(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
2018年5月24日(24.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/092638 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 25/08 (2006.01)　*C09K 11/08* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01)　*C09K 11/70* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)　*C09K 11/74* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/040095

(22) 国際出願日：　2017年11月7日(07.11.2017)

(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 2016-222141　2016年11月15日(15.11.2016) JP

(71) 出願人：富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]；〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：小野 雅司(**ONO Masashi**)；〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐々木 勉(**SASAKI Tsutomu**)；〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人：渡辺 望稔，外(**WATANABE Mochitoshi** et al.)；〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 友泉岩本町ビル６階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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, 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)）

WO 2018/092638 A1

(54) **Title:** CORE-SHELL PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING CORE-SHELL PARTICLES, AND FILM

(54) 発明の名称：　コアシェル粒子、コアシェル粒子の製造方法およびフィルム

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: core-shell particles exhibiting high light-emission efficiency and a narrow light-emission full width at half maximum; a method for producing the same; and a film that uses the core-shell particles. Thus, core-shell particles having a core which has a Group III element and a Group V element, a first shell which covers at least part of the core surface, a second shell which covers at least part of the first shell, and a coordinating molecule on at least part of the outermost surface, wherein the mole ratio of oxygen to the Group III element contained in the core is 6.1 or less as obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, when at least oxygen is detected by the XPS analysis.

(57) 要約：本発明は、発光効率が高く、発光半値幅の狭いコアシェル粒子およびその製造方法、ならびに、コアシェル粒子を用いたフィルムを提供することを課題とする。本発明のコアシェル粒子は、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を有するコアと、コアの表面の少なくとも一部を覆う第１シェルと、第１シェルの少なくとも一部を覆う第２シェルと、最表面の少なくとも一部に配位性分子を有するコアシェル粒子であって、Ｘ線光電子分光分析により、少なくとも酸素が検出され、Ｘ線光電子分光分析から求められる、コアに含まれるＩＩＩ族元素に対する酸素のモル比が６．１以下である、コアシェル粒子である。

明　細　書

発明の名称 ：

コアシェル粒子、コアシェル粒子の製造方法およびフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、コアシェル粒子およびその製造方法ならびにコアシェル粒子を含有するフィルムに関する。

背景技術

[0002] コロイド状の半導体ナノ粒子（いわゆる量子ドット）への応用が期待される半導体微粒子として、これまでにＩＩ－ＶＩ族半導体微粒子や、ＩＩＩ－Ｖ族半導体微粒子等が知られている。

これらの半導体微粒子の粒径は、数ナノメートルから十数ナノメートル程度である。

また、このようなナノスケールの粒子は、いわゆる量子サイズ効果により、一般に粒径が小さくなるほどバンドギャップが大きくなり、粒子サイズの制御により、例えば、近赤外～可視光域の幅広い波長帯における発光特性の制御が可能である。

そのため、このような半導体微粒子特有の光学特性を活かすべく、光電変換素子、電子デバイス、発光素子、レーザー等、さまざまなデバイスへの応用が研究開発されている。

[0003] 非特許文献１において、量子ドットの化学的な合成法であるホットソープ法（ホットインジェクション法とも呼ばれる）が提案されて以来、量子ドットの研究が世界中で盛んに行なわれるようになった。

また、この量子ドットは、研究初期においてはＣｄやＰｂ元素を含むＩＩ－ＶＩ族半導体を中心に検討が行われていたが、ＣｄやＰｂ元素は特定有害物質使用制限（Restriction on Hazardous Substances：Ｒｏｈｓ）などの規制対象物質であることから、近年では、ＣｄやＰｂを含まない量子ドットの研究についても提案されている（例えば、特許文献１等参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第５１３７８２５号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：S. Kimら著「Highly Luminescent InP/GaP/ZnS Nanocrystals and Their Application to White Light-Emitting Diodes」Journal of the American Chemical Society 134, 3804-3809 (2012).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、特許文献１および非特許文献１などに記載された多層のシェル層を有するコアシェル粒子について検討したところ、合成条件（例えば、反応雰囲気、反応温度、反応時間等）の確立が進んでおらず、例えば、発光効率や発光半値幅については、合成条件によって大きく変動してしまうことを明らかとした。

[0007] そこで、本発明は、発光効率が高く、発光半値幅の狭いコアシェル粒子およびその製造方法、ならびに、コアシェル粒子を用いたフィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有するコアと、コアの表面の少なくとも一部を覆う第１シェルと、第１シェルの少なくとも一部を覆う第２シェルと、最表面の少なくとも一部に配位性分子を有するコアシェル粒子について、Ｘ線光電子分光分析により、少なくとも酸素が検出され、Ｘ線光電子分光分析から求められる、コアに含まれるＩＩＩ族元素に対する酸素のモル比を６．１以下にすることにより、発光効率が高く、発光半値幅が狭くなることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出

した。

[0009] ［１］ ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を有するコアと、コアの表面の少なくとも一部を覆う第１シェルと、第１シェルの少なくとも一部を覆う第２シェルと、最表面の少なくとも一部に配位性分子を有するコアシェル粒子であって、Ｘ線光電子分光分析により、少なくとも酸素が検出され、Ｘ線光電子分光分析から求められる、コアに含まれるＩＩＩ族元素に対する酸素のモル比が６．１以下である、コアシェル粒子。

［２］ Ｘ線光電子分光分析から求められる、コアに含まれるＩＩＩ族元素に対する酸素のモル比が５．４以下である、［１］に記載のコアシェル粒子。

［３］ Ｘ線光電子分光分析から求められる、コアに含まれるＩＩＩ族元素に対する酸素のモル比が４．６以下である、［１］に記載のコアシェル粒子。

［４］ コアに含まれるＩＩＩ族元素がＩｎであり、コアに含まれるＶ族元素がＰ、ＮおよびＡｓのいずれかである、［１］～［３］のいずれかに記載のコアシェル粒子。

［５］ コアに含まれるＩＩＩ族元素がＩｎであり、コアに含まれるＶ族元素がＰである、［４］に記載のコアシェル粒子。

［６］ コアが、更にＩＩ族元素を含有する、［１］～［５］のいずれかに記載のコアシェル粒子。

［７］ コアに含まれるＩＩ族元素がＺｎである、［６］に記載のコアシェル粒子。

［８］ 第１シェルが、ＩＩ族元素またはＩＩＩ族元素を含む、［１］～［７］のいずれかに記載のコアシェル粒子。

ただし、第１シェルがＩＩＩ族元素を含む場合、第１シェルに含まれるＩＩＩ族元素は、コアに含まれるＩＩＩ族元素とは異なるＩＩＩ族元素である。

［９］ 第１シェルが、ＩＩ族元素およびＶＩ族元素を含有するＩＩ－Ｖ

Ｉ族半導体、または、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有するＩＩＩ－Ｖ族半導体である、［１］～［８］のいずれかに記載のコアシェル粒子。

ただし、第１シェルが、ＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合、ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＩＩＩ族元素は、コアに含まれるＩＩＩ族元素とは異なるＩＩＩ族元素である。

［１０］　第１シェルが、ＩＩ－ＶＩ族半導体である場合、ＩＩ族元素がＺｎであり、ＶＩ族元素がＳｅまたはＳであり、

第１シェルが、ＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合、ＩＩＩ族元素がＧａであり、Ｖ族元素がＰである、［９］に記載のコアシェル粒子。

［１１］　第１シェルが、ＩＩＩ－Ｖ族半導体であり、ＩＩＩ族元素がＧａであり、Ｖ族元素がＰである、［９］に記載のコアシェル粒子。

［１２］　第２シェルが、ＩＩ族元素およびＶＩ族元素を含有するＩＩ－ＶＩ族半導体、または、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有するＩＩＩ－Ｖ族半導体である、［１］～［１１］のいずれかに記載のコアシェル粒子。

［１３］　第２シェルが、ＩＩ－ＶＩ族半導体であり、ＩＩ族元素がＺｎであり、ＶＩ族元素がＳである、［１２］に記載のコアシェル粒子。

［１４］　コアと、第１シェルと、第２シェルとが、いずれも閃亜鉛鉱構造を有する結晶系である、［１］～［１３］のいずれかに記載のコアシェル粒子。

［１５］　コア、第１シェルおよび第２シェルのうち、コアのバンドギャップが最も小さく、かつ、コアおよび第１シェルがタイプ１型のバンド構造を示す、［１］～［１４］のいずれかに記載のコアシェル粒子。

