

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7169308号  
(P7169308)

(45)発行日 令和4年11月10日(2022.11.10)

(24)登録日 令和4年11月1日(2022.11.1)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 K 9/04 (2006.01)	C 0 8 K 9/04
B 8 2 Y 20/00 (2011.01)	B 8 2 Y 20/00
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 40/00
C 0 8 G 65/334 (2006.01)	C 0 8 G 65/334
C 0 8 L 101/02 (2006.01)	C 0 8 L 101/02

請求項の数 14 (全55頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-566884(P2019-566884)	(73)特許権者	505082822 ナノシス・インク・ アメリカ合衆国95035カリフォルニア州 ミルピタス、エス・ヒルビュー・ドライブ233 233 S. Hillview Drive Milpitas, CA 95035 U.S.A
(86)(22)出願日	平成30年6月7日(2018.6.7)	(74)代理人	100079108 弁理士 稲葉 良幸
(65)公表番号	特表2020-523434(P2020-523434A)	(74)代理人	100109346 弁理士 大貫 敏史
(43)公表日	令和2年8月6日(2020.8.6)	(74)代理人	100117189 弁理士 江口 昭彦
(86)国際出願番号	PCT/US2018/036407	(74)代理人	100134120
(87)国際公開番号	WO2018/226925		
(87)国際公開日	平成30年12月13日(2018.12.13)		
審査請求日	令和3年6月3日(2021.6.3)		
(31)優先権主張番号	62/516,418		
(32)優先日	平成29年6月7日(2017.6.7)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂フィルムにおける改善された量子ドットの信頼性のためのチオール化親水性リガンド

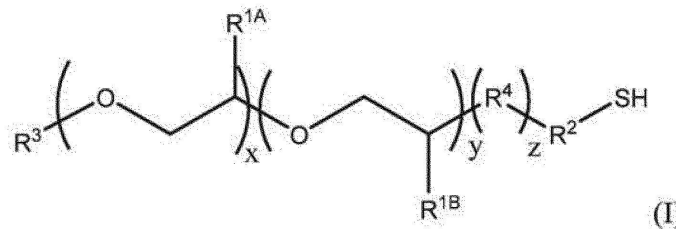
## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) コア/シェル構造のナノ構造、及び

(b) 前記ナノ構造の表面に結合しているチオール化リガンドであって、前記チオール化リガンドが、下記式(I)を有し、

## 【化1】



10

式中、

x は、10～20であり、

y は、1～10であり、

z は、0又は1であり、

R<sup>1A</sup> は、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、R<sup>1B</sup> は、C<sub>1</sub>～5アルキルであり、

20

$R^2$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルであり、

$R^3$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキル、 $C_{3\sim 8}$ シクロアルキル、又は $C_{6\sim 14}$ アリールであり、

$R^4$  は、 $-O-$ 、 $C_{1\sim 20}$ アルキル、又はアミドである、組成物。

【請求項 2】

前記ナノ構造が、 $InP$ 、 $InZnP$ 、 $InGaP$ 、 $CdSe$ 、 $CdS$ 、 $CdSSe$ 、 $CdZnSe$ 、 $CdZnS$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnSSe$ 、 $InAs$ 、 $InGaAs$ 、及び $InAsP$ からなる群から選択されるコアを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ナノ構造が、 $InP$ のコアを含む、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ナノ構造が、少なくとも 1 つのシェルを含み、前記少なくとも 1 つのシェルが、亜鉛、硫黄、セレン、テルル、及びカドミウムからなる群から選択される少なくとも 2 つの材料の混合物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

$R^2$  が、 $-CH_2CH_2-$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

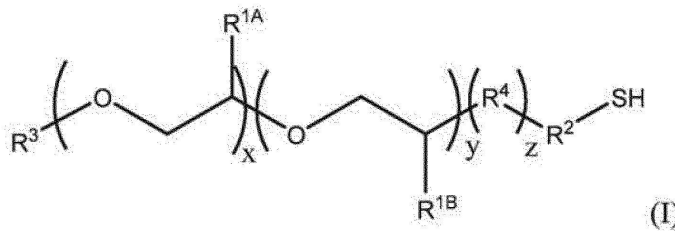
【請求項 6】

(a) における前記ナノ構造が、 $InP$ コア及び 2 つのシェルを含み、(b) の式 (I) において、 $x$  が、19 であり、 $y$  が、3 であり、 $R^{1B}$  が、 $CH_3$  であり、 $R^2$  が、 $-CH_2CH_2-$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

(a) コア/シェルのナノ構造の少なくとも 1 つの集団であって、ナノ構造の少なくとも 1 つの集団中のリガンドの約 20 ~ 約 100 モルパーセントは、前記ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含み、前記チオール化リガンドが下記式 (I) を有する、ナノ構造の少なくとも 1 つの集団、

【化 2】



式中、

$x$  は、10 ~ 20 であり、

$y$  は、1 ~ 10 であり、

$z$  は、0 又は 1 であり、

$R^{1A}$  は、 $H$  又は  $C_{1\sim 20}$ アルキルであり、

$R^{1B}$  は、 $C_{1\sim 5}$ アルキルであり、

$R^2$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルであり、

$R^3$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキル、 $C_{3\sim 8}$ シクロアルキル、又は $C_{6\sim 14}$ アリールであり、

$R^4$  は、 $-O-$ 、 $C_{1\sim 20}$ アルキル、又はアミドである、及び

(b) チオール官能化樹脂である少なくとも 1 種の有機樹脂を含む、ナノ構造組成物。

【請求項 8】

ナノ構造の前記少なくとも 1 つの集団が、 $InP$ 、 $InZnP$ 、 $InGaP$ 、 $CdSe$ 、 $CdS$ 、 $CdSSe$ 、 $CdZnSe$ 、 $CdZnS$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnSSe$ 、 $InAs$ 、 $InGaAs$ 、及び $InAsP$ からなる群から選択されるコアを含有する、請求項 7 に記載のナノ構造組成物。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

少なくとも1種の有機樹脂が、メルカプト官能性化合物である、請求項7又は8に記載のナノ構造組成物。

【請求項10】

前記少なくとも1種の有機樹脂が、トリメチロール-プロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、グリコールジ(3-メルカプト-プロピオネート)、トリス[2,5-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジ-ペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ポリカプロラクトンテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラメルカプトアセテート、トリメチロール-プロパントリメルカプトアセテート、グリコールジメルカプトアセテート、及びペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)からなる群から選択される、請求項7~9のいずれか一項に記載のナノ構造組成物。

10

【請求項11】

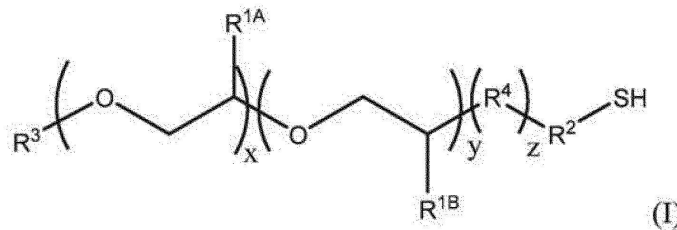
(a)におけるナノ構造の少なくとも1つの集団が、InPコア及び少なくとも2つのシェルを含み、前記少なくとも1種の有機樹脂が、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)である、請求項7~10のいずれか一項に記載のナノ構造組成物。

【請求項12】

ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法であって、前記第2のリガンドが前記第1のリガンドを置換し、前記ナノ構造に非共有結合をするように、前記ナノ構造に非共有結合をしている第1のリガンドを有するコア/シェルのナノ構造の集団とチオール化リガンドである第2のリガンドとを含む反応混合物を混合することを含み、ここで、前記チオール化リガンドは、下記式を有し、

20

【化3】



30

式中、

xは、1~100であり、

yは、1~100であり、

zは、0又は1であり、

$R^{1A}$ は、H又はC<sub>1</sub>~20アルキルであり、

$R^{1B}$ は、C<sub>1</sub>~5アルキルであり、

$R^2$ は、C<sub>1</sub>~20アルキルであり、

$R^3$ は、C<sub>1</sub>~20アルキル、C<sub>3</sub>~8シクロアルキル、又はC<sub>6</sub>~14アリールであり、

40

$R^4$ は、-O-、C<sub>1</sub>~20アルキル、又はアミドである、方法。

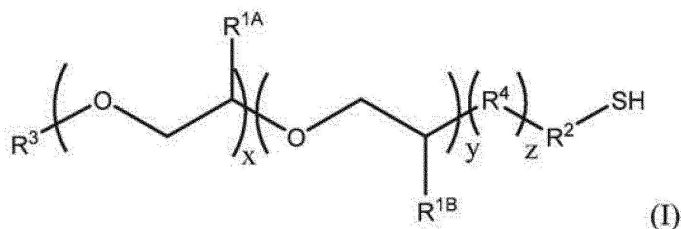
【請求項13】

ナノ構造組成物を調製する方法であって、

(a) コア/シェルのナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することであって、ナノ構造の前記集団中のリガンドの約20~約100モルパーセントは、前記ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含み、前記チオール化リガンドが下記式を有することと、

50

## 【化4】



式中、

xは、1～100であり、

yは、1～100であり、

zは、0又は1であり、

R<sup>1A</sup>は、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>1B</sup>は、C<sub>1</sub>～5アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキル、C<sub>3</sub>～8シクロアルキル、又はC<sub>6</sub>～14アリールであり、

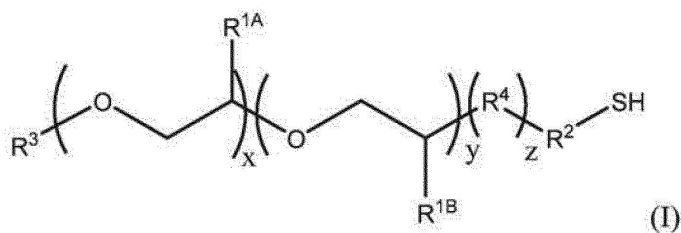
R<sup>4</sup>は、-O-、C<sub>1</sub>～20アルキル、又はアミドである、及び

(b) 少なくとも1種の有機樹脂と(a)の前記組成物とを混合することであって、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂であることと、を含む、方法。

## 【請求項14】

(a) ナノ構造の少なくとも1つの集団であって、ナノ構造の前記集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、前記ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含み、前記チオール化リガンドが下記式を有する、ナノ構造の少なくとも1つの集団、

## 【化5】



式中、

xは、1～100であり、

yは、1～100であり、

zは、0又は1であり、

R<sup>1A</sup>は、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>1B</sup>は、C<sub>1</sub>～5アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキル、C<sub>3</sub>～8シクロアルキル、又はC<sub>6</sub>～14アリールであり、

R<sup>4</sup>は、-O-、C<sub>1</sub>～20アルキル、又はアミドである、及び

(b) チオール官能化樹脂である少なくとも1種の有機樹脂を含む、ナノ構造フィルム層。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

[0001] 本発明は、ナノ構造組成物及びナノ構造組成物を生成する方法を提供する。ナノ構造組成物は、チオール化リガンドを含むナノ構造の集団、及びチオール官能化樹脂を含む。チオール化リガンドは、チオール官能化樹脂におけるナノ構造の安定性を増加させ

10

20

30

40

50

る。本発明はまた、ナノ構造組成物を含むナノ構造フィルム、及びナノ構造組成物を使用したナノ構造フィルムを作製する方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

[0002] 量子ドットの特性の正確な制御を伴う量子ドットの調製を可能とする合成法は、その表面が高度に疎水性の分子リガンドの層でコーティングされているナノ結晶を可能とする。したがって、これらの量子ドットは、無極性有機溶媒、例えば、トルエン、ヘキサン、又はクロロホルム中でのみ（中程度に）可溶性である。しかし、量子ドットのいくつかの用途は、水溶性ナノ結晶を必要とする。この目的は、適正な分子リガンドによるナノ結晶の表面の機能化で達成することができる。例えば、CdSe/ZnS（コア/シェル）量子ドット及び金ナノ粒子との強力な相互作用を示し、且つ水溶液中でのそれらの分散を促進した、一連のポリ（エチレングリコール）をベースとする二座リガンドが生成された。Bing, C.M., et al., Nature Protocols 4:412-423 (2009)。しかし、Owen, J. S., et al., J. Am. Chem. Soc. 130(37):12279-12281 (2008)は、 $-S-(CH_2CH_2O)_4OCH_3$ とのオクタデシルホスホネートリガンドのリガンド交換が、ナノ粒子表面へのチオールの結合をもたらしたが、ナノ粒子の蛍光のクエンチングを引き起こしたことを見出した。

10

【0003】

[0003] 有機分子は、量子ドットの無機表面に結合し、コロイドの安定性を実現し、且つ材料の結晶格子を終端させることの両方を行い、ダングリングボンドによってもたらされる表面トラップ状態の数を低減させる。金属カルボキシレート（すなわち、金属オレート、ステアレート、ラウレートなど）とカルコゲニド前駆体との反応から生成される合成されたままの量子ドットは、金属カルボキシレートリガンドによって主に終端している金属に富んだ量子ドット表面の形成をもたらす。さらに、硫黄前駆体として第一級アルキルチオールを利用する反応について、未反応のチオール種はまた、リガンドとしての役割を果たすことができる。

20

【0004】

[0004] 天然リガンドセット（金属カルボキシレート、金属チオラート、及びチオールを含めた）は疎水性であり、量子ドット強化フィルム（QDEF）生成物を形成するために使用される樹脂系において適当なコロイドの安定性を実現しない。アミン又はカルボン酸で官能化されたポリエチレングリコール（PEG）をベースとするポリマーリガンドを使用したリガンド交換手順が行われてきた。いくつかの量子ドットについて、アミン官能基を有するPEGをベースとするポリマーリガンドは、第一級アミンへの曝露がフォトルミネセンス量子収量の激しいクエンチングをもたらすため、使用することができない。カルボン酸官能化ポリマーリガンドとのリガンド交換は、様々な樹脂配合物における名目上の溶解性をもたらすが、リガンド交換による半値全幅（FWHM）の拡大、高流動試験条件下でのQDEF生成物の信頼性、及び発光パワーにおける早期のバリエーション（すなわち、バーンイン）に関して課題が依然として存在する。これらの懸念についての潜在的な原因は、多くの樹脂配合物において存在するチオール官能基への曝露がカルボキシレート基の置換、及び量子ドットコロイドの安定性の崩壊をもたらす得ることである。

30

40

【0005】

[0005] 金属チオラート結合は、金属カルボキシレート及び金属ホスホネート結合の両方より強力であることが見出されてきており、チオール又は対応する脱プロトン化チオラートへの曝露は、カルボン酸として表面からのカルボキシレートリガンドの置換をもたらす。さらに、中性のL型リガンドが金属カルボキシレートリガンドの表面充填によって開放されている部位を占めるため、チオールはまた、ナノ結晶の表面に結合することができる。いずれかの機序（ポリマーカルボン酸リガンドの置換、又は樹脂配合物中に存在する多官能チオール分子による複数の量子ドットの凝集）は、量子ドットの光学特性の望ましくない劣化をもたらす得る。

【0006】

50

[0006] ナノ構造フィルムを調製するために使用されるとき、改善された安定性を有し、且つ改善された光学特性をもたらす、ナノ構造組成物及び/又は樹脂ミックスを調製することが必要とされている。

【発明の概要】

【0007】

[0007] 本開示は、

(a) ナノ構造；及び

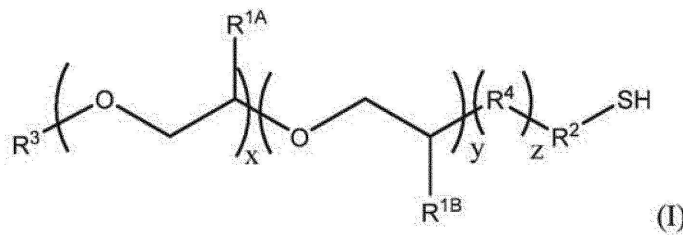
(b) ナノ構造の表面に結合しているチオール化リガンド（ここで、チオール化リガンドは、ポリ（酸化エチレン）/ポリ（酸化プロピレン）ブロックコポリマー、ポリ（酸化エチレン）ブロックコポリマー、又はポリ（酸化プロピレン）ブロックコポリマーを含む）を含む組成物を提供する。

10

【0008】

[0008] 一部の実施形態では、組成物は、下記式を有するチオール化リガンドを含み、

【化1】



20

式中、

x は、1 ~ 100 であり、

y は、1 ~ 100 であり、

z は、0 又は 1 であり、

R<sup>1A</sup> 及び R<sup>1B</sup> は、独立に、H 又は C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルであり、

R<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルであり、

R<sup>3</sup> は、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 8 シクロアルキル、又は C<sub>6</sub> ~ 14 アリールであり、

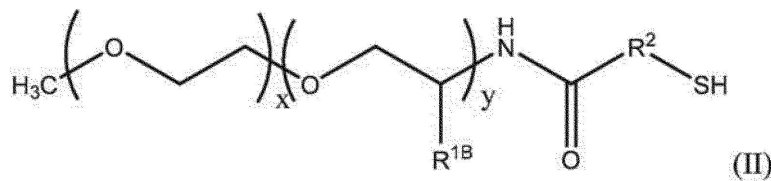
R<sup>4</sup> は、-O-、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキル、又はアミドである。

30

【0009】

[0009] 一部の実施形態では、組成物は、下記式を有するチオール化リガンドを含み、

【化2】



式中、

x は、1 ~ 100 であり、

y は、1 ~ 100 であり、

R<sup>1B</sup> は、H 又は C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルであり、

R<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルである。

【0010】

[0010] 一部の実施形態では、組成物は、ナノ構造を含み、このナノ構造は、InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs、及びInAsPからなる群から選択されるコアを含む。

【0011】

40

50

[0011] 一部の実施形態では、組成物は、ナノ構造を含み、このナノ構造は、InPのコアを含む。

【0012】

[0012] 一部の実施形態では、組成物は、ナノ構造を含み、このナノ構造は、少なくとも1つのシェルを含む。

【0013】

[0013] 一部の実施形態では、組成物は、ナノ構造を含み、このナノ構造は、2つのシェルを含む。

【0014】

[0014] 一部の実施形態では、組成物は、ナノ構造を含み、このナノ構造は、少なくとも1つのシェルを含み、少なくとも1つのシェルは、亜鉛、硫黄、セレン、テルル、及びカドミウムからなる群から選択される少なくとも2つの材料の混合物を含む。

10

【0015】

[0015] 一部の実施形態では、組成物は、ナノ構造を含み、このナノ構造は、2つのシェルを含み、1つのシェルは、亜鉛及び硫黄の混合物を含み、1つのシェルは、亜鉛及びセレンの混合物を含む。

【0016】

[0016] 一部の実施形態では、組成物は、式Iのチオール化リガンドを含み、式中、 $x$ は、10~20である。一部の実施形態では、組成物は、式IIのチオール化リガンドを含み、式中、 $x$ は、10~20である。

20

【0017】

[0017] 一部の実施形態では、組成物は、式Iのチオール化リガンドを含み、式中、 $y$ は、1~10である。一部の実施形態では、組成物は、式IIのチオール化リガンドを含み、式中、 $y$ は、1~10である。

【0018】

[0018] 一部の実施形態では、組成物は、式Iのチオール化リガンドを含み、 $R^{1B}$ は、 $C_1 \sim 5$ アルキルである。一部の実施形態では、組成物は、式IIのチオール化リガンドを含み、式中、 $R^{1B}$ は、 $C_1 \sim 5$ アルキルである。

【0019】

[0019] 一部の実施形態では、組成物は、式Iのチオール化リガンドを含み、式中、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。一部の実施形態では、組成物は、式Iのチオール化リガンドを含み、式中、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。

30

【0020】

[0020] 一部の実施形態では、組成物は、InPコア及び2つのシェル、並びに式Iのチオール化リガンドを含むナノ構造を含み、式中、 $x$ は、19であり、 $y$ は、3であり、 $R^{1B}$ は、 $CH_3$ であり、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。一部の実施形態では、組成物は、InPコア及び2つのシェル、並びに式IIのチオール化リガンドを含むナノ構造を含み、式中、 $x$ は、19であり、 $y$ は、3であり、 $R^{1B}$ は、 $CH_3$ であり、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。

