

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4512364号
(P4512364)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int. Cl.		F I	
B 8 2 B	3/00	(2006.01)	B 8 2 B 3/00
C O 1 B	19/04	(2006.01)	C O 1 B 19/04 C

請求項の数 54 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2003-533327 (P2003-533327)	(73) 特許権者	502221282
(86) (22) 出願日	平成14年10月1日(2002.10.1)		ライフ テクノロジーズ コーポレーショ ン
(65) 公表番号	特表2005-505428 (P2005-505428A)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 920 08, カールスバッド, バン アレン ウェイ 5791
(43) 公表日	平成17年2月24日(2005.2.24)	(74) 代理人	100102978
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/031436		弁理士 清水 初志
(87) 国際公開番号	W02003/030227	(74) 代理人	100119507
(87) 国際公開日	平成15年4月10日(2003.4.10)		弁理士 刑部 俊
審査請求日	平成17年9月27日(2005.9.27)	(74) 代理人	100128048
(31) 優先権主張番号	60/326,746		弁理士 新見 浩一
(32) 優先日	平成13年10月2日(2001.10.2)	(74) 代理人	100129506
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 智彦
(31) 優先権主張番号	60/401,671		
(32) 優先日	平成14年8月6日(2002.8.6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ナノ粒子合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノ粒子を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：

(a) 第一無機前駆体を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；

(b) 該第一混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒して、それにより前記第一無機前駆体の原子価を減らす工程であって、前記反応促進剤が前記配位溶媒とは異なる前記工程；

(c) 該第一混合物を、第二無機前駆体を加えたときにナノ粒子を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；

(d) 該第一混合物に第二無機前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程；ならびに

(e) 該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【請求項2】

前記反応促進剤が、還元剤である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記晒す工程が、前記還元剤を前記第一混合物に加える工程を包含する、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記還元剤が、第三級ホスフィン、第二級ホスフィンおよび第一級ホスフィン；アミン；

10

20

ヒドラジン；ヒドロキシフェニル化合物；水素；水素化物；金属；ボラン；アルデヒド；アルコール；チオール；還元性ハロゲン化物；ならびに多官能性還元体からなる群から選択される化学還元剤である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記還元剤が、カソードである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記カソードが、白金、銀および炭素からなる群から選択される物質から作られている、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記反応促進剤が、酸素である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記晒す工程が、前記第一混合物を酸素源に直接晒す工程を包含する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記酸素が、インサイチュで形成される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記酸素が、レドックス反応により形成される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記晒す工程が、第三級ホスフィン、第二級ホスフィンおよび第一級ホスフィン；アミン；ヒドラジン；ヒドロキシフェニル化合物；水素；水素化物；金属；ボラン；アルデヒド；アルコール；チオール；還元性ハロゲン化物；および多官能性還元体からなる群から選択される還元剤を加える工程を包含する、請求項 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

前記晒す工程が、配位溶媒を酸素源に晒す工程および該晒した配位溶媒を前記混合物に加える工程を包含する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 13】

前記配位溶媒が、アミン、アルキルホスフィン、アルキルホスフィン酸化物、脂肪酸、エーテル、フラン、ホスホン酸、ピリジン、アルケン、アルキンおよびそれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記配位溶媒が、純粋である、請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 15】

前記混合工程が、配位子を前記第一無機前駆体および前記配位溶媒と混合する工程をさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記配位子が、ホスホン酸、カルボン酸、アミン、アミド、アルコール、エーテル、アルケンおよびアルキンからなる群から選択される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記配位子が、ホスホン酸である、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記ホスホン酸が、ヘキシルホスホン酸およびテトラデシルホスホン酸からなる群から選択される、請求項 17 に記載の方法。

40

【請求項 19】

前記配位溶媒が、非配位溶媒および配位子の混合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

前記非配位溶媒が、アルカンである、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記配位子が、ホスホン酸、カルボン酸、アミン、アミド、アルコール、エーテル、アルケンおよびアルキンからなる群から選択される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 22】

50

前記ナノ粒子が、半導性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記第一無機前駆体が、第 2 族、第 1 2 族、第 1 3 族および第 1 4 族の元素を含有する化合物からなる群から選択される、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記第二無機前駆体が、第 1 4 族、第 1 5 族および第 1 6 族の元素を含有する化合物からなる群から選択される、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 5】

ナノ粒子殻を製造する工程をさらに包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記殻製造工程が、以下の工程を包含する、請求項 2 5 に記載の方法：

(a ') 前記ナノ粒子を少なくとも 1 種の配位溶媒と混合して、第三混合物を形成する工程；

(b ') 該第三混合物を、第三前駆体および第四前駆体を加えたときに該ナノ粒子上に殻を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；

(c ') 該第三混合物に第三前駆体および第四前駆体を導入して第四混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子上に殻を形成する工程；ならびに

(d ') 該第三混合物を冷却して、該殻のさらなる成長を停止する工程；ここで、該方法は、該第三混合物または第四混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程をさらに包含する、方法。

【請求項 2 7】

添加剤または添加剤前駆体が、工程 (a ') で含まれる、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

ナノ粒子殻を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：

(a) ナノ粒子を少なくとも 1 種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；

(b) 該第一混合物を、第一無機前駆体および第二無機前駆体を加えたときにナノ粒子上に殻を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；

(c) 該第一混合物に第一および第二無機前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子上に殻を形成する工程；ならびに

(d) 該第二混合物を冷却して、該殻のさらなる成長を停止する工程；ここで、該方法は、該第一混合物または第二混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程をさらに包含する、方法。

【請求項 2 9】

前記反応促進剤が、還元剤である、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記晒す工程が、前記還元剤を前記混合物に加える工程を包含する、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記還元剤が、第三級ホスフィン、第二級ホスフィンおよび第一級ホスフィン；アミン；ヒドラジン；ヒドロキシフェニル化合物；水素；水素化物；金属；ボラン；アルデヒド；アルコール；チオール；還元性ハロゲン化物；ならびに多官能性還元体からなる群から選択される化学還元剤である、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記還元剤が、カソードである、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記カソードが、白金、銀および炭素からなる群から選択される物質から作られている、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記反応促進剤が、酸素である、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 3 5】

10

20

30

40

50

前記晒す工程が、前記混合物を酸素源に直接晒す工程を包含する、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記酸素が、インサイチュで形成される、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記酸素が、レドックス反応により形成される、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記晒す工程が、第三級ホスフィン、第二級ホスフィンおよび第一級ホスフィン；アミン；ヒドラジン；ヒドロキシフェニル化合物；水素；水素化物；金属；ボラン；アルデヒド；アルコール；チオール；還元性ハロゲン化物；および多官能性還元体からなる群から選択される還元剤を加える工程を包含する、請求項 3 7 に記載の方法。

10

【請求項 3 9】

前記晒す工程が、配位溶媒を酸素源に晒す工程および該晒した配位溶媒を前記混合物に加える工程を包含する、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 4 0】

前記ナノ粒子が、半導性である、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 4 1】

添加剤または添加剤前駆体が、工程 (a) で含まれる、請求項 2 8 に記載の方法。

【請求項 4 2】

原子価「 n 」を有する半導性ナノ粒子を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：

20

(a) 原子価「 c 」を有する第一無機前駆体を少なくとも 1 種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；

(b) 該第一混合物を反応促進剤に晒す工程であって、ここで、該反応促進剤は、該第一無機前駆体の該原子価を原子価「 a 」に変換する；

(c) 該第一混合物を、第二無機前駆体を加えたときにナノ粒子を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；

(d) 該第一混合物に第二無機前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程；ここで、該第二無機前駆体は、原子価「 b 」を有し、ここで、 $a + b = n$ であり、そして $c + b = n$ である；および

30

(e) 該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【請求項 4 3】

前記反応促進剤が、還元剤である、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記還元剤が、第三級ホスフィン、第二級ホスフィンおよび第一級ホスフィン；アミン；ヒドラジン；ヒドロキシフェニル化合物；水素；水素化物；金属；ボラン；アルデヒド；アルコール；チオール；還元性ハロゲン化物；ならびに多官能性還元体からなる群から選択される化学還元剤である、請求項 4 3 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記配位溶媒が、純粋である、請求項 4 4 に記載の方法。

40

【請求項 4 6】

前記反応促進剤が、カソードである、請求項 4 3 に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記カソードが、白金、銀および炭素からなる群から選択される物質から作られている、請求項 4 6 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記反応促進剤が、酸素源である、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記反応促進剤が、レドックス反応によりインサイチュで形成される酸素である、請求項 4 2 に記載の方法。

50

【請求項 5 0】

前記晒す工程が、第三級ホスフィン、第二級ホスフィンおよび第一級ホスフィン；アミン；ヒドラジン；ヒドロキシフェニル化合物；水素；水素化物；金属；ボラン；アルデヒド；アルコール；チオール；還元性ハロゲン化物；ならびに多官能性還元体からなる群から選択される還元剤を加える工程を包含する、請求項 4 9 に記載の方法。

【請求項 5 1】

ナノ粒子を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：

(a) 第一無機前駆体および第二無機前駆体を少なくとも 1 種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；

(b) 該第一混合物を、反応促進剤を加えたときにナノ粒子を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；

(c) 該第一混合物を反応促進剤に晒して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程であって、該反応促進剤は、酸素および還元剤からなる群から選択される；および

(d) 該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【請求項 5 2】

前記反応促進剤が、化学還元剤およびカソードからなる群から選択される還元剤である、請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記反応促進剤が、酸素であり、そして該酸素が、前記第一混合物を酸素源に晒すことにより、加えられる、請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 5 4】

前記反応促進剤が、酸素であり、そして該酸素が、インサイチュでのレドックス反応により、前記第一混合物に加えられる、請求項 5 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ粒子に関する。さらに特定すると、本発明は、半導体ナノ粒子を製造し使用する方法に関する。本発明は、種々の分野で有用性が見出されており、これには、生物学、分析化学および組合せ化学、医学診断および遺伝子分析が挙げられる。

