



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118632908 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 10

(21) 申请号 202280090405.1

(22) 申请日 2022.11.30

(30) 优先权数据

2021-194475 2021.11.30 JP

2021-194477 2021.11.30 JP

2022-041492 2022.03.16 JP

2022-051869 2022.03.28 JP

2022-182324 2022.11.15 JP

2022-182326 2022.11.15 JP

2022-189340 2022.11.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/044195 2022.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/100934 JA 2023.06.08

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本

(72) 发明人 吉正泰 大桥良太

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

专利代理师 闫宇 白玉

(51) Int.Cl.

C09D 11/101 (2006.01)

C08F 265/00 (2006.01)

C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

C09D 11/326 (2006.01)

C09D 11/50 (2006.01)

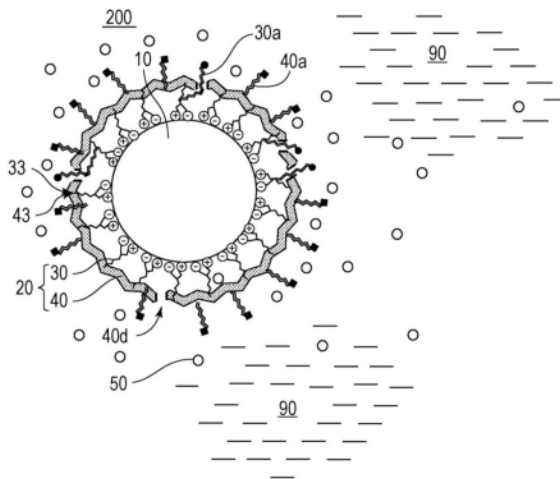
权利要求书3页 说明书54页 附图11页

(54) 发明名称

墨组合物

(57) 摘要

一种墨组合物200,其包含:光响应性纳米颗粒10;壳状配体20,其具有包含呈离子性的结构单元的多个结合部20以及经由所述多个结合部在多个位置与纳米颗粒结合的高分子部40;和聚合性化合物50。



1. 一种墨组合物,其包含:光响应性纳米颗粒;壳状配体,其包含具有呈离子性的结构骨架的多个结合部以及经由所述多个结合部在多个位置与所述纳米颗粒结合的高分子部;  
和

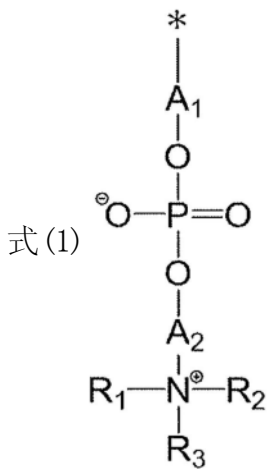
在接收能量时聚合的聚合性化合物。

2. 根据权利要求1所述的墨组合物,其中所述多个结合部包括呈两性离子性的结构骨架。

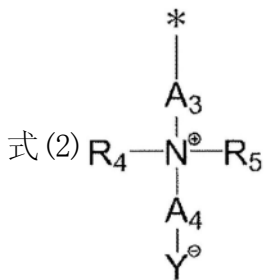
3. 根据权利要求1或2所述的墨组合物,其中所述多个结合部包括甜菜碱结构和季铵盐中的至少一者的结构骨架。

4. 根据权利要求1或2所述的墨组合物,其中所述多个结合部包含由式(1)~(5)中的至少一个所示的结构单元:

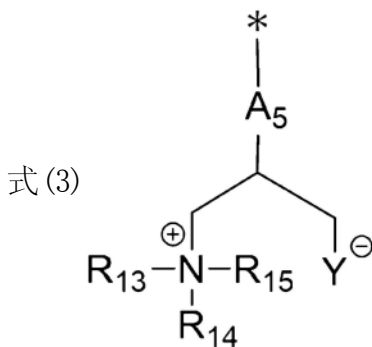
[化学式1]



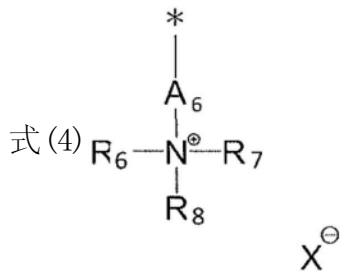
[化学式2]



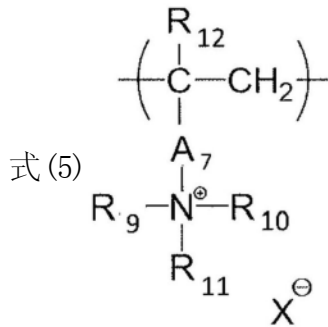
[化学式3]



[化学式4]



[化学式5]

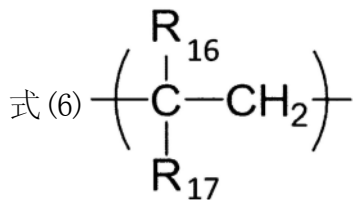


其中,  $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$  和  $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{15}$  各自独立地表示氢原子和烷基中的任一者,  $\text{R}_6 \sim \text{R}_{11}$  表示烷基和芳基中的任一者,  $\text{N}$  表示氮原子,  $\text{A}_1 \sim \text{A}_7$  表示连接基团,  $\text{X}^-$  表示阴离子,  $\text{Y}^-$  表示  $\text{COO}^-$  基团或  $\text{SO}_3^-$  基团, 和 “\*” 表示与所述高分子部的结合臂。

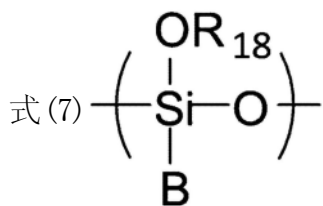
5. 根据权利要求4所述的墨组合物, 其中所述多个结合部各自包含由式(1)~(5)中的至少一个所示的结构单元。

6. 根据权利要求1或2所述的墨组合物, 其中所述高分子部具有由式(6)~(8)中的至少一个所示的结构单元:

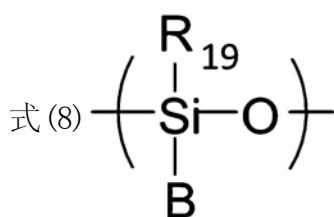
[化学式6]



[化学式7]



[化学式8]



其中,  $\text{R}_{16}$  和  $\text{R}_{18}$  各自独立地表示氢原子和烷基中的任一者,  $\text{R}_{17}$  表示烷基、羧酸酯基、羧酸

酰胺基、烷氧基和芳基中的任一者,  $R_{19}$ 表示烷基, 和B表示与一个所述结合部的结合臂。

7. 根据权利要求1或2所述的墨组合物, 其中所述壳状配体至少具有与所述纳米颗粒配位的部分。

8. 根据权利要求1或2所述的墨组合物, 其中所述壳状配体具有从所述高分子部向外侧延伸的有机基团。

9. 根据权利要求8所述的墨组合物, 其中所述有机基团为在所述结合部和所述高分子部中的至少一者中的烷基的一部分。

10. 根据权利要求8所述的墨组合物, 其中所述有机基团与所述聚合性化合物相容。

11. 根据权利要求1或2所述的墨组合物, 其中所述壳状配体的数均分子量为1,000以上且50,000以下。

12. 根据权利要求1或2所述的墨组合物, 其中所述纳米颗粒具有钙钛矿型晶体结构。

13. 一种波长转换构件, 其包含与聚合性化合物一起固化的根据权利要求1或2所述的墨组合物。

14. 一种波长转换层, 其中根据权利要求13所述的波长转换构件具有用于与发射第一波长的光的发光层光学耦合的光学耦合面。

15. 根据权利要求14所述的波长转换层, 其中所述纳米颗粒发射比通过所述光学耦合面接收的所述第一波长的光更长的第二波长的光。

## 墨组合物

### 技术领域

[0001] 本公开涉及墨组合物。

### 背景技术

[0002] 众所周知,如量子点等光响应性纳米颗粒具有介于主体(bulk)系统和离散系统之间的中间电子物性,因此具有独特的光吸收特性和发射特性。因此,这种光响应性纳米颗粒有望应用于广泛的工业用途,例如显示器、太阳能电池和激光器。

[0003] 从根据应用光响应性纳米颗粒的装置而便于图案化、原料的获得、或者在分配工序和生产工序中的粒径和分散性的管理的观点出发,期望光响应性纳米颗粒分散在如溶剂或聚合性单体等介质中,并且作为墨进行处理。众所周知,光响应性纳米颗粒在介质中的粒径和分散性影响应用于装置的量子点的量子效率。

[0004] 另一方面,在几纳米至几十纳米的小粒径和大比表面积的情况下,光响应性纳米颗粒可能由于与介质接触的界面的影响而容易聚集,并且有时不能维持在介质中的分散性。专利文献1中公开了一种墨组合物,该墨组合物包含分散在使用具有羧基的光聚合性化合物的介质中的量子点。在本说明书中,介质是用作量子点分散在其中的容器的材料,并且包括溶剂和至少直到在接收预定能量的阶段为止都具有流动性的低分子量聚合性化合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特开No.2016-71362

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 在专利文献1中所记载的墨组合物中,规定介质的结构和物性以改善光响应性纳米颗粒的分散性,并且墨组合物的分散稳定性可能因介质的选择而受到限制。需要一种对多种介质保证分散稳定性的墨组合物。

[0010] 鉴于上述问题,本发明的目的在于,提供一种对多种介质保证分散稳定性的墨组合物。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 根据本发明的一个实施方案的墨组合物包含光响应性纳米颗粒;壳状配体,所述壳状配体包含具有呈离子性的结构单元的多个结合部以及经由所述多个结合部在多个位置与所述纳米颗粒结合的高分子部;和聚合性化合物。

[0013] 发明的效果

[0014] 本发明可以提供对多种介质保证分散稳定性的墨组合物。

### 附图说明

[0015] [图1A]是根据第一实施方案的墨组合物的分散状态的图。

- [0016] [图1B]是根据第一实施方案的墨组合物的结合部的示意图。
- [0017] [图1C]是根据第一实施方案的墨组合物的高分子部的示意图。
- [0018] [图2]是根据第二实施方案的墨组合物的分散状态的图。
- [0019] [图3A]是根据第一参考实施方案的墨组合物在制备后即刻的分散状态的图。
- [0020] [图3B]是根据第一参考实施方案的墨组合物经时后的分散状态的图。
- [0021] [图4A]是根据第八实施方案的墨组合物的示意图。
- [0022] [图4B]是根据第四实施方案的波长转换层的示意图。
- [0023] [图5A]是根据第五实施方案的墨组合物的分散状态的图。
- [0024] [图5B]是根据第五实施方案的墨组合物的结合部的示意图。
- [0025] [图5C]是根据第五实施方案的墨组合物的高分子部的示意图。
- [0026] [图6A]是根据第六实施方案的墨组合物的分散状态的图。
- [0027] [图6B]是根据第六实施方案的墨组合物的结合部的示意图。
- [0028] [图6C]是根据第六实施方案的墨组合物的有机高分子部的示意图。
- [0029] [图7]是根据第七实施方案的墨组合物的分散状态的图。
- [0030] [图8A]是根据第二参考实施方案的墨组合物在制备后即刻的分散状态的图。
- [0031] [图8B]是根据第二参考实施方案的墨组合物经时后的分散状态的图。
- [0032] [图9A]是根据第一实施方案的墨组合物的示意图。
- [0033] [图9B]是第八波长转换层的示意图。

### 具体实施方式

[0034] 下面参照附图详细描述本发明的优选实施方案。这些实施方案中记载的构成的尺寸、材料、形状和相对布置等不意图限定本发明的范围。

[0035] <第一实施方案>

[0036] 下面参照图1A和图1C描述根据第一实施方案的墨组合物200。

[0037] (墨组合物)

[0038] 如图1A所示,根据本实施方案的墨组合物200包含表面由壳状配体20配位的光响应性纳米颗粒10,和在接收能量时聚合的聚合性化合物。壳状配体20包含具有呈离子性的结构单元的多个结合部30和经由多个结合部30在多个位置与纳米颗粒10结合的高分子部40(有机高分子部40)。

[0039] (纳米颗粒)

[0040] 在本实施方案中,光响应性纳米颗粒为至少一个长度为500nm以下的颗粒的形态。其形状可以为如球状、立方体状、棒状或圆盘状等任意几何形状,采用所谓具有球状或立方体状的量子点。

[0041] 量子点的材料例如为半导体晶体,IV族半导体的纳米颗粒,III-V族或II-VI族化合物半导体,或者由II族、III族、IV族、V族和VI族元素中的3种以上构成的化合物半导体等。更具体地,在用于显示元件的波长区域中发光的材料可以为CsS、CdSe、CdZnSe、CdSeTe、ZnSe、ZnTeSe、ZnTeS、InP、CuInS<sub>2</sub>、AgInS<sub>2</sub>或Pb系钙钛矿等。纳米颗粒10本身可以由径向不同的材料构成。例如,纳米颗粒10可以在内核、中壳和外壳中具有不同的组成和晶体结构等。

[0042] 量子点的平均粒径可以为2nm以上且15nm以下。粒径等于或小于存在于其中的激

子的玻尔半径(Bohr radius)的量子点由于量子尺寸效应而具有带隙的变化。例如,III-V族半导体InP据说具有在大约10nm~14nm的范围内的玻尔半径。因此,在平均粒径为15nm以下的量子点中,可以通过量子尺寸效应来控制带隙。在平均粒径为2nm以上的量子点中,在量子点的合成时可以容易地控制量子点的晶体生长。

[0043] 纳米颗粒10可以单独使用或以其两种以上的组合使用。

[0044] 根据本实施方案的光响应性纳米颗粒10可以是具有包括A位点(一价阳离子)、B位点(二价阳离子)和X位点(包括卤素阴离子的一价阴离子)作为构成成分的钙钛矿型晶体结构的半导体纳米晶体。钙钛矿型晶体结构也称为钙钛矿型结构,ABX<sub>3</sub>型晶体结构、或ABX<sub>3</sub>型结构。此外,A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>X<sub>6</sub>表示的双钙钛矿型晶体结构也包括在钙钛矿型晶体结构中。

[0045] [钙钛矿型结构的A位点]

[0046] A位点中采用一价阳离子。A位点中采用的一价阳离子可以是铵阳离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、和碳原子数为6以下的烷基铵阳离子、甲脒鎓阳离子(HC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>)、胍鎓阳离子(C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>)、咪唑鎓阳离子、吡啶鎓阳离子或吡咯烷鎓阳离子等含氮有机化合物阳离子,或者如锂离子(Li<sup>+</sup>)、钠阳离子(Na<sup>+</sup>)、钾阳离子(K<sup>+</sup>)、铷阳离子(Rb<sup>+</sup>)或铯阳离子(Cs<sup>+</sup>)等碱金属阳离子。

[0047] 这些在A位点中采用的一价阳离子具有可适应晶格尺寸的小的离子尺寸,因此钙钛矿化合物能够形成稳定的三维晶体。

[0048] 碳原子数为6以下的烷基铵阳离子优选为例如甲基铵阳离子(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)、乙基铵阳离子(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)或丙基铵阳离子(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)等。

[0049] 从获得高发光效率的观点出发,在A位点中优选采用甲基铵阳离子、甲脒鎓阳离子和铯阳离子中的至少一种,从减少颜色变化的观点出发,在A位点中更优选采用铯阳离子。这些在A位点中采用的一价阳离子可以以其两种以上的组合使用。

[0050] 当A位点中采用铯阳离子时,铯盐可以用作合成后述光响应性纳米晶体的原料。铯盐包括合适的氯化铯、溴化铯、碘化铯、氢氧化铯、碳酸铯、碳酸氢铯(cesium hydrogen carbonate)、碳酸氢铯(cesium bicarbonate)、甲酸铯、乙酸铯、丙酸铯、新戊酸铯或草酸铯。这些铯盐候选物中,可以使用适合于合成方法的铯盐。

[0051] 当A位点中采用其它碱金属阳离子时,可以使用通过将铯化合物的铯元素替换为其它碱金属阳离子元素而得到的盐作为原料。

[0052] 当A位点中采用如甲基铵阳离子等含氮有机化合物阳离子时,例如可以使用如甲胺等盐以外的中性化合物作为原料。这些原料可以以其两种以上的组合使用。

[0053] [钙钛矿型晶体结构B位点]

[0054] 钙钛矿型晶体结构的B位点中采用包括二价过渡金属阳离子或二价典型金属阳离子在内的二价阳离子。

[0055] 二价过渡金属阳离子可以是钪阳离子(Sc<sup>2+</sup>)、钛阳离子(Ti<sup>2+</sup>)、钒阳离子(V<sup>2+</sup>)、铬阳离子(Cr<sup>2+</sup>)、锰阳离子(Mn<sup>2+</sup>)、铁阳离子(Fe<sup>2+</sup>)、钴阳离子(Co<sup>2+</sup>)、镍阳离子(Ni<sup>2+</sup>)、铜阳离子(Cu<sup>2+</sup>)、钯阳离子(Pd<sup>2+</sup>)、铕阳离子(Eu<sup>2+</sup>)、镱阳离子(Yb<sup>2+</sup>)。

[0056] 二价典型金属阳离子可以是镁阳离子(Mg<sup>2+</sup>)、钙阳离子(Ca<sup>2+</sup>)、锶阳离子(Sr<sup>2+</sup>)、钡阳离子(Ba<sup>2+</sup>)、锌阳离子(Zn<sup>2+</sup>)、镉阳离子(Cd<sup>2+</sup>)、锗阳离子(Ge<sup>2+</sup>)、锡阳离子(Sn<sup>2+</sup>)或铅阳离子(Pb<sup>2+</sup>)。

[0057] 在这些二价阳离子中,在稳定的三维晶体的生长方面,优选二价典型金属阳离子,

更优选锡阳离子或铅阳离子,从高发光强度的观点出发,特别优选铅阳离子。这些二价阳离子可以以其两种以上的组合使用,钙钛矿型晶体结构可以是所谓的双钙钛矿型。

[0058] 当B位点中采用铅阳离子时,用于合成后述的纳米颗粒(光响应性纳米晶体)的原料可以是铅化合物,并且可以根据合成方法适当使用。铅化合物可以是氯化铅、溴化铅、碘化铅、氧化铅、氢氧化铅、硫化铅、碳酸铅、甲酸铅、乙酸铅、2-乙基己酸铅、油酸铅、硬脂酸铅、环烷酸铅、柠檬酸铅、马来酸铅或乙酰丙酮铅。当B位点中采用其它二价金属阳离子时,可以使用通过将铅化合物的铅元素替换为其它二价金属阳离子元素而得到的盐作为原料。这些原料可以以其两种以上的组合使用。

[0059] [钙钛矿型晶体结构的X位点]

[0060] 钙钛矿型晶体结构的X中采用包括卤素阴离子在内的一价阴离子。卤素阴离子可以是氟阴离子(F<sup>-</sup>)、氯阴离子(Cl<sup>-</sup>)、溴阴离子(Br<sup>-</sup>)或碘阴离子(I<sup>-</sup>)等。其中,从形成稳定的三维结晶并在可见光区域发出强光的观点出发,优选为氯阴离子、溴阴离子或碘阴离子。对于氯阴离子发射颜色为蓝色,对于溴阴离子发射颜色为绿色,对于碘阴离子发射颜色为红色。

[0061] 卤素阴离子可以以其两种以上的组合使用。特别地,当氯阴离子、溴阴离子和碘阴离子组合使用时,光响应性纳米晶体可以根据阴离子种的含量比而具有期望的发射波长。更具体地,特别地,优选组合使用氯阴离子、溴阴离子和碘阴离子,因为根据阴离子种的含量比,在维持窄的半高宽的同时可以获得覆盖从蓝色至红色的几乎整个可见光区间的发射光谱。

[0062] X位点可以包含除卤素阴离子以外的一价阴离子。除卤素阴离子以外的一价阴离子可以是如氰化物阴离子(CN<sup>-</sup>)、硫氰酸根阴离子(SCN<sup>-</sup>)或异硫氰酸根阴离子(CNS<sup>-</sup>)等其它类卤素阴离子。用于合成后述的纳米颗粒(光响应性纳米晶体)的原料可以根据合成方法,适当地选自A位点和B位点中具有抗衡阳离子的盐以及与其它阳离子的盐等,例如氯化铯或溴化铅。

[0063] 本实施方案中的纳米颗粒(光响应性纳米晶体)可以通过下述的方法来生产。该方法例如是,将原料液体在高温下混合并在形成细颗粒后将混合物急冷,从而生产稳定的产物的热注入法;或通过利用产物与溶剂的可混溶性的差异的再沉淀而生产细颗粒的配体辅助再沉淀法。该生产方法也可以是室温合成法,其通过在大约室温的温和条件下,将不含X位点组分的非卤化物的A位点用原料和B位点用原料的液体混合物与另外制备的X位点用原料液体混合,生产细颗粒。该生产方法也可以是机械化学法中采用的生产方法,其通过如研磨或超声波处理等机械混合使固体原料反应而生产产物细颗粒;或者原位合成法中采用的生产方法,其将原料液体涂布到基板上,然后通过直接晶体生长而生产反应物。

[0064] (壳状配体)

[0065] 根据本实施方案的墨组合物200中的壳状配体包括具有呈两性离子性的结构单元的多个结合部30、和经由多个结合部30在多个位置与纳米颗粒10结合的高分子部40(有机高分子部40)。

[0066] 呈两性离子性的结构单元是在同一分子中彼此不相邻位置具有正电荷和负电荷且作为分子整体不具有电荷。呈两性离子性的结构单元包括甜菜碱结构或季铵盐等。因此,换句话说,根据本实施方案的壳状配体20是包含具有呈两性离子性的结构单元的多个结合

部30和经由多个结合部30与光响应性纳米颗粒10配位的高分子部40的配体。如图1B所示,结合部30包括与纳米颗粒结合相关的甜菜碱结构30b,以及与高分子部40(有机高分子部40)结合相关并且在末端包括结合臂33的连接部30j。此外,如图1A~图1C所示,结合部30和高分子部40(有机高分子部40)中的至少一者具有有机基团30a或40a。有机基团30a通过构成壳状配体20的高分子部40(有机高分子部40)的不连续部40d延伸至由高分子部40(有机高分子部40)而构成的壳结构的外侧。图1B中高分子部40(有机高分子部40)彼此间不连续的部分作为不连续部40d示出。不连续部40d可以在壳状配体20中以网络形状或线状延伸,或者可以作为在以二维形状扩展的高分子部40(有机高分子部40)的一部分中开口的独立的孔离散地存在。

[0067] (有机基团)

[0068] 有机基团30a和40a也可以称为从由高分子部40(有机高分子部40)构成的壳部向外侧突出的有机基团30a和40a。换句话说,从壳部向外侧突出的有机基团是存在于壳部的与纳米颗粒10的相对侧的有机基团。有机基团可以为烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、芳烷基或杂芳烷基。其中,烷基和杂烷基可以具有直链状、支链状或环状结构,并且可以被部分取代。芳基、杂芳基、芳烷基和杂芳烷基可以被部分取代。直链烷基也可以称为直链烷基链。

[0069] 有机基团30a为构成壳状配体20的有机基团,相当于后述的式(1)~式(3)中的 $A_1 \sim A_5$ 的至少一部分。同样地,有机基团40a为构成壳状配体20的有机基团,相当于后述的式(4)中的 $R_6$ 和 $R_7$ 中的至少一者的一部分。有机基团可以与结合连接基团 $A_1$ 、 $A_3$ 或 $A_5$ 的高分子部中的原子(例如碳原子)结合。有机基团30a和40a各自的碳原子数选自确保与聚合性化合物50的相容性的范围、以及形成作为壳状配体20的结合部30和高分子部40(有机高分子部40)的范围的值。有机基团30a和40a各自的碳原子数优选为2以上,更优选为4以上。

[0070] 根据本实施方案的有机基团30a和40a从由高分子部40构成的壳部向外侧突出,由此与存在于光响应性材料100外侧的聚合性化合物50相容混合,使光响应性材料100和聚合性化合物50共分散。换句话说,根据本实施方案的有机基团30a和40a从由高分子部40构成的壳部向外侧突出,由此与存在于壳部外侧的聚合性化合物50相容混合,使光响应性材料100和聚合性化合物50共分散。有机基团30a和40a根据结构也可以称为外周有机基团或放射状有机基团。高分子部40也可以称为有机高分子部40。

