位力的强度出发，优选选自脂肪族硫醇、脂肪族羧酸和脂肪族膦中的1种以上。此外，含脂肪族基团的表面修饰用化合物的脂肪族基团可包含取代基、杂原子。

[0195] 通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在于一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物整体中所占的含有率优选为40mol％以上，更优选为50mol％以上，进一步优选为60mol％以上。通过将通式(1)表示的巯基脂肪酸酯在于一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物整体中所占的含有率设为所述范围，能够将半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中，并且提高量子效率。

[0196] 作为本发明的半导体纳米粒子复合体(B)，可举出以下的第一方案。本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的第一方案为：本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中，通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以上700以下，优选为300以上600以下的半导体纳米粒子复合体。

[0197] 即，本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的第一方案为一种半导体纳米粒子复合体，其是通过使在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物与半导体纳米粒子接触而得到的半导体纳米粒子复合体，所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子，在半导体纳米粒子中，还包含卤素，以原子计，卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00，其中，

[0198] 所述表面修饰用化合物包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯，

[0199] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0200] 通式(1)中，R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基，R_2表示亲水基团，

[0201] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上，所述巯基脂肪酸酯的分子量为300以上700以下，优选为300以上600以下，

[0202] 并且所述表面修饰用化合物整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0203] 通过将通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量设为所述范围，能够确保用于使半导体纳米粒子分散在有机溶剂中的充分的空间位阻，能够以更高浓度进行分散，并且提高半导体纳米粒子复合体的耐热性。

[0204] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的第一方案中，表面修饰用化合物与半导体纳米粒子的质量比(表面修饰用化合物/半导体纳米粒子)优选为1.00以下，更优选为0.70以下。通过将表面修饰用化合物与半导体纳米粒子的质量比(表面修饰用化合物/半导体纳米粒子)设为所述范围，能够在保持半导体纳米粒子复合体的耐热性的同时，将半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0205] 此外，本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的第一方案中，表面修饰用化合物与半导体纳米粒子的质量比(表面修饰用化合物/半导体纳米粒子)优选为0.40以上。通过将表面修饰用化合物与半导体纳米粒子的质量比(表面修饰用化合物/半导体纳米粒子)设为所述范围，能够在保持半导体纳米粒子复合体的耐热性的同时，使半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0206] 作为本发明的半导体纳米粒子复合体(B)，可举出以下的第二方案。本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的第二方案为：本发明的半导体纳米粒子复合体(B)中，通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量不足300的半导体纳米粒子复合体。

[0207] 即，本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的第二方案为一种半导体纳米粒子复合体，其是通过使在一端侧具有与半导体纳米粒子键合的键合性基团的表面修饰用化合物与半导体纳米粒子接触而得到的半导体纳米粒子复合体，所述半导体纳米粒子是具有含有In和P的芯和1层以上的壳的芯/壳型半导体纳米粒子，在半导体纳米粒子中，还包含卤素，以原子计，卤素相对于In的摩尔比为0.80～15.00，其中，

[0208] 所述表面修饰用化合物包含1种以上的下述通式(1)表示的巯基脂肪酸酯，

[0209] $HS-R_1-COO-R_2$ (1)

[0210] 通式(1)中，R_1表示碳原子数为1～3的亚烷基，R_2表示亲水基团，

[0211] 所述巯基脂肪酸酯的SP值为9.20以上，所述巯基脂肪酸酯的分子量不足300，优选为100以上并且不足300，

[0212] 并且所述表面修饰用化合物整体的平均SP值为9.10～11.00。

[0213] 通过将通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量设为所述范围，能够降低分散有半导体纳米粒子复合体的分散液的粘度。

[0214] 本发明的半导体纳米粒子复合体(B)的第二方案中，表面修饰用化合物与半导体纳米粒子的质量比(表面修饰用化合物/半导体纳米粒子)优选为0.40以下。通过将表面修饰用化合物与半导体纳米粒子的质量比(表面修饰用化合物/半导体纳米粒子)设为所述范围，能够在抑制分散有半导体纳米粒子复合体的分散液的粘度增加的同时，使半导体纳米粒子以高浓度分散在极性溶剂中。

[0215] (纯化)

[0216] 根据需要，可从反应溶液中分离纯化本发明的半导体纳米粒子复合体。作为纯化方法，使用下述方法：使用不良溶剂使半导体纳米粒子复合体凝聚后，分离半导体纳米粒子复合体的方法。

[0217] 一个实施方式中，可通过添加丙酮等极性转换溶剂来将半导体纳米粒子复合体从分散液中析出。可通过对析出得到的半导体纳米粒子复合体进行过滤或离心分离来回收，另一方面，可废弃或重复利用包含未反应的起始物质和其他杂质的上清液。接着，析出得到的半导体纳米粒子复合体可进一步用分散介质进行清洗，并使其再分散。该纯化工序，例如可反复进行2～4次或直至达到期望的纯度为止。

[0218] 本发明中，作为半导体纳米粒子复合体的纯化方法，除了所述的方法之外，例如可以单独或组合使用：凝聚、液-液萃取、蒸馏、电沉积、尺寸排阻色谱和/或超滤等任意的方法。

[0219] (半导体纳米粒子复合体分散液)

[0220] 本发明的半导体纳米粒子复合体可分散在极性分散介质中，并形成半导体纳米粒子复合体分散液。本发明中，半导体纳米粒子复合体分散在分散介质中的状态是指，在半导体纳米粒子复合体和分散介质混合了的情况下，半导体纳米粒子复合体未沉淀的状态或者未作为可通过肉眼观察的浑浊(模糊)而残留的状态。需要说明的是，半导体纳米粒子复合体分散在分散介质中而得到的物质表示为半导体纳米粒子复合体分散液。

[0221] 本发明的半导体纳米粒子复合体也可分散在SP值为8.50以上的有机分散介质、进而SP值为9.00以上的有机分散介质、SP值为10.00以上的有机分散介质中，形成半导体纳米粒子复合体分散液。

[0222] 此处的SP值，与所述极性配体的SP值的决定方法同样，是根据HANS EN溶解度参数计算得到的值。HANSEN溶解度参数可使用手册、例如“Ha nsen Solubility Parameters:A User's Handbook”，第2版，C.M.Hansen(2007)中的值；由Hanson和Abbot et al.提供的Practice(HSPiP)程序(第2版)来决定。所述手册未记载的有机分散介质，可通过Y-MB法进行计算来决定。

