

(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  
2023年2月23日(23.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/022093 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 11/08 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)  
C09K 11/66 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01)  
B82Y 20/00 (2011.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/030583

(22) 国際出願日: 2022年8月10日(10.08.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2021-132131 2021年8月16日(16.08.2021) JP

(71) 出願人: 伊勢化学工業株式会社(ISE CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP];  
〒1040031 東京都中央区京橋一丁目

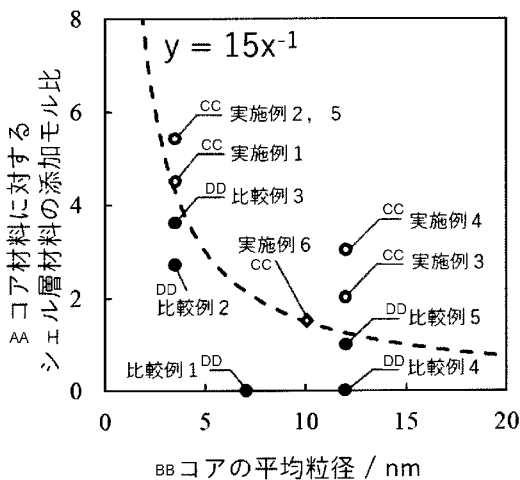
3番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人山形大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION YAMAGATA UNIVERSITY) [JP/JP];  
〒9908560 山形県山形市小白川町1丁目4-1 2 Yamagata (JP).

(72) 発明者: 浅倉 聡(ASAKURA Satoshi); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目3番1号 伊勢化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 貴弘(SATO Takahiro); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目3番1号 伊勢化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 増原 陽人(MASUHARA Akito); 〒9928510 山形県米沢市城南4丁目3-1 6 国立大学法人山形大学 大学院理工学研究科内 Yamagata (JP). 佐藤 亮太(SATO Ryota); 〒9928510 山形県米沢市城南4丁目3-1 6 国立大学法人山形

(54) Title: PEROVSKITE QUANTUM DOT COMPOSITE MATERIAL, INK, AND PEROVSKITE QUANTUM DOT COMPOSITE MATERIAL MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: ペロブスカイト量子ドット複合材料、インク、及び、ペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法

[図2]



AA Molar ratio of shell layer material added relative to core material  
BB Core average particle diameter / nm  
CC Example  
DD Comparative example

(57) Abstract: Provided are a perovskite quantum dot composite material manufacturing method that conveniently forms core-shell particles in a single-stage synthesis step, a perovskite quantum dot composite material that, by forming an ionic crystal layer comprising a halogen compound in a shell layer, suppresses surface flaws in perovskite quantum dots and has an extremely high PLQY, and an ink that includes said perovskite quantum dot composite material. The perovskite quantum dot composite material comprises core particles and a shell layer that is present so as to cover the peripheries of



WO 2023/022093 A1

大学 大学院理工学研究科内 Yamagata (JP). 大下直晃(OSHITA Naoaki); 〒9928510 山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大学法人山形大学 大学院理工学研究科内 Yamagata (JP). 菊池圭祐(KIKUCHI Keisuke); 〒9928510 山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大学法人山形大学 大学院理工学研究科内 Yamagata (JP).

(74) 代理人: 木下茂 (KINOSHITA Shigeru); 〒2100007 神奈川県川崎市川崎区駅前本町1-1番地1号パシフィックマークス川崎11階 Kanagawa (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

the core particles, wherein the core particles comprise a halogenated metal perovskite, the shell layer comprises an organic halogen compound that has an ionic crystal structure with the same halogen composition as the core particles, the PLQY is 75% or greater, and the quantity of variation in light emission wavelength at room temperature during a period until 10,000 minutes have elapsed is 5 nm or less.

(57) 要約: 一段階の合成ステップで簡便にコア-シェル粒子を形成するペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法、及び、シェル層にハロゲン化物からなるイオン結晶層を形成することで、ペロブスカイト量子ドットの表面欠陥が抑制され、非常に高いPLQYを持つペロブスカイト量子ドット複合材料及びそれを含むインクを提供する。コア粒子と、前記コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなり、前記コア粒子がハロゲン化金属ペロブスカイトからなり、前記シェル層がコア粒子と同じハロゲン組成のイオン結晶構造を有する有機ハロゲン化合物からなり、PLQYが75%以上であり、室温で10,000分が経過するまでの間の発光波長の変化量が5nm以下であることを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料。

## 明 細 書

発明の名称：

ペロブスカイト量子ドット複合材料、インク、及び、ペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、高いフォトルミネッセンス量子収率を有するペロブスカイト量子ドットの製造方法、並びに前記ペロブスカイト量子ドット及びインクに関する。

### 背景技術

[0002] ペロブスカイト量子ドットは、1粒子の大きさが直径1nmから数10nmの、量子力学に従う特異的な光学特性を発現させるペロブスカイト結晶構造を有する粒子（ドット）である。励起した時に発する発光波長が化学組成と粒子サイズで連続的に制御でき、且つ発光波長分布のバラツキが非常に小さい発光特性を示すことから、近年注目されている。光励起による波長変換材料や、電気励起による自発光材料として、エレクトロニクス、医療、農業分野等への幅広い用途での実用化が検討されている（特許文献1）。

[0003] ペロブスカイト量子ドットは、その大きな比表面積のため、表面欠陥の影響を受けやすい。そのため、一般的には有機アミンや有機酸等の有機配位子のキャッピングによる表面保護が行われるが、粒子表面にできる欠損を完全に保護することは難しく、この表面欠陥が失活部として、フォトルミネッセンス量子収率（Photoluminescence quantum yield、PLQYとも言う）を低下させる主な原因となっている。特に、ペロブスカイト量子ドットは、粒子表面のハロゲン欠損を起こしやすい。

[0004] ペロブスカイト量子ドットの表面保護に関わる報告例としては、 $\text{CsPb}(\text{Cl}_a\text{Br}_{1-a-b}\text{I}_b)_3$ の化学式（式中、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ ）を有する全無機ペロブスカイト量子ドットと、全無機ペロブスカイト量子ドットの表面上の変異保護膜とを備えた量子ドット複合材料が記載されている（特許

文献2)。前記量子ドット複合材料では、変異保護膜にメソポーラス粒子、無機シェル層封止材、配位子交換体、マイクロカプセル、ポリマー封止材、ケイ素含有材料封止材、酸化物もしくは窒化物の誘電体封止材、またはその組み合わせが用いられる。

[0005] 有機金属ハロゲン化物である  $AMX_3$  構造体の製造方法が記載された例もあり（特許文献3）、その一実施態様では、 $AMX_3$  構造体が粒子の中、上、又は周りの層（例えば、シェル-コア粒子及び量子ドットの一部などにおける層）としての結晶ウエハ、ナノ構造（例えば、ナノワイヤ）、Qビット、及び上記のいずれかの中の合金である形態が記載されている。

[0006] ところで、シリカ ( $SiO_2$ ) コートやチタン酸コートなどの無機酸化物のコートは、コート層形成後に表面欠損が起これにくく、且つ、オストワルド熟成や凝集融着が起これないことで発光波長の経時変化が非常に少ないことが知られている。非特許文献1では、あらかじめ合成したペロブスカイト量子ドット  $CsPbBr_3$  の表面に、多段階の合成ステップでシリカコートする技術が報告されている。

[0007] しかしながら、ペロブスカイト量子ドット表面を  $SiO_2$  でコートしても、既に形成したペロブスカイト量子ドットの表面欠陥部位を補填しないため、耐久性は上昇するものの、PLQYは上昇しない。また、ペロブスカイト量子ドットの作製とコート層の形成との二段階で反応を行う必要があり、非効率である。更に、コート層が絶縁体層である  $SiO_2$  では、コアであるペロブスカイト量子ドットに電気を流さず、電気励起型発光デバイスや太陽電池など、電子の授受を必要とする用途に使うことができない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特許第6783296号公報

特許文献2：特許第6631973号公報

特許文献3：特表2018-512364号公報

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1: Peiyuan Cao, et al, "High stability of silica-wrapped CsPbBr<sub>3</sub> perovskite quantum dots for light emitting application", CERA M. INT. 2020, 46(3), 3882-3888

