

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7631287号
(P7631287)

(45)発行日 令和7年2月18日(2025.2.18)

(24)登録日 令和7年2月7日(2025.2.7)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 9 D	11/50 (2014.01)	C 0 9 D	11/50	
C 0 9 K	11/08 (2006.01)	C 0 9 K	11/08	G
C 0 9 K	11/61 (2006.01)	C 0 9 K	11/61	
G 0 2 B	5/20 (2006.01)	G 0 2 B	5/20	
C 0 9 K	11/66 (2006.01)	C 0 9 K	11/66	
請求項の数 16 (全75頁)				
(21)出願番号	特願2022-189340(P2022-189340)	(73)特許権者	000001007	
(22)出願日	令和4年11月28日(2022.11.28)		キヤノン株式会社	
(65)公開番号	特開2023-81339(P2023-81339A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
(43)公開日	令和5年6月9日(2023.6.9)	(74)代理人	100126240	
審査請求日	令和6年6月4日(2024.6.4)		弁理士 阿部 琢磨	
(31)優先権主張番号	特願2021-194475(P2021-194475)	(74)代理人	100223941	
(32)優先日	令和3年11月30日(2021.11.30)		弁理士 高橋 佳子	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100159695	
	日本国(JP)		弁理士 中辻 七朗	
(31)優先権主張番号	特願2021-194477(P2021-194477)	(74)代理人	100172476	
(32)優先日	令和3年11月30日(2021.11.30)		弁理士 富田 一史	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100126974	
	日本国(JP)		弁理士 大朋 靖尚	
(31)優先権主張番号	特願2022-41492(P2022-41492)	(72)発明者	吉正 泰	
(32)優先日	令和4年3月16日(2022.3.16)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キ	
	最終頁に続く		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 インク組成物

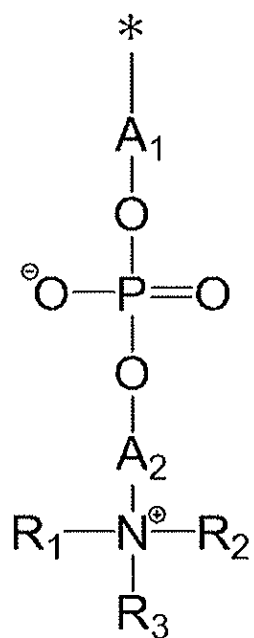
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表示素子の製造に適用されるインク組成物であって、
発光性を有するナノ粒子と、双性イオン性を呈し式(1)～式(3)の少なくともいずれかの構造単位を含む構造骨格を含む複数の結合部と、式(6)～式(8)のいずれかの構造単位を含み前記複数の結合部を介して前記ナノ粒子と複数個所で結合する高分子部とを含むシェル状配位子と、
エネルギーを受けて重合される重合性化合物と、を含み、前記ナノ粒子の含有量を100質量部としたとき、前記シェル状配位子の含有量が、3質量部以上500質量部以下であるインク組成物。

【化 1】

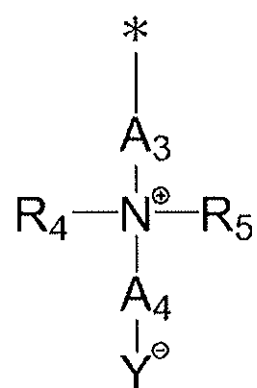
式 (1)



10

【化 2】

式 (2)



20

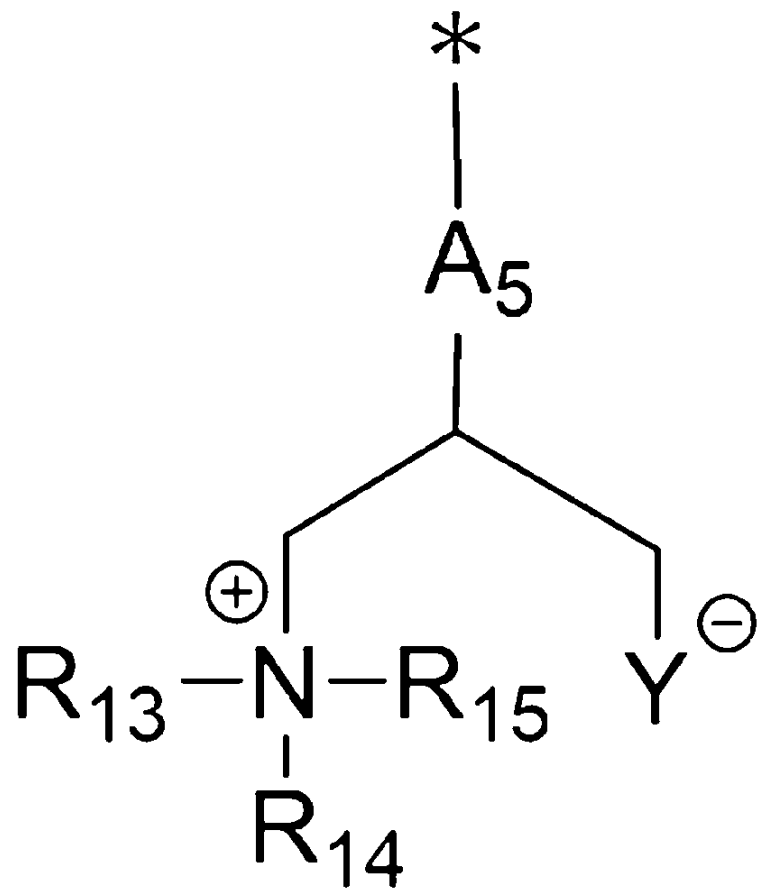
30

40

50

【化 3】

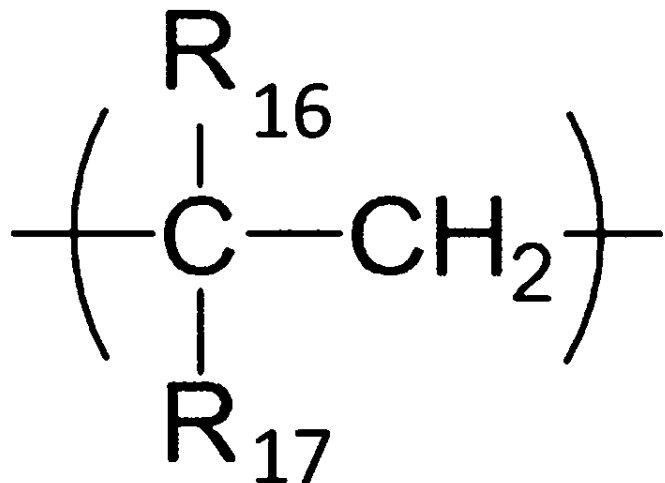
式 (3)



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

【化 4】

式 (6)



10

20

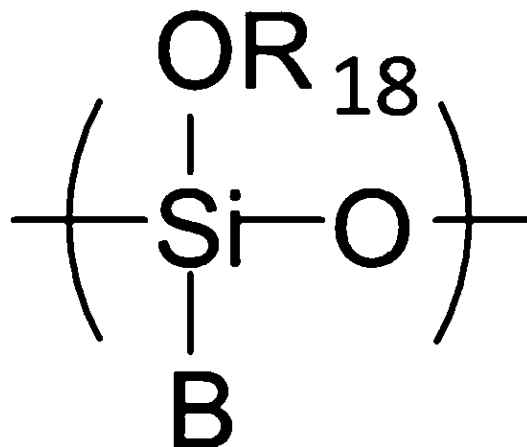
30

40

50

【化 5】

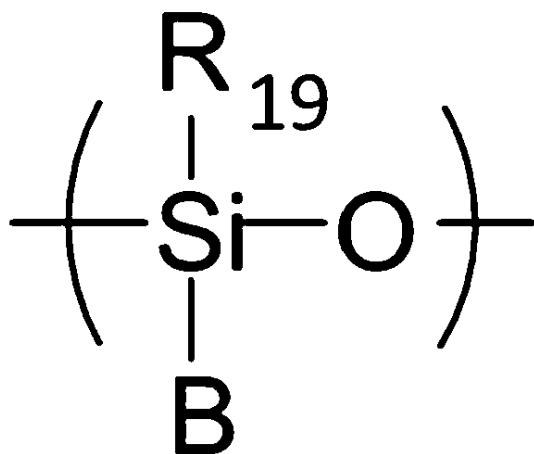
式 (7)



10

【化 6】

式 (8)



20

ここで、式 (6) ～式 (8) 中、 R_{16} 、 R_{18} は、それぞれ独立して水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R_{17} はアルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかを表し、 R_{19} はアルキル基を表し、 B は前記結合部に対する結合手を表す。

30

【請求項 2】

前記複数の結合部は、ベタイン構造の構造骨格を含む請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 3】

前記シェル状配位子は、式 (1) ～式 (3) の構造単位の少なくともいずれかを含む結合部と、式 (6) ～式 (8) の構造単位の少なくともいずれかを含む高分子部と、の共重合体を含む請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 4】

前記シェル状配位子は、前記ナノ粒子に配位している部分を少なくとも有する請求項 1 または 2 に記載のインク組成物。

40

【請求項 5】

前記シェル状配位子は、前記高分子部より外側に延びる有機基を有している請求項 1 または 2 に記載のインク組成物。

【請求項 6】

前記有機基は、前記結合部および前記高分子部の少なくともいずれかが含むアルキル基の一部である請求項 5 に記載のインク組成物。

【請求項 7】

前記有機基は、前記重合性化合物と相溶する請求項 5 に記載のインク組成物。

50

【請求項 8】

前記シェル状配位子の数平均分子量が、1,000以上50,000以下である請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項 9】

前記シェル状配位子の数平均分子量が、2,000以上30,000以下である請求項8に記載のインク組成物。

【請求項 10】

前記ナノ粒子の含有量を100質量部としたとき、前記シェル状配位子の含有量が、3質量部以上500質量部以下である請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項 11】

式(6)～式(8)のいずれかで表される構造単位に対する、式(1)～式(3)のいずれかで表される構造単位のマール比が、6/94以上45/55以下である請求項1に記載のインク組成物。

【請求項 12】

前記ナノ粒子が、ペロブスカイト型結晶構造を有する請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項 13】

前記ペロブスカイト型結晶構造は、Xサイトにヨウ化物アニオンを含む ABX_3 型の結晶構造を有する請求項12に記載のインク組成物。

【請求項 14】

請求項1または2に記載のインク組成物が前記重合性化合物とともに硬化された波長変換部材。

【請求項 15】

請求項14に記載の前記波長変換部材が第1波長の光を発光する発光層と光学的に結合する光学結合面を有する波長変換層。

【請求項 16】

前記光学結合面を介して受光した前記第1波長の光より長波長の第2波長の光を前記ナノ粒子が発光する請求項15に記載の波長変換層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、インク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

量子ドットなどの光応答性ナノ粒子は、バルク系と離散系の中間的な電子物性を持つことから、特異な光吸収特性、発光特性を持つことが知られている。したがって、かかる光応答性ナノ粒子は、ディスプレイ、太陽電池、レーザーなど、広範な産業用途での応用が期待されている。

【0003】

適用先のデバイスに応じたパターンニング、または、原料の調達、流通過程、製造過程における粒径、分散性の管理がしやすくなる点から、光応答性ナノ粒子を溶媒や重合性モノマーなどの媒体中に分散させてインクとして取り扱うことが期待されている。光応答性のナノ粒子の媒体中の粒径、分散性は、デバイス化した際の量子ドットの量子効率に影響を与えるものとして知られている。

【0004】

一方で、光応答性ナノ粒子は、数nmから数十nm程度と粒径が小さく大きな比表面積を呈するため、媒体と接する界面の影響を受けて凝集しやすい場合があり、媒体中での分散性が維持されない場合があった。特許文献1は、カルボキシ基を含む光重合性化合物を使用することにより、量子ドットを媒体中に分散させたインク組成物を開示している。本願明細書において、媒体は、量子ドットが分散される受け皿となる材料であり、所定のエ

10

20

30

40

50

エネルギーを受ける段階までは少なくとも流動性を有する溶媒、低分子の重合性化合物が含まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2016-71362号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載されたインク組成物では、媒体の構造や物性を規定することで光応答性のナノ粒子の分散性を向上させているため、インク組成物の分散安定性において媒体の選択の制約を受ける場合があった。複数の媒体に対して分散安定性が担保されたインク組成物が求められていた。

【0007】

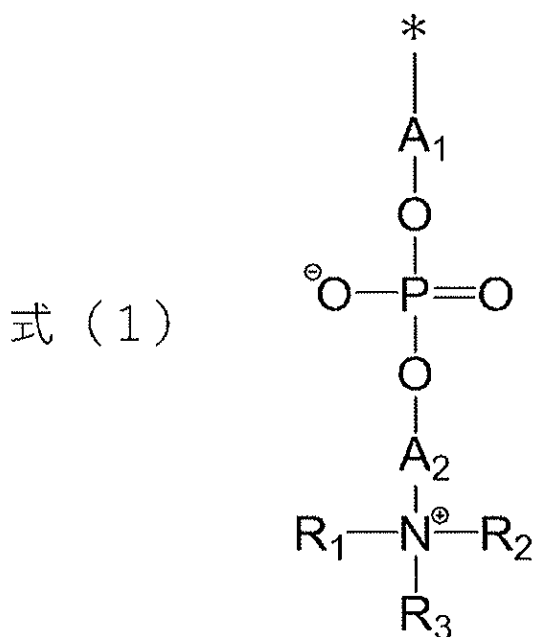
本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、複数の媒体に対して分散安定性が担保されたインク組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の実施形態に係るインク組成物は、表示素子の製造に適用されるインク組成物であって、発光性を有するナノ粒子と、双性イオン性を呈し式(1)～式(3)の少なくともいずれかの構造単位を含む構造単位を含む複数の結合部と、式(6)～式(8)のいずれかの構造単位を含み前記複数の結合部を介して前記ナノ粒子と複数個所で結合する高分子部と、を有するシェル状配位子と、重合性化合物と、を含み、前記ナノ粒子の含有量を100質量部としたとき、前記シェル状配位子の含有量が、3質量部以上500質量部以下であることを特徴とする。

