



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105829494 B

(45)授权公告日 2018.05.25

(21)申请号 201480068897.X

(22)申请日 2014.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105829494 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(30)优先权数据

61/916,967 2013.12.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/068187 2014.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/094646 EN 2015.06.25

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 D·E·沃格尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51)Int.Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/56(2006.01)

C09K 11/70(2006.01)

C09K 11/88(2006.01)

(56)对比文件

CN 102177095 A, 2011.09.07,

Baris Kokuz et al..Organic-inorganic hybrid nanoparticles with enhanced rare-earth emissions.《Optical Materials》.2009, 第31卷

Haiming Zhu et al..Controlling Charge Separation and Recombination Rates in CdSe/ZnS Type I Core-Shell Quantum Dots by Shell Thicknesses.《J. AM. CHEM. SOC.》.2010, 第132卷

M. Achimovicová et al..The use of de-aggregating agents in ZnSe mechanochemical synthesis.《J. Mater. Sci.: Mater. Electron.》.2013, 第24卷

审查员 刘维舟

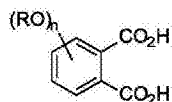
权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54)发明名称

包含邻苯二甲酸衍生物的复合纳米粒子

(57)摘要

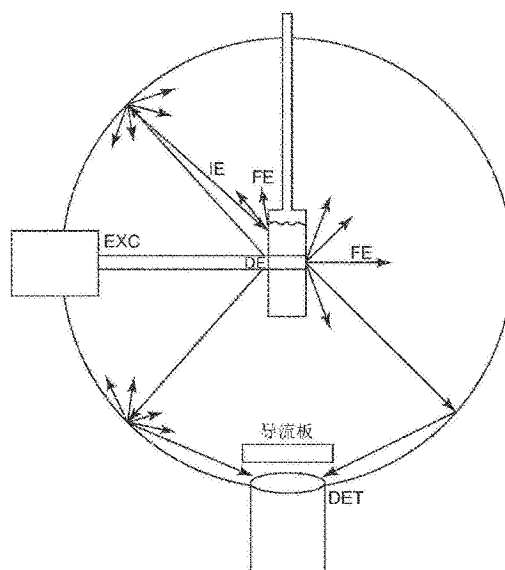
本发明公开了一种复合粒子,所述复合粒子包括:荧光半导体芯/壳纳米粒子(优选,纳米晶体);和附接到所述芯/壳纳米粒子外表面的邻苯二甲酸衍生物,其中所述邻苯二甲酸衍生物(在附接到所述纳米粒子之前)具有下式(I):



其中每个R独立

(I)

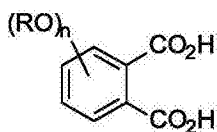
地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团,并且其中n为1或2。



1. 一种复合粒子, 包含:

荧光半导体芯/壳纳米粒子; 以及

附接到所述芯/壳纳米粒子外表面的邻苯二甲酸衍生物, 其中所述邻苯二甲酸衍生物具有下式 (I):



其中:

每个R独立地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团; 并且

n为1或2。

2. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述芯包含第一半导体材料, 并且所述壳包含不同于所述第一半导体材料的第二半导体材料。

3. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述芯包含金属磷化物或金属硒化物。

4. 根据权利要求3所述的复合粒子, 其中所述芯包含InP或CdSe。

5. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述壳包含含锌化合物。

6. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述壳为多层壳。

7. 根据权利要求6所述的复合粒子, 其中所述多层壳包括包覆所述芯的内壳, 其中所述内壳包含硒化锌和硫化锌。

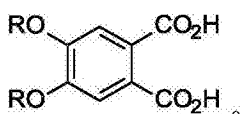
8. 根据权利要求7所述的复合粒子, 其中所述多层壳包括包覆所述内壳的外壳, 其中所述外壳包含硫化锌。

9. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物在室温下为液体。

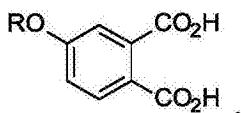
10. 根据权利要求1的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物在室温下能以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂。

11. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中附接到所述芯/壳纳米粒子外表面的所述邻苯二甲酸衍生物是式 (I) 的化合物的混合物。

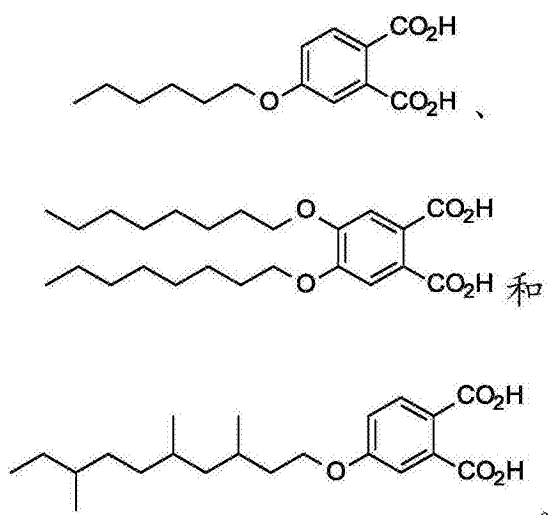
12. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物具有下式 (II):



13. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物具有下式 (III):



14. 根据权利要求1所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物选自:



15. 一种复合粒子, 包含:

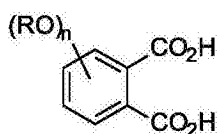
荧光半导体芯/壳纳米粒子, 所述荧光半导体芯/壳纳米粒子包括:

InP芯;

包覆所述芯的内壳, 其中所述内壳包含硒化锌和硫化锌; 和

包覆所述内壳的外壳, 其中所述外壳包含硫化锌; 以及

附接到所述芯/壳纳米粒子外表面的邻苯二甲酸衍生物, 其中所述邻苯二甲酸衍生物具有下式(I):



其中:

每个R独立地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团; 并且

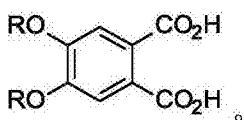
n为1或2。

16. 根据权利要求15所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物在室温下为液体。

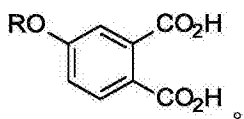
17. 根据权利要求15所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物在室温下能以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂。

18. 根据权利要求15所述的复合粒子, 其中附接到所述芯/壳纳米粒子外表面的所述邻苯二甲酸衍生物是式(I)的化合物的混合物。

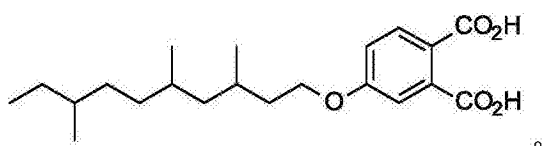
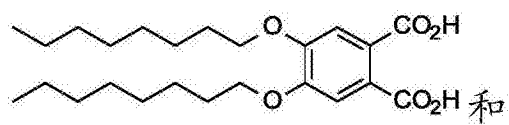
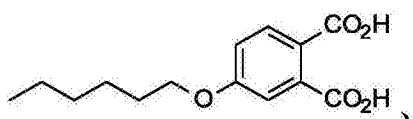
19. 根据权利要求15所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物具有下式(II):



20. 根据权利要求15所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物具有下式(III):



21. 根据权利要求15所述的复合粒子, 其中所述邻苯二甲酸衍生物选自:



包含邻苯二甲酸衍生物的复合纳米粒子

背景技术

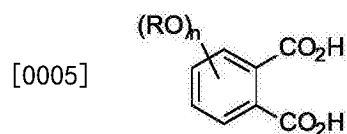
[0001] 量子点增强膜(QDEF)用作LCD显示器的光源。红色和绿色的量子点在QDEF中与蓝光LED一起用作光源,以赋予全光谱的色彩。这具有改善在典型LCD显示器上的色域并且与LED显示器相比保持能量消耗低的优点。

[0002] 一旦量子点被合成,它们就用结合到量子点的外表面的有机配体进行处理。用有机配体进行稳定的胶态量子点纳米粒子(优选,纳米晶体)可具有改善的量子收率,这由于钝化表面陷阱、控制在溶剂或聚合物基体中的分散稳定性、稳定抵抗聚集和降解,并且影响在合成过程中增长的纳米粒子(优选,纳米晶体)的动力学。因此,使有机配体最佳化对于实现最佳量子收率、可加工性和在QDEF中的官能寿命是重要的。

发明内容

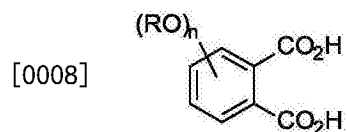
[0003] 本发明提供了复合粒子,其能够发荧光并且适用于在量子点增强膜中。

[0004] 在一个方面,本公开提供复合粒子,其包括:荧光半导体芯/壳纳米粒子(优选,纳米晶体);和附接到芯/壳纳米粒子外表面的邻苯二甲酸衍生物。邻苯二甲酸衍生物(在附接到纳米粒子之前)具有下式(I)。



[0006] 在式(I)中,每个R独立地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团;并且n为1或2。

[0007] 在一个方面,本公开提供复合粒子,其包括:荧光半导体芯/壳纳米粒子(优选,纳米晶体);和附接到芯/壳纳米粒子外表面的邻苯二甲酸衍生物。荧光半导体芯/壳纳米粒子包括:InP芯;包覆芯的内壳,其中内壳包括硒化锌和硫化锌;以及包覆内壳的外壳,其中外壳包括硫化锌。邻苯二甲酸衍生物(在附接到纳米粒子之前)具有下式(I)。



[0009] 在式(I)中,每个R独立地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团;并且n为1或2。

[0010] 复合粒子可以用于在光学显示器中使用的涂层和膜中。荧光半导体纳米粒子当被第一波长的光激发时发射第二波长光的荧光信号,所述光的第一波长比所述光的第二波长短。

[0011] 如本文所用的术语“复合粒子”是指纳米粒子,其通常为芯/壳纳米粒子(优选,纳米晶体)的形式,在未从表面通过普通溶化去除的纳米粒子的表面上具有任何相关联的有机涂层或其它材料。此类复合粒子作为“量子点”是可用的,由于使用半导体材料,所述“量子点”在近紫外(UV)至远红外(IR)范围内具有可调发射。

[0012] 术语“纳米粒子”是指平均粒径在0.1纳米至1000纳米的范围内的粒子,诸如在0.1纳米至100纳米的范围内或在1纳米至100纳米的范围内的粒子。术语“直径”不仅是指基本上为球形粒子的直径、而且是指沿结构的最小轴的距离。用于测量平均粒径的合适技术包括例如扫描隧道显微镜技术、光散射技术和透射电子显微镜技术。

[0013] 纳米粒子的“芯”应理解为意指这样的纳米粒子(优选,纳米晶体),即没有壳被施加到纳米粒子或被施加到芯/壳纳米粒子的内部部分。纳米粒子的芯可具有均一组成或其组成可以随着芯内部的深度变化。许多材料是已知的并且用于芯纳米粒子中,并且用于将一种或多种壳施加到芯纳米粒子的许多方法在本领域中是已知的。芯具有与又一个壳不同的组成。芯通常具有与芯/壳纳米粒子的壳不同的化学组成。

[0014] 如本文所用,术语“光化辐射”是指电磁光谱的任何波长范围的辐射。光化辐射通常在紫外线波长范围内、在可见光波长范围内、在红外线波长范围内、或它们的组合。可以使用本领域中已知的任何合适的能源来提供光化辐射。

[0015] 术语“包括”及其变型形式在说明书和权利要求中出现这些术语的地方不具有限制的含义。此类术语将理解为暗示包含所陈述的步骤或元件或者步骤或元件组,但不排除任何其它步骤或元件或者步骤或元件组。所谓“由……组成”是指包括并且限于短语“由……组成”随后的任何内容。因此,短语“由……组成”指示列出的元件为需要的或强制性的,并且不可以存在其它元件。“基本上由……组成”是指包括在该短语之后所列出的任何元件,并且限于不妨碍或有助于本公开中对所列元件规定的活性或作用。因此,短语“基本上由……组成”指示所列元件是所需的或强制性的,但其它元件是任选的并且可存在或可不存在,这取决于它们是否实质上影响所列元件的活性或作用。

[0016] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本公开的权利要求。然而,在相同的情况或其它情况下,其它权利要求也可能是优选的。此外,对一个或多个优选的权利要求的表述并不意味着其它权利要求是不可用的,并且并非旨在将其它权利要求排除在本公开的范围之外。

[0017] 在本申请中,术语诸如“一个”、“一种”和“所述”并非仅旨在指单一实体,而是包括一般类别,其具体示例可以用于例证。术语“一个”、“一种”和“所述”与术语“至少一种”互换使用。列表位于省略号处的短语“…中的至少一个(种)”和“包括…中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任何组合。

[0018] 如本文所用,术语“或”通常按其通常的意义采用,包括“和/或”,除非内容清楚地指出并非如此。

[0019] 术语“和/或”意指所列元件中的一个或全部、或者所列元件中的任何两个或更多的组合。

[0020] 另外,本文所有数值假设通过术语“约”来修饰,并且优选地通过术语“精确地”来修饰。如本文所用,关于测量的量,术语“约”是指测量的量中如一定程度地小心进行测量的技术人员将预期的与测量的目标和所用的测量设备的精确度相称的偏差。

[0021] 另外,本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0022] 如本文所用,术语“室温”是指约20℃至约25℃、或约22℃至约25℃的温度。

[0023] 本公开的上述发明内容并不旨在描述本公开的每个所公开的实施方案或每种实

施方式。以下具体实施方式更具体地举例说明示例性实施方案。在整个申请的若干地方,通过示例列表提供指导,这些示例可以各种组合使用。在每种情况下,引用的列表都只用作代表性的组,并且不应被解释为排他性列表。

附图说明

[0024] 图1是在使用滨松 (Hamamatsu) Quantaurus光谱仪在改性的积分球中用于获得绝对量子收率(QY)测量的系统的示意图。

具体实施方式

[0025] 本公开提供了包含荧光半导体纳米粒子的复合粒子,所述荧光半导体纳米粒子可在受光化辐射激发时发射荧光。复合粒子可以用于在光学显示器中使用的涂层和膜中。

[0026] 荧光半导体纳米粒子在被适当激发时发射荧光信号。荧光半导体纳米粒子当受第一波长的光化辐射激发时以第二波长的光化辐射发荧光,所述光化辐射的第一波长比所述第二波长短。在一些实施方案中,荧光半导体纳米粒子当暴露于电磁光谱紫外线区中的波长的光时可发射电磁光谱可见区中的荧光。在其它实施方案中,荧光半导体纳米粒子当在电磁光谱的紫外线或可见区中受激发时可发射红外线区中的荧光。在又一实施方案中,荧光半导体纳米粒子在受紫外线区中更短波长的光激发时能够发射紫外线区中的荧光,在受可见区中更短波长的光激发时能够发射可见区中的荧光、或者在受红外线区中更短波长的光激发时能够发射红外线区中的荧光。荧光半导体纳米粒子往往能够发射如下波长范围内的荧光,诸如(例如)波长最多至1200纳米(nm)、或最多至1000nm、最多至900nm、或最多至800nm。例如,荧光半导体纳米粒子常常能够发射在400纳米到800纳米的范围内的荧光。

[0027] 纳米粒子的平均粒径为至少0.1纳米(nm)、或至少0.5nm、或至少1nm。纳米粒子的平均粒径为最多至1000nm、或最多至500nm、或最多至200nm、或最多至100nm、或最多至50nm、或最多至20nm、或最多至10nm。半导体纳米粒子,特别是对于在1nm至10nm规模的尺寸,已经成为了尖端技术的最有前途的先进材料类别。

[0028] 半导体材料包括元素周期表(使用1至18的现代族编号系统)的第2族至第16族、第12族至第16族、第13族至第15族、第14族至第16族以及第14族半导体的元素或络合物。一些合适的量子点包括金属磷化物、金属硒化物、金属碲化物或金属硫化物。示例性半导体材料包括但不限于Si、Ge、Sn、BN、BP、BAS、AlN、ALP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlN、ALP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BES、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、MgTe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、Si₃N₄、Ge₃N₄、Al₂O₃、(Ga, In)₂(S, Se, Te)₃、Al₂CO₃、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe,以及两种或更多种此类半导体的适当组合。这些半导体材料可以用于芯、一个或多个壳层或这两者。

[0029] 在某些实施方案中,示例性金属磷化物量子点包括磷化铟和磷化镓,示例性金属硒化物量子点包括硒化镉、硒化铅和硒化锌,示例性金属硫化物的量子点包括硫化镉、硫化铅和硫化锌,并且示例性金属碲化物量子点包括碲化镉、碲化铅和碲化锌。其它合适的量子点包括碲化镓和磷化镓铟。示例性半导体材料可商购自纽约州特洛伊市的Evident科技公司(Evident Technologies (Troy, NY))。

[0030] 对于量子点的许多应用,在选择材料时通常考虑两个因素。第一因素是吸收和发射可见光的能力。该考虑使InP成为高度期望的基体材料。第二因素是材料的光致发光效率(量子收率)。通常,第12族至第16族的量子点(诸如硒化镉)具有比第13族至第15族的量子点(诸如InP)高的量子收率。先前制备的InP芯的量子收率已经非常低($<1\%$),并且因此,具有InP作为芯和具有较高带隙的另一半导体化合物(例如,ZnS)作为壳的芯/壳结构的制备已致力于试图改善量子收率。

[0031] 因此,本公开的荧光半导体纳米粒子(即,量子点)包含芯和至少部分环绕芯的壳。芯/壳纳米粒子可具有两个不同层、半导体或金属芯和环绕绝缘材料或半导体材料的芯的壳。芯常常包含第一半导体材料,而壳常常包含不同于第一半导体材料的第二半导体材料。例如,第一12族至16族(例如,CdSe)半导体材料可以存在于芯中,而第二12族至16族(例如,ZnS)半导体材料可以存在于壳中。

[0032] 在本公开的某些实施方案中,芯包含金属磷化物(例如,磷化铟(InP)、磷化镓(GaP)、磷化铝(AlP))、金属硒化物(例如,硒化镉(CdSe)、硒化锌(ZnSe)、硒化镁(MgSe))、或金属碲化物(例如,碲化镉(CdTe)、碲化锌(ZnTe))。在某些实施方案中,芯包含金属磷化物(例如,磷化铟)或金属硒化物(例如,硒化镉)。在本公开的某些优选实施方案中,芯包含金属磷化物(例如,磷化铟)。

[0033] 壳可以是单层或多层的。在一些实施方案中,壳为多层壳。壳可包含本文所述的芯材料中的任一种。在某些实施方案中,壳材料可以是具有比半导体芯高的带隙能量的半导体材料。在其它实施方案中,合适的壳材料相对于半导体芯可具有良好的导带和价带偏置,并且在一些实施方案中,导带可以比芯的导带高而价带可以比芯的价带低。例如,在某些实施方案中,在可见区中发射能量的半导体芯(诸如(例如)CdS、CdSe、CdTe、ZnSe、ZnTe、GaP、InP或GaAs)或在近IR区中发射能量的半导体芯(诸如(例如)InP、InAs、InSb、PbS或PbSe)可以涂覆有壳材料,其具有在诸如(例如)ZnS、GaN和诸如MgS、MgSe和MgTe的硫族化物的紫外区内的带隙能量。在其它实施方案中,在近IR区中发射能量的半导体芯可以涂覆有具有在可见区中的带隙能量的材料诸如CdS或ZnSe。芯/壳纳米粒子的形成可以通过多种方法进行。可用于制备半导体芯的合适的芯和壳前体在本领域中是已知的并且可包括第2族元素、第12族元素、第13族元素、第14族元素、第15族元素、第16族元素及其盐形式。例如,第一前体可包括金属盐($M+X^-$),其包括金属原子(M^+)诸如(例如)Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Al、Pb、Ge、Si、或在盐和抗衡离子(X^-)中、或有机金属物种诸如(例如)二烷基金属络合物。涂覆的半导体纳米晶体芯和芯/壳纳米晶体的制备可见于(例如):Dabbousi等人(1997)物理化学期刊B第101卷:第9463页,Hines等人(1996)物理化学期刊第100卷:第468页至第471页,和Peng等人(1997)美国化学会志第119卷:第7019页至第7029页,以及在美国专利号8,283,412(Liu等人)和国际公布号WO 2010/039897(Tulsky等人)中。

[0034] 在本公开的某些优选实施方案中,壳包含金属硫化物(例如,硫化锌或硫化镉)。在某些实施方案中,壳包含含锌化合物(例如,硫化锌和硒化锌)。在某些实施方案中,多层壳包括包覆芯的内壳,其中内壳包含硒化锌和硫化锌。在某些实施方案中,多层壳包括包覆内壳的外壳,其中外壳包含硫化锌。

[0035] 在一些实施方案中,壳/芯纳米粒子的芯包含金属磷化物,诸如,磷化铟、磷化镓或磷化铝。壳包含硫化锌、硒化锌或它们的组合。在一些具体实施方案中,芯包含磷化铟,并且

壳是多层的,其具有包含硒化锌和硫化锌两者的内壳和包含硫化锌的外壳。

[0036] 在实施方案中,壳的厚度可变化,并且可影响荧光波长、量子收率、荧光稳定性和纳米晶体的其它光稳定性特征。技术人员可选择适当厚度以实现期望特性,并且可修改制备芯/壳纳米粒子的方法以实现壳的适当厚度。

[0037] 本公开的荧光半导体纳米粒子(例如,量子点)的直径可影响荧光波长。量子点的直径常常与荧光波长正相关。例如,平均粒径为约2纳米至3纳米的硒化镉量子点趋于在可见光谱的蓝光或绿光区中发荧光,而平均粒径为约8纳米至10纳米的硒化镉量子点趋于在可见光谱的红光区中发荧光。

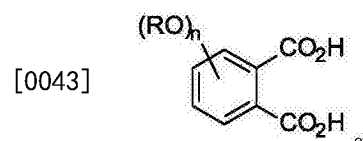
[0038] 用表面改性剂对荧光半导体纳米粒子进行表面改性,以增强它们在液体中的分散性。也就是说,表面改性剂趋于增加荧光半导体纳米粒子与非水溶剂以及组合物(例如,聚合物材料、聚合物材料的前体或其组合)的任何其它组分的相容性。

[0039] 表面改性涉及到使荧光半导体纳米粒子与表面改性剂或表面改性剂的组合进行组合,所述表面改性剂或表面改性剂的组合附接于荧光半导体纳米粒子的表面上,并且对荧光半导体纳米粒子的表面特征进行改性。在这个背景之下,“附接”或“附接的”是指表面改性剂与荧光半导体纳米粒子之间的关联,这对于待适用于它们的预期用途的表面改性的粒子是足够稳定的。关联可以是物理的(例如,通过吸收或吸附)、化学的(例如,通过共价键、离子键、氢键)或它们的组合。

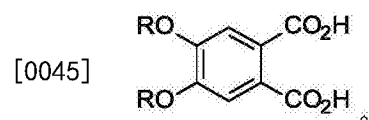
[0040] 表面改性剂包括用于附接到荧光半导体纳米粒子的表面的一种或多种基团,和用于各种功能诸如使粒子与溶剂相容、改善材料的量子收率的一种或多种基团。基团例如通过吸附、吸收、形成离子键、形成共价键、形成氢键或它们的组合而附接到表面。

[0041] 量子效率(在文献中也称为量子收率)是限定的所吸收的每光子发生事件的数目(例如,通过由纳米粒子吸收的每光子纳米粒子发射的光子的数目)。因此,本公开的一个一般实施方案提供了一组纳米粒子,其显示了45%或更大、或者50%或更大、或者55%或更大、或者60%或更大的量子效率。

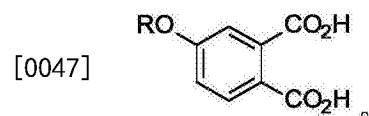
[0042] 在本公开中可用的表面改性剂为邻苯二甲酸衍生物。此类化合物(在附接到纳米粒子之前)具有下式(I):



[0044] 在某些实施方案中,邻苯二甲酸衍生物(在附接到纳米粒子之前)具有下式(II):



[0046] 在某些实施方案中,邻苯二甲酸衍生物(在附接到纳米粒子之前)具有下式(III):



[0048] 在这些式的化合物中,每个R独立地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0049] 在某些实施方案中,每个R独立地为具有最多至20个碳原子的直链或支链烷基基团。在某些实施方案中,每个R独立地为具有最多至15个碳原子的直链或支链烷基基团。每个R通常具有至少3个碳原子、至少4个碳原子、至少6个碳原子、至少8个碳原子或至少10个碳原子。

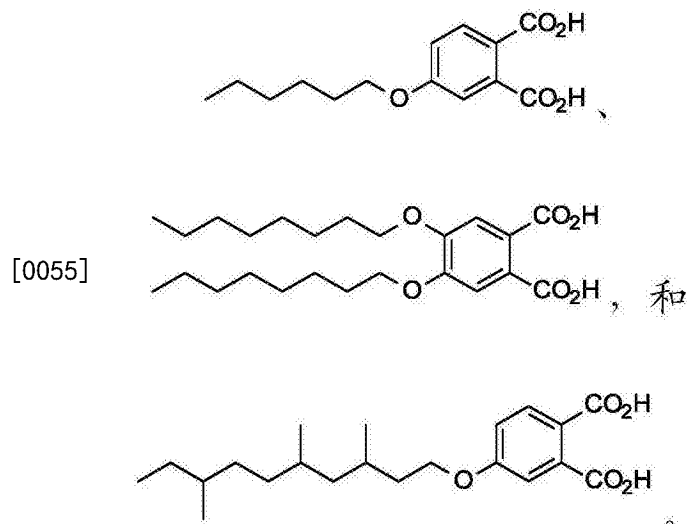
[0050] 在某些实施方案中,每个R独立地为支链烷基基团。在某些实施方案中,每个R独立地为直链烷基基团。

[0051] 在式(I)的邻苯二甲酸衍生物的某些实施方案中,n为1或2。在式(I)的邻苯二甲酸衍生物的某些实施方案中,n为1。在式(I)的邻苯二甲酸衍生物的某些实施方案中,n为2。在式(I)的邻苯二甲酸衍生物的某些实施方案中,当n为2时,每个OR基团相同。

[0052] 在某些实施方案中,邻苯二甲酸衍生物在室温下为液体。在某些实施方案中,邻苯二甲酸衍生物在室温下能以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂(例如,烷烃、烯烃诸如十八烯、芳香烃诸如甲苯)。

[0053] 在某些实施方案中,邻苯二甲酸衍生物包含式(I)的化合物的混合物。

[0054] 在某些实施方案中,邻苯二甲酸衍生物分别选自以下化合物(IV)、化合物(V)和化合物(VI),其分别为:



[0056] 应当指出的是,这些结构(VI)的最后一个表示异构体的混合物的结构。

[0057] 可以采用各种方法对荧光半导体纳米粒子进行表面改性。在一些实施方案中,可以采用类似于美国专利号7,160,613(Bawendi等人)和美国专利号8,283,412(Liu等人)中所描述的工序来添加表面改性剂。例如,可以将表面改性剂和荧光半导体纳米粒子在高温(例如,至少50℃、至少60℃、至少80℃或至少90℃)下加热延长的时间段(例如,至少1小时、至少5小时、至少10小时、至少15或至少20小时)。

[0058] 如果需要,那么可以去除合成过程中的任何副产物或用于表面改性过程中的任何溶剂,例如,通过蒸馏、旋转蒸发、或通过纳米粒子的沉淀和混合物的离心之后进行倾析液体并留下表面改性纳米粒子。在一些实施方案中,在表面改性之后将表面改性的荧光半导体纳米粒子干燥成粉末。在其它实施方案中,用于表面改性的溶剂与用于其中包含纳米粒子的组合物中的任何聚合物材料和/或聚合物材料的前体相容(即可混溶)。在这些实施方案中,至少一部分用于表面改性反应的溶剂可以包含在其中表面改性的荧光半导体纳米粒子被分散的溶液当中。

[0059] 表面改性剂至少部分地通过减少在分散体组合物内的聚集的荧光半导体纳米粒子的数目而起作用。形成聚集的荧光半导体纳米粒子可改变分散体组合物的荧光特征。如本文所用,术语“聚集的”或“聚集”是指彼此紧密相关联的荧光半导体纳米粒子的簇或块。聚集粒子的分离通常需要高剪切。相比之下,“凝聚”或“凝聚的”是指往往可归因于电荷的中和作用形成的纳米粒子的组合或簇。应用适度的剪切或通过选择更相容的溶剂,凝聚通常是可逆的。

[0060] 表面改性剂的添加量足以使荧光半导体纳米粒子的聚集最小化,从而形成这样的分散体组合物,其在不进行分散体的基本搅拌的情况下在可用的时间段上保持分散的状态、或者可以用最少的能量输入很容易地使之再次分散。不受理论的束缚,但据信表面改性剂在空间上阻碍荧光半导体纳米粒子的聚集。优选的是,表面处理不干扰半导体纳米粒子的荧光。

[0061] 本公开的复合纳米粒子(即,表面改性的荧光半导体纳米粒子)可以用于常规电子产品、半导体器件、电气系统、光学系统、消费电子产品、工业或军事电子产品以及纳米晶体、纳米线(NW)、纳米棒、纳米管和纳米带的技术。

[0062] 表面改性的荧光半导体纳米粒子可以分散在溶液中,所述溶液包括(a)非水溶剂和(b)聚合物材料、聚合物材料的前体或它们的组合。包含在分散体组合物中的任何聚合物材料通常能够溶于非水溶剂并形成人眼观察时无色且透明的涂层。同样,包含在分散体组合物中的任何聚合物材料的前体能够溶于非水溶剂并形成用人的肉眼观察时无色且透明的聚合物涂层。聚合物材料通常改善由分散体组合物制备的涂层的耐久性。

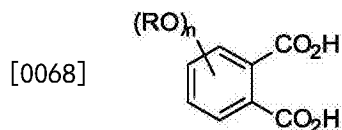
[0063] 示例性聚合物材料包括但不限于聚硅氧烷、含氟弹性体、聚酰胺、聚酰亚胺、己内酯、己内酰胺、聚氨酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、和聚甲基丙烯酰胺。聚合物材料的合适前体(即,前体材料)包括用于制备上面所列聚合物材料的任何前体材料。示例性前体材料包括可以聚合成聚丙烯酸酯的丙烯酸酯、可以聚合形成聚甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯、可以聚合形成聚丙烯酰胺的丙烯酰胺、可以聚合形成聚甲基丙烯酰胺的甲基丙烯酰胺、可以聚合形成聚酯的环氧树脂和二羧酸、可以聚合形成聚醚的双环氧化合物、可以聚合形成聚氨酯的异氰酸酯和多元醇、或可以聚合形成聚酯的多元醇和二羧酸。

[0064] 分散体组合物还可包含如本领域中已知的表面活性剂(例如,均化剂)、聚合引发剂和其它添加剂。

[0065] 分散体组合物还包括非水溶剂。如本文所用,术语“非水”意指没有向组合物中有意添加水。然而,少量的水可以作为其它组分中的杂质存在、或者可以作为表面改性过程或聚合过程的反应副产物存在。通常选择的非水溶剂与添加到荧光半导体纳米粒子表面上的表面改性剂相容(即,可混溶)。合适的非水溶剂包括但不限于芳香烃(例如甲苯、苯或二甲苯)、脂族烃,诸如烷烃(例如环己烷、庚烷、己烷或辛烷)、醇(例如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮)、醛、胺、酰胺、酯(例如乙酸戊酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或乙酸甲氧基丙酯)、二醇(例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、二乙二醇、己二醇或乙二醇醚,诸如以商品名DOWANOL可商购自密歇根州米德兰市的陶氏化学公司(Dow Chemical, Midland, MI)那些)、醚(例如,乙醚)、二甲基亚砷、四甲基砷、卤代烃(例如二氯甲烷、氯仿或氢氟醚)、或它们的组合。

[0066] 提供了各种复合粒子。

[0067] 实施方案1是一种复合粒子,包括:荧光半导体芯/壳纳米粒子;和附接到芯/壳纳米粒子外表面的邻苯二甲酸衍生物,其中邻苯二甲酸衍生物具有下式(I):



[0069] 其中每个R独立地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团;并且n为1或2。

[0070] 实施方案2是根据实施方案1所述的复合粒子,其中芯包含第一半导体材料,并且壳包含不同于第一半导体材料的第二半导体材料。

[0071] 实施方案3是根据实施方案1或2所述的复合粒子,其中芯包含金属磷化物或金属硒化物。

[0072] 实施方案4是根据实施方案3的所述复合粒子,其中芯包含InP或CdSe。

[0073] 实施方案5是根据实施方案1至4中任一项所述的复合粒子,其中壳包含含锌化合物。

[0074] 实施方案6是根据实施方案1至5中任一项所述的复合粒子,其中壳为多层壳。

[0075] 实施方案7是根据实施方案6所述的复合粒子,其中多层壳包括包覆芯的内壳,其中内壳包含硒化锌和硫化锌。

[0076] 实施方案8是根据实施方案7所述的复合粒子,其中多层壳包括包覆内壳的外壳,其中外壳包含硫化锌。

[0077] 实施方案9是根据实施方案1至8中任一项所述的复合粒子,其中n为1。

[0078] 实施方案10是根据实施方案1至8中任一项所述的复合粒子,其中n为2。

[0079] 实施方案11是根据实施方案1至10中任一项所述的复合粒子,其中每个OR基团相同。

[0080] 实施方案12是根据实施方案1至11中任一项所述的复合粒子,其中每个R独立地为具有最多至20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0081] 实施方案13是根据实施方案12所述的复合粒子,其中每个R独立地为具有最多至15个碳原子的直链或支链烷基基团。

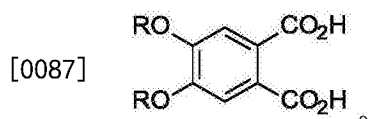
[0082] 实施方案14根据是实施方案1至13中任一项所述的复合粒子,其中每个R独立地为支链烷基基团。

[0083] 实施方案15是根据实施方案1至14中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物在室温下为液体。

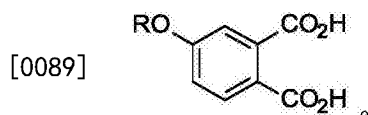
[0084] 实施方案16是根据实施方案1至15中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物在室温下能以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂。

[0085] 实施方案17是根据实施方案1至16中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物包含式(I)的化合物的混合物。

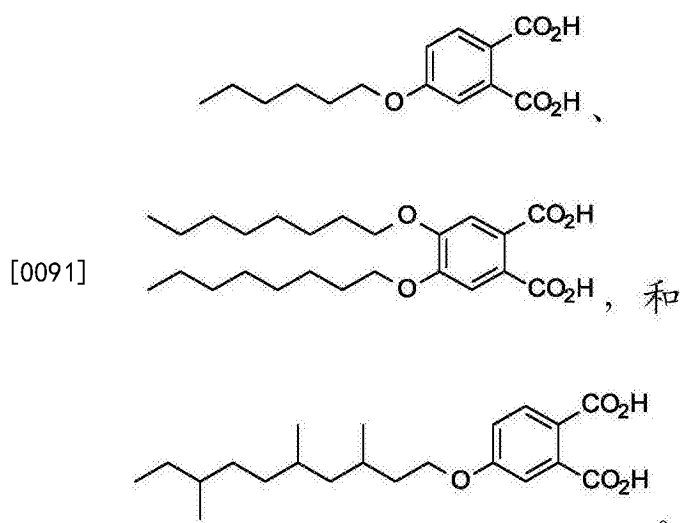
[0086] 实施方案18是根据实施方案1至17中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物具有下式(II):



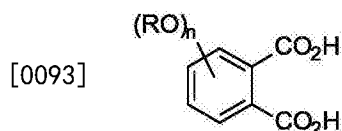
[0088] 实施方案19是根据实施方案1至17中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物具有下式(III):



[0090] 实施方案20是根据实施方案1至17中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物选自:



[0092] 实施方案21是一种复合粒子,包含:包含以下项的荧光半导体芯/壳纳米粒子:InP芯;包覆芯的内壳,其中内壳包含硒化锌和硫化锌;以及包覆内壳的外壳,其中外壳包含硫化锌;以及附接到芯/壳纳米粒子外表面的邻苯二甲酸衍生物,其中邻苯二甲酸衍生物具有下式(I):



[0094] 其中每个R独立地为具有6个或更多个碳原子的直链或支链烷基基团;并且n为1或2。

[0095] 实施方案22是根据实施方案21所述的复合粒子,其中n为1。

[0096] 实施方案23是根据实施方案21所述的复合粒子,其中n为2。

[0097] 实施方案24是根据实施方案21至23中任一项所述的复合粒子,其中每个OR基团相同。

[0098] 实施方案25是根据实施方案21至24中任一项所述的复合粒子,其中每个R独立地为具有最多至20个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0099] 实施方案26是根据实施方案21至25中任一项所述的复合粒子,其中每个R独立地为具有最多至15个碳原子的直链或支链烷基基团。

[0100] 实施方案27是根据实施方案21至26中任一项所述的复合粒子,其中每个R独立地

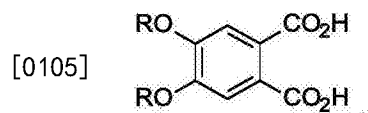
为支链烷基基团。

[0101] 实施方案28是根据实施方案21至27中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物在室温下为液体。

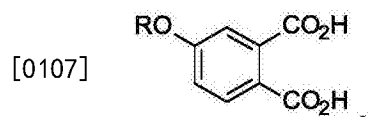
[0102] 实施方案29是根据实施方案21至28中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物在室温下能以至少1重量%的量溶于非极性有机溶剂。

[0103] 实施方案30是根据实施方案21至29中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物包含式(I)的化合物的混合物。

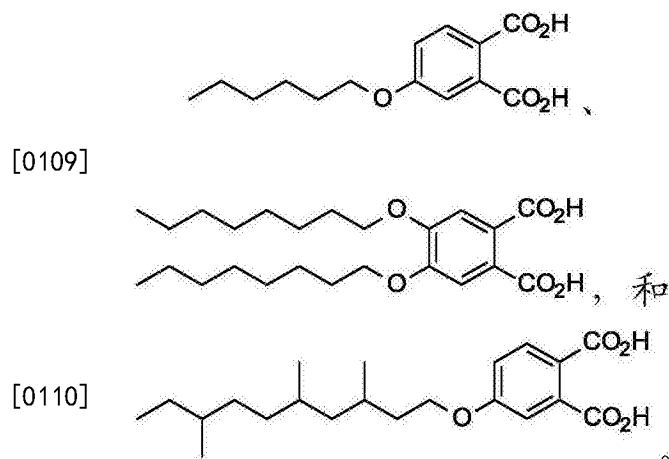
[0104] 实施方案31是根据实施方案21至30中任一项的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物具有下式(II):



[0106] 实施方案32根据是实施方案21至30中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物具有下式(III):



[0108] 实施方案33是根据实施方案21至30中任一项所述的复合粒子,其中邻苯二甲酸衍生物选自:



[0111] 提供以下的实施例对本发明做进一步的说明,所述实施例并非旨在以任何方式限制本发明。

[0112] 实施例

[0113] 除非另外指明,否则如实施例中使用的重量和百分比均按重量计。未在下表中具体列出的所有材料可以购自化学品供应商,诸如美国威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI, USA))。

[0114] 材料

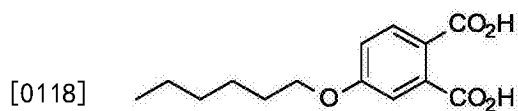
[0115]

名称	说明
EXXAL 13	商品名称为十三醇。该材料可购自美国德克萨斯休斯敦的埃克森美孚化工公司 (ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX, USA)), 并且未经进一步纯化的条件下使用。EXXAL 13 包含以下材料的混合物: 最多至 0.50 重量%的 C8 或更小的醇, 最多至 2.0 重量%的 C9 和 C10 醇, 和最多至 10.0 重量%的 C14 或更大的醇。羟基数在 275 毫克 KOH/克至 295 毫克 KOH/克的范围内。所计算的醇的百分比为至少为 98.5 重量%。
二甲基-4-羟基邻苯二甲酸酯	可购自日本东京的东京化成工业公司 (TCI) (Tokyo Chemical Industry (TCI) (Tokyo, Japan)), 并且在未经进一步纯化的条件下使用。
4-己氧基邻苯二甲酸	可购自德国基尔市 Schauenburgerstr 的稀土化学品有限责任公司 (Rare Chemicals GmbH Schauenburgerstr (Kiel, Germany)), 并且在未经进一步纯化的条件下使用。
4,5-二辛氧基邻苯二甲酸	可购自德国基尔市 Schauenburgerstr 的稀土

[0116]

甲酸	化学品有限责任公司 (Rare Chemicals GmbH Schauenburgerstr (Kiel, Germany)), 并且在未经进一步纯化的条件下使用。
十二碳烯丁二酸 (DDSA)	可购自纳米系统公司 (Nanosys), 并且在未经进一步纯化的条件下使用。
在甲苯中的未加工的 InP 纳米晶体	Lot 321-93-3 可购自加利福尼亚州帕洛阿尔托的纳米系统公司 (Nanosys (Palo Alto, CA)), 并且在未经进一步纯化的条件下使用。这称为储备溶液 1。
在 1-十八烯溶液中的未加工的 InP 纳米晶体	Lot 312-93-2 可购自加利福尼亚州帕洛阿尔托的纳米系统公司 (Nanosys (Palo Alto, CA)), 并且在未经进一步纯化的条件下使用。这称为储备溶液 2。

[0117] 实施例1:4-己氧基邻苯二甲酸

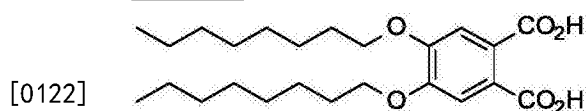


1

[0119] 基于溶液的总重量,4-己氧基邻苯二甲酸在甲苯中的溶解度大于1重量%。

[0120] 4-己氧基邻苯二甲酸被评估为用于如下所述的InP纳米晶体的配体。

[0121] 实施例2:4,5-二辛氧基邻苯二甲酸

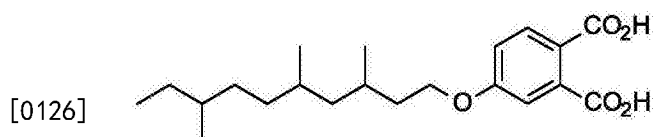


2

[0123] 基于溶液的总重量,4,5-二辛氧基邻苯二甲酸在甲苯中的溶解度大于1重量%。

[0124] 4,5-二辛氧基邻苯二甲酸被评估为用于如下所述的InP纳米晶体的配体。

[0125] 实施例3:4-(十三烷氧基)邻苯二甲酸



3

[0127] 将144克的EXXAL 13醇(719摩尔,1当量)添加到848克48重量%溶液(8.89M)的氢溴酸(5.03摩尔,7当量)中。存在非常轻微的放热。然后,添加147克96重量%的硫酸(1.44摩尔,2当量)。这也导致放热至30℃。将该混合物加热至100℃并保温20小时。过滤粗制反应混合物以去除一些固体。将1L乙酸乙酯添加到滤液中,并用1L饱和的水性氯化钠溶液洗有机层,然后用1L饱和的水性碳酸氢钠溶液洗有机层。用硫酸镁干燥有机层并浓缩。剩余物在90℃和0.5托下蒸馏,以得到156克(82%收率)期望产物,其为1-溴代十三烷。

[0128] 将在150毫升的DMF中的如上述制备的15.0克的1-溴代十三烷(57.0毫摩尔,1当量)、24.0克的4-羟基邻苯二甲酸二甲酯(114毫摩尔,2当量)、47.2克的碳酸钾(342毫摩尔,6当量)和2.84克的碘化钾(17.1毫摩尔,0.3当量)的混合物加热至90℃并保温20小时。将300mL乙酸乙酯和500mL水添加到反应混合物中。用300mL水再洗有机层2次并浓缩。产物为二甲基-4-(1-十三烷氧基)邻苯二甲酸酯。

[0129] 将在180毫升THF中的18克二甲基-4-(1-十三烷氧基)邻苯二甲酸酯(45.9毫摩尔,1当量)添加到185mL甲醇和12.0mL用110mL水稀释的19.1M氢氧化钠溶液的混合物中。将该反应混合物在40℃下搅拌18小时。将反应混合物冷却到室温。将100mL水和100mL乙酸乙酯添加到经冷却的反应混合物中。将pH用25.2mL的12M盐酸溶液调整至小于1。添加足够的水以得到相分离。将有机层分离,并且用100mL的水、然后用100mL的氯化钠饱和和水性溶液洗有机层。将有机层浓缩,以得到15.52克产物(92.8%的收率)。

[0130] 将产物溶解在300mL甲苯中,并且在55℃和10托下去除甲苯。将此过程再重复3次。被称为4-(1-十三烷氧基)邻苯二甲酸的该最终产品是由于脂族链的支化造成的异构体的复杂混合物,如由碳13NMR所指出的那样。C13NMR光谱示出对于在7ppm至45ppm的范围内的

脂族碳超过100个单独的吸收。

[0131] 基于溶液的总重量,4-(1-十三烷氧基)邻苯二甲酸在甲苯中的溶解度远大于1重量%。

[0132] 4-(1-十三烷氧基)邻苯二甲酸被评估为用于如下所述InP纳米晶体的配体。

[0133] 实施例1至3的评估

[0134] 两种不同的方法用于制备用于测量量子收率的样品。实施例1和2使用方法1进行评估,而实施例3使用方法2进行评估。

[0135] 方法1:实施例1和2

[0136] 使用15毫克的样品配体和1.5mL的甲苯制备待评估的样品配体的甲苯溶液。将0.288mL储备溶液1(在甲苯中的未加工的InP纳米晶体)添加到该溶液中。该混合物在搅拌下于90℃的温度下的热板上加热1.5小时,然后使其冷却至室温。约0.4mL的该溶液用4mL甲苯进行稀释。将该溶液放入1厘米的正方形比色管中,并且在Quantaaurus光谱仪中测量量子效率,所述光谱仪是可从日本滨松市的滨松光子公司(Hamamatsu Photonics (Hamamatsu City, Japan))商购获得的绝对PC量子收率测量系统。

[0137] 用于测量量子收率的积分球在图1中示意性示出。EXC是指激发源,并且DE是指来自激发源的直接激发。在中心的样品的直接激发导致在光的较长波长处的荧光发射(FE)。IE是指包括散射光/反射光和散射并重新激发样品的FE的间接激发。使用检测器(DET)测量荧光发射的量。在检测器前的导流板允许检测器仅测量漫辐射。

[0138] 实施例1和2的每个配体的溶液通过方法1制备。使用DDSA作为配体的参考溶液(参考1)使用方法1制备。在表1中记录的结果是实施例配体溶液(实施例1或2)的量子收率除以参考1的量子收率的比率。

[0139] 方法2:实施例3

[0140] 将待评估的40毫克样品配体和80毫克月桂酸添加到2mL的储备溶液2(在1-十八烯中的未加工的InP纳米晶体)中。所得混合物在90℃下加热1.5小时,然后使其冷却至室温。约0.08mL的该溶液用4mL己烷进行稀释。将该溶液放入用于在Quantaaurus光谱仪中测量的1cm的正方形比色管中,所述光谱仪是可从日本滨松市的滨松光子公司(Hamamatsu Photonics (Hamamatsu City, Japan))商购获得的绝对PC量子收率测量系统。

[0141] 用于测量量子收率的积分球在图1中示意性示出。EXC是指激发源,并且DE是指来自激发源的直接激发。样品在中心的直接激发导致在光的较长波长处的荧光发射(FE)。IE是指包括散/反射光和散射并重新激发样品的FE的间接激发。荧光发射的量使用检测器(DET)测量。在检测器前的导流板允许检测器仅测量漫辐射。

[0142] 实施例3的配体的溶液通过方法2来制备。使用DDSA作为配体的参考溶液(参考2)使用方法2制备。在表1中记录的结果是实施例3的配体溶液的量子收率除以参考2的量子收率的比率。

[0143] 未加工的InP纳米晶体是具有尺寸可调的发射波长的荧光纳米晶体。纳米晶体的三个特征对于显示性能而言是极其重要的:峰值发射波长、发射峰的宽度和发色团的量子收率。前两个特征主要影响膜的色域;量子收率(在下文中称为“QY”)是纳米晶体的荧光发射的效率的定量测量。QY定义为作为荧光发射的光子数目与通过纳米晶体吸收的光子的数目的比率。

$$[0144] \quad QY = \frac{N_{\text{光子, 发射}}}{N_{\text{光子, 吸收}}} \quad (1)$$

[0145] 其中 $N_{\text{光子, 发射}}$ 和 $N_{\text{光子, 吸收}}$ 分别是发射和吸收的光子总数。这就是测量的比率。

[0146] 绝对QY测量使用滨松 (Hamamatsu) Quantaurus光谱仪在修改的积分球中执行。图1示出了示意性系统。在比色管中的样品悬浮在由高度反射 (朗伯散射) 材料 (在该情况下, Spectralon) 制成的球体的中心。然后, 以给定波长 (440nm) 的光源泵送样品。该光中的一些从样品散射, 一些被吸收, 并且一些作为荧光从样品中发射。然后, 散射的光和重发射的光围绕球体进行反射, 从而确保完全漫射的激发条件。然后, 光在收集光学件中被收集并发送到用于光谱分析的衍射光栅和CCD阵列。

[0147] 通过插入仅包含用于制备样品的溶剂的样品比色管, 使球体为“空白的”。此步骤允许收集用于泵送荧光的样品的激发光的光谱。该空白用于计算在激发光束中的光子的总数。在该步骤期间需要注意, 因为在给定波长 $d\lambda$ 处的光子数目进行积分以计算量子收率, 而不是在给定波长 $d\lambda$ 处的总功率。该转换在积分软件中自动处理, 但光子数目与功率 (P) 之间的转换因子这里给出以供参考:

$$[0148] \quad N_{\text{光子}}(\lambda) = P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) \quad (2)$$

[0149] 其中P是光功率 (瓦特), h是普朗克常数 (J-s), c是光速 (cm-s^{-1}), 并且 λ 是波长 (cm)。

[0150] 在空白处理之后, 将每个样品 (参考1、参考2和实施例1至3) 插入并重复测量。来自该测量的输出光谱包含在从样品中吸收后的衰减的激发峰和对应于来自样品的荧光发射所观察的新峰两者。再次, 将激发峰积分, 并且从空白激发峰与样品激发峰之间的差值得到吸收的光子总数。从积分的发射峰同样得到荧光光子总数。因此, 量子收率表示如下:

$$[0151] \quad QY = \frac{N_{\text{光子, 发射}}}{N_{\text{光子, 吸收}}} = \frac{\int_{\text{发射, 样品}} P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) d\lambda}{\int_{\text{激发, 空白}} P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) d\lambda - \int_{\text{激发, 样品}} P \left(\frac{\lambda}{hc} \right) d\lambda}, \quad (3)$$

[0152] 其中积分范围是指样品和空白峰。在440nm处的激发峰之间的差值对应于等式 (3) 中的分母。邻近550nm的小峰对应于上述等式中的分子, 并且是来自纳米晶体样品的总荧光的量度。

[0153] 表1: 量子收率

[0154]

实施例	方法	相对于DDSA的量子收率 (QY)
1	1	0.96
2	1	0.82
3	2	0.97

[0155] 本文引用的专利公开说明书、专利文献和出版物的全部公开内容均以引用的方式全文并入本文, 如同每个文件都单独引用一样。在不脱离本公开的范围和实质的前提下, 对本公开进行的各种变型和更改对本领域的技术人员来说将变得显而易见。应当理解, 本公

开并非旨在受本文中示出的例示性实施方案和实施例的不当限制,并且此类实施例和实施方案仅以举例的方式呈现,本公开的范围旨在仅受本文中如下示出的权利要求书的限制。

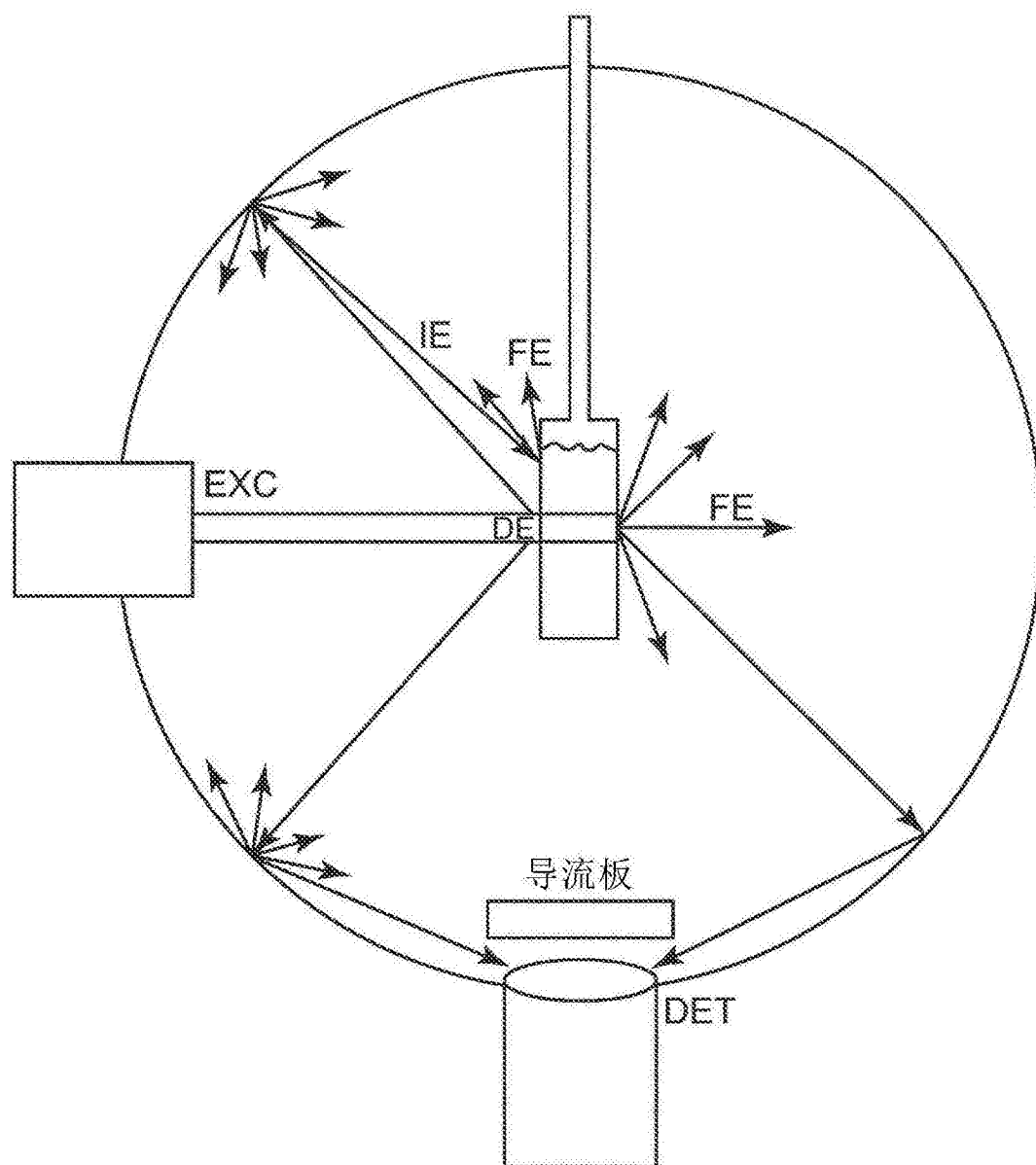


图1