[0223] 本发明中，作为本发明的半导体纳米粒子复合体分散液的有机分散介质，可选择：甲醇、乙醇、异丙醇和正丙醇等醇类、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮和环己酮等酮类、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯和乳酸乙酯等酯类、二乙醚、二丙醚、二丁醚和四氢呋喃等醚类、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚(PGME)、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚和二丙二醇二乙醚等二醇醚类和乙二醇乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)和二丙二醇单乙醚乙酸酯等二醇醚酯类。通过将本发明的半导体纳米粒子复合体分散在这些有机分散介质中，能够在应用于后述的固化膜、树脂中的分散时，在保持半导体纳米粒子复合体的分散性的情况下进行使用。

[0224] 特别是，在本发明的半导体纳米粒子复合体中，作为有机分散介质，可选择醇类、二醇醚类和二醇醚酯类等极性有机分散介质。通过将本发明的半导体纳米粒子复合体分散在这些有机分散介质中，在应用于后述的固化膜、树脂中的分散时，能够在保持半导体纳米粒子复合体的分散性的同时进行使用。特别是，在光刻胶的领域中，通常使用PGMEA和PGME作为稀释溶剂，如果半导体纳米粒子可分散在PGMEA和PGME中，则能够将半导体纳米粒子广泛应用于光刻胶领域。

[0225] 通过将本发明的半导体纳米粒子复合体设为所述构成，能够将半导体纳米粒子复

合体以高质量分数分散在有机分散介质中，其结果，能够将半导体纳米粒子复合体分散液中的半导体纳米粒子的质量分数设为20质量％以上，进而30质量％以上，进而35质量％以上。

[0226] 此外，在本发明中，可选择单体作为本发明的半导体纳米粒子复合体分散液的分散介质。单体没有特别限定，优选在半导体纳米粒子的应用领域中可广泛选择的(甲基)丙烯酸类单体。就(甲基)丙烯酸类单体而言，根据半导体纳米粒子复合体分散液的应用，可选自：(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)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸3,5,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(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-乙基己基二乙二醇丙烯酸酯、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≈2)、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸二环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二甲基金刚烷酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、ω-羧基-聚己内酯(n≈2)单丙烯酸酯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸邻苯基苯酚乙氧基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基酯、苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、六氢邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、磷酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、丙烯酰基吗啉、二甲基丙烯酰胺、二甲基氨基丙基丙烯酰胺、异丙基丙烯酰胺、二乙基丙烯酰胺、羟乙基丙烯酰胺和N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺等(甲基)丙烯酸类单体。这些可以单独使用或混合使用2种以上。特别是，根据半导体纳米粒子复合体分散液的应用，丙烯酸类单体优选为选自(甲基)丙烯酸月桂酯和1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯中的1种或2种以上的混合物。

[0227] 此外，在本发明中，作为本发明的半导体纳米粒子复合体分散液的分散介质，可选择预聚物。预聚物没有特别限定，可举出丙烯酸类树脂预聚物、聚硅氧烷树脂预聚物和环氧树脂预聚物。

[0228] (半导体纳米粒子复合体组合物)

[0229] 本发明中，可选择单体或预聚物作为本发明的半导体纳米粒子复合体分散液的分散介质，形成半导体纳米粒子复合体组合物。即，本发明的半导体纳米粒子复合体组合物是本发明的半导体纳米粒子复合体分散在单体或预聚物中而得到的半导体纳米粒子复合体组合物。单体或预聚物，没有特别限定，可举出包含烯键式不饱和键的自由基聚合性化合物、硅氧烷化合物、环氧化合物、异氰酸酯化合物和酚衍生物等。作为单体，例如，可举出作为所述分散介质而使用的单体。此外，作为预聚物，可举出作为所述分散介质而使用的预聚物。

[0230] 此外，本发明的半导体纳米粒子复合体组合物中可包含交联剂。就交联剂而言，根

据本发明的半导体纳米粒子复合体组合物中的单体的种类，选自多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能硅烷化合物、多官能胺、多官能羧酸、多官能硫醇、多官能醇和多官能异氰酸酯等。

[0231] 此外，本发明的半导体纳米粒子复合体组合物中可以进一步包含：戊烷、己烷、环己烷、异己烷、庚烷、辛烷和石油醚等脂肪族烃类、醇类、酮类、酯类、二醇醚类、二醇醚酯类、苯、甲苯、二甲苯和矿油精等芳香族烃类和、二氯甲烷和氯仿等卤代烷等不对固化造成影响的各种有机溶剂。需要说明的是，所述的有机溶剂不限于用于半导体纳米粒子复合体组合物的稀释，也可用作有机分散介质。即，也可将本发明的半导体纳米粒子复合体分散在所述的有机溶剂中，制成半导体纳米粒子复合体分散液。

[0232] 此外，本发明的半导体纳米粒子复合体组合物可根据半导体纳米粒子复合体组合物中的单体的种类而包含：适当的引发剂、散射剂、催化剂、粘合剂、表面活性剂、密合促进剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、凝聚防止剂和分散剂等。

[0233] 此外，为了提高本发明的半导体纳米粒子复合体组合物或后述的本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜的光学特性，可在半导体纳米粒子复合体组合物中包含散射剂。优选散射剂为氧化钛、氧化锌等金属氧化物，它们的粒径为100nm～500nm。从散射的效果的观点出发，散射剂的粒径进一步优选为200nm～400nm。通过包含散射剂，使得吸光度提高2倍左右。本发明的半导体纳米粒子复合体组合物的散射剂的含量相对于组合物优选为2质量％～30质量％，从组合物的图案性的保持的观点出发，更优选为5质量％～20质量％。

[0234] 通过本发明的半导体纳米粒子复合体的构成，可将本发明的半导体纳米粒子复合体组合物中的半导体纳米粒子的质量分数设为30质量％以上。通过将半导体纳米粒子复合体组合物中的半导体纳米粒子的质量分数设为30质量％～95质量％，能够以高质量分数将半导体纳米粒子复合体和半导体纳米粒子分散在后述的固化膜中。

