(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7481754号
(P7481754)

(45)発行日　令和6年5月13日(2024.5.13)

(24)登録日　令和6年5月1日(2024.5.1)

(51)国際特許分類

Ｃ０１Ｂ　13/14　(2006.01)	Ｃ０１Ｂ	13/14	Ａ
Ｂ４１Ｍ　5/00　(2006.01)	Ｂ４１Ｍ	5/00	１２０
Ｂ８２Ｙ　20/00　(2011.01)	Ｂ８２Ｙ	20/00	
Ｂ８２Ｙ　30/00　(2011.01)	Ｂ８２Ｙ	30/00	
Ｃ０１Ｂ　33/18　(2006.01)	Ｃ０１Ｂ	33/18	Ｃ

請求項の数　22　（全15頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-518786(P2021-518786)
(86)(22)出願日　令和1年9月18日(2019.9.18)
(65)公表番号　特表2022-504366(P2022-504366A)
(43)公表日　令和4年1月13日(2022.1.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2019/051627
(87)国際公開番号　WO2020/076466
(87)国際公開日　令和2年4月16日(2020.4.16)
審査請求日　令和4年9月12日(2022.9.12)
(31)優先権主張番号　62/742,937
(32)優先日　平成30年10月9日(2018.10.9)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　513317345
カティーバ， インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア ９４５６０， ニューアーク， ゲートウェイ ブールバード ７０１５
(74)代理人　100140833
弁理士　岡東 保
(72)発明者　ウイリアム ピー． フリーマン
アメリカ合衆国 カリフォルニア ９４５６０， ニューアーク， ゲートウェイブールバード ７０１５
(72)発明者　エレナ ロゴジナ
アメリカ合衆国 カリフォルニア ９４５６０， ニューアーク， ゲートウェイブールバード ７０１５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ナノ粒子可溶化マルチアミン配位子、および配位子被覆ナノ粒子を含有するインク組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

表面を有する金属酸化物ナノ粒子または半金属酸化物ナノ粒子と、

前記ナノ粒子の前記表面に結合した複数のジブロック配位子とを含む、配位子被覆ナノ粒子であって、

前記複数の配位子の１つ以上は、

少なくとも１つのカチオン性第四級アミン基を有するポリアミン基であって、前記ナノ粒子の前記表面に結合したポリアミン基と、

ポリアルキレンオキシド基とを含む、配位子被覆ナノ粒子。

【請求項２】

前記ポリアルキレンオキシド基は、ポリエチレンオキシド鎖を含む、請求項１に記載の配位子被覆ナノ粒子。

【請求項３】

前記ポリアルキレンオキシド基は、ポリプロピレンオキシド鎖を含む、請求項１に記載の配位子被覆ナノ粒子。

【請求項４】

硬化性モノマーと、

複数の配位子被覆ナノ粒子とを含む、インク組成物であって、

前記複数の配位子被覆ナノ粒子は、

表面を有する金属酸化物ナノ粒子または半金属酸化物ナノ粒子と、

前記ナノ粒子の前記表面に結合した複数のジブロック配位子とを含み、
前記複数の配位子の１つ以上は、
少なくとも１つのカチオン性第四級アミン基を有するポリアミン基であって、前記ナノ粒子の前記表面に結合したポリアミン基と、
ポリアルキレンオキシド基とを含む、インク組成物。
【請求項５】
複数の配位子被覆量子ドットをさらに含み、
前記複数の配位子被覆量子ドットのそれぞれは、
表面を有する量子ドットと、
前記量子ドットの前記表面に結合した複数のジブロック配位子とを含み、
前記複数の配位子の１つ以上は、
前記量子ドットの前記表面に結合した第１の基と、
ポリアルキレンオキシド鎖を含む第２の基とを含む、請求項４に記載のインク組成物。
【請求項６】
前記量子ドットの前記表面に結合した前記配位子の前記第２の基は、ポリエチレンオキシド鎖を含む、請求項５に記載のインク組成物。
【請求項７】
前記量子ドットの前記表面に結合した前記配位子の前記第２の基は、ポリプロピレンオキシド鎖を含む、請求項５に記載のインク組成物。
【請求項８】
前記量子ドットは、ＩＩＩ－Ｖ族量子ドット、ＩＩ－ＶＩ族量子ドット、ＩＶ族量子ドット、またはそれらの組み合わせを含む、請求項５に記載のインク組成物。
【請求項９】
前記硬化性モノマーは、ジ（メタ）アクリレートモノマー、モノ（メタ）アクリレートモノマー、またはジ（メタ）アクリレートモノマーとモノ（メタ）アクリレートモノマーとの組み合わせを含む、請求項４に記載のインク組成物。
【請求項１０】
前記配位子被覆ナノ粒子と前記配位子被覆量子ドットとの前記インク組成物中の合計濃度は、１重量％から５０重量％の範囲内である、請求項５に記載のインク組成物。
【請求項１１】
基板と、
前記基板の表面上のフィルムとを含む、フィルムコーティング基板であって、
前記フィルムは、インク組成物の重合生成物を含み、
前記インク組成物は、
硬化性モノマーと、
複数の配位子被覆ナノ粒子とを含み、
前記複数の配位子被覆ナノ粒子は、
表面を有する金属酸化物ナノ粒子または半金属酸化物ナノ粒子と、
前記ナノ粒子の前記表面に結合した複数のジブロック配位子とを含み、
前記複数のジブロック配位子の１つ以上は、
少なくとも１つのカチオン性第四級アミン基を有するポリアミン基であって、前記ナノ粒子の前記表面に結合したポリアミン基と、
ポリアルキレンオキシド基とを含む、フィルムコーティング基板。
【請求項１２】
フォトニックデバイス基板と、
前記フォトニックデバイス基板の表面上のフィルムとを含む、フォトニックデバイスであって、
前記フィルムは、インク組成物の重合生成物を含み、
前記インク組成物は、
硬化性モノマーと、

