

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6407287号
(P6407287)

(45) 発行日 平成30年10月17日 (2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月28日 (2018.9.28)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 11/08 (2006.01)
 B82Y 20/00 (2011.01)
 C09K 11/70 (2006.01)
 C09K 11/88 (2006.01)
 C09K 11/56 (2006.01)

C09K 11/08 Z NMG
 B82Y 20/00
 C09K 11/08 J
 C09K 11/70
 C09K 11/88

請求項の数 2 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-540695 (P2016-540695)
 (86) (22) 出願日 平成26年12月15日 (2014.12.15)
 (65) 公表番号 特表2017-502134 (P2017-502134A)
 (43) 公表日 平成29年1月19日 (2017.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/070319
 (87) 国際公開番号 W02015/095032
 (87) 国際公開日 平成27年6月25日 (2015.6.25)
 審査請求日 平成29年11月21日 (2017.11.21)
 (31) 優先権主張番号 61/916,962
 (32) 優先日 平成25年12月17日 (2013.12.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マロン酸誘導体を含む複合ナノ粒子

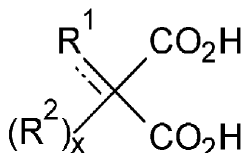
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光半導体コア/シェル型ナノ粒子と、前記コア/シェル型ナノ粒子の外側表面に付着
 されたマロン酸誘導体と、を含む、複合粒子であって、

前記マロン酸誘導体が以下の式 (I) を有し、前記マロン酸誘導体が室温で液体である
 、複合粒子。

【化 1】



10

[式中、

R¹ は、8 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基、又は 8 個以上
 の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキレン基であり、

R² は、H 又は 1 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基であり、

x は 0 又は 1 である。]

【請求項 2】

蛍光半導体コア/シェル型ナノ粒子と、前記コア/シェル型ナノ粒子の外側表面に付着

20

されたマロン酸誘導体と、を含む、複合粒子であって、

前記ナノ粒子が、I n Pコア、前記コアを被覆する内部シェル、及び、前記内部シェルを被覆する外部シェルを含み、

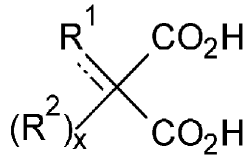
前記内部シェルが、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含み、

前記外部シェルが、硫化亜鉛を含み、

前記マロン酸誘導体が、以下の式(I)を有し、

前記マロン酸誘導体が、室温で液体である、複合粒子。

【化2】



10

[式中、

R¹は、8個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基、又は8個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキレン基であり、

R²は、H又は1個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基であり、

xは0又は1である。]

20

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景]

量子ドット増強フィルム(QDEF)はLCDディスプレイの光源として使用される。QDEF中の赤色及び緑色の量子ドットを青色LEDと共に光源として使用すると、全領域の色が得られる。このフィルムは、通常のLCDディスプレイと比べて色域を改善し、LEDディスプレイと比較して低消費電力を維持するという利点を有している。

【0002】

量子ドットは合成された後、量子ドットの外側表面に結合する有機配位子を用いて処理される。有機配位子で安定化させたコロイド状の量子ドットナノ粒子(好ましくはナノ結晶)は、表面トラップの不動態化、溶媒又はポリマーマトリックス中での分散安定性の制御、凝集と分解に対する安定性、及び合成時のナノ粒子(好ましくはナノ結晶)成長の反応速度への作用により、量子収率を改善することができる。したがって、QDEFにおいて最適な量子収率、加工性、及び機能寿命を得るためには有機配位子の最適化が重要である。

30

【0003】

[概要]

蛍光性能があり、量子ドット増強フィルムでの使用に好適である複合粒子を提供する。

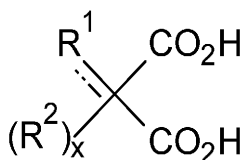
【0004】

40

一態様では、本開示は蛍光半導体コア/シェル型ナノ粒子(好ましくはナノ結晶)、及びコア/シェル型ナノ粒子の外側表面に付着されたマロン酸誘導体を含む、複合粒子を提供する。(ナノ粒子に付着される前の)マロン酸誘導体は、以下の式(I)を有する。

【0005】

【化1】



50

【 0 0 0 6 】

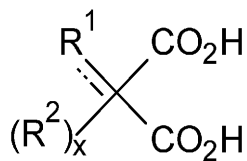
式 (I) では、 R^1 は 8 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基、又は 8 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキレン基である [式中、 $C - R^1$ (R^1 と隣接する炭素原子との間の結合) は単結合又は二重結合であると理解される。]。 R^2 は、H 又は 1 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基である。変数 x は、0 (その結果、 $C = R^1$ となる) 又は 1 (その結果、 $C - R^1$ となる) である。マロン酸誘導体は、(ナノ粒子に付着させる前) 室温で液体である。

【 0 0 0 7 】

一態様では、本開示は蛍光半導体コア/シェル型ナノ粒子 (好ましくはナノ結晶) 、及びコア/シェル型ナノ粒子の外側表面に付着されたマロン酸誘導体を含む、複合粒子を提供する。蛍光半導体コア/シェル型ナノ粒子は、 InP コアと、コアを被覆する内部シェルであってセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む内部シェルと、内部シェルを被覆する外部シェルであって硫化亜鉛を含む外部シェルと、を含む。(ナノ粒子に付着される前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (I) を有する。

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】



【 0 0 0 9 】

式 (I) では、 R^1 は 8 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基、又は 8 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキレン基である [式中、 $C - R^1$ (R^1 と隣接する炭素原子との間の結合) は単結合又は二重結合であると理解される。]。 R^2 は、H 又は 1 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基である。変数 x は、0 (その結果、 $C = R^1$ となる) 又は 1 (その結果、 $C - R^1$ となる) である。マロン酸誘導体は、(ナノ粒子に付着させる前) 室温で液体である。

【 0 0 1 0 】

複合粒子は、光学ディスプレイ用途のコーティング剤及びフィルムに使用することができる。蛍光半導体ナノ粒子は、第 2 の波長より短い第 1 の波長によって励起されると、第 2 の波長で蛍光シグナルを発する。

【 0 0 1 1 】

本明細書で使用する時、用語「複合粒子」はナノ粒子を指し、通常はコア/シェル型ナノ粒子 (好ましくはナノ結晶) の形態である。ナノ粒子の表面には任意の会合された有機コーティング剤又はその他材料を有するが、これは一般の溶媒和により表面から除去されない。このような複合粒子は「量子ドット」として有用であり、半導体材料の使用によって、近紫外線 (UV) から遠赤外線 (IR) の範囲内で可変な放出が得られる。

【 0 0 1 2 】

用語「ナノ粒子」とは、平均粒径 $0.1 \sim 1000$ ナノメートルの範囲、例えば $0.1 \sim 100$ ナノメートルの範囲又は $1 \sim 100$ ナノメートルの範囲を有する粒子を指す。用語「直径」は、実質的な球形粒子の直径のみではなく、粒子構造の最小軸方向の距離も指す。平均粒径を測定するための好適な技術として、例えば走査型トンネル顕微鏡、光散乱法、及び透過型電子顕微鏡が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

ナノ粒子の「コア」とは、シェルが適用されていないナノ粒子 (好ましくはナノ結晶) 又はコア/シェル型ナノ粒子の内部部分を意味するものと理解される。ナノ粒子のコアは均一な組成物を有していても、その組成物がコア内部の深度に応じて変化してもよい。材料の多くが既知であり、コアナノ粒子に使用されており、1 つ以上のシェルをコアナノ粒子に適用するための多数の方法が、当技術分野において知られている。コアは、1 つ以上

10

20

30

40

50

のシェルと異なる組成を有する。コアは通常、コア/シェル型ナノ粒子のシェルとは異なる化学的組成を有する。

【 0 0 1 4 】

本明細書で使用する時、用語「化学線」とは、電磁スペクトルのあらゆる波長域の放射線を指す。化学線は通常、紫外線波長域内、可視波長域内、赤外線波長域内、又はこれらの組み合わせである。当該技術分野において既知の任意の好適なエネルギー源を使用して化学線を供給することができる。

