

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6600640号
(P6600640)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int.Cl.	F 1
C09K 11/08	(2006.01) C09K 11/08
C08K 3/01	(2018.01) C08K 3/01
C08L 33/04	(2006.01) C08L 33/04
C08G 77/28	(2006.01) C08G 77/28

請求項の数 13 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-556772 (P2016-556772)
(86) (22) 出願日	平成27年3月2日(2015.3.2)
(65) 公表番号	特表2017-515922 (P2017-515922A)
(43) 公表日	平成29年6月15日(2017.6.15)
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/018254
(87) 国際公開番号	W02015/138174
(87) 国際公開日	平成27年9月17日(2015.9.17)
審査請求日	平成30年2月15日(2018.2.15)
(31) 優先権主張番号	61/950,281
(32) 優先日	平成26年3月10日(2014.3.10)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー 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
(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(74) 代理人	100107456 弁理士 池田 成人
(74) 代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(74) 代理人	100162352 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

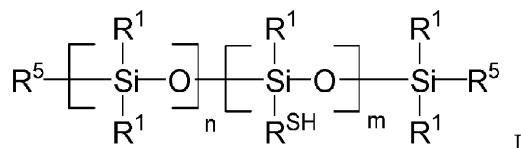
(54) 【発明の名称】チオール置換シリコーンを含む複合ナノ粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーバインダー及び複合粒子を含む組成物であって、
前記複合粒子が、蛍光性コア／シェル型ナノ粒子と、前記ナノ粒子の表面へ結合した下記化学式のチオール官能性シリコーンリガンドと、を含有し、
前記ポリマーバインダーが、(メタ)アクリル化オリゴマーを含有する、組成物。

【化 1】



10

(式中、各 R¹ は、独立してアルキル又はアリールであり、
R^{S H} は、チオール置換(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、
n は 0 ~ 2 0 0 0 であり、
m は、0 であってもよく、
n + m は、少なくとも 1 であり、
R⁵ は、アルキル、アリール又は R^{S H} であり、
チオール官能性シリコーンは、少なくとも 1 個の末端 R^{S H} 基を有する。)

20

【請求項 2】

m が少なくとも 1 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

n の m に対する比が、10 : 90 から 98 : 2 である、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

R^{S^H} がチオール置換アルキル基又はチオール置換アリール基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

R^{S^H} がチオール置換ヘテロアルキル基である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

R^{S^H} が、 $-C_nH_{2n}-SH$ (式中、 n は 1 ~ 10 である。) である、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記コアが InP 、 CdS 又は $CdSe$ を含有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記シェルが、マグネシウム含有化合物又は亜鉛含有化合物を含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記シェルが多層化シェルである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

前記蛍光性コア / シェル型ナノ粒子が、

InP のコアと、

前記コアをオーバーコートし、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含有する内側シェルと、

前記内側シェルをオーバーコートし、硫化亜鉛を含有する外側シェルと、を含む、蛍光性半導体のコア / シェル型ナノ粒子である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記ポリマー/バインダーが反応性希釈剤モノマーを更に含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

前記ポリマー/バインダーが、下記一般式の(メタ)アクリル化オリゴマーを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

$R^{O^1} - (L^1 - Z^1)_d$

(式中、 R^{O^1} 基は、ウレタン、ポリウレタン、エステル、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオレフィン、ポリブタジエン又はエポキシを含み、

L^1 は連結基であり、

Z^1 は、ペンドントフリーラジカル重合性基であり、

d は 1 より大きい。)

【請求項 13】

2 個のバリアフィルムの間ににおいて、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物の硬化物を含む、物品。

【発明の詳細な説明】**【発明の詳細な説明】****【0001】****[背景]**

量子ドット広色域化フィルム (QDEF) は、LCD ディスプレイ用光源として使用される。QDEF において赤色及び緑色量子ドットは、青色 LED と共に光源として使用され、全領域の色を与える。これは、典型的な LCD ディスプレイの色域を改善する点、及び LED ディスプレイと比べエネルギー消費を低く保つ点において有利である。

【0002】

10

20

30

40

50

一旦、量子ドットを合成し、それらを、量子ドット外面へ結合する有機リガンドにより処理する。表面トラップを不活性化すること、溶媒又はポリマーマトリックス中における分散安定性を制御すること、凝集及び分解に対し安定化すること、並びに合成中のナノ粒子（好ましくは、ナノ結晶）の成長速度へ影響を与えることにより、有機リガンドにより安定化するコロイド状量子ドットナノ粒子（好ましくは、ナノ結晶）は改善された量子収率を有し得る。

【0003】

[概要]

そのため、有機リガンドを最適化することは、最適な、量子収率、加工適性、及びQD E Fにおける機能寿命を達成するために重要である。

10

【0004】

蛍光発光が可能であり、及び量子ドット広色域化フィルムにおける使用に好適である、複合粒子を提供する。

【0005】

一つの態様において、本開示は、蛍光性半導体のコア／シェル型ナノ粒子（好ましくは、ナノ結晶）及びそのコア／シェル型ナノ粒子外側の表面へ結び付いたチオール置換シリコーンリガンドを含む、複合粒子を提供する。

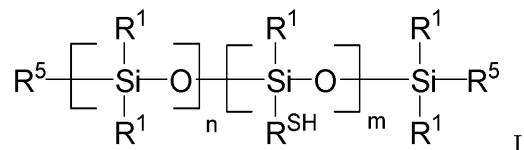
【0006】

一つの態様において、本開示は、蛍光性半導体のコア／シェル型ナノ粒子（好ましくは、ナノ結晶）及びそのコア／シェル型ナノ粒子外側の表面へ結び付いたチオール置換シリコーンリガンドを含む、複合粒子を提供する。蛍光性半導体のコア／シェル型ナノ粒子は、InPのコア、コアをオーバーコートする内側シェルであってその内側シェルがセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含むもの、並びに内側シェルをオーバーコートする外側シェルであってその外側シェルが硫化亜鉛を含むもの、を含む。チオール置換シリコーンリガンドは（ナノ粒子へ結び付く前）、以下の化学式Iを有する。

20

【0007】

【化1】



30

式中、

各々のR¹は、独立してアルキル又はアリールであり、

R^{S H}は、チオール置換（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

nは0～2000であり、

mは、0であってもよく、

n+mは、少なくとも1であり、

R⁵は、アルキル、アリール又はR^{S H}であり、

40

チオール官能性シリコーンは、少なくとも1個のR^{S H}基を有する。

【0008】

複合粒子は、光学ディスプレイにおける使用のための、被覆及びフィルムに使用し得る。蛍光性半導体のナノ粒子は、第2の波長の光より短い第1の波長の光により励起された際、第2の波長の光にて蛍光シグナルを発する。

【0009】

本明細書で使用する用語「複合粒子」は、ナノ粒子を指し、これは典型的にはコア／シェル型ナノ粒子（好ましくは、ナノ結晶）の形であり、ナノ粒子の表面上に、普通の溶媒和によっては表面から除去されないあらゆる付随する有機被覆又は他の材料を有している。そのような複合粒子は、「量子ドット」として有用であり、半導体材料使用の結果とし

50

て、近紫外光（UV）から遠赤外光（IR）の範囲において可変発光性を有する。

【0010】

用語「ナノ粒子」は、0.1ナノメートルから1000ナノメートルの範囲、例えば、0.1ナノメートルから100ナノメートルの範囲、又は1ナノメートルから100ナノメートルの範囲の平均粒径を有する粒子を指す。用語「径（diameter）」は、実質的に球状の粒子の径のみならず、構造体の最短軸に沿った長さも指す。平均粒径を測定するのに好適な技法としては、例えば、走査型トンネル顕微鏡、光散乱法、及び透過型電子顕微鏡が挙げられる。

【0011】

ナノ粒子の「コア」は、シェルが適用されていないナノ粒子（好ましくは、ナノ結晶）、又はコア／シェル型ナノ粒子の内側部分を意味するものとする。ナノ粒子のコアは均一な組成を有してもよく、又はその組成がコア内部への深度と共に変化してもよい。コアのナノ粒子には多くの材料が公知であり使用されており、コアのナノ粒子へ1つ以上のシェルを適用する技術には多くの方法が公知である。コアは、1つ以上のシェルとは異なる組成を有する。コアは、典型的には、コア／シェル型ナノ粒子のシェルとは異なる化学組成を有する。

10

【0012】

本明細書で使用する用語「化学線（actinic radiation）」は、電磁波の帯域のあらゆる波長範囲における放射を指す。化学線は、典型的には、紫外光波長の範囲、可視光波長の範囲、赤外光波長の範囲内のもの、又はそれらの組み合わせである。当技術分野において公知のあらゆる好適なエネルギー源を、化学線を提供するため使用し得る。

20

【0013】

本開示の上記の概要は、開示される各々の実施形態、又は本開示の全ての実現形態を説明することを目的としたものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより具体的に例示するものである。本出願の全体を通じて数箇所で、実施例を列挙することにより指針が提供されており、それらの実施例を様々に組み合わせて使用し得る。各々の事例において、列挙される一覧は代表的な群としてのみ与えられるのであって、限定的な一覧として解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【0014】

30

【図1】量子ドットを含む例示的なフィルム物品のエッジ領域の概略側面図である。

【図2】量子ドットフィルムを形成する例示的な方法のフロー図である。

【図3】量子ドット物品を含むディスプレイの一実施形態の概略図である。

【0015】

[例示的実施形態の詳細な説明]

本開示は、化学線によって励起された際に蛍光発光し得る蛍光性半導体のナノ粒子を含む複合粒子を提供する。複合粒子は、光学ディスプレイにおける使用のための、被覆及びフィルムに使用し得る。

【0016】

蛍光性半導体のナノ粒子は、好適に励起された際、蛍光シグナルを発する。それらは、第2の波長の化学線より短い、第1の波長の化学線により励起された際、第2の波長の化学線にて蛍光発光する。いくつかの実施形態において、蛍光性半導体のナノ粒子は、電磁波の帯域の紫外光領域における波長の光に曝される際、電磁波の帯域の可視光領域において蛍光発光し得る。他の実施形態において、蛍光性半導体のナノ粒子は、電磁波の帯域の紫外光領域又は可視光領域において励起された際、赤外光領域において蛍光発光し得る。なおも他の実施形態において、蛍光性半導体のナノ粒子は、紫外光領域において、より短波長の光により励起された際、紫外光領域において蛍光発光し得るものであり、可視光領域において、より短波長の光により励起された際、可視光領域において蛍光発光し得るものであり、又は赤外光領域において、より短波長の光により励起された際、赤外光領域において蛍光発光し得る。蛍光性半導体のナノ粒子は、例えば、1200ナノメートル（n

40

50

m) 以下、又は 1 0 0 0 nm 以下、9 0 0 nm 以下、又は 8 0 0 nm 以下の波長などの波長範囲において、多くの場合に蛍光発光することが可能である。例えば、蛍光性半導体のナノ粒子は、4 0 0 ナノメートルから 8 0 0 ナノメートルの範囲において、多くの場合に蛍光発光が可能である。

【 0 0 1 7 】

ナノ粒子は、少なくとも 0.1 ナノメートル (nm)、又は少なくとも 0.5 nm、又は少なくとも 1 nm の平均粒径を有する。ナノ粒子は、1 0 0 0 nm 以下、又は 5 0 0 nm 以下、又は 2 0 0 nm 以下、又は 1 0 0 nm 以下、又は 5 0 nm 以下、又は 2 0 nm 以下、又は 1 0 nm 以下の平均粒径を有する。半導体のナノ粒子、特に 1 nm ~ 1 0 nm の規模の径のものは、最先端技術用に最も有望な新素材の範疇のものとして浮上してきている。

