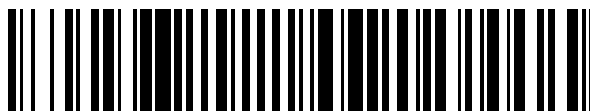


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 812**

51 Int. Cl.:

B82B 1/00 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/59 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2007** **E 07707071 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012** **EP 1977992**

54 Título: **Nanopartículas de semiconductor**

30 Prioridad:

27.01.2006 JP 2006019239

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.05.2013

73 Titular/es:

KONICA MINOLTA MEDICAL & GRAPHIC, INC.
(100.0%)

1 Sakura-machi, Hino-shi
Tokyo 191-8511, JP

72 Inventor/es:

OKADA, HISATAKE;
FURUSAWA, NAOKO y
TSUKADA, KAZUYA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 402 812 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nanopartículas de semiconductor

Campo técnico

La presente invención se refiere a partículas nanométricas de semiconductor que tienen una estructura de núcleo / cubierta, y en particular a partículas nanométricas de semiconductor de una estructura de núcleo / cubierta en las cuales el coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas de núcleos y de la distribución de los tamaños de nanopartículas cubiertas cae respectivamente dentro del 30 % y a un procedimiento de fabricación de las mismas.

Antecedentes técnicos

Se sabe que entre las ultra-micro-partículas de semiconductores o metales las partículas nanométricas tienen un tamaño de partículas menor que la longitud de onda de un electrón (ca. 10 nm), sobre las cuales la influencia de finitud del tamaño sobre el movimiento de los electrones aumenta como un efecto cuántico de tamaño, exhiben una propiedad física específica diferente de las del cuerpo grueso (como se describe en el documento no de patente 1). Las partículas nanométricas de semiconductor de una estructura de núcleo / cubierta que se cubre con un material diferente de la porción del núcleo de las nanopartículas se puede hacer funcionar sin variar el tamaño de la forma de las partículas del núcleo o se espera representar una diferente característica de las del material grueso del núcleo o la cubierta, por lo tanto se observa como un nuevo catalizador altamente activo, como un material foto funcional o como un material para elementos ópticos. Cuando se expone la superficie de las nanopartículas a emisión de luz, varios defectos existentes en la superficie de las nanopartículas se convierten en un destructor de la emisión, conduciendo a una disminución de la eficacia de la emisión. Para superar esto, la intensidad de la emisión se puede mejorar cubriendo las nanopartículas con material de revestimiento que exhibe un hueco de banda mayor que el hueco de banda correspondiente a la longitud de onda de la emisión, y por lo tanto forman una estructura de núcleo / cubierta.

Con respecto a las nanopartículas luminiscentes, se propusieron como un material óptico no lineal, ultra-micro-partículas que tienen una capa de aislamiento principalmente compuesta de óxido de silicio sobre la superficie de los núcleos de silicio. Tal material se considera que es útil como un material de emisión de luz de alta intensidad que consigue una alta eficacia cuántica (como se describe el documento de patente 1).

Las partículas de fósforo que tienen cristales nano-estructurados recubiertos con un componente de cristal pueden exhibir emisiones de excitación incluso con un voltaje relativamente bajo, conduciendo a una alta eficacia luminiscente (como se describe en el documento de patente 2).

Se desveló una estructura de fósforo de núcleo / cubierta, que exhibe una alta eficacia de emisión (como se describe en el documento de patente 3). Este fósforo se compone de un núcleo de fósforo en un tamaño de partícula de 10 nm o menor y que incluye un primer elemento de dopaje que forma un nivel de aceptador y un segundo componente de dopaje que forma un nivel de donante en un semiconductor que contiene ZnS como un primer constituyente principal y un compuesto semiconductor de los grupos II - VI como un segundo constituyente opcional, y estando el núcleo disperso en un material de recubrimiento que exhibe un hueco de banda mayor que el hueco de banda correspondiente a la longitud de onda de emisión del fósforo.

De este modo, se puede conseguir una mayor energía del hueco de banda disminuyendo el tamaño de la partícula del núcleo a nivel nanométrico para exhibir el efecto cuántico de tamaño y formando también una estructura de núcleo / cubierta, como se ha descrito anteriormente. Sin embargo no se han realizado estudios con respecto al efecto de la dispersión del tamaño en las partículas nanométricas de semiconductor sobre las propiedades ópticas. Además, no se puede conseguir fácilmente una producción a escala industrial de partículas nanométricas de semiconductores que exhiban una distribución uniforme del tamaño de las partículas.

El documento de patente 4 desvela nanopartículas de Si/SiO₂ núcleo / cubierta (reivindicaciones 1, 5; párrafos [0068]; figura 8) con un diámetro del núcleo de Si cristalino de 4nm y una cubierta de dióxido de silicio de aproximadamente 1,1 nm de grosor. Dichas nanopartículas de Si/SiO₂ tienen un diámetro promedio de aproximadamente 5 - 20 nm (reivindicación 13). Sin embargo, dicho documento no desvela que si el coeficiente de variación de la distribución de los tamaños del núcleo es $\leq 30\%$ conduce a un semi-ancho disminuido del pico de emisión, para un solapamiento reducido con la emisión de partículas de otros tamaños de partículas y por lo tanto conduce a una detectabilidad mejorada y una luminancia aumentada.

