

(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2018-529811

(P2018-529811A)

(43) 公表日 平成30年10月11日 (2018. 10. 11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 Z NMG	4H001
C09K 11/70 (2006.01)	C09K 11/70	4J002
C09K 11/56 (2006.01)	C09K 11/56	
C09K 11/88 (2006.01)	C09K 11/88	
C09K 11/02 (2006.01)	C09K 11/02 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-512937 (P2018-512937)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年9月12日 (2016. 9. 12)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成30年3月9日 (2018. 3. 9)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/051213		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02017/048608		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成29年3月23日 (2017. 3. 23)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	62/218, 779	(74) 代理人	100088155
(32) 優先日	平成27年9月15日 (2015. 9. 15)		弁理士 長谷川 芳樹
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100107456
(31) 優先権主張番号	62/234, 067		弁理士 池田 成人
(32) 優先日	平成27年9月29日 (2015. 9. 29)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	62/241, 177	(74) 代理人	100162352
(32) 優先日	平成27年10月14日 (2015. 10. 14)		弁理士 酒巻 順一郎
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 添加剤安定化複合ナノ粒子

## (57) 【要約】

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）と、下記式の安定化添加剤と、を含む、複合粒子。

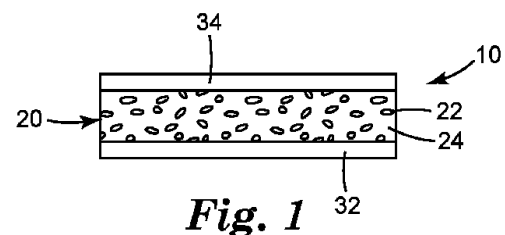
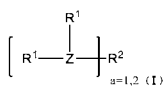
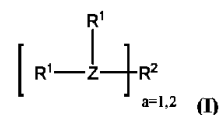


Fig. 1

【選択図】 図 1

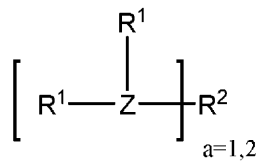


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

蛍光性コア／シェルナノ粒子と、安定化添加剤と、を含む複合粒子であって、前記安定化添加剤が、下記式のものである、複合粒子。

## 【化 1】



10

[ 式中、 $\text{R}^1$  はアルキル、アリール、アルカリール及びアラルキルを含むヒドロカルビル基であり、

$\text{R}^2$  は、 $a$  が 1 である場合に  $\text{R}^1$  であり、 $a$  が 2 である場合に二価のヒドロカルビル基であり、

$\text{Z}$  は P、As 又は Sb である。 ]

## 【請求項 2】

$\text{Z}$  が As 又は Sb である、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 3】

前記  $\text{R}^1$  基のうちの少なくとも 1 つがアリール基又はアルカリール基である、請求項 1 に記載の複合粒子。

20

## 【請求項 4】

前記  $\text{R}^1$  基のうちの少なくとも 2 つがアリール基又はアルカリール基である、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 5】

$\text{R}^1$  がフェニルである、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 6】

$\text{R}^2$  が  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキレンである、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 7】

式  $\text{R}^5 - \text{R}^2 (\text{X})_n$  の前記ナノ粒子の表面に結合した表面修飾リガンド

30

[ 式中、 $\text{R}^5$  は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$  炭素原子を有する（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

$\text{R}^2$  はアルキレン、アリーレン、アルカリーレン及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$n$  は少なくとも 1 であり、

$\text{X}$  はリガンド基である。 ] を更に含む、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 8】

前記コアが、InP、CdS 又は CdSe を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の複合粒子。

## 【請求項 9】

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む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の複合粒子。

40

## 【請求項 10】

前記シェルが多層化シェルである、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の複合粒子。

## 【請求項 11】

前記多層化シェルが、前記コアをオーバーコートする内側シェルを含み、前記内側シェルが、セレン化亜鉛又は硫化亜鉛を含む、請求項 10 に記載の複合粒子。

## 【請求項 12】

前記多層化シェルが、内側シェルをオーバーコートする外側シェルを含み、前記外側シェルが、硫化亜鉛又は MgS を含む、請求項 10 に記載の複合粒子。

## 【請求項 13】

50

蛍光性半導体のコア／シェル型ナノ粒子であって、

In P コア、

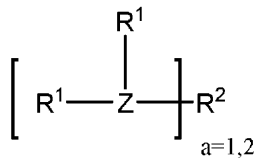
前記コアをオーバーコートする内側シェルであって、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む内側シェル、及び

前記内側シェルをオーバーコートする外側シェルであって、硫化亜鉛を含む外側シェルを含む、蛍光性半導体のコア／シェル型ナノ粒子と、

安定化添加剤と、を含み、

前記安定化添加剤が、下記式のものである、請求項 1 に記載の複合粒子。

【化 2】



10

[ 式中、 $R^1$  はアルキル、アリール、アルカリール及びアラルキルであり、

$R^2$  は二価のヒドロカルビル基であり、

Z は P、As 又は Sb である。]

【請求項 1 4】

請求項 1～1 3 のいずれか一項に記載の複合粒子と、キャリア流体と、を含む組成物。

20

【請求項 1 5】

キャリア流体の液滴中に分散した、請求項 1 4 に記載の複合粒子を含み、前記液滴がポリマーバインダー中に分散している、組成物。

【請求項 1 6】

前記ポリマーバインダーが、ポリシロキサン、フルオロエラストマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクタム、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、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を含む、請求項 1 4 又は 1 5 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

2 つのバリアフィルム間の硬化したポリマーバインダー中に分散した、請求項 1～1 3 のいずれか一項に記載の複合粒子を含む、物品。

30

【請求項 1 8】

前記複合粒子がキャリア流体の液滴中に分散し、前記液滴が前記硬化したポリマーバインダー中に分散している、請求項 1 7 に記載の物品。

【請求項 1 9】

第 1 のバリア層と、第 2 のバリア層と、前記第 1 のバリア層と前記第 2 のバリア層の間の量子ドット層と、を備える量子ドットフィルム物品であって、

前記量子ドット層が、請求項 1～1 3 のいずれか一項に記載の複合粒子を含み、前記複合粒子がキャリア流体中に分散しており、ポリマーバインダー中に分散している、量子ドットフィルム物品。

40

【請求項 2 0】

前記量子ドット層が、キャリア流体中に分散した複合粒子の液滴を含む、請求項 1 9 に記載の量子ドットフィルム物品。

【請求項 2 1】

前記コアが In P を含み、前記粒子がポリマー性又は非ポリマー性キャリア流体中に分散している、請求項 1 に記載の複合粒子を含む、組成物。

【請求項 2 2】

前記複合粒子がシリコンキャリア流体の液滴中に分散し、前記液滴がポリマーバインダー中に分散している、請求項 2 1 に記載の組成物。

50

【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】

一旦、量子ドットを合成し、それらを多くの場合、量子ドット外面に結合する有機リガンドにより処理する。有機リガンド及び/又は添加剤を用いて安定化された、コロイド量子ドットナノ粒子(好ましくはナノ結晶)は、表面トラップを不活性化すること、キャリア流体(若しくは溶媒)又は硬化したポリマーバインダー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、改善された量子収率を有することができる。そのため、有機リガンド及び/又は添加剤を最適化することは、QDEFにおける最適な量子収率、加工適性、及び機能寿命を達成するために重要である。

10

【0003】

[概要]

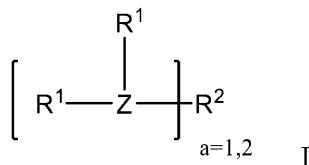
蛍光発光が可能であり、量子ドット広色域化フィルムにおける使用に好適な、複合粒子を提供する。

20

【0004】

一態様では、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)と、そのコア/シェル型ナノ粒子と組み合わせられた下記式の安定化添加剤

【化1】



30

[式中、 $R^1$ はアリール、アルカリール、アルキル又はアラルキルを含むヒドロカルビル基であり、好ましくは、 $R^1$ のうちの少なくとも1つがアリール又はアルカリールであり、より好ましくは、少なくとも2つがアリール又はアルカリールであり、

$R^2$ は、 $a$ が1である場合に $R^1$ であり、 $a$ が2である場合に $C_1 \sim C_{10}$ 二価アルキレンであり、

$Z$ はP、As又はSbである。]と、を含む、複合粒子を提供する。

【0005】

いくつかの実施形態において、 $Z$ はAs又はSbから選択される。いくつかの実施形態において、式Iの安定化添加剤化合物は、添字 $a$ が2であり、 $R^2$ が、直鎖又は分枝鎖であってよく、好ましくは直鎖である $C_1 \sim C_{10}$ 二価アルキレンであるように選択される。いくつかの実施形態において、添字 $a$ は1、2であり、好ましくは、 $R^1$ 基のうちの3つがアリール又はアルカリールである。いくつかの実施形態において、添字 $a$ は2であり、 $R^1$ 基のうちの少なくとも2つ、好ましくは3つ、より好ましくは4つがアリール又はアルカリールである。

40

【0006】

一態様では、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、コア/シェル型ナノ粒子と組み合わせられた、コア/シェル型ナノ粒子に結合した、又はコア/シェル型ナノ粒子と会合した、式Iの安定化添加剤、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

50

トする内側シェルであって、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む内側シェル、及び、その内側シェルをオーバーコートする外側シェルであって、硫化亜鉛を含む外側シェル、を含む。

【0007】

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の光波長より短い第1の光波長により励起された際、第2の光波長にて蛍光シグナルを発する。

【0008】

本明細書で使用する場合、

「アルキル」は、直鎖又は分枝鎖、環式又は非環式の、飽和一価炭化水素を意味する。

10

【0009】

「アルキレン」は、直鎖又は分枝鎖の不飽和二価炭化水素を意味する。

【0010】

「アルケニル」は、直鎖又は分枝鎖の不飽和炭化水素を意味する。

【0011】

「アリール」は、5～18個の環原子を含む芳香族基であり、任意に縮合環を含んでもよく、これは、飽和であっても、不飽和であっても、芳香族であってもよい。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フェナントリル及びアントラシルが挙げられる。ヘテロアリールは、窒素、酸素又は硫黄などの1～3個のヘテロ原子を含むアリールであり、縮合環を含んでもよい。ヘテロアリール基のいくつかの例は、ピリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンゾチアゾリルである。アリール基は非置換であっても、又は1若しくは複数のアルキル、アルコキシ若しくはハロ基で置換されてもよい。

20

【0012】

「アルカリール」は、アリール基に結合したアルキル基、例えばメチルフェニルを意味する。

【0013】

「アリーレン」は、多価の芳香族を意味し、例えば、フェニレン、及びナフタレンなどがある。

【0014】

「アラルキル」は、アルキレンに結合したアリール基を有する、上記定義の基を意味する。

30

【0015】

用語「ヒドロカルビル」は、アルキル、アリール、アラルキル及びアルキルアリールを含んで使用される。ヒドロカルビル基は一価、二価又は多価であってもよい。

【0016】

用語「複合粒子」は、本明細書において使用する場合ナノ粒子を意味し、典型的には、コア/シェル型ナノ粒子（好ましくはナノ結晶）の形態であり、コア/シェル型ナノ粒子と組み合わされた、コア/シェル型ナノ粒子に結合した、又はコア/シェル型ナノ粒子と会合した、安定化添加剤を有する。このような複合粒子は、半導体材料を使用することによって近紫外（UV）から遠赤外（IR）までの範囲で調整可能な発光を有する「量子ドット」として有用である。

