



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109239974 A

(43)申请公布日 2019.01.18

(21)申请号 201810952629.4

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.10.08

G02F 1/13357(2006.01)

(30)优先权数据

10-2013-0120151 2013.10.08 KR

10-2014-0131933 2014.09.30 KR

(62)分案原申请数据

201410525122.2 2014.10.08

(71)申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 元那渊 康玄雅 张银珠 田信爱

0.曹

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟燊 王华芹

权利要求书2页 说明书27页 附图7页

(54)发明名称

显示器件

(57)摘要

本发明提供半导体纳米晶体组合物、半导体纳米晶体-聚合物复合物及用于液晶显示器件的背光单元,特别是提供半导体纳米晶体组合物和由其制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物,所述半导体纳米晶体组合物包括:半导体纳米晶体、有机添加剂、和能聚物质,其中所述组合物在进行聚合之后具有大于或等于约40%的雾度。

1. 显示器件,其包括半导体纳米晶体-聚合物复合物的层,其中所述半导体纳米晶体-聚合物复合物包括:  
半导体纳米晶体,  
有机添加剂,和  
选自能聚合单体、能聚合低聚物、以及其组合的至少一种能聚物质的聚合产物,和  
其中所述有机添加剂包括具有C8-C30烷基或烯基的伯胺、具有C8-C30烷基或烯基的仲胺、具有C8-C30烷基或烯基的叔胺、具有C8-C30烷基或烯基的伯膦、具有C8-C30烷基或烯基的仲膦、具有C8-C30烷基或烯基的叔膦、具有C8-C30烷基或烯基的伯膦氧化物、具有C8-C30烷基或烯基的仲膦氧化物、具有C8-C30烷基或烯基的叔膦氧化物、或其组合。
2. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体-聚合物复合物具有大于或等于40%的雾度。
3. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述能聚物质包括能聚合单体和能聚合低聚物。
4. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体包括II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、或其组合。
5. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体具有芯-壳结构。
6. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体具有大于或等于50%的光致发光量子产率。
7. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体具有小于或等于45nm的半宽度。
8. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体包括表面有机化合物,其中所述表面有机化合物的量小于或等于35%,基于所述半导体纳米晶体的总重量,和  
其中所述表面有机化合物包括配体化合物、溶剂、或其组合。
9. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体-聚合物复合物具有大于或等于45%且小于或等于95%的雾度。
10. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述有机添加剂的量为0.05重量%-10重量%,基于所述能聚物质的总重量。
11. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述能聚合单体包括:包括至少两个各自位于其末端处的硫醇基团的第一单体与包括至少两个各自位于其末端处的碳-碳不饱和键的第二单体的组合、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体、环氧单体、有机硅单体、或其组合,和  
其中所述能聚合低聚物包括丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、环氧低聚物、有机硅低聚物、或其组合。
12. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体-聚合物复合物进一步包括选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、以及其组合的无机氧化物。
13. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的层为膜或片材的形式。
14. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的层发射

绿色光或红色光。

15. 如权利要求1所述的显示器件,其中所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的层具有小于或等于约100 $\mu\text{m}$ 的厚度。

16. 如权利要求1所述的显示器件,其进一步包括设置成向所述半导体纳米晶体-聚合物复合物提供入射光的光源。

17. 如权利要求16所述的显示器件,其中所述光源与所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的层分开地设置。

18. 如权利要求1所述的显示器件,所述显示器件进一步包括第一聚合物膜和第二聚合物膜的至少一个,其设置在所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的层的至少一个表面上,

其中所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜各自独立地包括:聚酯;环状烯烃聚合物;包括至少两个硫醇基团的第一单体和包括至少两个不饱和碳-碳键的第二单体的聚合产物,所述至少两个硫醇基团各自位于所述第一单体的末端处,和所述至少两个不饱和碳-碳键各自位于所述第二单体的末端处;或其组合。

19. 如权利要求18所述的显示器件,其中所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜的至少一个进一步包括无机氧化物。

## 显示器件

[0001] 本申请是申请日为2014年10月8日、中国申请号为201410525122.2、发明名称为“半导体纳米晶体组合物、半导体纳米晶体-聚合物复合物及用于液晶显示器件的背光单元”的发明申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 公开了纳米晶体-聚合物复合物及其制造方法。

### 背景技术

[0003] 与发射显示器例如等离子体显示面板 (PDP) 和场发射显示装置 (FED) 不同,液晶显示器件 (LCD) 为无法单独地发射光并且需要来自外部的入射光来形成图像的非发射显示装置。因此,LCD具有位于其后侧以发射光的背光单元。

[0004] 用于LCD的背光单元使用冷阴极荧光灯 (CCFL) 作为光源,但是使用CCFL具有缺点,因为均匀亮度得不到保证并且色纯度可随着LCD的尺寸变得更大而降低。

[0005] 近年来,已经开发了使用三色LED作为光源的背光单元,并且其可再现高的色纯度并且因此可在高品质显示装置中找到其应用。然而,使用三色LED的背光单元远比CCFL昂贵,并且为了克服这样的缺点,许多研究已集中于开发可转换来自单色LED芯片的光以输出白光的白色LED。

[0006] 白色LED可保证收益性,但是与三色LED相比,其不利地具有差的色纯度和低的颜色再现性水平。因此,已经尝试使用半导体纳米晶体作为用于LED中的光转换层的材料以增强颜色再现性及色纯度和具有价格竞争力。

### 发明内容

[0007] 一个实施方式涉及可制造具有优异的亮度和稳定性的半导体-聚合物复合物的半导体纳米晶体组合物。

[0008] 另一实施方式涉及具有优异的亮度和稳定性的半导体-聚合物复合物。

[0009] 另一实施方式涉及具有优异的亮度和稳定性的背光单元。

[0010] 根据一个实施方式,半导体纳米晶体组合物包括半导体纳米晶体,有机添加剂,和选自能聚合单体、能聚合低聚物、以及其组合的至少一种能聚物质,并且其在聚合之后具有大于或等于约40%的雾度。

[0011] 所述能聚物质可包括所述能聚合单体和所述能聚合低聚物。

[0012] 所述半导体纳米晶体可包括II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、或其组合。

[0013] 所述II-VI族化合物可选自:

[0014] 二元化合物,其选自CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、MgSe、MgS、以及其组合;

[0015] 三元化合物,其选自CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、

HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、MgZnSe、MgZnS、以及其组合；和

[0016] 四元化合物，其选自HgZnTeS、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe、以及其组合。

[0017] 所述III-V族化合物可选自：

[0018] 二元化合物，其选自GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、以及其组合；

[0019] 三元化合物，其选自GaN<sub>2</sub>P、GaNAs、GaN<sub>2</sub>Sb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、Al<sub>2</sub>PSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、以及其组合；和

[0020] 四元化合物，其选自GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs、InAlPSb、以及其组合。

[0021] 所述IV-VI族化合物可选自：

[0022] 二元化合物，其选自SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、以及其组合；

[0023] 三元化合物，其选自SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、以及其组合；和

[0024] 四元化合物，其选自SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe、以及其组合。

[0025] 所述IV族元素或化合物可选自：

[0026] 单一元素，其选自Si、Ge、以及其组合；和

[0027] 二元化合物，其选自SiC、SiGe、以及其组合。

[0028] 所述半导体纳米晶体可具有芯-壳结构。

[0029] 所述半导体纳米晶体可具有大于或等于约50%的量子产率。

[0030] 所述半导体纳米晶体可具有小于或等于约45nm的半宽度(FWHM)。

[0031] 所述半导体纳米晶体可具有基于所述半导体纳米晶体的总重量的小于或等于约35重量%的量的表面有机化合物，所述表面有机化合物包括配体化合物、溶剂、或其组合。

[0032] 所述组合物可以基于所述能聚物质的总重量的小于或等于约20重量%的量包括所述半导体纳米晶体。

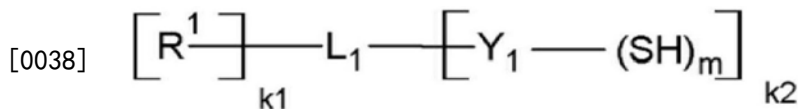
[0033] 所述有机添加剂可包括具有至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基的胺、具有至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基(例如，被所述至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基取代)的膦、具有至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基(例如，被所述至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基取代)的膦氧化物、或其组合。

[0034] 所述半导体纳米晶体组合物可以基于所述能聚物质的总重量的约0.05重量%-约10重量%的量包括所述有机添加剂。

[0035] 所述能聚合单体和所述能聚合低聚物可包括在其末端处具有至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体与在其末端处具有至少两个包含碳-碳不饱和键的基团的第二单体的混合物、丙烯酸酯单体、丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯丙烯酸酯单体、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、环氧单体、环氧低聚物、有机硅(silicone)单体、或有机硅低聚物。

[0036] 所述在其末端处具有至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体可由以下化学式1表示。

[0037] 化学式1



[0039] 在化学式1中,

[0040]  $R^1$ 为氢、取代或未取代的线型或支化的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、取代或未取代的C3-C30环烷基、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30脂环族有机基团、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30杂环烷基、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30脂环族有机基团、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30杂环烷基、羟基、 $-NH_2$ 、取代或未取代的C1-C60胺基团( $-NRR'$ ,其中R和R'各自独立地为线型或支化的C1-C30烷基)、异氰脲酸酯基团、(甲基)丙烯酸酯基团、卤素、 $-ROR'$ (其中R为取代或未取代的C1-C20亚烷基和R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、 $-C(=O)OR'$ (其中R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、 $-CN$ 、或 $-C(=O)ONRR'$ (其中R和R'各自独立地为氢或线型或支化的C1-C20烷基);

[0041]  $L_1$ 为单键、碳原子、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C3-C30亚环烷基、取代或未取代的C3-C30亚环烯基、取代或未取代的C6-C30亚芳基、或者取代或未取代的C3-C30亚杂芳基;

[0042]  $Y_1$ 为单键、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C2-C30亚烯基、或者其中至少一个亚甲基被磺酰基( $-S(=O)_2-$ )、羰基( $-C(=O)-$ )、醚基( $-O-$ )、硫醚基团( $-S-$ )、亚砷基团( $-S(=O)-$ )、酯基( $-C(=O)O-$ )、酰胺基团( $-C(=O)NR-$ ) (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、 $-NR-$ (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、或其组合代替的C1-C30亚烷基或C2-C30亚烯基;

[0043]  $m$ 为1或更大的整数;

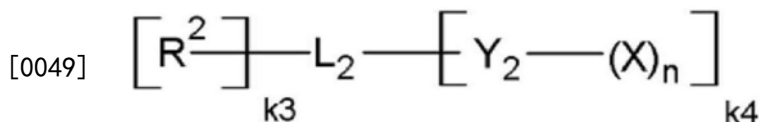
[0044]  $k_1$ 为0或者为1或更大的整数;

[0045]  $k_2$ 为1或更大的整数;和

[0046]  $m$ 与 $k_2$ 之和为3或更大的整数,条件是 $m$ 不超过 $Y_1$ 的化合价,和条件是 $k_1$ 与 $k_2$ 之和不超过 $L_1$ 的化合价。

[0047] 所述第二单体可由以下化学式2表示:

[0048] 化学式2



[0050] 在化学式2中,

[0051]  $X$ 为包括碳-碳不饱和键的C2-C30脂族有机基团、包括碳-碳双键或碳-碳三键的C6-C30芳族有机基团、或者包括碳-碳双键或碳-碳三键的C3-C30脂环族有机基团;

[0052]  $R^2$ 为氢、取代或未取代的线型或支化的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、取代或未取代的C3-C30环烷基、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30脂环族有机基团、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-

C30杂环烷基、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30脂环族有机基团、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30杂环烷基、羟基、-NH<sub>2</sub>、取代或未取代的C1-C60胺基团(-NRR')，其中R和R'各自独立地为线型或支化的C1-C30烷基)、异氰酸酯基团、异氰脲酸酯基团、(甲基)丙烯酰氧基、卤素、-ROR' (其中R为取代或未取代的C1-C20亚烷基和R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、酰卤基团(-RC(=O)X，其中R为取代或未取代的亚烷基和X为卤素)、-C(=O)OR' (其中R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、-CN、或-C(=O)ONRR' (其中R和R'各自独立地为氢或线型或支化的C1-C20烷基)；

[0053] L<sub>2</sub>为单键、碳原子、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C6-C30亚芳基、或者取代或未取代的C3-C30亚杂芳基；

[0054] Y<sub>2</sub>为单键、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C2-C30亚烯基、或者其中至少一个亚甲基被磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-)、羰基(-C(=O)-)、醚基(-O-)、硫醚基团(-S-)、亚砷基团(-S(=O)-)、酯基(-C(=O)O-)、酰胺基团(-C(=O)NR-) (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、-NR- (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、或其组合代替的C1-C30亚烷基或C2-C30亚烯基；

