



(51) МПК  
*C08K 3/00* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)  
*F21S 13/00* (2006.01)  
*F21Y 115/10* (2016.01)  
*C09K 11/08* (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014135769, 25.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.01.2013Дата регистрации:  
08.08.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
03.02.2012 US 61/594,436

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2016 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 08.08.2017 Бюл. № 22

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 03.09.2014(86) Заявка РСТ:  
IB 2013/050642 (25.01.2013)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2013/114254 (08.08.2013)Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

СЮЙ Шу (NL),  
ХИКМЕТ Рифат Ата Мустафа (NL)

(73) Патентообладатель(и):

КОНИНКЛЕЙКЕ ФИЛИПС Н.В. (NL)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2011/0084250 A1, 14.04.2011. WO  
2011/036447 A1, 31.03.2011. US 2001/0040232  
A1, 15.11.2001. US 2009/0065742 A1, 12.03.2009.  
RU 2381304 C1, 10.02.2010. US 2005/0013999  
A1, 20.01.2005. US 2011/0240960 A1, 06.10.2011.**(54) НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБЫ ДЛЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ В МАТРИЦЫ С ВЫСОКИМИ КВАНТОВЫМИ ВЫХОДАМИ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении осветительных устройств. Сначала смешивают люминесцентные наночастицы, наружная поверхность которых покрыта двумя типами защитных молекул, с предшественником твердого полимера. Защитные молекулы содержат первую и вторую функциональные группы. Первая функциональная группа соединяется с наружной поверхностью люминесцентной наночастицы, а вторая функциональная группа обеспечивает смешиваемость с предшественником твердого полимера и/или способность вступать с ним в реакцию. Первая функциональная группа первого типа защитных молекул содержит ион металла,

имеющий координационную функциональность, а первая функциональная группа второго типа защитных молекул имеет функциональность основания Льюиса. Из полученного твердого полимера с внедренными люминесцентными наночастицами изготавливают полимерное изделие, например покрытие, самонесущий слой или пластину, пропускающее свет с длиной волны 380-750 нм. Осветительное устройство содержит источник света и преобразователь света, включающий указанный твердый полимер. В изобретении могут быть использованы любые люминесцентные наночастицы, при этом улучшается их стабильность и чистота цвета, повышается эффективность люминесценции и

увеличивается время жизни. 4 н. и 12 з.п. ф-лы, 8 ил.

R U 2 6 2 7 3 7 8 2 6 2 7 3 7 8 C 2

R U 2 6 2 7 3 7 8 C 2



(51) Int. Cl.  
*C08K 3/00* (2006.01)  
*B82B 1/00* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)  
*F21S 13/00* (2006.01)  
*F21Y 115/10* (2016.01)  
*C09K 11/08* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014135769, 25.01.2013**(24) Effective date for property rights:  
**25.01.2013**Registration date:  
**08.08.2017**

Priority:

(30) Convention priority:  
**03.02.2012 US 61/594,436**(43) Application published: **27.03.2016** Bull. № 9(45) Date of publication: **08.08.2017** Bull. № 22(85) Commencement of national phase: **03.09.2014**(86) PCT application:  
**IB 2013/050642 (25.01.2013)**(87) PCT publication:  
**WO 2013/114254 (08.08.2013)**Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,  
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**SYUJ Shu (NL),  
KHIKMET Rifat Ata Mustafa (NL)**

(73) Proprietor(s):

**KONINKLEJKE FILIPS N.V. (NL)****(54) NEW MATERIALS AND METHODS FOR DISPERSING NANOPARTICLES IN MATRICES WITH HIGH QUANTUM OUTPUTS AND STABILITY**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: first, luminescent nanoparticles are mixed, the outer surface of which is covered with two types of protective molecules, with a solid polymer precursor. Protective molecules contain the first and second functional groups. The first functional group is connected to the outer surface of the luminescent nanoparticle, and the second functional group provides a miscibility with the precursor of the solid polymer and/or the ability to react with it. The first functional group of the first type of protective molecules contains a metal ion having coordination functionality, and the first functional group of the second type of protective

molecules has the functionality of a Lewis base. A polymeric article, for example a coating, a self-supporting layer or a plate transmitting light with a wavelength of 380-750 nm is produced from the resulting solid polymer with embedded luminescent nanoparticles. The lighting device comprises a light source and a light transducer including mentioned solid polymer. Any luminescent nanoparticles can be used in the invention.

EFFECT: stability of nanoparticles and the colour purity are improved, the luminescence efficiency is increased and the lifetime is increased.

16 cl, 8 dwg

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу получения твердого полимера со встроенными в полимер люминесцентными наночастицами, к полимерному изделию, получаемому соответствующим образом, и к осветительному устройству, содержащему такой полимер или полимерное изделие.

Уровень техники изобретения

Использование наночастиц, таких как квантовые точки (QD), для осветительных устройств, известно в данной области техники, Например, в патентном документе US 20110240960, описывается светоизлучающее устройство, содержащее светоизлучающий источник, первый преобразователь длины волны квантовых точек, расположенный выше светоизлучающего источника, причем первый преобразователь длины волны квантовых точек включает множество первых квантовых точек для создания преобразованной световой длины волны с помощью преобразовывания световой длины волны, полученной от светоизлучающего источника, первую дисперсионную среду с рассеянными в ней квантовыми точками, и первый герметизирующий состав для герметизации всей наружной поверхности дисперсионной среды, запечатывающий первые квантовые точки в блок.

Первый герметизирующий материал применяется для выделения в качестве самостоятельного элемента всей наружной поверхности первого преобразователя длины волны квантовых точек. Далее, второй преобразователь длины волны квантовых точек располагается выше первого квантового преобразователя точечной длины волны, причем второй квантовый преобразователь точечной длины волны содержит множество вторых квантовых точек для генерирования света с преобразованной длиной волны, посредством преобразования световой длины волны от светоизлучающего источника, вторую дисперсионную среду с рассеянными в ней квантовыми точками, и второй герметизирующий состав для герметизации всей наружной поверхности второй дисперсионной среды, запечатывающей вторые квантовые точки в блок, причем, первый квантовый преобразователь точечной длины волны, второй квантовый преобразователь точечной длины волны и светоизлучающий источник располагаются друг против друга. Второй герметизирующий материал располагается на всей наружной поверхности второго квантового преобразователя точечной длины волны и служит для выделения в качестве самостоятельного элемента всей наружной поверхности второго квантового преобразователя точечной длины волны. , кроме того, светоизлучающий источник является светоизлучающим диодом или лазерным диодом.

Сущность изобретения

Наночастицы, такие как квантовые точки (QDs), вызвали большой интерес в плане применения в осветительных устройствах. Они могут, например, служить неорганическим люминофором в преобразовании синего света в другие цвета, и иметь преимущества относительно узкой полосы излучения и преимущества цвета настраиваемого с помощью размера QDs, чтобы иметь возможность получить высокое качество чистого белого цвета.

До сих пор внедрение наночастиц во многие типы полимеров, как представляется, приводит к скоплению наночастиц. По имеющимся данным покрывающие молекулы имеют довольно низкую фотохимическую стабильность и обычно чувствительны на воздухе.

Следовательно, аспектом настоящего изобретения является создание альтернативной системы наночастицы - полимера, особенно полимерной системы с квантовыми точками. В частности, аспектом настоящего изобретения является создание альтернативного

способа получения такого полимера с внедренными наночастицами.

5 , кроме того,, аспектом настоящего изобретения является создание альтернативного полимерного изделия с внедренными в него наночастицами. Далее аспектом настоящего изобретения является альтернативное осветительное устройство, содержащее такой полимер с внедренными QDs. Предпочтительно, чтобы альтернативный способ и/или  
альтернативное полимерное изделие, и/или альтернативное осветительное устройство по меньшей мере частично устраняли один или более из вышеупомянутых (а также из описанных ниже) недостатков решений предшествующего уровня техники.

10 Среди прочего в настоящем документе предлагается использовать высокое значение Tg, такое как по меньшей мере 120°C, еще более предпочтительно по меньшей мере 150°C и еще более предпочтительно по меньшей мере 200°C, и фотохимические стабильные полимеры, например, силиконсодержащий полимер, в качестве матричного материала с высокой стабильностью. Силиконсодержащие полимеры, такие как PDMS  
15 и Silres (силиконовые смолы) могут иметь гораздо более высокую термическую стабильность и/или коэффициент светового пропускания, чем у предшествующих решений. Однако QDs с обычными поверхностными защитными молекулами не диспергируются в силиконах и показывают агрегацию, приводящую к гашению. Таким образом, все еще существует проблема примешивания наночастиц в такие полимеры, особенно в силиконсодержащие полимеры. Разделение фаз между наночастицами и  
20 полимерами вызывает агломерацию QDs и резко понижает квантовые выходы и коэффициент световой проходимости смеси наночастицы/полимер.

