



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

組合物

### 【英文發明名稱】

COMPOSITION

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種組合物，其包含半導體發光奈米粒子、調配物、組合物之用途、調配物之用途、光學介質及光學裝置。

### 【先前技術】

【0002】 在先前技術文件中已知包含核及至少一種配位體之半導體發光奈米粒子以及包含半導體發光奈米粒子之組合物。

【0003】 舉例而言，J. Am. Chem. Soc. 9804, 132, 2010揭示用雙(DHLA)-PEG-OCH<sub>3</sub>封端之CdSe/ZnS及CdSe/CdZnS/ZnS QD。

【0004】 J. Am. Chem. Soc. 739, 126, 2004揭示具有硫代烷基及硫代烷基化寡(乙二醇)(OEG)配位體之用於識別胰凝乳蛋白酶(ChT)的CdSe奈米粒子。

【0005】 且具有Zn-DDT(1-十二烷硫醇)聚合物之QD珠粒與US 2016/0289552 A1一起公開。

### 【0006】

### 專利文獻

1. US 2016-0289552 A1

### 【0007】

### 非專利文獻

2. J. Am. Chem. Soc. 9804, **132**, 2010

3. J. Am. Chem. Soc. 739, **126**, 2004

### 【發明內容】

【0008】然而，本發明人已新發現，仍存在一或多個需要改良之相當大的問題，如下文所列。

1. 需要一種新穎組合物或一種調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該組合物或該調配物中之該等半導體發光奈米粒子的經改良的分散性。

2. 需要一種新穎組合物或一種調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該組合物或該調配物中之該等半導體發光奈米粒子的經改良的初始量子產率。

3. 需要一種新穎組合物或一種調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該組合物或該調配物中之該等半導體發光奈米粒子的長期穩定性及穩定的量子產率。

4. 需要一種新穎組合物或一種調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出在激發波長下更高的光密度(「OD」)。

5. 需要一種新穎組合物或調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該等半導體發光奈米粒子在較高濃度下更好的分散性。

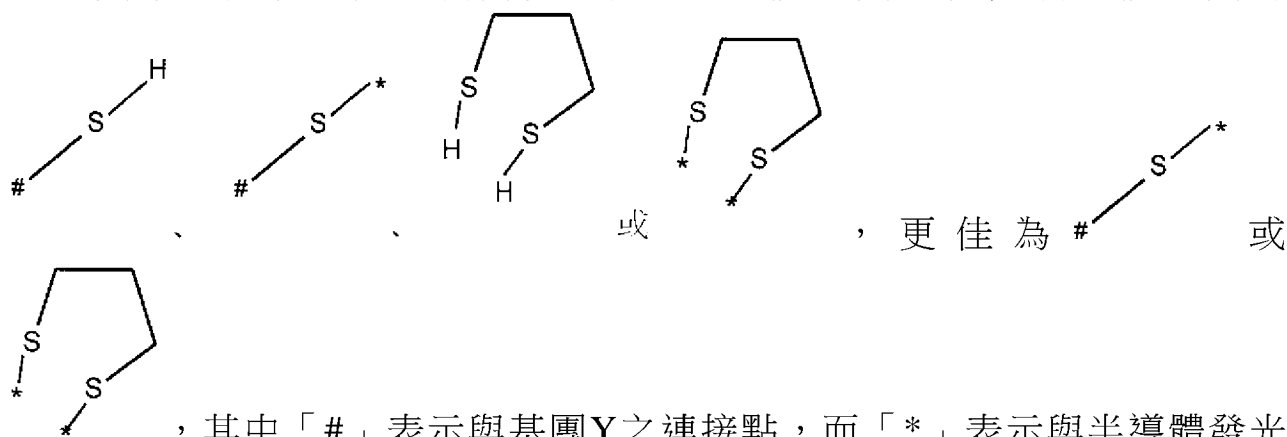
【0009】本發明人旨在解決上述問題1至5中之一或多者。

【0010】接著發現一種新穎組合物，其包含至少一種半導體發光奈米粒子、基本上由其組成或由其組成，該至少一種半導體發光奈米粒子包含至少一個核、視情況存在之一或多個殼層、第一材料及第二材料，

其中第一材料由以下化學式(I)表示；

## XYZ -(I)

其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



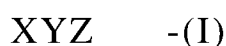
其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內。

**【0011】** 在另一態樣中，本發明亦關於一種新穎調配物，其包含至少本發明之組合物，

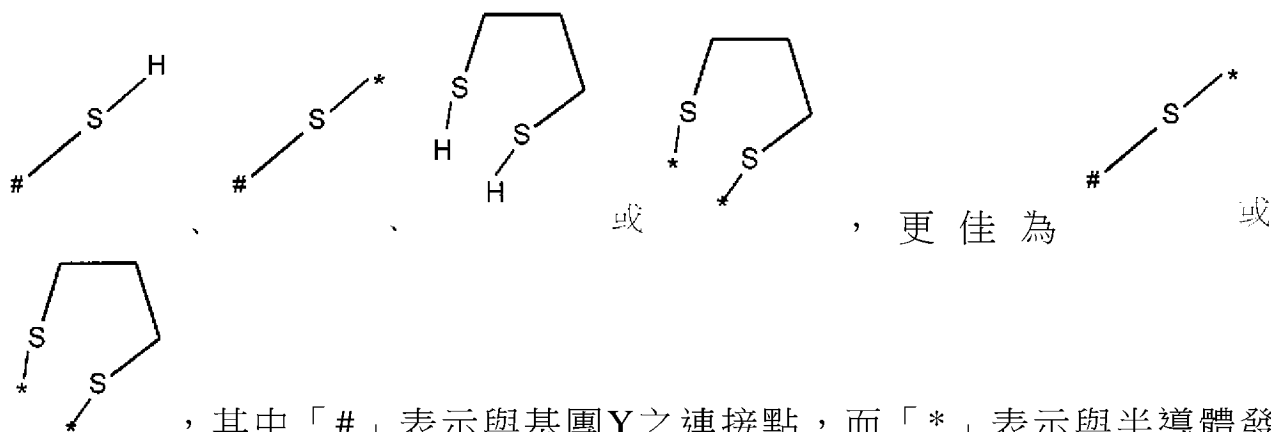
及

至少一種溶劑，較佳地，其選自由以下組成之群中的一或多個成員：乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚及乙二醇單丁醚；二甘醇二烷基醚，諸如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙醚及二甘醇二丁醚；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚及丙二醇單丙醚；乙二醇烷基醚乙酸酯，諸如乙酸甲賽路蘇及乙酸乙賽路蘇；丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯及丙二醇單丙醚乙酸酯；酮類，諸如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮及環己酮；醇類，諸如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇及丙三醇；酯類，諸如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯及乳酸乙酯；及環狀酯，諸如 $\gamma$ -丁內酯；氯化烴，諸如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯及二氯苯，較佳地，該溶劑為丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸烷基酯、乙二醇單烷基醚、丙二醇及丙二醇單烷基醚；較佳地，溶劑選自由以下組成之群中的一或多個成員：丙二醇烷基醚乙酸酯(諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA))、乙酸烷基酯(諸如乙酸丁酯)、乙二醇單烷基醚(諸如乙二醇單丁醚)、丙二醇或丙二醇單烷基醚(諸如甲氧基丙醇)，更佳地，溶劑選自丙二醇烷基醚乙酸酯。

**【0012】** 在另一態樣中，本發明亦關於一種新穎調配物，其包含至少一種半導體發光奈米粒子，該至少一種半導體發光奈米粒子包含核、視情況存在之一或多個殼層及至少一種第一材料，較佳地將該第一材料置於核之表面或殼層之最外表面上作為配位體，其中該第一材料由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

及

至少一種溶劑，較佳地，其選自由以下組成之群中的一或多個成員：乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚

及乙二醇單丁醚；二甘醇二烷基醚，諸如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙醚及二甘醇二丁醚；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚及丙二醇單丙醚；乙二醇烷基醚乙酸酯，諸如乙酸甲賽路蘇及乙酸乙賽路蘇；丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯及丙二醇單丙醚乙酸酯；酮類，諸如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮及環己酮；醇類，諸如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇及丙三醇；酯類，諸如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯及乳酸乙酯；及環狀酯，諸如 $\gamma$ -丁內酯；氯化烴，諸如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯及二氯苯，較佳地，該溶劑為丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸烷基酯、乙二醇單烷基醚、丙二醇及丙二醇單烷基醚；較佳地，溶劑選自由以下組成之群中的一或多個成員：丙二醇烷基醚乙酸酯(諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA))、乙酸烷基酯(諸如乙酸丁酯)、乙二醇單烷基醚(諸如乙二醇單丁醚)、丙二醇或丙二醇單烷基醚(諸如甲氧基丙醇)，更佳地，溶劑選自丙二醇烷基醚乙酸酯。

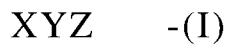
**【0013】** 在另一態樣中，本發明係關於該組合物或該調配物之用途，其用於電子裝置、光學裝置，用於生物醫學裝置或用於製造電子裝置、光學裝置或生物醫學裝置。

**【0014】** 在另一態樣中，本發明進一步關於一種光學介質，其包含該組合物或該調配物。

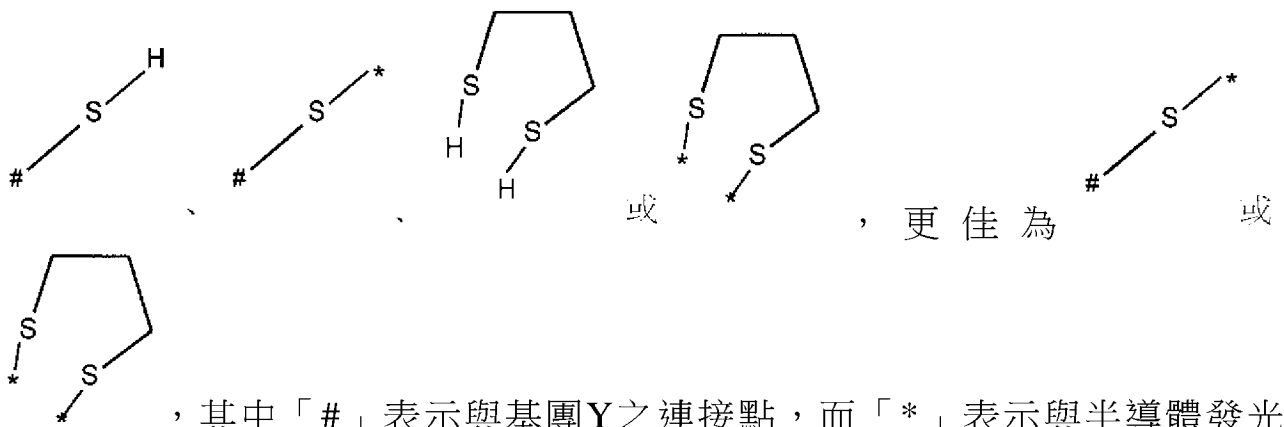
**【0015】** 在另一態樣中，本發明亦關於一種光學介質，其包含陽極及陰極及至少一種有機層，該至少一種有機層包含至少一種發光奈米粒子或如技術方案1至9中任一項之組合物，該至少一種發光奈米粒子包含至少一個核、視情況存在之一或多個殼層及第一材料，較佳地，該一種有機層

為發光層，更佳地，該介質進一步包含選自由以下組成之群的一或多種層：電洞注入層、電洞輸送層、電子阻擋層、電洞阻擋層、電子阻擋層及電子注入層，

其中第一材料由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



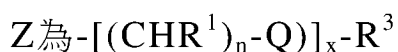
，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，



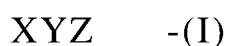
較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內。

【0016】 在另一態樣中，本發明進一步關於一種光學裝置，其包含至少一種本發明之光學介質。

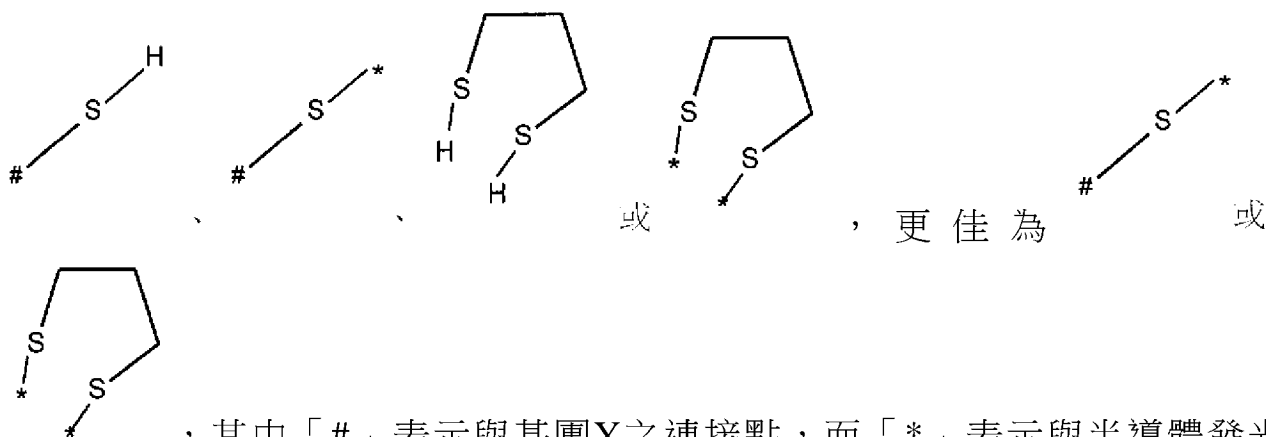
### 【實施方式】

【0017】 根據本發明，在一個實施例中，該組合物包含至少一種半導體發光奈米粒子、基本上由其組成或由其組成，該至少一種半導體發光奈米粒子包含至少一個核、視情況存在之一或多個殼層、第一材料及第二材料，

其中第一材料由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，

較佳Q為氧原子， $R^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或

Z為 $-[(CHR^1)_n-Q]_x-R^3$

其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $R^1$ 為H或甲基， $R^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內。

**【0018】** 較佳地，將由化學式(I)表示之該第一材料置於核之表面或殼層之最外表面上作為半導體發光奈米粒子的配位體。

**【0019】** 較佳地，該組合物包含複數種半導體發光奈米粒子。

**【0020】**

- 第二材料

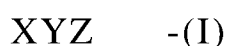
在本發明之一些實施例中，第二材料選自由以下組成之群中的一或多個成員：有機發光材料、無機發光材料、電荷輸送材料(諸如電子輸送有機材料)、散射粒子、主體材料、半導體無機材料及基質材料，較佳地，該基質材料選自由以下組成之群中的一或多個成員：聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯單體、矽聚合物、環氧聚合物，較佳地，該基質第一材料為丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯單體、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物，更佳地，該基質材料為聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物。

**【0021】** 在本發明之一較佳實施例中，該第二材料為選自由以下組成之群中的一或多個成員的基質材料：聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸

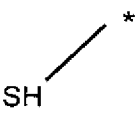
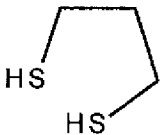
酯單體、矽聚合物、環氧聚合物，較佳地，該基質材料為丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯單體、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物，更佳地，該基質材料為聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物。

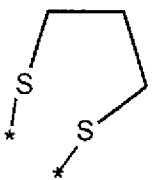
【0022】因此，在本發明之一些實施例中，該組合物包含以下各者、基本上由以下各者組成或由以下各者組成；

至少一種半導體發光奈米粒子，其包含核、視情況存在之一或多個殼層及至少一種配位體作為置於核之表面或殼層之最外表面上的第一材料，其中配位體由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳地，連接基團包含

一或兩個硫醇基，更佳地，其為  或 ，或較佳該連接基

團為  或 ，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」

表示與半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子，R<sup>1</sup>為H或甲基，R<sup>3</sup>為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

