

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-520643

(P2017-520643A)

(43) 公表日 平成29年7月27日(2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)	
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	Z NMG	2 H 1 4 8
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20		4 H 0 0 1
C09K 11/02 (2006.01)	C09K 11/08	A	
	C09K 11/02	Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2016-571100 (P2016-571100)	(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成27年5月29日 (2015.5.29)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月25日 (2017.1.25)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/033230	(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(87) 國際公開番号	W02015/187490	(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87) 國際公開日	平成27年12月10日 (2015.12.10)	(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎
(31) 優先権主張番号	62/007, 217		
(32) 優先日	平成26年6月3日 (2014.6.3)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】量子ドットを含む粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

複合材料コアと、該複合材料コアを被覆した一続きの無機コーティングとを有する粒子であって、複合材料コアが、一続きの非金属性無機マトリクス、配位子、及び量子ドットを含み、マトリクスが40体積%以下を構成し、コーティングが5 μm 以下の平均の厚さを有する、粒子、並びに該粒子の製造方法。本明細書に記載される粒子は、例えば、物品(例えば、フィルムなど)を製造するうえで有用である。

【選択図】図3

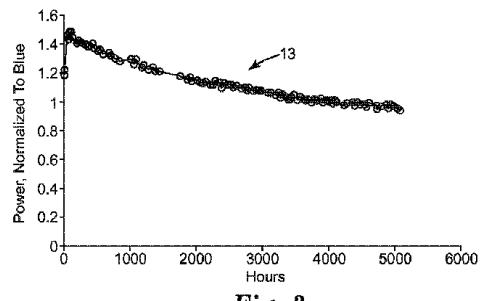


Fig. 3

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複合材料コアと、該複合材料コアを被覆した一続きの無機コーティングと、を有する粒子であって、前記複合材料コアが、一続きの非金属性無機マトリクス、配位子、及び量子ドットを含み、前記マトリクスが40体積%以下を構成し、前記コーティングが5μm以下の平均の厚さを有する、粒子。

【請求項 2】

前記マトリクスが、シリカ及び金属酸化物の少なくとも一方を含む、請求項1に記載の粒子。

【請求項 3】

前記複合材料コアの全体積に対して、前記粒子の少なくとも60体積%が、全体として前記配位子及び前記量子ドットである、請求項1に記載の粒子。

【請求項 4】

前記マトリクスがエアロゲルである、請求項1又は2に記載の粒子。

【請求項 5】

前記複合材料コアが更に液体を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 6】

前記複合材料コアの全体積に対して、前記粒子の少なくとも60体積%超が、全体として前記液体、前記配位子及び前記量子ドットである、請求項5に記載の粒子。

【請求項 7】

前記液体の25の蒸気圧が1Torrよりも高い、請求項5又は6に記載の粒子。

【請求項 8】

前記複合材料コアがメソ細孔性構造を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 9】

前記粒子が空気安定性発光特性を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の粒子。

【請求項 10】

複数の請求項1～9のいずれか一項に記載の粒子を含むフィルム。

【請求項 11】

更にポリマーを含む、請求項8に記載のフィルム。

【請求項 12】

請求項10又は11に記載の粒子を含み、50よりも高い外部量子効率を示すフィルム。

【請求項 13】

請求項1～9のいずれか一項に記載の粒子を製造する方法であって、
量子ドットが分散された液体を提供する工程と、
前記量子ドットを有する前記液体を多孔質無機粒子に浸透させる工程と、
前記浸透させた粒子を一続きの無機コーティングにより被包して前記粒子を提供する工程と、を含む、方法。

【請求項 14】

前記浸透させた粒子を一続きの無機コーティングにより被包する工程が、化学蒸着法、原子層堆積法、スパッタリング、及び蒸発法の少なくとも1つによって行われる、請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

前記浸透させた粒子を無機高バリア性物質コーティングにより被包する工程が、少なくとも0.5気圧の圧力で行われる、請求項13又は14に記載の方法。

【請求項 16】

前記浸透させた粒子を無機高バリア性物質コーティングにより被包する工程が、220の化学蒸着の温度を越えない温度での化学蒸着法によって行われる、請求項14に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 1 7】

前記蒸着が、少なくとも 1 種類の金属カチオンを含む金属酸化物前駆物質と、前記金属酸化物前駆物質に対する共反応物質とを反応させることを含み、前記共反応物質に対する前記金属酸化物前駆物質の比が前記プロセスの間に少なくとも 1 回変化させられる、請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

[関連出願の相互参照]

10

本出願は、2014年6月3日出願の米国特許仮出願第62/007217号に基づく利益を主張するものであり、当該出願の開示をその全容にわたり本明細書に参照により援用する。

【0 0 0 2】

[背景]

CdSe 又は InP などの発光半導体ナノ粒子（「量子ドット」としても知られる）は蛍光体材料として有用である。量子ドットの用途としては、液晶ディスプレイ（LCD）のバックライトが挙げられる。短波発光ダイオード（LED）からの光は量子ドットによって所望の可視波長に変換される。例えば、バックライトは、青色発光ダイオード（LED）と、青色光の一部を吸着する赤色及び緑色発光量子ドットとで構成することができる。量子ドットを使用することで狭い発光ピークを生じることが可能であり、これにより高い色域を有するディスプレイが得られる。スリーエム社（3M）は、量子ドット発光体を使用した遠隔蛍光体ディフューザーフィルム製品（QDEF）（量子ドット増強フィルム）を市販している。この製品における量子ドットはフィルム内に包埋され、このフィルムが酸素及び水蒸気などの大気成分から量子ドットを保護するための 2 枚の高バリア性フィルムの間に挟み込まれる。高バリア性フィルムの各シートは、高バリア性薄膜金属酸化物コーティングを有している。

20

【0 0 0 3】

[概要]

一態様では、本開示は、複合材料コアと、該複合材料コアを被覆した一続きの無機コーティング（例えば、量子ドットによって放射される光エネルギー（すなわち、460 nm ~ 720 nm の範囲の波長）の吸収率が 20 % 未満である非光学吸収性材料）と、を含む粒子であって、前記複合材料コアが、一続きの非金属性無機マトリクス、配位子、及び量子ドットを含み、前記マトリクスが 40 体積 % 以下（実施形態によっては、35、30、25 体積 % 以下、又は更には 20 体積 % 以下、実施形態によっては、5 ~ 40 体積 %、5 ~ 30 体積 %、又は更には 5 ~ 20 体積 % の範囲）を構成し、前記コーティングが 5 μm 以下（実施形態によっては、4 μm、3 μm、2 μm、1 μm、750 nm、500 nm、250 nm、100 nm 以下、又は更には 50 nm 以下、実施形態によっては、5 nm ~ 500 nm、10 nm ~ 500 nm、又は更には 25 nm ~ 500 nm の範囲）の平均の厚さを有する、粒子を記載する。特定の実施形態では、粒子は空気安定的発光特性（すなわち、1000 時間後の発光強度が少なくとも、実施例の「環境寿命試験」により測定されるピーク発光強度の少なくとも 70 % である（実施形態によっては少なくとも 80 %、又は更には少なくとも 90 % である）を有する。

30

40

【0 0 0 4】

別の態様では、本開示は、上記段落に記載される粒子を製造する方法であって、量子ドットが分散された液体を提供する工程と、

前記量子ドットを有する液体を多孔質無機粒子に浸透させる工程と、

前記浸透させた粒子を一続きの無機（例えば、非光学吸収性の）コーティングにより被包して粒子を提供する工程と、を含む、方法を記載する。

【0 0 0 5】

50

本明細書に記載される粒子は、例えば、物品（例えば、フィルムなど）を製造するうえで有用である。酸素及び水蒸気などの大気中の成分から量子ドットを保護するために2枚の高バリア性フィルムシートの間にフィルムが挟まれ、各高バリア性フィルムシートが無機（例えば、金属酸化物）高バリア性物質コーティングを有する、量子ドットが埋め込まれた従来のフィルム製品と異なり、本明細書に記載される粒子が埋め込まれたこのようなフィルムの構成は、2枚の高バリア性フィルムシートの間に挟み込む必要がない。本明細書に記載される粒子を使用することによって与えられる単一層の構成は、従来の構成にともなう幾つかの問題を解決し、それにより、かかる従来の構成と比較して、縁部の入り込み（edge ingress）の解消、厚さの低減、潜在的により低いコスト、通常の周囲条件でフィルム製造を行えること、製造及び使用特性に合せてフィルム材料を選択できること（量子ドット、入り込み（ingress）特性との適合性とは独立して）を含む、幾つかの利点を与えるものである。更に、本明細書に記載される粒子は、量子ドット含有層が高バリア性フィルムのシートの間に挟み込まれる場合に高バリア性フィルム（すなわち、空気安定性発光特性（すなわち、実施例の「環境寿命試験」により測定される1000時間後の発光強度が、ピーク発光強度の少なくとも70%である（実施形態によっては少なくとも80%、又は更には少なくとも90%である）をもたらす一続きの無機バリア層を有するポリマー・フィルム）と組み合わせて使用することができる。かかる構成は、フィルム又は粒子群の欠陥の効果を軽減することで、高い製品の歩留まりをもたらすことができる。更に、量子ドットを含有する特定の複合材料粒子が当該技術分野において記載されているものの、例えば、LCDディスプレイ用の光ルミネセントフィルム製品において有用な粒子は、実用性を最大とする固有の特性の組み合わせを望ましく示す。特定の実施形態では、かかる粒子は、高効率かつ安定した長期の光エネルギー出力を示し、更に、実用的なフィルム充填レベル及びコストで望ましい色、輝度、及び均一性を示す。したがって、かかる粒子は、高バリア性の被包、量子ドットの高充填率を望ましく有し、量子ドットにとって望ましい化学的環境を与え、粒子コア又はコーティング内に有害な不純物をほとんど又はまったく有さない。更に、各実施形態において、かかる粒子を製造するためのプロセスは、粒子内に埋め込まれた量子ドットの特性に与える影響がわずかであるか又は無視できる程度である。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】比較例Aのフィルムについて、正規化された緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図2】比較例Bのフィルムについて、正規化された緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図3】実施例1のフィルムについて、正規化された緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図4】実施例2のフィルムについて、正規化された緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図5】比較例Cのフィルムについて、正規化された緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図6】実施例3のフィルムについて、正規化された緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図7】実施例4のフィルムについて、正規化された緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図8】実施例6のフィルムについて、赤色及び緑色発光強度を時間に対してプロットした図である。

