

(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
2023年6月8日(08.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/100937 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 20/00 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08F 265/00 (2006.01) B82Y 20/00 (2011.01)
C08F 265/06 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)
C09K 11/08 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01)

都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ノン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 阿部 琢磨, 外 (ABE Takuma et al.);
〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番
2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/044200

(22) 国際出願日: 2022年11月30日(30.11.2022)

(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 2021-194474 2021年11月30日(30.11.2021) JP
特願 2021-194476 2021年11月30日(30.11.2021) JP
特願 2022-041491 2022年3月16日(16.03.2022) JP
特願 2022-051869 2022年3月28日(28.03.2022) JP
特願 2022-182323 2022年11月15日(15.11.2022) JP
特願 2022-182325 2022年11月15日(15.11.2022) JP
特願 2022-189339 2022年11月28日(28.11.2022) JP

(71) 出願人: キヤノン株式会社 (CANON
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京
都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉正 泰 (YOSHIMASA Yutaka);
〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30
番2号キャノン株式会社内 Tokyo (JP). 大
橋 良太 (OHASHI Yoshihiro); 〒1468501 東京

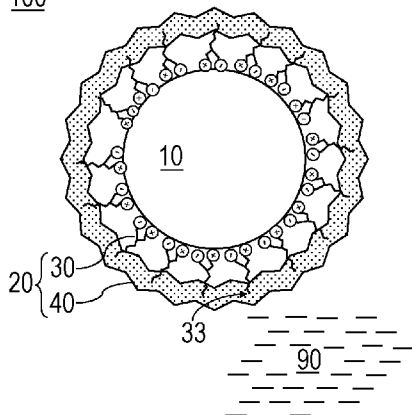
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE,
KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: PHOTORESPONSIVE MATERIAL AND PHOTORESPONSIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光応答性材料および光応答性組成物

100



(57) Abstract: The present invention provides a photoresponsive material which contains: nanoparticles which have a perovskite crystal structure; and a shell-like ligand which has a plurality of bonding parts each comprising an ionic structural unit, and a polymer part that is bonded to the nanoparticles at a plurality of positions by the intermediary of the plurality of bonding parts.

(57) 要約: 光応答性材料が、ペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子と、イオン性を呈する構造単位を含む複数の結合部と、前記複数の結合部を介して複数個所で前記ナノ粒子に結合される高分子部と、を有するシェル状配位子と、を含む。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：光応答性材料および光応答性組成物

技術分野

[0001] 本開示は、光の照射を受けて発光する光応答性材料および光応答性組成物に関する。

背景技術

[0002] ペロブスカイト型の結晶構造を持つ量子ドットは、分光感度特性において狭い全値半幅を持ち高い色純度を呈するため、有機EL材料や量子ドット光応答性材料へ適用することが知られている。特許文献1は、発光素子からの光を吸収してRGB光のいずれかに変換して発光するペロブスカイト結晶構造を含む量子ドットと、かかる量子ドットを備える光変換層を開示している。

[0003] 一方で、数～二十ナノメートルの粒径が採用される量子ドットは、比表面積が大きな粒子形態であるため粒子表面を介した組成の変動をバルク形態より受けやすいことが知られている。特許文献1は、ペロブスカイト型結晶構造を持つ量子ドットの粒子表面を、有機基を含む配位子で修飾することで量子ドットの表面を保護することをさらに開示している。

[0004] 特許文献2は、双性イオン性界面活性剤を含む配位子により粒子表面を修飾することで、ペロブスカイト型量子ドットの安定性を向上させる技術が開示されている。特許文献2に記載の配位子に含まれる界面活性剤は、正電荷と負電荷を帯びた原子を同一分子内の隣り合わない位置に持ち、分子全体としては電荷を持たないベタイン構造を有し双性イオン性を発現する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2018-197782号公報

特許文献2：特表2019-526658号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献 1、2 に記載の配位子による保護されたペロブスカイト型量子ドットを用いて光応答性材料や発光層を生成する場合に、量子ドットは固体である担持体または液体である溶媒に分散された形態がとられる。かかるペロブスカイト型量子ドットを光応答性材料に適用したとき、発光量子収率が期待されたものより高くない場合があった。
- [0007] アルコールのような高い誘電率を有する溶媒と接触した場合、配位子が量子ドットから脱離し、配位子が失われた量子ドットは溶媒との間で成分が移動しペロブスカイト型結晶構造の結晶構造が変化するものと考えられる。ペロブスカイト型結晶構造を有する量子ドットは、保管、搬送、製造の工程において周囲の極性溶媒と接触する機会が考えられるため、周囲の環境に対する安定性が担保されたペロブスカイト型量子ドットを含む光応答性材料を提供することが望まれていた。ペロブスカイト型結晶構造を有する量子ドットは、非ペロブスカイト型の発光性ナノ粒子に比較して発光量子収率が高くより活性である一方で、組成、結晶構造の安定性が低い。従って、発光量子収率が低下するナノ粒子の外部からの刺激に対する安定化対策は、昇温、受光、等を含む多くの活性化要因に対する安定化対策となることが期待される。
- [0008] 本発明は、極性溶媒を含む媒体との接触を受ける環境下、昇温または受光される環境下の少なくともいずれかにおいても、発光量子収率が維持されるように粒子表面が保護されたペロブスカイト型量子ドットを含む光応答性材料を提供することを目的とする。
- [0009] なお、光応答性ナノ粒子を含む量子ドットを光検出器、太陽電池に適用した場合は、本願明細書に記載の発光量子収率は、電荷対の生成に関する光電変換量子収率として換言される。本願明細書においては、光の波長変換に係る発光量子収率は、光電変に関わる光電変換量子収率を含めた変換量子収率の一形態として扱う。
- [0010] すなわち、本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、極性溶媒を含む媒体との接触があった場合においても、変換量子収率が維持されるよう

に粒子表面が保護されたペロブスカイト型量子ドットを含む光応答性材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の実施形態に係る光応答性材料は、ペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子と、イオン性を呈する構造単位を含む複数の結合部と、前記複数の結合部を介して前記ナノ粒子と複数個所で結合する高分子部と、を有するシェル部と、を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、極性溶媒を含む媒体との接触を受ける環境下、昇温または受光される環境下の少なくともいずれかにおいても、発光量子収率が維持されるように粒子表面が保護されたペロブスカイト型量子ドットを含む光応答性材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]第1の実施形態に係る光応答性材料の概略断面を示す図である。

[図1B]第1の実施形態の変形形態に係る光応答性材料の概略断面を示す図である。

[図1C]第1の実施形態に係る結合部の概略構成を示す図である。

[図1D]第1の実施形態に係る有機高分子部の概略構成を示す図である。

[図2]シェル状配位子20を備えない第1の参考形態に係る結合部60の概略構成を示す図である。

[図3A]第2の実施形態に係る光応答性組成物の概略構造を示す図である。

[図3B]第3の実施形態に係る波長変換層の概略構造を示す図である。

[図4A]第4の実施形態に係る光応答性材料の概略断面を示す図である。

[図4B]第4の実施形態の変形形態に係る光応答性材料の概略断面を示す図である。

[図4C]第4の実施形態に係る結合部の概略構成を示す図である。

[図4D]第4の実施形態に係る有機高分子部の概略構成を示す図である。

[図5]シェル状配位子20を備えない第2の参考形態に係る結合部の概略構成

を示す図である。

[図6A]第5の実施形態に係るインク組成物の分散状態を示す図である。

[図6B]第5の実施形態に係る結合部の概略構成を示す図である。

[図6C]第5の実施形態に係る有機高分子部の概略構成を示す図である。

[図7A]第6の実施形態に係る光応答性材料の概略構成を示す図である。

[図7B]第6の実施形態の変形形態に係る光応答性材料の概略構成を示す図である。

[図7C]第6の実施形態に係る結合部の概略構成を示す図である。

[図7D]第6の実施形態に係る高分子部の概略構成を示す図である。

[図8]シェル状配位子20を備えない第3の参考形態に係る光応答性材料の概略構成を示す図である。

[図9A]第7の実施形態に係る光応答性組成物の概略構造を示す図である。

[図9B]第8の実施形態に係る波長変換層の概略構造を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の好ましい実施形態を、図面を用いて詳細に説明する。これらの実施形態に記載されている構成部材の寸法、材質、形状、その相対配置などは、この発明の範囲を限定する趣旨のものではない。

[0015] <第1の実施形態>

図1A、図1Cを用いて、第1の実施形態に係る光応答性材料100について説明する。

[0016] (光応答性材料)

本実施形態に係る光応答性材料100は、図1Aに示すように、シェル状配位子20により配位された表面を有する光応答性のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子10を含む。シェル状配位子20は、イオン性を呈する構造単位を含む複数の結合部30と、複数の結合部30を介して複数個所でナノ粒子10に結合する高分子部40（有機高分子部40）と、を有している。

[0017] (ナノ粒子)

本実施形態において、ナノ結晶は、Aサイト（1価のカチオン）、Bサイト（2価のカチオン）及び、Xサイト（ハロゲン化物アニオンを含む1価のアニオン）を構成成分とするペロブスカイト型結晶構造を有する半導体のナノ結晶が採用される。ペロブスカイト型結晶構造は、ペロブスカイト型構造、 ABX_3 型結晶構造、 ABX_3 型構造と換言される。また、 $A_2B_1B_2X_6$ と表されるダブルペロブスカイト型結晶構造もペロブスカイト型結晶構造に含まれる。

[0018] [ペロブスカイト型構造のAサイト]

Aサイトは、1価のカチオンが採用される。Aサイトに採用される1価のカチオンは、アンモニウムカチオン（ NH_4^+ ）、及び炭素数6以下のアルキルアンモニウムカチオン、ホルムアミジニウムカチオン（ $HC(NH_2)_2^+$ ）、グアニジニウムカチオン（ $C(NH_2)_3^+$ ）、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン等の含窒素有機化合物カチオンが挙げられ、リチウムカチオン（ Li^+ ）、ナトリウムカチオン（ Na^+ ）、カリウムカチオン（ K^+ ）、ルビジウムカチオン（ Rb^+ ）、及びセシウムカチオン（ Cs^+ ）等のアルカリ金属カチオンが挙げられる。

[0019] これらのAサイトに採用される1価のカチオンは、イオン径が小さく結晶格子内に入る大きさであるため、ペロブスカイト化合物が、安定な3次元結晶を形成することができる。

[0020] 炭素数6以下のアルキルアンモニウムカチオンの好ましい例としては、メチルアンモニウムカチオン（ $CH_3NH_3^+$ ）、エチルアンモニウムカチオン（ $C_2H_5NH_3^+$ ）、プロピルアンモニウムカチオン（ $C_3H_7NH_3^+$ ）等が挙げられる。

[0021] 高い発光効率を得るという観点では、メチルアンモニウムカチオン、ホルムアミジニウムカチオン又はセシウムカチオンの少なくともいずれかをAサイトとすることが好ましく、色変化抑制の観点からは、セシウムカチオンをAサイトとすることがより好ましい。これらのAサイトに採用される1価のカチオンは2種以上を併用してもよい。

[0022] Aサイトがセシウムカチオンである場合、後述の発光性ナノ結晶合成時の原料としては、セシウム塩が挙げられる。かかるセシウム塩は、塩化セシウム、臭化セシウム、よう化セシウム、水酸化セシウム、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム、重炭酸セシウム、ギ酸セシウム、酢酸セシウム、プロピオン酸セシウム、ピバル酸セシウム、シュウ酸セシウムが適宜採用される。これらのセシウム塩の候補の中から、合成方法に応じて適切なものを使用できる。

[0023] Aサイトがその他のアルカリ金属カチオンである場合は、上述のセシウム化合物のセシウム元素を、その他のアルカリ金属カチオン元素に置き換えた塩等を原料として用いることができる。

[0024] Aサイトがメチルアンモニウムカチオン等の含窒素有機化合物カチオンである場合は、例えば、メチルアミン等の塩以外の中性化合物を原料として使用することができる。これらの原料は2種以上を併用してもよい。

[0025] [ペロブスカイト型結晶構造Bサイト]

ペロブスカイト型結晶構造のBサイトは、2価の遷移金属カチオンまたは2価の典型金属カチオンを含む2価のカチオンが採用される。

[0026] 2価の遷移金属カチオンは、スカンジウムカチオン (Sc^{2+})、チタンカチオン (Ti^{2+})、バナジウムカチオン (V^{2+})、クロムカチオン (Cr^{2+})、マンガンカチオン (Mn^{2+})、鉄カチオン (Fe^{2+})、コバルトカチオン (Co^{2+})、ニッケルカチオン (Ni^{2+})、銅カチオン (Cu^{2+})、パラジウムカチオン (Pd^{2+})、ユウロピウムカチオン (Eu^{2+})、イッテルビウムカチオン (Yb^{2+}) が採用される。

[0027] 2価の典型金属カチオンは、マグネシウムカチオン (Mg^{2+})、カルシウムカチオン (Ca^{2+})、ストロンチウムカチオン (Sr^{2+})、バリウムカチオン (Ba^{2+})、亜鉛カチオン (Zn^{2+})、カドミウムカチオン (Cd^{2+})、ゲルマニウムカチオン (Ge^{2+})、スズカチオン (Sn^{2+})、鉛カチオン (Pb^{2+}) が採用され得る。

[0028] これら2価のカチオンの中でも、安定な3次元結晶が成長する点で、2価

の典型金属カチオンが好ましく、スズカチオン又は鉛カチオンがより好ましく、高い発光強度を得る観点から、鉛カチオンが特に好ましい。これらの2価のカチオンは2種以上を併用してもよく、ペロブスカイト型結晶構造が、所謂ダブルペロブスカイト型でもよい。

[0029] Bサイトが鉛カチオンである場合、後述のナノ粒子（発光性ナノ結晶）の合成時の原料としては、鉛化合物が挙げられ、合成方法に応じて適切なものを使用できる。鉛化合物としては、塩化鉛、臭化鉛、よう化鉛、酸化鉛、水酸化鉛、硫化鉛、炭酸鉛、ぎ酸鉛、酢酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、オレイン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸鉛、クエン酸鉛、マレイン酸鉛、鉛アセチルアセトナートが採用される。Bサイトがその他の2価金属カチオンである場合は、上述の鉛化合物の鉛元素を、その他の2価金属カチオン元素に置き換えた塩等を原料として用いることができる。これらの原料は2種以上を併用してもよい。

[0030] [ペロブスカイト型結晶構造のXサイト]

ペロブスカイト型結晶構造のXは、ハロゲン化物アニオンを含む1価のアニオンが採用される。ハロゲン化物アニオンとしては、フッ化物アニオン (F^-)、塩化物アニオン (Cl^-)、臭化物アニオン (Br^-)、ヨウ化物アニオン (I^-) 等が挙げられる。中でも、塩化物アニオン、臭化物アニオン又はヨウ化物アニオンが、安定な3次元結晶を形成し、可視光域に強い発光を示す観点から好ましい。発光色は、塩化物アニオンを用いると青、臭化物アニオンを用いると緑、ヨウ化物アニオンを用いると赤となる。

[0031] ハロゲン化物アニオンは2種以上を併用してもよい。特に塩化物アニオン、臭化物アニオン、ヨウ化物アニオンを併用した場合、アニオン種の含有比率に応じて、発光性ナノ結晶の発光波長を所望する波長とすることができる。すなわち、特に塩化物アニオン、臭化物アニオン、ヨウ化物アニオンを併用した場合、アニオン種の含有比率に応じて、狭い半値全幅を維持したまま、青から赤までの可視光のほぼ全領域をカバーする発光スペクトルを得ることができるため好ましい。

[0032] Xサイトは、ハロゲン化物アニオン以外の1価のアニオンを含んでいてもよい。このようなハロゲン化物アニオン以外の1価のアニオンは、シアン化物アニオン(CN^-)、チオシアン酸アニオン(SCN^-)、イソチオシアン酸アニオン(CNS^-)等の擬ハロゲン化物アニオンが挙げられる。後述のナノ粒子(発光性ナノ結晶)の合成時の原料としては、塩化セシウム及び臭化鉛のように、Aサイト及びBサイトを対カチオンとした塩や、それ以外のカチオンとの塩等から、合成方法に応じて適切なものを選択できる。

[0033] 本実施形態におけるナノ粒子(発光性ナノ結晶)は、以下のようなプロセスで製造することができる。例えば、高温中で原料液を混合し、微粒子生成後に急冷して安定な生成物を得るホットインジェクション法、生成物の溶媒への混和性の差を利用して再沈殿により微粒子を得る配位子支援再沈殿法が採用される。

[0034] また、室温程度の温和な条件下で、Xサイト用の成分を含まない非ハロゲン化物であるAサイト用原料及びBサイト用原料の混合液に、別途調製したXサイトの原料液と混合して微粒子を得る室温合成法も採用される製造方法である。さらにまた、固体原料をミリング等の機械的な混合や超音波処理で反応させ生成物微粒子を得るメカノケミカル法、基板上に原料液塗布後に直接結晶成長させ反応物を得る*in situ*合成法に採用される製造方法である。

[0035] (シェル状配位子)

本実施形態に係る光応答性材料100は、図1Aに示すように、ペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子10と、ナノ粒子10の表面に複数個所で結合することで配位するシェル状配位子20と、を備える。シェル状配位子20は、ベタイン構造30bを含む複数の結合部30と、複数の結合部30を介して複数個所でナノ粒子10に結合する有機高分子部40と、を含む。

[0036] ここで、ベタイン構造30bとは、正電荷と負電荷を同一分子内の隣り合わない位置に持ち、分子全体としては電荷を持たない双性イオン性を呈する

構造単位の１つに該当する。従って、本実施形態のシェル状配位子２０は、双性イオン性を呈する構造単位を有する複数の結合部３０と、複数の結合部３０を介して光応答性ナノ粒子１０に配位している高分子部４０と、を有する配位子であると換言される。結合部３０は、ナノ粒子との結合に係るペタイン構造３０ｂと、有機高分子部４０との結合に係り終端に結合手３３を含む連結部３０ｊと、を含む。図１Ａにおいては、光応答性材料１００は溶媒９０中に安定して分散している。同様にして、図１Ａにおいては、周囲をシェル状配位子２０が配位した発光性のナノ粒子１０は、溶媒９０中に分散していると同時に、シェル状配位子２０により溶媒９０から保護されている。ナノ粒子１０は、溶媒９０に分散または溶解している不図示の分散成分、溶解成分による攻撃からも保護される場合がある。双性イオン性を呈する構造は、構造単位の一部にイオン性を呈する形態の１形態であると換言される。

[0037] ペタイン構造３０ｂを含む構造単位を有するシェル状配位子２０は、ナノ粒子１０（発光性ナノ結晶）の表面に強力に配位することができる。また、シェル状配位子２０は、同一分子中に、ペタイン構造３０ｂを複数個有するため、何らかの刺激により一部の配位がナノ粒子１０の表面から外れたとしても、容易に再び配位することができる。さらに、有機高分子部４０が備える高分子鎖が、ナノ粒子１０のコアに対するシェルとして保護機能を発現することで、ナノ粒子１０が極性溶媒等の物質の影響を受けにくくなる。したがって、発光性ナノ結晶であるナノ粒子１０の構造、組成の安定性が向上し、発光特性の安定性が向上すると考えられる。なお本願明細書において、結合部３０とナノ粒子１０との結合は、静電的な相互作用によるイオン結合に該当する。結合部３０とナノ粒子１０との結合は、共有結合と区別され非共有結合に該当すると換言される場合がある。なお、ペタイン構造３０ｂは、静電的な相互作用による結合を明示する意図で、図１Ａ～図１Ｃ、図２のように、分子内で正負に分極した一对の部位を分岐した終端に示している。ペタイン構造３０ｂ内の分子内で正負に分極した一对の部位は、式（１）～式（３）でそれぞれ表された構造単位中の分極部位のいずれかに該当する直鎖

状の構造に位置する分極領域に対応している。

[0038] 本実施形態のシェル状配位子 20 は、ナノ粒子 10 に配位している部分を少なくとも有する。本実施形態のシェル状配位子 20 は、有機高分子部 40 がナノ粒子 10 の外周を覆うように配位している。後述する本実施形態の変形形態で述べるが、シェル状配位子 20 は、必ずしも、ナノ粒子 10 の外周を完全に覆う、すなわち、被覆率 100% である必要はなく、局所的に有機高分子部 40 同士が接続されていない部分を有する形態も含む。

[0039] ナノ粒子 10 の極性溶媒に対する安定性の観点からは、シェル状配位子 40 の数平均分子量が、1,000 以上 50,000 以下であることが好ましい。また、同様にして、シェル状配位子 20 の数平均分子量が、2,000 以上 30,000 以下であることがより好ましい。なお、シェル状配位子 20 に占める有機高分子部 30 の割合が、シェル状配位子 20 に占める結合部 30 の割合に対して支配的である場合は、有機高分子部 40 の数平均分子量でシェル状配位子 20 の数平均分子量を代用しても良い。

[0040] (結合部)

シェル状配位子 20 が備える結合部 30 は、図 1B のように、ナノ粒子 10 との結合に係るベタイン構造 30b と、ベタイン構造 30b との反対側に結合手 33 を含む連結部 30j と、を含む。結合手 33 は、有機高分子部 40 との結合に係る部分であり、図 1C に示す有機高分子部 40 が備える結合手 43 に対応する。

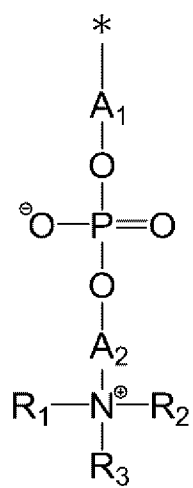
[0041] さらに、結合部 30 は、連結部 30j に有機基 30a を備えている。有機基 30a は、媒体中に存在する不図示の重合性化合物と相溶し、シェル状配位子 20 が配位されたナノ粒子 10 の媒体中の分散安定性を担う。

[0042] 本実施形態において、シェル状配位子 20 が備える結合部 30 は、式 (1) ~ 式 (3) の少なくともいずれかで表される構造単位を有する。

[0043]

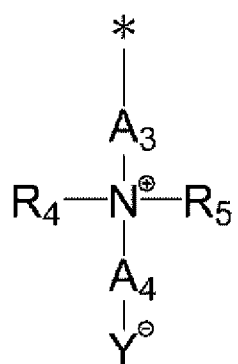
[化1]

式 (1)



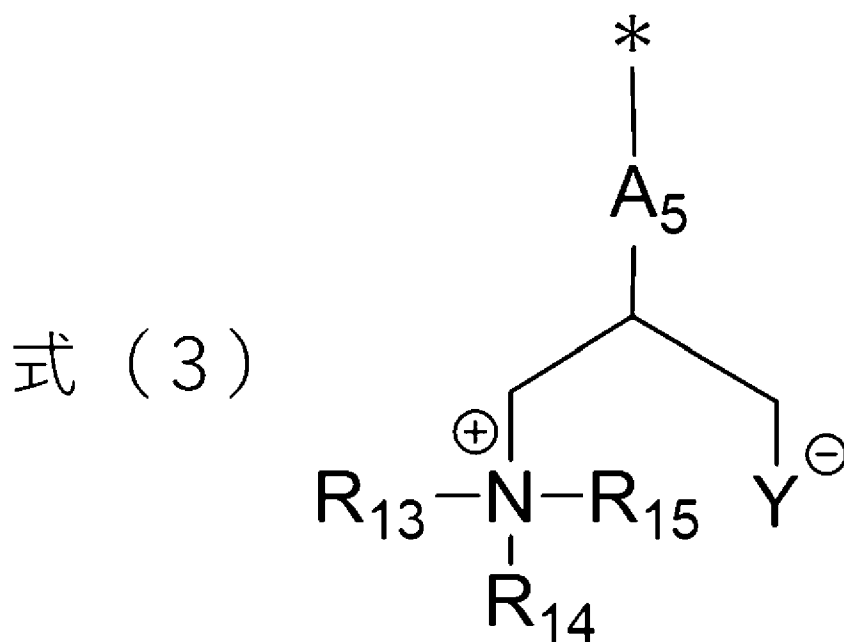
[0044] [化2]

式 (2)



[0045]

[化3]



[0046] ここで、式(1)～式(3)中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_{13} \sim R_{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを、 N は窒素原子を、 $A_1 \sim A_5$ は連結基を、 Y^- は COO^- 基又は SO_3^- 基を、「*」は有機高分子部に対する結合手を、表す。本実施形態において、シェル状配位子20は、式(1)～式(3)で表される結合部30を有する共重合体であることが好ましい。

[0047] 式(1)中の $R_1 \sim R_3$ 、式(2)中の R_4 、 R_5 、式(3)中の $R_{13} \sim R_{15}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、及びオクタデシル基などが挙げられる。これらのアルキル基はさらに置換されていてもよく、互いに結合し、環を形成していてもよい。

[0048] 式(1)中、 A_1 は高分子主鎖とリン酸エステル部位を結合する連結基である。連結基 A_1 は、カルボニル基、アルキレン基、アリーレン基及び $-COOR_{20}-$ (ただし、 $-COOR_{20}-$ 中のカルボニル基はリン酸エステル部位以外に結合し、 R_{20} は炭素数1以上4以下のアルキレンを表す)のいずれかを表す。また、単結合により有機高分子部40が備える高分子主鎖にベタイン

構造 3 O b が直結していてもよい。

[0049] 連結基 A_1 におけるアルキレン基としては、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数 1～4 のアルキレン基が好ましい。炭素数 1～4 のアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基などが挙げられる。

[0050] 連結基 A_1 におけるアリーレン基としては、例えば、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、及びナフタレン-2, 6-ジイル基などが挙げられる。

[0051] 連結基 A_1 における $-COOR_{20}-$ としては、 $-COOR_{20}-$ 中のカルボニル基はリン酸エステル部位以外に結合し、 R_{20} は炭素数 1 以上 4 以下のアルキレンである。該アルキレンは、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよい。

[0052] これらの連結基 A_1 はさらに他の官能基に置換されていてもよい。

[0053] 連結基 A_1 は、原料の入手性や製造の容易性の観点からカルボニル基、又は、 $-COOR_{20}-$ である場合がより好ましい。

[0054] 式 (1) 中、 A_2 はリン酸エステル部位と 4 級アンモニウム部位を結合する連結基であり、アルキレン基及びアリーレン基のいずれかを表す。

[0055] 連結基 A_2 におけるアルキレン基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、炭素数 1～4 のアルキレン基が好ましい。

[0056] 例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基などが挙げられる。

[0057] 連結基 A_2 におけるアリーレン基としては、例えば、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、及びナフタレン-2, 6-ジイル基などが挙げられる。

[0058] これらの連結基はさらに置換されていてもよい。

[0059] 連結基 A_2 は、原料の入手性や製造の容易性の観点からメチレン基、及び、

エチレン基などの単純なアルキレン基である場合がより好ましい。

[0060] 式(2)中、 A_3 は高分子主鎖と4級アンモニウム部位を結合する連結基である。連結基 A_3 は、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $a-COOR_{21}-b$ 、 $a-CONHR_{21}-b$ 、又は $a-OR_{21}-b$ などが挙げられる。ただし、 a は4級アンモニウム部位以外との結合部位を表し、 b は4級アンモニウム部位との結合部位を表し、 R_{21} はアルキレン基又はアリーレン基を表す。また、単結合によりベタイン部が高分子主鎖に直結していてもよい。

[0061] 連結基 A_3 におけるアルキレン基としては、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数1～4のアルキレン基が好ましい。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基などが挙げられる。

[0062] 連結基 A_3 におけるアリーレン基としては、例えば、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、及びナフタレン-2,6-ジイル基などが挙げられる。

[0063] 連結基 A_3 におけるアラルキレン基としては、例えば、炭素数7～15のアラルキレン基が挙げられる。

[0064] 連結基 A_3 が $a-COOR_{21}-b$ 、 $a-CONHR_{21}-b$ 、又は $a-OR_{21}-b$ の場合、 R_{21} におけるアルキレン基としては、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数1～4のアルキレン基が好ましい。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基などが挙げられる。ここで、 a は4級アンモニウム部位以外との結合部位を表し、 b は4級アンモニウム部位との結合部位を表し、 R_7 はアルキレン基又はアリーレン基を表す。

[0065] また、 R_{21} におけるアリーレン基としては、例えば、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、及びナフタレン-2,6-ジイル基などが挙げられる。

- [0066] 連結基 A_3 はさらに置換されていてもよい。
- [0067] 連結基 A_3 は、原料の入手性や製造の容易性の観点から $a-COOR_{21}-b$ 、あるいは $a-CONHR_{21}-b$ である場合がより好ましい。
- [0068] 式 (2) 中、 A_4 は 4 級アンモニウム部位とそのカウンターアニオン部 Y^- を結合する連結基であり、例えば、アルキレン基又はアリーレン基などが挙げられる。
- [0069] 式 (3) 中、 A_5 は高分子主鎖とベタイン部位を結合する連結基である。連結基 A_5 は、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $a-COOR_{22}-b$ 、 $a-CONHR_{22}-b$ 、又は $a-OR_{22}-b$ などが挙げられる。ただし、 a はベタイン部位以外との結合部位を表し、 b はベタイン部位との結合部位を表し、 R_{22} はアルキレン基又はアリーレン基を表す。また、単結合によりベタイン部が高分子主鎖に直結していてもよい。
- [0070] 連結基 A_4 におけるアルキレン基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、炭素数 1～4 のアルキレン基が好ましい。
- [0071] 例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、各種ブチレン基などが挙げられる。
- [0072] 連結基 A_2 におけるアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、及びナフタレン-2, 6-ジイル基などが挙げられる。
- [0073] 連結基 A_4 はさらに置換されていてもよい。
- [0074] 連結基 A_4 は上記のように特に限定されるものではないが、原料の入手性や製造の容易性の観点からメチレン基、エチレン基又はプロピレン基などの単純なアルキレン基である場合がより好ましい。
- [0075] 式 (3) 中、 Y^- は 4 級アンモニウム部位のカウンターアニオンであり、連結基 A_4 を経て 4 級アンモニウム部位と共有結合している。 Y^- は COO^- 基又は SO_3^- 基である。
- [0076] (高分子部)

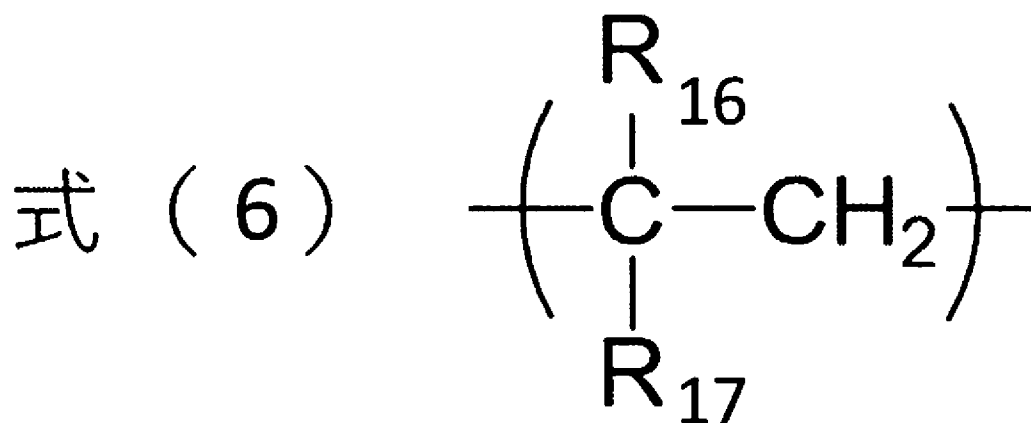
シェル状配位子 20 が備える高分子部 40 は、図 1 D のように、直鎖状または分岐状に広がるシェル構造を構成する高分子鎖、かかる高分子鎖は結合手 43 を備えている。結合手 43 は、結合部 30 との結合に係る部分であり、図 1 C に示す結合部 30 が備える結合手 33 に対応する。

[0077] 有機高分子部 40 は、結合手 33 を複数持つ場合がある。有機高分子部 40 は、隣接する他の有機高分子部 40 と折り重なることで、互いに絡み合い、シェル状の配位子 20 を構成する有機高分子のネットワークを形成する。

[0078] 図 1 B に示されている不連続部 40 d は、隣接する有機高分子 40 間の間隙であって線状、分岐状に延びるスリット型と、シェル構造を構成する有機高分子鎖の網目に対応する独立した開口型と、を含む複数の形態が存在する場合がある。

[0079] シェル状配位子 20 は、式 (6) で表される構造単位を有する高分子部 40 と、結合部 30 と、を共に有する共重合体であることが好ましい。

[0080] [化4]



[0081] ここで、式 (6) 中、 R_{16} は水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R_{17} はアルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかを表す。

[0082] 式 (6) 中、 R_{16} におけるアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、及び *n*-ブチル基などが挙げられる。式 (6) 中、 R_{16} は、共重合体

の製造（重合性）の観点から水素原子、及びメチル基である場合が好ましい。

[0083] 式（6）中、 R_{17} におけるアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコシル基、及びトリアコンチル基などが挙げられる。

[0084] 式（6）中、 R_{17} におけるアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基が挙げられる。

[0085] 式（6）中、 R_{17} におけるカルボン酸エステル基としては、 $-COOR_{24}$ が挙げられる。ただし、 R_{24} は炭素数1～30のアルキル基、フェニル基及び炭素数1～30のヒドロキシアルキル基のいずれかを表す。 R_{17} におけるカルボン酸エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、*n*-プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、*n*-ブチルエステル基、*tert*-ブチルエステル基、オクチルエステル基、2-エチルヘキシルエステル基、ドデシルエステル基、オクタデシルエステル基、ドコシルエステル基、トリアコンチルエステル基、フェニルエステル基、及び2-ヒドロキシエチルエステル基のエステル基が挙げられる。

[0086] 式（6）中、 R_{17} におけるカルボン酸アミド基としては、 $-CONR_{25}R_{26}$ が挙げられる。ただし、 R_{25} 及び R_{26} はそれぞれ独立して、水素、炭素数1～30のアルキル基及びフェニル基のいずれかを表す。 R_{17} におけるカルボン酸アミド基は、*N*-メチルアミド基、*N,N*-ジメチルアミド基、*N,N*-ジエチルアミド基、*N*-イソプロピルアミド基、*N-tert*-ブチルアミド基、*N-n*-デシルアミド基、*N-n*-ヘキサデシルアミド基、*N*-オクタデシルアミド基、*N*-ドコシルアミド基、*N*-トリアコンチルアミド基、及び*N*-フェニルアミド基などのアミド基が挙げられる。

