

(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2016-518468

(P2016-518468A)

(43) 公表日 平成28年6月23日(2016.6.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	Z NMG 2H148
C09K 11/70 (2006.01)	C09K 11/70	4H001
G02B 5/20 (2006.01)	C09K 11/08	A 5F142
HO1L 33/50 (2010.01)	G02B 5/20	
	HO1L 33/00	410

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2015-562413 (P2015-562413)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月13日 (2014. 3. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月4日 (2015. 11. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/001257
 (87) 国際公開番号 WO2014/140936
 (87) 国際公開日 平成26年9月18日 (2014. 9. 18)
 (31) 優先権主張番号 61/781, 323
 (32) 優先日 平成25年3月14日 (2013. 3. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 509295262
 ナノコ テクノロジーズ リミテッド
 イギリス国 エム13 9エヌティー マ
 ンチェスター、グラフトン ストリート
 46
 (74) 代理人 110001438
 特許業務法人 丸山国際特許事務所
 (72) 発明者 ワーナー, マシュー
 イギリス国 エル15 4エイチエックス
 リバプール、サウスデール ロード 6
 3
 (72) 発明者 グレスティ, ナタリー
 イギリス国 シーエイチ3 5エイチジ
 チェシャー, チェスター, ビカーズ ク
 ロス, メイツリー アベニュー 33
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層コーティングされた量子ドットビーズ

(57) 【要約】

【解決手段】 本明細書に開示されるのは、一次マトリックス材料から製造され、かつ量子ドットナノ粒子の集団を含有するコーティングされたビーズである。各ビーズは、多層表面コーティングを有する。層は、2つ以上の異なる表面コーティング材料であってよい。表面コーティング材料は、無機材料及び/又はポリマー材料であってよい。そのような粒子を調製する方法もまた記載される。コーティングされたビーズは、発光デバイス等の用途のための複合材料に有用である。

【選択図】 図6

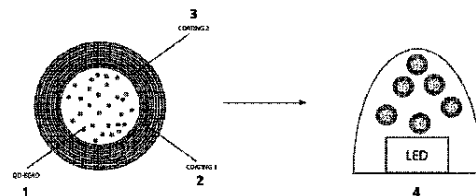


Figure 10

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数のビーズを含む粉末を含む組成物において、
各ビーズは、
一次マトリックス材料と、
一次マトリックス材料中に組み込まれる量子ドットナノ粒子の集団と、
一次粒子に配置される表面コーティングであって、少なくとも1つの表面コーティング層を含み、各表面コーティング層は、コーティング材料の1又は複数の単層から基本的に構成されている、表面コーティングと、
含む、組成物。

10

【請求項 2】

一次マトリックス材料は、シリカ、樹脂、ポリマー、モノリス、ガラス、ゾル-ゲル、エポキシ、シリコン又は(メタ)アクリレートである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

コーティング材料は無機材料である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

コーティング材料は金属酸化物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

コーティング材料は、酸化アルミニウム又は酸化ケイ素である、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項 6】

コーティング材料はポリマーである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 7】

コーティング材料はアルコキシドアロイポリマーである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 8】

量子ドットナノ粒子は、インジウム及びリンを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】

量子ドットナノ粒子は、カドミウムを基本的に含んでいない、請求項1に記載の組成物

。

【請求項 10】

表面コーティングは、異なる材料を含む2つ以上の表面コーティング層を含む、請求項1に記載の組成物。

30

【請求項 11】

一次粒子は、約1,000個、又は少なくとも約10,000個のナノ粒子を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 12】

一次粒子は、約10,000個乃至約100,000個の量子ドットナノ粒子を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 13】

コーティングされた量子ドットビーズを製造するプロセスであって、
複数のビーズを含む粉末であって、各ビーズが、一次マトリックス材料と、一次マトリックス材料中に組み込まれる量子ドットナノ粒子の集団とを含む粉末を提供する工程と、
原子層堆積(ALD)前駆体に繰り返し粉末を曝しながら、粉末を攪拌する工程と、
を含む方法。

40

【請求項 14】

ALD前駆体に粉末を曝すことは、ALD前駆体を含む反応ガスのパルスに粉末を曝す工程を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項 15】

粉末を攪拌する工程は、不活性ガスのパルスに粉末を曝す工程を含む、請求項14に記載の方法。

50

【請求項 16】

粉末は、反応ガスのパルス及び不活性ガスのパルスに同時に曝される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

粉末は、反応ガスのパルス及び不活性ガスのパルスに交互に曝される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 18】

不活性ガスのパルスの流量は、300乃至6,000 s e e mである、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

不活性ガスのパルスの期間は、0.1乃至5秒である、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 20】

反応ガスのパルスに粉末を曝す工程は、第1のセットのガスラインを通してA L D 反応チャンバに反応ガスを送達する工程を含んでおり、不活性ガスのパルスに粉末を曝す工程は、異なるセットのガスラインを通してA L D 反応チャンバに不活性ガスを送達する工程を含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 21】

反応ガス及び不活性ガスは、同じセットのラインを用いてA L D 反応チャンバに送達される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 22】

反応ガスのパルスに粉末を曝す工程は、第1のパルス数の反応ガスに粉末を曝す工程と、粉末を機械的に分解する工程と、その後、第2のパルス数の反応ガスに粉末を曝す工程とを含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 23】

第1のパルス数は、1乃至500である、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

第1のパルス数は、10乃至40である、請求項 22 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体ナノ粒子ベースの材料に関しており、特に、これに限られるものではないが、量子ドットベースの発光デバイスの製造に用いられる量子ドット含有ビーズに関する。本発明はさらに、半導体ナノ粒子ベースの材料のためのプロセスに関する。

【背景技術】**【0002】**

量子ドット(Q D s)、ナノ粒子及び/又はナノ結晶と大抵の場合に呼ばれている、2乃至50 n mのオーダーの大きさである粒子からなる化合物半導体の性質を利用することへの相当な関心が存在している。これらの材料は、新たに登場した多くの用途の内の、多くの商業用途(光学デバイス及び電子デバイス等)及び他の用途(生物学的ラベリング、光電変換工学、触媒反応、生物学的撮像、発光ダイオード(L E D)、一般的な空間照明及びエレクトロルミネセントディスプレイに及ぶ)に利用され得るサイズ調整可能な電子性質により、商業的関心がある。

【0003】

半導体材料で最も研究されてきたのは、カルコゲニド、I I - V I 材料、即ち、Z n S、Z n S e、C d S、C d S e、C d T eである。中でも注目すべきは、C d S eであって、これは、スペクトルの可視領域の全体にわたるサイズ依存的な可調性に理由がある。これらの材料のより大規模な生産のための再生可能な方法が、「ボトムアップ」技術から開発され、粒子が、「湿式」化学手順を用いて、原子1個1個(atom-by-atom)、即ち分子からクラスタ、そして粒子へと調製される。

【0004】

10

20

30

40

50

双方とも個々の半導体ナノ粒子のサイズと関連がある2つの根源的な要因が、半導体ナノ粒子の固有の性質の原因となる。第1として、体積比に対する大きな表面積がある。粒子が小さいほど、より大きな粒子よりも非表面原子に対する表面原子の比率が大きい。故に、表面の性質は、より小さな粒子の性質全体においてより重要な役割を果たす。第2の要因は、小さな粒子における量子閉込め効果が、材料の電子性質にサイズ依存的に影響するという点である。帯域ギャップは、粒子サイズが縮小するにつれ、徐々に大きくなる。この効果は「ボックス内電子 (electron in a box)」の閉込めの結果であり、対応するバルク半導体材料において観察される連続的な帯域とは異なった、原子及び分子において観察されるのと類似した離散的なエネルギー準位を生じさせる。故に、半導体ナノ粒子について、電磁放射の吸収によって生じる「電子及び正孔」は、対応するマクロ結晶材料においてあるであろう電子及び正孔よりも密集している。結果として、クーロン相互作用が無視できない。これにより、狭い帯域幅の放射ピークが導かれ、これはナノ粒子材料の粒子サイズ及び組成に依存するものである。故に、量子ドットが、対応するマクロ結晶材料よりも高い運動エネルギーを有し、結果的に、第1の励起子転移(帯域ギャップ)は、粒子直径が縮小するにつれて、エネルギーが増大する。

10

20

30

40

50

【0005】

本明細書中で用いられるように、用語「コア半導体ナノ粒子」及び「コアナノ粒子」は、有機不動態化層によっておそらくはコーティングされている単一の半導体材料のナノ粒子を指す。そのようなコア半導体ナノ粒子は、ナノ粒子表面上にある欠陥及びダングリング結合にて起こる電子-正孔再結合のために、量子効率が比較的低下する傾向があり、結果として非放射性の電子-正孔再結合が生じる。量子ドットの無機表面上の欠陥及びダングリング結合を排除する一方法として、コアナノ粒子上に「シェル」無機材料を成長させて、「コア/シェル」ナノ粒子を生じさせることがある。シェル無機材料は、好ましくは、コア材料の帯域ギャップよりも広い帯域ギャップと、コア材料の格子と密に整合する格子とを有する。コア/シェル粒子は、普通であれば非放射性再結合中心として作用することとなる表面状態から、コア中に閉じ込められた電荷キャリアを分離する。一例として、CdSeコアの表面上に成長したZnSシェルがある。別のアプローチとして、コア/マルチシェル構造を調製することがあり、「電子-正孔」対は、特定の材料の少数の単層からなる単一のシェル層に閉じ込められて、量子ドット-量子ウェル構造が形成される。ここで、コアは、帯域ギャップが広い材料に、帯域ギャップがより狭い材料の薄いシェルが続き、そしてさらに広い帯域ギャップの層がキャップされたものであって、例えば、CdS/HgS/CdSである。これは、コアナノ結晶の表面上でCdをHgに置換し、HgSのほんの少数の単層を堆積させ、その後CdSの単層を成長させて全体を覆わせることで成長される。結果として生じた構造は、HgS層における光-励起キャリアの明確な閉込めを示す。量子ドットに更なる安定性を付加し、かつ電子-正孔対を閉じ込めるのを助けるための最も一般的なアプローチの1つとして、組成的に傾斜した(graded)合金層をコア上に成長させるものがあり、これは、普通であれば欠陥に至り得る、コアとシェル材料間の格子不整合に由来する歪みを軽減するのに役立つ。さらに、CdSeコアについて、構造安定性及び量子収量を向上させるために、コア上に直接的にZnSのシェルを成長させるのではなく、 $Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_y$ の傾斜した合金層が用いられてよい。これは、量子ドットのフォトルミネセンス放射を大いに増強することが見出された。

【0006】

ナノ粒子の放射特性及び吸収特性は、ナノ粒子に原子の不純物をドーピングすることによって操作され得る。セレン化亜鉛や硫化亜鉛等の帯域ギャップが広い材料にマンガン及び銅をドーピングする($ZnSe:Mn$ 又は $ZnS:Cu$)手順が開発された。半導体ナノ結晶における様々なルミネセンス活性化剤によるドーピングを用いて、バルク材料の帯域ギャップよりもずっと低いエネルギーでフォトルミネセンス及びエレクトロルミネセンスを調整できる一方で、量子サイズ効果を用いて、量子ドットのサイズにより励起エネルギーを調整でき、活性化剤が関係する放射のエネルギーに著しい変化はない。

【0007】

量子ドットの特に魅力的な潜在的応用分野が、次世代LEDの開発である。LEDは、現代生活において益々重要になっており、LEDは、(例えば、自動車の照明、交通信号、一般的な照明、液体結晶ディスプレイ(LCD)バックライトユニット(BLU)及びディスプレイスクリーンにおいて量子ドットの主要な用途の1つとなる可能性がある)と認識されている。

【0008】

現在、LEDデバイスは、無機固体化合物半導体、例えば、AlGaAs(赤色)、AlGaInP(オレンジ色-黄色-緑色)、AlGaInN(緑色-青色)等から製造される。しかしながら、白色光を放射する固体LEDは、入手可能な固体化合物半導体を用いては生産できない。さらに、異なる周波数の固体LEDを組み合わせることによって「純粋な」色を生じさせることは困難である。現時点では、色を混合して必要とされる色(白が挙げられる)を生じさせる主な方法は、固体LEDの上部に置かれる蛍光材料の組合せを用いるものである。そのような構成では、LEDからの光(「一次光」)は、蛍光材料によって吸収されてから、第2の周波数にて再放射される(「二次光」)。換言すれば、蛍光材料は、一次光を二次光にダウンコンバートする。蛍光体ダウンコンバージョンによってもたらされる白色LEDは、それほどコストがかからず、固体赤色-緑色-青色LEDの組合せよりも製造しやすい。

10

【0009】

ダウンコンバーティング用途で用いられる現行の蛍光材料は、UV又は青色光を主に吸収して、より長い波長に変換する。現行の殆どの蛍光体は、三価の稀土類ドープ酸化物又はハロホスフェート(halophosphate)に基づいている。白色放射は、青色領域、緑色領域及び赤色領域を放射する蛍光体を混合し、かつそのような混合物を青色又はUV放射固体デバイスで刺激することによって得ることができる。青色LEDと緑色蛍光体($\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等)、及び赤色蛍光体(SrSiEu_2 等)との組み合わせ、又はUVLEDと黄色蛍光体($\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+};\text{Mn}^{2+}$ 等)、及び青色-緑色蛍光体との組み合わせにより、白色光がもたらされる。白色LEDはまた、青色LEDを黄色蛍光体と組み合わせることによってももたらされるが、カラーコントロール及びカラーレンダリングが、LED及び蛍光体の調節性(tunability)の不足のために、不十分である。残念なことに、ダウンコンバーティング材料として用いられる従来のLED蛍光体技術では、カラーレンダリングが不十分な(即ち、演色指数(CRI) <75)光が生じる。

20

30

【0010】

ナノ粒子量子ドットの使用は潜在的に、より従来型の蛍光体の使用に勝る幾つかの著しい利点を有する。1つの利点として、ナノ粒子蛍光体の放射波長を、粒子サイズを操作することによって調整できる能力がある。加えて、ナノ粒子量子ドットは、量子ドットが単分散している場合に、強い吸収特性、狭い放射帯域幅、及び低い散乱を示す。初期の(rudimentary)量子ドットベースの発光デバイスは、コロイド状に生産された量子ドットを、光学的に透明な(又は十分に透明な)LEDカプセル化媒体(シリコン又はアクリレート等)中に埋めてから、これを固体LEDの上部に置くことによって製造されてきた。そのようなカプセル化媒体は、多くの場合酸素が透過可能であり、これは量子ドットの性能を低下させる。

40

【0011】

多層ガス-バリアコーティングが、原子層堆積(ALD)を介して形成されてよい。例えば、カプトン(ポリ(4,4'-オキシジフェニレン(oxydipenylene)-ピロメリトイミド)上の、交互になっている Al_2O_3 (ALDによって堆積される)層及び SiO_2 (迅速な、Al触媒によるALDによって堆積される)層が報告されている[A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Carcia, R. S. McLean and S. M. George, J. Phys. Chem. C, 2008, 122, 4573]。しかしながら、報告された水蒸気透過速度(WVTR)は、単一層の Al_2O_3 ガス-バリア以上に向上しなかった。同グループは、

50

トリメチルアルミニウム (T M A) 及びエチレングリコール (E G) 前駆体を用いた、 $A1_2O_3$ 表面 (A L D によって堆積される) 上のポリ (アルミニウムエチレングリコール) フィルムの M L D を記載した [A . A . D a m e r o n , D . S e g h e t e , B . B . B u r t o n , S . D . D a v i d s o n , A . S . C a v a n a g h , J . A . B e r t r a n d a n d S . M . G e o r g e , C h e m . M a t e r . , 2 0 0 8 , 2 0 , 3 3 1 5] 。ハイブリッド無機 - 有機ポリマー (アルコーン) フィルムは、周囲条件下で不安定であることが見出され、フィルム厚の縮小が、堆積後およそ 1 5 0 時間で始まった。

【 0 0 1 2 】

次世代の発光デバイスにおける量子ドットの商業用途について、量子ドットは、L E D カプセル化材料に組み込まれる一方で、できる限り十分に単分散しているままであって、量子効率の著しい損失はないべきである。現在までに開発された方法は問題があり、これは少なからず現行の L E D カプセル材料の性質のためである。量子ドットは、現行の L E D カプセル材料中に配合されると凝集する虞があり、これによって量子ドットの光学的性能は低下する。さらに、量子ドットが L E D カプセル材料中に組み込まれた後ですら、酸素が依然としてカプセル材料を通して量子ドットの表面にまで移動でき、これにより光酸化が、そして結果として量子収量 (Q Y) の低下が導かれる虞がある。

