

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/114679 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *H01L 29/06* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/88 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000445
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 29 日(29.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 島本 周(SHIMAMOTO, Shu). 中村 敏和(NAKAMURA, Toshikazu).
- (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所(PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町 1 2 3 番地の 1 貿易ビル 3 階 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: QUANTUM DOT CONJUGATE, WAVELENGTH CONVERSION ELEMENT COMPRISING CONJUGATE, PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 量子ドット複合体、当該複合体を有する波長変換素子、光電変換装置および太陽電池

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a quantum dot conjugate which is capable of maintaining luminous efficiency per unit quantum dot even when quantum dot concentration is high such that high emission intensity can be obtained. The present invention provides a quantum dot conjugate in which quantum dots are dispersed in a matrix which is composed of cellulose acetate having a composition distribution index (CDI) of 3.0 or less, and in which concentration of the quantum dots is 0.05 weight% or higher.

(57) 要約: 量子ドット濃度が高い場合であっても単位量子ドットあたりの発光効率を維持でき、高い発光強度を得ることができる量子ドット複合体を提供することを目的とする。マトリクス中に、量子ドットが分散され、前記マトリクスは、組成分布指数 (CDI) が 3.0 以下の酢酸セルロースで構成され、前記量子ドットの濃度は 0.05 重量%以上であることを特徴とする量子ドット複合体を提供するものである。

WO 2015/114679 A1

明 細 書

発明の名称：

量子ドット複合体、当該複合体を有する波長変換素子、光電変換装置および太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、マトリクス中に量子ドットが分散された量子ドット複合体に関し、特に、太陽電池（光電変換装置）、LED等の発光デバイス、赤外領域等の受光センサー、波長変換素子、および光電変換装置等に利用可能な量子ドット複合体に関する。

背景技術

[0002] P型半導体、I型半導体およびN型半導体を接合して構成されるPIN接合型太陽電池は、構成している半導体の伝導帯と価電子帯との間のバンドギャップ（ E_g ）以上のエネルギーをもつ太陽光を吸収し、価電子帯から伝導帯へ電子が励起されて、価電子帯に正孔が生成し、太陽電池に起電力が発生するものである。

[0003] PN接合型太陽電池およびPIN接合型太陽電池は、バンドギャップが単一であり、単接合型太陽電池と呼ばれる。PN接合型太陽電池およびPIN接合型太陽電池においては、バンドギャップより小さいエネルギーの光は吸収されることなく透過してしまう。一方、バンドギャップより大きなエネルギーは吸収されるが、吸収されたエネルギーのうち、バンドギャップより大きなエネルギー分はフォノンとして熱エネルギーとして消費される。このため、単一バンドギャップの単接合型太陽電池は、エネルギー変換効率が悪いという問題点がある。

[0004] 上記のようなエネルギー変換効率の問題点を改善するために、非特許文献1には、 $0.7 \sim 1.4 \text{ eV}$ 、 $1.4 \sim 2.1 \text{ eV}$ のバンドギャップを有する量子ドットを利用し、規則配列をさせることにより量子ドット間の波動関数を重なり合わせ、中間バンドを形成することにより、広帯域の太陽エネルギー

ギーを吸収できる量子ドット太陽電池が提案されている。

- [0005] さらに、非特許文献2には、ポリマーマトリックス中に半導体ナノ粒子の取り込まれた新規な光デバイスが提案されている。このフィルムは半導体ナノ粒子のサイズ量子光学効果が発揮される。この文献の量子ドット（QD）／ポリマー複合フィルムは、CdSe／ZnSの半導体をセルローストリアセテート（CTA）溶液に懸濁したナノ粒子の懸濁液を溶媒キャストリングすることによって調製されている。そして、一般的なCTAキャストリング溶液にQDの直接添加を可能にしたことが記載されている。

先行技術文献

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：PHYSICAL REVIEW LETTERS, 78, 5014(1997)
非特許文献2：Chem. Mater. 2007, 19, 4270-4276

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 非特許文献2のように量子ドットをデバイスに使うときには、ポリマーのマトリックス中に分散するなどして、自立材料とする必要が生じることが多い。しかし、このような量子ドット（QD）／ポリマー複合体の調製においては、量子ドットの濃度が高くなると、量子ドットの凝集が起こり、単位量子ドットあたりの発光効率（量子収率）が著しく低下することが一般的である。このため、非特許文献2の量子ドット濃度は0.02wt%と低い。
- [0008] 従来の技術では、量子ドット濃度を高めると、量子ドットの凝集により単位量子ドットあたりの発光効率が低下するため、発光効率を維持しようとするれば、量子ドット濃度を高くすることはできないという課題があった。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、マトリックスを所定の組成分布指数（CDI）の酢酸セルロースで構成することにより、発光効率を維持しながら、量子ドット濃度を高くできることを見出し、本発明を

完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、マトリクス中に、量子ドットが分散され、前記マトリクスは、組成分布指数（CDI）が3.0以下の酢酸セルロースで構成され、前記量子ドットの濃度は0.05重量%以上であることを特徴とする量子ドット複合体を提供するものである。

[0011] 本発明は、前記量子ドットの濃度が10重量%以上であることが好ましい。

[0012] 本発明は、前記酢酸セルロースが、下記式で表される組成分布指数（CDI）が2.0以下の酢酸セルロースであることが好ましい。

[0013] 本発明は、前記量子ドットがCdSe/ZnS量子ドットであることが好ましい。

[0014] また、本発明は、前記量子ドット複合体を有する波長変換素子、光電変換装置、および太陽電池を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明の量子ドット複合体によれば、量子ドット濃度が高い場合であっても単位量子ドットあたりの発光効率（以下、量子収率と称する場合がある。）を維持できるため、高い発光強度を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の好ましい実施の形態の一例を具体的に説明する。

[0017] [マトリクス]

本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスは、量子ドットと相互作用エネルギーの低いポリマー材料であることが好ましい。具体的には、電子受容性が高く、量子ドットとの相互作用エネルギーが低い酢酸セルロースが挙げられる。

[0018] また、本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースは組成のゆらぎが小さいことが好ましい。ここで、組成のゆらぎは、組成分布指数（CDI）として表される。組成分布指数（CDI）を導くのに必要なアセチル総置換度、重量平均重合度（DPw）から順に説明する。

[0019] (アセチル総置換度)

アセチル総置換度は、酢酸セルロースを水に溶解し、酢酸セルロースの置換度を求める公知の滴定法により測定できる。また、該アセチル総置換度は、後述する組成分布半値幅の実測値を求める場合と同様の方法で、酢酸セルロース（試料）を完全誘導体化セルロースアセテートプロピオネート（CAP）とした後、重クロロホルムに溶解し、NMRにより測定することもできる。

[0020] さらに、アセチル総置換度は、ASTM : D-817-91（セルロースアセテートなどの試験方法）における酢化度の測定法に準じて求めた酢化度を下記式で換算することにより求められる。これは、最も一般的なセルロースアセテートの置換度の求め方である。

$$[0021] \quad DS = 162.14 \times AV \times 0.01 / (60.052 - 42.037 \times AV \times 0.01)$$

DS : アセチル総置換度

AV : 酢化度 (%)

まず、乾燥した酢酸セルロース（試料）500mgを精秤し、超純水とアセトンとの混合溶媒（容量比4 : 1）50mlに溶解した後、0.2N-水酸化ナトリウム水溶液50mlを添加し、25℃で2時間ケン化する。次に、0.2N-塩酸50mlを添加し、フェノールフタレインを指示薬として、0.2N-水酸化ナトリウム水溶液（0.2N-水酸化ナトリウム規定液）で、脱離した酢酸量を滴定する。また、同様の方法によりブランク試験（試料を用いない試験）を行う。そして、下記式にしたがってAV（酢化度）（%）を算出する。

$$[0022] \quad AV (\%) = (A - B) \times F \times 1.201 / \text{試料重量 (g)}$$

A : 0.2N-水酸化ナトリウム規定液の滴定量 (ml)