10

【 0 0 1 8 】

半導体材料としては、周期表（現代の族番号 1 ~ 1 8 の体系を使用）の第 2 族 ~ 第 1 6 族、第 1 2 族 ~ 第 1 6 族、第 1 3 族 ~ 第 1 5 族、第 1 4 族 ~ 第 1 6 族、及び第 1 4 族の半導体である、元素又は複合物が挙げられる。いくつかの好適な量子ドットとしては、金属リン化物、金属セレン化物、金属テルル化物、又は金属硫化物が挙げられる。代表的な半導体材料としては、Si、Ge、Sn、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、MgTe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃、(Ga, In)₂(S, Se, Te)₃、Al₂CO、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、及びそのような半導体 2 種以上の適切な組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。これらの半導体材料は、コアに、1 層以上のシェル層又は両方に使用し得る。

20

【 0 0 1 9 】

数種の実施形態において、代表的な金属リン化物の量子ドットとしては、リン化インジウム及びリン化ガリウムが挙げられ、代表的な金属セレン化物の量子ドットとしては、セレン化カドミウム、セレン化鉛及びセレン化亜鉛が挙げられ、代表的な金属硫化物の量子ドットとしては、硫化カドミウム、硫化鉛及び硫化亜鉛が挙げられ、代表的な金属テルル化物の量子ドットとしては、テルル化カドミウム、テルル化鉛及びテルル化亜鉛が挙げられる。他の好適な量子ドットとしては、ヒ化ガリウム及びリン化インジウムガリウムが挙げられる。代表的な半導体材料は、Evident Technologies 社（ニューヨーク州トロイ）より商業的に市販されている。

30

【 0 0 2 0 】

本発明において使用するナノ結晶（又は他のナノ構造体）は、当業者に公知のあらゆる方法を使用して製造し得る。好適な方法は、2 0 0 4 年 3 月 1 0 日出願の米国特許出願番号第 1 0 / 7 9 6 , 8 3 2 号、米国特許第 6 , 9 4 9 , 2 0 6 号 (Whiteford) 、及び 2 0 0 4 年 6 月 8 日仮出願の米国仮出願番号第 6 0 / 5 7 8 , 2 3 6 号に開示されており、その各々の開示の全体を本明細書に参照により援用する。本発明において使用するナノ結晶（又は他のナノ構造体）は、あらゆる好適な材料より、好適には無機材料より、及びより好適には無機導電性又は半導電材料より製造し得る。好適な半導体材料としては、米国特許出願番号第 1 0 / 7 9 6 , 8 3 2 号に開示のものが挙げられ、第 I I 族 ~ 第 V I 族、第 I I I 族 ~ 第 V 族、第 I V 族 ~ 第 V I 族、及び第 I V 族の半導体を含む、あらゆる型の半導体が挙げられる。好適な半導体材料としては、Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C（ダイアモンドを含む）、P、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、As、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO

40

50

、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ 、 CdS 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 HgS 、 $HgSe$ 、 $HgTe$ 、 BeS 、 $BeSe$ 、 $BeTe$ 、 MgS 、 $MgSe$ 、 GeS 、 $GeSe$ 、 $GeTe$ 、 SnS 、 $SnSe$ 、 $SnTe$ 、 PbO 、 PbS 、 $PbSe$ 、 $PbTe$ 、 CuF 、 $CuCl$ 、 $CuBr$ 、 CuI 、 Si_3N_4 、 Ge_3N_4 、 Al_2O_3 、 $(Ga, In)_2(S, Se, Te)_3$ 、 Al_2CO 、及びそのような半導体2種以上の適切な組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0021】

数種の態様において、半導体のナノ結晶又は他のナノ構造体は、p型ドーパント又はn型ドーパントから成る群よりのドーパントを含有し得る。本発明に有用なナノ結晶（又は他のナノ構造体）は、第II族～第VII族、又は第IIII族～第V族の半導体もまた含有し得る。第II族～第VII族、又は第IIII族～第V族の半導体のナノ結晶及びナノ構造体の例としては、周期表の、 Zn 、 Cd 、及び Hg などの第II族よりの元素と、 S 、 Se 、 Te 、 Po などの第VII族よりのあらゆる元素とのあらゆる組み合わせ、並びに周期表のB、 Al 、 Ga 、 In 及び Tl などの第IIII族よりの元素と、 N 、 P 、 As 、 Sb 及び Bi などの第V族よりのあらゆる元素とのあらゆる組み合わせが挙げられる。10

【0022】

他の好適な無機ナノ構造体としては、金属ナノ構造体が挙げられる。好適な金属としては、 Ru 、 Pd 、 Pt 、 Ni 、 W 、 Ta 、 Co 、 Mo 、 Ir 、 Re 、 Rh 、 Hf 、 Nb 、 Au 、 Ag 、 Ti 、 Sn 、 Zn 、 Fe 、 $FePt$ などが挙げられるが、これらに限定されない。20

【0023】

ナノ結晶のリンを生成させるために、あらゆる公知の方法を使用し得るが、無機ナノ材料のリンの成長を制御するために、好適には溶液相コロイド法を使用する。A. Alivisatos, A. P., 「Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots」 Science 271: 933 (1996)、X. Peng, M. Schlamp, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, 「Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility」 J. Am. Chem. Soc. 30: 7019~7029 (1997)、及びC. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, 「Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites」 J. Am. Chem. Soc. 115: 8706 (1993)を参照。この生産プロセス技術により、クリーンルーム及び高価な生産設備を必要としない、低コストの加工適性が得られる。これらの方法において、高温において熱分解する金属前駆体が、有機界面活性剤分子の熱い溶液へ、速やかに注入される。これらの前駆体は、昇温した温度において分裂し、反応してナノ結晶の核を生成する。この初期の核生成段階後、モノマー添加により、成長段階が始まり、結晶が成長する。成績体は、溶液中において自立している結晶質ナノ粒子であり、それらの表面を被覆する有機界面活性剤分子を有している。30

【0024】

この手法を利用し、数秒かけて行なわれる初期の核生成事象としての合成が起き、続いて、昇温した温度において数分かけての結晶成長となる。温度、存在する界面活性剤の種類、前駆体材料、及び界面活性剤のモノマーに対する比率などのパラメータは、反応の性質及び進行を変化させるために変更することができる。温度は、核生成事象の構造的様相、前駆体の分解速度、及び成長速度を制御する。有機界面活性剤分子は、溶解度及びナノ結晶形状制御の両方を調整する。40

【0025】

コア／シェル型ナノ結晶

半導体ナノ結晶において、ナノ結晶のバンドエッジ状態より、光誘起発光が発生する。ナノ結晶よりのバンドエッジ発光は、表面電子状態より生じる、放射性及び非放射性崩壊経路と競合する。X. Peng, et al., J. Am. Chem. Soc. 30: 7019 ~ 7029 (1997)。結果として、ダングリングボンドのような表面欠陥の存在は、非放射性再結合中心を提供し、発光効率低下の一因となる。表面トラップ状態を不活性化し除去する、効率的かつ永続的な方法は、ナノ結晶の表面上に、無機シェル材料をエピタキシャル成長させることである。X. Peng, et al., J. Am. Chem. Soc. 30: 7019 ~ 7029 (1997)。シェル材料は、コア材料（例えば、電子及びホールがコアへ局在化している電位ステップを提供する、より広いバンドギャップのもの）に対して、電子準位がタイプI型であるように選択し得る。結果として、非放射性再結合確率を低減させ得る。10

【0026】

コア／シェル構造体は、シェル材料を含む有機金属前駆体を、コアナノ結晶を含む反応混合物へ添加することにより得られる。この場合、核生成事象及び続いての成長ではなく、コアが核として作用し、シェルがそれらの表面より成長する。反応温度は、シェル材料モノマーのコア表面への添加に好都合となるように低く保たれ、その一方、シェル材料のナノ結晶の独立した核生成を防止している。反応混合物中の界面活性剤は、シェル材料の制御された成長を行わせるために存在し、及び溶解度を確保している。2種の材料間の格子不整合が小さい場合、均等なエピタキシャル成長したシェルが得られる。加えて、球状形状は、大きな半径の湾曲による界面ひずみエネルギーを最少化するように作用し、それにより、ナノ結晶系の光学特性を劣化させ得る転位の形成を防止する。20

【0027】

好適な実施形態において、ZnSは、公知の合成プロセスを使用するシェル材料として使用可能であり、高品位の発光をもたらす。前述のように、必要な場合、例えば、コア材料が変更された場合、この材料は容易に置き換えることができる。付加的な代表的コア材料及びシェル材料は、本明細書に記載され、及び／又は当技術分野において公知である。

【0028】

量子ドットの多くの用途について、材料を選択する際、2種の要因を典型的なものとして考察する。第1の要因は、可視光の吸収能力及び発光能力である。この考察より、InPが大変に望ましい基礎材料となる。第2の要因は、材料のフォトルミネセンス効率（量子収率）である。一般に、第12族～第16族の量子ドット（セレン化カドミウムなど）は、第13族～第15族の量子ドット（InPなど）より高い量子収率を有する。従来製造されたInPコアの量子収率は非常に低く（<1%）、それ故、コアとしてInPを用い、シェルとしてより高いバンドギャップを持つ別の半導体化合物（例えば、ZnS）を用いる、コア／シェル型構造体の製造においては、量子収率改善の試行が追究されている。30

【0029】

そのため、本開示の蛍光性半導体のナノ粒子（すなわち、量子ドット）は、コアと、少なくとも部分的にコアを包み込むシェルと、を含む。コア／シェル型ナノ粒子は、識別可能な2層、すなわち、半導体又は金属のコアと、コアを包み込む絶縁材料又は半導体材料のシェルと、を有し得る。コアは、第1の半導体材料を多くの場合に含み、シェルは、第1の半導体材料とは異なる第2の半導体材料を多くの場合に含む。例えば、第1の第12族～第16族（例えば、CdSe）の半導体材料が、コア中に存在し得、第2の第12族～第16族（例えば、ZnS）の半導体材料が、シェル中に存在し得る。40

【0030】

本開示の数種の実施形態において、コアは、金属リン化物（例えば、リン化インジウム（InP）、リン化ガリウム（GaP）、リン化アルミニウム（AlP））、金属セレン化物（例えば、セレン化カドミウム（CdSe）、セレン化亜鉛（ZnSe）、セレン化マグネシウム（MgSe））、又は金属テルル化物（例えば、テルル化カドミウム（CdTe）、テルル化亜鉛（ZnTe））を含む。数種の実施形態において、コアは、金属リ50

ン化物（例えば、リン化インジウム）、又は金属セレン化物（例えば、セレン化カドミウム）を含む。本開示の数種の好ましい実施形態において、コアは、金属リン化物（例えば、リン化インジウム）を含む。

【0031】

シェルは、単層でも、又は多層化されていてもよい。いくつかの実施形態において、シェルは、多層化シェルである。シェルは、本明細書に開示されるコア材料のいずれかを含み得る。数種の実施形態において、シェル材料は、半導体コアより高いバンドギャップエネルギーを有する半導体材料であってもよい。他の実施形態において、好適なシェル材料は、半導体コアに対し、良好な伝導帯オフセット及び価電子帯オフセットを有していてもよく、いくつかの実施形態において、シェルの伝導帯はコアの伝導帯より高くてもよく、シェルの価電子帯はコアの価電子帯より低くてもよい。例えば、数種の実施形態において、可視光領域においてエネルギーを発する半導体コア、例えば、CdS、CdSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaP、InP、若しくはGaAsなど、又は近赤外光領域においてエネルギーを発する半導体コア、例えば、InP、InAs、InSb、PbS、若しくはPbSeなどを、紫外光領域におけるバンドギャップエネルギーを有するシェル材料、例えば、ZnS、GaN、並びにマグネシウムカルコゲン化物として、MgS、MgSe、及びMgTeなどによって被覆してもよい。他の実施形態において、近赤外光領域において発光する半導体コアを、可視光領域においてバンドギャップエネルギーを有する材料、例えば、CdS又はZnSeによって被覆してもよい。

