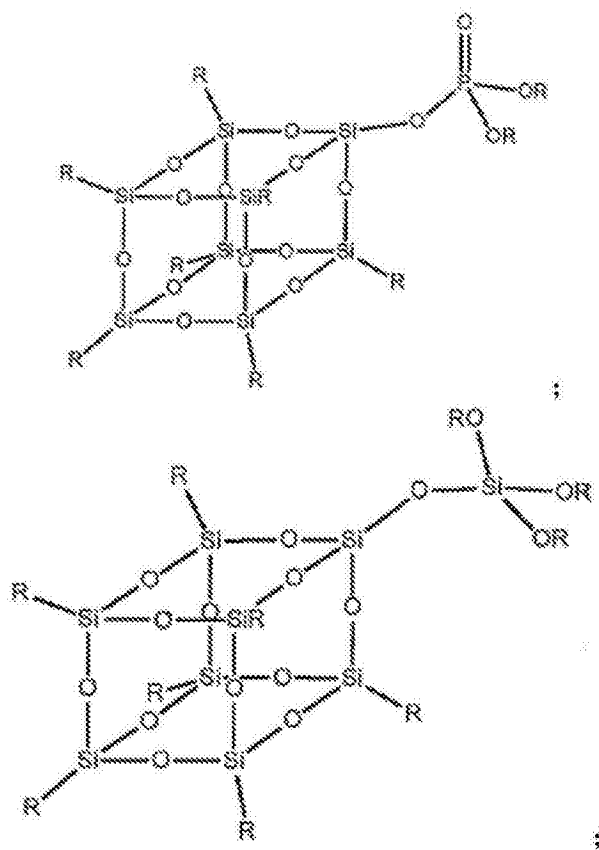
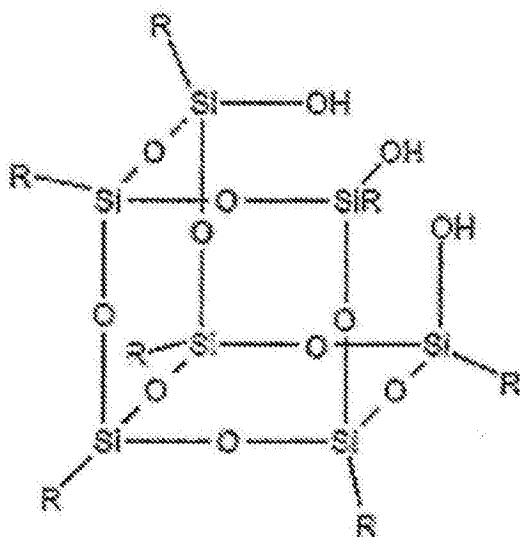
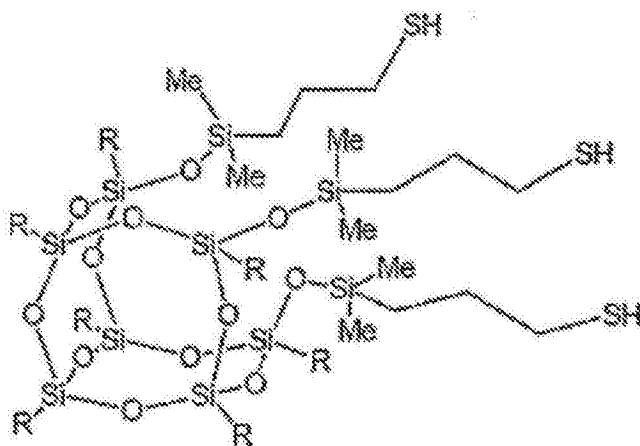


1. 一种离散的涂覆纳米结构,它包含:
具有第一表面的单个纳米结构;
与单个纳米结构的第一表面缔合且具有第一光学、电学、物理或结构性质的第一涂层,
其中所述第一涂层可转化成具有不同于第一涂层的光学、电学、物理或结构性质的第二涂层,
第一涂层包含:
包含氧化硅笼型络合物的第一组分;
包含一个或多个纳米结构结合部分的第二组分,其中,纳米结构结合部分各自独立地连接到氧化硅笼型络合物上,
且第二涂层包含 SiO_2 。
2. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,第一涂层或第二涂层包封纳米结构。
3. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,离散的涂覆纳米结构的直径为 2 — 6 纳米。
4. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,单个纳米结构包括纳米晶体、纳米点、纳米线、纳米棒、纳米管、量子点、纳米粒子、纳米四脚结构、纳米三脚结构、纳米双脚结构或分支的纳米结构。
5. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,各纳米结构结合部分各自独立地通过氧原子连接到氧化硅笼型络合物上。
6. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,氧化硅笼型络合物包括硅倍半氧烷组合物。
7. 如权利要求 6 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,硅倍半氧烷包括封闭的笼结构。
8. 如权利要求 6 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,硅倍半氧烷包括部分敞开的笼结构。
9. 如权利要求 6 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,硅倍半氧烷用一个或多个硼、甲基、乙基、含 3 — 22 个碳原子的支链或直链烷烃、含 3 — 22 个碳原子的支链或直链烯烃、苯基、环戊基、环己基、环庚基、异辛基、降冰片基或三甲基甲硅烷基或它们的组合进行衍生。
10. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,氧化硅笼型络合物包含一种或多种离散硅酸酯。
11. 如权利要求 10 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,离散硅酸酯包括磷硅酸酯。
12. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,纳米结构结合部分包含一种或多种磷酸酯、羧酸酯、胺、次膦酸酯、膦酸酯、磺酸酯、亚磺酸酯、醇、酰胺和 / 或硫醇基团的质子化或去质子化形式。
13. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,第一涂层选自以下结构式的化合物:

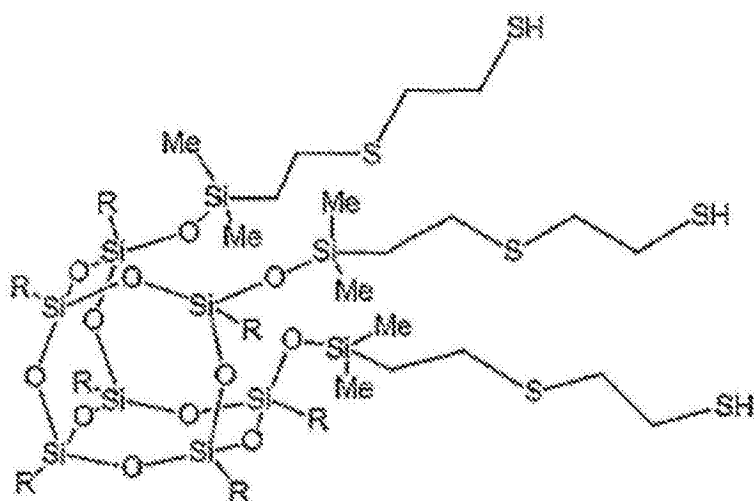




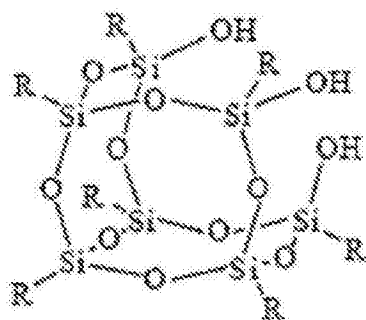
;



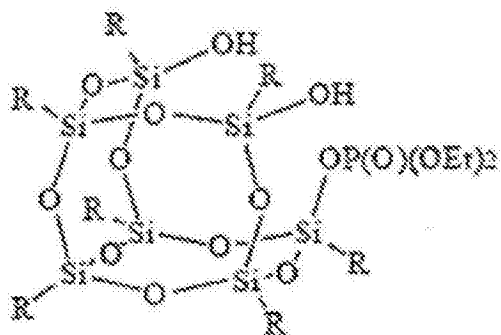
;



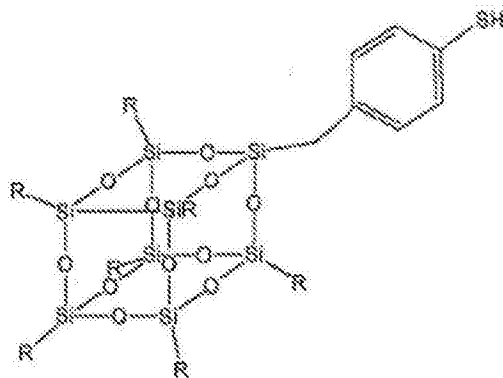
;



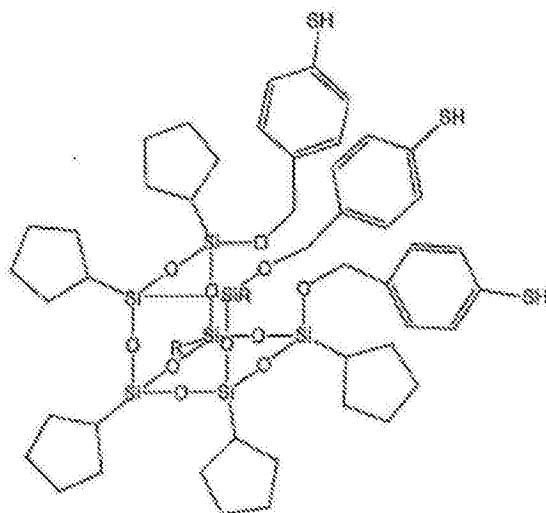
;



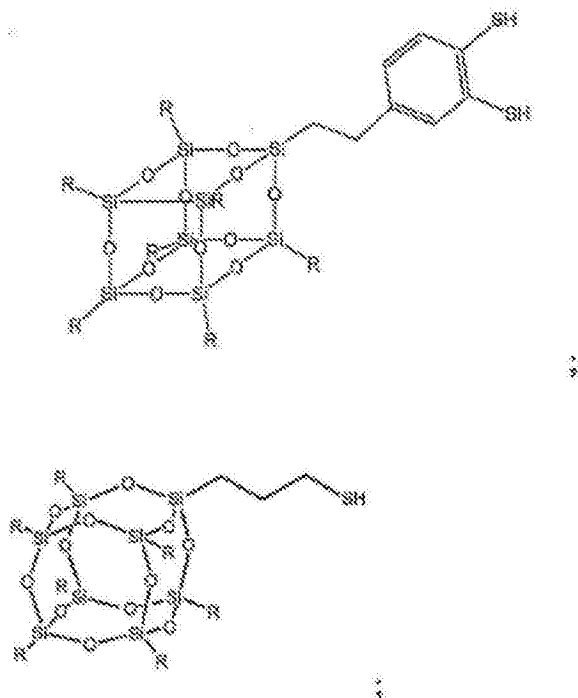
;



;



;



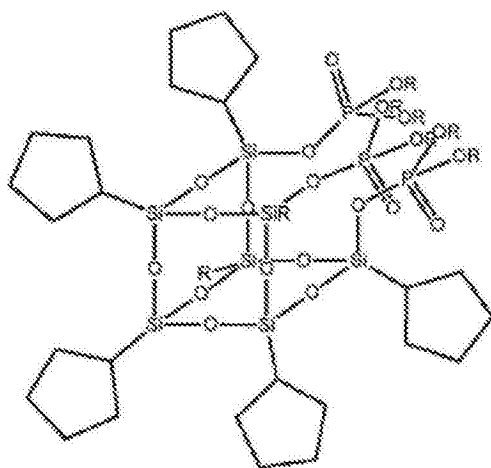
其中 R 是有机基团或氢原子。

14. 如权利要求 13 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,R 是烃基。

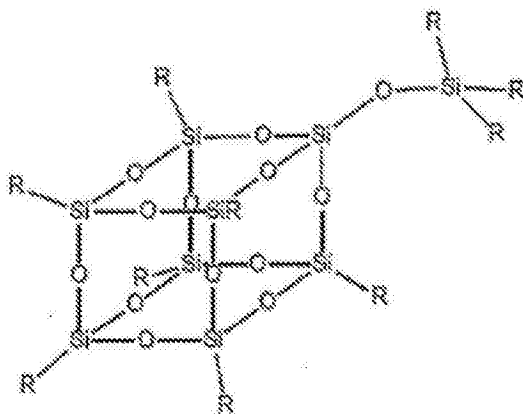
15. 如权利要求 13 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,R 是烷基、环烷基、芳基或烷基芳基。

16. 如权利要求 15 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,R 是异丁基、甲基、己基、环戊基或环己基。

17. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构,其特征在于,第一涂层选自以下结构式的化合物:



其中 R 是烷基、杂原子或吸电子基 ;和



其中 R 是卤化物。

18. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构, 其特征在于, 第一物理性质包括溶解度, 第二电学性质包括非导电性。

19. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构, 其特征在于, 第一光学性质包括在第一波长的发光性, 第二光学性质包含在第二波长的发光性。

20. 如权利要求 1 所述的涂覆纳米结构, 其特征在于, 第一涂层受热后转变为第二涂层。

21. 如权利要求 1 所述涂覆纳米结构, 其特征在于, 第一涂层受到辐射后转变为第二涂层。

22. 一种阵列, 包含多个如权利要求 1 所述的离散的涂覆纳米结构。

23. 如权利要求 22 所述的阵列, 其特征在于, 单元纳米结构存在的密度大于 1×10^{10} /厘米²。

24. 如权利要求 22 所述的阵列, 其特征在于, 单元纳米结构存在的密度大于 1×10^{12} /厘米²。

25. 如权利要求 22 所述的阵列, 其特征在于, 单元纳米结构与基材表面缔合。

26. 如权利要求 25 所述的阵列, 其特征在于, 基材包括硅晶片。

27. 如权利要求 25 所述的阵列, 其特征在于, 单元纳米结构的第一部分与基材缔合, 单元纳米结构的第二部分与第一涂层或第二涂层缔合。

28. 一种器件, 包含多个如权利要求 1 所述的离散的涂覆纳米结构。

29. 如权利要求 28 所述的器件, 其特征在于, 所述器件包括电荷存储器件。

30. 如权利要求 28 所述的器件, 其特征在于, 所述器件包括存储器器件。

31. 如权利要求 30 所述的器件, 其特征在于, 所述器件包括闪存器件。

32. 如权利要求 28 所述的器件, 其特征在于, 所述器件包含光电器件。

纳米结构的后沉积包封 :组合物、器件及包含它们的系统

[0001] 本申请是以下发明专利申请的分案申请：

[0002] 申请号 :200580018708.9

[0003] 申请日 :2005 年 6 月 7 日

[0004] 发明名称 :纳米结构的后沉积包封 :组合物、器件及包含它们的系统

[0005] 相关申请的交叉参考

[0006] 本申请是一个非临时的应用专利申请,它要求以下原有临时专利申请的优先权和权益:Jeffery A.Whiteford 等于 2004 年 6 月 8 日提交的题为“POST-DEPOSITION ENCAPSULATION OF NANOCRYSTALS:COMPOSITIONS,DEVICES AND SYSTEMS INCORPORATING SAME”的 USSN60/578236,以及 Jeffery A.Whiteford 等于 2004 年 11 月 30 日提交的题为“POST-DEPOSITION ENCAPSULATION OF NANOSTRUCTURES:COMPOSITIONS,DEVICES AND SYSTEMS INCORPORATING SAME”的 USSN 60/632570,它们全文在此引为参考,以满足各种目的。

发明领域

[0007] 本发明主要涉及纳米技术领域。更具体地,本发明涉及与离散的涂覆纳米结构有关的组合物、器件和方法。

[0008] 发明背景

[0009] 单个纳米结构以及嵌入在其他材料中形成纳米复合材料的纳米结构具有许多有前景的应用,包括利用它们的光学和电学性质的应用。一个特别有用的用途将是基于纳米络合物的存储领域,其中纳米结构可用于存储高密度电荷。

[0010] 在可用于制备纳米结构的合成方法中,通常采用自上而下成图法,如化学气相沉积(CVD)或分子束外延生长法(MBE),来生成核以及核:壳纳米结构。这些方法一般产生较大和/或无序和/或低密度的堆积纳米结构,并且需要高成本(高温、高真空)的处理步骤。溶液基合成法也可用来合成半导体纳米晶体(核或核/壳),所述半导体纳米晶体更适应溶液基沉积法,如旋涂或其他蒸发方法。例如,包含 CdSe 核(或晶核)和 ZnS 壳的纳米结构可通过溶液沉积技术制备[例如,见 Murray 等.(1993)“Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystals”, J. Am. Chem. Soc. 115:8706-8715]。然而,由这些及其他标准核-壳合成技术生成的纳米结构通常不具备足够厚的壳,以将足够的电荷约束在核里,防止电荷扩散到距离第一个纳米结构几纳米的其他纳米结构中。

[0011] 或者,基于化学自组织法的纳米结构合成工艺可产生得到最佳控制的晶体形态和晶体尺寸,但这些合成方法产生的纳米结构带有额外的有机和/或表面活性剂化合物。虽然在合成过程中可用于提高纳米结构的溶解性并有利于纳米结构的调控,但有机污染物强烈地结合在纳米结构表面,因而抑制了新合成的纳米结构的进一步调控并/或整合到器件和终端应用中。

[0012] 即使这些 CdSe:ZnS 结构的直径可以制成允许高密度堆积(例如约 1×10^{12} /厘米²或

更高), ZnS 壳也不能提供足够的量子约束, 以便在微电子和光子器件, 包括但不限于存储或电荷存储器中有效利用纳米结构。

[0013] 因此, 本领域需要离散的涂覆纳米结构, 它们可以容易地整合进各种制造工艺, 无须进一步处理。涂覆纳米结构优选紧密堆积, 同时保持其量子约束大于标准的 CdSe/ZnS 核: 壳结构。通过提供离散的涂覆纳米结构、涂覆离散纳米结构的配体、结合了涂覆纳米结构的器件和制备涂覆纳米结构的方法, 本发明满足了上述及其他需求。通过研究以下内容, 可以获得对本发明的完整理解。