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、一段階の合成ステップで簡便にコア-シェル粒子を形成するペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法、及び、シェル層に有機ハロゲン化物からなるイオン結晶層を形成することで、ペロブスカイト量子ドットの表面欠陥が抑制され、非常に高いPLQYを持つペロブスカイト量子ドット複合材料及びそれを含むインクを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明は以下の事項からなる。

[1] コア粒子と、前記コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなり、前記コア粒子がハロゲン化金属ペロブスカイトとからなり、前記シェル層がコアと同じハロゲン組成のイオン結晶構造を有する有機ハロゲン化合物とからなり、PLQYが75%以上であり、室温で10,000分が経過するまでの間の発光波長の変化量が5nm以下であることを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料。

[2] コア粒子と、前記コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなり、前記コア粒子のコア粒子材料が、元素周期表の第1族、第14族及び第17族元素から構成された無機ペロブスカイトナノ結晶であり、前記シェル層のシェル層材料が、有機カチオン及び第17族元素から構成されたイオン性結晶であり、PLQYが75%以上であることを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料。

[3] シェル層材料の非プロトン性極性溶媒への溶解度が、前記コア粒子材料の非プロトン性極性溶媒への溶解度の2倍以上である[1]又は[2]に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料。

[4] 前記ペロブスカイト量子ドット複合材料の平均粒径が1~30nm

である [1] ~ [3] のいずれかに記載のペロブスカイト量子ドット複合材料。

[0012] [5] [1] ~ [4] のいずれかに記載のペロブスカイト量子ドット複合材料と、液体誘電率が 20 以上である極性溶媒と、前記極性溶媒と混和性を有する液体誘電率が 10 以下である非極性溶媒とを含有することを特徴とするインク。

[0013] [6] 液体誘電率が 20 以上である極性溶媒と、ハロゲン化アルカリ金属と、ハロゲン化金属と、有機ハロゲン化合物とを混合して前駆体溶液を調製する工程 1 と、前記前駆体溶液を、液体誘電率が 10 以下である非極性溶媒中に注入する工程 2 とを有することを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。

[7] 前記工程 1 が、ハロゲン化アルカリ金属およびハロゲン化金属からなるコア粒子材料と、有機ハロゲン化合物からなるシェル層材料とを混合して前駆体溶液を調製する工程であり、コア粒子の表面を覆う必要最小量のシェル層材料のモル量に対する、シェル層材料の添加モル量（添加量／必要量）の比率が 1.00 ~ 2.40 である、[6] に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。

[8] 前記工程 2 において、前記前駆体溶液及び非極性溶媒の温度を 40 °C 以下することを特徴とする [6] 又は [7] に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。

[9] 前記工程 2 において、非極性溶媒がさらに有機酸及び有機アミン化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有する、[6] ~ [8] のいずれかに記載のペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、一段階の合成ステップで簡便にコア-シェル粒子を形成できるペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法を提供することができる。前記製造方法では、シェル層形成時にコア粒子表面でイオン結晶層を形成する。そのため、ペロブスカイト量子ドットの表面欠陥が抑制され、得ら

れるペロブスカイト量子ドット複合材料は、非常に高いPLQYを有する。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、液体誘電率10以下である非極性溶媒、有機酸及び有機アミン化合物を含む溶液中に、コア粒子材料及びシェル層材料を含む前駆体溶液を注入し、ペロブスカイト量子ドット複合材料が形成される工程を示す図である。

[図2]図2は、ペロブスカイト量子ドット複合材料において、発光体であるコア粒子の平均粒径(nm)をx軸(横軸)とし、コア粒子の表面をコートするために、実際に添加したシェル層材料のモル量をy軸(縦軸)としたとき、x-yの関係を表すグラフである。

[図3]図3は、実施例1~6及び比較例1~7のペロブスカイト量子ドット複合材料について、コア粒子の表面をコートするのに必要なシェル層材料のモル量に対して実際に添加したシェル層材料のモル量の比率を横軸とし、ペロブスカイト量子ドット複合材料のPLQYを縦軸にプロットしたグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について、図面を参照しながら、詳細に説明する。

[ペロブスカイト量子ドット複合材料]

本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料は、コア粒子と、前記コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなり、前記コア粒子がハロゲン化金属ペロブスカイトからなり、前記シェル層がコア粒子と同じハロゲン組成のイオン結晶構造を有する有機ハロゲン化合物からなり、室温で10,000分が経過するまでの間の発光波長の変化量が5nm以下及びPLQYの変化率が5%以下である。

[0017] コア粒子材料は一般式 $AMX_3$ で表されるペロブスカイト型結晶構造の無機材料であり、具体的には、元素周期表の第1族、第14族及び第17族元素から構成された無機ペロブスカイトナノ結晶である。

Aはセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム及びリチウムなどのア

ルカリ金属を表す。これらのうち、セシウムが好ましい。無機カチオンとなるアルカリ金属を用いることで、一般的な有機カチオンとは異なり、非極性溶媒への溶解性の低いペロブスカイト量子ドット複合材料を作製することができる。

Mは鉛、ゲルマニウム、スズ及びケイ素などを表す。これらのうち、鉛、スズが好ましい。また、Mの元素比率5%以下の範囲で、アンチモン、ビスマス、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、カドミウム、ユーロピウム、イッテルビウム及び銀を含んでもよい。

Xは、塩素、臭素及びヨウ素などのハロゲンを表す。

$AMX_3$ の具体例には、 $CsPb(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ )、 $CsSn(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ )、 $CsGe(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ )、 $CsSn_yPb_{(1-y)}(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ )、 $CsGe_zPb_{(1-z)}(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ )、 $CsGe_zSn_{(1-z)}(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ )、及び $CsPb_{(1-y-z)}Sn_yGe_z(Cl_aBr_{1-a-b}I_b)_3$  ( $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b \leq 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $y + z < 1$ ) などがある。

[0018] シェル層を形成するシェル層材料は一般式BXで表され、具体的には、有機カチオン及び第17族元素から構成された有機ハロゲン化合物である。一般式BXにおいて、Xはハロゲンを表し、BはXとハロゲン化物を形成する有機酸を表す。

BXは、例えば、ホルムアミジンハロゲン化水素酸 (FAX)、メチルアミンハロゲン化水素酸 (MAX)、グアニジンハロゲン化水素酸 (GAX) 及びエチルアミンハロゲン化水素酸 (EAX) などが挙げられる。これらは、通常は塩として存在する。例えば、ホルムアミジンハロゲン化水素酸 (FAX) は、ホルムアミジン臭化水素酸塩、ホルムアミジン塩酸塩及びホルム

アミジンヨウ化水素酸塩として存在し、メチルアミンハロゲン化水素酸 (M A X) は、メチルアミン臭化水素酸塩、メチルアミン塩酸塩及びメチルアミンヨウ化水素酸塩として存在し、グアニジンハロゲン化水素酸 (G A X) は、グアニジン臭化水素酸塩、グアニジン塩酸塩及びグアニジンヨウ化水素酸塩として存在し、エチルアミンハロゲン化水素酸 (E A X) は、エチルアミン臭化水素酸塩、エチルアミン塩酸塩及びエチルアミンヨウ化水素酸として存在する。

シェル層材料となる B X は、コア粒子 A M X<sub>3</sub> と同じハロゲン組成を持つ必要がある。ハロゲン組成が異なると、B X と A M X<sub>3</sub> との間でハロゲン交換が起こり、色調が可逆的に変化することがある。

なお、B X はアミンハロゲン化水素酸塩に代えて、ハロゲン化アンモニウム塩である場合も、B X が室温で固体状態となり好適である。

[0019] 前記シェル層材料は、極性溶媒に可溶であり、非極性溶媒に難溶である。

シェル層材料の極性溶媒への溶解度は、前記コア粒子材料の極性溶媒への溶解度の2倍以上であることが好ましい。このような溶解度となるように、シェル層材料及びコア粒子材料の構造を選択することにより、合成時にコア粒子が先に析出することで、シェル層材料とある程度均一に混ざり合った結晶構造である混晶を作ることがなく、コア-シェル構造となる。