[0055] n为1或更大的整数；

[0056] k<sub>3</sub>为0或更大的整数；

[0057] k<sub>4</sub>为1或更大的整数；和

[0058] n与k<sub>4</sub>之和为3或更大的整数，条件是n不超过Y<sub>2</sub>的化合价，和条件是k<sub>3</sub>与k<sub>4</sub>之和不超过L<sub>2</sub>的化合价。

[0059] 所述能聚合单体和所述能聚合低聚物可具有亲水性部分。

[0060] 在一个实施方式中，所述半导体纳米晶体组合物不包括无机氧化物。

[0061] 在另外的实施方式中，所述半导体纳米晶体组合物可进一步包括无机氧化物。所述无机氧化物可为颗粒形式。

[0062] 所述无机氧化物可选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、以及其组合。

[0063] 基于所述组合物的总重量，可以大于或等于约1重量%的量包括所述无机氧化物。

[0064] 基于所述组合物的总重量，可以小于或等于约20重量%或者小于或等于约15重量%的量包括所述无机氧化物。

[0065] 在另一实施方式中，半导体纳米晶体-聚合物复合物包括半导体纳米晶体、有机添加剂、和选自能聚合单体和能聚合低聚物的至少一种能聚物质的聚合产物，所述复合物的雾度大于或等于约40%。

[0066] 所述半导体纳米晶体可包括II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、或其组合。

[0067] 所述半导体纳米晶体可发射绿光或红光。

[0068] 所述有机添加剂可为具有至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基的胺、被至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基取代的膦、被至少一个C8-C30烷基或C8-C30烯基取代的膦氧化物、或其组合。

[0069] 所述半导体纳米晶体-聚合物复合物可以基于所述能聚物质的总重量的约0.05重量%-约10重量%的量包括所述有机添加剂。

[0070] 所述能聚合单体可包括在其末端处具有至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体与在其末端处具有至少两个包含碳-碳不饱和键的基团的第二单体的混合物、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、氨基甲酸酯丙烯酸酯单体、环氧单体、有机硅单体、或其组合,和所述能聚合低聚物可包括丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧低聚物、有机硅低聚物、或其组合。

[0071] 在一个实施方式中,所述半导体纳米晶体-聚合物复合物不包括无机氧化物(例如,无机氧化物颗粒)。

[0072] 在另外的实施方式中,所述半导体纳米晶体-聚合物复合物可进一步包括无机氧化物。所述无机氧化物可为颗粒形式。

[0073] 所述无机氧化物可选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、以及其组合。基于所述复合物的总重量,可以约1重量%-约20重量%的量包括所述无机氧化物。

[0074] 在另一实施方式中,用于液晶显示器件的背光单元包括:

[0075] LED光源;和

[0076] 与所述LED光源分开地设置的光转换层,其用于将从所述LED光源发射的光转换为白光和将所述白光提供给液晶面板,

[0077] 其中所述光转换层包括上述半导体纳米晶体-聚合物复合物。

[0078] 所述背光单元可进一步包括设置在所述LED光源和所述光转换层之间的导光板(light guide panel)。

[0079] 所述背光单元可进一步包括在导光板上的扩散(漫射,diffusion)板,和所述光转换层可设置在所述导光板和所述扩散板之间,或者在所述扩散板的与所述导光板相反的侧上。

[0080] 所述光转换层可包括:上述半导体纳米晶体-聚合物复合物膜;以及设置在所述膜的至少一个表面上的第一聚合物膜和第二聚合物膜的至少一个,其中所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜可各自独立地包括:聚酯;环状烯烃聚合物("COP");包括至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体和包括至少两个不饱和碳-碳键的第二单体的聚合产物,所述至少两个硫醇(-SH)基团各自位于所述第一单体的末端处,所述至少两个不饱和碳-碳键在所述第二单体的末端处;或其组合。

[0081] 所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜的至少一个可进一步包括无机氧化物。

[0082] 所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜的至少一个可在与所述光转换层相反的侧上具有不均匀的图案。

[0083] 在另一实施方式中,液晶显示器件包括:

[0084] LED光源;

[0085] 与所述LED光源分开地设置的光转换层,其用于将从所述LED光源发射的光转换为白光和将所述白光提供给液晶面板;和

[0086] 用于使用从所述光转换层提供的光提供图像的液晶面板,

[0087] 其中所述光转换层包括上述半导体纳米晶体-聚合物复合物。

[0088] 所述液晶显示器件可进一步包括设置在所述LED光源和所述光转换层之间的导光板。

[0089] 上述半导体纳米晶体组合物和所述半导体纳米晶体-聚合物复合物可呈现高的稳

定性和增强的亮度。将所述有机添加剂包括在所合成的胶体半导体纳米晶体的组合中，然后对所述组合进行从其除去过量的有机材料，由此，在由所得组合制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物中，可有效地抑制纳米晶体的聚集并且光源的光程长度可增加，以在将所述复合物应用于显示装置中时实现高的亮度。此外，不管所述半导体纳米晶体的合成方法如何，可以可控方式选择所述复合物中的所述有机材料的类型和量，使得可保证该器件的再现性。

[0090] 本发明的目的通过以下条目实现：

[0091] 1. 半导体纳米晶体组合，其包括：

[0092] 半导体纳米晶体、有机添加剂、和选自能聚合单体、能聚合低聚物、以及其组合的至少一种能聚物质，和其中所述组合在聚合之后具有大于或等于40%的雾度。

[0093] 2. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述能聚物质包括能聚合单体和能聚合低聚物。

[0094] 3. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述半导体纳米晶体包括II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、或其组合。

[0095] 4. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述半导体纳米晶体具有芯-壳结构。

[0096] 5. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述半导体纳米晶体具有大于或等于50%的光致发光量子产率。

[0097] 6. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述半导体纳米晶体具有小于或等于45nm的半宽度。

[0098] 7. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述半导体纳米晶体具有基于所述半导体纳米晶体的总重量的小于或等于35%的量的表面有机化合物，所述表面有机化合物包括配体化合物、溶剂、或其组合。

[0099] 8. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述有机添加剂为具有至少一个C8-C30的烷基或烯基的胺、具有至少一个C8-C30的烷基或烯基的膦、具有至少一个C8-C30的烷基或烯基的膦氧化物、或其组合。

[0100] 9. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述半导体纳米晶体组合以基于所述能聚物质的总重量的0.05重量%-10重量%的量包括所述有机添加剂。

[0101] 10. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述能聚单体包括在其末端处具有至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体与在其末端处具有至少两个碳-碳不饱和键的第二单体的混合物、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体、环氧单体、有机硅单体、或其组合，和

[0102] 其中所述能聚合低聚物包括丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、环氧低聚物、有机硅低聚物、或其组合。

[0103] 11. 如条目1所述的半导体纳米晶体组合，其中所述半导体纳米晶体组合进一步包括选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、以及其组合的无机氧化物。

[0104] 12. 半导体纳米晶体-聚合物复合物，其包括半导体纳米晶体、有机添加剂、以及选自能聚合单体和能聚合低聚物的至少一种能聚物质的聚合产物，所述复合物具有大于或等于40%的雾度。

[0105] 13. 如条目12所述的半导体纳米晶体-聚合物复合物,其中所述复合物为膜的形式。

[0106] 14. 如条目12所述的半导体纳米晶体-聚合物复合物,其中所述半导体纳米晶体包括II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、或其组合。

[0107] 15. 如条目12所述的半导体纳米晶体-聚合物复合物,其中所述半导体纳米晶体发射绿光或红光。

[0108] 16. 如条目12所述的半导体纳米晶体-聚合物复合物,其进一步包括选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、以及其组合的无机氧化物。

[0109] 17. 如条目12所述的半导体纳米晶体-聚合物复合物,其中所述有机添加剂为具有至少一个C8-C30的烷基或烯基的胺、具有至少一个C8-C30的烷基或烯基的膦、具有至少一个C8-C30的烷基或烯基的膦氧化物、或其组合。

[0110] 18. 如条目12所述的半导体纳米晶体-聚合物复合物,其中半导体纳米晶体复合物以基于所述能聚物质的总重量的0.05重量%-10重量%的量包括所述有机添加剂。

[0111] 19. 如条目12所述的半导体纳米晶体-聚合物复合物,其中所述能聚合单体包括在其末端处具有至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体与在其末端处具有至少两个碳-碳不饱和键的第二单体的混合物、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯单体、环氧单体、有机硅单体、或其组合,和所述能聚合低聚物包括丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧低聚物、有机硅低聚物、或其组合。

[0112] 20. 用于液晶显示器件的背光单元,其包括:

[0113] LED光源;和

[0114] 与所述LED光源分开地设置的光转换层,其用于将从所述LED光源发射的光转换为白光和将所述白光提供给液晶面板,

[0115] 其中所述光转换层包括如条目12所述-19中任一项的半导体纳米晶体-聚合物复合物。

[0116] 21. 如条目20所述的用于液晶显示器件的背光单元,其中所述光转换层包括:半导体纳米晶体-聚合物复合物膜;以及第一聚合物膜和第二聚合物膜的至少一个,其设置在所述纳米晶体-聚合物复合物膜的至少一个表面上,

[0117] 其中所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜独立地包括:聚酯;环状烯烃聚合物;包括至少两个硫醇基团的第一单体和包括至少两个不饱和碳-碳键的第二单体的聚合产物,所述至少两个硫醇基团各自位于所述第一单体的末端处,和所述至少两个不饱和碳-碳键各自位于所述第二单体的末端处;或其组合。

[0118] 22. 如条目21所述的用于液晶显示器件的背光单元,其中所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜的至少一个进一步包括无机氧化物。

[0119] 23. 如条目21所述的用于液晶显示器件的背光单元,其中所述第一聚合物膜和所述第二聚合物膜的至少一个在与所述光转换层相反的侧上具有不均匀的表面图案。

## 附图说明

[0120] 由结合附图考虑的実施方式的以下描述,这些和/或其它方面将变得明晰和更容易领会,其中:

- [0121] 图1示意性地说明根据一个实施方式的半导体纳米晶体-聚合物复合物的制造方法；
- [0122] 图2为说明包括根据一个实施方式的半导体纳米晶体-聚合物复合物的片材的视图；
- [0123] 图3为对各自通过以不同的量添加不同的有机添加剂而制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物的雾度值(%)进行比较的图；
- [0124] 图4为对各自包括通过以不同的量添加不同的有机添加剂而制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物之一的背光单元的亮度进行比较的图；
- [0125] 图5为对各自包括通过以不同的量添加不同的有机添加剂而制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物之一的背光单元的亮度进行比较的图；
- [0126] 图6为显示包括半导体纳米晶体-聚合物复合物的背光单元的亮度相对于有机添加剂的量的变化的图；
- [0127] 图7显示对驱动包括通过以不同的量添加不同的有机添加剂而制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物之一的背光单元的可靠性进行评价的结果；
- [0128] 图8为说明包括根据一个实施方式的背光单元的液晶显示器件的视图；
- [0129] 图9为说明包括根据另一实施方式的背光单元的液晶显示器件的视图；
- [0130] 图10为对比例4、对比例5和实施例9的半导体纳米晶体-聚合物复合物的雾度值进行比较的图；和
- [0131] 图11为对比例4、对比例5和实施例9的半导体纳米晶体-聚合物复合物的亮度值进行比较的图。
- [0132] 图12和图13为重量损失(百分数,%)对温度(摄氏度,°C)以及重量损失(百分数,%)的导数对温度(摄氏度,°C)的图,其显示参比例1中制备的裸(bare)半导体纳米晶体和通过向所述裸半导体纳米晶体添加三辛基胺而制备的组合物的热重分析的结果。

### 具体实施方式

[0133] 下文中将在以下详细描述中更充分地描述本公开内容,其中描述本公开内容的一些但不是全部实施方式。本公开内容可以许多不同的形式体现并且不应被解释为限于本文中所阐述的实施方式;相反,提供这些实施方式使得本公开内容将向本领域技术人员充分地传达本发明的范围。因此,在一些示例性实施方式中,不具体解释公知的技术,以避免对本发明的含糊理解。除非另有定义,本说明书中使用的所有术语(包括技术和科学术语)可以具有本领域普通知识的人员通常理解的含义使用。此外,除非明确地相反定义,否则常用字典中定义的术语不理想地或者过度地解释。此外,除非明确地相反描述,词“包括”将被理解为暗示着包括所述要素,但是不排除任何其它要素。

[0134] 除非另有定义,本文中使用的术语(包括技术和科学术语)所具有的含义与该总的发明构思所属领域的普通技术人员通常理解的相同。将进一步理解,术语,例如常用字典中定义的那些,应被解释为具有与它们在相关领域和本公开内容的范围中的含义一致的含义,并且将不在理想化或过度形式的意义上解释,除非在本文中明确地如此定义。

