

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-528302

(P2018-528302A)

(43) 公表日 平成30年9月27日 (2018.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K 11/08 (2006.01)</b>	C09K 11/08 G	4F071
<b>C08K 3/013 (2018.01)</b>	C08K 3/013	4F100
<b>C08L 101/00 (2006.01)</b>	C08L 101/00	4H001
<b>C08K 5/02 (2006.01)</b>	C08K 5/02	4H006
<b>C08L 27/12 (2006.01)</b>	C08L 27/12	4J002
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-507695 (P2018-507695)  
(86) (22) 出願日 平成28年8月10日 (2016.8.10)  
(85) 翻訳文提出日 平成30年4月5日 (2018.4.5)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2016/046283  
(87) 国際公開番号 W02017/030857  
(87) 国際公開日 平成29年2月23日 (2017.2.23)  
(31) 優先権主張番号 62/206, 932  
(32) 優先日 平成27年8月19日 (2015.8.19)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 62/209, 508  
(32) 優先日 平成27年8月25日 (2015.8.25)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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】 ペルフルオロエーテル安定化量子ドット

## (57) 【要約】

蛍光性コア/シェル型ナノ粒子と、その表面に結合したペルフルオロエーテルリガンドと、を含む複合粒子について記載する。

【選択図】 図 1

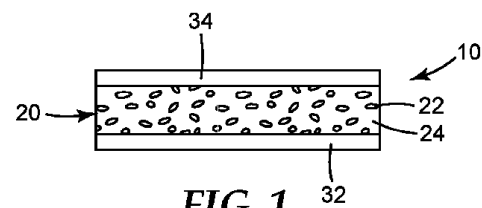


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

蛍光性コア/シェル型ナノ粒子と、前記ナノ粒子の表面に結合したフルオロエーテルリガンドと、を含み、

前記フルオロエーテルリガンドが、式

$$R_f - [X^1 - R^2 - X^2 - R^3(L)_n]_m$$

[式中、

$R_f$  は、ペルフルオロエーテル基であり、

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

$R^3$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$X^1$  は、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1-$ 又は $-SO_2NR^1-$ (式中、 $R^1$ は、H若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。)であり、

$X^2$  は、共有結合、 $-S-$ 、 $-O-$ 又は $-NR^1-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1-$ 若しくは $-SO_2NR^1-$ (式中、 $R^1$ は、H若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。)であり、

$n$  は少なくとも 1 であり、

$m$  は 1 又は 2 であり、

$L$  は、 $-CO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-NH_2-OH$ 及び $-SO_3H$ から選択されるリガンド基である。]である、複合粒子。

## 【請求項 2】

少なくとも 2 つの  $L$  基が存在する、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 3】

$m$  が 1 であり、少なくとも 2 つの  $L$  基が存在する、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 4】

$m$  が 2 であり、少なくとも 2 つの  $L$  基が存在する、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 5】

$R^2$  が、 $C_1 \sim C_{20}$  のアルキレン、又はアリーレンである、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 6】

$R_f$  が、式  $C_a F_{2a+1} - (O - C_b F_{2b})_c -$  [式中、 $a$  は少なくとも 1 であり、 $b$  は少なくとも 1 であり、 $c$  は 1 ~ 10 の数であってもよい。] である、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 7】

$R_f$  が、式  $C_a F_{2a} - (O - C_b F_{2b})_c -$  [式中、 $a$  は少なくとも 1 であり、 $b$  は少なくとも 1 であり、 $c$  は 1 ~ 10 の数であってもよい。] である、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 8】

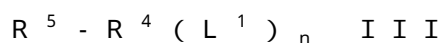
下付き文字  $a$  及び  $b$  の各々が、1 ~ 6 である、請求項 6 に記載の複合粒子。

## 【請求項 9】

$R_f$  が、 $-(C_p F_{2p})-$ 、 $-(C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_p F_{2p} O)-$ 、 $-(C_p F_{2p} CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2 CF(Z)O)-$  [式中、 $p$  は 1 ~ 10 の整数であり、 $Z$  はフッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロエーテル基、窒素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロポリエーテル基又はペルフルオロアルコキシ基である。] の群から選択される全フッ素化繰り返し単位を有するペルフルオロポリエーテルである、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 10】

前記ナノ粒子の表面に結合した式



[ 式中、

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

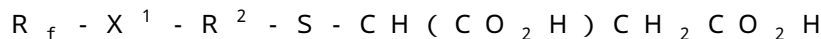
$R^4$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$n$  は少なくとも 1 であり、

$L^1$  はリガンド基である。] の非フルオロケミカルリガンドを更に含む、請求項 1 に記載の複合粒子。

#### 【請求項 1 1】

前記リガンドが、式



[ 式中、

$R_f$  は、ペルフルオロエーテル基であり、

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

$X^1$  は、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1$  - 又は  $-SO_2NR^1$  - ( 式中、 $R^1$  は、 $H$  若しくは  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。 ) である。 ] である、請求項 1 に記載の複合粒子。

#### 【請求項 1 2】

流体キャリアを更に含む、請求項 1 に記載の複合粒子。

#### 【請求項 1 3】

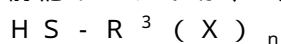
前記流体キャリアが、ペルフルオロアルカン又はペルフルオロシクロアルカン、ペルフルオロアミン、ペルフルオロエーテル、ペルフルオロポリエーテル、及びハイドロフルオロカーボンから選択される、請求項 1 2 に記載の複合粒子。

#### 【請求項 1 4】

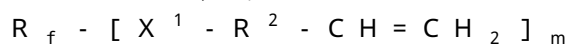
1 mL の溶液あたり 1 cm の経路長により、440 nm の吸光度で、少なくとも 10 の光学密度を有する、請求項 1 2 に記載の複合粒子。

#### 【請求項 1 5】

前記リガンドが、式



のチオール、式



[ 式中、

$R_f$  は、ペルフルオロエーテル基であり、

$X^1$  は、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1$  - 又は  $-SO_2NR^1$  - ( 式中、 $R^1$  は、 $H$  若しくは  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。 ) であり、

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

$R^3$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$n$  は少なくとも 1 であり、

$L$  は、 $-CO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-NH_2-OH$  及び  $-SO_3H$  から選択されるリガンド基である。] のオレフィンへのフリーラジカル付加によって調製される、請求項 1 に記載の複合粒子。

#### 【請求項 1 6】

$HS-CH_2CO_2H$ 、 $HS-CH_2CH_2CO_2H$ 、 $HS-(CH_2)_{10}CO_2H$ 、 $HS-CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ 、 $HS-CH_2CH_2NH_2$ 、 $HS-CH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $HS-CH_2CH_2CO_2CH_2CH(OH)CH_2OH$ 、 $HS-CH_2CH_2CH_2SO_3H$ 、 $HS-Ph-CO_2H$ 、 $HS-Ph-NH_2$  から選択される、請求項 1 5 に記載のチオール化合物。

10

20

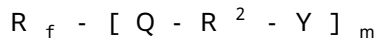
30

40

50

## 【請求項 17】

前記リガンドが、  
式



の化合物と、式



[式中、

$R_f$  は、ペルフルオロエーテル基であり、

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

$R^3$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$L$  は、 $-CO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-NH_2 - OH$  及び  $-SO_3H$  から選択されるリガンド基であり、

$n$  は少なくとも 1 であり、

$L$  は、 $-CO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-NH_2 - OH$  及び  $-SO_3H$  から選択されるリガンド基であり、

$Y$  はハライド、トシレート、又はアセテートから選択される脱離基である。] の化合物と、の反応により調製される、請求項 1 に記載の複合粒子。

## 【請求項 18】

前記コアが  $InP$ 、 $CdS$ 、又は  $CdSe$  を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合粒子。

## 【請求項 19】

前記シェルが、マグネシウム含有化合物又は亜鉛含有化合物を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合粒子。

## 【請求項 20】

前記シェルが多層化シェルである、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合粒子。

## 【請求項 21】

前記多層化シェルが、前記コアをオーバーコートする内側シェルを含み、前記内側シェルがセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む、請求項 20 に記載の複合粒子。

## 【請求項 22】

前記多層化シェルが、前記内側シェルをオーバーコートする外側シェルを含み、前記外側シェルが硫化亜鉛又は  $MgS$  を含む、請求項 20 に記載の複合粒子。

## 【請求項 23】

蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子であって、

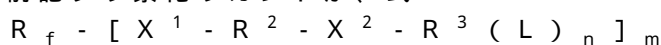
$InP$  のコア、

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

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

前記ナノ粒子外側の表面に結合したフッ素化リガンドと、を含み、

前記フッ素化リガンドが、式



[式中、

$R_f$  は、ペルフルオロエーテル基であり、

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

$R^3$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$X^1$  は、 $-CH_2 - O -$ 、 $-O -$ 、 $-S -$ 、 $-CO_2 -$ 、 $-CONR^1 -$  又は  $-SO_2$

$\text{NR}^1$  - (式中、 $\text{R}^1$  は、H 若しくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルである。) であり、  
 $\text{X}^2$  は、共有結合、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}^1-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONR}^1-$  若しくは  $-\text{SO}_2\text{NR}^1-$  (式中、 $\text{R}^1$  は、H 若しくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルである。) であり、

$n$  は少なくとも 1 であり、

$m$  は 1 又は 2 であり、

$\text{L}$  は、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  及び  $-\text{SO}_3\text{H}$  から選択されるリガンド基である。] である、請求項 1 に記載の複合粒子。

#### 【請求項 24】

10

前記リガンド官能性粒子が、流体キャリア中に更に分散された、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合粒子。

#### 【請求項 25】

請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合粒子、及びポリマーバインダーを含む、組成物。

#### 【請求項 26】

前記バインダーが、ポリシロキサン、フルオロエラストマー、ポリアミド、ポリイミド、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、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、及びポリメタクリルアミドを含む、実施形態 25 に記載の組成物。

20

#### 【請求項 27】

ポリマーマトリックスバインダー中に分散された、請求項 25 に記載の複合粒子を含む量子ドット層を備え、前記層が 2 つのバリアフィルムの間にある、物品。

#### 【請求項 28】

前記量子ドット層 (ドット、任意による液体キャリア及びポリマーバインダー) の総重量に基づいて、0.1 重量% ~ 1 重量% のリガンド官能性粒子を含む、請求項 27 に記載の物品。

#### 【請求項 29】

2 つのバリアフィルムの上に量子ドット層を備え、前記量子ドット層がポリマーバインダー中に請求項 1 ~ 17 に記載の複合粒子を含む、物品。

30

#### 【請求項 30】

前記複合粒子が、ポリマーバインダー中に分散されたフッ素化流体キャリアを更に含む、請求項 29 に記載の物品。

#### 【請求項 31】

フッ素化キャリア流体中に請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合粒子を含む、分散体。

#### 【請求項 32】

前記フッ素化キャリア流体が、ペルフルオロアルカン又はペルフルオロシクロアルカン、ペルフルオロアミン、ペルフルオロエーテル、ペルフルオロポリエーテル、及びハイドロフルオロカーボンから選択される、請求項 31 に記載の分散体。