【図9】本明細書に述べられる例示的な粒子の描図である。

【0007】

図9を参照すると、本明細書に述べられる粒子109は、複合材料コア110と一続きの無機コーティング111とを有している。複合材料コア110は、非金属性無機マトリ

クス 1 1 2 、配位子 1 1 3 、及び量子ドット 1 1 4 を有している。

【 0 0 0 8 】

特定の実施形態では、浸透させた粒子を一続きのコーティングにより被包する工程は、当該技術分野では周知の技術である、蒸着法（化学蒸着法（CVD）（大気圧化学蒸着法（APCVD）、加水分解CVD法、及びプラズマCVD法を含む）など）、原子層堆積法（ALD）、スパッタリング法、及び蒸発法の少なくとも1つによって行われる。

【 0 0 0 9 】

コーティングを提供するための蒸着法の利点としては、溶媒又は液体媒質からの干渉を受けてコーティングが分子サイズの化学種から堆積されることが挙げられる。一部のコーティング法（例えば、ALD及びCVD）は、不規則な材料（例えば、粉末又は多孔質微粒子）上に形状一致した層で構成されたコーティングを与える傾向を有する。

10

【 0 0 1 0 】

ALD及びCVDは、化学反応をともなうコーティングプロセスであり、使用される化学反応物質は化学的前駆物質と呼ばれる。すなわち、これらは、形成されるコーティング材料（例えば、金属酸化物コーティング）の前駆物質である（すなわち、コーティング前駆物質）。特定の実施形態では、1種類のコーティング前駆物質が使用されるが、他の実施形態では、少なくとも2種類のコーティング前駆物質が使用される。少なくとも1つの前駆物質は、コーティング（例えば、金属酸化物コーティング）に必要とされる少なくとも1種類の金属カチオンを含む。

20

【 0 0 1 1 】

前駆物質の単純な分解（例えば、熱分解又はプラズマ強化分解）がコーティングを形成するために充分である場合には、1種類のコーティング前駆物質を使用することができる。少なくとも1種類のコーティング前駆物質が少なくとも1種類の金属カチオンを含み、少なくとも1種類の更なる前駆物質（すなわち、共反応物質）と化学的に反応することによってコーティング（例えば、金属酸化物コーティング）を形成する場合には、少なくとも2種類のコーティング前駆物質（例えば、金属酸化物コーティング）が使用される。更なるコーティング前駆物質は、少なくとも1種類の金属イオンを含むコーティング前駆物質に対する共反応物質である。共反応物質は、少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質と化学的に反応することによってコーティングを形成する。

30

【 0 0 1 2 】

ALDコーティングは、化学的前駆物質（例えば、少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質）の交互のパルス、前駆物質の単一層の吸収、余分な前駆物質の除去、及び共反応物質（例えば、少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質に対する共反応物質）のパルシングによって一度に1つの単一層ずつ一般的に堆積される。このため、これらのコーティングは形状一致しており、均一である傾向を有する。また、例えば、ALDシステムは、それぞれの化学反応物質の単層よりも大幅に多くの量が各パルス又はサイクルの間に基材内部に吸着し、より大幅に大量のコーティングの堆積につながる、より厚みの大きい、非自己制限的なコーティングを堆積することもできる。

40

【 0 0 1 3 】

CVDコーティングは同様の化学反応をともないうるが、通常は両方の前駆物質が同時に連続的に供給される。均一性はコーティングされる粉末の連続的な混合によって高めることができる。高いフォトルミネセンス効率を有する複合材料粒子の製造には、量子ドット粒子を破損しないプロセス方法及び条件が求められる。

【 0 0 1 4 】

本明細書に述べられる粒子を製造するための驚くほど効果的なコーティング方法として、大気圧CVD（APCVD）法がある。APCVD法は、ガラス容器などの簡単な装置で実施することができる。特定の実施形態では、加水分解反応を利用して中程度の温度（例えば、100～130）で金属酸化物コーティングが形成されるが、一部の加水分解反応はわずかに高い温度（例えば、130～220）でも行われる。更に、大気圧

50

条件は、ナノ多孔質コア材料と組み合わされた場合、複合材料粒子内部に液体を維持し、粒子内の量子ドットを空気、前駆物質、又はCVDプロセスにともなう反応生成物との反応から保護するために効果的である。APCVD法は、揮発性の液体（すなわち、他の特定のプロセスにともなう真空環境に曝露された場合に揮発し、それにより除去される液体）を含有する本明細書に述べられる粒子の製造を容易にするものである。ALD及びCVDプロセスの例示的な前駆物質としては、アルキル金属（例えば、トリメチル又はトリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛など）、揮発性金属塩化物（四塩化チタン、四塩化ケイ素、三塩化アルミニウム）、シラン、金属アルコキシド（チタンイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシド、ケイ素エトキシド）、アルキル、ハロゲン化物、水素化物、アルコキシ、及び他の基が混ざり合った化合物、並びに他の揮発性有機金属化合物のような少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質（例えば、金属酸化物前駆物質）が挙げられる。少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質（例えば、少なくとも1種類の金属カチオンを含む金属酸化物前駆物質）との代表的な共反応物質としては、水、酸素、オゾン、アンモニア、及びアルキルアミンが挙げられる。金属酸化物以外に、他の無機非金属性コーティング材料が、コーティング前駆物質と、該コーティング前駆物質に対する共反応物質との化学反応を利用してコーティング前駆物質に堆積される（例えば、少なくとも1種類の金属カチオンを含む金属窒化物前駆物質と該金属窒化物前駆物質に対する共反応物質とを使用して堆積される金属窒化物コーティング）。

10

20

30

40

50

【0015】

特定の実施形態では、浸透させた粒子を一続きのコーティングにより被包する工程は、化学蒸着法（CVD）によって、150 未満（特定の実施形態では125 未満）で行われるCVDの温度を超えない温度で行われる。特定の実施形態では、浸透させた粒子を一続きのコーティングにより被包する工程は、化学蒸着法（CVD）によって、200 の温度を超えない温度で行われる。

【0016】

特定の実施形態では、浸透させた粒子を無機高バリア性物質コーティングにより被包する工程は、少なくとも0.5気圧（0.05MPa）の圧力で行われる。

【0017】

例示的な一続きのコーティングには、例えば、シリカ、金属（例えば、Al、Si、Ti、Zr、Mg、及びZn）酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属酸硫化物、及び金属酸窒化物などの非金属性無機材料が含まれる。例示的な金属酸化物としては、水酸化物及び水和酸化物などの形態、並びに混合アニオン（例えば、酸化物とハロゲン化物、ヒドロキシル、少量のアルキル又はカルボキシレートなど）を含む形態が挙げられる。コーティングは、非晶質、結晶質、又は混合、単相若しくは多相であってよく、1種類以上のカチオン及び1種類以上のアニオンを含有することができる。特定の実施形態では、コーティングは一定のヒドロキシル又は結合した水を含むか又は含まない非晶質アルミナである。

【0018】

特定の実施形態では、浸透させた粒子を一続きのコーティングにより被包する工程は、トリメチルアルミニウム（TMA）と水を使用してアルミナベースのコーティングが与えられるAPCVDコーティングプロセスによって行われる。前駆物質は、各液体前駆物質のバブラーを通じてキャリアガスを流すことによって反応室に導入することができる。一般的に、CVDプロセスにおいて典型的であるように、各成分を含むキャリアガスは同時に連続的に反応室内に供給される。望ましい流速及び流量比は、所望のコーティングの量及び特性が得られるように調節することができる。特定の実施形態では、他方の前駆物質の流れが存在しない状態で一方の前駆物質の流れを開始するか又は所定の時間にわたって個々に維持することができる。特定の実施形態では、各前駆物質の流れを、プロセス全体を通じて1回以上変化又は調節することができる。かかる変化は、少なくとも量子ドット特性にとって有害な条件と、より望ましいコーティング特性を与える他の条件とが矛盾する場合にこれらの条件の好みの利用を可能とするものである。

【0019】

特定の実施形態では、少なくとも1種類の金属カチオン（例えば、TMA）を含むコーティング前駆物質に対する共反応物質（例えば、水）の比は、プロセスの後半におけるよりも初期においてより高い。他の実施形態では、少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質に対する共反応物質（例えば、水）の比は、プロセスの後半におけるよりも初期においてより低い。特定の実施形態では、複合材料粒子は、少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質に曝露される前の一定の初期の時間にわたって共反応物質（例えば、水）のみに曝露される。特定の実施形態では、複合材料粒子は、第2の反応物質（例えば、コーティング前駆物質に対する共反応物質）に曝露される前に少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質のみに曝露される。驚くべきことに、かかる初期の曝露を用いることによって複合材料粒子の効率及び空気安定性の両方を大幅に向上させることができる。特定の実施形態では、異なる流れの条件が少なくとも5分間（又は他の実施形態では、少なくとも10、15、20、30、45、60、又は90分間）にわたって維持される。

10

【0020】

特定の実施形態では、第1の組成物のコーティングが堆積された後、第2の組成物のコーティングが堆積される。例えば、アルミナベースのコーティングをTMA及び水から堆積した後、チタニアベースのコーティングをTiCl₄及び水から堆積することができる。

20

【0021】

量子ドットは、例えば、ナノシス社（Nanosys, Inc.）（カリフォルニア州ミルピタス）より市販されており、通常は量子ドットが液体（例えば、トルエンなどの溶媒、又は液体配位子系など）中に存在する状態で提供される。特定の実施形態では、量子ドットは、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、PbS、InP、InAs、GaAs、GaP、Si、又はGeの少なくとも1つを含む。特定の実施形態では、量子ドットはCdSe又はInPナノ粒子を含む。一般的には、量子ドットは、所望の半導体ナノ粒子のコアと、所望の安定性及び表面の化学的又は電子的特性を与える更なる材料の少なくとも1つのシェルとを有する、いわゆるコアシェル構造を有する。例示的な材料としては、CdSeコア-CdS中間層が挙げられる。一実施形態では、量子ドットは、CdSeコア、ZnSe中間層、及びZnSシェルを有する。別の実施形態では、構造は、InPコア-ZnSe中間層-ZnSシェルである。量子ドットのコア（一般的に直径4nm未満）と、本明細書に述べられる複合材料粒子のコア領域（一般的に直径少なくとも数μm又は数十μm）との間には顕著な差が存在する点は理解されるべきである。特定の実施形態では、コア粒子の多孔質無機粒子及びマトリクスは、シリカ、金属（例えば、Al、Ti、Zr、Mg、及びZn）酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属酸硫化物、又は金属酸窒化物の少なくとも1つを含む。例示的な金属酸化物としては、水酸化物、水和酸化物などの形態、並びに混合アニオン（例えば、酸化物とハロゲン化物、ヒドロキシル、少量のアルキル又はカルボキシレートなど）を含む形態が挙げられる。コア粒子の多孔質無機粒子及びマトリクスは、非晶質、結晶性、又は混合、単相若しくは多相であってよく、1種類以上のカチオン及び1種類以上のアニオン、混合酸化物、水和酸化物を含有することができる。特定の実施形態では、マトリクスは連続的である。多孔質無機粒子は、当該技術分野では周知の方法によって製造することができる。例えば、化学的に誘導される多孔質金属酸化物粒子は、アルコキシド溶液又はナノ粒子ゾルから成長させることにより製造することができる。例示的な方法としては、エマルションプロセス、又は水性化学前駆物質の油中又はゲル化媒質中への霧化も挙げられる（例えば、From Molecules to Systems: Sol-Gel Microencapsulation in Silica-Based Materials, Rosaria Ciriminna, Marzia Sciortino, Giuseppe Alonso, Aster de Schrijver, and Mario Pagliaro, Chem. Rev., 2011, 111(2), pp 765~789を参照）。乾燥した化学的に誘導された粒