【背景技術】

【0002】

半導体ナノ結晶（これはまた、量子ドット粒子としても知られている）は、その半径がバルク励起子のボーア半径よりも小さいが、分子とバルク形状物質との間の 1 種の間体物質を構成する。三次元全てにおいて電子および空孔の両方を量子限局すると、結晶の大きさが小さい物質の有効バンドギャップが大きくなる。結果的に、半導体ナノ結晶の光学吸収および発光の両方は、そのナノ結晶の大きさが小さくなるにつれて、青色（高いエネルギー）側にシフトする。

【0003】

半導体ナノ結晶は、無機結晶性半導体物質から構成されるナノ粒子であり、独特の光物理学的、光化学的で非線形の光学特性（これは、量子サイズ効果から生じる）を有し、従って、種々の状況において、例えば、生物学的用途での検出可能標識として、また、光触媒、電荷移動装置および分析化学の領域で有用な物質として、それらの潜在的応用が多大な注目を浴びている。半導体ナノ結晶に関心が高まっている結果として、現在、このようなナノ結晶を製造する方法に関する文献は、相当な数になっている。

【0004】

一般に、これらの経路は、ガラスの作製（Ekimovら、J E T P L e t t e r s 3 4 : 3 4 5 (1 9 8 1) ）；水性調製物（これらには、逆ミセル、ゼオライト、ラングミュアー - プロジェクト膜およびキレート重合体の使用が関与している）（Fendlerら、J . C h e m . S o c i e t y , C h e m i c a l C o m m u n i c a t i o

10

20

30

40

50

ns 90:90(1984)およびHengleinら、Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 88:969(1984);および有機金属半導体前駆体物質の高温熱分解(すなわち、熱い配位溶媒への前駆体の急速な注入)(Murrayら、J. Am. Chem. Soc. 115:8706(1993) and Katarisら、J. Phys. Chem. 98:4109(1994))を含めて、分類できる。前者の2つの方法は、殆どの用途には許容できない程に低い量子収率、高い程度の多分散性、乏しいコロイド安定性、高い程度の内部欠陥および不十分に不動態化した表面トラップ部位を有する粒子を生じる。それに加えて、第一経路により製造されたナノ結晶は、ガラスマトリックスに物理的に限局されており、合成後にさらに加工できない。

【0005】

カドミウム塩を使用した合成条件の改善が報告されている(Pengら、J. Am. Chem. Soc. 123:183~184(2001))。これらの条件は、急速注入法よりもある程度有利である。酢酸カドミウムまたは他のこのようなCd(II)塩(これらは、テトラデシルホスホン酸のような配位子と予め錯化されている)を使用すると、ナノ結晶の合成に特に適切なカドミウム前駆体を得られる。これらの反応は、多くの望ましい特徴を有し、これらとしては、安全性の向上および製造変数(例えば、前駆体注入速度および温度)に対する比較的広い許容度が挙げられる。特に注目すべきは、これらの反応が、広範囲の有用な波長にわたって、非常に狭い光ルミネセンススペクトルを生じるように調整できることにある。残念なことに、これらのCd(II)合成条件の望ましい特徴を維持しつつ、粒子収率を最適化することは、困難である。特に、大きさの小さいナノ粒子を合成するには、Cd(II)合成条件下では、収率が非常に低い。このような低い収率を生じる反応条件は、製造規模で実行するのが高価であるだけでなく、しばしば、ずっと大きい反応器を必要とし、また、より多くの有害廃棄物が発生する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それゆえ、当該技術分野において、ナノ粒子(特に、小さいナノ粒子)を製造する改良方法が必要とされている。このような方法なら、理想的には、捕捉された発光がないか最小で、内部欠陥がなく高いバンドエッジ発光のナノ粒子が、高い収率で生成する。このような方法なら、また、理想的には、ほぼ単分散性を示しかつ比較的狭い粒径分布を有する粒子が製造される。最後に、このような方法は、半導体ナノ粒子に有用であるだけでなく、他の種類のナノ粒子(例えば、必ずしも結晶性かつ金属性のナノ粒子ではない半導性ナノ粒子)に有用である。

【0007】

本発明は、ナノ粒子を製造する改良方法を提供することにより、これらの要求を検討する。その核形成密度を制御することにより、本発明の方法は、上述の特性の多くだけでなく、予想可能で制御可能な粒径を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

(発明の開示)

本発明の1局面は、ナノ粒子を製造する方法を提供し、該方法は、以下の工程を包含する:(a)第一前駆体を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程;(b)該第一混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程;(c)該第一混合物を、第二前駆体を加えたときにナノ粒子(核形成結晶)を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程;(d)該第一混合物に第二前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程;および(e)該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【0009】

本発明の他の実施形態は、ナノ粒子を製造する方法であり、該方法は、以下の工程を包含する:(a)第一前駆体および第二前駆体を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第

10

20

30

40

50

一混合物を形成する工程；(b)該第一混合物を、反応促進剤を加えたときにナノ粒子を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(c)該第一混合物を反応促進剤に晒して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程であって、該反応促進剤は、酸素および還元剤からなる群から選択される；および(d)該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【0010】

本発明のさらに他の実施形態は、ナノ粒子殻を製造する方法であり、該方法は、以下の工程を包含する：(a)ナノ粒子を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；(b)該第一混合物を、第一および第二前駆体を加えたときにナノ粒子上に殻を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(c)該第一混合物に第一および第二前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子上に殻を形成する工程；および(d)該第二混合物を冷却して、該殻のさらなる成長を停止する工程；ここで、該方法は、さらに、該第一または第二混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程を包含する。これらのナノ粒子は、本明細書中で記述した方法により製造できるか、または当該技術分野で公知の任意の方法により製造できる。

【0011】

本発明の他の局面は、原子価「n」を有する半導性ナノ粒子を製造する方法に関し、該方法は、以下の工程を包含する：(a)原子価「c」を有する第一前駆体を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、混合物を形成する工程；(b)該混合物を反応促進剤に晒す工程であって、ここで、該反応促進剤は、該第一前駆体の該原子価を原子価「a」に変換する；(c)該混合物を、第二前駆体を加えたときにナノ粒子を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(d)該混合物に第二前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程；ここで、該第二前駆体は、原子価「b」を有し、ここで、 $a + b = n$ であり、そして $c + d = n$ である；および(e)該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【0012】

(発明の詳細な説明)

本発明は、ナノ粒子の核形成前に、反応促進剤を導入することによって、ナノ粒子前駆体の溶液の反応性を制御する手段を有するナノ粒子の改良製造方法を提供する。この反応性制御により、1回の核形成期間で形成されるナノ粒子核の相対数が制御できるようになる。核形成密度の制御により、予測可能かつ制御可能な最終ナノ粒径、粒径分布および収率が得られる。それに加えて、この方法により、また、一旦、核形成が起こると、その成長速度が制御され、それにより、粒径の集中を制御することが可能となり、その結果、非常に狭い粒径分布が得られる。本明細書中で記述した方法は、ナノ粒子核、ナノ粒子殻またはそれらの両方を形成するのに使用できる。それに加えて、本明細書中で記述した方法は、当該技術分野で公知の伝統的な方法(例えば、400nm~500nmの範囲の発光極大で放射するCdSeナノ粒子を調製する方法)を使用して可能なよりも小さいナノ粒子を形成するのに使用できる。

【0013】

一般に、本発明は、第一前駆体M'(原子価=c)を反応促進剤と接触させることにより(ここで、この反応促進剤は、M'をMに変換する(原子価=a))；次いで、このM前駆体を第二前駆体X(原子価=b)と接触させて原子価「n」を有するナノ粒子(ここで、 $c + d = n$ であり、そして $a + b = n$ である)を製造することにより、ナノ粒子を製造する方法を提供する。

【0014】

このナノ粒子の第一元素成分または第二元素成分のいずれかは、電子を獲得できる。従って、得られるナノ粒子は、以下で例示するように、MXまたはXMの組成を有し得る。例えば、本発明の方法は、CdSeナノ粒子(すなわち、MXナノ粒子であって、ここで、 $n = 0$ である)を製造するのに使用できる。第二前駆体M'は、 Cd^{+2} ($c = +2$)である。本発明の反応促進剤(例えば、DPPまたはヒドロキノン)と反応させると、C

10

20

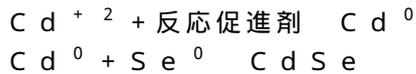
30

40

50

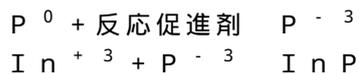
d^{+2} は、 $Cd(M, \text{ここで、} a = 0)$ に変換または還元される。これは、次いで、第二前駆体 $Se(X, \text{ここで、} b = 0)$ と接触されて、原子価 0 を有する $CdSe$ を生成する。

【0015】



本発明の反応はまた、例えば、 InP ナノ粒子、すなわち、 XM ナノ粒子（ここで、 $n = 0$ である）を製造するのに使用できる。第一前駆体 M' は、 $P^0 (c = 0)$ である。本発明の反応促進剤（例えば、 DPP またはヒドロキノン）と反応すると、 P^0 は、 $P^{-3} (M, \text{ここで、} a = -3)$ に変換または還元される。これは、次いで、第二前駆体 $In^{+3} (X, \text{ここで、} b = +3)$ と接触されて、0 の原子価を有する InP ナノ粒子を生成する。

【0016】



従って、本発明の 1 実施形態は、原子価「 n 」を有する半導性ナノ粒子を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：(a) 原子価「 c 」を有する第一前駆体を少なくとも 1 種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；(b) 該第一混合物を反応促進剤に晒す工程であって、ここで、該反応促進剤は、該第一前駆体の該原子価を原子価「 a 」に変換する、工程；(c) 該第一混合物を、第二前駆体を加えたときにナノ粒子を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(d) 該混合物に第二前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程；ここで、該第二前駆体は、原子価「 b 」を有し、ここで、 $a + b = n$ であり、そして $c + d = n$ である；および (e) 該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【0017】

さらに具体的には、本発明の 1 実施形態では、ナノ粒子を製造する方法は、以下の工程を包含する 1 ポット合成技術である：(a) 第一前駆体と、任意の配位子と、少なくとも 1 種の配位溶媒とを混合して、第一混合物を形成する工程；(b) 該第一混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程；(c) 該第一混合物を、第二前駆体を加えたときにナノ粒子（すなわち、核形成結晶）を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(d) 該第一混合物に第二前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程；および (e) 該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。還元剤または酸素源は、前記反応促進剤として働く。