El documento no de patente 2 (figura 2, página 3792, columna izquierda, tercer párrafo) desvela los efectos técnicos descritos para las partículas sin cubierta tales como agrupaciones de Si dispersos en una matriz de SiO₂ (con un tamaño de núcleo (tamaño de agrupamiento) de 5nm (50 Å) y distribuciones de tamaño de agrupamiento de 1 Å, 2,5 Å y 10 Å; el coeficiente de variación de la distribución del tamaño del núcleo de por ejemplo el 2 %) pero no para las partículas de núcleo / cubierta como en la presente invención.

Documento de patente 1: JP-A Nº 5-224261.

Documento de patente 2: JP-A Nº 2000-265166

Documento de patente 3: JP-A Nº 2005-120117

Documento de patente 4: US 2004/229447 A1 (SWIHART MARK T [US] Y OTROS) 18 de Noviembre de 2004 (18-11-2004)

Documento no de patente 1: Nikkei Sentan Gijutsu (Nikkei Advanced Technology). 27 de Enero de 2003, páginas 1-4.

Documento no de patente 2: TRWOGA P F Y OTROS : "Modeling the contribution of quantum confinement to luminescence from silicon nanoclusters". DIARIO DE FISICA APLICADA, INSTITUTO AMERICANO DE FÍSICA, NUEVA YORK, US, vol. 83, Nº 7, 1 de Abril de 1998 (01-04-1998), páginas 3789 - 3794, XP012044949, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.366608

Revelación de la invención

Problema a resolver

Como se ha descrito anteriormente, no se sabe nada con respecto al efecto de la dispersión en el tamaño de las partículas sobre las propiedades ópticas de las nanopartículas de una estructura de núcleo / cubierta. Los inventores descubrieron que cuando la distribución de los tamaños de partículas de las partículas nanométricas de semiconductor y de las partículas del núcleo caía cada una dentro de un cierto intervalo, se conseguía la mejora de las características de emisión y la eficacia de la emisión. La presente invención se ha realizado en base a tales descubrimientos. De este modo, es un objetivo de la invención proporcionar partículas nano-métricas de semiconductor (en adelante en este documento, también llamadas como partículas nanométricas de semiconductor) de una estructura de núcleo / cubierta, que exhiben una limitación apropiada en la dispersión con respecto a las propiedades ópticas superiores de un elemento óptico, y un procedimiento de preparación de las mismas.

Medios para resolver el problema

Las partículas nanométricas de semiconductor de la invención tienen una estructura de núcleo / cubierta que comprende un núcleo y una cubierta, las partículas cubiertas exhiben un tamaño de partícula promedio de no más de 100 nm y un sitio de núcleo promedio de 2 a 20 nm, y se caracterizan en que el coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de núcleos es no más del 30 %.

Las partículas preferentemente exhiben un coeficiente de variación en la distribución de los tamaños de partículas de no más del 30 %.

El núcleo se compone preferentemente de una composición que incluye al menos un elemento seleccionado del grupo consistente en B, C, N, Al, Si, P, S, Zn, Ga, Ge, As, In, Sb y Te.

La cubierta se compone preferentemente de una composición que exhibe un mayor hueco de banda que el del núcleo.

El núcleo se compone preferentemente de silicio y la cubierta se compone preferentemente de óxido de silicio.

Efecto de la invención

Las partículas nanométricas de semiconductor de una estructura de núcleo / cubierta se controlan de modo que el coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de núcleos y los tamaños de las partículas cubiertas caen respectivamente dentro de unos intervalos determinados, por lo que las características ópticas se optimizan. Una distribución de los tamaños de partículas que cae dentro de un intervalo relativamente estrecho efectivamente da como resultado efectos cuánticos de tamaño y efectos cuánticos de confinamiento. En consecuencia, las partículas nanométricas (o nanopartículas) de la invención exhiben una luminancia superior y dan como resultado un color de emisión de luz uniforme. Las partículas nanométricas de semiconductor de la invención son por lo tanto utilizables como un material de emisión de luz altamente luminiscente o dispositivo de emisión de luz, que exhibe una emisión estable de luz. Además, una proporción de relleno aumentado como dispositivo de emisión de luz puede formar un iluminador comprendido de un dispositivo de emisión de luz de alta densidad.