40

【0017】

用語「ナノ粒子」は、0.1～100ナノメートルの範囲、又は1～100ナノメートルの範囲など、0.1～1000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」は、略球状粒子の径を指すだけでなく、構造体の最も短い軸に沿った長さも指す。平均粒径を測定する適切な方法の例として、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。

【0018】

ナノ粒子の「コア」は、シェルを適用されていないナノ粒子（好ましくはナノ結晶）、

50

又はコア/シェル型ナノ粒子の内部を意味すると理解される。ナノ粒子のコアは、均質な組成を有してもよく、又はその組成がコア内部の深さに依存して変化してもよい。多くの材料が知られ、コアナノ粒子で使用されており、コアナノ粒子に1つ又は複数のシェルを適用する多くの方法が当技術分野で知られている。コアはもう1つのシェルとは異なる組成である。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。

#### 【0019】

本明細書で使用する場合、用語「化学線」は電磁スペクトルの任意の波長範囲の放射線を指す。化学線は、典型的には、紫外線波長領域、可視光波長領域、赤外線波長領域、又はこれらの組み合わせにおけるものである。当技術分野で既知の任意の好適なエネルギー源を化学線の発生に使用してよい。

10

#### 【0020】

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表すものである。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】

#### 【0021】

20

【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】量子ドット物品を備えるディスプレイの一実施形態の概略図である。

【図4】白色点(色)測定系を示す。

#### 【0022】

#### [ 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。

#### 【0023】

30

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、化学線の第2の波長より短い、化学線の第1の波長により励起された際、化学線の第2の光波長にて蛍光発光する。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(nm)以下、又は1000nm以下、900nm以下、又は800nm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、400ナノメートル~800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。

40

#### 【0024】

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0.5nm、又は少なくとも1nmの平均粒径を有する。ナノ粒子は、1000nm以下、又は500nm以下、又は200nm以下、又は100nm以下、又は50nm以下、又は20nm以下、又は10nm以下の平均粒径を有する。半導体のナノ粒子、特に1nm~10nmの

50

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出現してきている。

#### 【0025】

半導体材料としては、周期表（現代の族番号1～18の体系を使用）の第2族～第16族、第12族～第16族、第13族～第15族、第14族～第16族、及び第14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、 $Si_3N_4$ 、 $Ge_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、 $(Ga, In)_2(S, Se, Te)_3$ 、 $Al_2CO$ 、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、及び、このような半導体の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、1層若しくは複数のシェル層、又は両方に使用し得る。

10

#### 【0026】

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 Thermoelectrics (Troy, NY)、及びNanosys Inc. (Milpitas, CA) から市販されている。

20

#### 【0027】

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、当業者に公知の任意の方法を使用して製造し得る。好適な方法は、米国特許出願第10/796,832号（2004年3月10日出願）、米国特許第6,949,206号（Whiteford）、及び米国特許仮出願第60/578,236号（2004年6月8日出願）に開示されており、これらの各々の開示の全容が、参照により本明細書に組み込まれる。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、任意の好適な材料から、好適には無機材料から、及びより好適には無機伝導性又は半導体材料から製造し得る。好適な半導体材料としては、米国特許出願第10/796,832号に開示されているものが挙げられ、第II～第VI族、第III～第V族、第IV～第VI族、及び第IV族半導体を含む、任意の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（ダイヤモンドを含む）、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、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、このような半導体の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。

30

40

#### 【0028】

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

50

型ドーパントから成る群からのドーパントを含み得る。本発明に有用なナノ結晶（又は他のナノ構造体）は、第12族～第16族も、又は第13族～第15族半導体もまた含むことができる。第12族～第16族、又は第13族～第15族半導体ナノ結晶及びナノ構造体の例としては、周期表の第12族元素（Zn、Cd及びHgなど）と、任意の第16族元素（S、Se、Te、Poなど）との任意の組み合わせ、及び、周期表の第13族元素（B、Al、Ga、In、及びTl）と、任意の第15族元素（N、P、As、Sb及びBiなど）との任意の組み合わせが挙げられる。

#### 【0029】

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、及びFePtなどが挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0030】

ナノ結晶のリン光体を生成させるために、任意の公知の方法を使用し得るが、無機ナノ材料のリン光体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。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)を参照のこと。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。成核体は、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。

20

30

#### 【0031】

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

#### 【0032】

半導体ナノ結晶において、ナノ結晶のバンドエッジ状態から、光誘起発光が発生する。ナノ結晶からのバンドエッジ発光は、表面電子状態から生じる、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などの表面欠陥の存在により、非放射性再結合中心が生じ、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

50



、電子及びホールがコアに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であるように選択し得る。結果として、非放射的再結合確率を低減させ得る。

#### 【0033】

コア/シェル型構造体は、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に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から成長する。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、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、一様なエピタキシャル成長したシェルが得られる。加えて、球形状は、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。

10

#### 【0034】

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。

#### 【0035】

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~第16族の量子ドット(セレン化カドミウムなど)は、第13~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。

20

#### 【0036】

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を含み、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を含む。例えば、第1の第12~第16族(例えばCdSe)半導体材料はコアの中に存在することができ、第2の第12~第16族(ZnSなど)半導体材料は、シェルの中に存在することができる。

30

#### 【0037】

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。

40

#### 【0038】

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得、いくつ

50

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。

10

#### 【0039】

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。被覆半導体ナノ結晶コア、及びコア/シェル型ナノ結晶の調製は、例えば、Dabbousiらの、(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(Liuら)及び国際公開第2010/039897号(Tulskyら)に見出すことができる。

20

#### 【0040】

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、多層化シェルは、内側シェルをオーバーコートする外側

30

#### 【0041】

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。

#### 【0042】

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。

40

#### 【0043】

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~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~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。

#### 【0044】

50

蛍光性半導体のナノ粒子を安定化添加剤と組み合わせ、キャリア流体中での分散性を向上させる。すなわち、安定化添加剤は、蛍光性半導体のナノ粒子と、キャリア流体、及び組成物の任意の他成分（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。

#### 【0045】

安定化には、蛍光性半導体のナノ粒子を、安定化添加剤と組み合わせること、又は、蛍光性半導体のナノ粒子と組み合わせられた安定化添加剤の組み合わせと組み合わせること、が伴い、それにより、量子収率及び／又は蛍光性半導体のナノ粒子の安定性が改善される。本文脈中、「組み合わせ」、「結合」又は「結合された」とは、（例えば手による混合、機械混合により）安定化添加剤と、蛍光性半導体のナノ粒子と、任意によるキャリア流体と、の安定した分散液を作り出すこと、を意味し、これにより、量子収率と量子ドットの安定性が向上し、使用目的に好適となる。添加剤を蛍光性ナノ粒子と組み合わせることにより、量子ドット粒子の分解（例えば光分解又は熱分解）を防止し得る。

10

#### 【0046】

様々な方法を使用して、蛍光性半導体のナノ粒子を安定化添加剤と組み合わせることができる。例えば、添加剤と蛍光性半導体のナノ粒子とを、長時間（例えば少なくとも5分、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）の間、室温で分散してもよく、高温（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）にて加熱してもよい。

20

#### 【0047】

望む場合、分散プロセスのあらゆる副生成物、又は分散プロセスにおいて使用するあらゆる溶媒を、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し、添加剤が組み合わさったナノ粒子を残すことにより、取り除くことができる。いくつかの実施形態において、蛍光性半導体のナノ粒子を乾燥して粉末にする。他の実施形態において、分散プロセスに用いる溶媒は、ナノ粒子が含まれる組成物中で用いられる任意のキャリア流体と相溶性（例えば混和性）である。これらの実施形態において、分散プロセスに用いる溶媒のうちの少なくとも一部を、蛍光性半導体のナノ粒子が分散するキャリア流体中に含むことができる。

#### 【0048】

いくつかの実施形態において、安定化添加剤は、蛍光性半導体のナノ粒子の表面に結合する表面修飾リガンドとして機能し得、蛍光性半導体のナノ粒子の表面特性を改質し得る。添加剤は例えば、吸着、吸収、イオン結合の形成、共有結合の形成、水素結合の形成、又はこれらの組み合わせにより、表面に結合し得る。

30

#### 【0049】

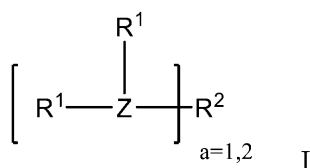
量子効率（文献において、量子収率としてもまた知られるもの）は、吸収される光子毎に起こる、定義した事象の数（例えば、ナノ粒子により吸収される光子毎の、ナノ粒子により発光される光子の数）である。従って、本開示の一つの一般的な実施形態は、45%以上、又は50%以上、又は55%以上、又は60%以上の量子効率を発現するナノ粒子の集合を提供する。

#### 【0050】

蛍光性ナノ粒子は、下記式の安定化添加剤

40

#### 【化2】



[式中、 $R^1$  はアリール、アルカリール、アルキル又はアラルキルを含むヒドロカルビル基であり、好ましくは、 $R^1$  のうちの少なくとも1つがアリール又はアルカリールであ

50

り、より好ましくは、少なくとも2つがアリール又はアルカリールであり、

$R^2$  は、 $a$  が1である場合に  $R^1$  であり、 $a$  が2である場合に  $C_{11} \sim C_{110}$  二価アルキレンであり、

$Z$  は  $P$ 、 $As$  又は  $Sb$  である。] と組み合わされたものである。

#### 【0051】

代表的なアリール基としては、フェニル、トリル、ピフェニル及びナフチルが挙げられるが、これらに限定されない。各  $R^1$  は任意に、ハライド又はアルコキシ基により置換されてよい。

#### 【0052】

代表的なホスフィン添加剤としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ- $n$ -プロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ- $n$ -ブチルホスフィン、トリ- $sec$ -ブチルホスフィン、トリ- $i$ -ブチルホスフィン、トリ- $t$ -ブチルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリアリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリナフチルホスフィン、トリ- $p$ -トリルホスフィン、トリ- $o$ -トリルホスフィン、トリ- $m$ -トリルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリ( $p$ -トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン、トリス(トリフルオロメチル)ホスフィン、トリ( $p$ -フルオロフェニル)ホスフィン、トリ( $p$ -トリフルオロメチルフェニル)ホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、ベンジルジフェニルホスフィン、ビス(2-フリル)ホスフィン、ビス(4-メトキシフェニル)フェニルホスフィン、ビス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ビス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホスフィン、 $t$ -ブチルビス(トリメチルシリル)ホスフィン、 $t$ -ブチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジアリルフェニルホスフィン、ジベンジルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジ- $t$ -ブチルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジ- $i$ -ブチルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジメチル(トリメチルシリル)ホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、ジフェニル( $p$ -トリル)ホスフィン、ジフェニル(トリメチルシリル)ホスフィン、ジフェニルビニルホスフィン、ジビニルフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、(2-メトキシフェニル)メチルフェニルホスフィン、ジ- $n$ -オクチルフェニルホスフィン、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2-フリル)ホスフィン、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(3-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(3-メトキシプロピル)ホスフィン、トリス(2-チエニル)ホスフィン、トリス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、(+)-ネオメンチルジフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ジフェニル(2-メトキシフェニル)ホスフィン、ジフェニル(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルホスフィン、及びトリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィンが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0053】