【0021】

[0021] 本開示は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団(ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約20~約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び  
 (b) 少なくとも1種の有機樹脂(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)  
 を含む、ナノ構造組成物を提供する。

40

【0022】

[0022] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、ナノ構造の1つ~5つの集団を含む。

【0023】

50

[0023] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、ナノ構造の1つの集団を含む。

【0024】

[0024] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団は、InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs、及びInAsPからなる群から選択されるコアを含有する。

【0025】

[0025] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団は、ナノ構造組成物の総重量に対して重量パーセントとして約0.0001%~約2%を構成する。

10

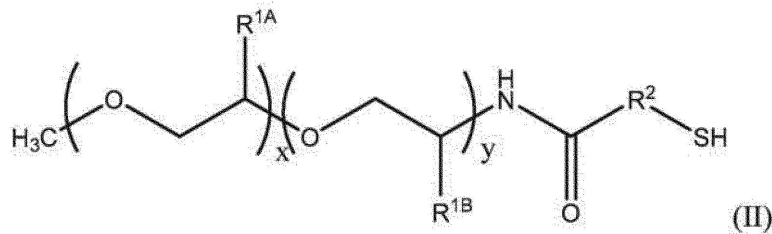
【0026】

[0026] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のチオール化リガンドは、ポリ(酸化エチレン)/ポリ(酸化プロピレン)ブロックコポリマー、ポリ(酸化エチレン)ブロックコポリマー、又はポリ(酸化プロピレン)ブロックコポリマーを含む。

【0027】

[0027] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のチオール化リガンドは、下記式を有し、

【化3】



20

式中、

xは、1~100であり、

yは、1~100であり、

R<sup>1A</sup>及びR<sup>1B</sup>は、独立に、H又はC<sub>1</sub>~20アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>~20アルキルである。

30

【0028】

[0028] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のチオール化リガンドは、式IIを有し、式中、xは、10~20である。

【0029】

[0029] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のチオール化リガンドは、式IIを有し、式中、yは、1~10である。

【0030】

[0030] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のチオール化リガンドは、式IIを有し、式中、R<sup>1A</sup>は、Hであり、R<sup>1B</sup>は、C<sub>1</sub>~5アルキルである。

40

【0031】

[0031] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のチオール化リガンドは、式IIを有し、式中、R<sup>2</sup>は、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。

【0032】

[0032] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、1~5種の有機樹脂を含む。

【0033】

[0033] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、1種の有機樹脂を含む。

【0034】

50

【0034】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中の少なくとも1種の有機樹脂は、熱硬化性樹脂又はUV硬化性樹脂である。

【0035】

【0035】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中の少なくとも1種の有機樹脂は、UV硬化性樹脂である。

【0036】

【0036】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中の少なくとも1種の有機樹脂は、メルカプト官能性化合物である。

【0037】

【0037】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中の少なくとも1種の有機樹脂は、ポリチオールである。

10

【0038】

【0038】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中の少なくとも1種の有機樹脂は、トリメチロール-プロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、グリコールジ(3-メルカプト-プロピオネート)、トリス[25-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジ-ペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ポリカプロラクトンテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラメルカプトアセテート、トリメチロール-プロパントリメルカプトアセテート、グリコールジメルカプトアセテート、及びペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)からなる群から選択される。

20

【0039】

【0039】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、重量パーセントとして約5%~約50%の少なくとも1種の有機樹脂を含む。

【0040】

【0040】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約30~約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む。

【0041】

【0041】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約40~約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む。

30

【0042】

【0042】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、有機溶媒をさらに含む。

【0043】

【0043】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造は、量子ドットである。

【0044】

【0044】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の少なくとも1つの集団は、InPコア及び少なくとも2つのシェルを含み、少なくとも1種の有機樹脂は、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)である。

40

【0045】

【0045】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、約10~約90の温度にて貯蔵するとき、約1日~約3年間安定である。

【0046】

【0046】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、約10~約90の温度にて貯蔵するとき、約1カ月~約3年間安定である。

【0047】

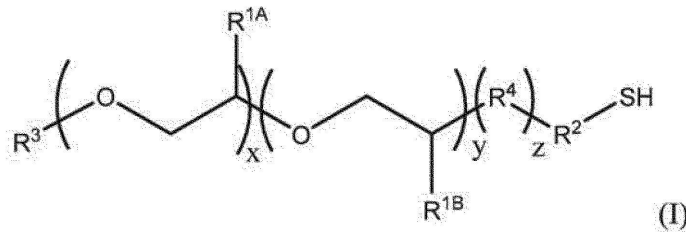
【0047】 一部の実施形態では、成形物品は、ナノ構造組成物を含む。一部の実施形態では、成形物品は、フィルム、ディスプレイのための基材、又は発光ダイオードである。一部の実施形態では、成形物品は、フィルムである。

50

## 【0048】

[0048] 本開示は、ナノ構造に非共有結合をしている第1のリガンドとチオール化リガンドである第2のリガンドとを有するナノ構造の集団を含む反応混合物を混合することを含む、第2のリガンドが第1のリガンドを置換し、ナノ構造に非共有結合をするように、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドと置き換える方法を提供し、ここで、チオール化リガンドは、下記式を有し、

## 【化4】



10

式中、

xは、1～100であり、

yは、1～100であり、

zは、0又は1であり、

R<sup>1A</sup>及びR<sup>1B</sup>は、独立に、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキル、C<sub>3</sub>～8シクロアルキル、又はC<sub>6</sub>～14アリールであり、

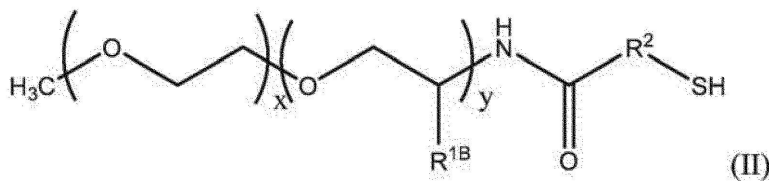
R<sup>4</sup>は、-O-、C<sub>1</sub>～20アルキル、又はアミドである。

20

## 【0049】

[0049] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、下記式を有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、

## 【化5】



30

式中、

xは、1～100であり、

yは、1～100であり、

R<sup>1B</sup>は、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキルである。

40

## 【0050】

[0050] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs、及びInAsPからなる群から選択されるコアを含むナノ構造を含む。

## 【0051】

[0051] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、InPのコアを含むナノ構造を含む。

## 【0052】

[0052] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換

50

える方法は、少なくとも1つのシェルを含むナノ構造を含む。

【0053】

[0053] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、2つのシェルを含むナノ構造を含む。

【0054】

[0054] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、少なくとも1つのシェルを含むナノ構造を含み、少なくとも1つのシェルは、亜鉛、硫黄、セレン、テルル、及びカドミウムからなる群から選択される少なくとも2つの材料の混合物を含む。

【0055】

[0055] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、2つのシェルを含むナノ構造を含み、ここで、1つのシェルは、亜鉛及び硫黄の混合物を含み、1つのシェルは、亜鉛及びセレンの混合物を含む。

【0056】

[0056] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式Iを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $x$ は、10~20である。一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式IIを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $x$ は、10~20である。

【0057】

[0057] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式Iを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $y$ は、1~10である。一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式IIを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $y$ は、1~10である。

【0058】

[0058] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式Iを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $R^{1A}$ は、Hであり、 $R^{1B}$ は、 $C_{1-5}$ アルキルである。一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式IIを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $R^{1A}$ は、Hであり、 $R^{1B}$ は、 $C_{1-5}$ アルキルである。

【0059】

[0059] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式Iを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、式IIを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含み、式中、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。

【0060】

[0060] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、ナノ構造上の第1のリガンドの約20%~約100%を置換する第2のリガンドを含む。一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、ナノ構造上の第1のリガンドの約30%~約100%を置換する第2のリガンドを含む。一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、ナノ構造上の第1のリガンドの約40%~約100%を置換する第2のリガンドを含む。

【0061】

[0061] 一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、InPコア及び2つのシェル、並びに式Iを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含むナノ構造を含み、式中、 $x$ は、19であり、 $y$ は、3であり、 $R$

10

20

30

40

50

$1^B$  は、 $CH_3$  であり、 $R^2$  は、 $-CH_2CH_2-$  である。一部の実施形態では、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドで置き換える方法は、InPコア及び2つのシェル、並びに式IIを有するチオール化リガンドである第2のリガンドを含むナノ構造を含み、式中、 $x$  は、19であり、 $y$  は、3であり、 $R^{1B}$  は、 $CH_3$  であり、 $R^2$  は、 $-CH_2CH_2-$  である。

【0062】

【0062】 本開示は、ナノ構造組成物を調製する方法を提供し、この方法は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供すること(ここで、ナノ構造の集団中のリガンドの約20~約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び  
 (b) 少なくとも1種の有機樹脂と(a)の組成物とを混合すること(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)  
 を含む。

10

【0063】

【0063】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の1つ~5つの集団を含む組成物を提供することを含む。

【0064】

【0064】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の1つの集団を含む組成物を提供することを含む。

【0065】

【0065】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団は、InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs、及びInAsPからなる群から選択されるコアを含有する。

20

【0066】

【0066】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、組成物を提供することを含み、ここで、組成物は、重量パーセントとして約0.0001%~約2%のナノ構造の少なくとも1つの集団を含む。

【0067】

【0067】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、少なくとも1つのシェルを含む。

30

【0068】

【0068】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、2つのシェルを含む。

【0069】

【0069】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、少なくとも1つのシェルを含み、少なくとも1つのシェルは、亜鉛、硫黄、セレン、テルル、及びカドミウムからなる群から選択される少なくとも2つの材料の混合物を含む。

40

【0070】

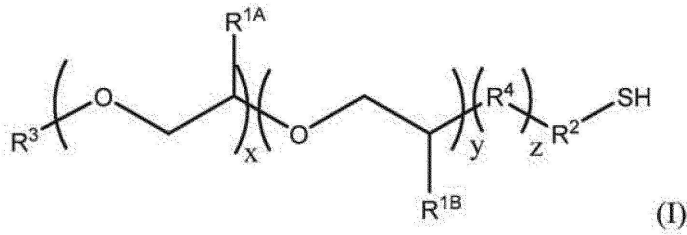
【0070】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、2つのシェルを含み、ここで、1つのシェルは、亜鉛及び硫黄の混合物を含み、1つのシェルは、亜鉛及びセレンの混合物を含む。

【0071】

【0071】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、下記式を有する

50

チオール化リガンドを含み、  
【化 6】



10

式中、

x は、1 ~ 100 であり、

y は、1 ~ 100 であり、

z は、0 又は 1 であり、

R<sup>1A</sup> 及び R<sup>1B</sup> は、独立に、H 又は C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルであり、

R<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルであり、

R<sup>3</sup> は、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキル、C<sub>3</sub> ~ 8 シクロアルキル、又は C<sub>6</sub> ~ 14 アリールであり、

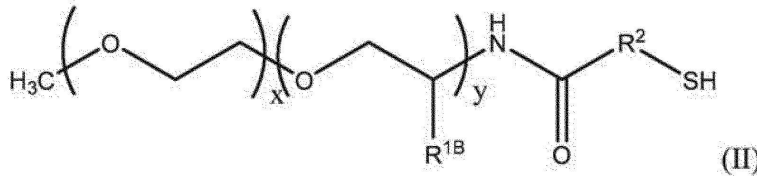
R<sup>4</sup> は、-O-、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキル、又はアミドである。

【0072】

[0072] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも 1 つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、下記式を有するチオール化リガンドを含み、

20

【化 7】



式中、

x は、1 ~ 100 であり、

y は、1 ~ 100 であり、

R<sup>1B</sup> は、H 又は C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルであり、

R<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub> ~ 20 アルキルである。

【0073】

[0073] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも 1 つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、式 I を有するチオール化リガンドを含み、式中、x は、10 ~ 20 である。一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも 1 つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、式 II を有するチオール化リガンドを含み、式中、x は、

30

40

【0074】

[0074] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも 1 つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、式 I を有するチオール化リガンドを含み、式中、y は、1 ~ 10 である。一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも 1 つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、式 II を有するチオール化リガンドを含み、式中、y は、

【0075】

[0075] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも

50

も1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、式Iを有するチオール化リガンドを含み、式中、 $R^{1B}$ は、C1~5アルキルである。一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、式IIを有するチオール化リガンドを含み、式中、 $R^{1B}$ は、C1~5アルキルである。

【0076】

[0076] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、式Iを有するチオール化リガンドを含み、式中、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供

10

【0077】

[0077] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、InPコア及び2つのシェルを含み、ここで、式Iにおいて、 $x$ は、19であり、 $y$ は、3であり、 $R^{1B}$ は、 $CH_3$ であり、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、InPコア及び2つのシェルを含み、ここで、式IIにおいて、 $x$ は、19であり、 $y$ は、3であり、 $R^{1B}$ は、 $CH_3$ であり、 $R^2$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。

20

【0078】

[0078] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、1~5種の有機樹脂を混合することを含む。

【0079】

[0079] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、1種の有機樹脂を混合することを含む。

【0080】

[0080] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、熱硬化性樹脂又はUV硬化性樹脂である。

30

【0081】

[0081] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、UV硬化性樹脂である。

【0082】

[0082] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、ポリチオール官能化樹脂である。

【0083】

[0083] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、トリメチロール-プロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、グリコールジ(3-メルカプト-プロピオネート)、トリス[25-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジ-ペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ポリカプロラクトンテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラメルカプトアセテート、トリメチロール-プロパントリメルカプトアセテート、グリコールジメルカプトアセテート、及びペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)からなる群から選択される。

40

50

## 【 0 0 8 4 】

【0084】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含み、ここで、ナノ構造組成物は、重量パーセントとして約5%～約50%の少なくとも1種の有機樹脂を含む。

## 【 0 0 8 5 】

【0085】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約30～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む。

## 【 0 0 8 6 】

【0086】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約40～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む。

## 【 0 0 8 7 】

【0087】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供することを含み、ここで、ナノ構造は、量子ドットである。

## 【 0 0 8 8 】

【0088】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含み、ここで、混合することは、100rpm～10,000rpmの攪拌速度においてである。

## 【 0 0 8 9 】

【0089】 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を調製する方法は、少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含み、ここで、混合することは、1分～24時間の時間の間である。

## 【 0 0 9 0 】

【0090】 本開示は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団(ここで、ナノ構造の集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び  
 (b) 少なくとも1種の有機樹脂(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)  
 を含む、ナノ構造フィルム層を提供する。

## 【 0 0 9 1 】

【0091】 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、ナノ構造の1つ～5つの集団を含む。

## 【 0 0 9 2 】

【0092】 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、ナノ構造の1つの集団を含む。

## 【 0 0 9 3 】

【0093】 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含み、ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団は、InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs、及びInAsPからなる群から選択されるコアを含有する。

## 【 0 0 9 4 】

【0094】 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含み、ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団は、ナノ構造フィルム層の総重量に対して重量パーセントとして約0.0001%～約2%を構成する。

## 【 0 0 9 5 】

【0095】 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、1～5種の有機樹脂を含む。

## 【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

[0096] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、1種の有機樹脂を含む。

【0097】

[0097] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、少なくとも1種の有機樹脂を含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、熱硬化性樹脂又はUV硬化性樹脂である。

【0098】

[0098] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、少なくとも1種の有機樹脂を含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、UV硬化性樹脂である。

【0099】

[0099] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、少なくとも1種の有機樹脂を含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、ポリチオール官能化樹脂である。

10

【0100】

[0100] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、少なくとも1種の有機樹脂を含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、トリメチロール-プロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、グリコールジ(3-メルカプト-プロピオネート)、トリス[2,5-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジ-ペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ポリカプロラクトンテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラメルカプトアセテート、トリメチロール-プロパントリメルカプトアセテート、グリコールジメルカプトアセテート、及びペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)からなる群から選択される。

20

【0101】

[0101] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、少なくとも1種の有機樹脂を含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、ナノ構造組成物の総重量に対して重量パーセントとして5%~50%を構成する。

【0102】

[0102] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含み、ここで、ナノ構造は、量子ドットである。

【0103】

[0103] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルム層は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含み、ここで、ナノ構造は、量子ドットであり、ここで、量子ドットは、InP及び/又はCdSe量子ドットである。

30

【図面の簡単な説明】

【0104】

[0104] 本明細書において組み込まれており、且つ明細書の一部を形成する添付図面は、本発明を例示し、この説明と一緒に、本発明の原理を説明し、且つ当業者が本発明を作製及び使用することを可能とする役割をさらに果たす。

【0105】

【図1】[0105](A)広範な結合リガンドシグナルを示す浄化した出発材料、並びに(B)M1000-SH(2.5mg/OD/mL)とのリガンド交換、及び(C)M1000-SH(5.0mg/OD/mL)とのリガンド交換後の試料についての<sup>1</sup>H NMRデータを示すグラフである。挿入図は、5.0~6.0ppmのビニル領域を強調し、ここでは、量子ドット表面からのオレエートリガンドの置換は、結合(広範、低磁場)及び遊離(狭い、高磁場)ピークの面積の比によって測定することができる。

40

【図2】[0106]多官能チオール分子への金属カルボキシレート末端量子ドットの曝露による凝集への可能性のある経路を示す図である。複数の量子ドットの連結は、カルボキシレートのプロトン化、及び開放された金属部位へのチオラート結合又はL型結合のいずれかによって起こり得る。

【図3A】[0107]1×10<sup>-6</sup>~1×10<sup>-1</sup>Mの濃度のペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(PTMP)を有するトルエン中のM1000-SAと交換した試料についてのピーク位置及び半値全幅(FWHM)を示すグラフである。

50

【図3B】[0108]  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$  Mの濃度のPTMPを有するトルエン中のM1000-SHと交換した試料についてのピーク位置及び半値全幅(FWHM)を示すグラフである。

【図4A】[0109]左から右へ増加するPTMP濃度を伴うM1000-SAとの交換の30分後に撮った写真である。

【図4B】[0110]左から右へ増加するPTMP濃度を伴うM1000-SHとの交換の30分後に撮った写真である。

【図4C】[0111]左から右へ増加するPTMP濃度を伴うM1000-SAとの交換の5時間後に撮った写真である。

【図4D】[0112]左から右へ増加するPTMP濃度を伴うM1000-SHとの交換の5時間後に撮った写真である。

10

【図5】[0113]2.5 mg/OD/mLのM1000-SAと交換した試料で作製したフィルムについての高流動信頼性データを示すグラフである。

【図6】[0114]5.0 mg/OD/mLのM1000-SAと交換した試料で作製したフィルムについての高流動信頼性データを示すグラフである。

【図7】[0115]2.5 mg/OD/mLのM1000-SHと交換した試料で作製したフィルムについての高流動信頼性データを示すグラフである。

【図8】[0116]5.0 mg/OD/mLのM1000-SHと交換した試料で作製したフィルムについての高流動信頼性データを示すグラフである。

【図9】[0117]2.5 mg/OD/mLのM1000-SHと交換した試料で作製したフィルムについての高湿暗所貯蔵下での信頼性試験を示すグラフである。

20

【図10】[0118]5.0 mg/OD/mLのM1000-SHと交換した試料で作製したフィルムについての高湿暗所貯蔵下での信頼性試験を示すグラフである。

【図11】[0119]2.5 mg/OD/mLのM1000-SHと交換した試料で作製したフィルムについての高湿度貯蔵下での信頼性試験を示すグラフである。

【図12】[0120]5.0 mg/OD/mLのM1000-SHと交換した試料で作製したフィルムについての高湿度貯蔵下での信頼性試験を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0106】

[0121] 他に定義しない限り、本明細書において使用される全ての専門用語及び科学用語は、本発明の属する技術分野における当業者が一般に理解するのと同じ意味を有する。下記の定義は当業者への補足となり、本出願を対象とし、任意の関連する又は関連しないケース、例えば、任意の共有特許又は出願に帰属しない。本明細書に記載されているものと同様又は同等である任意の方法及び材料は、試験のための実施において使用することができるが、好ましい材料及び方法は、本明細書に記載されている。したがって、本明細書において使用される用語法は、特定の実施形態のみを説明する目的のためであり、限定的なものではない。

