



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111373015 B

(45) 授权公告日 2024.06.04

| | |
|---|--|
| (21) 申请号 201880048791.1 | CN 104513335 A,2015.04.15 |
| (22) 申请日 2018.06.07 | CN 106468856 A,2017.03.01 |
| (65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 111373015 A | US 2008039816 A1,2008.02.14 US 2004250745 A1,2004.12.16 CN 104245568 A,2014.12.24 |
| (43) 申请公布日 2020.07.03 | US 2013243874 A1,2013.09.19 |
| (30) 优先权数据 62/516,418 2017.06.07 US | CN 105916961 A,2016.08.31 CN 102159503 A,2011.08.17 WO 2016168048 A1,2016.10.20 |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.01.20 | Liang Ma等.Multidentate Polymer Coatings for Compact and Homogeneous Quantum Dots with Efficient Bioconjugation.J. Am. Chem. Soc..2016,第 138卷3382-3394. |
| (86) PCT国际申请的申请数据 PCT/US2018/036407 2018.06.07 | Mehriban Ulusoy等.Aqueous Synthesis of PEGylated Quantum Dots with Increased Colloidal Stability and Reduced Cytotoxicity.Bioconjugate Chem..2017,第27 卷414-426. |
| (87) PCT国际申请的公布数据 W02018/226925 EN 2018.12.13 | Bing C Mei 等.Polyethylene glycol- based bidentate ligands to enhance quantum dot and gold nanoparticle stability in biological media.NATURE PROTOCOLS.2009,第4卷412-423. |
| (73) 专利权人 昭荣化学工业株式会社 地址 日本东京都 | |
| (72) 发明人 I·珍-拉·普兰特 王春明 | |
| (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105 专利代理师 金拟黎 | |
| (51) Int.Cl. C09K 11/02 (2006.01) | 审查员 陈雅清 |
| (56) 对比文件 CN 103408984 A,2013.11.27 | 权利要求书5页 说明书36页 附图16页 |

(54) 发明名称

用于改进量子点在树脂膜中的可靠性的硫醇化亲水性配体

(57) 摘要

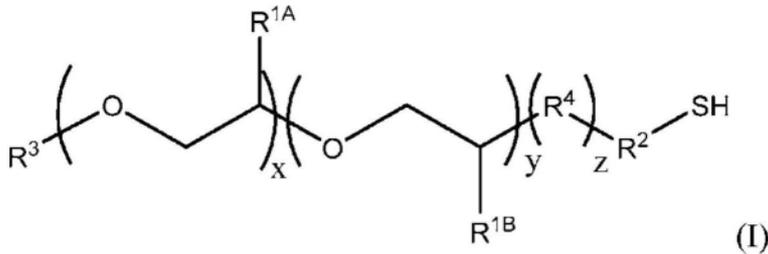
本发明提供了纳米结构组合物和制备纳米结构组合物的方法。所述纳米结构组合物包含纳米结构群,所述纳米结构群包含硫醇官能化配体以增加组合物在硫醇树脂中的稳定性。本发明还提供了包含含有硫醇官能化配体的纳米结构群的纳米结构膜、以及使用这些纳米结构制备纳米结构膜的方法。

CN 111373015 B

1. 一种纳米结构组合物,其包含:

(a) 至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群中的20至100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体,所述纳米结构为量子点;且

(b) 至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂,其中所述硫醇化配体具有式(I):



其中:

x为10至20;

y为1至10;

z为0或1;

R^{1A} 和 R^{1B} 独立地是H或 C_{1-20} 烷基;

R^2 是 C_{1-20} 烷基;

R^3 是 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、或 C_{6-14} 芳基;且

R^4 是-O-、 C_{1-20} 烷基或酰胺基。

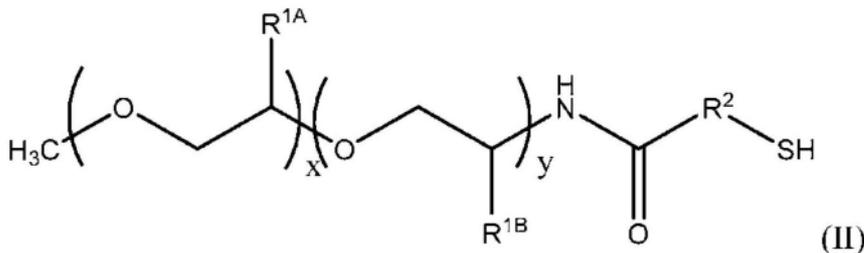
2. 权利要求1的纳米结构组合物,其包含一至五个纳米结构群。

3. 权利要求1或2的纳米结构组合物,其包含一个纳米结构群。

4. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述至少一个纳米结构群含有选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。

5. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述至少一个纳米结构群构成以重量百分比计纳米结构组合物总重量的0.0001%至2%。

6. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述硫醇化配体具有下式:



其中:

x为10至20;

y为1至10;

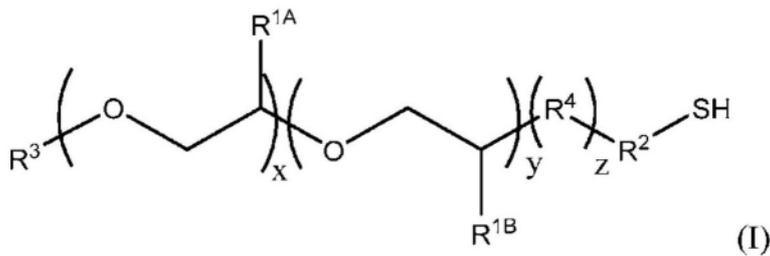
R^{1A} 和 R^{1B} 独立地是H或 C_{1-20} 烷基;且

R^2 是 C_{1-20} 烷基。

7. 权利要求6的纳米结构组合物,其中 R^{1A} 是H,且 R^{1B} 是 C_{1-5} 烷基。

8. 权利要求6的纳米结构组合物,其中 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

9. 权利要求1的纳米结构组合物,其包含一至五种有机树脂。
10. 权利要求1的纳米结构组合物,其包含一种有机树脂。
11. 权利要求1的纳米结构组合物,其中至少一种有机树脂是热固性树脂或UV可固化树脂。
12. 权利要求1的纳米结构组合物,其中至少一种有机树脂是UV可固化树脂。
13. 权利要求1的纳米结构组合物,其中至少一种有机树脂是巯基官能化合物。
14. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述至少一种有机树脂是多硫醇。
15. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述至少一种有机树脂选自三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、三[2-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、乙氧基化三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、聚己内酯四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、乙二醇二(巯基乙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。
16. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含以重量百分比计5%至50%的至少一种有机树脂。
17. 权利要求1的纳米结构组合物,其中至少一个纳米结构群中的30至100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。
18. 权利要求1的纳米结构组合物,其中至少一个纳米结构群中的40至100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。
19. 权利要求1的纳米结构组合物,其还包含有机溶剂。
20. 权利要求1的纳米结构组合物,其中(a)中的至少一个纳米结构群包含InP核和至少两个壳,并且所述至少一种有机树脂是季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。
21. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述组合物在10°C至90°C的温度下储存时稳定1天至3年。
22. 权利要求1的纳米结构组合物,其中所述组合物在10°C至90°C的温度下储存时稳定1个月至3年。
23. 一种模制品,其包含权利要求1至22中任一项的纳米结构组合物。
24. 权利要求23的模制品,其中,所述模制品是膜、显示器的基板或发光二极管。
25. 权利要求23或24的模制品,其中,所述模制品是膜。
26. 一种制备纳米结构组合物的方法,所述方法包括:
 - (a) 提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构群中的20至100摩尔%的配体包含与纳米结构结合的硫醇化配体,所述纳米结构为量子点;和
 - (b) 将至少一种有机树脂与(a)的组合物混合,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂,其中所述硫醇化配体具有式(I):



其中：

x为10至20；

y为1至10；

z为0或1；

R^{1A} 和 R^{1B} 独立地是H或 C_{1-20} 烷基；

R^2 是 C_{1-20} 烷基；

R^3 是 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、或 C_{6-14} 芳基；且

R^4 是-O-、 C_{1-20} 烷基或酰胺基。

27. 权利要求26的方法，其包含一至五个纳米结构群。

28. 权利要求26或27的方法，其包含一个纳米结构群。

29. 权利要求26的方法，其中所述至少一个纳米结构群包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。

30. 权利要求26的方法，其中所述组合物包含以重量百分比计0.0001%至2%的至少一个纳米结构群。

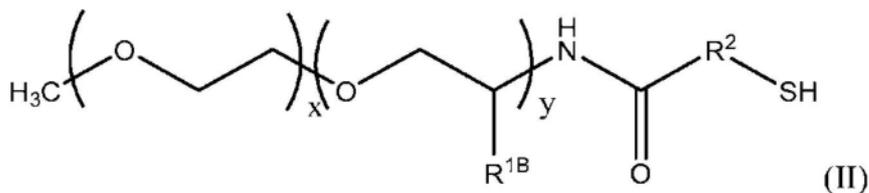
31. 权利要求26的方法，其中所述纳米结构包含至少一个壳。

32. 权利要求26的方法，其中所述纳米结构包含两个壳。

33. 权利要求26的方法，其中所述纳米结构包含至少一个壳，并且至少一个壳包含选自锌、硫、硒、碲和镉中的至少两种材料的混合物。

34. 权利要求26的方法，其中所述纳米结构包含两个壳，并且其中一个壳包含锌和硫的混合物，且一个壳包含锌和硒的混合物。

35. 权利要求26的方法，其中所述硫醇化配体具有下式：



其中：

x为10至20；

y为1至10；

R^{1B} 是H或 C_{1-20} 烷基；且

R^2 是 C_{1-20} 烷基。

36. 权利要求26的方法，其中 R^{1B} 是 C_{1-5} 烷基。

37. 权利要求26的方法，其中 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

38. 权利要求26的方法，其中所述纳米结构包含InP核和两个壳，并且在式I中，x为19，y

为3, R^{1B} 是 CH_3 , 且 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

39. 权利要求26的方法, 其包括混合一至五种有机树脂。

40. 权利要求26的方法, 其包括混合一种有机树脂。

41. 权利要求26的方法, 其中至少一种有机树脂是热固性树脂或UV可固化树脂。

42. 权利要求26的方法, 其中至少一种有机树脂是UV可固化树脂。

43. 权利要求26的方法, 其中所述至少一种有机树脂是多硫醇官能化树脂。

44. 权利要求26的方法, 其中所述至少一种有机树脂选自三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、三[2-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、乙氧基化三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、聚己内酯四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、乙二醇二(巯基乙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

45. 权利要求26的方法, 其中所述纳米结构组合物包含以重量百分比计5%至50%的至少一种有机树脂。

46. 权利要求26的方法, 其中至少一个纳米结构群中的30至100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。

47. 权利要求26的方法, 其中至少一个纳米结构群中的40至100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。

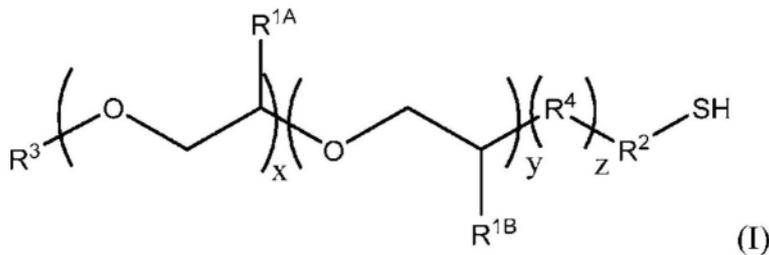
48. 权利要求26的方法, 其中(b)中的混合以100rpm至10,000rpm的搅拌速率进行。

49. 权利要求26的方法, 其中(b)中的混合持续1分钟至24小时。

50. 一种纳米结构膜层, 其包含:

(a) 至少一个纳米结构群, 其中所述纳米结构群中的20至100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体, 所述纳米结构为量子点; 和

(b) 至少一种有机树脂, 其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂, 其中所述硫醇化配体具有式(I):



其中:

x为10至20;

y为1至10;

z为0或1;

R^{1A} 和 R^{1B} 独立地是H或 C_{1-20} 烷基;

R^2 是 C_{1-20} 烷基;

R^3 是 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、或 C_{6-14} 芳基; 且

R^4 是-O-、 C_{1-20} 烷基或酰胺基。

51. 权利要求50的纳米结构膜层, 其包含一至五个群体的纳米结构。

52. 权利要求50或51的纳米结构膜层,其包含一个纳米结构群。
53. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述至少一个纳米结构群包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。
54. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述至少一个纳米结构群构成以重量百分比计纳米结构膜层总重量的0.0001%至2%。
55. 权利要求50的纳米结构膜层,其包含一至五种有机树脂。
56. 权利要求50的纳米结构膜层,其包含一种有机树脂。
57. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂是热固性树脂或UV可固化树脂。
58. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂是UV可固化树脂。
59. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂是多硫醇官能化树脂。
60. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂选自三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、三[2-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、乙氧基化三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、聚己内酯四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、乙二醇二(巯基乙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。
61. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂构成以重量百分比计纳米结构组合物的总重量的5%至50%。
62. 权利要求50的纳米结构膜层,其中所述量子点是InP和/或CdSe量子点。

用于改进量子点在树脂膜中的可靠性的硫醇化亲水性配体

技术领域

[0001] 本发明提供了纳米结构组合体和生产纳米结构组合体的方法。所述纳米结构组合体包含一个纳米结构群,所述纳米结构包含硫醇化配体和硫醇官能化树脂。硫醇化配体增加了纳米结构在硫醇官能化树脂中的稳定性。本发明还提供了包含所述纳米结构组合体的纳米结构膜、和使用所述纳米结构组合体制备纳米结构膜的方法。

背景技术

[0002] 能够制备精确地控制其性质的量子点的合成方法提供了纳米晶体,其表面覆盖有一层高度疏水的分子配体。因此,这些量子点仅(适度)溶于非极性有机溶剂,例如甲苯、己烷或氯仿。然而,量子点的几种应用需要水溶性纳米晶体。通过适当的分子配体将纳米晶体的表面官能化,可以达至该目的。例如,产生了一系列基于聚乙二醇的双齿配体,其显示出与CdSe/ZnS(核/壳)量子点和金纳米颗粒的强相互作用,并促进了它们在水溶液中的分散。Bing,C.M.,et al.,Nature Protocols 4:412-423(2009)。然而,Owen,J.S.,et al.,J. Am. Chem. Soc. 130(37):12279-12281(2008)发现,十八烷基膦酸酯配体与-S-(CH₂CH₂O)₄OCH₃的配体交换导致巯基与纳米粒子表面结合,但导致纳米粒子荧光猝灭。

[0003] 有机分子结合至量子点的无机表面上,提供胶体稳定性并封端材料的晶格,从而减少了由悬空键引起的表面陷阱态的数量。由金属羧酸盐(即金属油酸盐、硬脂酸盐、月桂酸盐等)与氧属化物前体的反应产生的刚合成的量子点导致形成主要由金属羧酸盐配体封端的富金属量子点表面。另外,对于利用伯烷基硫醇作为硫前体的反应,未反应的硫醇也可以用作配体。

[0004] 天然配体集(包含金属羧酸盐、金属硫醇盐和硫醇)是疏水的,并且在用于形成量子点增强膜(QDEF)产品的树脂系统中没有提供足够的胶体稳定性。已使用被胺或羧酸官能化的基于聚乙二醇(PEG)的聚合物配体进行了配体交换过程。对于某些量子点,不能使用具有胺官能团的基于PEG的聚合物配体,因为暴露于伯胺会导致光致发光量子产率的严重猝灭。与羧酸官能化聚合物配体进行配体交换会在各种树脂配方中产生标称溶解度,但是在配体交换时加宽半峰全宽(FWHM)、QDEF产品在高通量测试条件下的可靠性、以及发射功率的早期变化(即老化)方面仍然存在挑战。这些担忧的潜在原因是,暴露于许多树脂配方中存在的硫醇官能团会导致羧酸盐基团的替代和量子点胶体稳定性的破坏。

[0005] 已经发现金属硫醇盐键比金属羧酸盐键和金属膦酸盐键都强,并且暴露于硫醇或相应的去质子化的硫醇盐导致羧酸盐配体从表面上被取代为羧酸。此外,硫醇还可以作为中性L型配体结合至纳米晶体的表面,占据金属羧酸盐配体的表面堆积而留下的空位。任一机制(通过树脂配方中存在的多官能硫醇分子取代聚合物羧基配体或多个量子点的聚集)都可能导致量子点光学性能的不良下降。

[0006] 存在对制备在用于制备纳米结构膜时具有改善的稳定性并导致改善的光学性质的纳米结构组合体和/或树脂混合物的需求。

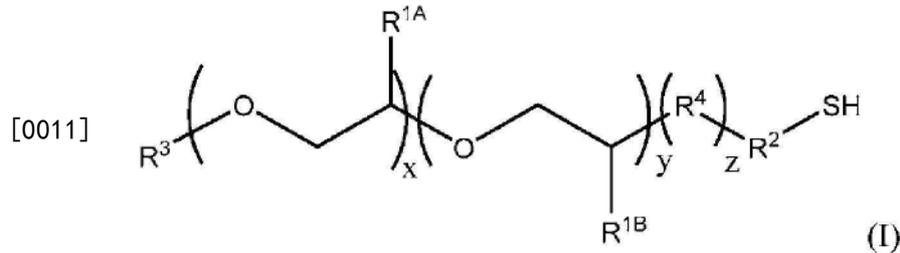
发明内容

[0007] 本公开提供了一种组合物,其包含:

[0008] (a) 纳米结构;和

[0009] (b) 结合至所述纳米结构表面的硫醇化配体,其中所述硫醇化配体包含聚(环氧乙烷)/聚(环氧丙烷)嵌段共聚物、聚(环氧乙烷)嵌段共聚物或聚(环氧丙烷)嵌段共聚物。

[0010] 在一些实施方案中,所述组合物包含具有下式的硫醇化配体:



[0012] 其中:

[0013] x为1至100;

[0014] y为1至100;

[0015] z为0或1;

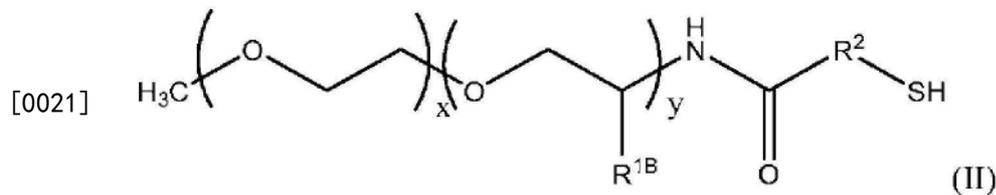
[0016] R^{1A}和R^{1B}独立地是H或C₁₋₂₀烷基;

[0017] R²是C₁₋₂₀烷基;

[0018] R³是C₁₋₂₀烷基、C₃₋₈环烷基、或C₆₋₁₄芳基;且

[0019] R⁴是-O-、C₁₋₂₀烷基或酰胺基。

[0020] 在一些实施方案中,所述组合物包含具有下式的硫醇化配体:



[0022] 其中:

[0023] x为1至100;

[0024] y为1至100;

[0025] R^{1B}是H或C₁₋₂₀烷基;且

[0026] R²是C₁₋₂₀烷基。

[0027] 在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,其中所述纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。

[0028] 在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,其中所述纳米结构包含InP核。

[0029] 在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,其中所述纳米结构包含至少一个壳。

[0030] 在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,其中所述纳米结构包含两个壳。

[0031] 在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,其中所述纳米结构包含至少一个壳,并且所述至少一个壳包含选自锌、硫、硒、碲和镉中的至少两种材料的混合物。

[0032] 在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,其中所述纳米结构包含两个壳,并

且其中一个壳包含锌和硫的混合物,且一个壳包含锌和硒的混合物。

[0033] 在一些实施方案中,所述组合物包含式I的硫醇化配体,其中x为10至20。在一些实施方案中,所述组合物包含式II的硫醇化配体,其中x为10至20。

[0034] 在一些实施方案中,所述组合物包含式I的硫醇化配体,其中y为1至10。在一些实施方案中,所述组合物包含式II的硫醇化配体,其中y为1至10。

[0035] 在一些实施方案中,所述组合物包含式I的硫醇化配体,其中R^{1B}是C₁₋₅烷基。在一些实施方案中,所述组合物包含式II的硫醇化配体,其中R^{1B}是C₁₋₅烷基。

[0036] 在一些实施方案中,所述组合物包含式I的硫醇化配体,其中R²是-CH₂CH₂-。在一些实施方案中,所述组合物包含式II的硫醇化配体,其中R²是-CH₂CH₂-。

