(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
2024年11月21日(21.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/237137 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/56* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *C09K 11/62* (2006.01)
C08K 3/01 (2018.01) *C09K 11/70* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *C09K 11/88* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/017020

(22) 国際出願日： 2024年5月8日(08.05.2024)

(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 2023-082450 2023年5月18日(18.05.2023) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鳶島 一也 (**TOBISHIMA Kazuya**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３番１号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 野島 義弘 (**NOJIMA Yoshihiro**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３番１号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP). 青木 伸司 (**AOKI Shinji**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３番１号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (**YOSHIMIYA Mikio** et al.); 〒1100005 東京都台東区上野７丁目６番１１号 第一下谷ビル８Ｆ 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, 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, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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 COMPOSITION, RESIN COMPOSITION, AND WAVELENGTH CONVERSION MATERIAL

(54) 発明の名称： 量子ドット組成物、樹脂組成物、及び波長変換材料

(57) **Abstract:** The present invention relates to a quantum dot composition containing quantum dots which fluoresce upon reception of excitation light, characterized in that the quantum dots each comprise a semiconductor nanoparticle core containing neither Cd nor Pb and a semiconductor nanoparticle shell, the surface of each quantum dot is coated with a metal oxide, and the quantum dot surface or metal oxide surface has been modified with a phosphonic acid derivative. Due to the configuration, provided is a quantum dot composition which, although including quantum dots of low toxicity, is inhibited from deteriorating in fluorescence efficiency.

(57) 要約：本発明は、励起光により蛍光を発する量子ドットを含む量子ドット組成物であって、量子ドットはＣｄ及びＰｂを含まない半導体ナノ粒子コアと半導体ナノ粒子シェルから成り、量子ドット表面は金属酸化物で被覆されたものであり、量子ドット表面又は金属酸化物表面はホスホン酸誘導体で修飾されたものであることを特徴とする量子ドット組成物である。これにより、毒性が低い量子ドットを用いても、蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなる量子ドット組成物が提供される。

WO 2024/237137 A1

明　細　書

発明の名称 ： 量子ドット組成物、樹脂組成物、及び波長変換材料

技術分野

[0001] 本発明は、量子ドット組成物、樹脂組成物、及び波長変換材料に関する。

背景技術

[0002] 粒子径がナノサイズの半導体粒子から成る量子ドットは、光吸収により生じた励起子がナノサイズの空間に閉じ込められることによりその半導体ナノ粒子のエネルギー準位が離散的となり、またそのバンドギャップは粒子径に依存する。このため量子ドットの蛍光発光は高効率でその発光スペクトルは先鋭化されている。また、粒子径によりバンドギャップが変化するという特性から、発光波長を制御できる特徴を有しており、固体照明やディスプレイの波長変換材料としての応用が期待される（特許文献１）。

[0003] 優れた蛍光発光特性を示す量子ドットとして、ＣｄやＰｂを含む量子ドットが挙げられる。しかしながら、ＣｄやＰｂは人体、環境に対しての毒性が高いために、欧州連合のＲｏＨＳ指令を始めとして、世界各地でその使用の制限が検討されつつある。そのため、これらの毒性元素を含まない量子ドットが検討されている。

[0004] また、量子ドットを波長変換材料として用いる実装方法として、量子ドットを樹脂材料中に分散させ、透明フィルムに量子ドットを含有した樹脂組成物をラミネートすることで、波長変換フィルムとしてバックライトユニットに組み込む方法が提案されている（特許文献２）。

[0005] しかしながら、量子ドットは、粒子径がナノメートルサイズと小さいため、比表面積が大きく、表面エネルギーが高く表面活性であることから、不安定化しやすい。このため、量子ドット表面のダングリングボンドや酸化反応などにより表面欠陥が生じ易く、これが蛍光発光特性の劣化の原因となる。現在得られている量子ドットはこのような安定性に関する問題を有し、熱や湿度、光励起などにより発光特性の劣化を引き起こすことが知られている。

[0006] これらの劣化を防ぐために、合成後の量子ドット表面にはリガンドと呼ばれる有機配位子が配位している。このリガンドが配位することで、溶媒や樹脂中における分散性を改善させるとともに、欠陥が不動態化されることで蛍光発光効率の劣化を抑制させることができる。

[0007] しかし、量子ドット表面に対して、適切なリガンドが選択されていないと、熱や光照射の外部影響により、リガンドが量子ドット表面から脱離してしまい、結果的に蛍光発光効率が劣化してしまう。

[0008] 量子ドットの蛍光発光効率の経時変化は、ディスプレイに使用する場合において色ムラや発光ムラ、ドット落ちなどの欠陥となるため、量子ドットの安定性は重要な問題である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開２０１２－０２２０２８号公報

特許文献2：特表２０１３－５４４０１８号公報

特許文献3：特開２０１９－２１５５１６号公報

特許文献4：特許５９００７２０号公報

特許文献5：特開２０１８－１０９１４１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] このような問題に対して、量子ドットを無機酸化物に担持させる方法（特許文献３）や、酸素、湿度透過性の低いガスバリア性フィルムを用いることによる量子ドットの安定性を向上させる方法（特許文献４）が検討されている。

[0011] 量子ドットを酸化物に担持させる方法では、量子ドット表面に直接酸素と水が接触するのを防ぎ、酸化反応を抑制することで、蛍光発光効率の劣化が抑制される。

[0012] しかしながら、一般的なゾルゲル法のような、液相中で金属酸化物の前駆

体を低温で反応させる方法では、反応後の酸化物表面に多数の水酸基が残存する。この表面の水酸基は大気中の水分子と水素結合を形成するため、酸化物表面にはナノオーダーの薄い吸着水の層、水和層が形成される。

[0013] この酸化物表面の水酸基を加熱操作によって除去しきることは難しく、量子ドットが酸化物に担持された組成物を波長変換材料として用いた場合、長時間光や熱にさらされる環境で使用されるために、酸化物表面から内部へと浸透した吸着水により、徐々に量子ドット表面の酸化反応が進行し蛍光発光効率が劣化してしまう。

[0014] また、バリアフィルムによる安定化についても、フィルム端面からの酸素・水蒸気の拡散による劣化が進行する問題がある。

[0015] さらにタブレットやスマートフォンなどのモバイル用途では、波長変換フィルムの薄膜化が求められるが、一般的にバリアフィルムは２０～２００μｍ程度の厚さがあり、フィルム両面を保護するため、厚さが少なくとも４０μｍ以上厚くなってしまうため、波長変換フィルムの厚さを薄くすることに限界が生じる。

[0016] さらに、量子ドットを波長変換フィルムとしてではなく、カラーフィルタとして、直接青色の励起光を緑色及び赤色に変換させる方法が提案されている（特許文献５）。カラーフィルタとして量子ドットを用いる場合、前述の波長変換フィルムのようにバリアフィルム等を用いることは出来ず、量子ドット組成物の硬化やその後の製造工程や長時間の使用による量子ドットの蛍光発光効率の劣化が重要な問題となる。

[0017] このように毒性元素を含まない量子ドットが検討されているが、蛍光発光効率の劣化が問題となっている。

[0018] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、毒性が低い量子ドットを用いても、蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなる量子ドット組成物、該量子ドット組成物を含む樹脂組成物、及び波長変換材料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

[0019] 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、励起光により蛍光を発する量子ドットを含む量子ドット組成物であって、前記量子ドットはＣｄ及びＰｂを含まない半導体ナノ粒子コアと半導体ナノ粒子シェルから成り、前記量子ドット表面は金属酸化物で被覆されたものであり、前記量子ドット表面又は前記金属酸化物表面はホスホン酸誘導体で修飾されたものであることを特徴とする量子ドット組成物を提供する。

[0020] このような量子ドット組成物であれば、毒性が低い量子ドットから構成される場合でも蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなる。

[0021] このとき、前記量子ドットが、前記半導体ナノ粒子コア及び前記半導体ナノ粒子コアを覆う単一または複数の前記半導体ナノ粒子シェルから成るものであることが好ましい。

[0022] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光特性、安定性の点から好ましいものとなる。

[0023] このとき、前記半導体ナノ粒子コアが、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、ＧａＳｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、ＩｎＳｂ、$AgGaS_2$、$AgInS_2$、$AgGaSe_2$、$AgInSe_2$、$CuGaS_2$、$CuGaSe_2$、$CuInS_2$、$CuInSe_2$、$ZnSiP_2$、及び$ZnGeP_2$の中から単一、複数または混晶として選択されたものであることが好ましい。

[0024] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光特性、安定性の点から好ましいものとなる。

[0025] このとき、前記半導体ナノ粒子コア表面が$GaCl_3$、GaI_3、$GaBr_3$、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、$InCl_3$、$InBr_3$、InI_3、ＡｇＣｌ、ＡｇＢｒ、ＡｇＩ、ＫＣｌ、ＫＢｒ、ＫＩ、ＮａＣｌ、ＮａＢｒ、ＮａＩ、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、$CaCl_2$、$CaBr_2$、CaI_2、$MnCl_2$、$MnBr_2$、MnI_2、$FeCl_2$、$FeBr_2$、FeI_2、$CuCl_2$、$CuBr_2$、CuI_2、$ZrCl_4$、$ZrBr_4$、ZrI_4、$GeCl_4$、$GeBr_4$、GeI_4から選択された１種以上の化合物で不動態化されたもの

とすることが好ましい。

[0026] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光特性及び安定性の点から好ましいものとなる。

[0027] このとき、前記半導体ナノ粒子シェルが、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、ＧａＳｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、及びＩｎＳｂの中から単一、複数または混晶として選択されたものであることが好ましい。

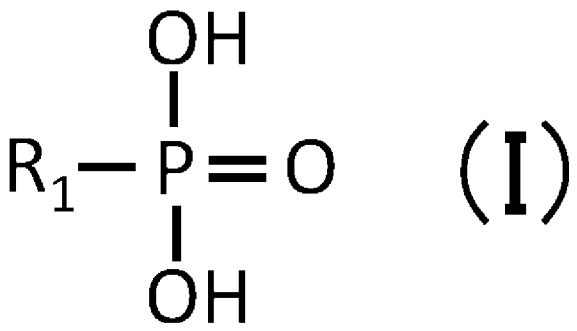
[0028] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光効率の向上及び安定性の点から好ましいものとなる。

[0029] このとき、前記金属酸化物が、TiO_2、ＺｎＯ、Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2、Fe_2O_3、ＭｇＯ、Y_2O_3、HfO_2、CeO_2、In_2O_3、SnO_2、WO_3、CrO_3、Ta_2O_3、$BaTiO_3$、V_2O_5、ＮｉＯ、ＮｂＯ、Cu_2O、ＣｕＯ、MoO_3から選択される少なくとも１種の化合物であることが好ましい。

[0030] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光効率の向上及び安定性の点から好ましいものとなる。

[0031] このとき、前記ホスホン酸誘導体が、下記式（Ｉ）で示されるものであることが好ましい。

[化1]



（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R_1は１つ以上の炭素原子を有する１価の有機基である。）

[0032] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光効率の劣化が抑制され、

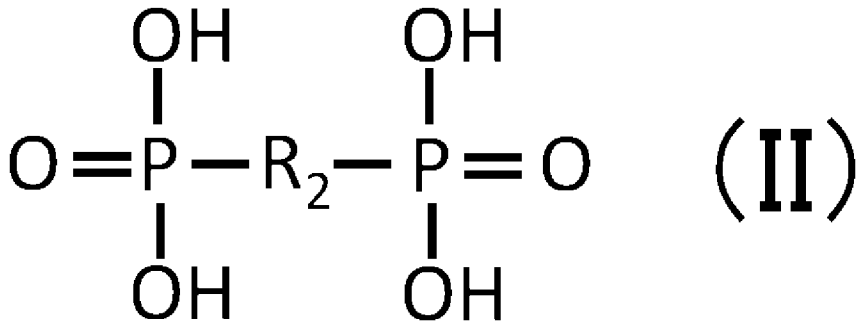
安定性が改善されたものとなる。

[0033] このとき、前記ホスホン酸誘導体が、３－フェニル－２－プロペニルホスホン酸、テノホビル、２－ホスホノブタン－１，２，４－トリカルボン酸、４－ホスホノ安息香酸、ビニルホスホン酸、ｎ－オクチルホスホン酸、（３－ブロモプロピル）ホスホン酸、（４－ブロモブチル）ホスホン酸、（２－ブロモエチル）ホスホン酸、（４－ブロモフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノプロピオン酸、（４－ヒドロキシフェニル）ホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、４－ホスホノ酪酸、プロピルホスホン酸、（４－アミノベンジル）ホスホン酸、（４－アミノフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノ安息香酸、メチルホスホン酸、ノニルホスホン酸、ベンズヒドリルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、（アミノメチル）ホスホン酸、（２－フェニルエチル）ホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、（２－クロロエチル）ホスホン酸、４－メトキシフェニルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、（４－ヒドロキシベンジル）ホスホン酸、フェニルホスホン酸、（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシル）ホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、（１－アミノエチル）ホスホン酸、ウンデシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、１０－カルボキシデシルホスホン酸、１１－アミノウンデシルホスホン酸・臭化水素酸塩、１１－ヒドロキシウンデシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－ヘキシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－デシルホスホン酸、１１－｛２－［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］エトキシ｝ウンデシルホスホン酸、１２－メルカプトデシルホスホン酸、及び［１１－（アクリロイルオキシ）ウンデシル］ホスホン酸から選択された１種以上のものであることが好ましい。