【化1】



10

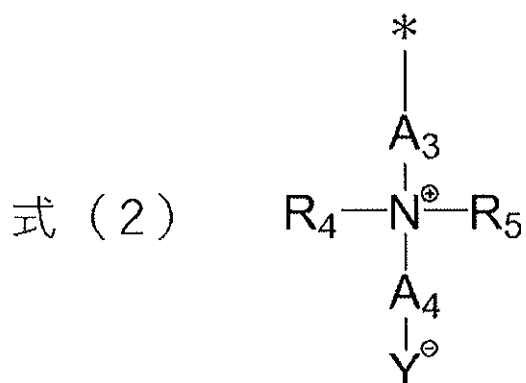
20

30

40

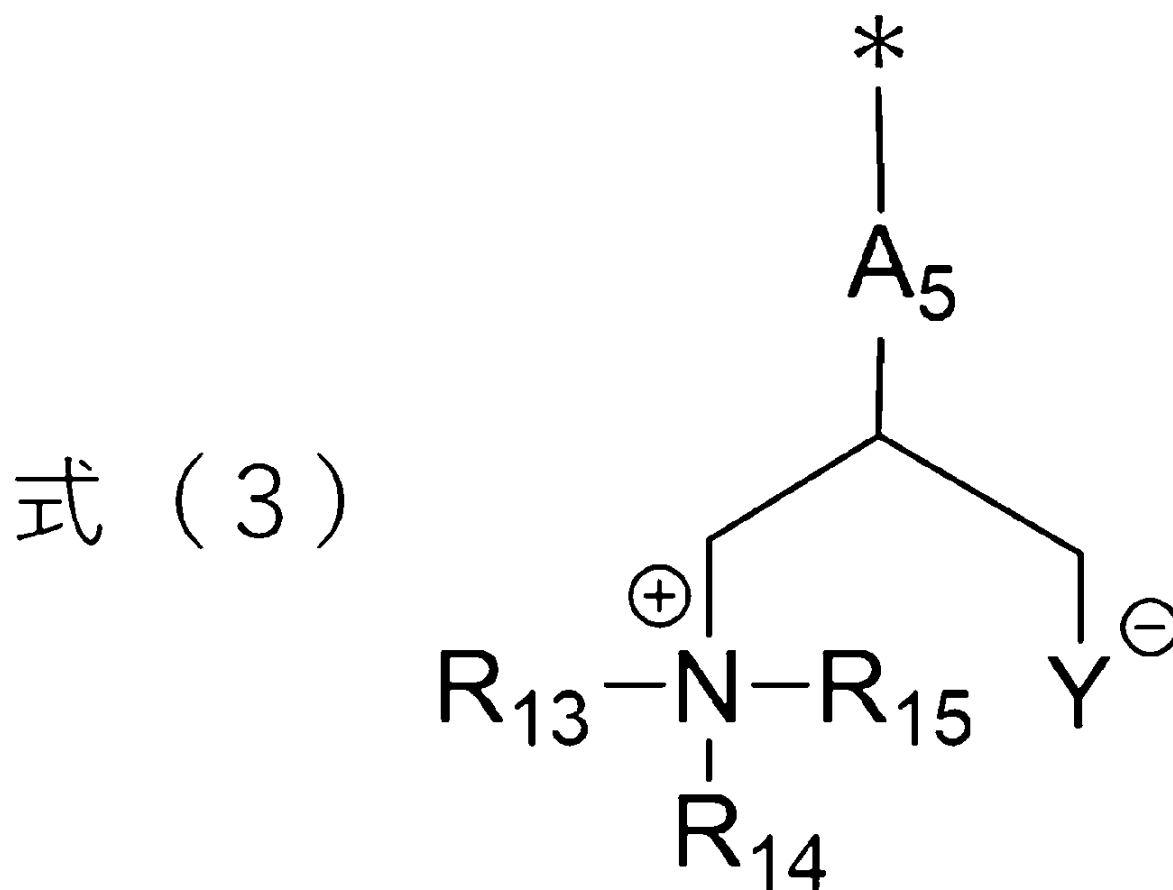
50

【化 2】



10

【化 3】



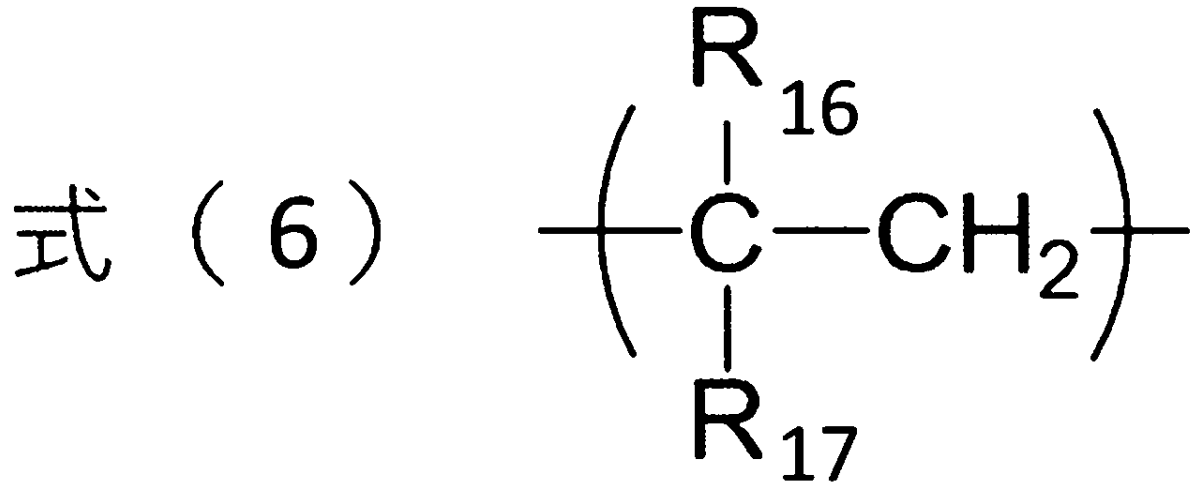
30

40

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

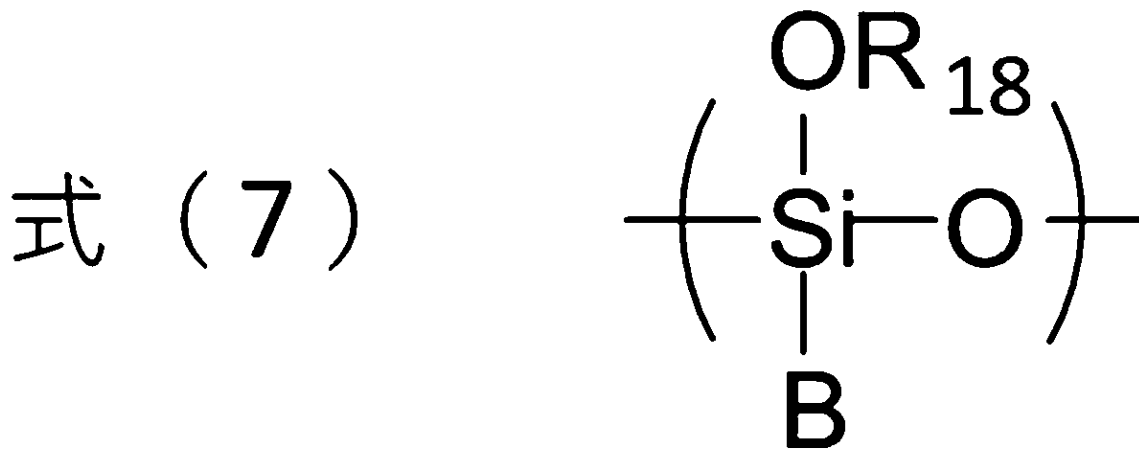
50

【化 4】



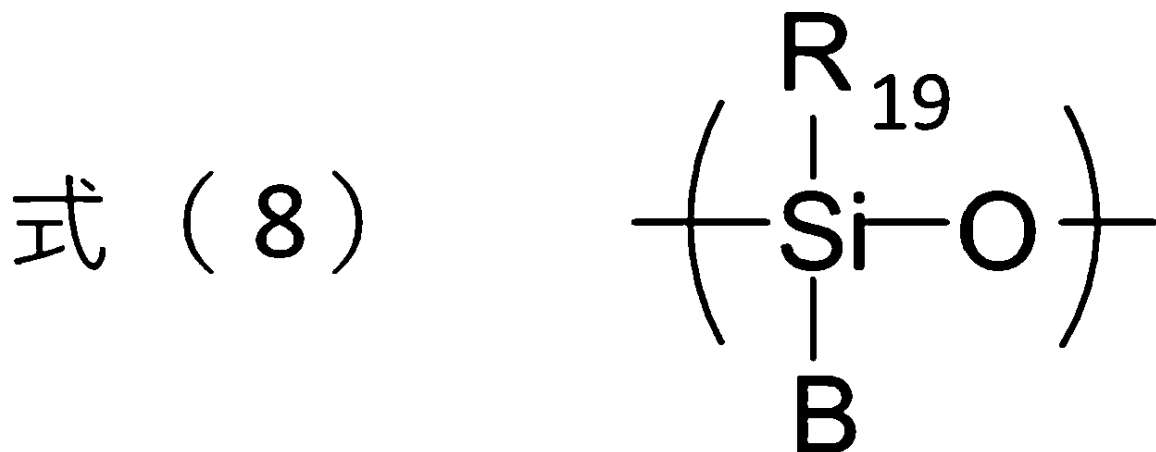
10

【化 5】



20

【化 6】



30

40

ここで、式 (6) ~ 式 (8) 中、 R_{16} 、 R_{18} は、それぞれ独立して水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R_{17} はアルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかを表し、 R_{19} はアルキル基を表し、 B は前記結合部に対する結合手を表す。

【発明の効果】

50

【0009】

本発明によれば、複数の媒体に対して分散安定性が担保されたインク組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】第1の実施形態に係るインク組成物の分散状態(a)と、結合部(b)及び高分子部(c)の概略構成、とを示す図である。

【図2】第2の実施形態に係るインク組成物の分散状態を示す図である。

【図3】第1の参考形態に係るインク組成物の調合直後(a)と経時後(b)の分散状態を示す図である。

【図4】第3の実施形態に係るインク組成物(a)と第4の実施形態に係る波長変換層(b)の概略構造を示す図である。

【図5】第5の実施形態に係るインク組成物の分散状態(a)と、結合部(b)及び高分子部(c)の概略構成、とを示す図である。

【図6】第6の実施形態に係るインク組成物の分散状態(a)と、結合部(b)及び有機高分子部(c)の概略構成、とを示す図である。

【図7】第7の実施形態に係るインク組成物の分散状態を示す図である。

【図8】第2の参考形態に係るインク組成物の調合直後(a)と経時後(b)の分散状態を示す図である。

【図9】第1の実施形態に係るインク組成物(a)と第8の波長変換層(b)の概略構造を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

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

【0012】

<第1の実施形態>

図1(a)～(c)を用いて、第1の実施形態に係るインク組成物200について説明する。

【0013】

(インク組成物)

本実施形態に係るインク組成物200は、図1(a)に示すように、シェル状配位子20により配位された表面を有する光応答性のナノ粒子10と、エネルギーを受けて重合する重合性化合物と、を含む。シェル状配位子20は、イオン性を呈する構造単位を含む複数の結合部30と、複数の結合部30を介して複数個所でナノ粒子10に結合する高分子部40(有機高分子部40)と、を有している。

【0014】

(ナノ粒子)

本実施形態において、光応答性を有するナノ粒子は、500nm以下の少なくとも1つの長さを有する粒子状のものが採用される。その形状は、球状、キューブ状、ロッド状、ディスク状等、任意の幾何学的形状であってよく、特に制限はないが、球状やキューブ状の所謂量子ドットが採用される。

【0015】

量子ドットの材料としては、例えば、半導体結晶があり、IV族半導体、IIIV族、IIIV族の化合物半導体、II族、III族、IV族、V族、および、VI族元素の内3つ以上の組み合わせからなる化合物半導体、などのナノ粒子が挙げられる。表示素子用の波長域で発光を示す材料として、具体的には、CsS、CdSe、CdZnSe、CdSeTe、ZnSe、ZnTeSe、ZnTeS、InP、CuInS₂、AgInS₂、Pb系ペロブスカイトなどが挙げられる。ナノ粒子10は、それ自身が、径方向に

10

20

30

40

50

異なる材料で構成される場合がある。例えば、ナノ粒子10は、内核、中殻、外殻において、組成、結晶構造等が異なっても良い。

【0016】

量子ドットの平均粒径は、2 nm以上15 nm以下が採用される。量子ドットでは内在する励起子のボーア半径以下の大きさまで量子ドットの粒径を小さくすると、量子サイズ効果により量子ドットのバンドギャップが変化する現象が生じる。例えば、III-V族半導体であるInPでは、ボーア半径は10 nm~14 nm程度であると言われている。すなわち、量子ドットの平均粒径が、15 nm以下であれば、量子サイズ効果によるバンドギャップの制御が可能となる。量子ドットの平均粒径を2 nm以上とすることで、量子ドットの合成において、量子ドットの結晶成長を制御し易くすることができる。

10

【0017】

ナノ粒子10は、単独で使用してもよく、二種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0018】

本実施形態の光応答性を有するナノ粒子10は、Aサイト（1価のカチオン）、Bサイト（2価のカチオン）及び、Xサイト（ハロゲン化物アニオンを含む1価のアニオン）を構成成分とするペロブスカイト型結晶構造を有する半導体のナノ結晶が採用される場合がある。ペロブスカイト型結晶構造は、ペロブスカイト型構造、 ABX_3 型結晶構造、 ABX_3 型構造と換言される。また、 $A_2B_1B_2X_6$ と表されるダブルペロブスカイト型結晶構造もペロブスカイト型結晶構造に含まれる。

【0019】

〔ペロブスカイト型構造のAサイト〕

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

【0020】

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

30

【0021】

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

【0022】

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

40

【0023】

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

【0024】

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

50

とができる。

【0025】

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

【0026】

〔ペロブスカイト型結晶構造 B サイト〕

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

【0027】

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

【0028】

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

【0029】

これら 2 価のカチオンの中でも、安定な 3 次元結晶が成長する点で、2 価の典型金属カチオンが好ましく、スズカチオン又は鉛カチオンがより好ましく、高い発光強度を得る観点から、鉛カチオンが特に好ましい。これらの 2 価のカチオンは 2 種以上を併用してもよく、ペロブスカイト型結晶構造が、所謂ダブルペロブスカイト型でもよい。

【0030】

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

【0031】

〔ペロブスカイト型結晶構造の X サイト〕

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

【0032】

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

【0033】

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

【0034】

本実施形態におけるナノ粒子 (光応答性ナノ結晶) は、以下のようなプロセスで製造することができる。例えば、高温中で原料液を混合し、微粒子生成後に急冷して安定な生成物を得るホットインジェクション法、生成物の溶媒への混和性の差を利用して再沈殿により微粒子を得る配位子支援再沈殿法が採用される。また、室温程度の温和な条件下で、X サイト用の成分を含まない非ハロゲン化物である A サイト用原料及び B サイト用原料の混合液に、別途調製した X サイトの原料液と混合して微粒子を得る室温合成法も採用される製造方法である。さらにまた、固体原料をミリング等の機械的な混合や超音波処理で反応させ生成物微粒子を得るメカノケミカル法、基板上に原料液塗布後に直接結晶成長させ反応物を得る *In situ* 合成法に採用される製造方法である。

【0035】

(シェル状配位子)

本実施形態に係るインク組成物 200 が備えるシェル状配位子 20 は、双性イオン性を呈する構造単位を含む複数の結合部 30 と、複数の結合部 30 を介して複数個所でナノ粒子 10 に結合する高分子部 40 (有機高分子部 40) と、を含む。

【0036】

双性イオン性を呈する構造単位は、正電荷と負電荷を同一分子内の隣り合わない位置に持ち、分子全体としては電荷を持たない双性イオン性を呈する構造単位である。双性イオン性を呈する構造単位は、ペタイン構造、4 級アンモニウム塩、等が、含まれる。従って、本実施形態のシェル状配位子 20 は、双性イオン性を呈する構造単位を有する複数の結合部 30 と、複数の結合部 30 を介して光応答性ナノ粒子 10 に配位している高分子部 40 と、を有する配位子であると換言される。結合部 30 は、図 1 (b) のように、ナノ粒子 10 との結合に係るペタイン構造 30 b と、高分子部 40 (有機高分子部 40) との結合に係り終端に結合手 33 を含む連結部 30 j と、を含む。さらに、結合部 30 と高分子部 40 (有機高分子部 40) の少なくともいずれか一方は、図 1 (a) ~ (c) のように、有機基 30 a、40 a を有する。なお、有機基 30 a は、シェル状配位子 20 を構成する高分子部 40 (有機高分子部 40) の不連続部 40 d を介して、高分子部 40 (有機高分子部 40) が構成するシェル構造の外側に延びている。高分子部 40 (有機高分子部 40) 同士が接続されていない部分は、不連続部 40 d として図 1 (b) に示されている。不連続部 40 d は、網目状、線状にシェル状配位子 20 に延在する形態と、二次元状に広がる高分子部 40 (有機高分子部 40) の一部に開口した独立した孔として離散的に存在する形態と、のいずれもが含まれる。

【0037】

(有機基)

有機基 30 a、40 a は、高分子部 40 (有機高分子部 40) により構成されるシェル部より外側に突出する有機基 30 a、40 a であると換言される場合がある。シェル部より外側に突出する有機基は、シェル部に対してナノ粒子 10 の反対側に存在する有機基と換言される。有機基は、アルキル基、ヘテロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、又は、ヘテロアラルキル基を挙げることができる。このうち、アルキル基、ヘテロアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状の構造のいずれも採用が可能であって、一部が置換されていても良い。また、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、及び、ヘテロアラルキル基は、一部が置換されていても良い。直鎖アルキル基は、直鎖アルキル鎖と換言される場合がある。

【0038】

有機基 30a は、シェル状配位子 20 を構成する有機基であって、後述する式 (1) ~ 式 (3) に含まれる A₁ ~ A₅ の少なくとも一部に該当する。すなわち、同様に、有機基 40a は、シェル状配位子 20 を構成する有機基であって、後述する式 (4) に含まれる R₆、R₇ の少なくともいずれかの一部に該当する。有機基は、連結基 A₁、A₃、A₅ が結合している高分子部中の原子（例えば炭素原子）に結合していてもよい。有機基 30a、40a の炭素数は、重合性化合物 50 との相溶性が担保される範囲かつシェル状配位子 20 としての結合部 30 と高分子部 40（有機高分子部 40）が形成される範囲の値が選択される。有機基 30a、40a の炭素数は、好ましくは 2 以上、より好ましくは 4 以上が採用される。

【0039】

本実施形態に係る有機基 30a、40a は、高分子部 40 により構成されるシェル部より外側に突出することで、光応答性材料 100 の外側に存在する重合性化合物 50 と相溶する作用を有し、光応答性材料 100 と重合性化合物 50 とを共分散させている。本実施形態に係る有機基 30a、40a は、高分子部 40 により構成されるシェル部より外側に突出することで、シェル部の外側に存在する重合性化合物 50 と相溶し、光応答性材料 100 と重合性化合物 50 とを共分散させていると換言される。なお、有機基 30a、40a は、その構造から、外周有機基、放射状有機基、と換言する場合がある。また、高分子部 40 は、有機高分子部 40 と換言される場合がある。

【0040】

本実施形態のシェル状配位子 20 は、一般式 (1) ~ (4) に含まれる連結基 A₁ ~ A₅、官能基 R₆、R₇ のうち、高分子部 40（有機高分子部 40）により構成されるシェル部より外側に突出する有機基を含む。本実施形態体のインク組成物 200 は、一般式 (1) ~ (4) に含まれる連結基 A₁ ~ A₅、官能基 R₆、R₇ のうち、高分子部 40（有機高分子部 40）により構成されるシェル部より外側に突出するアルキル基を備える。

【0041】

図 1 (a) に示すインク組成物 200 において、シェル状配位子 20 が表面に配位しているナノ粒子 10 は、有機基 30a、40a により、溶媒 90 と重合性化合物 50 とを含む媒体中に安定して分散している。これは、有機基 30a、40a が、媒体中の重合性化合物 50 と適度な親和性（混和性）有して相溶していることがもたらす効果であると、本願発明者は推定している。なお本願明細書において、結合部 30 とナノ粒子 10 との結合は、静電的な相互作用によるイオン結合に該当する。結合部 30 とナノ粒子 10 との結合は、共有結合と区別され非共有結合に該当すると換言される場合がある。なお、ペタイン構造 30b は、静電的な相互作用による結合を明示する意図で、図 1 (a) ~ (c)、図 2 のように、分子内で正負に分極した一対の部位を分岐した終端に示している。ペタイン構造 30b 内の分子内で正負に分極した一対の部位は、式 (1)、式 (2) でそれぞれ表された構造単位中の分極部位に該当する直鎖状の構造に位置する分極領域に対応している。

【0042】

有機基 30a、40a は、シェル状の高分子部 40（有機高分子部 40）の外側に延びているが、これは、有機基 30a、40a とペタイン構造 30b との極性の差により生じたものと推定される。具体的には、結合部 30 は強い極性を有するペタイン構造 30b によりナノ粒子 10 に配位し、相対的に極性が低い有機基 30a、40a は、溶媒 90 や重合性化合物 50 が存在する媒体側に略放射状に延在する。

【0043】

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

【0044】

すなわち、図 1 (a) のように、周囲をシェル状配位子 20 が配位した光応答性のナノ

10

20

30

40

50

粒子１０は、溶媒９０中に分散しているとともに、シェル状配位子２０により溶媒９０や後述する重合性化合物から保護されている。ナノ粒子１０は、溶媒９０に分散または溶解している不図示の分散成分、溶解成分による攻撃からも保護される場合がある。双性イオン性を呈する構造は、構造単位の一部にイオン性を呈する形態の１形態であると換言される。

【００４５】

ベタイン構造３０ｂを含む構造単位を有するシェル状配位子２０は、ナノ粒子１０（光応答性ナノ結晶）の表面に強力に配位することができる。また、シェル状配位子２０は、同一分子中に、ベタイン構造３０ｂを複数個有するため、何らかの刺激により一部の配位がナノ粒子１０の表面から外れたとしても、容易に再び配位することができる。さらに、高分子部４０（有機高分子部４０）が備える高分子鎖が、ナノ粒子１０のコアに対するシェルとして保護機能を発現することで、ナノ粒子１０が極性溶媒等の物質の影響を受けにくくなる。したがって、光応答性ナノ結晶であるナノ粒子１０の構造、組成の安定性が向上し、発光特性の安定性が向上すると考えられる。

【００４６】

本実施形態のシェル状配位子２０は、ナノ粒子１０に配位している部分として結合部３０を少なくとも有する。シェル状配位子２０は、高分子部４０（有機高分子部４０）がナノ粒子１０の外周を、一部の不連続部４０ｄを残して、ほぼナノ粒子１０の全周囲を覆うように配位している。シェル状配位子２０は、必ずしも、ナノ粒子１０の外周を不完全に覆う形態だけでなく、図２のように、被覆率１００％でナノ粒子１０を覆う形態も本発明の実施形態に含まれる。なお、シェル状配位子２０によるナノ粒子１０に対する被覆率は、高分子部４０（有機高分子部４０）によるナノ粒子１０に対する被覆率と同意であり、高分子部４０（有機高分子部４０）によるナノ粒子１０に対する被覆率と換言される場合がある。

【００４７】

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

【００４８】

（結合部）

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

【００４９】

さらに、結合部３０は、連結部３０ｊに有機基３０ａを備えている。有機基３０ａは、媒体中に存在する重合性化合物５０と相溶し、シェル状配位子２０が配位されたナノ粒子１０の媒体中の分散安定性を担う。

【００５０】

シェル状配位子２０が備える結合部３０は、式（１）～式（５）の少なくともいずれかで表される構造単位を有する。

【００５１】

10

20

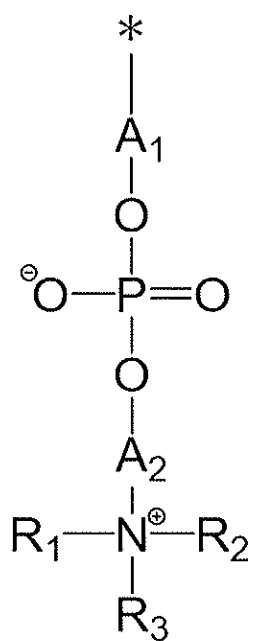
30

40

50

【化 1】

式 (1)