30

【0107】

[0122] 本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用するように、単数形「a」、「an」及び「the」は、文脈によって明らかにそれ以外のことの指示がない限り、複数の参照対象を含む。このように、例えば、「ナノ構造」への言及は、複数のこのようなナノ構造などを含む。

40

【0108】

[0123] 用語「約」は、本明細書において使用する場合、値の $\pm 10\%$ で変動する所与の量の値を示す。例えば、「約100 nm」は、90 nm~110 nm(両端を含む)の一連のサイズを包含する。

【0109】

[0124] 「ナノ構造」は、約500 nm未満の寸法を伴う、少なくとも1つの領域又は特徴的な寸法を有する構造である。一部の実施形態では、ナノ構造は、約200 nm未満、約100 nm未満、約50 nm未満、約20 nm未満、又は約10 nm未満の寸法を有

50

する。典型的には、領域又は特徴的な寸法は、構造の最も小さな軸に沿ってである。このような構造の例は、ナノワイヤー、ナノロッド、ナノチューブ、分岐状ナノ構造、ナノテトラポッド、トリポッド、パイポッド、ナノ結晶、ナノドット、量子ドット、ナノ粒子などを含む。ナノ構造は、例えば、実質的に結晶性、実質的に単結晶性、多結晶性、アモルファス、又はこれらの組合せでよい。一部の実施形態では、ナノ構造の三次元のそれぞれは、約500nm未満、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、又は約10nm未満の寸法を有する。

#### 【0110】

【0125】用語「ヘテロ構造」は、ナノ構造に関連して使用するとき、少なくとも2つの異なる及び/又は鑑別可能な材料タイプによって特性決定されるナノ構造を指す。典型的には、ナノ構造の1つの領域は、第1の材料タイプを含み、一方、ナノ構造の第2の領域は、第2の材料タイプを含む。ある特定の実施形態では、ナノ構造は、第1の材料のコア、及び第2（又は第3など）の材料の少なくとも1つのシェルを含み、ここで、異なる材料タイプは、例えば、ナノワイヤーの長軸、分岐状ナノワイヤーのアームの長軸、又はナノ結晶の中心の周りに放射状に分布している。シェルは、シェルと考えられる、又はナノ構造について、ヘテロ構造と考えられる、隣接する材料をカバーすることができるが、完全にカバーする必要はない。例えば、第2の材料の小さな島でカバーされた1つの材料のコアによって特徴付けられるナノ結晶は、ヘテロ構造である。他の実施形態では、異なる材料タイプは、ナノ構造内の異なる場所において、例えば、ナノワイヤーの主（長）軸に沿って又は分岐状ナノワイヤーのアームの長軸に沿って分布している。ヘテロ構造内の異なる領域は、完全に異なる材料を含むことができるか、又は異なる領域は、異なるドーパント、又は異なる濃度の同じドーパントを有するベース材料（例えば、ケイ素）を含むことができる。

#### 【0111】

【0126】本明細書において使用する場合、ナノ構造の「直径」は、ナノ構造の第1の軸に対して垂直である断面の直径を指し、ここで、第1の軸は、第2及び第3の軸に関して長さにおいて最も大きな差異を有する（第2及び第3の軸は、それらの長さが互いに殆ど等しい2つの軸である）。第1の軸は、必ずしもナノ構造の最も長い軸ではなく、例えば、ディスク形状のナノ構造について、断面は、ディスクの短い長手方向の軸線に対して垂直である実質的に円形断面である。断面が円形でない場合、直径は、その断面の主軸及び短軸の平均である。細長い又は高いアスペクト比のナノ構造、例えば、ナノワイヤーについて、直径は、ナノワイヤーの最も長い軸に対して直角である断面を横切って測定する。球状のナノ構造について、直径は、球の中心を通過して1つの側から他の側まで測定する。

#### 【0112】

【0127】用語「結晶性」又は「実質的に結晶性」は、ナノ構造に関して使用するとき、ナノ構造が典型的には、構造の1つ若しくは複数の寸法に亘って長距離秩序構造を示すという事実を指す。用語「長距離秩序構造」は、単結晶についての秩序構造が結晶の境界を超えて伸びることができないため、特定のナノ構造の実寸によって決まることを当業者は理解する。この場合、「長距離秩序構造」は、ナノ構造の寸法の少なくとも大部分に亘る実質的な秩序を意味する。場合によって、ナノ構造は、酸化物若しくは他のコーティングを担持することができるか、又はコア及び少なくとも1つのシェルからなることができる。このような場合、酸化物、シェル、又は他のコーティングは、このような秩序構造を示し得るが、示す必要はないことを認識されたい（例えば、これは、アモルファス、多結晶性、又はその他でよい）。このような場合、「結晶性」、「実質的に結晶性」、「実質的に単結晶」又は「単結晶」というフレーズは、ナノ構造（コーティング層又はシェルを除いた）の中心のコアを指す。用語「結晶性」又は「実質的に結晶性」は、本明細書において使用する場合、構造が、実質的な長距離秩序構造（例えば、ナノ構造又はそのコアの少なくとも1つの軸の長さの少なくとも約80%に亘る秩序）を示す限り、様々な欠損、積層欠陥、原子置換などを含む構造をまた包含することを意図する。さらに、ナノ構造のコア及び外側の間、又はコア及び隣接するシェルの間、又はシェル及び第2の隣接するシェ

ルの間の境界面は、非結晶性領域を含有し得、それどころかアモルファスであり得ることを認識されたい。これは、ナノ構造が、本明細書に定義されているように結晶性又は実質的に結晶性であることを防止しない。

【0113】

【0128】用語「単結晶」は、ナノ構造に関して使用するとき、ナノ構造が実質的に結晶性であり、実質的に単結晶を含むことを示す。コア及び1つ若しくは複数のシェルを含むナノ構造ヘテロ構造に関して使用するとき、「単結晶」は、コアが実質的に結晶性であり、実質的に単結晶を含むことを示す。

【0114】

【0129】「ナノ結晶」は、実質的に単結晶であるナノ構造である。このように、ナノ結晶は、約500nm未満の寸法を伴う、少なくとも1つの領域又は特徴的な寸法を有する。一部の実施形態では、ナノ結晶は、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、又は約10nm未満の寸法を有する。用語「ナノ結晶」は、様々な欠損、積層欠陥、原子置換などを含む実質的に単結晶のナノ構造、及びこのような欠損、欠陥、又は置換を伴わない実質的に単結晶のナノ構造を包含することを意図する。コア及び1つ若しくは複数のシェルを含むナノ結晶ヘテロ構造の場合、ナノ結晶のコアは、典型的には実質的に単結晶であるが、シェルは、そうである必要はない。一部の実施形態では、ナノ結晶の三次元のそれぞれは、約500nm未満、約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、又は約10nm未満の寸法を有する。

【0115】

【0130】用語「量子ドット」(又は「ドット」)は、量子閉じ込め又は励起子閉じ込めを示すナノ結晶を指す。量子ドットは、材料特性において実質的に均質でよいか、又はある特定の形態では、例えば、コア及び少なくとも1つのシェルを含めて不均質でよい。量子ドットの光学特性は、それらの粒径、化学組成、及び/又は表面組成によって影響を受け得、当技術分野で利用可能な適切な光学試験によって決定することができる。例えば、約1nm~約15nmの範囲のナノ結晶サイズを目的に合わせて調整する能力は、全光学スペクトルにおける光電子放出達成度を可能とし、演色における大きな融通性を実現する。

【0116】

【0131】「リガンド」は、例えば、ナノ構造の表面との共有結合性、イオン性、ファンデルワールス、又は他の分子相互作用によってナノ構造の1つ若しくは複数のファセットと(弱く又は強く)相互作用することができる分子である。

【0117】

【0132】「フォトルミネセンス量子収量」は、例えば、ナノ構造又はナノ構造の集団によって発光する光子と吸収される光子の比である。当技術分野において公知のように、量子収量は典型的には、既知の量子収量値を有するはっきり特徴付けられる標準的試料を使用して比較法によって決定される。

【0118】

【0133】本明細書において使用する場合、用語「シェル」は、コア上へと、又は同じ若しくは異なる組成の従前に堆積されたシェル上へと堆積し、且つシェル材料の堆積の単一の作用からもたらされる材料を指す。正確なシェル厚さは、材料、並びに前駆体の投入量及び変換によって決まり、ナノメートル又は単層で報告することができる。本明細書において使用する場合、「標的シェル厚さ」は、必要とされる前駆体の量の計算のために使用される意図するシェル厚さを指す。本明細書において使用する場合、「実際のシェル厚さ」は、合成後のシェル材料の実際に堆積された量を指し、当技術分野において公知の方法によって測定することができる。例として、実際のシェル厚さは、シェル合成の前及び後の、ナノ結晶の透過型電子顕微鏡(TEM)像から決定される粒子直径を比較することによって測定することができる。

【0119】

【0134】本明細書において使用する場合、用語「可溶化基」は、水中で難溶解性、並び

10

20

30

40

50

に有機溶媒、例えば、ヘキサン、ペンタン、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、アセトン、酢酸エチル、ジクロロメタン（塩化メチレン）、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、及びN-メチルピロリジノン中で高い溶解性を有する実質的非極性基を指す。一部の実施形態では、可溶化基は、長鎖アルキル、長鎖ヘテロアルキル、長鎖アルケニル、長鎖アルキニル、シクロアルキル、又はアリールである。

【0120】

【0135】 本明細書において使用する場合、用語「安定」は、内部反応による、又は空気、熱、光、圧力、若しくは他の自然条件の作用による変化若しくは分解に抵抗する混合物又は組成物を指す。

【0121】

【0136】 本明細書において使用する場合、用語「半値全幅」(FWHM)は、量子ドットのサイズ分布の尺度である。量子ドットの発光スペクトルは一般に、ガウス曲線の形状を有する。ガウス曲線の幅は、FWHMとして定義され、粒子のサイズ分布についての見当を与える。より小さなFWHMは、より狭い量子ドットナノ結晶のサイズ分布に対応する。FWHMはまた、最大発光波長によって決まる。

【0122】

【0137】 本明細書において使用する場合、用語「官能基当量」(FGEW)は、ポリマー中の反応性官能基の比を決定するために使用される。ポリマーのFGEWは、数平均分子量(NAMW)とポリマー中の官能基の数(n)の比として定義される。これは、1式量の官能基を含有するポリマーの重量である。FGEWは、反応性官能基の数を計数し、数平均分子量へと分割することによって末端基分析を使用して計算する。

$$FGEW = NAMW / n$$

式中、n = モノマー中の反応性官能基の数である。

【0123】

【0138】 「アルキル」は、本明細書において使用する場合、示される炭素原子の数を有する直鎖状又は分岐状の飽和脂肪族基を指す。一部の実施形態では、アルキルは、C<sub>1</sub>~2アルキル、C<sub>1</sub>~3アルキル、C<sub>1</sub>~4アルキル、C<sub>1</sub>~5アルキル、C<sub>1</sub>~6アルキル、C<sub>1</sub>~7アルキル、C<sub>1</sub>~8アルキル、C<sub>1</sub>~9アルキル、C<sub>1</sub>~10アルキル、C<sub>1</sub>~12アルキル、C<sub>1</sub>~14アルキル、C<sub>1</sub>~16アルキル、C<sub>1</sub>~18アルキル、C<sub>1</sub>~20アルキル、C<sub>8</sub>~20アルキル、C<sub>12</sub>~20アルキル、C<sub>14</sub>~20アルキル、C<sub>16</sub>~20アルキル、又はC<sub>18</sub>~20アルキルである。例えば、C<sub>1</sub>~6アルキルには、これらに限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、及びヘキシルが含まれる。一部の実施形態では、アルキルは、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、又はイコサニルである。

【0124】

【0139】 用語「アルキレン」は、本明細書において使用する場合、単独で又は組み合わせて、2つ若しくはそれより多い位置において付着している直鎖若しくは分岐鎖の飽和炭化水素に由来する飽和脂肪族基、例えば、メチレン(-CH<sub>2</sub>-)を指す。他に特定しない限り、用語「アルキル」は、「アルキレン」基を含み得る。

【0125】

【0140】 「アルケニル」は、本明細書において使用する場合、単一の水素原子の除去によって少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素部分に由来する一価の基を指す。一部の実施形態では、アルケニル基は、2~20個の炭素原子を含有し、C<sub>2</sub>~20アルケニルである。一部の実施形態では、アルケニル基は、2~15個の炭素原子を含有し、C<sub>2</sub>~15アルケニルである。一部の実施形態では、アルケニル基は、2~10個の炭素原子を含有し、C<sub>2</sub>~10アルケニルである。一部の実施形態では、アルケニル基は、2~8個の炭素原子を含有し、C<sub>2</sub>~8アルケニルである。一部の実施形態では、アルケニル基は、2~5個の炭素を含有し、C<sub>2</sub>~5アルケニルである。アルケ

10

20

30

40

50

ニル基は、例えば、エチニル、プロピニル、ブテニル、及び1-メチル-2-ブテン-1-イルを含む。

【0126】

[0141] 「アルキニル」は、本明細書において使用する場合、単一の水素原子の除去によって少なくとも1個の炭素-炭素三重結合を有する直鎖若しくは分岐鎖の炭化水素に由来する一価の基を指す。一部の実施形態では、アルキニル基は、2~20個の炭素原子を含有し、 $C_{2-20}$ アルキニルである。一部の実施形態では、アルキニル基は、2~15個の炭素原子を含有し、 $C_{2-15}$ アルキニルである。一部の実施形態では、アルキニル基は、2~10個の炭素原子を含有し、 $C_{2-10}$ アルキニルである。一部の実施形態では、アルキニル基は、2~8個の炭素原子を含有し、 $C_{2-8}$ アルキニルである。一部の実施形態では、アルキニル基は、2~5個の炭素を含有し、 $C_{2-5}$ アルキニルである。代表的なアルキニル基には、これらに限定されないが、エチニル、2-プロピニル(プロパルギル)、及び1-プロピニルが含まれる。

10

【0127】

[0142] 「アルキルアミノ」は、本明細書において使用する場合、式 $(-NR^K_2)$ の「置換アミノ」を指し、式中、 $R^K$ は、独立に、本明細書に定義されているように、水素又は任意選択で置換されているアルキル基であり、窒素部分は、親分子に直接付着している。

【0128】

[0143] 「ヘテロアルキル」は、本明細書において使用する場合、1個若しくは複数の官能基で任意選択で置換されており、且つ例えば、炭素原子の代わりに、1個若しくは複数の酸素、硫黄、窒素、リン、又はケイ素原子を含有する、アルキル部分を指す。

20

【0129】

[0144] 「シクロアルキル」は、本明細書において使用する場合、飽和環状炭化水素に由来する、3~8個の炭素原子、好ましくは、3~5個の炭素原子の一価基又は二価基を指す。シクロアルキル基は、単環式又は多環式でよい。シクロアルキルは、 $C_{1-3}$ アルキル基又はハロゲンで置換することができる。

【0130】

[0145] 「アミド」は、本明細書において使用する場合、「アミノカルボニル」及び「カルボニルアミノ」の両方を指す。これらの用語は、単独で又は別の基と組み合わせて使用されたとき、アミド基、例えば、末端に使用されるとき、 $N(R^L R^M) - C(O) -$ 又は $R^M C(O) - N(R^L) -$ 、及び内部に使用されるとき $-C(O) - N(R^L) -$ 又は $-N(R^M) - C(O) -$ を指し、式中、 $R^L$ 及び $R^M$ のそれぞれは、独立に、水素、アルキル、脂環式、(脂環式)脂肪族、アリール、芳香脂肪族、ヘテロ脂環式、(ヘテロ脂環式)脂肪族、ヘテロアリール、カルボキシ、スルファニル、スルフィニル、スルホニル、(脂肪族)カルボニル、(脂環式)カルボニル、((脂環式)脂肪族)カルボニル、アリールカルボニル、(芳香脂肪族)カルボニル、(ヘテロ脂環式)カルボニル、((ヘテロ脂環式)脂肪族)カルボニル、(ヘテロアリール)カルボニル、又は(ヘテロ芳香脂肪族)カルボニルであり、これらのそれぞれは、本明細書において定義され、任意選択で置換されている。アミノ基の例は、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、又はアリールアミノを含む。アミド基の例は、アルキルアミド(例えば、アルキルカルボニルアミノ又はアルキルカルボニルアミノ)、(ヘテロ脂環式)アミド、(ヘテロアラキル)アミド、(ヘテロアリール)アミド、(ヘテロシクロアルキル)アルキルアミド、アリールアミド、アラキルアミド、(シクロアルキル)アルキルアミド、又はシクロアルキルアミドを含む。

30

40

【0131】

[0146] 「カルボキシアルキル」は、本明細書において使用する場合、低級アルキル基に付加されたカルボン酸基 $(-COOH)$ を指す。

【0132】

[0147] 「ヘテロシクロアルキル」は、本明細書において使用する場合、環構造におい

50

て1～5個、より典型的には、1～4個のヘテロ原子を有するシクロアルキル置換基を指す。化合物中で用いられる適切なヘテロ原子は、窒素、酸素、及び硫黄である。代表的なヘテロシクロアルキル部分は、例えば、モルホリノ、ピペラジニル、ピペリジニルなどを含む。

【0133】

[0148] 「アリール」は、本明細書において使用する場合は、6～14個の炭素原子を有する非置換の単環式又は二環式芳香族環系、すなわち、C<sub>6</sub>～<sub>14</sub>アリールを指す。非限定的な例示的なアリール基は、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、インデニル、アズレニル、ピフェニル、ピフェニレニル、及びフルオレニル基を含む。一実施形態では、アリール基は、フェニル又はナフチルである。

10

【0134】

[0149] 「ヘテロアリール」又は「ヘテロ芳香族」は、本明細書において使用する場合は、5～14個の環原子を有する非置換の単環式及び二環式芳香族環系、すなわち、5～14員ヘテロアリールを指し、ここで、環の1つの少なくとも1個の炭素原子は、独立に酸素、窒素、及び硫黄からなる群から選択されるヘテロ原子で置き換えられている。一実施形態では、ヘテロアリールは、独立に酸素、窒素、及び硫黄からなる群から選択される1個、2個、3個、若しくは4個のヘテロ原子を含有する。一実施形態では、ヘテロアリールは、3個のヘテロ原子を有する。別の実施形態では、ヘテロアリールは、2個のヘテロ原子を有する。別の実施形態では、ヘテロアリールは、1個のヘテロ原子を有する。別の実施形態では、ヘテロアリールは、5～10員ヘテロアリールである。別の実施形態では、ヘテロアリールは、5員又は6員ヘテロアリールである。別の実施形態では、ヘテロアリールは、5個の環原子を有する（例えば、チエニル、4個の炭素原子及び1個の硫黄原子を有する5員ヘテロアリール）。別の実施形態では、ヘテロアリールは、6個の環原子を有する（例えば、ピリジル、5個の炭素原子及び1個の窒素原子を有する6員ヘテロアリール）。非限定的な例示的なヘテロアリール基は、チエニル、ベンゾ[*b*]チエニル、ナフト[2,3-*b*]チエニル、チアントレニル、フリル、ベンゾフリル、ピラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾオキサゾニル、クロメニル、キサントニル、2H-ピロリル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、イソインドリル、3H-インドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、イソキノリル、キノリル、フタラジニル、ナフチリジニル、シンノリニル、キナゾリニル、プテリジニル、4*a*H-カルバゾリル、カルバゾリル、*b*-カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ピリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、チアゾリル、イソチアゾリル、フェノチアゾリル、イソオキサゾリル、フラザニル、及びフェノキサジニルを含む。一実施形態では、ヘテロアリールは、チエニル（例えば、チエン-2-イル及びチエン-3-イル）、フリル（例えば、2-フリル及び3-フリル）、ピロリル（例えば、1H-ピロール-2-イル及び1H-ピロール-3-イル）、イミダゾリル（例えば、2H-イミダゾール-2-イル及び2H-イミダゾール-4-イル）、ピラゾリル（例えば、1H-ピラゾール-3-イル、1H-ピラゾール-4-イル、及び1H-ピラゾール-5-イル）、ピリジル（例えば、ピリジン-2-イル、ピリジン-3-イル、及びピリジン-4-イル）、ピリミジニル（例えば、ピリミジン-2-イル、ピリミジン-4-イル、及びピリミジン-5-イル）、チアゾリル（例えば、チアゾール-2-イル、チアゾール-4-イル、及びチアゾール-5-イル）、イソチアゾリル（例えば、イソチアゾール-3-イル、イソチアゾール-4-イル、及びイソチアゾール-5-イル）、オキサゾリル（例えば、オキサゾール-2-イル、オキサゾール-4-イル、及びオキサゾール-5-イル）、イソオキサゾリル（例えば、イソオキサゾール-3-イル、イソオキサゾール-4-イル、及びイソオキサゾール-5-イル）、又はインダゾリル（例えば、1H-インダゾール-3-イル）である。用語「ヘテロアリール」はまた、可能なN-オキシドを含む。非限定的な例示的なN-オキシドは、ピリジルN-オキシドである。