複数の配位子被覆ナノ粒子とを含み、
前記配位子被覆ナノ粒子のそれぞれは、
表面を有する金属酸化物ナノ粒子または半金属酸化物ナノ粒子と、
前記ナノ粒子の前記表面に結合した複数のジブロック配位子とを含み、
前記ジブロック配位子のそれぞれは、
少なくとも１つのカチオン性第四級アミン基を有するポリアミン基であって、前記ナノ粒子の前記表面に結合したポリアミン基と、
ポリアルキレンオキシド基とを含む、フォトニックデバイス。
【請求項１３】
前記フィルムは、カラーフィルタのサブ画素ウェル内に位置し、
前記フォトニックデバイスは、液晶表示デバイスまたは発光ダイオード表示デバイスである、請求項１２に記載のフォトニックデバイス。
【請求項１４】
フォトニックデバイス内にフィルムを形成する方法であって、
前記フォトニックデバイスのデバイス基板上にインク組成物の層をインクジェット印刷することと、
前記インク組成物を硬化させることとを含み、
前記インク組成物は、
硬化性モノマーと、
複数の配位子被覆ナノ粒子とを含み、
前記複数の配位子被覆ナノ粒子は、
表面を有する金属酸化物ナノ粒子または半金属酸化物ナノ粒子と、
前記ナノ粒子の前記表面に結合した複数のジブロック配位子とを含み、
前記配位子のそれぞれは、
少なくとも１つのカチオン性第四級アミン基を有するポリアミン基であって、前記ナノ粒子の前記表面に結合したポリアミン基と、
ポリアルキレンオキシド基とを含む、フォトニックデバイス内にフィルムを形成する方法。
【請求項１５】
前記インク組成物は、カラーフィルタのサブ画素ウェル内にインクジェット印刷され、
前記フォトニックデバイスは、液晶表示デバイスまたは発光ダイオード表示デバイスである、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
表面を有する金属酸化物ナノ粒子または半金属酸化物ナノ粒子と、
前記ナノ粒子の前記表面に結合した複数の配位子とを含む、配位子被覆ナノ粒子であって、
１つ以上の前記配位子は、
少なくとも１つのカチオン性第四級アミン基を有するポリアミン鎖を含む頭部基であって、前記ナノ粒子の前記表面に結合した頭部基と、
ポリアルキレンオキシド鎖を含む尾部基とを含む、配位子被覆ナノ粒子。
【請求項１７】
前記配位子は、ジブロック配位子である、請求項１６に記載の配位子被覆ナノ粒子。
【請求項１８】
前記配位子の前記ポリアルキレンオキシド鎖は、ポリエチレンオキシド鎖、ポリプロピレンオキシド鎖、またはその両方を含む、請求項１７に記載の配位子被覆ナノ粒子。
【請求項１９】
硬化性分子と、
請求項１６から１８のいずれかに記載の複数の前記配位子被覆ナノ粒子とを含む、インク組成物。
【請求項２０】

配位子被覆量子ドットをさらに含み、
前記配位子被覆量子ドットのそれぞれは、
表面を有する量子ドットと、
前記量子ドットの前記表面に結合した複数の配位子とを含み、
１つ以上の前記配位子は、
前記量子ドットの前記表面に結合した頭部基と、
ポリアルキレンオキシド鎖を含む尾部基とを含む、請求項１９に記載のインク組成物。
【請求項２１】
基板と、
前記基板の表面上のフィルムとを含み、
前記フィルムは、請求項１９または２０に記載の前記インク組成物の重合生成物を含むフィルムコーティング基板。
【請求項２２】
前記基板は、フォトニックデバイス基板である、請求項２１に記載のフィルムコーティング基板。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の相互参照）
本願は、２０１８年１０月９日出願の米国仮特許出願第６２／７４２，９３７号の優先権を主張し、その内容の全体を参照により本明細書に組み込む。
【背景技術】
【０００２】
散乱粒子および量子ドット（ＱＤ：quantum dot）蛍光体を含有する高分子光学フィルムを含む高性能フォトニックデバイスを得るためには、散乱粒子および蛍光体粒子をフィルム内で均一に分散させなければならない。これは、マイクロドメインの散乱粒子および／または蛍光体粒子が高濃度であると、光変換およびアウトカップリングが不均一になり、デバイスの外部量子効率および発光特性に影響を及ぼす可能性があるためである。散乱したナノ粒子およびＱＤ蛍光体粒子は、不都合なことにポリマーフィルム中で凝集する傾向があり、その結果、粒子分布が不均一になることがある。
【発明の概要】
【０００３】
配位子被覆ナノ粒子、配位子被覆ナノ粒子を含有する硬化性インク組成物、およびインク組成物からフィルムを形成する方法が提供される。また、インク組成物を硬化させることにより形成された硬化フィルム、およびこの硬化フィルムを組み込んだフォトニックデバイスが提供される。
【０００４】
配位子被覆ナノ粒子の一実施形態は、表面を有する無機ナノ粒子と、無機ナノ粒子の表面に結合した複数の配位子とを含む。複数の配位子の１つ以上は、ポリアミン鎖を含む頭部基であって、無機ナノ粒子の表面に結合した頭部基と、ポリアルキレンオキシド鎖を含む尾部基とを含む。
【０００５】
インク組成物の一実施形態は、硬化性モノマーと、硬化性モノマーと混合された上述の複数の配位子被覆ナノ粒子とを含む。
【０００６】
フィルムコーティング基板の一実施形態は、基板と、上述のインク組成物の重合生成物を含み、フィルムの表面に位置するフィルムとを含む。
【０００７】
フォトニックデバイス内にフィルムを形成する方法の一実施形態は、フォトニックデバイスのデバイス基板上に上述のインク組成物の層をインクジェット印刷する工程と、イン