В настоящем документе для того, чтобы получить хорошо диспергированные QD  
слои в силиконах, предлагается использовать защитные молекулы или лиганды, которые могут сами присоединяться к поверхности QDs. Была разработана группа защитных  
25 молекул совместимых с новыми матрицами, например, совместимой с силиконами. Эти защитные молекулы могут легко покрыть QDs и привести к формированию однородных QDs/силиконовых полимерных композитов (с помощью простых технологий обмена лигандов). Эти защитные молекулы состоят из двух частей; одна часть соединяется с внешними незащищенными атомами на кристаллической поверхности QDs, а другая  
30 часть совместима с (например, силиконовой) матрицей. С помощью поверхностной модификации наночастиц, наночастицы можно легко смешивать с (силиконовой) матрицей, содержащей полимеры, такие как PDMS и Silres, без разделения фаз. Новые матрицы могут образовывать очень тонкие прозрачные пленки. Пленки имеют высокую термическую стабильность и могут использоваться в качестве новых люминофоров,  
35 преобразующих свет. Выбирая сочетающиеся PDMS/Silres и поверхностные защитные молекулы для наночастиц, становится возможным гомогенно смешивать большинство обычных наночастиц в любой указанной PDMS/Silres матрице. Образованные тонкие пленки матрицы наночастицы/силикон имеют высокий коэффициент световой проходимости и сравнимую стабильность по сравнению с наночастицами в чисто  
40 неорганических матрицах. Полимерные композиты наночастицы/силиконовый полимер имеют подавляющие преимущества по сравнению с другими матрицами, например, наночастицы - полимер, которые были опробованы (в лаборатории).

Следовательно, в первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ получения твердого полимера (изделия) с внедренными в полимер наночастицами, особенно, люминесцентными наночастицами, включающий следующие стадии:

(1) смешивание (i) наночастиц, особенно люминесцентных наночастиц с внешней поверхностью, покрытой защитными молекулами, содержащими первую функциональную группу и вторую функциональную группу и (ii) предшественник

твердого полимера (в настоящем документе упомянут как "полимерный предшественник"), и

(2) разрешение твердому полимеру формироваться, чтобы получать, таким образом, твердый полимер с внедренными наночастицами;

5 причём первая функциональная группа сконфигурирована для связывания с наружной поверхностью квантовой точки, а вторая функциональная группа имеет одну или более функций, выбранных из группы, состоящей из (а), представляющей собой возможность смешивания с предшественником твердого полимера и (b), представляющей собой возможность вступать в реакцию с предшественником твердого полимера. В частности, 10 наночастицы являются люминесцентными наночастицами, которые в частности могут быть сконфигурированы так, чтобы обеспечить после возбуждения ультрафиолетовым светом UV и/или синим светом, люминесценцию по меньшей мере части видимой части спектра. Следовательно, эти частицы в настоящем документе также обозначены, как люминесцентные наночастицы.

15 Такого рода полимер, получаемый с помощью данного способа можно использовать как самостоятельно, так и в полимерном изделии, и представляется возможным показать люминесценцию с высоким квантовым выходом и стабильностью. , кроме того,, полимер может быть стабильным относительно влияния температуры и/или фотохимии, особенно, когда применяются полимеры на основе силикона (и защитной молекулы). , кроме 20 того,, в данном способе наночастицы могут диспергироваться в полимере равномерно без реального вреда агломерации.

Вследствие этого, в дальнейшем аспекте настоящее изобретение также обеспечивает твердый полимер или полимерное изделие, получаемое с помощью способа настоящего изобретения. В частности настоящее изобретение также обеспечивает (люминесцентное) 25 полимерное изделие, содержащее твердый полимер с внедренными (люминесцентными) наночастицами, покрытыми с наружной поверхности защитными молекулами, содержащими первую функциональную группу и вторую функциональную группу.

Поскольку эти люминесцентные материалы также могут успешно применяться в осветительных устройствах, настоящее изобретение обеспечивает в еще одном 30 дополнительном аспекте осветительное устройство, включающее (i) источник света, сконфигурированный так, чтобы генерировать свет светового источника и (ii) преобразователь света, выполненный так, чтобы превращать по меньшей мере часть света светового источника в свет преобразователя, где преобразователь света содержит твердый полимер, полученный в соответствии со способом, как определено в настоящем 35 документе, или полимерное изделие, как определено здесь.

Люминесцентные наночастицы могут, например, включать соединения полупроводниковых наночастиц II-VI групп, выбранные из группы, состоящей из CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, 40 HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe и HgZnSTe. В другом варианте осуществления люминесцентными наночастицами могут быть, например, соединения полупроводниковых наночастиц III-V групп, выбранные из группы, состоящей из GaN, GaP, GaAs, AlN, AlP, AlAs, InN, InP, InAs, GaNP, GaNAs, GaPAs, AlNP, AlNAs, AlPAs, InNP, InNAs, InPAs, GaAlNP, 45 GaAlNAs, GaAlPAs, GaInNP, GaInNAs, GaInPAs, InAlNP, InAlNAs и InAlPAs. В еще одном варианте осуществления люминесцентными наночастицами могут быть, например, I-III-VI<sub>2</sub> полупроводниковые наночастицы типа медного колчедана, выбранные из группы, состоящей из CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, AgInS<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub> и

AgGaSe<sub>2</sub>. В еще одном варианте осуществления люминесцентными наночастицами могут быть, например, I-V-VI<sub>2</sub> полупроводниковые наночастицы, такие как, выбранные из группы, состоящей из LiAsSe<sub>2</sub>, NaAsSe<sub>2</sub> и KAsSe<sub>2</sub>. В еще одном варианте осуществления люминесцентными наночастицами может, например, быть соединение группы IV-VI полупроводниковых нанокристаллов, такое как SbTe. В конкретном варианте осуществления люминесцентные наночастицы выбраны из группы, состоящей из InP, CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CdTe, CdSe, CdSeTe, AgInS<sub>2</sub> и AgInSe<sub>2</sub>. В еще одном варианте осуществления люминесцентными наночастицами могут быть, например, соединения полупроводниковых нанокристаллов одной из групп II-VI, III-V, I-III-V и IV-VI, выбранные из описанных выше материалов с внутренними легирующими добавками, такими как ZnSe:Mn, ZnS:Mn. Элементы легирующих добавок могут быть выбраны из Mn, Ag, Zn, Eu, S, P, Cu, Ce, Tb, Au, Pb, Bi, Sb, Sn и Tl. В настоящем документе люминесцентный материал на основе люминесцентных наночастиц может также включать различные типы QDs, такие как CdSe и ZnSe:Mn.

По-видимому, особенно выгодно использовать наночастицы II-VI группы. Таким образом, в варианте осуществления полупроводник на основе люминесцентных наночастиц включает наночастицы II-VI группы, особенно выбранные из группы, состоящей из CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe и HgZnSTe, еще более тщательно отобранные из группы, состоящей из CdS, CdSe, CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS.

Люминесцентные наночастицы (без покрытия) могут иметь размеры в диапазоне приблизительно 2-50 нм, например, 2-20 нм, в особенности 2-10 нм, еще более в особенности 2-5 нм; в частности по меньшей мере у 90% наночастиц размеры соответственно находятся в указанных диапазонах (то есть например по меньшей мере 90% наночастиц имеют размеры в диапазоне 2-50 нм, или в частности по меньшей мере 90% наночастиц имеют размеры в диапазоне 2-5 нм). Типичные точки сделаны из бинарных сплавов, таких как селенид кадмия, сульфид кадмия, арсенид индия и фосфид индия. Тем не менее, точки могут также изготавливаться из тройных сплавов, например, сульфид селенида кадмия. Эти квантовые точки могут содержать всего лишь от 100 до 100000 атомов в объеме квантовой точки с диаметром от 10 до 50 атомов. Это соответствует приблизительно от 2 до 10 нанометров. Например, могут быть представлены сферические частицы, такие как CdSe, InP, CuInSe<sub>2</sub> с диаметром приблизительно 3 нм. Люминесцентные наночастицы (без покрытия) могут иметь форму сферы, куба, стержней, проволоки, диска, мультистержков и т.д., с размером в одном измерении менее чем 10 нм. Например, могут быть обеспечены наностержни CdSe с длиной 20 нм и диаметром 4 нм. Следовательно, в варианте осуществления полупроводник на основе люминесцентных наночастиц включает окклюдантные наночастицы. В еще одном варианте осуществления полупроводник на основе люминесцентных наночастиц включает точки в стержнях наночастиц. Может также применяться комбинация различных типов частиц. Например, могут применяться окклюдантные частицы и точки в стержнях и/или комбинации двух или более вышеупомянутых наночастиц, таких как CdS и CdSe.

Следовательно, вышеупомянутая внешняя поверхность может быть поверхностью голой квантовой точки или может быть поверхностью покрытой квантовой точки, такой как окклюдантная квантовая точка, то есть (наружная) поверхность имеющейся

оболочки.

В настоящем документе термин "твердый полимер" используется для того, чтобы показать, что конечный полимерный продукт способа настоящего изобретения не является жидким или растворенным полимером, а осязаемым продуктом (при комнатной температуре (и атмосферном давлении)) в форме, например, частиц, пленки, пластины и т.д. Таким образом, в варианте осуществления полимерное изделие выбирают из группы, состоящей из покрытия, самонесущего слоя и пластины (любое полимерное изделие является при этом твердым при комнатной температуре, в особенности вплоть до температуры 100°C, в особенности даже вплоть до температуры 150°C, в особенности даже вплоть до температуры 200°C.

