

(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  
2020年12月3日(03.12.2020)



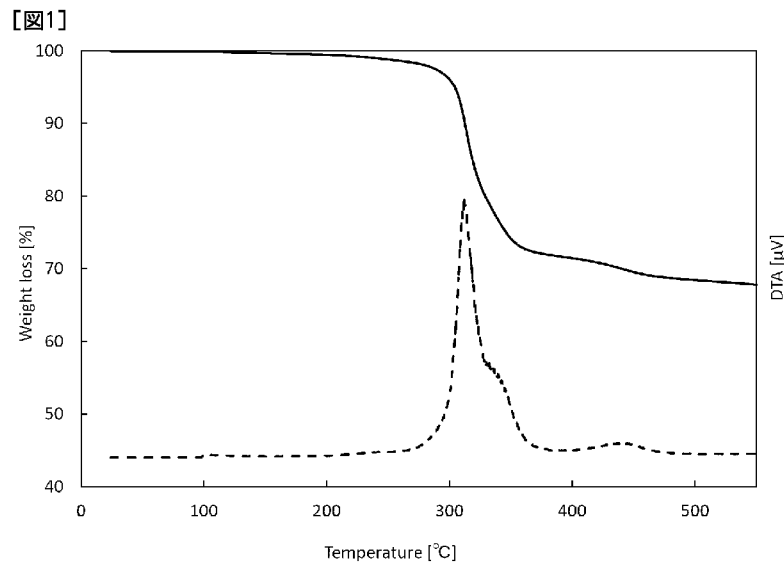
(10) 国際公開番号

**WO 2020/241875 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01B 25/08* (2006.01)      *C09K 11/70* (2006.01)  
*C09K 11/08* (2006.01)      *B82Y 20/00* (2011.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2020/021467
- (22) 国際出願日:                        2020年5月29日(29.05.2020)
- (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 2019-103247    2019年5月31日(31.05.2019) JP
- (71) 出願人: 昭栄化学工業株式会社 (SHOEI CHEMICAL INC.) [JP/JP]; 〒1630443 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 城戸 信人 (KIDO, Makoto); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番3 昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 森山 喬史 (MORIYAMA, Takafumi); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番3 昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 佐々木 洋和 (SASAKI, Hirokazu); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番3 昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 三津家 由子 (MITSUKA, Yuko); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜5番3 昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP).
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外 (SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

(54) Title: SEMICONDUCTOR NANOPARTICLE COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 半導体ナノ粒子複合体



(57) Abstract: The present invention provides a semiconductor nanoparticle composite material which can be dispersed in a polar dispersion medium and has a high ligand elimination temperature. A semiconductor nanoparticle composite material according to one embodiment is a semiconductor nanoparticle composite material in which two or more types of ligand, including an aliphatic ligand and a polar ligand, are coordinated at the surface of a semiconductor nanoparticle. The ligands comprise an organic group and a coordinating group. The aliphatic ligand is a



WO 2020/241875 A1

(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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

ligand in which the organic group is an aliphatic hydrocarbon group. The polar ligand contains a hydrophilic functional group in the organic group. The mass ratio of the aliphatic ligand and the polar ligand (aliphatic ligand / polar ligand) is 0.05-1.00. The ratio ( $\{(X_H)/L\} \times 100$ ) of the mass-loss rate ( $X_H$ ) of the semiconductor nanoparticle composite material within the temperature range 350-550°C in thermogravimetric analysis relative to the mass percentage (L) of all ligands relative to the semiconductor nanoparticle composite material at room temperature is 10-55.

(57) 要約 : 極性分散媒に分散可能であり、かつ、リガンドの脱離温度が高い半導体ナノ粒子複合体を提供する。本発明の一態様に係る半導体ナノ粒子複合体は、半導体ナノ粒子の表面に、脂肪族リガンドと極性リガンドを含む2種以上のリガンドが配位した半導体ナノ粒子複合体であって、前記リガンドは有機基と配位性基とからなり、前記脂肪族リガンドは、前記有機基が脂肪族炭化水素基であり、前記極性リガンドは、前記有機基に親水性官能基を含み、前記脂肪族リガンドと前記極性リガンドとの質量比(脂肪族リガンド/極性リガンド)が0.05~1.00であり、室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率(L)に対して、熱重量分析において350°C以上、550°C以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率( $X_H$ )の割合( $\{(X_H)/L\} \times 100$ )が10以上、55以下である。

## 明 細 書

発明の名称：半導体ナノ粒子複合体

### 技術分野

[0001] 本発明は半導体ナノ粒子複合体に関する。

本出願は、2019年5月31日出願の日本特許出願第2019-103247号に基づく優先権を主張し、前記日本特許出願に記載された全ての記載内容を援用するものである。

### 背景技術

[0002] 量子閉じ込め効果が発現するほど微小な半導体ナノ粒子は、粒径に依存したバンドギャップを有する。光励起、電荷注入等の手段によって半導体ナノ粒子内に形成された励起子は、再結合によりバンドギャップに応じたエネルギーの光子を放出するため、半導体ナノ粒子の組成とその粒径を適切に選択することにより、所望の波長での発光を得ることができる。

[0003] 半導体ナノ粒子は、研究初期はCdやPbを含む元素を中心に検討が行われてきたが、CdやPbが特定有害物質使用制限などの規制対象物質であることから、近年では非Cd系、非Pb系の半導体ナノ粒子の研究がなされてきている。

[0004] 半導体ナノ粒子は、ディスプレイ用途、生体標識用途、太陽電池用途など、様々な用途への応用が試みられており、特にディスプレイ用途としては、半導体ナノ粒子をフィルム化して波長変換層として利用が始まっている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2015/156226号

特許文献2：特開2013-136498号公報

#### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：神隆著、「半導体量子ドット、その合成法と生命科学への応用」、生産と技術、第63巻、第2号、p. 58-63、2011年

非特許文献2 : Fabien Dubois et al, “A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange” J.AM.CHEM.SOC Vol.129, No.3, p.482-483, 2007

非特許文献3 : Boon-Kin Pong et al, “Modified Ligand-Exchange for Efficient Solubilization of CdSe/ZnS Quantum Dots in Water: A Procedure Guided by Computational Studies” Langmuir Vol.24, No.10, p.5270-5276, 2008

非特許文献4 : Samsulida Abd. Rahman et al, “Thiolate-Capped CdSe/ZnS Core-Shell Quantum Dots for the Sensitive Detection of Glucose” Sensors Vol.17, No.7, p.1537, 2017

非特許文献5 : Whitney Nowak Wenger et al, “Functionalization of Cadmium Selenide Quantum Dots with Poly(ethylene glycol): Ligand Exchange, Surface Coverage, and Dispersion Stability” Langmuir, Vol.33, No.33, pp8239-8245, 2017

非特許文献6 : Jagdeep Singh et al., “Encapsulation of Zinc Oxide Nanorods and Nanoparticles” Langmuir, vol.25, No.17, pp9947-9953, 2009

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 半導体ナノ粒子および半導体ナノ粒子複合体は一般に分散媒に分散されて、分散液として調製され、各分野に応用される。特に、実用性を付すためには分散媒に分散させることが必要である。

[0008] さらに、半導体ナノ粒子および半導体ナノ粒子複合体は用途によっては半導体ナノ粒子のフィルム化工程、または半導体ナノ粒子含有フォトレジストのベーキング工程、あるいは半導体ナノ粒子のインクジェットパターンニング後における溶媒除去および樹脂硬化工程等のプロセスにおいて、酸素の存在下で200℃程度の高温にさらされる場合がある。その際、半導体ナノ粒子との結合力が弱いリガンドはより低温で半導体ナノ粒子の表面から脱離しやすくなる。半導体ナノ粒子の表面からリガンドが脱離すると、半導体ナノ粒子の表面が酸化することによって蛍光量子効率の低下を招くこととなる。

[0009] 特許文献1には、非極性溶媒に分散可能な半導体ナノ粒子複合体のリガンドの脱離に関する開示がある。リガンドの脱離は、350℃から490℃まで昇温したときに、70%以内である。しかし、特許文献1に記載の半導体ナノ粒子複合体は非極性溶媒への分散は可能であるが、極性溶媒へは分散しない。極性溶媒へ分散させる場合には、半導体ナノ粒子に配位しているリガンドを変え、極性溶媒に分散する半導体ナノ粒子複合体にする必要がある。さらに、極性溶媒に分散する半導体ナノ粒子複合体のリガンドは脱離温度が高い必要がある。

[0010] 非特許文献1～非特許文献5、および特許文献2には、半導体ナノ粒子表面に配位するリガンドを異なるリガンドと交換することで、分散可能な分散媒が変更できることが開示されている。しかし、これらの半導体ナノ粒子複合体は極性溶媒への分散は可能になるが、リガンド交換によりそもそも半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率が低下するという問題があった。

[0011] そこで本発明は、極性分散媒に分散可能であり、かつ、リガンドの脱離温度が高い半導体ナノ粒子複合体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

[0012] 本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体は、  
半導体ナノ粒子の表面に、脂肪族リガンドと極性リガンドを含む2種以上のリガンドが配位した半導体ナノ粒子複合体であって、  
前記リガンドは有機基と配位性基とからなり、  
前記脂肪族リガンドは、前記有機基が脂肪族炭化水素基であり、  
前記極性リガンドは、前記有機基に親水性官能基を含み、  
前記脂肪族リガンドと前記極性リガンドとの質量比（脂肪族リガンド／極性リガンド）が0.05～1.00であり、  
室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率（L）に対して、熱重量分析において350℃以上、550℃以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率（ $X_H$ ）の割合（ $\{X_H\} / L \times 100$ ）が10以上、55以下である、

半導体ナノ粒子複合体、である。

また、本発明の別の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体は、  
半導体ナノ粒子の表面に、脂肪族リガンドと極性リガンドを含む2種以上のリガンドが配位した半導体ナノ粒子複合体であって、  
前記リガンドは有機基と配位性基とからなり、  
前記脂肪族リガンドは、前記有機基が脂肪族炭化水素基であり、  
前記極性リガンドは、前記有機基に親水性官能基を含み、  
前記脂肪族リガンドと前記極性リガンドとの質量比（脂肪族リガンド／極性リガンド）が0.05～1.00であり、  
熱重量分析において350℃以上、550℃以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率（ $X_H$ ）が2%以上、15%以下である、  
半導体ナノ粒子複合体、である。

なお、本願において「～」で示す範囲は、その両端に示す数字を含んだ範囲とする。

また、本願において、「室温」とは25℃を示すものとする。

## 発明の効果

[0013] 上記の発明によれば、極性分散媒への分散が可能であり、リガンドの脱離温度が高い半導体ナノ粒子複合体を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体の熱重量分析の結果を示す図である。

[図2]図2は本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体とリガンド単体の赤外線吸収スペクトルを示した図である。

[図3]図3は本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルの実測値と計算値をフィッティングした図である。

[図4]図4は本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体のC-H伸縮の吸収ピークについて、フィッティングカーブに占める各リガンド成分の赤外線吸収スペクトルの構成を示した図である。

[図5]図5は本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体の熱処理前後の赤外線吸収スペクトルを示した図である。

[図6]図6は例10の半導体ナノ粒子複合体の熱重量分析結果を示す図である。

[図7]図7は例16の半導体ナノ粒子複合体の熱重量分析結果を示す図である。

[図8]図8は例17の半導体ナノ粒子複合体の熱重量分析結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 本発明は半導体ナノ粒子複合体に関する。

#### <半導体ナノ粒子>

本発明において、半導体ナノ粒子複合体とは、発光特性を有する半導体のナノ粒子複合体である。本発明の半導体ナノ粒子複合体は340nm～480nmの光を吸収し、発光ピーク波長が400nm～750nmの光を発光する粒子である。