[0010] ［１６］　［１］～［１５］のいずれかに記載のコアシェル粒子を合成するコアシェル粒子の製造方法であって、

配位性分子を含む溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する第１工程と、

第１工程後の溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコアを形成する第２工程と、

第２工程後に溶液中でコアを成長させる第３工程と、

第３工程後の溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する第４工程と、

第４工程後の溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する第５工程と、を有し、

第２工程をアルゴンガス雰囲気下で行い、かつ、第３工程、第４工程および第５工程を不活性ガス雰囲気下で行い、更に、第３工程が、１５０℃以上の温度で３０分以上保持する工程である、コアシェル粒子の製造方法。

［１７］　［１］～［１５］のいずれかに記載のコアシェル粒子を合成するコアシェル粒子の製造方法であって、

配位性分子を含む溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する第１工程と、

第１工程後の溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコアを形成する第２工程と、

第２工程後に溶液中でコアを成長させる第３工程と、

第３工程後の溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する第４工程と、

第４工程後の溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する第５工程と、を有し、

第２工程から第５工程の各工程を不活性ガス雰囲気下で行い、更に、第３工程が、２００℃以上の温度で２時間超保持する工程である、コアシェル粒子の製造方法。

［１８］　第３工程における保持時間が１５０分以上である、［１７］に記載のコアシェル粒子の製造方法。

［１９］　第３工程における保持時間が１６５分以上である、［１７］に記載のコアシェル粒子の製造方法。

［２０］　第３工程における保持時間が３００分以下である、［１７］～［１９］のいずれか１項に記載のコアシェル粒子の製造方法。

［２１］　第３工程における保持温度が２５０℃以上である、［１７］～［２０］のいずれか１項に記載のコアシェル粒子の製造方法。

［２２］　第２シェルの原料が、Ｚｎを含む化合物である、［１７］～［２１］のいずれかに記載のコアシェル粒子の製造方法。

［２３］　［１］～［１５］のいずれかに記載のコアシェル粒子を含有するフィルム。

発明の効果

[0011]　本発明によれば、発光効率が高く、発光半値幅の狭いコアシェル粒子およびその製造方法、ならびに、コアシェル粒子を用いたフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012]　以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0013]［コアシェル粒子］

本発明のコアシェル粒子は、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を有するコアと、コアの表面の少なくとも一部を覆う第１シェルと、第１シェルの少なくとも一部を覆う第２シェルと、最表面の少なくとも一部に配位性分子を有するコアシェル粒子である。

また、本発明のコアシェル粒子は、Ｘ線光電子分光〔X-ray Photoelectron Spectroscopy（以下、「ＸＰＳ」ともいう。）〕分析により、少なくとも酸素が検出され、ＸＰＳ分析から求められる、コアに含まれるＩＩＩ族元素に対する酸素のモル比（以下、「モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）」という。）が６．１以下である。

[0014]　ここで、上記モル比は、以下のようにして求められる。

すなわち、コアシェル粒子についてＸＰＳを測定し、コアシェル粒子全体に含まれる酸素元素のピーク強度に対する、コアに含まれるＩＩＩ族元素のピーク強度の比を、元素ごとの相対感度係数で補正することで求められる。相対感度係数は組成既知の標準サンプルについて後述する測定元素（測定軌道）を測定することで求められる（Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ａｎａｌｙｓｉｓ　Ｖｏｌ．１２　Ｎｏ．３　頁３５７（２００５年））。

なお、ピーク強度は、以下の測定条件により観測されたピークから、バックグラウンドを差し引き、ピークの面積をエネルギーに対して積分した面積強度をいう。

また、ＸＰＳ測定は、コアシェル粒子を含む分散液（溶媒：トルエン）をグローブボックス内でノンドープのシリコン基板上に滴下し、乾燥させたサンプルを用いて行う。

[0015] ＜測定条件＞

・測定装置：ＵＩｖａｃ－ＰＨＩ社製Ｑｕａｎｔｅｒａ　ＳＸＭ型ＸＰＳ

・Ｘ線源：ＡＩ－Ｋα線（分析径１００μｍ、２５Ｗ、１５ｋＶ）

・光電子取出角度：４５°

・測定範囲：３００μｍ×３００μｍ

・補正：電子銃・低速イオン銃併用による帯電補正

・測定元素（測定軌道）：Ｃ（１ｓ）、Ｎ（１ｓ）、Ｏ（１ｓ）、Ｓｉ（２ｐ）、Ｐ（２ｐ）、Ｓ（２ｐ）、Ｃｌ（２ｐ）、Ｚｎ（２ｐ３／２）、Ｇａ（２ｐ３／２）、Ｉｎ（３ｄ５／２）

[0016] 本発明のコアシェル粒子は、Ｘ線光電子分光分析から求められるモル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が６．１以下であることにより、発光効率が高くなり、発光半値幅が狭くなる。

このように発光効率が高くなり、発光半値幅が狭くなる理由は、詳細は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

まず、発光半値幅の悪化は、製造途中において、原料の分解や副反応、原

料中に残存した酸素等によって、粒子表面が一部酸化し、目的物質とは別の物質を一部含むコアまたはシェルになることに原因があると推察される。このような粒子表面の酸化によって、１つ１つの粒子の組成変動や、粒子中の酸化されていない部分に相当する実効粒子径の不均一が生じ、結果としてこれらの不均一性が発光特性の不均一を招くことで、発光半値幅の悪化につながると考えられる。また、表面酸化が顕著な粒子においては、核形成後の高温状態で起こる、粒子表面の再溶解および再結晶化によるサイズフォーカシング効果が抑制されていると考えられる。このようなサイズフォーカシング効果の抑制も実効粒子径不均一を招き、結果として発光半値幅の悪化につながると考えられる。

一方、発光効率の悪化は、コア粒子表面の欠陥（コアとシェルとの界面の欠陥）や、シェル表面の欠陥などに原因があると推察される。具体的には、コア粒子表面やシェル表面の欠陥部位において、非発光性再結合を引き起こしたり、格子不整合が局所的に大きくなったりすることにより、発光効率が低下すると考えられる。

そのため、本発明においては、モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が６．１以下であることにより、粒子（特に、コア）表面の酸化が抑制され、コアの実効粒子径を均一に作成でき、均一で欠陥のないシェルが形成できるため、発光効率が高く、発光半値幅が狭くなったと考えられる。

[0017] 本発明においては、発光効率がより高くなり、発光半値幅がより狭くなる理由から、モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が６．０以下であるのが好ましい。特により発光半値幅が狭くなる理由から、５．４以下であるのがより好ましく、４．６以下であるのが更に好ましい。

[0018] また、本発明においては、発光半値幅がより狭くなる理由から、上述した条件のＸＰＳ分析により測定される下記測定元素に対する酸素元素の割合（以下、「酸素含有率」ともいう。）が８％以下であることが好ましく、７％以下であることがより好ましく、６％以下であることが更に好ましい。

ここで、酸素含有率は、コアシェル粒子全体に含まれる下記測定元素のピ

ーク強度に対する、酸素元素のピーク強度の比を、元素ごとの相対感度係数で補正することで求められる。

・測定元素（測定軌道）：Ｃ（１ｓ）、Ｎ（１ｓ）、Ｏ（１ｓ）、Ｓｉ（２ｐ）、Ｐ（２ｐ）、Ｓ（２ｐ）、Ｃｌ（２ｐ）、Ｚｎ（２ｐ３／２）、Ｇａ（２ｐ３／２）、Ｉｎ（３ｄ５／２）

[0019] 〔コア〕

本発明のコアシェル粒子が有するコアは、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有する、いわゆるＩＩＩ－Ｖ族半導体である。