[0135] 在本文中参照作为理想化实施方式的示意图的横截面图描述示例性实施方式。因此,将预计到由于例如制造技术和/或公差导致的与图示的形状的偏差。因此,本文中描述

的实施方式不应解释为局限于如本文中图示的区域的特定形状,而是包括由于例如制造导致的形状上的偏差。例如,图示或描述为平坦的区域可典型地具有粗糙和/或非线性特征。此外,图示的尖锐的角可能是圆的。因此,图中所示的区域在本质上是示意性的,且它们的形状不意图说明区域的精确形状并且不意图限制本权利要求的范围。

[0136] 除非具体地相反描述,单数形式包括复数形式。

[0137] 在附图中,为了清楚起见,放大了层、膜、面板、区域等的厚度。在整个说明书中,相同的附图标记始终表示相同的元件。

[0138] 将理解,当一个元件被称为“在”另外的元件“上”时,其可以直接地在所述另外的元件上或者可在其间存在中间元件。相反,当一个元件被称为“直接在”另外的元件“上”时,不存在中间元件。

[0139] 如本文中使用的,术语“II族”可包括IIA族和IIB族,且II族金属的实例包括Cd、Zn、Hg和Mg,但不限于此。如本文中使用的,术语“III族”可包括IIIA族和IIIB族,且III族金属的实例包括,但不限于,Al、In、Ga和Tl。

[0140] 如本文中使用的,术语“IV族”可包括IVA族和IVB族,且IV族金属的实例可包括,但不限于,Si、Ge和Sn。如本文中使用的,术语“金属”也可包括准金属例如Si。

[0141] 如本文中使用的,当未另外提供定义时,术语“取代(的)”涉及的是其中其氢原子的至少一个被选自如下的取代基代替的化合物或基团:C1-C30烷基、C2-C30烯基、C2-C30炔基、C6-C30芳基、C7-C30烷芳基、C1-C30烷氧基、C1-C30杂烷基、C3-C30杂烷芳基、C3-C30环烷基、C3-C15环烯基、C6-C30环炔基、C2-C30杂环烷基、卤素(例如,-F、-Cl、-Br或-I)、羟基(-OH)、硝基(-NO<sub>2</sub>)、氰基(-CN)、氨基(-NRR',其中R和R'为氢或C1-C6烷基)、叠氮基(-N<sub>3</sub>)、脒基(-C(=NH)NH<sub>2</sub>)、胼基(-NHNH<sub>2</sub>)、脞基(=N(NH<sub>2</sub>))、醛基(-C(=O)H)、氨基甲酰基(-C(O)NH<sub>2</sub>)、硫醇基团(-SH)、酯基(-C(=O)OR,其中R为C1-C6烷基或C6-C12芳基)、羧基(-C(=O)OH)或其盐(-C(=O)OM,其中M为有机或无机阳离子)、磺酸基团(-SO<sub>3</sub>H)或其盐(-SO<sub>3</sub>M,其中M为有机或无机阳离子)、和磷酸基团(-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)或其盐(-PO<sub>3</sub>MH或-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>,其中M为有机或无机阳离子)。

[0142] 如本文中使用的,术语“杂”指的是包括1-4个选自N、O、S、Si和P的杂原子。环成员的总数可为3-10。如果存在多个环,则各环独立地为芳族的、饱和的或部分不饱和的,和如果存在多个环,则所述多个环可为稠合的、悬垂的、螺环的、或其组合。杂环烷基包括至少一个包含杂原子环成员的非芳族环。杂芳基包括至少一个包含杂原子环成员的芳族环。杂芳基中也可存在非芳族的和/或碳环型的环,条件是至少一个环既为芳族的,又包含为杂原子的环成员。

[0143] 如本文中使用的,术语“烷基”可指具有规定的碳原子数并且具有1的化合价的直链或支链饱和脂族烃基。

[0144] 如本文中使用的,术语“烯基”可指包括至少一个碳-碳双键且具有1的化合价的直链或支链烃基,其任选地当指示时被一个或多个取代基取代,条件是不超过烯基的化合价。

[0145] 如本文中使用的,术语“炔基”可指具有至少一个碳-碳三键的直链或支链一价烃基。

[0146] 如本文中使用的,术语“芳基”可指其中所有环成员为碳且至少一个环为芳族的环状基团,所述基团具有规定的碳原子数且具有1的化合价,任选地当指示时被一个或多个取

代基取代,条件是不超过芳基的化合价。可存在超过一个环,并且任何另外的环可独立地为芳族的、饱和的或部分不饱和的,并且可为稠合的、悬垂的、螺环的、或其组合。

[0147] 如本文中使用的,术语“烷芳基”可指共价连接至取代或未取代的如上定义的芳基的如上定义的烷基,其中与化合物的连接点在芳基上。

[0148] 如本文中使用的,术语“烷氧基”可指经由氧连接的如上定义的烷基,例如烷基-O-。

[0149] 如本文中使用的,术语“芳氧基”可指经由氧连接的如上定义的芳基,例如芳基-O-。

[0150] 如本文中使用的,术语“环烷基”可指这样的基团:其包括一个或多个其中所有环成员为碳的饱和的和/或部分饱和的环,例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、金刚烷基、和前述物的部分饱和的变体,例如环烯基(例如,环己烯基)或环炔基,并且其具有1的化合价,并且任选地当指示时被一个或多个取代基取代,条件是不超过所述环烷基的化合价。环烷基不包括芳族环或杂环状环。当规定碳原子数量(例如,C3-C15环烷基)时,该数量指的是存在于所述一个或多个环中的环成员的数量。

[0151] 如本文中使用的,术语“环烯基”可指具有一个或多个环并且在环中具有一个或多个碳-碳双键的一价基团,其中所有环成员为碳(例如,环戊烯基和环己烯基)。

[0152] 如本文中使用的,术语“环炔基”可指具有至少一个碳-碳三键的稳定的脂族单环或多环基团,其中所有环成员为碳(例如,环己炔基)。

[0153] 如本文中使用的,术语“包含碳-碳不饱和键的基团”可指包括至少一个碳-碳双键的C2-C20烯基、包括至少一个碳-碳三键的C2-C20炔基、在环中包括至少一个碳-碳双键的C4-C20环烯基、或者在环中包括至少一个碳-碳三键的C4-C20环炔基。

[0154] 如本文中使用的,术语“杂烷基”可指这样的如上定义的烷基:其包括共价结合至所述烷基的一个或多个碳原子的至少一个杂原子。各杂原子独立地选自N、O、S、Si或P。

[0155] 如本文中使用的,术语“杂芳烷基”可指这样的如上定义的烷基:其中所述烷基的氢原子之一被杂芳基代替。

[0156] 如本文中使用的,术语“杂芳基”可指这样的一价的碳环基团:其包括一个或多个芳族环,其中至少一个环成员(例如,一个、两个或三个环成员)为杂原子。在C3-C30杂芳基中,环碳原子的总数范围为3-30,剩余的环原子为杂原子。如果存在多个环,则所述多个环可为悬垂的、螺形的或稠合的。所述杂原子独立地选自N、O、S、Si或P。

[0157] 如本文中使用的,术语“亚烷基”可指具有2的化合价的直链或支化的饱和或不饱和脂族烃基团,其任选地当指示时被一个或多个取代基取代,条件是不超过亚烷基的化合价。术语“亚芳基”可指通过除去芳族环中的两个氢而获得的具有至少2(具有2)的化合价的官能团,其任选地当指示时被一个或多个取代基取代,条件是不超过所述亚芳基的化合价。如本文中使用的,术语“脂族有机基团”可指C1-C30线型或支化的烷基,术语“芳族有机基团”可指C6-C30芳基或C2-C30杂芳基、和术语“脂环族有机基团”可指C3-C30环烷基、C3-C30环烯基和C3-C30环炔基。

[0158] 如本文中使用的,术语“其组合”指的是混合物、堆叠结构、复合物、合金、共混物、反应产物等。

[0159] 如本文中使用的,术语“(甲基)丙烯酸酯”指的是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0160] 将理解,尽管术语第一、第二、第三等可在本文中用于描述不同的元件、组分、区域、层和/或部分,但这些元件、组分、区域、层和/或部分不应被这些术语所限制。这些术语仅用来使一个元件、组分、区域、层或部分区别于另一元件、组分、区域、层或部分。因此,在不背离本实施方式的教导的情况下,以下讨论的第一元件、组分、区域、层或部分可称为第二元件、组分、区域、层或部分。

[0161] 本文所使用的术语只是用于描述具体实施方式的目的,而不意图为限制性的。如本文中使用的,单数形式“一个(种)(a, an)”和“该(所述)”也意图包括复数形式,除非上下文清楚地另外指明。除非另有规定,术语“或”意味着“和/或”。如本文中使用的,术语“和/或”包括相关列举项目的一种或多种的任何和全部组合。表述例如“…的至少一个(种)”当在要素列表之前或之后时,修饰整个要素列表而不是修饰该列表的单独要素。

[0162] 根据一个实施方式,半导体纳米晶体组合物包括半导体纳米晶体,有机添加剂,和选自能聚合单体、能聚合低聚物、以及其组合的至少一种能聚物质,其中所述组合物在聚合之后具有大于或等于约40%的雾度。

[0163] 所述雾度是对于由所述组合物制备并且具有约100 $\mu\text{m}$ 或更低例如50 $\mu\text{m}$ 或更低、或者25 $\mu\text{m}$ 或更低的厚度的聚合物膜测量的。雾度值可表示偏离入射光束的光相对于被透射的全部光的比例。在聚合之后,所述半导体纳米晶体组合物可显示出小于或等于约95%的雾度值。在一些实施方式中,由所述组合物制备且具有约100微米的厚度的聚合物膜具有如下面的实施例中描述的那样测量的45%-95%的雾度值。

[0164] 在所述组合物中,(例如,与封盖剂(capping agent)不同),所述有机添加剂可与所述半导体纳米晶体分离地且独立于所述半导体纳米晶体存在,而不包围其表面或对其表面进行配位。在一个实施方式中,在热重分析(TGA)中,所述组合物可在与对所述半导体纳米晶体的表面进行配位或者包围所述半导体纳米晶体的表面的封盖剂(或配体化合物)的峰不同的温度处显示出所述有机添加剂的峰。

[0165] 所述能聚物质可为能光聚合单体和/或低聚物。在所述半导体纳米晶体组合物中,所述能聚物质可包括所述能聚合单体和所述能聚合低聚物。

[0166] 所述半导体纳米晶体可包括II-VI族化合物、III-V族化合物、IV-VI族化合物、IV族元素或化合物、或其组合。所述II-VI族化合物可包括IIA-VIA族化合物、IIB-VIA族化合物。所述III-V族化合物可包括IIIA-VA族化合物。所述IV-VI族化合物可包括IVA-VIA族化合物。所述IV族化合物可包括IVA族化合物。

[0167] 所述II-VI族化合物可选自:

[0168] 二元化合物,其选自CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、MgSe、MgS、以及其组合;

[0169] 三元化合物,其选自CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe、MgZnSe、MgZnS、以及其组合;和

[0170] 四元化合物,其选自HgZnTeS、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe、以及其组合。

[0171] 所述III-V族化合物可选自:

[0172] 二元化合物,其选自GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、

InSb、以及其组合；

[0173] 三元化合物，其选自GaNP、GaNAs、GaNSb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、以及其组合；和

[0174] 四元化合物，其选自GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs、InAlPSb、以及其组合。

[0175] 所述IV-VI族化合物可选自：

[0176] 二元化合物，其选自SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、以及其组合；

[0177] 三元化合物，其选自SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、以及其组合；和

[0178] 四元化合物，其选自SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe、以及其组合。

[0179] 所述IV族元素或化合物可选自：

[0180] 单一元素，其选自Si、Ge、以及其组合；和

[0181] 二元化合物，其选自SiC、SiGe、以及其组合。

[0182] 所述二元化合物、所述三元化合物或所述四元化合物可以在颗粒中均匀的浓度存在，或者可以在单个颗粒中局部不同的浓度存在。所述半导体纳米晶体可具有其中半导体纳米晶体包围另一（不同的）半导体纳米晶体的芯-壳结构。所述芯和壳可具有界面，且在所述芯和所述壳的所述界面中的所述芯或（和）所述壳的至少一种中的元素可具有其中所述壳的（一种或多种）元素的浓度朝着所述芯降低的浓度梯度。所述半导体纳米晶体可具有半导体纳米晶体的一个芯和包围所述芯的多个壳。所述芯和多个壳的结构具有至少两个壳，其中各壳可为单一组成、合金，或者具有浓度梯度的壳。

