

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5551435号
(P5551435)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月30日 (2014. 5. 30)

(51) Int. Cl.

F I

| | | | | | |
|-------------|--------------|------------------|-------------|--------------|-------------|
| C09K | 11/08 | (2006.01) | C09K | 11/08 | ZNMG |
| B82B | 1/00 | (2006.01) | B82B | 1/00 | |
| B82B | 3/00 | (2006.01) | B82B | 3/00 | |
| H01L | 33/44 | (2010.01) | H01L | 33/00 | 300 |
| H01L | 33/50 | (2010.01) | H01L | 33/00 | 410 |

請求項の数 27 (全 92 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-521794 (P2009-521794)
 (86) (22) 出願日 平成19年7月23日 (2007. 7. 23)
 (65) 公表番号 特表2009-544805 (P2009-544805A)
 (43) 公表日 平成21年12月17日 (2009. 12. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/016584
 (87) 国際公開番号 W02008/013780
 (87) 国際公開日 平成20年1月31日 (2008. 1. 31)
 審査請求日 平成22年7月22日 (2010. 7. 22)
 (31) 優先権主張番号 11/492, 717
 (32) 優先日 平成18年7月24日 (2006. 7. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 503447036
 サムスン エレクトロニクス カンパニー
 リミテッド
 大韓民国・443-742・キョンギード
 ・スウォンシ・ヨントンク・サムスン
 ーロ・129
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 ジェイ・ウォレス・パース
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94
 306 パロ アルト ロス ロブレス
 アヴェニュー 754

最終頁に続く

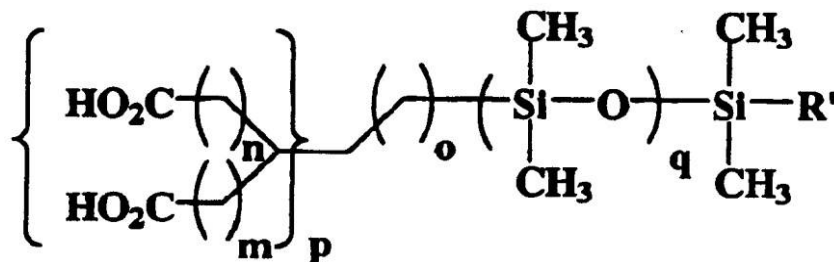
(54) 【発明の名称】 ナノ結晶でドーブしたマトリックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノ構造の集団を含んだ組成物であって、前記ナノ構造がコアおよびシェルを含み、前記コアおよびシェルがⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体 (Cdを含むものを除く)、ⅢⅠⅠ-Ⅴ族半導体、ⅠⅤ-ⅤⅠ族半導体 (Pbを含むものを除く) またはⅠⅤ族半導体を含み、リガンドが前記ナノ構造の表面に結合しており、前記リガンドが、

【化 1】



〔ここで m は 0 ~ 20 の整数、n は 0 ~ 20 の整数、o は 0 ~ 20 の整数、p は 1、2 または 3、q は 0 ~ 40 の整数、および R' は Me または Bu である〕
 である前記組成物。

【請求項 2】

前記ナノ構造がⅠn P コアを含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ナノ構造が ZnS 、 $ZnSe$ 、または $ZnSe_xS_{1-x}$ シェルを含む請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記集団が 50% 以上の量子効率を示す請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

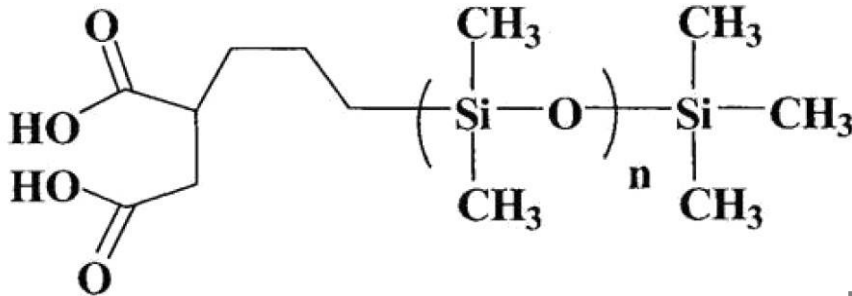
【請求項 5】

前記集団が 55% 以上の量子効率を示す請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記リガンドが、

【化 2】



10

〔ここで n は 7 ~ 12 の整数である〕

である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

20

前記集団におけるナノ結晶の平均直径が 2.5 nm 未満である InP ナノ結晶の集団を含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記集団の発光スペクトルの半値全幅が 70 nm 未満である、InP ナノ結晶の集団を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記スペクトルの半値全幅が 50 nm 未満である請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の InP ナノ構造を生成する方法であって、

酢酸インジウムを含んだ第一の前駆物質を提供すること、

30

トリス(トリメチルシリル)ホスフィンを含んだ第二の前駆物質を提供すること、および

前記第一および第二の前駆物質をオクタデセン以外の溶媒および酸の存在下で反応させてナノ構造を生成すること、

を含む前記方法。

【請求項 11】

リガンドが表面に結合したコアシェルナノ構造を生成する方法であって、

a) II-VI 族半導体 (Cd を含むものを除く)、III-V 族半導体、IV-VI 族 (Pb を含むものを除く) または IV 族半導体を含むナノ構造コアを提供すること、および

40

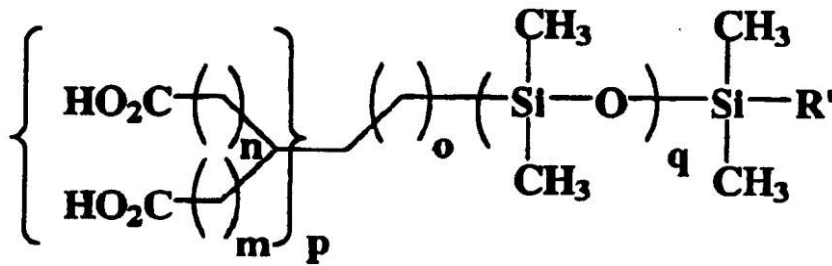
b) 下記 i) ~ iii) により前記コアを取り囲むシェルを生成すること、

i) II 族原子 (Cd を除く) を含む第一の前駆物質を提供すること、

ii) V 族原子を含む第二の前駆物質を提供すること、および

iii) 下記リガンド；

【化 1】



〔ここでmは0～20の整数、nは0～20の整数、oは0～20の整数、pは1、2または3、qは0～40の整数、およびR'はMeまたはBuである〕の存在下で前記第一および

第二の前駆物質を反応させてシェルを生成すること、を含む前記方法。

【請求項 1 2】

前記コアがⅡⅡ-ⅤⅤ族半導体(Cdを含むものを除く)を含む請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記コアがZnSまたはZnTeを含む請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1～9のいずれか1項に記載の、リガンドが表面に結合したナノ構造であるナノ結晶がエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンマトリックス中に埋め込まれ、前記ナノ結晶が前記マトリックス中に埋め込まれた際に実質的にその発光を保持する、発光ナノ結晶の集団を含む発光ナノコンポジット。

【請求項 1 5】

前記コンポジットの光出力が前記マトリックス中に埋め込まれていない同等のナノ結晶集団の光出力の少なくとも10%である、請求項 1 4 に記載のナノコンポジット。

【請求項 1 6】

前記ナノ結晶がコアシェルナノ結晶であり、前記コアがⅡⅡⅡ-Ⅴ族半導体を含む、請求項 1 4 または 1 5 に記載のナノコンポジット。

【請求項 1 7】

前記ナノ結晶がInP/ZnSまたはInP/ZnSeコアシェルナノ結晶またはInP/ZnSe/ZnSコア/シェル/シェルナノ結晶を含む、請求項 1 4～1 6のいずれか1項に記載のナノコンポジット。

【請求項 1 8】

マトリックス中に埋め込まれた、請求項 1～9のいずれか1項に記載の、リガンドが表面に結合した発光ナノ結晶の集団を含む発光ナノコンポジット。

【請求項 1 9】

前記ナノ結晶が前記マトリックスに埋め込まれた場合に実質的にその発光を保持する、請求項 1 8 に記載のナノコンポジット。

【請求項 2 0】

前記マトリックスがエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンを含む、請求項 1 8 または 1 9 に記載のナノコンポジット。

【請求項 2 1】

前記発光ナノコンポジットを生成する方法であって、

請求項 1～9のいずれか1項に記載の、リガンドが表面に結合したナノ構造である発光ナノ結晶を提供し

第一の混合物を生成するために前記ナノ結晶を一つ以上のマトリックス前駆物質と混合すること、および

エポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンマトリックスを生成してナノコンポジットを提供するために前記マトリックス前駆物質を硬化すること、

10

20

30

40

50

を含み、前記ナノコンポジットは前記マトリックスに埋め込まれた発光ナノ結晶を含み、前記ナノ結晶は前記マトリックスに埋め込まれた場合に実質的に発光を保持する、前記方法。

【請求項 2 2】

前記マトリックス前駆物質の硬化に先立ち前記第一混合物を望ましい形状に成型または形成することを含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

結果的に生じるナノコンポジットの光出力が前記マトリックス中に埋め込まれていない同等のナノ結晶集団の光出力の少なくとも 10 % である、請求項 2 1 または 2 2 に記載の方法。

10

【請求項 2 4】

前記発光ナノコンポジットを生成する方法であって、

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項 に記載の、リガンドが表面に結合したナノ構造である発光ナノ結晶を提供し、

第一の混合物を生成するために前記ナノ結晶を一つ以上のマトリックス前駆物質と混合すること、および

マトリックスを生成してナノコンポジットを提供するために前記マトリックス前駆物質を硬化すること、

を含み、前記ナノコンポジットが前記マトリックス中に埋め込まれた前記発光ナノ結晶を含む、前記方法。

20

【請求項 2 5】

前記ナノ結晶は前記マトリックスに埋め込まれた際に実質的にその発光を保持する、請求項 2 4 の方法。

【請求項 2 6】

前記マトリックスがエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンを含む、請求項 2 4 または 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記マトリックス前駆物質の硬化に先立ち前記第一混合物を望ましい形状に成型または形成することを含む、請求項 2 4 ~ 2 6 のいずれか 1 項 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、Parce他による「ナノ結晶でドーブしたマトリックス」と題する 2006 年 7 月 24 日提出の米国特許出願第 11 / 492 , 717 号に対する優先権と利益を請求する実用特許の非仮出願であり、すべての目的でその完全な開示の全体が参照により本書に組み込まれている。

【0002】

本発明は、ナノ結晶を含む高分子層を含むナノコンポジットマトリックス、およびナノ結晶でドーブしたマトリックスを作製する過程に関連する。本発明はまた、混和性を高めるリガンドを含めたナノ構造リガンドに関連する。本発明はまた、高量子効率、小粒径、および/または狭い粒径分布を持つナノ構造のほか、リン化インジウムナノ構造およびコアシェル型ナノ構造をII-VI族シェルにより生成する方法に関連する。

40

【背景技術】

【0003】

高性能の通降変換蛍光体技術は、高効率な固体白色照明 (SSWL) を含む次世代の可視光発光において重要な役割を果たすこととなる。さらに、かかる技術はまた、近赤外線 (NIR) および赤外線 (IR) 発光技術にも適用できる。紫外線 (UV) または青色発光の半導体発光ダイオード (LED) を青色、赤色、緑色の波長に通降変換することで、商業上魅力的な白色光源の提供に向けての迅速かつ効率的で費用対効果の高い道が提供される。残念ながら

50

ら、固体逋降変換の現在の主要源である既存の希土類活性化蛍光体またはハロリン酸は本来、蛍光灯や陰極線管（CRT）での使用向けに開発されたものであり、それ故にSSWLの独自の要件に関して言えば、多数の重大な不足点がある。そのため、SSWLシステムの一部は利用できるものの、低い電力効率（20ルーメン/ワット（lm/W）未満）、低い演色性（演色評価数（CRI）75未満）および極めて高額のコスト（\$200/キロルーメン（klm）未満）により、この技術は懐中灯や歩道照明といったすき間市場に限られている。

【0004】

さらに、LEDは多くの場合、チップ/被覆接触面での光子の内部反射の結果生じる性能低下に悩まされる。LEDは通常、発光チップに安定性を提供するために高分子材料（蛍光体を含みうる）の中に封止、またはそれで被覆される。これらの被覆は現在、基材（つまりチップ）とは非常に異なる無機または有機の被覆を用いて作られており、これにより二つの材料間の接合面での屈折率が不整合なために有害な光学効果が結果的に生じている。さらに、LEDの温度が100°Cを超える可能性もある。この温度上昇に伴い生じる拡張と伸縮を可能にするため、多くの場合、柔軟高分子層（例えばシリコン）がチップと接触して配置される。LEDにさらに安定性を提供するために、この柔軟層はさらにハードシェル高分子で被覆されることが多い。

10

【0005】

結果生じるLED構造は、LEDに関連して高分子被覆の屈折率がより低いことからチップ/柔軟高分子の接触面での光損失に悩まされる。しかしながら、柔軟層の屈折率が高くなると、内部反射により柔軟高分子とハードシェル高分子間の高屈折率/低屈折率の接触面ですらにより高い損失が発生する。

20

【0006】

SSWL向けに従来の無機蛍光体を用いた場合に電力効率が悪いという結果を生む、いくつかの重大な要因がある。これには、LEDから蛍光体層への光の取り出しが低いという結果を生じるLEDチップと蛍光体層の接触面での全反射、蛍光体粒子により生じた光散乱ならびにLEDチップや金属接触および金属ハウジングによる寄生吸収を理由として蛍光体層から周囲への抽出効率の悪さ、結果的に近赤外線に放出される未使用の光子を生じる赤色波長範囲内での広範な蛍光体発光、および青色波長範囲内で励起された場合に、蛍光体自体の逋降変換効率の悪さ（これは吸収効率と発光効率の組み合わせである）が含まれる。紫外線励起により効率は改善するものの、青色波長範囲と比べると紫外線内でのストークスシフト発光はより大きくLEDの効率はより低くなってさらに損失が生じることから、全体的に見ればより魅力に欠ける解決策となっている。

30

【0007】

その結果、効率の悪さが実際の高い所有コストを後押しする。コストはまた、例えば包装時のLEDチップへの蛍光体層の不均一集積など、かかる装置を構築するために時間や労力を要する製造や組立過程によっても大きな影響を受ける（エネルギー省（DOE）および光産業振興協会（OIDA）「全般照明向け発光ダイオード（LED）」、Technology Roadmap（2002年））。青色LEDはこれまで、白色光を発生させるためにさまざまなバンド端フィルタおよび蛍光体と関連して使用されてきた。しかしながら、現在のフィルタの多くではスペクトルの青色端からの光子放出を許してしまうため、それ故白色LEDの品質が制限される。装置の性能はまた、利用できる蛍光体の色数や青色で同時励起しうる色の組み合わせに限られることから演色性の悪さにも悩まされる。それ故、可視スペクトル（特に青色端）、紫外線スペクトルおよび近赤外線スペクトルの特定の光子放出を除去するように調整することができる効率的なナノコンポジットフィルタに対する必要性が存在する。

40

【0008】

SSWL向けの有機蛍光体については多少の進展があったものの、有機物質には、高効率SSWL向けの実用的な解決策になりにくくする克服できない欠点が幾つかある。これには、特に青色光や近紫外光が存在する場合に低い耐用年限につながる急速な光崩壊、低い吸収効率、光散乱、チップ接合面での屈折率整合の低さ、複色色の同時励起を困難または不可能にする異なる色の蛍光体に対する狭い非重複吸収スペクトル、および広範な発光スペク

50

トルが含まれる。それ故、高品質で高密度の白色光の生成を支援する高分子層に対する必要性が存在する。

【 0 0 0 9 】

本発明は、逡降変換層、光子フィルタ層および／または屈折率整合層として機能する高分子ナノコンポジットを提供し、その発光、吸収および屈折率の特性を最大限に高めるようにナノ結晶を合わせる能力を生かすことで、これらの必要性を満たすものである。

【発明の概要】

【 0 0 1 0 】

一つの態様において、本発明はその表面に結合した本発明のリガンドを有するナノ構造を提供する。本明細書にわたり記述される通り、ナノ構造は任意に、無機ナノ結晶、半導体ナノ結晶、または金属ナノ結晶などのナノ結晶または量子ドットである。特定の実施形態において、ナノ構造はコアシェル型ナノ構造である。多数の例示的なリガンドが記述されている。

10

【 0 0 1 1 】

例示的なリガンドには体部、体部に結合した頭部、および体部に結合した尾部を含むことができ、ここで頭部はナノ構造結合部分を含む。任意に、尾部は線形シリコン部分、環状シリコン部分、分岐シリコン部分、またはシルセスキオキサン部分などのシリコン部分を含む。特定の例示的なリガンドは例えば、線形シリコン骨格およびシリコン骨格に結合した一つ以上のナノ構造結合部分を含む高分子リガンドといった高分子である。高分子リガンドには、二つ以上のモノマー単位を含む。数例として、モノマー単位はナノ構造結合部分を持つジメチルシロキサン基、フェニルメチルシロキサン基、またはシロキサン基でありえる。リガンド内のモノマー単位は、同一または他のタイプでありえる。二つ以上の異なるタイプのモノマー単位を含むリガンドでは、リガンドは、例えば該単位のブロック共重合体またはランダム共重合体を含みうる。一つの態様において、例えばナノ構造結合部分などのように、本発明のリガンドには一つまたはより典型的には二つ以上のジカルボン酸基を含む。

20

【 0 0 1 2 】

本発明の組成物は任意に、複数のリガンド結合型ナノ構造またはその集団を含む。一つの態様において、組成物は複数のナノ構造を含み、それぞれがその表面に結合したリガンドとナノ構造の埋め込み先となる高分子を有している。高分子は例えば、シリコン高分子（例えば、リガンドがシリコン尾部または置換基を持つ実施形態において）または炭化水素もしくは他の有機高分子（例えば、リガンドがアルキル、アルケン、または他の炭化水素の尾部または置換基を持つ実施形態において）であってもよい。

30

【 0 0 1 3 】

一般的な一種の実施形態は、ナノ構造の表面に結合するナノ構造およびリガンドを含む組成物を提供し、ここでリガンドはポリ(ノルボルネン)-ポリ(ノルボルネン-ジカルボン酸)ジブロック共重合体以外のジカルボン酸またはポリカルボン酸（例えば、本明細書で記載の任意のカルボン酸リガンド）である。一種の実施形態において、ナノ構造はZnOまたはZnS以外の半導体を含む。他の種類の実施形態では、ナノ構造は金属ナノ構造である。一つの態様において、ナノ構造はコアシェル型ナノ構造である。

40

【 0 0 1 4 】

他の態様において、本発明はナノ構造およびナノ構造の生成方法を提供する。一般的な一種の実施形態は、InPナノ構造の生成方法を提供する。これらの方法では、第一の前駆物質、例えば酢酸インジウム、および第二の前駆物質、例えばトリス(トリメチルシリル)ホスフィンが提供される。第一および第二の前駆物質を酸および溶媒の存在下で反応して、ナノ構造を生成する。溶媒はオクタデセン以外の溶媒が望ましい。例えば、溶媒はTOPO、TOP、ベンゾフェノン、ヘキサデカン、オクタデカン、または同様に高沸点の他の溶媒でありえる。一種の実施形態において、酸は脂肪酸、例えばラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、またはステアリン酸である。他の実施形態において、酸は例えばホスホン酸、ジカルボン酸、またはポリカルボン酸など、本明細書に記述されるか当技

50

術分野では周知のものの一つである。

【0015】

他の一般的な一種の実施形態は、II-VI族半導体シェルを持つコアシェル型ナノ構造の生成方法を提供する。これらの方法では、ナノ構造のコアが提供され、II族原子を含む第一の前駆物質を提供し、VI族原子を含む第二の前駆物質を提供し、リガンドの存在下で第一および第二の前駆物質を反応させてシェルを生成することで、コアを取り囲むシェルが生成される。リガンドはジカルボン酸またはポリカルボン酸である。例示的な第一の前駆物質には、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、および酢酸亜鉛を含む。例示的な第二の前駆物質には、ヘキサメチルジシラチアンおよび硫黄元素を含む。

【0016】

一般的な一種の実施形態は、ナノ構造の集団を含む組成物を提供し、その集団は50%以上の量子効率を示す。集団の構成メンバーのナノ構造（以下、員ナノ構造ともいう）はコアおよびシェルから構成され、そのコアはCd含有コアまたはPb含有コア以外のものである。任意に、集団は55%以上、例えば約60%以上の量子効率を示す。

【0017】

一種の実施形態において、リガンドは員ナノ構造の表面に結合する。例示的なリガンドには、例えばジカルボン酸リガンドなど本明細書に記述されるものを含むがこれらに限定されない。一種の実施形態において、コアは例えばInPなどIII-V族半導体を含む。一種の実施形態において、シェルはZnS、ZnSe、または $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ などのII-VI族半導体を含む。一種の実施形態において、員ナノ構造はInPコアから構成され、任意にZnS、ZnSe、または $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ シェルを持ち、また任意にナノ構造の表面に結合するリガンドを持つ。

【0018】

一種の実施形態はInPナノ結晶の集団を含む組成物を提供し、ここで集団のナノ結晶の平均直径は2.5nm未満、例えば2.0nm未満である。

【0019】

一種の実施形態は、InPナノ結晶の集団を含む組成物を提供し、ここで集団の発光スペクトルの半値全幅は70nm未満である。例えば、半値全幅は60nm未満、50nm未満、または40nm未満さえでもありえる。ナノ結晶のサイズは任意に1~6nmまたは1.5~5.5nmと小さく、また任意に集団の発光スペクトルの発光極大は500nm~750nmである。

【0020】

一つの態様において、本発明は発光ナノコンポジット、ならびに発光特性を固体内に保存しつつ硬化性マトリックスに発光ナノ構造を混入する方法を提供する。ナノ構造は任意に、本発明の新しいリガンドおよび/または密接に結合した他のリガンドを含む、その表面に結合したりリガンドを持つ。

【0021】

一般的な一種の実施形態はそのため、発光ナノ結晶の集団を含む発光ナノコンポジットを提供し、そのナノ結晶はマトリックスに埋め込まれ、そのナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた場合に実質的に発光を保持する。マトリックスはエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンマトリックスが望ましい。述べた通り、ナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた場合も発光し続ける。そのため、コンポジットの光出力は任意に、マトリックスに埋め込まれていない同等のナノ結晶集団の光出力の少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも20%、または少なくとも30%以上である。

【0022】

一種の実施形態において、リガンドは員ナノ結晶の表面に結合し、リガンドは員ナノ結晶の表面に結合するアミン部分またはジカルボン酸部分を含む。

【0023】

一つの態様において、ナノ結晶はCdを含有しないナノ結晶である。一種の実施形態において、ナノ結晶はコアシェルナノ結晶であり、コアはIII-V族半導体を含む。数例として、ナノ結晶はInP/ZnS、InP/ZnSe、またはInP/ $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ コアシェルナノ結晶またはInP/ZnSe/ZnSコア/シェル/シェルナノ結晶でありえる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

関連する一種の実施形態は、マトリックスに埋め込まれた発光ナノ結晶の集団を含む発光ナノコンポジットを提供し、前記リガンドは負ナノ結晶の表面に結合する。リガンドは、負ナノ結晶の表面に結合するアミン部分またはジカルボン酸部分を含むことが望ましい。上記の実施形態については、ナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた場合に実質的にその発光を保持することが望ましい。

【 0 0 2 5 】

上記実施形態について述べたすべての機能は本質的に、例えばナノ結晶のタイプ、リガンドのタイプ等に関して、関連性に依拠して、これらの組成物にも適用される。例えば、ナノ結晶は任意にCdを含有しないナノ結晶である。一つの実施形態において、マトリックスはエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンを含む。

10

【 0 0 2 6 】

本発明はまた、このような発光コンポジットの生成方法を提供する。そのため、一般的な一種の実施形態は、発光ナノコンポジットの生成方法を提供し、ここで発光ナノ結晶には一つ以上のマトリックス前駆物質が提供され、同左物質と混合して第一の混合物が形成される。マトリックス前駆物質はマトリックス、例えばエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンマトリックスを生成するために硬化し、それ故ナノコンポジットを提供する。結果生じるナノコンポジットは、マトリックスに埋め込まれた発光ナノ結晶から構成され、ここでナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた場合に実質的に発光を保持する。方法には任意に、マトリックス前駆物質を硬化する前に、第一の混合物を望ましい形状に成型または形成することを含む。

20

【 0 0 2 7 】

上記実施形態について述べたすべての機能は本質的に、例えば光出力、ナノ結晶の組成物、関連するリガンド等に関して、関連性に依拠して、これらの方法にも適用される。例えば、発光ナノ結晶の提供は任意に、ナノ結晶の表面に結合するリガンドを持つ発光ナノ結晶を提供することを含む。リガンドは、ナノ結晶の表面に結合するアミン部分またはジカルボン酸部分を含む。

【 0 0 2 8 】

関連する一般的な一種の実施形態はまた、発光ナノコンポジットの生成方法を提供する。これらの方法では、ナノ結晶の表面に結合するリガンドを持つ発光ナノ結晶が提供される。リガンドは、ナノ結晶の表面に結合するアミン部分またはジカルボン酸部分を含むことが望ましい。ナノ結晶は一つ以上のマトリックス前駆物質と混合して第一の混合物を形成し、マトリックス前駆物質はマトリックスを生成するために硬化され、それ故マトリックスに埋め込まれた発光ナノ結晶を含むナノコンポジットを提供する。ナノ結晶は実質的に、マトリックスに埋め込まれた際に発光を保持することが望ましい。方法は任意に、マトリックス前駆物質を硬化する前に、第一の混合物を望ましい形状に成型または形成することを含む。

30

【 0 0 2 9 】

上記実施形態について述べたすべての機能は本質的に、例えばナノ結晶の組成物、光出力、例示的なリガンド、マトリックスのタイプ等に関して、関連性に依拠して、これらの方法にも適用される。

40

【 0 0 3 0 】

本発明の追加機能および利点も下記の説明で規定され、その一部は説明から明確であり、または本発明の実施化により学ぶことができる。本発明の利点は構造により認識・実現され、特に本明細書の説明ならびに請求のほか添付の図面において指摘されている。

【 0 0 3 1 】

前文の概要と下記の詳細な説明は典型的かつ説明的なものであり、請求される発明についてのさらなる説明の提供を目的とすることが理解されるべきである。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 2 】

50

本明細書に組み込まれその一部を成す添付図面は、本発明を図解し、説明とともに本発明の原則を説明し、当業者が本発明を活用できるようにする役目をさらに果たす。

【0033】

【図1】発光波長および吸収波長の継続的調整を示す、さまざまなナノ結晶半径の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。

【0034】

【図2】パッケージ時に統合された従来の厚い蛍光体と、本発明の一実施形態に従いダイシングの前に統合されたナノコンポジット逓降変換層の比較を示す。

【0035】

【図3】従来の蛍光体の端の損失と比較した場合の、蛍光体ナノ結晶の使用による可視スペクトルの端での無駄な光の除去を示す。

10

【0036】

【図4】ナノ結晶粒径の連続体を混合し広域白色光を生成することで生まれた規格化強度を示す。

【0037】

【図5】本発明の一実施形態に従う三色発光LEDを示す。

【0038】

【図6】本発明の一実施形態に従う高分子層の断面図である。

【0039】

【図7】本発明の一実施形態に従いナノ結晶密度勾配を持つ高分子層の断面図である。

20

【0040】

【図8】本発明の一実施形態に従い高分子層で被覆される光学装置の断面図である。

【0041】

【図9】さまざまなマトリックスの有効屈折率とZnSナノ結晶の容積負荷率の比較を示すプロット図である。

【0042】

【図10】波長の関数としてのZnSナノ結晶を含むシリコンナノコンポジットの有効屈折率を示すプロット図である。

【0043】

【図11】本発明の一実施形態に従い高分子層内で封止された発光ダイオードの断面図である。

30

【0044】

【図12】本発明の一実施形態に従いナノ結晶密度勾配を持つ高分子層内で封止された発光ダイオードの断面図である。

【0045】

【図13】従来のLEDチップ - シリコンキャップの組立である。

【0046】

【図14】本発明の一実施形態に従うナノコンポジット - LEDチップの組立である。

【0047】

【図15】本発明の一実施形態に従うナノコンポジット - LEDチップの組立である。

40

【0048】

【図16】ナノ結晶粒径の関数としてのZnSナノ結晶を含むシリコンナノコンポジットに対する透過パーセントのプロット図である。

【0049】

【図17】波長の関数としてのZnSナノ結晶を含むシリコンナノコンポジットに対する透過パーセントのプロット図である。

【0050】

【図18】尾部、頭部および中央部 / 体部という三部構成のリガンドを示したものである。

【0051】

50

【図19】本発明のナノ結晶に共役されうるリガンドの例である。

【0052】

【図20a】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20b】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20c】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20d】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20e】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20f】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20g】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20h】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

10

【図20i】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20j】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20k】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20l】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20m】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【図20n】本発明に従う例、化学合成、およびリガンド実例のNMR特性を示す。

【0053】

【図21】本発明に従う高分子層を作製するプロセスを説明したフローチャートである。

【0054】

【図22】本発明の一実施形態に従いそれぞれが異なるナノ結晶密度勾配を持つ個別の層を含む高分子層の断面図である。

20

【0055】

【図23】ZnSナノ結晶のX線回折分析を示す。

【0056】

【図24】ZnSナノ結晶の透過電子顕微鏡を示す。

【0057】

【図25A】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【図25B】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【0058】

【図26】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

30

【0059】

【図27】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【0060】

【図28】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【0061】

【図29】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【0062】

【図30】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【0063】

【図31A】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

40

【図31B】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【図31C】本発明に従い例示的なリガンドの化学合成を図式で示す。

【0064】

【図32】緑色発光の典型的なInP/ZnSナノ結晶サンプルの光ルミネセンススペクトルを示す。スペクトルのFWHMが示唆されている。

【0065】

【図33】パネルAは、フルオレセイン染色の吸収スペクトルを示す。パネルBは、染色の光ルミネセンススペクトルを示す。パネルCは、図32のInP/ZnSナノ結晶の吸収スペクトルを示す。パネルDは、ナノ結晶の光ルミネセンススペクトルを示す。パネルEは、パネルA~Dから推定される量子収率を示す。

50

【0066】

次に、添付図面を参照した上で本発明について記述する。図面では、同一の参照番号は同一または機能的に類似する要素を示している。

【0067】

詳細な説明

本明細書で示され記述される特定の実施は本発明の実例であり、何らかの形で別途本発明の範囲を制限することは意図していないことが理解されよう。事実、簡潔さのため、従来の電子工学、製造、半導体装置、およびナノ結晶、ナノワイヤ（NW）、ナノロッド、ナノチューブ、ならびにナノリボンの各技術およびシステムの他の機能面（およびシステムの個々の作業コンポーネントの構成部品）の詳細は本明細書に記述されていない場合がある。本明細書に記述された製造手法はいかなる半導体装置タイプおよび他の電子部品タイプの製造にも使用することができることがさらに理解されよう。さらに、手法は電気系統、光学系、家庭用電化製品、産業電子工学または軍用電子装置、ワイヤレスシステムでの応用、宇宙応用、または他の用途にも適している。

【0068】

本発明は、埋め込まれたナノ結晶を有する高分子材料を含むさまざまな高分子ナノコンポジットを提供する。吸収特性、発光特性および屈折率特性を含むナノ結晶のさまざまな特性が、さまざまな用途向けに適合・調整できるナノコンポジットの生成に使用される。一つの実施形態において、本発明は遷降変換用途における発光特性を活用する半導体ナノ結晶の用途を提供する。他の実施形態において、本発明は、高吸収係数および比較的鋭いナノ結晶のバンド端を用いて遮断フィルタとして光をフィルタリングすることで、同一のナノ結晶の二つの電子活性のない特性を組み合わせる。他の実施形態において、ナノ結晶の高屈折率はまた、被覆対象の基板と整合する有効屈折率を持つ実質的に透明なナノコンポジットを生成するために低屈折率材料に混合する際に使用することができる。さらなる実施形態において、ナノコンポジットの屈折率は第二のさらなる封止材料と整合することができる。本発明はまた、異なる構造での二つ以上のこれらのさまざまな特性を同一ナノコンポジットに組み合わせるナノコンポジットを提供する。

【0069】

本発明の一つの態様は、例えば溶媒中または高分子中のナノ構造の混和性を高めるリガンド、ナノ構造の量子効率を高めるリガンド、および/またはナノ構造がマトリックスに組み込まれる際にナノ構造発光を保護するリガンドを含む、新規のナノ構造リガンドを提供する。他の態様は、リン化インジウムナノ構造およびコアシェル型ナノ構造のほか、高量子効率、小粒径、および/または狭い粒径分布を持つナノ構造の製法を提供する。

【0070】

本明細書で用いられているように、「ナノ結晶」という用語は実質的に単結晶であるナノ構造を意味する。ナノ結晶は、寸法が約500nm未満で約1nm未満にまで下がる、少なくとも一つの領域または特性寸法を持つ。本明細書で使用される中で任意の数値に言及する場合、「約」とは記述された値の $\pm 10\%$ を意味する（例：約100nmは90nm～110nmのサイズ範囲にわたる）。「ナノ結晶」「ナノドット」「ドット」および「量子ドット」という用語は、類似構造を表すものとして通常の当業者ならば簡単に理解でき、本明細書では相互互換的に使用される。本発明はまた、多結晶または非晶質性のナノ結晶の使用も網羅する。

【0071】

特性寸法の領域は通常、構造の最小軸に沿ったものになる。ナノ結晶はの材料特性において実質的に均質であり、また特定の実施形態では異種でもありえる。ナノ結晶の光学的特性は、粒径、化学または表面組成物により決定できる。ナノ結晶粒径を約1nm～約15nm範囲に合わせる能力により、光学スペクトル全体の光電子放出範囲は演色性において高い汎用性を提供することができる。粒子の封止化は、化学物質および紫外線（UV）を劣化させる物質に対する堅牢さを提供する。

【0072】

さらなる例示的なナノ構造には、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、分岐型ナノ構

10

20

30

40

50

造、ナノテトラポッド、トリポッド、バイポッド、ナノ粒子、および寸法が約500nm未満、例えば約200nm未満、約100nm未満、約50nm未満、または約20nm未満さえの少なくとも一つの領域または特性寸法（任意に三次元の各々）を持つ類似の構造を含むがこれらに限定されない。特性寸法または領域は通常、構造の最小軸に沿ったものである。ナノ構造は例えば、実質的に結晶、実質的に単結晶、多結晶、非晶質性、またはその組み合わせでありえる。

【0073】

本発明で使用するナノ結晶（または他のナノ構造）は、当業者に周知の方法を用いて生成することができる。適切な方法は、2004年3月10日出願の米国特許出願第10/796,832号、2003年9月4日出願の米国特許出願第10/656,910号、および2004年6月8日出願の米国仮特許出願第60/578,236号で開示され、各々の開示全体は参照により本明細書に組み込まれる。本発明で使用するナノ結晶（または他のナノ構造）は、任意の適切な材料、適切には無機材料、またより適切には無機半導体材料または半導体材料から生成できる。適切な半導体材料には、米国特許出願第10/796,832号で開示されるものを含み、またはII-VI族、III-V族、IV-VI族およびIV族半導体を含む任意のタイプの半導体を含む。適切な半導体材料には、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、AlAs、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 、 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_3$ 、 Al_2CO 、および二つ以上のかかる半導体の適切な組み合わせを含むがこれらに限定されない。

【0074】

特定の態様において、半導体ナノ結晶または他のナノ構造はp-タイプドーパントまたはn-タイプドーパントから成る群からのドーパントを含む場合がある。本発明で有益なナノ結晶（または他のナノ構造）はまた、II-VI族またはIII-V族半導体を含みうる。II-VI族またはIII-V族半導体のナノ結晶およびナノ構造の例には、周期表のZn、CdおよびHg等のII族元素とS、Se、Te、Po等のVI族元素との組み合わせ、および周期表のB、Al、Ga、In、およびTl等のIII族元素とN、P、As、SbおよびBi等V族元素との組み合わせを含む。

【0075】

他の適切な無機ナノ構造には、金属ナノ構造を含む。適切な金属には、Ru、Pd、Pt、Ni、W、Ta、Co、Mo、Ir、Re、Rh、Hf、Nb、Au、Ag、Ti、Sn、Zn、Fe、FePt等を含むがこれらに限定されない。

【0076】

本発明で有用なナノ結晶（または他のナノ構造）はまたさらに、全体にわたり記述される通り表面に共役、配位、関連または付着されたりリガンドからも構成されうる。適切なリガンドには、米国特許出願第10/656,910号および米国仮特許出願第60/578,236号で開示されるものを含め、当業者に周知の任意の群を含む。かかるリガンドの使用により、高分子を含むさまざまな溶媒およびマトリックス中にナノ結晶を組み込む能力を高めることができる。さまざまな溶媒およびマトリックス中のナノ結晶の混和性の向上（つまり分離せずに混合できる能力）により、ナノ結晶を凝集させずそれ故光を散乱させないように高分子組成物全体に分布させることができる。本明細書において、かかるリガンドは「混和性を高める」リガンドと記述される。