20

30

40

【0135】

[0150] 他に明示しない限り、本明細書において列挙される範囲は、両端を含む。

50

## 【0136】

[0151] 種々のさらなる用語は、本明細書において定義又は他に特徴付けられる。

## 【0137】

## ナノ構造組成物

[0152] 一部の実施形態では、本発明は、

(a) ナノ構造、及び

(b) ナノ構造の表面に結合しているチオール化リガンド（ここで、チオール化リガンドは、ポリ（酸化エチレン）/ポリ（酸化プロピレン）ブロックコポリマー、ポリ（酸化エチレン）ブロックコポリマー、又はポリ（酸化プロピレン）ブロックコポリマーを含む）を含む、ナノ構造組成物を提供する。

10

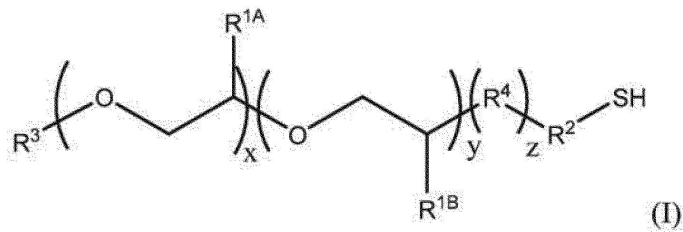
## 【0138】

[0153] 一部の実施形態では、本発明は、

(a) ナノ構造、及び

(b) ナノ構造の表面上に分散しているチオール化リガンドを含む、ナノ構造組成物を提供し、チオール化リガンドは、下記式を有し、

## 【化8】



20

式中、

xは、1～100であり、

yは、1～100であり、

zは、0又は1であり、

R<sup>1A</sup>及びR<sup>1B</sup>は、独立に、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキル、C<sub>3</sub>～8シクロアルキル、又はC<sub>6</sub>～14アリアルであり、

R<sup>4</sup>は、-O-、C<sub>1</sub>～20アルキル、又はアミドである。

30

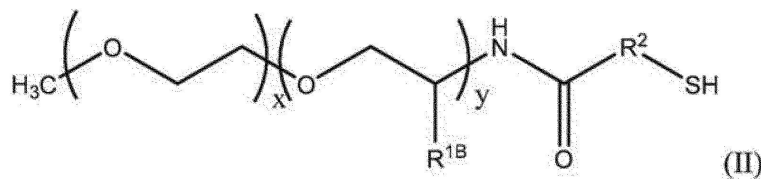
## 【0139】

[0154] 一部の実施形態では、本発明は、

(a) ナノ構造、及び

(b) ナノ構造の表面上に分散しているチオール化リガンドを含む、ナノ構造組成物を提供し、チオール化リガンドは、下記式を有し、

## 【化9】



40

式中、

xは、1～100であり、

yは、1～100であり、

R<sup>1B</sup>は、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキルである。

## 【0140】

50

[0155] 一部の実施形態では、本発明は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団(ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び  
 (b) 少なくとも1種の有機樹脂(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)  
 を含む、ナノ構造組成物を提供する。

【0141】

[0156] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、溶媒をさらに含む。

【0142】

[0157] 一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0143】

[0158] 一部の実施形態では、本発明は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む第1の組成物(ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び  
 (b) 少なくとも1種の有機樹脂を含む第2の組成物(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)、及び  
 (c) ナノ構造フィルムを調製するための説明書  
 を含む、ナノ構造フィルムキットを提供する。

【0144】

[0159] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルムキットは、溶媒をさらに含む。

【0145】

[0160] 一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0146】

[0161] 一部の実施形態では、本発明は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団及び少なくとも1種の有機樹脂を含む第1の組成物(ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含み、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)、及び  
 (b) ナノ構造フィルムを調製するための説明書  
 を含むナノ構造フィルムキットを提供する。

【0147】

[0162] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルムキットは、溶媒をさらに含む。

【0148】

[0163] 一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0149】

ナノ構造フィルム層

[0164] 一部の実施形態では、本発明は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団(ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び  
 (b) 少なくとも1種の有機樹脂(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)  
 を含む、ナノ構造フィルム層を提供する。

【0150】

[0165] 一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0151】

ナノ構造成形物品

[0166] 一部の実施形態では、本発明は、

10

20

30

40

50

( a ) ナノ構造の少なくとも1つの集団(ここで、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約20~約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び

( b ) 少なくとも1種の有機樹脂(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)

を含む、ナノ構造成形物品を提供する。

【0152】

[0167] 一部の実施形態では、成形物品は、フィルム、ディスプレイのための基材、又は発光ダイオードである。

【0153】

[0168] 一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0154】

[0169] 一部の実施形態では、本発明は、

( a ) 第1のバリアー層、

( b ) 第2のバリアー層、並びに

( c ) 第1のバリアー層及び第2のバリアー層の間のナノ構造層(ここで、ナノ構造層は、ナノ構造の少なくとも1つの集団を含み、ナノ構造の少なくとも1つの集団中のリガンドの約20~約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む)、及び少なくとも1種の有機樹脂(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)

を含む、ナノ構造フィルムを提供する。

【0155】

[0170] 一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0156】

量子ドット

[0171] 本発明において使用するための量子ドット(又は他のナノ構造)は、任意の適切な材料、適切には無機材料、より適切には無機導体又は半導体材料から生成することができる。適切な半導体材料は、II~VI族、III~V族、IV~VI族、及びIV族半導体を含めた任意のタイプの半導体を含む。適切な半導体材料には、これらに限定されないが、Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(ダイヤモンドを含めた)、P、BN、BP、BaS、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdSeZn、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>CO、及びこれらの組合せが含まれる。

【0157】

[0172] II~VI族ナノ構造の合成は、米国特許第6,225,198号、同第6,322,901号、同第6,207,229号、同第6,607,829号、同第6,861,155号、同第7,060,243号、同第7,125,605号、同第7,374,824号、同第7,566,476号、同第8,101,234号、及び同第8,158,193号、並びに米国特許出願公開第2011/0262752号及び同第2011/0263062号に記載されてきた。一部の実施形態では、コアは、ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、CdO、CdSe、CdS、CdTe、HgO、HgSe、HgS、及びHgTeからなる群から選択されるII~VI族ナノ結晶である。一部の実施形態では、コアは、ZnSe、ZnS、CdSe、及びCdSからなる群から選択されるナノ結晶である。

【0158】

[0173] II~VI族ナノ構造、例えば、CdSe及びCdS量子ドットは、望ましいルミネセンス挙動を示すことができるが、問題、例えば、カドミウムの毒性は、そのため

10

20

30

40

50

にこのようなナノ構造を使用することができる用途を制限する。好ましいルミネセンス特性を伴うより有毒でない代替物は、このように高度に望ましい。一般に、III～V族ナノ構造、特に、InPをベースとするナノ構造は、それらの適合性の発光範囲のために、カドミウムをベースとする材料についての最も公知の代替物を提供する。

#### 【0159】

[0174] 一部の実施形態では、ナノ構造は、カドミウムを非含有である。本明細書において使用する場合、用語「カドミウムを非含有」は、ナノ構造がカドミウムの重量によって100ppm未満を含有することを意図する。Restriction of Hazardous Substances (RoHS)のコンプライアンス定義は、未加工の均質な前駆体材料中に重量によって0.01% (100ppm) 以下のカドミウムでなくてはならないことを必要とする。Cd非含有のナノ構造におけるカドミウムレベルは、前駆体材料中の微量金属の濃度によって限定される。Cd非含有のナノ構造についての前駆体材料中の微量金属(カドミウムを含めた)の濃度は、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)によって測定することができ、10億分の1(ppb)レベルである。一部の実施形態では、「カドミウムを非含有」であるナノ構造は、約50ppm未満、約20ppm未満、約10ppm未満、又は約1ppm未満のカドミウムを含有する。

10

#### 【0160】

[0175] 一部の実施形態では、コアは、III～V族ナノ構造である。一部の実施形態では、コアは、BN、BP、BAs、Bsb、AlN、AlP、AlAs、Alsb、GaN、GaP、GaAs、Gasb、InN、InP、InAs、及びInsbからなる群から選択されるIII～V族ナノ結晶である。一部の実施形態では、コアは、InPナノ結晶である。

20

#### 【0161】

[0176] III～V族ナノ構造の合成は、米国特許第5,505,928号、同第6,306,736号、同第6,576,291号、同第6,788,453号、同第6,821,337号、同第7,138,098号、同第7,557,028号、同第7,645,397号、同第8,062,967号、及び同第8,282,412号、並びに米国特許出願公開第2015/0236195号に記載されてきた。III～V族ナノ構造の合成はまた、Wells, R.L., et al., "The use of tris(trimethylsilyl)arsine to prepare gallium arsenide and indium arsenide," Chem. Mater. 1:4-6 (1989)及びGuzelia n, A.A., et al., "Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots," Appl. Phys. Lett. 69: 1432-1434 (1996)に記載されてきた。

30

#### 【0162】

[0177] InPをベースとするナノ構造の合成は、例えば、Xie, R., et al., "Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared," J. Am. Chem. Soc. 129:15432-15433 (2007);Micic, O.I., et al., "Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe<sub>2</sub> shells on InP cores: Experiment and theory," J. Phys. Chem. B 104:12149-12156 (2000);Liu, Z., et al., "Coreduction colloidal synthesis of III-V nanocrystals: The case of InP," Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 47:3540-3542 (2008);Li, L. et al., "Economic synthesis of high quality InP nanocrystals using calcium phosphide as the phosphorus precursor," Chem. Mater. 20:2621-2623 (2008);D. Battaglia and X. Peng, "Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent," Nano Letters 2:1027-1030 (2002);Kim, S., et al., "Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes," J. Am. Chem. Soc. 134:3804-3809 (2012);Nann, T., et al., "Water splitting by visible light: A nanophotocathode for hydrogen production," Angew. Chem. Int. Ed. 49:1574-1577 (2010);Borchert, H., et al., "Investigation of ZnS passivated InP nanocrystals by XPS," Nano Letters 2:151-154 (2002);L. Li and P. Reiss, "One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection,"

40

50

J. Am. Chem. Soc. 130:11588-11589 (2008); Hussain, S., et al. "One-pot fabrication of high-quality InP/ZnS (core/shell) quantum dots and their application to cellular imaging," Chemphyschem. 10:1466-1470 (2009); Xu, S., et al., "Rapid synthesis of high-quality InP nanocrystals," J. Am. Chem. Soc. 128:1054-1055 (2006); Micic, O.I., et al., "Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots," J. Phys. Chem. B 101:4904-4912 (1997); Haubold, S., et al., "Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles," Chemphyschem. 5:331-334 (2001); CrosGagneux, A., et al., "Surface chemistry of InP quantum dots: A comprehensive study," J. Am. Chem. Soc. 132:18147-18157 (2010); Micic, O.I., et al., "Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP quantum dots," J. Phys. Chem. 99:7754-7759 (1995); Guzelian, A.A., et al., "Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals," J. Phys. Chem. 100:7212-7219 (1996); Lucey, D.W., et al., "Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a non-coordinating solvent," Chem. Mater. 17:3754-3762 (2005); Lim, J., et al., "InP@ZnSeS, core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability," Chem. Mater. 23:4459-4463 (2011); 及び Zan, F., et al., "Experimental studies on blinking behavior of single InP/ZnS quantum dots: Effects of synthetic conditions and UV irradiation," J. Phys. Chem. C 116:394-3950 (2012)に記載されてきた。

#### 【0163】

[0178] 一部の実施形態では、コアは、ドーパされている。一部の実施形態では、ナノ結晶コアのドーパントは、1種若しくは複数種の遷移金属を含めた金属を含む。一部の実施形態では、ドーパントは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、及びこれらの組合せからなる群から選択される遷移金属である。一部の実施形態では、ドーパントは、非金属を含む。一部の実施形態では、ドーパントは、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdS、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、AlN、AlP、AlAs、GaN、GaP、又はGaAsである。

#### 【0164】

[0179] ナノ構造上の無機シェルコーティングは、ナノ構造の電子構造を目的に合わせて調整する普遍的なアプローチである。さらに、無機シェルの堆積は、表面欠損の不動態化によってよりロバストな粒子を生成することができる。Ziegler, J., et al., Adv. Mater. 20:4068-4073 (2008)。例えば、バンドギャップのより大きい半導体材料、例えば、ZnSのシェルは、より狭いバンドギャップ、例えば、CdSe又はInPを有するコア上に堆積され、励起子がコア内に閉じ込められている構造を得ることができる。このアプローチは、放射性再結合の可能性を増加させ、1に近い量子収量を有する非常に効率的な量子ドット、及び薄いシェルコーティングを合成することを可能とする。

#### 【0165】

[0180] 一部の実施形態では、ナノ構造は、コア及び少なくとも1つのシェルを含む。一部の実施形態では、ナノ構造は、コア及び少なくとも2つのシェルを含む。シェルは、例えば、ナノ構造の量子収量及び/又は安定性を増加させることができる。一部の実施形態では、コア及びシェルは、異なる材料を含む。一部の実施形態では、ナノ構造は、異なるシェル材料のシェルを含む。

#### 【0166】

[0181] シェルを調製するための例示的な材料には、これらに限定されないが、Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(ダイヤモンドを含めた)、P、Co、Au、BN、BP、BaS、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdSeZn、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、S

$\text{SnSe}$ 、 $\text{SnTe}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbSe}$ 、 $\text{PbTe}$ 、 $\text{CuF}$ 、 $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CuI}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{CO}$ 、及びこれらの組合せが含まれる。

【0167】

[0182] 一部の実施形態では、シェルは、亜鉛源、セレン源、硫黄源、テルル源、及びカドミウム源の少なくとも2つの混合物である。一部の実施形態では、シェルは、亜鉛源、セレン源、硫黄源、テルル源、及びカドミウム源の2つの混合物である。一部の実施形態では、シェルは、亜鉛源、セレン源、硫黄源、テルル源、及びカドミウム源の3つの混合物である。一部の実施形態では、シェルは、亜鉛及び硫黄；亜鉛及びセレン；亜鉛、硫黄、及びセレン；亜鉛及びテルル；亜鉛、テルル、及び硫黄；亜鉛、テルル、及びセレン；亜鉛、カドミウム、及び硫黄；亜鉛、カドミウム、及びセレン；カドミウム及び硫黄；カドミウム及びセレン；カドミウム、セレン、及び硫黄；カドミウム及び亜鉛；カドミウム、亜鉛、及び硫黄；カドミウム、亜鉛、及びセレン；又はカドミウム、亜鉛、硫黄、及びセレンの混合物である。一部の実施形態では、シェルは、亜鉛及びセレンの混合物である。一部の実施形態では、シェルは、亜鉛及び硫黄の混合物である。

10

【0168】

[0183] 例示的なコア/シェルのルミネセンスナノ構造には、これらに限定されないが、(コア/シェルとして表して)  $\text{CdSe/ZnS}$ 、 $\text{InP/ZnS}$ 、 $\text{PbSe/PbS}$ 、 $\text{CdSe/CdS}$ 、 $\text{CdTe/CdS}$ 、及び  $\text{CdTe/ZnS}$  が含まれる。コア/シェルナノ構造の合成は、米国特許第9,169,435号に開示されている。

20

【0169】

[0184] 一部の実施形態では、ナノ構造は、コア及び少なくとも2つのシェルを含む。一部の実施形態では、1つのシェルは、亜鉛及びセレンの混合物であり、1つのシェルは、亜鉛及び硫黄の混合物である。一部の実施形態では、コア/シェル/シェルのナノ構造は、 $\text{InP/ZnSe/ZnS}$  である。

【0170】

[0185] ルミネセンスナノ結晶は、酸素を通さない材料から作製し、それによって、酸素バリアの必要条件、及び量子ドットフィルム層における量子ドットの光安定性を単純化することができる。例示的な実施形態では、ルミネセンスナノ結晶は、1種若しくは複数種の有機ポリマーリガンド材料でコーティングされ、1種若しくは複数種のマトリックス材料を含む有機ポリマーマトリックスに分散される。ルミネセンスナノ結晶は、1種若しくは複数種の材料、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、又は酸化チタン(例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、若しくは $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を含む1つ若しくは複数の無機層でさらにコーティングして、量子ドットを遮断密封することができる。

30

【0171】

第1のリガンド

[0186] 一部の実施形態では、ナノ構造は、それらの表面に結合しているリガンドを含む。一部の実施形態では、ナノ構造は、ナノ構造を外部の水分及び酸化から保護し、凝集を制御し、且つマトリックス材料におけるナノ構造の分散を可能とする、リガンドを含むコーティング層を含む。適切な第1のリガンドは、米国特許第6,949,206号；同第7,267,875号；同第7,374,807号；同第7,572,393号；同第7,645,397号；及び同第8,563,133号、並びに米国特許出願公開第2008/0237540号；同第2008/0281010号；及び同第2010/0110728号に開示されているものを含む。

40

【0172】

[0187] 一部の実施形態では、ナノ構造は、多部分リガンド構造、例えば、米国特許出願公開第2008/237540号に開示されている3部分リガンド構造を含み、ここで、頭基、尾基、及び中央/本体基は独立に、それらの特定の機能のために作製及び最適化され、次いで、理想的に機能する完全表面リガンド中に合わされる。

【0173】

50

[0188] 一部の実施形態では、第1のリガンドは、1つ若しくは複数の有機ポリマーリガンドを含む。適切なリガンドは、低い酸素透過性を伴う効率的及び強力に結合する量子ドットカプセル化を実現し；沈降するか、又はマトリックス材料中のドメイン中に分離されて、非連続的な二相又は多相マトリックスを形成し；マトリックス材料に亘って都合良く分散し；市販の材料であるか、又は市販の材料から容易に配合することができる。

【0174】

[0189] 一部の実施形態では、第1のリガンドは、カルボキシ、チオール、ホスフィン、又はホスフィンオキシドである。

【0175】

[0190] 一部の実施形態では、第1のリガンドは、カルボキシである。本明細書において使用する場合、「カルボキシ」は、炭素-酸素二重結合を含有する基、例えば、 $-COOH$ 、 $-COOR^A$ 、 $OC(O)H$ 、 $-OC(O)R^A$ を指し、式中、 $R^A$ は、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、これらのそれぞれは、任意選択で置換することができる。一部の実施形態では、カルボキシは、カルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸、又はカルボキシレートである。一部の実施形態では、第1のリガンドは、カルボン酸である。一部の実施形態では、第1のリガンドは、カルボン酸であり、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、又はパルミチン酸である。一部の実施形態では、第1のリガンドは、カルボキシレートである。一部の実施形態では、第1のリガンドは、カルボキシレートであり、カルボキシアルキルである。

【0176】

[0191] 一部の実施形態では、第1のリガンドは、ホスフィンである。一部の実施形態では、第1のリガンドは、ホスフィンであり、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン(TOP)、又はトリデシルホスフィンである。

【0177】

[0192] 一部の実施形態では、第1のリガンドは、ホスフィンオキシドである。一部の実施形態では、第1のリガンドは、ホスフィンオキシドであり、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)、又はトリデシルホスフィンオキシドである。

【0178】

チオール化リガンド

[0193] ナノ構造の安定化において用いられるリガンドは一般に、結晶表面上の化学量論的カチオン/アニオン対に結合する中性のL型リガンドの群、及びカチオン性成分に選択的に結合するX型リガンドのいずれかに属する。L型リガンドは、それらの孤立電子対を表面金属原子に供与し、このように、供与(配位共有)結合を確立する。L型リガンドの例は、アミン、チオール、ホスフィン、及びホスフィンオキシドである。X型リガンドは典型的には、量子ドット表面における正に帯電している部位を結合する一価原子である。X型リガンドの例は、カルボキシレート、ホスホネート、及びチオラートである。