[0020] 本明細書において、極性溶媒とは、液体誘電率が20以上であって、後述する非極性溶媒と混和性のある非プロトン性溶媒である。前記極性溶媒には、N-メチルピロリドン (NMP ; 液体誘電率32.2)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF ; 液体誘電率36.7) 及びアセトニトリル (液体誘電率35.9) などが挙げられ、これに限定するものではない。

一方、非極性溶媒とは、液体誘電率が10以下の溶媒である。前記非極性溶媒には、トルエン (液体誘電率2.4)、ヘキサン (液体誘電率1.9)、オクタデセン、酢酸エチル (液体誘電率6.4)、クロロベンゼン (液体誘電率5.6) 及びクロロホルム (液体誘電率4.8) などが挙げられ、これに限定するものではない。

- [0021] 本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料は、コア粒子がハロゲン化金属からなる無機ペロブスカイトナノ結晶であり、シェル層がコア粒子と同じハロゲン組成のイオン結晶構造を形成する有機ハロゲン化合物からなる。前記ペロブスカイト量子ドット複合材料は、長時間安定に存在することができ、室温で10,000分が経過するまでの間の発光波長の変化量は5 nm以下である。
- [0022] ペロブスカイト量子ドット複合材料の平均粒径は通常1~30 nm、好ましくは2~20 nm、より好ましくは4~16 nmである。ペロブスカイト量子ドット複合材料の平均粒径を前記範囲とすることで、高い溶媒分散性を有するペロブスカイト量子ドット複合材料を含むインクを調製することができる。
- [0023] 前記ペロブスカイト量子ドット複合材料は、前記のとおり、コア粒子と、該コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなる。シェル層が機能するためには、コア粒子の表面にシェル層が一定の厚みで形成されている必要がある。本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料では、コア粒子の表面をコートするのに必要なシェル層材料のモル量を $y$ とし、コア粒子の平均粒径を $x$ とすると、 $y = 15x^{-1}$ の関係が成り立つ。15は実験値から算出される数値である。図2は、ペロブスカイト量子ドット複合材料において、発光体であるコア粒子の平均粒径 (nm) を $x$ 軸とし、コア粒子の表面をコートするために、実際に添加したシェル層材料のモル量を $y$ 軸としたときの $x-y$ の関係を表すグラフである。
- [0024] 必要なシェル層材料の量はコア粒子の総表面積に依存する。コア粒子のモル量が同じでも、コア粒子の粒径が大きければ、その総表面積が小さくなり、必要なシェル層材料の量は少なくなる。一方、コア粒子の粒径が小さいと、1粒子当たりの表面積は小さくなるが、コア粒子数が増加することで、総表面積も大きくなり、必要なシェル層材料の量は多くなる。つまり、コア粒子のモル量と粒径から、必要なシェル層材料のモル量を決めることができる。

[0025] コア粒子の表面を覆う必要最小量のシェル層材料のモル量に対する、シェル層材料の添加モル量（添加量／必要量）の比率は通常1.00～2.40、好ましくは1.05～2.00、より好ましくは1.05～1.60である。コア粒子の表面にシェル層材料がコートされ、PLQYが大幅に改善する。図3は、実施例1～6及び比較例1～5のペロブスカイト量子ドット複合材料について、コア粒子の表面をコートするのに必要なシェル層材料のモル量に対して実際に添加したシェル層材料のモル量の比率を横軸とし、ペロブスカイト量子ドット複合材料のPLQYを縦軸にプロットしたグラフである。

[0026] 発光体であるペロブスカイト量子ドット複合材料のコア粒子の平均粒径は通常1～25nm、好ましくは1～18nm、より好ましくは3～15nmである。コア粒子が極端に小さくなると、量子閉じ込め効果による発光波長の変化が大きくなることや、良好に結晶構造を維持できなくなるため、発光波長のバラツキが大きくなる。コア粒子が極端に大きくなると、励起時の励起子の安定性が低下することでPLQYが低下する。発光特性の点から、コア粒子の平均粒径は所定の範囲であることが好ましい。一方、シェル層の厚みは、コア粒子の大きさにもよるが、概ね0.5～5nmである。シェル層が薄すぎるとコートが不十分な部分からハロゲン欠損、オストワルド熟成や凝集・融着を起こし、PLQYが低下する。

[0027] 本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料の平均粒径は、動的光散乱光度計（DLS）や透過型電子顕微鏡（TEM）等から求めることができる。例えば、50～100個のペロブスカイト量子ドット複合材料をTEMで観察することにより測定された長軸方向の平均値から求めることができる。

コア粒子の平均粒径は、蛍光分光光度計等によるフォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）から求めることができる。発光体であるコア粒子は、粒径によってエネルギーバンドギャップが変化し、フォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）が変化する。例えば、ペロブスカイト量子ドットCsPbBr<sub>3</sub>では、コア粒子の平均粒径が2.6nmで極大波長（ $\lambda_{PL}$

) が 450 nm、平均粒径が 6.2 nm で極大波長 ( $\lambda_{PL}$ ) が 500 nm、平均粒径が 15 nm で極大波長 ( $\lambda_{PL}$ ) が 523 nm である。

シェル層の厚みは、ペロブスカイト量子ドット複合材料の平均粒径とコア粒子の平均粒径の差を 2 で割ることにより求めることができる。

[0028] 本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料は、可視光から近赤外波長領域に発光を生じることができる。励起により発光する性質であることが好ましく、励起光による励起及び電気による励起により発光する性質であることが好ましい。

励起光の波長は、例えば、200 nm ~ 800 nm であってもよく、250 nm ~ 750 nm であってもよく、300 nm ~ 600 nm であってもよい。

[0029] [インク]

本発明のインクは、前記ペロブスカイト量子ドット複合材料と、液体誘電率が 20 以上の極性溶媒と、前記極性溶媒と混和性を有する液体誘電率が 10 以下の非極性溶媒とを含有する。

前記構成を備えることにより、前記インクは、ペロブスカイト量子ドットの表面が一般式 B X からなるシェル層で被覆された安定した構造を有する。透過電子顕微鏡 (TEM) や電子回折法 (ED) で、前記インク中のペロブスカイト量子ドット複合材料のコア-シェルの状態を観察すると、コア粒子の表面がシェル層材料でコートされているのがわかる。

前記インクに励起光、例えば、波長 370 nm の紫外線を照射すると、青 ~ 赤色 (波長 450 ~ 800 nm) の蛍光を発する。

[0030] 極性溶媒に対する非極性溶媒の体積比は通常 7 倍以上、好ましくは 10 倍以上、より好ましくは 15 倍以上である。析出したペロブスカイト量子ドット複合材料の再溶解抑制や反応収率を高くする観点から、極性溶媒は、非極性溶媒に比べて少ない方が望ましい。

極性溶媒は、ペロブスカイト量子ドット複合材料の合成後に一部を除去してもよい。また、合成後に非極性溶媒を添加してもよい。

[0031] [ペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法]

本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法は、液体誘電率が20以上の極性溶媒と、ハロゲン化アルカリ金属と、ハロゲン化金属と、有機ハロゲン化合物とを混合して前駆体溶液を調製する工程1と、前記前駆体溶液を、液体誘電率が10以下の非極性溶媒中に注入する工程2とを有する。

[0032] 工程1では、液体誘電率が20以上である極性溶媒と、ハロゲン化アルカリ金属と、ハロゲン化金属と、有機ハロゲン化合物とを混合して前駆体溶液を調製する。

ハロゲン化アルカリ金属には、例えば、臭化セシウム ( $\text{CsBr}$ )、ヨウ化セシウム ( $\text{CsI}$ )、塩化セシウム ( $\text{CsCl}$ )、臭化ルビジウム ( $\text{RbBr}$ )、ヨウ化ルビジウム ( $\text{RbI}$ )、塩化ルビジウム ( $\text{RbCl}$ )、臭化カリウム ( $\text{KBr}$ )、ヨウ化カリウム ( $\text{KI}$ )、塩化カリウム ( $\text{KCl}$ )、臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ )、ヨウ化ナトリウム ( $\text{NaI}$ ) 及び塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ ) などが用いられる。これらの化合物は、1種を単独で、又は任意の比率で2種類以上を混合して用いることができる。

