



(21) 申请号 201880064548.9
(22) 申请日 2018.08.16
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111164129 A

(43) 申请公布日 2020.05.15
(30) 优先权数据
62/546,342 2017.08.16 US
62/694,652 2018.07.06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.02

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/000232 2018.08.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/035957 EN 2019.02.21

(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 R·唐吉拉拉 阚世海
J·亚马纳加 C·霍茨
D·策恩德

(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.
C08G 65/332 (2006.01)
C08G 65/333 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 111373015 A, 2020.07.03
CN 102770988 A, 2012.11.07
CN 101506307 A, 2009.08.12
CN 104245568 A, 2014.12.24
John-Christopher Boyer et al..Surface Modification of Upconverting NaYF₄ Nanoparticles with PEG-Phosphate Ligands for NIR (800 nm) Biolabeling within the Biological Window.《Langmuir》.2009,第26卷(第2期),
Marian Amela-Cortes et al..Stable functionalized PEGylated quantum dots micelles with a controlled stoichiometry.《ChemComm》.2011,第47卷1246-1248.
Tae-Jong Yoon et al..Specific Targeting, Cell Sorting, and Bioimaging with Smart Magnetic Silica Core-Shell Nanomaterials.《small》.2006,
Haitao Huang et al..PEGylation of MnO nanoparticles via catechol-Mn chelation to improving T1-weighted magnetic resonance imaging application.《Journal of Applied Polymer Science》.2015,
Jesse V Jokerst et al..Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy.《Nanomedicine》.2011,

审查员 郭杰

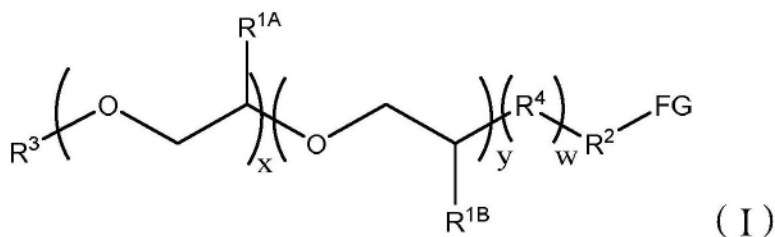
权利要求书7页 说明书52页 附图8页

(54) 发明名称
具有增强的分散性和改善的性能的PEG基配体

米结构膜和制造纳米结构膜的方法。

(57) 摘要
本公开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至少一个群体的纳米结构、结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体、和任选地至少一种有机树脂。本公开还提供了包含纳米结构层的纳

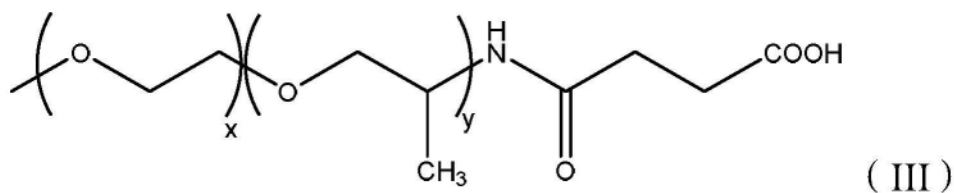
1. 一种纳米结构组合物, 所述纳米结构组合物包含:
 - a. 至少一个群体的纳米结构; 和
 - b. 结合到所述纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体, 其中所述至少一种聚(环氧烷)配体包含官能团封端聚(环氧烷), 其中所述聚(环氧烷)配体具有式:



其中:

- x为1至25;
 - y为0或1;
 - w为1;
 - R^{1A} 和 R^{1B} 为H;
 - R^2 为 $-\text{CH}_2-$;
 - R^3 为 $-\text{CH}_3$;
 - R^4 为 $-\text{O}-$; 和
 - FG为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$.
2. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 所述纳米结构组合物包含一至五个群体的纳米结构。
 3. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 所述纳米结构组合物包含两个群体的纳米结构。
 4. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 其中所述纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。
 5. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 其中所述纳米结构包含InP的核。
 6. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 其中所述纳米结构包含至少一个壳。
 7. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 其中所述纳米结构包含两个壳。
 8. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 所述纳米结构组合物还包含至少一种反应性稀释剂。
 9. 根据权利要求8所述的纳米结构组合物, 其中所述至少一种反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧杂柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚。
 10. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 所述纳米结构组合物还包含有机溶剂。
 11. 根据权利要求10所述的纳米结构组合物, 其中所述有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、乙酸己酯或其组合。
 12. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物, 其中所述纳米结构为量子点。
 13. 一种纳米结构组合物, 所述纳米结构组合物包含:

(a) 至少一个群体的纳米结构,其中所述至少一个群体的纳米结构中10%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷),其中所述聚(环氧烷)配体具有式:



其中:

x为10至20;和

y为1至10;和

(b) 至少一种有机树脂。

14. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,所述纳米结构组合物包含一至五个群体的纳米结构。

15. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,所述纳米结构组合物包含一个群体的纳米结构。

16. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。

17. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构包含InP的核。

18. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含0.0001%至5%的重量百分数的所述至少一个群体的纳米结构。

19. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中x为19且y为3。

20. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,所述纳米结构组合物包含一至五种有机树脂。

21. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,所述纳米结构组合物包含一种有机树脂。

22. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种有机树脂为热固性树脂或UV可固化树脂。

23. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种有机树脂为UV可固化树脂。

24. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种有机树脂为巯基官能化合物。

25. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,所述纳米结构组合物还包含至少一种反应性稀释剂。

26. 根据权利要求25所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧化柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚。

27. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,所述纳米结构组合物还包含有机溶剂。

28. 根据权利要求27所述的纳米结构组合物,其中所述有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、乙酸己酯或其组合。

29. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含5%至99%的重量百分数的所述至少一种有机树脂。

30. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述至少一个群体的纳米结构中30%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的聚(环氧烷)配体。

31. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述至少一个群体的纳米结构中40%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的聚(环氧烷)配体。

32. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含含有InP核的纳米结构群体和/或含有CdSe核的纳米结构群体。

33. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构包含至少一个壳。

34. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构包含两个壳。

35. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构为量子点。

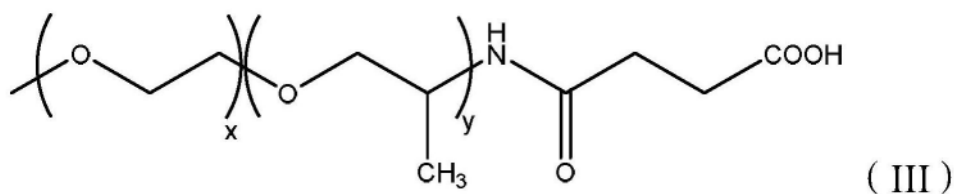
36. 根据权利要求13所述的纳米结构组合物,其中当在10℃至90℃的温度下贮存时,所述纳米结构组合物将稳定达1天至3年。

37. 一种模制品,所述模制品包含根据权利要求13-26中任一项所述的纳米结构组合物。

38. 根据权利要求37所述的模制品,其中所述模制品为膜、显示器的基板或发光二极管。

39. 根据权利要求37所述的模制品,其中所述模制品为膜。

40. 一种用第二配体替换纳米结构上的第一配体的方法,所述方法包括使包含具有非共价结合到所述纳米结构的所述第一配体的纳米结构群体与作为所述第二配体的聚(环氧烷)配体的反应混合物混合,使得所述第二配体取代所述第一配体并且非共价结合到所述纳米结构,其中所述聚(环氧烷)配体具有式:



其中:

x为10至20;和

y为1至10。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中所述纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。

42. 根据权利要求40所述的方法,其中所述纳米结构包含InP的核。

43. 根据权利要求40所述的方法,其中所述纳米结构包含至少一个壳。

44. 根据权利要求40所述的方法,其中所述纳米结构包含两个壳。

45. 根据权利要求40所述的方法,其中x为19且y为3。

46. 根据权利要求40所述的方法,其中所述第二配体取代所述纳米结构上30%至100%的所述第一配体。

47. 根据权利要求40所述的方法,其中所述第二配体取代所述纳米结构上40%至100%的所述第一配体。

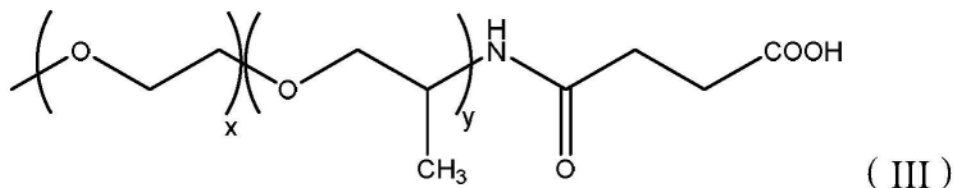
48. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述混合在100rpm至10,000rpm的搅动速率下进行。

49. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述混合进行1分钟至24小时的时间。

50. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述混合在20℃至100℃的温度下进行。

51. 一种制备纳米结构组合物的方法, 所述方法包括:

(a) 提供一种组合物, 所述组合物包含至少一个群体的纳米结构, 其中所述至少一个群体的纳米结构中10%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体, 前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷), 其中所述聚(环氧烷)配体具有式:



其中:

x为10至20; 和

y为1至10; 和

(b) 使至少一种有机树脂与(a)的组合物混合。

52. 根据权利要求51所述的方法, 所述方法包括一至五个群体的纳米结构。

53. 根据权利要求51所述的方法, 所述方法包括一个群体的纳米结构。

54. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述至少一个群体的纳米结构含有选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。

55. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述组合物包含0.0001%至5%的重量百分数的所述至少一个群体的纳米结构。

56. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述纳米结构包含至少一个壳。

57. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述纳米结构包含两个壳。

58. 根据权利要求51所述的方法, 其中x为19且y为3。

59. 根据权利要求51所述的方法, 所述方法包括混合一至五种有机树脂。

60. 根据权利要求51所述的方法, 所述方法包括混合一种有机树脂。

61. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述至少一种有机树脂为热固性树脂或UV可固化树脂。

62. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述至少一种有机树脂为UV可固化树脂。

63. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述至少一种有机树脂为巯基官能化合物。

64. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述纳米结构组合物包含5%至99%的重量百分数的所述至少一种有机树脂。

65. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述至少一个群体的纳米结构中30%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的聚(环氧烷)配体。

66. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述至少一个群体的纳米结构中40%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的聚(环氧烷)配体。

67. 根据权利要求51所述的方法, 其中所述纳米结构为量子点。

68. 根据权利要求51所述的方法, 其中 (a) 中的所述提供包括:

- (1) 用所述聚(环氧烷)配体替换非共价结合到纳米结构群体的第一配体;
- (2) 纯化(1)中制备的纳米结构; 和
- (3) 将(2)中的纳米结构分散在反应性稀释剂或有机溶剂中。

69. 根据权利要求68所述的方法, 其中(2)中的所述纯化包括:

- (4) 在非极性溶剂中沉淀(1)中制备的纳米结构; 和
- (5) 离心(4)中的组合物并去除上清液。

70. 根据权利要求68所述的方法, 其中所述反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧化柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚。

71. 根据权利要求68所述的方法, 其中所述有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、乙酸己酯或其组合。

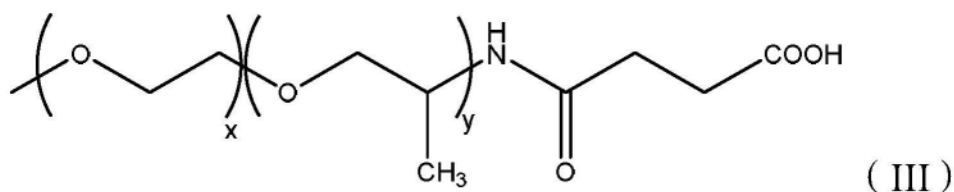
72. 根据权利要求69所述的方法, 其中所述非极性溶剂为己烷。

73. 根据权利要求51-72中任一项所述的方法, 其中(b)中的所述混合在100rpm至10,000rpm的搅动速率下进行。

74. 根据权利要求51-72中任一项所述的方法, 其中(b)中的所述混合进行1分钟至24小时的时间。

75. 一种纳米结构膜层, 所述纳米结构膜层包含:

(a) 至少一个群体的纳米结构, 其中所述群体的纳米结构中10%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体, 前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷) 其中所述聚(环氧烷)配体具有式:



其中:

x为10至20; 和

y为1至10; 和

(b) 至少一种有机树脂。

76. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层, 所述纳米结构膜层包含一至五个群体的纳米结构。

77. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层, 所述纳米结构膜层包含一个群体的纳米结构。

78. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层, 其中所述至少一个群体的纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。

79. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层, 其中所述纳米结构包含InP的核。

80. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层, 其中所述至少一个群体的纳米结构占所述

纳米结构膜层的总重量的0.0001%至5%的重量百分数。

81. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中x为19且y为3。

82. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,所述纳米结构膜层包含一至五种有机树脂。

83. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,所述纳米结构膜层包含一种有机树脂。

84. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂为热固性树脂或UV可固化树脂。

85. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂为UV可固化树脂。

86. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一种有机树脂为巯基官能化合物。

87. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,所述纳米结构膜层还包含至少一种反应性稀释剂。

88. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一种反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧杂柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚。

89. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述纳米结构膜层包含5%至99%的重量百分数的所述至少一种有机树脂。

90. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一个群体的纳米结构中30%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的聚(环氧烷)配体。

91. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一个群体的纳米结构中40%至100%的纳米结构包含结合到所述纳米结构的聚(环氧烷)配体。

92. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一个群体的纳米结构包含至少一个壳。

93. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述至少一个群体的纳米结构包含两个壳。

94. 根据权利要求75所述的纳米结构膜层,其中所述纳米结构为量子点。

95. 根据权利要求94所述的纳米结构膜层,其中所述量子点为InP和/或CdSe量子点。

96. 根据权利要求1-26中任一项所述的纳米结构组合物,所述纳米结构组合物还包含至少一种选自空穴传输材料、电子传输材料、加工添加剂及其组合的附加材料。

97. 根据权利要求96所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种附加材料为至少一种空穴传输材料。

98. 根据权利要求97所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含一种空穴传输材料。

99. 根据权利要求97所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含两种空穴传输材料。

100. 根据权利要求97所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种空穴传输材料选自胺、三芳基胺、噻吩、呋喃、吡啶、吡咯及其组合。

101. 根据权利要求97所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种空穴传输材料为三芳基胺。

102. 根据权利要求97所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种空穴传输材料为聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基)二苯胺)]。

103. 根据权利要求96所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种附加材料为至少一种电子传输材料。

104. 根据权利要求103所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含一种电子传输材料。

105. 根据权利要求103所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含两种电子传输材料。

106. 根据权利要求103所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种电子传输材料选自咪唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹噁啉、蒽、苯并蒽、芘、二萘嵌苯、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦、吩嗪、菲咯啉、三芳基硼烷、金属氧化物及其组合。

107. 根据权利要求103所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种电子传输材料为金属氧化物。

108. 根据权利要求103所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种电子传输材料为ZnMgO。

109. 根据权利要求96所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种附加材料为至少一种加工添加剂。

110. 根据权利要求109所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含一种加工添加剂。

111. 根据权利要求109所述的纳米结构组合物,其中所述纳米结构组合物包含两种加工添加剂。

112. 根据权利要求109所述的纳米结构组合物,其中所述至少一种加工添加剂选自表面活性剂、粘度调节剂、聚合物添加剂、有机盐、无机盐及其组合。

113. 根据权利要求96所述的纳米结构组合物,所述组合物还包含至少一种选自以下的溶剂:二丙二醇单甲醚乙酸酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、四氢呋喃及其组合。

114. 根据权利要求113所述的纳米结构组合物,其中所述溶剂为乙醇或丙二醇甲醚乙酸酯。

115. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物,其中x为1并且y为1。

116. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物,其中x为8并且y为0。

117. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物,其中x为15并且y为0。

118. 根据权利要求1所述的纳米结构组合物,其中x为23并且y为0。

具有增强的分散性和改善的性能的PEG基配体

技术领域

[0001] 本公开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至少一个群体 (population) 的纳米结构、结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体、以及任选地至少一种有机树脂。本公开还提供了包含纳米结构层的纳米结构膜和制造纳米结构膜的方法。

背景技术

[0002] 允许在精确控制其性质的情况下制备量子点的合成方法可提供其表面包覆有高度疏水性分子配体的层的纳米晶。这些量子点因此仅(勉强地)可溶于非极性有机溶剂如甲苯、己烷或氯仿中。常通过量子点浓缩物与各种可固化树脂的制剂将量子点加工成纳米复合物,如量子点增强膜(QDEF)或其他印刷油墨应用。对于量子点颜色转换层的制造,喷墨印刷是光刻法的潜在更便宜且更有效的替代方法。对于喷墨印刷应用,必须将量子点与通常亲水性的油墨组分均质化。

[0003] 用于印刷或光图案化应用的光刻胶和UV可固化树脂通常含有单体或低聚丙烯酸酯或环氧化物,它们在暴露于UV辐射后即可聚合。这样的光刻胶和UV可固化制剂是相对亲水的。初合成(as-synthesized)的量子点由于其疏水性的长烷基配体而通常与这些类型的制剂不混溶。在制造将阻断蓝光而仅允许绿光或红光通过的高效彩色滤光片所需的高量子点负载下,此问题会放大。另外,通常在一般不适合于量子点的条件下对光刻胶进行加工和图案化,包括在空气中沉积和加热、以及暴露于显影剂溶液。量子点是在惰性气氛下合成的,并已知在空气中加工时会失去光致发光性。

[0004] 需要改善量子点浓缩物在光刻胶和UV可固化制剂中的分散并在用来制备量子点膜时产生改善的光学性质。还需要改善量子点浓缩物在光刻胶和UV可固化制剂中的分散,以在量子点膜中获得改善的性能。

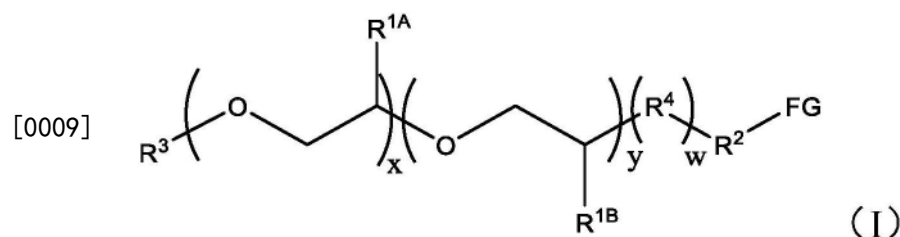
发明内容

[0005] 本公开涉及一种纳米结构组合物,其包含:

[0006] (a) 至少一个群体的纳米结构;和

[0007] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体,其中所述至少一种聚(环氧烷)配体包含官能团封端聚(环氧烷),前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷)。

[0008] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0010] 其中:

[0011] x为1至100;

[0012] y为0至100;

[0013] w为0或1;

[0014] R^{1A} 和 R^{1B} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基;

[0015] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0016] R^3 为H、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基;

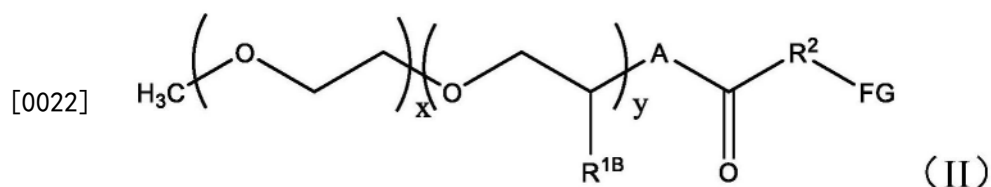
[0017] R^4 为-O-、-OC(=O)-、酰氨基或 C_{1-20} 烷基;和

[0018] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃;和

[0019] 每一个 R^{IV} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基,

[0020] 前提条件是当FG为-SH时, R^{1A} 和 R^{1B} 不能都为H。

[0021] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0023] 其中:

[0024] x为1至100;

[0025] y为0至100;

[0026] A为-O-或-N-;

[0027] R^{1B} 为H或 C_{1-20} 烷基;

[0028] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0029] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃;和

[0030] 每一个 R^{IV} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基,

[0031] 前提条件是当FG为-SH时, R^{1B} 不为H。

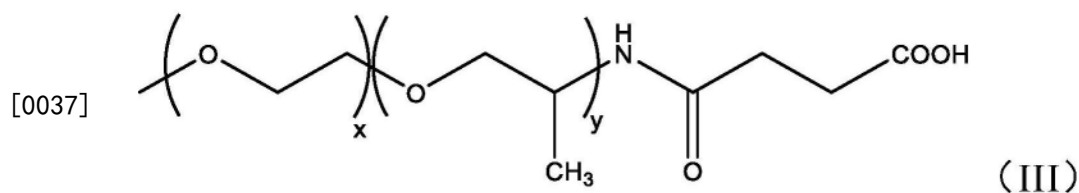
[0032] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含一至五个群体的纳米结构。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含两个群体的纳米结构。

[0033] 在一些实施方案中,纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。

[0034] 在一些实施方案中,纳米结构包含InP的核。在一些实施方案中,纳米结构包含至少一个壳。在一些实施方案中,纳米结构包含两个壳。

[0035] 在一些实施方案中,x为10至20。在一些实施方案中,y为1至10。在一些实施方案中, R^{1B} 为-CH₃。在一些实施方案中, R^2 为-CH₂CH₂-。

[0036] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0038] 其中:

[0039] x为10至20;和

[0040] y为1至10。

[0041] 在一些实施方案中,x为19且y为3。

[0042] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一种反应性稀释剂。在一些实施方案中,所述至少一种反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧化柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚(dioxetanyl ether)。

[0043] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含有机溶剂。在一些实施方案中,有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、乙酸己酯或其组合。

[0044] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0045] 本公开还涉及一种纳米结构组合物,其包含:

[0046] (a) 至少一个群体的纳米结构,其中所述至少一个群体的纳米结构中约10%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷);和

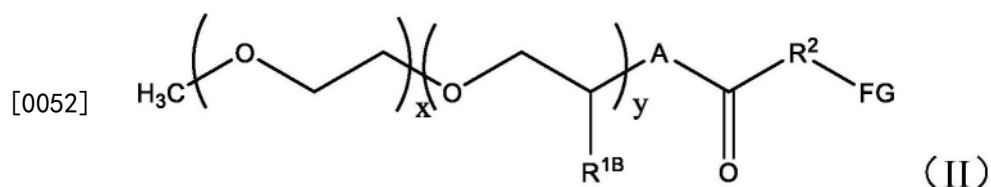
[0047] (b) 至少一种有机树脂。

[0048] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含一至五个群体的纳米结构。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含一个群体的纳米结构。

[0049] 在一些实施方案中,纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。在一些实施方案中,纳米结构包含InP的核。

[0050] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含约0.0001%至约5%的重量百分数的所述至少一个群体的纳米结构。

[0051] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0053] 其中:

[0054] x为1至100;

[0055] y为0至100;

[0056] A为-O-或-N-;

[0057] R^{1B}为H或C₁₋₂₀烷基;

[0058] R²为C₁₋₂₀烷基;

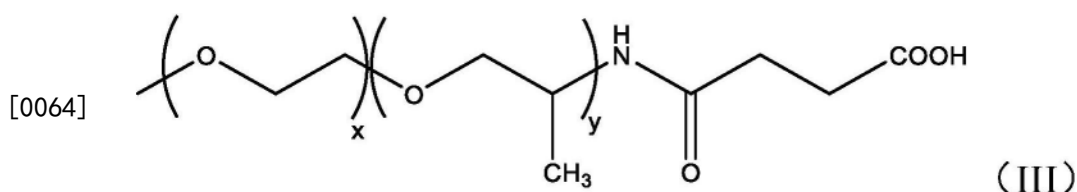
[0059] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{1V})₃;和

[0060] 每一个R^{1V}独立地为H或C₁₋₂₀烷基,

[0061] 前提条件是当FG为-SH时,R^{1B}不为H。

[0062] 在一些实施方案中,x为10至20。在一些实施方案中,y为1至10。在一些实施方案中,R^{1B}为-CH₃。在一些实施方案中,R²为-CH₂CH₂-。

[0063] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0065] 其中:

[0066] x为10至20;和

[0067] y为1至10。

[0068] 在一些实施方案中,x为19且y为3。

[0069] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含一至五种有机树脂。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含一种有机树脂。

[0070] 在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为热固性树脂或UV可固化树脂。在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为UV可固化树脂。在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为巯基官能化合物。

[0071] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一种反应性稀释剂。在一些实施方案中,所述至少一种反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧化柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚。

[0072] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含有机溶剂。在一些实施方案中,有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、乙酸己酯或其组合。