[0014] 发明概述

[0015] 一类通用实施方式提供了离散的涂覆纳米结构。所述离散的涂覆纳米结构包含具有第一表面的单个纳米结构, 以及与单个纳米结构的第一表面缔合 (associate) 的第一涂层。第一涂层具有第一光学、电学、物理或结构性质, 并能够转化成具有一种或多种不同于第一涂层的光学、电学、物理或结构性质的第二涂层。在一些实施方式中, 第一涂层将纳米结构封装起来; 在其他实施方式中, 第一涂层覆盖纳米结构的一部分 (例如纳米结构未与基材表面缔合的部分)。在一种实施方式中, 第二涂层的电学性质是介电性质; 本实施方式的示例性第二涂层包含硅氧化物、硼氧化物和它们的组合。

[0016] 可用来制备本发明经过不连续涂覆的组合物的纳米结构包括, 但不限于纳米晶体、纳米点、纳米线、纳米棒、纳米管、各种纳米粒子、纳米四脚结构、纳米三脚结构、纳米双脚结构、分支的纳米结构、分支的纳米晶体和分支的四脚结构; 所述各种纳米粒子例如包括金属、半导体或绝缘纳米粒子, 金属纳米粒子如钯、金、铂、银、钛、铌、钴、锡、锌、镍、铁或铁氧体纳米粒子或它们的合金; 无定形、晶体和多晶的无机或有机纳米粒子, 以及聚合物纳米粒子, 如组合化学合成工艺中常用的那些聚合物纳米粒子, 例如可购自 Bangs Laboratories (Fishers, IN) 的那些聚合物纳米粒子。在一个优选实施方式中, 纳米结构包含球形、近似球形和 / 或各向同性的纳米粒子, 如纳米点和 / 或量子点。涂覆的纳米结构优选具有至少一个尺寸 (例如涂覆纳米结构的直径), 该尺寸小于约 10 纳米, 任选小于约 8 纳米、5 纳米或 4 纳米。在本发明的一些实施方式中, 涂覆的纳米结构的直径约为 2 — 6 纳米, 例如在 2 — 4 纳米之间。

[0017] 许多配体组合物可用作纳米结构的涂料。在一类实施方式中, 第二涂层包含氧化物 (例如 SiO_2)。在一些实施方式中, 第一涂层具有包含氧化硅笼型络合物的第一组分和包含一个或多个纳米结构结合部分 (binding moiety) 的第二组分。示例性纳米结构的结合部分包括以下部分的质子化或去质子化形式: 膦酸酯、次膦酸酯、羧酸酯、磺酸酯、亚磺酸酯、胺、醇、酰胺和 / 或硫醇部分。优选的纳米结构的结合部分包括膦酸酯、次膦酸酯、羧酸酯、磺酸酯和亚磺酸酯的酯部分。通常, 纳米结构的结合部分各自独立地连接到氧化硅笼型络合物上, 例如经由笼子上的氧原子或硅原子连接。

[0018] 在特定的实施方式中, 涂覆的纳米结构包含作为第一涂料的硅倍半氧烷组合物。硅倍半氧烷可以是封闭的笼型结构或部分敞开的笼型结构。氧化硅笼型络合物 (例如硅倍半氧烷) 可用一个或多个硼、甲基、乙基、含 3 — 22 个 (或更多) 碳原子的支链或直链烷烃或烯烃、异丙基、异丁基、苯基、环戊基、环己基、环庚基、异辛基、降冰片基和 / 或三甲基甲硅烷基、吸电子基、给电子基或它们的组合进行衍生。在另一个实施方式中, 在第一涂料组合物中采用离散的硅酸酯。可用作第一涂料的离散硅酸酯是磷硅酸酯。固化时, 氧化硅笼型

络合物第一涂层通常转化为含氧化硅(例如 SiO_2) 的第二刚性涂层。

[0019] 本发明组合物中采用的涂料通常在其初始(即转化前或固化前)状态表现出第一性质,而在转化或固化后的第二状态表现出不同的第二性质。例如,对于转化或固化前后具有不同电学性质的涂料,第一电学性质可包括导电性而第二电学性质是非导电性(反之亦然)。类似地,处于第一态的材料可以是电子型导体或中性材料,而处于第二态的材料可以是空穴型导体。或者,对于有关光学性质的实施方式,第一和第二光学性质可以是不透明度和透明度,例如对可见光的不透明度和透明度。或者,第一光学性质可以包括在第一波长的光吸收(或透射或发射),而第二光学性质包括在第二波长的光吸收(或透射或发射)。或者,对于有关结构性质的实施方式,处于第一态的材料可以是柔性分子,而第二态可包括刚性(多孔或实心)的壳。在一类实施方式中,第一物理性质包括(例如)在选定溶剂中的溶解度,而第二电学性质包括非导电性。涂料的转化可通过(例如)加热和/或施加辐射完成。

[0020] 本发明还提供了包含许多离散的涂覆纳米结构的阵列。在一个优选实施方式中,单元纳米结构的存在密度大于约 1×10^{10} /厘米²,大于约 1×10^{11} /厘米²,更优选大于约 1×10^{12} /厘米²,甚至大于约 1×10^{13} /厘米²。任选地,单元纳米结构与基材,如硅晶片的表面缔合。在一些实施方式中,单元纳米结构在与基材表面缔合之前进行包封,而在其他实施方式中,单元纳米结构的第一部分与基材缔合,而单元纳米结构的第二部分与第一涂层或第二涂层结合。任选地,基材表面包含连接在到第二纳米结构结合部分的表面结合配体,例如,用来与纳米结构表面的一部分相缔合。例如,对于硅晶片,硅烷部分可发挥在基材或表面上结合配体的功能。

[0021] 包含许多离散的涂覆纳米结构的器件构成本发明的另一个特征。可包含本发明离散涂覆的纳米结构的示例性器件包括但不限于电荷存储器、存储器(例如闪存器)和光电器件。

[0022] 另一个方面,本发明提供了含有涂覆纳米结构的组合物,该组合物具有许多纳米结构和将各单元纳米结构分隔的涂层。所述涂层包含许多与单元纳米结构表面相连的纳米结构的结合部分;纳米结构的结合部分与单元纳米结构的表面缔合之后,涂层可转化为第二涂层(例如绝缘壳;第一涂层也任选为绝缘涂层)。第二涂层或“壳”优选为刚性结构,在相邻单元纳米结构之间提供间隔(例如选定或指定的距离,或固定间隔)。例如,根据所采用的涂料,给定的涂覆纳米结构的直径(或在堆积阵列中相邻纳米结构的中心之间的距离)可以(例如)约为 1—100 纳米,或任选为约 1—50 纳米。在一些优选方面,需要更高的堆积密度,因而纳米结构之间的距离任选为约 1—10 纳米,约 3—10 纳米,更优选为约 2—6 纳米,如约 3—5 纳米,或者约 2—4 纳米。在某些方面,优选的厚度既要提供可接受的绝缘或涂层厚度,同时又要保持高堆积密度,此时涂覆纳米结构的直径在约 2—6 纳米范围,任选约为 3.5 纳米(或更小)。

[0023] 在一些实施方式中,绝缘壳能减少或防止相邻或邻接的单元纳米结构之间,或纳米结构与另一个相邻或邻接材料或基材之间的电荷扩散或转移(例如横向扩散或传递)。或者,壳可减少或防止其他类型的传递,如光或热的传递。在一类实施方式中,绝缘壳降低了单元纳米结构之间的电荷扩散速率,因而电子从一个单元纳米结构跳跃到另一个单元纳米结构的平均时间大于预定时间(例如超过 1 毫秒、1 秒、1 分钟、1 小时、1 天、1 月,甚至 1 年或更长)。

[0024] 可用于本发明组合物的纳米结构的结合部分包括但不限于一种或多种膦酸酯、膦酸、羧酸或羧酸酯、胺、膦、氧膦、磺酸酯、亚磺酸酯、醇、环氧化物、酰胺或硫醇部分。用来形成绝缘壳的涂料可以是有机、无机或混合的有机 / 无机组合物。在本发明的一些实施方式中, 纳米结构结合的涂料包含硅氧化物笼型络合物, 如一种或多种硅倍半氧烷或离散的硅酸酯。

[0025] 上述实施方式的几乎所有特征都适用于这些相关的实施方式; 例如, 在纳米结构的类型、单元纳米结构的密度、与基材的缔合、器件中的内含物和 / 或其他类似方面。组合物任选包含顶涂层组合物, 例如所含材料与涂层或绝缘壳相同的顶涂层组合物。

[0026] 在另一个实施方式中, 本发明还提供了许多被刚性 SiO_2 壳包封的的离散纳米结构, 其中单元纳米结构: 壳结构(即有其壳的单元纳米结构)的直径约小于 10 纳米(或者任选小于约 8 纳米, 小于约 6 纳米, 小于约 4 纳米, 或小于约 3.5 纳米), 且 / 或单元纳米结构的密度大于 $1 \times 10^{10}/\text{厘米}^2$, 任选大于约 $1 \times 10^{11}/\text{厘米}^2$, 约 $1 \times 10^{12}/\text{厘米}^2$, 甚至等于或大于约 $1 \times 10^{13}/\text{厘米}^2$ 。单元纳米结构任选排列成阵列, 例如有序或无序的阵列。上述实施方式的几乎所有特征都适用于这些相关的实施方式; 例如, 在纳米结构的类型、与基材的缔合、器件中的内含物、顶涂层和 / 或其他类似方面。

[0027] 本发明还提供了含有许多离散的涂覆纳米结构的器件、系统、组合物、膜等。可采用本发明离散的涂覆纳米结构的示例性器件是存储器, 例如闪存器。在一个优选实施方式中, 闪存器包含许多包裹着刚性 SiO_2 壳的离散的纳米结构, 其中单元纳米结构的直径约小于 6 纳米, 纳米结构单元的密度大于约 $1 \times 10^{10}/\text{厘米}^2$, 或者其密度更优选大于约 $1 \times 10^{12}/\text{厘米}^2$ 。其他示例性器件包含电荷存储器和光电器件。

[0028] 另一方面, 本发明提供了在纳米结构上形成后沉积壳的方法。所述方法包括以下步骤: 提供具有与第一表面缔合的配体组合物的一个或多个纳米结构, 其中配体组合物能够转化为刚性壳, 然后转化或固化配体组合物, 在纳米结构的第一表面上产生刚性壳, 从而在沉积配体组合物后形成了壳。配体组合物可以是(例如)本说明书介绍的任何配体组合物。

[0029] 可采用本领域已知的众多技术, 通过合成一种或多种纳米线、纳米棒、纳米管、分支纳米结构、分支纳米晶体、纳米四脚结构、纳米三脚结构、纳米双脚结构、纳米晶体、纳米点、量子点、纳米粒子或分支四脚结构(或它们的任意组合)来提供纳米结构。对于某些实施方式, 提供一种或多种纳米结构涉及提供半导体纳米晶体或金属纳米晶体, 它们至少有一个尺寸小于 10 纳米, 小于约 5 纳米, 或在 2 — 4 纳米之间, 或更小。

[0030] 在一类实施方式中, 通过提供具有一种或多种与第一表面缔合的表面活性剂的一个或多个纳米结构, 并使表面活性剂与配体组合物交换, 可以得到具有与第一表面缔合的配体组合物的纳米结构。交换表面活性剂的步骤可通过各种方法实现。例如, 表面活性剂(例如羧酸、脂肪酸、膦和 / 或氧膦)可通过“质量作用”效应进行交换, 即, 将纳米结构悬浮或溶解在有机溶剂中, 然后将悬浮的纳米结构与配体组合物混合, 从而使在第一表面上的表面活性剂与配体组合物交换。此步骤可采用的有机溶剂包括但不限于甲苯、氯仿、氯苯和它们的组合。或者, 表面活性剂可通过各种技术原位(例如沉积在基材上之后)除去, 如先进行低温有机解吸 (organic stripping), 然后利用含活性氧的物质(例如通过 UV 臭氧发生、RF 单原子氧发生过程或氧基发生过程提供)进行氧化。然后, 配体组合物可与解吸的纳米结构

缔合。在另一类实施方式中,在配体组合物存在下合成纳米结构,因而不需要进行表面活性剂交换步骤。

[0031] 本发明方法包括在经过配体交换的纳米结构的第一表面上,将配体组合物转化或固化,产生第二涂层(例如,在某些实施方式中,刚性和/或绝缘壳)的步骤。在一个优选实施方式中,固化步骤通过不会降解或通过其他方式破坏纳米结构的温度下,加热具有缔合的配体组合物的纳米结构进行。对于本发明含纳米结构的组合物,固化通常在低于约 500℃ 的温度进行。在一些实施方式中,加热过程在 200 — 350℃ 之间进行。固化过程的结果是形成第二涂层或壳(例如在纳米结构第一表面上形成薄的实心基质)。例如,壳可包含导电组合物、电绝缘组合物、光学透明组合物、光学不透明组合物,甚至这些特征的组合。在一个优选实施方式中,第二涂层是刚性绝缘壳,它包含玻璃或玻璃类的组合物,如 SiO_2 。

[0032] 固化步骤任选通过在氧化气氛中加热纳米结构来进行。在纳米结构包含金属的实施方式中,在氧化气氛中加热纳米结构会使金属转化为金属氧化物。金属氧化物可任选转化为金属,例如在处理纳米结构(例如,所述处理可包括将纳米结构处于约 200 — 750℃,甚至高于 750℃ 的温度环境中)后在还原气氛加热纳米结构,和/或在纳米结构上施加电介质。

[0033] 本发明方法中使用的纳米结构任选连接到基材上,例如,通过第二纳米结构表面连接。尽管可以采用各种基材,一种示例性基材是硅基材,例如硅晶片(例如含有或不含氧化硅涂层)。另一种示例性基材是氮化硅表面,该表面位于硅晶片、电子透射显微镜(TEM)网格或其他合适的基材上。在一些实施方式中,涂覆的纳米结构通过第二纳米结构表面连接(例如未与配体组合物接触的表面部分)。

[0034] 本发明方法还任选包括在与基材相连的一个或多个纳米结构上施用平面化组合物,例如旋涂玻璃平面化组合物。虽然此任选步骤可在固化步骤之前或之后进行,但平化组合物优选在将配体固化成刚性壳之后施用。

[0035] 另一个方面,本发明提供了具有后沉积形成的刚性壳的纳米结构,如采用本说明书所述方法制备的纳米结构。在一些优选实施方式中,刚性壳包含硅(例如 SiO_2) 和/或硼(B_2O_3)。

[0036] 本发明还提供了对纳米结构进行可逆改性的方法。这些方法提供了一个或多个包含金属的纳米结构。对金属进行氧化,产生金属氧化物,并对纳米结构进行加工。然后,将金属氧化物还原,得到金属。可通过在氧化气氛(例如含氧的气氛)中加热纳米结构来氧化金属。通常将纳米结构加热到约 200 — 700℃ 的温度(例如约 200 — 500℃)。类似地,可通过在还原气氛中加热纳米结构来还原金属氧化物,所述还原气氛例如是含氢的气氛,例如合成气体。

[0037] 当结合附图阅读以下详细描述后,将能更加充分地理解本发明的上述及其他目标和特征。

[0038] 定义

[0039] 在详细描述本发明之前,应当理解本发明不限于特定的器件或系统,因为它们理所当然可以变化。还应当理解,本说明书所用术语只是为了描述特定的实施方式,而不是用于限制。除非另外清楚指出,本说明书和附属权利要求所用的单数形式“一个”、“一种”和“该”等包括其复数指向,除非相关内容明确表明取单数词义。因此,例如,“一个纳米结构”

包括两个或多个纳米结构的组合；“一种配体组合物”包括配体的混合物，等等。

[0040] 除非另有限定，本说明书使用的所有技术和科学术语都具有本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的含义。虽然类似于或等价于本说明书所介绍的任何方法和材料均可在实际操作中用来测试本发明，但本说明书所介绍的是优选的材料和方法。在本发明的说明和权利要求中，将按照下述定义使用以下术语。

[0041] 本文所用术语“纳米结构”指具有至少一个区域或特征尺寸的结构，所述特征尺寸小于约 500 纳米，例如小于约 100 纳米，小于约 50 纳米，甚至小于约 10 纳米或约 5 纳米。所述的区域或特征尺寸通常是沿该结构最小轴的区域或尺寸。这种结构的例子包括纳米线、纳米棒、纳米管、分支的纳米晶体、纳米四脚结构、纳米三脚结构、纳米双脚结构、纳米晶体、纳米点、量子点、纳米粒子、分支的纳米四脚结构（例如无机树枝状大分子（dendrimer））等。纳米结构的材料性质基本上是均匀的，或者在某些实施方式中可以是非均匀的（例如非均质结构）。举例而言，纳米结构可以基本是晶态的、基本是单晶态的、多晶态的、金属态的、聚合物态的、无定形的或它们的组合。例如，纳米结构可包含金属、半导体、绝缘体或它们的组合。一个方面，纳米结构三个尺寸中的一个尺寸小于约 500 纳米，例如小于约 200 纳米，小于约 100 纳米，小于约 50 纳米，小于约 10 纳米，甚至小于约 5 纳米。