ハロゲン化金属には、例えば、臭化鉛 (II) ( $\text{PbBr}_2$ )、ヨウ化鉛 (II) ( $\text{PbI}_2$ )、塩化鉛 (II) ( $\text{PbCl}_2$ )、臭化錫 (II) ( $\text{SnBr}_2$ )、ヨウ化錫 (II) ( $\text{SnI}_2$ )、塩化錫 (II) ( $\text{SnCl}_2$ )、臭化ゲルマニウム (II) ( $\text{GeBr}_2$ )、ヨウ化ゲルマニウム (II) ( $\text{GeI}_2$ ) 及び塩化ゲルマニウム (II) ( $\text{GeCl}_2$ ) などが用いられる。これらの化合物は、1種を単独で、又は任意の比率で2種類以上を混合して用いることができる。

[0033] 有機ハロゲン化合物には、メチルアミン臭化水素酸塩 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ )、メチルアミンヨウ化水素酸塩 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HI}$ )、メチルアミン塩酸塩 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ )、ホルムアミジン臭化水素酸塩 ( $\text{CH}_4\text{N}_2 \cdot \text{HBr}$ )、ホルムアミジンヨウ化水素酸塩 ( $\text{CH}_4\text{N}_2 \cdot \text{HI}$ )、ホルムアミジン塩酸塩 ( $\text{CH}_4\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ )、グアジニウム臭化水素酸塩 ( $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HBr}$ )、グアジニウムヨウ化水素酸塩 ( $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HI}$ )、グアジニウム塩酸塩 ( $\text{CH}_5\text{N}$

$\text{C}_3 \cdot \text{HCl}$ )、エチルアミン臭化水素酸塩 ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr}$ )、エチルアミン塩酸塩 ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ ) 及びエチルアミンヨウ化水素酸塩 ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HI}$ ) などが用いられる。これらの化合物は、1種を単独で、又は任意の比率で2種類以上を混合して用いることができる。

ハロゲン化アルカリ金属とハロゲン化金属との混合比率は、通常1:10~10:1、好ましくは1:3~3:1、より好ましくは1:1.5~1.5:1のモル比である。混合比率の差が大きくなるにつれて、コア粒子のMサイトの金属元素が価数の異なるペロブスカイト結晶構造を取り、PLQYが低下する傾向にある。

コア粒子材料であるハロゲン化アルカリ金属及びハロゲン化金属のモル量が少ないどちらか一方と、有機ハロゲン化合物との混合比率は、通常1:0.6~1:10、好ましくは1:0.8~1:7、更に好ましくは1:1~1:5のモル比である。

前駆体溶液中のハロゲン化アルカリ金属、ハロゲン化金属の濃度は0.01~0.30 mol/l、好ましくは0.02~0.10 mol/l、有機ハロゲン化合物の濃度は0.01~1.0 mol/l、好ましくは0.02~0.60 mol/lである。

[0034] 工程2では、図1に示すように工程1で調製した前駆体溶液を、液体誘電率が10以下の非極性溶媒中に注入する。

ここで、本発明の特徴は、コア粒子材料及びシェル層材料の両方を含む前駆体溶液を液体誘電率が10以下の非極性溶媒中に注入すること、つまり、コア粒子材料及びシェル層材料を同時に非極性溶媒中に注入することにある。このような方法を行うことで、前駆体溶液と非極性溶媒の反応界面にコア粒子が多く析出し、高濃度の懸濁粒子場が形成される。シェル層はこの懸濁粒子場で後から析出することとなる。反応界面におけるコア粒子の表面積が十分に大きいと、シェル層材料による結晶成長がエネルギー的に有利となり、コア粒子の表面にシェル層材料をコートしやすい。

[0035] 一方、最初にコア粒子材料のみを含む前駆体溶液を液体誘電率が10以下

の非極性溶媒に注入した後、シェル層材料を注入した場合、シェル層材料の注入前にコア粒子が非極性溶媒中に析出し、分散する。前記非極性溶媒中、コア粒子は比較的低い密度で完全に分散しているため、ここにシェル層材料が注入されると、反応界面に存在するコア粒子の数も少なく、コア粒子の表面にシェル層材料がコートされにくいため、大半のシェル層材料が単独で析出してしまふ。結果として、コア粒子の表面のコートが不十分、且つ不均一でコア粒子が表面欠陥を含むものとなり、得られるペロブスカイト量子ドット複合材料のPLQYが十分に改善しない。

[0036] 工程2において、液体誘電率が10以下の非極性溶媒は、さらに有機酸及び有機アミン化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

有機酸及び有機アミン化合物が添加されると、シェル層またはコア粒子が部分的にアルキル鎖で修飾される。このような修飾部位があると、ペロブスカイト量子ドット複合体の合成時にコア粒子の結晶成長が調整されて、コア粒子の粒径をコントロールすることができる。結果として、所定の発光波長へ極大波長を変化させ、且つ発光波長分布バラつきを小さくすることができる。

[0037] 有機酸及び有機アミン化合物のうち少なくとも一つ以上を添加することが好ましい。

有機酸には、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、グルタル酸、セバシン酸及び安息香酸などのカルボン酸、オクチルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸及びジ-tert-オクチルホスフィン酸などのリンのオキソ酸化合物、並びにベンゼンスルフィン酸などのスルフィン酸が挙げられる。

有機アミン化合物には、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、及び第四級アンモニウム塩のいずれであってもよい。例えば、オレイルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、オクチルアミン、ヘキサデシルアミン及びオクタデシルアミンなどの炭素数3～16の脂肪族アミン

化合物、アニリン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、3-フェニル-2-プロペン-1-アミン、フェニルメチルアミン、2, 2'-イミノジ安息香酸、3-フェニルプロピルアミン、4-フェニルブチルアミン、ナフチルアミン、4-アミノビフェニル及び3, 4, 5-トリス(プロパー-2-エン-1-イルオキシ)ベンジルアミンなどの炭素数6~34の芳香族アミン化合物、ジデシルジメチルアンモニウム塩、臭化ベンジルトリメチルアンモニウム、3-(N,N-ジメチルオクタデシルアンモニオ)プロパンスルホナート塩及びステアリルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族第四級アンモニウム塩化合物が挙げられる。

一つの化合物に酸、アミノ基を有する化合物でもよく、例えば、 $\gamma$ アミノ酪酸及び3-[(3-メタクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ]プロパン-1-スルホン酸などが挙げられる。

[0038] 有機酸及び有機アミン化合物の添加濃度は、工程2の前駆体溶液及び非極性溶媒に溶解する濃度以下であればよい。通常、ハロゲン化アルカリ金属とハロゲン化金属の合計の添加重量に対して1質量%以上であると好ましい。

有機酸及び有機アミン化合物は、ペロブスカイト量子ドット複合材料の合成後に除去してもよい。また、ペロブスカイト量子ドット複合材料により高い分散安定性を付与するために、除去後に別の有機酸、有機アミン化合物を添加してもよい。また、有機酸及び有機アミン化合物を除去せずに、別の有機酸及び有機アミン化合物を添加しても良い。

[0039] 工程2において、プロセスの簡便性とシェル層材料の安定性から、前駆体溶液及び非極性溶媒の温度を40℃以下にすることが好ましい。例えば、有機ハロゲン化合物は、極性溶媒中で一部が化学平衡により解離し、気化する。温度を高くすると、前駆体溶液中のシェル層材料の量が減少し、コートが不足してしまう。

[0040] 以上のとおり、本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料は、非常に高いPLQY、具体的には75%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上のPLQYを有する。また、シェル層に有機ハロゲン化合物で

あるイオン結晶層を有し、表面欠陥が抑制された安定な構造を有する。このため、室温で10,000分が経過しても発光波長の変化量が5 nm以下であり、PLQYを安定に維持することができる。その理由としては、シェル層材料がコア粒子表面の結晶端部と $\text{BMX}_3$ のイオン結晶を形成し、結晶層による強固なハロゲン保持により、PLQYが向上するという理由であると考えている。

[0041] 本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料は、ペロブスカイト量子ドット複合材料と、硬化材料とを含む組成物として波長変換材料として使用することができる。硬化材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ガラス、及びセラミックスのいずれであっても良い。

また、本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料を分散したインクを、基材に塗布することで電気励起時発光材料として使用することができる。基材としては、ガラス板や樹脂板、半導体板などが挙げられる。