B : ブランクテストにおける0.2N-水酸化ナトリウム規定液の滴定量 (ml)

F : 0.2N-水酸化ナトリウム規定液のファクター

[0023] 本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースのアセチル総置換度は、複合体調製における溶媒に対する溶解性に応じて適宜選択することができ、例えばアセトンを用いる場合には、2.1～2.5であることが好ましく、2.4～2.5であることがより好ましい。また、例えばN-メチルピロリドンを用いる場合には、0.5～2.9であることが好ましく、0.6～2.9であることがより好ましい。

[0024] 本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースのアセチル総置換度は、酢酸セルロースを、酢酸、アセチル基に対して過剰量の水またはアルコールおよび触媒の存在下で加水分解（部分脱アセチル化反応；熟成）することにより低下させることができる。

[0025] （重量平均重合度（ DP_w ））

本発明において、重量平均重合度（ DP_w ）は、酢酸セルロース（試料）の残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートを用いてGPC-光散乱法により求めた値である。

[0026] 重量平均重合度（ DP_w ）は、後述する組成分布半値幅の実測値を求める場合と同様の方法で、酢酸セルロース（試料）を完全誘導体化セルロースアセテートプロピオネート（CAP）とした後、サイズ排除クロマトグラフィー分析を行うことにより求められる（GPC-光散乱法）。

[0027] なお、光散乱の検出は、一般に水系溶媒では困難である。これは水系溶媒は一般的に異物が多く、一旦精製しても二次汚染されやすいことによる。また、水系溶媒では、微量に存在するイオン性解離基の影響のため分子鎖の広がり安定しない場合があり、それを抑えるために水溶性無機塩（例えば塩化ナトリウム）を添加したりすると、溶解状態が不安定になり、水溶液中で会合体を形成したりすることがある。この問題を回避するための有効な方法の一つは、水溶性酢酸セルロースを誘導体化し、異物が少なく、二次汚染されにくい有機溶媒に溶解するようにし、有機溶媒でGPC-光散乱測定を行うことである。

[0028] （組成分布指数（ CDI ））

組成分布指数 (Compositional Distribution Index, CDI) とは、組成分布半値幅の理論値に対する実測値の比率 $\left[\left(\text{組成分布半値幅の実測値} \right) / \left(\text{組成分布半値幅の理論値} \right) \right]$ で定義される。組成分布半値幅は単に「置換度分布半値幅」ともいう。

[0029] 組成分布指数 (CDI) の下限値は0であるが、これは例えば100%の選択性でグルコース残基の6位のみをアセチル化し、他の位置はアセチル化しない等の特別な合成技術をもって実現されるものであり、そのような合成技術は知られていない。グルコース残基の水酸基の全てが同じ確率でアセチル化および脱アセチル化される状況において、CDIは1.0となる。

[0030] 本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースの組成分布指数 (CDI) は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析により求めることができる。

[0031] HPLC分析においては、前処理として酢酸セルロースの分子内残存水酸基の誘導体化を行い、しかる後にHPLC分析を行って求める。この前処理の目的は、低置換度酢酸セルロースを有機溶剤に溶解しやすい誘導体に変換してHPLC分析可能とすることである。すなわち、分子内の残存水酸基を完全にプロピオニル化し、その完全誘導体化セルロースアセテートプロピオネート (CAP) をHPLC分析して組成分布半値幅 (実測値) を求める。ここで、誘導体化は完全に行われ、分子内に残存水酸基はなく、アセチル基とプロピオニル基のみ存在していなければならない。すなわち、アセチル総置換度 (DS_{ac}) とプロピオニル総置換度 (DS_{pr}) の和は3である。これは、CAPのHPLC溶出曲線の横軸 (溶出時間) をアセチル置換度 (0~3) に変換するための較正曲線を作成するために関係式: $DS_{ac} + DS_{pr} = 3$ を使用するためである。

[0032] 酢酸セルロースの完全誘導体化は、ピリジン/N, N-ジメチルアセトアミド混合溶媒中でN, N-ジメチルアミノピリジンを触媒とし、無水プロピオン酸を作用させることにより行うことができる。より具体的には、溶媒として混合溶媒 [ピリジン/N, N-ジメチルアセトアミド = 1/1 (v/v)]

〕を酢酸セルロース（試料）に対して20重量部、プロピオニル化剤として無水プロピオン酸を該酢酸セルロースの水酸基に対して6.0～7.5当量、触媒としてN,N-ジメチルアミノピリジンを該酢酸セルロースの水酸基に対して6.5～8.0mol%使用し、温度100℃、反応時間1.5～3.0時間の条件でプロピオニル化を行う。そして、反応後、沈殿溶媒としてメタノールを用い、沈殿させることにより、完全誘導体化セルロースアセテートプロピオネートを得る。より詳細には、例えば、室温で、反応混合物1重量部をメタノール10重量部に投入して沈澱させ、得られた沈殿物をメタノールで5回洗浄し、60℃で真空乾燥を3時間行うことにより、完全誘導体化セルロースアセテートプロピオネート（CAP）を得ることができる。

[0033] 上記HPLC分析では、異なるアセチル総置換度を有する複数のセルロースアセテートプロピオネートを標準試料として用いて所定の測定装置および測定条件でHPLC分析を行い、これらの標準試料の分析値を用いて作成した較正曲線〔セルロースアセテートプロピオネートの溶出時間とアセチル置換度（0～3）との関係を示す曲線、通常、三次曲線〕から、本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースの組成分布指数（CDI）を求めることができる。

[0034] より具体的には、組成分布指数（CDI）は、所定の処理条件で測定したHPLC（逆相HPLC）におけるセルロースアセテートプロピオネートの溶出曲線の横軸（溶出時間）をアセチル置換度（0～3）に換算することにより得ることができる。

[0035] 溶出時間をアセチル置換度に換算する方法としては、例えば、特開2003-201301号公報（段落番号[0037]～[0040]）に記載の方法などを利用できる。例えば、溶出曲線を組成分布曲線に変換する際には、複数（例えば、4種以上）のアセチル総置換度の異なる試料を用いて、同じ測定条件で溶出時間を測定し、溶出時間（T）からアセチル置換度（DS）を求める換算式（変換式）を得てもよい。すなわち、溶出時間（T）とア

セチル置換度（DS）との関係から、最小二乗法によりキャリブレーションカーブの関数〔通常は、下記の2次式〕を求める。

[0036]
$$DS = aT^2 + bT + c$$

（式中、DSはアセチル置換度であり、Tは溶出時間であり、a、bおよびcは変換式の係数である）

[0037] そして、校正曲線から求めた置換度分布曲線〔セルロースアセテートプロピオネートの存在量を縦軸とし、アセチル置換度を横軸とするセルロースアセテートプロピオネートの置換度分布曲線〕（「分子間置換度分布曲線」ともいう）において、平均置換度に対応する最大ピーク（E）に関し、以下のようにして置換度分布半値幅を求める。ピーク（E）の低置換度側の基部（A）と、高置換度側の基部（B）に接するベースライン（A-B）を引き、このベースラインに対して、最大ピーク（E）から横軸に垂線をおろす。垂線とベースライン（A-B）との交点（C）を決定し、最大ピーク（E）と交点（C）との中間点（D）を求める。中間点（D）を通過して、ベースライン（A-B）と平行な直線を引き、分子間置換度分布曲線との二つの交点（A'、B'）を求める。二つの交点（A'、B'）から横軸まで垂線をおろして、横軸上の二つの交点間の幅を、最大ピークの半値幅（すなわち、置換度分布半値幅）とする。置換度分布半値幅は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）分析により求めることができる。なお、HPLCにおけるセルロースエステルの溶出曲線の横軸（溶出時間）を置換度（0～3）に換算する方法については、特開2003-201301号公報（段落0037～0040）に説明されている。