В частности полимерное изделие является передающим для света с длиной волны, выбранной из диапазона 380-750 нм. Например, полимерное изделие может быть передающим для синего и/или зеленого, и/или красного цвета. В частности, полимерное изделие является передающим по меньшей мере во всем диапазоне 420-680 нм. В частности, полимерное изделие имеет светопропускание в диапазоне 50-100%, особенно в диапазоне 70-100%, для света генерируемого световым источником осветительного устройства (см. также ниже) и, имеющего длину волны, выбранную из видимого волнового диапазона. Таким образом, изделие является передающим для видимого света от осветительного устройства. Передача или светопрозрачность может быть определена, обеспечивая свет определенной длины волны с начальной интенсивностью к материалу, и устанавливая соотношение интенсивности света этой длины волны, измеренной после пропускания через материал, к начальной интенсивности света, обеспеченной той определенной длиной волны к материалу (см. также публикации E-208 и E-406 of the CRC Handbook of Chemistry and Physics, 69th edition, 1088-1989). Полимерное изделие может быть прозрачным или полупрозрачным, но может быть в особенности прозрачным.

Способ настоящего изобретения по меньшей мере включает два элемента способа, которые обычно будут выполнены последовательно, причем первый элемент способа предшествует второму элементу способа. Тот факт, что два элемента способа подробно упомянуты, не исключает присутствия одного или более других элементов способа, которые могут быть включены в способ перед первым элементом способа, и/или между первым и вторым элементом способа, и/или после второго элемента способа. Например, способ настоящего изобретения может также включать обмен существующими защитными молекулами на квантовой наночастице с защитными молекулами, определенными в настоящем изобретении.

Первый элемент способа включает смешивание наночастиц с покрытием и предшественником твердого полимера. В общем случае это могло быть ускорено или оптимизировано в присутствии растворителя и для наночастиц, и для предшественника полимера. В настоящем документе растворитель считается растворителем, когда при комнатной температуре по меньшей мере 0,1 грамма/1 разновидности, которая должна быть растворена, может быть растворена в растворителе. Растворитель может быть любым распространенным, предпочтительно неполярным растворителем, с предпочтительной точкой кипения ниже, чем температура 120°C. Например, растворителем может быть толуол, бензол, гексан, циклогексан и т.д. Растворитель может быть полярным растворителем. Например, растворителем может быть хлороформ, ацетон, ацетонитрил, этилацетат, петролейный эфир и т.д. Смешивание может быть проведено с помощью традиционных технологий. При желании смесь можно нагревать.



Предшественник полимера может включать в варианте осуществления такие мономеры для полимера, которые в состоянии формировать полимер в результате полимеризации. Однако в другом варианте осуществления предшественник полимера представляет собой полимер, который растворен в растворителе. В первом варианте осуществления в результате полимеризации наночастицы встроены в полимер, образованный таким способом. В более позднем варианте осуществления растворенный полимер извлекают из раствора, например, с помощью испарения растворителя или другими технологиями, известными в данной области техники. Полимер формируется (снова) и наночастицы являются, таким образом, встроенными в такой повторно сформированный полимер. Этот последний вариант осуществления может быть аналогичен технологиям кристаллизации полимеров.

Полимер может быть любым типом полимера, таким как получают путем ступенчатой полимеризации, путем полимеризации с ростом цепи, путем радикальной полимеризации, путем катализируемой полимеризации и т.д. Следовательно, фраза "разрешая твердому полимеру сформироваться" может, например, предполагать добавление инициатора для полимеризации, и/или применение света, и/или нагрева к смеси, чтобы инициировать полимеризацию и т.д. Полимер может быть гомополимером, сополимером, таким как, чередующийся сополимер, периодический сополимер, статистический сополимер, блок-сополимер, привитый сополимер или терполимер и т.д. В частности, предшественник полимера является предшественником для (твердого) полимера, выбранного из группы, состоящей из полисилоксана, полистирола, полиакрилата, в особенности полисилоксан.

Как упомянуто выше, первая функциональная группа сконфигурирована для связи с наружной поверхностью квантовой точки, а вторая функциональная группа имеет одну или более функций, выбранных из группы, состоящей из (а), представляющей возможность смешиваться с предшественником твердого полимера и (b), представляющей возможность вступать в реакцию с предшественником твердого полимера. В связи с этой по меньшей мере двойной функцией, защитная молекула в состоянии соединиться с квантовой точкой, и защитная молекула также в состоянии быть по меньшей мере частично интегрированной в полимер (в ходе образования твердого полимера). Таким образом, хорошее диспергирование наночастиц в полимер становится возможным без агрегации. В предшествующих способах агрегация неизбежно происходила. В частности, вторая функциональная группа имеет по меньшей мере функцию смешиваться с предшественником твердого полимера. Необязательно, но лиганд также может реагировать с предшественником твердого полимера (и/или с твердым полимером при формировании во втором элементе способа). При реакции, например, могут быть получены либо сополимеры либо привитые сополимеры.

Таким образом, в варианте осуществления предшественник твердого полимера включает мономеры, которые способны образовывать полимер в результате полимеризации, а в другом варианте осуществления предшественник твердого полимера включает полимер; причем первый элемент способа включает (1) смешивание (i) наночастиц с внешней поверхностью, покрытой защитными молекулами, содержащей первую функциональную группу и вторую функциональную группу, (ii) предшественник твердого полимера и (iii) растворитель для предшественника твердого полимера.

Вследствие этого, первая функциональная группа может в варианте осуществления содержать ион металла, служащий центром координирования, такой, как например, Zn (особенно  $Zn^{2+}$ ), Ni (особенно  $Ni^{2+}$ ), In (как  $In^{3+}$ ), Cd (как  $Cd^{2+}$ ), Cu (как  $Cu^+$  или предпочтительно,  $Cu^{2+}$ ), что позволяет осуществлять координацию/связь с анионами, например, с S, Se, P - на поверхности наночастицы. Таким образом, первая

функциональная группа (защитные молекулы первого типа; см. также ниже) может включать ион металла с координированием функциональных возможностей.

Первая функциональная группа может в другом варианте осуществления включать органическую группу, такую как аминная, кислотная, тиольная, которые в состоянии координировать/соединяться с катионами - например, с Cd, Zn, In, Cu, Mg, Ag и т.д. - на поверхности наночастицы.

Таким образом, покрытие защитными молекулами может приниматься во внимание, благодаря тому факту, что защитные молекулы координируются на наружной поверхности наночастицы. Это может быть внешней поверхностью обнаженной наночастицы или наружной поверхностью покрытой наночастицы (здесь неорганическое, как правило, также полупроводник). Защитные молекулы могут, таким образом, присоединяться к наружной поверхности.

Вторая функциональная группа предпочтительно включает по меньшей мере мономер полимера (предшественник), хотя могут также применяться другие системы, которые смешиваются с полимером (предшественником). Это может зависеть от способности смешиваться. Термин "смешиваемый" известен в данной области техники, но может быть дополнительно определен, как тот, где по меньшей мере 0,1 грамма наночастиц с защитной молекулой способны смешиваться в 1 кг предшественника полимера и дополнительного растворителя, при комнатной температуре (и атмосферном давлении), без разделения фаз между предшественником полимера и наночастицами (с защитной молекулой). По желанию, смешиваемость в варианте осуществления может также быть определена как то, что защитные молекулы квантовой точки содержат мономерное звено предшественника полимера.

Фраза "содержит мономер полимерного предшественника" и аналогичные фразы могут в варианте осуществления указывать на то, что лиганд или защитная молекула включает мономер, также используемый или пригодный к использованию в качестве элементарного звена мономера для полимера или твердого полимера. Фраза "содержит мономер полимерного предшественника" и аналогичные фразы в варианте осуществления также указывает на то, что лиганд или защитная молекула включает мономер, который подобен мономеру, также используемому или пригодному к использованию как элементарное звено мономера для полимера или твердого полимера. Фраза "содержит мономер полимерного предшественника" и аналогичные фразы в варианте осуществления могут далее указывать, что лиганд или защитная молекула включает группу, которая является идентичной или к группе мономера, также используемому, или пригодна для использования в качестве элементарного звена мономера для полимера или твердого полимера. Например, мономер(ы), который используется (или использовались) для формирования полимера может содержать боковые цепи, которые аналогичны или идентичны второй функциональной группе лиганда. Некоторые неограничивающие примеры представлены ниже:

Лиганд или защитная молекула	Первая функциональная группа	Вторая функциональная группа	Мономер	Матрица
Zn-PDMS	Zn	PDMS	PDMS мономеры	PDMS
Zn-силан	Zn	Силан, такой как этоксисилан, метоксисилан, фенилалкоксисилан и	Silres/ PDMS мономеры с этоксисиланом или	Silres/ PDMS
		т.д.	метоксисиланом как боковой группой	
Zn-бензол	Zn	Бензол	Полимерные мономеры с бензолом как боковой группой	Silres или полистирол (PS)