[0073] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含约5%至约99%的重量百分数的所述至少一种有机树脂。

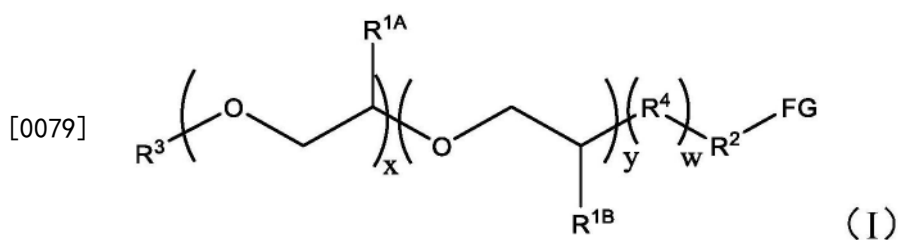
[0074] 在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构中约30%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的聚(环氧烷)配体。

[0075] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含含有InP核的纳米结构群体和/或含有CdSe核的纳米结构群体。在一些实施方案中,纳米结构包含至少一个壳。在一些实施方案中,纳米结构包含两个壳。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0076] 在一些实施方案中,当在约10°C至约90°C的温度下贮存时,纳米结构组合物将稳定达约1天至约3年。

[0077] 在一些实施方案中,提供了一种包含纳米结构组合物的模制品。在一些实施方案中,模制品为膜、显示器的基板、或发光二极管。在一些实施方案中,模制品为膜。

[0078] 本公开涉及一种用第二配体替换纳米结构上的第一配体的方法,所述方法包括使包含具有非共价结合到纳米结构的第一配体的纳米结构群体与作为第二配体的聚(环氧烷)配体的反应混合物混合,使得第二配体取代第一配体并且非共价结合到纳米结构,其中所述聚(环氧烷)配体具有式:



[0080] 其中:

[0081] x为1至100;

[0082] y为0至100;

[0083] w为0或1;

[0084] R^{1A} 和 R^{1B} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基;

[0085] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0086] R^3 为H、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基;

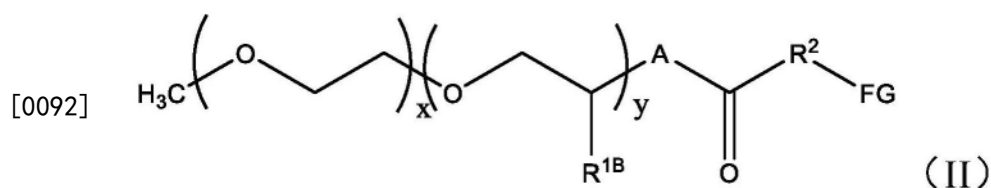
[0087] R^4 为-O-、-OC(=O)-、酰氨基或 C_{1-20} 烷基;和

[0088] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃;和

[0089] 每一个 R^{IV} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基,

[0090] 前提条件是当FG为-SH时, R^{1A} 和 R^{1B} 不能都为H。

[0091] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0093] 其中:

[0094] x为1至100;

[0095] y为0至100;

[0096] A为-O-或-N-;

[0097] R^{1B} 为H或 C_{1-20} 烷基;

[0098] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0099] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃;和

[0100] 每一个 R^{IV} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基,

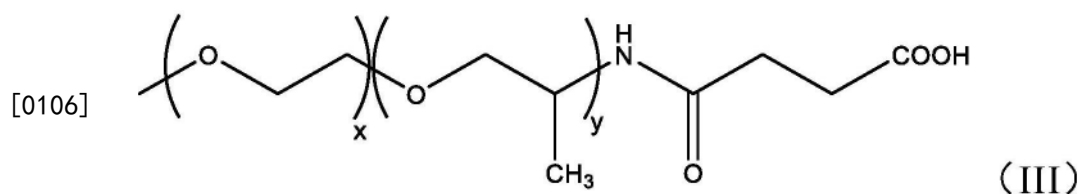
[0101] 前提条件是当FG为-SH时, R^{1B} 不为H。

[0102] 在一些实施方案中,纳米结构包含选自InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs和InAsP的核。

[0103] 在一些实施方案中,纳米结构包含InP的核。在一些实施方案中,纳米结构包含至少一个壳。在一些实施方案中,纳米结构包含两个壳。

[0104] 在一些实施方案中,x为10至20。在一些实施方案中,y为1至10。在一些实施方案中, R^{1B} 为-CH₃。在一些实施方案中, R^2 为-CH₂CH₂-。

[0105] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0107] 其中:

[0108] x为10至20;和

[0109] y为1至10。

[0110] 在一些实施方案中, x 为 19 且 y 为 3。

[0111] 在一些实施方案中, 第二配体取代纳米结构上约 40% 至约 100% 的第一配体。

[0112] 在一些实施方案中, 混合在 100rpm 至 10,000rpm 的搅动速率下进行。在一些实施方案中, 混合进行 1 分钟至 24 小时的时间。在一些实施方案中, 混合在约 20°C 至约 100°C 的温度下进行。

[0113] 本公开涉及一种制备纳米结构组合物的方法, 所述方法包括

[0114] (a) 提供一种组合物, 所述组合物包含至少一个群体的纳米结构, 其中所述至少一个群体的纳米结构约 10% 至约 100% 的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体, 前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷); 和

[0115] (b) 使至少一种有机树脂与 (a) 的组合物混合。

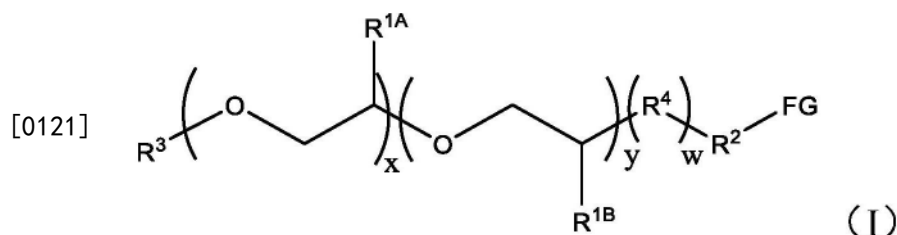
[0116] 在一些实施方案中, 在 (a) 中提供包含一至五个群体的纳米结构的组合物。在一些实施方案中, 在 (a) 中提供包含一个群体的纳米结构的组合物。

[0117] 在一些实施方案中, 所述至少一个群体的纳米结构含有选自 InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs 和 InAsP 的核。

[0118] 在一些实施方案中, 纳米结构组合物包含约 0.0001% 至约 5% 的重量百分数的所述至少一个群体的纳米结构。

[0119] 在一些实施方案中, 纳米结构包含至少一个壳。在一些实施方案中, 纳米结构包含两个壳。

[0120] 在一些实施方案中, 聚(环氧烷)配体具有式:



[0122] 其中:

[0123] x 为 1 至 100;

[0124] y 为 0 至 100;

[0125] w 为 0 或 1;

[0126] R^{1A} 和 R^{1B} 独立地为 H 或 C_{1-20} 烷基;

[0127] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0128] R^3 为 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基;

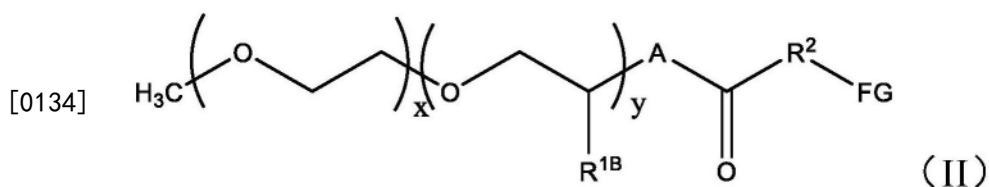
[0129] R^4 为 -O-、-OC(=O)-、酰氨基或 C_{1-20} 烷基; 和

[0130] FG 为 -OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃ 或 -Si(OR^{IV})₃; 和

[0131] 每一个 R^{IV} 独立地为 H 或 C_{1-20} 烷基,

[0132] 前提条件是当 FG 为 -SH 时, R^{1A} 和 R^{1B} 不能都为 H。

[0133] 在一些实施方案中, 聚(环氧烷)配体具有式:



[0135] 其中:

[0136] x为1至100;

[0137] y为0至100;

[0138] A为-O-或-N-;

[0139] R^{1B}为H或C₁₋₂₀烷基;

[0140] R²为C₁₋₂₀烷基;

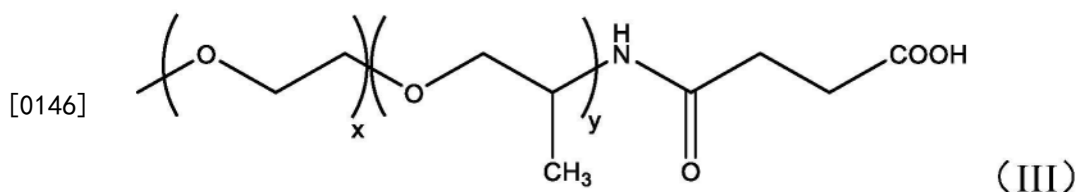
[0141] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃;和

[0142] 每一个R^{IV}独立地为H或C₁₋₂₀烷基,

[0143] 前提条件是当FG为-SH时,R^{1B}不为H。

[0144] 在一些实施方案中,x为10至20。在一些实施方案中,y为1至10。在一些实施方案中,R^{1B}为-CH₃。在一些实施方案中,R²为-CH₂CH₂-。

[0145] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式:



[0147] 其中:

[0148] x为10至20;和

[0149] y为1至10。

[0150] 在一些实施方案中,x为19且y为3。

[0151] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含一至五种有机树脂。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含一种有机树脂。

[0152] 在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为热固性树脂或UV可固化树脂。在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为UV可固化树脂。在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为巯基官能化合物。

[0153] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含约5%至约99%的重量百分数的所述至少一种有机树脂。

[0154] 在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构中约30%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的聚(环氧烷)配体。在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构中约40%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的聚(环氧烷)配体。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0155] 在一些实施方案中,(a)中的提供包括:(1)用聚(环氧烷)配体替换非共价结合到纳米结构群体的第一配体;(2)纯化(1)中制备的纳米结构;和(3)将(2)中的纳米结构分散在反应性稀释剂或有机溶剂中。

[0156] 在一些实施方案中, (2) 中的纯化包括: (4) 在非极性溶剂中沉淀 (1) 中制备的纳米结构; 和 (5) 离心 (4) 中的组合物并去除上清液。

[0157] 在一些实施方案中, 反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧化柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚。在一些实施方案中, 有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、乙酸己酯或其组合。在一些实施方案中, 非极性溶剂为己烷。

[0158] 在一些实施方案中, (b) 中的混合在 100rpm 至 10,000rpm 的搅动速率下进行。在一些实施方案中, (b) 中的混合进行 1 分钟至 24 小时的时间。

[0159] 本公开还涉及一种纳米结构膜层, 其包含:

[0160] (a) 至少一个群体的纳米结构, 其中所述至少一个群体的纳米结构中约 10% 至约 100% 的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体, 前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷); 和

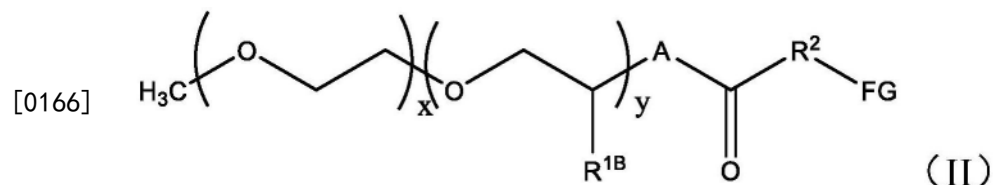
[0161] (b) 至少一种有机树脂。

[0162] 在一些实施方案中, 纳米结构膜层包含一至五个群体的纳米结构。在一些实施方案中, 纳米结构膜层包含一个群体的纳米结构。

[0163] 在一些实施方案中, 所述至少一个群体的纳米结构含有选自 InP、InZnP、InGaP、CdSe、CdS、CdSSe、CdZnSe、CdZnS、ZnSe、ZnSSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、InAs、InGaAs 和 InAsP 的核。在一些实施方案中, 纳米结构包含 InP 的核。

[0164] 在一些实施方案中, 所述至少一个群体的纳米结构占纳米结构膜层的总重量的约 0.0001% 至约 5% 的重量百分数。

[0165] 在一些实施方案中, 聚(环氧烷)配体具有式:



[0167] 其中:

[0168] x 为 1 至 100;

[0169] y 为 0 至 100;

[0170] A 为 -O- 或 -N-;

[0171] R^{1B} 为 H 或 C_{1-20} 烷基;

[0172] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

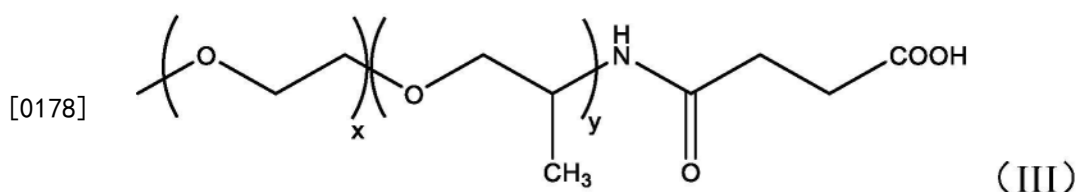
[0173] FG 为 -OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃ 或 -Si(OR^{IV})₃; 和

[0174] 每一个 R^{IV} 独立地为 H 或 C_{1-20} 烷基,

[0175] 前提条件是当 FG 为 -SH 时, R^{1B} 不为 H。

[0176] 在一些实施方案中, x 为 10 至 20。在一些实施方案中, y 为 1 至 10。在一些实施方案中, R^{1B} 为 -CH₃。在一些实施方案中, R^2 为 -CH₂CH₂-。

[0177] 在一些实施方案中, 聚(环氧烷)配体具有式:



[0179] 其中:

[0180] x为10至20;和

[0181] y为1至10。

[0182] 在一些实施方案中,x为19且y为3。

[0183] 在一些实施方案中,纳米结构膜层包含一至五种有机树脂。在一些实施方案中,纳米结构膜层包含一种有机树脂。

[0184] 在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为热固性树脂或UV可固化树脂。在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为UV可固化树脂。在一些实施方案中,所述至少一种有机树脂为巯基官能化合物。

[0185] 在一些实施方案中,纳米结构膜层包含至少一种反应性稀释剂。在一些实施方案中,所述至少一种反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二氧化柠檬烯或二氧杂环丁烷基醚。

[0186] 在一些实施方案中,纳米结构膜层包含约5%至约99%的重量百分数的所述至少一种有机树脂。

[0187] 在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构约30%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的聚(环氧烷)配体。在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构约40%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的聚(环氧烷)配体。

[0188] 在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构包含至少一个壳。在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构包含两个壳。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。在一些实施方案中,量子点为InP和/或CdSe量子点。

[0189] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种选自空穴传输材料、电子传输材料、加工添加剂及其组合的附加材料。

[0190] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种空穴传输材料。在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含一种空穴传输材料。在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含两种空穴传输材料。

[0191] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种选自胺、三芳基胺、噻吩、呋喃、酞菁、卟啉及其组合的空穴传输材料。

[0192] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种空穴传输材料,其中所述至少一种空穴传输材料为三芳基胺。

[0193] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种空穴传输材料,其中所述至少一种空穴传输材料为聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基)二苯胺)]。

[0194] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种电子传输材料。在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含一种电子传输材料。在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含两种电子传输材料。

[0195] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种选自以下的电子传输材料:咪唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹噁啉(chinoxaline)、蒽、苯并蒽、芘、二萘嵌苯、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦、吩嗪、菲咯啉、三芳基硼烷、金属氧化物及其组合。

[0196] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种电子传输材料,其中所述至少一种电子传输材料为金属氧化物。

[0197] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种电子传输材料,其中所述至少一种电子传输材料为ZnMgO。

[0198] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种加工添加剂。在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含一种加工添加剂。在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含两种加工添加剂。

[0199] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种选自以下的加工添加剂:表面活性剂、粘度调节剂、聚合物添加剂、有机盐、无机盐及其组合。

[0200] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种选自以下的溶剂:二丙二醇单甲醚乙酸酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、四氢呋喃及其组合。

[0201] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种选自乙醇和丙二醇甲醚乙酸酯的溶剂。

[0202] 在一些实施方案中,式(I)的聚(环氧烷)配体中x为2至20。

[0203] 在一些实施方案中,式(I)的聚(环氧烷)配体中x为1,y为1,w为1, R^{1A} 为H, R^{1B} 为H, R^2 为 $-\text{CH}_2-$, R_3 为 $-\text{CH}_3$, R^4 为 $-\text{O}-$,并且FG为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 。

[0204] 在一些实施方案中,式(I)的聚(环氧烷)配体中x为8,y为0,w为1, R^{1A} 为H, R^{1B} 为H, R^2 为 $-\text{CH}_2-$, R_3 为 $-\text{CH}_3$, R^4 为 $-\text{O}-$,并且FG为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 。

[0205] 在一些实施方案中,式(I)的聚(环氧烷)配体中x为23,y为0,w为1, R^{1A} 为H, R^{1B} 为H, R^2 为 $-\text{CH}_2-$, R_3 为 $-\text{CH}_3$, R^4 为 $-\text{O}-$,并且FG为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 。

附图说明

[0206] 附图结合在本文中并形成说明书的一部分,其示意本公开并还与说明书一起用于解释本公开的原理和使相关领域技术人员能够实现和使用本公开。

[0207] 图1示意了结合到初合成的量子点的疏水性配体(如油酸酯配体)与亲水性聚(环氧烷)配体(如M1000-SA)之间的一般配体交换过程。

[0208] 图2为在光刻胶制剂中使用具有天然油酸酯配体的量子点(左)和具有M1000-SA配体的量子点(右)制成的薄膜的并排比较。

[0209] 图3示出了在两种不同的光刻胶制剂(PR-1和PR-2)中使用具有四种不同的配体组成——天然(初合成的量子点)、M1000-SA、PEG350-CA(一种羧酸封端的甲氧基聚乙二醇)和 $\text{Zn}(\text{M1000-SA})_2$ ——的量子点制成的纳米复合膜在100°C和180°C下测得的量子产率(QY)值的图。

[0210] 图4示出了封装在玻璃基板中并暴露于10倍(10x)光通量的样品的外部量子效率(EQE)与时间的关系图。

[0211] 图5示出了用包含分散在辛烷中的油酸配体(天然配体)的ZnSe量子点制备的完整

器件以及用包含分散在乙醇中的PEG350-CA配体的ZnSe量子点制备的完整器件的EQE与亮度(L)的关系图。

[0212] 图6示出了用包含油酸配体与离散的聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基)二苯胺)](TFB)空穴层的InP量子点制备的完整器件以及用包含与TFB混合的PEG350-CA配体(无离散的无空穴层)的InP量子点制备的完整器件的EQE与亮度的关系图。

[0213] 图7示出了用具有单独的ZnMgO电子传输层的InP量子点制备的完整器件(对照)以及用与ZnMgO混合的InP量子点(并且具有单独的ZnMgO电子传输层)制备的完整器件的EQE与亮度的关系图。

[0214] 图8示出了用包含稀释在丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)中的(2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸)(E02CA)配体的InP量子点制备的完整器件以及用包含稀释在辛烷中的油酸配体(天然配体)的InP量子点制备的完整器件的EQE与亮度的关系图。包含油酸配体的InP量子点不可分散在PGMEA中。

具体实施方式

[0215] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本公开所属领域普通技术人员通常理解的含义相同的含义。以下定义是对本领域定义的补充并涉及的是本申请而不应推广到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。虽然可在本公开的测试实践中使用与本文所述那些相似或等价的任何方法和材料,但本文将描述优选的材料和方法。相应地,本文中使用的术语仅是出于描述特定实施方案的目的,而不旨在限制。

[0216] 如本说明书和附随的权利要求书中所用,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代,上下文另有明确指出除外。因此,例如,“纳米结构”的提及包括多个这样的纳米结构等。

[0217] 如本文所用,术语“约”表示给定量的值变化该值的 $\pm 10\%$ 。例如,“约100nm”涵盖90nm至110nm(包括端点)的尺寸范围。

[0218] “纳米结构”为具有至少一个尺寸小于约500nm的区域或特征性维度的结构。在一些实施方案中,纳米结构具有小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm、或小于约10nm的尺寸。通常,所述区域或特征性维度将沿着结构的最小轴。这样的结构的实例包括纳米线、纳米棒、纳米管、支化纳米结构、纳米四足体、三足体、二足体、纳米晶、纳米点、量子点、纳米颗粒等。纳米结构可以是例如基本上结晶的、基本上单晶的、多晶的、非晶的或它们的组合。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。

[0219] 当涉及纳米结构使用时,术语“异质结构”是指以至少两种不同和/或可区分的材料类型为特征的纳米结构。通常,纳米结构的一个区域包含第一材料类型,而纳米结构的第二区域包含第二材料类型。在某些实施方案中,纳米结构包含第一材料的核和至少一个第二(或第三等等)材料的壳,其中不同的材料类型围绕例如纳米线的长轴、支化纳米线的臂的长轴或纳米晶的中心而放射状分布。壳可以但不一定完全覆盖相邻的材料以被认为是壳或使纳米结构被认为是异质结构;例如,以一种材料的核覆盖有第二种材料的小岛为特征

的纳米晶为异质结构。在其他实施方案中,不同的材料类型分布在纳米结构内不同的位置处;例如,沿着纳米线的主(长)轴或沿着支化纳米线的臂的长轴。异质结构内的不同区域可包含完全不同的材料,或者不同的区域可包含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)。

[0220] 如本文所用,纳米结构的“直径”是指垂直于纳米结构的第一轴的横截面的直径,其中第一轴相对于第二和第三轴具有最大的长度差异(第二和第三轴是长度最接近彼此相等的两个轴)。第一轴不一定是纳米结构的最长轴;例如,对于盘形纳米结构,横截面将是垂直于盘的短纵轴的基本圆形的横截面。在横截面不是圆形的情况下,直径为该横截面的长轴和短轴的平均值。对于细长或高纵横比的纳米结构(如纳米线),在垂直于纳米线的最长轴的横截面上测量直径。对于球形纳米结构,通过球体的中心从一侧向另一侧测量直径。

[0221] 在关于纳米结构使用时,术语“结晶的”或“基本上结晶的”是指该纳米结构通常在结构的一个或多个维度上呈现出长程有序的事实。本领域技术人员应理解,术语“长程有序”将取决于特定纳米结构的绝对尺寸,因为单晶的有序性不能延伸到晶体的边界之外。在这种情况下,“长程有序”将指在纳米结构的至少多数尺寸上的实质性顺序。在一些情况下,纳米结构可带有氧化物或其他包覆层,或者可由核和至少一个壳组成。在这样的情况下,应理解,氧化物、一个或多个壳或其他包覆层可但不必表现出这种有序性(例如,其可以是非晶的、多晶的或其他形式的)。在这样的情况下,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(不包括包覆层或壳)。如本文所用,术语“结晶的”或“基本上结晶的”意在还涵盖包含各种缺陷、堆叠层错、原子取代等的结构,只要该结构表现出实质性长程有序(例如,在纳米结构或其核的至少一个轴的至少约80%的长度上有序)即可。另外,应理解,核与纳米结构外部之间或者核与邻近的壳之间或者壳与第二邻近的壳之间的界面可能含有非结晶区域并且可甚至是非晶的。这不妨碍纳米结构是如本文所定义结晶的或基本上结晶的。

[0222] 在关于纳米结构使用时,术语“单晶的”指示该纳米结构是基本上结晶的并包含基本上单个晶体。在关于包含核和一个或多个壳的纳米结构异质结构使用时,“单晶的”指示核是基本上结晶的并包含基本上单个晶体。

[0223] “纳米晶”为基本上单晶的纳米结构。纳米晶因此具有至少一个尺寸小于约500nm的区域或特征性维度。在一些实施方案中,纳米晶具有小于约200nm、小于约100nm、小于约50nm、小于约20nm、或小于约10nm的尺寸。术语“纳米晶”意在涵盖包含各种缺陷、堆叠层错、原子取代等的基本上单晶的纳米结构以及无此类缺陷、层错或取代的基本上单晶的纳米结构。在包含核和一个或多个壳的纳米晶异质结构情况下,纳米晶的核通常是基本上单晶的,但一个或多个壳不必如此。在一些实施方案中,纳米晶的三个维度中的每一个具有小于约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。

[0224] 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。量子点在材料性质上可以是基本均匀的,或在某些实施方案中可以是非均匀的,例如包括核和至少一个壳。量子点的光学性质可受其粒度、化学组成和/或表面组成的影响,并可通过本领域可获得的合适的光学测试来确定。“裁剪”纳米晶尺寸在例如约1nm至约15nm之间的范围内的能力可允许光发射覆盖整个光学波谱以在显色中提供良好的多功能性。