ク組成物を硬化させる工程とを含む。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
本発明の例示的実施形態について、添付の図面を参照しながら以下で説明する。図中、同じ参照符号は同じ要素を示す。
【０００９】
【図１】マルチアミン頭部基を有する配位子を合成する反応スキームの一実施形態を示す図である。
【００１０】
【図２】マルチアミン頭部基を有する配位子を合成する反応スキームの別の実施形態を示す図である。
【００１１】
【図３】マルチアミン頭部基を有する配位子の合成に使用できるマルチアミン反応物を示す図である。
【００１２】
【図４】有機発光ダイオードバックライトユニット（ＢＬＵ）を備えた赤緑青（ＲＧＢ）画素の基本的な実施形態の概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
配位子被覆ナノ粒子、配位子被覆ナノ粒子を含有する硬化性インク組成物、およびインク組成物からフィルムを形成する方法が提供される。また、インク組成物を硬化させることにより形成された硬化フィルム、およびこの硬化フィルムを組み込んだフォトニックデバイスが提供される。硬化フィルムは、種々のフォトニックデバイスの光散乱層として組み込むことができる。ある実施形態では、インク組成物は配位子被覆ＱＤを含む。これらのインク組成物から形成されたフィルムは、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）やマイクロ発光ダイオード（ＬＥＤ）ディスプレイ等のＬＥＤディスプレイ等のデバイス内のカラーフィルタ層およびカラーエンハンスメント層として使用することができる。なお、マイクロＬＥＤディスプレイとは、約１０μｍ以下の画素サイズを有するＬＥＤディスプレイを指す。米国特許出願公開第２０１８／０１０２４４９号にこのフィルムをカラーフィルタ層またはカラーエンハンスメント層として組み込むことができるデバイスの例が記載されている。
【００１４】
配位子は、インク組成物中の散乱ナノ粒子の可溶性を高め、また、散乱ナノ粒子が、インク組成物中の他の散乱ナノ粒子またはＱＤと凝集することを防止または低減させる。その結果、散乱ナノ粒子が配位子で被覆されていないインク組成物、およびそのフィルムに比べて、配位子によりインク組成物中の散乱ナノ粒子濃度を高めることができ、また、このインク組成物から形成されたフィルム内での散乱ナノ粒子およびＱＤの分散がより均一となる。
【００１５】
配位子被覆ナノ粒子は、無機ナノ粒子と、無機ナノ粒子の表面に結合した複数の配位子とを含む。本明細書では、用語「ナノ粒子」とは、直径等の少なくとも１つの寸法が約１０００ｎｍ以下である粒子を指す。なお、複数のナノ粒子の凝集体の全体粒子径は、それよりも大きくてもよい。散乱ナノ粒子は様々な形状が可能であり、粒子断面寸法が全て１０００ｎｍ未満である略球形、少なくとも２つの粒子断面寸法が１０００ｎｍ未満である細長形（例：ナノワイヤ）、少なくとも１つの粒子断面寸法が１０００ｎｍ未満である略平面形（例：ナノプレート）等が挙げられる。
【００１６】
光散乱ナノ粒子は、幾何的散乱ナノ粒子（ＧＳＮＰ: geometric scattering nanoparticle）またはプラズモン散乱ナノ粒子（ＰＳＮＰ: plasmonic scattering nanoparticle）でよい。ＧＳＮＰは、ナノ粒子表面での反射、屈折、回折によって光散乱を実現するこ

とを特徴とする。ＧＳＮＰの例としては、酸化ジルコニウム（すなわちジルコニア）、酸化チタン（すなわちチタニア）、酸化アルミニウム（すなわちアルミナ）のナノ粒子等の金属酸化物ナノ粒子、および二酸化ケイ素等の半金属酸化物ナノ粒子が挙げられる。

【００１７】

ＰＳＮＰは、入射光がナノ粒子内で電子密度波を励起し、ナノ粒子表面から外方に延びる局所的な振動電界を形成することを特徴とする。粒子の散乱効果に加えて、ＰＳＮＰが１つ以上のＱＤに近接している場合には、この電界がＱＤに結合してＱＤ層の吸収を高めることができる。ＰＳＮＰの例としては、銀ナノ粒子や金ナノ粒子等の金属ナノ粒子が挙げられる。

【００１８】

散乱ナノ粒子を用いて光を散乱させる応用例では、意図した波長で光を散乱させるようにナノ粒子の寸法を調整しなければならない。ＧＳＮＰは通常ＰＳＮＰよりも大きく、両種の粒子とも、一般的にインク組成物中のＱＤよりも大きい。配位子被覆ナノ粒子、ならびに配位子被覆ナノ粒子含有インク組成物およびそのインク組成物から形成されたフィルムの種々の実施形態において、ＧＳＮＰは約２００ｎｍから約１μｍの有効サイズを有し、ＰＳＮＰは約３０ｎｍから約２００ｎｍの有効サイズを有するが、これらは例示にすぎない。

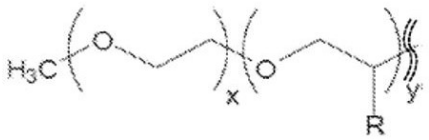
【００１９】

散乱ナノ粒子に結合した配位子は、頭部基と尾部基を含む。頭部基はポリアミン鎖を含み、散乱ナノ粒子表面と頭部基の官能基との間の静電相互作用により配位子が散乱ナノ粒子表面に結合する。散乱ナノ粒子の表面に結合する配位子の種類は、１種類のみであってもよいし、２種類以上であってもよい。

【００２０】

尾部基は、散乱ナノ粒子表面から離れる方向に延びるポリアルキレンオキシド鎖を含み、インク組成物中において散乱ナノ粒子の可溶性を増す働きを有する。配位子は、実施例で例示するように、ポリエーテルアミンから合成することができる。使用可能な市販のポリエーテルアミンの例として、ハンツマン・インターナショナルＬＬＣ（Huntsman International LLC）の商品「Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）」がある。ある実施形態では、ポリアルキレンオキシド鎖はポリエチレンオキシド鎖であり、ある実施形態では、ポリアルキレンオキシド鎖はポリプロピレンオキシド鎖である。例として、尾部基は、以下の構造を有してもよい。

＜尾部基の例＞



ここで、ｘおよびｙは、鎖内の繰り返し単位の数を表し、ＲはＨまたはＣＨ$_3$である。尾部基の種々の実施形態において、ｘおよびｙは、１から３１である。この尾部基構造を有する配位子を形成するために使用可能なＪｅｆｆａｍｉｎｅの例としては、ＪｅｆｆａｍｉｎｅＭ－６００（ｘ＝９；ｙ＝１）、Ｍ－１０００（ｘ＝３；ｙ＝１９）、Ｍ－２００５（ｘ＝２９；ｙ＝６）、およびＭ－２０７０（ｘ＝１０；ｙ＝３１）が挙げられる。

【００２１】

頭部基のポリアミン鎖は、２つ以上のアミン基を含み、直鎖状ポリアミンであっても、分岐状ポリアミンであってもよい。ある実施形態では、ポリアミン鎖は少なくとも３つのアミン基を含み、ある実施形態では、ポリアミン鎖は少なくとも４つのアミン基を含む。アミン類は、第一級アミン、第二級アミン等の非荷電アミンであってもよいし、アミン基の窒素原子に水素原子２つまたは３つを含む４つの基が結合した荷電第四級アミン（第四

級アンモニウムイオンとも呼ばれる）であってもよい。

【００２２】

荷電（カチオン性）アミン基を含まない配位子は、極性頭部基と散乱ナノ粒子表面との間の静電相互作用により、散乱ナノ粒子表面に結合することができる。しかし、１つ以上のカチオン性第四級アミン基を含む配位子は、荷電アミン基と散乱ナノ粒子の表面電荷との間の静電相互作用によって、より強く散乱ナノ粒子に結合することができる。第一級アミン基や第二級アミン基等の非荷電アミン基は、実施例で例示するように、非荷電アミン基をプロトン化してアンモニウム塩に変換することにより、カチオン性第四級アミン基に変換することができる。アンモニウム塩合成時に各種酸を使い分けることで、塩の対イオンを調整することができる。対イオンは、無機イオンであっても有機イオンであってもよい。パラトルエンスルホン酸塩等の有機対イオンを用いると、インク組成物中の配位子の初期溶解度を高めることができる。