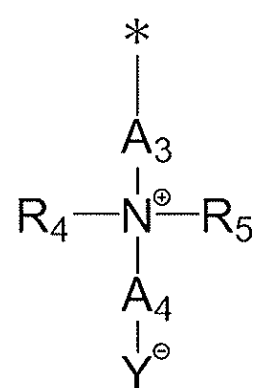


10

【0 0 5 2】

【化 2】

式 (2)



20

30

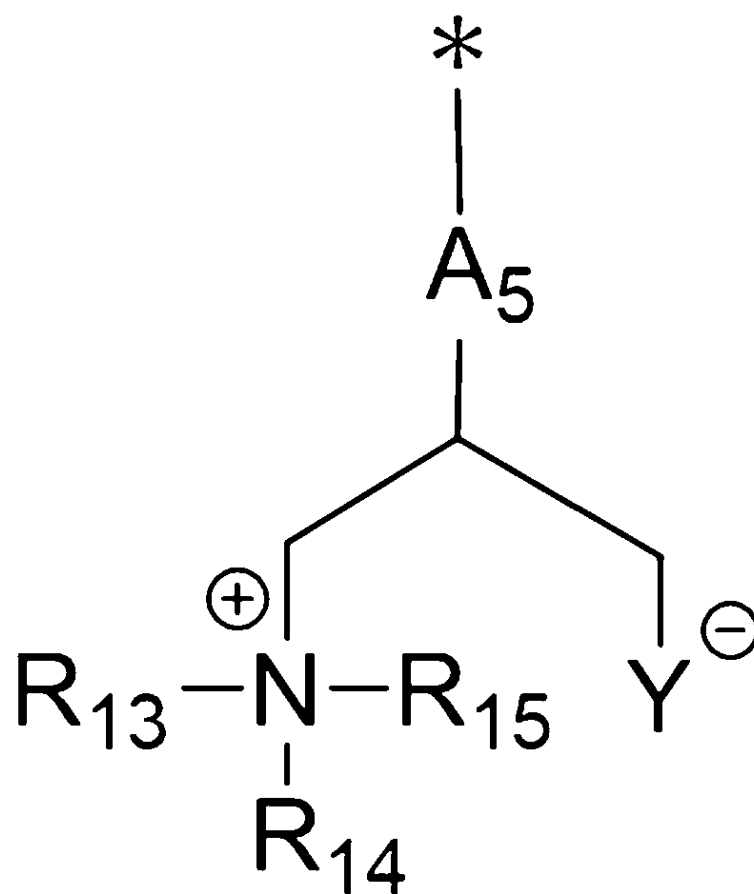
【0 0 5 3】

40

50

【化3】

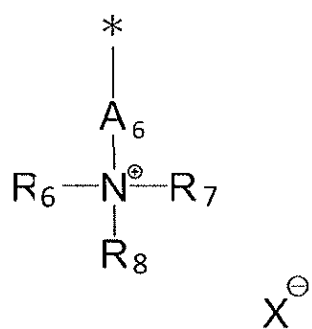
式 (3)



【0054】

【化4】

式 (4)



【0055】

10

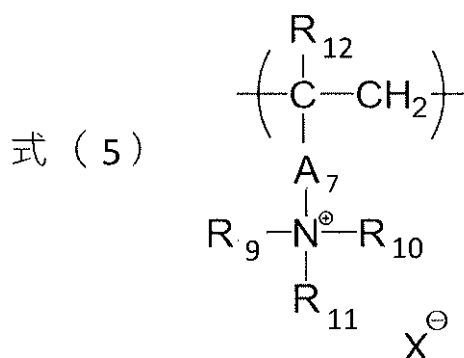
20

30

40

50

【化 5】



10

【0056】

ここで、式(1)～式(5)中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを、 $\text{R}_6 \sim \text{R}_{11}$ は、アルキル基及びアリール基のいずれかを、 N は窒素原子を、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_7$ は連結基を、 X^- はアニオンを、 Y^- は COO^- 基又は SO_3^- 基を、「*」は高分子部に対する結合手を、表す。

【0057】

本実施形態において、シェル状配位子20は、後述する高分子部40（有機高分子部40）とともに、構造単位を有する結合部30と、を含む共重合体が採用される。

20

【0058】

式(1)中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、式(2)中の R_4 、 R_5 、式(3)中の $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{15}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、及びオクタデシル基などが挙げられる。これらのアルキル基はさらに置換されていてもよく、互いに結合し、環を形成していてもよい。

【0059】

式(1)中、 A_1 は高分子主鎖とリン酸エステル部位を結合する連結基である。連結基 A_1 は、カルボニル基、アルキレン基、アリーレン基及び $-\text{COOR}_{20}-$ （ただし、 $-\text{COOR}_{20}-$ 中のカルボニル基はリン酸エステル部位以外に結合し、 R_{20} は炭素数1以上4以下のアルキレンを表す）のいずれかを表す。また、単結合により有機高分子部40が備える高分子主鎖にペタイン構造30bが直結していてもよい。

30

【0060】

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

【0061】

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

40

【0062】

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

【0063】

これらの連結基 A_1 はさらに他の官能基に置換されていてもよい。

【0064】

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

50

【0065】

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

【0066】

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

【0067】

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

【0068】

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

10

【0069】

これらの連結基はさらに置換されていてもよい。

【0070】

連結基 A_2 は、原料の入手性や製造の容易性の観点からメチレン基、及び、エチレン基などの単純なアルキレン基である場合がより好ましい。

【0071】

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

20

【0072】

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

【0073】

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

30

【0074】

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

【0075】

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

40

【0076】

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

【0077】

連結基 A_3 はさらに置換されていてもよい。

【0078】

連結基 A_3 は、原料の入手性や製造の容易性の観点から $a-COOR_{21}-b$ 、あるいは

50

$a - \text{CONHR}_{21} - b$ である場合がより好ましい。

【0079】

式(2)中、 A_4 は4級アンモニウム部位とそのカウンターアニオン部 Y^- を結合する連結基であり、例えば、アルキレン基又はアリーレン基などが挙げられる。

【0080】

式(3)中、 A_5 は高分子主鎖とベタイン部位を結合する連結基である。連結基 A_5 は、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、 $a - \text{COOR}_{22} - b$ 、 $a - \text{CONHR}_{22} - b$ 、又は $a - \text{OR}_{22} - b$ などが挙げられる。ただし、 a はベタイン部位以外との結合部位を表し、 b はベタイン部位との結合部位を表し、 R_{22} はアルキレン基又はアリーレン基を表す。また、単結合によりベタイン部が高分子主鎖に直結していてもよい。

10

【0081】

連結基 A_4 におけるアルキレン基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、炭素数1～4のアルキレン基が好ましい。

【0082】

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

【0083】

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

【0084】

20

連結基 A_4 はさらに置換されていてもよい。

【0085】

連結基 A_4 は上記のように特に限定されるものではないが、原料の入手性や製造の容易性の観点からメチレン基、エチレン基又はプロピレン基などの単純なアルキレン基である場合がより好ましい。

【0086】

式(3)中、 Y^- は4級アンモニウム部位のカウンターアニオンであり、連結基 A_4 を経て4級アンモニウム部位と共有結合している。 Y^- は COO^- 基又は SO_3^- 基である。

【0087】

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

30

【0088】

本実施形態のシェル状配位子20は、式(5)で表されるように、連結基 A_7 を介して、高分子主鎖に結合している構造を含む結合部30を採用してもよい。

【0089】

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

40

【0090】

本実施形態のシェル状配位子20は、式(6)～式(8)のいずれかで表される構造単位を含む高分子部40として、結合部30とともに有する共重合体であることが好ましい。

【0091】

(高分子部)

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

50

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

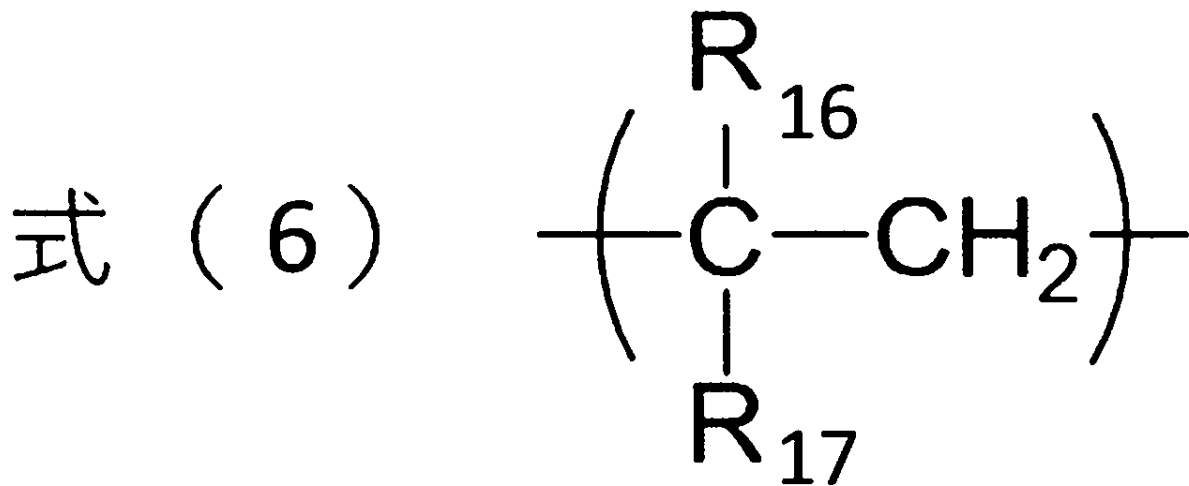
さらに、本実施形態のシェル状配位子20は、連結部30jに有機基30aを備えている。有機基30aは、媒体中に存在する重合性化合物50と相溶し、シェル状配位子20が配位されたナノ粒子10の媒体中の分散安定性を担う。

【0095】

シェル状配位子20が備える高分子部40は、下記式（6）～（8）のいずれかで表される構造単位を有する重合体が採用される。式（6）の構造単位を有する高分子部40は、有機高分子部40と換言する場合があり、式（7）および式（8）の構造単位のいずれかを有する高分子部44は、有機ケイ素高分子部44と換言する場合がある。

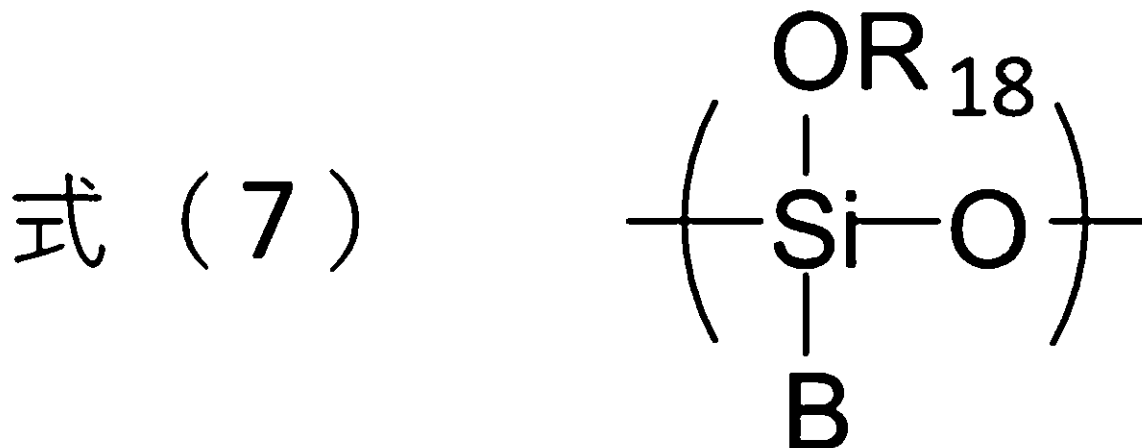
【0096】

【化6】



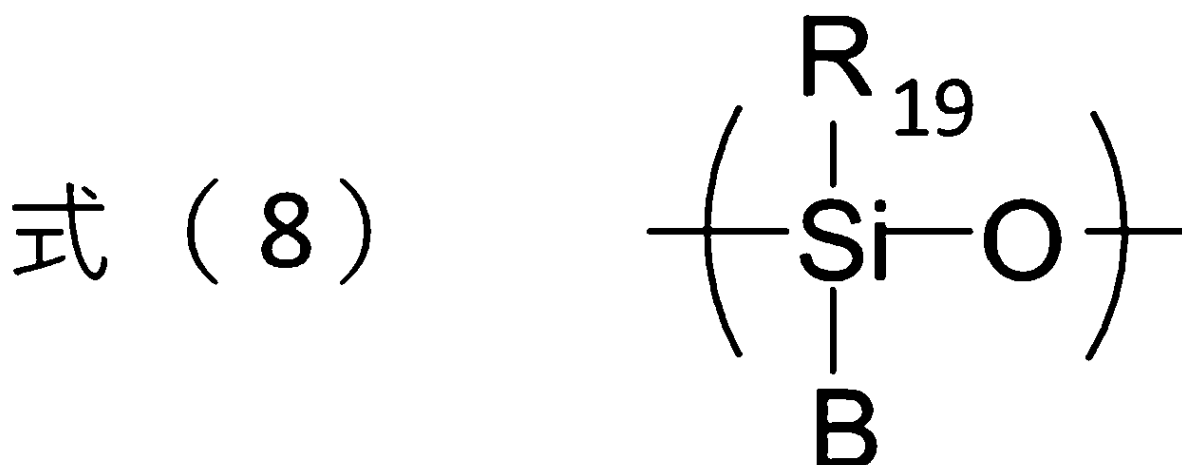
【0097】

【化7】



【 0 0 9 8 】

【 化 8 】



10

【 0 0 9 9 】

ここで、式 (6) ~ 式 (8) 中、 R_{16} 、 R_{18} は、それぞれ独立して水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R_{17} はアルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかを表す。また、式 (6) ~ 式 (8) 中、 R_{19} はアルキル基を表し、 B は前記結合部に対する結合手を表す。

20

【 0 1 0 0 】

シェル状配位子 20 は、前述の式 (1) ~ 式 (5) の構造単位の少なくともいずれかを含む結合部 30 と、式 (6) ~ 式 (8) の構造単位の少なくともいずれかを含む高分子部 40 (有機高分子部 40) と、の共重合体ともみなされる。従って、シェル状配位子 20 は、共重合体 20 と換言される場合がある。

【 0 1 0 1 】

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

30

【 0 1 0 2 】

式 (6) 中、 R_{16} におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、及び n -ブチル基などが挙げられる。式 (6) 中、 R_{16} は、共重合体の製造 (重合性) の観点から水素原子、及びメチル基である場合が好ましい。

【 0 1 0 3 】

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

40

【 0 1 0 4 】

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

【 0 1 0 5 】

式 (6) 中、 R_{17} におけるカルボン酸エステル基としては、 $-\text{COOR}_{24}$ が挙げられる。ただし、 R_{24} は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、フェニル基及び炭素数 1 ~ 30 のヒドロキシアルキル基のいずれかを表す。 R_{17} におけるカルボン酸エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基、 n -プロピルエステル基、イソプロピルエステル基、 n -ブチルエステル基、 t er t -ブチルエステル基、オクチルエステル基、2-エ

50

チルヘキシルエステル基、ドデシルエステル基、オクタデシルエステル基、ドコシルエステル基、トリアコンチルエステル基、フェニルエステル基、及び2-ヒドロキシエチルエステル基のエステル基が挙げられる。

【0106】

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

10

【0107】

式(6)中、 R_{17} におけるアルコキシ基としては、炭素数1~30のアルコキシ基又は炭素数1~30のヒドロシアルコキシ基が挙げられる。 R_{17} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ドコシルオキシ基、トリアコンチルオキシ基、及び2-ヒドロキシエトキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。

【0108】

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

20

【0109】

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

【0110】

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

30

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

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

40

【0114】

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

【0115】

シェル状配位子20の共重合比は、式(1)~式(3)のいずれかで表される構造単位を含む結合部30の合計のモル数 M_{30} と、式(7)または式(8)で表される構造単位を含む有機ケイ素高分子部44の合計のモル数 M_{44} の比 M_{30}/M_{44} に該当する。シ

50

エル状配位子 20 の共重合比は、0.01/99.99 以上 50/50 以下であることが好ましく、1/99 以上 30/70 以下であることがより好ましい。共重合組成比が上記範囲にある場合、シェル状配位子 20 のナノ粒子 10 への配位が強力に行われる

本実施形態において、上記共重合体における、式(6)～式(8)のいずれかで表される構造単位に対する式(1)～式(3)のいずれかで表される構造単位のモル比が、2.0/98 以上 50/50 以下であることが好ましい。また、かかるモル比が、6/94 以上 45/55 以下であることがより好ましく、10/90 以上 40/60 以下であることがより一層好ましい。

【0116】

共重合組成比が上記の範囲にある場合、ナノ粒子へのシェル状配位子の配位が安定化され、光応答性ナノ結晶としての組成ならび結晶構造が安定化される。本願明細書において、光応答性のナノ粒子は、光応答性ナノ結晶、光応答性ナノ粒子、または、簡潔に、ナノ粒子、ナノ結晶と換言される場合がある。

【0117】

高分子化合物に対応するシェル状配位子 20 の含有量は、ナノ粒子 10、結合部 30、高分子部 40 の種類や用途に合わせて適宜調整されるが、好ましくはナノ粒子 10 の含有量を 100 質量部として、1 質量部以上 1000 質量部以下が採用される。さらに、好ましくは、シェル状配位子 20 の含有量は、3 質量部以上 500 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以上 300 質量部以下が採用される。シェル状配位子 20 の含有量が 1 質量部未満の場合、シェルとしての効果が十分に発揮されず、安定性が向上できない場合がある。また、シェル状配位子 20 の含有量が 1000 質量部より多い条件では、シェル状配位子 20 の媒体に対する溶解性、分散性が低下し、光応答性材料の安定性を向上できない場合がある。さらにまた、また、シェル状配位子 20 の含有量が 1000 質量部より多い条件では、インク組成物の粘度が上がる場合がある。インク組成物に占める各成分の含有量は、配合時の凝集、反応、分解等が無視できる場合は、仕込み量と見なしても良い。

【0118】

インク組成物 200 中のシェル状配位子 20 の含有量は、ナノ粒子 10 及びシェル状配位子 20 を含む混合物を TGA 測定することで求められる。ナノ粒子 10 及びシェル状配位子 20 を含む混合物は、インク組成物にかかる混合物の貧溶媒を添加して、かかる混合物を沈降させた後、乾燥させることにより得ることができる。また、ナノ粒子 10 中に有機成分が含まれる場合は、その有機成分の含有量を別途測定し、インク組成物 200 の比率から差し引くことで、シェル状配位子 20 の含有量を求めることができる。ナノ粒子 10 中に有機成分が含まれる場合は、ペロブスカイト型量子ドットの A サイトが有機化合物である場合が含まれる。