【 0 0 1 5 】

「含む (comprises)」という用語及びこの変化形は、明細書及び特許請求の範囲においてこれらの用語が用いられる箇所において限定的な意味を有するものではない。かかる用語は、記載の工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群を包含することを意味するが、いかなる他の工程若しくは要素、又は工程若しくは要素の群を排除することを意味しないものと理解されよう。「からなる (consisting of)」とは、語句「からなる」に続くいかなるものも包含され、かつそれらに限定されることを意味する。したがって、用語「からなる」は、列記された要素が必要又は必須であって、その他の要素が存在し得ないことを示す。「から本質的になる (consisting essentially of)」とは、語句に続いて列記された全ての要素を含み、かつ列記された要素に関して本開示で明記された活性又は作用に干渉又は寄与しない他の要素に限定されることを意味する。したがって、用語「から本質的になる」は、列記された要素は必要又は必須であるが、他の要素は任意選択的であって、記載された要素の活性又は作用に実質的に影響を及ぼすか否かに応じて存在しても又はしなくてもよいことを意味する。

【 0 0 1 6 】

「好ましい」及び「好ましくは」の言葉は、特定の状況下で、特定の利益をもたらし得る本開示の請求項のことを指す。しかしながら、同一又は他の環境下では、他の請求項が好まれる場合もある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の説明は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を除外することを目的としたものではない。

【 0 0 1 7 】

本出願において、「a」、「an」、及び「the」といった語は、単一の実体のみを指すことを意図したものではなく、その説明のために具体的な例が用いられ得る一般的な部類を含む。「a」、「an」、及び「the」なる語は、「少なくとも1つの」なる語と互換可能に使用される。リストがその後続く「~のうちの少なくとも1つ」及び「~のうちの少なくとも1つを含む」という語句は、リスト内の品目のうちの任意の1つ、及びリスト内の品目のうちの2つ以上の品目の任意の組み合わせを指す。

【 0 0 1 8 】

本明細書で使用する時、用語「又は」は、内容が明確に他を指示しない限り、概ね、「及び/又は」を含む普通の意味で利用される。

【 0 0 1 9 】

用語「及び/又は」は、列挙した要素の1つ又は全て、あるいは列挙した要素の任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

【 0 0 2 0 】

また、本明細書においては、全ての数は「約」という用語で修正されたとみなされ、好ましくは「厳密に」という用語で修正されたとみなされる。本明細書で測定された量に関して使用されるところの用語「約」は、測定をし、測定の対象物及び使用された測定装置の精度と同等の水準の注意を行使した当業者によって期待される測定された量における変動を指す。

【 0 0 2 1 】

本明細書ではまた、端点による数値範囲の列挙には、範囲並びに端点内に含まれる全ての数が包含される(例えば、1~5には、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5、などが含まれる)。本明細書で、「最大」数(例えば15)は、その数(例えば1

10

20

30

40

50

5)を含む。

【0022】

本明細書で使用する時、用語「室温」は、約20～約25又は約22～約25の温度を指す。

【0023】

本開示の上記の発明の概要は、本開示の開示された各実施形態又は全ての実現形態を説明するものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより詳しく実証する。本出願の全体を通じていくつかの箇所で、実施例を列挙することにより指針が提供されており、それらの実施例は様々に組み合わせて使用され得る。いずれの場合にも、記載した一覧は、代表的な群としてのみ役立つものであり、排他的な一覧として解釈されるべきではない。

10

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】Hamamatsu Quantaurus分光光度計を使用して、調整済み積分球内で絶対量子収率(QY)の測定値を得るための系の概略である。

【0025】

[例示的な実施形態の詳細な説明]

本開示は、化学線によって励起されたとき蛍光発光できる蛍光半導体ナノ粒子を含有する複合粒子を提供する。複合粒子は、光学ディスプレイ用途のコーティング剤及びフィルムに使用することができる。

【0026】

20

蛍光半導体ナノ粒子は好適に励起したとき蛍光シグナルを発する。このナノ粒子は、第2の波長より短い第1の波長の化学線によって励起されたときに化学線の第2の波長で蛍光発光する。いくつかの実施形態では、蛍光半導体ナノ粒子は、電磁スペクトルの紫外線領域内の波長光に曝露されたとき電磁スペクトルの可視領域内の蛍光を発することができる。他の実施形態では、蛍光半導体ナノ粒子は、紫外線領域内又は可視領域内の電磁スペクトルで励起したとき、赤外線領域内の蛍光を発することができる。更にその他の実施形態では、蛍光半導体ナノ粒子は、紫外線領域内より短波長側の光によって励起されたとき、紫外線領域内の蛍光を発することができ、可視領域内より短波長側の光によって励起されたとき、可視領域内の蛍光を発することができ、又は赤外線領域内より短波長側の光によって励起されたとき、赤外線領域の蛍光を発することができる。蛍光半導体ナノ粒子は、例えば、最大1200ナノメートル(nm)、すなわち最大1000nm、最大900nm、又は最大800nmなどの波長範囲の蛍光性能を備える場合が多い。例えば、蛍光半導体ナノ粒子は400～800ナノメートルの範囲の蛍光性能を備える場合が多い。

30

【0027】

ナノ粒子は、少なくとも0.1ナノメートル(nm)、又は少なくとも0.5nm、又は少なくとも1nmの平均粒径を有する。ナノ粒子は、最大1000nm、又は最大500nm、又は最大200nm、又は最大100nm、又は最大50nm、又は最大20nm、又は最大10nmの平均粒径を有する。半導体ナノ粒子、特に1～10nm規模の寸法を持つものは、最先端技術にとって最も有望な高性能材料分野として発展してきた。

【0028】

40

半導体材料は、周期表(現在の1～18の族番号方式を使用)の第2族～第16族、第12族～第16族、第13族～第15族、第14族～第16族、及び第14族半導体の元素又は錯体を含む。一部の好適な量子ドットは、金属リン化物、金属セレン化物、金属テルル化物、又は金属硫化物を含む。代表的な半導体材料として、Si、Ge、Sn、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、MgTe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si₃N

50

4、 Ge_3N_4 、 Al_2O_3 、 $(\text{Ga}, \text{In})_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_3$ 、 Al_2CO 、 CaS 、 CaSe 、 CaTe 、 SrS 、 SrSe 、 SrTe 、 BaS 、 BaSe 、 BaTe 、及びこのような半導体のうち2種以上の適切な組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。こうした半導体材料は、コア、1つ以上のシェル層、又はその両方に使用することができる。

【0029】

ある種の実施形態では、代表的な金属リン化物の量子ドットとしてリン化インジウム及びリン化ガリウム、代表的な金属セレン化物の量子ドットとしてセレン化カドミウム、セレン化鉛、及びセレン化亜鉛、代表的な金属硫化物の量子ドットとして硫化カドミウム、硫化鉛、硫化亜鉛、代表的な金属テルル化物の量子ドットとしてテルル化カドミウム、テルル化鉛、テルル化亜鉛が挙げられる。その他の好適な量子ドットとして、ヒ化ガリウム及びリン化インジウムガリウムが挙げられる。代表的な半導体材料は、Evident Technologies (Troy, NY) から市販されている。

【0030】

量子ドットの多くの用途で材料を選択するにあたっては、通常、2つの要素を考慮する。第1の要素は、可視光の吸収能と放出能である。この点を考慮すると、InPが極めて望ましいベース材料となる。第2の要素は、材料の光ルミネセンス効率（量子収率）である。一般に、第12族～第16族の量子ドット（例えばセレン化カドミウム）は、第13族～第15族の量子ドット（例えばInP）よりも高い量子収率を有する。従来作製されていたInPコアの量子収率は極めて低い（1%未満）ことから、量子収率を改善するため、コアとしてInPを備え、シェルとしてInPよりも高いバンドギャップを持つ別の半導体化合物（例えばZnS）を備えるコア/シェル型構造の製造が試行され続けてきた。

【0031】

よって、本開示の蛍光半導体ナノ粒子（すなわち量子ドット）は、コアと、該コアを少なくとも部分的に取り囲むシェルとを含む。コア/シェル型ナノ粒子は、2つの個別層、すなわち半導体又は金属性のコアと、コアを取り囲む絶縁材料又は半導体材料のシェルを有し得る。コアは、多くの場合第1の半導体材料を含有し、シェルは、多くの場合第1の半導体材料とは異なる第2の半導体材料を含有する。例えば、第12族～第16族（例えばCdSe）である第1の半導体材料がコア中に存在し、第12族～第16族（例えばZnS）である第2の半導体材料がシェル中に存在し得る。