[0038] このような組成分布曲線の半値幅は、試料中セルロースアセテートプロピオネートの分子鎖について、その構成する高分子鎖一本一本のグルコース環の水酸基がどの程度アセチル化されているかにより、保持時間（リテンションタイムとも称される）が異なることを反映している。したがって、理想的には、保持時間の幅が、（置換度単位の）組成分布の幅を示すことになる。しかしながら、高速液体クロマトグラフには分配に寄与しない管部（カラム

を保護するためのガイドカラムなど）が存在する。それゆえ、測定装置の構成により、組成分布の幅に起因しない保持時間の幅が誤差として内包されることが多い。この誤差は、上記の通り、カラムの長さ、内径、カラムから検出器までの長さや取り回しなどに影響され、装置構成により異なる。

[0039] このため、上記酢酸セルロースの組成分布曲線の半値幅（組成分布半値幅の実測値）は、通常、下記式（１）で表される補正式に基づいて、補正して求めることができる。このような補正式を用いると、測定装置（および測定条件）が異なっても、同じ（ほぼ同じ）値として、より正確な組成分布半値幅の実測値を求めることができる。

$$[0040] \quad Z = (X^2 - Y^2)^{1/2} \quad (1)$$

式（１）中、

Xは所定の測定装置および測定条件で求めた組成分布曲線の未補正半値幅、
Yは次式で定義される装置定数である。

$$[0041] \quad Y = (a - b) \cdot x / 3 + b \quad (0 \leq x \leq 3)$$

a： 前記Xと同じ測定装置および測定条件で求めた総置換度3の酢酸セルロースの見掛けの組成分布半値幅（実際は総置換度3なので、置換度分布は存在しない）

b： 前記Xと同じ測定装置および測定条件で求めた総置換度3のセルロースプロピオネートの見掛けの組成分布半値幅

x： 測定試料のアセチル総置換度（ $0 \leq x \leq 3$ ）

上記式において、「アセチル総置換度＝3」とは、酢酸セルロース（もしくはセルロースプロピオネート）のヒドロキシル基の全てがエステル化されたセルロースエステルを示し、実際には（又は理想的には）組成分布半値幅を有しない（すなわち、組成分布半値幅0の）酢酸セルロースである。

[0042] Z（組成分布半値幅の実測値）から、次式（２）により組成分布指数（CDI）が決定される。

$$[0043] \quad CDI = Z / Z_0 \quad (2)$$

ここで、Z₀は全ての部分置換酢酸セルロースの調製におけるアセチル化お

よび部分脱アセチル化が全ての分子の全ての水酸基（又はアセチル基）に対して等しい確率で生じた場合に生成する組成分布曲線の組成分布半値幅の理論値である。

[0044] Z_0 。（組成分布半値幅の理論値）は確率論的に理論値を算出でき、下記式（3）で求められる。

[0045] [数1]

$$\begin{aligned} & \text{組成分布半値幅の理論値} \\ & = 2.35482 \sqrt{m p q} / D P w \quad (3) \end{aligned}$$

[0046] m ：酢酸セルロース1分子中の水酸基とアセチル基の全数

p ：酢酸セルロース1分子中の水酸基がアセチル置換されている確率

$$q = 1 - p$$

$D P w$ ：重量平均重合度（酢酸セルロースの残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートを用いてGPC-光散乱法により求めた値）

[0047] さらに、 Z_0 。（組成分布半値幅の理論値）を置換度と重合度で表すと、以下のように表される。本発明では下記式（4）を組成分布半値幅の理論値を求める定義式とする。

[0048] [数2]

$$Z_0 = 2.35482 \sqrt{3 \cdot D P w \cdot p \cdot q} / D P w \quad (4)$$

[0049] $D P w$ ：重量平均重合度（酢酸セルロースの残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートを用いてGPC-光散乱法により求めた値）

p ：酢酸セルロースのアセチル総置換度／3

$$q = 1 - p$$

[0050] ここで、酢酸セルロースの重量平均重合度（ $D P w$ ）は、先述したように、プロピオニル化酢酸セルロースに導いた後にGPC-光散乱測定を行うこ

とで決定できる。

[0051] ところで、式(3)および式(4)においては、より厳密には重合度分布を考慮に入れるべきであり、この場合には式(3)および式(4)の「 DP_w 」は、重合度分布関数に置き換え、式全体を重合度0から無限大までで積分すべきである。しかしながら、 DP_w を使う限り、式(3)および式(4)は近似的に十分な精度の理論値を与える。 DP_n (数平均重合度)を使うと、重合度分布の影響が無視できなくなるので、 DP_w を使うべきである。

[0052] 本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースの組成分布曲線の Z (組成分布半値幅の実測値)としては、好ましくは0.12~0.34であり、より好ましくは0.13~0.25である。

[0053] 先に説明した組成分布の理論式は、すべてのアセチル化と脱アセチル化が独立かつ均等に進行することを仮定した確率論的計算値である。すなわち、二項分布に従った計算値である。このような理想的な状況は現実的にはあり得ない。酢酸セルロースの加水分解反応が理想的なランダム反応に近づくような、および/または、反応後の後処理について組成について分画が生じるような特別な工夫をしない限り、セルロースエステルの組成分布は確率論的に二項分布で定まるものよりも大幅に広がる。

[0054] 反応の特別な工夫の一つとしては、例えば、脱アセチル化とアセチル化が平衡する条件で系を維持することが考えられる。しかし、この場合には酸触媒によりセルロースの分解が進行するので好ましくない。他の反応の特別な工夫としては、脱アセチル化速度が低置換度物について遅くなる反応条件を採用することである。しかし、従来、そのような具体的な方法は知られていない。つまり、セルロースエステルの置換度分布(組成分布)を反応確率論通り二項分布にしたがうよう制御するような反応の特別な工夫は知られていない。さらに、酢化過程(セルロースのアセチル化工程)の不均一性や、熟成過程(酢酸セルロースの加水分解工程)で段階的に添加する水による部分的、一時的な沈殿の発生などの様々な事情は、置換度分布(組成分布)を二項分布よりも広くする方向に働き、これらを全て回避し、理想条件を実現する

ことは、現実的には不可能である。これは、理想気体があくまで理想の産物であり、実在する気体の挙動はそれとは多かれ少なかれ異なることと似ている。

[0055] 本発明によれば、後述するように、酢酸セルロースの組成分布は、酢酸セルロースの加水分解工程の後の後処理条件の工夫で制御することができる。文献 (CiBment, L., and Rivibre, C., Bull. SOC. chim., (5) 1, 1075 (1934)、Sookne, A. M., Rutherford, H. A., Mark, H., and Harris, M. J. Research Natl. Bur. Standards, 29, 123 (1942)、A. J. Rosenthal, B. B. White Ind. Eng. Chem., 1952, 44 (11), pp 2693-2696.) によれば、置換度 2.3 の酢酸セルロースの沈澱分別では、分子量に依存した分画と置換度 (化学組成) に伴う微々たる分画が起こるとされており、本発明のように置換度 (化学組成) で顕著な分画ができるとの報告はない。本発明のように、溶解分別や沈澱分別で置換度分布 (化学組成) を制御できることは検証されていなかった。