【 0 0 1 3 】

量子ドットナノ粒子の広範な開発は、ナノ粒子の物理的 / 化学的不安定性、及びそのような開発において関与する多くの材料 (溶媒、インク、ポリマー、ガラス、金属、電子材料、電子デバイス、生体分子及び細胞等) との不和合性によって制限されてきた。その結果、量子ドットベースの材料、及び、発光デバイスなどの量子ドットベースのデバイスの製造方法の開発への、経済的に実行可能な規模での顕著な挑戦は、消費者要求を満足させるほど十分に高いレベルの性能を実現するであろう。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 4 】

本明細書に記載される材料及び方法は、半導体ナノ粒子ベースの材料及び / 又はそのような材料を製造する現行の方法に関する 1 又は複数の上記の問題を取り除く、又は軽減する。本明細書に開示されるのは、コーティングされた複数の一次粒子及び前記一次粒子をコーティングするプロセスである。一次粒子は、一次マトリックス材料と、一次マトリックス材料中に組み込まれる半導体ナノ粒子の集団とから製造されるビーズを特徴とする。一次粒子は、表面コーティング材料の少なくとも 1 つでコーティングされている。

【 0 0 1 5 】

そのような粒子はロバストであり、そして結果的に、広範囲にわたる用途に適しており、例えば、半導体ナノ粒子ベースの L E D における二次光源として役立つ。一次粒子にコーティングを与えることによって、一次粒子は、別々の個々の粒子のままであり、これらは別個の粒子として操作され得、且つ用いられ得る。しかし、コーティングによって、粒子は、周囲環境及び以降の処理工程に対してあまり敏感でなくなる。

【 0 0 1 6 】

ある実施形態において、複数の量子ドットが、1 又は複数のシリカビーズ (一次マトリックス材料) 中に組み込まれて、これらの表面がアクリレートモノマーで処理された後に重合して、ポリマー表面バリア層がもたられる。その後、ビーズは、下記のような 1 又は複数のコーティングでコーティングされる。

【 0 0 1 7 】

更なる実施形態では、粉末様材料をコーティングするプロセス (A L D をパルス攪拌法と共に用いる) が記載される。幾つかの実施形態において、粉末様材料は、Q D - ビーズを含む。記載されたプロセスに用いられる装置は、コーティングされるべき粉末様材料を含有する反応チャンバの頂部及び底部に置かれる焼結フィルタを含む。攪拌パルス (A g i t a t i o n p u l s e s) が、A L D 前駆体パルス (全ての前駆体) に同時に注入されて、プロセスガスが、隣接する粉末様粒子間の接触が最小となる点にて粒子の周りを通過できるので、

10

20

30

40

50

コーティングの接触点 (contact points) の形成ができるだけ少なくなる。前駆体パルス及び攪拌パルスは、各粒子の表面全体がコーティングされ得るほど十分に長くなければならない。パルス攪拌プロセスを用いると、用いられる不活性ガスの量は、従来の流動化ベッドプロセスと比較して、実質的に引き下げられる。

【0018】

その後、コーティングされたビーズは、ホストLEDカプセル化材料、例えば、シリコン、エポキシ樹脂、(メタ)アクリレート又は別のポリマー材料に埋め込まれる又はトラップされる。そのような構成は、図1において概略的に表されている。LED(1)は、電流を加えた直後に青色一次光(2)を放射するように配置されており、市販のLEDカプセル材料(3)中に埋没しており、その中に埋め込まれているのが、複数の量子ドット含有シリカビーズ(4)、(5)であり、ポリアクリレート保護表面コーティングが与えられている。一部のビーズ(4)は、LED(1)からの青色一次光で励起されると赤色二次光(6)を放射する量子ドットを含有しており、残りのビーズ(5)は、LED(1)からの青色一次光で励起されると緑色二次光(7)を放射する量子ドットを含有している。

10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、固体LED一次光源と光学的に繋がって発光デバイスを形成する、LEDカプセル材料中の量子ドット含有ビーズの構成を示す図である。

【0020】

20

【図2】図2は、原子層堆積(ALD)を示す。

【0021】

【図3】図3は、コーティングされていない、均質な表面のビーズのSEM画像を示す。

【0022】

【図4】図4は、図3と同じビーズのバッチのSEM画像を示す。TMA及びH₂Oの30回のALDサイクルでコーティングされて、Al₂O₃コーティングが形成されている。暗いスポットは、Al₂O₃コーティングのない点、即ち、接触点に対応する。

【0023】

【図5】図5は、図4と同じビーズのバッチのSEM画像を示す。マニュアルでの分解及び更なる235回のALDサイクルを受けており、接触点は軽減されている。

30

【0024】

【図6】図6は、多層コーティングされたQD-ビーズを示し、コーティングは、異なるタイプの2つのコーティング材料(例えば、無機材料及びポリマー材料)の交互になっている層を含む。

【0025】

【図7】図7は、265回のALDサイクル(図7A)及び500回のALDサイクル(図7B)を受けた後における、同じバッチの、Al₂O₃コーティングされたQD-ビーズのSEM画像を示す。表面コーティングが薄いほど滑らか且つ均一に見える一方で、相当なクラッキング及び欠陥形成が、厚くコーティングされたビーズほど表面上に観察される。

40

【0026】

【図8】図8は、265回のALDサイクル(図7Aに示す)を受けたAl₂O₃コーティングされたQD-ビーズから製造されたLEDデバイスのフォトルミネセンス寿命データを示す。PL強度半減期(T₅₀)は、ほぼ2,500時間である。

【0027】

【図9】図9は、500回のALDサイクル(図7Bに示す)を受けたAl₂O₃コーティングされたQD-ビーズから製造されたLEDデバイスのフォトルミネセンス寿命データを示す。PL強度半減期(T₅₀)は、約1,500時間である。

【0028】

【図10】図10は、ポリマービーズの形態の一次粒子内にトラップされた量子ドットの

50

集団を示す。一次粒子は、例えば、無機材料及びポリマー材料の交互の層（コーティング 1 及び 2、交換可能）を含む多層表面コーティングがもたらされた後に、LED 上に堆積した LED カプセル材料の形態の二次マトリックス材料中に分散させられて、発光デバイスが提供される。

【0029】

【図 1 1】図 1 1 は、第 1 のタイプのポリマー（ポリマー 1）から製造されたポリマービーズの形態の一次粒子内にトラップされた量子ドットを示しており、バッファ層として作用する第 2 のタイプのポリマー材料（ポリマー 2）内にカプセル化されている。バッファ層の表面はさらに、例えば、無機材料及びポリマー材料の交互の層（コーティング 1 及び 2、交換可能）の多層保護表面コーティングでコーティングされる。その後、カプセル化された一次粒子は、LED 上に配置された LED カプセル材料の形態の二次マトリックス材料中に分散させられて、発光デバイスが提供される。

10

【0030】

【図 1 2】図 1 2 は、ポリマービーズ（ビーズ 1）の形態の一次粒子の集団内にトラップされた量子ドットの集団を示す。各一次粒子には、例えば、無機材料及びポリマー材料の交互の層の多層表面コーティングが設けられている。コーティングされた一次粒子は、第 2 のタイプのビーズ（ビーズ 2）内に分散されて、「ビーズインビーズ（bead-in-bead）」複合材料が生じ、これらが、図示されているように、LED 上に配置された LED カプセル材料の形態の二次マトリックス材料内に分散させられて、発光デバイスが提供されることが示されている。

20

【0031】

【図 1 3】図 1 3 は、ポリマービーズの形態の一次粒子の集団内にトラップされた量子ドットの集団を示す。一次粒子の集団は、第 2 のタイプのビーズ内に分散して、「ビーズインビーズ」複合材料が生じ、これ自体が、例えば、本発明の実施形態に従う無機層及びポリマー層の交互の層（コーティング 1 及び 2、交換可能）の多層表面コーティングでコーティングされる。その後、コーティングされたビーズインビーズ複合材料は、図示されているように、LED 上に配置された LED カプセル材料の形態の二次マトリックス材料中に分散させられて、本発明の実施形態に従う発光デバイスが提供され得る。

【0032】

【図 1 4】図 1 4 は、500 回の ALD サイクル（実施例 1 に記載）を受けた Al_2O_3 コーティングされた QD - ビーズから製造された LED デバイスのフォトルミネセンス寿命データを示し、PL 強度半減期 (T_{50}) は、約 3,300 時間である。

30

【0033】

【図 1 5】図 1 5 は、図 1 4 に示されたものと同じであるが、ALD コーティングされていない QD - ビーズのバッチを用いて製造された LED デバイスのフォトルミネセンス寿命データを示す。

【0034】

【図 1 6】図 1 6 は、実施例 5 に記載される酸化アルミニウム / アルミニウムアルコキシドポリマー / 酸化アルミニウムを含む、ほとんど欠陥のない多層コーティングでコーティングされた QD - ビーズの SEM 画像を示す。

40

【0035】

【図 1 7】図 1 7 は、実施例 6 において用いられたガス流量を示す。

【0036】

【図 1 8】図 1 8 は、ナノ粒子の ALD コーティング装置を示す。

【発明を実施するための形態】

【0037】

量子ドットをポリマー内にカプセル化する方法は、出願人の同時係属の米国特許出願公開第 2010/0123155 号（2010 年 5 月 20 日公開）及び第 2011/0068321 号（2011 年 3 月 24 日公開）に開示されている。これらの出願のそれぞれの内容は、参照によって本明細書の一部となる。用語「ビーズ」は、本明細書にて便宜上用

50

いられており、任意の特定のサイズ又は形状の限定を、「ビーズ」と記載される材料に課すことを意図していない。故に、例えば、ビーズは球形であるかもしれないが、他の構成もあり得る。本明細書中で「マイクロビーズ」を指す場合、これは、ミクロン規模の寸法を有する、先に定義された「ビーズ」を指すことを意図する。同様に、用語「ビーズ」、「マイクロビーズ」及び「一次粒子」は、互換的に用いられる。さらに、用語「ナノ結晶」、「ナノ粒子」、「量子ドット」及び「QD」は、互換的に用いられる。用語「QD-ビーズ」、「量子ドット-ビーズ」等は、ビーズ中にQDを組み込んでいる一次マトリックス材料のビーズを指す。

【0038】

用語「コーティング」は、本明細書にて、材料の単層又は複数層が別の材料上に設けられて、当該材料が、当該別の材料の外部表面又は溶媒がアクセス可能な表面を部分的に、又は完全に覆うことができることを指すために用いられる。「コーティング」の材料は、少なくとも部分的に、これが適用された材料の内部構造中に深く入り込んでよいが、コーティングが依然として、潜在的に有害な種、例えば酸素、水分及び/又はフリーラジカルがコーティングされた材料を通る通過に対するバリアとして、あるレベルの保護又は機能を何らかの方法で与えることを条件とする。また、幾つかの実施態様において、コーティング材料は、付加的な機能性、例えば、熱に対する量子ドット含有ビーズの感度の低減を与える。本明細書中で用いられる用語から、各一次粒子に適用される「コーティング」が、個別にコーティングされた複数の一次粒子の生産をもたらし、例えばLEDカプセル材料の至る所に分散された複数の樹脂ビーズのような、同じユニタリマトリックスタイプの材料中に含有又はカプセル化された複数の粒子の生産をもたらすのではないことは理解されるであろう。一次粒子それ自体は典型的に、複数の量子ドットを含有する。

【0039】

ガス-バリア材料の層を堆積させて、オプトエレクトロニクスデバイスの完全性を保存する多数の方法が知られており、化学的蒸気堆積(CVD)、物理的蒸気堆積(PVD)(マグネトロンスパッタリングが挙げられる)、Vitec技術、原子層堆積(ALD)及び分子層堆積(MLD)が挙げられる。ガス-バリア特性は、そのガス透過率に関して定義される。最も一般的には、ガス-バリアの効果は、その酸素伝達率(OTR)及び水蒸気透過速度(WVTR)によって特徴付けられる。LCD/LEDディスプレイについて、OTR値及びWVTR値がそれぞれ、およそ 10^{-2} 乃至 $10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ 日}^{-1}$ 及び 10^{-2} 乃至 $10^{-1} \text{ gm}^{-2} \text{ 日}^{-1}$ の範囲にあることが所望される。

【0040】

CVDは、蒸気相の反応体種の吸着及び化学反応を介した、基板表面上への固体フィルムの形成を含む。プロセスは部分的に表面制御されるが、処理条件にも依存する。利点として高い成長率が挙げられるが、ガス-バリアフィルムの堆積について、平面基板上での均一、均質なフィルムを達成するための反応フラックス(reaction flux)組成物の正確な制御が必要とされる。三次元(3D)構造体上へのコンフォーマルコーティングは、CVDを用いて達成するのが非常に困難である。

【0041】

PVDは、基板表面上でのフィルム構成物質の濃縮を介した固体フィルムの形成を含む堆積技術の一種である。オプトエレクトロニクスデバイス上へのガス-バリアフィルムの堆積では、マグネトロンスパッタリングが用いられてきた。不活性スパッターガス(例えばAr)が、グロー放電によってプラズマに変換される。イオンは、加えられた直流電流の自己バイアスによって、堆積材料の標的に向けて加速される。イオンの軌道は追加的に磁場によって拘束されて、イオン密度が上昇し、Arイオンの衝突直後の運動量移行によって標的原子が放出される。高エネルギーの標的原子は、プラズマを通して基板表面に移動し、そこで濃縮して均質なフィルムが形成される。しかしながら、フィルムは、イオン衝撃のためにダメージを受けて、そのガス-バリア特性を損なう虞がある。PVD技術は概して、視線(line-of-sight)コーティング法であるので、3D構造体上にコンフォーマルコーティングを達成するのは、この方法論を用いてでは難しい。

10

20

30

40

50

【0042】

Vitex技術は、Pacific Northwest National Laboratoryで開発され、その後、Vitex Systems, Inc.によってBarix(商標)の商標名で商品化された。ポリマー-酸化物多層スタックのVitex真空堆積は、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)基板のOTR及びWVTRを、コーティングなしPETと比較して最大6オーダー引き下げ得る。Vitex技術は、WVTRが $10^{-6} \text{ gm}^{-2} \text{ 日}^{-1}$ のオーダーで、有機発光ダイオードデバイスをカプセル化することが実証された。しかしながら、当該プロセスは、粉末様材料に適用可能でない。というのも、無機層が基板上にスパッターコーティングされ、そしてポリマー層がフラッシュ蒸発によって堆積されるからである。これらの技術は双方とも「視線」であることで、適用は、粉末様材料をコーティングするのにあまり適さない。

10

【0043】

ALDは、非常に均一なコーティングを基板の表面に適用する表面制御法である。視線手法と対比して、表面制御技術であることで、ALDは、3D構造体をコーティングするのに、先に記載された技術よりもよく適している。ALDの原理は、図2において示されている。簡潔に、前駆体ガスAが導入されて基板表面上に化学吸着され(1)、Aの層が堆積し、反応副産物として取り出される任意のリガンドはあまりない(2)。その後、系はパージされて、非反応前駆体及び副産物を取り出される。その後、前駆体ガスBが導入されてA単層上に化学吸着されて(3)、Bの単層が形成され、反応副産物として取り出される任意のリガンドはあまりない(4)。系はここでもパージされて、非反応前駆体及び副産物を取り出される。

20

【0044】

基板表面上への前駆体の化学吸着により、強い共有結合が可能となり、良好な付着がもたらされる。形成された新しい表面種と反応しない前駆体を用いることによって、反応は自己終了し(立体効果によって限定され、そして、前駆体を利用可能な全化学吸着部位が占有されるまで、進む)、極めて正確な前駆体導入の必要が排除される。反応は、表面制御される。従って、フィルム厚は、基板の幾何構造に関係しない。3D構造体上に均一な組成及び厚さのフィルムを堆積させることが可能である。これは、ALDの表面制御性質のためである。前駆体を連続して添加して、それぞれの添加の間にパージすることによって、ALDはフィルムを所望の厚さに構築し得る。複数のタイプの材料が堆積されてよく、異なる前駆体がサイクル毎に添加されることによって、多層コーティングが形成される。前駆体の注入の間にALDチャンバをパージすることで、基板表面上での同時発生的なCVD-タイプの堆積が最小となる。ピーズの表面上のCVD-タイプのコーティングの成分が許容可能であるかもしれないが、適度に均一なコーティングが適用され、十分なバリアが生じ得る限りにおいてである。実施において、「真の(true)」ALDを殆どのプロセスで達成することは難しい。広範囲にわたる表面コーティング材料が、先行技術においてALDを用いて適用されており、金属氧化物(例えば Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 及び TiO_2)、金属(例えばPt及びPd)及びポリマー(ポリ(イミド)等)が挙げられる。