【0119】

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

【0120】

以下に、高分子部 40 (有機高分子部 40) を含むシェル状配位子 20 の製造方法について詳細に説明する。高分子部 40 (有機高分子部 40) を含むシェル状配位子 20 は、本願明細書において、シェル状配位子 20 と換言する場合がある。

【0121】

シェル状配位子 20 の製造方法は、上記の構造のものが得られれば特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法 (i) または (ii) で製造することができる。

【0122】

すなわち、シェル状配位子 20 の製造方法 (i) は、式(1)～(3)に対応する構造単位を含むモノマーを製造後、かかるモノマーを重合し製造する方法が挙げられる。さら

10

20

30

40

50

に、シェル状配位子 20 の製造方法 (ii) は、高分子主鎖を合成後、式 (1) ~ 式 (3) の両性イオン部位にかかる高分子主鎖に結合する方法が挙げられる。

【0123】

モノマーの入手容易性や、官能基量の制御の点から (i) に示す方法で製造されるのが好ましい。以下、(i) に示す方法を用いて、式 (1) で表される構造単位を有するシェル状配位子 20 を合成する方法について詳細に説明する。

【0124】

式 (1) で表される構造単位をシェル状配位子 20 中に導入するためのモノマーとしては、連結基 A1 の構造の違いにより、複数の誘導体が挙げられる。式 (1) で表される構造単位をシェル状配位子 20 中に導入するためのモノマーは、ビニルエーテル誘導体、アクリレート誘導体、メタクリレート誘導体、 α -オレフィン誘導体、芳香族ビニル誘導体などを使用することができる。モノマーの製造容易性の観点から、かかるモノマーとしては、アクリレート誘導体又はメタクリレート誘導体を使用するのが好ましい。

【0125】

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

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

【0126】

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

【0127】

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

【0128】

例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、無機過酸化物、有機金属化合物、光重合開始剤などが挙げられる。

【0129】

より具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル (BPO)、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、過酸化水素-鉄 (II) 塩系、BPO-ジメチルアニリン系、セリウム (IV) 塩-アルコール系などのレッドックス開始剤などが挙げられる。光重合開始剤としては、アセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ケタール系などが挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、2 種以上を併用してもよい。

【0130】

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

【0131】

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

【0132】

また、その重合法としては、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合、沈殿重合、及

10

20

30

40

50

び塊状重合などいずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではない。

【0133】

得られたシェル状配位子20は必要に応じて精製処理を行うことができる。精製方法としては特に制限はなく、再沈殿、透析、カラムクロマトグラフィーなどの方法を使用することができる。

【0134】

製造したシェル状配位子20の構造は各種機器分析を用いて同定することができる。使用できる分析機器としては核磁気共鳴装置(NMR)、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)、誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)などを使用することができる。

10

【0135】

上記共重合体の製造方法も、上記の構造のものが得られれば特に限定されるものではなく、シェル状配位子20と同様である。

【0136】

例えば、共重合体の製造方法は、式(1)～式(3)の少なくともいずれかに対応する構造単位を含むモノマー、及び、式(4)に対応するモノマーを製造後、これらの少なくともいずれかのモノマーを重合し製造する方法が挙げられる。

【0137】

このとき、式(1)～式(3)の少なくともいずれかに対応する構造単位を含むモノマー、及び、式(4)に対応するモノマー以外の重合性モノマーをさらに加えて重合することも可能である。

20

【0138】

(非シェル状配位子)

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

30

【0139】

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

【0140】

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

40

【0141】

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

【0142】

ペタイン基は、ホスホペタイン基、スルホペタイン基、カルボキシペタイン基を有する化合物が挙げられる。溶剤に対する溶解性や安定性の観点から、ホスホペタイン基、またはスルホペタイン基を有する化合物が好ましい。

【0143】

50

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

【0144】

(重合開始剤)

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

【0145】

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

【0146】

(重合性化合物)

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

【0147】

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

【0148】

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

2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)メチル(メタ)アクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル(メタ)アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール(メタ)アクリレートを用いることができる。

【0149】

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

【0150】

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

【0151】

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

【0152】

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

【0153】

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

【0154】

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

【0155】

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

【0156】

(溶媒)

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

【0157】

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

【0158】

(その他の添加材)

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

【0159】

(波長変換部材)

本実施形態の波長変換部材は、基材上に、図 8 (a) に示す共分散状態の光応答性材料 100 と重合性化合物 50 とを含むインク組成物 200 (インク組成物 200) を硬化させた部材である。波長変換部材は、他の部材に支持された層形態をとるため、図 8 (b) に記載のように波長変換層 520 と換言される場合がある。支持形態には、積層形態、マトリクス材料に分散された分散形態が含まれる。波長変換層 520 は、インク組成物 200 を、支持部材 (基材) 上に塗工し硬化させて、フィルム又はシートまたはパターニングされた画素としたものが挙げられる。

【0160】

(波長変換層の形成方法)

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

【0161】

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

10

20

30

40

50

【0162】

＜第2の実施形態＞

図2は、第2の実施形態に係るインク組成物220の分散状態を示す図である。本実施形態のインク組成物220は、図2のように、ナノ粒子10の全球（立体角で 4π に相当）をシェル状配位子20が覆う形態をとっている。本実施形態のインク組成物220において、媒体中に含まれる重合性化合物50と相溶する有機基40aが高分子部40（有機高分子部40）からのものであり、結合部30からの有機基が含まれていない点が、第1の実施形態に係るインク組成物200と相違する。

【0163】

本変形形態のシェル状配位子20は、第1の実施形態のシェル状配位子20と同様にし、ナノ粒子10に配位している部分を少なくとも有する。インク組成物220におけるシェル状配位子20は、ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部を有している。ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部は、シェル状配位子20のシェルに沿って、互いに異なる方向に延在する直鎖状の高分子部40（有機高分子部40）が重なることで形成される網目状の孔が含まれる。

10

【0164】

＜第1の参考形態＞

図3（a）、（b）は、第1の参考形態に係るインク組成物800の調合直後（a）と経時後（b）の分散状態を示す図である。本参考形態に係るインク組成物800の量子ドットQDに対応するナノ粒子10は、ベタイン構造30bを備えるものの、シェル状配位子20を有さず、直鎖状の骨格または分岐状の骨格を有する非シェル状配位子60のみが配位している。ナノ粒子10の表面から略放射状に延びる非シェル状配位子60のみがナノ粒子10の表面に配位している。

20

【0165】

このため、インク組成物800に含まれる非シェル状配位子60は、有機基60aを有しているものの、実施形態1に係るインク組成物200に比べて、ナノ粒子10に対する配位に関する結合が強くない。その結果、インク組成物800は、極性分子を含む溶媒90からの攻撃を受け易く、ナノ粒子10の一部において半導体組成が変化する場合があると推定される。また、インク組成物800は、非シェル状配位子60は有機基60aを含むもののナノ粒子10から離脱しやすく、媒体中の重合性化合物50との相溶性を十分に担保できず、図3（b）のように、ナノ粒子10同士の凝集が生じる場合があると推定される。ナノ粒子10同士の凝集は、粗大化した二次粒子を構成し、量子閉じ込め効果、および、発光に係る量子収率が低下する要因となると考えられる。

30

【0166】

＜第3の実施形態＞

図8（a）は、第3の実施形態に係るインク組成物220（光応答性組成物220）の分散状態を示す図である。

【0167】

インク組成物220は、含有する重合性化合物の重合により、粘度が増大し硬化する。従って、硬化する前の段階に対応する図8（a）のインク組成物220は、流動性を有するインク形態であるためインク組成物220と換言される場合がある。硬化するは固相化すると換言される場合がある。インク組成物220は、光応答性材料100と重合性化合物50とを含み発光性組成物220、光応答性組成物220と換言される場合がある。インク組成物220は、光応答性材料100と重合性化合物50とが溶媒90中に共分散している状態である。

40

【0168】

本実施形態のインク組成物220は、図8（a）のように、ナノ粒子10の全球（立体角において 4π に相当）をシェル状配位子20が覆う形態をとっている。本実施形態のインク組成物220において、媒体中に含まれる重合性化合物50と相溶する有機基40aは、高分子部40（有機高分子部40）に含まれる構造の一部である。

50

【0169】

本変形形態のシェル状配位子20は、ナノ粒子10に配位している部分を少なくとも有する。インク組成物220におけるシェル状配位子20は、ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部を有している。ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部は、シェル状配位子20のシェルに沿って、互いに異なる方向に延在する直鎖状の高分子部40（有機高分子部40）が重なることで形成される網目状の孔が含まれる。

【0170】

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

10

【0171】

インク組成物220は、重合性化合物50が重合により硬化されることにより膜状の波長変換部526を構成する。

【0172】

<第4の実施形態>

図8（b）は、第4の実施形態に係る表示素子500の断面構造を示すものである。

【0173】

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

20

【0174】

インク組成物220は、前述の通り、光重合処理等の重合処理を行うことにより重合性化合物50とともに硬化される。インク組成物220は硬化されることにより所定のディメンジョンを満たす表示素子500の波長変換層520を構成する。すなわち、波長変換層520は、重合性化合物50とともに硬化されることにより固相化した層である。

【0175】

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

30

【0176】

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

【0177】

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

40

【0178】

（保管方法）

光応答性ナノ粒子は、極性溶媒だけでなく、光や熱によっても光応答特性が低下しやすいため、本実施形態に係るインク組成物220および光応答性材料100の保管は外光が遮光された冷蔵庫内や暗室内で行うことが好ましい。そうすることで、本実施形態に係るインク組成物220および光応答性材料100の保管中の光や熱による劣化を低減することができる。

【0179】

（測定方法）

各種物性測定は、以下のようにして行うことができる。

50

【0180】

（（分子量分布測定））

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

【0181】

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

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

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

溶離液：2, 2, 2-トリフルオロエタノール

流速：0.2 mL/min

オーブン温度：40°C

試料注入量：20 μL

【0182】

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

【0183】

（（組成分析））

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

【0184】

（（結晶構造解析））

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

【0185】

（（組成分析））

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

【0186】

（（ナノ粒子に配位子が配位していることの確認方法））

シェル状配位子20がナノ粒子10に配位しているか否かの確認は、赤外吸収分光法（IR法）を用いて行うことができる。インク組成物のIR吸光スペクトルを測定し、結合部のシグナルが観測されれば、ナノ粒子10にシェル状配位子20が配位していることを確認できる。その際、結合部のシグナルが配位により数nm程度シフトする場合がある。ナノ粒子は、光応答性ナノ粒子、光応答性ナノ結晶、発光性ナノ粒子、発光性ナノ結晶、ナノ結晶と換言される場合がある。

【0187】

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

10

20

30

40

50

することもできる。

【0188】

（（光応答性ナノ粒子の含有量））

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

【0189】

（（高分子化合物の含有量））

光応答性材料、光応答性組成物中の高分子化合物の含有量は、上記のTG-DTA測定
10のほかに、NMRの積分強度から求めることもできる。

【0190】

（（高分子化合物中のペタイン基の含有量））

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

【0191】

（（光応答性ナノ粒子1gあたりのペタイン基のmmol数））

光応答性ナノ粒子1gあたりのペタイン基のmmol数は、上記方法で求めた光応答性
ナノ粒子の含有量と、高分子化合物の含有量と、高分子化合物中のペタイン基の含有量から
算出することができる。
20

【0192】

（4級アンモニウム塩に含まれるアニオン種の分析）

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

【0193】

＜第5の実施形態＞

次に、図5（a）、（b）、（c）を用いて、第5の実施形態に係るインク組成物330
0について説明する。
30

【0194】

本実施形態のインク組成物330は、双性イオン性を呈する構造単位として4級アンモ
ニウム塩を含んでいる点において、第1の実施形態のインク組成物200、第2の実施形
態のインク組成物220と相違する。

【0195】

（シェル状配位子）

本実施形態に係るインク組成物330は、図5（a）に示すように、光応答性を有する
ナノ粒子10と、ナノ粒子10の表面に複数個所で結合することで配位するシェル状配位
子20と、を備える。シェル状配位子20は、4級アンモニウム塩30bを含む複数の結
合部30と、複数の結合部30を介して複数個所でナノ粒子10に結合する高分子部40
と、を含む。
40

【0196】

ここで、4級アンモニウム塩30bとは、アンモニア分子が炭素を含む置換基により四
置換されたカチオンと、他のアニオンとの塩を指す。結合部30は、図5（b）のように
、ナノ粒子10との結合に係る4級アンモニウム塩30bと、高分子部40との結合に係
り終端に結合手33を含む連結部30jと、を含む。さらに、結合部30と高分子部40
の少なくともいずれか一方は、図5（a）～（c）のように、有機基30a、40aを有
する。なお、有機基30aは、シェル状配位子20を構成する高分子部40の不連続部4
0dを介して、シェルの外側に延びている。高分子部40同士が接続されていない部分は
50

、不連続部 40d として図 1 (b) に示されている。不連続部 40d は、網目状、線状にシェル状配位子 20 に延在する形態と、二次元状に広がる高分子部 40 の一部に開口した独立した孔として離散的に存在する形態と、のいずれもが含まれる。

【0197】

図 5 (a) に示すインク組成物 330 は、ナノ粒子 10 を覆うように配位しているシェル状配位子 20 が持つ有機基 30a、40a により、媒体 90 と重合性化合物 50 とを含む媒体中に安定して分散している。これは、有機基 30a、40a が、媒体中の重合性化合物 50 と適度な親和性（混和性）有して相溶していることがもたらす効果であると、本願発明者は推定している。なお本願明細書において、結合部 30 とナノ粒子 10 との結合は、静電的な相互作用によるイオン結合に該当する。結合部 30 とナノ粒子 10 との結合は、共有結合と区別され非共有結合に該当すると換言される場合がある。

10

【0198】

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

【0199】

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

20

【0200】

すなわち、図 5 (a) のように、周囲をシェル状配位子 20 が配位した光応答性のナノ粒子 10 は、媒体 90 中に分散していると同時に、シェル状配位子 20 により媒体 90 や後述する重合性化合物から保護されている。ナノ粒子 10 は、媒体 90 に分散または溶解している不図示の分散成分、溶解成分による攻撃からも保護される場合がある。

【0201】

4 級アンモニウム塩 30b を含む構造単位を有するシェル状配位子 20 は、ナノ粒子 10（発光性ナノ結晶）の表面に強力に配位することができる。また、シェル状配位子 20 は、同一分子中に、4 級アンモニウム塩 30b を複数個有するため、何らかの刺激により一部の配位がナノ粒子 10 の表面から外れたとしても、容易に再び配位することができる。さらに、高分子部 40 が備える高分子鎖が、ナノ粒子 10 のコアに対するシェルとして保護機能を発現することで、ナノ粒子 10 が極性溶媒等の物質の影響を受けにくくなる。したがって、発光性ナノ結晶であるナノ粒子 10 の構造、組成の安定性が向上し、発光特性の安定性が向上すると考えられる。

30

【0202】

＜第 6 の実施形態＞

次に、図 6 (a)、(b)、(c) を用いて、第 6 の実施形態に係るインク組成物 400 について説明する。

40

【0203】

本実施形態のインク組成物 400 は、高分子部に対応する構造単位として有機ケイ素高分子を含む有機ケイ素高分子部 44 を含んでいる点において、第 1、第 3、第 5 の実施形態のインク組成物 200、220、330 と相違する。

【0204】

（有機ケイ素高分子部）

本実施形態のシェル状配位子 20 が備える有機ケイ素高分子部 44 は、図 6 (a)、(c) のように、直鎖状または分岐状に広がるシェル構造を構成する高分子鎖を備えている。かかる高分子鎖は結合手 43 を備えている。結合手 43 は、結合部 30 との結合に係る

50

部分であり、図 6 (b) に示す結合部 30 が備える結合手 33 に対応する。有機ケイ素高分子部 44 を有するシェル状配位子 20、ならびに、有機ケイ素高分子部 44 は、シリカシェル 44 と換言する場合がある。

【0205】

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

【0206】

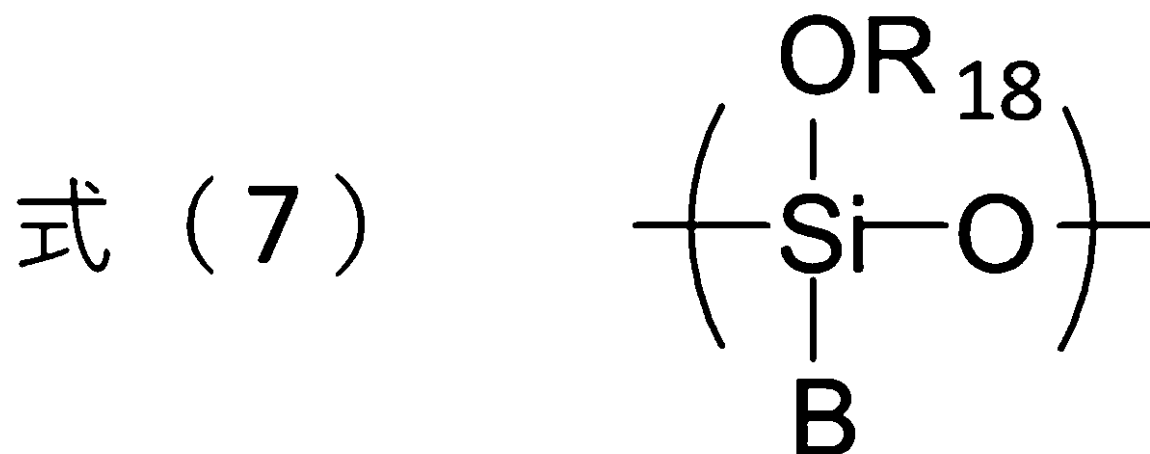
図 6 (a) に示されている不連続部 44u は、隣接する有機高分子 40 間の間隙であって線状、分岐状に延びるスリット型と、シェル構造を構成する有機高分子鎖の網目に対応する独立した開口型と、を含む複数の形態が存在する場合がある。

【0207】

有機ケイ素高分子部 44 は、主鎖に、Si-O が連結された、ポリシロキサン化合物を含む。また、有機ケイ素高分子部 44 は、式 (7) および式 (8) のうち少なくともいずれかで表される構造単位を有する共重合体が採用される場合があり、式 (7) および式 (8) で表される構造単位を有する共重合体を含むことが好ましい。有機ケイ素高分子部 44 は、ポリシロキサン化合物部 44、有機ケイ素化合物部 44 と、換言される場合がある。

【0208】

【化 9】



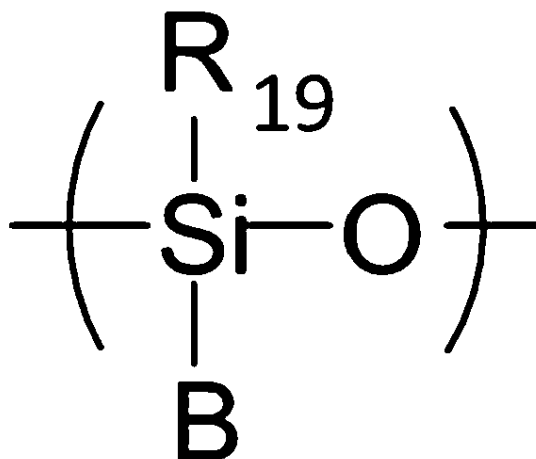
【0209】

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

【0210】

【化 10】

式 (8)



10

【0211】

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

【0212】

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

20

【0213】

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

【0214】

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

【0215】

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

30

【0216】

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

【0217】

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

【0218】

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

40

【0219】

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

【0220】

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

【0221】

50

R₁₉におけるアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基を用いることができ、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、及びn-ブチル基などが挙げられる。

【0222】

シェル状配位子20の共重合比は、式(1)～式(5)のいずれかで表される構造単位を含む結合部30の合計のモル数M₃₀と、式(7)または式(8)で表される構造単位を含む有機ケイ素高分子部44の合計のモル数M₄₄の比M₃₀/M₄₄に該当する。シェル状配位子20の共重合比は、0.01/99.99以上50/50以下であることが好ましく、1/99以上30/70以下であることがより好ましい。共重合組成比が上記範囲にある場合、シェル状配位子20のナノ粒子10への配位が強力に行われることで、光応答性材料100としての安定性が向上する。

10

【0223】

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

20

【0224】

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

【0225】

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

【0226】

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

30

【0227】

ベタインシラン化合物としては、4級アンモニウム部位のカウンターアニオンの種類が、SO₃⁻基であるスルホベタインシラン化合物、COO⁻基であるカルボキシベタインシラン化合物、HPO₃⁻基であるホスホベタインシラン化合物、を用いることができる。

【0228】

スルホベタインシランは、例えば、下記文献の方法などにより製造することができる。
Langmuir 30.38 (2014): 11386-11393.