【0018】

反応促進剤に晒すことにより、反応促進剤を使用しない方法で調製するときよりも、典型的には、3 倍まで高い収率、さらに好ましくは、1.9 倍まで良好な収率が得られる。それに加えて、このナノ粒子の収率は、晒す時間の長さに対して加える反応促進剤の量を調節することにより、調節できる。

【0019】

本明細書中で記述した方法は、約 $1.5 \sim 15$ の範囲内の平均粒径を有するナノ粒子を提供でき、直径の粒径偏位は、約 10% rms 未満である。

【0020】

本明細書中で記述した方法は、好ましくは、約 570 nm 未満、好ましくは、約 520 nm 未満、さらに好ましくは、約 500 nm 未満の発光ピーク波長を有する $CdSe$ ナノ粒子の単分散集団を調製するのに、特に有用である。

【0021】

それに加えて、本明細書中で記述した方法は、約 35 nm 未満の半波高全幅値 (FWHM)、好ましくは、約 30 nm 未満の FWHM、さらに好ましくは、約 25 nm 未満の FWHM の発光ピーク波長を有するナノ粒子の単分散集団を提供できる。

【 0 0 2 2 】

(I . 定義および命名法)

本発明の詳細な実施形態を記述する前に、特に明記しない限り、本発明は、特定のナノ粒子物質または製造方法には限定されず、このような方法は、変えられ得ることが理解できるはずである。本発明を記述する際に使用される定義を述べるのが有用であり得る。ここで述べた定義は、本特許で使用される用語にのみ適用され、例えば、科学文献または他の特許または出願（本発明者の他の出願または共通の所有者に譲渡された出願を含めて）の他の箇所で使用される同じ用語には適用され得ない。好ましい実施形態および実施例の以下の記述は、説明および例示の目的で提供され、限定するとは解釈されない。

【 0 0 2 3 】

本明細書および添付の請求の範囲で使用する単数形「 a 」、「 a n 」および「 t h e 」は、特に明記しない限り、複数の指示物を含むことに注目すべきである。それゆえ、例えば、「ナノ粒子」との指示物は、単一のナノ粒子だけでなく、2種またはそれ以上のナノ粒子を含むなど。

【 0 0 2 4 】

本発明を記述し請求する際に、以下の術語は、以下で述べる定義に従って、使用される。

【 0 0 2 5 】

「ナノ粒子」との用語は、約 1 ~ 1 0 0 0 n m の範囲、好ましくは、約 2 ~ 5 0 n m の範囲、さらに好ましくは、約 2 ~ 2 0 n m の範囲の直径を有する粒子（好ましくは、半導性粒子）を意味する。

【 0 0 2 6 】

「半導体ナノ粒子」および「半導性ナノ粒子」との用語は、本明細書中で定義したナノ粒子であって、無機半導性材料、無機半導性材料の合金または他の混合物、有機半導性材料、または無機または有機半導性コア（これは、1層またはそれ以上の半導性上塗り層内に含まれる）から構成されるものを意味する。

【 0 0 2 7 】

「半導体ナノ結晶」、「量子ドット」および「 Q d o t (登録商標)ナノ結晶」との用語は、本明細書中では、交換可能に使用され、発光性である（すなわち、それらは、励起すると、電磁放射線を放射できる）無機結晶性材料から構成され、これらは、第二無機材料の保護膜または「殻」内に必要に応じて含まれる1種またはそれ以上の第一半導体材料の内部核を含む。無機殻で取り囲まれた半導体ナノ結晶核は、「核/殻」半導体ナノ結晶と呼ばれている。取り囲む殻は、好ましくは、バンドギャップエネルギーを有し、これは、その核材料のバンドギャップエネルギーよりも大きく、その核基板のものに近い原子間隔を有するように選択され得る。

【 0 0 2 8 】

「固溶体」との用語は、本明細書中にて、イオンまたはイオン基を他のイオンまたはイオン基で置き換えた結果である組成の変化を意味するように、使用される（例えば、C d の一部を Z n で置き換えた C d S）。これは、「混合物」（その下位集合は、「合金」である）とは対照的であり、「混合物」は、本明細書中では、その要素が2種またはそれ以上の物質（各々は、それ自体の固有の特性を保持している）から構成された種類の物質（これは、明確な特性を有する）を意味するように使用される。

【 0 0 2 9 】

「発光」とは、物体から電磁放射線（光）を発する過程を意味する。発光は、ある系が光子の形態での対応するエネルギー放出と共に励起状態から低いエネルギー状態への遷移を受けるときに、生じる。これらのエネルギー状態は、電子的、振動的、回転的、またはそれらの任意の組合せであり得る。発光の原因となる遷移は、その系に化学的に保存されたか外部源から系に加えられたエネルギーの放出によって、刺激できる。このエネルギーの外部源は、種々の形式であり得、これらは、系を基底状態よりも高いエネルギー状態に励起できる化学形式、熱形式、電気形式、磁気形式、電磁形式および物理形式、または任

10

20

30

40

50

意の他の形式が挙げられる。例えば、ある系は、光の光子を吸収することにより、電場に置くことにより、または化学的な酸化還元反応により、励起できる。発光により放射される光子のエネルギーは、低エネルギーのマイクロ波放射線から高エネルギーのX線放射線までの範囲であり得る。典型的には、発光とは、紫外線から赤外線までの範囲の光子を意味し、通常、可視電磁放射線（すなわち、光）を意味する。

【0030】

「単分散」との用語は、その粒子が実質的に同じ大きさおよび形状を有する粒子の集団（例えば、コロイド系）を意味する。本発明の目的のために、粒子の「単分散」集団とは、それらの粒子の少なくとも約60%、好ましくは、約75~90%が特定粒径範囲に入ることを意味する。単分散粒子の集団は、直径が10% rms（2乗平均）未満、好ましくは、5% rms未満で偏位している。

10

【0031】

「1つまたはそれ以上の大きさのナノ粒子」との語句は、「1つまたはそれ以上の粒径分布のナノ粒子」との語句と同義に使用される。当業者は、ナノ粒子（例えば、半導体ナノ結晶）の粒径が、実際には、粒径分布として得られることを理解する。

【0032】

半導体ナノ結晶の電磁放射線の放射に関する「狭い波長バンド」または「狭いスペクトル線幅」との用語の使用は、約60nmを超えない幅、好ましくは、約30nmを超えない幅、さらに好ましくは、約20nmを超えない幅でその中心の周りに対称な波長バンドを意味する。言及したバンド幅は、その放射の半波高全幅値（FWHM）を測定すること

20

【0033】

半導体ナノ結晶の励起に関する「広い波長バンド」との用語の使用は、開始放射線（この開始放射線は、その半導体ナノ結晶により吸収できる最大波長（最低エネルギー）放射線であることが分かっている）の波長に等しいかそれより短い波長を有する放射線の吸収を意味する。この開始は、この放射の「狭い波長バンド」に近いがそれよりも僅かに高いエネルギーで、起こる。これは、染料分子の「狭い吸収バンド」と対照的であり、「狭い吸収バンド」は、高エネルギー側の放射ピークの近くで起こるが、その波長から離れて急速に低下し、しばしば、この放射から100nmより遠く離れた波長では、無視できる。

30

【0034】

「放射ピーク」との用語は、最も高い相対強度を示す特定の半導体ナノ結晶の粒径分布により示される特徴的な放射スペクトル内の光の波長を意味する。

【0035】

本明細書中で使用する「アルキル」との用語は、1個~約24個の炭素原子を有する分枝または非分枝飽和炭化水素（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エイコシルおよびテトラコシルだけでなく、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチルおよびシクロヘキシル））を意味する。同様に、アルカンは、飽和炭化水素化合物（例えば、メタン、エタンなど）である。「低級アルキル」との用語は、1個~4個の炭素原子を有するアルキル基を意味すると解釈され、それゆえ、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチルおよびt-ブチルが挙げられる。

40

【0036】

本明細書中で使用する「アルケン」との用語は、典型的には（必ずではないが）2個~約24個の炭素原子および少なくとも1個の二重結合を有する分枝または非分枝炭化水素化合物（例えば、エチレン、n-プロピレン、イソプロピレン、ブテン、ブチレン、プロピレン、オクテン、デシレンなど）を意味する。一般に、必ずではないが、本明細書中で使用するアルケンには、2個~約29個の炭素原子、好ましくは、約8個~約20個の炭素原子を含有する。「低級アルケン」との用語は、2個~4個の炭素原子を有するアルケン

50

【0037】

本明細書中で使用する「アルキン」との用語は、典型的には（必ずではないが）2個～約24個の炭素原子および少なくとも1個の三重結合を有する分枝または非分枝炭化水素化合物（例えば、アセチレン、アリレン、エチルアセチレン、オクチニル、デシニルなど）を意味する。一般に、必ずではないが、本明細書中で使用するアルキンは、2個～約12個の炭素原子を有する。「低級アルキン」との用語は、2個～4個の炭素原子、好ましくは、3個または4個の炭素原子を有するアルキンを意味すると解釈される。

【0038】

（II．前駆体）

半導体ナノ粒子の核および/または殻の材料として使用するのに適切な多数の無機材料が存在している。これらには、限定ではなく例として、元素の周期表の第2族および第12族から選択される第一元素と第16族から選択される第二元素とから構成される材料（例えば、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTeなど）；元素の周期表の第13族から選択される第一元素と第15族から選択される第二元素とから構成される材料（GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSbなど）；第14族元素（Ge、Siなど）から構成される三元および四元混合物；元素の周期表の第14族元素から選択される第一元素と第16族から選択される第二元素とから構成される材料（例えば、PbS、PbSeなど）；元素の周期表の第13族から選択される第一元素と第15族および第16族から選択される第二元素とから構成される材料（例えば、AlS、AlP、AlSbなど）；およびそれらの合金および混合物が挙げられる。本明細書中で使用する元素の周期表およびその族の全ての参照は、the Handbook of Chemistry and Physics, 81版（CRC Press, 2000）で述べられているように、元素の族を番号付けする新しいIUPACシステムによる。