30

【0045】

分子層堆積(MLD)は、ALDと類似の原理を応用するが、MLDが各サイクル中に原子層ではなく分子フラグメントを堆積させることを例外とする。MLDは、典型的にはスペーサとして機能する、有機層及び/又はハイブリッド無機-有機ポリマー層を堆積させるのに用いられてよい。プロセスは最初、ポリ(アミド)材料及びポリ(イミド)材料を堆積させるために開発されたが、以降、広範囲にわたる有機ポリマーを堆積させるように適合してきた。簡単化のため、本明細書では、用語「ALD」は、原子フラグメント及び分子フラグメントの双方の堆積、即ちALDプロセス及びMLDプロセスの双方を指すのに用いることとする。

40

【0046】

酸化アルミニウム(Al_2O_3)は、最も広範囲にわたって調査されたALD-適用金

50

属酸化物ガスバリア材料であった。Al₂O₃は、トリメチルアルミニウム(TMA)及び水蒸気のパルスそれぞれ金属源及び酸素源として用いて、各前駆体注入の間に不活性キャリアガス(例えばN₂又はAr)でALDチャンバをパージすることによって、基板に付されてよい。

【0047】

しかしながら、ALDを用いてAl₂O₃を有機表面上に適用するには、幾つかの特有の問題が示される。有機ポリマー基板を用いる場合、堆積温度は、ポリマーのガラス転移温度未満でなければならない。室温堆積が、オプトエレクトロニクスデバイスの製造には望ましい。プラズマ補助によるプロセスを用いると、フィルム堆積が、室温にて、比較的短いパージ時間(秒のオーダー)で達成可能である。しかしながら、プラズマ補助によるALDは、それ自体の課題を示す。フィルムのコンフォーマリティ(conformality)が維持されなければならない、そして基板へのプラズマダメージが防止されなければならない。さらに、プラズマ補助によるALDは、表面上のラジカルの再結合のために、より「視線」技術であることで、3D構造体をコーティングするのにあまり適していない。反応性種の、リアクタチャンバ内で3D構造体を保持するために必要なフリット(frit)を通っての輸送は、非常に制限される。また、真空内の3D構造体(粉末等)の維持が困難となり得る。後者は特に、形状が微粒子であるQD含有ポリマービーズをコーティングする場合、問題がある。

10

【0048】

ALDプロセスだけが、コーティングされる材料の全表面積が、表面の全体にわたる成長に適切な条件下(例えば、ALD温度ウインドウ、飽和量(saturative amount)の前駆体の輸送、滞留時間などの範囲内である)でプロセスガスにアクセス可能である場合に、均一なコーティングを達成し得る。粉末様材料が静的位置に(例えばシンター(sinter)間に機械的に)保持される場合、隣接する粒子間に、固定された接触点が存在することとなる。ALDプロセス中に、前駆体ガスは、接触点にて表面領域に達することができないであろうから、粉末の各粒子の表面の一部は、コーティングされないままであることとなる。表面がコーティングされないままである範囲は、充填密度(packaging density)のような特性を含む粉末様材料の性質に関係し得る。従って、静的セットアップは、粉末様アンサンプルの全表面をコーティングすることが必須である何れの用途、例えば、QD-ビーズへのガス-バリア層の適用にもあまり適していない。この問題を回避するために、粉末様粒子をコーティングプロセス中に攪拌して、普通であればコーティングされないままであったろう粒子間の接触点の影響を最小にすることが一般的に必要となる。そのような1つの方法は、粉末様系内に「流動化状態」を誘導することを含む。固体粒子のベッドを通して流体をポンプ輸送すると、粒子の重量をちょうど打ち消す力を発揮するのに十分な速度で流体がポンプ輸送されれば、ベッドは、流体様状態に変換される。その際、重力によって誘導された固体状態のベッドの不動(rigid)構造は、粒子が流体中にあるかのように互いに対して比較的自由に移動し得る易流動状態に取って代わられる。

20

30

【0049】

粉末をコーティングする1つのアプローチは、ALD前駆体パルス中に重力で粉末を静的に保持し(その結果、接触点をもたらす)、その後1つの前駆体のパージ工程中に不活性ガスのパルスによって攪乱させてから、粉末粒子を沈殿させた後に、次のALDサイクルを導入するものである。J. Mater. Chem., 2012, 22, 20203参照。そのようなアプローチは、接触点を可変にする。各ALDサイクル中に生じるコーティングは、接触点にて穴を含む。十分な数のALDサイクルを実行することによって、各粉末粒子の全表面を完全に覆うことが可能となり得る。当該方法が完全に滑らかなコーティングをもたらすという報告にも拘わらず、より高解像度の走査トンネリング顕微鏡法(SEM)によって観察されると、そのような何れのコーティングも完全に均一でありそうでないが、これは、各サイクル後の粉末粒子の再配向及び再分布に応じたフィルム厚の変動のためである。この方法もまた、非常に薄いコーティングの適用にあまり適していない。というのも、全ての接触点を除外するのに最低限のサイクル数に依存するからである。

40

50

全表面を覆うのに必要とされるサイクル数は、統計的変動の影響を受けるであろうし、方法の再現性は限定される。

【0050】

A L Dによって粉末様材料をコーティングする他の方法は、流動ベッドリアクタチャンバを利用して、A L Dコーティングプロセスの全体を通して粉末粒子を攪乱させる (disrupt)。Chem. Vapor Deposition, 2005, 11, 420及びAm. Ceram. Soc, 2009, 92, 649参照。既存の流動ベッドのセットアップにより、粉末は通常、垂直搭載型リアクタチューブチャンバの底部に置かれて、リアクタチャンバの頂部及び底部の焼結フィルタ要素は、粉末粒子ではなくガスが反応チャンバを通る通過を可能とする。以前に記載したように、不活性ガスがチャンバの底部から導入されて、粒子を流動化する。ベッド中の圧力降下は、見かけのガス速度の増大とおおよそ比例する。ガスフローが増大するにつれて、摩擦力が粉末粒子に作用して、上昇を引き起こす。粉末粒子に作用する摩擦力が重力との平衡に達すると、粒子は懸濁する。最終的に、粉末粒子の全ベッドが懸濁されるポイントが到来することとなり、これは最小流動化ポイントとして既知である。ガス速度の更なる増大は、ベッドを拡張するのに役立つ。ある種の粒子系において、特に粒子がガスで流動化されている場合、ガスフローが最小流動化ポイントを上回ると、泡立ちが起こり得る。粉末様材料は一般的に、一定のガスフローにさらされて、均質な流動化ベッドが生じ、前駆体パルスが(標準的なA L Dプロセスのように)セット時間に同時導入される。隣接する粉末様粒子が動的に相互作用する傾向により、接触点が移動可能となり得、その場合には、A L D前駆体パルスがチャンバに入るにつれて、接触点を作り出される。

10

20

【0051】

続くコーティングのコンフォーマリティは、大部分は前駆体の滞留時間によって決まる。A L D粉末 - コーティングプロセスでは、基板の表面積は非常に大きくてよいが、飽和を達成するために大量の前駆体の使用が必要となる。さらに、チャンバをパージするのがより困難となるが、これは粉末を通すポンプ輸送がより遅くなるためである。組合せにおいて、これら2つの効果は、長いパージ時間と、それ故の長いプロセス時間とを必要とする。

【0052】

不活性ガスの連続フローを取り入れる流動化ベッドを用いると、不活性ガスの全体的な消費は多い。商業規模では、これがコーティングプロセスのコストに寄与するだけでなく、大容量のガスの貯蔵及び取扱いのための規定をも必要とするであろう。

30

【0053】

本明細書に記載されるプロセスの実施形態は、パルス攪拌ベッド (pulsed agitation bed) を用いており、これはA L D前駆体の注入中の不活性ガスの同時発生的なパルスによって実現される。不活性ガスの短いパルスを、比較的高い流量で、ベッドを流動化する連続ガスフローの代わりに用いることによって、本発明は、A L Dコーティングプロセスのガス消費を減らすことを目標とする。消費されるガス量を引き下げることによって、その関連コスト及び貯蔵規定が引き下げられるので、本方法は商業スケーラビリティを促進し得る。

40

【0054】

凝集ピーズを分離する可能性を増大させ、且つ接触点をできるだけ少なくするためには、最も激しいガスフローを用いて、リアクタ寸法が許すであろうベッドの最大拡張を成すことが有益である。できる限り激しい攪拌を用いることが有利であるので、連続流動化ベッドに勝るパルス攪拌ベッドの利益は、不活性ガスの消費について増強される。

【0055】

流動化の重要な利点の1つは、ベッド温度が高度に均一なままであることである。これは、高い程度の混合及び結果として生じる高い伝熱係数によって、処理が熱感応材料に施され得るためである。幾つかの実施形態において、粉末様材料は、Q D - ピーズを含んでいる。ピーズ中におけるQ Dの固有の蛍光機構に起因して、Q D - ピーズの光学特性は、

50

場合によっては、コーティング中の温度変化に非常に敏感であり得る。故に、本明細書に記載される流動化ベッドを用いるALDコーティングの適用は、QD-ビーズの処理に適している。幾つかの実施形態において、ビーズは最初に、「プライマー (primer)」ALDコーティングでコーティングされて、ビーズが凝集する元来の傾向に関する問題が打ち消される。幾つかの実施形態において、本明細書に記載される方法は、プライマーALDコーティングの堆積後に、機械的分解工程を組み込んで、凝集ビーズを物理的に分離するので、プライマーコーティング中の接触点のプラグング (plugging) が促進されて、ほぼ均質なALDコーティングが形成される。

【0056】

本プロセスに用いられる装置は、ガスの連続フローを用いて流動化ベッドを生じさせる装置と類似している。焼結フィルタが、コーティングされる粉末様材料を含有する反応チャンバの頂部及び底部に置かれる。反応チャンバの幾何構造は、流動化の程度に影響し得る。反応チャンバは、選択され得る任意の形態をとってよく、とりわけ、コーティングされる粉末様材料の性質及びALD前駆体の選択に従う。ある実施形態において、反応チャンバは、底部が最も狭い円錐形状にされて、流動化ガスによって発揮される圧力を増大させてよい。代替の実施形態において、反応チャンバは、円筒状の (又はトラス) 形態をとってよい。

【0057】

ある実施形態では、攪拌パルスは、ALD前駆体パルス (全ての前駆体) に同時に注入されて、プロセスガスは、隣接する粉末様粒子間の接触が最小になる程度にて粒子の周りを通過できるので、コーティング中の接触点の形成はできるだけ少なくなる。前駆体パルス及び攪拌パルスは、各粒子の全表面がコーティングされるほど十分に長くなければならない。パルス攪拌プロセスを用いることで、使われる不活性ガスの量は、実質的に引き下げられる。

【0058】

粉末様材料 (QD-ビーズ等) へのALDコーティングの適用のために、長いパーズ時間が (特に低温で) 必要となる。非限定的な例としては、パーズ時間は、前駆体導入時間のほぼ60倍になり得る。故に、パルス攪拌法は、不活性ガスの消費に関して、連続フロー流動化ベッドに勝るかなりの節約を実現する。

【0059】

不活性ガスのパルスを、最小流動化ポイントでかなり過剰な流量にて用いることにより、ベッドをチャンバ内でできるだけ拡張して、攪拌の強さをできるだけ大きくすることが可能かもしれない。その際、コンフォーマルコーティングを得るために必要であるベッドの拡張が達成されると同時に、各ALDサイクル中の流動化ガスの全体の消費が節約される。さらに、本方法によってもたらされる激しい攪拌は、粉末様粒子を、ALDチャンバの全体を通してできる限り広範囲にわたって分散させる際に、個々の粒子表面の、ALD前駆体へのアクセシビリティを向上させて、高品質のコーティングの適用を促進する。

【0060】

ある実施形態において、不活性ガス流量は、300乃至6,000 s e e mの範囲内であり、そして不活性ガスフローパルス長は、例えば、0.1乃至5 sの範囲内に入るであろう。しかしながら、気体流パラメータが非常にリアクタ特異的であるので、これらパラメータの値は、具体的なリアクタの用いられる幾何構造に応じて、実質的に異なり得ることは理解されるであろう。それら自体の幾何構造に適したガスフローパラメータを、過度に実験することなく決定することは、当業者の能力の範囲内である。

【0061】

幾つかの実施形態において、流動化ガスパルスは、ALD前駆体ガスパルスと同じガスラインを通して注入される。不活性攪拌ガスパルスを、前駆体ラインを通して、同時に前駆体パルスに送達することによって、前駆体ピックアップ及び輸送の向上が達成され得る。代替の実施形態において、流動化ガスパルスは、ALD前駆体パルスを送達するラインとは別個のラインを通して注入される。ALD前駆体は、不活性ガスパルスよりも僅かに

10

20

30

40

50

前に、もしくは不活性ガスパルスと同時に、又はこれらのタイミングの組合せを用いて、導入されてよい。

【0062】

大量の不活性ガスを、反応チャンバ中に各ALD前駆体とほぼ同時に導入することによって、反応チャンバ中のリアクタ圧力と、それ故に前駆体の滞留時間とが一時的に増大して、前駆体の堆積が進行し得る時間が増大する。当該方法はさらに、粉末様粒子間の前駆体分子の分布及び散在を向上させる。

【0063】

粉末様粒子の凝集は、コーティングが生じない接触点をもたらす。ガスが流動化される泡立ち流動化系では、粒子の凝集が一般的に観察される。攪拌パルス法は、接触点と、粒子の凝集とをできるだけ小さくするように設計されているものの、粉末様材料がQD-ビーズアンサンブルであるような本発明のある実施形態においては、静電的ビーズ間相互作用が、ある程度の凝集を導くかもしれない。するとこれが、かなり凝集した粉末に、そして著しい数の粒子間接触点に至るかもしれない。

10

【0064】

特定の実施形態において、最初の「プライマー」コートは、粉末様粒子の表面に適用され、体積されるALDサイクルの総数のごく僅かを構成する。プライマーコートの適用後、部分的にコーティングされた粒子は、機械的に分解されて、静電的粒子間凝集する傾向が引き下げられた易流動粉末となるので、プライマーコートにおける接触点が、更なるALDサイクル中に埋められる一方で、更なる接触点形成ができるだけ少なくされて、非常にコンフォーマルなコーティングの堆積が促進される。プライマーコートは、1乃至500回のALDサイクル（例えば5乃至100サイクル、より詳細には10乃至40のALDサイクル）を含んでよい。

20

【0065】

その後、易流動粉末はALDリアクタに戻されて、コーティングプロセスが再開され、1又は複数のステージにおいて、所望のコーティング厚が達成されるまで、比較的易流動性である粉末が達成されて、非常にコンフォーマルなコーティングとなる。

【0066】

本プロセスの重要な利点は、接触点の低減であって、パルス攪拌及び/又はプライマーコート堆積及び機械的分解を介して達成される。QD-ビーズのALDコーティング中における固定された接触点に関する問題は、走査トンネリング顕微鏡法(SEM)画像によって図3乃至図5にて強調されている。図3は、コーティングされていない、均質な表面のビーズのSEM画像である。図4は、図3と同じビーズのバッチからのSEM画像であり、TMA及びH₂Oの30回のALDサイクルでコーティングされて、Al₂O₃コーティングが形成されている。暗いスポットは、Al₂O₃コーティングのない点、即ち、ビーズが、コーティングされていないビーズの表面特性のために凝集してしまった接触点に対応している。図5は、図4と同じビーズのバッチのSEM画像であり、機械的分解及び更なる235回のALDサイクルを受けており、接触点は低減されている。プライマーコートの適用後のビーズがくっつき合う機会は、かなり引き下げられている。なぜならば、ビーズの大部分がALDコーティングされているからである。

30

40

【0067】

ナノ粒子含有一次粒子（又は、ビーズ）は、好ましくは、マイクロビーズの形態で提供されるが、概して、ビーズは任意のサイズであってよく、ビーズについて意図されている用途によって決まる。ある実施形態では、直径は、大きさが約20nm乃至500nm、20nm乃至100µm、直径が20nm乃至500µm、又は20nm乃至約5,000µmの範囲に及んでよい。或いは、一次粒子は、1µm乃至約100µm、直径が1µm乃至500µm、又は1µm乃至約5,000µmであってよい。一次粒子は、本開示の教示から逸脱しなければ、これらの範囲よりも大きくても小さくてもよい。例えば、一次粒子は典型的に、ナノメートル又はマイクロメートルの範囲内であるが、センチメートル範囲の直径も意図される。一次粒子には、量子ドットが搭載され、その後、ポリマー又

50

は酸化物材料等のバリア表面コーティングが設けられる。コーティングは、周囲環境及び/又は以降の処理条件に対してピーズを安定化するのを助ける。結果として、量子ドットの取扱いがより容易になるだけでなく、ピーズ懸濁量子ドットを組み込むLEDベースのデバイスの光学的性能及び寿命が向上する。さらに、そのようなデバイスによって放射される光の色は、より容易に調整され得る。開示されているアプローチは、カラーレンダリング、プロセッシング及び再現性の容易さに関して、量子ドットを直接的にLEDカプセル材料に組み込むよりも単純であって、且つ、光酸化に対して、そして熱的な処理条件に対してより大きな量子ドット安定性をもたらす。