[0225] “配体”为能够例如通过共价、离子、范德华力或与纳米结构表面的其他分子相互

作用而与纳米结构的一个或多个面(弱或强地)相互作用的分子。

[0226] “光致发光量子产率”为例如由纳米结构或纳米结构的群体发射的光子对吸收的光子的比率。如本领域所知,量子产率通常使用具有已知量子产率值的、充分表征的标准样品通过对比方法确定。

[0227] 如本文所用,术语“外部量子效率”(EQE)是从发光二极管(LED)发射的光子数量与通过器件的电子数量的比率。EQE量度LED将电子转换为光子并允许其逸出的效率。EQE可使用下式量度:

[0228] $EQE = [\text{注入效率}] \times [\text{固态量子产率}] \times [\text{提取效率}]$

[0229] 其中:

[0230] 注入效率=通过器件的电子被注入到有源区中的比例;

[0231] 固态量子产率=有源区中所有具有辐射并因此产生光子的电子-空穴复合的比例;和

[0232] 提取效率=有源区中生成的从器件逸出的光子的比例。

[0233] 如本文所用,术语“壳”是指沉积到核上或沉积到先前沉积的相同或不同组成的壳上并由壳材料的单一沉积行为产生的材料。确切的壳厚度取决于材料以及前体输入和转化,并可以以纳米数或单层数报告。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”是指合成后实际沉积的壳材料的量并可通过本领域已知的方法测量。举例来说,实际壳厚度可通过比较壳合成前后从纳米晶的透射电子显微镜(TEM)图像确定的颗粒直径来测量。

[0234] 纳米结构组合物的稳定性可通过在混合至少一个群体的纳米结构、至少一种官能团封端聚(环氧烷)和任选地至少一种有机树脂之后测量峰值发射波长来确定。可通过用UV或蓝色(450nm)光照射纳米结构组合物并用光谱仪测量输出来测量峰值发射波长。将发射光谱与原始纳米结构组合物的发射进行比较。如果峰值发射波长的位移不超过5nm,则纳米结构组合物是稳定的。

[0235] 如本文所用,术语“反应性稀释剂”是指一种或多种单体和/或一种或多种低聚物,其在用来制备和贮存纳米结构组合物的条件下与纳米结构基本不反应,但能够发生反应而形成聚合物和/或互穿网络。在一些实施方案中,反应性稀释剂能够进行自由基聚合反应。

[0236] 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并给出了颗粒尺寸分布的概念。较小的FWHM对应于较窄的量子点纳米晶尺寸分布。FWHM还取决于最大发射波长。

[0237] 如本文所用,“烷基”是指具有所指示的碳原子数的直链或支链的饱和脂族原子团。在一些实施方案中,烷基为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烷基包括但不限于甲基、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。

[0238] 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一价基团。在一些实施方案中,烯基基团含有2-20个碳原子并且为

C₂₋₂₀烯基。在一些实施方案中,烯基基团含有2-15个碳原子并且为C₂₋₁₅烯基。在一些实施方案中,烯基基团含有2-10个碳原子并且为C₂₋₁₀烯基。在一些实施方案中,烯基基团含有2-8个碳原子并且为C₂₋₈烯基。在一些实施方案中,烯基基团含有2-5个碳并且为C₂₋₅烯基。烯基基团包括例如乙烯基、丙烯基、丁烯基和1-甲基-2-丁烯-1-基。

[0239] 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一价基团。在一些实施方案中,炔基基团含有2-20个碳原子并且为C₂₋₂₀炔基。在一些实施方案中,炔基基团含有2-15个碳原子并且为C₂₋₁₅炔基。在一些实施方案中,炔基基团含有2-10个碳原子并且为C₂₋₁₀炔基。在一些实施方案中,炔基基团含有2-8个碳原子并且为C₂₋₈炔基。在一些实施方案中,炔基基团含有2-5个碳并且为C₂₋₅炔基。代表性的炔基基团包括但不限于乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)和1-丙炔基。

[0240] 如本文所用,“烷基氨基”是指具有式(-NR^K)的“取代氨基”,其中R^K独立地为氢或如本文所定义的任选被取代的烷基基团,并且氮部分直接连接到母体分子。

[0241] 如本文所用,“杂烷基”是指任选被一个或多个官能团所取代并含有一个或多个例如替代碳原子的氧、硫、氮、磷或硅原子的烷基部分。

[0242] 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、优选地3至5个碳原子的一价或二价基团。环烷基基团可以是单环或多环的。环烷基可被C₁₋₃烷基基团或卤素所取代。

[0243] 如本文所用,“酰氨基”是指“氨基羰基”和“羰基氨基”两者。当单独使用或与另一个基团结合使用时,这些术语是指酰氨基基团如在端部使用时的N(R^LR^M)-C(O)-或R^MC(O)-N(R^L)-以及在内部使用时的-C(O)-N(R^L)-或-N(R^M)-C(O)-,其中R^L和R^M各自独立地为氢、烷基、环脂族、(环脂族)脂族、芳基、芳脂族、杂环脂族、(杂环脂族)脂族、杂芳基、羧基、硫烷基、亚磺酰基、磺酰基、(脂族)羰基、(环脂族)羰基、((环脂族)脂族)羰基、芳基羰基、(芳脂族)羰基、(杂环脂族)羰基、((杂环脂族)脂族)羰基、(杂芳基)羰基或(杂芳基-脂族)羰基,它们各自在本文中定义并任选被取代。氨基基团的实例包括烷基氨基、二烷基氨基或芳基氨基。酰氨基基团的实例包括烷基酰氨基(如烷基羰基氨基或烷基羰基氨基)、(杂环脂族)酰氨基、(杂芳烷基)酰氨基、(杂芳基)酰氨基、(杂环烷基)烷基酰氨基、芳基酰氨基、芳烷基酰氨基、(环烷基)烷基酰氨基或环烷基酰氨基。

[0244] 如本文所用,“羧基烷基”是指连接至低级烷基原子团的羧酸基团(-COOH)。

[0245] 如本文所用,“杂环烷基”是指在环结构中具有1至5个、更通常1至4个杂原子的环烷基取代基。在本公开的化合物中采用的合适的杂原子有氮、氧和硫。代表性的杂环烷基部分包括例如吗啉基、哌嗪基、哌啶基等。

[0246] 如本文单独或组合地所用,术语“亚烷基”是指在两个或更多个位置处连接的衍生自直链或支链饱和烃的饱和脂族基团,如亚甲基(-CH₂-)。除非另有说明,否则术语“烷基”可包括“亚烷基”基团。

[0247] 如本文所用,术语“芳基”是指具有六至十四个碳原子的未取代单环或双环芳族环系,即C₆₋₁₄芳基。非限制性的示例性芳基基团包括苯基、萘基、菲基、蒽基、茚基、萘基、联苯基、亚联苯基和茚基基团。在一个实施方案中,芳基基团为苯基或萘基。

[0248] 如本文所用,“杂芳基”或“杂芳族”是指具有5至14个环原子的未取代单环和双环芳族环系,即5-至14-元杂芳基,其中环中之一的至少一个碳原子被替换为独立地选自氧、

氮和硫的杂原子。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、氮和硫的杂原子。在一个实施方案中,杂芳基具有三个杂原子。在另一个实施方案中,杂芳基具有两个杂原子。在另一个实施方案中,杂芳基具有一个杂原子。在另一个实施方案中,杂芳基为5-至10-元杂芳基。在另一个实施方案中,杂芳基为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——具有四个碳原子和一个硫原子的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——具有五个碳原子和一个氮原子的6-元杂芳基。非限制性的示例性杂芳基基团包括噻吩基、苯并[b]噻吩基、萘[2,3-b]噻吩基、噻蒎基、呋喃基、苯并呋喃基、吡喃基、异苯并呋喃基、苯并噁唑酮基、苯并吡喃基、氧杂蒎基、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、吡唑基、嘌呤基、异喹啉基、喹啉基、酞嗪基、萘啶基、邻二氮杂萘基、喹啉基、蝶啶基、4aH-呋唑基、呋唑基、 β -呋啉基、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、呋喃基和吩噻嗪基。在一个实施方案中,杂芳基为噻吩基(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(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(噻唑-2-基、噻唑-4-基和噻唑-5-基)、异噻唑基(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”也包括可能的N-氧化物。一种非限制性的示例性N-氧化物为吡啶基N-氧化物。

[0249] 除非另有明确指出,否则本文列出的范围包括端点。

[0250] 本文定义了各种另外的术语或以其他方式描述了各种另外的术语的特征。

[0251] 纳米结构组合物

[0252] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0253] (a) 至少一个群体的纳米结构;和

[0254] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体,其中所述聚(环氧烷)配体包含官能团封端聚(环氧烷),前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷)。

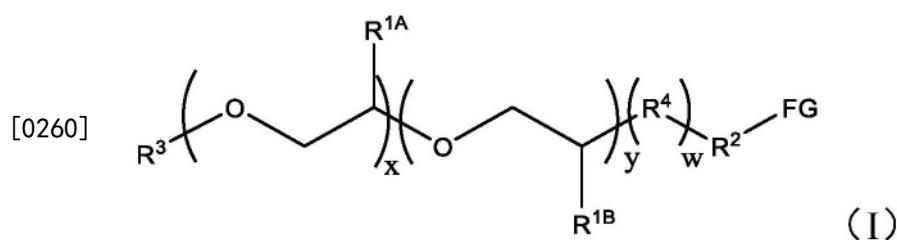
[0255] 在一些实施方案中,官能团封端聚(环氧烷)包含环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物、聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)二嵌段共聚物、聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)-聚(环氧乙烷)三嵌段共聚物、聚(环氧丙烷)-聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)三嵌段共聚物或它们的组合,前提条件是官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷)。

[0256] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0257] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0258] (a) 至少一个群体的纳米结构;和

[0259] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体,所述聚(环氧烷)配体具有式:



[0261] 其中:

[0262] x为1至100;

[0263] y为0至100;

[0264] w为0或1;

[0265] R^{1A} 和 R^{1B} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基;

[0266] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0267] R^3 为H、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基;

[0268] R^4 为-O-、-OC(=O)-、酰氨基或 C_{1-20} 烷基;和

[0269] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃;和

[0270] 每一个 R^{IV} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基,

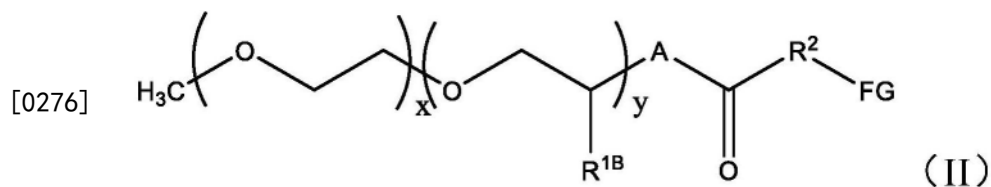
[0271] 前提条件是当FG为-SH时, R^{1A} 和 R^{1B} 不能都为H。

[0272] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0273] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0274] (a) 至少一个群体的纳米结构;和

[0275] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体,所述聚(环氧烷)配体具有式:



[0277] 其中:

[0278] x为1至100;

[0279] y为0至100;

[0280] A为-O-或-N-;

[0281] R^{1B} 为H或 C_{1-20} 烷基;

[0282] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0283] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃;和

[0284] 每一个 R^{IV} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基,

[0285] 前提条件是当FG为-SH时, R^{1B} 不为H。

[0286] 在一些实施方案中, R^{1B} 为-CH₃。

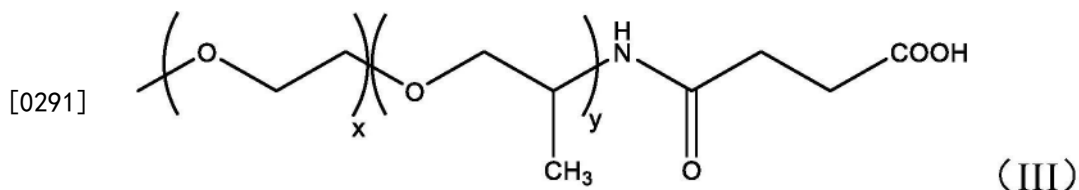
[0287] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0288] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0289] (a) 至少一个群体的纳米结构;和

[0290] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体,所述聚(环氧烷)配体具

有式:



[0292] 其中:

[0293] x为1至100;和

[0294] y为1至100。

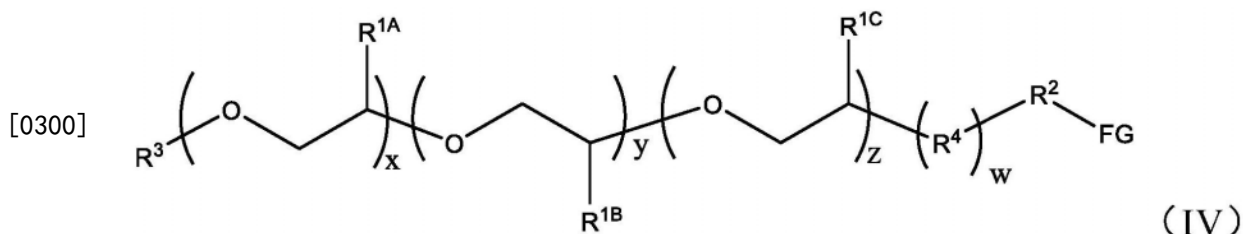
[0295] 在一些实施方案中,x为19且y为3。

[0296] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0297] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0298] (a) 至少一个群体的纳米结构;和

[0299] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种聚(环氧烷)配体,所述聚(环氧烷)配体具有式:



[0301] 其中:

[0302] x为1至100;

[0303] y为1至100;

[0304] z为1至100;

[0305] w为0或1;

[0306] R^{1A}、R^{1B}和R^{1C}独立地为H或C₁₋₂₀烷基;

[0307] R²为C₁₋₂₀烷基;

[0308] R³为H、C₁₋₂₀烷基、C₃₋₈环烷基或C₆₋₁₄芳基;

[0309] R⁴为-O-、-OC(=O)-、酰氨基或C₁₋₂₀烷基;

[0310] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{1V})₃;和

[0311] 每一个R^{1V}独立地为H或C₁₋₂₀烷基,

[0312] 前提条件是当FG为-SH时,R^{1A}、R^{1B}和R^{1C}不能都为H。

[0313] 在一些实施方案中,R^{1A}为H,R^{1B}为-CH₃,且R^{1C}为H。

[0314] 在一些实施方案中,R^{1A}为-CH₃,R^{1B}为H,且R^{1C}为-CH₃。

[0315] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0316] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0317] (a) 至少一个群体的纳米结构,其中所述至少一个群体的纳米结构约10%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷);和

- [0318] (b) 至少一种有机树脂。
- [0319] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种反应性稀释剂。
- [0320] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含溶剂。
- [0321] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。
- [0322] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构膜套件,其包含:
- [0323] (a) 包含至少一个群体的纳米结构的第一组合物,其中所述至少一个群体的纳米结构中约10%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷);
- [0324] (b) 包含至少一种有机树脂的第二组合物;和
- [0325] (d) 制备纳米结构膜的说明。
- [0326] 在一些实施方案中,纳米结构膜套件还包含至少一种反应性稀释剂。
- [0327] 在一些实施方案中,纳米结构膜套件还包含溶剂。
- [0328] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。
- [0329] 纳米结构膜层
- [0330] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构膜层,其包含:
- [0331] (a) 至少一个群体的纳米结构,其中所述纳米结构群体中约10%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷);和
- [0332] (b) 至少一种有机树脂。
- [0333] 在一些实施方案中,纳米结构膜层还包含至少一种反应性稀释剂。
- [0334] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。
- [0335] 纳米结构模制品
- [0336] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构模制品,其包含:
- [0337] (a) 至少一个群体的纳米结构,其中所述至少一个群体的纳米结构中约10%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷);和
- [0338] (b) 至少一种有机树脂。
- [0339] 在一些实施方案中,模制品为膜、显示器的基板或发光二极管。
- [0340] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。
- [0341] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构膜,其包含:
- [0342] (a) 第一阻挡层;
- [0343] (b) 第二阻挡层;和
- [0344] (c) 第一阻挡层和第二阻挡层之间的纳米结构层,其中所述纳米结构层包含至少一个群体的纳米结构,其中所述至少一个群体的纳米结构中约10%至约100%的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷);和至少一种有机树脂。
- [0345] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。
- [0346] 量子点
- [0347] 用于本公开中的量子点(或其他纳米结构)可由任何合适的材料、合适地无机材

料、更合适地无机导电或半导体材料生产。合适的半导体材料包括任何类型的半导体,包括II-VI族、III-V族、IV-VI族和IV族半导体。合适的半导体材料包括但不限于Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(包括金刚石)、P、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTeSe、ZnTeSeS、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。

[0348] II-VI族纳米结构的合成已见述于美国专利号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中以及美国专利申请公开号2011/0262752和2011/0263062中。在一些实施方案中,核为选自ZnO、ZnSe、ZnS、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、CdO、CdSe、CdS、CdTe、HgO、HgSe、HgS和HgTe的II-VI族纳米晶。在一些实施方案中,核为选自ZnSe、ZnTe、ZnTeSe、ZnTeSeS、ZnS、CdSe或CdS的纳米晶。

[0349] 虽然II-VI族纳米结构如CdSe和CdS量子点可表现出所需的发光行为,但镉的毒性等问题将限制可使用此类纳米结构的应用。因此,高度需要具备有利的发光性能的较低毒性替代物。一般地III-V族纳米结构、特别是基于InP的纳米结构由于其兼容的发射范围而提供最知名的镉基材料替代品。

[0350] 在一些实施方案中,纳米结构不含镉。如本文所用,术语“不含镉”意指该纳米结构含不到100ppm重量的镉。有害物质限制(RoHS)合规性定义要求在原始均匀前体材料中镉不得多于0.01重量%(100ppm)。本公开的无Cd纳米结构中镉的水平受前体材料中痕量金属浓度的限制。用于无Cd纳米结构的前体材料中的痕量金属(包括镉)浓度可通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析来测量,并且在十亿分之几(ppb)的水平。在一些实施方案中,“无镉”的纳米结构含不到约50ppm、不到约20ppm、不到约10ppm、或不到约1ppm的镉。

[0351] 在一些实施方案中,核为III-V族纳米结构。在一些实施方案中,核为选自BN、BP、BAs、BSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs和InSb的III-V族纳米晶。在一些实施方案中,核为InP纳米晶。

[0352] III-V族纳米结构的合成已见述于美国专利号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中以及美国专利申请公开号2015/236195中。III-V族纳米结构的合成还已见述于Wells,R.L.等人,“The use of tris(trimethylsilyl)arsine to prepare gallium arsenide and indium arsenide,”*Chem.Mater.*1:4-6(1989)和Guzelian,A.A.等人,“Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots,”*Appl.Phys.Lett.*69:1432-1434(1996)中。

[0353] 基于InP的纳米结构的合成已见述于例如以下文献中:Xie,R.等人,“Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared,”*J.Am.Chem.Soc.*129:15432-15433(2007);Micic,O.I.等人,“Core-shell quantum dots of lattice-matched ZnCdSe_2 shells on InP cores:Experiment and theory,”*J.Phys.Chem.B*104:12149-12156(2000);Liu,Z.等人,“Coreduction colloidal synthesis of III-V nanocrystals:The case of InP,”*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*47:3540-3542(2008);Li,L.等人,“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.等人, "Highly luminescent InP/GaP/ZnS nanocrystals and their application to white light-emitting diodes," J.Am.Chem.Soc.134:3804-3809 (2012); Nann, T.等人, "Water splitting by visible light: A nanophotocathode for hydrogen production," Angew.Chem.Int.Ed.49:1574-1577 (2010); Borchert, H.等人, "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.等人, "One-pot fabrication of high-quality InP/ZnS (core/shell) quantum dots and their application to cellular imaging," Chemphyschem.10:1466-1470 (2009); Xu, S.等人, "Rapid synthesis of high-quality InP nanocrystals," J.Am.Chem.Soc.128:1054-1055 (2006); Micic, O.I.等人, "Size-dependent spectroscopy of InP quantum dots," J.Phys.Chem.B 101:4904-4912 (1997); Haubold, S.等人, "Strongly luminescent InP/ZnS core-shell nanoparticles," Chemphyschem.5:331-334 (2001); CrosGagneux, A.等人, "Surface chemistry of InP quantum dots: A comprehensive study," J.Am.Chem.Soc.132:18147-18157 (2010); Micic, O.I.等人, "Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP₂ quantum dots," J.Phys.Chem.99:7754-7759 (1995); Guzelian, A.A.等人, "Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals," J.Phys.Chem.100:7212-7219 (1996); Lucey, D.W.等人, "Monodispersed InP quantum dots prepared by colloidal chemistry in a non-coordinating solvent," Chem.Mater.17:3754-3762 (2005); Lim, J.等人, "InP@ZnSeS, core@composition gradient shell quantum dots with enhanced stability," Chem.Mater.23:4459-4463 (2011); 和 Zan, F.等人, "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)。

[0354] 在一些实施方案中,核是掺杂的。在一些实施方案中,纳米晶核的掺杂剂包含金属,包括一种或多种过渡金属。在一些实施方案中,掺杂剂为选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au的过渡金属以及它们的组合。在一些实施方案中,掺杂剂包含非金属。在一些实施方案中,掺杂剂为ZnS、ZnSe、ZnTe、CdSe、CdS、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、CuInS₂、CuInSe₂、AlN、AlP、AlAs、GaN、GaP或GaAs。

[0355] 纳米结构上的无机壳包覆是“裁剪”其电子结构的通用方法。另外,无机壳的沉积可通过表面缺陷的钝化而产生更稳健的颗粒。Ziegler, J.等人, Adv.Mater.20:4068-4073 (2008)。例如,可在具有较窄带隙——如CdSe或InP——的核上沉积较宽带隙半导体材料如ZnS的壳以提供其中激子被限制在核内的结构。这种手段将增大辐射复合的可能性并使得可以合成量子产率接近于一的非常高效的量子点和薄壳包覆。

[0356] 在某些实施方案中,纳米结构包含第一材料的核和至少一个第二(或第三等等)材

料的壳,其中不同的材料类型围绕例如纳米线的长轴、支化纳米线的臂的长轴或纳米晶的中心而放射状分布。壳可以但不一定完全覆盖相邻的材料以被认为是壳或使纳米结构被认为是异质结构;例如,以一种材料的核覆盖有第二种材料的小岛为特征的纳米晶是异质结构。在其他实施方案中,不同的材料类型分布在纳米结构内不同的位置处;例如,沿着纳米线的主(长)轴或沿着支化纳米线的臂的长轴。异质结构内的不同区域可包含完全不同的材料,或者不同的区域可包含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)。

[0357] 在一些实施方案中,本公开的纳米结构包含核和至少一个壳。在一些实施方案中,本公开的纳米结构包含核和至少两个壳。壳可例如增大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,纳米结构包含具有不同壳材料的壳。

[0358] 用于制备壳的示例性材料包括但不限于Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(包括金刚石)、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。

[0359] 在一些实施方案中,壳为锌源、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,壳为锌源、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,壳为锌源、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,壳为锌和硫的混合物;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,壳为锌和硒的混合物。在一些实施方案中,壳为锌和硫的混合物。

[0360] 用于本公开的实践中的示例性核/壳发光纳米晶包括但不限于(表示为核/壳)CdSe/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS和CdTe/ZnS。在一些实施方案中,核/壳发光纳米晶为ZnSe/ZnS。核/壳纳米结构的合成在美国专利号9,169,435中公开。

[0361] 在一些实施方案中,纳米结构包含核和至少两个壳。在一些实施方案中,一个壳为锌和硒的混合物,一个壳为锌和硫的混合物。在一些实施方案中,核/壳/壳纳米结构为InP/ZnSe/ZnS。

[0362] 发光纳米晶可由不透氧的材料制成,从而简化量子点膜层中量子点的氧阻挡要求和光稳定化。在示例性的实施方案中,发光纳米晶被包覆以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,如下文更详细地讨论的。发光纳米晶可被进一步包覆以一个或多个包含一种或多种材料如氧化硅、氧化铝或氧化钛(例如, SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3)的无机层以气密封量子点。

[0363] 在一些实施方案中,纳米结构群体发射红光、绿光或蓝光。在一些实施方案中,可控制红光、绿光和蓝光的相应比例以实现由结合有纳米结构膜的显示器件发射的白光的理想白点。