【0077】

本明細書で用いられているように、ナノコンポジットという用語は、その中に分布される、または埋め込まれるナノ結晶を含むマトリックス材料を意味する。適切なマトリックス材料は、高分子材料、有機酸化物および無機酸化物を含む、通常の当業者に周知の任意の材料でありえる。本発明のナノコンポジットは、本明細書に記述される通りの層、封止材、被覆または被膜でありえる。層、高分子層、マトリックス、またはナノコンポジットに言及する本発明の実施形態において、これらの用語は相互互換的に使用され、記述される

実施形態は任意の一つのタイプのナノコンポジットに限定されるのではなく、本明細書に記述されるか当技術分野では周知の任意のマトリックス材料または層を網羅することが理解されるべきである。

【0078】

1. 逡降変換ナノコンポジット

蛍光灯や白熱ランプなどの従来の照明との競争力を持つためには、固体白色照明（SSWL）には大幅な改善が必要である。蛍光体の量子効率だけでなく、効率、演色性および全体的なシステム費用に関連する逡降変換システムのすべての側面における改善が必要である。一つの実施形態において、本発明はSSWLの全体費用、性能および効率を大幅に改善する現在利用できる青色LED励起源と併用するための人工ナノコンポジット材料に基づく完全な逡降変換システムを提供する。本発明の逡降変換ナノコンポジットは、特定の波長の光を吸収してから第二の波長を放出して、活性源（例えばLED）の性能や効率を高めるよう調整されたナノ結晶の発光特性を活用する。そのため、本発明の逡降変換用途において活用されるナノ結晶は、放出性が高くなるように作られ調整される。一つの実施形態において、このシステムは、演色性は80を超え、電力効率は200lm/Wを超える従来の最高の蛍光灯や白熱電球の性能を超えるSSWLを1米ドル/klm未満のコストで生成する。

10

【0079】

SSWL装置の性能特長

固体白色照明（SSWL）装置の性能特長を評価するには、以下の三つの主な属性が一般に使用される。（1）発光効率、（2）相関色温度（CCT）および（3）演色評価数（CRI）。エネルギー省（DOE）および光産業振興協会（OIDA）「全般照明向け発光ダイオード（LED）」Technology Roadmap（2002年）。

20

【0080】

発光効率（lm/Wで測定）は、光パワー（W）から光束への変換効率と組み合わせた、電力（W）から光パワー（W）への変換効率である。発光効率は多数の要因により影響を受け、一般論としては複数の別個の効率の寄与物として記述することができる。

【化1】

$$E_{\text{luminous}} = \eta_{\text{wp}} \times \eta_{\text{lum}} \times \eta_{\text{ss}} \times \eta_{\text{IQE}} \times \eta_{\text{package}}(E_{\text{os}}, E_{\text{pa}}, E_{\text{TIR}}, E_{\text{exp}}) \times \dots$$

ここで η_{wp} は壁コンセント効率、 η_{lum} はヒトの目の明所視効率 / 反応、 η_{ss} は青色光子をより長い波長光子に変換した際のストークスシフト効率、 η_{IQE} は蛍光体の内部量子効率、および η_{package} は全体的なパッケージ効率であり、光散乱（ E_{os} ）、寄生散乱（ E_{ps} ）、全反射（ E_{TIR} ）、リードフレームやサブマウント（ E_{exp} ）などの外部パッケージングの光取り出し効率の低下の主な原因となっている。

30

【0081】

CCTまたは相関色温度は、太陽光のスペクトル成分に最適に適応するヒトの目の特性を意味する。色度座標と呼ばれる望ましい白色のための青色（B）、赤色（R）および緑色（G）の相対強度は、可視の太陽光の相対強度を最適に再生し、6000ケルビン（K）の黒体スペクトル分布に呼応するものである。最適な照明のため、R、GおよびBの色度座標はすべて、2000°C～8000°Cの温度で黒体放射の近くに存在する必要がある。「最適」温度以上または以下の場合は、色調がヒトの目に「冷た過ぎる」または「暖か過ぎる」と感じられる。

40

【0082】

演色性は、参照光源と比較した場合の、任意の照明光源下でのさまざまな物体色の外見と関係する。演色評価数（CRI）には通常、異なる彩度の14色のサンプルカラー群が使用され、これが1～100の尺度で定量的尺度を提供する。類似の色温度を持つ二つの色源でも、多種多様なCRIを生む場合がある。低CRIの色は照明用に認められず、高CRI（>80）は全般照明目的で認められる。

【0083】

最適の白色発光装置を提供する手順

50

一つの実施形態において、本発明は下記を含む過程を提供する。

【0084】

(1) CRIは>80、CCTは約4,000K、効率は200lm/Wを目標として、CRI、CCT、および発光効率に対する最適化されたナノ結晶混合物を決定するために、シミュレーションモデルを使用することができる。

【0085】

(2) ナノ結晶およびナノ結晶成分の混合物は、シミュレーションにより決定される発光ピーク幅、ピーク最大値、および強度比により合成される。

【0086】

(3) 以下を含む、制御されたナノ結晶蛍光体のナノコンポジットが形成される。(a) 選択されたコンポジット中で高い(約20%以上)荷重密度を達成する能力を持つ表面リガンドが生成される、(b) 三部構成のリガンドをナノ結晶に組み込むリガンド交換過程が実施される、(c) ナノ結晶の荷重密度が容量で最高20%となる、同種かつ相分離されないTiO₂ナノコンポジットが生成される、(d) ナノコンポジット中のナノ結晶荷重密度に対する量子収率(QY)依存性が決定される、(e) ナノコンポジット中の荷重密度に対する屈折率依存性およびナノコンポジットの青色LED基板への屈折率整合(例えば、サファイアおよび/またはSiC)が決定される、および(f) 屈折率整合およびナノコンポジット光学密度を最適化するための荷重密度と被膜厚さの関係が決定される。

【0087】

高演色、色温度および高効率のために最適なナノ結晶成分の混合物を決定するためのシミュレーション

ナノ結晶混合物のCRI、CTTおよび発光効率を予測・最大化するために、ダイナミックかつ堅牢なシミュレーションモデルが使用される。最大性能点を検索するために収束性が非常に高く、ランダム検索のパラメータ最適化アルゴリズムが使用されるが、課せられる制約に従うものとする。モデルにより、ナノ蛍光体成分および混合物の実際の試験的な測色特性および光学的特性に基づきこれらの性能特性を計算することができる。立ち代って、このモデルは最適なナノコンポジットのSSWL装置の設計および製造を支援するために使用される。

【0088】

シミュレーションプログラムは、白色光を生成するために演色性、色温度および全体的効率を同時に最大化するナノ結晶成分の混合物の最適なスペクトル発光特性を決定するために、アルゴリズムを採用している。アプローチは、蛍光体パラメータ空間に収束性が非常に高く、ランダム検索の最適化アルゴリズムを提供する。プログラムは、発光効率、演色性(CRI)および色温度(CCT)を同時に最大化する発光波長の組み合わせを探索するが、CIE(国際照明委員会)標準を用いて計算される白色光の色度制約に従うものとする。測定されたナノ結晶の量子効率、ピーク波長および発光スペクトル幅は、入力パラメータである。例えば有効性が90%未満、またはCRIが>90の性能限界はまた、設計に柔軟性を与えるためにも適用できる。必要な波長数(つまりナノ結晶粒径)は、性能と製造コスト間のトレードオフの決定を可能にする変数である。

【0089】

反復サイクルを伴う検証手順が採択され、それによってシミュレーションにより予測される、ナノ結晶成分、粒径、組成物のピーク最大値、ピーク幅、混合物存在度、および内部量子効率の混合物が製造される。結果生じるCRIおよびCCTの値は試験的に決定され、予測値と比較され、必要に応じて調整される。発光効率は、ストークスシフト効率、内部量子効率および明所視反応を含む光学パラメータに基づき決定される。

【0090】

本手順の出力は、例えば一定の青色LED(約460nm)による、励起に基づく最適な発光色数、各色の正確な中心波長、各色の正確なスペクトル幅、および各々ならびに呼応する濃度の正確な相対強度である。

【0091】

全体にわたり記述されるシミュレーションは、ナノ結晶に対する適切な発光特性を決定することができる。さらに、(1)所定のスペクトル特性により材料を合成すること、および(2)モデルを検証するために材料を使用することが有益である。この目的を達成するために、利用できる溶液相の合成手法を使用してコア/シェルナノ結晶の蛍光体が製造され、理論モデルで決定される通り混合物を特徴付ける。

【0092】

現行の方法に基づき、ナノ結晶の諸バッチは理論モデルが生んだスペクトル特性により製造される。それぞれの異なる波長は別々に合成され、最終的な混合物を生成するために組み合わせられる。各サンプルの中心波長およびピーク幅に特に注意が払われる。特に、赤色での狭線幅発光は、IRにおける効率損失を回避する。これを達成するには、ナノ結晶の液相混合物を生成し、CRIおよびCTTにより白色光を生成するために適切な組成物を持つものと特徴付けた上で、過程における他のメカニズムへの損失を0と仮定して、モデルで予測されるものと同等の青色励起および合計逡降変換効率により照明された際には理論モデルの白色光と整合させる。これらの測定は、標準の可視蛍光光度計および励起が青色LEDと整合する蛍光標準を用いて、液相で行うことができる。

【0093】

ナノ結晶蛍光体

通常の当業者に周知の任意の方法を用いてナノ結晶蛍光体を生成することができるものの、適切には、無機ナノ材料蛍光体の制御された成長のための液相コロイド方法が使用される。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)、およびC. B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, 「Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites」 J. Am. Chem. Soc. 115:8706 (1993)を参照。この製造過程技術は、クリーンルームや高額な製造設備の必要のない低コストの加工性を活用している。これらの方法では、高温で熱分解を受ける金属前駆物質は有機界面活性剤分子の高温溶液に急速に注入される。これらの前駆物質は高温で破壊し、核ナノ結晶に反応する。この最初の核生成相の後、成長結晶へのモノマーの添加により増殖期が開始する。結果は、その表面を被覆する有機界面活性剤分子を持つ溶液中の自立した結晶ナノ粒子である。

【0094】

このアプローチを用いると、最初の核生成事象が数秒間発生する間に合成が生じ、その後高温で数分間結晶成長が続く。温度、存在する界面活性剤タイプ、前駆物質材料、およびモノマーと界面活性剤の比率といったパラメータは、反応の性質や進行を変化させるよう修正することができる。温度は、核生成事象の構造相、前駆物質の分解率、および成長率を制御する。有機界面活性剤分子は、溶解度とナノ結晶形状の制御の両方を調節する。界面活性剤とモノマーの比率、界面活性剤間の比率、モノマー間の比率、およびモノマーの個々の濃度が、成長速度に強い影響を与える。

【0095】

適切な実施形態において、一つの例では、CdSeが、この材料の合成の相対熟度を理由として可視光逡降変換のためのナノ結晶材料として使用される。汎用的な界面化学の使用により、カドミウムを含有しないナノ結晶を代替することも可能である。

【0096】

コア/シェルナノ結晶

半導体ナノ結晶において、光誘起された発光がナノ結晶のバンド端状態から生じる。ナノ結晶からのバンド端発光は、表面の電子状態から生じる放射崩壊経路および非放射崩壊経路と競い合う。X. Peng他、J. Am. Chem. Soc. 30:7019-7029 (1997)。その結果、ダングリングボンドなどの表面欠陥の存在は、非放射再結合中心を提供することとなり、発光効率の低下に寄与する。表面トラップ状態を不動態化し除去するための効率的かつ恒久的

10

20

30

40

50

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に成長させることである。X. Peng他、J. Am. Chem. Soc. 30:7019-7029 (1997)。シェル材料は、芯材に関して電子レベルがタイプIとなるように選ぶことができる（例えば、電子と穴をコアに局部集中させる潜在的な手順を提供するためのより大きなバンドギャップにより）。その結果、非放射再結合の確率が下がる可能性がある。

【0097】

コアシェル構造は、コアナノ結晶を含有する反応混合物にシェル材料を含む有機金属前駆物質を添加することで得られる。この場合は、核生成事象の後に成長が続くのではなく、コアが核として作用し、シェルはその表面から成長する。シェル材料のコア表面への添加に有利に働くようにするため、反応温度は低いまま保ち、その一方でシェル材料のナノ結晶の独立した核生成を守る。反応混合物中の界面活性剤は、シェル材料の制御制御を指示し溶解度が確保されるように存在する。均一かつエピタキシャル成長したシェルは、二種類の材料間で低い格子不整合が存在する場合に取得される。さらに、球体形は大きな曲率半径からの界面のひずみエネルギーを最小限に抑える機能を果たし、それによって、ナノ結晶システムの光学特性を悪化させうる転位の形成を防ぐ。

【0098】

適切な実施形態において、ZnSを既知の合成過程を用いてシェル材料として使用することができ、結果的に高品質の発光を得る。上記と同様に、必要ならば、芯材が修正された場合にこの材料を簡単に代替することができる。

【0099】

コアシェルナノ結晶の光学特性

コアシェルナノ結晶の粒径は有限なことから、これらの結晶はバルクと比べて独自の光学特性を示す。発光スペクトルは単一のガウスピークにより定義され、これはバンド端発光から生じる。発光ピークの位置は、量子閉じ込め効果の直接的な結果としてコア粒径により決定される。例えば、粒子直径を2nm～15nmの範囲で調整することで、発光は可視スペクトル全体にわたって正確に調整することができる（図1）。図1は、粒径が増す中（2nm～15nm）でのナノ結晶の吸収ピークおよび発光ピークを示す。最初のピーク（より低い波長）は吸収波長を示し、より後のピーク（より高い波長）はnm単位での発光波長を示す。ナノ結晶の粒径が増す中、吸収および発光のピーク波長は約450nm～約700nmの間で変動し、この範囲で調整することができる。図1の垂直状の影付きバーは、青色100、緑色102および赤色104範囲における可視光波長を示す。

【0100】

発光ピークの幅は、サンプルの粒径分布により決定される。20nmの半値全幅（FWHM）まで低下したピーク幅を達成することができる。逆に、ナノ結晶の吸収スペクトルは、バルク材料で典型的なように、非常に幅広く強烈であり、有機蛍光体とは特徴的に異なる。吸収係数は、結晶粒径範囲全体にわたり55,000/cm（スペクトルの青色範囲において）を超える。さらに、90%にも達する量子効率でコアシェルナノ結晶を生成することができる（これはストークスシフトによるエネルギー損失は考慮しておらず、単に放出光子数と吸収光子数の比率である）。

【0101】

一つの実施形態において、本発明は設計可能な通降変換システムを提供する（図2を参照）。本発明に従ったシステムは、ダイシングおよびパッケージングの前にLEDウェーハ上に直接被覆しうるナノコンポジット通降変換層を含みうるため、パッケージング中の蛍光体層の不均一集積に対する必要性がなくなる。ナノコンポジット通降変換層は、適切には（1）必要な波長で放出するよう調整された一つ以上、適切には二つ以上の粒径で、最終装置において演色評価数（CRI）および電力変換効率を最適化するために必要なスペクトル特性を持つ半導体ナノ結晶蛍光体、（2）高屈折率（通常は約1.5以上）、低UV劣化およびLEDチップへの整合した熱膨張のために選ばれたホストマトリックス（例えば、高分子）および（3）ナノ結晶およびホストマトリックス間の接合面として作用する独自のナノ結晶表面化学を含む三つの構成要素から設計され、他の構成要素に影響を与えることなく独

立して各構成要素を選択・調整することができる。図2に示される通り、かかる逓降変換ナノコンポジットの蛍光体層208は、蛍光体200および蛍光体封止材層206に取って代わる。

【0102】

これらの三つの構成要素を独立して選択・調整することで、同時に(1)CRIおよび逓降変換効率間で最適化できるよう調整された、特定コンポジットの発光スペクトルを設計すること、(2)屈折率がコンポジット層をLEDチップに整合させて逓降変換前の光の取り出し損失を低下させること、(3)逓降変換層における散乱を低下させて、蛍光体層からの光取り出し損失を最小限に抑えること、(4)同時および効率的な光吸収の任意の波長(約300nm)で約20%を超える(例えば、40%、60%、80%、100%)量子効率の逓降変換を生じさせること(ナノ粒子の粒径および組成物による)、および(5)赤色光波長における極めて鋭い発光スペクトル(約20nm FWHM)を使用して近赤外線(近IR)中に放出される光子により効率損失を最小限に抑えることが可能である。このアプローチにより、1米ドル/klm未満のコストで、CRIが80以上の200lm/Wを超える全体的な電力変換効率、および100ワット/チップを超える全体的なチップ輝度を達成することが可能である。

【表1-1】

| ナノコンポジットシステムの特徴 | SSWLへの利点 |
|-------------------|--|
| 高量子効率(90%までの高さ) | 逓降変換に伴う光子損失がなく、結果的に従来型蛍光体よりも二倍の全体的な電力変換効率の上昇を生む。 |
| 継続的かつ調整可能な発光スペクトル | 発光ピーク波長および幅が正確に調整できるため、正確な発光特性によって異なる粒径のナノ結晶の混合物を形成し、最大の発光効率、CRI、CTTを実現することができる。 |
| 幅が狭くて鋭い発光 | 鋭い発光により、目の明所視の発光効率が高い場合の波長で放射された光を調整することができる。 |

【表 1 - 2】

| | |
|---------------------|---|
| | |
| 高い光安定性と化学安定性 | ナノ結晶は従来の有機蛍光体に比べて漂白効果や環境感度（UV、湿度、酵素）の影響を受けないため、長い稼動寿命を提供する。 |
| ホストマトリックス中のナノ結晶の混合物 | ナノ結晶の混合物は、表面化学の修正を通して相対濃度比を正確に制御する高い荷重密度（例えば容量で 20%）で、実質的にいかなる材料のホストマトリックスにも埋め込むことができる。 |
| 非散乱コンポジット | 粒径が小さくナノ結晶を均質に分散させることができることにより、光の散乱ならびに寄生吸収を最小限に抑えるかまたは除去し、光取り出し効率を改善し、それ故装置の発光効率を改善することができる。 |
| 調整可能な屈折率 | 適切なホストマトリックス材料を選択し、荷重密度を調整することで、ナノコンポジット層の屈折率は約 1.5 から約 2.5 へと正確に調整して、LED ナノコンポジット接合面での全反射を最小限に抑えるかさらには除去し、潜在的には全体的な電力変換効率を上昇させることもできる。 |

10

20

30

40

【表 1 - 3】

| | |
|--------------------------|--|
| | 荷重密度および厚さをトレードオフして、被膜の厚さを維持しつつコンポジット層の屈折率および光学密度を同時に最大化することができる。 |
| 高い吸収係数 (55,000/cm までの高さ) | 高い荷重密度では、ナノコンポジット逡降変換層厚さは約 1 桁のミクロンでありえる。これにより、従来の薄膜処理を用いてウェーハレベルでの直接混入が可能となり、パッケージレベルで組み込まれる厚被膜蛍光体層と比較して SSWL の全体的な製造コストが大幅に低下する。 |

10

20

【 0 1 0 3 】

図3は、白色に対する従来の無機蛍光体から生じる発光範囲と比較した、混合二色蛍光体の赤色領域における本発明の逡降変換ナノコンポジットの発光範囲を図示している。発光ピーク302および304は、本発明の一実施形態に従った混合二色蛍光体の発光スペクトルを示す。スペクトル306は、従来の無機蛍光体の発光スペクトルを示す。狭線幅発光は目による可視スペクトルの端部での光子の無駄を防ぐだけでなく、演色評価数および電力変換効率のより優れた最適化を実現できる。無駄な光領域308は、鋭い発光ピーク304を使用して取り除かれた、可視スペクトルの端部で従来の無機蛍光体から放出された光を示す。

30

【 0 1 0 4 】

図4は、任意の色温度について高ければ100までもなりうるより優れた演色評価数を持つ全体的な発光スペクトルを生むために、それぞれが明確で幅の狭い発光ピークを持つ三色以上の発光色を用いた発光の微調整という概念を示している。しかしながら、極めて幅広い発光および極めて幅の狭い発光という二つの両極端の間にあるのは、効率とCRI間のバランスである。色、中心波長、相対濃度およびスペクトル幅の正確な数は、両方のパラメータを同時に最適化するために論理的に決定される。

【 0 1 0 5 】

図5に示されるように、標準の薄膜およびリソグラフィ処理技術を用いることで、緑色500および赤色502の逡降変換層をダイシング前にLEDチップ204全体に模様付けを行うことができる。これにより、任意の色温度について単一のチップを使用してダイナミックにLEDの発光を単色から白色に調整できるように、単一のダイに統合される三色発光LEDの低コスト製造が可能となる。こうして本発明は、コスト面では従来の照明との競争力があるがはるかに優れた効率、性能および色彩工学能力を備えた、すべての照明用途向けの統合されたチップレベル三色混合を基盤としたSSWLの形成を提供する。

40

【 0 1 0 6 】

すべての本発明の実施形態で使用される適切なマトリックスには、高分子ならびに有機酸化物および無機酸化物が含まれる。本発明のマトリックスにおいて使用される適切な高分

50

子には、かかる目的で利用できる通常の当業者に周知の高分子が含まれる。適切な実施形態において、高分子は実質的に半透明または実質的に透明である。かかる高分子には、ポリ(ビニル ブチラル):ポリ(酢酸ビニル)、ならびにポリフェニルメチルシロキサン、ポリフェニルアルキルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリジアルキルシロキサン、フッ素化シリコンおよびビニルを含むがこれらに限定されないシリコンおよびシリコン誘導体および水素化物置換シリコンを含むがこれらに限定されない。

【0107】

本発明で使用されるナノ結晶は例えば、高分子中でナノ結晶を混合して被膜を成型する、ナノ結晶をモノマーと混合して重合させる、ゾル-ゲル中でナノ結晶を混合して酸化物を生成するか、または当業者に周知の他の方法などの任意の適切な方法を用いて高分子（または他の適切な材料、例えばワックス、油）マトリックスに埋め込むことができる。本明細書で用いられているように、「埋め込まれた」という用語は、ナノ結晶がマトリックスの主要成分を構成する高分子内に封入されることを示すために使用される。

【0108】

本発明の層の厚さは、スピンコーディングやスクリーン印刷など、当技術分野で周知の任意の方法により制御することができる。かかる方法は特に、レンズまたはミラーなどの光学装置を高分子層で被覆する場合に有用である。さまざまな本発明の高分子層は必要とされるいかなる厚さでもありえるが、適切には、層の厚さは約100mm未満であり、厚さ約1mm未満まで下がる。他の実施形態において、本発明の高分子層の厚さは約10ミクロン単位から100ミクロン単位でありえる。一つの実施形態において、本発明は厚さが約0.5mmを超えるナノ結晶でドーブした層を提供し、適切には層に入り込む最小限の光のみが散乱する（散乱の議論については本書以降を参照）。他の実施形態において、層の厚さは約0.5mm～約50mmである。すべての本発明の実施形態において、望ましい機能に適切な任意の装荷率でナノ結晶をさまざまなマトリックスに埋め込むことができる。適切には、用途、マトリックスおよび使用するナノ結晶タイプに応じて、ナノ結晶は容量で約0.001%～約75%の割合で装荷される。適切な装荷率は、通常の当業者により簡単に決定できるもので、特定の用途に関して本明細書でさらに記述されている。

【0109】

II. 光子フィルタリングナノコンポジット

他の実施形態において、本発明は、層が光子フィルタリングナノコンポジットとして作用するように、高分子内に埋め込まれた高分子およびナノ結晶を含む高分子層を提供する。適切には、ナノ結晶は半導体材料から作製されるが、本明細書にわたり記述された任意の適切な材料を使用してナノ結晶を製造することができる。特定の実施形態において、ナノ結晶は、ナノ結晶が特定の波長または波長範囲の光を吸収するような粒径および組成物を備える。こうして、これらの実施形態で使用されるナノ結晶は、その発光特性が最小限に抑えられる一方でその吸収特性が向上または最大限になるように調整される、つまり、ナノ結晶は効率の高い方法で光を吸収するが、非常に低いレベルのみを適切に発光するか、または好適には全く発光しない。しかしながら、他の実施形態において、光子フィルタリングナノコンポジットはまた、高い発光特性を持ち本明細書にわたり記述された特定の波長で発光するナノ結晶を含む。こうして本発明は、層において、本明細書にわたり考察される幾つかもしくはすべての特性をナノコンポジットが示すように、異なるタイプのナノ結晶を含むナノコンポジットを提供する。

【0110】

本発明の一実施形態に従った光子フィルタリングナノコンポジットは、図6に示される。図6は、高分子602に埋め込まれたナノ結晶604を示す高分子層600の断面図である。ナノ結晶604は拡大縮小することになっておらず、例証目的のみで表示される点に注意すること。本発明の高分子層およびナノコンポジットは、同一層内の異なる粒径および組成物のナノ結晶を含みうる。

【0111】

適切な実施形態において、ナノ結晶は高分子層およびナノコンポジット全体にわたり均質

に分布されうる（図6を参照）。他の実施形態において、ナノ結晶は無作為に分布されうる。さらなる実施形態において、ナノ結晶は層全体にわたりナノ結晶密度勾配を形成するように、層全体にわたり分布されうる（本書以降の屈折率セクションでさらに考察）。かかる実施形態は図7に示され、これは高分子 602内で高密度（図7の下側部分）から低密度（図7の上側部分）にナノ結晶密度勾配を形成するような方法で、高分子602に埋め込まれたナノ結晶604を持つ高分子層700の断面図を示している。

【0112】

光子フィルタリング高分子層および本発明のナノコンポジットは、任意の基板材料を被覆、封止、覆うまたは蒸着する（または当業者には周知の他の類似方法）ために使用できる。適切には、本発明の高分子層は光学装置の被覆に使用できる。他の実施形態において、高分子層は能動装置の封止に使用できる。

10

【0113】

光学装置の被覆に光子フィルタリング高分子層が使用される本発明の実施形態において、かかる光学装置は屈折性（例えばレンズ）または反射性（例えばミラー）でありえる。図8は、ナノ結晶604を含む高分子602で被覆された光学装置802の断面図である。かかる実施形態に従って被覆された光学装置800は、フィルタまたは反射防止被覆が屈折装置または反射装置で希望される応用で使用するすることができる。

【0114】

光子フィルタリング高分子層が能動装置の封止に使用される本発明の実施形態において、かかる能動装置は当業者に周知の装置でありえる。本明細書で用いられているように、「能動装置」とは、その作動にエネルギー源を要し、現在および過去の入力信号の機能である出力を持つものである。能動装置の例には、制御電源、トランジスタ、発光ダイオード（LED）を含むダイオード、光検出器、増幅器、送信機および他の半導体装置が含まれるがこれらに限定されない。

20

【0115】

本発明の実践に使用されるナノ結晶のサイズおよび組成物を制御することで、ナノ結晶は特定の波長、または特定の波長範囲の光を吸収するが、散乱光は吸収しない。異なる半導体からナノ結晶を生成したりそのサイズを制御する能力により、またUVから可視波長、近赤外（NIR）波長、赤外（IR）波長に光を吸収するナノ結晶で高分子層を製造することができる。本発明で使用されるナノ結晶のサイズは、適切には約100nm未満で、約2nm未満まで下がる。適切な実施形態において、本発明のナノ結晶は可視光を吸収する。本明細書で用いられているように、可視光はヒトの目には波長が約380～約780ナノメートルの電磁放射である。可視光は、赤色、橙色、黄色、緑色、青色、藍色および紫色などのさまざまなスペクトルの色に分離できる。本発明の光子フィルタリングナノコンポジットは、上記の一つ以上の色を構成する光を吸収するように構築できる。例えば、本発明のナノコンポジットは青色光、赤色光、または緑色光、かかる色の組合せ、またはその間の任意の色を吸収するよう構築できる。本明細書で用いられているように、青色光は波長が約435nm～約500nmの光を含み、緑色光は約520nm～565nmの光を含み、赤色光は約625nm～約740nmの光を含む。通常の当業者ならば、これらの波長の組み合わせ、またはこれらの色間の波長をフィルタリングできるナノコンポジットを構築でき、かかるナノコンポジットが本発明で具

30

40

【0116】

特定の波長、または波長範囲の光を吸収できるナノ結晶を含む高分子層は、エッジパスフィルタの役目を果たし、特定の波長未満の光を吸収する。例えば、光子フィルタリングナノコンポジットは、約565nm未満（例えば、青色および緑色）の光を吸収するよう構築することができ、約565nm未満（例えば赤色）の光波長が高分子層を通過できるようにする。

【0117】

他の実施形態において、ナノ結晶は紫外線スペクトル、近赤外スペクトル、および/または赤外スペクトル内に存在する光子を吸収するような粒径サイズや組成物を備えている。

50

本明細書で用いられているように、紫外線スペクトルは波長が約100nm～約400nmの光を含み、近赤外スペクトルは波長が約750nm～約100 μmの光を含み、赤外スペクトルは波長が約750nm～約300 μmの光を含む。

【0118】

適切な材料のナノ結晶を本発明の実践に使用することができるが、特定の実施形態において、ナノ結晶はZnS、InAsまたはCdSeナノ結晶でありえる。一つの実施形態において、TOP（トリ-n-オクチルホスフィン）リガンドがその表面に付着されたInAsナノ結晶（吸収ピーク1340nm）を、トルエンなどの溶媒に溶解することができる。ポリ（ビニル プチラール）：ポリ（ビニル酢酸）（PVB:PVA）高分子はトルエンに溶解することができ、二つの溶液を混合することができる。次に基板を混合物で被覆または封止し、トルエンを蒸発させることができる。非凝集ナノ結晶の粒径を理由として、光が散乱しない薄膜が生じる。かかる方法で生成された高分子層は、ナノ結晶の荷重割合を修正することで調整できるいずれかの材料自体（つまり高分子またはナノ結晶材料）の屈折率と高分子層のさまざまなポイントでのナノ結晶の密度の間の有効屈折率を有する（追加の開示については屈折率セクションを参照）。ナノ結晶を構成する高分子層は、反射防止フィルタとして作用し、波長が約1340nm未満の光を吸収する。

10

【0119】

他の本発明の実施形態において、ステアリン酸リガンドを持つCdSeナノ結晶（吸収ピーク約580nm）をトルエンなどの溶媒に溶解することができる。他の実施形態において、アミン、カルボン酸、ホスホン酸、ホスホン酸塩、ホスフィン、ホスフィン酸化物または硫黄リガンドを持つZnSナノ結晶を溶媒に溶解することができる。CdSeナノ結晶の場合は、シロキサンリガンドとのリガンド交換を溶液中で実施し、余剰リガンドを除去することができる。次にシリコンなどの高分子ベースとナノ結晶を混合し、基板材料に次に被覆または封止を施すことができる。硬化の後、被覆の有効屈折率は、高分子（例えばシリコン）の屈折率とナノ結晶の屈折率の間となり、これはシリコン中のナノ結晶の荷重割合を変更することで修正できる。かかる高分子層は、波長が約580nm未満の光（つまり青色、緑色、黄色、橙色、バイオレット色、紫外線）を吸収するフィルタの役目を果たす。

20

【0120】

III. 屈折率整合ナノコンポジット

接合面での屈折率が不整合なために全内部光反射により生じる弱い抽出は、LEDを含む発光装置にとって問題となっている。 $\sin \theta_c = n' / n$ である場合は、垂直面と比較して角度 θ_c での屈折率 n および $n' < n$ の間での接合面を侵害する光は全反射されることがよく知られている。 $n = 2.26$ でのGaInNの空気 $n' = 1$ への直接抽出の場合は、立体角 $\Omega = 2\pi(1 - \cos \theta_c)$ 内での抽出円錐が限定され、ここで θ_c は臨界立体角 $\theta_c = 26^\circ$ で、全抽出角度 $2\theta_c$ の10%に過ぎない（上半分のみ）。図2に示される封止処理では、全体的な光抽出は（a）基板202から蛍光体封止材層206への抽出、および（b）蛍光体封止材層206から空気への抽出に関連する。封止材層の半径は、放出領域よりもはるかに大きい（例えばmmに対してcm）ため、半径方向に到達する封止材層内の光線は、封止材層表面 $\theta < \theta_c$ に対してほぼ垂直に侵害し、抽出される。そのため全体的な抽出は主に基板から蛍光体プレーン接合面への抽出に限られ、空気よりも高い屈折率を理由とするより高い蛍光体臨界角の利点を利用する。

30

40

【0121】

一つの実施形態において、図2に示されるように、本発明はナノコンポジット層208を提供し、これはLED基板202に結合することができ、その有効屈折率は1.5を超える。適切な実施形態において、基板の有効屈折率を1.8に上昇させることで角度 $\theta_c = 68^\circ$ が生まれ、抽出効率は倍増して63%となる。他の実施形態において、本発明は約2.0～約3の屈折率を持つナノ結晶を、高分子を含むホストマトリックス（例えば、有効屈折率が1.5～2のTiO₂、または屈折率が約1.49のシリコン）と組み合わせるナノコンポジットを提供して、臨界抽出角度が約 $\theta_c = 77^\circ$ で有効屈折率が約2のナノコンポジット材料を生成し、それによって抽出効率を78%まで上昇させる。さらなる実施形態において、整合性のある屈折率の受

50

動層（例えばハードシェル高分子）を上記の蛍光体層に添加して、放射発生の利点を活用し、それによって蛍光体層から空気中への抽出を高める。

【0122】

本明細書で用いられているように、「有効屈折率(n_e)」という用語は、本発明の高分子層がコンポジット材料であり、それ故その有効屈折率は層のすべての成分の屈折率の結果であることを示すために使用される。本明細書で用いられているように、屈折率という言葉は、本発明のナノコンポジットが光を曲げる程度を意味する。ナノコンポジットの屈折率は、真空中での光速をナノコンポジット中の光速で割った率で決定される。

【0123】

通降変換、光子フィルタリング、または屈折率整合であれ、本発明の高分子層は、マトリックス内に埋め込まれたナノ結晶の比率、密度、組成物および粒径により制御できる有効屈折率を持つ。図9は、ZnSナノ結晶($n=2.35$)の荷重割合のさまざまな材料の有効屈折率に対する影響を示す。すべてのマトリックスでは、純ZnSナノ結晶の屈折率を上限として、有効屈折率は荷重割合(%)に伴い直線的に上昇する。図10は、波長の関数として容量30%での3nmのZnSナノ結晶を含むシリコンナノコンポジットの有効屈折率を示す。約1.77を超える有効屈折率は、300nm~700nmのすべての波長で観察される。

【0124】

有効屈折率の制御と調整により、本発明のマトリックスは例えばLEDを封止する高分子など、均一または多様な有効屈折率を持つ層が望ましい応用に使用することができる。かかる応用では、高分子層はLEDの発光ダイオードチップを封止してチップ保護を提供するために使用される。上記で考察した通り、LEDチップでは n が高く高分子封止材では n が通常低いという屈折率(n)の違いにより、チップ/高分子の接合面での光の反射のため、大量の光が失われる。本発明はそれ故、LEDチップの屈折率に接近または整合できる、純高分子よりも高い屈折率を持つ高分子を提供することで、チップ/高分子の接合面で失われる光を制限する。かかる実施形態は、封止された発光ダイオード1100の断面図を示す図11に示され、ここで埋め込まれたナノ結晶604を含む高分子602はLEDチップ1106を封止する。全体にわたり考察したものを含め任意の能動装置を類似する方法で封止することができる。さらに、特定のLED構造を示す図11および12は例証目的でのみ示されるものであり、当業者には周知のLED構造を同様に封止することができる。

【0125】

高分子層の有効屈折率は、純マトリックス材料（例えばシリコンならば約1.49、 TiO_2 ならば約1.5）およびナノ結晶自体の屈折率（例えば最高約3）の間の任意の値でありえる。適切には、マトリックスの有効屈折率は約1.5を上回り、望ましくは約1.5~約2.5であり、特定の実施形態においてはマトリックスの屈折率は約1.8である。

【0126】

他の実施形態において、LED構造にさらなる安定性を加えるために、第一の層の上部に第二の高分子層を加えることができる。多くの場合、この第二の層は「ハードシェル」高分子であり、LEDチップよりも屈折率は低い。そのため、第一の高分子層の屈折率がLEDチップの屈折率と整合性を持つ場合、反射は第一の高分子層/ハードシェル高分子の接合面で発生する。この問題を克服するために、他の実施形態において、本発明は高分子層の屈折率がそれぞれの接合面においてチップとハードシェル高分子の両方に整合するようなナノ結晶の密度勾配を持つ高分子層または高分子封止材を提供している。

【0127】

かかる一つの実施形態において、本発明は有効屈折率 n_1 を持つ能動装置を封止する高分子層を提供する。層は、高分子および高分子内に埋め込まれた半導体ナノ結晶を含み、能動装置と接触する内部境界および有効屈折率 n_2 を備えた媒体と接触する外部境界を持つ。層の内部境界での有効屈折率は n_1 以下であり、外部境界での有効屈折率は n_2 以上である。適切には、能動装置はLEDであるが、本明細書にわたり記述されるものを含みいかなる能動装置も封止することができる。適切な実施形態において、 n_1 は n_2 より大きい。