【0032】

コア／シェル型ナノ粒子の形成は、様々な方法により実行し得る。半導体コアを調製するために有用な、好適なコア前駆体及びシェル前駆体は、当技術分野において公知であり、第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、及びそれらの塩の形のものを挙げ得る。例えば、第1の前駆体としては、例えば、Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Al、Pb、Ge、Siなどの金属原子(M+)、若しくは塩のもの、及び対イオン(X-)、を含む金属塩(M+X-)、又は有機金属種、例えば、ジアルキル金属錯体などを挙げ得る。被覆した半導体のナノ結晶コア及びコア／シェル型ナノ結晶の調製は、例えば、Dabbousi et al. (1997) J. Phys. Chem. B 101: 9463、Hines et al. (1996) J. Phys. Chem. 100: 468~471、及びPeng et al. (1997) J. Amer. Chem. Soc. 119: 7019~7029、並びに米国特許第8,283,412号(Liul)、及び国際公開第2010/039897号(Tulsky)において知り得る。

【0033】

本開示の数種の好ましい実施形態において、シェルは、金属硫化物（例えば、硫化亜鉛又は硫化カドミウム）を含む。数種の実施形態において、シェルは、亜鉛含有化合物（例えば、硫化亜鉛又はセレン化亜鉛）を含む。数種の実施形態において、多層化したシェルは、コアをオーバーコートする内側シェルを含み、内側シェルはセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む。数種の実施形態において、多層化したシェルは、内側シェルをオーバーコートする外側シェルを含み、外側シェルは硫化亜鉛を含む。

【0034】

いくつかの実施形態において、コア／シェル型ナノ粒子のコアは、金属リン化物として、リン化インジウム、リン化ガリウム、又はリン化アルミニウムなどを含む。シェルは、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、又はそれらの組み合わせを含む。いくつかのより具体的な実施形態において、コアはリン化インジウムを含み、シェルは、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛の両方を含む内側シェル、並びに硫化亜鉛を含む外側シェルによって多層化されている。

【0035】

シェル（複数可）の厚みは、実施形態間で変化し得、蛍光波長、量子収率、蛍光安定性、及びナノ結晶の他の光安定性特性へ影響を及ぼし得る。当業者であれば、望ましい特性を達成するために適切な厚みを選択することができ、適切なシェル（複数可）の厚みを達

10

20

30

40

50

成するためにコア／シェル型ナノ粒子の作製方法を変更することができる。

【0036】

本開示の、蛍光性半導体のナノ粒子（すなわち、量子ドット）の径は、蛍光波長へ影響を及ぼし得る。量子ドットの径は、蛍光波長に対し、多くの場合、直接関連する。例えば、平均粒径約2ナノメートルから3ナノメートルを有するセレン化カドミウムの量子ドットは、可視光領域の青色領域又は緑色領域において蛍光発光する傾向があり、一方、平均粒径約8ナノメートルから10ナノメートルを有するセレン化カドミウムの量子ドットは、可視光領域の赤色領域において蛍光発光する傾向がある。

【0037】

蛍光性半導体のナノ粒子は、それらの液体中における分散性を高めるために、表面修飾剤によって表面修飾される。すなわち、表面修飾剤は、蛍光性半導体のナノ粒子と、非水溶媒、及び組成物のあらゆる他成分（例えば、ポリマー材料、ポリマー材料の前駆体、又はそれらの組み合わせ）との相溶性を向上させる傾向がある。

【0038】

表面修飾には、蛍光性半導体のナノ粒子を、蛍光性半導体のナノ粒子の表面に結び付いて蛍光性半導体のナノ粒子の表面特性を改変する、表面修飾剤又は表面修飾剤の組み合わせ、と結合させることを伴う。この文脈において、「結び付く」又は「結び付いた」は、表面修飾剤と蛍光性半導体のナノ粒子との間の会合を指し、この会合は、表面修飾された粒子がその目的とする使用に好適であるために満足な安定性を持つものである。会合は、物理的（例えば、吸収又は吸着によるもの）であっても、化学的（例えば、共有結合、イオン結合、水素結合によるもの）であっても、又はそれらの組み合わせでもよい。

【0039】

表面修飾剤は、蛍光性半導体のナノ粒子の表面へ結び付くための1つ以上の基、及び様々な機能、例えば、粒子を溶媒と相溶化させることなどのための1つ以上の基を有し、材料の量子収率を改善する。基は、例えば、吸着、吸収、イオン結合形成、共有結合形成、水素結合形成、又はそれらの組み合わせにより、表面へ結び付く。

【0040】

量子効率（文献において、量子収率としてもまた知られるもの）は、吸収される光子毎に起こる、定義した事象の数（例えば、ナノ粒子により吸収される光子毎の、ナノ粒子により発光される光子の数）である。従って、本開示の一つの一般的な実施形態は、45%以上、又は50%以上、又は55%以上、又は60%以上の量子効率を発現するナノ粒子の集合を提供する。

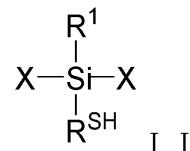
【0041】

本開示において有用な表面修飾剤は、化学式I（上記）のチオール置換シリコーンポリマーである。そのようなチオール置換シリコーンは、酸の存在下、トリアルキルシラン及びジアルキルシランの反応により調製し得る。より具体的には、ペンダントチオール基を有するシリコーンは、

下記化学式のメルカプト官能性シランと、

【0042】

【化2】



下記化学式に相当するオルガノシランと、

【0043】

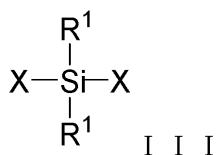
10

20

30

40

【化3】

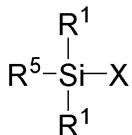


(式中、R及びR'は各々独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、及びハロゲン化ヒドロカルビルラジカルからなる群より選択される)と、を、加水分解用の酸存在下において加水分解すること、並びに

(b) 酸触媒の存在下、(a)の加水分解したシランを、(1)末端保護ポリアルキルポリシロキサン及び(2)環状ポリシロキサン、又はアルキル若しくは末端ヒドロキシ化シリコーン流体、又は下記化学式のトリアルキルシランのいずれかである鎖伸長剤と共に反応させること、

【0044】

【化4】



(式中、R'は、独立してアルキル又はアリールであり、
 R^{SH} は、チオール置換(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、
 R^5 は、アルキル、アリール又は R^{SH} であり、
Xは、アルコキシ、アシルオキシ及びハライドを含む加水分解可能な基である)により調製し得る。

【0045】

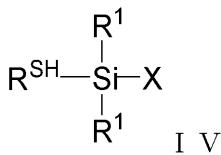
化学式IIのジアルキルシロキサンとしては、環状シロキサン、例えば、ヘキサメチルシクロトリロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、及びドデカメチルシクロヘキサシロキサンなど、もまた挙げられることが理解されよう。

【0046】

あるいは、末端チオール基を有するシリコーンは、酸触媒の存在下において化学式IIに相当するオルガノシランを加水分解し、もたらされるシリコーンを下記式のチオール置換シランと反応させることにより調製し得る。

【0047】

【化5】



【0048】

末端チオール基及びペンドントチオール基の両方によって置換したシリコーンは、前述の方法を使用することにより調製し得ることが理解されよう。調製に関しての更なる詳細は、米国特許第4,622,412号(Piskoty)及び米国特許第5,015,717号(Martinら)において知り得、本明細書に参照により援用する。

【0049】

蛍光性半導体のナノ粒子を表面修飾するために、様々な方法を使用し得る。いくつかの

10

20

30

40

50

実施形態において、米国特許第7,160,613号(Bawendiら)及び米国特許第8,283,412号(Liuら)に記載されたものと同様の手順を、表面修飾剤を添加するために使用し得る。例えば、表面修飾剤及び蛍光性半導体のナノ粒子を、昇温した温度(例えば、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも80、又は少なくとも90)において、連続した時間(例えば、少なくとも1時間、少なくとも5時間、少なくとも10時間、少なくとも15時間、又は少なくとも20時間)をかけて、加熱し得る。

【0050】

望む場合、合成プロセスのあらゆる副生成物、又は表面修飾プロセスにおいて使用するあらゆる溶媒は、例えば、蒸留、ロータリーエバポレーターによる留去、又はナノ粒子の沈降分離及び混合物の遠心分離に続いて液体をデカンテーションにより移し、表面修飾したナノ粒子を残すことにより除去し得る。いくつかの実施形態において、表面修飾した蛍光性半導体のナノ粒子を、表面修飾後乾燥し、粉体とする。他の実施形態において、表面修飾のため使用する溶媒は、ナノ粒子が含まれる組成物中において使用される、あらゆるポリマー材料及び/又はポリマー材料の前駆体と、相溶可能(すなわち、混和可能)である。これらの実施形態において、表面修飾反応のために使用する溶媒の少なくとも一部を、表面修飾した蛍光性半導体のナノ粒子が分散している溶液中に含み得る。

【0051】

InPは、ドデシルコハク酸(DDSA)及びラウリン酸(LA)と結合することによってまず精製され、続いてエタノールより沈降分離するため、沈降した量子ドットは、そこにあるチオール官能性シリコーンとの反応に先立ち、それらに結び付いたいくつかの酸官能性リガンドを有し得る。同様に、CdSeの量子ドットは、そこにあるリガンドによっての官能性付与に先立ち、それらの沈降の結果としてアミン官能性リガンドによる官能性を持ち得る。結果として、量子ドットは、そこにあるチオール官能性シリコーンと、カルボン酸官能性リガンド又はアミン官能性リガンドとの組み合わせによって官能性を持ち得る。

【0052】

表面修飾剤は、分散組成物において凝集した蛍光性半導体のナノ粒子の数を、少なくとも部分的に低減するように機能する。凝集した蛍光性半導体のナノ粒子の形成により、分散組成物の蛍光特性は変化する可能性がある。本明細書で使用する用語「凝集した」又は「凝集」は、互いに強く会合している蛍光性半導体のナノ粒子の、クラスタ又は塊を指す。凝集粒子の分離は、典型的には高い剪断力を必要とする。それに対し、「凝塊」又は「凝塊となった」は、ナノ粒子の結集又はクラスタを指し、電荷の中和に多くの場合寄与可能なものである。凝塊は、典型的には中程度の剪断力によって、又はより相溶性の溶媒を選択することによって、元に戻り得る。

【0053】

化学式Iの表面修飾剤は、蛍光性半導体のナノ粒子の凝集を最小化し、及び分散液の相当な振盪によらずとも有用な期間中分散状態を維持し、又は最小限のエネルギー投入によって容易に再分散し得る、分散組成物を得るために、満足な量を添加する。理論に束縛されるものではないが、表面修飾剤は、蛍光性半導体のナノ粒子の凝集を立体的に抑制すると考えられる。好ましくは、表面処理剤は、半導体のナノ粒子の蛍光発光の支障とならない。

【0054】

本開示の複合ナノ粒子(すなわち、表面修飾した蛍光性半導体のナノ粒子)は、既存の電子機器、半導体デバイス、電気的システム、光学系、民生用電子機器、産業用又は軍用電子機器、並びにナノ結晶、ナノワイヤ(NW)、ナノロッド、ナノチューブ及びナノリボン技術において使用し得る。

【0055】

表面修飾した蛍光性半導体のナノ粒子は、(a)任意の非水溶媒、及び(b)ポリマーバインダー、ポリマーバインダーの前駆体、又はそれらの組み合わせ、を含む溶液中、分

10

20

30

40

50

散し得る。分散組成物中に含まれる任意のポリマー材料は、非水溶媒に典型的には可溶であり、人の眼で見て無色透明の被覆を形成する。同じように、分散組成物中に含まれるポリマー材料の任意の前駆体は、非水溶媒に可溶であり、人の裸眼で見て無色透明のポリマー被覆を形成する。透明という用語は、可視光領域（約400nm～700nmの波長）において入射光の少なくとも85%が透過することを意味する。無色という用語は、500マイクロメートルの厚みの試料について、CIELAB表色系において、約1.5単位未満、好ましくは約1.0単位未満、の b^* を有することを意味する。

【0056】

ポリマーバインダーは、望ましくは、酸素及び水分を遮断する、バリア特性を提供する。水及び／又は酸素が量子ドット物品に入った場合、量子ドットは劣化する可能性があり、最終的には、紫外光又は青色光の照射により励起された際に発光し得ない可能性がある。積層のエッジに沿った量子ドットの劣化を遅延させること、又は排除することが、例えば、携帯用デバイス及びタブレットにおいて利用されるような、より小型の電子デバイスにおけるディスプレイの実用寿命を延ばすためには、特に重要である。

