

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/169932 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/66* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *C09K 11/70* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *C09K 11/74* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *C09K 11/88* (2006.01)
C09K 11/62 (2006.01) *H01L 29/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011037
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 17 日(17.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-063417 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 和田 健二(WADA, Kenji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 吉田 有次(YOSHIDA, Yuji); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS AND SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS

(54) 発明の名称: 半導体量子ドットの製造方法及び半導体量子ドット

(57) Abstract: A process for producing semiconductor quantum dots which includes the following steps (A1) and (B1): (A1) a step in which nanoparticles constituted of a specific compound semiconductor are reacted with a salt of a specific metal a1 to introduce the metal a1 into surface layers of the nanoparticles, and (B1) a step in which the nanoparticles containing the metal a1 introduced into the surface layers are reacted with a salt of a specific metal b1 to introduce the metal b1 into the surface layers of the nanoparticles. Also provided are semiconductor quantum dots which have a structure in which a specific metal a1 and/or a specific metal b1 has been introduced into surface layers of nanoparticles constituted of a specific compound semiconductor.

(57) 要約: 下記工程 (A 1) 及び (B 1) を含む半導体量子ドットの製造方法: (A 1) 特定の化合物半導体からなるナノ粒子と、特定の金属 a 1 の塩とを反応させて、上記ナノ粒子表層に金属 a 1 を導入する工程; 及び (B 1) 表層に金属 a 1 が導入された上記ナノ粒子と、特定の金属 b 1 の塩とを反応させて、上記ナノ粒子表層に金属 b 1 を導入する工程。特定の化合物半導体からなるナノ粒子の表層に、特定の金属 a 1 及び/又は特定の金属 b 1 が導入された構造を有する半導体量子ドット。



WO 2017/169932 A1

明 細 書

発明の名称：半導体量子ドットの製造方法及び半導体量子ドット 技術分野

[0001] 本発明は、半導体量子ドットの製造方法及び半導体量子ドットに関する。

背景技術

[0002] 半導体量子ドット（以下、単に「量子ドット」ともいう。）はナノスケール（数ナノメートル～数十ナノメートル）の半導体結晶であり、量子サイズ効果に基づく特徴的な光の吸収、発光特性を示す。量子ドットに期待される応用範囲は広く、例えば、その粒径に対応した強い発光特性に基づきディスプレイ、照明、生体イメージング、太陽電池等への応用研究が進められている。また、量子ドットの特異な電子特性を利用して高輝度、低消費電力を実現する量子ドットレーザー、単一電子トランジスタ等としての応用研究も進められている。

[0003] 現在、量子ドットの主流はカドミウムをカチオンとして有するナノ結晶（ CdSe 、 CdS 等のナノ結晶）を用いたカドミウム系量子ドットである。しかし、カドミウムはその毒性が懸念され、非カドミウム系量子ドットのニーズが高まっている。かかる非カドミウム系量子ドットとして、鉛、インジウム等をカチオンとして有するナノ結晶（ PbS 、 PbSe 、 InN 、 InAs 、 InSb 、 InP 等のナノ結晶）を用いた量子ドットが知られている。しかし、非カドミウム系量子ドットにはまだ性能面で課題が多く、上市され、実用化されている量子ドットはカドミウム系量子ドットに限られているのが現状である。

[0004] かかる状況下、非カドミウム系量子ドットの性能を高めるべく技術開発が進められている。例えば非特許文献1には、 $\text{In}(\text{Zn})\text{P}$ 量子ドットコアの周りに GaP/ZnS 多重シェル層を設けた構造のナノ結晶を合成し、高い量子収率を達成したことが記載されている。この合成方法では、インジウムの酢酸塩、亜鉛の酢酸塩、パルミチン酸、1-オクタデセンをフラスコ内

で混合して加熱し、真空引きして脱気し、次いでトリス（トリメチルシリル）ホスフィンを用いて300℃に熱した上記フラスコ内に添加し、230℃で2時間反応させることによりIn（Zn）P量子ドットコアを合成している。このIn（Zn）P量子ドットコアの調製においては上記のように亜鉛の酢酸塩を配合しており、この亜鉛が結晶格子にドーピングされ、In（Zn）Pアロイを形成することにより光学特性が向上するとされる。非特許文献1記載の技術では、上記In（Zn）P量子ドットコア表層にGaPシェル層、ZnSシェル層を順次形成することにより、In（Zn）P/GaP/ZnSナノ結晶からなる量子ドットを得ている。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc. 2012年，vol. 134，p. 3804～3809

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、量子収率に優れ、また発光ピークの半値幅が狭くシャープな発光特性を示す非カドミウム系量子ドットを得ることができる量子ドットの製造方法を提供することを課題とする。また本発明は、量子収率に優れ、また発光ピークの半値幅が狭くシャープな発光特性を示す非カドミウム系量子ドットを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、量子ドットの製造において、ドーピング用金属塩の非存在下でコアナノ粒子（ナノ結晶）を形成し、その後、コアナノ粒子を構成する金属カチオンとは異なる特定の金属カチオンをコアナノ粒子の表層に導入することにより、量子収率に優れ、また、発光ピークの半値幅が狭くシャープな発光特性を示す量子ドットが得られることを見い出した。本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成さ

れるに至ったものである。

[0008] すなわち、本発明の課題は下記的手段により解決された。

[1]

下記工程 (A1) 及び (B1) を含む、半導体量子ドットの製造方法：

(A1) PbS、PbSe、InN、InAs、InSb 及び InP からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物半導体からなるナノ粒子と、下記金属群 [a] から選ばれる少なくとも 1 種の金属 a1 の塩とを反応させて、上記ナノ粒子表層に金属 a1 を導入する工程；及び

(B1) 表層に金属 a1 が導入された上記ナノ粒子と、下記金属群 [b] から選ばれる少なくとも 1 種の金属 b1 の塩とを反応させて、上記ナノ粒子表層に金属 b1 を導入する工程。

金属群 [a]：

Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及び Zn。

金属群 [b]：

Ga 及び Ge。

[2]

上記工程 (A1) で用いる PbS、PbSe、InN、InAs、InSb 及び InP からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物半導体からなるナノ粒子の平均粒径が 1～10 nm である、[1] に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[3]

上記工程 (A1) における反応温度を 100℃ 以上とする、[1] 又は [2] に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[4]

上記工程 (B1) における反応温度を 100℃ 以上とする、[1]～[3] のいずれか 1 つに記載の半導体量子ドットの製造方法。

[5]

上記工程 (A1) 及び (B1) における反応を非配位性溶媒中で行う、[

〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の半導体量子ドットの製造方法。

〔6〕

上記溶媒の含水率が10ppm以下である、〔5〕に記載の半導体量子ドットの製造方法。

〔7〕

上記工程（A1）及び（B1）における各反応を配位性化合物の存在下で行う、〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の半導体量子ドットの製造方法。

〔8〕

上記金属a1がZnであり、上記金属b1がGaである、〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の半導体量子ドットの製造方法。