【0179】

[0194] 一部の実施形態では、硫黄含有部分は、チオール( $R-SH$ )の形態の中性のL型結合リガンドとして、及びチオラート( $R-S^-$ )の形態の電子供与X型リガンドとして、II~VI族ナノ結晶表面に結合することができる。II~VI族ナノ結晶、例えば、ZnSへのチオラートのX型結合は、カルボキシレート又はホスホネートのそれより強く、これらの両方は、チオール又は脱プロトン化チオラートへの曝露によって容易に置換することができる。

【0180】

[0195] 一部の実施形態では、チオール化リガンドは、少なくとも1個のチオール官能基を有する。一部の実施形態では、チオール化リガンドは、ポリエーテル骨格を有する。

【0181】

[0196] 一部の実施形態では、チオール化リガンドは、チオール末端ポリ(アルキレン

オキシド)の混合物、アルキレンオキシドのコポリマー、例えば、ランダムコポリマー若しくはブロックコポリマー、又はこれらの組合せの形態であり得る。一部の実施形態では、コポリマーは、酸化プロピレン(PO)、酸化エチレン(EO)、又は混合PO/EOをベースとする。一部の実施形態では、コポリマーは、混合PO/EOである。一部の実施形態では、チオール化リガンドは、ポリ(酸化エチレン)/ポリ(酸化プロピレン)ブロックコポリマーを含む。

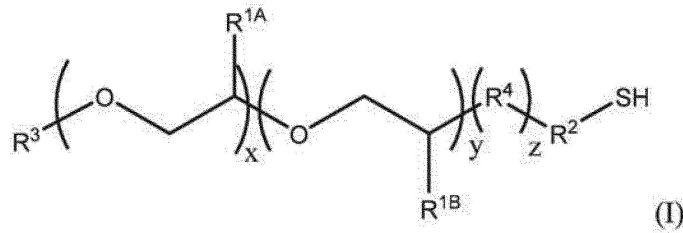
【0182】

[0197] 一部の実施形態では、チオール化リガンドは、PO及びEOの混合物である。一部の実施形態では、酸化エチレン基と酸化プロピレン基の比は、リガンドが高度の親水性を有するように十分に高い。一部の実施形態では、酸化エチレン基と酸化プロピレン基の比は、リガンドが所望の弾力性を有するように十分に低い。一部の実施形態では、酸化エチレン基：酸化プロピレン基の比は、約15：1～約1：15、約15：1～約1：10、約15：1～約1：5、約10：1～1：15、約10：1～1：10、約10：1～1：5、約5：1～1：15、約5：1～1：10、又は約5：1～1：5である。

【0183】

[0198] 一部の実施形態では、チオール化リガンドは、下記式Iの構造を有し、

【化10】



式中、

xは、1～100であり、

yは、1～100であり、

zは、0又は1であり、

R<sup>1A</sup>及びR<sup>1B</sup>は、独立に、H又はC<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>2</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキルであり、

R<sup>3</sup>は、C<sub>1</sub>～20アルキル、C<sub>3</sub>～8シクロアルキル、又はC<sub>6</sub>～14アリアルであり、

R<sup>4</sup>は、-O-、C<sub>1</sub>～20アルキル、又はアミドである。

【0184】

[0199] 一部の実施形態では、xは、1～100、1～50、1～20、1～10、1～5、5～100、5～50、5～20、5～10、10～100、10～50、10～20、20～100、20～50、又は50～100である。一部の実施形態では、xは、10～50である。一部の実施形態では、xは、10～20である。一部の実施形態では、xは、19である。

【0185】

[0200] 一部の実施形態では、yは、1～100、1～50、1～20、1～10、1～5、5～100、5～50、5～20、5～10、10～100、10～50、10～20、20～100、20～50、又は50～100である。一部の実施形態では、yは、1～20である。一部の実施形態では、yは、1～10である。一部の実施形態では、yは、3である。

【0186】

[0201] 一部の実施形態では、xとyの比は、約15：1～約1：15、約15：1～約1：10、約15：1～約1：5、約10：1～1：15、約10：1～1：10、約10：1～1：5、約5：1～1：15、約5：1～1：10、又は約5：1～1：5である。一部の実施形態では、xとyの比は、約19：3である。

【0187】

[0202] 一部の実施形態では、 $z$  は、1である。一部の実施形態では、 $z$  は、0である。

【0188】

[0203] 一部の実施形態では、 $R^{1A}$  は、Hである。一部の実施形態では、 $R^{1A}$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1A}$  は、 $C_{1\sim 10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1A}$  は、 $C_{1\sim 5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1A}$  は、 $CH_3$ である。

【0189】

[0204] 一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、Hである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $C_{1\sim 10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $C_{1\sim 5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $CH_3$ である。

10

【0190】

[0205] 一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $C_{1\sim 10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $C_{1\sim 5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $-CH_2CH_2-$ である。

【0191】

[0206] 一部の実施形態では、 $R^3$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^3$  は、 $C_{1\sim 10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^3$  は、 $C_{1\sim 5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^3$  は、 $CH_3$ である。一部の実施形態では、 $R^3$  は、 $C_3\sim 8$ シクロアルキルである。一部の実施形態では、 $R^3$  は、 $C_6\sim 14$ アリールである。一部の実施形態では、 $R^3$  は、フェニル、ナフチル、フェナントリル、アントラシル、インデニル、アズレニル、ビフェニル、ビフェニレニル、及びフルオレニル基である。

20

【0192】

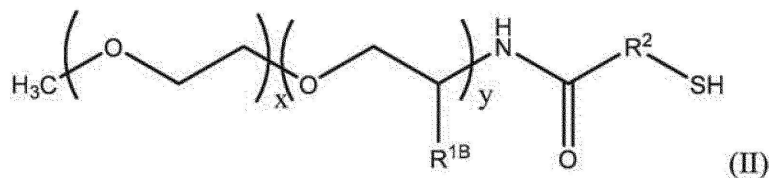
[0207] 一部の実施形態では、 $R^4$  は、 $-O-$ である。一部の実施形態では、 $R^4$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^4$  は、 $C_{1\sim 10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^4$  は、 $C_{1\sim 5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^4$  は、 $-CH_2-$ である。一部の実施形態では、 $R^4$  は、アミドである。一部の実施形態では、 $R^4$  は、 $-NHC(=O)-$ である。

【0193】

[0208] 一部の実施形態では、式Iにおいて、 $z$  は、1であり、 $R^{1A}$  は、Hであり、 $R^3$  は、 $-CH_3$ であり、 $R^4$  は、 $-NHC(=O)-$ であり、チオール化リガンドは、下記式IIの構造を有し、

30

【化11】



40

式中、

$x$  は、1～100であり、

$y$  は、1～100であり、

$R^{1B}$  は、H又は $C_{1\sim 20}$ アルキルであり、

$R^2$  は、 $C_{1\sim 20}$ アルキルである。

【0194】

[0209] 一部の実施形態では、 $x$  は、1～100、1～50、1～20、1～10、1～5、5～100、5～50、5～20、5～10、10～100、10～50、10～20、20～100、20～50、又は50～100である。一部の実施形態では、 $x$  は、10～50である。一部の実施形態では、 $x$  は、10～20である。一部の実施形態で

50

は、 $x$  は、19である。

【0195】

[0210] 一部の実施形態では、 $y$  は、1~100、1~50、1~20、1~10、1~5、5~100、5~50、5~20、5~10、10~100、10~50、10~20、20~100、20~50、又は50~100である。一部の実施形態では、 $y$  は、1~20である。一部の実施形態では、 $y$  は、1~10である。一部の実施形態では、 $y$  は、3である。

【0196】

[0211] 一部の実施形態では、 $x$  と  $y$  の比は、約15:1~約1:15、約15:1~約1:10、約15:1~約1:5、約10:1~1:15、約10:1~1:10、約10:1~1:5、約5:1~1:15、約5:1~1:10、又は約5:1~1:5である。一部の実施形態では、 $x$  と  $y$  の比は、約19:3である。

10

【0197】

[0212] 一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、Hである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $C_{1-20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $C_{1-10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $C_{1-5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^{1B}$  は、 $CH_3$ である。

【0198】

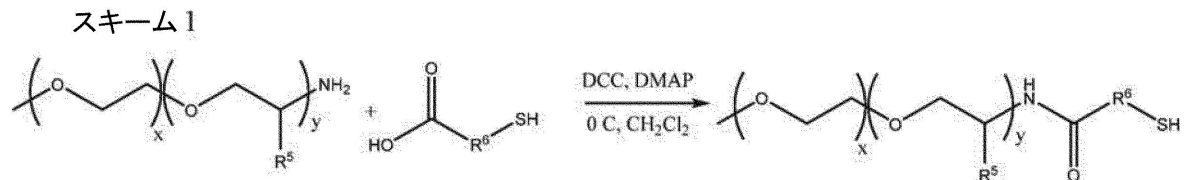
[0213] 一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $C_{1-20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $C_{1-10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $C_{1-5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^2$  は、 $-CH_2CH_2-$ である。

20

【0199】

[0214] 一部の実施形態では、チオール化リガンドは、下記スキーム1において示す反応によってアミンポリマーから調製される。

【化12】



30

式中、

$x$  は、1~100であり、

$y$  は、1~100であり、

$R^5$  は、H又は $C_{1-20}$ アルキルであり、

$R^6$  は、 $C_{1-20}$ アルキルである。

【0200】

[0215] 一部の実施形態では、 $x$  は、1~100、1~50、1~20、1~10、1~5、5~100、5~50、5~20、5~10、10~100、10~50、10~20、20~100、20~50、又は50~100である。一部の実施形態では、 $x$  は、10~50である。一部の実施形態では、 $x$  は、10~20である。一部の実施形態では、 $x$  は、19である。

40

【0201】

[0216] 一部の実施形態では、 $y$  は、1~100、1~50、1~20、1~10、1~5、5~100、5~50、5~20、5~10、10~100、10~50、10~20、20~100、20~50、又は50~100である。一部の実施形態では、 $y$  は、1~20である。一部の実施形態では、 $y$  は、1~10である。一部の実施形態では、 $y$  は、3である。

【0202】

50

[0217] 一部の実施形態では、 $R^5$ は、Hである。一部の実施形態では、 $R^5$ は、 $C_{1-20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^5$ は、 $C_{1-10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^5$ は、 $C_{1-5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^5$ は、 $CH_3$ である。

【0203】

[0218] 一部の実施形態では、 $R^6$ は、 $C_{1-20}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^6$ は、 $C_{1-10}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^6$ は、 $C_{1-5}$ アルキルである。一部の実施形態では、 $R^6$ は、 $-CH_2CH_2-$ である。

【0204】

[0219] 一部の実施形態では、アミンポリマーは、Huntsman Petrochemical Corporationからの市販のアミンポリマーである。一部の実施形態では、スキーム1のアミンポリマーは、 $x = 1$ 、 $y = 9$ 、 $R^3 = CH_3$ を有し、JEFFAMINE M-600 (Huntsman Petrochemical Corporation, Texas) である。JEFFAMINE M-600は、概ね600の分子量を有する。一部の実施形態では、スキーム1のアミンポリマーは、 $x = 19$ 、 $y = 3$ 、 $R^3 = CH_3$ を有し、JEFFAMINE M-1000 (Huntsman Petrochemical Corporation, Texas) である。JEFFAMINE M-1000は、概ね1,000の分子量を有する。一部の実施形態では、スキーム1のアミンポリマーは、 $x = 6$ 、 $y = 29$ 、 $R^3 = CH_3$ を有し、JEFFAMINE M-2005 (Huntsman Petrochemical Corporation, Texas) である。JEFFAMINE M-2005は、概ね2,000の分子量を有する。一部の実施形態では、スキーム1のアミンポリマーは、 $x = 31$ 、 $y = 10$ 、 $R^3 = CH_3$ を有し、JEFFAMINE M-2070 (Huntsman Petrochemical Corporation, Texas) である。JEFFAMINE M-2070は、概ね2,000の分子量を有する。

【0205】

リガンド交換

[0220] 一部の実施形態では、本発明は、ナノ構造上のリガンドを交換するための方法を対象とする。一部の実施形態では、ナノ構造ドット上の第1のリガンドを、チオール化リガンドと交換する。チオール基は、ナノ構造の天然疎水性リガンドを置換し、ナノ結晶表面上へのリガンドの安定な固着を可能とする。一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0206】

[0221] 一部の実施形態では、本発明は、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドと置き換える方法を対象とする。一部の実施形態では、第2のリガンドは、チオール化リガンドである。一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0207】

[0222] 一部の実施形態では、本発明は、ナノ構造に結合した第1のリガンドを有するナノ構造の集団と第2のリガンドを含むチオール化リガンドとを含む反応混合物を混合することを含む、第2のリガンドが第1のリガンドを置換し、ナノ構造に結合するように、ナノ構造上の第1のリガンドを第2のリガンドと置き換える方法を対象とする。

【0208】

[0223] 一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

【0209】

[0224] 一部の実施形態では、第1のリガンドは、ナノ構造に共有結合的に結合している。一部の実施形態では、第1のリガンドは、ナノ構造に非共有結合的に結合している。

【0210】

[0225] 一部の実施形態では、第2のリガンドは、ナノ構造に共有結合をする。一部の実施形態では、第2のリガンドは、ナノ構造に非共有結合をする。

【0211】

[0226] 一部の実施形態では、混合することは、約0 ~ 約200、約0 ~ 約150、約0 ~ 約100、約0 ~ 約80、約20 ~ 約200、約20 ~ 約150、約20 ~ 約100、約20 ~ 約80、約50 ~ 約200、約50

10

20

30

40

50

～約150、約50～約100、約50～約80、約80～約200、約80～約150、約80～約100、約100～約200、約100～約150、又は約150～約200の温度にて行われる。一部の実施形態では、混合することは、約50～約100の温度にて行われる。一部の実施形態では、混合することは、約80の温度にて行われる。

【0212】

[0227] 一部の実施形態では、混合することは、約1分～約6時間、約1分～約2時間、約1分～約1時間、約1分～約40分、約1分～約30分、約1分～約20分、約1分～約10分、約10分～約6時間、約10分～約2時間、約10分～約1時間、約10分～約40分、約10分～約30分、約10分～約20分、約20分～約6時間、約20分～約2時間、約20分～約1時間、約20分～約40分、約20分～約30分、約30分～約6時間、約30分～約2時間、約30分～約1時間、約30分～約40分、約40分～約6時間、約40分～約2時間、約40分～約1時間、約1時間～約6時間、約1時間～約2時間、又は約2時間～約6時間の期間に亘り行われる。一部の実施形態では、混合することは、約40分～約2時間の期間に亘り行われる。一部の実施形態では、混合することは、約1時間の期間に亘り行われる。

10

【0213】

[0228] 一部の実施形態では、反応混合物は、溶媒をさらに含む。一部の実施形態では、溶媒は、クロロホルム、アセトン、ブタノン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、モノメチルエーテルグリコールエステル、ガンマ-ブチロラクトン、メチル酢酸-3-エチルエーテル、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、プロパンジオールモノメチルエーテル、プロパンジオールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、イソプロピルアルコール、及びこれらの組合せからなる群から選択される。一部の実施形態では、溶媒は、トルエンである。

20

【0214】

[0229] 量子ドットとチオール化リガンドの比は、所望の波長でのストック溶液の光学密度を測定することによって決定することができる。例えば、5.0 mg/mL/OD<sub>460</sub>のリガンド比を達成するために、10の光学密度(1 cmの経路長のキュベットにおいて460 nmの波長で測定)を有する量子ドットの4.0 mLのストック溶液を、200 mgのチオール官能化リガンドと合わせることができる。2.5 mg/mL/OD<sub>460</sub>のリガンド比を達成するために、10の光学密度(1 cmの経路長のキュベットにおいて460 nmの波長で測定)を有する量子ドットの4.0 mLのストック溶液を、100 mgのチオール化リガンドと合わせることができる。

30

【0215】

[0230] 一部の実施形態では、光学密度(約450 nm～約600 nmの波長での)によって測定した量子ドットとチオール化リガンドの比は、約0.25 mg/mL～約10 mg/mL、約0.25 mg/mL～約5 mg/mL、約0.25 mg/mL～約1 mg/mL、約0.25 mg/mL～約0.5 mg/mL、約0.5 mg/mL～約10 mg/mL、約0.5 mg/mL～約5 mg/mL、約0.5 mg/mL～約1 mg/mL、約1 mg/mL～約10 mg/mL、約1 mg/mL～約5 mg/mL、又は約5 mg/mL～約10 mg/mLである。一部の実施形態では、光学密度(約460 nmの波長での)によって測定した量子ドットとチオール化リガンドの比は、約0.25 mg/mL～約10 mg/mL、約0.25 mg/mL～約5 mg/mL、約0.25 mg/mL～約1 mg/mL、約0.25 mg/mL～約0.5 mg/mL、約0.5 mg/mL～約10 mg/mL、約0.5 mg/mL～約5 mg/mL、約0.5 mg/mL～約1 mg/mL、約1 mg/mL～約10 mg/mL、約1 mg/mL～約5 mg/mL、又は約5 mg/mL～約10 mg/mLである。

40

【0216】

50

【0231】 一部の実施形態では、光学密度（約600nm～約750nmの波長での）によって測定した量子ドットとチオール化リガンドの比は、約0.25mg/mL～約10mg/mL、約0.25mg/mL～約5mg/mL、約0.25mg/mL～約1mg/mL、約0.25mg/mL～約0.5mg/mL、約0.5mg/mL～約10mg/mL、約0.5mg/mL～約5mg/mL、約0.5mg/mL～約1mg/mL、約1mg/mL～約10mg/mL、約1mg/mL～約5mg/mL、又は約5mg/mL～約10mg/mLである。

【0217】

【0232】 チオール化リガンドで置換される第1のリガンドの百分率は、<sup>1</sup>H NMRによって測定することができる。一部の実施形態では、チオール化リガンドで置換される第1のリガンドのモル百分率は、約20%～約100%、約20%～約80%、約20%～約60%、約20%～約40%、約25%～約100%、約25%～約80%、約25%～約60%、約25%～約40%、約30%～約100%、約30%～約80%、約30%～約60%、約30%～約40%、約40%～約100%、約40%～約80%、約40%～約60%、約60%～約100%、約60%～約80%、又は約80%～約100%である。

10

【0218】

【0233】 チオール化リガンドを含むナノ構造の集団中のナノ構造の百分率は、<sup>1</sup>H NMRによって測定することができる。一部の実施形態では、チオール化リガンドを含むナノ構造の集団中のリガンドのモル百分率は、約20%～約100%、約20%～約80%、約20%～約60%、約20%～約40%、約25%～約100%、約25%～約80%、約25%～約60%、約25%～約40%、約30%～約100%、約30%～約80%、約30%～約60%、約30%～約40%、約40%～約100%、約40%～約80%、約40%～約60%、約60%～約100%、約60%～約80%、又は約80%～約100%である。

20

【0219】

有機樹脂

【0234】 一部の実施形態では、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である。一部の実施形態では、少なくとも2つの有機樹脂は、チオール官能化樹脂である。一部の実施形態では、少なくとも3つの有機樹脂は、チオール官能化樹脂である。

30

【0220】

【0235】 本明細書において使用する場合、用語「チオール官能化樹脂」は、少なくとも1個の-SH基を含有する化合物を含む。一部の実施形態では、チオール官能化樹脂は、2個以上の-SH基を含有し、ポリチオール官能化樹脂である。チオール官能化樹脂という用語は、ポリチオール官能化樹脂を含む。

【0221】

【0236】 一部の実施形態では、有機樹脂は、熱硬化性樹脂又は紫外線(UV)硬化性樹脂である。一部の実施形態では、有機樹脂は、ロールツーロール処理を促進する方法で硬化される。

【0222】

40

【0237】 熱硬化性樹脂は硬化を必要とし、ここで、熱硬化性樹脂は、樹脂を不溶性なものとする不可逆的な分子の架橋プロセスを受ける。一部の実施形態では、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アリル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、フェノールアミン縮合重合樹脂、尿素メラミン縮合重合樹脂、又はこれらの組合せである。

【0223】

【0238】 一部の実施形態では、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂は、揮発性物質の放出、又は広範囲の化学物質による副生成物を伴わずに容易に硬化される。エポキシ樹脂はまた大部分の基材と適合性であり、表面を容易に濡らす傾向がある。Bo