[0071] 在通式(1)~(4)中的连接基团 $A_1 \sim A_5$ 以及官能团 $R_6$ 和 $R_7$ 中,根据本实施方案的壳状配体20具有从由高分子部40(有机高分子部40)构成的壳部向外侧突出的有机基团。在通式(1)~(4)中的连接基团 $A_1 \sim A_5$ 以及官能团 $R_6$ 和 $R_7$ 中,根据本实施方案的墨组合物200具有从由高分子部40(有机高分子部40)构成的壳部向外侧突出的烷基。

[0072] 在图1A所示的墨组合物200中,其表面上配位有壳状配体20的纳米颗粒10由于有机基团30a和40a而稳定地分散在包含溶剂90和聚合性化合物50的介质中。本发明人推测,这是由于介质中与聚合性化合物50相容的有机基团30a和40a因为对聚合性化合物50具有适当的亲和性(混溶性)而产生的效果。在本说明书中,结合部30和纳米颗粒10之间的结合相当于由于静电相互作用而形成的离子键。换句话说,结合部30和纳米颗粒10之间的键可以区别于共价键,并且可以相当于非共价键。

[0073] 如图1A~图1C和图2所示,出于清楚地显示由于静电相互作用而产生的键的目的,显示甜菜碱结构30b在分子中具有正极化和负极化的一对支链末端。甜菜碱结构30b的分子

中的一对正极化部和负极化部相当于位于式(1)和式(2)各自所示的结构单元中的任一个极化部的线性结构中的极化区域。

[0074] 有机基团30a和40a延伸到壳状高分子部40(有机高分子部40)的外侧,这很可能是由于有机基团30a和40b与甜菜碱结构30b之间的极性差引起的。更具体地,结合部30通过极性强的甜菜碱结构30b与纳米颗粒10配位,极性相对低的有机基团30a和40a向存在溶剂90和聚合性化合物50的介质侧呈基本上放射状延伸。

[0075] 从壳状配体20延伸的有机基团30a和40a在介质中与聚合性化合物50相容混合,因此纳米颗粒10不太可能聚集。此外,从壳状配体20延伸的有机基团30a和40a在介质中与聚合性化合物50相容混合,即使当纳米颗粒10在溶剂90中接近极性分子或聚合性化合物50时,纳米颗粒10也被壳状配体20保护。

[0076] 如图1A所示,被壳状配体20包围的光响应性纳米颗粒10分散在溶剂90中,并且被壳状配体20保护免受溶剂90和后述的聚合性化合物的影响。也可以保护纳米颗粒10免受分散或溶解在溶剂90中的分散组分或溶解组分(未示出)的攻击。换句话说,呈两性离子性的结构是部分具有离子性的结构单元的形态。

[0077] 包括具有甜菜碱结构30b的结构单元的壳状配体20可以与纳米颗粒10(光响应性纳米晶体)的表面强配位。另外,因为壳状配体20在同一分子中具有多个甜菜碱结构30b,所以即使一些刺激使一些配位从纳米颗粒10的表面部分偏离,壳状配体20可以容易再次配位。此外,在高分子部40(有机高分子部40)中的高分子链履行作为纳米颗粒10的核的壳的保护功能,并且减少如极性溶剂等物质对纳米颗粒10的影响。据认为这改善作为光响应性纳米晶体的纳米颗粒10的结构和组成的稳定性,并且改善发光特性的稳定性。

[0078] 根据本实施方案的壳状配体20至少具有结合部30作为与纳米颗粒10配位的部分。在壳状配体20中,高分子部40(有机高分子部40)以覆盖纳米颗粒10的除了不连续部40d的部分之外的几乎整个外周的方式配位。在本发明的本实施方案中,如图2所示,壳状配体20不一定完全覆盖纳米颗粒10的外周,并且可以以100%的覆盖率覆盖纳米颗粒10。纳米颗粒10被壳状配体20覆盖的覆盖率具有与纳米颗粒10被高分子部40(有机高分子部40)覆盖的覆盖率相同的含义,并且也可以称为纳米颗粒10被高分子部40(有机高分子部40)覆盖的覆盖率。

[0079] 从纳米颗粒10在极性溶剂中的稳定性的观点出发,壳状配体20的数均分子量优选为1,000以上且50,000以下。类似地,壳状配体20的数均分子量更优选为2,000以上且30,000以下。当高分子部40相对于壳状配体20的比率在结合部30相对于壳状配体20的比率中占主导地位时,高分子部40的数均分子量可以代替壳状配体20的数均分子量。

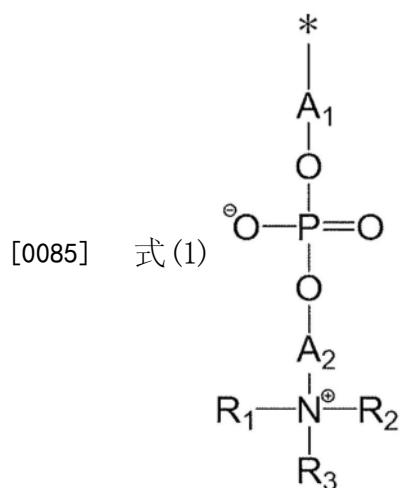
[0080] (结合部)

[0081] 如图1B所示,壳状配体20的结合部30是各自包括与纳米颗粒结合相关的甜菜碱结构30b和在甜菜碱结构30b的相对侧的与结合臂33的连接部30j。结合臂33是与高分子部40(有机高分子部40)的结合有关的部分,并且相当于图1C所示的高分子部40(有机高分子部40)的结合臂43。

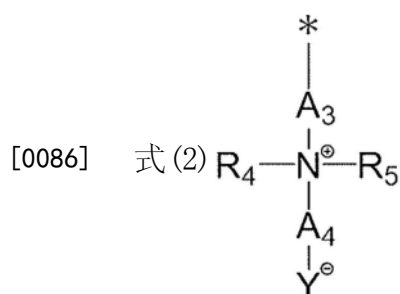
[0082] 此外,各结合部30在连接部30j处具有有机基团30a。有机基团30a与介质中存在的聚合性化合物50相容混合,并且使与壳状配体20配位的纳米颗粒10在介质中的分散稳定化。

[0083] 壳状配体20的结合部30具有式(1)~(5)中的至少一个所示的结构单元。

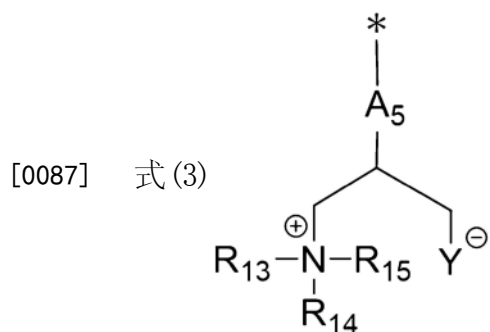
[0084] [化学式1]



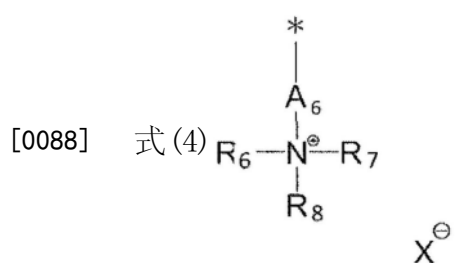
[化学式2]



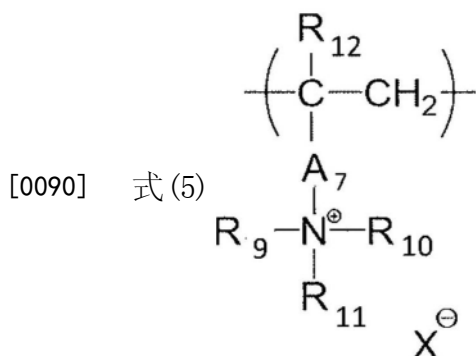
[化学式3]



[化学式4]



[0089] [化学式5]



[0091] 式(1)~(5)中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ 、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{15}$ 各自独立地表示氢原子和烷基中的任一者, $\text{R}_6 \sim \text{R}_{11}$ 表示烷基和芳基中的任一者,N表示氮原子, $\text{A}_1 \sim \text{A}_7$ 表示连接基团, $\text{X}^-$ 表示阴离子, $\text{Y}^-$ 表示 $\text{COO}^-$ 基团或 $\text{SO}_3^-$ 基团,并且“\*”表示与高分子部的结合臂。

[0092] 在本实施方案中,壳状配体20可以为具有后述的高分子部40(有机高分子部40)和具有结构单元的结合部30的共聚物。

[0093] 式(1)中的 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、式(2)中的 $\text{R}_4$ 和 $\text{R}_5$ 、式(3)中的 $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{15}$ 中的烷基优选为碳原子数1~18的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正辛基、2-乙基己基、十二烷基和十八烷基。这些烷基可以进一步被取代,或者可以结合在一起而形成环。

[0094] 式(1)中, $\text{A}_1$ 表示连接高分子主链和磷酸酯部位的连接基团。连接基团 $\text{A}_1$ 是羰基、亚烷基、亚芳基和 $-\text{COOR}_{20}^-$ (前提是 $-\text{COOR}_{20}^-$ 中的羰基连接到磷酸酯部位以外的部位,并且 $\text{R}_{20}$ 表示碳原子数为1以上且4以下的亚烷基)。此外,甜菜碱结构30b可以经由单键与有机高分子部40的高分子主链直接结合。

[0095] 连接基团 $\text{A}_1$ 中的亚烷基可以是直链状或支链状,优选为碳原子数为1~4的亚烷基。碳原子数为1~4的亚烷基可以是亚甲基、亚乙基、亚丙基或各种亚丁基等。

[0096] 连接基团 $\text{A}_1$ 中的亚芳基例如为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、萘-1,4-二基、萘-1,5-二基或萘-2,6-二基等。

[0097] 连接基团 $\text{A}_1$ 中的 $-\text{COOR}_{20}^-$ 中, $-\text{COOR}_{20}^-$ 的羰基连接到磷酸酯部位以外的部位,并且 $\text{R}_{20}$ 表示碳原子数为1以上且4以下的亚烷基。亚烷基可以是直链状或支链状。

[0098] 连接基团 $\text{A}_1$ 可以进一步被其它官能团取代。

[0099] 从原料的可获得性和生产容易性的观点出发,连接基团 $\text{A}_1$ 更优选为羰基或 $-\text{COOR}_{20}^-$ 。

[0100] 式(1)中, $\text{A}_2$ 表示连接磷酸酯部位与季铵部位的连接基团,并且表示亚烷基和亚芳基中的任一者。

[0101] 连接基团 $\text{A}_2$ 中的亚烷基可以是直链状或支链状,优选为碳原子数为1~4的亚烷基。

[0102] 其实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基和各种亚丁基。

[0103] 连接基团 $\text{A}_2$ 中的亚芳基例如为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、萘-1,4-二基、萘-1,5-二基或萘-2,6-二基等。

[0104] 连接基团可以进一步被取代。

[0105] 从原料的可获得性和生产容易性的观点出发,连接基团 $\text{A}_2$ 更优选为如亚甲基或亚乙基等简单的亚烷基。

[0106] 式(2)中, $A_3$ 表示连接高分子主链和季铵部位的连接基团。连接基团 $A_3$ 可以是亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、 $a-COOR_{21}-b$ 、 $a-CONHR_{21}-b$ 或 $a-OR_{21}-b$ 等。其中“a”表示季铵部位以外的部位的结合位点,“b”表示与季铵部位的结合位点,并且 $R_{21}$ 表示亚烷基或亚芳基。甜菜碱部可以通过单键与高分子主链直接结合。

[0107] 连接基团 $A_3$ 中的亚烷基可以是直链状或支链状,优选为碳原子数为1~4的亚烷基。其实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基和各种亚丁基。

[0108] 连接基团 $A_3$ 中的亚芳基例如为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、萘-1,4-二基、萘-1,5-二基或萘-2,6-二基等。

[0109] 连接基团 $A_3$ 中的亚芳烷基例如为碳原子数为7~15的亚芳烷基。

[0110] 当连接基团 $A_3$ 为 $a-COOR_{21}-b$ 、 $a-CONHR_{21}-b$ 或 $a-OR_{21}-b$ 时, $R_{21}$ 中的亚烷基可以是直链状或支链状,优选为碳原子数为1~4的亚烷基。其实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基和各种亚丁基。“a”表示季铵部位以外的部位的结合位点,“b”表示季铵部位的结合位点, $R_7$ 表示亚烷基或亚芳基。

[0111]  $R_{21}$ 中的亚芳基例如为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、萘-1,4-二基、萘-1,5-二基或萘-2,6-二基等。

[0112] 连接基团 $A_3$ 可进一步被取代。

[0113] 从原料的可获得性和生产容易性的观点出发,连接基团 $A_3$ 更优选为 $a-COOR_{21}-b$ 或 $a-CONHR_{21}-b$ 。

[0114] 式(2)中, $A_4$ 表示连接季铵部位及其抗衡阴离子部位 $Y^-$ 的连接基团,并且例如为亚烷基或亚芳基等。

[0115] 式(3)中, $A_5$ 为连接高分子主链与甜菜碱部位的连接基团。连接基团 $A_5$ 可以是亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、 $a-COOR_{22}-b$ 、 $a-CONHR_{22}-b$ 或 $a-OR_{22}-b$ 等。“a”表示甜菜碱部位以外的部位的结合位点,“b”表示甜菜碱部位的结合位点, $R_{22}$ 表示亚烷基或亚芳基。甜菜碱部可以通过单键与高分子主链直接结合。

[0116] 连接基团 $A_4$ 中的亚烷基可以是直链状或支链状,优选为碳原子数为1~4的亚烷基。

[0117] 其实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基和各种亚丁基。

[0118] 连接基团 $A_2$ 中的亚芳基可以为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、萘-1,4-二基、萘-1,5-二基或萘-2,6-二基等。

[0119] 连接基团 $A_4$ 可以进一步被取代。

[0120] 如上所述,连接基团 $A_4$ 没有特别限定。从原料的可获得性和生产容易性的观点出发,连接基团 $A_2$ 更优选为如亚甲基、亚乙基或亚丙基等简单的亚烷基。

[0121] 式(3)中, $Y^-$ 表示季铵部的抗衡阴离子,并且其经由连接基团 $A_4$ 共价结合至季铵部。 $Y^-$ 表示 $COO^-$ 基团或 $SO_3^-$ 基团。

[0122] 式(5)中, $R_9 \sim R_{11}$ 各自独立地表示烷基和芳基中的任一者, $R_{12}$ 表示氢原子和烷基中的任一者,N表示氮原子, $A_7$ 表示连接基团, $X^-$ 表示阴离子。

[0123] 根据本实施方案的壳状配体20可以包括如由式(5)所示的、具有经由连接基团 $A_7$ 与高分子主链结合的结构结合部30。

[0124] 式(5)中, $R_{12}$ 中的有机基团优选为碳原子数为1~4的烷基。其实例包括甲基、乙基、

正丙基、异丙基和正丁基。式(5)中的 $R_9$ 可以任意选自上述所列举的取代基和氢原子中,但是从高分子化合物的生产(聚合性)的观点出发,优选为氢原子或甲基。

[0125] 根据本实施方案的壳状配体20优选为包含具有与结合部30一起的由式(6)~(8)中的任一个所示的结构单元的高分子部40的共聚物。

[0126] (高分子部)

[0127] 如图1C所示,壳状配体20中的高分子部40(有机高分子部40)具有构成直链状或支链状壳结构的高分子链,并且高分子链具有结合臂43。结合臂43是与结合部30结合有关的部分,并且相当于图1B所示的结合部30的结合臂33。

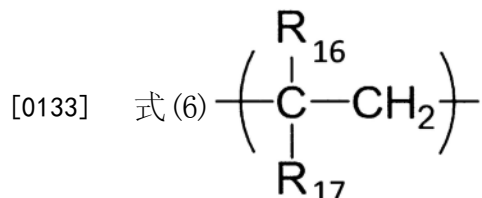
[0128] 高分子部40(有机高分子部40)可以具有多个结合臂33。高分子部40(有机高分子部40)与相邻的高分子部40(有机高分子部40)折叠而相互缠绕,形成有机高分子网络,构成壳状配体20。

[0129] 如图1C所示,不连续部40d是相邻的有机高分子40之间的间隙,并且可以具有多种形态,包括直链状或支链状的狭缝型以及对应于构成壳结构的有机高分子链的网格的独立的开口型。

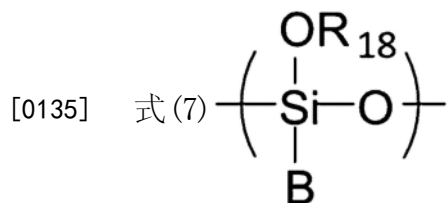
[0130] 此外,根据本实施方案的壳状配体20在连接部30j包含有机基团30a。有机基团30a与介质中存在的聚合性化合物50相容混合,并且使由壳状配体20配位的纳米颗粒10在介质中的分散稳定化。

[0131] 壳状配体20中的高分子部40可以为具有由以下式(6)~(8)中任一个所示的结构单元的聚合物。具有式(6)的结构单元的高分子部40也可以称为有机高分子部40,并且具有式(7)或式(8)的结构单元的高分子部44也可以称为有机硅高分子部44。

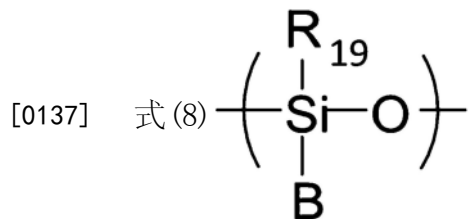
[0132] [化学式6]



[0134] [化学式7]



[0136] [化学式8]



[0138] 在式(6)~(8)中, $R_{16}$ 和 $R_{18}$ 各自独立地表示氢原子和烷基中的任一者, $R_{17}$ 表示烷基、羧酸酯基、羧酸酰胺基、烷氧基和芳基中的任一者。在式(6)~(8)中, $R_{19}$ 表示烷基,和B表

示与一个结合部的结合臂。

[0139] 壳状配体20也视为具有由式(1)~(5)所示的结构单元的至少一者的结合部30和具有由式(6)~(8)所示的结构单元的至少一者的高分子部40(有机高分子部40)的共聚物。因此,壳状配体20也可以称为共聚物20。

[0140] 式(6)中, $R_{16}$ 表示氢原子和烷基中的任一者, $R_{17}$ 表示烷基、羧酸酯基、羧酸酰胺基、烷氧基和芳基中的任一者。

[0141] 式(6)中, $R_{16}$ 中的烷基优选为碳原子数为1~4的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基。式(6)中,从共聚物的生产(聚合性)的观点出发, $R_{16}$ 优选表示氢原子或甲基。

[0142] 式(6)中, $R_{17}$ 中的烷基优选为碳原子数为1~30的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基、正癸基、正十六烷基、十八烷基、二十二烷基和三十烷基。

[0143] 式(6)中, $R_{17}$ 中的芳基可以为如苯基、1-萘基或2-萘基等芳基。

[0144] 式(6)中, $R_{17}$ 中的羧酸酯基可以为 $-COOR_{24}$ 。 $R_{24}$ 表示碳原子数为1~30的烷基、苯基和碳原子数为1~30的羟烷基中的任一者。 $R_{17}$ 中的羧酸酯基可以为如甲酯基、乙酯基、正丙酯基、异丙酯基、正丁酯基、叔丁酯基、辛酯基、2-乙基己酯基、十二烷基酯基、十八烷基酯基、二十二烷基酯基、三十烷基酯基、苯酯基或2-羟乙基酯基等酯基。

[0145] 式(6)中, $R_{17}$ 中的羧酸酰胺基可以为 $-CO-NR_{25}R_{26}$ 。 $R_{25}$ 和 $R_{26}$ 各自独立地表示氢、碳原子数为1~30的烷基和苯基中的任一者。 $R_{17}$ 中的羧酸酰胺基可以为如N-甲基酰胺基、N,N-二甲基酰胺基、N,N-二乙基酰胺基、N-异丙基酰胺基、N-叔丁基酰胺基、N-正癸基酰胺基、N-正十六烷基酰胺基、N-十八烷基酰胺基、N-二十二烷基酰胺基、N-三十烷基酰胺基或N-苯基酰胺基等酰胺基。

[0146] 式(6)中, $R_{17}$ 中的烷氧基可以为碳原子数为1~30的烷氧基或碳原子数为1~30的羟基烷氧基。 $R_{17}$ 中的烷氧基可以为如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、正己氧基、环己氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基、十二烷氧基、十八烷氧基、二十二烷氧基、三十烷氧基或2-羟基乙氧基等烷氧基。

[0147] 式(6)中, $R_{17}$ 中的取代基可以进一步被取代。在这种情况下,可以被取代的取代基可以为烷氧基如甲氧基或乙氧基,氨基如N-甲基氨基或N,N-二甲基氨基,酰基如乙酰基,或者卤素原子如氟原子或氯原子。

[0148] 式(6)中, $R_{16}$ 和 $R_{17}$ 可以从上述所列举的取代基中任意选择,并且可以根据预期用途选择合适的取代基。例如,当高疏水性介质中使用光响应性材料时,优选选择具有长链有机基团的取代基以改善分散性和稳定性。

[0149] 式(7)中, $R_{18}$ 可以任意选自上述所列举的取代基和氢原子中,并且从共聚物的生产(聚合性)的观点出发,优选为甲基或乙基。

[0150] 此外, $Si-OR_{18}$ 键可以水解而形成 $Si-O-Si$ 键。 $Si-O-Si$ 键可以通过分子间缩合反应或分子内缩合反应而形成。

[0151] 式(7)中, $R_{18}$ 可以任意选自上述所列举的取代基中,并且可以根据预期用途选择适当的取代基。

[0152]  $R_{19}$ 中的烷基可以为碳原子数为1~30的烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基。

[0153] 例如,当在高疏水性介质中使用光响应性材料时,优选选择具有长烷基链的取代基以改善分散性和稳定性。

[0154] 壳状配体20的共聚比对应于包含由式(1)~(3)中任一个所示的结构单元的结合部30的总摩尔数M30与包含由式(7)或式(8)所示的结构单元的有机硅高分子部44的总摩尔数M44的比值M30/M44。壳状配体20的共聚比优选为0.01/99.99以上且50/50以下,更优选为1/99以上且30/70以下。共聚组成比在这样的范围内导致与纳米颗粒10强配位的壳状配体20。

[0155] 在本实施方案中,共聚物中的由式(1)~(3)中的任一个所示的结构单元与由式(6)~(8)中的任一个所示的结构单元的摩尔比优选为2.0/98以上且50/50以下。上述摩尔比更优选为6/94以上且45/55以下,还更优选为10/90以上且40/60以下。

[0156] 共聚组成比在上述范围内导致壳状配体与纳米颗粒稳定地配位以及组成和晶体结构稳定的光响应性纳米晶体。本说明书中,光响应性纳米颗粒也可以称为光响应性纳米晶体、光响应性纳米颗粒、或者简单为纳米颗粒或纳米晶体。

[0157] 对应于高分子化合物的壳状配体20的量根据纳米颗粒10、结合部30和高分子部40的种类和用途适当地调整,并且相对于100质量份纳米颗粒10的含量,优选为1质量份以上且1000质量份以下。另外,壳状配体20的含量优选为3质量份以上且500质量份以下,更优选为10质量份以上且300质量份以下。小于1质量份的壳状配体20的含量会导致不充分的作为壳的效果和未改善的稳定性。大于1000质量份的壳状配体20的含量会导致在介质中的溶解性和分散性降低的壳状配体20和稳定性未加改善的光响应性材料。大于1000质量份的壳状配体20的含量会导致粘度增大的墨组合物。当在共混时的聚集、反应和分解等可忽略时,墨组合物的各组分含量可以认为是投入量。