〔9〕

上記工程（A1）で用いるナノ粒子がInPである、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の半導体量子ドットの製造方法。

〔10〕

上記工程（B1）で得られた、表層に金属b1が導入されたナノ粒子表層に、シェル層を形成する工程を含む、〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の半導体量子ドットの製造方法。

〔11〕

上記シェル層がZnS、ZnO、ZnSe、 $ZnSe_xS_{1-x}$ 、ZnTe又はCuOである、〔10〕に記載の半導体量子ドットの製造方法。但し、 $0 < x < 1$ である。

〔12〕

PbS、PbSe、InN、InAs、InSb及びInPからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物半導体からなるナノ粒子の表層に、下記金属群〔a〕から選ばれる少なくとも1種の金属a1、及び／又は、下記金属群〔b〕から選ばれる少なくとも1種の金属b1が導入された構造を有する半導体量子ドット。

金属群 [a] :

Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZn。

金属群 [b] :

Ga及びGe。

[13]

上記の金属 a 1 及び／又は金属 b 1 が導入された表層にシェル層を有してなる、[12]に記載の半導体量子ドット。

[14]

上記シェル層がZnS、ZnO、ZnSe、ZnSe_xS_{1-x}、ZnTe、又はCuOである、[13]に記載の半導体量子ドット。但し、 $0 < x < 1$ である。

[0009] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において「ナノ粒子」とは、平均粒径が100nm未満の粒子を意味し、好ましくは50nm以下、さらに好ましくは30nm以下、さらに好ましくは20nm以下であり、特に好ましくは10nm以下である。また上記「ナノ粒子」の平均粒子径は、通常は1nm以上であり、2nm以上が好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明の量子ドットの製造方法によれば、量子収率に優れ、また発光ピークの半値幅が狭くシャープな発光特性を示す非カドミウム系量子ドットを得ることができる。また本発明の量子ドットは、カドミウムを含有せず、量子収率に優れ、また発光ピークの半値幅が狭くシャープな発光特性を示す。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載からより明らかになるであろう。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の好ましい実施形態について以下に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

[0012] [量子ドットの製造方法]

本発明の量子ドットの製造方法（以下、単に「本発明の製造方法」という。）は、下記工程（A1）及び（A2）を含む。

（A1）PbS、PbSe、InN、InAs、InSb及びInPからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物半導体からなるナノ粒子と、下記金属群[a]から選ばれる少なくとも1種の金属a1の塩とを反応させて、上記ナノ粒子表層に金属a1を導入する工程；及び

（B1）表層に金属a1が導入された上記ナノ粒子と、下記金属群[b]から選ばれる少なくとも1種の金属b1の塩とを反応させて、上記ナノ粒子表層に金属b1を導入する工程。

[0013] 金属群[a]：

Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu及びZn。

金属群[b]：

Ga及びGe。

本発明の製造方法における各工程について順に説明する。

[0014] <工程（A1）>

上記工程（A1）では、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb及びInPからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物半導体からなるナノ粒子（ナノ結晶、以下、「ナノ粒子A」ともいう。）と、上記金属群[a]から選ばれる少なくとも1種の金属a1の塩とを反応させて、ナノ粒子A表層に金属a1を導入する。ナノ粒子Aは、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb又はInPで形成されたナノ粒子（すなわち1種の化合物半導体からなるナノ粒子）であることが好ましい。

ナノ粒子Aは、常法により調製することができる。すなわち、各化合物半導体に対応する金属塩（ナノ結晶中の金属カチオンの供給源であり、Pbの塩及び／又はInの塩）と、各化合物半導体に対応するアニオン前駆体（ナノ結晶中のアニオン成分の供給源であり、通常、含硫黄化合物、含セレン化合物、含窒素化合物、含ヒ素化合物、含アンチモン化合物及び／又は含リン

化合物を用いる)とを原料として、両者を反応させることにより得ることができる(この反応を、以下「反応(1)」とも称す)。

[0015] 上記金属塩として、各金属の有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸等のモノカルボン酸塩、グリコール酸塩、乳酸塩等のヒドロキシカルボン酸塩、コハク酸塩、シュウ酸塩等のジカルボン酸塩、クエン酸等のポリカルボン酸塩、メタンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、スルファミン酸塩、金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート)、並びに、各金属の無機酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、ヨウ化水素酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩、フッ化水素酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩、シアン化水素酸塩)が挙げられる。

[0016] PbSのナノ粒子及びPbSeのナノ粒子の調製においては、用いる金属塩として、例えば、硝酸鉛、硫酸鉛、炭酸鉛、リン酸鉛、過塩素酸鉛、シアン化鉛、フッ化鉛、塩化鉛、臭化鉛、ヨウ化鉛等のPbの無機酸塩； 酢酸鉛、シュウ酸鉛、酒石酸鉛、鉛アルコキシド(例えば鉛イソプロポキシド、鉛ブトキシド、鉛エトキシド、鉛メトキシエトキシド)、スルファミン酸鉛、アセチルアセトン鉛等のPbの有機酸塩を挙げることができる。これらの金属塩は、単独で使用しても良く、混合して使用しても良い。

[0017] InNのナノ粒子、InAsのナノ粒子、InSbのナノ粒子及びInPのナノ粒子の調製においては、用いる金属塩として、例えば、硝酸インジウム、硫酸インジウム、炭酸インジウム、リン酸インジウム、過塩素酸インジウム、シアン化インジウム、フッ化インジウム、塩化インジウム、臭化インジウム、ヨウ化インジウム等のInの無機酸塩； 酢酸インジウム、シュウ酸インジウム、酒石酸インジウム、インジウムアルコキシド(例えばインジウムイソプロポキシド、インジウムブトキシド、インジウムエトキシド、インジウムメトキシエトキシド)、スルファミン酸インジウム、アセチルアセトンインジウム等のInの有機酸塩を挙げることができる。これらの金属塩は、単独で使用しても良く、混合して使用しても良い。

[0018] 上記アニオン前駆体として用いる含硫黄化合物としては、例えば、ビス

(トリメチルシリル) スルフィド、ビス(トリエチルシリル) スルフィド、ビス(トリプロピルシリル) スルフィド等のアルキルシリル基を有する硫黄化合物が挙げられる。また、アニオン前駆体として単体の硫黄原子を用いることもできる。

上記アニオン前駆体として用いる含セレン化合物としては、例えば、ビス(トリメチルシリル) セレニド、(トリ-*n*-オクチルホスフィン) セレニド、トリ-*n*-ブチルホスフィン) セレニド等が挙げられる。

上記アニオン前駆体として用いる含窒素化合物としては、例えば、アンモニア、アンモニウムニトロソフェニルヒドロキシルアミン、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウムなどが挙げられる。

上記アニオン前駆体として用いる含ヒ素化合物としては、例えば、トリメチルアルシン、トリフェニルアルシン、トリフェノキシアルシン、トリス(トリメチルシリル) アルシン、塩化ジメチルアルシン、ジメチルアルシン等が挙げられる。