【0128】

図12は、かかる高分子層に封止されたLEDの断面図を示す。封止されたLED 1200は、LEDチップ1106を封止する埋め込まれたナノ結晶604を含む高分子層602を含む。ハードシェル高分子1202はさらに高分子層602を被覆して、LEDに対してさらなる構造的完全性や保護を提供する。図12は、高分子層602の厚さ全体にわたりナノ結晶密度勾配を図示し、この勾配の最高値はLEDチップ1106との境界であり、最低値はハードシェル高分子1202との境界である。かかる実施形態において、LEDチップ1106との境界では有効屈折率は n_1 であり、ハードシェル高分子1202との境界では有効屈折率は n_2 である。特定の実施形態において、このナノ結晶密度勾配は高分子層全体にわたり実質的に直線的になる。但し、層厚さ全体にわたり勾配は、例えば環状、放物線的など任意の形態を取ることができる。適切には、高分子層602の有効屈折率は層全体にわたり約1.5を上回り、特定の実施形態においてはLEDチップ1106との接合面で約1.8 (n_1) であり、ハードシェル高分子1202との接合面では約1.5 (n_2) である。

10

【0129】

図13に示される通り、発光ダイオードは多くの場合、通常は直径数ミリメートルのシリコン1300のドロップまたは層で覆われるLEDチップ1106を使用する。本明細書にわたり考察する通り、図13のシリコンキャップを屈折率を補強したナノ結晶でドーブしたマトリックスで置き換えることで、より多くの光をLEDチップ1106から抽出することができる。しかしながら、上記を行う上では以下の二点の問題が生じる。(1) 各LED用の厚さ数ミリメートルのドーブしたマトリックスに必要となるナノ結晶の量は、大量生産向けにかなり大量のナノ結晶を要することとなりコストが高くなる、および(2) 厚い層全体にわたるナノ結晶からの散乱により、マトリックスの路長数ミリメートルが半透明になる場合がある。

20

【0130】

これらの問題を解決するため、他の実施形態(図14を参照)において、本発明はLEDチップ1106の表面上で形成されるナノコンポジット1402の薄膜を提供し、この薄膜は次に同一のナノコンポジットの小型半球体1404でさらに覆われる。ナノコンポジットに流入するすべての光は90度の角度でコンポジット/空気の接合面にぶつかり、それ故内部反射に悩まされない。被膜の厚さおよび小型キャップの直径は、熱コンプライアンスおよび他の機械的/熱的要件を満たすように選ぶことができる。被膜の厚さ t および小型半球体の直径 d は、10~100nm単位からミクロン~ミリメートルでありえる。適切には、層の厚さは例えば約10~50ミクロンである約10単位のマクロンである。半球体の直径は通常、おおむねミクロン単位である。

30

【0131】

本発明の他の実施形態において、ナノコンポジットの小型半球体1404はさらに、図15で図示される通り、シリコン1302の大型半球体でさらに覆うことができる。この場合、シリコンの大型半球体の屈折率は光抽出には必要ない。臨界角は以下の通り、LEDチップ1106の屈折率 n_1 およびナノ結晶でドーブしたマトリックス(1402および1404)の屈折率 n_3 のみにより決定される。

【化2】

$$\theta_{critical} = \sin^{-1} \frac{n_1}{n_3}.$$

40

【0132】

このような方法でのナノコンポジット被膜および半球体の作製により、より厚い路長被膜と併用できるナノ結晶と比較してより大型のナノ結晶を使用できるようになる。例えば、約5~7nmのナノ結晶を、本発明の実施形態の薄膜/半球体と併用することができ、その一方で約3~5nmのナノ結晶がより厚い路長ナノコンポジットに必要となる可能性がある。

【0133】

本明細書にわたり考察する通り、本発明の実施に有用なナノ結晶は特定の波長で光を吸収し、特定の波長で放出するような組成物と粒径を持ちうる。特定の実施形態において、本発明の高分子層は本明細書に記述されるさまざまな方法で機能するナノ結晶の組み合わせ

50

を含みうる。例えば、本発明のナノコンポジットは、他のナノ結晶が特定の補強された吸収特性を持つが発光特性は低い中で、特定の補強された発光特性を持つナノ結晶から構成することができ、全体的なナノコンポジットはその層が特定の目的で整合または調整される特定の屈折率を持つように構築できる。かかる方法で組み合わせられる場合、本発明の高分子層は、特定の波長を発光し、他の波長を除去し、能動装置および/または追加の基板または被覆と適切に整合する屈折率を持つ能動装置（例えばLED）に対する封止材として使用することができる。

【0134】

例示的な実施形態

上述の通り、本発明は特定の発光特性および/または吸収特性を持つナノ結晶によりドーピングしたマトリックス材料を提供し、また、ナノコンポジットの屈折率についての特有の調整を実現している。

10

【0135】

一つの実施形態において、本発明は高分子および高分子内に埋め込まれた半導体ナノ結晶を含む高分子層を提供し、前記ナノ結晶は可視光、紫外線、近赤外線および/または赤外線を吸収するような粒径と組成物を備え、前記高分子層は層に入り込む光を散乱する。特定の実施形態において、高分子はシリコンである。本発明の高分子層は、光学装置（例えば屈折レンズまたは反射素子）の被覆に使用したり、発光ダイオード（LED）などの能動装置の封止に使用することができる。適切には、可視光を吸収する本発明の高分子層は赤色光、青色光および/または緑色光を吸収する。

20

【0136】

本発明の実施形態全体にわたり使用されるナノ結晶は、適切には粒径が約1~10nm、約1~4nmまたは約1~3nmであり、高分子との混合を支援するべくその表面に付着される混和性強化リガンドをさらに含むことができる。本発明の高分子層の有効屈折率は、純高分子と純ナノ結晶の有効屈折率の間であり、適切には約1.5を、また特定の実施形態においては約1.8を超える有効屈折率を持つ。特定の実施形態において、本発明の高分子層厚さは約0.5mmを超える。適切な高分子はシリコンを含む。

【0137】

他の実施形態において、本発明は高分子および高分子内に埋め込まれた半導体ナノ結晶を含む高分子層を提供し、前記高分子層の有効屈折率は高分子単独の場合よりも大きく、前記高分子層による高分子層に入り込む光の散乱は最低限である。適切には、高分子層は高分子層に入り込む光の約50%未満、約20%未満または約15%未満を散乱させる。適切な実施形態において、ナノ結晶はZnSナノ結晶であり、高分子層の厚さは約0.5mmを超える。

30

【0138】

他の実施形態において、本発明は有効屈折率 n_1 を持つ能動装置（例えばLED）を封止する高分子層を提供する。層は、高分子および高分子内に埋め込まれた半導体ナノ結晶を含む。層には、能動装置と接触する内部境界と有効屈折率 n_2 の媒体と接触する外部境界があり、ここで層の有効屈折率は内部境界では n_1 以下、外部境界では n_2 以上である。特定の実施形態において、有効屈折率 n_1 は n_2 より大きく、適切には約1.5を超え、特定の実施形態においては約1.8である。かかる特定の実施形態において、層はナノ結晶密度勾配を有し、最高点は内部境界、最低点は外部境界である。適切には、このナノ結晶密度勾配は高分子層全体にわたり実質的に直線的である。ナノ結晶は任意に、可視（例えば赤色、青色および/または緑色）、紫外線、近赤外線および/または赤外線を吸収するような粒径や組成物を持つ。

40

【0139】

本発明はまた、半導体ナノ結晶を第一の密度で溶媒および高分子と混合し第一の混合物を形成すること、基板材料を第一の混合物で被覆すること、および溶媒を蒸発させて高分子層を形成させ、前記高分子層の有効屈折率は n_1 であることを含む、高分子層の作製過程も提供する。

【0140】

50

本発明の過程は、能動装置（例えばLED）または光学装置（例えば屈折レンズまたは反射素子）を被覆するための高分子層を作製するべく使用できる。本発明の過程は、さらにその表面に付着された混和性強化リガンドを含むナノ結晶を使用できる。

【0141】

適切な実施形態において、本発明の過程は、半導体ナノ結晶を第二の密度で溶媒および高分子と混合し第二の混合物を形成すること、基板材料を第二の混合物で被覆すること、および溶媒を蒸発させて第二の高分子層を形成させることをさらに含むことができ、ここで前記第二の高分子層の有効屈折率は n_2 である。他の実施形態において、過程はさらに、半導体ナノ結晶の第三から第 i までの密度を用いてこれらの手順を繰り返し、第三から第 i までの高分子層を生成することをさらに含むことができ、ここで前記第三から第 i の高分子層の有効屈折率はそれぞれ n_3 から i_n である。かかる特定の実施形態において、有効屈折率 n_1 は n_2 よりも大きく、第 i の高分子層の有効屈折率は他の高分子層の有効屈折率より小さい。本発明の過程はさらに、基板材料の被覆に先立ち混合物内でナノ結晶密度勾配を形成するために半導体ナノ結晶、溶媒および高分子の第一の混合物を遠心分離することを含むことができる。

10

【0142】

本発明の過程の適切な実施形態において、被覆はスピンコーティングまたはスクリーン印刷によるものでありえる。本明細書にわたり考察する通り、本発明の過程で使用されるナノ結晶は、特定の波長で光を吸収するような粒径や組成物を持ちうる。他の実施形態において、ナノ結晶は特定の波長で発光するよう調整することができる。他の実施形態において、本発明の過程は、二つ以上の異なる粒径または組成物を含む半導体ナノ結晶を使用することができ、従って異なる特性を持ちうる。本発明の過程により生成される高分子層の厚さは、適切には約0.5mmを超える。

20

【0143】

他の実施形態において、本発明は25lm/Wを超える、適切には50lm/Wを超える、100lm/Wを超える、150lm/Wを超える、または200lm/Wを超える電力効率を含む固体白色照明装置を提供する。

【0144】

他の実施形態において、固体白色照明装置は一つ以上の一部の波長で発光するよう調整された二つ以上の半導体ナノ結晶を含む、逓降変換ナノコンポジットを含む。本発明の固体白色照明装置は、適切には約80を超えるCRIを提供する。なおも他の実施形態において、固体白色照明装置は一つ以上の化学部分により二つ以上の半導体ナノ結晶に結合したマトリックスを含む。

30

【0145】

他の実施形態において、本発明は、二つ以上の粒径を持つ二つ以上の半導体ナノ結晶蛍光体を含み、該ナノ結晶蛍光体は一つ以上の一部の波長を発光するよう調整され、CRIは約80を超え、屈折率は高く紫外線劣化および/または整合熱膨張は低いマトリックス、およびマトリックスをナノ結晶蛍光体に結合する化学構造を提供する、逓降変換ナノコンポジット装置を提供する。適切には、二つ以上の半導体ナノ結晶蛍光体はコアシェル構造から構成され、ここでシェル（例えばZnS）はコアに関してタイプIバンドギャップを提供する。本発明のコアシェルナノ結晶の量子効率、適切には約10%～約90%である。

40

【0146】

本発明のさらなる実施形態において、二つ以上の半導体ナノ結晶蛍光体は色整合され、マトリックスは TiO_2 を含みうる。またさらなる実施形態において、ナノコンポジットはサファイアまたはSiCを含むLED基板上に層状に重ねることができる。適切には、マトリックスはLEDが加熱した際に生じる熱膨張に耐えうる柔軟層であり、適切にはシリコンである。適切には、マトリックスはLED基板と同一の屈折率を持つ。

【0147】

他の実施形態において、本発明は高分子および高分子内に埋め込まれた半導体ナノ結晶を含む高分子層を提供し、前記ナノ結晶はその表面に共役される混和性強化リガンドを持ち

50

、リガンドは長さが6～18炭素のアルカン鎖を含む。適切な実施形態において、リガンドは長さが12～18炭素のアルカン鎖を含みうる。高分子は適切には、シリコンであり、半導体ナノ結晶の粒径は適切には、約1～10nm（例えば1～4nmまたは1～3nm）であり、特定の実施形態においてはZnSナノ結晶である。特定の実施形態において、高分子層による高分子層に入り込む光の散乱は最低限である。（例えば上記高分子層に入り込む光の約50%未満、約20%未満、または約15%未満）。適切には、層の長さは約0.5mmを超える。

【0148】

IV. ナノ結晶の粒径および混和性

すべての本発明の実施形態において、ナノ結晶は凝集しないことが望ましい。つまり、ナノ結晶は高分子層中で互いに離れ離れの状態を保ち、互いに融合してより大規模な凝集体を形成しない、ということである。より大規模の凝集構造は光の通過を阻む半透明な層を形成する可能性がある一方、個々の結晶は層を通過する光を散乱させないため、この点は重要である。

【0149】

適切には、逓降変換層、光子フィルタリング層、屈折率整合層、またはその組み合わせとして機能するかどうかに関係なく、本発明のナノコンポジットによるさまざまな層に入り込む光の散乱は最低限である。層が実質的に透明または澄んだものとなるよう、本発明のナノコンポジットによる光の散乱は最小限に抑えることが望ましい。

【0150】

本明細書で用いられているように、「光の散乱は最低限」という用語は、入射側（光が入り込む側）から本発明のさまざまなナノコンポジットに入り込む光量は、ナノコンポジットによりこの入射光の約50%未満が散乱するように透過されることを意味する。適切な実施形態において、ナノコンポジットにより散乱される光量は約20%未満、約15%未満であり、透過される光の0%近くになる。ナノコンポジットにより散乱する光量に最も多大な影響を与える要因は、ナノ結晶の粒径および高分子マトリックス中での混和性、およびそれ故、分離性を保つ能力である。ナノコンポジットがフィルタとして機能する本発明の用途においては、特定の波長または波長範囲はナノ結晶により吸収され、入射光からフィルタリングされるため、高分子層から透過される光量は必然的に低下することが理解されたい。

【0151】

上記で考察した通り、ナノ結晶の粒径は、特定の半導体材料を選び望ましい粒径が得られるまで、ナノ結晶を生成・処理することで調整できる。さまざまな本発明の実施形態において、ナノ結晶の粒径は適切には、約1nm～20nmになる。より適切には、約1nm～約10nm、約1nm～約4nmであり、最適なものとしては約1nm～約3nmである。図16に示される通り、シリコン中でのZnSナノ結晶の定速容積装荷率（容積で22%）を用いて、光の透過パーセントは約5%～約100%に調整できる（つまり、散乱したパーセントは約95%～約0%に調整できる）。約1nm～約4nmのナノ結晶を生成すると約50%未満の入射光が本発明のナノコンポジットにより散乱する、という点は本発明の大きな利点である。図16に示される通り、約1nm～約3nmのナノ結晶を生成することにより、20%未満、および15%、10%、5%および0%に近づくような散乱を達成することができる。図17で実証される通り、3nmのZnSナノ結晶および3mmの路長を持つ層を含むシリコンナノコンポジットは、波長範囲350nm～700nmにおいては入射光の約50%未満（つまり約50%以上を透過）を散乱させ、波長範囲400nm～700nmにおいては約30%未満、波長範囲500nm～700nmにおいては約15%未満で散乱させる。

【0152】

高荷重密度ナノコンポジットに対する制御された表面化学

本発明のナノコンポジットを形成する際の二つの重要な問題は、（1）ホストマトリックス中でナノ結晶の高い混和性を達成すること、そして（2）高濃度でのナノ結晶の凝集を防ぐことである。凝集は発光の急冷を招くため、透過される光量ならびに凝集体からの光散乱が低下する。全体的なコンポジット層の屈折率の調整もまた、異なるナノ結晶の荷重密度で発生する。ナノ結晶の屈折率は約2.5～約3、ホストマトリックスは約1.5～約2であるため、LED基板（通常はサファイアまたはSiC）の屈折率の整合により光学接合面がなく

10

20

30

40

50

なり、また全反射からの全反射による損失が解消される。

【0153】

このアプローチの一部として、幾つかの問題が対処される。それには、シミュレーションにより決定されるナノコンポジット中の必要な荷重密度が達成されるかどうか、高い量子収率を得、散乱が防止されるように凝集または相分離がない形で（または最小限に抑えた形で）ナノ結晶がホストマトリックスに実質的に均質に埋め込まれるかどうか、コンポジット層の屈折率がホストマトリックスにおけるナノ結晶の荷重密度（例えば勾配）を調節することで調整できるかどうか、LED基板に近い屈折率が達成されるかどうか、光抽出効率への予想される影響には何があるか、シミュレーションで決定された最適な発光プロファイルを収量するために励起波長で光学密度に到達する上で必要なコンポジット層の層厚さは何か、などが含まれる。この厚さが低コストの薄膜処理（例えば厚さ<1~2ミクロン）と適合するかどうかを決定することもできる。

10

【0154】

この点を達成するために、調整された混和性強化リガンドを設計してナノ結晶に結合、関連、配位、付着または共役し、ホストマトリックス中で制御された混合と混和性を実現することができる。内部量子効率および光抽出効率への影響の定量化を含む性能特性は、さまざまな荷重密度および厚さのナノコンポジットで測定される。

【0155】

表面化学の修正

ホストマトリックス中のナノ結晶の分散は、ナノ結晶をマトリックス中に混合する際に発生しうる相分離および凝集を最小限に抑えることで制御できる。本発明の基本的戦略は、新規の三部構成リガンドを設計することであり、ここで頭部、尾部および中央部/体部は独立して製造でき、その特定の機能用に最適化され、それから理想的に機能する完全な表面リガンドに組み合わせる（図18を参照、リガンド実例については図19を参照）。図18に示される通り、頭部1804は半導体またはナノ結晶の他の材料に特有に結合するよう選択される（例えばCdSe、ZnS、金属、または他のナノ結晶材料用に調整・最適化できる）。尾部1800は、ナノ結晶の凝集なくホストマトリックス中で最大の混和性および荷重密度が実現されるように、マトリックス材料と強力に作用し、使用される溶媒中で混和性を持つよう設計される（また任意に、ホストマトリックスへのリンカー部を含む）。中央部または体部1802は、特定の電子機能（例えば電荷分離）のために選ばれる。

20

30

【0156】

この複数部構成のリガンド戦略は、ハイブリッド無機-有機ナノコンポジット太陽電池の開発における高い荷重密度を持つ非蛍光性の高分子CdSeナノロッドコンポジットの製造に使用されてきた。本発明の特定の実施形態において、二つの用途の違いによりリガンドの大幅な修正が行われる。特に、リガンドは（電荷導電性よりも）電荷絶縁性を持ち、ナノ結晶光ルミネセンスを保持し、完全に異なるマトリックスタイプ（有機高分子ではなく無機高分子）およびナノ結晶材料タイプおよび形状との適合性を持つように設計されている。

【0157】

三部構成のリガンドの開発に伴い、ナノコンポジット中のナノ結晶の荷重密度の制御は、記述される通りナノ粒子密度勾配を生成する目的で達成することができる。これにより、ナノコンポジット中での量子収率および光散乱の影響評価が可能となる。さらに、ホストマトリックスの屈折率は既知のため、ナノコンポジットの屈折率の調整が可能である。

40

【0158】

このモジュールアプローチの利点は、新しい尾部、頭部および中央部/体部を速やかに評価できる能力である。頭部領域（ナノ結晶と結合）では、CdSe合成手法の開発に向けて作成された利用できる方法が存在する。これには、ナノ結晶のホスホン酸、アミン、チオール、ホスフィン、およびホスフィン酸化物との結合に対する理解を含む。

【0159】

調整されたりリガンドは、ナノ結晶に強力に結合しTiO₂ホスト媒体中での混合を可能にする

50

よう任意に設計できる。新しいリガンドにより、最適な白色光装置の性能特性および青色LEDへの屈折率整合を達成するために必要に応じて広範な荷重密度範囲にわたり、ナノ結晶の溶媒またはホストマトリックス中への混入を促進するために、分散制御（溶解度および処理性）が可能となる。同様に、他の例のとおり、リガンドはナノ結晶に強力に結合し、シリコンまたは炭化水素高分子中への混合が可能になるよう設計することができる。

【0160】

リガンド合成

リガンド分子は、三つの別々の部を別々に合成してから組み合わせることができるようにする一般化手法を用いて合成できる。ナノ結晶表面に対する親和性により、ホスホン酸、アミン、カルボン酸またはチオール部分の頭部を使用することができる。尾部は、チタニアゾル-ゲルマトリックス中のナノ結晶を拘束するために末端ヒドロキシル基を、シリコン高分子マトリックスと一致させるためにシリコン基を、または有機マトリックスと一致させるために有機基を含むことができる。中央部/体部は、例えば電荷絶縁（例えば電子と空孔両方の大きなエネルギーギャップ）のために選ばれ、また可能な目標はコンピュータモデリングを用いて任意に特定される。モデリングは、リガンド設計のためのさまざまな目標分子構造のバンドギャップをモデル化するために密度汎関数理論（DFT）を用いて実施される。化学的同一性および純度の確認は、マスペクトロメトリー、NMRおよびFTIR分析、または類似の手法を用いて実施される。

【0161】

リガンドの絶縁部（中央部/体部）は、さまざまな長さの長鎖アルカンおよび芳香族炭化水素（例えばC6～C22アルカンなど）から選ぶことができる。体部の長さの選択は、最終的なマトリックスおよび使用される高分子塩基の望ましい特性に依存する。例えば、マトリックスが高分子塩基物質に類似するレオロジー特性または他の特性（例えば、機械的/電気）を持つことが望ましい用途においては、より短い鎖（例えばC6～C18）の体部を選ぶことができる。例えば、C12体部リガンドをZnSナノ結晶に使用することで、油脂のような粘稠度を維持しつつ、液浸油塩基（開始屈折率1.5180）中で屈折率1.7070を達成するのに十分な割合でのZnSナノ結晶の荷重上昇が可能となる。より短い鎖リガンドを使用することで、より長い鎖リガンドを持つナノ結晶と比較した場合に、同一屈折率を達成するために使用するべきナノ結晶のより低い体積分率が可能となる。

【0162】

他の用途において、より長い鎖リガンドの使用（例えばC18～C22）は、最終的なマトリックスが基材ではなくリガンド自体に近い特性を持つことが望ましい場合に使用できる。特定の用途においては、リガンド自体を使用してマトリックス材料を形成することができる。また、より長い鎖リガンドにより、下地基板での凝集を防ぐためにナノ結晶間にさらなる距離を置くことが可能となる。

【0163】

図19は、ホスホン酸の頭部1900、脂肪族の尾部1902および芳香族炭化水素の体部1904を持つリガンド例を示す。体部および/または尾部コンポーネントの適切な選択は、シロキサン高分子マトリックスにナノ結晶の高濃度を提供するべく類似機能をマトリックスに提供するために使用される。屈折率（RI）の調整/整合はまた、リガンドの影響を受けうる。高分子マトリックスにより特定のRI整合を得るためのリガンドの尾部または体部コンポーネントの独立した調整は、リガンド化学を適切に変化させることで達成できる。

【0164】

一般的な設計「頭部-体部-尾部」により、特定の集合体の限界から解放される。例えば、ナノ結晶結合のためのホスホン酸塩の頭部、長さ調整/ナノ結晶間隔のためのアルカン体部、およびシリコンマトリックスの適合性のためのジメチルシリコン尾部は、図20bに示される通り合成することができる。RI調整（数値上昇）の例は、（シリコン高分子に類似（ベンダーのGelest Inc.製、住所：612William Leigh Drive Tullytown, PA19007-6308）。DMS-H21ジメチルシロキサンとHPM-502フェニルメチルシロキサンの比較、屈折率はそれぞれ1.403および1.500）図20aに示されるフェニル基のシロキサン尾部への混入により

10

20

30

40

50

実現することができる。図20aは、頭部-体部-尾部設計を持つリガンドに対する幾つかの非制限的な例である。分岐シロキサンユニットなどのマトリックス適合性の調整もまた、対応できる（図20b、分子3）。図20bにおけるNMRによる合成前駆物質1および2の構造の検証は、図20c～fに示されている。

【0165】

図20gは、（上部から下部にかけて）リガンドの生成におけるトリシロキサン、環状テトラシロキサンおよび分岐シロキサンの尾部の使用を含め、本発明に従ったリガンドおよび合成方式の追加例を示す。これらのシリコン界面活性剤のカルボン酸の官能基化を図20gに図示している。図20g（ページ上部のリガンド）に示されるカルボキシ化トリシロキサンリガンドのNMRによる構造の検証は、図20h～iに示している。

10

【0166】

注目すべきは、リガンドは頭部、体部、および尾部という三部構成で記述できるものの、これらの三つのユニットから合成する必要がない点である。上述の通り、三つの別個の部分を別々に合成してから組み合わせてリガンドを生成することができる。しかし他の合成経路も熟考される。例えば、図20g、20n、25a～b、および27に示される合成で図示される通り、単一分子に対する合成手順に頭部および体部を導入することができる。

【0167】

図20jおよび20nは、ホスホン酸塩官能基化シリコンリガンドの生成に対するさらなる例や合成方式を示す。図20jに示される臭化物前駆物質のNMRによる構造の検証は、図20kに示される。図20lおよび20mは、ホスホン酸塩リガンド生成物の構造のNMR検証を示す。

20

【0168】

適切なリガンドのさらなる例は、例えば表1など下記に示され、追加の合成方式は下記の図25～31および例3～6に示される。

【0169】

界面活性剤を置き換えるためのリガンド交換は合成中に使用されるものだが、溶液中の質量作用交換により実施することができる。ナノ結晶および新しいリガンド（例えば本明細書で記述されるものの一つ）は、溶媒と共に溶解して、高温で一定期間反応させることができる。生成物は、未結合の余分なリガンドを除去し、変位した合成界面活性剤を除去するために、アルコールで沈殿させる。付着は、重水素化されたNMR適合溶媒に生成物を再溶解させてNMR分析により確認される。ナノ結晶を持つリガンドの錯体形成は、束縛回転により自由な未結合分子と比較してスペクトルの移動と広がりを引き起こす。他の例として、ナノ構造は合成界面活性剤として本明細書に記述された一つ（または複数の）の新規リガンドを用いて任意に合成される。

30

【0170】

ナノ構造／リガンド組成物

本発明の一つの態様は、それに結合した（例えば付着、共役、配位、関連、または他の方法で表面に結合する）本発明のリガンドを持つナノ構造を提供する。本明細書にわたり記述する通り、ナノ構造は任意に、例えば無機ナノ結晶、半導体ナノ結晶、または金属ナノ結晶などのナノ結晶または量子ドットである。特定の実施形態において、ナノ構造はコアシェル型ナノ構造である。

40

【0171】

一般的な一種の実施形態は、ナノ構造およびナノ構造の表面に結合するリガンドを含む組成物を提供し、そのリガンドは有機部分より成る体部、体部に結合する頭部、および体部に結合する尾部を含む。頭部はナノ構造結合部分を含み、尾部はシリコン部分を含む。

【0172】

体部は任意に、不飽和部分、アリル部分、アルケン部分、アルキン部分等を含む。体部は任意に非共役の不飽和部分である。

【0173】

他の実施形態において、体部はアルキル部分を含む。例えば、体部は一つ以上の炭素、例えば1～20個の炭素を含有するアルカン鎖部分でありえる。例には、表1の化合物11～26が

50

含まれるがこれらに限定されない。一つの実施形態において、体部は長さが三つの炭素または四つの炭素の線形アルキル部分である。

【0174】

ナノ構造結合部分は本質的に、ナノ構造の表面に結合する、または結合する能力を持つ任意の部分でありえる。結合は例えば、共有、非共有、静電気、供与等でありえる。一種の実施形態において、ナノ構造結合部分はカルボン酸部分、モノカルボン酸部分、ジカルボン酸部分、ホスホン酸塩部分、ホスホン酸ジエチル部分、ビストリメチルシリルホスホン酸塩部分、チオール部分、またはアミン部分である。幾つかの実施形態において頭部は単座であり、他の実施形態において頭部は多座であり、これによりリガンドのナノ構造表面への親和結合性がより高くなる可能性がある。

10

【0175】

一種の実施形態において、尾部は線形シリコン部分を含む。例示的なリガンドには、表1の化合物11~13および16~25が含まれるがこれらに限定されない。特定の実施形態において、尾部は7~12個のジメチルシロキサンユニットを含み、かかる化合物はシリコン媒体にすぐに溶解するが、高濃度の溶液を作製できないほど大きくはない。他の実施形態において、尾部は環状シリコン部分（例えば化合物15）、分岐シリコン部分（例えば化合物14）、またはシルセスキオキサン部分（例えばかご型シルセスキオキサン（POSS）部分）を含む。シリコン部分は任意に、シルセスキオキサン部分以外またはPOSS部分以外の部分である。リガンドは任意に、例えば300 °C、400 °C、または500 °C以上に対してさえまでも熱安定性を持つ。

20

【0176】

一般的な一種の実施形態は、ナノ構造およびナノ構造の表面に結合する高分子リガンドを含む組成物を提供する。高分子リガンドは、線形シリコン骨格およびシリコン骨格に結合している一つ以上のナノ構造結合部分を含む。

【0177】

高分子リガンドには、二つ以上のモノマー単位を含む。数例として、モノマー単位はナノ構造の結合部分を持つジメチルシロキサン基、フェニルメチルシロキサン基、またはシロキサン基でありえる。リガンド内のモノマー単位は、同一または他のタイプでありえる。二つ以上の異なるタイプのモノマーユニットを含むリガンドでは、リガンドは例えば、ユニットのブロック共重合体（表1の化合物26~27および32~33など）または単位のランダム共重合体（化合物36~39など）を含みうる。

30

【0178】

上記の実施形態に関して、ナノ構造結合部分は本質的に、ナノ構造の表面に結合する、または結合する能力を持つ任意の部分、例えばカルボン酸部分、モノカルボン酸部分、ジカルボン酸部分、ホスホン酸塩部分、ホスホン酸ジエチル部分、ビストリメチルシリルホスホン酸塩部分、チオール部分、またはアミン部分でありえる。リガンドは任意に、二つ以上のナノ構造結合部分を含み、例えば三つ以上、五つ以上、10以上、または20以上さえを含む。

【0179】

一種の実施形態において、一つ以上のナノ構造結合部分の各々は、アルキル部分を通してシリコン骨格に結合している。例えば、ナノ構造結合部分は線形アルキル基を通してシリコン原子に結合できる（かかるリガンド例は表1の化合物26~29および32~39に含まれる）。他の例として、ナノ構造結合部分はアルカン鎖およびシリコン部分を通してシリコン骨格に結合できる（かかるリガンド例は化合物30~31を含む）。リガンドが二つ以上のナノ構造結合部分を持つ実施形態においては、それぞれの部分は通常、シリコン骨格の異なるシリコン原子に結合している。

40

【0180】

一般的な一種の実施形態は、ナノ構造およびナノ構造の表面に結合するリガンドを含む組成物を提供し、そのリガンドはアルキル部分より成る体部、体部に結合する頭部、および体部に結合する尾部を含む。頭部はナノ構造結合部分を含み、尾部は不飽和部分またはシ

50

ラン部分を含む。

【0181】

上記の実施形態に関して、ナノ構造結合部分は本質的に、ナノ構造の表面に結合する、または結合する能力を持つ任意の部分、例えばカルボン酸部分、モノカルボン酸部分、ジカルボン酸部分、ホスホン酸塩部分、ホスホン酸ジエチル部分、ビストリメチルシリルホスホン酸塩部分、チオール部分、またはアミン部分でありえる。

【0182】

一種の実施形態において、体部は線形アルキル部分である。例には、表1の化合物40～45が含まれるがこれらに限定されない。線形アルキル部分には、一つ以上の炭素、例えば1～20個の炭素を含む。一つの実施形態において、体部は長さが三つの炭素または四つの炭素の線形アルキル部分である。

10

【0183】

尾部が不飽和部分を含む実施形態においては、部分はアルケン部分（例えばモノアルケン、ジアルケン、またはジエン）、アルキン部分、芳香族部分、アリル部分等でありえる。尾部がアルケン部分である例示的なリガンドには、表1の化合物43および44が含まれる。尾部は任意に非共役部分である。注目すべきは、特定のリガンドは、頭部、体部、および尾部という点から記述する代わりに、または同左に加えて、一つ以上のナノ構造結合基を持つアルケンまたはアルキンとして記述できる点である。

【0184】

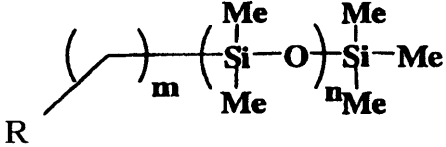
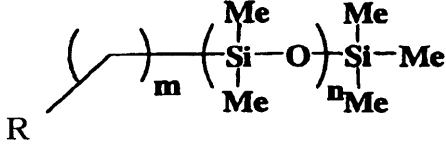
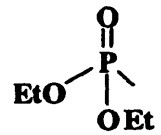
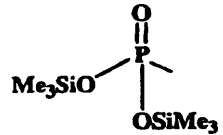
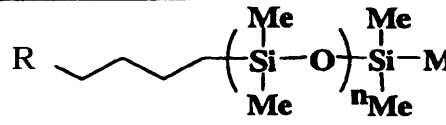
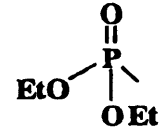
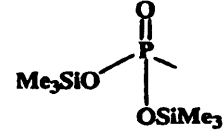
尾部がシラン部分を含む実施形態において、シラン部分には独立して選ばれた三つの有機置換基を持つシリコン原子を含む。例えば、シリコン原子は三つのアルケン置換基または三つの芳香族またはアリル置換基を持ちうる。一種の実施形態において、尾部はトリアルキルシラン部分を含む。尾部がシラン部分を含む例示的なリガンドには、表1の化合物40～42および45が含まれる。

20

【0185】

【表 2 - 1】

表 1 例示的なリガンド

| | |
|----|---|
| 11 |  <p>ここでmは整数、例えば1～20（例えば3～4）、nは整数、例えば0～40（例えば2、望ましくは7～12）、Rは頭部である</p> |
| 12 |  <p>ここでmは整数、例えば1～20（例えば3～4）、nは整数、例えば0～40（望ましくは7～12）、Rは下記から成る群より選択される</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>HO₂C-,</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>, および</p> </div> </div> |
| 13 |  <p>ここでnは整数、例えば0～40（望ましくは7～12）で、Rは下記から成る群より選択される</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>HO₂C-,</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>, および</p> </div> </div> |

10

20

30

40

【表 2 - 2】

| | |
|----|--|
| 14 | <div data-bbox="343 235 774 459" data-label="Chemical-Block"> $\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{R} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{Me} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me} - \text{Si} - \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array}$ <p>ここでRは下記から成る群より選択される</p> <div data-bbox="335 571 1045 728" data-label="Chemical-Block"> $\text{HO}_2\text{C}-, \quad \text{EtO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OEt})-, \quad \text{Me}_3\text{SiO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OSiMe}_3)-, \quad \text{および} \quad \text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-$ </div> </div> |
| 15 | <div data-bbox="343 750 821 996" data-label="Chemical-Block"> $\begin{array}{c} \text{Me} \quad \text{Me} \\ \quad \\ \text{R} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{Me} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Me} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{Me} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$ <p>ここでRは下記から成る群より選択される</p> <div data-bbox="335 1108 1045 1265" data-label="Chemical-Block"> $\text{HO}_2\text{C}-, \quad \text{EtO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OEt})-, \quad \text{Me}_3\text{SiO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OSiMe}_3)-, \quad \text{および} \quad \text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-$ </div> </div> |
| 16 | <div data-bbox="335 1288 933 1467" data-label="Chemical-Block"> $\left\{ \begin{array}{l} \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n- \\ \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_m- \end{array} \right\}_p - (\text{CH}_2)_o - (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{R}'$ <p>ここでmは整数、例えば0~20、nは整数、例えば0~20、oは整数、例えば0~20、pは1、2または3、qは整数、例えば0~40（望ましくは7~12）、およびR'はMeまたはBuである</p> </div> |

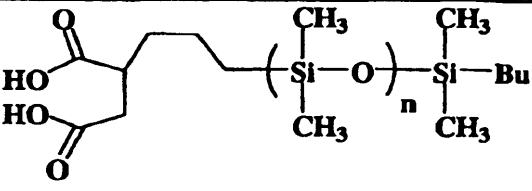
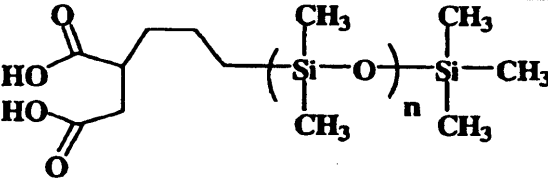
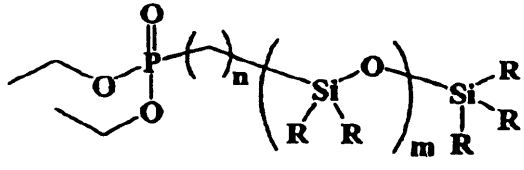
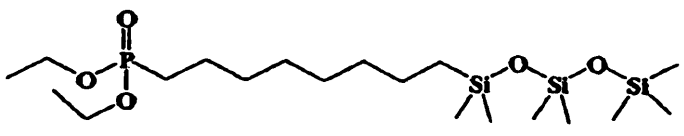
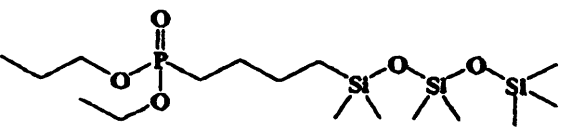
10

20

30

40

【表 2 - 3】

| | |
|----|---|
| 17 |  <p>ここで n は整数、例えば 0~40 (望ましくは 7~12) である</p> |
| 18 |  <p>ここで n は整数、例えば 0~40 (望ましくは 7~12、例えば 8~9) である</p> |
| 19 |  <p>ここで n および m は整数、R はアルキル基、アリル基、またはその組み合わせである</p> |
| 20 |  |
| 21 |  |