[0056] 本発明者らが見出した組成分布を狭くするもう 1 つの工夫は、酢酸セルロースの 90℃ 以上の (又は 90℃ を超える) 高温での加水分解反応 (熟成反応) である。従来、高温反応で得られた生成物の重合度について詳細な分析や考察がなされて来なかったにもかかわらず、90℃ 以上の高温反応ではセルロースの分解が優先するとされてきた。この考えは、粘度に関する考察のみに基づいた思い込み (ステレオタイプ) と言える。本発明者らは、酢酸セルロースを加水分解して低置換度酢酸セルロースを得るに際し、90℃ 以上の (又は 90℃ を超える) 高温下、好ましくは硫酸等の強酸の存在下、多量の酢酸中で反応させると、重合度の低下は見られない一方で、CDI の減少に伴い粘度が低下することを見出した。すなわち、高温反応に伴う粘度低下は、重合度の低下に起因するものではなく、置換度分布 (組成分布) が狭くなることによる構造粘性の減少に基づくものであることを解明した。上記の条件で酢酸セルロースの加水分解を行うと、正反応だけでなく逆反応も起こるため、生成物 (低置換度酢酸セルロース) の CDI が極めて小さい値とな

り、水に対する溶解性も著しく向上する。これに対し、逆反応が起こりにくい条件で酢酸セルロースの加水分解を行うと、置換度分布（組成分布）は様々な要因で広くなり、水に溶けにくいアセチル総置換度 0.4 未満の酢酸セルロース及びアセチル総置換度 1.1 を超える酢酸セルロースの含有量が増大し、全体として水に対する溶解性が低下する。

[0057] 本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースの組成分布指数（CDI）が小さいとは、酢酸セルロース中のアセチル基が、酢酸セルロース中に比較的均一に分散していることを示している。

[0058] マトリクス中の量子ドットの凝集を起こりにくくして、その分散性を高めることができるため、組成分布指数（CDI）は、3.0 以下であることが好ましく、2.0 以下であることがより好ましい。

[0059] 本発明に係る量子ドット複合体は、組成分布指数（CDI）が 3.0 以下の酢酸セルロースで構成されることにより、量子ドット濃度（以下、量子ドット分率と称する場合がある）が 0.05 重量%以上となっても、量子収率の低下を防ぐことができ、より高濃度であるほど組成分布指数（CDI）が 3.0 を超える酢酸セルロースで構成される量子ドット複合体との量子収率の差は顕著となる。

[0060] このため、本発明に係る量子ドット複合体の量子ドット分率は、1 重量%以上であることが好ましく、5 重量%以上であることがより好ましく、10 重量%以上であることがさらに好ましく、20 重量%以上であることが最も好ましい。

[0061] また、組成分布指数（CDI）が 3.0 を超える酢酸セルロース、またはその他の樹脂で構成される量子ドット複合体は、量子ドット分率が 10 重量%以上と、より高濃度となるほど、特に 20 重量%以上では、量子収率の低下が著しいが、本発明に係る量子ドット複合体は、組成分布指数（CDI）が 3.0 以下の酢酸セルロースで構成されることにより、高い量子収率を維持できる。

[0062] 次に、本発明に係る量子ドット複合体は、組成分布指数（CDI）が 2.

0以下の酢酸セルロースで構成されることにより、組成分布指数（CDI）が2.0を超える酢酸セルロース、またはその他の樹脂で構成される量子ドット複合体と比較して、量子ドット分率が高濃度となっても、非常に高い量子収率を維持できる。

[0063] 本発明によれば、量子ドット濃度が高い場合であっても、高い量子収率を維持できるため、高い相対発光強度の量子ドット複合体を得ることができる。

[0064] （酢酸セルロースの製造）

本発明に係る量子ドット複合体のマトリクスに用いられる酢酸セルロースは、例えば、（A）中乃至高置換度酢酸セルロースの加水分解工程（熟成工程）、（B）沈殿工程、及び、必要に応じて行う（C）洗浄、中和工程により製造できる。

[0065] [（A）加水分解工程（熟成工程）]

この工程では、中乃至高置換度酢酸セルロース（以下、「原料酢酸セルロース」と称する場合がある）を加水分解する。原料として用いる中乃至高置換度酢酸セルロースのアセチル総置換度は、例えば、1.5～3、好ましくは2～3である。原料酢酸セルロースとしては、市販のセルロースジアセテート（アセチル総置換度2.27～2.56）やセルローストリアセテート（アセチル総置換度2.56超～3）を用いることができる。

[0066] 加水分解反応は、有機溶媒中、触媒（熟成触媒）の存在下、原料酢酸セルロースと水を反応させることにより行うことができる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、アセトン、アルコール（メタノール等）、これらの混合溶媒などが挙げられる。これらの中でも、酢酸を少なくとも含む溶媒が好ましい。触媒としては、一般に脱アセチル化触媒として用いられる触媒を使用できる。触媒としては、特に硫酸が好ましい。

[0067] 有機溶媒（例えば、酢酸）の使用量は、原料酢酸セルロース1重量部に対して、例えば、0.5～50重量部、好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは3～10重量部である。

[0068] 触媒（例えば、硫酸）の使用量は、原料酢酸セルロース 1 重量部に対して、例えば、0.005～1 重量部、好ましくは 0.01～0.5 重量部、さらに好ましくは 0.02～0.3 重量部である。触媒の量が少なすぎると、加水分解の時間が長くなりすぎ、酢酸セルロースの分子量の低下を引き起こすことがある。一方、触媒の量が多すぎると、加水分解温度に対する解重合速度の変化の度合いが大きくなり、加水分解温度がある程度低くても解重合速度が大きくなり、分子量がある程度大きい酢酸セルロースが得られにくくなる。

[0069] 加水分解工程における水の量は、原料酢酸セルロース 1 重量部に対して、例えば、0.5～20 重量部、好ましくは 1～10 重量部、さらに好ましくは 2～7 重量部である。また、該水の量は、有機溶媒（例えば、酢酸）1 重量部に対して、例えば、0.1～5 重量部、好ましくは 0.3～2 重量部、さらに好ましくは 0.5～1.5 重量部である。水は、反応開始時において全ての量を系内に存在させてもよいが、酢酸セルロースの沈殿を防止するため、使用する水の一部を反応開始時に系内に存在させ、残りの水を 1～数回に分けて系内に添加してもよい。

[0070] 加水分解工程における反応温度は、例えば、40～130℃、好ましくは 50～120℃、さらに好ましくは 60～110℃である。特に、反応温度を 90℃以上（或いは 90℃を超える温度）とする場合には、正反応（加水分解反応）に対する逆反応（アセチル化反応）の速度が増加する方向に反応の平衡が傾く傾向があり、その結果、置換度分布（組成分布）が狭くなり、後処理条件を特に工夫しなくとも、組成分布指数（CDI）の極めて小さい低置換度酢酸セルロースを得ることができる。この場合、触媒として硫酸等の強酸を用いるのが好ましく、また、反応溶媒として酢酸を過剰に用いるのが好ましい。また、反応温度を 90℃以下とする場合であっても、後述するように、沈殿工程において、沈殿溶媒として 2 種以上の溶媒を含む混合溶媒を用いて沈殿させたり、沈殿分別及び／又は溶解分別を行うことにより、組成分布指数（CDI）が非常に小さい低置換度酢酸セルロースを得ることが

できる。

[0071] 〔（Ｂ）沈殿工程〕

この工程では、加水分解反応終了後、反応系の温度を室温まで冷却し、沈殿溶媒を加えて低置換度酢酸セルロースを沈殿させる。沈殿溶媒としては、水と混和する有機溶剤若しくは水に対する溶解度の大きい有機溶剤を使用できる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；酢酸エチル等のエステル；アセトニトリル等の含窒素化合物；テトラヒドロフラン等のエーテル；これらの混合溶媒などが挙げられる。