代表的な二座ホスフィン添加剤(式I、 $a=2$ )としては、( $R$ )-(+) - 2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、ビス(フェニルホスフィノ)メタン及び1, 2-ビス(フェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、及び1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0054】

当業者は、示されたホスフィンが、式IIに見られるように、対応するアルシン及びスチピンにより置き換え可能であることを理解するであろう。

#### 【0055】

いくつかの実施形態において、安定化添加剤は、式

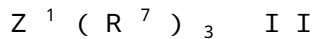
10

20

30

40

50



[ 式中、 $Z^1$  はヒ素又はアンチモンであり、 $R^7$  はアルキル、アリール、アルカリール及びアラルキルを含むヒドロカルビル基から選択される。]

のスチピン及びアルシンから選択される。より具体的には、 $R^7$  は直鎖及び分枝鎖  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{18}$  アリール、 $C_7 \sim C_{18}$  アラルキルから選択されてよく、前述の置換基の各々は所望により、直鎖又は分枝鎖  $C_1 \sim C_5$  アルキルで置換されることができる。代表的なアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル及びドデシルが挙げられるが、これらに限定されない。代表的なシクロアルキル基としては、シクロペンチル及びシクロヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。代表的なアリール基としては、フェニル、*o*-トリル、ビフェニル及びナフチルが挙げられるが、これらに限定されない。代表的なアラルキル基としては、ベンジル、及びフェニルエチル（即ち  $-CH_2CH_2PH$ ）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0056】

代表的なアルシンとしては、トリフェニルアルシン、トリトリルアルシン及びトリナフチルアルシンが挙げられる。

【0057】

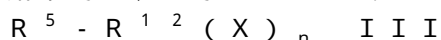
代表的なスチピンとしてはトリフェニルスチピン及びトリトリルスチピンが挙げられる。

【0058】

In Pはまず、ドデシルコハク酸（DDSA）及びラウリン酸（LA）との結合により精製され、その後エタノールから沈殿させることから、沈殿した量子ドットは流体キャリアに分散する前に、それらに結合した酸官能性リガンドのいくつかを有し得る。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って官能化され得る。結果的に、そこにある安定化添加剤と、ナノ粒子の元の合成から得られる表面修飾添加剤又はリガンドとを組み合わせることにより、量子ドットが官能化され得る。

【0059】

結果的に、量子ドットは式 I I I



[ 式中、

$R^5$  は  $C_2 \sim C_{30}$  炭素原子を有する（ヘテロ）ヒドロカルビル基であり、

$R^{12}$  はアルキレン、アリーレン、アルカリレン及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$n$  は少なくとも1であり、

$X$  は、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)$  及び  $-NH_2$  である。]

のリガンドにより表面修飾されてよい。

【0060】

このような追加の表面修飾リガンドを、式 I の安定化添加剤を用いて官能化する場合に追加してもよく、又は、合成の結果得られるナノ粒子に結合させてもよい。このような追加の表面修飾剤は、そこにある安定化添加剤の重量以下の量、好ましくは、リガンドの量に対して10重量%以下で存在する。

【0061】

様々な方法を使用して、リガンド化合物により蛍光性半導体のナノ粒子を表面修飾することができる。いくつかの実施形態において、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使用して、表面修飾剤を添加することができる。例えば、リガンド化合物及び蛍光性半導体のナノ粒子を、長時間（例えば少なくとも1時間、少なくとも5時間、少なく

10

20

30

40

50

とも10時間、少なくとも15時間、又は少なくとも20時間)の間、高温(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)にて加熱することができる。

【0062】

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、表面修飾に用いる溶媒は、ナノ粒子が含まれる組成物中で用いられる任意のキャリア流体と相溶性(即ち混和性)である。これらの実施形態において、表面修飾反応に用いる溶媒のうち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するキャリア流体中に含めることができる。

10

【0063】

式I及びIIの安定化添加剤は、少なくとも部分的に、分散組成物中の、蛍光性半導体の凝集ナノ粒子の数を減らすように機能し得る。蛍光性半導体の凝集ナノ粒子が形成することにより、分散組成物の蛍光特性又は量子効率を変更することができる。

【0064】

複合ナノ粒子(即ち、安定化添加剤と組み合わせられ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、センシング用途、並びに発光ダイオード(LED)照明用途及びナノリボン技術にて使用することができる。

20

【0065】

蛍光性半導体のナノ粒子及び安定化添加剤を含む安定化ナノ粒子は、(a)任意のキャリア流体、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、を含む溶液中に分散してよい。安定化ナノ粒子は、ポリマー性又は非ポリマー性キャリア流体中に分散してよく、安定化ナノ粒子は次に、ポリマーバインダー中に分散し、キャリア流体中でナノ粒子の液滴を形成することによりポリマーバインダー中に分散する。

30

【0066】

分散組成物は、非水キャリア流体を含むことが好ましい。本明細書で使用する用語「非水」は、水を組成物に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ろうし、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ろう。キャリア流体は、典型的には、安定化添加剤、及び蛍光性半導体のナノ粒子の表面修飾リガンドと相溶性(即ち混和性)となるように選択される。

【0067】

好適なキャリア流体としては、芳香族炭化水素(例えば、トルエン、ベンゼン、若しくはキシレン)、アルカンなどの脂肪族炭化水素(例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、ヘキサン、若しくはオクタン)、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、若しくはブタノール)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、若しくはシクロヘキサノン)、アルデヒド、アミン、アミド、エステル(例えば、アミルアセテート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、若しくはメトキシプロピルアセテート)、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、ヘキシレングリコール、若しくは、ドワノールの商品名でDow Chemical(Midland, MI)から市販されているものなどのグリコールエーテル)、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、若しくはハイドロフルオロエ

40

50

ーテル)、又はこ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。好ましいキャリア流体としては、芳香族炭化水素類(例えば、トルエン)、アルカンなどの脂肪族炭化水素が挙げられる。

【0068】

任意による非ポリマーキャリア流体は不活性で、25℃にて液体であり、100℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有するものであり、1つの液体化合物でも、又は液体化合物の混合物でもよい。調製に使用された有機溶媒が除去される際に、キャリア流体が残るよう、より高い沸点が好ましい。

【0069】

いくつかの実施形態において、キャリア流体はオリゴマー又はポリマーキャリア流体である。ポリマーキャリアは、媒体に中程度の粘度をもたらし、添加剤を蛍光性ナノ粒子との組み合わせで更に加工し、薄膜とするのに望ましい。ポリマーキャリアは、蛍光性ナノ粒子と組み合わせた添加剤を用いて均質な分散液を形成するように選択されるのが好ましいが、硬化性ポリマーバインダーと非相溶性であるのが好ましい。ポリマーキャリアは25℃にて液体であり、ポリジメチルシロキサンなどのポリシロキサン、ペルフルオロポリエーテルを含む液体フッ素化ポリマー、ポリ(アクリレート)、ポリエーテル(ポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、及びポリ(ブチレングリコール)など)が挙げられる。好ましいポリマーポリシロキサンはポリジメチルシロキサンである。

10

【0070】

安定化添加剤は、室温でキャリア流体中に、少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも1重量%の量で可溶性であるのが望ましい。

20

【0071】

量子ドットは多くの場合有機溶媒中で調製されるため、キャリア流体は、あらゆる有機溶媒の分離及び除去を可能にする。

【0072】

リガンド/添加剤官能化ナノ粒子及びキャリア流体は、人間の目を見た場合に透明であることが好ましい、溶液又は分散液を形成する。同様に、分散組成物に含まれるポリマー材料の任意の前駆体は、キャリア流体中に可溶性であり、人間の肉眼を見た場合に透明であることが好ましい被覆を形成するのが好ましい。透明という用語は、可視光領域(約400nm~700nmの波長)において入射光のうちの少なくとも85%が透過することを意味する。

30

【0073】

ポリマーバインダー又は樹脂は、バリア特性をもたらし、硬化時に酸素と水分を除外するのが望ましい。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。

【0074】

代表的なポリマーバインダーとしては、ポリシロキサン、フルオロエラストマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクタム、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、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。

40

【0075】

ポリマーバインダー又は樹脂の好適な前駆体としては、上記ポリマー材料を調製するために用いる任意の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

50

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。

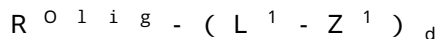
#### 【0076】

C d S eなどのいくつかの実施形態では、ポリマーバインダーは、本出願人の同時係属国際公開第2015095296号(E c k e r t ら)に記載されている、放射線硬化性アクリレートを含む熱硬化性エポキシアミン組成物、米国特許出願第62/148219号(Q i u ら、2015年4月16日出願)に記載されているチオール-エポキシ樹脂、米国特許出願第62/148212号(Q u i ら、2015年4月16日出願)に記載されているチオール-アルケン-エポキシ樹脂、米国特許出願第62/080488号(Q u i ら、2014年11月17日出願)に記載のチオール-アルケン樹脂、及び米国特許出願第61/950281号(Q i u ら、2014年3月10日出願)に記載のチオールシリコンである。

10

#### 【0077】

いくつかの好ましい実施形態においては、ポリマーバインダーは、一般式



[式中、 $R^{Olig}$ 基としてはウレタン、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、及びエポキシが挙げられ、

$L^1$ は連結基であり、

20

$Z^1$ は(メタ)アクリロイル、ビニル又はアルキニルなどのペンダ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。]

を有する、放射線硬化性オリゴマーである。

#### 【0078】

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から選択される二価以上の基、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から選択される任意による二価の基が挙げられる。 $L^1$ は、非置換であっても、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もよい。 $L^1$ 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、 $L^1$ 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、 $L^1$ は、アルキレンでも、アリール基で置換されたアルキレンでも、又はアリーレン連結基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。

30

#### 【0079】

ペンダントフリーラジカル重合性官能基 $Z^1$ 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から選択し得る。

#### 【0080】

40

オリゴマー基 $R^{Olig}$ 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から選択し得、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/プロピレンコポリマーが含まれ、並びにポリカーボネートオリゴマー鎖を有するものが挙げられる。

#### 【0081】

本明細書で使用する場合、「(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、ゲル浸透クロマトグラフィにより求める重量平均分子量( $M_w$ )が少なくとも1,000g/mol、典型的には50,000g/mol未満である、ポリマー分子を意味する。