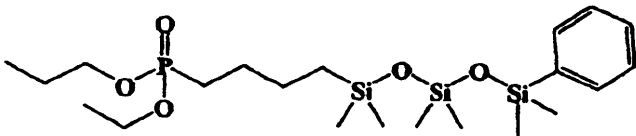
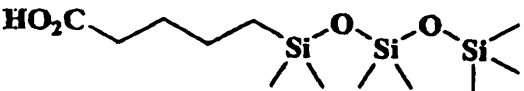
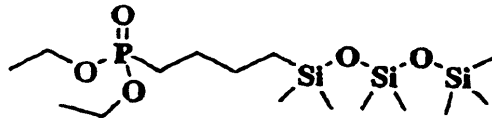

10

20

30

40

【表 2 - 4】

| | |
|----|--|
| 22 |  |
| 23 |  |
| 24 |  |
| 25 |  <p>ここで n および m は整数、R はアルキル基、アリル基、またはその組み合わせである</p> |

10

20

30

【表 2 - 5】

| | |
|----|---|
| 26 | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ $ \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{l} \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n \\ \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_m \end{array} \right\} \text{CH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_o \end{array} $ <p>ここで m は整数、例えば 0~20、n は整数、例えば 0~20、o は整数、例えば 0~20、p は 1、2 または 3、q は整数、例えば 1~40 (例えば 2~40)、および r は整数、例えば 0~40 (例えば 2~40 または 3~40) である</p> |
| 27 | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ $ \begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{HO}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H} \end{array} $ <p>ここで n は整数、例えば 1~40 (例えば 2~40)、m は整数、例えば 0~40 (例えば 2~40、または 3~40) である</p> |
| 28 | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $ $ \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{l} \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n \\ \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_m \end{array} \right\} \text{CH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_o \end{array} $ <p>ここで m は整数、例えば 0~20、n は整数、例えば 0~20、o は整数、例えば 0~20、p は 1、2 または 3、q は整数、例えば 1~40 である</p> |

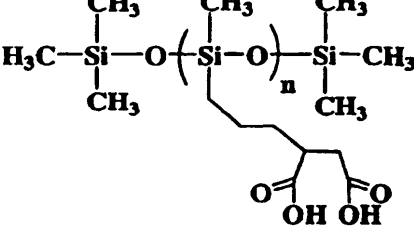
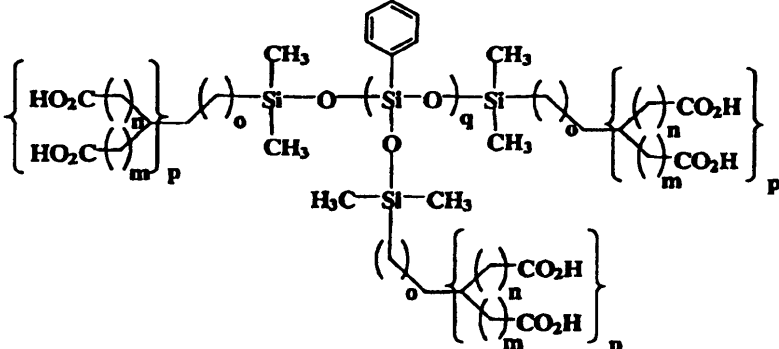
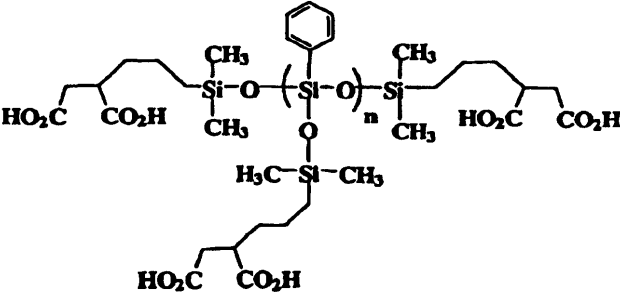
10

20

30

40

【表 2 - 6】

| | | |
|----|---|----|
| 29 |  <p>ここで n は整数、例えば 1～40 である</p> | 10 |
| 30 |  <p>ここで m は整数、例えば 0～20、n は整数、例えば 0～20、o は整数、例えば 0～20、p は 1、2 または 3、q は整数、例えば 1～40 である</p> | 20 |
| 31 |  <p>ここで n は整数、例えば 1～40 である</p> | 30 |

【表 2 - 7】

20

30

【表 2 - 8】

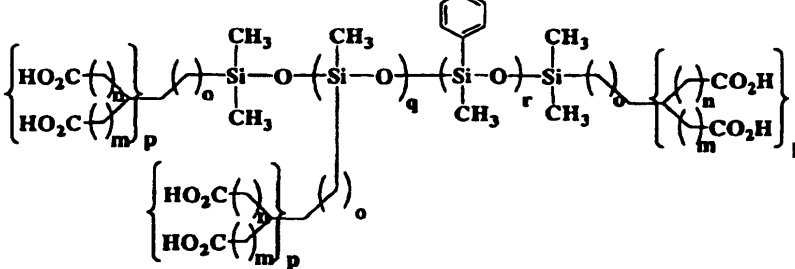
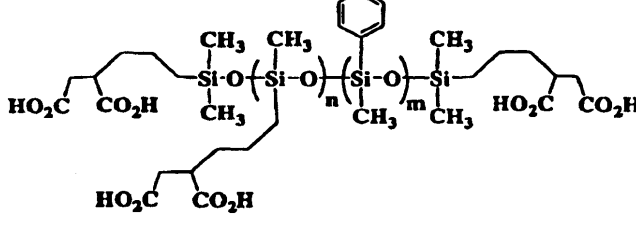
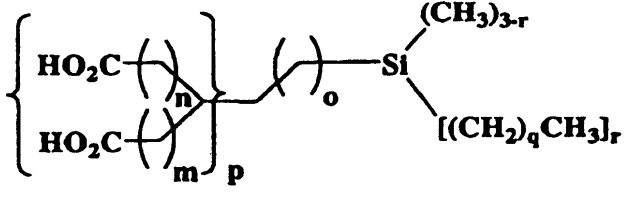
| | |
|----|---|
| 35 | $\text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_{17}-(\text{Si}-\text{O})_n-\text{Si}-\text{CH}_3$ $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ <p>ここで n は整数、例えば 1～40 である</p> |
| 36 | $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_q-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_r-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n- \\ \text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_m- \end{array} \right\}_p$ <p>ここで m は整数、例えば 0～20、n は整数、例えば 0～20、o は整数、例えば 0～20、p は 1、2 または 3、q は整数、例えば 1～40、および r は整数、例えば 0～40、およびジメチルシロキサン部分およびジカルボン酸ナノ構造結合部分を持つ部分がシリコン骨格に沿って無作為に位置付けられている</p> |
| 37 | $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_m-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ <p>ここで m は整数、例えば 1～40、n は整数、例えば 0～40、およびジメチルシロキサン部分およびジカルボン酸ナノ構造結合部分を持つ部分がシリコン骨格に沿って無作為に位置付けられている</p> |

10

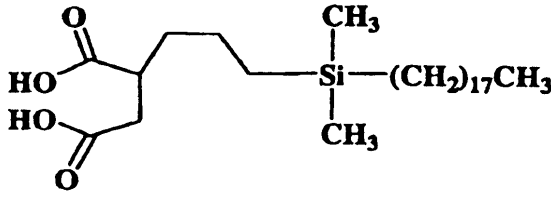
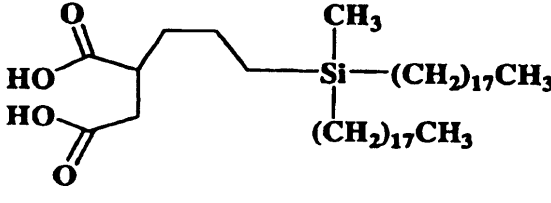
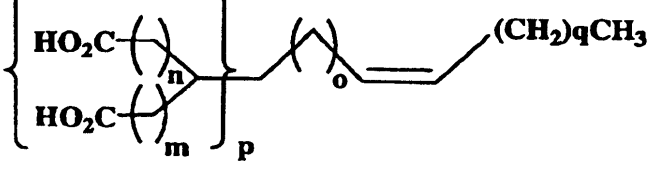
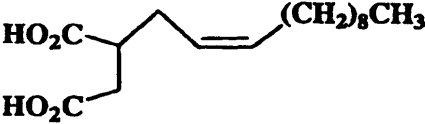
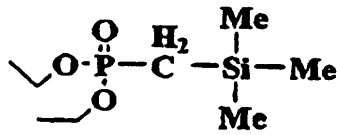
20

30

【表 2 - 9】

| | | |
|----|--|----|
| 38 |  <p>ここで m は整数、例えば 0~20、n は整数、例えば 0~20、o は整数、例えば 0~20、p は 1、2 または 3、q は整数、例えば 1~40、および r は整数、例えば 0~40、およびフェニルメチルシロキサン部分およびジカルボン酸ナノ構造結合部分を持つ部分がシリコン骨格に沿って無作為に位置付けられている</p> | 10 |
| 39 |  <p>ここで m は整数、例えば 0~40、n は整数、例えば 1~40、およびフェニルメチルシロキサン部分およびジカルボン酸ナノ構造結合部分を持つ部分がシリコン骨格に沿って無作為に位置付けられている</p> | 20 |
| 40 |  <p>ここで m は整数、例えば 0~20、n は整数、例えば 0~20、o は整数、例えば 0~20、p は 1、2 または 3、q は整数、例えば 0~40、r は 1、2 または 3 である</p> | 30 |

【表 2 - 1 0】

| | |
|----|--|
| 41 |  |
| 42 |  |
| 43 |  <p>ここで m は整数、例えば 0～20、n は整数、例えば 0～20、o は整数、例えば 0～20、p は 1、2 または 3、q は整数、例えば 0～40 である</p> |
| 44 |  |
| 45 |  |

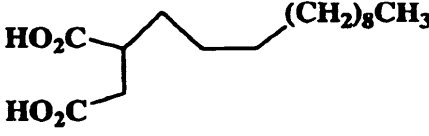
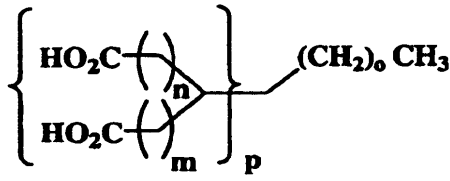
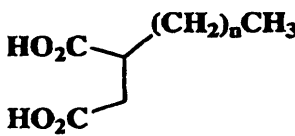
10

20

30

40

【表 2 - 1 1】

| | |
|----|--|
| 46 |  |
| 47 |  <p>ここで m は整数、例えば 0～20、n は整数、例えば 0～20、p は 1、2 または 3、o は整数、例えば 0～60 (例えば 0～30) である</p> |
| 48 |  <p>ここで n は整数、例えば 0～60 (例えば 0～30) である</p> |

10

20

【0186】

30

特定の例示的なリガンドは特定のナノ構造結合部分とともに示されるものの、記述される部分は、他のナノ構造結合部分で置き換えて本発明の他のリガンド（例えば化合物13～48）を得ることも可能なことが明白になる。

【0187】

上述される通り、本発明の一つの態様は、広範囲な新規ジカルボン酸およびポリカルボン酸ナノ構造リガンドを提供する。そのため、一般的な一種の実施形態は、ナノ構造の表面に結合するナノ構造およびリガンドを含む組成物を提供し、ここでリガンドはポリ(ノルボルネン)-ポリ(ノルボルネン-ジカルボン酸)ジブロック共重合体以外のジカルボン酸またはポリカルボン酸（例えば、本明細書で記述される任意のカルボン酸リガンド）である。一種の実施形態において、ナノ構造はZnOまたはZnS以外の半導体を含み、例えばナノ構造はIII-V族半導体、IV族半導体等を含む。他の種類の実施形態において、ナノ構造は金属ナノ構造、例えばRu、Pd、Pt、Ni、W、Ta、Co、Mo、Ir、Re、Rh、Hf、Nb、Au、Ag、Ti、Sn、Zn、Fe、FePt、または類似のナノ構造を含むがこれらに限定されない。一つの態様において、ナノ構造はコアシェル型ナノ構造である。複数のリガンド結合型ナノ構造は任意に、高分子、望ましくはカルボン酸リガンドとは異なる材料を含む高分子に埋め込まれる。

40

【0188】

リガンドは例えば、本明細書で記述される通り任意に合成される。特定のリガンドは、例えば化合物44（ドデセニルコハク酸）などが市販されている。

【0189】

50

本発明の組成物は任意に、複数のリガンド結合型ナノ構造またはその集団を含む。ナノ構造は任意に溶媒中で分散するか、高分子層またはナノコンポジットを形成するために任意に高分子中に埋め込まれる。従って、一つの態様において、組成物は複数のナノ構造を含み、それぞれはその表面に結合するリガンドとナノ構造の埋め込み先となる高分子を有している。高分子は例えば、シリコン高分子（例えば、リガンドがシリコン尾部または置換基を持つ実施形態において）または炭化水素もしくは他の有機高分子（例えば、リガンドがアルキル、アルケン、または他の炭化水素の尾部または置換基を持つ実施形態において）でありえる。適切な高分子は当技術分野では周知であり、例を本明細書で記述している。追加の例示的な炭化水素高分子には、ポリスチレン、ポリエチレン、アクリレート等を含む。

10

【0190】

他の実施形態において、本発明は高分子および高分子内に埋め込まれた半導体ナノ結晶を含む高分子層を提供し、前記ナノ結晶はその表面に共役される混和性強化リガンドを持ち、リガンドは長さが炭素6～18個のアルカン鎖を含む。適切な実施形態において、リガンドは長さが炭素12～18個のアルカン鎖から構成されうる。高分子は適切には、シリコンであり、半導体ナノ結晶の粒径は適切には、約1～10nmであり、特定の実施形態においてはZnナノ結晶になる。特定の実施形態において、高分子層による上記高分子層に入り込む光の散乱は最低限である。適切には、層の長さは約0.5mmを超える。

【0191】

V. ナノコンポジット生成過程

20

図21で示される他の実施形態において、本発明は、(a)半導体ナノ結晶を第一の密度で溶媒および高分子と混合し第一の混合物(2100)を作製すること、(b)基板材料を第一の混合物(2102)で被覆すること、および(c)溶媒を蒸発させて高分子層(2104)を形成させることを含み、前記高分子層の有効屈折率は n_1 である、高分子層の作製過程を提供する。

【0192】

適切な実施形態において、本発明の過程は能動装置または光学装置の被覆に使用することができる。本明細書にわたり考察する通り、本発明の過程に有用なナノ結晶は共役、配位、付着、結合または他の方法でその表面に関連付けられる混和性強化リガンドを含みうる。本明細書で記述されたさまざまなタイプの任意のナノ結晶を本発明の過程に用いることができる。例えば、高発光ナノ結晶、低発光/高吸収ナノ結晶および低発光/低吸収ナノ結晶を使用することができる。特定の実施形態において、二つ以上の異なるタイプのナノ結晶を溶媒および高分子と混合することで、本明細書で記述される幾つかまたはすべての特性を持つコンポジットを生成することができる。屈折率整合での用途では、本明細書にわたり考察された任意のナノ結晶を使用できるが、ナノコンポジットが逡降変換層またはフィルタリング層としても機能する必要があるかどうかには依存する。他の用途において、低発光特性/低吸収特性を持つナノ結晶は、屈折率効果のみが望まれる場合に屈折率整合での用途に有用である。

30

【0193】

図21で示される他の実施形態において、本発明の過程は、(d)半導体ナノ結晶を第二の密度で溶媒および高分子と混合し第二の混合物(2106)を形成すること、(e)基板材料を第二の混合物(2108)で被覆すること、および(f)溶媒を蒸発させて第二の高分子層(2110)を形成させることをさらに含むことができ、ここで前記第二の高分子層の有効屈折率は n_2 である。

40

【0194】

他の実施形態において、本発明の過程はさらに、半導体ナノ結晶の第三から第*i*までの密度を用いて(d)～(f)の手順を繰り返し、第三から第*i*までの高分子層を生成することをさらに含むことができ、ここで前記第三から第*i*の高分子層の有効屈折率はそれぞれ n_3 から n_i (2112)である。本明細書で用いられているように、「*i*」は整数を意味する。本発明は、全体的な層、被覆、または封止材の生成に使用される任意の数の別の層を含む高

50

分子層を生成する過程を網羅する。1～iの個別の層はそれぞれ、ナノ結晶の異なる密度、異なる組成物（つまり高発光特性または高吸収特性）を持つナノ結晶、および異なる粒径のナノ結晶を含む。こうして、各層は異なる有効屈折率を持ち、複数および／または異なる属性および特性を持ちうる。

【0195】

それぞれが潜在的に異なる有効屈折率を持つ個別の高分子層を提供することで、全体的な層全体にわたるナノ結晶密度勾配と全体的な層全体にわたる有効屈折率勾配を持つ全体的な高分子層（例えば封止層）を生成することができる。図22は、第一の層の有効屈折率 n_1 （2200）が他の層（2202、2204、2206）よりも大きく、第iの層の有効屈折率 i_n （2206）が、他の層（2200、2202、2204）より小さくなることを図示している。本発明の過程は逆順序、つまりナノ結晶密度およびそれ故第i層の有効屈折率が他の層よりも大きく、作製される第一の層の有効屈折率 n_1 が他の層より小さくなるように実施することもできることも注目すべきである。他の実施形態において、個別の層の密度および有効屈折率が同一であったり、図22に示すように、段階的な方法ではなくむしろ高分子層の全体的な有効屈折率が層全体にわたって変化するような方法で作製したりすることができる。

10

【0196】

本明細書にわたり考察する通り、当業者には周知のように、また本明細書の説明に基づき、基板材料を本発明の高分子層で被覆するためにさまざまな既知の過程を使用することができる。適切な被覆過程には、スピンコーティングおよびスクリーン印刷が含まれるがこれらに限定されない。

20

【0197】

一般に、スピンコーティングは4つの段階を含む。第一段階は、被覆液体の基板への蒸着である。この段階では、被覆溶液を吐き出すノズルを用いて実施したり、表面上に噴射することもできる。この分配段階は通常、最終的な被覆の厚さに必要となる量と比較して大幅に余分な被覆溶液を提供する。第二段階では、基板がその最終的な望ましい回転速度にまで加速される。第二段階の特徴は通常、回転運動による基板表面からの活発な液体排出である。究極的に、基板はその望ましい速度に達し、液体は粘性せん断抵抗により回転加速のバランスを正確に保つほど十分に薄い。第三段階では、基板が一定の程度で、スピンの中で液体粘性力が液体薄化挙動を支配する。この段階の特徴は、段階的な液体薄化である。流動挙動の数理処理は、液体がニュートン粘性（つまり直線的である）を示すかどうか、また液体の粘度が基板全体にわたり（かなりの粘度であっても）最初は均一であり、それ以降の時間での液体粘度のプロファイルもまた均一であることから均一的な最終的被覆へとつながるかどうかなを示している。第四段階では、基板が一定の程度でスピンし、溶媒蒸発が被覆の薄化挙動を支配する。前段階が進行すると、液体粘度は粘度効果が些少の純流量のみを生む点まで達する。この点において、揮発的溶媒種の蒸発は、被覆において生じる支配的過程となる。

30

【0198】

他の実施形態において、本発明の過程はさらに、2102での被覆前に混合物内でのナノ結晶密度勾配を形成するために、手順2100において生成された混合物の遠心分離を含む。遠心分離を使用することで、その慣性に従いナノ結晶が分離されると、高分子層内で勾配が作られる。高分子層中でナノ結晶密度勾配を生成するためにさまざまな遠心分離速度または加速を使用でき、これは当業者ならば簡単に決定することができる。選ばれた遠心分離速度は、ナノ結晶の粒径、重合前のナノ結晶と高分子溶液間の密度の違い、そして遠心分離アプローチに依存する。遠心分離は、高速度かつ短期間であってもよく、手順が計算または測定された遠心分離率に基づきタイミングを合わせる勾配を動力学的に生成する。別の方法として、遠心分離管の底部方向のナノ結晶のフラックスが管上部方向のナノ結晶のフラックスと一致する（拡散を理由とする）場合には、平衡アプローチを使用することができる。拡散フラックスは、ナノ結晶の濃度勾配に比例する。適切には、加速の範囲は数百倍 $g \sim 100,000$ 倍 g でありえ、ここで g は重力加速度（ $9.8m/s^2$ ）である。異なる粒径そして異なる材料から作られるナノ結晶を選択することで、ナノ結晶は遠心分離に反応してその

40

50

慣性に従い高分子層全体に広がり、層には勾配が生まれる。本発明の高分子層を生むために、高分子内での勾配を生む当業者には周知の他の過程もまた使用することができる。

【0199】

光学レンズにおいて、光学路長はその中心からの距離に伴い変化し、ここで光学路長は生成物の物理的な路長、厚さおよびレンズ材料の屈折率 n と定義される。一般的なレンズでは、屈折率 n は固定され厚さは異なる。しかしながら、厚さを一定に保ち、レンズ軸からの距離の関数として屈折率を変化させることでレンズを作ることにもできる。かかるレンズはグレーデッド・インデックス・レンズ、または時には省略してGRINレンズと呼ばれる。本発明の方法はまた、GRINレンズを形成するために使用できる。ナノ結晶（例えばZnS約2.35）とポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）などの光学プラスチック（屈折率約1.45）間の屈折率の大幅な違いの結果、GRINレンズを作るために高分子/ナノ結晶の混合を使用することができる。通常ガラスでは、約0.05の屈折率単位の違いは約8mmで達成できる。本用途の方法および過程を使用して、はるかに強力なレンズを作るために約8mmで約0.20の屈折率単位の違いを達成することができる。

10

【0200】

かかる実施形態において、高分子モノマーおよびナノ結晶を含有する溶液を型中心に注入するために勾配ポンプを使用し、充填中ナノ結晶の濃度を変化させることができる。次にレンズを硬化・除去できる。

【0201】

コンポジットの通降変換、フィルタリング、および/または屈折率特性が望ましい場合には、任意の用途に本発明の高分子ナノコンポジットを使用することができる。屈折率を高くした高分子ナノコンポジットの用途の非制限的な例には、下記が挙げられる。

20

【0202】

超高光沢の被覆：透明な被覆の屈折率増大は光沢度を高める。ワックスおよび他の被覆（例えばカーワックス、靴用ワックス、フロアコーティングおよび関連製品）などの高分子被覆をナノ結晶（例えばZnSナノ結晶）に加えると、被覆表面から反射される光量を増大し、それ故その外見の光沢度を高める。C18、PEGおよび本明細書にわたり考察されるものを含む適切なりガンドは、さまざまな高分子、ワックスおよび被覆によりナノ結晶を形成できるように使用することができる。

【0203】

プラスチック製メガネレンズおよびコンタクト。レンズの厚さは、製造材料の屈折率に比例する。屈折率が高いほどレンズは薄くなる。通常ガラスの屈折率は約1.523である一方、CR39などのプラスチック例の屈折率は1.49である。プラスチックレンズの重量はより軽いが、同等強度を持つガラスレンズよりは厚い。

30

【0204】

ナノ結晶、例えばZnSナノ結晶、適切には適切なりガンドをプラスチックレンズに混入することで、屈折率を増大させてガラスのレベルを超えた超薄レンズを作ることができる。コンタクトレンズなどの用途では、レンズを透過して酸素を目に運ぶのが重要なことから、薄いレンズの作成に対してより切迫した必要性が存在する。コンタクトレンズの屈折率は約1.40である。ナノ結晶（例えば約10% ZnS）を数パーセント加えるだけでも屈折率は約1.5に増大するため、より薄いレンズが実現する。高分子層中の所定の位置にナノ結晶を固定するために、本明細書にわたり考察するようなりガンドを使用できる。例えば紫外線（UV）を吸収するナノ結晶など特定の吸収特性を持つナノ結晶を加えることで、紫外線（または他の波長）防止レンズの作成が実現する。

40

【0205】

VI. ナノ構造の生成過程

特に粒径が1~10nm規模の半導体ナノ結晶は、その新規特性のため最先端技術に対する最も有望な高度材料分野として浮上してきた。この新世代材料の技術的進展にもかかわらず、例えば潜在的な毒性など、ナノ結晶と生物系および環境との有害な相互作用の可能性について懸念が生じている。硫化亜鉛（ZnS）、リン化インジウム（InP）、ガリウムリン（

50

GaP)、窒化インジウム (InN) など、毒性がないと見なされる半導体化合物は数種に過ぎない。

【0206】

量子ドットの用途多数について、通常は二つの要素が考慮される。第一の要素は、可視光を吸収・放出する能力である。この点を考慮すると、InPが非常に望ましい基材となる。第二の要素は、光ルミネセンス効率 (量子収率) である。II-VI量子ドット (セレン化カドミウムなど) は通常、III-V量子ドット (InPなど) よりも高い量子収率を持つ。これまで生成されてきたInPコアの量子収率は極めて低く ($<1\%$)、それ故量子収率を改良しようとする試みにおいては、コアとしてInPを持つコアシェル構造およびシェルとしてより高いバンドギャップを持つ他の半導体化合物 (例えばZnS) の生産が追求されてきた。しかしながら、このような方法でこれまでに達成した量子収率は、二つの理由から10~20%に過ぎない。第一の理由は、使用されたコアは低品質であり、それ故増加過程に沈殿の出現が伴ったからである。第二の理由は、合成、トリオクチルホスフィン (TOP) およびトリオクチルホスフィン酸化物 (TOPO) で使用された界面活性剤はナノ結晶との結合が弱い

10

【0207】

例えば、Micic他 (1995) 「Synthesis and characterization of InP, GaP, GaInP₂ quantum dots」J. Phys. Chem. 99:7754-7759、Guzelian他 (1996) 「Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals」J. Phys. Chem. 100:7212-7219、Battaglia and Peng (2002) 「Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent」Nano Lett. 2:1027-1030、Lucey他 (2005) 「Monodispersed InP Quantum Dots Prepared by Colloidal Chemistry in a Noncoordinating Solvent」Chem. Mater. 17:3754-3762、Xu他 (2006) 「Rapid synthesis of high-quality InP nanocrystals」J. Am. Chem. Soc. 128:1054-1055、Haubold他 (2001) 「Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles」ChemPhysChem. 2:331、Micic他 (2000) 「Core-shell quantum dots of lattice matched ZnCdSe₂ shells on InP cores: experiment and theory」J. Phys. Chem. B 104:12149-12156、Bharali他 (2005) 「Folate-Receptor-Mediated Delivery of InP Quantum Dots for Bioimaging Using Confocal and Two-Photon Microscopy」J. Am. Chem. Soc. 127:11364、Talopin他 (2002) 「Etching of colloidal Inp nanocrystals with fluorides: photochemical nature of the process resulting in high photoluminescence efficiency」J. Phys. Chem. B 106:12659-12663、Hines and Guyot-Sionnest (1998) 「Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals」J. Phys. Chem. B 102:3655、Li他 (2004) 「High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors」Nano Lett. 4:2261-2264、Chen他 (2004) 「Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS quantum dots synthesized from ZnO」J. Phys. Chem. B 108:17119-17123、Murray他 (1993) 「Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites」J. Am. Chem. Soc. 115:8706-8715、Dabbousi他 (1997) J. Phys. Chem. B 101:9463、およびCao and Banin (2000) 「Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores」J. Am. Chem. Soc. 122:9692-9702を参照。

20

30

40

【0208】

本発明の一つの態様は、高品質コアシェルナノ結晶の生産に使用できる高品質InPナノ構造を含め、高品質InPナノ構造を合成する方法を提供する。以前に報告された作業では、InPコアはインジウムの前駆物質としては塩化インジウム、溶媒としてはTOPO (トリオクチルホスフィン酸化物) を用いて作製された。本発明の方法は、例えばインジウムの前駆物質として酢酸インジウム、リンの前駆物質としてはトリス (トリメチルシリル) ホスフィン、および成長溶媒としてはラウリン酸およびトリオクチルホスフィン酸化物の混合物など

50

、新規の前駆物質、界面活性剤、および/または溶媒を用いてInPコアを合成し、これにより結果的に生じるInP粒径および粒径分布のほか表面特性も正確に制御することが可能となる。さらに、結果的に生じるコアは極めて安定性があり、量子収率は過去に達成されたものよりも高い。

【0209】

本発明の他の態様は、シェル成長の方法を提供し、高品質なコアシェル型ナノ構造の合成を促進する。例えば、ZnSシェル成長に対する新規の戦略が提供され、ここでは前駆物質としてジエチル亜鉛およびヘキサメチルジシラチアンが、また成長溶媒の一部として脂肪酸が使用される。これにより、粒径分布のさらなる狭小化と量子収率の大幅な増大が可能となる。他の実施形態において、本明細書で記述される新規のリガンドを含むジカルボン酸およびポリカルボン酸が界面活性剤として使用される。例えば、シェルは界面活性剤としてのモノジカルボン酸末端ポリジメチルシロキサン(DCASI-Me)を用いて成長される。この新しい界面活性剤により、ナノ結晶の表面はより良く不動態化され、量子収率は50%以上まで上昇する。

【0210】

一般的な一実施形態は、InPナノ構造の生成方法を提供する。それらの方法において、第一の前駆物質、例えば酢酸インジウム、および第二の前駆物質、例えばトリス(トリメチルシリル)ホスフィンが提供される。第一および第二の前駆物質を酸および溶媒の存在下で反応して、ナノ構造を生成する。溶媒はオクタデセン以外の溶媒が望ましい。例えば、溶媒はTOPO、TOP、ベンゾフェノン、ヘキサデカン、オクタデカン、または同様に高い沸点を持つ他の溶媒でありえる。

【0211】

一実施形態において、酸は脂肪酸、例えばラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、またはステアリン酸でありえる。他の実施形態において、酸は例えばホスホン酸、ジカルボン酸またはポリカルボン酸など、本明細書で記述されるか当技術分野では周知のものの一つである。例には、ヘキシルホスホン酸およびテトラデシルホスホン酸などのホスホン酸、およびヘプタン二酸およびドデセニルコハク酸などのカルボン酸が含まれるがこれらに限定されない。ジカルボン酸は、二つのカルボン酸部分(例えば二つのモノカルボン酸部分または一つのジカルボン酸部分)を持つ化合物である。ポリカルボン酸は、三つ以上のカルボン酸部分を持つ化合物である。

【0212】

結果的に生じるナノ構造は通常ナノ結晶で、任意に狭い分布粒径を持つ小さなナノ結晶である。例えば、結果的に生じるナノ結晶の平均直径は1~6nm、例えば1.5~5.5nm、例えば2.5nm未満または2.0nm未満でありえる。一つの実施形態において、ナノ結晶の発光スペクトルの発光極大は500nm~750nmである。一つの実施形態において、ナノ結晶の発光スペクトルの半値全幅は70nm未満(例えば60nm未満、50nm未満、または40nm以下)であり、ナノ結晶の粒径分布が狭いことを示している。

【0213】

方法には任意に、コアとしてのInPナノ構造の使用、または例えばZnS、ZnSe、 $ZnSe_xS_{1-x}$ 、ZnTe、またはZnO シェルなどその周囲の一つ以上のシェルの成長が含まれる。任意に、結果的に生じるナノ構造は高量子効率有しており、例えば40%を超える、50%を超える、55%を超える、または60%以上になる場合もある。

【0214】

他の一般的な一実施形態は、II-VI族半導体シェルを持つコアシェル型ナノ構造の生成方法を提供する。これらの方法では、ナノ構造のコアが提供され、II族原子を含む第一の前駆物質を提供し、VI族原子を含む第二の前駆物質を提供し、リガンドの存在下で第一および第二の前駆物質を反応させてシェルを生成することで、コアを取り囲むシェルが生成される。前駆物質は通常、TOP、TOPOなどの溶媒中または溶媒の混合物中で反応される。反応温度や焼鈍時間などの条件は、(コアまたはシェル合成のどちらについても)当技術分野では周知の通り多様である。

【0215】

リガンドはジカルボン酸またはポリカルボン酸である。例示的なリガンドは本明細書で記述され、追加例は当技術分野で見受けられる。例示的なリガンドには、化合物16、18 (DCASi-Me)、43、44、46、47、および48を含むがこれらに限定されない。

【0216】

コアには本質的に、II-VIシェルが望ましい任意の材料を含む。一種の実施形態において、コアはCdS、ZnS、ZnSeまたはZnTeなどのII-VI族半導体を含む。他の実施形態において、コアは例えばInP、InAsまたは $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ などIII-V族半導体を含む。

【0217】

同様に、シェルは本質的に望ましいII-VI半導体から構成することができる。例えば、シェルはZnS、ZnSe、または $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ から構成されうる。例示的なコアシェルの組み合わせには、InP / ZnS、InP / ZnSe / ZnSコア / シェル / シェル、InP / $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ コア / 合金シェル、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ / ZnS合金コア / シェル (量子収率を改良し環境安定性の改善のためより厚いシェルを製造するための任意のコアとシェルの間のより良い格子整合のため)、および発光が青色から紫外線のスペクトル範囲を網羅するZnSe / ZnSおよびZnTe / ZnSコアシェル型ナノ結晶などの他の非毒性ナノ結晶が含まれるがこれらに限定されない。

10

【0218】

上述の通り、第一の前駆物質はジエチル亜鉛でありえる。他の例示的な第二の前駆物質には、ジメチル亜鉛、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、および酢酸亜鉛を含む。第二の前駆物質は、例えばヘキサメチルジシラチアンまたは硫黄元素でありえる。

20

【0219】

方法の実践により生成される、または実践において有用な組成物はまた、本発明の特長でもある。例えば、組成物には、第一の前駆物質、例えば酢酸インジウム、第二の前駆物質、例えばトリス(トリメチルシリル)ホスフィン、酸および溶媒を含みうる。溶媒はオクタデセン以外の溶媒が望ましい。例えば、溶媒はTOPO、TOP、ベンゾフェノン、ヘキサデカン、オクタデカン、または同様に高い沸点を持つ他の溶媒でありえる。一種の実施形態において、酸は脂肪酸、例えばラウリン酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、またはステアリン酸である。他の実施形態において、酸は例えばホスホン酸、ジカルボン酸、またはポリカルボン酸など、本明細書に記述されるか当技術分野では周知のものの一つである。組成物は任意に、InPナノ構造、例えばナノ結晶を含み、任意には狭い粒径分布を持つ小さなナノ結晶である。他の例示的な組成物には、ナノ構造コア、II族原子を含む第一の前駆物質、VI族原子を含む第二の前駆物質、およびジカルボン酸またはポリカルボン酸リガンドを含む。組成物は任意に、II-VI族半導体シェルを持つコアシェル型ナノ構造を含む。上記方法において記述した本質的にすべての特長が、関連性に応じて、これらの組成物に適用される。

30

【0220】

上述の通り、本発明の方法および/またはリガンドにより高量子効率を持つナノ構造の合成が可能となる。量子効率 (文献では量子収率としても知られる) は、吸収される光子当たりに発生する一定の事象の数 (例えばナノ構造により吸収された光子当たりのナノ構造により放出された光子数) である。

40

【0221】

従って、一般的な一種の実施形態はナノ構造の集団を含む組成物を提供し、その集団は50%以上の量子効率を示す。集団の員ナノ構造 (通常は集団の各員) はコアおよびシェルから構成され、そのコアはCd含有コアまたはPb含有コア以外のものである。任意に、集団は55%以上、例えば約60%以上の量子効率を示す。

【0222】

一種の実施形態において、リガンドは員ナノ構造 (例えば各員) の表面に結合する。例示的なリガンドには、例えば化合物16または18などジカルボン酸リガンドなど本明細書に記述されるものを含むがこれらに限定されない。

【0223】

50

記述した通り、コアはCdまたはPbを含有していない。特定の実施形態において、コアは非重金属を含有するコアであり、ここで重金属は元素周期表で銅から鉛の間の元素の族であり、原子量が63.546~200.590、比重は4.0を上回る。一種の実施形態において、コアは例えばInPなどIII-V族半導体を含む。シェルは、本質的に望ましい材料、例えばZnS、ZnSe、 $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ 、ZnTe、またはZnOなどのII-VI族半導体を含みうる。

【0224】

一種の実施形態において、員ナノ構造はInPコアを含む。任意に、ナノ構造はZnS、ZnSe、 $\text{ZnSe}_x\text{S}_{1-x}$ 、ZnTe、またはZnOシェルを含む。リガンドは員ナノ構造、例えば化合物18の表面に結合することができる。

【0225】

上記実施形態において記述した本質的にすべての特長が、関連性に応じて、これらの実施形態に適用される。例えば、ナノ構造は量子ドットでありえる。ナノ結晶の粒径分布は狭く、コアは小型（例えば直径1.5~5.5nm）で、かつ/またはナノ結晶は、例えば500nm~750nmの発光波長を持つなど可視スペクトル範囲を網羅することができる。ナノ構造は溶媒、高分子等に任意に分散される。かかる高発光ナノ構造は例えば、発光ナノコンポジットなど多様な用途で利用できる。

【0226】

上述の通り、本発明の方法および/またはリガンドにより小型InPナノ構造の合成が可能となる。そのため、一種の実施形態はInPナノ結晶の集団を含む組成物を提供し、前記集団のナノ結晶の平均直径は5.5nm未満である。ナノ結晶の平均直径は2.5nm未満、例えば2.0nm未満が望ましい。一つの実施形態において、平均直径は1.5nmまたは1nmほどまで小さいものである。ナノ結晶の粒径分布は任意で狭いものである。