[0072] 沈殿溶媒として２種以上の溶媒を含む混合溶媒を用いると、後述する沈殿分別と同様の効果が得られ、組成分布が狭く、組成分布指数（ＣＤＩ）が小さい低置換度酢酸セルロースを得ることができる。好ましい混合溶媒として、例えば、アセトンとメタノールの混合溶媒、イソプロピルアルコールとメタノールの混合溶媒などが挙げられる。

[0073] また、沈殿して得られた低置換度酢酸セルロースに対して、さらに沈殿分別（分別沈殿）及び／又は溶解分別（分別溶解）を行うことにより、組成分布が狭く、組成分布指数（ＣＤＩ）が非常に小さい低置換度酢酸セルロースを得ることができる。

[0074] 沈殿分別は、例えば、沈殿して得られた低置換度酢酸セルロース（固形物）を水に溶解し、適当な濃度（例えば、２～１０重量％、好ましくは３～８重量％）の水溶液とし、この水溶液に貧溶媒を加え（又は、貧溶媒に前記水溶液を加え）、適宜な温度（例えば、３０℃以下、好ましくは２０℃以下）に保持して、低置換度酢酸セルロースを沈殿させ、沈殿物を回収することにより行うことができる。貧溶媒としては、例えば、メタノール等のアルコール、アセトン等のケトンなどが挙げられる。貧溶媒の使用量は、前記水溶液１重量部に対して、例えば１～１０重量部、好ましくは２～７重量部である。

[0075] 溶解分別は、例えば、前記沈殿して得られた低置換度酢酸セルロース（固

形物) 或いは前記沈殿分別で得られた低置換度酢酸セルロース (固形物) に、水と有機溶媒 (例えば、アセトン等のケトン、エタノール等のアルコールなど) の混合溶媒を加え、適宜な温度 (例えば、20～80℃、好ましくは25～60℃) で攪拌後、遠心分離により濃厚相と希薄相とに分離し、希薄相に沈殿溶剤 (例えば、アセトン等のケトン、メタノール等のアルコールなど) を加え、沈殿物 (固形物) を回収することにより行うことができる。前記水と有機溶媒の混合溶媒における有機溶媒の濃度は、例えば、5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

[0076] [(C) 洗浄、中和工程]

沈殿工程 (B) で得られた沈殿物 (固形物) は、メタノール等のアルコール、アセトン等のケトンなどの有機溶媒 (貧溶媒) で洗浄するのが好ましい。また、塩基性物質を含む有機溶媒 (例えば、メタノール等のアルコール、アセトン等のケトンなど) で洗浄、中和することも好ましい。

[0077] 前記塩基性物質としては、例えば、アルカリ金属化合物 (例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物; 炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩; 炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩; 酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属カルボン酸塩; ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のナトリウムアルコキシドなど)、アルカリ土類金属化合物 (例えば、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩; 酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属カルボン酸塩; マグネシウムエトキシド等のアルカリ土類金属アルコキシドなど) などを使用できる。これらの中でも、特に、酢酸カリウム等のアルカリ金属化合物が好ましい。

[0078] 洗浄、中和により、加水分解工程で用いた触媒 (硫酸等) などの不純物を効率よく除去することができる。

[0079] [量子ドット]

本発明に係る量子ドット複合体の量子ドットは、ナノサイズの粒子であり、例えば、それぞれ吸収した光の特定の波長領域に対して、その吸収した光よりも低いエネルギーの光に波長変換する波長変換組成物で構成される。量子ドットの組成は特に限定されるものではないが、量子ドットを、例えば、無機材料で構成する場合には、CdSe/ZnS、CdS、CdSe、Cl(G)S等の半導体を用いられる。また、量子ドットを、例えば、有機材料で構成する場合には、フラーレン、有機系蛍光性色素または有機系蛍光性色素分子等が用いられる。

[0080] これらの中でも、入手が容易であるためCdSe/ZnSを用いることが好ましい。

[0081] 量子ドットは、粒径が1.5nm～9nmであることが好ましい。粒径を1.5nm未満とすると、バンドギャップが大きくなりすぎて、所望の波長変換効果が得られない。一方、粒径が9nmを超えると、いわゆるバルク半導体と同様の特性を示すようになり、粒径に依存してバンドギャップが異なるなどの量子サイズ効果が期待できなくなる。

[0082] 本発明に係る量子ドット複合体の量子ドット分率の上限は特に限定されないが、量子ドットの分散性の観点から、40重量%以下であることが好ましい。

[0083] [量子ドット複合体]

本発明に係る量子ドット複合体は、量子ドット分散溶液と酢酸セルロース溶液を混合した量子ドット／酢酸セルロース溶液を、乾燥させることにより得ることができる。

[0084] 本発明に係る量子ドット複合体をフィルム状に成形する場合は、量子ドット／酢酸セルロース溶液を減圧濃縮し、例えば、バーコーターでガラス板等の基材上に流延し乾燥させることにより、得ることができる。

[0085] 太陽電池（光電変換装置）、LED等の発光デバイス、赤外領域等の受光センサー、波長変換素子、および光電変換装置等に用いる場合、光電変換や波長変換性能の観点から、フィルム状に成形することが好ましい。

[0086] 乾燥は、例えば、室温で24時間乾燥し、80℃で24時間乾燥し、さらに、40℃で24時間減圧乾燥させることにより、基板からフィルムを剥離することができる。さらに、必要に応じて剥離したフィルムを乾燥してもよい。なお、流延後、レベリングすることで表面の均一なフィルム（未延伸フィルム）が得られる。さらに、このフィルムを延伸することにより、延伸フィルムが得られる。延伸は公知の方法で行うことができる。

[0087] 上記フィルムは、本発明の効果を妨げない範囲で可塑剤を含有することができる。可塑剤は特に限定されないが、多価カルボン酸エステル系可塑剤、グリコレート系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、脂肪酸エステル系可塑剤及び多価アルコールエステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、アクリル系可塑剤等が挙げられる。

[0088] フィルム状の量子ドット複合体の厚みは、太陽電池（光電変換装置）、LED等の発光デバイス、赤外領域等の受光センサー、波長変換素子、および光電変換装置等の用途等に応じて、所望の光電変換や波長変換性能などを実現できる範囲内であれば特に限定されないが、0.01～0.3mm（10～300μm）であることが好ましく、0.02～0.1mmであることがより好ましい。0.3mmより厚いと、全光線透過率が低下して良好な光電変換効率や波長変換効率を得ることが難しくなる場合があり、また、0.01mmよりも薄いと、材料の取り扱いが困難となったり、材料の欠陥を生じやすくなる場合があるためである。

[0089] （量子収率）

本発明に係る量子ドット複合体の量子収率は、蛍光物質ローダミン590（Rhodamine 590）を基準とした発光強度であり、具体的には、例えば、以下のとおり求めることができる。

[0090] 量子ドット複合体および当該量子ドット複合体を構成するマトリクス材料からなるポリマーフィルムについて、それぞれ485nmにおける吸光度を求めた後、量子ドット複合体の吸光度からポリマーフィルムの吸光度を差し引き、補正吸光度を算出する。

[0091] 当該補正吸光度と同じ吸光度を有するように濃度およびセル厚を調整した蛍光物質ローダミン590 (Rhodamine 590) のエタノール溶液を対照物質とし、当該対照物質の発光強度に対する量子ドット複合体の発光強度の比 (%) が量子収率である。

[0092] (相対発光強度)

本発明に係る量子ドット複合体の相対発光強度は、下記式 (5) のとおり求めることができる。

[0093] 相対発光強度 = 量子収率 × 量子ドット分率 (重量%) / 100
(5)

実施例

[0094] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によりその技術的範囲が限定されるものではない。

[0095] <実施例1>

(酢酸セルロース)