[0020] ＜ＩＩＩ族元素＞

ＩＩＩ族元素としては、具体的には、例えば、インジウム（Ｉｎ）、アルミニウム（ＡＩ）、ガリウム（Ｇａ）等が挙げられ、なかでも、Ｉｎであるのが好ましい。

[0021] ＜Ｖ族元素＞

Ｖ族元素としては、具体的には、例えば、Ｐ（リン）、Ｎ（窒素）、Ａｓ（ヒ素）等が挙げられ、なかでも、Ｐであるのが好ましい。

[0022] 本発明においては、コアとして、上述したＩＩＩ族元素およびＶ族元素の例示を適宜組み合わせたＩＩＩ－Ｖ族半導体を用いることができるが、発光効率がより高くなり、発光半値幅がより狭くなり、また、明瞭なエキシトンピークが得られる理由から、ＩｎＰ、ＩｎＮ、ＩｎＡｓであるのが好ましく、中でも、発光効率が更に高くなる理由から、ＩｎＰであるのがより好ましい。

[0023] 本発明においては、上述したＩＩＩ族元素およびＶ族元素以外に、更にＩＩ族元素を含有しているのが好ましく、特にコアがＩｎＰである場合、ＩＩ族元素としてのＺｎをドープさせることにより格子定数が小さくなり、ＩｎＰよりも格子定数の小さいシェル（例えば、後述するＧａＰ、ＺｎＳなど）との格子整合性が高くなる。

[0024] 〔第１シェル〕

本発明のコアシェル粒子が有する第１シェルは、コアの表面の少なくとも

一部を覆う材料である。

ここで、本発明においては、第１シェルがコアの表面の少なくとも一部を被覆しているか否かは、例えば、透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による組成分布解析によっても確認することが可能である。

[0025] 本発明においては、コアとの界面欠陥を抑制しやすくなる理由から、第１シェルがＩＩ族元素またはＩＩＩ族元素を含むことが好ましい。

ここで、第１シェルがＩＩＩ族元素を含む場合は、第１シェルに含まれるＩＩＩ族元素は、上述したコアに含まれるＩＩＩ族元素とは異なるＩＩＩ族元素である。

また、ＩＩ族元素またはＩＩＩ族元素を含む第１シェルとしては、例えば、後述するＩＩ－ＶＩ族半導体およびＩＩＩ－Ｖ族半導体の他、ＩＩＩ族元素およびＶＩ族元素を含有するＩＩＩ－ＶＩ族半導体（例えば、Ga_2O_3、Ga_2S_3など）などが挙げられる。

[0026] 本発明においては、欠陥の少ない良質な結晶相が得られる理由から、第１シェルが、ＩＩ族元素およびＶＩ族元素を含有するＩＩ－ＶＩ族半導体、または、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有するＩＩＩ－Ｖ族半導体であるのが好ましく、上述したコアとの格子定数の差が小さいＩＩＩ－Ｖ族半導体であるのがより好ましい。

ここで、第１シェルがＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合は、ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＩＩＩ族元素は、上述したコアに含まれるＩＩＩ族元素とは異なるＩＩＩ族元素である。

[0027] ＜ＩＩ－ＶＩ族半導体＞

上記ＩＩ－ＶＩ族半導体に含まれるＩＩ族元素としては、具体的には、例えば、亜鉛（Ｚｎ）、カドミウム（Ｃｄ）、マグネシウム（Ｍｇ）等が挙げられ、なかでもＺｎであるのが好ましい。

また、上記ＩＩ－ＶＩ族半導体に含まれるＶＩ族元素としては、具体的には、例えば、硫黄（Ｓ）、酸素（Ｏ）、セレン（Ｓｅ）、テルル（Ｔｅ）等

が挙げられ、なかでもＳまたはＳｅであるのが好ましく、Ｓであるのがより好ましい。

[0028] 第１シェルとして、上述したＩＩ族元素およびＶＩ族元素の例示を適宜組み合わせたＩＩ－ＶＩ族半導体を用いることができるが、上述したコアと同一または類似の結晶系（例えば、閃亜鉛鉱構造）であるのが好ましい。具体的には、ＺｎＳｅ、ＺｎＳ、またはそれらの混晶であるのが好ましく、ＺｎＳｅであるのがより好ましい。

[0029] ＜ＩＩＩ－Ｖ族半導体＞

上記ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＩＩＩ族元素としては、具体的には、例えば、インジウム（Ｉｎ）、アルミニウム（ＡＩ）、ガリウム（Ｇａ）等が挙げられ、なかでも、Ｇａであるのが好ましい。なお、上述した通り、ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＩＩＩ族元素は、上述したコアに含まれるＩＩＩ族元素とは異なるＩＩＩ族元素であり、例えば、コアに含まれるＩＩＩ族元素がＩｎである場合は、ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＩＩＩ族元素はＡＩ、Ｇａ等である。

また、上記ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＶ族元素としては、具体的には、例えば、Ｐ（リン）、Ｎ（窒素）、Ａｓ（ヒ素）等が挙げられ、なかでも、Ｐであるのが好ましい。

[0030] 第１シェルとして、上述したＩＩＩ族元素およびＶ族元素の例示を適宜組み合わせたＩＩＩ－Ｖ族半導体を用いることができるが、上述したコアと同一または類似の結晶系（例えば、閃亜鉛鉱構造）であるのが好ましい。具体的には、ＧａＰであるのが好ましい。

[0031] 本発明においては、得られるコアシェル粒子の表面欠陥が少なくなる理由から、上述したコアと第１シェルとの格子定数の差が小さい方が好ましく、具体的には、上述したコアと第１シェルとの格子定数の差が１０％以下であることが好ましく、７．５％以下であることがより好ましい。

具体的には、上述したコアがＩｎＰである場合、上述した通り、第１シェルはＺｎＳｅ（格子定数の差：３．４％）、または、ＧａＰ（格子定数の差

：７．１％）であることが好ましく、特に、コアと同じＩＩＩ－Ｖ族半導体であり、コアと第１シェルとの界面に混晶状態を作りやすいＧａＰであることがより好ましい。

[0032] また、本発明においては、第１シェルがＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合、コアとのバンドギャップの大小関係（コア＜第１シェル）に影響を与えない範囲で他の元素（例えば、上述したＩＩ族元素およびＶＩ族元素）を含有またはドープしていてもよい。同様に、第１シェルがＩＩ－ＶＩ族半導体である場合、コアとのバンドギャップの大小関係（コア＜第１シェル）に影響を与えない範囲で他の元素（例えば、上述したＩＩＩ族元素およびＶ族元素）を含有またはドープしていてもよい。

[0033] 〔第２シェル〕

本発明のコアシェル粒子が有する第２シェルは、上述した第１シェルの表面の少なくとも一部を覆う材料である。

ここで、本発明においては、第２シェルが第１シェルの表面の少なくとも一部を被覆しているか否かは、例えば、透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＴＥＭ－ＥＤＸ）による組成分布解析によっても確認することが可能である。

[0034] 本発明においては、第１シェルとの界面欠陥を抑制し、また、欠陥の少ない良質な結晶相が得られる理由から、第２シェルが、ＩＩ族元素およびＶＩ族元素を含有するＩＩ－ＶＩ族半導体、または、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有するＩＩＩ－Ｖ族半導体であるのが好ましく、材料自体の反応性が高く、より結晶性の高いシェルが容易に得られる理由から、ＩＩ－ＶＩ族半導体であるのがより好ましい。

なお、ＩＩ族元素およびＶＩ族元素ならびにＩＩＩ族元素およびＶ族元素としては、いずれも、第１シェルにおいて説明したものが挙げられる。

[0035] 第２シェルとして、上述したＩＩ族元素およびＶＩ族元素の例示を適宜組み合わせたＩＩ－ＶＩ族半導体を用いることができるが、上述したコアと同一または類似の結晶系（例えば、閃亜鉛鉱構造）であるのが好ましい。具体

的には、ＺｎＳｅ、ＺｎＳ、またはそれらの混晶であるのが好ましく、ＺｎＳであるのがより好ましい。

[0036] 第２シェルとして、上述したＩＩＩ族元素およびＶ族元素の例示を適宜組み合わせたＩＩＩ－Ｖ族半導体を用いることができるが、上述したコアと同一または類似の結晶系（例えば、閃亜鉛鉱構造）であるのが好ましい。具体的には、ＧａＰであるのが好ましい。

[0037] 本発明においては、得られるコアシェル粒子の表面欠陥が少なくなる理由から、上述した第１シェルと第２シェルとの格子定数の差が小さい方が好ましく、具体的には、上述した第１シェルと第２シェルとの格子定数の差が１０％以下であることが好ましい。また、より格子不整合を低減し発光効率を高めやすくなる観点から、格子不整合は４％以下が望ましく、更には２％以下であることが望ましい。

