



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118382595 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202280081929.4

(22) 申请日 2022.11.16

(30) 优先权数据

2021-209464 2021.12.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/042486 2022.11.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/119960 JA 2023.06.29

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 高桥美枝 福田一人

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int. Cl.

C01B 19/04 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

C09K 11/88 (2006.01)

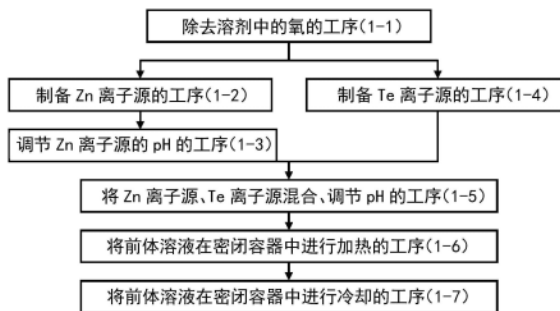
权利要求书1页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

半导体纳米粒子的制造方法和半导体纳米粒子

(57) 摘要

半导体纳米粒子的制造方法包括:将Zn离子源溶液和Te离子源溶液混合,制备前体溶液的工序;以及,将前体溶液放入密闭容器中进行加热的工序。在制备前体溶液的工序中,将前体溶液的pH调节至5以上且9以下,在制备前体溶液的工序和对前体溶液进行加热的工序中,除去前体溶液中的氧,使得前体溶液中的氧浓度成为2mg/L以下。



1. 一种半导体纳米粒子的制造方法,其包括:
将Zn离子源溶液和Te离子源溶液混合,制备前体溶液的工序;以及
将所述前体溶液放入密闭容器中,进行加热的工序,
在制备所述前体溶液的工序中,将所述前体溶液的pH调节为5以上且9以下,
在制备所述前体溶液的工序和将所述前体溶液进行加热的工序中,除去所述前体溶液中的氧,使得所述前体溶液中的氧浓度成为2mg/L以下。
2. 根据权利要求1所述的半导体纳米粒子的制造方法,其中,在制备所述前体溶液的工序中,使所述前体溶液包含配体。
3. 根据权利要求2所述的半导体纳米粒子的制造方法,其中,所述配体为水溶性且包含巯基或二硫醚基。
4. 根据权利要求2或3所述的半导体纳米粒子的制造方法,其中,在制备所述前体溶液的工序中,所述Zn离子源溶液中的Zn离子、所述Te离子源溶液中的Te离子和所述配体的摩尔比如下:
Zn离子:Te离子:配体=1:a:b,
此处,使a为0.03以上且0.90以下,使b为1.0以上且9.0以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的半导体纳米粒子的制造方法,其还包括:将放入到所述密闭容器中的所述前体溶液冷却的工序。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的半导体纳米粒子的制造方法,其中,在将所述前体溶液进行加热的工序中,在60℃以上且300℃以下的温度下对所述前体容器进行加热。
7. 一种半导体纳米粒子,其包含:
具有ZnTe的闪锌矿结构的芯部,和
与所述芯部的表面的原子键合的配体。
8. 根据权利要求7所述的半导体纳米粒子,其中,所述配体为水溶性且包含巯基或二硫醚基。
9. 根据权利要求7或8所述的半导体纳米粒子,其中,所述配体包含硫S,
所述半导体纳米粒子的组成满足以下的条件:
 $2.7 \times d^{-1.2} > S/Te$,
此处,d为所述半导体纳米粒子的粒径。
10. 根据权利要求7~9中任一项所述的半导体纳米粒子,其中,所述半导体纳米粒子的粒径为10nm以下。
11. 根据权利要求7~10中任一项所述的半导体纳米粒子,其中,所述半导体纳米粒子的发光半峰宽为50nm以下。
12. 根据权利要求7~11中任一项所述的半导体纳米粒子,其中,所述半导体纳米粒子的吸收光谱中的峰位、与所述半导体纳米粒子的发光光谱中的峰位之差为60nm以下。

半导体纳米粒子的制造方法和半导体纳米粒子

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体纳米粒子的制造方法和半导体纳米粒子。

背景技术

[0002] 半导体纳米粒子是通过化学合成而制造的纳米尺寸的微晶,与大块材料(日语原文:バルク材料)不同,具有带隙能量等物理量可根据粒径来进行调节的特征。对于也被称为量子点的半导体纳米粒子而言,由于其量子尺寸效应,不仅可以根据材料组成,还可以根据粒径来调节带隙能量、即可以调节发光波长,作为下一代的发光材料而受到关注。

[0003] 另外,作为半导体纳米粒子的作为上述发光材料的特征,可举出下述特征:与荧光体、荧光色素不同,发光半峰宽狭窄。作为影响发光半峰宽的物性,主要可举出两种。第一种是:如上所述,可以根据粒径来调节发光波长,因此,其粒径分布对发光半峰宽有贡献。第二种是:晶体缺陷少。有晶体缺陷的情况下,产生缺陷能级,以低于原本的带隙能量的能量释放能量。若该缺陷能级存在许多,则以各种能级释放能量,因此,发光半峰宽变宽。

[0004] 以往,关于半导体纳米粒子,可举出使用了镉(Cd)的硒化镉(CdSe)、碲化镉(CdTe)或其混晶类的材料作为代表例。这些半导体纳米粒子具有发光半峰宽狭窄的特征,主要在显示器领域中已进行了部分实用化,但Cd具有非常大的毒性,因此使用受到限制,被认为是应该减少使用的材料。在生物科学领域中,毒性也是非常重要的项目,人们期望无Cd的半导体纳米粒子。