## 実施例

[0042] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。

### [実施例1]

前駆体溶液として、コア粒子の表面をコートするのに必要なシェル層材料のモル量 (mol/mol) に対して、実際に添加したシェル層材料のモル量 (mol/mol) (以下「添加量/必要量」という。) が1.05となるように溶液を調製した。すなわち、臭化セシウム ( $\text{CsBr}$ ) 1.41 mg、臭化鉛 (II) ( $\text{PbBr}_2$ ) 2.42 mg 及びメチルアミン臭化水素酸 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ) 3.34 mg をN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 0.2 ml に溶解させた。

酢酸エチル4.5 ml、オレイン酸16.7  $\mu\text{l}$  及びオレイルアミン13.3  $\mu\text{l}$  を9 ml のスクリー管に入れて非極性溶媒を調製した。ここに、室温、大気下で攪拌しながら前駆体溶液を注入した。

得られた混合液を卓上遠心分離機AS165W (アズワン(株)製) で16

500 rpmに設定し、2分間の遠心分離後に上澄みの一部を除去し、沈殿物をトルエンで再分散した。更に、16500 rpmに設定し、3分間の遠心分離後の上澄みを回収し、ペロブスカイト量子ドット複合材料が分散したインクを得た。

[0043] 蛍光分光光度計FP-8600（日本分光（株）製；励起波長350 nm）に積分球をセットして、PLQYを測定した。PLQYは95%、フォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）は461 nmであった。

$\lambda_{PL}$ から、発光体であるペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。コアの粒径は3.5 nmであった。

[0044] 表1にシェル層材料の添加方法、コア粒子の表面をコートするのに必要なシェル層材料のモル量（以下「必要量」という。）、実際に添加したシェル層材料のモル量（以下「添加量」という。）、添加量／必要量、ペロブスカイト量子ドット複合材料のフォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）及び粒径、並びにPLQYを表す。

[0045] ペロブスカイト量子ドット複合材料が分散したインクを、スクリー管に入れ、蓋を閉め、室温大気下で10,000分放置した。放置前後のフォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）及びPLQYを比較したところ、極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）の変化量は2 nm、PLQYの変化率は-3%であった。

[0046] [実施例2]

前駆体溶液として、添加量／必要量が1.26となるように溶液を調製した。すなわち、実施例1において、メチルアミン臭化水素酸塩（ $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ）の量を3.34 mgから4.00 mgに変更した以外は、実施例1と同様にして、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを作製した。

[0047] 実施例1と同様にPLQY、フォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。PLQYは97%、フォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）は461 nm、コアの粒径は3.5 nmであった。

表1及び図2に結果を示す。

## [0048] [実施例3]

前駆体溶液として、添加量／必要量が1.60となるように溶液を調製した。すなわち、臭化セシウム ( $\text{CsBr}$ ) 4.26 mg、臭化鉛 (II) ( $\text{PbBr}_2$ ) 7.34 mg 及びメチルアミン臭化水素酸 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ) 4.48 mg を  $\text{N,N}$ -ジメチルホルムアミド (DMF) 0.6 ml に溶解させた。

酢酸エチル 4.5 ml、オレイン酸  $120 \mu\text{l}$  及びオレイルアミン  $6.0 \mu\text{l}$  を 9 ml のスクリー管に入れ非極性溶媒を調製した。ここに、室温、大気下で攪拌しながら前駆体溶液を注入した。

得られた混合液を卓上遠心分離機 AS165W (アズワン(株)製) で 16500 rpm に設定し、3分間の遠心分離後に上澄みの一部を除去し、沈殿物をトルエンで再分散した。更に、16500 rpm に設定し、3分間の遠心分離後の上澄みを回収し、ペロブスカイト量子ドット複合材料が分散したインクを得た。

[0049] 蛍光分光光度計 FP-8600 (日本分光(株)製; 励起波長 400 nm) に積分球をセットして、PLQY を測定した。PLQY、フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。PLQY は 96%、フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) は 515 nm、コアの粒径は 12 nm であった。

表1及び図2に結果を示す。

## [0050] [実施例4]

前駆体溶液として、添加量／必要量が2.40となるように溶液を調製した。すなわち、実施例3において、メチルアミン臭化水素酸 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ) の量を 4.48 mg から 6.72 mg に変更した以外は、実施例3と同様にして、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを作製した。

[0051] 実施例3と同様に PLQY、フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。PLQY は 95%、フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) は 51

6 nm、コアの粒径は12 nmであった。

表1及び図2に結果を示す。

[0052] [実施例5]

前駆体溶液として、添加量/必要量が1.26となるように溶液を調製した。すなわち、臭化セシウム(CsBr)169.2 mg、臭化鉛(II)(PbBr<sub>2</sub>)290.4 mg及びメチルアミン臭化水素酸(CH<sub>5</sub>N·HBr)480 mgをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)24.0 mlに溶解させた。

酢酸エチル600 ml、オレイン酸2220 μl及びオレイルアミン1780 μlを混合して非極性溶媒を調整した。

強制薄膜式マイクロリアクターULREA SS-11-75(エム・テック(株)製)を用いて室温、大気下でディスク回転数4000 rpmで攪拌しながら、装置内へ前駆体溶液を毎分4 ml、非極性溶媒を毎分90 mlで注入し、注入開始から3分経過後に装置から排出される混合溶液を1分間採取した。

得られた混合液を実施例1と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0053] 実施例1と同様にPLQY、フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。PLQYは99%、フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )は460 nm、コアの粒径は3.5 nmであった。

表1及び図2に結果を示す。

[0054] [実施例6]

前駆体溶液として、添加量/必要量が1.00となるように溶液を調製した。すなわち、臭化セシウム(CsBr)4.26 mg、臭化鉛(II)(PbBr<sub>2</sub>)7.34 mg及びホルムアミジン臭化水素酸(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·HBr)3.76 mgをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)0.6 mlに溶解させた。

酢酸エチル4.5 ml、オレイン酸60.0  $\mu$ l及びオレイルアミン3.0  $\mu$ lを9 mlのスクリー管に入れて非極性溶媒を調製した。ここに、室温、大気下で攪拌しながら前駆体溶液を注入した。

得られた混合液を実施例3と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0055] 実施例3と同様にPLQY、フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。PLQYは91%、フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )は512 nm、コアの粒径は10 nmであった。

表1及び図2に結果を示す。

[0056] 図2に示すように、添加量/必要量が1.00~2.40である実施例1~6では、ペロブスカイト量子ドットの表面欠陥が抑制され、PLQYは91~99%と、非常に高かった。

[0057] [比較例1]

臭化セシウム(CsBr)1.41 mg及び臭化鉛(II)(PbBr<sub>2</sub>)2.42 mgをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)0.2 mlに溶解させ、前駆体溶液を調製した。

酢酸エチル4.5 ml、オレイン酸16.7  $\mu$ l及びオレイルアミン13.3  $\mu$ lを9 mlのスクリー管に入れ、室温、大気下で攪拌しながら前駆体溶液を注入した。

得られた混合液を実施例1と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0058] 実施例1と同様にPLQY、フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )は507 nm、コアの粒径は7.0 nmであった。シェル層を有さない比較例1のペロブスカイト量子ドット複合材料では、PLQYは15%と低かった。

表1及び図2に結果を示す。

[0059] ペロブスカイト量子ドット複合材料が分散したインクを、スクリー管に入れ、蓋を閉めた状態で室温大気下で30分放置した。放置前後のフォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{PL}$ ) 及び PLQY を比較したところ、極大波長 ( $\lambda_{PL}$ ) の変化量は 16 nm、PLQY の変化率は -52% であった。また、10000分放置後は失活し、発光しなくなった。

[0060] [比較例2]

前駆体溶液として、添加量/必要量が 0.63 となるように溶液を調製した。すなわち、臭化セシウム (CsBr) 1.41 mg、臭化鉛 (II) (PbBr<sub>2</sub>) 2.42 mg 及びメチルアミン臭化水素酸 (CH<sub>5</sub>N · HBr) 2.00 mg を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 0.2 ml に溶解させた。

酢酸エチル 4.5 ml、オレイン酸 16.7  $\mu$ l 及びオレイルアミン 13.3  $\mu$ l を 9 ml のスクリー管に入れ、室温、大気下で攪拌しながら前駆体溶液を注入した。