40

スルホベタインシラン化合物はアミノアルキルシランとスルトンを反応させることで得ることができる。アミノアルキルシランとしては、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシランを用いる場合、4級アンモニウムを形成するため好ましい。スルトンとしては、四員環、五員環のスルトンを用いることができる。4級アンモニウム部位とそのカウンターアニオン部Y⁻を結合する連結基A₂、あるいは連結基A₄のアルキレン基の炭素数は、四員環スルトンを用いた場合は3となり、五員環スルトンを用いた場合は4となる。

【0229】

カルボキシベタインシラン化合物は、例えば、下記文献の方法などにより製造することができる。

50

R S C a d v a n c e s 6 . 3 0 (2 0 1 6) : 2 4 8 2 7 - 2 4 8 3 4 .

【 0 2 3 0 】

ホスホバタインシラン化合物は、例えば、下記文献の方法などにより製造することができる。

A C S a p p l i e d m a t e r i a l s & i n t e r f a c e s 2 . 1 0 (2 0 1 0) : 2 7 8 1 - 2 7 8 8 .

【 0 2 3 1 】

製造した有機ケイ素高分子部、およびその原料であるバタインシラン化合物の構造は各種機器分析を用いて同定することができる。使用できる分析機器としては核磁気共鳴装置（NMR）、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）などを使用することができる。

【 0 2 3 2 】

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

【 0 2 3 3 】

＜第7の実施形態＞

次に、図7を用いて、第7の実施形態に係るインク組成物440について説明する。

【 0 2 3 4 】

本実施形態のインク組成物440は、図7のように、ナノ粒子10の全球（立体角において 4π に相当）をシェル状配位子20が覆う形態をとっている。本実施形態のインク組成物440において、媒体中に含まれる重合性化合物50と相溶する有機基44aは、有機高ケイ素分子部44からのものであり、結合部30からの有機基が含まれていない点が、第6の実施形態に係るインク組成物400と相違する。

【 0 2 3 5 】

本変形形態のシェル状配位子20は、第6の実施形態のシェル状配位子20と同様にし、ナノ粒子10に配位している部分を少なくとも有する。インク組成物440におけるシェル状配位子20は、ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部を有している。ナノ粒子10の一部を覆わない不図示の不連続部は、シェル状配位子20のシェルに沿って、互いに異なる方向に延在する直鎖状の有機ケイ素高分子部44が重なることで形成される網目状の孔が含まれる。

【 0 2 3 6 】

本実施形態に係るインク組成物440においても、シェル状配位子20が備える有機基44aにより、媒体中の重合性化合物50との相溶性が担保され、シェル状配位子20により保護されたナノ粒子10は分散状態を安定的に維持する。

【 0 2 3 7 】

＜第2の参考形態＞

図8（a）、（b）は、第2の参考形態に係るインク組成物900の調合直後（a）と12時間経過後（b）の分散状態を示す図である。参考形態に係るインク組成物900の量子ドットQDに対応するナノ粒子10は、バタイン構造30bを備えるものの、シェル状配位子20を有さず、直鎖状の骨格または分岐状の骨格を有する非シェル状配位子60のみが配位している。ナノ粒子10の表面から略放射状に延びる非シェル状配位子60のみがナノ粒子10の表面に配位している。

【 0 2 3 8 】

このため、インク組成物900に含まれる非シェル状配位子60は、有機基60aを有しているものの、第6の実施形態に係るインク組成物400に比べて、ナノ粒子10に対する配位に関する結合が強い。その結果、インク組成物900は、極性分子を含む溶媒90からの攻撃を受け易く、ナノ粒子10の一部において半導体組成が変化する場合があると推定される。また、インク組成物900は、非シェル状配位子60は有機基60aを含むもののナノ粒子10から離脱しやすく、媒体中の重合性化合物50との相溶性を十分に担保できず、図8（b）のように、ナノ粒子10同士の凝集が生じる場合があると推定

10

20

30

40

50

される。ナノ粒子10同士の凝集は、粗大化した二次粒子を構成し、量子閉じ込め効果、および、発光に係る量子収率が低下する要因となると考えられる。

【0239】

＜第8の実施形態＞

図8(a)は、第8の実施形態に係るインク組成物400の分散状態を示す図である。

【0240】

インク組成物400は、含有する重合性化合物の重合により、粘度が増大し硬化する。従って、硬化する前の段階に対応する図8(a)のインク組成物400は、流動性を有するインク形態であるためインク組成物400と換言される場合がある。硬化するは固相化すると換言される場合がある。発光性材料200は、光応答性材料100と重合性化合物50とを含む。発光性材料200は、光応答性材料100と重合性化合物50とが溶媒90中に共分散している状態である。

【0241】

本実施形態のインク組成物400は、図6(a)のように、ナノ粒子10の全球(立体角において 4π に相当)をシェル状配位子20が実質的に覆う形態をとっている。ナノ粒子10の全球をシェル状配位子20が実質的に覆う形態は、有機ケイ素高分子部44(高分子部)に局所的に不連続部44uを有する形態を含む。本実施形態のインク組成物400において、媒体中に含まれる重合性化合物50と相溶する有機基40aは、有機ケイ素高分子部44に含まれる構造の一部である。

【0242】

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

【0243】

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

【0244】

インク組成物400は、重合性化合物50が重合により硬化されることにより膜状の波長変換部526を構成する。

【0245】

＜第9の実施形態＞

図8(b)は、第9の実施形態に係る表示素子500の断面構造を示すものである。

【0246】

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

【0247】

インク組成物400は、前述の通り、光重合処理等の重合処理を行うことにより重合性化合物50とともに硬化される。インク組成物400は硬化されることにより所定のディメンジョンを満たす表示素子500の波長変換層520を構成する。すなわち、波長変換層520は、重合性化合物50とともに硬化されることにより固相化した層である。

【0248】

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

10

20

30

40

50

【0249】

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

【0250】

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

【実施例】

【0251】

以下、第1の実施例群（実施例1-1～15）により本開示をさらに詳細に説明するが、これらにより本開示は限定されるものではない。

【0252】

〔高分子化合物aの製造〕

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

【0253】

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

【0254】

〔高分子化合物1-bの製造〕

メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸オクチル48.1部を用いること以外、高分子化合物1-aの製造と同様にして高分子化合物1-bを製造した。

【0255】

〔高分子化合物1-cの製造〕

メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸ヘキシル41.3部を用いること以外、高分子化合物1-aの製造と同様にして高分子化合物1-cを製造した。

【0256】

〔高分子化合物1-dの製造〕

メタクリル酸オクタデシルの代わりにメタクリル酸ブチル34.5部を用いること以外、高分子化合物1-aの製造と同様にして高分子化合物1-dを製造した。

【0257】

〔比較用高分子化合物1-eの製造〕

リン酸2-（メタクリロイルオキシ）エチル2-（トリメチルアンモニオ）エチル17.9部、メタクリル酸オクタデシル82.1部の代わりにメタクリル酸オクタデシル102.6部を用いた以外は、高分子化合物1-aと同様にして比較用の高分子化合物1-eを製造した。

【0258】

上記のように製造した高分子化合物1-a～eの組成比、重量平均分子量（Mw）を表

10

20

30

40

50

1に示す。なお、表1中のXは式(1)で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位を、X'は式(1)で表される構造単位のリン酸エステル部位との結合部位を示している。また、Yは式(1)で表される構造単位のリン酸エステル部位との結合部位を、Y'は式(1)で表される構造単位の4級アンモニウム塩部位との結合部位を、Zは式(6)で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位を、それぞれ示している。

【0259】

【表1】

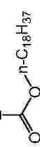
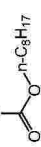
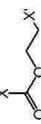
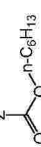
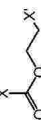
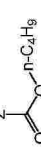
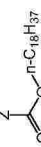
高分子 化合物No.	高分子化合物の構造							組成比 (モル比) [式(1):式(6)]	Mw
	式 (1) 構造				式 (6) 構造				
	R ₁	R ₂	R ₃	A ₁	A ₂	R ₁₆	R ₁₇		
高分子 化合物1-a	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃		21:79	11,800
高分子 化合物1- b	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃		22:78	10,100
高分子 化合物1- c	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃		19:81	10,200
高分子 化合物1- d	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Y-CH ₂ -CH ₂ -Y'	CH ₃		19:81	9,800
高分子 化合物1-e	なし					CH ₃		-	11,500

表1

【0260】

【高分子化合物1-fの製造】

冷却管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を取り付けた反応容器を用意した。かかる反応容器に3-[[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルアンモニオ]プロパン-1-スルホン酸25.4部、メタクリル酸ヘキシル36.1部、アゾビスイソブチロニトリル4.1部、及び2,2,2-トリフルオロエタノール900部を仕込んだ。さらに、かかる反応容器に対して30分間窒素バブリングを行った。得られた反応混合物を窒素雰

10

20

30

40

50

雰囲気下、78℃で8時間加熱し、重合反応を完結させた。反応液を室温まで冷却後、溶剤を減圧留去した。得られた残渣を2,2,2-トリフルオロエタノールに溶解し、透析膜（スペクトラムラボラトリーズ社製 Spectra/Por7 MWCO 1kDa）により透析精製を行った。溶媒を減圧留去後、50℃、0.1kPa以下で減圧乾燥させることにより高分子化合物1-fを得た。

【0261】

〔高分子化合物1-gの製造〕

3-[[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルアンモニオ]プロパン-1-スルホン酸の代わりに2-[[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]ジメチルアンモニオ]酢酸を22.8部、メタクリル酸ヘキシルを33.5部用いた以外は、上記高分子化合物1-nと同様にして高分子化合物1-gを製造した。上記のように製造した高分子化合物1-f、gの組成比、重量平均分子量(Mw)を表2に示す。なお、表2中のXは式(5)で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位を、X'は式(5)で表される構造単位の4級アンモニウム部位との結合部位を、それぞれ示している。また、表2中のYは式(2)で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位を、Y'は式(5)で表される構造単位のY-部位との結合部位を、Zは式(6)で表される構造単位の高分子主鎖との結合部位をそれぞれ示している。

【0262】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

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

【0 2 6 3】

(実施例 1 - 1)

[高分子化合物 1 - 溶液の調製]

(高分子化合物 1 - a のトルエン溶液)

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた反応容器に、高分子化合物 1 - a 1 部、トルエン 9 9 部を仕込み、1 1 0 °C に昇温し、そのまま 5 分間加熱した。高分子化合物 1 - a が完全に溶解したことを確認した後、室温まで冷却し、高分子化合物 1 - a のトルエン溶液を得た。

【0 2 6 4】

[ナノ粒子 1 - a の製造]

炭酸セシウム 1 0 部、オレイン酸 2 7 部、1 - オクタデセン 3 8 5 部をフラスコに入れ、液温を 1 2 0 °C に加熱し真空ポンプで 3 0 分脱気した。さらに乾燥窒素気流下で液温 1

50℃に加熱し30分保持し、カチオン原料液を得た。

【0265】

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

【0266】

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

10

【0267】

[インク組成物1-1の調製]

ナノ粒子1-aの分散液500部を容器に入れ、溶媒を減圧留去した。そこに、高分子化合物1-aのトルエン溶液500部を加え、3時間攪拌した。再び溶媒を減圧留去した後、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート(TMCHA) 100部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Omnirad184) 5部を加え、インク組成物1-1を得た。

【0268】

(実施例1-2~4)

高分子化合物1-aの代わりに高分子化合物1-b~dをそれぞれ用いること以外、実施例1-1と同様にしてインク組成物1-2~4を得た。

20

【0269】

(実施例1-5)

TMCHAの代わりにテトラヒドロフルフリルアクリレート(THFA)を用いること以外、実施例1-3と同様にしてインク組成物1-5を得た。

【0270】

(実施例1-6)

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

30

【0271】

(実施例1-7)

TMCHAの代わりにシクロヘキシルアクリレート(CHA)を用いること以外、実施例1-3と同様にしてインク組成物1-7を得た。

【0272】

(実施例1-8)

TMCHA 100部の代わりにTHFA 80部及びHDDA 20部の混合物を用いること以外、実施例1-3と同様にしてインク組成物1-8を得た。

【0273】

(実施例1-9)

高分子化合物1-aの代わりに高分子化合物1-fを用いること以外、実施例1-1と同様にしてインク組成物1-9を得た。

40

【0274】

(実施例1-10)

高分子化合物1-aの代わりに高分子化合物1-gを用いること以外、実施例1-1と同様にしてインク組成物1-10を得た。

【0275】

(実施例1-11)

高分子化合物1-aのトルエン溶液500部の代わりに高分子化合物1-aのトルエン溶液250部を、TMCHAの代わりにTHFAを用いること以外、実施例1-1と同様

50

にしてインク組成物 1-11 を得た。

【0276】

(実施例 1-12)

高分子化合物 1-a のトルエン溶液 500 部の代わりに高分子化合物 1-a のトルエン溶液 1000 部を、TMCHA の代わりに THFA を用いること以外、実施例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-12 を得た。

【0277】

[ナノ粒子 1-b の製造]

臭化鉛 (II) 10 部の代わりに臭化鉛 (II) 3.2 部、ヨウ化鉛 (II) 9.3 部を用いること以外、ナノ粒子 1-a と同様にして、CsPb(Br/I)₃ のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子 1-b の分散液を得た。

10

【0278】

(実施例 1-13)

光応答性ナノ粒子 1-a の分散液の仕込み量 500 部の代わりに 250 部とし、高分子化合物 1-a のトルエン溶液の仕込み量 500 部の代わりに 250 部とした以外は、実施例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-13 を得た。

【0279】

[ナノ粒子 1-c の製造]

臭化鉛 (II) 10 部の代わりにヨウ化鉛 (II) 12.5 部を用いること以外、光応答性ナノ結晶分散液 a と同様にして、CsPbI₃ のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子 1-c の分散液を得た。

20

【0280】

(実施例 1-14)

高分子化合物 1-a の代わりに高分子化合物 1-c を、ナノ粒子 1-a の代わりにナノ粒子 1-c を用いること以外、実施例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-14 を得た。

【0281】

[ナノ粒子 1-d の製造]

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

30

【0282】

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

【0283】

別途、フラスコに臭化鉛 10 部、オレイン酸 129 部、オレイルアミン 59 部、オクタデセン 572 部を入れ、液温を 160℃ にし真空ポンプで 100 分脱気した。上記メチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液 16 部、上記ホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液 77 部を混合し、フラスコへ一気に添加した。添加 10 秒後にフラスコごと氷冷した。氷冷した溶液を遠心分離し、上澄み液を除去した。得られた残渣をヘキサンに分散して、さらに遠心分離を行い、沈殿物を除去した。固形分濃度を 1 重量% に調整し、(MA/FA)PbBr₃ のペロブスカイト型結晶構造を有する光応答性ナノ結晶分散液 d を得た。

40

【0284】

(実施例 1-15)

高分子化合物 1-a の代わりに高分子化合物 1-c を、ナノ粒子 1-a の代わりにナノ粒子 1-d を用いること以外、実施例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-15 を得た。

【0285】

50

(比較例 1-1)

高分子化合物 1-a のトルエン溶液 500 部の代わりにトルエン 500 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-16 を得た。

【0286】

(比較例 1-2)

高分子化合物 1-a の代わりに高分子化合物 1-e を用いること以外、実施例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-17 を得た。

【0287】

(比較例 1-3)

TMCHA の代わりに THFA を用いること以外は、比較例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-18 を得た。

【0288】

(比較例 1-4)

高分子化合物 1-a のトルエン溶液 500 部の代わりにオクタデシルジメチル (3-スルホプロピル) アンモニウムヒドロキシド分子内塩 (配位子 a、東京化成工業製) のトルエン溶液 100 部を用いること以外、実施例 1-1 と同様にしてインク組成物 1-19 を得た。

【0289】

インク組成物 1-1 ~ 1-19 について、ナノ粒子 1- の種類、濃度、高分子化合物 1- の種類、濃度を表 3 に示す。

【0290】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

実施例No.	インク組成物	光応答性ナノ粒子		高分子化合物		重合性化合物		重合開始剤	
		種類	部	種類	部	種類	部	部	部
実施例1-1	インク組成物1-1	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-a	5	TMCHA	100		5
実施例1-2	インク組成物1-2	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-b	5	TMCHA	100		5
実施例1-3	インク組成物1-3	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-c	5	TMCHA	100		5
実施例1-4	インク組成物1-4	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-d	5	TMCHA	100		5
実施例1-5	インク組成物1-5	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-c	5	THFA	100		5
実施例1-6	インク組成物1-6	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-c	5	HDDA	100		5
実施例1-7	インク組成物1-7	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-c	5	CHA	100		5
実施例1-8	インク組成物1-8	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-c	5	THFA/HDDA=8/2	100		5
実施例1-9	インク組成物1-9	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-f	5	TMCHA	100		5
実施例1-10	インク組成物1-10	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-g	5	TMCHA	100		5
実施例1-11	インク組成物1-11	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-c	2.5	THFA	100		5
実施例1-12	インク組成物1-12	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-c	10	THFA	100		5
実施例1-13	インク組成物1-13	CsPb(Br/I) ₃	5	高分子化合物1-c	2.5	TMCHA	100		5
実施例1-14	インク組成物1-14	CsPbI ₃	5	高分子化合物1-c	2.5	TMCHA	100		5
実施例1-15	インク組成物1-15	(MA/FA)PbBr ₃	5	高分子化合物1-c	2.5	TMCHA	100		5
比較例1-1	インク組成物1-16	CsPbBr ₃	5	—	—	TMCHA	100		5
比較例1-2	インク組成物1-17	CsPbBr ₃	5	高分子化合物1-e	5	TMCHA	100		5
比較例1-3	インク組成物1-18	CsPbBr ₃	5	—	—	THFA	100		5
比較例1-4	インク組成物1-19	CsPbBr ₃	5	配位子 a	—	TMCHA	100		5