[0005] 针对于此,人们也在广泛探讨无Cd的半导体纳米粒子的开发。其中许多是在有机溶剂中的合成探讨,已知使构成纳米粒子的元素的离子源在有机溶剂中进行反应的所谓的热皂法(例如,参见非专利文献1)。

[0006] 然而,例如作为生物成像(bioimaging)、生物检测(bioassay)等生物科学领域中的荧光标记物使用时,必须为水溶性。在有机溶剂中制造的半导体纳米粒子通常使用了作为疏水性的配体的长链的脂肪族胺系化合物、脂肪族的膦系化合物、或脂肪族羧酸系化合物等。因此,在生物科学领域中使用的情况下,需要将配体替换为水溶性的短链的巯基系化合物等的工序、用两亲性聚合物进行涂覆的工序,工序变得复杂。

[0007] 为了应对上述课题,已使利用非镉材料构成纳米粒子的离子源在水溶液中进行反应来合成纳米粒子(例如,参见专利文献1)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2019-34873号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:Jun Zhang, Shengye Jin, H. Christopher Fry, Sheng Peng, Elena Shevchenko, Gary P. Wiederrecht, and Tijana Rajh, J. Am. Chem. Soc., vol. 133, No. 31, 2011, 15324-15327

发明内容

[0013] 然而,对于利用上述方法(专利文献1)合成的半导体纳米粒子而言,进行生物科学领域中要求的多色染色存在发光半峰宽较宽、S/N低这样的课题。

[0014] 本发明解决上述以往的课题,目的在于提供一种无镉且发光光谱的发光半峰宽狭窄的半导体纳米粒子的制造方法。

[0015] 为了实现上述目的,本发明涉及的半导体纳米粒子的制造方法包括:将Zn离子源溶液和Te离子源溶液混合,制备前体溶液的工序;以及,将前体溶液放入到密闭容器中,进行加热的工序。在制备前体溶液的工序中,将前体溶液的pH调节至5以上且9以下,在制备前体溶液的工序和将前体溶液进行加热的工序中,除去前体溶液中的氧,使得上述前体溶液中的氧浓度成为2mg/L以下。

[0016] 如上所述,通过本公开涉及的半导体纳米粒子的制造方法,可以提供发光光谱的发光半峰宽狭窄的半导体纳米粒子。

附图说明

[0017] 图1:为表示实施方式1涉及的半导体纳米粒子的制造方法的各工序的流程图。

[0018] 图2:(a)为表示实施方式1涉及的半导体纳米粒子的截面结构的示意截面图,(b)为表示变形例的半导体纳米粒子的截面结构的示意截面图。

[0019] 图3:为表示实施例1涉及的半导体纳米粒子的吸收光谱的图。

[0020] 图4:为表示实施例1涉及的半导体纳米粒子的发光光谱的图。

[0021] 图5:为实施例1涉及的半导体纳米粒子的TEM图像。

[0022] 图6:(a)为实施例1涉及的半导体纳米粒子的XRD图案,(b)为比较例3涉及的半导体纳米粒子的XRD图案。

[0023] 图7:为表示实施方式1中的实施例和比较例的结果的图。

具体实施方式

[0024] 对于第1方式涉及的半导体纳米粒子的制造方法而言,包括:通过将Zn离子源溶液和Te离子源溶液混合,从而制备混合后的溶液即前体溶液的工序;以及,将前体溶液在密闭容器中进行加热的工序,在制备前体溶液的工序中,使前体溶液的pH为5以上且9以下,在制备前体溶液的工序和将前体溶液在密闭容器中进行加热的工序中,使溶液中的氧浓度为2mg/L以下。

[0025] 对于第2方式涉及的半导体纳米粒子的制造方法而言,可以是在上述第1方式中,在制备前体溶液的工序中,使前体溶液中包含配体。

[0026] 对于第3方式涉及的半导体纳米粒子的制造方法而言,可以是在上述第2方式中,配体为水溶性且包含巯基或二硫醚基。

[0027] 对于第4方式涉及的半导体纳米粒子的制造方法而言,可以是在上述第1~第3中的任一方式中,在制备前体溶液的工序中,Zn离子、Te离子和配体的摩尔比如下:将Zn离子设为1,将Te离子设为a,将配体设为b时,使a为0.03以上且0.90以下,使b为1.0以上且9.0以下。

[0028] 对于第5方式涉及的半导体纳米粒子的制造方法而言,可以是在上述第1~第4中

的任一方式中,还包括:将前体溶液在密闭容器中进行冷却的工序。

[0029] 对于第6方式涉及的半导体纳米粒子的制造方法而言,可以是在上述第1~第5中的任一方式中,在将前体溶液在密闭容器中进行加热的工序中,在60℃以上且300℃以下的温度下进行加热。

[0030] 对于第7方式涉及的半导体纳米粒子而言,包含具有ZnTe的闪锌矿结构的芯部、和与芯部的表面的原子键合的配体。

[0031] 对于第8方式涉及的半导体纳米粒子而言,可以是在上述第7方式中,配体为水溶性且包含巯基或二硫醚基。

[0032] 对于第9方式涉及的半导体纳米粒子而言,可以是在上述第7或第8方式中,在半导体纳米粒子的组成中, S/Te 比满足 $2.7 \times d^{-1.2} > S/Te$ 。

[0033] 对于第10方式涉及的半导体纳米粒子而言,可以是在上述第7~第9中的任一方式中,半导体纳米粒子的粒径为10nm以下。

[0034] 对于第11方式涉及的半导体纳米粒子而言,可以是在上述第7~第10中的任一方式中,半导体纳米粒子的发光半峰宽为50nm以下。

[0035] 对于第12方式涉及的半导体纳米粒子而言,可以是在上述第7~第11中的任一方式中,半导体纳米粒子的吸收光谱中的峰位与发光光谱中的峰位之差为60nm以下。