Realizaciones preferidas de la invención

Partículas nanométricas de semiconductor

Las nanopartículas de la invención (o partículas nanométricas) de la invención se refieren a una ultra-micro-partícula que exhibe un tamaño de partícula promedio del orden de nanómetros. Las partículas nanométricas de semiconductor pueden ser de una forma esférica, una forma barra, una forma plana o una forma de tubo, pero las partículas nanométricas de semiconductor obtenidas en el procedimiento de preparación de la invención se asume que son esféricas o aproximadamente esféricas y el tamaño de partícula de la misma representa un diámetro de la partícula. Las partículas nanométricas de semiconductor de la invención exhiben usualmente no más de 1000 nm de un tamaño de partícula total (que es el diámetro de la porción combinada que tiene un núcleo y una cubierta pero también incluye una cadena de polímero fijado a la superficie de la cubierta).

El coeficiente de variación es un coeficiente representado por:

$$\text{Desviación estándar de las partículas} / (\text{tamaño promedio de la partícula}) \times 100 \%$$

Este es un barómetro que indica que un valor más bajo es un grupo de partículas más mono-dispersas. En la invención, la distribución de los tamaños de partículas, incluyendo el tamaño promedio de las partículas y el coeficiente de variación se pueden determinar por la observación de un microscopio de transmisión de electrones (TEM).

Estructura núcleo / cubierta

Las partículas nanométricas de semiconductor de la invención son de una estructura núcleo / cubierta, en la cual las partículas cubiertas exhiben un tamaño de partícula promedio de no más de 100 nm y el coeficiente de variación de las partículas del núcleo es de no más del 30 %.

La estructura núcleo / cubierta se refiere a una doble estructura que se compone de una nanopartícula central como una porción de núcleo y una capa que cubre la superficie de la partícula del núcleo, como la porción de la cubierta.

Cuando la superficie de las nanopartículas está expuesta, diversos defectos sobre la superficie de las nanopartículas funcionan como un destructor de emisiones, dando como resultado una intensidad de luminiscencia reducida, lo que se impide con la estructura de núcleo / cubierta. Una porción de cubierta hecha de una composición que exhibe un mayor hueco de banda que la porción de núcleo da como resultado una intensidad de emisión mejorada, conduciendo a una vida más larga de la luminiscencia y una luminiscencia mejorada. Se describirá adicionalmente la estructura de las partículas nanométricas de semiconductor de la invención.

El material que forma la posición del núcleo de las partículas nanométricas de semiconductor contiene preferentemente al menos un elemento seleccionado del grupo de B, C, N, Al, Si, P, S, Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Sb, y Te, más preferentemente al menos uno de los elementos Si y Ge y aún más preferentemente Si o sus compuestos, o Ge y sus compuestos. En las partículas nanométricas de semiconductor que tienen un núcleo de silicio o de germanio, cuando se reduce el tamaño de las partículas a una región que resultan efectos cuánticos de confinamiento, la energía del hueco de banda se mueve a la región visible, dando como resultado una emisión.

La porción del núcleo es preferentemente un cristal único. En el caso de elementos ópticos, por ejemplo, una partícula de fósforo, tal como un cristal único puede conseguir una eficacia de emisión mejorada (como se describe en el documento de patente 2).

La porción de cubierta es una capa que cubre la porción del núcleo. El material para la porción de cubierta está preferentemente comprendido de un compuesto del grupo II al VI de la tabla periódica. La estructura de núcleo / cubierta es preferentemente una en la que la porción de cubierta se compone de una composición que exhibe un mayor hueco de banda que la porción de núcleo.

Las partículas nanométricas de semiconductor, como se han descrito anteriormente no están limitadas específicamente e incluyen cristales de semiconductor, por ejemplo, un compuesto de los grupos II - VI, es decir un compuesto comprendido de elementos de los grupos II y VI, tal como CdS o CdSe; un compuesto de los grupos III - V, tal como el InAs; y un semiconductor del grupo IV. Ejemplos específicos de una estructura de núcleo / cubierta incluyen Si (núcleo) / SiO₂ (cubierta), CdS (núcleo) / SiO₂ (cubierta), CdS (núcleo) / CdSe (cubierta), CdSe (núcleo) / CdS (cubierta), CdS (núcleo) / ZnS (cubierta) y CdSe (núcleo) / ZnSe (cubierta).

En una realización preferida específica, la porción de núcleo es un núcleo de silicio y la porción de cubierta es una capa que principalmente contiene óxido de silicio. La capa que contiene principalmente óxido de silicio se refiere a la capa de cubierta incluyendo el dióxido de silicio (SiO₂) como el componente principal. El núcleo de silicio de la porción del núcleo es preferentemente un cristal único. En las partículas nanométricas de semiconductor de tal estructura núcleo / cubierta, la energía de excitación para el Si de la porción de núcleo es de 1,1 eV y para el SiO₂ de la porción de cubierta es de 8 eV, dando como resultado una mayor energía del hueco de banda que las nanopartículas CdSe / ZnS que comprenden un núcleo de (ZnS) de 3,6 eV y una cubierta de (CdSe) de 1,7 eV. Las partículas nanométricas de semiconductor del tipo silicio (Si) / sílice (SiO₂) reducen la carga del entorno y exhiben una bioestabilidad superior.