[0183] 根据非限制性实例，在所述半导体纳米晶体颗粒中，所述壳的材料可具有比所述芯的能带隙大的能带隙，且从而所述半导体纳米晶体可更有效地呈现量子限制效应。在多壳型的半导体纳米晶体颗粒的情况下，外部壳的材料带隙可为比内部壳（更接近于所述芯的壳）的材料带隙高的能量。在此情况下，所述半导体纳米晶体可发射范围从UV到红外光的波长的光。

[0184] 所述半导体纳米晶体可具有大于或等于约50%、或者大于或等于约70%、或者大于或等于约90%的量子效率。在这样的范围内，增强器件的发光效率变成可能的。

[0185] 所述半导体纳米晶体可取决于其应用而被设计成在其光致发光光谱中具有较宽或较窄的半宽度（FWHM）。作为实例，对于在显示器件的使用，所述半导体纳米晶体可具有较窄的FWHM以实现增强的色纯度或颜色再现性。所述半导体纳米晶体可具有小于或等于约45nm、例如小于或等于约40nm、或小于或等于约30nm的FWHM。在这样的范围内，包括所述纳米晶体的器件可具有增强的色纯度或改善的颜色再现性。

[0186] 所述半导体纳米晶体可具有范围为约1nm-约100nm、例如约1nm-约20nm（或者例如，1nm-10nm）的粒径（在非球形颗粒的情况下为最长直径）。

[0187] 所述半导体纳米晶体的形状没有特别限制。作为实例，所述纳米晶体可具有球形形状、棱锥形状、多臂形状、立方形状、椭圆形状、四面体形状、八面体形状、圆柱形状、像多边形柱子的形状、圆锥形状、圆筒（columnar）形状、管形状、螺旋形状、漏斗形状、树枝形状、或各种普通的规则和不规则的形状中的任意。所述纳米晶体可为如下形式：纳米颗粒、纳米

管、纳米线、纳米纤维、纳米板、纳米片等。

[0188] 所述半导体纳米晶体可以任何方法制备。例如,所述半导体纳米晶体可通过下文中所描述的方法制备,但是其不限于此。

[0189] 在非限制性实例中,具有若干纳米尺寸的半导体纳米晶体可经由湿式化学方法制备。在所述湿式化学方法中,前体在有机溶剂中反应以生长纳米晶体颗粒,和所述有机溶剂或配体化合物可对所述半导体纳米晶体的表面进行配位,控制所述纳米晶体的生长。由于在所述半导体纳米晶体的表面上的有机材料可不利地影响所述器件的稳定性,未对所述纳米晶体的表面进行配位的多余有机材料可通过如下而除去:将所述纳米晶体添加至过量的非溶剂,和将所得混合物离心。所述非溶剂的实例可包括,但不限于,丙酮、乙醇和甲醇。在除去多余有机材料之后,在所述纳米晶体的表面上配位的有机材料的量可小于或等于约35重量%,例如25重量%,基于所述纳米晶体的总重量。所述有机材料可包括配体化合物、有机溶剂、或其组合。所述配体化合物可为可在所述湿式化学方法中用作配体化合物的任何有机化合物,并且其类型没有特别限制。例如,所述配体化合物可为 $\text{RCOOH}$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{R}_2\text{NH}$ 、 $\text{R}_3\text{N}$ 、 $\text{RSH}$ 、 $\text{R}_3\text{PO}$ 、 $\text{R}_3\text{P}$ 、 $\text{ROH}$ 、 $\text{RCOOR}'$ 、 $\text{RCONH}_2$ 、 $\text{RCONHR}'$ 、 $\text{RCONR}'\text{R}''$ 、 $\text{RCN}$ 、 $\text{RPO}(\text{OH})_2$ 、或 $\text{R}_2\text{POOH}$ ,其中 $\text{R}$ 、 $\text{R}'$ 和 $\text{R}''$ 各自独立地为 $\text{C1-C24}$ 烷基、 $\text{C2-C24}$ 烯基、或 $\text{C6-C24}$ 芳基。所述有机配体化合物可配位至如所制备的纳米晶体的表面,起到将所述纳米晶体良好地分散在溶液中和影响所述纳米晶体的发光和电特性的作用。所述有机配体化合物的实例可包括,但不限于:硫醇例如甲硫醇、乙硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、辛硫醇、十二烷硫醇、十六烷硫醇、十八烷硫醇、和苄基硫醇;胺例如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、辛胺、十二烷胺、十六烷基胺、十八烷基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、和三辛基胺;醇例如甲醇、乙醇、丙醇、和丁醇;酸例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、十二烷酸、十六烷酸、十八烷酸、油酸和苯甲酸;其酯例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯;其酰胺例如甲基乙酰胺、乙基乙酰胺、甲基丙酰胺或乙基丙酰胺;其腈例如乙腈、丙腈、丁腈;磷例如甲基磷、乙基磷、丙基磷、丁基磷、戊基磷等,或者其氧化物化合物例如甲基磷氧化物、乙基磷氧化物、丙基磷氧化物、丁基磷氧化物等;二苯基磷化合物、三苯基磷化合物、和其氧化物化合物;和磷酸。所述有机配体化合物可单独地或者作为两种或更多种化合物的混合物使用。

[0190] 所述溶剂可为在所述湿式化学方法中使用的任何溶剂,并且其类型没有特别限制。例如,所述溶剂可选自: $\text{C6-C22}$ 伯胺例如十六烷基胺、 $\text{C6-C22}$ 仲胺例如二辛基胺、和 $\text{C6-C40}$ 叔胺例如三辛基胺;具有氮原子的杂环化合物例如吡啶; $\text{C6-C40}$ 脂族烃(例如,烷烃、烯烃、炔烃等)例如十六烷、十八烷、十八碳烯和角鲨烷; $\text{C6-C40}$ 芳族烃例如苯基十二烷、苯基十四烷、苯基十六烷等;被 $\text{C6-C22}$ 烷基取代的磷例如三辛基磷;被 $\text{C6-C22}$ 烷基取代的磷氧化物例如三辛基磷氧化物; $\text{C12-C22}$ 芳族醚例如苯基醚、苄基醚等;以及其组合,但是其不限于此。

[0191] 所述有机添加剂可为具有至少一个 $\text{C8}$ 或更高的烷基或烯基的胺,和在一个实施方式中,具有至少一个 $\text{C8-C30}$ 烷基或至少一个 $\text{C8-C30}$ 烯基的胺(例如,具有 $\text{C8}$ 或更高(例如 $\text{C8-C30}$ ,例如 $\text{C8-C22}$ )的烷基或烯基的伯胺例如辛基胺、油基胺、十六烷基胺等,具有 $\text{C8}$ 或更高(例如 $\text{C8-C30}$ ,例如 $\text{C8-C22}$ )的烷基或烯基的仲胺例如二辛基胺、二癸基胺等,和具有 $\text{C8}$ 或更高(例如 $\text{C8-C30}$ ,例如 $\text{C8-C22}$ )的烷基或烯基的叔胺例如三辛基胺、三(十二烷基)胺等);被至少一个 $\text{C8}$ 或更高的烷基或烯基取代的磷,例如,被 $\text{C8}$ 或更高(例如 $\text{C8-C30}$ ,例如 $\text{C8-C22}$ )的

烷基或烯基取代的伯膦、被C8或更高(例如C8-C30,例如C8-C22)的烷基或烯基取代的仲膦例如二辛基膦、被C8或更高(例如C8-C30,例如C8-C22)的烷基或烯基取代的叔膦例如三辛基膦),被至少一个C8或更高的烷基或烯基取代的膦氧化物,和在一个实施方式中,具有至少一个C8-C30烷基或至少一个C8-C30烯基的膦,例如,被C8或更高(例如C8-C30,例如C8-C22)的烷基或烯基取代的伯膦氧化物、被C8或更高(例如C8-C30,例如C8-C22)的烷基或烯基取代的仲膦氧化物例如二辛基膦氧化物、被C8或更高(例如C8-C30,例如C8-C22)的烷基或烯基取代的叔膦氧化物例如三辛基膦氧化物);或其组合。

[0192] 基于所述能聚物质的总重量,可以约0.05重量%-约10重量%的量,例如以约0.1重量%-约6重量%的量,例如以约0.1重量%-约5重量%的量包括所述有机添加剂。在上述范围内的量包括所述有机添加剂的所述组合物可制造在保持优异的机械和光学性质的同时具有显著提高的雾度和亮度的半导体-聚合物复合物。

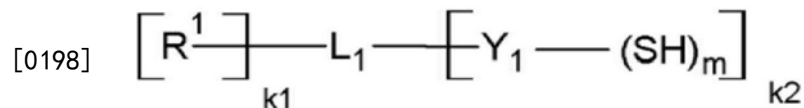
[0193] 所述能聚物质可包括在其末端处具有至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体与在其末端处具有至少两个包含碳-碳不饱和键的基团的第二单体的混合物、丙烯酸酯单体、丙烯酸酯低聚物、甲基丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯低聚物、氨基甲酸酯丙烯酸酯单体、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、环氧单体、环氧低聚物、有机硅单体、或有机硅低聚物。

[0194] 所述(甲基)丙烯酸酯单体可选自(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸丁酯、丙烯酸金刚烷基酯、丙烯酸环戊酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、以及其组合。

[0195] 所述能聚合低聚物为具有至少一个(例如,至少两个)能聚合官能团例如(甲基)丙烯酸酯基团、乙烯基等的低聚物。所述能聚合低聚物可选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯、三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯、以及其组合。所述能聚合低聚物的分子量没有特别限制并且可适当地选择。例如,所述能聚合低聚物的分子量可为约1000-约20,000g/mol,例如约1,000-约10,000g/mol,但是其不限于此。所述能聚合低聚物可以任何已知方法合成或者是可商购获得的。

[0196] 所述在其末端处具有至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体可由以下化学式1表示。

[0197] 化学式1



[0199] 在化学式1中,

[0200]  $R^1$ 为氢、取代或未取代的线型或支化的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、取代或未取代的C3-C30环烷基、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30脂环族有机基团、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30杂环烷基、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30脂环族有机基团、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30杂环烷基、羟基、-NH<sub>2</sub>、取代或未取代的C1-C60胺基团(-NRR',其

中R和R'各自独立地为线型或支化的C1-C30烷基)、异氰脲酸酯基团、(甲基)丙烯酸酯基团、卤素、-ROR' (其中R为取代或未取代的C1-C20亚烷基和R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、-C(=O)OR' (其中R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、-CN、或-C(=O)ONRR' (其中R和R'各自独立地为氢或线型或支化的C1-C20烷基)；

[0201] L<sub>1</sub>为单键、碳原子、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C3-C30亚环烷基、取代或未取代的C3-C30亚环烯基、取代或未取代的C6-C30亚芳基、或者取代或未取代的C3-C30亚杂芳基；

[0202] Y<sub>1</sub>为单键、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C2-C30亚烯基、或者其中至少一个亚甲基被磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-)、羰基(-C(=O)-)、醚基(-O-)、硫醚基团(-S-)、亚砷基团(-S(=O)-)、酯基(-C(=O)O-)、酰胺基团(-C(=O)NR-) (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、-NR- (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、或其组合代替的C1-C30亚烷基或C2-C30亚烯基；

[0203] m为1或更大的整数；

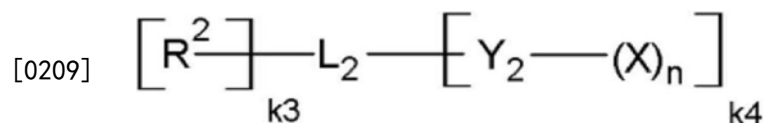
[0204] k<sub>1</sub>为0或者为1或更大的整数；

[0205] k<sub>2</sub>为1或更大的整数；和

[0206] m与k<sub>2</sub>之和为3或更大的整数，条件是m不超过Y<sub>1</sub>的化合价，和条件是k<sub>1</sub>与k<sub>2</sub>之和不超过L<sub>1</sub>的化合价。

[0207] 所述第二单体可由以下化学式2表示。

[0208] 化学式2



[0210] 在化学式2中，

[0211] X为包括碳-碳不饱和键的C2-C30脂族有机基团、包括碳-碳双键或碳-碳三键的C6-C30芳族有机基团、或者包括碳-碳双键或碳-碳三键的C3-C30脂环族有机基团；