[0036] 以下,参照附图对实施方式涉及的半导体纳米粒子及其制造方法进行说明。需要说明的是,附图中,对实质上相同的构件标注相同的附图标记。

[0037] (实施方式1)

[0038] <半导体纳米粒子的制造方法>

[0039] 图1为表示实施方式1涉及的半导体纳米粒子的制造方法的各工序的流程图。如图1所示,实施方式1涉及的半导体纳米粒子的制造方法包括下述7道工序:除去溶剂中的氧的工序(1-1);制备Zn离子源的工序(1-2);调节Zn离子源的pH的工序(1-3);制备Te离子源的工序(1-4);将Zn离子源、Te离子源混合、调节pH的工序(1-5);将前体溶液密闭、进行加热的工序(1-6);将前体溶液冷却的工序(1-7)。

[0040] (1)除去溶剂中的氧的工序(1-1)

[0041] 首先,除去溶剂中的氧的工序(1-1)为将为了制造半导体纳米粒子而使用的溶剂中的氧除去的工序。溶剂例如为水。溶剂中的氧浓度例如优选为2mg/L以下,进而优选为1mg/L以下,更优选为0.2mg/L以下。若溶剂中的氧浓度高于2mg/L,则在半导体纳米粒子的制造过程中,Te离子被氧化,一部分成为聚碲(polytelluride) (Na_2Te_x 、 K_2Te_x ; $x > 1$),因此结晶性下降,发光光谱的发光半峰宽变宽。

[0042] 此处,除去溶剂中的氧的方法没有特别限制,只要是在前体溶液的制作工序(1-1~1-5)和加热冷却工序(1-6、1-7)的全部工序中使溶剂中的氧浓度成为2mg/L以下的方法即可。例如,可以通过在不活性气体气氛下对溶剂进行搅拌,或者,在不活性气体气氛下对不活性气体进行鼓泡,从而除去溶剂中的氧,至上述范围内。另一方面,代替上述不活性气体气氛,例如在大气中对溶剂进行搅拌,或者,在大气中对不活性气体进行鼓泡的情况下,无法维持溶剂中的低氧浓度。因此,除去溶剂中的氧的工序、和制造过程的各工序优选在不活性气体气氛下进行。作为不活性气体,可举出氮、氩。此处,溶剂中的氧浓度例如可以利用溶解氧测量仪进行测定。

[0043] Te非常容易被氧化,为了在溶剂中维持 Te^{2-} (-II),例如,在不活性气体气氛下对溶剂进行搅拌,或者,在不活性气体气氛下对不活性气体进行鼓泡,在全部工序中溶剂中的氧浓度成为2mg/L以下即可。

[0044] (2) 制备Zn离子源的工序(1-2)

[0045] 接下来,对制备Zn离子源的工序(1-2)进行说明。该工序是将成为Zn离子源的材料和配体溶解于溶剂中的工序。

[0046] 成为Zn离子源的材料只要是水溶性,就没有特别限制,可以使用氯化锌、高氯酸锌、乙酸锌、硝酸锌等。

[0047] 成为配体的材料只要是在制造过程中与Zn离子形成络合物、可以通过其浓度、pH、材料种类来控制反应性的材料即可。另外,配体对反应结束后的半导体纳米粒子的分散性也有影响。作为配体的材料,只要是水溶性且包含巯基或二硫醚基的材料即可。另外,虽然没有特别限制,但优选包含1个以上羧酸、胺和酰胺、羟基等水溶性官能团的材料。作为配体的材料,例如,可以使用巯基丙酸、巯基乙酸、巯基乙醇、氨基乙硫醇、N-乙酰基-L-半胱氨酸、L-半胱氨酸等。

[0048] (3) 调节Zn离子源的pH的工序(1-3)

[0049] 对调节Zn离子源的pH的工序(1-3)进行说明。作为调节pH的材料,没有特别限制,例如,在向碱性侧调节的情况下,可以使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氨水溶液等。在向酸性侧调节的情况下,可以使用盐酸水溶液、硝酸水溶液等。需要说明的是,作为用于pH调节的材料,没有特别限制,通过使用强酸、强碱,可以减少用于pH调节的量,可以抑制pH调节时的各原料的浓度的变化。

[0050] 作为调节的pH范围,pH优选为5.0以上且9.0以下。进一步优选为5.5以上且8.5以下。pH低于5.0时,络合物的分散状态变差,容易凝聚。pH高于9.0时,羟基量将会过量,阻碍与配体的络合物形成,因此合成反应的控制变得困难。

[0051] (4) 制备Te离子源的工序(1-4)

[0052] 制备Te离子源的工序(1-4)是将成为Te离子源的材料溶解于溶剂中的工序。需要说明的是,工序(1-4)并非必须在工序(1-2)和工序(1-3)之后进行,在工序(1-1)后即可,可以与工序(1-2)和工序(1-3)同时进行。

[0053] 成为Te离子源的材料可以使用碲化氢、碲化氢钠、碲化钠、碲化氢钾、碲化钾等。

[0054] 对于Te离子源,可以将上述Te离子源的材料溶解于溶剂例如水中而得到Te(-II)水溶液,或者,将金属Te在例如硼氢化钾水溶液中还原而以Te(-II)水溶液的形式得到。

[0055] (5) 将Zn离子源、Te离子源混合、调节pH的工序(1-5)

[0056] 将Zn离子源、Te离子源混合、调节pH的工序(1-5)是将在上述工序(1-3)中得到的进行了pH调节的Zn离子源的溶液、和在上述工序(1-4)中得到的Te离子源的溶液分别以规定的量混合,并对混合后的溶液(以下,称为“前体”)的pH进行调节的工序。