Efecto cuántico de tamaño

Para conseguir de forma estable la eficacia de emisión mejorada, el tamaño del núcleo y el tamaño de la cubierta preferentemente están limitados como sigue. En una realización preferida de partículas nanométricas de semiconductor de una estructura de núcleo / cubierta, el tamaño de las partículas de núcleo es de 1 nm o más y el grosor de la capa de cubierta es de 0,2 nm o más, mientras que la proporción del grosor de la capa de cubierta al tamaño de la partícula del núcleo es de 1/100 a 1/2.

El tamaño de la partícula del núcleo (o diámetro del núcleo) es de 2 - 20 nm. Un tamaño de partícula de núcleo menor de 1 nm hace difícil ajustar el tamaño de la partícula del núcleo, haciendo difícil obtener partículas de núcleo

uniformes que exhiban un coeficiente de variación de los tamaños de núcleos de no más del 30 %. Cuando la suma del tamaño de una partícula de núcleo y el grosor de la capa de cubierta excede de 100 nm, tales partículas a menudo exhiben las propiedades de un cuerpo grueso. Para permitir que las nanopartículas obtengan efectos cuánticos, por lo tanto, el tamaño de partículas de las partículas recubiertas es preferentemente de no más de 100 nm.

En las partículas nanométricas de semiconductor, una capa de cubierta extremadamente fina, en comparación con el tamaño de la partícula del núcleo da como resultado una reducción de la eficacia de emisión, conduciendo a una luminancia inestable. Una capa de cubierta excesivamente gruesa da como resultado una estabilidad de la emisión deteriorada, haciendo difícil cubrir uniformemente la superficie del núcleo.

El grosor de la cubierta es preferentemente de no menos de 0,2 nm y la proporción del grosor de la cubierta al tamaño de las partículas de núcleo, es preferentemente de no más de 1/2. Un grosor de la cubierta de menos de 0,2 nm da como resultado átomos o moléculas. Un grosor de la cubierta de al menos 0,2 nm es necesario para evitar la agrupación de partículas de núcleo.

Tales tamaños de partículas, en comparación con la estructura gruesa, dan como resultado unas características de absorción de la luz superiores y características de emisión a través de un confinamiento de excitación como un efecto cuántico y efectos electrostáticos. De este modo, el espectro de absorción y el espectro de fluorescencia se controlan por los tamaños de las partículas. Especialmente, la exposición de partículas nanométricas de semiconductor a una luz de excitación tal como los rayos ultravioleta da como resultado una fluorescencia en una longitud de onda específica dependiendo de los tamaños de las partículas. Por consiguiente, los reactivos de semiconductor de nanopartículas que difieren el tamaño de las partículas posibilitan una emisión multicolor a partir de una única fuente de luz.

Las partículas nanométricas de semiconductor que tienen un diámetro de núcleo y un grosor de cubierta que caen dentro del intervalo anterior, mejoran al máximo la eficacia de la emisión y pueden controlar óptimamente o libremente el diseño del espectro de emisión, mientras que mantienen la estabilidad de la emisión, y son una gran promesa como micro partículas luminosas, por ejemplo, las partículas nanométricas de fósforo luminiscente multicolor. Estas son aplicables a reactivos fluorescentes o sustancias etiquetadas, preferentemente en el estado de una suspensión dispersada de forma estable o que se fijan sobre un sustrato.

El documento JP-A Nº 2004-296781 desvela que el tamaño del nanosilicio que puede contribuir directamente al color de la emisión como dispositivo de emisión de luz, se puede controlar sometiendo este a un tratamiento de ácido fluorhídrico o un tratamiento de oxidación, por lo tanto la emisión visible de los colores rojo, verde o azul es variable. Por consiguiente, la deposición de partículas nanométricas de semiconductor del tamaño anterior sobre un sustrato adecuado puede obtener, por ejemplo un fósforo que exhibe un alto rendimiento cuántico. Tal material de emisión de luz, que se puede excitar a un voltaje relativamente bajo y que da como resultado una emisión de alta intensidad, se prefiere como material práctico de luminancia de alta intensidad. La emisión estable y de larga vida conduce a una visibilidad mejorada y hace el material de emisión de luz anterior adecuado específicamente como material fluorescente para pantallas de paneles planos y como un componente de estado sólido para pantallas o iluminación. Cuando se aplican las partículas nanométricas de semiconductor de la invención a un material de emisión de luz, las partículas cubiertas que exhiben un 30 % o menos del coeficiente de variación de los tamaños de partículas y una distribución de los tamaños de partículas relativamente uniforme, aumenta la densidad de empaquetamiento de las partículas de emisión de luz en un material de emisión de luz, conduciendo a un material de emisión de luz que comprende elementos de emisión de luz de alta densidad.

Distribución de los tamaños de partículas y características ópticas.