具体的には、上述した第１シェルがＧａＰである場合、上述した通り、第２シェルはＺｎＳｅ（格子定数の差：３．８％）、または、ＺｎＳ（格子定数の差：０．８％）であることが好ましく、ＺｎＳであることがより好ましい。

[0038] また、本発明においては、第２シェルがＩＩ－ＶＩ族半導体である場合、コアとのバンドギャップの大小関係（コア＜第２シェル）に影響を与えない範囲で他の元素（例えば、上述したＩＩＩ族元素およびＶ族元素）を含有またはドープしていてもよい。同様に、第２シェルがＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合、コアとのバンドギャップの大小関係（コア＜第２シェル）に影響を与えない範囲で他の元素（例えば、上述したＩＩ族元素およびＶＩ族元素）を含有またはドープしていてもよい。

[0039] 本発明においては、エピタキシャル成長が容易となり、各層間の界面欠陥を抑制しやすくなる理由から、上述したコアと、第１シェルと、第２シェルとが、いずれも閃亜鉛鉱構造を有する結晶系であるのが好ましい。

[0040] また、本発明においては、コアにエキシトンが滞在する確率が増大し、発光効率がより高くなる理由から、上述したコア、第１シェルおよび第２シェ

ルのうち、コアのバンドギャップが最も小さく、かつ、コアおよび第１シェルがタイプ１型（タイプＩ型）のバンド構造を示すコアシェル粒子であるのが好ましい。

[0041] 〔配位性分子〕

本発明のコアシェル粒子は、分散性を付与する観点から、コアシェル粒子の最表面に配位性分子を有していることが望ましい。

配位性分子は、溶媒への分散性等の観点から、脂肪族炭化水素を含むことが好ましい。

また、配位性分子は、分散性を向上する観点から、主鎖の炭素数が少なくとも６以上の配位子であることが好ましく、主鎖の炭素数が１０以上の配位子であることがより好ましい。

[0042] このような配位性分子としては、飽和化合物であっても不飽和化合物であってもよく、具体的には、例えば、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸、オレイルアミン、ドデシルアミン、ドデカンチオール、１，２－ヘキサデカンチオール、トリオクチルホスフィンオキシド、臭化セトリモニウム等が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0043] 〔平均粒子径〕

本発明のコアシェル粒子は、均一なサイズの粒子を合成しやすく、かつ、量子サイズ効果による発光波長の制御が容易となる理由から、平均粒子径は２ｎｍ以上であるのが好ましく、溶液中での高い分散性を保持する理由から、１０ｎｍ以下であるのがより好ましい。

ここで、平均粒子径は、透過電子顕微鏡で少なくとも２０個の粒子を直接観察し、粒子の投影面積と同一面積を有する円の直径を算出し、それらの算術平均の値をいう。

[0044] ［コアシェル粒子の第１の製造方法］

上述した本発明のコアシェル粒子を合成するコアシェル粒子の第１の製造方法（以下、「本発明の第１製造方法」ともいう。）は、配位性分子を含む

溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する第１工程と、第１工程後の溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコアを形成する第２工程と、第２工程後に溶液中でコアを成長させる第３工程と、第３工程後の溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する第４工程と、第４工程後の溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する第５工程と、を有し、第２工程をアルゴンガス雰囲気下で行い、かつ、第３工程、第４工程および第５工程を不活性ガス雰囲気下で行い、更に、第３工程が、１５０℃以上の温度で３０分以上保持する工程である、コアシェル粒子の製造方法である。

ここで、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素については、上述した本発明のコアシェル粒子において説明したものと同様である。

以下に、各処理工程における原料や条件について詳述する。

[0045] 〔第１工程〕

本発明の第１製造方法が有する第１工程は、配位性分子を含む溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する工程である。

[0046] ＜配位性分子＞

第１工程において使用する配位性分子としては、上述した本発明のコアシェル粒子において説明したものと同様のものが挙げられる。なかでも、コアの合成を促進し、コアへの適度な配位力を有するオレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸が好ましい。

[0047] ＜溶媒＞

第１工程において使用する溶媒としては、１７０℃以上の沸点を有する非極性溶媒が好適に挙げられる。

非極性溶媒としては、具体的には、例えば、ｎ－デカン、ｎ－ドデカン、ｎ－ヘキサデカン、ｎ－オクタデカンなどの脂肪族飽和炭化水素；１－ウンデセン、１－ドデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセンなどの脂肪族不飽和炭化水素；トリオクチルホスフィン；等が挙げられる。

これらのうち、炭素数１２以上の脂肪族不飽和炭化水素が好ましく、１－オクタデセンがより好ましい。

[0048] ＜ＩＩＩ族原料＞

上述した配位性分子を含む溶媒中に添加するＩＩＩ族原料としては、具体的には、例えば、酢酸インジウム、塩化インジウム、酸化インジウム、硝酸インジウム、硫酸インジウム、インジウム酸；リン酸アルミニウム、アセチルアセトナトアルミニウム、塩化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム；アセチルアセトナトガリウム、塩化ガリウム、フッ化ガリウム、酸化ガリウム、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム；等が挙げられる。

これらのうち、発光効率がより高くなり、可視域での発光波長制御がし易いという理由から、Ｉｎを含む化合物であることが好ましく、特に、塩化物などの不純物イオンがコアに取り込まれ難く、高い結晶性を実現しやすい酢酸インジウムを用いるのがより好ましい。

また、ＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料は、複数種類用いてもよく、また別途金属化合物を含んでいてもよい。

[0049] ＜ＩＩ族原料＞

本発明の製造方法においては、第１工程において、上述したＩＩＩ族原料とともに、ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料を添加してもよい。

ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料としては、具体的には、例えば、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、亜鉛カルボキシル酸塩、アセチルアセトナト亜鉛、ヨウ化亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、炭酸亜鉛、シアン化亜鉛、硝酸亜鉛、酸化亜鉛、過酸化亜鉛、亜鉛過塩素酸塩、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛等が挙げられる。

これらのうち、塩化物などの不純物を含まず、かつ、上述した配位性分子との相溶性や溶媒への溶解性が比較的高いという理由から、Ｚｎの酢酸塩である、酢酸亜鉛を用いるのが好ましい。

[0050] ＜加熱撹拌条件＞

第１工程において、上述した配位性分子およびＩＩＩ族原料は、上述した溶媒に溶解させるのが好ましく、例えば、１００～１８０℃の温度で加熱撹拌して溶解させることが好ましい。なお、この際に、減圧条件下で加熱することより、溶解させた混合溶液から溶存酸素や水分などを除去することが好ましい。

また、上述した加熱溶解に要する時間は、３０分以上であることが好ましい。

[0051] 本発明の第１製造方法においては、第１工程は、後述する第２工程において均一なコアが形成され易くなり、かつ、形成したコアの結晶性も高くなる理由から、上述した加熱撹拌の後に、２３０～３１０℃に昇温させることが好ましい。

また、後述する第２工程開始時の、溶液中の溶存酸素の影響を低減させるため、加熱撹拌の後に昇温させる工程は、アルゴンガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、アルゴンガスの純度は、９９．９９９体積％以上であることが好ましい。

[0052] 〔第２工程〕

本発明の第１製造方法が有する第２工程は、アルゴンガス雰囲気下で、第１工程後の溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコアを形成する工程である。

[0053] ＜Ｖ族原料＞

Ｖ族元素を含むＶ族原料としては、具体的には、例えば、アルキルシリルホスフィン、アルキルシリルホスフィンオキシド、アリルシリルホスフィン、アリルシリルホスフィンオキシド、アルキルアミノホスフィン、アルキルアミノホスフィンオキシドなどのＰを含む化合物；酸化砒素、塩化砒素、硫酸砒素、臭化砒素、ヨウ化砒素などのＡｓを含む化合物；一酸化窒素、硝酸、硝酸アンモニウムなどのＮを含む化合物；等が挙げられる。