上記アニオン前駆体として用いる含アンチモン化合物としては、例えば、トリス(トリメチルシリル) アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

上記アニオン前駆体として用いる含リン化合物としては、例えば、トリス(トリメチルシリル) ホスフィン、トリス(トリエチルシリル) ホスフィン、トリス(トリ-*n*-プロピルシリル) ホスフィン、トリス(トリイソプロピルシリル) ホスフィン、トリス(ジメチルフェニルシリル) ホスフィン、トリス(ジメチルベンジルシリル) ホスフィン、ビス(トリメチルシリル) ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ) ホスフィン及びトリス(ジメチルアミノ) ホスフィンが挙げられる。

[0019] 上記反応(1)は、公知の反応条件を、目的に応じて必要により変形して適宜に適用することができる。例えば、不活性雰囲気中で、原料と、溶媒と、必要により配位性化合物(分散剤)とを、反応容器中に入れて密閉し、ヒ

ーター等を用いて加熱し、高温高压下で反応させる方法（ソルボサーマル法）を採用することができる。また、溶媒と必要に応じて配位性化合物を入れた反応容器を、不活性ガスを通気しながらオイルバス等を用いて加熱し、ここにシリンジを用いて原料を注入して反応させる方法（ホットソープ法）が知られている。これらの方法は、例えば、特開2006-265022号公報、特開2008-44827号公報、国際公開第2007/138851号、特開2009-19067号公報、特開2009-40633号公報、特開2008-279591号公報、特開2010-106119号公報、及び特開2010-138367号公報に記載され、本発明に用いるナノ粒子の調製において参照することができる。

上記反応（I）の反応開始時点において、反応液中の上記金属塩の含有量は0.05～5質量%とすることが好ましく、0.1～2質量%とすることがより好ましい。また、上記反応（I）の反応開始時点において、反応液中の上記アニオン前駆体の含有量は0.05～5質量%とすることが好ましく、0.1～2質量%とすることがより好ましい。

[0020] 本発明において、PbS、PbSe、InN、InAs、InSb及びInPの各化合物半導体は、各組成式中に示された元素以外の元素を有しない。例えばInPナノ粒子の合成においては、InP結晶格子中にZnをドーピングさせてIn(Zn)Pアロイを形成することにより光学特性が向上することが知られている。しかし、本発明においてInPナノ粒子は、その粒子形成工程においてZn等の不純物をドーピングさせないことが好ましい。こうすることで、本発明の製造方法で得られる量子ドットをより高性能化することが可能となる。

本明細書において、「PbS、PbSe、InN、InAs、InSb及びInPの各化合物半導体が、各組成式中に示された元素以外の元素を有しない」とは、各化合物半導体結晶中において、各組成式中に示された元素の総原子数を100としたとき（例えばInPナノ粒子においては、InPナノ粒子中のIn数とPの数の合計を100としたとき）、各組成式中に示さ

れた元素以外の元素の総原子数（例えば I n P ナノ粒子の場合においては、この I n P ナノ粒子中に含まれる、I n 以外で且つ P 以外の原子の総数）が 0～5 であることを意味し、0～3 であることが好ましく、0～1 であることがより好ましく、0 であることが特に好ましい。

[0021] 上記反応（I）に用いる溶媒に特に制限はなく、通常は有機溶媒である。形成される粒子の分散性等の観点からは非極性溶媒を含有することが好ましい。分散液中に含まれ得る非極性溶媒は、1 種のみであっても 2 種以上であってもよい。上記非極性溶媒としてアルカン、アルケン、ベンゼン及びトルエンから選ばれる溶媒を用いることが好ましい。

上記非極性溶媒は、170℃以上の沸点を有することが好ましい。かかる非極性溶媒の好ましい具体例として、n-デカン、n-ドデカン、n-ヘキサデカン、n-オクタデカンなどの脂肪族飽和炭化水素、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの脂肪族不飽和炭化水素、トリオクチルホスフィンが挙げられる。なかでも上記非極性溶媒は炭素数が 12 以上の脂肪族不飽和炭化水素が好ましく、1-オクタデセンがさらに好ましい。沸点が 170℃以上の有機溶媒を用いることにより、粒子形成中に粒子がより凝集しにくくなり、ナノ粒子の溶液分散性がより良好なものとなる。

溶媒中に占める非極性溶媒の割合は 80 体積%以上が好ましく、90 体積%以上がより好ましく、95 体積%以上がさらに好ましく、99 体積%以上がさらに好ましく、溶媒のすべてが非極性溶媒であることが特に好ましい。

[0022] 本発明においては、上記溶媒に加え、又は上記溶媒に代えて、下記溶媒の 1 種又は 2 種以上を用いることもできる。

N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N，N-ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、N，N-ジメチルエチレンウレア、N，N-ジメチルプロピレンウレア、テトラメチル尿素等の尿素化合物、γ-ブチロラクトン、γ-カプロラクトン等のラクトン化合物、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、メチルエチ

ルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルカルビトールアセテート等のエステル化合物、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル化合物、スルホラン等のスルホン化合物などが挙げられる。

反応(1)に用いる溶媒は、非配位性溶媒であることが好ましい。本明細書において「非配位性溶媒」とは、金属原子に配位可能な溶媒である。より詳細には、分子中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、から選ばれるヘテロ原子を有しない溶媒を意味する。非配位性溶媒を用いることにより粒子形成反応をより高速化することができ、組成、サイズ分布がより均一なナノ粒子を合成することができる。

また、反応(1)に用いる溶媒の含水率は、アニオン前駆体の加水分解等を防ぐ観点から、質量基準で10ppm以下とすることが好ましく、通常は0~8ppmとする。特にアニオン前駆体としてアルキルシリル基を有する化合物を用いる場合、含水率は極力低くすることが好ましい。

[0023] 上記反応(1)において、反応液中の溶媒の含有量は90~99.8質量%とすることが好ましく、95~99.5質量%とすることがより好ましい。

[0024] 上記反応(1)においては、ナノ粒子に対して配位可能な化合物(以下、「配位性化合物」という。)を添加することが好ましい。配位性化合物の存在下で粒子形成反応を行うことにより、形成された粒子表層にこの配位性化合物が配位して粒子の凝集を効果的に抑え、ナノ粒子の分散状態を安定的に作り出すことができる。

配位性化合物は、粒子の分散性向上の観点から炭素数が6以上の炭化水素

鎖を有することが好ましく、炭素数10以上の炭化水素鎖を有することがより好ましい。かかる配位性化合物の具体例として、例えば、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸、オレイルアミン、ドデシルアミン、ドデカンチオール、1, 2-ヘキサデカンチオール、トリオクチルホスフィンオキシド、臭化セトリモニウムを挙げることができる。

上記反応(1)を配位性化合物の共存下で行う場合、反応開始時点において、反応液中の配位性化合物の含有量は0.1~5質量%とすることが好ましく、0.3~5質量%とすることがより好ましく、0.5~5質量%とすることがさらに好ましく、1~3質量%とすることが特に好ましい。