[0042] 当用来描述纳米结构时，术语“晶态”或“基本上呈晶态”是指这样一个事实，即纳米结构沿该结构的一个或多个尺寸通常表现出长程有序性。本领域的技术人员将能理解，术语“长程有序”要取决于具体纳米结构的绝对尺寸，因为单晶的有序性不可能超出该晶体的边界。在这种情况下，“长程有序”是指该纳米结构的至少大部分尺寸上是基本有序的。在某些情况下，纳米结构可能含有氧化物或其他涂层，或者可能由一个核和至少一个壳组成。在这种情况下，应当理解，氧化物、壳或其他涂层不需要表现出这种有序性（例如，它可以是无定形的、多晶态的，等等）。在这种情况下，词语“晶态”、“基本上呈晶态”、“基本上呈单晶态”或“单晶态”是指纳米结构中心核的情况（不包括涂层或壳）。本文所用术语“晶态”或“基本上呈晶态”意指还包含这样的结构，即可以包含各种缺陷、堆积缺点、原子取代等的结构，只要该结构基本上表现出长程有序性（例如纳米结构或其核的至少一个轴的至少约 80% 长度上有序）。此外，应当理解，纳米结构的核与外侧之间，或核与相邻壳之间，或壳与第二相邻壳之间的界面可包含非晶态区域，甚至可以是无定形的。这不妨碍将纳米结构归入这里定义的晶态或基本上呈晶态。

[0043] 当用来描述纳米结构时，术语“单晶态”表明该纳米结构基本上是晶态的，且基本上包含单晶。当用来描述包含一个核和一个或多个壳的纳米结构的异质结构时，“单晶态”是指其核基本上是晶态的，且基本上包含单晶。

[0044] “纳米晶体”是基本上呈单晶态的纳米结构。因此，纳米晶体具有至少一个区域或特征尺寸，其尺寸小于约 500 纳米，例如小于约 200 纳米，小于约 100 纳米，小于约 50 纳米，甚至小于约 20 纳米。术语“纳米晶体”意在包括基本上呈单晶态的纳米结构，这种结构可包含各种缺陷、堆积缺点、原子取代等，以及不包含这种缺陷、缺点或取代的基本上呈单晶态的纳米结构。对于包含一个核和一个或多个壳的纳米晶体的异质结构，纳米晶体的核通常基本上呈单晶态，但壳不必如此。一方面，纳米晶体三个尺寸中的各尺寸小于约 500 纳米，例如小于约 200 纳米，小于约 100 纳米，小于约 50 纳米，甚至小于约 20 纳米。纳米晶体的例子包括但不限于基本上呈球形的纳米晶体、分支的纳米晶体，以及基本上呈单晶态的纳

米线、纳米棒、纳米点、量子点、纳米四脚结构、纳米三脚结构、纳米双脚结构和分支的四脚结构(例如无机树枝状大分子)。

[0045] “基本上呈球形的纳米晶体”是长径比约为 0.8 — 1.2 的纳米晶体。

[0046] “纳米棒”是一个主轴长于其他两个主轴的纳米结构。因此,纳米棒的长径比大于 1。本发明纳米棒的长径比在为约 1.5 — 10,但可以大于约 10,大于约 20,大于约 50,和大于约 100,甚至大于约 100000。较长的纳米棒(例如长径比大于约 10)有时称作纳米线。纳米棒的直径通常小于约 500 纳米,优选小于约 200 纳米,更优选小于约 150 纳米,最优选小于约 100 纳米,约 50 纳米,约 25 纳米,甚至小于约 10 纳米或约 5 纳米。纳米棒可具有不同的直径,也可具有基本均匀的直径,也就是说直径的最大可变范围内的变化小于约 20% (例如,小于约 10%,小于约 5%,或小于约 1%)。纳米棒通常基本上呈晶态和 / 或基本上呈单晶态,但可以是(例如)多晶体或无定形。

[0047] “分支的纳米结构”是具有三个或更多个臂的纳米结构,其中每个臂都具有纳米棒的特性;或者是具有二个或更多个臂的纳米结构,其中每个臂都具有纳米棒的特性,且从具有不同于所述臂的晶体结构的中心区域发散开来。例子包括但不限于纳米双脚结构(双脚结构)、纳米三脚结构(三脚结构)和纳米四脚结构(四脚结构),它们分别有两个、三个和四个臂。

[0048] “纳米四脚结构”通常是四面体分支的纳米结构,其四个臂从中心区域或核发射开来,其中任意两个臂的夹角约为 109.5 度。通常核是一种晶体结构,而臂是另一种晶体结构。

[0049] “纳米粒子”是长径比小于约 1.5 的任何纳米结构。纳米粒子可具有任何形状,包括(例如)纳米晶体、基本上呈球形的粒子(长径比约为 0.9 — 1.2)和不规则形状的粒子。纳米粒子可以是无定形的、晶态的、部分晶态的、多晶态或其他形态的。纳米粒子的材料性质基本上是均匀的,或者在某些实施方式中是非均匀的(例如异质结构)。纳米粒子基本上可由任何方便获取的材料制造。

[0050] “长径比”是纳米结构第一轴的长度与纳米结构第二和第三轴的平均长度之比,其中第二和第三轴是长度彼此最接近的两个轴。例如,完美棒的长径比是其长轴的长度与垂直于(正交于)该长轴的横截面的直径之比。

[0051] 本发明所用纳米结构的“直径”是指正交于纳米结构第一轴的横截面的直径,其中第一轴的长度与第二和第三轴的差异最大(第二和第三轴是长度彼此最接近的两个轴)。第一轴不一定是纳米结构最长的轴;例如,对于盘形纳米结构,横截面是正交于盘的纵向短轴的基本上呈圆形的横截面。如果横截面不是圆形的,直径是该横截面主轴和副轴的平均值。对于伸长的或高长径比的纳米结构,如纳米线或纳米棒,通常在垂直于纳米线或纳米棒最长轴的横截面上测得直径。对于诸如量子点这样的球形纳米结构,直径是从球的一侧穿过中心到另一侧测得的。

[0052] 本文所用术语“涂层”是指施加到表面,如纳米结构表面上的配体。涂层可以完全或部分包封施加该涂层的结构。此外,涂层可以是多孔的或实心的。

[0053] 术语“光学性质”是指涉及光子的传递或产生的物理特性。

[0054] 类似地,术语“电学性质”是指涉及电子(或空穴)的传递或产生的物理特性。

[0055] 术语“高密度堆积”或“高密度”是指约 10^{12} 个纳米结构 / 厘米² 或更高的密度。

[0056] “有机基团”是包含至少一个碳—氢键的化学基团。

[0057] “烃基”是由碳原子和氢原子组成的化学基团。

[0058] “烷基”是指直链、支链或环状饱和烃部分,包括所有的位置异构体,例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基和1-乙基-2-甲基丙基、环戊基、环己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、正癸基等。烷基可以是例如取代的或未取代的。

[0059] “烯基”是指包含一个或多个碳—碳双键的直链、支链或环状不饱和烃部分。示例性烯基包括乙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-2-丙烯基等。烯基可以是取代的或未取代的。

[0060] “炔基”是指包含一个或多个碳—碳三键的直链、支链或环状不饱和烃部分。举例而言,代表性的炔基包括2-丙炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基、1-乙基-1-甲基-2-丙炔基等。炔基可以是取代的或未取代的。

[0061] 术语“芳基”是指包含芳香基团或由芳香基团组成的化学取代基。示例性芳基包括,例如苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基、烷基芳基等。芳基任选包含多个芳香环(例如联苯基等)。例如,芳基可以是取代的或未取代的。在“取代芳基”中,至少一个氢原子为一个或多个其他原子所替换。

[0062] 术语“烷基芳基”是指包含烷基和芳基部分的基团。

[0063] “杂原子”是指碳和氢以外的原子。例子包括但不限于氧、氮、硫、磷和硼。

[0064] “表面活性剂”是能够与纳米结构的一个或多个表面相互作用(不论是弱作用或强

作用)的分子。

[0065] 本文所用术语“约”表示给定的量值可以在该值的 $\pm 10\%$ 变化,或者任选在该值的 $\pm 5\%$,或者在某些实施方式中,在所述量值的 $\pm 1\%$ 变化。

[0066] 本文还定义或表征了其他许多术语。

[0067] 附图简述

[0068] 图 1 所示为用作本发明的纳米结构配体的示例性硅倍半氧烷的结构。

[0069] 图 2 所示为示例性的离散硅酸酯配体,它含有一个作为与纳米结构的结合首基的磷酸酯基团。

[0070] 图 3 所示为用涂覆了配体的量子点制备基材的示意图。在最上一排,用磷硅酸酯配体交换涂覆 CdSe 纳米点表面的表面活性剂(晶体合成配体)。在中间一排,用硅烷配体涂覆 SiO_2 表面,形成表面聚集(assembly)配体(SAL)的自聚集而成的单层。在最下一排,将经过配体交换的纳米点施用到 SAL 涂覆的基材上,经过组装、洗涤和固化步骤后,在 SiO_2 基材上留下紧密堆积 CdSe 点的单层, SiO_2 位于所述点之间。

[0071] 图 4 所示为许多邻近量子点上第一涂层转化为第二涂层的侧视图(上图)和俯视图(下图)。左图为 SiO_2 基材上 CdSe 点的密堆积单层, SiO_2 配体位于所述点之间。配体在热固化过程中转变为 SiO_2 电介质。右图所示为热固化之后 SiO_2 基材上 CdSe 点的密堆积单层, SiO_2 配体位于所述点之间。

[0072] 图 5A-5I 所示为本发明第一涂层组合物的示例。

[0073] 图 6 所示为生产硅倍半氧烷配体七环戊基 POSS 二硅烷醇二乙氧基磷酸酯的示例性合成方案。

[0074] 发明详述

[0075] 许多电子应用将得益于能够提供改善了能垒高度和 / 或量子约束的纳米结构的工艺和组合物。举例而言,具有这些改进性质的纳米结构可在微电子领域用于量子化电荷的存储和 / 或转移,或者在光子领域用于光子的产生和转移。例如,诸如闪存器这样的固态存储器利用具有不连续读写性质的存储介质。将电荷存储在紧密堆积的离散纳米结构如量子点中,可提高存储容量。特别地,在高密度下堆积良好以及量子约束性质得到改进的纳米结构(例如具有球形、近似球形和 / 或各向同性结构的纳米结构,如纳米点或量子点)特别有希望用于电荷的离散和 / 或量子化存储,以及用于光子的产生和转移。

[0076] 纳米点之间的交叉干扰(即由于纳米结构间的电子相互作用而产生的信号干扰)导致器件性能较差。然而,通过控制纳米结构之间的距离,和 / 或在离散的纳米结构周围加入绝缘或介电涂层材料如二氧化硅,本发明提供的组合物、方法和器件可使纳米结构的电荷存储元件能够紧密堆积(例如密度为 1×10^{10} / 厘米² 或更高,甚至达到 1×10^{12} / 厘米² 或更高),同时保持或改善量子约束性质。

[0077] 例如,将纳米结构用作电荷存储元件时,需要考虑的两个主要问题是引入合适的表面性质,以及将选定的纳米结构堆积成有序或无序的单层。对于高密度数据存储应用,纳米结构优选以一个或多个密堆积有序单层形式提供。对于半导体性纳米晶体,本领域已经制备了六方堆积的 CdSe 单层,其方法利用了纳米晶体上的脂族表面活性剂与芳族共轭有机材料之间的相分离,并通过旋涂进行沉积。然而,在存储器的制造过程中,在有机基质内部(或顶部)嵌入纳米晶体是不利的。为此,本发明在一个实施方式中通过各种自组装方法

提供了具有硅倍半氧烷或硅酸酯配体表面配体的单层量子点,这些量子点适合电荷存储应用。

[0078] 利用与纳米结构表面缔合的配体或涂层可以在纳米结构之间保持选定的间距。对于不同应用,可以通过改变缔合配体的组成,改变配体-纳米结构络合物的尺寸,从而改变相邻纳米结构之间的距离。因此,在制备含纳米结构的基材或基质的过程中,可利用配体尺寸来控制点-点的间距。

[0079] 此外,纳米结构组合物的物理性质也可以通过引入配体涂层来调节,该配体涂层可转变成具有所需的第二种性质(例如介电性)的第二涂层。例如,在本发明提供的一些实施方式中,处于“后处理”或固化态的涂覆的纳米晶体可以被含二氧化硅的第二涂层或壳达到绝缘,例如,由此减少纳米晶体之间的交叉干扰。其他所需的性质包括但不限于展延性、刚性、耐热性、导电性、透明度和不透明度(不透明性),具体取决于所涉及的应用。此外,本发明的组合物中还包含配体组合物,所述普通组合物转变成第二涂层后,可影响纳米结构组合物的 HOMO 或价键能级。

[0080] 然而,虽然本发明主要对(例如)电荷存储应用,如非易失性存储器的电荷绝缘和/或纳米结构间距来展开描述,但本领域的技术人员读过本说明书之后将会理解,本发明以及其各种单独的或组合的构成方面具有远比这些提到的特定应用广得多的应用性。特别地,提供或引入可在需要时(例如与纳米结构缔合后,以改变纳米结构的性质)原位转化或通过其他方式转化的可转化涂层的能力具有广泛的应用价值。例如,可利用能提供第一光学性质的涂层材料沉积光学涂层,但在沉积后该性质可转化为第二光学性质。此外,单独将涂层缔合在纳米结构上,该涂层在一种形式下更容易调控,但在已经根据需要均匀地或以其他方式涂覆到纳米结构上之后可以发生转化,这种能力较之于前面介绍的纳米结构涂覆工艺具有显著的优点。

[0081] 离散的涂覆纳米结构

[0082] 本发明提供了涉及离散的涂覆纳米结构的方法和组合物。这些纳米结构不同于嵌入在基质中的纳米结构,不同之处在于各涂覆的纳米结构在合成时或在后续应用之后,具有由涂层限定的边界,该涂层与周围基质不相邻。为便于讨论,涂料在本文中通称作“配体”,因为这种涂层包含的分子单独地与纳米结构表面发生相互作用,例如形成共价键、离子键、范德华力或其他特定的分子相互作用。本发明还提供了许多离散的涂覆纳米结构,其中第一涂层已经转变为第二涂层,这样单个的各纳米结构不直接接触,也不发生其他不利的联系,例如电连通。此外,与本领域已知的典型核-壳型纳米结构不同,涂覆的纳米结构的第二涂层(壳)组分常常是非晶态的。任选地,涂覆的纳米结构(例如“纳米结构:涂层”结构体)的直径小于约 10 纳米,任选小于约 5 纳米,小于约 4 纳米,甚至小于约 3.5 纳米。

[0083] 本发明离散涂覆的纳米结构包含单个纳米结构,该结构具有第一表面和与单个纳米结构第一表面缔合的第一涂层,且具有第一光学、电学、物理或结构性质,其中第一涂层能够转变为具有不同于第一涂层的电学、光学、结构和/或其他物理性质的第二涂层。在一些实施方式中,第一涂层包封了纳米结构(即它完全包住它所涂覆的纳米结构)。在其他实施方式中,纳米结构被部分包封。例如,第一涂层可覆盖纳米结构中未与另一组合物缔合的部分,所述另一组合物如基材表面。

[0084] 多元涂覆的纳米结构

[0085] 本发明还提供了含有涂覆的纳米结构的组合物,所述组合物具有许多纳米结构,这些纳米结构的第一涂层将各单元纳米结构隔开。一般地,涂层具有许多结合纳米结构的部分,这些部分用来将涂层连接到单元纳米结构的表面。然后可将第一涂层转变为第二涂层或壳,所述第二涂层或壳至少有一种性质不同于初始涂层,例如在电学性质、光学性质、化学性质和/或结构性质上不同的涂层,例如绝缘而非导电(或至少非绝缘),或者刚性而非可展延性。本文所述的绝缘涂层(或绝缘壳)包含非导电性材料(例如介电材料)。绝缘壳通常至少能够在较短时间内基本上防止电荷转移;例如绝缘壳能够降低单元纳米结构之间的电荷扩散速率,因而电子从一个单元纳米结构跳跃到另一个单元纳米结构上的平均时间至少为1毫秒,或者任选至少10毫秒,至少100毫秒,至少1秒,至少1分钟,至少1小时,至少1天,至少1月,或至少1年或更长。电荷转移任选被基本上被阻滞(例如包含绝缘纳米结构的器件可维持施加的电荷)从1毫秒到至少1秒钟、1分钟、1小时、1天、1年或更长的预定时间。根据本发明提供可转变的涂层机制,例如不同于含有壳组分的合成纳米晶体,我们可以得到许多好处,包括(例如)提供更小的核-壳结构,并可能提供更高粘附的壳层;当这种纳米结构排列在一个层,例如一个单层中时,可以得到更高的堆积密度。某些实施方式足以为纳米结构提供密度约为 1×10^{10} /厘米²的密度。然而,在优选实施方式中,含纳米结构的组合物层中纳米结构的密度约为 1×10^{11} /厘米²或更高,或者约为 1×10^{12} /厘米²或更高,更优选约为 1×10^{13} /厘米²或更高。

[0086] 任选以一个单层的形式提供许多离散涂覆的纳米结构(例如以选定的密度)。然而,在一些实施方式中,许多个纳米结构包含多个单层,每个单层独立地具有选定的或需要密度的单元纳米结构。

[0087] 在一个优选的实施方式中,许多个涂覆的纳米结构在各种高密度数据存储应用中用作电荷存储元件。对在这些应用中利用集成的涂覆纳米结构有两个关键要求,一个是合适的表面性质的选择,另一个是纳米结构在单层阵列中的密堆积,所述单层阵列任选为有序度良好的单层阵列。如Bulović及其同事所介绍的(Coe等, 2002“Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices”Nature 420:800-803),六方堆积的单层CdSe型半导体性纳米晶体可利用纳米晶体上的脂族表面活性剂与通过旋涂法沉积在纳米晶体上的芳族共轭有机材料之间的相分离来制备。然而,嵌入在40纳米厚的有机基质内部(或顶部)的纳米晶体组合物不适用于存储器的制造过程。除其他问题外,(导电性良好的)有机基质的厚度不能提供足够的量子约束,并且会降低器件的读/写能力和可预测性。此外,有机层与典型的存储器制造技术不相容。为此,更适应于电荷存储应用的涂覆纳米结构可通过本发明提供。在一个具体的优选实施方式中,本发明的许多个涂覆纳米结构包含一个或多个单层纳米点,所述单层纳米点含有硅倍半氧烷或硅酸酯配体的表面配体。举例而言,这些纳米结构可通过本文介绍的各种自组装方法制备;固化之后,所得纳米结构通过含二氧化硅的配体的第二涂层达到绝缘。除了其他优点外,第二氧化物涂层减少了纳米结构之间的交叉干扰。