[0057] 作为调节前体的pH的材料,没有特别限制,例如,在向碱性侧调节的情况下,可以使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氨水溶液等。在向酸性侧调节的情况下,可以使用盐酸水溶液、硝酸水溶液等。需要说明的是,作为用于pH调节的材料,没有特别限制,通过使用强酸、强碱,可以减少用于pH调节的量,可以抑制pH调节时的各原料的浓度的变化。

[0058] 作为调节的pH范围,pH优选为5.0以上且9.0以下。进一步优选优选为5.5以上且

8.5以下。pH低于5.0时,配体的分散状态变差,因而不容易凝聚。pH高于9.0时,羟基量将会过量,半导体纳米粒子的表面状态变差,容易凝聚,观测不到发光。

[0059] (6) 将前体放入密闭容器中、进行加热的工序(1-6)

[0060] 将前体放入密闭容器中、进行加热的工序(1-6)是通过加热而由前体中的各离子源生成ZnTe的晶核、并进行晶体生长的工序。这种情况下,溶剂为水时,成为基于加热温度和与该加热温度对应的溶剂即水的饱和蒸气压所对应的压力的所谓的水热合成。

[0061] 密闭容器没有特别限制,但通过进行加热,作为溶剂的水蒸发,与水的饱和蒸气压对应地密闭容器内的压力上升,因此,只要是能耐受该压力的耐压容器即可。反应容器例如可以使用玻璃制、金属制、经氟加工的金属制、氟树脂制内衬(日语原文:インサート)等。需要说明的是,根据使用温度范围选择能够适当地使用的反应容器即可。

[0062] 加热温度例如优选为60℃以上且300℃以下,进一步优选为80℃以上且280℃以下。在低于60℃的温度时,晶体生长非常耗时,生产率下降。在高于300℃的温度时,配体在晶体生长之前发生热分解,无法维持半导体纳米粒子的分散状态,发生凝聚。

[0063] (7) 将经加热的密闭容器冷却的工序(1-7)

[0064] 将经加热的密闭容器冷却的工序(1-7)是使温度下降、使晶体生长停止的工序。

[0065] 冷却方法没有特别限制,只要能冷却至室温即可,可举出自然冷却、基于冷风、冷水或冰浴的冷却、隔热容器内的冷却等方法。

[0066] <关于原料装料量>

[0067] 另外,对于Zn离子、Te离子、配体的装料混合摩尔比而言,将Zn离子设为1,将Te离子设为a,将配体设为b时,a优选为0.03以上且0.90以下,进一步优选为0.05以上且0.75以下。b优选为1.0以上且9.0以下,进一步优选为1.2以上且7.5以下。Te离子相对于Zn离子之比a(Te/Zn)少于0.03时,晶体生长所需要的离子源不足,生长不充分。另外,Te离子相对于Zn离子之比a(Te/Zn)多于0.90时,无法控制与Zn离子的反应性,结晶性下降。配体相对于Zn离子之比b(配体/Zn离子)少于1.0时,无法维持分散状态而发生凝聚。另外,配体相对于Zn离子之比b(配体/Zn离子)多于9.0时,阻碍晶体生长,因此,晶体生长耗时,其之间也发生配体的热分解,因此,ZnTe的结晶性下降。

[0068] <半导体纳米粒子>

[0069] 接下来,将本实施方式1涉及的半导体纳米粒子(10A、10B)的示意图示于图2。图2所示的半导体纳米粒子(10A、10B)为不包含Cd的半导体微晶。

[0070] 实施方式1涉及的半导体纳米粒子的粒径为10nm以下。进而可以为5nm以下。

[0071] 如图2(a)所示,半导体纳米粒子(10A)包含芯部(11A)和配体(13A)。另一方面,如图2(b)所示,作为变形例的半导体纳米粒子(10B)可形成为芯部(11B)、覆盖芯部的壳部(12B)、和配体(13B)的芯壳结构。

[0072] 芯部(11A、11B)中,Zn和Te为主成分,但也可包含这些元素以外的元素。但是,不包含超过限制值的允许范围的Cd、Pb之类的限制物质。

[0073] 另外,芯部(11A、11B)具有ZnTe的闪锌矿结构。

[0074] 如上述制造工序中所述那样,配体(13)为水溶性且包含巯基(巯醇基:-SH)或二硫醚基(-S-S-)。另外,虽然没有特别限制,但优选包含1个以上羧酸、胺和酰胺、羟基等水溶性官能团的材料。作为配体,例如,可以使用巯基丙酸、巯基乙酸、巯基乙醇、氨基乙硫醇、N-乙

酰基-L-半胱氨酸、L-半胱氨酸等。另外,也可以使用它们中多种的组合而非1种。

[0075] 对于本实施方式1涉及的半导体纳米粒子(10A)而言,吸收光谱的峰位(30)与发光光谱的峰位(40)之差为60nm以下。进一步优选为50nm以下。半导体纳米粒子在存在晶体缺陷时,形成缺陷能级,因而释放比吸收的能量更低的能量。即,若存在晶体缺陷,则与吸收光谱的峰位相比,发光光谱的峰位向长波长侧位移。因此,若吸收光谱的峰位与发光光谱的峰位之差为60nm以下,则能够制造晶体缺陷少的半导体纳米粒子。

[0076] 另外,本实施方式中的半导体纳米粒子(10A)的发光半峰宽(41)为50nm以下。进一步优选为45nm以下。此处,发光半峰宽是表示来自半导体纳米粒子的发光光谱的宽度的指标,是指发光峰强度的一半的值处的光谱的宽度。通过如上所述得到发光半峰宽狭窄的发光光谱,从而在生物成像等中同时使用发光峰波长不同的多种半导体纳米粒子的情况下,光谱重叠变小,能得到鲜明的成像图像。