[0016] 半導体ナノ粒子複合体の発光スペクトルの半値幅（FWHM）は40nm以下であることが好ましく、さらには38nm以下であることがより好ましい。発光スペクトルの半値幅が前記範囲であることで、半導体ナノ粒子複合体をディスプレイ等に応用した際に混色を低減することができる。

[0017] 前記半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率（QY）は80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率が80%以上であることで、より効率よく色変換ができる。本発明において、半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率は量子効率測定システムを用いて測定することができる。

[0018] ー半導体ナノ粒子ー

前記半導体ナノ粒子複合体を構成する半導体ナノ粒子は、前述した蛍光量子効率、および半値幅のような発光特性を満たすものであれば特に限定されず、1種類の半導体からなる粒子でもよいし、2種類以上の異なる半導体か

らなる粒子であってもよい。2種類以上の異なる半導体からなる粒子の場合には、それらの半導体でコア-シェル構造を構成していてもよい。

半導体の種類としては、特に限定はしないが、InP、GaP、CdSe、CdS、ZnS、ZnSeおよびZnS等が挙げられる。特に非Cd系の半導体であることが好ましい。ここで、半導体ナノ粒子の特性を害しない限り、半導体ナノ粒子は半導体以外の組成物を含んでいても構わない。

[0019] 2種類以上の異なる半導体を含む粒子の場合、前述した半導体の混合物でもよい。コア-シェル構造を構成する場合、III族元素およびV族元素を含有するコアと、前記コアの少なくとも一部を覆うII族元素およびVI族元素を含有するシェルと、を有するコア-シェル型の粒子でもよい。ここで、前記シェルは異なる組成からなる複数のシェルを有していてもよく、シェル中でシェルを構成する元素の比率が変化する勾配型のシェルを1つ以上有していてもよい。

[0020] III族元素としては、具体的にはIn、AlおよびGaが挙げられる。V族元素としては、具体的にはP、NおよびAsが挙げられる。コアを形成する組成としては、特に限定はないが、発光特性の観点からはInPが好ましい。

[0021] II族元素としては、特に限定はないが、例えばZnおよびMg等が挙げられる。

VI族元素としては、例えば、S、Se、Te、およびOが挙げられる。シェルを形成する組成としては、特に限定はないが、量子閉じ込め効果の観点からは、ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnTeSおよびZnTeSe等が好ましい。特に半導体ナノ粒子の表面にZn元素が存在している場合、本発明の効果をより発揮することができる。

[0022] 複数のシェルを有する場合、前述した組成のシェルが少なくとも1つ含まれていればよい。また、シェル中でシェルを構成する元素の比率が変化する勾配型のシェルを有している場合、シェルは必ずしも組成表記通りの組成である必要はない。

ここで、本発明において、シェルがコアの少なくとも一部を覆っているかどうかや、シェル内部の元素分布は例えば、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）を用いて組成分析解析することにより確認することができる。

[0023] <半導体ナノ粒子の作製方法>

以下に半導体ナノ粒子複合体に含まれる半導体ナノ粒子の作製方法に関する例を開示する。

（コア）

Ⅲ族の前駆体、Ⅴ族の前駆体、および必要に応じて添加物を溶媒中で混合し、得られた前駆体混合液を加熱することで、半導体ナノ粒子のコアを形成することができる。

溶媒としては配位性溶媒や非配位性溶媒が用いられる。溶媒の例としては、1-オクタデセン、ヘキサデカン、スクアラン、オレイルアミン、トリオクチルホスフィン、およびトリオクチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。

Ⅲ族の前駆体としては、前記Ⅲ族元素を含む酢酸塩、カルボン酸塩、およびハロゲン化物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

Ⅴ族の前駆体としては、前記Ⅴ族元素を含む有機化合物やガスが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前駆体がガスの場合には、前記ガス以外を含む前駆体混合液にガスを注入しながら反応させることでコアを形成することができる。

[0024] 半導体ナノ粒子は、本発明の効果を害さない限り、Ⅲ族、およびⅤ族以外の元素を1種またはそれ以上含んでいてもよく、その場合は前記元素の前駆体をコア形成時に添加すればよい。

添加物としては、例えば、分散剤としてカルボン酸、アミン類、チオール類、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスフィン酸類、およびホスホン酸類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。分散剤は溶

媒を兼ねることもできる。

半導体ナノ粒子のコアを形成後、必要に応じてハロゲン化物を加えることで、半導体ナノ粒子の発光特性を向上することができる。

[0025] ある実施形態では、I n 前駆体、および必要に応じて分散剤を溶媒中に添加した金属前駆体溶液を真空下で混合し、一旦100℃～300℃で6時間～24時間加熱した後、さらにP前駆体を添加して200℃～400℃で3分～60分加熱後冷却する。さらにハロゲン前駆体を添加し、25℃～300℃、好ましくは100℃～300℃、より好ましくは150℃～280℃で加熱処理することで、コア粒子を含むコア粒子分散液を得ることができる。

[0026] (シェル)

合成されたコア粒子分散液に、シェル形成前駆体を添加することにより、半導体ナノ粒子はコア-シェル構造をとり、蛍光量子効率(QY)および安定性を高めることができる。

シェルを構成する元素はコア粒子の表面で合金やヘテロ構造、またはアモルファス構造等の構造を取っていると思われるが、一部は拡散によりコア粒子の内部に移動していることも考えられる。

[0027] 添加されたシェル形成元素は、主にコア粒子の表面付近に存在し、半導体ナノ粒子を外的因子から保護する役割を持っている。半導体ナノ粒子のコア-シェル構造はシェルがコアの少なくとも一部を覆っていることが好ましく、さらに好ましくはコア粒子の表面全体を均一に覆っていることが好ましい。

[0028] ある実施形態では、前述したコア粒子分散液にZn前駆体とSe前駆体を添加後150℃～300℃、好ましくは180℃～250℃で加熱し、その後Zn前駆体とS前駆体を添加後、200℃～400℃、好ましくは250℃～350℃で加熱する。これによりコア-シェル型の半導体ナノ粒子を得ることができる。

ここで、特に限定するものではないが、Zn前駆体としては、酢酸亜鉛、

プロピオン酸亜鉛およびミリスチン酸亜鉛等のカルボン酸塩や、塩化亜鉛および臭化亜鉛等のハロゲン化物、ジエチル亜鉛等の有機塩等を用いることができる。

S e 前駆体としては、トリブチルホスフィンセレニド、トリオクチルホスフィンセレニドおよびトリス（トリメチルシリル）ホスフィンセレニドなどのホスフィンセレニド類、ベンゼンセレノールおよびセレノシステインなどのセレノール類、およびセレン／オクタデセン溶液などを使用することができる。

S 前駆体としては、トリブチルホスフィンスルフィド、トリオクチルホスフィンスルフィドおよびトリス（トリメチルシリル）ホスフィンスルフィドなどのホスフィンスルフィド類、オクタンチオール、ドデカンチオールおよびオクタデカンチオールなどのチオール類、および硫黄／オクタデセン溶液などを使用することができる。

シェルの前駆体はあらかじめ混合し、一度で、あるいは複数回に分けて添加してもよいし、それぞれ別々に一度で、あるいは複数回に分けて添加してもよい。シェル前駆体を複数回に分けて添加する場合は、各シェル前駆体添加後にそれぞれ温度を変えて加熱してもよい。

[0029] 本発明において、半導体ナノ粒子の作製方法は特に限定されず、上記に示した方法の他、従来行われている、ホットインジェクション法や、均一溶媒法、逆ミセル法、CVD法等による作製方法や、任意の方法を採用しても構わない。

[0030] <半導体ナノ粒子複合体>

本発明において、半導体ナノ粒子複合体は前記半導体ナノ粒子の表面にリガンドが配位したものである。ここで述べる配位とは、配位子が半導体ナノ粒子の表面に化学的に影響していることを表す。半導体ナノ粒子の表面に配位結合や他の任意の結合様式（例えば共有結合、イオン結合、水素結合等）で結合していてもよいし、あるいは半導体ナノ粒子の表面の少なくとも一部に配位子を有している場合には、必ずしも結合を形成していなくてもよい。

[0031] (リガンドの構成)

本発明において、半導体ナノ粒子に配位するリガンドは、有機基と配位性基からなる。本発明の半導体ナノ粒子複合体におけるリガンドは、有機基が脂肪族炭化水素基である脂肪族リガンドと、有機基に親水性官能基を含む極性リガンドを含む。

脂肪族リガンドは1つの配位性基と、少なくとも1つ以上の脂肪族炭化水素基が結合していることが好ましい。このような構造をとることで、半導体ナノ粒子複合体は、より高い蛍光量子効率を得られる。

なお、脂肪族リガンドの配位性基はアミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、ホスフィン基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれることが好ましい。このような構造をとることで、より高い蛍光量子効率を得られる。

[0032] 極性リガンドは有機基に親水性官能基を有する。極性リガンドの有機基は、親水性官能基として、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、メルカプト基、アミノ基、エーテル結合、エステル結合、およびシロキサン結合のうちの少なくとも一つを有していることが好ましい。極性リガンドの有機基に親水性官能基を有することで、極性分散媒への分散が可能となる。

特に、極性リガンドの配位性基がメルカプト基である場合、極性リガンドが半導体ナノ粒子に強く配位できるため、高い蛍光量子効率を得られ、かつ半導体ナノ粒子複合体の耐熱性が向上する。

[0033] 極性リガンドの分子量は50以上、600以下であることが好ましく、50以上、450以下であることがより好ましい。分子量が600以下のリガンドを使用することで、半導体ナノ粒子複合体のサイズならびに体積が大きくなることを抑制し、半導体ナノ粒子複合体を分散液や組成物、硬化膜等に応用する際に、これらに対する半導体ナノ粒子複合体の質量分率を高くすることが容易になる。一方、分子量が50以上であると立体障害の効果が十分に発揮され、半導体ナノ粒子複合体を分散媒に分散させた場合に凝集等の発生を抑制できる。

## [0034] (リガンド比)

前記脂肪族リガンドと極性リガンドは質量比（脂肪族リガンド／極性リガンド）で0.05～1.00であることが好ましく、0.10～1.00であることがより好ましく、0.20～0.80であることがなお好ましい。前記質量比がこの範囲にあることで、半導体ナノ粒子複合体をSP値の高い分散媒に分散させることができ、かつ、耐熱性の高い半導体ナノ粒子複合体が得られる。

## [0035] (リガンド／半導体ナノ粒子)

前記リガンドと前記半導体ナノ粒子との質量比（リガンド／半導体ナノ粒子）は0.1～0.7であることが好ましい。前記リガンドと半導体ナノ粒子の質量比がこの範囲にあることで、半導体ナノ粒子複合体のサイズならびに体積が大きくなることを抑制し、半導体ナノ粒子複合体を分散液や組成物、硬化膜等に応用する際に、これらに対する半導体ナノ粒子複合体の質量分率を高くすることができる。前記リガンドと前記半導体ナノ粒子との質量比（リガンド／半導体ナノ粒子）は0.1～0.5であることがより好ましい。

## [0036] &lt;半導体ナノ粒子複合体の製造方法&gt;

以下に半導体ナノ粒子複合体の製造方法に関する例を開示する。

半導体ナノ粒子へのリガンドの配位方法に制限はないが、リガンドの配位力を利用した配位子交換法を用いることができる。具体的には、前述した半導体ナノ粒子の製造の過程で使用した有機化合物が半導体ナノ粒子の表面に配位した状態である半導体ナノ粒子を、目的とするリガンドと液相で接触させることで、目的とするリガンドが半導体ナノ粒子の表面に配位した半導体ナノ粒子複合体を得ることができる。この場合、通常、後述するような溶媒を使用した液相反応とするが、使用するリガンドが反応条件において液体である場合にはリガンド自身を溶媒とし、他の溶媒を添加しない反応形式をとることも可能である。