【００２３】

配位子被覆散乱ナノ粒子を含むインク組成物は、１つ以上の硬化性モノマーをさらに含む。インク組成物は、任意選択で、１種以上の多官能性架橋剤および／または１種以上の硬化開始剤を含んでもよい。インク組成物は、２種以上の散乱粒子を含むことができる。例えば、種々の実施形態では、インク組成物は配位子被覆ＰＳＮＰと配位子被覆ＧＳＮＰとの混合物を含有する。本明細書では、硬化性モノマーとは、他のモノマーと重合してポリマーを形成するモノマー、および／または架橋剤と架橋してポリマーを形成するモノマーである。本明細書に記載の組成物は、種々の実施形態において、従来のインクを基板に塗布する印刷技術等の技術を用いて塗布することができるため、「インク組成物」と称する。このような印刷技術としては、例えば、インクジェット印刷、スクリーン印刷、熱転写印刷、フレキソ印刷、および／またはオフセット印刷等が挙げられる。ただし、インク組成物は、例えば、スプレーコーティング、スピンコーティング等の他のコーティング技術を用いて塗布することも可能である。さらに、インク組成物は、従来のインク組成物に含まれる染料や顔料等の着色剤を含まなくてもよい。

【００２４】

ある実施形態では、インク組成物はまた、複数の配位子が表面に結合された配位子被覆ＱＤを含む。本明細書では、用語「ＱＤ」とは、結晶性の無機蛍光体小粒子を指し、この粒子は、所与の波長または波長範囲の入射放射線を吸収し、この入射放射線を異なる波長または異なる波長範囲を有する放射線に変換して放出する。この放射線は、非常に狭い光学スペクトル範囲でＱＤから放出される。ＱＤが吸収し放出する放射線の波長は、ＱＤのサイズに依存する。したがって、適切なサイズと材料のＱＤを適切な濃度と比率でフィルムに組み込むことにより、ある色の光（例えば、青色光）を吸収し、その少なくとも一部を別の色の光（例えば、赤色光または緑色光）に変換するようにフィルムを設計することができる。本開示では、青色光を吸収して赤色光に変換するＱＤを赤色発光ＱＤと称し、青色光を吸収して緑色光に変換するＱＤを緑色発光ＱＤと称する。ＱＤの例としては、ＩｎＰＱＤ等のＩＩＩ－Ｖ族半導体ＱＤ；ＺｎＳＱＤ、ＺｎＳｅＱＤ、カドミウムＶＩ族ＱＤ（例：ＣｄＳｅＱＤ、ＣｄＳＱＤ）等のＩＩ－ＶＩ族半導体ＱＤ；ＳｉＱＤ、ＧｅＱＤ、ＳｉＧｅＱＤ等のＩＶ族半導体ＱＤ；鉛含有ＱＤ等のペロブスカイトＱＤが挙げられる。

【００２５】

散乱ナノ粒子に結合した配位子（ナノ粒子配位子と称する）と同様に、ＱＤに結合した配位子（ＱＤ配位子と称する）もやはり、ＱＤ表面に結合した頭部基と、インク組成物中においてＱＤの可溶性を増す有機尾部基とを有する。ある実施形態では、ＱＤ配位子の尾部基はポリアルキレンオキシド鎖を含む。頭部基は、静電結合により通常ＱＤ表面に結合する１つ以上の官能基を含む。ＱＤ配位子頭部基に含まれ得る官能基の例としては、カルボキシル（－ＣＯＯＨ）基やアミン基（例：－NR_2基、ここでＲはＨ原子またはアルキル基である）が挙げられる。また、頭部基は、表面に共有結合した１つ以上のチオール（－ＳＨ）官能基を含んでもよい。

【００２６】

ＱＤ配位子の有機尾部基は、ナノ粒子配位子の尾部基と相溶性があり、したがって、インク組成物中におけるＱＤの可溶性を高め、ＱＤがインク組成物中の他のＱＤまたは散乱ナノ粒子と凝集することを防止または低減させる。尾部基に含まれ得るポリアルキレンオキシド鎖の例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドが挙げられる。ＱＤ配位子の尾部基は、同じインク組成物中の散乱ナノ粒子配位子の尾部基と同じでも、異なってもよい。

【００２７】

硬化性モノマーは、アクリレート基またはメタクリレート基等の重合性二重結合を有する１つ以上の官能基を有することを特徴とする。硬化性アクリレートモノマーの例としては、ジ（メタ）アクリレートモノマー、モノ（メタ）アクリレートモノマー、およびそれらの混合物が挙げられる。本明細書では、「（メタ）アクリレートモノマー」とは、記載のモノマーがアクリレートであっても、メタクリレートであってもよいことを示す。

【００２８】

種々の実施形態において、インク組成物は、１つ以上の硬化性ジ（メタ）アクリレートモノマー、１つ以上の硬化性モノ（メタ）アクリレートモノマー、または１つ以上の硬化性ジ（メタ）アクリレートモノマーと１つ以上のモノ（メタ）アクリレートモノマーとの混合物、配位子被覆散乱ナノ粒子、および配位子被覆ＱＤを含む。

【００２９】

例として、ある実施形態では、インク組成物は、（ａ）１０重量％から９６重量％のジ（メタ）アクリレートモノマー、またはジ（メタ）アクリレートモノマーとモノ（メタ）アクリレートモノマーとの組み合わせ、（ｂ）４重量％から１０重量％の多官能性（メタ）アクリレート架橋剤、（ｃ）０．１重量％から３０重量％の配位子被覆散乱ナノ粒子、（ｄ）１重量％から５０重量％の配位子被覆ＱＤを含む。一般的に、配位子被覆散乱ナノ粒子と配位子被覆ＱＤの合計濃度は、約５０重量％以下となる。例として、配位子被覆散乱ナノ粒子と配位子被覆ＱＤの合計濃度が４０重量％から４５重量％のインク組成物を調合することができる。しかし、これらの範囲外の濃度も使用することができる。インク組成物に揮発性有機溶媒が含まれない場合、硬化したフィルム内の配位子被覆散乱ナノ粒子および配位子被覆ＱＤの濃度は、その硬化フィルムを形成するために使用したインク組成物中のそれらの濃度に対応することになる。しかし、より高濃度の散乱ナノ粒子および／またはＱＤを含むフィルムが求められる場合には、配位子被覆散乱ナノ粒子および／または配位子被覆ＱＤの可溶性を増すために、トルエン等の揮発性有機溶媒をインク組成物中に含めることができる。このような溶媒を含有したインク組成物から形成された硬化フィルムでは、配位子被覆散乱ナノ粒子と配位子被覆ＱＤの合計濃度を例えば最大６０重量％、または最大７０重量％にまで増大させることができる。