【0057】

代表的なポリマー材料としては、ポリシロキサン、フルオロエラストマ、ポリアミド、ポリイミド、カプロラクトン、カプロラクタム、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリメタクリルアミドが挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー材料の好適な前駆体（すなわち、前駆体材料）としては、前に列挙したポリマー材料を調製するために使用される、あらゆる前駆体材料が挙げられる。代表的な前駆体材料としては、重合してポリアクリレートとなり得るアクリレート、重合してポリメタクリレートを形成し得るメタクリレート、重合してポリアクリルアミドを形成し得るアクリルアミド、重合してポリメタクリルアミドを形成し得るメタクリルアミド、重合してポリエステルを形成し得るエポキシ樹脂及びジカルボン酸、重合してポリエーテルを形成し得るジエポキシド、重合してポリウレタンを形成し得るイソシアネート及びポリオール、又は重合してポリエステルを形成し得るポリオール及びジカルボン酸が挙げられる。

【0058】

いくつかの実施形態において、ポリマーバインダーは、熱硬化性エポキシ・アミン組成物であり、任意のものとして放射線硬化性アクリレートを更に含有する。このようなバインダーは、本出願人の同時係属中である米国特許出願第61/919219号（Eckertら）に記載されており、本明細書に参照により援用し得る。

【0059】

いくつかの好ましい実施形態において、ポリマーバインダーは、下記一般式を有する、放射線硬化性オリゴマーである。



式中、 $R^{0\ 1\ i\ g}$ 基は、ウレタン、ポリウレタン、エステル、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオレフィン、ポリブタジエン及びエポキシを含み、

L^1 は連結基であり、

Z^1 は、（メタ）アクリロイル、ビニル、又はアルキニルなどの、ペンドントフリーラジカル重合性基であり、好ましくは（メタ）アクリレートであり、

d は1より大きく、好ましくは少なくとも2である。

【0060】

オリゴマーセグメントとエチレン系不飽和末端基との間の連結基 L^1 としては、アルキレン、アリーレン、ヘテロアルキレン又はそれらの組み合わせより選択される2価又はより高い価の基、及びカルボニル、エステル、アミド、スルホンアミド又はそれらの組み合わせより選択される任意の2価の基が挙げられる。 L^1 は、無置換であっても、又はアルキル、アリール、ハロゲン、若しくはそれらの組み合わせによって置換されていてよい。 L^1 基は、典型的には30個以下の炭素原子を有する。いくつかの化合物において、 L

10

20

30

40

50

¹ 基は、20個以下の炭素原子、10個以下の炭素原子、6個以下の炭素原子又は4個以下の炭素原子を有する。例えば、L¹は、アルキレン基でも、アリール基で置換されたアルキレン基でも、又はアリーレン若しくはアルキルエーテル連結基若しくはアルキルチオエーテル連結基と組み合わせたアルキレンでもよい。

【0061】

ペンダントフリーラジカル重合性官能基Z¹は、ビニル、ビニルエーテル、エチニル、並びにアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、及びメタクリルアミド基を含む、(メタ)アクリロイルからなる群より選択し得る。

【0062】

オリゴマー基R^{011g}は、ポリ(メタ)アクリレート、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリスルフィド、ポリブタジエン、水素化ポリオレフィンより選択し得、それには水素化ポリブタジエン、イソブレン及びエチレン/プロピレン共重合体が含まれ、並びにポリカーボネートオリゴマー鎖を有するものより選択し得る。

【0063】

本明細書で使用する、「(メタ)アクリル化オリゴマー」は、少なくとも2個のペンダント(メタ)アクリロイル基を有し、及びゲル浸透クロマトグラフィにより求めるものとしての重量平均分子量(M_w)が少なくとも1,000g/mol、かつ典型的には50,000g/mol未満である、ポリマーの分子を意味する。

【0064】

(メタ)アクリロイルエポキシオリゴマーは、エポキシ樹脂の、多官能(メタ)アクリレートエステル及びアミドであり、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリル化エステルなどである。商業的に市販されている(メタ)アクリル化エポキシの例としては、Cytotec Industries, Inc.社、ニュージャージー州ウッドランドパーク、より市販の商品表示EBECRYL 600(分子量525のビスフェノールA型エポキシジアクリレート)、EBECRYL 605(EBECRYL 600と、25%のトリプロピレングリコールジアクリレート)、EBECRYL 3700(分子量524のビスフェノールAジアクリレート)、及びEBECRYL 3720H(分子量524のビスフェノールAジアクリレートと、20%のヘキサンジオールジアクリレート)、並びにBASF Corp.社、オハイオ州シンシナティ、より市販の、PHOTOMER 3016(ビスフェノールA型エポキシアクリレート)、PHOTOMER 3016-40R(エポキシアクリレート及び40%トリプロピレングリコールジアクリレートのブレンド物)、及びPHOTOMER 3072(変性ビスフェノールAアクリレートその他)、並びにCytotec Industries, Inc.社、ニュージャージー州ウッドランドパーク、より市販の、Ebecryl 3708(変性ビスフェノールA型エポキシジアクリレート)として公知のものが挙げられる。

【0065】

(メタ)アクリル化ウレタンは、ヒドロキシ末端イソシアネートにより伸長したポリオール、ポリエステル、又はポリエーテルの多官能(メタ)アクリレートエステルである。(メタ)アクリル化ウレタンオリゴマーは、例えば、ジイソシアネート又は他の多価イソシアネート化合物を、多価ポリオール(ポリエーテル及びポリエステルポリオールを含む)と反応させ、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを与えることにより合成し得る。ポリエステルポリオールは、多塩基酸(例えば、テレフタル酸又はマレイン酸)を、多価アルコール(例えば、エチレングリコール又は1,6-ヘキサンジオール)と反応させることにより形成し得る。アクリレート官能性を持つウレタンオリゴマーの作製に有用なポリエーテルポリオールは、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(テトラヒドロフラン)、ポリ(2-メチルテトラヒドロフラン)、ポリ(3-メチルテトラヒドロフラン)その他、より選び得る。あるいは、アクリル化ウレタンオリゴマーのポリオールによる連結基は、ポリカーボネートポリオールであってもよい。

【0066】

10

20

30

40

50

次いで、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートは、プレポリマーの末端イソシアネート基と次に反応し得る。芳香族及び好ましくは脂肪族の両方のイソシアネートは、オリゴマーを得るために、ウレタンと反応させるため使用し得る。(メタ)アクリル化オリゴマーを作製するのに有用なジイソシアネートの例は、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートその他である。アクリル化オリゴマーを作製するのに有用なヒドロキシ末端アクリレートの例としては、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、-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートその他が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0067】

(メタ)アクリル化ウレタンオリゴマーは、例えば、少なくとも2個のアクリレート官能性基を有し、及び一般に約6個未満の官能性基を有する、あらゆるウレタンオリゴマーであってもよい。好適な(メタ)アクリル化ウレタンオリゴマーはまた、商業的に市販もされており、例えば、Henkel Corp.社より市販の商品表示PHOTOMER

6008、6019、6184(脂肪族ウレタントリアクリレート)、UCB Chemical社より市販のEBECRYL 220(分子量1000の6官能性芳香族ウレタンアクリレート)、EBECRYL 284(分子量1200の脂肪族ウレタンジアクリレートを12%の1,6-ヘキサンジオールジアクリレートで希釈したもの)、EBECRYL 4830(分子量1200の脂肪族ウレタンジアクリレートを10%のテトラエチレングリコールジアクリレートで希釈したもの)、及びEBECRYL 6602(分子量1300の3官能性芳香族ウレタンアクリレートを40%のトリメチロールプロパンエトキシトリアクリレートで希釈したもの)、並びに、Sartomer Co.社、ペンシルベニア州エクストン、より市販のSARTOMER CN1963、963E75、945A60、963B80、968、及び983として公知のものなどである。

20

【0068】

これらの材料の特性は、イソシアネートの種類、ポリオール修飾剤の種類、反応性の官能性基、及び分子量の選択によって変化し得る。ジイソシアネートは、ウレタンアクリレート合成に広く使用され、芳香族ジイソシアネートと脂肪族ジイソシアネートに区分することができる。芳香族ジイソシアネートは、脂肪族ウレタンアクリレートよりかなり低コストの芳香族ウレタンアクリレートの生産に使用されるが、白色又は淡色の基材上では目立って黄ばむ傾向がある。脂肪族ウレタンアクリレートは、脂肪族ジイソシアネートを含み、同じ官能性、同様のポリオール修飾基、及び同様の分子量を有する芳香族ウレタンアクリレートよりわずかに高い可撓性を示す。

30

【0069】

硬化性組成物は、官能性ポリ(メタ)アクリレートオリゴマーを含有し得、それは、(a)ホモ重合性又は共重合性でありポリマーとなる、(メタ)アクリレートエステルモノマー単位が50重量部から99重量部、(b)ペンダントフリーラジカル重合性官能基を有するモノマー単位が1重量部から50重量部の反応生成物より得ることが可能である。そのような材料の例は、Lucite International社(テネシー州コルドバ)より市販の商品表示Elvacite 1010、Elvacite 4026、及びElvacite 4059のものである。

40

【0070】

(メタ)アクリル化ポリ(メタ)アクリレートオリゴマーは、アクリル系又はヒドロカルビル系ポリマーと、多官能性(メタ)アクリレート希釈剤とのブレンド物を含有し得る。好適なポリマー/希釈剤ブレンド物としては、商業的に市販されている製品、例えば、Cytel Industries, Inc.社より全て市販の、EBECRYL 303、745及び1710などが挙げられる。

【0071】

硬化性組成物は、(メタ)アクリル化ポリブタジエンオリゴマーを含有し得、それは、

50

カルボキシル官能性又はヒドロキシル官能性ポリブタジエンより得ることが可能である。カルボキシル官能性又はヒドロキシ官能性ポリブタジエンとは、遊離の-OH又は遊離の-COOH基を持つポリブタジエンを示す意味である。カルボキシル官能性ポリブタジエンは公知であり、それらは、例えば、米国特許第3,705,208号(Nakamutaら)に記載されており、商品名Nissos PB C-1000(Nissos America社、ニューヨーク州ニューヨーク)として商業的に市販されている。カルボキシル官能性ポリブタジエンは、ヒドロキシル官能性ポリブタジエン(すなわち、遊離のヒドロキシル基を有するポリブタジエン)と、環状無水物との反応によってもまた得ることが可能であり、例えば米国特許第5,587,433号(Boeckeler)、米国特許第4,857,434号(Klinger)及び米国特許第5,462,835号(Mirle)などに記載されている。10

【0072】

本発明によるプロセスに使用するのに好適な、カルボキシル官能性及びヒドロキシル官能性ポリブタジエンは、この他、ブタジエンの重合より誘導される単位であるカルボキシル基及び/又はヒドロキシル基を有する。ポリブタジエン(PDB)は一般に、1-4シス単位/1-4トランス単位/1-2シス単位を、a/b/cの比率で有し、a、b、及びcは0から1の範囲であり、 $a + b + c = 1$ である。官能性ポリブタジエンの数平均分子量(M_n)は、好ましくは、200Daから10000Daである。 M_n は、より好ましくは少なくとも1000である。 M_n は、より好ましくは5000Da以下である。-COOH又は-OHの官能性基は一般に、1.5から9個、好ましくは1.8から6個である。20