[0088] 涂层和相关性质

[0089] 制备在本发明组合物、器件和方法中用作第一涂层的配体,作为一种中介的,由它可以生成具有选定或所需性质(或多种性质)的第二涂层。第二涂层提供了不同于第一涂层的电学、光学、物理或结构状态,如刚性、溶解度和/或光学性质(折射率、发射和/或吸

收性质)发生了变化。许多涂料组合物都可考虑用于本发明。例如,涂料可以是有机组合物,如各种聚合物前体,这些前体可通过化学或辐照方法转变成另一种(第二种)涂料组合物,例如通过交联、进一步聚合等。示例性有机组合物包括但不限于树枝状大分子 PAMAM (胺树枝状大分子),胺(或其他连接纳米晶体的首基)封端的甲基丙烯酸甲酯(聚甲基丙烯酸甲酯前体),含磷酸酯首基的聚合物,羧酸封端的二烯或丁二炔组合物,在化学、热或光激发下能转化为聚合物的任何含杂原子单体,以及 White 等在 2003 年 9 月 4 日提交的题为“Organic Species that Facilitate Charge Transfer to/from Nanostructures”的 USN 10/656910 中所描述的配体。

[0090] 或者,所述涂料可以是无机组合物。所述涂料任选包含硅或硅氧化物部分。本领域的技术人员将理解,这里所用术语“氧化硅”可理解为指氧化到任何程度的硅。因此,术语“氧化硅”可指化学结构 SiO_x , 其中 x 在 1 — 2 之间(包括端值)。用于本发明的无机涂料包括但不限于氧化锡、氧化砷、氧化锰、氧化钛、氧化锆、氧化钨、氧化铌、碳化硅、氮化硅以及其他含硅涂料和 / 或含硼涂料。在一些优选实施方式中,涂料包含杂化有机 / 无机物的组合物,如本说明书提供的有关氧化硅笼型络合物的一些实施方式所述。还可参见以下文献提供的组合物: Schubert (2001) “Polymers Reinforced by Covalently Bonded Inorganic Clusters” Chem. Mater. 13:3487-3494; Feher 和 Walzer (1991) “Synthesis and characterization of vanadium-containing silsesquioxanes” Inorg. Chem. 30:1689-1694; Coronado 和 Gomez-García (1998) “Polyoxometalate-Based Molecular Materials” Chem. Rev. 98:273-296; Katsoulis (1998) “A Survey of Application of Polyoxometalates” Chem. Rev. 98:359-387; Muller 和 Peters (1998) “Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets” Chem. Rev. 98:239 — 271; Rhule 等 (1998) “Polyoxometalates in Medicine” Chem. Rev. 98:327 — 357; Weinstock (1998) “Homogeneous-Phase Electron-Transfer Reactions of Polyoxometalates” Chem. Rev. 98:113-170; Suzuki (1999) “Recent Advanced in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles 1995-1998” J. Organomet. Chem. 576:147-168; Sellier 等 (2003) “Crystal structure and charge order below the metal-insulator transition in the vanadium bronze $\beta\text{-SrV}_6\text{O}_{15}$ ” Solid State Sciences 5:591-599; Bulgakov 等 (2000) “Laser ablation synthesis of zinc oxide clusters: a new family of fullerenes?” Chem. Phys. Lett. 320:19-25; Citeau 等 (2001) “A novel cage organotellurate(IV) macrocyclic host encapsulating a bromide anion guest” Chem. Commun. Pp. 2006-2007; Gigant 等 (2001) “Synthesis and Molecular Structures of Some New Titanium(IV) Aryloxides” J. Am. Chem. Soc. 123:11623-11637; Liu 等 (2001) “A novel bimetallic cage complex constructed from six V_4Co pentatomic rings: hydrothermal synthesis and crystal structure of $[(2, 2' \text{-Py}_2\text{NH})_2\text{Co}]_3\text{V}_8\text{O}_{23}$ ” Chem. Commun. Pp. 1636-1637; 以及爱因霍芬 (Eindhoven) 技术大学 Rob W. J. M. Hanssen 2003 年的论文 “On the formation and reactivity of multinuclear silsesquioxane metal complexes”。

[0091] 在一个优选实施方式中,涂料是含硅涂料(例如无机组合物或杂化无机 / 有机物的组合物),沉积涂料并将纳米结构结合部分与单元纳米结构表面缔合之后,含硅涂料可转

化为刚性 SiO_2 绝缘壳。本发明提供了涂覆的纳米结构, 其中第二涂层包含刚性 SiO_2 壳, 离散的涂覆纳米结构的直径任选小于或等于 50 纳米, 小于或等于 20 纳米, 小于或等于 10 纳米, 小于或等于 6 纳米, 或者小于或等于 3.5 纳米。

[0092] 在一些实施方式中, 例如在制备与基材连接的纳米结构组合物的过程中(例如, 可参见图 3 和 4 所示实施方式), 涂层可用来在相邻单元纳米结构之间提供间隔。本发明的涂层配体任选具有这样的尺寸, 即涂覆的纳米结构可堆积起来, 在纳米结构之间提供小于约 10 纳米的间隔(中心到中心之间), 或者纳米结构中心之间的间隔任选小于约 8 纳米, 小于约 5 纳米, 或小于约 4 纳米。在许多实施方式中, 涂层为纳米结构表面(例如, 配体约长 1 — 2 纳米)之间提供的间隔约为 8 — 10 纳米, 约 4 — 8 纳米, 或优选约 2 — 4 纳米。

[0093] 在优选的实施方式中, 涂层组合物或刚性壳可减少或防止电荷在单元纳米结构之间的扩散。本实施方式特别优选能转化为硅氧化物和 / 或硼氧化物第二涂层的涂层组合物。

[0094] 配体涂层转化为第二涂层(其性质通常不同于第一涂层)之后, 涂覆的纳米结构任选与基材缔合和 / 或覆盖以顶涂层材料。顶涂层材料的组成任选类似于第一涂层或第二涂层。例如, 在离散的纳米结构周围形成刚性 SiO_2 壳之后, 可在许多纳米结构上覆盖也能转变为 SiO_2 的组合物, 从而将纳米结构嵌入硅基质中。

[0095] 制备在本发明组合物、器件和方法中用作第一涂层的配体, 作为一种媒介, 通过它生成具有选定或所需性质(或多种性质)的第二涂层。例如, 用于闪存器的量子点需要在相邻纳米结构之间保持离散的边界。这可以通过提供一种配体来实现, 该配体可转化为具有给定直径的刚性壳(第二涂层), 从而控制点之间的距离。此外, 如果第二涂层还能起到改善量子约束和减少量子点之间交叉干扰的功能, 器件的性能可以得到改善; 还需要能够产生具有介电特性的第二涂层的配体。本发明提供了可用作第一涂层的配体组合物, 用来生成离散的涂覆纳米结构, 该纳米结构例如具有得到改善的能垒高度和 / 或量子约束。

[0096] 第一涂层和第二涂层通常具有不同的物理性质。例如, 第一涂层可以是电中性的(第一电学性质), 而第二涂层具有偶极距(第二电学性质); 类似地, 第一涂层可具有偶极距而第二涂层是电中性的。在另一实施方式中, 第一涂层是非绝缘的或导电性的(例如共轭导电有机—金属杂化物), 而第二涂层是绝缘的或非导电性的(例如金属氧化物)。在又一实施方式中, 第一涂层是绝缘的或非导电性的, 而第二涂层是非绝缘的或导电性的。特别感兴趣的是, 第一涂层具有展延性, 它可转化为刚性第二涂层(特别是那些具有半导电性或绝缘性的涂层)。用作刚性绝缘壳包封选定纳米结构的一个优选组合物实施方式是氧化硅(SiO_2), 这种刚性 SiO_2 第二涂层任选由包含硅氧化物笼型络合物(例如硅倍半氧烷)的可展延的第一涂层制备。

[0097] 或者, 第一和第二涂层可具有不同的光学性质。例如, 第一光学性质包括在第一波长的光吸收性或光发射性, 第二光学性质包括在第二波长的光吸收性或光发射性(例如通过含钬化物的涂层等)。或者, 第一光学性质可被削弱或者是非透射光的(不透明性), 而第二光学性质是透明性(反之亦然)。另一个相关实施方式包括具有不同带隙能量的第一和第二涂层, 例如, 可用来改变涂覆纳米结构的电子和 / 或导电性质。

[0098] 作为另一个例子, 第一和第二涂层可具有不同的物理性质, 如在选定溶剂中的溶解度。例如, 第一涂层可使涂覆纳米结构溶解于选定溶剂, 以利于纳米结构的分散、沉积等,

而包含第二涂层的纳米结构在选定溶剂中的溶解较小。显然,第一和第二涂层可组合上述性质;例如,第一涂层在选定溶剂中的溶解度可增加,而第二涂层是非导电性的。

[0099] 氧化硅笼型络合物

[0100] 在一个优选实施方式中,用来涂覆纳米结构的配体涂料是氧化硅笼型络合物。名为硅倍半氧烷的多环含硅化合物,例如多面体低聚硅倍半氧烷(POSS),是一类可溶的离散的氧化硅笼型络合物(例如,可参见 Hanssen,同上)。示例性硅倍半氧烷包括氢硅倍半氧烷(HSQ)和甲基硅倍半氧烷(MSQ);其他硅倍半氧烷结构示于图1(其中R基团包括各种化学基团,包括但不限于短链烷基,如甲基、乙基、异丙基、异丁基;长链烷基,如异辛基和降冰片基;以及芳基和非芳族环结构,如苯基、环戊基、环己基和环庚基)。硅倍半氧烷可以是封闭的笼型结构或部分敞开的笼型结构(例如,其中某些环氧原子没有同时连接到邻近的硅原子;例如,可参见图5B)。位于笼型络合物边缘或角上的非硅酸酯有机基团可通过功能化,将配体结合到纳米结构的露出的面上。非硅酸酯基团任选起到吸电子(或给电子)基团的作用。可引入硅倍半氧烷部分的官能团包括但不限于:烷基、醇、膦、膦酸酯、硫醇、醚、羧酸酯、胺、环氧化物、烯烃和烷基,以及其他相关的纳米结构结合部分、助溶部分或吸电子/给电子基团。

[0101] 一个优选的衍生方法是在氧化硅笼型单体中引入硼,加热处理后将产生包含硼氧化物和硅氧化物的第二涂层。

[0102] 示例性硅倍半氧烷结构示于图1。硅倍半氧烷既可商购,也可合成,例如通过 RSiCl_3 或 RSi(OR)_3 单体的水解缩合来合成[例如,参见 Feher 等(1998) J. Am. Chem. Soc. 111:1741;Brown 等(1964) J. Am. Chem. Soc. 86:1120;Brown 等(1965) J. Am. Chem. Soc. 87:4313—4323]。通过调控包括溶剂类型、pH、温度在内的反应条件,以及选择R取代基团,可以控制合成过程中形成的笼型结构的性质(例如多面体类型、封闭还是敞开)[Feher 等(1995) Polyhedron 14:3239—3253]。更多的硅倍半氧烷结构(例如用纳米结构结合部分来衍生)可从Hybrid Plastics(Fountain Valley, CA;网址是hybridplastics.com)得到。

[0103] 一般地,在用作组合物或用于本发明方法之前,将硅倍半氧烷结构连接到一个或多个纳米结构结合部分。本领域已知的任何标准偶联反应都可用来衍生硅倍半氧烷结构,例如带有一个或多个纳米结构的连接首基。例如,可参见 Feher 等(1995) Polyhedron 14:3239—3253 中描述的反应。(本领域技术人员已知的)有关通用合成技术的其他信息可参见(例如)Fessenden 和 Fessenden, (1982) Organic Chemistry, 第2版, Willard Grant Press, Boston Mass;Carey&Sundberg, (1990) Advanced Organic Chemistry, 第3版, Parts A and B, Plenum Press, New York;以及 March, (1985) Advanced Organic Chemistry, 第3版, John Wiley and Sons, New York。可任选对所述标准化学反应进行改进,以提高反应效率、产率和/或便利程度。

[0104] 用作本发明第一涂层的硅倍半氧烷组合物包括(但不限于)图5和表1所提供的组合物。

[0105] 其他离散的硅酸酯也可衍生出纳米结构结合部分,以形成本发明组合物。例如,环戊基三甲氧基硅烷(CAS 143487-47-2)可与水缩合,然后组装到笼结构中。接着,纳米结构的连接首基可以在形成笼之前或之后连接到一个或多个自由羟基位置。

[0106] 磷硅酸酯配体是适用于本文所述组合物和方法的另一优选实施方式。如图 2 所示,磷硅酸酯配体上的磷酸酯基团可用来将配体连接到纳米结构上。本发明的方法和组合物中优选采用能热分解为 SiO_2 的磷硅酸酯配体;包含 SiO_2 的壳会得到比 ZnS 更高的能垒高度,并在后续处理或制造步骤中可能具有更高的温度耐受性。示例性磷硅酸酯配体见图 5A 和 5B。

[0107] 以硫醇部分作为纳米结构连接首基的其他配体示于图 5D — 5I。显然,对特定的纳米结构组合物优选特定的纳米结构结合部分;例如,含硫醇(例如芳基硫醇)部分的配体是某些金属纳米结构(例如 Pd 纳米结构)的优选配体。

[0108] 示例性纳米结构结合部分包括但不限于:质子化或去质子形式的磷酸酯、膦酸酯、羧酸酯、磺酸酯、亚磺酸酯、胺、醇、酰胺和 / 或硫醇部分,磷酸酯、膦酸酯、羧酸酯、磺酸酯和亚磺酸酯的酯部分,膦、氧膦和环氧化物,它们中的一种或多种往往通过氧原子或硅原子独立地连接到氧化硅的笼型络合物上。

[0109] 多金属氧酸盐

[0110] 在本发明的其他实施方式中,用来涂覆纳米结构的配体涂料是多金属氧酸盐。多金属氧酸盐是金属—氧簇阴离子,通常由最高氧化态的前过渡金属(V、N、Ta、Mo 和 W)形成。从多金属氧酸盐组合物可制备许多衍生物,包括卤化衍生物、烷氧基衍生物、硫醇衍生物、磷衍生物和有机甲硅烷基衍生物;为了更好综合,可参见 Gouzerh 和 Proust (1990) *Chem. Rev.* 98:77-111。例如,多矾氧酸盐衍生物可用作本发明组合物和方法中的第一涂层。然后将第一配体转变为含氧化矾的第二涂层,其性质可与氧化硅相比。

[0111] 多金属氧酸盐可用作纳米结构上的第一涂层,随后转化为具有不同性质的第二涂层。某些多金属氧酸盐(例如钼基和钨基多金属氧酸盐的酸形式)具有光致变色性或电致变色性,当所述多金属氧酸盐转化为第二涂层后[例如,用有机还原剂处理,或者让它接受外加电场作用(例如,可参见 Yamse (1998) *Chem. Rev.* 98:307-325)],这些性质会下降或改变。

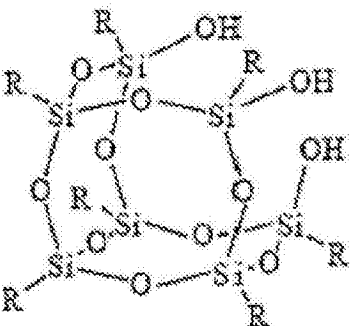
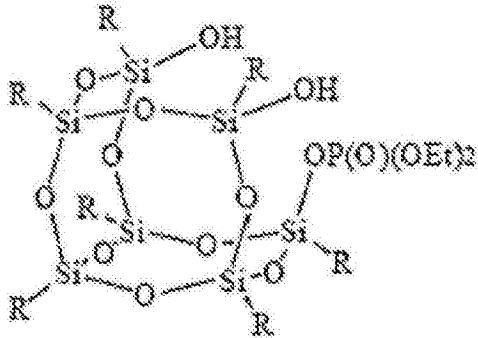
[0112] 其他配体组合物

[0113] 第二配体任选包括儿茶酚官能团,该官能团可用来调节第二涂层的电化学性质。可用于本发明的儿茶酚基团包括但不限于焦儿茶酚、水杨酸和 2,2'-联苯酚[例如,可参见 Gigant 等(2001) *J. Am. Chem. Soc.* 123:11632-11637]。在本发明的许多实施方式中,第二涂料是一种绝缘组合物(例如用来在纳米结构周围形成绝缘壳)。在一个优选实施方式中,第二涂层是能够形成氧化物多面体的金属氧化物,或玻璃,或玻璃状组合物。二氧化硅(SiO_2)、氧化硼(B_2O_3)和二氧化钛(TiO_2)是优选的第二涂层组分,它们可由本发明第一涂层通过(例如)热降解等生成(虽然也可采用其他氧化态)。其他有关第二涂料包括但不限于包含以下组分的组合物: GeO_2 、 P_2O_5 、 AsO_5 、 P_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 和 WO_3 以及所给金属氧化物的其他氧化态的氧化物。