【0039】

この半導体ナノ粒子の組成の選択は、その半導体ナノ結晶の特徴的なスペクトル放射波長に影響を与える。それゆえ、当業者が理解するように、本発明のナノ粒子の特定の組成は、モニターするスペクトル領域に基づいて選択される。例えば、可視範囲でエネルギーを放射する半導体ナノ結晶には、CdS、CdSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaPおよびGaAsが挙げられるが、これらに限定されない。近赤外範囲でエネルギーを放射する半導体ナノ結晶には、InP、InAs、InSb、PbSおよびPbSeが挙げられるが、これらに限定されない。最後に、青色から近紫外でエネルギーを放射する半導体ナノ結晶には、ZnSおよびGaNが挙げられるが、これらに限定されない。

【0040】

本発明の方法で「第一」前駆体として有用な前駆体には、元素の周期表の第2族および第12族に由来の元素（例えば、Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Baなど）を含有する化合物、および元素の周期表の第13族に由来の元素（Al、Ga、Inなど）を含有する化合物、および元素の周期表の第14族に由来の元素（Si、Ge、Pbなど）を含有する化合物が挙げられる。

【0041】

本発明の方法で「第二」前駆体として有用な前駆体には、元素の周期表の第16族に由来の元素（例えば、S、Se、Teなど）を含有する化合物、元素の周期表の第15族に由来の元素（N、P、As、Sbなど）を含有する化合物、および元素の周期表の第14族に由来の元素（Ge、Siなど）を含有する化合物が挙げられる。

【0042】

本発明の方法では、これらの前駆体の多くの形態が使用できる。第一前駆体として有用な適切な元素を含有する化合物は、有機金属化合物（例えば、Cd(CH₃)₂）、酸化物（例えば、CdO）、ハロゲン化合物（例えば、CdCl₂）、および他の塩（例えば、酢酸カドニウム）であり得る。

10

20

30

40

50

【0043】

適切な第二前駆体には、トリ - n - アルキルホスフィン付加物（例えば、セレン化トリ - n - (ブチルホスフィン) (TBPS_e) およびセレン化トリ - n - (オクチルホスフィン) (TOPS_e)）、ハロゲン化合物（例えば、H₂Se）およびシリル化合物（例えば、ビス(トリメチルシリル)セレン((TMS)₂Se)、金属塩（例えば、NaHS_e)）が挙げられる。これらは、典型的には、所望の元素（例えば、Se）と適切な配位溶媒（例えば、TOP）とを配合することにより、形成される。他の代表的な有機前駆体は、Bawendiらの米国特許第6,207,299号および第6,322,901号で記述されており、また、前駆体物質として弱酸を使用する合成方法は、Qu_ら、(2001)「Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals」、Nano Lett., 1(6): 333~337で開示されており、これらの開示内容は、本明細書中で参考として援用されている。

10

【0044】

第一および第二前駆体の両方は、適切な配位溶媒と配合されて、本発明の方法で使用する溶液を形成できる。第一前駆体溶液を形成するのに使用する配位溶媒は、第二前駆体溶液を形成するのに使用するものと同じであるか異なり得る。

【0045】

(III. 配位溶媒)

適切な配位反応溶媒には、限定ではなく例として、アミン、アルキルホスフィン、アルキルホスフィンオキシド、脂肪酸、エーテル、フラン、ホスホン酸、ピリジン、アルケン、アルキンおよびそれらの組合せが挙げられる。この溶媒は、実際には、溶媒の混合物を包含し得、これは、当該技術分野にて、しばしば、「溶媒系」と呼ばれている。さらに、この配位溶媒は、実質的に非配位性の溶媒（例えば、アルカン）と以下で定義する配位子との混合物であり得る。

20

【0046】

適切なアミンには、アルキルアミン（例えば、ドデシルアミンおよびヘキシルデシルアミンなど）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0047】

代表的なアルキルホスフィンには、トリアルキルホスフィン、トリ - n - ブチルホスフィン(TBP)、トリ - n - オクチルホスフィン(TOP)などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0048】

適切なアルキルホスフィンオキシドには、トリアルキルホスフィンオキシド、トリ - n - オクチルホスフィンオキシド(TOPO)などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0049】

代表的な脂肪酸には、ステアリン酸およびラウリン酸が挙げられるが、これらに限定されない。ナノ結晶の成長速度は、一般に、その脂肪酸の鎖長が短くなるにつれて、速くなることが分かる。

40

【0050】

代表的なエーテルおよびフランには、テトラヒドロフランおよびそのメチル化形状、グライムなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0051】

適切なホスホン酸には、ヘキシルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸およびオクチルホスホン酸が挙げられるが、これらに限定されず、好ましくは、アルキルホスフィンオキシド（例えば、TOPO）と併用される。

【0052】

代表的なピリジンには、ピリジン、アルキル化ピリジン、ニコチン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。

50

【 0 0 5 3 】

配位溶媒は、単独でまたは組み合わせて使用できる。TOP - TOP O 溶媒系は、他の関連した系（例えば、ブチル）と同様に、当該技術分野にて、通例、利用される。例えば、TOP および TOP O は、カドミウム溶液を形成するのに併用できるのに対して、TOP 単独は、セレン溶液を形成するのに使用できる。

【 0 0 5 4 】

工業等級の配位溶媒が使用でき、このような溶媒（例えば、TOP、TOP O またはそれらの両方）中には、有益な不純物が存在していることから、有利であり得る。しかしながら、好ましい 1 実施形態では、この配位溶媒は、純粋である。典型的には、このことは、この配位溶媒が、還元剤として機能できる不純物を 10 容量%未満、さらに好ましくは、5 容量%未満で含有することを意味する。従って、TOP O（90%または97%の純度）および TOP（90%の純度）のような溶媒は、本発明の方法で使用するのに特によく適している。

10

【 0 0 5 5 】

(IV . 配位子)

好ましい 1 実施形態では、この反応には、配位子が含まれる。配位子は、前駆体および/またはナノ粒子と錯化する化合物である。適切な配位子には、限定ではなく例として、ホスホン酸（例えば、ヘキシルホスホン酸およびテトラデシルホスホン酸）、カルボン酸（例えば、オクタデカン酸の異性体）、アミン、アミド、アルコール、エーテル、アルケンおよびアルキンが挙げられる。ある場合には、この配位子および溶媒は、同一であり得る。

20

【 0 0 5 6 】

(V . 反応促進剤)

本発明の方法は、ある程度まで、粒子成長の動態が初期核形成事象の有効性により大きく影響されるということおよび前駆体の 1 種の化学的還元が重要な律速因子であると予想されることの前提に基づいている。これは、前駆体/粒子の金属封鎖事象および前駆体注入温度の低下が核形成/成長の一時的インターフェイスを支配するという仮定に基づいて作動する従来技術の方法論と対照的である。

【 0 0 5 7 】

この反応促進剤は、その核形成過程または成長過程またはそれらの両方の制御を可能にするような様式で、これらのナノ粒子前駆体の反応性を高める。本発明の方法では、それらの反応物は、典型的には、その混合物に反応促進剤を物理的に加えることにより、注意深く制御した様式で、その反応促進剤に晒される。これは、増加した反応性を引き起こし、そして調節するよう働く。

30

【 0 0 5 8 】

速い動態成長レジメンでは、ナノ粒子は、モノマー前駆体の濃度が粒子の数に比べて高いとき、急速に成長できる。このような成長に伴って、その粒径分布が狭くなる。この状態が存在している限り、この粒径分布は、集中したままであり得る。そのモノマー濃度が最適な成長速度を維持できないレベルまで低下すると、一般に、粒径分布の統計的な広幅化が観察される。最適には、この反応は、最適な狭い粒径分布を保証するために、このような焦点ぼけが起こる前に、停止すべきである。本発明の方法は、形成される核の数を制御することにより、これを達成する。その初期反応性は、少数の核を作製して大きい粒子を得るように制御される。小さい粒子が望ましいとき、より多くの核を生成するために、反応性が促進できる。いずれにしても、この反応は、モノマーの枯渇が原因で成長が遅くなり始める時点で、停止される。これは、狭い粒径分布を犠牲にせずに、選択した粒径の最大実用収率に対応している。

40

【 0 0 5 9 】

この反応促進剤は、酸素源または還元剤であり得る。理論で束縛するつもりはないが、例えば、酸素反応促進剤が本明細書中で記述した方法で機能し得るいくつかの様式がある。第一に、 O_2 の存在下にて、この核反応での初期の核は、CdSe ではなく、むしろ、

50

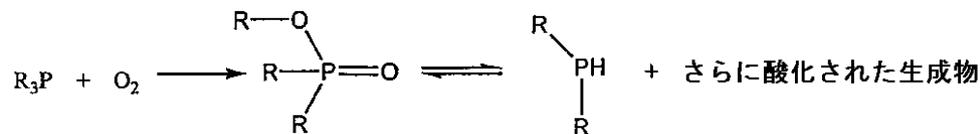
CdO（またはCdOH）であり得る。これらの核は、種々の理由（例えば、駆動力、活性化、および前駆体の金属封鎖の差の問題）のために、CdSe核よりも簡単に形成する。これらの核は、CdSeに対して成長部位を提供できる。この過程にて、酸素原子は、アニールされてなくなり得るか、最終材料の核に残り得る。第二に、この反応では、一部の不純物（例えば、TOPに由来のもの）が存在し得る。これらの不純物は、レドックス反応性の金属封鎖による粒子の成長を妨害し得る。この場合、この反応における酸素は、それらの不純物を破壊することに寄与し得、それゆえ、この反応を間接的に促進する。

【0060】

塩供給原料が利用される（または例えば、酸塩基反応によって、その場で作られる）とき、これらのナノ粒子を調製するために、1前駆体（例えば、カドミウム）当量あたり、2還元当量を使用することが好ましい。酸素は、一部の中間体を形成することによって、これらのレドックス反応を直接的または間接的に促進し得る。この間接的機構の一例には、ジ-オクチルオクチルホスフィネートのような種へのTOPの初期酸化が関与している。この種は、以下の図式により、ジ-オクチルホスフィンおよびオクチル-ジ-オクチルホスホネートを形成するには不釣り合いであり得る：