[0212] R<sup>2</sup>为氢、取代或未取代的线型或支化的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基、取代或未取代的C3-C30环烷基、取代或未取代的C3-C30杂环烷基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30脂环族有机基团、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30杂环烷基、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30脂环族有机基团、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30杂环烷基、羟基、-NH<sub>2</sub>、取代或未取代的C1-C60胺基团(-NRR')，其中R和R'各自独立地为线型或支化的C1-C30烷基)、异氰酸酯基团、异氰脲酸酯基团、(甲基)丙烯酰氧基、卤素、-ROR' (其中R为取代或未取代的C1-C20亚烷基和R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、酰卤基团(-RC(=O)X，其中R为取代或未取代的亚烷基和X为卤素)、-C(=O)OR' (其中R'为氢或线型或支化的C1-C20烷基)、-CN、或-C(=O)ONRR' (其中R和R'各自独立地为氢或线型或支化的C1-C20烷基)；

[0213] L<sub>2</sub>为单键、碳原子、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C3-C30亚环烷基、取代或未取代的C3-C30亚环烯基、取代或未取代的C6-C30亚芳基、或者取代或未取代的C3-C30亚杂芳基；

[0214]  $Y_2$ 为单键、取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C2-C30亚烯基、或者其中至少一个亚甲基被磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-)、羰基(-C(=O)-)、醚基(-O-)、硫醚基团(-S-)、亚砷基团(-S(=O)-)、酯基(-C(=O)O-)、酰胺基团(-C(=O)NR-) (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、-NR- (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、或其组合代替的C1-C30亚烷基或C2-C30亚烯基;

[0215] n为1或更大的整数;

[0216]  $k_3$ 为0或更大的整数;

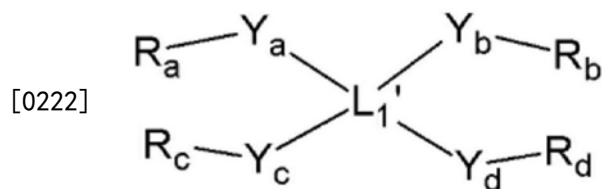
[0217]  $k_4$ 为1或更大的整数;和

[0218] n与 $k_4$ 之和为3或更大的整数,条件是n不超过 $Y_2$ 的化合价,和条件是 $k_3$ 与 $k_4$ 之和不超过 $L_2$ 的化合价。

[0219] 所述能聚合单体可具有亲水性部分。

[0220] 化学式1的第一单体的实例可包括由化学式1-1表示的单体。

[0221] 化学式1-1



[0223] 在化学式1-1中,

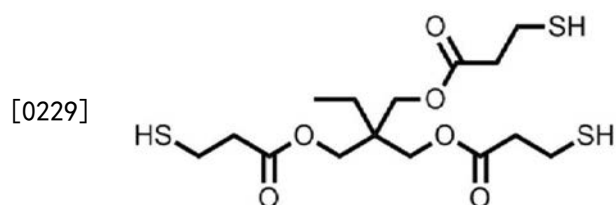
[0224]  $L_1'$ 为碳原子、取代或未取代的C6-C30亚芳基例如取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的C3-C30亚杂芳基例如三氧代三嗪、取代或未取代的C3-C30亚环烷基、或者取代或未取代的C3-C30亚杂环烷基;

[0225]  $Y_a$ - $Y_d$ 各自独立地为取代或未取代的C1-C30亚烷基、取代或未取代的C2-C30亚烯基、或者其中至少一个亚甲基被磺酰基(-S(=O)<sub>2</sub>-)、羰基(-C(=O)-)、醚基(-O-)、硫醚基团(-S-)、亚砷基团(-S(=O)-)、酯基(-C(=O)O-)、酰胺基团(-C(=O)NR-) (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)、或亚胺基团(-NR-) (其中R为氢或线型或支化的C1-C10烷基)代替的C1-C30亚烷基或C2-C30亚烯基;和

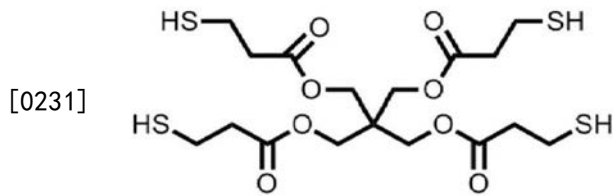
[0226]  $R_a$ - $R_d$ 各自独立地为硫醇基团(SH)或化学式1的 $R_1$ ,  $R_a$ - $R_d$ 的至少两个为硫醇基团(SH)。

[0227] 由以上化学式1表示的第一单体的具体实例可包括由以下化学式1-2到1-5表示的化合物。

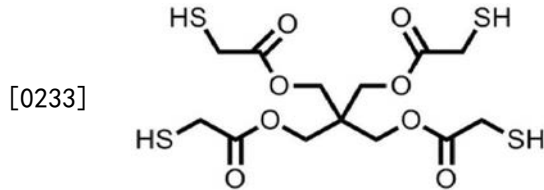
[0228] 化学式1-2



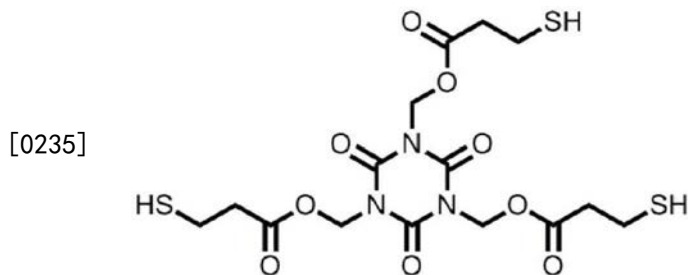
[0230] 化学式1-3



[0232] 化学式1-4



[0234] 化学式1-5



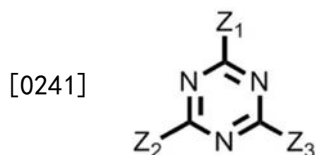
[0236] 关于所述第二单体,在以上化学式2中,X可选自包括碳-碳双键或碳-碳三键的C2-C30脂族有机基团、包括碳-碳双键或碳-碳三键的C6-C30芳族有机基团、或者包括碳-碳双键或碳-碳三键的C3-C30脂环族有机基团。X可为丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、取代或未取代的C2-C30烯基、取代或未取代的C2-C30炔基、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30脂环族有机基团、取代或未取代的在环中包括双键或三键的C3-C30杂环烷基、被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30脂环族有机基团、和被C2-C30烯基或C2-C30炔基取代的C3-C30杂环烷基。

[0237] 在化学式2的X的定义中,烯基可为乙烯基、烯丙基、2-丁烯基、或其组合。所述包括双键或三键的C3-C30脂环族有机基团也可为降冰片烯基团、马来酰亚胺基团、纳迪克酰亚胺基团、四氢邻苯二甲酰亚胺基团、或其组合。

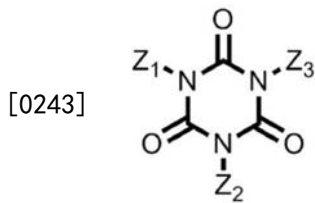
[0238] 在化学式2中,L<sub>2</sub>可为取代或未取代的吡咯烷基、取代或未取代的四氢呋喃基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的哌啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的三氧代三嗪基、取代或未取代的三环癸烷部分、或者取代或未取代的异氰脲酸酯基团。

[0239] 以上化学式2的第二单体的实例可包括由以下化学式2-1和2-2表示的化合物。

[0240] 化学式2-1



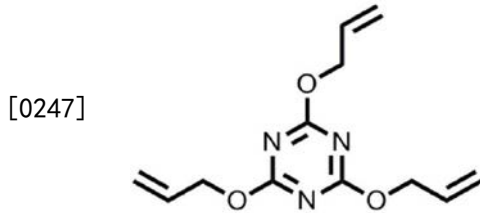
[0242] 化学式2-2



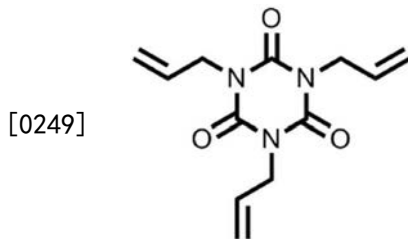
[0244] 在化学式2-1和2-2中,  $Z_1$ - $Z_3$ 各自独立地为如对于以上化学式2定义的 $*-Y_2-X_n$ , 其中 $*$ 表示与 $L_2$ 的连接点。

[0245] 以上化学式2的第二单体的实例可包括由以下化学式2-3到2-5表示的化合物。

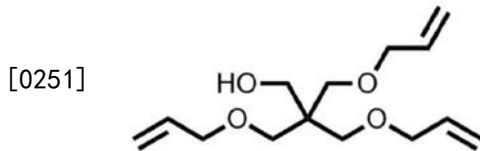
[0246] 化学式2-3



[0248] 化学式2-4



[0250] 化学式2-5



[0252] 可使用所述第一单体和所述第二单体使得所述第一单体的硫醇基团和所述第二单体的不饱和碳-碳键可以约1:0.75-约1:1.25的摩尔比存在。当以上第一和第二单体在所述摩尔比范围内使用时, 可提供由于高密度网络而具有优异的机械强度和性质的聚合物。

[0253] 所述聚合物可为通过进一步聚合第三单体、第四单体、或其组合而获得的聚合产物, 所述第三单体具有一个位于所述第三单体的末端处的硫醇基团, 所述第四单体具有一个位于所述第四单体的末端处的不饱和碳-碳键。

[0254] 所述第三单体可为化学式1中的其中 $m$ 和 $k_2$ 各自为1的化合物, 和所述第四单体可为化学式2中的其中 $n$ 和 $k_4$ 各自为1的化合物。

[0255] 所述第一单体和所述第二单体、以及任选地所述第三单体和/或所述第四单体可在引发剂的存在下进行聚合以促进硫醇基团和碳-碳不饱和键之间的交联反应。所述引发剂的实例可包括磷氧化物、 $\alpha$ -氨基酮、乙醛酸苯酯、单酰基磷、苄基二甲基-缩酮、和羟基酮。

[0256] 可将所述第一单体和所述第二单体在环境温度下聚合(例如, 固化)一段短的时间, 并且这使得可避免可能使发光颗粒的稳定性恶化的高温过程。此外, 所述聚合产物具有密集交联的结构, 这可有效地阻挡外部材料例如氧气或水分。

[0257] 所述半导体纳米晶体组合物可进一步包括一种或多种额外的组分例如阻燃剂、紫

外光稳定剂、热稳定剂、抗氧化剂、扩散剂、或其组合。这样的额外的组分的类型和量将取决于具体的应用。例如，各额外的组分可以0.005-5重量%的量存在，基于所述半导体纳米晶体组合物的总重量。

[0258] 在另一实施方式中，半导体纳米晶体-聚合物复合物包括：半导体纳米晶体；有机添加剂；和能聚合单体的聚合产物或者能聚合单体和能聚合低聚物的混合物的聚合产物，所述复合物具有大于或等于约40%的雾度。所述半导体纳米晶体-聚合物复合物可由上述半导体纳米晶体组合物通过进行所述能聚合单体/低聚物的聚合（例如，经由热处理或UV辐照）而制备。因此，所述半导体纳米晶体、所述有机添加剂、所述能聚合单体、和所述能聚合低聚物的细节与以上阐述的相同。所述能聚合单体/低聚物的聚合的条件根据所述能聚合单体/低聚物的类型适当地选择，并且它们没有特别限制。当所述能聚合单体/低聚物可进行光聚合时，可通过UV辐照引发聚合。

[0259] 在所述半导体纳米晶体组合物或所述半导体纳米晶体-聚合物复合物中，所述半导体纳米晶体的量没有特别限制，并且适当地选择。例如，基于所述半导体纳米晶体组合物或所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的重量，所述半导体纳米晶体的量可大于或等于约0.1重量%。例如，基于所述半导体纳米晶体组合物或所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的重量，所述半导体纳米晶体的量可小于或等于约20重量%。

[0260] 图1示意性地说明所述半导体纳米晶体聚合物复合物的制造方法的非限制性实施方式。参照图1，半导体纳米晶体（下文中也称为量子点或QD）以胶体状态合成并且从其除去多余有机材料以制备具有小于或等于约35重量%的量的有机材料的半导体纳米晶体（即，裸QD）。除去多余量的有机材料的方法与以上阐述的相同。将由此获得的纳米晶体分散在分散用溶剂中，与所述有机添加剂和所述能聚合单体混合，然后固化。所述分散用溶剂的实例可包括，但不限于，氯仿、己烯、丙烯酸酯单体、以及其组合。

[0261] 混合方法不是特别关键的且可通过多种手段实施，例如分散、共混、搅拌、声处理、喷射、碾磨、摇晃、离心循环泵混合、用刀片拌和、冲击混合、喷射混合、均化、共喷射、高剪切混合、单道和多道混合（single pass and multi-pass mixing）等。