[0025] 上記反応(1)の反応温度は、反応速度の観点から通常は100℃以上であり、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上がさらに好ましい。また、溶媒沸点、操作安全性の観点から、上記反応(1)の反応温度は通常は400℃以下であり、350℃以下が好ましい。

[0026] 上記反応(1)の反応時間は、目的の粒径に応じて適宜に調節されるものであり、通常は0.1~180分間、好ましくは0.1~60分間である。

[0027] 上記工程(A1)で原料として用いるナノ粒子Aは、平均粒径が1~10nmであることが好ましく、2~10nmであることがより好ましい。

本発明においてナノ粒子の平均粒径は、透過電子顕微鏡による測定された値である。より詳細には、透過電子顕微鏡で無作為に選択した100個の粒子について、投影面積から粒子の占有面積を画像処理装置によって求め、100個の粒子の占有面積の合計を、選択した粒子の個数(100個)で除し、得られた値に相当する円の直径の平均値(平均円相当直径)として算出することができる。上記平均粒径は、一次粒子が凝集してなる二次粒子の粒径は含まない。

[0028] 上記工程(A1)では、ナノ粒子Aと、上記金属群[a]から選ばれる少なくとも1種の金属a1の塩とを反応させる(この反応を、以下「反応(II)」とも称す)。金属a1は、上記金属群[a]から選ばれる1種又は2種

以上の金属であり、1種の金属であることが好ましい。反応(II)によりナノ粒子表層に金属a1を導入することができる。反応(II)は、上述したアニオン前駆体の存在下で行ってもよいし、アニオン前駆体の非存在下で行ってもよい。また、反応(Ⅰ)において用いた金属塩が共存していてもよい。反応(II)によってどのように金属a1が導入されるのかについて十分に明らかではないが、少なくとも下記の反応の少なくとも1つが進行しているものと推定される。

すなわち、反応(II)をアニオン前駆体の存在下で行う場合には、ナノ粒子表層において金属a1のカチオンとアニオンからなる結晶構造が成長してナノ粒子表層に金属a1が導入され、あるいはこの反応とは別に、ナノ粒子表層に存在するPb又はInと金属a1とのカチオン交換、あるいはナノ粒子表層の結晶格子中に金属a1がドーピングされることにより、金属a1がナノ粒子表層に導入されることが考えられる。

また、反応(II)をアニオン前駆体の非存在下で行う場合には、ナノ粒子表層に存在するPb又はInと金属a1とのカチオン交換、あるいはナノ粒子表層の結晶格子中に金属a1がドーピングされることにより、金属a1がナノ粒子表層に導入されるものと考えられる。

[0029] 上記反応(II)は、上記反応(Ⅰ)の後、反応(Ⅰ)の反応液と金属a1の塩とを混合することにより行ってもよい。また、反応(Ⅰ)の終了後、得られたナノ粒子を別の溶媒中に再分散させ、この再分散液と金属a1の塩とを混合し、反応(II)を行ってもよい。

[0030] 反応(II)において、反応に用いる溶媒種及び反応液中の溶媒の含有量は、それぞれ、上記反応(Ⅰ)に用いる溶媒種及び反応液中の溶媒の含有量と同じであり、好ましい形態も同じである。

また、反応(II)を行う際に、反応液中に、反応(Ⅰ)において添加する配位性化合物(分散剤)を含有させてもよい。この場合、反応(II)における反応液中の配位性化合物の含有量は0.1～5質量%とすることが好ましく、0.3～5質量%とすることがより好ましく、0.5～5質量%とす

ることがさらに好ましく、1～3質量%とすることが特に好ましい。

[0031] 反応(II)において、金属a1の塩は、金属a1の有機酸塩（例えば、酢酸塩、プロピオン酸等のモノカルボン酸塩、グリコール酸塩、乳酸塩等のヒドロキシカルボン酸塩、コハク酸塩、シュウ酸塩等のジカルボン酸塩、クエン酸等のポリカルボン酸塩、メタンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、スルファミン酸塩、金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート）、並びに、金属a1の無機酸塩（例えば、硝酸塩、硫酸塩、ヨウ化水素酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩、フッ化水素酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩、シアン化水素酸塩）が挙げられる。

[0032] 金属a1がCaの場合において、Caの有機酸塩としては、例えば、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、グリコール酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、メタンスルホン酸カルシウム、トルエンスルホン酸カルシウム等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸カルシウム、炭酸水素カルシウム、スルファミン酸カルシウム、カルシウムエトキシド、アセチルアセトンカルシウムが挙げられる。また、Caの無機酸塩としては、例えば、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、リン酸カルシウムが挙げられる。

[0033] 金属a1がScの場合において、Scの有機酸塩としては、例えば、酢酸スカンジウム、ステアリン酸スカンジウム、メタンスルホン酸スカンジウム、炭酸カスカンジウム、スルファミン酸スカンジウム、スカンジウムエトキシド、アセチルアセトンスカンジウムが挙げられる。また、Scの無機酸塩としては、例えば、硝酸スカンジウム、塩化スカンジウム、臭化スカンジウム、リン酸スカンジウムが挙げられる。

[0034] 金属a1がTiの場合において、Tiの有機酸塩としては、例えば、酢酸チタン、ステアリン酸チタン、グリコール酸チタン、シュウ酸チタン、メタンスルホン酸チタン、トルエンスルホン酸チタン等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸チタン、チタンイソプロポキシド、チタンt-ブトキシド、ア

セチルアセトンチタンが挙げられる。また、Tiの無機酸塩としては、例えば、塩化チタンが挙げられる。

[0035] 金属a1がVの場合において、Vの有機酸塩としては、例えば、酢酸バナジウム、ステアリン酸バナジウム、炭酸バナジウム、トリイソプロポキシバナジウムオキシド、アセチルアセトナトバナジウム等が挙げられる。また、Vの無機酸塩としては、例えば、酸化硫酸バナジウム、塩化バナジウム、臭化バナジウム、フッ化バナジウムが挙げられる。

[0036] 金属a1がCrの場合において、Crの有機酸塩としては、例えば、酢酸クロム、プステアリン酸クロム、アセチルアセトンクロムが挙げられる。また、Crの無機酸塩としては、例えば、硝酸クロム、塩化クロム、リン酸クロムが挙げられる。

[0037] 金属a1がMnの場合において、Mnの有機酸塩としては、例えば、酢酸マンガン、ステアリン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸マンガン、シュウ酸マンガン、炭酸マンガン、ギ酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)マンガン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドマンガン、N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミナト)マンガンが挙げられる。また、Mnの無機酸塩としては、例えば、硝酸マンガン、硫酸マンガン、塩化マンガン、リン酸マンガン等が挙げられる。

[0038] 金属a1がFeの場合において、Feの有機酸塩としては、例えば、酢酸鉄、ステアリン酸鉄、2-エチルヘキサン酸鉄、シュウ酸鉄、くえん酸鉄、メタンスルホン酸鉄、ジエチルジチオカルバミン酸鉄、鉄メトキシド、アセチルアセトン鉄、フェロセン、N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミナト)鉄等が挙げられる。また、Feの無機酸塩としては、例えば、硝酸鉄、硫酸鉄、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、リン酸鉄等が挙げられる。