Las partículas nanométricas de semiconductor de la invención son una gran promesa como partículas de emisión de luz de rendimiento superior y el tamaño de partículas de las mismas es del orden de nanómetros, de modo que un agregado de tales ultra-micro-partículas presenta características diferentes de las partículas gruesas. Con respecto a las características ópticas de las nanopartículas en relación con la distribución de los tamaños de partículas, el tamaño de las nanopartículas afecta enormemente a la eficacia de la emisión, como un efecto cuántico y una amplia distribución de los tamaños de partículas, en otras palabras, un gran valor del coeficiente de variación de los tamaños de partículas no produce un rendimiento cuántico aumentado. Como resultado, cualquier sustancia de emisión de luz como una molécula etiquetada o un material de emisión de luz fijado sobre un sustrato ya no exhibe altas prestaciones.

El coeficiente de variación en la distribución de los tamaños de partículas se limita preferentemente al 30 % o menos con respecto al tamaño de las partículas del núcleo y las nanopartículas cubiertas de las nanopartículas de semiconductor de la invención. Tal limitación permite que la dispersión en una distribución de los tamaños de partículas caiga dentro de un intervalo tan estrecho como sea posible, conduciendo a una mejora en el rendimiento cuántico. En la preparación de las partículas de núcleo, permitir que el coeficiente de variación de los tamaños de partículas caiga dentro del 30 % o menos (preferentemente el 20 % o menos) da como resultado partículas de núcleo de aproximadamente tamaños uniformes. Además, la cobertura uniforme de la superficie de las partículas del núcleo de aproximadamente tamaños uniformes se espera que de como resultado partículas cubiertas de

aproximadamente un tamaño uniforme. Por consiguiente, el coeficiente de variación en la distribución de los tamaños de partículas de las nanopartículas cubiertas se hace del 30 % o menos y preferentemente del 20 % o menos.

Un efecto crítico de limitación del coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas al 30 % o menos se debe al hecho de que cuando el coeficiente de variación excede del 30 %, el semi ancho del pico de emisión aumenta enormemente y el solapamiento con la emisión de partículas de los otros tamaños de partículas se hace mayor, conduciendo a una detectabilidad deteriorada. Permitir que el coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas caiga dentro del 30 % puede conseguir características óptimas mejoradas de las nanopartículas de emisión de luz. La emisión en las longitudes de onda cerca de los 500 nm contribuye enormemente a la luminancia y un alto coeficiente de variación aumenta la probabilidad de emisión de las nanopartículas que se desvían de la región visible, dando como resultado una disminución de la luminancia.

Procedimiento de fabricación

Los procedimientos para la preparación de partículas nanométricas de semiconductor de una estructura de núcleo / cubierta no están limitados específicamente, y son conocidos, por ejemplo, un procedimiento de fase gaseosa y un procedimiento de fase líquida (por ejemplo, un procedimiento de micela invertida, un procedimiento de jabón caliente, y un procedimiento que emplea co-precipitación). Sin embargo, debido a que las partículas nanométricas de semiconductor son ultra-micro-partículas, no es fácil conseguir la fabricación, de forma eficaz y a gran escala, de un grupo de nanopartículas uniforme de pequeña dispersión en la distribución de los tamaños de partículas. En muchos casos, la fabricación de nanopartículas necesita la formación simultánea de un gran número de núcleos para reducir los tamaños de las partículas, de modo que una concentración precursora en un sistema de reacción debe aumentarse rápidamente en el tiempo de nucleación (como se describe en el documento JP-A N° 2003-225900). La no homogeneidad de una concentración precursora o la temperatura en un sistema de reacción inevitablemente ocurren en esta etapa. La no homogeneidad que ocurre bajo tales condiciones afecta enormemente a la distribución de los tamaños de partículas de las nanopartículas, especialmente en el aumento de la producción.

En un aspecto del procedimiento de la fabricación de las partículas nanométricas de semiconductor de la invención, las condiciones de la reacción para la formación de núcleos y las condiciones de reacción para la formación de la cubierta se controlan de modo que el coeficiente de distribución de los tamaños de partículas de núcleos y el tamaño promedio de partículas de las partículas recubiertas caiga dentro del 30 % o menos y del 30 % o menos respectivamente. En el procedimiento de preparación de las partículas nanométricas de semiconductor de la invención, el tamaño de las partículas de la porción del núcleo y el coeficiente de variación en la distribución de los tamaños de partículas de las nanopartículas cubiertas se controla óptimamente para las condiciones respectivas de formación de núcleos y la formación de la cubierta. Tales condiciones controladas y los contenidos específicos de los mismos son variables, dependiendo de un procedimiento de formación de núcleos y un procedimiento de cobertura de los núcleos con una capa. A saber, las condiciones, por ejemplo de una concentración de un compuesto que constituye una porción de núcleos, el tiempo de contacto o el procedimiento de contacto del compuesto, el tiempo de reacción, la temperatura, la presión, el diámetro de la boquilla y otras condiciones del tratamiento se controlan de modo que el tamaño de las partículas del núcleo promedio y el coeficiente de variación de las partículas cubiertas caen dentro del intervalo deseado. Opcionalmente se pueden conducir un tratamiento para impedir la coagulación de las nanopartículas formadas de este modo, por ejemplo por la adición de un agente preventivo de la coagulación, como se describe en el documento JP-A N° 2005-68326. La selección y el diseño de las condiciones específicas sobre una base individual de las nanopartículas son realizables para una persona experta en la materia.