Тиол-бензол	SH	Бензол	Полимерные мономеры с бензолом как боковой группой или стирол	Silres или полистирол (PS)
Zn-акрилаты	Zn	Акрилат	Акрилатные мономеры, например: метил-метакрилат	Полиакрилаты, например: QDs-PMMA
In-PDMS	In	PDMS	PDMS мономеры	PDMS
Анилин	NH <sub>2</sub>	бензол	Silres мономеры с бензолом как боковой группой	Silres или полистирол (PS)

			или стирол	
Аминосилан	Амин	Силан	Смола с силаном как боковой группой	Silres, PDMS, и т.д.
Карбоновая кислота-PDMS	Карбоновая кислота	PDMS	PDMS мономеры	PDMS
Карбоновый амин-PDMS	Карбоновый амин	PDMS	PDMS мономеры	PDMS
Карбоновый тиол-PDMS	Тиол	PDMS	PDMS мономеры	PDMS

Поэтому, в варианте осуществления (способа изобретения) вторую функциональную группу выбирают из группы, включающей силоксан, стирол и акрилат; и твердый полимер содержит полимер, выбранный из группы, состоящей из полисилоксана, полистирола и полиакрилата соответственно. Фраза "вторую функциональную группу выбирают из группы, включающей силоксан, стирол и акрилат" может также включать варианты осуществления, где вторая функциональная группа включает полисилоксан, полистирол и полиакрилат соответственно (но включает относительно ограниченное число характеризующих групп, см. далее ниже). Фраза "твердый полимер включает полимер, выбранный из группы, состоящей из полисилоксана, полистирола и полиакрилата" и может, как правило, относиться к вариантам осуществления, где (твердый) полимер в основном существует на основе таких полимеров соответственно.

PDMS лиганд или PDMS мономер, как указано выше в таблице, конечно, могут быть короче, чем полимеры в PDMS матрице. Это может применяться также к (другим) упомянутым выше системам. Например, число повторяющихся звеньев (характеризующих группу) в лиганде или защитной молекуле может быть 1-100 мономерных единиц, например 2-50, например 20-30 мономерных единиц, в особенности 4-20. Таким образом, в настоящем документе лиганд содержит ограниченное количество характеризующих групп. Silres является разновидностью силиконов.

Например, в варианте осуществления, где твердый полимер (в настоящем документе также указан как полимерная матрица) является силиконом, то лиганд или защитная молекула может, например, включать в себя  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$ , с  $n=1-100$  (например по меньшей мере 2), а вторая функциональная группа, например, может включать в себя  $\text{NH}_2-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n-\text{CH}_3$  или  $\text{ZnOOC}-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n-\text{CH}_3$ . Одна или более боковых групп  $\text{CH}_3$ , для одного или более  $n$  силиконовых звеньев может необязательно быть замещенной фенильной группой (то есть бензолом). Более общим является то, что защитная молекула может включать  $[-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}-]_n$ , с  $n=1-100$  (например по меньшей мере 2), а вторая функциональная группа, где R представляет собой боковые группы из силикона, которые могут быть одинаковыми или разными, и могут даже отличаться от кремния к кремнию в пределах функциональной группы. R может быть, например, отобранным из группы, состоящей из метила, фенила и т.д.  $[-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}-]$  относится к силиконовой единице или к силиконовой характеризующей группе (то есть группе, которая характеризует силикон).

Таким образом, в еще одном аспекте настоящее изобретение также обеспечивает люминесцентный материал, содержащий множество наночастиц, где наночастицы имеют внешние поверхности, покрытые защитной молекулой, где защитные молекулы содержат  $[-\text{Si}(\text{R})_2\text{-O-}]_n$ , с  $n=1-100$ , например по меньшей мере 2, где R отобран из метила и фенила. Как обозначено выше, можно также указать силиконовые группы, такие как  $[-\text{Si}(\text{R}1\text{R}2)\text{-O-}]_n$ , поскольку R группы не обязательно те же самые для одного кремния, они могут отличаться для кремния в пределах группы. Тем не менее, в одном варианте осуществления все R группы являются либо метилом, либо фенилом.

В еще одном примере варианта осуществления, где твердый полимер (в настоящем документе также указан как полимерная матрица) представляет собой полиметакрилат, лиганд может, например, включать в себя  $[-\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8\text{-}]_n$  с  $n=1-50$ , как например, 1-20, как например по меньшей мере 2, а вторая функциональная группа представляет собой, например,  $\text{HSCH}_2\text{-}[-\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8\text{-}]_n\text{-CH}_3$  или  $\text{Ni}(\text{OOC-}[-\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8\text{-}]_n\text{-CH}_3)_2$ .

Число повторяющихся характеризующих единиц n, в основном по меньшей мере 4.

Выше указаны некоторые примеры, где даны различные типы защитных молекул. Защитные молекулы могут различаться на те, которые предпочтительно координируют к катионам наночастиц и на те, которые предпочтительно координируют к анионам наночастиц (на поверхности квантовой точки). Следовательно, предпочтительно, чтобы защитная молекула включала два типа защитных молекул, где первая функциональная группа защитных молекул первого типа могла бы включать ион металла с координированием функциональных возможностей (например, со свободной электронной парой, готовой к координированию или соединению с анионами) и (/или), где первая функциональная группа защитных молекул второго типа имела бы функциональные возможности основания Льюиса. Первая функциональная группа защитных молекул первого типа может иметь в варианте осуществления функциональность кислоты Льюиса).

Как указано выше, предпочтительно использовать два типа защитных молекул или лигандов: первый тип защитных молекул и второй тип защитных молекул. Эти защитные молекулы или лиганды занимают поверхность квантовой точки и могут, таким образом, удалять или сокращать ненасыщенные связи. Таким образом, квантовый выход может быть увеличен. Защитные молекулы могут, таким образом, обеспечить своего рода (органическое) покрытие.

Первый тип защитных молекул включает  $\text{M}^{n+}\text{R}_n$ , где M является металлом, где n по меньшей мере равен 2, и, где R является, как указано в настоящем документе, например, мономером предшественника полимера (то есть первым типом защитных молекул являются металлические органические молекулы). Таким образом, катион имеет валентность два или выше. Примеры подходящих катионов выбраны из группы переходных металлов, в особенности из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn и Cd. Особенно предпочтительны Zn, Mg, In и Ga. Тот факт, что валентность n, которая является предпочтительно по меньшей мере 2, а именно 2, 3 или 4, также предполагает две или более группы R, но это не означает, что эти группы R являются обязательно идентичными. Каждая группа R защитных молекул первого типа может быть уникальной. Защитные молекулы первого типа координируют к анионам. При условии, что, например, на поверхности квантовой точки CdSe, первый тип будет координировать к анионам Se. Первый тип защитных молекул также может быть указан как кислота Льюиса. Значение n предпочтительно (но не исключительно), составляет 2. Первый тип защитных молекул

или лиганда может скоординировать к аниону на (наружной) поверхности наночастицы, поскольку ион металла может иметь функциональные возможности координации.

Второй тип защитных молекул главным образом включает органическое основание Льюиса. Основанием Льюиса является любая разновидность, которая жертвует паре электронов кислоте Льюиса с целью образования аддукта Льюиса. Например, OH- и NH<sub>3</sub> являются основаниями Льюиса, потому что они могут пожертвовать единственную пару электронов. Кислота Льюиса является молекулярной единицей (и соответствующими химическими разновидностями), которая является акцептором электронной пары и, поэтому способна реагировать с основанием Льюиса с целью формирования аддукта Льюиса, совместно используя электронную пару, предоставленную основанием Льюиса.

В настоящем документе основание Льюиса (и кислота Льюиса) являются органическими молекулами, то есть углеводородом, имеющим часть основания Льюиса. В частности второй тип защитных молекул может быть выбран из группы, состоящей из RCN (нитрила), RNH<sub>2</sub> (первичного амина), R<sub>2</sub>NH (вторичного амина), RSH (тиола) и RCOOH (карбоновой кислоты), и аминокислоты, и где R является, например, как указано в настоящем документе, мономером предшественника полимера. Опять же, тот факт, что в некоторых вариантах осуществления могут быть две или более групп R во втором типе защитных молекул, не означает, что эти группы R являются обязательно идентичными. Каждая углеводородная группа R защитных молекул второго типа может быть единственной в своем роде. Тем не менее, в конкретном варианте осуществления (в котором более чем одна группа R присутствует во втором типе защитных молекул), все группы R защитных молекул второго типа являются идентичными.