[0037] 在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,所述纳米结构包含InP核和两个壳、以及式I的硫醇化配体,其中x为19,y为3,R^{1B}是CH₃,且R²是-CH₂CH₂-。在一些实施方案中,所述组合物包含纳米结构,所述纳米结构包含InP核和两个壳、以及式II的硫醇化配体,其中x为19,y为3,R^{1B}是CH₃,且R²是-CH₂CH₂-。

[0038] 本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0039] (a) 至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体;且

[0040] (b) 至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。

[0041] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物包含一至五个纳米结构群。

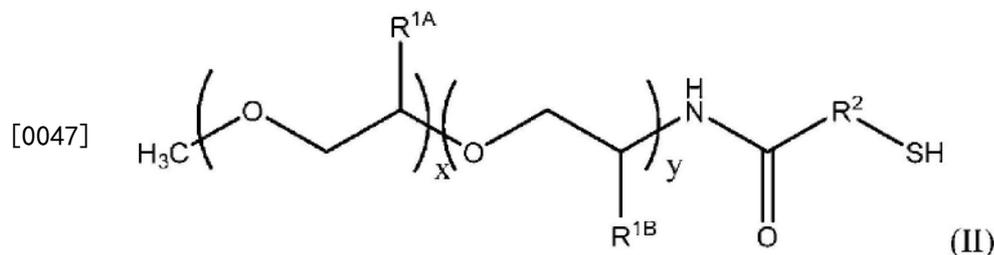
[0042] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物包含一个纳米结构群。

[0043] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群含有选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。

[0044] 在一些实施方式中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群包含以重量百分比计纳米结构组合物总重量的约0.0001%至约2%。

[0045] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群中的硫醇化配体包含聚(环氧乙烷)/聚(环氧丙烷)嵌段共聚物、聚(环氧乙烷)嵌段共聚物或聚(环氧丙烷)嵌段共聚物。

[0046] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群中的硫醇化配体具有下式:



[0048] 其中:

[0049] x为1至100;

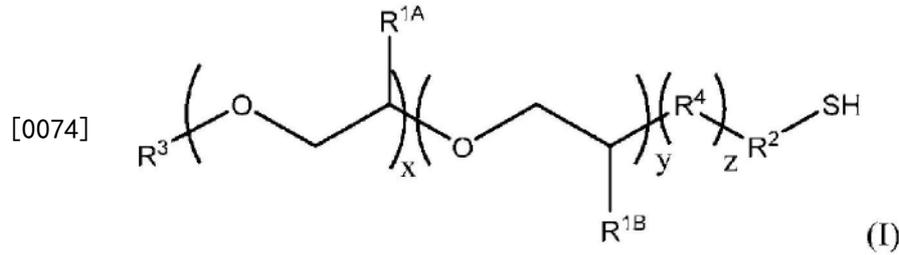
[0050] y为1至100;

[0051] R^{1A}和R^{1B}独立地是H或C₁₋₂₀烷基;且

[0052] R²是C₁₋₂₀烷基。

- [0053] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群中的硫醇化配体具有式II,其中x为10至20。
- [0054] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群中的硫醇化配体具有式II,其中y为1至10。
- [0055] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群中的硫醇化配体具有式II,其中R^{1A}是H,且R^{1B}是C₁₋₅烷基。
- [0056] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群中的硫醇化配体具有式II,其中R²是-CH₂CH₂-。
- [0057] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物包含一至五种有机树脂。
- [0058] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物包含一种有机树脂。
- [0059] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一种有机树脂是热固性树脂或UV可固化树脂。
- [0060] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一种有机树脂是UV可固化树脂。
- [0061] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一种有机树脂是巯基官能化合物。
- [0062] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一种有机树脂是多硫醇。
- [0063] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一种有机树脂选自三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、三[25-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、乙氧基化三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、聚己内酯四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、乙二醇二(巯基乙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。
- [0064] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物包含以重量百分比计约5%至约50%的至少一种有机树脂。
- [0065] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中至少一个纳米结构群中的约30至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。
- [0066] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中至少一个纳米结构群中的约40至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。
- [0067] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物还包含有机溶剂。
- [0068] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的纳米结构是量子点。
- [0069] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物中的至少一个纳米结构群包含InP核和至少两个壳,并且所述至少一种有机树脂是季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。
- [0070] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物在约10°C至约90°C的温度下储存时稳定约1天至约3年。
- [0071] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物在约10°C至约90°C的温度下储存时稳定约1个月至约3年。
- [0072] 在一些实施方案中,模制品包含纳米结构组合物。在一些实施方案中,模制品是膜、显示器的基板或发光二极管。在一些实施方案中,模制品是膜。
- [0073] 本公开内容提供了一种用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法,所述

方法包括将反应混合物混合,所述反应混合物包含具有与纳米结构非共价结合的第一配体的纳米结构群、以及作为硫醇化配体的第二配体,使得第二配体替代第一配体并与所述纳米结构非共价键合,其中硫醇化配体具有下式:



[0075] 其中:

[0076] x为1至100;

[0077] y为1至100;

[0078] z为0或1;

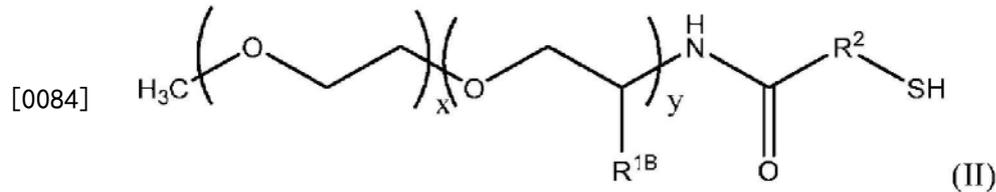
[0079] R^{1A} 和 R^{1B} 独立地是H或 C_{1-20} 烷基;

[0080] R^2 是 C_{1-20} 烷基;

[0081] R^3 是 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、或 C_{6-14} 芳基;且

[0082] R^4 是-O-、 C_{1-20} 烷基或酰胺基。

[0083] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有下式的硫醇化配体的第二配体:



[0085] 其中:

[0086] x为1至100;

[0087] y为1至100;

[0088] R^{1B} 是H或 C_{1-20} 烷基;且

[0089] R^2 是 C_{1-20} 烷基。

[0090] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括纳米结构,所述纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。

[0091] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括包含InP核的纳米结构。

[0092] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括包含至少一个壳的纳米结构。

[0093] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括包含两个壳的纳米结构。

[0094] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括包含至少一个壳的纳米结构,并且所述至少一个壳包含选自锌、硫、硒、碲和镉中的至少两

种材料的混合物。

[0095] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括包含两个壳的纳米结构,并且其中一个壳包含锌和硫的混合物,且一个壳包含锌和硒的混合物。

[0096] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式I的硫醇化配体的第二配体,其中x为10至20。在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式II的硫醇化配体的第二配体,其中x为10至20。

[0097] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式I的硫醇化配体的第二配体,其中y为1至10。在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式II的硫醇化配体的第二配体,其中y为1至10。

[0098] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式I的硫醇化配体的第二配体,其中 R^{1A} 是H,且 R^{1B} 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式II的硫醇化配体的第二配体,其中 R^{1A} 是H,且 R^{1B} 是 C_{1-5} 烷基。

[0099] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式I的硫醇化配体的第二配体,其中 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括作为具有式II的硫醇化配体的第二配体,其中 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0100] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的约20%至约100%。在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的约30%至约100%。在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的约40%至约100%。

[0101] 在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括纳米结构,所述纳米结构包含InP核和两个壳,以及作为具有式I的硫醇化配体的第二配体,其中x为19,y为3, R^{1B} 是 CH_3 ,且 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。在一些实施方案中,所述用第二配体替代所述纳米结构上的第一配体的方法包括纳米结构,所述纳米结构包含InP核和两个壳,以及作为具有式II的硫醇化配体的第二配体,其中x为19,y为3, R^{1B} 是 CH_3 ,且 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0102] 本公开提供了一种制备纳米结构组合物的方法,所述方法包括:

[0103] (a) 提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含与纳米结构结合的硫醇化配体;和

[0104] (b) 将至少一种有机树脂与(a)的组合物混合,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。

[0105] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含一至五个纳米结构群的组合物。

[0106] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含一个纳米结构群的组合物。

[0107] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中至少一个纳米结构群包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。

[0108] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供一种组合物,其中所述组合物包含以重量百分比计约0.0001%至约2%的至少一个纳米结构群。

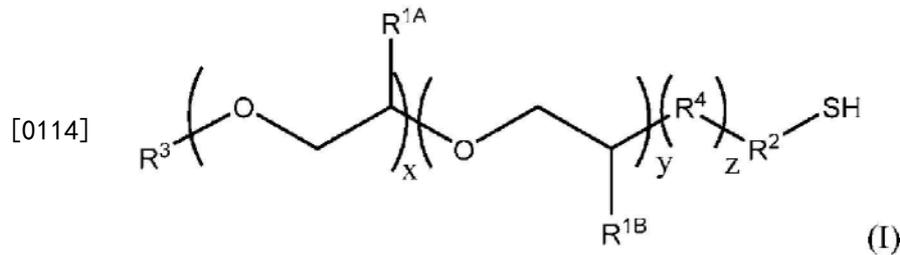
[0109] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含至少一个壳。

[0110] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含两个壳。

[0111] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含至少一个壳,并且至少一个壳包含选自锌、硫、硒、碲和镉中的至少两种材料的混合物。

[0112] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含两个壳,并且其中一个壳包含锌和硫的混合物,且一个壳包含锌和硒的混合物。

[0113] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有下式的硫醇化配体:



[0115] 其中:

[0116] x为1至100;

[0117] y为1至100;

[0118] z为0或1;

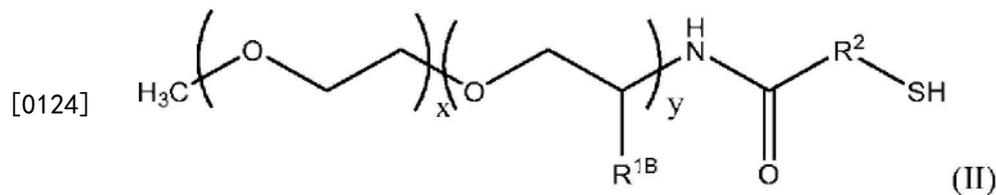
[0119] R^{1A}和R^{1B}独立地是H或C₁₋₂₀烷基;

[0120] R²是C₁₋₂₀烷基;

[0121] R³是C₁₋₂₀烷基、C₃₋₈环烷基、或C₆₋₁₄芳基;且

[0122] R⁴是-O-、C₁₋₂₀烷基或酰胺基。

[0123] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有下式的硫醇化配体:



[0125] 其中:

[0126] x为1至100;

[0127] y为1至100;

[0128] R^{1B} 是H或 C_{1-20} 烷基;且

[0129] R^2 是 C_{1-20} 烷基。

[0130] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式I的硫醇化配体,其中x为10至20。在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式II的硫醇化配体,其中x为10至20。

[0131] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式I的硫醇化配体,其中y为1至10。在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式II的硫醇化配体,其中y为1至10。

[0132] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式I的硫醇化配体,其中 R^{1B} 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式II的硫醇化配体,其中 R^{1B} 是 C_{1-5} 烷基。

[0133] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式I的硫醇化配体,其中 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含具有式II的硫醇化配体,其中 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0134] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含InP核和两个壳,并且在式I中,x为19,y为3, R^{1B} 是 CH_3 ,且 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构包含InP核和两个壳,并且在式II中,x为19,y为3, R^{1B} 是 CH_3 ,且 R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0135] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合一至五种有机树脂。

[0136] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合一种有机树脂。

[0137] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是热固性树脂或UV可固化树脂。

[0138] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是UV可固化树脂。

[0139] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是多硫醇官能化树脂。

[0140] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂选自三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、三[25-(3-巯基丙酰氧基)]乙基]异氰脲酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、乙氧基化三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、聚己内酯四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、乙二醇二(巯基乙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

[0141] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合至少一种有机树脂,其中所述纳米结构组合物包含以重量百分比计约5%至约50%的至少一种有机树脂。

[0142] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中至少一个纳米结构群中的约30至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。

[0143] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中至少一个纳米结构群中的约40至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体。

[0144] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构是量子点。

[0145] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合至少一种有机树脂,其中以100rpm至10,000rpm的搅拌速率进行混合。

[0146] 在一些实施方案中,所述制备纳米结构组合物的方法包括混合至少一种有机树脂,其中混合时间为1分钟至24小时。

[0147] 本公开提供了一种纳米结构膜层,其包含:

[0148] (a) 至少一个纳米结构群,其中所述纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体;和

[0149] (b) 至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。

[0150] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含一至五个纳米结构群。

[0151] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含一个纳米结构群。

[0152] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、InAs、InGaAs和InAsP中的核。

[0153] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群包含以重量百分比计纳米结构膜层总重量的约0.0001%至约2%。

[0154] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含一至五种有机树脂。

[0155] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含一种有机树脂。

[0156] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是热固性树脂或UV可固化树脂。

[0157] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是UV可固化树脂。

[0158] 在一些实施方式中,所述纳米结构膜层包含至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是多硫醇官能化树脂。

[0159] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂选自三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、三[25-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、乙氧基化三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、聚己内酯四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、乙二醇二(巯基乙酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

[0160] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一种有机树脂,其中至少一种有

机树脂包含以重量百分比计纳米结构组合物的总重量的5%至50%。

[0161] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一个纳米结构群,其中所述纳米结构是量子点。

[0162] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜层包含至少一个纳米结构群,其中所述纳米结构是量子点,其中量子点是InP和/或CdSe量子点。

附图说明

[0163] 结合在本文中并构成说明书一部分的附图示出了本发明,并且与说明书一起进一步用于解释本发明的原理并使制造和使用本发明的相关领域的技术人员能够理解本发明。

[0164] 图1为显示下述的¹H NMR数据的图:(A)清洁的起始原料,其显示宽的、结合的配体信号;和(B)用M1000-SH(2.5mg/OD/mL)进行配体交换后的样品;和(C)用M1000-SH(5.0mg/OD/mL)进行配体交换后的样品。插图突出显示了5.0至6.0ppm的乙烯基区域,其中油酸酯配体从量子点表面上的取代可以通过结合峰(宽峰,低磁场)和游离峰(窄峰,高磁场)的面积比来测量。

[0165] 图2是描绘在金属羧酸盐封端的量子点暴露于多官能硫醇分子时潜在的聚集途径的示意图。多个量子点的连接可通过羧酸盐的质子化和对开放金属位点的硫醇盐结合或L型结合而发生。

[0166] 图3A是示出用在甲苯中具有浓度为 1×10^{-6} 至 1×10^{-1} M的季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PTMP)的M1000-SA进行交换的样品的峰位置和半峰全宽(FWHM)的图。

[0167] 图3B是示出用在甲苯中具有浓度为 1×10^{-6} 至 1×10^{-1} M的PTMP的M1000-SH进行交换的样品的峰位置和半峰全宽(FWHM)的图。

[0168] 图4A是用M1000-SA交换后30分钟拍摄的照片,其中PTMP浓度从左至右增加。

[0169] 图4B是用M1000-SH交换后30分钟拍摄的照片,其中PTMP浓度从左至右增加。

[0170] 图4C是用M1000-SA交换后5小时拍摄的照片,其中PTMP浓度从左至右增加。

[0171] 图4D是用M1000-SH交换后5小时拍摄的照片,其中PTMP浓度从左至右增加。

[0172] 图5是示出由用2.5mg/OD/mL M1000-SA交换的样品制成的膜的高通量可靠性数据的图。

[0173] 图6是示出由用5.0mg/OD/mL M1000-SA交换的样品制成的膜的高通量可靠性数据的图。

[0174] 图7是示出由用2.5mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制成的膜的高通量可靠性数据的图。

[0175] 图8是示出由用5.0mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制成的膜的高通量可靠性数据的图。

[0176] 图9是示出由用2.5mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制成的膜的高温暗处储存下的可靠性测试的图。

[0177] 图10是示出由用5.0mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制成的膜的高温暗处储存下的可靠性测试的图。

[0178] 图11是示出由用2.5mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制成的膜的高湿度储存下的可靠性测试的图。

[0179] 图12是示出由用5.0mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制成的膜的高湿度储存下的可靠性测试的图。

具体实施方式

[0180] 除非另有定义,否则本文中使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的不同含义。以下定义是对本领域技术人员的补充,并且是针对当前申请的,并不应归因于任何相关或不相关的情况,例如任何共同拥有的专利或申请。尽管在实践中可以使用与本文描述的那些类似或等同的任何方法和材料来进行测试,但是本文描述了优选的材料和方法。因此,本文中使用的术语仅出于描述特定实施方案的目的,而无意于进行限制。

[0181] 如在本说明书和所附权利要求书中使用的,单数形式“一个”、“一种”、“所述”除非上下文另外明确指出,否则包含复数指代物。因此,例如,提及“一个纳米结构”包括多个这样的纳米结构等。

[0182] 如本文所用,术语“约”表示给定量的值变化所述值的 $\pm 10\%$ 。例如,“约100nm”涵盖90nm至110nm(包含端点)的尺寸范围。

[0183] “纳米结构”是具有至少一个区域或特征维度尺寸小于约500nm的结构。在一些实施方案中,所述纳米结构的尺寸小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm。通常,所述区域或特征维度将沿着结构的最小轴。这样的结构的示例包含纳米线、纳米棒、纳米管、分支的纳米结构、纳米四脚架、三脚架、两脚架、纳米晶体、纳米点、量子点、纳米颗粒等。纳米结构可以是例如基本上晶体、基本上单晶、多晶、非晶或它们的组合。在一些实施方案中,纳米结构的三个维度中的每一个都具有小于约500nm、小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm的尺寸。

[0184] 当用于指代纳米结构时,术语“异质结构”是指特征在于至少两种不同和/或可区分的材料类型的纳米结构。典型地,纳米结构的一个区域包括第一材料类型,而纳米结构的第二区域包括第二材料类型。在一些实施方案中,纳米结构包括第一材料的核和至少一个第二(或第三等)材料的壳,其中不同的材料类型围绕例如纳米线的长轴、分支纳米线的臂的长轴、或纳米晶体的中心而径向分布。壳可以但不必完全覆盖相邻材料以被视为壳、或对于纳米结构被视为异质结构;例如,特征在于一种材料的核被第二种材料的小岛覆盖的纳米晶体是异质结构。在其他实施方案中,不同的材料类型分布在纳米结构内的不同位置;例如,沿着纳米线的主轴(长轴)、或沿着分支纳米线的臂的长轴。异质结构内的不同区域可以包括完全不同的材料,或者不同区域可以包括具有不同掺杂剂或不同浓度的相同掺杂剂的基础材料(例如硅)。

[0185] 如本文所用,术语纳米结构的“直径”是指垂直于纳米结构的第一轴的截面的直径,其中第一轴相对于第二轴和第三轴(第二轴和第三轴是长度最接近的两个轴)具有最大的长度差。第一轴不必然是纳米结构的最长轴;例如,对于盘状纳米结构,截面将是垂直于盘的短纵轴的基本上圆形的截面。在截面不是圆形的情况下,直径是该截面主轴和副轴的平均值。对于细长或高纵横比的纳米结构、例如纳米线,在垂直于纳米线的最长轴的截面上测量直径。对于球形纳米结构,直径通过球的中心从一侧到另一侧进行测量。

[0186] 当针对纳米结构使用时,术语“结晶的”或“基本上结晶的”是指以下纳米结构通常

在结构的一个或多个维度上表现出长程有序的事实。本领域技术人员将理解,术语“长程有序”将取决于特定纳米结构的绝对尺寸,因为单晶的有序不能延伸超过晶界。在该情况下,“长程有序”将意味着至少在纳米结构的大部分维度上具有实质有序性。在一些情况下,纳米结构可以载有氧化物或其他涂层,或者可以包括核和至少一个壳。在这种情况下,要理解氧化物、一个或多个壳或其他涂层可以但不必表现出这种有序性(例如,其可以是无定形的、多晶的或其他形式)。在这种情况下,短语“结晶的”、“基本上结晶的”、“基本上单晶的”或“单晶的”是指纳米结构的中心核(不包括涂层或壳)。本文所用的术语“结晶的”或“基本上结晶的”旨在还涵盖包含各种缺陷、堆垛层错、原子替代等的结构,只要所述结构表现出基本长程有序性(例如,在纳米结构或其核的至少一个轴的长度的至少约80%上的有序性)。另外,将理解的是,核与纳米结构的外部之间、或核与相邻的壳之间、或壳与第二相邻的壳之间的界面可以包含非结晶区域,并且甚至可以是无定形的。如本文所定义,这不会阻止纳米结构为结晶的或基本上结晶的。