30

40

50

子は時としてキセロゲルと呼ばれる。キセロゲル粒子は加熱することによって残留溶媒及び有機溶媒を除去することができるが、所望の多孔度を失わせる充分な焼結が生じないような温度で処理されなければならない。

【0022】

特定の実施形態では、粒子はエアロゲル粒である。エアロゲルは、極めて高い細孔体積（例えば、60%～95%）及び極めて微細な細孔（例えば、直径5nm～100nm）を有している。エアロゲルは、表面張力のために通常であれば生じるであろう構造の収縮又は圧潰を引き起こすことなく溶媒が除去されるようにゲルを処理することによって形成される。エアロゲルの表面は所望の官能基（例えば、疎水性官能基）によって処理することができる。予め形成された多孔質粒子（例えば、予め形成されたエアロゲル）は、量子ドットをエアロゲル合成プロセスに曝露せずに済むという利点を与える。他の有用な予め形成された多孔質粒子としては、例えば、クロマトグラフィーの媒質のような当該技術分野で周知のものが挙げられる。

10

【0023】

多孔質無機粒子は、当該技術分野で周知の方法によって形成することができる。例えば、所望の材料の微細粉末を凝集体粒子に形成し（例えば、スプレー乾燥により）、部分的に焼結することによって多孔質粒子を得ることができる。

【0024】

特定の実施形態では、マトリクスは、各多孔質無機粒子の40体積%以下（実施形態によっては、35、30、25体積%以下、又は更には20体積%以下、実施形態によっては、5～40体積%、5～30体積%、又は更には5～20体積%の範囲）を構成する。

20

【0025】

特定の実施形態では、無機マトリクスは疎水性表面を有する。無機マトリクスの表面は、例えば、シラン又は疎水性基を有する他の物質による処理によって疎水化することができる。特定の実施形態では、無機マトリクスの表面は処理されず、中性又は親水性特性を有する。

【0026】

特定の実施形態では、多孔質無機粒子（量子ドット及び配位子系を充填する前の）は、50体積%よりも高い（実施形態によっては、少なくとも55、60、70体積%、又は更には少なくとも75体積%、実施形態によっては、50～75体積%、又は更には60～90体積%の範囲）の多孔度を有する。特定の実施形態では、多孔質無機粒子はメソ細孔構造を有する。特定の実施形態では、多孔質無機粒子は、マトリクス以外の複合材料コアの各成分が存在していない場合、250nm以下（実施形態によっては、200nm、150nm、100nm、75nm、50nm、25nm以下、又は更には10nm以下、実施形態によっては、5nm～250nm、5nm～200nm、5nm～150nm、5nm～100nm、5nm～75nm、5nm～50nm、5nm～25nmの範囲、又は更には10nm～100nmの範囲）の平均細孔径を有する。

30

【0027】

量子ドット（発光半導体ナノ粒子）は一般的に、その表面に選択された分子、オリゴマー、又はポリマーが結合することで、量子ドットの表面に望ましい原子の局所的配位子環境が形成される。一般的に、量子ドットを合成するために用いられる成長プロセスでは特定の配位子が存在する。多くの場合、これらの配位子は、特性を最適化するように選択される新たな配位子環境を与えるように後に置換又は交換される。配位子は複数の機能を行う。配位子は、量子ドットが密集してクエンチされることを防止する助けとなり、量子ドット表面の化学的安定性を向上させ、量子ドットの放射効率を向上させることができる。配位子系には複数の形態が含まれうる。一般的に、配位子系は量子ドットに直接結合した分子又は官能基、及び場合により更なる物質を含むことができる。更なる物質は液体又は固体であってよく、結合した物質（例えば、配位子系は結合した化学種及び溶媒を含みうる）と比較して同じ組成又は異なる組成であってよい。

40

【0028】

50

CdSeベースの量子ドットの配位子系の一例としては、結合した物質及び同様の組成の更なる物質を含む液体アミノシリコーン型オイルがある。InPベースの量子ドットの配位子系の一例としては、更なる物質として固体ポリマー（例えば、イソポルニルメタクリレート）を含む、又は同様に量子ドットに結合したポリマー中のカルボキシレート基を含む結合した中鎖カルボン酸種がある。本明細書に述べられる複合材料粒子は、液体配位子系又は溶媒を含む環境を含む、所望の配位子環境を維持できるという点で有利である。驚くべきことに、粒子コアが50体積%（液体）よりも大きい場合であっても、ナノ多孔質マトリクス内での拘束のために、液体充填されたコア上に高バリア性の無機薄膜コーティングを直接体積することが可能となる。複合材料粒子及びプロセスの配位子系の例示的な所望の特性としては、処理温度における安定性及び好ましい浸透挙動が挙げられる。驚くべきことに、アミノシリコーンオイル配位子系中のCdSeベースの量子ドットは、疎水性処理された多孔質シリカ粒子及び非処理の親水性シリカ粒子の両方に容易に浸透する。更に、これら物質は、少なくとも200の処理温度まで安定であることが見出された。

10

【0029】

特定の実施形態では、配位子系は浸透時には液体であってよく、後で硬化、重合、及び溶媒除去によって固体に変換することができる。

20

【0030】

多孔質マトリクス中への液体含有量子ドットの浸透は、多孔質マトリクス材料の粒子又は細粒を液体と混合することによって行うことができる。特定の実施形態では、液体の体積は、利用可能な細孔体積の大きな割合となるように選択される（例えば、液体の体積は細孔体積の50～99%である）。量子ドットが粘性液体配位子系中に存在するような特定の実施形態では、溶媒を用いて浸透を促進することができる。必要に応じて、例えば、真空乾燥によって浸透後に溶媒を除去することができる。特定の実施形態では、マトリクス材料は、乾燥時に一定の収縮が起こるよう選択又は設計することができ、これにより高い充填割合を有する複合材料粒子が得られる。

20

【0031】

特定の実施形態では、浸透後に粉碎処理を行うことが望ましい。粉碎処理は、不活性雰囲気中で一般的な粉碎又はミリング法を用いることで行うことができる。

30

【0032】

特定の実施形態では、複合材料コアの全体積に対して、粒子の少なくとも60体積%（実施形態によっては、少なくとも65、70、75、80、85体積%、又は更には少なくとも90体積%、実施形態によっては、60～95体積%の範囲、又は更には70～95体積%の範囲）が、全体として配位子及び量子ドットである。

40

【0033】

特定の実施形態では、複合材料コアは更に液体（例えば、不揮発性液体（例えば、アミノシリコーンオイル））を含む。特定の実施形態では、複合材料コアの全体積に対して、粒子の50体積%超（実施形態によっては、少なくとも55、60、70体積%、又は更には少なくとも75体積%、実施形態によっては、50～75体積%、又は更には60～95体積%の範囲）が、全体として液体、配位子、及び量子ドットである。特定の実施形態では、複合材料コアの全重量に対して、粒子の50重量%超（実施形態によっては、少なくとも55、60、65、70重量%、又は更には少なくとも75重量%、実施形態によっては、50～75重量%、又は更には60～90重量%の範囲）が、全体として液体、配位子、及び量子ドットである。特定の実施形態では、量子ドット、配位子、及び液体は、液体-配位子系の形態である。

40

【0034】

特定の実施形態では、配位子は、アミン官能性シリコーン、カルボン酸官能性シリコーン、結合配位子と溶媒又はキャリア液体、及び硬化性成分の少なくとも1つを含む。

【0035】

特定の実施形態では、複合材料コアはポリマーを更に含む。特定の実施形態では、ポリ

50

マーはアクリレート及びエポキシの少なくとも一方である。

【0036】

特定の実施形態では、複合材料コアの全体積に対して、粒子の50体積%超（実施形態によつては、少なくとも55、60、70体積%、又は更には少なくとも75体積%、実施形態によつては、50～75体積%、又は更には60～95体積%の範囲）が、全体として液体、配位子、ポリマー、及び量子ドットである。特定の実施形態では、複合材料コアの全重量に対して、粒子の50重量%超（実施形態によつては、少なくとも55、60、70重量%、又は更には少なくとも75重量%、実施形態によつては、50～75重量%、又は更には60～90重量%の範囲）が、全体として液体、配位子、ポリマー、及び量子ドットである。

10

【0037】

特定の実施形態では、コーティングは、非晶質、結晶質、水酸化物、水和酸化物、無水酸化物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの形態を含む。特定の実施形態では、コーティングは、Al、Si、Ti、Zr及びMgの少なくとも1つを含む少なくとも1種類の酸化物を含む。

【0038】

特定の実施形態では、無機高バリア性物質コーティングは、5μm以下（実施形態によつては、4μm、3μm、2μm、1μm、750nm、500nm、250nm、100nm以下、又は更には50nm以下、実施形態によつては、5nm～500nm、10nm～500nm、又は更には25nm～500nmの範囲）の平均の厚さを有する。特定の実施形態では、コーティングは複合材料コア内部に少なくとも部分的に浸透する。