50



## 【0082】

(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。市販されている(メタ)アクリル化エポキシの例としては、Cyttec Industries, Inc. (Woodland Park, NJ) から入手可能な、商品名EBECRYL 600 (分子量525のビスフェノールAエポキシジアクリレート)、EBECRYL 605 (25%トリプロピレングリコールジアクリレートを含むEBECRYL 600)、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 (20%ヘキサジオールジアクリレートを含む、分子量524のビスフェノールAジアクリレート)として知られているもの、並びに、BASF Corp. (Cincinnati, OH) から入手可能なPHOTOMER 3016 (ビスフェノールAエポキシアクリレート)、PHOTOMER 3016-40R (エポキシアクリレートと40%トリプロピレングリコールジアクリレートとのブレンド)、及びPHOTOMER 3072 (変性ビスフェノールAアクリレートなど)、並びに、Cyttec Industries, Inc. (Woodland Park, NJ) から入手可能なEbecryl 3708 (変性ビスフェノールAエポキシジアクリレート)が挙げられる。

10

## 【0083】

(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延長したポリオール、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。アクリレート官能化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)、及びポリ(3-メチルテトラヒドロフラン)などから選択し得る。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。

20

30

## 【0084】

その後、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-ヘキサレンジイソシアネート、及びイソフロンジイソシアネートなどである。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、及びポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されない。

40

## 【0085】

(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基を有し、一般に約6個未満の官能基を有する、任意の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もまた市販されており、例えば、Henkel Corp. から入手可能な商品名PHOTOMER 6008、6019、6184 (脂肪族ウレタンアクリレート)、UCB Chemical から入手可能な、EBECRYL 220 (分子量1000の六官能性芳香族ウレタンアクリレート)、EBECRYL 284 (12%の1,6-ヘキサジオールジアクリレートで希釈した分子量1200の脂肪族ウレタンジアクリレート)、EBECRYL 4830 (10%のテト

50

ラエチレングリコールジアクリレートで希釈した分子量 1200 の脂肪族ウレタンジアクリレート)、及び E B E C R Y L 6602 (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分子量 1300 の三官能性芳香族ウレタンアクリレート)、並びに、Sartomer Co. (Exton, PA) から入手可能な SARTOMER (CN1963、963E75、945A60、963B80、968、及び 983) として知られているものなどがある。

#### 【0086】

これらの材料の特性を、イソシアネートの種類、ポリオール修飾剤の種類、反応性の官能基、及び分子量の選択によって変更し得る。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と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。

10

#### 【0087】

硬化性組成物は、官能化ポリ(メタ)アクリレートオリゴマーを含み得、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から、得ることが可能である。そのような材料の例は、Lucite International (Cordova, TN) から市販の商品名 Elvacite 1010、Elvacite 4026、及び Elvacite 4059 のものである。

20

#### 【0088】

(メタ)アクリル化ポリ(メタ)アクリレートオリゴマーは、アクリル系又は炭化水素系ポリマーと、多官能性(メタ)アクリレート希釈剤と、のブレンドを含み得る。好適なポリマー/希釈剤ブレンドとしては、市販されている製品、例えば、Cytec Industries, Inc. から全て市販の、E B E C R Y L 303、745 及び 1710 などが挙げられる。

#### 【0089】

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み得、それは、カルボキシル官能化又はヒドロキシル官能化ポリブタジエンから得ることが可能である。カルボキシル官能化又はヒドロキシ官能化ポリブタジエンとは、遊離の -OH 又は遊離の -COOH 基を含むポリブタジエン、を示す意味である。カルボキシル官能化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(Nakamura)に記載されており、商品名 Nisso PB C-1000(Nisso America (New York, NY))として市販されている。カルボキシル官能化ポリブタジエンは、ヒドロキシル官能化ポリブタジエン(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、環式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。

30

40

#### 【0090】

本発明によるプロセスに使用するのに好適な、カルボキシル官能化及びヒドロキシル官能化ポリブタジエンは、この他、ブタジエンの重合から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含む。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、ここで、a、b、及びcは0~1の範囲であり、a+b+c=1である。官能化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

50

。 - C O O H 又は - O H の官能基は一般に、 1 . 5 ~ 9 個、好ましくは 1 . 8 ~ 6 個である。

#### 【 0 0 9 1 】

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、A t o f i n a から上市された P o l y B D R - 2 0 L M ( ヒドロキシル官能化 P D B、 $a = 0.2$ 、 $b = 0.6$ 、 $c = 0.2$ 、 $M_n 1230$ ) 及び P o l y B D R 4 5 - H T ( ヒドロキシル官能化 P D B、 $a = 0.2$ 、 $b = 0.6$ 、 $c = 0.2$ 、 $M_n 2800$ )、並びに N i s s o A m e r i c a ( N e w Y o r k , N Y )、から入手可能な N i s s o - P B G - 1 0 0 0 ( ヒドロキシル官能化 P D B、 $a = 0$ 、 $b < 0.15$ 、 $c > 0.85$ 、 $M_n 1250 \sim 1650$ )、N i s s o - P B G - 2 0 0 0 ( ヒドロキシル官能化 P D B、 $a = 0$ 、 $b < 0.15$ 、 $c > 0.85$ 、 $M_n 1800 \sim 2200$ )、N i s s o - P B G - 3 0 0 0 ( ヒドロキシル官能化 P D B、 $a = 0$ 、 $b < 0.10$ 、 $c > 0.90$ 、 $M_n 2600 \sim 3200$ )、N i s s o - P B C - 1 0 0 0 ( カルボキシル官能化 P D B、 $a = 0$ 、 $b < 0.15$ 、 $c > 0.85$ 、 $M_n 1200 \sim 1550$ ) が挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【 0 0 9 2 】

ヒドロキシル官能化ポリブタジエンと環式無水物との反応から得られる、カルボキシル官能化ポリブタジエンを使用する場合、この環式無水物としては、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。ヒドロキシル官能化ポリブタジエンからカルボキシル官能化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 - O H 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 . 9 5 モル当量である。

20

#### 【 0 0 9 3 】

カルボキシル官能化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、[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から選択される。あるいは、ヒドロキシル官能化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。

30

#### 【 0 0 9 4 】

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、S a r t o m e r C o m p a n y ( E x t o n , P A . , U S A ) により生産されている、R i c a c r y l 3 1 0 0 及び R i c a c r y l 3 5 0 0、並びに N i s s o A m e r i c a ( N e w Y o r k , N Y )、から市販の N i s s o T E - 2 0 0 0 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から構成される、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、S a r t o m e r C o m p a n y ( E x t o n , P A . , U S A ) により生産され、商品名 C N 3 0 1 及び C N 3 0 3 及び C N 3 0 7、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 ~ 約 2 0 の数のメタクリレート基を含み得る。

40

#### 【 0 0 9 5 】

あるいは、アクリレート官能化オリゴマーは、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オリゴマー、アクリル化エポキシオリゴマー、ポリカーボネートアク

50

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よい。有用なエポキシアクリレートオリゴマーとしては、Sartomer Co. (Exton, PA) 製の CN2003B が挙げられる。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. (Exton, PA) 製の CN293、CN294、及び CN2250、2281、2900、並びに UCB Chemicals (Smyrna, GA) 製の BECRYL 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. (Exton, PA) 製の CN501、502、及び 551 が挙げられる。有用なポリカーボネー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. (Wilmington, DE)) に従って調製し得る。

10

#### 【0096】

(メタ)アクリル化オリゴマーを含む各々の実施形態において、硬化性バインダー組成物は、任意に、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ために、十分な量の希釈剤モノマーを含む。いくつかの実施形態において、組成物の含む希釈剤モノマーを約 70 重量%以下とすることで、オリゴマー構成成分の粘度が 10000 センチポアズ未満まで下がり、加工適性を改善できる。

#### 【0097】

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、450 g / モル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、カプ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を有し、対応するホモポリマーの有するガラス転移温度が 50 以上の、本発明に好適な高 T<sub>g</sub> モノマーとしては例えば、N-ビニルピロリドン、N-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。

20

30

#### 【0098】

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含んでいてもよい。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、C<sub>2</sub> ~ C<sub>18</sub> のアルキレンジオールジ(メタ)アクリレート、C<sub>3</sub> ~ C<sub>18</sub> 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。

40

#### 【0099】

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、

50

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2 - メチル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。

#### 【0100】

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、ベンジル（メタ）アクリレート及びトリシクロデカンジメタノールジ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から商品名「SR339」として、Eternal Chemical Co.から商品名「Etermer 210」として、及び東亜合成から商品名「TO-1166」として、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（大阪市）、から市販されている。トリシクロデカンジメタノールジアクリレートは、「SR833S」の商品名でSartomerから市販されている。

10

#### 【0101】

そのような任意によるモノマー（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。任意によるモノマー（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の、希釈剤モノマーの総量は約10重量%～約50重量%の範囲である。

#### 【0102】

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%～約5重量%の範囲内の量で、光開始剤を更に含む。

20

#### 【0103】

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 - メチルベンゾイン、 - フェニルベンゾイン、 - アリルベンゾイン、 - ベンジルベンゾイン）、ベンゾインエーテル（例えばベンジルジメチルケタール（例えば、BASF（Florham Park, NJ）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）、アセトフェノン及びその誘導体（例えば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（Florham Park, NJ）製の「DAROCUR 1173」）、及び1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（例えばBASF（Florham Park, NJ）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（Florham Park, NJ）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（Florham Park, NJ）製の「IRGACURE 369」）、並びにホスフィンオキサイド誘導体（例えばエチル - 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（Florham Park, NJ）製の「TPO-L」）、並びにBASF（Florham Park, NJ）から入手可能な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）が挙げられる。

30

40

#### 【0104】

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、アントラキノン類（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、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩、チタン錯体（例えばビス（エタ5 - 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（Florham Park, NJ）製の「CGI 784DC」）、ハロメチル - ニトロベンゼン（例えば4 - プロモメチルニトロ

50

ベンゼン)、モノ及びビスアシルホスフィン(例えば「IRGACURE 1700」、「IRGACURE 1800」、「IRGACURE 1850」、及び「DAROCUR 4265」)が挙げられる。

#### 【0105】

いくつかの実施形態において、ポリマーバインダーは、カチオン重合を起こすことが知られているものなどのプロセスにより硬化又は重合可能なエポキシ化合物であり、1,2-、1,3-、及び1,4-環式エーテル(1,2-、1,3-、及び1,4-エポキシドとしても示される。)が挙げられる。好適なエポキシバインダーとしては、例えば、米国特許第6,777,460号に記載されているものを挙げるができる。特に、有用な環式エーテルとしては、脂環式エポキシ(シクロヘキセンオキサイドなど)、並びにDow Chemical (Midland, MI)から入手可能な、ERL(商標)及びUVR(商標)シリーズの型のバインダー(ビニルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)、シクロヘキセン-メタ-ジオキサンなどが挙げられ、また、グリシジルエーテルタイプのエポキシバインダー(例えばプロピレンオキサイド、エピクロロヒドリン、スチレンオキサイド、グリシドール、Resolution Performance Products (Houston, TX)から入手可能な、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、並びに、本材料の鎖延長版(EPON 828、EPON 1001、EPON 1004、EPON 1007、EPON 1009及びEPON 2002など)、又は他のメーカー製の等価物、EPONEX 1510(ビスフェノールAの水素添加ジグリシジルエーテル)、HELOXY 67(1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル)、HELOXY(商標)107(シクロヘキサジメタノールのジグリシジルエーテル)、又は他のメーカー製の等価物を含むEPON、EPONEX、及びHELOXYシリーズの型のエポキシバインダー)、ジシクロペンタジエンジオキサイド、Atofina (Philadelphia, PA)製のVIKOLOX及びVIKOFLEXバインダーとして入手可能な、エポキシ化亜麻仁及び大豆油などのエポキシ化植物油、Kraton Polymers (Houston, TX)から入手可能なL-207などのエポキシ化KRATON LIQUID POLYMERS、Atofina (Philadelphia, PA)製のPOLY BDバインダーなどのエポキシ化ポリブタジエン、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、フェノールホルムアルデヒドのポリグリシジルエーテル(例えば、Dow Chemical Co. (Midland MI)から入手可能なDEN 431及びDEN 438などのDEN(商標)(エポキシ化フェノールノボラックバインダー)、Vantico AG (Basel, Switzerland)から入手可能なARALDITE ECN 1299などのエポキシ化クレゾールノボラックバインダー、レゾルシノールジグリシジルエーテル、及びDaicel USA Inc. (Fort Lee, NJ)から入手可能なEPOFRIEND A1010などのEpo friendzバインダーなどのエポキシ化ポリスチレン/ポリブタジエンブレンド、並びにレゾルシノールジグリシジルエーテル)もまた含まれる。