及

至少一種基質材料，其選自由以下組成之群中的一或多個成員：聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯單體、矽聚合物、環氧聚合物，較佳地，該基質材料為丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯單體、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物，更佳地，基質材料為聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物。

### 【0023】

- 基質材料

根據本發明，在一些實施例中，該組合物包含至少一種基質材料，其選自由以下組成之群中的一或多個成員：聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯單體、矽聚合物、環氧聚合物，較佳地，該基質材料為丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯單體、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物，更佳地，基質材料為聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物。

【0024】 在本發明之一些實施例中，基質材料包含聚(甲基)丙烯酸酯及/或(甲基)丙烯酸酯單體。

【0025】 根據本發明，術語「聚(甲基)丙烯酸酯」意謂藉由聚合選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及此等中之任一者的

組合組成之群的單體而獲得的聚合物的泛稱。

**【0026】** 較佳地，聚(甲基)丙烯酸酯為聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯。且較佳地，(甲基)丙烯酸酯單體為丙烯酸酯單體或甲基丙烯酸酯單體。

**【0027】** 本發明之聚(甲基)丙烯酸酯可進一步包含上文未描述的另一單體單元，其在可展顯本發明之效果的聚(甲基)丙烯酸酯的範圍內。

**【0028】** 根據本發明，聚(甲基)丙烯酸酯之重量平均分子量不受特別限制。

**【0029】** 較佳地，其介於2,000-100,000之範圍內，更佳地，其介於3,000-30,000之範圍內。

**【0030】** 可使用公開已知的一或多種聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯作為聚(甲基)丙烯酸酯。

**【0031】** 在本發明之一較佳實施例中，為實現與聚矽氧烷之良好聚合反應，可單獨或以混合物形式使用矽烷改質的聚(甲基)丙烯酸酯、包括含有酸基之重複單元的聚(甲基)丙烯酸酯。

**【0032】** 作為矽烷改質的聚(甲基)丙烯酸酯、矽烷氧基及/或矽烷醇基取代的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯之實例，可較佳使用與包括碳-碳不飽和鍵、聚矽氧寡聚物或聚矽氧油之矽烷偶合劑反應的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯。

**【0033】** 不希望受理論所束縛，咸信矽烷改質的聚(甲基)丙烯酸酯可改良聚矽氧烷之可溶性。

**【0034】** 更佳地，可使用由矽烷偶合劑及聚(甲基)丙烯酸酯製得之共聚物。

【0035】 此處，可較佳使用KBM-1003、KME-1003、KBM-1403或KBM-5103(來自Shinetsu. Co.)作為矽烷偶合劑之實例，及X-22-174DX、X-22-2426、X-22-2475或X-22-1602(來自Shinetsu. Co.)作為聚矽氧油之實例。

【0036】 根據本發明，不飽和鍵之數目不受特別限制。出於調整與矽氧烷之更好的反應性及相容性，(甲基)丙烯酸聚合物中之雙鍵當量(烯系不飽和鍵當量)之值較佳介於10至500公克/當量之範圍內。

【0037】 關於包括含有酸基之重複單元的(甲基)丙烯酸聚合物，(甲基)丙烯酸聚合物包括選自由羧基、磺酸基或苯酚型羥基組成之群的側鏈。

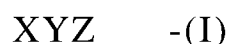
【0038】 感信包括含有酸基之重複單元的(甲基)丙烯酸聚合物可促成感光性組合物之未固化部分對顯影劑的更好的可溶性。

【0039】 根據本發明，酸基之數量不受特別限制。出於調整感光性組合物之更好的反應性及儲存穩定性，較佳地，以1 g(甲基)丙烯酸聚合物計，(甲基)丙烯酸聚合物之酸值介於50至500 mg KOH之範圍內。

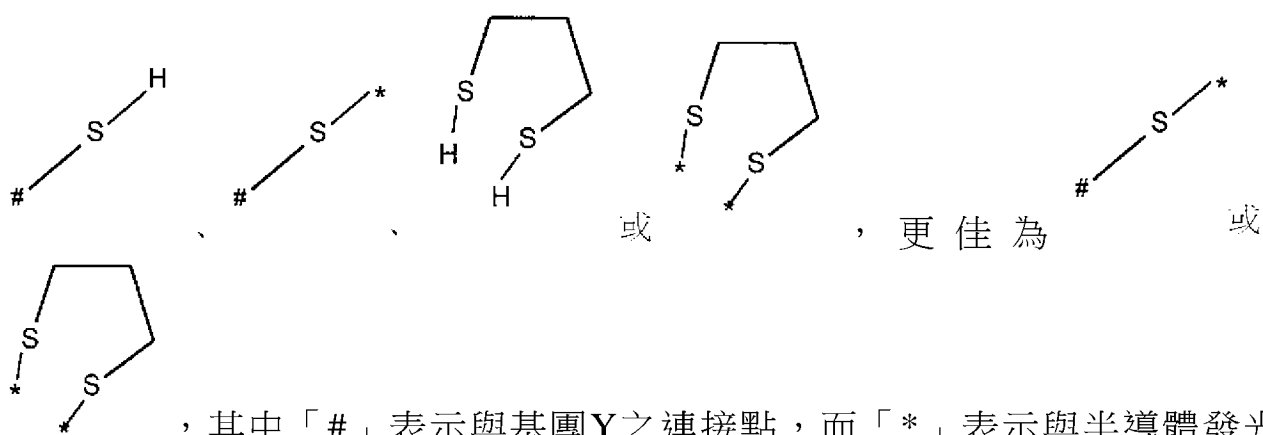
#### 【0040】

- 第一材料

根據本發明，較佳作為半導體發光奈米粒子之配位體的第一材料由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內。

**【0041】** 在本發明之一些實施例中，較佳將該第一材料置於半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層的最外表面上作為配位體。

**【0042】** 在本發明之一些實施例中，半導體發光奈米粒子之核之表面或一或多個殼層的最外表面可經作為配位體之材料部分或完全塗飾。

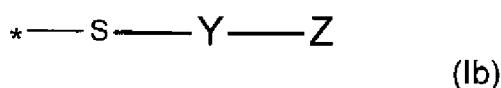
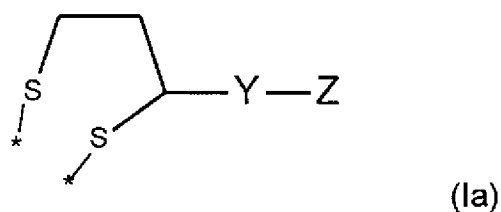
【0043】 在本發明之一些實施例中，將作為由化學式(I)表示之配位體的至少兩種材料連接至核之表面或殼層之最外表面上，較佳將複數種該等配位體連接至核之表面或殼層之最外表面上。

【0044】 根據本發明，在一些實施例中，相對於半導體發光奈米粒子之總重量，較佳作為配位體之該第一材料的含量介於1重量%至80重量%之範圍內、更佳介於20重量%至70重量%之範圍內、甚至更佳介於40重量%至65重量%之範圍內。

【0045】 在本發明之一較佳實施例中，較佳作為配位體之第一材料的重量平均分子量(Mw)介於200 g/mol至30,000 g/mol之範圍內、較佳在250 g/mol至2,000 g/mol之範圍內、更佳在400 g/mol至1,000 g/mol之範圍內。

【0046】 藉助於凝膠滲透層析法(=GPC)對照內部聚苯乙烯標準品來測定分子量 $M_w$ 。

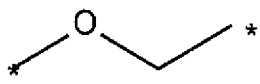
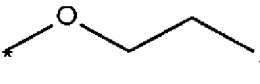
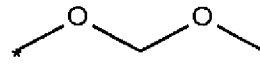
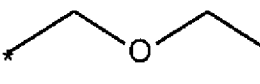
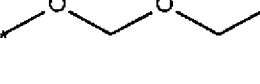
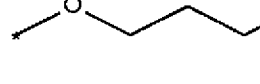
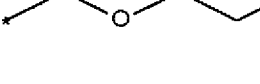
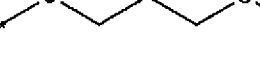
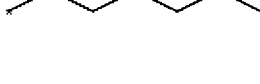