20

【0039】

特定の実施形態では、粒子は空気安定性フォトルミネセンス効率を有する。（すなわち、実施例の「環境寿命試験」と、時間0で測定し、1000回の空気励起の後で測定又は推定した実施例に述べられる外部量子効率測定との組み合わせにより測定される1000時間後の外部量子効率が、ピーク外部量子効率の少なくとも70%である（実施形態によつては、少なくとも80%、又は更には少なくとも90%である）。特定の実施形態では、粒子は空気安定性フォトルミネセンス発光を有する。（すなわち、実施例の「環境寿命試験」により測定される1000時間後の発光強度が、ピーク発光強度の少なくとも70%である（実施形態によつては、少なくとも80%、又は更には少なくとも90%である）。

30

【0040】

特定の実施形態では、本明細書に述べられる粒子は、10μm～100μmの範囲（実施形態によつては、20μm～50μmの範囲）である。

【0041】

本明細書に述べられる粒子は、フィルムなどの物品に組み込むことができる。特定の実施形態では、フィルムは、50よりも高い（実施形態によつては65、70、75、80、85よりも高い、又は更には90よりも高い、実施形態によつては、50～90の範囲の）外部量子効率を示す。理論によつて束縛されることを望むものではないが、フィルムの外部量子効率は、光の散乱及び再吸収のために、フィルムに使用される量子ドットの希釈溶液量子収率値よりも通常は低い。一般的に、90%よりも高い量子収率値を有する量子ドットは、例えば80%よりも高いフィルム外部量子効率に相当する。特定の実施形態では、フィルムは5μm～500μmの範囲の平均の厚さ（実施形態によつては、10μm～250μm、又は更には25μm～100μmの範囲）を有する。フィルムの特定の実施形態は、フィルムの全体積に対して少なくとも1体積%（実施形態によつては、少なくとも5体積%、又は更には少なくとも10体積%、実施形態によつては、1～25体積%、又は更には2～10体積%）の複合材料粒子を含む。特定の実施形態では、フィルムは0.05～0.80の範囲（実施形態によつては、0.10～0.50、又は更には0.15～0.25の範囲）の光学密度を与えるうえで充分な量の粒子を含む。特定の実施形態では、フィルムはポリマー（例えば、エポキシ又はアクリレート）を更に含む。

40

50

【0042】

例示的実施形態

1 A. 複合材料コアと、該複合材料コアを被覆した一続きの無機コーティング（例えば、非光学吸収性）と、を有する粒子であって、前記複合材料コアが、一続きの非金属性無機マトリクス、配位子、及び、量子ドットを含み、前記マトリクスが40体積%以下（実施形態によっては、35、30、25体積%以下、又は更には20体積%以下、実施形態によっては、5～40体積%、5～30体積%、又は更には5～20体積%の範囲）を構成し、前記コーティングが5μm以下（実施形態によっては、4μm、3μm、2μm、1μm、750nm、500nm、250nm、100nm以下、又は更には50nm以下、実施形態によっては、5nm～500nm、10nm～500nm、又は更には25nm～500nmの範囲）の平均の厚さを有する、粒子。10

2 A. 前記マトリクスが、シリカ及び金属酸化物（例えば、Al、Si、Ti、Zr、Mg及びZnの少なくとも1つの酸化物）の少なくとも一方を含む、例示的実施形態1 A の粒子。

3 A. 前記複合材料コアの全体積に対して、前記粒子の少なくとも60体積%（実施形態によっては、少なくとも65、70、75、80、85体積%、又は更には少なくとも90体積%、実施形態によっては、60～95体積%の範囲、又は更には70～95体積%の範囲）が、全体として前記配位子及び前記量子ドットである、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

4 A. 前記マトリクスがエアロゲルである、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。20

5 A. 前記マトリクスがクロマトグラフィー媒質である、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

【0043】

6 A. 前記複合材料コアが更に液体を含む、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。10

7 A. 前記液体が、不揮発性（すなわち、25での蒸気圧が1Torr（0.1kPa）以下である）の液体である、例示的実施形態6 A の粒子。

8 A. 前記液体が揮発性（すなわち、25での蒸気圧が1Torr（0.1kPa）よりも高い（実施形態によっては、少なくとも5Torr（0.7kPa）、又は更には少なくとも10Torr（1.3kPa）である））の液体である、例示的実施形態6 A の粒子。30

9 A. 前記複合材料コアの全体積に対して、前記粒子の50体積%超（実施形態によっては、少なくとも55、60、70体積%、又は更には少なくとも75体積%、実施形態によっては、50～75体積%、又は更には60～95体積%の範囲）が、全体として前記液体、前記配位子、及び前記量子ドットである、例示的実施形態6 A～8 A の粒子。

10 A. 前記複合材料コアの全重量に対して、前記粒子の50重量%超（実施形態によっては、少なくとも55、60、65、70重量%、又は更には少なくとも75重量%、実施形態によっては、50～75重量%、又は更には60～90重量%の範囲）が、全体として前記液体、前記配位子、及び前記量子ドットである、例示的実施形態6 A～9 A の粒子。40

【0044】

11 A. 前記量子ドット、前記配位子、及び前記液体が、液体-配位子系の形態である、例示的実施形態6 A～10 A の粒子。

12 A. 前記配位子が、アミノシリコーン及びカルボン酸官能性ポリマーの少なくとも一方を含む、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

13 A. 前記量子ドットが、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、PbS、InP、InAs、GaAs、GaP、Si及びGeの少なくとも1つを含む、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

14 A. 前記量子ドットがCdSe又はInPナノ粒子を含む、上記Aの例示的実施形50

態のいずれかの粒子。

15 A. 前記複合材料コアが更にポリマーを含む、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

【0045】

16 A. 前記ポリマーが、アクリレート及びエポキシの少なくとも一方である、例示的実施形態15 Aの粒子。

17 A. 前記複合材料コアの全体積に対して、前記粒子の50体積%超(実施形態によつては、少なくとも55、60、70体積%、又は更には少なくとも75体積%、実施形態によつては、50~75体積%、又は更には60~95体積%の範囲)が、全体として前記液体、前記配位子、前記ポリマー、及び前記量子ドットである、例示的実施形態15 A又は16 Aの粒子。

18 A. 前記複合材料コアの全重量に対して、前記粒子の50重量%超(実施形態によつては、少なくとも55、60、70重量%、又は更には少なくとも75重量%、実施形態によつては、50~75重量%、又は更には60~90重量%の範囲)が、全体として前記液体、前記配位子、前記ポリマー、及び前記量子ドットである、例示的実施形態16 A又は17 Aの粒子。

19 A. 前記コーティングが少なくとも部分的に前記複合材料コア内に浸透している、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

20 A. 前記複合材料コアがメソ細孔性構造を有する、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

【0046】

21 A. 前記マトリクスが、前記マトリクス以外の複合材料コアの各成分が存在していない場合、250 nm以下(実施形態によつては、200 nm、150 nm、100 nm、75 nm、50 nm、25 nm以下、又は更には10 nm以下、実施形態によつては、5 nm~250 nm、5 nm~200 nm、5 nm~150 nm、5 nm~100 nm、5 nm~75 nm、5 nm~50 nm、5 nm~25 nmの範囲、又は更には10 nm~100 nmの範囲)の平均細孔径を有する、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

22 A. 前記コーティングが、非晶質、結晶質、水酸化物、水和酸化物、無水酸化物、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも1つの形態を含む、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

23 A. 前記コーティングが、Al、Si、Ti、Zr及びMgの少なくとも1つを含む少なくとも1種類の酸化物を含む、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

24 A. 前記無機マトリクスが疎水性表面を有する、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

25 A. 前記無機マトリクスが親水性表面を有する、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

【0047】

26 A. 前記無機マトリクスが非処理の金属酸化物表面を有する、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

27 A. 前記粒子が、空気安定性発光特性を有する、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

28 A. 前記粒子が、空気安定性蛍光効率を有する、上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

【0048】

1B. 複数の上記Aの例示的実施形態のいずれかの粒子。

2B. 前記粒子が10 μm~100 μmの範囲(実施形態によつては、20 μm~50 μmの範囲)である、例示的実施形態1Bの複数の粒子。

【0049】

1C. 上記Bの例示的実施形態のいずれかの粒子を含む物品。

2C. フィルムである、例示的実施形態1Cの物品。

10

20

30

40

50

3 C . 5 0 よりも高い（実施形態によっては、6 5 、7 0 、7 5 、8 0 、8 5 よりも高い、又は更には9 0 よりも高い、実施形態によっては、5 0 ~ 9 0 の範囲の）外部量子効率を示す、例示的実施形態2 C の粒子を含むフィルム。

4 C . 5 μm ~ 5 0 0 μm の範囲（実施形態によっては、1 0 μm ~ 2 5 0 μm 、又は更には2 5 μm ~ 1 0 0 μm の範囲）の平均の厚さを有する、例示的実施形態2 C 又は3 C のフィルム。

5 C . 前記フィルムの全体積に対して少なくとも1 体積%（実施形態によっては、少なくとも5 体積%、又は更には少なくとも1 0 体積%、実施形態によっては、1 ~ 2 5 体積%、又は更には2 ~ 1 0 体積%の範囲）の複合材料粒子を含む、例示的実施形態2 C ~ 4 C のフィルム。

10

【0 0 5 0】

6 C . 0 . 0 5 ~ 0 . 8 0 の範囲（実施形態によっては、0 . 1 0 ~ 0 . 5 0 、又は更には0 . 1 5 ~ 0 . 2 5 の範囲）の光学密度を与えるために充分な量の前記粒子を含む、例示的実施形態2 C ~ 5 C のフィルム。

7 C . ポリマーを更に含む、例示的実施形態2 C ~ 6 C のフィルム。

8 C . 高バリア性基材フィルムを更に含む、例示的実施形態2 C の粒子を含むフィルム。

。

【0 0 5 1】

1 D . 例示的実施形態1 A ~ 2 8 A の粒子を製造する方法であって、
量子ドットが分散された液体を提供する工程と、

20

前記量子ドットを有する前記液体を多孔質無機粒子に浸透させる工程と、

前記浸透させた粒子を一続きの無機コーティングにより被包して前記粒子を提供する工程と、を含む、方法。

2 D . 前記浸透させた粒子を無機高バリア性物質コーティングにより被包する工程が、
蒸着法（化学蒸着法（C V D）（大気圧化学蒸着法（A P C V D）、加水分解C V D法、
及びプラズマC V D法を含む）など）、原子層堆積法（A L D）、スパッタリング法、
及び蒸発法の少なくとも1つによって行われる、例示的実施形態1 D の方法。