【0068】

量子ドット含有ピーズは、任意の所望のサイズに製造されてもよい。一実施形態に従えば、ピーズは、現在用いられているYAG蛍光体材料と同じ一般的なサイズであって、約10乃至100 μm の範囲に及ぶので、現行の商業的に使用される蛍光体材料と類似の形態で、既存のLED製造者に供給され得る。故に、コーティングされた量子ドット含有ピーズは、既存のLED製造インフラに適合可能である。

【0069】

処理中における量子ドットQYの損失がごく僅かである、又は損失がないという利点によって、コーティングされた量子ドット含有ピーズを用いている開示のプロセスは、量子ドットを直接的にLEDカプセル化媒体中に配合する場合よりも、又はコーティングされていない量子ドットピーズを用いる場合よりも、量子効率の損失が少ない。QYの損失がごく僅かである、又は損失がないので、カラーレンダリングするのがより容易となり、ビニング (binning) があまり必要とされない。カラーコントロールは、量子ドットをカプセル化媒体中に直接的に配合する場合、量子ドットの再吸収、QYの損失及びフォトルミネセンス最大 (PL_{max}) 位置の移動のために、非常に難しい。バッチ毎、即ちデバイス毎の再現性は、達成するのが非常に困難である。開示されているプロセス及び材料は、光放射のより高品質の色と、より容易なコントロールとを実現し、そして再現性がより高い。既知の量の量子ドットをピーズ中に組み込んで、ピーズに保護表面コーティングを提供することによって、有害な種、例えば、水分、酸素及び/又はフリーラジカル等の移動が除外又は軽減される。

【0070】

本発明は、コーティングされた複数の一次粒子を調製するプロセスを提供し、各一次粒子が一次マトリックス材料を有し、かつ半導体ナノ粒子の集団を含有する。当該プロセスは、各一次粒子に表面コーティング材料を提供する工程を含んでおり、これは、単一の材料のコーティングであってよく、無機層及びポリマー層などの2つ以上の異なる材料の交互になっている層の多層構造であってもよく、図6に示されるような、タマネギ様 (onion-like) 構造が形成される。

【0071】

多層コーティングは、コーティングの際にクラッキング及び欠陥形成を減らすが、コーティングはより厚くなりがちである (即ち、ALDサイクル数の増大による)。これは、図7の走査トンネリング顕微鏡法 (SEM) 画像によって実証されている。本実施例では、 Al_2O_3 コーティングされたQD-ピーズが、265回のALDサイクル後に、大部分滑らかな表面を示した (図7A)。顕著なクラッキング及び欠陥形成が、同じピーズのバッチ上での500回のALDサイクル後に、コーティングされたピーズ表面上に観察された (図7B)。表面コーティングが薄いほど滑らかで均一に見える一方で、相当なクラッキング及び欠陥形成は、厚くコーティングされたピーズほど表面に観察される。LEDデバイス中に組み込まれる場合、表面コーティングにクラッキングがある量子ドットピーズは、あまりよくない性能寿命を示し、これは、有害な種を通さないピーズコーティングの提供におけるコーティング均一性の重要性を強調している。本実施例では、265回のALDサイクルを用いてピーズがコーティングされたLEDは、約2,500時間のフォトルミネセンス (PL) 強度寿命 (半減期 T_{50} 、即ちPL強度が、連続的な照射の下で、 $T = 0$ 時間の値の50%にまで落ちるのにかかる時間として定義される) を有すると示

10

20

30

40

50

された(図10)。500回の堆積サイクルによってコーティングされ、コーティングが割れている、対応するビーズを組み込んでいるLEDでは、 T_{50} は、およそ1,500時間にまで低減した(図11)。

【0072】

QD-ビーズ含有発光デバイスの光学的性能の寿命を増強する上で、クラッキングのリスクなくALDによって適用され得る比較的薄いコーティングは、より厚い均質なコーティングと同じレベルの、有害な種からの保護及びデバイス処理条件を実現し得ない。従って、ALDを介して適用され得るコーティングの厚さを増大させる一方で、クラック及び欠陥のないコーティングを維持する手段を提供することが所望される。本明細書に記載されている多層コーティング方法論は、これらの要請に対処するものである。多層コーティングを堆積させることによって、層の総数によって決定される比較的厚いコーティングがQD-ビーズ表面に適用されるけれども、個々の層はそれぞれクラッキング及び欠陥形成を少なくするように比較的薄く維持される。さらに、多層アプローチを用いると、与えられた層内の任意のクラッキングが、隣接する層にまで伝搬することはなく、酸素、水分及び/又はフリーラジカルに対するバリアとしてのコーティングの完全性が維持される。

10

【0073】

[一次マトリックス材料]

一次マトリックス材料は、好ましくは、光学的に透明な媒体、即ち光が通過し、そして光学的にほぼ透明であってよいが、そうである必要はない媒体である。一次マトリックス材料は、好ましくはビーズ又はマイクロビーズの形態であって、樹脂、ポリマー、モノリス、ガラス、ゾル-ゲル、エポキシ、シリコン、(メタ)アクリレート等であってよい。

20

【0074】

一次マトリックス材料及び量子ドットを、一次マトリックス材料のビーズ中に組み込む方法の例は、出願人の同時係属の米国特許出願公開第2011/0068322号(2010年9月23日出願、2010年5月20日公開)に記載されている。この出願の全内容は、参照によって本明細書の一部となる。本明細書に記載される方法は、一次マトリックス材料の何れの特定のタイプにも限定されないことに留意すべきである。

【0075】

[一次粒子表面コーティング材料]

一次粒子表面コーティングは保護バリアを提供して、潜在的に有害な種、例えば酸素、水分及び/又はフリーラジカルが外部環境から一次マトリックス材料を通して半導体ナノ粒子に至る通過又は拡散を防止する。結果として、半導体ナノ粒子は、LEDベースの発光デバイスの製造等の用途においてナノ粒子を利用するのに典型的に必要とされる周囲環境及び種々の処理条件にあまり敏感でない。

30

【0076】

コーティングは、好ましくは、一次マトリックス材料を通る酸素又は任意のタイプの酸化剤の通過に対するバリアである。コーティングは、一次マトリックス材料を通るフリーラジカル種の通過に対するバリアであってよく、及び/又は、好ましくは、一次粒子を取り巻く環境中の水分が、一次粒子中の半導体ナノ粒子に接触できない水分バリアである。

40

【0077】

コーティングは、一次粒子の表面上に、任意の所望の厚さの単層又は複数層のコーティング材料を含んでよいが、必要とされるレベルの保護を与えることを条件とする。各表面層コーティングは典型的に、約1乃至10nmの厚さ、最大およそ400乃至500nmの厚さ、又はそれ以上である。幾つかの実施形態において、層の厚さは、約1乃至200nmの範囲、例えば5乃至100nmにある。

【0078】

幾つかの実施形態において、コーティングは、1又は複数のバリア層及びスペーサ層の交互の層から構成される階層構造を含む。用語「バリア層」は、本明細書では、基部にあるビーズへの酸素及び水分の浸透を防止する一次手段である単層又は複数層を記載するの

50

に用いられている。バリア層は典型的に、無機材料から構成される。用語「スペーサ層」は、本明細書では、バリア層間の単層又は複数層を記載するのに用いられている。スペーサ層は、隣接するバリア層を分離するために用いられる。スペーサ層は、若干の可撓性を認めてよく、そして若干の、本来備わっているバリア特性を有していても有していなくてもよい。スペーサ層は、例えば、有機ポリマー材料であってもハイブリッド無機-有機ポリマー材料であってもよい。コーティングは、1乃至20層、例えば3乃至10層を含んでよい。用語「層」は、本明細書では、材料の単一のタイプのコーティングを記載するのに用いられるが、単一のタイプのコーティング材料の複数の堆積を組み入れてよい。例えば、単一の無機層が、数百のALDサイクルによって堆積されてよいが、ここでは、各堆積サイクルが、別々の層を形成するとは考えられない。幾つかの実施形態では、任意の多層コーティングの総コーティング厚は、10 μm 未満に収まり、典型的には25nm乃至1 μm である。幾つかの実施形態において、バリア層の厚さは、スペーサ層の厚さと異なる。例えば、バリア層の厚さは10nm乃至100nmの範囲に及んでよく、スペーサ層の厚さは、10nm乃至10 μm の範囲に及んでよい。

10

20

30

40

50

【0079】

無機(バリア)材料は、誘電体(絶縁体)、金属酸化物(透明導電酸化物が挙げられる)、金属窒化物又はシリカベースの材料(例えばガラス)であってよい。金属酸化物が用いられる場合、金属酸化物は、単一の金属酸化物(即ち、酸化物イオンが単一タイプの金属イオンと組み合わせられたもの(例えば Al_2O_3))であってよく、混合金属酸化物(即ち、酸化物イオンが2つ以上のタイプの金属イオンと組み合わせられたもの(例えば SrTiO_3)又はドープ金属酸化物(ドープ透明導電酸化物(TCO)等、例えばAlドープ ZnO 、Gaドープ ZnO 等)であってもよい。(混合)金属酸化物の金属イオンは、周期表の任意の適切な族、例えば、2族、13族、14族、又は15族等から選択されてよく、d-ブロック金属又はランタニド金属であってもよい。特定の金属酸化物として、制限されないが、 Al_2O_3 、 ZnO 、 HfO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 及び TiO_2 (並びに、それらの組合せ、合金及び/又はドープ種を含む)、及び/又は、TCO(例えばAlドープ ZnO 、Gaドープ ZnO 及び In_2O_3)が挙げられる。無機コーティングとして、任意の適切な形態のシリカが挙げられる。幾つかの実施形態において、1又は複数の無機バリア層材料は、群 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 In_2O_3 又はこれらの組合せ及び/又はドープ種から選択される金属酸化物である。特定の実施形態において、金属酸化物は、TCO、例えば、Alドープ ZnO 、Gaドープ ZnO 等である。ガス-バリア特性を提供することに加えて、TCOは、QD-ビーズコーティング材料として特に有利であり得る。これは、非透明のコーティング材料と比較して、QD-ビーズコーティングを透過できる光の量を潜在的に増大させることで、QD-ビーズパッケージの量子効率(QE)を増強して、その発光デバイスの効率を向上させることによる。TCO材料の別の利点として、導電表面によるビーズの帯電の低下が挙げられる。

【0080】

スペーサ層コーティングは、無機材料を、有機材料又はポリマー材料と組み合わせる組み込んでよい。一例として、コーティングは、無機ポリマーハイブリッド材料、例えば、アルミニウムアルコキシドポリマー(アルコーン)等であってよく、シリカアクリレートハイブリッド材料であってもよい。ポリマーコーティング材料は、飽和又は不飽和炭化水素ポリマーを含んでよく、1又は複数のヘテロ原子(例えば、O、S、N、ハロ)又はヘテロ原子含有官能基(例えば、カルボニル、シアノ、エーテル、エポキシド、アミド等)を組み込んでよい。ポリマーコーティング材料の例は、出願人の同時係属の米国特許出願公開第2011/0068322号に記載されている。

【0081】

幾つかの実施形態において、スペーサコーティング材料は、親水性表面を含んで、QD-ビーズと前記無機コーティング材料との適合性を向上させる。幾つかの実施形態において、スペーサ層は、任意のバリア層の前にビーズ表面に適用されて、ビーズとバリアコーティングとの間でバッファ層として作用してよい。適切な例として、親水性ポリマー、中

等度の極性ポリマー及び/又は両親媒性ポリマー（-OH-末端ポリマーが挙げられる）が挙げられる。適切な非限定的な例として、ポリ（ビニルアルコール）（例えばMowiol（登録商標））、エチレンビニルアルコール（例えばポリ（ビニルアルコール-コ-エチレン）、（メタ）アクリレート（例えばポリ（ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポロキソマー（例えばPluronic（登録商標）、Kolliphor（登録商標））、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（エーテル）（例えばグリセロールポリ（オキサレート）、ポリ（メチルビニルエーテル）、ポリ（エポキシコハク酸）、ポリ（エチレングリコール）等）、ポリ（チオエーテル）（例えばポリ（チオフエン）、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）等）、ポリ（チオール）、ポリ（ビニル酸）（例えばポリ（ビニルアセテート）、ポリ（ビニルホスホン酸）、ポリ（ビニルサルフェート）等）、ポリ（アミド）（例えばポリ（アクリルアミド））、ポリ（エチルオキサゾリン）、ポリ（エステル）及びヒュームドシリカが挙げられる。適切なポリマーコーティング材料として、ポリ（ビニルアルコール）、エチレンビニルアルコール、ポリ（ヒドロキシエチルメタクリレート）、Pluronic（登録商標）、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（エチレングリコール）及びヒュームドシリカが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0082】

先に記載された種類の一次粒子材料に量子ドットを組み込み、粒子をバリアコーティングすることによって、普通であれば反応性の量子ドットを、ダメージを与える可能性がある周囲化学的環境から保護することが可能である。さらに、幾つかの量子ドットを、例えば、サイズ範囲が直径20nm乃至500 μ mに及ぶ単一のビーズに入れて、例えば、無機材料及び/又はポリマー材料の交互の層である適切な保護コーティングをビーズに提供することによって、生じたコーティングされたQD-ビーズは、フリーな「裸の(naked)」量子ドットよりも、コーティングされていないQD-ビーズよりも、単一のコーティング材料（例えばポリマー製、無機、又は無機-有機ハイブリッド材料）でコーティングされたQD-ビーズよりも、「QD-固体LED」発光デバイスにおいて量子ドットをダウンコンバータとして用いる場合のような殆どの商業的用途において、量子ドットを組み込むことが必要とされる化学的、機械的、熱的及び/又は光処理工程のタイプに対して、安定する。

【0083】

各一次粒子は、任意の数及び/又はタイプの半導体ナノ粒子を含有してよい。例えば、一次粒子は、特異的なサイズ範囲の単一タイプの半導体ナノ粒子（例えばInP、InP/ZnS又はCdSe）を含有することで、コーティングされた複数のQD含有ビーズが、予め定義された波長、即ち色のモノクロの光を放射してよい。放射される光の色は、用いられる半導体ナノ粒子材料のタイプを変えることによって、例えば、ナノ粒子のサイズ、ナノ粒子コア半導体材料を変えることで、及び/又は、異なる半導体材料の1又は複数の外シェルを加えることで調整されてよい。或いは、カラーコントロールもまた、各一次粒子の一次マトリックス材料中に、異なるタイプの半導体ナノ粒子、例えば、異なるサイズ及び/又は化学組成のナノ粒子を組み込むことによって、達成されてよい。

【0084】

適切な数のQDを各粒子内で用いて、QD含有ビーズの色及び色強度が制御されてよい。例えば、各一次粒子は、1又は複数の異なるタイプの少なくとも約1,000個のQDを、又は、1又は複数の異なるタイプの少なくとも約10,000、少なくとも約50,000、又は、少なくとも約100,000個のQDを含んでよい。

【0085】

ビーズ又はマイクロビーズの形態の一次粒子が、一次光源（例えばLED）によって放射される一次光で励起されると二次光を放射できる1又は複数の半導体ナノ粒子を含んでよい。量子ドット含有一次粒子は、コーティングされてから二次マトリックス材料中に分散されてよく、この二次マトリックス材料は、一次マトリックス材料と同じであっても異なってもよい。故に、本発明はまた、二次マトリックス材料中に分散されるコーティングされた複数の一次粒子を組み込んでいる複合材料を提供する。

【0086】

更なる態様は、上記の更なる態様に基づいて複合材料を含み、二次マトリックス材料（即ち、ホスト発光ダイオードカプセル化媒体）中に埋められた調合物と光学的に繋がる一次光源を含む発光デバイスを提供する。二次マトリックス材料は、先に明記された一次マトリックス材料の群から選択されてよい。一例として、二次マトリックス材料としては、制限されないが、ポリマー、樹脂、モノリス、ガラス、ソル-ゲル、エポキシ、シリコン及び（メタ）アクリレートからなる群から選択される材料が挙げられる。加えて、二次マトリックス材料は、1又は複数の一次粒子を含有する1又は複数の二次粒子に形成されてよい。二次粒子には、一次粒子に関して先に記載されたのと同様の方法で、表面コーティングが提供されてよい。従って、二次マトリックス材料は、1又は複数の二次粒子の形態であってよく、これによって各二次粒子の表面は、更なる表面コーティング材料の別個の層が提供される。更なる表面コーティング材料は、各二次粒子に保護バリアを提供して、潜在的に有害な種が、外部環境から二次マトリックス材料を通して一次マトリックス材料に至る通過又は拡散を防止するために選択された材料を含む。