[0037] また、リガンドを配位させる前に後述するような精製工程と再分散工程を

行くと、所望のリガンドを容易に配位させることができる。

なお、半導体ナノ粒子の合成時に非配位性溶媒を用いた場合、所望のリガンドが配位する際に半導体ナノ粒子の表面の欠陥の生成を最小限に抑えることができ、蛍光量子効率の低下を防ぐことができる。

[0038] ある実施形態では、半導体ナノ粒子製造後の半導体ナノ粒子含有分散液を精製後、再分散させた後、脂肪族リガンドを含む溶媒を添加し、さらに極性リガンドを含む溶媒を添加し、窒素雰囲気下で50℃～200℃で、1分～120分間攪拌することで、所望の半導体ナノ粒子複合体を得ることができる。脂肪族リガンドと極性リガンドは同時に添加しても構わない。

[0039] (精製)

半導体ナノ粒子ならびに半導体ナノ粒子複合体は下記のように精製することができる。

一実施形態において、アセトン等の極性転換溶媒を添加することによって半導体ナノ粒子複合体を分散液から析出させることができる。析出した半導体ナノ粒子複合体を濾過または遠心分離により回収することができ、一方、未反応の出発物質および他の不純物を含む上澄みは廃棄または再利用することができる。次いで析出した半導体ナノ粒子複合体はさらなる分散媒で洗浄し、再び分散することができる。この精製プロセスは、例えば、2～4回、または所望の純度に到達するまで、繰り返すことができる。

本発明において、半導体ナノ粒子複合体の精製方法は特に限定されず、上記に示した方法の他、例えば、凝集、液液抽出、蒸留、電着、サイズ排除クロマトグラフィーおよび／または限外濾過や任意の方法を単独でまたは組み合わせて使用することができる。

[0040] <分散液>

本発明において、半導体ナノ粒子複合体が分散媒に分散している状態とは、半導体ナノ粒子複合体と分散媒とを混合させた場合に半導体ナノ粒子複合体が沈殿しない状態もしくは目視可能な濁り（曇り）として残留しない状態であることを表す。なお、半導体ナノ粒子複合体が分散媒に分散しているも

のを半導体ナノ粒子複合体分散液と表す。

[0041] 本発明の半導体ナノ粒子複合体は分散媒に分散し、半導体ナノ粒子複合体分散液を形成することができる。半導体ナノ粒子複合体は、分散媒のSP値が9.0以上であっても当該分散媒に分散し、分散液を形成できることが好ましい。

ここでのSP値はヒルデブランド溶解度パラメーターであり、ハンセン溶解度パラメーターから算出した値である。ハンセン溶解度パラメーターは、ハンドブック、例えば“Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook”，第2版、C. M. Hansen（2007），中の値や、HansonおよびAbbott et al.によって提供されているPractice（HSPiP）プログラム（第2版）を用いて決定することができる。

[0042] 脂肪族リガンドと極性リガンドの質量比を前述した比率にすることで、SP値が9.0～15.0の分散媒に分散が可能となる。特にアセトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、IPA、エタノール、メタノールおよびこれらの群のいずれかの組み合わせからなる混合物のうち少なくとも1つに半導体ナノ粒子を分散させることが可能となる。これらの分散媒に分散させることで、後述する硬化膜や樹脂への分散に応用する際に、半導体ナノ粒子複合体の分散性を保ったまま使用することができる。特に、フォトレジスト分野ではPGMEAが希釈溶剤として一般的に用いられており、半導体ナノ粒子複合体がPGMEAへ分散可能であると、半導体ナノ粒子複合体をフォトレジスト分野に広く応用することができる。

[0043] さらに、本発明において、半導体ナノ粒子複合体を分散させる分散媒としてモノマーを選択することができる。モノマーは特に限定しないが、半導体ナノ粒子の応用先が幅広く選択できるアクリルモノマーであることが好ましい。（メタ）アクリルモノマーは半導体ナノ粒子複合体分散液の応用に応じて、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル

(メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、3、5、5-トリメチルシクロヘキサノール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、2-フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート ( $n \cong 2$ )、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニルオキシエチル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、ジメチルアダマンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 $\omega$ -カルボキシ-ポリカプロラクトン ( $n \cong 2$ ) モノアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチル (メタ) アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル (メタ) アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル) メチル (メタ) アクリレート、 $o$ -フェニルフェノールエトキシ (メタ) アクリレート、ジメチルアミノ (メタ) アクリレート、ジエチルアミノ (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルフタル酸、2- (メタ) ア

クリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸、アクリロイルモルホリン、ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、およびN-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミドなどの（メタ）アクリルモノマーから選択される。これらは単独で使用することもできるし、2種類以上混合して使用することもできる。

特にアクリルモノマーは半導体ナノ粒子複合体分散液の応用に依じて、ラウリル（メタ）アクリレート、および1、6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートから選ばれる1種または2種以上の混合物であることが好ましい。

[0044] 半導体ナノ粒子複合体が上述した構成をとることで、半導体ナノ粒子複合体を高質量分率で分散媒に分散させることができる。半導体ナノ粒子複合体は、前記分散媒および、モノマーのうちの少なくとも1つに、半導体ナノ粒子の質量分率で25質量%以上となるように分散可能であることが好ましい。

[0045] （熱重量分析）

図1に本発明のある実施形態の半導体ナノ粒子複合体の熱分析結果を示す。熱分析は熱重量分析とリガンドの同定より行われる。熱重量分析は、半導体ナノ粒子複合体を、示唆熱重量分析（DTA-TG）を用いて、窒素雰囲気下、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $550^{\circ}\text{C}$ まで加熱後、10分保持し、降温する方法で行った。

実線は熱重量分析（TG）の結果であり、破線はTGの微分（ $\Delta\text{TG}$ ）の結果である。半導体ナノ粒子複合体を昇温するに従い、リガンドの脱離に起因する質量減少が観測された。 $500^{\circ}\text{C}$ 以上で質量減少がほぼ一定（ $10^{\circ}\text{C}$ あたりの質量減少率が0.15%未満）であることから、半導体ナノ粒子複合体中のリガンドは $500^{\circ}\text{C}$ までに殆ど脱離しており、本実施形態の半導体ナノ粒子全体に占めるリガンド量の割合は32%と算出された。さらに、本

実施形態の半導体ナノ粒子複合体の質量減少率 ( $X_H$ ) は、 $350^\circ\text{C}$ 以上、 $550^\circ\text{C}$ 以下の範囲で6%であった。なお、半導体ナノ粒子複合体を $700^\circ\text{C}$ にまで加熱すると、ほぼ全てのリガンドが半導体ナノ粒子から脱離する。

[0046] 本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体は、室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率 ( $L$ ) に対して、熱重量分析において $350^\circ\text{C}$ 以上、 $550^\circ\text{C}$ 以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率 ( $X_H$ ) の割合 ( $\{ (X_H) / L \} \times 100$ ) が10以上、55以下である。これはすなわち、室温において半導体ナノ粒子に配位している全リガンドのうち、質量の割合にして10~55のリガンドが、室温から $350^\circ\text{C}$ までという低温度の範囲ではなく、 $350^\circ\text{C}$ 以上、 $550^\circ\text{C}$ 以下という高温の範囲で半導体ナノ粒子の表面から離脱するということの意味する。 $350^\circ\text{C}$ 以上、 $550^\circ\text{C}$ 以下という高温の範囲で半導体ナノ粒子の表面から離脱するリガンドの割合が10~55であることで、高い光学特性を有する半導体ナノ粒子複合体が得られる指標となる。なお、上記の割合 ( $\{ (X_H) / L \} \times 100$ ) は10~50であることがより好ましい。

[0047] また、本発明の別の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体は、半導体ナノ粒子複合体の $350^\circ\text{C}$ 以上、 $550^\circ\text{C}$ 以下の範囲での質量減少率 ( $(350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少量) / (室温での半導体ナノ粒子複合体の質量)  $\times 100$ ) は2%以上、15%以下である。質量減少率がこの範囲内にあることで、半導体ナノ粒子複合体は高い蛍光量子効率を有する。

[0048] 本発明のある実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体は、「半導体ナノ粒子複合体を室温から $700^\circ\text{C}$ に加熱した際の質量減少率 ( $X$ )」に対する「室温から $350^\circ\text{C}$ の範囲での質量減少率 ( $X_L$ )」の比 ( $X_L / X$ ) と、「室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率 ( $L$ )」に対する「室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する極性リガンドの質量分率 ( $L_P$ )」の比との関係が、 $(X_L / X) < (L_P / L)$  であることが好ましい。

上記の様に  $(X_L/X) < (L_P/L)$  の関係が成立する場合には、350℃以上の高い温度領域でも少なくとも一部の極性リガンドが半導体ナノ粒子から脱離せずに強力に配位していることを意味する。なお、後述するように、脂肪族リガンドは極性リガンドよりも高温領域で半導体ナノ粒子の表面から脱離する。このように半導体ナノ粒子に強力に配位しているリガンドは、室温はもちろんのこと、アプリケーションとして用いられる温度領域においても半導体ナノ粒子の表面に対候性を与えるのに十分な力で半導体ナノ粒子の表面を覆っているため、本発明の実施形態に係る半導体ナノ粒子複合体は高い光学活性を示す。

なお、前述したように、本発明の半導体ナノ粒子複合体は700℃にまで加熱すると、ほぼ全てのリガンドが半導体ナノ粒子から脱離する。このため、「半導体ナノ粒子複合体を室温から700℃に加熱した際の質量減少率(X)」と、「室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する半導体ナノ粒子に配位している全リガンドの質量分率(L)」はほぼ同じ値をとる。

[0049] さらに、上記のΔTGの結果からは310℃付近と430℃付近に2つのピークが確認された。これらは各々リガンドの脱離によるものである。示差熱測定各ピーク面積に占める面積が2%を超える温度を各リガンドの脱離温度とすると、低温でのリガンドの脱離温度は205℃、高温でのリガンドの脱離温度は394℃と算出される。脱離したリガンドについては赤外線吸収スペクトルを用いて、リガンドの同定を行うことができる。

[0050] まず、赤外線吸収スペクトルを用いた半導体ナノ粒子複合体中のリガンドの種類と質量比率の算出方法を記載する。赤外線吸収スペクトルのデータは、日本分光社製FT/IR-4200を用いて、KBr錠剤法により作製した半導体ナノ粒子複合体ペレットに対して収集した。

図2(a)は本実施形態の半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルを示したものである。2900 $\text{cm}^{-1}$ 、1450 $\text{cm}^{-1}$ 付近にC-H伸縮、C-H変角の吸収ピークが、1550 $\text{cm}^{-1}$ 付近にC=O伸縮の吸収ピークが、1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近にC-O伸縮の吸収ピークがそれぞれ観測された。

なお、 $2300\text{ cm}^{-1} \sim 2500\text{ cm}^{-1}$ に表れる吸収ピークは二酸化炭素によるものである。

[0051] 図2 (b)、(c)、(d)は本実施形態の半導体ナノ粒子複合体中に存在すると思われるリガンド単体での赤外線吸収スペクトルを示したものである。本実施形態においては、極性リガンド1種と脂肪族リガンド2種が半導体ナノ粒子に配位している。本実施形態においては、リガンド(b)は極性リガンドであり、リガンド(c)およびリガンド(d)は脂肪族リガンドである。

赤外線吸収スペクトルの吸光度は物質の濃度と厚みだけに比例するため、ピーク面積から定量分析を行うことが可能である。

[0052] 一般に、半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルを $S_{QD}(\nu)$ 、 $i$ 番目の脂肪族リガンドの赤外線吸収スペクトルを $S_{a_i}(\nu)$ 、 $i$ 番目の極性リガンドの赤外線吸収スペクトルを $S_{p_i}(\nu)$ とすると、式(1)のように表される。

$$S_{QD}(\nu) = \sum a_i S_{a_i}(\nu) + \sum p_i S_{p_i}(\nu) \quad \text{式(1)}$$