[0077] 半导体纳米粒子为纳米尺寸的粒子,因而其表面状态所带来的影响大。例如,半导体纳米粒子的粒径为5nm时,总原子数大约为4400个,此时表面的原子数占全部粒子的四成以上。半导体纳米粒子为微晶,在其表面存在大量的悬挂键。若形成基于表面的悬挂键的表面能级,则观测不到来自半导体纳米粒子的发光。因此,需要使半导体纳米粒子的表面状态、即基于表面的悬挂键的表面能级失活。例如,通过使表面原子与配体键合、或使成为覆盖芯的壳部的其他材料与表面原子键合,可以减少表面的悬挂键。

[0078] 这种情况下,如上所述配体包含巯基(硫醇基:-SH)或二硫醚基(-S-S-)。即,通过在表面存在包含一定量的硫S的配体并与表面原子键合,能够减少表面的悬挂键。

[0079] 因此,作为半导体纳米粒子(10A)的组成,若将粒径设为 d nm,则优选硫S与碲Te的原子比即 S/Te 比满足 $2.7 \times d^{(-1.2)} > S/Te$ 。另一方面, S/Te 比不满足 $2.7 \times d^{(-1.2)} > S/Te$ 的情况下,配体不会充分地于表面原子键合,在半导体纳米粒子(10A)表面存在悬挂键。因此,观测不到来自半导体纳米粒子的发光。

[0080] 变形例涉及的半导体纳米粒子的壳部(12)对材料没有特别限制,但优选例如,硫化锌(ZnS)、硒化锌(ZnSe)等能量带隙高于ZnTe的材料。

[0081] 以下,对发明人等所进行的实验中的各实施例和各比较例进行说明。

[0082] (实施例1)

[0083] 实施例1中,利用以下的制造方法制造半导体纳米粒子。

[0084] (1) 首先,在氮气氛下对超纯水进行搅拌,确认氧浓度为0.2mg/L,以后的工序全部在氮气氛下进行。

[0085] (2) 作为Zn离子源的制作,将氯化锌(关东化学制,特级)0.2mmol和N-乙酰基-L-半胱氨酸(KISHIDA CHEMICAL Co.,Ltd.制,特级)0.39mmol溶解于上述超纯水10ml中。

[0086] (3) 然后,用氢氧化钾(和光纯药制,特级)将pH调节至7。

[0087] (4) 接下来,作为Te离子源的制作,使碲化氢钠溶解,制作Te离子源。

[0088] (5) 然后,向Zn离子源中添加Te离子源,使其成为0.016mmol,用盐酸(关东化学,特级)将pH调节至7。

[0089] (6) 将制作的前体移至密闭容器,在150℃下进行50分钟加热。

[0090] (7) 然后,冷却至室温。

[0091] 通过以上的工序,得到实施例1涉及的半导体纳米粒子。

[0092] (吸收光谱评价)

[0093] 用紫外可见分光光度计(UV-mini-1240:株式会社岛津制作所制)测定得到的反应溶液的吸收光谱。将由实施例1涉及的半导体纳米粒子得到的吸收光谱示于图3。如图3所示,对于实施例1涉及的半导体纳米粒子而言,吸收光谱的峰位为2.725eV。即,在吸收波长约455nm处观测到由半导体纳米粒子产生的峰。

[0094] (发光光谱评价)

[0095] 另外,用量子效率测定系统(QE-2000:大冢电子株式会社制)测定得到的反应溶液的发光光谱,确认了发光。将由实施例1涉及的半导体纳米粒子得到的发光光谱示于图4。如图4所示,对于实施例1涉及的半导体纳米粒子而言,发光光谱的峰位为2.632eV。即,在发光波长约471nm处观测到由半导体纳米粒子产生的峰。发光半峰宽(发光半峰全宽)为31.2nm。

[0096] (吸收峰位与发光峰位之差)

[0097] 对于实施例1涉及的半导体纳米粒子而言,来自得到的吸收光谱和发光光谱的各峰位的差值为16.8nm。

[0098] (粒径测定)

[0099] 向得到的反应溶液中添加异丙醇(关东化学,特级),形成沉淀,通过离心分离机(3K30C:Sigma制)分离沉淀物。将使该沉淀物再次用超纯水分散而成的产物滴加至TEM网格,使其干燥。对网格上的半导体纳米粒子进行TEM测定,算出基于数均的粒径。对于实施例1涉及的半导体纳米粒子而言,由图5的实施例1涉及的半导体纳米粒子的TEM图像算出的平均粒径为3.2nm。需要说明的是,图5中,观测到晶格图像的白色圆形部分为半导体纳米粒子。

[0100] (组成分析)

[0101] 向得到的反应溶液中添加异丙醇(关东化学,特级),形成沉淀,通过离心分离机(3K30C:Sigma制)分离沉淀物。针对该沉淀物,用SEMEDX进行组成分析。其结果,对于实施例1涉及的半导体纳米粒子而言,S/Te比为1.63,满足 $2.7 \times d^{(-1.2)} > S/Te$ 。

[0102] (晶体结构分析)

[0103] 向得到的反应溶液中添加异丙醇(关东化学,特级),形成沉淀,通过离心分离机(3K30C:Sigma制)分离沉淀物。针对该沉淀物,用XRD进行晶体结构分析,对于实施例1涉及的半导体纳米粒子而言,如图6(a)所示,确认了得到的XRD图案为来自ZnTe的闪锌矿结构的图案。

[0104] (实施例2)

[0105] 实施例2中,将组成比、pH调节成如图7所示那样,将加热时间变更为60分钟,除此以外的条件与实施例1同样,制作半导体纳米粒子。关于评价,实施与实施例1同样的评价。