【0032】

本開示のある種の実施形態では、コアは、金属リン化物（例えばリン化インジウム（InP）、リン化ガリウム（GaP）、リン化アルミニウム（AlP））、金属セレン化物（例えばセレン化カドミウム（CdSe）、セレン化亜鉛（ZnSe）、セレン化マグネシウム（MgSe））、又は金属テルル化物（例えばテルル化カドミウム（CdTe）、テルル化亜鉛（ZnTe））を含む。ある種の実施形態では、コアは、金属リン化物（例えばリン化インジウム）又は金属セレン化物（例えばセレン化カドミウム）を含む。本開示のある種の好ましい実施形態では、コアは、金属リン化物（例えばリン化インジウム）を含む。

【0033】

シェルは、単一層又は多層であり得る。いくつかの実施形態では、シェルは多層シェルである。シェルは、本明細書に記載する任意のコア材料を含む。ある種の実施形態では、シェル材料は、半導体コアよりも高いバンドギャップエネルギーを有する半導体材料であり得る。他の実施形態では、好適なシェル材料は、半導体コアと比較して伝導帯と価電子帯間のオフセットが良好であり、いくつかの実施形態で、コアの場合よりも伝導帯を高く、価電子帯を低くすることができる。例えば、ある種の実施形態では、可視領域内でエネルギーを放出する半導体コア、例えばCdS、CdSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaP、InP、若しくはGaAsなど、又は近赤外線領域内でエネルギーを放出する半導体コア、例えばInP、InAs、InSb、PbS、若しくはPbSeなどが、紫

10

20

30

40

50

外線領域内でバンドギャップエネルギーを持つシェル材料、例えばZnS、GaN、並びにMgS、MgSe、MgTeなどのマグネシウムカルコゲニドなどを用いて被覆されていてよい。他の実施形態では、近赤外線領域内で放出する半導体コアが、可視領域内でバンドギャップエネルギーを持つ材料、例えばCdS又はZnSeを用いて被覆されていてよい。

【0034】

コア/シェル型ナノ粒子の形成は、種々の方法によって実施されてよい。半導体コアの調製に有用である、好適なコア及びシェル前駆体は、当技術分野において既知であり、第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、及びそれらの塩形態を含み得る。例えば、第1の前駆体は、Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Al、Pb、Ge、Si、若しくは塩などの金属原子(M^{+})と対イオン(X^{-})とを含む金属塩($M^{+}X^{-}$)、又はジアルキル金属錯体などの有機金属種を含んでよい。被覆された半導体ナノ結晶コア及びコア/シェル型ナノ結晶の調製については、Dabbousi et al., 「J. Phys. Chem. B 101: 9463」(1997)、Hines et al., 「J. Phys. Chem. 100: 468~471」(1996)、及びPeng et al., 「J. Amer. Chem. Soc. 119: 7019~7029」(1997)、並びに米国特許第8,283,412号(Liu et al.)及び国際公開第2010/039897号(Tulsky et al.)などに記載されている。

【0035】

本開示のある種の好ましい実施形態では、シェルは金属硫化物(例えば硫化亜鉛又は硫化カドミウム)を含む。ある種の実施形態では、シェルは亜鉛含有化合物(例えば硫化亜鉛又はセレン化亜鉛)を含む。ある種の実施形態では、多層シェルはコアを被覆する内部シェルを含み、該内部シェルはセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む。ある種の実施形態では、多層シェルは内部シェルを被覆する外部シェルを含み、該外部シェルは硫化亜鉛を含む。

【0036】

いくつかの実施形態では、シェル/コア型ナノ粒子のコアは、リン化インジウム、リン化ガリウム、又はリン化アルミニウムなどの金属リン化合物を含有する。シェルは、硫化亜鉛、セレン化亜鉛、又はこれらの組み合わせを含有する。いくつかのより具体的な実施形態では、コアはリン化インジウムを含有し、かつシェルは、セレン化亜鉛と硫化亜鉛の両方を含有する内部シェル、及び硫化亜鉛を含有する外部シェルを用いて多層化されている。

【0037】

シェルの厚みは実施形態ごとに異なってよく、ナノ結晶の蛍光波長、量子収率、蛍光安定性、及びその他の光安定特性に影響を及ぼし得る。当業者は、所望の特性を得るために適切な厚さを選択でき、シェルの適切な厚さを得るためにコア/シェル型ナノ粒子の製造方法を変更してもよい。

【0038】

本開示の蛍光半導体ナノ粒子(すなわち量子ドット)の直径は、蛍光波長に影響を及ぼし得る。量子ドットの直径は、多くの場合、蛍光波長と相関関係にある。例えば、平均粒径約2~3ナノメートルを有するセレン化カドミウム量子ドットは、可視スペクトルの青色又は緑色領域の蛍光を発する傾向があり、一方で平均粒径約8~10ナノメートルを有するセレン化カドミウム量子ドットは、可視スペクトルの赤色領域の蛍光を発する傾向がある。

【0039】

蛍光半導体ナノ粒子は、液体中での分散性を高めるため表面修飾剤を用いて表面修飾される。すなわち、表面修飾剤は蛍光半導体ナノ粒子の、非水性溶媒及び組成物の任意の他の構成成分(例えば、ポリマー材料、ポリマー材料の前駆体、又はこれらの混合物)との相溶性を増加させる傾向がある。

【 0 0 4 0 】

表面修飾は、蛍光半導体ナノ粒子の表面に付着して蛍光半導体ナノ粒子の表面特性を改質する表面修飾剤又は表面修飾剤の組み合わせに、蛍光半導体ナノ粒子を混合させる工程を伴う。本文脈中では、「付着する」又は「付着される」とは、表面修飾剤と蛍光半導体ナノ粒子との間の会合を意味し、この会合によって表面修飾された粒子では目的の用途に適した十分な安定性が得られる。会合は、物理的（例えば吸収又は吸着）、化学的（例えば共有結合、イオン結合、水素結合）、又はこれらの組み合わせであってよい。

【 0 0 4 1 】

表面修飾剤は、蛍光半導体ナノ粒子の表面に付着させるための１種以上の基、及び粒子の溶媒との相溶化、材料の量子収率改善などの種々の機能のための１種以上の基を含む。各基は、例えば吸着、吸収、イオン結合の形成、共有結合の形成、水素結合の形成、又はこれらの組み合わせによって表面と付着する。

10

【 0 0 4 2 】

量子効率（文献では量子収率とも呼ばれる）は、吸収された光子当たりに発生する所定の事象数（例えば、ナノ粒子によって吸収された光子当たりのナノ粒子によって放出された光子数）である。よって、本開示の一般的な一実施形態は、４５％以上、又は５０％以上、又は５５％以上、又は６０％以上の量子収率を示すナノ粒子の集合体を提供する。

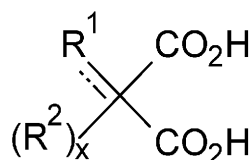
【 0 0 4 3 】

本開示に有用な表面修飾剤は、マロン酸誘導体である。（ナノ粒子に付着させる前の）このような化合物は、以下の式（Ⅰ）を有する。

20

【 0 0 4 4 】

【化３】



式中、

R^1 は８個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基、又は８個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキレン基であり（式中、 $C - R^1$ は単結合又は二重結合であると理解される）、

30

R^2 は、 H 又は１個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基であり、 x は０（その結果、 $C = R^1$ となる）又は１（その結果、 $C - R^1$ となる）であり（中央の炭素原子と R^1 との間の破線は単結合にも二重結合にもなり得ることを示す）、及びマロン酸誘導体は、（ナノ粒子に付着させる前）室温で液体である。

【 0 0 4 5 】

複数の式（Ⅰ）の化合物のある種の実施形態では、 x は０である。

【 0 0 4 6 】

複数の式（Ⅰ）の化合物のある種の実施形態では、 x は１である。

40

【 0 0 4 7 】

複数の式（Ⅰ）の化合物のある種の実施形態では、 R^1 は最大２０個の炭素原子、最大１８個の炭素原子、若しくは最大１６個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。 R^1 基は、少なくとも８個の炭素原子、少なくとも１０個の炭素原子、又は少なくとも１２個の炭素原子を有する。

【 0 0 4 8 】

複数の式（Ⅰ）の化合物のある種の実施形態では、 R^2 は H である。

【 0 0 4 9 】

複数の式（Ⅰ）の化合物のある種の実施形態では、 R^2 は最大２０個の炭素原子、最大１８個の炭素原子、若しくは最大１６個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基

50

である。アルキル基は炭素原子を少なくとも 1 個、少なくとも 2 個、少なくとも 3 個、少なくとも 4 個、又は少なくとも 6 個有し得る。

【 0 0 5 0 】

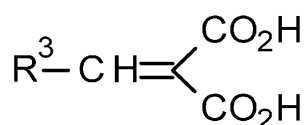
複数の式 (I) の化合物のある種の実施形態では、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して分枝状のアルキル基である。