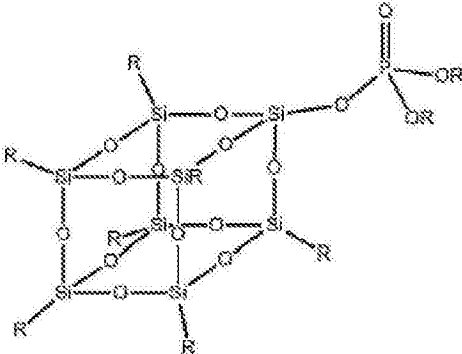
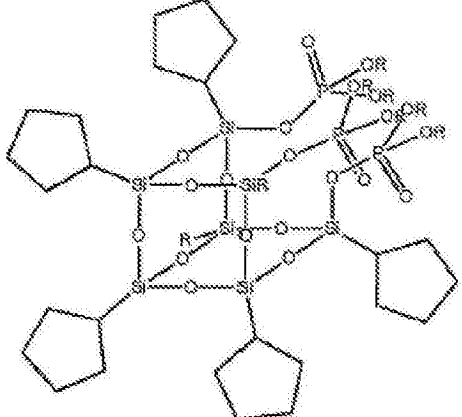
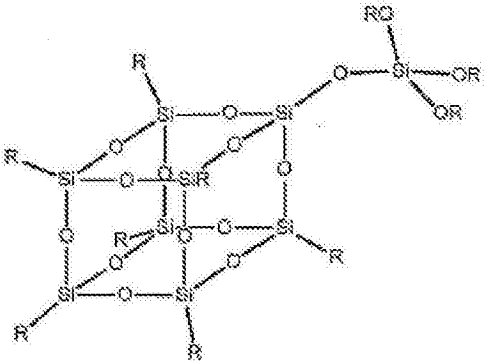
[0114] 示例性组合物

[0115] 用作本发明第一涂料的示例性组合物列于下表 1 以及图 5 和 6。

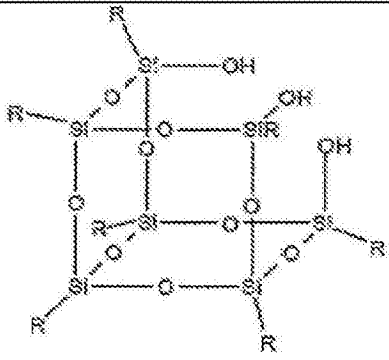
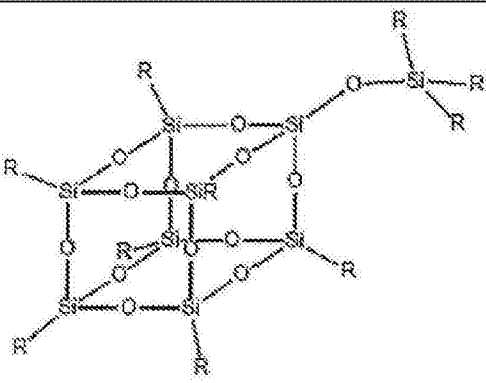
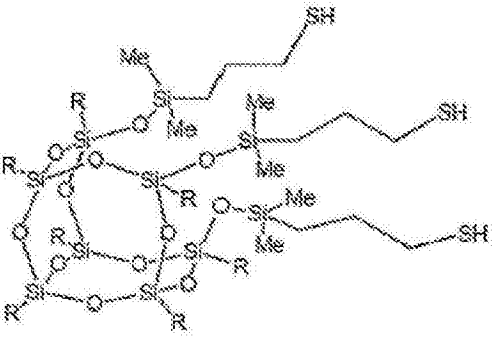
[0116] 表 1

化合物 1	 其中 R 是环戊基
化合物 2	 其中 R 是环戊基

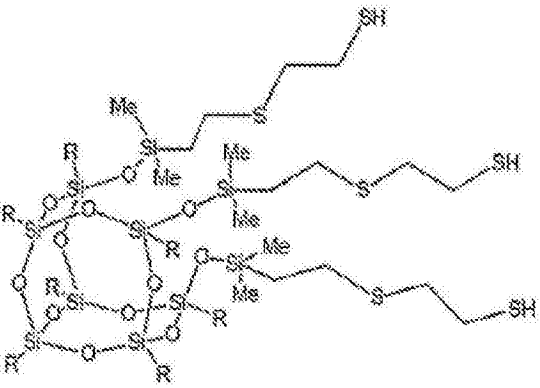
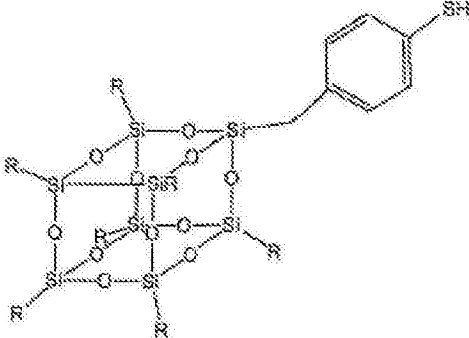
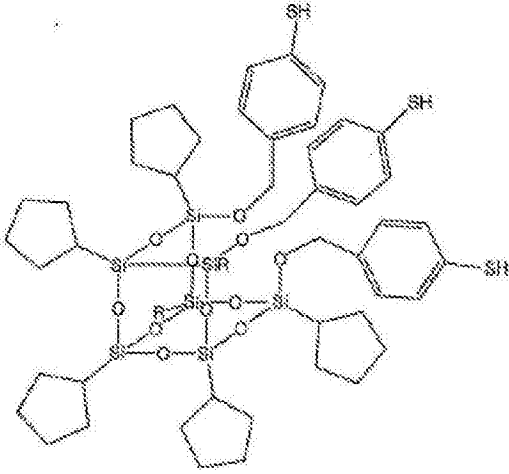
[0117]

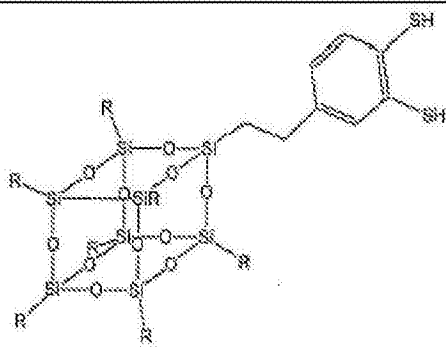
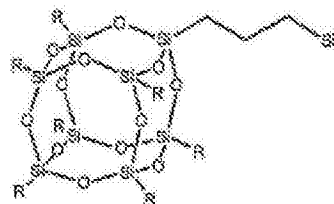
化合物 3	 其中 R 是氢或烷基
化合物 4	 其中 R 是烷基、杂原子或吸电子基
化合物 5	 其中 R 是烷基或纳米结构结合基团

[0118]

化合物 6	 其中 R 是氢、烷基或纳米结构结合基团
化合物 7	 其中 R 是卤化物、离去基团或纳米结构结合基团
化合物 8	 其中 R 是异丁基

[0119]

化合物 9	 其中 R 是异丁基
化合物 10	 其中 R 是烷基或氢原子
[0120] 化合物 11	 其中 R 是烷基

化合物 12 [0121]	 其中 R 是异丁基
化合物 13	 其中 R 是环己基

[0122] 其他可用作第一涂料的示例性组合物包括但不限于类似于化合物 1—3、5—6 和 8—13 的化合物,但其中的 R 是有机基团或氢原子。例如,R 可以是烃基。在某些实施方式中,R 是烷基(例如环烷基,或碳原子少于 20 个甚至少于 10 个的短链烷基)、芳基、烷基芳基、烯基或炔基。例如,在一些实施方式中,R 是异丁基、甲基、己基、环戊基或环己基。

[0123] 一个方面,本发明还提供了单个为离散纳米结构涂覆介电涂层的组合物。所述组合物包含含有氧化硅笼型络合物的第一组分和含有一个或多个纳米结构结合部分的第二组分,其中每个纳米结构结合部分通过(例如)氧原子或硅原子独立地连接到氧化硅笼型络合物上。本发明组合物沉积到纳米结构表面上后,转化为介电涂层。

[0124] 纳米结构

[0125] 用本领域已知的任何合成技术制备的纳米结构可用来制备本发明离散的涂覆纳米结构,例如,既包括半导体纳米结构,也包括金属纳米结构。一般地,完成纳米结构的合成之后,例如将纳米结构从合成过程中使用的任何溶剂或合成材料中取出之后,将第一涂层转化为第二涂层。第一涂层优选能容易地从纳米结构表面上转移出来。

[0126] 纳米结构任选与如硅晶片或 TEM 网格的基材表面缔合。在一些实施方式中,用组合物处理基材,以与纳米结构缔合,所述组合物如功能化自组装的单层(SAM)配体。原因功能化基材表面的示例性组合物包括氮化硅涂层、含有纳米结构结合部分的硅烷配体,或其他能提供或接受质子以便通过氢键合到涂覆的纳米结构上的化学基团(例如胺、醇、磷酸酯、氟或其他非碳杂原子)。例如,硅烷配体可包括具有化学式 $[X_3Si- \text{间隔基团}- \text{结合基团}]$ 的结构,其中 X 是 Cl、OR、烷基、芳基、其他烃基、杂原子或这些基团的组合,间隔基团是烷基、芳基和 / 或杂原子组合。通过引入可光交联的基团,配体的结构任选对光激发有响应,使配体发生交联(例如彼此之间,或与 SAL 涂覆基材的表面)。可用于本发明的示例性表面配体(图 4 中将其笼统地称作“SAL”)可购自 Gelest Inc. (Tullytown, PA; 网址:gelest.com)。

[0127] 组合物中采用的单个纳米结构包括但不限于纳米晶体、纳米点、纳米线、纳米棒、纳米管、量子点、纳米粒子、纳米四脚结构、三脚结构、双脚结构、分支的纳米晶体或分支的四脚结构。本发明不限于半导体纳米结构或金属纳米结构；所用纳米结构的类型部分地取决于其要求的目的。虽然这些纳米结构实施方式中的任何一种都可用于本发明，但为方便阐述，将球形、近似球形和 / 或各向同性纳米晶体，如纳米点和 / 或量子点用作典型的纳米结构。对于许多实施方式，涂覆的纳米点或量子点的直径（例如第一尺寸）小于约 10 纳米，任选小于约 8 纳米、6 纳米、5 纳米或 4 纳米。在一些实施方式中，纳米结构（例如纳米点或量子点）的直径范围约为 2 — 4 纳米。在用于密堆积纳米结构阵列的优选实施方式中，涂覆量子点或纳米点的直径小于或等于约 6 纳米，或任选小于或等于约 3.5 纳米。

[0128] 纳米结构，如纳米晶体、量子点、纳米粒子等，可用本领域技术人员已知的许多机理制造。此外，可采用许多方法方便地控制纳米结构的尺寸，而且这些方法经调整后也可适用于不同的材料。任选洗涤纳米结构，以除去在合成中残留的多余表面活性剂和 / 或多余配体。例如，可参见 Scher 等于 2004 年 3 月 10 日提交的题为“Process for producing nanocrystals and nanocrystals produced thereby”的美国专利申请 USSN 10/796832；Scher 等于 2004 年 2 月 11 日提交的题为“Methods of processing nanocrystals, compositions, devices and systems using same”的 USSN 60/544285；Scher 等于 2004 年 11 月 15 日提交的题为“Process for group III-V semiconductor nanostructure synthesis and compositions made using same”的 USSN 60/628455；Whiteford 等于 2004 年 12 月 16 日提交的题为“Process for group 10 metal nanostructure synthesis and compositions made using same”的 USSN 60/637409；以及它们当中的参考文献。

[0129] 本发明含纳米结构的组合物中所采用的纳米结构基本上可由任何易得的材料制备。例如，纳米晶体可包含无机材料，例如选自第 II — VI 族、第 III — V 族或第 IV 族半导体的各种半导体材料；还包括（例如）含有第一元素和第二元素的材料，其中第一元素选自元素周期表第 II 族，第二元素选自第 VI 族（例如 ZnS、ZnO、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe 等材料）；包含第一和第二元素的材料，其中第一元素选自第 III 族，第二元素选自第 V 族（例如 GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb 等材料）；包含第 IV 族元素的材料（Ge、Si 等材料）；诸如 PbS、PbSe、PbTe、AlS、AlP 和 AlSb 之类的材料；或者它们的合金或混合物。诸如 Pd、Pt、Au、Ag、Ni、Fe、Sn、Zn、Ti、Ir 和 Co 之类的金属以及金属氧化物也可用来合成用于本发明的纳米结构。举例而言，有关可用于本发明的纳米晶态结构的其他详情可参见于 2003 年 9 月 4 日提交的题为“Nanocomposite Based Photovoltaic Devices”的美国专利申请序列第 10/656802 号，其完整内容被参考结合于本文，以满足各种目的。

[0130] 在一个优选实施方式中，本发明的器件采用的纳米结构包含大致呈球形的 CdSe 或 Pd 纳米晶体，或者可合成为球形、近似球形和 / 或各向同性纳米粒子（如纳米点和 / 或量子点）的其他金属基或半导体基的纳米结构。

[0131] 在纳米结构上形成后沉积壳的方法

[0132] 通过沉积法在导电有机材料层上面或内部制备核 / 壳 CdSe/ZnS 半导体的方法以及该半导体的应用在本领域是已知的，但这些方法存在若干问题。例如，“纳米结构：壳”结构体中的薄 ZnS 壳所具有的能垒高度不足以防止电荷从纳米结构泄漏。虽然此问题可通过

生长非常厚的 ZnS 壳来解决,但此方法在合成上不切实际,因为合成若干个单层之后,张力将导致形成缺陷,纳米晶体变成不溶性的,纳米晶体之间的间隔将会太大,不能满足存储应用对堆积密度的要求。理论上,该问题可通过生长含有第一壳(ZnS)和另外的壳(SiO₂)的核结构(CdSe)来解决,但此方法在缺陷的形成、溶解度和间隔方面存在同样的不足。本发明克服了这些问题,既可以将配体直接交换到选定的纳米结构上,所用配体固化后可转化为第二配体(例如氧化物)但仍将保持纳米结构在有机溶剂中的溶解度(例如为了沉积的目的),也可以在这种配体存在下生长纳米结构。

[0133] 本发明提供了在纳米结构上形成后沉积壳层的方法。这些方法包括一些步骤:1)提供具有与第一表面缔合的配体组合物的一种或多种纳米结构,其中的配体组合物能够转变为具有不同电学、光学、物理或结构性质的第二涂层(例如转变为刚性壳);2)对配体组合物进行固化,在纳米结构第一表面上形成第二涂层(例如刚性壳),从而通过在纳米结构上后沉积配体组合物,在纳米结构上形成壳。本发明方法优选在不破坏或削弱纳米结构的结构和/或物理性质的温度下进行。

[0134] 在一类实施方式中,含有与之缔合的配体组合物的纳米结构是通过交换表面配体形成的。在此类实施方式中,提供一种或多种含有与第一表面缔合的配体组合物的纳米结构的步骤包括提供一种或多种含有与第一表面缔合的一种或多种表面活性剂的纳米结构,并且在该第一表面上表面活性剂与配体组合物进行交换。在另一类实施方式中,纳米结构在配体组合物的存在下合成,且无需交换配体。

[0135] 提供纳米结构

[0136] 本发明方法可用来在众多纳米结构的任何一个上生成壳或第二涂层,所述纳米结构包括但不限于纳米晶体、纳米点、纳米线、纳米棒、纳米管、量子点、纳米粒子、纳米四脚结构、纳米三脚结构、纳米双脚结构、分支的纳米结构等。此外,本发明方法不限于用特定合成途径制备的纳米结构。例如,基于有机金属溶液合成 Pd、CdSe、CdTe 和 CdS 纳米晶体通常采用各种表面活性剂和/或脂肪酸作为助溶剂[例如,可参见 Peng 等题为“Synthesis of colloidal nanocrystals”的美国专利公开 2002/0066401;Peng 等题为“Colloidal nanocrystals with high photoluminescence quantum yields and methods of preparing the same”的美国专利公开 2003/173541;Kim 等(2003) NanoLetters 3:1289-1291 和 Qu 等(2001) NanoLetters 1:333-337,它们在此引为参考]。用这些或其他弱结合的有机组合物制备的纳米结构可用于本发明的方法。

[0137] 交换表面配体

[0138] 在本发明方法的一些实施方式中,纳米结构是通过在弱结合的有机组合物(“生长配体”)的存在下制备或生长初始结构(例如纳米结构的核部分)来提供的。生长的配体与纳米结构的缔合比用来生成第一涂层的配体(“置换配体”)弱,因此容易发生交换,例如通过质量作用交换。

[0139] 本发明方法采用的纳米结构通常有一种或多种有机组合物或生长配体,它们与纳米结构表面缔合(例如在合成过程中用于溶解纳米结构)。典型的生长配体包括表面活性剂,例如膦或氧膦,如三辛基膦(TOP)、三正丁基膦(TBP)或三辛基氧膦(TOPO);或者酸,如十六烷基膦酸(HDPA)或十八烷基膦酸(ODPA)。作为替代或除此以外,在合成期间可以采用各种长链羧酸,例如脂肪酸,如硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、癸酸、辛酸、己酸和丁酸,

以及其他饱和或不饱和类脂酸,并且让它们保持与纳米结构表面缔合。在本发明方法中,生长配体与能够转变为具有不同电学、光学、物理或结构性质的第二配体或第二涂层的配体组合物发生交换,从而形成经配体交换的纳米结构组合物。在优选实施方式中,生长配体与能够转变为刚性绝缘壳,如氧化物的配体组合物发生交换。

[0140] 与纳米结构表面缔合的表面活性剂与内分泌的配体或第一涂层进行交换,可以通过本领域已知的许多机制完成。在一个实施方式中,交换表面活性剂步骤涉及将纳米结构悬浮或溶解在有机溶剂中,将悬浮的纳米结构与配体组合物混合。可用于该交换过程的溶剂包括在合成和处理纳米结构的过程中通常采用的任何溶剂,如甲苯、氯仿、氯苯等。进行交换步骤的温度取决于所涉及的配体,可从室温到等于或大于 100℃、200℃、300℃等的较高温度。例如,包含磺酸部分的表面配体可以在基本上不加热的情况下进行交换,任选在室温下进行。