これらのうち、Ｐを含む化合物であるのが好ましく、アルキルシリルホスフィン、アルキルシリルホスフィンオキシド、アリルシリルホスフィン、ア

リルシリルホスフィンオキシド、アルキルアミノホスフィン、アルキルアミノホスフィンオキシドなどのアルキル基を含むホスフィン原料が好ましい。なお、上記アルキル基を含むホスフィン原料の場合、アルキル基の部分は任意の置換基によって置き換わっていてもよい。

また、Ｐを含む化合物のうちでも、ＩＩＩ族原料との反応性をより高められる観点から、トリストリアルキルシリルホスフィン、トリスジアルキルアミノホスフィンを用いるのが好ましく、具体的には、トリストリメチルシリルホスフィンを用いるのがより好ましい。

また、Ｖ族元素を含むＶ族原料は、複数種類用いてもよく、また別途金属化合物を含んでいてもよい。

[0054] ＜ＩＩ族原料＞

本発明の製造方法においては、第２工程において、上述したＶ族原料とともに、ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料を添加してもよい。

ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料としては、具体的には、例えば、上述した第１工程の任意原料として記載したものと同様のものが挙げられる。

[0055] 〔第３工程〕

本発明の第１製造方法が有する第３工程は、不活性ガス雰囲気下で、第２工程後に溶液中でコアを成長させる工程であり、１５０℃以上の温度で３０分以上保持する工程である。ここで、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

[0056] ＜コア成長の条件＞

第３工程における保持温度は、上述した通り、１５０℃以上であるが、粒子の結晶性を高め、不純物をより低減する観点から、２００℃以上であることが好ましい。また、粒子の新規核発生や、粒子の過剰成長、オストワルド熟成等が抑制されるため、粒子サイズの均一性が向上するため、保持温度は２９０℃以下が好ましく、２９０℃未満がより好ましい。

また、第３工程における保持時間は、上述した通り、３０分以上であるが、粒子の結晶性を高め、不純物をより低減する観点から、６０分以上である

ことが好ましく、１２０分以上であることがより好ましく、１５０分以上が更に好ましい。また、粒子の新規核発生や、粒子の過剰成長、オストワルド熟成等が抑制されるため、粒子サイズの均一性が向上するため、保持時間は３００分以下が好ましく、３００分未満がより好ましい。

[0057] 〔第４工程〕

本発明の第１製造方法が有する第４工程は、不活性ガス雰囲気下で、第３工程後の溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する工程である。

ここで、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

また、第１シェルの原料としては、第１シェルが上述したＩＩ－ＶＩ族半導体である場合には、上述したＩＩ族元素を含むＩＩ族原料および後述するＶＩ族元素を含むＶＩ族原料が挙げられ、第１シェルが上述したＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合には、上述したＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料および上述したＶ族元素を含有するＶ族原料が挙げられる。

ここで、第１シェルが、上述したＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合には、本発明のコアシェル粒子において説明した通り、ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＩＩＩ族元素は、上述したコアに含まれるＩＩＩ族元素とは異なるＩＩＩ族元素である。

また、第１シェルが、上述したＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合には、Ｖ族元素を含むＶ族原料については、コアを形成するＶ族原料と同一原料であってもよいため、第２工程で使用するＶ族原料の一部を使用し、第４工程においてはＩＩＩ族原料のみを添加する態様であってもよい。

[0058] ＜ＶＩ族原料＞

ＶＩ族元素を含むＶＩ族原料としては、具体的には、例えば、硫黄、アルキルチオール、トリアルキルホスフィンスルフィド、トリアルケニルホスフィンスルフィド、アルキルアミノスルフィド、アルケニルアミノスルフィド、イソチオシアン酸シクロヘキシル、ジアルキルジチオカルバミン酸、ジエ

チルジチオカルバミン酸；トリアルキルホスフィンセレン、トリアルケニルホスフィンセレン、アルキルアミノセレン、アルケニルアミノセレン、トリアルキルホスフィンテルリド、トリアルケニルホスフィンテルリド、アルキルアミノテルリド、アルケニルアミノテルリド；等が挙げられる。

これらのうち、得られるコアシェル粒子の分散性が良好となる理由から、アルキルチオールを用いるのが好ましく、具体的には、ドデカンチオール、オクタンチオールを用いるのがより好ましく、ドデカンチオールを用いるのが更に好ましい。

[0059] これらの材料のうち、ＩＩＩ族原料およびＶ族原料を用いるのが好ましい。

特に、ＩＩＩ族原料としては、Ｇａを含む化合物（例えば、アセチルアセトナトガリウム、塩化ガリウム、フッ化ガリウム、酸化ガリウム、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム等）を用いるのがより好ましく、Ｇａの塩化物を用いるのが更に好ましい。

なお、Ｖ族原料としては、上述した通り、第２工程で使用するＶ族原料の一部を用いるのが好ましい。

[0060] 〔第５工程〕

本発明の第１製造方法が有する第５工程は、不活性ガス雰囲気下で、第４工程後の溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する工程である。

ここで、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

また、第２シェルの原料としては、第２シェルが上述したＩＩ－ＶＩ族半導体である場合には、上述したＩＩ族元素を含むＩＩ族原料および上述したＶＩ族元素を含むＶＩ族原料が挙げられ、第２シェルが上述したＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合には、上述したＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料および上述したＶ族元素を含有するＶ族原料が挙げられる。

[0061] これらの原料のうち、ＩＩ族原料およびＶＩ族原料を用いるのが好ましい

。

特に、ＩＩ族原料としては、Ｚｎを含む化合物（特に、Ｚｎのカルボン酸塩）を用いるのが好ましい。

また、ＶＩ族原料としては、アルキルチオールを用いるのが好ましい。

[0062] ［コアシェル粒子の第２の製造方法］

上述した本発明のコアシェル粒子を合成するコアシェル粒子の第２の製造方法（以下、「本発明の第２製造方法」ともいう。）は、配位性分子を含む溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する第１工程と、第１工程後の溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコアを形成する第２工程と、第２工程後に溶液中でコアを成長させる第３工程と、第３工程後の溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する第４工程と、第４工程後の溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する第５工程と、を有し、第２工程から第５工程の各工程を不活性ガス雰囲気下で行い、更に、第３工程が、２００℃以上の温度で２時間超保持する工程である、コアシェル粒子の製造方法である。

ここで、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素については、上述した本発明のコアシェル粒子において説明したものと同様である。

以下に、各処理工程における原料や条件について詳述する。

[0063] 〔第１工程〕

本発明の第２製造方法が有する第１工程は、本発明の第１製造方法が有する第１工程と同様に、配位性分子を含む溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する工程である。

[0064] ＜配位性分子＞

第１工程において使用する配位性分子としては、本発明の第１製造方法が有する第１工程と同様の配位性分子が挙げられる。

[0065] ＜溶媒＞

第１工程において使用する溶媒としては、本発明の第１製造方法が有する

第１工程と同様の溶媒が挙げられる。

[0066] ＜ＩＩＩ族原料＞

上述した配位性分子を含む溶媒中に添加するＩＩＩ族原料としては、本発明の第１製造方法が有する第１工程と同様のＩＩＩ族原料が挙げられる。

[0067] ＜ＩＩ族原料＞

本発明の製造方法においては、第１工程において、上述したＩＩＩ族原料とともに、ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料を添加してもよい。

ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料としては、本発明の第１製造方法が有する第１工程と同様のＩＩ族原料が挙げられる。

[0068] ＜加熱撹拌条件＞

第１工程において、上述した配位性分子およびＩＩＩ族原料は、上述した溶媒に溶解させるのが好ましく、例えば、１００～１８０℃の温度で加熱撹拌して溶解させることが好ましい。なお、この際に、減圧条件下で加熱することより、溶解させた混合溶液から溶存酸素や水分などを除去することが好ましい。

また、上述した加熱溶解に要する時間は、３０分以上であることが好ましい。

[0069] 本発明の第２製造方法においては、第１工程は、後述する第２工程において均一なコアが形成され易くなり、かつ、形成したコアの結晶性も高くなる理由から、上述した加熱撹拌の後に、２３０～３１０℃に昇温させることが好ましい。

また、後述する第２工程開始時の、溶液中の溶存酸素の影響を低減させるため、加熱撹拌の後に昇温させる工程は、アルゴンガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、アルゴンガスの純度は、９９．９９９体積％以上であることが好ましい。

[0070] 〔第２工程〕

本発明の第２製造方法が有する第２工程は、不活性ガス雰囲気下で、第１工程後の溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコア

を形成する工程である。ここで不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

[0071] ＜Ｖ族原料＞

Ｖ族元素を含むＶ族原料としては、本発明の第１製造方法が有する第２工程と同様のＶ族原料を用いることが好ましい。

[0072] ＜ＩＩ族原料＞

本発明の製造方法においては、第２工程において、上述したＶ族原料とともに、ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料を添加してもよい。

ＩＩ族元素を含むＩＩ族原料としては、具体的には、例えば、上述した第１工程の任意原料として記載したものと同様のものが挙げられる。

[0073] 〔第３工程〕

本発明の第２製造方法が有する第３工程は、不活性ガス雰囲気下で、第２工程後に溶液中でコアを成長させる工程であり、２００℃以上の温度で２時間超保持する工程である。ここで不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

[0074] ＜コア成長の条件＞

第３工程における保持温度は、上述した通り、２００℃以上であるが、粒子の結晶性を高め、不純物をより低減する観点から、２５０℃以上であることが好ましい。また、粒子の新規核発生や、粒子の過剰成長、オストワルド熟成等が抑制され、粒子サイズの均一性が向上するため、保持温度は２９０℃以下が好ましい。

また、第３工程における保持時間は、上述した通り、２時間超であるが、粒子の結晶性を高め、不純物をより低減する観点から、１５０分以上で保持することが好ましく、１６５分以上で保持することがより好ましい。また、粒子の新規核発生や、粒子の過剰成長、オストワルド熟成等が抑制され、粒子サイズの均一性が向上するため、保持時間は３００分以下が望ましい。

[0075] 〔第４工程〕

本発明の第２製造方法が有する第４工程は、本発明の第１製造方法が有す

る第１工程と同様に、不活性ガス雰囲気下で、第３工程後の溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する工程である。

ここで、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

また、第１シェルの原料としては、本発明の第１製造方法が有する第４工程と同様の原料を用いることが好ましい。

[0076] ＜ＶＩ族原料＞

ＶＩ族元素を含むＶＩ族原料としては、本発明の第１製造方法が有する第４工程と同様のＶＩ族を用いることが好ましい。

[0077] 〔第５工程〕

本発明の第２製造方法が有する第５工程は、本発明の第１製造方法が有する第５工程と同様に、不活性ガス雰囲気下で、第３工程後の溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する工程である。

ここで、不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

また、第２シェルの原料としては、本発明の第１製造方法が有する第１工程と同様の原料を用いることが好ましい。

[0078] ［フィルム］

本発明のフィルムは、上述した本発明のコアシェル粒子を含有するフィルムである。

このような本発明のフィルムは、発光効率が高く、発光半値幅が狭く、量子ドットとして有用であるため、例えば、ディスプレイ用途の波長変換フィルム、太陽電池の光電変換（または波長変換）フィルム、生体標識、薄膜トランジスタ等に適用することができる。特に、本発明のフィルムは、量子ドットの吸収端よりも短波の領域の光を吸収し、より長波の光を放出するダウンコンバージョン、または、ダウンシフト型の波長変換フィルムへの応用が好適である。

[0079] また、本発明のフィルムを構成する母材としてのフィルム材料は特に限定されず、樹脂であってもよく、薄いガラス膜であってもよい。

具体的には、アイオノマー、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリアミド、ポリ乳酸、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体フィルム、アクリル樹脂、ナイロン等をベースとする樹脂材料が挙げられる。

実施例

[0080] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0081] ＜実施例１＞

フラスコ中に３２ｍＬのオクタデセン、酢酸インジウム１４０ｍｇ（０．４８ｍｍｏｌ）、酢酸亜鉛４８ｍｇ（０．２６ｍｍｏｌ）、パルミチン酸４８５ｍｇ（１．８９ｍｍｏｌ）を加え、真空下で１１０℃加熱攪拌を行い、原料を十分溶解させると共に脱気を行った。その後、アルゴンフロー下でフラスコを３００℃まで昇温させ、溶液の温度を安定させた（第１工程）。

次いで、アルゴンガスフロー状態で、約４ｍＬのオクタデセンに溶解させた０．１８ｍｍｏｌのトリストリメチルシリルホスフィンを加え、溶液が赤色に着色し、粒子（コア）が形成されている様子を確認した（第２工程）。

次いで、アルゴンガスフロー状態で、溶液を２３０℃に保持した状態で１２０分間加熱し、コアを成長させた（第３工程）。

次いで、アルゴンガスフロー状態で、溶液を２００℃に加熱した状態において、８ｍＬのオクタデセンに溶解させた、塩化ガリウム３０ｍｇ（０．１８ｍｍｏｌ）及びオレイン酸１８８μＬ（０．６ｍｍｏｌ）を加え、１時間

ほど加熱することで、ＺｎがドープされたＩｎＰ（コア）とＧａＰ（第１シェル）とを有するコアシェル粒子前駆体の分散液を得た（第４工程）。

次いで、分散液の温度を室温に冷却した後に、０．９３ｍｍｏｌのオレイン酸亜鉛を添加し、アルゴンガスフロー状態で、分散液を２４０℃に加熱し、４時間程保持した。次いで、ドデカンチオール０．５５ｍＬ（２．３ｍｍｏｌ）を加え、アルゴンガスフロー状態で、２時間程保持し、ＺｎがドープされたＩｎＰ（コア）とコアの表面を覆うＧａＰ（第１シェル）と第１シェルの表面を覆うＺｎＳ（第２シェル）とを有するコアシェル粒子の分散液を得た（第５工程）。

得られた分散液を室温まで冷却した後、アルゴンガスフローを停止した。その後、分散液にエタノールを加え、遠心分離を行い、粒子を沈殿させた。上澄みを廃棄した後、トルエン溶媒に分散させた。このようにして、ＺｎがドープされたＩｎＰ（コア）とコアの表面を覆うＧａＰ（第１シェル）と第１シェルの表面を覆うＺｎＳ（第２シェル）とを有するコアシェル粒子のトルエン分散液を得た。

[0082] ＜実施例２および３＞

第３工程を下記表１に記載の条件に変えた以外は、実施例１と同じプロセスでサンプルを合成した。

[0083] ＜実施例４＞

フラスコ中に３２ｍＬのオクタデセン、酢酸インジウム１４０ｍｇ（０．４８ｍｍｏｌ）、酢酸亜鉛４８ｍｇ（０．２６ｍｍｏｌ）、パルミチン酸４８５ｍｇ（１．８９ｍｍｏｌ）を加え、真空下で１１０℃加熱攪拌を行い、原料を十分溶解させると共に脱気を行った。その後、窒素ガスフロー下でフラスコを３００℃まで昇温させ、溶液の温度を安定させた（第１工程）。

次いで、窒素ガスフロー状態で、約４ｍＬのオクタデセンに溶解させた０．１８ｍｍｏｌのトリストリメチルシリルホスフィンを加え、溶液が赤色に着色し、粒子（コア）が形成されている様子を確認した（第２工程）。

次いで、窒素ガスフロー状態で、溶液を２３０℃に保持した状態で１５０

分間加熱し、コアを成長させた（第３工程）。

次いで、窒素ガスフロー状態で、溶液を２００℃に加熱した状態において、８ｍＬのオクタデセンに溶解させた、塩化ガリウム３０ｍｇ（０．１８ｍｍｏｌ）及びオレイン酸１８８μＬ（０．６ｍｍｏｌ）を加え、１時間ほど加熱することで、ＺｎがドープされたｉｎＰ（コア）とＧａＰ（第１シェル）とを有するコアシェル粒子前駆体の分散液を得た（第４工程）。

次いで、分散液の温度を室温に冷却した後に、０．９３ｍｍｏｌのオレイン酸亜鉛を添加し、窒素ガスフロー状態で、分散液を２４０℃に加熱し、４時間程保持した。次いで、ドデカンチオール０．５５ｍＬ（２．３ｍｍｏｌ）を加え、窒素ガスフロー状態で、２時間程保持し、ＺｎがドープされたｉｎＰ（コア）とコアの表面を覆うＧａＰ（第１シェル）と第１シェルの表面を覆うＺｎＳ（第２シェル）とを有するコアシェル粒子の分散液を得た（第５工程）。

