



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202112651 A

(43) 公開日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：109118000

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 29 日

(51) Int. Cl. :

*C01B19/04 (2006.01)**C01B25/08 (2006.01)**C01G9/08 (2006.01)**C09K11/08 (2006.01)**C09K11/70 (2006.01)**C08K9/04 (2006.01)**C08L101/00 (2006.01)**H01L29/06 (2006.01)**B82Y30/00 (2011.01)**B82Y40/00 (2011.01)*

(30) 優先權：2019/05/31 日本

2019-103239

2019/05/31 日本

2019-103240

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

日本

(72) 發明人：城戶信人 KIDO, MAKOTO (JP)；佐佐木洋和 SASAKI, HIROKAZU (JP)；森山喬

史 MORIYAMA, TAKAFUMI (JP)；三津家由子 MITSUKA, YUKO (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：2 共 56 頁

(54) 名稱

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

(57) 摘要

本發明提供一種半導體奈米粒子複合體分散液，其中半導體奈米粒子保持高螢光量子效率 (QY)，以高質量分率地分散於具有極性的分散媒中。關於本發明的一個態樣的半導體奈米粒子複合體分散液，係將半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒而成之分散液，前述半導體奈米粒子複合體係由包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之 2 種以上的配位子、及經將前述配位子配位於表面的半導體奈米粒子構成，前述配位子係由有機基及配位性基構成，前述極性配位子係於前述有機基上包含親水性官能基，前述有機分散媒之 SP 值為 8.5 以上。



202112651

【發明摘要】

【中文發明名稱】

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

【中文】

本發明提供一種半導體奈米粒子複合體分散液，其中半導體奈米粒子保持高螢光量子效率(QY)，以高質量分率地分散於具有極性的分散媒中。關於本發明的一個態樣的半導體奈米粒子複合體分散液，係將半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒而成之分散液，前述半導體奈米粒子複合體係由包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之2種以上的配位子、及經將前述配位子配位於表面的半導體奈米粒子構成，前述配位子係由有機基及配位性基構成，前述極性配位子係於前述有機基上包含親水性官能基，前述有機分散媒之SP值為8.5以上。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

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

【技術領域】

【0001】本發明係關於半導體奈米粒子複合體分散液、半導體奈米粒子複合體、半導體奈米粒子複合體組成物及半導體奈米粒子複合體硬化膜。

本申請案主張基於 2019 年 5 月 31 日申請的日本專利申請案第 2019-103239 號及同日申請的日本專利申請案 2019-103240 號的優先權，並引用前述日本專利申請案所記載的全部記載內容。

【先前技術】

【0002】小到可展現出量子侷限效應的半導體奈米粒子具有依粒徑而定的能隙。藉由光激發、電荷注入等手段而形成在半導體奈米粒子內的激子，由於因再結合而放出與能隙相應的能量的光子，因此可藉由適當地選擇半導體奈米粒子的組成和其粒徑來得到在所期望波長下的發光。

【0003】在研究初期，半導體奈米粒子係以包含 Cd、Pb 之元素為中心進行研討，但因 Cd、Pb 為特定有害物質使用限制等之規範對象物質，故近年來，正進行非 Cd 系、非 Pb 系之半導體奈米粒子的研究。

【0004】半導體奈米粒子係已被嘗試應用於顯示器用途、生物標誌用途、太陽能電池用途等各式各樣的用途，特別是作為顯示器用途，已開始有將半導體奈米粒子薄膜化而作為波長

轉換層之利用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1] 日本特開 2013-136498 號公報

[非專利文獻]

【0006】

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

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

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

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

[非專利文獻 5] Whitney Nowak Wenger et al, “Functionalization of Cadmium Selenide Quantum Dots with Poly(ethylene glycol): Ligand Exchange, Surface

Coverage, and Dispersion Stability” Langmuir, Vol.33, No.33, pp8239-8245, 2017

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】一般可使半導體奈米粒子及半導體奈米粒子複合體分散於分散媒中，調製作為分散液，而被應用於各領域。特別是，為了賦予實用性，而期望分散於 SP 值為 8.5 以上的分散媒中。

於非極性分散媒中所合成之半導體奈米粒子及半導體奈米粒子複合體，由於疏水性高，故對非極性分散媒的分散是容易的，但對 SP 值為 8.5 以上的極性分散媒的分散是困難的。

【0008】可推定於非極性分散媒中所合成之半導體奈米粒子及半導體奈米粒子複合體之偶極-偶極力、氫鍵力小。因此，即使於 SP 值 8.5 以上之極性分散媒中，也可同於有機溶媒中所合成之半導體奈米粒子般，在偶極-偶極力、氫鍵力小的甲苯、氯仿中將半導體奈米粒子分散。然而，由於此等之極性分散媒毒性強，故無實用性。

【0009】作為可將半導體奈米粒子分散於 SP 值 8.5 以上之極性分散媒中之方法，已知有配位子交換法、或者膠囊化法。

配位子交換法係將半導體奈米粒子複合體中所含之配位子置換成具有親水基之配位子之方法，其中該半導體奈米粒子複合體係使配位子鍵結至半導體奈米粒子之表面上而得。藉此所得之半導體奈米粒子複合體係可使之分散於極性分散媒中。然而，於非專利文獻 1～非專利文獻 5、及專利文獻 1 所揭示之半導體奈米粒子複合體雖變得可使半導體奈米粒子分散於極性分

散媒，但有所謂的發光效率降低的問題。

膠囊化法係於使配位子鍵結至半導體奈米粒子之表面上而得之半導體奈米粒子複合體，進一步被覆兩親媒性聚合物的方法。然而，進行膠囊化法時，由於增加對半導體奈米粒子之分散劑的量，故半導體奈米粒子的高質量分率化變得困難。

【0010】因此本發明，為了解決上述之問題點，而以提供一種半導體奈米粒子複合體分散液為目的，其中半導體奈米粒子保持高螢光量子效率(QY)，以高質量分率地分散於具有極性的分散媒中。

[用以解決課題之手段]

【0011】關於本發明之半導體奈米粒子複合體分散液，其係

一種半導體奈米粒子複合體分散液，其係將半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒而成之分散液，

前述半導體奈米粒子複合體係由包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之2種以上的配位子、及經將前述配位子配位於表面的半導體奈米粒子構成，

前述配位子係由有機基及配位性基構成，

前述極性配位子係於前述有機基上包含親水性官能基，

前述有機分散媒之SP值為8.5以上。

此外，本案中「～」所示之範圍係包含其兩端所示數字之範圍。

[發明之效果]

【0012】根據本發明，可提供一種半導體奈米粒子複合體分散液，其中半導體奈米粒子保持高螢光量子效率(QY)，以高

質量分率地分散於具有極性的分散媒中。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 係表示將實施例中的半導體奈米粒子複合體藉由 1H-NMR 分析而得結果之圖。

圖 2 係表示將於實施例中所使用之配位子藉由 1H-NMR 分析而得結果之圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0014】

(半導體奈米粒子複合體)

關於本發明之半導體奈米粒子複合體係於半導體奈米粒子之表面上配位有 2 種以上之配位子。關於本發明之半導體奈米粒子複合體具有高發光特性，且於分散媒、硬化膜中可以高質量分率分散。

本發明中，所謂的半導體奈米粒子複合體係具有發光特性之半導體的奈米粒子複合體。本發明之半導體奈米粒子複合體係一種粒子，其吸收 $340\text{nm}\sim 480\text{nm}$ 的光，發出發光峰值波長 (emission peak wavelength) 為 $400\text{nm}\sim 750\text{nm}$ 的光。

【0015】 半導體奈米粒子複合體之發光光譜的半高寬 (FWHM) 較佳為 40nm 以下，進一步較佳為 35nm 以下。藉由使發光光譜的半高寬落在前述範圍，將半導體奈米粒子複合體應用於顯示器等時，可減低混色。

前述半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率 (QY) 較佳為 80% 以上，更佳為 85% 以上。藉由使半導體奈米粒子複合體的

螢光量子效率為 80% 以上，而可更有效率地轉換顏色。本發明中，半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率係可使用量子效率測定系統測定。

【0016】

- 半導體奈米粒子 -

構成前述半導體奈米粒子複合體之半導體奈米粒子，只要是可滿足如前述之螢光量子效率、及半高寬的發光特性者則無特別限定，可為由 1 種半導體構成之粒子，亦可為由 2 種以上之相異的半導體構成之粒子。由 2 種以上之相異的半導體構成之粒子的情形，亦可以彼等半導體構成內核-外殼結構。例如：亦可為內核-外殼型粒子，其係具有含有 III 族元素及 V 族元素之內核、及被覆前述內核之至少一部分之含有 II 族及 VI 族元素之外殼。於此，前述外殼可具有由相異的組成構成之複數的外殼，亦可具有 1 個以上之構成外殼之元素比率於外殼中產生變化的梯度型外殼。

【0017】作為 III 族元素，具體而言可列舉 In、Al 及 Ga。

作為 V 族元素，具體而言可列舉 P、N 及 As。

作為形成內核之組成，並沒有特別限定，但從發光特性的觀點來看，較佳為 InP。

【0018】作為 II 族元素，並沒有特別限定，但可列舉例如：Zn 及 Mg 等。

作為 VI 族元素，可列舉例如：S、Se、Te 及 O。

作為形成外殼之組成，並沒有特別限定，但從量子侷限效應的觀點來看，較佳為 ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnTeS 及 ZnTeSe 等。特別是於半導體奈米粒子之表面上有 Zn 元素存在

的情形，可更發揮本發明之效果。

【0019】 具有複數的外殼的情形，含有至少 1 個前述之組成的外殼即可。又，具有構成外殼之元素比率於外殼中產生變化的梯度型外殼的情形，外殼不必一定要為如上組成所述之組成。