10

【0087】

代わりに、量子ドットは最初に、ポリマービーズ等のマトリックス材料中に配置されてから、各ビーズが一次マトリックス材料中に含有されて一次粒子が形成され、これにその後表面コーティングが設けられてよい。故に、一次マトリックス材料に含有される半導体ナノ粒子は、「裸の」ナノ粒子であってよく、又は、それ自体が一次マトリックス材料中に配置されてコーティングされたマトリックス材料中に配置されてよい。

20

【0088】

コーティングされた複数の一次粒子は、カプセル化媒体、例えば、制限されないが、LEDカプセル材料中に分散されて、ロバストなQD含有調合物がもたらされてよく、これがその後、以降の処理工程で用いられて、例えば、そのような調合物の所望量をLEDチップ上に堆積させて、QD-LEDベースの発光デバイスがもたらされてよい。任意の所望の数のビーズが、カプセル化媒体中に分散されてよく、埋め込まれてもよい。例えば、調合物は、1から 10^{13} ビーズ、1乃至10,000個のビーズ、又は1乃至1,000個のビーズを含有してよい。ある実施形態では、LEDウェルが 3mm^3 であるLEDがパッキングされて（packed）、ビーズは体積で50%であった。ビーズの直径は、100ミクロンであり、ウェル中におよそ3,000個のビーズが与えられた。ビーズサイズを直径20ミクロンに下げることによって、同じサイズのウェル中に約 4×10^5 個が与えられるであろう。

30

【0089】

カプセル化媒体はその中に、一次粒子を含有するコーティングされた半導体ナノ粒子の1又は複数のタイプを埋め込んでいてよいことは当然に理解されるだろう。即ち、2つ以上の異なるタイプの一次粒子（ナノ粒子を1又は複数含有する）が、同じカプセル化媒体内に埋め込まれてよい。このように、ナノ粒子の集団がナノ粒子の複数の異なるタイプを含む場合、一次粒子の性質は、異なるタイプのナノ粒子と用いられる特定の媒体の双方との適に適合するように選択されてよい。

【0090】

フリーな量子ドット又はコーティングされていない量子ドットを含むビーズに勝る、コーティングされた量子ドット含有ビーズの利点として、空気及び水分に対するより大きな安定性、光酸化に対するより大きな安定性、及び/又は機械的処理に対するより大きな安定性が挙げられる。さらに、サイズが僅か50nm乃至500 μm の範囲に及ぶような小さなマイクロビーズに量子ドットを予め装填し、そしてマイクロビーズを個々にコーティングしてからそのような複数の量子ドット含有ビーズを、UV又は青色LED上のLEDカプセル化材料中に組み込むことによって、結果として生じたLEDベースの発光デバイスによって放射される光の色を、制御可能かつ再生可能に変えることは、比較的単純なプロセスである。

40

【0091】

50

[半導体ナノ粒子]

任意のタイプの半導体ナノ粒子（即ち Q D ）が、本明細書で記載されているように用いられてよい。例えば、ナノ粒子は、周期表の任意の族、例えば、限定されないが、周期表の 1 1 族、1 2 族、1 3 族、1 4 族、1 5 族又は 1 6 族等から選択されるイオンを含有してよい。ナノ粒子は、d - ブロック金属イオンを組み込んでよい。ナノ粒子は、第 1 及び第 2 のイオンならびに / 又は任意で第 3 のイオン及び / もしくは第 4 のイオンを含有してよく、第 1 のイオンは好ましくは周期表の 1 1 族、1 2 族、1 3 族又は 1 4 族から選択され、第 2 のイオンは好ましくは 1 4 族、1 5 族又は 1 6 族から選択される。ナノ粒子は、1 2 族及び 1 6 族のイオン（ I I - V I 半導体材料）、1 3 族及び 1 5 族のイオン（ I I I - V 半導体材料）、1 4 族及び 1 6 族のイオン（ I V - V I 半導体材料）、及び / 又は、1 2 族、1 3 族及び 1 6 族のイオン（ I - I I I - V I 半導体材料）を含有してよい。ナノ粒子は、C d O、C d S、C d S e、C d T e、Z n O、Z n S、Z n S e、Z n T e、I n P、I n A s、I n S b、A l P、A l S、A l A s、A l S b、G a N、G a P、G a A s、G a S b、P b S、P b S e、S i、G e、M g S、M g S e、M g T e、A g I n S₂、C u I n S₂、C u I n S e₂ 及びこれらの組合せからなる群から選択される 1 又は複数の半導体材料を含有してよい。さらに、ナノ粒子は、二元、三元、四元、又はより高い次数の多元コア、コア / シェル、又は、コア / マルチシェル、ドーブ、又は傾斜したナノ粒子であってよい。幾つかの実施形態では、Q D ナノ粒子には、カドミウム及び / 又は他の重金属が基本的に存在していない。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

任意の方法が、本発明の種々の態様において用いられる半導体ナノ粒子を生産するために用いられてよい。例示的な方法では、分子クラスタ化合物の存在下で、クラスタ化合物上でのナノ粒子のシーディング及び成長を可能にする条件下で、ナノ粒子前駆体組成物をナノ粒子の材料に変換することによって、半導体ナノ粒子は生産される。当該方法は、出願人の 2 0 0 5 年 4 月 2 7 日出願の米国特許第 7 8 0 3 4 2 3 号及び / 又は 2 0 0 7 年 9 月 1 0 日出願の米国特許第 7 5 8 8 8 2 8 号に明記されている方法論を用いてよい。これら特許のそれぞれの全内容は、参照によって本明細書の一部となる。ナノ粒子は、第 1 及び第 2 のイオンを組み込んでよく、そしてナノ粒子前駆体組成物は、好ましくは分子クラスタ化合物の存在下で組み合わせられる第 1 及び第 2 のイオンをそれぞれ含有する第 1 及び第 2 のナノ粒子前駆体種を含んでよい。第 1 及び第 2 の前駆体種は、前駆体組成物において別々の種であってよく、第 1 及び第 2 のイオンの双方を含有する単一の分子種の一部を形成してよい。

【 0 0 9 3 】

分子クラスタ化合物を用いる実施形態では、分子クラスタは、第 3 及び第 4 のイオンを含有してよい。第 3 及び第 4 のイオンの少なくとも一方は、第 1 及び第 2 のナノ粒子前駆体種中にそれぞれ含有される第 1 及び第 2 のイオンと異なってよい。第 3 及び第 4 のイオンは、周期表の任意の所望の族、例えば、限定されないが、周期表の 1 1 族、1 2 族、1 3 族、1 4 族、1 5 族又は 1 6 族等から選択されてよい。第 3 及び / 又は第 4 のイオンは、d - ブロック金属イオンであってよい。幾つかの実施形態では、第 3 のイオンは 1 1 族、1 2 族、1 3 族又は 1 4 族から選択され、そして第 4 のイオンは周期表の 1 4 族、1 5 族又は 1 6 族から選択される。

【 0 0 9 4 】

一例として、分子クラスタ化合物は、周期表の 1 2 族及び 1 6 族からそれぞれ第 3 及び第 4 のイオンを組み込んでよく、そして第 1 及び第 2 のナノ粒子前駆体種に由来する第 1 及び第 2 のイオンはそれぞれ周期表の 1 3 族及び 1 5 族のものであってよい。半導体ナノ粒子を分子クラスタを用いて調製する例となるプロセスは、出願人の同時係属の特許出願及び付与された特許、例えば米国特許第 7 5 8 8 8 2 8 号及び米国特許第 7 8 6 7 5 5 6 号に記載されている。

【 0 0 9 5 】

任意のコア、コア / シェル、又はコア / マルチシェルの、ドーブ又は傾斜したナノ粒子に

おける最終的な無機表面原子周りの配位は、通常不完全であり、反応性が高く不完全に配位された原子が粒子の表面上で「ダングリング結合 (dangling bonds)」として作用して、粒子の凝集に至り得る。この問題は通常、「裸の」表面原子を保護有機基（「キャッピング剤」）で不動態化（キャッピング）することによって克服される。

【0096】

多くの場合、キャッピング剤は、ナノ粒子が調製されている溶媒であり、そしてルイス塩基化合物、又は、炭化水素のような不活性溶媒中に希釈されたルイス塩基化合物からなる。孤立電子対が、これは、ナノ粒子の表面に対してドナー配位 (donor type coordination) できるルイス塩基キャッピング剤に存在する。この種のリガンドとしては、限定されないが、ホスフィン（トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、*t*-ブチルホスフィン等）、ホスフィンオキシド（トリオクチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等）、アルキルホスホン酸、アルキルアミン（ヘキサデシルアミン、オクチルアミン等）、アリルアミン、ピリジン、長鎖脂肪酸、及びチオフェンのような単座又は多座リガンドが挙げられる。

10

【0097】

有機材料又はシース材料（キャッピング剤）の最外部層がナノ粒子 - ナノ粒子の凝集を妨げるのを助けることに加えて、この層はまた、ナノ粒子を周囲の電子化学環境から保護し、且つ、他の無機、生物学的及び/又は有機材料への化学結合の手段を提供する。これによって官能基は、ナノ粒子表面から離れる方向に向いて、他の利用可能な分子との結合/反応/相互作用に利用可能となる。例としては、限定されないが、アミン、アルコール、カルボン酸、エステル、酸クロリド、無水物、エーテル、ハロゲン化アルキル、アミド、アルケン、アルカン、アルキン、アレン、アミノ酸、アジド等が挙げられる。量子ドットの最外層（キャッピング剤）はまた、重合可能である官能基を有する配位されたりガンドからなるとよく、そしてナノ粒子の周りにポリマー層を形成するために用いられてよい。最外層はまた、例えば、無機表面（例えばZnS）とチオールキャッピング分子とのジスルフィド結合 (disulphide bond) を介して、最も外側の無機層に直接的に結合される有機ユニットからなってもよい。そのような有機ユニットはまた、粒子の表面に結合しない付加的な官能基を有してよく、粒子の周りにポリマーを形成するために用いられてもよいし、更なる反応/相互作用/化学結合のために用いられてもよい。

20

【0098】

ナノ粒子表面 - 結合リガンドが結合し得る材料の例としては、一次粒子が形成される一次マトリックス材料がある。一次粒子のマトリックス材料と多少なりとも適合性があるリガンドでナノ粒子をプレコーティングすることによって、量子ドットのような半導体ナノ粒子を、先に記載されたタイプの一次マトリックス材料中に組み込む幾つかのアプローチがある。一例として、半導体ナノ粒子がポリマービーズ中に組み込まれ得る実施形態において、ナノ粒子は、重合可能である、疎水性である、親水性である、正に帯電した、もしくは負に帯電した、又はポリマービーズのポリマーと、化学反応、共有結合、又は非共有の相互作用（例えばインターカレーション (interchelation)）によって結合できる反応性基で官能化された表面リガンドを有するように生産されてよい。

30

【0099】

発明者らは、任意の所望の方法を用いて調製された量子ドットを得て、これらの量子ドットをシリカ又はポリマービーズ中に組み込むことができること、そしてその後、ビーズを、酸化アルミニウムとアルミニウムアルコキシドポリマー（アルコーン）のような無機及び/又はポリマー材料の交互の層の保護多層バリアでコーティングすることで、コーティングされていないビーズと比較して、化学的及び/又は熱的処理環境について光学特性の安定性が増しており、より顕著にロバストで、容易に処理可能な量子ドット含有材料を提供できることを確認した。多層アーキテクチャにより、欠陥及び/又はクラックが、それらの起源の層に閉じ込められて、ガス及び/又は水分バリアとしてのコーティングの完全性が維持されることで、以降の量子ドット含有デバイスの寿命が延びることが確実となる。このコーティングされた量子ドット含有ビーズは、広範囲にわたる用途、例えば、特

40

50

に、限られないが、コーティングされたQD-ビーズが、ホストLEDカプセル材料内に埋め込まれてから、固体LEDチップ上に堆積して、量子ドットベースの発光デバイスが形成されているLEDベースの発光デバイスの製造に用いられてよい。

【0100】

QD含有ビーズへの表面コーティングの適用は、光学的性能及び/又は安定性の悪化に至る虞がある。(コーティング材料の本来備わっている特性、ビーズ直径、及びALD処理条件によって影響される)ある厚さを超えると、無機コーティング材料は、図7Bにおいて Al_2O_3 コーティングされたビーズについて示されるようにクラッキングする傾向がある。これは、有害な種(酸素及び/又は水分等)に対するバリアとしてのコーティング材料の完全性を損なうので、コーティングされたQD-ビーズ含有デバイスの光学的性能の寿命の悪化に至る。それにも拘わらず、水、酸素及び他の有害な種に対する不浸透性及び/又はQD含有ビーズに対する、以降の苛酷な物理的及び/又は化学的処理条件からの保護のレベルを最大にするために、比較的厚いコーティングが所望され得る。その問題は、バリア及びスペーサコーティング材料の交互の層を堆積することで、表面コーティングを適用することによって、本発明において回避される。ここで、個々の各層は比較的薄いので、クラック形成の可能性が低減する一方で、全体のコーティングは、ガス-バリアとして適切に機能するほど十分に厚い。層内の欠陥又はクラック形成が生じた場合、バリア及びスペーサ材料の層を交互に堆積させることによって、クラックが隣接する層に伝搬する可能性は低い。故に、クラックの存在下でも、有害な種の小分子による一次粒子への攻撃のための拡散経路は入り組んでしまうので、そのようなプロセスは起こり得なくなる。

10

20

【0101】

[量子ドットのビーズ中への組込み]

量子ドットをビーズ中に組み込む最初の工程を検討すると、第1の選択肢は、量子ドットを直接的にビーズ中に組み込むものである。第2の選択肢は、量子ドットをビーズに物理的捕捉により固定するものである。これらの方法を用いて、単一タイプの量子ドット(例えば、1色)だけを含むビーズの集団を、単一タイプの量子ドットをビーズに組み込むことによって製造することができる。或いは、2つ以上のタイプの量子ドット(例えば、2以上の色)を含むビーズを、2つ以上のタイプの量子ドット(例えば、材料及び/又は粒子サイズ)の混合物をビーズに組み込むことによって製造することができる。その後、そのような混合ビーズは、任意の適切な比率で組み合わせられて、一次光源(例えばLED)によって放射された一次光による励起の後に、任意の所望の二次光の色を放射してよい。

30

【0102】

量子ドットをビーズに組み込む方法が、出願人の同時係属の米国特許出願公開第2011/0068321号及び第2011/0241229号に記載されている。QD-ビーズ光放射デバイスのその後の形成は、同時係属の米国特許出願公開第2010/0123155号及び第2011/0068322号(2010年9月23日出願。これらの出願の内容は、参照によって本明細書の一部となる)に記載されている。

【0103】

ビーズ形成中に、一次粒子(即ちビーズ)に量子ドットを直接的に組み込む第1の選択肢に関して、非限定的な例としては、適切なコア、コア/シェル又はコア/マルチシェルナノ粒子(例えば、InP/ZnSコア/シェル量子ドット)が、1又は複数のビーズ前駆体(例えば、アクリレートモノマー、シリケート材料、又は双方の組合せ)に接触してから、適切な条件に曝されて(例えば、重合開始剤の導入)、ビーズ材料が形成される。当該戦略は、量子ドットのビーズへの統計学的にランダムな組込みをもたらすので、重合反応は、統計学的に類似の量の量子ドットを含むビーズをもたらすこととなる。ビーズサイズは、ビーズを構築するのに用いられる重合反応の選択によって制御でき、更には、重合方法が選択されると、ビーズサイズもまた、適切な反応条件を選択することで制御できる。例えば、懸濁重合反応において、反応混合物をより急速に攪拌することで、より

40

50

小さなビーズが生じる。さらに、ビーズの形状は、反応がモールド内で実行されるか否かと併せた手順の選択によって、容易に制御される。ビーズを構成するモノマー混合物の組成を変えることで、ビーズ組成を変えることができる。同様に、ビーズは、様々な量の1又は複数の架橋剤（例えば、ジビニルベンゼン）で架橋されてもよい。ビーズが高度の架橋（例えば5モル%を超える架橋剤）により構築される場合、ビーズ形成反応中にポロゲン（例えば、トルエン又はシクロヘキサン）を組み込むことが所望されてよい。そのような方法でのポロゲンの使用により、各ビーズを構成するマトリックス内に永続的な細孔が残る。これらの細孔は、量子ドットのビーズへの進入を可能にするほど十分に大きいのがよい。