40

#### 【請求項 33】

第 1 のバリア層と、第 2 のバリア層と、前記第 1 のバリア層と前記第 2 のバリア層との間の量子ドット層と、を含み、

前記量子ドット層が、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の複合粒子を含み、前記複合粒子がフッ素化液体キャリアの液滴中に分散されており、前記液滴がポリマー樹脂マトリックス中に分散された、量子ドットフィルム物品。

#### 【請求項 34】

前記量子ドット層が、フッ素化キャリア液体中にリガンド官能性量子ドットの分散され

50

た液滴を含む、請求項 33 に記載の量子ドットフィルム物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景]

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

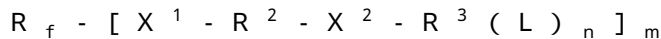
【0002】

一旦、量子ドットを合成し、それらを、量子ドット外面に結合する有機リガンドにより処理する。表面トラップを不活性化すること、キャリア流体及び/又はポリマーマトリックス中における分散安定性を制御すること、凝集及び分解に対し安定化すること、並びに合成中のナノ粒子 (好ましくは、ナノ結晶) の成長速度へ影響を与えることにより、有機リガンドにより安定化するコロイド状量子ドットナノ粒子 (好ましくは、ナノ結晶) は改善された量子収率を有し得る。そのため、有機リガンドを最適化することは、最適な、量子収率、加工適性、及びQDEFにおける機能寿命を達成するために重要である。

【0003】

[概要]

一態様では、本開示は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子 (好ましくは、ナノ結晶) と、そのコア/シェル型ナノ粒子外側の表面に結び付いたフッ素化リガンドと、を含む、複合粒子であって、上記リガンドが式



[式中、

$R_f$  は、ペルフルオロエーテル基であり、

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

$R^3$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$X^1$  は、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1-$  又は  $-SO_2NR^1-$  (式中、 $R^1$  は、H若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。) であり、

$X^2$  は、共有結合、 $-S-$ 、 $-O-$  又は  $-NR^1-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1-$  若しくは  $-SO_2NR^1-$  (式中、 $R^1$  は、H若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルである。) であり、

$n$  は少なくとも 1 であり、

$m$  は 1 又は 2 であり、

$L$  は、 $-CO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-NH_2-OH$  及び  $-SO_3H$  から選択されるリガンド基である。] である、複合粒子を提供する。いくつかの好ましい実施形態では、式 I のリガンドは少なくとも 2 つの L リガンド基を有する。

【0004】

一態様では、本開示は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子 (好ましくは、ナノ結晶)、及びそのコア/シェル型ナノ粒子外側の表面に結び付いた式 I のリガンドを含む、複合粒子を提供する。蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子は、InPのコア、コアをオーバーコートする内側シェルであってその内側シェルがセレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含むもの、並びに内側シェルをオーバーコートする外側シェルであってその外側シェルが硫化亜鉛を含むもの、を含む。別の態様では、リガンド官能性複合粒子は、流体キャリアを更に含む。

【0005】

複合粒子は、光学ディスプレイにおける使用のための、被覆及びフィルムに使用し得る

。蛍光性半導体のナノ粒子は、第2の光波長より短い第1の光波長により励起された際、第2の光波長にて蛍光シグナルを発する。

【0006】

本明細書で使用する場合、

用語「アルキル」は、アルカンの基である一価の基を指し、直鎖、分枝鎖、及び環式のアルキル基である基を含み、これには非置換及び置換両方のアルキル基が含まれる。別段の指示がない限り、アルキル基は、典型的には、1～30個の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、アルキル基は1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、1～4個の炭素原子、又は1～3個の炭素原子を含む。本明細書で使用する場合、「アルキル」の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、イソブチル、t-ブチル、イソプロピル、n-オクチル、n-ヘプチル、エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、アダマンチル、及びノルボルニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。別段の指示がない限り、アルキル基は、一価であっても、又は多価であってもよい。

10

【0007】

用語「アルキレン」は、アルカンの基である二価の基を指し、直鎖、分枝鎖、環式、二環式、又はそれらの組み合わせである基を含む。別段の指示がない限り、アルキレン基は、典型的には、1～30個の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、アルキレン基は、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する。

20

【0008】

用語「アリール」は、芳香族であって、任意に炭素環式である一価の基を指す。アリールは、少なくとも1つの芳香環を有する。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、飽和、又は芳香族であってもよい。任意に、芳香環は、芳香環に縮合した1つ又は複数の更なる炭素環を有し得る。別段の指示がない限り、アリール基は、典型的には、6～30個の炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、アリール基は6～20個、6～18個、6～16個、6～12個、又は6～10個の炭素原子を含む。アリール基の例としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル、フェナントリル、及びアントラシルが挙げられる。

【0009】

ヘテロアリールは、窒素、酸素、又は硫黄などの1～3個のヘテロ原子を含むアリールであり、縮合環を含んでもよい。ヘテロアリールのいくつかの例は、ビリジル、フラニル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、インドリル、ベンゾフラニル、及びベンズチアゾリルである。別段の指示がない限り、アリール基及びヘテロアリール基は、一価であっても、又は多価であってもよい。

30

【0010】

用語「アリーレン」は、芳香族であって、任意に炭素環である二価の基を指す。アリーレンは、少なくとも1つの芳香環を有する。任意の更なる環は、不飽和、部分飽和、又は飽和であってもよい。任意に、芳香環は、芳香環に縮合した1つ又は複数の更なる炭素環を有し得る。アリーレン基は、多くの場合、6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

40

【0011】

用語「アラルキル」は、アリール基で置換されたアルキル基である一価の基を指す。用語「アルカリール」は、アルキル基で置換されたアリールである一価の基を指す。どちらの基においても、アルキル部分は多くの場合1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有し、アリール部分は多くの場合6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

【0012】

用語「アラルキレン」は、アリール基で置換されたアルキレン基である二価の基を指す

50

。用語「アルカリーレン」は、アルキル基で置換されたアリーレン基又はアルキレン基に結合したアリーレン基である二価の基を指す。どちらの基においても、アルキル部分又はアルキレン部分は、典型的には、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、1～6個の炭素原子、又は1～4個の炭素原子を有する。どちらの基においても、アリール部分又はアリーレン部分は、典型的には、6～20個の炭素原子、6～18個の炭素原子、6～16個の炭素原子、6～12個の炭素原子、又は6～10個の炭素原子を有する。

【0013】

用語「ヘテロアルキル」は、非置換アルキル基及び置換アルキル基の両方と共にS、O及びNから独立して選択される1個又は複数のヘテロ原子を有する直鎖、分枝鎖、及び環式アルキル基をどちらも包含する。別段の指示がない限り、ヘテロアルキル基は、典型的には、1～20個の炭素原子を含む。「ヘテロアルキル」は、以下に記載する「ヘテロ（ヘテロ）ヒドロカルビル」の部分集合である。本明細書で使用する場合、「ヘテロアルキル」の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、3,6-ジオキサヘプチル、3-(トリメチルシリル)-プロピル、及び4-ジメチルアミノブタニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。別段の指示がない限り、ヘテロアルキル基は、一価であっても、又は多価であってもよい。

10

【0014】

用語「ヒドロカルビル」は、アルキル基及びアリール基（アルカリール及びアラルキルを含む。）を包含する。

【0015】

用語「（ヘテロ）ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル基及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル基及びヘテロアリール基を包含し、後者は、エーテル基又はアミノ基などの1つ又は複数のカテナリー酸素ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、エステル官能基、アミド官能基、ウレア官能基、ウレタン官能基、及びカーボネート官能基を含む、1つ又は複数のカテナリー（鎖中）官能基を任意に含んでもよい。別段の指示がない限り、非ポリマー（ヘテロ）ヒドロカルビル基は、典型的には、1～60個の炭素原子を含み、ヒドロキシル、クロロ、アミノ及びカルボン酸などの置換基を任意に含むことができる。本明細書で使用する場合、このような（ヘテロ）ヒドロカルビルのいくつかの例としては、上述の「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4-ジフェニルアミノブチル、2-(2'-フェノキシエトキシ)エチル、3,6-ジオキサヘプチル、3,6-ジオキサヘキシル-6-フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

【0016】

本明細書で使用する場合、用語「複合粒子」は、典型的には、コア/シェル型ナノ粒子（好ましくは、ナノ結晶）の形態のナノ粒子を指し、これは通常の溶媒和によっては表面から除去されない、任意の関連した有機被覆又は他の材料をナノ粒子の表面に有している。このような複合粒子は、半導体材料を使用することによって近紫外（UV）から遠赤外（IR）までの範囲で調整可能な発光を有する「量子ドット」として有用である。

【0017】

用語「ナノ粒子」は、0.1～100ナノメートルの範囲、又は1～100ナノメートルの範囲など、0.1～1000ナノメートルの範囲の平均粒径を有する粒子、を指す。用語「径」は、略球状粒子の径を指すだけでなく、構造体の最も短い軸に沿った長さも指す。平均粒径を測定する適切な方法の例として、走査型トンネル顕微鏡、光散乱法、及び透過型電子顕微鏡が挙げられる。

40

【0018】

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を意味すると理解される。ナノ粒子のコアは、様な組成を有してもよく、又はその組成がコア内部の深さに依存して変化してもよい。多くの材料が知られ、コア型ナノ粒子で使用されており、コア型ナノ粒子に1つ又は複数のシ

50



エルを適用する多くの方法が当技術分野で知られている。コアはもう１つのシェルとは異なる組成である。コアは、典型的には、コア／シェル型ナノ粒子のシェルとは異なる化学組成を有する。

#### 【００１９】

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

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【００２０】

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

【図２】量子ドットフィルムを形成する例示的な方法のフロー図である。

【図３】量子ドット物品を備えるディスプレイの一実施形態の概略図である。

【図４】白色点測定系の概略図である。

#### 【００２１】

#### [ 詳細な説明 ]

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

#### 【００２２】

蛍光性半導体のナノ粒子は、好適に励起された際、蛍光シグナルを発する。それらは、化学線の第２の波長より短い、化学線の第１の波長により励起された際、化学線の第２の光波長にて蛍光発光する。いくつかの実施形態において、蛍光性半導体のナノ粒子は、電磁波の帯域の紫外光領域における波長の光に曝される際、電磁波の帯域の可視光領域において蛍光発光し得る。他の実施形態において、蛍光性半導体のナノ粒子は、電磁波の帯域の紫外光領域又は可視光領域において励起された際、赤外光領域において蛍光発光し得る。なおも他の実施形態において、蛍光性半導体のナノ粒子は、紫外光領域において、より短波長の光により励起された際、紫外光領域において蛍光発光し得るものであり、可視光領域において、より短波長の光により励起された際、可視光領域において蛍光発光し得るものであり、又は赤外光領域において、より短波長の光により励起された際、赤外光領域において蛍光発光し得る。蛍光性半導体のナノ粒子は、例えば、１２００ナノメートル（nm）以下、又は１０００nm以下、９００nm以下、又は８００nm以下の波長などの波長範囲において、多くの場合に蛍光発光することが可能である。例えば、蛍光性半導体のナノ粒子は、４００ナノメートル～８００ナノメートルの範囲において、多くの場合に蛍光発光が可能である。