[0087] 式（6）中、 R_{17} におけるアルコキシ基としては、炭素数1～30のアルコキシ基又は炭素数1～30のヒドロキシアルコキシ基が挙げられる。 R_{17} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキ

シ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ドコシルオキシ基、トリアコンチルオキシ基、及び2-ヒドロキシエトキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。

[0088] 式(6)中、 R_{17} の置換基は、さらに置換されていてもよい。この場合、置換してもよい置換基としては、メトキシ基及びエトキシ基などのアルコキシ基、*N*-メチルアミノ基及び*N*, *N*-ジメチルアミノ基などのアミノ基、アセチル基などのアシル基、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子が挙げられる。

[0089] 式(6)中、 R_{16} 及び R_{17} は上記に列挙した置換基から任意に選択できるが、用途に応じて適当な置換基を選択するとよい。例えば、上記光応答性材料を、疎水性の高い媒体中で使用する場合、分散性、安定性を向上させるために、長鎖有機基を持つような置換基を選択するのが好ましい。

[0090] 本実施形態において、上記共重合体における、式(6)で表される構造単位に対する式(1)～式(3)のいずれかで表される構造単位のモル比が、2.0/98以上50/50以下であることが好ましい。また、かかるモル比が、6/94以上45/55以下であることがより好ましく、10/90以上40/60以下であることがより一層好ましい。共重合組成比が上記の範囲にある場合、ナノ粒子へのシェル状配位子の配位が安定化され、発光性ナノ結晶としての組成ならび結晶構造が安定化される。

[0091] シェル状配位子20の光応答性材料100に占める含有量は、好ましくは発光性ナノ結晶の含有量を100質量部として、1質量部～1000質量部、好ましくは5質量部～500質量部、より好ましくは10質量部～300質量部である。1質量部未満の場合、シェルとしての効果が十分に発揮されず、安定性が向上できない場合がある。1000質量部より多い場合、シェル状配位子の媒体に対する溶解性、分散性が低下し、光応答性材料の安定性を向上できない場合がある。シェル状配位子20の光応答性材料100に占

める含有量は、ナノ粒子 10、シェル状配位子 20 の種類や用途に合わせて適宜調整すればよい。

[0092] 本実施形態におけるシェル状配位子 20 の含有量は、ナノ粒子 10 及びシェル状配位子 20 を含む混合物を T G - D T A 測定することで求められる。ナノ粒子 10 及びシェル状配位子 20 から構成される混合物（不図示）は、インク組成物に上記混合物の貧溶媒を添加して、上記混合物を遠心分離で沈降させた後、乾燥させることにより得ることができる。また、ナノ粒子 10 中に有機成分が含まれる場合は、その有機成分の含有量を別途測定し、インク組成物 100 の比率から差し引くことで、シェル状配位子 20 の含有量を求めることができる。なお、ペロブスカイト型量子ドットの A サイトが有機化合物である場合が、ナノ粒子 10 中に有機成分が含まれる場合に含まれる。

[0093] ナノ粒子 10 の表面にシェル状配位子 20 を配位させる方法としては、ナノ粒子 10 の合成後にシェル状配位子 20 を作用させて後述の配位子と交換する方法、ナノ粒子 10 の合成時に、シェル状配位子 20 を共存させることで配位させる方法等が挙げられる。上記のように配位子と交換してシェル状配位子 20 を配位させた場合は、遠心分離により、余分な遊離の配位子を取り除くことができる。

[0094] 本実施形態において、発光性ナノ結晶 1 g あたりのベタイン基の m m o l 数は、0.01 ~ 10 であることが好ましく、0.03 ~ 8 であることが好ましく、0.1 ~ 6 であることがより好ましい。発光性ナノ結晶 1 g あたりのベタイン基の m m o l 数が上記の範囲にある場合、発光性ナノ結晶への配位が強力に行われることで、安定性が向上する。0.02 未満である場合、シェルとしての効果が十分に発揮されず、安定性が向上できない場合がある。10 より大きい場合、シェル状配位子の媒体に対する溶解性、分散性が低下し、光応答性材料の安定性を向上できない場合がある。また、粘度が上がる場合がある。m m o l 数は、発光性ナノ結晶 1 g あたりに含まれるベタイン基の含有量該当し、 $\times 10^{-3} \text{ m o l}$ に該当する単位である。

- [0095] 以下に上記シェル状配位子及び共重合体（以下、纏めてシェル状配位子ともいう）の製造方法について詳細に説明する。
- [0096] シェル状配位子の製造方法は、上記の構造のものが得られれば特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法（i）、（ii）でシェル状配位子を製造することができる。
- [0097] すなわち、（i）シェル状配位子は、式（1）～式（3）のいずれかに対応する構造を少なくとも含むモノマーを製造後、かかるモノマーを重合する方法により製造することができる。さらに、（ii）シェル状配位子は、高分子主鎖を合成後、式（1）～式（3）のいずれかに対応する両性イオン部位をかかる高分子主鎖に高分子反応により結合する方法で製造することができる。
- [0098] モノマーの入手容易性や、官能基量の制御の点から（i）に示す方法で製造されるのが好ましい。以下、（i）に示す方法を用いて、式（1）で表される構造単位を有するシェル状配位子20を合成する方法について詳細に説明する。
- [0099] 式（1）で表される構造単位をシェル状配位子20中に導入するためのモノマーは、連結基A1の構造により、ビニルエーテル誘導体、アクリレート誘導体、メタクリレート誘導体、 α -オレフィン誘導体、芳香族ビニル誘導体などが採用される。これらのモノマーの中では、モノマーの製造容易性の観点から、アクリレート誘導体又はメタクリレート誘導体が好ましく採用される。
- [0100] 対応するアクリレート誘導体又はメタクリレート誘導体は以下に示す文献の方法などにより製造することができる。
- [0101] K. Ishihara、他2名、「Polymer Journal」、（日本）、高分子学会、1990年、第22巻、p. 355-360。
- [0102] 上記モノマーの重合方法としては、ラジカル重合、イオン重合が挙げられ、また、分子量分布制御や構造制御を目的とするリビング重合を用いることもできる。工業的にはラジカル重合を用いることが好ましい。

- [0103] ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤の使用、放射線、レーザー光などの光の照射、光重合開始剤と光の照射との併用、加熱などにより行うことができる。上記ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生し、重合反応を開始させることができるものであれば良く、熱、光、放射線、酸化還元反応などの作用によってラジカルを発生する化合物から選ばれる。
- [0104] ラジカル重合開始剤は、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤などが挙げられる。
- [0105] より具体的には、ラジカル重合開始剤は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル (BPO)、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、過酸化水素-鉄 (II) 塩系、BPO-ジメチルアニリン系、セリウム (IV) 塩-アルコール系などのレドックス開始剤、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系などの光重合開始剤が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、2 種以上を併用してもよい。
- [0106] モノマーの重合温度は、用いる重合開始剤の種類により好ましい温度範囲は異なり、特に制限されるものではないが、-30℃～150℃の温度で重合することが一般的であり、より好ましい温度範囲は40℃～120℃である。
- [0107] この際使用される重合開始剤の使用量は、上記モノマー100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で、目標とする分子量分布のシェル状配位子が得られるように使用量を調節するのが好ましい。
- [0108] また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合などいずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではない。
- [0109] 得られたシェル状配位子は必要に応じて精製処理を行うことができる。精製方法としては特に制限はなく、再沈殿、透析、カラムクロマトグラフィー

などの方法を使用することができる。

[0110] 上記共重合体の製造方法も、上記の構造のものが得られれば特に限定されるものではなく、上記シェル状配位子と同様である。

[0111] このとき、式(1)～式(3)の少なくともいずれかに対応する構造単位を含むモノマー、及び、式(6)に対応するモノマーとは別に、重合性モノマーをさらに加えて重合することも可能である。

[0112] (重合性化合物)

重合性化合物は、光、熱、電磁波等のエネルギーの供給を受けて、それ自身が重合し、液状、ペースト状の中間体に粘度を与えて、硬化させることができる。

[0113] 本実施形態の光応答性材料100を、外部刺激に応じて硬化する光応答性組成物とするために、媒体として重合性モノマーを使用することもできる。重合性モノマーは、紫外線硬化型のUVモノマー、UVダイマー、UVオリゴマー、熱重合性モノマー、熱重合性ダイマー、熱重合性オリゴマー等が含まれ、それぞれ、光重合性化合物、熱重合性化合物と換言される場合がある。

[0114] <第1の実施形態の変形形態>

なお、第1の実施形態の光応答性材料100は、図1Aのように、ナノ粒子10の全球(立体角で 4π に相当)をシェル状配位子20が覆う形態をとっているが、シェル状配位子20は必ずしもナノ粒子10の全体を覆わない形態も本発明の態様に含まれる。図1Bは、第1の実施形態の変形形態に該当する光応答性材料120の概略断面を示すものである。本変形形態に係る光応答性材料120は、ナノ粒子10の一部を覆わないシェル状配位子20を備えている点が、第1の実施形態の光応答性材料100と相違している。本変形形態の光応答性材料120は、有機高分子部40が複数の結合部30を介して、複数個所でナノ粒子10と結合することで、シェル状配位子20はナノ粒子10に配位している。

[0115] 本変形形態のシェル状配位子20は、第1の実施形態のシェル状配位子2

0と同様にして、ナノ粒子10に配位している部分を少なくとも有する。シェル状配位子20においてナノ粒子10の一部を覆わない部分は不連続部40uに該当する。

[0116] (非シェル状配位子)

本実施形態の光応答性材料100は、ペロブスカイト型結晶構造を有する半導体ナノ粒子を含むコアの表面に結合した非シェル状配位子を有していてもよい。非シェル状配位子により、分散安定性、分光特性等の安定性をさらに向上することができる場合がある。非シェル状配位子は、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸等の酸、アンモニア、アミン等の塩基、ベタイン基、並びに、これらの塩又はイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物又はイオンを含んでいてもよい。これらの非シェル状配位子は、分散安定性の観点から、有機酸、有機塩基、並びに、これらの塩又はイオン、ベタイン基、からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物又はイオンを用いることが好ましい。

[0117] 有機酸としては、例えば炭素数1～30の分岐状又は直鎖状の脂肪酸が挙げられる。脂肪酸は、飽和又は不飽和のいずれであってもよい。中でも、溶剤に対する溶解性や安定性の観点から、直鎖状の脂肪酸が好ましく、さらに好ましくはオレイン酸である。

[0118] 有機酸塩中の塩成分としては、金属カチオンであれば特に制限されない。有機酸塩中の塩成分としては、好ましくはアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンであり、より好ましくはアルカリ金属カチオンである。アルカリ金属カチオンのうち、好ましくはナトリウム、カリウムであり、より好ましくはナトリウムである。

[0119] 有機塩基としては、例えば炭素数1～30の分岐状又は直鎖状の有機塩基が挙げられる。有機塩基は、飽和又は不飽和のいずれであってもよい。中でも、溶剤に対する溶解性や安定性の観点から、直鎖状の有機塩基が好ましく、さらに好ましくはオレイルアミンである。

[0120] ベタイン基は、ホスホベタイン基、スルホベタイン基、カルボキシベタイ

ン基の群から選ばれる化合物が含まれる溶剤に対する溶解性や安定性の観点から、ホスホベタイン基、またはスルホベタイン基を有する化合物が好ましい。

[0121] 非シェル状配位子は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0122] (重合開始剤)

重合反応では、一般的に重合開始剤と重合性化合物とを併用する。重合開始剤としては、活性エネルギー線照射や熱により、重合反応を開始する活性種を発生させる化合物であり、公知の重合開始剤を用いることが可能である。重合反応を開始させる主な活性種としては、ラジカルを発生させるラジカル重合開始剤と酸を発生させるカチオン重合開始剤とが挙げられ、これらを併用してもよい。活性エネルギー線によりラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン類；その他フェニルグリオキシリックメチルエステルが挙げられる。

[0123] 光ラジカル重合開始剤の中でも、好ましくは、アミノケトンに代表される

アセトフェノン類、ホスフィン類、オキシムエステル化合物である。これらは、硬化物に求める特性に応じて、単独又は複数を組み合わせで使用することが可能である。ラジカル重合開始剤を用いる場合の使用量は、組成物中の固形分総量100質量部に対して、好ましくは0.01～100質量部であり、より好ましくは0.1～50質量部である。

[0124] (重合性化合物)

重合性化合物は、光、熱等のエネルギーを受けて重合が促進され、光応答性組成物に粘性を付与し硬化させる成分となる。重合性化合物は、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物を使用することができる。これらは、1種類を単独で使用しても、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。また、光重合性化合物又は熱重合性化合物のいずれも使用することができる。

[0125] ラジカル重合性化合物としては、例えば、単官能（メタ）アクリレート系化合物、二官能（メタ）アクリレート系化合物、三官能以上の（メタ）アクリレート系化合物、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート系化合物、ビニル系化合物などを用いることができる。

[0126] 単官能（メタ）アクリレート類としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1,

3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレートを用いることができる。

[0127] 二官能(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール200ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール300ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール400ジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール600ジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール400ジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール700ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートを用いることができる。

[0128] 三官能以上の(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)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、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレートを用いることができる。

[0129] 水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロ

キシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレートを用いることができる。

[0130] カルボキシ基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートを用いることができる。

[0131] ビニル系化合物としては、例えば、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、メタクリル酸ビニル、N-ビニルピロリドンを用いることができる。

[0132] カチオン重合性化合物としては、光重合型又は熱重合型のいずれも使用することができる。これらは、単独で使用してもよく、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。代表的なカチオン重合性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、オキサセン化合物、ビニルエーテル化合物を挙げることができる。

[0133] 上記のラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物を含む重合性化合物の使用量は、インク組成物100質量部に対して、好ましくは1～99質量部、より好ましくは5～95質量部、さらに好ましくは10～90質量部である。

[0134] (溶媒)

重合性化合物は、必要に応じて溶媒を含んでもよい。溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサンなどのアルカン類、シクロペンタン、シクロヘキサンなどのシクロアルカン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、シクロヘキサノン、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類を用いることができる。また、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のモノアセテート化合物、1,4-ブタンジオールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等のジアセテート化合物、グリセリルトリアセテート等のトリアセテート化合物も用いることができる。

[0135] 重合性化合物50の硬化前に溶媒を除去しやすいことから、溶媒の沸点は300℃以下が採用される。溶媒は、溶剤と換言される場合がある。

[0136] (その他の添加材)

本実施形態において、インク組成物は、必要に応じて、酸素除去剤、酸化防止剤、酸化チタン等の散乱剤、界面活性剤、防カビ剤、光安定化剤やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用してもよい。

[0137] (波長変換部材)

本実施形態の波長変換部材は、基材上に、図3Aに示す共分散状態の光応答性材料100と重合性化合物50とを含む光応答性組成物200（インク組成物200）を硬化させた部材である。波長変換部材は、他の部材に支持された層形態をとるため、図4Bに記載のように波長変換層520と換言される場合がある。支持形態には、積層形態、マトリクス材料に分散された分散形態が含まれる。波長変換層520は、光応答性組成物200を、支持部材（基材）上に塗工し硬化させて、フィルム又はシートまたはパターンニングされた画素としたものが挙げられる。

[0138] (波長変換層の形成方法)

波長変換層 520 の形成方法は、特に制限されず、例えば、基材上に光応答性組成物を塗工した後、必要に応じてプレ乾燥を行い、さらに必要に応じて、加熱処理や活性エネルギー線照射を行うことで、膜を硬化させる方法が挙げられる。硬化後の波長変換層の厚みは、好ましくは 0.1 ~ 200 μm 、より好ましくは 1 ~ 100 μm である。

[0139] 活性エネルギー線照射における活性エネルギー線とは、熱線、紫外線、可視光線、近赤外線、電子線等の重合、架橋、乾燥等により流動性を低下させ硬化促進する電磁波が適宜選択される。活性エネルギー線の付与の光源としては、100 ~ 450 nm の波長領域に発光の主波長を有する光源が好ましい。このような光源としては、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、ND-YAG 3 倍波レーザー、HE-CD レーザー、窒素レーザー、Xe-CI エキシマレーザー、Xe-F エキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、365 nm、375 nm、385 nm、395 nm、405 nm に発光波長を有する LED ランプ光源が挙げられる。

[0140] <第 2 の実施形態>

図 3A は、第 2 の実施形態に係る光応答性組成物 200 の分散状態を示す図である。

[0141] 光応答性組成物 200 は、含有する重合性化合物の重合により、粘度が変化し硬化する。従って、硬化する前の段階に対応する図 3A の光応答性組成物 200 は、流動性を有するインク形態であるためインク組成物 200 と換言される場合がある。硬化するは固相化すると換言される場合がある。発光性材料 200 は、光応答性材料 100 と重合性化合物 50 とを含む。発光性材料 200 は、光応答性材料 100 と重合性化合物 50 とが溶媒 90 中に共分散している状態である。

[0142] 本実施形態の光応答性組成物 200 は、図 3A のように、ナノ粒子 10 の

全球（立体角において 4π に相当）をシェル状配位子 20 が覆う形態をとっている。本実施形態の光応答性組成物 200 において、媒体中に含まれる重合性化合物 50 と相溶する有機基 40a は、有機高分子部 40 に含まれる構造の一部である。

[0143] 本変形形態のシェル状配位子 20 は、ナノ粒子 10 に配位している部分を少なくとも有する。光応答性組成物 200 におけるシェル状配位子 20 は、ナノ粒子 10 の一部を覆わない不図示の不連続部を有している。ナノ粒子 10 の一部を覆わない不図示の不連続部は、シェル状配位子 20 のシェルに沿って、互いに異なる方向に延在する直鎖状の有機高分子部 40 が重なることで形成される網目状の孔が含まれる。

[0144] 結合部の構造の一部として有機基を備える形態も、本実施形態の変形形態として含まれる。かかる不図示の変形形態においては、有機基は、高分子部が構成する網目構造の網目を介してシェル状配位子の外側に向けて突出する。

[0145] 光応答性組成物 200 は、重合性化合物 50 が重合により硬化されることにより膜状の波長変換部 526 を構成する。

[0146] <第 3 の実施形態>

図 3B は、第 3 の実施形態に係る表示素子 500 の断面構造を示すものである。

[0147] 表示素子 500 は、積層方向 D1 において、発光層 510、誘電体多層膜 517、波長変換層 520 が積層されている。積層方向 D1 において下流側は、表示素子に描画がされるイメージを視聴するユーザが位置する側に一致する。波長変換層 520 は、画素を分離するブラックマトリクス BM により隣接する素子に対応する波長変換層と分けられる。

[0148] 光応答性組成物 200 は、前述の通り、光重合処理等の重合処理を行うことにより重合性化合物 50 とともに硬化される。光応答性組成物 200 は硬化されることにより所定のディメンジョンを満たす表示素子 500 の波長変換層 520 を構成する。すなわち、波長変換層 520 は、重合性化合物 50

とともに硬化されることにより固相化した層である。

[0149] 発光層 510 は、第 1 波長 λ_1 の光 L1 を発光する光源に該当する。波長変換層 520 は、発光層 510 の側において、発光層 510 と光学的に結合する光学結合面 522 を有し、発光層 510 の反対側において波長変換層 520 により変換されて二次光 L2 を取り出す取り出し面 524 を備えている。

[0150] 本実施形態の波長変換層 520 は、誘電体多層膜 917 を介して伝搬する波長 λ_1 の一次光 L1 を受光する。誘電体多層膜 517 は、発光層 510 からの一次光の分光透過特性と、波長変換層 520 において発光する波長 λ_2 の二次光 L2 の分光反射特性を表示素子 500 に与える。二次光 L2 の波長 λ_2 は、一次光 L1 の波長 λ_1 より長波長である。

[0151] 誘電体多層膜 917 は、発光層 510 が発光する第 1 の波長 λ_1 に対して光透過性を有する他の光学部材に置換することができる。また、取り出し面 524 の前方（発光層 510 の反対側）に、不図示の他の光学部材が配置することができる。

[0152] <第 1 の参考形態>

図 2 は、第 1 の参考形態に係る光応答性材料 800 の溶媒 90 中における分散性を示すものである。本参考形態に係る光応答性材料 800 は、ベタイン構造 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 を有さず、直鎖状の骨格または分岐状の骨格でナノ粒子 10 の表面から略放射状に延びる非シェル状配位子 60 のみが発光性のナノ粒子 10 の表面に配位している。すなわち、本参考形態に係る光応答性材料 800 は、双性イオン性を発現する構造であるベタイン構造 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 を有さず、非シェル状配位子 60 のみが発光性のナノ粒子 10 の表面に配位していると、換言される。本参考形態に係る光応答性材料 800 が備える非シェル状配位子 60 は、ベタイン構造 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 すなわちシェル状にナノ粒子 10 を囲み複数の結合部 30 を介して複数個所で並列に配位する有機高分子 20 を備えない。

[0153] このため、本参考形態に係る光応答性材料 800 は、第 1 の実施形態に係る光応答性材料 100 に比べて、ナノ粒子 10 に配位した配位子の結合が強い。その結果、本参考形態に係る光応答性材料 800 が備える発光性のナノ粒子 10 は、極性分子を含む溶媒 90 からの攻撃を受け易く、ナノ粒子 10 の表面の一部において、半導体組成が変化したり、ペロブスカイト型結晶構造に欠陥が生じたりするものと推定される。

[0154] ((保管方法))

ペロブスカイト型結晶構造を持つ発光性ナノ粒子は、極性溶媒だけでなく、光や熱によっても発光特性が低下しやすいため、本実施形態に係る光応答性材料 100 および 200 の保管は外光が遮光された冷蔵庫内や暗室内で行うことが好ましい。そうすることで、本実施形態に係る光応答性材料 100 および 200 の保管中の光や熱による劣化を低減することができる。

[0155] ((測定方法))

各種物性測定は、以下のようにして行うことができる。

[0156] ((分子量分布測定))

シェル状配位子の分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって、単分散ポリメタクリル酸メチル換算で算出することができる。GPC による分子量の測定は、例えば以下に示すように行うことができる。

[0157] サンプル濃度が 1 質量%になるようにサンプルを下記溶離液に加え、室温で 24 時間静置し溶解させた溶液を、ポア径が 0.45 μm の耐溶剤性メンブレンフィルターでろ過したものをサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。

装置 : Agilent 1260 infinity system (アジレント・テクノロジーズ社製)

カラム : PFG analytical linear M columns (PSS 社製)

溶離液 : 2, 2, 2-トリフルオロエタノール

流速 : 0.2 ml/min

オープン温度：40℃

試料注入量：20 μ L

[0158] 試料の分子量分布の算出にあたっては、標準ポリメタクリル酸メチル樹脂（アジレントテクノロジーズ社製 Easivial PM ポリマースタンダードキット）により作成した分子量校正曲線を使用する。

[0159] （（組成分析））

シェル状配位子の組成分析は、核磁気共鳴（NMR）を用いて行うことができる。例えば、日本電子（株）製ECA-600（600MHz）を用い、 ^1H -NMR、及び、 ^{13}C -NMRのスペクトル測定を行う。その際、内部標準物質としてテトラメチルシランを含む重水素化溶剤中、25℃で測定を行う。化学シフト値は内部標準物質であるテトラメチルシランを0としたppmシフト値（ δ 値）を読み取る。

[0160] （（結晶構造解析））

ナノ粒子10の結晶構造解析、及び組成分析は、X線光電子分光（XPS）を用いて行うことができる。例えば、RINT 2100（リガク製）を用いてX線回折パターンを測定することにより、結晶構造を解析できる。

[0161] （（組成分析））

ナノ粒子10の組成分析は、XPSとICP発光分光分析を用いて行うことができる。XPSの信号強度からA及びBのモル比を、ICP発光分光分析（例えば、CIROS CCD（SPECTRO社製））の発光強度からXの濃度を測定することができる。

[0162] （（ナノ粒子に配位子が配位していることの確認方法））

シェル状配位子20がナノ粒子10に配位しているか否かの確認は、赤外分光法（IR）を用いて行うことができる。ナノ粒子10とシェル状配位子20を含む分散液に、必要に応じて貧溶媒を加え、遠心分離により沈殿させたのちに、上澄みを除去し、沈殿物を乾燥させる。ナノ粒子10に結合していないシェル状配位子20は上澄みとともに除去される。得られた固形物のIR吸光スペクトルを測定し、結合部のシグナルが観測されれば、ナノ粒子

10にシェル状配位子20が配位していることを確認できる。その際、結合部のシグナルが配位により数nm程度シフトする場合がある。

[0163] また、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により、配位を確認することもできる。通常、ペロブスカイト型結晶構造を持つ光応答性ナノ粒子は、規則正しく配列された形で観察されるが、シェル状配位子が配位している場合、シェル状配位子同士の立体反発や、シェル状配位子と基板との立体反発により、配列が乱れて観察される。このことから配位を確認することもできる。

[0164] （（光応答性ナノ粒子の含有量））

光応答性材料、光応答性組成物中の光応答性ナノ粒子の含有量は、ICP発光分光分析とNMRを用いて測定することができる。例えば、ICP発光分光分析の発光強度からPbの量を測定し、NMRの信号強度から配位子の量を測定する。上記方法で求めた光応答性ナノ粒子の組成情報から、光応答性ナノ粒子の含有量を測定することができる。

[0165] （（高分子化合物の含有量））

光応答性材料、光応答性組成物中の高分子化合物の含有量は、上記のTG-DTA測定のほか、NMRの積分強度から求めることもできる。

[0166] （（高分子化合物中のベタイン基の含有量））

高分子化合物中のベタイン基の含有量は、高分子化合物中のベタイン部とその他の部位の、NMRの積分強度比から求めることができる。

[0167] （（光応答性ナノ粒子1gあたりのベタイン基のmmol数））

光応答性ナノ粒子1gあたりのベタイン基のmmol数は、上記方法で求めた光応答性ナノ粒子の含有量と、高分子化合物の含有量と、高分子化合物中のベタイン基の含有量から算出することができる。

[0168] ＜第4の実施形態＞

本実施形態の光応答性材料140は、複数の結合部30が備える双性イオン性を呈する構造単位が、4級アンモニウム塩である点において第1の実施形態の光応答性材料100と相違する。

[0169] （シェル状配位子）

本実施形態に係る光応答性材料 140 は、図 4 A に示すように、ペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子 10 と、ナノ粒子 10 の表面に複数個所で結合するシェル状配位子 20 と、を備える。シェル状配位子 20 は、複数の結合部 30 と、複数の結合部 30 を介して複数個所でナノ粒子 10 に結合する有機高分子部 40 と、を含む。

[0170] 結合部 30 は、図 4 C に示すように、ナノ粒子との結合に係る 4 級アンモニウム塩 30 b と、有機高分子部 40 との結合に係り終端に結合手 33 を含む連結部 30 j と、を含む。4 級アンモニウム塩 30 b は、アンモニア分子が炭素を含む置換基により四置換されたカチオンと、他のアニオンとの塩を指す。

[0171] 4 級アンモニウム塩 30 b を含む構造単位を有するシェル状配位子 20 は、ナノ粒子 10 の表面に強力に配位することができる。4 級アンモニウム塩 30 b は、正電荷と負電荷を同一分子内の隣り合わない位置に持ち、分子全体としては電荷を持たない双性イオン性を呈する構造単位の 1 つに該当する。従って、本実施形態のシェル状配位子 20 は、双性イオン性を呈する構造単位を複数の結合部と、複数の結合部 30 を介して光応答性ナノ粒子 10 に配位している高分子部 40 とを有する配位子であると換言される。また、シェル状配位子 20 は、同一分子中に、4 級アンモニウム塩 30 b を複数個有するため、何らかの刺激により一部の結合がナノ粒子 10 の表面から外れたとしても、容易に再び結合することができる。さらに、有機高分子部 40 が備える高分子鎖が、ナノ粒子 10 のコアに対するシェルとして保護機能を発現することで、ナノ粒子 10 が極性溶媒等の物質の影響を受けにくくなる。したがって、ナノ粒子 10 の構造、組成の安定性が向上し、光応答性の安定性が向上すると考えられる。双性イオン性を呈する構造は、構造単位の一部にイオン性を呈する形態の 1 形態であると換言される。

[0172] 本実施形態のシェル状配位子 20 は、ナノ粒子 10 に結合している部分を少なくとも有する。シェル状配位子 20 は、有機高分子部 40 がナノ粒子 10 の外周を覆うように結合している。後述するが、シェル状配位子 20 は、

必ずしも、ナノ粒子 10 の外周を完全に覆う、すなわち、被覆率 100% である必要はなく、図 4 D のように、局所的に有機高分子部 40 同士が接続されていない部分を有する形態も含まれる。すなわち、シェル状配位子 20 は、局所的に、有機高分子部 40 同士が接続されていない部分を有する配位形態も含むと換言される。有機高分子部 40 は、ナノ粒子 10 と結合部 30 を介して結合する結合手 43 を複数有している。また、有機高分子部 40 は、側鎖に有機基 40 a を持つ場合がある。有機基 40 a は、媒体 90 に光応答性材料 140 の分散性を発現する。

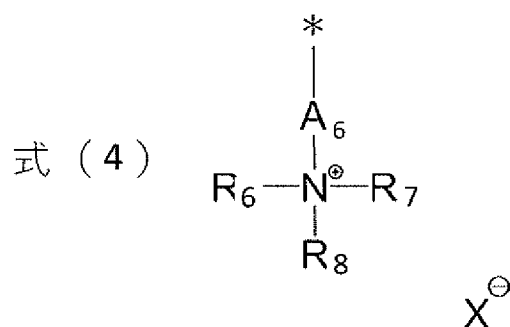
[0173] ナノ粒子 10 の極性溶媒に対する安定性の観点からは、シェル状配位子 20 の重量平均分子量は、1,000 以上 100,000 以下であることが好ましい。また、同様にして、シェル状配位子 20 の重量平均分子量が、2,000 以上 50,000 以下であることがより好ましい。なお、シェル状配位子 20 に占める有機高分子部 40 の割合が、シェル状配位子 20 に占める結合部 30 の割合に対して支配的である場合は、有機高分子部 40 の重量平均分子量でシェル状配位子 20 の重量平均分子量を代用しても良い。

[0174] 光応答性材料 140 は、図 4 A に示すように、ペロブスカイト型のナノ粒子 10 と媒体 90 との間にシェル状配位子 20 が位置するため媒体 90 によるナノ粒子 10 への影響からナノ粒子 10 が保護される。

[0175] (結合部)

本実施形態において、シェル状配位子 20 が備える結合部 30 は、式 (4) で表される構造単位を有する。

[0176] [化5]



- [0177] ここで、式（４）中、 $R_6 \sim R_8$ はそれぞれ独立して、アルキル基及びアール基のいずれかを表し、 N は窒素原子を表し、 N は窒素原子を表し、 A_6 は連結基を表し、 X^- はアニオン、「 $*$ 」は高分子部に対する結合手を表す。
- [0178] 本実施形態において、シェル状配位子 20 は、式（４）で表される結合部 30 を有する共重合体であることが好ましい。
- [0179] 式（４）中、 A_6 は高分子鎖と 4 級アンモニウム部位を結合する連結基であり、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $a-COOR_{23}-b$ 、 $a-CONHR_{23}-b$ 、又は $a-OR_{23}-b$ などが挙げられる。ただし、 a は有機高分子部との結合部位を表し、 b は 4 級アンモニウム部位との結合部位を表し、 R_{23} はアルキレン基又はアリーレン基を表す。
- [0180] 連結基 A_6 におけるアルキレン基としては、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数 1～4 のアルキレン基が好ましい。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが挙げられる。
- [0181] 連結基 A_6 におけるアリーレン基としては、例えば、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、及びナフタレン-2, 6-ジイル基などが挙げられる。
- [0182] 連結基 A_6 におけるアラルキレン基としては、例えば、炭素数 7～15 のアラルキレン基が挙げられる。
- [0183] 連結基 A_6 が $a-COOR_{23}-b$ 、 $a-CONHR_{23}-b$ 、又は $a-OR_{23}-b$ の場合、 R_{23} におけるアルキレン基としては、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、炭素数 1～4 のアルキレン基が好ましい。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが挙げられる。ここで、 a は有機高分子部との結合部位を表し、 b は 4 級アンモニウム部位との結合部位を表し、 R_{23} はアルキレン基又はアリーレン基を表す。
- [0184] また、 R_{23} におけるアリーレン基としては、例えば、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、及びナフタレン-2, 6-ジイ

ル基などが挙げられる。

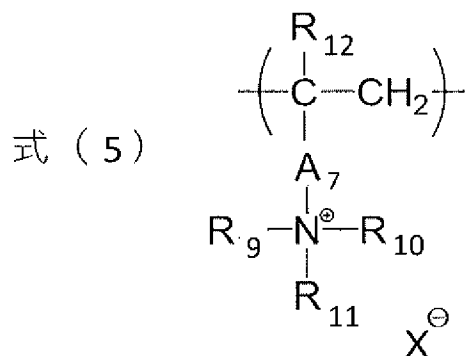
[0185] 該連結基 A_6 はさらに置換されていてもよく、該置換はナノ粒子の光応答性、分散安定性等の特性を著しく低下させるものでなければ特に制限されない。

[0186] 連結基 A_6 は上記のように特に限定されるものではないが、原料の入手や製造の容易性の観点から $a-COO R_{23}-b$ である場合がより好ましい。

[0187] シェル状配位子 20 が備える結合部 30 は、式 (5) で表されるように、連結基 A_7 を介して、高分子主鎖に結合している構造であってもよい。

[0188] ここで、式 (5) 中、 $R_9 \sim R_{11}$ はそれぞれ独立して、アルキル基及びアリール基のいずれかを表し、 R_{12} は、水素原子およびアルキル基のいずれかを表し、 N は窒素原子を表し、 A_7 は連結基を表し、 X^- はアニオンを表す。

[0189] [化6]