100重量部のセルローストリアセテート (Sigma-Aldrich社製) (Sigma-Aldrich-CTA) を1,000重量部のアセトンに室温 (22℃) で分散し、15℃で8,000rpm-30分の条件で遠心分離を行い、ゲル状の沈降物を得た。ゲル状の沈降物を2,000重量部のメタノールに分散し、前述の条件で遠心分離を行い、沈降物を得た。このメタノールによる洗浄を2回行なった。40℃で恒量となるまで減圧乾燥した。この試料を2,500重量部の塩化メチレン/メタノール (=9/1 (重量比)) に溶解し、7,500重量部のヘキサンに滴下し沈澱物を得た。この沈澱物を40℃で恒量となるまで減圧乾燥し、80重量部の精製セルロースジアセテート (Sigma-Aldrich-CTA-分画) を得た。

[0096] (酢酸セルロース溶液)

精製セルロースジアセテート (Sigma-Aldrich-CTA-分画) をN-メチルピロリドン (NMP) に1.18mg/mLの濃度で溶解

し、酢酸セルロース溶液を調製した。

[0097] (量子ドット)

量子ドットは、CdSe/ZnS量子ドット（直径2.6nm）分散液（Evident Technologies社製）を用いた。当該CdSe/ZnS量子ドット分散液の濃度は1.18mg/mL、溶媒はトルエン、量子ドットの発光波長は550nmである。

[0098] (量子ドット/酢酸セルロース溶液)

表1に記載のとおり、各量子ドット分率（重量%）の量子ドット複合体を調製するために、100容量部の酢酸セルロース溶液に対して、所定の容量部のCdSe/ZnS量子ドット（直径2.6nm）分散液（Evident Technologies社製）を加えた。

[0099] [表1]

量子ドット構造体の 量子ドット分率(重量%)	量子ドット分散液の量(容量部)
1	1
5	5
10	10
20	20

[0100] (量子ドット複合体)

量子ドット/ポリマー溶液をロータリーエバポレーターで40℃で減圧濃縮し、ポリマー濃度8%とした。この濃縮した溶液を、ベーカー式フィルムアプリケーション（ウェット膜厚約0.8mm）でガラス板上に流延し、室温で24時間乾燥し、80℃で24時間乾燥し、さらに、40℃で24時間減圧乾燥し、厚さ0.07mmのフィルム状の量子ドット複合体を得た。

[0101] (アセチル総置換度の測定)

得られた精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA一分画）を手塚の方法（Carbohydr. Res. 273, 83(1995)）に準じて低置

換度酢酸セルロース試料の未置換水酸基をプロピオニル化した。プロピオニル化低置換度酢酸セルロースのアセチル総置換度は、手塚の方法（同）に準じて ^{13}C -NMRにおける $169\sim 171\text{ ppm}$ のアセチルカルボニルのシグナルおよび $172\sim 174\text{ ppm}$ のプロピオニルカルボニルのシグナルから決定した。

[0102] （重量平均重合度（ DP_w ）の測定）

得られた精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA一分画）の重量平均重合度（ DP_w ）は、プロピオニル化酢酸セルロースに導いた後、以下の条件でGPC-光散乱測定を行うことにより決定した。

[0103] 装置：Shodex製 GPC 「SYSTEM-21H」

溶媒：アセトン

カラム：GMHxI（東ソー）2本、同ガードカラム

流速： 0.8 ml/min

温度： 29°C

試料濃度： 0.25% （ wt/vol ）

注入量： $100\text{ }\mu\text{l}$

検出：MALLS（多角度光散乱検出器）（Wyatt製、「DAWN-EOS」）

MALLS補正用標準物質：PMMA（分子量 27600 ）

[0104] （組成分布指数（CDI）の測定）

得られた精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA一分画）の組成分布指数（CDI）は、プロピオニル化酢酸セルロースに導いた後に次の条件でHPLC分析を行うことで決定した。

[0105] 装置：Agilent 1100 Series

カラム：Waters Nova-Pak phenyl $60\text{ }\text{\AA}$ $4\text{ }\mu\text{m}$
（ $150\text{ mm}\times 3.9\text{ mm}\phi$ ）+ガードカラム

カラム温度： 30°C

検出: V a r i a n 380-L C

注入量: 5.0 μ L (試料濃度: 0.1% (w t / v o l))

溶離液: A液: M e O H / H 2 O = 8 / 1 (v / v) , B液: C H C l 3 / M e O H = 8 / 1 (v / v)

グラジェント: A / B = 80 / 20 $\rightarrow$ 0 / 100 (28 m i n) ; 流量: 0.7 mL / m i n

[0106] まず、アセチル総置換度が0～3の範囲でD S既知の標品をH P L C分析することで、溶出時間対D Sの校正曲線を作成した。校正曲線に基づき、未知試料の溶出曲線（時間対検出強度曲線）をD S対検出強度曲線（組成分布曲線）に変換し、この組成分布曲線の未補正半値幅Xを決定し、下記式（1）により組成分布の補正半値幅Zを決定した。当該Zが組成分布半値幅の実測値となる。

$$[0107] \quad Z = (X^2 - Y^2)^{1/2} \quad (1)$$

Xは所定の測定装置および測定条件で求めた組成分布曲線の未補正半値幅、Yは次式で定義される装置定数である。

$$[0108] \quad Y = (a - b) x / 3 + b \quad (0 \leq x \leq 3)$$

a : 前記Xと同じ測定装置および測定条件で求めた総置換度3の酢酸セルロースの見掛けの組成分布半値幅（実際は総置換度3なので、置換度分布は存在しない）

b : 前記Xと同じ測定装置および測定条件で求めた総置換度3のセルロースプロピオネートの見掛けの組成分布半値幅

x : 測定試料のアセチル総置換度 ($0 \leq x \leq 3$)

Z（組成分布半値幅の実測値）から、下記式（2）により組成分布指数（C D I）が決定される。

$$[0109] \quad C D I = Z / Z_0 \quad (2)$$

ここで、Z₀は全ての部分置換酢酸セルロースの調製におけるアセチル化および部分脱アセチル化が全ての分子の全ての水酸基（又はアセチル基）に対して等しい確率で生じた場合に生成する組成分布曲線の組成分布半値幅の理

論値であり、下記式（４）で定義される。

[0110] [数3]

$$Z_0 = 2.35482 \sqrt{3 \cdot DP_w \cdot p \cdot q} / DP_w \quad (4)$$

[0111] DP_w : 重量平均重合度（前記酢酸セルロースの残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートを用いてGPC-光散乱法により求めた値）

p : アセチル総置換度 / 3

q : $1 - p$

[0112] （量子収率の測定）

得られた厚さ0.07mmのフィルム状の量子ドット複合体および当該量子ドット複合体を構成するマトリクス材料（Sigma-Aldrich-CTA一分画）からなる厚さ0.07mmのポリマーフィルムについて、それぞれCary 300 BIO 分光光度計（Varian製）を用いて、485nmにおける吸光度を求めた後、量子ドット複合体の吸光度からポリマーフィルムの吸光度を差し引き、補正吸光度を算出した。

[0113] 次に、蛍光物質ローダミン590（Rhodamine 590）のエタノール溶液について、それぞれの量子ドット複合体と同じ吸光度を与えるよう濃度およびセル厚を調整し、これを対照物質とした。

[0114] 得られた厚さ0.07mmのフィルム状の量子ドット複合体および対照物質について、FluoroMax-2 フルオリメータ（Jobin Yvon-Spex製）を用いて、励起波長485nmとして500～650nmの発光スペクトルを測定し、それぞれの発光強度を積分した。対照物質の発光強度の積分値に対する量子ドットの積分値の比（%）を量子収率とした。