【0227】

また上述の通り、本発明の方法および/またはリガンドを使用することにより、狭い粒径分布を持つInPナノ構造の合成が可能となる。従って、一種の実施形態は、InPナノ結晶の集団を含む組成物を提供し、ここで集団の発光スペクトルの半値全幅は70nm未満である。例えば、半値全幅は60nm未満、50nm未満、または40nm未満さえでありえる。ナノ結晶の粒径は任意に1~6nmまたは1.5~5.5nmと小さく、また任意に集団の発光スペクトルの発光極大は500nm~750nmである。

【0228】

VII. 発光ナノコンポジット

発光ナノ結晶の硬化可能なマトリックスへの混入は、望ましい形状の発光性があり光学的に透明な固体サンプルの製造に望ましい。しかしながら、かかる混入の達成は難しいものである。発光ナノ結晶を硬化可能なマトリックスに取り込む以前の試みにおいては、ナノ結晶はマトリックスとの適合性がないために相分離を招くか、特にカドミウムを含有しないナノ構造では硬化後に発光が失われるかのいずれであった。

【0229】

一つの態様において、本発明は発光ナノコンポジット、ならびに発光特性を固体内に保存しつつ硬化性マトリックスに発光ナノ構造を混入する方法を提供する。ナノ構造は任意に、本発明の新しいリガンドおよび/または密接に結合した他のリガンドを含む、その表面に結合したリガンドを持つ。

【0230】

一般的な一種の実施形態はそのため、発光ナノ結晶の集団を含む発光ナノコンポジットを提供し、そのナノ結晶はマトリックスに埋め込まれ、そのナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた際に実質的に発光を保持する。マトリックスはエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンマトリックスであることが望ましい。「エポキシ」は、触媒剤と混合された場合に重合・架橋するエポキシド高分子である。「ポリ尿素」は、イソシアン酸塩とアミンの間の化学反応により生成される高分子である。「ポリウレタン」は、イソシアン酸塩とポリオールとの間の化学反応により生成される高分子である。多様な適切なマトリックスは当技術分野において周知である。

10

20

30

40

50

【0231】

述べた通り、ナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた際も発光し続ける。そのため、コンポジットの光出力は任意に、マトリックスに埋め込まれていない同等のナノ結晶集団の光出力の少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも20%、または少なくとも30%以上である。例えば、発光ナノコンポジットの量子収率は、呼応する溶液中のナノ結晶での量子収率53%と比較して18%でありえ、それ故コンポジットの光出力は自由なナノ結晶の光出力の34%である。

【0232】

一種の実施形態において、リガンドは員ナノ結晶（例えば各員ナノ構造）の表面に結合する。リガンドには、アミン部分またはジカルボン酸部分などナノ構造結合部分を含むことができる。例示的なアミンリガンドには、デシルアミンまたはオクチルアミン、および高分子アミンなどの脂肪族アミンを含む。例示的なジカルボン酸リガンドには、例えば化合物43、44および46など本明細書に記述されるものを含むがこれらに限定されない。

10

【0233】

一つの態様において、ナノ結晶はCdを含有しないナノ結晶である。ナノ結晶がコアシェルナノ結晶である実施形態において、コアとシェルは両方ともに実質的にカドミウムを含まない（つまり、カドミウム以外の要素を含む前駆物質より合成される）。Cdを含有しないナノ結晶は通常、元素分析により決定される通りカドミウムを含まない。一つの実施形態において、ナノ結晶はコアシェルナノ結晶であり、コアはIII-V族半導体を含む。数例として、ナノ結晶は例えば上述されたもののよう、InP/ZnS、InP/ZnSe、またはInP/ZnSe_xS_{1-x}コアシェル型ナノ結晶またはInP/ZnSe/ZnS コア/シェル/シェルナノ結晶でありえる。

20

【0234】

関連する一種の実施形態は、マトリックスに埋め込まれた発光ナノ結晶の集団を含む発光ナノコンポジットを提供し、ここでリガンドは員ナノ結晶の表面に結合する。リガンドは、員ナノ結晶の表面に結合するアミン部分またはジカルボン酸部分を含むことが望ましい。上記の実施形態については、ナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた際に実質的にその発光を保持することが望ましい。

【0235】

マトリックスは本質的に望ましいマトリックス、例えば光学的に透明なおよび/または硬化可能なマトリックスでありえる。多様なマトリックスは当技術分野でよく周知であり、本発明の実施に適應させることができる。一つの実施形態において、マトリックスはエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンを含む。

30

【0236】

上記実施形態について述べた本質的にすべての特性は、例えばナノ結晶のタイプ、リガンドのタイプ等に関して、関連性に依じて、これらの組成物にも適用される。例えば、ナノ結晶は任意にCdを含有しないナノ結晶である。

【0237】

本発明の発光コンポジットは任意に、被覆として使用されるなど、望ましい三次元の形状に形成される。潜在的な用途には、望ましい形状の発光固体ナノ結晶ベースのサンプルが含まれ、これはおもちゃ、設計応用、封止用途などに使用できる。注目すべきは、ナノ結晶粒径に対する制御により色調整が可能となり、これにより一つの励起源のみが必要な一方で色調整が可能となる点である。また、コンポジット中のナノ結晶の濃度および荷重割合も変化する。

40

【0238】

本発明はまた、このような発光コンポジットの生成方法を提供する。そのため、一般的な一種の実施形態は、発光ナノコンポジットの生成方法を提供し、ここで発光ナノ結晶が提供され、一つ以上のマトリックス前駆物質と混合し、第一の混合物を形成する。マトリックス前駆物質はマトリックス、例えばエポキシ、ポリ尿素、またはポリウレタンマトリックスを生成するために硬化し、それによってナノコンポジットを提供する。結果生じるナ

50

ノコンボジットは、マトリックスに埋め込まれた発光ナノ結晶を含み、前記ナノ結晶はマトリックスに埋め込まれた際に実質的に発光を保持する。方法は任意に、マトリックス前駆物質を硬化する前に、第一の混合物を望ましい形状に成型または形成することを含む。

【0239】

上記実施形態について述べたすべての機能は本質的に、例えば光出力、ナノ結晶の組成物、関連するリガンド等に関して、関連性に依拠して、これらの方法にも適用される。例えば、発光ナノ結晶の提供は任意に、ナノ結晶の表面に結合するリガンドを持つ発光ナノ結晶を提供することを含む。リガンドは、ナノ結晶の表面に結合するアミン部分またはジカルボン酸部分を含む。例示的なリガンドには、例えばデシルアミン、オクチルアミンおよび化合物43、44、および46など上述されたものを含む。

10

【0240】

関連する一般的な一種の実施形態はまた、発光ナノコンボジットの生成方法を提供する。これらの方法では、ナノ結晶の表面に結合するリガンドを持つ発光ナノ結晶が提供される。リガンドは、ナノ結晶の表面に結合するアミン部分またはジカルボン酸部分を含むことが望ましい。ナノ結晶は一つ以上のマトリックス前駆物質と混合して第一の混合物を形成し、マトリックス前駆物質はマトリックスを生成するために硬化され、それによってマトリックス中に埋め込まれた発光ナノ結晶を含むナノコンボジットを提供する。ナノ結晶は実質的に、マトリックス中に埋め込まれた際に発光を保持することが望ましい。方法は任意に、マトリックス前駆物質を硬化する前に、第一の混合物を望ましい形状に成型または形成することを含む。

20

【0241】

上記実施形態について述べたすべての機能は本質的に、例えばナノ結晶の組成物、光出力、例示的なリガンド、マトリックスのタイプ等に関して、関連性に依拠して、これらの方法にも適用される。

【0242】

〔例〕

下記の例は、本発明の方法および組成物を説明するものだが、これらに限定されない。ナノ結晶の合成において遭遇するのが珍しくなく、当業者には明らかなものとなるさまざまな条件およびパラメータに対する別の適切な修正および適応は、本発明の精神および範囲内である。

30

【実施例1】

【0243】

コア/シェルナノ結晶の合成

適切なナノ結晶の合成手順には、本発明の理論モデルにより規定されたものと一致する特定のスペクトル特性を備えたナノ結晶サンプルの製造が含まれる。これには、調整可能な粒径および粒径分布（例えば、約15nmから約100nmまで調整可能なFWHMで460～640nmの間で調整可能な発光ピーク波長を生成する直径1～20nmの粒径）でのナノ結晶の製造が含まれる。これが次に、最適な発光特性を持つシミュレーションにより特定されたナノ結晶混合物の合成に使用される。シミュレーションおよびコア/シェルナノ結晶の手順は通常、反復過程で実施される。

40

【0244】

CdSe / ZnS（コア/シェル）のタイプI型コアシェルナノ結晶は、最初は芯材による製造、その後にはシェルの成長という溶液相方法を用いて二段階の過程で合成することができる。

コア合成

【0245】

原液は、トリ-n-ブチルホスフィン（TBP）に溶解したSe粉末とTBPに溶解したCd(CH₃)₂から調製する。無空気環境において、Cd原液をトリオクチルホスフィン酸化物（TOPO）と以前に120℃で脱気したトリオクチルホスフィン（TOP）の混合物に滴加する。温度を300℃まで上昇させ、その後にはSe前駆物質を素早く注入する。注入後、温度を260℃前後まで低下させ、粒径を制御するためこの温度を一定期間一定に保つ。温度プロファイル、開始

50

試薬や条件を制御することで、中心波長および粒径分布を別々に調整することができる。生成物の性質は、XRDおよびTEM分析を用いて確認される。

【0246】

シェル合成

コアCdSeナノ結晶をTOP0とTOP中で分散させ、同左に140 °C ~ 220 °Cの温度でZnEt₂および(TMS)₂Sの混合物を添加する。ZnSシェル被覆の厚さは、表面被覆率が均一になり量子効率を改善するように前駆物質の比率や成長温度を変えることで変化する。シェル成長の確認は、XRD、EDXおよびTEM分析を用いて行う。

【0247】

個々のナノ結晶の光学的特性は、市販のUV-Vis分光光度計および蛍光光度計を用いたUV-Vis吸収スペクトルおよび光ルミネセンススペクトルの測定を特徴とする。励起波長は青色LED(約460nm)に一致する。溶液中のナノ結晶の内部量子効率は、内部参照標準を用いて計算される。ナノ結晶成分混合物(溶液相)は、理論モデルからの予測と一致するように適切な濃度比を混合することで形成される。これらの実際の混合物の発光・吸収に関する情報は次に、モデルを検証(必要ならば改良する)するためにシミュレーションに入力として逆送りされる。

10

【0248】

本手順の出力は、過程において他のメカニズムへの損失がゼロだと仮定して、モデル予測と一致する青色励起および合計遷降変換効率により光を当てられた際に、理論モデルのものと一致するCRIおよびCTTにより白色光を生成する適切な組成物を持つ、ナノ結晶の溶液相混合物である。

20

【実施例2】

【0249】

ZnSナノ結晶合成

記載する順序で、下記を50 mL三首丸底フラスコに添加する。

1. Zn(酢酸)₂: 76.5mg ロット番号12727BC
2. ステアリン酸: 484mg ロット番号06615MA
3. トリ-n-オクチルホスフィン酸化物(TOP0): 4.07g ロット番号21604LA

【0250】

グローブボックス中で下記を調製する。

30

5mL注射器に蒸留済みトリ-n-オクチルホスフィン(TOP)(#35-111)を3.9g

1mL注射器に02-190(ビス(トリメチルシリル)硫化物(TMS₂S):TOP)の原液116.4mg

MeOH 5.0mLを入れた40mLセブタムキャップ付きバイアル一つ

【0251】

反応器を真空下に配置する。

【0252】

120 °Cに加熱する。

【0253】

120 °Cに達したら、20分間放置する。

【0254】

反応器をアルゴン下に配置する。

40

【0255】

5mL注射器からTOPをゆっくりと注入する。

【0256】

設定温度を250 °Cに変更する。

【0257】

250 °Cに達したら、即座に原液02-190(ビス(トリメチルシリル)硫化物(TMS₂S):TOP)を1 mL注射器から注入する。

【0258】

温度250 °Cで2分間成長させる。

50

【0259】

加熱マントルから外し、反応させながら50℃まで冷却させる。

【0260】

50℃で、注射器を用いて成長溶液を除去し、MeOHの入った40mLバイアルに注入する。

【0261】

図23は、本発明に従い生成されるZnSナノ結晶のX線回折スキャンを示す。スキャンは、ウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型（スファレライト）の結晶の混合物を有する硫化亜鉛の存在を示す。

【0262】

図24は、本発明に従い生成されたZnSナノ結晶（直径約4nm）の透過電子顕微鏡（TEM）を示す。

10

【0263】

ZnSナノ結晶は、用途および望ましい特性に応じて、例えばC6～C22アルカンなど、いかなる鎖長の炭化水素を使用しても生成することができる。

【実施例3】

【0264】

カルボン酸シリコンリガンドの合成

一般的な方法

すべての操作は、別途記載のない限り、乾燥窒素雰囲気下でシュレンク法を用いることにより、空気と湿度を厳密に排除した状態で実施された。THF、トルエン、クロロホルム-d₁およびトルエン-d₈は、活性化した4A分子篩で乾燥し、冷凍・吸引・解凍という3サイクルにより脱ガスした。4-ペンテン酸および1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンは、Aldrich社（ミズーリ州セントルイス）から購入し、使用前にシュレンク法を用いて貯蔵フラスコで蒸留・保管した。ヘプタメチルシクロテトラシロキサンおよび1,1,1,3,3,5,5-ヘプタメチルトリシロキサンは、Gelest社（ペンシルベニア州モリスビル）から購入し、使用前にシュレンク法を用いて貯蔵フラスコで蒸留・保管した。キシレン中で2.1～2.4%のカルシュテット触媒または白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体はGelest社から購入し、グローブボックスに保管し、さらに純化せずに使用した。すべての生成物はグローブボックスに保管した。NMR化学シフトデータは、¹Hは400MHzで、¹³C {¹H}は100MHzで、³¹P {¹H}は162MHzで、²⁹Si {¹H}は79.5MHzでBruker社製FT NMR（フーリエ変換核磁気共鳴装置）を用いて記録し、ppm単位で記載されている。

20

30

【0265】

一般的な合成手順（図20gを参照）

HO₂C(CH₂)₄(SiMe₂O)₂SiMe₃の合成

グローブボックス中で、カルシュテット触媒（2.66 g溶液、0.300ミリモル）を添加した後シュレンクライン上でTHF 60mLで希釈して、100mLのシュレンクフラスコ中で下記の反応が設定された。その後、無色透明の溶液に1,1,1,3,3,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン（8.13mL、6.67g、30.0ミリモル）を注射器で約90秒添加し、約30秒で溶液は澄んだ緑色に変わった。溶液は室温で約15分間攪拌した。その後、室温の水槽に浸けた反応フラスコに注射器で4-ペンテン酸（3.07mL、3.00g、30.0ミリモル）を約90秒間添加し、溶液は薄茶色にゆっくりと変わり、わずかな熱が生じた。約2時間後、サーモスタット制御されたヒーターを用いて水槽を35℃に加熱し、一晚攪拌した。

40

【0266】

揮発物質は回転式蒸発器により澄んだ茶色の溶液から取り除き、半透明な茶色の油が残った。生成物はショートパス器具により混合物から蒸留し、蒸気温度80～95℃かつ圧力20ミリトル未満で留分が収集された。生成物は、通常ならば約50%の酸と50%の無水物を含有する無色透明油（5.55gまたは約17ミリモルおよび収率57%）である。酸への完全変換は、生成物混合物（2.00gまたは約6.2ミリモル）をアセトニトリル40mL中に溶解し、その後ピリジン（5.00mL、5.11g、64.6ミリモル）および水（6.20mL、6.20g、33.4ミリモル）を添加して達成された。溶液を空気中で一晚攪拌した。揮発物質は、残留物が油になるまで

50

、回転式蒸発器により溶液から除去された。次に、トルエン100mLが添加され、揮発物質は、残留物が油になるまで、回転式蒸発器により除去された。トルエン共沸混合物を用いた水の除去は、二回実施された。結果的に生じる無色透明の油はビーカーに移されて厚さ約3 mmの層を生成し、生成物は10ミリトル未満の静的真空下でデシケーターの中で、五酸化リン上で一晚乾燥された。生成物は無色透明の油(1.35g、4.18ミリモル、収率67%)であり、グローブボックスに保管された。

【0267】

図20gに示したものと本明細書全体で開示するものなどのさらなるカルボン酸シリコンリガンドは、上記と類似する手順を用いて調製することができる。

【0268】

HO₂C(CH₂)₄(SiMe₂O)₂SiMe₃の分析

¹H NMR (クロロフォルム-d₁, : 0.10、0.13、0.14 (s, SiMe)、0.52、1.39、1.67 (m, CH₂)、2.35 (t, 2H, CH₂))。

【0269】

¹³C{¹H} NMR (クロロフォルム-d₁, : 1.5、2.0、2.0 (s, SiMe)、18.1、23.1、28.5、34.1 (s, CH₂)、180.5 (s, C=O)。

【0270】

²⁹Si{¹H} (1:1 CDCl₃/Et₃N, 0.02 M Cr(acac)₃, : -20.9, 7.1 (s, 1:2)。

【0271】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド): 1050 s (Si-O-Si)、1700 m (C=O)、3030 w (CH芳香族)、2956 sh、2928 s、2854 m (CH脂肪族)、3400 to 2700 v br (酸)。

【0272】

質量分析ESI (m/z): 345 (MNa+)。

【0273】

HO₂C(CH₂)₄SiMeO(SiMe₂)₃ (環状テトラシロキサン)の合成および分析データ

無水物/酸混合物の沸点は、圧力10ミリバール未満で95~110 °Cであった。酸/無水物混合物の合成の収率は約64%であり、酸への変換率は63%であった。

【0274】

¹H NMR (クロロフォルム-d₁, : 0.10、0.12、0.13 (s, SiMe)、0.48、1.39、1.65 (m, 2H, CH₂)、2.35 (t, 2H, CH₂))。

【0275】

¹³C{¹H} NMR (クロロフォルム-d₁, : -0.1、1.9、2.0 (s, SiMe)、17.5、22.9、28.3、34.1 (s, CH₂)、180.4 (s, C=O)。

【0276】

²⁹Si{¹H} (1:1 CDCl₃/Et₃N, 0.02 M Cr(acac)₃, : -20.3、-19.1、-19.0 (s, 1:2:1)。

【0277】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド): 1050 s (Si-O-Si)、1700 m (C=O)、3030 w (CH芳香族)、2956 sh、2928 s、2854 m (CH脂肪族)、3400~2700 v br (酸)。

【0278】

HO₂C(CH₂)₄SiMe(OSiMe₃)₂の合成および分析データ

無水物/酸混合物の沸点は、圧力10ミリバール未満で78~95 °Cであった。酸/無水物混合物の合成の収率は63%であり、酸への変換率は62%であった。

【0279】

¹H NMR (クロロフォルム-d₁, : 0.10、0.12、0.13 (s, SiMe)、0.53、1.43、1.68 (m, 2H, CH₂)、2.35 (t, 2H, CH₂))。

【0280】

¹³C{¹H} NMR (クロロフォルム-d₁, : 0.9、1.0 (s, SiMe)、16.9、22.7、28.1、34.0 (s, CH₂)、180.0 (s, C=O)。

【0281】

²⁹Si{¹H} (1:1 CDCl₃/Et₃N, 0.02 M Cr(acac)₃, : -22.0、-7.1 (s, 1:2)。

10

20

30

40

50

【 0 2 8 2 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1050 s (Si-O-Si)、1700 m (C=O)、3030 w (CH芳香族)、2956 sh、2928 s、2854 m (CH脂肪族)、3400 ~ 2700 v br (酸)。

【 0 2 8 3 】

質量分析ESI TOF 381 (MH+) およびESI TOF 379 (M-H)。

【 実施例 4 】

【 0 2 8 4 】

ホスホン酸シリコンリガンドの合成

一般的な合成手順

(EtO)₂P(O)(CH₂)₄(SiMe₂O)₂SiMe₃の合成

10

グローブボックスにおいて、カールシュテット触媒 (0.450g溶液、0.052ミリモル) を250 mLシュレンクフラスコに添加した。シュレンクライン上で、THF100mLを添加した後、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン (14.0mL、11.5g、51.8ミリモル) を注射器で約90秒添加した。無色透明溶液は約30秒で澄んだ緑色に変わった。ジエチル3-ブテニルホスホン酸塩 (10.0mL、9.95g、51.8ミリモル) を注射器で約90秒添加する前に、反応溶液を約15分間攪拌した。反応溶液はその後ゆっくりと薄茶色になり、わずかな熱が生じた。約2時間後、反応フラスコを35 °Cに熱したサーモスタット制御の水槽に浸け、反応溶液を一晩加熱した。

【 0 2 8 5 】

揮発物質は回転式蒸発器により澄んだ茶色の溶液から取り除き、半透明な茶色の油が残った。カラムに、直径30mmおよび長さ150mmのヘキサン中のシリカ (230 ~ 400メッシュ) を詰めた。粗生成物をカラム上に配置した後、カラムをヘキサン250mL、その後に酢酸エチルとヘキサンの割合が1:1の溶媒混合液1500mLで溶出した。溶離液は一つの留分で収集された。次に、揮発物質を回転式蒸発器により除去し、薄茶色の油が残った。生成物はその後、圧力20ミリトル未満およびポット温度120 °Cで単蒸留を用いて蒸留された。生成物は無色透明の油 (17.6g、42.5ミリモル、収率82.1%) であった。

20

【 0 2 8 6 】

図20a、20jおよび20nに示したものや本明細書全体で開示するものなどのさらなるホスホン酸シリコンリガンドは、上記と類似する手順を用いて調製することができる。

【 0 2 8 7 】

30

(EtO)₂P(O)(CH₂)₄(SiMe₂O)₂SiMe₃の分析

¹H NMR (クロロフォルム-d₁, : 0.00 (s, 6H, SiMe)、0.05 (s, 6H, SiMe)、0.07 (s, 9H, SiMe)、0.53、1.39、1.60、1.70 (m, 2H, CH₂)、1.30 (t, 6H, CH₂CH₃)、4.06 (m, 4H, CH₂CH₃)。

【 0 2 8 8 】

¹³C{¹H} NMR (クロロフォルム-d₁, : -0.34、1.46、2.01 (s, SiMe)、16.68、61.52 (d, JP-C = 6 Hz, CH₂CH₃O)、18.05 (s, CH₂)、24.62 (d, JP-C = 18 Hz, CH₂)、26.19 (d, JP-C = 5 Hz, CH₂)、25.69 (d, JP-C = 140 Hz, CH₂P)。

【 0 2 8 9 】

³¹C{¹H} NMR (クロロフォルム-d₁, : 32。

40

【 0 2 9 0 】

²⁹Si{¹H} (1:1 CDCl₃、0.02 M Cr(acac)₃, : -22.00, 7.12 (s, 1:2)。IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1030 (s, Si-O-Si)、1260 (m, Si-Me)、1380、1400 1430 (w, Et-O-P)。

【 0 2 9 1 】

(EtO)₂P(O)(CH₂)₄SiMe(OSiMe₃)₂の合成および分析データ

ポットは圧力20ミリトル未満で120 °Cまで加熱し、生成物を収率81%の無色透明の油に蒸留した。

【 0 2 9 2 】

¹H NMR (クロロフォルム-d₁, : -0.32 (s, 3H, SiMe)、0.06 (s, 18H, SiMe)、0.44、1.37、1.60、1.70 (m, 2H, CH₂)、1.30 (t, 6H, CH₂CH₃)、4.08 (m, 4H, CH₂CH₃)。

50

【 0 2 9 3 】

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (クロロフォルム- d_1 , : -0.15、2.01 (s, SiMe)、16.65、61.49 (d, JP-C = 6 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O}$)、17.38 (s, CH_2)、24.48 (d, JP-C = 18 Hz, CH_2)、25.97 (d, JP-C = 5 Hz, CH_2)、25.71 (d, JP-C = 140 Hz, CH_2P)。

【 0 2 9 4 】

$^{31}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (クロロフォルム- d_1 , : 33。

【 0 2 9 5 】

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (1:1 CDCl_3 、0.02 M $\text{Cr}(\text{acac})_3$, : -17.96、9.94、10.00 (s, 1:1:1)。

【 0 2 9 6 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1030 (s, Si-O-Si)、1250 (m, Si-Me)、1380、1400、1430 (w, Et-O-P)。 10

【 0 2 9 7 】

$(\text{EtO})_3\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{SiMeO}(\text{SiMe}_2)_3$ (環状テトラシロキサン) の合成および分析データ
蒸留のため、蒸気温度は圧力10ミリトル未満で84~96 °Cであった。生成物は収率44%で無色透明の油として単離された。

【 0 2 9 8 】

^1H NMR (クロロフォルム- d_1 , : 0.50、0.70 (s, 全21H, SiMe)、0.51 1.41、1.61、1.69 (m, 各2H, CH_2)、1.30 (t, 6H, CH_2CH_3)、4.08 (m, 4H, CH_2CH_3)。

【 0 2 9 9 】

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (クロロフォルム- d_1 , : -0.57、0.91、0.94 (s, SiMe)、16.66、61.50 (d, JP-C = 6 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{O}$)、16.86 (s, CH_2)、24.29 (d, JP-C = 18 Hz, CH_2)、25.88 (d, JP-C = 5 Hz, CH_2)、25.70 (d, JP-C = 140 Hz, CH_2P)。 20

【 0 3 0 0 】

$^{31}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (クロロフォルム- d_1 , : 33。

【 0 3 0 1 】

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (1:1 CDCl_3 、0.02 M $\text{Cr}(\text{acac})_3$, : -20.39、-19.17、-19.08 (s, 1:2:1)。

【 0 3 0 2 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1015、1050 (s, Si-O-Si)、1250 (m, Si-Me)、1380、1400、1430 (w, Et-O-P)。 30

【 0 3 0 3 】

ホスホン酸の一般的な合成手順、 $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_4(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{SiMe}_3$
50 mLシュレンクフラスコに、 CH_2Cl_2 、15 mL、その後に $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_4(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{SiMe}_3$ (1.00g、2.42ミリモル)を添加し、溶液は均質になるまで攪拌された。その後トリメチルシリル臭化物 (0.671mL、0.778g、5.08ミリモル)を添加し、溶液を15分間攪拌した。

【 0 3 0 4 】

揮発物質を真空移動で除去し、メタノール10.0mLその後に水0.25mLを添加した。30分間攪拌した後、揮発物質を真空移動で除去し、トルエン10.0mLを添加し1分間攪拌した。揮発物質を真空移動で除去し、トルエン10.0mLを添加して溶液を攪拌し、前回同様に揮発物質を真空移動で除去した。生成物は多少濁った粘性のある油であった。 40

【 実施例 5 】

【 0 3 0 5 】

$(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_4(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{SiMe}_3$ の分析

ESI (m/z) : 359 (MH+) および381 (MNa+)、

脂肪族カルボン酸リガンドの合成

二脂肪族 (C18) モノ-コハク酸リガンドの合成

【 0 3 0 6 】

図25パネルAにリガンドの合成を概略的に図式で示す。

【 0 3 0 7 】

一般的な方法

すべての操作は、別途記載のない限り、乾燥窒素雰囲気下でシュレンク法を用いることに 50

より、空気と湿度を厳密に排除した状態で実施された。トルエンは、分子篩およびアルミナを乾燥剤として組み込んだM Braun溶媒システムで乾燥した。アセトン- d_6 を7日間無水カルシウム(II)硫酸(Drierite)で攪拌して純化した後、「trap-to-trap法」で蒸留した。クロロフォルムおよびジクロロメタンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。オクタデシルリチウムはFMC Lithium社から購入して冷蔵保管し、使用前にピフェニルメタノールを滴定法で化学分析した。アリル無水コハク酸はTCI America社から購入して蒸留し、使用するまでシュレンク法を用いて保管した。ジクロロメチルシランおよびジメチルクロロシランはAcros Organics社から購入し、使用前に貯蔵フラスコにカニューレで移した。低着色のキシレン中の2.1~2.4%のカルシュテット触媒前駆物質または白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体はGelest社から購入し、グローブボックスに保管し、さらに純化せずに使用した。シリカゲル60(230~400メッシュ)はEM Science社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。五酸化リンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。活性炭(ココナッツシェル)および4A分子篩はAldrich社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。NMR化学シフトデータは、 ^1H は400MHzで、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ は100MHzでBruker社製 FT NMR(フーリエ変換核磁気共鳴装置)を用いて記録され、ppm単位で記載されている。重水素溶媒中の原子不純物を用いてNMR化学シフトを参考とした。シリコン式量は、正確を期して少なくとも60秒の取得後遅延(d1)を用いた ^1H NMRを用いて、反復単位の統合と末端基の比較により決定された。IR分析はポリプロピレンで標準化したNicolet 6700FTIR上に記録された。

【0308】

251の合成

500mLシュレンクフラスコにトルエン(200mL)およびメチルジクロロシラン(3.93mL、3.25g、28.2ミリモル)を添加した。溶液を室温で攪拌し、オクタデシルリチウム(トルエン中で160mL、56.5ミリモル、0.353M)を注射器で10分間添加した。添加している間に、反応溶液は無色透明から半透明の白色に変わった。添加から約30分後、トルエン(100mL)を添加し、反応溶液をサーモスタット制御の水槽で50°Cまで加熱した。この温度で4時間保ち、その後熱を切り、反応溶液を室温まで一晩冷却した。次に反応溶液をフィルタチップカニューレでろ過(粒子保持5~10 μ のFisherbrand P5)し、揮発物質を回転式蒸発器で除去すると半透明の無色の油が残った。残留物をヘキサン(250mL)に溶解し、フィルタチップカニューレで再びろ過した。揮発物質を真空移動で除去すると、収率93.5%で14.5g、26.4ミリモルの無色透明の油が残った。

【0309】

この反応はまた、より安価なグリニャール試薬と併用しても有効である点が注目される。ただしグリニャール試薬の場合は、完了まで反応溶液を2日間加熱し、ハロゲン化マグネシウム塩を除去するため生成物を完全に洗浄する。

【0310】

251の分析

^1H NMR (クロロフォルム- d_1 , δ : 0.20, 0.3 (m, SiCH_3 , 3 H)、0.57 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 4H)、0.88 (t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 6 H)、1.30 (m, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 64 H)、3.75 (m, Si-H, 1 H)。

【0311】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド): 2108m (Si-H)、2852s、2917s、2958m (sp^3 C-H)。

【0312】

252および253の合成(化合物42)

250mLシュレンクフラスコにトルエン(80mL)およびシラン251(7.00g、12.7ミリモル)を添加し、攪拌により無色透明の反応溶液を生成した。反応溶液はサーモスタット制御の油槽を用いて80°Cまで加熱した。次に、アリル無水コハク酸(1.78g、12.7ミリモル)、その後にカルシュテット触媒前駆物質(2.2wt% 溶液11.3mg、0.0013ミリモルまたは0.001eq Pt metal)を添加した。約1時間後、揮発物質を除去することで、反応溶液のサンプルを分析用に調製した。IR分析は無水物またはビニル吸光度がなくとも大きなSi-H吸光

度を示し、アリル無水コハク酸は恐らく、トルエンを用いた共沸蒸留を通してサンプル調製中に除去されたことを示唆した。さらに、反応は開始しなかったことが¹H NMRにより確認された。別のカルシウム触媒前駆物質（低着色）0.0001eqを添加し、シラン出発物質の消費を示すためにSi-H吸光度を用いて反応の進行状況をIRにより観察した。このサイクルを約90分ごとに反復した。すなわち、反応が開始するまで触媒を添加した後90分後に分析を行った。約一日半で反応溶液の色が不意に澄んだ黄色から澄んだ茶色に変わり、開始反応が発生した。サンプリング後のIR分析は、Si-H吸光性が二つの無水コハク酸C=O吸光性（対称伸縮および非対称伸縮）で置き換えられたことを示唆した。開始後、反応溶液を約90分加熱して出発物質の完全な変換を確保した。反応の進行は、ビニル共鳴およびSi-Hピークの消失ならびにシリコンに結合するプロピル鎖上へのメチレンの多重項の出現を用いて、¹H NMR分析により観察した。

10

【0313】

反応の後処理をするために、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、結果的に生じる澄んだ茶色油をクロロフォルム（300mL）に溶解した。その後、活性炭2gを添加し、溶液を空气中で一晩攪拌した。溶液は粗いフィルタで、その後にFisherbrand P5ろ過紙（粒子保持5~10um）が具備されるフィルタチップカニューレでろ過し、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、不透明な薄い黄灰色の油が残った。生成物を次にクロロフォルム（200mL）に溶解し、0.45umナイロン製注射器フィルタを通して送られた。完全な脱色手順（活性炭および注射器フィルタ等による）は二回実施された。揮発物質を除去すると澄んだ薄茶色の油性無水物252（~8g）が残り、これをクロロフォルム（200mL）に溶解し、シリカゲル60（11g）と混合した。揮発物質は回転式蒸発器により除去し、単離された乾燥粉末はクロマトグラフィーカラム（直径55mmおよび長さ200mm）に移された。カラムはトルエン500mLで溶出し、その後生成物253は酢酸エチル（20%）/トルエン（80%）500mLで溶出した。揮発物質の除去により、1.30g、1.80ミリモル、収率14.4%の白色蠟状のジカルボン酸253が得られた。

20

【0314】

252の分析

¹H NMR (CDCl₃, δ) : -0.06 (s, SiCH₃), 0.50, 0.57 (br m, SiCH₂(CH₂)₁₆CH₃) および SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O), 0.88 (t, CH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.26 (br m, CH₂(CH₂)₁₆CH₃) および SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O), 1.67 および 1.96 (d-m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O), 2.70, 3.1 (d-m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O), 3.3 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O)。

30

【0315】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド) : 1781および1863 s (C=O)。

【0316】

253の分析

¹H NMR (アセトン-d₆, δ) : -0.08 (s, SiCH₃, 3 H), 0.49 (m, CH₂(CH₂)₁₆CH₃), SiCH₂CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H, 6 H), 0.89 (t, CH₂(CH₂)₁₆CH₃, 6 H), 1.26 (m, CH₂(CH₂)₁₆CH₃, 64 H), 1.63 (d-m, J_{HH} = 68 Hz, SiCH₂CH₂CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H, 4 H), 2.43 (d-m, J_H = 99 Hz, SiCH₂CH₂CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H, 4 H), 2.81 (d-m, J_{HH} = 64 Hz, SiCH₂CH₂CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H, 4 H), 2.96 (m, SiCH₂CH₂CH₂CH(CO₂H)CH₂CO₂H, 1 H), 12.21 (m, CO₂H, 2 H)。

40

【0317】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド) : 1703s (酸C=O), 2852m, 2917m, 2954w, (sp³ C-H), 2500~3500幅広m (酸OH)。

【0318】

モノ脂肪族(C18)コハク酸リガンドの合成

図25パネルBにリガンドの合成を概略的に図式で示す。メチルジクロロシランに対するジメチルクロロシランの上記合成への置換は、図25パネルBに概略的に図式で示される通り、モノ脂肪族(C18)モノコハク酸リガンド(化合物41)を生成した。反応は、別のリガ

50

ンドの合成と同じように実施された。中間体および生成物の分析を下記に記載する。254の合成は結果的に14.7g、20.3ミリモル、収率は91.9%、255では12.8g、28.0ミリモル、収率は87.7%、256では4.00g、8.50ミリモル、収率は30.3%であった。

【 0 3 1 9 】

254の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.08 (s, SiCH_3 , 3 H)、0.62 (m, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 2 H)、0.89 (t, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 3 H)、1.30 (s, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 32 H)、3.89 (m, Si-H, 1 H)。

【 0 3 2 0 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 2112 m (Si-H)、2852s、2921 s、2958 sh (sp^3 C-H)。

10

【 0 3 2 1 】

255の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : -0.01 (m, SiCH_3 , 6 H)、0.55、0.57 (m, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ and $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 4 H)、0.88 (t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$)、1.29 (m, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 32 H)、1.50 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 2 H)、1.84 (d-m, $J_{\text{HH}} = 64$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 2 H)、3.03 (d-m, $J_{\text{HH}} = 127$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 2H)、3.34 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 1 H)。

【 0 3 2 2 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1781 s、1963 m (無水物C=O対称および非対称)、2852 s、2917 s、2958 sh (sp^3 C-H)。

20

【 0 3 2 3 】

256の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : -0.2 (s, SiCH_3 , 6 H)、0.54、0.55 (m, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 4 H)、0.88 (t, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 3 H)、1.29 (m, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 32 H)、1.40 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 2 H)、1.64 (d-m, $J_{\text{HH}} = 40$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 2 H)、2.55 (d-m, $J_{\text{HH}} = 80$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 2 H)、2.82 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 1 H)、10.69 (m, CO_2H , 2 H)。

【 0 3 2 4 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1691 s (酸C=O)、2852 s、2917 s、2954 sh (sp^3 C-H)、2500 ~ 3500 (CO_2H)。