Этот способ двойной поверхностно-активной модификации обеспечивает близко к 1:1 захват (или покрытие) катионных и анионных ионов, подвергаемых воздействию на поверхности QDs, например, Cd- и Se- на CdSe поверхности, и предотвращает свободные связи на QDs поверхности. В этом случае поверхностное покрытие подобно неорганическому покрытию ZnS поверхности QDs и обеспечивает улучшение качества поверхности QDs почти равное ZnS покрытию. С тщательно отобранными, устойчивыми органическими молекулами и органометаллическими молекулами, поверхностные изменения QDs показали улучшенные квантовые выходы и фотохимическую стабильность. Кроме того, устойчивые на воздухе органические молекулы могут быть выбраны в качестве двойственных поверхностно-активных веществ, чтобы предложить дополнительную расширенную поверхностную защиту и стабильность на воздухе даже для покрытых ZnS квантовых точек. Поскольку способ органического покрытия может осуществляться посредством способа обмена лигандов без проблемы несоответствия решетки, способ может применяться для любой формы квантовых точек, причем этот предложенный способ имеет намного более общее применение, чем неорганическое покрытие. В частности, мольное отношение защитных молекул первого типа к защитным молекулам второго типа находится в диапазоне 0,8-1,2 (то есть 8:10-12:10), еще более желательно 0,9-1,1, даже еще более желательно 0,95-1,05. Например, 1,05 моль ундецилената цинка и 1 моль гексадециламина дают мольное отношение 1,05.

Вторая функциональная группа защитной молекулы первого типа и защитной молекулы второго типа могут быть различными. Однако в конкретном варианте осуществления вторая функциональная группа защитной молекулы первого типа и вторая функциональная группа защитной молекулы второго типа являются

одинаковыми. Например,  $\text{NH}_2\text{-}[\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]_n\text{-CH}_3$  и  $\text{Zn}(\text{OOC-}[\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}]_n\text{-CH}_3)_2$  могут применяться в качестве защитных молекул.

Матрицы, то есть твердые полимеры, например, могут быть выбраны из группы, состоящей из PE (полиэтилена), PP (полипропилена), PEN (полиэтиленнафталата), PC (поликарбоната), полиметакрилата (PMA), полиметилметакрилата (PMMA) (Plexiglas или Perspex), ацетат-бутирата целлюлозы (CAB), силикона, поливинилхлорида (PVC), полиэтилентерефталата (PET), (PETG) (гликоля модифицированного полиэтилентерефталатом), PDMS (полидиметилсилоксана) и СОС (сополимера циклоолефина), но в особенности применяются силиконы и поли(метил)метакрилаты, более того, главным образом, силиконы.

Как предложено выше, способ настоящего изобретения может обеспечить люминесцентное полимерное изделие, содержащее твердый полимер с внедренными в полимерное изделие люминесцентными наночастицами с внешней поверхностью, покрытой защитной молекулой, содержащей первую функциональную группу и вторую функциональную группу. Как указано выше, полимерное изделие, например, может быть прозрачным или полупрозрачным. Способ настоящего изобретения может привести в варианте осуществления к продукту, где по меньшей мере часть второй функциональной группы по меньшей мере части защитных молекул переплетается с полимерными цепями твердого полимера и/или в варианте осуществления с продуктом, причем вторая функциональная группа по меньшей мере части защитных молекул, является частью полимерной цепи твердого полимера. Последний вариант осуществления может иметь место, когда вторая функциональная группа может быть в состоянии реагировать с предшественником твердого полимера.

Как указано выше, защитная молекула в варианте осуществления может включать два типа защитных молекул, где первая функциональная группа защитной молекулы первого типа имеет функциональность металлического центра и, где первая функциональная группа защитной молекулы второго типа имеет функциональность основания Льюиса. В частности, молярное отношение защитных молекул первого типа к защитным молекулам второго типа находится в диапазоне 0,8-1,2. Таким образом, значительная часть квантовой точки может быть покрыта первым типом защитных молекул и вторым типом защитных молекул.

, кроме того, как указано выше, настоящее изобретение также обеспечивает устройство освещения, содержащее (i) источник света, формируемый с возможностью генерировать свет от светового источника и (ii) преобразователь света, сконфигурированный так, чтобы превращать по меньшей мере часть света светового источника в преобразованный свет, где преобразователь света содержит твердый полимер, получаемый в соответствии со способом, определенным в настоящем документе, или полимерное изделие, определенное в настоящем документе. Может быть выгодным, с точки зрения эффективности и/или стабильности, расположить наночастицы в интервале, отличном от нуля, от источника света. Таким образом, в варианте осуществления материал преобразователя света может быть сконфигурирован в интервале, отличном от нуля, от источника света. Например, материал преобразователя света или в частности люминесцентный материал может быть применен к или может быть окном светового устройства. В случае если источник света сконфигурирован с возможностью обеспечения синим светом, тогда люминесцентный материал может быть выполнен с возможностью преобразования только части света светового источника. Синий свет источника света и люминесцентный материальный свет люминесцентных наночастиц базированных в люминесцентном материале могут

вместе в варианте осуществления обеспечить белый свет осветительного устройства.

В еще одном варианте осуществления источник света представляет собой источник света, находящийся в твердом состоянии, например, такой как твердотельное светоизлучающее устройство, или твердотельный лазер. Термин источник света может также иметь отношение к множеству источников света.

Термин белый свет в настоящем документе известен специалистам, работающим в данной области техники. Это главным образом относится к свету, имеющему коррелированную цветовую температуру (CCT) приблизительно между 2000 и 20000 К, в частности 2700-20000 К, для общего освещения главным образом в диапазоне приблизительно 2700 К и 6500 К, и для целей подсветки главным образом в диапазоне приблизительно 7000 К и 20000 К, и желательно с точностью до приблизительно 15 SDCM (среднеквадратичное отклонение цвета) от BBL (точка абсолютно черного цвета), желательно с точностью приблизительно до 10 SDCM от BBL, и чрезвычайно желательно с точностью приблизительно до 5 SDCM от BBL.

Термины "фиолетовый свет" или "фиолетовое излучение" главным образом относятся к свету, имеющему длину волны в диапазоне приблизительно 380-440 нм. Термины "синий свет" или "синее излучение" главным образом относятся к свету, имеющему длину волны в диапазоне приблизительно 440-490 нм (включая некоторые фиолетовые и голубые оттенки). Термины "зеленый свет" или "зеленое излучение" главным образом относятся к свету, имеющему длину волны в диапазоне приблизительно 490-560 нм. Термины "желтый свет" или "желтое излучение" главным образом относятся к свету, имеющему длину волны в диапазоне приблизительно 560-590 нм. Термины "оранжевый свет" или "оранжевое излучение" главным образом относятся к свету, имеющему длину волны в диапазоне приблизительно 590-620 нм. Термины "красный свет" или "красное излучение" главным образом относятся к свету, имеющему длину волны в диапазоне приблизительно 620-750 нм. Термины "видимый свет" или "видимое излучение" относятся к свету, имеющему длину волны в диапазоне приблизительно 380-750 нм.

Термин "в основном" в настоящем документе, такой как "в основном все излучение" или "в основном состоит", будет понятно специалисту, работающему в данной области.

Термин "в основном" может также включать варианты осуществления с "полностью", "целиком", "все" и т.д. Таким образом, в вариантах осуществления прилагательное "в основном" может быть удалено. В случае необходимости, термин "в основном" может также относиться к 90% или выше, например, 95% или выше, особенно 99% или выше, еще более особенно 99,5% или выше, включая 100%. Термин "содержать" включает также варианты осуществления, в которых термин "содержит" означает "состоит из".

, кроме того, термины первый, второй, третий и подобные в описании и в формуле изобретения используются для того, чтобы различать подобные элементы и не обязательно для описания последовательного или хронологического порядка. Нужно подразумевать, что термины, использованные таким образом, являются взаимозаменяемыми при соответствующих обстоятельствах и, что в вариантах осуществления настоящего изобретения, описанного в настоящем документе, являются способными работать в других последовательностях, чем описанные или иллюстрированные в настоящем документе.

Устройства в настоящем документе, среди прочего, описаны в ходе работы. Как будет понятно специалисту, работающему в данной области, настоящее изобретение не ограничено относительно способов или устройств в технологической операции.

Следует отметить, что вышеупомянутые варианты осуществления иллюстрируют, а не ограничивают изобретение и, что специалисты, работающие в данной области,

будут в состоянии разработать множество альтернативных вариантов осуществления без отхода от объема прилагаемой формулы изобретения. В формуле изобретения любые ссылочные позиции, помещенные в скобках, не должны истолковываться как ограничение формулы изобретения. Использование глагола "содержать" и его сопряжения не исключают наличия множества элементов или стадий кроме тех, которые указаны в формуле изобретения. Артикль "a" или "an", предшествующие элементу, не исключают присутствия множества таких элементов. Тот факт, что определенные меры перечислены во взаимно различных зависимых пунктах формулы изобретения, не означает, что комбинация этих мер не может быть использована в качестве преимущества.

Настоящее изобретение, кроме того, относится к устройству, содержащему один или более отличительных признаков, описанных в описании или показанных на прилагаемых чертежах.

Настоящее изобретение, кроме того, относится к способу или процессу, содержащему, один или более отличительных признаков, описанных в описании или показанных на прилагаемых чертежах.

Различные аспекты, обсужденные в этом патенте, могут быть объединены, чтобы обеспечить дополнительные преимущества. Кроме того, некоторые особенности могут стать основой для одной или нескольких выделенных заявок.

Краткое описание графиков

Варианты осуществления настоящего изобретения будут теперь описаны только посредством примера со ссылкой на прилагаемые схематические фигуры, в которых соответствующие ссылочные позиции обозначают соответствующие части, и на которых:

на фигурах 1A-1D схематично изображены некоторые аспекты настоящего изобретения; и

на фигурах 2A-2D схематично изображены некоторые дальнейшие аспекты настоящего изобретения;

Фигуры не обязательно находятся в масштабе.