【0291】

表 3 中の略称を以下に示す。

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

HDDA：1，6－ヘキサンジオールジアクリレート（大阪有機化学工業社製）

THFA：テトラヒドロフルフリルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

CHA：シクロヘキシルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

【0292】

（インク組成物1－の評価）

10

20

30

40

50

得られたインク組成物 1-1～16 について、粒径分布と絶対発光量子収率（以下 PLQY）の測定を行い、初期評価とした。次いで、同インク組成物 1-組成物を、恒温恒湿室を用いて湿度 70%RH、25℃で 14 日静置した後、粒径分布、PLQY の測定を行い、経時後評価とした。粒径分布は、Zetasizer Nano ZS（マルバーン社製）を用いて測定し、測定値として粒径分布の算術平均径（個数基準）を用いた。また、評価基準は以下の通りとした。

【0293】

＜初期粒径評価基準＞

A：初期粒径 20nm 未満

B：初期粒径 20nm 以上 50nm 未満

C：初期粒径 50nm 以上 80nm 未満

D：初期粒径 80nm 以上

10

【0294】

＜粒径変化評価基準＞

A：粒径変化 2 倍未満

B：粒径変化 2 倍以上 3 倍未満

C：粒径変化 3 倍以上 4 倍未満

D：粒径変化 4 倍以上

【0295】

ここで、粒径変化は、経時後粒径／初期粒径と定義する。

20

【0296】

PLQY は、光応答性ナノ結晶が吸収した励起光子数を 1 とした時の蛍光発光の光子数である。測定条件と評価基準を以下に示す。

【0297】

＜測定条件＞

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

励起光波長：460nm

励起光積分範囲：励起光波長±10nm

発光積分範囲：（励起光波長+20）nm～770nm

【0298】

30

＜評価基準＞

A：PLQY 変化率の絶対値 10% 未満

B：PLQY 変化率の絶対値 10% 以上 25% 未満

C：PLQY 変化率の絶対値 25% 以上 40% 未満

D：PLQY 変化率の絶対値 40% 以上

結果を表 4 に示す。

【0299】

40

50

【表 4】

表 4

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

【0300】

表 4 によれば、本発明の実施例 1-1～15 に係るインク組成物 1-1～15 は、複数の媒体に対して、初期粒径が小さく、粒径変化、PLQY 変化も小さい。これは、ベタイン構造 30b を結合部 30 に有するシェル状配位子 20 がナノ粒子 1-10 に強固に配位するとともに、有機基 30a または 40a が重合性化合物 50 と相溶することで、光応答性材料 100 が高い分散安定性が発揮されているためだと推測される。

【0301】

一方、比較例 1-1～4 のようにシェル状配位子 20 を含まないインク組成物 1-17～19 は、初期粒径は小さい場合があるものの、いずれも経時で粒径が大きくなり、PLQY も低下した。インク組成物 1-17～19 は、粗大化した二次粒子を構成しているものと推測される。

【0302】

インク組成物 1-9 の IR 吸光スペクトルを測定したところ、スルホベタイン基の S=O 対称振動に由来する 1031 cm^{-1} にピークが観測され、シェル状配位子 20 のナノ粒子 10 に対する配位を確認した。

【0303】

以下、第 2 の実施例群（実施例 2-14～28）により本開示をさらに詳細に説明する

が、これらにより本開示は限定されるものではない。

【0304】

〔高分子化合物2-aの製造〕

冷却管、攪拌機、温度計及び窒素導入管を取り付けた反応容器に〔2-（メタクリロイルオキシ）エチル〕トリメチルアンモニウムクロリド（80%水溶液）15.8部、メタクリル酸オクタデシル82.1部、アゾビスイソブチロニトリル4.1部、及びn-ブタノール900部を仕込み、30分間窒素バブリングを行った。得られた反応混合物を窒素雰囲気下、65℃で8時間加熱し、重合反応を完結させた。反応液を室温まで冷却後、溶剤を減圧留去した。得られた残渣をクロロホルムに溶解し、透析膜（スペクトラムラボラトリーズ社製 Spectra/Por 7 MWCO 1kDa）により透析精製を行った。溶媒を減圧留去後、50℃、0.1kPa以下で減圧乾燥させることにより高分子化合物2-aを得た。

10

【0305】

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

【0306】

〔高分子化合物2-bの製造〕

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

20

【0307】

〔高分子化合物2-cの製造〕

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

【0308】

〔高分子化合物2-dの製造〕

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

30

【0309】

〔高分子化合物2-eの製造〕

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

40

【0310】

〔高分子化合物2-fの製造〕

メタクリル酸オクタデシル82.1部の代わりに、メタクリル酸オクチル48.1部を用いた以外は高分子化合物2-aと同様にして高分子化合物2-a fを得た。得られた高分子化合物2-a f 5部を、テトラヒドロフラン95部に溶解させた液に、水2.0部に1.9部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で2時間真空乾燥して、高分子化合物2-fを製造した。

50

【0311】

〔高分子化合物2-gの製造〕

メタクリル酸オクタデシル82.1部の代わりに、メタクリル酸ヘキシル41.3部を用いた以外は高分子化合物2-aと同様にして高分子化合物2-agを得た。こうして得られた高分子化合物2-ag5部を、テトラヒドロフラン95部に溶解させた液に、水2.0部に1.9部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で2時間真空乾燥して、高分子化合物2-gを製造した。

【0312】

〔高分子化合物2-hの製造〕

メタクリル酸オクタデシル82.1部の代わりに、メタクリル酸ブチル34.5部を用いた以外は高分子化合物2-aと同様にして高分子化合物2-ahを得た。こうして得られた高分子化合物2-ah5部を、テトラヒドロフラン95部に溶解させた液に、水2.0部に1.9部のヨウ化ナトリウムを溶解させた液をゆっくり加え、2時間室温で攪拌した。得られた液を水で再沈殿処理、メタノールで洗浄後、50℃で2時間真空乾燥して、高分子化合物2-hを製造した。

【0313】

〔比較用高分子化合物2-iの製造〕

〔2-(メタクリロイルオキシ)エチル〕トリメチルアンモニウムクロリド(80%水溶液)15.8部、メタクリル酸オクタデシル82.1部の代わりに、メタクリル酸オクタデシル108部を用いた以外は、高分子化合物2-aと同様にして、比較用高分子化合物2-iを製造した。

【0314】

上記のように製造した高分子化合物2-a~iの組成比、重量平均分子量(Mw)を表5に示す。なお、表5のaは式(5)中のR12が結合した炭素原子との結合部位を、bは4級アンモニウム部位との結合部位を、cは式(6)中のR16が結合した炭素原子との結合部位をそれぞれ示している。

【0315】

10

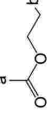
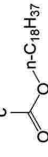
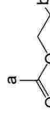
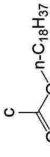
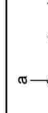
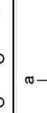
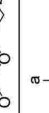
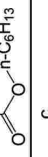
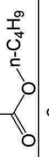
20

30

40

50

【表 5】

表 5	高分子化 合物No.	高分子化合物の構造										組成比 (モル比) [式(5):式(6)]	Mw
		式 (5) 構造					X	式 (6) 構造					
		R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	A ₇		R ₁₆	R ₁₇				
高分子化 合物2-a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Cl	CH ₃		21:79	21,000		
高分子化 合物2- b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Br	CH ₃		21:79	21,300		
高分子化 合物2- c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		21:79	21,500		
高分子化 合物2- d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Br _{0.67}	CH ₃		21:79	21,400		
高分子化 合物2- e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		39:61	18,700		
高分子化 合物2- f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		20:80	20,500		
高分子化 合物2- g	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		22:78	19,800		
高分子化 合物2- h	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		I	CH ₃		20:80	19,400		
高分子化 合物2- i	なし						-	CH ₃		0:100	11,500		

【0316】

(実施例2-1)

[高分子化合物2-a～i溶液の調製]

(高分子化合物2-aのトルエン溶液)

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

【0317】

[ナノ粒子分散液 2-a の製造]

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

【0318】

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

【0319】

カチオン原料液 40 部を添加し 5 秒後に氷冷した。酢酸エチル 2000 部を添加し遠心分離を行ない、上澄み液を除去した。得られた残渣をトルエンに分散して固形分濃度を 1 重量% に調整し、 CsPbBr_3 のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子分散液 2-a を得た。ピーク波長は、512 nm であった。

【0320】

[光応答性材料 2-1 の調製]

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

【0321】

(実施例 2-2)

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

【0322】

(実施例 2-3)

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

【0323】

(実施例 2-4)

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

【0324】

[ナノ粒子分散液 2-b の製造]

臭化鉛 (II) 10 部の代わりに臭化鉛 (II) 3.2 部、ヨウ化鉛 (II) 9.3 部を用いること以外、ナノ粒子分散液 2-a と同様にして、 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.3}/\text{I}_{0.7})_3$ のペロブスカイト型結晶構造を有するナノ粒子分散液 2-b を得た。ピーク波長は、640 nm であった。

【0325】

(実施例 2-5)

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

【0326】

(実施例 2-6)

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

【0327】

(実施例 2-7)

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

【0328】

(実施例 2-8)

ナノ粒子分散液 2-a の代わりにナノ粒子 b を、高分子化合物 2-a 0.5 部、トルエン 99.5 部の代わりに高分子化合物 2-c 1 部、トルエン 99 部をそれぞれもちいたこと以外、上記実施例 2-1 と同様にして光応答性材料 2-8 を得た。

【0329】

(実施例 2-9)

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

【0330】

(実施例 2-10)

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

【0331】

[ナノ粒子分散液 2-c の製造]

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

【0332】

(実施例 2-11)

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

【0333】

(実施例 2-12)

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

【0334】

(実施例 2-13)

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

【0335】

(比較例 2-1)

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

【0336】

(比較例 2-2)

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

【0337】

(比較例 2-3)

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

【0338】

光応答性材料2-1～2-11について、ナノ粒子の種類、濃度、添加した高分子化合物2-または配位子の種類、濃度を表6に示す。

【0339】

【表6】

表6

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

【0340】

表6中の略称を以下に示す。

DDAB：ジドデシルジメチルアンモニウムブロミド（東京化成工業社製）

【0341】

<光応答性材料2-1～16の評価>

得られた光応答性材料2-1～16について、以下の評価を行った。結果を表7に示す。

【0342】

〔発光特性評価〕

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

【0343】

発光ピーク波長及び全値半幅は、PLQYの算出の元となる発光スペクトルの値であり、PLQYは、発光性ナノ結晶が吸収した励起光子数を1とした時の蛍光発光の光子数である。各光応答性材料2-は、励起光波長での光吸収率が0.2～0.3の間になるようにトルエンで希釈調製してから測定を行った。測定条件と評価基準を以下に示す。全値半幅は半値幅と換言される場合がある。

【0344】

<測定条件>

測定装置：絶対PL量子収率測定装置C9920-03（浜松ホトニクス社製）

励起光波長：460nm

励起光積分範囲：励起光波長±10nm

発光積分範囲：（励起光波長+20）nm～770nm

【0345】

<PLQY変化の評価基準>

A：PLQY変化率の絶対値20%未満

B：PLQY変化率の絶対値20%以上40%未満

C：PLQY変化率の絶対値40%以上80%未満

D：PLQY変化率の絶対値80%以上

【0346】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7

実施例No.	光応答性材料	ピーク波長/nm			全値半幅/nm		PLQY		PLQY変化率	評価	ピーク波長の 変化/nm	評価
		ナノ粒子 合成直後	作成直後	IPA50%添加 30分後	作成直後	IPA50%添加 30分後	作成直後	IPA50%添加 30分後				
実施例2-1	光応答性材料2-1	512	501	501	23	22	68%	18%	-73%	C	-11	B
実施例2-2	光応答性材料2-2	512	512	512	23	21	73%	25%	-66%	C	0	A
実施例2-3	光応答性材料2-3	512	512	511	23	22	74%	30%	-60%	C	0	A
実施例2-4	光応答性材料2-4	512	517	517	24	21	63%	21%	-67%	C	5	A
実施例2-5	光応答性材料2-5	640	640	640	43	44	66%	55%	-17%	A	0	A
実施例2-6	光応答性材料2-6	640	623	617	42	35	75%	52%	-30%	B	-17	C
実施例2-7	光応答性材料2-7	640	642	633	39	37	84%	63%	-24%	B	2	A
実施例2-8	光応答性材料2-8	640	637	626	39	37	82%	67%	-18%	A	-3	A
実施例2-9	光応答性材料2-9	640	628	620	41	36	74%	66%	-11%	A	-12	B
実施例2-10	光応答性材料2-10	640	634	628	39	37	85%	69%	-19%	A	-6	A
実施例2-11	光応答性材料2-11	690	690	690	35	34	91%	75%	-18%	A	0	A
実施例2-12	光応答性材料2-12	690	682	669	44	38	83%	69%	-17%	A	-8	A
実施例2-13	光応答性材料2-13	690	690	688	37	36	86%	69%	-20%	A	0	A
比較例2-1	光応答性材料2-14	640	641	619	38	42	79%	9%	-89%	D	1	A
比較例2-2	光応答性材料2-15	640	535	555	23	25	42%	5%	-87%	D	-105	D
比較例2-3	光応答性材料2-16	640	643	619	38	42	83%	16%	-81%	D	3	A

【0347】

表 7 によれば、実施例 2-1～13 に係る光応答性材料 2-1～13 は、作成直後において 63% 以上の高い PLQY を呈し、また、極性溶媒である IPA を加えた際にも、それらを維持することができる。これは、実施例 2-1～13 に係る光応答性材料 2-1～13 では、特定の構造を持つシェル状配位子 20 によりナノ粒子 10 が保護されていることにより、ナノ粒子 10 の安定性が担保されているためであると推測される。

【0348】

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

【0349】

(実施例2-14)

[高分子化合物2-溶液の調製]

(高分子化合物2-bのトルエン溶液)

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

【0350】

[インク組成物2-1の調製]

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

【0351】

(実施例2-15)

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

【0352】

(実施例2-16)

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

【0353】

(実施例2-17)

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

【0354】

(実施例2-18)

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

【0355】

(実施例2-19)

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

【0356】

(実施例2-20)

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

【0357】

(実施例2-21)

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

【0358】

(実施例2-22)

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

10

20

30

40

50

【0359】

(実施例2-23)

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

【0360】

(実施例2-24)

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

【0361】

(実施例2-25)

TMCHA100部の代わりにTMCHA80部とHDDA20部を用いたこと以外、実施例2-17と同様にしてインク組成物2-12を得た。

【0362】

(実施例2-26)

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

【0363】

(実施例2-27)

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

【0364】

(実施例2-28)

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

【0365】

(比較例2-4)

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

【0366】

(比較例2-5)

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

【0367】

(比較例2-6)

高分子化合物2-cの代わりに高分子化合物2-iを用いたこと以外、実施例2-17と同様にしてインク組成物2-18を得た。

【0368】

10

20

30

40

50

【表 8】

実施例No.	インク組成物	光応答性ナノ粒子		高分子化合物		重合性化合物		重合開始剤	
		種類	部	種類	部	種類	部	種類	部
実施例2-14	インク組成物2-1	光応答性ナノ粒子分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-15	インク組成物2-2	光応答性ナノ粒子分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	THFA	100	Omnirad184	5
実施例2-16	インク組成物2-3	光応答性ナノ粒子分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	HDDA	100	Omnirad184	5
実施例2-17	インク組成物2-4	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-18	インク組成物2-5	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	THFA	100	Omnirad184	5
実施例2-19	インク組成物2-6	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	HDDA	100	Omnirad184	5
実施例2-20	インク組成物2-7	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-21	インク組成物2-8	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	THFA	100	Omnirad184	5
実施例2-22	インク組成物2-9	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	HDDA	100	Omnirad184	5
実施例2-23	インク組成物2-10	光応答性ナノ粒子分散液2-c	5	高分子化合物2-a	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-24	インク組成物2-11	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	CHA	100	Omnirad184	5
実施例2-25	インク組成物2-12	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA/HDDA=8/2	100	Omnirad184	5
実施例2-26	インク組成物2-13	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-f	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-27	インク組成物2-14	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-g	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
実施例2-28	インク組成物2-15	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-h	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
比較例2-4	インク組成物2-16	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	OA/OAm	-	TMCHA	100	Omnirad184	5
比較例2-5	インク組成物2-17	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	DDAB	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
比較例2-6	インク組成物2-18	光応答性ナノ粒子分散液2-b	5	高分子化合物2-i	5	TMCHA	100	Omnirad184	5

表 8

【0369】

表 8 中の略称を以下に示す。

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

HDDA：1，6－ヘキサンジオールジアクリレート（大阪有機化学工業社製）

THFA：テトラヒドロフルフリルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

CHA：シクロヘキシルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

DDAB：ジドデシルジメチルアンモニウムブロミド（東京化成工業社製）

【0370】

10

20

30

40

50

〔特性評価〕

得られたインク組成物 2-1～16 について、粒径分布と絶対発光量子収率（以下 PLQY）の測定を行い、初期評価とした。次いで、同インク組成物 2-組成物を、恒温恒湿室を用いて湿度 70% RH、25℃で 14 日静置した後、粒径分布、PLQY の測定を行い、経時後評価とした。粒径分布は、Zetasizer Nano ZS（マルバーン社製）を用いて測定し、測定値として粒径分布の算術平均径（個数基準）を用いた。また、評価基準は以下の通りとした。

【0371】

＜初期粒径評価基準＞

A：初期粒径 30 nm 未満

B：初期粒径 30 nm 以上 60 nm 未満

C：初期粒径 60 nm 以上 90 nm 未満

D：初期粒径 90 nm 以上

【0372】

＜粒径変化評価基準＞

A：粒径変化 2 倍未満

B：粒径変化 2 倍以上 3 倍未満

C：粒径変化 3 倍以上 4 倍未満

D：粒径変化 4 倍以上

【0373】

ここで、粒径変化は、経時後粒径／初期粒径と定義する。

【0374】

PLQY は、発光性ナノ結晶が吸収した励起光子数を 1 とした時の蛍光発光の光子数である。各光応答性材料 2- は、励起光波長での光吸収率が 0.2～0.3 の間になるようにトルエンで希釈調製してから測定を行った。測定条件と評価基準を以下に示す。

【0375】

＜測定条件＞

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

励起光波長：460 nm

励起光積分範囲：励起光波長±10 nm

発光積分範囲：（励起光波長+20）nm～770 nm

【0376】

＜PLQY 評価基準＞

A：PLQY 変化率の絶対値 10% 未満

B：PLQY 変化率の絶対値 10% 以上 25% 未満

C：PLQY 変化率の絶対値 25% 以上 40% 未満

D：PLQY 変化率の絶対値 40% 以上

【0377】

10

20

30

40

50

【表 9】

表 9

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

【0378】

表 9 によれば、本発明の実施例 2- 1 4～2 8 に係るインク組成物 2- 1～1 5 は、複数の媒体に対して初期粒径が小さく、経時後の粒径変化、PLQY 変化も小さい。これは、4 級アンモニウム塩 3 0 b を結合部 3 0 に有するシェル状配位子 2 0 がナノ粒子 1 0 に強固に配位するとともに、アルキル鎖 3 0 a または 4 0 a が重合性化合物 5 0 と相溶することで、光応答性材料 1 0 0 の分散安定性が発現されているためだと推測される。