【００３０】

インク組成物のある実施形態では、光重合開始剤や熱重合開始剤等の硬化開始剤が含まれる。例として、硬化開始剤は、約０．１重量％から約２０重量％の量で含めることができる。

【００３１】

モノ（メタ）アクリレートモノマーおよびジ（メタ）アクリレートモノマーは、薄膜形成性を有するエーテルおよび／またはエステル化合物であり、硬化時に結合材料として機能する。これらのモノマーは、液体インク組成物の成分として、室温を含むインクジェット印刷温度の範囲内で噴出可能な組成物を形成することができる。ただし、液体インク組成物は、スロットダイコーティングやスピンコーティング等の他の方法で塗布することもできる。一般的に、インクジェット印刷用途に有用なインク組成物では、印刷時の温度（例：室温、約２２℃、またはそれよりも高い例えば約７０℃までの温度）で、組成物がノズル上で乾燥したり、組成物によりノズルが詰まったりすることなく、インクジェット印刷ノズルを介してインク組成物が吐出されるように、インク組成物の表面張力、粘度、および湿潤特性を調整しなければならない。種々の実施形態において、インク組成物は、調合により、２２℃から７０℃の温度で、例えば約２ｃｐｓから約３０ｃｐｓの粘度（例え

ば、約１０ｃｐｓから約２７ｃｐｓの粘度、約１４ｃｐｓから約２５ｃｐｓの粘度）、および２２℃から７０℃の温度で、約２５ｄｙｎｅｓ／ｃｍから約４５ｄｙｎｅｓ／ｃｍの表面張力（例えば、約３０ｄｙｎｅｓ／ｃｍから約４２ｄｙｎｅｓ／ｃｍの表面張力、約２８ｄｙｎｅｓ／ｃｍから約３８ｄｙｎｅｓ／ｃｍの表面張力）を有することができる。粘度および表面張力を測定する方法は周知であり、市販の流量計（例：ＤＶ－ＩＰｒｉｍｅブルックフィールド流量計）および張力計（例：ＳＩＴＡ気泡圧張力計）の使用が挙げられる。

【００３２】

モノ（メタ）アクリレートモノマーおよびジ（メタ）アクリレートモノマーは、例えば、直鎖脂肪族モノ（メタ）アクリレートおよびジ（メタ）アクリレートでよく、または環状基および／または芳香族基を含んでもよい。インクジェット印刷可能なインク組成物の種々の実施形態において、モノ（メタ）アクリレートモノマーおよび／またはジ（メタ）アクリレートモノマーは、ポリエーテルである。モノマーは、好ましくは極性のある、沸点が比較的高い低蒸気圧モノマーである。

【００３３】

適切な（メタ）アクリレートモノマーとして、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ビニルベンジル（メタ）アクリレート等のアルキルまたはアリール（メタ）アクリレート；環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート；アルコキシル化テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート；２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート等のフェノキシアルキル（メタ）アクリレート；２（２－エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート；トリシクロデカンジメタノールジアクリレート；２－［［（ブチルアミノ）カルボニル］オキシ］エチルアクリレートが挙げられるが、これに限定されるものではない。他の適切なジ（メタ）アクリレートモノマーとして、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート；１，１２－ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート；１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート；ジ（エチレングリコール）メチルエーテルメタクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートモノマー等が挙げられ、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば約２３０ｇ／モルから約４４０ｇ／モルの数平均分子量を有するエチレングリコールジ（メタ）アクリレートモノマーやポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートモノマーがある。インク組成物の種々の実施形態において、他のモノおよびジ（メタ）アクリレートモノマーとして、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート（ＤＣＰＯＥＡ）、アクリル酸イソボルニル（ＩＳＯＢＡ）、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート（ＤＣＰＯＥＭＡ）、メタクリル酸イソボルニル（ＩＳＯＢＭＡ）、Ｎ－オクタデシルメタクリレート（ＯｃｔａＭ）が挙げられ、これらを単独で、または組み合わせて用いることができる。また、環上のメチル基の１つ以上が水素で置換されたＩＳＯＢＡ、ＩＳＯＢＭＡのホモログ（「ＩＳＯＢ（Ｍ）Ａ」ホモログと総称）も使用することができる。

【００３４】

インクジェット印刷可能なインク組成物の種々の実施形態において、ジ（メタ）アクリレートモノマーは、アルコキシル化脂肪族ジ（メタ）アクリレートモノマーである。これらには、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジ（メタ）アクリレートやネオペンチルグリコールエトキシレートジ（メタ）アクリレート等のアルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート等のネオペンチルグリコール基含有ジ（メタ）アクリレートが含まれる。種々の実施形態において、ネオペンチルグリコール基含有ジ（メタ）アクリレートは、約２００ｇ／モルから約４００ｇ／モルの分子量を有する。上記には、約２８０ｇ／モルから約３５０ｇ／モルの分子量を有するネオペンチルグリコール含有ジ（メタ）アクリレート、さらには約３００ｇ／モルから約３３０ｇ／モルの分子量を有するネオペンチルグリコール含有ジ（メタ）アクリレートが含まれる。各種のネオペンチルグリコール基含有ジ（メタ）アクリレートモノマーが市販されている。例えば、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジアクリレートは、サートマー社（Sartomer Corporation）から

商品ＳＲ９００３Ｂとして販売され、またシグマアルドリッチ社（Sigma Aldrich Corporation）から商品Ａｌｄｒｉｃｈ－４１２１４７（約３３０ｇ／モル；２４℃で粘度約１８ｃｐｓ；２４℃で表面張力約３４ｄｙｎｅｓ／ｃｍ）として販売されている。ネオペンチルグリコールジアクリレートもやはり、シグマアルドリッチ社から商品Ａｌｄｒｉｃｈ－４０８２５５（約２１２ｇ／モル；粘度約７ｃｐｓ；表面張力約３３ｄｙｎｅｓ／ｃｍ）として販売されている。