[0262] 使用所述半导体纳米晶体作为LED的颜色向下转换（down-converting）材料使得能够获得这样的器件：与使用常规的荧光粉（磷光体，phosphor）时相比，其可呈现更好的色纯度。所述量子点的理论量子产率为100%并且其半宽度可小于约45nm，且因此所述QD具有高的色纯度。因此，当所述QD应用于发光器件中时，预计它们导致比常规的无机荧光粉好的颜色再现性。然而，常规的无机荧光粉具有微米尺寸，而量子点具有纳米尺寸，使得它们具有相对短的可靠性。同时，如果量子点将被应用于发光器件中，则对于该器件的实际使用，可要求它们具有30,000小时或更长的寿命。特别地，当将胶体量子点应用于LED时，要求它们保持它们最初的量子产率和色纯度以使该LED呈现出良好的效率和高的颜色再现性。出于这些目的，在量子点的表面上保持钝化层是重要的。当将发光材料分配到LED芯片上时，其可作为粉末提供并且与密封聚合物混合，任选地借助于分散剂以改善分散性质。然而，胶体QD由于在（已被广泛地用作密封剂的）有机硅和在所述QD的表面的有机材料之间差的相容性而存在聚集的问题，并且在这样的过程期间，在所述QD的表面的有机材料的损失可容易地出现，导致效率的降低。此外，留在所述QD的表面的有机材料的量很大程度上取决于所述QD的合成条件及其纯化程度。因此，当将所述QD与聚合物形成复合物时，难以实现

再现性。特别地,当留在所述QD的表面上的有机材料被过多地除去时,配体化合物也被从所述QD的表面除去,并且因此当长期驱动包括所述QD的器件时,所述QD和其钝化层的劣化可非常快地进行。为了解决这样的问题,控制所述QD和聚合物复合物的制造中有机材料的量和类型可为必要的。此外,当将所述QD-聚合物复合物用于对来自LED的初级光源的光进行向下转换时,所述复合物的厚度和所述QD的量可对从该初级光源发射的光的穿透造成限制并且可由于所述QD之间的再吸收而不利地影响(例如,降低)亮度。

[0263] 在上述实施方式中,所述半导体纳米晶体组合物或其制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物可解决现有技术的上述问题并且由此同时实现高的亮度和增强的稳定性水平。不希望受任何理论约束,添加在所述组合物或所述复合物中的所述有机添加剂保护所述QD的表面,增强所述QD对空气和水分的稳定性和防止其光氧化。此外,所述有机添加剂可提高(以片材形式的或以膜形式的)所述复合物的雾度,而不影响透光率,和因此延长初级光源的光程长度。此外,与无机氧化物颗粒不同,所述有机添加剂可基本上(实质上)对用于制备所述复合物的聚合反应没有影响且其提高所得复合物的雾度和亮度,而不影响其透射率。结果,使用这样的复合物使得能够实现具有高亮度的显示器件。

[0264] 如上所述,在非限制性实例中,所述半导体-聚合物复合物可通过如下方法制备:其中,对如所合成的胶体量子点进行多余有机材料的除去,然后将其分散在有机溶剂中或者以粉末形式收取,和将所得量子点与所述有机添加剂以及所述单体混合,和(任选地在除去有机溶剂之后)然后,例如,固化(例如,通过UV固化)以制造薄膜。或者,对如所合成的胶体量子点进行表面交换过程,其中使所述QD的表面与具有和在合成过程中使用的配体化合物类似的化学结构的聚合物进行交换;然后,以与以上阐述的相同的方式形成稳定的QD-聚合物复合物。

[0265] 在非限制性实例中,如图2中所示,可在所述半导体纳米晶体-聚合物复合物上设置(例如,涂覆或层叠)用于阻挡氧气或水分的各种保护膜(例如,阻挡层)例如二氧化硅、二氧化钛、或氧化铝膜,以增强所述复合物的稳定性。

[0266] 在另一实施方式中,用于液晶显示器件的背光单元包括:

[0267] LED光源;和

[0268] 与所述LED光源分开地设置的光转换层,其用于将从所述LED光源发射的光转换为白光和将所述白光提供给液晶面板;

[0269] 其中所述光转换层包括上述半导体纳米晶体-聚合物复合物。

[0270] 所述背光单元可进一步包括设置在所述LED光源和所述光转换层之间的导光板。

[0271] 所述半导体纳米晶体-聚合物复合物的细节与以上阐述的相同。下文中,参照附图对根据一个实施方式的背光单元和包括其的液晶显示器件进行解释。

[0272] 图8为包括根据一个实施方式的背光单元的液晶显示器件10的示意图。

[0273] 参照图8,液晶显示器件10包括背光单元100和液晶面板500以使用从背光单元100提供的白光提供预定的有色图像。

[0274] 背光单元100包括发光二极管(“LED”)光源110、用于将从LED光源110发射的光转换为白光的光转换层130、和设置在其间以将从LED光源110发射的光引导至光转换层130的导光板120。LED光源110包括发射具有预定波长的光的多个LED芯片。LED光源110可例如为发射蓝光的LED光源或发射紫外(UV)的LED光源。

[0275] 可进一步在导光板120的下表面上设置反射器(未示出)。

[0276] 光转换层130是与LED光源110隔开预定距离的并且将从LED光源110发射的光转换为白光,所述白光然后被传输至液晶面板500。

[0277] 此处,光转换层130包括上述半导体-聚合物复合物。所述半导体-聚合物复合物的细节与以上阐述的相同。

[0278] 背光单元100可进一步包括在导光板120上的扩散板,和光转换层130可设置在所述导光板和扩散板之间、或者在所述扩散板的与所述导光板相反的侧上。LED光源110、所述导光板、所述扩散板和所述液晶面板各自的材料和结构是本领域中已知的并且是可商购获得的,并且因此没有特别限制。

[0279] 包括在光转换层130中的上述半导体纳米晶体-聚合物复合物可以膜的形式制造。所述膜可通过使用模具或者通过流延而制造以具有各种厚度和形式。

[0280] 当从LED光源110发射的光穿过包括所述半导体纳米晶体的光转换层130时,蓝光、绿光和红光被混合以发射白光。通过改变光转换层130中的半导体纳米晶体的组成和尺寸,可将蓝光、绿光和红光控制为合乎需要的比例,以提供这样的白光:其提供优异的颜色再现性和色纯度。所述白光可具有其中在CIE 1931色度图中 $C_x$ 为约0.24-约0.56且 $C_y$ 为约0.24-约0.42的色坐标。

[0281] 在一个实施方式中,光转换层130可包括多个层。在一个实施方式中,可设置所述多个层,使得发光波长在朝着LED光源110的方向上变得更长。例如,如果LED光源110为蓝色LED光源,则光转换层130可包括在远离LED光源110的方向上顺序地堆叠的蓝光转换层和绿光转换层。

[0282] 即使在图8中未示出,在光转换层130上,也可进一步设置膜例如扩散板、棱镜片、微透镜片、亮度增强膜(例如,双重亮度增强膜(“DBEF”))、或其组合。此外,光转换层130可设置在至少两个膜例如导光板、扩散板、棱镜片、微透镜片、亮度增强膜(例如,双重亮度增强膜(“DBEF”))、或其组合之间。

[0283] 图9为包括根据另一实施方式的背光单元102的液晶显示器件20的示意图。

[0284] 如图9中所示,光转换层132可包括包含聚合物基体和半导体纳米晶体的膜131,和可在膜131的至少一个表面上设置第一聚合物膜133和第二聚合物膜135的至少一个。设置在膜131下面的第二聚合物膜135可充当用于防止由LED光源110导致的半导体纳米晶体的劣化的阻挡物。

[0285] 第一聚合物膜133和第二聚合物膜135可包括聚酯;环状烯烃聚合物(“COP”);通过包括至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体和包括至少两个不饱和碳-碳键的第二单体的聚合制造的第二聚合物产物,所述至少两个硫醇(-SH)基团各自位于所述第一单体的末端处,所述至少两个不饱和碳-碳键在所述第二单体的末端处;或其组合。所述聚酯可包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等、或其组合。所述环状烯烃聚合物可为通过环状单体例如降冰片烯或四环十二碳烯与线型烯烃单体例如乙烯的链式共聚而制造的聚合物。在一个实施方式中,包括至少两个硫醇(-SH)基团的第一单体(所述至少两个硫醇(-SH)基团各自位于所述第一单体的末端处)和包括至少两个不饱和碳-碳键的第二单体(所述至少两个不饱和碳-碳键在所述第二单体的末端处)的聚合产物可与以上阐述的相同。

[0286] 第一聚合物膜133和第二聚合物膜135的至少一个可进一步包括无机氧化物。所述无机氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、或其组合。所述无机氧化物可充当光扩散材料。可将所述无机氧化物以约10nm-约100nm的厚度涂覆在第一聚合物膜133和第二聚合物膜135的至少一个的表面上。

[0287] 第一聚合物膜133可在与包括聚合物基体和半导体纳米晶体的膜131相反例如不接触的表面上具有拥有预定尺寸的不均匀图案。第二聚合物膜135也可在与包括聚合物基体和半导体纳米晶体的膜131相反例如不接触的表面上具有拥有预定尺寸的不均匀图案。其上具有不均匀图案的第一聚合物膜133和第二聚合物膜135可使从LED光源110发射的光适当地扩散。因此,所述液晶显示器件可省略扩散板或棱镜片,其在另外的实施方式中可存在于导光板120上。然而,根据另一实施方式,可在导光板120上设置扩散板或棱镜片。

[0288] 即使在图9中未示出,也可在光转换层132上进一步设置膜例如扩散板、棱镜片、微透镜片和亮度增强膜(例如,双重亮度增强膜(“DBEF”))、或其组合。此外,光转换层132可设置在至少两个膜例如导光板、扩散板、棱镜片、微透镜片、亮度增强膜(例如,双重亮度增强膜(“DBEF”))、或其组合之间。

[0289] 从背光单元例如背光单元100和102发射的白光朝向液晶面板500入射。液晶面板500使用从背光单元100和102入射的白光提供预定颜色图像。液晶面板500可具有其中第一偏振器501、液晶层502、第二偏振器503、和滤色器504顺序地设置的结构。从背光单元例如背光单元100和102发射的白光透射穿过第一偏振器501、液晶层502和第二偏振器503,然后进入到滤色器504中,以表现出预定颜色图像。

[0290] 在另一实施方式中,液晶显示器件包括:

[0291] LED光源;

[0292] 与所述LED光源分开地设置的光转换层,其用于将从所述LED光源发射的光转换为白光和将所述白光提供给液晶面板;和

[0293] 用于使用从所述光转换层提供的光提供图像的液晶面板,

[0294] 其中所述光转换层包括上述半导体纳米晶体-聚合物复合物。

[0295] 所述液晶显示器件可进一步包括设置在所述LED光源和所述光转换层之间的导光板。

[0296] 所述液晶面板没有特别限制,并且可包括本领域中已知或者可商购获得的任何液晶面板。所述液晶显示器件的细节与以上阐述的相同。

[0297] 下文中,参照具体实施例更详细地说明本发明。然而,它们为本发明的示例性实施方式,并且本发明不限于此。

[0298] [实施例]

[0299] 参比例1:裸半导体纳米晶体的制造

[0300] (1) 将0.2mmol乙酸铟、0.6mmol棕榈酸和10mL 1-十八碳烯置于烧瓶中,在120°C下经受真空状态1小时,然后在将烧瓶中的气氛用N<sub>2</sub>交换之后加热至280°C。然后,快速地注入0.1mmol三(三甲基甲硅烷基)膦(TMS<sub>3</sub>P)和0.5mL三辛基膦(TOP)的混合溶液,并且反应进行20分钟。然后将反应混合物快速冷却并且向其中添加丙酮以制造纳米晶体,然后将其通过离心分离并且分散在甲苯中。由此制备的InP芯纳米晶体的UV-可见光谱中的第一吸收最大值在420~600nm的范围内。

[0301] 将0.3mmol (0.056g) 乙酸锌、0.6mmol (0.189g) 油酸和10mL三辛基胺置于烧瓶中, 在120℃下经受真空状态10分钟, 然后在将烧瓶中的气氛用N<sub>2</sub>交换之后加热至220℃。然后, 将所述由此制备的InP芯纳米晶体的甲苯分散体(光学密度:0.15)和0.6mmol S/TOP添加至该烧瓶, 然后将所得混合物加热至280℃, 并且反应进行30分钟。在反应之后, 将反应溶液快速冷却至室温以获得包括InP/ZnS半导体纳米晶体的反应混合物。

[0302] (2) 向包括InP/ZnS半导体纳米晶体的反应混合物添加过量的乙醇, 然后将其离心以除去在所述半导体纳米晶体的反应混合物上的多余有机材料。在离心之后, 将上清液丢弃并且将沉淀物在己烷中再次分散, 和向其中添加过量的乙醇和将所得混合物再次离心。将由第二次离心得到的沉淀物干燥和分散在氯仿中。测量所得分散体的UV-可见吸收光谱。