【0379】

一方、比較例 2- 4～6 のようにシェル状配位子 2 0 を含まないインク組成物 2- 1 6～1 8 は、初期粒径と PLQY 変化は小さい場合があるものの、いずれも経時で粒径が大きくなり、粗大化した二次粒子を構成しているものと推測される。

【0380】

以下、第 3 の実施例群（実施例 3- 1～1 5）により本開示をさらに詳細に説明するが、これらにより本開示は限定されるものではない。

【0381】

〔スルホベタインシラン化合物の製造〕

〔3-（N，N-ジメチルアミノ）プロピル〕トリメトキシシラン 5 g と 1，3-プロ

パンスルトン 3 g をアセトン 25 ml に溶解し、窒素雰囲気下 6 時間攪拌した。アセトンで洗浄後、フィルタリングし、スルホベタインシラン化合物として 3-(dimethyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)ammonia)propane-1-sulfonate を得た。

【0382】

〔カルボキシベタインシラン化合物の製造〕

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

【0383】

(実施例 3-1)

〔スルホベタインシラン化合物溶液の調製〕

(スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液)

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

【0384】

〔官能基を導入したスルホベタインシラン化合物の製造〕

スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液 97.5 部に、トリメトキシ(プロピル)シラン 2.5 部を 1 時間かけて徐々に添加し、更に 30 分攪拌した後、室温まで冷却し、官能基としてプロピル基が導入されたスルホベタインシラン化合物のトルエン溶液を得た(以下、官能基導入スルホベタインシラン化合物)。

【0385】

〔光応答性ナノ粒子 3-a の製造〕

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

【0386】

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

【0387】

カチオン原料液 40 部を添加し 5 秒後に氷冷した。酢酸エチル 2000 部を添加し遠心分離を行ない、上澄み液を除去した。得られた残渣をトルエンに分散して固形分濃度を 1 重量%に調整し、CsPbBr₃ のペロブスカイト型結晶構造を有する光応答性ナノ粒子 3-分散液 a を得た。

【0388】

〔インク組成物 3-1 の調製〕

光応答性ナノ粒子 3-分散液 a 500 部に、乾燥窒素気流を吹き付けて溶媒を除去した。そこに、官能基導入スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液 500 部を加え、3 時間攪拌した。再び乾燥窒素気流を吹き付けて溶媒を除去した後、トルエン 50 部、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート(TMCHA) 100 部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(Omnirad 184) 5 部を加え、インク組成物 3-1 を得た。

【0389】

(実施例 3-2)

トリメトキシ(プロピル)シランの代わりに、ヘキシルトリメトキシシランを用いるこ

10

20

30

40

50

と以外、実施例 3-1 と同様にしてインク組成物 3-2 を得た。

【0390】

(実施例 3-3)

トリメトキシ(プロピル)シランの代わりに、メタクリル酸 3-(トリメトキシシリル)プロピルを用いること以外、実施例 3-1 と同様にしてインク組成物 3-3 を得た。

【0391】

(実施例 3-4)

トリメトキシ(プロピル)シランの代わりに、アクリル酸 3-(トリメトキシシリル)プロピルを用いること以外、実施例 3-1 と同様にしてインク組成物 3-4 を得た。

【0392】

(実施例 3-5)

官能基導入スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液の代わりに、官能基を導入していないスルホベタインシラン化合物のトルエン溶液を用いること以外、実施例 3-1 と同様にしてインク組成物 3-5 を得た。この場合、追加化合物により、官能基を導入していないが、スルホベタインシラン化合物(3-(dimethyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)ammonia)propane-1-sulfonate)同士が分子間で縮合することにより、その一部が、官能基としてプロピル基とその末端のベタイン構造が導入された化合物となる。

【0393】

(実施例 3-6)

TMCHA の代わりにテトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA) を用いること以外、実施例 3-2 と同様にしてインク組成物 3-6 を得た。

【0394】

(実施例 3-7)

TMCHA の代わりに 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA) を用いること以外、実施例 3-2 と同様にしてインク組成物 3-7 を得た。

【0395】

(実施例 3-8)

TMCHA の代わりにシクロヘキシルアクリレート (CHA) を用いること以外、実施例 3-2 と同様にしてインク組成物 3-8 を得た。

【0396】

(実施例 3-9)

TMCHA 100 部の代わりに THFA 80 部及び HDDA 20 部の混合物を用いること以外、実施例 3-2 と同様にしてインク組成物 3-9 を得た。

【0397】

(実施例 3-10)

スルホベタインシラン化合物の代わりに、カルボキシベタインシラン化合物を用いること以外、実施例 3-1 と同様にしてインク組成物 3-10 を得た。

【0398】

(実施例 3-11)

スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液 97.5 部に、トリメトキシ(プロピル)シラン 2.5 部の代わりに、スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液 99 部に、ヘキシルトリメトキシシラン 1 部を用いること以外、実施例 3-1 と同様にしてインク組成物 3-11 を得た。

【0399】

(実施例 3-12)

スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液 97.5 部に、トリメトキシ(プロピル)シラン 2.5 部の代わりに、スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液 95 部に、ヘキシルトリメトキシシラン 5 部を用いること以外、実施例 3-1 と同様にしてインク組成物 3-12 を得た。

10

20

30

40

50

【0400】

〔光応答性ナノ粒子3-分散液bの製造〕

臭化鉛(II) 10部の代わりに臭化鉛(II) 3.3部、ヨウ化鉛(II) 9.3部を用いること以外、発光性ナノ結晶分散液aと同様にして、 $\text{CsPb}(\text{Br}/\text{I})_3$ のペロブスカイト型結晶構造を有する光応答性ナノ粒子3-分散液bを得た。

【0401】

(実施例3-13)

光応答性ナノ粒子3-分散液aの代わりに光応答性ナノ粒子3-分散液bを用いること以外、実施例3-2と同様にしてインク組成物3-13を得た。

【0402】

〔光応答性ナノ粒子3-分散液cの製造〕

臭化鉛(II) 10部の代わりにヨウ化鉛(II) 12.5部を用いること以外、発光性ナノ結晶分散液aと同様にして、 CsPbI_3 のペロブスカイト型結晶構造を有する光応答性ナノ粒子3-分散液cを得た。

【0403】

(実施例3-14)

光応答性ナノ粒子3-分散液aの代わりに光応答性ナノ粒子3-分散液cを用いること以外、実施例3-2と同様にしてインク組成物3-14を得た。

【0404】

〔光応答性ナノ粒子3-分散液dの製造〕

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

【0405】

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

【0406】

別途、フラスコに臭化鉛 10部、オレイン酸 1290部、オレイルアミン 59部、オクタデセン 572部を入れ、液温を160℃にし真空ポンプで100分脱気した。上記メチルアミンアセテートのオレイン酸塩溶液 16部、上記ホルムアミジンアセテートのオレイン酸塩溶液 77部を混合し、フラスコへ一気に添加した。添加10秒後にフラスコごと氷冷した。氷冷した溶液を遠心分離し、上澄み液を除去した。得られた残渣をヘキサンに分散して、さらに遠心分離を行い、沈殿物を除去した。固形分濃度を1重量%に調整し、 $(\text{MA}/\text{FA})\text{PbBr}_3$ のペロブスカイト型結晶構造を有する光応答性ナノ粒子3-分散液dを得た。

【0407】

(実施例3-15)

光応答性ナノ粒子3-分散液aの代わりに光応答性ナノ粒子3-分散液dを用いること以外、実施例3-2と同様にしてインク組成物3-15を得た。

【0408】

(比較例3-1)

官能基導入スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液 500部の代わりに、トルエン 500部を用いること以外、実施例3-1と同様にしてインク組成物3-16を得た。

【0409】

(比較例3-2)

TMCHAの代わりにTHFAを用いること以外は、比較例3-1と同様にしてインク組成物3-17を得た。

10

20

30

40

50

【0410】

(比較例3-3)

官能基導入スルホベタインシラン化合物のトルエン溶液500部の代わりにオクタデシルジメチル(3-スルホプロピル)アンモニウムヒドロキシド分子内塩(ベタイン配位子、東京化成工業製)のトルエン溶液100部を用いること以外、実施例3-1と同様にしてインク組成物3-18を得た。

【0411】

インク組成物3-1~18について、光応答性ナノ粒子3-の種類、濃度、ベタインシラン化合物、添加したシラン化合物の種類、濃度を表10に示す。

【0412】

【表10】

実施例No.	インク組成物	光応答性ナノ粒子	ベタインシラン化合物	添加したシラン化合物	重合性化合物	重合開始剤
部	種類	部	種類	部	種類	部
実施例3-1	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	トリメチル(3-プロピル)シラン	TMCHA	Omnirad184
実施例3-2	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	TMCHA	Omnirad184
実施例3-3	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	メタクリル酸3-(トリメチルシリル)プロピル	TMCHA	Omnirad184
実施例3-4	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	アクリル酸3-(トリメチルシリル)プロピル	TMCHA	Omnirad184
実施例3-5	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	—	TMCHA	Omnirad184
実施例3-6	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	THFA	Omnirad184
実施例3-7	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	HDDA	Omnirad184
実施例3-8	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	CHA	Omnirad184
実施例3-9	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	THFA/HDDA=8/2	Omnirad184
実施例3-10	CsPbBr ₃	5	カルボキシベタインシラン化合物	トリメチル(3-プロピル)シラン	TMCHA	Omnirad184
実施例3-11	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	TMCHA	Omnirad184
実施例3-12	CsPbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	TMCHA	Omnirad184
実施例3-13	CsPb(Br/I)3	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	TMCHA	Omnirad184
実施例3-14	CsPbI3	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	TMCHA	Omnirad184
実施例3-15	(MA/FA)PbBr ₃	5	スルホベタインシラン化合物	ヘキシルトリメチルシラン	TMCHA	Omnirad184
比較例3-1	CsPbBr ₃	5	—	—	TMCHA	Omnirad184
比較例3-2	CsPbBr ₃	5	—	—	THFA	Omnirad184
比較例3-3	CsPbBr ₃	5	ベタイン配位子	—	THFA	Omnirad184

表10

【0413】

表10中の略称を以下に示す。

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

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

THFA: テトラヒドロフルフリルアクリレート(大阪有機化学工業社製)

CHA: シクロヘキシルアクリレート(大阪有機化学工業社製)

【0414】

<インク組成物3-組成物の評価>

得られたインク組成物 3-1～14 について、粒径分布の測定を行い、初期評価とした。次いで、同インク組成物 3-組成物を、恒温恒湿室を用いて湿度 70%RH、25℃で 14 日静置した後、粒径分布の測定を行い、経時後評価とした。粒径分布は、Zetasizer Nano ZS（マルバーン社製）を用いて測定し、測定値として粒径分布の算術平均径（個数基準）を用いた。また、評価基準は以下の通りとした。

初期粒径

A：初期粒径 20nm 未満

B：初期粒径 20nm 以上 50nm 未満

C：初期粒径 50nm 以上 80nm 未満

D：初期粒径 80nm 以上

10

粒径変化

A：粒径変化 2 倍未満

B：粒径変化 2 倍以上 3 倍未満

C：粒径変化 3 倍以上 4 倍未満

D：粒径変化 4 倍以上

【0415】

ここで、粒径変化は、経時後粒径／初期粒径と定義する。

【0416】

結果を表 11 に示す。

【0417】

20

【表 11】

表 11

実施例No.	インク組成物	初期粒径	粒径変化
実施例3-1	インク組成物3-1	A	B
実施例3-2	インク組成物3-2	A	A
実施例3-3	インク組成物3-3	A	A
実施例3-4	インク組成物3-4	A	A
実施例3-5	インク組成物3-5	B	B
実施例3-6	インク組成物3-6	A	A
実施例3-7	インク組成物3-7	A	A
実施例3-8	インク組成物3-8	A	A
実施例3-9	インク組成物3-9	A	A
実施例3-10	インク組成物3-10	A	A
実施例3-11	インク組成物3-11	A	A
実施例3-12	インク組成物3-12	B	B
実施例3-13	インク組成物3-13	A	A
実施例3-14	インク組成物3-14	A	A
実施例3-15	インク組成物3-15	A	A
比較例3-1	インク組成物3-16	A	D
比較例3-2	インク組成物3-17	C	D
比較例3-3	インク組成物3-18	C	D

30

【0418】

表 11 によれば、本発明のインク組成物 3-は、媒体の種類に依らず、初期粒径が小さく、粒径変化も小さい。

【0419】

本発明のように、官能基を導入したベタインシラン化合物を用いることで、まず、量子ドット表面にベタイン構造が作用し、強固かつ高密度に配位させることができる。続いて、ベタイン構造を有する主鎖に連結した官能基の有機基が重合性化合物と相溶することで、高い分散安定性が発現しているためだと推測される。官能基として、メタクリル鎖、アクリル鎖を導入した場合も同様の効果が発現していると考えられる。

【0420】

一方、比較例 3-1～3 のように本願特定のポリシロキサン化合物を含まないインク組

50

成物 3-16~18 は、初期粒径は小さい場合があるものの、いずれも経時で大きく粒径が変化した。

【0421】

本願明細書に記載した各実施形態に係る発明は以下の第1の発明から第15の発明を含む。

・第1の発明は、光応答性を有するナノ粒子と、イオン性の構造単位を含む複数の結合部と前記複数の結合部を介して前記ナノ粒子と複数個所で結合する高分子部とを含むシェル状配位子と、

エネルギーを受けて重合される重合性化合物と、を含むインク組成物を含む。

・第2の発明は、前記複数の結合部は、双性イオン性の構造骨格を含む第1の発明に係るインク組成物を含む。

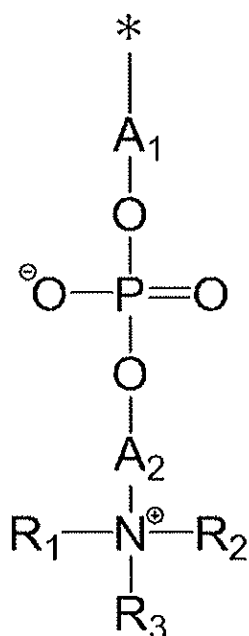
・第3の発明は、前記複数の結合部は、ベタイン構造および4級アンモニウム塩のうちの少なくともいずれかの構造骨格を含む第1の発明または第2の発明に係るインク組成物を含む。

・第4の発明は、前記複数の結合部は、式(1)~式(5)の少なくともいずれか一方の構造単位をベタイン構造として含む第1~第3の発明のいずれかに係るインク組成物を含む。

【0422】

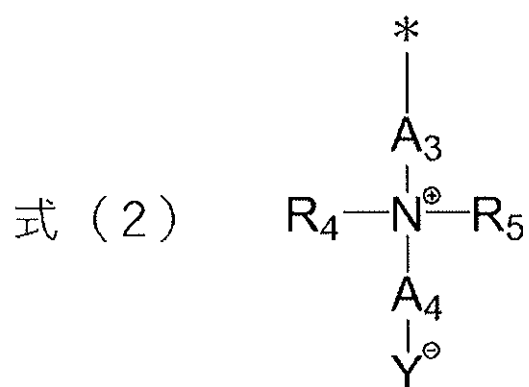
【化11】

式(1)



【0423】

【化 1 2】

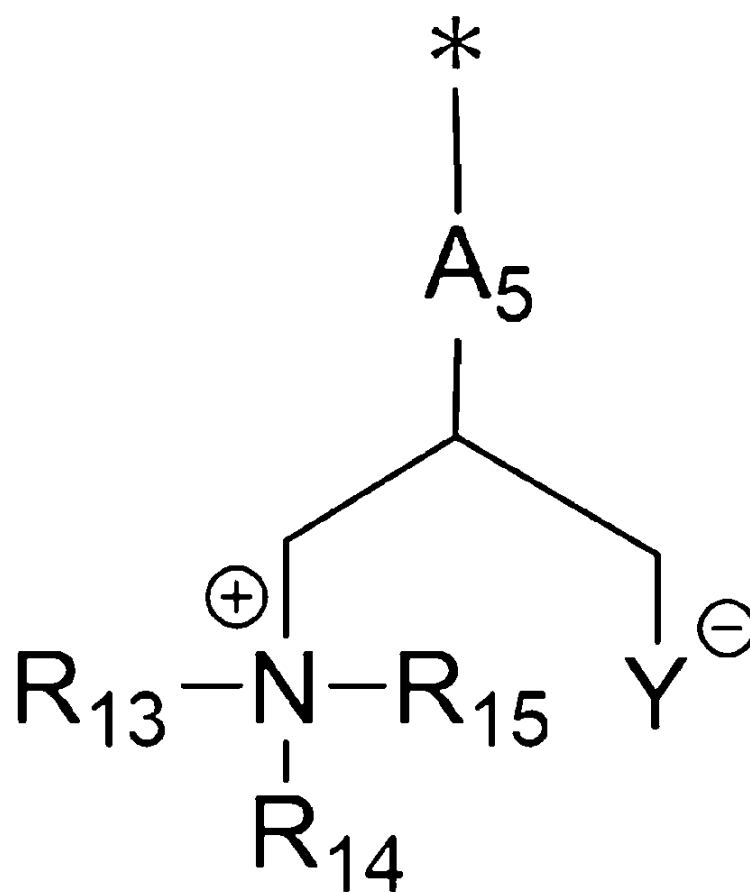


10

【0 4 2 4】

【化 1 3】

式 (3)



20

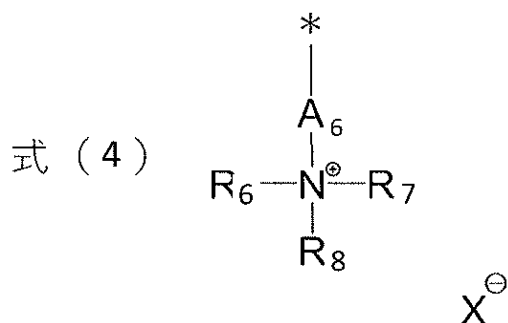
30

40

【0 4 2 5】

50

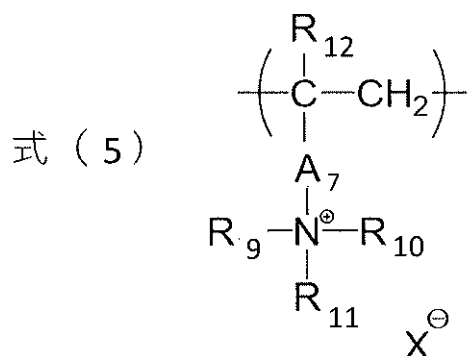
【化 1 4】



10

【 0 4 2 6】

【化 1 5】



20

【 0 4 2 7】

ここで、式 (1) ～ 式 (5) 中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R_{12} \sim R_{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子及びアルキル基のいずれかを、 $R_6 \sim R_{11}$ は、アルキル基及びアリール基のいずれかを、 N は窒素原子を、 $A_1 \sim A_7$ は連結基を、 X^- はアニオンを、 Y^- は COO^- 基又は SO_3^- 基を、「*」は高分子部に対する結合手を、表す。