【0061】

【化1】



ジ-オクチルホスフィンオキシドのような他の酸化不純物を使って、類似の化学的作用が可能である。得られる第二級（または第一級）ホスフィンは、強力な還元剤であり、これは、観察されるように、その反応速度を高めると予想されている。この最後の機構は、下記の還元剤のように、このようなホスフィンの直接的な添加を支持する。酸素/水以外の酸化剤および/またはプロトン担体を添加すると、この効果を十分に利用するさらに実用的なアプローチを得ることができる。

【0062】

図1および図2は、加えた反応促進剤の関数として、CdSeナノ結晶核形成反応の過程での一時的波長進展に対する効果を示す。「対照」と標識した線は、反応促進剤を加えなかった標準的な反応である。「Air added」と標識した線は、ピーク放射波長および放射FWHMに対するその反応を空気に晒すことの効果を示す。残りの3本の線は、等量の還元剤反応促進剤（具体的には、ジシクロヘキシルホスフィン（DPP）およびヒドロキノン）を使用したときの反応過程を描写している。図1は、酸素源と還元剤との両方が本発明の方法にて反応促進剤として使用するのに適切であることを立証している。これらのプロットの重要な特徴には、核形成前誘発の長さ、初期核サイズ、成長のストール波長、および分散度の進展（これは、放射FWHMにより概算される）がある。

【0063】

図3および図4は、この反応促進剤（DPP）の量を増やして使用することを図示している。それらの濃度は、その核反応に加えるカドミウムに対する当量数として、示されている。加える反応促進剤の量は、粒子の収率を含めた反応の特性を調整するように使用できる。

【0064】

図5は、図3で示した反応の各々から回収した粒子の数値を図示しており、また、反応促進剤を加えることにより得られる制御のレベルを図示している。

【0065】

（1．還元剤）

この還元剤は、反応物または反応混合物に電子（還元当量）を与えるように機能する。ホスフィン系還元剤は、本発明の方法で使用するのに好ましい種類の還元剤である。しか

10

20

30

40

50

しながら、非ホスフィンで非連結性の化学還元剤（例えば、ヒドロキリン）もまた、必要な還元当量を与えるのに適切である。従って、適切な還元剤には、限定ではなく例として、以下のような化合物が挙げられる：第三級、第二級および第一級ホスフィン（例えば、ジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィンおよびジオクチルホスフィン）；アミン（例えば、デシル - およびヘキサデシルアミン）；ヒドラジン；ヒドロキシフェニル化合物（例えば、ヒドロキノンおよびフェノール）；水素；水素化物（例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ナトリウムおよび水素化リチウムアルミニウム）；金属（例えば、水銀およびカリウム）；ボラン（ $\text{THF} : \text{BH}_3$ および B_2H_6 ）；アルデヒド（例えば、ベンズアルデヒドおよびブチルアルデヒド）；アルコールおよびチオール（例えば、エタノールおよびチオエタノール）；還元性ハロゲン化物（例えば、 I^- および I_3^- ）；これらの種の多官能性還元体型（例えば、1個より多い還元部分を含む単一化学種であって、各還元体部分は、同一または異なる還元能力を有する（例えば、トリス - （ヒドロキシプロピル）ホスフィンおよびエタノールアミン））など。

10

【0066】

それに加えて、この還元剤として電気化学系（カソード - アノード系）を使用することに付随した特別な利点があり得ると予想され、すなわち、そのカソードは、電子源として働く。還元当量源として電極を利用することにより、クローン当量を容易に数えることができ、それらの送達速度が直接的に制御できる。電極を使用すると、また、還元事象の物理的局在化と、その電極面に特定のアレイを直接形成するための電位との両方を制御できるようになる。このカソードは、反応チャンバ内に位置付けられるので、その物質の選択は、好ましくは、これらの前駆体、配位子または配位溶媒と反応しないものである。このアノードは、典型的には、反応容器の外側に位置付けられるので、その材料の選択は、限定されず、任意の周知のアノード材料が使用できる。代表的なカソード材料には、白金、銀または炭素が挙げられる。このカソードに還元当量を送達する代表的な方法は、2個の電極（作用電極および対電極）または3個の電極（作用電極、対電極および参照電極）の配置での定電流またはポテンシオスタットの使用を包含する。

20

【0067】

(2. 酸素)

この反応促進剤はまた、任意の酸素源であり得る。本発明の1実施形態では、この反応促進剤は、空気流（好ましくは、乾燥）である。この実施形態では、その混合物は、酸素または酸素源に直接晒される。

30

【0068】

この酸素はまた、その場で形成できる。従って、他の実施形態では、これらの前駆体は、上述のように制御した空気に晒すのと同じ効果を与える化合物に晒される。例えば、酸素は、レドックス反応により形成できる。従って、酸素がこのプロセスを高める機構が還元工程を含み得るので、レドックス反応性を利用するために、還元剤を直接加えることができる。適切な還元剤には、上記のものがある。

【0069】

ナノ粒子を高温合成する先の方法は、それらの反応前駆体が燃焼性であるために、空気を含まない状態を使用する。しかしながら、本発明の方法は、この燃焼の危険をなくすか

40

【0070】

(VI. ナノ粒子を製造する方法)

本明細書中で記述した方法は、種々のナノ粒子（金属 - カルコゲンナノ粒子（例えば、 CdSe 、 CdTe 、 CdS 、 ZnS 、 ZnSe など）を含めて）を製造する際に有用性がある。

【0071】

本発明の1実施形態は、ナノ粒子を製造する方法であり、該方法は、以下の工程を包含する：(a) 第一前駆体を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；(b) 該第一混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に

50

晒す工程；(c)該第一混合物を、第二前駆体を加えたときにナノ粒子(核形成結晶)を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(d)該第一混合物に第二前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子を形成する工程；および(e)該第二混合物を冷却して、該ナノ粒子のさらなる成長を停止する工程。

【0072】

1実施形態では、前記反応促進剤は、還元剤であり、そして前記晒す工程は、前記混合物に化学還元剤を加える工程を包含できるか、または該混合物は、適切な電極還元剤に晒すことができる。他の実施形態では、前記晒す工程は、前記混合物を酸素源に直接晒す工程を包含する。前記酸素は、外部源に由来し得るか、その場で形成できる。さらに他の実施形態では、前記晒す工程は、配位溶媒を酸素源に晒す工程および該晒した配位溶媒を前記混合物に加える工程を包含する。

10

【0073】

前記混合工程は、典型的には、高温で行われるか、または前記反応混合物は、混合しつつ、高温まで加熱される。この高温は、通例、約150～350の範囲内である。それに加えて、この混合工程は、脱気して不活性気体(例えば、窒素)で満たしたかおよび/または不活性気体を流した容器で、行うことができる。この充填は、定期的であり得るか、設定時間にわたる連続フラッシングに続いて、起こり得る。この混合工程は、この反応促進剤に晒す前に、冷却工程(例えば、約50～150の範囲内、典型的には、約100の温度まで冷却する工程)を包含できる。

【0074】

前記晒す工程は、この反応促進剤に関して記述されており、高温(例えば、150～350)または低温(例えば、50～150)のいずれかで、行うことができる。それに加えて、この反応促進剤は、その混合物に加える前に、約50～150の範囲内のような温度まで加熱できる。

20

【0075】

前記加熱工程は、個別の均質な核形成を一時的に誘発するのに十分な温度で行われ、その結果、個々のナノ粒子の単分散集団が形成される。典型的には、この加熱工程は、約150～350の範囲内、さらに好ましくは、約250～350の範囲内の温度に達する。

【0076】

しかしながら、上記範囲は、単なる例であり、実際の温度範囲が反応促進剤、前駆体、配位子および配位溶媒の相対的な安定性に依存して変わり得るので、いかなる様式でも限定すると解釈されないことが分かる。

30

【0077】

前記導入工程は、注入工程であり得、これは、典型的には、加熱した混合物に流体流れが注入できるように、第二前駆体に圧力を加える工程を包含する。圧力は、多数の様式(例えば、加圧した不活性気体、注射器、ポンプ手段などだけでなく、それらの組合せ)により、加えることができる。得られた混合物は、高温を維持するために、加熱され得る。それゆえ、前記導入工程は、約150～350の範囲内、さらに好ましくは、約250～270の範囲内の温度で行われる。該導入工程は、急速な工程で、または長時間にわたりゆっくりと、実行できる。

40

【0078】

第二前駆体は、典型的には、適切な配位溶媒と配合されて、本発明の方法で使用する溶液を形成する。この配位溶媒は、第一前駆体と組み合わせて使用されるものと同一または異なり得る。

【0079】

前記冷却工程は、典型的には、約50～150の範囲内、さらに好ましくは、約90～110の範囲内の温度に達する。しかしながら、実際の温度範囲は、その反応促進剤、前駆体、配位子および配位溶媒の相対的な安定性に依存して、変わり得る。

【0080】

50

これらのナノ粒子の成長段階中の粒径分布は、粒子サンプリングの発光をモニターすることにより、概算できる。

【0081】

代表的な実施形態は、以下で示すだけでなく、実施例でも述べる。

【0082】

代表的な1実施形態では、ナノ粒子は、第一前駆体を反応促進剤である酸素に晒す方法により、製造される。カドミウム溶液は、まず、無水酢酸カドミウムをTOPに溶解することにより調製され、この混合物は、次いで、TOPO、TDPAおよび追加TOPと混合される。次いで、その混合物を酸素に晒すために、反応容器には、乾燥空気が注入される。それを晒す持続時間は、1～10分間またはそれより長くされ得る。次いで、第二前駆体を加えたときにナノ粒子の形成を保証するのに十分な時間および温度で、加熱が行われる（例えば、270℃まで加熱される）。次いで、このカドミウム溶液に注入することにより、セレン溶液（これは、SeをTOPに溶解することにより、予め調製した）が導入されて、それにより、CdSeナノ粒子が形成される。この反応は、冷却により停止される。