【0104】

量子ドットを一次粒子に組み込む第2の選択肢に関して、量子ドットは、一次マトリックス材料中に物理的捕捉を介して固定されてよい。例えば、量子ドットの、適切な溶媒（例えば、有機溶媒）中の溶液が、一次粒子のサンプルと共にインキュベートされてよい。任意の適切な方法を用いて溶媒を除去することで、量子ドットは、一次粒子の一次マトリックス材料中に固定される。量子ドットは、一次粒子内に固定されたままであるが、サンプルが、量子ドットが溶解し易い溶媒（例えば、有機溶媒）中に再懸濁されない限りにおいてである。この段階で、表面コーティングはビーズに適用されてよい。量子ドットの、粒子形成反応（即ち、先に記載された第1の選択肢）中の一次粒子中への組み込みと同様に、予め製造された一次粒子は、任意の形状、サイズ及び組成であってよく、任意の程度の架橋剤を有してよく、そして、ポロゲンの存在下で構築される場合には、永続的な細孔を含んでよい。量子ドットの有機溶媒中の溶液をインキュベートしてから、この量子ドット溶液を一次粒子に加えることによって、量子ドットは、一次粒子に吸収されてよい（imbibed）。溶媒は、一次粒子を濡らすことができなければならない。そして、少し架橋された、好ましくは、0乃至10%架橋された、最も好ましくは0乃至2%架橋された一次粒子の場合、溶媒は、ポリマーマトリックスを膨張させ、加えて量子ドットを溶媒和させるべきである。一旦量子ドット溶液が一次粒子とインキュベートされると、溶媒は、例えば、混合物を加熱して、溶媒を蒸発させ、且つ、一次粒子を構成する一次マトリックス材料中に量子ドットを埋めることによって、又は、代わりに、量子ドットが容易に溶解しないが、第1の溶媒と混合して量子ドットを一次マトリックス材料に沈殿させる第2の溶媒の添加によって、取り出されてよい。固定は、一次粒子が化学的に反応性でなければ、可逆的であり得る。しかしながら、一次粒子が化学的に反応性であれば、量子ドットは、化学的、共有的、イオンの、又は任意の他の形態の相互作用によって、一次マトリックス材料にいつまでも保持され得る。双方の方法論は、前記した同時係属の米国特許出願に詳細に記載されている。

【0105】

[量子ドットの、ゾル-ゲル中への組み込みによるガラスの生産]

上記のように、適切な一次マトリックス材料は、ゾル-ゲル又はガラス等の光学的に透明な媒体である。そのような一次マトリックス材料は、先に述べたような粒子形成プロセス中に量子ドットを一次粒子に組み込むのに用いられる方法と類似したやり方で形成されてよい。例えば、単一タイプの量子ドット（例えば、1色）が、ゾル-ゲル又はガラスを生産するために用いられる反応混合物に加えられてよい。或いは、2つ以上のタイプの量子ドット（例えば、2つ以上の色）が、ゾル-ゲル又はガラスを生産するために用いられる反応混合物に加えられてよい。これらの手順によって生産されるゾル-ゲル及びガラスは、任意の形状、形態構造又は三次元構造を有してよい。例えば、生じた一次粒子は、球形であっても、ディスク状であっても、棒状であっても、卵形であっても、立方体であっても、矩形であってもよく、多くの他の起こり得る任意の構成であってよい。

【0106】

[バッファ層の適用]

ALDコーティングされたQD含有ビーズの場合、ビーズ表面は、選択された無機バリア及び/又はスペーサコーティング材料との適合性がないかもしれない。例えば、QD-

10

20

30

40

50

ポリマービーズの表面への Al_2O_3 の ALD による適用は、処理条件に起因して、ビーズへのダメージが生じ、光学特性が悪化して、ビーズ表面への無機バリアコーティングの付着が不十分となる虞がある。アクリレートベースのビーズの場合、非常に極性のあるポリマーコーティング、例えばポリエチレングリコール (PEG) は、ビーズ表面にあまり付着しない。これらの問題を克服するために、ある実施形態では、QD - ビーズコーティングの堆積前に、一次粒子が第 2 のポリマー中にカプセル化されて、二次粒子が形成される。ここで、第 2 のポリマー材料の薄い層が、一次粒子の表面上に堆積してバッファ層として作用して、一次粒子と第 1 の無機又はポリマーコーティング材料との付着を向上させる一方で、コーティングプロセスで起こりうる悪影響から一次粒子を保護する。コーティングは、当業者に知られている任意の技術によって適用されてよく、一次粒子 (ビーズ) を形成するのに以前に記載された任意の方法、例えば、溶液又は懸濁重合、又は、以降で多層コーティング材料を堆積させるのに用いられる方法、ALD が挙げられ得るが、これらに制限されない。非限定的な例が、出願人の同時係属の米国特許出願公開第 2011/0068321 号に詳述されている。バッファ層は、親水性表面 (例えば、-OH 末端基を有する) を提供し得、ポリマーであっても架橋剤であってもよく、適切な例として、制限されないが、ポリ (エーテル)、ポリ (チオエーテル)、ポリ (チオール)、ポリ (カルボニル)、ポリ (エステル)、ポリ (アミド) が挙げられる。非限定的な例として、トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA) 架橋剤バッファ層が、QD - ポリ (ラウリルメタクリレート) ビーズの表面に、ポリ (ビニルアセテート) (PVA) / 水溶液中の懸濁重合を介して適用されてから、 Al_2O_3 コーティングが ALD によって堆積して、QD - ビーズを保護し、ビーズ表面に対するアルミナの付着を向上させる。

【0107】

[表面コーティングの適用]

表面コーティング材料の少なくとも 1 つを堆積させるプロセスが ALD である。しかし、勿論、他の適切な技術が用いられてよい。ALD による、例として金属酸化物表面コーティングを用いる表面コーティングの提供は、以下の 4 つの基本的な工程を特徴とする。

- 1) 量子ドット含有一次粒子の表面を金属前駆体に曝す工程；
- 2) 一次粒子を含有する反応チャンバをパージして、非反応金属前駆体及びガス状反応副産物を取り出す工程；
- 3) 一次粒子の表面を酸化物前駆体に曝す工程；及び
- 4) 反応チャンバをパージして、非反応酸化物前駆体及びガス状反応副産物を取り出す工程。

【0108】

その後、先の工程は、任意の所望の回数繰り返されて、所望の厚さ、例えばおよそ 1 から 500 nm の厚さの表面コーティングを実現してよい。各反応サイクルは、所定量のコーティング材料を一次粒子の表面に加える。1 サイクルは、時間がおおよそ 2 から 5 分かかり、0.6 から 3 の表面コーティングを堆積させてよい。

【0109】

3D 粒子 (QD - ビーズ等) をコーティングするために、流動化ベッドが用いられてよく、粒子が攪拌されて、バッチ内の全粒子の表面全体を覆う均一なコーティングが達成される。多くの流動化方法が、先行技術において記載されている。幾つかの実施形態において、QD - ビーズの流動化は、ビーズを支持する焼結フリットを用いて達成され、ビーズの攪拌が、不活性キャリアガス (N_2 又は Ar 等) の連続フロー又はパルスの何れかによって誘導される。しかしながら、攪拌は必ずしも不活性ガスによって生じる必要はない。例えば、当業者であれば、前駆体ガスの十分なフローにより攪拌が生じることを認識するであろう。

【0110】

先の ALD 工程は、「半パルス」又は「完全パルス」の何れかの条件下で実行されてよい。本明細書中の用語「半パルス」は、前駆体ガス (複数) の全てではなく少なくとも一方への曝露中の、不活性ガスによるパルスを指すと理解されるべきである。プロセスが 2

10

20

30

40

50

つの前駆体曝露工程を組み込む場合、半パルスは、1つの前駆体曝露工程中のパルスを指す。本明細書中の用語「完全パルス」は、全ての前駆体ガスへの曝露中の不活性ガスによるパルスを指すと理解されるべきである。幾つかの実施形態において、半パルス条件下で、QD含有ビーズは、金属前駆体への曝露（工程1）中にガスパルスによって攪拌される。代替の実施形態において、半パルス条件下で、QD-ビーズは、酸化物前駆体への曝露（工程3）中にガスパルスによって攪拌される。先の実施例において、完全パルス条件下で、QD含有ビーズは、金属及び酸化物前駆体の双方への曝露（工程1及び工程3）中に不活性ガスパルスによって攪拌される。ALD工程はまた、部分的パルス条件下で実行されてよく、これによってQD含有ビーズが、金属及び/又は酸化物曝露の一部の間に、パルスガスによって攪拌される。本明細書中の用語「部分的パルス」は、1又は複数の前駆体曝露工程の期間の一部の間の不活性ガスによるパルスを指すと理解されるべきである。

10

【0111】

ALDを介した無機-有機ハイブリッドポリマースペーサコーティングの適用（一例としてアルミニウムアルコキシドポリマーを製造する）は、以下の4つの基本的な工程を含む：

- 1) 量子ドット含有一次粒子の表面を金属前駆体に曝す工程；
- 2) 一次粒子を含有する反応チャンバをパージして、非反応金属前駆体及びあらゆるガス状反応副産物を取り出す工程；
- 3) 一次粒子の表面を有機ポリマー前駆体（モノマー）に曝す工程；ならびに
- 4) 反応チャンバをパージして、非反応モノマー及びあらゆるガス状反応副産物を取り出す工程。

20

【0112】

その後、先の工程は、任意の所望の回数繰り返されて、所望の厚さ、例えば約1乃至500nmの厚さの表面コーティングを実現してよい。各反応サイクルは、所定量のコーティング材料を一次粒子の表面に加える。ある実施形態では、1サイクルは、時間を約2乃至5分要し、0.6乃至10の表面コーティングを堆積させてよい。これらの工程は、先に述べた半パルス、完全パルス、又は部分的パルスの何れの条件下で実行されてよい。

【0113】

ある実施形態において、QD-ビーズコーティングは、1又は複数のタイプのバリア及び1又は複数のタイプのスペーサ材料が交互になった複数層を含む。バリア及びスペーサコーティングの交互の層の堆積において、ある実施形態では、随意選択的にバッファ層で予めコーティングされているQD含有一次粒子の表面上に堆積する第1のコーティング層は、スペーサ材料の層である。スペーサ層を直接的に一次粒子（又はバッファ層）の表面に適用することによって、一次粒子（又は該当する場合、バッファ層）表面へのバリア材料の付着に関する潜在的な問題が回避され得る。

30

【0114】

別の実施形態では、随意選択的にバッファ層で予めコーティングされているQD含有一次粒子の表面上に堆積する第1のコーティング層は、バリア材料の層である。一次粒子の表面へのバリア層の直接的な適用は、ビーズ表面へのスペーサコーティング材料の直接的な適用よりも、QD-ビーズ表面へのダメージを少なくし得る。

40

【0115】

ある実施形態では、多層コーティングは、バリア及びスペーサコーティングの交互になっている層を含んでおり、無機層で終わる。無機で終わる表面コーティングは、大気的水分に対して非常に安定しており、QDを含有するコーティングされたビーズの周囲条件下での貯蔵及び/又は取扱いが容易になる可能性がある。

【0116】

代替の実施形態では、多層コーティングは、バリア及びスペーサコーティングの交互の層を有しており、ポリマー層で終わる。ポリマーで終わる表面コーティングは、QDを含有するコーティングされたビーズを、有機溶媒及び/又はLEDカプセル化媒体に適合させる化学官能性を提供し、発光デバイスへの組込みが容易になる。更なる実施形態におい

50

て、多層コーティングは、2つ以上の無機バリアコーティングの交互の層を含んでよく、全無機多層ガス-バリアコーティングが形成される。

【0117】

A L Dが他の堆積技術と組み合わせられて、多層コーティングが形成されてよい。非限定的な例として、無機バリア及び有機スペーサ材料の交互の層を有する多層コーティングが、A L Dを用いて無機バリア層を堆積させ、そして溶液重合を用いて有機ポリマースペーサ層を堆積させて、形成されてよい。層堆積は、所望のコーティング厚が達成されるまで続いて、無機バリア又はポリマースペーサ外側コーティング層の何れかで終わってよい。外側層の組成は、特定の処理媒体又は用途との適合性を与えるように選択されてよい。非限定的な例として、ポリマーで終わる外側スペーサコーティング層は、Q Dを含有するコーティングされたビーズの、L E Dカプセル化媒体との適合性を実現することが所望されてよい。

10

【0118】

ある実施形態では、多層コーティングに組み込まれる材料と異なるコーティング材料が、終りに来る外側コーティング層として適用されてよく、コーティングされたQ D - ビーズに特定の特性を、及び/又は、特定の処理媒体又は用途との適合性を与えてよい。終りに来る外側コーティング層の材料の例としては、制限されないが、Z n O、Z r O₂又はS i O₂が挙げられる

【0119】

注目すべき無機表面コーティングは、A l₂O₃である。約20乃至30nmまでしかないA l₂O₃表面コーティングは、A L Dによって約50乃至120、より具体的には70乃至90の温度にて、トリメチルアルミニウム及び水を前駆体として用いて適用され、非常に低い水蒸気透過速度、並びに、他のガス及び液体に対する低い透過性を示す。このプロセスは、実施例1及び実施例2において実証される。代替の実施形態では、オゾンが、A l₂O₃等の無機金属酸化物材料の堆積における酸化物前駆体として、水の代わりに用いられてよい。

20

【0120】

注目すべきハイブリッド無機-有機ポリマー表面コーティングは、アルミニウムアルコキシドアロイポリマーである。最大で約5乃至100nmのアルミニウムアルコキシドアロイポリマー表面コーティングが、約50乃至120、より具体的には70乃至90の温度にて、T M A、エチレングリコール(E G)及び水を前駆体として用いて、A L Dによって適用されて、ガス-バリアコーティングの厚さ全体を通る、隣接する無機層における欠陥の伝搬を防止して、Q D含有ビーズの熱的安定性を向上させ、及び/又は、Q D - ビーズ材料及び/又はその後の処理媒体、例えば、制限されないが、L E Dカプセル材料との金属酸化物コーティングの適合性を向上させ得る。このタイプのプロセスの例は、実施例4において実証される。

30

【0121】

本発明の幾つかの実施形態にも基づく多層コーティングの堆積は、A l₂O₃及びアルミニウムアルコキシドアロイポリマーの交互の層から構成されており、優れた光学的性能の寿命及び熱的安定性を示す、コーティングされたQ D含有ビーズをもたらす。これは、ほとんど欠陥のない、厚いガス-バリアコーティングのためである。個々の各Q D含有ポリマービーズの表面上に多層コーティングを堆積させることによって、先行技術の方法を用いる場合に生じる虞がある他のデバイス成分へのダメージのリスクなく、Q D - ビーズが発光デバイスに組み込まれて、オプトエレクトロニクスデバイスがカプセル化ポストアセンブリ(post-assembly)となり得る。

40

【0122】

代替の実施形態では、1又は複数の表面コーティングは、一次粒子の表面上にインサイチュで生じる。非限定的な例として、量子ドット含有一次粒子の表面が、重合性モノマーに接触してよく、これはその後、粒子の表面上で重合して、粒子にポリマー表面コーティングが生じる。モノマーによる粒子の接触がもたらされる一方法は、モノマー混合物中に

50

粒子を分散させることであり、任意で架橋剤、及び必要に応じて重合開始剤、例えば光開始剤を含んでいる。その後、用いられているモノマーに適切な任意の方法で重合が生じてよく、例えば光重合可能なモノマーが用いられる場合、一次粒子及び任意で光開始剤を含有するポリマー混合物は、その後、適切な放射線（UV等）源に曝されてよい。

【0123】

保護表面コーティングが提供されている、コーティングされたQD含有一次粒子の種々の実施形態が、図10乃至図13に示されている。図10は、ポリマービーズの形態の一次粒子（1）内にトラップされた量子ドットの集団を示す。一次粒子（1）は、例えば、無機バリア及びポリマースペース材料の交互になっている層（コーティング1（2）及び2（3）、交換可能）の多層表面コーティングが提供されてから、LED上に堆積したLEDカプセル材料の形態である二次マトリックス材料中に分散して、本発明の実施形態に従う発光デバイス（4）が提供される。

10

【0124】

図11は、第1のタイプのポリマー（ポリマー1）から製造されたポリマービーズ（1）の形態の一次粒子にトラップされた量子ドットの集団を示し、これらは、第2のタイプのポリマー材料（ポリマー2）のパウファ層（2）にカプセル化されて、二次粒子が形成される。二次粒子の表面には、例えば、無機バリア及びポリマースペース材料の交互の層（コーティング1（3）及び2（4）、交換可能）の多層保護表面コーティングが設けられる。その後、カプセル化された一次粒子は、LED上に配置されたLEDカプセル材料の形態の二次マトリックス材料中に分散させられて、発光デバイス（5）が提供される。

20

【0125】

図12は、ポリマービーズ（ビーズ1（1））の形態である一次粒子の集団にトラップされた量子ドットの集団を示しており、各一次粒子には、例えば、本発明の実施形態に従う無機バリア及びポリマースペース材料の交互の層の多層表面コーティング（2）が設けられている。コーティングされた一次粒子は、第2のタイプのビーズ（ビーズ2（3））内に分散されて、「ビーズインビーズ」複合材料（4）が生じ、これらが、図示されているように、LED上に配置されたLEDカプセル材料の形態である二次マトリックス材料中に分散して、発光デバイス（5）が提供されることが示されている。