[0034] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができ、蛍光発光効率の劣化が抑制され、安定性が改善されたものとなる。

[0035] このとき、前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＩ）で示されるものであることが好ましい。

[化2]



（式（ＩＩ）中、R_2は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

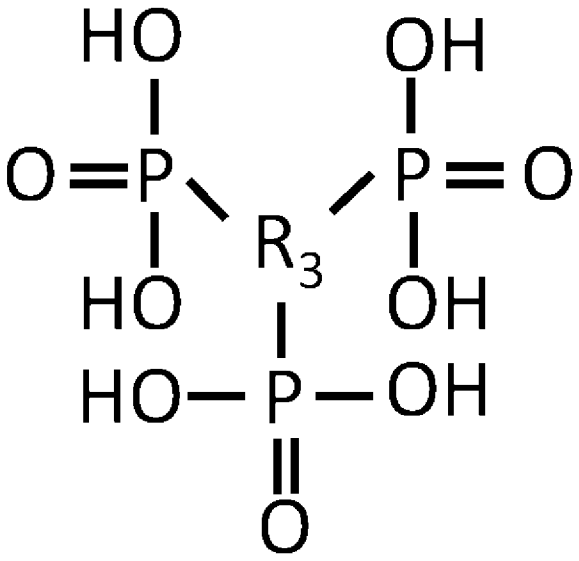
[0036] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光効率の劣化が抑制され、安定性が改善されたものとなる。

[0037] このとき、前記ホスホン酸誘導体が、ｍ－キシリレンジホスホン酸、ｏ－キシリレンジホスホン酸、メチレンジホスホン酸、アレンドロン酸、１，４－ブチレンジホスホン酸、グリシン－Ｎ，Ｎ－ビス（メチレンホスホン酸）、ｐ－キシリレンジホスホン酸、ゾレドロン酸、１，３－プロピレンジホスホン酸、１，５－ペンチレンジホスホン酸、１，４－フェニレンジホスホン酸、１，２－エチレンジホスホン酸、１，６－ヘキシレンジホスホン酸、ミノドロナート、及び１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸から選択された１種以上のものであることが好ましい。

[0038] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができる。

[0039] このとき、前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＩＩ）で示されるものであることが好ましい。

[化3]



(III)

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_3$は１つ以上の炭素原子を有する３価の有機基である。）

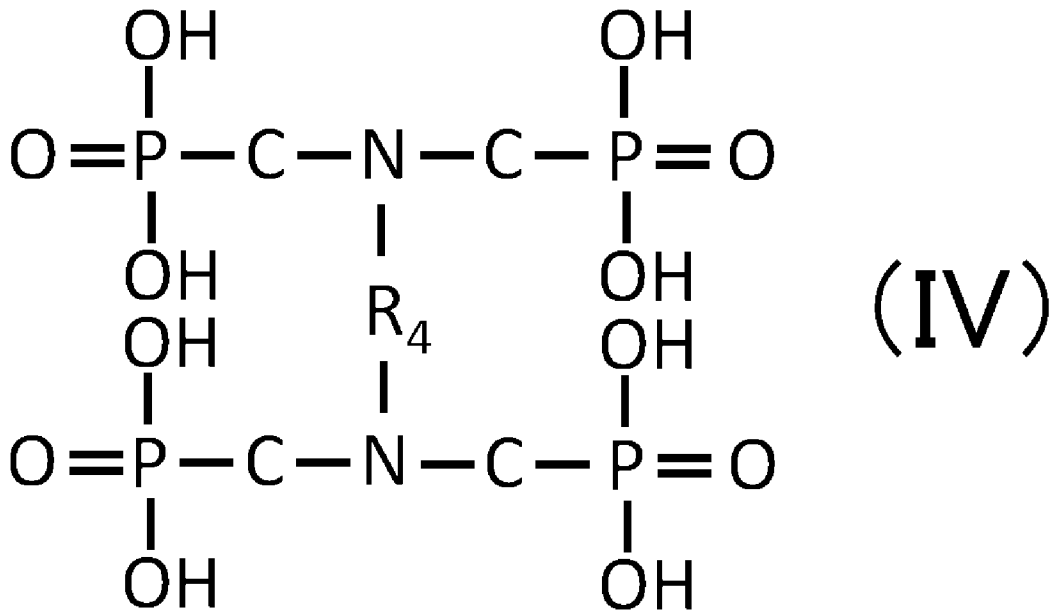
[0040] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光効率の劣化が抑制され、安定性が改善されたものとなる。

[0041] このとき、前記ホスホン酸誘導体が、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）であることとすることが好ましい。

[0042] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができる。

[0043] このとき、前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＶ）で示されるものであることが好ましい。

[化4]



(IV)

（式（ＩＶ）中、R_4は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

[0044] このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光効率の劣化が抑制され、安定性が改善されたものとなる。

[0045] このとき、前記ホスホン酸誘導体がＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）であることが好ましい。

[0046] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができる。

[0047] このとき、前記R_1が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることが好ましい。

[0048] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができる。

[0049] このとき、前記R_2が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状の

アルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることが好ましい。

[0050] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができる。

[0051] このとき、前記R_3が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることが好ましい。

[0052] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができる。

[0053] このとき、前記R_4が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることことが好ましい。

[0054] 本発明の量子ドット組成物には、このようなホスホン酸誘導体を用いることができる。

[0055] また本発明では、上記に記載の量子ドット組成物が樹脂中に分散されたものであることを特徴とする樹脂組成物を提供する。

[0056] このような樹脂組成物であれば、蛍光発光効率の劣化が抑制された樹脂組成物となる。

[0057] このとき、前記樹脂は、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂

、シリコーン系樹脂、カーボネート系樹脂、及びガラス樹脂から選択される少なくとも１種類以上のものであることが好ましい。

[0058] 本発明の樹脂組成物には、このような樹脂を用いることができる。

[0059] また、本発明では、上記に記載の樹脂組成物の硬化物を含むものである波長変換材料を提供する。

[0060] このような波長変換材料であれば、蛍光発光効率の劣化が抑制された、信頼性が向上したものとなる。

発明の効果

[0061] 以上のように、本発明の量子ドット組成物、該量子ドット組成物を含む樹脂組成物、及び波長変換材料によれば、毒性の低い量子ドットを用いても蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなる。

発明を実施するための形態

[0062] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0063] 上述のように、毒性の低い量子ドットを用いても蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなる量子ドット組成物が求められていた。

[0064] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、励起光により蛍光を発する量子ドットを含む量子ドット組成物であって、前記量子ドットはＣｄ及びＰｂを含まない半導体ナノ粒子コアと半導体ナノ粒子シェルから成り、前記量子ドット表面は金属酸化物で被覆されたものであり、前記量子ドット表面又は前記金属酸化物表面はホスホン酸誘導体で修飾されたものであることを特徴とする量子ドット組成物により、毒性の低い量子ドットを用いても蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなることを見出し、本発明を完成した。

[0065] また上述のように、毒性の低い量子ドットを用いても蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなる量子ドット組成物を含む樹脂組成物が求められていた。

[0066] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、上記に記載の量

子ドット組成物が樹脂中に分散されたものであることを特徴とする樹脂組成物により、毒性の低い量子ドットを用いても蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなることを見出し、本発明を完成した。

[0067] さらに上述のように、毒性の低い量子ドットを用いて蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなる波長変換材料が求められていた。

[0068] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、上記に記載の樹脂組成物の硬化物を含むものであることを特徴とする波長変換材料により、毒性の低い量子ドットを用いても蛍光発光効率の劣化が抑制されたものとなることを見出し、本発明を完成した。

[0069] 以下、本発明の実施形態を説明する。ただし、本発明において、量子ドット、金属酸化物及びホスホン酸誘導体の組成や種類、製法は、以下の形態のみに制限されない。

[0070] 即ち、本発明は、励起光により蛍光を発する量子ドットを含む量子ドット組成物であって、量子ドットはＣｄ及びＰｂを含まない半導体ナノ粒子コアと半導体ナノ粒子シェルから成り、量子ドット表面は金属酸化物で被覆されたものであり、量子ドット表面又は金属酸化物表面はホスホン酸誘導体で修飾されたものである。

[0071] ［量子ドット］

本発明における量子ドットの構造は半導体ナノ粒子コアと半導体ナノ粒子シェルから成るものであれば特に限定されない。このような量子ドットであれば、蛍光発光特性及び安定性に優れる。例えばナノサイズの半導体粒子をコアとして、そのコアよりもバンドギャップが大きく、格子不整合性が低い半導体粒子をシェルとした、コア／シェル構造の半導体ナノ粒子では、シェルで生じた励起子がコア粒子の内部に閉じ込められるために、蛍光発光効率は向上し、さらにコア表面がシェルで覆われるために安定性が向上する。

[0072] また、量子ドットが、半導体ナノ粒子コア及び半導体ナノ粒子コアを覆う単一または複数の半導体ナノ粒子シェルから成るものであることが好ましい。このような量子ドット組成物であれば、蛍光発光効率の劣化がより抑制さ

れる。

[0073] コア／シェル半導体ナノ粒子の半導体ナノ粒子コアの材料としては、毒性の観点からＣｄやＰｂの元素を含んでいないものであれば特に限定されないが、例えば、ＩＩ－ＶＩ族化合物、ＩＩＩ－Ｖ族化合物、Ｉ－ＩＩＩ－ＶＩ族化合物、ＩＩ－ＩＶ－Ｖ族化合物及びこれらの合金又は混晶からなる群より選択されるものを用いることができる。

[0074] 具体的には、半導体ナノ粒子コアの材料としてはＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、ＧａＳｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、ＩｎＳｂ、$AgGaS_2$、$AgInS_2$、$AgGaSe_2$、$AgInSe_2$、$CuGaS_2$、$CuGaSe_2$、$CuInS_2$、$CuInSe_2$、$ZnSiP_2$、及び$ZnGeP_2$の中から単一、複数または混晶として選択されたものが挙げられる。これらの材料の内、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＩｎＰは、蛍光発光特性、安定性の点から特に好ましい。

[0075] また、コア／シェル半導体ナノ粒子のコア粒子表面は、その表面が無機化合物で不動態化（パッシベーション）されていることが好ましい。これにより、コア粒子表面の欠陥が不活性化され、蛍光発光効率の改善がされるとともに、経時的な蛍光発光効率の劣化が抑制される。

[0076] パッシベーションを行うための無機化合物は、特に限定されないが、例えば、金属ハロゲン化物が挙げられ、蛍光発光効率改善の観点から$GaCl_3$、GaI_3、$GaBr_3$、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、$InCl_3$、$InBr_3$、InI_3、ＡｇＣｌ、ＡｇＢｒ、ＡｇＩ、ＫＣｌ、ＫＢｒ、ＫＩ、ＮａＣｌ、ＮａＢｒ、ＮａＩ、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、$CaCl_2$、$CaBr_2$、CaI_2、$MnCl_2$、$MnBr_2$、MnI_2、$FeCl_2$、$FeBr_2$、FeI_2、$CuCl_2$、$CuBr_2$、CuI_2、$ZrCl_4$、$ZrBr_4$、ZrI_4、$GeCl_4$、$GeBr_4$、GeI_4から選択される、少なくとも１種の化合物が特に好ましい。

[0077] 半導体ナノ粒子シェルの材料としては、毒性の観点からＣｄやＰｂの元素を含んでいないものであれば特に限定されないが、コア材料に対してバンド

ギャップが大きく、格子不整合性が低いものが好ましく、ＩＩ－ＶＩ族化合物、ＩＩＩ－Ｖ族化合物の合金及び混晶からなる群から選択されるものを用いることができる。

[0078] 具体的なシェル材料は、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、ＧａＳｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、及びＩｎＳｂの中から単一、複数または混晶として選択されたものを用いることができる。これらの材料の内、ＺｎＳｅ、ＺｎＳは蛍光発光効率の向上及び安定性の点から特に好ましい。

[0079] 半導体ナノ粒子の製造法は液相法や気相法などの様々な方法があるが、本発明においては特に限定されない。高い蛍光発光効率を示す観点から、高沸点の非極性溶媒中において高温で前駆体種を反応させる、ホットソープ法やホットインジェクション法を用いて得られる半導体ナノ粒子を用いることが好ましい。