ここで、 $\nu$ は波数であり、 $a_i$ および $p_i$ はそれぞれ脂肪族リガンドおよび極性リガンドのモル分率に関する定数である。

[0053] 例えば、本実施形態の半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルは(b)の極性リガンドのスペクトルを $S_{(b)}(\nu)$ とし、(c)および(d)の脂肪族リガンドのスペクトルをそれぞれ $S_{(c)}(\nu)$ 、 $S_{(d)}(\nu)$ とすると、式(2)のように表される。

$$S_{QD}(\nu) = b S_{(b)}(\nu) + c S_{(c)}(\nu) + d S_{(d)}(\nu) \quad \text{式(2)}$$

ここで、 $\nu$ は波数、 $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ定数である。実測値と計算値の残差平方和が最も小さくなるような定数 $b$ 、 $c$ および $d$ の値を、エクセル(マイクロソフト社製表計算ソフト)のソルバー機能を用いて決定した。図3は赤外線吸収スペクトルの実測値と計算値をフィッティングしたものである。点線が実測値、実線が計算値である。計算値はよく実測値を表現して

いることがわかる。

[0054] 図4はC-H伸縮の吸収ピークの、フィッティングカーブに占める各リガンド成分の赤外線吸収スペクトルの構成である。図4においては、図3及び図2と同様に、点線が半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトル実測値を示し、グレーの実線はリガンド(b)の赤外線吸収スペクトルの実測値を示し、2本のグレーの破線はそれぞれリガンド(c)と(d)の赤外線吸収スペクトル実測値を示している。黒の実線が計算値であり、計算値はよく実測値を表現していることがわかる。C-H伸縮の吸収ピークは半導体ナノ粒子複合体中の全てのリガンド成分の吸収を含むため、波形分離により得られる各リガンド成分のピーク面積比から、リガンドの組成を求めることができる。各リガンド成分の質量分率は、前記ピーク面積比と、分子内のプロトン数、および分子量から計算した。図4は、後述する例1により得られた半導体ナノ粒子複合体の測定結果を示すものであるが、この例では、リガンド成分の質量分率はリガンド(b) : リガンド(c) : リガンド(d) = 89 : 8 : 3であり、すなわち、極性リガンド(b)と脂肪族リガンド((c) + (d))の質量比は89 : 11であることが算出できる。

[0055] 上述した方法を用いて、熱分析において低温で脱離したリガンドの同定を行う。

図5に、熱処理前後の本実施形態の半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルを示す。実線は熱処理前の半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルであり、破線は窒素雰囲気下で10°C/minで350°Cまで加熱し、室温に冷却した半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルである。

熱処理前の半導体ナノ粒子複合体の赤外線吸収スペクトルでは、1100 cm<sup>-1</sup>付近にC-O伸縮の鋭い吸収ピークが観測される一方で、350°Cまで加熱した半導体ナノ粒子複合体ではこのピーク強度がかなり弱くなっていることがわかる。350°Cまで加熱した半導体ナノ粒子複合体には2900 cm<sup>-1</sup>、1450 cm<sup>-1</sup>付近のC-H伸縮、C-H変角の吸収ピークが強く観測されることから、ΔTGで確認された低温で脱離したリガンドは極性リ

ガンド (b) に帰属され、350℃以上の高温脱離成分は脂肪族リガンド (c) および (d) に帰属するといえる。なお、上述したように、2300  $\text{cm}^{-1}$  ~ 2500  $\text{cm}^{-1}$  に表れる吸収ピークは二酸化炭素によるものである。

[0056] 室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率 (L) の算出方法は次の通りである。

上記の熱重量分析において、半導体ナノ粒子複合体の質量減少量がほぼ一定となる点を終点とすると、終点までの質量減少量が室温時に半導体ナノ粒子に配位している全リガンド量を示している。なお、半導体ナノ粒子に配位しているリガンドの種類によってリガンドの脱離温度が変わる。このため、室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率 (L) を算出するためには、加熱温度を700℃以上としたときの熱重量分析結果 (質量減少量) を用いて判断すればよい。

[0057] 以上の熱重量分析の測定結果、および赤外線吸収スペクトルの測定結果より、本願記載の半導体ナノ粒子複合体を加熱すると、脂肪族リガンドが極性リガンドよりも高温で半導体ナノ粒子の表面から脱離するという特徴があることが分かる。さらに、350℃以上で脱離する成分の少なくとも一部は脂肪族リガンドに帰属する。

参考として、非特許文献6に記載の脂肪族リガンド (ドデカンチオール) は結合したZnから250℃~300℃程度で脱離することが開示されている。本願に記載の半導体ナノ粒子複合体中の脂肪族リガンドの脱離温度は文献と比較して高い温度である。

リガンドの脱離温度は、化学構造のみならず、半導体ナノ粒子表面に存在するZnとの配位形態や、リガンドの結晶構造形成など、周囲の原子・分子との相互作用に大きな影響を受けると考えられ、本願に記載の半導体ナノ粒子に配位している脂肪族リガンドは、前述したような因子により半導体ナノ粒子表面で強い束縛を受け、高い脱離温度を示す。このように半導体ナノ粒子表面で強い束縛を受けた脂肪族リガンドの存在が半導体ナノ粒子の蛍光量子効率を向上させると、発明者らは推測している。前述した脂肪族リガンド

の存在は耐熱性を向上させる効果もあると発明者らは推測している。

[0058] 本発明の半導体ナノ粒子複合体は、以下の構成を採用する。

(1) 半導体ナノ粒子の表面に、脂肪族リガンドと極性リガンドを含む2種以上のリガンドが配位した半導体ナノ粒子複合体であって、

前記リガンドは有機基と配位性基とからなり、

前記脂肪族リガンドは、前記有機基が脂肪族炭化水素基であり、

前記極性リガンドは、前記有機基に親水性官能基を含み、

前記脂肪族リガンドと前記極性リガンドとの質量比（脂肪族リガンド／極性リガンド）が0.05～1.00であり、

室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率（L）に対して、熱重量分析において350℃以上、550℃以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率（ $X_H$ ）の割合（ $\{X_H\} / L \times 100$ ）が10以上、55以下である、

半導体ナノ粒子複合体。

(2) 半導体ナノ粒子の表面に、脂肪族リガンドと極性リガンドを含む2種以上のリガンドが配位した半導体ナノ粒子複合体であって、

前記リガンドは有機基と配位性基とからなり、

前記脂肪族リガンドは、前記有機基が脂肪族炭化水素基であり、

前記極性リガンドは、前記有機基に親水性官能基を含み、

前記脂肪族リガンドと前記極性リガンドとの質量比（脂肪族リガンド／極性リガンド）が0.05～1.00であり、

熱重量分析において350℃以上、550℃以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率（ $X_H$ ）が2%以上、15%以下である、

半導体ナノ粒子複合体。

(3) 前記半導体ナノ粒子複合体を加熱した際、前記極性リガンドが前記脂肪族リガンドより低温で前記半導体ナノ粒子の表面から脱離する、

上記(1)または(2)に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(4) 前記熱重量分析において、

半導体ナノ粒子複合体を室温から700℃に加熱した際の質量減少率( $X$ )に対する、室温から350℃の範囲での質量減少率( $X_L$ )の比( $X_L/X$ )と、

室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率( $L$ )に対する、室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する極性リガンドの質量分率( $L_p$ )の比( $L_p/L$ )と、の関係が、

( $X_L/X$ ) < ( $L_p/L$ ) である、

上記(1)～(3)のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(5) 前記半導体ナノ粒子複合体は、SP値9.0～15.0の分散媒に分散可能である、

上記(1)～(4)のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(6) 前記分散媒が、アセトン、PGMEA、PGME、IPA、エタノール、およびメタノールからなる群より選択される1種または2種以上の混合分散媒である、

上記(5)に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(7) 前記350℃以上での質量減少の少なくとも一部が、前記脂肪族リガンドの脱離に帰属される、

上記(1)～(6)のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(8) 前記脂肪族リガンドは、1つの配位性基と、少なくとも1つ以上の脂肪族炭化水素基が結合している、

上記(1)～(7)のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(9) 前記極性リガンドの分子量が50以上、600以下である、

上記(1)～(8)のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(10) 前記極性リガンドの分子量が50以上、450以下である、

上記(1)～(9)のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

(11) 前記脂肪族リガンドの配位性基が、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、ホスフィン基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれる、

上記（１）～（１０）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１２）前記極性リガンドの有機基が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、メルカプト基、アミノ基、エーテル結合、エステル結合、およびシロキサン結合のうち少なくとも一つを有する、

上記（１）～（１１）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１３）前記極性リガンドの配位性基がメルカプト基である、

上記（１）～（１２）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１４）前記半導体ナノ粒子に対する前記リガンドの質量比（リガンド／半導体ナノ粒子）が、０．１～０．７である、

上記（１）～（１３）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１５）前記半導体ナノ粒子に対する前記リガンドの質量比（リガンド／半導体ナノ粒子）が、０．１～０．５である、

上記（１）～（１４）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１６）前記半導体ナノ粒子の質量分率で２５質量％以上となるように前記分散媒に分散可能である、

上記（５）～（１５）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１７）前記半導体ナノ粒子の質量分率で３５質量％以上となるように前記分散媒に分散可能である、

上記（５）～（１６）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１８）前記半導体ナノ粒子は前記半導体ナノ粒子の表面にZnを含有する、

上記（１）～（１７）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（１９）前記半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率が８０％以上である、

上記（１）～（１８）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（２０）前記半導体ナノ粒子複合体の発光スペクトルの半値幅が４０nm以下である、

上記（１）～（１９）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

（２１）前記半導体ナノ粒子がInおよびPを含む、

上記（１）～（２０）のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[0059]（均等論）

本明細書に記載の構成および／または方法は例として示され、多数の変形形態が可能であるため、これらの具体例または実施例は限定の意味であると見なすべきではないことが理解されよう。本明細書に記載の特定の手順または方法は、多数の処理方法の１つを表しうる。したがって、説明および／または記載される種々の行為は、説明および／または記載される順序で行うことができ、または省略することもできる。同様に前述の方法の順序は変更可能である。

本開示の主題は、本明細書に開示される種々の方法、システムおよび構成、並びにほかの特徴、機能、行為、および／または性質のあらゆる新規のかつ自明でない組み合わせおよび副次的組み合わせ、並びにそれらのあらゆる均等物を含む。

## 実施例

[0060] 以下、実施例および比較例により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。

[0061] [例１]

まず、以下の方法に従って、半導体ナノ粒子の合成を行った。

（前駆体の作製）

<Zn前駆体溶液の調製>

40 mmolのオレイン酸亜鉛と75 mLのオクタデセンを混合し、真空化で110℃にて1時間加熱し、[Zn] = 0.4 MのZn前駆体を調製した。

<Se前駆体（セレン化トリオクチルホスフィン）の調製>

22 mmolのセレン粉末と10 mLのトリオクチルホスフィンを窒素中で混合し、全て溶けるまで攪拌して[Se] = 2.2 Mのセレン化トリオクチルホスフィンを得た。

<S前駆体（硫化トリオクチルホスフィン）の調製>

22 mmolの硫黄粉末と10 mLのトリオクチルホスフィンを窒素中で混合し、全て溶けるまで攪拌して[S] = 2.2 Mの硫化トリオクチルホスフィンを得た。

[0062] (半導体ナノ粒子の合成)