#### 【0106】

高分子量ポリオールとしては、Dow Chemical Co. (Midland, MI)から入手可能なCARBOWAXポリエチレンオキサイド材料などの、200~20,000の範囲の分子量(Mn)のポリエチレン及びポリプロピレンオキサイドポリマー、Dowから入手可能なTONEポリオール材料などの、200~5,000の範囲の分子量のカプロラクトンポリオール、DuPontから入手可能なTERATHANE材料、及びBASF製のPOLYTHF 250などの、200~4,000の範囲の分子量のポリテトラメチレンエーテルグリコール、Dowから入手可能なPEG(商標)200などのポリエチレングリコール、Atofina (Philadelphia, PA.)から入手可能なPOLY BD材料などのヒドロキシル末端ポリブタジエンバインダー、

Phenoxxy Associates (Rock Hill, S.C.) から市販されているものなどのフェノキシバインダー、又は他のメーカーにより供給されている等価な材料が挙げられる。

#### 【0107】

互いにブレンド可能な1つ又は複数のエポキシバインダーを含めることもまた、本発明の範囲内である。互いにブレンド可能な1つ又は複数のモノアルコール又はポリアルコールを含めることもまた、本発明の範囲内である。異なる種類のバインダー及びアルコールは、任意の比率で存在してよい。

#### 【0108】

ビニルエーテルモノマーをカチオン硬化性材料として用いることは、本発明の範囲内である。ビニルエーテル含有モノマーは、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル (International Specialty Products (Wayne, NJ) から入手可能な RAPT-CURE DVE-3)、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (RAPI-CURE CHVE, International Specialty Products)、トリメチロールプロパントリビニルエーテル (BASF Corp. (Mount Olive, NJ) から入手可能)、及び、Morflelex, Greensboro, N.C. 製の VECTOMER ジビニルエーテルバインダー (VECTOMER 2010、VECTOMER 2020、VECTOMER 4010、及び VECTOMER 4020 など)、又は他のメーカー製の等価物であることができる。2種以上のビニルエーテルバインダーのブレンドを用いることは、本発明の範囲内である。

#### 【0109】

1つ又は複数のビニルエーテルバインダーとブレンドした1又は複数のエポキシバインダーを用いることも、本発明の範囲内である。異なる種類のバインダーが任意の比率で存在してよい。

#### 【0110】

好ましいエポキシバインダーとしては、ERL及びUVRの型のバインダー、特に3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、及び2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキセン-メタ-ジオキサン、並びに、ビスフェノールA EPONの型のバインダー(2,2-ビス-p-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニルプロパンを含む)、及び本材料の鎖延長版、並びに、タイプEPONEX 1510並びにHELOXY 107及び68のバインダーが挙げられる。米国特許公開第2002/0022709号(2002年2月21日公開)に記載されている、これらのエポキシの精製版もまた、本発明において有用である。

#### 【0111】

エポキシモノマーを含む組成物を調製する場合、ヒドロキシ官能性材料を添加することができる。ヒドロキシル官能性成分は、混合物、又は材料のブレンドとして存在することができる、モノヒドロキシル及びポリヒドロキシル含有材料を含むことができる。ヒドロキシ官能性材料は、少なくともジオールであることが好ましい。使用する場合、ヒドロキシル官能性材料は、鎖延長を補助することができ、及び、硬化中における過剰な架橋を防止することができ、例えば硬化した組成物の強靱性を増加させる。

#### 【0112】

存在する場合、有用なヒドロキシル官能性材料としては、約2~約18個の炭素原子、及び2~5個、好ましくは2~4個のヒドロキシ基、又はこれらの組み合わせを有する脂肪族、脂環式又はアルカノール置換アレーンモノアルコール又はポリアルコールが挙げられる。有用なモノアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、ネオペンチルアルコール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-

ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - フェノキシエタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメタノール、3 - シクロヘキシル - 1 - プロパノール、2 - ノルボルナンメタノール及びテトラヒドロフルフリルアルコールを挙げることができる。

#### 【0113】

本発明において有用なポリオールとしては、約2～約18個の炭素原子、及び2～5個、好ましくは2～4個のヒドロキシル基を有する脂肪族、脂環式若しくはアルカノール置換アレーンポリオール、又はこれらの混合物が挙げられる。有用なポリオールの例としては、1, 2 - エタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 6 - ヘキサジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、グリセリン、2 - エチル - 2 - (ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - ベンゼン - ジメタノール、及びポリアルコキシル化ビスフェノールA誘導体が挙げられる。有用なポリオールの他の例は、米国特許第4, 503, 211号に開示されている。

10

20

#### 【0114】

同一のモノマー中にカチオン重合性部位とフリーラジカル重合性部位の両方を有する二元官能性モノマー、例えばグリシジルメタクリレート又は2 - ヒドロキシエチルアクリレートなどが、本発明において有用である。

#### 【0115】

アクリレート又はメタクリレートなどのフリーラジカル重合性モノマーを添加すること、もまた、本発明の範囲内である。このようなモノマーを添加することにより、入手可能な物理的性質及び処理の選択肢の範囲が拡大する。2種以上の重合性モノマーが存在する場合、それらは任意の比率で存在することができる。

30

#### 【0116】

好適なカチオン光開始剤は、有機オニウムカチオン、例えばFree Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd Edition, J. V. Crivello & K. Dietliker, John Wiley and Sons, 1998, pp. 275 ~ 298、並びに米国特許第4, 250, 311号、同第3, 708, 296号、同第4, 069, 055号、同第4, 216, 288号、同第5, 084, 586号、及び同第5, 124, 417号の光開始剤で記載されているものから選択され、このような記載が参照により本明細書に組み込まれ、脂肪族又は芳香族の第IVA～VIIA族(CAS版)が中心にあるオニウム塩、好ましくはI、S、P及びCが中心にあるオニウム塩、例えばスルホキソニウム、ジアリールヨードニウム、トリアリールスルホニウム、カルボニウム及びホスホニウムから選択されるもの、そして最も好ましくはI及びSが中心にあるオニウム塩、例えばスルホキソニウム、ジアリールヨードニウム及びトリアリールスルホニウムから選択されるものを含み、ここで、「アリール」とは、非置換芳香族部位、又は4個以下の独立して選択される置換基を有する置換芳香族部位を意味する。

40

#### 【0117】

量子ドット層は、任意の有用な量の量子ドットを有することができ、いくつかの実施形態では、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)の総重量に基づいて、0.1重量%～1重量%の量子ドットを含むことができる。いくつかの実施形態において、安定化量子ドットを、光学密度が少なくとも1.0となる量で流体キャリアに添加し、ここで、光学密度は、1cm)溶液の経路長で、セルにおける440nmでの吸光

50



度として定義される。

【0118】

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。

【0119】

一般的に、安定化添加剤／量子ドット、任意による表面修飾リガンド、ポリマーバインダー及びキャリア流体（ポリマー性又は非ポリマー性）を組み合わせる高剪断混合に通し、分散液を生成する。相溶性が制限され、キャリア流体がポリマーバインダー中で分離した非凝集相を形成するように、ポリマーバインダーを選択する。ポリマーバインダー中に分散したナノ粒子及び安定化添加剤を含む、キャリア流体の液滴を含む分散液、を次いで被覆して、熱により、フリーラジカルにより、又はこれらの両方により硬化して、分散構造体中に固定して、分散した量子ドットから、酸素と水とを除外する。

10

【0120】

フリーラジカル重合性ポリマーバインダーを含む、硬化性組成物を、好ましくは250～500ナノメートルの波長の活性化紫外線又は可視光線で照射し、構成成分を重合してよい。紫外線光源は、2種類存在することができる。すなわち、1）（米国標準技術局（United States National Institute of Standards and Technology）により承認された、例えばElectronic Instrumentation & Technology, Inc.（Sterling, VA）により生産されているUVIMAP（商標）UM365L-S照度計を用いる手順に従い測定した）280～400ナノメートルの波長範囲にわたり、通常10mW/cm<sup>2</sup>以下をもたらすブラックライトなどの、比較的光度が小さい光源、及び2）（米国標準技術局により承認された、例えばElectronic Instrumentation & Technology, Inc.（Sterling, VA）により生産されている、例えばPowerPuck（商標）照度計を用いる手順に従って測定される）320～390nmの波長範囲内で、通常10～5000mW/cm<sup>2</sup>の光度をもたらす、中圧及び高圧水銀アークランプ、無電極水銀ランプ、発光ダイオード、水銀-キセノンランプ、レーザーなどの、比較的光度が大きい光源である。

20

【0121】

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と、第2のバリア層34と、第1のバリア層32と第2のバリア層34との間の量子ドット層20と、を備える。量子ドット層20は、ポリマーバインダー24中に分散した複数の量子ドット22を含み、硬化していても、硬化していなくてもよい。

30

【0122】

量子ドット層は、任意の有用な量の量子ドットを有し得る。いくつかの実施形態において、量子ドットを、光学密度が少なくとも1.0となる量で流体キャリアに添加し、ここで、光学密度は、1cm溶液の経路長で、セルにおける440nmでの吸光度として定義される。

【0123】

バリア層32、34は、例えば酸素、水、及び水蒸気などの環境にある不純物への暴露から量子ドット22を保護することが可能な任意の有用な材料で形成することができる。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、そ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SiO<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）などの酸化物、及びこれらの好適な組み合わせが挙げられる。

40

【0124】

より具体的には、バリアフィルムは様々な構造成体から選択することができる。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で酸素及び水透過速度を有するように選択される。いくつかの実施形態において、バリアフィルムは、38及び100%の相対湿度にて、約0.005g/m<sup>2</sup>/日未満、いくつかの実施形態においては