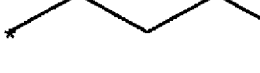
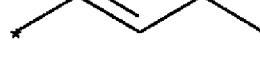
【0047】 在一較佳實施例中，較佳作為配位體之材料由以下式(Ia)或(Ib)表示



【0048】 更佳地，Z為 $-[(CHR^1)_n-Q]_x-R^3$ ，其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫醇原子，較佳Q為氧原子， $R^1$ 為H或甲基， $R^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至700之範圍內、更佳在2至350之範圍內、甚至更佳在4至200之範圍內。



【0049】 較佳地，Y選自以下表1之基團。

其中「\*」表示與基團X及Z之連接點。

【0050】 可較佳使用可公開獲得的聚乙二醇(PEG)硫醇、聚丙二醇硫醇及其衍生物(例如來自Sigma-Aldrich)作為上文所指出之配位體。

【0051】

- 半導體發光奈米粒子

根據本發明，術語「半導體」意謂在室溫下電導率程度介於導體(諸如銅)與絕緣體(諸如玻璃)之間之電導率的材料。較佳地，半導體為電導率隨溫度增加而增加之材料。

【0052】 術語「奈米級」意謂介於0.1 nm與999 nm之間、較佳1 nm至150 nm、更佳3 nm至50 nm之尺寸。

【0053】 因此，根據本發明，「半導體發光奈米粒子」意謂尺寸介於0.1 nm與999 nm之間、較佳1 nm至150 nm、更佳3 nm至50 nm，在室溫下電導率程度介於導體(諸如銅)與絕緣體(諸如玻璃)之間之電導率的發光材料，較佳地，半導體為電導率隨溫度增加而增加之材料，且尺寸介於0.1 nm與999 nm之間、較佳0.5 nm至150 nm、更佳1至50 nm。

【0054】 根據本發明，術語「尺寸」意謂半導體奈米級發光粒子之

最長軸的平均直徑。

【0055】 基於由Tecnai G2 Spirit Twin T-12透射電子顯微鏡所創建之TEM影像中的100個半導體發光奈米粒子計算半導體奈米級發光粒子之平均直徑。

【0056】 在本發明之一較佳實施例中，本發明之半導體發光奈米粒子為量子級材料。

【0057】 根據本發明，術語「量子級」意謂無配位體或另一表面改質之半導體材料本身的尺寸，其可顯示量子侷限效應，如在例如ISBN:978-3-662-44822-9中所描述。

【0058】 舉例而言，可使用CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnTe、ZnO、GaAs、GaP、GaSb、HgS、HgSe、HgTe、InAs、InP、InPS、InPZnS、InPZn、InPZnSe、InCdP、InPCdS、InPCdSe、InGaP、InGaPZn、InSb、AlAs、AlP、AlSb、Cu<sub>2</sub>S、Cu<sub>2</sub>Se、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>(ZnSn)S<sub>4</sub>、Cu<sub>2</sub>(InGa)S<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>合金及此等中之任一者的組合。

【0059】 在本發明之一較佳實施例中，核包含週期表第13族之一種元素及週期表第15族之一種元素，較佳地，第13族之元素為In，且第15族之元素為P，更佳地，核選自由InP、InPZn、InPZnS及InGaP組成之群。

【0060】 根據本發明，半導體發光奈米粒子之核形狀之類型及待合成的半導體發光奈米粒子之形狀不受特別限制。

【0061】 舉例而言，球形、細長形、星形、多面體形、方錐形、四角錐形、四面體形、薄片形、圓錐形及不規律成形之核及-或半導體發光奈米粒子可合成。

【0062】 在本發明之一些實施例中，核之平均直徑介於1.5 nm至3.5 nm之範圍內。

【0063】 基於由Tecnai G2 Spirit Twin T-12透射電子顯微鏡所創建之TEM影像中的100個半導體發光奈米粒子計算核之平均直徑。

【0064】 在本發明之一些實施例中，殼層包含週期表第12族之第1元素及週期表第16族之第2元素或由其組成，較佳地，第1元素為Zn，且第2元素為S、Se或Te。

【0065】 在本發明之一較佳實施例中，殼層由以下式(II)表示，



其中式(II)， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ 且 $x+y+z=1$ ，較佳地，殼層為ZnSe、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_y$ 、 $\text{ZnSe}_y\text{Te}_z$ 或 $\text{ZnS}_x\text{Te}_z$ 。

【0066】 在本發明之一些實施例中，該殼層為合金殼層或分級殼層，較佳地，該分級殼層為 $\text{ZnS}_x\text{Se}_y$ 、 $\text{ZnSe}_y\text{Te}_z$ 或 $\text{ZnS}_x\text{Te}_z$ ，更佳地，其為 $\text{ZnS}_x\text{Se}_y$ 。

【0067】 在本發明之一些實施例中，半導體發光奈米粒子進一步包含該殼層上之第二殼層，較佳地第2殼層包含週期表第12族之第3元素及週期表第16族之第4元素或由其組成，更佳地，第3元素為Zn，且第4元素為S、Se或Te，其限制條件為第4元素與第2元素不相同。

【0068】 在本發明之一較佳實施例中，第2殼層由以下式(II')表示，



其中式(II')， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ 且 $x+y+z=1$ ，較佳地，殼層為ZnSe、 $\text{ZnS}_x\text{Se}_y$ 、 $\text{ZnSe}_y\text{Te}_z$ 或 $\text{ZnS}_x\text{Te}_z$ ，其限制條件為殼層與第2殼層不相同。

【0069】 在本發明之一些實施例中，該第2殼層可為合金殼層。

【0070】 在本發明之一些實施例中，半導體發光奈米粒子可在第2殼層上進一步包含一或多個額外殼層作為多殼。

【0071】 根據本發明，術語「多殼」表示由三個或更多個殼層組成之堆疊殼層。

【0072】 舉例而言，可使用 CdSe/CdS、CdSeS/CdZnS、CdSeS/CdS/ZnS、ZnSe/CdS、CdSe/ZnS、InP/ZnS、InP/ZnSe、InP/ZnSe/ZnS、InZnP/ZnS、InZnP/ZnSe、InZnP/ZnSe/ZnS、InGaP/ZnS、InGaP/ZnSe、InGaP/ZnSe/ZnS、InZnPS/ZnS、InZnPS/ZnSe、InZnPS/ZnSe/ZnS、ZnSe/CdS、ZnSe/ZnS或此等中之任一者的組合。較佳地，InP/ZnS、InP/ZnSe、InP/ZnSe/ZnS、InZnP/ZnS、InZnP/ZnSe、InZnP/ZnSe/ZnS、InGaP/ZnS、InGaP/ZnSe、InGaP/ZnSe/ZnS。

【0073】 在本發明之一些實施例中，該組合物包含兩種或更多種半導體發光奈米粒子。

【0074】 在本發明之一些實施例中，該組合物包含複數種半導體發光奈米粒子。

【0075】 在本發明之一些實施例中，以組合物之總量計，半導體發光奈米粒子之總量介於0.1重量%至90重量%之範圍內，較佳在5重量%至70重量%之範圍內，更佳在20重量%至50重量%之範圍內。

【0076】

- 額外配位體

在本發明之一些實施例中，除由式(I)表示之材料外，視情況，半導

體發光奈米粒子亦可包含不同類型之配位體。

**【0077】** 因此，在本發明之一些實施例中，半導體發光奈米粒子之核或殼層之最外表面可視需要經一或多種其他配位體與由式(I)表示的配位體塗飾。

**【0078】** 在一或多種該另一配位體連接到半導體發光奈米粒子之核或殼層的最外表面上之情況下，由式(I)表示之配位體的量介於連接到殼層之最外表面上之總配位體的30重量%至99.9重量%的範圍內，較佳介於50重量%至95重量%之範圍內，更佳地，其介於60重量%至90重量%之範圍內。