3 D . 前記浸透させた粒子を無機高バリア性物質コーティングにより被包する工程が、
1 5 0 （実施形態によっては、1 2 5 未満）のC V D 温度を越えない温度で化学蒸着
法（C V D）によって行われる、例示的実施形態1 D 又は2 D の方法。

30

4 D . 前記浸透させた粒子を無機高バリア性物質コーティングにより被包する工程が、
2 2 0 （実施形態によっては、2 0 0 未満）のC V D 温度を越えない温度で化学蒸着
法（C V D）によって行われる、例示的実施形態1 D 又は2 D の方法。

5 D . 前記浸透させた粒子を無機高バリア性物質コーティングにより被包する工程が、
少なくとも0 . 5 気圧（0 . 0 5 M P a ）の圧力で行われる、上記D の例示的実施形態の
いずれかの方法。

【0 0 5 2】

6 D . 前記粒子が、A の例示的実施形態のいずれかの粒子である、上記D の例示的実施
形態のいずれかの方法。

7 D . 前記蒸着が、少なくとも1種類の金属カチオンを含むコーティング前駆物質と、
前記コーティング前駆物質に対する共反応物質とを反応させることを含み、前記共反応物質
に対する前記コーティング前駆物質の比が前記プロセスの間に少なくとも1回変化させ
られる（すなわち、増大又は減少させられる）、例示的実施形態2 D ~ 6 D の方法。

40

8 D . 前記蒸着が、前記粒子を前記共反応物質の非存在下で前記コーティング前駆物質
のみに曝露することを含む、例示的実施形態7 D の方法。

9 D . 前記蒸着が、前記粒子を前記コーティング前駆物質の非存在下で前記共反応物質
のみに曝露することを含む、例示的実施形態7 D 又は8 D の方法。

1 0 D . 前記共反応物質が水である、例示的実施形態2 D ~ 9 D の方法。

【0 0 5 3】

1 1 D . 前記コーティング前駆物質がトリメチルアルミニウムである、例示的実施形態

50

2 D ~ 10 D の方法。

12 D . 任意の初期又は変化した流量条件が、少なくとも 5 分間（実施形態によっては、少なくとも 10、15、20、30、45、60 分間、又は更には少なくとも 90 分間）にわたって維持される、例示的実施形態 2 D ~ 11 D の方法。

13 D . 前記コーティング前駆物質が金属酸化物前駆物質である、例示的実施形態 7 D ~ 12 D の方法。

【実施例】

【0054】

本発明の利点及び実施形態を以下の実施例により更に例示するが、これらの実施例に記載される特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不要に限定するものと解釈されるべきではない。すべての部及び百分率（%）は、特に断わらないかぎり重量に基づくものである。特に言及しないかぎり、すべての調製は窒素雰囲気下で標準的なグローブボックス内で行った。

10

【0055】

（比較例 A）

ナノシス社 (Nanosys, Inc.) (カリフォルニア州ミルピタス) より部品番号 Q C G 1 9 6 4 - 0 1 、ロット番号 Q C G 0 5 1 4 1 3 - 0 1 として入手したアミノシリコーン油ベースの配位子化学を含む緑色 CdSe ベースのコア - シェル量子ドット。発光体の濃度は、標準的な層の相対的光学密度に基づいていた。40 / mm の濃縮物光学密度は、約 1 2 % ~ 2 0 % の半導体ナノ粒子の溶液に相当し、これは下記に述べるように 5 重量 % でエポキシ樹脂中に添加し、100 μm の膜厚でコーティングした場合に 0.20 のコーティングの光学密度を生じた。コーティングの光学密度は、層内部での散漫散乱の影響を一部受ける点に留意されたい。

20

【0056】

5 重量 % の濃縮物を含んだフィルム試料を以下のように作製した。0.09 g の緑色量子ドット濃縮物を、2 成分エポキシ樹脂（エピック・レジンズ社 (Epic Resins) (ウィスコンシン州パルミラ) より商品名「Epic 91B」で入手されるもの）の成分 B 樹脂（ジアミン）0.34 g と、0.74 g の成分 A (モメンティップ社 (オハイオ州コロンバス) より商品名「EPON 824」で入手されるもの）、及び 15 % 樹脂（サートマー社 (Sartomer) (ペンシルベニア州エクストン) より商品名 SR 348 で入手されるもの）とガラス容器中で混合した。混合物を、2 枚の厚さ 50 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) 基材フィルムの間に 100 μm (4 mil) の厚さでコーティングした。各フィルムとコーティングされた層の全体の厚さは 200 μm (8 mil) であった。コーティングを、385 nm の発光ダイオード (LED) 光源（クリアーストーン・テクノロジーズ社 (Clearstone Technologies Inc.) (ミネソタ州ホプキンス) より商品名「CLEARSTONE TECH CF2000 100 ~ 240V、6.0 ~ 3.5A 50 ~ 60Hz」で入手されるもの）を出力 50 % で 30 秒間使用して紫外線硬化させた。紫外線硬化後、コーティングを更に 100 のオープン中で 10 分間硬化させた。

30

【0057】

環境寿命試験（「Ambient Life Test」）を用いて空気安定性 / 不安定性を測定した。量子ドット材料の積層フィルムから試料を切り出し、青色発光ダイオード (LED) (フィリップス・ルミレッズ社 (Philips Lumileds) (カリフォルニア州サンホセ) より商品名「LUMILEDS ROYAL BLUE LXML-PR02」で入手されるもの）のシリコーンレンズと接触させて置いた。LED はヒートシンクで充分に放熱させ、約 20 mA で作動させることによって、中心波長 445 nm の約 25 mW の青色光を得た。この作動点は、LED が輝度 70 % となるまで 50,000 時間を越える寿命を有することが予想される 700 mA の定格電流のわずかな部分であった。試験では、フィルムの照射領域は 16 mm² と推定され、平均青色光束は概ね 160 mW / cm² である。量子ドットフィルムの温度は、室温よりもわずかに高いものと仮定した。試験では LED を連続的に作動させた。各試料（及び LED）からの放射スペクトルを、較正

40

50

した積分球ファイバー連結分光計（オーシャン・オプティクス社（Ocean Optics）（フロリダ州ダニーディン）より商品名「OCEAN OPTICS」で入手されるもの）により毎日取得した。

【0058】

スペクトルを、関連する放射帯域（青：400～500 nm、緑：500～580 nm、赤：580～700 nm）について積分された強度を計算することにより分析した。フィルム試料から放射された緑色光強度を正規化したものを時間に対してプロットする（図1、曲線11）。連続した比較的安定した放射輝度は高いレベルの空気安定性を示す。樹脂に直接混合された量子ドット濃縮物のこの標準的なフィルムは低い空気安定性を有する。緑色放射は、吸収されなかった青色励起光で割ることによって正規化した。青色光は比較的一定であるが、正規化によりスパイク又はドリフトについて補正している。

10

【0059】

（比較例B）

単純なPETフィルムの代わりに高バリア性フィルムを使用した点以外は比較例Aで述べたようにしてフィルムを作製した。高バリア性フィルムはPETコーティングされ、フィルムを通過する酸素及び水蒸気の透過量が無視できる程度であるスパッタリングされた金属酸化物の薄層を有する構造を有する。図2の曲線12は、環境寿命試験を用いて得られたデータを示す。積分球装置（浜松ホトニクス株式会社（浜松市）より商品名「HAMAMATSU QUANTAURUS」で入手されるもの）及び付属のソフトウェア（浜松ホトニクス株式会社より商品名「U6039-05」で入手されるもの）を使用して、この試料の外部量子効率（EQE）も測定した。約1 cm × 1 cmのフィルム試料及び440 nmの励起波長を測定に使用した。80.4%のEQE値が得られた。

20

【0060】

（実施例1）

量子ドット濃縮物をエアロゲル細粒中に浸透させることにより複合材料粒子を調製した。比較例Aで述べたものと同様の量子ドット濃縮物を、トリメチルシリルオキシで改質したシリカエアロゲル（カボット社（Cabot Corp.）（マサチューセッツ州ビレリカ）より商品名「ENOVA IC3100」で入手されるもの）とともに使用した。4 gのエアロゲルをガラス容器内に入れた。別のガラス容器中で、10 gのトルエンを12 gの緑色CdSeベースの量子ドット濃縮物と混合した。この希釈した量子ドット濃縮物をエアロゲルが入ったガラス容器中に注いだ。試料をグローブボックスから取り出し、室温で真空中で乾燥してトルエンを除去した。乾燥した試料をドライボックス内で乳棒と乳鉢を使用して粉碎し、篩いにかけて-150 μmの粒径の画分を得た。

30

【0061】

-APCVD被包

この粉末3 gを、流動床反応装置中でトリメチルアルミニウム（TMA；ストレム・ケミカルズ社（Strem Chemicals）（マサチューセッツ州ニューベリーポート）より商品名「TRIMETHYL ALUMINUM IN BUBBLER、ロット番号23403300」で入手されるもの）と水蒸気との反応を利用して非晶質酸化アルミニウムベースの材料でマイクロカプセル被包した。反応装置は、直径2 cm × 高さ18 cmのガラスフリット漏斗管を使用した。反応装置は、フリットの下から反応装置の本体に平行に延びる延長入口管と、所望の反応装置の高さ及び前駆物質注入管と排気出口との取り付けを可能とするフリットの上方の延長上部領域とを有していた。油浴を用いて温度を120 °Cに調節した。窒素キャリアガスを液体前駆物質の標準的なバブラーの構成とともに使用した。バブラーは約22 °Cの周囲温度とした。TMAバブラーを通過する流速は40 cm³/分であり、水バブラーを通過する流速は400 cm³/分であった。総コーティング時間は5.5時間であった。

40

【0062】

比較例Aで述べた材料及び手順を用いてフィルム試料を調製した。この場合、0.414 gの被包した複合材料粒子を1.033 gの成分Bの樹脂及び2.246 gの成分Aの

50

樹脂とガラス容器中で混合してコーティング混合物を形成し、これを用いてそれぞれ厚さ 50 μm の 2 枚の単純な P E T のシートの間に 100 μm のコーティングを生成した。得られた試料を空気安定性試験により評価し、結果を図 3 にプロットした。フィルム試料から放射された緑色光強度を正規化したものを時間に対してプロットする（図 3、曲線 13）。1000 時間後、発光強度は初期の値の約 105 % であり、ピーク値の約 87 % であった。強度は 4000 時間後においても依然としてピークの約 70 % であった。