[0115] （相対発光強度）

相対発光強度は、各量子収率に基づき下記式（５）から導いた。

[0116] 相対発光強度＝量子収率×量子ドット分率（重量%） / 100

（５）

アセチル総置換度（D S）、重量平均重合度（D P w）、組成分布指数（C D I）、量子収率、および相対発光強度の測定結果は表 2 および表 3 に示した。

[0117] （実施例 2）

（酢酸セルロース）

α セルロース含量 98.4 wt % の広葉樹前加水分解クラフトパルプをディスクリファイナーで綿状に解砕した。100 重量部の解砕パルプ（含水率 8%）に 26.8 重量部の酢酸を噴霧し、良くかき混ぜた後、前処理として 60 時間静置し活性化した（活性化工程）。活性化したパルプを、323 重量部の酢酸、245 重量部の無水酢酸、13.1 重量部の硫酸からなる混合物に加え、40 分を要して 5℃ から 40℃ の最高温度に調整し、90 分間酢化した。中和剤（24% 酢酸マグネシウム水溶液）を、硫酸量（熟成硫酸量）が 2.5 重量部に調整されるように 3 分間かけて添加した。さらに、反応浴を 75℃ に昇温した後、水を添加し、反応浴水分（熟成水分）を 56 mol % 濃度とした。なお、熟成水分濃度は、反応浴水分の酢酸に対する割合をモル比で表わしたものに 100 を乗じて mol % で示した。その後、75℃ で 210 分間熟成を行ない、酢酸マグネシウムで硫酸を中和することで熟成を停止し、セルロースジアセテートを含む反応混合物を得た。得られた反応混合物に希酢酸水溶液を加え、セルロースジアセテートを分離した後、水洗・乾燥・水酸化カルシウムによる安定化をしてセルロースジアセテート（C D A）を得た。

[0118] 次に、得られたセルロースジアセテート（C D A）100 重量部を 1,000 重量部の塩化メチレンに室温（約 22℃）で分散し、15℃ で 8,000 rpm - 30 分の条件で遠心分離を行い、ゲル状の沈降物を得た。ゲル状の沈降物は、2,000 重量部のメタノールに分散し、前述の条件で遠心分離を行い、沈降物を得た。このメタノールによる洗浄を 2 回行なった。さらに、メタノールに代えて 50 重量% のアセトン水溶液を用いて、2 回洗浄を行なった。その後さらに、1,000 重量部の水で 2 回洗浄を行い、40℃

で恒量となるまで減圧乾燥し、61重量部の精製セルロースジアセテート（CDA一分画）を得た。

[0119] （量子ドット複合体）

精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA一分画）を精製セルロースジアセテート（CDA一分画）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度（DS）、重量平均重合度（DP_w）、組成分布指数（CDI）、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例1と同様に行い、結果は表2および表3に示した。

[0120] （実施例3）

（酢酸セルロース）

1重量部の酢酸セルロース（ダイセル社製、商品名「L-50」、アセチル総置換度2.43、6%粘度：110 mPa・s）に対して、5.1重量部の酢酸および2.0重量部の水を加え、40℃で5時間攪拌して外観均一な溶液を得た。この溶液に0.13重量部の硫酸を加え、得られた溶液を70℃に保持し、加水分解（部分脱アセチル化反応；熟成）を行った。なお、この熟成過程においては、途中で2回、水を系に添加した。すなわち、反応を開始して1時間後に0.67重量部の水を加え、さらに2時間後、1.67重量部の水を加え、さらに7時間反応させた。合計の加水分解時間は10時間である。なお、反応開始時から1回目の水の添加までを第1熟成、1回目の水の添加から2回目の水の添加までを第2熟成、2回目の水の添加から反応終了（熟成完了）までを第3熟成という。

[0121] 加水分解を実施した後、系の温度を室温（約25℃）まで冷却し、反応混合物に15重量部のアセトン／メタノール（＝1／1（重量比））混合溶媒（沈殿化剤）を加えて沈殿を生成させた。

[0122] 固形分15重量%のウェットケーキとして沈殿を回収し、8重量部のメタノールを加え、固形分15重量%まで脱液することにより洗浄した。これを3回繰り返した。洗浄した沈殿物を、酢酸カリウムを0.004重量%含有

するメタノール8重量部でさらに2回洗浄して中和し、乾燥して、低置換度酢酸セルロース（WSCA-70-0.8）を得た。

[0123] （量子ドット複合体）

精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA-分画）を低置換度酢酸セルロース（WSCA-70-0.8）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度（DS）、重量平均重合度（DP_w）、組成分布指数（CDI）、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例1と同様に行い、結果は表2および表3に示した。

[0124] （実施例4）

（酢酸セルロース）

セルローストリアセテート（Cellulose Triacetate, 43% acetyl, Sigma-Aldrich社製）を用いた。なお、この試料は、Sigma-Aldrich-CTAとする。

[0125] （量子ドット複合体）

精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA-分画）をセルローストリアセテート（Sigma-Aldrich-CTA）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度（DS）、重量平均重合度（DP_w）、組成分布指数（CDI）、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例1と同様に行い、結果は表2および表3に示した。

[0126] （実施例5）

（酢酸セルロース）

実施例2と同じ方法でセルロースジアセテート（CDA）を得た。

[0127] （量子ドット複合体）

精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA-分画）をセルロースジアセテート（CDA）に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度（DS）、重量

平均重合度（ DP_w ）、組成分布指数（ CDI ）、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例 1 と同様に行い、結果は表 2 および表 3 に示した。

[0128] （実施例 6）

（酢酸セルロース）

反応温度を 40℃、第 1 熟成時間を 8 時間、第 2 熟成時間を 16 時間、第 3 熟成時間を 42 時間、沈殿化剤をメタノールに変更したこと以外は、実施例 3 と同様にして低置換度酢酸セルロース（WSCA-40-0.8）を得た。

[0129] （量子ドット複合体）

精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA-分画）を低置換度酢酸セルロース（WSCA-40-0.8）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度（ DS ）、重量平均重合度（ DP_w ）、組成分布指数（ CDI ）、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例 1 と同様に行い、結果は表 2 および表 3 に示した。

[0130] （実施例 7）

（酢酸セルロース）

反応温度を 40℃、第 1 熟成時間を 8 時間、第 2 熟成時間を 16 時間、第 3 熟成時間を 36 時間、沈殿化剤をメタノールに変更したこと以外は、実施例 3 と同様にして低置換度酢酸セルロース（WSCA-40-0.9）を得た。

[0131] （量子ドット複合体）

精製セルロースジアセテート（Sigma-Aldrich-CTA-分画）を低置換度酢酸セルロース（WSCA-40-0.9）に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度（ DS ）、重量平均重合度（ DP_w ）、組成分布指数（ CDI ）、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例 1 と同様に行い、結果は表 2 および表 3 に示した。

[0132] (実施例 8)

(酢酸セルロース)

反応温度を 40℃、第 1 熟成時間を 8 時間、第 2 熟成時間を 16 時間、第 3 熟成時間を 50 時間、沈殿化剤をメタノールに変更したこと以外は、実施例 3 と同様にして低置換度酢酸セルロース (WSCA-40-0.7) を得た。

[0133] (量子ドット複合体)

精製セルロースジアセテート (Sigma-Aldrich-CTA-分画) を低置換度酢酸セルロース (WSCA-40-0.7) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度 (DS)、重量平均重合度 (DP_w)、組成分布指数 (CDI)、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例 1 と同様に行い、結果は表 2 および表 3 に示した。

[0134] (比較例 1)

(酢酸セルロース)

低置換度酢酸セルロース (WSCA-40-0.9) および低置換度酢酸セルロース (WSCA-40-0.7) を 1 : 1 (重量比) で混合した。

[0135] (量子ドット複合体)