10

【0083】

他の代表的な実施形態では、ナノ粒子は、配位溶媒を酸素に晒し次いで第一前駆体に加える方法により、製造される。カドミウム溶液は、まず、無水酢酸カドミウムをTOPに溶解することにより調製され、この混合物は、次いで、TOPO、TDPAおよび追加TOPと混合される。この混合物は、第二前駆体を加えたときにナノ粒子の形成を保証するのに十分な温度まで加熱され、その高温が維持される。別の容器にて、TOPが加熱され、そして空気に晒される。それを晒す持続時間は、10分間と48時間の間、好ましくは、30分間と24時間の間、さらに好ましくは、50分間と2時間の間であり得る。次いで、空気に晒したTOPは、このカドミウム溶液に加えられる。次いで、このカドミウム溶液に注入することにより、セレン溶液（これは、SeをTOPに溶解することにより、予め調製した）が導入されて、それにより、CdSeナノ粒子が形成される。この反応は、冷却により停止される。

20

【0084】

他の代表的な実施形態は、第一前駆体を化学還元剤反応促進剤に晒す方法によるナノ粒子の製造に関する。カドミウム溶液は、まず、無水酢酸カドミウムをTOPに溶解することにより調製され、この混合物は、次いで、TOPOおよびTDPAと混合される。次いで、この混合物には、化学還元剤（例えば、ジシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルホスフィンまたはヒドロキノン）が加えられ、この混合物は、第二前駆体を加えたときにナノ粒子の形成を保証するのに十分な温度まで加熱される。次いで、このカドミウム溶液に注入することにより、セレン溶液（これは、SeをTOPに溶解することにより、予め調製した）が導入されて、それにより、CdSeナノ粒子が形成される。この反応は、冷却により停止される。

30

【0085】

他の代表的な実施形態は、反応促進剤の添加を使用して核形成を誘発する方法によるナノ粒子の製造に関する。前駆体溶液は、まず、無水酢酸カドミウムをTOPに溶解することにより調製され、この混合物は、次いで、TOPOおよびTDPAおよびSeのTOP溶液と混合される。この混合物は、この促進剤を加えたときにナノ粒子の形成を保証するのに十分な高い温度まで加熱される。次いで、適切な反応促進剤を導入することにより、核形成とそれに続くナノ粒子の成長が誘発される。次いで、この混合物に注入することにより、例えば、化学還元剤反応促進剤（例えば、ジシクロヘキシルホスフィン、ジフェニルホスフィンまたはヒドロキノン）が導入され、従ってCdSeナノ粒子を形成する。この反応は、冷却により停止される。

40

【0086】

他の代表的な実施形態は、図8で図示しているように、第一前駆体を電極還元剤反応促進剤に晒す方法によるナノ粒子の製造に関する。システム10は、反応容器12を含み、

50

これは、イオン浸透性障壁 18 により分離された第一隔室 14 および第二隔室 16 を有する。カドミウム溶液は、まず、無水酢酸カドミウムを TOP に溶解することにより調製され、この混合物 20 は、次いで、TOPO および TDPA と混合される。得られた混合物は、隔室 16 に入れられる。次いで、混合物 20 に、電気化学システム反応促進剤（例えば、白金カソード 22）が浸漬される。白金アノード 24 は、隔室 14 内にて、酸化性成分（例えば、ヨウ化物）を含有する溶液 26 に浸して設置され、適切な電源 28 は、この反応容器の外側に設置され、そしてリード線 32 および 34 により、それぞれ、カソード 22 およびアノード 24 に電気連絡される。必要に応じて、隔室 14 および 16 には、磁気攪拌棒 30 が配置できる。この混合物は、適切な電位で第二前駆体を加えたときにナノ粒子の形成を保証するのに十分に高い温度まで加熱される。次いで、隔室 16 内のカドミウム溶液 20 には、セレン溶液（これは、Se を TOP に溶解することにより、予め調製した）が注入される。カソード 22 には、負の電位が加えられ、ナノ粒子の形成を誘発する。この反応は、冷却するかおよび/または電位を除くことにより、停止される。

【0087】

（VII. ナノ粒子殻を形成する方法）

この半導体ナノ粒子の表面は、無機層または殻を加えることにより、その発光の効率を高めるために変性できる。この半導体ナノ粒子の表面にある欠陥により電子またはホールのトラップが生じ得、これは、そのナノ粒子の電気特性および光学特性を劣化するので、その上塗り層は、特に有用であり得る。このナノ粒子の表面にある絶縁層は、その界面での化学ポテンシャルの原子的に急激なジャンプを生じ、これは、電子およびホールのトラップとして働き得るエネルギー状態をなくす。この結果、その発光過程において、高い効率が得られる。

【0088】

本明細書中で記述した方法により製造されたナノ粒子は、当該技術分野で公知の任意の方法により、殻を設けることができる。例えば、Dabbousi ら、*J. Phys. Chem. B* 101: 9463 (1997), Hines ら、*J. Phys. Chem.* 100: 468 ~ 471 (1996), Peng ら、*J. Am. Chem. Soc.* 119: 7019 - 7029 (1997) および Kuno ら、*J. Phys. Chem.* 106: 9869 (1997) を参照。それに加えて、本発明のナノ粒子はまた、本明細書中で記述した反応促進剤ベースの方法を使用して、殻を設けることができる。実際、本発明の反応促進剤ベースの方法は、本明細書中で記述した方法により製造されたナノ粒子コアだけでなく他の方法により製造されたナノ粒子コアの両方について、ナノ粒子殻手順で有用性がある。

【0089】

この殻は、約 1 ~ 100 nm の範囲内の厚さを有し得、好ましくは、約 2 ~ 10 nm 厚の範囲内である。

【0090】

この無機殻層に適切な材料には、その半導体ナノ粒子核よりもバンドギャップエネルギーが高い半導体材料が挙げられる。この核よりも高いバンドギャップエネルギーを有することに加えて、この殻に適切な材料は、良好な導電性および核に対する価電子帯オフセットを有するべきである。それゆえ、この導電性バンドは、望ましくは、その核のものよりも高く、その価電子帯は、望ましくは、この核のものよりも低い。可視範囲でエネルギーを放射する半導体ナノ粒子核（例えば、CdS、CdSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaP、GaAs）または近赤外範囲でエネルギーを放射する半導体ナノ粒子核（例えば、InP、InAs、InSb、PbS、PbSe）については、紫外領域でバンドギャップエネルギーを有する材料が使用され得る。代表的な材料には、ZnS、GaN、およびマグネシウムカルコゲニド（例えば、MgS、MgSe および MgTe）が挙げられる。近赤外範囲で放射する半導体ナノ粒子核については、可視範囲でバンドギャップエネルギーを有する材料（例えば、CdS または CdSe）もまた、使用され得る。

【0091】

それに加えて、本発明の半導体ナノ粒子上には、そのナノ粒子製造中に適切な溶媒および/または界面活性剤を導入することにより、所望の厚さの不動態化層もまた、容易に導入できる。例えば、半導性ナノ粒子は、本明細書中で記述した方法により製造されるように、その半導性コア材料に対する親和性を有する水不溶性有機上塗りを備えることができる。この被覆は、典型的には、不動態化層であり、これは、上記の1種またはそれ以上の配位溶媒（例えば、ヘキシルデシルアミン、TOPO、TOP、TBPなど）により生成されるか、または1種またはそれ以上の疎水性界面活性剤（例えば、例として、オクタンチオール、ドデカンチオール、ドデシルアミン、臭化テトラオクチルアンモニウムなどだけでなく、それらの組合せ）から生成される。

【0092】

さらに、上で述べたように、このナノ粒子殻は、本発明の反応促進剤ベースの方法により、生成できる。従って、本発明の実施形態は、ナノ粒子殻を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：第VI節にて上で記述した工程(a)～(e)を使用してナノ粒子を製造する工程；(a')前記ナノ粒子を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第三混合物を形成する工程；(b')該第三混合物を、第三および第四前駆体を加えたときに該ナノ粒子上に殻を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(c')該第三混合物に第三および第四前駆体を導入して第四混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子上に殻を形成する工程；および(d')該第三混合物を冷却して、該殻のさらなる成長を停止する工程；ここで、該方法は、さらに、該第三または第四混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程を包含する。前記殻製造方法において、前記反応促進剤に晒すことは、数段階で行うことができる。例えば、第三混合物は、工程(a')の後に、前記反応促進剤に晒すことができ、加熱した第三混合物は、工程(b')の後に、該反応促進剤に晒すことができ、または第四混合物は、工程(c')で、該反応促進剤に晒すことができる。好ましい実施形態では、第三混合物は、工程(a')の後に、前記反応促進剤に晒される。

【0093】

上述のように、この殻で使用される半導体材料は、好ましくは、その半導体ナノ粒子核よりも高いバンドギャップエネルギーを有する。従って、工程(d)で使用される前駆体（「第一」および「第二」前駆体）は、好ましくは、工程(c')で使用される前駆体（「第三」および「第四」前駆体）とは異なる。しかしながら、工程(a')で使用される配位子（もし使用するなら）および配位溶媒は、工程(a)で使用されるものと同一または異なり得る。

【0094】

それに加えて、本発明の殻製造方法はまた、当該技術分野で公知の任意の方法により製造されるナノ粒子核に対して有用性がある。従って、本発明の他の実施形態は、ナノ粒子殻を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：(a)ナノ粒子を少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第一混合物を形成する工程；(b)該第一混合物を、第一および第二前駆体を加えたときにナノ粒子上に殻を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(c)該第一混合物に第一および第二前駆体を導入して第二混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子上に殻を形成する工程；および(d)該第二混合物を冷却して、該殻のさらなる成長を停止する工程；ここで、該方法は、さらに、該第一または第二混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程を包含する。上述のように、前記反応促進剤に晒すことは、核製造方法の間、数段階で行うことができる。例えば、第一混合物は、工程(a)の後に、前記反応促進剤に晒すことができ、加熱した第一混合物は、工程(b)の後に、該反応促進剤に晒すことができ、または第二混合物は、工程(c)で、該反応促進剤に晒すことができる。好ましい実施形態では、第一混合物は、工程(a)の後に、前記反応促進剤に晒される。

【0095】

(VII. 殻添加剤)

本発明の方法はまた、本願出願人が所有している同時係属中の米国特許出願第10/1

10

20

30

40

50

98, 635号(これは、Treadwayらにより、2002年7月17日に出願された)で記述されているように、ナノ粒子で有用性があり、その開示内容は、本明細書中で記述された方法により製造したナノ粒子および従来方法により製造されたナノ粒子の両方について、本明細書中で全体を通して参考として援用されている。