[0039] 金属a1がCoの場合において、Coの有機酸塩としては、例えば、酢酸コバルト、ステアリン酸コバルト、シュウ酸コバルト、くえん酸コバルト、炭酸コバルト、スルファミン酸コバルト、トリス(2, 2, 6, 6-テトラ

メチルー 3, 5-ヘプタンジオナト) コバルト、アセチルアセトンコバルト、N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミナト) コバルト等が挙げられる。また、Coの無機酸塩としては、例えば、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト、リン酸コバルト等が挙げられる。

[0040] 金属 a 1 が Ni の場合において、Ni の有機酸塩としては、例えば、酢酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケル、乳酸ニッケル、トリフルオロメタンスルホン酸ニッケル、トルエンスルホン酸ニッケル等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸ニッケル、ニッケル 2-メトキシエトキシド、ジエチルジチオカルバミン酸ニッケル、アセチルアセトンニッケル、トリフルオロアセチルアセトナトニッケル、[1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ) エタン] ニッケルジクロリド、N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミナト) ニッケル等が挙げられる。また、Ni の無機酸塩としては、例えば、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル等が挙げられる。

[0041] 金属 a 1 が Cu の場合において、Cu の有機酸塩としては、例えば、酢酸銅、ステアリン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅、くえん酸銅、シュウ酸銅、トリフルオロメタンスルホン酸銅、トルエンスルホン酸銅等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸銅、ぎ酸銅、銅エトキシド、ジエチルジチオカルバミン酸銅、アセチルアセトン銅、トリフルオロアセチルアセトナト銅、ビス(1, 3-プロパンジアミン) 銅ジクロリド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミド銅、N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミナト) 銅等が挙げられる。また、Cu の無機酸塩としては、例えば、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅等が挙げられる。

[0042] 金属 a 1 が Zn の場合において、Zn の有機酸塩としては、例えば、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、くえん酸銅、シュウ酸銅、トリフルオロ酢酸亜鉛、p-tert-ブチル安息香酸亜鉛、トリフルオロメタンスルホン酸亜鉛、トルエンスル

ホン酸亜鉛等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸亜鉛、ぎ酸亜鉛、亜鉛 *tert*-ブトキシド、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、アセチルアセトン亜鉛、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナト)亜鉛、トリフルオロアセチルアセトナト亜鉛、ジクロロ(N, N, N', N'-テトラメチルエタン-1, 2-ジアミン)亜鉛、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド亜鉛、N, N'-エチレンビス(サリチリデンイミナト)亜鉛が挙げられる。また、Znの無機酸塩としては、例えば、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、リン酸亜鉛等が挙げられる。

[0043] 上記反応(II)の開始時点において、反応液中の、金属a1の塩の含有量は0.1～5質量%が好ましく、0.2～4質量%がさらに好ましく、0.5～2質量%がさらに好ましい。

また、上記反応(II)の開始時点において、反応液中の、PbS粒子、PbSe粒子、InN粒子、InAs粒子、InSb粒子及びInP粒子から選ばれるナノ粒子の含有量は、0.05～5質量%が好ましく、0.05～2質量%がより好ましく、0.1～2質量%がさらに好ましい。

[0044] 上記反応(II)の反応温度は、反応速度の観点から、通常は100℃以上であり、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上がさらに好ましい。また、溶媒沸点、操作安全性の観点から、上記反応(II)の反応温度は通常は400℃以下であり、350℃以下が好ましい。

[0045] 上記反応(II)の反応時間は、目的に応じて適宜に調節されるものであり、通常は1～240分間、好ましくは10～180分間である。

[0046] 上記反応(II)において、用いるナノ粒子はInN又はInPのナノ粒子が好ましく、InPのナノ粒子がより好ましい。また金属a1はCu又はZnが好ましく、Znがより好ましい。

[0047] <工程(B1)>

上記工程(B1)では、上記工程(A1)で得られた、表層に金属a1が導入されたナノ粒子と、上記金属群[b]から選ばれる少なくとも1種の金

属 b 1 の塩とを反応させる（この反応を、以下「反応（III）」とも称す）。金属 b 1 は、上記金属群 [b] から選ばれる 1 種又は 2 種の金属であり、1 種の金属であることが好ましい。この反応により、工程（A 1）で得られた、表層に金属 a 1 が導入されたナノ粒子表層に金属 b 1 を導入することができる。反応（III）は、上述したアニオン前駆体の存在下で行ってもよいし、アニオン前駆体の非存在下で行ってもよい。反応（III）によってどのように金属 b 1 が導入されるのかについて十分に明らかではないが、少なくとも下記の反応の少なくとも 1 つが進行しているものと推定される。

すなわち、反応（III）をアニオン前駆体の存在下で行う場合には、表層に金属 a 1 が導入されたナノ粒子表層において金属 b 1 のカチオンとアニオンからなる結晶層またはアモルファス層が成長してナノ粒子表層に金属 b 1 が導入され、あるいはこの反応とは別に、ナノ粒子表層に存在する金属 a 1 と金属 b 1 とのカチオン交換によっても、金属 b 1 がナノ粒子表層に導入されると考えられる。

また、反応（III）をアニオン前駆体の非存在下で行う場合には、ナノ粒子表層に存在する金属 a 1 と金属 b 1 とのカチオン交換により、金属 b 1 がナノ粒子表層に導入されるものと考えられる。

[0048] 上記反応（III）は、上記反応（II）の後、反応（II）の反応液に金属 b 1 の塩を混合することにより行ってもよい。また、反応（II）の終了後、得られた、金属 a 1 が表層に導入されたナノ粒子を別の溶媒中に再分散させ、この再分散液と金属 b 1 の塩とを混合し、反応（III）を行ってもよい。

[0049] 反応（III）において、反応に用いる溶媒種及び反応液中の溶媒の含有量は、それぞれ、上記反応（I）に用いる溶媒種及び反応液中の溶媒の含有量と同じであり、好ましい形態も同じである。

また、反応（III）を行う際に、反応液中に、反応（I）において添加する配位性化合物を含有させてもよい。この場合、反応（III）における反応液中の配位性化合物の含有量は 0.1～5 質量%とすることが好ましく、0.3～5 質量%とすることがより好ましく、0.5～5 質量%とすることがさ

らに好ましく、1～3質量%とすることが特に好ましい。

[0050] 反応(III)において、用いる金属b1の塩は、金属b1の有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸等のモノカルボン酸塩、グリコール酸塩、乳酸塩等のヒドロキシカルボン酸塩、コハク酸塩、シュウ酸塩等のジカルボン酸塩、クエン酸等のポリカルボン酸塩、メタンスルホン酸塩、トルエンスルホン酸塩等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、スルファミン酸塩、金属アルコキシド、金属アセチルアセトナート)、並びに、金属a1の無機酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、ヨウ化水素酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩、フッ化水素酸塩、過塩素酸塩、リン酸塩、シアン化水素酸塩)が挙げられる。