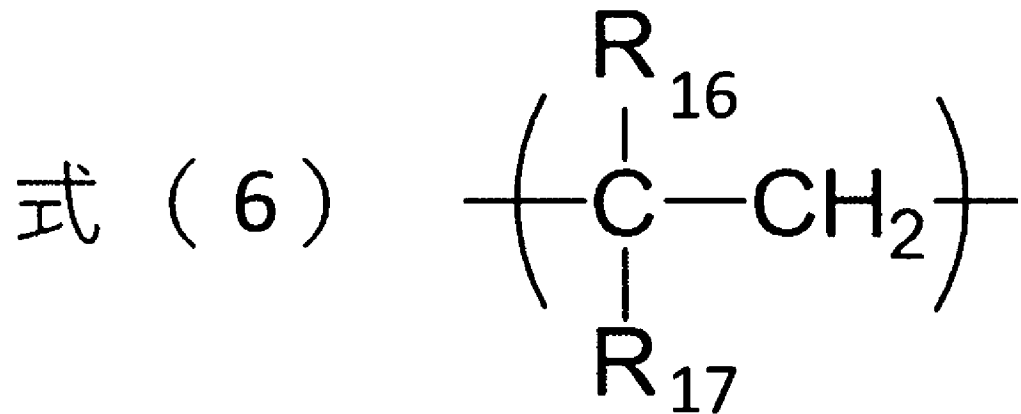


[0190] 式 (5) 中、 R_{12} における有機基としては、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基などが挙げられる。式 (5) 中の R_9 は上記に列挙した置換基、及び水素原子から任意に選択できるが、高分子化合物の製造（重合性）の観点から水素原子、及びメチル基である場合が好ましい。

[0191] 本実施形態のシェル状配位子 20 は、第 1 の実施形態のシェル状配位子と同様にして、式 (6) で表される構造単位を有機高分子部 40 として、結合部 30 とともに有する共重合体であることが好ましい。

[0192]

[化7]



- [0193] 式 (4) あるいは式 (5) 中、X⁻はアニオンを表す。
- [0194] X⁻としては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、フッ化物イオンなどのハロゲンイオン、構造中にCOO⁻あるいはSO₃⁻を含むアニオン、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、N₃⁻、等の1価のアニオンが挙げられる。
- [0195] 上記COO⁻基を有するアニオンとしては、例えば酢酸アニオン、プロピオン酸アニオン、又は安息香酸アニオンなどが挙げられる。
- [0196] X⁻におけるSO₃⁻を含むアニオンとしては、例えば、メタンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、p-トルエンスルホン酸アニオン、又はメチル硫酸アニオンなどが挙げられる。
- [0197] X⁻は1種類を単独で使用しても、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。
- [0198] 本実施形態において、式 (4) あるいは (5) で表される構造単位と、上記共重合体における、式 (6) で表される構造単位とのモル比が、0.01 : 99.99 ~ 50 : 50であることが好ましく、1 : 99 ~ 30 : 70であることがより好ましい。共重合組成比が上記の範囲にある場合、ナノ粒子への結合が強力に行われることで、光応答性材料としての安定性が向上する。
- [0199] シェル状配位子20の光応答性材料140に占める含有量は、好ましくは

光応答性ナノ結晶の含有量を100質量部として、1質量部～1000質量部、好ましくは5質量部～500質量部、より好ましくは10質量部～300質量部である。1質量部未満の場合、シェルとしての効果が十分に発揮されず、安定性が向上できない場合がある。1000質量部より多い場合、シェル状配位子の媒体に対する溶解性、分散性が低下し、光応答性材料の安定性を向上できない場合がある。シェル状配位子20の光応答性材料140に占める含有量は、ナノ粒子10、シェル状配位子20の種類や用途に合わせて適宜調整すればよい。

[0200] 本実施形態におけるシェル状配位子20の含有量は、ナノ粒子10及びシェル状配位子20を含む混合物をTGA測定することで求められる。ナノ粒子10及びシェル状配位子20から構成される混合物（不図示）は、ナノ粒子を含む混合物に貧溶媒を添加して、ナノ粒子10及びシェル状配位子20から構成される混合物を遠心分離で沈降させた後、乾燥させることにより得ることができる。

[0201] ナノ粒子10の表面にシェル状配位子20を配位させる方法には、ナノ粒子10の合成後にシェル状配位子20を作用させて後述の非シェル状配位子と交換する方法、ナノ粒子10の合成時にシェル状配位子20を共存させることで結合させる方法が含まれる。上記のように非シェル状配位子と交換してシェル状配位子20を結合させた場合は、遠心分離により、余分な遊離の配位子を取り除くことができる。

[0202] 以下に上記シェル状配位子及び共重合体（以下、纏めてシェル状配位子ともいう）の製造方法について詳細に説明する。

[0203] シェル状配位子の製造方法は、上記の構造のものが得られれば特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法で製造することができる。

[0204] すなわち、シェル状配位子20は、(i)式(4)あるいは式(5)に対応する構造単位を含むモノマーを製造後、これを重合し製造する方法で製造することができる。また、シェル状配位子20は、(ii)高分子主鎖を有するシェル状配位子20を合成後、高分子反応により、4級アンモニウム塩

を結合あるいは生成する方法で製造することができる。

[0205] モノマーの入手容易性や、官能基量の制御の点から (i) に示す方法で製造されるのが好ましい。以下、(i) に示す方法を用いて、式 (5) で表される構造単位を有するシェル状配位子 20 を合成する方法について詳細に説明する。

[0206] 式 (5) で表される構造単位をシェル状配位子中に導入するためのモノマーとしては、連結基 A の構造により、ビニルエーテル誘導体、アクリレート誘導体、メタクリレート誘導体、 α -オレフィン誘導体、芳香族ビニル誘導体などを使用することができる。しかかしながら、モノマーの製造容易性の観点からは、式 (5) で表される構造単位をシェル状配位子中に導入するためのモノマーは、アクリレート誘導体又はメタクリレート誘導体を使用することが好ましい。

[0207] 対応するアクリレート誘導体又はメタクリレート誘導体は以下に示す文献の方法などにより製造することができる。

[0208] K. Ishihara、他 2 名、「Polymer Journal」、(日本)、高分子学会、1990 年、第 22 巻、p. 355-360。

[0209] 上記モノマーの重合方法としては、ラジカル重合、イオン重合が挙げられ、また、分子量分布制御や構造制御を目的とするリビング重合を用いることもできる。工業的にはラジカル重合を用いることが好ましい。

[0210] ラジカル重合は、ラジカル重合開始剤の使用、放射線、レーザー光などの光の照射、光重合開始剤と光の照射との併用、加熱などにより行うことができる。上記ラジカル重合開始剤としては、ラジカルを発生し、重合反応を開始させることができるものであれば良く、熱、光、放射線、酸化還元反応などの作用によってラジカルを発生する化合物から選ばれる。

[0211] ラジカル重合開始剤は、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤などが挙げられる。

[0212] より具体的には、ラジカル重合開始剤は、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニト

リル)などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル(BPO)、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、過酸化水素-鉄(II)塩系、BPO-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系などのレドックス開始剤、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系などの光重合開始剤が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、2種以上を併用してもよい。

[0213] モノマーの重合温度は、用いる重合開始剤の種類により好ましい温度範囲は異なり、特に制限されるものではないが、 -30°C ~ 150°C の温度で重合することが一般的であり、より好ましい温度範囲は 40°C ~ 120°C である。

[0214] この際使用される重合開始剤の使用量は、上記モノマー100質量部に対して、0.1質量部以上20質量部以下で、目標とする分子量分布のシェル状配位子が得られるように使用量を調節するのが好ましい。

[0215] また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合などいずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではない。

[0216] 得られたシェル状配位子は必要に応じて精製処理を行うことができる。精製方法としては特に制限はなく、再沈殿、透析、カラムクロマトグラフィーなどの方法を使用することができる。

[0217] 上記共重合体の製造方法も、上記の構造のものが得られれば特に限定されるものではなく、上記シェル状配位子と同様である。

[0218] 例えば、式(5)に対応するモノマー、及び、式(6)に対応するモノマーを製造後、これらを重合し製造する方法が挙げられる。

[0219] このとき、式(5)に対応するモノマー、及び、式(6)に対応するモノマー以外の重合性モノマーをさらに加えて重合することも可能である。

[0220] <第4の実施形態の変形形態>

なお、第4の実施形態の光応答性材料140は、図4Aのように、ナノ粒

子 10 の全球をシェル状配位子 20 が覆う形態をとっているが、シェル状配位子 20 は必ずしもナノ粒子 10 の全体を覆わない形態も本発明の態様に含まれる。全球は、立体角において 4π に相当する。図 4 B は、第 4 の実施形態の変形形態に該当する光応答性材料 1600 の概略断面を示すものである。本変形形態に係る光応答性材料 160 は、ナノ粒子 10 の一部を覆わないシェル状配位子 25 を備えている点が、第 4 の実施形態の光応答性材料 100 と相違している。本変形形態の光応答性材料 160 は、有機高分子部 44 が複数の結合部 30 を介して、複数個所でナノ粒子 10 と結合することで、シェル状配位子 25 はナノ粒子 10 に配位している。

[0221] 本変形形態のシェル状配位子 25 は、シェル状配位子 20 と同様にして、ナノ粒子 10 に配位している部分を少なくとも有する。

[0222] <第 2 の参考形態>

図 5 は、第 2 の参考形態に係る光応答性材料 850 の媒体 90 中における分散性を示すものである。本参考形態に係る光応答性材料 850 は、アンモニウム塩 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 を有さず、直鎖状の骨格または分岐状の骨格でナノ粒子 10 の表面から略放射状に延びる非シェル状配位子 60 が発光性のナノ粒子 10 の表面に配位している。すなわち、本参考形態に係る光応答性材料 850 は、双性イオン性を発現する構造であるアンモニウム塩 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 を有さず、非シェル状配位子 60 のみが発光性のナノ粒子 10 の表面に配位していると、換言される。本参考形態に係る光応答性材料 850 が備える非シェル状配位子 60 は、アンモニウム塩 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 すなわちシェル状にナノ粒子 10 を囲み複数の結合部 30 を介して複数個所で並列に配位する有機高分子部 40 を備えない。

[0223] このため、本参考形態に係る光応答性材料 850 は、第 4 の実施形態に係る光応答性材料 140 に比べて、ナノ粒子 10 に配位した配位子の結合が強い。その結果、本参考形態に係る光応答性材料 850 が備えるナノ粒子 10 は、極性分子を含む媒体 90 からの攻撃を受け易く、ナノ粒子 10 の表

面の一部において、半導体組成が変化したり、ペロブスカイト型結晶構造に欠陥が生じたりするものと推定される。

[0224] <第5の実施形態>

次に、図6A、図6B、図6Cを用いて、第5の実施形態に係るインク組成物330（光応答性組成物330）について説明する。

[0225] また、第5実施形態およびその変形形態の光応答性材料140、160を、外部刺激に応じて硬化するインク組成物とするために、重合性化合物50を媒体90中に分散または溶解させることができる。重合性化合物50は、紫外線硬化型のUVモノマー、UVダイマー、UVオリゴマー等が含まれ、光重合性化合物と換言される場合がある。

[0226] （シェル状配位子）

本実施形態に係るインク組成物330は、図6Aに示すように、光応答性を有するナノ粒子10と、ナノ粒子10の表面に複数個所で結合することで配位するシェル状配位子20と、を備える。シェル状配位子20は、4級アンモニウム塩30bを含む複数の結合部30と、複数の結合部30を介して複数個所でナノ粒子10に結合する有機高分子部40と、を含む。

[0227] ここで、4級アンモニウム塩30bとは、アンモニア分子が炭素を含む置換基により四置換されたカチオンと、他のアニオンとの塩を指す。結合部30は、図6Bのように、ナノ粒子10との結合に係る4級アンモニウム塩30bと、有機高分子部40との結合に係り終端に結合手33を含む連結部30jと、を含む。さらに、結合部30と有機高分子部40の少なくともいずれか一方は、図6A～図6Cのように、有機基30a、40aを有する。なお、有機基30aは、シェル状配位子20を構成する有機高分子部40の不連続部40dを介して、シェルの外側に延びている。有機高分子部40同士が接続されていない部分は、不連続部40dとして図4Bに示されている。不連続部40dは、網目状、線状にシェル状配位子20に延在する形態と、二次元状に広がる有機高分子部40の一部に開口した独立した孔として離散的に存在する形態と、のいずれもが含まれる。

[0228] 図6Aに示すインク組成物330は、ナノ粒子10を覆うように配位しているシェル状配位子20が持つ有機基30a、40aにより、媒体90と重合性化合物50とを含む媒体中に安定して分散している。これは、有機基30a、40aが、媒体中の重合性化合物50と適度な親和性（混和性）を有して相溶していることがもたらす効果であると、本願発明者は推定している。なお本願明細書において、結合部30とナノ粒子10との結合は、静電的な相互作用によるイオン結合に該当する。結合部30とナノ粒子10との結合は、共有結合と区別され非共有結合に該当すると換言される場合がある。

[0229] 有機基30a、40aは、シェル状の有機高分子部40の外側に延びているが、これは、有機基30a、40aと4級アンモニウム塩30bとの極性の差により生じたものと推定される。具体的には、結合部30は強い極性を有する4級アンモニウム塩30bによりナノ粒子10に配位し、相対的に極性が低い有機基30a、40aは、媒体90や重合性化合物50が存在する媒体側に略放射状に延在する。

[0230] シェル状配位子20から延びる有機基30a、40aは媒体中の重合性化合物50と相溶するため、ナノ粒子10同士の凝集が生じ難くなる。また、シェル状配位子20から延びる有機基30a、40aは媒体中の重合性化合物50と相溶するため、媒体90中の極性分子、重合性化合物50と近接した状態にあっても、ナノ粒子10はシェル状配位子20により保護される。有機基30a、40aは、

すなわち、図6Aのように、周囲をシェル状配位子20が配位した光応答性のナノ粒子10は、媒体90中に分散しているとともに、シェル状配位子20により媒体90や後述する重合性化合物から保護されている。ナノ粒子10は、媒体90に分散または溶解している不図示の分散成分、溶解成分による攻撃からも保護される場合がある。

[0231] 4級アンモニウム塩30bを含む構造単位を有するシェル状配位子20は、ナノ粒子10（発光性ナノ結晶）の表面に強力に配位することができる。また、シェル状配位子20は、同一分子中に、4級アンモニウム塩30bを

複数個有するため、何らかの刺激により一部の配位がナノ粒子 10 の表面から外れたとしても、容易に再び配位することができる。さらに、有機高分子部 40 が備える高分子鎖が、ナノ粒子 10 のコアに対するシェルとして保護機能を発現することで、ナノ粒子 10 が極性溶媒等の物質の影響を受けにくくなる。したがって、発光性ナノ結晶であるナノ粒子 10 の構造、組成の安定性が向上し、発光特性の安定性が向上すると考えられる。

[0232] (重合性化合物)

インク組成物 330 は、図 6A～図 6C に示すように、重合性化合物 50 を含んでいる。重合性化合物 50 は、光、熱等のエネルギーを受けて重合が促進され、インク組成物に粘性を付与し硬化させる成分となる。重合性化合物 50 は、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物を使用することができる。これらは、1 種類を単独で使用しても、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、光重合性化合物又は熱重合性化合物のいずれも使用することができる。

[0233] 重合性化合物 50、重合促進剤、溶媒、その他の添加材、のいずれについても、第 2 の実施形態に係るインク組成物 330 (光応答性組成物) に準拠したものが採用可能である。

[0234] 以下にあげる保管方法、測定方法についても、第 1 の実施形態、第 2 の実施形態と共通の方法が、第 4 の実施形態、第 5 の実施形態においても採用される。

[0235] ラジカル重合性化合物としては、例えば、単官能(メタ)アクリレート系化合物、二官能(メタ)アクリレート系化合物、三官能以上の(メタ)アクリレート系化合物、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物、カルボキシ基含有(メタ)アクリレート系化合物、ビニル系化合物などを用いることができる。

[0236] 単官能(メタ)アクリレート類としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル

(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチル (メタ) アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル) メチル (メタ) アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール (メタ) アクリレートを用いることができる。

[0237] 二官能 (メタ) アクリレート系化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナジオールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール200ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール300ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール400ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール600ジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール400ジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール700ジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジ (メタ) アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレートを用いることができる。

- [0238] 三官能以上の（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）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、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレートを用いることができる。
- [0239] 水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレートを用いることができる。
- [0240] カルボキシ基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートを用いることができる。
- [0241] ビニル系化合物としては、例えば、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、メタクリル酸ビニル、N-ビニルピロリドンを用いることができる。
- [0242] カチオン重合性化合物としては、光重合型又は熱重合型のいずれも使用する

ることができる。これらは、単独で使用してもよく、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。代表的なカチオン重合性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、オキタセン化合物、ビニルエーテル化合物を挙げることができる。

[0243] 上記のラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物を含む重合性化合物の使用量は、インク組成物300の100質量部に対して、好ましくは1～99質量部、より好ましくは3～90質量部、さらに好ましくは5～80質量部である。

[0244] (溶媒)

インク組成物300は、必要に応じて溶媒を媒体の成分として含んでもよい。溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサンなどのアルカン類、シクロペンタン、シクロヘキサンなどのシクロアルカン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、シクロヘキサノン、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類を用いることができる。また、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のモノアセテート化合物、1,4-ブタンジオールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等のジアセテート化合物、グリセリルトリアセテート等のトリアセテート化合物も用いることができる。

[0245] 重合性化合物の硬化前に溶媒を除去しやすいことから、溶媒の沸点は300℃以下が採用される。溶媒は、溶剤と換言される場合がある。

[0246] (その他の添加剤)

本実施形態において、インク組成物は、必要に応じて、重合開始材、酸素除去剤、酸化防止剤、酸化チタン等の散乱剤、界面活性剤、防カビ剤、光安定化剤やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用し

てもよい。

[0247] (測定方法)

分子量分布測定、組成分析、結晶構造解析、ナノ粒子に配位子が配位していることの確認方法、光応答性ナノ粒子の含有量、高分子化合物の含有量、光応答性ナノ粒子 1 g あたりのベタイン基の mmol 数の測定方法は、第 1 の実施形態に準ずる。

[0248] (4 級アンモニウム塩に含まれるアニオン種の分析)

また、4 級アンモニウム塩に含まれるアニオン種の分析は、燃焼分解ーイオンクロマトグラフィーを用いて行うことができる。試料を、酸素を含む気流下で燃焼し、発生したガスを補修し、生成したイオンをイオンクロマトグラフィーで分離定量することでアニオン種の分析を行う。例えば、自動試料燃焼装置 AQF-2100 (三菱アナリティック製) とイオンクロマトグラフ IC-2010 (東ソー製) を使用することができる。

[0249] <第 6 の実施形態>

本実施形態の光応答性材料 180 は、有機高分子部 40 の代わりに、有機ケイ素高分子部 44 を有している点において、第 1～第 6 の実施形態に係る光応答性材料 100、120、140、160 と相違する。本実施形態を含め第 1～第 6 の実施形態に係る光応答性材料 100～180 は、双性イオン性の構造単位を有する複数の結合部 30 を介して複数個所で光応答性のナノ粒子 10 に結合されるシェル状の高分子部 40、44 を有する点で共通している。

[0250] (有機ケイ素高分子部)

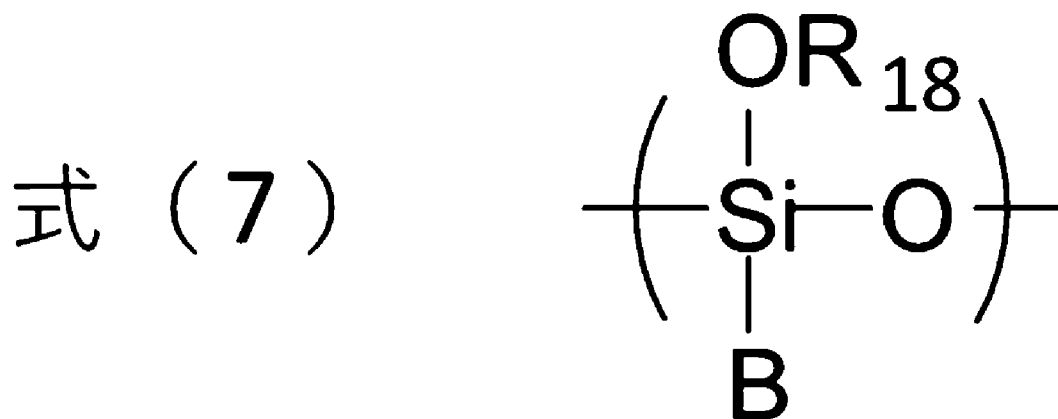
シェル状配位子 20 が備える有機ケイ素高分子部 44 は、図 7D のように、直鎖状または分岐状に広がるシェル構造を構成する高分子鎖を備えている。かかる高分子鎖は結合手 43 を備えている。結合手 43 は、結合部 30 との結合に係る部分であり、図 7C に示す結合部 30 が備える結合手 33 に対応する。有機ケイ素高分子部 44 を有するシェル状配位子 20、ならびに、有機ケイ素高分子部 44 は、シリカシェル 44 と換言する場合がある。

[0251] 有機ケイ素高分子部44は、結合手33を複数持つ場合がある。有機ケイ素高分子部44は、隣接する他の有機ケイ素高分子部44と折り重なることで、互いに絡み合い、シェル状の配位子20構成する有機高分子のネットワークを形成する。

[0252] 図7Bに示されている不連続部44uは、隣接する有機ケイ素高分子部44間の間隙であって線状、分岐状に延びるスリット型と、シェル構造を構成する有機高分子鎖の網目に対応する独立した開口型と、を含む複数の形態が存在する場合がある。

[0253] 有機ケイ素高分子部44は、主鎖に、Si-Oが連結された、ポリシロキサン化合物を含む。また、有機ケイ素高分子部44は、式(4)および式(5)のうち少なくともいずれかで表される構造単位を有する共重合体が採用される場合があり、式(4)および式(5)で表される構造単位を有する共重合体を含むことが好ましい。有機ケイ素高分子部44は、ポリシロキサン化合物部44、有機ケイ素化合物部44と、換言される場合がある。

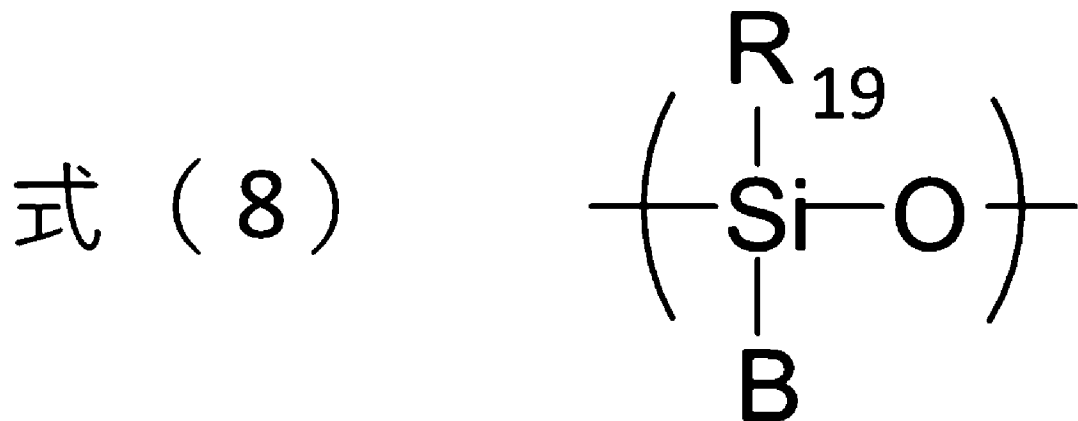
[0254] [化8]



[0255] ここで、式(7)中、 R_{18} は水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、Bは前記結合部に対する結合手を表す。

[0256]

[化9]



[0257] ここで、式(8)中、 R_{19} はアルキル基を表し、 B は前記結合部に対する結合手を表す。

[0258] R_{18} におけるアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基を用いることができ、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基などが挙げられる。

[0259] 式(7)中、 R_{18} は上記に列挙した置換基、及び水素原子から任意に選択できるが、共重合体の製造(重合性)の観点からメチル基、及びエチル基である場合が好ましい。

[0260] さらに、 $Si-OR_{18}$ 結合が加水分解し、 $Si-O-Si$ 結合を生成していてもよい。 $Si-O-Si$ 結合は、分子間の縮合反応で生成してもよく、分子内の縮合反応で生成してもよい。

[0261] 式(7)中、 R_{18} は上記に列挙した置換基から任意に選択できるが、用途に応じて適当な置換基を選択するとよい。

[0262] R_{19} におけるアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基を用いることができ、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基などが挙げられる。

[0263] 例えば、上記光応答性材料を、疎水性の高い媒体中で使用する場合、分散性、安定性を向上させるために、長鎖アルキル鎖を持つような置換基を選択

するのが好ましい。

[0264] シェル状配位子 20 の共重合比は、式 (1) ~ 式 (3) のいずれかで表される構造単位を含む結合部 30 の合計のモル数 M_{30} と、式 (7) または式 (8) で表される構造単位を含む有機ケイ素高分子部 44 の合計のモル数 M_{44} の比 M_{30}/M_{44} に該当する。シェル状配位子 20 の共重合比は、0.01/99.99 以上 50/50 以下であることが好ましく、1/99 以上 30/70 以下であることがより好ましい。共重合組成比が上記範囲にある場合、シェル状配位子 20 のナノ粒子 10 への配位が強力に行われることで、光応答性材料 100 としての安定性が向上する。

[0265] 有機ケイ素高分子部 44 の含有量は、ナノ粒子 10、有機ケイ素高分子部 44 の種類や用途に合わせて適宜調整すればよいが、ナノ粒子 10 の含有量に対して、0.01 重量% 以上 10 重量% 以下が採用される。また、有機ケイ素高分子部 44 の含有量は、好ましくは 0.05 重量% 以上 5 重量% 以下が、より好ましくは 0.1 重量% 以上 3 重量% 以下が採用される。有機ケイ素高分子部 44 の含有量が 0.01 重量% 未満の場合、シェルとしての効果が十分に発揮されず、ナノ粒子 10 の分散安定性が維持されない場合がある。有機ケイ素高分子部 44 の含有量が 10 重量% より多い場合、有機ケイ素高分子部の媒体に対する溶解性、分散性が低下し、光応答性材料の安定性を向上できない場合がある。

[0266] 有機ケイ素高分子部 44 の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法で製造することができる。

[0267] 有機ケイ素高分子部 44 は、アルキルシラン主鎖がベタイン構造と連結されたベタインシランを加水分解し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を生成することで得ることができる。

[0268] ナノ粒子 10 の表面に有機ケイ素高分子部 44 を結合させる方法としては、ナノ粒子 10 の合成後にベタイン構造 30b を含むシラン化合物（以下、ベタインシラン化合物）を配位させた後、加水分解により有機ケイ素高分子部 44 を形成する方法がある。また、ナノ粒子 10 の表面に有機ケイ素高分子部 44 を形成する方法がある。

子部44を結合させる他の方法としては、ナノ粒子10の合成時に、ベタイン構造30bを含むシラン化合物を共存させることで結合させ、精製後に加水分解により有機ケイ素高分子部を形成する方法が挙げられる。

- [0269] ベタインシラン化合物としては、4級アンモニウム部位のカウンターアニオンの種類が、 SO_3^- 基であるスルホベタインシラン化合物、 COO^- 基であるカルボキシベタインシラン化合物、 HPO_3^- 基であるホスホベタインシラン化合物、を用いることができる。
- [0270] スルホベタインシランは、例えば、下記文献の方法などにより製造することができる。Langmuir 30, 38 (2014) : 11386-11393.
- [0271] スルホベタインシラン化合物はアミノアルキルシランとスルトンを反応させることで得ることができる。アミノアルキルシランとしては、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシランを用いる場合、4級アンモニウムを形成するため好ましい。また、(N,N-ジメチル-3-アミノプロピル)メチルジメトキシシランを用いることもできる。スルトンとしては、四員環、五員環のスルトンを用いることができる。4級アンモニウム部位とそのカウンターアニオン部 Y^- を結合する連結基 A_2 、あるいは連結基 A_4 のアルキレン基の炭素数は、四員環スルトンを用いた場合は3となり、五員環スルトンを用いた場合は4となる。
- [0272] カルボキシベタインシラン化合物は、例えば、下記文献の方法などにより製造することができる。RSC advances 6, 30 (2016) : 24827-24834.
- [0273] ホスホベタインシラン化合物は、例えば、下記文献の方法などにより製造することができる。ACS applied materials & interfaces 2, 10 (2010) : 2781-2788.
- [0274] 製造した有機ケイ素高分子部、およびその原料であるベタインシラン化合物の構造は各種機器分析を用いて同定することができる。使用できる分析機器としては核磁気共鳴装置(NMR)、ゲルパーミエーションクロマトグラ

フィー（GPC）、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）などを使用することができる。

[0275] 本実施形態の光応答性材料を、外部刺激に応じて硬化する光応答性材料組成物とするために、媒体として重合性モノマーを使用することもできる。

[0276] <第6の実施形態の変形形態>

なお、第6の実施形態の光応答性材料180は、図9Aのように、ナノ粒子10の全球（立体角で 4π に相当）をシェル状配位子20が覆う形態をとっているが、シェル状配位子20は必ずしもナノ粒子10の全体を覆わない形態も本発明の態様に含まれる。図9Bは、第1の実施形態の変形形態に該当する光応答性材料190の概略断面を示すものである。本変形形態に係る光応答性材料190は、ナノ粒子10の一部を覆わないシェル状配位子20を備えている点が、第6の実施形態の光応答性材料180と相違している。本変形形態の光応答性材料190は、有機ケイ素高分子部44が複数の結合部30を介して、複数個所でナノ粒子10と結合することで、シェル状配位子20はナノ粒子10に配位している。

[0277] 本変形形態のシェル状配位子20は、第1の実施形態のシェル状配位子20と同様にして、ナノ粒子10に配位している部分を少なくとも有する。シェル状配位子20においてナノ粒子10の一部を覆わない部分は不連続部44uに該当する。

[0278] （非シェル状配位子）

本実施形態の光応答性材料180は、ペロブスカイト型結晶構造を有する半導体ナノ粒子を含むコアの表面に結合した非シェル状配位子を有してもよい。非シェル状配位子により、分散安定性、分光特性等の安定性をさらに向上することができる場合がある。非シェル状配位子は、カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸等の酸、アンモニア、アミン等の塩基、並びに、これらの塩又はイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物又はイオンを含んでいてもよい。これらの非シェル状配位子は、分散安定性の観点から、有機酸、有機塩基、並びに、これらの塩又はイオンからなる群から選ば

れる少なくとも一種の化合物又はイオンを用いることが好ましい。

[0279] 有機酸としては、例えば炭素数 1 ～ 30 の分岐状又は直鎖状の脂肪酸が挙げられる。脂肪酸は、飽和又は不飽和のいずれであってもよい。中でも、溶剤に対する溶解性や安定性の観点から、直鎖状の脂肪酸が好ましく、さらに好ましくはオレイン酸である。

[0280] 有機酸塩中の塩成分としては、金属カチオンであれば特に制限されない。有機酸塩中の塩成分としては、好ましくはアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンであり、より好ましくはアルカリ金属カチオンである。アルカリ金属カチオンのうち、好ましくはナトリウム、カリウムであり、より好ましくはナトリウムである。

[0281] 有機塩基としては、例えば炭素数 1 ～ 30 の分岐状又は直鎖状の有機塩基が挙げられる。有機塩基は、飽和又は不飽和のいずれであってもよい。中でも、溶剤に対する溶解性や安定性の観点から、直鎖状の有機塩基が好ましく、さらに好ましくはオレイルアミンである。

[0282] 非シェル状配位子は、1 種類を単独で使用しても、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0283] (重合開始剤)

重合反応では、一般的に重合開始剤と重合性化合物とを併用する。重合開始剤としては、活性エネルギー線照射や熱により、重合反応を開始する活性種を発生させる化合物であり、公知の重合開始剤を用いることが可能である。重合反応を開始させる主な活性種としては、ラジカルを発生させるラジカル重合開始剤と酸を発生させるカチオン重合開始剤とが挙げられ、これらを併用してもよい。活性エネルギー線によりラジカルを発生させる光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オ

ン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等のホスフィン類；その他フェニルグリオキシリックメチルエステルが挙げられる。

[0284] 光ラジカル重合開始剤の中でも、好ましくは、アミノケトンに代表されるアセトフェノン類、ホスフィン類、オキシムエステル化合物である。これらは、硬化物に求める特性に応じて、単独又は複数を組み合わせで使用することが可能である。ラジカル重合開始剤を用いる場合の使用量は、組成物中の固形分総量100質量部に対して、好ましくは0.01～100質量部であり、より好ましくは0.1～50質量部である。

[0285] (重合性化合物)

インク組成物200は、重合性化合物50を含む。重合性化合物50は、光、熱等のエネルギーを受けて重合が促進され、インク組成物200に粘性を付与し硬化させる成分となる。重合性化合物50は、ラジカル重合性化合物又はカチオン重合性化合物を使用することができる。これらは、1種類を単独で使用しても、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。また、光重合性化合物又は熱重合性化合物のいずれも使用することができる。

[0286] ラジカル重合性化合物としては、例えば、単官能(メタ)アクリレート系化合物、二官能(メタ)アクリレート系化合物、三官能以上の(メタ)アクリレート系化合物、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物、カルボキシ基含有(メタ)アクリレート系化合物、ビニル系化合物などを用いることができる。

[0287] 単官能（メタ）アクリレート類としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキサラン-4-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレートを用いることができる。

[0288] 二官能（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール200ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール300ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール400ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール600ジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール400ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール700ジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノ

ールAジ（メタ）アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートを用いることができる。

[0289] 三官能以上の（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）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、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレートを用いることができる。

[0290] 水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレートを用いることができる。

[0291] カルボキシ基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートを用いることができる。

[0292] ビニル系化合物としては、例えば、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル

酸ビニル、酪酸ビニル、メタクリル酸ビニル、N-ビニルピロリドンを用いることができる。

[0293] カチオン重合性化合物としては、光重合型又は熱重合型のいずれも使用することができる。これらは、単独で使用してもよく、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。代表的なカチオン重合性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、オキタセン化合物、ビニルエーテル化合物を挙げることができる。