Подробное описание вариантов осуществления

На фигуре 1A схематично изображена квантовая частица точки 10 в этом варианте осуществления, основанная на CdS. Это означает, что на поверхности QD частицы 10, обозначенной ссылкой 11, присутствуют ионы кадмия и серы. Защитные молекулы координируют поверхность 11 QD частицы 10. Эти защитные молекулы обозначены ссылкой 200. Здесь применены два типа защитных молекул, которые обозначены соответственно ссылками 1 и 2. Первый лиганд типа  $M^{n+}R_n$  обозначен ссылкой 1. Здесь M это цинк (Zn), а  $R_3$  и  $R_4$  используются для обозначения того, что два углеводорода R могут быть разными. Тем не менее,  $R_3$  и  $R_4$  могут также быть идентичными. Второй тип органического лиганда включает основание Льюиса, и обозначен ссылкой 2. Здесь используется амин с  $R_1$ ,  $R_2$  и H. Вместо H, также могут быть выбраны добавочные углеводороды. Первый тип лиганда координирует к сере; второй координирует к кадмию. Таким образом, полупроводник, покрытый лигандом, основал люминесцентную квантовую точку, которая обозначена ссылкой 100. Отметим, что ссылка 10 относится к "голой" квантовой точке (с или без оболочки), ссылка 100 относится к квантовой точке с покрытием.

На фигуре 1B схематично изображен такой же вариант конструкции лиганда, где покрытый полупроводник основал люминесцентную квантовую точку 100, как изображено на фигуре 1a, только с отличием, что квантовая точка 10 теперь является



окклюдантной квантовой точкой. Ядро ее обозначено ссылкой 12; оболочка обозначена ссылкой 13. Ядро 12 может, например, быть CdSe, а оболочка 13 может, например, быть CdS.

На фигуре 1C схематически изображено множество лиганда, покрывающего полупроводник, лежащий в основе люминесцентной квантовой точки, то есть люминесцентный материал 30.

Этот люминесцентный материал может применяться в осветительном устройстве 5, как схематически показано на фигуре 1D. Здесь осветительное устройство 5 включает источник света 20, выполненный с возможностью генерировать свет 21 от источника света, и преобразователь 40, выполненный с возможностью преобразовывать по меньшей мере часть света 21 от источника света в свет преобразователя 41. С этой целью преобразователь может включать (в том числе состоять) из люминесцентного материала 30, может по существу состоять из лиганда, покрывающего полупроводник, основывая люминесцентные наночастицы 100.

Необязательно, преобразователь 40 может включать, кроме того, материал 42. Например, преобразователь может быть полимерной фольгой или пластиной, с внедренным люминесцентным материалом 30. Преобразователь 40 может главным образом быть расположен на расстоянии, отличном от нуля, от источника света 20, который может быть, например, светоизлучающим диодом, хотя расстояние  $d$  может также быть равно нулю, например, когда люминесцентный материал 30 нанесен на LED штамп или внедрен в (силиконовый) конус на штампе LED. Преобразователь может произвольно позволить по меньшей мере части света 21 от источника света проходить через преобразователь. Таким образом, на выходе от преобразователя может быть найдено сочетание света преобразователя 41 и света 21 от источника света. Свет на выходе от преобразователя света регистрируется осветительным устройством света 51.

В дополнение к лиганду, покрывающему полупроводник, основывая люминесцентные наночастицы 100, люминесцентный материал 30 может произвольно содержать также другие типы люминесцентных материалов, например, чтобы настроить цвет света от осветительного устройства 51, увеличить цветопередачу, настроить цветовую температуру и т.д.

Термины "вверх по течению" и "ниже по течению" относятся к расположению пунктов или особенностей относительно распространения света от генерирующего свет средства (здесь особенно первый источник света), где относительно первого положения в пределах пучка света от генерирующего свет средства, второе положение в пучке света, находящееся ближе к генерирующему свет средству и означает "выше по течению", и третье положение в пределах пучка света, находящееся дальше от генерирующего свет средства и означает "ниже по течению".

На фигуре 2A схематически обозначена квантовая точка частицы с покрытием 100, где оба, катион (ы) и анион (ы), на поверхности 11 квантовой точки 10 координируются защитными молекулами. В качестве примера, первыми функциональными группами являются Zn и NH(R)<sub>2</sub>, соответственно, и второй функциональной группой (ами) для обеих защитных молекул 200 является PDMS. Первый лиганд 1 может включать посредством примера две группы PDMS, хотя также только одна может использоваться. Группы PDMS могут, например, быть функционализированы с COO<sup>-</sup> (не показано), для соединения с ионом цинка. Следует отметить, что в настоящем документе, когда более чем одна R группа присутствует в соединении, более чем одна R группа могут быть идентичными, но могут в варианте осуществления также и различаться.

На фигуре 2В схематически изображено полимерное изделие 300. Это изделие изображено как покрытие, пленка или пластина, но могут иметь место также и другие геометрические характеристики по сравнению с изображением. Полимерное изделие 300 здесь включает корпус 301. Полимерное изделие содержит полимерные цепи 302, такие как, например, PDMS или PMMA. Они могут быть расположены на одной линии, но могут также иметь другую конфигурацию. Наночастицы 100 с их лигандом (ми) 200 внедрены в полимерное изделие 300. Защитные молекулы 200 в этом варианте осуществления переплетены с полимерными цепями 302.

На фигуре 2С схематически изображен еще один вариант осуществления полимерного изделия 300, и в целях иллюстрации другой геометрической формы (например, купол для LED). Здесь, лиганд (ы) наночастиц 100 являются частью одной или более полимерных цепей. Здесь, во время изготовления полимерного изделия, защитные молекулы были применены так, чтобы быть способными реагировать с предшественником полимера.

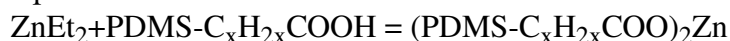
На фигуре 2D схематически изображен вариант осуществления способа настоящего изобретения. Тем не менее, другие направления получения также могут быть возможны. В этом варианте осуществления описывается окклюдантная частица, но могут применяться также другие типы частиц. В этом варианте осуществления частица далее могла быть дополнительно покрыта другими защитными молекулами как схематически изображено. Таким образом, сначала защитные молекулы настоящего изобретения будут применены к квантовой точке. В качестве примера применяются два типа защитных молекул. Затем, частицы соединяются с предшественником полимера, здесь посредством примера с мономерными звеньями макромолекулы PDMS (например, содержащими 2-50 силоксановых звеньев), которые обозначены ссылкой 402. Теперь получается смесь исходных компонентов, которые последовательно обрабатывают для получения полимера или полимерного изделия 300. Этот элемент способа обозначен ссылкой 403, и включает в этом варианте осуществления способ полимеризации, в котором мономерные частицы полимеризуются с образованием полимера/полимерного изделия, в этом варианте осуществления получается твердый PDMS полимер или полимерное изделие 300.

Экспериментальная часть

Приготовление защитных молекул:

цинк и силикон, содержащие поверхностно-активные вещества, получают с помощью реакции высоко реакционного органометаллического цинка, такого как диэтилцинк, и силиконового полимера с функциональными группами, такими как кислотная, тиольная и т.д., которые могут реагировать с диэтилцинком. Например:

приготовление защитных молекул Zn-PDMS: диэтилцинк + монокарбоксидецил  
завершенный PDMS



Реакция проходила в толуоле в течение 30 минут при комнатной температуре и заканчивалась добавлением  $\text{NaHCO}_3$  для удаления следов оставшегося  $\text{ZnEt}_2$  и продуктов. Очищенный Zn-PDMS при комнатной температуре - это прозрачный или немного мутный раствор.

Замещение защитных молекул: пример

Замещение для богатого Cd-ем CdSe/CdS QRs: стержни CdSe/CdS предварительно синтезировали согласно публикации (L. Carbone, et al. "Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach" - "Синтез и сборка микрометрической шкалы коллоидных CdSe/CdS наностержней, подготовленных

с помощью способа выращивания на затравках" Nano Lett, 2007, 7 (10), 2942-2950).

После синтеза QRs очищали и повторно растворяли в толуоле с образованием  $2,5E^{-08}$  М/мл раствора.

5 Растворяли  $2,5E^{-09}$  моль CdSe/CdS наностержней, 0,2 ммоль выше синтезированных защитных молекул I типа, таких как Zn-PDMS или других коммерческих органометаллических соединений и 0,5 ммоль защитных молекул II типа, таких как (3-меркаптопропил)-триметоксисилан или моноамино завершенный PDMS в 5 мл ODE. Смесь нагревали до температуры  $150^{\circ}\text{C}$  под  $\text{N}_2$  с перемешиванием и вводили 0,05 ммоль  
10 диметилсилилсульфида. Смесь выдерживали при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут, затем охлаждали до комнатной температуры. Промывали QDs этанолом и толуолом 3 раза и вновь диспергировали в 3 мл толуола.