得られた混合液を実施例 1 と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0061] 実施例 1 と同様に PLQY、フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{PL}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{PL}$ ) は 461 nm、コアの粒径は 3.5 nm であった。添加量/必要量が小さいため、ペロブスカイト量子ドットの表面保護が不十分となり、PLQY は 13% であった。

表 1 及び図 2 に結果を示す。

[0062] [比較例3]

前駆体溶液として、添加量/必要量が 0.84 となるように溶液を調製した。すなわち、比較例 2 において、メチルアミン臭化水素酸 (CH<sub>5</sub>N · HBr) の量を 2.00 mg から 2.67 mg に変更した以外は、比較例 2 と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料を作製した。

[0063] 実施例 1 と同様に PLQY、フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 (

$\lambda_{PL}$ ）、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。フォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）は461 nm、コアの粒径は3.5 nmであった。PLQYは28%であった。添加量／必要量が比較例2より大きいものの、0.84と小さいため、PLQYは不十分であった。

表1及び図2に結果を示す。

[0064] [比較例4]

臭化セシウム（CsBr）4.26 mg及び臭化鉛（II）（PbBr<sub>2</sub>）7.34 mgをN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）0.6 mlに溶解させ、前駆体溶液を調製した。

酢酸エチル4.5 ml、オレイン酸120  $\mu$ l及びオレイルアミン6.0  $\mu$ lを9 mlのスクリー管に入れ、室温、大気下で攪拌しながら前駆体溶液を注入した。

得られた混合液を実施例3と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0065] 実施例3と同様にPLQY、フォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。フォトルミネッセンス（PL）の極大波長（ $\lambda_{PL}$ ）は518 nm、コアの粒径は12 nmであった。PLQYは50%であった。

比較例1と同様に、比較例4ではシェル層を有さないため、PLQYは不十分であるものの、発光体であるコア粒子の粒径が大きいため、比較例1に比べてPLQYは高かった。

表1及び図2に結果を示す。

[0066] [比較例5]

前駆体溶液として、添加量／必要量が0.80となるように溶液を調製した。すなわち、臭化セシウム（CsBr）4.26 mg、臭化鉛（II）（PbBr<sub>2</sub>）7.34 mg及びメチルアミン臭化水素酸（CH<sub>5</sub>N・HBr）2.24 mgをN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）0.6 mlに溶解させた

。

酢酸エチル4.5 ml、オレイン酸120  $\mu$ l及びオレイルアミン6.0  $\mu$ lを9 mlのスクリー管に入れ、室温、大気下で攪拌しながら前駆体溶液を注入した。

得られた混合液を実施例3と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0067] 実施例3と同様にPLQY、フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )は516 nm、コアの粒径は12 nmであった。PLQYは22%であった。

表1及び図2に結果を示す。

[0068] [比較例6]

臭化セシウム( $CsBr$ )1.41 mg及び臭化鉛(II)( $PbBr_2$ )2.42 mgをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)0.2 mlに溶解させ、前駆体溶液を調製した。

酢酸エチル4.5 ml、オレイン酸16.7  $\mu$ l及びオレイルアミン13.3  $\mu$ lを9 mlのスクリー管に入れた。ここに、室温、大気下で攪拌しながら、前駆体溶液を注入したところ、ペロブスカイト量子ドットが析出し、完全に分散状態となった。

さらに、前記分散液中にメチルアミン臭化水素酸( $CH_5N \cdot HBr$ )3.71 mgをDMF18.5  $\mu$ lに溶解させた溶液を添加した。コア粒子材料に対するシェル層材料の添加量/必要量は1.17であった。

得られた混合液を実施例1と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0069] 実施例1と同様にPLQY、フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。フォトルミネッセンス(PL)の極大波長( $\lambda_{PL}$ )は461 nm、コアの粒径は3.5 nmであった。PLQYは68%であった。

添加量／必要量が1.17と1より大きかったものの、シェル層材料を後から添加したことにより、ペロブスカイト量子ドットが表面欠陥を含み、PLQYも不十分であった。

表1及び図2に結果を示す。

[0070] [比較例7]

臭化セシウム ( $\text{CsBr}$ ) 4.26 mg及び臭化鉛(II) ( $\text{PbBr}_2$ ) 7.34 mgをN,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 0.6 mlに溶解させ、前駆体溶液を調製した。

酢酸エチル4.5 ml、オレイン酸120  $\mu\text{l}$ 及びオレイルアミン6.0  $\mu\text{l}$ を9 mlのスクリー管に入れた。ここに、室温、大気下で攪拌しながら、前駆体溶液を注入したところ、ペロブスカイト量子ドットが析出し、完全に分散状態となった。

さらに、前記分散液中にメチルアミン臭化水素酸 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HBr}$ ) 4.48 mgをDMF 22.3  $\mu\text{l}$ に溶解させた溶液を添加した。コア粒子材料に対するシェル層材料の添加量／必要量は1.60であった。

得られた混合液を実施例3と同様に、ペロブスカイト量子ドット複合材料のインクを回収した。

[0071] 実施例3と同様にPLQY、フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ )、及びペロブスカイト量子ドット複合材料のコアの粒径を求めた。フォトルミネッセンス (PL) の極大波長 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) は518 nm、コアの粒径は12 nmであった。PLQYは70%であった。

シェル層材料を後から添加し、かつ、添加量／必要量が1.60である比較例7では、PLQYは、シェル層材料を全く添加していない比較例4よりは高かったが、不十分であった。

表1及び図2に結果を示す。

[0072]

[表1]

	コア粒子に対するシェル層材料の添加量 (mol/mol)					発光波長/コアの平均粒径		発光特性 PLQY (%)
	シェル層材料	添加方法	必要量	添加量	添加量/必要量	$\lambda_{PL}$ (nm)	平均粒径 (nm)	
実施例 1	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	4.3	4.5	1.05	461	3.5	95
実施例 2	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	4.3	5.4	1.26	461	3.5	97
実施例 3	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	1.3	2.0	1.60	515	12	96
実施例 4	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	1.3	3.0	2.40	516	12	95
実施例 5	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	4.3	5.4	1.26	460	3.5	99
実施例 6	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> ・HBr	同時添加	1.5	1.5	1.00	512	10	91
比較例 1	添加なし	添加なし	2.1	0.0	0.00	507	7.0	15
比較例 2	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	4.3	2.7	0.63	461	3.5	13
比較例 3	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	4.3	3.6	0.84	461	3.5	28
比較例 4	添加なし	添加なし	1.3	0.0	0.00	518	12	50
比較例 5	CH <sub>3</sub> N・HBr	同時添加	1.3	1.0	0.80	516	12	22
比較例 6	CH <sub>3</sub> N・HBr	後添加	4.3	5.0	1.17	461	3.5	68
比較例 7	CH <sub>3</sub> N・HBr	後添加	1.3	2.0	1.60	518	12	70

[0073] 所定量以上のコート層材料を同時添加した実施例 1～6 では、非常に高い P L Q Y であることが解る。後添加でも若干の P L Q Y の向上が見られるものの、コート層が不均一であることから、同時添加の方が優れているという結果となった。

以上に示すように、本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料は、発光波長の安定性に優れ、高い P L Q Y を有している。