【００３５】

多官能性（メタ）アクリレート架橋剤は、少なくとも３つの反応性（メタ）アクリレート基を有する。したがって、多官能性（メタ）アクリレート架橋剤は、例えば、トリ（メタ）アクリレート、テトラ（メタ）アクリレート、および／またはさらに高次の多官能性（メタ）アクリレートでよい。ペンタエリスリトールテトラアクリレートまたはペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレート、ジ（トリメチロールプロパン）テトラメタクリレートは、一次架橋剤として用いることができる多官能性（メタ）アクリレートの例である。本明細書では、用語「一次」とは、インク組成物の他の成分も架橋に寄与し得るが、架橋はそれら成分の主な機能目的ではないことを示す。

【００３６】

光重合開始剤を含むインク組成物の場合、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤を使用することができるが、多種多様な光重合開始剤を使用することができることが理解されるであろう。例えば、α－ヒドロキシケトン、フェニルグリオキシレート、α－アミノケトン類の光重合開始剤も使用することができる。フリーラジカルを用いた重合を開始するには、各種光重合開始剤は、約２００ｎｍから約４００ｎｍの吸収プロファイルを有し得る。本明細書に開示のインク組成物および印刷方法の種々の実施形態では、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルホスフィンオキシド（ＴＰＯ）および２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルホスフィン酸塩が好ましい特性を有する。アシルホスフィン系光重合開始剤の例としては、３８０ｎｍで吸収するＩ型溶血（ｈｅｍｏｌｙｔｉｃ）開始剤Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）ＴＰＯ（以前は商品Ｌｕｃｉｒｉｎ（登録商標）ＴＰＯとして販売）；３８０ｎｍで吸収するＩ型光重合開始剤Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）ＴＰＯ－Ｌ；３７０ｎｍで吸収するＩｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）８１９等がある。例として、３５０ｎｍから３９５ｎｍの公称波長で、最大１．５Ｊ／ｃｍ^{2}の放射エネルギー密度で発光する光源を用いて、ＴＰＯ光重合開始剤を含むインク組成物を硬化させることができる。

【００３７】

本明細書に記載のインク組成物の種々の実施形態は光重合開始剤を含むが、光重合開始剤の代わりに、または光重合開始剤に加えて、他の種類の開始剤を使用することもできる。例えば、適切な他の硬化開始剤として、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（ＡＩＢＮ）、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）（ＡＢＣＶＡまたはＡＣＶＡ）等の熱開始剤や、電子線開始剤等の他の種類のエネルギーを用いて重合を誘起する開始剤が挙げられる。

【００３８】

配位子被覆散乱ナノ粒子および配位子被覆ＱＤを添加することができるアクリレート系インク組成物として、２０１５年７月２２日出願の米国特許出願公開第２０１６／００２４３２２号、２０１６年７月１９出願の同第２０１７／００６２７６２号、２０１７年１０月６日出願の同第２０１８／０１０２４４９号、２０１６年６月１０日出願の同第２０１７／０３５８７７５号、および２０１７年７月１８日出願の同第２０１８／００２６２３４号に記載のインク組成物が挙げられる。各出願内容の全体を参照により本明細書に組み込む。

【００３９】

インク組成物は、インクジェットプリントヘッドのインクジェットノズルからインク組成物を基板上に噴出してインクジェット印刷することができる。インク組成物は、米国特

許第８，７１４，７１９号に記載の印刷システム等を用いて、大気中または不活性環境下で印刷することができ、上記特許の内容の全体を本明細書に組み込む。フィルムは、ＵＶ照射、熱エネルギー、または他の形態のエネルギー（例：電子ビーム）を用いて、大気中または不活性環境下で硬化させることができる。硬化中に、インク組成物中の揮発性成分が除去され、硬化性モノマーがポリマー鎖に重合して硬化フィルムが形成される。

【００４０】

フォトニックデバイスのデバイス基板上にインク組成物の層をインクジェット印刷し、インク組成物を硬化させてフィルムを形成することにより、フォトニックデバイス内でインク組成物をフィルムとして形成することができる。例えば、インク組成物を、ＬＣＤデバイスのカラーフィルタのサブ画素ウェルに印刷することができ、またはＬＣＤデバイスの導光板上に印刷することもできる。例として、赤色（Ｒ）サブ画素、緑色（Ｇ）サブ画素、および青色（Ｂ）サブ画素を含むＲＧＢ画素の赤色、緑色、および／または青色のサブ画素にこのフィルムを組み込むことができる。ＲＧＢ画素の基本的な実施形態を図４に示す。この図では単一の画素のみが示されているが、この画素は複数の画素の大型アレイの一部となり得る。本実施形態では、画素１００は、光学的に透明な基板１０２と、赤色（Ｒ）サブ画素１０３と、緑色（Ｇ）サブ画素１０４と、青色（Ｂ）サブ画素１０５とを含む。各サブ画素は、サブ画素ウェル（１０６、１０７、１０８）によって画定される。サブ画素ウェルは、フォトリソグラフィを用いてブラックマトリクス材料に設けることができる。ブラックマトリクス材料は、各サブ画素を分離画定し、サブ画素間の光漏れを防止する。ブラックマトリクス材料をその上に堆積させ、サブ画素を作製するのに適した基板として、ガラス、ポリマー、窒化ガリウム（ＧａＮ）が挙げられる。しかし、他の基板を使用することもできる。任意選択で、基板を窒化ケイ素またはポリマーコーティング等で表面コーティングしてもよい。

【００４１】

光学的に透明な基板は、青色光を発するＢＬＵ１０９を用いて背面から照射される。ＢＬＵは、例えば、散光器を備えた青色ＬＥＤであっても、青色有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）であってもよい。これに代えて、ＢＬＵは、ＧａＮ基板上に成長させたＧａＮ系ＬＥＤでもよい。この場合、サブ画素ウェルは、ＧａＮ基板上に直接形成することができる。図４に示すように、単一の拡散バックライトを用いて全てのサブ画素を照射することができる。ただし、複数の分離したマイクロＬＥＤを、各サブ画素の下方に位置する基板と一体化することも可能である。この場合、各サブ画素が独自の青色光源を有することになる。赤色サブ画素１０３は、赤色発光配位子被覆ＱＤ（黒丸で表示）と、配位子被覆散乱ナノ粒子（白丸で表示）とを含む赤色カラーフィルタ層１１０を含む。同様に、緑色サブ画素１０４は、緑色発光配位子被覆ＱＤ（黒丸で表示）と、配位子被覆散乱ナノ粒子（白丸で表示）とを含む緑色カラーフィルタ層１１１を含む。図示されていないが、青色サブ画素１０５はまた、配位子被覆散乱ナノ粒子、および任意選択で青色発光配位子被覆ＱＤを含むカラーフィルタ層を含んでもよい。図４に示すデバイスでは、ＢＬＵ１０９と基板１０２とが直接接触しているが、フィルタ層１１０、１１１がＢＬＵ１０９から放出される青色光の光路内にあるならば、何らかの層が介在してもよい。介在層の例としては、キャッピング層、薄膜封止層、緩衝層、および／または隣接層間の単なる空隙が挙げられる。