[0303] (3) 对由各次离心获得的沉淀物在N<sub>2</sub>气氛下在将样品以10℃/分钟的速率加热至600℃的同时进行热重分析(TGA)。对于第二次离心之后的沉淀物的TGA的结果示于图12和图13中。发现第一次离心之后的沉淀物具有基于所述沉淀物总重量的约60重量%的量的有机材料。由图12和图13的结果, 发现第二次离心之后的沉淀物具有基于所述沉淀物总重量的约20重量%的量的有机材料。

[0304] (4) 向第二次离心之后获得的沉淀物添加30克三辛基胺以制备组合物。对所制备的组合物在N<sub>2</sub>气氛下在将样品以10℃/分钟的加热速率加热至600℃的同时进行热重分析。结果示于图12和图13中。

[0305] 图12和图13的结果证实, 单独添加至沉淀物的三辛基胺可在与留在沉淀物上的有机物质(例如, 对裸QD进行配位的配体化合物或溶剂)分解的温度不同的温度下分解。

[0306] 制备对比例1-3以及制备实施例1和2: 半导体纳米晶体组合物的制备

[0307] 将0.89g季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(4T)、0.61g 1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮(TTT)和0.03g Irgacure 754混合以制备单体混合物。将所述单体混合物在真空下脱气。

[0308] 将如表1中所示量的有机添加剂添加至参比例1中制备的氯仿分散体[浓度:(在449nm处的吸收) × (QD溶液的体积(mL)) = 3.75], 然后涡旋(vortex)以分别制备用于制备对比例2和3以及制备实施例1和2的混合溶液。对于制备对比例1, 将半导体纳米晶体分散体与单体混合物混合, 然后涡旋以获得半导体纳米晶体组合物。对于制备对比例2和3以及制备实施例1和2, 将上述混合溶液的每一种与单体混合物混合, 并且涡旋以获得如表1中所示的半导体纳米晶体组合物。将所得组合物在真空下在环境温度下干燥以消除该组合物中所包含的氯仿。

[0309] 表1

[0310]

| 样品      | 有机添加剂的类型  | 基于单体混合物的总重量的有机添加剂的量 |
|---------|-----------|---------------------|
| 制备对比例 1 | -         | -                   |
| 制备对比例 2 | ODE(十八碳烯) | 0.5 重量%             |
| 制备对比例 3 | TEA(三乙基胺) | 2.5 重量%             |
| 制备实施例 1 | TOA(三辛基胺) | 0.1 重量%             |
| 制备实施例 2 | TOP(三辛基磷) | 2.5 重量%             |

[0311] 实施例1和2以及对比例1-3

[0312] 将制备对比例1-3以及制备实施例1和2的半导体纳米晶体组合物的每一种落下流延(drop cast)在具有所溅射的阻挡物的PET膜上。该阻挡物材料为SiO<sub>x</sub> (0<x<2, I-component Co., Ltd.)。将所述组合物用PET膜覆盖并且用100mW/cm<sup>2</sup>的光强度UV固化4分钟以制造具有如图2中所示结构的半导体-聚合物复合物膜。

[0313] 使用分光光度计(Konica Minolta, CM-3600d)根据以下方式测量由此制备的半导体-聚合物复合物膜的雾度。

[0314] 首先,将光照射到积分球中,当所有的光被收集时测量光强度T1,和当将背板放置在垂直于入射光的方向上以排除以直线穿透的光时测量光强度T2。然后,将所述半导体纳米晶体-聚合物复合物膜放置在该积分球的入口中以测量当所有的光被收集时的光强度T3、和当将背板放置在垂直于入射光的方向上以排除以直线穿透的光时的光强度T4。通过以下方程计算雾度。

[0315]  $(T4/T3 - T2/T1) \times 100 (\%)$

[0316] 将所述半导体纳米晶体-聚合物复合物膜插入在装备有具有449nm的峰值波长的蓝色LED的60英寸TV的导光板和光学膜(即,棱镜片、微透镜片、亮度增强膜)之间。然后,使用置于该TV前面30厘米的分光辐射计(Konica Minolta, CS-2000)在该TV开启时测量所述半导体纳米晶体-聚合物复合物膜的亮度。亮度为相对于参比膜(即一种半导体纳米晶体-聚合物复合物膜)的相对值。

[0317] 由此测量的雾度和相对亮度的结果汇集在表2以及图3和图4中。

[0318] 表2

[0319]

| 样品   | 雾度(%) | 膜的相对亮度(%) |
|------|-------|-----------|
| 对比例1 | 21.0  | 40        |
| 对比例2 | 19.2  | 33        |
| 对比例3 | 28.4  | 45        |
| 实施例1 | 50.2  | 94        |
| 实施例2 | 93.3  | 94        |

[0320] 实施例1和2的膜由于光散射的增加而具有大大增加(例如增加200%或高达400%或更高)的雾度值。此外,实施例1和2的膜的亮度显著增加,例如增加200%或更高。

[0321] 制备实施例3-6:半导体纳米晶体组合物II的制备

[0322] 以与制备实施例1中阐述的相同的方式制备半导体纳米晶体组合物,除了使用0.37重量%油基胺(制备实施例3)、0.18重量%辛基胺(制备实施例4)、0.34重量%二辛基胺(制备实施例5)、和2.5重量%三辛基膦氧化物(制备实施例6)之外。

[0323] 实施例3-6

[0324] 以与实施例1中阐述的相同的方式制备半导体纳米晶体-聚合物复合物,除了使用制备实施例3-6的半导体纳米晶体组合物之外。测量各膜的亮度并且结果示于图5和表3中。

[0325] [表3]

[0326]

|      | 有机添加剂(量)        | 雾度(%) | 亮度(%) |
|------|-----------------|-------|-------|
| 实施例3 | 油基胺(0.37重量%)    | 64.7  | 76    |
| 实施例4 | 辛基胺(0.18重量%)    | 74.9  | 79    |
| 实施例5 | 二辛基胺(0.34重量%)   | -     | 84    |
| 实施例6 | 三辛基膦氧化物(2.5重量%) | 87.8  | 84    |

[0327] 图5和表3的结果证实,所述有机添加剂的添加使得可将半导体纳米晶体-聚合物复合物膜的亮度提高约至少2倍。

[0328] 实施例7:相对于有机添加剂的不同的量的亮度的变化

[0329] 以与实施例1中阐述的相同的方式制备半导体纳米晶体-聚合物复合物,除了使用各自分别以如表4中所示的量包括三辛基胺或三辛基膦的半导体纳米晶体组合物之一之外。测量各膜的雾度和亮度并且结果示于图6和表4中。

[0330] [表4]

|        | 有机添加剂(量) | 雾度(%)       | 亮度(%) |    |
|--------|----------|-------------|-------|----|
| [0331] | 实施例7     | TOA 0.5 重量% | 50.9  | 88 |
|        |          | TOA 2.5 重量% | 94.5  | 91 |
|        |          | TOA 5 重量%   | 95.5  | 91 |
|        |          | TOP 1 重量%   | 90.6  | 69 |
|        |          | TOP 5 重量%   | 95.0  | 88 |

[0332] 图6和表4的结果证实,所述有机添加剂的添加使得可提高半导体纳米晶体-聚合物复合物膜的雾度和亮度。

[0333] 实施例8:可靠性的评价

[0334] 使用已经经历多余有机材料的除去一次或两次的半导体纳米晶体和使用0.5重量%三辛基胺、5重量%三辛基膦、或10重量%三辛基膦制备半导体纳米晶体-聚合物复合物。对于半导体纳米晶体-聚合物复合物膜的每一个,当背光单元运行时根据以下方式测试可靠性。

[0335] 将所述半导体纳米晶体-聚合物复合物膜插入到装备有具有449nm的峰值波长的蓝色LED的40英寸TV的导光板和光学膜(即,棱镜片、微透镜片、亮度增强膜)和保护膜之间。然后,使用置于该TV前面30厘米的分光辐射计(Konica Minolta,CS-2000)在该TV开启时测量所述半导体纳米晶体-聚合物复合物膜的亮度。当该TV在50℃的高温室中运行时,随着时

间流逝测量膜的亮度以比较亮度的变化。

[0336] 结果示于图7中。图7证实,实施例的半导体纳米晶体-聚合物复合物膜具有优异的稳定性以及高的亮度。

[0337] 制备对比例4和5以及制备实施例7:半导体纳米晶体组合物的制备

[0338] 将30重量份甲基丙烯酸月桂酯(作为单体)、36重量份三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(作为单体)、4重量份三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(作为单体)、和20重量份环氧二丙烯酸酯低聚物(来自Sartomer,作为低聚物)混合以制备单体/低聚物混合物,向所述单体/低聚物混合物进一步添加1重量份1-羟基-环己基-苯基-酮、和1重量份2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-膦氧化物。将所得混合物在真空下消泡。

[0339] 将半导体纳米晶体以与在参比例1中阐述的相同的方式离心一次。将所得到的半导体纳米晶体的甲苯分散体[浓度:(在449nm处的吸收)×(QD溶液的体积(mL))=3.75]与过量乙醇混合,然后离心。将由此分离的半导体纳米晶体分散在10重量份甲基丙烯酸月桂酯(作为单体)中并且向其中以如表5中所示的量添加有机或无机添加剂,然后涡旋以分别制备用于制备对比例5和制备实施例7的混合溶液。

[0340] 对于制备对比例4,将在参比例1(2)中(即,在第二次离心后)获得的半导体纳米晶体氯仿分散体与所得混合物混合,然后涡旋以获得半导体纳米晶体组合物。

[0341] 对于制备对比例5和制备实施例7,将上述混合溶液的每一种与包括所述单体/低聚物混合物(90重量份)的所得混合物混合,并且涡旋以获得如表5中所示的半导体纳米晶体组合物。

[0342] 表5

| 样品             | 添加剂的类型                            | (每总的 100 重量份的单体和低聚物的)有机添加剂的量 |
|----------------|-----------------------------------|------------------------------|
| [0343] 制备对比例 4 | 无                                 | -                            |
| 制备对比例 5        | 二氧化硅(来自 Sigma Aldrich, 产品#748161) | 5 重量份                        |
| 制备实施例 7        | TOP(三辛基膦)                         | 5 重量份                        |

[0344] 实施例9以及对比例4和5

[0345] 以与实施例1中阐述的相同的方式制备半导体纳米晶体-聚合物复合物,除了使用制备实施例7的半导体纳米晶体组合物(对于实施例9)和制备对比例4和5的半导体纳米晶体组合物(对于对比例4和5)之外。测量各膜的亮度和雾度并且结果分别示于图10和图11中。

[0346] 图10和图11证实,与各自不含添加剂或者包含二氧化硅(其具有更大的与环氧树脂的折射率(RI)差异)的对比例4和5的膜相比,包括TOP作为添加剂的实施例9的膜具有多得多的雾度(61.4%)和显著更多地增强的亮度(81%)。

[0347] 虽然已经结合了当前被认为是实用的示例性实施方式的内容描述了本发明,然而将理解,本发明不限于所公开的实施方式,而是相反,意图涵盖包括在所附权利要求的精神