[0158] 墨组合物200的壳状配体20的含量通过包含纳米颗粒10和壳状配体20的混合物的TG-DTA测定来确定。包含纳米颗粒10和壳状配体20的混合物可以通过向墨组合物中加入混合物的不良溶剂,沉淀并干燥混合物来生产。对于包含有机组分的纳米颗粒10,可以通过单独测定有机组分的含量并从墨组合物200的比率中减去该含量,确定壳状配体20的含量。纳米颗粒10包含有机组分的情况包括钙钛矿型量子点的A位点为有机化合物的情况在内。

[0159] 壳状配体20可以通过在合成纳米颗粒10后使壳状配体20替代后述的配体的方法;或在合成纳米颗粒10的期间使壳状配体20共存用于配位的方法等,与纳米颗粒10的表面配位。当壳状配体20替代如上所述配体配位时,过量的游离配体可以通过离心分离去除。

[0160] 下面将详细地描述包含高分子部40(有机高分子部40)的壳状配体20的生产方法。包含高分子部40(有机高分子部40)的壳状配体20在本说明书中也可以称为壳状配体20。

[0161] 壳状配体20可以通过生产具有上述结构的壳状配体20的任意方法来生产,例如通过以下方法(i)或(ii)来生产。

[0162] (i)壳状配体20可以通过如下方法生产:生产具有对应于式(1)~(3)中的一个的结构单元的单体,然后使该单体聚合。(ii)壳状配体20可以通过如下方法生产:合成高分子主链,然后将式(1)~(3)中的一个的呈两性离子性的部位结合至高分子主链。

[0163] 从单体的可获得性和官能团的量的控制观点出发,优选生产方法(i)。下面将详细地描述使用方法(i)合成包括由式(1)所示的结构单元的壳状配体20的方法。

[0164] 用于向壳状配体20中引入由式(1)所示的结构单元的单体可以为根据连接基团A<sub>1</sub>

的结构的各种衍生物中的一种。用于向壳状配体20中引入由式(1)所示的结构单元的单体可以为乙烯基醚衍生物、丙烯酸酯衍生物、甲基丙烯酸酯衍生物、 $\alpha$ -烯烃衍生物或芳香族乙烯基衍生物等。从单体的生产容易性的观点出发,这种单体优选为丙烯酸酯衍生物或甲基丙烯酸酯衍生物。

[0165] 相应的丙烯酸酯衍生物或甲基丙烯酸酯衍生物可以通过以下文献中描述的方法来生产。

[0166] K.Ishihara等人,《《高分子杂志》》,(日本),聚合物科学学会(the Society of Polymer Science),日本,1990年,第22卷第355-360页。

[0167] 单体的聚合方法可以为自由基聚合或离子聚合,或者以分子量分布控制或结构控制为目的的活性聚合。在工业上,优选使用自由基聚合。

[0168] 自由基聚合可以通过使用自由基聚合引发剂、通过用如放射线或激光等光照射、通过光聚合引发剂和用光照射的组合使用或通过加热等来进行。自由基聚合引发剂可以为能够产生自由基并且引发聚合反应的任意自由基聚合引发剂,并且选自通过热、光、辐射、或氧化还原反应等的作用产生自由基的化合物。

[0169] 其实例包括偶氮化合物、有机过氧化物、无机过氧化物、有机金属化合物和光聚合引发剂。

[0170] 更具体地,自由基聚合引发剂可以为偶氮化合物如2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)或2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈),有机过氧化物如过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化新戊酸叔丁酯或过氧化异丙基碳酸叔丁酯,无机过氧化物如过硫酸钾或过硫酸铵,氧化还原引发剂如过氧化氢-铁(II)盐体系、BPO-二甲基苯胺体系或铈(IV)盐-醇体系等。光聚合引发剂可以为苯乙酮、安息香醚或缩酮等。这些自由基聚合引发剂可以以其两种以上的组合使用。

[0171] 乙烯基单体的聚合温度具有根据所使用的聚合引发剂的种类的优选温度范围,没有特别限定。然而,聚合通常在 $-30^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $40^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的范围的温度下进行。

[0172] 相对于100质量份上述单体,聚合引发剂的使用量优选调节至0.1质量份以上且20质量份以下的范围内,以生产具有目标分子量分布的壳状配体20。

[0173] 聚合方法可以是溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合、分散聚合、沉淀聚合或本体聚合等,但不限于此。

[0174] 根据需要,得到的壳状配体20可以进行纯化。纯化方法可以为再沉淀、渗析或柱层析等,但不限于此。

[0175] 如此生产的壳状配体20的结构可以通过各种仪器分析来鉴定。核磁共振分光计(NMR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)或电感耦合等离子体发射分光计(ICP-AES)等可以用作分析仪器。

[0176] 共聚物通过生产具有上述结构的共聚物的任意方法来生产,并且以与上述壳状配体20相同的方式来生产。

[0177] 例如,共聚物可以通过生产具有对应于式(1)~(3)中的至少一个的结构单元的单体和对应于式(4)的单体,然后使这些单体中的至少一者聚合来生产。

[0178] 此时,可以进一步加入除了具有对应于式(1)~(3)中的至少一个的结构单元的单体和对应于式(6)的单体以外的聚合性单体用于聚合。

[0179] (非壳状配体)

[0180] 根据本实施方案的光响应性材料100可以包括与包含具有钙钛矿型晶体结构的半导体纳米颗粒的核的表面结合的非壳状配体。非壳状配体可以进一步改善稳定性,例如分散稳定性或光谱特性。非壳状配体可以包括选自自由如羧酸、磺酸或膦酸等酸,如氨或胺等碱、甜菜碱基团及其盐或离子组成的组中的至少一种化合物或离子。从分散稳定性的观点出发,非壳状配体优选为选自自由有机酸、有机碱、其盐或离子、和甜菜碱基团组成的组中的至少一种化合物或离子。

[0181] 有机酸例如为碳原子数为1~30的支链状或直链状脂肪酸。脂肪酸可以是饱和的或不饱和的。特别地,从在溶剂中的溶解性和稳定性的观点出发,优选直链状脂肪酸,更优选油酸。

[0182] 有机酸盐中的盐组分可以是任意的金属阳离子。有机酸盐中的盐组分优选为碱金属阳离子或碱土金属阳离子,更优选为碱金属阳离子。碱金属阳离子中,优选钠和钾,更优选钠。

[0183] 有机碱例如为碳原子数为1~30的支链状或直链状有机碱。有机碱可以是饱和的或不饱和的。特别地,从在溶剂中的溶解性和稳定性的观点出发,优选直链状有机碱,更优选油胺。

[0184] 甜菜碱基团可以为具有磷酸酯甜菜碱基团、硫代甜菜碱基团或羧基甜菜碱基团的化合物。从在溶剂中的溶解性和稳定性的观点出发,优选为具有磷酸酯甜菜碱基团或硫代甜菜碱基团的化合物。

[0185] 非壳状配体可以单独使用,或以其两种以上的组合使用。

[0186] (聚合引发剂)

[0187] 在聚合反应中,通常组合使用聚合引发剂和聚合性化合物。聚合引发剂是通过活性能量射线照射或热而产生用于引发聚合反应的活性种的化合物,可以使用公知的聚合引发剂。用于引发聚合反应的主要活性种可以为产生自由基的自由基聚合引发剂和产生酸的阳离子聚合引发剂。这些可以组合使用。通过活性能量射线照射产生自由基的自由基光聚合引发剂例如为,如二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、苄基甲基缩酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷、低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]或2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基]-2-甲基丙-1-酮等苯乙酮类;如苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚或苯偶姻异丁基醚等苯偶姻类;如2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦或双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等膦类;或苯基乙醛酸甲酯。

[0188] 在自由基光聚合引发剂中,优选以氨基酮类代表的苯乙酮类、膦类或肟酯化合物。这些可以根据固化产物所要求的特性单独或组合使用。在使用自由基聚合引发剂时,相对于组合物中的总固体量100质量份,自由基聚合引发剂的量优选范围为0.01~100质量份,更优选为0.1~50质量份。

[0189] (聚合性化合物)

[0190] 墨组合物200包含聚合性化合物50。聚合性化合物50在接受如光或热等能量时经历聚合,并且对墨组合物200赋予粘度并使墨组合物200固化。聚合性化合物50可以为自由基聚合性化合物或阳离子聚合性化合物。这些可以单独使用或以其两种以上的组合使用。

此外,可以使用光聚合性化合物或热聚合性化合物。

[0191] 自由基聚合性化合物例如为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物、双官能(甲基)丙烯酸酯化合物、三官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物、具有羧基的(甲基)丙烯酸酯化合物、或乙烯基化合物等。

[0192] 单官能(甲基)丙烯酸酯例如为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、二环戊烯(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、甲氧基三甘醇(甲基)丙烯酸酯、(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲基(甲基)丙烯酸酯、(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲基(甲基)丙烯酸酯、或环状三羟甲基丙烷缩甲醛(甲基)丙烯酸酯。

[0193] 双官能(甲基)丙烯酸酯化合物例如为1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)200二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)300二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)400二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)600二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)400二(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)700二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇PO改性二(甲基)丙烯酸酯、EO改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、PO改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、或新戊二醇羟基新戊酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0194] 三官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物例如为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷EO改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷PO改性三(甲基)丙烯酸酯、甘油丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯或EO改性季戊四醇四丙烯酸酯。

[0195] 具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物例如为如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯或(甲基)丙烯酸6-羟基己酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯,2-羟基乙基丙烯酰磷酸酯,邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙酯,己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯,二丙二醇(甲基)丙烯酸酯,脂肪酸改性(甲基)丙烯酸缩水甘油酯,聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯,聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯。

[0196] 具有羧基的(甲基)丙烯酸酯化合物例如为 $\beta$ -羧基乙基(甲基)丙烯酸酯、琥珀酸单(甲基)丙烯酰氧基乙酯或 $\omega$ -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯。

[0197] 乙烯基化合物例如为乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙酯或N-乙烯基吡咯烷酮。

[0198] 阳离子聚合性化合物可以为光聚合型或热聚合性型。这些可以单独使用或以其两种以上的组合使用。典型的阳离子聚合性化合物例如为环氧化合物、氧杂环丁烷化合物或乙烯基醚化合物。

[0199] 相对于200质量份墨组合物,包含自由基聚合性化合物和阳离子聚合性化合物的聚合性化合物的使用量优选范围为1~99质量份,更优选为3~90质量份,还更优选为5~80质量份。

[0200] (溶剂)

[0201] 墨组合物200可以根据需要包含溶剂90。溶剂90例如为,如戊烷或己烷等烷烃类;如环戊烷或环己烷等环烷烃类;如乙酸乙酯、乙酸丁酯或乙酸苄酯等酯类;如乙醚或四氢呋喃等醚类;如环己酮或丙酮等酮类,如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇或己醇等醇类。溶剂也可以为如二甘醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯或二丙二醇甲醚乙酸酯等单乙酸酯化合物,如1,4-丁二醇二乙酸酯或丙二醇二乙酸酯等二乙酸酯化合物,或如甘油基三乙酸酯等三乙酸酯化合物。

[0202] 为了在聚合性化合物50固化之前容易地除去溶剂,溶剂90的沸点为300℃以下。溶剂90也可以称为溶剂介质90。

[0203] (其它添加剂)

[0204] 在本实施方案中,根据需要,墨组合物可以与脱氧剂、抗氧化剂、如氧化钛等散射剂、表面活性剂、杀真菌剂、光稳定剂、赋予其它特性的添加剂或稀释溶剂等一起以混合物使用。

[0205] (波长转换构件)

[0206] 根据本实施方案的波长转换构件是通过在图8A所示的共分散状态下使含有光响应性材料100和聚合性化合物50的墨组合物200(上述墨组合物200)固化而在基板上生成的构件。波长转换构件具有由其它构件支承的层的形式,并且如图8B所示可以称为波长转换层520。支承形式包括层状形式和分散在基质材料中的分散形式。波长转换层520可以通过将墨组合物200施涂到支承构件(基板)上并且使该组合物固化而生成的膜、片材或图案化像素。

[0207] (波长转换层的形成方法)

[0208] 波长转换层520可以通过例如将光响应性材料组合物施涂到基板上、根据需要将光响应性材料组合物预干燥并且将光响应性材料组合物加热或用活性能量射线照射光响应性材料组合物以使膜固化的方法等任意方法来形成。固化后的波长转换层的厚度优选在0.1~200μm的范围内,更优选为1~100μm。

[0209] 活性能量射线照射中的活性能量射线适当地选自如热射线、紫外光、可见光、近红外光或电子束等的通过聚合、交联或干燥等而降低流动性并促进固化的电磁波。用于施加活性能量射线的光源优选为在100~450nm的波长区域具有主发射波长的光源。这样的光源例如为超高压汞灯、高压汞灯、中压汞灯、汞氙灯、金属卤化物灯、高功率金属卤化物灯、氙灯、脉冲氙灯、氙灯、荧光灯、ND-YAG三谐波激光器、HE-CD激光器、氮激光器、XE-C1准分子激光器、XE-F准分子激光器、半导体泵浦固态激光器和发射波长为365nm、375nm、385nm、395nm或405nm等的LED灯光源。

[0210] <第二实施方案>

[0211] 图2是根据第二实施方案的墨组合物200的分散状态的图。如图2所示,根据本实施方案的墨组合物200中,壳状配体20覆盖纳米颗粒10的整个球体(对应于 $4\pi$ 的立体角)。根据本实施方案的墨组合物200与根据第一实施方案的墨组合物200的不同之处在于,与介质中

的聚合性化合物50相容的有机基团40a衍生自高分子部40(有机高分子部40),并且不包含衍生自结合部30的有机基团。

[0212] 如根据第一实施方案的壳状配体20中一样,根据本变形实施方案的壳状配体20至少具有与纳米颗粒10配位的部分。墨组合物220中的壳状配体20具有不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)。不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)具有通过沿着壳状配体20的壳在不同方向上延伸的直链状高分子部40(有机高分子部40)重叠而形成的网格状的孔。

[0213] <第一参考实施方案>

[0214] 图3A和图3B是根据第一参考实施方案的墨组合物800在制备后即刻(图3A)和经时后(图3B)的分散状态的图。相当于根据本参考实施方案的墨组合物800的量子点QD的纳米颗粒10具有甜菜碱结构30b,但是没有壳状配体20,并且仅具有直链状骨架或支链状骨架的非壳状配体60配位。仅从纳米颗粒10的表面呈基本上放射状延伸的非壳状配体60与纳米颗粒10的表面配位。

[0215] 因此,尽管墨组合物800中的非壳状配体60具有有机基团60a,但是与根据第一实施方案的墨组合物200相比,非壳状配体60在配位方面与纳米颗粒10不是强配位。结果,据推测墨组合物800容易受到包含极性分子的溶剂90攻击,并且纳米颗粒10可以部分地具有半导体组成的变化。另外,墨组合物800中,非壳状配体60具有有机基团60a,但是容易与纳米颗粒10分开,在介质中不能具有与聚合性化合物50的充分的相容性。因此,据推测,如图3B所示,纳米颗粒10会聚集。纳米颗粒10的聚集形成粗的二次颗粒,并且认为是造成量子限域效应和与发光相关的量子产率降低的原因。

[0216] <第三实施方案>

[0217] 图4A是根据第三实施方案的墨组合物220(光响应性组合物220)的分散状态的图。

[0218] 墨组合物220由于其中包含的聚合性化合物的聚合而使其粘度增大并固化。因此,对应于固化前的阶段的图4A中的墨组合物220处于具有流动性的墨的形态,因此也可以称为墨组合物220。固化也可以称为固体化(solidifying)。墨组合物220包含光响应性材料100和聚合性化合物50,并且也可以称为发光性组合物220或光响应性组合物220。墨组合物220包含共分散在溶剂90中的光响应性材料100和聚合性化合物50。

[0219] 如图4A所示,根据本实施方案的墨组合物220中,壳状配体20覆盖纳米颗粒10的整个球体(对应于 $4\pi$ 的立体角)。在根据本实施方案的墨组合物220中,与介质中包含的聚合性化合物50相容的有机基团40a是高分子部40(有机高分子部40)中包含的结构的一部分。

[0220] 根据本变形实施方案的壳状配体20至少具有与纳米颗粒10配位的部分。墨组合物220中的壳状配体20具有不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)。不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)具有通过沿着壳状配体20的壳在不同方向上延伸的直链状高分子部40(有机高分子部40)重叠而形成的网格状的孔。

[0221] 还包括具有有机基团作为各个结合部的结构的一部分的实施方案作为本实施方案的变形实施方案。在这种变形实施方案(未示出)中,有机基团通过由高分子部构成的网状结构的网格向壳状配体的外侧突出。

[0222] 墨组合物220通过经由聚合使聚合性化合物50固化而构成膜状的波长转换部526。

[0223] <第四实施方案>

[0224] 图4B示出根据第四实施方案的显示元件500的截面结构。

[0225] 显示元件500包括在层叠方向D1上层叠的发光层510、电介质多层膜517和波长转换层520。层叠方向D1的下游侧对应于观看显示元件上的图像的使用者所处的一侧。波长转换层520通过分隔像素的黑矩阵BM与对应于相邻元件的波长转换层分开。

[0226] 如上所述,通过如光聚合处理等聚合处理,墨组合物220与聚合性化合物50一起固化。使墨组合物220固化并且构成满足预定尺寸的显示元件500的波长转换层520。因此,波长转换层520是通过与聚合性化合物50一起固化而固体化的层。

[0227] 发光层510相当于发出第一波长 $\lambda_1$ 的光L1的光源。波长转换层520在发光层510的一侧具有与发光层510光学耦合的光学耦合面522,并且在发光层510的相对侧具有通过波长转换层520转换以提取二次光L2的提取面524。

[0228] 根据本实施方案的波长转换层520接收透过电介质多层膜917传播的波长 $\lambda_1$ 的一次光L1。电介质多层膜517向显示元件500提供来自发光层510的一次光的光谱透射特性和在波长转换层520中发射出的波长 $\lambda_2$ 的二次光L2的光谱反射特性。二次光L2的波长 $\lambda_2$ 比一次光L1的波长 $\lambda_1$ 长。

[0229] 电介质多层膜917可以替换为对由发光层510发射的第一波长 $\lambda_1$ 的光为光学透过性的其它光学构件。另外,可以在提取面524的前方(与发光层510相对的一侧)配置其它光学构件(未示出)。

[0230] ((储存方法))

[0231] 光响应性纳米颗粒的光响应性不仅容易因极性溶剂而劣化,还容易因光或热而劣化。因此,根据本实施方案的墨组合物220和光响应性材料100优选储存在冰箱或遮蔽外部光的暗室中。这可以减少根据本实施方案的墨组合物220和光响应性材料100在储存期间由于光或热引起的劣化。

[0232] ((测定方法))

[0233] 各种物性可以如下所述来测定。

[0234] ((分子量分布的测定))

[0235] 壳状配体的分子量分布可以通过凝胶渗透色谱(GPC)以单分散聚(甲基丙烯酸甲酯)的形式计算。例如可以如下通过GPC测定分子量。

[0236] 将样品以样品浓度为1质量%加入到下述洗脱液中,在室温下放置24小时以使样品溶解。将所得的溶液通过孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的耐溶剂膜滤器过滤以制备样品溶液,将其在以下条件下进行测定:

[0237] 设备:Agilent 1260无限系统(由Agilent Technologies制造)

[0238] 柱:PFG分析线性M柱(由PSS制造)

[0239] 洗脱液:2,2,2-三氟乙醇

[0240] 流速:0.2mL/分钟

[0241] 烘箱温度:40°C

[0242] 样品注入量:20 $\mu\text{L}$

[0243] 用标准聚(甲基丙烯酸甲酯)树脂(由Agilent Technologies制造的EasiVial PM Polymer Standard Kit)制作的分子量校准曲线用于计算样品的分子量分布。

[0244] ((组成分析))

[0245] 壳状配体的组成可以通过核磁共振 (NMR) 进行分析。例如,用由JEOL Ltd.制造的ECA-600 (600MHz) 测定<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR光谱。在包含四甲基硅烷作为内标物质的氘代溶剂中,在25℃下进行测定。在内标四甲基硅烷为0的化学位移值的情况下,化学位移值读取为ppm位移值( $\delta$ 值)。

[0246] ((晶体结构分析))

[0247] 纳米颗粒10的晶体结构和组成可以通过X射线光电子能谱 (XPS) 进行分析。例如,可以通过使用RINT 2100(由Rigaku Corporation制造)测定X射线衍射图来分析晶体结构。

[0248] ((组成分析))

[0249] 纳米颗粒10的组成可以通过XPS和ICP光谱法进行分析。A和B的摩尔比可以由XPS的信号强度测定,并且X的浓度可以由ICP光谱法(例如,CIRO5 CCD(由SPECTRO制造))的发光强度测定。

[0250] ((确认配体与纳米颗粒配位的方法))

[0251] 可以通过红外吸收光谱 (IR) 确认壳状配体20是否与纳米颗粒10配位。在墨组合物的IR吸收光谱的测定中观察到的结合部的信号显示了壳状配体20与纳米颗粒10配位。此时,配位可以使结合部的信号偏移几纳米。纳米颗粒也可以称为光响应性纳米颗粒、光响应性纳米晶体、发光性纳米颗粒、发光性纳米晶体或纳米晶体。

[0252] 还可以通过用透射电子显微镜 (TEM) 观察来确认配位。通常,以规则排列的形式观察到具有钙钛矿型晶体结构的光响应性纳米颗粒。然而,当壳状配体配位时,壳状配体之间的空间排斥或壳状配体与基板之间的空间排斥扰乱排列。可以在这方面确认配位。

[0253] ((光响应性纳米颗粒的含量))

[0254] 光响应性材料或光响应性组合物中的光响应性纳米颗粒的含量可以通过ICP光谱法和NMR来测定。例如,Pb的量由ICP光谱法的发光强度测定,配体的量由NMR的信号强度测定。光响应性纳米颗粒的含量可以由通过上述方法得到的光响应性纳米颗粒的组成信息确定。

[0255] ((高分子化合物的含量))

[0256] 光响应性材料或光响应性组合物中的高分子化合物的含量可以由上述TG-DTA测定或NMR的积分强度确定。

[0257] ((高分子化合物中的甜菜碱基团的含量))

[0258] 高分子化合物中的甜菜碱基团的含量可以由该高分子化合物中的甜菜碱部与其它部位的NMR的积分强度比确定。

[0259] ((每1g光响应性纳米颗粒的甜菜碱基团的毫摩尔数))

[0260] 每1g光响应性纳米颗粒的甜菜碱基团的毫摩尔数可以由通过上述方法确定的光响应性纳米颗粒的含量、高分子化合物的含量、以及高分子化合物中的甜菜碱基团的含量来算出。

[0261] (季铵盐中的阴离子种的分析)

[0262] 季铵盐中的阴离子种可以通过燃烧—离子色谱法来分析。在含氧气的空气流中燃烧样品,回收逸出的气体,并通过离子色谱分离和定量所产生的离子来分析阴离子种。例如,可以使用自动样品燃烧系统AQF-2100(由Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制造)和离子色谱仪IC-2010(由Tosoh Corporation制造)。

[0263] <第五实施方案>

[0264] 接着,使用图5A、图5B及图5C描述根据第五实施方案的墨组合物330。

[0265] 根据本实施方案的墨组合物330与根据第一实施方案的墨组合物200和根据第二实施方案的墨组合物220的不同之处在于,包含季铵盐作为呈两性离子性的结构单元。

[0266] (壳状配体)

[0267] 如图5A所示,根据本实施方案的墨组合物330包括光响应性纳米颗粒10和在多个位置与纳米颗粒10的表面配位而结合的壳状配体20。壳状配体20具有包含季铵盐30b的多个结合部30,以及经由多个结合部30在多个位置与纳米颗粒10结合的高分子部40。

[0268] 季铵盐30b是指被含碳取代基四取代的氮分子的阳离子与其它阴离子的盐。如图5B所示,结合部30包括与纳米颗粒10结合相关的季铵盐30b,以及与高分子部40结合相关的在末端包括结合臂33的连接部30j。此外,如图5A~图5C所示,结合部30和高分子部40中的至少一者具有有机基团30a或40a。有机基团30a通过构成壳状配体20的高分子部40的不连续部40d延伸至壳的外侧。高分子部40彼此不连接的部分在图1B中示出为不连续部40d。不连续部40d可以在壳状配体20中以网络形状或线状延伸,或者可以作为在以二维形状扩展的高分子部40的一部分中开口的独立的孔离散地存在。