[0080] なお、合成時及び合成後の量子ドットは、表面欠陥を低減するため、表面にリガンドと呼ばれる有機配位子が配位していることが好ましい。

[0081] リガンドは量子ドットの凝集抑制の観点から脂肪族炭化水素を含むことが好ましい。このようなリガンドとしては、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリル酸、デカン酸、オクタン酸、オレイルアミン、ステアリル（オクタデシル）アミン、ドデシル（ラウリル）アミン、デシルアミン、オクチルアミン、オクタデカンチオール、ヘキサデカンチオール、テトラデカンチオール、ドデカンチオール、デカンチオール、オクタンチオール、トリオクチルホスフィン、トリオクチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィン、及びトリブチルホスフィンオキシド等が挙げられ、これらを１種単独で用いても複数組み合わせても良い。

[0082] ［金属酸化物による量子ドット表面被覆］

本発明の量子ドットは、その表面が金属酸化物で被覆されていることにより、大気中の酸素や水が直接量子ドット表面に接触するのを防ぎ、酸化反応

を抑制することで、その蛍光発光効率の劣化が抑制されると考えられる。

[0083] 本発明における、量子ドット表面における金属酸化物の「被覆」とは、蛍光発光効率の経時的な劣化が抑制されていれば、部分的であっても完全にコーティングされている形態であってもよい。またコアシェル構造のような均一なコーティング層であっても、不均一なコーティング層であってもよく、複数の半導体ナノ粒子を金属酸化物がコーティングしているような構造でもよい。金属酸化物の膜厚は特に限定されないが、透光性の観点から２００ｎｍ以下が好ましい。

[0084] 本発明において、酸化物の被覆層の種類は特に限定されないが、TiO_2、ＺｎＯ、Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2、Fe_2O_3、ＭｇＯ、Y_2O_3、HfO_2、CeO_2、In_2O_3、SnO_2、WO_3、CrO_3、Ta_2O_3、$BaTiO_3$、V_2O_5、ＮｉＯ、ＮｂＯ、Cu_2O、ＣｕＯ、MoO_3から選択される、少なくとも１種の化合物であるものが挙げられる。量子ドットの安定性を改善する観点から、TiO_2、Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2がより好ましい。

[0085] 金属酸化物の被覆層を形成させる方法は、特に限定されないが、量子ドット表面で選択的に反応を進行させる観点から、液相中で金属酸化物前駆体を反応させる方法が好ましい。

[0086] 本発明では、一例として、マイクロ波処理を用いた酸化物被覆層の形成法が挙げられる。マイクロ波を用いることで、金属酸化物前駆体が直接内部から加熱され、より短時間で選択的に反応が進行し、量子ドット表面における酸化物層の形成を行うことができる。

[0087] ここで「マイクロ波」とは、一般的に３００ＭＨｚ～３ＴＨｚの振動数を有する電磁波を指す。また、マイクロ波の照射方法としては、例えばマイルストーンゼネラル社製のｆｌｅｘｉ　ＷＡＶＥを用いる方法が挙げられるが、特に限定されない。

[0088] このときの被覆工程は、量子ドットと金属酸化物前駆体の共存下とし、該共存下の金属酸化物前駆体にマイクロ波照射処理することで、半導体ナノ粒子の表面に金属酸化物を被覆することが好ましい。これにより、金属酸化物

の被覆層が効率的に形成され、蛍光発光効率の劣化が抑制される。

[0089] この時、量子ドット及び金属酸化物前駆体の分散媒としては、極性溶媒、非極性溶媒、イオン液体のいずれか１種以上を選択し、その溶媒中で被覆層の形成を行うことが好ましい。

[0090] また、このときの被覆工程で用いられる溶媒を、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、ジエチルエーテルのいずれか１種以上の溶媒とすることが好ましい。これらの非極性溶媒は、半導体ナノ粒子の分散性をより向上させることができる。

[0091] また溶媒が非極性溶媒の場合、マイルストーン社製の、炭素成分を配合したＰＴＦＥ樹脂の一種であるウェフロンと呼ばれる、マイクロ波を吸収するような加熱素子をコーティング工程時に、任意で使用してもよい。

[0092] 金属酸化物の前駆体としては、特に限定されないが、金属アルコキシド、金属ハライド、金属錯体の中から単独または複数選択されたものを使用することが好ましい。安定性の観点から、金属酸化物前駆体としては、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシドが特に好ましい。

[0093] このとき、被覆工程時に金属酸化物前駆体の反応を促進させるために触媒を用いることが好ましい。特に、金属アルコキシドを用いる場合、ゾルゲル反応を促進させるために触媒を用いることが望ましい。触媒としては、酸性水溶液または塩基性水溶液が挙げられ、被覆層の膜厚の観点から塩基性水溶液が特に好ましい。

[0094] また、被覆工程時に、金属酸化物前駆体の分散性の観点から界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は特に限定されないが、例えば、カチオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミドのような４級アンモニウム塩、アニオン性界面活性剤であるカルボン酸塩やスルホン酸塩、ノニオン性界面活性剤であるポリエキシエチレンアルキルエーテル、セチルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。金属酸化物前駆体分散性の観点からカチオン性界面活性剤が特に好ましい。

[0095] また、被覆工程を、アルコール存在下において行うことが好ましい。アルコール存在下でコーティングを行えば、金属酸化物前駆体の分散性がより優れる。また、界面活性剤を添加している場合、アルコールのような極性溶媒に溶解させることでより分散性を向上させることができる。

[0096] このとき、マイクロ波照射処理における反応温度は、溶媒によって異なるが、蛍光発光効率の劣化を防ぐ観点から、４０～２００℃が好ましく、５０～１１０℃がより好ましい。

[0097] 酸化物の被覆工程について、本実施形態の一例としてマイクロ波処理を用いているが、量子ドット表面が酸化物層で「被覆」される方法であれば、特に限定されない。

[0098] ［ホスホン酸誘導体］

上述のように、本実施形態では、溶液中で金属酸化物前駆体を反応させて、量子ドット表面に金属酸化物の被覆層の形成を行うことで、大気中の水や酸素が直接量子ドット表面に接触するのを防ぎ、蛍光発光効率の劣化を抑制する。

[0099] しかし、酸化物被覆層を形成した後の、酸化物外側表面には、水酸基が多数残存する。この水酸基が大気中の水と接触すると、水素結合により酸化物表面にはナノオーダーの薄い吸着水の層、水和層が形成される。

[0100] 上記のような量子ドット表面に酸化物を被覆した組成物を、波長変換材料として用いた場合、長時間、光や熱による外部刺激にさらされる環境であるために、徐々にこの吸着水が内部の量子ドット表面までに浸透していき、表面酸化が促進されることで、長期使用における蛍光発効率の劣化が起こると考えられる。この蛍光発光効率の劣化を抑制するために、この酸化物表面の水酸基はなるべく除去することが好ましい。

[0101] しかし、この金属酸化物表面の水酸基を加熱操作により完全に除去するのは難しく、金属酸化物の組成にも依存するが、約５００℃以上の加熱操作が必要であり、この温度帯における加熱は量子ドットの形態変化や発光効率の劣化・失活が生じるため、加熱操作のみによる水酸基の除去は困難である。

[0102] そこで、本発明に有用な、酸化物表面の水酸基を除去するために必要な修飾剤はホスホン酸誘導体であり、本実施形態における量子ドット組成物は、上記量子ドットとその量子ドット表面を被覆する酸化物及びその量子ドット表面又は酸化物表面を修飾するホスホン酸誘導体により構成される。

[0103] ホスホン酸誘導体は、それ自体は安定な化合物であり自己重合しないため、バルク中における析出がなく、酸化物表面または量子ドット表面に選択的に接着し、修飾される。

[0104] 特に酸化物表面では、数十度程度の加熱処理により、金属酸化物の水酸基とホスホン酸誘導体が脱水縮合反応を起こすため、酸化物表面の水酸基が除去されていくと共に、ホスホン酸誘導体が酸化物表面に修飾される。

[0105] さらに、酸化物表面の酸素の未結合手部位に対しては、ホスホン酸誘導体のＯＨ基からH^+（プロトン）が供与され続けるため、上記の脱水縮合反応が繰り返し行われ、酸化物表面には密にホスホン酸誘導体が修飾される。

[0106] 本実施形態における「修飾」とは、ホスホン酸が金属酸化物表面または量子ドット表面に接着した状態を表す。「修飾」による表面へのホスホン酸誘導体の接着は、部分的である場合と全面である場合を含んでおり、少なくとも表面の一部に接着した状態を示す。

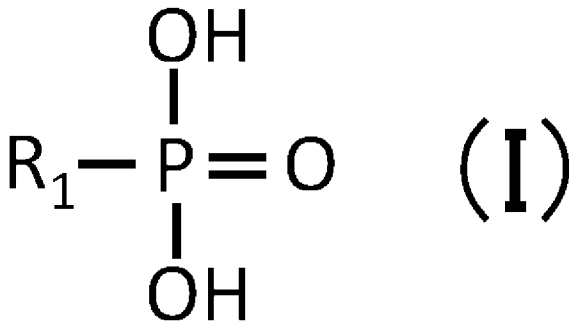
[0107] 上記における「接着」とは、物理的な吸着であっても化学的な結合であってもよく、例えば共有結合やイオン結合、水素結合を広義に表し、これらの組合わせであってもよい。

また、一例として、量子ドット、酸化物の被覆層、ホスホン酸誘導体による修飾から成る上記の量子ドット組成物は、金属酸化物または量子ドット表面に合成時に付着していた有機配位子とホスホン酸誘導体が共存している状態でも良い。

[0108] ホスホン酸誘導体の種類についても、特に限定されないが、例えばこの化合物の構造は、以下の式（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＩＩＩ）、及び（ＩＶ）の少なくとも１つで示されるものが好ましい。

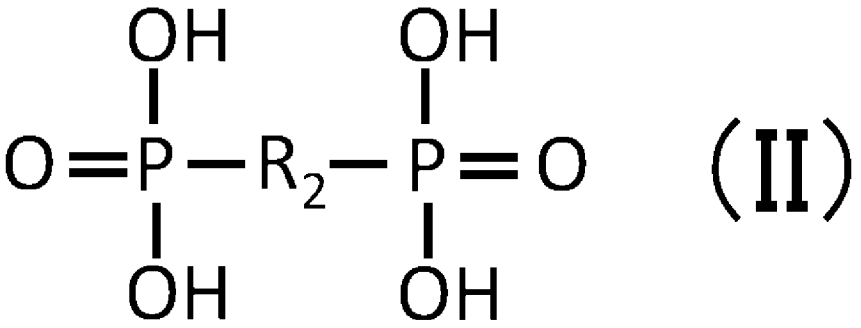
[0109]

[化5]



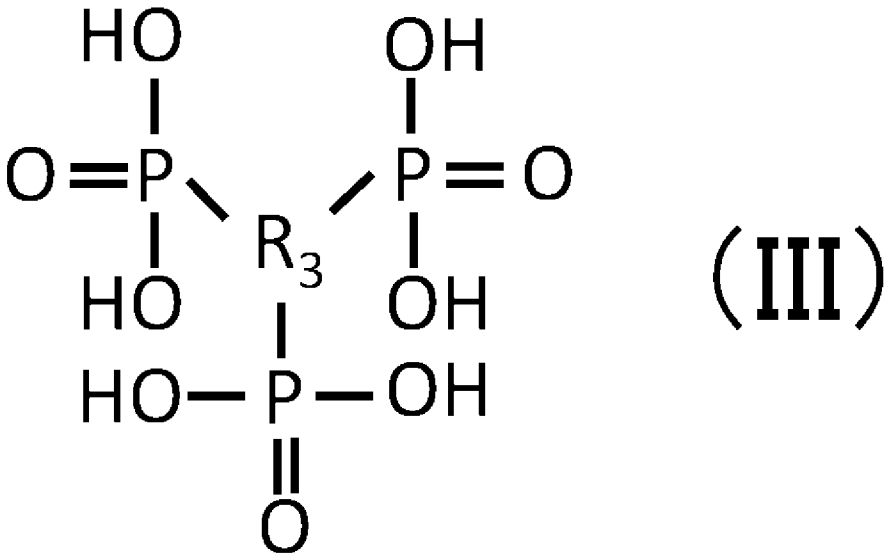
（式（Ｉ）中、Ｒ$_1$は１つ以上の炭素原子を有する１価の有機基である。）

[0110] [化6]