**【0079】** 在本發明之一些實施例中，組合物可進一步包含一或多種添加劑。

**【0080】** 較佳地，該添加劑選自由該另一配位體組成之群。

**【0081】** 不希望受理論所束縛，咸信此類表面配位體可致使奈米級螢光材料更容易分散在溶劑中。

**【0082】** 常用表面配位體包括磷及磷氧化物，諸如氧化三辛基磷(TOPO)、三辛基磷(TOP)及三丁基磷(TBP)；磷酸，諸如十二烷基磷酸(DDPA)、十三烷基磷酸(TDPA)、十八烷基磷酸(ODPA)及己基磷酸(HPA)；胺，諸如油胺、十二烷基胺(DDA)、十四烷基胺(TDA)、十六烷基胺(HDA)及十八烷基胺(ODA)、油胺(OLA)、1-十八烯(ODE)、硫醇(諸如十六烷硫醇及己烷硫醇)；巰基羧酸，諸如巰基丙酸及巰基十一烷酸；羧酸，諸如油酸、硬脂酸、肉豆蔻酸；乙酸及此等中之任一者的組合。以及，亦可較佳地使用聚伸乙亞胺(PEI)。

**【0083】** 表面配位體之實例已描述於例如國際專利申請案特許公開

第WO 2012/059931A號中。

**【0084】**

- 額外材料

在本發明之一些實施例中，該組合物可進一步包含至少一種額外材料，較佳地，該額外材料選自由以下組成之群：有機發光材料、無機發光材料、電荷輸送材料、散射粒子、光學透明聚合物、抗氧化劑、自由基淬滅劑、聚合引發劑及額外配位體。

**【0085】** 舉例而言，該活化劑可選自由以下組成之群： $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Pm}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Yb}^{2+}$ 、 $\text{Sm}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{2+}$ 、 $\text{Ho}^{2+}$ 及此等中之任一者的組合，且該無機螢光材料可選自由以下組成之群：硫化物、硫代鎳酸鹽、氮化物、氮氧化物、矽酸鹽、鋁酸鹽、磷灰石、硼酸鹽、氧化物、磷酸鹽、鹵磷酸鹽、硫酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、釩酸鹽、鉬酸鹽、鈮酸鹽、鈦酸鹽、銻酸鹽、鹵化物類磷光體及此等中之任一者的組合。

**【0086】** 上文所描述之此類適合的無機螢光材料可為包括如在以下中所提及之奈米級磷光體、量子級材料的熟知磷光體：磷光體手冊(the phosphor handbook)，第2版(CRC Press, 2006)，第155頁至第338頁(W.M.Yen, S.Shionoya 及 H.Yamamoto)、WO2011/147517A、WO2012/034625A及WO2010/095140A。

**【0087】** 根據本發明，可較佳使用任何類型之公開已知材料作為該有機發光材料、電荷輸送材料。舉例而言，熟知有機螢光材料、有機主體材料、有機染料、有機電子傳輸材料、有機金屬錯合物及有機電洞輸送材

料。

【0088】關於散射粒子之實例，可較佳使用無機氧化物之小粒子，諸如SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、CuO、CoO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、MgO；有機粒子，諸如聚合聚苯乙烯、聚合PMMA；無機中空氧化物，諸如中空二氧化矽或此等中之任一者的組合。

#### 【0089】

- 透明聚合物

根據本發明，可較佳使用適合於光學裝置之廣泛多種公開已知的透明聚合物。

【0090】根據本發明，術語「透明」意謂在光學介質中所用之厚度下以及在光學介質操作期間所用之波長或波長範圍下至少約60%的入射光透射。較佳地，其超過70%、更佳超過75%，最佳地，其超過80%。

【0091】在本發明之一較佳實施例中，可使用在例如 WO 2016/134820A中描述之任何類型的公開已知透明聚合物。

【0092】根據本發明，術語「聚合物」意謂具有重複單元且具有1000 g/mol或更高之重量平均分子量(M<sub>w</sub>)的材料。

【0093】藉助於凝膠滲透層析法(=GPC)對照內部聚苯乙烯標準品來測定分子量M<sub>w</sub>。

【0094】在本發明之一些實施例中，透明聚合物之玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)為70°C或高於70°C及250°C或低於250°C。

【0095】基於示差掃描比色測定中所觀察到之熱容量變化來量測T<sub>g</sub>，如<http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>; Rickey J Seyler, Assignment of the Glass Transition, ASTM出版編號(PCN) 04-012490-50中所描述。

【0096】 例如，可較佳使用聚(甲基)丙烯酸酯、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯、聚矽氧烷作為用於透明基質材料之透明聚合物。

【0097】 在本發明之一較佳實施例中，作為透明基質材料之聚合物之重量平均分子量(Mw)介於1,000至300,000 g/mol之範圍內，更佳地，其介於10,000至250,000 g/mol之範圍內。

### 【0098】

#### - 調配物

在另一態樣中，本發明係關於一種調配物，其包含以下各者、基本上由以下各者組成或由以下各者組成：至少該組合物，

及

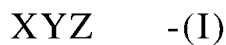
至少一種溶劑，其選自由以下組成之群中的一或多個成員：乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚及乙二醇單丁醚；二甘醇二烷基醚，諸如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙醚及二甘醇二丁醚；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚及丙二醇單丙醚；乙二醇烷基醚乙酸酯，諸如乙酸甲賽路蘇及乙酸乙賽路蘇；丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯及丙二醇單丙醚乙酸酯；酮類，諸如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮及環己酮；醇類，諸如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇及丙三醇；酯類，諸如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯及乳酸乙酯；及環狀酯，諸如 $\gamma$ -丁內酯；氯化烴，諸如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯及二氯苯，較佳地，該溶劑為丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸烷基酯、乙二醇單烷基醚、丙二醇及丙二醇單烷基醚；較佳地，溶劑選自由以下組成之群中的一或多個成員：丙二醇烷基醚



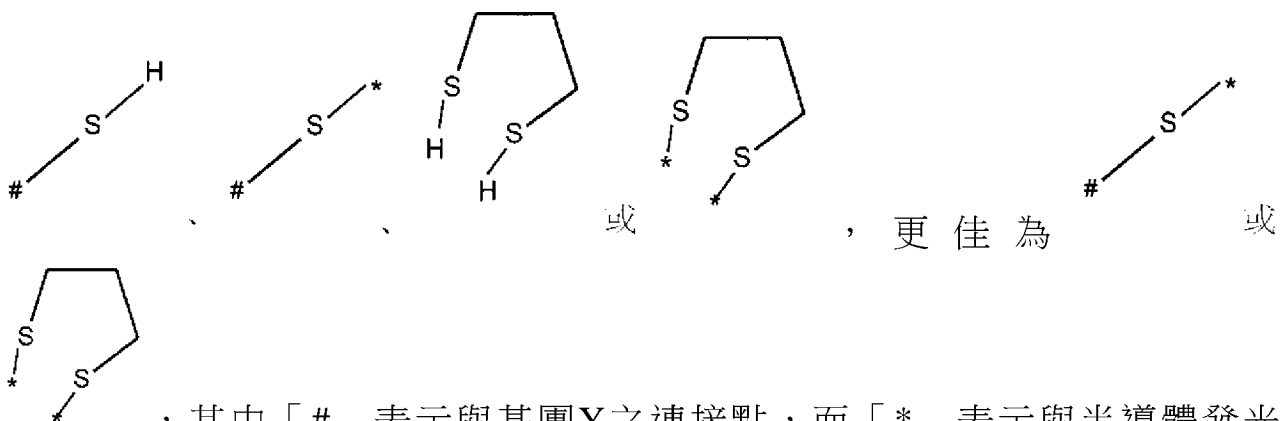
乙酸酯(諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA))、乙酸烷基酯(諸如乙酸丁酯)、乙二醇單烷基醚(諸如乙二醇單丁醚)、丙二醇或丙二醇單烷基醚(諸如甲氧基丙醇)，更佳地，溶劑選自丙二醇烷基醚乙酸酯。