【0073】

代表的なヒドロキシル及びカルボキシルポリブタジエンとしては、Atofina社より上市されたPoly BD R-20LM(ヒドロキシル官能性PDB、a=0.2、b=0.6、c=0.2、 M_n 1230)及びPoly BD R45-HT(ヒドロキシル官能性PDB、a=0.2、b=0.6、c=0.2、 M_n 2800)、並びにNissos America社、ニューヨーク州ニューヨーク、より入手可能なNissos-PB G-1000(ヒドロキシル官能性PDB、a=0、b<0.15、c>0.85、 M_n 1250~1650)、Nissos-PB G-2000(ヒドロキシル官能性PDB、a=0、b<0.15、c>0.85、 M_n 1800~2200)、Nissos-PB G-3000(ヒドロキシル官能性PDB、a=0、b<0.10、c>0.90、 M_n 2600~3200)、Nissos-PB C-1000(カルボキシル官能性PDB、a=0、b<0.15、c>0.85、 M_n 1200~1550)が挙げられるが、これらに限定されない。30

【0074】

ヒドロキシル官能性ポリブタジエンと環状無水物との反応より得られる、カルボキシル官能性ポリブタジエンを使用する場合、この環状無水物としては好ましくは、無水フタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水グルタル酸、無水コハク酸、無水ドデセニルコハク酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸が挙げられる。無水物の混合物もまた使用してもよい。ヒドロキシル官能性ポリブタジエンからカルボキシル官能性ポリブタジエンを調製するために使用する無水物の量は一般に、ポリブタジエン中に存在する-OH基のモル当量当たり、少なくとも0.8モル当量、好ましくは少なくとも0.9モル当量、より好ましくは少なくとも0.95モル当量である。40

【0075】

カルボキシル官能性ポリブタジエンの反応生成物である、(メタ)アクリル化ポリブタジエンオリゴマーは、(メタ)アクリル化モノエポキシドを用いて調製し得る。(メタ)アクリル化モノエポキシドは公知である。使用可能な(メタ)アクリル化モノエポキシドの例は、グリシジル(メタ)アクリレートエステル、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルモノアクリレートなどである。(メタ)アクリル化50

モノエポキシドは、好ましくはグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートより選ばれる。あるいは、ヒドロキシル官能性ポリブタジエンの反応生成物である、(メタ)アクリル化ポリブタジエンオリゴマーは、(メタ)アクリレートエステル又はハライドを用いて調製し得る。

【0076】

使用可能ないくつかの(メタ)アクリル化ポリブタジエンとしては、例えば、Sartomer Company社、米国ペンシルベニア州エクストン、により生産されている、Ricacryl 3100及びRicacryl 3500、並びにNissos America社、ニューヨーク州ニューヨーク、より市販のNissos TE-2000が挙げられる。あるいは、他のメタクリル化ポリブタジエンを使用してもよい。これらとしては、変性しエステル化した液状ポリブタジエンジオールより構成される、液状ポリブタジエン樹脂のジメタクリレートが挙げられる。これらは、Sartomer Company社、米国ペンシルベニア州エクストン、により生産され、商品名CN301及びCN303及びCN307として市販されている。メタクリル化ポリブタジエンが本発明の実施形態に使用されているか否かとは無関係に、メタクリル化ポリブタジエンは、鎖毎に、約2から約20の数のメタクリレート基を有し得る。
10

【0077】

あるいは、アクリレート官能性オリゴマーは、ポリエステルアクリレートオリゴマー、アクリル化アクリル系オリゴマー、ポリカーボネットアクリレートオリゴマー、又はポリエーテルアクリレートオリゴマーであってもよい。有用なポリエステルアクリレートオリゴマーとしては、Sartomer Co.社(ペンシルベニア州エクストン)よりのCN293、CN294、及びCN2250、2281、2900、並びにUCB Chemicals社(ジョージア州シュミルナ)よりのEBECRYL 80、657、830、及び1810が挙げられる。好適なポリエーテルアクリレートオリゴマーとしては、Sartomer Co.社(ペンシルベニア州エクストン)よりのCN501、502、及び551が挙げられる。有用なポリカーボネットアクリレートオリゴマーは、米国特許第6,451,958号(Sartomer Technology Company Inc.社、デラウェア州ウィルミントン)に従って調製し得る。
20

【0078】

(メタ)アクリル化オリゴマーを含有する各々の実施形態において、硬化性バインダー組成物は、任意のものとして、なおも好ましくは、硬化性組成物が基材を被覆し得るように、硬化性組成物の粘度を低減するのに十分な量の希釈剤モノマーを含有する。一般に、組成物は、オリゴマー成分の粘度を10000センチポアズ未満まで低減し、及び加工適性を改善するために、約70重量%以下の希釈剤モノマーを含有し得る。
30

【0079】

有用なモノマーは、望ましくは、(メタ)アクリル化オリゴマー中に可溶又は混和可能であり、それらとの重合性が高い。有用な希釈剤は、(メタ)アクリレート又は(メタ)アクリルアミドなどのモノエチレン系及びポリエチレン系不飽和モノマーである。好適なモノマーは、典型的には、450g/mol以下の数平均分子量を有する。希釈剤モノマーは、望ましくは、組成物を硬化するために使用する放射波長において、最小限の吸光度を有する。そのような希釈剤モノマーとしては、例えば、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチル-ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、カブロラクトンアクリレート、イソデシルアクリレート、トリデシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、メトキシ-ポリエチレングリコール-モノメタクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロフルフリル-アクリレート、エトキシ-エトキシエチルアクリレート及びエトキシル化ノニルアクリレートを挙げ得る。特に好ましくは、2-エチル-ヘキシルアクリレート、エトキシ-エトキシエチルアクリレート、トリデシルアクリレート及びエトキシル化ノニルアクリレートである。1個のエチレン系不飽和基及を有し、相当するホモポリマーのガラス転移温度が50以上である、本発明において好適な高いT_gのモノマーとしては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-40

ビニルカプロラクタム、イソボルニルアクリレート、アクリロイルモルホリン、イソボルニルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート及びアクリルアミドが挙げられる。

【0080】

更にまた、希釈剤モノマーは平均2個以上のフリーラジカル重合性基を有していてもよい。そのような反応性基を3個以上有する希釈剤も同じく存在し得る。そのようなモノマーの例としては、C₂～C₁₈のアルキレンジオールジ(メタ)アクリレート、C₃～C₁₈のアルキレントリオールトリ(メタ)アクリレート、それらのポリマー類縁体その他、例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、及びトリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなど、並びにジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレートが挙げられる。

【0081】

好適な好ましい希釈剤モノマーとしては、例えば、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、1-ナフチルオキシエチルアクリレート、2-ナフチルオキシエチルアクリレート、フェノキシエトキシエチルアクリレート、2-フェニルフェノキシエチルアクリレート、4-フェニルフェノキシエチルアクリレート及びフェニルアクリレートが挙げられる。

【0082】

1つのみの希釈剤を含むことが、容易に生産するために好ましい。好ましい希釈剤モノマーとしては、フェノキシエチル(メタ)アクリレート及びベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。フェノキシエチルアクリレートは、Sartomer社より商品表示「SR339」として、Eternal Chemical Co.社より商品表示「Etermer 210」として、及び東亜合成社より商品表示「TO-1166」として、商業的に市販されている。ベンジルアクリレートは、大阪有機化学工業社、日本の大阪市、より商業的に市販されている。

【0083】

そのような任意のモノマー(複数可)は、重合性組成物中、少なくとも約5重量%の量で存在し得る。任意のモノマー(複数可)は、典型的には総計で、硬化性組成物の約70重量%以下となる。いくつかの実施形態において、希釈剤モノマーの総量は約10重量%から約50重量%の範囲である。

【0084】

量子ドット層は、あらゆる有用な量の量子ドットを有し得、いくつかの実施形態において、量子ドット層は、量子ドット層(ドット及びポリマーバインダー)の総重量に対し、0.1重量%から1重量%の量子ドットを含み得る。

【0085】

分散組成物は、界面活性剤(すなわち、平滑化剤)、重合開始剤、及び他の添加剤もまた、当技術分野にて公知のものとして含み得る。

【0086】

分散組成物は非水溶媒もまた含み得る。本明細書で使用する用語「非水」は、水を組成物へ意図的に添加していないことを意味する。しかし、少量の水は、他の成分中に不純物として存在する可能性があるうし、又は表面修飾プロセス若しくは重合プロセスの反応副生成物として存在する可能性がある。非水溶媒は、典型的には、蛍光性半導体のナノ粒子の表面へ添加される表面修飾剤と、相溶可能(すなわち、混和可能)であるものとして選択される。好適な非水溶媒としては、芳香族ヒドロカルビル(例えば、トルエン、ベンゼン又はキシレン)、脂肪族ヒドロカルビルとしてアルカン(例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、ヘキサン又はオクタン)など、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール又はブタノール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン

10

20

30

40

50

、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサンノン)、アルデヒド、アミン、アミド、エステル(例えば、酢酸アミル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート又は酢酸メトキシプロピル)、グリコール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘイレングリコール又はグリコールエーテルとしてDow Chemical社、ミシガン州ミッドランド、より商品表示DOWANOLとして商業的に市販のものなど)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル)、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホン、ハロカーボン(例えば、メチレンクロライド、クロロホルム又はヒドロフルオロエーテル)、又はそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0087】

10

一般に、リガンド官能性量子ドット、ポリマーバインダー、及び任意の溶媒を合わせ、ポリマーマトリックス中においてリガンド官能性量子ドットの分散物を製造するために、高い剪断力による混合にかける。マトリックスは、限定的な相溶性があるものより選ばれ、量子ドットはマトリックス中において分離した非凝集相を形成する。分散物は次に、分散構造体中に固定し、並びに分散した量子ドットより酸素及び水を遮断するために、熱的に、フリーラジカル的に、又は両方により被覆硬化される。

【0088】

フリーラジカル硬化性のポリマーバインダーを使用する場合、硬化性組成物は、約0.1重量%及び約5重量%の範囲内の量で、光開始剤を更に含有する。

【0089】

20

有用な光開始剤としては、多官能性(メタ)アクリレートをフリーラジカル的に光硬化するのに有用であることが公知のものが挙げられる。代表的な光開始剤としては、ベンゾイン及びその誘導体、例えば、アルファメチルベンゾイン、アルファフェニルベンゾイン、アルファアリルベンゾイン、アルファベンジルベンゾイン、ベンゾインエーテルとして、ベンジルジメチルケタール(例えば、BASF社、ニュージャージー州フロハムパーク製の「IRGACURE 651」)、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n-ブチルエーテルなど、アセトフェノン及びその誘導体として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(例えば、BASF社、ニュージャージー州フロハムパーク製の「DAROCUR 1173」)、及び1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン(例えば、BASF社、ニュージャージー州フロハムパーク製の「IRGACURE 184」)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン(例えば、BASF社、ニュージャージー州フロハムパーク製の「IRGACURE 907」)、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン(例えば、BASF社、ニュージャージー州フロハムパーク製の「IRGACURE 369」)など、及びホスフィンオキサイド誘導体として、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(例えば、BASF社、ニュージャージー州フロハムパーク製の「TPO-L」)、及びBASF社、ニュージャージー州フロハムパーク製の市販のIRGACURE 819(フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド)などが挙げられる。

30

【0090】

40

他の有用な光開始剤としては、例えば、ピバロインエチルエーテル、アニソインエチルエーテル、アントラキノン(例えば、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、1-メトキシアントラキノン又はベンズアントラキノン)、ハロメチルトリアジン、ベンゾフェノン及びその誘導体、イオドニウム塩及びスルホニウム塩、チタン錯体として、ビス(eta₅-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタン(例えば、BASF社、ニュージャージー州フロハムパーク、よりの「CGI 784DC」)、ハロメチルニトロベンゼン(例えば、4-ブロモメチルニトロベンゼン)、モノ及びビスアシルホスフィン(例えば、「IRGACURE 17