【0126】

図13は、ポリマービーズ（（1）及び（2））の形態の一次粒子の集団にトラップされた量子ドットの集団を示す。一次粒子の集団は、第2のタイプのビーズ中に分散して、「ビーズインビーズ」複合材料（5）が生じ、これ自体が、例えば、本発明の実施形態に従う無機バリア及びポリマースペース層の交互の層（コーティング1（3）及び2（4）、交換可能）の多層表面コーティングでコーティングされる。その後、コーティングされたビーズインビーズ複合材料（5）は、図示されているように、LED上に配置されるLEDカプセル材料の形態である二次マトリックス材料中に分散させられて、本発明の実施形態に従う発光デバイス（6）が提供されてよい。

30

【0127】

[コーティングされたQD - ビーズの適用 - LEDカプセル材料への組込み]

量子ドットを含有するビーズへの表面コーティングの提供は、先に概説されたような多くの利点を有する一方、1つの重要な利点として、コーティングされた量子ドット - ビーズ（コーティングされたQD - ビーズ）が単に所望量のコーティングされたQD - ビーズ材料を計量して、これを所望量のLEDカプセル材料に加えることによって、市販のLEDカプセル材料中に組み込まれ得ることがある。コーティングされたQD - ビーズをLEDカプセル材料に組み込んでから、適切なLEDカプセル化材料を含む発光デバイスを形成する方法、並びにカラーインデクシング（color indexing）及びカラーレンダリング（colour rendering）の方法は、出願人の同時係属の米国特許出願公開第2011/0068322号に詳述されており、本明細書に記載されているコーティングされたQD - ビーズに適用可能である。

40

【実施例】

50

【 0 1 2 8 】

以下の実施例 1 は、金属酸化物が A L D コーティングされた量子ドット含有ビーズの完全パルス条件下での調製を記載しており、これは例えば、新しい、向上した量子ドットベースの発光デバイスの製造において用いられ得る。以下の実施例 2 は、金属酸化物が A L D コーティングされた量子ドット含有ビーズの半パルス条件下での調製を記載している。

【 0 1 2 9 】

以下の実施例 3 は、無機バリアが A L D コーティングされた量子ドット含有ビーズの完全パルス条件下での調製を記載している。

【 0 1 3 0 】

実施例 4 は、ハイブリッド無機 - 有機ポリマーアロイが A L D コーティングされた量子ドット含有ビーズの完全パルス条件下での調製を記載している。

10

【 0 1 3 1 】

実施例 3 及び実施例 4 に記載される A L D プロセスは組み合わせられて、実施例 5 に記載される多層コーティングを形成し得る。

【 0 1 3 2 】

或いは、実施例 1 乃至実施例 4 に記載される A L D プロセスは、2 つ以上の異なるタイプのコーティング材料を交互に堆積させる相補的な技術と組み合わせられて、多層コーティングを形成し得る。

【 0 1 3 3 】

出願人に付与された米国特許第 7 8 0 3 4 2 3 号、第 7 5 8 8 8 2 8 号及び第 7 8 6 7 5 5 6 号に記載されているような、量子ドットの調製方法が用いられてよいが、本発明は、これらの技術によって合成される量子ドットに制限されない。量子ドットは、当業者に知られている任意の技術によって合成されてよい。さらに、量子ドットをポリマーマイクロビーズ中に組み込むための当業者に知られている任意の技術が、本発明において用いられてよい。適切な Q D - ビーズの形成方法の非限定的な例は、出願人の同時係属の米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 1 3 8 1 3 号及び第 2 0 1 1 / 0 0 6 8 3 2 1 号に記載されており、これらが用いられてよい。

20

【 0 1 3 4 】

[実施例 1]

[金属酸化物が A L D コーティングされた量子ドット含有ビーズの完全パルス条件下での調製]

30

赤色発光 I n P / Z n S / Z n O コア / マルチシェル量子ドット (P L _{m a x} = 6 0 6 n m 、 F W H M = 5 8 n m 、 P L Q Y = 8 2 %) を、ポリ (ラウリルメタクリレート) マイクロビーズ中に組み込み、P V A / H ₂ O 溶液中での懸濁重合を介して調製したトリメチロールプロパントリメタクリレートシェルでコーティングした。

【 0 1 3 5 】

Q D 含有アクリレートビーズを、5 0 μ m の細孔サイズの頂部フリット及び 1 5 0 μ m の細孔サイズの底部フリットを有する、カートリッジ内の A L D リアクタに入れた。A L D を完全パルス条件下で実行し、T M A 及び H ₂ O のパルスの間、2 , 0 0 0 s e e m の N ₂ ブーストを加えた。N ₂ をキャリアガスとして、そして反応体曝露間のパーージとして用いた。

40

【 0 1 3 6 】

A l ₂ O ₃ コーティングを、合計 5 0 0 回の A L D サイクルを用いて、8 0 にて成長させた。サイクルの総数は、3 0 サイクルのプライマー層に続く機械的分解、そしてその後の 2 3 5 回の A L D サイクルに続く機械的分解の更なる 2 工程からなる。各サイクルは、以下の工程を含む。

1) 0 . 8 s の T M A 導入 ; 1 0 0 s e e m の N ₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 2 0 0 0 s e e m の N ₂ パルスを、T M A ライン及び水前駆体ラインの双方に、ビーズの攪拌のために通す。

2) 1 s の N ₂ パージ。

50

3) 工程 1 及び工程 2 をさらに 2 回繰り返す。

4) 0.8 s の TMA 導入; 100 s e e m の N_2 パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 2000 s e e m の N_2 パルスを、TMA ライン及び水前駆体ラインの双方に、ビーズの攪拌のために通す。

5) 125 s の N_2 パージ。

6) 0.8 s の H_2O 導入; 100 s e e m の N_2 パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 2000 s e e m の N_2 パルスを、TMA ライン及び水前駆体ラインの双方に、ビーズの攪拌のために通す。

7) 1 s の N_2 パージ。

8) 工程 6 及び工程 7 をさらに 2 回繰り返す。

9) 0.8 s の H_2O 導入; 100 s e e m の N_2 パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 2000 s e e m の N_2 パルスを、TMA ライン及び水前駆体ラインの双方に、ビーズの攪拌のために通す。

10) 150 s の N_2 パージ。

【0137】

2,000 s e e m の N_2 ブーストを、各前駆体導入の開始 0.3 s 後に加えた。

【0138】

[発光デバイス中への量子ドット含有アクリレートビーズの組込み]

窒素を充填したグローブボックスにて、Pt 触媒の存在下で、QD 含有アクリレートビーズを、市販のシリコン樹脂 (SCR1011、信越化学工業株式会社) と組み合わせた。入念に混合した後、溶液を LED ケースに移して、48 時間周囲温度にて硬化させた。

【0139】

LED デバイスの PL 強度半減期 (T_{50}) は、約 3,300 h (図 14) であり、同じバッチの、ALD コーティングしていない QD 含有ビーズを用いて製造した LED デバイスの T_{50} と比較して、約 250 倍向上した (図 15)。

【0140】

[実施例 2]

[半パルス ALD を用いての Al_2O_3 による量子ドット含有アクリレートビーズのコーティング]

QD 含有アクリレートビーズを、50 μm の細孔サイズの頂部フリット及び 150 μm の細孔サイズの底部フリットを有する ALD リアクタに入れた。半パルス条件下で ALD を実行し、TMA パルスの間、2,000 s e e m の N_2 ブーストを加えた。 N_2 をキャリアガスとして、そして反応体曝露間のパージとして用いた。

【0141】

Al_2O_3 コーティングを、合計 500 回の ALD サイクルを用いて 80 μm にて成長させた。サイクルの総数は、30 サイクルのプライマー層に続く機械的分解、そしてその後の 235 の ALD サイクルに続く機械的分解の更なる 2 工程からなる。各サイクルは、以下の工程を含んでいた。

1) 150 s e e m の N_2 ラインフローを、 H_2O ライン及び 1 スペアラインに通し、そして 50 s e e m で、TMA ライン及び 1 スペアラインに通す、0.2 s の H_2O 導入。

2) 0.5 s の N_2 パージ。

3) 工程 1 及び工程 2 をさらに 8 回繰り返す。

4) 150 s e e m の N_2 ラインフローを、 H_2O 及び 1 スペアラインに通し、そして 50 s e e m で、TMA ライン及び 1 スペアラインに通す、0.2 s の H_2O 導入。

5) 120 s の N_2 パージ。

6) 0.8 s の TMA 導入; 50 s e e m の N_2 パージガスを、TMA ライン及び 1 スペアラインに通し、そして 150 s e e m を、 H_2O ライン及び 1 スペアラインに通す。

2000 s e e m の N_2 パルスを、TMA ライン及び水前駆体ラインの双方を通して、ビ

10

20

30

40

50

ーズの攪拌のために加えた。

7) 1 s の N_2 パージ。

8) 工程 6 及び工程 7 をさらに 2 回繰り返す。

9) 0.8 s の TMA 導入; 50 s e e m の N_2 パージガスを、TMA ライン及び 1 スペアラインに通し、そして 150 s e e m を、 H_2O ライン及び 1 スペアラインに通す。2000 s e e m の N_2 パルスを、TMA ライン及び H_2O 前駆体ラインの双方を通して、ビーズの攪拌のために加えた。

10) 164.7 s の N_2 パージ。

【0142】

N_2 ブーストを、各 TMA 導入中に 0.3 s 加えた。

【0143】

[実施例 3]

[完全パルス ALD を用いた酸化アルミニウムバリア層による量子ドット含有アクリレートビーズのコーティング]

QD 含有アクリレートビーズを、50 μm の細孔サイズの頂部フリット及び 150 μm の細孔サイズの底部フリットを有する ALD リアクタに入れた。完全パルス条件下で ALD を実行し、前駆体パルスの間、250 s e e m の N_2 ブーストを加えた。 N_2 を前駆体キャリアガスとして、そして反応体曝露間のパージガスとして用いた。

【0144】

酸化アルミニウムバリアコーティングを、合計 250 の ALD サイクルを用いて 80 にて成長させた。サイクルの総数は、30 サイクルのプライマー層、その後にはふるい分け (sieving) がなされ、そして層を完成させるための 220 サイクルからなる。各サイクルは、以下の工程を含んでいた。

1) 0.8 s の TMA 導入; 100 s e e m の N_2 パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 1.3 s の 250 s e e m の N_2 パルスを、TMA ラインに、ビーズの攪拌のために通す。

2) 0.5 s の N_2 パージ

3) 工程 1 及び工程 2 をさらに 2 回繰り返す

4) 0.8 s の TMA 導入; 100 s e e m の N_2 パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 1.3 s の 250 s e e m の N_2 パルスを、TMA ラインに、ビーズの攪拌のために通す。

5) 120 s の N_2 パージ。

6) 0.8 s の H_2O 導入; 100 s e e m の N_2 パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 1.3 s の 250 s e e m の N_2 パルスを、水前駆体ラインに、ビーズの攪拌のために通す。

7) 0.5 s の N_2 パージ。

8) 工程 6 及び工程 7 をさらに 2 回繰り返す。

9) 0.8 s の H_2O 導入; 100 s e e m の N_2 パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に 1.3 s の 250 s e e m の N_2 パルスを、水前駆体ラインに、ビーズの攪拌のために通す。

10) 120 s の N_2 パージ。

【0145】

N_2 ブーストを、各前駆体導入中に 0.0 s 加えた。

【0146】

[実施例 4]

[完全パルス ALD を用いたアルミニウムアルコキシドアロイポリマースペーサ層による量子ドット含有アクリレートビーズのコーティング]

QD 含有アクリレートビーズを、50 μm の細孔サイズの頂部フリット及び 150 μm の細孔サイズの底部フリットを有する ALD リアクタに入れた。完全パルス条件下で ALD を実行し、前駆体パルスの間、250 s e e m の N_2 ブーストを加えた。 N_2 を前駆体

10

20

30

40

50

キャリアガスとして、そして反応体曝露間のパージガスとして用いた。エチレングリコール前駆体を、反応チャンバ中への導入前に、80 に加熱した。

【0147】

アルミニウムアルコキシドアロイポリマーコーティングを、合計125のALDサイクルを用いて80 にて成長させた。サイクルの総数は、15サイクルのプライマー層、その後のふるい分け、そして層を完成させるための110サイクルからなる。各サイクルは、以下の工程を含んでいた。

1) 0.8 sのTMA導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、TMAラインに、ビーズの攪拌のために通す。

2) 0.5 sのN₂ パージ。

3) 工程1及び工程2をさらに2回繰り返す。

4) 0.8 sのTMA導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、TMAラインに、ビーズの攪拌のために通す。

5) 120 sのN₂ パージ。

6) 0.8 sのエチレングリコール導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、エチレングリコールラインに、ビーズの攪拌のために通す。

7) 0.5 sのN₂ パージ。

8) 工程6及び工程7をさらに2回繰り返す。

9) 0.8 sのエチレングリコール導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、エチレングリコールラインに、ビーズの攪拌のために通す。

10) 180 sのN₂ パージ。

11) 0.8 sのTMA導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、TMAラインに、ビーズの攪拌のために通す。

12) 0.5 sのN₂ パージ

13) 工程11及び工程12をさらに2回繰り返す。

14) 0.8 sのTMA導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、TMAラインに、ビーズの攪拌のために通す。

15) 120 sのN₂ パージ

16) 0.8 sのH₂O導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、水前駆体ラインに、ビーズの攪拌のために通す。

17) 0.5 sのN₂ パージ。

18) 工程16及び工程17をさらに2回繰り返す。

19) 0.8 sのH₂O導入；100 s e e mのN₂ パージガスを、全ての前駆体ラインに通すが、例外的に1.3 sの250 s e e mのN₂ パルスを、水前駆体ラインに、ビーズの攪拌のために通す。

20) 120 sのN₂ パージ。

【0148】

N₂ ブーストを、各前駆体導入中に0.0 s加えた。

【0149】

[実施例5]

[完全パルスALDを用いた多層Al₂O₃ / アルミニウムアルコキシドアロイポリマー / Al₂O₃ コーティングによる量子ドット含有アクリレートビーズのコーティング]

1) 30サイクルのプライマー層、その後のふるい分けに続く220サイクルによって

10

20

30

40

50

構成された、実施例 3 に記載された 250 回の総サイクルの酸化アルミニウム層。

2) 15 サイクルのプライマー層、その後のふるい分けに続く 110 サイクルからなる、実施例 4 に記載された 125 回の総サイクルのアルミニウムアルコキシドアロイポリマーペースタ層。

3) 実施例 3 に記載された 250 総サイクルの酸化アルミニウム層。この場合、250 サイクルをプライマー層なしで完了した。

【0150】

このように形成した QD - ビーズの SEM 画像を図 16 に示す。コーティングは、ほとんど欠陥がないように見える。

【0151】

[実施例 6]

パルス攪拌ベッドによる ALD コーティングプロセスを、以下の非限定的な実施例によって示す。

【0152】

ミクロンサイズの粉末粒子の ALD コーティングでは、トリメチルアルミニウム (TMA) 及び水 (H_2O) を ALD 前駆体として使用し、以下のプロセスパラメータを用いることができる：

1) 不活性パージガス (例えば N_2 又は Ar) 流量：400 乃至 600 s e e m。

2) 不活性ガス (例えば N_2 又は Ar) 攪拌パルス流量：2,000 乃至 6,000 s e e m。

3) 不活性ガス (例えば N_2 又は Ar) 攪拌パルス時間：0.1 乃至 5 s。

4) ALD 前駆体 (TMA、 H_2O) パルス時間：0.1 乃至 4 s。

5) ALD サイクルあたりの ALD 前駆体 (TMA、 H_2O) パルス数：1 乃至 100 (例えば 1 乃至 10)。

6) ALD 前駆体パルス間の不活性ガス (例えば N_2 又は Ar) パージ時間：120 乃至 180 s。

【0153】

前駆体導入のタイミングの例を、図 17 に示す。図 18 は、この実施例において用いた装置を示し、以下を含む。(1) ロッキングキャップハンドツール、(2) ロッキングキャップ、(3) 頂部カラー、(4) 内側 / ストレートカラー、(5) 小 / 内側カラー、(6) フィルタディスク、(7) 外側 / ストレートカラー、(8) ALD リアクタキャリア、(9) 排気管、(10) ALD リアクタ缶、及び (11) ソケットキャップヘッドネジ。