得られた分散液を室温まで冷却した後、窒素ガスフローを停止した。その後、分散液にエタノールを加え、遠心分離を行い、粒子を沈殿させた。上澄みを廃棄した後、トルエン溶媒に分散させた。このようにして、ＺｎがドープされたｉｎＰ（コア）とコアの表面を覆うＧａＰ（第１シェル）と第１シェルの表面を覆うＺｎＳ（第２シェル）とを有するコアシェル粒子のトルエン分散液を得た。

[0084] ＜実施例５～７＞

第３工程を下記表１に記載の条件に変えた以外は、実施例４と同じプロセスでサンプルを合成した。

[0085] ＜比較例１＞

フラスコ中に３２ｍＬのオクタデセン、酢酸インジウム１４０ｍｇ（０．４８ｍｍｏｌ）、酢酸亜鉛４８ｍｇ（０．２６ｍｍｏｌ）、パルミチン酸３６４ｍｇ（１．４４ｍｍｏｌ）を加え、真空下で１１０℃加熱攪拌を行い、原料を十分溶解させると共に脱気を行った。その後、窒素ガスフロー下でフラスコを３００℃まで昇温させ、溶液の温度を安定させた（第１工程）。

次いで、窒素ガスフロー状態で、約４ｍＬのオクタデセンに溶解させた０．２４ｍｍｏｌのトリストリメチルシリルホスフィンを加え、溶液が赤色に着色し、粒子（コア）が形成されている様子を確認した（第２工程）。

次いで、窒素ガスフロー状態で、非特許文献１と同様、溶液を２３０℃に保持した状態で１２０分間加熱し、コアを成長させた（第３工程）。

次いで、窒素ガスフロー状態で、溶液を２００℃に加熱した状態において、８ｍＬのオクタデセンに溶解させた、塩化ガリウム２０ｍｇ（０．１２ｍｍｏｌ）及びオレイン酸１２５μＬ（０．４ｍｍｏｌ）を加え、１時間ほど加熱することで、ＺｎがドープされたＩｎＰ（コア）とＧａＰ（第１シェル）とを有するコアシェル粒子前駆体の分散液を得た（第４工程）。

次いで、分散液の温度を室温に冷却し、２２０ｍｇ（１．２ｍｍｏｌ）の酢酸亜鉛を加え、分散液を２３０℃に加熱し、４時間程保持した。次いで、ドデカンチオール４７９μＬ（２．０ｍｍｏｌ）を加え、窒素ガスフロー状態で、２３０℃のまま２時間程保持し、ＺｎがドープされたＩｎＰ（コア）とコアの表面を覆うＧａＰ（第１シェル）と第１シェルの表面を覆うＺｎＳ（第２シェル）とを有するコアシェル粒子の分散液を得た（第５工程）。

得られた分散液を室温まで冷却した後、窒素ガスフローを停止した。その後、分散液にエタノールを加え、遠心分離を行い、粒子を沈殿させた。上澄みを廃棄した後、トルエン溶媒に分散させた。このようにして、ＺｎがドープされたＩｎＰ（コア）とコアの表面を覆うＧａＰ（第１シェル）と第１シェルの表面を覆うＺｎＳ（第２シェル）とを有するコアシェル粒子のトルエン分散液を得た。

[0086] ＜比較例２および３＞

第３工程を下記表１に記載の条件に変えた以外は、実施例４と同じプロセスでサンプルを合成した。

[0087] ＜モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）＞

得られたコアシェル粒子について、コアに含まれるＩＩＩ族元素に対する、コアシェル粒子全体に含まれる酸素のモル比〔モル比（酸素／ＩＩＩ族元

素）〕をＸＰＳから求めた。モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）の求め方の詳細は上述のとおりである。結果を下記表１に示す。

[0088] ＜酸素含有率＞

得られたコアシェル粒子について、上述した条件のＸＰＳ分析により測定される下記測定元素に対する酸素元素の割合（酸素含有率）を求めた。酸素含有率の求め方の詳細は上述のとおりである。結果を下記表１に示す。

・測定元素（測定軌道）：Ｃ（１ｓ）、Ｎ（１ｓ）、Ｏ（１ｓ）、Ｓｉ（２ｐ）、Ｐ（２ｐ）、Ｓ（２ｐ）、Ｃｌ（２ｐ）、Ｚｎ（２ｐ３／２）、Ｇａ（２ｐ３／２）、Ｉｎ（３ｄ５／２）

[0089] ＜発光効率＞

得られたコアシェル粒子の分散液について、４５０ｎｍの励起波長における吸光度が０．０４となるように濃度を調製し、絶対ＰＬ量子収率測定装置Ｃ１１３４７（浜松ホトニクス(株)社製）を用いて発光強度測定を行った。そして、発光効率既知の量子ドット試料と相対比較する事で、発光効率の算出を行なった。得られた発光効率は励起光からの吸収フォトン数に対する発光フォトン数の割合として算出したものである。結果を下記表１に示す。

[0090] ＜発光半値幅＞

得られたコアシェル粒子の分散液について、室温にて、励起波長４５０ｎｍの光を用いて蛍光スペクトルを測定し、半値幅を求めた。具体的には、観測される蛍光スペクトルのピーク強度に対して、その強度の半分となる波長をそれぞれ求め、その波長の差から算出した。結果を下記表１に示す。

[0091]

[表1]

表１	フローガス種	第３工程		モル比（酸素/ＩＩＩ族元素）	酸素含有率（%）	発光効率（%）	発光半値幅（ｎｍ）
		保持温度（℃）	保持時間（min）				
実施例１	アルゴン	230	120	3.6	5.2	80.1	42
実施例２	アルゴン	190	150	5.0	6.8	77.6	47
実施例３	アルゴン	230	150	3.5	4.9	81.2	41
実施例４	窒素	230	150	4.8	6.5	78.4	48
実施例５	窒素	230	165	4.1	5.8	79.8	43
実施例６	窒素	250	150	4.0	5.7	78.7	43
実施例７	窒素	210	130	5.5	7.3	75.4	50
実施例８	窒素	290	150	3.9	5.5	76.3	49
実施例９	窒素	230	300	3.8	5.4	77.3	49
比較例１	窒素	230	120	6.7	8.9	53.0	78
比較例２	窒素	190	150	6.2	8.1	75.2	58
比較例３	窒素	230	100	6.4	8.2	76.2	56

[0092] 上記表１に示す結果から、モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が６．１より大きいコアシェル粒子は、発光効率が低くなり、また、発光半値幅も広くなることが分かった（比較例１～３）。

具体的には、第３工程の保持時間が２時間以下では、同様にモル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が６．１より大きくなり、発光効率が低くなり、また、発光半値幅も広くなることが分かった（比較例１および３）。

また、第３工程の保持温度が２００℃以下では、モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が６．１より大きくなり、発光効率が低くなり、また、発光半値幅も広くなることが分かった（比較例２）。

これに対し、モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が６．１以下であり、コア、第１シェル、第２シェルおよび配位性分子を有するコアシェル粒子は、発光効率が高く、発光半値幅が狭くなることが分かった（実施例１～９）。

特に、実施例４～７の対比から、モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が５．４以下であると、発光効率がより高く、発光半値幅がより狭くなることが分かり、モル比（酸素／ＩＩＩ族元素）が４．６以下であると、発光効率が更に高く、発光半値幅が更に狭くなることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を有するコアと、前記コアの表面の少なくとも一部を覆う第１シェルと、前記第１シェルの少なくとも一部を覆う第２シェルと、最表面の少なくとも一部に配位性分子を有するコアシェル粒子であって、

Ｘ線光電子分光分析により、少なくとも酸素が検出され、

Ｘ線光電子分光分析から求められる、前記コアに含まれる前記ＩＩＩ族元素に対する前記酸素のモル比が６．１以下である、コアシェル粒子。

[請求項2] Ｘ線光電子分光分析から求められる、前記コアに含まれる前記ＩＩＩ族元素に対する前記酸素のモル比が５．４以下である、請求項１に記載のコアシェル粒子。

[請求項3] Ｘ線光電子分光分析から求められる、前記コアに含まれる前記ＩＩＩ族元素に対する前記酸素のモル比が４．６以下である、請求項１に記載のコアシェル粒子。

[請求項4] 前記コアに含まれる前記ＩＩＩ族元素がＩｎであり、前記コアに含まれる前記Ｖ族元素がＰ、ＮおよびＡｓのいずれかである、請求項１～３のいずれか１項に記載のコアシェル粒子。