於此，本發明中，外殼是否有被覆內核的至少一部分、外殼內部的元素分布係可藉由下述方式進行確認，例如：利用使用透過型電子顯微鏡之能量色散 X 射線分析法(TEM-EDX)，進行組成分析解析。

【0020】 本發明中，在使用透過型電子顯微鏡(TEM)觀察半導體奈米粒子的平均粒徑的粒子影像中，可藉由利用面積圓相當直徑(Heywood 直徑)算出 10 個以上的粒子粒徑來測定。從發光特性的點來看，較佳為粒度分布狹窄，較佳為粒徑的變動係數為 15% 以下。於此，所謂的變動係數係以「變動係數 = 粒徑的標準偏差 / 平均粒徑」來定義。藉由使變動係數為 15% 以下，變成可得到較狹窄的粒度分布之半導體奈米粒子的指標。

【0021】 以下揭示關於半導體奈米粒子的製作方法的例子。

將前驅物混合液加熱，藉此可形成半導體奈米粒子的內核，其中該前驅物混合液係於溶媒中混合 III 族的前驅物、V 族的前驅物、及因應需要之添加物而得。

作為溶媒可使用配位性溶媒、非配位性溶媒。作為溶媒之實例，可列舉 1-十八烯、十六烷、鯊烷、油胺(oleylamine)、三辛基磷、及氧化三辛基磷(trioctylphosphine oxide)等。

作為 III 族的前驅物，可列舉包含前述 III 族元素之醋酸

鹽、羧酸鹽、及鹵化物等，但不限定於此等。

作為 V 族的前驅物，可列舉包含前述 V 族元素之有機化合物、氣體，但不限定於此等。前驅物為氣體的情形，可於包含前述氣體以外的前驅物混合液中，一邊注入氣體一邊使之反應，藉此形成內核。

【0022】 半導體奈米粒子，只要不損害本發明的效果，亦可包含 1 種或其以上之 III 族、及 V 族以外的元素，在這種情形下，應在內核形成時添加前述元素的前驅物。

作為添加物，可列舉例如：作為分散劑之羧酸、胺類、硫醇類、膦類、膦氧化物類、次膦酸類、及膦酸類等，但不限定於此等。分散劑亦可兼作為溶媒。

形成半導體奈米粒子的內核後，因應需要可藉由添加鹵化物，使半導體奈米粒子之發光特性提升。

【0023】 在一個實施形態中，將於溶媒中添加 In 前驅物、及因應需要之分散劑而成之金屬前驅物溶液於真空下混合，暫時於 100°C ~ 300°C 加熱 6 小時 ~ 24 小時後，進一步添加 P 前驅物，並於 200°C ~ 400°C 加熱 3 分鐘 ~ 60 分鐘後，進行冷卻。進一步添加鹵素前驅物，藉由於 25°C ~ 300°C、較佳為於 100°C ~ 300°C、更佳為於 150°C ~ 280°C 進行加熱處理，可得到包含內核粒子之內核粒子分散液。

【0024】 於所合成之內核粒子分散液中，添加外殼形成前驅物，藉此半導體奈米粒子可得到內核-外殼結構，而提高螢光量子效率(QY)及安定性。

雖然認為構成外殼之元素於內核粒子的表面具有合金、異質結構、或非晶形結構等之結構，但據信也有一部分藉由擴散

而移動至內核粒子的內部。

【0025】所添加之外殼形成元素主要存在於內核粒子的表面附近，其係具有保護半導體奈米粒子不受外在因素影響的作用。半導體奈米粒子的內核-外殼結構，較佳為外殼被覆內核的至少一部分，進一步較佳為均勻地被覆內核粒子的表面全部。

【0026】在一個實施形態中，於前述之內核粒子分散液中添加 Zn 前驅物與 Se 前驅物後，於 150°C ~ 300°C、較佳為於 180°C ~ 250°C 加熱，其後添加 Zn 前驅物與 S 前驅物，於 200°C ~ 400°C、較佳為於 250°C ~ 350°C 加熱。藉此可得到內核-外殼型之半導體奈米粒子。

於此，雖然沒有特別限定，但作為 Zn 前驅物，可使用醋酸鋅、丙酸鋅及肉荳蔻酸鋅等之羧酸鹽、氯化鋅及溴化鋅等之鹵化物、二乙基鋅等之有機鹽等。

作為 Se 前驅物，可使用硒化三丁基膦、硒化三辛基膦及硒化參(三甲基矽基)膦等之硒化膦類、苯硒酚及硒半胱胺酸等之硒醇類、及硒/十八烯溶液等。

作為 S 前驅物，可使用硫化三丁基膦、硫化三辛基膦及硫化參(三甲基矽基)膦等之硫化膦類、辛烷硫醇、十二烷硫醇及十八烷硫醇等之硫醇類、及硫/十八烯溶液等。

外殼的前驅物可預先混合，一次或者分成複數次添加，亦可個別一次或者個別分成複數次添加。將外殼前驅物分成複數次添加的情形，亦可於各外殼前驅物添加後，各自改變溫度而加熱。

【0027】本發明中，半導體奈米粒子的製作方法沒有特別

限定，除了上述所示的方法外，亦可以採用以往所進行之根據熱注射法、或均一溶媒法(isocratic method)、逆相微胞法(reverse micelle method)、CVD 法等之製作方法、或任意的

【0028】

-配位子-

本發明中，半導體奈米粒子複合體係於前述半導體奈米粒子之表面上配位配位子而成者。此處所述之配位，係表示配位子於半導體奈米粒子之表面產生化學性影響。於半導體奈米粒子之表面上，亦可以配位鍵或其他的任意鍵結樣式(例如：共價鍵、離子鍵、氫鍵等)鍵結，或者於半導體奈米粒子之表面的至少一部分上具有配位子的情形，亦可不一定要形成鍵結。

【0029】本發明中，配位於半導體奈米粒子之配位子包含有機基及配位性基。半導體奈米粒子之表面上，配位有包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之2種以上的配位子。脂肪族硫醇配位子，其有機基為脂肪族烴基，配位性基為巰基。又，極性配位子係於有機基上包含親水性官能基。

【0030】脂肪族硫醇配位子之有機基較佳為碳數為6~14的脂肪族烴基。脂肪族硫醇配位子之有機基的結構，亦可為直鏈、分支、或非芳香環之任一者，藉由使有機基的碳數在6~14的範圍，而可得到高螢光量子效率。前述脂肪族硫醇配位子，較佳係選自包含己烷硫醇、辛烷硫醇、癸硫醇、及十二烷硫醇之群組中之1個或複數個。藉由於脂肪族硫醇配位子中採用此等之配位子，而可得到更高的螢光量子效率。

由於脂肪族硫醇配位子之配位性基為巰基，脂肪族硫醇配

位子可強力地配位於半導體奈米粒子之表面。

【0031】極性配位子於有機基上具有親水性官能基。作為前述親水性官能基，係選自例如：羥基、羧基、羰基、胺基、醚鍵、酯鍵及矽氧烷鍵中之至少 1 個。由於極性配位子之有機基上具有親水性官能基，故變得可分散至具有極性的分散媒。特別是於極性配位子之有機基上含有醚鍵的情形，可得到高螢光量子效率，且變得可分散於廣泛的極性分散媒中。若可分散於廣泛的極性分散媒，則當使用於使樹脂中含有半導體奈米粒子複合體的用途時，由於幾乎不產生配位子與樹脂的反應，故樹脂的選擇的範圍變得更廣泛，其中半導體奈米粒子複合體係配位子配位於半導體奈米粒子之表面上而成。

【0032】極性配位子之配位性基，從對半導體奈米粒子的配位強度來看，較佳為巯基或羧基，特佳為巯基。

【0033】極性配位子之分子量較佳為 50 以上、600 以下，進一步較佳為 50 以上、450 以下。藉由使用分子量為 600 以下之配位子，變得容易抑制半導體奈米粒子複合體之尺寸以及體積變大，將半導體奈米粒子複合體應用於分散液、組成物、硬化膜等時，提高對此等之半導體奈米粒子複合體的質量分率。另一方面，若分子量為 50 以上，則充分發揮立體阻礙之效果，而可抑制凝集等之產生。

此外，藉由使半導體奈米粒子複合體中之極性配位子之分子量處於上述之範圍，可使前述半導體奈米粒子複合體以高質量分率分散於後述之有機分散媒中。

【0034】脂肪族硫醇配位子與極性配位子的質量比(脂肪族硫醇配位子/極性配位子)為 0.05~1.00 即可。因前述質量比位

於此範圍，故可得到高螢光量子效率。若前述脂肪族硫醇配位子與極性配位子以質量比(脂肪族硫醇配位子/極性配位子)計超過 1.00，則可能變得難以分散於 SP 值 8.5 以上之極性分散媒。前述質量比(脂肪族硫醇配位子/極性配位子)更佳為 0.10 ~ 1.00，進一步較佳為 0.20 ~ 0.80。

【0035】又，配位子包含前述脂肪族硫醇配位子及前述極性配位子以外的配位子的情形，相對於全部配位子，前述脂肪族硫醇配位子與極性配位子之合計的質量分率較佳為 0.7 以上。藉由將前述質量分率設為 0.7 以上，半導體奈米粒子複合體變得容易分散於極性分散媒，又，可使螢光量子效率不會變低。前述配位子全部中所佔之前述脂肪族硫醇配位子與前述極性配位子之合計的質量分率更佳為 0.8 以上。

【0036】於半導體奈米粒子之表面上配位的前述脂肪族硫醇配位子與極性配位子的質量比可使用 $^1\text{H-NMR}$ 定量。使所得到之半導體奈米粒子複合體分散至氘代溶媒，於磁場中，施加電磁波，引起 ^1H 的核磁共振，傅立葉解析此時所得到之自由感應衰減信號，得到 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜。由於 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜係於對應於配位子種的結構之位置上給出特徵信號，從此等之信號位置與積分強度比，鑑定各配位子之種類，並算出比率。氘代溶媒可列舉例如： CDCl_3 、丙酮- d_6 、N-己烷- D_{14} 等。