#### 【００２３】

ナノ粒子は、少なくとも０．１ナノメートル（nm）、又は少なくとも０．５nm、又は少なくとも１nmの平均粒径を有する。ナノ粒子は、１０００nm以下、又は５００nm以下、又は２００nm以下、又は１００nm以下、又は５０nm以下、又は２０nm以下、又は１０nm以下の平均粒径を有する。半導体のナノ粒子、特に１nm～１０nmの規模の寸法のもは、ディスプレイ技術用に最も有望な新素材のカテゴリのものとして出現してきている。

#### 【００２４】

半導体材料としては、周期表（現代の族番号１～１８の体系を使用）の第２族～第１６族、第１２族～第１６族、第１３族～第１５族、第１４族～第１６族、及び第１４族の半導体である、元素又は複合物が挙げられる。いくつかの好適な量子ドットとしては、金属リン化物、金属セレン化物、金属テルル化物、又は金属硫化物が挙げられる。代表的な半導体材料としては、Si、Ge、Sn、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、Zn

10

20

30

40

50

O、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、MgTe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Ga, In)<sub>2</sub>(S, Se, Te)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>CO、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe、及びそのような半導体2種以上の適切な組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。これらの半導体材料は、コアに、1層又は複数のシェル層に、又は両方に使用し得る。

#### 【0025】

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

#### 【0026】

本発明において使用するナノ結晶(又は他のナノ構造体)は、当業者に公知の任意の方法を使用して製造し得る。好適な方法は、国際公開第2005/022120号(Scherら)、米国特許第6,949,206号(Whiteford)及び同第7267875号(Whitefordら)に開示されており、その各々の開示の全容が参照により本明細書に組み込まれる。本発明において使用するナノ結晶(又は他のナノ構造体)は、任意の好適な材料から、好適には無機材料から、及びより好適には無機伝導性又は半導体材料から製造し得る。好適な半導体材料としては、国際公開第2005/022120号(Scherら)に開示のものが挙げられ、第II族~第VI族、第III族~第V族、第IV族~第VI族、及び第IV族の半導体を含む、任意の型の半導体が挙げられる。

#### 【0027】

好適な半導体材料としては、Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(ダイヤモンドを含む。)、P、BN、BP、BAS、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、AlP、As、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Ga, In)<sub>2</sub>(S, Se, Te)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>CO、及びこのような半導体2種以上の適切な組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0028】

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

#### 【0029】

他の好適な無機ナノ構造体としては、金属ナノ構造体が挙げられる。好適な金属としては、Ru、Pd、Pt、Ni、W、Ta、Co、Mo、Ir、Re、Rh、Hf、Nb、

10

20

30

40

50

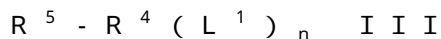
Au、Ag、Ti、Sn、Zn、Fe、及びFePtなどが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0030】

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

#### 【0031】

調製の結果として、ナノ結晶のリン光体は、表面に結合した非フッ素化リガンドを有する。このようなリガンドは、以下の一般式



[式中、

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

$R^4$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$n$  は少なくとも1であり、

$L^1$  は、 $-CO_2H$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-NH_2$  及び  $-SO_3H$  を含むリガンド基である。] である。

#### 【0032】

このようなリガンド基は、式Iのフルオロケミカルリガンドにより部分的に又は完全に置換されている。

#### 【0033】

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

#### 【0034】

半導体ナノ結晶において、ナノ結晶のバンドエッジ状態から、光誘起発光が発生する。ナノ結晶からのバンドエッジ発光は、表面電子状態から生じる、放射性及び非放射性崩壊経路と競合する。X. PengらのJ. Am. Chem. Soc. 30: 7019~7029 (1997)。結果として、ダングリングボンドなどの表面欠陥の存在により、非放射性再結合中心が生じ、発光効率低下の一因となる。表面トラップ状態を不活性化し除去

する、効率的かつ永続的な方法は、ナノ結晶の表面上に、無機シェル材料をエピタキシャル成長させることである。X. PengらのJ. Am. Chem. Soc. 30: 7019~7029 (1997)。シェル材料は、コア材料（例えば、電子及びホールがコアに局在化している電位ステップを提供する、より広いバンドギャップのもの）に対して、電子準位がタイプIであるように選択し得る。結果として、非放射性再結合確率を低減させ得る。

【0035】

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

10

【0036】

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

20

【0037】

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

30

【0038】

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

40

【0039】

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

【0040】

シェルは、単層でも、又は多層化されていてもよい。いくつかの実施形態において、シ

50

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

10

20

30

40

50

#### 【0041】

コア/シェル型ナノ粒子の形成は、様々な方法により実行し得る。半導体コアを調製するために有用な、好適なコア前駆体及びシェル前駆体は、当技術分野において公知であり、第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素、及びそれらの塩の形のことを挙げ得る。例えば、第1の前駆体としては、例えば、Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Al、Pb、Ge、Siなどの金属原子( $M^+$ )、若しくは塩のもの、及び対イオン( $X^-$ )、を含む金属塩( $M^+X^-$ )、又は有機金属種、例えば、ジアルキル金属錯体などを挙げ得る。被覆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は、例えばDabbousiらの(1997) J. Phys. Chem. B 101: 9463、Hinesらの(1996) J. Phys. Chem. 100: 468~471、及びPengらの(1997) J. Amer. Chem. Soc. 119: 7019~7029、並びに米国特許第8,283,412号(Liuら)及び同8901333号(Tulskyら)に見出すことができる。

#### 【0042】

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

#### 【0043】

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

#### 【0044】

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

#### 【0045】

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

径約 8 ナノメートル～10 ナノメートルを有するセレン化カドミウムの量子ドットは、可視光領域の赤色領域において蛍光発光する傾向がある。

【0046】

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

【0047】

表面修飾には、蛍光性半導体のナノ粒子を、蛍光性半導体のナノ粒子の表面に結び付けて蛍光性半導体のナノ粒子の表面特性を改変する表面修飾剤又は表面修飾剤の組み合わせと、結合させることを伴う。この文脈において、「結び付く（attach）」又は「結び付いた（attached）」は、表面修飾剤と蛍光性半導体のナノ粒子との間の会合（association）を指し、この会合は、表面修飾された粒子がその目的とする使用に好適であるために十分な安定性を持つものである。会合は、物理的（例えば、吸収又は吸着によるもの）であっても、化学的（例えば、共有結合、イオン結合、水素結合によるもの）であっても、又はそれらの組み合わせでであってもよい。

10

【0048】

表面修飾剤は、蛍光性半導体のナノ粒子の表面に結び付くための 1 つ又は複数の基、及び様々な機能、例えば、粒子を溶媒又はキャリア流体と相溶化させることなどのための 1 つ又は複数の基を含み、材料の量子収率を改善する。基は、例えば、吸着、吸収、イオン結合形成、共有結合形成、水素結合形成、又はそれらの組み合わせにより、表面に結び付く。

20

【0049】

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

【0050】

本開示において有用な表面修飾剤は、上述したような式 I

30

$$R_f - [X^1 - R^2 - X^2 - R^3(L)_n]_m$$

[式中、

$R_f$  は、ペルフルオロエーテル基であり、

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

$R^3$  は、アルキレン、アリーレン、アルカリーレン、及びアラルキレンを含むヒドロカルビル基であり、

$X^1$  は、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1$  - 又は  $-SO_2NR^1$  - (式中、 $R^1$  は、H 若しくは  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。) であり、

$X^2$  は、共有結合、 $-S-$ 、 $-O-$  又は  $-NR^1-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CONR^1$  - 若しくは  $-SO_2NR^1$  - (式中、 $R^1$  は、H 若しくは  $C_1 \sim C_4$  アルキルである。) であり、

40

$n$  は少なくとも 1 であり、

$m$  は 1 又は 2 であり、

$L$  は、 $-CO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-P(O)OH$ 、 $-NH_2-OH$  及び  $-SO_3H$  から選択されるリガンド基である。] のフルオロエーテルリガンドである。

【0051】

$R_f$  基は、直鎖、分枝鎖であることができ、式

$$C_a F_{2a+1} - (O - C_b F_{2b})_c - (\text{一価の場合})、\text{又は}$$

50

- C<sub>a</sub>F<sub>2a</sub> - (O - C<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>)<sub>c</sub> - (二価の場合)

[ 式中、a は少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 6 であり、b は少なくとも 1、好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 6 であり、及び c は 1 ~ 30 の数であってもよい。] である。

#### 【0052】

ペルフルオロポリエーテル基 R<sub>f</sub> は、環式若しくは非環式、直鎖若しくは分枝鎖、又はそれらの組み合わせであってもよく、飽和又は不飽和であり得る。ペルフルオロエーテルは、少なくとも 1 つの (鎖中に) 連結された (catenated) 酸素ヘテロ原子を有する。

#### 【0053】

代表的なペルフルオロポリエーテルには、- (C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>) -、- (C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O) -、- (CF(Z)) -、- (CF(Z)O) -、- (CF(Z)C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>O) -、- (C<sub>p</sub>F<sub>2p</sub>CF(Z)O) -、- (CF<sub>2</sub>CF(Z)O) -、又はそれらの組み合わせの群から選択される全フッ素化繰り返し単位を有するものが挙げられるがこれらに限定されない。これらの繰り返し単位では、p は、典型的には、1 ~ 10 の整数である。いくつかの実施形態では、p は 1 ~ 8、1 ~ 6、1 ~ 4、1 ~ 3 又は 1 ~ 2 の整数である。基 Z は、フッ素原子、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロエーテル基、窒素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロポリエーテル基又はペルフルオロアルコキシ基であり、それらの全ては、直鎖、分枝鎖、又は環式であることができる。Z 基は、典型的には、12 個以下の炭素原子、10 個以下の炭素原子、9 個以下の炭素原子、4 個以下の炭素原子、3 個以下の炭素原子、2 個以下の炭素原子、又は 1 個以下の炭素原子を有する。いくつかの実施形態では、Z 基は、4 個以下、3 個以下、2 個以下、1 個以下の酸素原子を有し得、又は酸素原子なしであってもよい。これらのペルフルオロポリエーテル構造体において、異なる繰り返し単位は、鎖に沿って無秩序に分布してよい。

#### 【0054】

R<sub>f</sub> 基の好適な構造式としては、

R<sub>f</sub>' - CF<sub>2</sub>O (CF<sub>2</sub>O)<sub>q</sub> (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>r</sub> CF<sub>2</sub> -、R<sub>f</sub>' - (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>O)<sub>r</sub> (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、R<sub>f</sub>' - CF<sub>2</sub>O (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O)<sub>r</sub> CF<sub>2</sub> - 及び R<sub>f</sub>' - CF (CF<sub>3</sub>) (OCF<sub>2</sub>CF (CF<sub>3</sub>))<sub>s</sub> OC<sub>t</sub>F<sub>2t</sub>O (CF (CF<sub>3</sub>) CF<sub>2</sub>O)<sub>s</sub> CF (CF<sub>3</sub>) - [ 式中、R<sub>f</sub>' は、F 又はペルフルオロアルキル基であり、q は、0 ~ 50、1 ~ 50、3 ~ 30、3 ~ 15、又は 3 ~ 10 の平均値を有し、r は、0 ~ 50、3 ~ 30、3 ~ 15、又は 3 ~ 10 の平均値を有し、s は、0 ~ 50、1 ~ 50、3 ~ 30、3 ~ 15、又は 3 ~ 10 の平均値を有し、(r + s) の合計が、1 ~ 50 又は 4 ~ 40 の平均値を有し、(q + r) の合計が 0 より大きく、及び t が、2 ~ 6 の整数である。] が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0055】