【 0 0 5 1 】

ある種の実施形態では、(ナノ粒子に付着させる前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (I I) を有し、

【 0 0 5 2 】

【 化 4 】



10

式中、 R^3 は、8 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。式 (I I) は、式 (I) のサブセットであり、式中、 x は 0、 $C = R^1$ は $C = CH - R^3$ に等しい。

【 0 0 5 3 】

複数の式 (I I) の化合物のある種の実施形態では、 R^3 は最大 20 個の炭素原子、最大 18 個の炭素原子、最大 16 個の炭素原子、又は最大 12 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

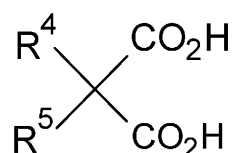
20

【 0 0 5 4 】

ある種の実施形態では、(ナノ粒子に付着させる前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (I I I) を有し、

【 0 0 5 5 】

【 化 5 】



30

式中、 R^4 は、10 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基であり、 R^5 は、H 又は 1 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基である。式 (I I I) は式 (I) のサブセットであり、式中、 x は 1、 R^5 は R^2 のサブセット、及び R^4 は R^1 のサブセットである。

【 0 0 5 6 】

複数の式 (I I I) の化合物のある種の実施形態では、 R^4 は最大 20 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【 0 0 5 7 】

複数の式 (I I I) の化合物のある種の実施形態では、 R^5 は H である。

40

【 0 0 5 8 】

複数の式 (I I I) の化合物のある種の実施形態では、 R^5 は最大 20 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。

【 0 0 5 9 】

複数の式 (I I I) の化合物のある種の実施形態では、 R^5 は分枝状のアルキル基である。

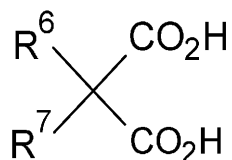
【 0 0 6 0 】

ある種の実施形態では、(ナノ粒子に付着させる前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (I V) を有し、

50

【 0 0 6 1 】

【化 6】



式中、 R^6 は、9 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基であり、式中、 R^7 は、9 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。式 (I V) は式 (I) のサブセットであり、式中、 x は 1、 R^7 は R^2 のサブセット、及び R^6 は R^1 のサブセットである。

10

【 0 0 6 2 】

複数の式 (I V) の化合物のある種の実施形態では、 R^6 は最大 20 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【 0 0 6 3 】

複数の式 (I V) の化合物のある種の実施形態では、 R^7 は最大 20 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【 0 0 6 4 】

ある種の実施形態では、マロン酸誘導体は室温で液体である。

20

【 0 0 6 5 】

ある種の実施形態では、マロン酸誘導体は室温にて非極性有機溶媒（例えば、アルカン類、オクタデセンなどのアルケン類、トルエンなどの芳香族炭化水素類）に少なくとも1重量%の量で可溶である。

【 0 0 6 6 】

ある種の実施形態では、マロン酸誘導体は、複数の式 (I) の化合物の混合物を含む。

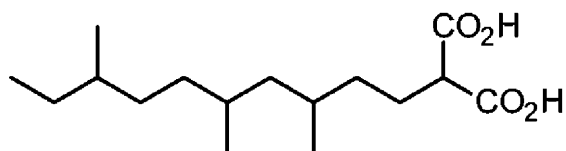
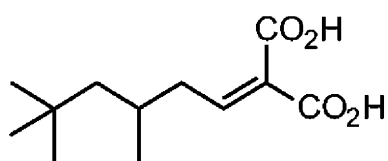
【 0 0 6 7 】

ある種の実施形態では、式（Ⅰ）のマロン酸誘導体は、以下の化合物（Ⅴ）、（ⅤⅠ）及び（ⅤⅠⅠ）から各々選択される：

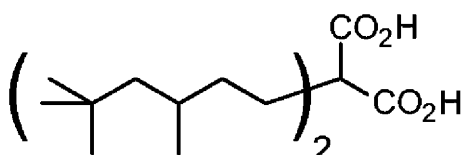
30

【 0 0 6 8 】

【化 7】



、及び



40

50

【 0 0 6 9 】

第2の構造（V I）は異性体混合物の代表的な構造である点に着目すべきである。

【 0 0 7 0 】

種々の方法を使用して、蛍光半導体ナノ粒子を表面修飾することができる。いくつかの実施形態では、米国特許第7,160,613号（Bawendi et al.）及び第8,283,412号（Liu et al.）に記載されるものと類似した手順を使用して、表面修飾剤を付加することができる。例えば、表面修飾剤及び蛍光半導体ナノ粒子を高温（例えば、少なくとも50、少なくとも60、少なくとも80、又は少なくとも90）にて長時間（少なくとも1時間、少なくとも5時間、少なくとも10時間、少なくとも15時間、又は少なくとも20時間）加熱することができる。

10

【 0 0 7 1 】

所望する場合、合成過程で生じる何らかの副生成物又は表面修飾工程で使用されたあらゆる溶媒を、例えば、蒸留、すなわち回転蒸発によって、又はナノ粒子の沈殿及び混合物の遠心分離後に液体をデカンテーションして、表面修飾されたナノ粒子を残すことにより除去できる。いくつかの実施形態では、表面修飾された蛍光半導体ナノ粒子は、表面修飾後に乾燥して粉末化される。他の実施形態では、表面修飾に使用される溶媒は、ナノ粒子に含まれる組成物に使用されるいずれのポリマー材料及び／又はポリマー材料前駆体と相溶性（すなわち混和性）がある。これらの実施形態では、表面修飾反応に使用される溶媒の少なくとも一部が、表面修飾済み蛍光半導体ナノ粒子が分散している溶液中に含まれる。

20

【 0 0 7 2 】

表面修飾剤は少なくとも部分的に、分散組成物内の凝集した蛍光半導体ナノ粒子数を減少させる機能を果たす。凝集した蛍光半導体ナノ粒子の形成によって、分散組成物の蛍光特性が変化する可能性がある。本明細書で使用するとき、用語「凝集した」又は「凝集」は、互いが堅固に会合している蛍光半導体ナノ粒子の集団又は塊を指す。凝集した粒子の分離には、通常、高せん断を必要とする。対照的に、「アグロメレーション」又は「アグロメレート化」とは、多くは電荷の中和に起因するナノ粒子の組み合わせ又は集団を指す。アグロメレーションは通常、中度のせん断又は相溶性の高い溶媒の選択によって可逆的である。

【 0 0 7 3 】

表面修飾剤は、蛍光半導体ナノ粒子の凝集を最小化するのに十分な量であり、かつ分散体を実質的に攪拌しなくても、有用な期間にわたって分散状態が維持されるか、又は最小限のエネルギー入力によって再度、容易に分散させることができる分散体組成物を形成するのに十分な量だけ添加する。理論に束縛されるものではないが、表面修飾剤は蛍光半導体ナノ粒子の凝集を立体的に阻止すると考えられている。表面処理剤は半導体ナノ粒子の蛍光を妨害しないことが好ましい。

30

【 0 0 7 4 】

本開示の複合ナノ粒子（すなわち表面修飾された蛍光半導体ナノ粒子）は、従来の電子機器、半導体デバイス、電気システム、光学システム、民生電子機器、産業用又は軍用電子機器、並びにナノ結晶、ナノワイヤ（NW）、ナノロッド、ナノチューブ、及びナノリボン技術に使用することができる。

40

【 0 0 7 5 】

表面修飾された蛍光半導体ナノ粒子は、（a）非水性溶媒及び（b）ポリマー材料、ポリマー材料の前駆体又はこれらの組み合わせを含有する溶液内に分散されていてもよい。分散組成物中に含まれる任意のポリマー材料は、通常、非水性溶媒に可溶であり、目視にて無色かつ透明なコーティングを形成する。同様に、分散組成物中に含まれるポリマー材料前駆体は、非水性溶媒に可溶であり、裸眼での目視にて無色かつ透明なポリマーコーティングを形成する。ポリマー材料は、通常、分散組成物から調製されるコーティングの耐久性を向上させる。