[0269] 图5A所示的墨组合物330由于以覆盖纳米颗粒10的方式配位的壳状配体20的有机基团30a和40a,在含有介质90和聚合性化合物50的介质中稳定分散。本发明人推测这是有机基团30a和40a以对聚合性化合物50适当的亲和性(混溶性)与介质中的聚合性化合物50相容带来的结果。在本说明书中,结合部30与纳米颗粒10之间的结合对应于由于静电相互作用而产生的离子键。换句话说,结合部30和纳米颗粒10之间的结合可以区别于共价键,并且可以对应于非共价键。

[0270] 有机基团30a和40a延伸至壳状高分子部40的外侧。推测这是由于有机基团30a和40a与季铵盐30b之间的极性不同引起的。更具体地,结合部30通过强极性的季铵盐30b与纳米颗粒10配位,并且极性相对低的有机基团30a和40a呈基本上放射状地延伸至其中介质90和聚合性化合物50存在的介质侧。

[0271] 从壳状配体20延伸的有机基团30a和40a在介质中与聚合性化合物50相容地混合,因此纳米颗粒10不太可能发生聚集。此外,从壳状配体20延伸的有机基团30a和40a与介质中的聚合性化合物50相容地混合,并且即使当纳米颗粒10接近介质90中的极性分子或聚合性化合物50时,纳米颗粒10也被壳状配体20保护。

[0272] 如图5A所示,被配位的壳状配体20包围的光响应性纳米颗粒10分散在介质90中,并且被壳状配体20保护免受介质90和后述的聚合性化合物的影响。纳米颗粒10还可以被保护免受分散或溶解在介质90中的分散组分或溶解组分(未示出)的攻击。

[0273] 包括包含季铵盐30b的结构单元的壳状配体20可以与纳米颗粒10(发光性纳米晶体)的表面强配位。

[0274] 另外,因为壳状配体20在同一分子中具有多个季铵盐30b,因此即使一些刺激使一些配位从纳米颗粒10的表面部分脱离,壳状配体20也能够容易地再次配位。此外,高分子部40中的高分子链履行作为纳米颗粒10的核的壳的保护功能,并且减少如极性溶剂等物质对纳米颗粒10的影响。据认为这改善作为发光性纳米晶体的纳米颗粒10的结构和组成的稳定性,并且改善发光特性的稳定性。

[0275] <第六实施方案>

[0276] 接着,下面参照图6A、图6B及图6C描述根据第六实施方案的墨组合物400。

[0277] 根据本实施方案的墨组合物400与根据第一、第三和第五实施方案的墨组合物200、220和330的不同之处在于,墨组合物400包括有机硅高分子部44,有机硅高分子部44包含有机硅高分子化合物作为对应于高分子部的结构单元。

[0278] (有机硅高分子部)

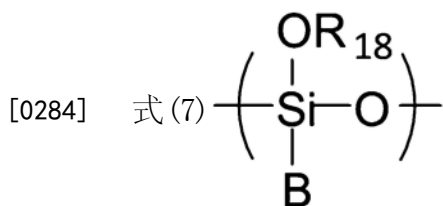
[0279] 如图6A和6C所示,根据本实施方案的壳状配体20中的有机硅高分子部44具有构成直链状或支链状壳结构的高分子链。高分子链具有结合臂43。结合臂43是与结合部30结合有关的部分,并且相当于图6B所示的结合部30的结合臂33。具有有机硅高分子部44的壳状配体20和有机硅高分子部44也可以称为二氧化硅壳44。

[0280] 有机硅高分子部44可以具有多个结合臂33。有机硅高分子部44和相邻的有机硅高分子部44折叠并相互缠绕,形成构成壳状配体20的有机高分子网络。

[0281] 图6A所示的不连续部44u是相邻的有机高分子40之间的间隙,并且可以具有多种形态,包括直链状或支链状的狭缝型以及对应于构成壳结构的有机高分子链的网格的独立的开口型。

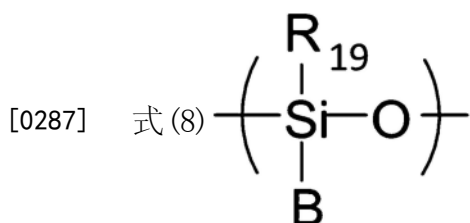
[0282] 有机硅高分子部44包含具有连接至主链的Si-O-的聚硅氧烷化合物。有机硅高分子部44可以为具有由式(7)和式(8)中的至少一个所示的结构单元的共聚物,并且优选包含具有由式(7)和式(8)所示的结构单元的共聚物。有机硅高分子部44也可以称为聚硅氧烷化合物部44或有机硅化合物部44。

[0283] [化学式9]



[0285] 式(7)中, $R_{18}$ 表示氢原子和烷基中的任一者,和B表示与一个结合部的结合臂。

[0286] [化学式10]



[0288] 式(8)中, $R_{19}$ 表示烷基,B表示与一个结合部的结合臂。

[0289] 式(7)中, $R_{18}$ 可以任意选自上述所列举的取代基和氢原子中,并且从共聚物的生产(聚合性)的观点出发,优选为甲基或乙基。

[0290] 此外,Si-OR<sub>18</sub>键可以水解而形成Si-O-Si键。Si-O-Si键可以通过分子间缩合反应或分子内缩合反应而形成。

[0291] 式(7)中, $R_{18}$ 可以任意选自上述所列举的取代基中,并且可以根据预期用途选择适当的取代基。

[0292]  $R_{19}$ 中的烷基可以为碳原子数为1~30的烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。其实例

包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基。

[0293] 式(7)中, $R_{18}$ 可以任意选自上述所列举的取代基和氢原子中,并且从共聚物的生产(聚合性)的观点出发,优选为甲基或乙基。

[0294] 此外, $Si-OR_{18}$ 键可以水解而形成 $Si-O-Si$ 键。 $Si-O-Si$ 键可以通过分子间缩合反应或分子内缩合反应而形成。

[0295] 式(7)中, $R_{18}$ 可以任意选自上述所列举的取代基中,并且可以根据预期用途选择适当的取代基。

[0296]  $R_{19}$ 中的烷基可以为碳原子数为1~30的烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基。

[0297] 式(7)中, $R_{18}$ 可以任意选自上述所列举的取代基中,并且可以根据预期用途选择适当的取代基。

[0298]  $R_{19}$ 中的烷基可以为碳原子数为1~30的烷基,优选碳原子数为1~4的烷基。其实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基和正丁基。

[0299] 壳状配体20的共聚比对应于包含由式(1)~(5)中任一个所示的结构单元的结合部30的总摩尔数M30与包含由式(7)或式(8)所示的结构单元的有机硅高分子部44的总摩尔数M44的比值M30/M44。壳状配体20的共聚比优选为0.01/99.99以上且50/50以下,更优选为1/99以上且30/70以下。共聚组成比在这样的范围内产生因与纳米颗粒10强配位的壳状配体20而得到的稳定性改善的光响应性材料100。

[0300] 有机硅高分子部44的含量可以根据纳米颗粒10和有机硅高分子部44的种类和用途适当地调整,并且为纳米颗粒10的含量的0.01重量%以上且10重量%以下。有机硅高分子部44的含量优选为0.05重量%以上且5重量%以下,更优选为0.1重量%以上且3重量%以下。当有机硅高分子部44的含量小于0.01重量%时,不能充分地表现出作为壳的效果,并且可能无法维持纳米颗粒10的分散稳定性。有机硅高分子部44的含量大于10重量%会产生在介质中的溶解性和分散性降低的有机硅高分子部以及稳定性未加改善的光响应性材料。

[0301] 有机硅高分子部44可以通过任意方法,例如通过以下的方法来生产。

[0302] 有机硅高分子部44可以通过水解具有连接到甜菜碱结构的烷基硅烷主链的甜菜碱硅烷以形成 $Si-O-Si$ 键来生产。

[0303] 有机硅高分子部44可以通过在合成纳米颗粒10之后配位具有甜菜碱结构30b的硅烷化合物(以下称为甜菜碱硅烷化合物),然后通过水解形成有机硅高分子部44的方法,与纳米颗粒10的表面结合。有机硅高分子部44也可以通过在纳米颗粒10的合成期间使具有甜菜碱结构30b的硅烷化合物共存来结合,并且在纯化后通过水解形成有机硅高分子部的的方法,与纳米颗粒10的表面结合。

[0304] 甜菜碱硅烷化合物可以是以 $SO_3^-$ 基团为季铵部位的抗衡阴离子的硫代甜菜碱硅烷化合物、以 $COO^-$ 基团为季铵部位的抗衡阴离子的羧基甜菜碱硅烷化合物、或以 $HPO_3^-$ 基团为季铵部位的抗衡阴离子的磷酸酯甜菜碱硅烷化合物。

[0305] 硫代甜菜碱硅烷可以例如通过以下文献中描述的方法来生产。

[0306] Langmuir 30.38(2014):11386-11393。

[0307] 硫代甜菜碱硅烷化合物可以通过使氨基烷基硅烷与磺内酯反应来生产。[3-(N,N-二甲基氨基)丙基]三甲氧基硅烷由于形成季铵而优选用作氨基烷基硅烷。磺内酯可以为四

元环或五元环磺内酯。连接季铵部位和其抗衡阴离子部位Y的连接基团A<sub>2</sub>或A<sub>4</sub>的亚烷基中的碳原子数,当使用四元环磺内酯时为3,或者当使用五元环磺内酯时为4。

[0308] 羧基甜菜碱化合物可以例如通过以下文献中描述的方法来生产。

[0309] RSC advances 6.30(2016):24827-24834。

[0310] 磷酸酯甜菜碱硅烷化合物可以例如通过以下文献中描述的方法来生产。

[0311] ACS applied materials&interfaces 2.10(2010):2781-2788。

[0312] 所生产的有机硅高分子部和原料甜菜碱硅烷化合物的结构可以通过各种仪器分析来鉴定。核磁共振分光计(NMR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)或电感耦合等离子体发射分光计(ICP-AES)等可以用作分析仪器。

[0313] 为了使根据本实施方案的光响应性材料成为响应于外部刺激而固化的光响应性材料组合物,还可以使用聚合性单体作为介质。

[0314] <第七实施方案>

[0315] 接着,参照图7描述根据第七实施方案的墨组合物440。

[0316] 如图7所示,在根据本实施方案的墨组合物440中,壳状配体20覆盖纳米颗粒10的整个球体(对应于 $4\pi$ 的立体角)。根据本实施方案的墨组合物440与根据第六实施方案的墨组合物400的不同之处在于,与介质中的聚合性化合物50相容的有机基团44a衍生自有机硅高分子部44,并且不包含衍生自结合部30的有机基团。

[0317] 如根据第六实施方案的壳状配体20中一样,根据本变形实施方案的壳状配体20至少具有与纳米颗粒10配位的部分。墨组合物440中的壳状配体20具有不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)。不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)具有通过沿着壳状配体20的壳在不同方向上延伸的直链状有机硅高分子部44重叠而形成的网格状的孔。

[0318] 同样在根据本实施方案的墨组合物440中,壳状配体20中的有机基团44a确保与介质中的聚合性化合物50的相容性,并且被壳状配体20保护的纳米颗粒10稳定地维持分散状态。

[0319] <第二参考实施方案>

[0320] 图8A和图8B是根据第二参考实施方案的墨组合物900在制备后即刻(a)和12小时后(b)的分散状态的图。纳米颗粒10相当于根据参考实施方案的墨组合物900的量子点QD,具有甜菜碱结构30b,但是没有壳状配体20,并且仅具有直链状骨架或支链状骨架的非壳状配体60配位。仅从纳米颗粒10的表面呈基本上放射状延伸的非壳状配体60与纳米颗粒10的表面配位。

[0321] 因此,尽管墨组合物900中的非壳状配体60具有有机基团60a,但是与根据第六实施方案的墨组合物400相比,非壳状配体60在配位方面与纳米颗粒10不是强结合。结果,据推测墨组合物900容易受到包含极性分子的溶剂90攻击,并且纳米颗粒10可以部分地具有半导体组成的变化。另外,在墨组合物900中,非壳状配体60具有有机基团60a,但是容易与纳米颗粒10分开,在介质中不能具有与聚合性化合物50的充分的相容性。因此,据推测,如图8B所示,纳米颗粒10会聚集。纳米颗粒10的聚集形成粗的二次颗粒,并且认为是造成量子限域效应和与发光相关的量子产率降低的原因。

[0322] <第八实施方案>

[0323] 图9A为根据第三实施方案的墨组合物400的分散状态的图。

[0324] 墨组合物400由于其中包含的聚合性化合物的聚合而使其粘度增大并固化。因此,对应于固化前的阶段的图8A中的光响应性组合物400处于具有流动性的墨的形态,因此也可以称为墨组合物400。固化也可以称为固体化。发光性材料200包含光响应性材料100和聚合性化合物50。发光性材料200包含分散在溶剂90中的光响应性材料100和聚合性化合物50。

[0325] 如图9A所示,在根据本实施方案的墨组合物400中,壳状配体20基本上覆盖纳米颗粒10的整个球体(对应于 $4\pi$ 的立体角)。壳状配体20基本上覆盖纳米颗粒10的整个球体的形式包括其中有机硅高分子部44(高分子部)局部具有不连续部44u的形式。在根据本实施方案的墨组合物400中,与介质中包含的聚合性化合物50相容的有机基团40a是有机硅高分子部44中包含的结构的一部分。

[0326] 根据本变形实施方案的壳状配体20至少具有与纳米颗粒10配位的部分。墨组合物400中的壳状配体20具有不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)。不覆盖纳米颗粒10的一部分的不连续部(未示出)具有通过沿着壳状配体20的壳在不同方向上延伸的直链状有机硅高分子部44重叠而形成的网格状的孔。

[0327] 还包括具有有机基团作为各个结合部的结构的一部分的实施方案作为本实施方案的变形实施方案。在这种变形实施方案(未示出)中,有机基团通过由高分子部构成的网状结构的网格朝向壳状配体的外侧突出。

[0328] 墨组合物400通过经由聚合使聚合性化合物50固化而构成膜状的波长转换部526。

[0329] <第九实施方案>

[0330] 图9B示出根据第九实施方案的显示元件500的截面结构。

[0331] 显示元件500包括在层叠方向D1上层叠的发光层510、电介质多层膜517和波长转换层520。层叠方向D1的下游侧对应于观看显示元件上的图像的使用者所处的一侧。波长转换层520通过分隔像素的黑矩阵BM与对应于相邻元件的波长转换层分开。

[0332] 如上所述,通过如光聚合处理等聚合处理,墨组合物400与聚合性化合物50一起固化。墨组合物400固化并且构成满足预定尺寸的显示元件500的波长转换层520。因此,波长转换层520是通过与聚合性化合物50一起固化而固体化的层。

[0333] 发光层510相当于发出第一波长 $\lambda_1$ 的光L1的光源。波长转换层520在发光层510的一侧具有与发光层510光学耦合的光学耦合面522,并且在发光层510的相对侧具有通过波长转换层520转换以提取二次光L2的提取面524。

[0334] 根据本实施方案的波长转换层520接收透过电介质多层膜917传播的波长 $\lambda_1$ 的一次光L1。电介质多层膜517向显示元件500提供来自发光层510的一次光的光谱透射特性和在波长转换层520中发射出的波长 $\lambda_2$ 的二次光L2的光谱反射特性。二次光L2的波长 $\lambda_2$ 比一次光L1的波长 $\lambda_1$ 长。

[0335] 电介质多层膜917可以替换为对由发光层510发射的第一波长 $\lambda_1$ 的光为光学透过性的其它光学构件。另外,可以在提取面524的前方(与发光层510相对的一侧)配置其它光学构件(未示出)。

[0336] 实施例

[0337] 在下文中将参照第一实施例组(实施例1-1~1-15)更详细地描述本公开,但是本

公开不限于此。

[0338] [高分子化合物a的生产]

[0339] 在配备有冷却管、搅拌器、温度计和氮气导入管的反应容器中装入17.9份2-(甲基丙烯酰氧基)乙基2-(三甲基铵基)乙基磷酸酯、82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯、4.1份偶氮二异丁腈和900份正丁醇,并且进行氮气鼓泡30分钟。将所得反应混合物在氮气气氛下在65℃加热8小时以完成聚合反应。将反应液冷却至室温,并且在减压下蒸发掉溶剂。将所得残余物溶解在氯仿中并通过使用渗析膜(Spectra/Por7 MWC0 1kDa,由Spectrum Laboratories制造)渗析来纯化。在减压下蒸发掉溶剂,并且通过在50℃、0.1kPa以下的减压下干燥,生成高分子化合物1-a。

[0340] 高分子化合物1-a通过上述分析方法进行分析,并且求得重均分子量(Mw)为11800,由式(2)所示的结构单元占总单体单元中的21摩尔%。高分子化合物1-a也可以称为与分散在溶剂90中的纳米颗粒1-10的颗粒表面配位的壳状配体20的中间原料a或前体a。

[0341] [高分子化合物1-b的生产]

[0342] 除了使用48.1份甲基丙烯酸辛酯代替甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物1-a的生产中相同的方式生产高分子化合物1-b。

[0343] [高分子化合物1-c的生产]

[0344] 除了使用41.3份甲基丙烯酸己酯代替甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物1-a的生产中相同的方式生产高分子化合物1-c。

[0345] [高分子化合物1-d的生产]

[0346] 除了使用34.5份甲基丙烯酸丁酯代替甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物1-a的生产中相同的方式生产高分子化合物1-d。

[0347] [比较用高分子化合物1-e的生产]

[0348] 除了使用102.6份甲基丙烯酸十八烷基酯代替17.9份2-(甲基丙烯酰氧基)乙基2-(三甲基铵基)乙基磷酸酯和82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物1-a相同的方式生产比较用高分子化合物1-e。

[0349] 表1中示出如上所述生产的高分子化合物1-a~1-e各自的组成比和重均分子量(Mw)。在表1中,X表示由式(1)所示的结构单元与高分子主链的结合位点,X'表示由式(1)所示的结构单元与磷酸酯部位的结合位点。Y表示由式(1)所示的结构单元与磷酸酯部位的结合位点,Y'表示由式(1)所示的结构单元与季铵盐部位的结合位点,Z表示由式(6)所示的结构单元与高分子主链的结合位点。

[0350] [表1]

[0351] 表1

[0352]

高分子化合物No.	高分子化合物的结构							组成比(摩尔比) [式(1):式(6)]	Mw
	式(1)结构					式(6)结构			
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>		
高分子化合物1-a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Y-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Y'	CH <sub>3</sub>		21:79	11,800
高分子化合物1-b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Y-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Y'	CH <sub>3</sub>		22:78	10,100
高分子化合物1-c	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Y-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Y'	CH <sub>3</sub>		19:81	10,200
高分子化合物1-d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Y-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Y'	CH <sub>3</sub>		19:81	9,800
高分子化合物1-e	无					CH <sub>3</sub>		-	11,500

[0353] [高分子化合物1-f的生产]

[0354] 准备配有冷却管、搅拌器、温度计和氮气导入管的反应容器。在反应容器中装入25.4份3-[[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基铵基]丙烷-1-磺酸、36.1份甲基丙烯酸己酯、4.1份偶氮二异丁腈和900份2,2,2-三氟乙醇。进一步,对该反应容器进行氮气鼓泡30分钟。将所得反应混合物在氮气气氛下在78℃加热8小时以完成聚合反应。将反应液冷却至室温,并且在减压下蒸发掉溶剂。将所得残余物溶解在2,2,2-三氟乙醇中并通过使用渗析膜(Spectra/Por7MWC0 1kDa,由Spectrum Laboratories制造)渗析来纯化。在减压下蒸发掉溶剂,并且通过在50℃、0.1kPa以下的减压下干燥,生产高分子化合物1-f。

[0355] [高分子化合物1-g的生产]

[0356] 除了使用22.8份2-[[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基铵基]乙酸和33.5份甲基丙烯酸己酯代替3-[[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基铵基]丙烷-1-磺酸以外,以与高分子化合物1-n相同的方式生产高分子化合物1-g。表2中示出如上所述生产的高分子化合物1-f~1-g各自的组成比和重均分子量(Mw)。在表2中,X表示由式(5)所示的结构单元与高分子主链的结合位点,X'表示由式(5)所示的结构单元与季铵部位的结合位点。在表2中,Y表示由式(2)所示的结构单元与季铵部位的结合位点,Y'表示由式(5)所示的结构单元与Y部位的结合位点,和Z表示由式(6)所示的结构单元与高分子主链的结合位点。

[0357] [表2]

[0358] 表2

[0359]

高分子化合物No.	高分子化合物的结构							组成比(摩尔比) [式(2):式(6)]	Mw
	式(2)结构					式(6)结构			
	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	Y'	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>		
高分子化合物1-f	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Y-CH <sub>2</sub> -Y'	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>		18:82	13,500
高分子化合物1-g	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Y-CH <sub>2</sub> -Y'	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>		22:78	11,900

[0360] (实施例1-1)

[0361] [高分子化合物1-溶液的制备]

[0362] (高分子化合物1-a的甲苯溶液)

[0363] 在配备有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中装入1份高分子化合物1-a和99份甲苯,加热至110℃,并且在该温度下加热5分钟。确认高分子化合物1-a完全溶解后,通过冷却至室温生产高分子化合物1-a的甲苯溶液。

[0364] [纳米颗粒1-a的生产]

[0365] 将10份碳酸铯、27份油酸、385份1-十八烯置于烧瓶中,加热至120℃,用真空泵脱气30分钟。进一步,将该液体在干燥的氮气流中加热至150℃并保持30分钟,以生产阳离子原料液。

[0366] 单独地,将10份溴化铅(II)和494份1-十八烯置于烧瓶中,加热至120℃,并且用真空泵脱气1小时。加入89份油酸和31份油胺,并且将混合物用真空泵脱气30分钟。然后将液温在氮气流中改变为185℃。

[0367] 向其中加入40份阳离子原料液,并且5秒后将混合物用冰冷却。向其中加入2000份乙酸乙酯,将混合物离心分离,并除去上清液。将所得残余物分散在甲苯中以将固体浓度调整为1重量%。因此,生产具有CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的光响应性纳米颗粒1-a的分散液。

[0368] [墨组合物1-1的制备]

[0369] 将纳米颗粒1-a的分散液500份置于容器中,并在减压下蒸发掉溶剂。向其中加入高分子化合物1-a的甲苯溶液500份,将混合物搅拌3小时。在减压下再次蒸发掉溶剂后,向其中加入100份丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(TMCHA)和5份1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184),以生产墨组合物1-1。

[0370] (实施例1-2~1-4)

[0371] 除了使用高分子化合物1-b~1-d代替高分子化合物1-a以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-2~1-4。

[0372] (实施例1-5)

[0373] 除了使用丙烯酸四氢糠酯(THFA)代替TMCHA以外,以与实施例1-3中相同的方式生产墨组合物1-5。

[0374] (实施例1-6)

[0375] 除了使用1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)代替TMCHA以外,以与实施例1-3中相同的方式生产墨组合物1-6。

[0376] (实施例1-7)

[0377] 除了使用丙烯酸环己酯(CHA)代替TMCHA以外,以与实施例1-3中相同的方式生产墨组合物1-7。

[0378] (实施例1-8)

[0379] 除了使用80份THFA和20份HDDA的混合物代替100份TMCHA以外,以与实施例1-3中相同的方式生产墨组合物1-8。

[0380] (实施例1-9)

[0381] 除了使用高分子化合物1-f代替高分子化合物1-a以外,以与实施例1-1中相同的

方式生产墨组合物1-9。

[0382] (实施例1-10)

[0383] 除了使用高分子化合物1-g代替高分子化合物1-a以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-10。

[0384] (实施例1-11)

[0385] 除了使用高分子化合物1-a的甲苯溶液250份代替高分子化合物1-a的甲苯溶液500份、使用THFA代替TMCHA以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-11。

[0386] (实施例1-12)