30

【 0 3 2 5 】

脂肪族 (C18) Two-Tail 型ポリカルボン酸リガンドの合成

図26にリガンドの合成を概略的に図式で示す。

【 0 3 2 6 】

一般的な方法

すべての操作は、別途記載のない限り、乾燥窒素雰囲気下でシュレンク法を用いることにより、空気と湿度を厳密に排除した状態で実施された。トルエンは、分子篩およびアルミナを乾燥剤として組み込んだM Braun溶媒システムで乾燥した。アセトン- d_6 を7日間無水カルシウム (II) 硫酸 (Drierite) で攪拌して純化した後、「trap-to-trap法」で蒸留した。クロロフォルムおよびジクロロメタンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。トリエチルアミンは密閉ボトルの中で乾燥した状態でAldrich社から購入し、使用されるまでカニューレ (または二重チップニードル) で貯蔵フラスコに移した。アリル無水コハク酸はTCI America社から購入して蒸留し、使用するまでシュレンク法を用いて保管した。ジクロロメチルシランはAcros Organics社から購入し、以前に開封されていない新しいボトルを各合成に使用した。モノシラノール末端シリコンは、Gelest社から特注した。低着色のキシレン中の2.1~2.4%のカールシュテット触媒前駆物質または白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体はGelest社から購入し、グローブボックスに保管し、さらに純化せずに使用した。五酸化リンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。塩化オクタデシルマグネシウム (THF中)、無水ジ

40

50

エチルエーテル、活性炭（ココナッツシェル）および4A分子篩はAldrich社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。NMR化学シフトデータは、 ^1H は400MHzで、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ は100MHzでBruker社製 FT NMR（フーリエ変換核磁気共鳴装置）を用いて記録され、ppm単位で記載されている。重水素溶媒中の原子不純物を用いてNMR化学シフトを参考とした。シリコン式量は、正確を期して少なくとも60秒の取得後遅延（d1）を用いた ^1H NMRを用いて、反復単位の統合と末端基の比較により決定された。IR分析はポリプロピレンで標準化したNicolet 6700 FTIR上に記録された。

【 0 3 2 7 】

261の合成

261の合成は、Patnode, W.I., 1942, およびManami, H他（1958）Nippon Kagaku Zasshi 79:60-65に付与された米国特許第2, 381, 366号から適応された。

10

【 0 3 2 8 】

2000mL三首丸底フラスコには、追加のじょうご、機械攪拌器、還流冷却器および窒素雰囲気具備されている。窒素気泡発生器は、反応中に生じるHClガスを吸収するための水約800mLが入った1Lのエrlenmeyerフラスコ中に配置された一片のガラス管から成る。反応フラスコにジエチルエーテル（1 L）およびメチルジクロロシラン（500mL、533g、4.80モル）を添加した。水（51.9mL、2.88モル、0.6eq）を追加のじょうごに移した。約45分間にわたり水を添加している間に反応を素早く攪拌し、反応溶液は添加中に静かに還流された。添加後、反応溶液は室温で約1時間攪拌し、正の窒素流動の下で反応フラスコを真空蒸留するために再び取り付けた。機械攪拌器は磁気攪拌器と取り替え、還流冷却器は2L受器に接続された逆「U字型」管と交換した。また反応フラスコには、反応フラスコと加熱マントル間で熱電対を用いる温度コントローラ付き加熱マントルが取り付けられた。次に、ポットを25°Cまで加熱し、パキュームコントローラ（Buchi V-800）付きテフロン内張り真空ポンプを用いてシステムに真空を徐々にかけた。排気中、真空を徐々に200ミリトルまで上昇させながら受器をドライアイス/エタノール槽で冷却した。この段階での揮発物質の除去には約4時間かかり、溶液体積の~75%が除去された。その後、受器を1Lシュレンクフラスコに変え、同一の器具（受器に接続される逆「U字型」管）で蒸留することで、生成物を非揮発物質物質から分離した。このケースでは、受器は液体窒素で冷却し、その一方で圧力を~20ミリトルまで低下し、ポットの温度は徐々に200°Cまで上昇させた。当該蒸留液はカニューレで留分カッターに接続したポットに移し、生成物を慎重に蒸留してオリゴマー生成物を分離した。この反応スケールでは、24/40標準テーパー継手を持つ留分カッターが最も便利である。すべての留分は無色透明の油であり、グローブボックスに保管した。合計反応収率は57.8%であり、留分は下記に詳述している。

20

30

【 0 3 2 9 】

26.5g, n = 1.38, fwt 258.1、収率は7.2%である留分Aは、125トルでの23Cと300ミリトルでの24Cの間で収集された。

【 0 3 3 0 】

22.1g, n = 1.89, fwt 288.8、収率は6.2%である留分Bは、300ミリトルでの24Cと180ミリトルでの24Cの間で収集された。

【 0 3 3 1 】

27.5g, n = 2.73, fwt 339.9、収率は8.0%である留分Cは、180ミリトルでの24Cと65ミリトルでの25Cの間で収集された。

40

【 0 3 3 2 】

23.5g, n = 2.62, fwt 332.7、収率は6.8%である留分Dは、65ミリトルでの25Cと50ミリトルでの22Cの間で収集された。

【 0 3 3 3 】

37.0g, n = 3.63, fwt 393.4、収率は11.0%である留分Eは、50ミリトルでの22Cと25ミリトルでの29Cの間で収集された。

【 0 3 3 4 】

16.9g, n = 4.82, fwt 465.0、収率は5.1%である留分Fは、25ミリトルでの29 Cと25ミリ

50

トルでの37Cの間で収集された。

【 0 3 3 5 】

22.8g、 $n = 5.39$ 、fw 499.3、収率は7.8%である留分Gは、25ミリトルでの33Cと23ミリトルでの30Cの間で収集された。

【 0 3 3 6 】

17.7g、 $n = 7.34$ 、fw 623.8、収率は5.5%である留分Hは、23ミリトルでの30Cと20ミリトルでの63Cの間で収集された。

【 0 3 3 7 】

注射器ポンプまたは類似の液体計測装置を用いて水の添加速度を正確に計測することで、ある程度手順を最適化したり収率を高めることができることも注目に値する。さらに、水の当量数を高めることで収率をさらに高めることもできる。後処理の第一段階において反応物から除去したジエチルエーテルは未反応の塩化シリコンを含有するが、塩化シリコンは水と反応すると発熱するため慎重に破棄するべきこともまた注目に値する。

10

【 0 3 3 8 】

261 (留分A) の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , δ : 0.26、0.29、0.32 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 4.4 H)、0.60、0.65 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 6 H)、4.71、4.74 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 1.4 H)、5.23 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 2 H)。

【 0 3 3 9 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 497 m (Si-Cl)、1066 m (Si-O-Si)、1266 m (Si-Me)、2190 m (Si-H)。

20

【 0 3 4 0 】

262の合成

500mLシュレンクフラスコにトルエン (200mL) およびジクロロポリシラン261 (15.7g、54.5ミリモル) を添加し、攪拌により無色透明の反応溶液を生成した。反応溶液を $\sim 20^\circ\text{C}$ で水道水の槽に浸漬し、注射器で塩化オクタデシルマグネシウム (218mL、109ミリモル、THF中0.50M) を添加すると、反応溶液は半透明な白色に変わった。添加から約30分後、サーモスタット制御の水槽を 50°C に設定して反応溶液を約6時間温めた。熱を切り、反応溶液を室温まで一晩冷却させた。翌日、水槽を 50°C に設定して反応溶液をさらに9時間加熱した。室温に一晩冷却した後、フィルタチップカニューレおよびFisherbrand Q8 (粒子保持20 ~ 25 μm) を用いて反応溶液をろ過した。その後、白色の残留物をヘキサン (2x 150mL および1x100mL) で抽出し、有機相を組み合わせた。有機相を水 (8x 100mL) で洗浄し、残留グリニャール反応塩を除去した。最初の水洗浄において、水性相は混合後半透明な白色に変わったが、最終的な洗浄までに水は混合後には混濁性のない澄んだ状態となった。揮発物質を真空移動で除去すると、無色透明の油 (37.3g、49.5ミリモル、収率90.9%) が残った。原子NMR分析により、743.9g/moleの式量では $n = 1.74$ が得られた。

30

【 0 3 4 1 】

262の分析

^1H NMR (クロロフォルム- d_1 , δ : 0.14、0.15、0.16、0.19 (m, $[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{H})]_x\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 12 H)、0.64 (m, $[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{H})]_x\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 4 H)、0.88 (t, $[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{H})]_x\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 6 H)、1.26 (m, $[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{H})]_x\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 64 H)、4.64 (m, $[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{H})]_x\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 4 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (クロロフォルム- d_1 , δ : -0.9 (m, SiCH_3)、1.2、14.4、17.1、22.9、23.1、29.6、29.8、29.9、30.0、32.2、33.3 (m, $[\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{H})]_x\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$)。

40

【 0 3 4 2 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1054 s (Si-O-Si)、1258 m (Si-CH₃)、2,128 m (Si-H)、2852 s、2917 s、2958 m (sp^3 C-H)。

【 0 3 4 3 】

263の合成

50

還流冷却器を具備した500mLシュレンクフラスコに、ポリシラン262 (15.7g、18.8ミリモル) およびトルエン (150mL) を添加した。反応溶液はサーモスタット制御の油槽を用いて80 °Cまで加熱した。アリル無水コハク酸 (10.6g、75.7ミリモル、0.80eq / eq Si-H) を、その後にカールシュテット触媒前駆物質 (2.2wt% 溶液6.71mg、0.0076ミリモルまたは0.0001eq Pt metal) を添加した。約1時間後、揮発物質を除去することで、反応溶液のサンプルを分析用に調製した。IR分析は無水物またはビニル吸光度がなくとも大きなSi-H吸光度を示し、アリル無水コハク酸は恐らく、トルエンを用いた共沸蒸留を通してサンプル調製中に除去されたことを示唆した。さらに、反応は開始しなかったことが¹H NMRにより確認された。別のカールシュテット触媒前駆物質 (低着色) 0.0001eqを添加し、シラン出発物質の消費を示すためにSi-H吸光度を用いて反応の進行状況をIRにより観察した。このサイクルを約90分ごとに反復した。すなわち、反応が開始するまで触媒を添加した後90分後に分析を行った。約一日半で反応溶液の色が不意に澄んだ黄色から澄んだ茶色に変わり、開始反応が発生した。サンプリング後のIR分析は、Si-H吸光性が二つの無水コハク酸C=O吸光性 (対称伸縮および非対称伸縮) で置き換えられたことを示唆した。開始後、反応溶液を約90分加熱して出発物質の完全な変換を確保した。反応の進行は、ビニル共鳴およびSi-Hピークの消失ならびにシリコンに結合するプロピル鎖上へのメチレンの多重項の出現を用いて、¹H NMR分析により観察した。

【0344】

反応の後処理をするために、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、結果的に生じる澄んだ茶色の油をクロロフォルム (800mL) に溶解した。その後、活性炭4.0gを添加し、溶液を空气中で一晩攪拌した。溶液は粗いフィルタで、その後にFisherbrand P5ろ過紙 (粒子保持5~10um) が具備されるフィルタチップカニューレでろ過し、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、不透明な薄い黄灰色の油が残った。生成物を次にジクロロメタン (200mL) に溶解し、0.45umナイロン製注射器フィルタを通して送られた。完全な脱色手順 (活性炭および注射器フィルタ等による) は二回実施された。揮発物質を除去すると、非常に薄い黄色の澄んだ油 (25.1g、18.0ミリモル、収率95.7%) が残った。

【0345】

263の分析

¹H NMR (クロロフォルム-d₁, δ : 0.06、1.0、0.12、0.18 (m, SiCH₃, 9 H)、0.56、0.57 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O および / またはSiCH₂(CH₂)₁₆CH₃, 10 H)、0.89 (t, SiCH₂(CH₂)₁₆CH₃, 6 H)、1.27 (m, SiCH₂(CH₂)₁₆CH₃, 64 H)、1.45 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 6 H)、1.83 (d-m, J_{HH} = 92 Hz, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 6 H)、2.87 (d-m, J_{HH} = 176 Hz, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 6 H)、3.16 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 3 H)。¹³C{¹H} (クロロフォルム-d₁, δ : 部分的リスト170.4、174.0 (m, C=O 無水物)。

【0346】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド): 1013 s (Si-O-Si)、1262 m (Si-CH₃)、1789 m、1867 w、(C=O、対称 / 非対称)、2962 mおよび2905 w (CH脂肪族)。

【0347】

264 (化合物35を参照) の合成

空気中の1000mLのRBF (丸底フラスコ) に、ポリ無水物263 (25.1 g、18.0ミリモル) および水 (340mL、18.9モル) を添加した。溶液は、フラスコと加熱マンツルの間に配置した熱電対でモニタする温度制御付き過熱マンツルを用いて120 °Cまで加熱した。溶液を素早く攪拌し、90分間120 °Cの温度を保つと、その間に反応溶液の粘性は徐々に高まり半透明な白色ムース状になった。室温まで冷却した後、揮発物質は反応フラスコと受器に接続される逆「U字型」管で「trap to trap法」蒸留を用いて除去した。蒸留中、反応フラスコはサーモスタット制御の加熱マンツル (上記と同様) により30 °Cまで静かに加熱し、その一方で受器はドライアイス / エタノール槽で冷却した。30ミリトル未満で真空を保った。水の最終的な痕跡を除去するため、生成物を、新しい五酸化リンを入れ静的真空が30ミリトル未満のデシケーターの中に、少なくとも16時間置いた。この乾燥手順は、新しい五

酸化リンを毎回用いて二回実施された。生成物は最後に一晚デシケーターの中に置いておく前に、粗い白色粉末に粉碎された。同上はグローブボックスに入れて重量を計り、貯蔵のためバイアルに移した(23.9 g、16.2ミリモル、収率90.1%)。

【0348】

264の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , δ : -0.04 (br m, SiCH_3), 0.48 (br m, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ および $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 0.88 (t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.29 (m, $\text{SiCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$, 32 H), 1.70 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 2.45 (br $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 2.9 (br m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ および $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), 11.8 (br s, CO_2H)。 10

【0349】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド): 1033 s (Si-O-Si), 1262 m (Si-CH_3), 1732 s (C=O), 2848, 2917 s ($\text{sp}^3 \text{C-H}$), 2500 ~ 3500 幅広 m (カルボン酸 OH)。

【0350】

上記のものと類似する手順を用いて追加のリガンドを生成できることが明らかであろう。

【実施例6】

【0351】

ポリカルボン酸リガンドの合成

シリコンジカルボン酸 (DCASi-Me) の合成

図27にリガンドの合成を概略的に図式で示す。 20

【0352】

一般的な方法

すべての操作は、別途記載のない限り、乾燥窒素雰囲気下でシュレンク法を用いることにより、空気と湿度を厳密に排除した状態で実施された。トルエン、クロロフォルム- d_1 およびトルエン- d_8 は、活性化した4A分子篩で乾燥し、冷凍 - 吸引 - 解凍という3サイクルにより脱ガスした。アセトン- d_6 を7日間無水 CaSO_4 (Drierite) で攪拌して純化した後、「trap-to-trap法」で蒸留した。クロロフォルムはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。アリル無水コハク酸はTCI America社から購入して蒸留し、シュレンク法を用いて保管した。モノシラン末端シリコンは、Gelest社から特注した。モノシランシリコンの式量は、正確な統合のため少なくとも60秒の取得後遅延(d_1)を用いた ^1H NMRにより決定された。低着色のキシレン中の2.1~2.4%カールシュテット触媒または白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体はGelest社から購入し、グローブボックスに保管し、さらに純化せずに使用した。活性炭はAldrich社から購入し、純化せずに使用した。NMR化学シフトデータは、 ^1H は400MHzで、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ は100MHzでBruker社製 FT NMR (フーリエ変換核磁気共鳴装置)を用いて記録され、ppm単位で記載されている。重水素溶媒中の原子不純物に関しては、NMR化学シフトを参考とした。IR分析はポリプロピレンで標準化したNicolet6700FTIR上に記録された。 30

271 ($n = 8.8$) の合成手順

【0353】

窒素雰囲気、還流冷却器およびサーモスタット制御の油槽を具備した1000 mLシュレンクフラスコに、アリル無水コハク酸(55.0 g、0.392モル)、トルエン200mL、およびモノシラン末端シリコン(286g、0.392モル、fw 728.2)を添加した。反応溶液を攪拌し、油槽温度が80 °Cに達したらカールシュテット触媒前駆物質(2.2wt% 溶液355mg、0.040ミリモルまたは0.0001 eq Pt metal)を添加した。約1時間後、揮発物質を除去することで、反応溶液のサンプルを分析用に調製した。IR分析は無水物またはビニル吸光度がなくとも大きなSi-H吸光度を示し、アリル無水コハク酸は恐らく、トルエンを用いた共沸蒸留を通してサンプル調製中に除去されたことを示唆した。さらに、分析では反応が開始しなかったことが示唆され、これは ^1H NMRにより確認された。別のカールシュテット触媒前駆物質0.001eqを添加し、シラン出発物質の消費を示すために、Si-H吸光度を用いて反応の進行状況をIRにより観察した。このサイクルを約90分ごとに反復した。すなわち、反応が開始す 40 50

るまで触媒を添加した後90分後に分析を行った。約一日半後に反応溶液の色が不意に澄んだ黄色から澄んだ茶色に変わった。その後のIR分析は、Si-H吸光性が二つの無水コハク酸C=O吸光性（対称伸縮および非対称伸縮）で置き換えられたことを示唆した。変色してから約90分後、ビニル共鳴およびSi-Hピークの消失のほかシリコンに結合するプロピル鎖上へのメチレンの多重項の出現を用いた¹H NMR分析により、出発物質の完全な変換が確認された。

【 0 3 5 4 】

反応の後処理をするために、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、結果的に生じる澄んだ茶色の油は二つのパートに脱色し、各半分をクロロフォルム800 mLに溶解した。各溶液に活性炭20gを添加し、溶液を空气中で90分間攪拌した。溶液は粗いフィルタで、その後Fisherbrand P5ろ過紙（粒子保持5~10um）が具備されるフィルタチップカニューレでろ過し、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、不透明な薄い黄灰色の油が残った。生成物はその後、クロロフォルム300mLに溶解し、0.45umナイロン製注射器フィルタを通して送ってから揮発物質の除去を行い、非常に薄黄色の油（280g、0.323モル、収率82.4%）が残った。

【 0 3 5 5 】

271 (n = 8.8) の分析

¹H NMR (アセトン-d₆, : 0.13 (m, SiMe, 61.9H)、0.65 (m, O₂CCH₂CH(CO)CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、1.56 (m, O₂CCH₂CH(CO)CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、1.86 (d-m, J=76 Hz, O₂CCH₂CH(CO)CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、2.91 (d-q, J_{H-H}=148 Hz, J_{H-H}=10 Hz, O₂CCH₂CH(CO)CH₂CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、3.32 (m, O₂CCH₂CH(CO)CH₂CH₂CH₂CH₂Si, 1H)。¹³C{¹H} (クロロフォルム-d₁, : 1.5 (m, SiMe)、18.5、21.7、34.8、34.9、41.4 (s, O₂CCH₂CH(CO)CH₂CH₂CH₂Si)、175.6、172.0 (s, O₂CCH₂CH(CO)CH₂CH₂CH₂Si)。

【 0 3 5 6 】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド) : 1017 s (Si-O-Si)、1262m (Si-CH₃)、1789 mおよび1867 w、(C=O、対称 / 非対称)、2962 mおよび2905 w (CH脂肪族)。

【 0 3 5 7 】

272、HO₂CCH₂CH(CO₂H)(CH₂)₃(SiMe₂O)_nSiMe₃ (n = 8.8) (化合物18を参照) の合成

反応溶液を半分に分割し、各部分を空气中での還流冷却器を具備した2000mLのRBFに移した。次に反応フラスコに水（730mL、40.5モルまたは250eq）を添加し、フラスコと加熱マントル間に配置した熱電対でモニタする温度制御付き加熱マントルを用いて、溶液を120 °Cまで加熱した。120 °Cの温度を90分間保ちつつ、機械攪拌器を用いて溶液を素早く攪拌した。反応が進行するにつれて、溶液の粘性は徐々にムース状となり、半透明な白色となった。室温まで冷却した後、揮発物質は反応フラスコと受器に接続される逆「U字型」管で「trap to trap法」蒸留を用いて除去した。蒸留中、反応フラスコはサーモスタット制御の加熱マントル（上記と同様）により30 °Cまで静かに加熱し、その一方で受器はドライアイス / エタノール槽で冷却し、真空を30ミリトル未満で保った。次に生成物をクロロフォルム100mLに溶解し、動的真空を用いて4時間、30ミリトル未満で揮発物質を最終的に除去する前に、0.45um注射器フィルタで再びろ過した。水の最終的な痕跡を除去するため、生成物を、新しいP₄O₁₀を入れ静的真空が30ミリトル未満のデシケーターの中に、少なくとも16時間置いた。この乾燥手順は、新しいP₄O₁₀を毎回用いて二回実施された。非常に薄黄色の澄んだ油はグローブボックスに入れて重量を計り、貯蔵のためバイアルに移した（272g、0.307モル、収率95.2%）。

【 0 3 5 8 】

HO₂CCH₂CH(CO₂H)(CH₂)₃(SiMe₂O)_nSiMe₃ (n = 8.8) の分析

¹H NMR (アセトン-d₆, : 0.11 (m, SiMe, 61.9H)、0.62 (m, HO₂CCH₂CH(CO₂H)CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、1.48 (m, HO₂CCH₂CH(CO₂H)CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、1.61 (d-m, J_{H-H}=16 Hz, HO₂CCH₂CH(CO₂H)CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、2.55 (d-q, J_{H-H}=92 Hz, J_{H-H}=10 Hz, HO₂CCH₂CH(CO₂H)CH₂CH₂CH₂Si, 2H)、2.83 (m, HO₂CCH₂CH(CO₂H)CH₂CH₂CH₂Si, 1H)、10.71 (s, HO₂C, 2H)。¹³C{¹H} (クロロフォルム-d₁, : 1.8 (m, SiMe)、18.8、21.6、36.1、36.3、41.5 (s, H

$\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$)、173.5、176.4 (s, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$)。

【0359】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1017 s (Si-O-Si)、1258 m (Si-CH₃)、1716 m (酸C=O)、2905 mおよび2962 w (CH脂肪族)、2500 ~ 3300 幅広 (カルボン酸OH)。

【0360】

アルケンジカルボン酸リガンド (DDSA、化合物44) の合成

図28にリガンドの合成を概略的に図式で示す。

【0361】

一般的な方法

出発無水物 (2-ドデセン-1-イルコハク酸無水物) はAldrich社から購入した。アセトン-d₆を7日間無水CaSO₄ (Drierite) で攪拌して純化した後、「trap-to-trap法」で蒸留した。NMR化学シフトデータは、¹Hは400 MHzで、¹³C{¹H}は100MHzでBruker社製 FT NMR (フーリエ変換核磁気共鳴装置) を用いて記録され、ppm単位で記載されている。重水素溶媒中の原子不純物からNMR化学シフトを参考とした。IR分析はポリプロピレンで標準化したNicolet 6700FTIR上に記録された。

【0362】

合成手順

機械攪拌器および加熱マントル (フラスコと加熱マントル間の熱電対) を具備した2000mL丸底フラスコに、無水物 (100g、0.375モル、蠟状の白色固体) および水 (337mL、18.7モル) を空気中で添加した。フラスコには還流冷却器を取り付け、温度コントローラで温度を制御するためにサーモスタットを用いて120℃まで加熱した。反応溶液を素早く攪拌すると、最初は外見上乳白色だが、加熱に伴い半透明な白色となり、多少粘性が増した。120℃で90分間置いた後、熱を切り溶液を室温まで一晩冷却した。真空移動により水を除去して生成物を単離した。逆「U字型」管を用いて反応フラスコを蒸留受器として使用する1000mL丸底フラスコに接続した。受液側フラスコはドライアイス/エタノール槽で冷却し、システムには徐々に真空をかけて反応溶液に過剰に気泡が生じないようにした。蒸留中、サーモスタット制御の加熱マントルで反応フラスコを30℃まで加熱した。水を除去するために、30ミリトル未満になるまで、真空度を徐々に高めた。水が除去されると、生成物はある程度粉末を含む白色固体に変わった。その後生成物を結晶皿に移し、より大きな塊を砕いて乾燥を促進した。次に、水の最後の痕跡は、30ミリトル未満の静的真空で一晩、真空デシケーターの中でP₂O₅上で除去された。P₂O₅を取り替え、過程を再び繰り返して、線状の白色粉末 (97.5g、0.343モル、収率91.4%) を生成した。

【0363】

分析

¹H NMR (アセトン-d₆, : 0.88 (m, CH₃, 3H)、1.28 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 14H)、2.00 (q, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 2H)、2.28、2.37 (d-q, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 2H)、2.43、2.63 (d-m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 2H)、2.84 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 1H)、5.40、5.51 (d-m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 2H)、10.75 (s, CO₂H, 2H)。¹³C{¹H} (アセトン-d₆, : 127、134 (s, CH=CH)、173、176 (s, CO₂H)、(不完全な列記)。

【0364】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1691s (C=O)、2848m、2921m、2958w (C-H脂肪族)、3019w (C=C)、2400 ~ 3400br w (酸OH)。IR分析は酸と無水物を区別する信頼性の高いツールであることが注目に値する。

【0365】

One-Tail型ポリカルボン酸リガンドの合成

図29にリガンドの合成を概略的に図式で示す。

【0366】

一般的な方法

すべての操作は、別途記載のない限り、乾燥窒素雰囲気下でシュレンク法を用いることに

10

20

30

40

50

より、空気と湿度を厳密に排除した状態で実施された。トルエンは、活性化した4A分子篩で乾燥し、冷凍 - 吸引 - 解凍という3サイクルにより脱ガスした。アセトン- d_6 を7日間無水カルシウム(II)硫酸(Drierite)で攪拌して純化した後、「trap - to - trap法」で蒸留した。クロロフォルムおよびジクロロメタンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。ジメチルホルムアミド(DMF)、トリエチルアミンおよびアセトニトリルは密閉ボトルの中で乾燥した状態でAldrich社から購入し、使用されるまでカニューレ(または二重チップニードル)で貯蔵フラスコに移した。アリル無水コハク酸はTCI America社から購入して蒸留し、使用するまでシュレンク法を用いて保管した。メチルヒドロシクロシロキサン(D'4)はGelest社から購入した。材料は受け取ったままの状態で使用し、平均した環の大きさが4の3~5SiH(CH₃)-Oの単位を含む環の大きさを混合したものであった。ジメチルクロロシランはAldrich社から購入し、蒸留し、使用するまで貯蔵フラスコで保管した。モノシラノール末端シリコンは、Gelest社から特注した。低着色のキシレン中の2.1~2.4%カルシウム触媒前駆物質または白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体はGelest社から購入し、グローブボックスに保管し、さらに純化せずに使用した。五酸化リンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。活性炭(ココナツツシェル)および4A分子篩はAldrich社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。NMR化学シフトデータは、¹Hは400MHzで、¹³C{¹H}は100MHzでBruker社製 FT NMR(フーリエ変換核磁気共鳴装置)を用いて記録され、ppm単位で記載されている。重水素溶媒中の原子不純物を用いてNMR化学シフトを参考とした。シリコン式量は、正確を期して少なくとも60秒の取得後遅延(d1)を用いた¹H NMRを用いて、反復単位の統合と末端基の比較により決定された。IR分析はポリプロピレンで標準化したNicolet 6700FTIR上に記録された。

【0367】

291の合成

291の合成は、Suzuki, Toshio他(1989) Polymer 30:333-337およびCella, James A. 他(1994) J. Organomet. Chem. 480:23-26から適応される。

【0368】

真空ライン上の250mLシュレンクフラスコに、DMF(0.651mL、0.017モル)、アセトニトリル(15.9mL、0.304モル)およびD'4(40g、0.166モル)を添加すると、これは最初のうち無色の濁った溶液を形成したが、約3分攪拌した後には無色透明になった。次にジメチルクロロシラン(18.0mL、15.7g、0.166モル)を添加すると、反応溶液は熱を生まないように見えた。反応溶液はサーモスタット制御の油槽を用いて16時間(一晚)70°Cまで加熱した。生成物はその後、蒸留により反応溶液から単離された。最初に溶媒をポット温度70°Cで蒸留した。これはフラスコを直接、ショートパス蒸留装置に取り付けることで達成された。一晚加熱した後に器具は室温まで冷却されなかったが、真空レギュレータ(Buchi V-400)およびテフロン製ダイヤフラム式真空ポンプにより圧力は徐々に低下した。約120トルで受器を氷槽で冷却し、圧力が40トルに達すると蒸留装置を再設定した。蒸留液を破棄し、14/20(標準テーパー継手)留分カッター蒸留装置を設定し、より効率的な真空を得るために真空ラインに接続した。反応フラスコの内容物をカニューレで留分カッター蒸留ポットに移動し、油槽の温度(ポット加熱)を35°Cまで低下して35°Cで維持した。真空を蒸留装置にかけ、圧力が約40トルに達すると蒸留液が受器で収集された。当該蒸留液は圧力が500ミリトルに低下するにつれて蒸発した。次に約300ミリトル以下で、生成物を三つの留分で収集した：留分Aは310ミリトルでの24°Cと80ミリトルでの27°Cの間(0.68g)、留分Bは80ミリトルでの27°Cと45ミリトルでの23°Cの間(3.17g)および留分C(1.70g)。留分Cを収集するよう器具を再設定した。蒸留液は、ポットを100°Cまで加熱し、真空が30ミリトル未満で逆「U字型」管を用いてポットを直接受器に接続することで収集された。¹H NMRにより、B留分は4.9の繰り返し単位があると判断された(MW = 389.5)。この分子重量に基づき、留分Bの収率は5.7%(8.14ミリモル)であった。すべての留分は無色透明の油であり、窒素雰囲気中に保管した。

【0369】

291の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.24 (m, $\text{ClSiHCH}_3(\text{OSiCH}_3\text{H})_n\text{CH}_3$, 17.7H)、0.61 (s, $\text{ClSiHCH}_3(\text{OSiCH}_3\text{H})_n\text{CH}_3$, 3H)、4.70、4.75 (m, $\text{ClSiHCH}_3(\text{OSiCH}_3\text{H})_n\text{CH}_3$, 4.7H)、5.24 (m, $\text{ClSiHCH}_3(\text{OSiCH}_3\text{H})_n\text{CH}_3$, 1H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 0.4、0.7、1.0、1.2、1.3、3.6 (m, SiMe)。

【0370】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 502 m (Si-Cl)、1046 m (Si-O-Si)、1262 m (Si-Me)、2165 m (Si-H)。

【0371】

292の合成

50mLシュレンクフラスコにトルエン (20mL) およびクロロポリシラン291 (1.00g、2.57ミリモル) を添加し、攪拌により無色透明の反応溶液を生成した。次にシラノール (2.06g、2.57ミリモル) を添加し、15秒未満でトリエチルアミン (0.430 mL、0.312g、3.08ミリモル) を添加した。反応溶液はほぼ瞬時に半透明な白色となり、白色の蒸気を生成したが、発熱があったようには思われない。反応溶液は1時間攪拌するにつれて、より粘性が多少増したが室温で自由に攪拌され続けた。1時間後、真空移動で揮発物質を除去した。白色の残留物はトルエン (3 x 5mL) で抽出し、ろ過液をフィルタチップカニユーレ (粒子保持が1~5 μm のFisherbrand P2ろ過紙を使用) で別のシュレンクフラスコに移した。真空移動によりろ過液から揮発物質を除去すると、無色透明の油が生成された (2.07g、1.79ミリモル、収率60.3%)。これをグローブボックスに入れ室温で数日間保管すると、多少濁ったものになった。次の反応前に0.45 μm 注射器フィルタを通して油を再びろ過した。

【0372】

292の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.15 (m, CH_3 , 67H)、4.70 (m, SiH, 5.9 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 0.7、1.27、1.46、2.03 (m, SiMe)。

【0373】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1021s (Si-O-Si)、1262m (Si-CH₃)、2165m (Si-H)。

【0374】

293の合成

還流冷却器を具備した50mLシュレンクフラスコに、ポリシラン292 (2.07g、1.79ミリモル) およびトルエン (15mL) およびアリル無水コハク酸 (1.19g、8.46ミリモル) を添加した。反応溶液を攪拌し、油槽温度が80°Cに達したらカールシュテット触媒前駆物質 (2.2 wt% 溶液7.49 mg、0.0008ミリモルまたは0.0001eq Pt metal) を添加した。約1時間後、揮発物質を除去することで、反応溶液のサンプルを分析用に調製した。IR分析は無水物またはビニル吸光度がなくとも大きなSi-H吸光度を示し、アリル無水コハク酸は恐らく、トルエンを用いた共沸蒸留を通してサンプル調製中に除去されたことを示唆した。さらに、反応は開始しなかったことが ^1H NMRにより確認された。別のカールシュテット触媒前駆物質 (低着色) 0.0001eqを添加し、シラン出発物質の消費を示すために、Si-H吸光度を用いて反応の進行状況をIRにより観察した。このサイクルを約90分ごとに反復した。すなわち、反応が開始するまで触媒を添加した後90分後に分析を行った。約一日半で反応溶液の色が不意に澄んだ黄色から澄んだ茶色に変わり、開始反応が発生した。サンプリング後のIR分析は、Si-H吸光性が二つの無水コハク酸C=O 吸光性 (対称伸縮および非対称伸縮) で置き換えられたことを示唆した。開始後、反応溶液を約90分加熱して出発物質の完全な変換を確保した。反応の進行は、ビニル共鳴およびSi-Hピークの消失ならびにシリコンに結合するプロピル鎖上へのメチレンの多重項の出現を用いて、 ^1H NMR分析により観察した。

【0375】

反応の後処理をするために、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、結果的に生じる澄んだ茶色の油をジクロロメタン (100mL) に溶解した。その後、活性炭5 gを添加し、溶液を空气中で一晩攪拌した。溶液は粗いフィルタで、その後にFisherbrand P5ろ過紙 (粒子保

10

20

30

40

50

持5~10 μ m)が具備されるフィルタチップカニューレでろ過し、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、不透明な薄い黄灰色の油が残った。生成物を次にクロロフォルム (300mL)に溶解し、0.45 μ mナイロン製注射器フィルタを通して送られた。完全な脱色手順(活性炭および注射器フィルタ等による)は二回実施された。揮発物質を除去すると、非常に薄い黄色の澄んだ油(2.19g、1.21ミリモル、収率67.4%)が残った。

【0376】

293の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.90、0.12、0.16 (m, SiCH_3 , 149 H)、0.69 (m, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12 H)、1.58 (m, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12H)、1.88 (d-m, $J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12 H)、3.01 (d-q, $J_{\text{H-H}}=148$ Hz, $J_{\text{H-H}}=10$ Hz, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12 H)、3.34 (m, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 6 H)、4.78(m, Si-H, 1 H、80%置換)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 0.2、0.6、1.5、2.0 (m, SiCH_3)、17.8、18.6、21.6、34.9、41.4 (m, $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$)、172.0、175.6 (m、無水物)。

【0377】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド): 1017 s (Si-O-Si)、1262 m (Si- CH_3)、1785 m、1867 w、(C=O、対称/非対称)、2962 mおよび2905 w (CH脂肪族)。

【0378】

294 (化合物27を参照)の合成

空気中の100mLのRBF (丸底フラスコ)に、ポリ無水物293 (2.19 g、1.21モル)および水 (25.7mL、1.43モル)を添加した。溶液は、フラスコと加熱マンツルの間に配置した熱電対でモニタする温度制御付き過熱マンツルを用いて120 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱した。溶液を素早く攪拌し、90分間120 $^{\circ}\text{C}$ の温度を保つと、その間に反応溶液の粘性は徐々に高まり半透明な白色ムース状になった。室温まで冷却した後、揮発物質は反応フラスコと受器に接続される逆「U字型」管で「trap to trap法」蒸留を用いて除去した。蒸留中、反応フラスコはサーモスタット制御の加熱マンツル(上記と同様)により30 $^{\circ}\text{C}$ まで静かに加熱し、その一方で受器はドライアイス/エタノール槽で冷却した。30ミリトル未満で真空を保った。水の最終的な痕跡を除去するため、生成物を、新しい五酸化リンを入れ静的真空が30ミリトル未満のデシケーターの中に、少なくとも16時間置いた。この乾燥手順は、新しい五酸化リンを毎回用いて二回実施された。非常に薄黄色の澄んだ油はグローブボックスに入れて重量を計り、貯蔵のためバイアルに移した(1.68g、0.874ミリモル、収率72.2%)。

【0379】

294の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.70、0.12 (m, SiCH_3 , 149 H)、0.62 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12 H)、1.50 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12 H)、1.67 (d-m, $J_{\text{HH}} = 32$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12 H)、2.4 (d-m, $J_{\text{HH}} = 88$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 12 H)、2.84 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 6 H)、10.75 (m, HO_2C , 12 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 2.0 (m, SiCH_3)、18.3、18.8、21.6、36.2、36.4、41.6 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$)、173.7、176.9 (m, HO_2C)。

【0380】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド): 1017 s (Si-O-Si)、1262 m (Si- CH_3)、1712 (Si-H)、2500~3500 br (HO_2C)。

【0381】

シリコンTwo-Tail型ポリカルボン酸リガンドの合成

図30にリガンドの合成を概略的に図式で示す。

【0382】

一般的な方法

すべての操作は、別途記載のない限り、乾燥窒素雰囲気下でシュレンク法を用いることにより、空気と湿度を厳密に排除した状態で実施された。トルエンは、分子篩およびアルミナを乾燥剤として組み込んだM Braun溶媒システムで乾燥した。アセトン- d_6 を7日間無水カルシウム(II)硫酸(Drierite)で攪拌して純化した後、「trap-to-trap法」で蒸留し

た。クロロフォルムおよびジクロロメタンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。トリエチルアミンは密閉ボトルの中で乾燥した状態でAldrich社から購入し、使用されるまでカニューレ（または二重チップニードル）で貯蔵フラスコに移した。アリル無水コハク酸はTCI America社から購入して蒸留し、使用するまでシュレンク法を用いて保管した。ジクロロメチルシランはAcros Organics社から購入し、以前に開封されていない新しいボトルを各合成に使用した。モノシラノール末端シリコンは、Gelest社から特注した。低着色のキシレン中の2.1~2.4%カールシュテット触媒前駆物質または白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体はGelest社から購入し、グローブボックスに保管し、さらに純化せずに使用した。五酸化リンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。活性炭（ココナッツシェル）および4A分子篩はAldrich社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。NMR化学シフトデータは、 ^1H は400MHzで、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ は100MHzでBruker社製 FT NMR（フーリエ変換核磁気共鳴装置）を用いて記録され、ppm単位で記載されている。重水素溶媒中の原子不純物を用いてNMR化学シフトを参考とした。シリコン式量は、正確を期して少なくとも60秒の取得後遅延（d1）を用いた ^1H NMRを用いて、反復単位の統合と末端基の比較により決定された。IR分析はポリプロピレンで標準化したNicolet 6700 FTIR上に記録された。

【0383】

301の合成

301の合成は、Patnode, W.I., 1942、およびManami, H他（1958）Nippon Kagaku Zasshi 79:60-65に付与された米国特許第2,381,366号から適応される。

【0384】

2000mLの三首丸底フラスコには、追加のじょうご、機械攪拌器、還流冷却器および窒素雰囲気具備されている。窒素気泡発生器は、反応中に生じるHClガスを吸収するための水約800mLが入った1Lのエrlenmeyerフラスコ中に配置された一片のガラス管から構成される。反応フラスコにジエチルエーテル（1L）およびメチルジクロロシラン（500mL、533g、4.80モル）を添加した。水（51.9mL、2.88モル、0.6eq）を追加のじょうごに移した。約45分間にわたり水を添加している間に反応を素早く攪拌し、反応溶液は添加中に静かに還流された。添加後、反応溶液は室温で約1時間攪拌し、正の窒素流動の下で反応フラスコを真空蒸留にするために再び取り付けた。機械攪拌器を磁気攪拌器と取り替え、還流冷却器は2L受器に接続された逆「U字型」管と交換した。また反応フラスコには、反応フラスコと加熱マントル間で熱電対を用いる温度コントローラ付き加熱マントルが取り付けられた。次に、ポットを25°Cまで加熱し、バキュームコントローラ（Buchi V-800）付きテフロン内張り真空ポンプを用いてシステムに真空を徐々にかけた。排気中、真空を徐々に200ミリトルまで上昇させながら受器をドライアイス/エタノール槽で冷却した。この段階での揮発物質の除去には約4時間かかり、溶液体積の~75%が除去された。その後、受器を1Lシュレンクフラスコに変え、同一の器具（受器に接続される逆「U字型」管）で蒸留することで、生成物を非揮発物質物質から分離した。このケースでは、受器は液体窒素で冷却し、その一方で圧力を~20ミリトルまで低下し、ポットの温度は徐々に200°Cまで上昇させた。当該蒸留液はカニューレで留分カッターに接続したポットに移し、生成物を慎重に蒸留してオリゴマー生成物を分離した。この反応スケールでは、24/40標準テーパー継手を持つ留分カッターが最も便利である。すべての留分は無色透明の油であり、グローブボックスに保管した。合計反応収率は57.8%であり、留分は下記に詳述している。

【0385】

26.5g、n = 1.38、fw 258.1、収率7.2%である留分Aは、125トルでの23Cと300ミリトルでの24C間で収集された。

【0386】

22.1g、n = 1.89、fw 288.8、収率6.2%である留分Bは、300ミリトルでの24Cと180ミリトルでの24Cの間で収集された。

【0387】

27.5g、n = 2.73、fw 339.9、収率8.0%である留分Cは、180ミリトルでの24Cと65ミリト

ルでの25Cの間で収集された。

【 0 3 8 8 】

23.5g、 $n = 2.62$ 、 $\text{fwt } 332.7$ 、収率6.8%である留分Dは、65ミリトルでの25Cと50ミリトルでの22Cの間で収集された。

【 0 3 8 9 】

37.0g、 $n = 3.63$ 、 $\text{fwt } 393.4$ 、収率11.0%である留分Eは、50ミリトルでの22Cと25ミリトルでの29Cの間で収集された。

【 0 3 9 0 】

16.9g、 $n = 4.82$ 、 $\text{fwt } 465.0$ 、収率5.1%である留分Fは、25ミリトルでの29Cと25ミリトルでの37Cの間で収集された。

【 0 3 9 1 】

22.8g、 $n = 5.39$ 、 $\text{fwt } 499.3$ 、収率7.8%である留分Gは、25ミリトルでの33Cと23ミリトルでの30Cの間で収集された。

【 0 3 9 2 】

17.7g、 $n = 7.34$ 、 $\text{fwt } 623.8$ 、収率5.5%である留分Hは、23ミリトルでの30Cと20ミリトルでの63Cの間で収集された。

【 0 3 9 3 】

注射器ポンプまたは類似の液体計測装置を用いて、水の添加速度を正確に計測することで、ある程度手順を最適化したり収率を高めることができることも注目に値する。さらに、水の当量数を上げることで収率をさらに高めることもできる。後処理の第一段階において反応物から除去したジエチルエーテルは未反応の塩化シリコンを含有するが、塩化シリコンは水と反応すると発熱するため慎重に破棄するべきこともまた注目に値する。

【 0 3 9 4 】

301の分析

$^1\text{H NMR}$ (アセトン- d_6 , : 0.26、0.29、0.32 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 4.4 H)、0.60、0.65 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 6 H)、4.71、4.74 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 1.4 H)、5.23 (m, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{Cl}$, 2 H)。

【 0 3 9 5 】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 497 m (Si-Cl)、1066 m (Si-O-Si)、1266 m (Si-Me)、2190 m (Si-H)。

【 0 3 9 6 】

303の合成

250mLシュレンクフラスコにトルエン (100mL) およびジクロロポリシラン301 (5.00g、10.7ミリモル) を添加し、攪拌により無色透明の反応溶液を生成した。次にシラノール (13.9g、21.5ミリモル) を添加し、15秒未満でトリエチルアミン (3.58mL、2.60g、25.7ミリモル) を添加した。反応溶液はほぼ瞬時に半透明な白色となり、白色の蒸気を生成したが、発熱があったようには思われない。反応溶液は5時間攪拌するにつれて、より粘性が多少増したが室温で自由に攪拌され続けた。18時間後、反応溶液をフィルタチップカニユーレ (粒子保持5~10 μm のFisherbrand P5ろ過紙を使用) で別のシュレンクフラスコにろ過した。ヘキサン (120mL) を添加し、Fisherbrand P5ろ過紙が具備されるフィルタチップカニユーレを用いて別のシュレンクフラスコに溶液を再びろ過した。揮発物質を30ミリトル未満の真空移動により除去し、結果的に生じる油を0.45 μm 注射器フィルタによりろ過すると、無色透明の油 (15.9g、9.79ミリモル、収率91.5%) が残り、これをグローブボックスに保管した。

【 0 3 9 7 】

303の分析

$^1\text{H NMR}$ (アセトン- d_6 , : 0.08、0.12、0.17、0.22 m、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m[\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}]_{n+2}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 122 H)、4.77 (m, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m[\text{Si}(\text{H})(\text{CH}_3)\text{O}]_{n+2}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 6.8 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 1.2、1.4、1.5、2.1 (m,

SiCH₃).

【0398】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド): 1017 s (Si-O-Si)、1258 m (Si-CH₃)、2165 m (Si-H)、2966、2909 m (sp³ C-H)。

【0399】

305の合成

還流冷却器を具備した50mLシュレンクフラスコに、ポリシラン303 (3.73 g、2.03ミリモル) およびトルエン (15mL) を添加した。反応溶液はサーモスタット制御の油槽を用いて 80 °Cまで加熱した。アリル無水コハク酸 (0.933g、6.66ミリモル) を、その後にカールシュテット触媒前駆物質 (2.2wt% 溶液5.09mg、0.00033ミリモルまたは0.0001eq Pt meta l) を添加した。約1時間後、揮発物質を除去することで、反応溶液のサンプルを分析用に調製した。IR分析は無水物またはビニル吸光度がなくとも大きなSi-H吸光度を示し、アリル無水コハク酸は恐らく、トルエンを用いた共沸蒸留を通してサンプル調製中に除去されたことを示唆した。さらに、反応は開始しなかったことが¹H NMRにより確認された。別のカールシュテット触媒前駆物質 (低着色) 0.0001eqを添加し、シラン出発物質の消費を示すために、Si-H吸光度を用いて反応の進行状況をIRにより観察した。このサイクルを約90分ごとに反復した。すなわち、反応が開始するまで触媒を添加した後90分後に分析を行った。約一日半で反応溶液の色が不意に澄んだ黄色から澄んだ茶色に変わり、開始反応が発生した。サンプリング後のIR分析は、Si-H吸光性が二つの無水コハク酸C=O 吸光性 (対称伸縮および非対称伸縮) で置き換えられたことを示唆した。開始後、反応溶液を約90分加熱して出発物質の完全な変換を確保した。反応の進行は、ビニル共鳴およびSi-Hピークの消失ならびにシリコンに結合するプロピル鎖上へのメチレンの多重項の出現を用いて、¹H NMR分析により観察した。

【0400】

反応の後処理をするために、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、結果的に生じる澄んだ茶色の油をジクロロメタン (200mL) に溶解した。その後、活性炭5gを添加し、溶液を空气中で一晩攪拌した。溶液は粗いフィルタで、その後にFisherbrand P5ろ過紙 (粒子保持5~10um) が具備されるフィルタチップカニューレでろ過し、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、不透明な薄い黄灰色の油が残った。生成物を次にジクロロメタン (200mL) に溶解し、0.45umナイロン製注射器フィルタを通して送られた。完全な脱色手順 (活性炭および注射器フィルタなどによる) は二回実施された。揮発物質を除去すると、非常に薄い黄色の澄んだ油 (3.41g、1.49ミリモル、収率73.3%) が残った。

【0401】

305の分析

¹H NMR (アセトン-d₆, : 0.90、0.13、0.15 (m, SiCH₃, 122 H)、0.68 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 8 H)、1.60 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 8 H)、1.87 (d-m, J_{HH} = 76 Hz, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 8 H)、3.00 (d-m, J_{HH} = 159 Hz, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 8 H)、3.33 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O, 4 H)、4.97 (m, Si-H, 80%置換)。¹³C{¹H} (アセトン-d₆, : 0.14、0.8、1.5、2.0 (m, SiCH₃)、17.9、21.5、34.8、34.9、41.4 (m, SiCH₂CH₂CH₂C(H)(C=O)(CH₂)C=O)、171.9、175.6 (m、C=O 無水物)。

【0402】

IR (cm⁻¹, ダイヤモンド): 1013 s (Si-O-Si)、1262 m (Si-CH₃)、1,789 m、1867 w、(C=O、対称 / 非対称)、2962 mおよび2905 w (CH脂肪族)。

【0403】

307 (化合物33を参照) の合成

空気中の100mLのRBF (丸底フラスコ) に、ポリ無水物305 (3.41g、1.49ミリモル) および水 (25.7mL、1.53モル) を添加した。溶液は、フラスコと加熱マンツルの間に配置した熱電対でモニタする温度制御付き過熱マンツルを用いて120 °Cまで加熱した。溶液を素早く攪拌し、90分間120 °Cの温度を保ち、その間に反応溶液の粘性は徐々に高まり半透明な白

10

20

30

40

50

色ムース状になった。室温まで冷却した後、揮発物質は反応フラスコと受器に接続される逆「U字型」管で「trap to trap法」蒸留を用いて除去した。蒸留中、反応フラスコはサーモスタット制御の加熱マントル（上記と同様）により30℃まで静かに加熱し、その一方で受器はドライアイス/エタノール槽で冷却した。30ミリトル未満で真空を保った。水の最終的な痕跡を除去するため、生成物を、新しい五酸化リンを入れ静的真空が30ミリトル未満のデシケーターの中に、少なくとも16時間置いた。この乾燥手順は、新しい五酸化リンを毎回用いて二回実施された。非常に薄黄色の澄んだ油はグローブボックスに入れて重量を計り、貯蔵のためバイアルに移した（3.18g、1.34ミリモル、収率90.2%）。

【0404】

307の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.80、0.12 (m, SiCH_3 , 122 H)、0.63 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 8 H)、1.50 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 8 H)、1.67 (d-m, $J_{\text{HH}} = 32$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 8 H)、2.53 (d-m, $J_{\text{HH}} = 88$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 8 H)、2.84 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 6 H)、10.73 (m, HO_2C , 12 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 1.5、2.0 (m, SiCH_3)、18.2、21.4、36.2、36.3、41.6 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$)、173.6、176.7 (m, HO_2C)。

【0405】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1017 s (Si-O-Si)、1262 m (Si-CH_3)、1716 (C=O)、2500 ~ 3500 br (HO_2C)。

【0406】

ランダムシリコン骨格を持つシリコンTwo-Tail型ポリカルボン酸リガンドの合成

図31パネルAにリガンドの合成を概略的に図式で示す。

【0407】

一般的な方法

すべての操作は、別途記載のない限り、乾燥窒素雰囲気下でシュレンク法を用いることにより、空気と湿度を厳密に排除した状態で実施された。トルエンは、分子篩およびアルミナを乾燥剤として組み込んだM Braun溶媒システムで乾燥した。アセトン- d_6 を7日間無水カルシウム(II)硫酸(Drierite)で攪拌して純化した後、「trap-to-trap法」で蒸留した。クロロフォルムおよびジクロロメタンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。アリル無水コハク酸はTCl America社から購入して蒸留し、使用するまでシュレンク法を用いて保管した。ポリ水素化物シリコン311、314および317はGelest社から購入した。低着色のキシレン中の2.1~2.4%カルシウム触媒前駆物質または白金ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体はGelest社から購入し、グローブボックスに保管し、さらに純化せずに使用した。五酸化リンはFisher Chemical社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。活性炭(ココナッツシェル)および4A分子篩はAldrich社から購入し、受け取ったままの状態で使用した。NMR化学シフトデータは、 ^1H は400MHzで、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ は100MHzでBruker社製FT NMR(フーリエ変換核磁気共鳴装置)を用いて記録され、ppm単位で記載されている。重水素溶媒中の原子不純物を用いてNMR化学シフトを参考とした。シリコン式量は、正確を期して少なくとも60秒の取得後遅延(d1)を用いた ^1H NMRを用いて、反復単位の統合と末端基の比較により決定された。IR分析はポリプロピレンで標準化したNicolet 6700 FTIR上に記録された。

【0408】

312の合成

還流冷却器を具備した50mLシュレンクフラスコに、ポリシラン311(6.69 g、6.69ミリモル)およびトルエン(10mL)を添加した。反応溶液はサーモスタット制御の油槽を用いて80℃まで加熱した。アリル無水コハク酸(3.00g、21.4ミリモル)を、その後にカルシウム触媒前駆物質(2.2wt% 溶液19mg、0.00214ミリモルまたは0.0001eq Pt metal)を添加した。約1時間後、揮発物質を除去することで、反応溶液のサンプルを分析用に調製した。IR分析は無水物またはビニル吸光度がなくとも大きなSi-H吸光度を示し、アリル無水コハク酸は恐らく、トルエンを用いた共沸蒸留を通してサンプル調製中に除去された

ことを示唆した。さらに、反応は開始しなかったことが ^1H NMRにより確認された。別のカールシュテット触媒前駆物質（低着色）0.0001eqを添加し、シラン出発物質の消費を示すために、Si-H吸光度を用いて反応の進行状況をIRにより観察した。このサイクルを約90分ごとに反復した。すなわち、反応が開始するまで触媒を添加した後90分後に分析を行った。約一日半で反応溶液の色が不意に澄んだ黄色から澄んだ茶色に変わり、開始反応が発生した。サンプリング後のIR分析は、Si-H吸光性が二つの無水コハク酸C=O吸光性（対称伸縮および非対称伸縮）で置き換えられたことを示唆した。開始後、反応溶液を約90分加熱して出発物質の完全な変換を確保した。反応の進行は、ビニル共鳴およびSi-Hピークの消失ならびにシリコンに結合するプロピル鎖上へのメチレンの多重項の出現を用いて、 ^1H NMR分析により観察した。

10

【0409】

反応の後処理をするために、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、結果的に生じる澄んだ茶色油をジクロロメタン（300mL）に溶解した。その後、活性炭5 gを添加し、溶液を空气中で一晩攪拌した。溶液は粗いフィルタで、その後にFisherbrand P5ろ過紙（粒子保持5~10um）が具備されるフィルタチップカニューレでろ過し、揮発物質は回転式蒸発器により除去し、不透明な薄い黄灰色の油が残った。生成物を次にジクロロメタン（200mL）に溶解し、0.45umナイロン製注射器フィルタを通して送られた。完全な脱色手順（活性炭および注射器フィルタ等による）は二回実施された。揮発物質を除去すると、非常に薄い黄色の澄んだ油（8.22g、5.67ミリモル、収率84.7%）が残った。

【0410】

20

312の分析

^1H NMR（アセトン- d_6 ）：0.15 (m, SiCH_3 , 78 H)、0.66 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 6 H)、1.79 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 6 H)、1.89 (d-m, $J_{\text{HH}} = 83$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 6 H)、3.02 (d-m, $J_{\text{HH}} = 155$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 6 H)、3.34 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$, 3 H)、4.75 (m, Si-H, 80%置換)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ （アセトン- d_6 ）：1.5、2.0、(m, SiCH_3)、17.8、21.6、34.8、34.9、41.4 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C}=\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}=\text{O}$)、171.9、175.6 (m, C=O無水物)。

【0411】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド)：1013 s (Si-O-Si)、1,258 m (Si- CH_3)、1785 m、1867 w、(C=O、対称/非対称)、2153 w (Si-H) および2962 m (sp^3 C-H)。

30

【0412】

313（化合物37を参照）の合成

空気中の100mLのRBF（丸底フラスコ）に、ポリ無水物312（8.22 g、5.67ミリモル）および水（81.6mL、5.34モル）を添加した。溶液は、フラスコと加熱マントルの間に配置した熱電対でモニタする温度制御付き過熱マントルを用いて120°Cまで加熱した。溶液を素早く攪拌し、90分間120°Cの温度を保ち、その間に反応溶液は徐々に粘性が高まり半透明な白色ムース状になった。室温まで冷却した後、揮発物質は反応フラスコと受器に接続される逆「U字型」管で「trap to trap法」蒸留を用いて除去した。蒸留中、反応フラスコはサーモスタット制御の加熱マントル（上記と同様）により30°Cまで静かに加熱し、その一方で受器はドライアイス/エタノール槽で冷却した。30ミリトル未満で真空を保った。水の最終的な痕跡を除去するため、生成物を、新しい五酸化リンを入れ静的真空が30ミリトル未満のデシケーターの中に、少なくとも16時間置いた。この乾燥手順は、新しい五酸化リンを毎回用いて二回実施された。非常に薄黄色の澄んだ油はグローブボックスに入れて重量を計り、貯蔵のためバイアルに移した（7.95g、5.39ミリモル、収率95.1%）。

40

【0413】

313の分析

^1H NMR（アセトン- d_6 ）：0.10、0.13 (m, SiCH_3 , 78 H)、0.62 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 6 H)、1.50 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 6 H)、1.68 (d-m, $J_{\text{HH}} = 46$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 6 H)、2.58 (d-m, $J_{\text{HH}} = 82$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 6 H)、2.83 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 3 H)、10.77 (m, HO_2C , 12 H)

50

)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 1.5、2.0 (m, SiCH_3)、18.2、21.4、36.2、36.3、41.6 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$)、173.6、176.8 (m, HO_2C)。

【0414】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1009 s (Si-O-Si)、1258 m (Si-CH_3)、1712 (C=O)、2157 w、(Si-H)、2500 ~ 3500 br (HO_2C)。

【0415】

類似の手法を用いて、 $m = 4$ および $n = 75$ である別のランダム骨格シリコンポリカルボン酸を合成した。

【0416】

例えば図31パネルBおよびCで、概略的に図式で示すように、別のシリコンポリカルボン酸リガンドを同様に合成した。その分析を下記に示す。318の合成は結果的に5.37g、2.82ミリモル、収率は74.0%であり、319では5.33g、2.66ミリモル、収率は94.4%であった。

10

【0417】

315の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.21 (m, SiCH_3 , 93 H)、0.70 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 40 H)、1.60 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 40 H)、1.88 (d-m, $J_{\text{HH}} = 70$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 40 H)、3.04 (d-m, $J_{\text{HH}} = 163$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 40 H)、3.34 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 20 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 0.3 (m, SiCH_3)、18.1、21.6、34.9、41.4 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$)、172.0、175.8 (m, C=O 無水物)。

20

【0418】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1009 s、1054 sh (Si-O-Si)、1258 m (Si-CH_3)、1777 m、1859 w、(C=O , 対称 / 非対称)、2154 w (Si-H)、2868 w、2929 m (sp^3 C-H)。

【0419】

316 (化合物29を参照) の合成

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.10、0.16 (m, SiCH_3 , 93 H)、0.62 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、1.50 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、1.68 (d-m, $J_{\text{HH}} = 25$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、2.60 (d-m, $J_{\text{HH}} = 90$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、2.85 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 20 H)、10.87 (m, HO_2C , 40 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : -0.6、0.3 (m, SiCH_3)、17.7、18.3、21.4、36.3、41.7 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$)、174.6、178.3 (m, HO_2C)。

30

【0420】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1008 s (Si-O-Si)、1082 sh (Si-O-Si)、1254 m (Si-CH_3)、1695 (C=O)、2872 w、2933 w (sp^3 C-H)、2500 ~ 3500 br (HO_2C)。

【0421】

318の分析

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.13、0.14、0.15、0.23 (m, SiCH_3 , 42 H)、0.64 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 8 H)、1.45 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 8 H)、1.76 (d-m, $J_{\text{HH}} = 73$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 8 H)、2.91 (d-m, $J_{\text{HH}} = 144$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 8 H)、3.23 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$, 4 H)、7.43、7.61、7.67 (m, Ph, 25 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : 0.4、0.5、0.9、2.2 (m, SiCH_3)、18.4、21.7、34.8、34.9、41.4 (m, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{C=O})(\text{CH}_2)\text{C=O}$)、171.9、175.6 (m, C=O 無水物)。

40

【0422】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1037 s、1131 sh (Si-O-Si)、1,254 m (Si-CH_3)、1,781 m、1867 w、(C=O , 対称 / 非対称)、2133 w (Si-H)、2864 wおよび2958 m (sp^3 C-H)、3011 w、3052 w、3077 w (フェニル)。

【0423】

319の合成 (化合物31を参照)

^1H NMR (アセトン- d_6 , : 0.10、0.16 (m, SiCH_3 , 93 H)、0.62 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}$

50

$_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、1.50 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、1.68 (d-m, $J_{\text{HH}} = 25$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、2.60 (d-m, $J_{\text{HH}} = 90$ Hz, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 40 H)、2.85 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, 20 H)、10.87 (m, HO_2C , 40 H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (アセトン- d_6 , : -0.6, 0.3 (m, SiCH_3), 17.7, 18.3, 21.4, 36.3, 41.7 (m, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 174.6, 178.3 (m, HO_2C)。

【0424】

IR (cm^{-1} , ダイヤモンド) : 1008 s, 1082 sh (Si-O-Si), 1254 m (Si-CH_3), 1695 (C=O), 2872 w, 2933 w ($\text{sp}^3 \text{C-H}$), 2500 ~ 3500 br (HO_2C)。

【0425】

上記のものと類似する手順を用いて追加のリガンドを生成できることが明らかであろう。

10

【実施例7】

【0426】

高発光性InPナノ結晶の合成

緑色発光 ~ 530 nm のInPナノ結晶

化学物質：酢酸 (III)、Aldrich社製純度99.99%。トリス(トリメチルシリル)ホスフィン (TMS_3P)、Strem社製純度 98+%。ラウリン酸 (LA)、Aldrich社製純度99.5+%。トリオクチルホスフィン酸化物 (TOPO)、Aldrich社製純度99%。トリオクチルホスフィン (TOP)、Aldrich社製 (純化)。

【0427】

580mg (100%の生産収率を仮定) の調製

20

【0428】

A1. 下記の化学物質から成る成長溶液 (成長 A1) を空气中で調製し、100ml 三首フラスコに配置する。

成長 A1

酢酸インジウム 2.33g

TOPO 4g

LA 4.8g

【0429】

A2. フラスコをシュレンクライン上のストレートコンデンサに接続する。セプタムを使用してフラスコの二つのサイドネックを止める。

30

【0430】

A3. フラスコを排気してから N_2 でパージする。この手順を3回繰り返す。

【0431】

A4. 溶液を 160°C に加熱し、排気下でこの温度を40分間保つ。

【0432】

A5. 温度を 250°C に上昇させ、この温度を20分間保ち、システムを排気し続ける。

【0433】

A6. システムを N_2 で再補充し、温度を 300°C に設定する。

【0434】

A7. 下記の化学物質を含有する原液 (原液A1) をグローブボックス中で調製する。混合物を20ml バイアル中に配置し、セプタムで止める。

40

原液A1

1g トリス(トリメチルシリル)ホスフィン

TOP 3g

【0435】

A8. 核生成：フラスコ中の成長溶液の温度が 300°C に達すると、室温の原液を10ml ガラス注射器 (ゲージ12、2インチニードル) に充填し、フラスコに迅速に注入する。注入すると、温度は $\sim 250^\circ\text{C}$ まで低下すると考えられるが、この温度を成長過程全体にわたり維持する。

【0436】

50

A9. 成長：小さなドット（緑色発光があり1～2nmまで）を調製するために、注入後ヒーターを1分間取り外して反応を止める。粒径分布の制御には、良好な攪拌を維持することが必要不可欠である。

【0437】

A10. UV-Vis吸光光度法を用いて反応を観察する。

【0438】

A11. 冷却後、N₂の保護下でフラスコをグローブボックスに移動する。生成物を20mlバイアルに移す（フラスコ内の結晶を洗浄するために必要な量のトルエンも含めて）。

【0439】

A12. ナノ結晶の単離：合成から得られた本来の溶液はトルエンで二倍希釈し、ドットはエタノールを添加することで沈殿させる（エタノールの量は希釈されたドット溶液の二倍である）。遠心分離によりドットを分離する。これらの分離したドットをさらなる処理（例えば追加的な洗浄）のためトルエンに再び溶解する。

10

【0440】

メモA1：粒径分布のフォーカス（集束）およびデフォーカス（発散）。粒径分布（SD）は通常、最も重要な関心事項のパラメータの一つである。粒径フォーカス（集束）方式は、狭いSDでドットを得るために使用される。注入された段階ではSDは幅広いが、高い飽和濃度を維持する上で十分な自由な前駆物質が存在するため、より低い温度（第二の核生成を十分防ぐことのできる低温度）で加熱し続けることでSDを改善することができる。これは、より小さなドットの方がより大きなドットよりも急速に成長するためである。粒径がよりフォーカス（発散）され、前駆物質がより消費されると、飽和濃度が低下し、それ故SDの分布は再び幅広いものとなる。これはデフォーカス（発散）と呼ばれる。デフォーカス（発散）を禁じるために、追加の前駆物質を導入して高い飽和濃度を維持することができる。

20

【0441】

B. 赤色発光 ～630nmのInPナノ結晶

化学物質：手順Aで使用されたのと同じの化学物質。

【0442】

InP(トリス(トリメチルシリル)ホスフィンの使用量に基づき100%の生産収率を仮定、酢酸インジウムは過剰に供給される)という点からのドット1.8gの調製：

30

【0443】

B1. 下記の化学物質から成る成長溶液（成長 B1）を空气中で調製し、100ml三首フラスコに配置する。

成長 B1

酢酸インジウム3.496 g

TOPO 5 g

LA 7.196 g

【0444】

B2. 手順A2～A6を繰り返す。

【0445】

40

B3. 下記の化学物質を含有する原液（原液B1）をグローブボックス中で調製する。よく混ぜた成分を20mlバイアル中に配置し、セプタムで止める。

原液B1

トリス(トリメチルシリル)ホスフィン0.8g

TOP₃ g

【0446】

B4. 核生成：フラスコ中の成長B1の温度が300℃に達したら、原液B1を迅速にフラスコに注入する。注入すると、温度は～250℃まで低下すると考えられるが、この温度を10分間維持して結晶を成長させる。アリコートを採取して吸収スペクトルのピーク位置を確認する。

50

【 0 4 4 7 】

B5.さらなる成長のために追加の成長用溶液と原液を調製する。

原液B2

トリス(トリメチルシリル)ホスフィン1.5g

TOP6g。

【 0 4 4 8 】

B6.注入後、1mlの原液B2を成長溶液に12分間滴加し、その後使い切るまで毎回1mlの追加原液B2を最長15分までの間隔で加える。UV-Vis吸光光度法を通して成長を観察する。

【 0 4 4 9 】

B7.原液B2を使い切った後の結晶の吸収ピークは566nmであったため、より一層のインジウムおよびリン前駆物質が必要となる。 10

成長 B2

酢酸インジウム1.119 g

TOPO₂ g

LA_{2.303} g

原液B3

トリス(トリメチルシリル)ホスフィン 0.8g

TOP3g

【 0 4 5 0 】

B8.成長B2を25ml三首フラスコに配置する。手順A2～A6を繰り返す。 20

【 0 4 5 1 】

B9.溶液(成長B2)を70℃まで冷却し、20ml注射器で反応フラスコに移動する。

【 0 4 5 2 】

B10.手順B6で記載したのと同じ方法で原液B3を添加する。

【 0 4 5 3 】

B11.原液B3を添加し終える。吸収ピークは590nmである。1時間待機し、フラスコをRT(室温)に冷却する。

【 0 4 5 4 】

B12.手順A11～A12を繰り返す。 30

【 0 4 5 5 】

C. InP / ZnSコアシェルナノ結晶

材料および化学物質：

本来の反応溶液から単離された、合成されたInPドット(吸収ピーク480～500nm)

ジエチル亜鉛(ZnEt₂)、ヘキサン中のAldrich製1M溶液

ヘキサメチルジシラチアン(TMS₂S、Aldrichブルム等級)

TOPO、Aldrich 99%

LA、Aldrich 99.5%

例えば、例6で上述の通り作成されたジカルボン酸(DCASi-Me)官能基シリコン(MW～800) 40

TOP、Aldrich、純化

【 0 4 5 6 】

C1.成長(成長C1)および原液(原液C1)溶液を調製する。成長C1は100ml三首フラスコに配置され、シュレンクラインに接続される。原液は25mlバイアルに配置し、セプタムで止める。

成長 C1

トルエン5ml中の120mg InP(ドットはエタノール/トルエンで一回洗浄)

TOP3g

TOP03g

LA₁ g

原液C1

1.037g (1.43ml) ZnEt_2 / ヘキサン

TOP (9.09wt.%) 中の3.083g TMS_2S

TOP 5.4g

【0457】

C2. フラスコ内のトルエンを排出して N_2 で補充し、ポンプでの補充を3回繰り返す。

【0458】

C3. 温度を 180°C に設定する。温度が 80°C に達したら原液を添加し始める。1分以内に原液0.5mlを添加する（添加後Tは 140°C に上昇させる）。 10

【0459】

C4. Tが 180°C に達したら、別の原液C10.5mlを添加する。

【0460】

C5. 使い切るまで、原液C10.5mlを10分ごとに添加する。

【0461】

C6. 10分間待機して、溶液をRT（室温）まで冷却させる。グローブボックスに移動し、生成物を20mlバイアルに移す。

【0462】

メモC1: InPの重量は、トルエン中のその希釈溶液の光学密度により決定される。 ZnEt_2 および TMS_2S の量は、InPコア（直径2nm）上で二つの単分子層分の厚さ（ZnSの一つの単分子層は約0.31nmに等しい）のZnSシェルを成長させるために計算される。 20

【0463】

メモC2: 高発光ナノ結晶を調製するには、LAの代わりにDCASi-Meを使用する。

【0464】

メモC3: S / Znの割合は1.1 ~ 0.5である。原液は、ZnおよびSが別々の原液に存在する二つの部分に分割できる。

【0465】

メモC4: 酸化物シェルを製造するには、手順C5の後、溶液を 100°C まで冷却して同温度で維持し、空気を溶液にポンプ注入する。酸化過程は1 ~ 3時間かかる。

【0466】

メモC5: シェルの生成は、吸収スペクトルおよび光ルミネセンススペクトルを通して観察する。最後に、結晶は希釈せずにその成長溶液中に維持し、溶液は空气中で保管される。

【0467】

注目すべきは、リガンドの選択は結果的に生じるナノ構造の量子収率に影響を与えうるという点である。例えば、ジカルボン酸リガンド（DCASi-Me）では量子収率が50%、ホスホン酸では約40%、脂肪酸では約30%を超えるナノ結晶が生まれる。

【0468】

緑色発光の典型的なInP / ZnSナノ結晶サンプルの光ルミネセンススペクトルを図32に示す。上述の通り、スペクトル線幅（FWHM：半値全幅）は粒径分布の痕跡であり、FWHMが小さいほど粒径分布も狭い。図32で示されるスペクトルのFWHMは40nmである。 40

【0469】

図33は、図32で説明したInP / ZnSナノ結晶サンプルの量子収率（ ）の決定について図示している。パネルAは、既知の量子収率値を備え、参考として使用される、フルオレセイン染色の吸収スペクトルを表している。パネルBは、染色の光ルミネセンススペクトルを示す。パネルCはナノ結晶の吸収スペクトルを表し、パネルDはナノ結晶の光ルミネセンススペクトルを示す。パネルEは、パネルA ~ Dのデータから推定される量子収率の結果を示す。この例におけるInP / ZnSナノ結晶の量子収率は55%である。

【実施例8】

【0470】

発光ナノコンボジット

下記の通り、固体中に発光特性を保ちつつ、硬化可能なエポキシに発光InP/ZnSe/デシルアミンナノ結晶を組み込んだ。InP/ZnSeコア/シェルナノ結晶を、表面リガンドとしてデシルアミンを用いて合成した。デシルアミンの添加により、InP/ZnSeナノ結晶の発光が強力に増した。トルエンとメタノールを使用してナノ結晶を一回洗浄し、オクチルアミン0.5ml中で懸濁して約9mg/mlの濃度をもたらした。オクチルアミンは、エポキシマトリックスとの互換性を理由に選ばれたもので、ナノ結晶の表面リガンドが表面から剥がれるのを防ぐことができるが、これは別のリガンドを持つナノ結晶を以前にエポキシと混合した場合に発生した可能性がある。上述のナノ結晶溶液を、LoctiteエポキシE-30CLの約300~500mgの脱気したパート2に添加した。その後、同一エポキシの脱気したパート1をパート2に対して約3:1の割合で添加した。エポキシマトリックス前駆物質を硬化するために、60°Cでホットプレート上にサンプルを15分間配置した。全体的なサンプル調製は、グローブボックス内の不活性雰囲気中で実施された。

【0471】

別の例として、InP/ZnSナノ結晶を、表面リガンドとしてジカルボン酸DDSA（化合物44）を用いて合成した。結晶は、類似する方法で、Epoxy Technology社の非黄変エポキシEpo-Tek 301-2のパートBに上述される類似の濃度で添加された。その後、同一エポキシのパートAをA:Bの割合が3:1となるように添加し、サンプルをグローブボックス内で60°Cで2時間加熱した。すべての作業はグローブボックス内で実施した。結果的に生じるサンプル固体、透明および緑色（結晶が1xで洗浄された場合）または黄緑色（洗浄していないナノ結晶）の発光性であった。デシルアミンリガンドを持つ緑色InP/ZnSeナノ結晶は、同様にEpo-Tekエポキシマトリックス中に組み込まれた。

【0472】

別の例として、InP/ZnSナノ結晶を、表面リガンドとしてDDSAを用いて合成し、ウレタンマトリックス中に添加した。結果的に生じる光学密度が発光波長のピーク時に約0.1となるように、ナノ結晶を成長溶液から直接、ウレタンセットWC783（BJB Enterprises社）のパートAに添加した。（ナノ結晶の濃度はまた、より強力な発光を達成するよう変化できる。）ボルテックスした後、アニリンを添加し、ウレタンセットのパートBを交換し、Aとアニリンの割合は3.3:1であった。ボルテックスした後、混合物を数秒遠心分離して、混合物の発泡を除去した。最終的な段階で、混合物を5分間未満で、室温で硬化した。すべての作業は空気中で実施した。結果的に生じるサンプルは、固体、透明、および緑色の発光性であった。別の例として、赤色のナノ結晶をウレタンマトリックス中に混合した。すべての結果的に生じるサンプルは透明で発光性であった。60°Cのオープン中で、3カ月間空気中で保った後でも、サンプルはなおも発光性を示した。

【0473】

ナノ結晶の光学的特性は、市販のUV-Vis分光光度計および蛍光光度計を用いたUV-Vis吸収スペクトルおよび光ルミネセンススペクトルの測定を特徴とする。溶液中のナノ結晶の内部光ルミネセンス量子効率、既知の量子効率の参照標準を用いて計算される。固体マトリックス中のナノ結晶のルミネセンス量子効率は、積分球を用いて決定される。溶液中の呼応するナノ結晶の量子収率53%と比べ、例示的な発光ナノコンポジットの量子収率は18%である。