【００４２】

図４に示す画素ウェルは、フォトリソグラフィ工程によりポリマー層上に形成することができる。この場合、フォトリソグラフィ工程によりポリマー層に開口を形成する。この開口は、後にインク封止特徴部として機能する。ただし、堆積されたインク組成物を封止するこの特徴部（封止特徴部）は、物理的なウェル（例：側壁と底面によって画定される）である必要はない。あるいは、封止特徴部は、インク組成物を封止し、サブ画素の境界を越えて拡散することを防止するいかなる基板構造および／または属性でもよい。例えば、封止特徴部は、ウェハ基板上の表面エネルギーが局所的に変化することによって実現することができる。その場合、表面エネルギーの局所的な変化により、基板上にインクが仮固定されることでインクの封止が実現される。物理的なインクの封止部は存在せず、基板

のうち表面エネルギーの局所的な変化を持つ領域が封止特徴部として機能する。さらに別の選択肢では、基板全体の表面エネルギーを調整することによりインクの拡散を調整することで、ウェハの表面エネルギーによりインク組成物の封止を実現する。このため、物理的な画素ウェルが不要となる。したがって、本明細書に記載の画素は物理的なサブ画素ウェルを使用する実施形態として例示しているが、これらの実施形態におけるウェルは、他の封止特徴部に置き換えることができる。

【実施例】

【００４３】

本実施例では、マルチアミン頭部基とポリエチレンオキシド尾部基またはポリプロピレンオキシド尾部基とを有するナノ粒子配位子（本明細書では電荷制御剤（ＣＣＡ: charge control agent）と称する）の合成について説明する。

【００４４】

配位子合成の一実施形態で使用される反応スキームを図１に示す。この合成の第１ステップは、室温で実施されるマイケル付加反応である。第２の反応では、第一級アミンとメチルエステルを用いてアミドを形成する。この反応で生じる副生成物はメタノールのみであり、メタノールは、真空により合成物から容易に除去することができる。加熱によりこの反応を促進することができるが、トルエンまたはキシレン還流条件下で反応させなければならない。合成物の生成後、揮発性成分を除去するだけで合成物を単離することができる。

【００４５】

配位子合成の別の実施形態で使用される反応スキームを図２に示す。このスキームは、無水コハク酸とポリエーテルモノアミン（Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）Ｍ－６００）からカルボン酸末端配位子（「Ｍ６００ＳＡ」）を合成する工程から開始する。次の二工程において、Ｍ６００ＳＡのカルボン酸から形成された酸塩化物中間体を経てアミドを合成する。カルボン酸から酸塩化物を生成する方法はいくつかあるが、塩化チオニル（$SOCl_2$）を使用した場合、１当量の気体状のSO_2および気体状の塩酸（ＨＣｌ）が副生成物として生じる。副生成物が形成されると、SO_2は溶液から放出される。反応溶媒の性質に応じて、ＨＣｌは溶液中に留まることがある。マルチアミンを添加すると、酸塩化物との反応が進み、１当量のＨＣｌがさらに放出される。アミンがこの１当量のＨＣｌを吸収することにより平衡が進み、合成物が２当量の塩化アンモニウム塩で単離される。真空により溶媒を除去すると、水酸化アンモニウムと錯体化したＨＣｌの一部も除去され得る。アンモニウム塩は、ＨＣｌガス（またはＭｅＯＨ中のＨＣｌ等の等価な試薬）との反応により増量させてもよいし、塩化物を別の酸と反応させて酢酸塩やトリフラート等の別の対イオンで置換してもよい。さらに、電荷制御剤（ＣＣＡ）は、合成に使用するポリアミンに応じて、表面結合部の１つから５つの複数の電荷を用いて合成することもできる。

【００４６】

図１および図２に示すスキームでは、マルチアミン反応剤としてジエチレントリアミンを使用しているが、他のマルチアミン反応剤を用いて、頭部基に異なるポリアミン鎖を有する配位子を形成することもできる。アルドリッチ社から市販されているいくつかのマルチアミンの構造を以下に示す。これらのマルチアミンは、図１および図２に示す反応スキームにおいてジエチレントリアミンの代わりに使用して各配位子を形成することができる。反応の化学量論を用いて、得られる配位子の構造を求めることができる。例えば、分岐したマルチアミンの頭部基と単一の尾部基とを有する配位子および／または２つ以上の尾部基を有する配位子を形成するように化学量論を設計することができる。同様に、図１および図２の反応スキームに例えばＪｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）Ｍ－１０００、Ｍ－２００５、またはＭ－２０７０等の他のポリエーテルアミンを使用して各配位子を形成してもよい。

【００４７】

本明細書では、用語「例示的」とは、例、例証、または例示として機能することを意味する。本明細書に「例示的」として記載されている態様または設計はいずれも、必ずしも

他の態様または設計よりも好ましい、または有利であると解釈されるものではない。さらに、本開示では、特段の明記がない限り、「１つの」は「１つ以上の」を意味する。

【００４８】

本発明の例示的実施形態の前述の説明は、例示および説明の目的で提示したものである。前述の説明は、網羅的なものでも、本発明を本開示の形態に厳密に限定するものでもない。上記の教示に照らせば、または本発明の実施により、上記例示的実施形態の改変および変更が可能である。本発明の原理を説明するために、また、本発明の実用的な応用例として、上記実施形態を選択し説明した。したがって、当業者であれば、種々の実施形態において本発明を利用し、また、企図された特定の使用に適した種々の改変を加えることができるであろう。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲およびその均等物によって定義されるものである。