[0387] 除了使用高分子化合物1-a的甲苯溶液1000份代替高分子化合物1-a的甲苯溶液500份、使用THFA代替TMCHA以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-12。

[0388] [纳米颗粒1-b的生产]

[0389] 除了使用3.2份溴化铅(II)和9.3份碘化铅(II)代替10份溴化铅(II)以外,以与纳米颗粒1-a相同的方式生产具有CsPb(Br/I)<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的纳米颗粒1-b的分散液。

[0390] (实施例1-13)

[0391] 除了将光响应性纳米颗粒1-a的投入量从500份改变为250份、高分子化合物1-a的甲苯溶液的投入量从500份改变为250份以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-13。

[0392] [纳米颗粒1-c的生产]

[0393] 除了使用12.5份碘化铅(II)代替10份溴化铅(II)以外,以与光响应性纳米晶体分散液a相同的方式生产具有CsPbI<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的纳米颗粒1-c的分散液。

[0394] (实施例1-14)

[0395] 除了使用高分子化合物1-c代替高分子化合物1-a、使用纳米颗粒1-c代替纳米颗粒1-a以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-14。

[0396] [纳米颗粒1-d的生产]

[0397] 首先,如下所述合成甲基乙酸胺的油酸盐溶液。将40份甲基乙酸胺和1290份油酸在烧瓶中混合,并且在室温下用真空泵脱气3小时。将混合物加热至120℃,脱气30min,生产甲基乙酸胺的油酸盐溶液。

[0398] 接着,如下所述合成乙酸甲脒的油酸盐溶液。将46份乙酸甲脒和1290份油酸在烧瓶中混合,并且在室温下用真空泵脱气3小时。将混合物加热至120℃,脱气30min,生产乙酸甲脒的油酸盐溶液。

[0399] 单独地,将10份溴化铅、129份油酸、59份油胺和572份十八烯置于烧瓶中,加热至160℃,用真空泵脱气100分钟。将16份上述甲基乙酸胺的油酸盐溶液和77份上述乙酸甲脒的油酸盐溶液混合并一次全部加入烧瓶中。加入后10秒时,用冰冷却烧瓶。将冰冷却的溶液离心并除去上清液。将所得残余物分散在己烷中并进一步离心以除去沉淀物。将固体浓度调整为1重量%,生产具有(MA/FA)PbBr<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的光响应性纳米晶体分散液d。

[0400] (实施例1-15)

[0401] 除了使用高分子化合物1-c代替高分子化合物1-a、使用纳米颗粒1-d代替纳米颗粒1-a以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-15。

[0402] (比较例1-1)

[0403] 除了使用500份甲苯代替高分子化合物1-a的甲苯溶液500份以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-16。

[0404] (比较例1-2)

[0405] 除了使用高分子化合物1-e代替高分子化合物1-a以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-17。

[0406] (比较例1-3)

[0407] 除了使用THFA代替TMCHA以外,以与比较例1-1中相同的方式生产墨组合物1-18。

[0408] (比较例1-4)

[0409] 除了使用十八烷基二甲基(3-磺丙基)氢氧化铵内盐(配体a,由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)的甲苯溶液100份代替高分子化合物1-a的甲苯溶液500份以外,以与实施例1-1中相同的方式生产墨组合物1-19。

[0410] 对于墨组合物1-1~1-19,表3中示出纳米颗粒1-的种类和浓度以及高分子化合物1-的种类和浓度。

[0411] [表3]

[0412] 表3

[0413]

实施例No.	墨组合物	光响应性纳米颗粒		高分子化合物		聚合性化合物		聚合引发剂 份
		种类	份	种类	份	种类	份	
实施例1-1	墨组合物1-1	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-a	5	TMCHA	100	5
实施例1-2	墨组合物1-2	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-b	5	TMCHA	100	5
实施例1-3	墨组合物1-3	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	5	TMCHA	100	5
实施例1-4	墨组合物1-4	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-d	5	TMCHA	100	5
实施例1-5	墨组合物1-5	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	5	THFA	100	5
实施例1-6	墨组合物1-6	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	5	HDDA	100	5
实施例1-7	墨组合物1-7	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	5	CHA	100	5
实施例1-8	墨组合物1-8	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	5	THFA/HDDA =8/2	100	5
实施例1-9	墨组合物1-9	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-f	5	TMCHA	100	5
实施例1-10	墨组合物1-10	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-g	5	TMCHA	100	5
实施例1-11	墨组合物1-11	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	2.5	THFA	100	5
实施例1-12	墨组合物1-12	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	10	THFA	100	5
实施例1-13	墨组合物1-13	CsPb(Br/I) <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	2.5	TMCHA	100	5
实施例1-14	墨组合物1-14	CsPbI <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	2.5	TMCHA	100	5
实施例1-15	墨组合物1-15	(MA/FA)PbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-c	2.5	TMCHA	100	5
比较例1-1	墨组合物1-16	CsPbBr <sub>3</sub>	5	-	-	TMCHA	100	5
比较例1-2	墨组合物1-17	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物1-e	5	TMCHA	100	5
比较例1-3	墨组合物1-18	CsPbBr <sub>3</sub>	5	-	-	THFA	100	5
比较例1-4	墨组合物1-19	CsPbBr <sub>3</sub>	5	配体a	-	TMCHA	100	5

[0414] 表3中的缩写如下：

[0415] TMCHA:丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0416] HDDA:1,6-己二醇二丙烯酸酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0417] THFA:丙烯酸四氢糠酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0418] CHA:丙烯酸环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0419] &lt;墨组合物1-1~1-16的评价&gt;

[0420] 对于初始评价,测定墨组合物1-1~1-16的粒度分布和绝对光致发光量子产率(以

下称PLQY)。然后,将墨组合物1在恒温恒湿箱中在湿度为70%RH和温度为25℃下放置14天,然后,对于经时后的评价,测定粒度分布和PLQY。使用Zetasizer Nano ZS(由Malvern制造)测定粒度分布,并且粒度分布的算术平均直径(个数基准)用作测定值。评价基准如下所述:

[0421] <初始粒径的评价基准>

[0422] A:初始粒径小于20nm

[0423] B:初始粒径为20nm以上且小于50nm

[0424] C:初始粒径为50nm以上且小于80nm

[0425] D:初始粒径为80nm以上

[0426] <粒径变化的评价基准>

[0427] A:粒径变化小于2倍

[0428] B:粒径变化为2倍以上且小于3倍

[0429] C:粒径变化为3倍以上且小于4倍

[0430] D:粒径变化为4倍以上

[0431] 粒径变化定义为经时后粒径/初始粒径。

[0432] PLQY为在被光响应性纳米晶体吸收的激发光子数取为1时的荧光发射光子数。测定条件和评价基准如下所述。

[0433] <测定条件>

[0434] 测定装置:绝对PL量子产率测定系统C9920-03(由Hamamatsu Photonics K.K.制造)

[0435] 激发光波长:460nm

[0436] 激发光积分范围:激发光波长±10nm

[0437] 发光积分范围:(激发光波长+20)nm~770nm

[0438] <评价基准>

[0439] A:PLQY变化率的绝对值小于10%

[0440] B:PLQY变化率的绝对值为10%以上且小于25%

[0441] C:PLQY变化率的绝对值为25%以上且小于40%

[0442] D:PLQY变化率的绝对值为40%以上

[0443] 表4中示出结果。

[0444] [表4]

[0445] 表4

[0446]

实施例No.	墨组合物	初始粒径	粒径变化	PLQY变化
实施例1-1	墨组合物1-1	A	A	B
实施例1-2	墨组合物1-2	A	A	A
实施例1-3	墨组合物1-3	B	A	A
实施例1-4	墨组合物1-4	B	A	A
实施例1-5	墨组合物1-5	A	A	A
实施例1-6	墨组合物1-6	A	A	A
实施例1-7	墨组合物1-7	A	A	A

实施例1-8	墨组合物1-8	A	A	A
实施例1-9	墨组合物1-9	A	A	A
实施例1-10	墨组合物1-10	A	A	C
实施例1-11	墨组合物1-11	A	A	B
实施例1-12	墨组合物1-12	A	A	A
实施例1-13	墨组合物1-13	B	A	A
实施例1-14	墨组合物1-14	B	A	A
实施例1-15	墨组合物1-15	A	A	A
比较例1-1	墨组合物1-16	A	D	D
比较例1-2	墨组合物1-17	A	D	C
比较例1-3	墨组合物1-18	C	D	D
比较例1-4	墨组合物1-19	A	D	C

[0447] 表4示出根据本发明的实施例1-1~1-15的墨组合物1-1~1-15对多个介质具有小的初始粒径并且具有小的粒径变化和小的PLQY变化。这很可能是因为在结合部30中具有甜菜碱结构30b的壳状配体20与纳米颗粒1-10强配位,有机基团30a或40a与聚合性化合物50相容混合,因此光响应性材料100具有高的分散稳定性。

[0448] 另一方面,在比较例1-1~1-4中的不含壳状配体20的墨组合物1-17~1-19中,尽管初始粒径在有些情况下较小,但是粒径经时增大并且PLQY经时减小。据推测,形成了粗的二次颗粒。

[0449] 在下文中将参照第二实施例组(实施例2-14~2-28)更详细地描述本公开,但是本公开不限于此。

[0450] [高分子化合物2-a的生产]

[0451] 在配备有冷却管、搅拌器、温度计和氮气导入管的反应容器中装入15.8份[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(80%水溶液)、82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯、4.1份偶氮二异丁腈和900份正丁醇,并且进行氮气鼓泡30分钟。将所得反应混合物在氮气气氛下在65℃下加热8小时以完成聚合反应。将反应液冷却至室温,并且在减压下蒸发掉溶剂。将所得残余物溶解在氯仿中并通过使用渗析膜(Spectra/Por7 MWC0 1kDa, Spectrum Laboratories制造)的渗析来纯化。在减压下蒸发掉溶剂,并且通过在50℃、0.1kPa以下的减压下干燥,生产高分子化合物2-a。

[0452] 高分子化合物2-a通过上述分析方法进行分析,并且求得重均分子量(Mw)为21,000,具有由式(1)所示的部分结构的单体占总单体单元中的21摩尔%。

[0453] [高分子化合物2-b的生产]

[0454] 将1.3份溴化钠溶解于2.7份水中而得的溶液缓慢加入5份高分子化合物2-a溶解于95份四氢呋喃中而得的溶液中,将混合物在室温下搅拌2小时。将所得液体用水进行再沉淀处理,用甲醇洗涤,然后在50℃、真空下干燥2小时,以生产高分子化合物2-b。

[0455] [高分子化合物2-c的生产]

[0456] 除了使用1.9份碘化钠溶解于2.0份水中而得的溶液代替1.3份溴化钠溶解于2.7份水中而得的溶液以外,以与高分子化合物2-b相同的方式生产高分子化合物2-c。

[0457] [高分子化合物2-d的生产]

[0458] 除了使用0.39份溴化钠和1.3份碘化钠溶解于2.7份水中的溶液代替1.3份溴化钠溶解于2.7份水中的溶液以外,以与高分子化合物2-b相同的方式生产高分子化合物2-d。

[0459] [高分子化合物2-e的生产]

[0460] 将1.9份碘化钠溶解于2.0份水中而得的溶液缓慢加入5份高分子化合物2-溶解于95份四氢呋喃中而得的溶液中,并且将混合物在室温下搅拌2小时,所述高分子化合物2-除了使用29.3份[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(80%水溶液)和63.4份甲基丙烯酸十八烷基酯代替15.8份[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(80%水溶液)和82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物2-a相同的方式来生产。将所得液体用水进行再沉淀处理,用甲醇洗涤,然后在50℃、真空下干燥2小时,以生产高分子化合物2-e。

[0461] [高分子化合物2-f的生产]

[0462] 除了使用48.1份甲基丙烯酸辛酯代替82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物2-a相同的方式生产高分子化合物2-af。将1.9份碘化钠溶解于2.0份水中而得的溶液缓慢加入5份高分子化合物2-af溶解于95份四氢呋喃中而得的溶液中,并且将混合物在室温下搅拌2小时。将所得液体用水进行再沉淀处理,用甲醇洗涤,然后在50℃、真空下干燥2小时,以生产高分子化合物2-f。

[0463] [高分子化合物2-g的生产]

[0464] 除了使用41.3份甲基丙烯酸己酯代替82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物2-a相同的方式生产高分子化合物2-ag。将1.9份碘化钠溶解于2.0份水中而得的溶液缓慢加入5份高分子化合物2-ag溶解于95份四氢呋喃中而得的溶液中,并且将混合物在室温下搅拌2小时。将所得液体用水进行再沉淀处理,用甲醇洗涤,然后在50℃、真空下干燥2小时,以生产高分子化合物2-g。

[0465] [高分子化合物2-h的生产]

[0466] 除了使用34.5份甲基丙烯酸丁酯代替82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物2-a相同的方式生产高分子化合物2-ah。将1.9份碘化钠溶解于2.0份水中而得的溶液缓慢加入5份高分子化合物2-ah溶解于95份四氢呋喃中而得的溶液中,并且将混合物在室温下搅拌2小时。将所得液体用水进行再沉淀处理,用甲醇洗涤,然后在50℃、真空下干燥2小时,以生产高分子化合物2-h。

[0467] [比较用高分子化合物2-i的生产]

[0468] 除了使用108份甲基丙烯酸十八烷基酯代替15.8份[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(80%水溶液)和82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物2-a相同的方式生产皮革用高分子化合物2-i。

[0469] 表5中示出如上所述生产的高分子化合物2-a~2-i各自的组成比和重均分子量(Mw)。表5中,“a”表示与式(5)中R<sub>12</sub>所结合的碳原子的结合位点,“b”表示与季铵部位的结合位点,“c”表示与式(6)中的R<sub>5</sub>所结合的碳原子的结合位点。

[0470] [表5]

[0471] 表5

高分子化合物 No.	高分子化合物的结构								组成比(摩尔比) [式(5):式(6)]	Mw	
	式(5)结构						式(6)结构				
	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	A <sub>7</sub>	X	R <sub>16</sub>	R <sub>17</sub>			
高分子化合物 2-a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Cl	CH <sub>3</sub>		21:79	21,000	
高分子化合物 2-b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Br	CH <sub>3</sub>		21:79	21,300	
高分子化合物 2-c	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		1	CH <sub>3</sub>		21:79	21,500	
[0472] 高分子化合物 2-d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Br <sub>0.3</sub> I <sub>0.7</sub>	CH <sub>3</sub>		21:79	21,400	
高分子化合物 2-e	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		1	CH <sub>3</sub>		39:61	18,700	
高分子化合物 2-f	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		1	CH <sub>3</sub>		20:80	20,500	
高分子化合物 2-g	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		1	CH <sub>3</sub>		22:78	19,800	
高分子化合物 2-h	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		1	CH <sub>3</sub>		20:80	19,400	
高分子化合物 2-i	无						-	CH <sub>3</sub>		0:100	11,500

[0473] (实施例2-1)

[0474] [高分子化合物2-溶液的制备]

[0475] (高分子化合物2-a的甲苯溶液)

[0476] 配备有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中装入0.5份高分子化合物2-a和99.5份甲苯,加热至110℃,并且在该温度下加热5分钟。确认高分子化合物2-a完全溶解后,通过冷却至室温生产高分子化合物2-a的甲苯溶液。

[0477] [纳米颗粒分散液2-a的生产]

[0478] 将10份碳酸铯、27份油酸、385份1-十八烯置于烧瓶中,加热至120℃,用真空泵脱气30分钟。进一步,将该液体在干燥的氮气流中加热至150℃并保持30分钟,以生产阳离子原料液。

[0479] 单独地,将10份溴化铅(II)和494份1-十八烯置于烧瓶中,加热至120℃,并用真空泵脱气1小时。加入89份油酸和31份油胺,并且将混合物用真空泵脱气30分钟。然后将液温在氮气流中改变为185℃。

[0480] 向其中加入40份阳离子原料液,并且5秒后将混合物用冰冷却。向其中加入2000份乙酸乙酯,将混合物离心分离,并除去上清液。将残余物分散在甲苯中以将固体浓度调整为1重量%。因此,生产具有CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的纳米颗粒分散液2-a。峰值波长为512nm。

[0481] [光响应性材料2-1的制备]

[0482] 向10份纳米颗粒分散液2-a中吹入干燥的氮气流以除去溶剂。向其中加入高分子

化合物2-a的甲苯溶液10份,将混合物搅拌3小时,以生产光响应性材料2-1。

[0483] (实施例2-2)

[0484] 除了使用高分子化合物2-b代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-2。

[0485] (实施例2-3)

[0486] 除了使用1份高分子化合物2-b和99份甲苯代替0.5份高分子化合物2-aa和99.5份甲苯以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-3。

[0487] (实施例2-4)

[0488] 除了使用1份高分子化合物2-c和99份甲苯代替0.5份高分子化合物2-a和99.5份甲苯以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-4。

[0489] [纳米颗粒分散液2-b的生产]

[0490] 除了使用3.2份溴化铅(II)和9.3份碘化铅(II)代替10份溴化铅(II)以外,以与纳米颗粒分散液2-a相同的方式生产具有 $\text{CsPb}(\text{Br}_{0.3}/\text{I}_{0.7})_3$ 钙钛矿型晶体结构的纳米颗粒分散液2-b。峰值波长为640nm。

[0491] (实施例2-5)

[0492] 除了使用纳米颗粒b代替纳米颗粒分散液2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-5。

[0493] (实施例2-6)

[0494] 除了使用纳米颗粒b代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-b代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-6。

[0495] (实施例2-7)

[0496] 除了使用纳米颗粒b代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-c代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-7。

[0497] (实施例2-8)

[0498] 除了使用纳米颗粒b代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用1份高分子化合物2-c和99份甲苯代替0.5份高分子化合物2-a和99.5份甲苯以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-8。

[0499] (实施例2-9)

[0500] 除了使用纳米颗粒b代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-d代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-9。

[0501] (实施例2-10)

[0502] 除了使用纳米颗粒b代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-e代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-10。

[0503] [纳米颗粒分散液2-c的生产]

[0504] 除了使用12.5份碘化铅(II)代替10份溴化铅(II)以外,以与纳米颗粒分散液2-a相同的方式生产 $\text{CsPbI}_3$ 钙钛矿型晶体结构的纳米颗粒分散液2-c。峰值波长为690nm。

[0505] (实施例2-11)

[0506] 除了使用纳米颗粒c代替纳米颗粒分散液2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-11。

[0507] (实施例2-12)

[0508] 除了使用纳米颗粒c代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-b代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-12。

[0509] (实施例2-13)

[0510] 除了使用纳米颗粒c代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-c代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-13。

[0511] (比较例2-1)

[0512] 除了使用100份甲苯代替0.5份高分子化合物2-a和99.5份甲苯以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-14。

[0513] (比较例2-2)

[0514] 除了使用双十二烷基二甲基溴化铵(由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-15。

[0515] (比较例2-3)

[0516] 除了使用纳米颗粒c代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-i代替高分子化合物2-a以外,以与实施例2-1中相同的方式生产光响应性材料2-16。

[0517] 对于光响应性材料2-1~2-21,表6示出纳米颗粒的种类和浓度以及所添加的高分子化合物2-或配体的种类和浓度。

[0518] [表6]

[0519] 表6

实施例No.	光响应性材料	纳米颗粒分散液		所添加的高分子化合物或配体	
		种类	浓度	种类	浓度
实施例2-1	光响应性材料2-1	纳米颗粒分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-a	0.5重量%
实施例2-2	光响应性材料2-2	纳米颗粒分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-b	0.5重量%
实施例2-3	光响应性材料2-3	纳米颗粒分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-b	1重量%
实施例2-4	光响应性材料2-4	纳米颗粒分散液2-a	1重量%	高分子化合物2-c	1重量%
实施例2-5	光响应性材料2-5	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-a	0.5重量%
实施例2-6	光响应性材料2-6	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-b	0.5重量%
实施例2-7	光响应性材料2-7	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-c	0.5重量%
[0520] 实施例2-8	光响应性材料2-8	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-c	1重量%
实施例2-9	光响应性材料2-9	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-d	0.5重量%
实施例2-10	光响应性材料2-10	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-e	0.5重量%
实施例2-11	光响应性材料2-11	纳米颗粒分散液2-c	1重量%	高分子化合物2-a	0.5重量%
实施例2-12	光响应性材料2-12	纳米颗粒分散液2-c	1重量%	高分子化合物2-b	0.5重量%
实施例2-13	光响应性材料2-13	纳米颗粒分散液2-c	1重量%	高分子化合物2-c	0.5重量%
比较例2-1	光响应性材料2-14	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	-	-
比较例2-2	光响应性材料2-15	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	DDAB	0.5重量%
比较例2-3	光响应性材料2-16	纳米颗粒分散液2-b	1重量%	高分子化合物2-i	0.5重量%

[0521] 表6中的缩写如下：

[0522] DDAB: 双十二烷基二甲基溴化铵 (由Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制造)

[0523] <光响应性材料2-的评价>

[0524] 将如此生产的光响应性材料2-进行以下评价。表7示出结果。

[0525] [发光特性的评价]

[0526] 对于各光响应性材料2-，测定生产后即刻和加入2-丙醇 (以下称为IPA) 使得为50体积% 30分钟后的发射峰值波长、半高宽和绝对光致发光量子产率 (以下称为PLQY)。加入IPA后，将样品储存在暗室中以防止促进非壳状配体被光分离和抑制壳状配体的配位。

[0527] 发射峰值波长和半高宽为计算PLQY的发射光谱的值，PLQY为在被发光性纳米晶体吸收的激发光子数为1时的荧光发射光子数。在测定前将各光响应性材料2-用甲苯稀释，使得在激发光波长下的光吸收率范围为0.2~0.3。测定条件和评价基准如下所述。半高宽也可以称为半宽度。

[0528] <测定条件>

[0529] 测定装置: 绝对PL量子产率测定系统C9920-03 (由Hamamatsu Photonics K.K. 制

造)

- [0530] 激发光波长:460nm
- [0531] 激发光积分范围:激发光波长 $\pm 10$ n
- [0532] 发光积分范围:(激发光波长+20)nm ~ 770nm
- [0533] <PLQY变化的评价基准>
- [0534] A:PLQY变化率的绝对值小于20%
- [0535] B:PLQY变化率的绝对值为20%以上且小于40%
- [0536] C:PLQY变化率的绝对值为40%以上且小于80%
- [0537] D:PLQY变化率的绝对值为80%以上
- [0538] [表7]
- [0539] 表7

[0540]

实施例No.	光响应性材料	峰值波长/nm			半高宽/nm		PLQY		PLQY变化率	评价	峰值波长变化/nm	评价
		纳米颗粒合成后即刻	生产后即刻	加入IPA 50% 30分钟后	生产后即刻	加入IPA 50% 30分钟后	生产后即刻	加入IPA 50% 30分钟后				
实施例2-1	光响应性材料2-1	512	501	501	23	22	68%	18%	-73%	C	-11	B
实施例2-2	光响应性材料2-2	512	512	512	23	21	73%	25%	-66%	C	0	A
实施例2-3	光响应性材料2-3	512	512	511	23	22	74%	30%	-60%	C	0	A
实施例2-4	光响应性材料2-4	512	517	517	24	21	63%	21%	-67%	C	5	A
实施例2-5	光响应性材料2-5	640	640	640	43	44	66%	55%	-17%	A	0	A
实施例2-6	光响应性材料2-6	640	623	617	42	35	75%	52%	-30%	B	-17	C
实施例2-7	光响应性材料2-7	640	642	633	39	37	84%	63%	-24%	B	2	A
实施例2-8	光响应性材料2-8	640	637	626	39	37	82%	67%	-18%	A	-3	A
实施例2-9	光响应性材料2-9	640	628	620	41	36	74%	66%	-11%	A	-12	B
实施例2-10	光响应性材料2-10	640	634	628	39	37	85%	69%	-19%	A	-6	A
实施例2-11	光响应性材料2-11	690	690	690	35	34	91%	75%	-18%	A	0	A
实施例2-12	光响应性材料2-12	690	682	669	44	38	83%	69%	-17%	A	-8	A
实施例2-13	光响应性材料2-13	690	690	688	37	36	86%	69%	-20%	A	0	A
比较例2-1	光响应性材料2-14	640	641	619	38	42	79%	9%	-89%	D	1	A
比较例2-2	光响应性材料2-15	640	535	555	23	25	42%	5%	-87%	D	-105	D
比较例2-3	光响应性材料2-16	640	643	619	38	42	83%	16%	-81%	D	3	A