[0141] 在另一个实施方式中,纳米结构与基材表面(例如一种固相实施方式而非在溶液中)缔合。纳米结构上的有机表面活性剂可以原位除去,例如通过低温有机解吸过程除去(温度 <500℃,任选在 200 — 350℃之间)。解吸过程完成后,任选进行氧化,例如用活性氧物质进行氧化。随后,采用本领域已知的任何技术(气相沉积、喷射、浸涂等)将置换配体(例如第一涂层配体)施用到纳米结构上。

[0142] 单层的自聚集

[0143] 任选地,由于分子间的自聚集作用力,诱发涂覆了配体的纳米结构形成单层。例如,在一个优选实施方式中,本发明提供了用硅倍半氧烷或硅酸酯配体进行调节的纳米晶体,以用于电荷存储领域。纳米结构优选排成密堆积的阵列,或者更优选排成高密度和/或有序密堆积的阵列。密堆积阵列的受控自聚集可通过各种湿法工艺完成,如将纳米结构—第一配体组合物沉积到自组装单层(SAM)或其他功能化基材或氧化物上,或者通过蒸发驱动的自组装完成。

[0144] 自聚集单层的组分同时与基材表面和纳米结构缔合,从而在二者之间形成桥接或连接。适用于本发明的各种 SAM 组合物包括但不限于有机硅烷、膦酸、膦、硫醇、胺、杂原子等。在一个优选实施方式中,SAM 由硅烷配体组成,该配体带有一个用来与硅倍半氧烷或硅酸酯配体相连的首基。在另一个优选实施方式中,基材可直接用适合与纳米晶体结合的连接首基进行功能化。通过例如旋涂、浸涂、喷涂或传统印刷技术,以溶液施用纳米结构,然后沉积在 SAM 或功能化基材上。随后用诸如甲苯或氯仿之类的有机溶剂将多余(未结合)的纳米结构从基材上洗去,得到涂覆了含硅配体的单层纳米晶体。

[0145] 或者,所述单层也可以通过蒸发驱动的聚集法制备,无需经过特殊处理的基材。通过旋涂、浸涂、喷涂或传统印刷技术,将纳米晶体从溶液沉积到基材上。通过控制溶剂的去湿过程,可得到排列有序的纳米晶体阵列。

[0146] 有关形成单层的其他详情可参见(例如)Heald 等于 2005 年 4 月 3 日提交的题为“Methods and devices for forming nanostructure monolayers and devices including such monolayers”的美国专利申请序列第 60/671134 号,其全文参考结合于本文,以满足各种目的。

[0147] 固化配体组合物和生成第二涂层

[0148] 沉积和形成单层之后,可对基材进行热退火,以固化第一涂层(从而在纳米结构第

一表面上形成第二层,在一些实施方式中该层是刚性绝缘壳)。固化步骤采用何种技术取决于该方法使用的配体组合物类型。固化可在惰性气氛,如氩气或氮气中进行,也可在氧气等气氛中进行。固化温度可根据表面配体进行调节。例如,固化组合物步骤可能涉及加热含有与之缔合的配体组合物的纳米结构,以在纳米结构表面上形成刚性壳。加热可以一步或分多步进行,可采用各种设备,如热板或石英炉[见 Yang 等(2001) Proc. Natl. Acad. Sci. 25:339-343]。在一些实施方式中,加热配体:纳米结构络合物至低于约 500°C,任选加热到 200 — 350°C 之间。硅倍半氧烷的热固化通常涉及加热含硅倍半氧烷的组合物至低于约 500°C,优选低于约 350°C,从而将笼型结构转变为网状结构。在其他涉及含硅配体的实施方式中,热固化过程将第一涂层分解成 SiO₂的第二涂层。例如,可利用 FTIR 分光计,通过热重分析来监测第一涂层向第二涂层(或壳)的转化[参见上面 Yang (2001),其内容参考结合于本文]。

[0149] 在另一个实施方式中,配体组合物从第一涂层向第二涂层或壳的转变可包括对组合物进行辐射,这种转变改变了电子或光学性质。例如,对于采用 PMMA 前体或羧酸酯二烯或丁二烯部分的实施方式,聚合反应是光活化的,导致第一涂层发生交联,形成有机壳(第二涂层)。

[0150] 在一些实施方式中,本发明方法提供的一种或多种纳米结构通过第二纳米结构表面连接到基材上。此基材任选为硅晶片。在一些实施方式中,单元纳米结构在与基材表面缔合之前进行封装,而在其他实施方式中,单元纳米结构的第一部分与基材缔合,单元纳米结构的第二部分与第一涂层或第二涂层缔合。硅晶片表面任选包含与第二纳米结构结合部分相结合的硅烷配体,例如以便于基材与一部分纳米结构表面缔合。

[0151] 固化之后,任选在与基材相连的涂覆纳米结构上旋涂另一层(例如)第一涂料硅酸酯等,然后热固化,从而提供顶涂层或覆盖层。在一些实施方式中,顶层是绝缘氧化物层。本发明方法任选进一步包含施涂平面化组合物的步骤,作为施涂到与基材相连的纳米结构上的覆盖层或顶涂层组合物。任选的平面化组合物可以在固化配体组合物的步骤之前或之后施涂。平面化组合物填充了任何留下的狭窄空隙,并在晶片和 / 或纳米结构组合物的经过处理的部分产生(相对)平的表面。顶涂层或平面化材料优选与涂覆的纳米结构的刚性壳相顺应。平面化组合物任选是介电材料(在组成上与第二涂层组合物相同或不同)。

[0152] 示例性平面化材料包括但不限于各种硅酸酯、磷硅酸酯和称作旋涂玻璃 (Spin On Glass) (SOG) 的硅氧烷。本发明的配体组合物可以任选用作平面化组合物。

[0153] 本发明还提供了采用本文所述的方法制备的后沉积形成的具有刚性壳的纳米结构。在一个优选实施方式中,刚性壳包含硅或硅氧化物,纳米结构:壳组合物的直径小于或等于约 6 纳米。

[0154] 减少电荷在多元量子点之间扩散的方法

[0155] 另一方面,本发明提供了减少电荷在多元纳米结构之间扩散的方法,所述纳米结构例如是纳米点,特别是量子点。所述方法包括以下步骤:将含吸电子基团的配体组合物与单元纳米点(或量子点或其他纳米结构)的表面相连,在单元纳米点表面上形成偶极,提高纳米点的电子亲和力,从而减少纳米点之间的电荷扩散(如横向电荷扩散)。这样形成的纳米结构任选用于本文所述形成后沉积壳的组合物和方法中。

[0156] 本发明的许多配体组合物具有吸电子特性,可用作本方法中的吸电子组合物(例

如氧化硅笼型络合物,如硅倍半氧烷)。在一些实施方式中,吸电子组合物包含氟原子(例如 F、SiF、SiF 衍生物,或含氟聚合物,如聚四氟乙烯)。在其他实施方式中,配体组合物是含硼组合物(例如芳基-硼低聚物或硼酸组合物)。吸电子组合物任选包含用来与纳米结构表面相连的纳米结构的结合基团,如磷酸部分、磷酸酯或其他纳米结构结合部分,如本说明书所介绍的那些。

[0157] 本发明配体组合物的第一和第二性质任选为与光致发色相关的性质(例如,涉及在外来刺激,如光或其他入射电磁辐射,在涂层中诱导的变色)。在一些实施方式中,吸电子组合物包含光活化分子内盐,例如螺吡喃。可用于本发明方法和组合物的示例性分子内盐包括但不限于 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ 。还可参见 Léaustic 等(2001)“Photochromism of cationic spiropyran-doped silica gel”New. J. Chem. 25:1297-1301,其内容参考结合于本文。

[0158] 在一类实施方式中,许多个纳米点(或量子点或其他纳米结构)包含产生和转移离散的量子化光子的介质,或者离散的量子化电荷存储或电荷转移介质。

[0159] 本发明还提供了电荷扩散减少的一个或多个(例如许多个)纳米点(例如量子点)或其他纳米结构,它们可用本文所述的方法制备。该纳米结构任选包含由配体组合物后沉积形成的刚性壳,例如包含硅或氧化硅的刚性壳。该纳米结构基本上可以是任何材料,具有任何尺寸和/或形状。在一类优选的实施方式中,纳米结构的直径小于 6 纳米,例如,小于 3.5 纳米。

[0160] 有关适合用来改进纳米结构性质的配体组合物的其他详情可参见例如 Whiteford 等于 2004 年 12 月 13 日提交的题为“Compositions and methods for modulation of nanostructure energy levels”的美国专利申请 60/635799。

[0161] 制造存储器的方法

[0162] 本发明还提供了制造基于纳米结构的存储器的方法,所述存储器利用纳米晶体存储电荷。如 Coe 等(2002,同上)所述, CdSe/ZnS 核/壳半导体可沉积在导电有机材料层上面/内部。然而,原来介绍的这种方法存在若干问题。首先,这种方法产生的薄 ZnS 壳没有足够高的能垒,难以防止电荷从纳米晶体泄漏。尽管此问题在理论上可通过生长非常厚的 ZnS 壳来解决,但此方法在合成上不切实际的。沉积了若干单层壳后,其张力会导致缺陷的形成,和/或纳米晶体成为不溶性的,从而对可能的壳厚度构成了实际限制。另外,有着厚涂层的纳米晶体之间的间距将太大,无法满足存储应用对堆积密度的要求。此问题也有可能通过生长核(CdSe)壳(ZnS)和第三壳(SiO_2)来解决,该方法在合成上具有可能性,但也存在与上面类似的问题。本发明采用了新方法,用本文提供的配体组合物(例如改性硅倍半氧烷配体)直接将配体交换到纳米结构上(例如,大致呈球形的 CdSe 或 Pd 纳米小晶体)。(或者如上所述,纳米结构可在配体组合物存在下生长)。第一配体涂层优选转化或固化为氧化物,同时保持纳米结构在有机溶剂中的溶解性,以便进行沉积。

[0163] 基于纳米结构、利用纳米晶体存储电荷的存储器的制造方法包括以下步骤:1) 提供许多纳米结构,所述纳米结构单元都与弱结合生长的配体缔合;2) 生长配体与置换配体进行结合,并在单元纳米结构上形成第一涂层;3) 将经过涂覆的单元纳米结构与基材表面缔合;4) 将第一涂层转变为第二涂层,二种涂层在一种或多种电学、光学、物理或结构性质上不同,从而得到基于纳米结构的存储器。在一类相关实施方式中,第 1) 和第 2) 步骤换成

了一个步骤,此时纳米结构在配体存在下进行合成,配体在单元纳米结构上形成第一涂层。优选地,能最有效地形成密堆积纳米结构的是具有球形、近似球形和/或各向同性的几何形状的纳米粒子(如纳米点和/或量子点)。第一涂层的置换配体对生长配体或表面活性剂的交换可通过(例如)质量作用交换完成。为有利于此过程的进行,弱结合生长配体的结合常数优选小于第一涂层中所用配体的结合常数。

[0164] 这种合成纳米结构的方法所具有的一个优点是,纳米结构产品所含的有机杂质少于通过现有方法制备的纳米结构。另一个优点是,置换配体的长度可以调节,以便控制涂覆纳米结构的直径,从而使纳米晶体之间隔开适当距离,以减少和/或防止电荷泄漏,同时仍能实现高密度堆积。

[0165] 器件

[0166] 利用本发明含纳米结构的组合物,可以制造许多电子和光学应用器件。特别地,任何采用(或经设计后可以采用)纳米点纳米结构的器件,都能得益于本发明的组合物和方法。例如,各种电子器件如晶体管和存储器都可以使用本发明含纳米结构的组合物制造。发光器件,如LED、用于LCD的背板光源、无机发光体、PV、光电探测器和光电二极管,以及其他光电子器件如光生伏打器件,也可采用本发明含纳米结构的组合物。此外,涂覆的纳米结构可用于信号衰减组合物和/或作为可探测标签(例如基于具有特定发射波长的第二光学性质)。

[0167] 本发明含纳米结构的组合物特别适用于闪存结构体的制造。闪存是一类可电擦除可编程的只读存储器(EEPROM),可以快速擦除和重新编程。利用这类恒定供电、非易失存储特性的器件,比标准EEPROM器件具有更高效的运行速度,因为这种存储是分区变化的,而不是每次只改变一个字节。

[0168] 闪存通常在每个存储单元编码一个比特,每个存储单元包含两个被薄氧化物层隔开的晶体管(一个控制栅和一个浮动栅)。该单元的特征是两个栅之间的特定的极限电压。在浮动栅上程控/存储电荷,该栅还控制晶体管之间两种可能的电压水平(存储单元的开/关状态)。还开发了多比特技术,其中存储单元具有两个或多个电压极限(即每个存储单元上的电压被分成两个以上的水平)。有关基于纳米结构的存储器、晶体管等的其他详情可参见,例如Xiangfeng Duan等于2004年12月21日提交的题为“Nano-enabled memory devices and anisotropic charge carrying arrays”的美国专利申请11/018572。

[0169] 如这里所提到的,邻接信号载体之间不受控制的信号传递(交叉干扰)会降低给定器件的性能/效率。要减少含纳米结构的器件中纳米结构之间的交叉干扰,一种机制是增加纳米结构之间的距离。当涉及的是纳米级结构,如量子点时,此方法特别有用。增加相邻量子点之间的距离可通过形成将每个量子点包封起来的刚性壳来实现,这样可控制所述点之间的距离。在离散的纳米结构上沉积第一涂层之后即可形成刚性壳,从而维持单个纳米结构的离散(物理分离)特性。如果用合适的(例如介电或非导电)材料制成,刚性壳还可提供另一个减少纳米结构间交叉干扰的机制。

[0170] 本发明含纳米结构的组合物可以 10^{10} /厘米²、 10^{11} /厘米²、 10^{12} /厘米²或更高的密度制备,而不会损失量子约束或增加量子点之间的交叉干扰。

[0171] 本发明提供了制造具有异质结构的纳米晶体的新颖方法,所述异质结构纳米晶体如是由两种或更多种不同组成元素构成的纳米晶体,其中不同元素共同赋予纳米晶体有用

的性质。如这里所提到的,这种异质结构通常体现在核-壳取向上,其中第一材料的核被第二材料的壳所包围。值得指出,第一材料可包含导体材料、半导体材料或绝缘材料(例如介电材料),第二材料可类似地包含导体材料、半导体材料或绝缘材料(例如介电材料),它们可形成任意组合(例如两个都是导电材料,一个是导电材料而另一个是绝缘材料,等等)。本发明方法提供了操作上的灵活性,以促进方便地制造这些纳米晶体,以及控制特定参数,例如将尺寸控制在小于 10 纳米的范围内,这在以前是做不到的。因此可以预期,普通核-壳纳米晶体所具有的任何应用都是本发明组合物的潜在用途,例如,根据本文所述的方法制备的那些纳米晶体组合物。此外,这些新颖方法还能够提供其他许多应用。

[0172] 对纳米结构进行可逆改性的方法

[0173] 对于某些应用,例如制造某些基于纳米结构的器件,纳米结构必须耐受高温处理,例如不会熔化并与邻近的纳米结构熔合。为能够用于这种应用,虽然可以选择包含高熔点材料的纳米结构,但所有材料的熔点都会因为它们的物理尺寸减小到纳米范围而下降;因此,即便对于高熔点材料,高温处理步骤仍然存在问题。

[0174] 本发明提供了对纳米结构,例如半导体器件的纳米结构的部件进行可逆改性的新颖方法,以便在后续处理步骤中保护纳米结构。作为一个具体例子,本发明方法可用来对钇量子点进行氧化(例如通过在氧化气氛中高温退火),从而在制造闪存器的过程中将量子点包封在覆盖它的介电材料中时,提高其抗熔合能力。这种氧化过程是可逆的(例如通过在还原气氛中高温退火),反过来可以将氧化钇还原为纯钇(或基本上纯的钇),以便器件运行时利用金属钇的性质。值得指出,本发明方法可在各种后续操作,包括但不限于高温操作中保护任何材料、形状和尺寸的纳米结构。

[0175] 因此,一类通用实施方式提供了对纳米结构进行可逆改性的方法。这些方法能够提供一种或多种含金属的纳米结构。先将金属氧化,得到金属氧化物,再对纳米结构进行处理。然后还原金属氧化物,得到金属。

[0176] 通过在氧化气氛(例如含氧气氛)中加热纳米结构,可将金属氧化。通常将纳米结构加热到约 200 — 700°C 之间的温度(例如约 200°C — 500°C 之间)。类似地,通过在还原气氛,例如含氢气氛,例如合成气(即 N_2 中含 5% 的 H_2) 中加热纳米结构,可将金属氧化物还原。显然,反应气体优选能够穿过纳米结构周围的任何材料接触到纳米结构。或者,纳米结构能够通过通过在氮气气氛中加热至少部分还原。通常将纳米结构加热到约 200 — 700°C 之间的温度(例如约 200 — 500°C)。

[0177] 要改性的纳米结构基本上可以是任何尺寸和/或形状。因此,例如,纳米结构可包含一种或多种纳米线、纳米棒、纳米管、分支的纳米晶体、纳米四脚结构、三脚结构、双脚结构、纳米晶体、纳米点、量子点、纳米粒子、分支的四脚结构或它们的任意组合。在一类实施方式中,纳米结构基本上是球形纳米结构。

[0178] 所述方法适用于包含任何能发生可逆氧化的金属的纳米结构。例如,所述金属可以是贵金属(例如 Au、Ag 或 Pt)或过渡金属(例如 Ni、Fe、Sn 或 Zn)。在一类优选的实施方式中,金属是 Pd;在此类实施方式中,金属氧化物是 PdO。发生氧化的可以是纳米结构的整体或其一部分(例如表面层)。例如,可以是全体纳米结构中 10% 以上的金属发生氧化,例如大于 20%,大于 50%,大于 75%,甚至大于 90% 的金属。对氧化过程可以进行监测(反过来对还原过程也一样),例如通过诸如能量分散光谱法(EDS)这样的技术。