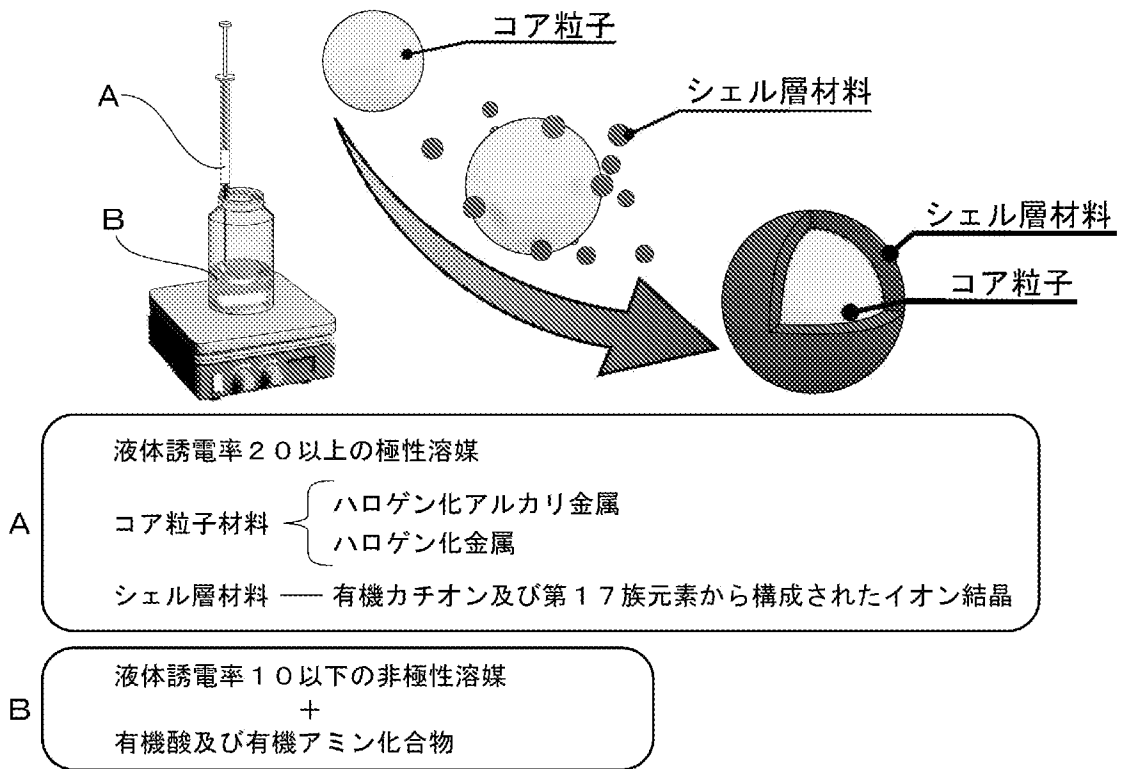
[0074] 本発明のペロブスカイト量子ドット複合材料を用いることで、発光特性及び安定性に優れた波長変換材料及び自発光材料を作製することができると想定される。

## 請求の範囲

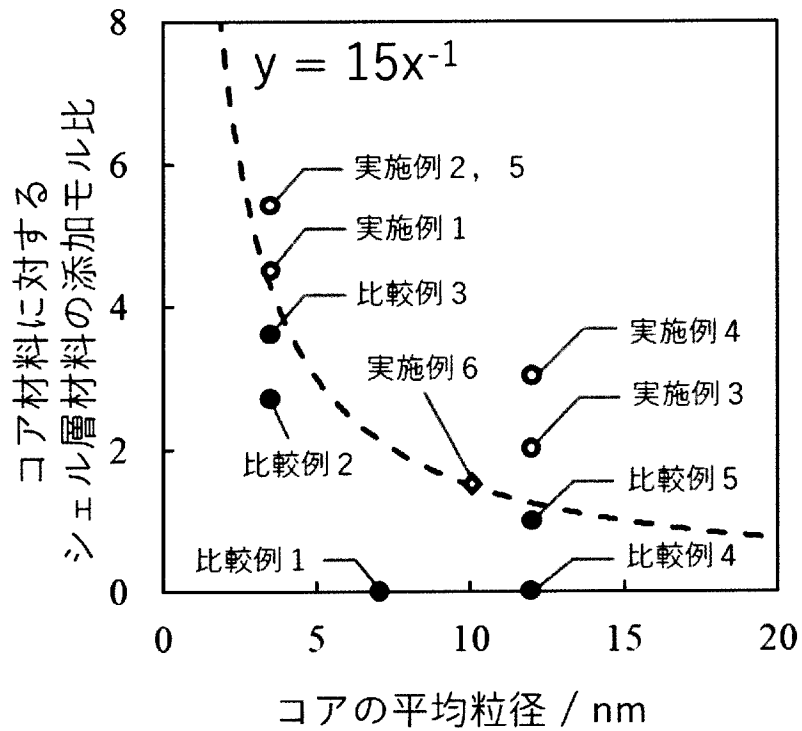
- [請求項1] コア粒子と、前記コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなり、  
前記コア粒子がハロゲン化金属ペロブスカイトからなり、  
前記シェル層がコア粒子と同じハロゲン組成のイオン結晶構造を有する有機ハロゲン化合物からなり、  
P L Q Yが75%以上であり、  
室温で10,000分が経過するまでの間の発光波長の変化量が5nm以下であることを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料。
- [請求項2] コア粒子と、前記コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなり、  
前記コア粒子のコア粒子材料が、元素周期表の第1族、第14族及び第17族元素から構成された無機ペロブスカイトナノ結晶であり、  
前記シェル層のシェル層材料が、有機カチオン及び第17族元素から構成されたイオン性結晶であり、  
P L Q Yが75%以上であることを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料。
- [請求項3] シェル層材料の非プロトン性極性溶媒への溶解度が、前記コア粒子材料の非プロトン性極性溶媒への溶解度の2倍以上である請求項1又は2に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料。
- [請求項4] 前記ペロブスカイト量子ドット複合材料の粒径が1～30nmである、請求項1～3のいずれか一項に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料と、液体誘電率が20以上である極性溶媒と、前記極性溶媒と混和性を有する液体誘電率が10以下である非極性溶媒とを含有することを特徴とするインク。

- [請求項6] 液体誘電率が20以上である極性溶媒と、ハロゲン化アルカリ金属と、ハロゲン化金属と、有機ハロゲン化合物とを混合して前駆体溶液を調製する工程1と、
- 前記前駆体溶液を、液体誘電率が10以下である非極性溶媒中に注入する工程2と
- を有することを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。
- [請求項7] 前記工程1が、ハロゲン化アルカリ金属およびハロゲン化金属からなるコア粒子材料と、有機ハロゲン化合物からなるシェル層材料とを混合して前駆体溶液を調製する工程であり、
- コア粒子の表面を覆う必要最小量のシェル層材料のモル量に対する、シェル層材料の添加モル量（添加量／必要量）の比率が1.00～2.40である、請求項6に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。
- [請求項8] 前記工程2において、前記前駆体溶液及び非極性溶媒の温度を40℃以下することを特徴とする請求項6又は7に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。
- [請求項9] 前記工程2において、非極性溶媒がさらに有機酸及び有機アミン化合物からなる群から選択される少なくとも一種を含有する、請求項6～8のいずれか一項に記載のペロブスカイト量子ドット複合材料の製造方法。

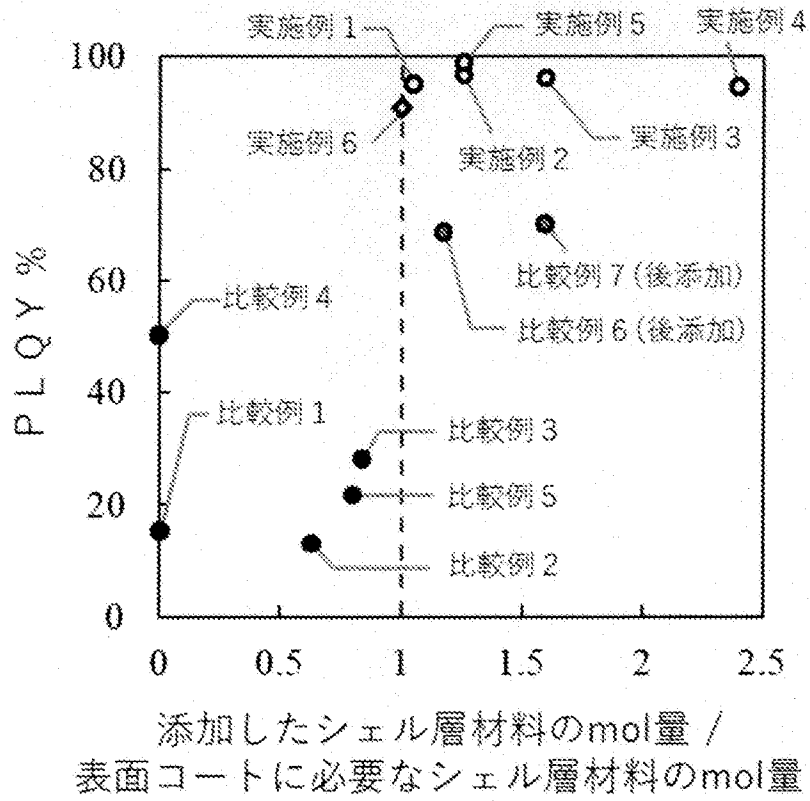
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/030583