合成された際、化合物は、典型的には、R<sub>f</sub> 基の組み合わせを含む。平均構造式とは、組み合わせの構成要素について平均した構造式である。これらの平均構造式における q、r、及び s の値は、化合物が少なくとも約 300 の数平均分子量を有する限りにおいて、変化し得る。有用な化合物は、多くの場合、400 ~ 5000、800 ~ 4000、又は 1000 ~ 5000 の分子量 (数平均) を有する。

#### 【0056】

好ましくは、R<sub>f</sub> は、少なくとも 1,000 の数平均分子量を有する、ヘキサフルオロプロピレンオキサイド (HFPO) のオリゴマーである。

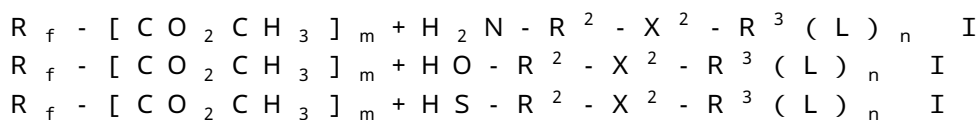
#### 【0057】

リガンドの調製

リガンドは、R<sub>f</sub> - CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> などのペルフルオロエーテルエステルから調製してよい。

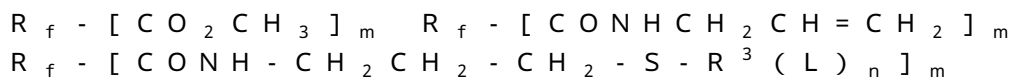
#### 【0058】

エステルは、アミン又はヒドロキシル官能性化合物と反応して、式 I の X<sup>1</sup> がエステル、チオエステル又はアミドであるリガンドを提供することができる。



## 【0059】

あるいは、エステルはアミンなどの求核基を有するオレフィンと反応することができ、得られた化合物はエン反応

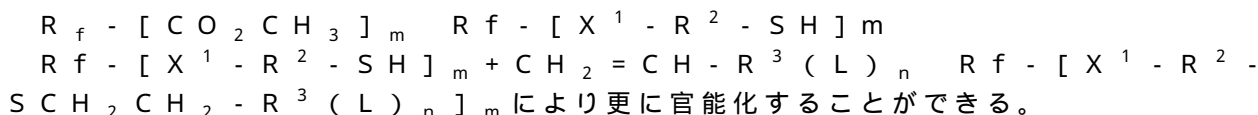


により官能化することができる。

## 【0060】

10

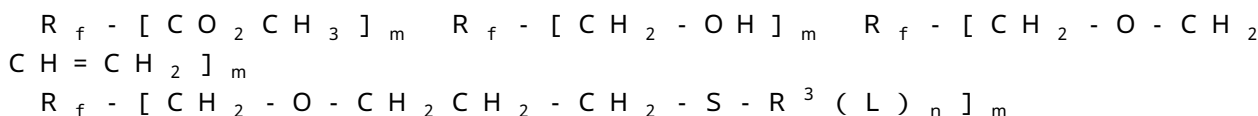
あるいは、エステルは求核性チオール化合物と反応することができ、次いでエン反応



により更に官能化することができる。

## 【0061】

エステルは、ヒドロキシル基に還元することができ、 $-CH_2-OH$ 「 $X^1$ 」基を有する化合物の調製、を促進する。次に、これは、アリルプロマイドなどのビニルハライドと反応して、次にエン反応

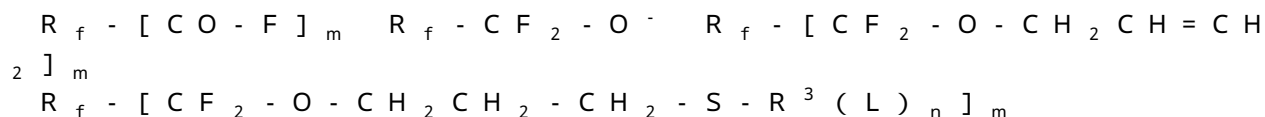


20

により官能化され得る末端不飽和物〔式中、 $m$ は1又は2である。〕を提供することができる。

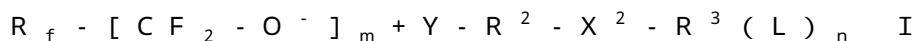
## 【0062】

あるいは、ペルフルオロポリエーテル酸フルオライドはフルオライドイオンと反応させて、求核性 $-CF_2-O^-$ 基を有する中間体、を生成してもよい。中間体を、アリルプロマイドなどの末端オレフィンで官能化、又は式 $Y-R^2-X^2-R^3(L)_n$ 〔式中、 $Y$ はハライド若しくはトシレートなどの脱離基である。〕の化合物で反応させてもよい。



30

又は、



## 【0063】

リガンド官能化ナノ粒子組成物の分散体は、フッ素化キャリア流体を更に含んでもよい。好ましくは、分散体はフッ素化キャリア流体を含む。フッ素化キャリア流体は、典型的には、蛍光性半導体のナノ粒子の表面に添加される表面修飾剤と、相溶性（即ち、混和性）であるように選択される。リガンド官能化ナノ粒子及びフッ素化キャリア流体は、人間の目で見ても無色透明な被覆を形成する。同じように、分散体組成物中に含まれるポリマー材料の任意の前駆体は、フッ素化キャリア流体に可溶であり、人の裸眼で見ても無色透明の被覆を形成する。透明という用語は、可視光領域（約400nm～700nmの波長）において入射光の少なくとも85%が透過することを意味する。無色という用語は、500マイクロメートルの厚みの試料について、CIELAB表色系において、約1.5単位未満、好ましくは約1.0単位未満、の $b^*$ を有すること、を意味する。

40

## 【0064】

量子ドットは、多くの場合、有機溶媒中で調製されてリガンド官能化されることから、フッ素化キャリア流体が、任意の有機溶媒の分離及び除去を可能にする。

## 【0065】

任意によるフッ素化キャリア流体は25℃にて不活性な液体であり、100℃以上、好ましくは150℃以上の沸点を有し、いくつかの実施形態では、少なくとも8個以上の炭

50



素原子を有し、任意に、二価の酸素、六価の硫黄、若しくは三価の窒素などの1個若しくは複数のカテナリーヘテロ原子を含み、5重量%未満若しくは1重量%未満の水素含有量を有する全フッ素化若しくは高度にフッ素化された液体化合物のうちの1つ又は混合物であり得る。調製に使用された有機溶媒を除去する場合、キャリア流体が残るように、高沸点が好ましい。

#### 【0066】

本開示にて有用な好適なフッ素化不活性流体としては、ペルフルオロアルカン又はペルフルオロシクロアルカン[例えば、ペルフルオロオクタン、ペルフルオロノナン、ペルフルオロデカン、ペルフルオロテトラデカヒドロフェナントレン、ペルフルオロデカリン、及びペルフルオロメチルデカリンなど]、ペルフルオロアミン[ペルフルオロトリペンチルアミン、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリアミルアミン、及びペルフルオロ-N-イソプロピルモルホリンなど]、ペルフルオロエーテル[ $\text{HCF}_2(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_s\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{HCF}_2(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_s-(\text{OCF}_2)_q-\text{OCF}_2\text{H}$ [式中、下付き文字s及びqは、フッ素化リガンド化合物において定義したとおりである。]、ペルフルオロブチルテトラヒドロフラン、ペルフルオロジブチルエーテル、ペルフルオロブトキシエトキシホルマール、ペルフルオロヘキシルホルマール、及びペルフルオロオクチルホルマールなど]、ペルフルオロポリエーテル、ヒドロフルオロカーボン[ペンタデカフルオロヒドロヘプタン、1,1,2,2-テトラフルオロシクロブタン、1-トリフルオロメチル-1,2,2-トリフルオロシクロブタン、及び2-ヒドロ-3-オキサヘプタデカフルオロオクタンなど]が挙げられる。

10

20

#### 【0067】

いくつかの実施形態では、光学密度(光学密度は、1cm溶液の経路長を有するセルにおいて440nmでの吸光度として定義される。)が少なくとも10であるような量で、リガンド官能性量子ドットを、流体キャリアに添加する。

#### 【0068】

表面修飾した蛍光性半導体のナノ粒子は、(a)フッ素化キャリア流体、及び(b)ポリマーバインダー、ポリマーバインダーの前駆体、若しくはそれらの組み合わせ、を含む溶液、懸濁液又は分散体中に、分散され得る。リガンド官能化ナノ粒子は、キャリア流体中に分散されていてもよく、次いでこれはポリマーバインダー中に分散され、キャリア流体中でナノ粒子の液滴を形成し、次にポリマーバインダー中に分散される。

30

#### 【0069】

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

#### 【0070】

代表的なポリマー材料としては、ポリシロキサン、フルオロエラストマー、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、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、及びポリメタクリルアミド、が挙げられるが、これらに限定されない。ポリマー材料の好適な前駆体(すなわち、前駆体材料)としては、前に列挙したポリマー材料を調製するために使用される、任意の前駆体材料が挙げられる。代表的な前駆体材料としては、重合してポリアクリレートとなり得るアクリレート、重合してポリメタクリレートを形成し得るメタクリレート、重合してポリアクリルアミドを形成し得るアクリルアミド、重合してポリメタクリルアミドを形成し得るメタクリルアミド、重合してポリエステルを形成し得るエポキシ樹脂及びジカルボン酸、重合してポリエーテルを形成し得るジエポキシド、重合してポリウレタンを形成し

40

50

得るイソシアネート及びポリオール、又は重合してポリエステルを形成し得るポリオール及びジカルボン酸が挙げられる。

【0071】

いくつかの実施形態では、ポリマーバインダーは、本出願人の同時係属の国際公開第2015095296号(Eckertら)にて記載されているような放射線硬化性アクリレート、米国特許仮出願第62/148219号(Qiuら、2015年4月16日出願)に記載されているようなチオールエポキシ樹脂、同第62/148212号(Quiら、2015年4月16日出願)に記載されているようなチオールアルケンエポキシ樹脂、同第62/080488号(Quiら、2014年11月17日出願)に記載されているようなチオールアルケン樹脂、及び同第61/950281号(Qiuら、2014年3月10日出願)に記載されているようなチオールシリコン、を任意に更に含む熱硬化性エポキシアミン組成物である。

10

【0072】

量子ドット層は、任意の有用な量の量子ドットを有することができ、いくつかの実施形態では、量子ドット層は、量子ドット層(ドット、任意による液体キャリア及びポリマーバインダー)の総重量に基づいて、0.1重量%~10重量%、好ましくは、0.1重量%~1重量%の量子ドットを含み得る。分散組成物は、界面活性剤(すなわち、平滑化剤)、重合開始剤、及び他の添加剤もまた、当技術分野にて公知のものとして含み得る。