酢酸インジウム(0.3 mmol)とオレイン酸亜鉛(0.6 mmol)を、オレイン酸(0.9 mmol)と1-ドデカンチオール(0.1 mmol)とオクタデセン(10 mL)の混合物に加え、真空下(<20 Pa)で約120°Cに加熱し、1時間反応させた。真空下で反応させた混合物を25°C、窒素雰囲気下にして、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン(0.2 mmol)を加えたのち、約300°Cに加熱し、10分間反応させた。反応液を25°Cに冷却し、オクタン酸クロリド(0.45 mmol)を注入し、約250°Cで30分間加熱後、25°Cに冷却した。

その後、200°Cまで加熱し、0.75 mLのZn前駆体溶液、0.3 mmolのセレン化トリオクチルホスフィンを同時に添加し、30分間反応させInP系半導体ナノ粒子の表面にZnSeシェルを形成した。さらに、1.5 mLのZn前駆体溶液と0.6 mmolの硫化トリオクチルホスフィンを添加し、250°Cに昇温して1時間反応させZnSシェルを形成した。

上記のように合成して得られた半導体ナノ粒子の反応溶液をアセトンに加え、良く混合したのち遠心分離した。遠心加速度は4000 Gとした。沈殿物を回収し、沈殿物にノルマルヘキサンを加え、分散液を作製した。この操作を数回繰り返す、精製した半導体ナノ粒子を得た。

[0063] 続いて、以下の方法に従って、半導体ナノ粒子複合体の合成を行った。

(リガンド単体の作製)

<PEG-SHの調製>

フラスコに210 gのメトキシPEG-OH(分子量400)および93 gのトリエチルアミンを収め、420 mLのTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させた。溶液を0°Cに冷却し、反応熱で反応溶液の温度が5°Cを超えないよう注意しながら、窒素雰囲気下で51 gのメタンスルホン酸クロリド

を徐々に滴下した。その後、反応溶液を室温に昇温し2時間攪拌した。この溶液をクロロホルム-水系で抽出し、有機相を回収した。得られた溶液をエバポレーションにより濃縮し、硫酸マグネシウムでオイル状の中間体を得た。これを別の1 Lフラスコに移し、窒素雰囲気下で400 mLの1.3 Mのチオ尿素水溶液を加えた。溶液を2時間還流したのち、21 gのNaOHを加え、さらに1.5時間還流した。反応溶液を室温まで冷却し、1 M HCl水溶液をpH=7になるまで加え、中和した。得られた溶液をクロロホルム-水系で抽出し、目的とするリガンド(PEG-SH、分子量430)を得た。

分子量400のPEG-SHを合成する工程で、PEG-SHメトキシPEG-OH(分子量400、210 g)をメトキシPEG-OH(分子量600、315 g)に変えた以外は同様の方法で、分子量600のPEG-SHを得た。

<N-アセチル-N-(2-メルカプトエチル)プロパンアミドの調製>

1.2 g(10 mmol)のN-(2-sulfanylethyl)acetamideおよび1.7 mL(12 mmol)のトリエチルアミンを100 mLの丸底フラスコに収め、30 mLの脱水ジクロロメタンに溶解させた。溶液を0°Cに冷却し、窒素雰囲気下で0.87 mL(10 mmol)のプロパノイルクロリドを、溶液の温度が5°C以上にならないよう注意しながらゆっくりと滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温まで昇温し、2時間攪拌した。反応溶液を濾過し、濾液をクロロホルムで希釈した。溶液を10% HCl水溶液、10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液、飽和NaCl水溶液の順に抽出し有機相を回収した。有機相をエバポレーションで濃縮したのち、ヘキサン-酢酸エチル混合溶媒を展開溶媒としたカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的物を得た。

[0064] (半導体ナノ粒子複合体の作製)

フラスコに精製した半導体ナノ粒子を質量比で10質量%となるように1-オクタデセンで分散させた半導体ナノ粒子1-オクタデセン分散液を調製

した。調製した半導体ナノ粒子1-オクタデセン分散液10.0gをフラスコに収め、脂肪族リガンドとしてドデカンチオール（DDT）を0.2g添加し、さらに極性リガンドとして、PEG-SHを4.0g添加し、窒素雰囲気下で110℃、60分間攪拌し、25℃まで冷却することで、半導体ナノ粒子複合体を得た。前記半導体ナノ粒子複合体を含む反応溶液を遠沈管に移し、4000Gで20分間遠心分離すると、透明な1-オクタデセン相と半導体ナノ粒子複合体相に分離した。1-オクタデセン相を取り除き、残った半導体ナノ粒子複合体相を回収した。

[0065] (洗浄工程)

得られた半導体ナノ粒子複合体相にアセトン5.0mLを加え、分散液を作製した。得られた分散液に50mLのノルマルヘキサンを加え、4000Gで20分間遠心分離した。遠心分離後、透明な上澄みを取り除き、沈殿物を回収した。この操作を数回繰り返して、精製された半導体ナノ粒子複合体を得た。

(半導体ナノ粒子複合体の発光特性測定)

半導体ナノ粒子複合体の発光特性は蛍光量子効率測定システム（大塚電子製、QE-2100）を用いて測定した。得られた半導体ナノ粒子複合体を分散媒に分散させ、450nmの単一光を当て発光スペクトルを得る。ここで得られた発光スペクトルより再励起されて蛍光発光した分の再励起蛍光発光スペクトルを除いた再励起補正後の発光スペクトルより蛍光量子効率（QY）と半値幅（FWHM）を算出した。分散液はPGMEAを用いた。PGMEAに分散しない場合、分散液をノルマルヘキサンに変更した。

[0066] (半導体ナノ粒子複合体の熱重量分析測定)

図1に、前述した構成の半導体ナノ粒子複合体（例1）を熱重量分析（TGA）で25℃から550℃まで10℃/minで加熱した場合のTG曲線およびその微分（ΔTG）曲線を示す。測定はBruker社製TG-DTA2000SAを用いて、200ml/minの窒素フロー下で行った。

例1の半導体ナノ粒子複合体においては、室温から350℃の範囲での質

量減少率は25%であり、350℃以上、550℃以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率は7%であった。さらに、ΔTG曲線から、310℃付近と430℃付近に2つのピークが確認された。

[0067] 本発明では、熱重量分析において半導体ナノ粒子複合体を700℃まで加熱した際の全質量減少率を、室温における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率(L)とみなした。

さらに、熱重量分析において半導体ナノ粒子複合体を700℃まで加熱し、測定後の残留質量を半導体ナノ粒子の質量とした。この値から室温における半導体ナノ粒子複合体に対する半導体ナノ粒子の質量分率(Q)を確認した。

前記室温における半導体ナノ粒子複合体に対する半導体ナノ粒子の質量分率(Q)を参考に、半導体ナノ粒子複合体に、半導体ナノ粒子の質量分率が5質量%となるようにPGMEA(SP値9.41)を添加し、その時の分散状態を確認した。分散しているものには○を、沈殿、および濁りが観察されたものには×を表2に記載した。また、半導体ナノ粒子の質量分率が50質量%から10質量%まで5質量%ずつ変化するように、添加するPGMEA量を調整して分散状態を確認した。沈殿、および濁りが観察されなくなった質量分率を半導体ナノ粒子の質量分率として表2に記載した。以下の例2～例21についても同様に測定し、その結果を表2に示した。

[0068] [例2]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを0.5g、極性リガンドとしてPEG-SHを4.0g用いた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0069] [例3]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを1.0g、極性リガンドとしてN-アセチル-N-(2-メルカプトエチル)プロパンアミドを1.5g用いて、さらにオレイン酸を0.5g加えた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0070] [例4]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを0.5g、極性リガンドとしてトリエチレングリコールモノメチルエーテルチオール(TEG-SH)を4.0g用いて、さらにオレイン酸を0.5g加えた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0071] [例5]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてオクタンチオールを0.5g、極性リガンドとしてN-アセチル-N-(2-メルカプトエチル)プロパンアミドを4.0g用いた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0072] [例6]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを0.5g、極性リガンドとしてPEG-SH(分子量600)を6.0g用いた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0073] [例7]

半導体ナノ粒子のシェルを作製する工程で、Zn前駆体溶液として40mmolのオクタン酸亜鉛と75mLのオクタデセンの混合物を使用した。さらに、半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを0.5g、極性リガンドとしてN-アセチル-N-(2-メルカプトエチル)プロパンアミドを4.0g用いて、さらにカプリル酸(オクタン酸)を0.5g加えた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0074] [例8]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを0.5g、極性リガンドとして3-メルカプトプロピオン酸メチル(東京化成工業製)を4.0g用いた以外は例1と同様の方法で

半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0075] [例 9]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを 0.2 g、極性リガンドとして PEG-SH を 8.0 g 用いた以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0076] [例 10]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてシクロペンタンチオールを 0.5 g、極性リガンドとして PEG-SH を 4.0 g 用いて、さらにオレイン酸を 0.5 g 加えた以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0077] 図 6 は、例 10 の半導体ナノ粒子複合体の熱分析結果を示すグラフである。実線は TG 曲線であり、破線は  $\Delta$ TG 曲線である。例 10 では、脂肪族リガンドとしてシクロペンタンチオールを、極性リガンドとして PEG-SH を用いている。例 10 の  $\Delta$ TG 曲線には、230°C 付近にシクロペンタンチオールの脱離に起因するピークと、310°C 付近に PEG-SH に起因するピークがそれぞれ観測された。このように、脂肪族リガンドが極性リガンドよりも早く脱離する場合、半導体ナノ粒子の蛍光量子効率は低くなる。

[0078] [例 11]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてペンタンチオールを 0.5 g、極性リガンドとして PEG-SH を 4.0 g 用いて、さらにオレイン酸を 0.5 g 加えた以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0079] [例 12]

半導体ナノ粒子のシェルを作製する工程で、Zn 前駆体溶液として 40 mmol の酢酸亜鉛と 75 mL のオクタデセンの混合物を使用した。さらに、半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを 0.5 g、極性リガンドとして PEG-SH を 4.0 g 用いて、さらに酢酸を 0.5 g 加えた以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒

子複合体を得た。

[0080] [例13]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドをドデカンチオール2.0g添加し、極性リガンドをPEG-SHに変更し、さらにオレイン酸を1.0g加えた。窒素雰囲気下110℃で、60分間攪拌し、25℃まで冷却した。前記反応溶液にノルマルヘキサン5.0mLを加え、分散液を作製した。得られた分散液に50mLのエタノールを加え、4000Gで20分間遠心分離した。遠心分離後、透明な上澄みを取り除き、沈殿物を回収した。この操作を数回繰り返し、精製された半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0081] [例14]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを0.5g、極性リガンドとしてPEG-SH（分子量750）を7.5g用いた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0082] [例15]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを0.5g、極性リガンドとしてPEG-SH（分子量1000）を10.0g用いた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0083] [例16]

フラスコに、例1と同様の方法で精製した半導体ナノ粒子複合体1.0g、イソプロパノール10mLおよびPEG-SH4.0gを収めた。この溶液を窒素雰囲気下80℃で180分間攪拌し、25℃まで冷却した。反応溶液に50mLのノルマルヘキサンを加え、4000Gで20分間遠心分離した。遠心分離後、透明な上澄みを取り除き、沈殿物を回収した。沈殿物を5.0mLのアセトンを加え、分散液を作製した。得られた分散液に50mLのノルマルヘキサンを加え、4000Gで20分間遠心分離した。遠心分離後

、透明な上澄みを取り除き、沈殿物を回収した。この操作を数回繰り返し、精製された半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0084] 図7は例16の半導体ナノ粒子複合体の熱分析結果を示すグラフである。実線はTG曲線であり、破線はΔTG曲線である。例16の半導体ナノ粒子複合体のΔTG曲線には、300℃付近に鋭い単一のピークが観測された。赤外線吸収スペクトルを用いて当該ピークに起因するリガンドの種類を同定したところ、当該ピークは極性リガンド(PEG-SH)に起因することがわかった。一方、350℃以上、550℃以下の範囲で離脱したリガンドについても赤外線吸収スペクトルを用いて同定を行ったところ、350℃以上、550℃以下の範囲で脱離したリガンドは脂肪族リガンドに起因することが分かった。熱分析による質量減少率に着目すると、350℃以上、550℃以下の範囲での質量減少率は1%であった。このように、350℃以上、550℃以下の範囲での質量減少率が2%未満の場合には、半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率が低くなる。