【0037】

(半導體奈米粒子複合體之製造方法)

以下揭示關於半導體奈米粒子複合體的製造方法的例子。

對半導體奈米粒子之配位子的配位方法並沒有限制，但可使用利用配位子的配位力之配位子交換法。具體而言，藉由使

半導體奈米粒子與作為標的之配位子以液相接觸，可得到作為標的之經於半導體奈米粒子表面上配位配位子而得之半導體奈米粒子複合體，其中該半導體奈米粒子係前述之半導體奈米粒子的製造過程中所使用之有機化合物配位於半導體奈米粒子之表面而成之狀態。此情形，一般假定為使用如後述般之溶媒的液相反應，但在所使用的配位在反應條件下為液體的情形下，將配位本身作為溶媒，亦可採取不添加其他的溶媒的反應形式。

【0038】又，若使配位配位之前進行如後述般之純化步驟及再分散步驟，則可容易使所欲之配位配位。

此外，半導體奈米粒子之合成時使用非配位性溶媒的情形，配位所欲之配位時，可抑制半導體奈米粒子表面的缺陷之生成至最小限度，可防止螢光量子效率降低。

【0039】在一個實施形態中，將半導體奈米粒子製造後的含有半導體奈米粒子之分散液純化後，使之再分散後，添加包含脂肪族硫醇配位子之溶媒，進一步添加包含極性配位子之溶媒，於氮氣環境下，於 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，攪拌1分鐘 \sim 120分鐘，藉此可得到所欲之半導體奈米粒子複合體。脂肪族硫醇配位子與極性配位子亦可同時添加。

【0040】半導體奈米粒子以及半導體奈米粒子複合體係可如下純化。在一個實施形態中，藉由添加丙酮等之極性轉換溶媒，可使半導體奈米粒子複合體從分散液析出。可將析出之半導體奈米粒子複合體藉由過濾或離心分離進行回收，另一方面，包含未反應之起始物質及其他雜質之上清液可廢棄或再利用。接著，析出之半導體奈米粒子複合體可以另外的分散媒洗

淨，並再分散。此純化製程係可反覆進行，例如：2~4 次、或到達所欲之純度為止。

本發明中，半導體奈米粒子複合體的純化方法沒有特別限制，除了上述所示的方法外，可單獨或組合使用例如：凝集、液液萃取、蒸餾、電沉積、粒徑篩析層析法及/或超濾、任意之方法。

【0041】

(半導體奈米粒子複合體分散液)

本發明之半導體奈米粒子複合體分散液中所含的半導體奈米粒子複合體，可採用上述之本發明之半導體奈米粒子複合體的構成。本發明中，所謂的半導體奈米粒子複合體分散於分散媒的狀態，係表示：於經將半導體奈米粒子複合體與分散媒混合的情形，半導體奈米粒子複合體不沉澱的狀態或者不會殘留可見混濁(霧濁)的狀態。此外，將半導體奈米粒子複合體分散於分散媒者表示成半導體奈米粒子複合體分散液。

【0042】將本發明之半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒，可形成半導體奈米粒子複合體分散液。亦將本發明之半導體奈米粒子複合體分散於 SP 值為 8.5 以上之有機分散媒，甚至 SP 值為 9.0 以上之有機分散媒、SP 值為 10.0 以上之有機分散媒，而形成半導體奈米粒子複合體分散液。

於此之 SP 值係希德布朗溶解度參數 (Hildebrand solubility parameter)，係由韓森溶解度參數 (Hansen solubility parameter) 算出之值。韓森溶解度參數係使用手冊，例如：“Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook”，第 2 版，C. M. Hansen (2007)，中之值、或由

Hanson 及 Abbot et al. 提供之 Practice(HSPiP) 程序(第 2 版)，而可確定。

【0043】藉由將脂肪族硫醇配位子與極性配位子的質量比設為前述之比率，係可使半導體奈米粒子複合體分散於作為有機分散媒之選自包含己烷、丙酮、丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)、丙二醇單甲醚(PGME)、異丙醇(IPA)、丙烯酸異苄酯(IBOA)、乙醇、及甲醇之群組中之任 1 種以上的有機分散媒中。特別是，作為有機分散媒，可選擇醇類、酮類、酯類、二醇醚類及二醇醚酯類等之極性有機分散媒。藉由使之分散於此等之有機分散媒中，應用於分散於後述之硬化膜、樹脂時，可保持半導體奈米粒子複合體之分散性而直接使用。特別是，就光阻的領域，PGMEA 及 PGME 通常使用作為稀釋溶媒，若半導體奈米粒子複合體可分散於 PGMEA 及 PGME，則可將半導體奈米粒子複合體廣泛地應用於光阻領域。

【0044】藉由將半導體奈米粒子複合體設為上述之構成，可使半導體奈米粒子複合體以高質量分率分散於有機分散媒，其結果，可使半導體奈米粒子複合體分散液中之半導體奈米粒子的質量分率成為 20 質量% 以上、進一步成為 25 質量% 以上、進一步成為 35 質量% 以上。

【0045】再者，本發明中，可選擇單體作為半導體奈米粒子複合體分散液之分散媒。單體並沒有特別限定，但較佳為可廣泛選擇半導體奈米粒子之應用目的之(甲基)丙烯酸單體。(甲基)丙烯酸單體根據半導體奈米粒子複合體分散液之應用，可選自(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)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸異戊

酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸異苧酯、(甲基)丙烯酸-3,5,5-三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯(dicyclopentanyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸甲氧乙酯、(甲基)丙烯酸乙基卡必醇酯、甲氧基三乙二醇丙烯酸酯、2-乙基己基二甘醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、2-苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯($n \geq 2$)、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸二環戊基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異苧基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、(甲基)丙烯酸二甲基金剛烷酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、 ω -羧基-聚己內酯($n \geq 2$)單丙烯酸酯、丙烯酸-2-羥基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基-3-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧環戊烷-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧環丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯酚乙酯(o-phenylphenoxy (meth)acrylate)、二甲基胺基(甲基)丙烯酸酯(dimethylamino(meth)acrylate)、二乙基胺基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基酞酸、2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基六氫酞酸、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、2-(甲基)丙烯醯基氧基乙基磷酸、丙烯醯基咪啉、二甲基丙烯醯胺、二甲基胺基丙基丙烯醯胺、異丙基丙烯醯胺、二乙基丙烯醯胺、羥基乙基丙烯醯

胺、及 N-丙烯醯基氧基乙基六氫鄰苯二甲醯亞胺等之(甲基)丙烯酸單體。此等可單獨使用，亦可混合 2 種以上使用。特別是，丙烯酸單體係根據半導體奈米粒子複合體分散液之應用，較佳為選自(甲基)丙烯酸月桂酯、及 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯之 1 種或 2 種以上的混合物。

此外，可選擇預聚物作為半導體奈米粒子複合體分散液之分散媒。預聚物並沒有特別限定，但可列舉丙烯酸樹脂預聚物、聚矽氧樹脂預聚物、及環氧樹脂預聚物。

【0046】 本發明之半導體奈米粒子複合體分散液之螢光量子效率(QY)較佳為 80% 以上，更佳為 85% 以上。藉由使半導體奈米粒子複合體分散液的螢光量子效率為 80% 以上，可更有效率地進行轉換顏色。半導體奈米粒子複合體分散液的螢光量子效率係可使用量子效率測定系統測定。

【0047】

(半導體奈米粒子複合體組成物)

本發明中，可選擇單體或預聚物作為半導體奈米粒子複合體分散液之分散媒，而形成半導體奈米粒子複合體組成物。

單體或預聚物並沒有特別限定，但可列舉包含烯性不飽和鍵之自由基聚合性化合物、矽氧烷化合物、環氧化合物、異氰酸酯化合物、及酚衍生物等。

再者，半導體奈米粒子複合體組成物亦可添加交聯劑。

根據半導體奈米粒子複合體組成物中之單體的種類，交聯劑可選自多官能(甲基)丙烯酸酯、多官能矽烷化合物、多官能胺、多官能羧酸、多官能硫醇、多官能醇、及多官能異氰酸酯等。

再者，半導體奈米粒子複合體組成物中可進一步包含戊烷、己烷、環己烷、異己烷、庚烷、辛烷及石油醚等之脂肪族烴類；醇類；酮類；酯類；二醇醚類；二醇醚酯類；苯、甲苯、二甲苯及礦油精等之芳香族烴類；及二氯甲烷及氯仿等之鹵烷等不影響硬化的各種有機溶媒。此外，上述的有機溶媒不僅可作為半導體奈米粒子複合體組成物之稀釋用，亦可使用作為有機分散媒。亦即，可使本發明之半導體奈米粒子複合體分散於上述的有機溶媒中，而作為半導體奈米粒子複合體分散液。

【0048】又，半導體奈米粒子複合體組成物，係根據半導體奈米粒子複合體組成物中之單體的種類，亦可含有適當的起始劑或散射劑(scattering agent)、觸媒、黏結劑、界面活性劑、密著促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、抗凝集劑、及分散劑等。

再者，為了提升半導體奈米粒子複合體組成物、或者後述之半導體奈米粒子複合體硬化膜的光學特性，亦可於半導體奈米粒子複合體組成物中含有散射劑。散射劑係為氧化鈦、氧化鋅等之金屬氧化物，此等之粒徑較佳為 100nm~500nm。從散射之效果的觀點來看，散射劑的粒徑進一步較佳為 200nm~400nm。藉由含散射劑，可提升 2 倍左右的吸光度。相對於組成物而言，散射劑的含量較佳為 2 質量%~30 質量%，從維持組成物的圖案性的觀點來看更佳為 5 質量%~20 質量%。