[0187] 当针对纳米结构使用时,术语“单晶”表示纳米结构是基本上结晶的并且包括基本上单晶。当针对包括核和一个或多个壳的纳米结构异质结构使用时,“单晶”表示核是基本上结晶的并且包括基本上单晶。

[0188] “纳米晶体”是基本上单晶的纳米结构。因此,纳米晶体具有至少一个区域或特征维度尺寸小于约500nm。在一些实施方案中,纳米晶体的尺寸小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm。术语“纳米晶体”旨在涵盖具有各种缺陷、堆叠层错,原子替代等的基本上单晶的纳米结构,以及没有此类缺陷、错误或替代的基本单晶纳米结构。在包含核和一个或多个壳的纳米晶体异质结构的情况下,纳米晶体的核通常是基本上单晶的,但是一个或多个壳不必是基本上单晶的。在一些实施方案中,纳米晶体的三个维度中的每一个都具有小于约500nm、小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm或小于约10nm的尺寸。

[0189] 术语“量子点”(或“点”)是指表现出量子限制或激子限制的纳米晶体。量子点在材料特性上可以基本上是同质的,或者在一些实施方案中可以是异质的,例如包含核和至少一个壳。量子点的光学性质可能受其粒径、化学组成和/或表面组成的影响,并且可以通过本领域中可用的合适的光学测试来确定。例如在约1nm至约15nm之间的范围内定制纳米晶体尺寸的能力使得整个光谱中的光发射覆盖范围能够在显色方面提供极大的通用性。

[0190] “配体”是能够与纳米结构的一个或多个晶面相互作用(无论弱或强)的分子,例如通过共价键、离子键、范德华力或其他分子相互作用。

[0191] “光致发光量子产率”是发射的光子与例如被纳米结构或纳米结构群吸收的光子之比。如本领域中已知的,量子产率通常通过比较方法,使用具有已知量子产率值的充分表征的标准样品来确定。

[0192] 如本文所用,术语“壳”是指沉积在核上或先前沉积的相同或不同组成的壳上的材料,其是由壳材料的单次沉积作用产生的。确切的壳厚度取决于材料以及前体的输入和转化,并且可以报告为纳米或单层形式。如本文所用,“目标壳厚度”是指用于计算所需前体量的预期壳厚度。如本文所用,“实际壳厚度”是指合成后壳材料的实际沉积量,并且可以通过本领域已知的方法测量。举例来说,实际壳厚度可以通过比较壳合成之前和之后的由纳米晶体的透射电子显微镜(TEM)图像确定的粒径而测量。

[0193] 如本文所用,术语“增溶基团”是指在水中具有低溶解度并且在有机溶剂(例如己烷、戊烷、甲苯、苯、二乙醚、丙酮、乙酸乙酯、二氯甲烷(氯化亚甲基)、氯仿、二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮)中具有高溶解度的基本上非极性的基团。在一些实施方案中,增溶基团是长链烷基、长链杂烷基、长链烯基、长链炔基、环烷基或芳基。

[0194] 如本文所用,术语“稳定的”是指抵抗由于内部反应或由于空气、热、光、压力或其他自然条件的作用而发生变化或分解的混合物或组合物。

[0195] 如本文所用,术语“半峰全宽”(FWHM)是量子点的尺寸分布的量度。量子点的发射光谱通常具有高斯曲线的形状。高斯曲线的宽度定义为FWHM,并给出了粒子尺寸分布的概念。较小的FWHM对应于较窄的量子点纳米晶体尺寸分布。FWHM还取决于最大发射波长。

[0196] 如本文所用,术语“官能团等效重量”(FGEW)用于确定聚合物中反应性官能团的比例。聚合物的FGEW定义为聚合物(n)中的数均分子量(NAMW)与官能团的数量之比。它是含有一分子式重量的官能团的聚合物重量。使用端基分析,通过计算反应性官能团的数量并将其用数均分子量除来计算FGEW:

$$[0197] \quad \text{FGEW} = \text{NAMW}/n$$

[0198] 其中n=单体中反应性官能团的数量。

[0199] 如本文所用,“烷基”是指具有所示碳原子数的直链或支链的饱和脂肪族基团。在一些实施方案中,烷基是C₁₋₂烷基、C₁₋₃烷基、C₁₋₄烷基、C₁₋₅烷基、C₁₋₆烷基、C₁₋₇烷基、C₁₋₈烷基、C₁₋₉烷基、C₁₋₁₀的烷基、C₁₋₁₂烷基、C₁₋₁₄烷基、C₁₋₁₆烷基、C₁₋₁₈烷基、C₁₋₂₀烷基、C₈₋₂₀烷基、C₁₂₋₂₀烷基、C₁₄₋₂₀烷基、C₁₆₋₂₀烷基或C₁₈₋₂₀烷基。例如,C₁₋₆烷基包含但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基和己基。在一些实施方案中,烷基为辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基或二十烷基。

[0200] 本文单独或组合使用的术语“亚烷基”是指衍生自直链或支链饱和烃的在两个或更多个位置连接的饱和脂肪族基团,例如亚甲基(-CH₂-)。除非另有说明,否则术语“烷基”可包含“亚烷基”基团。

[0201] 如本文所用,“烯基”是指通过去除单个氢原子而衍生自具有至少一个碳-碳双键的直链或支链烃部分的单价基团。在一些实施方案中,烯基含有2-20个碳原子,并且是C₂₋₂₀烯基。在一些实施方案中,烯基含有2-15个碳原子,并且是C₂₋₁₅烯基。在一些实施方案中,烯基含有2-10个碳原子,并且是C₂₋₁₀烯基。在一些实施方案中,烯基含有2-8个碳原子,并且是C₂₋₈烯基。在一些实施方案中,烯基含有2-5个碳,并且是C₂₋₅烯基。烯基包括例如乙烯基、丙烯基、丁烯基和1-甲基-2-丁烯-1-基。

[0202] 如本文所用,“炔基”是指通过去除单个氢原子而衍生自具有至少一个碳-碳三键的直链或支链烃的单价基团。在一些实施方案中,炔基含有2-20个碳原子,并且是C₂₋₂₀炔基。在一些实施方案中,炔基含有2-15个碳原子,并且是C₂₋₁₅炔基。在一些实施方案中,炔基含有2-10个碳原子,并且是C₂₋₁₀炔基。在一些实施方案中,炔基含有2-8个碳原子,并且是C₂₋₈炔基。在一些实施方案中,炔基含有2-5个碳,并且是C₂₋₅炔基。代表性的炔基包含但不限于乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)和1-丙炔基。

[0203] 如本文所用,“烷基氨基”是指式(-NR^K)的“取代的氨基”,其中如本文所定义的R^K独立地是氢或任选取代的烷基,并且氮部分直接与母体分子连接。

[0204] 如本文所用,“杂烷基”是指烷基部分,其任选被一个或多个官能团取代,并且含有一个或多个氧、硫、氮、磷或硅原子,例如代替碳原子。

[0205] 如本文所用,“环烷基”是指衍生自饱和环状烃的3至8个碳原子、优选3至5个碳原子的单价或二价基团。环烷基可以是单环或多环的。环烷基可以被C₁₋₃烷基或卤素取代。

[0206] 如本文所用,“酰胺基”是指“氨基羰基”和“羰基氨基”。这些术语单独使用或与另一个基团结合使用时,是指酰胺基,例如在末端使用时是指N(R^LR^M)-C(O)-或R^MC(O)-N(R^L)-,且在内部使用时是指-C(O)-N(R^L)-或-N(R^M)-C(O)-,其中R^L和R^M各自独立地是氢、烷基、脂环族、(脂环族)脂肪族、芳基、芳脂族、杂脂环族、(杂脂环族)脂肪族、杂芳基、羧基、次磺酰基、亚磺酰基、磺酰基、(脂肪族)羰基、(脂环族)羰基、((脂环族)脂肪族)羰基、芳基羰基、(芳脂族)羰基、(杂脂环族)羰基、(杂脂环族)羰基、(杂芳基)羰基或(杂芳脂族)羰基,其各自在本文中定义并且任选被取代。氨基的示例包含烷基氨基、二烷基氨基或芳基氨基。酰胺基的示例包含烷基酰胺基(例如烷基羰基氨基或烷基羰基氨基)、(杂脂环族)酰胺基、(杂芳烷基)酰胺基、(杂芳基)酰胺基、(杂环烷基)烷基酰胺基、芳基酰胺基、芳烷基酰胺基、(环烷基)烷基酰胺基或环烷基酰胺基。

[0207] 如本文所用,“羧基烷基”是指附加至低级烷基的羧基基团(-COOH)。

[0208] 如本文所用,“杂环烷基”是指在环结构中具有1至5、更通常1至4个杂原子的环烷基取代基。化合物中使用的合适的杂原子是氮、氧和硫。代表性的杂环烷基部分包含例如吗啉代基、哌嗪基、哌啶基等。

[0209] 如本文所用,“芳基”是指具有6至14个碳原子的未取代的单环或双环芳族环系统,即C₆₋₁₄芳基。非限制性的示例性芳基包括苯基、萘基、菲基、蒽基、茚基、萘基、联苯基、联苯烯基和苝基。在一个实施方案中,芳基为苯基或萘基。

[0210] 如本文所用,“杂芳基”或“杂芳族”是指具有5至14个环原子的未取代的单环和双环芳族环系统,即5至14元杂芳基,其中一个环中的至少一个碳原子被独立地选自氧、氮和硫中的杂原子代替。在一个实施方案中,杂芳基含有1、2、3或4个独立地选自氧、氮和硫中的杂原子。在一个实施方案中,杂芳基具有3个杂原子。在另一个实施方案中,杂芳基具有2个杂原子。在另一个实施方案中,杂芳基具有1个杂原子。在另一个实施方案中,杂芳基是5至10元杂芳基。在另一个实施方案中,杂芳基是5或6元杂芳基。在另一个实施方案中,杂芳基具有5个环原子,例如噻吩基,其是具有4个碳原子和1个硫原子的5元杂芳基。在另一个实施方案中,杂芳基具有6个环原子,例如吡啶基,其是具有5个碳原子和1个氮原子的6元杂芳基。非限制性示例性杂芳基包含噻吩基、苯并[b]噻吩基、萘并[2,3-b]噻吩基、噻蒽基、呋喃基、苯并呋喃基、吡喃基、异苯并呋喃基、苯并噁唑啉基、色烯基、氧杂蒽基、2H-吡咯基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、异吡啶基、3H-吡啶基、吡啶基、吡啶基、嘌呤基、异喹啉基、喹啉基、酞嗪基、萘啶基、噌啉基、喹啉基、蝶啶基、4aH-咪唑基、咪唑基、β-咪唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、菲咯啉基、吩嗪基、噻唑基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基和吩噻唑基。在一个实施方案中,杂芳基是噻吩基(例如,噻吩-2-基和噻吩-3-基)、呋喃基(例如,2-呋喃基和3-呋喃基)、吡咯基(例如,1H-吡咯-2-基和1H-吡咯-3-基)、咪唑基(例如,2H-咪唑-2-基和2H-咪唑-4-基)、吡唑基(例如1H-吡唑-3-基、1H-吡唑-4-基和1H-吡唑-5-基)、吡啶基(例如吡啶-2-基、吡啶-3-基和吡啶-4-基)、嘧啶基(例如,嘧啶-2-基、嘧啶-4-基和嘧啶-5-基)、噻唑基(例如,噻唑-2-基、噻唑-4-基和噻唑-5-基)、异

噻唑基(例如,异噻唑-3-基、异噻唑-4-基和异噻唑-5-基)、噁唑基(例如,噁唑-2-基、噁唑-4-基和噁唑-5-基)、异噁唑基(例如,异噁唑-3-基、异噁唑-4-基和异噁唑-5-基)、或吡唑基(例如,1H-吡唑-3-基)。术语“杂芳基”还包含可能的N-氧化物。非限制性示例性N-氧化物是吡啶基N-氧化物。

[0211] 除非另外明确指出,否则本文列出的范围包含端点值。

[0212] 本文定义或以其他方式表征了各种附加术语。

[0213] 纳米结构组成

[0214] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构组合物,其包含:

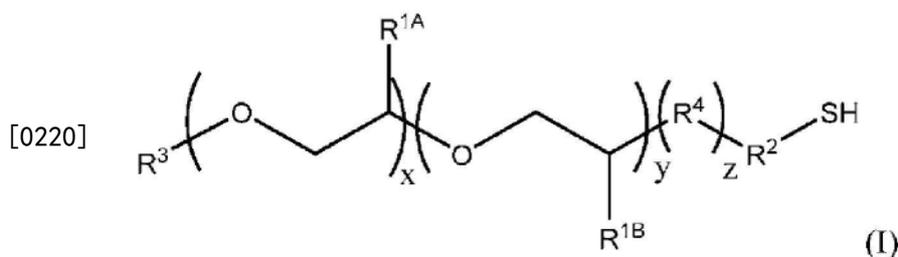
[0215] (a) 纳米结构;和

[0216] (b) 结合至所述纳米结构表面的硫醇化配体,其中所述硫醇化配体包含聚(环氧乙烷)/聚(环氧丙烷)嵌段共聚物、聚(环氧乙烷)嵌段共聚物或聚(环氧丙烷)嵌段共聚物。

[0217] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0218] (a) 纳米结构;和

[0219] (b) 分散在纳米结构表面上的硫醇化配体,所述硫醇化配体具有下式:



[0221] 其中:

[0222] x为1至100;

[0223] y为1至100;

[0224] z为0或1;

[0225] R^{1A}和R^{1B}独立地是H或C₁₋₂₀烷基;

[0226] R²是C₁₋₂₀烷基;

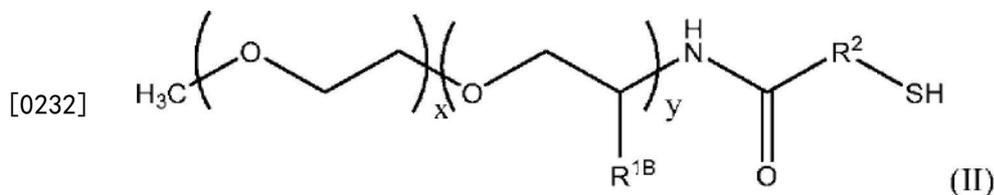
[0227] R³是C₁₋₂₀烷基、C₃₋₈环烷基、或C₆₋₁₄芳基;且

[0228] R⁴是-O-、C₁₋₂₀烷基或酰胺基。

[0229] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0230] (a) 纳米结构;和

[0231] (b) 分散在纳米结构表面上的硫醇化配体,所述硫醇化配体具有下式:



[0233] 其中:

[0234] x为1至100;

[0235] y为1至100;

[0236] R^{1B}是H或C₁₋₂₀烷基;且

- [0237] R^2 是 C_{1-20} 烷基。
- [0238] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构组合物,其包含:
- [0239] (a) 至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含与纳米结构结合的硫醇化配体;和
- [0240] (b) 至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。
- [0241] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物还包含溶剂。
- [0242] 在一些实施方案中,所述纳米结构是量子点。
- [0243] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构膜套件,其包含:
- [0244] (a) 第一组合物,其包含至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体;和
- [0245] (b) 第二组合物,其包含至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂;和
- [0246] (c) 制备纳米结构膜的说明书。
- [0247] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜试剂盒还包含溶剂。
- [0248] 在一些实施方式中,所述纳米结构是量子点。
- [0249] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构膜试剂盒,其包含:
- [0250] (a) 第一组合物,其包含至少一个纳米结构群和至少一种有机树脂,其中至少一个纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构上的硫醇化配体,并且其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂;和
- [0251] (b) 制备纳米结构薄膜的说明。
- [0252] 在一些实施方案中,所述纳米结构膜试剂盒还包含溶剂。
- [0253] 在一些实施方案中,所述纳米结构是量子点。
- [0254] 纳米结构膜层
- [0255] 在一些实施方式中,本发明提供了一种纳米结构膜层,其包含:
- [0256] (a) 至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体;和
- [0257] (b) 至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。
- [0258] 在一些实施方案中,所述纳米结构是量子点。
- [0259] 纳米结构模制品
- [0260] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构模制品,其包含:
- [0261] (a) 至少一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含与纳米结构结合的硫醇化配体;且
- [0262] (b) 至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。
- [0263] 在一些实施方案中,模制品是膜、显示器的基板或发光二极管。
- [0264] 在一些实施方案中,所述纳米结构是量子点。
- [0265] 在一些实施方案中,本发明提供了一种纳米结构膜,其包含:
- [0266] (a) 第一阻隔层;
- [0267] (b) 第二阻隔层;和
- [0268] (c) 第一阻隔层和第二阻隔层之间的纳米结构层,其中所述纳米结构层包含:至少

一个纳米结构群,其中至少一个纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含硫醇化与纳米结构结合的配体;和,至少一种有机树脂,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。

[0269] 在一些实施方式中,所述纳米结构是量子点。

[0270] 量子点

[0271] 用于本发明的量子点(或其他纳米结构)可以由任何合适的材料制成,合适的材料是无机材料,更合适的是无机导电或半导体材料。合适的半导体材料包含任何类型的半导体,包含II-VI族、III-V族、IV-VI族和IV族半导体。合适的半导体材料包含但不限于Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(包含金刚石)、P、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdSeZn、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃、Al₂CO及其组合。

[0272] 在美国专利号6,225,198、6,322,901、6,207,229、6,607,829、6,861,155、7,060,243、7,125,605、7,374,824、7,566,476、8,101,234、和8,158,193、以及美国专利申请公开号2011/0262752和2011/0263062中已经描述了II-VI族纳米结构的合成。在一些实施方案中,核是选自ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、CdO、CdSe、CdS、CdTe、HgO、HgSe、HgS和HgTe中的II-VI族纳米晶体。在一些实施方案中,核是选自ZnSe、ZnS、CdSe和CdS中的纳米晶体。

[0273] 尽管II-VI族纳米结构、例如CdSe和CdS量子点可以表现出期望的发光行为,但是诸如镉的毒性的问题限制了可以使用这种纳米结构的应用。因此,非常需要具有有利的发光性能的毒性较小的替代物。通常,III-V族纳米结构、尤其是基于InP的纳米结构由于其可兼容的发射范围,因此是基于镉的材料的最著名替代品。

[0274] 在一些实施方案中,所述纳米结构不含镉。如本文所用,术语“不含镉”是指纳米结构含有以重量计小于100ppm的镉。符合有毒有害物质禁用指令(RoHS)定义要求原始均质前体材料中存在以重量计不得超过0.01%(100ppm)的镉。无镉纳米结构中的镉含量通过前体材料中痕量金属浓度而限制。无镉纳米结构的前体材料中的痕量金属(包含镉)浓度可以通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析进行测量,并且其浓度为十亿分之一(ppb)量级。在一些实施方案中,“不含镉”的纳米结构含有小于约50ppm、小于约20ppm、小于约10ppm、或小于约1ppm的镉。

[0275] 在一些实施方案中,核是III-V族纳米结构。在一些实施方案中,核是选自BN、BP、BAs、BSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs和InSb中的III-V族纳米晶体。在一些实施方案中,核是InP纳米晶体。

[0276] 在美国专利号5,505,928、6,306,736、6,576,291、6,788,453、6,821,337、7,138,098、7,557,028、7,645,397、8,062,967、和8,282,412、以及美国专利申请公开号2015/0236195中已经描述了III-V族纳米结构的合成。III-V族纳米结构的合成也已被描述于Wells,R.L.,et al.,“The use of tris(trimethylsilyl)arsine to prepare gallium arsenide and indium arsenide,”Chem.Mater.1:4-6(1989);和Guzelian,A.A.,et al.,“Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots,”Appl.Phys.Lett.69:1432-1434(1996)。

[0277] 基于InP的纳米结构的合成已被描述于例如Xie,R.,et al.,“Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared,”