[0085] [例17]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてデカンチオールを0.5g、極性リガンドとしてPEG-SHを2.0g用いて、さらにオレイン酸を2.0g加えた以外は例1と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0086] 図8は例17の半導体ナノ粒子複合体の熱分析結果を示すグラフである。実線はTG曲線であり、破線はΔTG曲線である。脂肪族リガンドとしてデカンチオールおよびオレイン酸を、極性リガンドとしてPEG-SHをそれぞれ用いている。例17のΔTG曲線には、310℃付近に極性リガンドの脱離に起因するピークが、440℃付近に脂肪族リガンドの脱離に起因するピークがそれぞれ観測された。また、熱分析による質量減少率に着目すると、350℃以上、550℃以下の範囲での質量減少率は17%であった。このように、350℃以上、550℃以下の範囲での質量減少率が15%以上の場合には、半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率が低くなる。

## [0087] [例 1 8]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを 0.5 g、極性リガンドとして N-アセチル-N-(2-メルカプトエチル)プロパンアミドを 2.0 g 用いて、さらにオレイン酸を 2.0 g 加えた以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0088] [例 1 9]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドとしてドデカンチオールを 4.0 g 用いて、極性リガンドを添加しない以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0089] [例 2 0]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドおよび極性リガンドを添加せず、オレイン酸を 4.0 g 添加した以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

## [0090] [例 2 1]

半導体ナノ粒子複合体を作製する工程で、脂肪族チオールリガンドを添加せず、極性リガンドとして PEG-SH を 4.0 g 使用した以外は例 1 と同様の方法で半導体ナノ粒子複合体を得た。

[0091] 得られた半導体ナノ粒子複合体の、リガンドの構成を表 1 に、発光特性および熱分析の結果、および分散媒への分散状態を表 2 に示す。半導体ナノ粒子複合体としては、PGMEA に分散させた場合に、半導体ナノ粒子の質量分率が 25 質量%以上となるように分散可能であるものが好ましい。

なお、表 1 に示されている略号の意味は次の通りである。

DDT : ドデカンチオール

Oct-SH : オクタンチオール

OA : オレイン酸

OctA : オクタン酸

## [0092]

[表1]

	リガンド種類		極性 リガンド 分子量	リガンド組成			
	脂肪酸リガンド			極性 リガンド	脂肪酸 リガンド	脂肪酸リガンド/ 極性リガンド	
例1	DDT	OA	PEG-SH	430	95	5	0.05
例2	DDT	OA	PEG-SH	430	81	19	0.23
例3	DDT	OA	N-アセチル-N-( 2-メルカプトエチル) プロパンアミド	175	50	50	1.00
例4	DDT	OA	TEG-SH (トリエチレングリコール モノメチルチオール)	180	71	29	0.41
例5	Oct-SH	OA	N-アセチル-N-( 2-メルカプトエチル) プロパンアミド	175	80	20	0.25
例6	DDT	OA	PEG-SH	600	87	13	0.15
例7	DDT	OctA	N-アセチル-N-( 2-メルカプトエチル) プロパンアミド	175	75	25	0.33
例8	DDT	OA	MPA-Me 3-メルカプト プロピオン酸メチル	120	82	18	0.22
例9	DDT	OA	PEG-SH	430	94	6	0.06
例10	シクロ ペンタン チオール	OA	PEG-SH	430	75	25	0.33
例11	ペンタン チオール	OA	PEG-SH	430	75	25	0.33
例12	DDT	酢酸	PEG-SH	430	79	21	0.27
例13	DDT	OA	PEG-SH	430	40	60	1.50
例14	DDT	OA	PEG-SH	750	89	11	0.12
例15	DDT	OA	PEG-SH	1000	92	8	0.09
例16	DDT	OA	PEG-SH	430	97	3	0.02
例17	DDT	OA	PEG-SH	430	51	49	0.90
例18	DDT	OA	N-アセチル-N-( 2-メルカプトエチル) プロパンアミド	175	46	47	1.02
例19	DDT	-	-	-	0	100	-
例20	-	OA	-	-	0	100	-
例21	-	-	PEG-SH	400	100	0	0

[0093]

[表2]

	発光特性		室温時		熱分析						PGMEAへの分散性			
	蛍光量子効率 (%)	半値幅 (nm)	全リガンドの質量分率 (L) (%)	半導体ナノ粒子の質量分率 (Q) (%)	L/Q	室温~700°Cでの質量減少率 (X) (%)	室温~350°Cでの質量減少率 (X <sub>L</sub> ) (%)	350°C~550°Cでの質量減少率 (X <sub>H</sub> ) (%)	低温脱離	X <sub>H</sub> /L	X <sub>L</sub> /X	L <sub>p</sub> /L	分散状態	半導体ナノ粒子質量分率 (質量%)
例1	88	36	32	68	0.47	32	25	7	極性	21.9	78.1	95	○	35
例2	92	37	30	70	0.43	30	22	8	極性	26.7	73.3	81	○	35
例3	87	37	25	75	0.33	25	12	13	極性	52.0	48.0	50	○	35
例4	90	36	24	76	0.32	24	13	11	極性	45.0	55.0	71	○	35
例5	83	36	29	71	0.41	29	22	7	極性	24.1	75.9	80	○	35
例6	85	38	37	63	0.59	37	23	14	極性	37.8	62.2	87	○	25
例7	90	36	28	72	0.39	28	16	12	極性	42.9	57.1	75	○	35
例8	88	37	25	75	0.33	25	18	7	極性	28.3	71.7	82	○	35
例9	85	36	33	67	0.49	33	29	4	極性	12.1	87.9	94	○	35
例10	56	43	30	70	0.43	30	19	11	脂肪族	36.7	63.3	75	○	30
例11	65	44	29	71	0.41	29	19	10	脂肪族	34.5	65.5	75	○	30
例12	62	45	32	68	0.47	32	28	4	脂肪族	12.5	87.5	79	○	30
例13	84	36	25	75	0.33	25	11	14	極性	56.0	44.0	40	×	-
例14	82	37	66	34	1.94	66	62	4	極性	6.1	93.9	89	○	20
例15	83	38	73	27	2.70	73	70	3	極性	4.1	95.9	92	○	15
例16	73	37	35	65	0.54	35	34	1	極性	2.9	97.1	97	○	25
例17	82	37	28	72	0.39	28	11	17	極性	60.7	39.3	51	○	15
例18	81	38	26	74	0.35	26	10	16	極性	61.5	38.5	46	○	15
例19	79	36	25	75	0.43	25	11	14	脂肪族	56.0	44.0	0	×	-
例20	64	37	27	73	0.43	27	3	24	脂肪族	88.9	11.1	0	×	-
例21	74	37	35	65	0.54	35	34	1	極性	2.9	97.1	100	○	20

## 請求の範囲

- [請求項1] 半導体ナノ粒子の表面に、脂肪族リガンドと極性リガンドを含む2種以上のリガンドが配位した半導体ナノ粒子複合体であって、  
前記リガンドは有機基と配位性基とからなり、  
前記脂肪族リガンドは、前記有機基が脂肪族炭化水素基であり、  
前記極性リガンドは、前記有機基に親水性官能基を含み、  
前記脂肪族リガンドと前記極性リガンドとの質量比（脂肪族リガンド／極性リガンド）が0.05～1.00であり、  
室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率（L）に対して、熱重量分析において350℃以上、550℃以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率（ $X_H$ ）の割合（ $\{ (X_H) / L \} \times 100$ ）が10以上、55以下である、  
半導体ナノ粒子複合体。
- [請求項2] 半導体ナノ粒子の表面に、脂肪族リガンドと極性リガンドを含む2種以上のリガンドが配位した半導体ナノ粒子複合体であって、  
前記リガンドは有機基と配位性基とからなり、  
前記脂肪族リガンドは、前記有機基が脂肪族炭化水素基であり、  
前記極性リガンドは、前記有機基に親水性官能基を含み、  
前記脂肪族リガンドと前記極性リガンドとの質量比（脂肪族リガンド／極性リガンド）が0.05～1.00であり、  
熱重量分析において350℃以上、550℃以下の範囲での半導体ナノ粒子複合体の質量減少率（ $X_H$ ）が2%以上、15%以下である、  
半導体ナノ粒子複合体。
- [請求項3] 前記半導体ナノ粒子複合体を加熱した際、前記極性リガンドが前記脂肪族リガンドより低温で前記半導体ナノ粒子の表面から脱離する、  
請求項1または2に記載の半導体ナノ粒子複合体。
- [請求項4] 前記熱重量分析において、

半導体ナノ粒子複合体を室温から700℃に加熱した際の質量減少率(X)に対する、室温から350℃の範囲での質量減少率( $X_L$ )の比( $X_L/X$ )と、

室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する全リガンドの質量分率(L)に対する、室温時における半導体ナノ粒子複合体に対する極性リガンドの質量分率( $L_p$ )の比( $L_p/L$ )と、の関係が、

( $X_L/X$ ) < ( $L_p/L$ ) である、

請求項1～3のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項5] 前記半導体ナノ粒子複合体は、SP値9.0～15.0の分散媒に分散可能である、

請求項1～4のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項6] 前記分散媒が、アセトン、PGMEA、PGME、IPA、エタノール、およびメタノールからなる群より選択される1種または2種以上の混合分散媒である、

請求項5に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項7] 前記350℃以上での質量減少の少なくとも一部が、前記脂肪族リガンドの脱離に帰属される、

請求項1～6のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項8] 前記脂肪族リガンドは、1つの配位性基と、少なくとも1つ以上の脂肪族炭化水素基が結合している、

請求項1～7のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項9] 前記極性リガンドの分子量が50以上、600以下である、  
請求項1～8のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項10] 前記脂肪族リガンドの配位性基が、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、ホスフィン基、およびホスフィンオキシド基からなる群より選ばれる、

請求項1～9のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項11] 前記極性リガンドの有機基が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、

カルボニル基、メルカプト基、アミノ基、エーテル結合、エステル結合、およびシロキサン結合のうち少なくとも一つを有する、  
請求項1～10のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項12] 前記極性リガンドの配位性基がメルカプト基である、  
請求項1～11のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項13] 前記半導体ナノ粒子に対する前記リガンドの質量比（リガンド／半導体ナノ粒子）が、0.1～0.7である、  
請求項1～12のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