精製セルロースジアセテート (Sigma-Aldrich-CTA-分画) を上記混合した低置換度酢酸セルロースに変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度 (DS)、重量平均重合度 (DP_w)、組成分布指数 (CDI)、量子収率、および相対発光強度の測定も実施例 1 と同様に行い、結果は表 2 および表 3 に示した。

[0136] (比較例 2)

精製セルロースジアセテート (Sigma-Aldrich-CTA-分画) をポリスチレン (M_w 3,500、Sigma-Aldrich 社製) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度 (DS)、組成分布指数 (CDI)、量子収率、および相

対発光強度の測定は、実施例 1 と同様に行い、重量平均重合度 (DP_w) は M_w から換算した。これらの結果は表 2 および表 3 に示した。

[0137] (比較例 3)

精製セルロースジアセテート (Sigma-Aldrich-CTA-分画) をポリメチルメタクリレート (M_w 35, 000、Sigma-Aldrich 社製) に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、量子ドット複合体を得た。アセチル総置換度 (DS)、組成分布指数 (CDI)、量子収率、および相対発光強度の測定は、実施例 1 と同様に行い、重量平均重合度 (DP_w) は M_w から換算した。これらの結果は表 2 および表 3 に示した。

[0138]

[表2]

	ポリマー	DS	DP _w	CDI	各量子ドット分率(重量%)における量子ドット構造体の量子収率(%)					
					0.02(重量%)	1(重量%)	5(重量%)	10(重量%)	20(重量%)	
実施例 1	Sigma-Aldrich-CTA-分画	2.91	680	1.4	43	42	39	32	28	
実施例 2	CDA-分画	2.47	380	1.9	43	43	39	33	29	
実施例 3	WSCA-70-0.8	0.81	155	1.4	44	43	41	35	31	
実施例 4	Sigma-Aldrich-CTA	2.90	690	2.3	45	41	25	23	14	
実施例 5	CDA	2.50	380	2.6	45	42	26	22	16	
実施例 6	WSCA-40-0.8	0.79	144	2.1	45	41	25	24	15	
実施例 7	WSCA-40-0.9	0.87	170	2.4	43	40	26	21	15	
実施例 8	WSCA-40-0.7	0.70	117	2.6	44	40	22	22	14	
比較例 1	WSCA-40-0.9 + WSCA-40-0.7	0.79	144	3.5	44	39	14	5	4	
比較例 2	Sigma-Aldrich-PS	-	340	-	39	38	34	18	9.5	
比較例 3	Sigma-Aldrich-PMMA	-	500	-	38	31	29	16	6	

[0139]

[表3]

	各の量子ドット分率(重量%)における量子ドット構造体の相対発光強度					
	0.02(重量%)	1(重量%)	5(重量%)	10(重量%)	20(重量%)	
実施例 1	0.0086	0.42	2.0	3.2	5.6	
実施例 2	0.0086	0.43	2.0	3.3	5.8	
実施例 3	0.0088	0.43	2.1	3.5	6.2	
実施例 4	0.0090	0.41	1.3	2.3	2.8	
実施例 5	0.0090	0.42	1.3	2.2	3.2	
実施例 6	0.0090	0.41	1.3	2.4	3.0	
実施例 7	0.0086	0.40	1.3	2.1	3.0	
実施例 8	0.0088	0.40	1.1	2.2	2.8	
比較例 1	0.0088	0.39	0.7	0.5	0.8	
比較例 2	0.0078	0.38	1.7	1.8	1.9	
比較例 3	0.0076	0.31	1.5	1.6	1.2	

産業上の利用可能性

[0140] 本発明に係る量子ドット複合体は、波長変換素子、光電変換素子または光光変換素子等として用いることができ、太陽電池（光電変換装置）、LED等の発光デバイス、赤外領域等の受光センサー、波長変換素子、および光光

変換装置等に利用することにより、変換効率に優れたこれら装置等を実現することができる。

請求の範囲

[請求項1]

マトリクス中に、
量子ドットが分散され、
前記マトリクスは、下記式で表される組成分布指数（CDI）が3.0以下の酢酸セルロースで構成され、
前記量子ドットの濃度は0.05重量%以上であることを特徴とする量子ドット複合体。

$CDI = Z$ （組成分布半値幅の実測値）／ Z 。（組成分布半値幅の理論値）

Z ：前記酢酸セルロースの残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートをHPLC分析して求めたアセチル置換度の組成分布半値幅

[数1]

$$Z_0 = 2.35482 \sqrt{3 \cdot DP_w \cdot p \cdot q} / DP_w$$

DP_w ：重量平均重合度（前記酢酸セルロースの残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートを用いてGPC-光散乱法により求めた値）

p ：前記酢酸セルロースのアセチル総置換度／3

q ：1－ p

[請求項2]

前記量子ドットの濃度が10重量%以上であることを特徴とする請求項1に記載の量子ドット複合体。

[請求項3]

前記酢酸セルロースが、下記式で表される組成分布指数（CDI）が2.0以下の酢酸セルロースであることを特徴とする請求項1または2に記載の量子ドット複合体。

$CDI = Z$ （組成分布半値幅の実測値）／ Z 。（組成分布半値幅の理論値）

Z : 前記酢酸セルロースの残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートをHPLC分析して求めたアセチル置換度の組成分布半値幅

[数2]

$$Z_o = 2.35482 \sqrt{3 \cdot DP_w \cdot p \cdot q} / DP_w$$

DP_w : 重量平均重合度 (前記酢酸セルロースの残存水酸基をすべてプロピオニル化して得られるセルロースアセテートプロピオネートを用いてGPC-光散乱法により求めた値)

p : 前記酢酸セルロースのアセチル総置換度 / 3

q : 1 - p

[請求項4] 前記量子ドットがCdSe / ZnS量子ドットである請求項1～3いずれかに記載の量子ドット複合体。

[請求項5] フィルム状である請求項1～4のいずれかに記載の量子ドット複合体。

[請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の量子ドット複合体を有する波長変換素子。

[請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載の量子ドット複合体を有する光電変換装置。

[請求項8] 請求項1～5のいずれかに記載の量子ドット複合体を有する太陽電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, C09K11/88(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/08, B82Y20/00, C09K11/88, H01L29/06, H01L33/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/013069 A1 (Hoya Corp.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; paragraph [0020], example 1 to paragraph [0023], example 2 & CN 101449626 A	1-8
A	JP 2009-200041 A (Korea Institute of Science and Technology), 03 September 2009 (03.09.2009), claims 1, 12; paragraphs [0024], [0047] & US 2009/0212695 A1 & KR 10-2009-0091552 A	1-8
A	JP 2007-281484 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; paragraph [0030] & US 2007/0246734 A1 & KR 10-2007-0101046 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
24 April, 2014 (24.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000445

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/132239 A1 (Panasonic Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0010] to [0012]; claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, C09K11/88(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/08, B82Y20/00, C09K11/88, H01L29/06, H01L33/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/013069 A1 (HOYA 株式会社) 2008. 01. 31 【特許請求の範囲】，【0020】 実施例 1 ～ 【0023】 実施例 2 & CN 101449626 A	1-8
A	JP 2009-200041 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー) 2009. 09. 03 【請求項 1】，【請求項 1 2】，【0024】，【0047】 & US 2009/0212695 A1 & KR 10-2009-0091552 A	1-8
A	JP 2007-281484 A (三星電機株式会社) 2007. 10. 25	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

磯貝 香苗

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 6 0 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	【特許請求の範囲】 , 【0030】 & US 2007/0246734 A1 & KR 10-2007-0101046 A WO 2012/132239 A1 (パナソニック株式会社) 2012.10.04 【0010】 ~ 【0012】 , 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-8