[0235] 本发明的半导体纳米粒子复合体组合物制成10μm的膜时，所述膜沿法线方向对于波长450nm的光的吸光度优选为1.0以上，更优选为1.3以上，进一步优选为1.5以上。由此，能够高效地吸收背光源的光，因此能够降低后述的固化膜的厚度，并且能够使适用的设备小型化。

[0236] (稀释组合物)

[0237] 稀释组合物是将所述本发明的半导体纳米粒子复合体组合物用有机溶剂稀释而得到的。

[0238] 稀释半导体纳米粒子复合体组合物的有机溶剂没有特别限定，例如可举出：戊烷、己烷、环己烷、异己烷、庚烷、辛烷和石油醚等脂肪族烃类、醇类、酮类、酯类、二醇醚类、二醇醚酯类、苯、甲苯、二甲苯和矿油精等芳香族烃类和、二氯甲烷、氯仿等卤代烷等。这些中，从在广泛的树脂中的溶解性和涂膜时的被膜均匀性的观点出发，优选二醇醚类和二醇醚酯类。

[0239] (半导体纳米粒子复合体固化膜)

[0240] 本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜是含有本发明的半导体纳米粒子复合体的膜，并且表示固化了的膜。本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜，可通过将所述的半导体纳米粒子复合体组合物或稀释组合物固化为膜状而得到。

[0241] 本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜包含：本发明的半导体纳米粒子复合体的半导体纳米粒子、与半导体纳米粒子的表面配位了的配体、高分子基体。换而言之，本发明

的半导体纳米粒子复合体固化膜是本发明的半导体纳米粒子复合体分散在高分子基体中而得到的固化膜。

[0242] 作为高分子基体，没有特别限定，可举出：(甲基)丙烯酸类树脂、聚硅氧烷树脂、环氧树脂、聚硅氧烷树脂、马来酸树脂、缩丁醛树脂、聚酯树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂等。需要说明的是，可通过使所述本发明的半导体纳米粒子复合体组合物固化而得到本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜。本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜还可以含有交联剂。

[0243] 使膜固化的方法没有特别限定，可通过热处理、紫外线处理等适用于构成膜的组合物的固化方法来使膜固化。

[0244] 优选本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜中包含的、半导体纳米粒子和与半导体纳米粒子的表面配位了的配体构成所述本发明的半导体纳米粒子复合体。通过将本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜中包含的半导体纳米粒子复合体设为上述构成，能够将半导体纳米粒子复合体以更高质量分数分散在固化膜中。半导体纳米粒子复合体固化膜中的半导体纳米粒子的质量分数优选为30质量％以上，进一步优选为40质量％以上。但是，为70质量％以上时，构成膜的组合物变少，难以固化形成膜。

[0245] 本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜以高质量分数含有半导体纳米粒子复合体，因此能够提高半导体纳米粒子复合体固化膜的吸光度。将本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜设为10μm的厚度时，半导体纳米粒子复合体固化膜沿法线方向对于波长450nm的光的吸光度优选为1.0以上，更优选为1.3以上，进一步优选为1.5以上。

[0246] 此外，本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜中含有：具有较高的发光特性的半导体纳米粒子复合体，因此能够提供发光特性较高的半导体纳米粒子复合体固化膜。本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜的荧光量子效率优选为70％以上，进一步优选为80％以上。

[0247] 为了实现本发明的半导体纳米粒子复合体固化膜适用的设备的小型化，半导体纳米粒子复合体固化膜的厚度优选为50μm以下，更优选为20μm以下，进一步优选为10μm以下。

[0248] (半导体纳米粒子复合体图案化膜和显示元件)

[0249] 半导体纳米粒子复合体图案化膜可通过将所述的半导体纳米粒子复合体组合物或稀释组合物图案形成为膜状而得到。将半导体纳米粒子复合体组合物和稀释组合物进行图案形成的方法没有特别限定，例如可举出：旋涂、棒涂、喷墨、丝网印刷和光刻等。

[0250] 显示元件可使用上述半导体纳米粒子复合体图案化膜。例如，通过将半导体纳米粒子复合体图案化膜用作波长转换层，能够提供具有优异的荧光量子效率的显示元件。

[0251] 本说明书所述的构成和/或方法作为实例表示，可采用多种变形方式，因此，应当认为不限于这些具体例或实施例。本说明书所述的特定的步骤或方法，可表示多种处理方法中的1种。因此，说明和/或记载的各种行为，可按照说明和/或记载的顺序进行，也可以省略。同样地，可改变所述方法的顺序。

[0252] 本公开的主题包含：本说明书中公开的各种方法、系统和构成、以及其他的特征、功能、行为和/或性质的所有新型的并且非显而易见的组合和次要的组合、以及它们的所有等同物。

[实施例]

[0253] 以下,通过实施例和比较例来具体性地说明本发明,但是本发明不限于此。

[0254] (配体)

[0255] 以下述方式,制备实施例和比较例中使用的配体单体。需要说明的是,下文中,PEG是指聚乙二醇链,是“-$(CH_2CH_2O)_n$-CH_3”表示的结构。

[0256] <配体单体的制备>

[0257] (巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯的制备方法)

[0258] 在烧瓶中将4.2g的3-巯基丙酸(40mmol)和4.7g的二丙酮醇(40mmol)、5.4g的1-羟基苯并三唑(40mmol)、100mL的二氯甲烷和7.7g的盐酸1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(40mmol)在氮氛围下进行混合。将溶液在室温下反应60分钟后,将反应溶液移至分液漏斗中依次使用饱和小苏打水、水、饱和食盐水进行清洗。将得到的有机相使用硫酸镁进行干燥后,过滤并通过蒸发而浓缩。将该浓缩物通过以己烷和乙酸乙酯为展开溶剂的柱层析进行纯化而得到目标配体(巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯)。

[0259] (巯基乙酸PEG酯(分子量470)的制备方法)

[0260] 在烧瓶中将3.7g的巯基乙酸(40mmol)和19.2g的甲氧基PEG-OH(分子量400,48mmol)和0.2g的浓硫酸在氮氛围下进行混合。将溶液在60℃下进行搅拌的同时,减压至30mmHg以下并反应24小时。将反应溶液冷却至室温后溶解在甲苯中,依次使用饱和小苏打水、水、饱和食盐水进行清洗。将得到的有机相使用硫酸镁进行干燥后,将有机相过滤并通过蒸发而浓缩而得到目标配体(巯基乙酸PEG酯,分子量470)。