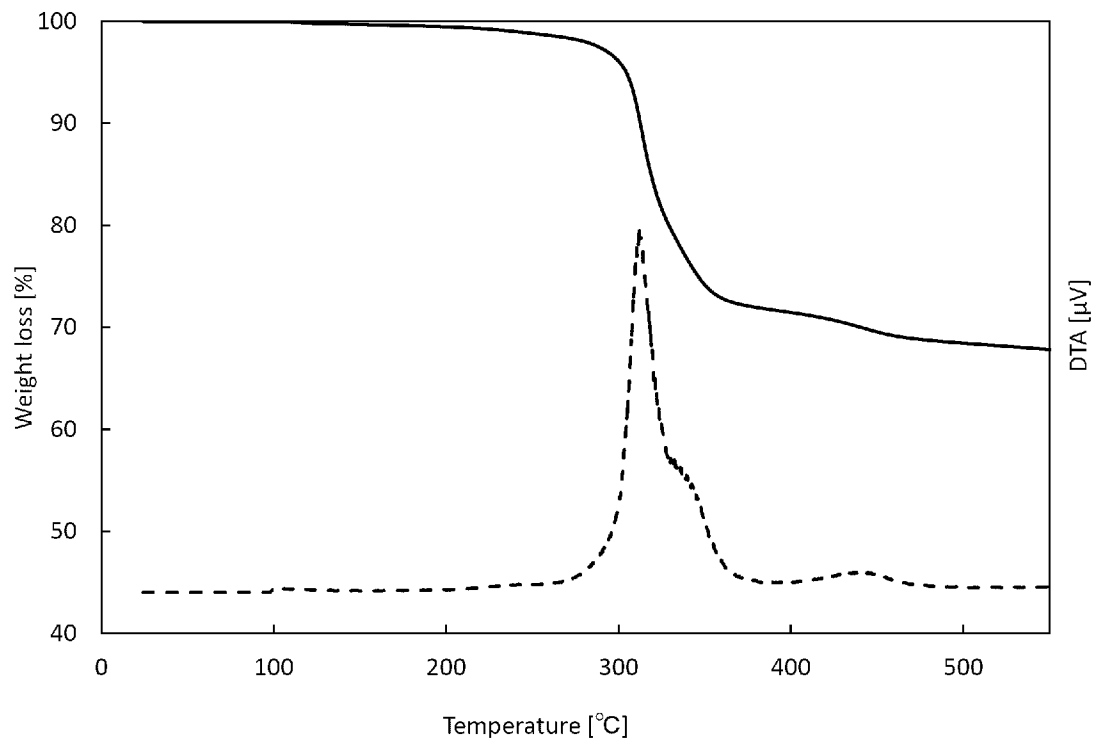
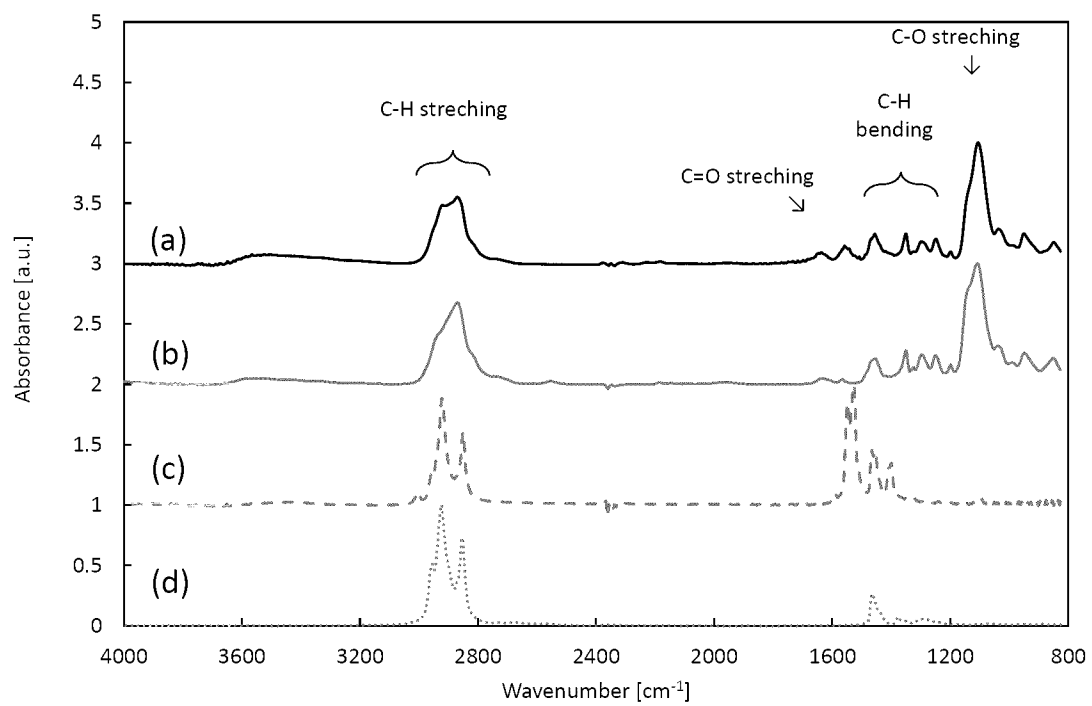
[請求項14] 前記半導体ナノ粒子の質量分率で25質量%以上となるように前記分散媒に分散可能である、  
請求項5～13のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

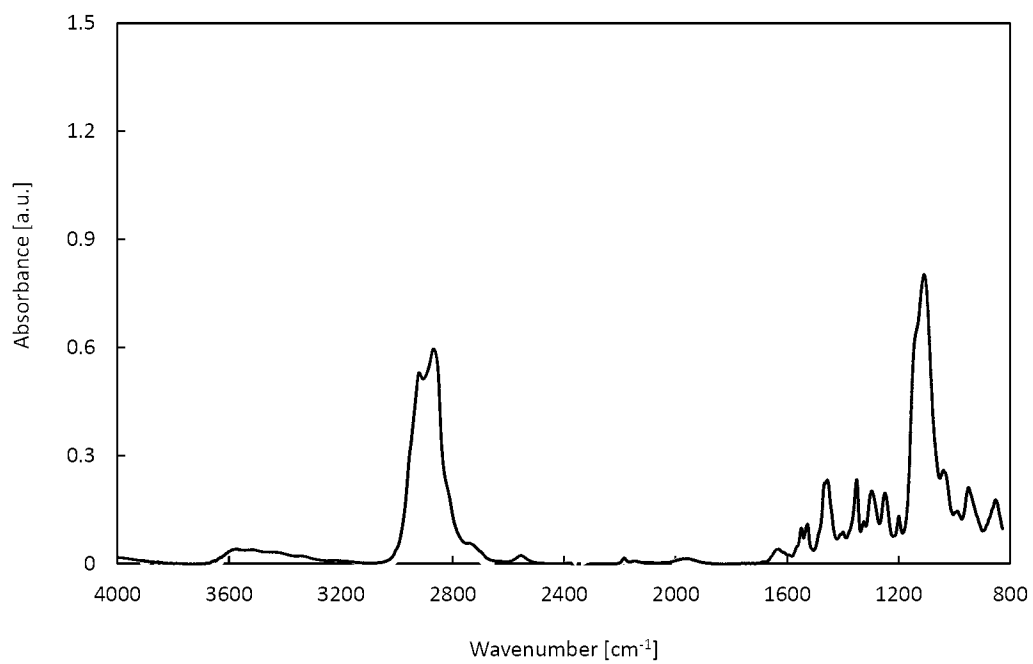
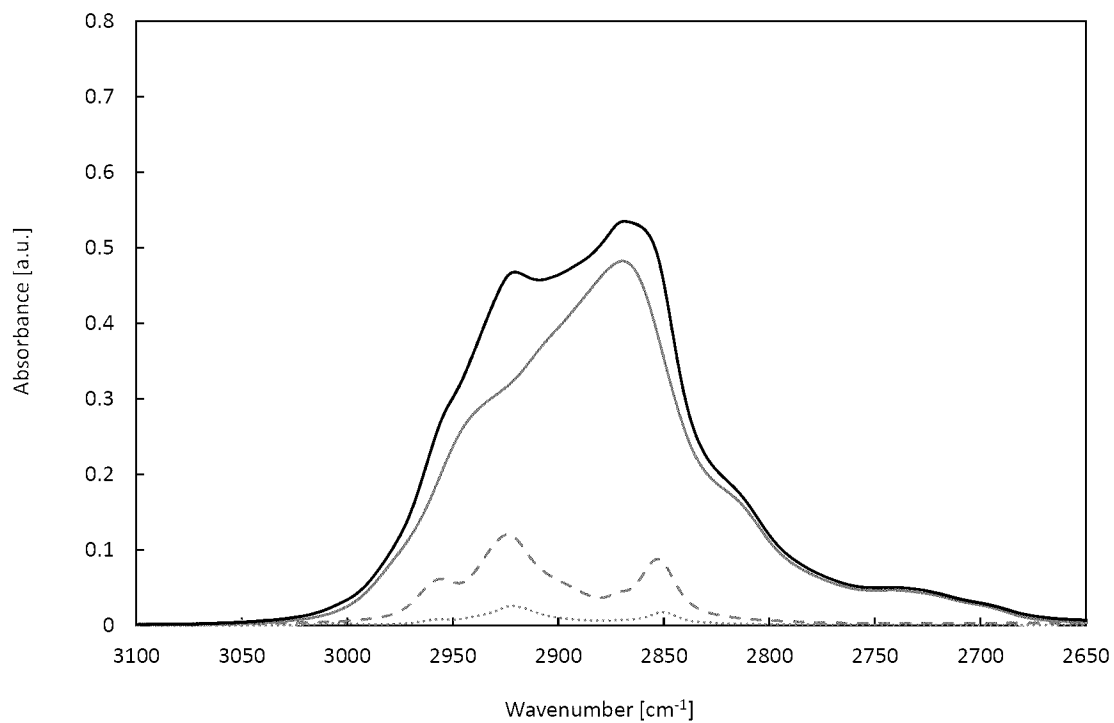
[請求項15] 前記半導体ナノ粒子は前記半導体ナノ粒子の表面にZnを含有する、  
請求項1～14のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項16] 前記半導体ナノ粒子複合体の蛍光量子効率が80%以上である、  
請求項1～15のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

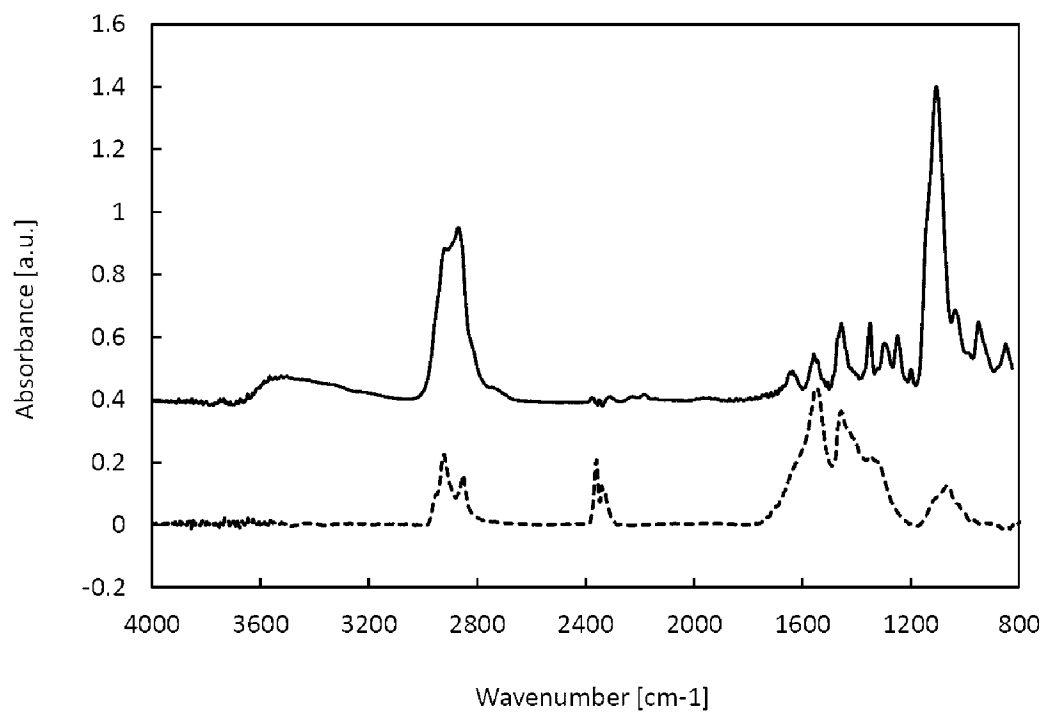
[請求項17] 前記半導体ナノ粒子複合体の発光スペクトルの半値幅が40nm以下である、  
請求項1～16のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