【0049】藉由本發明之半導體奈米粒子複合體之構成，可使半導體奈米粒子複合體組成物中之半導體奈米粒子的質量分率成為 30 質量%以上。藉由使半導體奈米粒子複合體組成物中

之半導體奈米粒子的質量分率成為 30 質量%~95 質量%，亦可使半導體奈米粒子複合體以及半導體奈米粒子以高質量分率地分散於後述之硬化膜中。

【0050】 本發明之半導體奈米粒子複合體組成物製成 10 μm 之膜時，對來自前述膜的法線方向之波長 450nm 的光的吸光度較佳為 1.0 以上，更佳為 1.3 以上，進一步較佳為 1.5 以上。藉此，由於可有效率地吸收背光源的光，故可降低後述之硬化膜的厚度，而可小型化所應用的裝置。

【0051】

(稀釋組成物)

稀釋組成物係將前述的本發明之半導體奈米粒子複合體組成物以有機溶媒稀釋而成者。

稀釋半導體奈米粒子複合體組成物之有機溶媒，並無特別限定，可列舉例如：戊烷、己烷、環己烷、異己烷、庚烷、辛烷及石油醚等之脂肪族烴類；醇類；酮類；酯類；二醇醚類；二醇醚酯類；苯、甲苯、二甲苯及礦油精等之芳香族烴類；及二氯甲烷、氯仿等之鹵烷等。其中，從對廣泛的樹脂之溶解性及塗膜時的被膜均勻性之觀點來看，較佳為二醇醚類及二醇醚酯類。

【0052】

(半導體奈米粒子複合體硬化膜)

本發明中，所謂的半導體奈米粒子複合體硬化膜，係含有半導體奈米粒子複合體之膜，並表示硬化之膜。半導體奈米粒子複合體硬化膜，係可藉由將前述的半導體奈米粒子複合體組成物或稀釋組成物硬化成膜狀而得。

半導體奈米粒子複合體硬化膜，包含半導體奈米粒子及經配位於半導體奈米粒子之表面之配位子、與高分子基質。

作為高分子基質，並沒有特別限定，但可列舉(甲基)丙烯酸樹脂、聚矽氧樹脂、環氧樹脂、馬來酸樹脂、丁醛樹脂、聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、酚醛樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等。此外，亦可藉由使前述之半導體奈米粒子複合體組成物硬化，而得到半導體奈米粒子複合體硬化膜。半導體奈米粒子複合體硬化膜亦可進一步含有交聯劑。

【0053】使膜硬化之方法並無特別限定，但可藉由熱處理、紫外線處理等適合於構成膜之組成物的硬化方法進行硬化。

半導體奈米粒子複合體硬化膜中所含之半導體奈米粒子與經配位於半導體奈米粒子之表面之配位子，較佳為構成前述之半導體奈米粒子複合體者。藉由將本發明之半導體奈米粒子複合體硬化膜中所含之半導體奈米粒子複合體製成如前述般之構成，可使半導體奈米粒子複合體以更高質量分率分散於硬化膜中。半導體奈米粒子複合體硬化膜中之半導體奈米粒子的質量分率期望為 30 質量%以上，進一步更期望為 40 質量%以上。但是，若成為 70 質量%以上，則構成膜的組成物變少，硬化形成膜變得困難。

【0054】本發明之半導體奈米粒子複合體硬化膜，由於以高質量分率含有半導體奈米粒子複合體，故可提高半導體奈米粒子複合體硬化膜之吸光度。將半導體奈米粒子複合體硬化膜設為 10 μ m 厚時，對來自半導體奈米粒子複合體硬化膜的法線方向之波長 450nm 的光，吸光度較佳為 1.0 以上，更佳為 1.3 以

上，進一步較佳為 1.5 以上。

【0055】再者，本發明之半導體奈米粒子複合體硬化膜，由於含有具有高發光特性之半導體奈米粒子複合體，故可提供發光特性高的半導體奈米粒子複合體硬化膜。半導體奈米粒子複合體硬化膜的螢光量子效率較佳為 70% 以上，進一步較佳為 80% 以上。

【0056】為了將適用半導體奈米粒子複合體硬化膜之裝置進行小型化，半導體奈米粒子複合體硬化膜的厚度較佳為 50 μm 以下，更佳為 20 μm 以下，進一步較佳為 10 μm 以下。

【0057】

(半導體奈米粒子複合體圖案化膜及顯示元件)

半導體奈米粒子複合體圖案化膜，係可藉由將前述的半導體奈米粒子複合體組成物或稀釋組成物進行圖案形成為膜狀而得。將半導體奈米粒子複合體組成物及稀釋組成物進行圖案形成之方法，並沒有特別限制，可列舉例如：旋轉塗布、棒塗布、噴墨、網版印刷、及光蝕刻法等。

顯示元件係使用上述的半導體奈米粒子複合體圖案化膜者。例如：藉由使用半導體奈米粒子複合體圖案化膜作為波長轉換層，而可提供具有優異之螢光量子效率的顯示元件。

【0058】本發明之半導體奈米粒子複合體分散液係採用以下之構成。

(1) 一種半導體奈米粒子複合體分散液，其係將半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒而成之分散液，

前述半導體奈米粒子複合體係由包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之 2 種以上的配位子、及經將前述配位子配位於表面的半導體奈米粒子構成，

前述配位子係由有機基及配位性基構成，

前述極性配位子係於前述有機基上包含親水性官能基，

前述有機分散媒之 SP 值為 8.5 以上。

(2)如上述(1)記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述有機分散媒之 SP 值為 9.0 以上。

(3)如上述(1)或(2)記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述有機分散媒係選自包含醇類、酮類、酯類、二醇醚類、及二醇醚酯類之群組中的 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

(4)如上述(1)或(2)記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述有機分散媒係選自丙酮、PGMEA、PGME、IPA、乙醇、及甲醇之 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

(5)如上述(1)或(2)記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述有機分散媒係選自包含二醇醚類、及二醇醚酯類之群組中的 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

(6)如上述(1)或(2)記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述有機分散媒係選自包含 PGMEA、及 PGME 之群組中的 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

(7)如上述(1)至(6)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子複合體分散液之螢光量子效率為 80% 以上。

(8)如上述(1)至(7)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述脂肪族硫醇配位子與前述極性配位子的質量比(脂肪族硫醇配位子/極性配位子)為 0.05 ~ 1.00。

(9)如上述(1)至(8)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述脂肪族硫醇配位子之碳數為 6 ~ 14。

(10)如上述(1)至(9)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述脂肪族硫醇配位子為己烷硫醇、辛烷硫醇、及十二烷硫醇中之 1 個或複數個。

(11)如上述(1)至(10)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述極性配位子之分子量為 600 以下。

(12)如上述(1)至(11)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述極性配位子之分子量為 450 以下。

(13)如上述(1)至(12)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述極性配位子之有機基具有羥基、羧基、羰基、胺基、醚鍵、酯鍵及矽氧烷鍵中之至少一者。

(14)如上述(1)至(13)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述極性配位子之有機基具有醚鍵。

(15)如上述(1)至(14)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述極性配位子之配位性基為巰基或羧基。

(16)如上述(1)至(15)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述極性配位子之配位性基為巰基。

(17)如上述(1)至(16)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中於前述表面配位子全體中所佔之前述脂肪族硫醇配位子與前述極性配位子之合計的質量分率為 0.7 以上。

(18)如上述(1)至(17)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中於前述表面配位子全體中所佔之前述脂肪族硫醇配位子與前述極性配位子之合計的質量分率為 0.8 以上。

(19)如上述(1)至(18)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子之表面組成含有 Zn。

(20)如上述(1)至(19)中任一項記載之半導體奈米粒子複合

體分散液，其中前述半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率為 80% 以上。

(21) 如上述(1)至(20)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率為 85% 以上。

(22) 如上述(1)至(21)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子複合體之發光光譜的半高寬為 40nm 以下。

(23) 如上述(1)至(22)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子複合體之發光光譜的半高寬為 35nm 以下。

(24) 如上述(1)至(23)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子包含 In 及 P。

(25) 如上述(1)至(24)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子相對於前述半導體奈米粒子複合體分散液之質量分率為 20 質量% 以上。

(26) 如上述(1)至(25)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述半導體奈米粒子相對於前述半導體奈米粒子複合體分散液之質量分率為 25 質量% 以上。

(27) 如上述(1)至(26)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液，其中前述有機分散媒為單體或預聚物。

【0059】又，本發明之半導體奈米粒子複合體組成物及半導體奈米粒子複合體硬化膜係可藉由以下之製造方法製造。

(28) 一種半導體奈米粒子複合體組成物之製造方法，其係半導體奈米粒子複合體組成物之製造方法，

其係於如上述(1)至(27)中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散液中添加交聯劑及分散媒之任一者或者兩者。

(29)一種半導體奈米粒子複合體硬化膜之製造方法，其係半導體奈米粒子複合體硬化膜之製造方法，

其係將藉由如上述(28)記載之半導體奈米粒子複合體組成物之製造方法所得到的半導體奈米粒子複合體組成物硬化。

【0060】本發明之半導體奈米粒子複合體係採用以下之構成。

<1>一種半導體奈米粒子複合體，其係於半導體奈米粒子之表面上配位包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之2種以上的配位子而成之半導體奈米粒子複合體，

前述配位子係由有機基及配位性基構成，

前述脂肪族硫醇配位子之前述有機基為脂肪族烴基且前述配位性基為巰基，

前述極性配位子係於前述有機基上包含親水性官能基，

前述脂肪族硫醇配位子與前述極性配位子之質量比(脂肪族硫醇配位子/極性配位子)為0.05~1.00。

<2>如上述<1>記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體可分散於SP值8.5以上之有機分散媒。