【図面】

【図１】

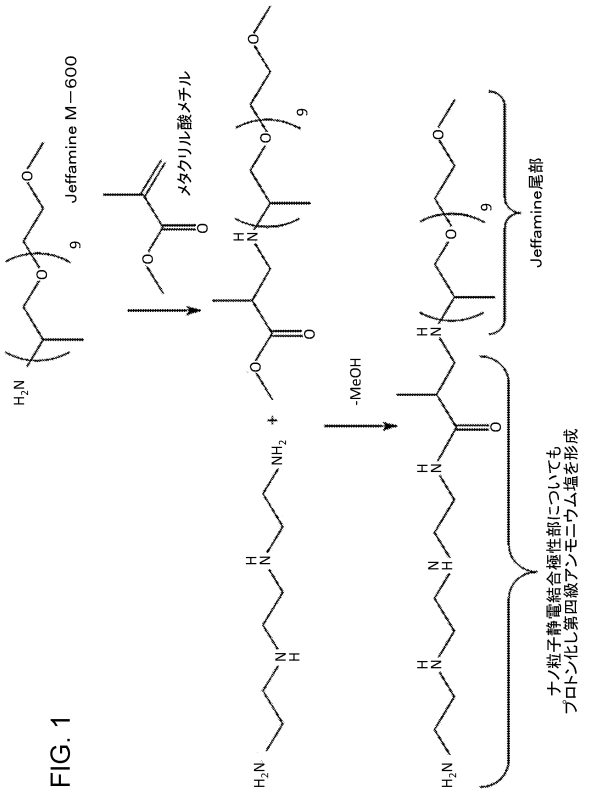


FIG. 1

【図２】

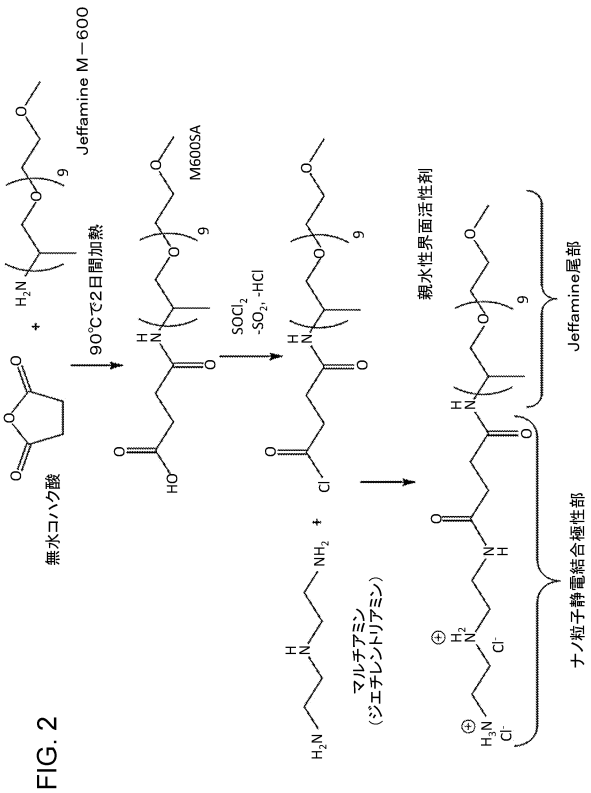


FIG. 2

【図３】

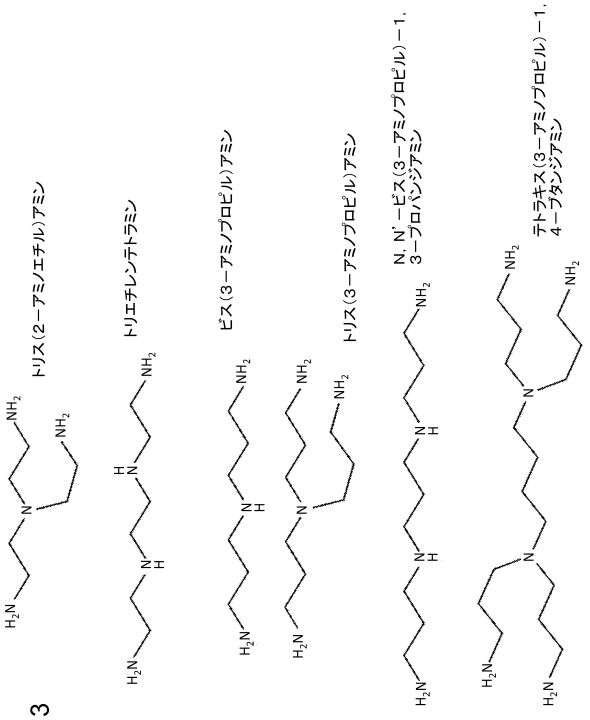


FIG. 3

【図４】

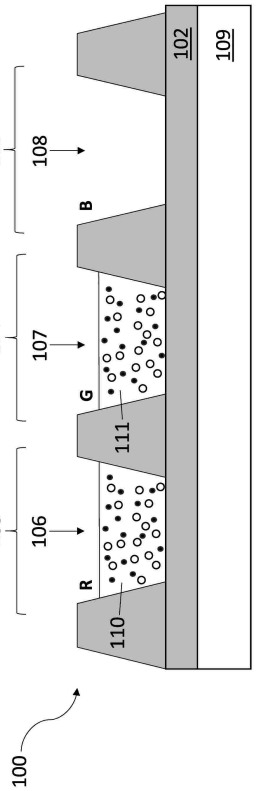


FIG. 4

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI		
C01F 7/021(2022.01)		C01F	7/021	
C01G 23/047(2006.01)		C01G	23/047	
C01G 25/02 (2006.01)		C01G	25/02	
C09D 11/101(2014.01)		C09D	11/101	
C09K 11/08 (2006.01)		C09K	11/08	G
G02B 5/20 (2006.01)		G02B	5/20	
G09F 9/30 (2006.01)		G02B	5/20	101
		G09F	9/30	349A
		G09F	9/30	349Z

審査官　磯部 香

(56)参考文献

米国特許出願公開第２０１２／００４５３９８（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１６－５１１７７３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１８／１２３１０３（WO，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１５／００２１５２１（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１８／０１０２４４９（ＵＳ，Ａ１）
QI et al.，Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers，Nano Letters，2001年，Vol. 1, No. 2，p.61-65
SIDOROV et al.，Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Medium by Polyethyleneoxide-Polyethyleneimine Block Copolymers，Journal of Colloid and Interface Science，1999年，Vol.212，p.197-211
NIKOLIC et al.，Micelle and Vesicle Formation of Amphiphilic Nanoparticles，Angew. Chem.，2009年，Vol.121，p.2790-2792

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ０１Ｂ　１３／１４
Ｂ４１Ｍ　５／００
Ｂ８２Ｙ　２０／００
Ｂ８２Ｙ　３０／００
Ｃ０１Ｂ　３３／１８
Ｃ０１Ｆ　７／０２１
Ｃ０１Ｇ　２３／０４７
Ｃ０１Ｇ　２５／０２
Ｃ０９Ｄ　１１／１０１
Ｃ０９Ｋ　１１／０８
Ｇ０２Ｂ　５／２０
Ｇ０９Ｆ　９／３０