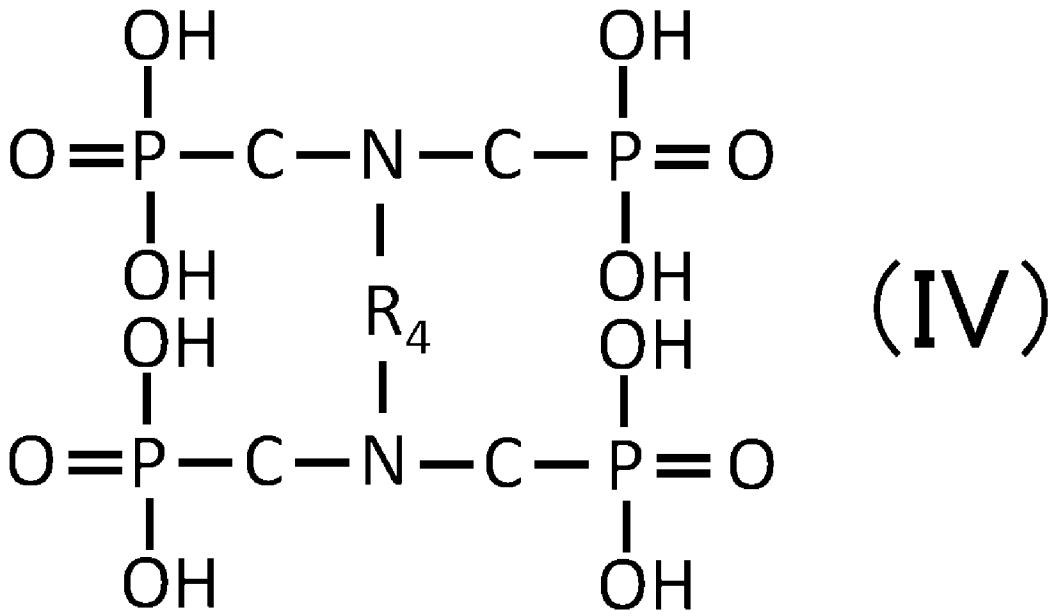
（式（ＩＩ）中、Ｒ$_2$は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

[0111] [化7]



（式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_3$は１つ以上の炭素原子を有する３価の有機基である。）

[0112] [化8]



（式（ＩＶ）中、Ｒ$_4$は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

[0113] 式（Ｉ）～（ＩＶ）の化合物のある種の実施形態では、Ｒ$_1$～Ｒ$_4$は、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることが好ましい。

[0114] 式（Ｉ）として、具体的には、３－フェニル－２－プロペニルホスホン酸、テノホビル、２－ホスホノブタン－１，２，４－トリカルボン酸、４－ホスホノ安息香酸、ビニルホスホン酸、ｎ－オクチルホスホン酸、（３－ブロモプロピル）ホスホン酸、（４－ブロモブチル）ホスホン酸、（２－ブロモエチル）ホスホン酸、（４－ブロモフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノプロピオン酸、（４－ヒドロキシフェニル）ホスホン酸、ヘキシルホスホン酸

、４－ホスホノ酪酸、プロピルホスホン酸、（４－アミノベンジル）ホスホン酸、（４－アミノフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノ安息香酸、メチルホスホン酸、ノニルホスホン酸、ベンズヒドリルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、（アミノメチル）ホスホン酸、（２－フェニルエチル）ホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、（２－クロロエチル）ホスホン酸、４－メトキシフェニルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、（４－ヒドロキシベンジル）ホスホン酸、フェニルホスホン酸、（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシル）ホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、（１－アミノエチル）ホスホン酸、ウンデシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、１０－カルボキシデシルホスホン酸、１１－アミノウンデシルホスホン酸・臭化水素酸塩、１１－ヒドロキシウンデシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－ヘキシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－デシルホスホン酸、１１－｛２－［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］エトキシ｝ウンデシルホスホン酸、１２－メルカプトデシルホスホン酸、及び［１１－（アクリロイルオキシ）ウンデシル］ホスホン酸が挙げられる。

[0115] 式（ＩＩ）として、具体的には、ｍ－キシリレンジホスホン酸、ｏ－キシリレンジホスホン酸、メチレンジホスホン酸、アレンドロン酸、１，４－ブチレンジホスホン酸、グリシン－Ｎ，Ｎ－ビス（メチレンホスホン酸）、ｐ－キシリレンジホスホン酸、ゾレドロン酸、１，３－プロピレンジホスホン酸、１，５－ペンチレンジホスホン酸、１，４－フェニレンジホスホン酸、１，２－エチレンジホスホン酸、１，６－ヘキシレンジホスホン酸、ミノドロナート、及び１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸が挙げられる。

[0116] 式（ＩＩＩ）として、具体的には、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）が挙げられる。

[0117] 式（ＩＶ）として、具体的には、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－エチレンジアミン

テトラキス（メチレンホスホン酸）が挙げられる。

[0118] 上記ホスホン酸誘導体は、１種単独、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0119] 上記ホスホン酸誘導体を量子ドット表面や金属酸化物表面に修飾させる際の加熱温度は特に限定されないが、効率的に修飾させるために、加熱温度は５０～３００℃の範囲が好ましく、８０℃～２００℃の範囲がより好ましい。このような範囲であれば、量子ドット表面により効率的に修飾させることができる。

[0120] 上記表面修飾剤としてのホスホン酸誘導体の添加量については、ホスホン酸誘導体が量子ドット表面や金属酸化物表面に修飾される範囲であれば、特に限定されないが、例えば、３０ｗｔ％以下であると量子ドット同士の凝集や、ホスホン酸誘導体の析出を抑制できるので好ましく、０．０１ｗｔ％以上であると、量子ドット表面や金属酸化物表面への修飾による作用を十分に発揮させられるため、表面修飾剤の添加重量は量子ドットの固形重量に対して、０．０１～３０ｗｔ％の範囲が好ましく、０．０５～２０ｗｔ％の範囲がより好ましい。

[0121] ［量子ドット組成物］

量子ドット表面に上記酸化物層が被覆され、該量子ドット表面または酸化物層表面にホスホン酸が修飾された、量子ドット組成物は、量子ドット表面の酸化反応が抑制されることで、蛍光発光効率の劣化が抑制され、安定性が改善される。

[0122] ［樹脂組成物］

また、上記量子ドット組成物が樹脂中に分散された樹脂組成物として使用することができる。樹脂材料は特に限定されないが、量子ドット組成物が凝集、蛍光発光効率の劣化が起きないものが好ましく、例えば、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、カーボネート系樹脂、及びガラス樹脂から選択される少なくとも１種類以上が挙げられる。

[0123] これらの樹脂組成物は、蛍光発光効率を高めるために、透過率が高いこと

が好ましく、透過率が８０％以上であることが特に好ましい。

[0124] また、樹脂組成物中に含まれる量子ドット濃度は特に限定されず、フィルム厚さや量子ドットの発光効率、目的とする波長変換材料の特性に合わせて適切に調整することができる。

[0125] また、樹脂組成物中には、量子ドット組成物以外の物質が含まれていても良く、光散乱体としてシリカやジルコニア、アルミナ、チタニアなどの微粒子が含まれていても良く、無機蛍光体や有機蛍光体が含まれていても良い。

[0126] 無機蛍光体としては、ＹＡＧ、ＬＳＮ、ＬＹＳＮ、ＣＡＳＮ、ＳＣＡＳＮ、ＫＳＦ、ＣＳＯ、β－ＳＩＡＬＯＮ、ＧＹＡＧ、ＬｕＡＧ、ＳＢＣＡなどが、有機蛍光体としてペリレン誘導体、アントラキノン誘導体、アントラセン誘導体、フタロシアニン誘導体、シアニン誘導体、ジオキサジン誘導体、ベンゾオキサジノン誘導体、クマリン誘導体、キノフタロン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ピラリゾン誘導体などが例示できる。

[0127] ［波長変換材料］

また、本発明では、上記樹脂組成物の硬化物を含む波長変換材料を提供する。波長変換材料は、そのまま用いられても、加工されてもよい。一つの形態としてシート状に加工してから硬化させることで、量子ドット組成物が樹脂に分散した波長変換フィルムが挙げられる。

[0128] 波長変換材料の製造方法は特に限定されないが、例えば、量子ドット組成物を樹脂に分散させた樹脂組成物をＰＥＴやポリイミドなどの透明フィルムに塗布し硬化させ、ラミネート加工することで波長変換材料を得ることができる。

[0129] 透明フィルムへの塗布はスプレーやインクジェットなどの噴霧法、スピンコートやバーコーター、ドクターブレード法を用いることができ、塗布により樹脂層を形成する。また、樹脂層及び透明フィルムの厚みは特に限定されず用途に応じ適宜選択できる。このような波長変換材料であれば、蛍光発光効率の劣化が抑制された、信頼性が向上したものとなる。

実施例

[0130] 以下、製造例、実施例、比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0131] （発光特性評価）

製造例、実施例、及び比較例において、量子ドット、量子ドット組成物、及び波長変換材料の蛍光発光特性評価としては、大塚電子株式会社製：量子効率測定システム（ＱＥ－２１００）を用いて、励起波長４５０ｎｍにおける蛍光発光効率（内部量子効率）を測定した。

[0132] （量子ドットの製造）

（製造例１）

フラスコ内に酢酸インジウム０．０７０ｇ（０．２４ｍｍｏｌ）、パルミチン酸０．２５６ｇ（０．７２ｍｍｏｌ）、１－オクタデセン４．０ｍＬを加え、減圧下、１００℃で加熱撹拌を行い、溶解させながら１時間脱気を行った。

[0133] フラスコを室温まで冷却した後に窒素をパージし、１０ｖｏｌ％（トリス）トリメチルシリルホスフィン／オクタデセン溶液０．５０ｍＬ（０．１７ｍｍｏｌ）をフラスコへ添加した。フラスコを３００℃まで加熱し、撹拌を２０分間行うことで、ＩｎＰ半導体コア粒子を合成した。

[0134] 次いで、フラスコを２００℃まで冷却した後に、塩化ガリウム（III）／オクタデセン溶液を０．１０ｍＬ（０．０２ｍｍｏｌ）を添加し３０分加熱してＩｎＰ半導体コア粒子表面の不動態化を行った。

[0135] さらに、フラスコを２４０℃まで加熱した後に、０．３０Ｍステアリン酸亜鉛／オクタデセン溶液を４．０ｍＬ（１．２ｍｍｏｌ）添加し３０分間撹拌した。さらに、セレン／トリオクチルホスフィン溶液１．５Ｍを０．６０ｍＬ（０．９０ｍｍｏｌ）をフラスコに添加し、３０分間撹拌した。

[0136] 次にフラスコを室温まで冷却した後に、酢酸亜鉛を０．２２ｇ（１．１ｍｍｏｌ）添加し、減圧下、１００℃で加熱撹拌を行い、溶解させながら１時間脱気を行った。フラスコに窒素をパージした後に２３０℃まで加熱し、１－ドデカンチオールを０．４８ｍＬ（２．０ｍｍｏｌ）添加し、３０分間撹

拌した。

[0137] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、ＩｎＰのコア、ＺｎＳｅのシェル、ＺｎＳのシェルから成る量子ドットを沈殿させて上澄み液を除去した。

[0138] さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ分散液を調製した。

[0139] 得られたＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳトルエン分散液の蛍光発光波長ピークは５３５ｎｍ、内部量子効率は８４％であった。また、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は６８％であった。

[0140] （製造例２）

フラスコ内に酢酸銀（Ｉ）０．０３３ｇ（０．２０ｍｍｏｌ）、酢酸インジウム０．０５８ｇ（０．２０ｍｍｏｌ）、１－ドデカンチオール０．６５ｍＬ（２．７ｍｍｏｌ）とオレイルアミン４．０ｍＬを加え、減圧下、１００℃で加熱攪拌を行い、１時間脱気を行った。その後、窒素をフラスコ内にパージし、２００℃に加熱し、２０分間保持することでＡｇＩｎS_2半導体コア粒子を合成した。

[0141] 次に、塩化亜鉛０．０１４ｇ（０．１ｍｍｏｌ）をトリオクチルホスフィン溶液１．０ｍＩに溶解させ、２００℃に加熱したフラスコに添加してＡｇＩｎS_2半導体コア粒子表面の不動態化を行った。

[0142] 続いて、フラスコを２３０℃に加熱した後に、硫黄／トリオクチルホスフィン溶液１．２５Ｍを調製して反応溶液に１．０ｍＬを加えて１時間攪拌した。最後に酢酸亜鉛０．０９９ｇ（０．５４ｍｍｏｌ）をオレイン酸０．２４ｍＬ（０．７６ｍｍｏｌ）とオレイルアミン０．１５ｍＬに溶解させた亜鉛前駆体溶液を、フラスコに加えて、２３０℃で１時間加熱攪拌した。

[0143] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することに

より、量子ドットを沈殿させて上澄み液を除去した。さらにトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離し、上澄み液を除去し、沈殿物をトルエンに再分散させてＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ分散液を調製した。

[0144] 得られたＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳトルエン分散液の蛍光発光波長ピークは５９９ｎｍ、内部量子効率は６８％であった。また、ＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４９％であった。