【0096】

従って、本発明の実施形態は、ナノ粒子を製造する方法であって、該方法は、以下の工程を包含する：上記工程(a)~(e)を使用するか従来方法のいずれかの状況によりナノ粒子を製造する工程；および(a')該ナノ粒子を、添加剤または添加剤前駆体、任意の配位子および少なくとも1種の配位溶媒と混合して、第三混合物を形成する工程；(b')該第三混合物を、酸素および還元剤からなる群から選択される反応促進剤に晒す工程；(c')該第三混合物を、第三および第四前駆体を加えたときに該ナノ粒子上に殻を形成するのに十分に高い温度まで加熱する工程；(d')該第三混合物に第三および第四前駆体を導入して第四混合物を形成し、それにより、複数のナノ粒子上に殻を形成する工程；および(e')該第四混合物を冷却して、該殻のさらなる成長を停止する工程。前記添加剤または添加剤前駆体は、半導体ナノ粒子の製造で使用するのに適切な任意の無機材料(例えば、本明細書中で記述したもの)であり得る。

10

【0097】

本明細書中で記述したような本発明の殻形成局面を、以下で説明する。InAsナノ粒子は、本明細書中で記述した方法または当該技術分野で周知の方法により、生成される。これらのナノ粒子は、次いで、添加剤前駆体(例えば、 In^{+3} 源)、任意の配位子および少なくとも1種の配位溶媒と混合されて、混合物を形成する。この混合物は、次いで、反応促進剤(例えば、DPP)に晒される。この混合物は、適切な温度まで加熱され、そして第一および第二前駆体(例えば、 Cd^{2+} および Se^0)は、その混合物に注入することにより、導入されて、CdSe殻を形成する。この混合物は、次いで、冷却されて、その殻のさらなる成長を阻止する。この Cd^{+2} は、 Cd^0 まで還元されなければならないので、少なくとも一部には、添加剤(In^{+3})および第一前駆体(Cd^{2+})の相対量に依存して、少なくとも5当量の反応促進剤が最適である。

20

【0098】

(IX. ナノ粒子を上塗りする方法)

30

本発明のナノ粒子はまた、有機上塗りを備え付け得る。適切な有機材料には、アガロース；セルロース；エポキシド；および重合体(例えば、ポリアクリルアミド、ポリアクリレート、ポリ-ジアセチレン、ポリエーテル、ポリエチレン、ポリイミダゾール、ポリイミド、ポリペプチド、ポリホスフェート、ポリフェニレン-ビニレン、ポリピロール、多糖類、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリチオフエンおよびポリビニル)が挙げられる。この上塗りはまた、シリカガラス；シリカゲル；シロキサンなどのような材料であり得る。

【0099】

従って、本発明はまた、被覆ナノ粒子を製造する方法を包含し、該方法は、以下の工程を包含する：ナノ粒子を製造する工程であって、ここで、該ナノ粒子の核および/または殻は、本発明の方法により、製造される；および該ナノ粒子を、該ナノ粒子の表面に親和性を有する有機化合物と混合して、それにより、前記配位溶媒を該有機化合物で置き換え、該ナノ粒子の表面に被覆を形成する工程。前記有機被覆工程は、好ましくは、約50~350の範囲内の温度、好ましくは、約150~250の範囲内の温度で、行われる。該被覆工程の実際の温度範囲は、前記反応促進剤、前駆体、配位子、配位溶媒の相対的安定性および上塗り層の組成に依存して、変わり得る。

40

【実施例】

【0100】

本発明を実施するには、特に明記しない限り、合成無機、有機化学、化学工学などの通常の技術を使用し、これらは、当該技術分野の範囲内である。このような技術は、文献で

50

詳細に説明されている。例えば、Kirk - Othmer ' s Encyclopedi a of Chemical Technology ; House ' s Modern Synthetic Reactions ; および the Chemical Engineer ' s Handbook を参照。

【 0 1 0 1 】

以下の実施例は、本発明の化合物をいかにして製造し使用するかの完全な開示および記述を当業者に提供するために提案されており、本発明者が本発明と見なすものの範囲を限定するとは解釈されない。使用する数値（例えば、量、温度など）に関して精度を保証する努力がなされているものの、一定の実験的な誤差および偏差は、考慮すべきである。特に明記しない限り、部は、重量部であり、分子量は、重量平均分子量であり、温度は、摂氏であり、そして圧力は、大気圧またはそれに近い。全ての成分は、特に明記しない限り、商業的に得た。

10

【 0 1 0 2 】

（材料）

以下の全ての実施例では、材料は、特に明記しない限り、以下のようにして得た：トリ - n - オクチルホスフィンオキシド（TOPO、> 97% 純度）は、Fluka 製であった；トリ - n - オクチルホスフィン（TOP、90% 純度）は、Alfa Aesar 製であった；セレン（99.99% 純度）およびジシクロヘキシルホスフィン（98% 純度）は、Strem 製であった；ジフェニルホスフィン（DPP、> 90% 純度、分析証明書により99.9%）およびヒドロキノン（99% 純度）は、Aldrich 製であった；そして無水酢酸カドミウム（99% 純度）は、Prochem 製であった。テトラデシルホスホン酸（TDPA、98% 純度）は、Alfa から得たか、当該技術分野で周知の方法（Kosolapoffら、J. Am. Chem. Soc. 67: 1180 ~ 1182 (1945)）を使用して合成したか、いずれかであった。全ての試薬は、さらに精製することなく、そのまま使用した。

20

【 0 1 0 3 】

（実施例 1）

（加えたホスフィンとの反応）

三口丸底フラスコ（これは、攪拌棒、熱電対（これは、温度制御ユニットに接続した）および冷却器（これは、窒素 / 真空マニホールドに連結した）を装備した）にて、TOPO（6.0 g）およびTDPA（0.577 g）を配合した。第三の口を隔壁で密封した。この反応器内の大気を1回脱気し、そして乾燥窒素で再び満たした。不活性雰囲気グローブボックスの内側にて、酢酸カドミウム（21.6 g）およびTOP（166 g）を配合することにより、そしてこの混合物を完全に溶解するまで約24時間攪拌させることにより、カドミウム前駆体溶液（0.5 mL）を調製した。この溶液のアリコート（2.03 g）をTOP（3.6 mL）で希釈し、そして注射器を経由して、その反応容器に注入した。この反応容器の隔壁に、その反応物を250 °Cまで加熱しつつ、その容器が約10分間にわたって窒素で継続的にフラッシュされるように、16ゲージ針を挿入した。この針を取り除いて、260 °Cまで加熱を継続した。加熱を、260 ~ 270 °Cで、10分間継続した。この反応物を100 °Cまで冷却し、その容器が窒素雰囲気に戻る前に、30分間にわたって減圧で脱気した。注射器を経由して、一定量のホスフィン（以下の表）を加えた。この不活性雰囲気グローブボックスの内側で、セレン（3.2 g）およびTOP（66.0 g）を配合することにより、セレンストック溶液を調製した。この反応容器に接続した温度制御装置を290 °Cに設定し、270 °Cの目盛りで、セレンストック（1.4 mL）を急速に注入して、ナノ粒子の形成を誘発した。反応時間の関数として発光スペクトルが得られるように、攪拌している反応物から定期的に小アリコートを取り出し、そしてヘキサンで希釈した。

30

40

【 0 1 0 4 】

【表 1】

表 1		
添加剤	割合	量
ジシクロヘキシルホスフィン	1 x	415 μ L
ジフェニルホスフィン	0.25 x	90 μ L
ジフェニルホスフィン	1 x	360 μ L
ジフェニルホスフィン	5 x	1.8 mL
ジフェニルホスフィン	10 x	3.6 mL

10

(実施例 2)

(加えたヒドロキノンとの反応)

これらの反応は、以下の変更を加えつつ、実施例 1 で記述したように実行した。それらの反応物には、ホスフィンベースの反応促進剤を加えなかった。その代わりに、その反応器を第一工程で窒素フラッシュする前に、ヒドロキノン (0.226 g) を TOP O および TDPA 固形物と配合した。

【0105】

20

(実施例 3)

(試薬としての空気の使用を証明する反応)

この実施例では、TOP は、Fluka から得、そのまま使用した。Se の溶液は、Se (3.16 g) を TOP (33.2 g) に溶解することにより、調製した (TOP Se)。それとは別に、無水酢酸カドミウム (6.15 g) を TOP に溶解して 40 mL の最終容量にすることにより、カドミウム前駆体ストック溶液を調製した (カドミウムストック溶液)。3 個の丸底フラスコの各々で、TOP O (5.0 g) を、カドミウムストック溶液 (1.4 mL)、TDPA (0.52 g) および TOP (1.1 mL) と配合し、その容器を N₂ で連続的にフラッシュしつつ、250 °C まで加熱した。一旦、その温度が 250 °C に達すると、この窒素フラッシュを停止し、その温度を 270 °C まで上げた。この温度を 20 分間維持し、その溶液を 100 °C まで冷却した。大穴の針を使用して、2 個のフラスコの各々に、200 mL / 分の速度で、1 分間 ~ 10 分間の持続時間にわたって、乾燥空気を向けた。第三のフラスコには、同じ流速で、10 分間にわたって、乾燥窒素を入れた。初めから終わりまで、この容器の攪拌を維持した。その露出期間にわたって、これらのフラスコを脱気し、そして乾燥窒素で再び満たした。これを 1 回繰り返した。次いで、これらのフラスコを 270 °C まで再加熱し、先に調製した TOP Se 溶液のアリコート (1.4 mL) を急速に注入した。少量の試料を定期的に取り出しつつ、その反応温度を 270 °C で維持した。100 °C まで冷却することにより、反応を停止した。

30

【0106】

TOP Se の注入と最初の発色との間の時間を記録した。この「誘導時間」は、その溶液の反応性と関連している。これらの反応の収率は、そのピークのバンド - エッジ吸光度により決定し、粒径に対して正規化した。結果は、表 2 および図 6 で示す。

40

【0107】

【表 2】

表 2

条件、空気のさらした時間	誘導時間、秒	相対粒子収率	ピーク吸収波長、nm
10分間の乾燥窒素	45	1	582
1分間の乾燥空気	6	2.8	561
10分間の乾燥空気	2	18.7	510