【0073】

いくつかの実施形態では、光学密度(光学密度は、1 mLの溶液あたり1 cmの経路長を有するセルにおいて440 nmでの吸光度として定義される。)が少なくとも10であるような量で、リガンド官能性量子ドットを、流体キャリアに添加する。

20

【0074】

一般に、リガンド官能性量子ドット、ポリマーバインダー、及び任意によるフッ素化キャリア流体溶媒を合わせ、高い剪断力による混合にかけて、ポリマーマトリックス中においてリガンド官能性量子ドットの分散体を製造する。マトリックスは、限定的な相溶性があるように選択され、量子ドットはマトリックス中において分離した非凝集相を形成する。量子ドットは、多くの場合、有機溶媒中で調製されてリガンド官能化されることから、フッ素化キャリア流体が、任意の有機溶媒の分離及び除去を可能にする。

【0075】

バインダー樹脂中に分散したリガンド官能性ナノ粒子の液滴を含む分散体は、次に、分散構造体中に固定し、分散した量子ドットから酸素及び水を遮断するために、熱的に、フリーラジカル的のどちらかにより、又は両方により被覆されて硬化される。

30

【0076】

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

【0077】

有用な光開始剤としては、多官能性(メタ)アクリレートをフリーラジカル的に光硬化するのに有用であることが公知のものが挙げられる。代表的な光開始剤としては、

- メチルベンゾイン、
- フェニルベンゾイン、
- アリルベンゾイン、
- ベンジルベンゾイン

などのベンゾイン及びその誘導体、ベンジルジメチルケタール(例えば、BASF(Florham Park, NJ)からの「IRGACURE 651」)、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテルなどのベンゾインエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン(例えば、BASF(Florham Park, NJ)からの「DAROCUR 1173」)及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(例えば、BASF(Florham Park, NJ)からの「IRGACURE 184」)などのアセトフェノン及びその誘導体、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン(例えば、BASF(Florham Park, NJ)からの「IRGACURE 907」)、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホ

40

50

リニル)フェニル]-1-ブタノン(例えば、BASF(Florham Park, NJ)からの「IRGACURE 369」)、並びにエチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート(例えば、BASF(Florham Park, NJ)からの「TPO-L」)、及びBASF(Florham Park, NJ.)から入手可能なIrgacure 819(フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド)などのホスフィンオキサイド誘導体が挙げられる。

#### 【0078】

他の有用な光開始剤としては、例えば、ピバロインエチルエーテル、アニソインエチルエーテル、アントラキノン(例えば、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、1-メトキシアントラキノン、又はベンズアントラキノン)、ハロメチルトリアジン、ベンゾフェノン及びその誘導体、ヨードニウム塩及びスルホニウム塩、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタンなどのチタン錯体(例えば、BASF(Florham Park, NJ)からの「CGI 784DC」)、ハロメチル-ニトロベンゼン(例えば、4-プロモメチルニトロベンゼン)、モノ-及びビス-アシルホスフィン(例えば、「IRGACURE 1700」、「IRGACURE 1800」、「IRGACURE 1850」、及び「DAROCUR 4265」)が挙げられる。

#### 【0079】

硬化性組成物を、活性UV又は可視光放射によって照射し、好ましくは250ナノメートル~500ナノメートルの波長において成分を重合し得る。UV光源としては、2種があり得、すなわち、1)比較的低輝度の光源、例えば、280ナノメートル~400ナノメートルの波長範囲にわたって一般に10mW/cm<sup>2</sup>以下を提供するブラックライト(United States National Institute of Standards and Technologyにより承認された手順に従って測定してのもの、例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)により生産されているUVIMAP(商標)UM365L-S照度計によって測定してのもの)、並びに2)比較的高輝度の光源であり、320nm~390nmの波長範囲において一般に10mW/cm<sup>2</sup>~5000mW/cm<sup>2</sup>の強度を提供するもの、例えば、中圧及び高圧水銀灯、無電極水銀灯、発光ダイオード、水銀-キセノン灯、及びレーザーなど(United States National Institute of Standards and Technologyにより承認された手順に従って測定してのもの、例えば、Electronic Instrumentation & Technology, Inc. (Sterling, VA)により生産されているPowerPuck(商標)照度計によって測定してのもの)である。

#### 【0080】

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

#### 【0081】

バリア層32、34は、例えば酸素、水、及び水蒸気などの環境にある不純物への暴露から量子ドット22を保護することが可能な任意の有用な材料で形成することができる。好適なバリア層32、34としては、ポリマー、ガラス、及び誘電材料のフィルムが挙げられるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、バリア層32、34のための好適な材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリマー、酸化ケイ素、酸化チタン又は酸化アルミニウム(例えば、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>若しくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)などの酸化物、及びそれらの好適な組み合わせが挙げられる。

#### 【0082】

より具体的には、バリアフィルムは種々の構成体から選択することができる。バリアフ

ィルムは、典型的には、用途により要求される特定のレベルの酸素及び水透過速度を有するように選択される。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは、38 及び100%の相対湿度で約0.005 g/m<sup>2</sup>/日未満、いくつかの実施形態では、38 及び100%の相対湿度で約0.0005 g/m<sup>2</sup>/日未満、並びにいくつかの実施形態では、38 及び100%の相対湿度で約0.00005 g/m<sup>2</sup>/日未満の水蒸気透過速度(WVTR)を有する。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは50 及び100%の相対湿度で約0.05、0.005、0.0005、又は0.00005 g/m<sup>2</sup>/日未満、又は更には85 及び100%の相対湿度で約0.005、0.0005、0.00005 g/m<sup>2</sup>/日未満のWVTRを有する。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは、23 及び90%の相対湿度で約0.005 g/m<sup>2</sup>/日未満、いくつかの実施形態では、23 及び90%の相対湿度で約0.0005 g/m<sup>2</sup>/日未満、並びにいくつかの実施形態では、23 及び90%の相対湿度で約0.00005 g/m<sup>2</sup>/日未満の酸素透過速度を有する。

10

20

30

40

50

#### 【0083】

代表的な有用なバリアフィルムとしては、原子層堆積、熱蒸発、スパッタリング、及び化学蒸着により調製される無機フィルムが挙げられる。有用なバリアフィルムは、典型的には、可撓性及び透明である。いくつかの実施形態では、有用なバリアフィルムは、無機/有機物を含む。無機/有機多層を備える可撓性超バリアフィルムは、例えば、米国特許第7,018,713号(Padiyathら)に記載されている。このような可撓性超バリアフィルムは、少なくとも1つの第2ポリマー層により隔てられた2つ以上の無機バリア層によりオーバーコートされたポリマーフィルム基材上に配設された第1ポリマー層を有してもよい。いくつかの実施形態では、バリアフィルムは、ポリマーフィルム基材上に配設された第1ポリマー層と第2ポリマー層224との間に配置された1つの無機バリア層を備える。

#### 【0084】

いくつかの実施形態において、量子ドット物品10の各バリア層32、34は、材料又は組成が異なる、少なくとも2つの亜層(sub-layers)を備える。いくつかの実施形態において、そのような多層化バリア構成により、バリア層32、34におけるピンホール欠陥の配列をより効果的に低減又は排除し得、酸素及び水分のマトリックス24中への浸透に対するより効果的な遮蔽を提供し得る。量子ドット物品10は、任意の好適な材料又はバリア材料の組み合わせ、及び任意の好適な数のバリア層又は亜層を、量子ドット層20の片側又は両側に備え得る。バリア層及び亜層の、材料、厚み、及び数は、特定の用途により決まるものであり、量子ドット22のバリア保護及び輝度を最大化する一方で、量子ドット物品10の厚みを最小化するように好適に選択される。いくつかの実施形態において、各バリア層32、34は、それ自体が二重積層フィルムなどの積層フィルムであり、各バリアフィルム層は、ロールツーロール方式又は積層生産プロセスにおけるしわを排除するのに十分な厚みのものである。一つの例示的な実施形態において、バリア層32、34は、その暴露面上に酸化物層を有するポリエステルフィルム(例えば、PET)である。

#### 【0085】

量子ドット層20は、量子ドット又は量子ドット材料22の、1つ又は複数の集合を含み得る。代表的な量子ドット又は量子ドット材料22は、青色LEDからの青色一次光を、量子ドットが発する二次光へダウンコンバージョンする際に、緑色光及び赤色光を発する。赤色光、緑色光、及び青色光のそれぞれの部分は、量子ドット物品10を組み込んだ表示デバイスが発する白色光のために、望む白色点を達成するよう制御し得る。量子ドット物品10における使用のための代表的な量子ドット22としては、ZnSシェルを有するCdSeが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書に記載の量子ドット物品における使用に好適な量子ドットとしては、コア/シェル型発光ナノ結晶が挙げられ、それにはCdSe/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS、又はCdTe/ZnSが挙げられるが、これらに限定されない。代表的な実

施形態において、発光ナノ結晶は、外部リガンド被覆を含み、ポリマーマトリックス中に分散されている。量子ドット及び量子ドット材料 22 は、例えば Nanosys Inc. (Milpitas, CA) から市販されている。量子ドット層 20 は、任意の有用な量の量子ドット 22 を有することができ、いくつかの実施形態では、量子ドット層 20 は、量子ドット層 20 の総重量に基づいて、0.1 重量% ~ 1 重量% の量子ドットを含み得る。

#### 【0086】

いくつかの実施形態では、量子ドット材料は、液体キャリア中に分散した量子ドットを含み得る。例えば、液体キャリアは、アミノシリコン油などの油を含み得る。

#### 【0087】

1 つ又は複数の実施形態において、量子ドット層 20 は、任意に、散乱ビーズ又は粒子を含み得る。これらの散乱ビーズ又は粒子は、マトリックス材料 24 の屈折率と、少なくとも 0.05 又は少なくとも 0.1 異なる屈折率を有する。これらの散乱ビーズ又は粒子としては、例えば、ポリマーとして、シリコン、アクリル系、及びナイロンなど、又は無機材料として、 $TiO_2$ 、 $SiO_x$ 、及び  $AlO_x$  など、及びそれらの組み合わせを挙げ得る。いくつかの実施形態において、散乱粒子を量子ドット層 20 に含むことにより、量子ドット層 20 を通る光路長を長くすることが可能であり、及び量子ドットの吸収及び効率を改善することが可能である。多くの実施形態において、散乱ビーズ又は粒子は、1 マイクロメートル ~ 10 マイクロメートル、又は 2 マイクロメートル ~ 6 マイクロメートルの平均粒径を有する。いくつかの実施形態において、量子ドット材料 20 は、任意に、フュームドシリカなどの充填剤を含み得る。

#### 【0088】

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

#### 【0089】

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

#### 【0090】

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

#### 【0091】

いくつかの実施形態において、バインダー組成物は、加熱により硬化又は硬膜化し得る。他の実施形態において、接着剤組成物は、例えば紫外 (UV) 光などの放射を適用することによってもまた硬化又は硬膜化し得る。硬化又は硬膜化工程は、UV 硬化、加熱、又は両方を含み得る。いくつかの例示的な実施形態において、UV 硬化条件としては、約  $10 \text{ mJ/cm}^2$  ~ 約  $4000 \text{ mJ/cm}^2$  の UV A、より好ましくは約  $10 \text{ mJ/cm}^2$  ~ 約  $200 \text{ mJ/cm}^2$  の UV A を適用することを挙げ得るが、これらに限定されない。加熱及び UV 光は、バインダー組成物の粘度を増加させるため、単独でも組み合わせでも