[0294] 上記のラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物を含む重合性化合物の使用量は、インク組成物200質量部に対して、好ましくは1～99質量部、より好ましくは3～90質量部、さらに好ましくは5～80質量部である。

[0295] (溶媒)

インク組成物200は、必要に応じて溶媒90を含んでもよい。溶媒90としては、例えば、ペンタン、ヘキサンなどのアルカン類、シクロペンタン、シクロヘキサンなどのシクロアルカン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、シクロヘキサノン、アセトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノールなどのアルコール類を用いることができる。また、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のモノアセテート化合物、1,4-ブタンジオールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート等のジアセテート化合物、グリセリルトリアセテート等のトリアセテート化合物も用いることができる。

[0296] 重合性化合物50の硬化前に溶媒を除去しやすいことから、溶媒90の沸点は300℃以下が採用される。溶媒90は、溶剤90と換言される場合がある。

[0297] (その他の添加材)

本実施形態において、インク組成物は、必要に応じて、酸素除去剤、酸化防止剤、酸化チタン等の散乱剤、界面活性剤、防カビ剤、光安定化剤やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用してもよい。

[0298] (波長変換部材)

本実施形態の波長変換部材は、基材上に、図3Aに示す共分散状態の光応答性材料100と重合性化合物50とを含む光応答性組成物200（インク組成物200）を硬化させた部材である。波長変換部材は、他の部材に支持された層形態をとるため、図3Bに記載のように波長変換層520と換言される場合がある。支持形態には、積層形態、マトリクス材料に分散された分散形態が含まれる。波長変換層520は、光応答性組成物200を、支持部材（基材）上に塗工し硬化させて、フィルム又はシートまたはパターンニングされた画素としたものが挙げられる。光応答性組成物200は、重合性化合物50の硬化前の段階では流動性を有するためインク組成物200と換言される場合がある。また、光応答性組成物200は、含有する光応答性材料100が発光性を呈する材料である形態では、発光性組成物200と換言される。

[0299] (波長変換層の形成方法)

波長変換層520の形成方法は、特に制限されず、例えば、基材上に光応答性材料組成物を塗工した後、必要に応じてプレ乾燥を行い、さらに必要に応じて、加熱処理や活性エネルギー線照射を行うことで、膜を硬化させる方法が挙げられる。硬化後の波長変換層の厚みは、好ましくは0.1～200 μm 、より好ましくは1～100 μm である。

[0300] 活性エネルギー線照射における活性エネルギー線とは、熱線、紫外線、可視光線、近赤外線、電子線等の重合、架橋、乾燥等により流動性を低下させ硬化促進する電磁波が適宜選択される。活性エネルギー線の付与の光源としては、100～450 nmの波長領域に発光の主波長を有する光源が好ましい。このような光源としては、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ

、中圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、ND-YAG 3 倍波レーザー、HE-CD レーザー、窒素レーザー、Xe-CI エキシマレーザー、Xe-F エキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、365 nm、375 nm、385 nm、395 nm、405 nm に発光波長を有するLED ランプ光源が挙げられる。

[0301] <第7の実施形態>

図9Aは、第7の実施形態に係る光応答性組成物400（インク組成物400）の分散状態を示す図である。

[0302] 光応答性組成物400は、含有する重合性化合物の重合により、粘度が変化し硬化する。従って、硬化する前の段階に対応する図9Aの光応答性組成物400は、流動性を有するインク形態であるためインク組成物400と換言される場合がある。硬化するは固相化すると換言される場合がある。光応答性材料400は、光応答性材料180と重合性化合物50とを含む。光応答性材料400は、光応答性材料180と重合性化合物50とが溶媒90中に共分散している状態である。

[0303] 本実施形態の光応答性組成物400は、図9Aのように、ナノ粒子10の全球（立体角において 4π に相当）をシェル状配位子20が覆う形態をとっている。本実施形態の光応答性組成物400において、媒体中に含まれる重合性化合物50と相溶するアルキル鎖40aは、有機ケイ素高分子部44に含まれる構造の一部である。

[0304] 本変形形態のシェル状配位子20は、ナノ粒子10に配位している部分を少なくとも有する。光応答性組成物400におけるシェル状配位子20は、ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部を有している。ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部は、シェル状配位子20のシェルに沿って、互いに異なる方向に延在する直鎖状の有機ケイ素高分子部44が重なることで形成される網目状の孔が含まれる。

[0305] 結合部の構造の一部としてアルキル鎖を備える形態も、本実施形態の変形

形態として含まれる。かかる不図示の変形形態においては、アルキル鎖は、高分子部が構成する網目構造の網目を介してシェル状配位子の外側に向けて突出する。

[0306] 光応答性組成物400は、重合性化合物50が重合により硬化されることにより膜状の波長変換部526を構成する。

[0307] <第9の実施形態>

図9Bは、第9の実施形態に係る表示素子500の断面構造を示すものである。

[0308] 表示素子500は、積層方向D1において、発光層510、誘電体多層膜517、波長変換層520が積層されている。積層方向D1において下流側は、表示素子に描画がされるイメージを視聴するユーザが位置する側に一致する。波長変換層520は、画素を分離するブラックマトリクスBMにより隣接する素子に対応する波長変換層と分けられる。

[0309] 光応答性組成物200は、前述の通り、光重合処理等の重合処理を行うことにより重合性化合物50とともに硬化される。光応答性組成物200は硬化されることにより所定のディメンジョンを満たす表示素子500の波長変換層520を構成する。すなわち、波長変換層520は、重合性化合物50とともに硬化されることにより固相化した層である。

[0310] 発光層510は、第1波長 λ_1 の光L1を発光する光源に該当する。波長変換層520は、発光層510の側において、発光層510と光学的に結合する光学結合面522を有し、発光層510の反対側において波長変換層520により変換されて二次光L2を取り出す取り出し面524を備えている。

[0311] 本実施形態の波長変換層520は、誘電体多層膜917を介して伝搬する波長 λ_1 の一次光L1を受光する。誘電体多層膜517は、発光層510からの一次光の分光透過特性と、波長変換層520において発光する波長 λ_2 の二次光L2の分光反射特性を表示素子500に与える。二次光L2の波長 λ_2 は、一次光L1の波長 λ_1 より長波長である。

[0312] 誘電体多層膜 917 は、発光層 510 が発光する第 1 の波長 λ_1 に対して光透過性を有する他の光学部材に置換することができる。また、取り出し面 524 の前方（発光層 510 の反対側）に、不図示の他の光学部材が配置することができる。

[0313] <第 3 の参考形態>

図 8 は、第 3 の参考形態に係る光応答性材料 900 の溶媒 90 中における分散性を示すものである。参考形態に係る光応答性材料 900 は、ベタイン構造 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 を有さず、直鎖状の骨格または分岐状の骨格でナノ粒子 10 の表面から略放射状に延びる非シェル状配位子 60 のみが発光性のナノ粒子 10 の表面に配位している。本参考形態に係る光応答性材料 900 が備える非シェル状配位子 60 は、ベタイン構造 30b を備えるものの、シェル状配位子 20 すなわちシェル状にナノ粒子 10 を囲み複数の結合部 30 を介して複数個所で並列に配位する有機高分子 20 を備えない。

[0314] このため、本参考形態に係る光応答性材料 900 は、実施例 1 に係る光応答性材料 100 に比べて、ナノ粒子 10 に配位した配位子の結合が強くない。その結果、本参考形態に係る光応答性材料 900 が備える発光性のナノ粒子 10 は、極性分子を含む溶媒 90 からの攻撃を受け易く、ナノ粒子 10 の表面の一部において、半導体組成が変化したり、ペロブスカイト型結晶構造に欠陥が生じたりするものと推定される。

[0315] 第 8 の実施形態に係る光応答性組成物 400 は、重合性化合物 50、重合促進剤、溶媒、その他の添加材、のいずれについても、第 2 の実施形態に係るインク組成物 330（光応答性組成物）に準拠したものが採用可能である。

[0316] 以下にあげる保管方法、測定方法についても、第 1 の実施形態、第 2 の実施形態、第 4 の実施形態、第 5 の実施形態と共通の方法が、第 6 の実施形態、第 7 の実施形態においても採用される。

実施例

[0317] 以下、第1の実施例群により本開示をさらに詳細に説明するが、これらにより本開示は限定されるものではない。

[0318] [高分子化合物1-aの製造]

冷却管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を取り付けた反応容器を用意した。かかる反応容器にリン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル2-(トリメチルアンモニオ)エチル17.9部、メタクリル酸オクタデシル82.1部、アゾビスイソブチロニトリル4.1部、及びn-ブタノール900部を仕込んだ。さらに、かかる反応容器に対して30分間窒素バブリングを行った。得られた反応混合物を窒素雰囲気下、65℃で8時間加熱し、重合反応を完結させた。反応液を室温まで冷却後、溶剤を減圧留去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、透析膜(スペクトラムラボラトリーズ社製 Spectra/Por7 MWCO 1kDa)により透析精製を行った。溶媒を減圧留去後、50℃、0.1kPa以下で減圧乾燥させることにより高分子化合物1-aを得た。

[0319] 得られた高分子化合物1-aを上記分析法により分析を行ったところ、重量平均分子量(Mw)は11800であり、式(2)で表される構造単位は全単量体単位中に21mol%含有していることを確認した。なお、高分子化合物1-aは、溶媒90中に分散されたナノ粒子10の粒子表面に配位するシェル状配位子20の中間原料aや前駆体aと換言される場合がある。

[0320] [高分子化合物1-bの製造]

リン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル2-(トリメチルアンモニオ)エチルの代わりにリン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル2-(トリエチルアンモニオ)エチル20.5部を用いた。それ以外は、高分子化合物1-aの製造と同様にして高分子化合物1-bを製造した。

[0321] [高分子化合物1-cの製造]

リン酸2-(メタクリロイルオキシ)エチル2-(トリメチルアンモニオ)エチルの代わりにリン酸2-(メタクリロイルオキシ)-1-メチルエチル2-(トリメチルアンモニオ)エチル18.8部を用いた。それ以外は、

高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-c を製造した。

[0322] [高分子化合物 1-d の製造]

リン酸 2- (メタクリロイルオキシ) エチル 2- (トリメチルアンモニオ) エチルの代わりにリン酸 2- (メタクリロイルオキシ) エチル 1, 2-ジメチル- 2- (トリメチルアンモニオ) エチル 19. 6 部を用いた。それ以外は、高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-d を製造した。

[0323] [高分子化合物 1-e の製造]

メタクリル酸オクタデシルの代わりにアクリル酸オクタデシル 78. 7 部を用いること以外、高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-e を製造した。

[0324] [高分子化合物 1-f の製造]

メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸オクチル 48. 1 部を用いること以外、高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-f を製造した。

[0325] [高分子化合物 1-g の製造]

メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸ヘキシル 41. 3 部を用いること以外、高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-g を製造した。

[0326] [高分子化合物 1-h の製造]

メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸ブチル 34. 5 部を用いること以外、上記シエル状配位子 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-h を製造した。

[0327] [高分子化合物 1-i の製造]

リン酸 2- (メタクリロイルオキシ) エチル 2- (トリメチルアンモニオ) エチル 1. 8 部、メタクリル酸オクタデシル 100. 5 部とした。それ以外は、高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-i を製造した。

[0328] [高分子化合物 1-j の製造]

リン酸 2- (メタクリロイルオキシ) エチル 2- (トリメチルアンモニオ) エチル 4. 5 部、メタクリル酸オクタデシル 9 7. 5 部とした。それ以外は、高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-j を製造した。

[0329] [高分子化合物 1-k の製造]

リン酸 2- (メタクリロイルオキシ) エチル 2- (トリメチルアンモニオ) エチル 9. 8 部、メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸ヘキシル 4 5. 9 部を用いること以外、上記シエル状配位子 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-k を製造した。

[0330] [高分子化合物 1-l の製造]

リン酸 2- (メタクリロイルオキシ) エチル 2- (トリメチルアンモニオ) エチル 3 3 2. 2 部、メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸ヘキシル 3 3. 0 部を用いること以外、上記高分子化合物 1-a の製造と同様にして高分子化合物 1-l を製造した。

[0331] [比較用高分子化合物 1-m の製造]

リン酸 2- (メタクリロイルオキシ) エチル 2- (トリメチルアンモニオ) エチル 1 7. 9 部、メタクリル酸オクタデシル 8 2. 1 部の代わりにメタクリル酸オクタデシル 1 0 2. 6 部を用いた以外は、高分子化合物 1-a と同様にして比較用の高分子化合物 1-m を製造した。

[0332] 上記のように製造した高分子化合物 1-a ~ m の組成比、重量平均分子量 (Mw) を表 1 に示す。なお、表 1 中の X は式 (1) で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位を、X' は式 (1) で表される構造単位のリン酸エステル部位との結合部位を、それぞれ示している。Y は式 (1) で表される構造単位のリン酸エステル部位との結合部位を、Y' は式 (1) で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位を、Z は式 (4) で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位をそれぞれ示している。

[0333]

[表1]

表 1

高分子 化合物No.	高分子化合物の構造	組成比 (モル比) [式(1):式(6)]	M _w				
	式 (1) 構造			式 (6) 構造			
	R ₁	R ₂	R ₃	A ₁	A ₂	R ₁₆	R ₁₇
高分子 化合物a	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-b	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-c	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-d	CH ₃	CH ₃	CH ₃			CH ₃	
高分子 化合物1-e	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	H	
高分子 化合物1-f	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-g	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-h	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-i	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-j	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-k	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-l	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃	
高分子 化合物1-m	なし					CH ₃	

[0334] [高分子化合物1-nの製造]

冷却管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を取り付けた反応容器を用意した。かかる反応容器に3-[[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルアンモニオ]プロパン-1-スルホン酸25.4部、メタクリル酸ヘキシル36.1部、アゾビスイソブチロニトリル4.1部、及び2,2,2-トリ

リフルオロエタノール900部を仕込んだ。さらに、かかる反応容器に対して30分間窒素バブリングを行った。得られた反応混合物を窒素雰囲気下、78℃で8時間加熱し、重合反応を完結させた。反応液を室温まで冷却後、溶剤を減圧留去した。得られた残渣を2, 2, 2-トリフルオロエタノールに溶解し、透析膜（スペクトラムラボラトリーズ社製 Spectra/Por7 MWCO 1kDa）により透析精製を行った。溶媒を減圧留去後、50℃、0.1kPa以下で減圧乾燥させることにより高分子化合物1-nを得た。

[0335] [高分子化合物1-oの製造]

3-[[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルアンモニオ]プロパン-1-スルホン酸を42.3部、メタクリル酸ヘキシルを25.8部用いた以外は、上記高分子化合物1-nと同様にして高分子化合物1-oを製造した。

[0336] [高分子化合物1-pの製造]

3-[[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルアンモニオ]プロパン-1-スルホン酸の代わりに2-[[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルアンモニオ]酢酸を22.8部、メタクリル酸ヘキシルを33.5部用いた以外は、上記高分子化合物1-nと同様にして高分子化合物1-pを製造した。

[0337] 上記のように製造した高分子化合物1-n~pの組成比、重量平均分子量(Mw)を表2に示す。なお、表2中のXは式(2)で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位を、X'は式(2)で表される構造単位の4級アンモニウム部位との結合部位を、それぞれ示している。Yは式(2)で表される構造単位の4級アンモニウム部位との結合部位を、Y'は式(2)で表される構造単位のY-部位との結合部位を、Zは式(2)で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位をそれぞれ示している。

[0338]

[表2]

高分子 化合物No.	高分子化合物の構造							組成比 (モル比) [式(2):式(6)]	Mw
	式(2) 構造				式(6) 構造				
	R ₄	R ₅	A ₃	A ₄	Y'	R ₁₆	R ₁₇		
高分子 化合物1-n	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -Y'	SO ₃ ⁻	CH ₃		18:82	13,500
高分子 化合物1-o	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -Y'	SO ₃ ⁻	CH ₃		34:66	15,400
高分子 化合物1-p	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -Y'	CO ₂ ⁻	CH ₃		22:78	11,900

表 2

[0339] (実施例 1-1)

[高分子化合物 1-溶液の調製]

(高分子化合物 1-a のトルエン溶液)

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた反応容器に、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部を仕込み、110℃に昇温し、そのまま5分間加熱した。高分子化合物 1-a が完全に溶解したことを確認した後、室温まで冷却し、高分子化合物 1-a のトルエン溶液を得た。

[0340] [発光性ナノ結晶分散液 1-a の製造]

炭酸セシウム 10 部、オレイン酸 27 部、1-オクタデセン 385 部をフラスコに入れ、液温を 120℃に加熱し真空ポンプで30分脱気した。さらに乾燥窒素気流下で液温 150℃に加熱し30分保持し、カチオン原料液を得た。

[0341] 別途、臭化鉛 (11) 10 部、1-オクタデセン 494 部をフラスコに入れ、液温を 120℃に加熱し真空ポンプで1時間脱気した。オレイン酸 89 部、オレイルアミン 31 部、を添加しさらに真空ポンプで30分脱気した。その後窒素フローに代えて液温を 185℃とした。

[0342] カチオン原料液 40 部を添加し5秒後に氷冷した。酢酸エチル 2000 部を添加し遠心分離を行ない、上澄み液を除去した。得られた残渣をトルエンに分散して固形分濃度を 1 重量%に調整し、CsPbBr₃のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液 1-a を得た。

[0343] [光応答性材料 1-1 の調製]

上記発光性ナノ結晶分散液 1-a 10 部を容器に収容し、溶媒を減圧留去した。そこに、高分子化合物 1-a のトルエン溶液 10 部を加え、3時間攪拌し、光応答性材料 1-1 を得た。

[0344] (実施例 1-2 ~ 1-10)

高分子化合物 1-a の代わりにシェル状配位子 b ~ i をそれぞれ用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-2 ~ 1-10 を得た。

[0345] [発光性ナノ結晶分散液 1-b の製造]

臭化鉛 (I I) 10 部の代わりに臭化鉛 (I I) 3. 2 部、ヨウ化鉛 (I I) 9. 3 部を用いること以外、発光性ナノ結晶分散液 1-a と同様にして、 $\text{CsPb}(\text{Br/I})_3$ のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液 1-b を得た。

[0346] (実施例 1-11)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-b を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-g 0. 8 部、トルエン 99. 2 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-11 を得た。

[0347] (実施例 1-12)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-b を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-n 0. 8 部、トルエン 99. 2 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-12 を得た。

[0348] (実施例 1-13)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-b を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-p 0. 8 部、トルエン 99. 2 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-13 を得た。

[0349] [発光性ナノ結晶分散液 1-c の製造]

臭化鉛 (I I) 10 部の代わりにヨウ化鉛 (I I) 12. 5 部を用いること以外、発光性ナノ結晶分散液 1-a と同様にして、 CsPbI_3 のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液 1-c を得た。

[0350] (実施例 1-14)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-c を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-g 0. 8 部、トルエン 99. 2 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-14 を得た。

[0351] (実施例 1-15)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-c を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-n 0.8 部、トルエン 99.2 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-15 を得た。

[0352] (実施例 1-16)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-c を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-p 0.8 部、トルエン 99.2 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-16 を得た。

[0353] [発光性ナノ結晶分散液 1-c の製造]

臭化鉛 (I) 10 部の代わりにヨウ化鉛 (I) 12.5 部を用いること以外、発光性ナノ結晶分散液 1-a と同様にして、 CsPbI_3 のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液 1-c を得た。

[0354] [発光性ナノ結晶分散液 1-d の製造]

まず、メチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液を以下の通り合成した。メチルアミンアセテート 40 部にオレイン酸 1290 部をフラスコにて混合し、室温下真空ポンプで 3 時間脱気した。さらに、液温を 120℃ に昇温し、30 分脱気してメチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液を得た。

[0355] 次に、ホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液を以下の通り合成した。ホルムアミジンアセテート 46 部にオレイン酸 1290 部をフラスコにて混合し、室温下真空ポンプで 3 時間脱気した。さらに、120℃ に昇温し、30 分脱気してホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液を得た。

[0356] 別途、フラスコに臭化鉛 10 部、オレイン酸 129 部、オレイルアミン 59 部、オクタデセン 572 部を入れ、液温を 160℃ にし真空ポンプで 100 分脱気した。上記メチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液 16 部、上記ホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液 77 部を混合し、フラスコへ一気に添加した。添加 10 秒後にフラスコごと氷冷した。氷冷した溶液を

遠心分離し、上澄み液を除去した。得られた残渣をヘキサンに分散して、さらに遠心分離を行い、沈殿物を除去した。固形分濃度を1重量％に調整し、 $(\text{MA}/\text{FA})\text{PbBr}_3$ のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液1-dを得た。

[0357] (実施例1-17)

発光性ナノ結晶分散液1-aの代わりに発光性ナノ結晶分散液1-dを、高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりに高分子化合物1-g 0.5部、トルエン99.5部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-17を得た。

[0358] (実施例1-18)

発光性ナノ結晶分散液1-aの代わりに発光性ナノ結晶分散液1-dを、高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりに高分子化合物1-n 0.5部、トルエン99.5部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-18を得た。

[0359] (実施例1-19)

発光性ナノ結晶分散液1-aの代わりに発光性ナノ結晶分散液1-cを、高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりに高分子化合物1-p 0.8部、トルエン99.2部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-19を得た。

[0360] (実施例1-20)

高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりに高分子化合物1-l 0.14部、トルエン99.86部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-20を得た。

[0361] (実施例1-21)

高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりに高分子化合物1-l 0.020部、トルエン99.980部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-21を得た。

[0362] (実施例1-22)

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-l 0.015 部、トルエン 99.985 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-22 を得た。

[0363] (実施例 1-23)

高分子化合物 1-a 1 部の代わりに高分子化合物 1-j 1 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-23 を得た。

[0364] (実施例 1-24)

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-g 0.19 部、トルエン 99.81 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-24 を得た。

[0365] (実施例 1-25)

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-k 0.3 部、トルエン 99.7 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-25 を得た。

[0366] (実施例 1-26)

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-i 3 部、トルエン 97 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-26 を得た。

[0367] (実施例 1-27)

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-o 4 部、トルエン 96 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-27 を得た。

[0368] (実施例 1-28)

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-n 4 部、トルエン 96 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-28 を得た。

[0369] (実施例 1-29)

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに高分子化合物 1-j

5部、トルエン95部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-29を得た。

[0370] (比較例1-1)

高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりにトルエン100部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-30を得た。

[0371] (比較例1-2)

高分子化合物1-aの代わりに高分子化合物1-mを用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-31を得た。

[0372] (比較例1-3)

高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりにオクタデシルジメチル(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド分子内塩(配位子1-a、東京化成工業製)0.2部、トルエン99.8部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-32を得た。

[0373] (比較例1-4)

発光性ナノ結晶分散液1-aの代わりに発光性ナノ結晶分散液1-bを、高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりにトルエン100部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-33を得た。

[0374] (比較例1-5)

発光性ナノ結晶分散液1-aの代わりに発光性ナノ結晶分散液1-bを、高分子化合物1-aの代わりに高分子化合物1-mを用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-34を得た。

[0375] (比較例1-6)

発光性ナノ結晶分散液1-aの代わりに発光性ナノ結晶分散液1-bを、高分子化合物1-a 1部、トルエン99部の代わりに配位子1-a 0.2部、トルエン99.8部を用いること以外、実施例1-1と同様にして光応答性材料1-35を得た。

[0376] (比較例1-7)

発光性ナノ結晶分散液1-aの代わりに発光性ナノ結晶分散液1-cを、

高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりにトルエン 100 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-36 を得た。

[0377] (比較例 1-8)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-c を、高分子化合物 1-a の代わりに高分子化合物 1-m を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-37 を得た。

[0378] (比較例 1-9)

発光性ナノ結晶分散液 1-c の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-b を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに配位子 1-a0.2 部、トルエン 99.8 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-38 を得た。

[0379] (比較例 1-10)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-d を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりにトルエン 100 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-39 を得た。

[0380] (比較例 1-11)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-d を、高分子化合物 1-a の代わりに高分子化合物 1-m を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-40 を得た。

[0381] (比較例 1-12)

発光性ナノ結晶分散液 1-a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 1-d を、高分子化合物 1-a 1 部、トルエン 99 部の代わりに配位子 1-a0.2 部、トルエン 99.8 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にして光応答性材料 1-41 を得た。

[0382] 光応答性材料 1-1 ~ 41 について、発光性ナノ結晶の種類および濃度、添加した高分子化合物 1-あるいは配位子の種類および濃度、発光性ナノ結晶 1 g あたりのベタイン基 mmol 数を表 3 に示す。

[0383]

[表3]

表 3

実施例No.	光応答性材料	光応答性ナノ結晶		添加した高分子化合物又は配位子		ペタイン基 含有量 mmol/1 g
		種類	部	種類	部	
実施例1- 1	光応答性材料1- 1	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-a	1	0.64
実施例1- 2	光応答性材料1- 2	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-b	1	0.64
実施例1- 3	光応答性材料1- 3	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-c	1	0.61
実施例1- 4	光応答性材料1- 4	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-d	1	0.61
実施例1- 5	光応答性材料1- 5	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-e	1	0.58
実施例1- 6	光応答性材料1- 6	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-f	1	1.00
実施例1- 7	光応答性材料1- 7	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-g	1	0.98
実施例1- 8	光応答性材料1- 8	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-h	1	1.11
実施例1- 9	光応答性材料1- 9	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-n	1	0.95
実施例1- 10	光応答性材料1- 10	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-p	1	1.22
実施例1- 11	光応答性材料1- 11	CsPb(Br/I) ₃	1	高分子化合物1-g	0.8	0.78
実施例1- 12	光応答性材料1- 12	CsPb(Br/I) ₃	1	高分子化合物1-n	0.8	0.76
実施例1- 13	光応答性材料1- 13	CsPb(Br/I) ₃	1	高分子化合物1-p	0.8	0.98
実施例1- 14	光応答性材料1- 14	CsPbI ₃	1	高分子化合物1-g	0.8	0.78
実施例1- 15	光応答性材料1- 15	CsPbI ₃	1	高分子化合物1-n	0.8	0.76
実施例1- 16	光応答性材料1- 16	CsPbI ₃	1	高分子化合物1-p	0.8	0.98
実施例1- 17	光応答性材料1- 17	(MA/FA)PbBr ₃	1	高分子化合物1-g	0.5	0.49
実施例1- 18	光応答性材料1- 18	(MA/FA)PbBr ₃	1	高分子化合物1-n	0.5	0.47
実施例1- 19	光応答性材料1- 19	(MA/FA)PbBr ₃	1	高分子化合物1-p	0.5	0.61
実施例1- 20	光応答性材料1- 20	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-l	0.14	0.23
実施例1- 21	光応答性材料1- 21	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-l	0.02	0.03
実施例1- 22	光応答性材料1- 22	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-l	0.015	0.03
実施例1- 23	光応答性材料1- 23	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-j	1	0.15
実施例1- 24	光応答性材料1- 24	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-g	0.19	0.19
実施例1- 25	光応答性材料1- 25	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-k	0.3	0.18
実施例1- 26	光応答性材料1- 26	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-i	3	0.18
実施例1- 27	光応答性材料1- 27	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-o	4	6.56
実施例1- 28	光応答性材料1- 28	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-n	4	3.79
実施例1- 29	光応答性材料1- 29	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-j	5	0.74
比較例1- 1	光応答性材料1- 30	CsPbBr ₃	1	—	0	0.00
比較例1- 2	光応答性材料1- 31	CsPbBr ₃	1	高分子化合物1-m	1	0.00
比較例1- 3	光応答性材料1- 32	CsPbBr ₃	1	配位子1-a	0.2	0.48
比較例1- 4	光応答性材料1- 33	CsPb(Br/I) ₃	1	—	0	0.00
比較例1- 5	光応答性材料1- 34	CsPb(Br/I) ₃	1	高分子化合物1-m	1	0.00
比較例1- 6	光応答性材料1- 35	CsPb(Br/I) ₃	1	配位子1-a	0.2	0.48
比較例1- 7	光応答性材料1- 36	CsPbI ₃	1	—	0	0.00
比較例1- 8	光応答性材料1- 37	CsPbI ₃	1	高分子化合物1-m	1	0.00
比較例1- 9	光応答性材料1- 38	CsPbI ₃	1	配位子1-a	0.2	0.48
比較例1- 10	光応答性材料1- 39	(MA/FA)PbBr ₃	1	—	0.2	0.48
比較例1- 11	光応答性材料1- 40	(MA/FA)PbBr ₃	1	高分子化合物1-m	1	0.00
比較例1- 12	光応答性材料1- 41	(MA/FA)PbBr ₃	1	配位子1-a	0.2	0.48

[0384] <光応答性組成物1-の評価>

得られた光応答性材料 1 について、以下の評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0385] [発光特性評価]

各光応答性材料 1 について、作成直後および 2-プロパノール（以下 IPA）を 50 体積%となるように添加した 30 分後の、発光ピーク波長、全値半幅、並びに絶対発光量子収率（以下 PLQY）を測定した。なお、IPA の添加後は、光による非シェル状配位子の脱離の促進や、シェル状配位子の配位阻害を防ぐために、暗室内に発光特性評価用の光応答性材料 1-を含むサンプルを保管した。

[0386] 発光ピーク波長及び全値半幅は、PLQY の算出の元となる発光スペクトルの値であり、PLQY は、発光性ナノ結晶が吸収した励起光子数を 1 とした時の蛍光発光の光子数である。各光応答性材料 1 は、励起光波長での光吸収率が 0.2~0.3 の間になるようにトルエンで希釈調製してから測定を行った。測定条件と評価基準を以下に示す。

[0387] <測定条件>

測定装置：絶対 PL 量子収率測定装置 C9920-03（浜松ホトニクス社製）

励起光波長：460 nm

励起光積分範囲：励起光波長 ± 10 nm

発光積分範囲：（励起光波長 + 20）nm ~ 770 nm

[0388] <評価基準 P-1>

作成直後の PLQY を 100 としたときの、IPA 液添加 30 分後の PLQY の値を P-1 と定義し、以下の基準により評価した。

[0389] 作成直後は、発光性ナノ結晶分散液 1-a を得た時刻から 5 分以内とした。

A：PLQY 変化率の 80 以上

B：PLQY 変化率の 70 以上 80 未満

C：PLQY 変化率の 60 以上 70 未満

D : P L Q Y 変化率の 6 0 未満

[0390] P L Q Y の実測値は、測定系の誤差の範囲で数%程度変動する場合があり、理想的な変化率の変化域 0 - 1 0 0 をわずかに超える場合がある。

[0391] P L Q Y 変化率の 1 0 0 以上を呈する場合があり、これを評価 A A とした。

[0392] [表4]

表 4

実施例No.	光応答性材料	ピーク波長/nm		全値半幅/nm		PLQY		P-1	評価
		作成直後	IPA50%添加 30分後	作成直後	IPA50%添加 30分後	作成直後	IPA50%添加 30分後		
実施例1- 1	光応答性材料1- 1	518	517	23	21	79%	79%	100	AA
実施例1- 2	光応答性材料1- 2	518	518	23	22	76%	78%	103	AA
実施例1- 3	光応答性材料1- 3	518	518	22	23	78%	78%	100	AA
実施例1- 4	光応答性材料1- 4	518	516	23	21	78%	77%	99	A
実施例1- 5	光応答性材料1- 5	517	516	22	22	79%	79%	100	AA
実施例1- 6	光応答性材料1- 6	518	516	22	22	71%	68%	95	A
実施例1- 7	光応答性材料1- 7	517	516	22	23	75%	70%	94	A
実施例1- 8	光応答性材料1- 8	518	517	23	23	77%	71%	93	A
実施例1- 9	光応答性材料1- 9	517	515	23	24	71%	67%	94	A
実施例1- 1 0	光応答性材料1- 1 0	518	516	22	22	71%	60%	84	A
実施例1- 1 1	光応答性材料1- 1 1	646	640	38	36	79%	66%	83	A
実施例1- 1 2	光応答性材料1- 1 2	647	640	38	38	78%	71%	91	A
実施例1- 1 3	光応答性材料1- 1 3	651	640	38	36	74%	52%	71	B
実施例1- 1 4	光応答性材料1- 1 4	688	685	41	38	87%	75%	87	A
実施例1- 1 5	光応答性材料1- 1 5	686	683	41	40	87%	77%	88	A
実施例1- 1 6	光応答性材料1- 1 6	691	685	41	41	79%	76%	96	A
実施例1- 1 7	光応答性材料1- 1 7	535	533	22	22	80%	77%	96	A
実施例1- 1 8	光応答性材料1- 1 8	536	533	22	22	80%	74%	93	A
実施例1- 1 9	光応答性材料1- 1 9	534	533	23	22	76%	70%	93	A
実施例1- 2 0	光応答性材料1- 2 0	519	517	24	23	63%	67%	107	AA
実施例1- 2 1	光応答性材料1- 2 1	518	515	24	22	61%	44%	72	B
実施例1- 2 2	光応答性材料1- 2 2	517	517	24	21	61%	38%	63	C
実施例1- 2 3	光応答性材料1- 2 3	518	516	22	22	62%	49%	79	B
実施例1- 2 4	光応答性材料1- 2 4	516	515	24	22	62%	49%	79	B
実施例1- 2 5	光応答性材料1- 2 5	517	516	24	24	62%	48%	77	B
実施例1- 2 6	光応答性材料1- 2 6	518	515	24	24	53%	36%	67	C
実施例1- 2 7	光応答性材料1- 2 7	517	516	23	24	55%	44%	79	B
実施例1- 2 8	光応答性材料1- 2 8	517	516	24	24	59%	56%	95	A
実施例1- 2 9	光応答性材料1- 2 9	516	515	24	23	58%	52%	90	A
比較例1- 1	光応答性材料1- 3 0	518	517	22	23	55%	11%	20	D
比較例1- 2	光応答性材料1- 3 1	517	516	24	23	57%	30%	53	D
比較例1- 3	光応答性材料1- 3 2	517	517	24	26	79%	47%	59	D
比較例1- 4	光応答性材料1- 3 3	651	633	39	51	78%	5%	6	D
比較例1- 5	光応答性材料1- 3 4	651	612	39	42	80%	5%	6	D
比較例1- 6	光応答性材料1- 3 5	651	641	39	39	80%	36%	45	D
比較例1- 7	光応答性材料1- 3 6	688	690	39	33	92%	7%	8	D
比較例1- 8	光応答性材料1- 3 7	685	684	42	40	85%	26%	30	D
比較例1- 9	光応答性材料1- 3 8	685	682	41	42	84%	59%	71	B
比較例1- 1 0	光応答性材料1- 3 9	535	534	23	21	77%	61%	78	B
比較例1- 1 1	光応答性材料1- 4 0	536	533	23	21	82%	63%	78	B
比較例1- 1 2	光応答性材料1- 4 1	535	535	23	22	82%	64%	78	B