【 0 0 7 6 】

50

代表的ポリマー材料としては、ポリシロキサン、フルオロエラストマー、ポリアミド、ポリイミド、カプロラクトン、カプロラクタム、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、及びポリメタクリルアミドが挙げられるが、これらに限定されない。好適なポリマー材料前駆体（すなわち前駆体材料）には、上記のポリマー材料の調製に使用した任意の前駆体材料を含む。代表的な前駆体材料として、重合してポリアクリレートを得ることができるアクリレート、重合してポリメタクリレートを形成できるメタクリレート、重合してポリアクリルアミドを形成できるアクリルアミド、重合してポリメタクリルアミドを形成できるメタクリルアミド、重合してポリエステルを形成できるエポキシ樹脂とジカルボン酸、重合してポリエーテルを形成できるジエポキシド、重合してポリウレタンを形成できるイソシアネートとポリオール、又は重合してポリエステルの形成できるポリオールとジカルボン酸が挙げられる。

10

【0077】

分散組成物は、当技術分野において既知である、界面活性剤（すなわちレベリング剤）、重合開始剤、及びその他の添加剤もまた含有することができる。

【0078】

分散組成物には、非水性溶媒も含まれる。本明細書で使用する時、用語「非水性」とは、組成物に水が意図的に加えられていないことを意味する。ただし、少量の水は、他の構成成分の不純物として存在してもよく、又は表面修飾過程若しくは重合過程の反応副生成物として存在してもよい。非水性溶媒は、典型的には、蛍光半導体ナノ粒子の表面に付加された表面修飾剤と相溶性（すなわち混和性）であるように選択される。好適な非水性溶媒としては、芳香族炭化水素（例えば、トルエン、ベンゼン、若しくはキシレン）、アルカンのような脂肪族炭化水素（例えば、シクロヘキサン、ヘプタン、ヘキサン、若しくはオクタン）、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、若しくはブタノール）、ケトン（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、若しくはシクロヘキサノン）、アルデヒド、アミン、アミド、エステル（例えば、アミルアセテート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、若しくはメトキシプロピルアセテート）、グリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコール、若しくはDow Chemical (Midland, MI) から商標名「DOWANOL」として市販されているようなグリコールエーテル）、エーテル（例えば、ジエチルエーテル）、ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホン、ハロカーボン（例えばメチレンクロライド、クロロホルム、若しくはヒドロフルオロエーテル）、又はこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

【0079】

種々の複合粒子が提供されている。

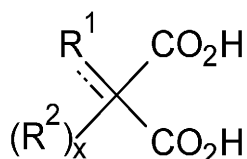
【0080】

実施形態1は、蛍光半導体コア/シェル型ナノ粒子と、コア/シェル型ナノ粒子の外側表面に付着されたマロン酸誘導体とを含む、複合粒子であって、（ナノ粒子に付着させる前の）マロン酸誘導体が、以下の式（I）を有し、

40

【0081】

【化8】



〔式中、 R^1 は8個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基、又は8個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキレン基であり（式中、 $\text{C}-\text{R}^1$ は単

50

結合又は二重結合であると理解される)、 R^2 は、H又は1個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基 x は、0(その結果、 $C = R^1$ となる)又は1(その結果、 $C - R^1$ となる)である。]マロン酸誘導体は、(ナノ粒子に付着させる前)室温で液体である。

【0082】

実施形態2は実施形態1の複合粒子であって、コアが第1の半導体材料を含み、かつシェルが第1の半導体材料とは異なる第2の半導体材料を含む。

【0083】

実施形態3は実施形態1又は2の複合粒子であって、コアが金属リン化物又は金属セレン化物を含む。

10

【0084】

実施形態4は実施形態3の複合粒子であって、コアがInP又はCdSeを含む。

【0085】

実施形態5は実施形態1~4のいずれかの複合粒子であって、シェルが亜鉛含有化合物を含む。

【0086】

実施形態6は実施形態1~5のいずれかの複合粒子であって、シェルが多層シェルである。

【0087】

実施形態7は実施形態6の複合粒子であって、多層シェルがコアを被覆する内部シェルを含み、内部シェルはセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む。

20

【0088】

実施形態8は実施形態7の複合粒子であって、多層シェルが内部シェルを被覆する外部シェルを含み、外部シェルは硫化亜鉛を含む。

【0089】

実施形態9は実施形態1~8のいずれかの複合粒子であって、マロン酸誘導体は室温にて非極性有機溶媒に少なくとも1重量%の量で可溶である。

【0090】

実施形態10は実施形態1~9のいずれかの複合粒子であって、マロン酸誘導体が複数の式(I)の化合物の混合物を含む。

30

【0091】

実施形態11は実施形態1~10のいずれかの複合粒子であって、 x が0である。

【0092】

実施形態12は実施形態1~10のいずれかの複合粒子であって、 x が1である。

【0093】

実施形態13は実施形態12の複合粒子であって、 R^2 基がHである。

【0094】

実施形態14は実施形態12の複合粒子であって、 R^2 は最大20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。

【0095】

40

実施形態15は実施形態1~14のいずれかの複合粒子であって、 R^1 は最大20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。

【0096】

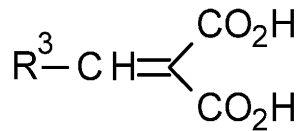
実施形態16は実施形態1~15のいずれかの複合粒子であって、 R^1 及び R^2 は各々独立して分枝状のアルキル基である(x が1のとき)。

【0097】

実施形態17は実施形態1~10のいずれかの複合粒子であって、(ナノ粒子に付着させる前の)マロン酸誘導体は、以下の式(II)を有する。

【0098】

【化 9】



[式中、 R^3 は、8 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。]

【 0 0 9 9 】

実施形態 18 は実施形態 17 の複合粒子であって、 R^3 は最大 20 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

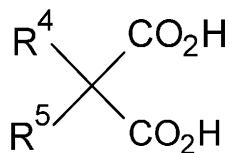
10

【 0 1 0 0 】

実施形態 19 は実施形態 1 ~ 10 のいずれかの複合粒子であって、(ナノ粒子に付着させる前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (III) を有する。

【 0 1 0 1 】

【化 10】



20

[式中、 R^4 は、10 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基であり、 R^5 は、H 又は 1 個以上の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。]

【 0 1 0 2 】

実施形態 20 は実施形態 19 の複合粒子であって、 R^4 は最大 20 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【 0 1 0 3 】

実施形態 21 は実施形態 19 又は 20 の複合粒子であって、 R^5 が H である。

【 0 1 0 4 】

実施形態 22 は実施形態 19 又は 20 の複合粒子であって、 R^5 は最大 20 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。

30

【 0 1 0 5 】

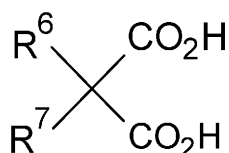
実施形態 23 は実施形態 22 の複合粒子であって、 R^5 は分枝状のアルキル基である。

【 0 1 0 6 】

実施形態 24 は実施形態 1 ~ 10 のいずれかの複合粒子であって、(ナノ粒子に付着させる前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (IV) を有する。

【 0 1 0 7 】

【化 11】



40

[式中、 R^6 は、9 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基であり、 R^7 は、9 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。]

【 0 1 0 8 】

実施形態 25 は実施形態 24 の複合粒子であって、 R^6 は最大 20 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【 0 1 0 9 】

50

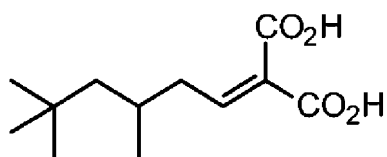
実施形態 26 は実施形態 24 又は 25 の複合粒子であって、 R^7 は最大 20 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【0110】

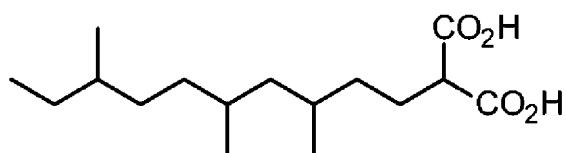
実施形態 27 は実施形態 1 ~ 10 のいずれかの複合粒子であって、マロン酸誘導体が以下から選択される：

【0111】

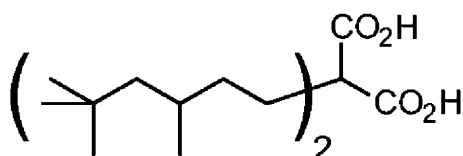
【化12】



10



、及び



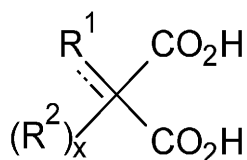
20

【0112】

実施形態 28 は蛍光半導体コア/シェル型ナノ粒子と、コア/シェル型ナノ粒子の外側表面に付着されたマロン酸誘導体と、を含む複合粒子であって、前記ナノ粒子が、InP コア、コアを被覆する内部シェルであってセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む内部シェル、内部シェルを被覆する外部シェルであって硫化亜鉛を含む外部シェル、を含み、マロン酸誘導体は、以下の式 (I) を有する。