[0541] 表7示出根据实施例2-1~2-13的光响应性材料2-1~2-13在生产后即刻具有63%以上的高PLQY,并且即使在加入极性溶剂IPA后,也能够维持高PLQY。这很可能是因为在根据实施例2-1~2-13的光响应性材料2-1~2-13中,具有特定结构的壳状配体20保护纳米颗粒10,并且确保纳米颗粒10的稳定性。

[0542] 相比之下,如比较例2-1~2-3中的不包含壳状配体20的光响应性材料2-在有些情况下在生产后即刻具有低PLQY,并且随时间显著失活。

[0543] (实施例2-14)

[0544] [高分子化合物2-溶液的制备]

[0545] (高分子化合物2-b的甲苯溶液)

[0546] 配备有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中装入1份高分子化合物2-b和99份甲苯,加热至110℃,并且在该温度下加热5分钟。确认高分子化合物2-a完全溶解后,通过冷却至室温生产高分子化合物2-b的甲苯溶液。

[0547] [墨组合物2-1的制备]

[0548] 向500份纳米颗粒分散液2-a中吹入干燥的氮气流以除去溶剂。向其中加入500份高分子化合物2-b的甲苯溶液,并将混合物搅拌3小时。向搅拌的溶液再次吹入干燥的氮气流以除去溶剂。干燥后,向溶液的固体组分中加入作为聚合性化合物的100份丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(TMCHA)和5份1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184),并且将混合物充分搅拌,以生产墨组合物2-1。

[0549] (实施例2-15)

[0550] 除了使用丙烯酸四氢糠酯(THFA)代替TMCHA以外,以与实施例2-14中相同的方式生产墨组合物2-2。

[0551] (实施例2-16)

[0552] 除了使用1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)代替TMCHA以外,以与实施例2-14中相同的方式生产墨组合物2-3。

[0553] (实施例2-17)

[0554] 除了使用纳米颗粒分散液2-b代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-c代替高分子化合物2-b以外,以与实施例2-14中相同的方式生产墨组合物2-4。

[0555] (实施例2-18)

[0556] 除了使用丙烯酸四氢糠酯(THFA)代替TMCHA以外,以与实施例2-15中相同的方式生产墨组合物2-5。

[0557] (实施例2-19)

[0558] 除了使用1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)代替TMCHA以外,以与实施例2-16中相同的方式生产墨组合物2-6。

[0559] (实施例2-20)

[0560] 除了使用纳米颗粒分散液2-c代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-c代替高分子化合物2-b以外,以与实施例2-14中相同的方式生产墨组合物2-7。

[0561] (实施例2-21)

[0562] 除了使用丙烯酸四氢糠酯(THFA)代替TMCHA以外,以与实施例2-20中相同的方式生产墨组合物2-8。

[0563] (实施例2-22)

[0564] 除了使用1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)代替TMCHA以外,以与实施例2-20中相同的方式生产墨组合物2-9。

[0565] (实施例2-23)

[0566] 除了使用纳米颗粒分散液2-c代替纳米颗粒分散液2-a,并且使用高分子化合物2-a代替高分子化合物2-b以外,以与实施例2-14中相同的方式生产墨组合物2-10。

[0567] (实施例2-24)

[0568] 除了使用丙烯酸环己酯(CHA)代替TMCHA以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-11。

[0569] (实施例2-25)

[0570] 除了使用80份TMCHA和20份HDDA代替100份TMCHA以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-12。

[0571] (实施例2-26)

[0572] 除了使用高分子化合物2-f代替高分子化合物2-c以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-13。

[0573] (实施例2-27)

[0574] 除了使用高分子化合物2-g代替高分子化合物2-c以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-14。

[0575] (实施例2-28)

[0576] 除了使用高分子化合物2-h代替高分子化合物2-c以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-15。

[0577] (比较例2-4)

[0578] 除了使用甲苯代替高分子化合物2-c以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-16。

[0579] (比较例2-5)

[0580] 除了使用双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB) 代替高分子化合物2-c以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-17。

[0581] (比较例2-6)

[0582] 除了使用高分子化合物2-i代替高分子化合物2-c以外,以与实施例2-17中相同的方式生产墨组合物2-18。

[0583] [表8]表8

[0584]

实施例No.	墨组合物	光响应性纳米颗粒		高分子化合物		聚合性化合物		聚合引发剂	
		种类	份	种类	份	种类	份	种类	份
实施例2-14	墨组合物2-1	光响应性纳米颗粒分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例2-15	墨组合物2-2	光响应性纳米颗粒分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	THFA	100	Omnirad184	5
实施例2-16	墨组合物2-3	光响应性纳米颗粒分散液2-a	5	高分子化合物2-b	5	HDDA	100	Omnirad184	5
实施例2-17	墨组合物2-4	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例2-18	墨组合物2-5	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	THFA	100	Omnirad184	5
实施例2-19	墨组合物2-6	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	HDDA	100	Omnirad184	5
实施例2-20	墨组合物2-7	光响应性纳米颗粒分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例2-21	墨组合物2-8	光响应性纳米颗粒分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	THFA	100	Omnirad184	5
实施例2-22	墨组合物2-9	光响应性纳米颗粒分散液2-c	5	高分子化合物2-c	5	HDDA	100	Omnirad184	5
实施例2-23	墨组合物2-10	光响应性纳米颗粒分散液2-c	5	高分子化合物2-a	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例2-24	墨组合物2-11	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	CHA	100	Omnirad184	5
实施例2-25	墨组合物2-12	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-c	5	TMCHA/ HDDA=8/ 2	100	Omnirad184	5
实施例2-26	墨组合物2-13	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-f	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例2-27	墨组合物2-14	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-g	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例2-28	墨组合物2-15	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-h	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
比较例2-4	墨组合物2-16	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	OA/OAm	-	TMCHA	100	Omnirad184	5
比较例2-5	墨组合物2-17	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	DDAB	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
比较例2-6	墨组合物2-18	光响应性纳米颗粒分散液2-b	5	高分子化合物2-i	5	TMCHA	100	Omnirad184	5

[0585] 表8中的缩写如下:

[0586] TMCHA:丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0587] HDDA:1,6-己二醇二丙烯酸酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0588] THFA:丙烯酸四氢糠酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0589] CHA:丙烯酸环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0590] DDAB:双十二烷基二甲基溴化铵(由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0591] [特性评价]

[0592] 测定墨组合物2-1~2-16的粒度分布和绝对光致发光量子产率(以下称为PLQY)用于初始评价。然后,将各墨组合物在恒温恒湿箱中在湿度为70%RH和温度为25℃下放置14天,然后测定粒度分布和PLQY用于经时后的评价。使用Zetasizer Nano ZS(由Malvern制造)测定粒度分布,并且粒度分布的算术平均直径(个数基准)用作测定值。评价基准如下所述:

[0593] <初始粒径的评价基准>

[0594] A:初始粒径小于30nm

[0595] B:初始粒径为30nm以上且小于60nm

[0596] C:初始粒径为60nm以上且小于90nm

[0597] D:初始粒径为90nm以上

[0598] <粒径变化的评价基准>

[0599] A:粒径变化小于2倍

[0600] B:粒径变化为2倍以上且小于3倍

[0601] C:粒径变化为3倍以上且小于4倍

[0602] D:粒径变化为4倍以上

[0603] 粒径变化定义为经时后粒径/初始粒径。

[0604] PLQY为在被发光性纳米晶体吸收的激发光子数取为1时的荧光发射光子数。在测定前将各光响应性材料2-用甲苯稀释,使得在激发光波长下的光吸收率范围为0.2~0.3。以下描述测定条件和评价标准,

[0605] <测定条件>

[0606] 测定装置:绝对PL量子产率测定系统C9920-03(由Hamamatsu Photonics K.K.制造)

[0607] 激发光波长:460nm

[0608] 激发光积分范围:激发光波长±10nm

[0609] 发光积分范围:(激发光波长+20)nm~770nm

[0610] <PLQY的评价标准>

[0611] A:PLQY变化率的绝对值小于10%

[0612] B:PLQY变化率的绝对值为10%以上且小于25%

[0613] C:PLQY变化率的绝对值为25%以上且小于40%

[0614] D:PLQY变化率的绝对值为40%以上

[0615] [表9]

[0616] 表9

[0617]

实施例No.	墨组合物	初始粒径	粒径变化	PLQY变化
实施例2-14	墨组合物2-1	A	A	B
实施例2-15	墨组合物2-2	A	A	C
实施例2-16	墨组合物2-3	A	A	B
实施例2-17	墨组合物2-4	A	A	A

实施例2-18	墨组合物2-5	B	A	B
实施例2-19	墨组合物2-6	A	A	A
实施例2-20	墨组合物2-7	A	A	A
实施例2-21	墨组合物2-8	B	A	B
实施例2-22	墨组合物2-9	A	A	A
实施例2-23	墨组合物2-10	A	A	B
实施例2-24	墨组合物2-11	A	A	A
实施例2-25	墨组合物2-12	A	A	A
实施例2-26	墨组合物2-13	A	A	A
实施例2-27	墨组合物2-14	A	A	A
实施例2-28	墨组合物2-15	A	D	A
比较例2-4	墨组合物2-16	A	D	B
比较例2-5	墨组合物2-17	A	D	D
比较例2-6	墨组合物2-18	A	D	B

[0618] 表9示出根据本发明的实施例2-14~2-28的墨组合物2-1~2-15对于多种介质的初始粒径小,并且经时的粒径变化和PLQY变化都小。这很可能是因为在结合部30处具有季铵盐30b的壳状配体20与纳米颗粒10强配位,烷基链30a或40a与聚合性化合物50相容地混合,因此光响应性材料100稳定地分散。

[0619] 另一方面,在如比较例2-4~2-6中的不包含壳状配体20的墨组合物2-16~2-18中,尽管初始粒径或PLQY的变化在有些情况下小,但是粒径在任意情况下都经时增大,并且推测形成了粗的二次颗粒。

[0620] 在下文中将参照第三实施例组(实施例3-1~3-15)更详细地描述本公开,但是本公开不限于此。

[0621] [硫代甜菜碱硅烷化合物的生产]

[0622] 将5g[3-(N,N-二甲基氨基)丙基]三甲氧基硅烷和3g 1,3-丙磺酸内酯溶解在25ml丙酮中,将混合物在氮气气氛下搅拌6小时。用丙酮洗涤混合物,然后过滤,以生产作为硫代甜菜碱硅烷化合物的3-(二甲基(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)氨)丙烷-1-磺酸盐(3-(dimethyl(3-(trimethoxysilyl)propyl)ammonia)propane-1-sulfonate)。

[0623] 高分子化合物3-a通过上述的分析方法来分析,并且求得重均分子量(Mw)为11800,由式(2)所示的结构单元占总单体单元的21摩尔%。高分子化合物3-a也可以称为与分散在溶剂90中的纳米颗粒10的颗粒表面配位的壳状配体20的中间原料a或前体a。

[0624] [羧基甜菜碱硅烷化合物的生产]

[0625] 在20ml乙腈中,将5g(N,N-二甲基氨基丙基)三甲氧基硅烷与7g 4-溴丁酸乙酯混合。回流反应72小时后,向其中加入60mL乙醚,并且用旋转蒸发器除去未反应的反应物,以生产羧基甜菜碱硅烷化合物。

[0626] (实施例3-1)

[0627] [硫代甜菜碱硅烷化合物溶液的制备]

[0628] (硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液)

[0629] 在配备有搅拌器、温度计和回流冷凝器的反应容器中装入2.5份硫代甜菜碱硅烷

化合物和97.5份甲苯,加热至110℃,并且在该温度下加热30分钟。确认硫代甜菜碱硅烷化合物溶解后,通过冷却至室温生产硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液。

[0630] [高分子化合物3-d的生产]

[0631] 除了使用34.5份甲基丙烯酸丁酯代替甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物3-a中相同的方式生产高分子化合物3-d。

[0632] [比较用高分子化合物3-e的生产]

[0633] 除了使用102.6份甲基丙烯酸十八烷基酯代替17.9份2-(甲基丙烯酰氧基)乙基2-(三甲基铵基)乙基磷酸酯和82.1份甲基丙烯酸十八烷基酯以外,以与高分子化合物3-a相同的方式生产比较用高分子化合物3-e。

[0634] 表10示出如上所述生产的高分子化合物3-a~3-e各自的组成比和重均分子量(Mw)。表10中,X表示由式(1)所示的结构单元与高分子主链的结合位点,X'表示由式(1)所示的结构单元与磷酸酯部位的结合位点。Y表示由式(1)所示的结构单元与磷酸酯部位的结合位点,Y'表示由式(1)所示的结构单元与季铵盐部位的结合位点,和Z表示由式(4)所示的结构单元与高分子主链的结合位点。

[0635] [引入有官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物的生产]

[0636] 向硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液97.5份中经1小时逐渐加入2.5份三甲氧基(丙基)硅烷。将混合物再搅拌30分钟,然后冷却至室温,以生产引入有丙基作为官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物(以下称为引入有官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物)的甲苯溶液。

[0637] [光响应性纳米颗粒3-a的生产]

[0638] 将10份碳酸铯、27份油酸和385份1-十八烯置于烧瓶中,加热至120℃,并且用真空泵脱气30分钟。进一步,在干燥氮气流中将液体加热至150℃并保持30分钟,以生产阳离子原料液。

[0639] 单独地,将10份溴化铅(II)和494份1-十八烯置于烧瓶中,加热至120℃,并且用真空泵脱气1小时。加入89份油酸和31份油胺,并且将混合物用真空泵脱气30分钟。然后将液温在氮气流中改变为185℃。

[0640] 向其中加入40份阳离子原料液,并且5秒后将混合物用冰冷却。向其中加入2000份乙酸乙酯,将混合物离心分离,并除去上清液。将残余物分散在甲苯中以将固体浓度调整为1重量%。因此,生产具有CsPbBr<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的光响应性纳米颗粒3-分散液a。

[0641] [墨组合物3-1的制备]

[0642] 向500份光响应性纳米颗粒3-分散液a吹入干燥的氮气流以除去溶剂。向其中加入500份上述引入有官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液,将混合物搅拌3小时。再次吹入干燥的氮气流以除去溶剂后,向其中加入50份甲苯、100份丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(TMCHA)和5份1-羟基环己基苯基酮(Omnirad 184),以生产墨组合物3-1。

[0643] (实施例3-2)

[0644] 除了使用己基三甲氧基硅烷代替三甲氧基(丙基)硅烷以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-2。

[0645] (实施例3-3)

[0646] 除了使用甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯代替三甲氧基(丙基)硅烷以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-3。

[0647] (实施例3-4)

[0648] 除了使用丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯代替三甲氧基(丙基)硅烷以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-4。

[0649] (实施例3-5)

[0650] 除了使用未引入官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液代替引入有官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-5。在这种情况下,未通过额外的化合物引入官能团,但是硫代甜菜碱硅烷化合物(3-(二甲基(3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基)铵基)丙烷-1-磺酸酯)在其分子之间缩合,因此硫代甜菜碱硅烷化合物部分变成在其末端具有作为官能团引入的丙基和甜菜碱结构的化合物。

[0651] (实施例3-6)

[0652] 除了使用丙烯酸四氢糠酯(THFA)代替TMCHA以外,以与实施例3-2中相同的方式生产墨组合物3-6。

[0653] (实施例3-7)

[0654] 除了使用1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)代替TMCHA以外,以与实施例3-2中相同的方式生产墨组合物3-7。

[0655] (实施例3-8)

[0656] 除了使用丙烯酸环己酯(CHA)代替TMCHA以外,以与实施例3-2中相同的方式生产墨组合物3-8。

[0657] (实施例3-9)

[0658] 除了使用80份THFA和20份HDDA代替100份TMCHA以外,以与实施例3-2中相同的方式生产墨组合物3-9。

[0659] (实施例3-10)

[0660] 除了使用羧基甜菜碱硅烷化合物代替硫代甜菜碱硅烷化合物以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-10。

[0661] (实施例3-11)

[0662] 除了使用硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液99份和1份己基三甲氧基硅烷代替硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液97.5份和2.5份三甲氧基(丙基)硅烷以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-11。

[0663] (实施例3-12)

[0664] 除了使用硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液95份和5份己基三甲氧基硅烷代替硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液97.5份和2.5份三甲氧基(丙基)硅烷以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-12。

[0665] [光响应性纳米颗粒3-分散液b的生产]

[0666] 除了使用3.3份溴化铅(II)和9.3份碘化铅(II)代替10份溴化铅(II)以外,以与发光性纳米晶体分散液a相同的方式生产具有CsPb(Br/I)<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的光响应性纳米颗粒3-分散液b。

[0667] (实施例3-13)

[0668] 除了使用光响应性纳米颗粒3-分散液b代替光响应性纳米颗粒3-分散液a以外,以与实施例3-2中相同的方式生产墨组合物3-13。

[0669] [光响应性纳米颗粒3-分散液c的生产]

[0670] 除了使用12.5份碘化铅(II)代替10份溴化铅(II)以外,以与发光性纳米晶体分散液a相同的方式生产具有CsPbI<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的光响应性纳米颗粒3-分散液c。

[0671] (实施例3-14)

[0672] 除了使用光响应性纳米颗粒3-分散液c代替光响应性纳米颗粒3-分散液a以外,以与实施例3-2中相同的方式生产墨组合物3-14。

[0673] [光响应性纳米颗粒3-分散液d的生产]

[0674] 首先,如下所述合成甲基乙酸胺的油酸盐溶液。将40份甲基乙酸胺和1290份油酸在烧瓶中混合,并且在室温下用真空泵脱气3小时。将混合物加热至120°C,脱气30min,以生产甲基乙酸胺的油酸盐溶液。

[0675] 接着,如下所述合成乙酸甲脒的油酸盐溶液。将46份乙酸甲脒和1290份油酸在烧瓶中混合,并且在室温下用真空泵脱气3小时。将混合物加热至120°C,脱气30min,以生产乙酸甲脒的油酸盐溶液。

[0676] 单独地,将10份溴化铅、129份油酸、59份油胺和572份十八烯置于烧瓶中,加热至160°C,用真空泵脱气100分钟。将上述甲基乙酸胺的油酸盐溶液16份和上述乙酸甲脒的油酸盐溶液77份混合并一次全部加入烧瓶中。加入10秒后,用冰冷却烧瓶。将冰冷却的溶液离心分离并除去上清液。将所得残余物分散在己烷中并进一步离心以除去沉淀物。将固体浓度调整为1重量%,以生产具有(MA/FA)PbBr<sub>3</sub>钙钛矿型晶体结构的光响应性纳米颗粒3-分散液d。

[0677] (实施例3-15)

[0678] 除了使用光响应性纳米颗粒3-分散液d代替光响应性纳米颗粒3-分散液a以外,以与实施例3-2中相同的方式生产墨组合物3-15。

[0679] (比较例3-1)

[0680] 除了使用500份甲苯代替引入有官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液500份以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-16。

[0681] (比较例3-2)

[0682] 除了使用THFA代替TMCHA以外,以与比较例3-1中相同的方式生产墨组合物3-17。

[0683] (比较例3-3)

[0684] 除了使用十八烷基二甲基(3-磺丙基)氢氧化铵内盐(甜菜碱配体,由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.)的甲苯溶液100份代替引入有官能团的硫代甜菜碱硅烷化合物的甲苯溶液500份以外,以与实施例3-1中相同的方式生产墨组合物3-18。

[0685] 对于墨组合物3-1~3-18,表10示出光响应性纳米颗粒3-的种类和浓度以及甜菜碱硅烷化合物和所添加的化合物的种类和浓度。

[0686] [表10]

[0687] 表10

[0688]

实施例No.	墨组合物	光响应性纳米颗粒		甜菜碱硅烷化合物		所添加的硅烷化合物		聚合性化合物		聚合引发剂	
		种类	份	种类	份	种类	份	种类	份	种类	份
实施例3-1	墨组合物3-1	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	三甲氧基(丙基)硅烷	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-2	墨组合物3-2	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-3	墨组合物3-3	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	甲基丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-4	墨组合物3-4	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-5	墨组合物3-5	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	-	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-6	墨组合物3-6	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	THFA	100	Omnirad184	5
实施例3-7	墨组合物3-7	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	HDDA	100	Omnirad184	5
实施例3-8	墨组合物3-8	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	CHA	100	Omnirad184	5
实施例3-9	墨组合物3-9	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	THFA/HDDA=8/2	100	Omnirad184	5
实施例3-10	墨组合物3-10	CsPbBr3	5	羧基甜菜碱化合物	12.5	三甲氧基(丙基)硅烷	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-11	墨组合物3-11	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-12	墨组合物3-12	CsPbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	25	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-13	墨组合物3-13	CsPb(Br/I)3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-14	墨组合物3-14	CsPbI3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
实施例3-15	墨组合物3-15	(MA/FA)PbBr3	5	硫代甜菜碱硅烷化合物	12.5	己基三甲氧基硅烷	12.5	TMCHA	100	Omnirad184	5
比较例3-1	墨组合物3-16	CsPbBr3	5	-	-	-	-	TMCHA	100	Omnirad184	5
比较例3-2	墨组合物3-17	CsPbBr3	5	-	-	-	-	THFA	100	Omnirad184	5
比较例3-3	墨组合物3-18	CsPbBr3	5	甜菜碱配体	-	-	-	THFA	100	Omnirad184	5

[0689] 表10中的缩写如下:

[0690] TMCHA:丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0691] HDDA:1,6-己二醇二丙烯酸酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0692] THFA:丙烯酸四氢糠酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0693] CHA:丙烯酸环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0694] [墨组合物3-组合物的评价]

[0695] 对于初始评价,测定墨组合物3-1~3-14的粒度分布。然后,对于经时后的评价,将墨组合物3-组合物在恒温恒湿箱中在湿度为70%RH和温度为25℃下放置14天,然后测定粒度分布。使用Zetasizer Nano ZS(由Malvern制造)测定粒度分布,并且粒度分布的算术平均直径(个数基准)用作测定值。评价基准如下所述:

[0696] 对于墨组合物3-1 ~ 3-19,表12示出纳米颗粒的种类和浓度以及高分子化合物3-的种类和浓度。

[0697] <初始粒径>

[0698] A:初始粒径小于20nm

[0699] B:初始粒径为20nm以上且小于50nm

[0700] C:初始粒径为50nm以上且小于80nm

[0701] D:初始粒径为80nm以上

[0702] <粒径变化>

[0703] A:粒径变化小于2倍

[0704] B:粒径变化为2倍以上且小于3倍

[0705] C:粒径变化为3倍以上且小于4倍

[0706] D:粒径变化为4倍以上[表12]

[0707] 表12

[0708]

实施例No.	高分子化合物 No.	光响应性纳米颗粒		高分子化合物		聚合性化合物		聚合引 发剂 份
		种类	份	种类	份	种类	份	
实施例3-1	墨组合物3-1	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-a	5	TMCHA	100	5
实施例3-2	墨组合物3-2	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-b	5	TMCHA	100	5
实施例3-3	墨组合物3-3	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	5	TMCHA	100	5
实施例3-4	墨组合物3-4	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-d	5	TMCHA	100	5
实施例3-5	墨组合物3-5	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	5	THFA	100	5
实施例3-6	墨组合物3-6	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	5	HDDA	100	5
实施例3-7	墨组合物3-7	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	5	CHA	100	5
实施例3-8	墨组合物3-8	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	5	THFA/HDDA =8/2	100	5
实施例3-9	墨组合物3-9	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-f	5	TMCHA	100	5
实施例3-10	墨组合物3-10	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-g	5	TMCHA	100	5
实施例3-11	墨组合物3-11	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	2.5	THFA	100	5
实施例3-12	墨组合物3-12	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	10	THFA	100	5
实施例3-13	墨组合物3-13	CsPb(Br/I) <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	2.5	TMCHA	100	5
实施例3-14	墨组合物3-14	CsPbI <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	2.5	TMCHA	100	5
实施例3-15	墨组合物3-15	(MA/FA)PbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-c	2.5	TMCHA	100	5
比较例3-1	墨组合物3-16	CsPbBr <sub>3</sub>	5	-	-	TMCHA	100	5
比较例3-2	墨组合物3-17	CsPbBr <sub>3</sub>	5	高分子化合物3-e	5	TMCHA	100	5
比较例3-3	墨组合物3-18	CsPbBr <sub>3</sub>	5	-	-	THFA	100	5
比较例3-4	墨组合物3-19	CsPbBr <sub>3</sub>	5	配体a	-	TMCHA	100	5