[0393] 表4によれば、実施例1-1～29に係る光応答性材料1-1～29は、作成直後において高値のPLQYと低値の全値半幅（狭い全値半幅）を呈している。また、評価基準P-1から読み取れるように、実施例1-1～29に係る光応答性材料1-1～29は、極性溶媒であるIPAを加えた際にも、PLQY値を維持することができる。これは、実施例1-1～29に係る光応答性材料1-1～29が、特定の構造のシェル状配位子20によりナノ粒子10が保護され、ナノ粒子10の安定性が担保されているものと推定される。

[0394] また、シェル状配位子によるナノ粒子10の安定化に係る効果は、発光性ナノ結晶中のAサイト、Xサイトの組成に依存しないと考えられるため、ペロブスカイト型結晶構造を有する他の発光性ナノ結晶について有効である。さらに、後述するように、シェル状配位子によるナノ粒子10の安定化に係る効果は、熱や光に対する耐性の向上としても確認された。

[0395] 一方、比較例1-1、4、7、10のようにシェル状配位子20を含まない光応答性材料1は、全値半幅が広い場合や、作成直後のPLQYが低い場合があった。さらに、比較例1-1、4、7、10のようにシェル状配位子20を含まない光応答性材料1は、IPAを加えると発光特性であるPLQYにおいて失活が認められた。

[0396] また、比較例1-2、5、8、11のように、ベタイン構造を含まないシェル状配位子を含む光応答性材料1は、全値半幅が広い場合があった。さらに、比較例1-2、5、8、11のように、ベタイン構造を含まないシェル状配位子を含む光応答性材料1は、IPAを加えるとPLQYにおいて失活が認められた。

[0397] また、比較例1-3、6、9、12のように、ベタイン構造が含まれている配位子を用いた場合、作成直後のPLQYはやや高いものの、IPAを加えるとPLQYにおいて失活が認められた。

[0398] [光応答性組成物1-の製造]

(実施例1-30)

光応答性材料 1-1 20部、重合性化合物として 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート（大阪有機化学工業製、商品名ビスコート # 196）76部、重合開始剤として（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IGM Resins社製、商品名Omni-rad184）4部、散乱剤としてJR-603（テイカ社製）4部を配合し、光応答性組成物 1-1 を得た。

[0399] （実施例 1-31～39）

光応答性材料 1-1 の代わりに、光応答性材料 1-2～10 を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-2～10 を得た。

[0400] （実施例 1-40～45）

光応答性材料 1-1 20部、重合性化合物 76部の代わりに、光応答性材料 1-11～16 18部、重合性化合物 78部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-11～16 を得た。

[0401] （実施例 1-46～48）

光応答性材料 1-1 20部、重合性化合物 76部の代わりに、光応答性材料 1-17～19 15部、重合性化合物 81部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-17～9 を得た。

[0402] （実施例 1-49）

光応答性材料 1-1 20部、重合性化合物 76部の代わりに、光応答性材料 1-20 11.4部、重合性化合物 85部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-20 を得た。

[0403] （実施例 1-50）

光応答性材料 1-1 20部、重合性化合物 76部の代わりに、光応答性材料 1-21 10.20部、重合性化合物 86部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-21 を得た。

[0404] （実施例 1-51）

光応答性材料 1-1 20部、重合性化合物 76部の代わりに、光応答性材料 1-22 10.15部、重合性化合物 86部を用いた以外は、実施例

1-30と同様にして、光応答性組成物1-22を得た。

[0405] (実施例1-52)

光応答性材料1-1の代わりに、光応答性材料1-23を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-23を得た。

[0406] (実施例1-53)

光応答性材料1-1 20部、重合性化合物76部の代わりに、光応答性材料1-24 11.9部、重合性化合物84部を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-24を得た。

[0407] (実施例1-54)

光応答性材料1-1 20部、重合性化合物76部の代わりに、光応答性材料1-25 13部、重合性化合物83部を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-25を得た。

[0408] (実施例1-55)

光応答性材料1-1 20部、重合性化合物76部の代わりに、光応答性材料1-26 40部、重合性化合物56部を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-26を得た。

[0409] (実施例1-56～57)

光応答性材料1-1の代わりに、光応答性材料1-27～28を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-27～28を得た。

[0410] (実施例1-58)

光応答性材料1-1 20部、重合性化合物76部の代わりに、光応答性材料1-29 24部、重合性化合物72部を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-29を得た。

[0411] (比較例1-13)

光応答性材料1-1 20部、重合性化合物76部の代わりに、光応答性材料1-30 10部、重合性化合物86部を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-30を得た。

[0412] (比較例 1-14)

光応答性材料 1-1 の代わりに、光応答性材料 1-31 を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-31 を得た。

[0413] (比較例 1-15)

光応答性材料 1-1 20 部、重合性化合物 76 部の代わりに、光応答性材料 1-32 12 部、重合性化合物 84 部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-32 を得た。

[0414] (比較例 1-16)

光応答性材料 1-1 20 部、重合性化合物 76 部の代わりに、光応答性材料 1-33 10 部、重合性化合物 86 部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-33 を得た。

[0415] (比較例 1-17)

光応答性材料 1-1 の代わりに、光応答性材料 1-34 を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-34 を得た。

[0416] (比較例 1-18)

光応答性材料 1-1 20 部、重合性化合物 76 部の代わりに、光応答性材料 1-35 12 部、重合性化合物 84 部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-35 を得た。

[0417] (比較例 1-19)

光応答性材料 1-1 20 部、重合性化合物 76 部の代わりに、光応答性材料 1-36 10 部、重合性化合物 86 部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-36 を得た。

[0418] (比較例 1-20)

光応答性材料 1-1 の代わりに、光応答性材料 1-37 を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-37 を得た。

[0419] (比較例 1-21)

光応答性材料 1-1 20 部、重合性化合物 76 部の代わりに、光応答性材料 1-38 12 部、重合性化合物 84 部を用いた以外は、実施例 1-30 と同様にして、光応答性組成物 1-38 を得た。

0と同様にして、光応答性組成物1-38を得た。

[0420] (比較例1-22)

光応答性材料1-1 20部、重合性化合物76部の代わりに、光応答性材料1-39 10部、重合性化合物86部を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-39を得た。

[0421] (比較例1-23)

光応答性材料1-1の代わりに、光応答性材料1-40を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-40を得た。

[0422] (比較例1-24)

光応答性材料1-1 20部、重合性化合物76部の代わりに、光応答性材料1-41 12部、重合性化合物84部を用いた以外は、実施例1-30と同様にして、光応答性組成物1-41を得た。

[0423] 光応答性組成物1-1~41について、光応答性材料1-の種類および濃度、重合性化合物の濃度、重合開始剤の濃度、散乱剤の濃度を表5に示す。

[0424]

[表5]

表 5

実施例No.	光応答性組成物	光応答性材料		重合性 化合物	重合開始 剤	散乱剤
		種類	部	部	部	部
実施例1-30	光応答性組成物1-1	光応答性材料1-1	20	76	4	4
実施例1-31	光応答性組成物1-2	光応答性材料1-2	20	76	4	4
実施例1-32	光応答性組成物1-3	光応答性材料1-3	20	76	4	4
実施例1-33	光応答性組成物1-4	光応答性材料1-4	20	76	4	4
実施例1-34	光応答性組成物1-5	光応答性材料1-5	20	76	4	4
実施例1-35	光応答性組成物1-6	光応答性材料1-6	20	76	4	4
実施例1-36	光応答性組成物1-7	光応答性材料1-7	20	76	4	4
実施例1-37	光応答性組成物1-8	光応答性材料1-8	20	76	4	4
実施例1-38	光応答性組成物1-9	光応答性材料1-9	20	76	4	4
実施例1-39	光応答性組成物1-10	光応答性材料1-10	20	76	4	4
実施例1-40	光応答性組成物1-11	光応答性材料1-11	18	78	4	4
実施例1-41	光応答性組成物1-12	光応答性材料1-12	18	78	4	4
実施例1-42	光応答性組成物1-13	光応答性材料1-13	18	78	4	4
実施例1-43	光応答性組成物1-14	光応答性材料1-14	18	78	4	4
実施例1-44	光応答性組成物1-15	光応答性材料1-15	18	78	4	4
実施例1-45	光応答性組成物1-16	光応答性材料1-16	18	78	4	4
実施例1-46	光応答性組成物1-17	光応答性材料1-17	15	81	4	4
実施例1-47	光応答性組成物1-18	光応答性材料1-18	15	81	4	4
実施例1-48	光応答性組成物1-19	光応答性材料1-19	15	81	4	4
実施例1-49	光応答性組成物1-20	光応答性材料1-20	11.4	85	4	4
実施例1-50	光応答性組成物1-21	光応答性材料1-21	10.20	86	4	4
実施例1-51	光応答性組成物1-22	光応答性材料1-22	10.15	86	4	4
実施例1-52	光応答性組成物1-23	光応答性材料1-23	20	76	4	4
実施例1-53	光応答性組成物1-24	光応答性材料1-24	11.9	84	4	4
実施例1-54	光応答性組成物1-25	光応答性材料1-25	13	83	4	4
実施例1-55	光応答性組成物1-26	光応答性材料1-26	40	56	4	4
実施例1-56	光応答性組成物1-27	光応答性材料1-27	20	76	4	4
実施例1-57	光応答性組成物1-28	光応答性材料1-28	20	76	4	4
実施例1-58	光応答性組成物1-29	光応答性材料1-29	24	72	4	4
比較例1-13	光応答性組成物1-30	光応答性材料1-30	10	86	4	4
比較例1-14	光応答性組成物1-31	光応答性材料1-31	20	76	4	4
比較例1-15	光応答性組成物1-32	光応答性材料1-32	12	84	4	4
比較例1-16	光応答性組成物1-33	光応答性材料1-33	10	86	4	4
比較例1-17	光応答性組成物1-34	光応答性材料1-34	20	76	4	4
比較例1-18	光応答性組成物1-35	光応答性材料1-35	12	84	4	4
比較例1-19	光応答性組成物1-36	光応答性材料1-36	10	86	4	4
比較例1-20	光応答性組成物1-37	光応答性材料1-37	20	76	4	4
比較例1-21	光応答性組成物1-38	光応答性材料1-38	12	84	4	4
比較例1-22	光応答性組成物1-39	光応答性材料1-39	10	86	4	4
比較例1-23	光応答性組成物1-40	光応答性材料1-40	20	76	4	4
比較例1-24	光応答性組成物1-41	光応答性材料1-41	12	84	4	4

[0425] <波長変換部材 1-の製造>

得られた光応答性組成物 1-を用いて、ガラス基板（10 cm×10 cm）上にスピコートを行った。スピコートされた光応答性組成物が形成されたガラス基板に対して、ベルトコンベア式の紫外線照射器（高圧水銀灯 120 W/cm² 灯）を用いて、積算光量 400 mJ/cm² となるように紫外線を照射して、ガラス基板上に膜厚 10 μm の硬化膜を形成した。この後、硬化膜の表面にバリアフィルムを積層し、波長変換部材 1-1~41 を得た。

[0426] <波長変換部材 1-の評価>

得られた波長変換部材 1-について、以下の評価を行った。結果を表 6、表 7 に示す。

[0427] [光耐性評価]

各波長変換部材 1-について、波長 460 nm、強度 12,500 cd/cm² の青色光 16 時間照射後の、発光ピーク波長、全値半幅、並びに絶対発光量子収率（以下 PLQY）を測定した。

[0428] 測定条件は、極性溶媒耐性の評価時と同様である。評価基準を以下に示す。

[0429] <評価基準>

初期の PLQY を 100 としたときの、青色光 16 時間照射後の PLQY の値を P-2 と定義し、以下の基準により評価した。

AA : P-2 が 100 以上

A : P-2 が 80 以上 100 未満

B : P-2 が 70 以上 80 未満

C : P-2 が 60 以上 70 未満

D : P-2 が 60 未満

[0430]

[表6]

表 6

実施例No.	波長変換部材	光応答性組成物	ピーク波長/nm		全値半幅/nm		PLQY		P-2	評価
			作成直後	B光照射 16時間後	作成直後	B光照射 16時間後	作成直後	B光照射 16時間後		
実施例1-3 0	波長変換部材1-1	光応答性組成物1-1	517	518	21	21	69%	83%	120	AA
実施例1-3 1	波長変換部材1-2	光応答性組成物1-2	517	517	21	21	70%	82%	117	AA
実施例1-3 2	波長変換部材1-3	光応答性組成物1-3	516	516	21	21	68%	82%	121	AA
実施例1-3 3	波長変換部材1-4	光応答性組成物1-4	517	516	21	21	71%	83%	117	AA
実施例1-3 4	波長変換部材1-5	光応答性組成物1-5	518	517	21	21	69%	84%	122	AA
実施例1-3 5	波長変換部材1-6	光応答性組成物1-6	517	518	21	21	74%	88%	119	AA
実施例1-3 6	波長変換部材1-7	光応答性組成物1-7	517	518	21	21	81%	90%	112	AA
実施例1-3 7	波長変換部材1-8	光応答性組成物1-8	516	518	21	22	71%	89%	126	AA
実施例1-3 8	波長変換部材1-9	光応答性組成物1-9	518	516	21	21	82%	91%	111	AA
実施例1-3 9	波長変換部材1-10	光応答性組成物1-10	518	518	21	20	70%	88%	126	AA
実施例1-4 0	波長変換部材1-11	光応答性組成物1-11	650	646	32	32	80%	69%	86	A
実施例1-4 1	波長変換部材1-12	光応答性組成物1-12	652	648	28	28	82%	76%	93	A
実施例1-4 2	波長変換部材1-13	光応答性組成物1-13	651	642	34	38	75%	46%	61	C
実施例1-4 3	波長変換部材1-14	光応答性組成物1-14	688	691	35	36	70%	68%	98	A
実施例1-4 4	波長変換部材1-15	光応答性組成物1-15	690	689	35	37	66%	54%	82	A
実施例1-4 5	波長変換部材1-16	光応答性組成物1-16	691	693	40	38	51%	54%	106	AA
実施例1-4 6	波長変換部材1-17	光応答性組成物1-17	530	532	22	22	96%	96%	100	AA
実施例1-4 7	波長変換部材1-18	光応答性組成物1-18	534	533	21	21	91%	93%	102	AA
実施例1-4 8	波長変換部材1-19	光応答性組成物1-19	530	530	23	23	86%	90%	104	AA
実施例1-4 9	波長変換部材1-20	光応答性組成物1-20	515	516	23	23	75%	90%	119	AA
実施例1-5 0	波長変換部材1-21	光応答性組成物1-21	519	519	20	21	56%	67%	120	AA
実施例1-5 1	波長変換部材1-22	光応答性組成物1-22	518	518	20	21	63%	39%	62	C
実施例1-5 2	波長変換部材1-23	光応答性組成物1-23	517	515	21	21	68%	41%	60	C
実施例1-5 3	波長変換部材1-24	光応答性組成物1-24	520	520	21	21	62%	83%	135	AA
実施例1-5 4	波長変換部材1-25	光応答性組成物1-25	518	519	20	21	63%	76%	120	AA
実施例1-5 5	波長変換部材1-26	光応答性組成物1-26	516	515	22	21	65%	40%	62	C
実施例1-5 6	波長変換部材1-27	光応答性組成物1-27	514	515	26	22	73%	72%	100	AA
実施例1-5 7	波長変換部材1-28	光応答性組成物1-28	513	514	25	22	71%	78%	110	AA
実施例1-5 8	波長変換部材1-29	光応答性組成物1-29	514	515	24	22	67%	73%	108	AA
比較例1-1 3	波長変換部材1-30	光応答性組成物1-30	517	516	23	24	57%	23%	41	D
比較例1-1 4	波長変換部材1-31	光応答性組成物1-31	517	518	24	23	67%	16%	24	D
比較例1-1 5	波長変換部材1-32	光応答性組成物1-32	518	517	22	22	66%	24%	37	D
比較例1-1 6	波長変換部材1-33	光応答性組成物1-33	688	696	43	48	62%	35%	57	D
比較例1-1 7	波長変換部材1-34	光応答性組成物1-34	654	647	44	41	70%	36%	52	D
比較例1-1 8	波長変換部材1-35	光応答性組成物1-35	651	638	50	46	61%	21%	34	D
比較例1-1 9	波長変換部材1-36	光応答性組成物1-36	688	696	43	48	65%	39%	59	D
比較例1-2 0	波長変換部材1-37	光応答性組成物1-37	686	691	45	49	67%	39%	59	D
比較例1-2 1	波長変換部材1-38	光応答性組成物1-38	684	694	45	53	54%	26%	48	D
比較例1-2 2	波長変換部材1-39	光応答性組成物1-39	536	532	21	24	89%	17%	19	D
比較例1-2 3	波長変換部材1-40	光応答性組成物1-40	535	533	22	24	91%	27%	30	D
比較例1-2 4	波長変換部材1-41	光応答性組成物1-41	536	533	21	23	88%	47%	54	D

[0431] [熱耐性評価]

各波長変換部材1-1について、80℃のオーブンで16時間加熱後の、発光ピーク波長、全値半幅、並びに絶対発光量子収率（以下PLQY）を測定した。

[0432] 測定条件は、極性溶媒耐性の評価時と同様である。評価基準を以下に示す。

[0433] <評価基準>

初期のPLQYを100としたときの、80℃16時間加熱後のPLQYの値をP-3と定義し、以下の基準により評価した。

AA：P-3が100以上

A：P-3が80以上100未満

B：P-3が70以上80未満

C：P-3が60以上70未満

D：P-3が60未満

[0434] [表7]

表 7

実施例No.	波長変換部材	光応答性組成物	ピーク波長/nm		全値半幅/nm		PLQY		P-3	評価
			作成直後	80℃加熱 16時間後	作成直後	80℃加熱 16時間後	作成直後	80℃加熱 16時間後		
実施例1-3-0	波長変換部材1-1	光応答性組成物1-1	517	518	21	20	69%	62%	89	A
実施例1-3-1	波長変換部材1-2	光応答性組成物1-2	517	517	21	20	70%	63%	90	A
実施例1-3-2	波長変換部材1-3	光応答性組成物1-3	516	517	21	20	68%	62%	91	A
実施例1-3-3	波長変換部材1-4	光応答性組成物1-4	517	516	21	20	71%	65%	92	A
実施例1-3-4	波長変換部材1-5	光応答性組成物1-5	518	517	21	20	69%	63%	91	A
実施例1-3-5	波長変換部材1-6	光応答性組成物1-6	517	520	21	21	74%	74%	101	AA
実施例1-3-6	波長変換部材1-7	光応答性組成物1-7	517	519	21	21	81%	79%	97	A
実施例1-3-7	波長変換部材1-8	光応答性組成物1-8	516	518	21	21	71%	81%	113	AA
実施例1-3-8	波長変換部材1-9	光応答性組成物1-9	518	518	21	20	82%	85%	104	AA
実施例1-3-9	波長変換部材1-10	光応答性組成物1-10	518	517	21	22	70%	65%	93	A
実施例1-4-0	波長変換部材1-11	光応答性組成物1-11	650	644	32	31	80%	72%	90	A
実施例1-4-1	波長変換部材1-12	光応答性組成物1-12	652	645	28	28	82%	75%	91	A
実施例1-4-2	波長変換部材1-13	光応答性組成物1-13	651	625	34	30	75%	50%	67	C
実施例1-4-3	波長変換部材1-14	光応答性組成物1-14	688	688	35	35	70%	64%	92	A
実施例1-4-4	波長変換部材1-15	光応答性組成物1-15	690	689	35	36	66%	61%	93	A
実施例1-4-5	波長変換部材1-16	光応答性組成物1-16	691	688	40	38	51%	49%	96	A
実施例1-4-6	波長変換部材1-17	光応答性組成物1-17	530	531	22	22	96%	87%	91	A
実施例1-4-7	波長変換部材1-18	光応答性組成物1-18	534	533	21	21	91%	82%	90	A
実施例1-4-8	波長変換部材1-19	光応答性組成物1-19	530	530	23	22	86%	74%	86	A
実施例1-4-9	波長変換部材1-20	光応答性組成物1-20	515	515	23	22	75%	76%	101	A
実施例1-5-0	波長変換部材1-21	光応答性組成物1-21	519	518	20	21	56%	52%	93	B
実施例1-5-1	波長変換部材1-22	光応答性組成物1-22	518	517	20	20	63%	46%	73	B
実施例1-5-2	波長変換部材1-23	光応答性組成物1-23	517	517	21	20	68%	47%	69	C
実施例1-5-3	波長変換部材1-24	光応答性組成物1-24	520	519	21	21	62%	58%	94	A
実施例1-5-4	波長変換部材1-25	光応答性組成物1-25	518	518	20	21	63%	54%	86	A
実施例1-5-5	波長変換部材1-26	光応答性組成物1-26	516	517	22	22	65%	51%	78	B
実施例1-5-6	波長変換部材1-27	光応答性組成物1-27	514	514	26	25	73%	71%	98	A
実施例1-5-7	波長変換部材1-28	光応答性組成物1-28	513	515	25	22	71%	76%	107	AA
実施例1-5-8	波長変換部材1-29	光応答性組成物1-29	514	514	24	23	67%	70%	104	AA
比較例1-1-3	波長変換部材1-30	光応答性組成物1-30	517	524	23	23	57%	17%	29	D
比較例1-1-4	波長変換部材1-31	光応答性組成物1-31	517	522	24	20	67%	37%	55	D
比較例1-1-5	波長変換部材1-32	光応答性組成物1-32	518	518	22	27	66%	14%	21	D
比較例1-1-6	波長変換部材1-33	光応答性組成物1-33	688	637	43	31	62%	1%	2	D
比較例1-1-7	波長変換部材1-34	光応答性組成物1-34	654	648	44	43	70%	3%	5	D
比較例1-1-8	波長変換部材1-35	光応答性組成物1-35	651	639	50	41	61%	3%	4	D
比較例1-1-9	波長変換部材1-36	光応答性組成物1-36	688	690	43	48	65%	4%	6	D
比較例1-2-0	波長変換部材1-37	光応答性組成物1-37	686	699	45	48	67%	9%	13	D
比較例1-2-1	波長変換部材1-38	光応答性組成物1-38	684	695	45	52	54%	5%	9	D
比較例1-2-2	波長変換部材1-39	光応答性組成物1-39	536	539	21	24	89%	38%	43	D
比較例1-2-3	波長変換部材1-40	光応答性組成物1-40	535	539	22	25	91%	52%	57	D
比較例1-2-4	波長変換部材1-41	光応答性組成物1-41	536	536	21	25	88%	48%	54	D

[0435] 表6、表7によれば、実施例1-30~58に係る光応答性材料1-30~58は、作成直後において高いPLQYと狭い全値半幅を呈し、また、非常に強力な青色光、熱により長時間刺激した際にも、それらを維持することができる。また、この効果は、発光性ナノ結晶中のAサイト、Xサイトの組成に依らないため、幅広い組成の発光性ナノ結晶について有効である。これらの効果は、実施例1-30~58に係る光応答性組成物1-1~29において、特定のシェル状配位子20によりナノ粒子10が保護されていることにより、ナノ粒子10の安定性が担保されているためであると推測される。

[0436] 一方、比較例1-13、16、19、22のようにシェル状配位子20を含まない光応答性材料1-は、全値半幅が広い場合や、作成直後のPLQYが低い場合があり、また、青色光を照射すると失活した。また、比較例1-14、17、20、23のように、ベタイン構造を含まないシェル状配位子を含む光応答性材料1は、全値半幅が広い場合があり、青色光を照射すると失活した。比較例1-15、18、21、24のように、ベタイン構造が含まれている配位子を用いた場合、全値半幅が広い場合があり、青色光を照射すると失活した。

[0437] 以下、第2の実施例群により本開示をさらに詳細に説明するが、これらにより本開示は限定されるものではない。

[0438] [高分子化合物2-aの製造]

冷却管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を取り付けた反応容器に〔2-（メタクリロイルオキシ）エチル〕トリメチルアンモニウムクロリド（80%水溶液）15.8部、メタクリル酸オクタデシル82.1部、アゾビスイソブチロニトリル4.1部、及びn-ブタノール900部を仕込み、30分間窒素バブリングを行った。得られた反応混合物を窒素雰囲気下、65℃で8時間加熱し、重合反応を完結させた。反応液を室温まで冷却後、溶剤を減圧留去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、透析膜（スペクトラムラボラトリーズ社製 Spectra/Por7 MWCO 1kDa）により透析精製を行った。溶媒を減圧留去後、50℃、0.1kPa以下で減圧

乾燥させることにより高分子化合物 2-a を得た。

[0439] 得られた高分子化合物 2-a を前記分析法により分析を行ったところ、重量平均分子量 (M_w) は 21,000 であり、式 (1) で表される部分構造を含む単量体は全単量体単位中に 21mol% 含有していることを確認した。

[0440] [高分子化合物 2-b の製造]

高分子化合物 2-a 5 部を、テトラヒドロフラン 95 部に溶解させた液に、水 2.7 部に 1.3 部の臭化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2 時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で 2 時間真空乾燥して、高分子化合物 2-b を製造した。

[0441] [高分子化合物 2-c の製造]

水 2.7 部に 1.3 部の臭化ナトリウムを溶解させた液の代わりに、水 2.0 部に 1.9 部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液を用いた以外は、高分子化合物 2-b と同様にして高分子化合物 2-c を製造した。

[0442] [高分子化合物 2-d の製造]

水 2.7 部に 1.3 部の臭化ナトリウムを溶解させた液の代わりに、水 2.7 部に 0.39 部の臭化ナトリウムと 1.3 部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液を用いた以外は、高分子化合物 2-b と同様にして高分子化合物 2-d を製造した。

[0443] [高分子化合物 2-e の製造]

[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド (80%水溶液) 15.8 部、メタクリル酸オクタデシル 82.1 部の代わりに、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド (80%水溶液) 29.3 部、メタクリル酸オクタデシル 63.4 部を用いた以外は、高分子化合物 2-a と同様にして得られた高分子化合物 2-5 部を、テトラヒドロフラン 95 部に溶解させた液に、水 2.0 部に 1.9 部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2 時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で 2 時

間真空乾燥して、高分子化合物 2-e を製造した。

[0444] [高分子化合物 2-f の製造]

メタクリル酸オクタデシル 82. 1 部の代わりに、メタクリル酸オクチル 48. 1 部を用いた以外は高分子化合物 2-a と同様にして高分子化合物 2-a f を得た。得られた高分子化合物 2-a f 5 部を、テトラヒドロフラン 95 部に溶解させた液に、水 2. 0 部に 1. 9 部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2 時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で 2 時間真空乾燥して、高分子化合物 2-f を製造した。

[0445] [高分子化合物 2-g の製造]

メタクリル酸オクタデシル 82. 1 部の代わりに、メタクリル酸ヘキシル 41. 3 部を用いた以外は高分子化合物 2-a と同様にして高分子化合物 2-a g を得た。こうして得られた高分子化合物 2-a g 5 部を、テトラヒドロフラン 95 部に溶解させた液に、水 2. 0 部に 1. 9 部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2 時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で 2 時間真空乾燥して、高分子化合物 2-g を製造した。

[0446] [高分子化合物 2-h の製造]

メタクリル酸オクタデシル 82. 1 部の代わりに、メタクリル酸ブチル 34. 5 部を用いた以外は高分子化合物 2-a と同様にして高分子化合物 2-a h を得た。こうして得られた高分子化合物 2-a h 5 部を、テトラヒドロフラン 95 部に溶解させた液に、水 2. 0 部に 1. 9 部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2 時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で 2 時間真空乾燥して、高分子化合物 2-h を製造した。

[0447] [比較用高分子化合物 2-i の製造]

[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロリド(80%水溶液) 15. 8 部、メタクリル酸オクタデシル 82. 1 部の代

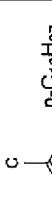
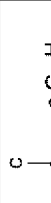
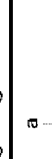
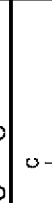
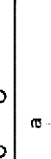
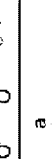
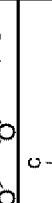
わりに、メタクリル酸オクタデシル 108 部を用いた以外は、高分子化合物 2-a と同様に、皮革用高分子化合物 2-i を製造した。

[0448] 上記のように製造した高分子化合物 2-a ~ i の組成比、重量平均分子量 (Mw) を表 8 に示す。なお、表 8 中の a は式 (2) 中の R₄ が結合した炭素原子との結合部位を、b は 4 級アンモニウム部位との結合部位を、c は式 (3) 中の R₅ が結合した炭素原子との結合部位をそれぞれ示している。

[0449]

[表8]

表8

高分子化合物No.	高分子化合物の構造										組成比 (モル比) [式(5):式(6)]	Mw
	式（５）構造					X	式（６）構造					
	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	A ₇		R ₁₆	R ₁₇				
高分子化合物2-a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Cl	CH ₃		21:79	21,000		
高分子化合物2-b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Br	CH ₃		21:79	21,300		
高分子化合物2-c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		21:79	21,500		
高分子化合物2-d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Br _{0.3} I _{0.7}	CH ₃		21:79	21,400		
高分子化合物2-e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		39:61	18,700		
高分子化合物2-f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		20:80	20,500		
高分子化合物2-g	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		22:78	19,800		
高分子化合物2-h	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		20:80	19,400		
高分子化合物2-i	なし					-	CH ₃		0:100	11,500		

[0450] (実施例 2-1)

[高分子化合物 2-溶液の調製]

(高分子化合物 2-a のトルエン溶液)

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた反応容器に、高分子化合物 2-a 0.5 部、トルエン 99.5 部を仕込み、110℃に昇温し、そのまま 5 分間加熱した。高分子化合物 2-a が完全に溶解したことを確認した後、室温まで冷却し、高分子化合物 2-a のトルエン溶液を得た。

[0451] [ナノ粒子分散液 2-a の製造]

炭酸セシウム 10 部、オレイン酸 27 部、1-オクタデセン 385 部をフラスコに入れ、液温を 120℃に加熱し真空ポンプで 30 分脱気した。さらに乾燥窒素気流下で液温 150℃に加熱し 30 分保持し、カチオン原料液を得た。

[0452] 別途、臭化鉛 (11) 10 部、1-オクタデセン 494 部をフラスコに入れ、液温を 120℃に加熱し真空ポンプで 1 時間脱気した。オレイン酸 89 部、オレイルアミン 31 部、を添加しさらに真空ポンプで 30 分脱気した。その後窒素フローに代えて液温を 185℃とした。

[0453] カチオン原料液 40 部を添加し 5 秒後に氷冷した。酢酸エチル 2000 部を添加し遠心分離を行ない、上澄み液を除去した。得られた残渣をトルエンに分散して固形分濃度を 1 重量%に調整し、CsPbBr₃ のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子分散液 2-a を得た。ピーク波長は、512 nm であった。

[0454] [光応答性材料 2-1 の調製]

上記ナノ粒子分散液 2-a 10 部に、乾燥窒素気流を吹き付けて溶媒を除去した。そこに、上記高分子化合物 2-a のトルエン溶液 10 部を加え、3 時間攪拌し、光応答性材料 2-1 を得た。

[0455] (実施例 2-2)

高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-b を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-2 を得た。

[0456] (実施例 2-3)

高分子化合物 2-a 0.5 部、トルエン 99.5 部の代わりに高分子化合物 2-b 1 部、トルエン 99 部を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-3 を得た。

[0457] (実施例 2-4)

高分子化合物 2-a 0.5 部、トルエン 99.5 部の代わりに高分子化合物 2-c 1 部、トルエン 99 部を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-4 を得た。

[0458] [ナノ粒子分散液 2-b の製造]

臭化鉛 (I I) 10 部の代わりに臭化鉛 (I I) 3.2 部、ヨウ化鉛 (I I) 9.3 部を用いること以外、ナノ粒子分散液 2-a と同様にして、CsPb(Br_{0.3}/I_{0.7})₃ のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子分散液 2-b を得た。ピーク波長は、640 nm であった。

[0459] (実施例 2-5)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-b を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-5 を得た。

[0460] (実施例 2-6)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-b を、高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-b をそれぞれもちいたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-6 を得た。

[0461] (実施例 2-7)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-b を、高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-c をそれぞれもちいたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-7 を得た。

[0462] (実施例 2-8)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-b を、高分子化合物 2-a 0.5 部、トルエン 99.5 部の代わりに高分子化合物 2-c 1 部、トルエン 99 部をそれぞれもちいたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性

材料 2-8 を得た。

[0463] (実施例 2-9)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-b を、高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-d をそれぞれもちいたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-9 を得た。

[0464] (実施例 2-10)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-b を、高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-e をそれぞれ用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-10 を得た。

[0465] [ナノ粒子分散液 2-c の製造]

臭化鉛 (I I) 10 部の代わりにヨウ化鉛 (I I) 12.5 部を用いること以外、ナノ粒子分散液 2-a と同様にして、CsPbI₃ のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子分散液 2-c を得た。ピーク波長は、690 nm であった。

[0466] (実施例 2-11)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-c を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-11 を得た。

[0467] (実施例 2-12)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-c を、高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-b をそれぞれ用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-12 を得た。

[0468] (実施例 2-13)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-c を、高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-c をそれぞれ用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-13 を得た。

[0469] (比較例 2-1)

高分子化合物 2-a 0.5 部、トルエン 99.5 部の代わりにトルエン 100 部を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-14

を得た。

[0470] (比較例 2-2)

高分子化合物 2-a の代わりにジドデシルジメチルアンモニウムブロミド (東京化成工業社製) を用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-15 を得た。

[0471] (比較例 2-3)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 2-c を、高分子化合物 2-a の代わりに高分子化合物 2-i をそれぞれ用いたこと以外、実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-16 を得た。

[0472] 光応答性材料 2-1 ~ 16 について、ナノ粒子の種類、濃度、添加した高分子化合物 2-a ~ d、2-i または配位子の種類、濃度を表 9 に示す。