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09K 11/08</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/66</i> (2006.01)i; <i>B82Y 20/00</i> (2011.01)i; <i>B82Y 40/00</i> (2011.01)i; <i>C09D 11/00</i> (2014.01)i FI: C09K11/66; C09D11/00; B82Y20/00; B82Y40/00; C09K11/08 A ZNM; C09K11/08 G		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K11/08; C09K11/66; B82Y20/00; B82Y40/00; C09D11/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/221833 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 28 December 2017 (2017-12-28) claims, paragraphs [0043]-[0179], examples, etc.	1-9
X	CN 113025312 A (ZHIJING TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 25 June 2021 (2021-06-25) claims, paragraphs [0074], [0082]-[0142], examples, etc.	1-9
X	CN 111500287 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 07 August 2020 (2020-08-07) claims, paragraphs [0029]-[0142], examples 2, 4, etc.	1-9
X	CN 111349429 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 30 June 2020 (2020-06-30) claims, paragraphs [0025]-[0187], example 4, etc.	1-9
X	US 2018/0002354 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 04 January 2018 (2018-01-04) claims, paragraphs [0050]-[0162], examples, etc.	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>05 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>25 October 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/030583**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIN, Hechun et al. High-stability fluorescent perovskites embedded in PbBrOH triggered by imidazole derivatives in water. Journal of Materials Chemistry C. vol. 8, 2020, pp. 5594-5599 entire text, all drawings	1-9
.....		

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claim 1 has the special technical feature of a “perovskite quantum dot composite material made of: core particles; and a shell layer present to cover the surroundings of the core particles, wherein: the core particles are made of halogenated metal perovskite; the shell layer is made of an organic halogen compound having an ionic crystalline structure of halogen compositions that are the same as the core particles; PLQY is 75% or higher; and a change in light emitting wavelength is 5 nm or less until 10,000 minutes pass at room temperature,” and is thus classified as invention 1.

In addition, claim 2 is not dependent on claim 1. However, claim 2 is substantially identical to or similarly closely related to claim 1 classified as invention 1, and is thus classified as invention 1.

Also, claims 3-5 are dependent on claim 1 and inventively related to claim 1, and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 6-9

Claim 6 shares the common technical feature of a “perovskite quantum dot composite material” with claim 1 classified as invention 1. However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures of documents 1-5 (in particular, refer to embodiments, etc.) cited in the international search report, and thus cannot be said to be a special technical feature. Also, there are no other same or corresponding special technical features between claim 6 and claim 1.

In addition, claim 6 is not dependent on claim 1. Also, claim 6 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claim 6 cannot be classified as invention 1.

Also, claim 6 has the special technical feature of a “producing method comprising: step 1 for preparing a precursor solution by mixing a polar solvent having liquid permittivity of 20 or higher, halogenated alkali metal, halogenated metal, and an organic halogen compound; and step 2 for injecting the precursor solution into a non-polar solvent having liquid permittivity of 10 or lower,” and is thus classified as invention 2.

Also, claims 7-9 are dependent on claim 6 and inventively related to claim 6, and are thus classified as invention 2.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2022/030583</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017/221833	A1	28 December 2017	CN	109311692	A	
				TW	201819301	A	
-----							
CN	113025312	A	25 June 2021	(Family: none)			
-----							
CN	111500287	A	07 August 2020	(Family: none)			
-----							
CN	111349429	A	30 June 2020	(Family: none)			
-----							
US	2018/0002354	A1	04 January 2018	(Family: none)			
-----							

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C09K 11/08(2006.01)i; C09K 11/66(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i;                  C09D 11/00(2014.01)i                  FI: C09K11/66; C09D11/00; B82Y20/00; B82Y40/00; C09K11/08 A ZNM; C09K11/08 G</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C09K11/08; C09K11/66; B82Y20/00; B82Y40/00; C09D11/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）                  JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDream111); CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2017/221833 A1 (住友化学株式会社) 28.12.2017 (2017 - 12 - 28) 請求の範囲, [0043]-[0179], 実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113025312 A (ZHIJING TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 25.06.2021 (2021 - 06 - 25) 特許請求の範囲, [0074], [0082]-[0142], 実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111500287 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 07.08.2020 (2020 - 08 - 07) 特許請求の範囲, [0029]-[0142], 実施例2, 4等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111349429 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 30.06.2020 (2020 - 06 - 30) 特許請求の範囲, [0025]-[0187], 実施例4等</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2018/0002354 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04) 特許請求の範囲, [0050]-[0162], 実施例等</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	WO 2017/221833 A1 (住友化学株式会社) 28.12.2017 (2017 - 12 - 28) 請求の範囲, [0043]-[0179], 実施例等	1-9	X	CN 113025312 A (ZHIJING TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 25.06.2021 (2021 - 06 - 25) 特許請求の範囲, [0074], [0082]-[0142], 実施例等	1-9	X	CN 111500287 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 07.08.2020 (2020 - 08 - 07) 特許請求の範囲, [0029]-[0142], 実施例2, 4等	1-9	X	CN 111349429 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 30.06.2020 (2020 - 06 - 30) 特許請求の範囲, [0025]-[0187], 実施例4等	1-9	X	US 2018/0002354 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04) 特許請求の範囲, [0050]-[0162], 実施例等	1-9
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																		
X	WO 2017/221833 A1 (住友化学株式会社) 28.12.2017 (2017 - 12 - 28) 請求の範囲, [0043]-[0179], 実施例等	1-9																		
X	CN 113025312 A (ZHIJING TECHNOLOGY (BEIJING) CO., LTD.) 25.06.2021 (2021 - 06 - 25) 特許請求の範囲, [0074], [0082]-[0142], 実施例等	1-9																		
X	CN 111500287 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 07.08.2020 (2020 - 08 - 07) 特許請求の範囲, [0029]-[0142], 実施例2, 4等	1-9																		
X	CN 111349429 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 30.06.2020 (2020 - 06 - 30) 特許請求の範囲, [0025]-[0187], 実施例4等	1-9																		
X	US 2018/0002354 A1 (NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04) 特許請求の範囲, [0050]-[0162], 実施例等	1-9																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.10.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.10.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>林 建二 4V 6119</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>																			



## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1は、「コア粒子と、前記コア粒子の周囲を覆うように存在するシェル層とからなり、前記コア粒子がハロゲン化金属ペロブスカイトからなり、前記シェル層がコア粒子と同じハロゲン組成のイオン結晶構造を有する有機ハロゲン化合物からなり、PLQYが75%以上であり、室温で10,000分が経過するまでの間の発光波長の変化量が5nm以下であることを特徴とするペロブスカイト量子ドット複合材料。」という特別な特徴を有しているので、発明1に区分する。

また、請求項2は請求項1の従属請求項ではないものの、請求項2は、発明1に区分された請求項1に対して実質同一に準ずる関係にあるため、発明1に区分する。

更に、請求項3-5は、請求項1の従属請求項であり、請求項1に対して発明の連関を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項6-9

請求項6は、発明1に区分された請求項1と「ペロブスカイト量子ドット複合材料」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、国際調査報告で引用された文献1-5の開示内容（特に実施例等参照）に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえず、請求項6と、請求項1との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項6は請求項1の従属請求項ではない。また、請求項6は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項6は、発明1に区分できない。

そして、請求項6は、製造方法として「液体誘電率が20以上である極性溶媒と、ハロゲン化アルカリ金属と、ハロゲン化金属と、有機ハロゲン化合物とを混合して前駆体溶液を調製する工程1と、前記前駆体溶液を、液体誘電率が10以下である非極性溶媒中に注入する工程2とを有する」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

また、請求項7-9は、請求項6の従属請求項であり、請求項6に対して発明の連関を有しているので、発明2に区分する。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/030583

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/221833	A1	28.12.2017	CN	109311692	A	
				TW	201819301	A	
CN	113025312	A	25.06.2021	(ファミリーなし)			
CN	111500287	A	07.08.2020	(ファミリーなし)			
CN	111349429	A	30.06.2020	(ファミリーなし)			
US	2018/0002354	A1	04.01.2018	(ファミリーなし)			