[0364] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一个群体的纳米结构材料。在一些

实施方案中,纳米结构组合物包含1至5种、1至4种、1至3种、1至2种、2至5种、2至4种、2至3种、3至5种、3至4种、或4至5种纳米结构材料的群体。可组合任何合适比率的纳米结构群体以产生所需的纳米结构组合物特性。

[0365] 在一些实施方案中,纳米结构组合物中纳米结构群体的重量百分数在约0.0001%至约5%之间、约0.0001%至约4%之间、约0.0001%至约3%之间、约0.0001%至约2%之间、约0.0001%至约1%之间、约0.0001%至约0.5%之间、约0.0001%至约0.1%之间、约0.0001%至0.01%之间、约0.0001%至约0.001%之间、约0.001%至约5%之间、约0.001%至约4%之间、约0.001%至约3%之间、约0.001%至约2%之间、约0.001%至约1%之间、约0.001%至约0.5%之间、约0.001%至约0.1%之间、约0.001%至0.01%之间、约0.01%至约5%之间、约0.01%至约4%之间、约0.01%至约3%之间、约0.01%至约2%之间、约0.01%至约1%之间、约0.01%至约0.5%之间、约0.01%至约0.1%之间、约0.1%至约5%之间、约0.1%至约4%之间、约0.1%至约3%之间、约0.1%至约2%之间、约0.1%至约1%之间、约0.1%至约0.5%之间、约0.5%至约5%之间、约0.5%至约4%之间、约0.5%至约3%之间、约0.5%至约2%之间、约0.5%至约1%之间、约1%至约5%之间、约1%至约4%之间、约1%至约3%之间、或约1%至约2%之间。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0366] 在一些实施方案中,纳米结构模制品中纳米结构群体的重量百分数在约0.0001%至约5%之间、约0.0001%至约4%之间、约0.0001%至约3%之间、约0.0001%至约2%之间、约0.0001%至约1%之间、约0.0001%至约0.5%之间、约0.0001%至约0.1%之间、约0.0001%至0.01%之间、约0.0001%至约0.001%之间、约0.001%至约5%之间、约0.001%至约4%之间、约0.001%至约3%之间、约0.001%至约2%之间、约0.001%至约1%之间、约0.001%至约0.5%之间、约0.001%至约0.1%之间、约0.001%至0.01%之间、约0.01%至约5%之间、约0.01%至约4%之间、约0.01%至约3%之间、约0.01%至约2%之间、约0.01%至约1%之间、约0.01%至约0.5%之间、约0.01%至约0.1%之间、约0.1%至约5%之间、约0.1%至约4%之间、约0.1%至约3%之间、约0.1%至约2%之间、约0.1%至约1%之间、约0.1%至约0.5%之间、约0.5%至约5%之间、约0.5%至约4%之间、约0.5%至约3%之间、约0.5%至约2%之间、约0.5%至约1%之间、约1%至约5%之间、约1%至约4%之间、约1%至约3%、或约1%至约2%之间。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0367] 第一配体

[0368] 在一些实施方案中,纳米结构包含结合到其表面的第一配体。在一些实施方案中,纳米结构包括包含第一配体的包覆层以保护量子点免受外部湿气和氧化、控制聚集并允许纳米结构在基质材料中的分散。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中及美国专利申请公开号2008/237540、2008/281010和2010/110728中公开的那些。

[0369] 在一些实施方案中,纳米结构包含多部分配体结构,如美国专利申请公开号2008/237540中公开的三部分配体结构,其中头段、尾段和中段/主体段是独立制备的并针对其特定功能进行了优化,然后将其组合为具有理想功能的完整表面配体。

[0370] 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。合适的配体提供:具有低氧渗透性的有效且牢固的键合量子点封装;沉淀或分离成基质材料中的相畴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;并且是可商购获得的材料或可

易于由可商购获得的材料配制。

[0371] 在一些实施方案中,第一配体为聚合物、玻璃态聚合物、有机硅、羧酸、二羧酸、多元羧酸、丙烯酸、膦酸、膦酸酯、膦、氧化膦、硫或胺。

[0372] 在一些实施方案中,第一配体包含长烷基链。在一些实施方案中,第一配体为烷基羧酸。在一些实施方案中,第一配体为油酸酯配体。在一些实施方案中,第一配体为烷基膦。在一些实施方案中,第一配体为烷基氧化膦。在一些实施方案中,第一配体为三己基氧化膦、三辛基氧化膦(TOPO)或十三烷基氧化膦。

[0373] 聚(环氧烷)配体

[0374] 纳米结构的稳定化中采用的配体通常属于中性L-型配体或X-型配体,L型配体与晶体的阳离子和阴离子结合,而X-型配体则选择性地与阳离子组分结合。L-型配体将其孤电子对给予表面金属原子,从而创建配价(dative)(配位共价)键。L-型配体的实例有胺、硫醇、膦和氧化膦。X-型配体通常为与量子点表面处带正电荷的位点结合的一价原子。X-型配体的实例有羧酸盐、膦酸盐和硫醇盐。

[0375] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体包含聚(环氧烷)主链。在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体包含至少一个连接到聚(环氧烷)主链的官能团。在一些实施方案中,所述至少一个官能团可作为中性L-型结合配体(例如, $R-COOH$)结合到II-VI纳米晶表面。在一些实施方案中,所述至少一个官能团可作为给电子的X-型配体(例如, $R-COO^-$)结合到II-VI纳米晶表面。

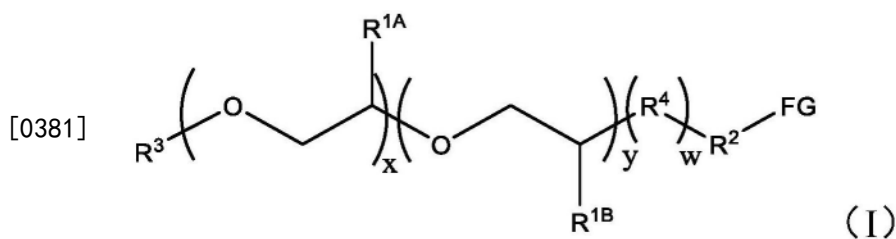
[0376] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有至少一个官能团。在一些实施方案中,所述至少一个官能团为 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-C(=O)OH$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-N_3$ 或 $-Si(OR^{IV})_3$ 。

[0377] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体为官能团封端聚(环氧烷)的混合物、环氧烷的共聚物、以及它们的组合。在一些实施方案中,官能团封端聚(环氧烷)包含环氧烷的共聚物。在一些实施方案中,共聚物为无规共聚物或嵌段共聚物。在一些实施方案中,嵌段共聚物为二嵌段共聚物或三嵌段共聚物。在一些实施方案中,共聚物基于环氧丙烷(P0)、环氧乙烷(E0)、或P0和E0的混合物。在一些实施方案中,共聚物为P0和E0的混合物。

[0378] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体包含环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物、聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)二嵌段共聚物、聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)-聚(环氧乙烷)三嵌段共聚物、聚(环氧丙烷)-聚(环氧乙烷)-聚(环氧丙烷)三嵌段共聚物或它们的组合。

[0379] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体包含P0和E0的共聚物。在一些实施方案中,环氧乙烷基团与环氧丙烷基团的比率足够高,使得聚(环氧烷)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的比率足够低,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:环氧丙烷基团的比率在约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之间。

[0380] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式I的结构:



[0382] 其中：

[0383] x为1至100；

[0384] y为0至100；

[0385] w为0或1；

[0386] R^{1A} 和 R^{1B} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基；

[0387] R^2 为 C_{1-20} 烷基；

[0388] R^3 为H、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基；

[0389] R^4 为-O-、-OC(=O)-、酰氨基或 C_{1-20} 烷基；和

[0390] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{IV})₃；和

[0391] 每一个 R^{IV} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基，

[0392] 前提条件是当FG为-SH时， R^{1A} 和 R^{1B} 不能都为H。

[0393] 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。

[0394] x的值应理解为受词语“约”的修饰。因此，值x=1应理解为指 $x=1\pm0.1$ 。例如，值x=1应理解为指0.9至1.1。

[0395] 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。

[0396] y的值应理解为受词语“约”的修饰。因此，值y=1应理解为指 $y=1\pm0.1$ 。例如，值y=1应理解为指0.9至1.1。

[0397] 在一些实施方案中，x与y的比率在约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之间。在一些实施方案中，x与y的比率为约19:3。

[0398] 在一些实施方案中，w为1。在一些实施方案中，w为0。

[0399] 在一些实施方案中， R^{1A} 为H。在一些实施方案中， R^{1A} 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中， R^{1A} 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中， R^{1A} 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中， R^{1A} 为-CH₃。

[0400] 在一些实施方案中， R^{1B} 为H。在一些实施方案中， R^{1B} 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中， R^{1B} 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中， R^{1B} 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中， R^{1B} 为-CH₃。

[0401] 在一些实施方案中， R^{1A} 为H并且 R^{1B} 为-CH₃。在一些实施方案中， R^{1A} 为-CH₃并且 R^{1B} 为H。在一些实施方案中， R^{1A} 为H并且 R^{1B} 为H。在一些实施方案中， R^{1A} 为-CH₃并且 R^{1B} 为-CH₃。

[0402] 在一些实施方案中， R^2 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中， R^2 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中， R^2 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中， R^2 为-CH₂CH₂-。

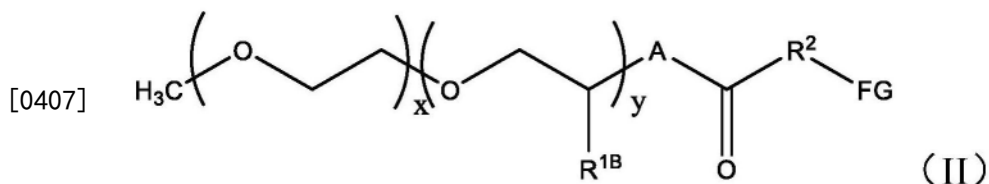
[0403] 在一些实施方案中， R^3 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中， R^3 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施

方案中, R^3 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^3 为 $-CH_3$ 。在一些实施方案中, R^3 为 C_{3-8} 环烷基。在一些实施方案中, R^3 为 C_{6-14} 芳基。在一些实施方案中, R^3 为苯基、萘基、菲基、蒽基、茚基、萘基、联苯基、亚联苯基或苄基。

[0404] 在一些实施方案中, R^4 为 $-O-$ 。在一些实施方案中, R^4 为 $-OC(=O)-$ 。在一些实施方案中, R^4 为酰氨基。在一些实施方案中, R^4 为 $-NHC(=O)-$ 。在一些实施方案中, R^4 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^4 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^4 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^4 为 $-CH_2-$ 。

[0405] 在一些实施方案中, FG 为 $-OH$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-NH_2$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-C(=O)OH$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-P(=O)(OH)_2$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-N_3$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-Si(OR^{IV})_3$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-Si(OH)_3$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-Si(OCH_3)_3$ 。在一些实施方案中, FG 为 $-Si(OCH_2CH_3)_3$ 。

[0406] 在其中式 I 中 w 为 1、 R^{1A} 为 H、 R^3 为 $-CH_3$ 并且 R^4 为 $-OC(=O)-$ 或 $-NHC(=O)-$ 的一些实施方案中, 聚(环氧烷)配体具有式 II 的结构:



[0408] 其中:

[0409] x 为 1 至 100;

[0410] y 为 0 至 100;

[0411] A 为 $-O-$ 或 $-N-$;

[0412] R^{1B} 为 H 或 C_{1-20} 烷基;

[0413] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0414] FG 为 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 、 $-C(=O)OH$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 、 $-N_3$ 或 $-Si(OR^{IV})_3$; 和

[0415] 每一个 R^{IV} 独立地为 H 或 C_{1-20} 烷基,

[0416] 前提条件是当 FG 为 $-SH$ 时, R^{1B} 不为 H。

[0417] 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。

[0418] 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。

[0419] 在一些实施方案中, x 与 y 的比率在约 15:1 至约 1:15、约 15:1 至约 1:10、约 15:1 至约 1:5、约 10:1 至约 1:15、约 10:1 至约 1:10、约 10:1 至约 1:5、约 5:1 至约 1:15、约 5:1 至约 1:10、或约 5:1 至约 1:5 之间。在一些实施方案中, x 与 y 的比率为约 19:3。

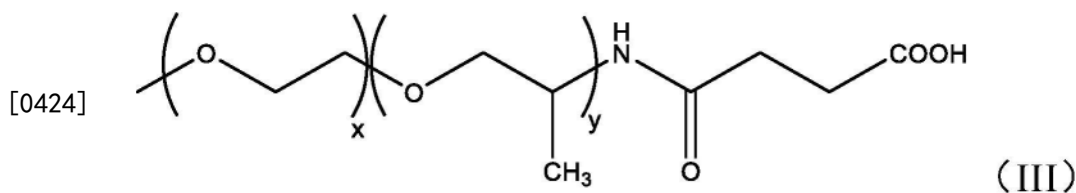
[0420] 在一些实施方案中, A 为 $-O-$ 。在一些实施方案中, A 为 $-N-$ 。

[0421] 在一些实施方案中, R^{1B} 为 H。在一些实施方案中, R^{1B} 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 为 $-CH_3$ 。

[0422] 在一些实施方案中, R^2 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^2 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施

方案中, R^2 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^2 为 $-CH_2CH_2-$ 。

[0423] 在其中式II中 R^{1B} 为 $-CH_3$ 、A 为 $-NH-$ 、 R^2 为 $-CH_2CH_2-$ 并且 FG 为 $-C(=O)OH$ 的实施方案中, 聚(环氧烷)配体具有式III的结构:



[0425] 其中:

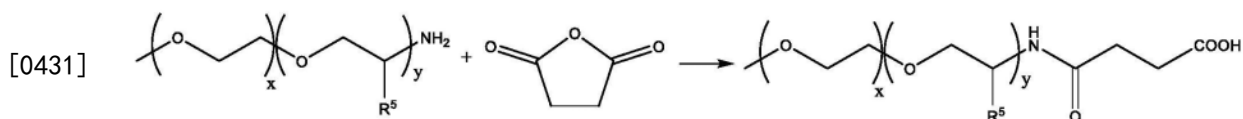
[0426] x 为 1 至 100; 和

[0427] y 为 1 至 100。

[0428] 在一些实施方案中, x 为 1, y 为 9。在一些实施方案中, x 为 19, y 为 3。在一些实施方案中, x 为 6, y 为 29。在一些实施方案中, x 为 31, y 为 10。

[0429] 在一些实施方案中, 聚(环氧烷)配体通过方案1中所示的反应由胺封端的聚合物制备。

[0430] 方案1



[0432] 其中:

[0433] x 为 1 至 100;

[0434] y 为 1 至 100; 和

[0435] R^5 为 H 或 C_{1-20} 烷基。

[0436] 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。

[0437] 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。

[0438] 在一些实施方案中, R^5 为 H。在一些实施方案中, R^5 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^5 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^5 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^5 为 $-CH_3$ 。

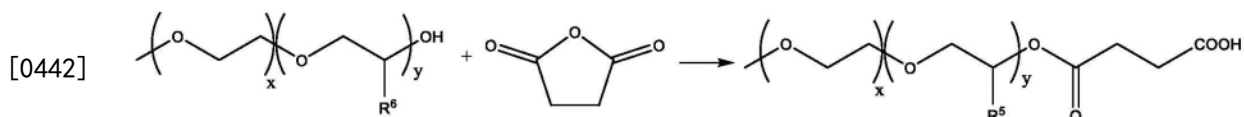
[0439] 在一些实施方案中, 胺封端聚合物为可自 Huntsman Petrochemical Corporation 商购获得的胺封端聚合物。在一些实施方案中, 方案1的胺封端聚合物具有 $x=1$ 、 $y=9$ 和 $R^5 = -CH_3$ 并为 **Jeffamine[®] M-600** (Huntsman Petrochemical Corporation (德克萨斯州))。

Jeffamine[®] M-600 具有大约 600 的分子量。在一些实施方案中, 方案1的胺封端聚合物具有 $x=19$ 、 $y=3$ 和 $R^5 = -CH_3$ 并为 **Jeffamine[®] M-1000** (Huntsman Petrochemical Corporation (德克萨斯州))。**Jeffamine[®] M-1000** 具有大约 1,000 的分子量。在一些实施方案中, 方案1的胺封端聚合物具有 $x=6$ 、 $y=29$ 和 $R^5 = -CH_3$ 并为 **Jeffamine[®] M-2005** (Huntsman

Petrochemical Corporation (德克萨斯州))。Jeffamine[®] M-2005具有大约2,000的分子量。在一些实施方案中,方案1的胺封端聚合物具有 $x=31$ 、 $y=10$ 和 $R^5=-CH_3$ 并为Jeffamine[®] M-2070 (Huntsman Petrochemical Corporation (德克萨斯州))。Jeffamine[®] M-2070具有大约2,000的分子量。

[0440] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体通过方案2中所示的反应由羟基封端的聚合物制备。

[0441] 方案2



[0443] 其中:

[0444] x 为1至100;

[0445] y 为1至100;和

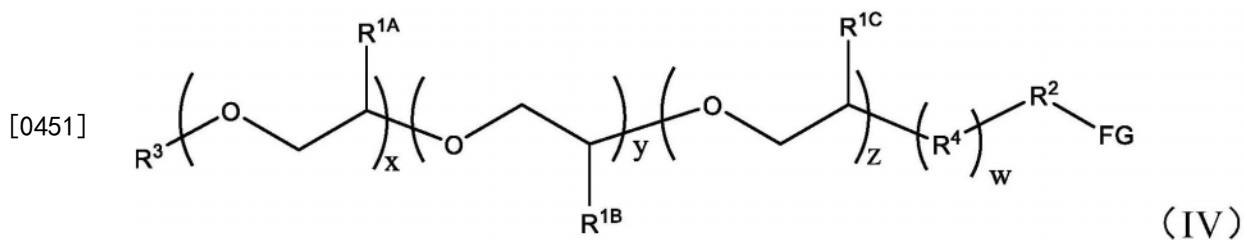
[0446] R^6 为H或 C_{1-20} 烷基。

[0447] 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。

[0448] 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。

[0449] 在一些实施方案中, R^6 为H。在一些实施方案中, R^6 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^6 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^6 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^6 为 CH_3 。

[0450] 在一些实施方案中,聚(环氧烷)配体具有式IV的结构:



[0452] 其中:

[0453] x 为1至100;

[0454] y 为1至100;

[0455] z 为1至100;

[0456] w 为0或1;

[0457] R^{1A} 、 R^{1B} 和 R^{1C} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基;

[0458] R^2 为 C_{1-20} 烷基;

[0459] R^3 为H、 C_{1-20} 烷基、 C_{3-8} 环烷基或 C_{6-14} 芳基;

[0460] R^4 为-O-、-OC(=O)-、酰氨基或 C_{1-20} 烷基;

[0461] FG为-OH、-SH、-NH₂、-C(=O)OH、-P(=O)(OH)₂、-N₃或-Si(OR^{1V})₃;和

- [0462] 每一个 R^{1V} 独立地为H或 C_{1-20} 烷基,
- [0463] 前提条件是当FG为-SH时, R^{1A} 、 R^{1B} 和 R^{1C} 不能都为H。
- [0464] 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1至50。在一些实施方案中,x为1至20。在一些实施方案中,x为1至10。
- [0465] 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50。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。
- [0466] 在一些实施方案中,z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,z为1至50。在一些实施方案中,z为1至20。在一些实施方案中,z为1至10。
- [0467] 在一些实施方案中,w为1。在一些实施方案中,w为0。
- [0468] 在一些实施方案中, R^{1A} 为H。在一些实施方案中, R^{1A} 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^{1A} 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^{1A} 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^{1A} 为-CH₃。
- [0469] 在一些实施方案中, R^{1B} 为H。在一些实施方案中, R^{1B} 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^{1B} 为-CH₃。
- [0470] 在一些实施方案中, R^{1C} 为H。在一些实施方案中, R^{1C} 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^{1C} 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^{1C} 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^{1C} 为-CH₃。
- [0471] 在一些实施方案中, R^{1A} 为H, R^{1B} 为-CH₃, R^{1C} 为H。
- [0472] 在一些实施方案中, R^{1A} 为-CH₃, R^{1B} 为H, R^{1C} 为-CH₃。
- [0473] 在一些实施方案中, R^2 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^2 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^2 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^2 为-CH₂CH₂-。
- [0474] 在一些实施方案中, R^3 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^3 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^3 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^3 为-CH₃。在一些实施方案中, R^3 为 C_{3-8} 环烷基。在一些实施方案中, R^3 为 C_{6-14} 芳基。在一些实施方案中, R^3 为苯基、萘基、菲基、蒽基、茚基、萘基、联苯基、亚联苯基和茚基基团。
- [0475] 在一些实施方案中, R^4 为-O-。在一些实施方案中, R^4 为-OC(=O)-。在一些实施方案中, R^4 为酰氨基。在一些实施方案中, R^4 为-NHC(=O)-。在一些实施方案中, R^4 为 C_{1-20} 烷基。在一些实施方案中, R^4 为 C_{1-10} 烷基。在一些实施方案中, R^4 为 C_{1-5} 烷基。在一些实施方案中, R^4 为-CH₂-。
- [0476] 在一些实施方案中,FG为-OH。在一些实施方案中,FG为-SH。在一些实施方案中,FG为-NH₂。在一些实施方案中,FG为-C(=O)OH。在一些实施方案中,FG为-P(=O)(OH)₂。在一些实施方案中,FG为-N₃。在一些实施方案中,FG为-Si(OR^{1C})₃。在一些实施方案中,FG为-Si(OH)₃。在一些实施方案中,FG为-Si(OCH₃)₃。在一些实施方案中,FG为-Si(OCH₂CH₃)₃。
- [0477] 配体交换
- [0478] 在一些实施方案中,本公开涉及用于交换纳米结构上的配体的方法。在一些实施方案中,纳米结构上的第一配体与聚(环氧烷)配体交换。聚(环氧烷)配体的至少一个官能团取代非共价结合到纳米结构的天然疏水性配体,并提供聚(环氧烷)配体在纳米结构表面上的稳定锚定。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0479] 在一些实施方案中,本公开涉及用第二配体替换纳米结构上的第一配体的方法。在一些实施方案中,第二配体为聚(环氧烷)配体。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0480] 在一些实施方案中,本公开涉及用第二配体替换纳米结构上的第一配体的方法,其包括:

[0481] 使包含具有非共价结合到纳米结构的第一配体的纳米结构群体与作为第二配体的聚(环氧烷)配体的反应混合物混合,使得第二配体取代第一配体并且非共价结合到纳米结构。

[0482] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0483] 在一些实施方案中,混合在约0℃至约200℃、约0℃至约150℃、约0℃至约100℃、约0℃至约80℃、约20℃至约200℃、约20℃和约150℃、约20℃至约100℃、约20℃至约80℃、约50℃至约200℃、约50℃至约150℃、约50℃至约100℃、约50℃至约80℃、约80℃至约200℃、约80℃至约150℃、约80℃至约100℃、约100℃至约200℃、约100℃至约150℃、或约150℃至约200℃之间的温度下进行。在一些实施方案中,混合在约50℃至约100℃之间的温度下进行。在一些实施方案中,混合在约80℃的温度下进行。

[0484] 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小时的时间段。在一些实施方案中,混合进行约40分钟至约2小时的时间段。在一些实施方案中,混合进行约1小时的时间段。在一些实施方案中,混合进行约2小时的时间段。

[0485] 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、1,4-丁二醇二乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、三乙酸甘油酯、乙酸庚酯、乙酸己酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇单丁醚、二(丙二醇)二甲醚、二乙二醇乙基甲基醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇二乙醚、甲基乙基酮、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。在一些实施方案中,溶剂为甲苯。在一些实施方案中,溶剂为氯仿。在一些实施方案中,溶剂为甲苯和氯仿的混合物。在一些实施方案中,溶剂为丙二醇甲醚乙酸酯。在一些实施方案中,溶剂为1,4-丁二醇二乙酸酯。在一些实施方案中,溶剂为乙酸己酯。

[0486] 在一些实施方案中,纳米结构为量子点。量子点与聚(环氧烷)配体的比率可通过在所需波长下测量储备溶液的光密度来确定。例如,为了达到5.0mg/mL/OD₄₆₀的配体比率,可将4.0mL光密度为10(在1cm光程的比色皿中于460nm的波长下测量)的量子点储备溶液与200mg聚(环氧烷)配体合并。再者,为了达到2.5mg/mL/OD₄₆₀的配体比率,可将4.0mL光密度为10(在1cm光程的比色皿中于460nm的波长下测量)的量子点储备溶液与100mg聚(环氧烷)配体合并。