La clave que estrecha la distribución de los tamaños de partículas de las nanopartículas o para reducir el coeficiente de variación de la distribución es asegurar la uniformidad de las condiciones dentro del sistema de reacción. Los inventores de esta solicitud observaron lo anterior y trabajaron en el diseño de las realizaciones preferidas del sistema de reacción para controlar la distribución de los tamaños de partículas de las partículas de núcleos y el tamaño de partícula de las partículas cubiertas y la distribución de los mismos (esto es, el coeficiente de variación) en la fabricación de las partículas nanométricas de semiconductor. Como resultado, se adoptó un sistema en el cual dos soluciones reactivas, como soluciones precursoras para formar las nanopartículas se mezclan homogéneamente dentro de un corto periodo en la confluencia de un paso de flujo en un reactor en forma de Y, y se experimenta continuamente tal mezcla. En este sistema de reacción, el paso de un fino flujo se prefiere para cumplir una rápida mezcla de las dos soluciones reactivas y la mezcla continua posibilita el aumento de la cantidad de producción. Las soluciones precursoras para la formación de nanopartículas se suministran continuamente en la confluencia usando una bomba. Los principales factores que afectan a tal mezcla incluyen el rendimiento de la bomba para el suministro de la solución de reactivos individuales en la confluencia. La realización continua del suministro homogéneo de las soluciones reactivas es ideal pero una bomba real tiende a causar un flujo más o menos pulsante, incluso cuando se basa sobre principios cualesquiera. La existencia de tal flujo pulsante afecta no poco a la mezcla de las dos soluciones. De las bombas usadas convencionalmente, se prefieren las que exhiben un flujo pulsante tan pequeño como sea posible y no se limita específicamente. Ejemplos de tal bomba preferida incluyen una bomba de jeringa, una bomba no pulsante tal como una piezo bomba de variación del desplazamiento de fase triplete y una bomba de émbolo. Se prefiere una bomba para un suministro líquido, que exhiba menos del 10 % (preferentemente menos del 5 %) del coeficiente de variación en la presión en la confluencia de un reactor con

forma de Y.

Las partículas nanométricas de semiconductor de una estructura de núcleo / cubierta, que exhiben un tamaño de partícula promedio de 100 nm o menos, un coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de las partículas de núcleo del 30 % o menos y preferentemente un coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas del 30 % o menos, se preparan de este modo controlando las condiciones de la reacción en la formación de los núcleos y la cubierta. El control preciso del tamaño y la distribución de partículas de una estructura de núcleo / cubierta se posibilita de este modo por lo que se puede obtener un material de composición novedosa que exhibe características ópticas superiores.

Un procedimiento de fabricación de las partículas nanométricas de semiconductor comprendidas de un núcleo (Si) y una cubierta (SiO_2), que son uniformes y con poca dispersión en los tamaños de partículas, se describe a continuación como un ejemplo específico de un procedimiento de fabricación que emplea el reactor anteriormente descrito con forma de Y. Este procedimiento también es aplicable a partículas nanométricas de semiconductor de una estructura de núcleo / cubierta y las que tienen otras composiciones, por ejemplo, las descritas anteriormente.

El procedimiento comprende las etapas de (i) mezclar una solución de tetracloruro de silicio y un agente reductor para realizar la reacción para formar nanopartículas de silicio y (ii) calentar las partículas nanométricas de silicio formadas para realizar la oxidación.

En la etapa (i), la mezcla homogénea se conduce continuamente de modo que se forman partículas de núcleo de silicio que exhiben un coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas del 30 % o menos. En la etapa (ii), el tiempo de calentamiento se controla de modo que se formen partículas cubiertas (es decir, partículas cubiertas por una capa) que exhiben un coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas del 30 % o menos, por lo que las partículas nanométricas de semiconductor se comprenden de una porción de núcleo de silicio (Si) y una porción de cubierta de una capa principalmente comprendida de óxido de silicio (SiO_2).

Los agentes de reducción utilizables en el procedimiento anterior incluyen, por ejemplo, sulfato de hidracina, hidruro de litio aluminio e hidruro de sodio boro. La oxidación se realiza, por ejemplo por oxidación por calor en aire, oxidación con gas oxígeno u oxidación por vapor.

En el procedimiento anterior, el silicio se puede cristalizar como partículas diminutas.