【0063】

（実施例 2）

光バリア性基材フィルムを比較例 B で述べたように使用した以外は、実施例 1 で述べたのと同じマイクロカプセル被包した粉末の一部を使用し、実施例 1 で述べた他の材料及び手順を用いてフィルムを作製した。比較例 B で述べたようにして E Q E を測定した。61 % の値が測定された。得られた試料を空気安定性試験で評価し、結果を図 4 にプロットした。フィルム試料から放射された緑色光強度を正規化したものを時間に対してプロットする（図 4、曲線 14）。

10

【0064】

（比較例 C）

同じ材料（単純な P E T 基材フィルムを含む）及び手順を用い、実施例 1 に述べられるものと同じ被包されていない粉末を使用してフィルムを作製した。得られた試料を空気安定性試験で評価し、結果を図 5 にプロットした。フィルム試料から放射された緑色光強度を正規化したものを時間に対してプロットする（図 5、曲線 15）。

20

【0065】

（比較例 D）

光バリア性基材フィルムを比較例 B で述べたように使用した以外は、実施例 1 で述べたのと同じ被包されていない粉末を使用し、実施例 1 で述べたのと同じ材料及び手順を用いてフィルムを作製した。比較例 B で述べたようにして E Q E を測定した。61 % の値が測定され、実施例 1 に述べられるマイクロカプセル被包プロセスの結果として E Q E に変化がないことを示した。

20

【0066】

（実施例 3）

実施例 1 に述べたのと同じ材料及び手順を用いて複合材料粉末を調製した。この粉末の 1 g の試料を原子層堆積法（ A L D ）を使用してマイクロカプセル被包した。フロースルー原子層堆積（ F T A L D ）反応装置及び 4 パート連続工程プロセスを用いて、標的粒子材料上に自己律速表面反応により酸化アルミニウム（ A l ₂ O ₃ ）コーティングを堆積した。

30

【0067】

4 パート連続工程プロセスは以下の手順からなるものとした。すなわち、（ 1 ）前駆物質 A（すなわち、トリメチルアルミニウム）のパルス、（ 2 ） N ₂ パージ、（ 3 ）前駆物質 B（すなわち、水蒸気）のパルス、及び（ 4 ） N ₂ パージである。この 4 工程の手順を本明細書では 1 A L D サイクルと呼ぶ。1 g の粉末を 120 の処理温度で全体で 375 回の A L D サイクルを用いて処理した。試料チャンバは 2 個の多孔質金属フリットの間の細粒を保持し、試料が流動化されるようにして下部フリットから材料に処理ガスが通された。流動化は、2 つの前駆物質のキャリアガスとしても機能する 10 標準立方 cm (s c cm) の速度の窒素の連続流を用いて維持した。すべてのガスは、ガス流が試料を冷やさないように 100 に加熱した。

40

【0068】

各前駆物質の充填時間及び流速は、残留ガス分析器（スタンフォード・リサーチ・システムズ社（ Stanford Research Systems, Inc. ）（ 94089 カリフォルニア州サニーベイル）より「 S R S 残留ガス分析器」の商品名で入手されるもの）によって測定されるように、全試料粒子が反応性ガスに一定して曝露される状態を維持するために変化させた。 T M A 前駆物質の時間及び圧力変化は変化した（ 50 秒 ~ 5 秒の間で反応装置中の圧力損

50

失 1 ~ 3 Torr (1 ~ 4 kPa))。水蒸気の時間及び圧力変化は、5秒~3秒の間で圧力損失 5 ~ 20 Torr (0.7 ~ 2.7 kPa) で変化した。

【0069】

ALD被包粉末を、実施例1で述べたのと同じ更なる材料（単純なPET基材フィルムを含む）及び手順とともに使用してフィルム試料を作製した。比較例Aで述べたようにして環境寿命試験も行った。得られた試料を空気安定性試験で評価し、結果を図6にプロットした。フィルム試料から放射された緑色光強度を正規化したものを時間に対してプロットする（図6、曲線16）。試料は高い空気安定性を有していた。1000時間後、試料は初期強度の約100%、及びピークの約85%を示した。

【0070】

（実施例4） 10

光バリア性基材フィルムを比較例Bで述べたように使用した以外は、同じ材料及び手順を使用し、実施例3で述べたマイクロカプセル被包した粉末を用いてフィルムを作製した。比較例Bで述べたようにしてEQEを測定した。59%の値が得られた。得られた試料を空気安定性試験で評価し、結果を図7にプロットした。フィルム試料から放射された緑色光強度を正規化したものを時間に対してプロットする（図7、曲線17）。安定した発光強度は、粒子内に不純物が実質的に閉じ込められていないことを示している（すなわち、閉じ込められた物質は、外部の酸素及び水分が高いバリア性の基材フィルムによって排除される試料に顕著な輝度損失を生じさせなかった）。

【0071】

（比較例E） 20

光バリア性基材フィルムを比較例Bで述べたように使用した以外は、同じ材料及び手順を使用し、実施例3で述べた被包されていない粉末を用いてフィルムを作製した。比較例Bで述べたようにしてEQEを測定した。62%の値が測定された。

【0072】

（実施例5） 30

浸透粉末を以下の量の材料で調製した以外は、実施例2で述べたのと同様にしてエアロゲルに量子ドット濃縮物を浸透させ、APCVDで被包し、フィルムをコーティング及び硬化することにより複合材料粉末及びフィルムを作製した。すなわち、4gのエアロゲルをガラス容器に入れた。別のガラス容器中で、10gのトルエンを8gの緑色CdSeベースの量子ドット濃縮物と混合した。実施例2と同様にしてEQEを測定したところ、67%であった。

【0073】

（比較例F） 40

同じ材料及び手順を用い、実施例5で述べた被包されていない粉末を使用してフィルムを作製した。EQEを測定し、70%の値を得た。

【0074】

（比較例G）

浸透粉末を以下の量の材料で調製した以外は、比較例Cと同様にして被包されていない粉末と高バリア性基材でフィルムを作製した。すなわち、4gのエアロゲルをガラス容器に入れた。別のガラス容器中で、10gのトルエンを6gの緑色CdSeベースの量子ドット濃縮物と混合した。更に、この粉末をミキサーミル（スペックス社（SPEX）（ニュージャージー州メアチェン）より「SPEX SAMPLE PREP 8000Mミキサーミル」の商品名で入手されるもの）中で粉碎し、-45μmの粒径まで篩いにかけることにより画分を得た。実施例2で述べたのと同様にしてEQEを測定したところ、77%であった。

【0075】

（実施例6） 50

以下の点を除いて実施例3で述べたのとまったく同様にして、量子ドット濃縮物とエアロゲルから複合材料粉末を調製し、ALDを使用して被包し、フィルム試料として形成し

、試験した。1 g のエアロゲルをガラス容器内に入れた。別のガラス容器中で、2 g のトルエンを3.15 g の混合した赤色及び緑色の量子ドット濃縮物（ナノシス社（Nanosys, Inc.）より製品番号QCW1967-01（ロット番号WF051012-01-L1）として入手したもの）と混合した。この希釈した量子ドット濃縮物をエアロゲルが入ったガラス容器中に注いだ。最終混合物は、1 g のエアロゲル、2.52 g のトルエン、及び3.04 g の量子ドット濃縮物を含んでいた。試料をグローブボックスから取り出し、室温で真空中で乾燥してトルエンを除去した。4パート連続工程ALDプロセスは以下の手順からなるものとした。すなわち、（1）前駆物質A（すなわち、トリメチルアルミニウム）のパルス、（2）N₂ページ、（3）前駆物質B（すなわち、酸素中17%のオゾンガス）のパルス、及び（4）N₂ページである。1 g の粉末を60 の処理温度で合計で605回のALDサイクルを用いて処理した。TMA前駆物質の時間及び流速は、質量流量制御装置により測定した場合にそれぞれ90秒間～30秒間、及び40～30sccmの間で変化した。オゾンの流速は、90秒間～60秒間で時間を変化させて、25sccmに一定に保った。1 g の成分B樹脂と2.1 g の成分A樹脂とを互いに混合した。この樹脂混合物を厚さ50 μm (2 mil) のPET（バリア層なし）上にピペットを用いて注いだ。被包された粉末を樹脂混合物上にふりかけた。PETフィルムの別の層を加えてサンドイッチを形成し、これを周囲温度で2日間硬化させた。得られた試料を空気安定性試験で評価し、結果を図8にプロットした。緑色及び赤色発光強度（それぞれ図8の曲線18及び19）を時間に対してプロットする。

10

20

30

40

【0076】

（比較例H）

実施例1で述べたような1.26 g のエアロゲルをガラス容器内に入れた。このガラス容器に6.68 g の緑色リン化インジウムベースの量子ドット溶液（ナノシス社（Nanosys, Inc.）よりロット番号321-93-3として入手されるもの）を加えた。このInPベースの量子ドットは、トルエン中のドデシルコハク酸配位子化学を有するコア・シェル型のナノ粒子であり、溶液の相対光学密度の値は10 / mmであった。試料をグローブボックスから取り出し、室温で真空中で乾燥してトルエンを除去し、実施例1と同様に粉碎して篩いにかけた。ガラスバイアル中で0.03 g のエチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート（BASF社（ニュージャージー州フロハムパーク）より「LUCIRIN TPO-L」の商品名で入手されるもの）及び0.795 g の樹脂と混合した0.075 g の粉末を使用してフィルム試料を作製した。樹脂は、49.5重量部のビスフェノールAエポキシジアクリレート（アルケマ社（Arkema）（ペンシルベニア州キングオブブルシア）より「CN104」の商品名で入手されるもの）、29.7重量部の2-フェノキシエチルアクリレート（オールネックス・ユーエスエー社（Allnex USA, Inc.）（ジョージア州アルファレッタ）より「EB114」の商品名で入手されるもの）、及び19.8重量部のトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（サートマーリー社（Sartomer）（ペンシルベニア州エクストン）より「SR833」の商品名で入手されるもの）を加え合わせることにより調製した。混合物をナイフコーナーを使用して高バリア性フィルムの厚さ50 μm (2 mil) のシートの間に100 μm (4 mil) の厚さでコーティングした。385 nm のLED光源（クリアーストーン・テクノロジーズ社（Clearstone Technologies Inc.）（ミネソタ州ホブキンス）から入手）を15分間、出力50%で使用してフィルムを紫外線硬化させた。EQEを測定したところ、45%の値が得られたが、これはInP量子ドットから作製した標準的フィルムと概ね等しかった。