[0261] (巯基乙酸PEG酯(分子量760)的制备方法)

[0262] 将甲氧基PEG-OH(分子量400,48mmol)变更为甲氧基PEG-OH(分子量690,48mmol),以与上述同样的方式进行制备而得到分子量760的巯基乙酸PEG酯。

[0263] (3-巯基丙酸PEG酯(分子量550)的制备方法)

[0264] 在烧瓶中将4.2g的3-巯基丙酸(40mmol)和21.6g的甲氧基PEG-OH(分子量450,48mmol)和0.2g的浓硫酸在氮氛围下进行混合。将溶液在60℃下进行搅拌的同时,减压至30mmHg以下并反应24小时。将反应溶液冷却至室温后溶解在甲苯中,依次使用饱和小苏打水、水、饱和食盐水进行清洗。将得到的有机相使用硫酸镁进行干燥后,将有机相过滤并通过蒸发而浓缩而得到目标配体(3-巯基丙酸PEG酯,分子量550)。

[0265] (3-巯基丙酸PEG酯(分子量640)的制备方法)

[0266] 将甲氧基PEG-OH(分子量450,48mmol)变更为甲氧基PEG-OH(分子量550,48mmol),以与上述同样的方式进行制备而得到分子量760的3-巯基丙酸PEG酯。

[0267] (3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯的制备方法)

[0268] 在烧瓶中将2.1g的3-巯基丙酸(20mmol)、1.2g的乙酸(20mmol)、7.2g的三乙二醇(48mmol)、100mL的甲苯和0.2g的浓硫酸在氮氛围下进行混合。在烧瓶中安装迪恩斯塔克(Dean-Stark)装置,将溶液在110℃下进行搅拌的同时,反应24小时。将反应溶液冷却至室温后,依次使用饱和小苏打水、水、饱和食盐水进行清洗。将得到的有机相使用硫酸镁进行干燥后,过滤并通过蒸发而浓缩。将该浓缩物通过以己烷和乙酸乙酯为展开溶剂的柱层析进行纯化而得到目标配体(3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯)。

[0269] (6-巯基己酸PEG酯的制备方法)

[0270] 在烧瓶中将5.9g的6-巯基己酸(40mmol)和19.2g的甲氧基PEG-OH(分子量400，48mmol)和0.2g的浓硫酸在氮氛围下进行混合。将溶液在60℃下进行搅拌的同时，减压至30mmHg以下并反应24小时。将反应溶液冷却至室温后溶解在甲苯中，依次使用饱和小苏打水、水、饱和食盐水进行清洗。将得到的有机相使用硫酸镁进行干燥后，将有机相过滤并通过蒸发而浓缩而得到目标配体(6-巯基己酸PEG酯，分子量530)。

[0271] (3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰丙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯的制备方法)

[0272] 在烧瓶中将2.1g的3-巯基丙酸(20mmol)、2.3g的乙酰丙酸(20mmol)、6.0g的三乙二醇(40mmol)、5.4g的1-羟基苯并三唑(40mmol)、100mL的二氯甲烷和7.7g的盐酸1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺(40mmol)在氮氛围下进行混合。将溶液在室温下反应60分钟后，将反应溶液移至分液漏斗并依次使用饱和小苏打水、水、饱和食盐水进行清洗。将得到的有机相使用硫酸镁进行干燥后，过滤并通过蒸发而浓缩。将该浓缩物通过以己烷和乙酸乙酯为展开溶剂的柱层析进行纯化而得到目标配体(3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰丙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯)。

[0273] (3-巯基丙酸2-[2-[2-(2-己氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯的制备方法)

[0274] 在烧瓶中将4.2g的3-巯基丙酸(40mmol)和13.4g的四乙二醇单己醚(48mmol)、100mL的甲苯和0.2g的浓硫酸在氮氛围下进行混合。在烧瓶中安装迪恩斯塔克(Dean-Stark)装置，将溶液在110℃下进行搅拌的同时，反应24小时。将反应溶液冷却至室温后，依次使用饱和小苏打水、水、饱和食盐水进行清洗。将得到的有机相使用硫酸镁进行干燥后，过滤并通过蒸发而浓缩。将该浓缩物通过以己烷和乙酸乙酯为展开溶剂的柱层析进行纯化而得到目标配体(3-巯基丙酸2-[2-[2-(2-己氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯)。

[0275] [实施例1]

[0276] 根据以下的方法，进行InP类半导体纳米粒子复合体的制备。

[0277] (芯粒子的制备)

[0278] 将乙酸铟(0.3mmol)和油酸锌(0.6mmol)添加至油酸(0.9mmol)和1-十二硫醇(0.1mmol)和十八碳烯(10mL)的混合物中，在真空下(<20Pa)在约120℃下加热，反应1小时。将在真空下反应得到的混合物设为25℃、氮氛围下，添加三(三甲基甲硅烷基)膦(0.2mmol)后，加热至约300℃，反应10分钟。将反应液冷却至25℃，注入辛酰氯(1.1mmol)，在约250℃下加热30分钟后，冷却至25℃，得到InP类半导体纳米粒子的分散液。

[0279] (壳形成用的前体)

[0280] 在壳的制备中，首先进行以下的前体的制备。

[0281] (Zn前体溶液的制备)

[0282] 将40mmol的油酸锌和75mL的十八碳烯混合，在真空化下在110℃下加热1小时，制备[Zn]＝0.4M的Zn前体。

[0283] (Se前体(三辛基硒化膦)的制备)

[0284] 将22mmol的硒粉末和10mL的三辛基膦在氮中混合，搅拌至全部溶解而得到[Se]＝2.2M的三辛基硒化膦。

[0285] (S前体(三辛基硫化膦)的制备)

[0286] 将22mmol的硫粉末和10mL的三辛基膦在氮中混合，搅拌至全部溶解而得到[S]＝2.2M的三辛基硫化膦。

[0287] 使用以上述方式而得到的各前体，通过下述方式在所述InP类半导体纳米粒子(芯)的表面进行壳的形成。

[0288] (壳的形成)