[0051] 金属b1がGaの場合において、Gaの有機酸塩としては、例えば、酢酸ガリウム、ステアリン酸ガリウム、2-エチルヘキサン酸ガリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ガリウム、トルエンスルホン酸ガリウム等の脂肪族又は芳香族スルホン酸塩、ガリウムガリウムエトキシド、ガリウムイソプロポキシド、アセチルアセトンガリウム、トリフルオロアセチルアセトナトガリウムが挙げられる。また、Gaの無機酸塩としては、例えば、硝酸ガリウム、硫酸ガリウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム、ヨウ化ガリウム、リン酸ガリウム等が挙げられる。

[0052] 金属a1がGeの場合において、Geの有機酸塩としては、例えば、酢酸ゲルマニウム、ステアリン酸ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド等が挙げられる。また、Geの無機酸塩としては、例えば、硝酸ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム等が挙げられる。

[0053] 上記反応(III)の開始時点において、反応液中の、金属b1の塩の含有量は0.1～5質量%が好ましく、0.2～4質量%がさらに好ましく、0.5～2質量%がさらに好ましい。

また、上記反応(III)の開始時点において、反応液中の、表層に金属a1が導入されたナノ粒子の含有量は、0.05～5質量%が好ましく、0.0

5～2質量%がより好ましく、0.1～2質量%がさらに好ましい。

[0054] 上記反応 (III) の反応温度は、通常は100℃以上であり、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。また、上記反応 (III) の反応温度は通常は400℃以下であり、350℃以下が好ましい。

[0055] 上記反応 (III) の反応時間は、目的に応じて適宜に調節されるものであり、通常は1～240分間、好ましくは10～180分間である。

[0056] 上記反応 (III) において、金属b1はGa又はGeが好ましく、Gaがより好ましい。

[0057] <その他の工程>

本発明の製造方法は、上記工程 (B1) で得られた、表層に金属b1が導入されたナノ粒子表層に、シェル層を形成する工程を含んでもよい。かかるシェル層は、量子ドットのシェル層として通常採用されうる形態のものを採用することができ、好ましい例としては、ZnS、ZnO、ZnSe、ZnSe_xS_{1-x} (0<X<1)、ZnTe、In₂O₃又はCuOで形成されたシェル層が挙げられる。

シェル層の形成は常法により行うことができ、例えば、特表2012-525467号公報、特表2015-529698号公報、特表2014-523634号公報、特開2015-127362号公報、特許第4565152号公報、特許第4344613号公報、米国特許第7105051号明細書、米国特許第848111号明細書、APPLIED PHYSICS LETTERS 97, 193104, [1]2010、ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, p. 18233-18242の記載を参照することができる。

[0058] 例えばZnSによるシェル層は、反応 (III) の反応終了後、反応液にZnの酢酸塩と1-ドデカンチオールと必要により配位性化合物を添加し、例えば200℃以上の温度数時間反応させることにより形成することができる。他のシェル層もこの方法に準じ、使用する原料を目的に応じて変更し、形成することができる。またZnの供給源としてジメチジエチル亜鉛等の有機金

属を用いた高温条件下での反応、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛の熱分解反応等によっても形成することができる。

シェル層は ZnS 、 ZnO 、 ZnSe 又は $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ が好ましく、 ZnS であることがより好ましい。

[0059] 本発明の製造方法で得られる量子ドットは、シェル層を設けない形態においては、平均粒径が $1 \sim 10 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 6 \text{ nm}$ であることがより好ましい。また、本発明の製造方法で得られる量子ドットがシェル層有する形態である場合、シェル層を含めた量子ドットの平均粒径は $2 \sim 10 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $2 \sim 8 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

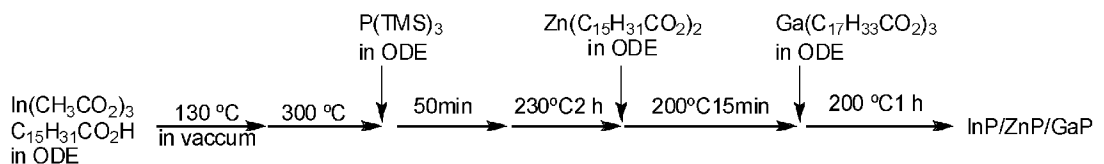
[0060] 以下に実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例

[0061] [実施例 1]

下記反応スキームに従い、 $\text{InP}/\text{ZnP}/\text{GaP}$ 量子ドットを調製した。

[0062] [化1]



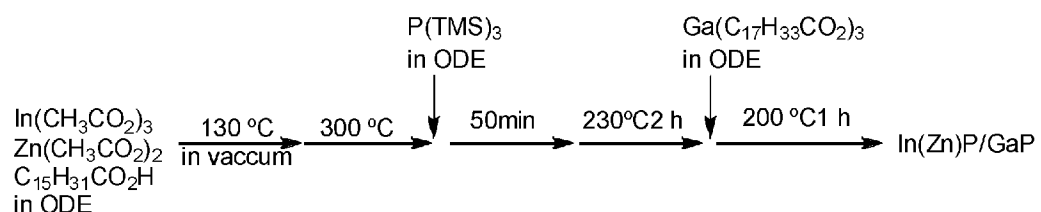
[0063] 乾燥窒素で充填されたグローブボックス中で、 200 mL 三口フラスコに、オクタデセン (22 mL)、酢酸インジウム (140 mg)、パルミチン酸 (369 mg) を加え、 $130\text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分間真空脱気を行った。本実験で使用する 1-オクタデセンとして、水素化カルシウムから減圧蒸留し、カールフィッシャー法で算出した水分量が 6 ppm であるものを用いた。反応容器を $300\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、トリス (トリメチルシリル) ホスフィン [$\text{P}(\text{TMS})_3$] をオクタデセン [ODE] に溶解した溶液 ($\text{P}(\text{TMS})_3$ 濃度: 4

5 mM) 4 mL を素早く添加した。添加後 50 分間かけ 230℃まで放冷し、230℃で 2 時間反応させ、InP 粒子の分散液を得た。この分散液をサンプリングし、HR-TEM (高分解能透過電子顕微鏡) を用いて粒径を測定した結果、InP 粒子の平均粒径は 3 nm であった。続いて 200℃に放冷後、亜鉛溶液 (酢酸亜鉛 (66 mg)、パルミチン酸 (185 mg)、オクタデセン (15 mL) の混合物を 130℃で 30 分間真空脱気した溶液 [スキーム中、 $\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}_2)_2$ で示した]) 7.5 mL を加え、200℃で 15 分間反応させて InP 粒子表層に Zn を導入した。続いてガリウム溶液 (塩化ガリウム (19 mg)、オレイン酸 (119 μL)、オクタデセン (5 mL) の混合物を 90℃で 1 時間加熱した溶液 [スキーム中、 $\text{Ga}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2)_3$ で示した]) 4.3 mL を加え、200℃で 1 時間反応させて InP 粒子表層に Ga を導入し、室温まで放冷した。得られた量子ドットの平均粒径は 4 nm であった。この量子ドット分散液をトルエンで 5 倍に希釈し、蛍光スペクトル (日立ハイテクサイエンス社製 F-7000、励起波長 450 nm) を測定し、発光極大、発光ピークの半値幅、及び量子収率を測定した。結果を下記表 1 に示す。