[0487] 在一些实施方案中,通过光密度(在约450nm至约600nm之间的波长下)测得,量子点与聚(环氧烷)配体的比率在约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之间。

[0488] 在一些实施方案中,通过光密度(在约460nm的波长下)测得,量子点与聚(环氧烷)配体的比率在约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之间。

[0489] 在一些实施方案中,通过光密度(在约600nm至约750nm之间的波长下)测得,量子点与聚(环氧烷)配体的比率在约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之间。

[0490] 被聚(环氧烷)配体取代的第一配体的百分数可通过¹H NMR测量。在一些实施方案中,被聚(环氧烷)配体取代的第一配体的百分数在约10%至约100%、约10%至约80%、约10%至约60%、约10%至约40%、约10%至约30%、约10%至约20%、约20%至约100%、约20%至约80%、约20%至约60%、约20%至约40%、约20%至约30%、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%之间。

[0491] 纳米结构群体中包含聚(环氧烷)配体的纳米结构的百分数可通过¹H NMR测量。在一些实施方案中,纳米结构群体中包含聚(环氧烷)配体的纳米结构的百分数在约10%至约100%、约10%至约80%、约10%至约60%、约10%至约40%、约10%至约30%、约10%至约20%、约20%至约100%、约20%至约80%、约20%至约60%、约20%至约40%、约20%至约30%、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%之间。

[0492] 反应性稀释剂

[0493] 在一些实施方案中,纳米结构分散在反应性稀释剂中。合适的反应性稀释剂在用来制备和贮存纳米结构组合物的条件下与纳米结构基本不反应,但能够发生反应形成聚合物和/或互穿网络。

[0494] 在一些实施方案中,反应性稀释剂能够进行自由基聚合反应。在一些实施方案中,反应性稀释剂包含一种或多种单体。在一些实施方案中,反应性稀释剂包含一种或多种低聚物。

[0495] 在一些实施方案中,反应性稀释剂具有可自由基聚合的基团。在一些实施方案中,可自由基聚合的基团为烯键式不饱和基团。在一些实施方案中,烯键式不饱和基团为丙烯酰氧基基团、丙烯酰氧基烷基基团、甲基丙烯酰氧基基团、甲基丙烯酰氧基烷基基团、丙烯酰胺基团、甲基丙烯酰胺基团、乙烯氧基基团、碳酸乙烯酯基团、O-乙烯基氨基甲酸酯基团、

N-乙烯基氨基甲酸酯基团、芳族乙烯基基团或乙烯基基团。

[0496] 在一些实施方案中,反应性稀释剂为丙烯酸酯。在一些实施方案中,丙烯酸酯为单一丙烯酸酯化合物或不同丙烯酸酯化合物的混合物。在一些实施方案中,丙烯酸酯是单官能的、二官能的、三官能的或更高官能度的。

[0497] 在一些实施方案中,丙烯酸酯是单官能的。在一些实施方案中,单官能丙烯酸酯为丙烯酸异冰片酯、丙烯酸四氢糠酯、乙氧基化的丙烯酸苯酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸己内酯、壬基酚丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、乙氧基化邻-苯基苯酚丙烯酸酯、N-[2-(丙烯酰氧基)乙基]邻苯二甲酰亚胺、琥珀酸2-丙烯酰氧基乙酯或丙烯酸缩水甘油酯。在一些实施方案中,单官能丙烯酸酯为丙烯酸异冰片酯。

[0498] 在一些实施方案中,丙烯酸酯是双官能的。在一些实施方案中,双官能丙烯酸酯为三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 833 s)、二噁烷甘油二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** CD 536)、1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 213)、1,6-己二醇二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 238)、乙氧基化的1,6-己二醇二丙烯酸酯、3-甲基1,5-戊二醇二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 341)、三丙二醇二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 306)、新戊二醇二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 247)、丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯 (**KAYARAD®** R-684)、1,4-二羟甲基环己烷二丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷二丙烯酸酯、双(4-羟基环己基)甲烷二丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯或二丙二醇二丙烯酸酯。在一些实施方案中,双官能丙烯酸酯为二丙二醇二丙烯酸酯。在一些实施方案中,丙烯酸酯为1,4-丁二醇二丙烯酸酯。

[0499] 在一些实施方案中,丙烯酸酯为芳族双官能丙烯酸酯。在一些实施方案中,芳族双官能丙烯酸酯为双酚A聚乙二醇二醚二丙烯酸酯 (**KAYARAD®** R-551)、2,2'-亚甲基双[对-亚苯基聚(氧乙烯)氧基]二乙基二丙烯酸酯 (**KAYARAD®** R-712)、对苯二酚二丙烯酸酯、4,4'-二羟基联苯二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚F二丙烯酸酯、双酚S二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的双酚F二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的双酚S二丙烯酸酯或双酚A环氧二丙烯酸酯。

[0500] 在一些实施方案中,丙烯酸酯为聚乙二醇二官能丙烯酸酯。在一些实施方案中,聚乙二醇二官能丙烯酸酯为四乙二醇二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 268)、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 259)、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 344)。

[0501] 在一些实施方案中,丙烯酸酯为三官能丙烯酸酯或具有甚至更高官能度的丙烯酸酯。在一些实施方案中,丙烯酸酯为己烷-2,4,6-三醇三丙烯酸酯、三丙烯酸甘油酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的三丙烯酸甘油酯、乙氧基化或丙氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 399)、季戊四醇三丙烯酸酯 (**SARTOMER®** 444)、季戊四醇四丙烯酸

酯(SARTOMER® 295)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(SARTOMER® 351)、三(2-丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(SARTOMER® 368)、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(SARTOMER® 454)或二季戊四醇五丙烯酸酯(SARTOMER® 9041)。在一些实施方案中,丙烯酸酯是三元酚的三缩水甘油醚和含三个羟基基团的苯酚或甲酚酚醛清漆(苯酚-甲醛缩聚物)与丙烯酸的芳族三丙烯酸酯反应产物。

[0502] 在一些实施方案中,丙烯酸酯为多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯。氨基甲酸酯丙烯酸酯可通过例如以下来制备:使羟基封端聚氨基甲酸酯与丙烯酸反应或通过使异氰酸酯封端预聚物与羟烷基丙烯酸酯反应以给出氨基甲酸酯丙烯酸酯。在一些实施方案中,氨基甲酸酯丙烯酸酯由聚酯二醇、脂族异氰酸酯或羟烷基丙烯酸酯制备。

[0503] 在一些实施方案中,丙烯酸酯为更高官能度的丙烯酸酯,包括超支化聚酯类型。在一些实施方案中,丙烯酸酯为可商购获得的丙烯酸酯,如得自SARTOMER®的CN2301、CN2302、CN2303、CN2304。

[0504] 在一些实施方案中,丙烯酸酯为可商购获得的丙烯酸酯,如得自Nippon Kayaku Co.,Ltd.(日本东京)的KAYARAD® D-310、D-330、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-21、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、T-1420、PET-30、THE-330和RP-1040;得自Nippon Kayaku Co.,Ltd.(日本东京)的R-526、R-604、R-011、R-300和R-205;得自Toagosei Chemical Industry Co.,Ltd.(日本东京)的ARONIX® M-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200和M-6400;得自Kyoisha Chemical Industry Co.,Ltd.(日本大阪)的light acrylate BP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA和DCP-A;得自Daichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.(日本东京)的New Frontier BPE-4、TEICA、BR-42M和GX-8345;得自Nippon Steel Chemical Co.,Ltd.(日本东京)的ASF-400;得自Showa Highpolymer Co.,Ltd.(日本东京)的Ripoxy SP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010和SP-4060;得自Shin-Nakamura Chemical Industry Co.,Ltd.(日本和歌山)的NK Ester A-BPE-4;得自Mitsubishi Chemical Co.,Ltd.(日本东京)的SA-1002;或得自Osaka Organic Chemical Industry Co.,Ltd.(日本大阪)的Viscoat-195、Viscoat-230、Viscoat-260、Viscoat-310、Viscoat-214HP、Viscoat-295、Viscoat-300、Viscoat-360、Viscoat-GPT、Viscoat-400、Viscoat-700、Viscoat-540、Viscoat-3000和Viscoat-3700。

[0505] 在一些实施方案中,反应性稀释剂为甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯为单一甲基丙烯酸酯化合物或不同的甲基丙烯酸酯化合物的混合物。在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯是单官能的、二官能的、三官能的或更高官能度的。

[0506] 在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯是单官能的。在一些实施方案中,单官能甲基丙烯酸酯为甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、乙氧基化的甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸己内酯、壬基酚甲基丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0507] 在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯为脂族或环脂族二官能甲基丙烯酸酯,如1,4-

二羟基甲基环己烷二甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基-环己基)丙烷二甲基丙烯酸酯、双(4-羟基环己基)甲烷二甲基丙烯酸酯或1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯为1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯。

[0508] 在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯为芳族二官能甲基丙烯酸酯,如乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 101K)、乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 348L)、乙氧基化(3)双酚A二甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 348C)、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 150)、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 540)、乙氧基化(10)双酚A二甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 480)、对苯二酚二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸4,4'-二羟基联苯酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、双酚F二甲基丙烯酸酯、双酚S二甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的双酚F二甲基丙烯酸酯或者乙氧基化或丙氧基化的双酚S二甲基丙烯酸酯。

[0509] 在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯为三官能甲基丙烯酸酯或具有更高官能度的甲基丙烯酸酯,如三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 834)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 350)、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯(**SARTOMER®** 367)、己烷-2,4,6-三醇三甲基丙烯酸酯、三甲基丙烯酸甘油酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的三甲基丙烯酸甘油酯、乙氧基化或丙氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三甲基丙烯酸酯或二季戊四醇单羟基五甲基丙烯酸酯。

[0510] 在一些实施方案中,甲基丙烯酸酯是芳族三官能甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中,芳族三官能甲基丙烯酸酯是三元酚的三缩水甘油醚和含三个羟基基团的苯酚或甲酚酚醛清漆与甲基丙烯酸酯的反应产物。在一些实施方案中,芳族三甲基丙烯酸酯是三元酚的三缩水甘油醚和含三个羟基基团的苯酚或甲酚酚醛清漆与甲基丙烯酸酯的反应产物。

[0511] 在一些实施方案中,反应性稀释剂选自丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸月桂酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,4-丁二醇丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯及其组合。

[0512] 在一些实施方案中,反应性稀释剂为环氧单体。在一些实施方案中,环氧单体为3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯、氧化环己烯、二氧化柠檬烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、 α -乙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丙基丙烯酸缩水甘油酯、 α -正丁基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧丁酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧丁酯、丙烯酸-6,7-环氧庚酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-环氧庚酯、邻-乙烯基苄基缩水甘油醚、间-乙烯基苄基缩水甘油醚或对-乙烯基苄基缩水甘油醚。在一些实施方案中,环氧单体为二氧化柠檬烯。

[0513] 在一些实施方案中,反应性稀释剂为氧杂环丁烷(oxetane)单体。在一些实施方案

中,氧杂环丁烷单体为二氧杂环丁烷基醚、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷、3,3-(羟甲基)甲基氧杂环丁烷、3,3-(硝酸酯甲基)甲基氧杂环丁烷、3,3-双(羟甲基)氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、3,3-(叠氮甲基)甲基氧杂环丁烷、3,3-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷、3-甲基硝基氨基甲基-氧杂环丁烷、3,3-双(甲基硝基氨基甲基)氧杂环丁烷、3,3-(二氟氨基甲基)甲基氧杂环丁烷、3,3-双(二氟氨基甲基)氧杂环丁烷、3-羟基-氧杂环丁烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯或双[1-乙基(3-氧杂环丁烷基)]甲基醚。在一些实施方案中,氧杂环丁烷单体为二氧杂环丁烷基醚。

[0514] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一种反应性稀释剂。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含1至5种之间、1至4种之间、1至3种之间、1至2种之间、2至5种之间、2至4种之间、2至3种之间、3至5种之间、3至4种之间或4至5种之间的反应性稀释剂。

[0515] 反应性稀释剂可以任何合适的量存在。例如,反应性稀释剂可以大于、约等于或小于(重量/重量)纳米结构的量存在。在一些实施方案中,反应性稀释剂与纳米结构的重量比为约1000:1至约1:1000、约1000:1至约1:500、约1000:1至约1:200、约1000:1至约1:100、约1000:1至约1:50、约1000:1至约1:10、约1000:1至约1:1、约500:1至约1:1000、约500:1至约1:500、约500:1至约1:200、约500:1至约1:100、约500:1至约1:50、约500:1至约1:10、约500:1至约1:1、约200:1至约1:1000、约200:1至约1:500、约200:1至约1:200、约200:1至约1:100、约200:1至约1:50、约200:1至约1:10、约200:1至约1:1、约100:1至约1:1000、约100:1至约1:500、约100:1至约1:200、约100:1至约1:100、约100:1至约1:50、约100:1至约1:10、约100:1至约1:1、约50:1至约1:1000、约50:1至约1:500、约50:1至约1:200、约50:1至约1:100、约50:1至约1:50、约50:1至约1:10、约50:1至约1:1、约10:1至约1:1000、约10:1至约1:500、约10:1至约1:200、约10:1至约1:100、约10:1至约1:50、约10:1至约1:10、约10:1至约1:1。在一些实施方案中,反应性稀释剂与纳米结构的重量比为约1000:1、约500:1、约200:1、约100:1、约50:1、约10:1、约1:1、约1:10、约1:50、约1:100、约1:200、约1:500、或约1:1000。

[0516] 在一些实施方案中,纳米结构组合物中反应性稀释剂的重量百分数在约0.01%至约99%、约0.01%至约95%、约0.01%至约90%、约0.01%至约80%、约0.01%至约70%、约0.01%至约60%、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99%、约1%至约95%、约1%至约90%、约1%至约80%、约1%至约70%、约1%至约60%、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99%、约2%至约95%、约2%至约90%、约2%至约80%、约2%至约70%、约2%至约60%、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99%、约5%至约95%、约5%至约90%、约5%至约80%、约5%至约70%、约5%至约60%、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99%、约10%至约95%、约10%至约90%、约10%至约80%、约10%至约70%、约10%至约60%、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99%、约20%至约95%、约20%至约90%、约20%至约80%、约20%至约

70%、约20%至约60%、约20%至约50%、约20%至约25%、约25%至约99%、约25%至约95%、约25%至约90%、约25%至约80%、约25%至约70%、约25%至约60%、约25%至约50%、约50%至约99%、约50%至约95%、约50%至约90%、约50%至约80%、约50%至约70%、约50%至约60%、约60%至约99%、约60%至约95%、约60%至约90%、约60%至约80%、约60%至约70%、约70%至约99%、约70%至约95%、约70%至约90%、约70%至约80%、约80%至约90%、约80%至约90%、约80%至约95%、约80%至约99%、约90%至约95%、约90%至约99%、或约95%至约99%之间。

[0517] 在一些实施方案中,纳米结构模制品中反应性稀释剂的重量百分数在约0.01%至约99%、约0.01%至约95%、约0.01%至约90%、约0.01%至约80%、约0.01%至约70%、约0.01%至约60%、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99%、约1%至约95%、约1%至约90%、约1%至约80%、约1%至约70%、约1%至约60%、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99%、约2%至约95%、约2%至约90%、约2%至约80%、约2%至约70%、约2%至约60%、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99%、约5%至约95%、约5%至约90%、约5%至约80%、约5%至约70%、约5%至约60%、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99%、约10%至约95%、约10%至约90%、约10%至约80%、约10%至约70%、约10%至约60%、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99%、约20%至约95%、约20%至约90%、约20%至约80%、约20%至约70%、约20%至约60%、约20%至约50%、约20%至约25%、约25%至约99%、约25%至约95%、约25%至约90%、约25%至约80%、约25%至约70%、约25%至约60%、约25%至约50%、约50%至约99%、约50%至约95%、约50%至约90%、约50%至约80%、约50%至约70%、约50%至约60%、约60%至约99%、约60%至约95%、约60%至约90%、约60%至约80%、约60%至约70%、约70%至约99%、约70%至约95%、约70%至约90%、约70%至约80%、约80%至约90%、约80%至约90%、约80%至约95%、约80%至约99%、约90%至约95%、约90%至约99%、或约95%至约99%之间。

[0518] 具有附加材料的纳米结构组合物

[0519] 量子点发光二极管(LED)中的量子点层必须是溶液加工的,因为量子点是胶体并且不能蒸发。因为量子点LED是多层结构,故显然需要溶液加工尽可能多的器件。

[0520] 溶液加工包括许多技术,如从溶液逐层组装、旋涂和喷墨印刷。量子点通常可溶于有限范围的溶剂中。通常,合成的量子点很好地分散在非极性溶剂如甲苯或辛烷中。然而,这些溶剂常与所需的层沉积方法如喷墨印刷或旋涂不相容。喷墨印刷和旋涂通常涉及高沸点、环境可接受的溶剂,在不对该表面进行改性的情况下,这些溶剂通常与量子点表面不相容。

[0521] 溶液加工应通过允许向量子点溶液添加广泛的添加剂来允许改善器件性能。然而,众所周知,使用常规技术制备的量子点与许多此类添加剂不混溶。这可能导致量子点或添加剂的聚集。当从沉积层去除溶剂时,这也可能导致相偏析,从而导致添加剂的不均匀混

合。量子点和添加剂之间的相偏析很可能会通过各种机制降低性能,因为对于任何添加剂而言,在量子点之间均匀分布通常将是最有利的。

[0522] 由于量子点和添加剂之间的溶解度差异,许多添加剂不可溶于通常与量子点一起使用的溶剂中。对量子点加以改性使其可溶于更广泛的溶剂中将允许向可用来制备发射层的纳米结构组合物中引入额外的添加剂。增加可添加到纳米结构组合物的添加剂的数量和类型将允许针对许多功能来“裁剪”发射层。

[0523] 可在纳米结构组合物中合并包括其他种类纳米结构或聚合物络合物在内的各种材料与量子点,以制备具有增加的颗粒间距的发射层(例如,通过减少福斯特共振能量转移(FRET))。可向纳米结构组合物中添加主体材料以促进电子和空穴向纳米结构的高效传输并促进纳米结构内的高效复合。可向纳米结构组合物中添加材料如表面活性剂和粘度调节剂以增加其加工能力。可向纳米结构组合物中添加反应性前体以允许包覆的发射层的光固化或光图案化。光固化的发射层将被保护而免受因溶液包覆下一层所致的溶剂损伤,从而允许全溶液加工的“倒置”量子点LED(其中通常将空穴传输层蒸发掉)。

[0524] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0525] (a) 至少一个群体的纳米结构;

[0526] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体;和

[0527] (c) 至少一种选自空穴传输材料、电子传输材料、额外的聚合物络合物和加工添加剂的附加材料。

[0528] 在一些实施方案中,具有至少一种附加材料的纳米结构组合物还包含溶剂。在一些实施方案中,溶剂选自二丙二醇单甲醚乙酸酯(DPMA)、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)、二乙二醇单乙醚乙酸酯(EDGAC)、丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、氯仿、氯苯、环己烷、己烷、庚烷、辛烷、十六烷、十一烷、癸烷、十二烷、二甲苯、甲苯、苯、十八烷、十四烷、丁醚及其组合。在一些实施方案中,溶剂选自DPMA、PGMA、EDGAC、PGMEA、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、四氢呋喃及其组合。

[0529] 在一些实施方案中,纳米结构组合物中所述至少一种附加材料的重量百分数在约0.0001%至约5%、约0.0001%至约4%、约0.0001%至约3%、约0.0001%至约2%、约0.0001%至约1%、约0.0001%至约0.5%、约0.0001%至约0.1%、约0.0001%至约0.01%、约0.0001%至约0.001%、约0.001%至约5%、约0.001%至约4%、约0.001%至约3%、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5%、约0.01%至约4%、约0.01%至约3%、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5%、约0.1%至约4%、约0.1%至约3%、约0.1%至约2%、约0.1%至约1%、约0.1%至约0.5%、约0.5%至约5%、约0.5%至约4%、约0.5%至约3%、约0.5%至约2%、约0.5%至约1%、约1%至约5%、约1%至约4%、约1%至约3%、或约1%至约2%之间。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0530] 空穴传输材料

[0531] 在一些实施方案中,包含本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构组合物提高的分散性将允许向纳米结构组合物添加空穴传输材料。在一些实施方案中,添加到纳米结构组

合物的所述至少一种附加材料为空穴传输材料。

[0532] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0533] (a) 至少一个群体的纳米结构;

[0534] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体;和

[0535] (c) 至少一种空穴传输材料。

[0536] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一个包含至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构群体和一种空穴传输材料。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一个包含至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构群体和两种空穴传输材料。

[0537] 在一些实施方案中,将包含空穴传输材料的纳米结构组合物沉积为器件中的发射层,并且所述器件不包含离散的空穴传输层。

[0538] 在一些实施方案中,空穴传输材料为胺、三芳基胺、噻吩、呋唑、酞菁、卟啉及其组合。

[0539] 在一些实施方案中,空穴传输材料为1,3-双(N-呋唑基)苯、4,4'-双(N-呋唑基)-1,1'-联苯、1,4-双(二苯基氨基)苯、4,4'-双(3-乙基-N-呋唑基)-1,1'-联苯、N,N'-双(3-乙基-N-呋唑基)-1,1'-联苯、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯胺、N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺、4,4'-亚环己基双[N,N'-双(4-甲基苯基)苯胺]、4-(二苯基氨基)苯甲醛-N,N'-二苯基脒、9,9'-(2,2'-二甲基[1,1'-联苯]-4,4'-二基)双-9H-呋唑、2,2'-二甲基-N,N'-二-[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯-4,4'-二胺、9,9'-二甲基-N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-9H-芴-2,7-二胺、N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺、N,N'-二(2-萘基-N,N'-二苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、4-(二苯基氨基)苯甲醛二苯基脒、N,N'-二苯基-N,N'-二-甲基苯基-1,4-二胺、二吡嗪并[2,3-f:2'3'-h]喹喔啉-2,3,6,7,10,11-六甲腈、N,N'-二苯基-N,N'-双-[4-(苯基-间-甲苯基-氨基)-苯基]-联苯-4,4'-二胺(DNTPD)、N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺(NPB)、4,4',4''-三(N-呋唑基)三苯胺(TCTA)、(4,4'-N,N'-二呋唑)联苯(CBP)、3,4-乙烯二氧噻吩(H101)、聚(N-乙基-2-乙烯基呋唑)、聚(2-乙烯基呋唑)、聚(1-乙烯基萘)、聚(2-乙烯基萘)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺、N,N,N',N'-四(3-甲基苯基)-3,3'-二甲基联苯胺、N,N,N',N'-四(2-萘基)联苯胺、四-N-苯基联苯胺、N,N,N',N'-四苯基萘-2,6-二胺、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯胺(TPD)、聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲-丁基苯基)二苯胺)](TFB)、三(4-呋唑-9-基苯基)胺、三[4-(二乙基氨基)苯基]胺、1,3,5-三(二苯基氨基)苯、1,3,5-三(2-(9-乙基呋唑基-3)亚乙基)苯、1,3,5-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]苯、4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯胺、4,4',4''-三[苯基(间-甲苯基)氨基]三苯胺、三-对-甲苯胺、5,10,15-三苯基-5H-二吡啶并[3,2-a:3',2'-c]呋唑(TPDI)或N4,N4'-二(萘-1-基)-N4,N4'-双(4-乙烯基苯基)联苯-4,4'-二胺(VNPB)。

[0540] 在一些实施方案中,空穴传输材料为TFB。

[0541] 电子传输材料

[0542] 在一些实施方案中,具有本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构组合物的提高的分散性将允许向纳米结构组合物添加电子传输材料。在一些实施方案中,添加到纳米结构组合物的所述至少一种附加材料为电子传输材料。

[0543] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0544] (a) 至少一个群体的纳米结构;

[0545] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体;和

[0546] (c) 至少一种电子传输材料。

[0547] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一个包含至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构群体和一种电子传输材料。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一个包含至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构群体和两种电子传输材料。

[0548] 在一些实施方案中,将包含电子传输材料的纳米结构组合物沉积为器件中的发射层,并且所述器件不包含离散的电子传输层。

[0549] 在一些实施方案中,电子传输材料为咪唑、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡嗪、噁二唑、喹啉、喹噁啉、蒽、苯并蒽、芘、二萘嵌苯、苯并咪唑、三嗪、酮、氧化膦、吩嗪、菲咯啉、三芳基硼烷、金属氧化物及其组合。