10

20

30

40

50

また適用し得、それにより、被覆及び加工ラインでのより容易な取り扱いが可能となる。

【0092】

いくつかの実施形態において、バインダー組成物は、外側の層となっているバリアフィルム32、34の間への積層後に硬化し得る。そのため、バインダー組成物の粘度増加は、積層直後の被覆品質を確定する。被覆又は積層直後に硬化することにより、いくつかの実施形態において、硬化したバインダーは、バインダー組成物が感圧接着剤(PSA)として作用する点まで、粘度増加し、硬化中に積層体を1つに保持し、及び硬化中の欠陥を大幅に低減する。いくつかの実施形態において、バインダーの放射線硬化は、従来の熱硬化と比較して、被覆、硬化、及びウェブ取り扱いをより大幅に制御するものである。

【0093】

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

【0094】

エッジ侵入を含む侵入は、水分及び/又は酸素のマトリックス24中への侵入による、量子ドット性能の損失により定義される。様々な実施形態では、水分及び酸素の硬化したマトリックス24中へのエッジ侵入は、85で1週間後に約1.25mm未満、又は85で1週間後に約0.75mm未満、又は85で1週間後に約0.5mm未満である。様々な実施形態では、硬化したマトリックス中への酸素透過率は、約80(cc・ミル)/(m<sup>2</sup>日)未満、又は約50(cc・ミル)/(m<sup>2</sup>日)未満である。様々な実施形態では、硬化したマトリックスの水蒸気透過速度は、約15(20g/m<sup>2</sup>・ミル・日)未満、又は約10(20g/m<sup>2</sup>・ミル・日)未満でなければならない。

【0095】

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

【0096】

図3は、本明細書に記載の量子ドット物品を備える、表示デバイス200の一実施形態の概略図である。この図は、単に一例として提供され、限定するものではない。表示デバイス200は、例えば発光ダイオード(LED)などの光源204を有するバックライト202、を備える。光源204は発光軸235に沿って発光する。光源204(例えば、LED光源)は入力側のエッジ208を通して、その上に後方反射体212を有する中空の光リサイクリングキャビティ210内に発光する。後方反射体212は、主に正反射性、拡散性、又はそれらの組み合わせであってよく、好ましくは、高反射性である。バックライト202は、量子ドット物品220を更に備え、その中に量子ドット222を分散させた保護マトリックス224、を有する。保護マトリックス224は、ポリマーバリアフィルム226、228によって両面上で境界され、単層又は多層を有することができる。

【0097】

表示デバイス200は前方反射体230を更に備え、これは多方向リサイクリングフィルム又は層を備える。これらの多方向リサイクリングフィルム又は層は、軸から外れた光をディスプレイの軸に近い方向に変更する表面構造、を有する光学フィルムで、これによって表示デバイス内を軸に沿って伝搬する光量、を増加させ、観察者が見る像の明るさやコントラストを増大させることができる。前方反射体230はまた、偏光子などの他の種類の光学フィルムも有することができる。1つの非限定的な例において、前方反射体230は1つ又は複数のプリズムフィルム232及び/又はゲイン・ディフューザを含むことができる。プリズムフィルム232においては、プリズムが軸に沿って伸長されていてよく、この軸は光源204の発光軸235に平行又は垂直に配向されていてよい。いくつかの実施形態において、プリズムフィルムのプリズム軸は、交差してもよい。前方反射体230は、1つ又は複数の偏光フィルム234を更に有することができる、多層光学偏光フィルム、及び拡散反射偏光フィルムなどを有することができる。前方反射体230によって発光された光は液晶(LC)パネル280に入る。バックライティング構造体及びフィルムの数多くの例は、例えば、米国特許第8848132号(O'Neillら)に見出

10

20

30

40

50

することができる。

【0098】

様々な複合粒子を提供する。

【0099】

実施形態1は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子と、コア/シェル型ナノ粒子外側の表面に結び付いた式Iのリガンドと、を含む、複合粒子である。

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

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

【0103】

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

【0104】

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

【0105】

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

【0106】

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

【0107】

実施形態9は、少なくとも1重量%の量でフッ素化キャリア流体中に分散した、実施形態1～8のいずれか一つに記載の複合粒子である。

【0108】

実施形態10は、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子であって、InPのコア、コアをオーバーコートする内側シェルであって、セレン化亜鉛及び硫化亜鉛を含む、内側シェル、及び、その内側シェルをオーバーコートするであって、硫化亜鉛を含む外側シェル、を含む、蛍光性半導体のコア/シェル型ナノ粒子と、そのコア/シェル型ナノ粒子外側の表面に結び付いた式Iのリガンドと、を含む、複合粒子である。

【0109】

様々な量子ドット物品を更に提供する。

【0110】

実施形態11は、

第1のバリア層と、第2のバリア層と、第1のバリア層と第2のバリア層との間の量子ドット層と、を含み、

量子ドット層が、バインダーマトリックス中に分散した量子ドットを含む、

量子ドットフィルム物品である。

【0111】

実施形態12は、バインダーマトリックスが硬化した組成物を含み、組成物がポリシロキサン、フルオロエラストマー、ポリアミド、ポリイミド、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、ポリビニルクロライド、ポリビニルアセテート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド及びポリメタクリルアミドを含む、実施形態11に記載の物品である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 2 】

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

## 【 0 1 1 3 】

実施形態 1 4 は、マトリックスが、1 ~ 1 0 マイクロメートルの範囲の平均粒径を有する散乱粒子、を更に含む、実施形態 1 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の物品である。

## 【 0 1 1 4 】

実施形態 1 5 は、第 1 のバリア層及び第 2 のバリア層のうちの少なくとも 1 つが、少なくとも 1 つのポリマーフィルムを備える、実施形態 1 1 ~ 1 4 のいずれか一つに記載のフィルム物品である。

10

## 【 0 1 1 5 】

実施形態 1 6 は、実施形態 1 1 ~ 1 5 のいずれか一つに記載のフィルム物品を備える、表示デバイスである。

## 【 0 1 1 6 】

実施形態 1 7 は、第 1 のポリマーバリアフィルム上に量子ドット材料を被覆すること、を含む、物品の形成方法であって、量子ドット材料が、未硬化バインダー組成物中に量子ドットを含む、方法である。

## 【 0 1 1 7 】

実施形態 1 8 は、バインダー組成物を硬化すること、を更に含む、実施形態 1 7 に記載の方法である。

20

## 【 0 1 1 8 】

実施形態 1 9 は、バインダー組成物上に第 2 のポリマーバリアフィルムを適用すること、を更に含む、実施形態 1 8 に記載の方法である。

## 【 0 1 1 9 】

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

## 【 実施例 】

## 【 0 1 2 0 】

## 【 表 1 】

材料

30

材料	説明
量子ドット	Nanosys, Inc (Milpitas, CA) から入手した。「緑色成長溶液」により、光学密度 10 のオクタデセン中に分散した硫化亜鉛シェルを有する緑色発光 InP 量子ドットの分散体について記載する。「赤色成長溶液」によりまた、光学密度 10 を有する赤色発光量子ドットの同様の分散体について記載する。量子ドット分散体を不活性雰囲気グローブボックス中に保存し、取り扱った。
Krytox 1506	DuPont (Wilmington, DE) により製造され、「KRYTOX 1506」の商品名で Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から入手した全フッ素化ポリマー油。本材料を、窒素をバブリングすることで脱気し、不活性雰囲気グローブボックス中に保存した。
FC-70	「FLUORINERT ELECTRONIC LIQUID FC-70」の商品名で 3M (St. Paul, MN) から入手可能な高沸点全フッ素化流体。
PF-5052	「PERFORMANCE FLUID PF-5052」の商品名で 3M (St. Paul, MN) から入手可能な完全にフッ素化された溶媒。
Novec 7100	「NOVEC 7100 ENGINEERED FLUID」の商品名で 3M (St. Paul, MN) から入手可能なハイドロフルオロエーテル溶媒。
Novec 7200	「NOVEC 7200 ENGINEERED FLUID」の商品名で 3M (St. Paul, MN) から入手可能なハイドロフルオロエーテル溶媒。
ヘプタン	Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から入手した無水グレードのもので、不活性雰囲気グローブボックス中に保存された。
バリアフィルム	3M (St. Paul, MN) から FTB-M-50 として入手した 2mil (50 マイクロメートル) のバリアフィルム。
CN2003B	「CN2003B」の商品名で、Sartomer USA, LLC (Exton, PA) から入手可能な変性エポキシアクリレート。
SR833	「SR833」の商品名で、Sartomer USA, LLC (Exton, PA) から入手可能なトリシクロデカンジメタノールジアクリレート。
TPO-L	「IRGACURE TPO-L」の商品名で、BASF Resins (Wyandotte, Michigan) から入手可能な液体光開始剤。
TEMPIC	Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG (Marschacht, Germany) から入手可能なトリス[2-(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート。
TAIC	TCI America (Portland, Oregon) から入手可能なトリアリルイソシアヌレート。

40

50



## 【0121】

全てのその他の試薬及び化学物質は、標準的な化学物質製造業者から入手し、受領したままの状態を使用した。

## 【0122】

## 試験方法

透過率%は、Byk HazeGuard Plus (Columbia, Maryland) を使用して測定した。

## 【0123】

エッジ侵入は、被覆をブラックライト上に配置し、その後、フィルムのエッジがどの程度暗い(光らない)かを、ルーラーで測定することによって、試験した。

10

## 【0124】

外部量子効率(EQE)は絶対PL量子収率測定装置C11347 (Hamamatsu Corporation (Middlesex, New Jersey)) を用いて測定した。

## 【0125】

白色点(色)は、構造体になったQDEFフィルムをリサイクリングシステム(図4)中に置き、測色計(商品名「PR650」でPhoto Research, Inc. (Chatsworth, CA) から入手可能)を用いて測定することにより定量化された。青色LED光によるゲインキューブ(gain cube)を、赤色量子ドットと、緑色量子ドットと、精密に重ねた一対の輝度上昇フィルム(商品名「VIKUITI BEF」で3M, (St. Paul, MN) から入手可能)と、を含むQDEFフィルムと共に使用した。白色点の測定は、CIE 1931 (x, y) の規則を使用して定量化された。

20

## 【0126】

## 調製実施例1 HFPO誘導メチルエステルの調製

メチルエステル  $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(O)OCH_3$  [式中、変数aは約6の平均値を有する。]を、その記載が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第3,250,808号(Mooreら)に記載の方法に従って、ジグリム溶媒中で、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドの金属フルオライド開始オリゴマー化により調製した。蒸留により生成物の精製を行い、低沸点の構成成分を除去した。