[0106] (实施例3)

[0107] 实施例3中,将组成比、pH调节成如图7所示那样,将加热时间变更为20分钟,除此以外的条件与实施例1同样,制作半导体纳米粒子。关于评价,实施与实施例1同样的评价。

[0108] (实施例4)

[0109] 实施例4中,将组成比、pH调节成如图7所示那样,除此以外的条件与实施例1同样,制作半导体纳米粒子。关于评价,实施与实施例1同样的评价。

[0110] (比较例1)

[0111] 比较例1中,将溶液中的氧浓度调节为5mg/L,除此以外的条件与实施例1同样,制作半导体纳米粒子。关于评价,实施与实施例1同样的评价。

[0112] (比较例2)

[0113] 比较例2中,将溶液中的氧浓度调节为5mg/L,将组成比、pH调节成如图7所示那样,将加热时间变更为5分钟,除此以外的条件与实施例1同样,制作半导体纳米粒子。关于评价,实施与实施例1同样的评价。

[0114] (比较例3)

[0115] 比较例3中,将溶液中的氧浓度调节为0.2mg/L,除此以外的条件与比较例2同样,制作半导体纳米粒子。关于评价,实施与实施例1同样的评价。对于比较例3涉及的半导体纳米粒子而言,如图6(b)所示,在得到的XRD图案中,确认了来自ZnTe的闪锌矿结构的图案不是主相的图案。

[0116] 将各实施例1~4和比较例1~3中的制作条件、测定结果示于图7。关于比较例1,由于得到的溶液不发光,因此未实施后续评价。

[0117] 由图7表明,实施例1~4涉及的半导体纳米粒子均实现了发光半峰宽为45nm以下,且能够实现生物成像、生物检测等所要求的S/N。

[0118] 需要说明的是,本公开中,包括将上述的各种实施方式和/或实施例中的任意的实施方式和/或实施例适当组合而成的方案,能起到各实施方式和/或实施例所具有的效果。

[0119] 产业上的可利用性

[0120] 通过本发明涉及的半导体纳米粒子的制造方法及其半导体纳米粒子,可以提供狭窄的发光半峰宽的发光材料,能以高S/N用于生物成像、生物检测。本发明涉及的半导体纳米粒子也能够适用于生物用途以外的传感器、显示器的发光材料用途。