[0179] 如上面所提到的,这种可逆氧化可在高温进行的处理步骤,例如某些器件制造步骤中保护纳米结构。因此,举例而言,在一类实施方式中,纳米结构的处理步骤包括将纳米结构置于约 200 — 750℃之间的温度(例如高于约 250℃、高于约 500℃或高于约 600℃的温度),甚至高于约 750℃的温度下。例如,在纳米结构上施加介电材料时,就可能遇到这样的高温。

[0180] 通过可逆氧化能保护纳米结构,例如防止它们在高温下熔合。除此以外(或作为替代),利用诸如本文所述的涂层也可以保护纳米结构。因此,在一类实施方式中,所提供的一种或多种纳米结构具有与每个纳米结构第一表面缔合的第一涂层。第一涂层具有第一光学、电学、物理或结构性质,能够转变为具有不同光学、电学、物理或结构性质的第二涂层。例如,第一和/或第二涂层可以是本文所述的任何涂层。因此,举例而言,第二涂层可以包含氧化物,例如 SiO_2 ,它任选由诸如本文所述的硅倍半氧烷组合物形成。通过在氧化气氛中加热该纳米结构,可以将第一涂层转变为第二涂层;显然,该转变过程可与金属氧化过程同时进行。涂层(例如 SiO_2)有助于保持纳米结构之间的分隔状态,从而减小相邻纳米结构在高温下发生熔合的可能性。硅倍半氧烷配体包含不足形成 SiO_2 所需的化学计量的氧;因此,在氧化气氛中固化含硅倍半氧烷的第一涂层可以形成质量更佳的 SiO_2 第二涂层,该涂层也有助于(或作为替代方式有助于)阻止纳米结构熔合。

实施例

[0181] 以下实施例是用来说明而非限制本发明的。应当理解,在此所述的实施例和实施方式只用于说明目的,它们的各种改进或变化形式对于本领域的技术人员来说,都包含在本申请的精神和范围以及附属权利要求的范围内。

[0182] 实施例 1:密堆积的纳米结构单层的制备

[0183] 制备具有密堆积的纳米结构的基材的方法示于图 3 和 4 中。合成带有表面活性剂的纳米点(用一个球表示),所述表面活性剂涂覆纳米点表面。表面活性剂与硅倍半氧烷或其他硅酸酯配体(L)进行配体交换。

[0184] 用带有纳米结构的结合首基(B)的硅烷配体涂覆选定的基材(例如二氧化硅晶片)。硅烷配体与基材表面上自聚集的单层表面聚集配体(SAL)相互作用并缔合,提供了连接纳米结构的界面(如竖直箭头所示)。示例性表面聚集配体包含环二甲基氨基部分和 SiMe_2 基团,它们通过一个连接基(环二甲基氨基—有机间隔基团— SiMe_2)连接在一起。

[0185] 然后通过旋涂或浸涂含溶剂的纳米点,将经过配体交换的纳米点施涂在 SAL 基片上。从该基片上洗去多余的纳米点,得到被含二氧化硅的配体绝缘的单层纳米点。由于表面聚集配体的单层性质,纳米点发生紧密堆积(如图 4 中侧视图所示)。与纳米结构结合的基材然后进行热退火,以固化所述层,从而将第一涂层(例如磷硅酸酯配体)转化为第二涂层(SiO_2 壳)。任选对所得的退火表面进行处理,旋涂另一层(顶层或覆盖层)硅酸酯并进行热固化,得到纳米点存储器。

[0186] 实施例 2:七环戊基 POSS 二硅烷醇二乙氧基磷酸酯的合成

[0187] 如本文所述(图 6)合成示例性多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)配体七环戊基 POSS 二硅烷醇二乙氧基磷酸酯 2。所有步骤均用 Schlenk 技术在惰性气氛下进行。溶剂用 $4\text{\AA}$ 分子筛进行干燥,通过三个冷冻—抽真空—解冻周期进行脱气。七环戊基 POSS 三硅烷醇 1 在

干燥器中用五氧化二磷静态真空干燥 12 小时,使用前,氯代磷酸二乙酯(Cl-P(O)(OEt)_2)进行真空转移。在 La Jolla 的 Scripps 研究院测定质谱,在 Bruker FT NMR 上用 ^{31}P 测定 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR 谱,频率为 162MHz。

[0188] 反应在 50 毫升 Schlenk 烧瓶中进行。将七环戊基 POSS 三硅烷醇 1(1.00 克,1.14 毫摩尔)溶解在甲苯(10 毫升)和三乙基胺(15 毫升)的混合物中,得到澄清溶液。然后用注射器加入 Cl-P(O)(OEt)_2 (0.650 克,0.545 毫升,3.77 毫摩尔),同时搅拌 1 分钟。约 5 分钟后,澄清溶液变浑浊。在氩气气氛中搅拌过夜。

[0189] 加入 Cl-P(O)(OEt)_2 约 20 小时后,通过真空转移除去挥发性物质。将残留物用己烷萃取($3 \times 8\text{mL}$),真空转移再次除去挥发性物质。将残留物溶解在 1.25 毫升甲苯中,用 6 毫升乙腈使其从溶液中析出,呈油状。抛弃上层相,重复析出过程两次。然后将所得油状物溶解在 6 毫升 THF,2 毫升甲苯,最后是约 6 毫升乙腈中。最后一种溶剂在搅拌下缓慢加入,直到溶液变浑浊。然后将混合物冷却到 -35°C 过夜,这时产生一些白色微晶体。除去上清液,通过真空转移除去挥发性溶剂,直至剩下最始体积的三分之一,这是得到较多的白色微晶体。除去剩余的上清液,产物留在烧瓶中。然后在真空下干燥白色结晶产物 2,直到压力达到 <0.010 托保持 1 小时。分离产物,得到白色微晶体 0.320 克,0.313 毫摩尔,产率为 27.5%。质谱:ESI-TOF(-) m/z 1034 $[\text{M-H}+\text{Na}]$,ESI-TOF(-) m/z 1011 $[\text{M-H}]$ 。NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162MHz, ToI-d_8 , 25°C) δ -11.3 (s, 1P)。

[0190] 用 2.0 当量 Cl-P(O)(OEt)_2 和 2.0 当量 Et_3N 或吡啶在甲苯中也可以完成此反应。反应过程如上所述,包括用己烷洗涤。通过在一 35°C 结晶,从 THF、甲苯和乙腈组成的混合溶剂体系中分离出产物。

[0191] 本发明的其他硅倍半氧烷衍生物包括:

[0192] 1) 封闭式硅酸酯笼型 POSS 分子单硅烷醇,它有一个结合到醇上的有机间隔基团,得到醚(芳基或烷基衍生物),间隔基团另一端上的碳键连接到纳米结构的结合首基上。

[0193] 2) 敞开式硅酸酯笼型 POSS 分子三硅烷醇,它有三个结合到醇上的有机间隔基团,得到三醚,间隔基团另一端上的碳键连接到纳米结构的结合部分上。

[0194] 3) 通过缩合制备的硅酸酯二聚物(或更大的低聚物)。双官能硅烷和单杂原子官能化 POSS,有一个结合首基,该结合首基中心位于双官能硅烷间隔单元的中部。

[0195] 4) 通过选择(Si-O-Si)打开该笼子(例如在一条边上),并用连接首基对露出的二醇进行改性,将封闭式硅酸酯笼子从内型转变为外型,以便于从侧边连接或交联笼分子。

[0196] 实施例 3:在 SAM 上生成单层涂覆纳米结构

[0197] 通过各种湿法工艺,如沉积到自聚集的单层(SAM)上,达到用硅倍半氧烷或硅酸酯配体对单层纳米晶体以受控方式的自聚集进行调节,以用于电荷存储应用。此方法可用来制备具有密堆积的纳米结构阵列的单层,优选为有序密堆积的纳米结构阵列。

[0198] 在基材表面施加由硅烷配体组成的自聚集的单层,硅烷配体有一个连接首基,用来与硅倍半氧烷或硅酸酯配体连接。利用旋涂、浸涂或喷涂,或者传统印刷技术,从溶液中将纳米晶体沉积在 SAM 上。从基材上洗去多余的纳米点,得到由含二氧化硅的配体进行绝缘的单层纳米晶体。

[0199] 实施例 4:通过蒸发驱动聚集生成单层有序的涂覆纳米结构

[0200] 本发明含纳米结构的单层也可通过蒸发驱动聚集的方法制备。在此实施方式中,

不需要用化学部分对经过特殊处理的基材进行功能化或层化,用来与纳米结构缔合。将 CdSe 纳米晶体逐滴浇铸到氮化硅基材上。去湿过程可通过表面配体的组成以及用能吸收溶剂的清洁布吸去表面上的液体来控制。通过控制溶剂的去湿过程,可得到良好有序排列的纳米晶体阵列。

[0201] 实施例 5:用于存储器的阵列化纳米结构的制备

[0202] 本发明介绍了制备存储器的通用方法,所述存储器用纳米晶体存储电荷。该方法简化到采用没有壳的 CdSe 纳米晶体,然后与硅倍半氧烷配体进行配体交换,其中硅倍半氧烷配体用磷酸酯首基进行改性,用以连接纳米晶体。然后在涂覆氧化物的基材上将这些纳米晶体沉积成单层。

[0203] 然而,所用的相同通用方法同样很容易应用到金属纳米晶体上,只要改进纳米晶体的合成,制备大致呈球形、带有弱结合配体的金属纳米晶体,例如 Pd 纳米晶体。然后可清洁这些纳米晶体,并通过例如 NMR 来表征。配体可以通过在硅倍半氧烷上连接不同的首基,例如硫醇或磺酸酯基团,进行改性,以便更好地连接到纳米晶体上。配体可进行纯化,然后用 NMR 和质谱进行表征。将配体交换到纳米晶体上,用 VT-NMR 监控交换过程。然后清洁经过交换的纳米晶体,以除去多余的配体。接着通过旋涂或蒸发将纳米晶体沉积到已制备好的基材上(SAM 涂覆、功能化或未功能化的氧化物基材)。

[0204] 可方便地对本发明的各个方面进行改变或变化,同时仍能完成离散的涂覆纳米结构的合成。所用纳米晶体的类型可以变化: CdSe,任何 II-VI、III-V 或 IV 半导体,任何金属(包括但不限于 Pd、Pt、Au、Ag、Ni、Fe、Sn、Zn 和 Co)。窄尺寸分布既可在初始合成中得到,也可通过后续尺寸选择步骤得到。此外,用于弱结合生长配体或第一涂层(例如与氧化物有关的)配体的配体结合基团可以变化: 硫醇、磺酸酯、亚磺酸酯、次磷酸酯、羧酸酯、磷酸根、磷酸酯、胺、膦等。可根据第一涂层的选择和目标用途生成(固化后)各种氧化物配体,如 SiO_x 、 TiO_x 、 VnO_x 或其他氧化物。沉积方法也可做出不同于上面所述的变化。

[0205] 形成氧化物的另一种方法是以可控方式氧化纳米晶体表面(例如,以鼓泡形式将氧气鼓入纳米晶体的稀溶液中),得到具有一定能垒的氧化物(例如有氧化钴壳的 Co 核)。本发明的第一涂层配体仍可以溶液施涂,并在沉积单层后固化。适用于这种存储应用的方法也可用于需要嵌入在诸如 tagant 或无机发光体这种基质中的纳米晶体。

[0206] 实施例 6:基于纳米结构的电荷存储器的制备

[0207] 可以制备基于纳米晶体的电容器,例如,可以此说明制备基于纳米晶体的电荷存储器,如闪存器的可行性。为制造这样一个示例性器件,制备了一块硅晶片,它上面有 3 — 6 纳米厚的沟道氧化层。通过表面活性剂交换或在配体存在下合成,制备具有与本发明配体组合物(例如图 5F 所示 POSS 配体)缔合的钪量子点,并将它悬浮在有机溶剂如甲苯中。然后将纳米晶体旋涂或滴涂到涂覆氧化物的晶片上,润湿,然后干燥。漂洗去多余的纳米晶体,在晶片上留下基本为单层的纳米晶体。该晶片在含氧气氛中于 250℃ 焙烧 10 — 30 分钟,以固化配体组合物,形成第二涂层(例如 SiO_2 壳)。通过化学气相沉积在纳米晶体上沉积另一个氧化物层(例如 SiO_2 层),在该氧化物层上蒸镀铬和金,形成电极。测定在施加编程和擦除电压之前和之后的 CV 曲线,由此表征所得器件。

[0208] 出于清楚理解的目的,虽然在前面对本发明进行了较为详细的描述,但本领域的技术人员阅读本说明书后应当理解,在不背离本发明的真正范围内,可以在形式和细节上

作出各种改变。例如,上述所有技术和设备可以各种组合形式使用。本申请引用的所有出版物、专利、专利申请书和 / 或其他文献都全文参考结合于本文中,以满足各种目的,就如同每份出版物、专利、专利申请书和 / 或其他文献为满足各种目的而分别参考一样。