Приготовление QDs-силиконовых матриц:

15 QDs с модифицированной поверхностью смешивали с материалом силиконовых матриц с помощью двух способов.

Способ первый: QDs с модифицированной поверхностью непосредственно смешивали с полимерными мономерами, такими как silres в растворителях, и затем QDs полимерную смесь, после удаления растворителя, выдерживали при температуре вулканизации с получением QDs-полимерной матрицы.

20 Способ второй: наночастицы с модифицированной поверхностью смешивали с силиконовым полимером (компоненты A+B; см. ниже) в растворителях, таких как толуол или хлороформ с получением прозрачного раствора. Раствор переносили в матричный сосуд. После выпаривания растворителей, матрицы наночастицы/силикон выдерживали при температуре вулканизации на воздухе с получением твердой,  
25 прозрачной пленки.

Эксперимент 1

Приготовление полимерных матриц QDs-силикон, как например, QDs-Sylgard PDMS: растворяли Zn-PDMS, amino-PDMS и модифицированный QDs в растворителях, таких как толуол или хлороформ с образованием QDs раствора. PDMS компонент, который  
30 содержит PDMS мономеры, такие как Sylgard 184 (компонент B) сначала добавляли в раствор и перемешивали с получением прозрачной смеси. Затем другой компонент, который содержит отвердитель и катализатор, такой как Sylgard 184 (компонент A) добавляли в смесь при желаемом массовом соотношении, в случае Sylgard 184, соотношение составляло 10%. Прозрачную смесь затем сушили и отверждали при  
35 определенной температуре, в случае Sylgard 184, она составляла  $150^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут, чтобы получать прозрачную QDs-PDMS матрицы.

Эксперимент 2

Приготовление QDs-силиконовых полимерных матриц, как, например, QDs-Silres: растворяли вышеприготовленный ундецилат цинка и (3-меркаптопропил)-  
40 триметоксисилан модифицированный QDs в растворителях, таких как толуол или хлороформ с образованием QDs раствора. Silres мономер, такой как Silres 610 добавляли в смесь при желаемом массовом соотношении. Прозрачную смесь затем сушили и отверждали при определенной температуре, в случае Silres 610, она составляла  $200^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут, чтобы получать прозрачную QDs-Silres матрицу.

45 Эксперимент 3

Приготовление QDs-силиконовых полимерных матриц, как, например, QDs-акрилатов: растворяли метакрилат цинка, модифицированный QDs в растворителях, таких как толуол или хлороформ с образованием QDs раствора. Акрилатные мономеры, такие

как метилметакрилат, затем добавляли в раствор. После этого смесь перемешивали до прозрачности и добавляли 1% масс. фотоинициатора, и затем смесь отверждали при помощи УФ-облучения с получением прозрачной QDs-акрилатной матрицы.

Исследования:

5 Исследование материала:

компоненты и структура QDs-силиконовых полимерных композитов могли быть легко распознаны. Структура могла быть охарактеризована с помощью способов исследования, таких как ТЕМ, XRD. Компоненты могли быть охарактеризованы с помощью ИК, ЯМР, УФ-Vis, PL, ICPMS и XPS для типового соотношения элементов

10 компонентов.

Анализ тиола, амина или карбоксидецила завершено PDMS или Silane осуществлялся стандартным путем для коммерческого продукта.

Анализ Zn-карбокси или Zn-амино завершено PDMS или Silane осуществлялся стандартным путем плюс дополнительные ИК, ЯМР, анализ для Zn-содержащего

15 соединения и ICPMS и XPS анализ для элемента Zn, содержащегося в промытом растворе.

Характеристика оптических свойств:

квантовые выходы измеряли в интеграционной сфере, используя YAG люминофорный порошок (95% QEs) в качестве стандарта и УФ-поглощение, чтобы применить для

20 определения поглощения и трансмиссии QDs-PDMS пленок. В одном примере у QDs-силиконовой пленки имелась более чем 90% прозрачность между 450 нм - 700 нм и QEs максимально 90%, когда 0,3% масс. QDs в матрицах и 100 мкм толщина.

Похоже, что под постоянным освещением, люминесцентный материал может достичь высокой фотохимической стабильности со скоростью распада от E-8/s до E-7/s и в

25 воздухе и в N<sub>2</sub> при температуре 100°C. Квантовый выход всех покрывающих и внедренных наночастиц был высоким, такой как по меньшей мере 80%.

#### (57) Формула изобретения

1. Способ получения твердого полимера с внедренными в полимер люминесцентными наночастицами, включающий следующие стадии способа:

30 (1) смешивание (i) люминесцентных наночастиц, имеющих наружную поверхность, покрытую защитными молекулами, содержащими первую функциональную группу и вторую функциональную группу, и (ii) предшественника твердого полимера, и

(2) обеспечение возможности формирования твердого полимера, так, что получается твердый полимер с внедренными люминесцентными наночастицами;

35 где первая функциональная группа сформирована так, чтобы соединиться с наружной поверхностью люминесцентной наночастицы, а вторая функциональная группа имеет одну или несколько функций, выбранных из группы, состоящей из (a) смешиваемости с предшественником твердого полимера и (b) способности вступать в реакцию с предшественником твердого полимера,

40 где защитные молекулы включают два типа защитных молекул, где первая функциональная группа первого типа защитных молекул содержит ион металла, имеющий координационную функциональность, и где первая функциональная группа второго типа защитных молекул имеет функциональность основания Льюиса.

2. Способ по п. 1, в котором молярное отношение защитных молекул первого типа и защитных молекул второго типа находится в диапазоне 0,8-1,2.

3. Способ по любому пп. 1, 2, в котором вторая функциональная группа защитных молекул первого типа и вторая

функциональная группа защитных молекул второго типа являются одинаковыми.

4. Способ по любому из пп. 1, 2, в котором предшественник твердого полимера содержит мономеры, которые способны образовывать полимер в результате реакции полимеризации.

5 5. Способ по любому из пп. 1,2, в котором предшественник твердого полимера содержит полимер и в котором первый этап способа включает (i) смешивание (i) люминесцентных наночастиц с наружной поверхностью, покрытой защитными молекулами, содержащими первую функциональную группу и вторую функциональную группу, (ii) предшественника твердого полимера и (iii) растворителя для предшественника твердого полимера.

10 6. Способ по любому из пп. 1, 2, где вторую функциональную группу выбирают из группы, состоящей из силксана, стирола и акрилата, и где твердый полимер содержит полимер, выбранный из группы, состоящей соответственно из полисилоксана, полистирола и полиакрилата.

15 7. Способ по любому из пп. 1, 2, в котором люминесцентные наночастицы выбраны из группы, состоящей из CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe и HgZnSTe.

20 8. Люминесцентное полимерное изделие, содержащее твердый полимер с встроенными в полимер люминесцентными наночастицами с наружной поверхностью, покрытой защитными молекулами, содержащими первую функциональную группу и вторую функциональную группу, где защитные молекулы содержат два типа защитных молекул, причем первая функциональная группа сформирована так, чтобы соединиться с наружной поверхностью люминесцентной наночастицы, а вторая функциональная  
25 группа имеет одну или несколько функций, выбранных из группы, состоящей из (a) смешиваемости с предшественником твердого полимера и (b) способности вступать в реакцию с предшественником твердого полимера, и при этом первая функциональная группа защитных молекул первого типа содержит ион металла, имеющий  
30 координационную функциональность и где первая функциональная группа защитных молекул второго типа имеет функциональность основания Льюиса.

9. Полимерное изделие по п. 8, в котором, по меньшей мере, часть второй функциональной группы по меньшей мере части защитных молекул переплетена с полимерными цепями твердого полимера.

35 10. Полимерное изделие по любому из пп. 8, 9, в котором вторая функциональная группа по меньшей мере части защитных молекул является частью полимерной цепи твердого полимера.

11. Полимерное изделие по любому из пп. 8, 9, в котором мольное отношение защитных молекул первого типа к защитным молекулам второго типа находится в диапазоне 0,8-1,2.

40 12. Полимерное изделие по любому из пп. 8, 9, в котором вторая функциональная группа выбрана из группы, состоящей из силксана, стирола и акрилата, и где твердый полимер содержит полимер, выбранный из группы, состоящей соответственно из полисилоксана, полистирола и полиакрилата.

45 13. Полимерное изделие по любому из пп. 8, 9, в котором люминесцентные наночастицы выбирают из группы, состоящей из CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgS, HgSe, HgTe, CdSeS, CdSeTe, CdSTe, ZnSeS, ZnSeTe, ZnSTe, HgSeS, HgSeTe, HgSTe, CdZnS, CdZnSe, CdZnTe, CdHgS, CdHgSe, CdHgTe, HgZnS, HgZnSe, HgZnTe, CdZnSeS, CdZnSeTe, CdZnSTe, CdHgSeS, CdHgSeTe, CdHgSTe, HgZnSeS, HgZnSeTe и HgZnSTe, и где полимерное

изделие выбирают из группы, состоящей из покрытия, самонесущего слоя и пластины, и где полимерное изделие является светопропускающим для света с длиной волны, выбранной из диапазона 380-750 нм.