50

、38 及び100%の相対湿度にて、約0.0005 g/m<sup>2</sup>/日未満、並びにいくつかの実施形態においては、38 及び100%の相対湿度にて、約0.00005 g/m<sup>2</sup>/日未満の水蒸気透過率(WVTR)を有する。いくつかの実施形態では、可撓性バリアフィルムは50 及び100%の相対湿度にて、約0.05、0.005、0.0005、又は0.00005 g/m<sup>2</sup>/日未満、又は更には85 及び100%の相対湿度にて、約0.005、0.0005、0.00005 g/m<sup>2</sup>/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90%の相対湿度にて、約0.005 g/m<sup>2</sup>/日未満の酸素透過率、いくつかの実施形態においては、23 及び90%の相対湿度にて、約0.0005 g/m<sup>2</sup>/日未満の酸素透過率、並びにいくつかの実施形態においては、23 及び90%相対湿度にて、約0.00005 g/m<sup>2</sup>/日未満の酸素透過率を有する。

10

#### 【0125】

代表的な有用なバリア層としては、原子層堆積、熱蒸発、スパッタリング、及び化学気相成長法により調製される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。一部の実施形態では、有用なバリアフィルムは、無機/有機物を含む。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(Padlyathら)に記載されている。このような可撓性超バリアフィルムは、少なくとも1つの第2ポリマー層により隔てられた2つ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配設された第1ポリマー層を有してもよい。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは、ポリマーフィルム基材上に配設された第1ポリマー層と第2ポリマー層224との間に配置された、無機バリア層を1つ含む。

20

#### 【0126】

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、このような多層化バリア構造体は、バリア層32、34においてピンホール欠陥の配列を一層効果的に低減又は排除することができ、酸素及び水分の、硬化したポリマーバインダー24の中への浸透に対して一層効果的な遮蔽を提供し得る。量子ドット物品10は、任意の好適な材料又はバリア材料の組み合わせ、及び任意の好適な数のバリア層又は亜層を、量子ドット層20の片側又は両側に備えることができる。バリア層及び亜層の材料、厚み、及び数は、特定の用途に依存し、量子ドット22のバリア保護及び輝度を最大にする一方で、量子ドット物品10の厚みを最小に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、ロールツーロール又は積層体生産プロセスにおけるしわを排除するのに十分な厚みのものである。1つの例示的な実施形態において、バリア層32、34はその暴露面上に酸化層を有するポリエステルフィルム(例えば、PET)である。

30

#### 【0127】

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つ又は複数の集合を含むことができる。代表的な量子ドット又は量子ドット材料22は、青色LEDからの青色一次光の、量子ドットによる二次光へのダウンコンバージョンの際に、緑色光及び赤色光を発光する。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によって発光される白色光のために、所望の白色点を達成するように制御され得る。量子ドット物品10に用いる代表的な量子ドット22としては、ZnSシェルを有するInPが挙げられるが、これに限定されない。本明細書に記載される量子ドット物品に用いるのに好適な量子ドットとしては、CdSe/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS又はCdTe/ZnSを含む、コア/シェル型蛍光性ナノ結晶が挙げられるが、これらに限定されない。

40

#### 【0128】

代表的な実施形態において、ナノ粒子は、安定化添加剤、流体キャリアを有し、硬化し

50

たポリマーバインダー中に分散している。量子ドット及び量子ドット材料 22 は、例えば Nanosys Inc. (Milpitas, CA) から市販されている。

【0129】

1つ又は複数の実施形態では、量子ドット層 20 は、任意に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、硬化したポリマーバインダー 24 の屈折率とは、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は、例えば、シリコン、アクリル酸系、及びナイロンなどのポリマー、又は  $TiO_2$ 、 $SiO_x$ 、及び  $AlO_x$  などの無機材料、並びにそれらの組み合わせを含むことができる。いくつかの実施形態では、量子ドット層 20 内に散乱粒子を含むことによって、量子ドット層 20 を通過する光路長を長くすることが可能になり、量子ドットの吸収及び効率を向上することができる。多くの実施形態では、散乱ビーズ又は粒子の平均粒径は、1~10 マイクロメートル、又は 2~6 マイクロメートルである。いくつかの実施形態では、量子ドット材料 20 は、ヒュームドシリカなどの充填剤を任意に含み得る。

10

【0130】

いくつかの好ましい実施形態においては、散乱ビーズ又は粒子は、Momentive Specialty Chemicals Inc. (Columbus, Ohio) 製の、それぞれ 2.0、3.0、4.5、及び 6.0 マイクロメートル粒径で入手可能な、Tospearl (商標) 120A、130A、145A 及び 2000B の球状シリコン樹脂である。

20

【0131】

量子ドット層 20 の硬化したポリマーバインダー 24 は、バリア層 32、34 を形成する材料に接着するポリマーバインダー又はバインダー前駆体から形成し、ラミネート構造体を形成することが可能であり、また量子ドット 22 用の保護マトリックスも形成する。一実施形態では、硬化したポリマーバインダー 24 は、エポキシアミンポリマーと、任意による放射線硬化性メタクリレート化合物とを硬化することにより形成される。

【0132】

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の形成方法 (100) に関するものであり、第 1 のバリア層上に、量子ドットを含むポリマーバインダー組成物を被覆すること (102) と、量子ドット材料上に第 2 のバリア層を配置すること (104) と、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) アクリレート化合物を重合 (例えば放射線硬化) すること、を含む。

30

【0133】

いくつかの実施形態では、バインダー組成物は、熱することによって硬化又は硬膜化してもよい。他の実施形態において、バインダー組成物はまた、放射線 (例えば紫外線 (UV) など) を適用することにより硬化又は硬膜化してもよい。硬化又は硬膜化の工程は、UV 硬化、加熱又はその両方を含んでもよい。いくつかの例となる実施形態 (これらに限定されない。) において、UV 硬化条件としては、約  $10\text{ mJ/cm}^2$  ~ 約  $4000\text{ mJ/cm}^2$  の UV A、より好ましくは約  $10\text{ mJ/cm}^2$  ~ 約  $1000\text{ mJ/cm}^2$  の UV A を適用することを挙げることができる。加熱及び UV 光はまた、バインダー組成物の粘度を増加させるために単独で適用しても、又は組み合わせて適用してもよく、被覆及び加工ライン上での取り扱いをより容易にすることが可能になる。

40

【0134】

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 1 つに保持し、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。

50

## 【0135】

少なくとも部分的に硬化されると、バインダー組成物は、量子ドット22のために、保護支持硬化したポリマーバインダー24を提供するポリマーネットワークを形成する。

## 【0136】

エッジ侵入を含む侵入は、水分及び/又は酸素が硬化したポリマーバインダー24中に侵入することにより、量子ドットの性能が損なわれることで定義される。様々な実施形態において、硬化したバインダー24中への水分及び酸素のエッジ侵入は、85で1週間後に約1.25mm未満、又は85で1週間後に約0.75mm未満、又は85で1週間後に約0.5mm未満である。様々な実施形態において、硬化したポリマーバインダー中への酸素の浸透率は、約80(cc・mil)/(m<sup>2</sup>日)未満、又は約50(cc・mil)/(m<sup>2</sup>日)未満である。様々な実施形態において、硬化したポリマーバインダーの水蒸気透過率は、約15(20g/m<sup>2</sup>・mil・日)未満、又は約10(20g/m<sup>2</sup>・mil・日)未満でなければならない。

10

## 【0137】

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～約250マイクロメートルである。

## 【0138】

図3は、本明細書に記載の量子ドット物品を備える、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、を備える。光源204は発光軸235に沿って発光する。光源204(例えば、LED光源)は入力側のエッジ208を通して、その上に後方反射体212を有する中空の光リサイクリングキャビティ210内に発光する。後方反射体212は、主に正反射性、拡散性、又はそれらの組み合わせであってよく、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を更に備え、中に量子ドット222を分散させた保護バインダー224を含む。保護硬化したポリマーバインダー224は、ポリマーバリアフィルム226、228により両面上で境界され、単層又は多層を含んでよい。

20

## 【0139】

表示デバイス200は前方反射体230を更に備え、これは多方向リサイクリングフィルム又は層を備える。これらの多方向リサイクリングフィルム又は層は、軸から外れた光をディスプレイの軸に近い方向に変更する表面構造、を有する光学フィルムで、これによって表示デバイス内を軸に沿って伝搬する光量、を増加させ、観察者が見る像の明るさやコントラストを増大させることができる。前方反射体230はまた、偏光子などの他の種類の光学フィルムも有することができる。1つの非限定的な例において、前方反射体230は1つ又は複数のプリズムフィルム232及び/又はゲイン・ディフューザを含むことができる。プリズムフィルム232においては、プリズムが軸に沿って伸長されていてもよく、この軸は光源204の発光軸235に平行又は垂直に配向されていてよい。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、交差してもよい。前方反射器230は、1つ又は複数の偏光フィルム234を更に有することができ、多層光学偏光フィルム、及び拡散反射偏光フィルムなどを有することができる。前方反射体230によって発光された光は液晶(LC)パネル280に入る。バックライティング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号に見出すことができる。

30

40

## 【0140】

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】

## 【0141】

全ての材料は民間の供給元から入手し、受領した状態で使用した。

## 【表 1】

表 1. 材料

呼称	説明	供給元
TPP	トリフェニルホスフィン	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
SbPh <sub>3</sub>	トリフェニルアンチモン	Sigma Aldrich, St. Louis, MO
DPPM	ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
DPPE	1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン	東京化成工業(東京)
DPPP	1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン	Strem Chemical, Newburyport, MA
TOP	トリオクチルホスフィン	Strem Chemical, Newburyport, MA
TOPO	トリオクチルホスフィンオキサイド	Strem Chemical, Newburyport, MA
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	トリシクロヘキシルホスフィン	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
緑色InP/ オクタデセン	Nanosysから入手したInP/ZnS量子ドット材料 (受領した状態で使用)	Nanosys, Milpitas, CA
緑色InP/ ヘプタン	Nanosysから入手した、ヘプタン中のInP/ZnS量子ドット 材料(受領した状態で使用)	Nanosys, Milpitas, CA
緑色InP/ シリコーン	米国特許公開第2010/0276638号に記載されている、 25の光学密度を有する、シリコーンキャリア流体中に 分散したInP/ZnS量子ドット材料	Nanosys, Milpitas, CA
赤色InP/ シリコーン	米国特許公開第2010/0276638号に記載されている、 25の光学密度を有する、シリコーンキャリア流体中に 分散したInP/ZnS量子ドット材料	Nanosys, Milpitas, CA
2 milの バリアフィルム	3M Co., St. Paul, MNから「FTB-M-50」として入手 可能な2 mil(約51マイクロメートル)バリアフィルム	3M Company, St. Paul MN
TPO-L	「IRGACURE TPO-L」の商品名にて入手可能な液状光 開始剤である、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 Resins, Wyandotte, MI
CN2003B	「CN2003B」の商品名にて入手可能な変性エポキシ アクリレート	Sartomer USA, LLC, Exton, PA
SR833 S	「SR833 S」の商品名にて入手可能なトリシクロデカン ジメタノールジアクリレート	Sartomer USA, LLC, Exton, PA