[0473]

[表9]

実施例No.	光応答性材料	ナノ粒子分散液		添加した高分子化合物または配位子	
		種類	濃度	種類	濃度
実施例2-1	光応答性材料2-1	ナノ粒子分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-a	0.5重量%
実施例2-2	光応答性材料2-2	ナノ粒子分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-b	0.5重量%
実施例2-3	光応答性材料2-3	ナノ粒子分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-b	1重量%
実施例2-4	光応答性材料2-4	ナノ粒子分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-c	1重量%
実施例2-5	光応答性材料2-5	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-a	0.5重量%
実施例2-6	光応答性材料2-6	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-b	0.5重量%
実施例2-7	光応答性材料2-7	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-c	0.5重量%
実施例2-8	光応答性材料2-8	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-c	1重量%
実施例2-9	光応答性材料2-9	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-d	0.5重量%
実施例2-10	光応答性材料2-10	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-e	0.5重量%
実施例2-11	光応答性材料2-11	ナノ粒子分散液2-c	1重量%	高分子化合物2-a	0.5重量%
実施例2-12	光応答性材料2-12	ナノ粒子分散液2-c	1重量%	高分子化合物2-b	0.5重量%
実施例2-13	光応答性材料2-13	ナノ粒子分散液2-c	1重量%	高分子化合物2-c	0.5重量%
比較例2-1	光応答性材料2-14	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	-	-
比較例2-2	光応答性材料2-15	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	DDAB	0.5重量%
比較例2-3	光応答性材料2-16	ナノ粒子分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-i	0.5重量%

[0474] 表9中の略称を以下に示す。

DDAB：ジドデシルジメチルアンモニウムブロミド（東京化成工業社製）

[0475] <光応答性材料2-1～16の評価>

得られた光応答性材料2-1～16について、以下の評価を行った。結果を表10に示す。

[0476] [発光特性評価]

各光応答性材料 2-1 ~ 16 について、作成直後および 2-プロパノール（以下 IPA）を 50 体積%となるように添加した 30 分後の、発光ピーク波長、半値幅、並びに絶対発光量子収率（以下 PLQY）を測定した。IPA の添加後は、光による非シェル状配位子の脱離の促進や、シェル状配位子の配位阻害を防ぐために、暗室内にサンプルを保管した。

[0477] 発光ピーク波長及び半値幅は、PLQY の算出の元となる発光スペクトルの値であり、PLQY は、発光性ナノ結晶が吸収した励起光子数を 1 とした時の蛍光発光の光子数である。各光応答性材料は、励起光波長での光吸収率が 0.2 ~ 0.3 の間になるようにトルエンで希釈調製してから測定を行った。測定条件と評価基準を以下に示す。

[0478] <測定条件>

測定装置：絶対 PL 量子収率測定装置 C9920-03（浜松ホトニクス社製）

励起光波長：460 nm

励起光積分範囲：励起光波長 ± 10 nm

発光積分範囲：（励起光波長 + 20）nm ~ 770 nm

[0479] <PLQY 変化の評価基準>

A：PLQY 変化率の絶対値 20%未満

B：PLQY 変化率の絶対値 20%以上 40%未満

C：PLQY 変化率の絶対値 40%以上 80%未満

D：PLQY 変化率の絶対値 80%以上

[0480]

[表10]

表 1 0

実施例No.	光応答性材料	ピーク波長/nm		半値幅/nm		PLQY		PLQY変化率	評価	ピーク波長の 変化/nm	評価
		ナノ粒子 合成直後	作成直後	作成直後	IPA50%添加 3 0 分後	作成直後	IPA50%添加 3 0 分後				
実施例2- 1	光応答性材料2- 1	512	501	23	22	68%	18%	-73%	C	-11	B
実施例2- 2	光応答性材料2- 2	512	512	23	21	73%	25%	-66%	C	0	A
実施例2- 3	光応答性材料2- 3	512	512	23	22	74%	30%	-60%	C	0	A
実施例2- 4	光応答性材料2- 4	512	517	24	21	63%	21%	-67%	C	5	A
実施例2- 5	光応答性材料2- 5	640	640	43	44	66%	55%	-17%	A	0	A
実施例2- 6	光応答性材料2- 6	640	623	42	35	75%	52%	-30%	B	-17	C
実施例2- 7	光応答性材料2- 7	640	642	39	37	84%	63%	-24%	B	2	A
実施例2- 8	光応答性材料2- 8	640	637	39	37	82%	67%	-18%	A	-3	A
実施例2- 9	光応答性材料2- 9	640	628	41	36	74%	66%	-11%	A	-12	B
実施例2- 1 0	光応答性材料2- 1 0	640	634	39	37	85%	69%	-19%	A	-6	A
実施例2- 1 1	光応答性材料2- 1 1	690	690	35	34	91%	75%	-18%	A	0	A
実施例2- 1 2	光応答性材料2- 1 2	690	682	44	38	83%	69%	-17%	A	-8	A
実施例2- 1 3	光応答性材料2- 1 3	690	690	37	36	86%	69%	-20%	A	0	A
比較例2- 1	光応答性材料2- 1 4	640	641	38	42	79%	9%	-89%	D	1	A
比較例2- 2	光応答性材料2- 1 5	640	535	23	25	42%	5%	-87%	D	-105	D
比較例2- 3	光応答性材料2- 1 6	640	643	38	42	83%	16%	-81%	D	3	A

[0481] 表 10 によれば、各実施例 2-1~13 に係る光応答性材料 2-1~13 は、作成直後において 63% 以上の高い PLQY を呈し、また、極性溶媒である IPA を加えた際にも、それらを維持することができる。これは、実施例 2-1~13 に係る光応答性材料 2-1~13 では、特定の構造を持つシェル状配位子 20 によりナノ粒子 10 が保護されていることにより、ナノ粒子 10 の安定性が担保されているためであると推測される。

[0482] 一方、比較例 2-1~3 のようにシェル状配位子 20 を含まない光応答性材料は、作成直後の PLQY が低い場合があり、また、経時で大きく失活した。

[0483] (実施例 2-14)

[高分子化合物 2-溶液の調製]

(高分子化合物 2-b のトルエン溶液)

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた反応容器に、高分子化合物 2-b 1 部、トルエン 99 部を仕込み、110℃ に昇温し、そのまま 5 分間加熱した。高分子化合物 2-a が完全に溶解したことを確認した後、室温まで冷却し、高分子化合物 2-b のトルエン溶液を得た。

[0484] [インク組成物 2-1 の調製]

ナノ粒子分散液 2-a 500 部に、乾燥窒素気流を吹き付けて溶媒を除去した。そこに、上記高分子化合物 2-b のトルエン溶液 500 部を加え、3 時間攪拌した。攪拌した後の溶液に、再び、乾燥窒素気流を吹き付けて溶媒を除去した。その後、乾燥させて溶液の固形成分に、重合性化合物として 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート (TMCHA) 100 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (OmniRad 184) 5 部を加えてよく攪拌し、インク組成物 2-1 を得た。

[0485] (実施例 2-15)

TMCHA の代わりにテトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA) を用いたこと以外、実施例 2-14 と同様にしてインク組成物 2-2 を得た。

[0486] (実施例 2-16)

TMCHA の代わりに 1, 6-ヘキサジオールジアクリレート (HDDA) を用いたこと以外、実施例 2-14 と同様にしてインク組成物 2-3 を得た。

[0487] (実施例 2-17)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子分散液 2-b を、高分子化合物 2-b の代わりに高分子化合物 2-c をそれぞれ用いたこと以外、実施例 2-14 と同様にしてインク組成物 2-4 を得た。

[0488] (実施例 2-18)

TMCHA の代わりにテトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA) を用いたこと以外、実施例 2-15 と同様にしてインク組成物 2-5 を得た。

[0489] (実施例 2-19)

TMCHA の代わりに 1, 6-ヘキサジオールジアクリレート (HDDA) を用いたこと以外、実施例 2-16 と同様にしてインク組成物 2-6 を得た。

[0490] (実施例 2-20)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子分散液 2-c を、高分子化合物 2-b の代わりに高分子化合物 2-c をそれぞれ用いたこと以外、実施例 2-14 と同様にしてインク組成物 2-7 を得た。

[0491] (実施例 2-21)

TMCHA の代わりにテトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA) を用いたこと以外、実施例 2-20 と同様にしてインク組成物 2-8 を得た。

[0492] (実施例 2-22)

TMCHA の代わりに 1, 6-ヘキサジオールジアクリレート (HDDA) を用いたこと以外、実施例 2-20 と同様にしてインク組成物 2-9 を得た。

[0493] (実施例 2-23)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子分散液 2-c を、高分子化合物 2-b の代わりに高分子化合物 2-a をそれぞれ用いたこと以外、実施例 2-14 と同様にしてインク組成物 2-10 を得た。

[0494] (実施例 2-24)

TMCHA の代わりにシクロヘキシルアクリレート (CHA) を用いたこと以外、実施例 2-17 と同様にしてインク組成物 2-11 を得た。

[0495] (実施例 2-25)

TMCHA 100 部の代わりに TMCHA 80 部と HDDA 20 部を用いたこと以外、実施例 2-17 と同様にしてインク組成物 2-12 を得た。

[0496] (実施例 2-26)

高分子化合物 2-c の代わりに高分子化合物 2-f を用いたこと以外、実施例 2-17 と同様にしてインク組成物 2-13 を得た。

[0497] (実施例 2-27)

高分子化合物 2-c の代わりに高分子化合物 2-g を用いたこと以外、実施例 2-17 と同様にしてインク組成物 2-14 を得た。

[0498] (実施例 2-28)

高分子化合物 2-c の代わりに高分子化合物 2-h を用いたこと以外、実施例 2-17 と同様にしてインク組成物 2-15 を得た。

[0499] (比較例 2-4)

高分子化合物 2-c の代わりにトルエンを用いたこと以外、実施例 2-17 と同様にしてインク組成物 2-16 を得た。

[0500] (比較例 2-5)

高分子化合物 2-c の代わりにジドデシルジメチルアンモニウムブロミド (DDAB) を用いたこと以外、実施例 2-17 と同様にしてインク組成物 2-17 を得た。

[0501] (比較例 2-6)

高分子化合物 2-c の代わりに高分子化合物 2-i を用いたこと以外、実

施例 2－17と同様にしてインク組成物 2－18を得た。

[0502]

[表11]

表 1 1

実施例No.	インク組成物	光応答性ナノ粒子		高分子化合物		重合性化合物		重合開始剤	
		種類	部	種類	部	種類	部	種類	部
実施例2-1 4	インク組成物2-1	光応答性ナノ粒子分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-1 5	インク組成物2-2	光応答性ナノ粒子分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	THFA	100	Omnirad184	5
実施例2-1 6	インク組成物2-3	光応答性ナノ粒子分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	HDDA	100	Omnirad184	5
実施例2-1 7	インク組成物2-4	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-1 8	インク組成物2-5	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	THFA	100	Omnirad184	5
実施例2-1 9	インク組成物2-6	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	HDDA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 0	インク組成物2-7	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 1	インク組成物2-8	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	THFA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 2	インク組成物2-9	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	HDDA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 3	インク組成物2-1 0	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-a	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 4	インク組成物2-1 1	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	CHA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 5	インク組成物2-1 2	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA/HDDA=8/2	100	Omnirad184	5
実施例2-2 6	インク組成物2-1 3	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-f	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 7	インク組成物2-1 4	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-g	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-2 8	インク組成物2-1 5	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-h	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
比較例2-4	インク組成物2-1 6	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	OA/OAm	-	TMCHA	100	Omnirad184	5
比較例2-5	インク組成物2-1 7	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	DDAB	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
比較例2-6	インク組成物2-1 8	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-i	5	TMCHA	100	Omnirad184	5

[0503] 表 1 1 中の略称を以下に示す。

T M C H A : 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート (大阪有機化学工業社製)

H D D A : 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (大阪有機化学工業社製)

T H F A : テトラヒドロフルフリルアクリレート (大阪有機化学工業社製)

C H A : シクロヘキシルアクリレート (大阪有機化学工業社製)

D D A B : ジドデシルジメチルアンモニウムブロミド (東京化成工業社製)

[0504] [特性評価]

得られたインク組成物 2-1~18 について、粒径分布と絶対発光量子収率 (以下 P L Q Y) の測定を行い、初期評価とした。次いで、同インク組成物 2-組成物を、恒温恒湿室を用いて湿度 70% R H、25℃で 14 日静置した後、粒径分布、P L Q Y の測定を行い、経時後評価とした。粒径分布は、Z e t a s i z e r N a n o Z S (マルバーン社製) を用いて測定し、測定値として粒径分布の算術平均径 (個数基準) を用いた。また、評価基準は以下の通りとした。

[0505] <初期粒径評価基準>

A : 初期粒径 30 nm 未満

B : 初期粒径 30 nm 以上 60 nm 未満

C : 初期粒径 60 nm 以上 90 nm 未満

D : 初期粒径 90 nm 以上

[0506] <粒径変化評価基準>

A : 粒径変化 2 倍未満

B : 粒径変化 2 倍以上 3 倍未満

C : 粒径変化 3 倍以上 4 倍未満

D : 粒径変化 4 倍以上

[0507] ここで、粒径変化は、経時後粒径/初期粒径と定義する。

[0508] P L Q Y は、発光性ナノ結晶が吸収した励起光子数を 1 とした時の蛍光発

光の光子数である。各光応答性材料は、励起光波長での光吸収率が0.2～0.3の間になるようにトルエンで希釈調製してから測定を行った。測定条件と評価基準を以下に示す。

[0509] <測定条件>

測定装置：絶対PL量子収率測定装置C9920-03（浜松ホトニクス社製）

励起光波長：460nm

励起光積分範囲：励起光波長±10nm

発光積分範囲：（励起光波長+20）nm～770nm

[0510] <PLQY評価基準>

A：PLQY変化率の絶対値10%未満

B：PLQY変化率の絶対値10%以上25%未満

C：PLQY変化率の絶対値25%以上40%未満

D：PLQY変化率の絶対値40%以上

[0511]

[表12]

表12

実施例No.	インク組成物	初期粒径	粒径変化	PLQY変化
実施例2- 1 4	インク組成物2- 1	A	A	B
実施例2- 1 5	インク組成物2- 2	A	A	C
実施例2- 1 6	インク組成物2- 3	A	A	B
実施例2- 1 7	インク組成物2- 4	A	A	A
実施例2- 1 8	インク組成物2- 5	B	A	B
実施例2- 1 9	インク組成物2- 6	A	A	A
実施例2- 2 0	インク組成物2- 7	A	A	A
実施例2- 2 1	インク組成物2- 8	B	A	B
実施例2- 2 2	インク組成物2- 9	A	A	A
実施例2- 2 3	インク組成物2- 1 0	A	A	B
実施例2- 2 4	インク組成物2- 1 1	A	A	A
実施例2- 2 5	インク組成物2- 1 2	A	A	A
実施例2- 2 6	インク組成物2- 1 3	A	A	A
実施例2- 2 7	インク組成物2- 1 4	A	A	A
実施例2- 2 8	インク組成物2- 1 5	A	A	A
比較例2- 4	インク組成物2- 1 6	A	D	B
比較例2- 5	インク組成物2- 1 7	A	D	D
比較例2- 6	インク組成物2- 1 8	A	D	B

[0512] 表12によれば、本発明の各実施例2-14～28に係るインク組成物2-1～15は、複数の媒体に対して初期粒径が小さく、経時後の粒径変化、PLQY変化も小さい。これは、4級アンモニウム塩30bを結合部30に有するシェル状配位子20がナノ粒子10に強固に配位するとともに、有機基30aまたは40aが重合性化合物50と相溶することで、光応答性材料330の分散安定性が発現されているためだと推測される。

[0513] 一方、比較例2-4～6のようにシェル状配位子20を含まないインク組成物2-16～18は、初期粒径とPLQY変化は小さい場合があるものの、いずれも経時で粒径が大きくなり、粗大化した二次粒子を構成しているも

のと推測される。

[0514] 以下、第3の実施例3-1~10の群により本開示をさらに詳細に説明するが、これらにより本開示は限定されるものではない。

[0515] [スルホベタインシラン化合物の製造]

[3-(N, N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン5gと1, 3-プロパンスルトン3gをアセトン25mlに溶解し、窒素雰囲気下6時間攪拌した。アセトンで洗浄後、フィルタリングし、スルホベタインシラン化合物として3-(dimethyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)ammonia)propane-1-sulfonateを得た。

[0516] [カルボキシベタインシラン化合物の製造]

(N, N-ジメチルアミノプロピル)トリメトキシシラン5gを20mlのアセトニトリル中で7gのエチルー4-ブロモブチレートと混合した。還流下で72時間反応させた後、60mlのエーテルを加え、ロータリーエバポレーターで未反応の反応物を除去し、カルボキシベタインシラン化合物を得た。

[0517] (実施例3-1)

[スルホベタインシラン化合物溶液の調製]

(スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液)

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた反応容器に、スルホベタインシラン化合物2.5部、トルエン97.5部を仕込み、110℃に昇温し、そのまま30分間加熱した。スルホベタインシラン化合物が溶解したことを確認した後、室温まで冷却し、スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液を得た。

[0518] [発光性ナノ結晶分散液aの製造]

炭酸セシウム10部、オレイン酸27部、1-オクタデセン385部をフラスコに入れ、液温を120℃に加熱し真空ポンプで30分脱気した。さらに乾燥窒素気流下で液温150℃に加熱し30分保持し、カチオン原料液を

得た。

[0519] 別途、臭化鉛（I I）10部、1-オクタデセン494部をフラスコに入れ、液温を120℃に加熱し真空ポンプで1時間脱気した。オレイン酸89部、オレイルアミン31部、を添加しさらに真空ポンプで30分脱気した。その後窒素フローに代えて液温を185℃とした。

[0520] カチオン原料液40部を添加し5秒後に氷冷した。酢酸エチル2000部を添加し遠心分離を行ない、上澄み液を除去した。得られた残渣をトルエンに分散して固形分濃度を1重量%に調整し、CsPbBr₃のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶の分散液を得た。

[0521] [光応答性材料3-1の調製]

上記発光性ナノ結晶分散液a10部に、乾燥窒素気流を吹き付けて溶媒を除去した。そこに、上記スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液10部を加え、反応容器の蓋を開けて1時間攪拌した。スルホベタインシラン化合物のアルキルシラン主鎖が大気中の水分と反応して加水分解が進行することで有機ケイ素高分子部を形成し、光応答性材料3-1を得た。

[0522] (実施例3-2)

スルホベタインシラン化合物2.5部、トルエン97.5部の代わりにスルホベタインシラン化合物0.5部、トルエン99.5部を用いること以外、上記実施例3-1と同様にして光応答性材料3-2を得た。

[0523] (実施例3-3)

スルホベタインシラン化合物2.5部、トルエン97.5部の代わりにスルホベタインシラン化合物1部、トルエン99部を用いること以外、上記実施例3-1と同様にして発光材3を得た。

[0524] (実施例3-4)

スルホベタインシラン化合物2.5部、トルエン97.5部の代わりにスルホベタインシラン化合物5部、トルエン95部を用いること以外、上記実施例3-1と同様にして光応答性材料3-4を得た。

[0525] (実施例3-5)

スルホベタインシラン化合物の代わりにカルボキシベタインをそれぞれ用いること以外、上記実施例 3-1 と同様にして光応答性材料 3-5 を得た。

[0526] (実施例 3-6)

実施例 3-3 で得た光応答性材料 3-3 を 97 部に、テトラエトキシシラン (TEOS) 3 部を 3 時間かけて徐々に添加し、更に 2 時間攪拌して加水分解を進行させたのち、遠心分離を行ない、上澄み液を除去した。得られた残渣をトルエンに分散して固形分濃度を 0.5 重量%に調整し、光応答性材料 3-6 を得た。

[0527] [発光性ナノ結晶分散液 b の製造]

臭化鉛 (PbBr₂) 10 部の代わりに臭化鉛 (PbBr₂) 3.3 部、ヨウ化鉛 (PbI₂) 9.3 部を用いること以外、発光性ナノ結晶分散液 a と同様にして、CsPb(Br/I)₃ のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液 b を得た。

[0528] (実施例 3-7)

発光性ナノ結晶分散液 a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 b を、スルホベタインシラン化合物 2.5 部、トルエン 97.5 部の代わりにスルホベタインシラン化合物 0.5 部、トルエン 99.5 部を用いること以外、上記実施例 3-1 と同様にして光応答性材料 3-7 を得た。

[0529] [発光性ナノ結晶分散液 c の製造]

臭化鉛 (PbBr₂) 10 部の代わりにヨウ化鉛 (PbI₂) 12.5 部を用いること以外、発光性ナノ結晶分散液 a と同様にして、CsPbI₃ のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液 c を得た。

[0530] (実施例 3-8)

発光性ナノ結晶分散液 a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 c を、スルホベタインシラン化合物 2.5 部、トルエン 97.5 部の代わりにスルホベタインシラン化合物 0.5 部、トルエン 99.5 部を用いること以外、上記実施例 3-1 と同様にして光応答性材料 3-8 を得た。

[0531] [発光性ナノ結晶分散液 d の製造]

まず、メチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液を以下の通り合成した。メチルアミンアセレート 40 部にオレイン酸 1290 部をフラスコにて混合し、室温下真空ポンプで3時間脱気した。さらに、液温を120℃に昇温し、30分脱気してメチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液を得た。

[0532] 次に、ホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液を以下の通り合成した。ホルムアミジンアセレート46部にオレイン酸1290部をフラスコにて混合し、室温下真空ポンプで3時間脱気した。さらに、120℃に昇温し、30分脱気してホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液を得た。

[0533] 別途、フラスコに臭化鉛10部、オレイン酸129部、オレイルアミン59部、オクタデセン572部を入れ、液温を160℃にし真空ポンプで100分脱気した。上記メチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液16部、上記ホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液77部を混合し、フラスコへ一気に添加した。添加10秒後にフラスコごと氷冷した。氷冷した溶液を遠心分離し、上澄み液を除去した。得られた残渣をヘキサンに分散して、さらに遠心分離を行い、沈殿物を除去した。固形分濃度を1重量%に調整し、 $(MA/FA)PbBr_3$ のペロブスカイト型結晶構造を有する発光性ナノ結晶分散液dを得た。

[0534] (実施例3-9)

発光性ナノ結晶分散液aの代わりに発光性ナノ結晶分散液dを、スルホベタインシラン化合物2.5部、トルエン97.5部の代わりにスルホベタインシラン化合物0.5部、トルエン99.5部を用いること以外、上記実施例3-1と同様にして光応答性材料3-9を得た。

[0535] [スルホベタインシラン化合物bの製造]

(N, N-ジメチル-3-アミノプロピル)メチルジメトキシシラン5gと1, 3-プロパンスルトン3gをアセトン25mlに溶解し、窒素雰囲気下6時間攪拌した。アセトンで洗浄後、フィルタリングし、スルホベタインシラン化合物bを得た。ここで、スルホベタインシラン化合物bは、(式4)において、 R_7 がメチル基の場合である。

[0536] (実施例 3-10)

スルホベタインシラン化合物 2.5 部、トルエン 97.5 部の代わりにスルホベタインシラン化合物 b を 1.0 部、トルエン 99.0 部を用いること以外、上記実施例 3-1 と同様にして光応答性材料 3-10 を得た。

[0537] (比較例 3-1)

スルホベタインシラン化合物 1 部、トルエン 99 部の代わりにトルエン 100 部を用いること以外、上記実施例 3-1 と同様にして光応答性材料 3-11 を得た。

[0538] (比較例 3-2)

オレイルアミン 3 1 部の代わりにアミノアルキルシラン化合物である 3-アミノプロピルトリエトキシシラン 3 4 部を用い、かつ、スルホベタインシラン化合物 1 部、トルエン 99 部の代わりにトルエン 100 部を用いること以外、上記実施例 3-1 と同様にして光応答性材料 3-12 を得た。

[0539] (比較例 3-3)

スルホベタインシラン化合物の代わりにベタイン構造を含む配位子（以下、ベタイン配位子）として、オクタデシルジメチル（3-スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド分子内塩を 1 部、トルエン 99.0 部を用いること以外、上記実施例 3-1 と同様にして光応答性材料 3-13 を得た。

[0540] (比較例 3-4)

発光性ナノ結晶分散液 a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 b を用いること以外、上記比較例 3-3 と同様にして光応答性材料 3-14 を得た。

[0541] (比較例 3-5)

発光性ナノ結晶分散液 a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 c を用いること以外、上記比較例 3-3 と同様にして光応答性材料 3-15 を得た。

[0542] (比較例 3-6)

発光性ナノ結晶分散液 a の代わりに発光性ナノ結晶分散液 d を用いること以外、上記比較例 3-3 と同様にして光応答性材料 3-16 を得た。

[0543] 光応答性材料 3-1 ~ 16 について、発光性ナノ結晶の種類、濃度、添加

した化合物の種類、濃度を表13に示す。

[0544] [表13]

表13

実施例No.	光応答性材料	光応答性ナノ結晶		添加した化合物または配位子	
		種類	濃度	種類	濃度
実施例3-1	光応答性材料3-1	CsPbBr ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	2.5重量%
実施例3-2	光応答性材料3-2	CsPbBr ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	0.5重量%
実施例3-3	光応答性材料3-3	CsPbBr ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	1.0重量%
実施例3-4	光応答性材料3-4	CsPbBr ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	5.0重量%
実施例3-5	光応答性材料3-5	CsPbBr ₃	1重量%	カルボキシベタイン化合物	2.5重量%
実施例3-6	光応答性材料3-6	CsPbBr ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	1.0重量%
実施例3-7	光応答性材料3-7	CsPb(Br/I) ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	0.5重量%
実施例3-8	光応答性材料3-8	CsPbI ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	0.5重量%
実施例3-9	光応答性材料3-9	(MA/FA)PbBr ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物	0.5重量%
実施例3-10	光応答性材料3-10	CsPbBr ₃	1重量%	スルホベタインシラン化合物b	1.0重量%
比較例3-1	光応答性材料3-11	CsPbBr ₃	1重量%	—	—
比較例3-2	光応答性材料3-12	CsPbBr ₃	1重量%	アミノアルキルシラン化合物	1重量%
比較例3-3	光応答性材料3-13	CsPbBr ₃	1重量%	ベタイン配位子	1重量%
比較例3-4	光応答性材料3-14	CsPb(Br/I) ₃	1重量%	ベタイン配位子	1重量%
比較例3-5	光応答性材料3-15	CsPbI ₃	1重量%	ベタイン配位子	1重量%
比較例3-6	光応答性材料3-16	(MA/FA)PbBr ₃	1重量%	ベタイン配位子	1重量%

[0545] <光応答性材料組成物の評価>

得られた光応答性材料について、以下の評価を行った。結果を表 14 に示す。

[0546] [発光特性評価]

各光応答性材料について、作成直後および 2-プロパノール（以下 IPA）を 50 体積%となるように添加した 30 分後の、発光ピーク波長、全値半幅、並びに絶対発光量子収率（以下 PLQY）を測定した。

[0547] 発光ピーク波長及び全値半幅は、PLQY の算出の元となる発光スペクトルの値であり、PLQY は、発光性ナノ結晶が吸収した励起光子数を 1 とした時の蛍光発光の光子数である。各光応答性材料は、励起光波長での光吸収率が 0.2～0.3 の間になるようにトルエンで希釈調製してから測定を行った。測定条件と評価基準を以下に示す。

[0548] <測定条件>

測定装置：絶対 PL 量子収率測定装置 C9920-03（浜松ホトニクス社製）

励起光波長：460 nm

励起光積分範囲：励起光波長±10 nm

発光積分範囲：（励起光波長+20）nm～770 nm

[0549] <評価基準>

初期の PLQY を 100 としたときの、IPA 添加後の PLQY を、以下の基準により評価した。

A：PLQY の変化率が 90 以上 100 以下

B：PLQY の変化率が 80 以上 90 未満

C：PLQY の変化率が 60 以上 80 未満

D：PLQY の変化率が 60 未満

[0550]

[表14]

表 1 4

実施例No.	光応答性材料	IPA50%添加 3 0 分後		作成直後	IPA50%添加 3 0 分後		作成直後	IPA50%添 加 3 0 分後	PLQY變化率	評価
		作成直後	IPA50%添加 3 0 分後		作成直後	IPA50%添加 3 0 分後				
実施例3- 1	光応答性材料3- 1	520	519	21	19	100%	97%	-3%	A	
実施例3- 2	光応答性材料3- 2	519	518	21	21	87%	83%	-5%	A	
実施例3- 3	光応答性材料3- 3	519	518	21	20	93%	90%	-3%	A	
実施例3- 4	光応答性材料3- 4	520	519	21	20	98%	92%	-6%	A	
実施例3- 5	光応答性材料3- 5	519	517	22	22	78%	63%	-19%	B	
実施例3- 6	光応答性材料3- 6	519	518	21	20	96%	93%	-3%	A	
実施例3- 7	光応答性材料3- 7	648	640	38	36	74%	60%	-19%	B	
実施例3- 8	光応答性材料3- 8	688	685	41	41	87%	73%	-16%	B	
実施例3- 9	光応答性材料3- 9	535	533	22	22	80%	66%	-18%	B	
実施例3- 1 0	光応答性材料3- 1 0	520	519	22	22	88%	80%	-9%	A	
比較例3- 1	光応答性材料3- 1 1	518	517	22	23	55%	11%	-80%	D	
比較例3- 2	光応答性材料3- 1 2	517	516	24	23	76%	60%	-21%	C	
比較例3- 3	光応答性材料3- 1 3	518	516	23	22	78%	36%	-54%	D	
比較例3- 4	光応答性材料3- 1 4	650	640	38	39	80%	36%	-55%	D	
比較例3- 5	光応答性材料3- 1 5	688	682	41	42	84%	58%	-31%	C	
比較例3- 6	光応答性材料3- 1 6	535	532	22	22	82%	62%	-25%	C	

- [0551] 表 1 4 によれば、本実施形態の光応答性材料は、作成直後において高い P L Q Y と狭い全値半幅を有し、また、極性溶媒である I P A を加えた際にも、それらを維持することができる。これは、本実施例に係る光応答性材料 3 - 1 ~ 1 0 が、ベタイン構造を含む有機ケイ素高分子部によるシリカシェルにより保護されていることにより、優れた安定性を有しているためであると推測される。
- [0552] 一方、比較例 3 - 1 のようにベタイン配位子とアルキルシラン化合物を共に含まない場合、作成直後の P L Q Y が低く、さらに、I P A 添加の 3 0 分経時で大きく失活した。
- [0553] また、比較例 3 - 2 のようにアルキルシラン化合物を含むがベタイン構造を含まない場合、比較例 3 - 1 と比較し作成直後の P L Q Y と I P A 添加 3 0 分後の経時変化で改善がみられるものの、P L Q Y の絶対値が十分でなく変化率が 2 0 % 以上と大きかった。
- [0554] また、比較例 3 - 3 ~ 6 のように、ベタイン構造 3 0 b を含むが、有機ケイ素高分子部に対応するアルキルシラン化合物を含まない場合についても、同様に、P L Q Y の絶対値が十分でなく、変化率も 5 0 % 以上と大きかった。
- [0555] ペロブスカイト型量子ドットの表面を保護し、外部の雰囲気（酸素、水分）や溶媒に対して安定化を図るには、まず保護材となる原料を強く高密度に配位させ、続いて配位させた保護材を反応させて強固なシェルを形成することが重要であると考えられる。比較例 3 - 3 のようにベタイン配位子を用いる場合は、強固に配位するがシェル層としての機能が弱く、溶媒などの外部環境に対する耐性が弱い。また、比較例 3 - 2 のように、配位性のアミノ基を有するシランカップリング剤であるアミノアルキルシランを用いる場合、量子ドット表面とアミノ基との結合が弱く、脱着を繰り返していると考えられる。加えて、配位子としてオレイン酸も共存しており、量子ドットに配位していると考えられる。よって、量子ドット表面付近におけるアルキルシラン原料の密度が低くなる箇所が存在し、加水分解により形成されるシリカシ

エルも、その一部が疎になっていると考えられる。

[0556] 本実施形態のように、比較的分子量が小さく、立体障害の少ないベタインシラン化合物を用いることで、まず、量子ドット表面にベタイン構造が作用し、強固かつ高密度に配位させることができる。続いて、ベタイン構造に連結したアルキルシラン化合物を加水分解により有機ケイ素高分子部とし、シリカシェルを形成することで、量子ドット表面に高密度にシェル層を形成することができる。結果として、量子ドット表面に存在していた欠陥に伴う非発光箇所が、ベタイン構造とシリカシェルによって緩和されることでPLQYが向上し、さらに溶媒などの外部環境に対する耐性が向上した、と考えられる。

[0557] <波長変換部材の製造>

(実施例3-11)

光応答性材料3-1を20部、重合性化合物として3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート(大阪有機化学工業製、商品名ビスコート#196)76部、重合開始剤として(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(IGM Resins社製、商品名OmniRad184)4部、散乱剤としてJR-603(テイカ社製)4部を配合し光応答性組成物を得た。

[0558] 得られた光応答性組成物を用いて、ガラス基板(10cm×10cm)上にスピンコートを行った。次に、ベルトコンベア式の紫外線照射器(高圧水銀灯120W/cm²灯)を用いて、積算光量400mJ/cm²となるように紫外線を照射して、ガラス基板上に膜厚10μmの硬化膜を形成後、表面にバリアフィルムを積層し、波長変換部材3-1を得た。

[0559] (実施例3-12~20)

光応答性材料3-1の代わりに、光応答性材料3-2~10を用いた以外は、実施例3-11と同様にして、波長変換部材3-2~10を得た。

[0560] (比較例3-7~12)

光応答性材料3-1の代わりに、光応答性材料3-11~16を用いた以

外は、実施例 3 - 1 1 と同様にして、波長変換部材 3 - 1 0 ~ 1 6 を得た。

[0561]

[表15]