5 14. Осветительное устройство (5), включающее (i) источник света (20), сконфигурированный с возможностью генерировать свет (21) источника света, и (ii) преобразователь света (40), сконфигурированный с возможностью преобразовывать по меньшей мере часть света от источника света в свет (41) преобразователя света, где преобразователь света содержит твердый полимер, полученный в соответствии со способом любого из пп. 1-7, или полимерное изделие по любому из пп. 8-13.

10 15. Люминесцентный материал (30), содержащий множество наночастиц (100), где наночастицы (100) содержат люминесцентные наночастицы (10), включающие наружную поверхность, покрытую защитными молекулами, и где защитные молекулы содержат  $[-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}]_n$ , с  $n=1-20$ , где R выбирают из метила и фенила, где защитные молекулы содержат два типа защитных молекул, у которых первая функциональная группа защитных молекул первого типа содержит ион металла, имеющий координационную функциональность, и где

15 первая функциональная группа защитных молекул второго типа имеет функциональность основания Льюиса.

20 16. Люминесцентный материал (30) по п. 15, в котором мольное отношение защитных молекул первого типа к защитным молекулам второго типа находится в диапазоне 0,8-1,2.

25

30

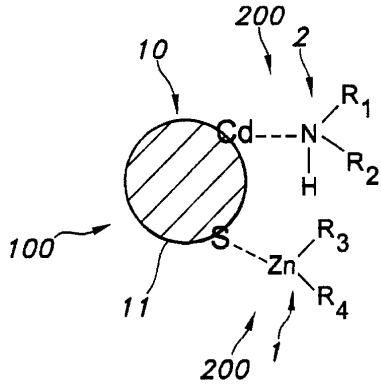
35

40

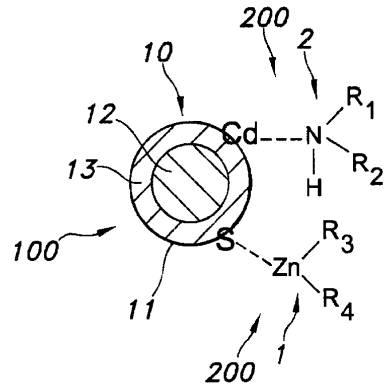
45

517125

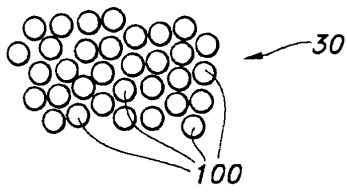
1/3



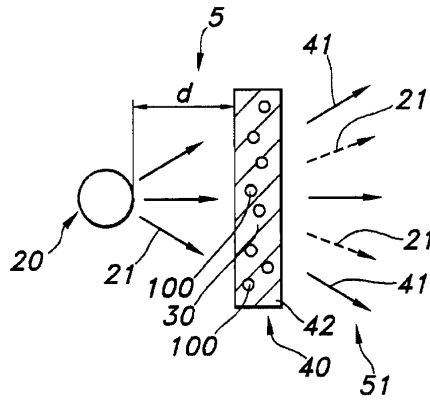
Фиг. 1А



Фиг. 1В

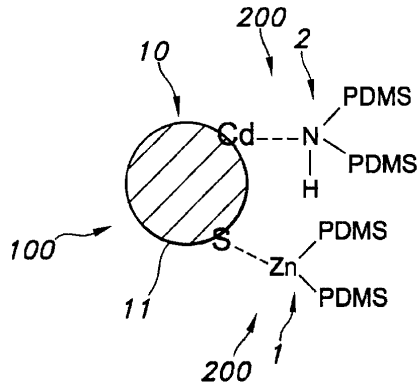


Фиг. 1С

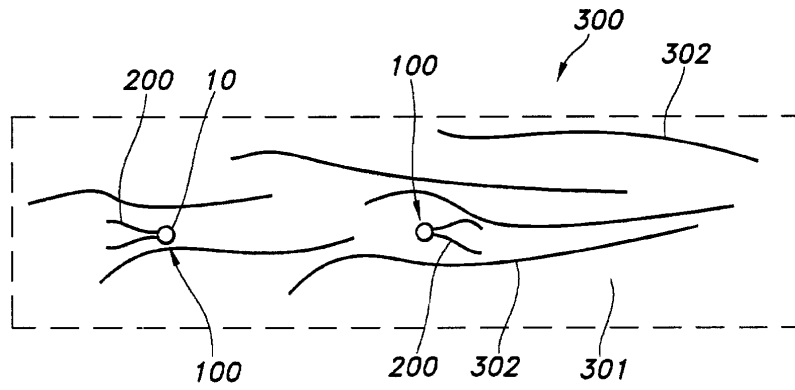


Фиг. 1D

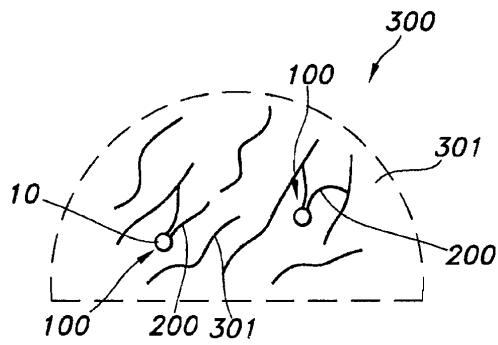
2/3



Фиг. 2А



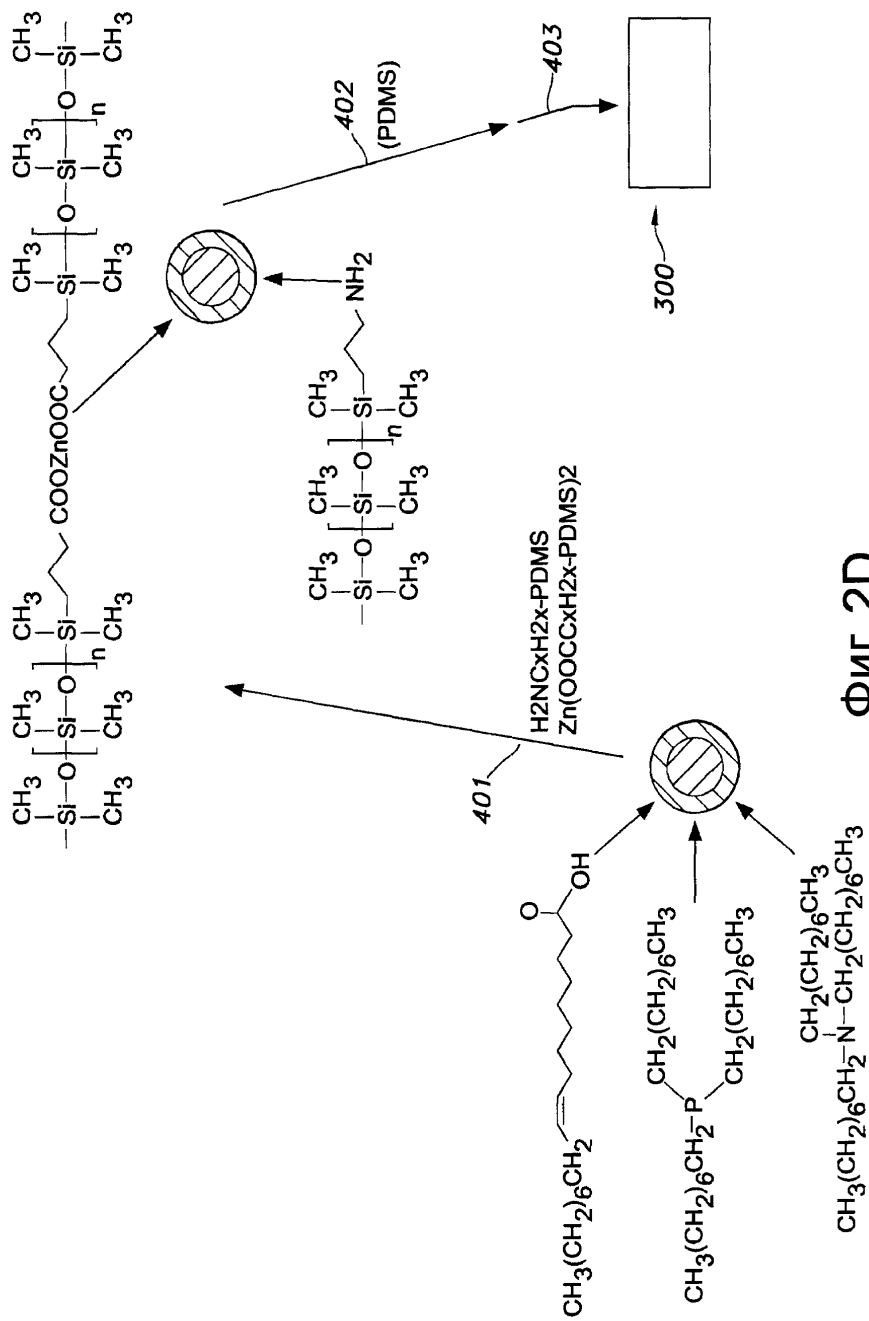
Фиг. 2В



Фиг. 2С



3/3



ФИГ. 2D