[0550] 在一些实施方案中,电子传输材料为1,3-双(3,5-二吡啶-3-基苯基)苯(B3PyPB)、浴铜灵、红菲咯啉、3-(联苯-4-基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑、2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-噁二唑、3,5-双(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑、双(8-羟基-2-甲基喹啉)-(4-苯基苯氧基)铝、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、3,5-二苯基-4-(1-萘基)-1H-1,2,4-三唑、1,3,5-三(间-吡啶-3-基苯基)苯(TmPyPB)、2,2',2''-(1,3,5-苯三基)-三(1-苯基-1-H-苯并咪唑)(TPBi)、三-(8-羟基喹啉)铝、TiO₂、SnO₂、SiO₂、ZrO₂、ZnO或ZnMgO。

[0551] 在一些实施方案中,电子传输材料为ZnMgO。

[0552] 增强加工性能的添加剂

[0553] 在一些实施方案中,具有本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构组合物的提高的分散性将允许向纳米结构组合物添加添加剂以增强加工性能。在一些实施方案中,添加到纳米结构组合物的所述至少一种附加材料为加工添加剂。

[0554] 在一些实施方案中,本公开提供了一种纳米结构组合物,其包含:

[0555] (a) 至少一个群体的纳米结构;

[0556] (b) 结合到纳米结构的表面的至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体;和

[0557] (c) 至少一种加工添加剂。

[0558] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一个包含至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构群体和一种加工添加剂。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含至少一个包含至少一种本文所述的聚(环氧烷)配体的纳米结构群体和两种加工添加剂。

[0559] 在一些实施方案中,加工添加剂将改善膜的包覆特性如润湿、流平、缩孔和夹带空气的释放。在一些实施方案中,加工添加剂为表面活性剂、粘度调节剂、聚合物添加剂、有机盐、无机盐及其组合。

[0560] 在一些实施方案中,加工添加剂为表面活性剂。在一些实施方案中,加工添加剂为表面活性剂如含氟表面活性剂、聚氧乙烯烷基酚醚或它们的组合。在一些实施方案中,表面活性剂将促进附加层的包覆。

[0561] 在一些实施方案中,加工添加剂为聚合物添加剂。在一些实施方案中,可使用聚合

物添加剂来提高纳米结构组合物的粘度以控制可印刷性。在一些实施方案中,聚合物添加剂选自聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醛、聚(丙交酯-共-乙交酯)及其组合。在一些实施方案中,聚合物添加剂为聚(环氧丙烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(碳酸丙烯酯)或聚(碳酸乙烯酯)。

[0562] 有机溶剂

[0563] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含有机溶剂。在一些实施方案中,有机溶剂选自氯仿、丙酮、丁酮、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、1,4-丁二醇二乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、三乙酸甘油酯、乙酸庚酯、乙酸己酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇单丁醚、二(丙二醇)二甲醚、二乙二醇乙基甲基醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇二乙醚、甲基乙基酮、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。

[0564] 在一些实施方案中,有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯或其组合。在一些实施方案中,有机溶剂为甲苯。在一些实施方案中,有机溶剂为氯仿。在一些实施方案中,有机溶剂为丙二醇甲醚乙酸酯。在一些实施方案中,有机溶剂为甲苯和氯仿的混合物。在一些实施方案中,有机溶剂为1,4-丁二醇二乙酸酯。在一些实施方案中,有机溶剂为乙酸己酯。

[0565] 有机树脂

[0566] 在一些实施方案中,纳米结构组合物还包含至少一种有机树脂。

[0567] 在一些实施方案中,纳米结构组合物包含(a)至少一个群体的纳米结构,其中所述至少一个群体的纳米结构中约10%至约100%之间的纳米结构包含结合到纳米结构的聚(环氧烷)配体;和(b)至少一种有机树脂。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0568] 在一些实施方案中,有机树脂为热固性树脂或紫外(UV)可固化树脂。在一些实施方案中,有机树脂通过便于卷对卷加工的方法固化。

[0569] 热固性树脂需要固化,在固化中它们会经历不可逆的分子交联过程,从而赋予树脂不熔化性。在一些实施方案中,热固性树脂为环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基树脂、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨基甲酸酯树脂、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。

[0570] 在一些实施方案中,热固性树脂为环氧树脂。环氧树脂易于固化而不会因广泛的化学品而释放挥发物或副产物。环氧树脂也可与大多数基板相容并往往易于润湿表面。参见Boyle,M.A.等人,"Epoxy Resins,"Composites,Vol.21,ASM Handbook,pages 78-89 (2001)。

[0571] 在一些实施方案中,有机树脂为有机硅热固性树脂。在一些实施方案中,有机硅热固性树脂为OE6630A或OE6630B(Dow Corning Corporation(密歇根州奥本))。

[0572] 在一些实施方案中,使用热引发剂。在一些实施方案中,热引发剂为AIBN[2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)]或过氧化苯甲酰。

[0573] UV可固化树脂是在暴露于特定的光波长时将固化并迅速硬化的聚合物。在一些实施方案中,UV可固化树脂是具有自由基聚合基团、阳离子-可聚合基团作为官能团的树脂,所述自由基聚合基团有如(甲基)丙烯酰氧基基团、乙烯氧基基团、苯乙烯基基团或乙烯基基团;所述阳离子-可聚合基团有如环氧基团、硫代环氧基团、乙烯氧基基团或氧杂环丁烷

基基团。在一些实施方案中,UV可固化树脂为聚酯树脂、聚醚树脂、(甲基)丙烯酸树脂、环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、醇酸树脂、螺缩醛树脂、聚丁二烯树脂或聚硫醇多烯树脂。

[0574] 在一些实施方案中,UV可固化树脂选自氨基甲酸酯丙烯酸酯、烯丙氧基化的二丙烯酸酯环己酯、双(丙烯酸酰氧基乙基)羟基异氰脲酸酯、双(丙烯酸酰氧基新戊二醇)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、二丙烯酸二环戊酯、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、甲基丙烯酸甘油酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇羟基新戊酸酯二丙烯酸酯、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、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、四溴双酚A二丙烯酸酯、三乙二醇二乙基醚、三丙烯酸二甘油酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三(丙烯酸酰氧基乙基)异氰脲酸酯、磷酸三丙烯酸酯、磷酸二丙烯酸酯、丙烯酸炔丙酯、乙烯基封端聚二甲基硅氧烷、乙烯基封端二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基封端聚苯基甲基硅氧烷、乙烯基封端三氟甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基封端二乙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、乙烯基甲基硅氧烷、单甲基丙烯酸酰氧基丙基封端聚二甲基硅氧烷、单乙烯基封端聚二甲基硅氧烷、单烯丙基-单三甲基甲硅烷氧基封端聚环氧乙烷及其组合。

[0575] 在一些实施方案中,UV可固化树脂为可在UV固化条件下与异氰酸酯、环氧化物或不饱和化合物交联的巯基官能化合物。在一些实施方案中,聚硫醇为季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PETMP);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);乙氧基化的三羟甲基丙烷三(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)。这些化合物由Bruno Bock(德国马尔沙赫特)以商标名THIOCURE®出售。

[0576] 在一些实施方案中,UV可固化树脂为聚硫醇。在一些实施方案中,UV可固化树脂为选自以下的聚硫醇:乙二醇双(硫代乙醇酸酯)、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(硫代乙醇酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(硫代乙醇酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PETMP)及其组合。在一些实施方案中,UV可固化树脂为PETMP。

[0577] 在一些实施方案中,UV可固化树脂为包含聚硫醇和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可固化树脂为包含PETMP和TTT的硫醇-烯制剂。

[0578] 在一些实施方案中,UV可固化树脂还包含光引发剂。在暴露于光时,光引发剂将引发光敏材料的交联和/或固化反应。在一些实施方案中,光引发剂是基于苯乙酮的、基于苯偶姻的或基于硫氮酮的。

[0579] 在一些实施方案中,光引发剂为基于丙烯酸乙烯酯的树脂。在一些实施方案中,光引发剂为MINS-311RM(Minuta Technology Co.,Ltd(韩国))。

[0580] 在一些实施方案中,光引发剂为IRGACURE®127、IRGACURE®184、

IRGACURE[®] 184D、IRGACURE[®] 2022、IRGACURE[®] 2100、IRGACURE[®] 250、IRGACURE[®] 270、IRGACURE[®] 2959、IRGACURE[®] 369、IRGACURE[®] 369EG、IRGACURE[®] 379、IRGACURE[®] 500、IRGACURE[®] 651、IRGACURE[®] 754、IRGACURE[®] 784、IRGACURE[®] 819、IRGACURE[®] 819Dw、IRGACURE[®] 907、IRGACURE[®] 907FF、IRGACURE[®] 0xe01、IRGACURE[®] TP0-L、IRGACURE[®] 1173、IRGACURE[®] 1173D、IRGACURE[®] 4265、IRGACURE[®] BP或IRGACURE[®] MBF (BASF Corporation, Wyandotte, MI)。在一些实施方案中,光引发剂为TP0 (2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基-氧化膦) 或MBF (苯甲酰甲酸甲酯)。

[0581] 在一些实施方案中,纳米结构组合物中所述至少一种有机树脂的重量百分数在约5%至约99%、约5%至约95%、约5%至约90%、约5%至约80%、约5%至约70%、约5%至约60%、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99%、约10%至约95%、约10%至约90%、约10%至约80%、约10%至约70%、约10%至约60%、约10%至约50%、约10%至约40%、约10%至约30%、约10%至约20%、约20%至约99%、约20%至约95%、约20%至约90%、约20%至约80%、约20%至约70%、约20%至约60%、约20%至约50%、约20%至约40%、约20%至约30%、约30%至约99%、约30%至约95%、约30%至约90%、约30%至约80%、约30%至约70%、约30%至约60%、约30%至约50%、约30%至约40%、约40%至约99%、约40%至约95%、约40%至约90%、约40%至约80%、约40%至约70%、约40%至约60%、约40%至约50%、约50%至约99%、约50%至约95%、约50%至约90%、约50%至约80%、约50%至约70%、约50%至约60%、约60%至约99%、约60%至约95%、约60%至约90%、约60%至约80%、约60%至约70%、约70%至约99%、约70%至约95%、约70%至约90%、约70%至约80%、约80%至约99%、约80%至约95%、约80%至约90%、约90%至约99%、约90%至约95%、或约95%至约99%之间。

[0582] 在一些实施方案中,纳米结构模制品中有机树脂的重量百分数在约5%至约99%、约5%至约95%、约5%至约90%、约5%至约80%、约5%至约70%、约5%至约60%、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99%、约10%至约95%、约10%至约90%、约10%至约80%、约10%至约70%、约10%至约60%、约10%至约50%、约10%至约40%、约10%至约30%、约10%至约20%、约20%至约99%、约20%至约95%、约20%至约90%、约20%至约80%、约20%至约70%、约20%至约60%、约20%至约50%、约20%至约40%、约20%至约30%、约30%至约99%、约30%至约95%、约30%至约90%、约30%至约80%、约30%至约70%、约30%至约60%、约30%至约50%、约30%至约40%、约40%至约99%、约40%至约95%、约40%至约90%、约40%至约80%、约40%至约70%、约40%至约60%、约40%至约50%、约50%至约99%、约50%至约95%、约50%至约90%、约50%至约80%、约50%至约70%、约50%至约60%、约60%至约99%、约60%至约95%、约60%至约90%、约60%至约80%、约60%至约70%、约70%至约99%、约70%至约95%、约70%至约90%、约70%至约80%、约80%至约99%、约80%至约

95%、约80%至约90%、约90%至约99%、约90%至约95%、或约95%至约99%之间。

[0583] 制备纳米结构组合物

[0584] 本公开提供了一种制备纳米结构组合物的方法,其包括混合至少一个群体的纳米结构与至少一种有机树脂。在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构约10%至约100%之间的纳米结构包含聚(环氧烷)配体。

[0585] 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:

[0586] (a) 提供包含至少一个群体的纳米结构的组合物,其中所述至少一个群体的纳米结构约10%至约100%之间的纳米结构包含结合到纳米结构的官能团封端聚(环氧烷)配体,前提条件是所述官能团封端聚(环氧烷)不是硫醇封端聚(环氧乙烷);和

[0587] (b) 混合至少一种有机树脂与(a)的组合物。

[0588] 在一些实施方案中,(a)中的提供包括:

[0589] (1) 用官能团封端聚(环氧烷)配体替换非共价结合到纳米结构群体的第一配体;

[0590] (2) 纯化(1)中制备的纳米结构;和

[0591] (3) 将(2)中的纳米结构分散在反应性稀释剂或有机溶剂中。

[0592] 在一些实施方案中,(2)中的纯化包括:

[0593] (4) 在非极性溶剂中沉淀(1)中制备的纳米结构;和

[0594] (5) 离心(4)中的组合物并去除上清液。

[0595] 在一些实施方案中,纳米结构群体发射红光、绿光或蓝光。在一些实施方案中,可控制红光、绿光和蓝光的相应比例以实现由结合有纳米结构膜的显示器件发射的白光的理想白点。

[0596] 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体。在一些实施方案中,纳米结构组合物包含1至5种之间、1至4种之间、1至3种之间、1至2种之间、2至5种之间、2至4种之间、2至3种之间、3至5种之间、3至4种之间、或4至5种之间的纳米结构的群体。可组合任何合适比率的纳米结构群体以产生所需的纳米结构组合物特性。在一些实施方案中,纳米结构为量子点。

[0597] 在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构与至少一种有机树脂在约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的搅动速率下混合。

[0598] 在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构与至少一种有机树脂混合达约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小时的时间。

[0599] 在一些实施方案中,所述至少一个群体的纳米结构与至少一种有机树脂在约-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,所述至少一种有机树脂与所述至少一个群体的纳米结构在约23℃至约50℃的温度下混合。

[0600] 在一些实施方案中,如果使用了不止一种有机树脂,则将有机树脂一起加入并混合。在一些实施方案中,将第一有机树脂与第二有机树脂在约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的搅动速率下混合。

[0601] 在一些实施方案中,将第一有机树脂与第二有机树脂混合达约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小时的时间。

[0602] 在一些实施方案中,所述替换在约0℃至约200℃、约0℃至约150℃、约0℃至约100℃、约0℃至约80℃、约20℃至约200℃、约20℃至约150℃、约20℃至约100℃、约20℃至约80℃、约50℃至约200℃、约50℃至约150℃、约50℃至约100℃、约50℃至约80℃、约80℃至约200℃、约80℃至约150℃、约80℃至约100℃、约100℃至约200℃、约100℃至约150℃、或约150℃至约200℃的温度下进行。在一些实施方案中,所述替换在约50℃至约100℃的温度下进行。在一些实施方案中,所述替换在约80℃的温度下进行。

[0603] 在一些实施方案中,所述替换进行约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小时的时间段。在一些实施方案中,所述替换进行约40分钟至约2小时的时间段。在一些实施方案中,所述替换进行约1小时的时间段。在一些实施方案中,所述替换进行约2小时的时间段。

[0604] 在一些实施方案中,通过非极性溶剂中沉淀纳米结构组合物、将通过沉淀产生的所得混合物离心以及从离心去除上清液来进行纯化。在一些实施方案中,非极性溶剂为戊烷、己烷、庚烷、辛烷或其组合。在一些实施方案中,非极性溶剂为己烷。

[0605] 在一些实施方案中,离心在约1000rpm至约100,000rpm、约1000rpm至约75,000rpm、约1000rpm至约50,000rpm、约1000rpm至约25,000rpm、约1000rpm至约10,000rpm、约1000rpm至约5000rpm、约5000rpm至约100,000rpm、约5000rpm至约75,000rpm、约5000rpm至约50,000rpm、约5000rpm至约25,000rpm、约5000rpm至约10,000rpm、约10,000rpm至约100,000rpm、约10,000rpm至约75,000rpm、约10,000rpm至约50,000rpm、约10,000rpm至约25,000rpm、约25,000rpm至约100,000rpm、约25,000rpm至约75,000rpm、约25,000rpm至约50,000rpm、约50,000rpm至约100,000rpm、约50,000rpm至约75,000rpm、或约75,000rpm至100,000rpm的速度下进行。

[0606] 在一些实施方案中,离心进行约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小时的时间段。

[0607] 在一些实施方案中,在从离心去除上清液后,将纳米结构分散在反应性稀释剂或有机溶剂中。在一些实施方案中,反应性稀释剂具有可自由基聚合的基团。在一些实施方案中,反应性稀释剂可与所述至少一种有机树脂混溶。在一些实施方案中,反应性稀释剂为丙烯酸异冰片酯。

[0608] 在一些实施方案中,有机溶剂可溶解所述至少一种有机树脂。在一些实施方案中,有机溶剂选自氯仿、丙酮、丁酮、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、1,4-丁二醇二乙酸酯、二乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、三乙酸甘油酯、乙酸庚酯、乙酸己酯、乙酸戊酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、二乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇单丁醚、二(丙二醇)二甲醚、二乙二醇乙基甲基醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇二乙醚、甲基乙基酮、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。在一些实施方案中,有机溶剂为甲苯、氯仿、丙二醇甲醚乙酸酯或其组合。在一些实施方案中,溶剂为甲苯。在一些实施方案中,溶剂为氯仿。在一些实施方案中,溶剂为甲苯和氯仿的混合物。在一些实施方案中,溶剂为丙二醇甲醚乙酸酯。在一些实施方案中,溶剂为1,4-丁二醇二乙酸酯。在一些实施方案中,溶剂为乙酸己酯。

[0609] 聚(环氧烷)配体将改善纳米结构在光刻胶和UV可固化制剂中的分散。聚(环氧烷)配体将为有机树脂中的纳米结构群体提供增加的稳定性并允许纳米结构贮存延长的时间段。在一些实施方案中,包含至少一个群体的纳米结构和至少一种有机树脂的组合物可在约10°C至约90°C的温度下稳定地贮存达约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

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。

[0610] 在一些实施方案中,包含至少一个群体的纳米结构、至少一种反应性稀释剂和至少一种有机树脂的组合物可在约10℃至约90℃的温度下稳定地贮存达约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、约12个月至约3年。

[0611] 在一些实施方案中,可向纳米结构组合物中添加热引发剂、光引发剂或光产酸剂以促进固化。

[0612] 制备纳米结构层

[0613] 可使用任何合适的方法将本公开中使用的纳米结构包埋在聚合物基质中。如本文所用,术语“包埋”用来表示纳米结构群体被构成基质的主要组分的聚合物所围住或包裹。在一些实施方案中,所述至少一种纳米结构群体适当地均匀分布在整个基质中。在一些实施方案中,所述至少一种纳米结构群体根据应用特定的分布来分布。在一些实施方案中,将纳米结构混合在聚合物中并施加到基板的表面。

[0614] 可通过本领域已知的任何合适的方法来沉积纳米结构组合物,包括但不限于涂刷、喷涂、溶剂喷射、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、叶片涂覆、薄雾沉积或其组合。优选地,纳米结构组合物在沉积后固化。合适的固化方法包括光固化(如UV固化)和热固化。在形成本公开的纳米结构膜时可采用传统的层合膜加工方法、胶带涂覆方法和/或卷对卷制造方法。纳米结构组合物可直接涂覆到所需的基板层上。或者,可将纳米结构组合物形成作为独立元件的固体层并随后施加到基板。在一些实施方案中,可将纳米结构组合物沉积在一个或多个阻挡层上。

[0615] 旋涂

[0616] 在一些实施方案中,使用旋涂将纳米结构组合物沉积到基板上。在旋涂中,通常将少量材料沉积到装载有称为旋转器、由真空固定的机器的基板中心上。通过旋转器在基板上施加高速旋转,这使得向心力将材料从基板的中心铺展到基板的边缘。虽然大多数材料会被旋掉,但仍有一定的量保留在基板上,随着旋转的继续而在表面上形成材料的薄膜。除针对旋转过程选择的参数如旋转速度、加速度和旋转时间外,膜的最终厚度还由所沉积材料和基板的属性决定。对于典型的膜,使用1500至6000rpm的旋转速度和10-60秒的旋转时间。

[0617] 薄雾沉积

[0618] 在一些实施方案中,使用薄雾沉积来向基板上沉积纳米结构组合物。薄雾沉积在室温和大气压下进行并允许通过改变工艺条件来精确控制膜厚度。在薄雾沉积过程中,液体源材料被转变成非常细密的薄雾并由氮气带到沉积室。该薄雾然后被场屏和支架之间的高压电势吸引到表面。液滴在表面上聚结后,从腔室取出表面并热固化以允许溶剂蒸发。液体前体为溶剂和待沉积材料的混合物。其由加压氮气带到雾化器。Price, S.C. 等人,”

Formation of Ultra-Thin Quantum Dot Films by Mist Deposition,"ESC Transactions 11:89-94(2007)。

[0619] 喷涂

[0620] 在一些实施方案中,使用喷涂来向基板上沉积纳米结构组合物。用于喷涂的典型设备包括喷嘴、雾化器、前体溶液和载气。在喷射沉积工艺中,前体溶液借助于载气或通过雾化(例如,超声、鼓风或静电)被破碎成微滴。从雾化器出来的液滴在载气的帮助下由基板表面加速通过喷嘴,载气根据需要进行控制和调节。为了完全覆盖基板,通过设计限定喷嘴与基板之间的相对运动。

[0621] 在一些实施方案中,纳米结构组合物的施加还包含溶剂。在一些实施方案中,用于施加纳米结构组合物的溶剂为水、有机溶剂、无机溶剂、卤代有机溶剂或它们的混合物。示意性的溶剂包括但不限于水、 D_2O 、丙酮、乙醇、二噁烷、乙酸乙酯、甲基乙基酮、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、二甲亚砜、环戊酮、四亚甲基亚砜、二甲苯、 ϵ -己内酯、四氢呋喃、四氯乙烯、氯仿、氯苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷或其混合物。

[0622] 在一些实施方案中,组合物被热固化而形成纳米结构层。在一些实施方案中,使用UV光固化组合物。在一些实施方案中,将纳米结构组合物直接涂覆到纳米结构膜的阻挡层上,并随后向纳米结构层上沉积另外的阻挡层以产生纳米结构膜。可在阻挡膜下方采用支撑基板以增加强度、稳定性和涂层均匀性,并防止材料不一致性、气泡形成以及阻挡层材料或其他材料的起皱或折叠。另外,优选在纳米结构层上方沉积一个或多个阻挡层以密封顶部和底部阻挡层之间的材料。合适地,可将阻挡层沉积为层合膜并任选地密封或进一步加工,然后将纳米结构膜结合到特定的照明装置中。如本领域普通技术人员将理解的,纳米结构组合物沉积工艺可包括另外的或不同的组分。这样的实施方案将允许对纳米结构发射特性如亮度和颜色(例如,以调节量子膜白点)以及纳米结构膜厚度和其他特性进行在线工艺调节。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切换以实现精确的纳米结构膜特性。这样的测试和调节也可在不改变加工线的机械配置的情况下完成,因为可采用计算机程序来以电子方式改变用来形成纳米结构膜的混合物的相应量。

[0623] 喷墨印刷

[0624] 使用纳米结构在有机溶剂中的分散体来形成薄膜通常通过涂覆技术如旋涂实现。然而,这些涂覆技术通常不适合在大面积上形成薄膜并且不提供使沉积层图案化的措施,故用途有限。喷墨印刷允许以低成本大规模地对薄膜进行精确的图案化布置。喷墨印刷还允许量子点层的精确图案化、允许印刷显示器的像素并消除光致图案化。因此,喷墨印刷对于工业应用非常有吸引力——特别是在显示器应用中。

[0625] 通常用于喷墨印刷的溶剂为二丙二醇单甲醚乙酸酯(DPMA)、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)、二乙二醇单乙醚乙酸酯(EDGAC)和丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)。挥发性溶剂也经常被用于喷墨印刷中,因为它们允许快速干燥。挥发性溶剂包括乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯和四氢呋喃。常规的量子点通常不能溶解在这些溶剂中。然而,包含聚(环氧烷)配体的量子点增加的亲水性允许增加在这些溶剂中的溶解度。

[0626] 在一些实施方案中,将用于喷墨印刷的本文所述包含聚(环氧烷)配体的纳米结构分散在选自以下的溶剂中:DPMA、PGMA、EDGAC、PGMEA、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、四氢呋喃、氯仿、氯苯、环己烷、己烷、庚烷、辛烷、十六烷、十一烷、癸烷、十二烷、二甲苯、甲苯、苯、十八烷、十四烷、丁醚或其组合。在一些实施方案中,将用于喷墨印刷的本文所述包含聚(环氧烷)配体的纳米结构分散在选自以下的溶剂中:DPMA、PGMA、EDGAC、PGMEA、乙醇、甲醇、1-丙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、四氢呋喃或其组合。