[0064] [比較例1]

下記反応スキームに従い、In (Zn) P / Ga P 量子ドットを調製した。

[0065] [化2]



[0066] 乾燥窒素で充填されたグローブボックス中、200 mL 三口フラスコに、オクタデセン (20 mL)、酢酸インジウム (88 mg)、酢酸亜鉛 (28 mg)、パルミチン酸 (308 mg) を加え、130℃で 30 分間真空脱気

を行った。本実験で使用する1-オクタデセンは水素化カルシウムから減圧蒸留し、カールフィッシャー法で算出した水分量が6 ppmであることを確認したものを用いた。反応容器を300℃に加熱し、トリス（トリメチルシリル）ホスフィン $[P(TMS)_3]$ をオクタデセン [ODE、非配位性溶媒] に溶解した溶液（ $P(TMS)_3$ 濃度：45 mM）4 mL を素早く添加した。添加後50分間かけ230℃まで放冷し、230℃で2時間反応させ、 $In(Zn)P$ 粒子の分散液を得た。この分散液をサンプリングし、HR-TEM（高分解能透過電子顕微鏡）を用いて粒径を測定した結果、 $In(Zn)P$ 粒子の平均粒径は3 nmであった。続いて200℃に放冷後、ガリウム溶液（塩化ガリウム（19 mg）、オレイン酸（119 μ l）、オクタデセン（5 mL）の混合物を90℃で1時間加熱した溶液 [スキーム中、 $Ga(C_{17}H_{33}CO_2)_3$ で示した]）4.3 mL を加え、200℃で1時間反応させて $In(Zn)P$ 粒子表層に Ga を導入し、室温まで放冷した。得られた量子ドットの平均粒径は4 nmであった。この量子ドット分散液をトルエンで5倍に希釈し、蛍光スペクトル（日立ハイテクサイエンス社製F-7000、励起波長450 nm）を測定し、発光極大、発光ピークの半値幅、及び量子収率を測定した。結果を下記表1に示す。

[0067] [実施例2]

実施例1において、含水率6 ppmの1-オクタデセンに代えて、含水率23 ppmの1-オクタデセンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして量子ドットを得、実施例1と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表1に示す。実施例2において、得られた量子ドットの平均粒径は4 nmであった。

[0068] [実施例3]

実施例1において、含水率6 ppmの1-オクタデセンに代えて、含水率14 ppmの1-オクタデセンを用いたこと以外は、実施例1と同様にして量子ドットを得、実施例1と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表1に示す。実施例3において、得られた

量子ドットの平均粒径は4 nmであった。

[0069] [実施例4]

実施例1において、亜鉛溶液に用いた酢酸亜鉛を酢酸銅(II)に代えたこと以外は、実施例1と同様にして量子ドットを得、実施例1と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表1に示す。実施例4において、得られた量子ドットの平均粒径は6 nmであった。

[0070] [実施例5]

実施例1において、亜鉛溶液を加えた後の反応条件：200℃で15分間を、90℃で15分間に代えたこと以外は、実施例1と同様にして量子ドットを得、実施例1と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表1に示す。実施例5において、得られた量子ドットの平均粒径は4 nmであった。

[0071] [実施例6]

実施例1において、亜鉛溶液を加えた後の反応条件：200℃で15分間を、150℃で15分間に代えたこと以外は、実施例1と同様にして量子ドットを得、実施例1と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表1に示す。実施例6において、得られた量子ドットの平均粒径は4 nmであった。

[0072] [実施例7]

実施例1において、1-オクタデセン(配位性溶媒)に代えて、ジフェニルエーテル(配位性溶媒)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして量子ドットを得、実施例1と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表1に示す。実施例7において、得られた量子ドットの平均粒径は5 nmであった。

[0073] [実施例8]

実施例1において、InP粒子形成の反応時間を調整してInP粒子の平均粒径を11 nmとしたこと以外は、実施例1と同様にして量子ドットを得、実施例1と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定

した。結果を下記表 1 に示す。実施例 8 において、得られた量子ドットの平均粒径は 12 nm であった。

[0074] [比較例 2]

比較例 1 において、酢酸亜鉛に代えて酢酸銅 (II) を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして量子ドットを得、比較例 1 と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表 1 に示す。比較例 2 において、得られた量子ドットの平均粒径は 6 nm であった。

[0075] [比較例 3]

比較例 1 において、1-オクタデセン (配位性溶媒) に代えて、ジフェニルエーテル (配位性溶媒) を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして量子ドットを得、比較例 1 と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表 1 に示す。比較例 3 において、得られた量子ドットの平均粒径は 4 nm であった。

[0076] [実施例 9]

実施例 1 で得られた量子ドットにさらに ZnS シェル層を形成させた。より詳細には、実施例 1 においてガリウム溶液を加えて 200℃ で 1 時間反応させた後、240℃ に加熱し、亜鉛溶液 (酢酸亜鉛 (66 mg)、パルミチン酸 (185 mg)、オクタデセン (15 ml) の混合物を 130℃ で 30 分間真空脱気した溶液) と 1-ドデカンチオール 182 mg との混合物 10 mL を加え、240℃ で 6 時間反応させ、室温まで放冷した。この量子ドット分散液をトルエンで 5 倍に希釈し、実施例 1 と同様にして発光極大、発光ピークの半値幅及び量子収率を測定した。結果を下記表 1 に示す。実施例 9 において、得られた量子ドットのシェル層を含めた平均粒径は、5 nm であった。

[0077]

[表1]

表 1

	発光極大 (nm)	半値幅 (nm)	量子収率 (%)
実施例 1	576	43	45
実施例 2	575	64	21
実施例 3	573	53	33
実施例 4	631	75	36
実施例 5	584	44	—
実施例 6	577	46	26
実施例 7	580	45	46
実施例 8	575	51	40
実施例 9	551	47	83
比較例 1 (実施例 1 に対する比較例)	575	64	21
比較例 2 (実施例 4 に対する比較例)	640	122	31
比較例 3 (実施例 7 に対する比較例)	577	81	12

「—」：未測定

[0078] 上記表 1 に示されるように、InP 粒子の調製において Zn をドーピングさせた場合（比較例 1、ナノ粒子として In (Zn) P を用いた場合）、InP 粒子の調製において Zn をドーピングさせず、InP 粒子形成後に表層に Zn を導入した場合（実施例 1）に比べて、発光ピークの半値幅が大きく広がり、ブロードな発光特性を示した。また、この比較例 1 の量子収率は、実施例 1 に比べて半分以下にまで低下する結果となった。