【0099】在另一態樣中，本發明亦關於一種調配物，其包含以下各者、基本上由以下各者組成或由以下各者組成：

至少一種半導體發光奈米粒子，其包含核、視情況存在之一或多個殼層及至少一種第一材料，較佳地，將該第一材料置於核之表面或殼層之最外表面上作為配位體，其中第一材料由以下化學式(I)表示：



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與半導體發光奈米粒子之核之表面或殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子，R<sup>1</sup>為H或甲基，R<sup>3</sup>為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

及

至少一種溶劑，較佳地，其選自由以下組成之群中的一或多個成員：乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚及乙二醇單丁醚；二甘醇二烷基醚，諸如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙醚及二甘醇二丁醚；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚及丙二醇單丙醚；乙二醇烷基醚乙酸酯，諸如乙酸甲賽路蘇及乙酸乙賽路蘇；丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯及丙二醇單丙醚乙酸酯；酮類，諸如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮及環己酮；醇類，諸如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇及丙三醇；酯類，諸如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯及乳酸乙酯；及環狀酯，諸如γ-丁內酯；氯化烴，諸如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯及二氯苯，較佳地，該溶劑為丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸烷基酯、乙二醇單烷基醚、丙二醇及丙二醇單烷基醚；較佳地，溶劑選自由以下組成之群中的一或多個成員：丙二醇烷基醚乙酸酯(諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA))、乙酸烷基酯(諸如乙酸丁酯)、乙二醇單烷基醚(諸如乙二醇單丁醚)、丙二醇或丙二醇單烷基醚(諸如甲氧基丙醇)，更佳地，溶劑選自丙二醇烷基醚乙酸酯。

**【0100】** 半導體發光奈米粒子及較佳作為配位體之第一材料的詳情描述於「半導體發光奈米粒子」及「第一材料」之部分中。

**【0101】** 在一些實施例中，該調配物可進一步包含額外材料。額外材料之詳情描述於「額外材料」之部分中。

**【0102】**

- 用途

在另一態樣中，本發明係關於組合物或調配物之用途，其用於電子裝置、光學裝置，用於生物醫學裝置，或用於製造電子裝置、光學裝置或生物醫學裝置。

**【0103】**

- 光學介質

在另一態樣中，本發明進一步關於一種光學介質，其包含至少該組合物或該調配物，較佳地，光學介質包含至少該組合物。

**【0104】** 在本發明之一些實施例中，光學介質可為光學薄片，例如濾色片、色彩轉換膜、遠程磷光帶或另一膜或濾片。

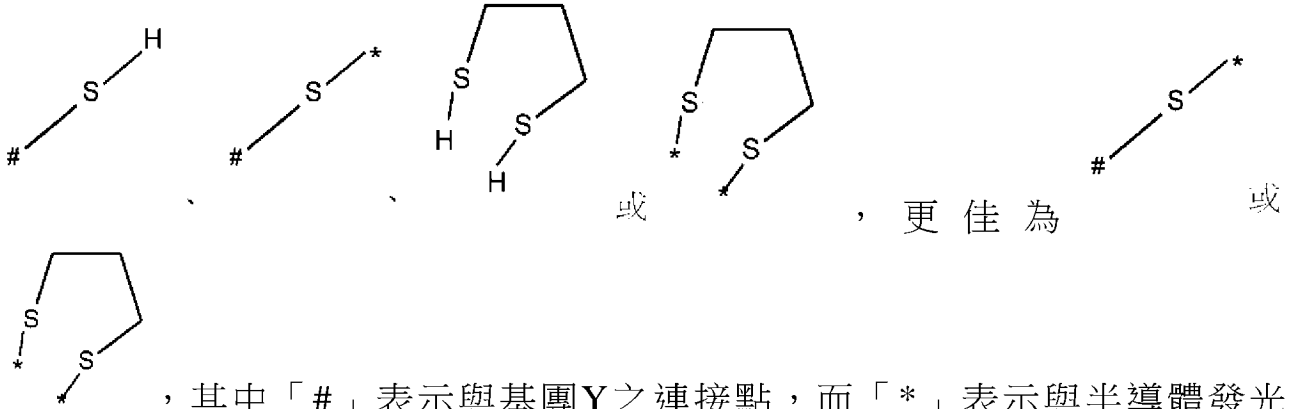
**【0105】** 根據本發明，術語「薄片」包括膜及/或層樣結構化介質。

**【0106】** 在另一態樣中，本發明亦關於一種光學介質，其包含陽極及陰極及至少一種有機層，該至少一種有機層包含至少一種發光奈米粒子或如技術方案1至9中任一項之組合物，該至少一種發光奈米粒子包含至少一個核、視情況存在之一或多個殼層及第一材料，較佳地，該一種有機層為發光層，更佳地，該介質進一步包含選自由以下組成之群的一或多種層：電洞注入層、電洞輸送層、電子阻擋層、電洞阻擋層、電子阻擋層及電子注入層，

其中第一材料由以下化學式(I)表示；

XYZ -(I)

其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；

Z為 $-\text{[CH}(\text{R}^1)\text{-CH}(\text{R}^2)\text{-Q}]_x\text{-R}^3$ ，

其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或

Z為 $-\text{[(CHR}^1)_n\text{-Q}]_x\text{-R}^3$

其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內。

**【0107】** 在本發明之一些實施例中，有機層包含至少一種發光奈米

粒子、第一材料及主體材料，較佳主體材料為有機主體材料。

【0108】 在一較佳實施例中，有機層包含複數種發光奈米粒子及第一材料。

【0109】

- 光學裝置

在另一態樣中，本發明進一步關於一種光學裝置，其包含至少一種本發明之光學介質。

【0110】 在本發明之一些實施例中，光學裝置可為液晶顯示裝置(LCD)、有機發光二極體(OLED)、光學顯示器之背光單元、發光二極體裝置(LED)、微機電系統(下文中「MEMS」)、電濕潤顯示器或電泳顯示器、發光裝置及/或太陽能電池。

【0111】 術語「發射」意謂藉由原子及分子中之電子躍遷發射電磁波。

【0112】

### 本發明之技術效果

1. 本發明提供一種新穎組合物或調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該組合物或該調配物中之該等半導體發光奈米粒子的經改良的分散性。

2. 本發明提供一種新穎組合物或一種調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該組合物或該調配物中之該等半導體發光奈米粒子的經改良的初始量子產率。

3. 本發明提供一種新穎組合物或一種調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該組合物或該調配物中之該等半導體發光奈米粒

子的長期穩定性及穩定的量子產率。

4. 本發明提供一種新穎組合物或一種調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出在激發波長下更高的光密度(「OD」)。

5. 本發明提供一種新穎組合物或調配物，其包含一或多種半導體發光奈米粒子，展示出該等半導體發光奈米粒子在較高濃度下之更好的分散性。

**【0113】** 以下實施例1-2提供本發明之描述，以及其製造之詳細描述。

**【0114】**

## 實施例

### 實施例1：製造包含半導體發光奈米粒子之組合物

如 U.S. 7,588,828 B 中所述製備含紅色 InP 類量子材料(下文中「QM」)之甲苯。

**【0115】**

#### - 配位體交換

將含0.5 g紅色InP類量子材料之8.3 mL甲苯溶液置於燒瓶中且將甲苯在減壓下蒸發。

**【0116】** 接著，將QM分散於17 mL無水四氫呋喃(下文「THF」)中。且將所得分散液與溶解在17 mL THF中的1 g甲氧基-PEG硫醇(來自Sigma Aldrich)在反應容器中混合。接著，將所得混合物在85°C下在N<sub>2</sub>氛圍中回流19小時。在攪拌19小時後，將THF在減壓下蒸發。

**【0117】** 接著，將5 mL PGMEA添加至所得混合物中，且將所得溶液在150°C下在N<sub>2</sub>氛圍中回流4.5小時。

**【0118】**

- 自溶液分離具有甲氧基-PEG硫醇之QM

藉由添加4.5 mL辛烷來沈澱在配位體交換過程中獲得之QM。在離心分離後，所得沈降物分散於5 mL PGMEA中。接著，藉由添加6 mL辛烷來沈澱且離心所得QM。將所得沈降物再次分散於5 mL PGMEA中，接著添加7 mL辛烷且將其離心。