El sistema de reacción que se muestra a continuación también es preferido. En el reactor con forma de Y, se suministran dos soluciones reactivas (una solución de tetracloruro de silicio y una solución de agente reductor) como soluciones precursoras usadas para la formación de nanopartículas por medio de una bomba y se mezclan en la confluencia dentro de un periodo corto. Esta mezcla es continua de modo que la reacción de formación de partículas se causa dentro de una distancia de difusión corta de materiales reactivos en la etapa (i). El control del modo de reacción o el tiempo de reacción posibilita permitir que las partículas de núcleo como un producto de reacción caigan dentro de un intervalo deseado de distribución de los tamaños de partículas, esto es, un coeficiente de variación de los tamaños de partículas de núcleo que es del 30 % o menor. Específicamente, el coeficiente de variación de la presión de la bomba de suministro es preferentemente menor del 10 % y más preferentemente menor del 5 % en el trayecto del flujo descrito anteriormente.

En la etapa (ii), la porción de núcleos se compone de silicio que se oxida fácilmente y que puede formar fácilmente una capa compuesta principalmente de óxido de silicio (SiO_2) cuando se somete a un tratamiento de oxidación, mientras que también se puede controlar el grosor de la capa. De este modo, el grosor de la capa que cubre la porción de núcleos, esto es, el grosor de una capa de óxido de silicio se controla ajustando bien el tiempo de calentamiento o la temperatura para la oxidación por calor, o ambos. Por lo tanto, el tamaño promedio de partículas de las partículas cubiertas de este modo cae dentro de 100 nm o menos y el coeficiente de variación cae dentro del 30 % o menos. La estructura de un núcleo (Si) y una cubierta (SiO_2) hace difícil causar defectos que conduzcan a la disminución de las características ópticas tal como un efecto cuántico entre el núcleo y la cubierta.

El intervalo o distribución de los tamaños de partículas se puede observar usando un microscopio de transmisión de electrones (TEM). De acuerdo con el procedimiento de fabricación descrito anteriormente, las partículas nanométricas de semiconductor que exhiben una distribución estrecha de los tamaños de partículas se pueden fabricar eficazmente.

En el caso de partículas nanométricas de semiconductor fijas sobre un sustrato, es aplicable de forma adecuada un procedimiento de dispersión de alta frecuencia, como se describe en el documento JP-A Nº 2004-296781.

Ejemplos

La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a ejemplos que no se construyeron de forma que se limite a la misma. Las condiciones numéricas tales como la concentración o cantidad de un material usado en los ejemplos, el tiempo de tratamiento o la temperatura de tratamiento y los procedimientos de tratamiento son solo ejemplos preferidos de la invención.

Ejemplo comparativo

Se disolvió tetracloruro de silicio en agua pura para formar una concentración de 0,1 mol/litro. La solución obtenida de este modo se designó como solución A. Se disolvió sulfato de hidracina en agua pura para formar una concentración de 0,1 mol/litro. La solución obtenida de esta forma se designó como solución B. Ambas soluciones A y B, que se mantuvieron a 60 °C se introdujeron cada una en un reactor con forma de Y de 1 mm de diámetro usando la bomba A y se mezclaron para permitir reaccionar entre si. La mezcla de la reacción se calentó adicionalmente a 60 °C durante 1 hora a presión atmosférica, por lo que se obtuvieron nanopartículas de semiconductor de silicio que exhibían un tamaño de partícula promedio de 4,5 nm. Las nanopartículas obtenidas de este modo se designaron como Muestra 1. El coeficiente de variación de la presión durante la reacción en el reactor anterior con forma de Y fue del 18 %.

Ejemplo 1

Se disolvió tetracloruro de silicio en agua pura para formar una concentración de 0,1 mol/litro. La solución obtenida de este modo se designó como solución A. Se disolvió sulfato de hidracina en agua pura para formar una concentración de 0,1 mol/litro. La solución obtenida de esta forma se designó como solución B. Ambas soluciones A y B, que se mantuvieron a 60 °C se introdujeron cada una en un reactor con forma de Y de 1 mm de diámetro usando la bomba A y se mezclaron para permitir reaccionar entre si. La mezcla de la reacción se calentó adicionalmente a 60 °C durante 1 hora a presión atmosférica, por lo que se obtuvieron nanopartículas de semiconductor de silicio que exhibían un tamaño de partícula promedio de 4,4 nm. Las nanopartículas obtenidas de este modo se designaron como Muestra 2. El coeficiente de variación de la presión durante la reacción en el reactor anterior con forma de Y fue del 4 %.

Ejemplo 2

Se disolvió tetracloruro de silicio en agua pura para formar una concentración de 0,1 mol/litro. La solución obtenida de este modo se designó como solución A. Se disolvió sulfato de hidracina en agua pura para formar una concentración de 0,1 mol/litro. La solución obtenida de esta forma se designó como solución B. Ambas soluciones A y B, que se mantuvieron a 60 °C se introdujeron cada una en un reactor con forma de Y de 1 mm de diámetro usando la bomba A y se mezclaron para permitir reaccionar entre si. La mezcla de reacción se calentó adicionalmente a 60 °C durante 1 hora a presión atmosférica, por lo que se obtuvieron nanopartículas de semiconductor de silicio que exhibían un tamaño de partícula promedio de 4,6 nm. Las nanopartículas obtenidas de este modo se designaron como Muestra 3. El coeficiente de variación de la presión durante la reacción en el reactor anterior con forma de Y fue del 1 %.