50

yle, M.A., et al., "Epoxy Resins," Composites, Vol. 21, ASM Handbook, pages 78-89 (2001)を参照されたい。

【0224】

[0239] 一部の実施形態では、有機樹脂は、シリコン熱硬化性樹脂である。一部の実施形態では、シリコン熱硬化性樹脂は、OE6630A又はOE6630B (Dow Corning Corporation、Auburn、MI)である。

【0225】

[0240] 一部の実施形態では、熱開始剤が使用される。一部の実施形態では、熱開始剤は、[2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)] (AIBN)又は過酸化ベンゾイルである。

【0226】

[0241] UV硬化性樹脂は、特定の光波長に曝露されるとき、硬化し、急速に硬くなるポリマーである。一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、官能基としてラジカル重合基、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルオキシ基、スチリル基、又はビニル基；又はカチオン重合性基、例えば、エポキシ基、チオエポキシ基、ビニルオキシ基、若しくはオキセタンル基を有する樹脂である。一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、(メタ)アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、又はポリチオールポリエーテル樹脂である。

【0227】

[0242] 一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、アクリル酸イソボルニル (IBOA)、ウレタンアクリレート、アリルオキシシクロヘキシルジアクリレート、ビス(アクリロキシエチル)ヒドロキシイソシアヌレート、ビス(アクリロキシネオペンチルグリコール)アジペート、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,3-ブチレンジオールジアクリレート、1,3-ブチレンジオールジメタクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジエチレンジオールジアクリレート、ジエチレンジオールジメタクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、ジペンタエリトリールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジ(トリメチロールプロパン)テトラアクリレート、エチレンジオールジメタクリレート、グリセロールメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、リン酸ジメタクリレート、ポリエチレンジオールジアクリレート、ポリプロピレンジオールジアクリレート、テトラエチレンジオールジアクリレート、テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、トリエチレンジオールジビニルエーテル、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリプロピレンジオールジアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、リン酸トリアクリレート、リン酸ジアクリレート、アクリル酸プロパルギルエステル、ビニル末端ポリジメチルシロキサン、ビニル末端ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、ビニル末端ポリフェニルメチルシロキサン、ビニル末端トリフルオロメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、ビニル末端ジエチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、ビニルメチルシロキサン、モノメタクリロイルオキシプロピル末端ポリジメチルシロキサン、モノビニル末端ポリジメチルシロキサン、モノアリル-モノトリメチルシロキシ末端ポリ酸化エチレン、及びこれらの組合せからなる群から選択される。

【0228】

[0243] 一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、UV硬化条件下でイソシアネート、エポキシ、又は不飽和化合物と架橋することができるチオール官能化樹脂又はポリチオール官能化樹脂である。

【0229】

10

20

30

40

50

[0244] 一部の実施形態では、ポリチオール官能化樹脂は、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(PTMP);トリメチロール-プロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)(TMPMP);グリコールジ(3-メルカプト-プロピオネート)(GDMP);トリス[25-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート(TEMPIC);ジ-ペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)(ジ-PETMP);エトキシ化トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)(ETTMP1300及びETTMP700);ポリカプロラクトンテトラ(3-メルカプトプロピオネート)(PCL4MP1350);ペンタエリスリトールテトラメルカプトアセテート(PETMA);トリメチロール-プロパントリメルカプトアセテート(TMPMA);又はグリコールジメルカプトアセテート(GDMA)である。これらの化合物は、商品名THIOCURE(登録商標)でBruno Bock, Marschacht, Germanyによって販売されている。

10

## 【0230】

[0245] 一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、ポリチオール官能化樹脂である。一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、エチレングリコールビス(チオグリコレート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(PTMP)、及びこれらの組合せからなる群から選択されるポリチオール官能化化合物である。一部の実施形態では、ポリチオール官能化樹脂は、PTMPである。

20

## 【0231】

[0246] 一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、ポリチオール官能化樹脂及び1,3,5-トリアリル-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン(TTT)を含むチオール-エン配合物である。一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、PTMP及びTTTを含むチオール-エン配合物である。

## 【0232】

[0247] 一部の実施形態では、UV硬化性樹脂は、光開始剤をさらに含む。光開始剤は、光への曝露の間に感光性材料の硬化反応を開始させる。一部の実施形態では、光開始剤は、アセトフェノンベース、ベンゾインベース、又はチオキサテノンベースである。

30

## 【0233】

[0248] 一部の実施形態では、光開始剤は、MINS-311RM(Minuta Technology Co.,Ltd, Korea)である。

## 【0234】

[0249] 一部の実施形態では、光開始剤は、IRGACURE127、IRGACURE184、IRGACURE184D、IRGACURE2022、IRGACURE2100、IRGACURE250、IRGACURE270、IRGACURE2959、IRGACURE369、IRGACURE369EG、IRGACURE379、IRGACURE500、IRGACURE651、IRGACURE754、IRGACURE784、IRGACURE819、IRGACURE819Dw、IRGACURE907、IRGACURE907FF、IRGACUREOxe01、IRGACURETPO-L、IRGACURE1173、IRGACURE1173D、IRGACURE4265、IRGACUREBP、又はIRGACUREMBF(BASF Corporation, Wyandotte, MI)である。一部の実施形態では、光開始剤は、TPO(2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド)又はMBF(ベンゾイルギ酸メチル)である。

40

## 【0235】

[0250] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中の有機樹脂の重量パーセントは、約5%~約50%、約5%~約40%、約5%~約30%、約5%~約20%、約5%~約10%、約10%~約50%、約10%~約40%、約10%~約30%、約10%~約2

50

0%、約20%～約50%、約20%～約40%、約20%～約30%、約30%～約50%、約30%～約40%、又は約40%～約50%である。

【0236】

【0251】 一部の実施形態では、ナノ構造成形物品中の有機樹脂の重量パーセントは、約0.01%～約50%、約0.01%～約25%、約0.01%～約20%、約0.01%～約15%、約0.01%～約10%、約0.01%～約5%、約0.01%～約2%、約0.01%～約1%、約1%～約50%、約1%～約25%、約1%～約20%、約1%～約15%、約1%～約10%、約1%～約5%、約1%～約2%、約2%～約50%、約2%～約25%、約2%～約20%、約2%～約15%、約2%～約10%、約2%～約5%、5%～約50%、約5%～約25%、約5%～約20%、約5%～約15%、約5%～約10%、約10%～約50%、約10%～約25%、約10%～約20%、約10%～約15%、約15%～約50%、約15%～約25%、約15%～約20%、約20%～約50%、約20%～約25%、又は約25%～約50%である。

10

【0237】

【0252】 一部の実施形態では、2種以上の有機樹脂が使用される場合、有機樹脂は、一緒に加えられ、混合される。一部の実施形態では、第1の有機樹脂及び第2の有機樹脂は、一緒に加えられ、混合される。

【0238】

【0253】 一部の実施形態では、第1の有機樹脂を、約100rpm～約10,000rpm、約100rpm～約5,000rpm、約100rpm～約3,000rpm、約100rpm～約1,000rpm、約100rpm～約500rpm、約500rpm～約10,000rpm、約500rpm～約5,000rpm、約500rpm～約3,000rpm、約500rpm～約1,000rpm、約1,000rpm～約10,000rpm、約1,000rpm～約5,000rpm、約1,000rpm～約3,000rpm、約3,000rpm～約10,000rpm、約3,000rpm～約10,000rpm、又は約5,000rpm～約10,000rpmの攪拌速度で第2の有機樹脂と混合する。

20

【0239】

【0254】 一部の実施形態では、第1の有機樹脂を、約10分～約24時間、約10分～約20時間、約10分～約15時間、約10分～約10時間、約10分～約5時間、約10分～約1時間、約10分～約30分、約30分～約24時間、約30分～約20時間、約30分～約15時間、約30分～約10時間、約30分～約5時間、約30分～約1時間、約1時間～約24時間、約1時間～約20時間、約1時間～約15時間、約1時間～約10時間、約1時間～約5時間、約5時間～約24時間、約5時間～約20時間、約5時間～約15時間、約5時間～約10時間、約10時間～約24時間、約10時間～約20時間、約10時間～約15時間、約15時間～約24時間、約15時間～約20時間、又は約20時間～約24時間の時間、第2の有機樹脂と混合する。

30

【0240】

ナノ構造組成物の作製

【0255】 本発明は、ナノ構造の少なくとも1つの集団及び少なくとも1種の有機樹脂を混合することを含む、ナノ構造組成物を作製する方法を提供する。一部の実施形態では、ナノ構造の集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、チオール化リガンドを含む。一部の実施形態では、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である。

40

【0241】

【0256】 本発明は、ナノ構造組成物を調製する方法を提供し、この方法は、  
 (a) ナノ構造の少なくとも1つの集団を含む組成物を提供すること(ここで、ナノ構造の集団中のリガンドの約20～約100モルパーセントは、ナノ構造に結合しているチオール化リガンドを含む);及び  
 (b) 少なくとも1種の有機樹脂と(a)の組成物とを混合すること(ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である)

50

を含む。

【0242】

[0257] 一部の実施形態では、ナノ構造の集団は、赤色光、緑色光、又は青色光を発光する。一部の実施形態では、赤色光、緑色光、及び青色光のそれぞれの部分を制御して、ナノ構造フィルムを組み込んでいるディスプレイ装置が発光する白色光について所望の白色点を達成することができる。

【0243】

[0258] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、ナノ構造材料の少なくとも1つの集団を含む。一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、1~5種、1~4種、1~3種、1~2種、2~5種、2~4種、2~3種、3~5種、3~4種、又は4~5種のナノ構造材料の集団を含む。量子ドットの集団の任意の適切な比を合わせて、所望のナノ構造組成物の特徴を生じさせることができる。一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

10

【0244】

[0259] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、少なくとも1種の有機樹脂を含み、ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である。一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、1~5種、1~4種、1~3種、1~2種、2~5種、2~4種、2~3種、3~5種、3~4種、又は4~5種の有機樹脂を含む。一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、1~3種、1~2種、又は2~3種のチオール官能化樹脂を含む。一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、1種の有機樹脂及び1種のチオール官能化樹脂を含む。一部の実施形態では、チオール官能化樹脂は、ナノ構造組成物中の唯一の有機樹脂である。一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

20

【0245】

[0260] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中のナノ構造の集団の重量パーセントは、約0.001%~約2%、約0.001%~約1%、約0.001%~約0.5%、約0.001%~約0.1%、約0.001%~0.01%、約0.01%~約2%、約0.01%~約1%、約0.01%~約0.5%、約0.01%~約0.1%、約0.1%~約2%、約0.1%~約1%、約0.1%~約0.5%、約0.5%~約2%、約0.5%~約1%、又は約1%~約2%である。一部の実施形態では、ナノ構造は、量子ドットである。

30

【0246】

[0261] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物中の有機樹脂の重量パーセントは、約5%~約50%、約5%~約40%、約5%~約30%、約5%~約20%、約5%~約10%、約10%~約50%、約10%~約40%、約10%~約30%、約10%~約20%、約20%~約50%、約20%~約40%、約20%~約30%、約30%~約50%、約30%~約40%、又は約40%~約50%である。

【0247】

[0262] 一部の実施形態では、少なくとも1種の有機樹脂を、約100rpm~約10,000rpm、約100rpm~約5,000rpm、約100rpm~約3,000rpm、約100rpm~約1,000rpm、約100rpm~約500rpm、約500rpm~約10,000rpm、約500rpm~約5,000rpm、約500rpm~約3,000rpm、約500rpm~約1,000rpm、約1,000rpm~約10,000rpm、約1,000rpm~約5,000rpm、約1,000rpm~約3,000rpm、約3,000rpm~約10,000rpm、約3,000rpm~約10,000rpm、又は約5,000rpm~約10,000rpmの攪拌速度でナノ構造の少なくとも1つの集団と混合する。

40

【0248】

[0263] 一部の実施形態では、少なくとも1種の有機樹脂を、約-5~約100、約-5~約75、約-5~約50、約-5~約23、約23~約100、約23~約75、約23~約50、約50~約100、約50~約75

50

、又は約75 ～約100 の温度にてナノ構造の少なくとも1つの集団と混合する。一部の実施形態では、少なくとも1種の有機樹脂を、約23 ～約50 の温度にてナノ構造の少なくとも1つの集団と混合する。

【0249】

[0264] 一部の実施形態では、約10分～約24時間、約10分～約20時間、約10分～約15時間、約10分～約10時間、約10分～約5時間、約10分～約1時間、約10分～約30分、約30分～約24時間、約30分～約20時間、約30分～約15時間、約30分～約10時間、約30分～約5時間、約30分～約1時間、約1時間～約24時間、約1時間～約20時間、約1時間～約15時間、約1時間～約10時間、約1時間～約5時間、約5時間～約24時間、約5時間～約20時間、約5時間～約15時間、約5時間～約10時間、約10時間～約24時間、約10時間～約20時間、約10時間～約15時間、約15時間～約24時間、約15時間～約20時間、又は約20時間～約24時間の時間、少なくとも1種の有機樹脂を、ナノ構造の少なくとも1つの集団と混合する。

10

【0250】

[0265] 一部の実施形態では、混合することは、溶媒をさらに含む。一部の実施形態では、溶媒は、クロロホルム、アセトン、ブタノン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、モノメチルエーテルグリコールエステル、ガンマ-ブチロラクトン、メチル酢酸-3-エチルエーテル、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、プロパンジオールモノメチルエーテル、プロパンジオールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、イソプロピルアルコール、及びこれらの組合せからなる群から選択される。

20

【0251】

チオール化リガンドを含むナノ構造組成物の安定性の増加

[0266] チオール化リガンドは、チオール官能化樹脂中のナノ構造の集団に増加した安定性を提供し、長期間のナノ構造の貯蔵を可能とする。一部の実施形態では、ナノ構造の少なくとも1つの集団は、チオール官能化樹脂と共に約10 ～約90 の温度にて約1分～約3年、約1分～約12カ月、約1分～約6カ月、約1分～約3カ月、約1分～約1カ月、約1分～約15日、約1分～約1日、約1日～約3年、約1日～約12カ月、約1日～約6カ月、約1日～約3カ月、約1日～約1カ月、約1日～約15日、約15日～約3年、約15日～約12カ月、約15日～約6カ月、約15日～約3カ月、約15日～約1カ月、約1カ月～約3年、約1カ月～約12カ月、約1カ月～約6カ月、約1カ月～約3カ月、約3カ月～約3年、約3カ月～約12カ月、約3カ月～約6カ月、約6カ月～約3年、約6カ月～約12カ月、又は約12カ月～約3年の間、貯蔵することができる。

30

【0252】

[0267] チオール化リガンドは、チオール官能化樹脂中のナノ構造の集団に増加した安定性を提供し、長期間のナノ構造の貯蔵を可能とする。一部の実施形態では、ナノ構造の少なくとも1つの集団は、チオール官能化樹脂と共に約30 ～約90 の温度にて約1分～約3年、約1分～約12カ月、約1分～約6カ月、約1分～約3カ月、約1分～約1カ月、約1分～約15日、約1分～約1日、約1日～約3年、約1日～約12カ月、約1日～約6カ月、約1日～約3カ月、約1日～約1カ月、約1日～約15日、約15日～約3年、約15日～約12カ月、約15日～約6カ月、約15日～約3カ月、約15日～約1カ月、約1カ月～約3年、約1カ月～約12カ月、約1カ月～約6カ月、約1カ月～約3カ月、約3カ月～約3年、約3カ月～約12カ月、約3カ月～約6カ月、約6カ月～約3年、約6カ月～約12カ月、又は約12カ月～約3年の間、貯蔵することができる。

40

【0253】

[0268] 一部の実施形態では、チオール化リガンドを含むナノ構造は、チオール官能化樹脂との凝集に対する増加した抵抗性を実現する。これは、ナノ構造組成物が沈殿し始め

50

る前にチオール官能化樹脂の増加する濃度が使用されることを可能とする。一部の実施形態では、ナノ構造の少なくとも1つの集団は、チオール官能化樹脂と共に沈殿を伴わずに約10～約90の温度にて約1分～約3年、約1分～約12カ月、約1分～約6カ月、約1分～約3カ月、約1分～約1カ月、約1分～約15日、約1分～約1日、約1日～約3年、約1日～約12カ月、約1日～約6カ月、約1日～約3カ月、約1日～約1カ月、約1日～約15日、約15日～約3年、約15日～約12カ月、約15日～約6カ月、約15日～約3カ月、約15日～約1カ月、約1カ月～約3年、約1カ月～約12カ月、約1カ月～約6カ月、約1カ月～約3カ月、約3カ月～約3年、約3カ月～約12カ月、約3カ月～約6カ月、約6カ月～約3年、約6カ月～約12カ月、又は約12カ月～約3年の間、貯蔵することができる。

10

#### 【0254】

##### ナノ構造層の作製

[0269] 本発明において使用されるナノ構造は、任意の適切な方法を使用してポリマーマトリックス中に包埋することができる。本明細書において使用する場合、用語「包埋された」は、ナノ構造集団が、マトリックスの成分の大部分を構成するポリマーで封入又は包まれていることを示すために使用される。一部の実施形態では、少なくとも1つのナノ構造集団は、マトリックスに亘って適切には均一に分布している。一部の実施形態では、少なくとも1つのナノ構造集団は、特定用途向けの分布によって分布している。一部の実施形態では、ナノ構造は、ポリマー中で混合され、基材の表面に適用される。

#### 【0255】

[0270] ナノ構造組成物は、これらに限定されないが、塗布、スプレーコーティング、溶媒噴霧、ウェットコーティング、接着コーティング、スピコーティング、テープコーティング、ロール塗布、フローコーティング、インクジェット蒸気ジェットティング、ドロップキャスト、ブレードコーティング、ミスト堆積、又はこれらの組合せを含めた当技術分野において公知の任意の適切な方法によって堆積することができる。好ましくは、ナノ構造組成物は、堆積の後に硬化される。適切な硬化方法は、光硬化、例えば、UV硬化、及び熱硬化を含む。ナノ構造フィルムの形成において、伝統的なラミネートフィルム処理方法、テープコーティング方法、及び/又はロールツーロール作製方法を用いることができる。ナノ構造組成物は、基材の所望の層上へと直接コーティングすることができる。代わりに、ナノ構造組成物は、独立した要素として固体層へと形成し、それに続いて、基材に適用することができる。一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、1つ若しくは複数のバリアー層上に堆積することができる。

20

30

#### 【0256】

##### スピコーティング

[0271] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、スピコーティングを使用して基材上に堆積される。スピコーティングにおいて、典型的には少量の材料を真空を確保したスピナーと称される機械に装填した基材の中心上に堆積させる。材料を基材の中心から端へと広げる向心力をもたらずスピナーを介して、高速の回転を基材上に適用する。材料の大部分はスピオフされる一方、特定の量は基材上に留まり、回転が続くにつれ表面上に材料の薄いフィルムが形成される。フィルムの最終厚さは、スピプロセスのために選択されたパラメーター、例えば、スピンスピード、加速、及びスピ時間に加えて、堆積された材料及び基材の性質によって決定される。典型的なフィルムについて、10～60秒のスピ時間を伴って1500～6000rpmのスピンスピードを使用する。

40

#### 【0257】

##### ミスト堆積

[0272] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、ミスト堆積を使用して基材上へと堆積される。ミスト堆積は、室温及び大気圧にて行われ、プロセス条件を変化させることによってフィルム厚さの正確な制御を可能とする。ミスト堆積の間に、液体源材料は、微細なミストにされ、窒素ガスによって堆積チャンバーへと運ばれる。次いで、ミストは、フィールドスクリーン及びウエハーホルダーの間の高電位差によってウエハー表面へと引き

50

寄せられる。液滴がウエハー表面上で合体すると、ウエハーはチャンバーから取り出され、熱的に硬化され、溶媒を蒸発させる。液体前駆体は、溶媒及び堆積される材料の混合物である。これは加圧された窒素ガスによってアトマイザーへと運ばれる。Price, S.C., et al., "Formation of Ultra-Thin Quantum Dot Films by Mist Deposition," ESC Transactions 11:89-94 (2007)。