[0145] （金属酸化物被覆層の形成）

（製造例３）

製造例１で得られた、１．０ｗｔ％ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ量子ドット（半導体ナノ粒子）のトルエン溶液１０ｇ、テトラエチルオルトシリケート１１０μＬ、２５％アンモニア水溶液５０μＬ、セチルトリメチルアンモニウムブロミド／エタノール溶液０．０１０ｇ／１００μＬを混合して、高圧反応容器に入れた。

[0146] その後、マイクロ波合成反応装置（マイルストーンゼネラル社製、ｆｌｅｘｉ　ＷＡＶＥ）を用いて、２４５０ＭＨｚにおいて６０℃、５分間加熱を行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ表面にＳｉＯ$_2$被覆層を形成した。得られたナノ粒子にエタノールを加えてから遠心分離により沈降させて上澄み液を除去し、トルエンまたはオクタデセンを加えて超音波照射処理を行うことで再分散させた。

[0147] 得られたＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／ＳｉＯ$_2$トルエン分散液の内部量子効率は８１％であった。また、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／ＳｉＯ$_2$トルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７１％であった。

[0148] （製造例４）

製造例１で得られた、１．０ｗｔ％ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ量子ドット

（半導体ナノ粒子）のトルエン溶液１０ｇ、アルミニウムイソプロポキシド０．１０ｇ、２５％アンモニア水溶液５０μＬ、セチルトリメチルアンモニウムブロミド／エタノール溶液０．０１０ｇ／１００μＬを混合して、高圧反応容器に入れた。

[0149] その後、マイクロ波合成反応装置（マイルストーンゼネラル社製、ｆｌｅｘｉ　ＷＡＶＥ）を用いて、２４５０ＭＨｚにおいて６０℃、５分間加熱を行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ表面にAl_2O_3被覆層を形成した。得られたナノ粒子にエタノールを加えて遠心分離により沈降させて上澄み液を除去し、トルエンまたはオクタデセンを加えて超音波照射処理を行うことで再分散させた。

[0150] 得られたＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3トルエン分散液の内部量子効率は８３％であった。また、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3トルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７２％であった。

[0151] （製造例５）

製造例１で得られた、１．０ｗｔ％ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ量子ドット（半導体ナノ粒子）のトルエン溶液１０ｇ、ジルコニウム（ＩＶ）イソプロポキシド０．１６ｇ、２５％アンモニア水溶液５０μＬ、セチルトリメチルアンモニウムブロミド／エタノール溶液０．０１０ｇ／１００μＬを混合して、高圧反応容器に入れた。

[0152] その後、マイクロ波合成反応装置（マイルストーンゼネラル社製、ｆｌｅｘｉ　ＷＡＶＥ）を用いて、２４５０ＭＨｚにおいて６０℃、５分間加熱を行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ表面にZrO_2被覆層を形成した。得られたナノ粒子にエタノールを加えて遠心分離により沈降させて上澄み液を除去し、トルエンまたはオクタデセンを加えて超音波照射処理を行うことで再分散させた。

[0153] 得られたＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／ZrO_2トルエン分散液の内部量子効

率は８３％であった。また、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／ZrO_2トルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７３％であった。

[0154] （製造例６）

製造例１で得られた、１．０ｗｔ％ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ量子ドット（半導体ナノ粒子）のトルエン溶液１０ｇ、チタンテトライソプロポキシド０．１４ｇ、２５％アンモニア水溶液５０μＬ、セチルトリメチルアンモニウムブロミド／エタノール溶液０．０１０ｇ／１００μＬを混合して、高圧反応容器に入れた。

[0155] その後、マイクロ波合成反応装置（マイルストーンゼネラル社製、ｆｌｅｘｉ　ＷＡＶＥ）を用いて、２４５０ＭＨｚにおいて６０℃、５分間加熱を行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ表面にTiO_2被覆層を形成した。

[0156] 得られたナノ粒子にエタノールを加えて遠心分離により沈降させて上澄み液を除去し、トルエンまたはオクタデセンを加えて超音波照射処理を行うことで再分散させた。

[0157] 得られたＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／TiO_2トルエン分散液の内部量子効率は７８％であった。また、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／TiO_2トルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７０％であった。

[0158] （製造例７）

製造例２で得られた、１．０ｗｔ％$AgInS_2$／ＺｎＳ量子ドット（半導体ナノ粒子）のトルエン溶液１０ｇ、アルミニウムイソプロポキシド０．１０ｇ、２５％アンモニア水溶液５０μＬ、セチルトリメチルアンモニウムブロミド／エタノール溶液０．０１０ｇ／１００μＬを混合して、高圧反応容器に入れた。

[0159] その後、マイクロ波合成反応装置（マイルストーンゼネラル社製、ｆｌｅ

ｘｉ　ＷＡＶＥ）を用いて、２４５０ＭＨｚにおいて６０℃、５分間加熱を行うことで、ＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ表面にＡｌ$_2$Ｏ$_3$被覆層を形成した。得られたナノ粒子にエタノールを加えて遠心分離により沈降させて上澄み液を除去し、トルエンまたはオクタデセンを加えて超音波照射処理を行うことで再分散させた。

[0160] 得られたＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$トルエン分散液の内部量子効率は６４％であった。また、ＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$トルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は５４％であった。

[0161]（製造例８）

製造例２で得られた、１．０ｗｔ％ＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ量子ドット（半導体ナノ粒子）のトルエン溶液１０ｇ、ジルコニウム（ＩＶ）イソプロポキシド０．１６ｇ、２５％アンモニア水溶液５０μＬ、セチルトリメチルアンモニウムブロミド／エタノール溶液０．０１０ｇ／１００μＬを混合して、高圧反応容器に入れた。

[0162] その後、マイクロ波合成反応装置（マイルストーンゼネラル社製、ｆｌｅｘｉ　ＷＡＶＥ）を用いて、２４５０ＭＨｚにおいて６０℃、５分間加熱を行うことで、ＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ表面にＺｒＯ$_2$被覆層を形成した。得られたナノ粒子にエタノールを加えて遠心分離により沈降させて上澄み液を除去し、トルエンまたはオクタデセンを加えて超音波照射処理を行うことで再分散させた。

[0163] 得られたＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ／ＺｒＯ$_2$トルエン分散液の内部量子効率は６３％であった。また、ＡｇＩｎＳ$_2$／ＺｎＳ／ＺｒＯ$_2$トルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は５３％であった。

[0164]（ホスホン酸誘導体による表面修飾）

（実施例１）

窒素雰囲気においてヘキサデシルホスホン酸（ＨＤＰＡ）３１ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、ヘキサデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0165] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例３で得られた１．０ｗｔ％のＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／SiO_2のオクタデセン分散液１０ｇとヘキサデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0166] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／SiO_2に対して、ＨＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。

[0167] さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0168] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は８１％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７６％であった。

[0169] （実施例２）

窒素雰囲気においてヘキサデシルホスホン酸（ＨＤＰＡ）３１ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、ヘキサデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0170] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例４で得られた１．０ｗｔ％のＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3のオクタデセン分散液１０ｇとヘキサデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0171] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱撹拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、撹拌を３時間行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3に対して、ＨＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0172] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0173] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は８２％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は８０％であった。

[0174] （実施例３）

窒素雰囲気においてヘキサデシルホスホン酸（ＨＤＰＡ）３１ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し撹拌することで、ヘキサデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0175] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例５で得られた１．０ｗｔ％のＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／ZrO_2のオクタデセン分散液１０ｇとヘキサデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱撹拌を行い、１０分間脱気を行った。

[0176] 次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、撹拌を３時間行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／ZrO_2に対して、ＨＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0177] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄

み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0178] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は８２％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７９％であった。

[0179]（実施例４）

窒素雰囲気においてヘキサデシルホスホン酸（ＨＤＰＡ）３１ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、ヘキサデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0180] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例６で得られた１．０ｗｔ％のＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／TiO_2のオクタデセン分散液１０ｇとヘキサデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0181] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／TiO_2に対して、ＨＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0182] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0183] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は７８％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７７％であった。

[0184] （実施例５）

窒素雰囲気においてヘキサデシルホスホン酸（ＨＤＰＡ）３１ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、ヘキサデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0185] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例７で得られた１．０ｗｔ％のＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／Ａｌ$_2O_3$のオクタデセン分散液１０ｇとヘキサデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0186] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／Ａｌ$_2O_3$に対して、ＨＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0187] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0188] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は６３％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は６１％であった。

[0189] （実施例６）

窒素雰囲気においてヘキサデシルホスホン酸（ＨＤＰＡ）３１ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、ヘキサデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0190] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例８で得られた１．０ｗｔ％のＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／ＺｒO_2のオクタデセン分散液１０ｇとヘキサデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0191] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、$AgInS_2$／ＺｎＳ／ZrO_2に対して、ＨＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0192] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0193] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は６５％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は６２％であった。

[0194]（実施例７）

窒素雰囲気においてドデシルホスホン酸（ＤＤＰＡ）２５ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、ドデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0195] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例４で得られた１．０ｗｔ％のＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3のオクタデセン分散液１０ｇとドデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0196] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3に対して、ＤＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0197] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄

み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0198] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は８２％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７９％であった。

[0199]（実施例８）

窒素雰囲気において（４－ブロモブチル）ホスホン酸（ＢＢＰＡ）２２ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、（４－ブロモブチル）ホスホン酸溶液を作製した。

[0200] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例４で得られた１．０ｗｔ％のＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3のオクタデセン分散液１０ｇと（４－ブロモブチル）ホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0201] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3に対して、ＢＢＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0202] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0203] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は８１％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７８％であった。

[0204] （実施例９）

窒素雰囲気においてフェニルホスホン酸（ＰｈＰＡ）１６ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、フェニルホスホン酸（ＰｈＰＡ）溶液を作製した。

[0205] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例４で得られた１．０ｗｔ％のＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3のオクタデセン分散液１０ｇとフェニルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。

[0206] 次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＩｎＰ／ＺｎＳｅ／ＺｎＳ／Al_2O_3に対して、ＰｈＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0207] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0208] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は８２％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は７８％であった。

[0209] （実施例１０）

窒素雰囲気においてドデシルホスホン酸（ＤＤＰＡ）２５ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、ドデシルホスホン酸溶液を作製した。

[0210] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例７で得られた１．０ｗｔ％の$AgInS_2$／ＺｎＳ／Al_2O_3のオクタデセン分散液１０ｇとドデシルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0211] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／Al_2O_3に対して、ＤＤＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0212] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0213] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は６３％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は６０％であった。

[0214] （実施例１１）

窒素雰囲気において（４－ブロモブチル）ホスホン酸（ＢＢＰＡ）２２ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、（４－ブロモブチル）ホスホン酸溶液を作製した。

[0215] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例７で得られた１．０ｗｔ％のＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／Al_2O_3のオクタデセン分散液１０ｇと（４－ブロモブチル）ホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0216] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／Al_2O_3に対してＢＢＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0217] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄

み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0218] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は６１％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は５９％であった。

[0219]（実施例１２）

窒素雰囲気においてフェニルホスホン酸（ＰｈＰＡ）２２ｍｇを２０ｍｌバイアルに秤量し、トルエンを５ｍｌ、エタノール１ｍｌを添加し攪拌することで、フェニルホスホン酸溶液を作製した。

[0220] さらに窒素雰囲気下において、三口フラスコに、製造例７で得られた１．０ｗｔ％のＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／Ａｌ$_2O_3$のオクタデセン分散液１０ｇとフェニルホスホン酸溶液６ｍｌを添加した。

[0221] 次いで、フラスコを減圧下、５０℃で加熱攪拌を行い、１０分間脱気を行った。次に、フラスコに窒素をパージし、１５０℃まで加熱し、攪拌を３時間行うことで、ＡｇＩｎS_2／ＺｎＳ／Ａｌ$_2O_3$に対して、ＰｈＰＡで修飾された量子ドット組成物を得た。

[0222] 得られた溶液を室温まで冷却し、エタノールを加え、遠心分離することにより、量子ドット組成物を沈殿させて上澄み液を除去した。さらに沈殿物にトルエンを加えて分散させ、エタノールを再度加えて遠心分離を行い、上澄み液を除去してトルエンに再分散させることで、量子ドット組成物のトルエン分散液を調製した。

[0223] 得られた量子ドット組成物のトルエン分散液の内部量子効率は６３％であった。また、得られた量子ドット組成物のトルエン分散液に、青色ＬＥＤ光源（アズワン社製、ＨＬ－３６）を用いて波長４５０ｎｍの青色光を大気雰囲気下で１２時間照射した後に、蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は６０％であった。

[0224] 以上の結果を表１に示す。

[0225] [表1]