Las bombas usadas anteriormente eran una bomba de un único diafragma operada directamente (bomba A), una bomba de diagrama circular excéntrica de acoplamiento dual de leva de transmisión (bomba B) y una bomba de diafragma de velocidad específica uniforme de acoplamiento dual de leva de transmisión (bomba C), respectivamente.

El coeficiente de variación de la presión se determinó midiendo la variación de la presión del suministro de líquido de una bomba usando un conjunto indicador de presión en el paso inmediatamente antes de que las dos soluciones se mezclasen en el reactor con forma de Y.

Cada una de las muestras anteriores se observó por un microscopio de transmisión de electrones para obtener electro-micro-grafos de 300 partículas, a partir de las cuales se determinó el tamaño de las partículas del núcleo (también denotado simplemente como tamaño del núcleo) y el tamaño de la partícula cubierta (también denotada simplemente como tamaño de partícula). Se determinó la luminancia (con una excitación de 365 nm) de cada muestra y se representó por un valor relativo, en base a la luminancia de la muestra 1 que es de 100. Las mediciones de la luminancia se condujeron de tal modo que se prepararon 10 µg de partículas de cada muestra y se expusieron a un rayo ultravioleta de 365 nm usando un equipo FL6BL-B producido por NEC, y se midió la emisión usando un equipo CS-200, producido por Konica Minolta Sensing Co, Ltd.

Los resultados obtenidos se mostraron en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra Nº	CDV* de Presión (%)	Partícula de núcleo		Partícula recubierta		Luminancia	Mitad del ancho del pico de emisión (nm)	Observación
		Tamaño de partícula promedio (nm)	CDV* de tamaños de partículas (%)	Tamaño de partícula promedio (nm)	CDV* de tamaños de partículas (%)			
1	18	3,2	35	4,5	38	100	56	Ejemplo comparativo

Muestra Nº	CDV* de Presión (%)	Partícula de núcleo		Partícula recubierta		Luminancia	Mitad del ancho del pico de emisión (nm)	Observación
		Tamaño de partícula promedio (nm)	CDV* de tamaños de partículas (%)	Tamaño de partícula promedio (nm)	CDV* de tamaños de partículas (%)			
2	4	3,3	25	4,4	32	125	25	Ejemplo 1
3	1	3,3	18	4,6	26	136	13	Ejemplo 2
CDV*: Coeficiente de variación								

Como es evidente de la Tabla 1, se prueba que cuando el coeficiente de variación de la presión justo antes del punto de cruce de los pasos para los dos líquidos fue menor del 5 %, las muestras 2 y 3 dieron como resultado nanopartículas de semiconductor de silicio que exhibían un coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas de no más del 30 %. En las muestras 2 y 3, el coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de partículas cubiertas fue también de no más del 30 % o cerca del 30 %. Las muestras 2 y 3, como partículas emisoras, dieron como resultado una luminancia mejorada y exhibieron características de emisión mejorada con una mitad del ancho de pico de emisión reducida, en comparación con la muestra 1.

REIVINDICACIONES

1. Partículas nanométricas de semiconductor, en donde cada una de las partículas de semiconductor tienen una estructura de núcleo / cubierta que comprende un núcleo y una cubierta y las partículas exhiben un tamaño promedio de partículas de no más de 100 nm y un tamaño de núcleo promedio desde 2 a 20 nm.
5 **caracterizadas porque**
el coeficiente de variación de la distribución de los tamaños de núcleos es de no más del 30 %.
2. Las partículas de semiconductor de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas exhiben un coeficiente de variación en la distribución de los tamaños de partículas de no más del 30 %.
3. Las partículas de semiconductor de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el núcleo se compone de una
10 composición que incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en B, C, N, Al, Si, P, S, Zn, Ga, Ge, As, Cd, In, Sb y Te.
4. Las partículas de semiconductor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cubierta se compone de una composición que exhibe un mayor hueco de banda que el del núcleo.
5. Las partículas de semiconductor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el núcleo
15 se compone de silicio y la cubierta se compone de óxido de silicio.
6. Las partículas de semiconductor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el núcleo se compone de una única sustancia cristalina.
7. Las partículas de semiconductor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las
20 partículas exhiben un grosor promedio de la cubierta que no es menor de 0,2 nm y no mayor de 1/2 del tamaño promedio de los núcleos de partículas.
8. Las partículas de semiconductor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el núcleo se compone de silicio o de germanio.
9. Las partículas de semiconductor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la cubierta se compone de óxido de silicio.