[請求項18] 前記半導体ナノ粒子がInおよびPを含む、  
請求項1～17のいずれか一項に記載の半導体ナノ粒子複合体。

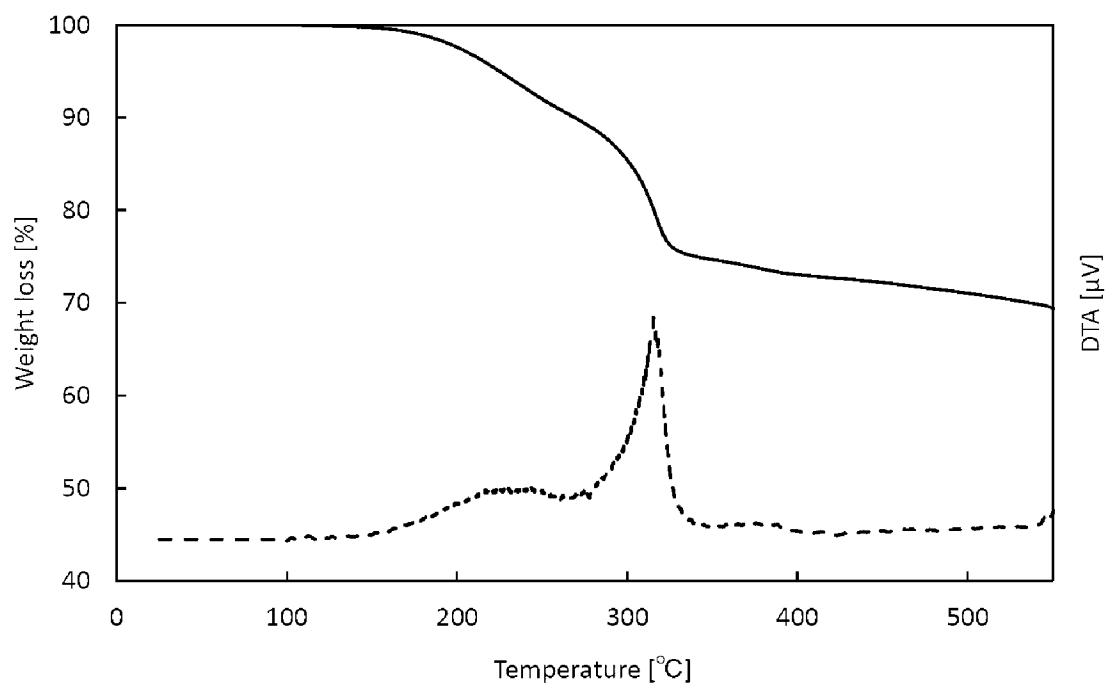
[]1[]2

[]3[]4

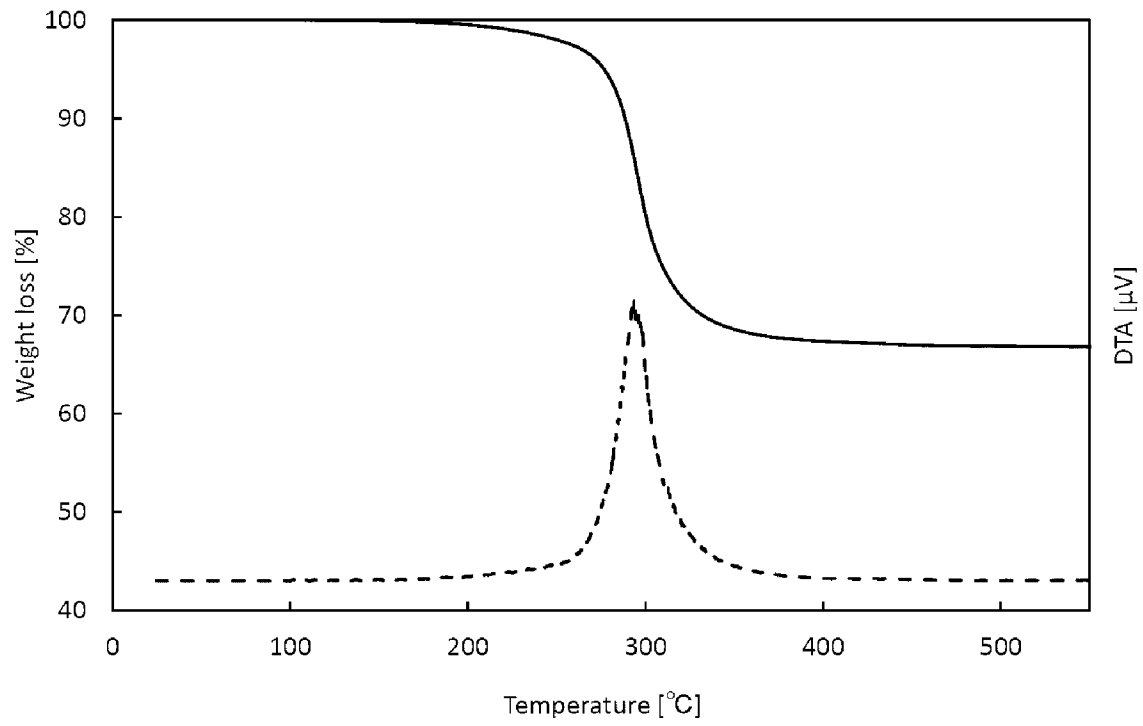
[圖5]



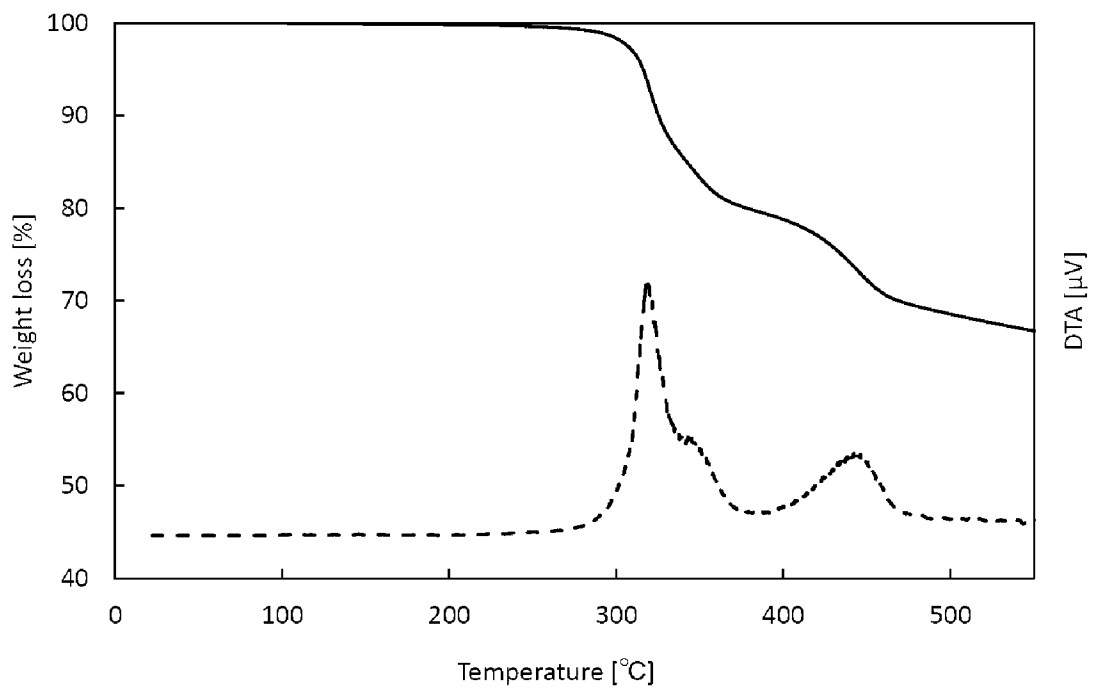
[圖6]



[7]



[8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/021467

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 C01B 25/08(2006.01)i; C09K 11/08(2006.01)i; C09K 11/70(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i  
 FI: C09K11/08 G ZNM; C09K11/70; C01B25/08 A; 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)  
 C01B25/08; C09K11/08; C09K11/70; B82Y20/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAPLUS/REGISTRY (STN); Science Direct; Japio-GPG/FX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-533875 A (HENKEL AG & CO. KGAA) 16.11.2017 (2017-11-16) example 8, fig. 3	1-18
A	WO 2015/156226 A1 (NS MATERIALS INC.) 15.10.2015 (2015-10-15) examples	1-18
A	WO 2017/086362 A1 (JSR CORPORATION) 26.05.2017 (2017-05-26) examples	1-18
A	WO 2017/038487 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 09.03.2017 (2017-03-09) examples	1-18
A	JP 2019-73705 A (LG DISPLAY CO., LTD.) 16.05.2019 (2019-05-16) experiment examples	1-18
A	WO 2017/201386 A1 (NANOSYS, INC.) 23.11.2017 (2017-11-23) examples	1-18

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

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

Date of the actual completion of the international search 11 August 2020 (11.08.2020)	Date of mailing of the international search report 25 August 2020 (25.08.2020)
--	---

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

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

International application No. PCT/JP2020/021467
--

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-533875 A	16 Nov. 2017	US 2017/0152437 A1 example 8, fig. 3 WO 2016/023821 A1 example 8, fig. 3 EP 3189118 A1 example 8, fig. 3	
WO 2015/156226 A1	15 Oct. 2015	US 2017/0137710 A1 examples	
WO 2017/086362 A1	26 May 2017	CN 108350353 A examples KR 10-2018-0084040 A examples	
WO 2017/038487 A1	09 Mar. 2017	US 2018/0187074 A1 examples	
JP 2019-73705 A	16 May 2019	US 2019/0115507 A1 examples EP 3474329 A1 examples	
WO 2017/201386 A1	23 Nov. 2017	US 2017/0335187 A1 examples EP 3458545 A1 examples	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 25/08(2006.01)i; C09K 11/08(2006.01)i; C09K 11/70(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i FI: C09K11/08 G ZNM; C09K11/70; C01B25/08 A; 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）） C01B25/08; C09K11/08; C09K11/70; B82Y20/00 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN); Science Direct; Japio-GPG/FX		
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 2017-533875 A (ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン) 16.11.2017 (2017-11-16) 実施例8, 図3	1-18
A	WO 2015/156226 A1 (NSマテリアルズ株式会社) 15.10.2015 (2015-10-15) 実施例	1-18
A	WO 2017/086362 A1 (JSR株式会社) 26.05.2017 (2017-05-26) 実施例	1-18
A	WO 2017/038487 A1 (富士フイルム株式会社) 09.03.2017 (2017-03-09) 実施例	1-18
A	JP 2019-73705 A (エルジー ディスプレイ カンパニー リミテッド) 16.05.2019 (2019-05-16) 実験例	1-18
A	WO 2017/201386 A1 (NANOSYS, INC.) 23.11.2017 (2017-11-23) Examples	1-18
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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  11.08.2020	国際調査報告の発送日  25.08.2020	
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）  横山 敏志 4V 2927  電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

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/JP2020/021467

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-533875 A	16.11.2017	US 2017/0152437 A1 Example 8, Figure 3 WO 2016/023821 A1 Example 8, Figure 3 EP 3189118 A1 Example 8, Figure 3	
WO 2015/156226 A1	15.10.2015	US 2017/0137710 A1 Examples	
WO 2017/086362 A1	26.05.2017	CN 108350353 A Examples KR 10-2018-0084040 A Examples	
WO 2017/038487 A1	09.03.2017	US 2018/0187074 A1 Examples	
JP 2019-73705 A	16.05.2019	US 2019/0115507 A1 Examples EP 3474329 A1 Examples	
WO 2017/201386 A1	23.11.2017	US 2017/0335187 A1 Examples EP 3458545 A1 Examples	