10

20

## 【0 1 4 2】

## 試験方法

CARY 60 紫外可視分光光度計を使用して、量子ドットサンプルの紫外可視スペクトルを測定した。

## 【0 1 4 3】

## 量子収率測定

30

蛍光セルは、NSG Precision Cells 製のものとした。

## 【0 1 4 4】

量子収率測定は、浜松ホトニクス(浜松)から入手可能なHAMAMATSU絶対PL量子収率測定装置C11347上で行った。440nmの励起波長を全ての測定に用いた。内蔵プログラムを使用して発光スペクトルを分析し、所望のスペクトル量を計算した。内蔵修正プログラムを使用して、自己吸収に関して発光スペクトルを修正し、修正量子収率を得た。修正スペクトル曲線の中で、ピーク極大値についてピーク位置を測定した。

## 【0 1 4 5】

## パーセント光透過率(%T)

BYK HAZE GUARD PLUS(Columbia, Maryland)を使用して、パーセント光透過率(%T)を測定した。絶対PL量子収率測定装置C11347(Hamamatsu Corporation(Middlesex, NJ))を使用して、全ての量子収率(EQE)を測定した。

40

## 【0 1 4 6】

## 白色点(色)

構造体としたQDEFフィルムをリサイクリングシステム(図4)の中に配置し、比色計(「PR650」の商品名でPhoto Research, Inc.(Chatsworth, CA)から入手可能)を用いて測定することにより白色点(色)を定量化した。青色LED光用ゲインキューブを、赤色量子ドットと、緑色量子ドットと、精密に重ねた輝度上昇フィルム(3M(St. Paul, MN)から、商品名VIKUITI BE

50

Fで入手可能)とを含むQDEFフィルムと共に使用した。図4に示すリサイクリングシステムにおいて、白色点を得られた。

【0147】

色を定量化するのに、構造体としたフィルム310をリサイクリングシステム300(図4)中に置き、Photo Research, Inc. (Chatsworth, CA)から商品名PR650で入手可能な比色計302を用いて測定した。青色LED光用ゲインキューブ(gain cube)304を、赤色量子ドットと、緑色量子ドットと、精密に重ねた輝度上昇フィルム308(3M (St. Paul, MN)から商品名VIKUI T I B E Fで入手可能)と、を含むフィルム310と共に使用した。このリサイクリングシステムにおいて、白色点を得られた。

10

【0148】

(1)85 及び152 watts / s t r a d i a n / m<sup>2</sup>の操作期間の後で、(2)65 / 95 % RHでのインキュベーション期間の後で、及び(3)図4に示す、85でのインキュベーション期間の後で、色を測定した。

【0149】

フィルムを構造体とした後の初期の白色点を測定し、CIE 1931 (x, y)の規定を使用して定量化した。長期の作動中、同じ色を保つことが、QDEFにとって理想的である。光増感の大半が、デバイス中での最初の10~20時間内に、又は85での経時劣化中に観察された。この効果は不可逆的であった。

20

【0150】

実施例1~7 (EX - 1 ~ EX - 7) 安定化添加剤の性能

アルゴン雰囲気下にて、MBRAUN LABMASTER SPグローブボックスワークステーション内で量子ドット溶液を調製した。

【0151】

空気中で取扱可能な特定量の安定化添加剤を、ガラス瓶の中で量り分けた後、グローブボックスワークステーションに入れた。試験で使用する全ての容器及び装置をグローブボックスの副室に配置し、少なくとも15分間ポンプを作動させた後、物品をグローブボックス中に入れるために使用する、自動ポンプ/レフィルサイクルを開始した。

【0152】

グローブボックスの中に入れると、不活性雰囲気下にて取り扱う必要がある安定化添加剤を量り分けて、適切なガラス瓶に入れた。次に、いかなる量子ドット材料も添加されていないトルエン対照液、及び対照サンプル(CE - 1)として追加の安定化添加剤を含まないバイアルと共に、10ミリリットルのトルエンを各バイアルにピペットで入れた。各バイアル中の溶液を手で攪拌し、添加剤/リガンドの全てが溶解したことを確かめた。次に、50マイクロリットルのInP/緑色/オクタデセン量子ドット溶液を添加し、手で攪拌した。各試験液4ミリリットルをピペットで、別々の蛍光セル中に入れた。各蛍光セルをゴム隔膜で密閉し、密閉したセルをグローブボックスから取り出し、量子収率測定を行った。内蔵プログラムを使用して、発光スペクトルを分析し、所望のスペクトル量を計算した。内蔵修正プログラムを使用して、自己吸収に関して発光スペクトルを修正し、修正量子収率を得た。修正スペクトル曲線の中で、ピーク極大値についてピーク位置を求めた。量子収率測定の結果を表2にまとめた。

30

40

## 【表 2】

表 2

実施例	添加剤	添加剤の量 (mg)	量子収率 (修正)	ピーク波長 (nm)	ピークFWHM * (nm)
CE-1	なし	N/A	0.79	530	42.1
EX-1	TPP	10.8mg	0.84	530	42.1
EX-2	SbPh <sub>3</sub>	10.1	0.84	530	42.1
EX-3	DPPM	9.9	0.84	528	42.1
EX-4	DPPE	10.4	0.82	530	42.1
EX-5	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	10.7	0.71	530	42.2
CE-3	TOPO	10.0	0.70	530	43.4
EX-7	TOP	10.2	0.76	529	42.9

10

\* F W H M = 半 値 幅

## 【0 1 5 3】

量子ドット濃縮物 (溶液 A) の調製

表 3 に示す相対量を用い、シリコン中の I n P 量子ドットを使用して、「溶液 A」と呼ばれる量子ドット濃縮物を調製した。

## 【表 3】

表 3 溶液 A

材料	重量%
緑色InP／シリコン、光学密度=25	81.82
赤色InP／シリコン、光学密度=25	18.18

20

## 【0 1 5 4】

ポリマーアクリレートバインダー配合物 (溶液 B) の調製

「溶液 B」と呼ばれるアクリレートバインダー配合物を調製するために、表 4 に示す構成成分を組み合わせて、一様になるまで混合した。

## 【表 4】

表 4 溶液 B

材料	重量%
CN2003B	49.7
SR833 S	49.7
TPO-L	0.7

30

## 【0 1 5 5】

トリフェニルホスフィン (溶液 C) を含む量子ドット濃縮物の調製

表 5 に示す量に従い、シリコンキャリア流体中の I n P 量子ドットと、トリフェニルホスフィン (T P P) 安定化添加剤と、を組み合わせて、10 分間攪拌しながら 80 で加熱することにより、「溶液 C」と呼ばれる量子ドット濃縮物を調製した。

## 【表 5】

表 5 溶液 C

材料	重量%
光学密度=25におけるシリコン中の緑色InP	80.82
光学密度=25におけるシリコン中の赤色InP	17.18
TPP	2.00

40

## 【0 1 5 6】

比較例 2 (C E - 2) アクリレートバインダーと、シリコン中の I n P 量子ドット (トリフェニルホスフィン非添加) とを使用した Q D E F の調製

量子ドット濃縮物 (溶液 A) をアクリレートバインダー (溶液 B) に、16.0 重量%の溶液 A と 84.0 重量%の溶液 B との相対量で添加した。ドット濃縮物の溶液とバインダーを、コールドブレードミキサを用いて 1400 r p m にて 3 分間混合した。ナイフコーターを使用して、本混合物を 2 つの 2 m i l (約 51 マイクロメートル) バリアフィル

50

ムの間に、100マイクロメートルの厚みで被覆した。次に、385nmにて60秒間、CLEARSTONE UV LEDランプを使用して紫外線（UV）照射により、被覆を硬化した。

#### 【0157】

実施例8（EX-8） アクリレートマトリックスと、シリコン中のInP量子ドット（トリフェニルホスフィン添加）とを使用したQDEFの調製

ドット濃縮物溶液（溶液C）をアクリレートポリマーバインダー（溶液B）に、16.0重量%の溶液Cと84.0重量%の溶液Bとの相対量で添加した。ドット濃縮物の溶液とバインダーとを、コルズブレードミキサを用いて1400rpmにて3分間混合した。ナイフコーターを使用して、本混合物を2つの2mil（約51マイクロメートル）バリ

10

#### 【0158】

85℃で1週間エージングした後に被覆を初期試験し、寿命スクリーニングボックス内の1週間のエージング（85℃の温度、及び152watts/steradian/m<sup>2</sup>の光度）の後に被覆を試験した。初期試験の結果を表6にまとめた。85℃で1週間のエージング後の試験結果は表7にまとめた通りである。85℃及び152watts/steradian/m<sup>2</sup>の光度で1週間のエージング後の試験結果は表8にまとめた通りである。

20

#### 【表6】

表6. エージングなし

試料	バインダー溶液	量子ドット濃縮物	%T	ヘイズ	透明度	輝度 (カンデラ/m <sup>2</sup> )	X	Y	EQE
CE-2	B	シリコン中のInP (溶液A)	81.9	101	4.4	303.6	0.2416	0.2207	72%
EX-8	B	シリコン中の InP+2重量%のTPP (溶液C)	82.4	101	5.1	288.3	0.2443	0.2204	70%

#### 【表7】

表7. 85℃で1週間エージング

試料	バインダー	量子ドット濃縮物	Δ輝度 (百分率として)	ΔX, Y	ΔEQE (百分率として)
CE-2	溶液B	シリコン中のInP (溶液A)	-12.8	0.019	-6.4
EX-8	溶液B	シリコン中のInP+2重量%のTPP (溶液C)	-4.3	0.007	-5.1

30

#### 【表8】

表8. 85℃及び152watts/steradian/m<sup>2</sup>の光度で1週間のエージング

試料	バインダー	量子ドット濃縮物	Δ輝度 (百分率として)	ΔX	ΔY	ΔX, Y
CE-2	溶液B	シリコン中の InP (溶液A)	-40.3%	-0.010	-0.080	0.08
EX-8	溶液B	シリコン中の InP+2重量%の TPP (溶液C)	-39.8%	0.010	-0.080	0.08

40

#### 【0159】

実施例9～12 InP量子ドットの、光曝露に対する安定性

50



量子ドット溶液（安定化添加剤含有及び非含有）の調製、並びに量子収率の調製は、実施例 1 ～ 7 で示したものと同一手順に従った。緑色 I n P / ヘプタン濃縮物を本実験で利用した。420nm が中心のスペクトル出力を有する、2 個の P h i l i p s T L D バルブを使用して、溶液を 2 時間照射した。次に、照射した溶液の量子収率を測定した。表 9 に、照射時の I n P 溶液の量子収率変化について比較する。

【表 9】

表 9.