[0121] 附图标记说明

[0122] 10A、10B 半导体纳米粒子

[0123] 11A、11B 半导体纳米粒子的芯部

[0124] 12B 半导体纳米粒子的壳部

[0125] 13 配体

[0126] 30 吸收光谱的峰位

[0127] 40 发光光谱的峰位

[0128] 41 发光光谱的发光半峰宽

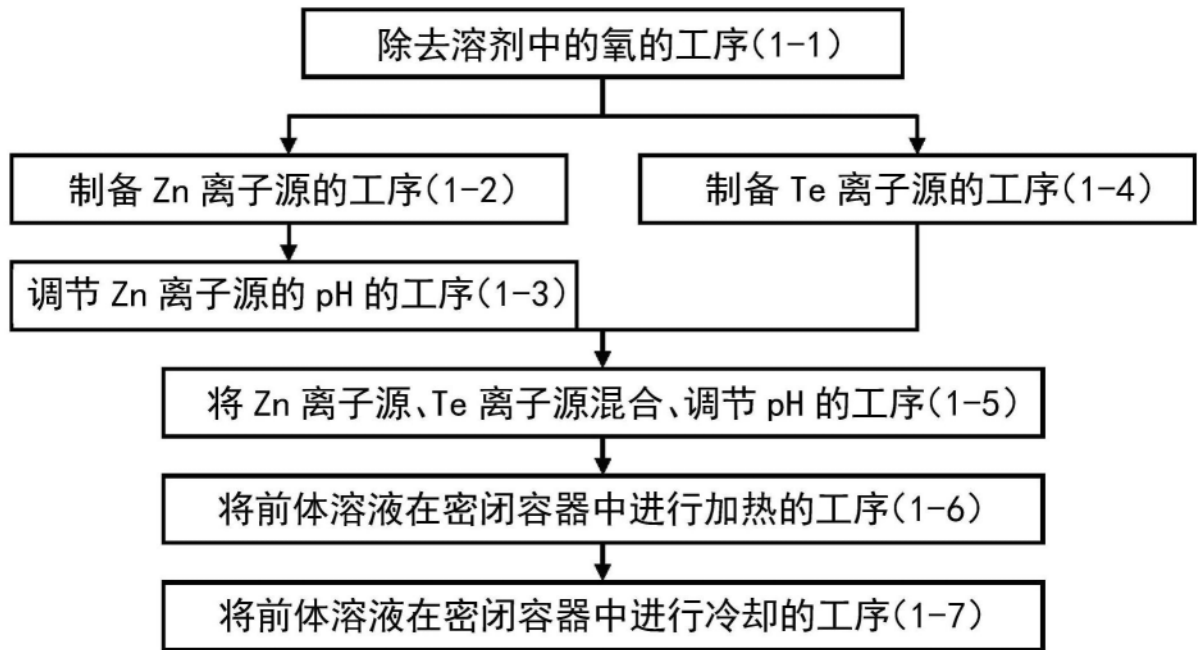


图1

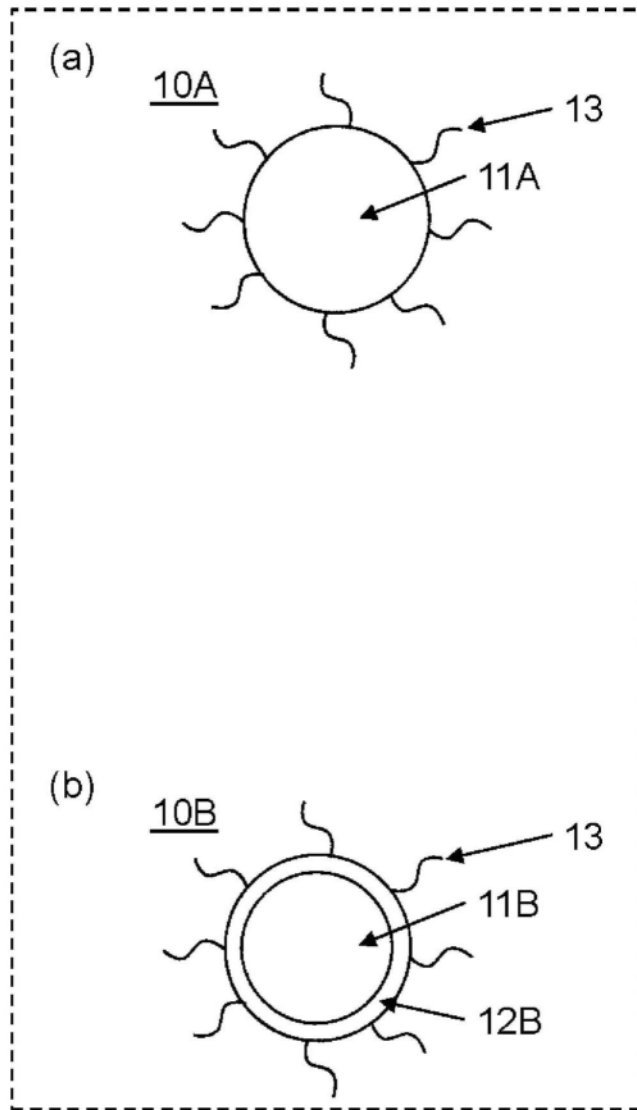


图2

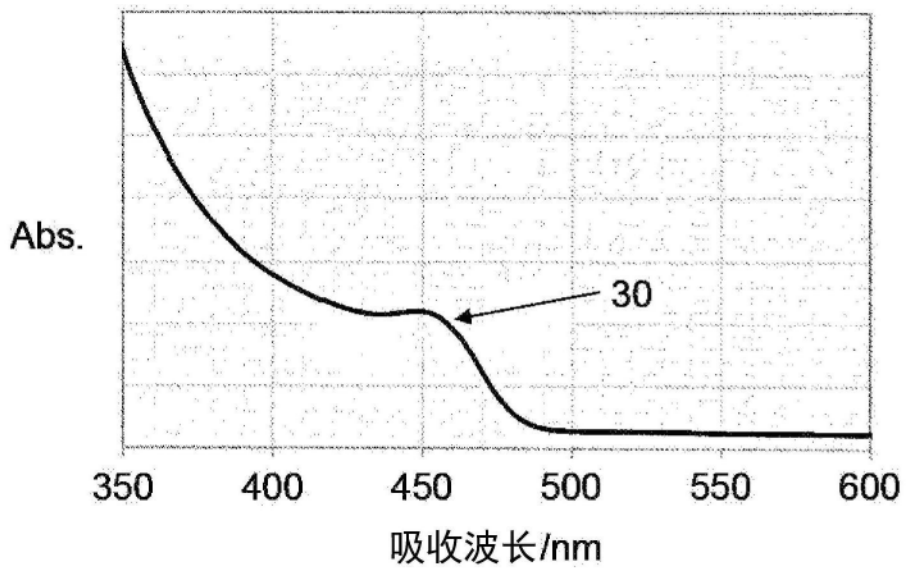


图3

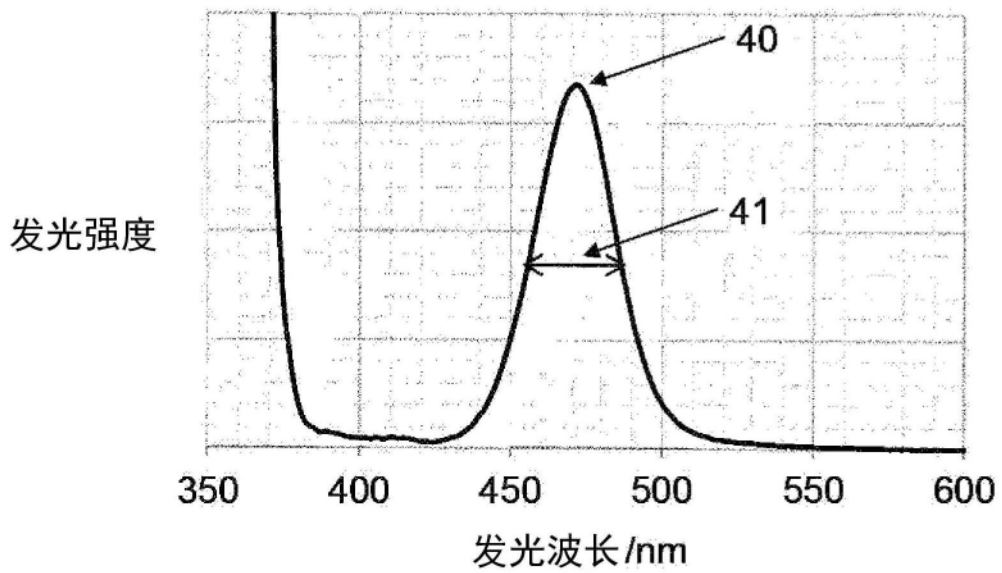


图4

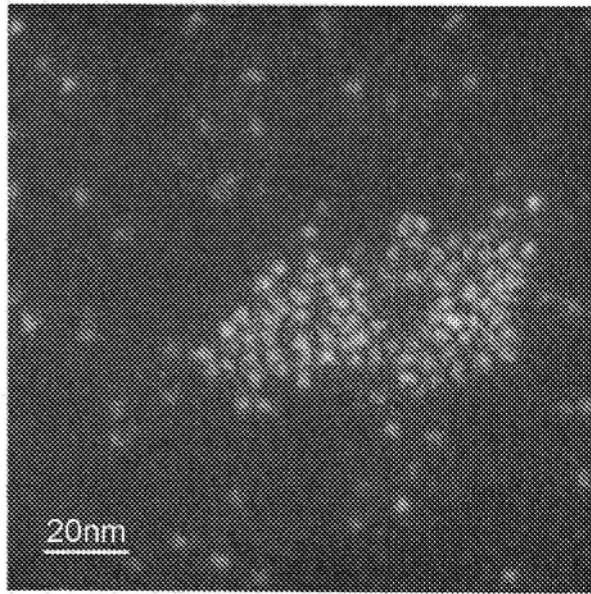


图5