50

00」、「IRGACURE 1800」、「IRGACURE 1850」、及び「D AROCUR 4265」)が挙げられる。

【0091】

硬化性組成物を、活性UV又は可視光放射によって照射し、好ましくは250ナノメートルから500ナノメートルの波長において成分を重合し得る。UV光源としては、2種の型があり得、すなわち、1) 比較的低輝度の光源、例えば、280ナノメートルから400ナノメートルの波長範囲にわたって一般に10mW/cm²以下を提供するブラックライト(United States National Institute of Standards and Technologyにより承認された手順に従って測定してのもの、例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc.社、バージニア州スターリング、により生産されているUVIMAP(商標)、UM 365 L-Sの放射計によって測定してのもの)、及び2) 比較的高輝度の光源であり、320nm~390nmの波長範囲において一般に10mW/cm²から5000mW/cm²の強度を提供するもの、例えば、中圧及び高圧水銀灯、無電極水銀灯、発光ダイオード、水銀-キセノン灯、レーザーなど(United States National Institute of Standards and Technologyにより承認された手順に従って測定してのもの、例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc.社、バージニア州スターリング、により生産されているPower Puck(商標)照度計によって測定してのもの)である。10 20

【0092】

図1を参照すると、量子ドット物品10は、第1のバリア層32、第2のバリア層34、並びに第1のバリア層32及び第2のバリア層34の間の量子ドット層20を含む。量子ドット層20は、マトリックス24中に分散した複数の量子ドット22を含む。

【0093】

バリア層32、34は、例えば酸素、水、及び水蒸気などの環境汚染物質への曝露から量子ドット22を保護し得る、任意の有用な材料で形成され得る。好適なバリア層32、34としては、ポリマー、ガラス、及び誘電材料のフィルムが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態において、バリア層32、34の好適な材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリマー、酸化ケイ素、酸化チタン、又は酸化アルミニウム(例えば、SiO₂、Si₂O₃、TiO₂、若しくはAl₂O₃)などの酸化物、及びそれらの好適な組み合わせが挙げられる。30

【0094】

より具体的には、バリアフィルムは様々な構成より選択し得る。バリアフィルムは、典型的には、用途により要求される特定のレベルの酸素及び水透過率を有するよう選択される。いくつかの実施形態において、バリアフィルムは、38及び相対湿度100%において、約0.005g/m²/日未満の水蒸気透過率(WVTR)を有し、いくつかの実施形態においては、38及び相対湿度100%において、約0.0005g/m²/日未満、いくつかの実施形態においては、38及び相対湿度100%において、約0.0005g/m²/日未満である。いくつかの実施形態において、可撓性バリアフィルムは、50及び相対湿度100%において、約0.05、0.005、0.0005、又は0.00005g/m²/日未満のWVTRを有し、又は更に、85及び相対湿度100%において、約0.005、0.0005、0.00005g/m²/日未満のWVTRを有する。いくつかの実施形態において、バリアフィルムは、23及び相対湿度90%において、約0.005g/m²/日未満の酸素透過率を有し、いくつかの実施形態においては、23及び相対湿度90%において、約0.0005g/m²/日未満、いくつかの実施形態においては、23及び相対湿度90%において、約0.00005g/m²/日未満である。40

【0095】

代表的な、有用なバリアフィルムとしては、原子層エピタキシー、熱蒸着、スパッタリ50

ング、及び化学蒸着により調製した無機フィルムが挙げられる。有用なバリアフィルムは、典型的には、可撓性及び透明である。いくつかの実施形態において、有用なバリアフィルムは、無機／有機を含む。無機／有機多層を含む可撓性超バリアフィルムは、例えば、米国特許第7,018,713号(Padiyathら)に記載されている。そのような可撓性超バリアフィルムは、少なくとも1層の第2のポリマー層により隔てられた2層以上の無機バリア層によってオーバーコートされたポリマーフィルム基材上に設けられた、第1のポリマー層を有してもよい。いくつかの実施形態において、バリアフィルムは、ポリマーフィルム基材上に設けた第1のポリマー層と、第2のポリマー層224との間に介在する、1層の無機バリア層を含む。

【0096】

10

いくつかの実施形態において、量子ドット物品10の各バリア層32、34は、材料又は組成物が異なる、少なくとも2つの亜層(sub-layers)を含む。いくつかの実施形態において、そのような多層バリア構成により、バリア層32、34におけるピンホール欠陥の配列をより効果的に低減又は排除し得、酸素及び水分のマトリックス24中への浸透に対するより効果的な遮蔽を提供し得る。量子ドット物品10は、あらゆる好適な材料又はバリア材料の組み合わせ、及びあらゆる好適な数のバリア層又は亜層を、量子ドット層20のいずれかの側又は両側に含み得る。バリア層及び亜層の、材料、厚み、及び数は、特定の用途により決まるものであり、量子ドット22のバリア保護及び輝度を最大化する一方で、量子ドット物品10の厚みを最小化するように好適に選択される。いくつかの実施形態において、各バリア層32、34は、それ自体が二重積層フィルムなどの積層フィルムであり、各バリアフィルム層は、ロールツーロール方式又は積層生産プロセスにおけるしづわを排除するのに満足な厚みのものである。一つの代表的な実施形態において、バリア層32、34は、その曝露面上に酸化物層を有するポリエステルフィルム(例えば、PET)である。

【0097】

20

量子ドット層20は、量子ドット又は量子ドット材料22の、1つ以上の集団を含み得る。代表的な量子ドット又は量子ドット材料22は、青色LEDからの青色一次光を、量子ドットが発する二次光へダウンコンバージョンする際に、緑色光及び赤色光を発する。赤色光、緑色光、及び青色光のそれぞれの部分は、量子ドット物品10を組み込んだ表示デバイスが発する白色光のために、望む白色点を達成するよう制御し得る。量子ドット物品10における使用のための代表的な量子ドット22としては、ZnSシェルを有するCdSeが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書に記載の量子ドット物品における使用に好適な量子ドットとしては、コア／シェル型発光ナノ結晶が挙げられ、それにはCdSe/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS、又はCdTe/ZnSが挙げられるが、これらに限定されない。代表的な実施形態において、発光ナノ結晶は、外部リガンド被覆を含み、ポリマーマトリックス中に分散されている。量子ドット及び量子ドット材料22は、例えば、Nanosys Inc.社、カリフォルニア州ミルピタスより商業的に市販されている。量子ドット層20は、あらゆる有用な量の量子ドット22を有し得、いくつかの実施形態において、量子ドット層20は、量子ドット層20の総重量に対し、0.1重量%から1重量%の量子ドットを含み得る。

30

【0098】

40

いくつかの実施形態において、量子ドット材料は、液体キャリア中に分散した量子ドットを含み得る。例えば、液体キャリアは、アミノシリコーンオイルなどの油を含み得る。

【0099】

50

1つ以上の実施形態において、量子ドット層20は、任意のものとして、散乱ビーズ又は粒子を含み得る。これらの散乱ビーズ又は粒子は、マトリックス材料24の屈折率と、少なくとも0.05又は少なくとも0.1異なる屈折率を有する。これらの散乱ビーズ又は粒子としては、例えば、ポリマーとして、シリコーン、アクリル系、ナイロンなど、又は無機材料として、TiO₂、SiO_x、AlO_xなど、及びそれらの組み合わせを挙げ

得る。いくつかの実施形態において、散乱粒子を量子ドット層 20 に含むことにより、量子ドット層 20 を通る光路長を長くすることが可能であり、及び量子ドットの吸収及び効率を改善することが可能である。多くの実施形態において、散乱ビーズ又は粒子は、1 マイクロメートルから 10 マイクロメートル、又は 2 マイクロメートルから 6 マイクロメートルの平均粒径を有する。いくつかの実施形態において、量子ドット材料 20 は、任意のものとして、フュームドシリカなどの充填剤を含み得る。

【0100】

いくつかの好ましい実施形態において、散乱ビーズ又は粒子は、M o m e n t i v e S p e c i a l t y C h e m i c a l s I n c . 社、オハイオ州コロンバスより市販の、T o s p e a r l (商標) 120 A、130 A、145 A、及び 2000 B の球状シリコーン樹脂であり、それぞれの粒径は 2.0 マイクロメートル、3.0 マイクロメートル、4.5 マイクロメートル及び 6.0 マイクロメートルである。10

【0101】

量子ドット層 20 のマトリックス 24 は、バリア層 32、34 を形成する材料へ接着するポリマーバインダー又はバインダー前駆体より形成し得るものであり、積層構成を形成し得、並びにまた、量子ドット 22 のための保護マトリックスも形成する。一つの実施形態において、マトリックス 24 は、エポキシアミンポリマー及び任意の放射線硬化性メタクリレート化合物を含む接着剤組成物を、硬化又は硬質化させることにより形成する。

【0102】

図 2 を参照すると、別の態様において、本開示は、量子ドットフィルム物品を形成する方法 (100) を対象とし、この方法は、第 1 のバリア層上に、量子ドットを含む接着剤組成物を被覆すること (102)、及び第 2 のバリア層を量子ドット材料上に設けること (104) を含む。いくつかの実施形態において、方法 100 は、部分的に硬化した量子ドット材料を形成するために、放射線硬化性メタクリレート化合物を重合 (例えば、放射線硬化) すること (106) 及び硬化したマトリックスを形成するために、バインダー組成物を重合すること (108) を含む。20

【0103】

いくつかの実施形態において、バインダー組成物は、加熱により硬化又は硬質化し得る。他の実施形態において、接着剤組成物は、例えば紫外光 (UV) 光などの放射を適用することによってもまた硬化又は硬質化し得る。硬化又は硬質化工程は、UV 硬化、加熱、又は両方を含み得る。いくつかの例示的な実施形態において、それらに限定されるものではないが、UV 硬化条件としては、約 10 mJ / cm² から約 4000 mJ / cm² の UVA、より好ましくは約 10 mJ / cm² から約 2000 mJ / cm² の UVA を適用することを挙げ得る。加熱及び UV 光は、バインダー組成物の粘度を増加させるため、単独でも組み合わせでもまた適用し得、それにより、被覆及び加工ラインでのより容易な取り扱いが可能となる。30

【0104】

いくつかの実施形態において、バインダー組成物は、外側の層となっているバリアフィルム 32、34 の間への積層後に硬化し得る。そのため、バインダー組成物の粘度増加は、積層直後の被覆品質を確定する。被覆又は積層直後に硬化することにより、いくつかの実施形態において、硬化したバインダーは、バインダー組成物が感圧接着剤 (PSA) として作用する点まで、粘度増加し、硬化中に積層体を保持し、及び硬化中の欠陥を大幅に低減する。いくつかの実施形態において、バインダーの放射線硬化は、従来の熱硬化と比較して、被覆、硬化、及びウェブ取り扱いをより大幅に制御するものである。40

【0105】

一たび少なくとも部分的に硬化すると、バインダー組成物は、量子ドット 22 のための保護支持マトリックス 24 を提供するポリマー網目構造を形成する。

【0106】

エッジ侵入を含む侵入は、水分及び / 又は酸素のマトリックス 24 への侵入による、量子ドット性能の損失により定義される。様々な実施形態において、水分及び酸素の、硬化50

したマトリックス 24へのエッジ侵入は、85で1週間後、約1.25mm未満、又は85で1週間後、約0.75mm未満、又は85で1週間後、約0.5mm未満である。様々な実施形態において、硬化したマトリックスへの酸素浸透率は、約80(cc·min⁻¹) / (m²日) (3(cc·マイクロメートル) / (m²日))未満、又は約50(cc·min⁻¹) / (m²日) (2(cc·マイクロメートル) / (m²日))未満である。様々な実施形態において、硬化したマトリックスの水蒸気透過率を、約15(20g / m²·min·日) (15(20g / m²·25マイクロメートル·日))未満、又は約10(20g / m²·min·日) (10(20g / m²·25マイクロメートル·日))未満、とすべきである。

【0107】

10

様々な実施形態において、量子ドット層20の厚みは、約80マイクロメートルから約250マイクロメートルである。

【0108】

図3は、本明細書に記載の量子ドット物品を含む、表示デバイス200の一実施形態の概略図である。この図は、単に一例として提供され、限定するものではない。表示デバイス200は、例えば発光ダイオード(LED)などの光源204を有する、バックライト202を含む。光源204は、発光軸235に沿って光を発する。光源204(例えば、LED光源)は、入力エッジ208を通して、その上に背面反射部212を有する中空光再利用用空隙210中へ光を発する。背面反射部212は、主に鏡面反射性でも、拡散性でも、又はそれらの組み合わせでもよく、好ましくは、高反射性である。バックライト202は、量子ドット物品220を更に含み、中に量子ドット222を分散した保護マトリックス224を含む。保護マトリックス224は、ポリマーバリアフィルム226、228による両面上に閉じ込められており、单層、又は多層を含み得る。