	量子ドットまたは量子ドット組成物	トルエン分散液	
		青色励起光照射前の内部量子効率（%）	青色励起光照射後の内部量子効率（%）
製造例１	InP/ZnSe/ZnS	84	68
製造例２	$AgInS_2$/ZnS	68	49
製造例３	InP/ZnSe/ZnS/SiO_2	81	71
製造例４	InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3	83	72
製造例５	InP/ZnSe/ZnS/ZrO_2	83	73
製造例６	InP/ZnSe/ZnS/TiO_2	78	70
製造例７	$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3	64	54
製造例８	$AgInS_2$/ZnS/ZrO_2	63	53
実施例１	InP/ZnSe/ZnS/SiO_2/HDPA	81	76
実施例２	InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/HDPA	82	80
実施例３	InP/ZnSe/ZnS/ZrO_2/HDPA	82	79
実施例４	InP/ZnSe/ZnS/TiO_2/HDPA	78	77
実施例５	$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/HDPA	63	61
実施例６	$AgInS_2$/ZnS/ZrO_2/HDPA	65	62
実施例７	InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/DDPA	82	79
実施例８	InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/BBPA	81	78
実施例９	InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/PhPA	82	78
実施例１０	$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/DDPA	63	60
実施例１１	$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/BBPA	61	59
実施例１２	$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/PhPA	63	60

[0226] 製造例１の量子ドットのトルエン分散液及び製造例３～６の金属酸化物被覆を行った量子ドットのトルエン分散液と、実施例１～４，７～９の酸化物被覆及びホスホン酸処理を行った量子ドット組成物のトルエン分散液について、青色光照射後の内部量子収率の値を比較すると、実施例１～４，７～９の量子ドット組成物の方が高い内部量子収率の値を保持していることが示された。

[0227] また、製造例２の量子ドットのトルエン分散液及び製造例７，８の金属酸化物被覆を行った量子ドットのトルエン分散液と実施例５，６，１０～１２

の酸化物被覆及びホスホン酸処理を行った量子ドット組成物のトルエン分散液について、青色光照射後の内部量子収率の値を比較すると、実施例５，６，１０～１２の量子ドット組成物の方が高い内部量子収率の値を保持していることが示された。

[0228] この結果から、金属酸化物層形成及びホスホン酸誘導体により量子ドット表面が修飾された量子ドットは、青色光照射による内部量子収率の減少が抑制され、光安定性が改善されていることが確認された。

[0229] （樹脂組成物及び波長変換材料の作製）

（実施例１３）

実施例１で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0230] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0231] 得られた波長変換材料の厚さは９７μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４４％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ（Relative Humidity、相対湿度）条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４１％であった。

[0232] （実施例１４）

実施例２で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0233] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0234] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４７％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４６％であった。

[0235]（実施例１５）

実施例３で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0236] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0237] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４５％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４４％であった。

[0238]（実施例１６）

実施例４で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0239] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0240] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４３％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４１％であった。

[0241]（実施例１７）

実施例５で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0242] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0243] 得られた波長変換材料の厚さは９８μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３３％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３２％であった。

[0244]（実施例１８）

実施例６で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0245] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0246] 得られた波長変換材料の厚さは１００μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３２％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３１％であった。

[0247]（実施例１９）

実施例７で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0248] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0249] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４７％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４５％であった。

[0250]（実施例２０）

実施例８で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0251] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0252] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４５％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４３％であった。

[0253]（実施例２１）

実施例９で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0254] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0255] 得られた波長変換材料の厚さは９８μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４６％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は４５％であった。

[0256]（実施例２２）

実施例１０で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0257] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0258] 得られた波長変換材料の厚さは９６μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３３％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３１％であった。

[0259]（実施例２３）

実施例１１で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0260] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0261] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３２％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３０％であった。

[0262]（実施例２４）

実施例１２で得られた量子ドット組成物を用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドット組成物の２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0263] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0264] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３３％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３０％であった。

[0265]（比較例１）

製造例１で得られた量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0266] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0267] 得られた波長変換材料の厚さは９６μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４８％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は２７％であった。

[0268]（比較例２）

製造例２で得られた量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0269] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0270] 得られた波長変換材料の厚さは９８μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３４％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は２０％であった。

[0271]（比較例３）

製造例３で得られた酸化物被覆量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0272] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0273] 得られた波長変換材料の厚さは９７μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４４％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３３％であった。

[0274]（比較例４）

製造例４で得られた酸化物被覆量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0275] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0276] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４７％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３６％であった。

[0277]（比較例５）

製造例５で得られた酸化物被覆量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0278] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0279] 得られた波長変換材料の厚さは９７μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４６％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３６％であった。

[0280]（比較例６）

製造例６で得られた酸化物被覆量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0281] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0282] 得られた波長変換材料の厚さは９９μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は４２％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は３４％であった。

[0283]（比較例７）

製造例７で得られた酸化物被覆量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0284] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0285] 得られた波長変換材料の厚さは１００μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３３％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は２３％であった。

[0286]（比較例８）

製造例８で得られた酸化物被覆量子ドットを用いて波長変換材料を作製した。上記量子ドットの２０ｗｔ％トルエン溶液２．５ｇをアクリル樹脂（ＤＩＣ社製：アクリディックＢＬ－６１６－ＢＡ）５．０ｇと混合し、攪拌したまま６０℃で加熱しながら減圧下で溶媒除去を行った。

[0287] その後、真空脱気を行い厚み５０μｍのポリエチレンテレフタラート（ＰＥＴ）フィルム上に塗布し、バーコーターにより樹脂組成物層を形成した。さらにこの樹脂組成物層上にＰＥＴフィルムを貼り合わせラミネート加工した。このフィルムを６０℃で２時間加熱、１５０℃で４時間加熱し、樹脂組成物層を硬化させ、波長変換材料を作製した。

[0288] 得られた波長変換材料の厚さは９８μｍであった。また、得られた波長変換材料の内部量子効率は３２％であった。また、得られた波長変換材料を８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理を行った後の蛍光発光効率を測定した結果、内部量子効率は２４％であった。

[0289] 以上の結果を表２に示す。

[0290]

[表2]

	量子ドットまたは量子ドット組成物	波長変換材料	
		85℃,85%RH処理前の内部量子効率（%）	85℃,85%RH処理後の内部量子効率（%）
実施例１３	実施例１：InP/ZnSe/ZnS/SiO_2/HDPA	44	41
実施例１４	実施例２：InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/HDPA	47	46
実施例１５	実施例３：InP/ZnSe/ZnS/ZrO_2/HDPA	45	44
実施例１６	実施例４：InP/ZnSe/ZnS/TiO_2/HDPA	43	41
実施例１７	実施例５：$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/HDPA	33	32
実施例１８	実施例６：$AgInS_2$/ZnS/ZrO_2/HDPA	32	31
実施例１９	実施例７：InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/DDPA	47	45
実施例２０	実施例８：InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/BBPA	45	43
実施例２１	実施例９：InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3/PhPA	46	45
実施例２２	実施例１０：$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/DDPA	33	31
実施例２３	実施例１１：$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/BBPA	32	30
実施例２４	実施例１２：$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3/PhPA	33	30
比較例１	製造例１：InP/ZnSe/ZnS	48	27
比較例２	製造例２：$AgInS_2$/ZnS	34	20
比較例３	製造例３：InP/ZnSe/ZnS/SiO_2	44	33
比較例４	製造例４：InP/ZnSe/ZnS/Al_2O_3	47	36
比較例５	製造例５：InP/ZnSe/ZnS/ZrO_2	46	36
比較例６	製造例６：InP/ZnSe/ZnS/TiO_2	42	34
比較例７	製造例７：$AgInS_2$/ZnS/Al_2O_3	33	23
比較例８	製造例８：$AgInS_2$/ZnS/ZrO_2	32	24

[0291] 実施例１３と比較例１，３、実施例１４，１９～２１と比較例１，４、実施例１５と比較例１，５、実施例１６と比較例１，６、実施例１７、２２～２４と比較例２，７、実施例１８と比較例２，８において、それぞれ作製した波長変換材料について、８５℃、８５％ＲＨ条件下で５００時間処理後の内部量子効率の値をそれぞれ比較した結果、実施例１３～２４の金属酸化物層形成及びホスホン酸誘導体による表面修飾された、本発明の量子ドット組

成物を用いた波長変換材料の方が、量子ドット及び金属酸化物層のみを形成した量子ドットよりも、高い内部量子効率の値を示すことが確認された。

[0292] 以上のように、本発明において製造された、量子ドット組成物及び量子ドット組成物を用いた樹脂組成物及びこれを硬化させた波長変換材料は、毒性が低い量子ドットを用いても、高温、高湿条件下において蛍光発光効率の劣化が抑制され、信頼性が高いものであることが確認された。

[0293] 本明細書は、以下の態様を包含する。

［１］：励起光により蛍光を発する量子ドットを含む量子ドット組成物であって、前記量子ドットはＣｄ及びＰｂを含まない半導体ナノ粒子コアと半導体ナノ粒子シェルから成り、前記量子ドット表面は金属酸化物で被覆されたものであり、前記量子ドット表面又は前記金属酸化物表面はホスホン酸誘導体で修飾されたものであることを特徴とする量子ドット組成物。

［２］：前記量子ドットが、前記半導体ナノ粒子コア及び前記半導体ナノ粒子コアを覆う単一または複数の前記半導体ナノ粒子シェルから成るものであることを特徴とする上記［１］の量子ドット組成物。

［３］：前記半導体ナノ粒子コアが、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、ＧａＳｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、ＩｎＳｂ、$AgGaS_2$、$AgInS_2$、$AgGaSe_2$、$AgInSe_2$、$CuGaS_2$、$CuGaSe_2$、$CuInS_2$、$CuInSe_2$、$ZnSiP_2$、及び$ZnGeP_2$の中から単一、複数または混晶として選択されたものであることを特徴とする上記［１］又は上記［２］の量子ドット組成物。

［４］：前記半導体ナノ粒子コア表面が$GaCl_3$、GaI_3、$GaBr_3$、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、$InCl_3$、$InBr_3$、InI_3、ＡｇＣｌ、ＡｇＢｒ、ＡｇＩ、ＫＣｌ、ＫＢｒ、ＫＩ、ＮａＣｌ、ＮａＢｒ、ＮａＩ、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、$CaCl_2$、$CaBr_2$、CaI_2、$MnCl_2$、$MnBr_2$、MnI_2、$FeCl_2$、$FeBr_2$、FeI_2、$CuCl_2$、$CuBr_2$、CuI_2、$ZrCl_4$、$ZrBr_4$、ZrI_4、$GeCl_4$、Ｇ

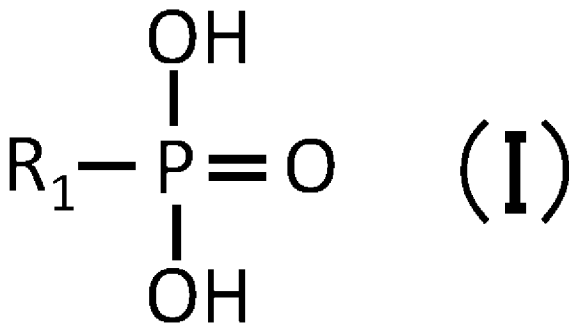
eBr_4、GeI_4から選択された１種以上の化合物で不動態化されたものであることを特徴とする上記［１］～上記［３］のいずれかの量子ドット組成物。

［５］：前記半導体ナノ粒子シェルが、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、ＧａＳｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、及びＩｎＳｂの中から単一、複数または混晶として選択されたものであることを特徴とする上記［１］～上記［４］のいずれかの量子ドット組成物。

［６］：前記金属酸化物が、TiO_2、ＺｎＯ、Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2、Fe_2O_3、ＭｇＯ、Y_2O_3、HfO_2、CeO_2、In_2O_3、SnO_2、WO_3、CrO_3、Ta_2O_3、$BaTiO_3$、V_2O_5、ＮｉＯ、ＮｂＯ、Cu_2O、ＣｕＯ、MoO_3から選択される少なくとも１種の化合物であることを特徴とする上記［１］～上記［５］のいずれかの量子ドット組成物。

［７］：前記ホスホン酸誘導体が、下記式（Ｉ）で示されるものであることを特徴とする上記［１］～上記［６］のいずれかの量子ドット組成物。

[化9]