<3>如上述<1>或<2>記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體可分散於SP值9.0以上之有機分散媒。

<4>如上述<2>或<3>記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述有機分散媒係選自包含醇類、二醇醚類、及二醇醚酯類之群組中的1種或2種以上之混合分散媒。

<5>如上述<2>至<4>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述有機分散媒係選自包含丙酮、PGMEA、PGME、IPA、乙醇、及甲醇之群組中的1種或2種以上之混合分散媒。

<6>如上述<1>至<5>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述脂肪族硫醇配位子之碳數為6~14。

<7>如上述<1>至<6>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述脂肪族硫醇配位子為己烷硫醇、辛烷硫醇、癸硫醇及十二烷硫醇中之1個或複數個。

<8>如上述<1>至<7>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述極性配位子之分子量為600以下。

<9>如上述<1>至<8>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述極性配位子之分子量為450以下。

<10>如上述<1>至<9>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中於前述配位子全體中所佔之前述脂肪族硫醇配位子與前述極性配位子之合計的質量分率為0.7以上。

<11>如上述<1>至<10>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中於前述配位子全體中所佔之前述脂肪族硫醇配位子與前述極性配位子之合計的質量分率為0.8以上。

<12>如上述<1>至<11>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述極性配位子之有機基具有羥基、羧基、羰基、胺基、醚鍵、酯鍵及矽氧烷鍵中之至少一者。

<13>如上述<1>至<12>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述極性配位子之前述有機基包含醚鍵。

<14>如上述<1>至<13>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述極性配位子之配位性基為巰基或羧基。

<15>如上述<1>至<14>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述極性配位子之配位性基為巰基。

<16>如上述<2>至<15>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體可分散於前述有機分散媒，並可分散使成為前述半導體奈米粒子的質量分率為 20 質量%以上。

<17>如上述<2>至<16>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體可分散於前述有機分散媒，並可分散使成為前述半導體奈米粒子的質量分率為 25 質量%以上。

<18>如上述<1>至<17>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率為 80%以上。

<19>如上述<1>至<18>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率為 85%以上。

<20>如上述<1>至<19>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體之發光光譜的半高寬為 40nm 以下。

<21>如上述<1>至<20>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子複合體之發光光譜的半高寬為 35nm 以下。

<22>如上述<1>至<21>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體，其中前述半導體奈米粒子包含 In 及 P。

<23>如上述<1>至<22>中任一項記載之半導體奈米粒子複

合體，其中前述半導體奈米粒子係於該半導體奈米粒子之表面含有 Zn。

【0061】本發明之半導體奈米粒子複合體分散液係採用以下之構成。

<24>一種半導體奈米粒子複合體分散液，其係將如上述<1>至<23>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒中而成。

【0062】本發明之半導體奈米粒子複合體組成物係採用以下之構成。

<25>一種半導體奈米粒子複合體組成物，其係將如上述<1>至<23>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散於分散媒而成之半導體奈米粒子複合體組成物，

前述分散媒為單體或預聚物。

【0063】本發明之半導體奈米粒子複合體硬化膜係採用以下之構成。

<26>一種半導體奈米粒子複合體硬化膜，其係將如上述<1>至<23>中任一項記載之半導體奈米粒子複合體分散於高分子基質中而成。

【0064】由於本說明書中記載之構成及/或方法係作為實例而呈現，可有多種的變形形態，因此應當可理解不應將此等之具體例或實施例視為限定之意。本說明書中記載之特定的流程或方法可表示多種處理方法中的 1 個。因此，所說明及/或記載的各種行為能夠以所說明及/或記載的順序進行，或者也能夠省略。同樣地，前述的方法之順序可以變更。

本揭示的主題包含本說明書中所揭示的各種方法、系統及

構成、以及其他特徵、功能、行為、及/或性質的全部新穎的且非顯而易見的組合及次要的組合、以及它們的全部均等物。

[實施例]

【0065】 以下，藉由實施例及比較例具體說明本發明，但本發明並非限於此等。

【0066】

[實施例 1]

根據以下之方法，進行 InP 系半導體奈米粒子複合體之製作。

(內核)

將醋酸銦 (0.3mmol) 與油酸鋅 (0.6mmol) 添加至油酸 (0.9mmol) 與 1-十二烷硫醇 (0.1mmol) 與十八烯 (10mL) 之混合物中，於真空下 (<20Pa) 加熱至約 120°C，使之反應 1 小時。將於真空下反應而成之混合物置於 25°C、氮氣環境下，添加參(三甲基矽基)膦 (0.2mmol) 後，加熱至約 300°C，使之反應 10 分鐘。將反應液冷卻至 25°C，注入辛醯氯 (0.45mmol)，於約 250°C 加熱 30 分鐘後，冷卻至 25°C，得到 InP 系半導體奈米粒子之分散液。

使用此 InP 系半導體奈米粒子作為內核，於內核表面上如以下般形成外殼，製作內核-外殼型半導體奈米粒子，並進行光學特性之測定。

【0067】

(外殼前驅物)

於外殼之製作時，首先進行以下的前驅物之調製。

<Zn 前驅物溶液之調製>

將 40mmol 的油酸鋅與 75mL 的十八烯混合，在真空下以 110°C 加熱 1 小時，調製[Zn]=0.4M 之 Zn 前驅物。

<Se 前驅物(硒化三辛基磷)之調製>

將 22mmol 的硒粉末與 10mL 的三辛基磷在氮氣中混合，攪拌至完全溶解為止，得到[Se]=2.2M 的硒化三辛基磷。

<S 前驅物(硫化三辛基磷)之調製>

將 22mmol 的硫粉末與 10mL 的三辛基磷在氮氣中混合，攪拌至完全溶解為止，得到[S]=2.2M 的硫化三辛基磷。

使用如上述般進行而得之各前驅物，於前述 InP 系半導體奈米粒子(內核)之表面上如下般進行而進行外殼之形成。

【0068】

(外殼)

將內核之分散液加熱至 200°C 為止。在 200°C 之 0.75mL 的 Zn 前驅物溶液中，同時添加硒化三辛基磷(Se 前驅物)，使之反應 30 分鐘，並於 InP 系半導體奈米粒子之表面上形成 ZnSe 外殼。

再者，添加 1.5mL 的 Zn 前驅物溶液與 0.6mmol 的硫化三辛基磷(S 前驅物)，升溫至 250°C，使之反應 1 小時，形成 ZnS 外殼。

將合成所得到之半導體奈米粒子的反應溶液添加至丙酮中，充分混合後進行離心分離。離心加速度設為 4000G。回收沉澱物，於沉澱物中添加正己烷，製作分散液。重複數次此操作，得到經純化之半導體奈米粒子。

【0069】

(配位子)

-配位子單體之製作-

<PEG-SH 之調製方法>

於燒瓶中收入 210g 的甲氧基 PEG-OH(分子量 400)及 93g 的三乙胺，使之溶解於 420mL 的 THF(四氫呋喃)。將溶液冷卻至 0°C，一邊注意不要因反應熱而使反應溶液之溫度超過 5°C，一邊在氮氣環境下緩緩滴下 51g 的甲磺醯氯。其後，將反應溶液升溫至室溫，攪拌 2 小時。將此溶液以氯仿-水系萃取，回收有機相。將所得到之溶液以硫酸鎂乾燥，將硫酸鎂以過濾去除後，將濾液藉由蒸發作用濃縮，得到油狀的中間體。將其移至別的燒瓶，於氮氣環境下添加 400mL 的 1.3M 的硫脲水溶液。將溶液回流 2 小時後，添加 21g 的 NaOH，進一步回流 1.5 小時。將反應溶液冷卻至室溫，添加 1M 的 HCl 水溶液進行中和直到變成 pH = 7 為止。將所得到之溶液以氯仿-水系萃取，得到作為標的之配位子(PEG-SH，分子量 400)。

【0070】

<N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺之調製方法>

將 1.2g(10mmol)的 N-(2-sulfanylethyl)acetamide 及 1.7mL(12mmol)的三乙胺收入 100mL 的圓底燒瓶中，使之溶解於 30mL 的無水二氯甲烷。將溶液冷卻至 0°C，於氮氣環境下一邊緩緩滴下 0.87mL(10mmol)的丙醯氯，一邊注意不要使溶液之溫度變成 5°C 以上。滴下結束後，將反應溶液升溫至室溫，攪拌 2 小時。過濾反應溶液，將濾液以氯仿稀釋。依 10% HCl 水溶液、10% Na₂CO₃ 水溶液、飽和 NaCl 水溶液的順序萃取溶液，回收有機相。將有機相藉由蒸發作用濃縮後，以將己烷-醋酸乙酯混合溶媒作為展開溶媒之管柱層析進行純化，得到目標

物。

【0071】

<PEG-COOH 之調製方法>

將甲氧基 PEG-OH(分子量 350、15g)在 60°C 溶解於甲苯 (100mL)中，並添加 4.2g 的三級丁醇鉀，使之反應 6 小時。之後，添加 5.5g 的溴醋酸乙酯至混合物中，PEG 中的羥基係藉由醋酸乙酯基保護。將混合物過濾，使濾液在二乙醚中沉澱。將沉澱物溶解於 1M NaOH 溶液(40mL)中，添加 NaCl(10g)，於室溫下攪拌 1 小時，去除 PEG 之末端的乙基。將此溶液藉由 6M HCl 的添加調整成 pH3.0。將所得到之溶液以氯仿-水系萃取，得到分子量 400 的 PEG-COOH。

【0072】將甲氧基 PEG-OH(分子量 350、15g)變成甲氧基 PEG-OH(分子量 550，21g)，與上述同樣地進行調製，藉此得到分子量 600 的 PEG-COOH。