。

10

20

30

【 図 1 】

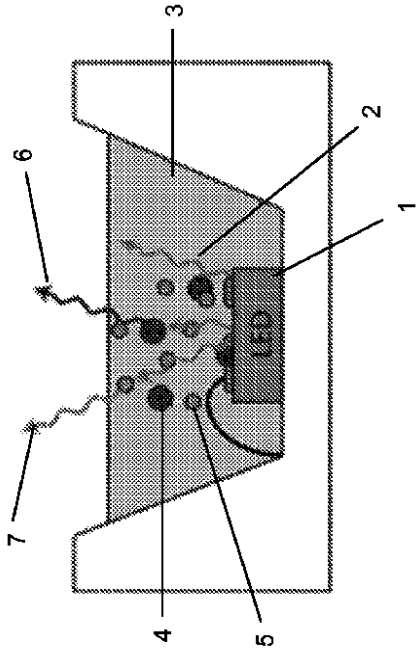


Figure 1

【 図 2 】

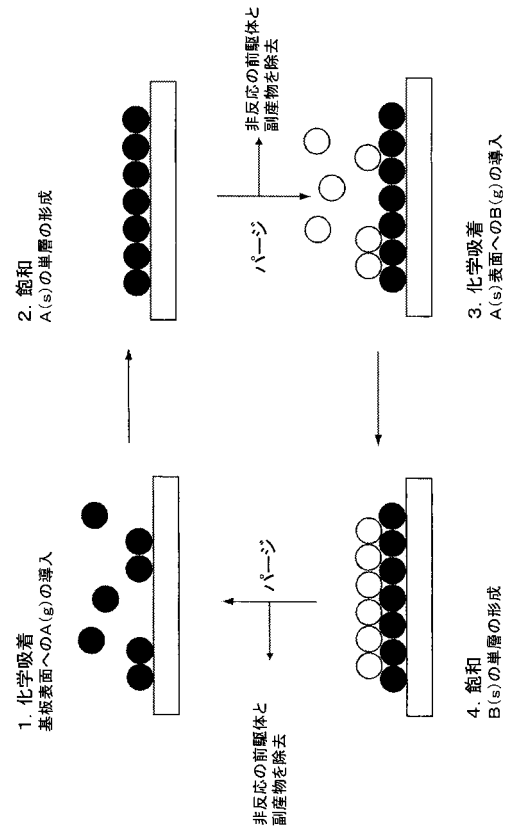


Figure 2

【 図 3 】

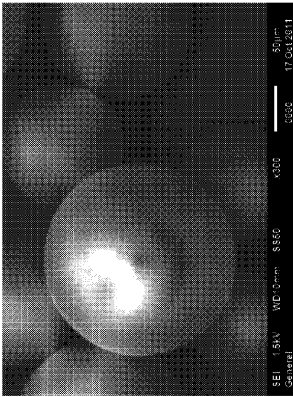


Figure 3

【 図 4 】

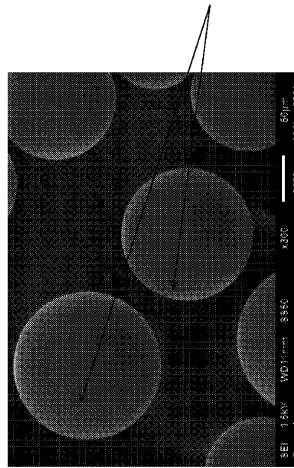


Figure 4

【 図 5 】

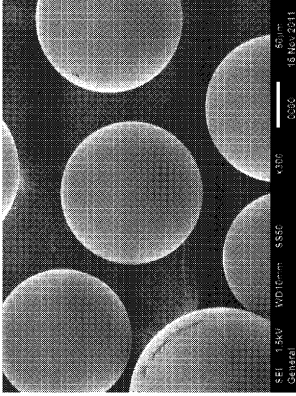


Figure 5

【 図 6 】

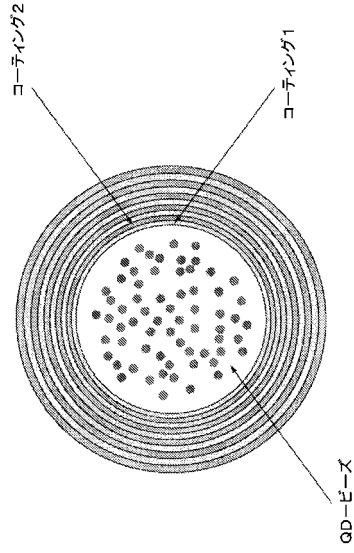
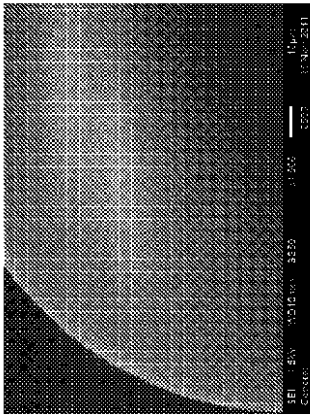


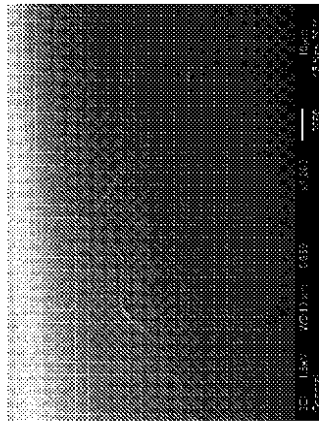
Figure 6

【 図 7 A 】



A

【 図 7 B 】



B

【 図 8 】

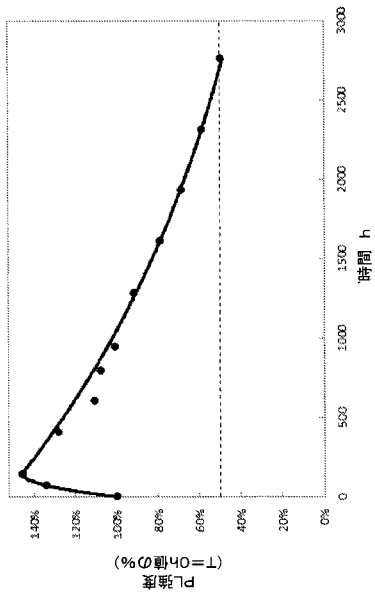


Figure 8

【 図 9 】

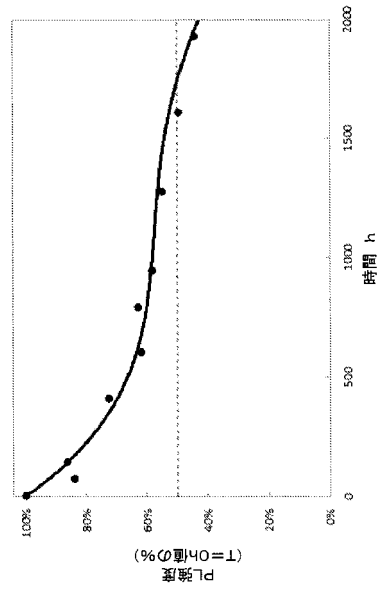


Figure 9

【 図 10 】

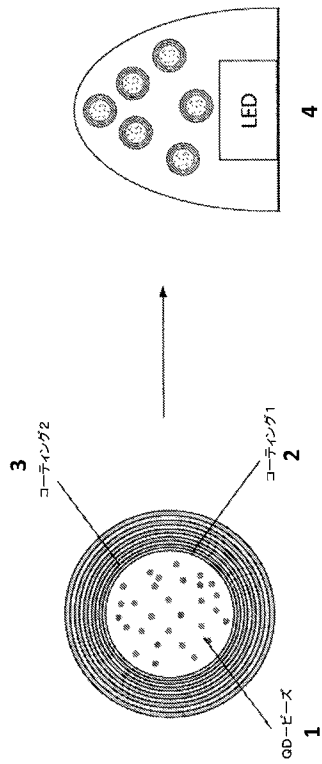


Figure 10

【 図 11 】

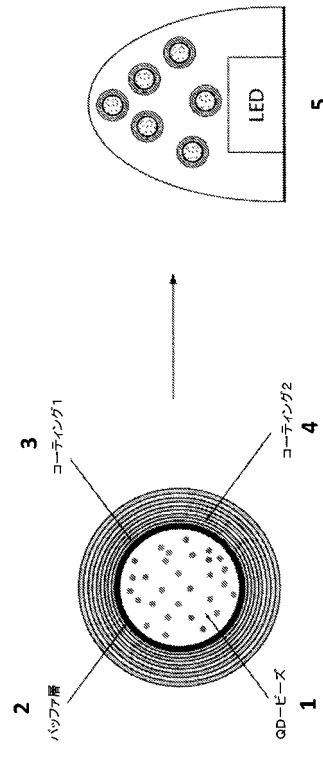


Figure 11

【図 1 2】

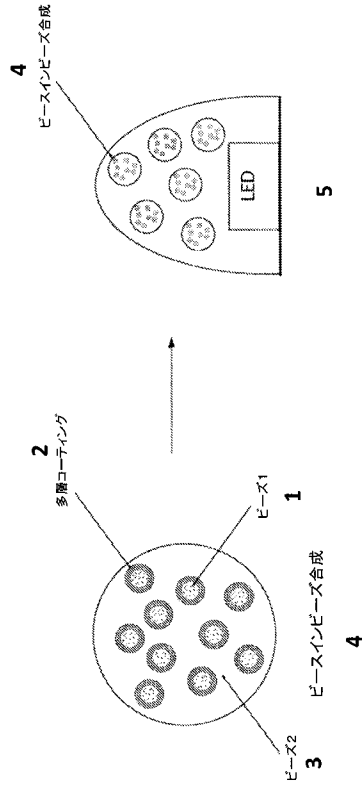


Figure 12

【図 1 3】

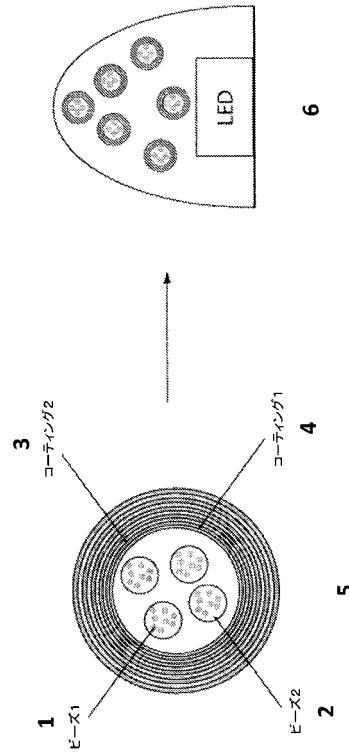


Figure 13

【図 1 4】

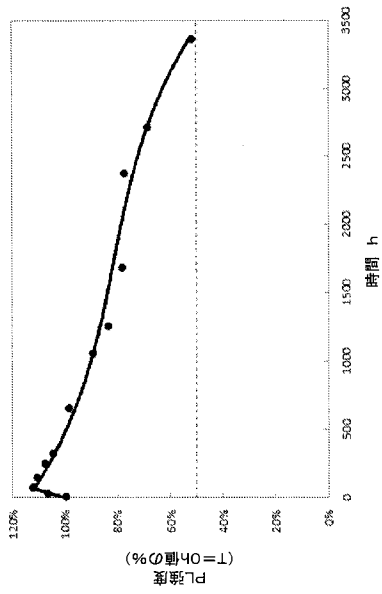


Figure 14

【図 1 5】

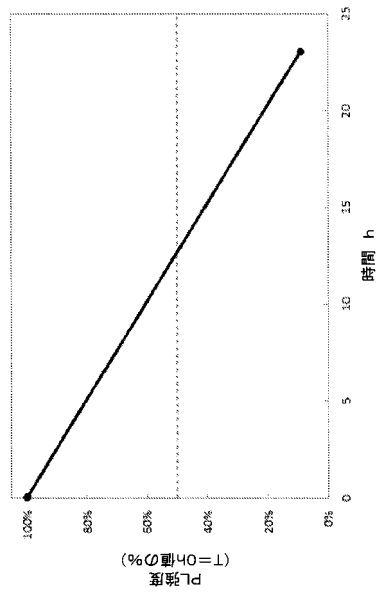


Figure 15

【 図 1 6 】

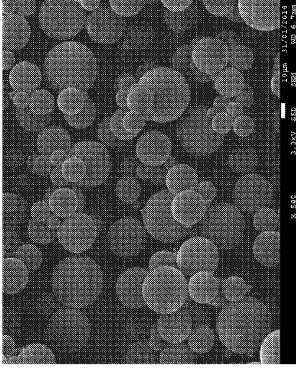


Figure 16

【 図 1 7 】

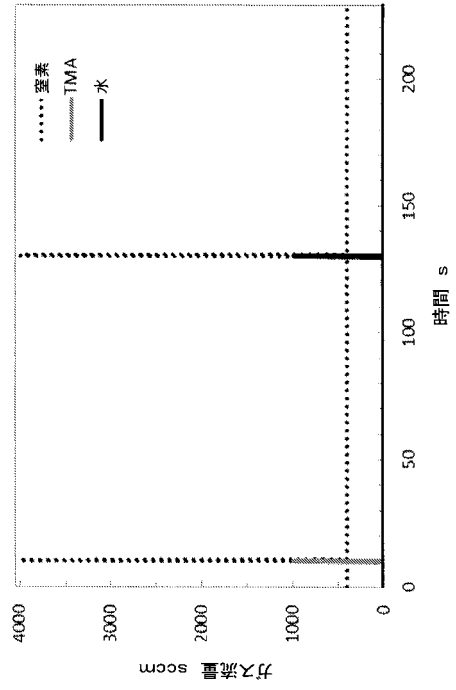


Figure 17

【 図 1 8 】

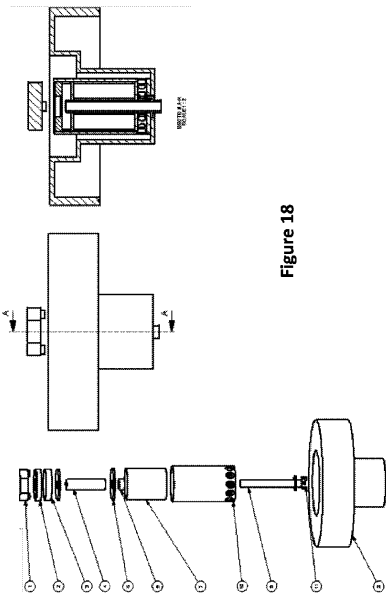


Figure 18

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/IB2014/001257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/02 C09K11/56 C09K11/70 ADD. H01L33/50		
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 H01L		
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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/068322 A1 (PICKETT NIGEL [GB] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) cited in the application claims 1-30; figures 7-10; examples 1-5 -----	1-24
X	US 2011/068321 A1 (PICKETT NIGEL [GB] ET AL) 24 March 2011 (2011-03-24) cited in the application claims 1-39; figures 7-14; examples 1-8 -----	1-24
X	US 2010/167011 A1 (DUBROW ROBERT S [US]) 1 July 2010 (2010-07-01) paragraph [0094] - paragraph [0101]; claims 1-89; figures 5-6 -----	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 October 2014		24/10/2014
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 Mehdaoui, Imed

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2014/001257

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011068322 A1	24-03-2011	AU 2010299633 A1	12-04-2012
		CA 2774839 A1	31-03-2011
		CN 102668143 A	12-09-2012
		EP 2481101 A1	01-08-2012
		JP 2013505347 A	14-02-2013
		KR 20120063525 A	15-06-2012
		TW 201120112 A	16-06-2011
		US 2011068322 A1	24-03-2011
		WO 2011036447 A1	31-03-2011
		US 2011068321 A1	24-03-2011
CA 2774838 A1	31-03-2011		
CN 102648536 A	22-08-2012		
EP 2481100 A1	01-08-2012		
JP 2013505346 A	14-02-2013		
KR 20120062902 A	14-06-2012		
TW 201141985 A	01-12-2011		
US 2011068321 A1	24-03-2011		
WO 2011036446 A1	31-03-2011		
US 2010167011 A1	01-07-2010		
		US 2013075014 A1	28-03-2013
		US 2014178648 A1	26-06-2014

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, LT, 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 ピケット, ナイジェル
イギリス国 エム 2 0 6 ティーアール マンチェスター, ディズベリー, バーロウ ムーア ロード 8 エイ

(72)発明者 チョーカー, ポール
イギリス国 シーエイチ 4 8 5 ディーユー ウィラル, ウェスト カービー, ダーモンズ グリーン 8

(72)発明者 ハリス, ジェームス
イギリス国 エム 1 4 6 ピーイー マンチェスター, パーチフィールズ ロード 1 7 4

(72)発明者 ナーサニ, イマド
イギリス国 エム 2 0 2 ユーエル マンチェスター, ラーク ライズ, ブロック 3, フラット 1 0

Fターム(参考) 2H148 AA07 AA09

4H001 CA02 CC02 CC04 CC05 CC13 CF01 XA15 XA49

5F142 AA62 AA73 BA32 CG03 CG04 CG05 DA02 DA12 DA61 DA64

DA73 FA28