[0709] 表12中的缩写如下:

[0710] TMCHA:丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0711] HDDA:1,6-己二醇二丙烯酸酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0712] THFA:丙烯酸四氢糠酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0713] CHA:丙烯酸环己酯(由Osaka Organic Chemical Industry Ltd.制造)

[0714] [墨组合物3-组合物的评价]

[0715] 对于初始评价,测定墨组合物3-1~3-15的粒度分布。然后,将墨组合物3-1~3-15组合物在恒温恒湿箱中在湿度为70%RH和温度为25℃下放置14天,然后测定粒度分布用于经时后的评价。使用Zetasizer Nano ZS(有Malvern制造)测定粒度分布,并且粒度分布的算术平均直径(个数基准)用作测定值。评价基准如下所述:

[0716] <初始粒径>

[0717] A:初始粒径小于20nm

[0718] B:初始粒径为20nm以上且小于50nm

[0719] C:初始粒径为50nm以上且小于80nm

[0720] D:初始粒径为80nm以上

[0721] <粒径变化>

[0722] A:粒径变化小于2倍

[0723] B:粒径变化为2倍以上且小于3倍

[0724] C:粒径变化为3倍以上且小于4倍

[0725] D:粒径变化为4倍以上

[0726] 粒径变化定义为经时后粒径/初始粒径。表11示出结果。

[0727] [表11]

[0728] 表11

[0729]

实施例No.	墨组合物	初始粒径	粒径变化
实施例3-1	墨组合物3-1	A	B
实施例3-2	墨组合物3-2	A	A
实施例3-3	墨组合物3-3	A	A
实施例3-4	墨组合物3-4	A	A
实施例3-5	墨组合物3-5	B	B
实施例3-6	墨组合物3-6	A	A
实施例3-7	墨组合物3-7	A	A
实施例3-8	墨组合物3-8	A	A
实施例3-9	墨组合物3-9	A	A
实施例3-10	墨组合物3-10	A	A
实施例3-11	墨组合物3-11	A	A
实施例3-12	墨组合物3-12	B	B
实施例3-13	墨组合物3-13	A	A
实施例3-14	墨组合物3-14	A	A
实施例3-15	墨组合物3-15	A	A
比较例3-1	墨组合物3-16	A	D
比较例3-2	墨组合物3-17	C	D
比较例3-3	墨组合物3-18	C	D

[0730] 表11示出根据本发明的墨组合物3-无论介质的种类如何都具有小的初始粒径和小的粒径变化。

[0731] 当如本是实施例组中那样使用引入有官能团的甜菜碱硅烷化合物时,首先,甜菜

碱结构作用于量子点表面,并且能够以高密度牢固地配位。据推测,与具有甜菜碱结构的主链连接的官能团的有机基团则与聚合性化合物相容混合,并且提供高分散稳定性。据认为,作为官能团的甲基丙烯酸系链或丙烯酸系链的引入具有相同的效果。

[0732] 另一方面,在比较例3-1~3-3中,不含本申请的特定聚硅氧烷化合物的墨组合物3-16~3-18中,尽管初始粒径在一些情况下较小,但粒径随着时间显著变化。

[0733] 根据本说明书中描述的各个实施方案的本发明包括以下第一构造至第十五构造。

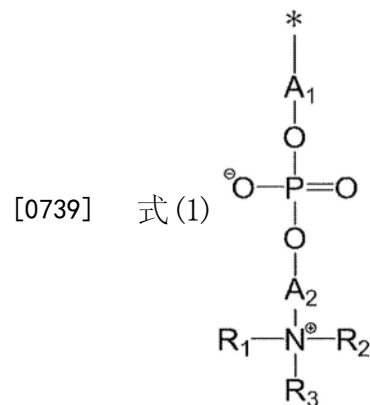
[0734] —第一构造包括墨组合物,所述墨组合物包含:光响应性纳米颗粒;壳状配体,所述壳状配体包含具有呈离子性的结构单元的多个结合部和经由所述多个结合部在多个位置与所述纳米颗粒结合的高分子部;和在接收能量时聚合的聚合性化合物。

[0735] —第二构造包括根据第一构造的墨组合物,其中所述多个结合部包括呈两性离子性的结构骨架。

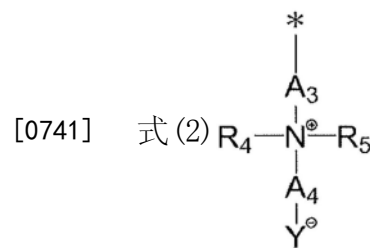
[0736] —第八构造包括根据第一构造或第二构造的墨组合物,其中所述多个结合部包括甜菜碱结构和季铵盐中的至少一者的结构骨架。

[0737] —第四构造包括根据第一构造至第八构造中任一项的墨组合物,其中所述多个结合部包含由式(1)~(5)中的至少一个所示的结构单元作为甜菜碱结构:

[0738] [化学式11]

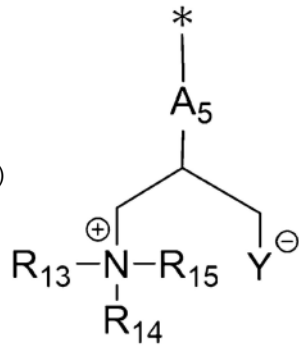


[0740] [化学式12]



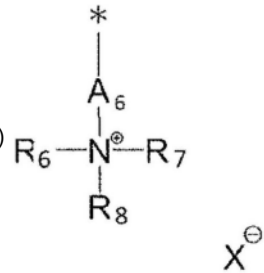
[0742] [化学式13]

[0743] 式(3)



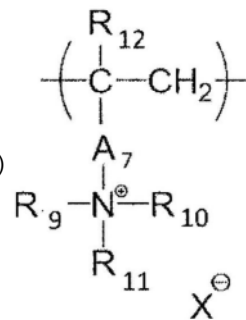
[化学式14]

[0744] 式(4)



[0745] [化学式15]

[0746] 式(5)

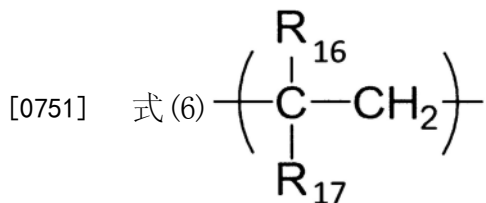


[0747] 在式(1)~式(5)中,  $R_1 \sim R_5$ 和 $R_{12} \sim R_{15}$ 各自独立地表示氢原子和烷基中的任一者,  $R_6 \sim R_{11}$ 表示烷基和芳基中的任一者, N表示氮原子,  $A_1 \sim A_7$ 表示连接基团,  $X^-$ 表示阴离子,  $Y^-$ 表示 $COO^-$ 基团或 $SO_3^-$ 基团, 和“\*”表示与所述高分子部的结合臂。

[0748] 一第五构造包括根据第一构造至第四构造中任一项的墨组合物, 其中所述多个结合部各自包含由式(1)~(3)中的至少一个所示的结构单元。

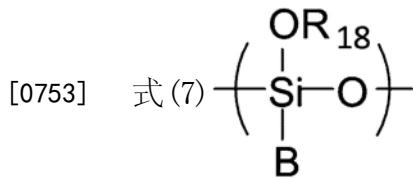
[0749] 一第六构造包括根据第一构造至第五构造中任一项的墨组合物, 其中所述高分子部具有由式(6)~(8)中的至少一个所示的结构单元:

[0750] [化学式16]

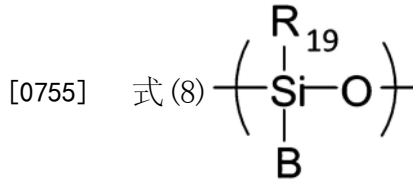


[0751] 式(6)

[0752] [化学式17]



[0754] [化学式18]



[0756] 在式(6)~式(8)中, $R_{16}$ 和 $R_{18}$ 各自独立地表示氢原子和烷基中的任一者,和 $R_{17}$ 表示烷基、羧酸酯基、羧酸酰胺基、烷氧基和芳基中的任一者。在式(6)~式(8)中, $R_{19}$ 表示烷基,和B表示与一个所述结合部的结合臂。

[0757] 一第七构造包括根据第一构造至第六构造中任一项的墨组合物,其中所述壳状配体至少具有与所述纳米颗粒配位的部分。

[0758] 一第八构造包括根据第一构造至第七构造中任一项的墨组合物,其中所述壳状配体具有从所述高分子部向外侧延伸的有机基团。

[0759] 一第九构造包括根据第八构造的墨组合物,其中所述有机基团为在所述结合部和所述高分子部中的至少一者中的烷基的一部分。

[0760] 一第十构造包括根据第八构造或第九构造的墨组合物,其中所述有机基团与所述聚合性化合物相容。

[0761] 一第十一构造包括根据第一构造至第十构造中任一项的墨组合物,其中所述壳状配体的数均分子量为1,000以上且50,000以下。

[0762] 一第十二构造包括根据第一构造至第十一构造中任一项的墨组合物,其中所述纳米颗粒具有钙钛矿型晶体结构。

[0763] 一第十三构造包括波长转换构件,所述波长转换构件包含与所述聚合性化合物一起固化的根据第一构造至第十二构造中任一项的墨组合物。

[0764] 一第十四构造包括波长转换层,其中根据第十三构造的波长转换构件具有用于与发射第一波长的光的发光层光学耦合的光学耦合面。

[0765] 一第十五构造包括根据第十四构造的波长转换层,其中所述纳米颗粒发射比通过所述光学耦合面接收的所述第一波长的光更长的第二波长的光。

[0766] 本发明不限于上述这些实施方案,并且在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以做出各种修改和变形。因此,附上权利要求以公开本发明的范围。

[0767] 本申请要求均于2021年11月30日提交的日本专利申请No.2021-194475和日本专利申请No.2021-194477、2022年3月16日的日本专利申请No.2022-041492、2022年3月28日提交的日本专利申请No.2022-051869、2022年11月15日提交的日本专利申请No.2022-182324和日本专利申请No.2022-182326和2022年11月28日提交的日本专利申请No.2022-189340的权益,在此将其全部内容以引用方式并入本文中。

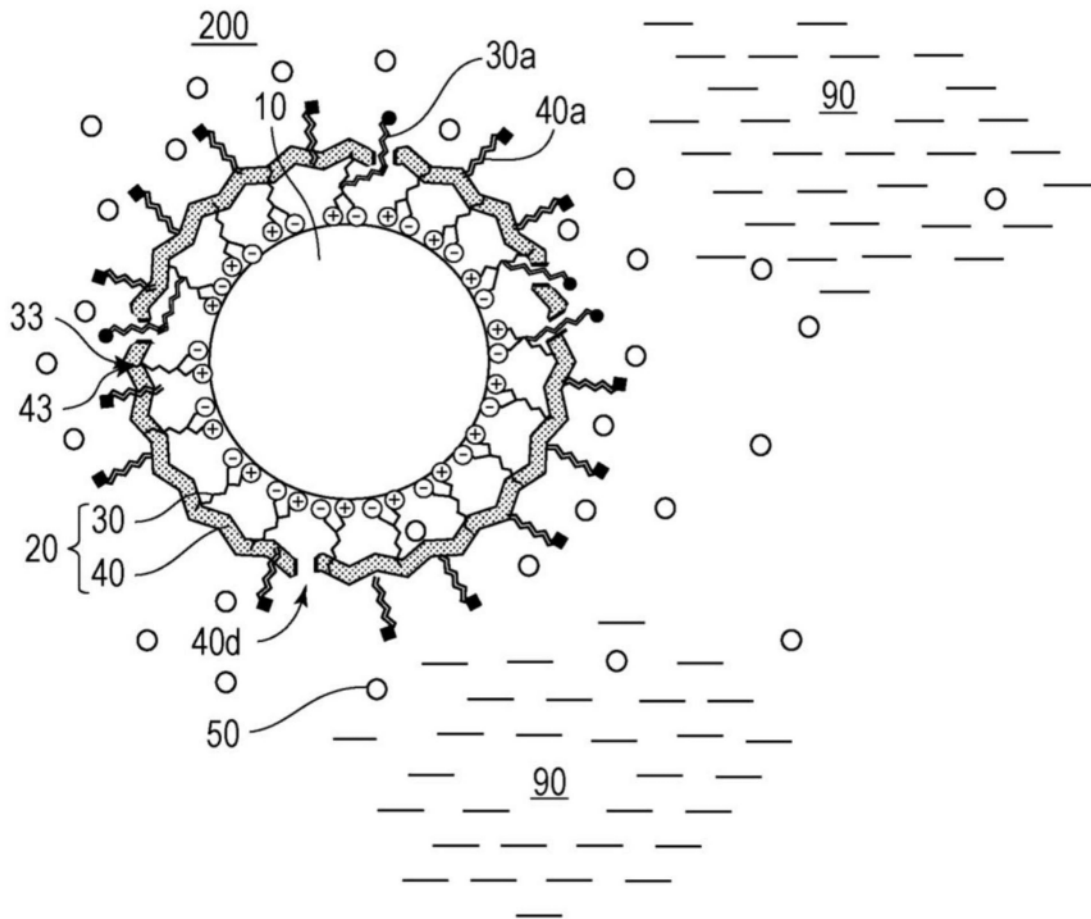


图1A

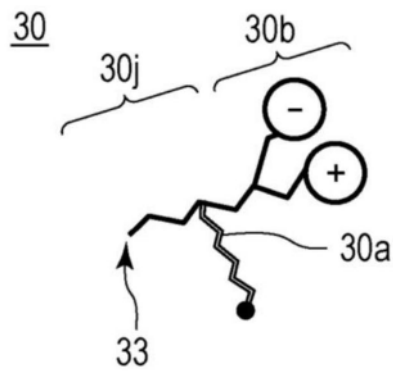


图1B

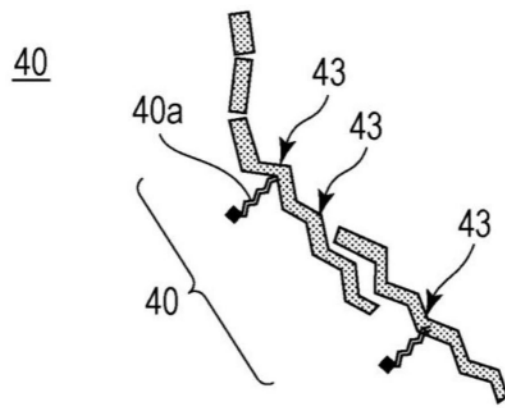


图1C

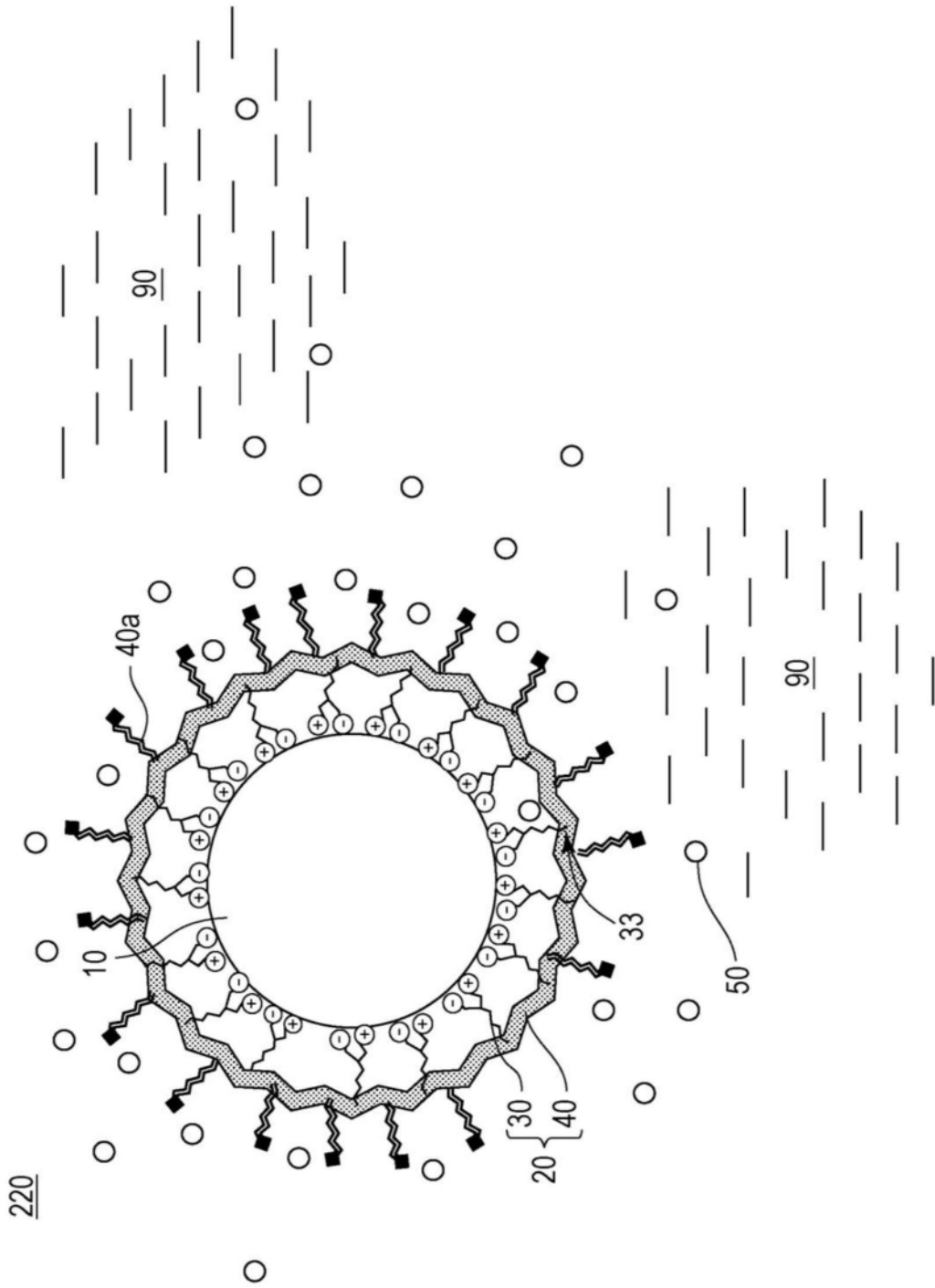


图2

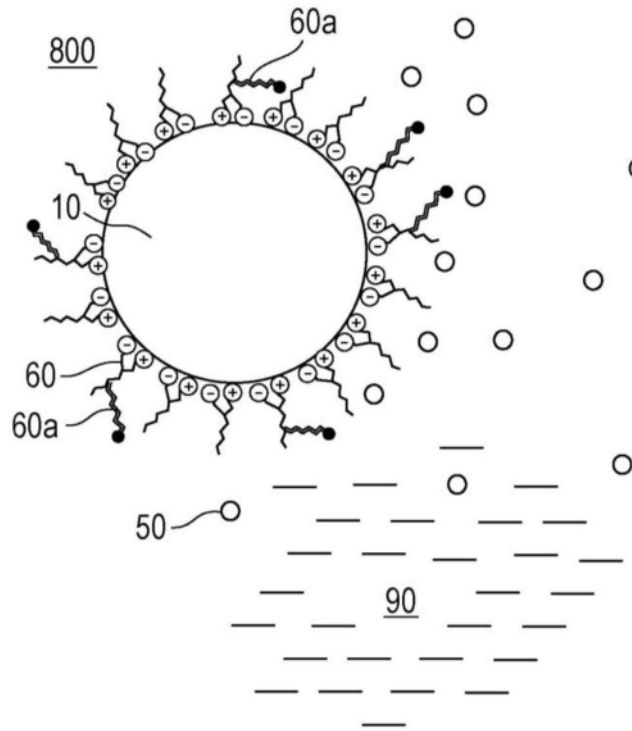


图3A

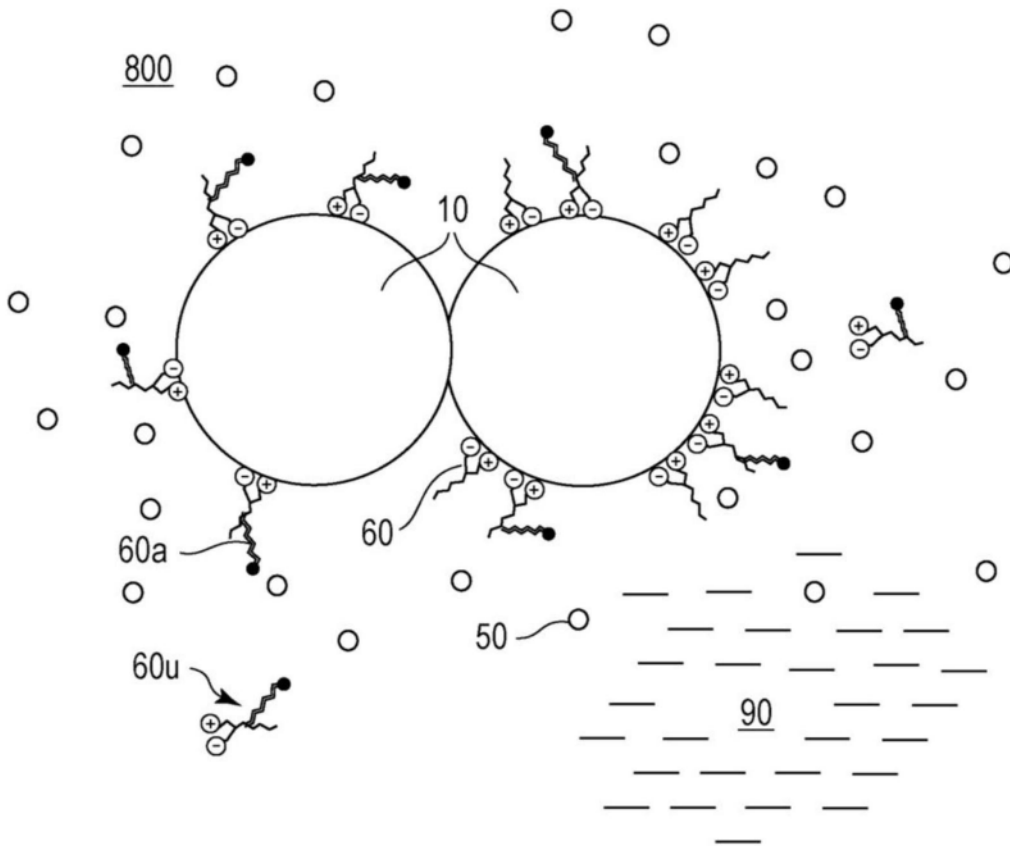


图3B

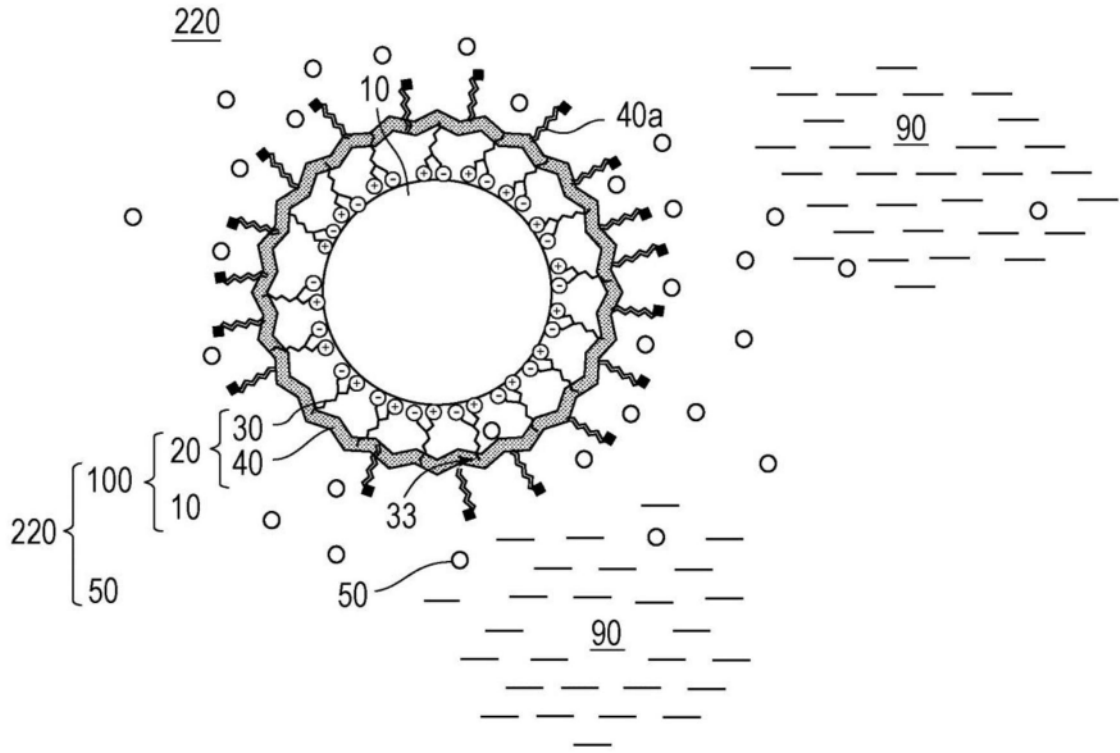


图4A

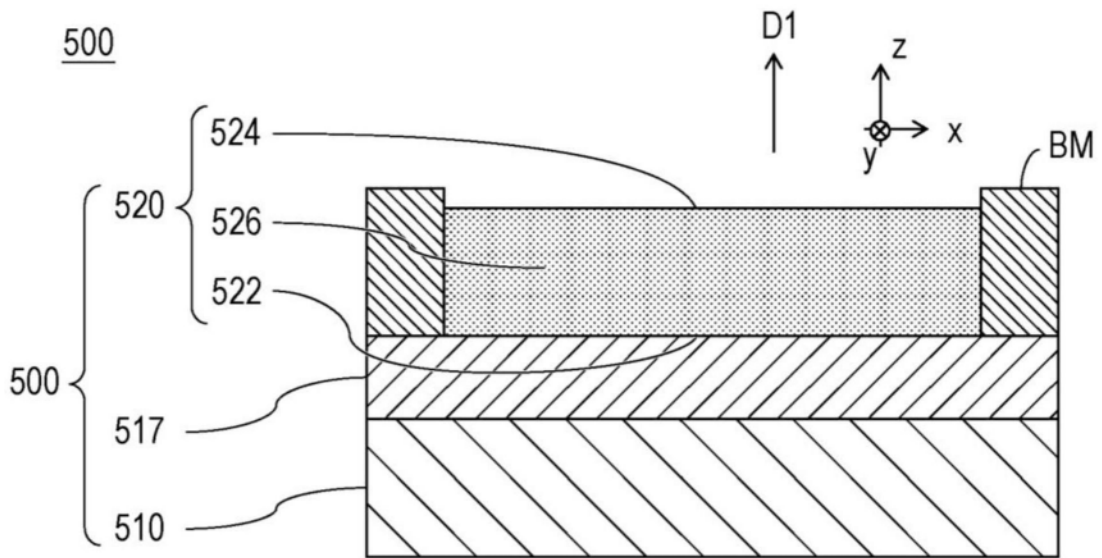


图4B

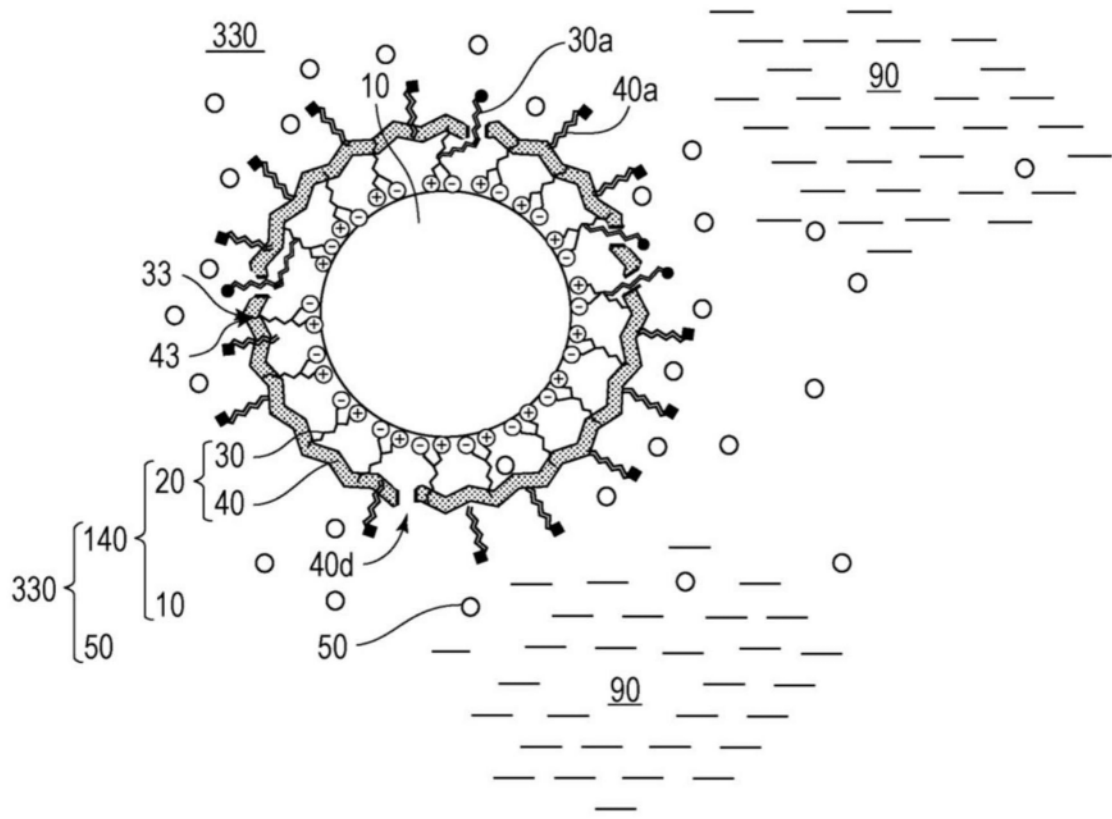


图5A

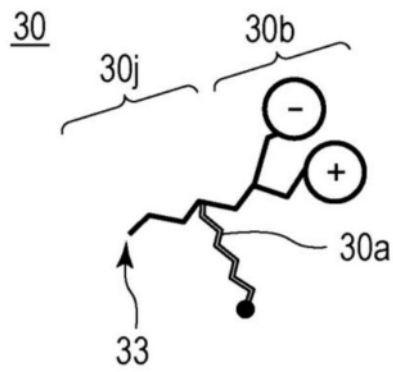


图5B

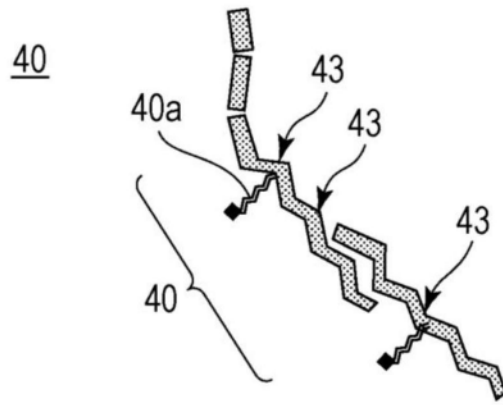


图5C

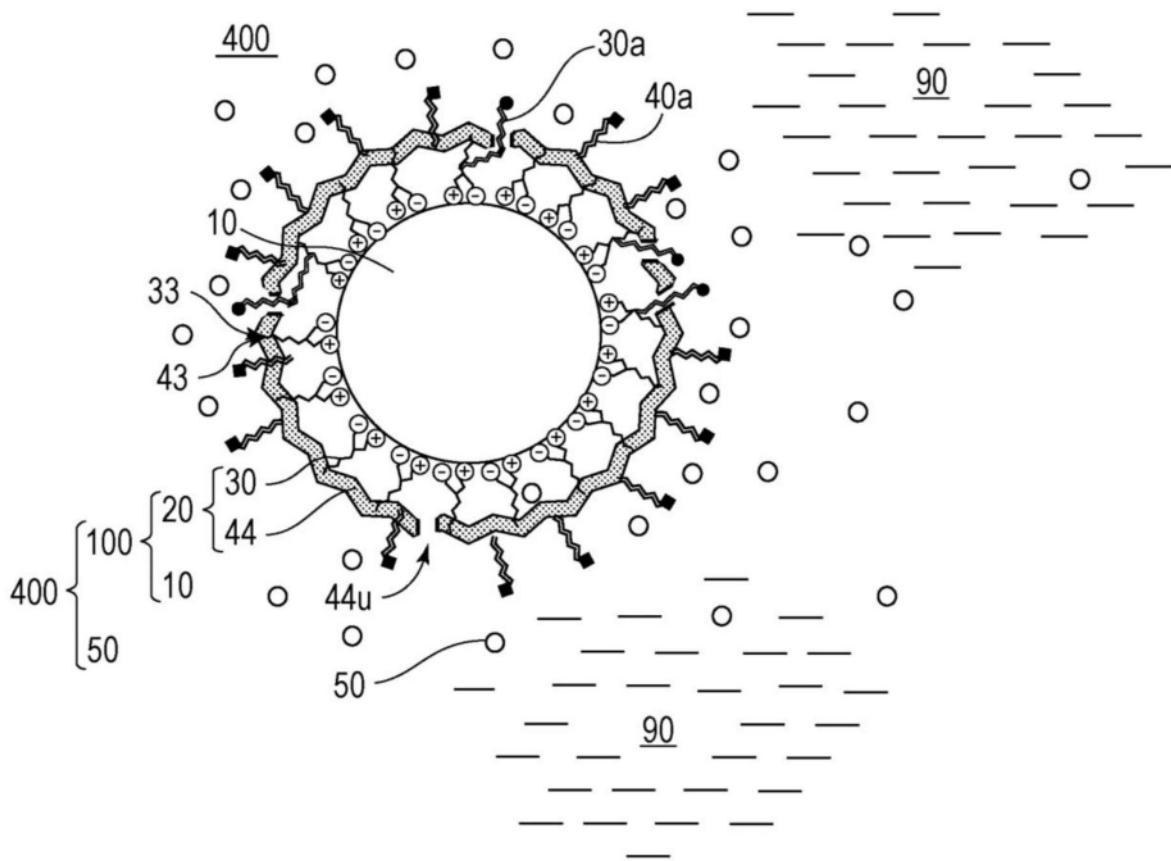


图6A

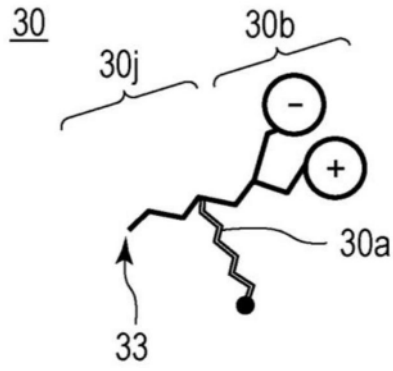


图6B

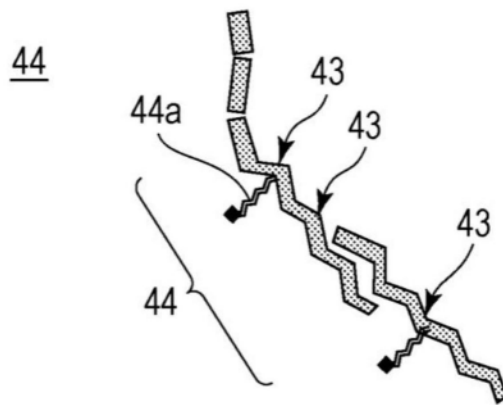


图6C

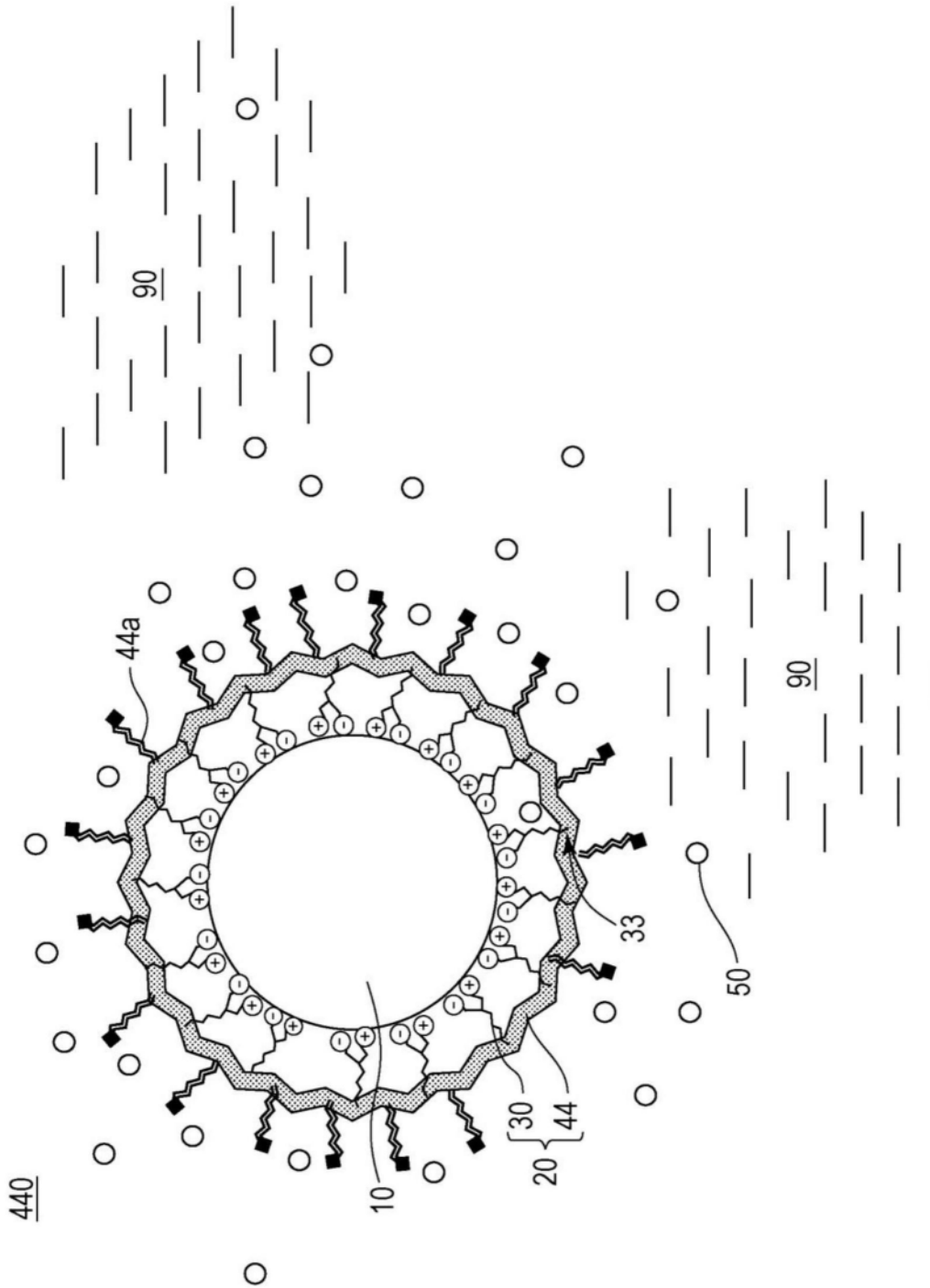


图7

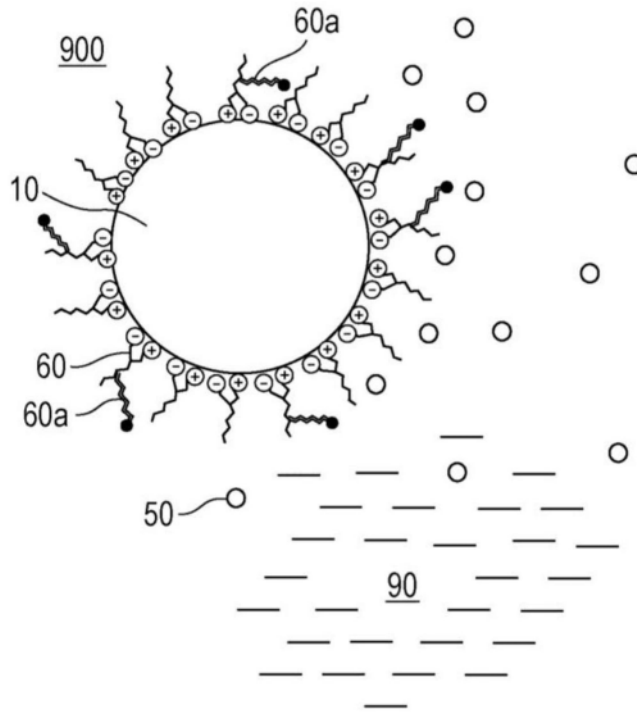


图8A

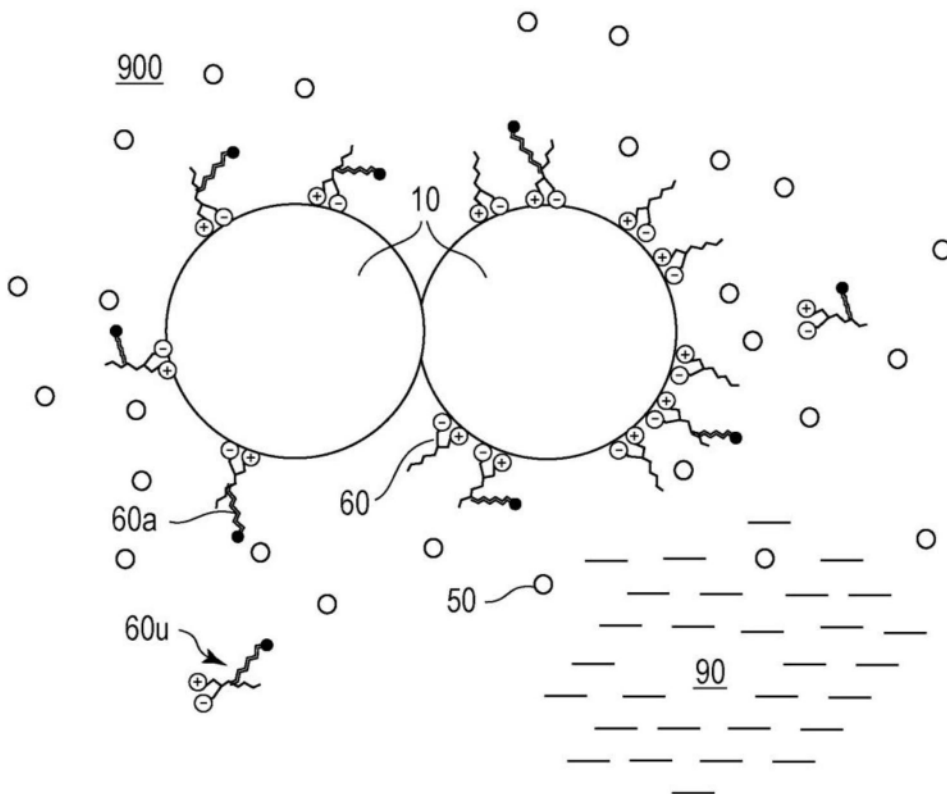


图8B

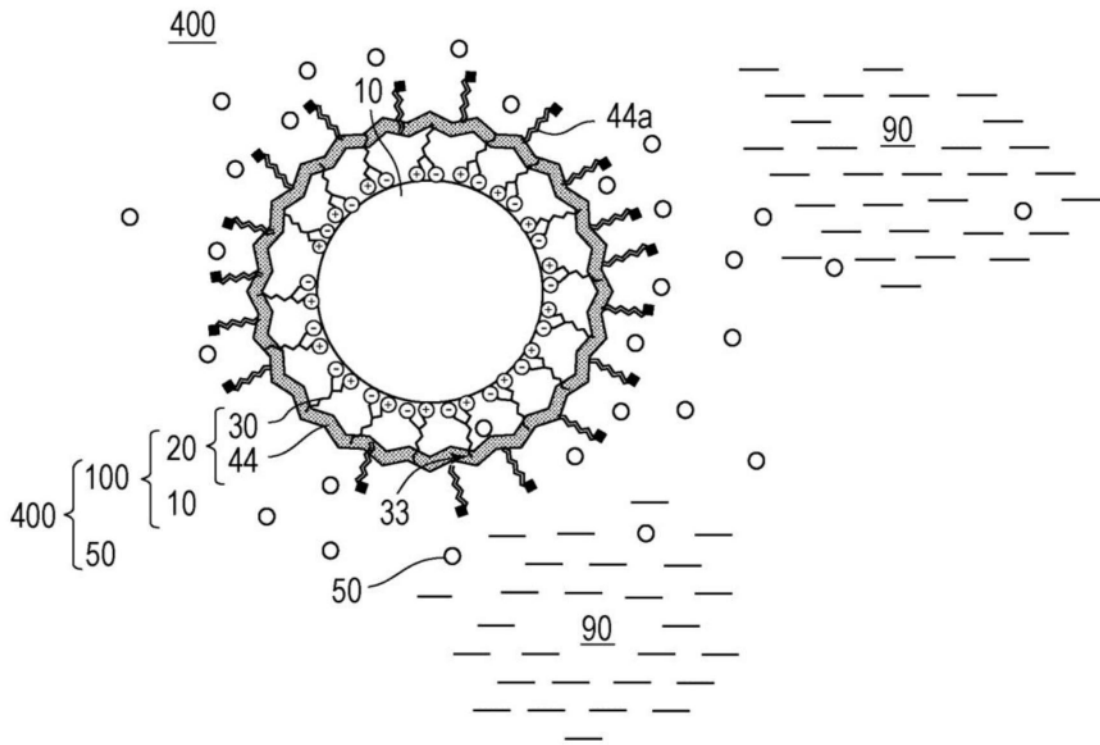


图9A

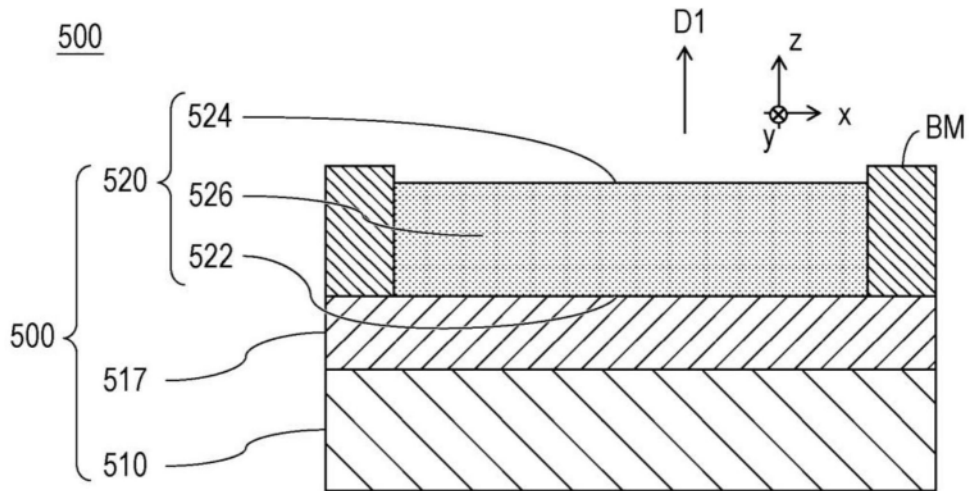


图9B