表 1 5

実施例No.	光応答性材料	ピーク波長		全値半幅		PLQY		PLQY変化率	評価
		作成直後	B光照射 16時間後	作成直後	B光照射 100時間後	作成直後	B光照射 100時間後		
実施例3-1 1	波長変換部材3-1	522	519	21	19	89%	87%	-2%	A
実施例3-1 2	波長変換部材3-2	520	518	21	21	85%	82%	-4%	A
実施例3-1 3	波長変換部材3-3	520	518	21	20	86%	82%	-5%	A
実施例3-1 4	波長変換部材3-4	521	519	21	20	88%	86%	-2%	A
実施例3-1 5	波長変換部材3-5	520	517	22	22	74%	60%	-19%	B
実施例3-1 6	波長変換部材3-6	520	518	21	20	88%	86%	-2%	A
実施例3-1 7	波長変換部材3-7	645	640	38	36	78%	60%	-23%	B
実施例3-1 8	波長変換部材3-8	688	685	41	41	76%	62%	-18%	B
実施例3-1 9	波長変換部材3-9	535	533	22	22	72%	58%	-19%	B
実施例3-2 0	波長変換部材3-1 0	520	519	22	22	85%	83%	-2%	A
比較例3-7	波長変換部材3-1 1	518	510	22	24	57%	10%	-82%	D
比較例3-8	波長変換部材3-1 2	517	516	24	23	65%	20%	-69%	D
比較例3-9	波長変換部材3-1 3	518	516	23	22	66%	18%	-73%	D
比較例3-1 0	波長変換部材3-1 4	651	638	50	46	58%	20%	-66%	D
比較例3-1 1	波長変換部材3-1 5	684	694	45	53	60%	30%	-50%	D
比較例3-1 2	波長変換部材3-1 6	536	533	21	23	86%	45%	-48%	D

[0562] 表15によれば、実施例3-11~20に係る発光変換部材1~10は、作成直後において高いPLQYと狭い全値半幅を呈し、また、非常に強力な青色光により長時間刺激した際にも、それらを維持することができる。また、この効果は、発光性ナノ結晶中のAサイト、Xサイトの組成に依らないため、幅広い組成の発光性ナノ結晶について有効である。これらの効果は、特定のシェル状配位子20によりナノ粒子10が保護されていることにより、ナノ粒子10の安定性が担保されているためであると推測される。

[0563] (実施例3-21)

光応答性材料3-1を10部、重合性化合物として3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート（大阪有機化学工業製、商品名ビスコート#196）100部、重合開始剤として（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（IGM Resins社製、商品名Omni-rad184）5部、及び溶剤としてトルエン50部を配合し、光応答性材料3-組成物17を得た。得られた光応答性材料3-組成物17について、粒径分布とPLQYの測定を行い、初期評価とした。次いで、同光応答性材料3-組成物を、恒温恒湿室を用いて湿度70%RH、25℃で14日静置した後、粒径分布とPLQYの測定を行い、経時後評価とした。PLQYは上記と同様の条件で測定した。粒径分布は、Zetasizer Nano ZS（マルバーン社製）を用いて測定し、測定値として粒径分布の算術平均径（個数基準）を用いた。粒径は初期値18nm、経時20nmであった。PLQYは初期95%、経時92%であった。

[0564] 評価結果によれば、実施例3-7の光応答性材料3-7が、有機ケイ素高分子部を含むシェル状配位子により保護されていることにより、優れた安定性を有していることがわかった。

[0565] 本願明細書に記載した各実施形態に係る発明は以下の第1の構成から第14の構成を含む。

[0566] ・第1の構成は、ペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子と、イオン性を呈する構造単位を含む複数の結合部と、前記複数の結合部を介

して複数個所で前記ナノ粒子に結合される高分子部と、を有するシェル状配位子と、

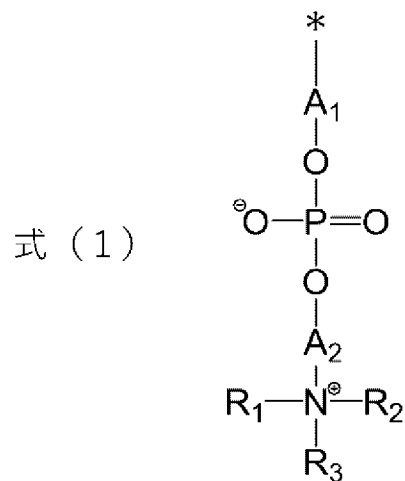
を含む光応答性材料を含む。

[0567] ・第2の構成は、前記イオン性を呈する構造単位は、双性イオン性を呈する構造を含む第1の構成に係る光応答性材料を含む。

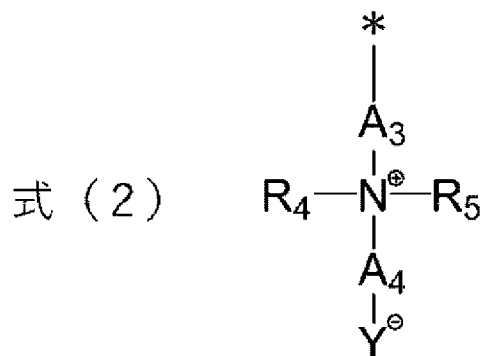
[0568] ・第3の構成は、前記双性イオン性を呈する構造は、ペタイン構造を含む第2の構成に係る光応答性材料を含む。

[0569] ・第4の構成は、前記複数の結合部は、式(1)～式(5)の少なくともいずれかで表される構造単位を含む第1～第3の構成のいずれかに係る光応答性材料を含む。

[0570] [化10]

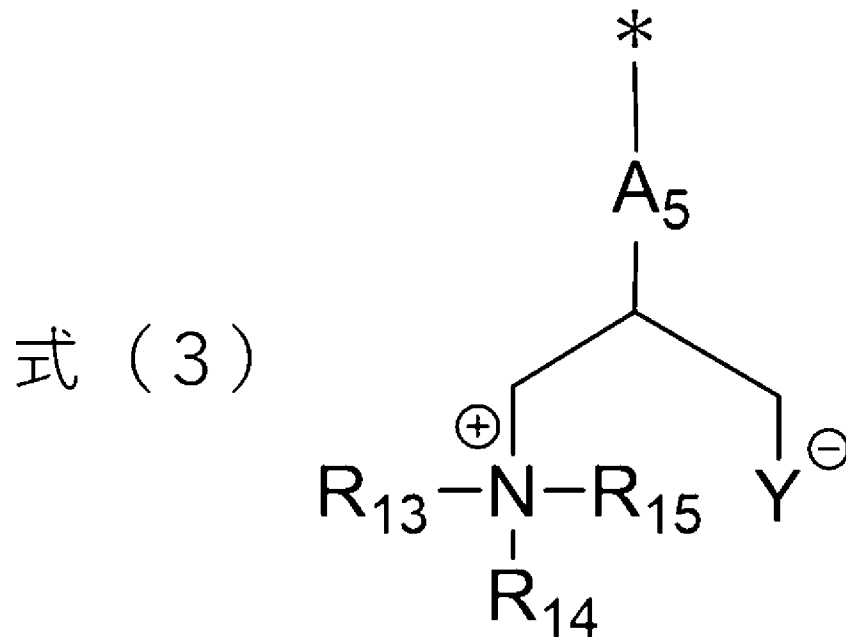


[0571] [化11]



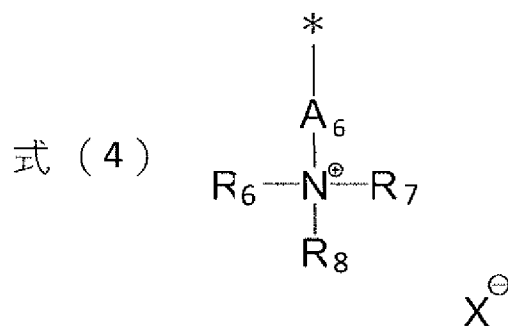
[0572]

[化12]



[0573] ここで、式(1)～式(3)中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_{13} \sim R_{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを、Nは窒素原子を、 $A_1 \sim A_5$ は連結基を、 Y^- は COO^- 基又は SO_3^- 基を、「*」は有機高分子部に対する結合手を、表し、

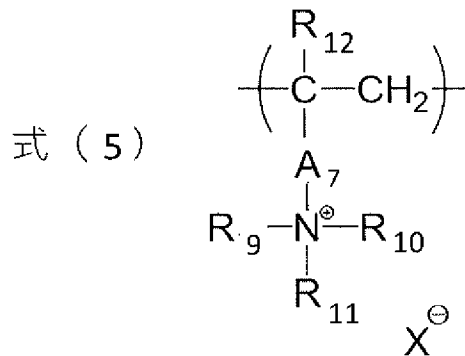
[0574] [化13]



[0575] ここで、式(4)中、 $R_6 \sim R_8$ はそれぞれ独立して、アルキル基及びアリアル基のいずれかを表し、Nは窒素原子を表し、Nは窒素原子を表し、 A_6 は連結基を表し、 X^- はアニオン、「*」は高分子部に対する結合手を表し、

[0576]

[化14]



[0577] ここで、式 (5) 中、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{11}$ はそれぞれ独立して、アルキル基及びアリール基のいずれかを表し、 R_{12} は、水素原子およびアルキル基のいずれかを表し、 N は窒素原子を表し、 A_7 は連結基を表し、 X^- はアニオンを表す。

[0578] ・第5の構成は、前記複数の結合部は、式 (1) ～式 (3) の少なくともいずれかで表される構造単位をベタイン部として含む第4の構成に係る光応答性材料を含む。

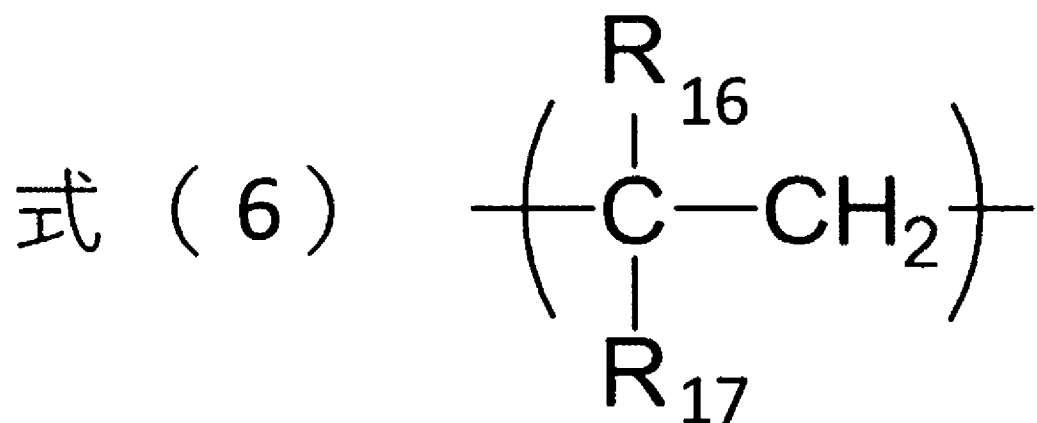
[0579] ・第6の構成は、前記複数の結合部は、式 (4) および式 (5) の少なくともいずれかで表される構造単位を4級アンモニウム塩として含む第4の構成に係る光応答性材料を含む。

[0580] ・第7の構成は、前記シェル状配位子は、前記ナノ粒子に配位している部分を少なくとも有する第1～第6の構成のいずれかに係る光応答性材料を含む。

[0581] ・第8の構成は、前記高分子部は、式 (6) ～式 (8) のいずれかで表される構造単位を有する第1～第7の構成のいずれかに係る光応答性材料を含む。

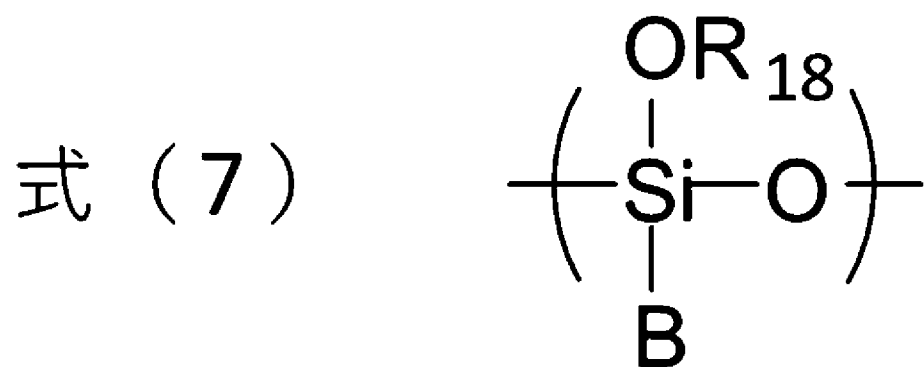
[0582]

[化15]



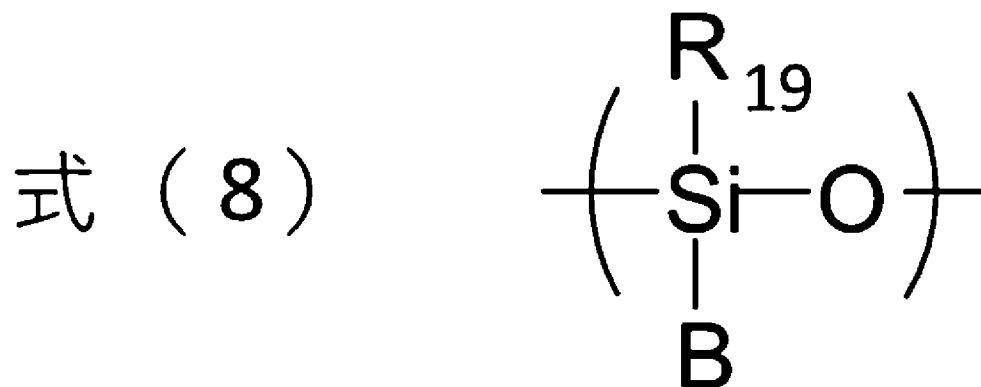
[0583] ここで、式(6)中、 R_{16} は水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R_{17} はアルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかを表し、

[0584] [化16]



[0585] ここで、式(7)中、 R_{18} は水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 B は前記結合部に対する結合手を表し、

[化17]



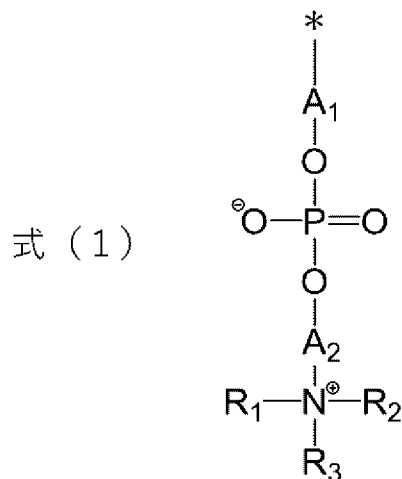
- [0586] ここで、式 (8) 中、 R_{19} はアルキル基を表し、 B は前記結合部に対する結合手を表す。
- [0587] ・第 9 の構成は、前記シェル状配位子が前記ナノ粒子の外周を覆うように配位している第 1 ～第 8 の構成のいずれかに係る光応答性材料を含む。
- [0588] ・第 1 0 の構成は、前記シェル状配位子の数平均分子量が、1, 0 0 0 以上 5 0, 0 0 0 以下である第 1 ～第 9 の構成のいずれかに係る光応答性材料を含む。
- [0589] ・第 1 1 の構成は、第 1 ～第 1 0 の構成のいずれかに係る光応答性材料と、重合性化合物と、を含む光応答性組成物を含む。
- [0590] ・第 1 2 の構成は、第 1 1 の構成に係る光応答性組成物が前記重合性化合物とともに硬化された波長変換部材を含む。
- [0591] ・第 1 3 の構成は、第 1 2 の構成に係る波長変換部材が、第 1 波長の光を発光する光源と光学的に結合する光学結合面を有する波長変換層を含む。
- [0592] ・第 1 4 の構成は、前記光学結合面を介して受光した前記第 1 波長の光より長波長の第 2 波長の光を前記光応答性材料が発光する第 1 3 の構成に係る波長変換層を含む。
- [0593] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために以下の請求項を添付する。

[0594] 本願は、2021年11月30日提出の日本国特許出願特願2021-194474と2021年11月30日提出の日本国特許出願特願2021-194476と2022年3月16日提出の日本国特許出願特願2022-041491と2022年3月28日提出の日本国特許出願特願2022-051869と2022年11月15日提出の日本国特許出願特願2022-182323と2022年11月15日提出の日本国特許出願特願2022-182325と2022年11月28日提出の日本国特許出願特願2022-189339を基礎として優先権を主張するものであり、その記載内容の全てをここに援用する。

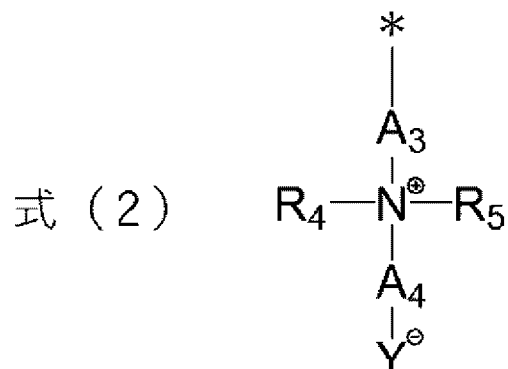
請求の範囲

- [請求項1] ペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子と、
イオン性を呈する構造単位を含む複数の結合部と、前記複数の結合部を介して複数個所で前記ナノ粒子に結合される高分子部と、を有するシェル状配位子と、
を含む光応答性材料。
- [請求項2] 前記イオン性を呈する構造単位は、双性イオン性を呈する構造を含む請求項1に記載の光応答性材料。
- [請求項3] 前記双性イオン性を呈する構造は、ペタイン構造を含む請求項2に記載の光応答性材料。
- [請求項4] 前記複数の結合部は、式(1)～式(5)の少なくともいずれかで表される構造単位を含む請求項1または2に記載の光応答性材料。

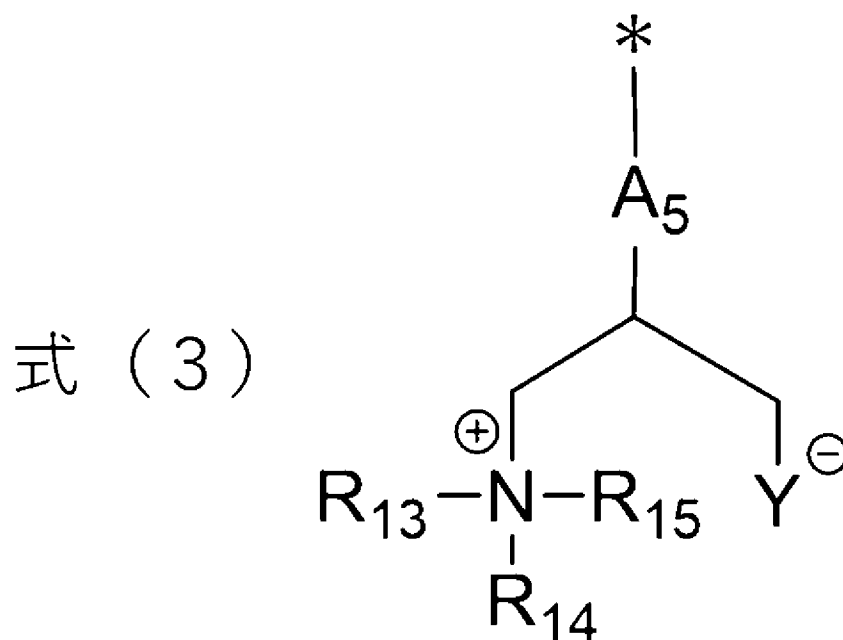
[化1]



[化2]

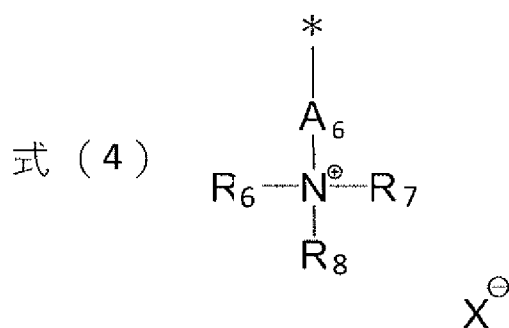


[化3]



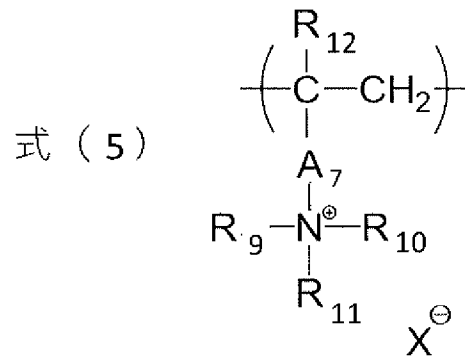
ここで、式(1)～式(3)中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_{13} \sim R_{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを、Nは窒素原子を、 $A_1 \sim A_5$ は連結基を、 Y^- は COO^- 基又は SO_3^- 基を、「*」は高分子部に対する結合手を、表し、

[化4]



ここで、式(4)中、 $R_6 \sim R_8$ はそれぞれ独立して、アルキル基及びアリール基のいずれかを表し、Nは窒素原子を表し、 A_6 は連結基を表し、 X^- はアニオン、「*」は高分子部に対する結合手を表し、

[化5]



ここで、式(5)中、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{11}$ はそれぞれ独立して、アルキル基及びアリール基のいずれかを表し、 R_{12} は、水素原子およびアルキル基のいずれかを表し、 N は窒素原子を表し、 A_7 は連結基を表し、 X^- はアニオンを表す。

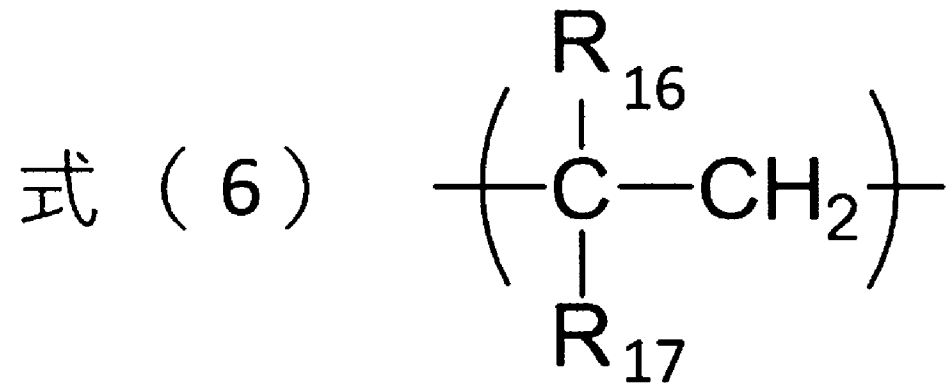
[請求項5] 前記複数の結合部は、式(1)～式(3)の少なくともいずれかで表される構造単位をベタイン部として含む請求項4に記載の光応答性材料。

[請求項6] 前記複数の結合部は、式(4)および式(5)の少なくともいずれかで表される構造単位を4級アンモニウム塩として含む請求項4に記載の光応答性材料。

[請求項7] 前記シェル状配位子は、前記ナノ粒子に配位している部分を少なくとも有する請求項1または2に記載の光応答性材料。

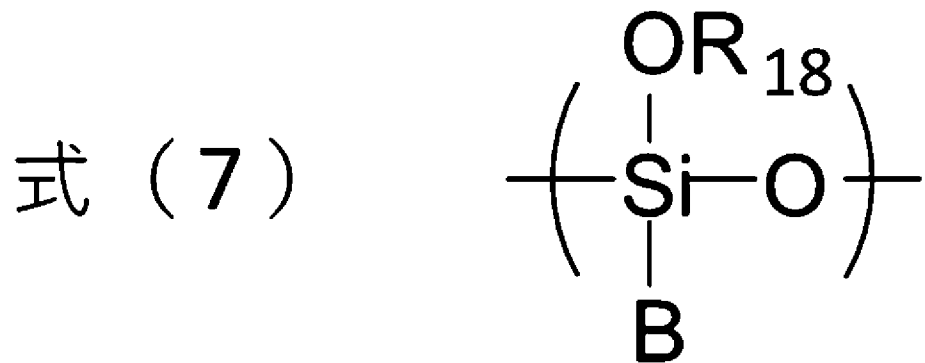
[請求項8] 前記高分子部は、式(5)～式(7)のいずれかで表される構造単位を有する請求項1または2に記載の光応答性材料。

[化6]



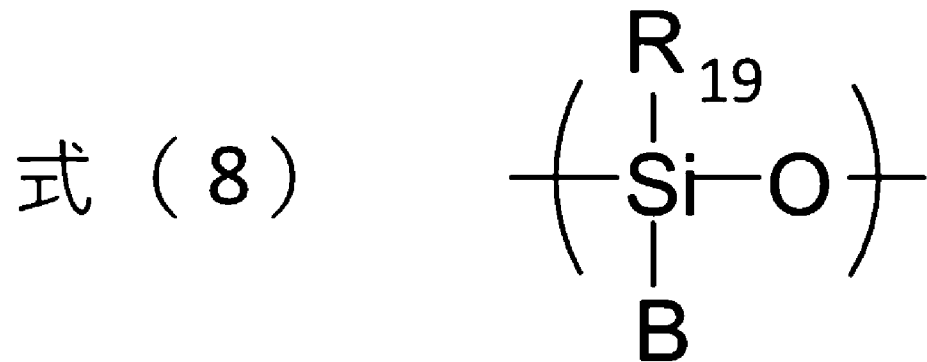
ここで、式（6）中、 R_{16} は水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R_{17} はアルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかを表し、

[化7]



ここで、式（7）中、 R_{18} は水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 B は前記結合部に対する結合手を表し、

[化8]



ここで、式(8)中、 R_{19} はアルキル基を表し、Bは前記結合部に対する結合手を表す。

[請求項9] 前記シェル状配位子が前記ナノ粒子の外周を覆うように配位している請求項1または2に記載の光応答性材料。

[請求項10] 前記シェル状配位子の数平均分子量が、1,000以上50,000以下である請求項1または2に記載の光応答性材料。

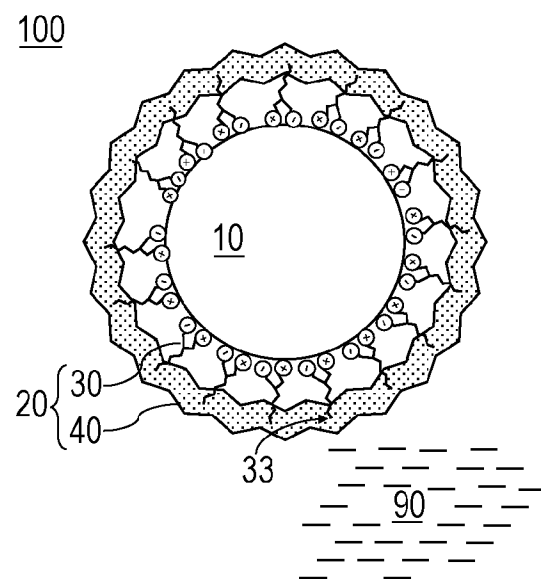
[請求項11] 請求項1または2に記載の光応答性材料と、重合性化合物と、を含む光応答性組成物。

[請求項12] 請求項11に記載の光応答性組成物が前記重合性化合物とともに硬化された波長変換部材。

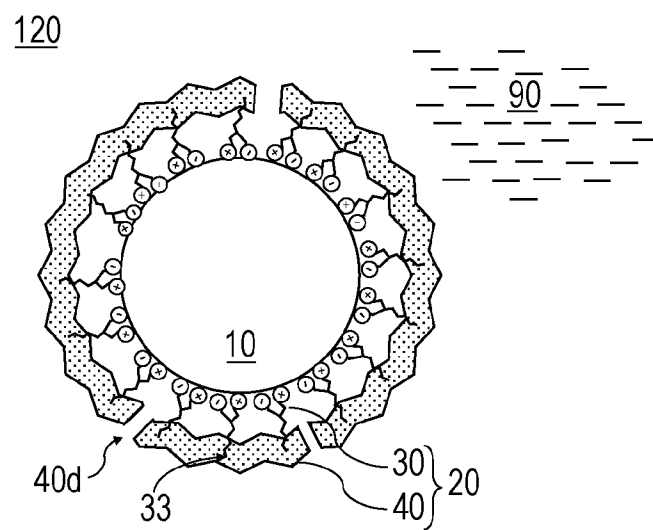
[請求項13] 請求項12に記載の波長変換部材3-が、第1波長の光を発光する光源と光学的に結合する光学結界面を有する波長変換層。

[請求項14] 前記光学結界面を介して受光した前記第1波長の光より長波長の第2波長の光を前記光応答性材料が発光する請求項13に記載の波長変換層。

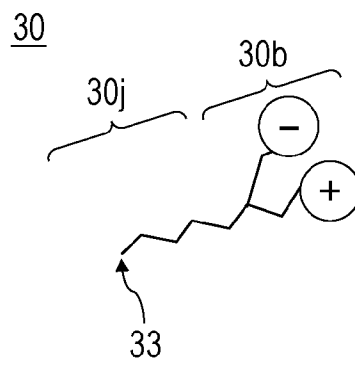
[図1A]



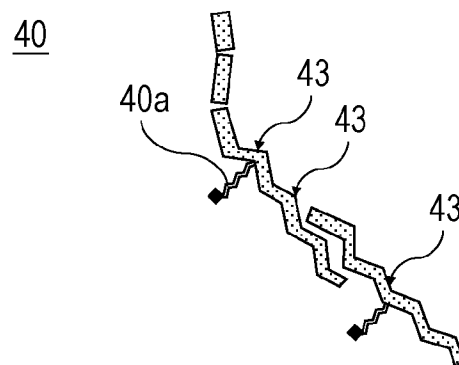
[図1B]



[図1C]

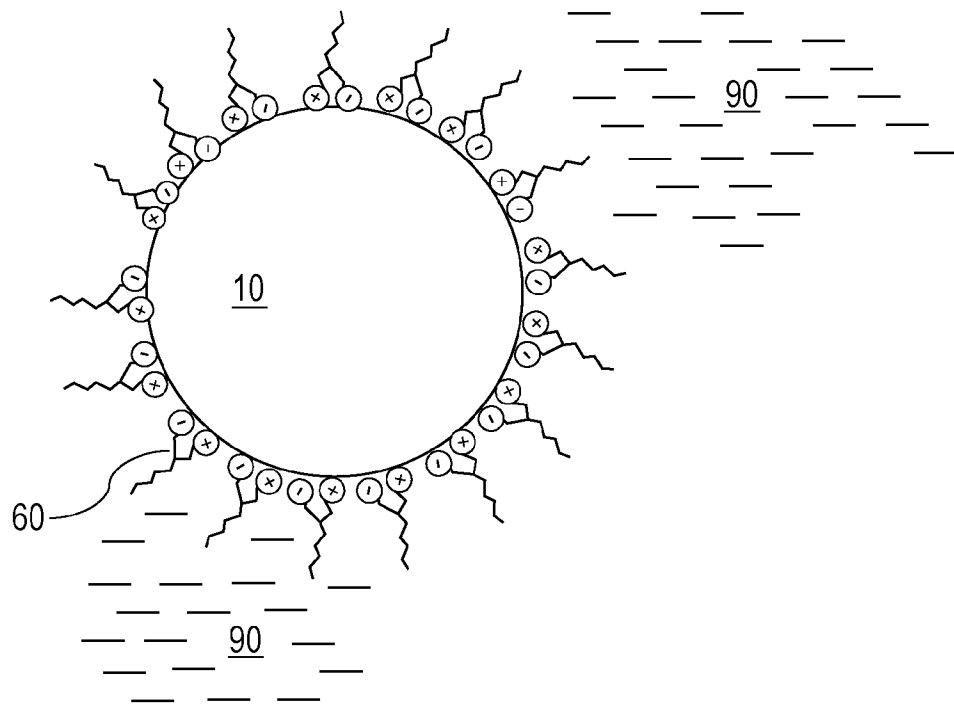


[図1D]

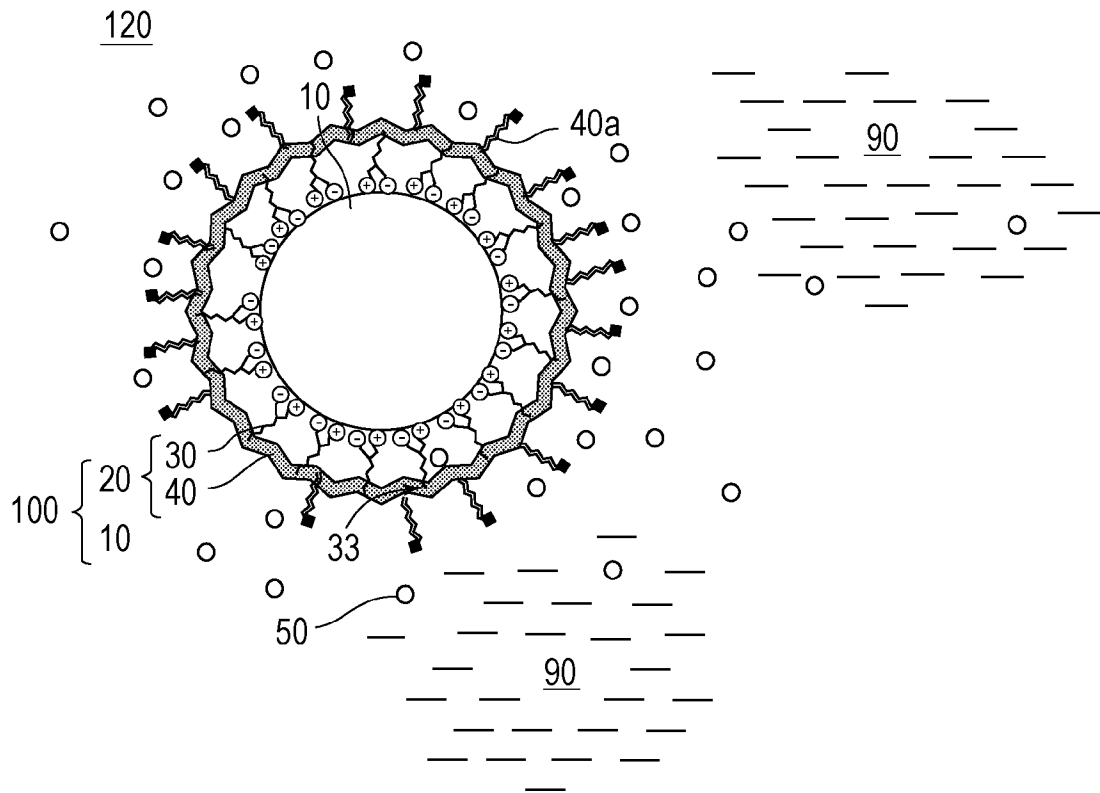


[図2]