J. Am. Chem. Soc. 129:15432-15433 (2007); Micic, O. I., et al., "Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe₂ shells on InP cores: Experiment and theory," J. Phys. Chem. B 104:12149-12156 (2000); Liu, Z., et al., "Coreduction colloidal synthesis of III-V nanocrystals: The case of InP," Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 47: 3540-3542 (2008); Li, L. et al., "Economic synthesis of high quality InP nanocrystals using calcium phosphide as the phosphorus precursor," Chem. Mater. 20:2621-2623 (2008); D. Battaglia and X. Peng, "Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent," Nano Letters 2:1027-1030 (2002); Kim, S., et al., "Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes," J. Am. Chem. Soc. 134:3804-3809 (2012); Nann, T., et al., "Water splitting by visible light: A nanophotocathode for hydrogen production," Angew. Chem. Int. Ed. 49:1574-1577 (2010); Borchert, H., et al., "Investigation of ZnS passivated InP nanocrystals by XPS," Nano Letters 2:151-154 (2002); L. Li and P. Reiss, "One-pot synthesis of highly luminescent InP/ZnS nanocrystals without precursor injection," J. Am. Chem. Soc. 130:11588-11589 (2008); Hussain, S., et al. "One-pot fabrication of high-quality InP/ZnS (core/shell) quantum dots and their application to cellular imaging," Chemphyschem. 10:146₆₋₁₄ 70 (2009); Xu, S., et al., "Rapid synthesis of high-quality InP nanocrystals," J. Am. Chem. Soc. 128:1054-1055 (2006); Micic, O. I., et al., "Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots," J. Phys. Chem. B 101:4904-4912 (1997); Haubold, S., et al., "Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles," Chemphyschem. 5:331-334 (2001); CrosGagneux, A., et al., "Surface chemistry of InP quantum dots: A comprehensive study," J. Am. Chem. Soc. 132:18147-18157 (2010); Micic, O. I., et al., "Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP₂ quantum dots," J. Phys. Chem. 99:7754-7759 (1995); Guzelian, A. A., et al., "Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals," J. Phys. Chem. 100:7212-7219 (1996); Lucey, D. W., et al., "Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a non-coordinating solvent," Chem. Mater. 17:3754-3762 (2005); Lim, J., et al., "InP@ZnSeS, core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability," Chem. Mater. 23:4459-4463 (2011); 以及 Zan, F., et al., "Experimental studies on blinking behavior of single InP/ZnS quantum dots: Effects of synthetic conditions and UV irradiation," J. Phys. Chem. C 116:394-3950 (2012)。

[0278] 在一些实施方案中,核是掺杂的。在一些实施方案中,纳米晶体核的掺杂剂包含金属,包含一种或多种过渡金属。在一些实施方案中,掺杂剂是选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au及其组合中的过渡金属。在一些实施方案中,掺杂剂包含非金属。在一些实施方案中,掺杂剂是ZnS、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdS、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、CuInS₂、CuInSe₂、AlN、AlP、AlAs、GaN、GaP或GaAs。

[0279] 纳米结构上的无机壳涂层是定制其电子结构的通用方法。另外,无机壳的沉积可

通过钝化表面缺陷而产生更坚固 (robust) 的颗粒。Ziegler, J., et al., Adv. Mater. 20: 4068-4073 (2008)。例如, 可以将较宽带隙半导体材料 (如 ZnS) 的壳沉积在较窄带隙 (如 CdSe 或 InP) 的核上, 以提供将激子限制在核内的结构。这种方法增加了辐射复合的可能性, 并使得可以合成量子效率非常高的量子点, 其量子产率接近于均匀和薄壳涂层。

[0280] 在一些实施方案中, 纳米结构包含核和至少一个壳。在一些实施方案中, 纳米结构包含核和至少两个壳。壳可以例如增加纳米结构的量子产率和/或稳定性。在一些实施方案中, 核和壳包含不同的材料。在一些实施方案中, 所述纳米结构包含不同壳材料的壳。

[0281] 用于制备壳的示例性材料包含但不限于 Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C (包含金刚石)、P、Co、Au、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdSeZn、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、 Si_3N_4 、 Ge_3N_4 、 Al_2O_3 、 Al_2CO 及其组合。

[0282] 在一些实施方案中, 壳是锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的至少两种的混合物。在一些实施方案中, 壳是锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的两种的混合物。在一些实施方案中, 壳是锌源、硒源、硫源、碲源和镉源中的三种的混合物。在一些实施方案中, 壳是锌和硫的混合物; 锌和硒的混合物; 锌、硫和硒的混合物; 锌和碲的混合物; 锌、碲和硫的混合物; 锌、碲和硒的混合物; 锌、镉和硫的混合物; 锌、镉和硒的混合物; 镉和硫的混合物; 镉和硒的混合物; 镉、硒和硫的混合物; 镉和锌的混合物; 镉、锌和硫的混合物; 镉、锌和硒的混合物; 或镉、锌、硫和硒的混合物。在一些实施方案中, 壳是锌和硒的混合物。在一些实施方案中, 壳是锌和硫的混合物。

[0283] 示例性的核/壳发光纳米结构包含但不限于 (表示为核/壳) CdSe/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS 和 CdTe/ZnS。核/壳纳米结构的合成在美国专利号 9,169,435 中公开。

[0284] 在一些实施方案中, 所述纳米结构包含核和至少两个壳。在一些实施方案中, 一个壳是锌和硒的混合物, 且一个壳是锌和硫的混合物。在一些实施方案中, 核/壳/壳纳米结构为 InP/ZnSe/ZnS。

[0285] 发光纳米晶体可以由不透氧的材料制成, 从而简化了氧阻隔要求和量子点膜层中的量子点的光稳定化。在示例性实施方式中, 发光纳米晶体涂覆有一种或多种有机聚合物配体材料, 并分散在包含一种或多种基质材料的有机聚合物基质中。发光纳米晶体可以进一步用一个或多个无机层涂覆, 所述无机层包含一种或多种材料, 例如氧化硅、氧化铝或氧化钛 (例如, SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3), 以气密地密封量子点。

[0286] 第一配体

[0287] 在一些实施方案中, 纳米结构包含结合至其表面的配体。在一些实施方案中, 纳米结构包括包含配体的涂层, 以保护纳米结构免受外部湿气和氧化, 控制聚集, 并允许纳米结构分散在基质材料中。合适的第一配体包括在美国专利号 6,949,206; 7,267,875; 7,374,807; 7,572,393; 7,645,397; 和 8,563,133; 以及美国专利申请号 2008/0237540; 2008/0281010; 和 2010/0110728 中公开的那些。

[0288] 在一些实施方案中, 纳米结构包含多部分配体结构, 例如美国专利申请公开号 2008/2375401 中公开的三部分配体结构, 其中头部基团、尾部基团、和中间/主体基团独立

制造并针对其特定功能进行优化,然后组合成具有理想功能的完整表面配体。

[0289] 在一些实施方案中,第一配体包含一种或多种有机聚合物配体。合适的配体的前体是:有效且牢固结合量子点;低透氧率的封装;沉淀或分离进入基质材料中的区域,以形成不连续的双相或多相基质;有利地分散在整个基质材料中;并且是可商购的材料,或者可以容易地由可商购的材料配制。

[0290] 在一些实施方案中,第一配体是羧基、硫醇、膦或氧化膦。

[0291] 在一些实施方案中,第一配体是羧基。如本文所用,“羧基”是指含有碳-氧双键的基团,例如-COOH、-COOR^A、OC(O)H、-OC(O)R^A,其中R^A为烷基、烯基、炔基、杂烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基,它们各自可以被任选取代。在一些实施方案中,羧基是羧酸、二羧酸、多元羧酸或羧酸酯。在一些实施方案中,第一配体是羧酸。在一些实施方案中,第一配体是羧酸,并且是辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸或棕榈酸。在一些实施方案中,第一配体是羧酸酯。在一些实施方案中,第一配体是羧酸酯,并且是羧基烷基。

[0292] 在一些实施方案中,第一配体是膦。在一些实施方案中,第一配体是膦,并且是三己基膦、三辛基膦(TOP)或三癸基膦。

[0293] 在一些实施方案中,第一配体是氧化膦。在一些在实施方案中,第一配体是氧化膦,并且是三己基氧化膦、三辛基氧化膦(TOPO)或三癸基氧化膦。

[0294] 硫醇化配体

[0295] 用于稳定纳米结构的配体通常属于与晶体表面上的化学计量阳离子/阴离子对结合的中性L型配体的组、和选择性地与阳离子组分结合的X型配体的组。L型配体将其孤对供给表面金属原子,从而建立了配位(配位共价)键。L型配体的示例是胺、硫醇、膦和氧化膦。X型配体通常是在量子点表面与带正电荷的位点结合的单价原子。X型配体的示例是羧酸盐、膦酸盐和硫醇盐。

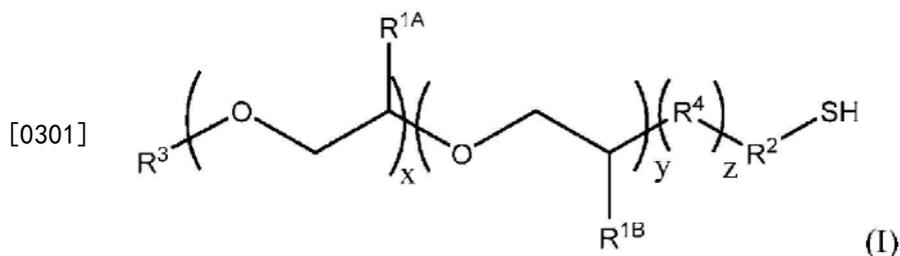
[0296] 在一些实施方案中,含硫部分可以作为呈硫醇(R-SH)形式的中性L型结合配体和作为呈硫醇盐(R-S⁻)形式的供电子X型配体而结合至II-VI纳米晶体表面。硫醇盐对II-VI的纳米晶体、例如ZnS的X型结合比羧酸盐或膦酸盐的强,这两者都可以在暴露于硫醇或去质子化的硫醇盐时容易地被替代。

[0297] 在一些实施方案中,硫醇化配体具有至少一个硫醇官能团。在一些实施方案中,硫醇化配体具有聚醚骨架。

[0298] 在一些实施方案中,硫醇化配体可以呈硫醇封端的聚(环氧烷烃)、环氧烷烃的共聚物(例如无规共聚物或嵌段共聚物)、或它们的组合的混合物形式。在一些实施方案中,共聚物基于环氧丙烷(P0)、环氧乙烷(E0)或混合P0/E0。在一些实施方案中,共聚物是混合P0/E0。在一些实施方案中,硫醇化配体包含聚(环氧乙烷)/聚(环氧丙烷)嵌段共聚物。

[0299] 在一些实施方案中,硫醇化配体是P0和E0的混合物。在一些实施方案中,环氧乙烷基团与环氧丙烷基团之比足够高,使得配体具有高度的亲水性。在一些实施方案中,环氧乙烷基团与环氧丙烷基团之比足够低,使得配体具有所需的弹性。在一些实施方案中,环氧乙烷基团:环氧丙烷基团的比例为约15:1至约1:15、约15:1至约1:10、约15:1至约1:5、约10:1至1:15、约10:1至1:10、约10:1至1:5、约5:1至1:15、约5:1至1:10、或约5:1至1:5。

[0300] 在一些实施方案中,硫醇化配体具有式I的结构:



[0302] 其中:

[0303] x为1至100;

[0304] y为1至100;

[0305] z为0或1;

[0306] R^{1A} 和 R^{1B} 独立地是H或 C_{1-20} 烷基;

[0307] R^2 是 C_{1-20} 烷基;

[0308] R^3 是 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基、或 C_{6-14} 芳基;且

[0309] R^4 是-O-、 C_{1-20} 烷基或酰胺基。

[0310] 在一些实施方案中,x为1至100、1至50、1至20、1至10、1至5、5至100、5至50、5至20、5至10、10至100、10至50、10至20、20至100、20至50或50至100。在一些实施方案中,x为10至50。在一些实施方案中,x为10至20。在一些实施方案中,x为19。

[0311] 在一些实施方案中,y为1至100、1至50、1至20、1至10、1至5、5至100、5至50、5至20、5至10、10至100、10至50、10至20、20至100、20至50或50至100。在一些实施方案中,y为1至20。在一些实施方案中,y为1至10。在一些实施方案中,y为3。

[0312] 在一些实施方案中,x与y之比为约15:1至约1:15、约15:1至约1:10、约15:1至约1:5、约10:1至1:15、约10:1至1:10、约10:1至1:5、约5:1至1:15、约5:1至1:10或约5:1至1:5。在一些实施方案中,x与y之比为约19:3。

[0313] 在一些实施方案中,z为1。在一些实施方案中,z为0。

[0314] 在一些实施方案中, R^{1A} 是H。在一些实施方案中, R^{1A} 是 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^{1A} 是 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^{1A} 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^{1A} 是 CH_3 。

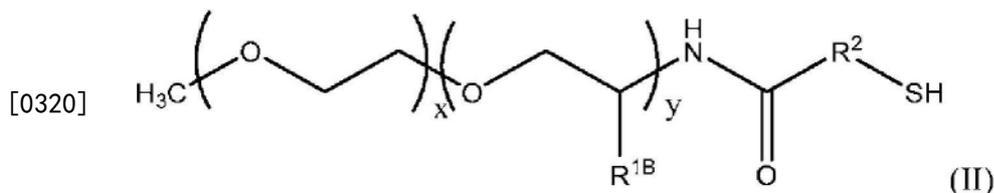
[0315] 在一些实施方案中, R^{1B} 是H。在一些实施方案中, R^{1B} 是 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 是 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 是 CH_3 。

[0316] 在一些实施方案中, R^2 是 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^2 是 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^2 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^2 是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0317] 在一些实施方案中, R^3 是 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^3 是 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^3 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^3 是 CH_3 。在一些实施方案中, R^3 是 C_{3-8} 环烷基。在一些实施方案中, R^3 是 C_{6-14} 芳基。在一些实施方案中, R^3 是苯基、萘基、菲基、蒽基、茚基、萹基、联苯基、联苯烯基和苄基。

[0318] 在一些实施方案中, R^4 是-O-。在一些实施方案中, R^4 是 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^4 是 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^4 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^4 是 $-CH_2-$ 。在一些实施方案中, R^4 是酰胺基。在一些实施方案中, R^4 是 $-HC(=O)-$ 。

[0319] 在一些实施方案中,其中在式I中,z为1, R^{1A} 是H, R^3 是 $-CH_3$,且 R^4 是 $-NHC(=O)-$,硫醇化配体具有式II的结构:



[0321] 其中：

[0322] x为1至100；

[0323] y为1至100；

[0324] R^{1B}是H或C₁₋₂₀烷基；且

[0325] R²是C₁₋₂₀烷基。

[0326] 在一些实施方案中，x为1至100、1至50、1至20、1至10、1至5、5至100、5至50、5至20、5至10、10至100、10至50、10至20、20至100、20至50或50至100。在一些实施方案中，x为10至50。在一些实施方案中，x为10至20。在一些实施方案中，x为19。

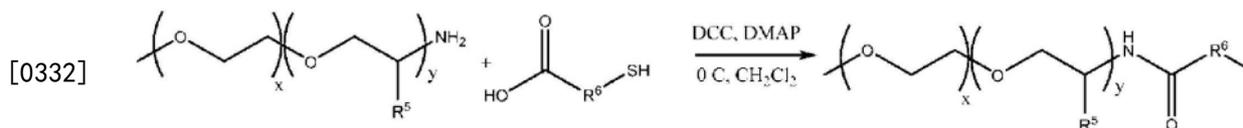
[0327] 在一些实施方案中，y为1至100、1至50、1至20、1至10、1至5、5至100、5至50、5至20、5至10、10至100、10至50、10至20、20至100、20至50或50至100。在一些实施方案中，y为1至20。在一些实施方案中，y为1至10。在一些实施方案中，y为3。

[0328] 在一些实施方案中，x与y之比为约15:1至约1:15、约15:1至约1:10、约15:1至约1:5、约10:1之间以及1:15、约10:1至1:10、约10:1至1:5、约5:1至1:15、约5:1至1:10或约5:1至1:5。在一些实施方案中，x与y之比为约19:3。

[0329] 在一些实施方案中，R^{1B}是H。在一些实施方案中，R^{1B}是C₁₋₂₀烷基。在一些实施方案中，R^{1B}是C₁₋₁₀烷基。在一些实施方案中，R^{1B}是C₁₋₅烷基。在一些实施方案中，R^{1B}是CH₃。

[0330] 在一些实施方案中，R²是C₁₋₂₀烷基。在一些实施方案中，R²是C₁₋₁₀烷基。在一些实施方案中，R²是C₁₋₅烷基。在一些实施方案中，R²是-CH₂CH₂-。

[0331] 在一些实施方案中，通过方案1中所示的反应由胺聚合物制备硫醇化配体。



[0333] 其中：

[0334] x为1至100；

[0335] y为1至100；

[0336] R⁵是H或C₁₋₂₀烷基；且

[0337] R⁶是C₁₋₂₀烷基。

[0338] 在一些实施方案中，x为1至100、1至50、1至20、1至10、1至5、5至100、5至50、5至20、5至10、10至100、10至50、10至20、20至100、20至50或50至100。在一些实施方案中，x为10至50。在一些实施方案中，x为10至20。在一些实施方案中，x为19。

[0339] 在一些实施方案中，y为1至100、1至50、1至20、1至10、1至5、5至100、5至50、5至20、5至10、10至100、10至50、10至20、20至100、20至50或50至100。在一些实施方案中，y为1至20。在一些实施方案中，y为1至10。在一些实施方案中，y为3。

[0340] 在一些实施方案中，R⁵是H。在一些实施方案中，R⁵是C₁₋₂₀烷基。在一些实施方案中，

R^5 是 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^5 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^5 是 CH_3 。

[0341] 在一些实施方案中, R^6 是 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^6 是 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^6 是 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^6 是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0342] 在一些实施方案中,胺聚合物是可从Huntsman Petrochemical Corporation购得的胺聚合物。在一些实施方案中,方案1的胺聚合物具有 $x=1$ 、 $y=9$ 和 $R^3=CH_3$,并且是JEFFAMINE M-600(Huntsman Petrochemical Corporation,Texas)。JEFFAMINE M-600的分子量为约600。在一些实施方案中,方案1的胺聚合物具有 $x=19$ 、 $y=3$ 和 $R^3=CH_3$,是JEFFAMINE M-1000(Huntsman Petrochemical Corporation,Texas)。JEFFAMINE M-1000的分子量为约1,000。在一些实施方案中,方案1的胺聚合物具有 $x=6$ 、 $y=29$ 和 $R^3=CH_3$,并且是JEFFAMINE M-2005(Huntsman Petrochemical Corporation,Texas)。JEFFAMINE M-2005的分子量为约2,000。在一些实施方案中,方案1的胺聚合物具有 $x=31$ 、 $y=10$ 和 $R^3=CH_3$,并且是JEFFAMINE M-2070(Huntsman Petrochemical Corporation,Texas)。JEFFAMINE M-2070的分子量为约2,000。

[0343] 配体交换

[0344] 在一些实施方案中,本发明涉及一种用于在纳米结构上交换配体。在一些实施方案中,纳米结构点上的第一配体与硫醇化配体交换。硫醇基团替代纳米结构的天然疏水配体,并使配体稳定地锚定在纳米晶体表面上。在一些实施方案中,纳米结构是量子点。

[0345] 在一些实施方案中,本发明涉及一种用第二配体替代纳米结构上的第一配体的方法。在一些实施方案中,第二配体是硫醇化配体。在一些实施方案中,纳米结构是量子点。

[0346] 在一些实施方案中,本发明涉及一种用第二配体替代纳米结构上的第一配体的方法,其包括:

[0347] 将包含具有结合至纳米结构的第一配体的纳米结构群、以及包含第二配体的硫醇化配体的反应混合物混合,从而第二配体替代第一配体并与所述纳米结构结合。

[0348] 在一些实施方案中,纳米结构是量子点。

[0349] 在一些实施方案中,第一配体共价结合至纳米结构。在一些实施方案中,第一配体非共价结合至纳米结构。

[0350] 在一些实施方案中,第二配体共价结合至纳米结构。在一些实施方案中,第二配体非共价结合至纳米结构。

[0351] 在一些实施方案中,混合在约 $0^{\circ}C$ 至约 $200^{\circ}C$ 、约 $0^{\circ}C$ 至约 $150^{\circ}C$ 、约 $0^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 、约 $0^{\circ}C$ 至约 $80^{\circ}C$ 、约 $20^{\circ}C$ 至约 $200^{\circ}C$ 、约 $20^{\circ}C$ 至约 $150^{\circ}C$ 、约 $20^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 、约 $20^{\circ}C$ 至约 $80^{\circ}C$ 、约 $50^{\circ}C$ 至约 $200^{\circ}C$ 、约 $50^{\circ}C$ 至约 $150^{\circ}C$ 、约 $50^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 、约 $50^{\circ}C$ 至约 $80^{\circ}C$ 、约 $80^{\circ}C$ 至约 $200^{\circ}C$ 、约 $80^{\circ}C$ 至约 $150^{\circ}C$ 、约 $80^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 、约 $100^{\circ}C$ 至约 $200^{\circ}C$ 、约 $100^{\circ}C$ 至约 $150^{\circ}C$ 、或约 $150^{\circ}C$ 至约 $200^{\circ}C$ 的温度下进行。在一些实施方案中,混合在约 $50^{\circ}C$ 至约 $100^{\circ}C$ 的温度下进行。在一些实施方案中,混合在约 $80^{\circ}C$ 的温度下进行。

[0352] 在一些实施方案中,混合进行约1分钟至约6小时、约1分钟至约2小时、约1分钟至约1小时、约1分钟至约40分钟、约1分钟至约30分钟、约1分钟至约20分钟、约1分钟至约10分钟、约10分钟至约6小时、约10分钟至约2小时、约10分钟至约1小时、约10分钟至约40分钟、约10分钟至约30分钟、约10分钟至约20分钟、约20分钟至约6小时、约20分钟至约2小时、约20分钟至约1小时、约20分钟至约40分钟、约20分钟至约30分钟、约30分钟至约6小时、约30

分钟至约2小时、约30分钟至约1小时、约30分钟至约40分钟、约40分钟至约6小时、约40分钟至约2小时、约40分钟至约1小时、约1小时至约6小时、约1小时至约2小时、或约2小时至约6小时。在一些实施方案中,混合进行约40分钟至约2小时。在一些实施方案中,混合进行约1小时。

[0353] 在一些实施方案中,反应混合物还包含溶剂。在一些实施方案中,溶剂选自氯仿、丙酮、丁酮、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇二乙醚、甲乙酮、甲基异丁基酮、单甲基醚乙二醇酯、 γ -丁内酯、甲基乙酸-3-乙基醚、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、环己烷、甲苯、二甲苯、异丙醇及其组合。在一些实施方案中,溶剂是甲苯。

[0354] 量子点与硫醇化配体之比可以通过在所需波长下测量储备溶液的光密度而确定。例如,为了实现5.0mg/mL/OD₄₆₀的配体比,可以使用4.0mL的光密度为10(在1cm路径长度的比色杯中在460nm波长下测量)的量子点储备溶液与200mg硫醇官能化配体组合。并且,为了实现2.5mg/mL/OD₄₆₀的配体比,可以使用4.0mL的光密度为10(在1cm路径长度的比色杯中在460nm波长下测量)的量子点储备溶液与100mg硫醇化配体组合。

[0355] 在一些实施方案中,通过光密度(在约450nm至约600nm的波长下)测量的量子点与硫醇化配体之比为约0.25mg/mL至约10mg/mL、约0.25mg/mL至约5mg/mL、约0.25mg/mL至约1mg/mL、约0.25mg/mL至约0.5mg/mL、约0.5mg/mL至约10mg/mL、约0.5mg/mL至约5mg/mL、约0.5mg/mL至约1mg/mL、约1mg/mL至约10mg/mL、约1mg/mL至约5mg/mL、或约5mg/mL至约10mg/mL。在一些实施方案中,通过光密度(在约460nm的波长下)测量的量子点与硫醇化配体之比为约0.25mg/mL至约10mg/mL、约0.25mg/mL至约5mg/mL、约0.25mg/mL至约1mg/mL、约0.25mg/mL至约0.5mg/mL、约0.5mg/mL至约10mg/mL、约0.5mg/mL至约5mg/mL、约0.5mg/mL至约1mg/mL、约1mg/mL至约10mg/mL、约1mg/mL至约5mg/mL、或约5mg/mL至约10mg/mL。

[0356] 在一些实施方案中,通过光密度(在约600nm至约750nm的波长下)测量的量子点与硫醇化配体之比为约0.25mg/mL至约10mg/mL、约0.25mg/mL至约5mg/mL、约0.25mg/mL至约1mg/mL、约0.25mg/mL至约0.5mg/mL、约0.5mg/mL至约10mg/mL、约0.5mg/mL至约5mg/mL、约0.5mg/mL至约1mg/mL、约1mg/mL至约10mg/mL、约1mg/mL至约5mg/mL、或约5mg/mL至约10mg/mL。

[0357] 被硫醇化配体替代的第一配体的百分比可以通过¹H NMR测量。在一些实施方案中,被硫醇化配体替代的第一配体的摩尔百分比为约20%至约100%、约20%至约80%、约20%至约60%、约20%至约40%、约25%至约100%、约25%至约80%、约25%至约60%、约25%至约40%、约30%至约100%、约30%至约80%、约30%至约60%、约30%至约40%、约40%至约100%、约40%至约80%、约40%至约60%、约60%至约100%、约60%至约80%、或约80%至约100%。

[0358] 可以通过¹H NMR测量包含硫醇化配体的纳米结构群中纳米结构的百分比。在一些实施方案中,在包含硫醇化配体的纳米结构群中配体的摩尔百分比为约20%至约100%、约20%至约80%、约20%至约60%、约20%至约40%、约25%至约100%、约25%至约80%、约25%至约60%、约25%至约40%、约30%至约100%、约30%至约80%、约30%至约60%、约30%至约40%、约40%至约100%、约40%至约80%、约40%至约60%、约60%至约100%、约60%至约80%、或约80%至约100%。

[0359] 有机树脂

[0360] 在一些实施方案中,至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,至少两种有机树脂是硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,至少三种有机树脂是硫醇官能化树脂。

[0361] 如本文所用,术语“硫醇官能化树脂”包括含有至少一个-SH基团的化合物。在一些实施方案中,硫醇官能化树脂含有多于一个-SH基团,并且是多硫醇官能化树脂。术语硫醇官能化树脂包括多硫醇官能化树脂。

[0362] 在一些实施方式中,有机树脂是热固性树脂或紫外线(UV)可固化树脂。在一些实施方案中,用促进卷对卷加工的方法固化有机树脂。

[0363] 热固性树脂需要固化,其中它们经历不可逆的分子交联过程,使树脂不熔。在一些实施方式中,热固性树脂是环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、烯丙基树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、酚胺缩聚树脂、尿素三聚氰胺缩聚树脂或其组合。

[0364] 在一些实施方案中,热固性树脂是环氧树脂。环氧树脂易于固化,而不会因宽范围的化学品而产生挥发或副产物。环氧树脂也可与大多数基板相容,并倾向于容易润湿表面。参见Boyle,M.A.,et al.,“Epoxy Resins,”Composites,Vol.21,ASM Handbook,pages 78-89(2001)。

[0365] 在一些实施方式中,有机树脂是硅酮热固性树脂。在一些实施方案中,有机硅热固性树脂是OE6630A或OE6630B(Dow Corning Corporation,Auburn,MI)。

[0366] 在一些实施方案中,使用热引发剂。在一些实施方案中,热引发剂是[2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)](AIBN)或过氧化苯甲酰。

[0367] UV可固化树脂是当暴露于特定的光波长时固化并快速硬化的聚合物。在一些实施方案中,UV可固化树脂是:具有自由基聚合基团作为官能团的树脂,所述基团例如(甲基)丙烯酸酯氧基、乙烯基氧基、苯乙烯基或乙烯基;或具有可阳离子聚合的基团作为官能团的树脂,所述基团例如环氧基、硫代环氧基、乙烯基氧基或氧杂环丁烷基。在一些实施方式中,UV可固化树脂是聚酯树脂、聚醚树脂、(甲基)丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、醇酸树脂、螺缩醛树脂、聚丁二烯树脂或聚硫醇多烯树脂。

[0368] 在一些实施方案中,UV可固化树脂选自丙烯酸异冰片酯(IBOA)、氨基甲酸酯丙烯酸酯、烯丙氧基化的环己基二丙烯酸酯、双(丙烯酸酯氧基乙基)羟基异氰脲酸酯、双(丙烯酸酯氧基新戊二醇)己二酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚A二(甲基丙烯酸酯)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基丙烯酸酯)、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基丙烯酸酯)、二环戊基二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基丙烯酸酯)、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、乙二醇二(甲基丙烯酸酯)、甘油甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基丙烯酸酯)、新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、磷酸二(甲基丙烯酸酯)、聚乙二醇二(甲基丙烯酸酯)、丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、四溴双酚A二丙烯酸酯、三乙二醇二乙烯基醚、三甘油二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三(丙烯酸酯氧基乙基)异氰脲酸酯、磷酸三丙烯酸酯、磷酸二丙烯酸酯、丙烯酸炔丙基酯,乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端的二苯基硅氧烷-二甲基硅氧

烷共聚物、乙烯基封端的聚苯基甲基硅氧烷、乙烯基封端的三氟甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基封端的二乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基甲基硅氧烷、单甲基丙烯酰氧基丙基封端的聚二甲基硅氧烷、单乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷、单烯丙基-单三甲基甲硅烷氧基封端的聚环氧乙烷、及其组合。

[0369] 在一些实施方式中,UV可固化树脂是可以在紫外线固化条件下与异氰酸酯、环氧或不饱和化合物交联的硫醇官能化树脂或多硫醇官能化树脂。

[0370] 在一些实施方案中,多硫醇官能化树脂是季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PTMP);三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TMPMP);乙二醇二(3-巯基丙酸酯)(GDMP);三[25-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯(TEMPIC);二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)(Di-PETMP);乙氧基三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(ETTMP 1300和ETTMP 700);聚己内酯四(3-巯基丙酸酯)(PCL4MP 1350);季戊四醇四(巯基乙酸酯)(PETMA);三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)(TMPMA);或乙二醇二(巯基乙酸酯)(GDMA)。这些化合物在商品名**THIOCURE**[®]下由Bruno Bock, Marschacht, Germany销售。

[0371] 在一些实施方式中,UV可固化树脂是多硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,UV可固化树脂是选自乙二醇双(巯基乙酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PTMP)、及其组合中的多硫醇官能化化合物。在一些实施方案中,多硫醇官能化树脂是PTMP。

[0372] 在一些实施方案中,UV可固化树脂是包含多硫醇官能化树脂和1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮(TTT)的硫醇-烯制剂。在一些实施方案中,UV可固化树脂是包含PTMP和TTT的硫醇-烯制剂。

[0373] 在一些实施方案中,UV可固化树脂还包含光引发剂。光引发剂在曝光期间引发光敏材料的固化反应。在一些实施方案中,光引发剂是基于苯乙酮、基于苯偶姻或基于噻吨酮的。

[0374] 在一些实施方案中,光引发剂是MINS-311RM(Minuta Technology Co., Ltd, Korea)。

[0375] 在一些实施方案中,光引发剂是IRGACURE 127、IRGACURE184、IRGACURE 184D、IRGACURE 2022、IRGACURE 2100、IRGACURE 250、IRGACURE 270、IRGACURE 2959、IRGACURE369、IRGACURE 369EG、IRGACURE 379、IRGACURE 500、IRGACURE 651、IRGACURE 754、IRGACURE 784、IRGACURE 819、IRGACURE 819Dw、IRGACURE 907、IRGACURE 907 FF、IRGACURE Oxe01、IRGACURE TPO-L、IRGACURE 1173、IRGACURE 1173D、IRGACURE 4265、IRGACURE BP、或IRGACURE MBF(BASF Corporation, Wyandotte, MI)。在一些实施方案中,光引发剂是TPO(2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦)或MBF(苯甲酰基甲酸甲酯)。

[0376] 在一些实施方案中,有机树脂在纳米结构组合物中的重量百分比为约5%至约50%、约5%至约40%、约5%至约30%、约5%至约20%、约5%至约10%、约10%至约50%、约10%至约40%、约10%至约30%、约10%至约20%、约20%至约50%、约20%至约40%、约20%至约30%、约30%至约50%、约30%至约40%、或约40%至约50%。

[0377] 在一些实施方案中,有机树脂在纳米结构模制品中的重量百分比为约0.01%至约50%、约0.01%至约25%、约0.01%至约20%、约0.01%至约15%、约0.01%至约10%、约

0.01%至约5%、约0.01%至约2%、约0.01%至约1%、约1%至约50%、约1%至约25%、约1%至约20%、约1%至约15%、约1%至约10%、约1%至约5%、约1%至约2%、约2%至约50%、约2%至约25%、约2%至约20%、约2%至约15%、约2%至约10%、约2%至约5%、约5%至约50%、约5%至约25%、约5%至约20%、约5%至约15%、约5%至约10%、约10%至约50%、约10%至约25%、约10%至约20%、约10%至约15%、约15%至约50%、约15%至约25%、约15%至约20%、约20%至约50%、约20%至约25%、或约25%至约50%。

[0378] 在一些实施方式中,如果使用多于一种有机树脂,则将有机树脂一起添加并混合。在一些实施方式中,将第一有机树脂和第二有机树脂一起添加并混合。

[0379] 在一些实施方案中,将第一有机树脂与第二有机树脂以约100rpm至约10,000rpm、约100rpm至约5,000rpm、约100rpm至约3,000rpm、约100rpm至约1,000rpm、约100rpm至约500rpm、约500rpm至约10,000rpm、约500rpm至约5,000rpm、约500rpm至约3,000rpm、约500rpm至约1,000rpm、约1,000rpm至约10,000rpm、约1,000rpm至约5,000rpm、约1,000rpm至约3,000rpm、约3,000rpm至约10,000rpm、约3,000rpm至约10,000rpm、或约5,000rpm至约10,000rpm的搅拌速率混合。

[0380] 在一些实施方案中,将第一有机树脂与第二有机树脂混合约10分钟至约24小时、约10分钟至约20小时、约10分钟至约15小时、约10分钟的时间约10小时、约10分钟至约5小时、约10分钟至约1小时、约10分钟至约30分钟、约30分钟至约24小时、约30分钟至约20小时、约30分钟至约15小时、约30分钟至约10小时、约30分钟至约5小时、约30分钟至约1小时、约1小时至约24小时、约1小时至约20小时、约1小时至约15小时、约1小时至约10小时、约1小时至约5小时、约5小时至约24小时、约5小时至约20小时、约5小时至约15小时、约5小时至约10小时、约10小时至约24小时、约10小时至约20小时、约10小时至约15小时、约15小时至约24小时、约15小时至约20小时、或约20小时至约24小时。

[0381] 制备纳米结构组合物

[0382] 本发明提供了一种制备纳米结构组合物的方法,所述方法包括将至少一个纳米结构群与至少一种有机树脂混合。在一些实施方案中,所述纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含硫醇化配体。在一些实施方案中,至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。

[0383] 本发明提供了一种制备纳米结构的方法组合物,所述方法包括:

[0384] (a) 提供包含至少一个纳米结构群的组合物,其中所述纳米结构群中的约20至约100摩尔%的配体包含结合至所述纳米结构的硫醇化配体;和

[0385] (b) 将至少一种有机树脂与(a)的组合物混合,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。

[0386] 在一些实施方案中,纳米结构群发出红光、绿光或蓝光。在一些实施方案中,可以控制红光、绿光和蓝光的各个部分,以实现由结合有纳米结构膜的显示装置发射的白光所需的白点。

[0387] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一种纳米结构材料的群。在一些实施方案中,所述纳米结构组合物包含1至5、1至4、1至3、1至2、2至5、2至4、2至3、3至5、3至4、或4至5种纳米结构材料的群。可以组合任何合适比例的量子点群以产生所需的纳米结构组成特征。在一些实施方案中,纳米结构是量子点。

[0388] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一种有机树脂,其中至少一种有机

树脂是硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,所述纳米结构组合物包含1至5、1至4、1至3、1至2、2至5、2至4、2至3、3至5、3至4,或4至5种有机树脂。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含1至3、1至2或2至3种硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含1种有机树脂和1种硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,硫醇官能化树脂是纳米结构组合物中的唯一有机树脂。在一些实施方案中,纳米结构是量子点。

[0389] 在一些实施方案中,纳米结构群在纳米结构组合物中的重量百分比为约0.001%至约2%、约0.001%至约1%、约0.001%至约0.5%、约0.001%至约0.1%、约0.001%至约0.01%、约0.01%至约2%、约0.01%至约1%、约0.01%至约0.5%、约0.01%至约0.1%、约0.1%至约2%、约0.1%至约1%、约0.1%至约0.5%、约0.5%至约2%、约0.5%至约1%、或约1%至约2%。在一些实施方案中,纳米结构是量子点。

[0390] 在一些实施方案中,有机树脂在纳米结构组合物中的重量百分比为约5%至约50%、约5%至约40%、约5%至约30%、约5%至约20%、约5%至约10%、约10%至约50%、约10%至约40%、约10%至约30%、约10%至约20%、约20%至约50%、约20%至约40%、约20%至约30%、约30%至约50%、约30%至约40%、或约40%至约50%。

[0391] 在一些实施方案中,将至少一种有机树脂与至少一个纳米结构群以约100rpm至约10,000rpm、约100rpm至约5,000rpm、约100rpm至约3,000rpm、约100rpm至约1,000rpm、约100rpm至约500rpm、约500rpm至约10,000rpm、约500rpm至约5,000rpm、约500rpm至约3,000rpm、约500rpm至约1,000rpm、约1,000rpm至约10,000rpm、约1,000rpm至约5,000rpm、约1,000rpm至约3,000rpm、约3,000rpm至约10,000rpm、约3,000rpm至约10,000rpm、或约5,000rpm至约10,000rpm的搅拌速率混合。

[0392] 在一些实施方案中,将至少一种有机树脂与至少一个纳米结构群在约-5℃至约100℃、约-5℃至约75℃、约-5℃至约50℃、约-5℃至约23℃、约23℃至约100℃、约23℃至约75℃、约23℃至约50℃、约50℃至约100℃、约50℃至约75℃、或约75℃至约100℃的温度下混合。在一些实施方案中,将至少一种有机树脂与至少一个纳米结构群在约23℃至约50℃的温度下混合。

[0393] 在一些实施方案中,将至少一种有机树脂与至少一个纳米结构群混合约10分钟至约24小时、约10分钟至约20小时、约10分钟至约15小时、约10分钟至约10小时、约10分钟至约5小时、约10分钟至约1小时、约10分钟至约30分钟、约30分钟至约24小时、约30分钟至约20小时、约30分钟至约15小时、约30分钟至约10小时、约30分钟至约5小时、约30分钟至约1小时、约1小时至约24小时、约1小时至约20小时、约1小时至约15小时、约1小时至约10小时、约1小时至约5小时、约5小时至约24小时、约5小时至约20小时、约5小时至约15小时、约5小时至约10小时、约10小时至约24小时、约10小时至约20小时、约10小时至约15小时、约15小时至约24小时、约15小时至约20小时、或约20小时至约24小时。

[0394] 在一些实施方案中,混合还包括溶剂。在一些实施方案中,溶剂选自氯仿、丙酮、丁酮、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇二乙醚、甲乙酮、甲基异丁基酮、单甲醚乙二醇酯, γ -丁内酯,甲基乙酸-3-乙基醚、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、环己烷、甲苯、二甲苯、异丙醇及其组合。

[0395] 包含硫醇化配体的纳米结构组合物的提高的稳定性

[0396] 硫醇化配体为硫醇官能化树脂中的纳米结构群提供了增加的稳定性,并允许长时

间储存纳米结构。在一些实施方案中,至少一个纳米结构群可以与硫醇官能化树脂在约10℃至约90℃之间的温度下储存约1分钟至约3年、约1分钟至约12个月、约1分钟至约6个月、约1分钟至约3个月、约1分钟至约1个月、约1分钟至约15天、约1分钟至约1天、约1天至约3年、约1天至约12个月、约1天至约6个月、约1天至约3个月、约1天至约1个月、约1天至约15天、约15天至约3年、约15天至约12个月、约15天至约6个月、约15天至约3个月、约15天至约1个月、约1个月至约3年、约1个月至约12个月、约1个月至约6个月、约1个月至约3个月、约3个月至约3年、约3个月至约12个月、约3个月至约6个月、约6个月至约3年、约6个月至约12个月、或约12个月至约3年。

[0397] 硫醇化配体为硫醇官能化树脂中的纳米结构群提供了增加的稳定性,并允许长时间储存纳米结构。在一些实施方案中,至少一个纳米结构群可以与硫醇官能化树脂在约30℃至约90℃之间的温度下储存约1分钟至约3年、约1分钟至约12个月、约1分钟至约6个月、约1分钟至约3个月、约1分钟至约1个月、约1分钟至约15天、约1分钟至约1天、约1天至约3年、约1天至约12个月、约1天至约6个月、约1天至约3个月、约1天至约1个月、约1天至约15天、约15天至约3年、约15天至约12个月、约15天至约6个月、约15天至约3个月、约15天至约1个月、约1个月至约3年、约1个月至约12个月、约1个月至约6个月、约1个月至约3个月、约3个月至约3年、约3个月至约12个月、约3个月至约6个月、约6个月至约3年、约6个月至约12个月、或约12个月至约3年。

[0398] 在一些实施方案中,包含硫醇化配体的纳米结构提供对硫醇官能化树脂聚集的增加的耐性。这允许在纳米结构组合物开始沉淀之前使用增加浓度的硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,至少一个纳米结构群可以与硫醇官能化树脂在约10℃至约90℃之间的温度下储存约1分钟至约3年、约1分钟至约12个月、约1分钟至约6个月、约1分钟至约3个月、约1分钟至约1个月、约1分钟至约15天、约1分钟至约1天、约1天至约3年、约1天至约12个月、约1天至约6个月、约1天至约3个月、约1天至约1个月、约1天至约15天、约15天至约3年、约15天至约12个月、约15天至约6个月、约15天至约3个月、约15天至约1个月、约1个月至约3年、约1个月至约12个月、约1个月至约6个月、约1个月至约3个月、约3个月至约3年、约3个月至约12个月、约3个月至约6个月、约6个月至约3年、约6个月至约12个月、或约12个月至约3年,而不发生沉淀。

[0399] 制作纳米结构层

[0400] 用于本发明的纳米结构可以使用任何合适的方法包埋在聚合物基质中。如本文所用,术语“包埋”用于表示纳米结构群被构成基质的大部分组分的聚合物包围或包裹。在一些实施方案中,至少一个纳米结构群适当地均匀分布在整个基质中。在一些实施方案中,至少一个纳米结构群根据应用特异性分布而分布。在一些实施方案中,将纳米结构混合在聚合物中,并施用至基板的表面。

[0401] 纳米结构组合物可以通过本领域已知的任何合适的方法沉积,包括但不限于涂漆、喷涂、溶剂喷涂、湿法涂覆、粘合剂涂覆、旋涂、胶带涂覆、辊涂、流涂、喷墨蒸汽喷射、滴铸、刮刀涂布、薄雾沉积或其组合。优选地,纳米结构组合物在沉积之后固化。合适的固化方法包括光固化,例如UV固化和热固化。在形成纳米结构膜时,可以采用传统的层压膜加工方法、胶带涂覆方法和/或卷对卷制造方法。纳米结构组合物可以直接涂覆在所需的基板层上。替代地,纳米结构组合物可以形成为作为独立元件的固体层,然后施加至基板。在一些

实施方案中,纳米结构组合物可以沉积在一个或多个阻隔层上。

[0402] 旋涂

[0403] 在一些实施方案中,使用旋涂将纳米结构组合物沉积至基板上。在旋涂中,通常将少量材料沉积至基板中心,所述基板加载在被称为旋转器的机器上,通过真空固定。通过旋转器将对基板施加高速旋转,这导致向心力将材料从基板的中心散布至基板的边缘。尽管大多数材料会被旋转掉,但仍有一定量残留在基板上,随着旋转的继续,在表面上会形成一层材料薄膜。膜的最终厚度由沉积材料和基板的性质、以及针对旋转方法选择的参数、例如旋转速度、加速度和旋转时间而决定。对于典型的膜,使用1500至6000rpm的转速,旋转时间为10至60秒。

[0404] 薄雾沉积

[0405] 在一些实施方案中,使用薄雾沉积将纳米结构组合物沉积至基板上。薄雾沉积发生在室温和大气压下,并且可以通过改变工艺条件来精确控制薄膜厚度。在薄雾沉积期间,液体源材料变成非常细的薄雾,并通过氮气被带至沉积室。然后,通过场屏与晶片保持器之间的高压电势将薄雾吸引至晶片表面。一旦液滴在晶片表面上聚结,就将晶片从腔室中取出并进行热固化,以使溶剂蒸发。液体前体是溶剂和待沉积材料的混合物。通过加压氮气将其带入雾化器。Price, S.C., et al., "Formation of Ultra-Thin Quantum Dot Films by Mist Deposition," ESC Transactions 11:89-94(2007)。

[0406] 喷涂

[0407] 在一些实施方案中,使用喷涂将纳米结构组合物沉积至基板上。用于喷涂的典型设备包含喷嘴、雾化器、前体溶液和载气。在喷雾沉积过程中,前体溶液借助于载气或通过雾化(例如超声、鼓风或静电)被粉碎成微滴。从雾化器出来的液滴在载气的帮助下通过喷嘴被基板表面加速,该载气可根据需要进行控制和调节。通过为了完全覆盖基板的设计,确定了喷嘴与基板之间的相对运动。

[0408] 在一些实施方案中,所述纳米结构组合物的应用进一步包含溶剂。在一些实施方案中,用于施用纳米结构组合物的溶剂是水、有机溶剂、无机溶剂、卤代有机溶剂、或其混合物。示例性溶剂包含但不限于水、D₂O、丙酮、乙醇、二噁烷、乙酸乙酯、甲乙酮、异丙醇、苯甲醚、 γ -丁内酯、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、甲苯、二甲基亚砷、环戊酮、四亚甲基亚砷、二甲苯、 ϵ -己内酯、四氢呋喃、四氯乙烯、氯仿、氯苯、二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、或其混合物。

[0409] 在一些实施方案中,将纳米结构组合物热固化以形成纳米结构层。在一些实施方案中,使用UV光来固化组合物。在一些实施方案中,将纳米结构组合物直接涂覆在纳米结构膜的阻隔层上,并且随后将另外的阻隔层沉积在纳米结构层上以形成纳米结构膜。可以在阻隔膜下方使用支撑基底,以增加强度、稳定性和涂层均匀性,并防止材料不一致、气泡形成以及阻隔层材料或其他材料的起皱或折叠。另外,一个或多个阻隔层优选沉积在纳米结构层上方以密封顶部阻隔层与底部阻隔层之间的材料。适当地,可以将阻隔层沉积为层压膜并任选地进行密封或进一步处理,然后将纳米结构膜结合至特定的照明装置中。如本领域普通技术人员将理解的,纳米结构组合物沉积方法可以包括另外的或改变的组分。这样的实施方案将允许对纳米结构发射特性进行在线工艺调整,所述特性例如为亮度和颜色(例如,以调节量子点膜白点)、以及纳米结构膜的厚度和其他特性。另外,这些实施方案将

允许在生产过程中对纳米结构膜特性进行定期测试,以及进行任何必要的触发以实现精确的纳米结构膜特性。这样的测试和调整也可以在不改变加工线的机械配置的情况下完成,因为可以使用计算机程序来电子地改变用于形成纳米结构膜的混合物的相应量。

[0410] 阻隔层

[0411] 在一些实施方式中,纳米结构模制品包含一个或多个设置在纳米结构层的一侧或两侧上的阻隔层。合适的阻隔层保护纳米结构层和纳米结构模制品免受诸如高温、氧气和湿气的环境条件的影响。合适的阻隔材料包括不黄变的透明光学材料,其是疏水的,与纳米结构模制品化学和机械相容,表现出光稳定性和化学稳定性并可以承受高温。优选地,一个或多个阻隔层与纳米结构模制品折射率匹配。在优选的实施方案中,所述纳米结构模制品的基质材料与一个或多个相邻的阻隔层折射率匹配以具有相似的折射率,使得穿过阻隔层朝向纳米结构模制品透射的大部分光从阻隔层透射进入纳米结构层。该折射率匹配减少了在阻隔层与基质材料之间的界面处的光学损失。

[0412] 阻隔层合适地是固体材料,并且可以是固化的液体、凝胶或聚合物。取决于特定的应用,阻隔层可以包含柔性或非柔性材料。阻隔层优选地是平面层,并且可以取决于特定的照明应用而包含任何合适的形状和表面积构造。在优选的实施方案中,一个或多个阻隔层将与层压膜加工技术兼容,由此纳米结构层被设置在至少第一阻隔层上,并且至少第二阻隔层被设置在纳米结构层的相反侧上,以根据一个实施方案形成纳米结构模制品。合适的阻隔材料包括本领域已知的任何合适的阻隔材料。例如,合适的阻隔材料包括玻璃、聚合物和氧化物。合适的阻隔层材料包括但不限于:聚合物,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);氧化物,例如氧化硅、氧化钛或氧化铝(例如, SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3);及其合适的组合。优选地,纳米结构模制品的每个阻隔层包含至少两层,所述至少两层包含不同的材料或组成,使得多层阻隔层消除或减少了阻隔层中的针孔缺陷对准,从而提供了对氧气和湿气渗透进入阻隔层的有效阻隔。纳米结构层可包括任何合适的材料或材料的组合、以及在纳米结构层的任一侧或两侧上的任何合适数量的阻隔层。阻隔层的材料、厚度和数量将取决于特定的应用,并且将适当地选择以最大化纳米结构层的阻隔保护和亮度,同时最小化纳米结构模制品的厚度。在优选的实施方案中,每个阻隔层包含层压膜,优选双重层压膜,其中每个阻隔层的厚度足够厚以消除卷对卷或层压制造过程中的起皱。在纳米结构包含重金属或其他有毒材料的实施方案中,阻隔层的数量或厚度可以进一步取决于法律毒性指南,该指南可能需要更多或更厚的阻隔层。障碍的其他考虑因素包含成本、可用性和机械强度。

[0413] 在一些实施方案中,纳米结构膜包含与纳米结构层的每一侧相邻的两个或更多个阻隔层,例如,在纳米结构层的每一侧上的两个或三个层、或在纳米结构层的每一侧上的两个阻隔层。在一些实施方案中,每个阻隔层包含薄玻璃片材,例如,具有约 $100\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 或更小、或 $50\mu\text{m}$ 或更小的厚度的玻璃片材。

[0414] 如本领域普通技术人员将理解,纳米结构膜的每个阻隔层可具有任何合适的厚度,这将取决于照明装置和应用的特定要求和特性、以及各个膜组分,例如阻隔层和纳米结构层。在一些实施方案中,每个阻隔层的厚度可以为 $50\mu\text{m}$ 或更小、 $40\mu\text{m}$ 或更小、 $30\mu\text{m}$ 或更小、 $25\mu\text{m}$ 或更小、 $20\mu\text{m}$ 或更小、或 $15\mu\text{m}$ 或更小。在一些实施方案中,阻隔层包含氧化物涂层,所述氧化物涂层可以包含诸如氧化硅、氧化钛和氧化铝的材料(例如, SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3)。氧化物涂层的厚度可为约 $10\mu\text{m}$ 或更小、 $5\mu\text{m}$ 或更小、 $1\mu\text{m}$ 或更小、或 100nm 或更小。在一些实施

方案中,阻隔层包含厚度为约100nm或更小、10nm或更小、5nm或更小、或3nm或更小的薄氧化物涂层。顶部和/或底部阻隔可以由薄氧化物涂层组成,或者可以包含薄氧化物涂层和一个或多个附加材料层。

[0415] 纳米结构薄膜的改善的性能

[0416] 使用纳米结构组合物制备的膜提供高温下的增加的稳定性,所述纳米结构组合物在有机树脂中包含含有硫醇化配体的纳米结构群,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,使用纳米结构组合物制备的膜可以在40°C至100°C的温度下稳定储存约1分钟至约3年、约1分钟至约12个月、约1分钟至约6个月、约1分钟至约3个月、约1分钟至约1个月、约1分钟至约15天、约1分钟至约1天、约1天至约3年、约1天至约12个月、约1天至约6个月、约1天至约3个月、约1天至约1个月、约1天至约15天、约15天至约3年、约15天至约12个月、约15天至约6个月、约15天至约3个月、约15天至约1个月、约1个月至约3年、约1个月至约12个月、约1个月至约6个月、约1个月至约3个月、约3个月至约3年、约3个月至约12个月、约3个月至约6个月、约6个月至约3年、约6个月至约12个月、或约12个月至约3年。

[0417] 使用纳米结构组合物制备的膜提供高湿度水平下的增加的稳定性,所述纳米结构组合物在有机树脂中包含含有硫醇化配体的纳米结构群,其中至少一种有机树脂是硫醇官能化树脂。在一些实施方案中,使用纳米结构组合物制备的膜可以在约60%至约100%的相对湿度水平下稳定储存约1分钟至约3年、约1分钟至约12个月、约1分钟至约6个月、约1分钟至约3个月、约1分钟至约1个月、约1分钟至约15天、约1分钟至约1天、约1天至约3年、约1天至约12个月、约1天至约6个月、约1天至约3个月、约1天至约1个月、约1天至约15天、约15天至约3年、约15天至约12个月、约15天至约6个月、约15天至约3个月、约15天至约1个月、约1个月至约3年、约1个月至约12个月、约1个月至约6个月、约1个月至约3个月、约3个月至约3年、约3个月至约12个月、约3个月至约6个月、约6个月至约3年、约6个月至约12个月、或约12个月至约3年。

[0418] 纳米结构膜特征和实施方案

[0419] 在一些实施方案中,纳米结构膜用于形成显示装置。如本文所使用的,显示设备是指具有照明显示器的任何系统。这样的设备包含但不限于涵盖液晶显示器(LCD)、电视、计算机、移动电话、智能电话、个人数字助理(PDA)、游戏设备、电子阅读设备、数码相机等的设备。

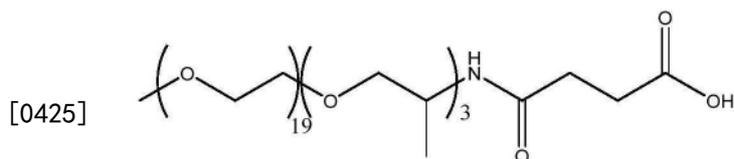
[0420] 在一些实施方案中,包含纳米结构组合物的光学膜基本上不含镉。如本文所用,术语“基本上不含镉”是指纳米结构组合物包含以重量计小于100ppm的镉。符合RoHS的定义要求原始均质前体材料中存在以重量计不得超过0.01%(100ppm)的镉。镉浓度可以通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析进行测量,并且其浓度为十亿分之一(ppb)量级。在一些实施方案中,“基本上不含镉”的光学膜含有10至90ppm的镉。在其他实施方案中,基本上不含镉的光学膜含有小于约50ppm、小于约20ppm、小于约10ppm、或小于约1ppm的镉。

[0421] 实施例

[0422] 以下本文描述的产品和方法的实施方案是说明性而非限制性的。鉴于本公开,对于本领域中通常遇到的并且对于本领域技术人员而言显而易见的对各种条件、配方和其他参数的适当修改和改变落入本发明的精神和范围内。

[0423] 实施例1

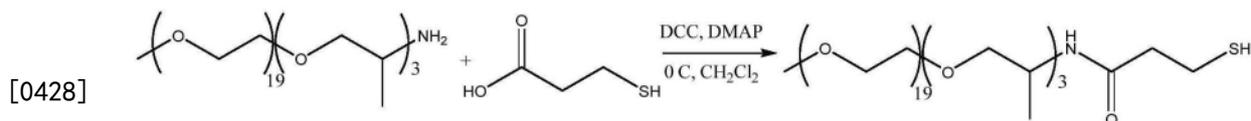
[0424] 羧酸聚环氧乙烷/环氧丙烷配体的制备



M1000-SA

[0426] 通过与琥珀酸酐反应,由胺官能化聚环氧乙烷/环氧丙烷配体 (JEFFAMINE M-1000 聚醚胺, Huntsman, Texas) 合成羧酸聚环氧乙烷/环氧丙烷配体 (M1000-SA)。

[0427] 硫醇化聚环氧乙烷/环氧丙烷聚合物的制备



M1000-SH

[0429] 硫醇化聚环氧乙烷/环氧丙烷配体 (M1000-SH) 在二甲基氨基吡啶 (DMAP) 存在下,由胺官能化聚环氧乙烷/环氧丙烷配体 (JEFFAMINE M-1000 聚醚胺, Huntsman, Texas) 经由二环己基碳二亚胺 (DCC) 而偶联至 3-巯基丙酸,从而合成。胺官能化聚环氧乙烷/环氧丙烷配体在 DCC 和 DMAP 的存在下溶解在 CH_2Cl_2 中。在 N_2 气氛下冷却至 0°C 后,滴加 3-巯基丙酸。分离产物,并通过溶剂相萃取纯化。

[0430] 硫醇化量子点的制备

[0431] 经由多个使用甲苯/乙酸甲酯沉淀和重悬的循环洗涤量子点样品 ($\text{InP}/\text{ZnSe}/\text{ZnS}$),以最小化样品中存在的游离 (未结合) Zn (油酸盐)₂ 和 Zn (月桂酸盐)₂ 分子的数量。然后将这些量子点与 M1000-SH 配体以各种比例 (其中量子点浓度通过光密度 OD 进行测量) 组合,并在惰性气氛下在甲苯中加热至 80°C 一小时。

[0432] 为了实现 $5.0\text{mg}/\text{mL}/\text{OD}_{460}$ 的配体比,将 4.0mL 的光密度为 10 (在 1cm 路径长度的比色杯中在 460nm 波长下测量) 的量子点储备溶液与 200mg 的 M1000-SH 配体组合。

[0433] 在甲苯- d_8 中进行 ^1H NMR 测量,以测量由乙烯基区域 ($5.0\text{-}6.0\text{ppm}$) 中的结合峰和游离峰之比确定的配体替代程度。该数据的一个示例示于图 1。与 M1000-SH 配体反应的绿色量子点的配体交换结果汇总于表 1。出于比较的目的,通过类似的交换反应制备的羧酸官能化聚环氧乙烷/环氧丙烷配体 (M1000-SA) 也示于表 1。对于硫醇官能化和羧酸官能化变体,被替代的天然配体的比例与添加的聚合物配体的比例成比例。

[0434] 表 1 绿色量子点的光学特性和配体替代

| 样品 | 详情 | $\lambda_{\text{obs max}}$ | $\lambda_{\text{em max}}$ | FWHM | PLQY | 油酸盐替代 |
|--------------|----------------------|----------------------------|---------------------------|---------|-------|-------|
| 起始材料 | | 509.7 nm | 538.8 nm | 41.0 nm | 87.2% | n/a |
| 5 次清洁后的起始材料 | | 509.7 nm | 536.0 nm | 40.9 nm | 72.8% | n/a |
| [0435] 配体交换后 | 2.5mg/OD/mL M1000-SA | 509.7 nm | 535.8 nm | 41.7 nm | 87.8% | 25% |
| 配体交换后 | 5.0mg/OD/mL M1000-SA | 509.7 nm | 535.7 nm | 41.1 nm | 89.8% | 40% |
| 配体交换后 | 2.5mg/OD/mL M1000-SH | 509.7 nm | 535.5 nm | 41.0 nm | 88.7% | 20% |
| 配体交换后 | 5.0mg/OD/mL M1000-SH | 509.4 nm | 535.9 nm | 41.0 nm | 88.0% | 30% |

[0436] 使用上述反应方法,使红色量子点经受用M1000-SA和M1000-SH配体进行的配体交换条件。M1000-SA和M1000-SH配体的配体交换结果汇总示于表2。

[0437] 表2 红色量子点的光学特性和配体替代

| 样品 | 详情 | $\lambda_{\text{obs max}}$ | $\lambda_{\text{em max}}$ | FWHM | PLQY | 油酸盐替代 |
|--------------|-----------------------|----------------------------|---------------------------|---------|-------|-------|
| 起始材料 | | 610.5 nm | 634.7 nm | 40.9 nm | 84.4% | 2% |
| 配体交换后 | 0.25mg/OD/mL M1000-SA | 610.8 nm | 636 nm | 41.4 nm | 69% | 25% |
| 配体交换后 | 0.50mg/OD/mL M1000-SA | 611.1 nm | 636 nm | 42.4 nm | 74.8% | 40% |
| 配体交换后 | 1.0mg/OD/mL M1000-SA | 611.2 nm | 635.8 nm | 41.9 nm | 81.8% | 60% |
| [0438] 配体交换后 | 2.5mg/OD/mL M1000-SA | 610.7 nm | 635.9 nm | 42.3 nm | 83.4% | 70% |
| 配体交换后 | 5.0mg/OD/mL M1000-SA | 611.4 nm | 636.4 nm | 41.7 nm | 73.4% | 95% |
| 配体交换后 | 0.25mg/OD/mL M1000-SH | 610.5 nm | 635.7 nm | 42.1 nm | 73.8% | 20% |
| 配体交换后 | 0.50mg/OD/mL M1000-SH | 611.4 nm | 636 nm | 41.9 nm | 76.1% | 25% |
| 配体交换后 | 5.0mg/OD/mL M1000-SH | 610.8 nm | 639.2 nm | 45.4 nm | 61.5% | 100% |

[0439] 当将配体交换的量子点暴露于许多树脂体系中共有的多官能硫醇分子(即,三[2-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯)(TEMPIC);或季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PTMP))时,容易显现出硫醇化配体的结合强度的增加。与多于一个量子点结合的多官能分子会引起聚集和沉淀。图2中示出了与多于一个量子点结合的多官能硫醇分子相互作用的潜在机理。

[0440] 作为对其在暴露于此类树脂组分后的相对稳定性的测试,将用M1000-SA和M1000-SH配体钝化的绿色量子点在相同的OD下与PTMP混合,浓度范围为在甲苯中 $[\text{PTMP}] = 1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ 。在混合的30分钟内从每种溶液记录光致发光。对用M1000-SA交换的样品在该浓度范围内测量了峰位置和半峰全宽(FWHM)值,并且示于图3A。并且,对用M1000-SH交换的样品的,在该浓度范围内测量了峰位置和FWHM值,并且示于图3B。如图3A和3B所示,对于用M1000-H钝化的绿色量子点,当PTMP的浓度增加时,峰位置和FWHM值保持相对稳定,而对于用M1000-SA钝化的绿色量子点,当PTMP的浓度增加时,如峰位置和FWHM所示的稳定性降低。