10

このデータは、空気に晒すと対照条件よりも高い収率が得られたこと、その収率が空気に晒す時間長により調節されることを示している。さらに、粒径および粒径分布の時間経過に伴う進展もまた、本発明の方法により制御可能であることが分かる。これは、この反応が高い収率および良好な粒径均一性を依然として維持しつつ標的サイズを得るように調整できることを示している。

【0108】

(実施例4)

実施例3と同様にして、酢酸カドミウム/TOPストックおよびTOPSeを調製した。丸底フラスコにて、 N_2 を散布しつつ、TOPO(2.5g)を、酢酸カドミウム/TOPストック(0.703mL)、テトラデシルホスホン酸0.26gおよびTOP(0.55mL)と配合し、そして250℃まで加熱した。一旦、その温度が250℃に達すると、散布を中止し、この温度を270℃まで上げ、この温度で20分間保持した。その溶液を100℃まで冷却した。このフラスコの1つの口を開き、10分間にわたって、攪拌している溶液に、乾燥圧縮空気を向けた。この露出期間後、このフラスコを脱気し、そして乾燥窒素で再び満たした。これをさらに2回繰り返した。次いで、このフラスコを240℃まで再加熱し、そしてTOPSe(0.7mL)を急速に注入した。15秒後、TOP(5mL)を注入することにより、この反応を停止し、熱源を取り除いた。アリコートを取り出し、測定すると、471nmでの発光ピークおよび31nmのFWHMで、448nmのバンドエッジ吸光度ピークが明らかとなった。

20

30

【0109】

このデータから、その結晶成長過程の基本的な局面を個別に制御する性能が明らかとなり、それにより、非常に小さいCdSeナノ粒子を高い収率で合成することが可能となる。

【0110】

(実施例5)

(空気で前処理した試薬を利用する反応)

この実施例では、TOPは、Flukaから得、そのまま使用した。そのカドミウム前駆体およびTOPSeは、実施例3のようにして、調製した。2個の丸底フラスコの各々にて、乾燥窒素で連続的にフラッシュしつつ、TOPO(3.0g)を、カドミウムストック(0.76mL)、TDPA(0.282g)およびTOP(1.24mL)と配合し、そして250℃まで加熱した。一旦、その温度が250℃に達すると、窒素フラッシングを停止し、この温度を270℃まで上げ、この温度で保持した。別の窒素ブランケットフラスコにて、TOP(約5mL)を100℃まで加熱した。一旦、その温度が100℃に達すると、このフラスコを空気に開け、そして攪拌しつつ、100℃で、50分間保持した。次いで、このフラスコを閉じて脱気し、続いて、窒素で再び満たした。このバッチ/再充填をもう1回繰り返した。カドミウム溶液を含有する1個のフラスコには、(270℃で)、空気に晒したTOP(1mL)を加えた。他のカドミウム含有フラスコには、(270℃で)、未露出TOP(1mL)を加えた。注射器を使用して、各フラスコには、TOPSeストックのアリコート(0.71mL)を急速に注入した。少量の試料を

40

50

定期的に取り出しつつ、この温度を270 で維持した。100 まで冷却することにより、反応を停止した。

【0111】

TOPSeの注入と最初の発色との間の時間を記録した。これらの反応の収率は、そのピークのバンド-エッジ吸光度により決定し、粒径に対して規格化した。結果は、表3および図7で示す。

【0112】

このデータから、TOPを空気に晒すと、反応混合物に加える物質が生じ、その結果、粒径および粒径分布の変更と共に、高い収率が得られることが明らかとなる。

【0113】

【表3】

表 3

TOPを空気にさらした時間	誘導時間、秒	相対粒子収率	ピーク吸収波長、nm
なし	18	1	583
50分間	4	2.875	579

本発明は、その好ましい特定の実施形態に関連して記述されているものの、前出の記載だけでなくそれに続く実施例は、本発明を例示しており、その範囲を限定するとは解釈されないことが理解できるはずである。本発明の精神から逸脱することなく、種々の変更ほを行い得、等価物で置き換えられ得ること、さらに、他の局面、利点および改良は、本発明が属する当業者に明らかなことは、当業者に理解できるはずである。

【図面の簡単な説明】

【0114】

【図1】図1は、実施例1および2で記述したように、加えた反応促進剤の関数として、CdSeナノ結晶核形成反応の過程での一時的波長進展に対する効果のグラフである。図1は、発光ピーク波長に対する効果を示す。

【図2】図2は、実施例1および2で記述したように、加えた反応促進剤の関数として、CdSeナノ結晶核形成反応の過程での一時的波長進展に対する効果のグラフである。図2は、半波高全幅値(FWHM)に対する効果を示す。

【図3】図3は、実施例1で記述したように、発光ピーク波長およびFWHMに対するジフェニルホスフィン(DPP)の量を増やすことの効果のグラフである。

【図4】図4は、実施例1で記述したように、発光ピーク波長およびFWHMに対するジフェニルホスフィン(DPP)の量を増やすことの効果のグラフである。

【図5】図5は、図2で示した反応の各々から回収した粒子の個数のグラフであり、また、反応促進剤を加えることにより得られる制御のレベルを図示している。

【図6】図6は、実施例3で記述したように、TOPSeを注入する前の空気に晒す時間の効果のグラフである。左手座標の目盛りは、発光ピーク波長(ナノメートル)であり、右手の座標は、FWHMピーク高さ(ナノメートル)である。

【図7】図7は、実施例5で記述したように、このTOPSe注入前の空気に晒したTOPのスパイクの効果のグラフである。

【図8】図8は、本明細書中で記述した方法によりナノ結晶を調製するのに使用できる電気化学システムの実装図である。

【 図 1 】

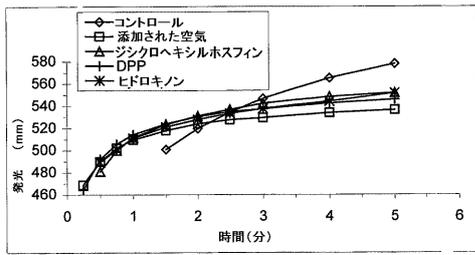


FIG. 1

【 図 2 】

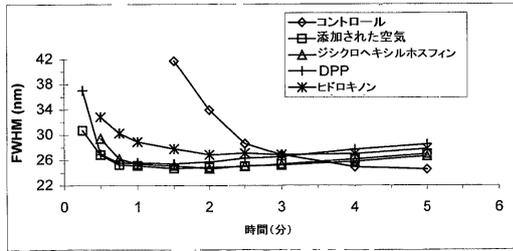


FIG. 2

【 図 3 】

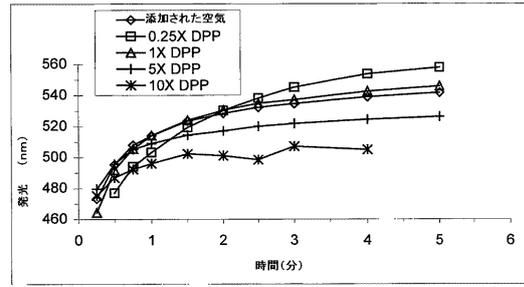


FIG. 3

【 図 4 】

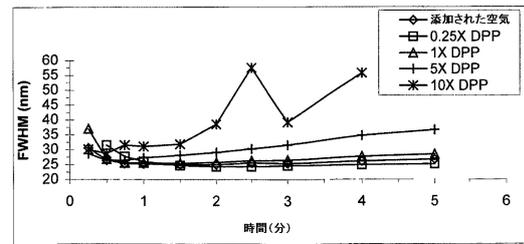


FIG. 4

【 図 5 】

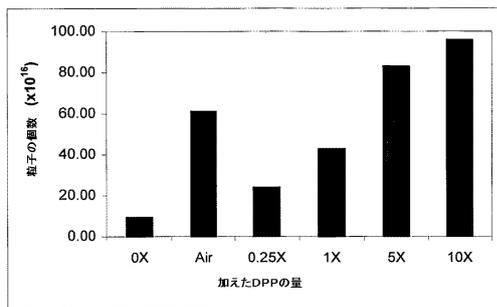


FIG. 5

【 図 7 】

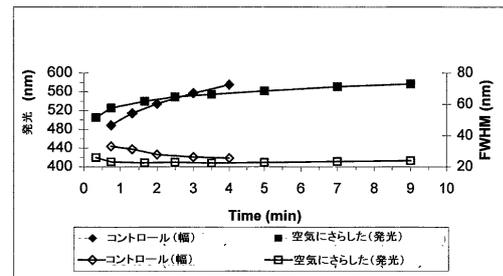


FIG. 7

【 図 6 】

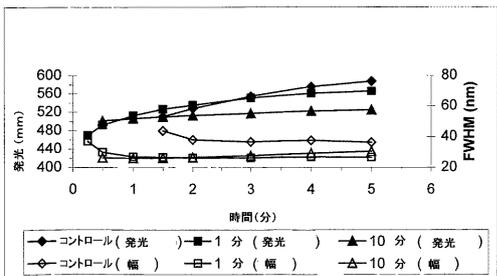


FIG. 6

【 図 8 】

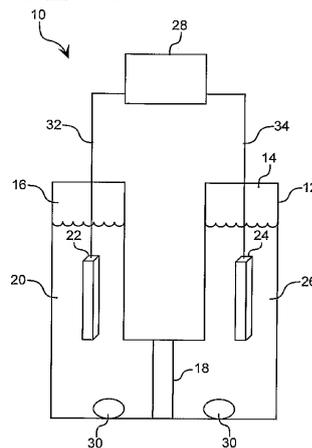


FIG. 8

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/404,628

(32)優先日 平成14年8月19日(2002.8.19)

(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100130845

弁理士 渡邊 伸一

(74)代理人 100142929

弁理士 井上 隆一

(74)代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

(74)代理人 100062409

弁理士 安村 高明

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ゼンダー, ドナルド エー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94070, サン カルロス, オレンジ アベニュー 1
398

(72)発明者 トリードウェイ, ジョセフ エー.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 94536, フレモント, トレリス テラス 37301

審査官 佐藤 高之

(56)参考文献 米国特許第06225198(US, B1)

米国特許第06207229(US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B82B 1/00-3/00