（Ｉ）

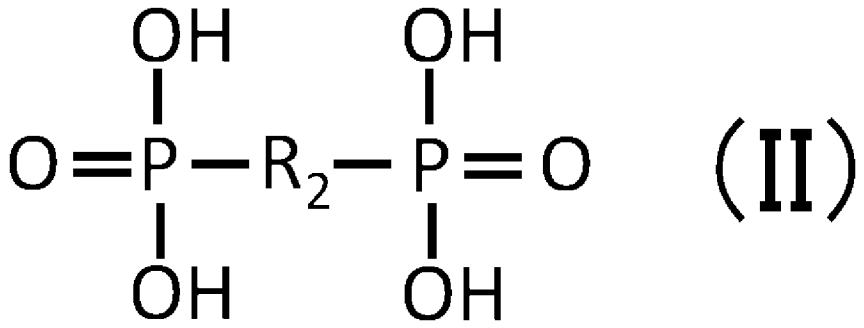
（式（Ｉ）中、R_1は１つ以上の炭素原子を有する１価の有機基である。）

［８］：前記ホスホン酸誘導体が、３－フェニル－２－プロペニルホスホン酸、テノホビル、２－ホスホノブタン－１，２，４－トリカルボン酸、４－ホスホノ安息香酸、ビニルホスホン酸、ｎ－オクチルホスホン酸、（３－ブロモプロピル）ホスホン酸、（４－ブロモブチル）ホスホン酸、（２－ブ

ロモエチル）ホスホン酸、（４－ブロモフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノプロピオン酸、（４－ヒドロキシフェニル）ホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、４－ホスホノ酪酸、プロピルホスホン酸、（４－アミノベンジル）ホスホン酸、（４－アミノフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノ安息香酸、メチルホスホン酸、ノニルホスホン酸、ベンズヒドリルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、（アミノメチル）ホスホン酸、（２－フェニルエチル）ホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、（２－クロロエチル）ホスホン酸、４－メトキシフェニルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、（４－ヒドロキシベンジル）ホスホン酸、フェニルホスホン酸、（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシル）ホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、（１－アミノエチル）ホスホン酸、ウンデシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、１０－カルボキシデシルホスホン酸、１１－アミノウンデシルホスホン酸・臭化水素酸塩、１１－ヒドロキシウンデシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－ヘキシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－デシルホスホン酸、１１－｛２－［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］エトキシ｝ウンデシルホスホン酸、１２－メルカプトデシルホスホン酸、及び［１１－（アクリロイルオキシ）ウンデシル］ホスホン酸から選択された１種以上のものであることを特徴とする上記［７］に記載の量子ドット組成物。

［９］：前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＩ）で示されるものであることを特徴とする上記［１］～上記［６］のいずれかの量子ドット組成物。

[化10]

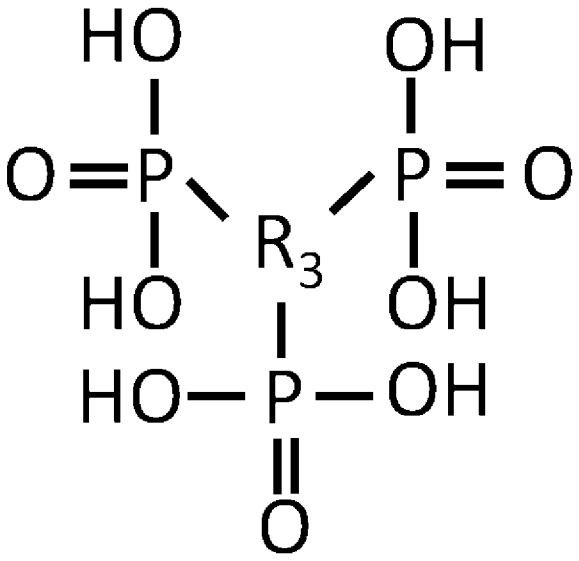


（式（ＩＩ）中、R_2は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

［１０］：前記ホスホン酸誘導体が、ｍ－キシリレンジホスホン酸、ｏ－キシリレンジホスホン酸、メチレンジホスホン酸、アレンドロン酸、１，４－ブチレンジホスホン酸、グリシン－Ｎ，Ｎ－ビス（メチレンホスホン酸）、ｐ－キシリレンジホスホン酸、ゾレドロン酸、１，３－プロピレンジホスホン酸、１，５－ペンチレンジホスホン酸、１，４－フェニレンジホスホン酸、１，２－エチレンジホスホン酸、１，６－ヘキシレンジホスホン酸、ミノドロナート、及び１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸から選択された１種以上のものであることを特徴とする上記［９］の量子ドット組成物。

［１１］：前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＩＩ）で示されるものであることを特徴とする上記［１］～上記［６］のいずれかの量子ドット組成物。

[化11]



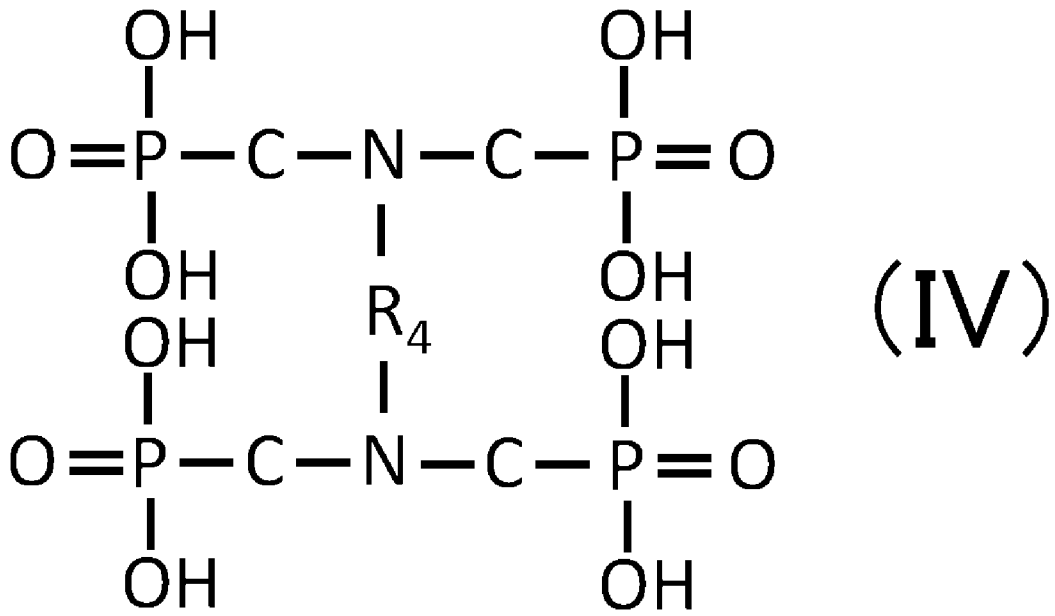
(III)

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_3$は１つ以上の炭素原子を有する３価の有機基である。）

［１２］：前記ホスホン酸誘導体が、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）であることを特徴とする上記［１１］に記載の量子ドット組成物。

［１３］：前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＶ）で示されるものであることを特徴とする上記［１］～上記［６］のいずれかの量子ドット組成物。

[化12]



（IV）

（式（ＩＶ）中、R_4は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

［１４］：前記ホスホン酸誘導体がＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）であることを特徴とする上記［１３］に記載の量子ドット組成物。

［１５］：前記R_1が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることを特徴とする上記［７］に記載の量子ドット組成物。

［１６］：前記R_2が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類

以上含むものであることを特徴とする上記［９］に記載の量子ドット組成物。

［１７］：前記R_3が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることを特徴とする上記［１１］に記載の量子ドット組成物。

［１８］：前記R_4が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることを特徴とする上記［１３］に記載の量子ドット組成物。

［１９］：上記［１］から上記［１８］のいずれかに記載の量子ドット組成物が樹脂中に分散されたものであることを特徴とする樹脂組成物。

［２０］：前記樹脂は、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、カーボネート系樹脂、及びガラス樹脂から選択される少なくとも１種類以上のものであることを特徴とする上記［１９］に記載の樹脂組成物。

［２１］：上記［２０］に記載の樹脂組成物の硬化物を含むものであることを特徴とする波長変換材料。

[0294] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

[請求項1] 励起光により蛍光を発する量子ドットを含む量子ドット組成物であって、前記量子ドットはＣｄ及びＰｂを含まない半導体ナノ粒子コアと半導体ナノ粒子シェルから成り、前記量子ドット表面は金属酸化物で被覆されたものであり、前記量子ドット表面又は前記金属酸化物表面はホスホン酸誘導体で修飾されたものであることを特徴とする量子ドット組成物。

[請求項2] 前記量子ドットが、前記半導体ナノ粒子コア及び前記半導体ナノ粒子コアを覆う単一または複数の前記半導体ナノ粒子シェルから成るものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[請求項3] 前記半導体ナノ粒子コアが、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、ＧａＳｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、ＩｎＳｂ、$AgGaS_2$、$AgInS_2$、$AgGaSe_2$、$AgInSe_2$、$CuGaS_2$、$CuGaSe_2$、$CuInS_2$、$CuInSe_2$、$ZnSiP_2$、及び$ZnGeP_2$の中から単一、複数または混晶として選択されたものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[請求項4] 前記半導体ナノ粒子コア表面が$GaCl_3$、GaI_3、$GaBr_3$、$ZnCl_2$、$ZnBr_2$、ZnI_2、$InCl_3$、$InBr_3$、InI_3、ＡｇＣｌ、ＡｇＢｒ、ＡｇＩ、ＫＣｌ、ＫＢｒ、ＫＩ、ＮａＣｌ、ＮａＢｒ、ＮａＩ、$MgCl_2$、$MgBr_2$、MgI_2、$CaCl_2$、$CaBr_2$、CaI_2、$MnCl_2$、$MnBr_2$、MnI_2、$FeCl_2$、$FeBr_2$、FeI_2、$CuCl_2$、$CuBr_2$、CuI_2、$ZrCl_4$、$ZrBr_4$、ZrI_4、$GeCl_4$、$GeBr_4$、GeI_4から選択された１種以上の化合物で不動態化されたものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

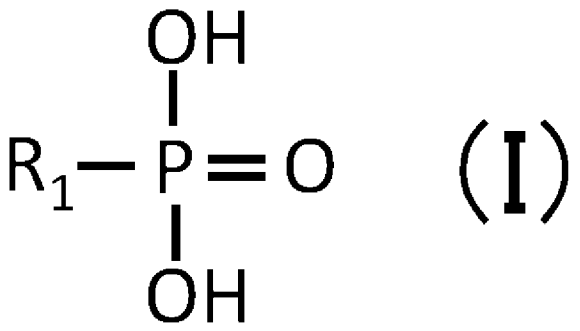
[請求項5] 前記半導体ナノ粒子シェルが、ＺｎＳ、ＺｎＳｅ、ＺｎＴｅ、ＡｌＮ、ＡｌＰ、ＡｌＡｓ、ＡｌＳｂ、ＧａＮ、ＧａＰ、ＧａＡｓ、Ｇａ

Ｓｂ、ＩｎＮ、ＩｎＰ、ＩｎＡｓ、及びＩｎＳｂの中から単一、複数または混晶として選択されたものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[請求項6] 前記金属酸化物が、TiO_2、ＺｎＯ、Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2、Fe_2O_3、ＭｇＯ、Y_2O_3、HfO_2、CeO_2、In_2O_3、SnO_2、WO_3、CrO_3、Ta_2O_3、$BaTiO_3$、V_2O_5、ＮｉＯ、ＮｂＯ、Cu_2O、ＣｕＯ、MoO_3から選択される少なくとも１種の化合物であることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[請求項7] 前記ホスホン酸誘導体が、下記式（Ｉ）で示されるものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[化1]



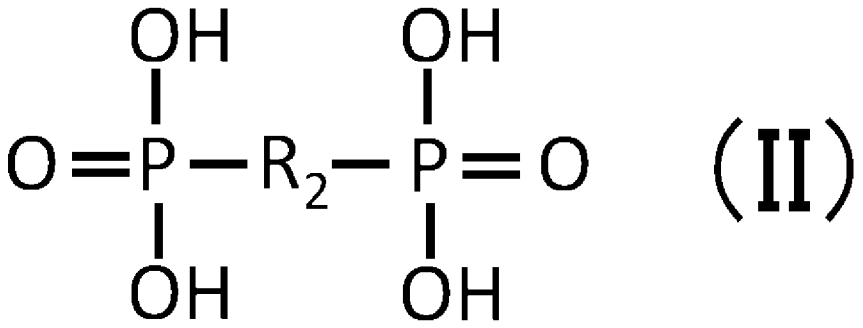
（式（Ｉ）中、R_1は１つ以上の炭素原子を有する１価の有機基である。）

[請求項8] 前記ホスホン酸誘導体が、３－フェニル－２－プロペニルホスホン酸、テノホビル、２－ホスホノブタン－１，２，４－トリカルボン酸、４－ホスホノ安息香酸、ビニルホスホン酸、ｎ－オクチルホスホン酸、（３－ブロモプロピル）ホスホン酸、（４－ブロモブチル）ホスホン酸、（２－ブロモエチル）ホスホン酸、（４－ブロモフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノプロピオン酸、（４－ヒドロキシフェニル）ホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、４－ホスホノ酪酸、プロピルホ