【0113】

【化13】



30

[式中、 R^1 は 8 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基、又は 8 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキレン基であり (式中、 $C - R^1$ は単結合又は二重結合であると理解される)、 R^2 は、H 又は 1 個以上の炭素原子を有する直鎖若しくは分枝状のアルキル基 x は、0 (その結果、 $C = R^1$ となる) 又は 1 (その結果、 $C - R^1$ となる) である。]

40

【0114】

実施形態 29 は実施形態 28 の複合粒子であって、マロン酸誘導体は室温にて非極性有機溶媒に少なくとも 1 重量 % の量で可溶である。

【0115】

実施形態 30 は実施形態 28 又は 29 の複合粒子であって、マロン酸誘導体が式 (I) の化合物の混合物を含む。

【0116】

実施形態 31 は実施形態 28 ~ 30 のいずれかの複合粒子であって、 x が 0 である。

50

【 0 1 1 7 】

実施形態 3 2 は実施形態 2 8 ~ 3 0 のいずれかの複合粒子であって、 x が 1 である。

【 0 1 1 8 】

実施形態 3 3 は実施形態 3 2 の複合粒子であって、 R^2 基が H である。

【 0 1 1 9 】

実施形態 3 4 は実施形態 3 2 の複合粒子であって、 R^2 は最大 2 0 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。

【 0 1 2 0 】

実施形態 3 5 は実施形態 2 8 ~ 3 4 のいずれかの複合粒子であって、 R^1 は最大 2 0 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。

10

【 0 1 2 1 】

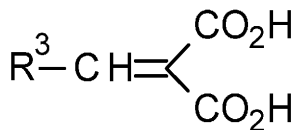
実施形態 3 6 は実施形態 2 8 ~ 3 5 のいずれかの複合粒子であって、 R^1 及び R^2 は各々独立して分枝状のアルキル基である (x が 1 のとき)。

【 0 1 2 2 】

実施形態 3 7 は実施形態 2 8 ~ 3 0 のいずれかの複合粒子であって、(ナノ粒子に付着させる前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (I I) を有する。

【 0 1 2 3 】

【 化 1 4 】



20

[式中、 R^3 は、8 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。]

【 0 1 2 4 】

実施形態 3 8 は実施形態 3 7 の複合粒子であって、 R^3 は最大 2 0 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

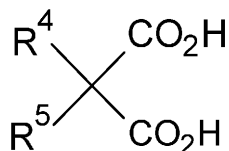
【 0 1 2 5 】

実施形態 3 9 は実施形態 2 8 ~ 3 0 のいずれかの複合粒子であって、(ナノ粒子に付着させる前の) マロン酸誘導体は、以下の式 (I I I) を有する。

30

【 0 1 2 6 】

【 化 1 5 】



[式中、 R^4 は、1 0 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基であり、 R^5 は、H 又は 1 個以上の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。]

40

【 0 1 2 7 】

実施形態 4 0 は実施形態 3 9 の複合粒子であって、 R^4 は最大 2 0 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【 0 1 2 8 】

実施形態 4 1 は実施形態 3 9 又は 4 0 の複合粒子であって、 R^5 が H である。

【 0 1 2 9 】

実施形態 4 2 は実施形態 3 9 又は 4 0 の複合粒子であって、 R^5 は最大 2 0 個の炭素原子を有する直鎖又は分枝状のアルキル基である。

【 0 1 3 0 】

実施形態 4 3 は実施形態 4 2 の複合粒子であって、 R^5 は分枝状のアルキル基である。

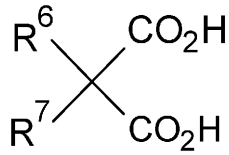
50

【 0 1 3 1 】

実施形態 4 4 は実施形態 2 8 ~ 3 0 のいずれかの複合粒子であって、（ナノ粒子に付着させる前の）マロン酸誘導体は、以下の式（ I V ）を有する。

【 0 1 3 2 】

【 化 1 6 】



10

〔式中、 R^6 は、9 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基であり、 R^7 は、9 個以上の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。〕

【 0 1 3 3 】

実施形態 4 5 は実施形態 4 4 の複合粒子であって、 R^6 は最大 2 0 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

【 0 1 3 4 】

実施形態 4 6 は実施形態 4 4 又は 4 5 の複合粒子であって、 R^7 は最大 2 0 個の炭素原子を有する分枝状のアルキル基である。

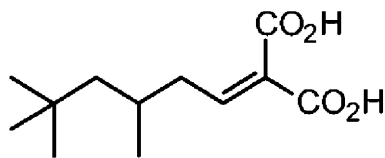
【 0 1 3 5 】

20

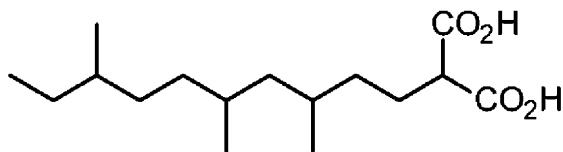
実施形態 4 7 は実施形態 2 8 ~ 3 0 のいずれかの複合粒子であって、マロン酸誘導体が以下から選択される：

【 0 1 3 6 】

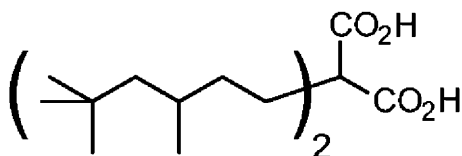
【 化 1 7 】



30



, 及び



40

【 0 1 3 7 】

以下の実施例は本発明を詳細に説明するために提供されるものであって、いかなる形態においても本発明の範囲を限定する意図はない。

【 実施例 】

【 0 1 3 8 】

本実施例で使用するとき、全ての重量及び百分率は、特に指示がない限り重量による。以下の表に具体的に記載されていない材料は全て、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA) などの化学物質供給元から入手することができる。

【 0 1 3 9 】

50

【表 1】

原料

名称	説明
EXXAL 13	トリデシルアルコールの商標名。この材料は、ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX, USA) から入手し、更に精製することなく使用した。EXXAL 13は、最大0.50重量%のC8以下のアルコール、最大2.0重量%のC9及びC10アルコール、並びに最大10.0重量%のC14以上のアルコールの材料混合物を含有する。ヒドロキシル値は、275~295mgKOH/gの範囲内である。計算されたアルコール百分率は少なくとも98.5重量%である。
3, 5, 5-トリメチルヘキサノール	このアルコールは、Tokyo Chemical Industry Co., LTD (Tokyo, Japan) から入手し、更に精製することなく使用した。
ドデセニルブタン二酸 (DDSA)	Nanosys (Palo Alto, CA) から入手し、更に精製することなく使用した。
トルエン中のInP緑色ナノ結晶	Lot 321-93-3をNanosys (Palo Alto, CA) から入手し、更に精製することなく使用した。これを原液1と呼ぶ。
1-オクタデセン溶液中のInP緑色ナノ結晶	Lot 312-93-2をNanosys (Palo Alto, CA) から入手し、更に精製することなく使用した。これを原液2と呼ぶ。

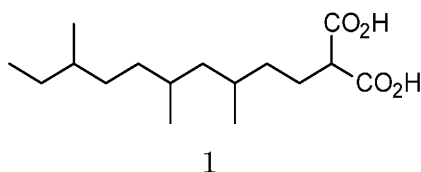
10

【0140】

[実施例 1] : トリデシルマロン酸

【0141】

【化18】



20

【0142】

臭化水素酸 (5.03モル、7当量) の48重量%溶液 (8.89M) 848グラムに EXXAL 13 アルコール (719ミリモル、1当量) 144グラムを添加した。ごくわずかな発熱が生じた。次に、96重量%の硫酸 (1.44モル、2当量) 147グラムを添加した。このときもまた発熱し、30℃に達した。本混合物を100℃に加熱し、20時間保持した。粗反応混合物を濾過して、若干の固体を除去した。ろ液に1Lの酢酸エチルを添加し、有機層を1Lの塩化ナトリウム飽和水溶液で洗浄し、次いで1Lの重炭酸ナトリウム飽和水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥させ、濃縮した。残留物を90℃、0.5トル (0.07kPa) で蒸発させ、156グラム (収率82パーセント) の所望の生成物である1-トリデシルプロミドを得た。