実施例	添加剤	量 (mg)	量子収率		量子収率変化
			照射前	照射後	
GE-4	添加剤なし	N/A	0.575	0.358	-38%
EX-9	TPP	10.3	0.727	0.657	-10%
EX-10	DPPM	10.2	0.722	0.618	-14%
EX-11	DPPE	9.8	0.731	0.632	-14%
EX-12	DPPP	10.5	0.729	0.691	-5%

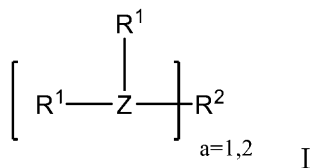
10

## 【0160】

本開示は、以下の実施形態を提供する。

実施形態 1 は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子と、コア/シェルナノ粒子と組み合わせられた安定化添加剤、すなわち、下記式の添加剤/リガンド

## 【化 3】



20

と、を含む複合粒子である。

## 【0161】

実施形態 2 は、添字 a が 2 であり、 $R^2$  が二価のヒドロカルビル基である、実施形態 1 に記載の複合粒子である。

## 【0162】

実施形態 3 は、添字 a が 1 又は 2 であり、Z が S b 又は A s から選択される、実施形態 1 に記載の複合粒子である。

30

## 【0163】

実施形態 4 は、キャリア流体中に分散した、実施形態 1 ～ 3 のいずれかに記載の複合粒子である。

## 【0164】

実施形態 5 は、コアが第 1 の半導体材料を含み、シェルが、第 1 の半導体材料とは異なる第 2 の半導体材料を含む、実施形態 1 ～ 4 のいずれかに記載の複合粒子である。

## 【0165】

実施形態 6 は、コアが金属リン化物又は金属セレン化物を含む、実施形態 1 ～ 4 のいずれかに記載の複合粒子である。

40

## 【0166】

実施形態 7 は、コアが I n P 又は C d S e を含む、実施形態 1 ～ 4 のいずれかに記載の複合粒子である。

## 【0167】

実施形態 8 は、シェルが亜鉛含有化合物を含む、実施形態 1 ～ 4 のいずれかに記載の複合粒子である。

## 【0168】

実施形態 9 は、シェルが多層化シェルである、実施形態 1 ～ 8 のいずれかに記載の複合粒子である。

50

## 【0169】

実施形態10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み、内側シェルが、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む、実施形態9に記載の複合粒子である。

## 【0170】

実施形態11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み、外側シェルが、硫化亜鉛を含む、実施形態10に記載の複合粒子である。

## 【0171】

実施形態12は、安定化添加剤が、室温で、少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも1重量%の量でキャリア流体中に可溶性である、実施形態1～11のいずれかに記載の複合粒子である。

## 【0172】

実施形態13は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子であって、InPコア、そのコアをオーバーコートする内側シェルであって、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む内側シェル、及び、その内側シェルをオーバーコートする外側シェルであって、硫化亜鉛を含む外側シェル、を含む、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子と、実施形態1～4のいずれかに記載の安定化添加剤と、を含む、複合粒子である。

## 【0173】

実施形態14は、

第1のバリア層と、第2のバリア層と、第1のバリア層と第2のバリア層の間の量子ドット層と、を備え、

量子ドット層が、実施形態1～13のいずれかに記載の複合粒子を含み、ポリマーバインダー中に分散している、量子ドットフィルム物品である。

## 【0174】

実施形態15は、量子ドット層が、ポリマー又は非ポリマーキャリア流体中に分散した複合粒子の液滴を含み、液滴がポリマーバインダー中に分散している、実施形態14に記載の物品である。

## 【0175】

実施形態16は、ポリマーバインダー組成物が光開始剤を更に含む、実施形態14又は15に記載の物品である。

## 【0176】

実施形態17は、ポリマーバインダーが、1～10マイクロメートルの範囲の平均径を有する散乱粒子、を更に含む、実施形態14～16のいずれかに記載の物品である。

## 【0177】

実施形態18は、第1及び第2のバリア層のうちの少なくとも1つが、が少なくとも1つのポリマーフィルムを含む、実施形態14～17のいずれかに記載の物品である。

## 【0178】

実施形態19は、実施形態14～18のいずれかに記載のフィルム物品を含む、ディスプレイデバイスである。

## 【0179】

実施形態20は、物品の形成方法であって、第1のポリマーフィルムに、実施形態1～13のいずれかに記載の複合粒子を被覆することを含み、ポリマーバインダー組成物中の複合粒子が、放射線硬化性メタクリレート化合物と光開始剤と、を含む、物品の形成方法である。

## 【0180】

実施形態21は、実施形態1～13のいずれかに記載の複合粒子を、キャリア流体又はポリマーキャリアの液滴中に分散し、液滴がポリマーバインダー中に分散する、実施形態20に記載の方法である。

## 【0181】

実施形態22は、ポリマーバインダー組成物を硬化させること、を更に含む、実施形態20又は21に記載の方法である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 8 2 】

実施形態 2 3 は、ポリマーバインダー組成物上に第 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 2 0 ~ 2 2 のいずれかに記載の方法である。

## 【 0 1 8 3 】

実施形態 2 4 は、式  $R^5 - R^{12} - (X)_n$  のナノ粒子の表面に結合した表面修飾リガンドを更に含む、実施形態 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の複合粒子である。

## 【 0 1 8 4 】

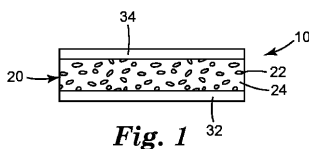
実施形態 2 5 は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子であって、InPコア、そのコアをオーバーコートする内側シェルであって、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む内側シェル、及び、その内側シェルをオーバーコートする外側シェルであって、硫化亜鉛を含む外側シェル、を含む、シリコンキャリア中に分散した、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子と、実施形態 1 ~ 3 のいずれかに記載の安定化添加剤と、アクリレートポリマーバインダーと、を含む、複合粒子の組成物である。

## 【 0 1 8 5 】

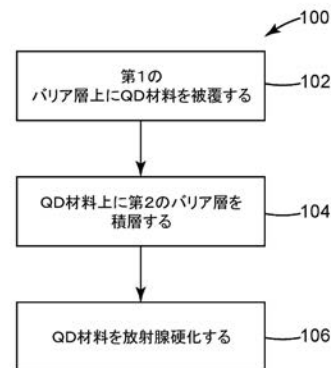
実施形態 2 6 は、アクリレート樹脂バインダーがエポキシアクリレートオリゴマーバインダーである、実施形態 2 5 に記載の組成物である。

10

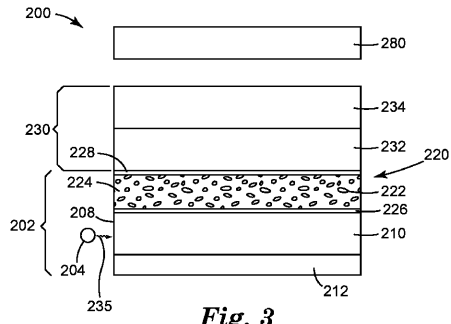
【 図 1 】

*Fig. 1*

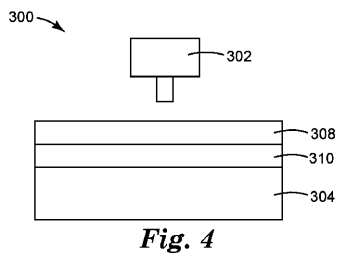
【 図 2 】

*Fig. 2*

【 図 3 】



【 図 4 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2016/051213

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09K11/02 C09K11/56 C09K11/70 C09K11/88 H01L33/50 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/003059 A2 (LIFE TECHNOLOGIES CORP [US]; BARTEL JOSEPH [US]; CHEN YONGFEN [US]; TU) 7 January 2010 (2010-01-07)	1,6,8-13
Y	examples 2,9	2-5,7, 14-22
Y	----- WO 2010/014198 A1 (QD VISION INC [US]; BREEN CRAIG [US]; LINTON JOHN R [US]) 4 February 2010 (2010-02-04) claim 1 last para; page 15 ----- -/--	2,7
<input checked="" 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 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  22 November 2016		Date of mailing of the international search report  30/11/2016
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  Poole, Robert

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/051213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2010/123155 A1 (PICKETT NIGEL [GB] ET AL) 20 May 2010 (2010-05-20) example 5 paragraph [0052] paragraph [0065] paragraph [0119] - paragraph [0122] -----	3-5, 14-22
A	US 2012/193606 A1 (BAWENDI MOUNGI G [US] ET AL) 2 August 2012 (2012-08-02) Examples -----	1-22
A	MICHAEL JUNG ET AL: "A Bis(phosphine)-Modified Peptide Ligand for Stable and Luminescent Quantum Dots in Aqueous Media", SYNTHESIS, vol. 45, no. 17, 17 July 2013 (2013-07-17) , pages 2426-2430, XP055313880, STUTTGART, DE. ISSN: 0039-7881, DOI: 10.1055/s-0033-1339340 the whole document -----	1-22
A	YANJIE ZHANG ET AL: "Overview of Stabilizing Ligands for Biocompatible Quantum Dot Nanocrystals", SENSORS, vol. 11, no. 12, 1 January 2011 (2011-01-01), pages 11036-11055, XP055313877, DOI: 10.3390/s111211036 Section 3.3 - multidentate ligands; page 11043 - page 11044 -----	1-22
A	SUNGJEE KIM ET AL: "Oligomeric Ligands for Luminescent and Stable Nanocrystal Quantum Dots", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 125, no. 48, 1 December 2003 (2003-12-01), pages 14652-14653, XP055313873, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja0368094 figures 1,3 page 14652 - page 14653 -----	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/051213

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010003059	A2	07-01-2010	EP 2307309 A2 13-04-2011 US 2011223110 A1 15-09-2011 US 2014206096 A1 24-07-2014 WO 2010003059 A2 07-01-2010
WO 2010014198	A1	04-02-2010	NONE
US 2010123155	A1	20-05-2010	AU 2009317049 A1 27-05-2010 CA 2743244 A1 27-05-2010 CN 102217106 A 12-10-2011 EP 2351113 A2 03-08-2011 JP 5624055 B2 12-11-2014 JP 2012509604 A 19-04-2012 KR 20110084324 A 21-07-2011 KR 20160119280 A 12-10-2016 TW 201036214 A 01-10-2010 US 2010123155 A1 20-05-2010 US 2015108524 A1 23-04-2015 WO 2010058162 A2 27-05-2010
US 2012193606	A1	02-08-2012	US 2006157720 A1 20-07-2006 US 2012193606 A1 02-08-2012 WO 2006076290 A1 20-07-2006

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 8 L 101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 101/00	
<b>C 0 8 K 5/56</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 K 5/56	
<b>C 0 8 K 5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 K 5/50	
<b>C 0 8 K 3/10</b>	<b>(2018.01)</b>	C 0 8 K 3/10	
<b>B 8 2 Y 40/00</b>	<b>(2011.01)</b>	B 8 2 Y 40/00	
<b>B 8 2 Y 20/00</b>	<b>(2011.01)</b>	B 8 2 Y 20/00	

(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,RO,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,DO,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,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG

- (72)発明者 パラツォット, マイケル シー.  
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 3 3 4 2 7,  
スリーエム センター
- (72)発明者 チャクラボルティ, サスワタ  
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 3 3 4 2 7,  
スリーエム センター
- (72)発明者 マホニー, ウェイン エス.  
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 3 3 4 2 7,  
スリーエム センター
- (72)発明者 ジョリー, ガイ 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 3 3 4 2 7,  
スリーエム センター
- (72)発明者 エッケルト, カリッサ エル.  
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 3 3 4 2 7,  
スリーエム センター

F ターム(参考) 4H001 CC07 CC09 CC13 CC14 XA15 XA34 XA48 XA49  
4J002 BD031 BD121 BE021 BF021 BG041 BG051 BG131 CF001 CF181 CG001  
CK021 CL001 CL011 CM041 CP031 DA116 DB006 EW017 EZ007 FB076  
FD037 GP00