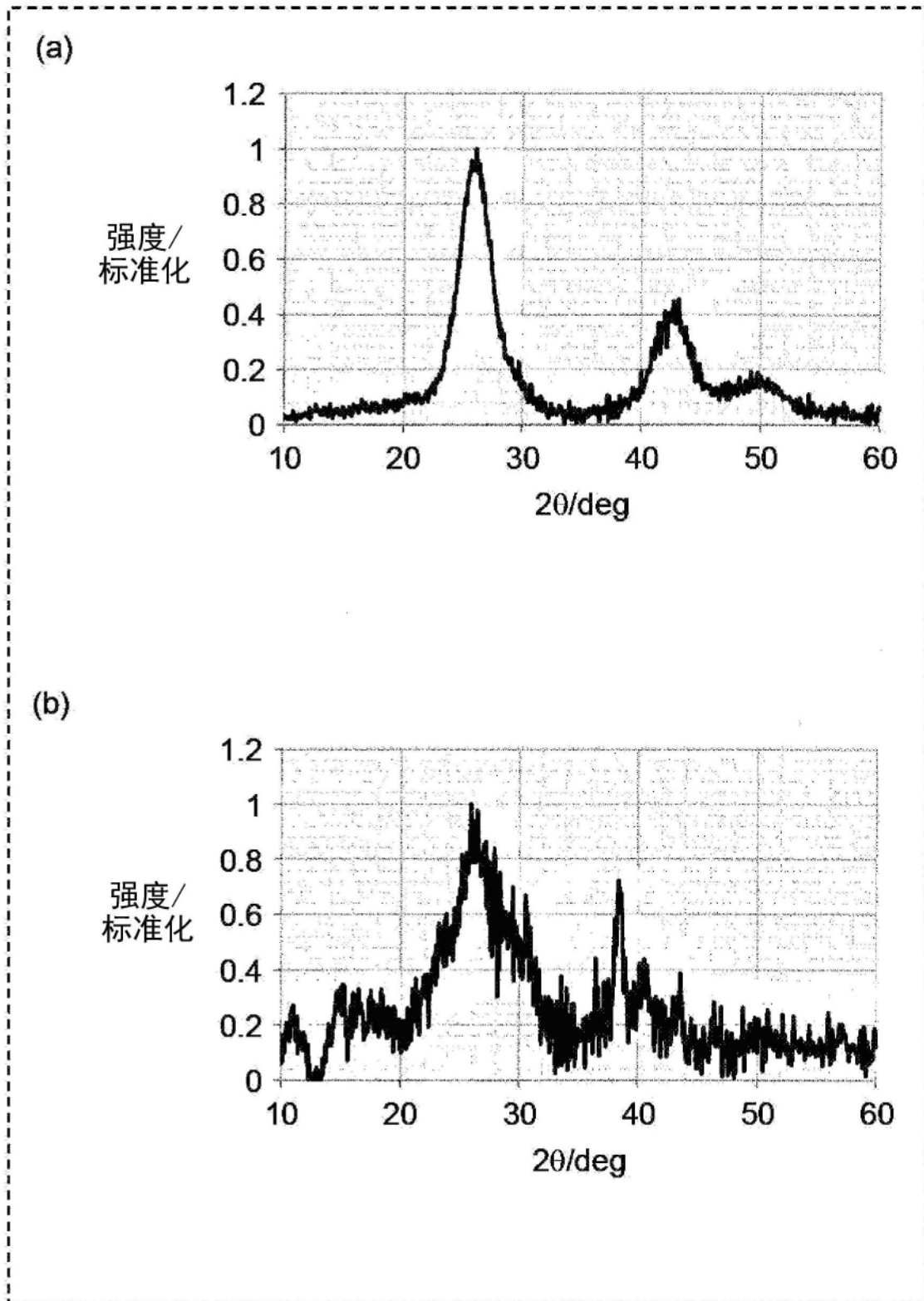


图6

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
氧浓度	0.2	0.2	0.2	0.2	5	5	0.2
pH	7	6	8	7	7	10	10
Zn 摩尔数	1	1	1	1	1	1	1
Te 摩尔数	0.08	0.13	0.08	0.31	0.08	0.25	0.08
配体摩尔数	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	3	1.95
吸收峰位与发 光峰位之差(nm)	16.8	19.6	26.0	15.6	-	199.0	113.2
发光半峰宽	31.2	31.1	12.0	30.9	-	99.3	90.1
粒径	3.2	2.8	2.0	3.2	-	3.3	2.0
S/Te	1.63	0.81	1.22	0.76	-	0.2	0.5

图7