[請求項5] 前記コアに含まれる前記ＩＩＩ族元素がＩｎであり、前記コアに含まれる前記Ｖ族元素がＰである、請求項４に記載のコアシェル粒子。

[請求項6] 前記コアが、更にＩＩ族元素を含有する、請求項１～５のいずれか１項に記載のコアシェル粒子。

[請求項7] 前記コアに含まれる前記ＩＩ族元素がＺｎである、請求項６に記載のコアシェル粒子。

[請求項8] 前記第１シェルが、ＩＩ族元素またはＩＩＩ族元素を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載のコアシェル粒子。

ただし、前記第１シェルがＩＩＩ族元素を含む場合、前記第１シェルに含まれるＩＩＩ族元素は、前記コアに含まれるＩＩＩ族元素とは

異なるＩＩＩ族元素である。

[請求項9] 前記第１シェルが、ＩＩ族元素およびＶＩ族元素を含有するＩＩ－ＶＩ族半導体、または、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有するＩＩＩ－Ｖ族半導体である、請求項１～８のいずれか１項に記載のコアシェル粒子。

ただし、前記第１シェルが、前記ＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合、前記ＩＩＩ－Ｖ族半導体に含まれるＩＩＩ族元素は、前記コアに含まれるＩＩＩ族元素とは異なるＩＩＩ族元素である。

[請求項10] 前記第１シェルが、前記ＩＩ－ＶＩ族半導体である場合、前記ＩＩ族元素がＺｎであり、前記ＶＩ族元素がＳｅまたはＳであり、

前記第１シェルが、前記ＩＩＩ－Ｖ族半導体である場合、前記ＩＩＩ族元素がＧａであり、前記Ｖ族元素がＰである、請求項９に記載のコアシェル粒子。

[請求項11] 前記第１シェルが、前記ＩＩＩ－Ｖ族半導体であり、前記ＩＩＩ族元素がＧａであり、前記Ｖ族元素がＰである、請求項９に記載のコアシェル粒子。

[請求項12] 前記第２シェルが、ＩＩ族元素およびＶＩ族元素を含有するＩＩ－ＶＩ族半導体、または、ＩＩＩ族元素およびＶ族元素を含有するＩＩＩ－Ｖ族半導体である、請求項１～１１のいずれか１項に記載のコアシェル粒子。

[請求項13] 前記第２シェルが、前記ＩＩ－ＶＩ族半導体であり、前記ＩＩ族元素がＺｎであり、前記ＶＩ族元素がＳである、請求項１２に記載のコアシェル粒子。

[請求項14] 前記コアと、前記第１シェルと、前記第２シェルとが、いずれも閃亜鉛鉱構造を有する結晶系である、請求項１～１３のいずれか１項に記載のコアシェル粒子。

[請求項15] 前記コア、前記第１シェルおよび前記第２シェルのうち、前記コアのバンドギャップが最も小さく、かつ、前記コアおよび前記第１シェ

ルがタイプ１型のバンド構造を示す、請求項１～１４のいずれか１項に記載のコアシェル粒子。

[請求項16] 請求項１～１５のいずれか１項に記載のコアシェル粒子を合成するコアシェル粒子の製造方法であって、

配位性分子を含む溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する第１工程と、

第１工程後の前記溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコアを形成する第２工程と、

第２工程後に前記溶液中でコアを成長させる第３工程と、

第３工程後の前記溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する第４工程と、

第４工程後の前記溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する第５工程と、を有し、

前記第２工程をアルゴンガス雰囲気下で行い、かつ、前記第３工程、前記第４工程および前記第５工程を不活性ガス雰囲気下で行い、更に、前記第３工程が、１５０℃以上の温度で３０分以上保持する工程である、コアシェル粒子の製造方法。

[請求項17] 請求項１～１５のいずれか１項に記載のコアシェル粒子を合成するコアシェル粒子の製造方法であって、

配位性分子を含む溶媒中にＩＩＩ族元素を含むＩＩＩ族原料を添加した溶液を加熱撹拌する第１工程と、

第１工程後の前記溶液中に、Ｖ族元素を含むＶ族原料を添加した溶液を添加してコアを形成する第２工程と、

第２工程後に前記溶液中でコアを成長させる第３工程と、

第３工程後の前記溶液中に、第１シェルの原料を添加し、第１シェルを形成する第４工程と、

第４工程後の前記溶液中に、第２シェルの原料を添加し、第２シェルを形成し、コアシェル粒子を合成する第５工程と、を有し、

前記第２工程から前記第５工程の各工程を不活性ガス雰囲気下で行い、更に、前記第３工程が、２００℃以上の温度で２時間超保持する工程である、コアシェル粒子の製造方法。

[請求項18] 前記第３工程における保持時間が１５０分以上である、請求項１７に記載のコアシェル粒子の製造方法。

[請求項19] 前記第３工程における保持時間が１６５分以上である、請求項１７に記載のコアシェル粒子の製造方法。

[請求項20] 前記第３工程における保持時間が３００分以下である、請求項１７～１９のいずれか１項に記載のコアシェル粒子の製造方法。

[請求項21] 前記第３工程における保持温度が２５０℃以上である、請求項１７～２０のいずれか１項に記載のコアシェル粒子の製造方法。

[請求項22] 前記第３工程における保持温度が２９０℃以下である、請求項１７～２１のいずれか１項に記載のコアシェル粒子の製造方法。

[請求項23] 請求項１～１５のいずれか１項に記載のコアシェル粒子を含有するフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C01B25/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C09K11/08(2006.01)I, C09K11/70(2006.01)i, C09K11/74(2006.01)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)
Int. Cl. C01B25/00-25/46, B82Y20/00, B82Y40/00, C09K11/00-11/89

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 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5137825 B2 (YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM) 06 February 2013, claims, paragraphs [0003]-[0031], [0040]-[0055], [0059]-[0069], [0076]-[0080] & US 2009/0230382 A1, claims, example & WO 2006/134599 A1 & KR 10-2008-0046158 A & CN 101194372 A	1-23
Y	JP 2015-96461 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 May 2015, abstract, claims, paragraphs [0003], [0012], [0064]-[0113], [0119]-[0194] & US 2009/0315446 A1, abstract, claims	1-15,23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-136498 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11 July 2013, paragraphs [0001]-[0012], [0018]-[0022] (Family: none)	1-15, 23
Y	JP 2010-270139 A (HOYA CORP.) 02 December 2010, paragraphs [0064]-[0081] & US 2009/0264668 A1, example	1-23
A	WO 2012/165117 A1 (FUJIFILM CORP.) 06 December 2012, entire text & US 2014/0084212A1, entire text	1-23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４００９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B25/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/70(2006.01)i, C09K11/74(2006.01)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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B25/00-25/46, B82Y20/00, B82Y40/00, C09K11/00-11/89

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１７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）

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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
Y	JP 5137825 B2 (イッサム　リサーチ　デベロップメント　カンパニー　オブ　ザ　ヘブライ　ユニバーシティ　オブ　エルサレム) 2013.02.06, [特許請求の範囲]、[0003]～[0031]、[0040]～[0055]、[0059] ～ [0069]、[0076] ～ [0080] & US 2009/0230382 A1, Claims,example& WO 2006/134599 A1& KR 10-2008-0046158 A & CN 101194372 A	1-23
Y	JP 2015-96461 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 2015.05.21, [要約]、[特許請求の範囲]、[0003]、[0012]、[0064]	1-15,23

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．１２．２０１７	１９．１２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｇ　９２６６
廣野　知子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
	～[0113]、[0119]～[0194] & US 2009/0315446 A1, abstract, Claims	
Y	JP 2013-136498 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2013.07.11, ［0001］～［0012］、［0018］～［0022］（ファミリーなし）	1-15, 23
Y	JP 2010-270139 A（ＨＯＹＡ株式会社）2010.12.02, ［0064］～［0081］ & US 2009/0264668 A1, example	1-23
A	WO 2012/165117 A1（富士フイルム株式会社）2012.12.06, 全文 & US 2014/0084212 A1, 全文	1-23