[0289] 将芯的分散液加热至200℃。在250℃下添加6.0mL的Zn前体溶液和2.0mL的三辛基硒化膦，反应30分钟而在InP类半导体纳米粒子的表面形成ZnSe壳。此外，添加4.0mL的Zn前体溶液和1.8mL的三辛基硫化膦，升温至280℃并反应1小时而形成ZnS壳。

[0290] 通过STEM-EDS观察得到的半导体纳米粒子，其结果，确认到具有芯/壳结构。

[0291] 向分散有合成得到的芯/壳型结构的半导体纳米粒子的溶液中添加脱水丙酮，使半导体纳米粒子凝聚。接着，在离心分离(4000rpm，10分钟)后，除去上清液，将半导体纳米粒子再分散在己烷中。重复上述操作，而得到纯化了的半导体纳米粒子。

[0292] (组成分析)

[0293] 半导体纳米粒子的元素分析，使用高频电感耦合等离子体发光分析装置(ICP)以及荧光X射线分析装置(XRF)而进行。在ICP测定中将纯化了的半导体纳米粒子用硝酸溶解并加热后，在水中稀释并使用ICP发光分析装置(岛津制作所制，ICPS-8100)通过校准曲线法进行测定。XRF测定中，将分散液浸渍于滤纸而得到的样品放入样品保持器中并使用荧光X射线分析装置(RIGAKU制，ZSX100e)进行定量分析。半导体纳米粒子的卤素相对于In的摩尔比记载于表1。

[0294] (半导体纳米粒子复合体的制备)

[0295] 在烧瓶中，制备将纯化了的半导体纳米粒子以使得质量比为10质量％的方式分散在1-十八碳烯中而得到的半导体纳米粒子1-十八碳烯分散液。将制备得到的半导体纳米粒子1-十八碳烯分散液10.0g收纳在烧瓶中，作为巯基脂肪酸酯而添加巯基乙酸PEG酯(分子量470)3.6g，作为非极性配体而添加十二硫醇0.4g，在氮氛围下在110℃搅拌60分钟，冷却至25℃，而得到半导体纳米粒子复合体。将包含所述半导体纳米粒子复合体的反应溶液移至离心管中，以4000G离心分离20分钟时，分离为透明的1-十八碳烯相和半导体纳米粒子复合体相。除去1-十八碳烯相，回收残留的半导体纳米粒子复合体相。

[0296] 向得到的半导体纳米粒子复合体相中添加丙酮5.0mL，制备得到分散液。向得到的分散液中添加50mL的正己烷，以4000G离心分离20分钟。离心分离后，除去透明的上清液，回收沉淀物。将该操作重复数次，得到纯化了的半导体纳米粒子复合体。

[0297] <分析>

[0298] (配体的分子量的测定)

[0299] 使用液体色谱仪(LC-20:岛津制作所)通过GPC法进行配体的分子量的测定。首先，将配体溶解在THF(四氢呋喃)中而得到洗脱液。向柱(KF-801，KF-803，KF-805:Shodex)中注入洗脱液，根据得到的分子量分布曲线计算数均分子量。此时，使用了平均分子量已知的聚乙二醇(Polyethylene glycol REA DY__CAL SET Mp 102-40,000:ALDRICH)作为标准物质。

[0300] (荧光量子效率测定)

[0301] 使用荧光量子效率测定系统(OTSUKA ELECTRONICS制，QE-2100)对半导体纳米粒子复合体的光学特性进行测定。将合成得到的半导体纳米粒子复合体分散在分散介质中，发射450nm的单一光作为激发光而得到发射光谱。根据从此处得到的发射光谱除去再激发

而荧光发光的部分的再激发荧光发射光谱而得到的再激发校正后的发射光谱来计算荧光量子效率(QY)和半值宽度(FWHM)。作为分散介质,使用了丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)。得到的结果记载在表2中。

[0302] (^{1}H-NMR测定)

[0303] 对于纯化了的半导体纳米粒子复合体,使用核磁共振(NMR)装置(日本电子株式会社制JNM-LA400)来分析与半导体纳米粒子配位的配体。在全部的测定中,使用氘代氯仿作为溶剂,使用四甲基硅烷作为化学位移的内标准物质,测定^{1}H-NMR。对于实施例1得到的半导体纳米粒子复合体,分别在0.8～1.6ppm附近观察到源于十二硫醇的烷基的信号、在3.5～4.0ppm附近观察到源于聚乙二醇骨架的信号。根据这些信号的面积比,计算各配体的存在比。基于各配体的存在比,计算所有配体的平均SP值、巯基脂肪酸酯相对于所有配体的比例。将得到的结果记载在表1和表3中。

[0304] (热重分析)

[0305] 通过差热重量分析(DTA-TG)将纯化了的半导体纳米粒子复合体加热至550℃后,保持10分钟,降温。将分析后的残留质量设为半导体纳米粒子的质量,根据该值来确认半导体纳米粒子复合体中的配体与半导体纳米粒子的质量比(配体/半导体纳米粒子)。将得到的结果记载在表1和表3中。

[0306] (分散性试验)

[0307] 参考所述质量比,向半导体纳米粒子复合体中,分别以使得半导体纳米粒子的浓度为20.0质量%、30.0质量%、35.0质量%的方式添加有机分散介质,确认此时的分散状态。在表2和表4中,将分散了的情况记载为“○”,将观察到沉淀和浑浊的情况记载为“×”。需要说明的是,作为分散介质,而使用了丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)。

[0308] (过滤性试验)

[0309] 对于可制备半导体纳米粒子的浓度为20.0质量%的半导体纳米粒子复合体PGMEA分散液的样品,实施过滤性试验。将20质量%的半导体纳米粒子复合体PGMEA溶液1mL量取于注射器中,使用网孔0.45μm的PTFE注射器过滤器(过滤器径13mm)进行过滤。在表2和表4中,将能够用1个注射器过滤器过滤的情况记载为“○”,将中途发生了堵塞的情况记载为“×”。

[0310] (耐热性试验)

[0311] 将50mg的半导体纳米粒子复合体量取在样品管中,在空气氛围下,在180℃下加热60分钟。将样品空气冷却至室温,添加1mL的氯仿,确认此时的分散状态。在表2和表4中,将分散了的情况记载为“○”,将观察到沉淀和浑浊的情况记载为“×”。

[0312] (粘度的测定)