【0258】

#### スプレーコーティング

[0273] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、スプレーコーティングを使用して基材上へと堆積される。スプレーコーティングのための典型的な設備は、スプレーノズル、アトマイザー、前駆体溶液、及びキャリアガスを含む。スプレー堆積プロセスにおいて、前駆体溶液は、キャリアガスを用いて、又は噴霧（例えば、超音波、空気噴射若しくは静電）によってマイクロサイズのドロップへと細かくされる。アトマイザーから出てくる液滴は、所望の通り制御及びレギュレートされるキャリアガスの助けを借りて、ノズルを通過して基材表面によって加速される。スプレーノズル及び基材の間の相対運動は、基材上の完全な被覆の目的のための設計によって規定される。

10

【0259】

[0274] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物の適用は、溶媒をさらに含む。一部の実施形態では、ナノ構造組成物の適用のための溶媒は、水、有機溶媒、無機溶媒、ハロゲン化有機溶媒、又はこれらの混合物である。例示的な溶媒には、これらに限定されないが、水、D<sub>2</sub>O、アセトン、エタノール、ジオキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、イソプロパノール、アニソール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、トルエン、ジメチルスルホキシド、シクロペンタノン、テトラメチレンスルホキシド、キシレン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、又はこれらの混合物が含まれる。

20

【0260】

[0275] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、熱硬化されて、ナノ構造層が形成される。一部の実施形態では、組成物は、紫外線を使用して硬化される。一部の実施形態では、ナノ構造組成物は、ナノ構造フィルムのバリアー層上へと直接コーティングされ、さらなるバリアー層はナノ構造層上へとそれに続いて堆積され、ナノ構造フィルムが生じる。支持基材は、強度、安定性、及びコーティングの均一性を加えるため、並びに材料の不整合、気泡形成、及びバリアー層材料又は他の材料のしわ又は折り畳みを防止するために、バリアーフィルムの下に用いることができる。さらに、1つ若しくは複数のバリアー層は好ましくは、ナノ構造層の上に堆積され、上部及び下部バリアー層の間の材料を密封する。適切に、バリアー層は、ラミネートフィルムとして堆積され、任意選択で密封又はさらに処理され、それに続いて、特定の照明装置へとナノ構造フィルムを組み込むことができる。ナノ構造組成物堆積プロセスは、当業者が理解するようにさらなる又は様々な成分を含むことができる。このような実施形態は、ナノ構造の発光特徴、例えば、輝度及び色（例えば、量子ドットフィルムの白色点を調節するため）、並びにナノ構造フィルムの厚さ及び他の特徴のインラインのプロセス調節を可能とする。さらに、これらの実施形態は、生成の間のナノ構造フィルム特徴の定期的試験、及び正確なナノ構造フィルムの特徴を達成するための任意の必要なトグリングを可能とする。コンピュータプログラムを用いて、ナノ構造フィルムを形成するために使用される混合物のそれぞれの量を電子的に変化させることができるため、このような試験及び調節はまた、処理ラインの機械的配置を変化させることなく達成することができる。

30

40

【0261】

#### バリアー層

[0276] 一部の実施形態では、ナノ構造成形物品は、ナノ構造層の1つ又は両方の側上に配置された1つ若しくは複数のバリアー層を含む。適切なバリアー層は、ナノ構造層及

50

びナノ構造成形物品を環境条件、例えば、高温、酸素、及び水分から保護する。適切なバリアー材料は、疎水性であり、ナノ構造成形物品と化学的及び機械的に適合性であり、光安定性及び化学的安定性を示し、且つ高温に耐えることができる、黄変しない透明な光学材料を含む。好ましくは、1つ若しくは複数のバリアー層は、ナノ構造成形物品に屈折率整合される。好ましい実施形態では、ナノ構造成形物品に向かってバリアー層を通して透過する光の大部分がバリアー層からナノ構造層へと透過されるように、ナノ構造成形物品のマトリックス材料及び1つ若しくは複数の隣接するバリアー層は、同様の屈折率を有するように屈折率整合される。この屈折率整合は、バリアー及びマトリックス材料の間の境界面における光学的損失を低減させる。

#### 【0262】

[0277] バリアー層は、適切には固体材料であり、硬化液体、ゲル、又はポリマーであり得る。バリアー層は、特定の用途によって可撓性又は非可撓性材料を含むことができる。バリアー層は好ましくは平面層でよく、特定の照明用途によって任意の適切な形状及び表面配置を含むことができる。好ましい実施形態では、1つ若しくは複数のバリアー層は、ラミネートフィルム加工技術と適合性であり、それによってナノ構造層は、少なくとも第1のバリアー層上に配置され、少なくとも第2のバリアー層は、ナノ構造層の反対の側上のナノ構造層上に配置され、一実施形態によるナノ構造成形物品が形成される。適切なバリアー材料は、当技術分野において公知の任意の適切なバリアー材料を含む。例えば、適切なバリアー材料は、ガラス、ポリマー、及び酸化物を含む。適切なバリアー層材料には、これらに限定されないが、ポリマー、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET) ; 酸化物、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、又は酸化アルミニウム (例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ; 及び適切なこれらの組合せが含まれる。好ましくは、多層のバリアーが、バリアー層におけるピンホール欠損配置を除去又は低減させ、ナノ構造層中への酸素及び水分の浸透に対する有効なバリアーを提供するように、ナノ構造成形物品の各バリアー層は、異なる材料又は組成物を含む少なくとも2層を含む。ナノ構造層は、任意の適切な材料又は材料の組合せ、及びナノ構造層のいずれか又は両方の側上の任意の適切な数のバリアー層を含むことができる。バリアー層の材料、厚さ、及び数は、特定の用途によって決まり、ナノ構造成形物品の厚さを最小化する一方で、適切にはバリアー保護及びナノ構造層の輝度を最大化するように選択される。好ましい実施形態では、各バリアー層は、ラミネートフィルム、好ましくは、二重ラミネートフィルムを含み、ここで、各バリアー層の厚さは、ロールツーロール又はラミネート製造プロセスにおいてしわを除去するように十分に厚い。バリアーの数又は厚さは、ナノ構造が重金属又は他の有毒な材料を含む実施形態において法的毒性ガイドラインによってさらに決まり得るが、このガイドラインは、より多くの又はより厚いバリアー層を必要とし得る。バリアーについてのさらなる考慮は、価格、利用可能性、及び機械的強度を含む。

#### 【0263】

[0278] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルムは、ナノ構造層のそれぞれの側に隣接する2つ若しくはそれより多いバリアー層、例えば、それぞれの側上の2層若しくは3層、又はナノ構造層のそれぞれの側上の2つのバリアー層を含む。一部の実施形態では、各バリアー層は、薄いガラスシート、例えば、約 $100\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ 以下、又は $50\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有するガラスシートを含む。

#### 【0264】

[0279] ナノ構造フィルムの各バリアー層は、任意の適切な厚さを有することができ、これは、当業者が理解するように、照明装置及び用途の特定の必要条件及び特徴、並びに個々のフィルム成分、例えば、バリアー層及びナノ構造層によって決まる。一部の実施形態では、各バリアー層は、 $50\ \mu\text{m}$ 以下、 $40\ \mu\text{m}$ 以下、 $30\ \mu\text{m}$ 以下、 $25\ \mu\text{m}$ 以下、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、又は $15\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有することができる。ある特定の実施形態では、バリアー層は、酸化物コーティングを含み、これは、材料、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、及び酸化アルミニウム (例えば、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を含むことができる。酸化物コーティングは、約 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $5\ \mu\text{m}$ 以下、 $1\ \mu\text{m}$

10

20

30

40

50

以下、又は100nm以下の厚さを有することができる。ある特定の実施形態では、バリアーは、約100nm以下、10nm以下、5nm以下、又は3nm以下の厚さを有する薄い酸化物コーティングを含む。上部及び/又は下部バリアーは、薄い酸化物コーティングからなることができるか、又は薄い酸化物コーティング及び1つ若しくは複数のさらなる材料層を含み得る。

#### 【0265】

ナノ構造フィルムの改善された特性

[0280] 有機樹脂中にチオール化リガンドを含むナノ構造の集団を含むナノ構造組成物を使用して調製したフィルム（ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である）は、高温にて増加した安定性を実現する。一部の実施形態では、ナノ構造組成物を使用して調製されたフィルムは、40～100の温度にて約1分～約3年、約1分～約12カ月、約1分～約6カ月、約1分～約3カ月、約1分～約1カ月、約1分～約15日、約1分～約1日、約1日～約3年、約1日～約12カ月、約1日～約6カ月、約1日～約3カ月、約1日～約1カ月、約1日～約15日、約15日～約3年、約15日～約12カ月、約15日～約6カ月、約15日～約3カ月、約15日～約1カ月、約1カ月～約3年、約1カ月～約12カ月、約1カ月～約6カ月、約1カ月～約3カ月、約3カ月～約3年、約3カ月～約12カ月、約3カ月～約6カ月、約6カ月～約3年、約6カ月～約12カ月、又は約12カ月～約3年間、安定に貯蔵することができる。

10

#### 【0266】

[0281] 有機樹脂中にチオール化リガンドを含むナノ構造の集団を含むナノ構造組成物を使用して調製したフィルム（ここで、少なくとも1種の有機樹脂は、チオール官能化樹脂である）は、高湿度レベルで増加した安定性を実現する。一部の実施形態では、ナノ構造組成物を使用して調製されたフィルムは、約60%～約100%の相対湿度レベルで約1分～約3年、約1分～約12カ月、約1分～約6カ月、約1分～約3カ月、約1分～約1カ月、約1分～約15日、約1分～約1日、約1日～約3年、約1日～約12カ月、約1日～約6カ月、約1日～約3カ月、約1日～約1カ月、約1日～約15日、約15日～約3年、約15日～約12カ月、約15日～約6カ月、約15日～約3カ月、約15日～約1カ月、約1カ月～約3年、約1カ月～約12カ月、約1カ月～約6カ月、約1カ月～約3カ月、約3カ月～約3年、約3カ月～約12カ月、約3カ月～約6カ月、約6カ月～約3年、約6カ月～約12カ月、又は約12カ月～約3年の間、安定に貯蔵することができる。

20

30

#### 【0267】

ナノ構造フィルムの特徴及び実施形態

[0282] 一部の実施形態では、ナノ構造フィルムを使用して、ディスプレイ装置を形成する。本明細書において使用する場合、ディスプレイ装置は、照明ディスプレイを伴う任意のシステムを指す。このような装置には、これらに限定されないが、液晶ディスプレイ（LCD）、テレビ、コンピュータ、携帯電話、スマートフォン、パーソナルデジタルアシスタント（PDA）、ゲーミング装置、電子書籍装置、デジタルカメラを包含する装置などが含まれる。

#### 【0268】

[0283] 一部の実施形態では、ナノ構造組成物を含有する光学フィルムは、カドミウムを実質的に非含有である。本明細書において使用する場合、用語「カドミウムを実質的に非含有」は、ナノ構造組成物が、カドミウムの重量によって100ppm未満を含有することを意図する。RoHSのコンプライアンス定義は、未加工の均質な前駆体材料中でカドミウムの重量によって0.01%（100ppm）以下でなくてはならないことを必要とする。カドミウム濃度は、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）によって測定することができる。10億分の1（ppb）レベルである。一部の実施形態では、「カドミウムを実質的に非含有」である光学フィルムは、10～90ppmのカドミウムを含有する。他の実施形態では、カドミウムを実質的に非含有である光学フィルムは、約50ppm未満、約20ppm未満、約10ppm未満、又は約1ppm未満のカドミウムを含有す

40

50

る。

【実施例】

【0269】

[0284] 下記の実施例は、本明細書に記載されている生成物及び方法の例示であり、非限定的である。当技術分野において通常直面し、本開示を考慮して当業者には明らかである、様々な条件、配合、及び他のパラメーターの適切な修正及び調節は、本発明の精神及び範囲内である。

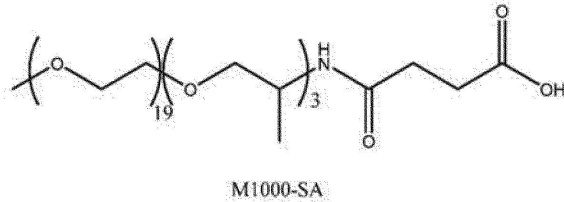
【0270】

実施例 1

カルボン酸ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンドの調製

10

【化13】



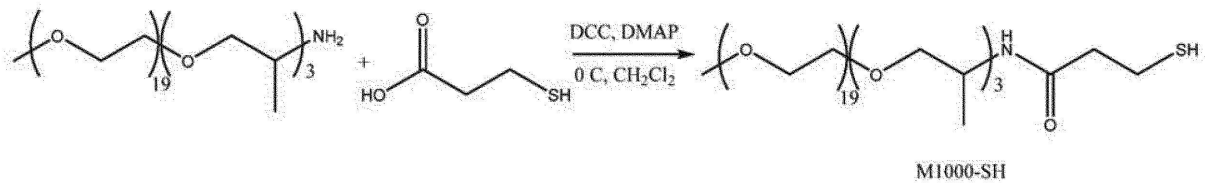
カルボン酸ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンド(M1000-SA)は、無水コハク酸との反応によって、アミン官能化ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンド(JEFFAMINE M-1000ポリエーテルアミン、Huntsman, Texas)から合成した。

20

【0271】

チオール化ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンポリマーの調製

【化14】



30

チオール化ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンド(M1000-SH)は、ジメチルアミノピリジン(DMAP)の存在下での3-メルカプトプロピオン酸へのジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)のカップリングによって、アミン官能化ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンド(JEFFAMINE M-1000ポリエーテルアミン、Huntsman, Texas)から合成した。アミン官能化ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンドを、DCC及びDMAPの存在下でCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶解した。N<sub>2</sub>雰囲気下で0℃へと冷却した後で、3-メルカプトプロピオン酸を滴下で添加した。生成物は、溶媒相分離によって単離及び精製した。

【0272】

40

チオール化量子ドットの調製

[0287] 量子ドット試料(InP/ZnSe/ZnS)を、トルエン/酢酸メチルを使用した複数のサイクルの沈殿及び再懸濁によって洗浄し、試料中に存在する遊離(非結合)Zn(オレート)<sub>2</sub>及びZn(ラウレート)<sub>2</sub>分子の量を最小化した。次いで、これらの量子ドットを、様々な比で(ここで、量子ドット濃度は光学密度、ODによって測定した)M1000-SHリガンドと合わせ、トルエン中で不活性雰囲気下にて1時間80℃へと加熱した。

【0273】

[0288] 5.0 mg/mL/OD<sub>460</sub>のリガンド比を達成するために、10の光学密度(1 cmの経路長のキュベットにおいて460 nmで測定)を有する量子ドットの4.

50

0 mL のストック溶液を、200 mg の M1000-SH リガンドと合わせた。

【0274】

[0289]  $^1\text{H}$  NMR 測定はトルエン-d<sub>8</sub> 中に行い、ビニル領域 (5.0 ~ 6.0 ppm) における結合及び遊離ピークの比によって決定されるように、リガンド置換の程度を測定した。このデータの一例を図 1 に示す。M1000-SH リガンドと反応する緑色量子ドットについてのリガンド交換結果の要約を、表 1 において示す。比較の目的のために、同様の交換反応によって調製したカルボキシレート官能化ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンド (M1000-SA) についての結果をまた、表 1 において示す。置換された天然リガンドの画分は、チオール官能化及びカルボン酸官能化バリエーションの両方について、加えられたポリマーリガンドの比に対応する。

【0275】

【表 1】

表 1. 緑色量子ドットについての光学特性およびリガンド置換

試料	詳細	$\lambda_{\text{obs}}$ 最大	$\lambda_{\text{em}}$ 最大	FWHM	PLQY	オレエート置換
出発材料		509.7nm	538.8nm	41.0nm	87.2%	n/a
5 回の クリーニング の後の 出発材料		509.7nm	536.0nm	40.9nm	72.8%	n/a
リガンド 交換の後	2.5 mg/OD/mL の M1000-SA	509.7nm	535.8nm	41.7nm	87.8%	25%
リガンド 交換の後	5.0 mg/OD/mL の M1000-SA	509.7nm	535.7nm	41.1nm	89.8%	40%
リガンド 交換の後	2.5 mg/OD/mL の M1000-SH	509.7nm	535.5nm	41.0nm	88.7%	20%
リガンド 交換の後	5.0 mg/OD/mL の M1000-SH	509.4nm	535.9nm	41.0nm	88.0%	30%

【0276】

[0290] 上記の反応方法を使用して、赤色量子ドットを、M1000-SA 及び M1000-SH リガンドとのリガンド交換条件に供した。M1000-SA 及び M1000-

S Hリガンドについてのリガンド交換結果の要約を、表 2 において示す。

【 0 2 7 7 】

【表 2】

表 2. 赤色量子ドットについての光学特性およびリガンド置換

試料	詳細	$\lambda_{\text{obs}}$ 最大	$\lambda_{\text{em}}$ 最大	FWHM	PLQY	オレート置換
出発材料		610.5nm	634.7nm	40.9nm	84.4%	2%
リガンド交換の後	0.25 mg/OD/mL の M1000-SA	610.8nm	636nm	41.4nm	69%	25%
リガンド交換の後	0.50 mg/OD/mL の M1000-SA	611.1nm	636nm	42.4nm	74.8%	40%
リガンド交換の後	1.0 mg/OD/mL の M1000-SA	611.2nm	635.8nm	41.9nm	81.8%	60%
リガンド交換の後	2.5 mg/OD/mL の M1000-SA	610.7nm	635.9nm	42.3nm	83.4%	70%
リガンド交換の後	5.0 mg/OD/mL の M1000-SA	611.4nm	636.4nm	41.7nm	73.4%	95%
リガンド交換の後	0.25 mg/OD/mL の M1000-SH	610.5nm	635.7nm	42.1nm	73.8%	20%
リガンド交換の後	0.50 mg/OD/mL の M1000-SH	611.4nm	636nm	41.9nm	76.1%	25%
リガンド交換の後	5.0 mg/OD/mL の M1000-SH	610.8nm	639.2nm	45.4nm	61.5%	100%

【 0 2 7 8 】

[0291] チオール化リガンドの結合強度の増加は、多くの樹脂系（すなわち、トリス [ 2 - ( 3 -メルカプトプロピオニルオキシ) エチル ] イソシアヌレート ( T E M P I C ) ; 又はペンタエリスリトールテトラキス ( 3 -メルカプトプロピオネート ) ( P T M P ) ) において一般である多官能チオール分子への、リガンド交換した量子ドットの曝露によって容易に明らかであった。複数の量子ドットに結合する多官能分子は、凝集及び沈殿をもたらすことができる。複数の量子ドットに結合する多官能チオール分子の相互作用につ

10

20

30

40

50

いての潜在的な機序を、図 2 において例示する。

【0279】

[0292] このような樹脂成分への曝露によるそれらの相対的安定性の試験として、M1000-S A及びM1000-S Hリガンドで不動態化された緑色量子ドットを、同じODで、トルエン中の[PTMP] =  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$  Mの範囲の濃度でPTMPと混合した。フォトルミネセンスは、混合の30分以内に各溶液から記録した。ピーク位置及び半値全幅(FWHM)値は、この濃度範囲に亘り測定したが、M1000-S Aと交換した試料について図3Aに示す。ピーク位置及びFWHM値を、M1000-S Hと交換した試料についてこの濃度範囲に亘り測定したが、図3Bに示す。図3A及び3Bによって示すように、M1000-Hで不動態化された緑色量子ドットについて、PTMPの濃度が増加すると、ピーク位置及びFWHM値は、相対的に安定なままであり、一方では、PTMPの濃度が増加すると、M1000-S Aで不動態化された緑色量子ドットについてのピーク位置及びFWHMによって示されるように安定性の減少が存在する。

10

【0280】

[0293] M1000-S Aで不動態化された緑色量子ドットの沈殿の視覚的証拠は、図4A及び4Cにおいて示す写真において観察することができる。図4Aは、トルエン中の $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$  MのPTMPの濃度範囲に亘る、M1000-S Aと交換した試料について30分の混合の後の沈殿を示す。図4Cは、同じ濃度範囲に亘る、M1000-S Aと交換した試料について混合の5時間後の沈殿を示す。図4Cは、時間と共に増加するPTMP濃度を伴う、M1000-S A交換した試料についてのさらなる沈殿を示す。