30

【0143】

氷水浴にて冷却した、テトラヒドロフラン (THF) 300mLと鉱油中の60重量%水素化ナトリウム溶液 (239ミリモル、1.4当量) 9.57グラムとの混合物に、THF 50mL中のジメチルマロネート (291ミリモル、1.7当量) 溶液38.4グラムを添加した。反応温度が20℃を超えないような添加速度を維持した。次に、上記で調製した1-トリデシルプロミド (171ミリモル、1当量) を45.0グラム添加し、その混合物を55℃まで加熱して、24時間保持して室温まで冷却した。反応混合物を200mLの水に注ぎ、次いで300mLの酢酸エチル及び50mLの塩化ナトリウム飽和水溶液に注いだ。水層を除去し、有機層を200mLの水で洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥させ、真空中で濃縮し、ジメチルトリデシルマロネートである58グラムの粗生成物を得た。

40

【0144】

水360mLで希釈した、メタノール464グラムと50重量%水酸化ナトリウム (723ミリモル、5当量) 溶液 (19.1M) 37.9mLとの混合物に、上記で調製した、THF 540mL中の粗製トリデシルマロネート (82重量%生成物、66.6モルパーセント) 55グラムを添加した。粗製トリデシルマロネートは、45.5グラムのジ

50

メチルトリデシルマロネート（１４５ミリモル、１当量）及び９．５６グラムのジメチルマロン酸（７２．３ミリモル、０．５当量）を含有した。次に、反応混合物を４０℃に加熱し、１４時間保持した。冷却した反応混合物に３００ｍＬの酢酸エチルを添加した。塩酸（９５５ミリモル、６．６当量）の１２Ｍ溶液（高濃度ＨＣＬ、水に対して３７重量％）７９．６ｍＬを用いて、ｐＨを１未満に調整し、十分量の水を添加して分相を得た。有機層を分離して、２００ｍＬの水で洗浄し、乾燥及び濃縮して、４３グラムの生成物を得た。本サンプルに数日間、窒素を通し、残留溶媒を除去した。トリデシルマロン酸と呼ぶ本生成物は、¹³C NMRスペクトルによって示されるような、脂肪族鎖の分岐に起因する錯体の異性体混合物であった。¹³C NMRスペクトルは、７ｐｐｍ～４５ｐｐｍの範囲の脂肪族炭素に対して１００超の独立した吸収を示した。

10

【０１４５】

トルエン中でのトリデシルマロン酸の溶解度は、溶液の総重量を基準にして１重量％をはるかに上回った。

【０１４６】

後述するように、ＩｎＰナノ結晶に対する配位子として、トリデシルマロン酸を評価した。

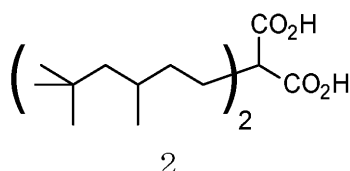
【０１４７】

[実施例２]：ビス（４，６，６－トリメチルヘキシル）マロン酸

【０１４８】

【化１９】

20



【０１４９】

７５．０グラムの３，５，５－トリメチルヘキサノール（５２０ミリモル、１当量）に、臭化水素酸（３．９０モル、７．５当量）の４８重量％（８．８９Ｍ）溶液６５６グラムを添加した。添加によってわずかな発熱が生じた。本混合物に、硫酸（９１０ミリモル、１．７５当量）の９６重量％（１８Ｍ）溶液を９２．９グラム添加した。本混合物を１００℃に加熱し、１８時間保持した。粗製反応混合物を重力濾過して、若干の固体を除去した。酢酸エチル（１００ｍＬ）をろ液に添加し、１００ｍＬの水、次いで１００ｍＬの重炭酸ナトリウム飽和水溶液にて、有機層を２回洗浄した。有機層を濃縮して、８７グラムの１－ブロモ－３，５，５－トリメチルヘキサン（収率８０．８パーセント）を得た。

30

【０１５０】

氷水浴にて冷却した、ＴＨＦ ２５０ｍＬと鉱油中の水素化ナトリウム（４３．２ミリモル、２．５当量）６０重量％溶液１．７３グラムとの混合物に、上記で調製した１－ブロモ－３，５，５－トリメチルヘキサン（５７．０ミリモル、２．１５当量）を１５．０グラム添加し、次いでＴＨＦ １０ｍＬ中のジメチルマロネート（１７．３ミリモル、１当量）溶液２．２８グラムを添加した。反応温度が３０℃を超えないような添加速度を維持した。混合物を５０℃で２６時間加熱した。反応混合物に２００ｍＬの水及び１００ｍＬの酢酸エチルを添加した。有機層を除去して、１００ｍＬの塩化ナトリウム飽和水溶液にて洗浄した。硫酸マグネシウムで有機層を乾燥させ、真空中で濃縮した。生成物はジメチルビス（４，６，６－トリメチルヘキシル）マロネートであった。

40

【０１５１】

水１１０ｍＬで希釈した、メタノール６９．５グラムと水酸化ナトリウム（２１７ミリモル、１０当量）１９．１Ｍ（５０重量％）溶液１１．４ｍＬとの混合物に、上記で調製した、ＴＨＦ １３０ｍＬ中のジメチル４，６，６－トリメチルヘキシルマロネート（２１．７ミリモル、１当量）溶液８．３５グラムを添加した。この混合物を６５℃に加熱し、４時間保持した。冷却させた反応混合物に１００ｍＬの水及び２００ｍＬの酢酸エチル

50

、次いで塩酸（217ミリモル、10当量）の37重量％溶液（高濃度、12M）21.4グラムを添加した。有機相を100mLの水で2回以上洗浄し、次いで200mLの重炭酸ナトリウム飽和水溶液を用いて抽出した。重炭酸ナトリウム溶液を濃塩酸でpH1まで酸性化し、得られた混合物を100mLの酢酸エチルで抽出した。有機相を乾燥させ、真空下（0.5トル）で濃縮した。本材料に24時間、窒素を通して所望の生成物であるビス（4,6,6-トリメチルヘキシル）マロン酸を得た。

【0152】

トルエン中でのビス（4,6,6-トリメチルヘキシル）マロン酸の溶解度は、溶液の総重量を基準にして1重量％をはるかに上回った。

【0153】

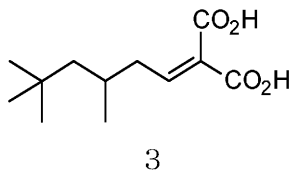
後述するように、InPナノ結晶に対する配位子として、ビス（4,6,6-トリメチルヘキシル）マロン酸を評価した。

【0154】

【実施例3】：2-（3,5,5-トリメチルヘキシリデン）プロパン二酸

【0155】

【化20】



【0156】

THF 70mL中、10.0グラムの3,5,5-トリメチルヘキサナール（70.3ミリモル、1当量）と7.32グラムのマロン酸（70.3ミリモル、1当量）との混合物に、0.050グラムのピロリジン（0.703ミリモル、0.01当量）を添加した。本混合物を室温で3日間攪拌した。100mLの酢酸エチルで混合物を抽出し、有機相を100mLの水、次いで100mLの塩化ナトリウム飽和水溶液にて洗浄した。次に、硫酸マグネシウムで有機相を乾燥させ、濃縮した。サンプルに2日間、窒素を通し、粘稠な油を得た。生成物は2-（3,5,5-トリメチルヘキシリデン）プロパン二酸であった。

【0157】

トルエン中での2-（3,5,5-トリメチルヘキシリデン）プロパン二酸の溶解度は、溶液の総重量を基準にして1重量％をはるかに上回った。

【0158】

後述するように、InPナノ結晶に対する配位子として、2-（3,5,5-トリメチルヘキシリデン）プロパン二酸を評価した。

【0159】

実施例1～3の評価

2種類の方法を使用して、量子収率を測定するためのサンプルを調製した。実施例1は方法2を使用して評価し、対して実施例2及び3は方法1を使用して評価した。

【0160】

方法1：実施例2及び3

15ミリグラムのサンプル配位子及び1.5mLのトルエンを使用して、評価するサンプル配位子のトルエン溶液を調製した。本溶液に0.288mLの原液1（トルエン中のInP緑色ナノ結晶）を添加した。本混合物をホットプレート上で温度90℃にて1.5時間にわたり攪拌しながら加熱した後、室温まで冷却した。約0.4mLの本溶液を4mLのトルエンで希釈した。本溶液を1センチメートル四方のキュベット内に入れ、Hamamatsu Photonics（Hamamatsu City, Japan）から市販されている絶対PC量子収率測定装置であるQuantaaurus分光光度計にて量子収率を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 1 】