將甲氧基 PEG-OH(分子量 350、15g)變成甲氧基 PEG-OH(分子量 700，26g)，與上述同樣地進行調製，藉此得到分子量 700 的 PEG-COOH。

將甲氧基 PEG-OH(分子量 350、15g)變成甲氧基 PEG-OH(分子量 950，36g)，與上述同樣地進行調製，藉此得到分子量 1000 的 PEG-COOH。

【0073】

<TBP-S 之調製方法>

於氮氣環境下於燒瓶中收入 3.2g 的硫，添加 25mL 的三丁基磷，攪拌整晚得到 TBP-S。

【0074】

<TOP-S 之調製方法>

於氮氣環境下於燒瓶中收入 3.2g 的硫，添加 50mL 的三辛基磷，攪拌整晚得到 TOP-S。

【0075】

(半導體奈米粒子複合體之製作)

於燒瓶中調製使經純化之半導體奈米粒子分散至 1-十八烯中使成為質量比 10 質量%的半導體奈米粒子 1-十八烯分散液。將經調製之半導體奈米粒子 1-十八烯分散液 10.0g 收入燒瓶中，添加十二烷硫醇(DDT) 0.2g 作為脂肪族硫醇配位子，進一步添加 PEG-SH 4g 作為極性配位子，於氮氣環境下於 110℃，攪拌 60 分鐘，冷卻至 25℃為止，藉此得到半導體奈米粒子複合體。將包含前述半導體奈米粒子複合體之反應溶液移至離心管，若以 4000G 離心分離 20 分鐘，則分離成透明的 1-十八烯相與半導體奈米粒子複合體相。去除 1-十八烯相，回收殘留的半導體奈米粒子複合體相。

於所得到之半導體奈米粒子複合體相中添加丙酮 5.0mL，製作分散液。於所得到之分散液中添加 50mL 的正己烷，以 4000G 離心分離 20 分鐘。離心分離後，去除透明的上清液，回收沉澱物。重複數次此操作，得到經純化之半導體奈米粒子複合體。

【0076】

(半導體奈米粒子複合體的光學特性測定)

半導體奈米粒子複合體的光學特性係使用螢光量子效率測定系統(大塚電子製，QE-2100)測定。使所得到之半導體奈米粒子複合體分散於分散媒中，施加 450nm 的單一光以獲得發光

光譜，由從此處所得到的發光光譜扣除被再激發而進行螢光發光之相應部分的再激發螢光發光光譜的再激發校正後之發光光譜，來算出螢光量子效率(QY)及半高寬(FWHM)。分散媒係使用 PGMEA。

【0077】

(半導體奈米粒子複合體之分散性試驗)

將經純化之半導體奈米粒子複合體以示差熱重分析(DTA-TG)加熱至 550°C 為止後，保持 10 分鐘，進行降溫。將分析後之殘留質量作為半導體奈米粒子之質量，由此數值確認相對於半導體奈米粒子複合體中之半導體奈米粒子的質量比。

參考前述質量比，於半導體奈米粒子複合體中添加有機分散媒，使半導體奈米粒子的質量分率成為 20 質量%，並確認此時的分散狀態。於表 1-1~表 1-7 中，將分散者記載為○，觀察到沉澱、及混濁者記載為x。

於表 2 中，將於有機分散媒中使用 PGMEA，並將半導體奈米粒子的質量分率作成 20 質量%~35 質量%時的分散狀態，分散者記載為○，觀察到沉澱、及混濁者記載為x。

此外，使用 2 種有機分散媒作為分散媒的情形，使用以 1：1 之體積比混合的混合分散媒。

【0078】針對經純化之半導體奈米粒子複合體，將配位於半導體奈米粒子之配位子，使用核磁共振(NMR)裝置(日本電子股份有限公司製 JNM-LA400)測定。在全部的測定中，溶媒係使用重氫仿，化學位移的內標準物質係使用四甲矽烷。

圖 1 係於實施例 1 製作之半導體奈米粒子複合體以 $^1\text{H-NMR}$ 測定之結果。於 0.8ppm~2.5ppm 附近與 3.5ppm~

4.0ppm、5.4ppm 附近觀察信號。此外，圖 2 係顯示十二烷硫醇、油酸及 PEG-SH 的 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜。

根據圖 1、及圖 2 可知，0.8ppm~2.5ppm 附近與 5.4ppm 附近的信號分別源自脂肪族硫醇配位子之烷基及碳-碳雙鍵，3.5ppm~4.0ppm 附近的信號源自極性配位子之醚鍵。亦即，藉由將十二烷硫醇、油酸及 PEG-SH 的信號相加，可一致地說明於實施例 1 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜所得到的所有信號，由此可知，實施例 1 之半導體奈米粒子複合體含有十二烷硫醇、油酸及 PEG-SH 作為配位子。

再者，從圖 1 與圖 2 之比較，分別可知 0.8ppm~2.5ppm 附近的信號屬於十二烷硫醇及油酸，3.5ppm~4.0ppm 的信號屬於 PEG-SH，5.4ppm 附近的信號屬於油酸。由此等的信號之面積比，係可計算各配位子的存在比為十二烷硫醇：油酸：PEG-SH = 8：3：89。如此，由根據 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜之各信號的位置與波峰面積，可確定配位子之種類與存在比。

【0079】

(實施例 2)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 PEG-SH 4.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0080】

(實施例 3)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 1.0g，作為極性配位子之 PEG-SH

1.5 g，進一步添加油酸 0.5 g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0081】

(實施例 4)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 1.0 g，作為極性配位子之 N-乙醯基-N-(2-巯基乙基)丙醯胺 1.5 g，進一步添加油酸 0.5 g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0082】

(實施例 5)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.3 g 及己烷硫醇 0.2 g，進一步使用作為極性配位子之 PEG-SH 4.0 g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0083】

(實施例 6)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.2 g，作為極性配位子之三乙二醇單甲基硫醇(TEG-SH) 1.5 g，進一步添加油酸 0.5 g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0084】

(實施例 7)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之辛烷硫醇 0.5 g，作為極性配位子之 N-乙醯基-N-(2-巯基乙基)丙醯胺 4.0 g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得

到半導體奈米粒子複合體。

【0085】

(實施例 8)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之己烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺 4.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0086】

(實施例 9)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之己烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 PEG-SH 4.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0087】

(實施例 10)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之癸硫醇 1.0g，作為極性配位子之 N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺 4.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0088】

(實施例 11)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.2g，作為極性配位子之 PEG-COOH(分子量 400)6.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0089】

(實施例 12)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 3-巰基丙酸甲酯 2.0g，進一步添加油酸 0.5g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0090】

(實施例 13)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 PEG-COOH(分子量 600)6.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0091】

(實施例 14)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 PEG-COOH(分子量 750)7.5g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0092】

(實施例 15)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 PEG-COOH(分子量 1000)10.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0093】

(實施例 16)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 0.5g，作為極性配位子之 PEG-SH 4.0g，進一步添加油酸 1.5g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0094】

(比較例 1)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了不添加脂肪族硫醇配位子，而使用作為極性配位子之 PEG-SH 4.0g，進一步添加三丁基膦(TBP)4.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0095】

(比較例 2)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了不添加脂肪族硫醇配位子，而使用作為極性配位子之 PEG-SH 4.0g，進一步添加三辛基膦(TOP)4.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0096】

(比較例 3)

於燒瓶中收入以與實施例 1 同樣的方法純化而成之半導體奈米粒子複合體 1.0g、異丙醇 10mL 及 PEG-SH 4.0g。將此溶液於氮氣環境下於 80°C 攪拌 180 分鐘，冷卻至 25°C 為止。於反應溶液中添加 50mL 的正己烷，以 4000G 離心分離 20 分鐘。離心分離後，去除透明的上清液，回收沉澱物。於沉澱物中添加 5.0mL 的丙酮，製作分散液。於所得到之分散液中添加 50mL 的

正己烷，以 4000G 離心分離 20 分鐘。離心分離後，去除透明的上清液，回收沉澱物。重複數次此操作，得到經純化之半導體奈米粒子複合體。

【0097】

(比較例 4)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，使用作為脂肪族硫醇配位子之十二烷硫醇 2.0g，作為極性配位子之 N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺 1.0g，進一步添加油酸 1.0g。之後，於氮氣環境下於 110°C，攪拌 60 分鐘，冷卻至 25°C 為止。於前述反應溶液中添加正己烷 5.0mL，製作分散液。於所得到之分散液中添加 50mL 的丙酮，以 4000G 離心分離 20 分鐘。離心分離後，去除透明的上清液，回收沉澱物。重複數次此操作，得到經純化之半導體奈米粒子複合體。

由於比較例 4 之半導體奈米粒子複合體沒有分散於 PGMEA 中，故光學特性係使之分散於正己烷來進行測定。

【0098】

(比較例 5)

於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，除了不添加脂肪族硫醇，再者，於製作半導體奈米粒子複合體之步驟，使用作為極性配位子之 PEG-SH 4.0g，進一步添加油酸 1.0g 以外，以與實施例 1 同樣的方法得到半導體奈米粒子複合體。

【0099】將所得到之半導體奈米粒子複合體之發光特性、與配位子質量比、對分散媒之分散狀態記載於表 1-1～表 1-7 中。

【0100】此外，表 1-1～表 1-7 中所示之簡稱的意義係如下

所示。

QY	: 螢光量子效率
FWHM	: 發光光譜的半高寬
QD	: 半導體奈米粒子(量子點)
DDT	: 十二烷硫醇
Hex-SH	: 己烷硫醇
Oct-SH	: 辛烷硫醇
Dec-SH	: 癸硫醇
OA	: 油酸

【0101】[表 1-1]