20

【0281】

[0294] M1000-S Hで不動態化された緑色量子ドットの沈殿の視覚的証拠は、図4B及び4Dにおいて示す写真において観察することができる。図4Bは、トルエン中の $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$  MのPTMPの濃度範囲に亘る、M1000-S Hと交換した試料について30分の混合の後の沈殿を示す。図4Dは、同じ濃度範囲に亘る、M1000-S Hと交換した試料について混合の時間後の沈殿を示す。図4Dは、時間と共に最も高い濃度( $1 \times 10^{-1}$  のPTMP)での、M1000-S H交換した試料についてのさらなる沈殿を示す。

【0282】

[0295] ピーク位置によって及び沈殿の視覚的証拠から明らかのように、M1000-S Hリガンドで不動態化された試料は、M1000-S Aリガンドと交換したものより凝集に対するより大きな抵抗性を有する。M1000-S Hリガンドで不動態化された試料の沈殿は、M1000-S Aリガンドで不動態化された試料の沈殿より一桁大きいPTMP濃度を必要とする。高いPTMP濃度で両方の試料について沈殿が結果として観察された一方、当初のカルボキシレートリガンドセットの概ね70%は、これらの交換条件(5.0 mg / OD / mLのM1000-S H)下でまだ存在する。より一層の天然リガンドを置換するチオール化リガンドとのリガンド交換は、樹脂モノマー種による天然リガンドの置換に対する安定性におけるさらなる増加をもたらすはずである。

30

【0283】

[0296] 樹脂配合物(樹脂としてPTMPを有する)を、アクリル酸イソボルニル(IBOA)中のリガンド交換後の試料と作製した。フィルムをこれらの試料からキャストし、CIE色空間座標(x及びy)、輝度(L)、光変換効率(BFE)を含めたこれらのフィルムの光学特性を測定した、ピーク位置、及びFWHM。

40

【0284】

50

## 【表 3】

表 3. キャストフィルムの光学特性

詳細	x	y	L	BFE	緑色λ (nm)	緑色 FWHM (nm)	赤色λ (nm)	赤色 FWHM (nm)
対照 POR 緑色	0.2602	0.2336	1820	49.1%	538.4	39.94	627.12	47.81
2.5 mg/OD/mL の M1000-SA	0.2714	0.2351	1935	51.8%	546.03	39.03	626.73	47.95
5.0 mg/OD/mL の M1000-SA	0.2685	0.2316	1922	51.8%	545.45	39.32	626.69	47.99
2.5 mg/OD/mL の M1000-SH	0.2720	0.2397	1968	52.0%	546.46	38.62	627.00	48.67
5.0 mg/OD/mL の M1000-SH	0.2736	0.2447	2029	53.5%	546.20	38.84	627.11	48.74

## 【 0 2 8 5 】

[0297] 次いで、これらのフィルムは、一団の信頼性試験を受けた。新規なチオール化ポリ酸化エチレン/酸化プロピレンリガンド (M1000-SH) と交換した試料リガンドで作製したフィルムは、高流動光励起試験の間に優れた信頼性及び低レベルのバーインを示したが、現在のリガンド系 (M1000-SA) の信頼性データを超える中等度の改善を示す。2.5 mg/OD/mL 及び 5.0 mg/OD/mL の M1000-SA と交換した試料で作製したフィルムについての結果を、それぞれ、図 5 及び 6 に示す。2.5 mg/OD/mL 及び 5.0 mg/OD/mL の M1000-SH と交換した試料で作製したフィルムについての結果を、それぞれ、図 7 及び 8 に示す。M1000-SH と交換した試料について、50 の一定温度での高強度の照明への 840 時間の曝露の後、フィルムからの緑色発光のパワーは、青色励起光源のパワーに正規化したとき、当初の値の 92.0 ~ 92.9 % 以内に留まった。比較して、同じ試験条件下で、M1000-SA と交換した量子ドットについての正規化された発光パワーは、840 時間の加速試験の後に開始値の 89.3 ~ 91.9 % であった。

## 【 0 2 8 6 】

[0298] これらの試料についての、熱 (暗条件下での 85 貯蔵) 及び水分 (95 % 相対湿度下での 65 貯蔵) への感受性を含めたさらなる信頼性試験は、チオール化リガンドと交換した試料について優れた信頼性を示す。2.5 mg/OD/mL 及び 5.0 mg/OD/mL の M1000-SH と交換した試料で作製したフィルムについての熱への感

受性についての結果を、それぞれ、図9及び10に示す。2.5 mg / OD / mL及び5.0 mg / OD / mLのM1000-SHと交換した試料で作製したフィルムについての水分への感受性についての結果を、それぞれ、図11及び12に示す。

【0287】

[0299] 様々な実施形態を上記で記載してきた一方で、これらを限定のためではなくほんの一例として提示してきたことを理解すべきである。形態及び詳細における様々な変化を、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、その中で行うことができることは当業者には明らかである。このように、幅及び範囲は、上記の例示的な実施形態のいずれかによって限定されるべきではないが、下記の特許請求の範囲及びそれらの同等物によるのみ定義されるべきである。

10

【0288】

[0300] 本明細書において記述した全ての公開資料、特許及び特許出願は、本発明の属する技術分野の当業者の技量のレベルを示すものであり、あたかもそれぞれの個々の公開資料、特許又は特許出願が参照により組み込まれていることが特に及び個々に示されたのと同程度に、参照により本明細書に組み込まれている。

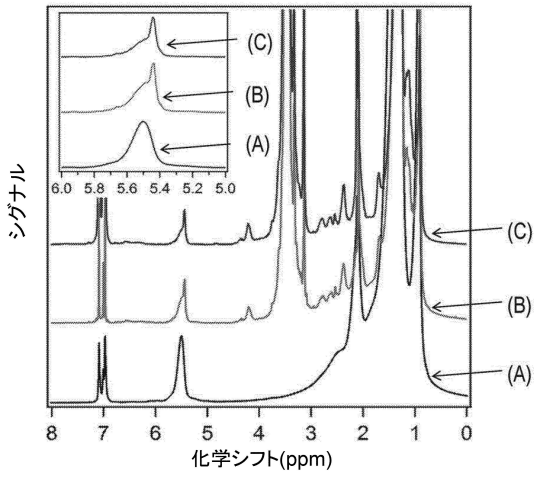
20

30

40

50

【図面】  
【図 1】



【図 2】

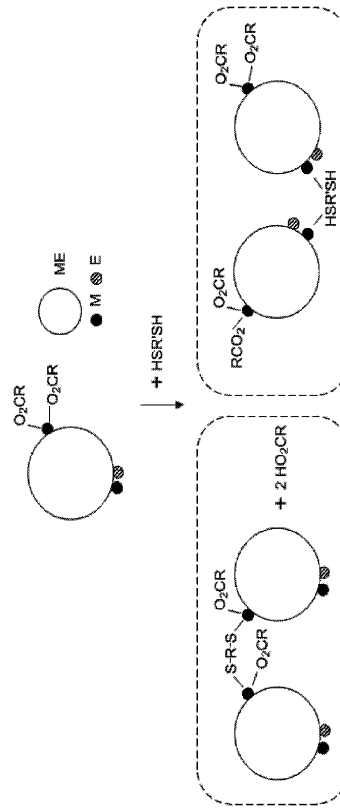


FIGURE 2

【図 3 A】

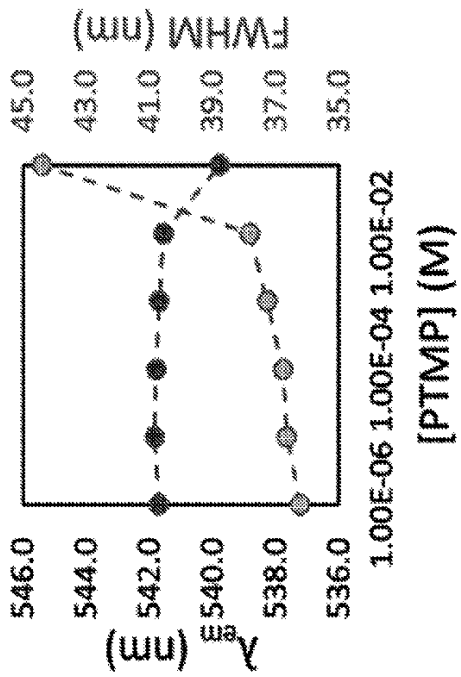


FIGURE 3A

【図 3 B】

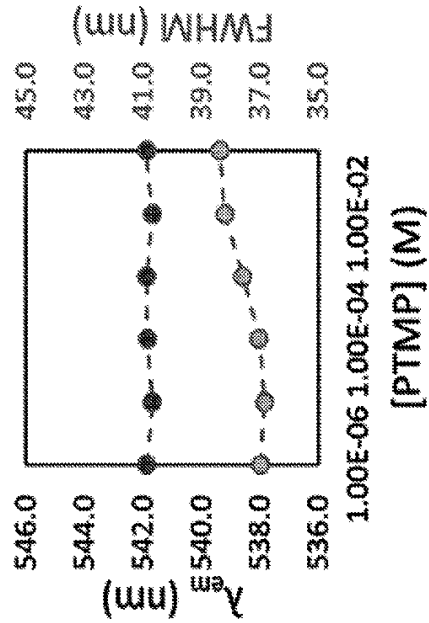


FIGURE 3B

10

20

30

40

50

【 図 4 A 】

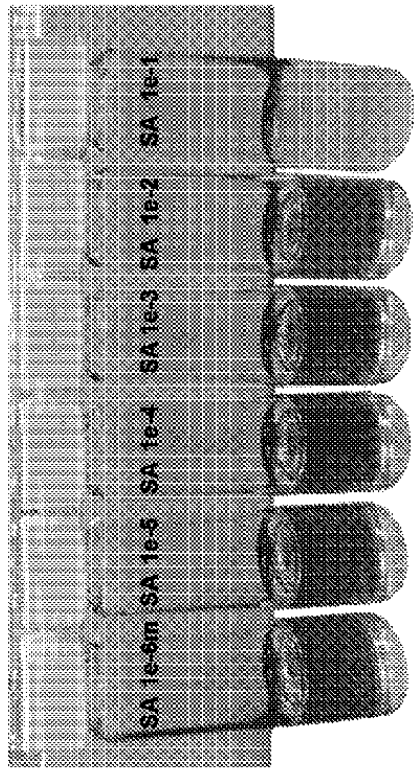


FIGURE 4A

【 図 4 B 】

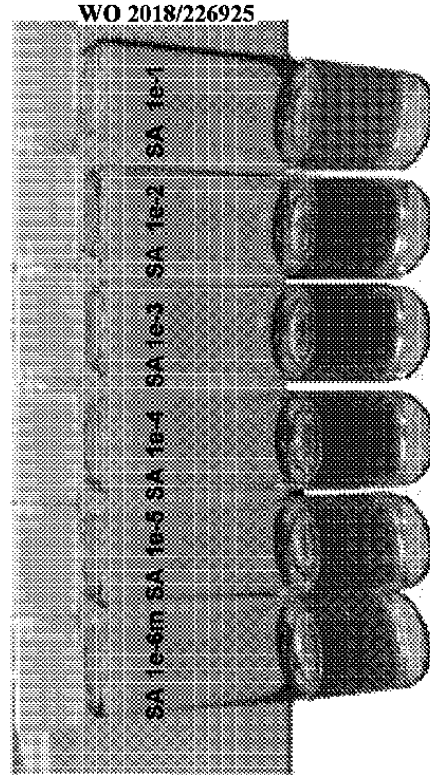


FIGURE 4B

【 図 4 C 】

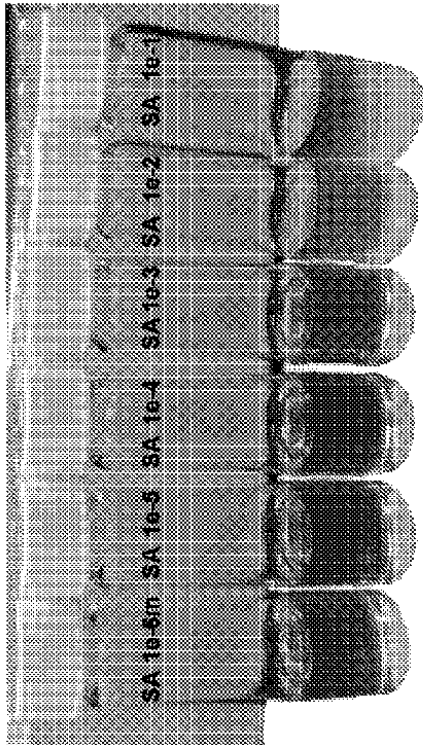


FIGURE 4C

【 図 4 D 】

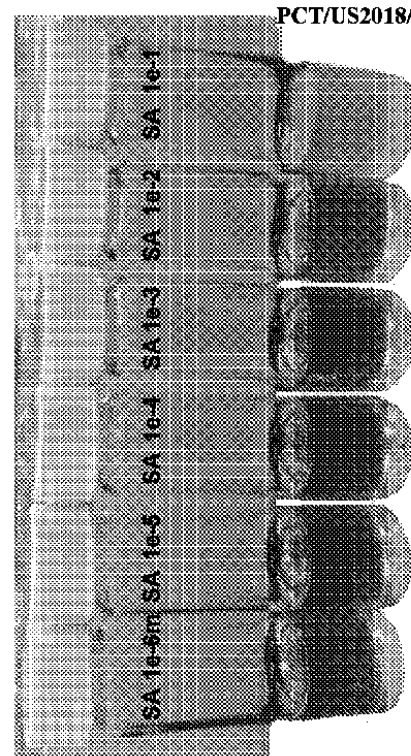


FIGURE 4D

10

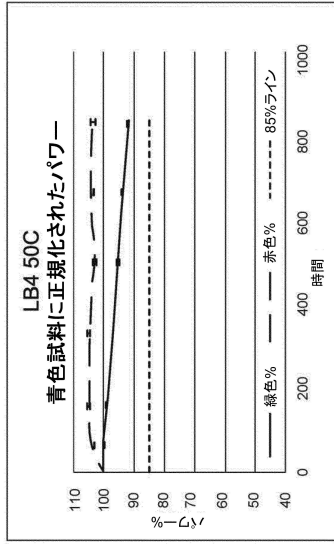
20

30

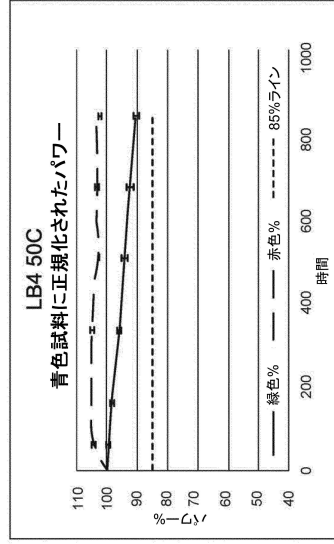
40

50

【 図 5 】



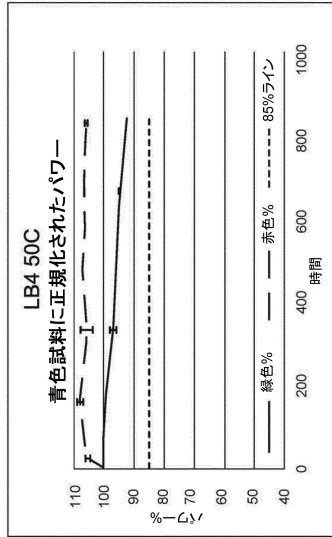
【 図 6 】



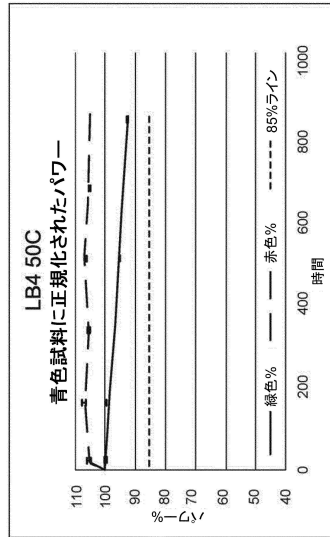
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

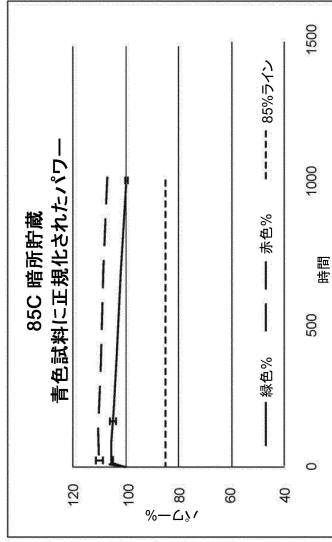


30

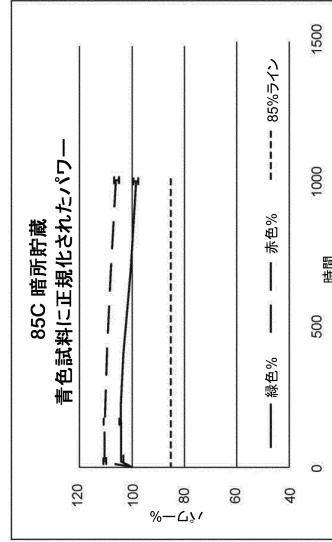
40

50

【 図 9 】



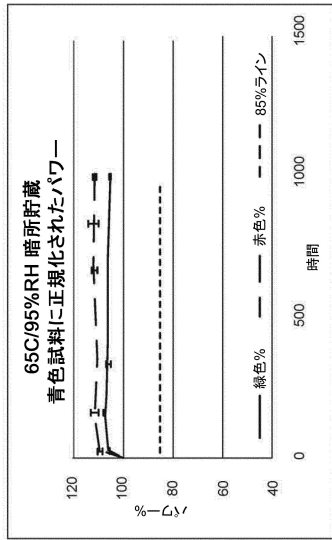
【 図 10 】



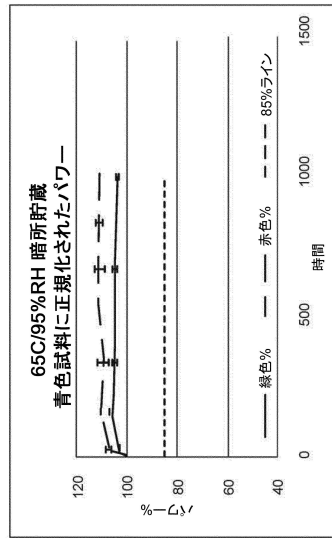
10

20

【 図 11 】



【 図 12 】



30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

		F I		
C 0 9 K	11/08 (2006.01)	C 0 9 K	11/08	G Z N M
C 0 9 K	11/54 (2006.01)	C 0 9 K	11/54	
C 0 9 K	11/56 (2006.01)	C 0 9 K	11/56	
C 0 9 K	11/62 (2006.01)	C 0 9 K	11/62	
C 0 9 K	11/70 (2006.01)	C 0 9 K	11/70	
C 0 9 K	11/74 (2006.01)	C 0 9 K	11/74	
C 0 9 K	11/88 (2006.01)	C 0 9 K	11/88	

弁理士 内藤 和彦

## (72)発明者

ジェン - ラ プラント, イラン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 1 1 0 , サン ノゼ, ライランド パーク ドライブ 2 0  
 , アパートメント 3 0 5

## (72)発明者

ワン, チュンミン

アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 5 0 3 8 , ミルピタス, バーレイ ドライブ 1 7 8 8

審査官 北田 祐介

## (56)参考文献

特開 2 0 0 4 - 3 0 0 2 5 3 ( J P , A )

特開 2 0 1 8 - 1 3 1 6 1 3 ( J P , A )

特表 2 0 1 7 - 5 0 4 7 1 0 ( J P , A )

ULUSOY, M. et al. , Aqueous Synthesis of PEGylated Quantum Dots with Increased Colloidal Stability and Reduced Cytotoxicity , Bioconjugate Chemistry , 2015年11月14日 , 27 , pp. 414-426

MA, L. et al. , Multidentate Polymer Coatings for Compact and Homogeneous Quantum Dots with Efficient Bioconjugation , Journal of the American Chemical Society , 2016年02月10日 , 138 , pp.3382-3394, Supporting Information

## (58)調査した分野

(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 7 / 0 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )

J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )