(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116987416 A
(43)申请公布日 2023.11.03

(21)申请号 202310487295.9
(22)申请日 2019.09.18
(30)优先权数据
62/742,937 2018.10.09 US
(62)分案原申请数据
201980066185.7 2019.09.18
(71)申请人 科迪华公司
地址 美国加利福尼亚州纽瓦克
(72)发明人 威廉 P·弗里曼
埃琳娜·罗格金娜
(74)专利代理机构 北京坦路来专利代理有限公司 11652
专利代理师 索翌
(51)Int.Cl.
C09D 11/38(2014.01)
H10K 59/38(2023.01)
H10K 59/10(2023.01)
B82Y 30/00(2011.01)
G02F 1/1335(2006.01)
G09F 9/33(2006.01)
B01D 67/00(2006.01)
C09D 11/50(2014.01)

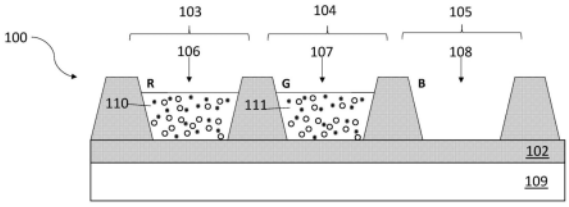
权利要求书2页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

用于纳米颗粒溶解的多胺配体和包含用配体封端的纳米颗粒的墨组合物

(57)摘要

提供配体封端的散射纳米颗粒、包含配体封端的散射纳米颗粒的可固化墨组合物和由墨组合物形成膜的方法。还提供通过固化墨组合物形成的固化膜和掺入该膜的光子装置。结合至无机散射纳米颗粒的配体包括头部基团和尾部基团。头部基团包括多胺链并且将配体结合至纳米颗粒表面。尾部基团包括聚环氧烷链。



CN 116987416 A

1.一种配体封端的纳米颗粒,其包含:

具有表面的无机纳米颗粒;和

结合到所述纳米颗粒表面的多个配体,所述一个或多个配体包含:

包含多胺链的头部基团,其中所述头部基团结合至所述纳米颗粒的表面;和

包含聚环氧烷链的尾部基团。

2.如权利要求1所述的纳米颗粒,其中所述多胺链中的至少一个胺基是阳离子季胺基。

3.如权利要求1所述的纳米颗粒,其中所述尾部基团包含聚环氧乙烷链。

4.如权利要求1所述的纳米颗粒,其中所述尾部基团包含聚环氧丙烷链。

5.如权利要求1所述的纳米颗粒,其中所述无机纳米颗粒是金属氧化物纳米颗粒、准金属氧化物纳米颗粒或金属纳米颗粒。

6.一种墨组合物,其包含:

可固化单体;和

多个所述配体封端的纳米颗粒,所述配体封端的纳米颗粒包含:

具有表面的无机纳米颗粒;和

结合到所述纳米颗粒表面的多个配体,所述一个或多个配体包含:

包含多胺链的头部基团,其中所述头部基团结合至所述纳米颗粒的表面;和

包含聚环氧烷链的尾部基团。

7.如权利要求6所述的墨组合物,其进一步包含配体封端的量子点,每个所述配体封端的量子点包含:

具有表面的量子点;和

结合至所述量子点表面的多个配体,所述一个或多个配体包含:

结合至所述量子点表面的头部基团;和

包含聚环氧烷链的尾部基团。

8.如权利要求7所述的墨组合物,其中结合至所述量子点表面的所述配体的尾部基团包含聚环氧乙烷链。

9.如权利要求7所述的墨组合物,其中结合至所述量子点表面的所述配体的尾部基团包含聚环氧丙烷链。

10.如权利要求7所述的墨组合物,其中所述量子点包含III-V族量子点、II-VI族量子点、IV族量子点或其组合。

11.如权利要求6所述的墨组合物,其中所述可固化单体包含二(甲基)丙烯酸酯单体、单(甲基)丙烯酸酯单体或二(甲基)丙烯酸酯单体和单(甲基)丙烯酸酯单体的组合。

12.如权利要求7所述的墨组合物,其中所述墨组合物中所述配体封端的纳米颗粒和配体封端的量子点的总浓度是1wt％至50wt％。

13.一种膜涂布的基材,其包含:

基材;和

所述基材表面上的膜,所述膜包含墨组合物的聚合产物,所述墨组合物包含:

可固化单体;和

多个所述配体封端的纳米颗粒,所述配体封端的纳米颗粒包含:

具有表面的无机纳米颗粒;和

结合到所述纳米颗粒表面的多个配体,所述一个或多个配体包含:

包含多胺链的头部基团,其中所述头部基团结合至所述纳米颗粒的表面;和

包含聚环氧烷链的尾部基团。

14.一种光子装置,其包含:

光子装置基材;和

所述光子装置基材表面上的膜,所述膜包含墨组合物的聚合产物,所述墨组合物包含:

可固化单体;和

多个所述配体封端的纳米颗粒,所述配体封端的纳米颗粒包含:

具有表面的无机纳米颗粒;和

结合到所述纳米颗粒表面的多个配体,所述一个或多个配体包含:

包含多胺链的头部基团,其中头部基团结合至所述纳米颗粒的表面;和

包含聚环氧烷链的尾部基团。

15.如权利要求14所述的光子装置,其中所述膜在滤色器的子像素阱中,并且所述光子装置是液晶显示装置或发光二极管显示装置。

16.一种在光子装置中形成膜的方法,所述方法包括:

在所述光子装置的装置基材上喷墨打印一层墨组合物;和

固化所述墨组合物,其中所述墨组合物包含:

可固化单体;和

多个所述配体封端的纳米颗粒,所述配体封端的纳米颗粒包含:

具有表面的无机纳米颗粒;和

结合到所述纳米颗粒表面的多个配体,所述一个或多个配体包含:

包含多胺链的头部基团,其中所述头部基团结合至所述纳米颗粒的表面;和

包含聚环氧烷链的尾部基团。

17.如权利要求16所述的方法,其中所述墨组合物喷墨打印至滤色器的子像素阱中,并且所述光子装置是液晶显示装置或发光二极管显示装置。

用于纳米颗粒溶解的多胺配体和包含用配体封端的纳米颗粒的墨组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年10月9日提交的美国临时专利申请号62/742,937的优先权，其全部内容通过引用并于本申请。

背景技术

[0003] 为了得到包括聚合光学膜的高性能光子装置，该聚合物光学膜包含散射颗粒和量子点(QD)荧光粉，散射颗粒和荧光粉颗粒应该在膜内均匀分布，因为具有较高的散射颗粒和/或荧光粉颗粒浓度的微区会造成光转换和输出耦合的不均匀性，而影响装置的外部量子效率和发射特性。不幸的是，散射的纳米颗粒和QD荧光粉颗粒倾向于聚集在聚合物薄膜中，这可能导致颗粒分布不均匀。

发明内容

[0004] 提供了配体封端的纳米颗粒、包含配体封端的纳米颗粒的可固化墨组合物，和由墨组合物形成膜的方法。还提供了通过固化墨组合物形成的固化膜和掺入该膜的光子装置。

[0005] 配体封端的纳米颗粒的一个实施方案包括：具有表面的无机纳米颗粒；和结合至纳米颗粒的表面的多个配体。一个或多个配体包括：包含多胺链的头部基团，其中头部基团结合至纳米颗粒的表面；和包含聚环氧烷链的尾部基团。

[0006] 墨组合物的一个实施方案包括：可固化单体；和多个与可固化单体混合的上述配体封端的纳米颗粒。

[0007] 膜涂布的基材的一个实施方案包括：基材；和在膜的表面上包含上述墨组合物的聚合产物的膜。

[0008] 在光子装置中形成膜的方法的一个实施方案包括如下步骤：在光子装置的装置基材上喷墨打印一层上述墨组合物；和固化所述墨组合物。

附图说明

[0009] 以下将参考附图描述本发明的说明性实施方案，其中相同的数字表示相同的元件。

[0010] 图1.用于合成具有多胺头部基团的配体的反应方案的一个实施方案。

[0011] 图2.用于合成具有多胺头部基团的配体的反应方案的另一个实施方案。

[0012] 图3.可用于合成具有多胺头部基团的配体的多胺反应物。

[0013] 图4.具有有机发光二极管背光单元(BLU)的红绿蓝(RGB)像素的基本实施方案的示意图。

具体实施方式

[0014] 提供了配体封端的纳米颗粒、包含配体封端的纳米颗粒的可固化墨组合物，和由墨组合物形成膜的方法。还提供了通过固化墨组合物形成的固化膜和掺入该膜的光子装置。可将膜作为光散射层掺入各种光子装置中。墨组合物的一些实施方案包括配体封端的量子点。由这些墨组合物制成的膜可用作装置的滤色器层和增色层，所述装置例如液晶显示器(LCD)或发光二极管(LED)显示器，包括微型LED显示器，其中微型LED显示器是指像素大小不大于约10μm的LED显示器。可将膜作为滤色器层或增色层掺入其中的装置的实例在美国专利申请公开号US 2018/0102449中进行了描述。

[0015] 配体提高了散射纳米颗粒在墨组合物中的溶解度，并且防止或减少了散射纳米颗粒与其它散射纳米颗粒或量子点在墨组合物中的絮凝。结果，相对于其中散射纳米颗粒未被配体封端的墨组合物和膜，配体允许在墨组合物中较高的散射纳米颗粒浓度并且允许较均匀地分离由墨组合物制成的膜中的散射纳米颗粒和量子点。

[0016] 配体封端的散射纳米颗粒包括无机纳米颗粒和结合至无机纳米颗粒表面的多个配体。如本申请所用，术语纳米颗粒是指具有至少一个尺寸(例如直径)不大于约1000nm的颗粒。然而，多个纳米颗粒的聚集体可具有较大的整体粒度。散射纳米颗粒可呈现多种形状，包括其中颗粒的所有横截面尺寸均小于1000nm的基本球形，其中颗粒的至少两个横截面尺寸小于1000nm的细长形状，例如纳米线，和其中颗粒的至少一个横截面尺寸小于1000nm的基本上平面的形状，例如纳米板。

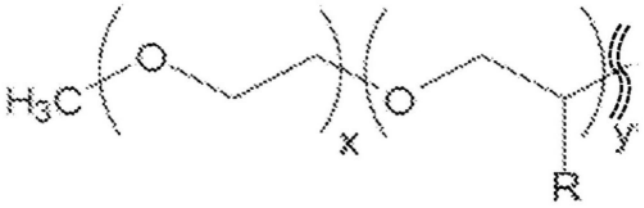
[0017] 光散射纳米颗粒可以是几何散射纳米颗粒(GSNP)或等离子体散射纳米颗粒(PSNP)。GSNP的特征在于它们通过纳米颗粒表面的反射、折射和衍射来完成光散射。GSNP的实例包括金属氧化物纳米颗粒，例如氧化锆(即二氧化锆)，氧化钛(即二氧化钛)和氧化铝(即三氧化二铝)的纳米颗粒，以及准金属氧化物纳米颗粒，例如二氧化硅。

[0018] PSNP的特征在于，入射光激发纳米颗粒中的电子密度波，该电子密度波产生从纳米颗粒的表面向外延伸的局部振荡电场。除颗粒的散射作用外，如果PSNP紧邻一个或多个QD，则该电场还可以耦合到QD，从而增强QD层的吸收。PSNP的实例包括金属纳米颗粒，例如银纳米颗粒和金纳米颗粒。

[0019] 对于散射纳米颗粒用于散射光的应用，应该调整纳米颗粒的尺寸，以实现光在预期波长的散射。GSNP将通常大于PSNP，并且两种类型的颗粒将通常大于墨组合物中的QD。作为说明，在配体封端的纳米颗粒和由其形成的墨组合物及膜的各种实施方案中，GSNP具有的有效尺寸为约200nm至约1μm，并且PSNP具有的有效尺寸为约30nm至约200nm。

[0020] 结合至散射纳米颗粒的配体包括头部基团和尾部基团。头部基团包括多胺链并且通过散射纳米颗粒表面与头部基团上的官能团之间的静电相互作用将配体结合至散射纳米颗粒表面。散射纳米颗粒可以具有仅一种类型的配体结合至其表面，或者可以具有两种或多种不同类型的配体结合至其表面。

[0021] 尾部基团包括远离散射纳米颗粒表面延伸的聚环氧烷链，并且起到使散射纳米颗粒更易溶于墨组合物的作用。如实施例所示，配体可以由聚醚胺合成。可以使用的商购可得聚醚胺的实例由Huntsman International LLC以商品名Jeffamine®市售。在一些实施方案中，聚环氧烷链是聚环氧乙烷链，在一些实施方案中，聚环氧烷链是聚环氧丙烷链。作为说明，尾部基团可以具有以下结构：

[0022] 

[0023] 其中x和y代表链中重复单元的数量，并且R是H或CH_3。在各个实施方案的尾部基团中，x和y是1至31。可用于形成具有这种尾部基团结构的配体的Jeffamine的实例包括Jeffamine®M-600(x＝9;y＝1)、M-1000(x＝3;y＝19)、M-2005(x＝29;y＝6)和M-2070(x＝10;y＝31)。

[0024] 头部基团的多胺链包括两个或更多个胺基，并且可以是直链或支链的多胺。一些实施方案的多胺链包括至少三个胺基，一些实施方案的多胺链包括至少四个胺基。胺可以是不带电荷的胺，例如伯胺和仲胺，或者可以是带电荷的季胺(也称为季铵离子)，其中胺基的氮原子具有四个与其结合的基团，包括两个或三个氢原子。

[0025] 可以将不包含带电荷的(阳离子)胺基的配体通过极性头部基团与散射纳米颗粒表面之间的静电相互作用而结合至散射纳米颗粒表面。然而，包括一个或多个阳离子季胺基团的配体可以通过带电的胺基团与散射纳米颗粒上的表面电荷之间的静电相互作用而更牢固地结合至散射纳米颗粒。如实施例中所示，可以通过使不带电荷的胺基质子化以将它们转化为铵盐，将不带电荷的胺基例如伯胺基和仲胺基转化为阳离子季胺基。可以在铵盐合成过程中通过使用不同的酸来调节盐的抗衡离子。抗衡离子可以是无机的或有机的。有机抗衡离子例如对甲苯磺酸盐，可用于增加配体在墨组合物中的初始溶解度。

[0026] 包含配体封端的散射纳米颗粒的墨组合物还包含一种或多种可固化单体。墨组合物还可任选地包含一种或多种多功能交联剂和/或一种或多种固化引发剂。墨组合物可以包括多于一种类型的散射颗粒。例如，各个实施方案的墨组合物包含配体封端的PSNP和配体封端的GSNP的混合物。如本申请所用，可固化单体是与其它单体聚合和/或用交联剂交联以形成聚合物的单体。本申请所述的组合物称为“墨组合物”，因为各个实施方案的组合物可以使用包括印刷技术的技术来施用，通过该技术将常规墨施用至基材。这样的印刷技术包括例如喷墨印刷、丝网印刷、热转移印刷、苯胺印刷和/或胶版印刷。然而，墨组合物也可以使用其它涂布技术来施用，例如喷涂、旋涂等。此外，墨组合物不需要包含一些常规墨组合物中存在的着色剂，例如染料和颜料。

[0027] 一些实施方案的墨组合物还包括配体封端的量子点，其中配体封端的量子点是具有多个配体结合至其的表面的量子点。

[0028] 如本申请所用，术语QD是指吸收给定波长或波长范围的入射辐射，并且将入射辐射转换成具有不同波长或不同波长范围的发射辐射的小的结晶无机荧光粉颗粒，该发射辐射是从光谱非常狭窄的部分内的量子点发射的。量子点吸收和发射的辐射的波长取决于它们的大小。因此，通过将适当尺寸和材料的QD以适当的浓度和比例掺入膜中，可以将此膜设计为吸收一种颜色的光(例如蓝光)并且将其至少一部分转换为不同颜色的光(例如，红光或绿光)。出于本公开的目的，吸收蓝光并且将其转换成红光的QD称为发射红光的QD，吸收蓝光并且将其转换成绿光的QD称为发射绿光的QD。QD的实例包括III-V族半导体QD，例如InP QD;II-VI族半导体QD，例如ZnS QD、ZnSe QD和镉-VI QD(例如，CdSe QD和CdS QD);IV

族半导体QD,例如Si QD、Ge QD和SiGe QD;和钙钛矿QD,例如含铅QD。

[0029] 如同结合至散射纳米颗粒的配体(称为纳米颗粒配体),结合至QD的配体(称为QD配体)具有结合至QD表面的头部基团和使QD更易溶于墨组合物的有机尾部基团。在一些实施方案的QD配体中,尾部基团包括聚环氧烷链。头部基团包括一个或多个通常通过静电键合而键合至QD表面的官能团。可包括在QD配体头部基团中的这种官能团的实例包括羧基(-COOH)基团和胺基(例如,$-NR_2$基团,其中R是H原子或烷基)。头部基团还可包含一个或多个与表面共价键合的巯基(-SH)官能团。

[0030] QD配体的有机尾部基团可与纳米颗粒配体的尾部基团相容,因此增强了QD在墨组合物中的溶解度,并且防止或减少了QD与其它QD或散射纳米颗粒在墨组合物中的絮凝。可以存在于尾部基团中的聚环氧烷链的实例包括聚环氧乙烷和聚环氧丙烷。QD配体上的尾部基团可以与相同墨组合物中的散射纳米颗粒配体的尾部基团相同或不同。

[0031] 可固化单体的特征在于它们具有一个或多个具有可聚合双键的官能团,例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团。可固化的丙烯酸酯单体的实例包括二(甲基)丙烯酸酯单体、单(甲基)丙烯酸酯单体及其混合物。如本申请所用,短语“(甲基)丙烯酸酯单体”表示所列举的单体可以是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0032] 各个实施方案的墨组合物包括:一种或多种可固化的二(甲基)丙烯酸酯单体,一种或多种可固化的单(甲基)丙烯酸酯单体,或一种或多种可固化的二(甲基)丙烯酸酯单体与一种或多种单(甲基)丙烯酸酯单体的混合物,配体封端的散射纳米颗粒,和配体封端的量子点。

[0033] 作为说明,一些实施方案的墨组合物包括:(a)10wt%至96wt%的二(甲基)丙烯酸酯单体或二(甲基)丙烯酸酯单体与单(甲基)丙烯酸酯单体的组合;(b)4wt%至10wt%的多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂;(c)0.1wt%至30wt%的配体封端的散射纳米颗粒;和(d)1wt%至50wt%的配体封端的量子点。通常,配体封端的散射纳米颗粒和配体封端的量子点的总浓度将不大于约50wt%。作为说明,可以配制具有配体封端的散射纳米颗粒和配体封端的量子点的总浓度范围为40wt%至45wt%的墨组合物。然而,可以使用这些范围之外的浓度。如果墨组合物不含挥发性有机溶剂,则固化膜中配体封端的散射纳米颗粒和配体封端的量子点的浓度将对应于它们在用于形成固化膜的墨组合物中的浓度。然而,如果需要具有较高浓度的散射纳米颗粒和/或量子点的膜,则可以在墨组合物中包含挥发性有机溶剂例如甲苯,以使配体封端的散射纳米颗粒和/或配体封端的量子点更易溶。由这种含溶剂的墨组合物制成的固化膜可具有例如达至60wt%或达至70wt%的配体封端的散射纳米颗粒加上配体封端的量子点的总浓度。

[0034] 在一些实施方案的墨组合物中,包括固化引发剂,例如光引发剂或热引发剂。作为说明,固化引发剂的存在量可为约0.1wt%至约20wt%。

[0035] 单(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯单体是具有薄膜形成性能并且在固化时用作粘合剂材料的醚和/或酯化合物。作为液体墨组合物的组分,这些单体可以提供可在包括室温在内的一系列喷墨打印温度喷射的组合物。然而,液体墨组合物可以通过其它方式施用,包括狭缝模头涂布和旋涂。通常,对于可用于喷墨打印应用的墨组合物,应调整墨组合物的表面张力、粘度和润湿性能,以使组合物可以通过喷墨打印喷嘴分配,而不会在用于打印的温度(例如,室温、约22℃或达至例如约70℃的较高温度)在喷嘴上干燥或堵塞喷嘴。

一旦配制,各个实施方案的墨组合物在22℃至70℃温度范围内的粘度可以例如在约2cps和约30cps之间(包括例如在约10cps和约27cps之间,以及在约14cps和约25cps之间),在22℃至70℃温度范围内的表面张力在约25达因/厘米和约45达因/厘米之间(包括例如在约30达因/厘米和约42达因/厘米之间以及在约28达因/厘米和约38达因/厘米之间)。用于测量粘度和表面张力的方法是众所周知的,包括使用商购可得的流变仪(例如DV-I Prime Brookfield流变仪)和张力仪(例如SITA气泡压力张力仪)。

[0036] 单(甲基)丙烯酸酯单体和二(甲基)丙烯酸酯单体可以是例如直链脂族单(甲基)丙烯酸酯和二(甲基)丙烯酸酯,或者可以包括环状基团和/或芳族基团。在各个实施方案的喷墨可打印墨组合物中,单(甲基)丙烯酸酯单体和/或二(甲基)丙烯酸酯单体是聚醚。期望单体是具有相对高沸点的极性、低蒸气压单体。

[0037] 适宜的(甲基)丙烯酸酯单体包括但不限于:(甲基)丙烯酸烷基或芳基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯和(甲基)丙烯酸乙烯基苄酯;环三羟甲基丙烷缩甲醛(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸烷氧基化四氢糠酯;(甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯,例如(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯和(甲基)丙烯酸苯氧基甲酯;(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯;三环癸二甲醇二丙烯酸酯;和丙烯酸2-[[(丁基氨基)羰基]氧基]乙酯。其它适宜的二(甲基)丙烯酸酯单体包括1,6-己二醇二丙烯酸酯;1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯;二(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯单体,包括乙二醇二(甲基)丙烯酸酯单体和具有在例如约230g/mol至约440g/mol范围内的数均分子量的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯单体。可以单独或组合包含在各个实施方案的墨组合物中的其它单(甲基)碳酸酯单体和二(甲基)碳酸酯单体,包括丙烯酸二环戊烯氧基乙酯(DCPOEA)、丙烯酸异戊基酯(ISOBA)、甲基丙烯酸二环戊烯氧基乙酯(DCPOEMA)、甲基丙烯酸异戊酯(ISOBMA)和甲基丙烯酸N-十八烷基酯(OctaM)。还可以使用其中环上的一个或多个甲基被氢替代的ISOBA和ISOBMA的同系物(统称为“ISOB(M)A”同系物)。

[0038] 在各个实施方案的喷墨可打印墨组合物中,二(甲基)丙烯酸酯单体是烷氧基化的脂族二(甲基)丙烯酸酯单体。这些包括含新戊二醇基的二(甲基)丙烯酸酯,包括烷氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯,例如新戊二醇丙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯和新戊二醇乙氧基化物二(甲基)丙烯酸酯。各个实施方案的含新戊二醇基的二(甲基)丙烯酸酯具有的分子量是约200g/mol至约400g/mol。这包括具有分子量为约280g/mol至约350g/mol的含新戊二醇基的二(甲基)丙烯酸酯并且还包括具有分子量为约300g/mol至约330g/mol的含新戊二醇基的二(甲基)丙烯酸酯。各种含新戊二醇基的二(甲基)丙烯酸酯单体是商业可得的。例如,新戊二醇丙氧基化物二丙烯酸酯可以购自Sartomer Corporation、商品名为SR9003B并且还购自Sigma Aldrich Corporation、商品名为Aldrich-412147(约330g/mol;在24℃的粘度为约18cps;在24℃的表面张力为约34达因/厘米)。新戊二醇二丙烯酸酯还可以购自Sigma Aldrich Corporation、商品名为Aldrich-408255(约212g/mol;粘度为约7cps;表面张力为约33达因/厘米)。

[0039] 多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂具有至少三个反应性(甲基)丙烯酸酯基团。因此,多官能(甲基)丙烯酸酯交联剂可以是例如,三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯和/或较高官能度(甲基)丙烯酸酯。季戊四醇四丙烯酸酯或季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二(三羟甲基

丙烷)四丙烯酸酯和二(三羟甲基丙烷)四甲基丙烯酸酯是可用作主要交联剂的多官能(甲基)丙烯酸酯的实例。此处使用的术语“主要”是指墨组合物的其它组分也可以参与交联,但这不是其主要功能目的。

[0040] 对于包括光引发剂的墨组合物,可以使用酰基氧化膦光引发剂,但是应当理解,可以使用多种光引发剂。例如,也可以使用来自α-羟基酮、苯乙醛酸酯的光引发剂和α-氨基酮类的光引发剂。为了引发基于自由基的聚合,各种类型的光引发剂可以具有约200nm至约400nm之间的吸收曲线。对于本申请公开的各个实施方案的墨组合物和打印方法,2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)和2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基次膦酸酯具有期望的性质。酰基膦光引发剂的实例包括用于紫外线固化的引发剂,以商品名Irgacure®TPO市售(先前也可以商品名*Lucirin*®TPO得到),一种I型溶血性引发剂,在380nm处有吸收;Irgacure®TPO-L,一种I型光引发剂,在380nm处吸收;和Irgacure®819,在370nm处吸收。作为说明,在标称波长范围为350nm至395nm发射的在达至1.5J/cm^{2}的辐射能量密度的光源可用于固化包含TPO光引发剂的墨组合物。

[0041] 尽管本申请描述的各个实施方案的墨组合物包括光引发剂,但是可以使用其它类型的引发剂来替代光引发剂,或者除光引发剂之外还可以使用其它类型的引发剂。例如,其它适宜的固化引发剂包括热引发剂,例如2,2’-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN)、4,4’-偶氮双(4-氰基戊酸)(ABCVA或ACVA),以及使用其它类型能量诱导聚合的引发剂,例如电子束引发剂。

[0042] 可以加入配体封端的散射纳米颗粒和配体封端的量子点的基于丙烯酸酯的墨组合物包括描述于2015年7月22日提交的美国专利申请公开号2016/0024322、2016年7月19日提交的美国专利申请公开号2017/0062762、2017年10月6日提交的美国专利申请公开号2018/0102449、2016年6月10日提交的美国专利申请公开号2017/0358775和2017年7月18日提交的美国专利申请公开号2018/0026234中的那些,其全部内容通过引用并入本申请。

[0043] 墨组合物可以通过将墨组合物通过喷墨打印头中的喷墨喷嘴喷射到基材上而喷墨打印。墨组合物可以在环境空气或惰性环境中使用例如US 8,714,719中描述的打印系统来打印,将其全部内容并入本申请。可以将膜在环境空气中或惰性环境中使用UV辐射、热能或其它形式的能量(例如,电子束)来固化。在固化过程中,将墨组合物中的挥发性组分除去,并且将可固化单体聚合成聚合物链,以形成固化膜。

[0044] 通过将一层墨组合物喷墨打印在光子装置的装置基材上并且将墨组合物固化成膜,可以将墨组合物在光子装置中形成膜。例如,可以将墨组合物打印到LCD装置的滤色器的子像素阱中或LCD装置的导光板上。作为说明,可以将膜并入RGB像素的红色、绿色和/或蓝色子像素,其包括红色(R)子像素、绿色(G)子像素和蓝色(B)子像素。RGB像素的基本实施方案如图4所示。尽管在图中仅描绘了单个像素,但是像素可以是多个像素的较大阵列的一部分。在该实施方案中,像素100包括:光学透明的基材102;红色(R)子像素103;绿色(G)子像素104;和蓝色(B)子像素105。各个子像素由子像素阱(106,107,108)限定。子像素阱可以使用光刻法在黑色矩阵材料中制成。黑色矩阵材料分离和限定子像素,并且防止子像素之间的光泄漏。黑色矩阵材料可以沉积其上并且制成子像素的适宜的基材包括玻璃、聚合物和氮化镓(GaN)。然而,可以使用其它基材。基材可以任选地包括表面涂层,例如氮化硅或聚合物涂层。

[0045] 光学透明的基材使用发出蓝光的BLU 109进行背光。BLU可以是例如具有漫射体的蓝色LED或蓝色有机发光二极管(OLED)。替代地,BLU可以是在GaN基材上生长的基于GaN的LED,在这种情况下,子像素阱可以直接形成在GaN基材上。

[0046] 如图4所示,单个漫反射背光可以用于照亮所有子像素。然而,还可以将分离的微型LED集成至各个子像素阱下方的基材,使得各个子像素具有其自身的蓝色光源。红色子像素103包括红色滤色器层110,其包括发射红色的配体封端的量子点(由实心圆表示)和配体封端的散射纳米颗粒(由空心圆表示)。类似地,绿色子像素104包括绿色滤色器层111,其包括发射绿色的配体封端的量子点(由实心圆表示)和配体封端的散射纳米颗粒(由空心圆表示)。尽管此处未显示,蓝色子像素105也可以包括滤色器层,其包括配体封端的散射纳米颗粒,和任选地,发射蓝光的配体封端的量子点。尽管在图4的装置中显示了BLU 109和基材102直接接触,但可以有中间层,条件是滤色器层110和111位于BLU 109发射的蓝光的光路中。中间层的实例包括覆盖层、薄膜封装层、缓冲层和/或仅仅相邻层之间的气隙。

[0047] 图4所示的像素阱可以通过光刻工艺在聚合物层上形成。这种情况下,光刻工艺在聚合物层中形成开口,然后这些开口用作墨容纳特征。然而,限制所沉积的墨组合物的特征(限制特征)不必是物理阱(例如,由侧壁和基材限定)。相反,限制特征可以是限制墨组合物并且防止其扩散到其子像素边界之外的任何基材结构和/或属性。例如,限制特征可以通过晶片基材上的表面能的局部变化来提供。此种情况下,由于表面能的局部变化,通过将墨固定在基材上来实现墨限制。不存在物理墨容纳;具有表面能局部变化的基材区域用作限制特征。在另一种选择中,基材的总表面能以这样的方式被调入,即墨以不需要物理像素阱的方式散开,因为提供限制的晶片的表面能提供了墨组合物限制。因此,尽管本申请描述的像素由使用物理子像素阱的实施方案来说明,但是那些实施方案中的阱可以由其它限制特征来替代。

[0048] 实施例

[0049] 该实施例描述了具有多胺头部基团和聚环氧乙烷或聚环氧丙烷尾部基团的纳米颗粒配体(此处称为电荷控制剂;CCA)的合成。

[0050] 在配体合成的一个实施方案中使用的反应方案如图1所示。该合成的第一步是在室温进行的迈克尔加成反应。第二反应使用伯胺和甲酯以形成酰胺。该反应的唯一副产物是甲醇,其可以容易地通过真空从产物中除去。可以加热反应以推动反应进行,但是应该在甲苯或二甲苯回流条件下进行。一旦形成产品,其可以通过简单地除去挥发性组分来分离。

[0051] 在配体合成的另一个实施方案中使用的反应方案如图2所示。该方案开始于从琥珀酸酐和聚醚单胺(Jeffamine® M-600)合成羧酸封端的配体("M600SA")。接下来的两个步骤是通过由M600SA的羧酸形成的酰氯中间体进行酰胺合成。尽管有多种方法以从羧酸形成酰氯,但是当使用亚硫酰氯($SOCl_2$)时,副产物是一当量的气态SO_2和气态盐酸(HCl)。形成副产物后,SO_2将从溶液中释放。HCl可以留在溶液中,其取决于反应溶剂的性质。一旦加入多胺,与酰氯的反应就很快并且释放出第二当量的HCl。其它胺通过吸收此当量的HCl来推动平衡向前进行,并且用两当量的氯化铵盐来分离产物。通过真空除去溶剂可以除去与氢氧化铵络合的一部分HCl。可以通过与HCl气体(或一当量的试剂,例如HCl的MeOH溶液)反应来增加铵盐的量,或者可以通过与另一种酸反应由另一种抗衡离子(例如乙酸盐或三氟甲磺酸盐)替代氯化物。另外,取决于合成中使用的多胺,可以在表面结合部分上合成带有一个到五个

多重电荷的CCA。

[0052] 尽管在图1和图2所示的方案中将二亚乙基三胺用作多胺反应物，但其它多胺反应物可用于形成在其头部基团中具有不同多胺链的配体。可以得自Aldrich的一些商购可得多胺的结构如下所示。这些可用于图1和图2所示的反应方案中，而不是二亚乙基三胺以形成它们各自的配体。反应的化学计量可用于确定所得配体的结构。例如，可以设计化学计量以产生具有支链多胺头部基团和单个尾部基团的配体和/或具有多于一个尾部基团的配体。类似地，其它聚醚胺(例如Jeffamine®M-1000、M-2005或M-2070)可用于图1和图2的反应方案中以形成它们各自的配体。

[0053] 措辞“说明性”在本申请中用于意指用作示例、实例或说明。本申请中描述为“说明性”的任何方面或设计不必解释为相对于其它方面或设计是优选的或有利的。此外，出于本公开的目的，除非另有说明，否则“一个”或“一种”表示“一个(一种)或多个(多种)”。

[0054] 为了说明和描述的目的，已经给出了本发明的说明性实施方案的前述描述。并不意在穷举本发明或将本发明限制为所公开的精确形式，并且修改和变型鉴于以上教导是可能的或者可以从本发明的实践中获得。选择和描述实施例是为了解释本发明的原理以及作为本发明的实际应用，以使本领域技术人员能够在各个实施方案中以适合预期的特定用途的各种修改来利用本发明。意在本发明的范围由所附权利要求及其等同物来限定。

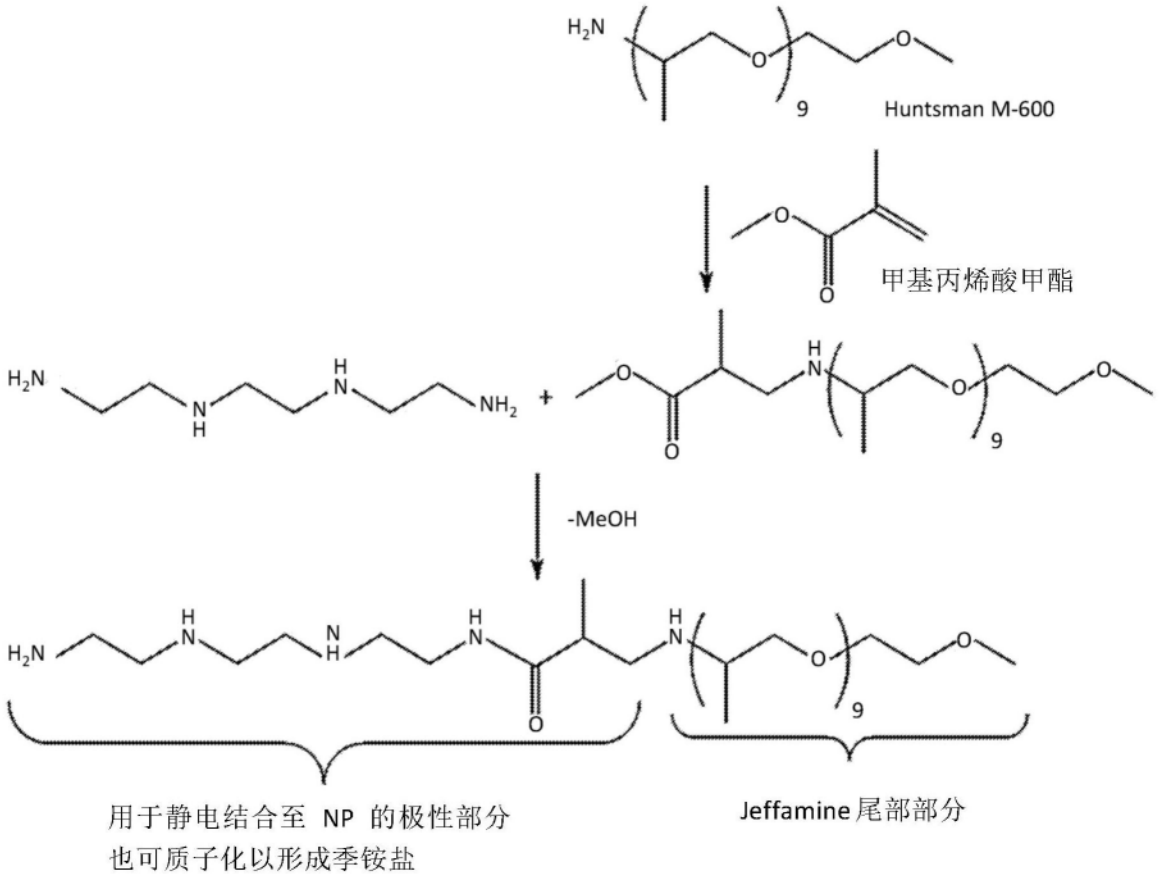

Huntsman M-600
甲基丙烯酸甲酯
-MeOH
用于静电结合至 NP 的极性部分
也可质子化以形成季铵盐
Jeffamine 尾部部分

图1

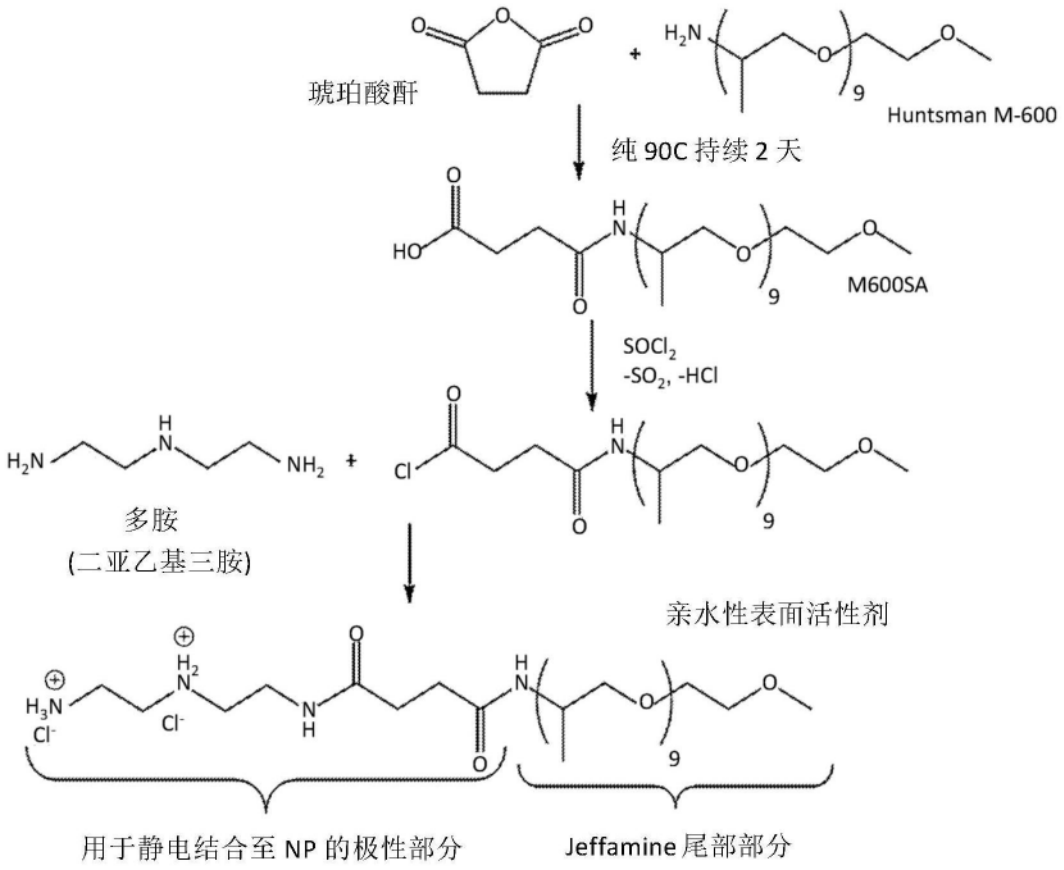

琥珀酸酐
Huntsman M-600
纯 90C 持续 2 天
M600SA
$SOCl_2$
$-SO_2$, -HCl
多胺
(二亚乙基三胺)
亲水性表面活性剂
用于静电结合至 NP 的极性部分
Jeffamine 尾部部分

图2

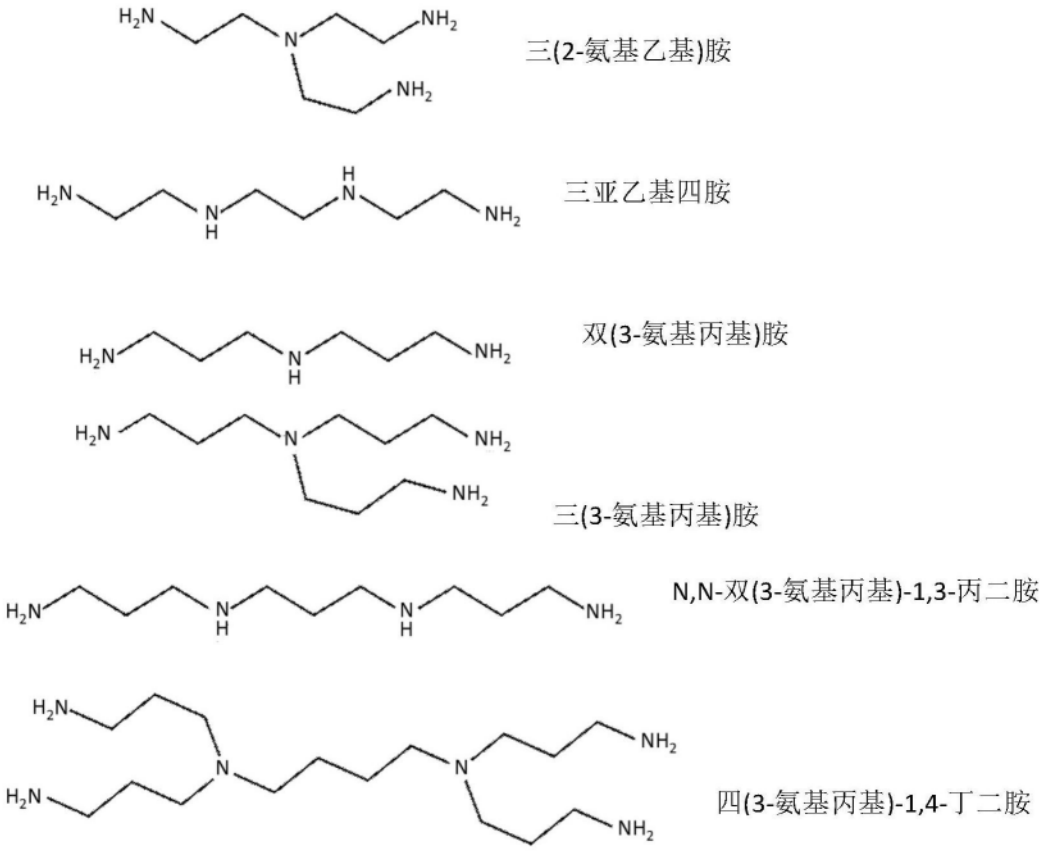

三(2-氨基乙基)胺
三亚乙基四胺
双(3-氨基丙基)胺
三(3-氨基丙基)胺
N,N-双(3-氨基丙基)-1,3-丙二胺
四(3-氨基丙基)-1,4-丁二胺

图3

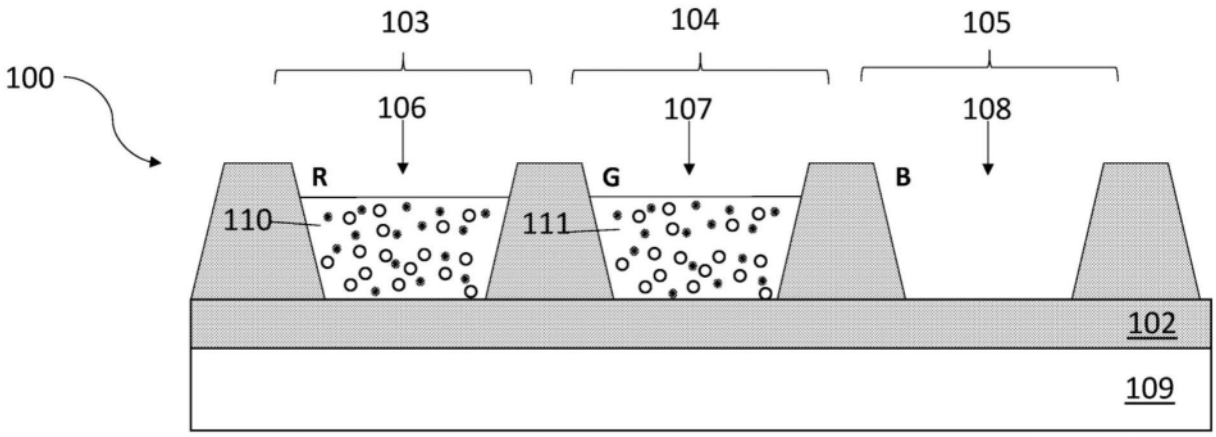

100
103
104
105
106
107
108
R
G
B
110
111
102
109

图4