スホン酸、（４－アミノベンジル）ホスホン酸、（４－アミノフェニル）ホスホン酸、３－ホスホノ安息香酸、メチルホスホン酸、ノニルホスホン酸、ベンズヒドリルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、（アミノメチル）ホスホン酸、（２－フェニルエチル）ホスホン酸、エチルホスホン酸、ブチルホスホン酸、デシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、（２－クロロエチル）ホスホン酸、４－メトキシフェニルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、（４－ヒドロキシベンジル）ホスホン酸、フェニルホスホン酸、（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－ヘプタデカフルオロデシル）ホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、（１－アミノエチル）ホスホン酸、ウンデシルホスホン酸、ヘプチルホスホン酸、１０－カルボキシデシルホスホン酸、１１－アミノウンデシルホスホン酸・臭化水素酸塩、１１－ヒドロキシウンデシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－ヘキシルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロオクチルホスホン酸、１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－デシルホスホン酸、１１－｛２－［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］エトキシ｝ウンデシルホスホン酸、１２－メルカプトデシルホスホン酸、及び［１１－（アクリロイルオキシ）ウンデシル］ホスホン酸から選択された１種以上のものであることを特徴とする請求項７に記載の量子ドット組成物。

[請求項9] 前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＩ）で示されるものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[化2]



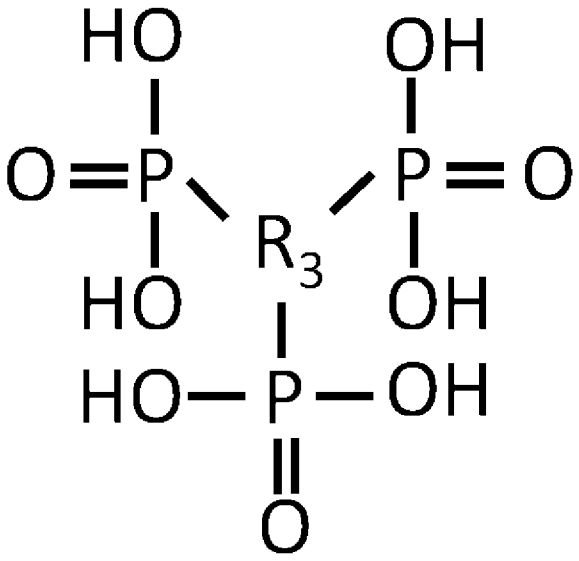
（II）

（式（ＩＩ）中、R_2は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

[請求項10] 前記ホスホン酸誘導体が、ｍ－キシリレンジホスホン酸、ｏ－キシリレンジホスホン酸、メチレンジホスホン酸、アレンドロン酸、１，４－ブチレンジホスホン酸、グリシン－Ｎ，Ｎ－ビス（メチレンホスホン酸）、ｐ－キシリレンジホスホン酸、ゾレドロン酸、１，３－プロピレンジホスホン酸、１，５－ペンチレンジホスホン酸、１，４－フェニレンジホスホン酸、１，２－エチレンジホスホン酸、１，６－ヘキシレンジホスホン酸、ミノドロナート、及び１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸から選択された１種以上のものであることを特徴とする請求項９に記載の量子ドット組成物。

[請求項11] 前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＩＩ）で示されるものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[化3]



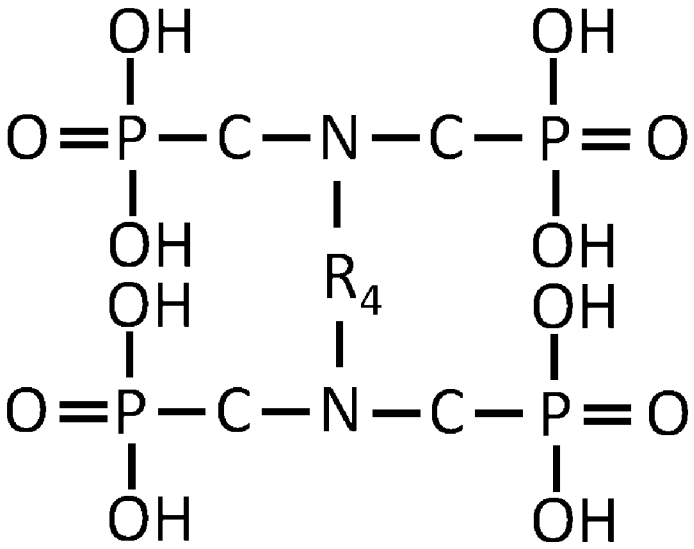
(III)

（式（ＩＩＩ）中、Ｒ$_3$は１つ以上の炭素原子を有する３価の有機基である。）

[請求項12] 前記ホスホン酸誘導体が、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）であることを特徴とする請求項１１に記載の量子ドット組成物。

[請求項13] 前記ホスホン酸誘導体が、下記式（ＩＶ）で示されるものであることを特徴とする請求項１に記載の量子ドット組成物。

[化4]



(IV)

（式（ＩＶ）中、R_4は１つ以上の炭素原子を有する２価の有機基である。）

[請求項14] 前記ホスホン酸誘導体がＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－エチレンジアミンテトラキス（メチレンホスホン酸）であることを特徴とする請求項１３に記載の量子ドット組成物。

[請求項15] 前記R_1が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることを特徴とする請求項７に記載の量子ドット組成物。

[請求項16] 前記R_2が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることを特徴とする請求項９に記載の量子ドット組成物。

[請求項17] 前記R_3が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキレン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることを特徴とする請求項１１に記載の量子ドット組成物。

[請求項18] 前記R_4が、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキル基、１個以上の炭素原子を有する直鎖もしくは分枝状のアルキ

レン基、アミノ基、カルボン酸基、エトキシ基、ブロモ基、クロロ基、フェノール基、パーフルオロアルキル基、水酸基、フェニル基、チオール基、アクリロイル基、及びオリゴエチレングリコール基のいずれかを少なくとも１種類以上含むものであることを特徴とする請求項１３に記載の量子ドット組成物。

[請求項19] 請求項１から請求項１８のいずれか一項に記載の量子ドット組成物が樹脂中に分散されたものであることを特徴とする樹脂組成物。

[請求項20] 前記樹脂は、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、カーボネート系樹脂、及びガラス樹脂から選択される少なくとも１種類以上のものであることを特徴とする請求項１９に記載の樹脂組成物。

[請求項21] 請求項２０に記載の樹脂組成物の硬化物を含むものであることを特徴とする波長変換材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/017020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/08(2006.01)i; ***B82Y 20/00***(2011.01)i; ***C08K 3/01***(2018.01)i; ***C08L 101/00***(2006.01)i; ***C09K 11/56***(2006.01)i; ***C09K 11/62***(2006.01)i; ***C09K 11/70***(2006.01)i; ***C09K 11/88***(2006.01)i
FI: C09K11/08 G; C09K11/70; C09K11/62; C09K11/56; C09K11/88; C08L101/00; C08K3/01; B82Y20/00

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; C08K3/01; C08L101/00; C09K11/56; C09K11/62; C09K11/70; C09K11/88

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/190257 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 17 December 2015 (2015-12-17) claims, paragraphs [0027], [0071], [0090]-[0120], examples	1-3, 5-8, 15, 19-21
Y		4
A		9-14, 16-18
Y	JP 2020-41080 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 19 March 2020 (2020-03-19) claims, paragraphs [0035], [0036], [0043], [0070], [0096]-[0121], QD21-31, examples 22-27, 112-118	1-8, 15, 19-21
A		9-14, 16-18
Y	WO 2017/188300 A1 (SHOEI CHEMICAL IND CO.) 02 November 2017 (2017-11-02) claims, paragraphs [0036]-[0055], examples	1-8, 15, 19-21
A	JP 2018-534784 A (PACIFIC LIGHT TECHNOLOGIES CORP.) 22 November 2018 (2018-11-22) claims, examples	1-21

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
18 July 2024	**30 July 2024**

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-534322 A (PACIFIC LIGHT TECHNOLOGIES CORP.) 18 December 2014 (2014-12-18) claims, examples	1-21
A	JP 2021-522397 A (MERCK PATENT GMBH) 30 August 2021 (2021-08-30) claims, examples	1-21
A	STIEGLER, M. S. Lisa et al. Electronic Communication in Confined Space Coronas of Shell-by-Shell Structured Al2O3 Nanoparticle Hybrids Containing Two Layers of Functional Organic Ligands, Chemistry a Eurpean Journal, vol. 25, 2019, pp. 11864-11875 entire text, all drawings	1-21
A	HENKEL, Christian et al. Mixed Organic Ligand Shells: Controlling the Nanoparticle Surface Morphology toward Tuning the Optoelectronic Properties, Small to Journal, vol. 16/ no.1903729, 2020, pp. 1-10 entire text, all drawings	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017020

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2015/190257 A1	17 December 2015	US 2017/0210981 A1 claims, paragraphs [0029], [0077], [0098]-[0142], examples EP 3135745 A1	
JP 2020-41080 A	19 March 2020	(Family: none)	
WO 2017/188300 A1	02 November 2017	US 2019/0112527 A1 claims, paragraphs [0058]-[0081], examples CN 109075222 A KR 10-2019-0003598 A	
JP 2018-534784 A	22 November 2018	US 2017/0029697 A1 claims, examples EP 3329516 A1 CN 108475694 A	
JP 2014-534322 A	18 December 2014	US 2013/0112940 A1 claims, examples WO 2013/070320 A1 EP 2798036 A1 CN 104024370 A	
JP 2021-522397 A	30 August 2021	US 2021/0163817 A1 claims, examples WO 2019/211257 A1 EP 3788117 A1 CN 112055739 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/017020

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; B82Y 20/00(2011.01)i; C08K 3/01(2018.01)i; C08L 101/00(2006.01)i;
C09K 11/56(2006.01)i; C09K 11/62(2006.01)i; C09K 11/70(2006.01)i; C09K 11/88(2006.01)i
FI: C09K11/08 G; C09K11/70; C09K11/62; C09K11/56; C09K11/88; C08L101/00; C08K3/01; B82Y20/00

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））

C09K11/08; B82Y20/00; C08K3/01; C08L101/00; C09K11/56; C09K11/62; C09K11/70; C09K11/88

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X	WO 2015/190257 A1 (コニカミノルタ株式会社) 17.12.2015 (2015-12-17) 請求の範囲,[0027],[0071],[0090]-[0120],実施例等	1-3,5-8,15,19-21
Y		4
A		9-14,16-18
Y	JP 2020-41080 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 19.03.2020 (2020-03-19) 特許請求の範囲,[0035]-[0036],[0043],[0070],[0096]-[0121],QD21-31,実施例22-27,112-118等	1-8,15,19-21
A		9-14,16-18
Y	WO 2017/188300 A1 (昭栄化学工業株式会社) 02.11.2017 (2017-11-02) 請求の範囲,[0036]-[0055],実施例等	1-8,15,19-21
A	JP 2018-534784 A (パシフィック ライト テクノロジーズ コーポレイション) 22.11.2018 (2018-11-22) 特許請求の範囲,実施例等	1-21

☑ 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
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"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
"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
18.07.2024	30.07.2024

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

林　建二 4V 6119

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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	JP 2014-534322 A (パシフィック ライト テクノロジーズ コーポレーション) 18.12.2014 (2014-12-18) 特許請求の範囲,実施例等	1-21
A	JP 2021-522397 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 30.08.2021 (2021-08-30) 特許請求の範囲,実施例等	1-21
A	STIEGLER,M.S.Lisa et al., Electronic Communication in Confined Space Coronas of Shell-by-Shell Structured Al2O3 Nanoparticle Hybrids Containing Two Layers of Functional Organic Ligands, Chemistry a Eurpean Journal, Vol.25, 2019, p.11864-11875 全文,全図	1-21
A	HENKEL,Christian et al., Mixed Organic Ligand Shells: Controlling the Nanoparticle Surface Morphology toward Tuning the Optoelectronic Properties, Small-Journal, Vol.16／No.1903729, 2020, p.1-10 全文,全図	1-21

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/JP2024/017020

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2015/190257 A1	17.12.2015	US 2017/0210981 A1 特許請求の範囲,[0029],[0077],[0098]-[0142],実施例等 EP 3135745 A1	
JP 2020-41080 A	19.03.2020	（ファミリーなし）	
WO 2017/188300 A1	02.11.2017	US 2019/0112527 A1 特許請求の範囲,[0058]-[0081],実施例等 CN 109075222 A KR 10-2019-0003598 A	
JP 2018-534784 A	22.11.2018	US 2017/0029697 A1 特許請求の範囲,実施例等 EP 3329516 A1 CN 108475694 A	
JP 2014-534322 A	18.12.2014	US 2013/0112940 A1 特許請求の範囲,実施例等 WO 2013/070320 A1 EP 2798036 A1 CN 104024370 A	
JP 2021-522397 A	30.08.2021	US 2021/0163817 A1 特許請求の範囲,実施例等 WO 2019/211257 A1 EP 3788117 A1 CN 112055739 A	