[0627] 为了通过喷墨印刷或微分配来施加,应将包含纳米结构的喷墨组合物溶解在合适的溶剂中。溶剂必须能够分散纳米结构组合物并且不得对所选的印刷头有任何有害影响。

[0628] 在一些实施方案中,喷墨组合物还包含一种或多种附加组分如表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、粘合剂、流动改进剂、消泡剂、脱气剂、稀释剂、助剂、着色剂、染料、颜料、敏化剂、稳定剂和抑制剂。

[0629] 在一些实施方案中,本文所述的纳米结构组合物占喷墨组合物的重量的约0.01%至约20%之间。在一些实施方案中,包含聚(环氧烷)配体的纳米结构占喷墨组合物的重量的约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0.01%至约0.1%、约0.01%至约0.05%、约0.05%至约20%、约0.05%至约15%、约0.05%至约10%、约0.05%至约5%、约0.05%至约2%、约0.05%至约1%、约0.05%至约0.1%、约0.1%至约20%、约0.1%至约15%、约0.1%至约10%、约0.1%至约5%、约0.1%至约2%、约0.1%至约1%、约0.5%至约20%、约0.5%至约15%、约0.5%至约10%、约0.5%至约5%、约0.5%至约2%、约0.5%至约1%、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20%、约2%至约15%、约2%至约10%、约2%至约5%、约5%至约20%、约5%至约15%、约5%至约10%、约10%至约20%、约10%至约15%、或约15%至20%之间。

[0630] 在一些实施方案中,包含本文所述纳米结构组合物的喷墨组合物被用于电子器件的制剂中。在一些实施方案中,包含本文所述纳米结构组合物的喷墨组合物被用于选自以下的电子器件的制剂中:纳米结构膜、显示器件、照明器件、背光单元、滤色器、表面发光器件、电极、磁存储器件或电池。在一些实施方案中,包含本文所述纳米结构组合物的喷墨组合物被用于发光器件的制剂中。

[0631] 阻挡层

[0632] 在一些实施方案中,纳米结构模制品包含一个或多个设置在纳米结构层的任一侧或两侧上的阻挡层。合适的阻挡层将保护纳米结构层和纳米结构模制品免受环境条件如高温、氧气和湿气的影响。合适的阻挡材料包括不泛黄的透明光学材料,其是疏水的,在化学和机械上与纳米结构模制品相容,显示出光和化学稳定性,并可承受高温。在一些实施方案中,所述一个或多个阻挡层具有与纳米结构模制品相似的折射率。在一些实施方案中,纳米结构模制品的基质材料和所述一个或多个相邻的阻挡层具有相似的折射率,使得通过阻挡层透射向纳米结构模制品的大多数光从阻挡层透射到纳米结构层中。使用具有相似折射率的材料将减少阻挡物和基质材料之间的界面处的光学损耗。

[0633] 阻挡层合适地为固体材料,并可以是固化的液体、凝胶或聚合物。取决于特定的应用,阻挡层可包含柔性或非柔性材料。阻挡层优选为平面层,并可包括任何合适的形状和表

面积配置,具体取决于特定的照明应用。在优选的实施方案中,所述一个或多个阻挡层将与层合膜加工技术相容,由此将纳米结构层设置在至少第一阻挡层上,并在纳米结构层上与纳米结构层相对的侧上设置至少第二阻挡层以形成根据本公开的一个实施方案的纳米结构模制品。合适的阻挡材料包括本领域已知的任何合适的阻挡材料。例如,合适的阻挡材料包括玻璃、聚合物和氧化物。合适的阻挡层材料包括但不限于:聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);氧化物,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挡层包含至少2个层,所述至少2个层包含不同的材料或组成,使得多层阻挡物消除或减少了阻挡层中的针孔缺陷对准,从而提供了对氧气和湿气渗透进入纳米结构层中的有效阻挡。纳米结构层可包含任何合适的材料或材料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挡层。阻挡层的材料、厚度和数量将取决于特定的应用,并将被合适地选择以最大化纳米结构层的阻挡保护和亮度,同时最小化纳米结构模制品的厚度。在优选的实施方案中,每个阻挡层包含层合膜,优选地双重层合膜,其中每个阻挡层的厚度足够厚以消除卷对卷或层合制造工艺中的起皱。在纳米结构包含重金属或其他有毒材料的实施方案中,阻挡层的数量或厚度还可取决于法律上的毒性指导原则,这些指导原则可能要求更多或更厚的阻挡层。阻挡物的其他考虑因素包括成本、可得性和机械强度。

[0634] 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挡层,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挡层。在一些实施方案中,每个阻挡层包含薄玻璃板,例如,厚度为约 $100\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 或更小、 $50\mu\text{m}$ 或更小、优选地 $50\mu\text{m}$ 或约 $50\mu\text{m}$ 的玻璃板。

[0635] 本公开的纳米结构膜的每个阻挡层可具有任何合适的厚度,如本领域普通技术人员将理解的,这将取决于照明器件和应用以及各个膜部件如阻挡层和纳米结构层的特定要求和特性。在一些实施方案中,每个阻挡层可具有 $50\mu\text{m}$ 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 $15\mu\text{m}$ 或更小的厚度。在某些实施方案中,阻挡层包含氧化物涂层,该氧化物涂层可包含材料如氧化硅、氧化钛和氧化铝(例如, SiO_2 、 Si_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3)。氧化物涂层可具有约 $10\mu\text{m}$ 或更小、 $5\mu\text{m}$ 或更小、 $1\mu\text{m}$ 或更小、或 100nm 或更小的厚度。在某些实施方案中,阻挡层包含厚度为约 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/或底部阻挡层可由薄氧化物涂层组成,或者可包含薄氧化物涂层和一个或多个附加材料层。

[0636] 纳米结构膜特征和实施方案

[0637] 在一些实施方案中,纳米结构膜被用来形成显示器件。如本文所用,显示器件是指具有照明显示器的任何系统。这样的器件包括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、数码相机等的器件。

[0638] 在一些实施方案中,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”意指该纳米结构组合物含不到 100ppm 重量的镉。RoHS合规性定义要求在原始均匀前体材料中镉不得多于 0.01 重量%(100ppm)。镉浓度可通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析来测量,并且在十亿分之几(ppb)的水平。在一些实施方案中,“基本上不含镉”的光学膜含 10 至 90ppm 的镉。在其他实施方案中,基本上不含镉的光学膜含不到约

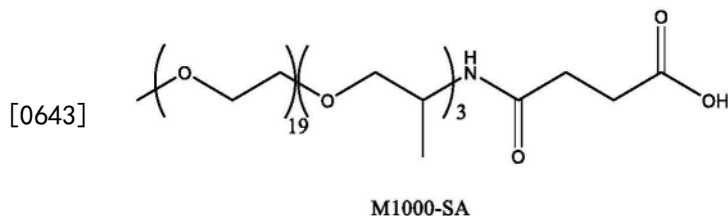
50ppm、不到约20ppm、不到约10ppm、或不到约1ppm的镉。

[0639] 实施例

[0640] 以下实施例是本文所述产品和方法的示意且是非限制性的。本领域通常遇到的各种条件、配方和其他参数的适当修改和改变以及鉴于本公开内容对于本领域技术人员显而易见的适当修改和改变都在本发明的精神和范围内。

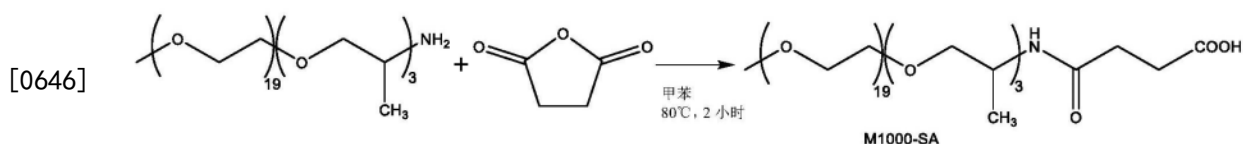
[0641] 实施例1

[0642] 羧酸封端聚(环氧乙烷/环氧丙烷)配体的制备



[0644] 如方案3所示,由胺封端聚(环氧乙烷/环氧丙烷)配体(Jeffamine[®] M-1000聚醚胺(德克萨斯州亨茨曼))通过与琥珀酸酐的反应合成羧酸封端聚(环氧乙烷/环氧丙烷)配体(M1000-SA)。

[0645] 方案3



[0647] 在温热(>40℃)时将427.6g (416mmol) Jeffamine[®] M-1000转移到圆底烧瓶中,并于80℃下在真空(100mTorr)下脱气一小时。用氮气吹扫烧瓶,然后加入43.76g (436.8mmol, 1.05当量)琥珀酸酐粉(来自SAFC)和142ml甲苯。对烧瓶短暂施加真空以除去空气并用氮气吹扫烧瓶。反应混合物在氮气下于80℃搅拌两小时。大多数琥珀酸酐在5-10分钟内被可见地消耗掉。让产物在氮气下冷却过夜。将烧瓶转移到手套箱中并将产物作为在甲苯中的液体转移到室温下的贮存瓶中。

[0648] 实施例2

[0649] 聚(环氧烷)量子点的制备

[0650] 图1示意了结合到初合成的量子点的疏水性配体(如油酸酯配体)与亲水性聚(环氧烷)配体(如M1000-SA)之间的一般配体交换过程。

[0651] 例如,合并红色InP量子点样品与M1000-SA配体,并在惰性气氛下于甲苯中加热至80℃达1小时,以达到10mg/mL/OD₄₆₀的配体比率。合并红色InP/SiO₂量子点样品与M1000-SA配体,并在惰性气氛下于甲苯和氯仿的混合物中加热至80℃达1小时,以达到10mg/mL/OD₄₆₀的配体比率。

[0652] 在40mL小瓶中合并10mL红色InP/SiO₂量子点样品与0.9mL M1000-SA配体,并在甲苯和氯仿的混合物中加热至80℃达两小时,以达到10mg/mL/OD₄₆₀的配体比率。通过蒸发除去一部分氯仿。将量子点组合物沉淀到8mL己烷中。用氯仿和己烷的混合物将沉淀的M1000-SA量子点洗涤两次。得到的量子点在真空下干燥。干燥后,用3mL氯仿分散M1000-SA量子点以便进一步测试。

[0653] 为了达到 $1\text{mg/mL}/\text{OD}_{450}$ 的配体比率,将40mL光密度为101(在1cm光程的比色皿中于450nm的波长下测量)的绿色InP量子点样品在离心瓶中于160mL乙醇中沉淀,并通过在4000rpm下离心10分钟进行分离。在手套箱内倾析出上清液后,将20mL丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)和5.5mL M1000-SA配体与InP量子点混合两小时。将所得M1000-SA InP量子点组合在80mL己烷中沉淀,并通过在4000rpm下离心10分钟进行分离。在手套箱内倾析出上清液后,将M1000-SA InP量子点分散在40mL PGMEA中以便进一步测试。

[0654] 为了达到 $0.5\text{mg/mL}/\text{OD}_{450}$ 的配体比率,将35mL光密度为229(在1cm光程的比色皿中于450nm的波长下测量)的红色InP量子点样品在离心瓶中于160mL乙醇中沉淀,并通过在4000rpm下离心10分钟进行分离。在手套箱内倾析出上清液后,将20mL丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)和5.5mL M1000-SA配体与InP量子点混合两小时。将所得M1000-SA InP量子点组合在80mL己烷中沉淀,并通过在4000rpm下离心10分钟进行分离。在手套箱内倾析出上清液后,将M1000-SA InP量子点分散在40mL PGMEA中以便进一步测试。

[0655] 实施例3

[0656] 制备具备有机树脂的聚(环氧烷)量子点

[0657] 在小瓶中合并10mL量子点样品与2mL M1000-SA配体并在手套箱中加热至 80°C 达两小时,以达到 $5\text{mg/mL}/\text{OD}_{460}$ 的配体比率。将所得M1000-SA量子点组合在25mL己烷中沉淀并通过在3000rpm下离心5分钟进行分离。倾析出上清液后,将2mL 1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(TTT)与M1000-SA量子点在小瓶中混合以便进一步测试。

[0658] 如图2中的照片所示,可通过在溶液中将量子点和有机树脂组分混合于一起并旋涂以形成膜来观察配体交换的影响。图2为在光刻胶制剂中使用具有天然油酸酯配体的量子点(左)和具有M1000-SA配体的量子点(右)制成的薄膜的并排比较。左侧的薄膜(使用具有天然油酸酯配体的量子点)清楚地显示了量子点的聚集和不均匀的形态。相比之下,当量子点被M1000-SA配体结合时,它们与光刻胶的相容性要高得多,并且所得的膜也远更均匀。

[0659] M1000-SA量子点在光刻胶制剂中改善的分散性导致膜更高的初始量子产率(QY)。图3示出了在两种不同的光刻胶制剂(PR-1和PR-2)中使用具有四种不同的配体组成——天然(初合成的量子点)、M1000-SA、PEG350-CA(一种羧酸封端的甲氧基聚乙二醇)和Zn(M1000-SA)₂——的量子点制成的纳米复合膜在 100°C 和 180°C 下测得的QY值的图。在所有情况下,使用具有聚(环氧烷)配体的量子点制成的膜在 100°C 下测得的初始QY均比使用初合成的量子点制成的膜要高。在PR-2光刻胶制剂中,使用具有聚(环氧烷)配体的量子点制成的膜的光保持率($\text{QY}_{180^{\circ}\text{C}}/\text{QY}_{100^{\circ}\text{C}}$)比使用初合成的量子点制成的膜要高。

[0660] 通过在加速条件下辐照测量纳米复合膜的外部量子效率(EQE)测试了纳米复合膜的可靠性(reliability)。图4示出了封装在玻璃基板中并暴露于10倍光通量的样品的EQE与时间的关系图。如图4中所示,用M1000-SA官能化(“改性1”)可使纳米复合膜最初达到20%的EQE并在老化(burn-in)过程后达到近35%的EQE。然后,此性能将保持800个小时以上,这对应于现实生活条件下8000个小时。尽管不希望受任何理论的束缚,但据信改性1令人印象深刻的寿命是聚(环氧烷)配体有效钝化量子点表面的结果。

[0661] 实施例4

[0662] ZnSe量子点LED

[0663] 通过将过量的PEG350-CA(M_w 350)与ZnSe量子点上的天然配体(主要是油酸)混合

来进行配体交换。加热后,配体发生交换并可以从溶液分离出具有PEG350-CA配体的ZnSe量子点。具有PEG350-CA配体的ZnSe量子点在极性溶剂中的分散性大大提高。将量子点分散在乙醇中并旋涂以制造量子点的层。具有PEG350-CA配体的ZnSe量子点的完整器件显示出与使用具有天然配体的ZnSe量子点制备的器件相当的性能。

[0664] 依次用水和异丙醇/丙酮超声处理图案化的氧化铟锡(ITO, 95nm)玻璃基板,并然后在空气中用UV-臭氧处理20分钟。通过在3000rpm下旋涂来施加聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS),然后在200℃下于空气中烘烤15分钟。将基板转移至惰性气氛手套箱,并通过旋涂从4mg/mL的N⁴,N^{4'}-二(1-萘-1-基)-N⁴,N^{4'}-双(4-乙烯基苯基)联苯-4,4'-二胺(VNPB)/甲苯溶液施加空穴传输层(HTL),然后在200℃下烘烤20分钟以使HTL交联。在3000rpm下旋涂乙醇中具有PEG350-CA配体的ZnSe量子点以形成~23nm厚的膜。将ZnSe膜在180℃下烘烤5分钟。通过在3000rpm下旋涂来施加由ZnMgO纳米颗粒(以8mg/mL分散在乙醇中)组成的电子传输层(ETL)。通过热蒸发沉积铝(150nm)以形成阴极。用环氧树脂密封的空腔玻璃和干燥剂/氧气吸收剂封装器件。使用耦合到Hamamatsu光电二极管(Hamamatsu Photonics K.K.(日本))的Keithley 2400源表(Keithley Instruments, Inc.(俄亥俄州克利夫兰))和Keithley 6485皮安表(Keithley Instruments, Inc.(俄亥俄州克利夫兰))来获得电流-电压和光输出数据。相对于SPECTRASCAN PR-655分光辐射仪(Photo Research, Inc.(纽约州雪城))校准光电二极管。

[0665] 实施例5

[0666] 混合到量子点层中的空穴传输材料

[0667] 本发明的另一个优点是能够将界面材料与量子点层混合或分级。例如,通过使用本发明,我们已证实空穴传输分子与量子点的混溶性增强,从而允许在否则将是突变的界面处进行受控的混合。

[0668] 通过将过量的PEG350-CA(M_w 350)与InP(发红光)量子点上的天然配体(主要是油酸)混合来进行配体交换。如第一实施例所述使用N⁴,N^{4'}-二(萘-1-基)-N⁴,N^{4'}-双(4-乙烯基苯基)联苯-4,4'-二胺(VNPB)作为空穴传输层来制备玻璃/ITO/PEDOT/VNPB基板。如下制备两个器件,器件A和B:

[0669] 对于器件A,在以2000rpm旋涂后用甲苯稀释量子点以制成20nm的膜。对于器件B,将量子点与4mg/mL的聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-仲丁基苯基)二苯胺)](TFB)和甲苯混合,使得量子点的浓度与器件A的匹配。控制TFB以向量子点和TFB的混合物贡献18nm的厚度,使得器件B上总的TFB+量子点膜厚为38nm。在涂覆量子点或量子点/TFB混合物后,将膜在70℃下烘烤5分钟。通过在3000rpm下旋涂来施加由ZnMgO纳米颗粒(以8mg/mL分散在乙醇中)组成的电子传输层(ETL)。通过热蒸发沉积铝(150nm)以形成阴极。

[0670] 如图6中所示,TFB与PEG350-CA配体InP量子点混合(不具有单独的空穴传输层(HTL))提供了与具有包含TFB的离散HTL层的器件相似的性能。

[0671] 实施例6

[0672] ZnMgO作为混合到量子点层中的电子传输材料

[0673] 通过标准过程使发红光的InP量子点与PEG350-CA交换。如下制备两个器件,器件A和B:

[0674] 如实施例4中所述制备玻璃/ITO/PEDOT/VNPB基板。从浓度更高的储备液制备

PEG350-CA InP量子点在甲苯中的10X储备液,使得从该储备液的10倍稀释液(“1X”)旋涂的膜在2000rpm下产生20nm的膜厚。对于器件A,直接由1X浓度形成膜。对于器件B,将10uL 10X PEG350-CA InP量子点储备液和45uL 8mg/mL ZnMgO与45uL甲苯合并,并在2000rpm下旋涂。在涂覆发射层(EML)膜后,将膜在70℃下烘烤5分钟。通过在3000rpm下旋涂来施加由ZnMgO纳米颗粒(以8mg/mL分散在乙醇中)组成的ETL。通过热蒸发沉积铝(150nm)以形成阴极。

[0675] 如图7中所示,在发射层中具有ZnMgO和InP量子点的器件(器件B)的性能比在发射层中仅具有InP量子点的器件(器件A)更好。

[0676] 实施例7

[0677] 经E02CA改性的InP

[0678] 用小分子(2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸)(E02CA)对InP进行配体交换。如实施例4中所述制备玻璃/ITO/PEDOT/VNPB基板。用丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)稀释E02CA InP量子点,使得在2000rpm下旋涂的膜的厚度为20nm。将E02CA InP膜在200℃下烘烤5分钟。

[0679] 在2000rpm下,天然配体量子点无法分散在PGMEA中而是从在辛烷中的18mg/mL溶液涂覆。通过在3000rpm下旋涂来施加由ZnMgO纳米颗粒(以8mg/mL分散在乙醇中)组成的ETL。通过热蒸发沉积铝(150nm)以形成器件。

[0680] 如图8中所示,由PGMEA溶液制成的器件具有与由辛烷作为旋涂溶剂沉积的天然配体量子点相当的性能。

[0681] PGMEA具有比辛烷更高的沸点(146℃对125℃)。喷墨印刷还需要更高沸点的溶剂(200℃或更高)。预期PEG350-CA配体量子点将与通常用于印刷的溶剂中的至少一种相容。

[0682] 尽管上文已描述了本公开的各种实施方案,但应理解,它们仅以实例的方式给出而非限制。对于相关领域技术人员显而易见的是,可在不偏离本发明的精神和范围的情况下在形式和细节上作各种改变。因此,本公开的广度和范围不应受任何上述示例性实施方案的限制,而应仅根据附随的权利要求及其等同物来限定。

[0683] 如本领域普通技术人员应理解的,可以以任何合适的组合使用任何前述装置和/或加工部件来形成本公开的QD膜。

[0684] 本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请均指示了本发明所属领域技术人员的技术水平,并通过引用的方式并入本文,程度就好像每一个单独的出版物、专利或专利申请被明确地、一个一个单独地指出通过引用并入一样。