20

【0109】

表示デバイス200は、多方向性の再利用用フィルム又は層を含む、前面反射部230を更に含み、これは、ディスプレイの軸により近い方向に軸外光を再方向付けする表面構造を有する光学フィルムであり、表示デバイスを通して軸上に伝搬する光の量を増加させ得、これは、見る者に見える画像の輝度及びコントラストを高める。前面反射部230は、偏光子などの他の種類の光学フィルムもまた含み得る。一つの非限定的な実施例において、前面反射部230は、1つ以上のプリズムフィルム232及び/又は利得拡散部を含み得る。プリズムフィルム232は、軸に沿って延びるプリズムを有し得、光源204の発光軸235に対し平行にも、又は垂直にも配向してよい。いくつかの実施形態において、プリズムフィルムのプリズム軸は、交差し得る。前面反射部230は、1つ以上の偏光フィルム234を更に含み得、多層光学偏光フィルム、拡散反射偏光フィルムなどを含み得る。前面反射部230が発した光は、液晶(LC)パネル280に入る。バックライト用構造体及びフィルムの多数の例は、例えば、米国特許公開第2011/0051047号において知り得る。

30

【0110】

様々な複合粒子を提供する。

実施形態1は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子を含有し、かつコア/シェル型ナノ粒子外側の表面へ結び付いたチオール官能性シリコーンを含有する複合粒子である。

40

【0111】

実施形態2は、コアが第1の半導体材料を含有し、かつシェルが第1の半導体材料と異なる第2の半導体材料を含有する、実施形態1に記載の複合粒子である。

【0112】

実施形態3は、コアが金属リン化物又は金属セレン化物を含有する、実施形態1又は2に記載の複合粒子である。

【0113】

実施形態4は、コアがInP又はCdSeを含有する、実施形態3に記載の複合粒子である。

50

【0114】

実施形態5は、シェルが亜鉛含有化合物を含有する、実施形態1～4のいずれか一つに記載の複合粒子である。

【0115】

実施形態6は、シェルが多層化シェルである、実施形態1～5のいずれか一つに記載の複合粒子である。

【0116】

実施形態7は、多層化シェルが、コアをオーバーコートする内側シェルを含有し、内側シェルが、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含有する、実施形態6に記載の複合粒子である。

【0117】

実施形態8は、多層化シェルが、内側シェルをオーバーコートする外側シェルを含有し、外側シェルが、硫化亜鉛を含有する、実施形態7に記載の複合粒子である。

【0118】

実施形態9は、チオール官能性シリコーンが非極性有機溶媒へ、室温において少なくとも1重量%の量、可溶である、実施形態1～8のいずれか一つに記載の複合粒子である。

【0119】

実施形態20は、InPのコア、コアをオーバーコートする内側シェル、及び内側シェルをオーバーコートする外側シェル、を含有する蛍光性半導体のコア／シェル型ナノ粒子を含有し、並びにコア／シェル型ナノ粒子外側の表面へ結び付いた化学式Iのチオール官能性シリコーンを含有する、複合粒子であり、ここで内側シェルはセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含有し、並びに外側シェルは硫化亜鉛を含有するものである。

【0120】

様々な量子ドット物品を更に提供する。

実施形態1は、

第1のバリア層、第2のバリア層、及び、第1のバリア層と第2のバリア層の間の量子ドット層を含有し、

量子ドット層がバインダーマトリックス中に分散した量子ドットを含有する、量子ドットフィルム物品である。

【0121】

実施形態2は、バインダーマトリックスが硬化した組成物を含有し、組成物がエポキシド及びアミノ官能性化合物及び放射線硬化性メタクリレート化合物を含有する、実施形態1に記載の物品である。

【0122】

実施形態3は、バインダー組成物が光開始剤を更に含有する、実施形態1又は2に記載の物品である。

【0123】

実施形態4は、マトリックスが、約5重量%から約25重量%のメタクリレート化合物、並びにエポキシド及びアミノ官能性化合物の反応より形成される70重量%～90重量%のエポキシポリマーを含有する、実施形態1～3のいずれか一つに記載の物品である。

【0124】

実施形態5は、マトリックスが、1マイクロメートルから10マイクロメートルの範囲の平均粒径を有する散乱粒子を更に含有する、実施形態1～4のいずれか一つに記載の物品である。

【0125】

実施形態6は、少なくとも1層の第1及び第2のバリア層が、少なくとも一種のポリマー／フィルムを含有する、実施形態1～5のいずれか一つに記載のフィルム物品である。

【0126】

実施形態7は、実施形態1～6のいずれか一つに記載のフィルム物品を含有する表示デバイスである。

【0127】

10

20

30

40

50

実施形態 8 は、第 1 のポリマーフィルム上へ量子ドット材料を被覆することを含む、物品の形成方法であり、量子ドット材料が、エポキシド、アミノ官能性化合物、放射線硬化性メタクリレート化合物、及び光開始剤、を含有するバインダー組成物中に量子ドットを含有するものである。

【 0 1 2 8 】

実施形態 9 は、バインダー組成物を硬化することを更に含む、実施形態 8 に記載の方法である。

【 0 1 2 9 】

実施形態 10 は、バインダー組成物上へ第 2 のポリマーフィルムを適用することを更に含む、実施形態 9 に記載の方法である。

10

【 0 1 3 0 】

以下の実施例により本発明を更に説明するものであるが、いかなる意味においても本発明を限定するものではない。

【 実施例 】

【 0 1 3 1 】

実施例において使用する、全ての重量及び百分率は、他に記載のない限り重量基準である。以下の表に具体的に列挙されていない全ての材料は、A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y 社(米国ウィスコンシン州ミルウォーキー)などの化成品供給元より入手可能である。

【 0 1 3 2 】

20

材料

「 Q D - 1 」は、シェル形成プロセスに続いて、無水ドデシルコハク酸(D D S A)及びラウリン酸によるリガンド交換後、エタノールより沈降させた、 I n P / S e S - Z n S のコア/シェル型量子ドット(Q D)粒子。 N a n o s y s , I n c . 社、カリフォルニア州ミルピタスより入手した(ロット番号# 3 2 1 - 9 3 - 3 、 Q Y = 7 3 . 6 、 F W H M = 4 0 . 7 n m 、 吸收極大 = 4 9 3 . 6 n m 、 発光極大 = 5 2 7 . 4 n m 、 O D _{4 6 0} = 1 0 . 4 m g / m L)。

【 0 1 3 3 】

「 D D S A 」、無水ドデシルコハク酸は、 N a n o s y s , I n c . 社、カリフォルニア州ミルピタス、より入手した。

30

【 0 1 3 4 】

「 S - S i - 1 」は、 U C T , I n c . 社、ペンシルベニア州ブリストルより商品表示「 P S 8 5 0 」(ロット番号# 1 0 0 5 7)のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー。

【 0 1 3 5 】

「 S - S i - 2 」は、 G e n e s e e P o l y m e r C o r p o r a t i o n 社、ミシガン州バートンより商品表示「 G P - 6 5 5 」(ロット番号# 0 0 4 6 9 8 7)のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー。

【 0 1 3 6 】

「 S - S i - 3 」は、信越シリコーン社、オハイオ州アクロンより商品表示「 K F - 2 0 0 1 」(ロット番号# 3 0 2 3 3 2)のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー。

40

【 0 1 3 7 】

「 S - S i - 4 」は、 U C T , I n c . 社、ペンシルベニア州ブリストルより商品表示「 P S 8 4 8 」(ロット番号# 2 1 1 5 0 0 8 5 、 2 % H S 、 2 5 c S t (2 5 m m ² / s))のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー。

【 0 1 3 8 】

「 S - S i - 5 」は、 U C T , I n c . 社、ペンシルベニア州ブリストルより商品表示「 P S 8 4 9 」(ロット番号# 2 1 1 5 0 0 8 6 、 2 0 % ~ 2 5 % H S 、 1 8 5 c S t (1 8 5 m m ² / s))のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー

50

。

【0139】

「S-Si-6」は、U C T , I n c . 社、ペンシルベニア州ブリストルより商品表示「P S 8 5 0」(ロット番号# 2 1 1 5 0 0 8 4、5%~10% HS、100~200 c S t (100~200 mm² / s))のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー。

【0140】

「S-Si-7」は、U C T , I n c . 社、ペンシルベニア州ブリストルより商品表示「P S 9 2 7」(ロット番号# 2 1 1 5 0 1 2 3、100% HS、75~150 c S t (75~150 mm² / s))のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンホモポリマー。
10

【0141】

「S-Si-8」は、G e n e s e e P o l y m e r C o r p o r a t i o n社、ミシガン州バートンより商品表示「G P - 7 1 S S」(ロット番号# 0 0 4 6 3 2 4 - 0 1 2、8 3 / 2、1% HS、100 c S t (100 mm² / s))のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー。

【0142】

「S-Si-9」は、G e n e s e e P o l y m e r C o r p o r a t i o n社、ミシガン州バートンより商品表示「G P 3 6 7」(ロット番号# 0 0 4 7 0 7 9 - 0 0 4、3 6 / 6、5.4% HS、150 c S t (150 mm² / s))のものとして入手した、メルカプト官能性シリコーンコポリマー。
20

【0143】

実施例1~9 (EX1~EX9)、及び比較例A~B (C E - A 及びC E - B)

実施例及び比較例の処方物を、それらの量子収率測定以外は窒素グローブボックス中に
おいて調製した。

【0144】

実施例及び比較例の調製のために、8 mLバイアルへ、D D S A (C E - A)又はメルカプトシリコーン (EX1~EX9)を約15 mg入れ、続いてトルエン1.5 mLを添加した。C E - Bはプランクであり、トルエン1.5 mLのみを入れた。全てのメルカプトシリコーンは、トルエンへの優れた溶解性を示した。各トルエン溶液へ、光学濃度1.0~1.4のQ D - 1 (ロット番号# 3 2 1 - 9 3 - 3)を0.2885 mL添加した。混合液をマグネチックスターラーによって攪拌しながら、下記の望む温度で望む時間をかけて熟成し、それらのQ Yデータを測定した。試料があまり色変化を見せなかつた場合 (すなわち、それらの緑色が残っている場合)、それらを「OK」と評価した。逆に、それらが目立つ色変化を見せた場合 (典型的には、あざやかな橙、すなわち、捕捉された場合)、それらを「不良」と評価した。
30

【0145】

量子収率データを、浜松ホトニクス社、ニュージャージー州ミドルセックスより入手したH a m a m a t s u Q u a n t a u r u s Q Y絶対PL量子収率測定装置C 1 1 3 4 7を使用して得た。測定結果としては、量子収率 (Q Y、%)、吸収率 (%)、発光ピーク波長 (nm)、及び発光ピーク幅 (nm)が挙げられる。量子収率 (Q Y、%)の差を、各々の実施例試料について、そのQ Yを、相当する比較例のQ Yと比較して得た。
40

【0146】

一般に、測定結果は、491 nmにおいて吸収率約70%、発光ピーク約541 nm、ピーク幅約37 nmを示した。

【0147】

下記の表1に、EX1及びC E - Aの、50℃で1.5時間熟成後の量子収率データをまとめる。

【0148】

【表1】

表1

実施例／比較例	リガンド	色評価	QY(%)	ΔQY(%)
EX1	0.0156g S-Si-1	OK	54.0	12.5
CE-A	0.0184g DDSA	OK	48.0	対照

【0149】

下記の表2に、EX2及びEX3及びCE-Aの、90で1.5時間熟成後の量子収率データをまとめる。

【0150】

10

【表2】

表2

実施例／比較例	リガンド	色評価	QY(%)	ΔQY(%)
CE-A	0.0151g DDSA	不良	16.5	対照
EX2	0.0165g S-Si-2	OK	41.5	151.5
EX3	0.0150g S-Si-3	OK	41.0	148.5