[0313] 以使得半导体纳米粒子的浓度为30.0质量%的方式将半导体纳米粒子复合体分散在丙烯酸异冰片酯中,制备分散液。接着,对于得到的分散液在25℃下通过TA Instruments制AR-2000流变仪测定粘度。测定,以下述方式进行:以0.1s^{-1}进行1分钟预备剪切后,将剪切速率从0.1s^{-1}变化至1000s^{-1}。在表2和表4中,将100s^{-1}时的粘度为30cp以下情况记载为“◎”,将超过30cp并且为60cp以下的情况记载为“○”,将超过60cp的情况记载为“×”。需要说明的是,对于无法制备30质量%的半导体纳米粒子复合体丙烯酸异冰片酯分散液的样品,记载为-(连字符)。

[0314] (实施例2)

[0315] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸PEG酯(分子量550)3.2g,作为脂肪族配体而使用油酸0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0316] (实施例3)

[0317] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用巯基乙酸PEG酯(分子量470)3.2g,代替脂肪族配体而使用3-巯基丙酸乙基己酯0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0318] (实施例4)

[0319] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸PEG酯(分子量640)6.4g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0320] (实施例5)

[0321] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用巯基乙酸PEG酯(分子量470)2.8g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇1.2g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0322] (实施例6)

[0323] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用巯基乙酸PEG酯(分子量470)2.4g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇1.6g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0324] (实施例7)

[0325] 在芯粒子的分散液的制备时使用0.45mmol的辛酰氯,在制备半导体纳米粒子复合体时作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸PEG酯(分子量550)3.6g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.4g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0326] (实施例8)

[0327] 在芯粒子的分散液的制备时使用2.5mmol的辛酰氯,在制备半导体纳米粒子复合体时作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸PEG酯3.8g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.2g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0328] (实施例9)

[0329] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸2-[2-[2-(2-己氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]乙酯3.6g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.4g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0330] (实施例10)

[0331] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰丙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯3.8g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.2g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0332] (实施例11)

[0333] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯3.6g,作为脂肪族配体而使用三辛基膦0.4g,除此之外,以与实施例1

同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0334] (实施例12)

[0335] 在芯粒子的分散液的制备时使用0.45mmol的辛酰氯,在制备半导体纳米粒子复合体时作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯3.2g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0336] (实施例13)

[0337] 在芯粒子的分散液的制备时使用2.5mmol的辛酰氯,在制备半导体纳米粒子复合体时作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯3.2g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0338] (实施例14)

[0339] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯2.8g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇1.2g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0340] (实施例15)

[0341] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯3.8g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.05g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0342] (实施例16)

[0343] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯2.8g,代替脂肪族配体而使用苯硫酚1.2g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0344] (实施例17)

[0345] 在壳形成反应中,形成ZnSe壳后,在不添加Zn前体溶液和三辛基硫化膦的情况下冷却至室温。此外,在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯3.2g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0346] (比较例1)

[0347] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用巯基乙酸PEG酯(分子量760)9.6g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0348] (比较例2)

[0349] 在芯粒子的分散液的制备时使用4.5mmol的辛酰氯,在制备半导体纳米粒子复合体时作为巯基脂肪酸酯而使用巯基乙酸PEG酯(分子量470)3.6g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.4g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0350] (比较例3)

[0351] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中,作为巯基脂肪酸酯而使用6-巯基己酸PEG酯3.2g,作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0352] (比较例4)

[0353] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中，作为巯基脂肪酸酯而使用巯基乙酸PEG酯(分子量470)2.0g，作为脂肪族配体而使用十二硫醇2.0g，除此之外，以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。需要说明的是，在荧光量子收率测定中使用了氯仿作为溶剂。

[0354] (比较例5)

[0355] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中，不添加巯基脂肪酸酯，作为脂肪族配体而使用十二硫醇4.0g，在氮氛围下在110℃搅拌60分钟，冷却至25℃，而得到半导体纳米粒子复合体。将包含所述半导体纳米粒子复合体的反应溶液移至离心管中，添加丙酮100mL并以4000G离心分离20分钟时，分离为透明的上清液和半导体纳米粒子复合体相。除去上清液，回收残留的半导体纳米粒子复合体相。向得到的半导体纳米粒子复合体相添加正己烷5.0mL，制备分散液。向得到的分散液添加50mL的丙酮，以4000G离心分离20分钟。离心分离后，除去透明的上清液，回收沉淀物。将该操作重复数次。除此之外，以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。需要说明的是，荧光量子收率测定中使用了正己烷作为溶剂。

[0356] (比较例6)

[0357] 在芯粒子的分散液的制备时使用0.2mmol的辛酰氯，在制备半导体纳米粒子复合体时作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯3.2g，作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g，除此之外，以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0358] (比较例7)

[0359] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸乙基己酯3.2g，作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.8g，在氮氛围下在110℃搅拌60分钟，冷却至25℃，而得到半导体纳米粒子复合体。将包含所述半导体纳米粒子复合体的反应溶液移至离心管中，添加丙酮100mL以4000G离心分离20分钟时，分离为透明的上清液和半导体纳米粒子复合体相。除去上清液，回收残留的半导体纳米粒子复合体相。向得到的半导体纳米粒子复合体相添加正己烷5.0mL，制备分散液。向得到的分散液添加50mL的丙酮，以4000G离心分离20分钟。离心分离后，除去透明的上清液，回收沉淀物。将该操作重复数次。除此之外，以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。需要说明的是，在荧光量子收率测定中使用了氯仿作为溶剂。

[0360] (比较例8)

[0361] 在制备半导体纳米粒子复合体的工序中，作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸2-羟乙酯3.2g，作为脂肪族配体而使用三辛基膦0.8g，除此之外，以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。该半导体纳米粒子复合体无法分散于氯仿和PGMEA，无法实施荧光量子收率测定。

[0362] (比较例9)

[0363] 在芯粒子的分散液的制备时使用4.5mmol的辛酰氯，在制备半导体纳米粒子复合体时作为巯基脂肪酸酯而使用3-巯基丙酸-3-甲氧基丁酯3.6g，作为脂肪族配体而使用十二硫醇0.4g，除此之外，以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0364] (比较例10)