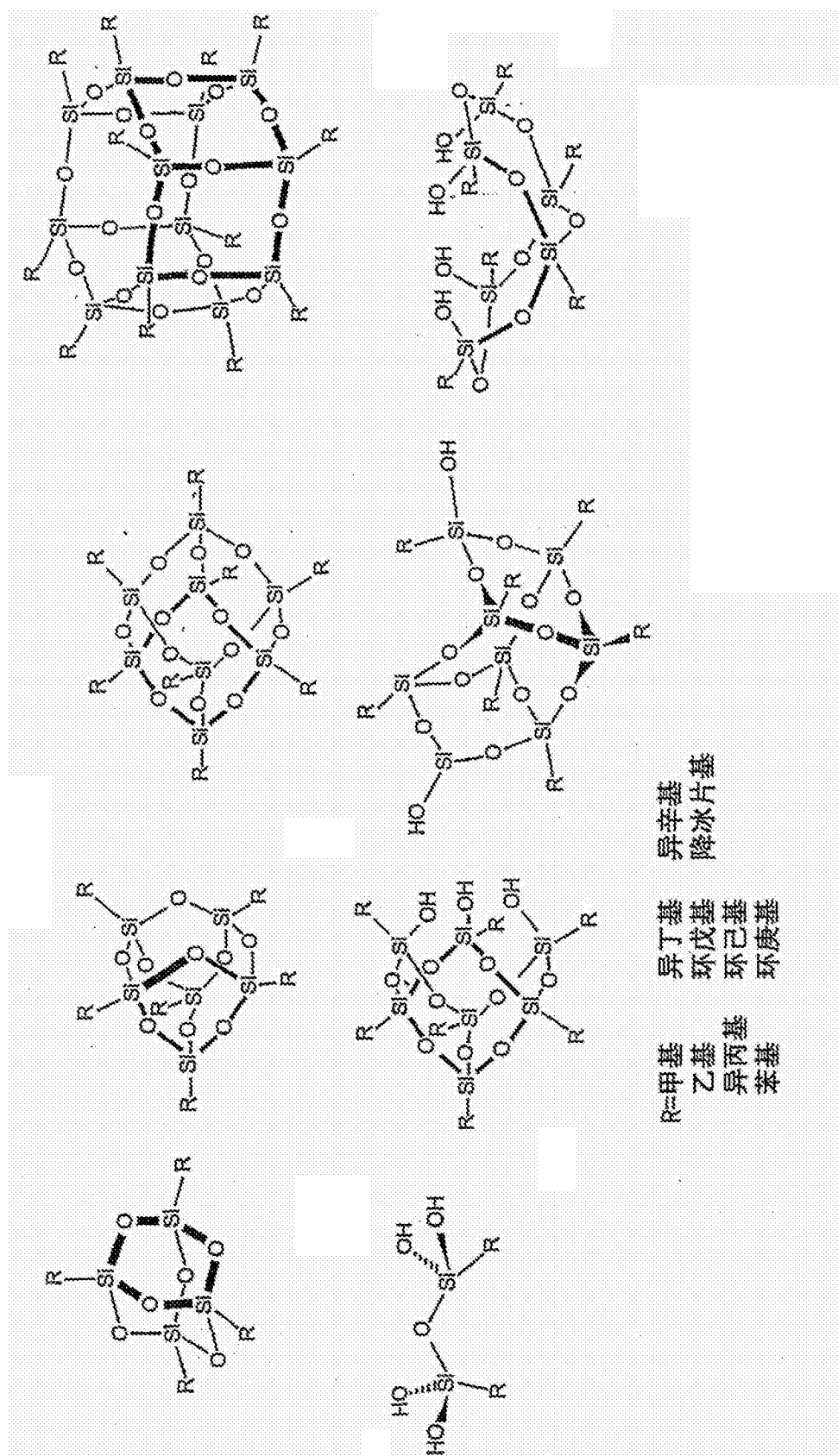


图 1

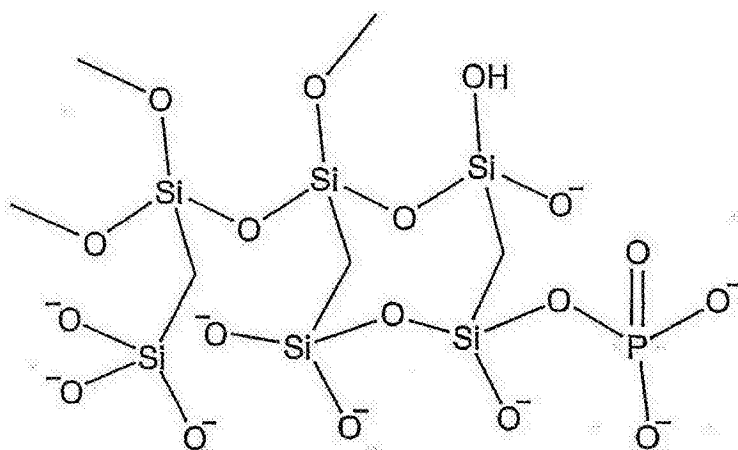


图 2

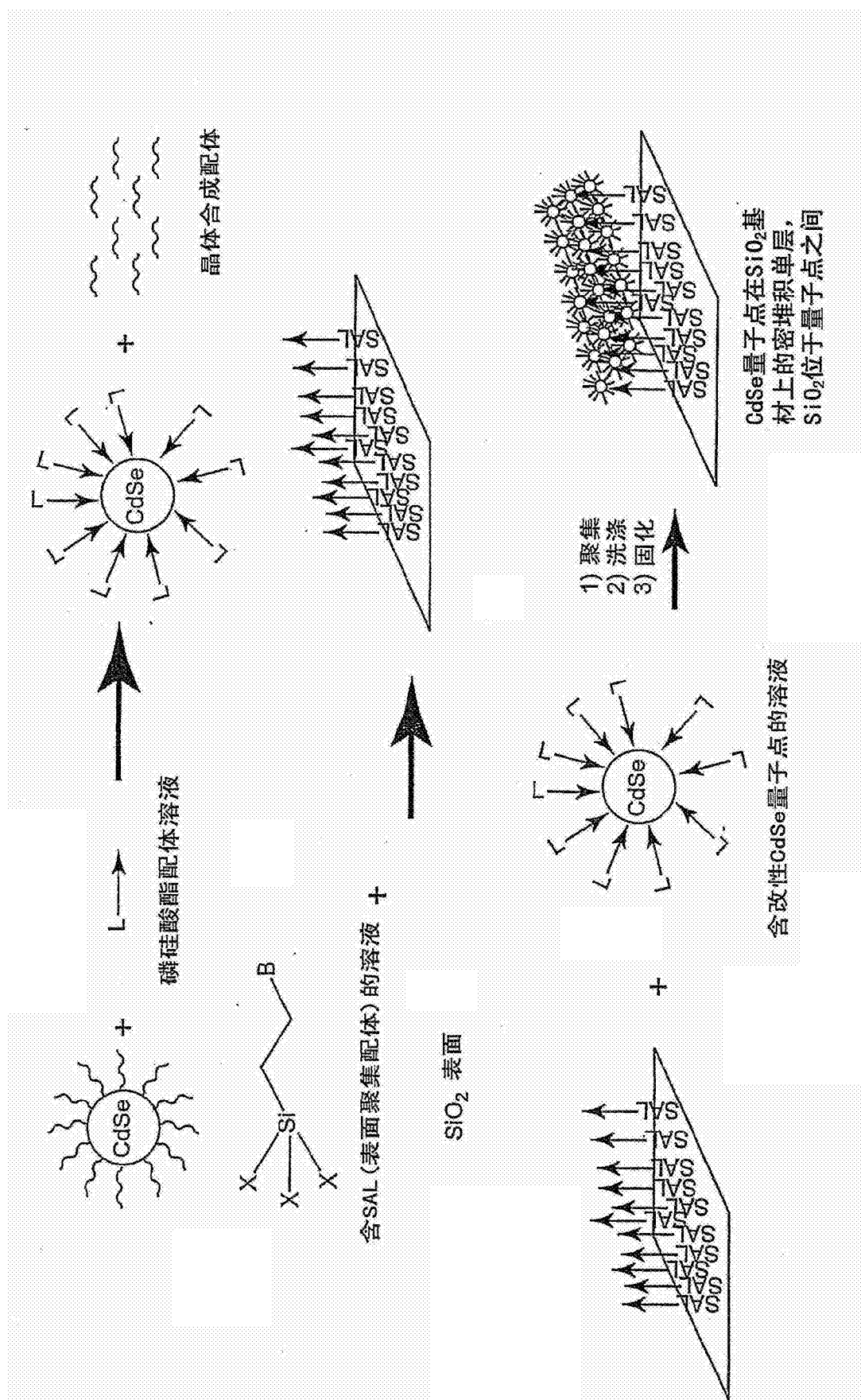


图 3

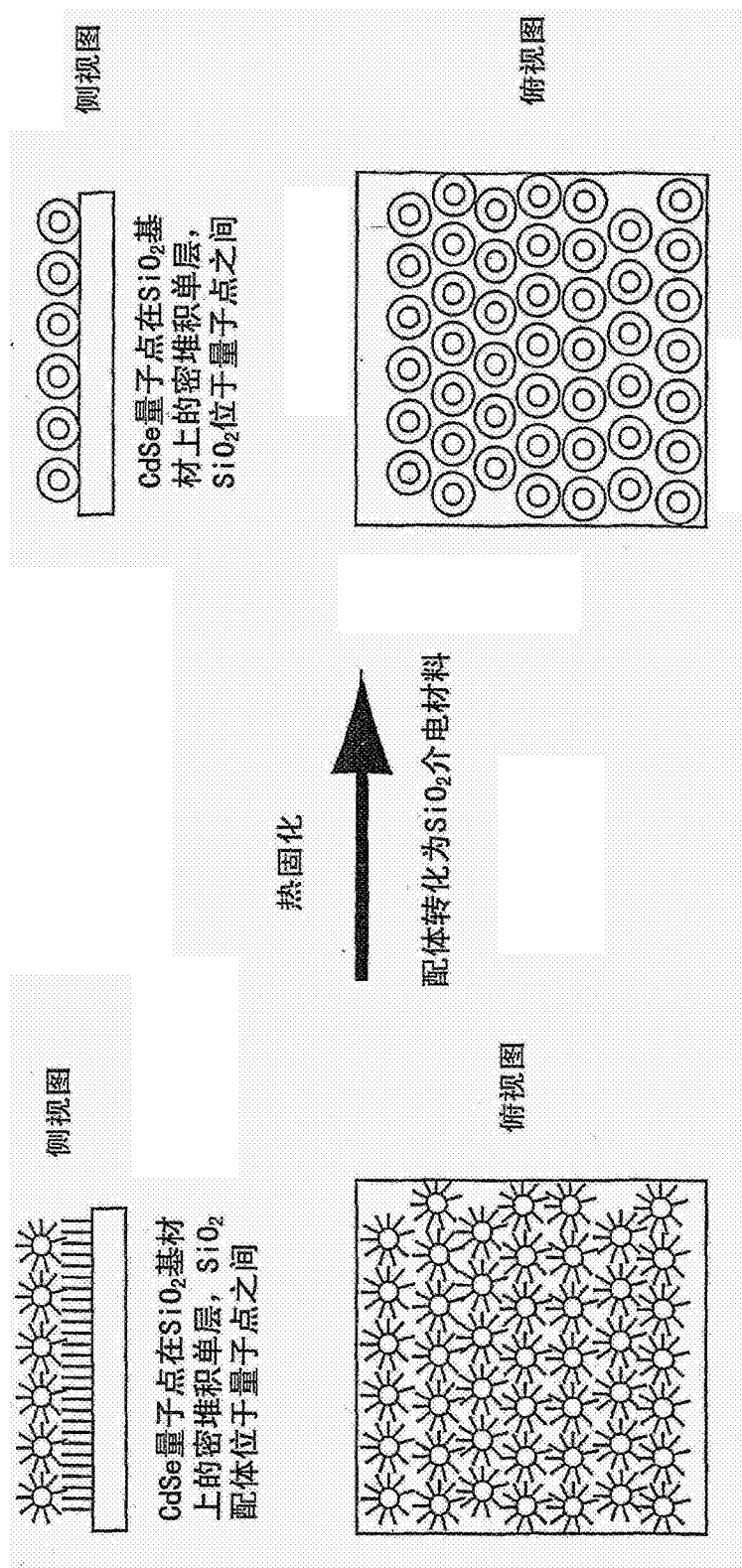


图 4

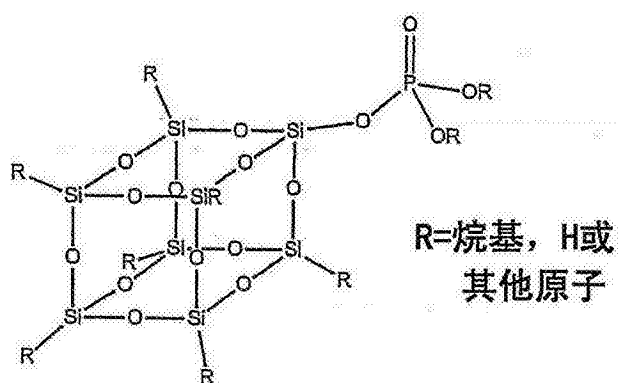


图 5A

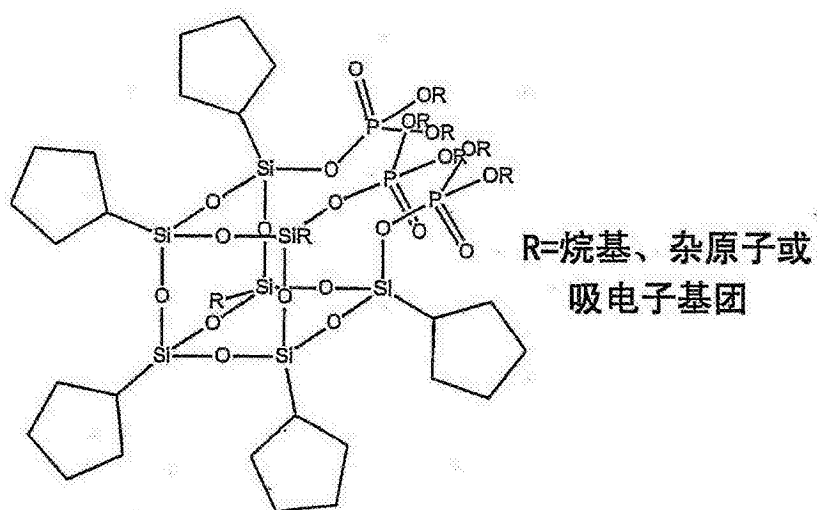


图 5B

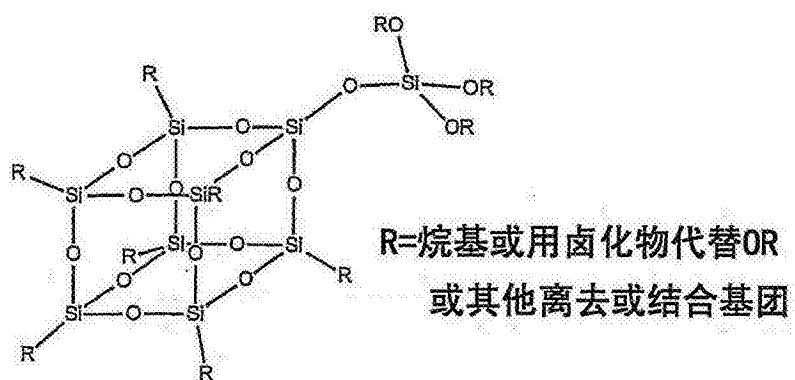
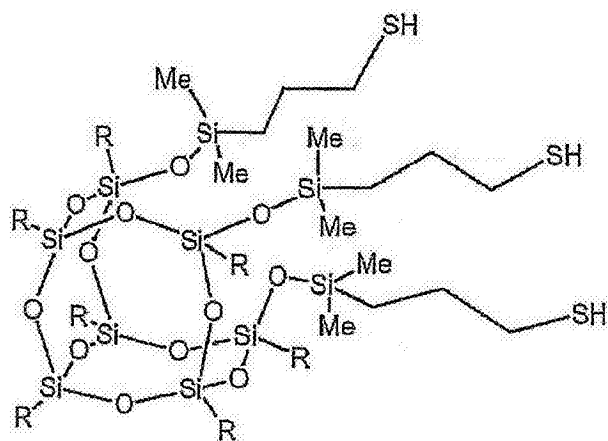
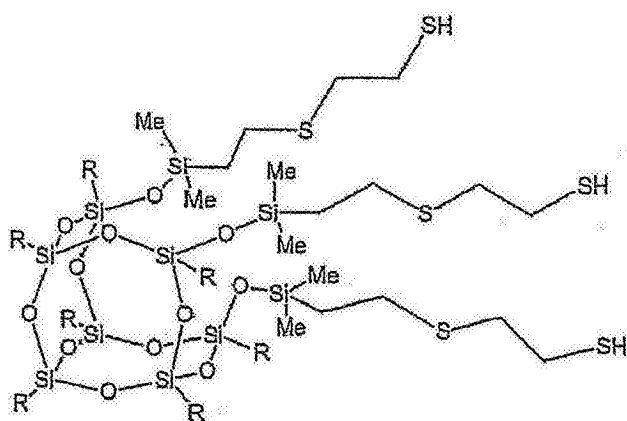


图 5C



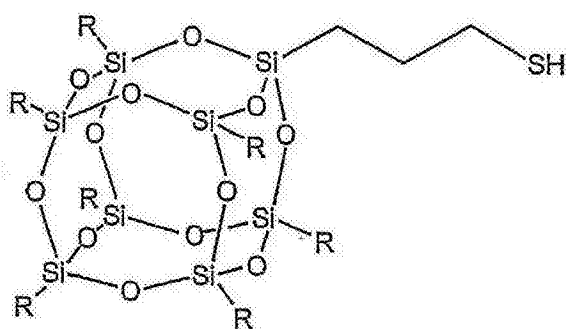
R=异丁基

图 5D



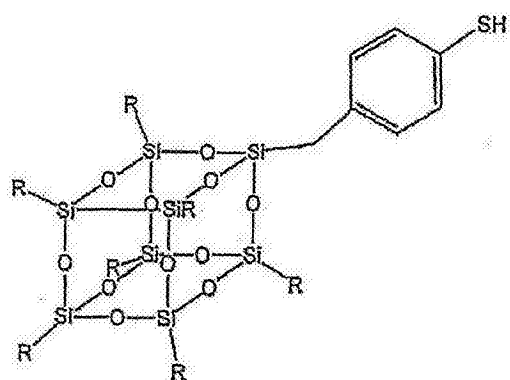
R=异丁基

图 5E



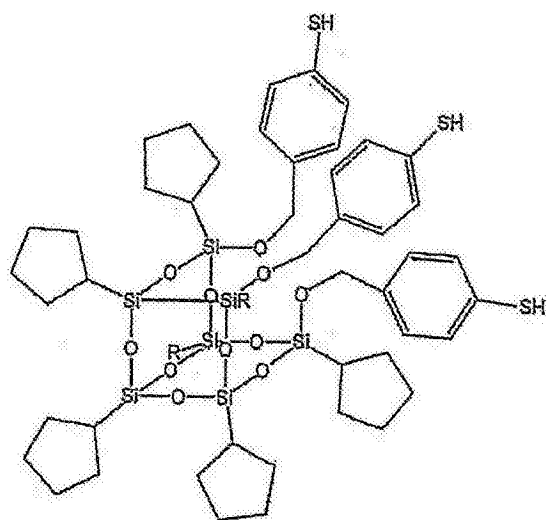
R=环己基

图 5F



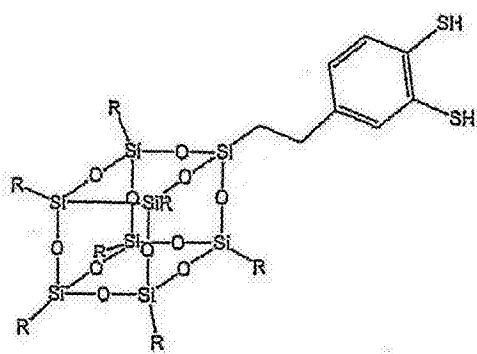
其中R是烷基或氢原子

图 5G



其中R是烷基

图 5H



其中R是异丁基

图 5I

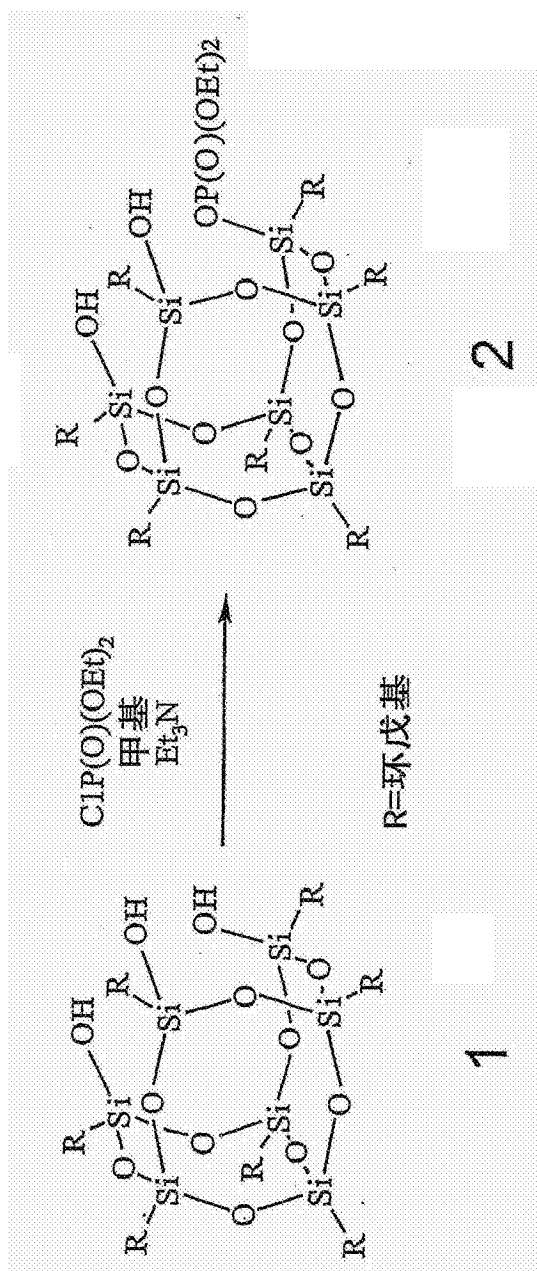


图 6