[0441] 用M1000-SA钝化的绿色量子点的沉淀的视觉证据可以在图4A和4C所示的照片中观察到。图4A显示了在甲苯中 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ 的PTMP浓度范围内,用M1000-SA交换的样

品混合后30分钟的沉淀。图4C显示了在相同浓度范围内,用M1000-SA交换的样品混合后5小时的沉淀。图4C显示了随着PTMP浓度的增加,M1000-SA交换样品经过时间的附加沉淀。

[0442] 用M1000-SH钝化的绿色量子点的沉淀的视觉证据可以在图4B和4D所示的照片中观察到。图4B显示了在甲苯中 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ M的PTMP浓度范围内,用M1000-SH交换的样品混合后30分钟的沉淀。图4D显示了在相同浓度范围内,用M1000-SH交换的样品混合后5小时的沉淀。图4D显示了在最高浓度(1×10^{-1} PTMP)下的M1000-SH交换样品经过时间的附加沉淀。

[0443] 如通过峰位置和从沉淀的视觉证据所证明的,与用M1000-SA配体交换的情况,用M1000-SH配体钝化的样品具有更大的抗聚集性——用M1000-SH钝化的样品的沉淀配体需要的PTMP浓度比用M1000-SA配体钝化的样品沉淀高一个数量级。虽然在高PTMP浓度下两个样品均观察到最终沉淀,但在这些交换条件下(5.0mg/OD/mL M1000-SH)仍存在接近70%的原始羧酸盐配体。用替代更多天然配体的硫醇化配体的配体交换应进一步导致对抗因树脂单体物种对天然配体替代的稳定性增加。

[0444] 用在丙烯酸异冰片酯(BOA)中进行配体交换后的样品制备树脂制剂(以PTMP为树脂)。由这些样品浇铸膜,并测量这些膜的光学特性,包括CIE色彩空间坐标(x和y)、亮度(L)、光转换效率(BFE)、峰位置和FWHM。

[0445] 表3 流延膜的光学特性

| 详情 | x | y | L | BFE | 绿色 λ (nm) | 绿色 FWHM (nm) | 红色 λ (nm) | 红色 FWHM (nm) |
|-------------------------|--------|--------|------|-------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| 对照 POR 绿色 | 0.2602 | 0.2336 | 1820 | 49.1% | 538.4 | 39.94 | 627.12 | 47.81 |
| 2.5mg/OD/mL M1000-SA | 0.2714 | 0.2351 | 1935 | 51.8% | 546.03 | 39.03 | 626.73 | 47.95 |
| 5.0mg/OD/mL M1000-SA | 0.2685 | 0.2316 | 1922 | 51.8% | 545.45 | 39.32 | 626.69 | 47.99 |
| 2.5mg/OD/mL M1000-SH | 0.2720 | 0.2397 | 1968 | 52.0% | 546.46 | 38.62 | 627.00 | 48.67 |
| 5.0mg/OD/mL M1000-SH | 0.2736 | 0.2447 | 2029 | 53.5% | 546.20 | 38.84 | 627.11 | 48.74 |

[0447] 然后,对这些膜进行了可靠性测试。在高通量光激发测试中,用新的硫醇化聚环氧乙烷/环氧丙烷配体(M1000-SH)进行配体交换的样品制成的膜表现出优异的可靠性和低老化水平,显示出比当前配体系统(M1000-SA)的可靠性数据有适度的提高。用2.5mg/OD/mL和5.0mg/OD/mL M1000-SA交换的样品制成的膜的结果分别示于图5和6中。用2.5mg/OD/mL和5.0mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制成的膜的结果分别示于图7和8中。对于用M1000-SH交换的样品,在50°C的恒定温度下暴露于高强度照明840小时后,在对蓝色激发源的功率归一化时,薄膜的绿色发射功率保持原始值的92.0~92.9%内。相比之下,在相同的测试条件下,在840小时的加速测试后,用M1000-SA交换的量子点的归一化发射功率为起始值的89.3

~ 91.9%。

[0448] 这些样品的其他可靠性测试包括对热(在暗处条件下的85°C储存)和水分(在95%相对湿度下的65°C储存)的敏感性,证明了用硫醇化配体交换的样品具有优异的可靠性。用2.5mg/OD/mL和5.0mg/OD/mL M1000-SH交换的样品制得的膜对热的敏感性结果分别示于图9和10中。用2.5mg/OD/mL和5.0mg/OD/mL的M1000-SH交换的样品制得的膜对水分的敏感性结果分别示于图11和12中。

[0449] 尽管上面已经描述了各种实施方案,但是应当理解,它们仅以示例而非限制的方式给出。对于相关领域的技术人员将显而易见的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节上进行各种改变。因此,范畴和范围不应由任何上述示例性实施方案限制,而应仅根据所附权利要求及其等同物来限定。

[0450] 本说明书中提及的所有出版物、专利和专利申请均指示了与本发明有关的本领域技术人员的技术水平,并且通过引用的方式并入本文,如同每个单独的出版物、专利或专利申请被具体且单独地指定为通过参考而引入一样。