【0077】

（実施例7～29）

下記に述べる手順にしたがって、表1に述べるシリカパウダーから各粉末を調製した。各粉末は、下記表2に示すように異なる実施例で粉末の量、流量、及び温度を変えた以外は実施例1で述べたAPCVDプロセスを用いて被包した。

【0078】

【表1】

表1

商品名	形状及び粒径(μm)	細孔径(nm)、及び 細孔体積(cm ³ /g)	供給元
「Enova IC3100」	不規則(2~40)	20、7~8	キヤボット社(Cabot)、 マサチューセッツ州ビレリカ
「Davisil XWP500」	不規則(35~70)	50、1.1	グレースデビソンディスカバリー サイエンス社(Grace Davison Discovery Science)、 イリノイ州、ディアフィールド
「S10020M Silicycle」	球形(20~45)	30、0.85	シリサイクル社(SiliCycle, Inc.)、 カナダ、ケベックシティー
「Davisil LC250A」	不規則(40~63)	25、1.8	グレースデビソンディスカバリー サイエンス社(Grace Davison Discovery Science)
「Davisil XWP1000」	不規則(16~24)	100、1.1	グレースデビソンディスカバリー サイエンス社(Grace Davison Discovery Science)

10

【0079】

表2

表2

実施例番号	コーティングID	粉末ID	粉末重量(g)	温度(℃)	複数工程?	H ₂ O流速(cm ³ /分)	TMA流速(cm ³ /分)	20℃でのおよその H ₂ O-TMA 前駆物質比	コーティング時間 (時間:分)	1000時間後の 輝度保持率(%)	EQE
7	DH45	CA16	2.5	180	NO	100	100	2	4:40	97	66
8	DH54	CA19	2.0	180	工程1	120	23	10	3:00		
					工程2	100	100	2	2:55	100	41
9	DH56	CA19	2.0	180	工程1	300	100	6	1:45		
					工程2	250	100	5	1:25		
					工程3	200	100	4	1:25		
					工程4	150	100	3	1:00		
					工程5	100	100	2	1:35	98	47
10	DH57	CA19	2.0	180	NO	140	70	4	5:15	55	79
11	DH61	CCS2	2.5	180	NO	100	100	2	4:30	86	50
12	DH62	CCS2	2.5	180	NO	150	100	3	4:40	92	56
13	DH67	CCS1	2.7	180	NO	150	100	3	5:00	96	64
14	DH68	CCS2	2.5	180	NO	200	100	4	5:10	93	72
15	DH69	CCS2	2.6	180	NO	250	100	5	4:30	95	71
16	DH70	CCS2	2.5	180	NO	175	100	3.5	5:00	94	67
17	DH71	CCS2	2.6	180	NO	225	100	4.5	4:35	91	75
18	DH72	CCS2	2.5	180	NO	350	70	10	5:10	11(500h)	87
19	DH73	CCS8	2.5	180	NO	250	100	5	4:55	90	77
20	DH74	CCS8	2.5	180	NO	350	70	10	4:45	65	72
21	DH75	CCS8	2.6	180	NO	175	100	3.5	4:50	92	63
22	DH76	CCS9	2.5	180	NO	250	100	5	4:30	81	74
23	DH77	CCS9	2.5	180	NO	175	100	3.5	4:35	96	65
24	DH78	CCS9	2.5	200	NO	175	100	3.5	4:30	92(500h)	76
25	DH79	CCS9	2.4	180	工程1	350	0	N/A	1:10		
					工程2	350	70	10	1:00		
					工程3	350	100	7	1:32		
					工程4	250	100	5	0:58		
					工程5	175	100	3.5	1:28	86(500h)	75
26	DH80	CCS10	2.5	200	NO	225	100	4.5	4:55	87(500h)	78
27	DH81	CCS10	2.5	180	工程1	250	0	N/A	1:00		
					工程2	175	100	3.5	4:30	98(500h)	74
28	DH82	CCS10	2.5	180	工程1	250	0	N/A	1:05		
					工程2	225	100	5	4:45	88(500h)	78
29	DH83	CCS10	2.5	180	工程1	250	0	N/A	1:05		
					工程2	175	100	3.5	1:35		
					工程3	250	100	5	0:55		
					工程4	350	100	7	1:25		
					工程5	350	70	10	1:10	98(500h)	72

20

30

【0080】

下記に述べるようにして各粉末からフィルムを作製した。実施例1で述べたようにして環境寿命試験を行った。実施例1で述べたようにしてEQEを測定した。プロセス条件、環境寿命試験の結果、及びEQE値を上記表1に示す。

40

【0081】

(CA-16粉末)

10gのシリカエアロゲル(「Enova IC3100」)をガラスジャーに取った。別のガラス容器中で、40gのトルエンを15gの緑色量子ドット濃縮物(ナノシス社(Nanosys, Inc.)よりロット番号QCG052214-24、製品番号QCEF52035R2-01として入手したもの)と混合した。この希釈した量子ドット濃縮物をエアロゲルが入ったガラス容器中にゆっくりと滴下して注いだ。すべてをよく混合し、スクレーパーでならして一日静置した。試料をグローブボックスから取り出し、室温で真空下で乾燥してトルエンを除去した。乾燥を2日間継続した。試料を粉碎して粒径-75μmま

50

で篩過した。

【0082】

(C A - 19 粉末)

乾燥を7日間継続した以外は、C A - 16 粉末と同様にしてC A - 19 粉末を調製した。

【0083】

(C C S 1 粉末)

6 g のクロマトグラフ用シリカ (「 D a v i s i l X W P 5 0 0 」 ; 粒径 3 5 ~ 7 0 10 μm 、細孔径 5 0 0 オングストローム) をガラス容器に取った。このクロマトグラフ用シリカに、5 . 8 5 g の緑色量子ドット濃縮物 (ナノシス社 (Nanosys, Inc.) よりロット番号 Q C G 0 5 2 2 1 4 - 2 4 、製品番号 Q C E F 5 2 0 3 5 R 2 - 0 1 として入手したもの) と、0 . 6 5 g のエタノール (絶対乾燥状態) とを予め混合した溶液を加えた。充分に混合した後、得られた材料をグローブボックスから取り出し、室温で真空下で乾燥してエタノールを除去した。乾燥した粉末を - 7 5 μm の篩で篩過した。

【0084】

(C C S - 2 粉末)

1 5 g の球状シリカ (「 S 1 0 0 2 0 M S i l i c y c l e 」 ; 粒径 2 0 ~ 4 5 μm 、細孔径 3 0 0 オングストローム) をガラス容器に取った。このクロマトグラフ用シリカに、1 2 . 5 g の緑色量子ドット濃縮物 (ナノシス社 (Nanosys, Inc.) よりロット番号 Q C G 0 5 2 2 1 4 - 2 4 、製品番号 Q C E F 5 2 0 3 5 R 2 - 0 1 として入手したもの) と、3 . 0 g のエタノール (絶対乾燥状態) とを予め混合した溶液を加えた。充分に混合した後、得られた材料を閉鎖容器中でグローブボックスから取り出し、室温で真空下で乾燥してエタノールを除去した。乾燥した複合材料粉末を - 4 5 μm の篩で篩過した。

【0085】

(C C S - 8 粉末)

6 g のクロマトグラフ用シリカ (「 D a v i s i l L C 2 5 0 A 」 ; 粒径 4 0 ~ 6 3 μm 、細孔径 2 5 0 オングストローム) をガラス容器に取った。このクロマトグラフ用シリカに、7 . 6 5 g の緑色量子ドット濃縮物 (ナノシス社 (Nanosys, Inc.) よりロット番号 Q C G 0 5 2 2 1 4 - 2 4 、製品番号 Q C E F 5 2 0 3 5 R 2 - 0 1 として入手したもの) と、1 . 5 2 g のエタノール (絶対乾燥状態) とを予め混合した溶液を加えた。充分に混合した後、得られた材料をグローブボックスから取り出し、室温で真空下で乾燥してエタノールを除去した。乾燥した複合材料粉末を - 7 5 μm の篩で篩過した。

【0086】

(C C S - 9 粉末)

6 g のクロマトグラフ用シリカ (「 D a v i s i l X W P 1 0 0 0 A 」 ; 粒径 1 6 ~ 2 4 μm 、細孔径 1 0 0 0 オングストローム) をガラス容器に取った。このクロマトグラフ用シリカに、5 . 5 g の緑色量子ドット濃縮物 (ナノシス社 (Nanosys, Inc.) よりロット番号 Q C G 0 5 2 2 1 4 - 2 4 、製品番号 Q C E F 5 2 0 3 5 R 2 - 0 1 として入手したもの) と、0 . 5 g のエタノール (絶対乾燥状態) とを予め混合した溶液を加えた。充分に混合した後、得られた材料をグローブボックスから取り出し、室温で真空下で乾燥してエタノールを除去した。乾燥した粉末を - 4 5 μm の篩で篩過した。

【0087】

(C C S - 1 0 粉末)

9 g のクロマトグラフ用シリカ (「 D a v i s i l X W P 1 0 0 0 A 」 ; 粒径 1 6 ~ 2 4 μm 、細孔径 1 0 0 0 オングストローム) をガラス容器に取った。このクロマトグラフ用シリカに、8 . 3 g の緑色量子ドット濃縮物 (ナノシス社 (Nanosys, Inc.) よりロット番号 Q C G 0 5 2 2 1 4 - 2 4 、製品番号 Q C E F 5 2 0 3 5 R 2 - 0 1 として入手したもの) と、1 g のエタノール (絶対乾燥状態) とを予め混合した溶液を加えた。充分に混合した後、得られた材料をグローブボックスから取り出し、室温で真空下で乾燥してエタノールを除去した。乾燥した粉末を - 4 5 μm の篩で篩過した。

10

20

30

40

50

【0088】

(CCS-11粉末)

13.5 g のクロマトグラフ用シリカ（「Davisil XWP1000A」；粒径 16 ~ 24 μm、細孔径 1000 オングストローム）をガラス容器に取った。このクロマトグラフ用シリカに、12.5 g の緑色量子ドット濃縮物（ナノシス社（Nanosys, Inc.）よりロット番号 QCG052214-24、製品番号 QCEF52035R2-01 として入手したもの）と、2 g のエタノール（絶対乾燥状態）とを予め混合した溶液を加えた。充分に混合した後、得られた材料をグローブボックスから取り出し、室温で真空中で乾燥してエタノールを除去した。乾燥した粉末を -45 μm の篩で篩過した。

【0089】

(フィルム調製)