この傾向は、溶媒の種類によらずに認められた（比較例 3 と実施例 7 との比較）。

[0079] また、InP 粒子の調製において Cu をドーピングさせた場合（比較例 2、ナノ粒子として In (Cu) P を用いた場合）も、InP 粒子の調製において Cu をドーピングさせず、InP 粒子形成後に表層に Cu を導入した場合（実施例 4）に比べて、発光ピークの半値幅が大きく広がり、ブロードな発光特性を示す結果となった。また、この比較例 2 の量子収率は、実施例 4 に比べて低くなることもわかった。

[0080] また表 1 の実施例 1 と実施例 2～7 との比較から、溶媒の含水率が高まる

と発光ピークの半値幅が広がり、量子収率も低下する傾向があること（実施例 2、3）、金属 a 1 の種類によって発光ピーク波長が変化すること（実施例 4）、工程（A 1）の反応温度を下げると半値幅がわずかに広がり、また量子収率が低下する傾向にあること（実施例 5、6）、溶媒として配位性溶媒を用いると半値幅と量子収率においてわずかながら劣る傾向にあること（実施例 7）もわかる。ただし、これらの各実施例において、工程（A 1）に用いるナノ粒子として不純物原子をドーピングさせたもの（In（Zn）P 又は In（Cu）P）を用いた場合との比較においては、上記各実施例はいずれもよりシャープな発光ピークを示し、量子収率にも優れるものとなる。

[0081] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

[0082] 本願は、2016 年 3 月 28 日に日本国で特許出願された特願 2016-063417 に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 下記工程（A 1）及び（B 1）を含む、半導体量子ドットの製造方法：

（A 1）P b S、P b S e、I n N、I n A s、I n S b 及び I n P からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物半導体からなるナノ粒子と、下記金属群〔a〕から選ばれる少なくとも1種の金属a 1の塩とを反応させて、前記ナノ粒子表層に金属a 1を導入する工程；及び

（B 1）表層に金属a 1が導入された前記ナノ粒子と、下記金属群〔b〕から選ばれる少なくとも1種の金属b 1の塩とを反応させて、前記ナノ粒子表層に金属b 1を導入する工程。

金属群〔a〕：

C a、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u 及び Z n。

金属群〔b〕：

G a 及び G e。

[請求項2] 前記工程（A 1）で用いるP b S、P b S e、I n N、I n A s、I n S b 及び I n P からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物半導体からなるナノ粒子の平均粒径が1～10 nmである、請求項1に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項3] 前記工程（A 1）における反応温度を100℃以上とする、請求項1又は2に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項4] 前記工程（B 1）における反応温度を100℃以上とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項5] 前記工程（A 1）及び（B 1）における反応を非配位性溶媒中で行う、請求項1～4のいずれか1項に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項6] 前記溶媒の含水率が10 ppm以下である、請求項5に記載の半導

体量子ドットの製造方法。

[請求項7] 前記工程 (A 1) 及び (B 1) における各反応を配位性化合物の存在下で行う、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項8] 前記金属 a 1 が Zn であり、前記金属 b 1 が Ga である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項9] 前記工程 (A 1) で用いるナノ粒子が InP である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項10] 前記工程 (B 1) で得られた、表層に金属 b 1 が導入されたナノ粒子表層に、シェル層を形成する工程を含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体量子ドットの製造方法。

[請求項11] 前記シェル層が ZnS、ZnO、ZnSe、 $ZnSe_xS_{1-x}$ 、ZnTe 又は CuO である、請求項 10 に記載の半導体量子ドットの製造方法。但し、 $0 < x < 1$ である。

[請求項12] PbS、PbSe、InN、InAs、InSb 及び InP からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物半導体からなるナノ粒子の表層に、下記金属群 [a] から選ばれる少なくとも 1 種の金属 a 1、及び／又は、下記金属群 [b] から選ばれる少なくとも 1 種の金属 b 1 が導入された構造を有する半導体量子ドット。

金属群 [a] :

Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及び Zn。

金属群 [b] :

Ga 及び Ge。

[請求項13] 前記の金属 a 1 及び／又は金属 b 1 が導入された表層にシェル層を有してなる、請求項 12 に記載の半導体量子ドット。

[請求項14] 前記シェル層が ZnS、ZnO、ZnSe、 $ZnSe_xS_{1-x}$ 、ZnTe、又は CuO である、請求項 13 に記載の半導体量子ドット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C09K11/62(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/70(2006.01)i, C09K11/74(2006.01)i, C09K11/88(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/08, B82Y20/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C09K11/62, C09K11/66, C09K11/70, C09K11/74, C09K11/88, H01L29/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-106119 A (Sharp Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; paragraphs [0009], [0017], [0021] to [0023], [0031] to [0032], [0035] to [0037]; paragraph [0055], example 2 to paragraph [0060], table 2; paragraph [0077], example 8 to paragraph [0083], table 3; paragraph [0097], example 10 to paragraph [0104], table 7; fig. 4 (Family: none)	1-4, 8-14 5-7
Y A	JP 2010-155872 A (Sharp Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), paragraph [0048], example 1 to paragraph [0055], table 1 & US 2010/0163798 A1 paragraph [0062], example 1 to paragraph [0068], table I	5, 7 1-4, 6, 8-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 June 2017 (09.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

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

International application No.

PCT/JP2017/011037

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-173755 A (Kyocera Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), paragraphs [0011], [0065] to [0066]; paragraph [0090], table 1 (Family: none)	5-7 1-4, 8-14
A	JP 2012-087220 A (Sharp Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), claims; paragraphs [0050] to [0059], table 1 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, B82Y20/00(2011.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i,
C09K11/62(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/70(2006.01)i, C09K11/74(2006.01)i,
C09K11/88(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/08, B82Y20/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C09K11/62, C09K11/66, C09K11/70, C09K11/74, C09K11/88,
H01L29/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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 Y	JP 2010-106119 A(シャープ株式会社)2010.05.13 [特許請求の範囲], 【0009】, 【0017】, 【0021】～【0023】, 【0031】～【0032】, 【0035】～【0037】, 【0055】<実施例2>～【0060】【表2】, 【0077】< 実施例8>～【0083】【表3】, 【0097】<実施例10>～【0104】【表7】, 【図4】(ファミリーなし)	1-4, 8-14 5-7
Y A	JP 2010-155872 A(シャープ株式会社)2010.07.15 【0048】実施例1～【0055】【表1】 & US 2010/0163798 A1 【0062】Example 1～【0068】Table I	5, 7 1-4, 6, 8-14

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 09.06.2017	国際調査報告の発送日 27.06.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 磯貝 香苗 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2007-173755 A(京セラ株式会社)2007.07.05 【0011】 , 【0065】 ~ 【0066】 , 【0090】 【表 1】 (ファミリーなし)	5-7 1-4, 8-14
A	JP 2012-087220 A(シャープ株式会社)2012.05.10 【特許請求の範囲】 , 【0050】 ~ 【0059】 【表 1】 (ファミリーなし)	1-14