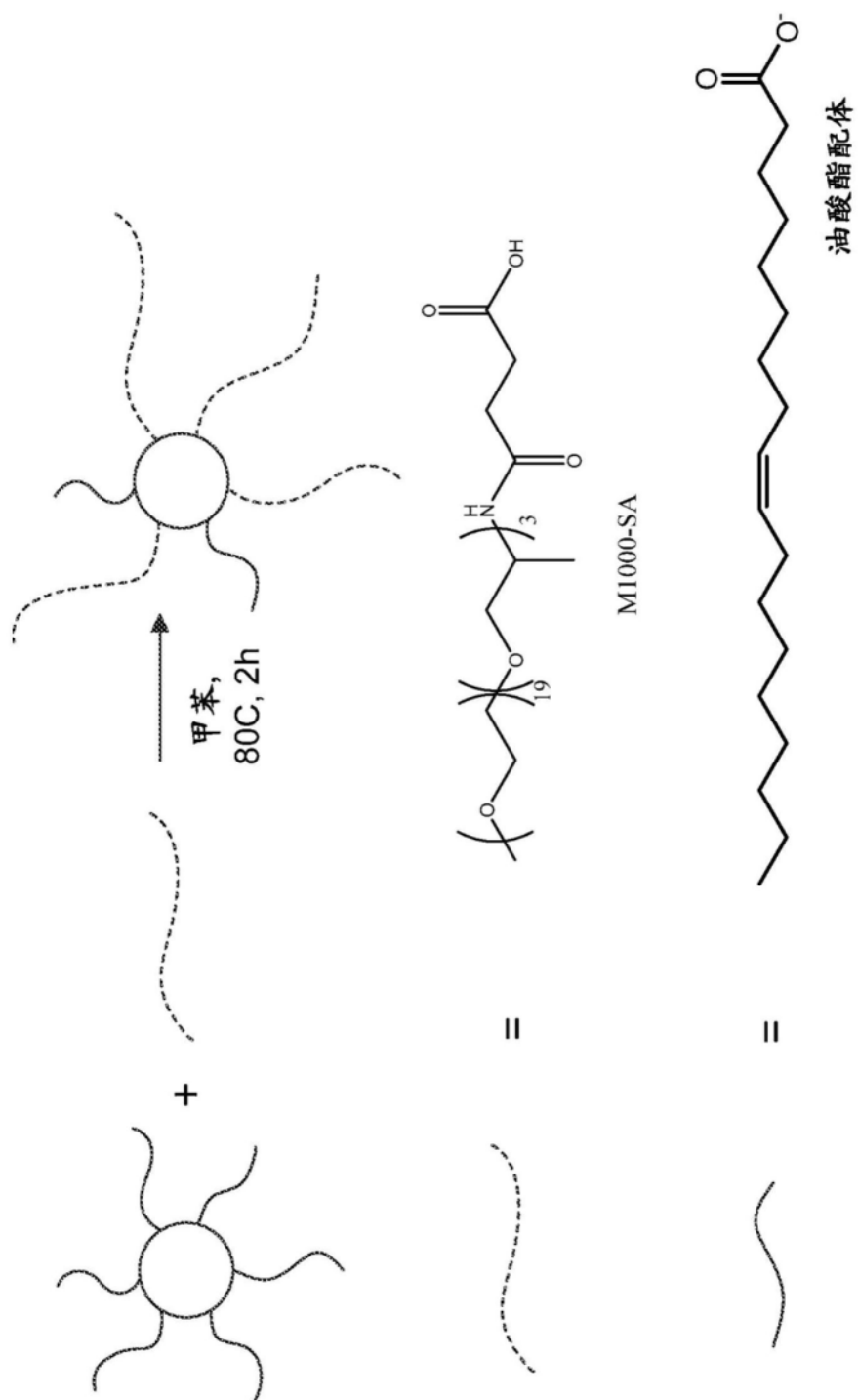


图1

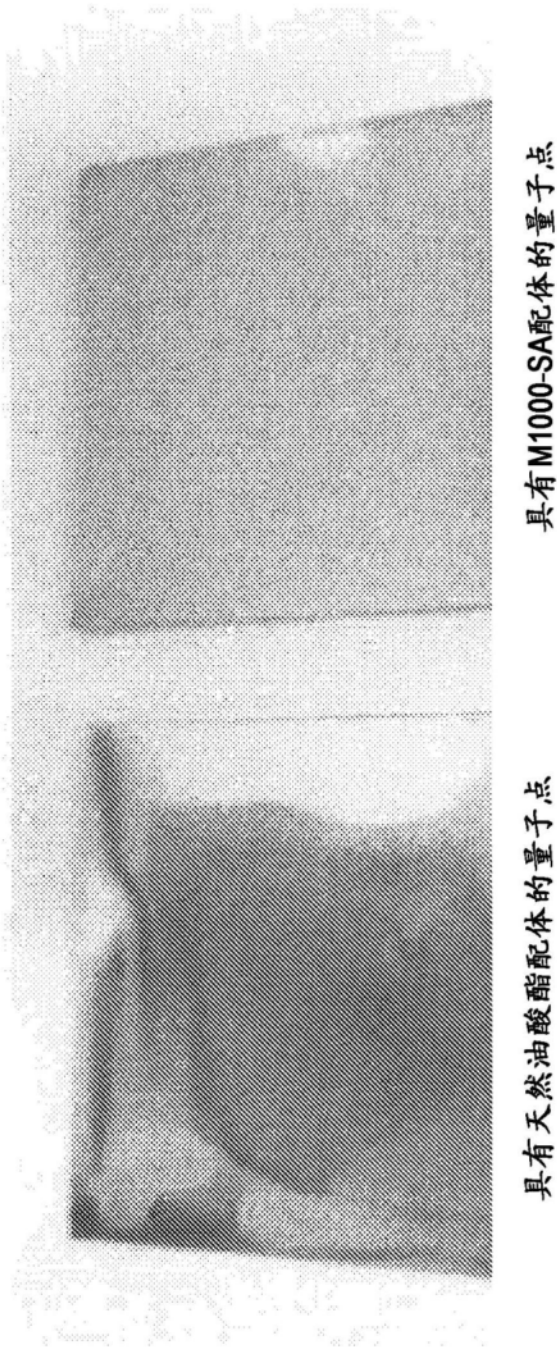


图2

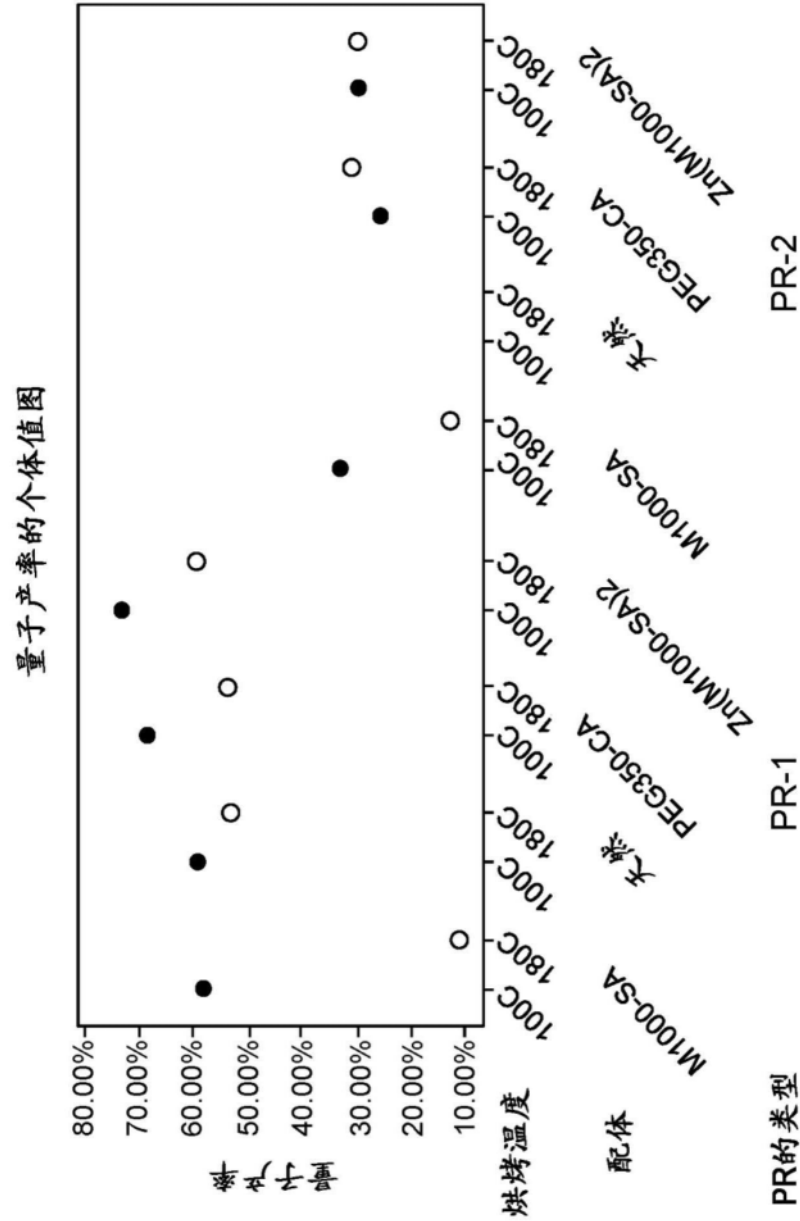


图3

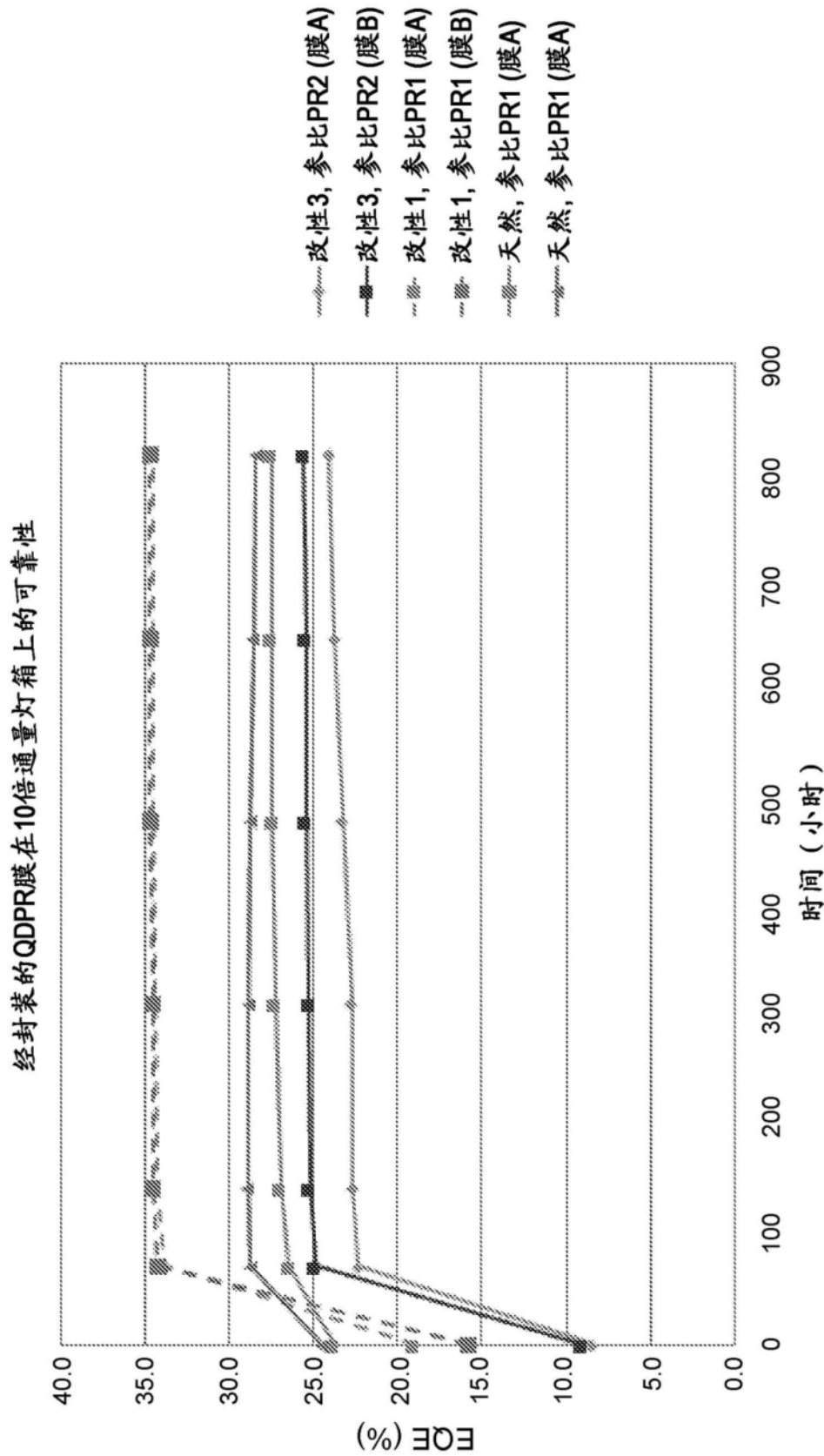


图4

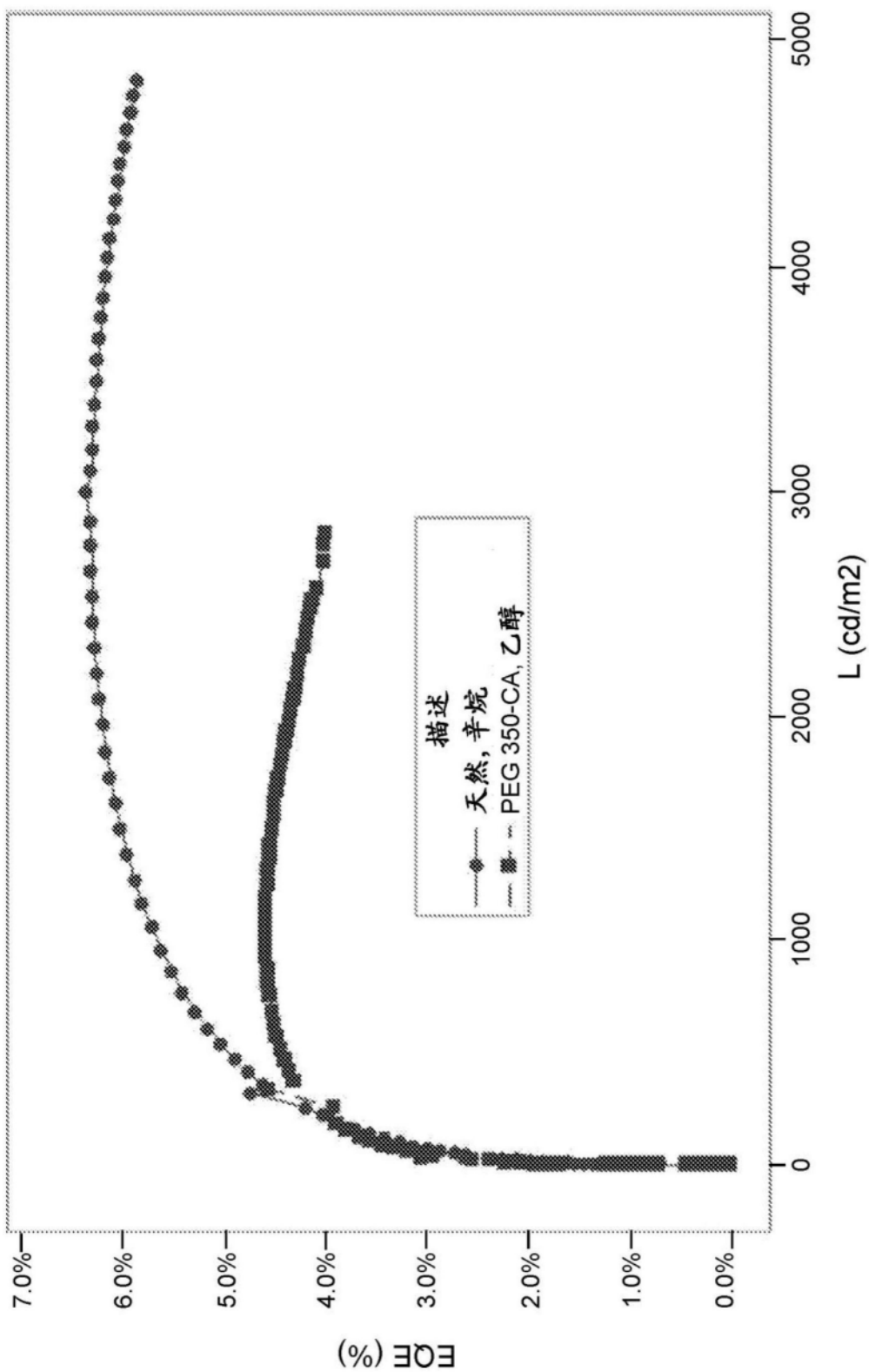


图5

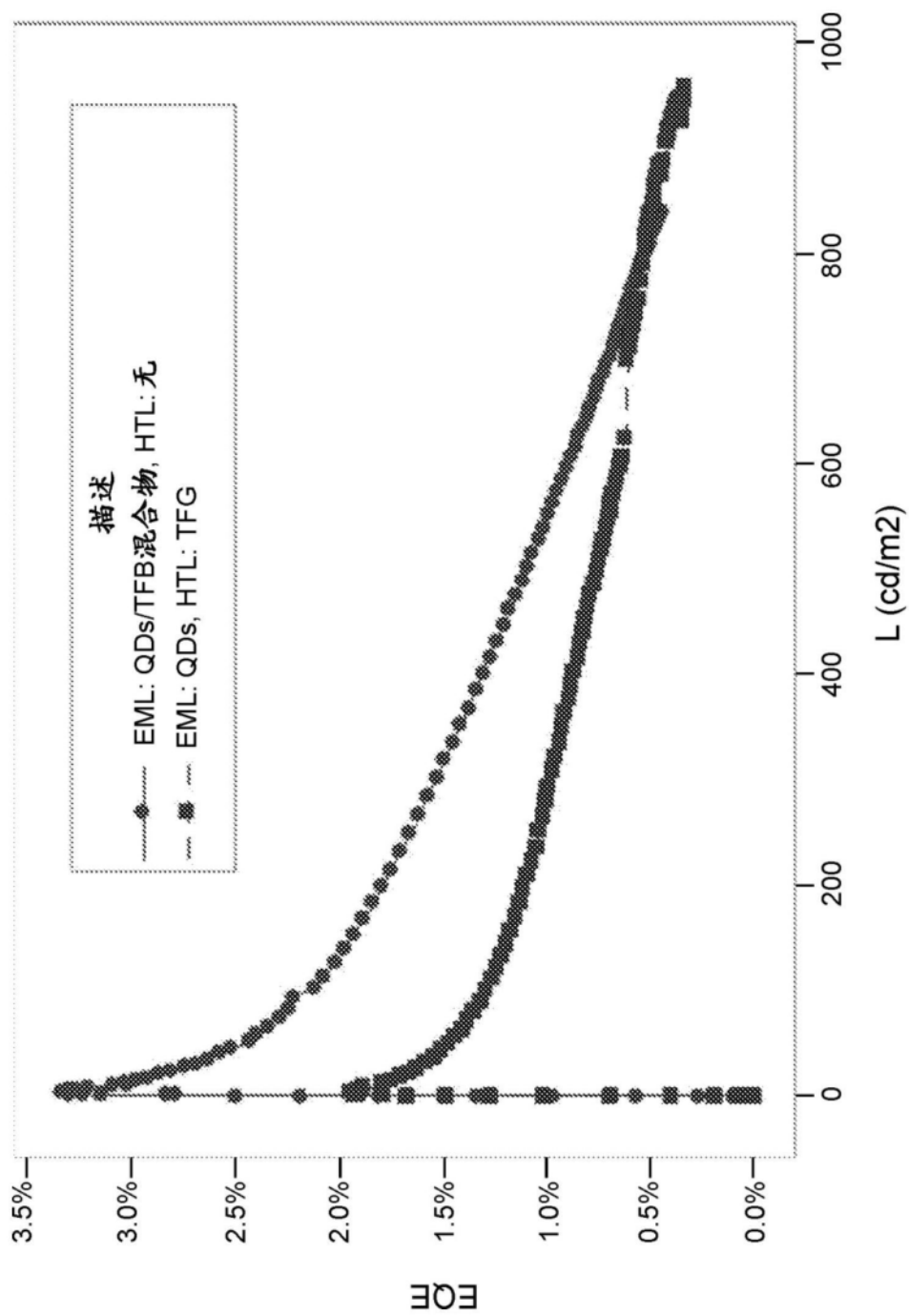


图6

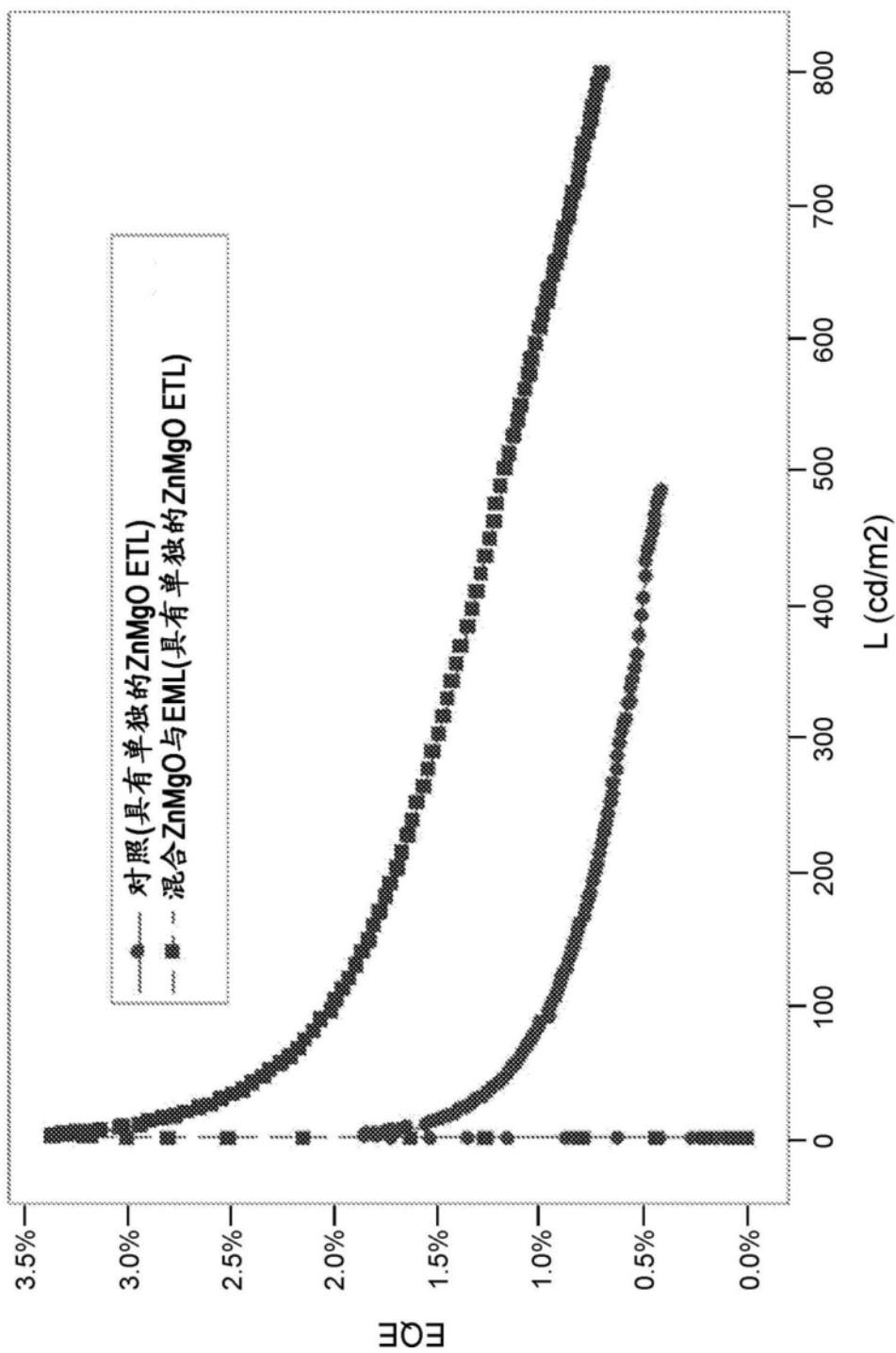


图7

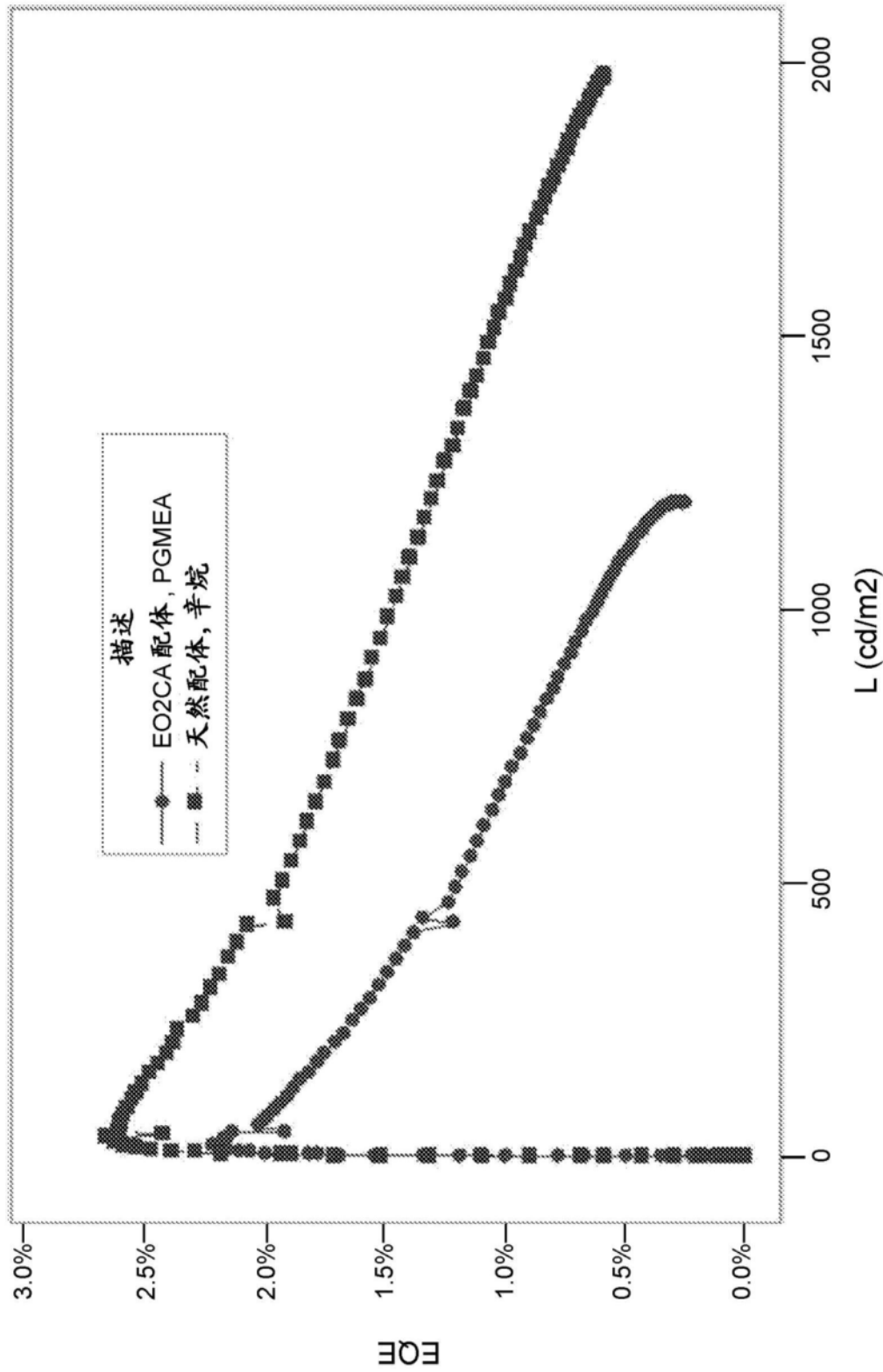


图8