30

## 【0127】

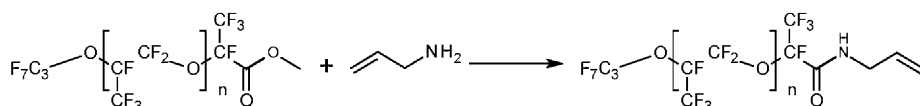
## 調製実施例2 HFPO誘導アリルエーテルの調製

アリルエーテル  $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)CH_2OCH_2CHCH_2$  [式中、変数aは約6の平均値を有する。]を、水素化ホウ素ナトリウムによる、調製実施例1のメチルエステルからのアルコールへの還元、続いて、その記載が参照により本明細書に組み込まれる、米国特許公開第2014-0287248号(Flynnら)に記載の方法に従って、アリルブロマイドでアリル化することにより、調製した。

## 【0128】

## 実施例1 HFPO誘導アリルアミンの調製

## 【化1】



40

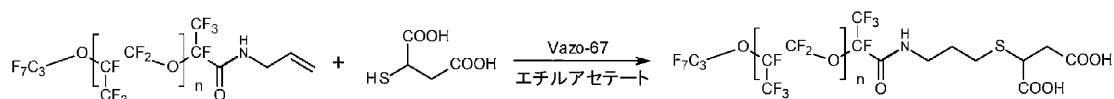
冷却管が取り付けられたフラスコに、調製実施例1のメチルエステル(200g、150mmol)及びアリルアミン(13.2g、231mmol)を入れた。得られた2相懸濁液を、80℃に保たれた油浴中にて攪拌しながら加熱した。30分以内で、2相懸濁液は透明溶液に変化した。3時間の加熱後、溶液を冷却し、その後150mLのPF-5052で希釈した。この溶液を、100mLの水性1M HClで3回洗浄した。フッ素化相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥させ、濾過し、減圧下で濃縮して、ほぼ定量的な収率で、透明な粘稠液体を得た。

50

## 【 0 1 2 9 】

## 実施例 2 H F P O 誘導アミドコハク酸の調製

## 【 化 2 】



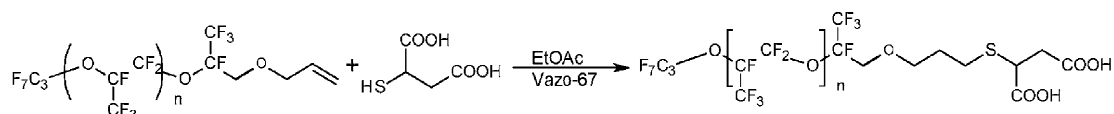
冷却管が取り付けられたフラスコに、実施例 1 のポリマー ( 1 0 0 g 、 8 0 . 0 m m o l ) 、エチルアセテート ( 4 0 0 m L ) 、メルカプトコハク酸 ( 1 8 g 、 1 2 0 m m o l ) 及び V a z o - 6 7 ( 2 . 3 g 、 1 2 m m o l ) を入れた。15 分間、N<sub>2</sub> を液体全体にわたってバブリングすることにより、混合物から酸素を除去した。次に溶液を加熱還流させ、一晩にわたって攪拌した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、生成物を 3 0 0 m L の P F - 5 0 5 2 中に溶解した。溶液を 3 5 0 m L の、5 : 2 のイソプロパノール : 水の混合物 ( 体積基準 ) で 3 回洗浄した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、1 0 8 . 5 g の淡黄色ろう状固形物 ( 9 7 % 収率 ) を得た。

10

## 【 0 1 3 0 】

## 実施例 3 H F P O 誘導エーテルコハク酸の調製

## 【 化 3 】



20

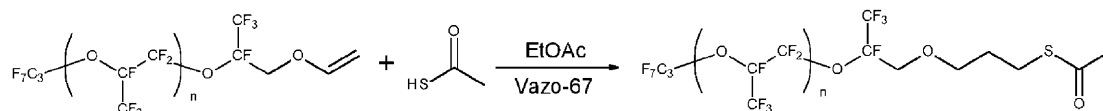
冷却管が取り付けられたフラスコに、調製実施例 2 のポリマー ( 5 . 0 g 、 3 . 5 m m o l ) 、エチルアセテート ( 2 0 m L ) 、メルカプトコハク酸 ( 0 . 7 9 g 、 5 . 3 m m o l ) 及び V a z o - 6 7 ( 1 0 0 m g 、 0 . 5 3 m m o l ) を入れた。15 分間、N<sub>2</sub> を液体全体にわたってバブリングすることにより、混合物から酸素を除去した。次に溶液を加熱還流させ、一晩にわたって攪拌した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、生成物を 5 0 m L の P F - 5 0 5 2 中に溶解した。溶液を 7 0 m L の、5 : 2 のイソプロパノール : 水の混合物 ( 体積基準 ) で 3 回洗浄した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、4 . 5 g の透明で粘稠な油を得た。

30

## 【 0 1 3 1 】

## 実施例 4 H F P O 誘導エーテルチオエステルの調製

## 【 化 4 】



40

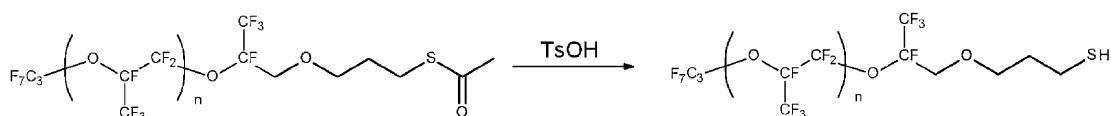
冷却管が取り付けられたフラスコに、調製実施例 2 のポリマー ( 2 0 . 0 g 、 1 4 . 0 m m o l ) 、エチルアセテート ( 5 0 m L ) 、N o v e c 7 1 0 0 ( 3 0 m L ) 、チオ酢酸 ( 1 . 6 0 g 、 2 1 . 0 m m o l ) 及び V a z o - 6 7 ( 4 0 0 m g 、 2 . 1 m m o l ) を入れた。15 分間、N<sub>2</sub> を液体全体にわたってバブリングすることにより、混合物から酸素を除去した。次に溶液を還流状態にて加熱し、一晩にわたって攪拌した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、生成物を 1 0 0 m L の P F - 5 0 5 2 中に溶解した。溶液を 1 4 0 m L の、5 : 2 のイソプロパノール : 水の混合物 ( 体積基準 ) で 3 回洗浄した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、1 9 g の透明な油を得た。

50

## 【 0 1 3 2 】

## 実施例 5 H F P O 誘導エーテルチオール調製の調製

## 【化 5】



冷却管が取り付けられたフラスコに、実施例 4 のポリマー ( 15 . 0 g、10 . 5 mmol )、Novec 7100 ( 20 mL )、メタノール ( 10 mmol ) 及び p - トルエンスルホン酸 ( 2 . 0 g、10 . 5 mmol ) を入れた。溶液を一晚にわたって還流状態にて加熱した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、生成物を 50 mL の PF - 5052 中に溶解した。溶液を 50 mL のイソプロパノールで 3 回洗浄した。減圧下でロータリーエバポレーションにより溶媒を除去し、14 g の透明な油を得た。

10

## 【 0 1 3 3 】

## 実施例 6 全フッ素化油中の緑色 InP / ZnS 量子ドット分散体の調製

不活性雰囲気グローブボックス中で、1000 mL の丸底フラスコに、20 . 4 g の実施例 2 の H F P O 誘導コハク酸ポリマー、93 . 0 g の Krytox 1506、及び 374 mL の緑色成長溶液を入れた。フラスコにオーバーヘッド攪拌機を取り付け、80 に保たれているホットプレート上に置いた。混合物を 3 時間、強く攪拌し、その後、一晚放冷して 2 層に分液した。量子ドットの橙色 - 緑色は、完全に、下方の全フッ素化相に移った。透明な最上層を除去し、全フッ素化層を 150 mL のヘプタンで 4 回洗浄した。各洗浄は、激しい攪拌の 10 分間、続いて層を完全に分液するための 2 ~ 12 時間によった。全 4 回の洗浄の後、残ったヘプタンを低圧で除去した。油を 5 マイクロメートルのシリンジフィルターに通して濾過し、低いヘイズ値及び約 60 の光学密度 ( OD ) を有する橙色 / 緑色の油、を得た。

20

## 【 0 1 3 4 】

## 実施例 7 全フッ素化油中で混合した赤色及び緑色 InP / ZnS 量子ドット分散体の調製

不活性雰囲気グローブボックス中で、250 mL の丸底フラスコに、9 . 83 g の実施例 2 の H F P O 誘導コハク酸ポリマー、24 . 6 mL の Krytox 1506、60 mL の緑色成長溶液及び 60 mL の赤色成長溶液を入れた。フラスコにオーバーヘッド攪拌機を取り付け、80 に保たれているホットプレート上に置いた。混合物を、2 時間強く攪拌し、その後、一晚放冷して 2 層に分液した。量子ドットの橙色 - 褐色は、完全に、下方の全フッ素化相に移った。透明な最上層を除去し、全フッ素化層を 50 mL のヘプタンで 4 回洗浄した。各洗浄は、激しい攪拌の 10 分間、続いて層を完全に分液するための 2 ~ 12 時間によった。全 4 回の洗浄の後、残ったヘプタンを低圧で除去し、低いヘイズ値及び約 40 の光学密度 ( OD ) を有する橙色 / 褐色油を得た。量子収率測定において、約 10  $\mu$  L の溶液を 4 mL の Krytox 1506 中に希釈した。

30

## 【 0 1 3 5 】

## 実施例 8 希釈剤として FC - 70 を用いた緑色の InP / ZnS 分散体の調製

20 g の実施例 3 のポリマーと、40 g の FC - 70 と、の混合物を、窒素バブリングを使用して脱気し、次に不活性雰囲気グローブボックス中に置いた。250 mL の丸底フラスコに、15 mL の上記溶液及び 120 mL の緑色成長溶液を入れた。フラスコにオーバーヘッド攪拌機を取り付け、80 に保たれているホットプレート上に置いた。混合物を 1 時間、強く攪拌し、放冷して 2 層に分液した。無色の最上層を除去し、最下部のフッ素化層を 30 mL のヘプタンで、各洗浄中に 5 分間攪拌しながら、2 回洗浄した。残ったヘプタンを低圧下で除去し、約 80 の OD を有する透明な橙色 - 緑色油、を得た。

40

## 【 0 1 3 6 】

## 実施例 9 H F P O チオールリガンドを用いた緑色の InP / ZnS 分散体の調製

50

不活性雰囲気グローブボックス中で、バイアル瓶に、0.4 mLの実施例5のポリマー、0.4 mLのPF-5052、及び2.0 mLの緑色成長溶液を入れた。バイアル瓶を80℃に保たれたホットプレート上に置き、2相混合物を15分間攪拌した。放冷後、透明な最上層を除去し、25のODを有する全フッ素化分散体、を得た。

#### 【0137】

比較例1 緑色InPにおけるドデセニルコハク酸(DDSA)とのリガンド交換

不活性雰囲気グローブボックス中で、バイアル瓶に、2 mLの緑色InP成長溶液、40 mgのドデセニルコハク酸、及び80 mgのラウリン酸を入れた。得られた溶液を、80℃に保たれているホットプレート上で2時間攪拌した。冷却後、24 µLの本溶液を、量子収率測定のために4 mLのヘプタンで希釈した。