【0474】

本発明のさまざまな実施形態を上記で説明してきたが、これらはほんの一例として提示されたものであり、限定的ではないことを理解すべきである。本発明の精神や範囲から逸脱することなく、形態や詳細へのさまざまな変更を行うことができることが当業者には明らかであろう。従って、本発明の広さや範囲は上述の例示的な実施形態に限定されるべきではなく、下記の請求項およびその等価物に従ってのみ定義されるべきである。

【0475】

本明細書で言及されたすべての出版物、特許および特許出願は、本発明が関連する当業者の技術レベルを示し、個々の各出版物、特許または特許出願が参照により組み込まれるよう具体的かつ個別に指示された場合と同じ程度に、参照により本明細書に組み込まれる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0476】

【特許文献1】米国特許出願第10/796,832号

【特許文献2】米国特許出願第10/656,910号

【特許文献3】米国仮特許出願第60/578,236号

【特許文献4】米国特許出願第10/796,832号

【非特許文献】

【0477】

【非特許文献1】エネルギー省(DOE)および光産業振興協会(OIDA)「全般照明向け発光ダイオード(LED)」、Technology Roadmap(2002年)

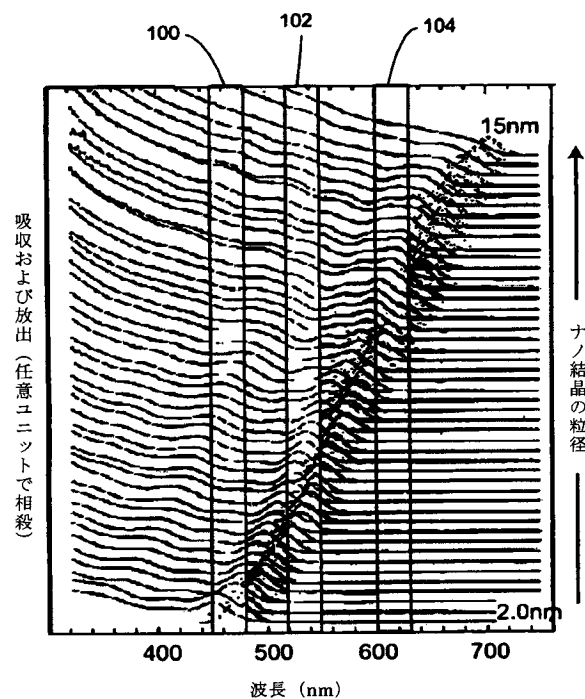
【非特許文献2】Alivisatos, A.P.、「Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots」Science 271:933(1996)

【非特許文献3】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)

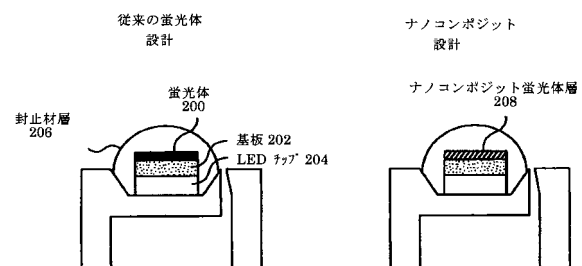
【非特許文献4】C. B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi、「Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites」J. Am. Chem. Soc. 115:8706(1993)

10

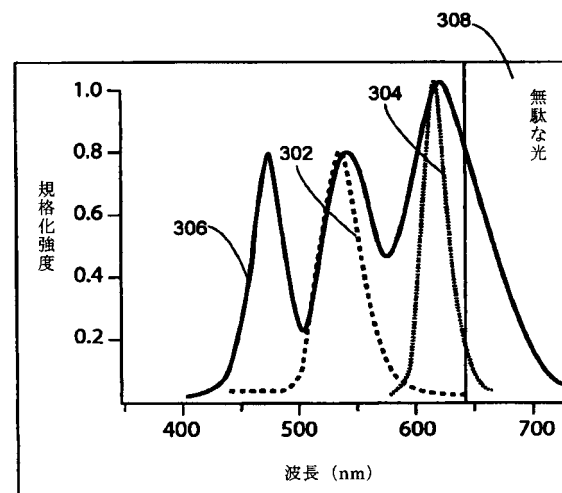
【図1】



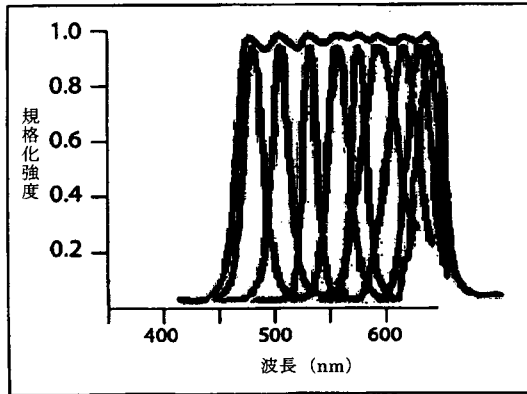
【図2】



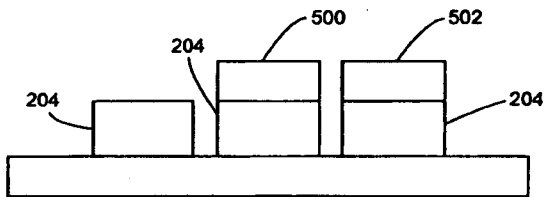
【図3】



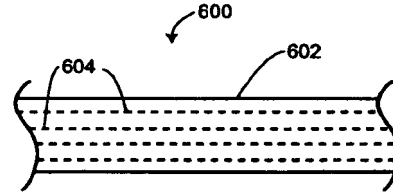
【図 4】



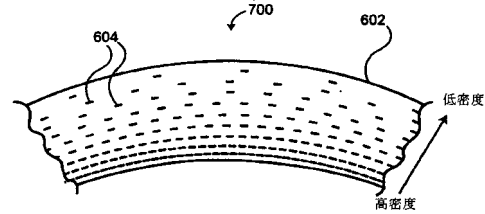
【図 5】



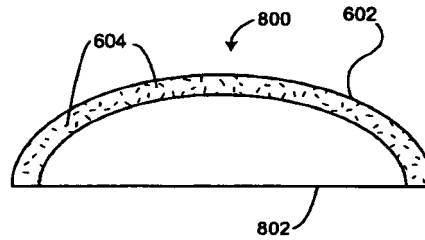
【図 6】



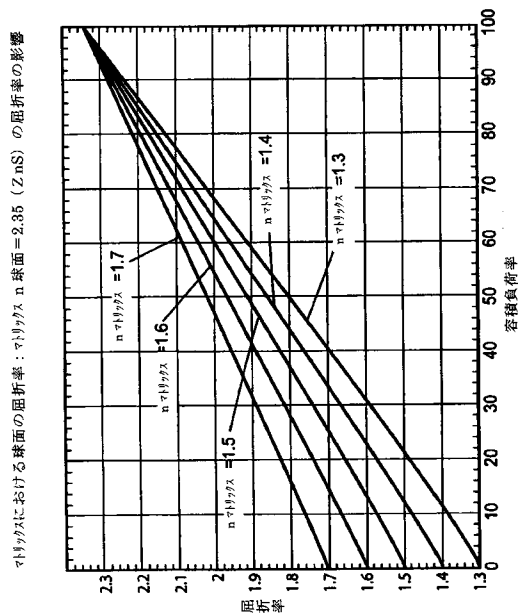
【図 7】



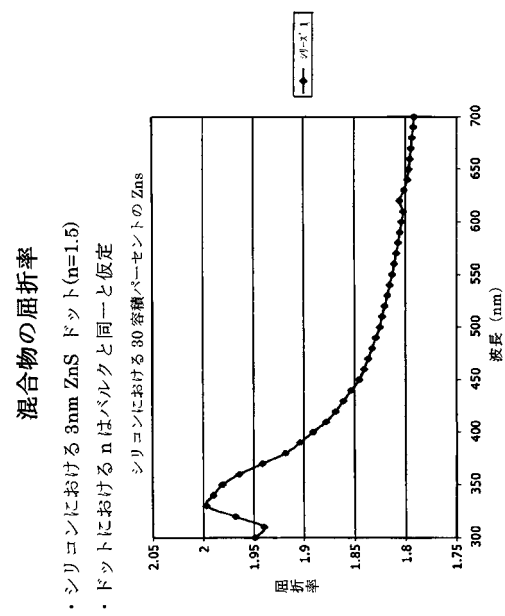
【図 8】



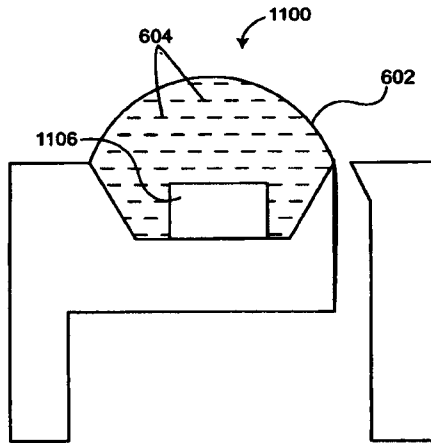
【図 9】



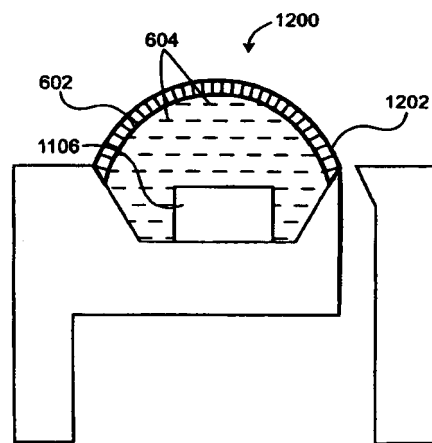
【図 10】



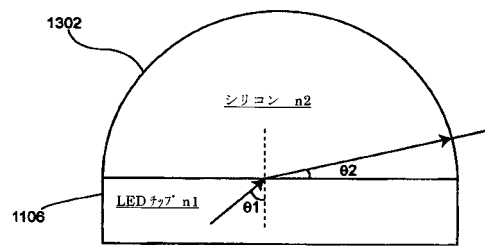
【図 1 1】



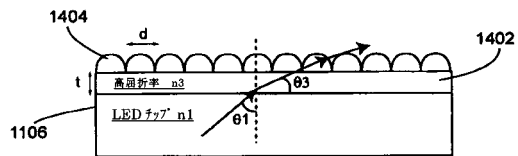
【図 1 2】



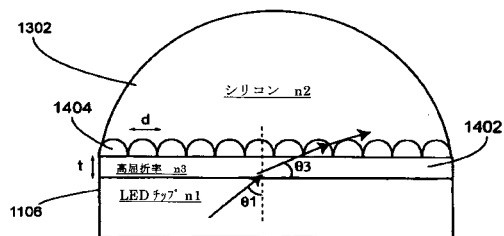
【図 1 3】



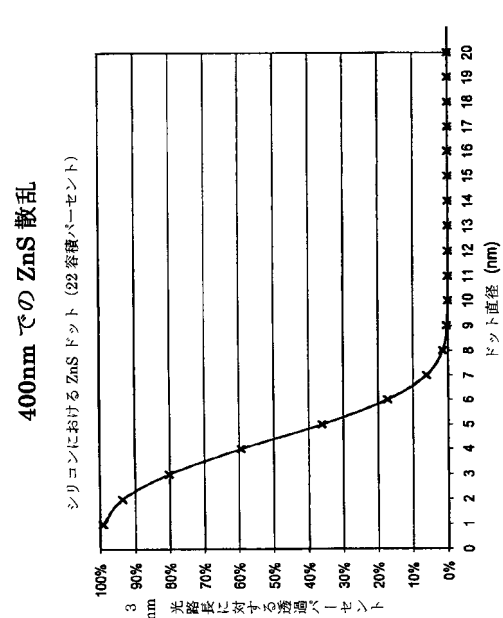
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】

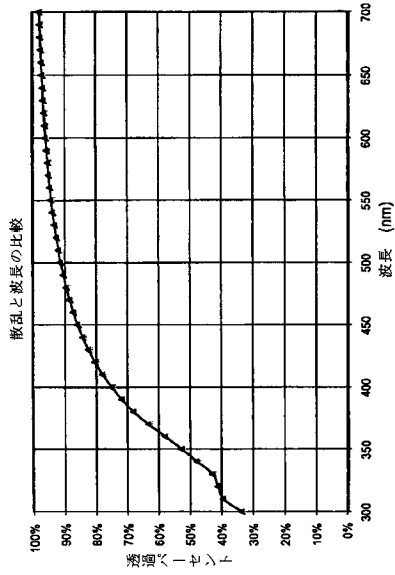


【図 17】

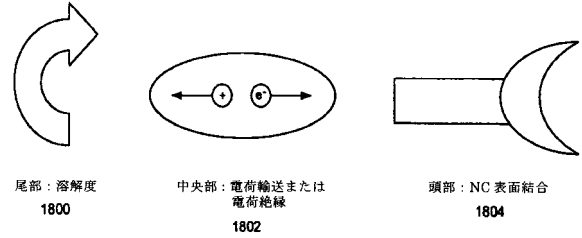
混合物別の散乱

・シリコンにおける 3nm ZnS ドット (n=1.5)

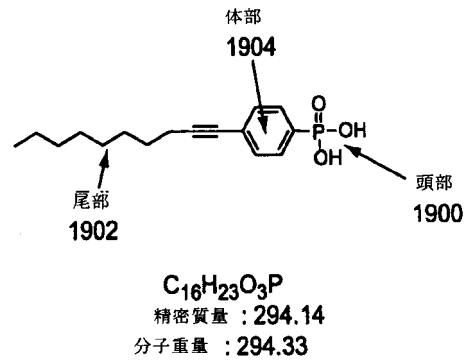
・ 3nm 光路長



【図 18】

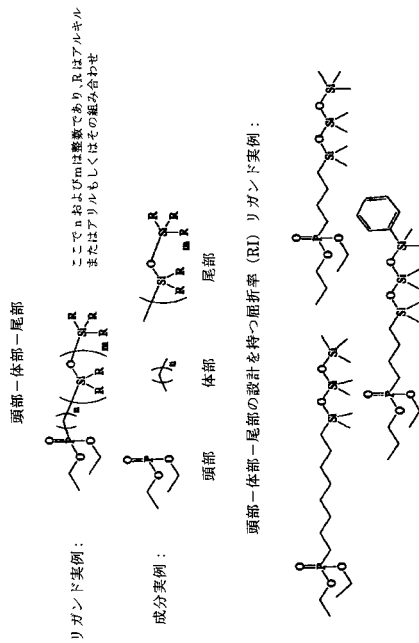


【図 19】



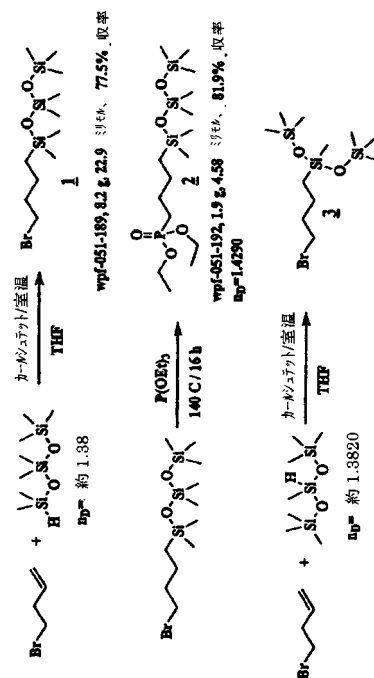
【図 20 a】

一般的な RI リガンド設計



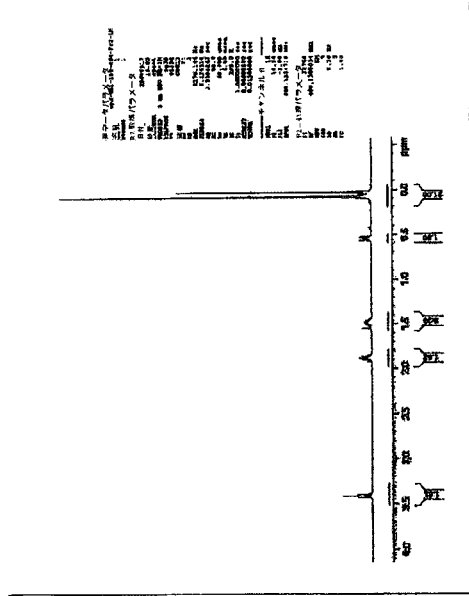
【図 20 b】

RI リガンド合成の例



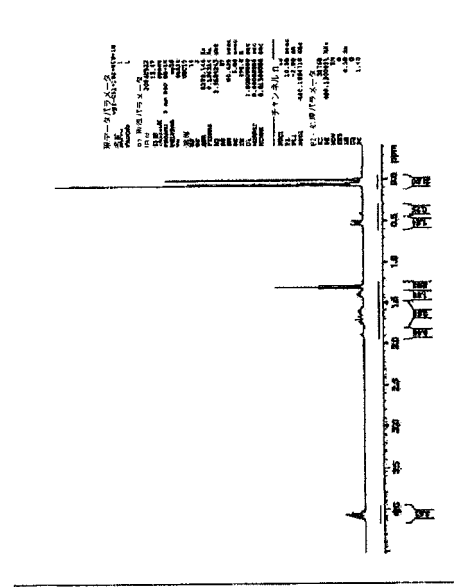
【図 20 c】

1H NMR リガンド前駆物質 1



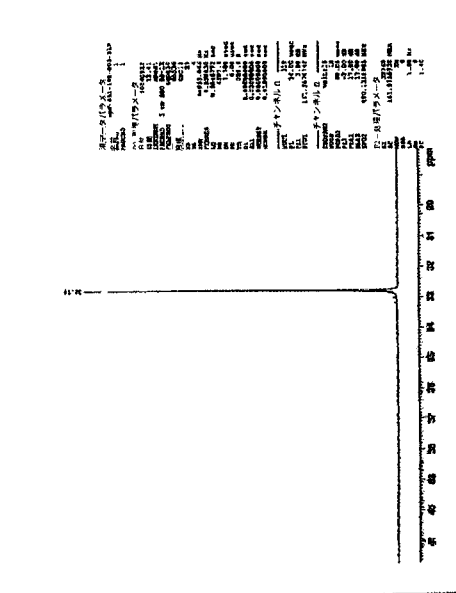
【図 20 d】

1H NMR ホスホン酸塩リガンド 2



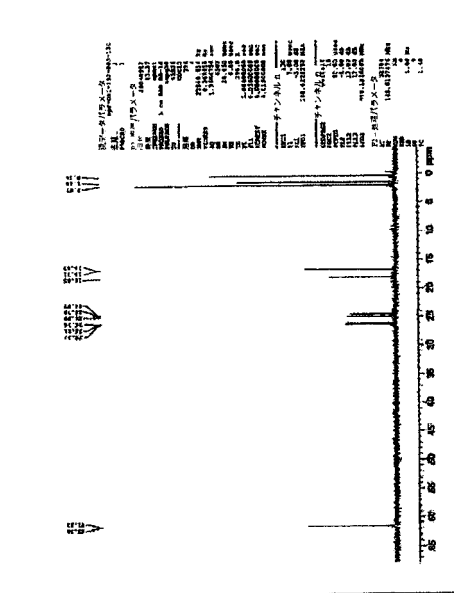
【図 20 e】

31P NMR ホスホン酸塩リガンド 2



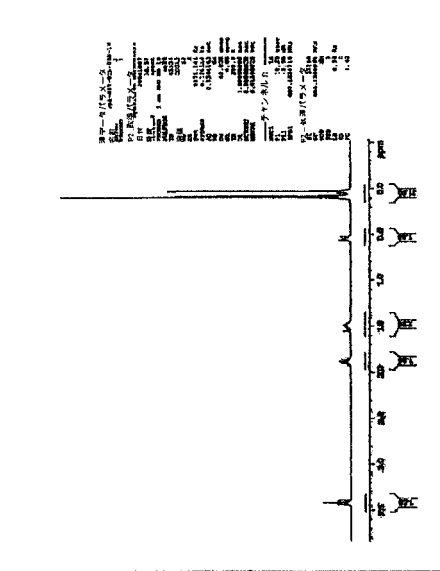
【図 20 f】

13C NMR ホスホン酸塩リガンド 2



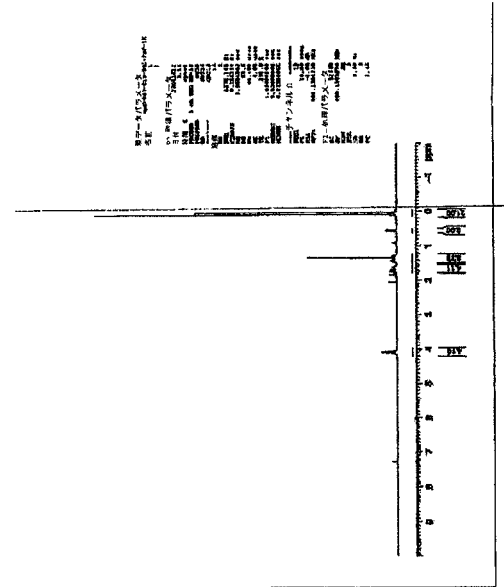
【図20k】

1H NMR 臭化物



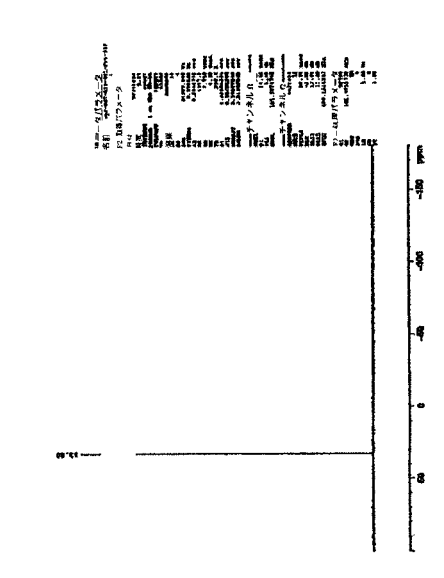
【図20l】

1H NMR ホスホン酸塩

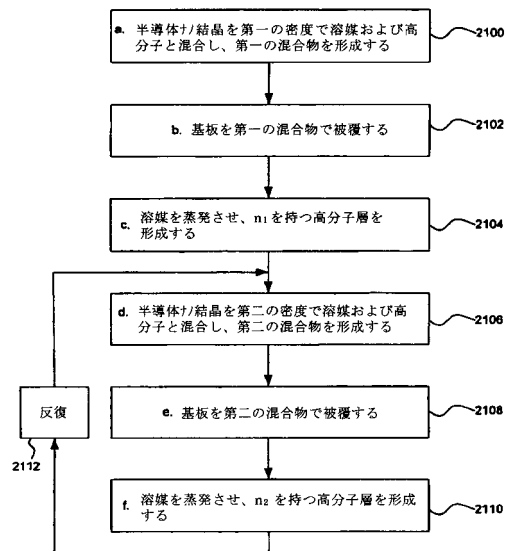


【図20m】

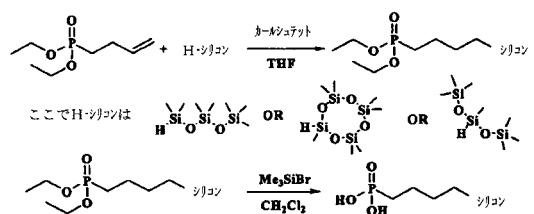
31P NMR ホスホン酸塩



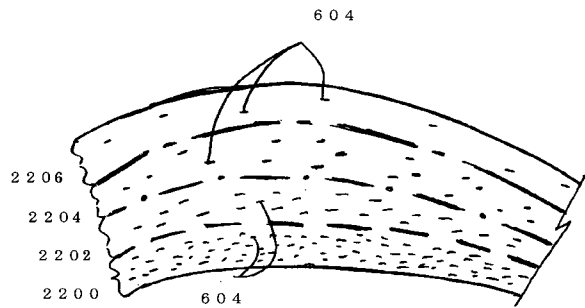
【図21】



【図20n】

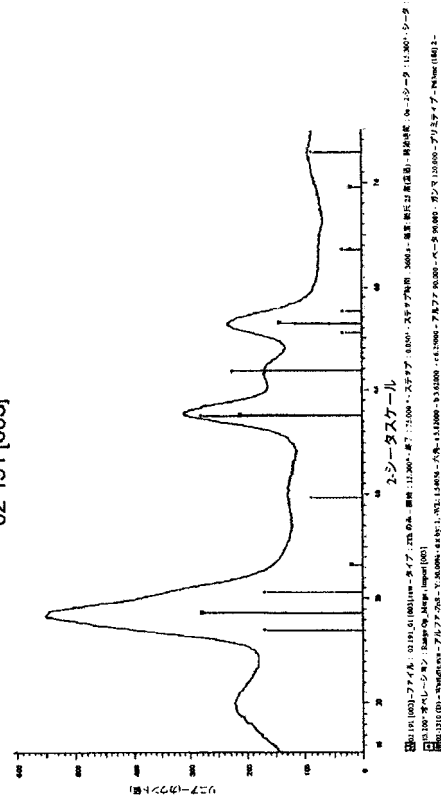


【図 22】

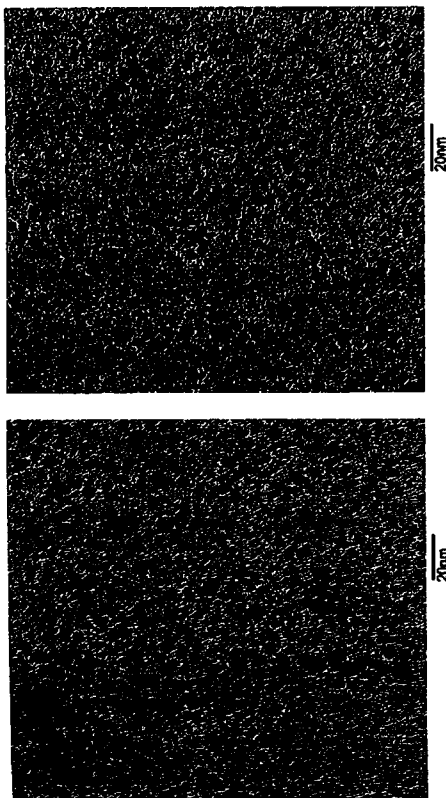


【図 23】

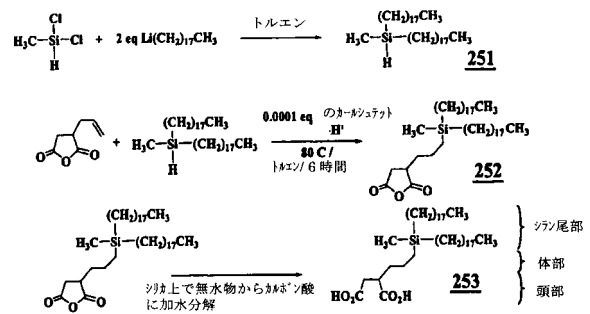
Zn(酢酸)₂ + ステアリン酸
02 191 [003]



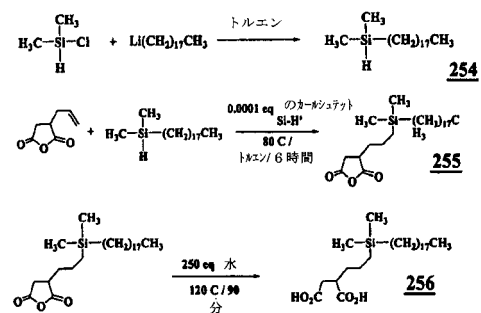
【図 24】



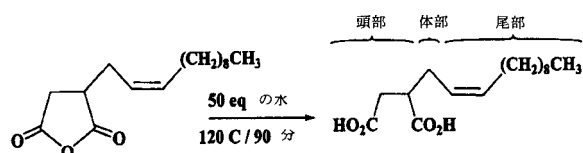
【図 25 A】



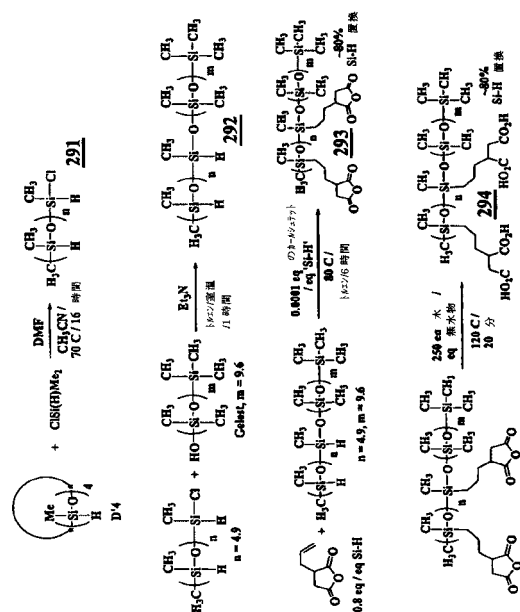
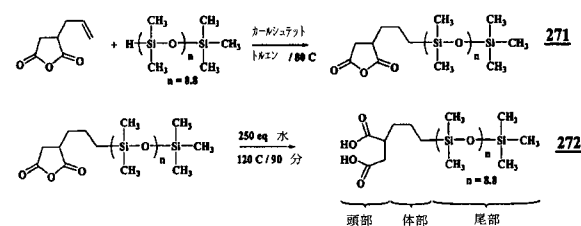
【図 25 B】



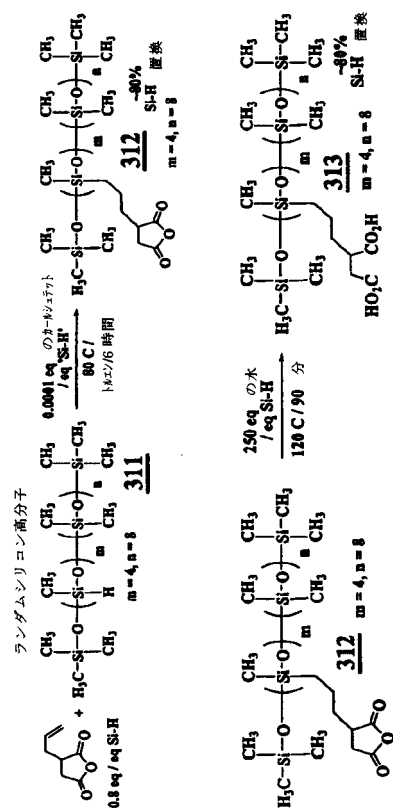
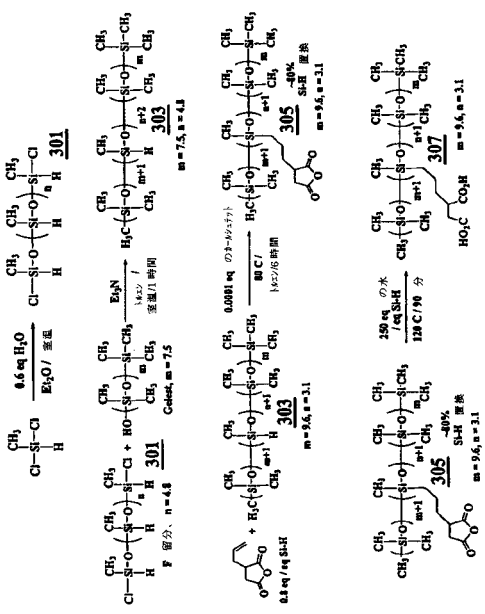
【图 28】



【图 27】

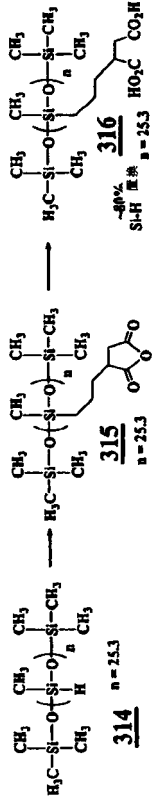


【 図 3 1 A 】

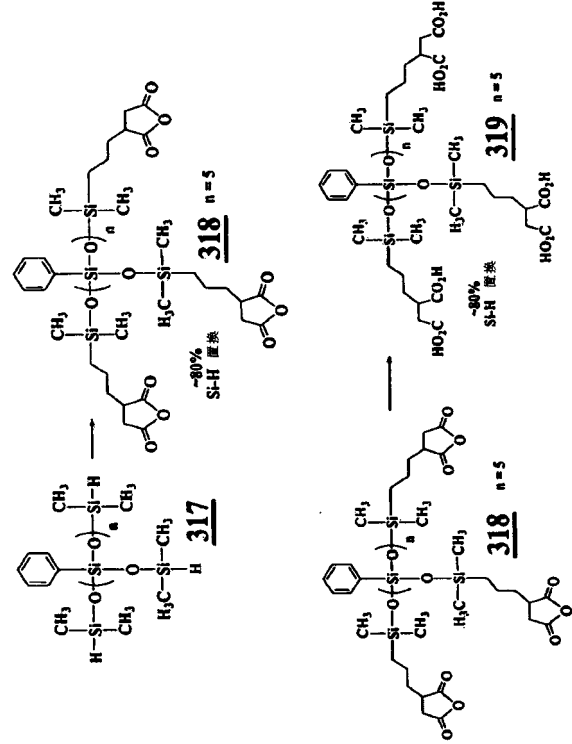


ランダムシリコン高分子

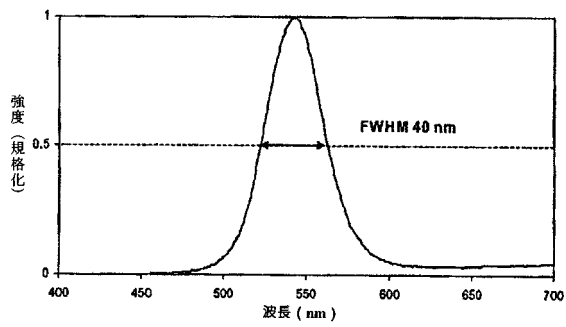
【図 3 1 B】



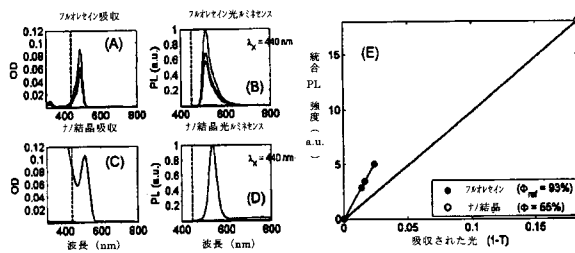
【図 3 1 C】



【図 3 2】



【図 3 3】



フロントページの続き

| | | | |
|-------------------------|--|---------------|---|
| (51)Int.Cl. | | F I | |
| C 0 9 K 11/56 (2006.01) | | C 0 9 K 11/56 | |
| C 0 9 K 11/70 (2006.01) | | C 0 9 K 11/70 | |
| C 0 9 K 11/00 (2006.01) | | C 0 9 K 11/08 | J |
| C 0 7 F 7/08 (2006.01) | | C 0 9 K 11/00 | C |
| C 0 7 C 57/13 (2006.01) | | C 0 7 F 7/08 | Y |
| C 0 1 B 25/08 (2006.01) | | C 0 7 F 7/08 | X |
| C 0 1 G 9/08 (2006.01) | | C 0 7 C 57/13 | |
| C 0 1 G 9/00 (2006.01) | | C 0 1 B 25/08 | A |
| C 0 1 G 11/00 (2006.01) | | C 0 1 G 9/08 | |
| C 0 1 G 15/00 (2006.01) | | C 0 1 G 9/00 | Z |
| | | C 0 1 G 11/00 | |
| | | C 0 1 G 15/00 | B |
| | | C 0 1 B 25/08 | Z |

- (72)発明者 ポール・バーナティス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 8 6 サニーヴェイル サウス メアリー アヴェニ
ュー 1 0 7 アpartment 1 5 3
- (72)発明者 ロバート・ダブロウ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 7 0 サン カルロス オレンジ アヴェニュー 7
6 6
- (72)発明者 ウィリアム・ピー．・フリーマン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 4 0 1 サン マテオ イー．サード アヴェニュー
1 6 0 0 アpartmentナンバー 2 2 0 3
- (72)発明者 ジョエル・ガモラス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 9 0 ヴアレジョ ヒッチボーン ストリート 3 0
0
- (72)発明者 シハイ・カン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 1 2 9 サン ノゼ ヴィア ヴィコ 7 2 2 9
- (72)発明者 アンドレアス・マイゼル
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 6 1 レッドウッド シティ ローブル アヴェニ
ュー 2 5 9
- (72)発明者 バイシン・チャン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 8 5 サニーヴェイル エスカロン アヴェニュー
1 0 5 5 アpartment ナンバー 5 0 6
- (72)発明者 ジェフリー・エー．・ホワイトフォード
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 0 0 2 ベルモント ヴアルデズ アヴェニュー 1 9
0 8
- (72)発明者 ジョナサン・ジーバース
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 3 1 0 8 サンタ バーバラ イースト ヴァレー ロー
ド 2 0 7 0

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 1 0 3 9 (WO, A 1)
再公表特許第 2 0 0 6 / 0 3 8 4 2 0 (JP, A 1)
国際公開第 2 0 0 5 / 1 1 0 9 1 6 (WO, A 1)
再公表特許第 2 0 0 4 / 0 0 7 6 3 6 (JP, A 1)

特開2003-286292(JP,A)

特開2007-146154(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89

B82Y 5/00-99/00

B82B 1/00-3/00

G01T 1/00-7/12