表2（上記）に示した各配合物を攪拌棒により混合し、2片のコンドル（condor）バリアフィルム及び／又は2片の通常のPETフィルム（バリアフィルムのないもの）の間にコーティングした。コーティングされた層の厚さは 100 μm (4 mil) であり、全体の合計の厚さは 200 μm (8 mil) であった。調製したコーティングはすべて、385 nm の発光ダイオード（LED）光源（クリアーストーン・テクノロジーズ社（Clearstone Technologies Inc.）より商品名「CF200 100~240V、6.0~3.5 A」で入手されるもの；50~60 Hz）を出力 50 % で 30 秒間使用して紫外線硬化させた。紫外線硬化後、コーティングを更に 100 のオープン中で 10 分間硬化させた。

【0090】

(比較例I~O)

上記に述べた各粉末の被包されていない試料からもフィルムを作製し、上記に述べたようにして試験を行った（環境寿命試験及びEQE試験）。結果を下記表3に示す。大部分の試料は、輝度損失の速度が大きかったために 100 時間未満で環境寿命試験から外した。

【0091】

【表3】

表3

比較例番号	粉末ID	輝度保持率(%) (時間)	EQE(%)
I	CA16	22%(480h)	87
J	CA19	データを得ず	83
K	CCS1	1%(1000h)	84
L	CCS2	12%(410h)	79
M	CCS8	16%(580h)	84
N	CCS9	2%(580h)	88
O	CCS10	19%(290h)	88

【0092】

本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、本発明の予見される改変及び変更が当業者には自明であろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載した実施形態に限定されるものではない。

10

20

30

40

【図 1】

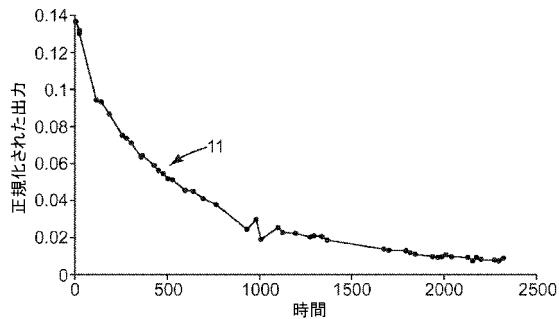


Fig. 1

【図 2】

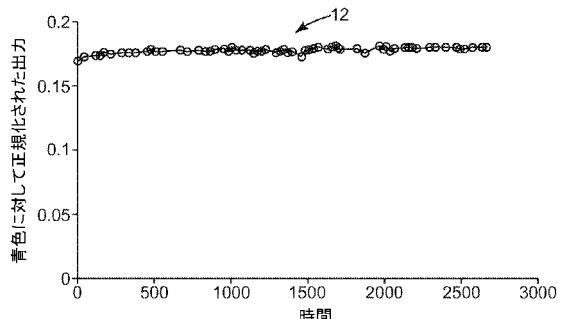


Fig. 2

【図 3】

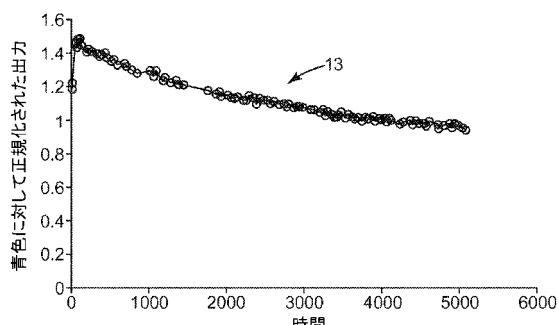


Fig. 3

【図 4】

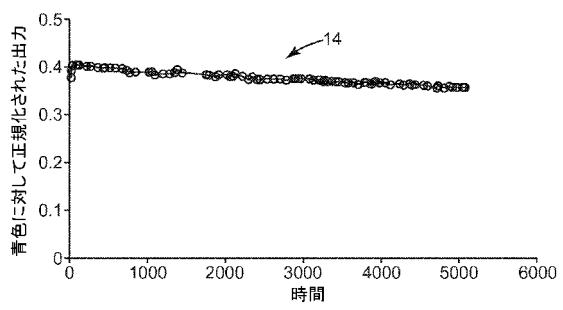


Fig. 4

【図5】

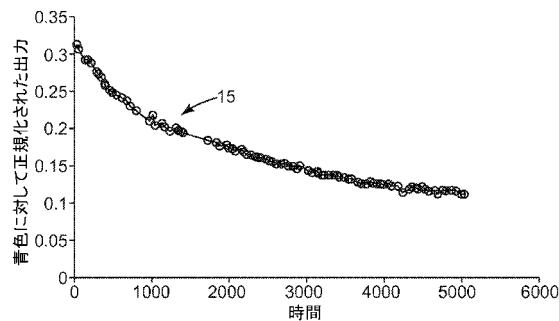


Fig. 5

【図6】

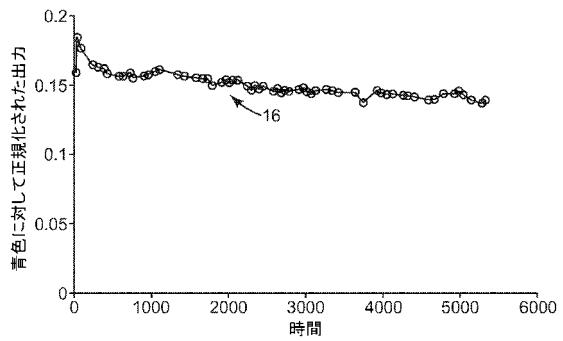


Fig. 6

【図7】

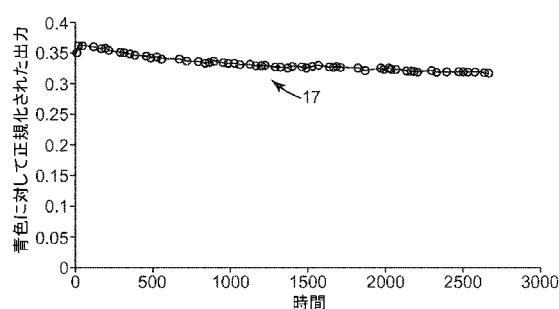


Fig. 7

【図8】

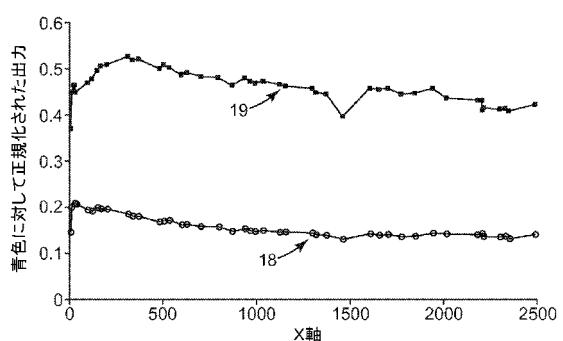


Fig. 8

【図9】

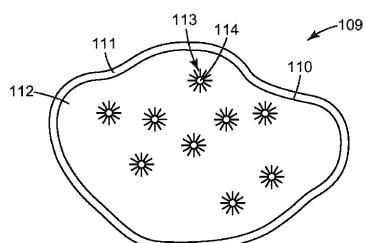


Fig. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2015/033230												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/02 C09K11/88 ADD.														
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) C09K H01L														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2006/019098 A1 (CHAN YINTHAI [US] ET AL) 26 January 2006 (2006-01-26) paragraph [0060]; claims 1-102; figure 1c paragraph [0072] - paragraph [0074] -----</td> <td style="padding: 2px;">1-17</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2010/224831 A1 (WOO KYOUNGJA [KR] ET AL) 9 September 2010 (2010-09-09) paragraph [0029]; claims 1-21; figure 2 paragraph [0039] -----</td> <td style="padding: 2px;">1-17</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2011/068322 A1 (PICKETT NIGEL [GB] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) paragraph [0044] - paragraph [0047]; claims 1-30 paragraph [0151] - paragraph [0152] -----</td> <td style="padding: 2px;">1-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2006/019098 A1 (CHAN YINTHAI [US] ET AL) 26 January 2006 (2006-01-26) paragraph [0060]; claims 1-102; figure 1c paragraph [0072] - paragraph [0074] -----	1-17	X	US 2010/224831 A1 (WOO KYOUNGJA [KR] ET AL) 9 September 2010 (2010-09-09) paragraph [0029]; claims 1-21; figure 2 paragraph [0039] -----	1-17	X	US 2011/068322 A1 (PICKETT NIGEL [GB] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) paragraph [0044] - paragraph [0047]; claims 1-30 paragraph [0151] - paragraph [0152] -----	1-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 2006/019098 A1 (CHAN YINTHAI [US] ET AL) 26 January 2006 (2006-01-26) paragraph [0060]; claims 1-102; figure 1c paragraph [0072] - paragraph [0074] -----	1-17												
X	US 2010/224831 A1 (WOO KYOUNGJA [KR] ET AL) 9 September 2010 (2010-09-09) paragraph [0029]; claims 1-21; figure 2 paragraph [0039] -----	1-17												
X	US 2011/068322 A1 (PICKETT NIGEL [GB] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) paragraph [0044] - paragraph [0047]; claims 1-30 paragraph [0151] - paragraph [0152] -----	1-17												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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														
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report												
5 August 2015		12/08/2015												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mehdaoui, Imed												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2015/033230

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2006019098	A1	26-01-2006	US	2006019098 A1		26-01-2006
			US	2007243382 A1		18-10-2007
			US	2009068820 A1		12-03-2009
			US	2011089375 A1		21-04-2011
			WO	2006020294 A2		23-02-2006
<hr/>						
US 2010224831	A1	09-09-2010	JP	2010209314 A		24-09-2010
			US	2010224831 A1		09-09-2010
<hr/>						
US 2011068322	A1	24-03-2011	AU	2010299633 A1		12-04-2012
			CA	2774839 A1		31-03-2011
			CN	102668143 A		12-09-2012
			EP	2481101 A1		01-08-2012
			JP	2013505347 A		14-02-2013
			KR	20120063525 A		15-06-2012
			TW	201120112 A		16-06-2011
			US	2011068322 A1		24-03-2011
			US	2015179900 A1		25-06-2015
			WO	2011036447 A1		31-03-2011
<hr/>						

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 バッド, ケントン ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 シャーマ, ニラジ

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ドッジ, ビル エイチ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ヘラー, ダイモン ケー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ハース,マイケル エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 アクシト, マフムト

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

F ターム(参考) 2H148 AA07 AA11 AA19 AA25 AA28
4H001 CA01 CA02 CC02 CC05 CF01