	脂肪族硫醇配位子	極性配位子		其他配位子	各配位子的質量比			脂肪族硫醇配位子/ 極性配位子	QD 複合體光學特性		分散性		
		種類	分子量		脂肪族硫醇配位子	極性配位子	其他配位子		QY (%)	FWHM (nm)	分散媒	SP 值	分散有無
實施例 1	DDT	PEG-SH	430	OA	5	92	3	0.05	88	36	己烷	7.28	×
											IBOA	8.90	○
											丙烯酸甲酯	9.37	○
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
											甲醇 + 乙醇	13.64	○
											PGMEA + 乙醇	11.06	○
PEGMEA + 甲醇	11.64	○											
實施例 2	DDT	PEG-SH	430	OA	15	81	4	0.19	92	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
甲醇	14.38	○											
實施例 3	DDT	PEG-SH	430	OA	37	45	18	0.82	91	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	×
甲醇	14.38	×											

【0102】[表 1-2]

	脂肪族硫醇配位子	極性配位子		其他配位子	各配位子的質量比			脂肪族硫醇配位子/ 極性配位子	QD 複合體光學特性		分散性		
		種類	分子量		脂肪族硫醇配位子	極性配位子	其他配位子		QY (%)	FWHM (nm)	分散媒	SP 值	分散有無
實施例 4	DDT	N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺	175	OA	35	47	18	0.74	91	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	×
											甲醇	14.38	×
實施例 5	DDT Hex-SH	PEG-SH	430	OA	15	82	3	0.18	91	34	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 6	DDT	TEG-SH (三乙二醇單甲基硫醇)	180	OA	19	71	10	0.27	90	36	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	×

【0103】[表 1-3]

	脂肪族硫醇配位子	極性配位子		其他配位子	各配位子的質量比			脂肪族硫醇配位子/ 極性配位子	QD 複合體光學特性		分散性		
		種類	分子量		脂肪族硫醇配位子	極性配位子	其他配位子		QY (%)	FWHM (nm)	分散媒	SP 值	分散有無
實施例 7	Oct-SH	N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺	175	OA	15	80	5	0.19	85	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 8	Hex-SH	N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺	175	OA	12	82	6	0.15	82	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 9	Hex-SH	PEG-SH	430	OA	10	84	6	0.12	82	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○

【0104】[表 1-4]

	脂肪族硫醇配位子	極性配位子		其他配位子	各配位子的質量比			脂肪族硫醇配位子/ 極性配位子	QD 複合體光學特性		分散性		
		種類	分子量		脂肪族硫醇配位子	極性配位子	其他配位子		QY (%)	FWHM (nm)	分散媒	SP 值	分散有無
實施例 10	Dec-SH	N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺	175	OA	18	78	4	0.23	91	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 11	DDT	PEG-COOH	400	OA	10	86	4	0.12	82	38	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 12	DDT	3-巰基丙酸甲酯	120	OA	21	66	13	0.32	89	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	×
											甲醇	14.38	×

【0105】[表 1-5]

	脂肪族硫醇配位子	極性配位子		其他配位子	各配位子的質量比			脂肪族硫醇配位子/ 極性配位子	QD 複合體光學特性		分散性		
		種類	分子量		脂肪族硫醇配位子	極性配位子	其他配位子		QY (%)	FWHM (nm)	分散媒	SP 值	分散有無
實施例 13	DDT	PEG-COOH	600	OA	10	87	3	0.115	85	38	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 14	DDT	PEG-COOH	750	OA	8	89	3	0.09	86	38	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 15	DDT	PEG-COOH	1000	OA	5	92	3	0.05	85	38	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
實施例 16	DDT	PEG-SH	430	OA	8	60	32	0.13	75	39	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	×
											甲醇	14.38	×

【0106】[表 1-6]

	脂肪族硫醇配位子	極性配位子		其他配位子	各配位子的質量比			脂肪族硫醇配位子/ 極性配位子	QD 複合體光學特性		分散性		
		種類	分子量		脂肪族硫醇配位子	極性配位子	其他配位子		QY (%)	FWHM (nm)	分散媒	SP 值	分散有無
比較例 1	無	PEG-SH	430	TBP、OA	0	80	20	0.00	72	42	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
比較例 2	無	PEG-SH	430	TBP、OA	0	75	25	0.00	62	45	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○
比較例 3	DDT	PEG-SH	430	OA	2	97	1	0.02	74	37	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○

【0107】[表 1-7]

	脂肪族硫醇配位子	極性配位子		其他配位子	各配位子的質量比			脂肪族硫醇配位子/ 極性配位子	QD 複合體光學特性		分散性		
		種類	分子量		脂肪族硫醇配位子	極性配位子	其他配位子		QY (%)	FWHM (nm)	分散媒	SP 值	分散有無
比較例 4	DDT	N-乙醯基-N-(2-巰基乙基)丙醯胺	175	OA	55	25	20	2.20	85	38	己烷	7.28	○
											PGMEA	9.41	×
											PGME	9.77	×
											丙酮	9.75	×
											乙醇	12.97	×
											甲醇	14.38	×
比較例 5	無	PEG-SH	430	OA	0	80	20	0.00	72	38	己烷	7.28	×
											PGMEA	9.41	○
											PGME	9.77	○
											丙酮	9.75	○
											乙醇	12.97	○
											甲醇	14.38	○

【0108】[表 2]

	對 PGMEA 之分散性試驗			對 PGMEA 之分散性試驗			對 PGMEA 之分散性試驗			對 PGMEA 之分散性試驗	
	半導體奈米粒子質量分率			半導體奈米粒子質量分率			半導體奈米粒子質量分率			半導體奈米粒子質量分率	
實施例 1	20 質量%	○	實施例 6	20 質量%	○	實施例 11	20 質量%	○	比較例 1	20 質量%	○
	25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	○
	30 質量%	○		30 質量%	○		30 質量%	○		30 質量%	○
	35 質量%	○		35 質量%	○		35 質量%	○		35 質量%	○
實施例 2	20 質量%	○	實施例 7	20 質量%	○	實施例 12	20 質量%	○	比較例 2	20 質量%	○
	25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	○
	30 質量%	○		30 質量%	○		30 質量%	○		30 質量%	○
	35 質量%	○		35 質量%	○		35 質量%	○		35 質量%	○
實施例 3	20 質量%	○	實施例 8	20 質量%	○	實施例 13	20 質量%	○	比較例 3	20 質量%	○
	25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	○
	30 質量%	○		30 質量%	○		30 質量%	×		30 質量%	○
	35 質量%	○		35 質量%	○		35 質量%	×		35 質量%	○
實施例 4	20 質量%	○	實施例 9	20 質量%	○	實施例 14	20 質量%	○	比較例 4	20 質量%	×
	25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	×		25 質量%	×
	30 質量%	○		30 質量%	○		30 質量%	×		30 質量%	×
	35 質量%	○		35 質量%	○		35 質量%	×		35 質量%	×
實施例 5	20 質量%	○	實施例 10	20 質量%	○	實施例 15	20 質量%	○	比較例 5	20 質量%	○
	25 質量%	○		25 質量%	○		25 質量%	×		25 質量%	○
	30 質量%	○		30 質量%	○		30 質量%	×		30 質量%	○
	35 質量%	○		35 質量%	○		35 質量%	×		35 質量%	○
						實施例 16	20 質量%	○			
							25 質量%	○			
							30 質量%	○			
							35 質量%	○			

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種半導體奈米粒子複合體分散液，其係將半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒而成之分散液，

該半導體奈米粒子複合體係由包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之 2 種以上的配位子、及經將該配位子配位於表面的半導體奈米粒子構成，

該配位子係由有機基及配位性基構成，

該極性配位子係於該有機基上包含親水性官能基，

該有機分散媒之 SP 值為 8.5 以上。

【請求項 2】如請求項 1 之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該有機分散媒之 SP 值為 9.0 以上。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該有機分散媒係選自包含醇類、酮類、酯類、二醇醚類、及二醇醚酯類之群組中的 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該有機分散媒係選自包含丙酮、丙二醇單甲醚醋酸酯 (PGMEA)、丙二醇單甲醚 (PGME)、異丙醇 (IPA)、乙醇、及甲醇之群組中的 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該有機分散媒係選自包含二醇醚類、及二醇醚酯類之群組中的 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該有機分散媒係選自包含 PGMEA、及 PGME 之群組中的 1 種或 2 種以上之混合分散媒。

【請求項 7】如請求項 1 至 6 中任一項之半導體奈米粒子複合體

分散液，其中該半導體奈米粒子複合體分散液的螢光量子效率為 80% 以上。

【請求項 8】如請求項 1 至 7 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該脂肪族硫醇配位子與該極性配位子之質量比(脂肪族硫醇配位子/極性配位子)為 0.05 ~ 1.00。

【請求項 9】如請求項 1 至 8 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該極性配位子之配位性基為巰基。

【請求項 10】如請求項 1 至 9 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該極性配位子之分子量為 600 以下。

【請求項 11】如請求項 1 至 10 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散液，其中於該配位子全體中所佔之該脂肪族硫醇配位子與該極性配位子之合計的質量分率為 0.7 以上。

【請求項 12】如請求項 1 至 11 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該脂肪族硫醇配位子之碳數為 6 ~ 14。

【請求項 13】如請求項 1 至 12 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該半導體奈米粒子相對於該半導體奈米粒子分散液之質量分率為 20 質量% 以上。

【請求項 14】如請求項 1 至 13 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散液，其中該有機分散媒為單體或預聚物。