**【0119】** 在離心分離後，將所得沈降物在減壓下乾燥。最後，得到0.61 g暗紅色材料，其為具有甲氧基-PEG硫醇配位體之QM。

**【0120】**

- 製備包含具有甲氧基-PEG硫醇配位體之QM的組合物

以組合物之總量計，將所得經甲氧基-PEG硫醇配位體穩定之QM以30重量%之濃度分散於PGMEA中，且將其儲存在5°C的N<sub>2</sub>氛圍下以便量測QY。接著，採集樣品1用於QY量測。將經甲氧基-PEG硫醇配位體穩定之QM均勻地分散於PGMEA中。

**【0121】**

**比較實例1：製造包含半導體發光奈米粒子之組合物**

以與U.S. 7,588,828 B中所述之相同方式製備含紅色InP類量子材料(下文「QM」)之甲苯。

**【0122】**

- 配位體交換

將含0.1 g之紅色InP類量子材料之1.7 mL甲苯溶液置於燒瓶中且將甲苯在減壓下蒸發。

**【0123】** 接著，將QM分散於2.5 mL三氯甲烷中，且將其與溶解在5

mL三氯甲烷中之0.27g Disperbyk-170<sup>®</sup>(來自BYK Japan KK)混合。

【0124】 將所得混合物在80°C下在N<sub>2</sub>氛圍中攪拌2小時。

【0125】 接著，將其冷卻至室溫。

【0126】

- 製備包含QM之組合物

在冷卻至室溫後，添加0.4 g PGMEA且將三氯甲烷在真空下蒸發。

【0127】 以組合物之總量計，所得經Disperbyk-170<sup>®</sup>穩定的QM在PGMEA溶液中之濃度為30重量%，且將其儲存在5°C之N<sub>2</sub>氛圍下以便量測QY。

【0128】 接著採集樣品2及樣品3用於QY量測。

【0129】

**實施例2：**

**量子產率計算**

藉由Hamamatsu儀器經由相對技術量測在實施例1及比較實例1中獲得之樣品的絕對量子產率。

【0130】 用絕對PL量子產率量測系統C9920-02(Hamamatsu)，且使用以下式評估樣品1至3之量子產率。

【0131】 量子產率(QY)=來自樣品之發射之光子數/樣品之吸收之光子數。

【0132】 表2及表3示出QY量測之結果。

表2

分鐘	樣品1	樣品2
0	0.826	0.698
3	0.829	0.667
10	0.829	-
20	0.835	0.639



60	0.833	0.639
1440	0.836	0.605

表3

天數	樣品1	樣品3
0	0.834	0.759
1	-	0.736
2	-	0.714
3	0.823	-
7	0.85	0.702
14	0.83	0.725
21	-	0.722



201903121

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

組合物

### 【英文發明名稱】

COMPOSITION

### 【中文】

本發明係關於一種組合物，其包含奈米粒子。

### 【英文】

The present invention relates to a composition comprising a nanoparticle.

### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

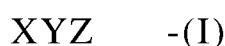
無

## 【發明申請專利範圍】

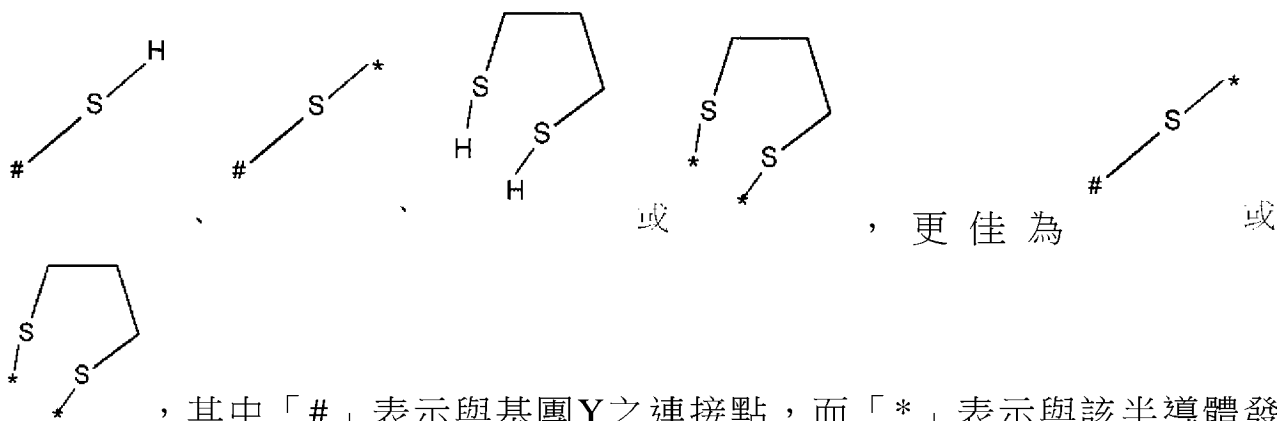
### 【第1項】

一種組合物，其包含至少一種半導體發光奈米粒子，該至少一種半導體發光奈米粒子包含至少一個核、視情況存在之一或多個殼層、第一材料及第二材料，

其中該第一材料由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與該半導體發光奈米粒子之該核之表面或該等殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $R^1$ 為H或甲基， $R^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內。

#### 【第2項】

如請求項1之組合物，其中該第二材料選自由以下組成之群中的一或多個成員：有機發光材料；無機發光材料；電荷輸送材料，諸如電子輸送有機材料；散射粒子；主體材料；半導體無機材料；及基質材料，較佳地，該基質材料選自由以下組成之群中的一或多個成員：聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯單體、矽聚合物、環氧聚合物，較佳地，該基質第一材料為丙烯酸酯單體、甲基丙烯酸酯單體、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物，更佳地，該基質材料為聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物。

#### 【第3項】

如請求項1之組合物，其中該核包含週期表第13族之一種元素及週期表第15族之一種元素，較佳地，該第13族之元素為In，且該第15族之元素為P，更佳地，該核選自由InP、InPZn、InPZnS及InGaP組成之群。

#### 【第4項】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該等殼層中之至少一者包含週期表第12族之第一元素，較佳地，該第一元素為Zn或Cd，

及週期表第16族之第二元素，較佳地，該第二元素為S、Se或Te。

#### 【第5項】

如請求項1至3中任一項之組合物，其中至少一個殼層由以下式(II)表

示，



其中 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ 且 $x+y+z=1$ ，較佳 $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $z=0$ 且 $x+y=1$ 。

**【第6項】**

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該半導體發光奈米粒子之該等殼層為雙殼層。

**【第7項】**

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該組合物進一步包含至少一種額外材料，較佳地該額外材料選自由以下組成之群：有機發光材料、無機發光材料、電荷輸送材料、散射粒子、光學透明聚合物、抗氧化劑、自由基淬滅劑、聚合引發劑及額外配位體。

**【第8項】**

如請求項1至3中任一項之組合物，其中該組合物包含複數種半導體發光奈米粒子。

**【第9項】**

如請求項1至3中任一項之組合物，其中以該組合物之總量計，該半導體發光奈米粒子的總量介於0.1重量%至90重量%之範圍內，較佳在5重量%至70重量%之範圍內，更佳在20重量%至50重量%之範圍內。