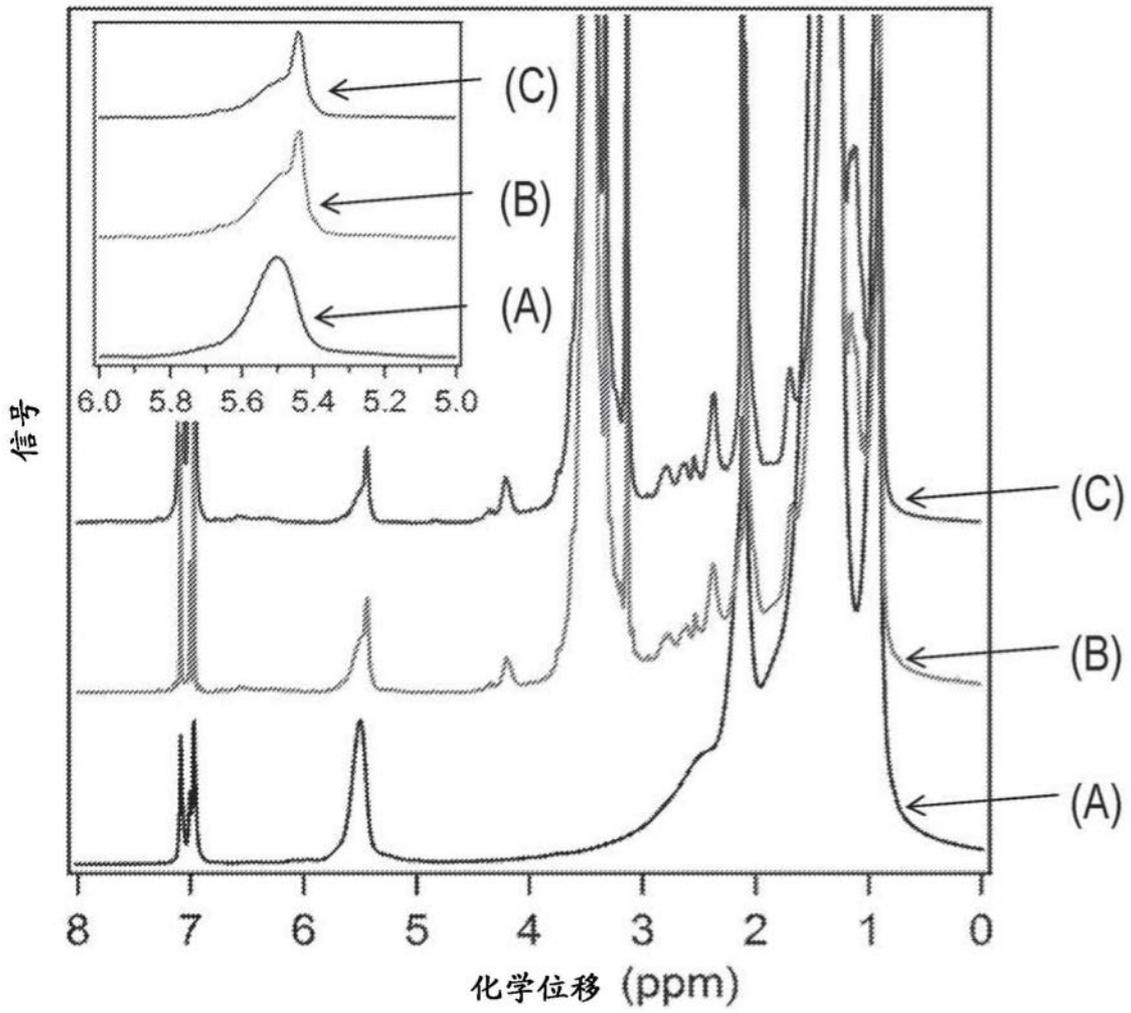


图1

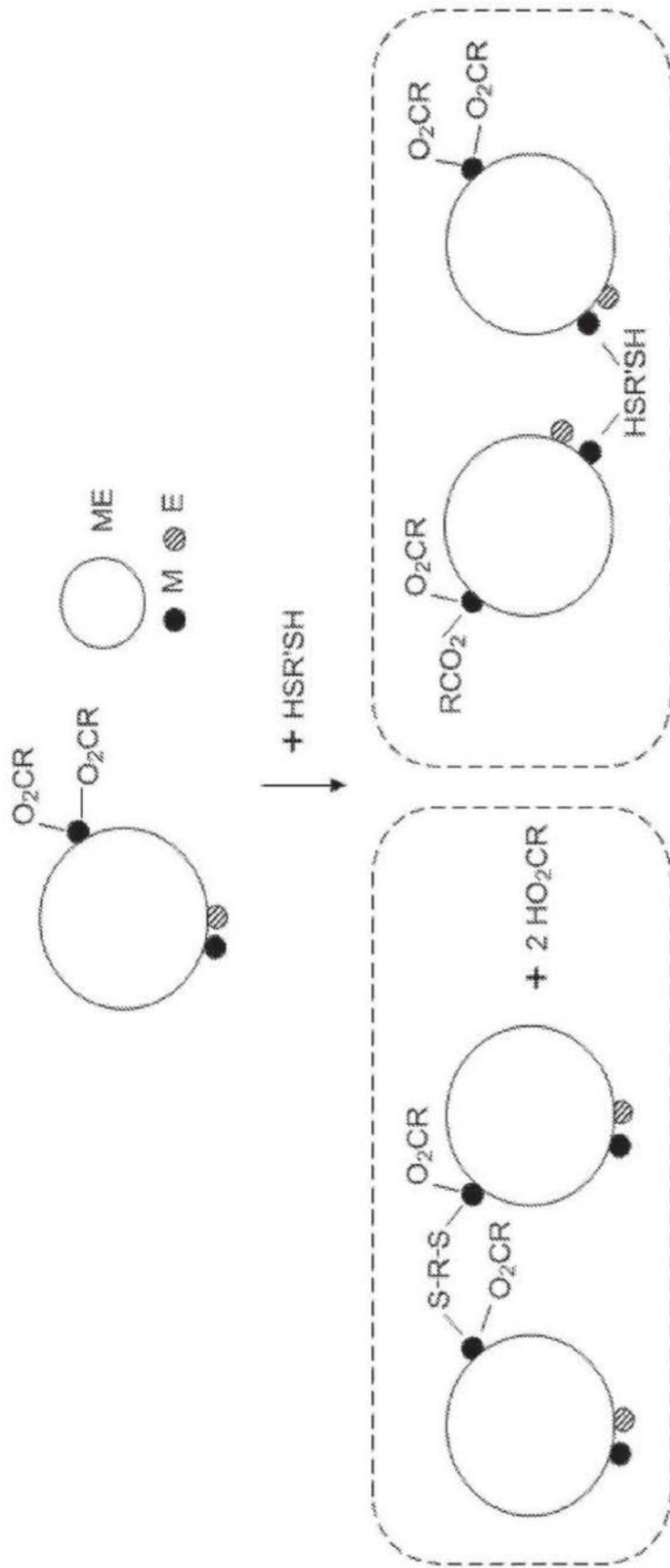


图2

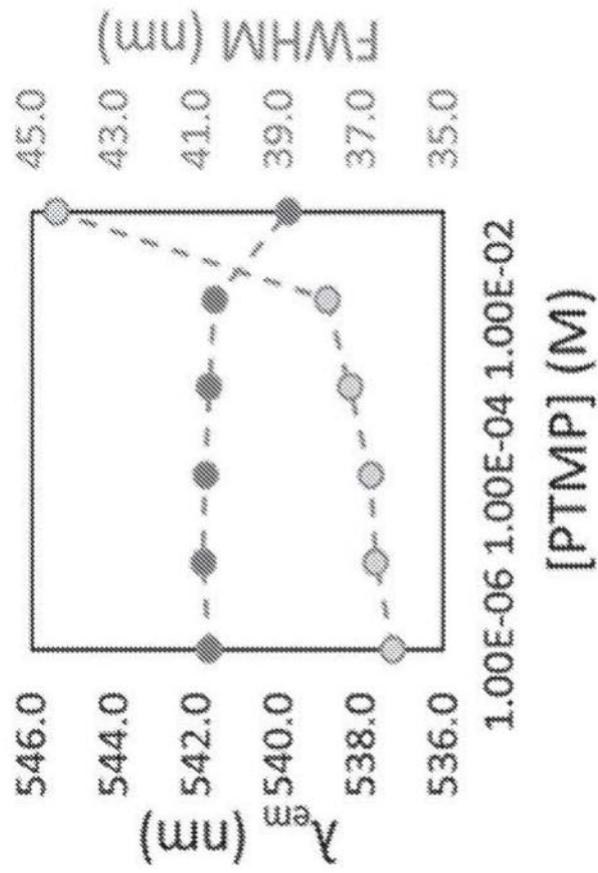


图3A

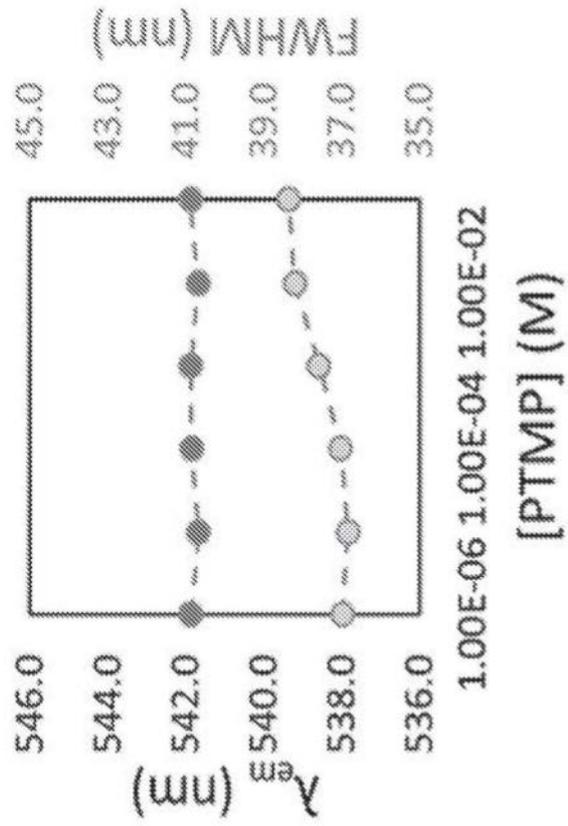


图3B

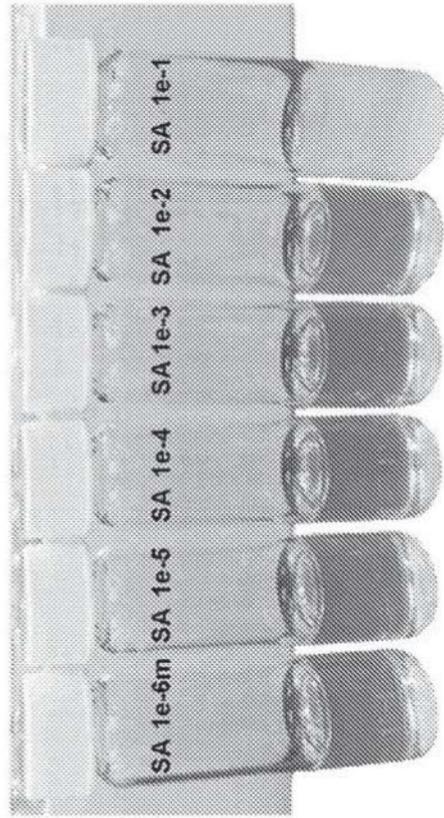


图4A

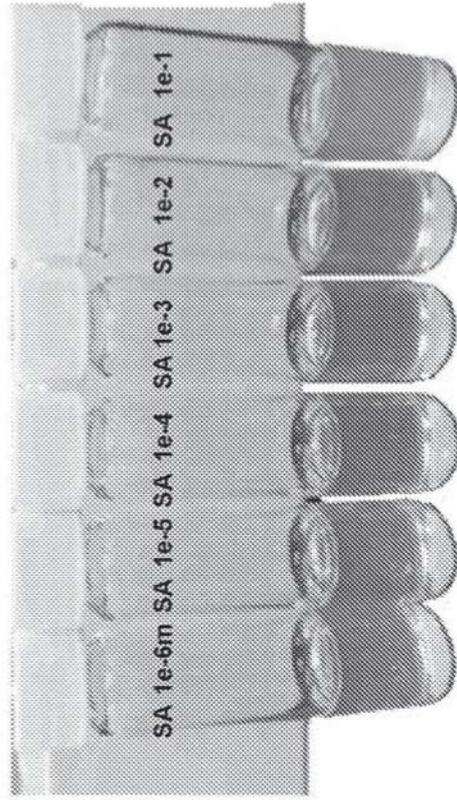


图4B

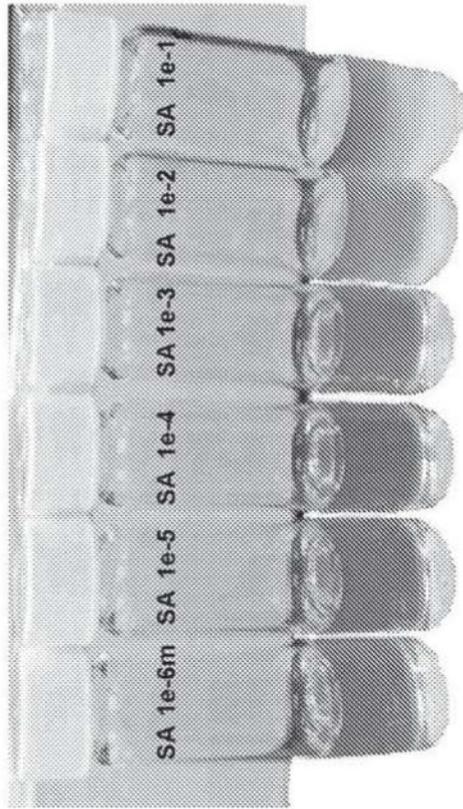


图4C

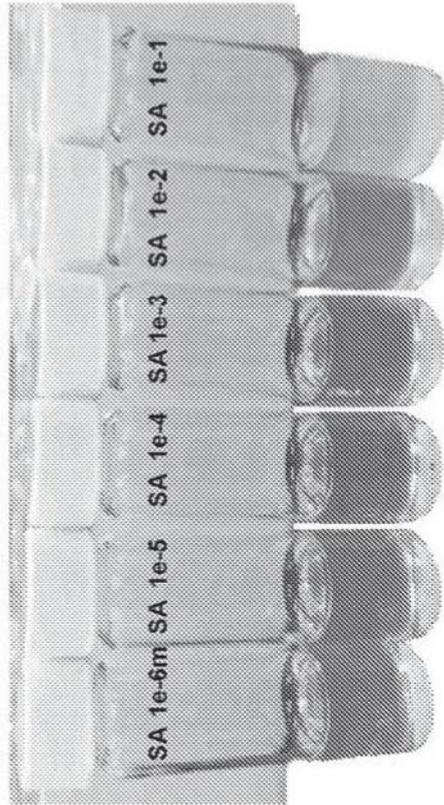


图4D

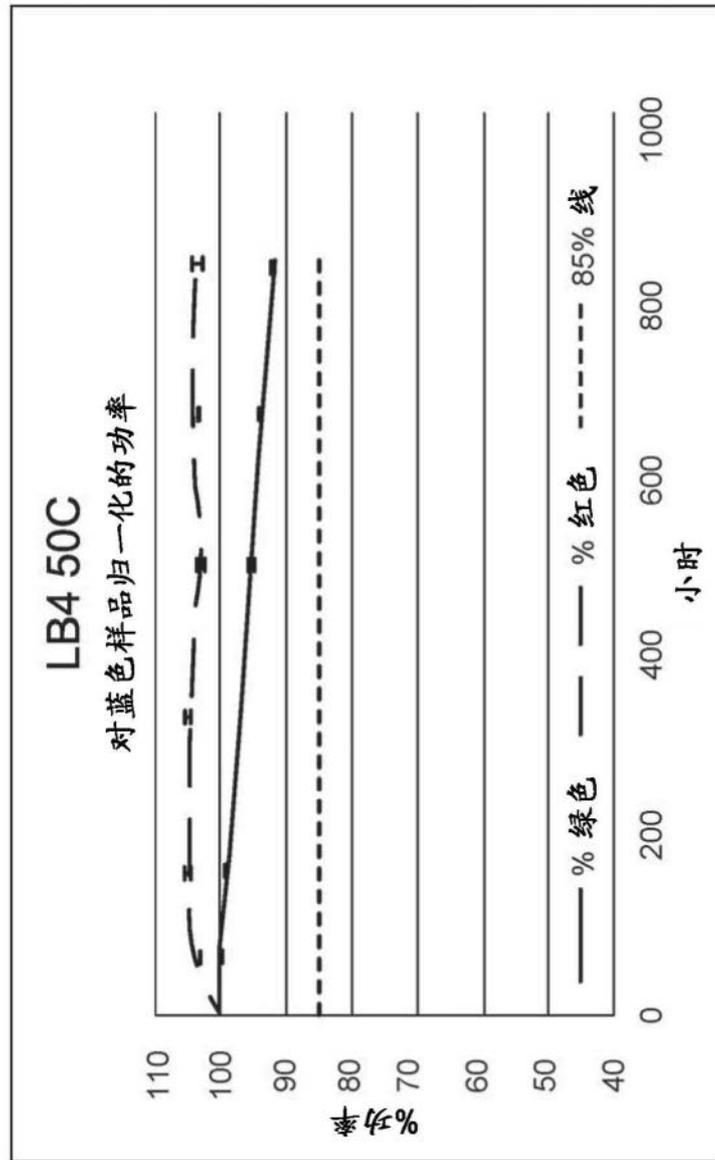


图5

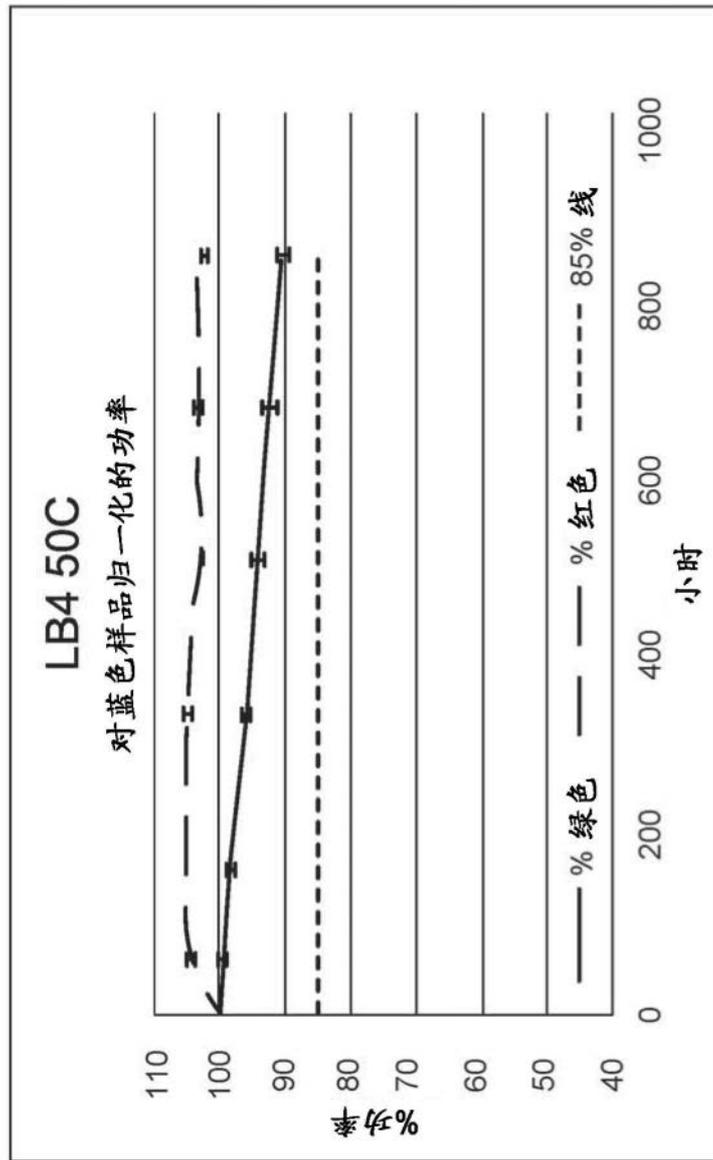


图6

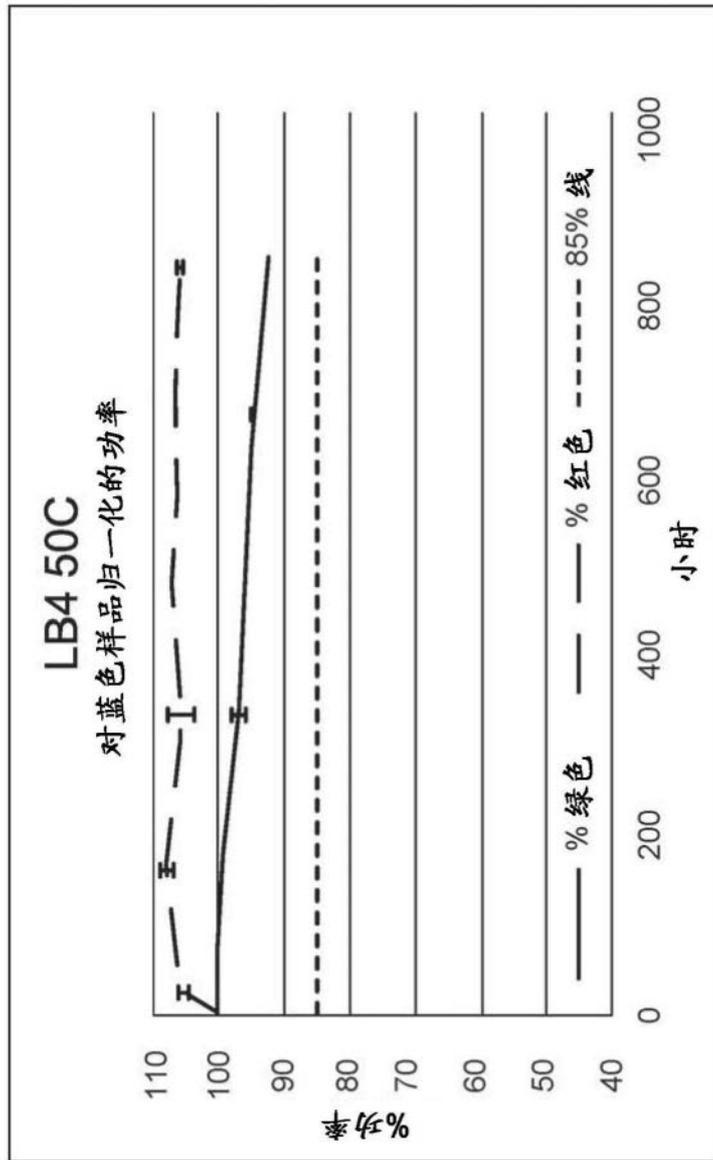


图7

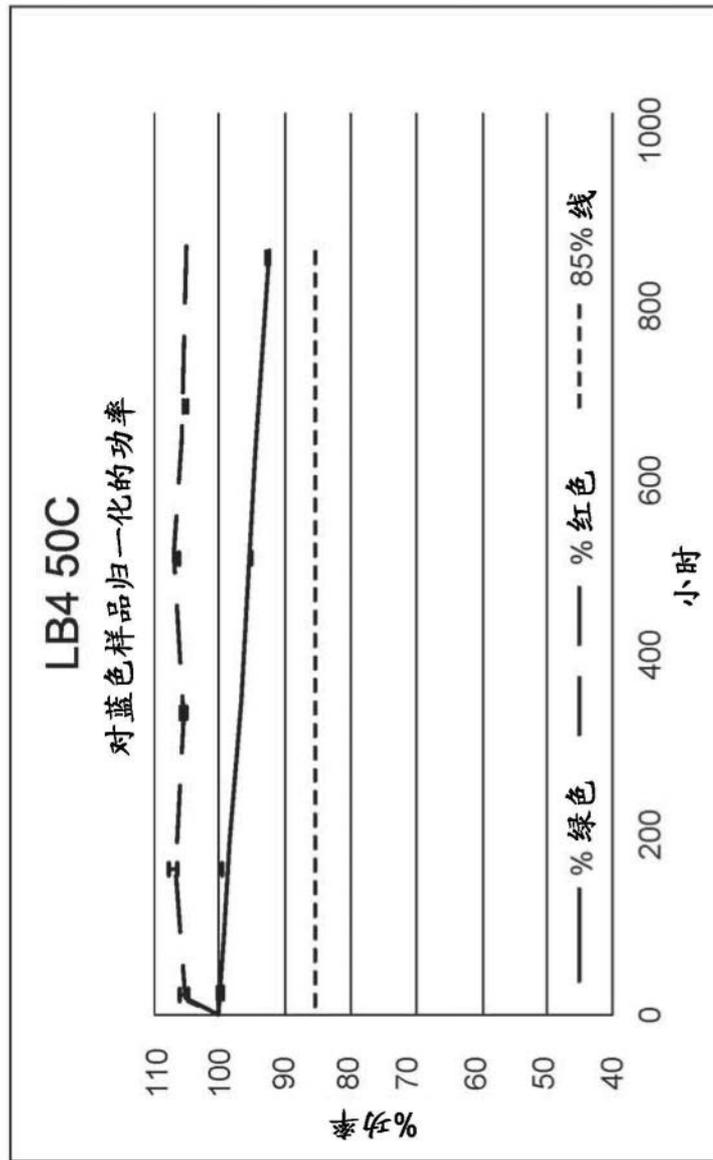


图8

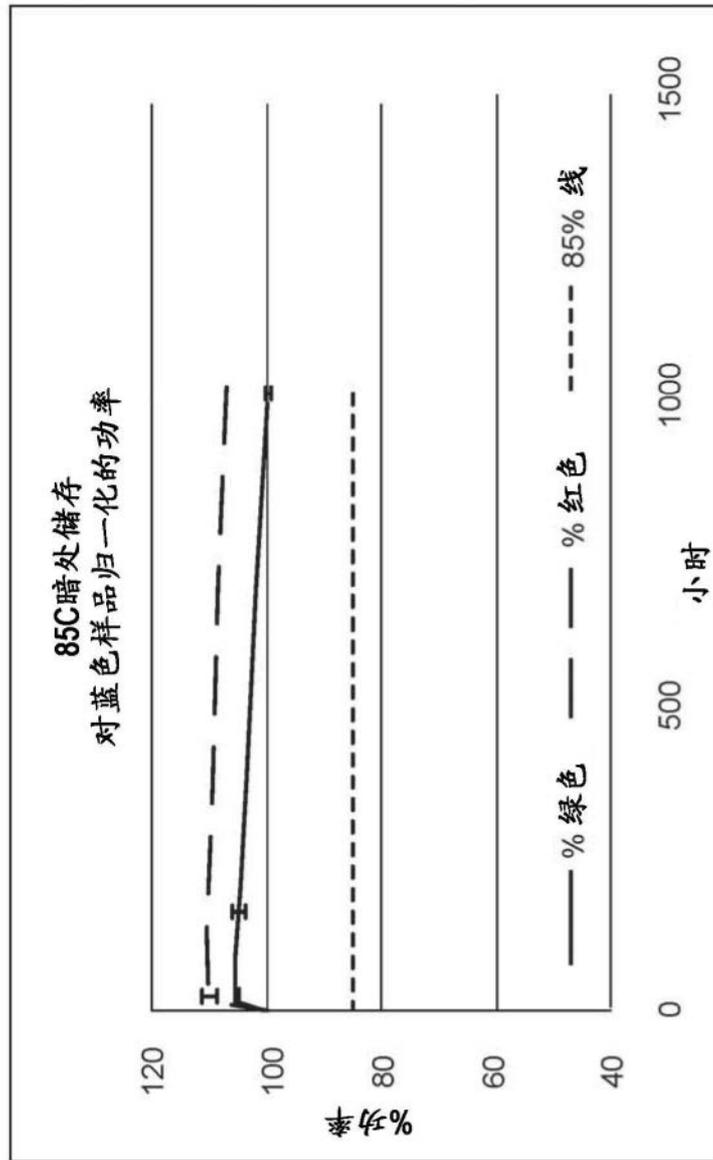


图9

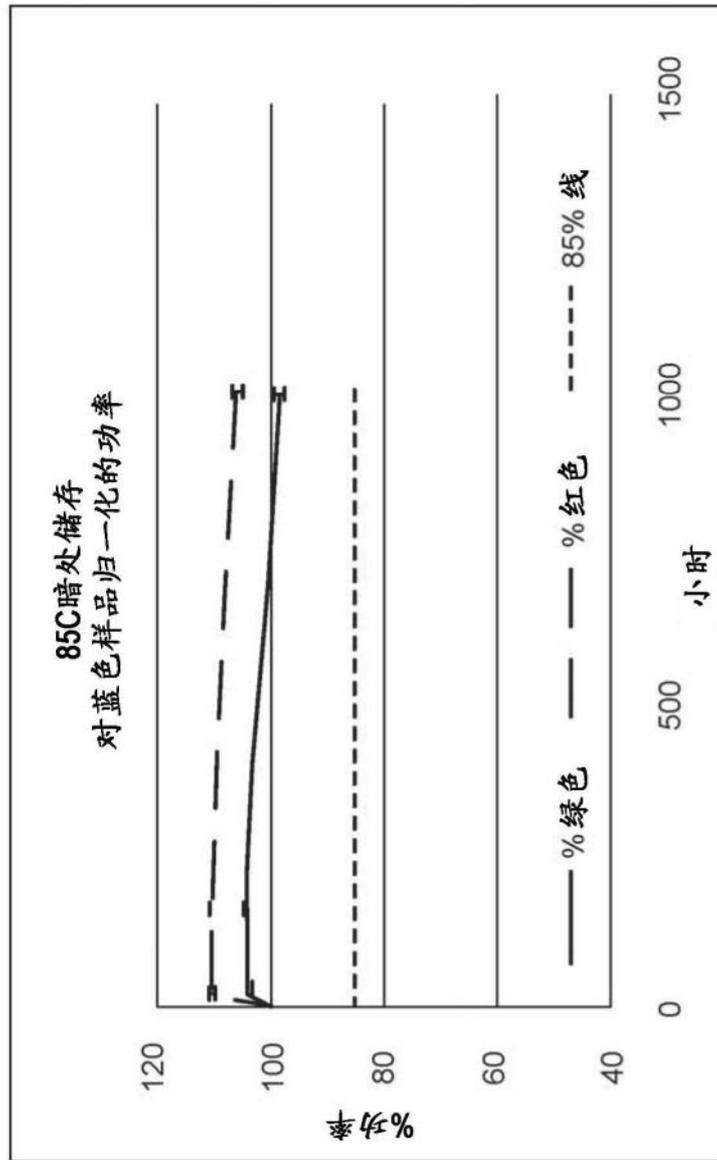


图10

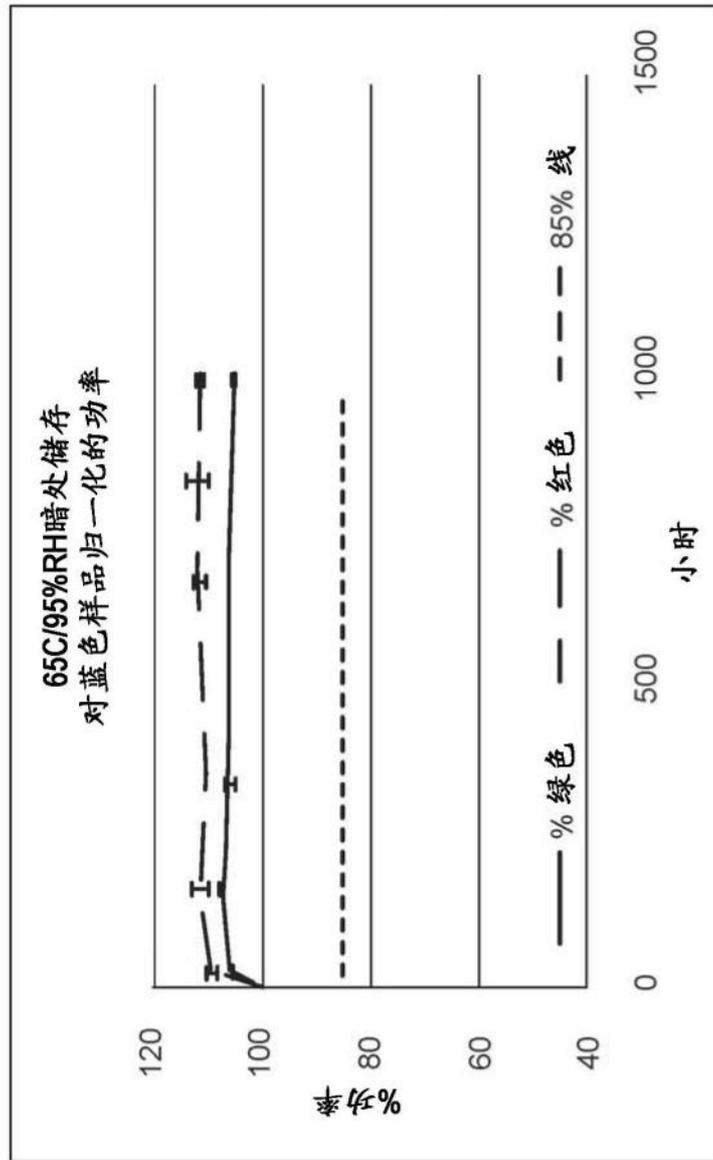


图11

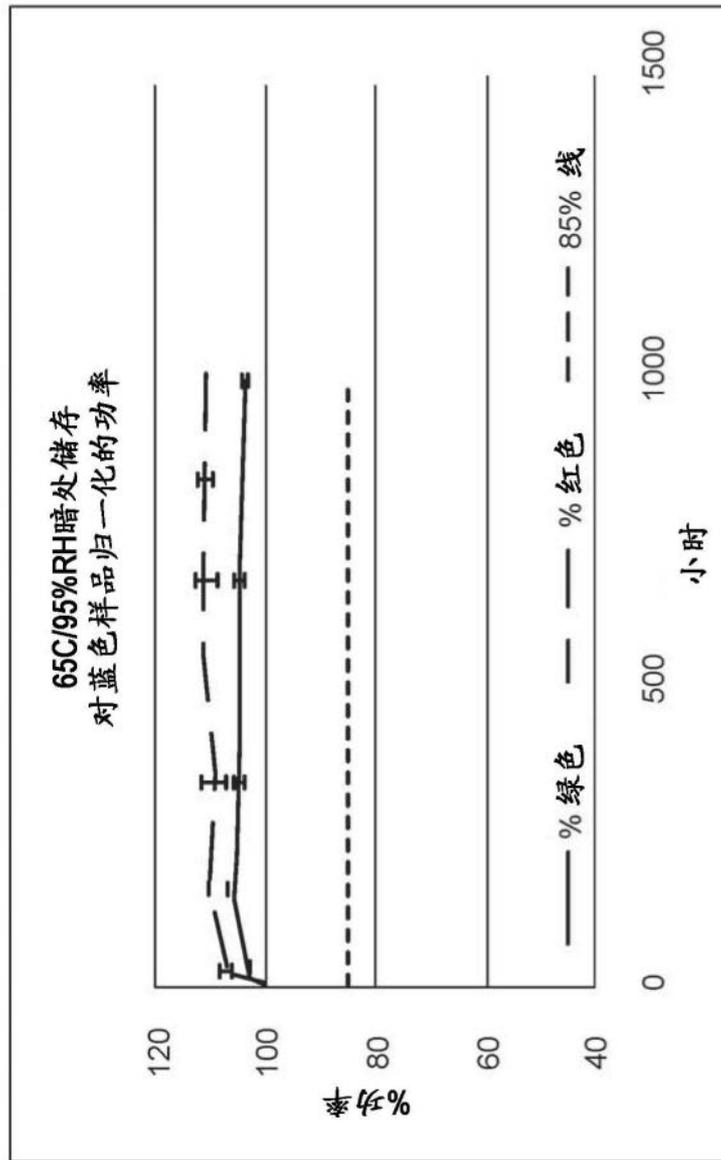


图12