量子収率の測定に使用した積分球を図 1 に概略的に示す。E X C は、励起光源を指し、D E は励起光源からの直接励起を指す。中心にあるサンプルの直接励起によって、照射光より長い波長の蛍光発光 (F E) が生じる。I E は散乱光又は反射光を含む間接励起を指し、F E は散乱されてサンプルを再励起する間接励起を指す。蛍光発光の量は、検出器 (D E T) を使用して測定する。検出器前方のバッフルにより、検出器では拡散放射のみが測定される。

【 0 1 6 2 】

実施例 2 及び 3 の各配位子の溶液を方法 1 によって調製した。配位子として D D S A を使用した参照溶液 (参照例 1) を方法 1 を使用して調製した。表 1 に記した結果は、本実施例の配位子溶液 (実施例 2 又は 3 の配位子溶液) の量子収率を参照例 1 の量子収率で除した比率である。

【 0 1 6 3 】

方法 2 : 実施例 1

2 m L の原液 2 (1 - オクタデセン中の I n P 緑色ナノ結晶) に、評価するサンプル配位子 4 0 ミリグラム及びラウリン酸 8 0 ミリグラムを添加した。得られた混合物を 9 0 で 1 . 5 時間加熱した後、室温まで冷却させた。約 0 . 0 8 m L の本溶液を 4 m L のヘキサンで希釈した。本溶液を 1 センチメートル四方のキュベット内に入れ、浜松ホトニクス社 (浜松市、日本) から市販されている絶対 P C 量子収率測定装置である Q u a n t a u r u s 分光光度計にて測定した。

【 0 1 6 4 】

量子収率の測定に使用した積分球を図 1 に概略的に示す。E X C は、励起光源を指し、D E は励起光源からの直接励起を指す。中心にあるサンプルの直接励起によって、照射光より長い波長の蛍光発光 (F E) が生じる。I E は散乱光又は反射光を含む間接励起を指し、F E は散乱されてサンプルを再励起する間接励起を指す。蛍光発光の量は、検出器 (D E T) を使用して測定する。検出器前方のバッフルにより、検出器では拡散放射のみが測定される。

【 0 1 6 5 】

実施例 1 の配位子の溶液を方法 2 によって調製した。方法 2 によって溶液を調製した。配位子として D D S A を使用した参照溶液 (参照例 2) を方法 2 を使用して調製した。表 1 に記した結果は、実施例 1 の配位子溶液の量子収率を参照例 2 の量子収率で除した比率である。

【 0 1 6 6 】

I n P 緑色ナノ結晶はサイズ可変な放出波長を持つ蛍光性のナノ結晶である。ディスプレイ性能にとって、ピーク放出波長、放出ピーク幅、発色団の量子収率という 3 つのナノ結晶の特性が重要である。最初の 2 つの特性は主にフィルムの色域に影響を及ぼし、量子収率 (以降、「Q Y」と称する) は、ナノ結晶の蛍光放出効率を示す定量的測定値である。Q Y は、蛍光として放出される光子数と、ナノ結晶によって吸収される光子数との比であると定義される。

【 0 1 6 7 】

【 数 1 】

$$QY = \frac{N_{\text{放出された光子}}}{N_{\text{吸収された光子}}} \quad (1)$$

ここで、 $N_{\text{放出された光子}}$ 及び $N_{\text{吸収された光子}}$ は、それぞれ放出された総光子数と吸収された総光子数である。この比率を測定した。

【 0 1 6 8 】

絶対 Q Y 測定は、H a m a m a t s u Q u a n t a u r u s 分光光度計を使用して、調整済み積分球内で実施した。システムの概略を図 1 に示す。キュベット内のサンプルを

高反射性（ランバート散乱）材料（本事例では Spectralon）で作製された球体の中心に吊した。次に、サンプルを所与の波長（440 nm）の光源で励起させた。この光のうち、一部はサンプルから散乱し、一部は吸収され、及び一部は蛍光としてサンプルから放出された。散乱して再放出された光は更に球体の全周で反射されるため、完全な拡散励起条件が保証される。次に、光は集光光学系に集められ、回折格子及び CCD アレイに送られてスペクトル分析された。

【0169】

サンプルの調製に使用した溶媒のみを含有するサンプルキュベットを挿入することにより、球体を「ブランク測定」した。これにより、サンプルの蛍光励起に使用される励起光のスペクトルを収集した。ブランクは、励起ビームの光子総数の算出に使用した。この手順時、所与の波長 d での総運動量ではなく、所与の波長 d での光子数を積分して量子収率を算出するため、注意を要した。この換算は積分ソフトウェアにて自動処理したが、光子数と運動量（ P ）との間の換算係数を参照のため以下に示す。

【0170】

【数2】

$$N_{\text{光子}}(\lambda) = P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) \quad (2)$$

ここで、 P は光強度（ワット）、 h はプランク定数（ $J \cdot s$ ）、 c は光速（ $cm \cdot s^{-1}$ ）、及び λ は波長（ cm ）である。

【0171】

ブランク測定後、各サンプル（参照例1、参照例2、及び実施例1～3）を挿入して、測定を繰り返した。この測定から得た出力スペクトルは、吸収後に減衰したサンプルからの励起ピークと、サンプルからの蛍光発光と相関して観察された新しいピークの両方を含んでいた。再度、励起ピークを積分して、ブランクの励起ピークとサンプルの励起ピークとの差から、吸収された総光子数を求めた。同様に、放出ピークの積分から蛍光光子の総数を求めた。以上から量子収率は以下のように表される。

【0172】

【数3】

$$QY = \frac{N_{\text{放出された光子}}}{N_{\text{吸収された光子}}} = \frac{\int_{\text{サンプルの放出}} P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) d\lambda}{\int_{\text{ブランクの励起}} P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) d\lambda - \int_{\text{サンプルの励起}} P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) d\lambda} \quad (3)$$

ここでの積分の範囲はサンプルのピークとブランクのピークとを指す。440 nmでの励起ピーク間の差は、式（3）の分母に相当する。550 nm付近の小さいピークは上記式中の分子に相当し、これがナノ結晶サンプルからの蛍光総数の尺度である。

【0173】

【表2】

表1: 量子収率

実施例	方法	DDSAの参照例に対する量子収率(QY)
1	2	0.96
2	1	0.88
3	1	0.86

【0174】

特許の開示一式、特許文献、及び本明細書に引用された公報の内容全体を、それぞれが

10

20

30

40

50

個々に援用されたように、参照として本明細書に援用する。当業者には、本開示の範囲及び趣旨を逸脱することのない、本開示に対する様々な修正及び変更が明らかであろう。本開示は、本明細書に記載した具体例及び実施例によって不当に制限されるものではないこと、そしてかかる実施例及び実施形態は、以下のような本明細書に記載の請求項によってのみ制限されるように意図された本開示の範囲内の単なる例示として示されることを理解されたい。

【図 1】

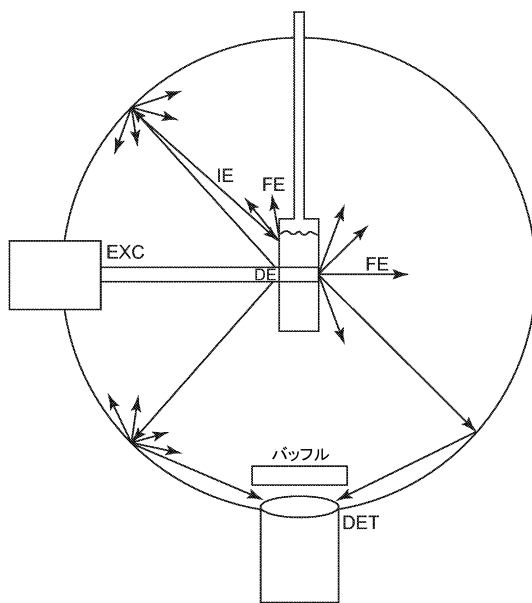


FIG. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/20 (2006.01) C 0 9 K 11/56
G 0 2 B 5/20

(72)発明者 ヴォーゲル, デニス イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開平09-125055(JP,A)
米国特許第05858616(US,A)
特開平03-134089(JP,A)
米国特許第05200250(US,A)
特表2011-530187(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0068522(US,A1)
特開2006-282503(JP,A)
国際公開第2004/007636(WO,A1)
米国特許出願公開第2006/0234417(US,A1)
国際公開第2013/041864(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 11/08
B 8 2 Y 20/00
C 0 9 K 11/56
C 0 9 K 11/70
C 0 9 K 11/88
G 0 2 B 5/20