[0365] 在芯粒子的分散液的制备时未添加辛酰氯，除此之外，以与实施例1同样的方法而

得到半导体纳米粒子复合体。

[0366] (比较例11)

[0367] 在芯粒子的分散液的制备时代替乙酸铟而添加氯化铟0.3mmol,未添加辛酰氯,除此之外,以与实施例1同样的方法而得到半导体纳米粒子复合体。

[0368] 在芯粒子的分散液的制备时添加的氯化铟在合成中生成氯化氢作为副产物。因此,在最终得到的半导体纳米粒子中,与在芯粒子分散液的制备时添加卤素前体的情况相比较,发现半导体纳米粒子中的卤素的含量较少。

[0369] 需要说明的是,表1～表4中所示的符号的意义如下所述。

[0370] MPAE:巯基脂肪酸酯

[0371] QD:半导体纳米粒子

[0372] DDT:十二硫醇

[0373] TOP:三辛基膦

[0374] EHMP:3-巯基丙酸乙基己酯

[0375] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0376]

[表1]

	半导体纳米粒子		半导体纳米粒子复合体								
			配体种类			配体分子量	SP值				
	半导体结构	卤素/In [摩尔比]	MPAE	脂肪族配体或其他配体	MPAE	MPAE	脂肪族配体或其他配体	所有配体的平均	MPAE/所有配体[摩尔比]	配体/半导体纳米粒子[质量比]
实施例1	InP/ZnSe/ZnS	3.70	巯基乙酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59
实施例2	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巯基丙酸PEG酯	油酸	550	9.49	8.58	9.31	0.67	0.64
实施例3	InP/ZnSe/ZnS	3.90	巯基乙酸PEG酯	EHMP	470	9.60	8.92	9.47	0.65	0.61
实施例4	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巯基丙酸PEG酯	DDT	640	9.46	8.31	9.34	0.72	0.82
实施例5	InP/ZnSe/ZnS	3.80	巯基乙酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.28	0.56	0.54
实施例6	InP/ZnSe/ZnS	3.90	巯基乙酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.15	0.44	0.47
实施例7	InP/ZnSe/ZnS	0.90	3-巯基丙酸PEG酯	DDT	550	9.49	8.31	9.40	0.82	0.69
实施例8	InP/ZnSe/ZnS	14.00	3-巯基丙酸PEG酯	DDT	550	9.49	8.31	9.45	0.91	0.72
实施例9	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巯基丙酸2-[2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基]乙酯	DDT	367	9.22	8.31	9.13	0.83	0.51
实施例10	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰丙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯	辛酸	336	10.12	9.71	10.10	0.89	0.43
实施例11	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯	TOP	204	9.61	7.61	9.41	0.94	0.28
实施例12	InP/ZnSe/ZnS	0.90	3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯	DDT	192	9.53	8.31	9.28	0.81	0.27
实施例13	InP/ZnSe/ZnS	14.00	3-巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯	DDT	204	9.61	8.31	9.35	0.80	0.28
实施例14	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯	DDT	192	9.53	8.31	9.16	0.71	0.32
实施例15	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巯基丙酸2-[2-(2-乙酰氧基乙氧基)乙氧基]乙酯	DDT	280	10.18	8.31	10.08	0.93	0.35
实施例16	InP/ZnSe/ZnS	3.80	3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯	苯硫酚	192	9.53	10.14	9.69	0.61	0.22
实施例17	InP/ZnSe	3.90	3-巯基丙酸1,1-二甲基-3-氧代丁酯	DDT	204	9.61	8.31	9.35	0.80	0.28

[0377] [表2]

[0378]

	光学特性		分散性试验			过滤性	耐热试验后再分散性	分散液的粘度评价
			PGMEA					
	荧光量子效率(%)	半值宽度(nm)	20质量%	30质量%	35质量%			
实施例1	91	34	○	○	○	○	○	○
实施例2	87	33	○	○	○	○	○	○
实施例3	88	33	○	○	○	○	○	○
实施例4	90	33	○	○	×	○	○	○
实施例5	84	33	○	○	○	○	○	○
实施例6	81	34	○	○	○	○	○	○
实施例7	86	34	○	○	○	○	○	○
实施例8	89	36	○	○	○	○	○	○
实施例9	86	33	○	○	○	○	○	○
实施例10	85	33	○	○	○	○	○	○
实施例11	90	33	○	○	○	○	×	◎
实施例12	85	34	○	○	○	○	×	◎
实施例13	91	35	○	○	○	○	×	◎
实施例14	86	33	○	○	○	○	×	◎
实施例15	88	33	○	○	○	○	×	◎
实施例16	85	33	○	○	×	○	×	◎
实施例17	83	33	○	○	○	○	×	◎

[0379]

[表3]

	半导体纳米粒子		半导体纳米粒子复合体							
			配体种类		配体分子量	SP值			MPAE/所有配体[摩尔比]	配体/半导体纳米粒子[质量比]
	半导体结构	卤素/In[摩尔比]	MPAE	脂肪族配体或其他配体	MPAE	MPAE	脂肪族配体或其他配体	所有配体的平均		
比较例1	InP/ZnSe/ZnS	3.90	巯基乙酸PEG酯	DDT	760	9.55	8.31	9.46	0.76	1.27
比较例2	InP/ZnSe/ZnS	15.50	巯基乙酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.54
比较例3	InP/ZnSe/ZnS	3.80	6-巯基己酸PEG酯	DDT	530	9.13	8.31	9.05	0.77	0.59
比较例4	InP/ZnSe/ZnS	3.90	巯基乙酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	8.96	0.30	0.45
比较例5	InP/ZnSe/ZnS	3.70	无	DDT	-	0.00	8.31	8.31	-	0.25
比较例6	InP/ZnSe/ZnS	0.60	3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯	DDT	192	9.53	8.31	9.28	0.81	0.27
比较例7	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巯基丙酸2-乙基己酯	DDT	218	8.92	8.31	8.80	0.79	0.27
比较例8	InP/ZnSe/ZnS	3.90	3-巯基丙酸2-羟乙酯	TOP	150	12.19	7.61	11.27	0.91	0.25
比较例9	InP/ZnSe/ZnS	15.30	3-巯基丙酸3-甲氧基丁酯	DDT	192	9.53	8.31	9.41	0.90	0.32
比较例10	InP/ZnSe/ZnS	0.00	巯基乙酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59
比较例11	InP/ZnSe/ZnS	0.10	巯基乙酸PEG酯	DDT	470	9.60	8.31	9.47	0.79	0.59