30

・第 5 の発明は、前記複数の結合部のそれぞれは、式 (1) ～ 式 (3) の少なくともいずれかで表される構造単位を含む第 1 ～ 第 4 の発明のいずれかに係るインク組成物を含む。

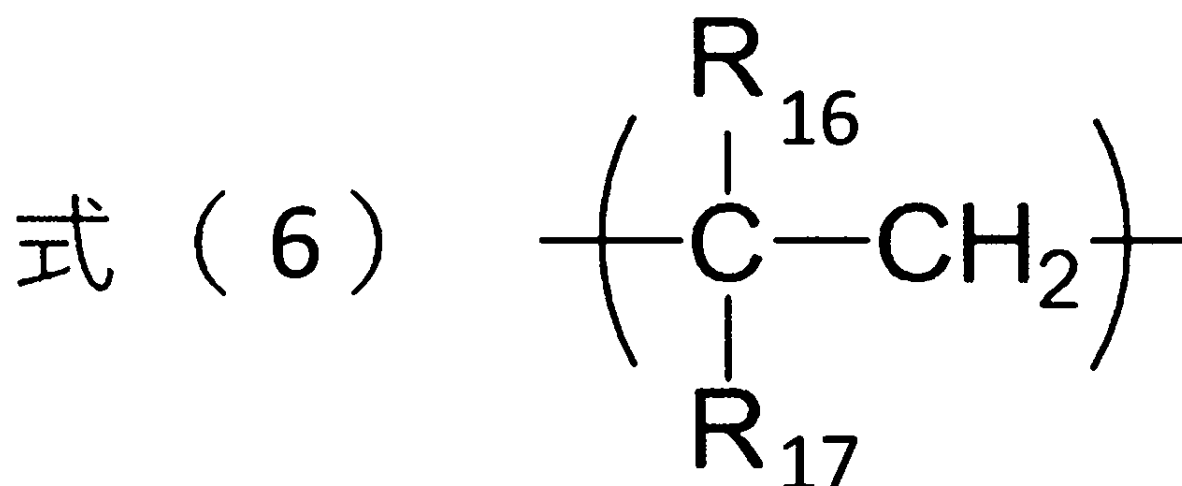
・第 6 の発明は、前記高分子部は、式 (6) ～ 式 (8) の少なくともいずれかで表される構造単位を有す第 1 ～ 第 5 の発明のいずれかに係るインク組成物を含む。

【 0 4 2 8】

40

50

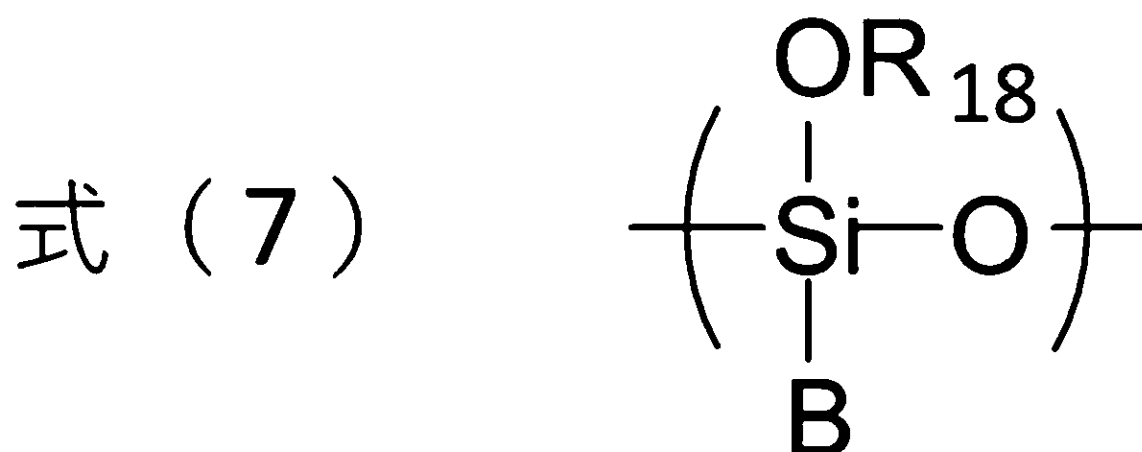
【化 1 6】



10

【 0 4 2 9】

【化 1 7】

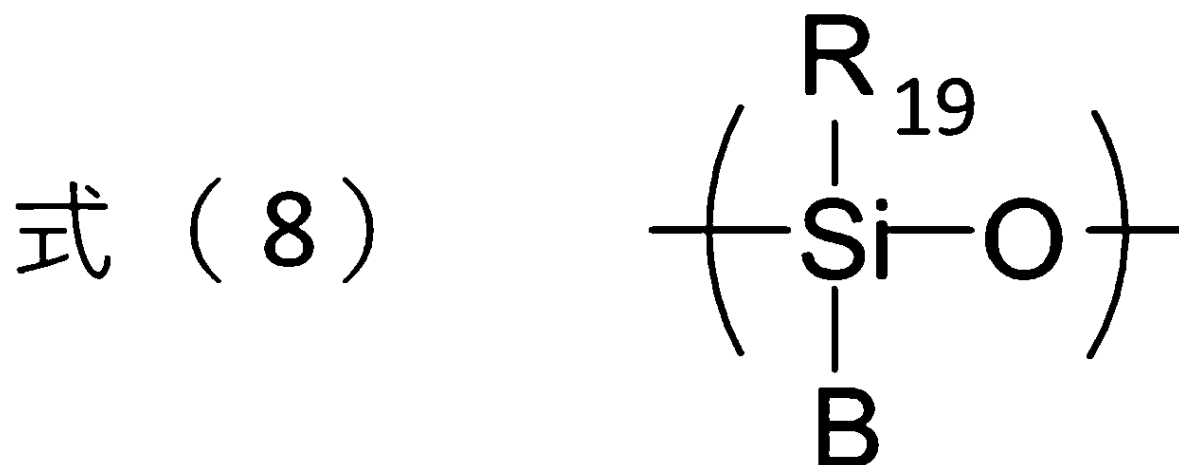


20

30

【 0 4 3 0】

【化 1 8】



40

【 0 4 3 1】

ここで、式 (6) ～ 式 (8) 中、 R_{16} 、 R_{18} は、それぞれ独立して水素原子及びアルキル基のいずれかを表し、 R_{17} はアルキル基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミ

50

ド基、アルコキシ基及びアリール基のいずれかを表す。また、式（６）～式（８）中、 R_{19} はアルキル基を表し、 B は前記結合部に対する結合手を表す。

- ・第７の発明は、前記シェル状配位子は、前記ナノ粒子に配位している部分を少なくとも有する第１～第６の発明のいずれかに係るインク組成物を含む。
- ・第８の発明は、前記シェル状配位子は、前記高分子部より外側に延びる有機基を有している第１～第７の発明のいずれかに係るインク組成物を含む。
- ・第９の発明は、前記有機基は、前記結合部および前記高分子部の少なくともいずれかが含むアルキル基の一部である第８の発明に係るインク組成物を含む。
- ・第１０の発明は、前記有機基は、前記重合性化合物と相溶する第８の発明または第９の発明に係るインク組成物を含む。
- ・第１１の発明は、前記シェル状配位子の数平均分子量が、１，０００以上５０，０００以下である第１の発明～第１０の発明のいずれかに係るインク組成物を含む。
- ・第１２の発明は、前記ナノ粒子が、ペロブスカイト型結晶構造を有する第１の発明～第１１の発明のいずれかに係るインク組成物を含む。
- ・第１３の発明は、第１の発明～第１２の発明のいずれかに係るに記載のインク組成物が前記重合性化合物とともに硬化された波長変換部材を含む。
- ・第１４の発明は、第１３の発明に係る前記波長変換部材が第１波長の光を発光する発光層と光学的に結合する光学結合面を有する波長変換層を含む。
- ・第１５の発明は、前記光学結合面を介して受光した前記第１波長の光より長波長の第２波長の光を前記ナノ粒子が発光する第１４の発明に係る波長変換層を含む。

【符号の説明】

【０４３２】

- １００ 光応答性材料
- ２００、２２０ インク組成物（光応答性組成物）
- １０ ナノ粒子
- ２０ シェル状配位子
- ３０ 結合部
- ３０ｂ ベタイン構造
- ４０、４４ 高分子部
- ３０ａ、４０ａ 有機基
- ５０ 重合性化合物

10

20

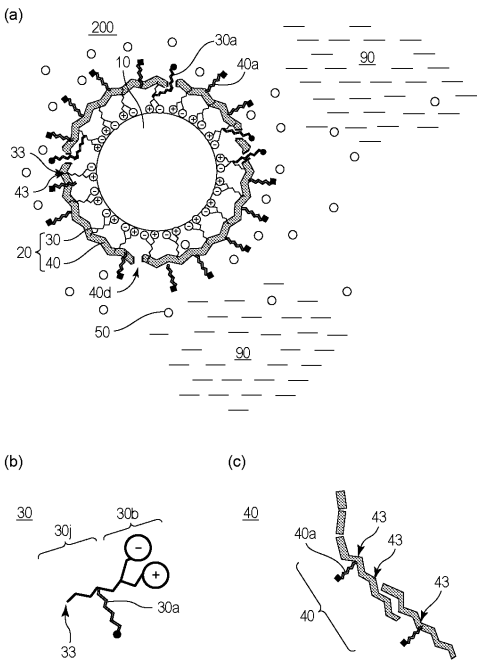
30

40

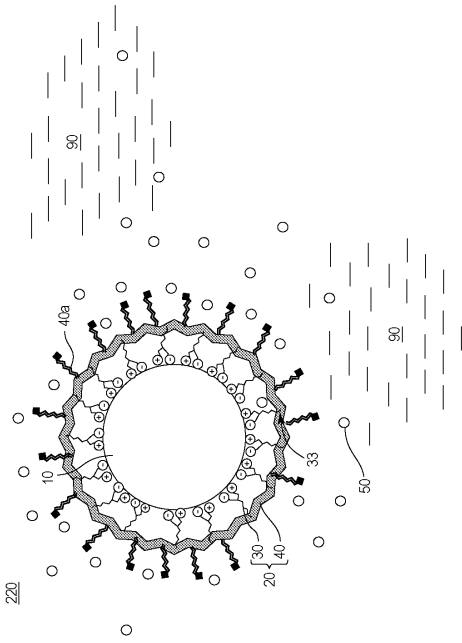
50

【図面】

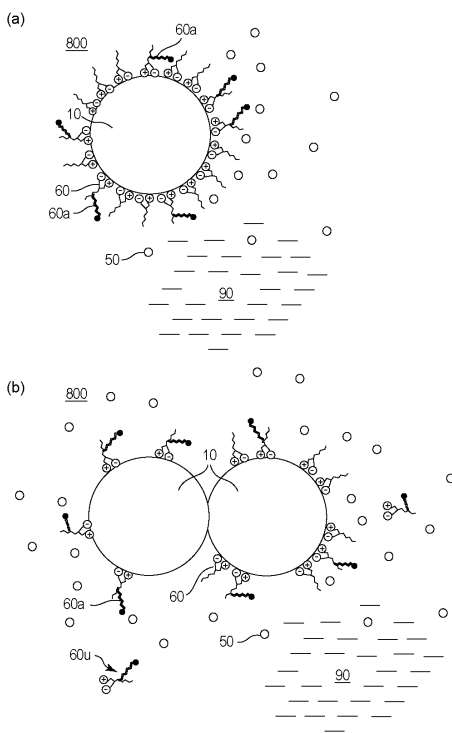
【図 1】



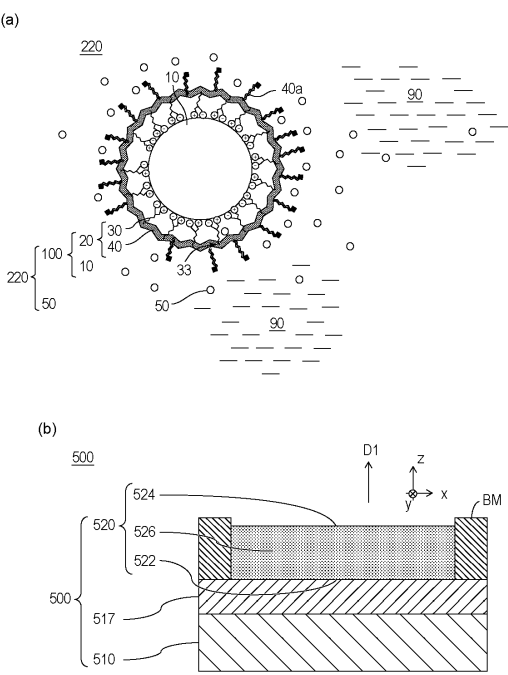
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

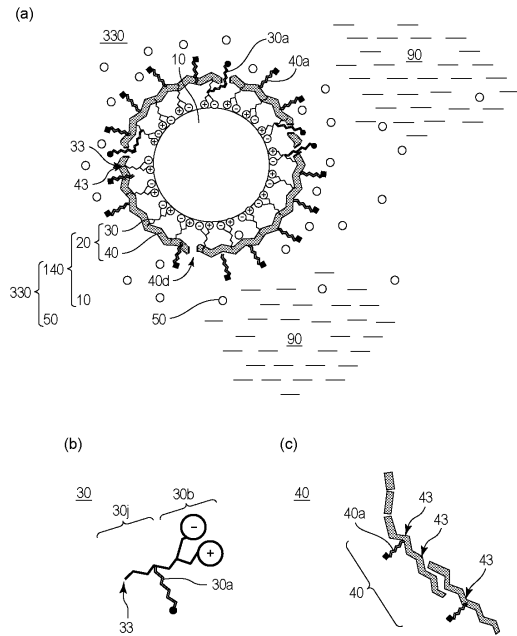
20

30

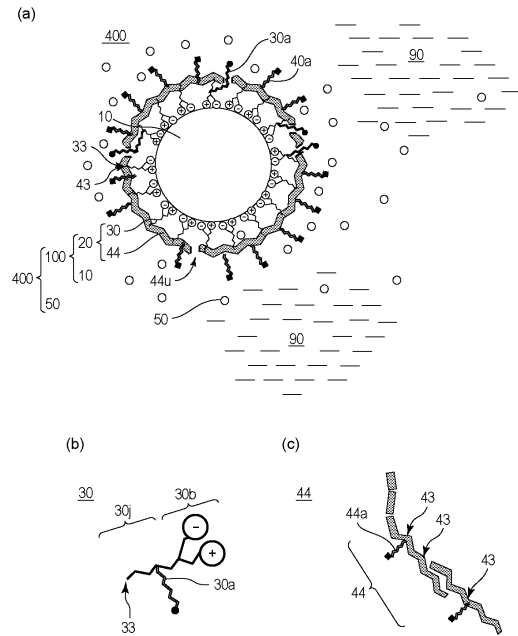
40

50

【図 5】



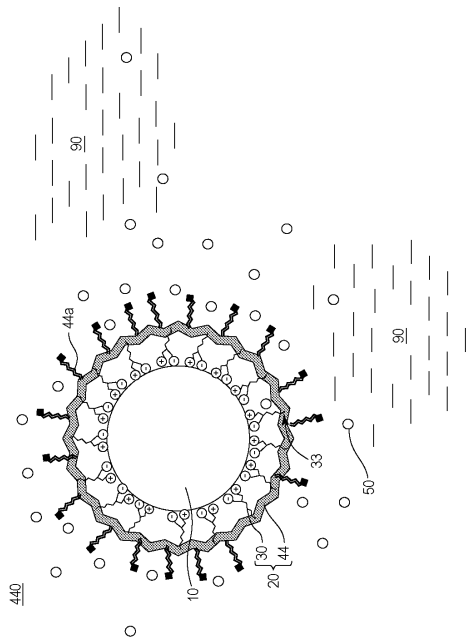
【図 6】



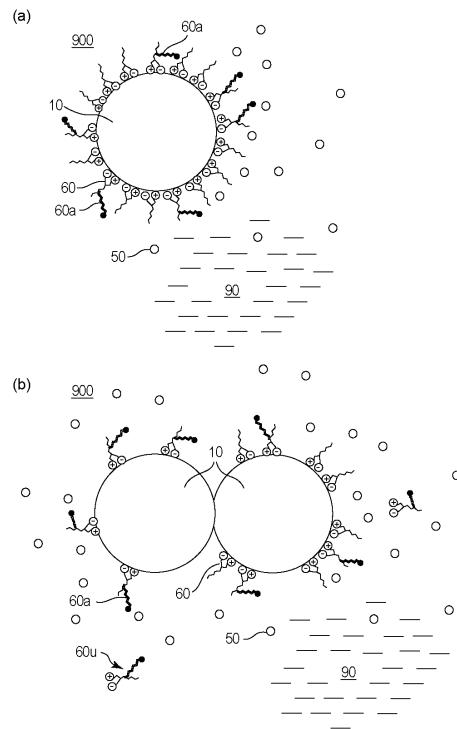
10

20

【図 7】



【図 8】

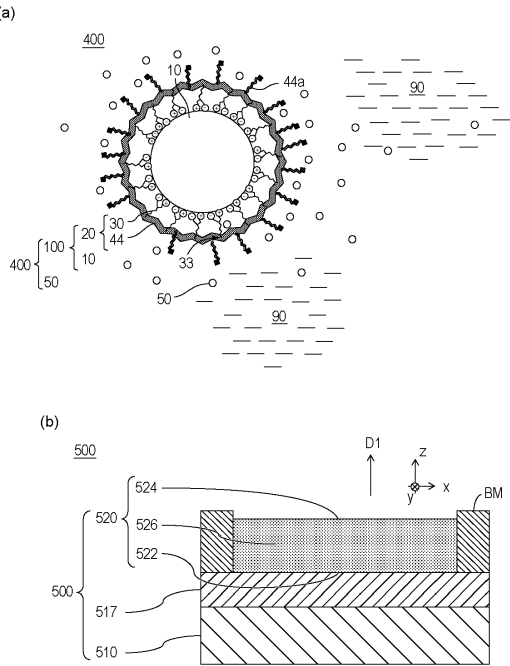


30

40

50

【図 9】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2022-51869(P2022-51869)

(32)優先日 令和4年3月28日(2022.3.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2022-182324(P2022-182324)

(32)優先日 令和4年11月15日(2022.11.15)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2022-182326(P2022-182326)

(32)優先日 令和4年11月15日(2022.11.15)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

ヤノン株式会社内

(72)発明者 大橋 良太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 林 建二

(56)参考文献 特開2021-091870(JP, A)

特表2020-522452(JP, A)

国際公開第2020/235420(WO, A1)

特開2020-055911(JP, A)

国際公開第2016/189827(WO, A1)

WANG, Sisi et al., Enhanced Stabilization and Easy Phase Transfer of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Promoted by High-A, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, ACS, 2020年, Vol.142, pages12669-12680KIM, Hyunki et al., Polymer Zwitterions for Stabilization of CsPbBr₃ Perovskite Nanoparticles and Nanocomposite Films, ANGEWANDTE CHEMIE, 2020年, Vol.59, pages10802-10806

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D 11/00-13/00

C09K 11/00-11/89

H01L 33/00

H01L 33/48-33/64

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

Caplus/REGISTRY(STN)