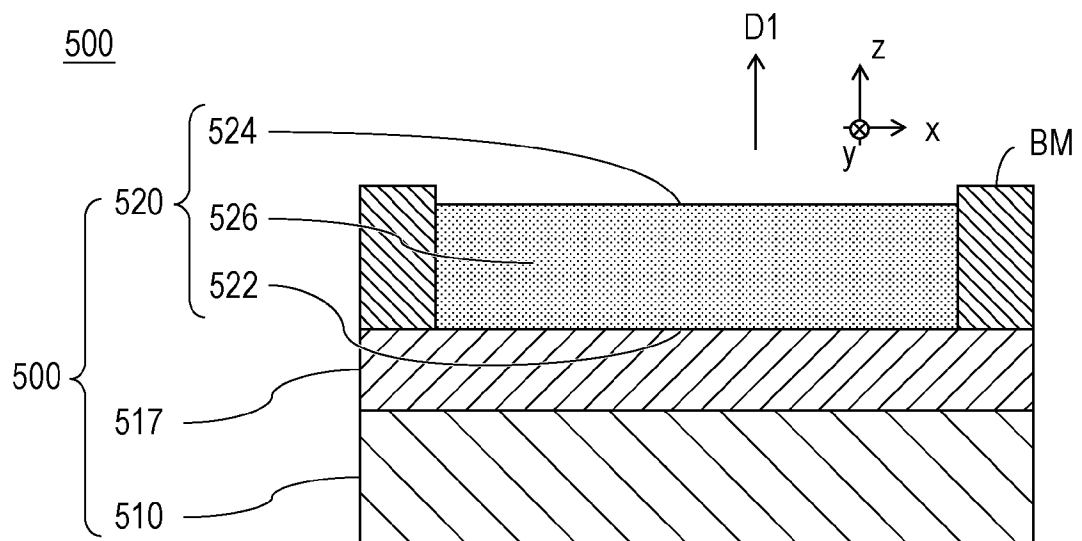
800



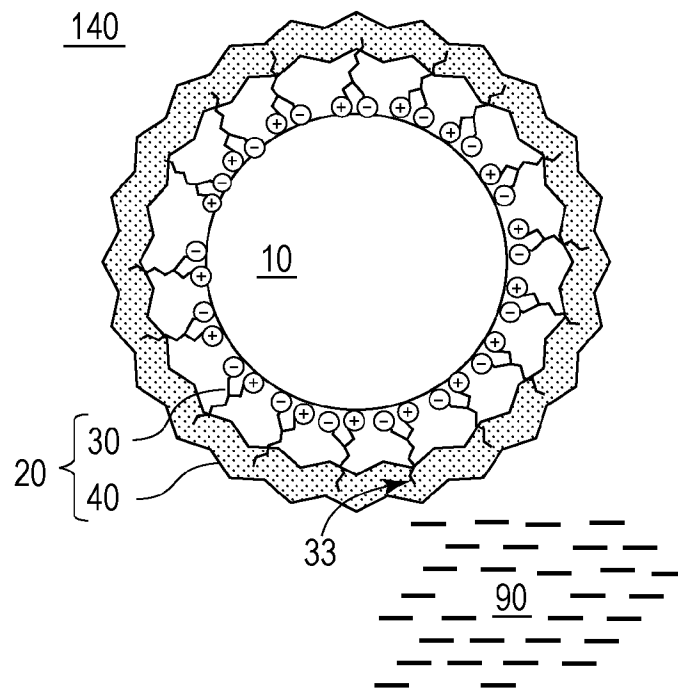
[図3A]



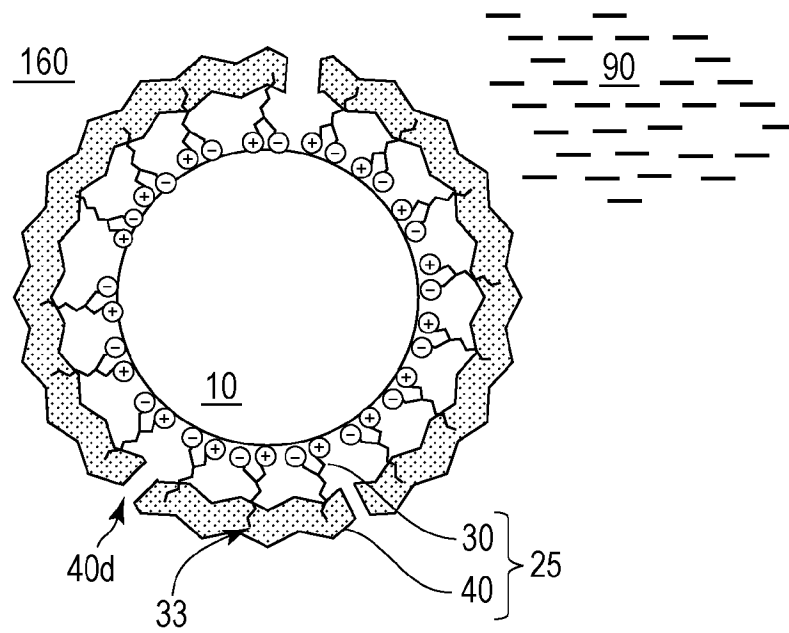
[図3B]



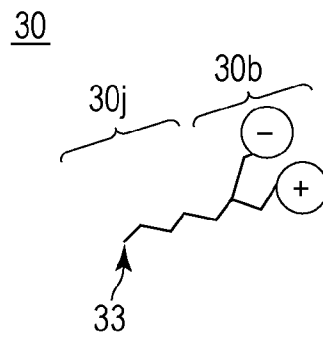
[図4A]



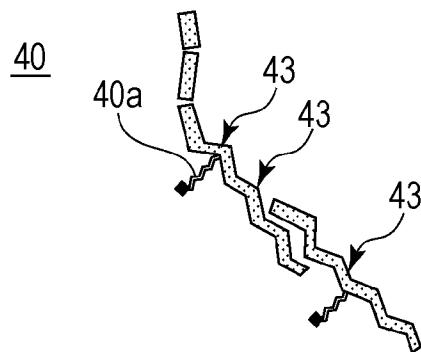
[図4B]



[図4C]

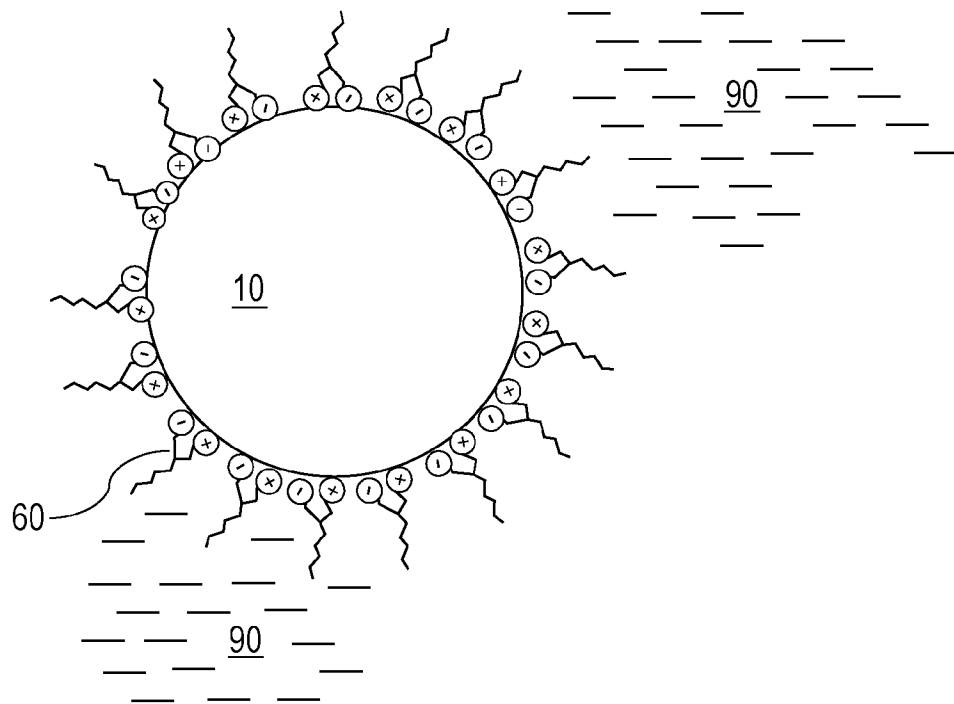


[図4D]

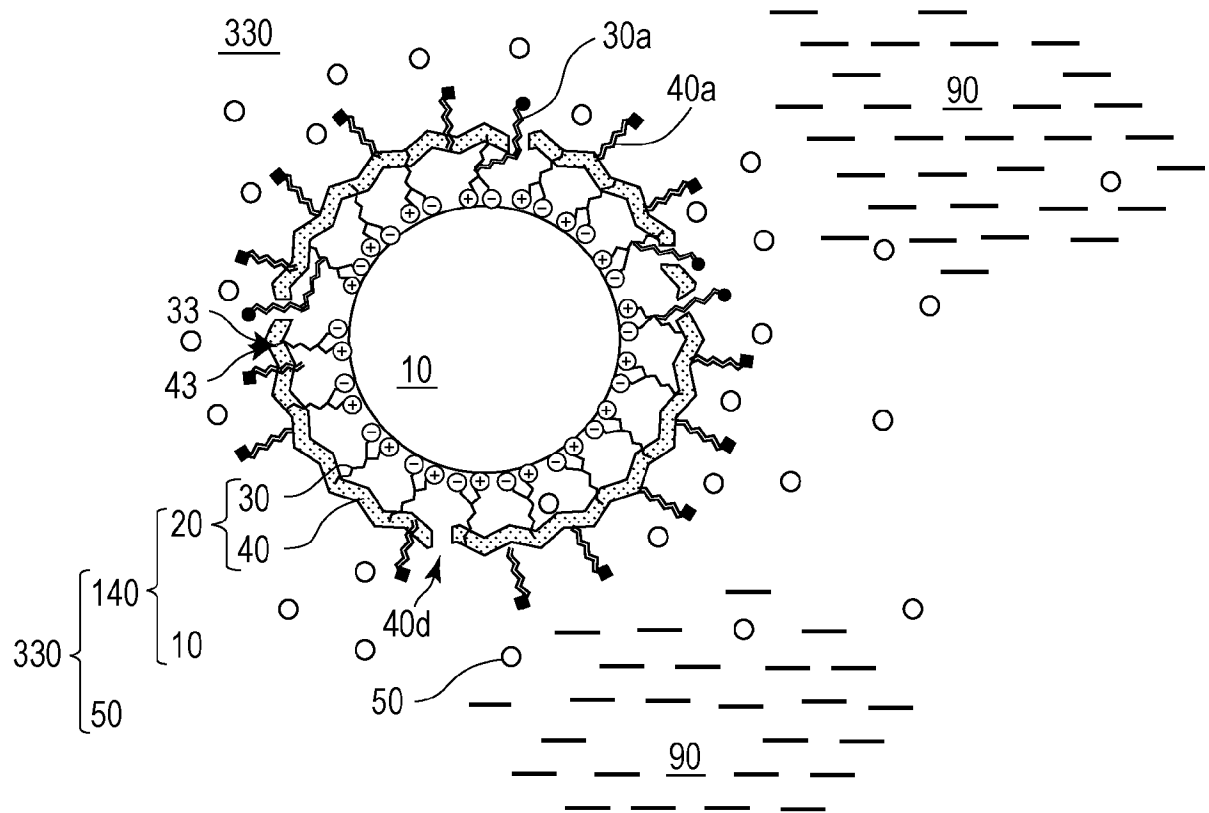


[図5]

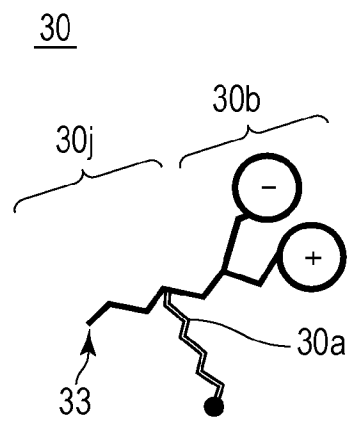
850



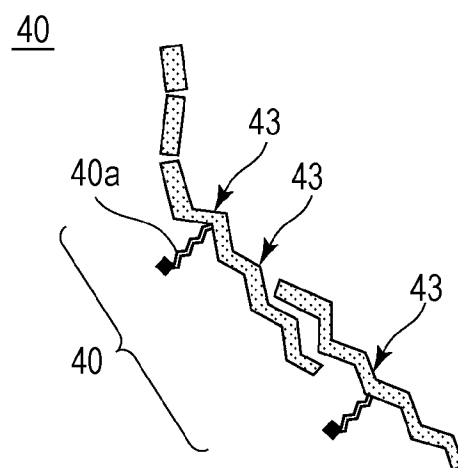
[図6A]



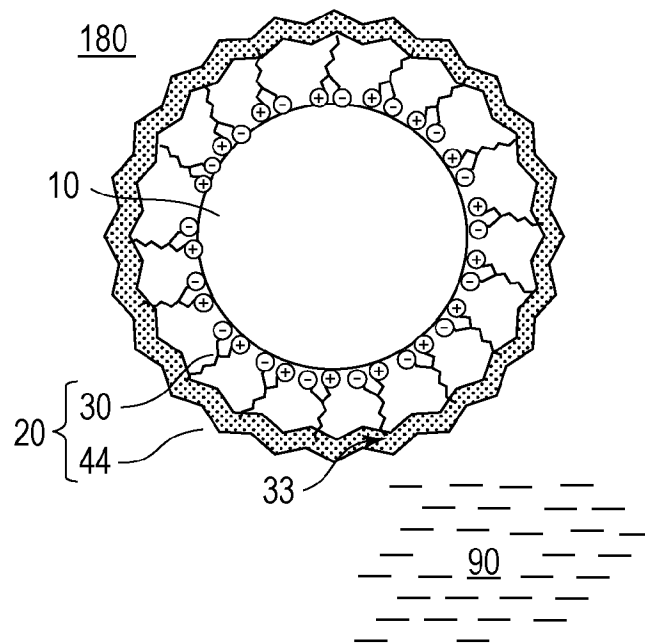
[図6B]



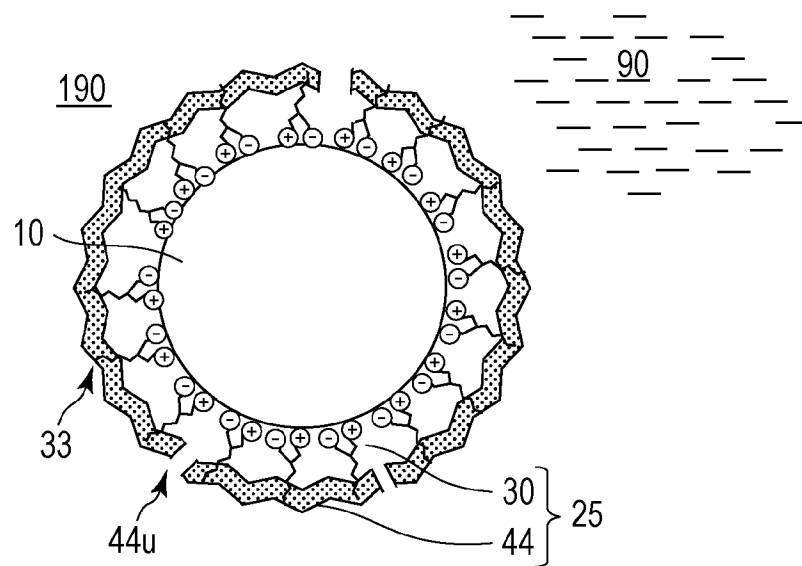
[図6C]



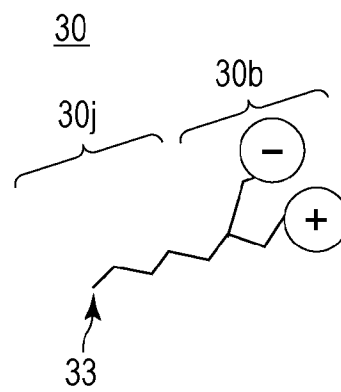
[図7A]



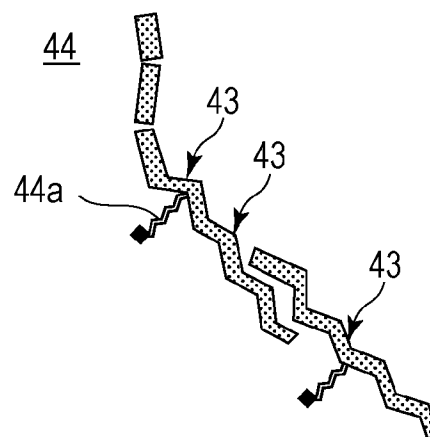
[図7B]



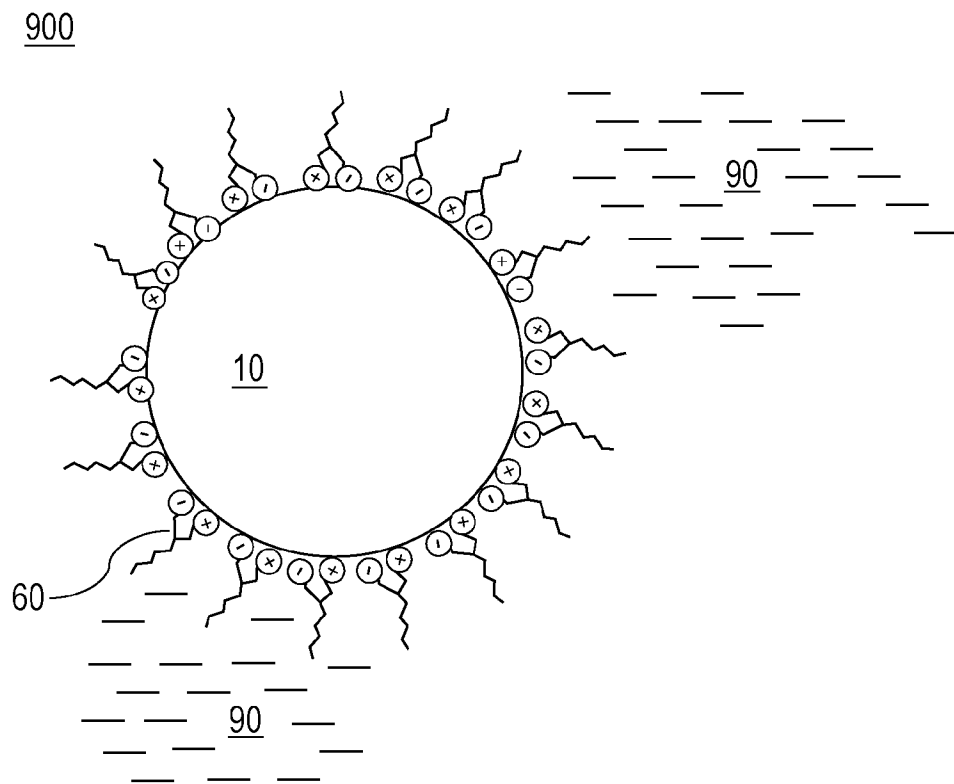
[図7C]



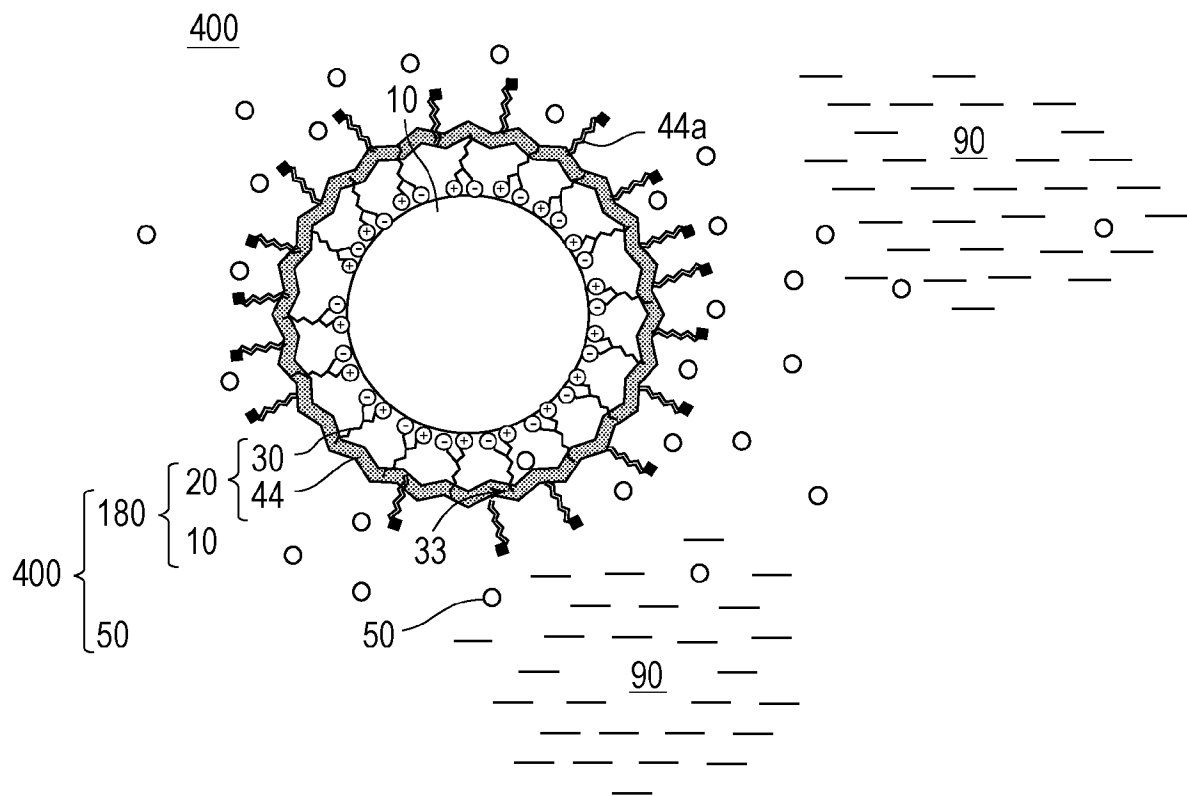
[図7D]



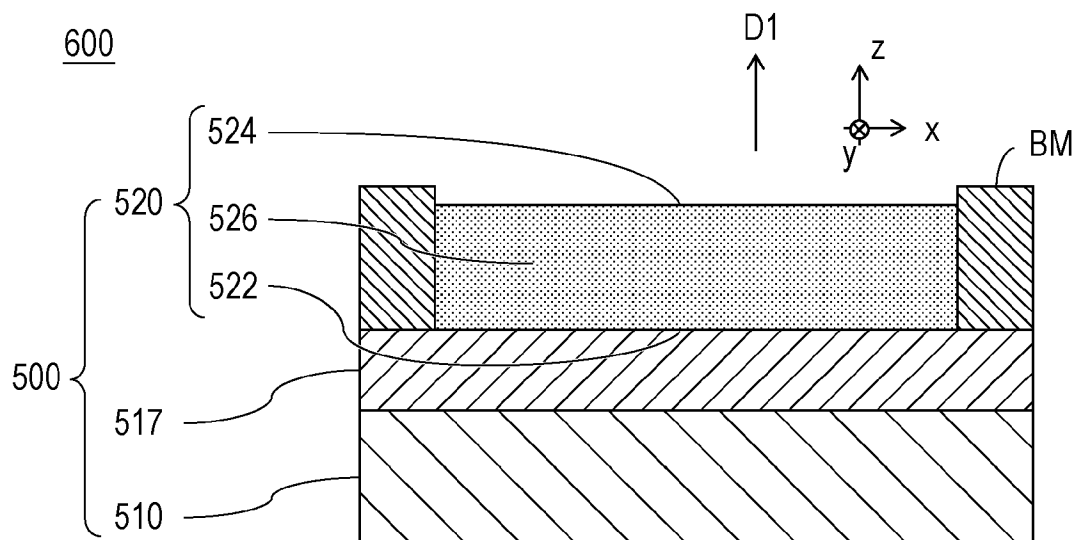
[図8]



[図9A]



[図9B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/044200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 20/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 265/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 265/06</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/08</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/66</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>B82Y 20/00</i> (2011.01)i; <i>B82Y 30/00</i> (2011.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i FI: C09K11/08 G ZNM; B82Y20/00; B82Y30/00; C09K11/66; C08F220/10; C08F2/44 Z; C08F20/00; C08F265/00; C08F2/44 C; C08F265/06 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) C08F20/00; C08F265/00; C08F265/06; C09K11/08; C09K11/66; C08F220/10; B82Y20/00; B82Y30/00; C08F2/44 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Cplus/REGISTRY (STN)																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KIM, Hyun-Ki et al. Polymer Zwitterions for Stabilization of CsPbBr₃ Perovskite Nanoparticles and Nanocomposite Films. <i>ANGEWANDTE CHEMIE</i>. 2020, vol. 59, pp. 10802-10806 abstract, test results, fig. 1-5, etc.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WANG, Sisi et al. Enhanced Stabilization and Easy Phase Transfer of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Promoted by High-Affinity Polyzwitterionic Ligands. <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY</i>. 2020, vol. 142, pp. 12669-12680 abstract, result, discussion, fig. 1-5, etc.</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	KIM, Hyun-Ki et al. Polymer Zwitterions for Stabilization of CsPbBr ₃ Perovskite Nanoparticles and Nanocomposite Films. <i>ANGEWANDTE CHEMIE</i> . 2020, vol. 59, pp. 10802-10806 abstract, test results, fig. 1-5, etc.	1-10	Y		11-14	X	WANG, Sisi et al. Enhanced Stabilization and Easy Phase Transfer of CsPbBr ₃ Perovskite Quantum Dots Promoted by High-Affinity Polyzwitterionic Ligands. <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY</i> . 2020, vol. 142, pp. 12669-12680 abstract, result, discussion, fig. 1-5, etc.	1-10	Y		11-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	KIM, Hyun-Ki et al. Polymer Zwitterions for Stabilization of CsPbBr ₃ Perovskite Nanoparticles and Nanocomposite Films. <i>ANGEWANDTE CHEMIE</i> . 2020, vol. 59, pp. 10802-10806 abstract, test results, fig. 1-5, etc.	1-10															
Y		11-14															
X	WANG, Sisi et al. Enhanced Stabilization and Easy Phase Transfer of CsPbBr ₃ Perovskite Quantum Dots Promoted by High-Affinity Polyzwitterionic Ligands. <i>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY</i> . 2020, vol. 142, pp. 12669-12680 abstract, result, discussion, fig. 1-5, etc.	1-10															
Y		11-14															
☒ 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 08 February 2023		Date of mailing of the international search report 21 February 2023															
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/044200

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIANG, Guocan et al. High Luminescent and Water-Resistant CsPbBr ₃ -CsPb ₂ Br ₅ Perovskite Nanocrystals Coordinated with Partially Hydrolyzed Poly(methyl methacrylate) and Polyethylenimine. ACS NANO. 2019, vol. 13, pp. 10386-10396 abstract, result, discussion, fig. 1-6, etc.	1-2, 7-10
Y		11-14
A		3-6
X	XIAO, Hui et al. Polymer ligands induced remarkable spectral shifts in all-inorganic lead halide perovskite nanocrystals. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C. 2020, vol. 8, pp. 9968-9974 abstract, experiment, result, discussion	1, 7-10
Y		11-14
A		2-6
X	JP 2019-108410 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 04 July 2019 (2019-07-04) claims, paragraphs [0023], [0065]-[0090], [0163]-[0181], examples, etc.	1, 7-10
Y		11-14
A		2-6
X	CN 109180853 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO LTD) 11 January 2019 (2019-01-11) claims, paragraphs [0065], [0080]-[0133], examples, etc.	1, 7-10
Y		11-14
A		2-6
X	JP 2020-522452 A (NEXDOT) 30 July 2020 (2020-07-30) claims, paragraphs [0584]-[0587], [0698]-[0716], embodiments, etc.	1-10
Y		11-14
Y	JP 2018-197782 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 13 December 2018 (2018-12-13) paragraphs [0047], [0049], [0057]	11-14
Y	JP 2019-526658 A (AVANTAMA AG) 19 September 2019 (2019-09-19) paragraphs [0368]-[0379], examples 5-13, etc.	11-14
P, A	KR 10-2022-0134911 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, examples, etc.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/044200

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-108410	A	04 July 2019	(Family: none)	
CN	109180853	A	11 January 2019	US 2020/0028090 A1 claims, paragraphs [0123]- [0124], [0151]-[0194], examples, etc.	
JP	2020-522452	A	30 July 2020	US 2020/0131435 A1 claims, paragraphs [0664]- [0667], [0819]-[0862], embodiments, etc. WO 2018/220165 A1 EP 3630683 A1 CN 110997569 A	
JP	2018-197782	A	13 December 2018	(Family: none)	
JP	2019-526658	A	19 September 2019	US 2019/0153313 A1 paragraphs [0380]-[0390], examples 5-13, etc. WO 2018/028870 A1 EP 3282000 A1 CN 109563406 A	
KR	10-2022-0134911	A	06 October 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 20/00(2006.01)i; C08F 265/00(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; C09K 11/08(2006.01)i; C09K 11/66(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; C08F 2/44(2006.01)i FI: C09K11/08 G ZNM; B82Y20/00; B82Y30/00; C09K11/66; C08F220/10; C08F2/44 Z; C08F20/00; C08F265/00; C08F2/44 C; C08F265/06																	
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）） C08F20/00; C08F265/00; C08F265/06; C09K11/08; C09K11/66; C08F220/10; B82Y20/00; B82Y30/00; C08F2/44 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KIM,Hyunki et al., Polymer Zwitterions for Stabilization of CsPbBr₃ Perovskite Nanoparticles and Nanocomposite Films, ANGEWANDTE CHEMIE, 2020, Vol.59, pages10802-10806 要約, 実験結果, 図1-5等</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WANG,Sisi et al., Enhanced Stabilization and Easy Phase Transfer of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Promoted by High-Affinity Polyzwitterionic Ligands, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2020, Vol.142, pages12669-12680 要約, 結果及び討論, 図1-5等</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>11-14</td> </tr> </tbody> </table>			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	KIM,Hyunki et al., Polymer Zwitterions for Stabilization of CsPbBr ₃ Perovskite Nanoparticles and Nanocomposite Films, ANGEWANDTE CHEMIE, 2020, Vol.59, pages10802-10806 要約, 実験結果, 図1-5等	1-10	Y		11-14	X	WANG,Sisi et al., Enhanced Stabilization and Easy Phase Transfer of CsPbBr ₃ Perovskite Quantum Dots Promoted by High-Affinity Polyzwitterionic Ligands, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2020, Vol.142, pages12669-12680 要約, 結果及び討論, 図1-5等	1-10	Y		11-14
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	KIM,Hyunki et al., Polymer Zwitterions for Stabilization of CsPbBr ₃ Perovskite Nanoparticles and Nanocomposite Films, ANGEWANDTE CHEMIE, 2020, Vol.59, pages10802-10806 要約, 実験結果, 図1-5等	1-10															
Y		11-14															
X	WANG,Sisi et al., Enhanced Stabilization and Easy Phase Transfer of CsPbBr ₃ Perovskite Quantum Dots Promoted by High-Affinity Polyzwitterionic Ligands, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2020, Vol.142, pages12669-12680 要約, 結果及び討論, 図1-5等	1-10															
Y		11-14															
☒ 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 08.02.2023		国際調査報告の発送日 21.02.2023															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483															

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JIANG, Guocan et al., High Luminescent and Water-Resistant CsPbBr ₃ -CsPb ₂ Br ₅ Perovskite Nanocrystals Coordinated with Partially Hydrolyzed Poly(methyl methacrylate) and Polyethylenimine, ACS NANO, 2019, Vol.13, pages10386-10396 要約, 結果及び討論, 図1-6等	1-2, 7-10
Y		11-14
A		3-6
X	XIAO, Hui et al., Polymer ligands induced remarkable spectral shifts in all-inorganic lead halide perovskite nanocrystals, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C, 2020, Vol.8, pages9968-9974 要約, 実験, 結果及び討論	1, 7-10
Y		11-14
A		2-6
X	JP 2019-108410 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 04.07.2019 (2019 - 07 - 04) 特許請求の範囲, [0023], [0065]-[0090], [0163]-[0181], 実施例等	1, 7-10
Y		11-14
A		2-6
X	CN 109180853 A (BOE TECHNOLOGY GROUP CO LTD) 11.01.2019 (2019 - 01 - 11) 特許請求の範囲, [0065], [0080]-[0133], 実施例等	1, 7-10
Y		11-14
A		2-6
X	JP 2020-522452 A (ネクストット) 30.07.2020 (2020 - 07 - 30) 特許請求の範囲, [0584]-[0587], [0698]-[0716], 実施形態等	1-10
Y		11-14
Y	JP 2018-197782 A (D I C 株式会社) 13.12.2018 (2018 - 12 - 13) [0047], [0049], [0057]	11-14
Y	JP 2019-526658 A (アフアンタマ アクチェンゲゼルシャフト) 19.09.2019 (2019 - 09 - 19) [0368]-[0379], 実施例5-13等	11-14
P, A	KR 10-2022-0134911 A (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) 06.10.2022 (2022 - 10 - 06) 特許請求の範囲, 実施例等	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/044200

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-108410	A	04.07.2019	(ファミリーなし)	
CN	109180853	A	11.01.2019	US 2020/0028090 A1 特許請求の範囲, [0123]- [0124], [0151]-[0194], 実施 例等	
JP	2020-522452	A	30.07.2020	US 2020/0131435 A1 特許請求の範囲, [0664]- [0667], [0819]-[0862], 実施 形態等 WO 2018/220165 A1 EP 3630683 A1 CN 110997569 A	
JP	2018-197782	A	13.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-526658	A	19.09.2019	US 2019/0153313 A1 [0380]-[0390], 実施例5-13 等 WO 2018/028870 A1 EP 3282000 A1 CN 109563406 A	
KR	10-2022-0134911	A	06.10.2022	(ファミリーなし)	