10

#### 【0138】

比較例2 赤色：緑色が1：1のInPにおけるドデセニルコハク酸(DDSA)とのリガンド交換

不活性雰囲気グローブボックス中で、バイアル瓶に、1 mLの緑色InP成長溶液、1 mLの赤色InP成長溶液、40 mgのドデセニルコハク酸、及び80 mgのラウリン酸を入れた。得られた溶液を、80℃に保たれているホットプレート上で2時間攪拌した。冷却後、24 µLの本溶液を、量子収率測定のために4 mLのヘプタンで希釈した。

#### 【0139】

比較の光学的データを、2つの未変性分散体、実施例6及び7、並びに比較例1及び2の量子ドット分散体についてまとめた。データを表1に示す。

20

#### 【表2】

表1 InP量子ドット分散体の溶液光学的データ

量子ドット分散体	量子収率	ピーク波長	半値幅
緑色成長溶液	82.7%	529nm	45nm
赤色成長溶液	74.6%	609nm	50nm
実施例6	80.6%	530nm	42nm
実施例7	73.7%	530nm, 612nm	49nm(赤色ピーク)
比較例1	82.5%	529nm	44nm
比較例2	79.3%	529nm, 611nm	49nm(赤色ピーク)

#### 【0140】

30

実施例10 全フッ素化油中の白色InP濃縮物の調製

実施例6の緑色InP溶液を、表2に示した相対量で、実施例7の、赤色：緑色が1：1のInP溶液と混ぜ合わせ、溶液Aを調製した。

#### 【表3】

表2 溶液A－全フッ素化油中の白色InP量子ドット濃縮物

材料	重量%
OD=60における全フッ素化油中の緑色InP(実施例6)	53.8%
OD=40における全フッ素化油中の緑色：赤色が1：1のInP(実施例7)	46.2%
合計	100.0%

#### 【0141】

40

実施例11 全フッ素化油中でアクリレートマトリックス及びInP量子ドットを使用したQDEFの調製

アクリレートマトリックス配合物(溶液Bと称される。)を調製するために、表3に示す構成成分を共に添加し、20秒間電子レンジ内で加熱し、次に、一晚振とう器上に置いて、均等に混合した。

## 【表 4】

表 3 溶液 B - アクリレートマトリックス

材料	重量%
CN2003B	49.7%
SR833	49.7%
TPO-L	0.7%
合計	100.00%

## 【0142】

ドット濃縮物（溶液 A）を 7.83 重量%で、アクリレートマトリックス（溶液 B）に添加した。ドット濃縮物の溶液及びマトリックスを、1400 rpm にて 3 分間コールドブレードを用いて混合した。この混合物を、ナイフコータを使用し、100 マイクロメートルの厚みで 2 つの 2 mil（50 マイクロメートル）バリアフィルムの間に被覆した。Clearstone UV LED ランプを使用して 385 nm にて 60 秒間、被覆を紫外線（UV）照射で硬化させた。

10

## 【0143】

実施例 12 全フッ素化油中でチオール - エンマトリックス及び InP 量子ドットを使用した QDEF の調製

以下の手順は、溶液 B を、表 4 に示す配合の溶液 C に置き換えたことを除いて、実施例 11 の手順と同一とした。

## 【表 5】

20

表 4 溶液 C - チオール - エンマトリックス

材料	重量%
TEMPIC	63.9%
TAIC	35.5%
TPO-L	0.6%
合計	100.00%

## 【0144】

実施例 13 QDEF 試料の加速エージング試験

被覆を、初期と、85 にて 1 週間のエージング後と、寿命スクリーニングボックス（lifetimescreening box）（85 の温度、及び 152 ワット / sr / m<sup>2</sup> の光の強度にてエージング）中で 1 週間のエージング後と、において試験した。初期の結果を表 6 に示す。85 で 1 週間のエージング結果を表 7 に示す。寿命スクリーニングボックスの結果を表 8 に示す。

30

## 【表 6】

表 6 QDEF 被覆の光学特性

実施例	マトリックス	透過率%	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	X	Y	EQE
11	溶液 B	66.2	299.6	0.2309	0.2169	66.2%
12	溶液 C	67.7	325.4	0.2465	0.2386	68.7%

## 【表 7】

40

表 7 85 °C にて 1 週間エージング後の QDEF 被覆の性能変化

実施例	マトリックス	Δ 輝度 (%)	Δ X, Y	エッジ侵入 (mm)	Δ EQE (%)
11	溶液 B	-1.64	0.008	0.00	-6.4%
12	溶液 C	-10.00	0.019	0.25	-8.0%

【表 8】

表 8 寿命スクリーニングボックス中での加速エージング後の性能変化

実施例	マトリックス	$\Delta$ 輝度 (%)	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta x, y$
11	溶液B	-0.3%	0.0110	-0.0123	0.0165
12	溶液C	2.4%	0.0095	-0.0113	0.0147

【図 1】

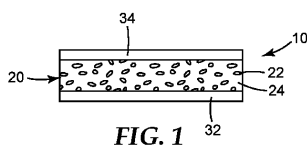


FIG. 1

【図 2】

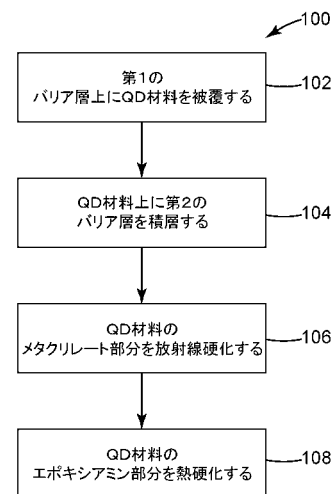
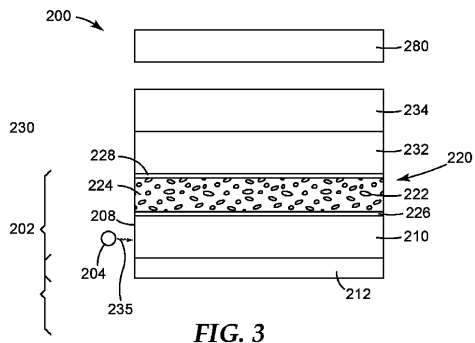
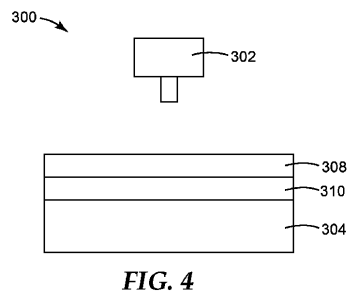


FIG. 2

【 図 3 】



【 図 4 】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/046283

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K11/02 H05B33/14 H05B33/20 C09K11/56 C09K11/70  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011/110867 A1 (CHUNG BONG HYUN [KR] ET AL) 12 May 2011 (2011-05-12) paragraphs [0027], [0034]; figures 1,2; table 1 ----- -/--	1-34

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 2016

Date of mailing of the international search report

21/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baldé, Kaisa



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/046283

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	AARON E SAUNDERS ET AL: "Solvent Density-Dependent Steric Stabilization of Perfluoropolyether-Coated Nanocrystals in Supercritical Carbon Dioxide", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 108, no. 41, 14 October 2004 (2004-10-14), pages 15969-15975, XP008149833, ISSN: 1089-5647, DOI: 10.1021/JP0495646 [retrieved on 2004-09-16] Experimental Section "Nanocrystal Synthesis"; page 15970	1-34
Y	SHAH, P.; SIGMAN, M.; STOWELL, C.; LIM, K.; JOHNSTON, K.; KORGEL, B.: "Single-Step Self-Organization of Ordered Macroporous Nanocrystal Thin Films", ADVANCED MATERIALS, vol. 15, no. 12, 17 June 2003 (2003-06-17), pages 971-974, XP002763752, DOI: 10.1002/adma.200304903 page 971, column 2, lines 3-7	1-34
A	JP 2015 127733 A (JSR CORP) 9 July 2015 (2015-07-09) claims; figures; examples	1-34
Y	WO 2009/051337 A1 (KOREA RES INST OF BIOSCIENCE [KR]; CHUNG BONG HYUN [KR]; LIM YONG TAIK) 23 April 2009 (2009-04-23) page 5, line 25 - page 8, line 17; claims 1,3; figure 1	1-34
A	PARKER, R.; ZHANG, J.; COULSTON, R.; SMITH, C.; SALMON, A.; YU, Z.; SCHERMAN, O. AND ABELL, C.: "Electrostatically Directed Self-Assembly of Ultrathin Supramolecular Polymer Microcapsules", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, vol. 25, 17 June 2015 (2015-06-17), pages 4091-4100, XP002763753, DOI: 10.1002/adfm.201501079 Experimental Section: "charged surfactants"; page 4098; figure 1E	1-34
A	US 2005/117868 A1 (CHEN GANG [US] ET AL) 2 June 2005 (2005-06-02) paragraph [0057]	1-34

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/046283

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011110867 A1	12-05-2011	KR 20090132430 A US 2011110867 A1 WO 2009154425 A2	30-12-2009 12-05-2011 23-12-2009
JP 2015127733 A	09-07-2015	NONE	
WO 2009051337 A1	23-04-2009	KR 20090039440 A US 2010233094 A1 WO 2009051337 A1	22-04-2009 16-09-2010 23-04-2009
US 2005117868 A1	02-06-2005	US 2005117868 A1 US 2006208223 A1 US 2007217755 A1 US 2009034930 A1	02-06-2005 21-09-2006 20-09-2007 05-02-2009

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 8 2 Y 20/00 (2011.01)</b>	B 8 2 Y 20/00	
<b>C 0 9 K 11/70 (2006.01)</b>	C 0 9 K 11/70	
<b>C 0 9 K 11/02 (2006.01)</b>	C 0 9 K 11/02	Z
<b>C 0 9 K 11/00 (2006.01)</b>	C 0 9 K 11/00	C
<b>B 3 2 B 27/20 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/20	Z
<b>C 0 8 J 5/18 (2006.01)</b>	C 0 8 J 5/18	C E Y
<b>C 0 7 C 323/52 (2006.01)</b>	C 0 7 C 323/52	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 アームストロング, ポール ビー.  
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

(72)発明者 チウ, ツァイ ミン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター

(72)発明者 エッカート, カリッサ エル.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター

F ターム(参考) 4F071 AA33 AB23 AB25 AC03A AE09 AE22A AF33 AF34 AH19 BA02  
BB02 BC01 BC12  
4F100 AA02A AA19B AA19C AA20B AA20C AA21B AA21C AK01A AK15A AK17A  
AK21A AK22A AK25A AK26A AK41A AK42B AK42C AK45A AK46A AK48A  
AK49A AK51A AK52A AL09A AR00B AR00C BA03 BA06 DE01A GB41  
JD02B JD02C JN01 JN13A  
4H001 CA02 CC07 CC13 XA15 XA49  
4H006 AA01 AA03 AB84 AB92  
4J002 BD031 BD121 BD122 BD162 BE021 BF021 BG021 BG051 BG131 CF001  
CF181 CG001 CK021 CL001 CM041 CP031 DB006 DG026 DH006 EB067  
ED047 EN007 FB086 FD096 FD202 FD206 FD207