【0151】

下記の表3に、EX2～EX7、CE-A、及びCE-Bの、40で1.5時間熟成、続いて60で1.5時間更に熟成後の量子収率データをまとめる。下記の表4に、EX2～EX7、CE-A、及びCE-Bの試料の、40で1.5時間熟成、続いて60で1.5時間熟成、引き続きこれを80で1.5時間更に熟成後の、量子収率データをまとめる。なお、QY-1は参照としてのCE-Aのものであり、一方、QY-2は参照としてのCE-Bのものである。

20

【0152】

【表3】

表3

実施例／比較例	リガンド	色評価	QY	ΔQY-1(%)	ΔQY-2(%)
EX4	0.0154g S-Si-4	OK	47.0	1.1	13.5
EX5	0.0177g S-Si-5	OK	51.0	9.7	23.2
EX6	0.0156g S-Si-6	OK	56.8	22.2	37.2
EX7	0.0176g S-Si-7	OK	38.1	-18.1	-8.0
EX3	0.0201g S-Si-3	OK	42.6	2.2	2.9
EX2	0.0189g S-Si-2	OK	56.3	21.1	36.0
CE-A	0.0173g DDSA	OK	46.5	対照	N/A
CE-B	なし	OK	41.4	N/A	対照

30

N/Aは、比較対象外を意味する。

【0153】

【表4】

40

表4

実施例／比較例	リガンド	色評価	QY	ΔQY-1(%)	ΔQY-2(%)
EX4	0.0154g S-Si-4	OK	45.5	46.3	36.7
EX5	0.0177g S-Si-5	OK	43.8	40.8	31.9
EX6	0.0156g S-Si-6	OK	48.8	56.9	47.0
EX7	0.0176g S-Si-7	不良	29.1	-6.4	-12.3
EX3	0.0201g S-Si-3	OK	38.3	23.2	15.4
EX2	0.0189g S-Si-2	OK	45.2	45.3	36.1
CE-A	0.0173g DDSA	不良	31.1	対照	N/A
CE-B	なし	不良	33.2	N/A	対照

50

N / A は、比較対象外を意味する。

【0154】

下記の表5に、EX2～EX7、CE-A及びCE-Bの、90で1.5時間熟成後の量子収率データをまとめる。

【0155】

【表5】

表5

実施例／比較例	リガンド	色評価	QY	ΔQY-1(%)	ΔQY-2(%)
EX4	0.0174g S-Si-4	OK	34.5	320.7	80.6
EX5	0.0162g S-Si-5	OK	32.0	290.2	67.5
EX6	0.0165g S-Si-6	OK	40.0	387.8	109.4
EX7	0.0157g S-Si-7	不良	23.2	182.9	21.5
EX3	0.0167g S-Si-3	OK	34.1	315.8	78.5
EX2	0.0184g S-Si-2	OK	36.6	346.3	91.6
CE-A	0.0176g DDSA	不良	8.2	対照	N/A
CE-B	なし	不良	19.1	N/A	対照

N / A は、比較対象外を意味する。

【0156】

下記の表6に、EX2、EX6、EX8、EX9、CE-A及びCE-Bの、70で1.5時間熟成後の量子収率データをまとめる。

【0157】

【表6】

表6

実施例／比較例	リガンド	色評価	QY(%)	吸収率(%)	発光ピーク(nm)	発光ピーク幅(nm)
EX8	0.0172g S-Si-8	OK	50.2	70.8	541	37.1
EX9	0.0152g S-Si-9	OK	56.0	66.5	541	37.4
EX6	0.0153g S-Si-6	OK	53.1	68.6	541	37.4
EX2	0.0165g S-Si-2	OK	54.8	67.5	541	37.7
CE-A	0.0162g DDSA	OK	46.9	67.3	541	37.5
CE-B	なし	OK	44.1	68.7	541	37.5
EX9	0.0152g S-Si-9	OK	55.7	65.5	541	37.4

【0158】

下記の表7に、EX6及びCE-Aの試料の、70で、熟成時間の長さを変化させて熟成後の量子収率データをまとめる。

【0159】

10

20

30

【表7】

表7

実施例／比較例	リガンド	外観	熟成時間(時)	QY(%)
EX6*	O. 0319g S-Si-6	OK	0	69. 1(?)
EX6	O. 0319g S-Si-6	OK	1	55. 5
EX6	O. 0319g S-Si-6	OK	2	52. 9
EX6	O. 0319g S-Si-6	OK	4	52. 1
CE-A*	O. 0310g DDSA	OK	0	53. 2
CE-A	O. 0310g DDSA	OK	1	48. 3
CE-A	O. 0310g DDSA	OK	2	47. 3
CE-A	O. 0310g DDSA	OK	4	43. 8
EX6*	O. 0319g S-Si-6	OK	0	59. 5
CE-A*	O. 0310g DDSA	OK	0	53. 3
EX6*	O. 0319g S-Si-6	OK	0	59. 1

* 3 時間室温熟成後、70°で熟成。

【0160】

下記の表8に、EX2、EX4、EX5、EX6、EX9、CE-A及びCE-Bの試料の、室温(約20°)で6時間熟成後の量子収率データをまとめる。

【0161】

【表8】

表8

実施例／比較例	リガンド	色評価	QY(%)	ΔQY-1(%)	ΔQY-2(%)
EX6	O. 0157g S-Si-6	OK	61. 8	13. 0	8. 0
EX6	O. 0303g S-Si-6	OK	64. 9	18. 6	13. 5
EX5	O. 0154g S-Si-5	OK	60. 3	10. 2	5. 4
EX4	O. 0154g S-Si-4	OK	59. 8	9. 3	4. 5
EX9	O. 0152g S-Si-9	OK	62. 0	13. 3	8. 4
EX2	O. 0150g S-Si-2	OK	51. 6	-5. 6	-9. 8
CE-A	O. 0154g DDSA	OK	54. 7	対照	N/A
CE-B	なし	OK	57. 2	N/A	対照

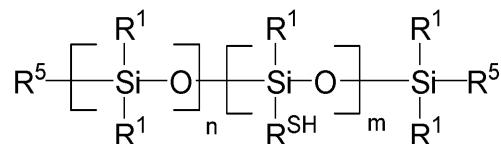
N/Aは、比較対象外を意味する。

【0162】

本開示は以下の実施形態を提供する。

1. 蛍光性半導体のコア／シェル型ナノ粒子を含有し、かつナノ粒子の表面へ結合した下記化学式のチオール官能性シリコーンリガンドを含有する、複合粒子。

【化6】



(式中、

各R¹は、独立してアルキル又はアリールであり、

R^{S-H}は、チオール置換(ヘテロ)ヒドロカルビル基であり、

nは0～2000であり、

mは、0であってもよく、

n+mは、少なくとも1であり、

10

20

30

40

50

R⁵ は、アルキル、アリール又はR^{S H}であり、

チオール官能性シリコーンは、少なくとも1個のR^{S H}基を有する。)

2 . mが少なくとも1である、実施形態1に記載の複合粒子。

3 . nのmに対する比が、10:90から98:2である、実施形態1又は2に記載の複合粒子。

4 . R^{S H}がアルキレン基又はアリーレン基である、実施形態1~3のいずれか一つに記載の複合粒子。

5 . R^{S H}がヘテロアルキレン基である、実施形態1~3のいずれか一つに記載の複合粒子。

6 . R^{S H}が、-C_nH_{2n}-SH(式中、nは1から10である。)である、実施形態1~3のいずれか一つに記載の複合粒子。 10

7 . 200、かつ50,000のM_wを有する、実施形態1~6のいずれか一つに記載のチオール官能性シリコーンリガンド。

8 . 400、かつ10,000のM_wを有する、実施形態1~6のいずれか一つに記載のチオール官能性シリコーンリガンド。

9 . 少なくとも25cSt、かつ50,000cSt以下の粘度(好ましくは50cSt~10,000cSt)(25mm²/s、かつ50,000mm²/s以下の粘度(好ましくは50mm²/s~10,000mm²/s))を有する実施形態1~8のいずれか一つに記載のチオール官能性シリコーンリガンド。

10 . コアがInP、CdS、又はCdSeを含有する、実施形態1~9のいずれか一つに記載の複合粒子。 20

11 . シェルが、マグネシウム含有化合物又は亜鉛含有化合物を含有する、実施形態1~10のいずれか一つに記載の複合粒子。

12 . シェルが多層化シェルである、実施形態1~10のいずれか一つに記載の複合粒子。

13 . 多層化シェルが、コアをオーバーコートする内側シェルを含有し、内側シェルがセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含有する、実施形態12に記載の複合粒子。

14 . 多層化シェルが、内側シェルをオーバーコートする外側シェルを含有し、外側シェルが硫化亜鉛又はMgSを含有する、実施形態12に記載の複合粒子。

15 . 蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子及びチオール置換シリコーンを含有する、複合粒子であって、 30

蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子が、

InPのコア、

コアをオーバーコートする、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含有する内側シェル、並びに内側シェルをオーバーコートする、硫化亜鉛を含有する外側シェル、を含有するものであり、

チオール置換シリコーンが、実施形態1~9のいずれか一つに記載のものである、複合粒子。

16 . 実施形態1~15のいずれか一つに記載の複合粒子及びポリマーバインダーを含有する組成物。 40

17 . バインダーが(メタ)アクリル化オリゴマーを含有する、実施形態16に記載の組成物。

18 . バインダーが反応性希釈剤モノマーを更に含有する、実施形態17に記載の組成物。

19 . (メタ)アクリル化オリゴマーが次の一般式のものである、実施形態17に記載の組成物。



(式中、R^{O 1 i g}基は、ウレタン、ポリウレタン、エステル、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオレフィン、ポリブタジエン及びエポキシを含み、

L¹は連結基であり、

Z^1 は、(メタ)アクリロイル、ビニル又はアルキニルなどのペンドントフリーラジカル重合性基であり、好ましくは(メタ)アクリレートであり、

d は 1 より大きく、好ましくは少なくとも 2 である。)

20. 2 個のバリアフィルムの間ににおいて、実施形態 16 ~ 19 のいずれか一つに記載の硬化したポリマー・マトリックスバインダー中に一様に分散した複合粒子を含有する物品。

【図 1】

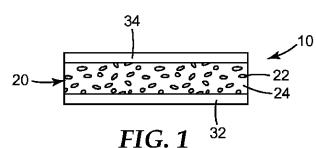


FIG. 1

【図 2】

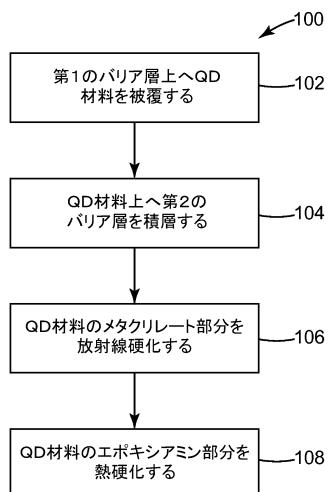


FIG. 2

【図3】

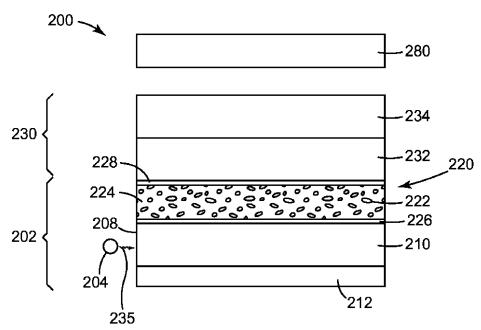


FIG. 3

フロントページの続き

(72)発明者 チウ， ツアイ ミン

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

審査官 佐藤 貴浩

(56)参考文献 特開2007-196224(JP, A)

特開2006-052250(JP, A)

国際公開第2005/071039(WO, A1)

米国特許出願公開第2013/0345458(US, A1)

韓国公開特許第10-2007-0076832(KR, A)

中国特許出願公開第104508049(CN, A)

特表2015-511167(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00 - 11/89

CAPLUS / REGISTRY (STN)