**【第10項】**

一種調配物，其包含至少如請求項1至9中任一項之組合物

及

至少一種溶劑，較佳地，其選自由以下組成之群中的一或多個成

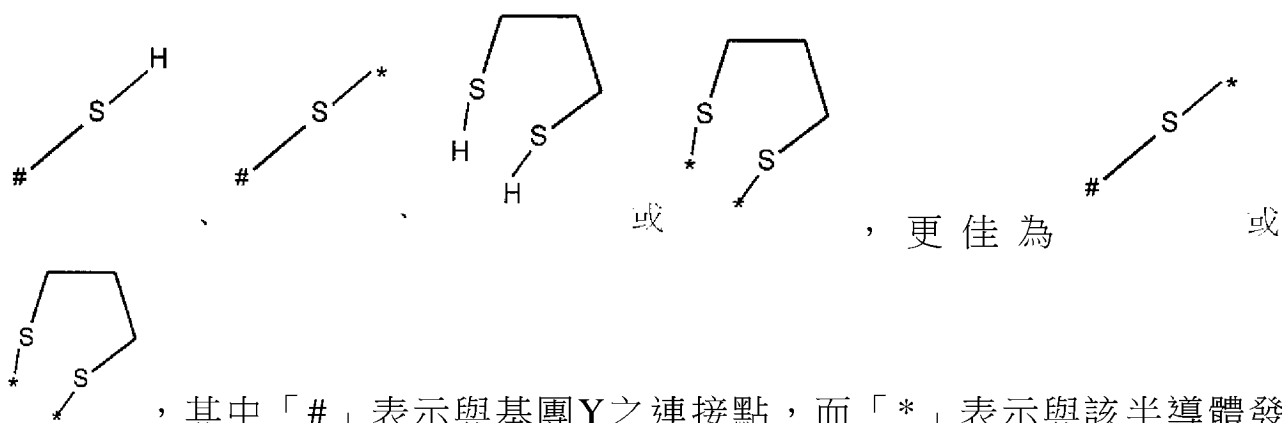
員：乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚及乙二醇單丁醚；二甘醇二烷基醚，諸如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丙醚及二甘醇二丁醚；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚及丙二醇單丙醚；乙二醇烷基醚乙酸酯，諸如乙酸甲賽路蘇及乙酸乙賽路蘇；丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯及丙二醇單丙醚乙酸酯；酮類，諸如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮及環己酮；醇類，諸如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇及丙三醇；酯類，諸如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯及乳酸乙酯；及環狀酯，諸如 $\gamma$ -丁內酯；氯化烴，諸如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯及二氯苯，較佳地，該溶劑為丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸烷基酯、乙二醇單烷基醚、丙二醇及丙二醇單烷基醚；較佳地，該溶劑選自由以下組成之群中的一或多個成員：丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)；乙酸烷基酯，諸如乙酸丁酯；乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單丁醚；丙二醇或丙二醇單烷基醚，諸如甲氧基丙醇，更佳地，該溶劑選自丙二醇烷基醚乙酸酯。

### 【第11項】

一種調配物，其包含至少一種半導體發光奈米粒子，該至少一種半導體發光奈米粒子包含核、視情況存在之一或多個殼層及至少一種第一材料，其中該第一材料由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



光奈米粒子之該核之表面或該等殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^3$ 為H或甲基，n為1至5、較佳1至3，更佳n為2，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

及

至少一種溶劑，較佳地，其選自由以下組成之群中的一或多個成員：乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚及乙二醇單丁醚；二甘醇二烷基醚，諸如二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、

二甘醇二丙醚及二甘醇二丁醚；丙二醇單烷基醚，諸如丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單乙醚及丙二醇單丙醚；乙二醇烷基醚乙酸酯，諸如乙酸甲賽路蘇及乙酸乙賽路蘇；丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、丙二醇單乙醚乙酸酯及丙二醇單丙醚乙酸酯；酮類，諸如甲基乙基酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基異丁基酮及環己酮；醇類，諸如乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇及丙三醇；酯類，諸如3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯及乳酸乙酯；及環狀酯，諸如 $\gamma$ -丁內酯；氯化烴，諸如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯及二氯苯，較佳地，該溶劑為丙二醇烷基醚乙酸酯、乙酸烷基酯、乙二醇單烷基醚、丙二醇及丙二醇單烷基醚；較佳地，該溶劑選自由以下組成之群中的一或多個成員：丙二醇烷基醚乙酸酯，諸如丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)；乙酸烷基酯，諸如乙酸丁酯；乙二醇單烷基醚，諸如乙二醇單丁醚；丙二醇或丙二醇單烷基醚，諸如甲氧基丙醇，更佳地，該溶劑選自丙二醇烷基醚乙酸酯。

#### 【第12項】

一種如請求項1至9中任一項之組合物或如請求項10或11之調配物的用途，其用於電子裝置、光學裝置，用於生物醫學裝置，或用於製造電子裝置、光學裝置或生物醫學裝置。

#### 【第13項】

一種光學介質，其包含至少如請求項1至9中任一項之該組合物或如請求項10或11之調配物。

#### 【第14項】

一種光學介質，其包含陽極及陰極及至少一種有機層，該至少一種有機層包含至少一種發光奈米粒子或如請求項1至9中任一項之組合物，該

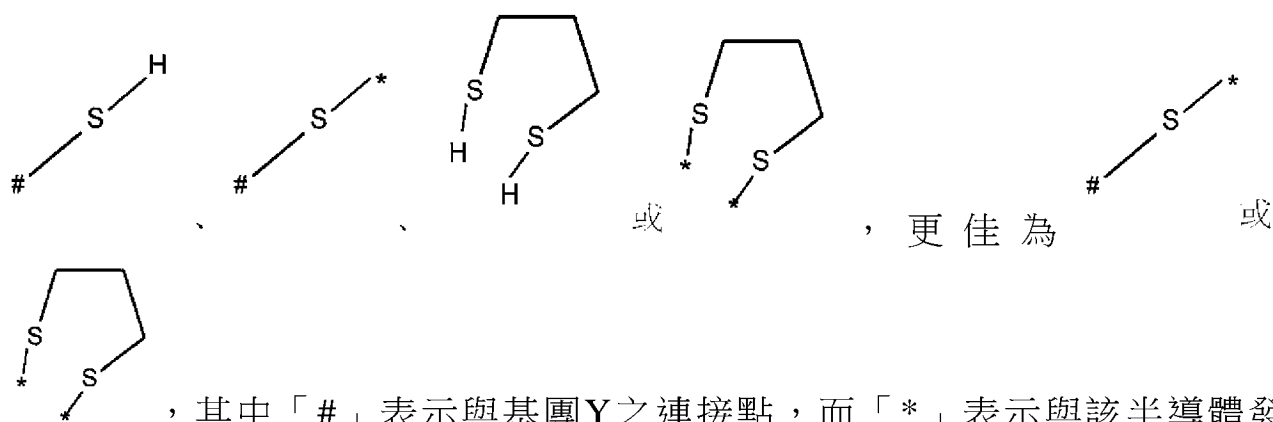


至少一種發光奈米粒子包含至少一個核、視情況存在之一或多個殼層及第一材料，較佳地，該一種有機層為發光層，更佳地，該介質進一步包含選自由電洞注入層、電洞輸送層、電子阻擋層、電洞阻擋層、電子阻擋層及電子注入層組成之群的一或多種層，

其中該第一材料由以下化學式(I)表示；



其中X表示包含一或兩個S原子之連接基團，較佳該連接基團為



，其中「#」表示與基團Y之連接點，而「\*」表示與該半導體發光奈米粒子之該核之表面或該等殼層之最外表面的連接點；

Y為單鍵、具有1至15個碳原子之伸烷基、或具有1至15個碳原子之伸烯基、或具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基，較佳Y為具有1至15個碳原子的(聚)伸烷氧基；



其中 $\text{R}^1$ 為H或甲基， $\text{R}^2$ 為H或甲基，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^3$ 為H或甲基，x為整數，較佳x係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內；

或



其中n為2或3，Q為氧原子、氮原子或硫原子，較佳Q為氧原子， $\text{R}^1$

為H或甲基， $R^3$ 為H或甲基， $n$ 為1至5、較佳1至3，更佳 $n$ 為2， $x$ 為整數，較佳 $x$ 係在1至300之範圍內、更佳在2至200之範圍內、甚至更佳在4至100之範圍內。

**【第15項】**

如請求項14之光學介質，其中該有機層包含至少一種發光奈米粒子及如請求項14之第一材料及主體材料，較佳地，該主體材料為有機主體材料。

**【第16項】**

一種光學裝置，其包含至少一種如請求項13至15中任一項之光學介質。