[0380] [表4]

[0381]

	光学特性		分散性试验			过滤性	耐热试验后再分散性	分散液的粘度评价
	荧光量子效率(%)	半值宽度(nm)	PGMEA					
			20质量%	30质量%	35质量%			
比较例1	85	33	○	×	×	○	○	×
比较例2	65	50	○	○	○	×	○	×
比较例3	75	33	○	×	×	○	○	×
比较例4	74	33	×	×	×	–	○	–
比较例5	77	34	×	×	×	–	○	–
比较例6	72	39	○	○	○	×	×	×
比较例7	90	33	×	×	×	–	×	–
比较例8	–	–	×	×	×	–	–	–
比较例9	63	51	○	○	○	×	○	×
比较例10	52	55	○	○	○	×	×	×
比较例11	64	52	○	○	○	×	×	×

[0382] 根据上述结果可知,实施例1～17中,半导体纳米粒子复合体具有较高的荧光量子效率(QY),并且在具有极性的分散介质中的分散性优异,能够以高质量分数进行分散。

[0383] 另一方面,在未使用巯基脂肪酸酯的比较例5、巯基脂肪酸酯的分子量过大的比较例1、巯基脂肪酸酯的SP值过低的比较例3和比较例7、配体整体的平均SP过低的比较例4、配体整体的平均SP过高的比较例8的情况下,均在具有极性的分散介质中的分散性较差,难以以高质量分数进行分散。此外,在比较例2、比较例6、比较例9、比较例10和比较例11的情况下,由于半导体纳米粒子的卤素/In处于本发明限定的范围之外,因此荧光量子效率较低,并且过滤性也较低。

[0384] 此外,在通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以上700以下的范围内的实施例1～10的情况下,耐热性优异,在本发明中发现:作为通式(1)表示的巯基脂肪酸酯而使用了分子量为300以上700以下的物质的半导体纳米粒子复合体,特别适用于重视耐热性的用途。需要说明的是,在实施例1～10的情况下,相比于使用分子量不足300的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的实施例11～17,虽然分散在分散介质中时的分散液的粘度较高,但是除了特别要求分散介质的低粘度化的用途以外,可进行使用。

[0385] 此外,在通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的分子量为300以下的范围内的实施例11～17的情况下,分散在分散介质中时的分散液的粘度较低。由此可见,在本发明中,如实施例11～17那样,作为通式(1)表示的巯基脂肪酸酯而使用了分子量不足300的物质的半导体纳米粒子复合体,虽然不具有使用分子量为300以上700以下的通式(1)表示的巯基脂肪酸酯的实施例1～10这样的耐热性,但是适用于相比于耐热性更重视分散液的低粘度化的用途。

[0386] [符号说明]

[0387] 1、101 蓝色LED

[0388] 3、103 液晶

[0389] 7、8 QD图案

[0390] 9 扩散层

[0391] 11 芯

[0392]	12	壳
[0393]	102	QD膜
[0394]	104	彩色滤光片(R)
[0395]	105	彩色滤光片(G)
[0396]	106	彩色滤光片(B)

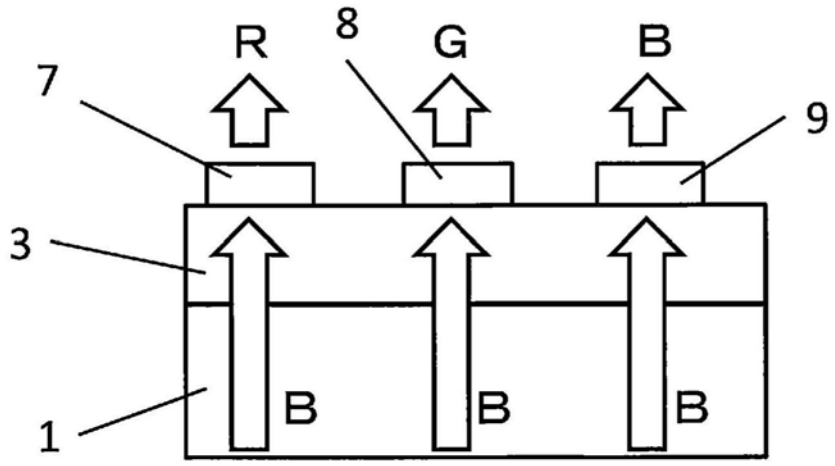

图1

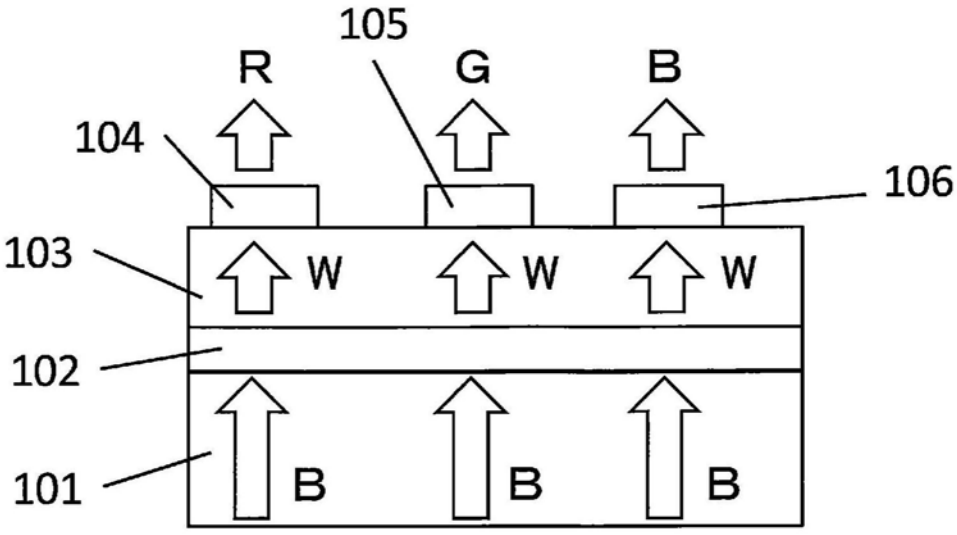

图2