【請求項 15】一種半導體奈米粒子複合體，其係於半導體奈米粒子之表面上配位包含脂肪族硫醇配位子及極性配位子之 2 種以上的配位子而成之半導體奈米粒子複合體，

該配位子係由有機基及配位性基構成，

該脂肪族硫醇配位子之該有機基為脂肪族烴基且該配位性基為巰基，

該極性配位子係於該有機基上包含親水性官能基，

該脂肪族硫醇配位子與該極性配位子之質量比(脂肪族硫醇配位子/極性配位子)為 0.05~1.00。

【請求項 16】如請求項 15 之半導體奈米粒子複合體，其中該脂肪族硫醇配位子之碳數為 6~14。

【請求項 17】如請求項 15 或 16 之半導體奈米粒子複合體，其中該極性配位子之分子量為 600 以下。

【請求項 18】如請求項 15 至 17 中任一項之半導體奈米粒子複合體，其中於該配位子全體中所佔之該脂肪族硫醇配位子與該極性配位子之合計的質量分率為 0.7 以上。

【請求項 19】如請求項 15 至 18 中任一項之半導體奈米粒子複合體，其中該極性配位子之該有機基具有羥基、羧基、羰基、胺基、醚鍵、酯鍵及矽氧烷鍵中之至少一者。

【請求項 20】如請求項 15 至 19 中任一項之半導體奈米粒子複合體，其中該極性配位子之該有機基包含醚鍵。

【請求項 21】如請求項 15 至 20 中任一項之半導體奈米粒子複合體，其中該極性配位子之配位性基為巯基。

【請求項 22】如請求項 15 至 21 中任一項之半導體奈米粒子複合體，其中該半導體奈米粒子複合體的螢光量子效率為 80% 以上。

【請求項 23】如請求項 15 至 22 中任一項之半導體奈米粒子複合體，其中該半導體奈米粒子複合體之發光光譜的半高寬為 40nm 以下。

【請求項 24】如請求項 15 至 23 中任一項之半導體奈米粒子複合體，其中該半導體奈米粒子包含 In 及 P。

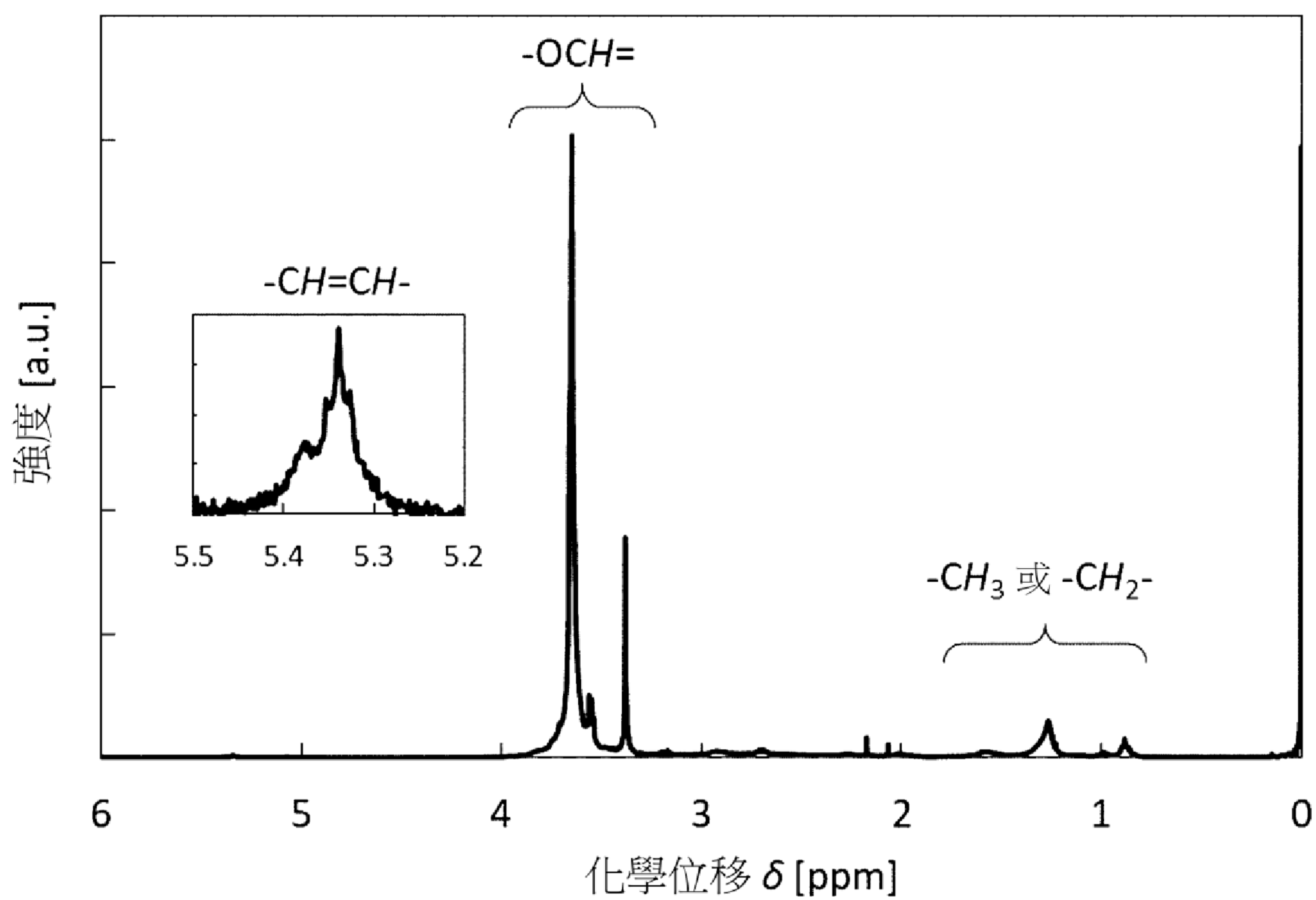
【請求項 25】一種半導體奈米粒子複合體分散液，其係將如請求項 15 至 24 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散於有機分散媒中而成。

【請求項 26】一種半導體奈米粒子複合體組成物，其係將如請求項 15 至 24 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散於分散媒而成之半導體奈米粒子複合體組成物，

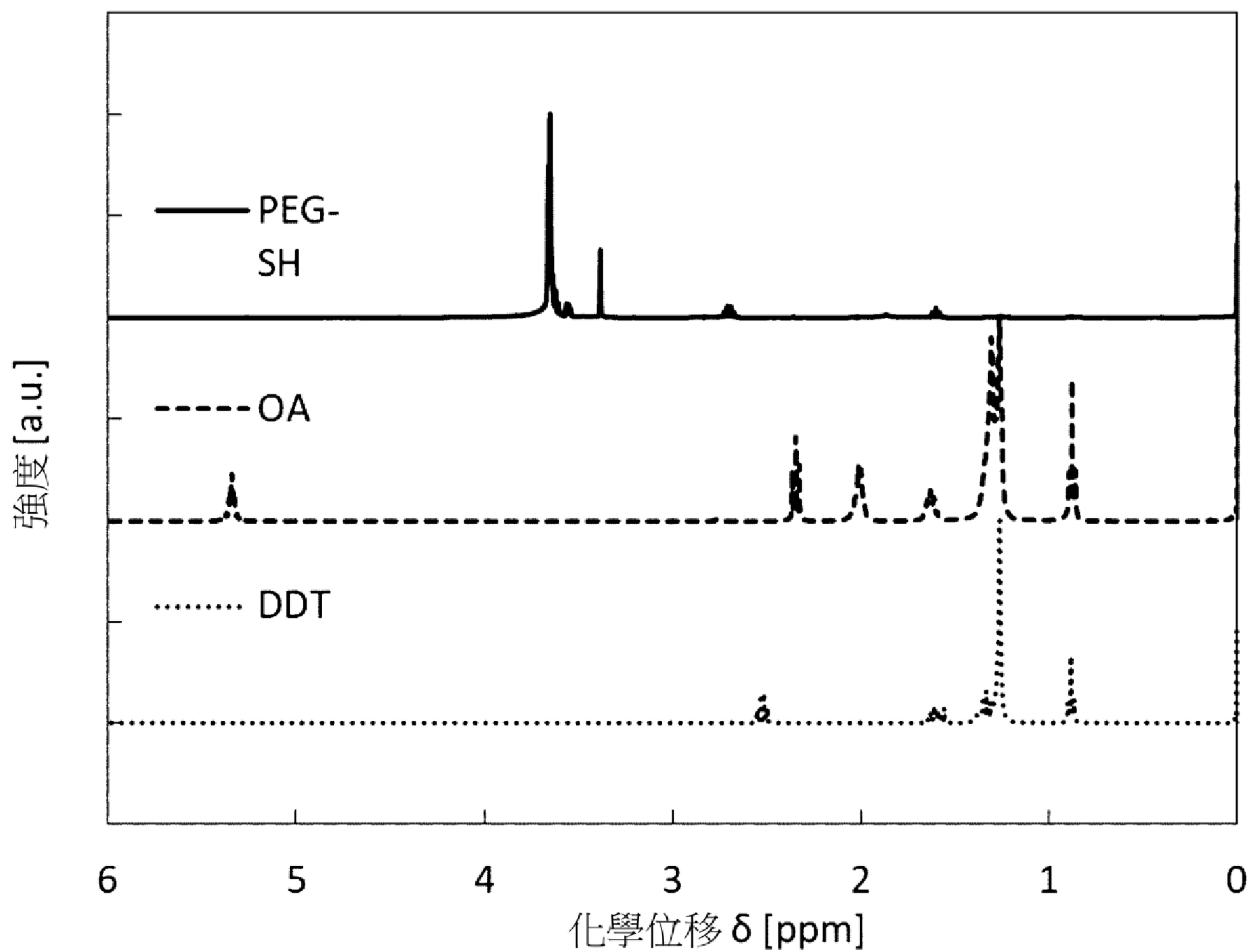
該分散媒為單體或預聚物。

【請求項 27】一種半導體奈米粒子複合體硬化膜，其係將如請求項 15 至 24 中任一項之半導體奈米粒子複合體分散於高分子基質中而成。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】