和范围内的各种修改和等同布置。

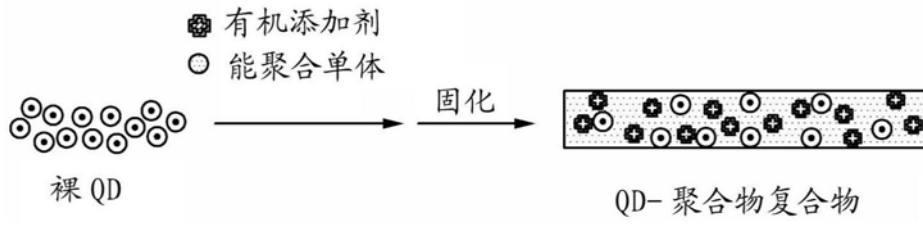


图1

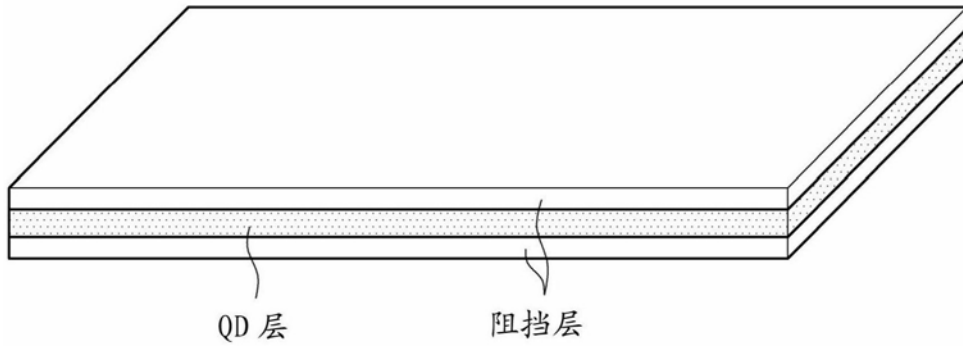


图2

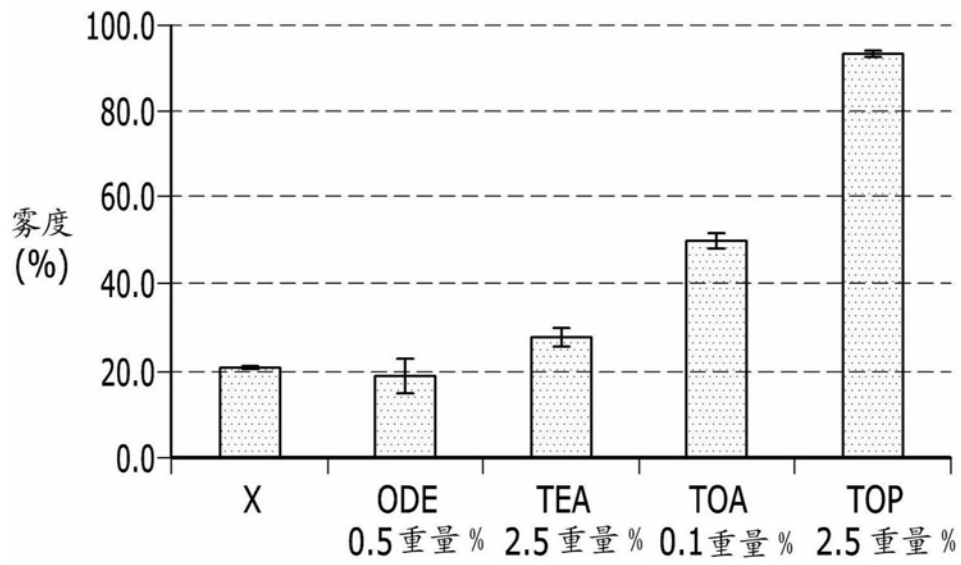


图3

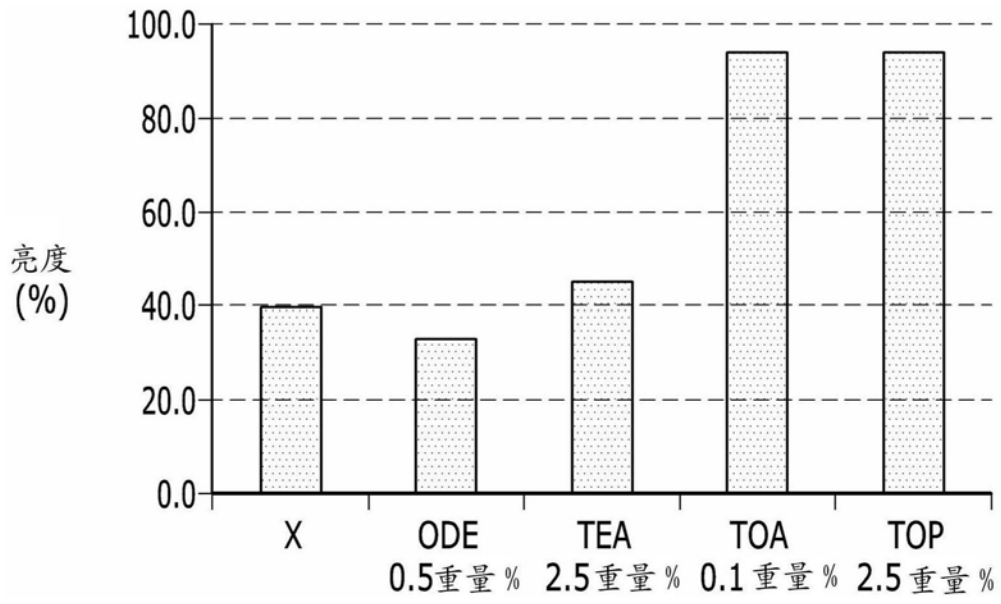


图4

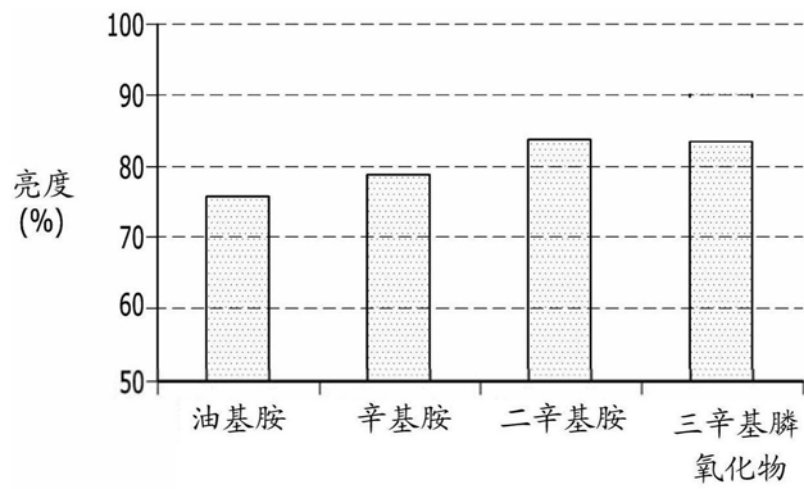


图5

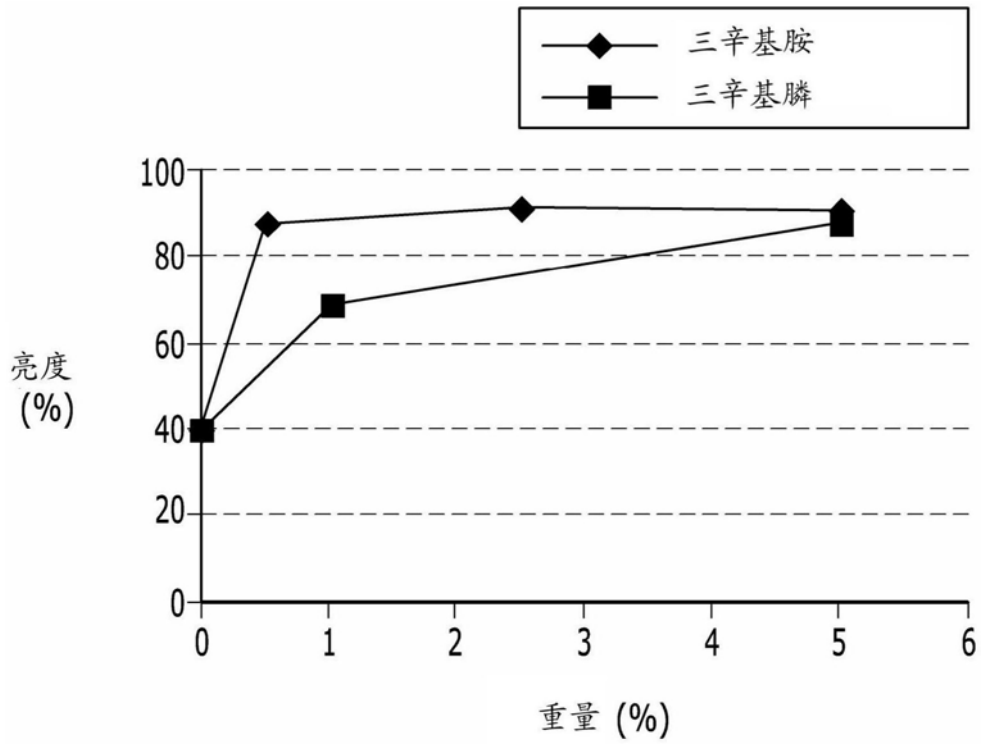


图6

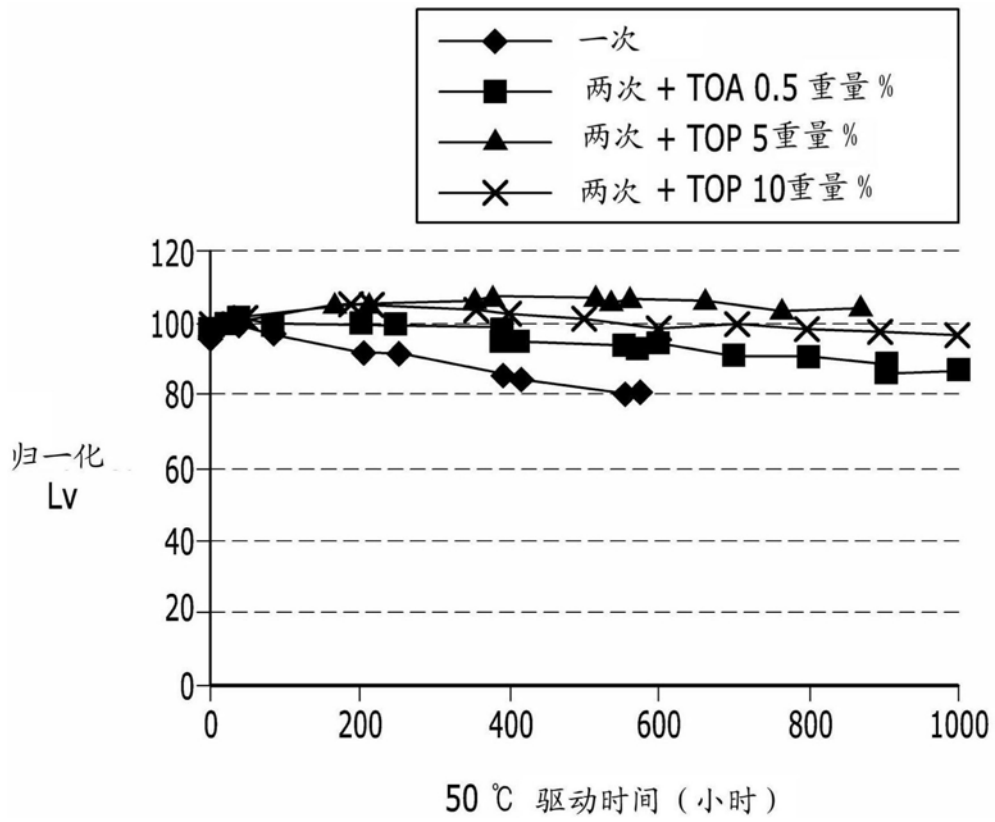


图7

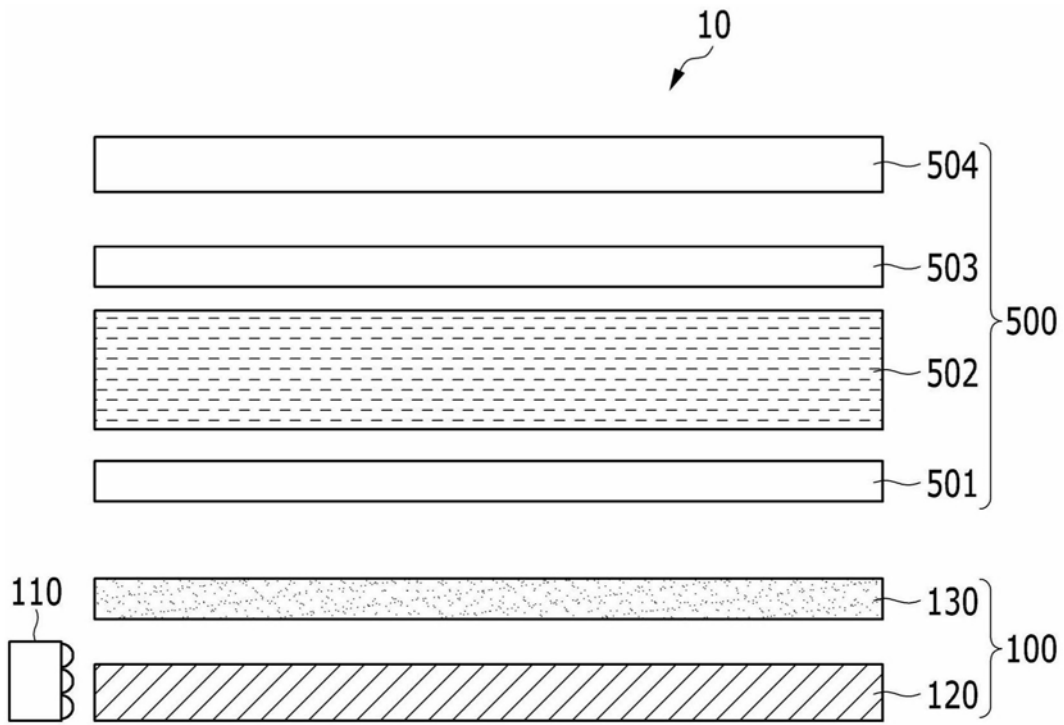


图8

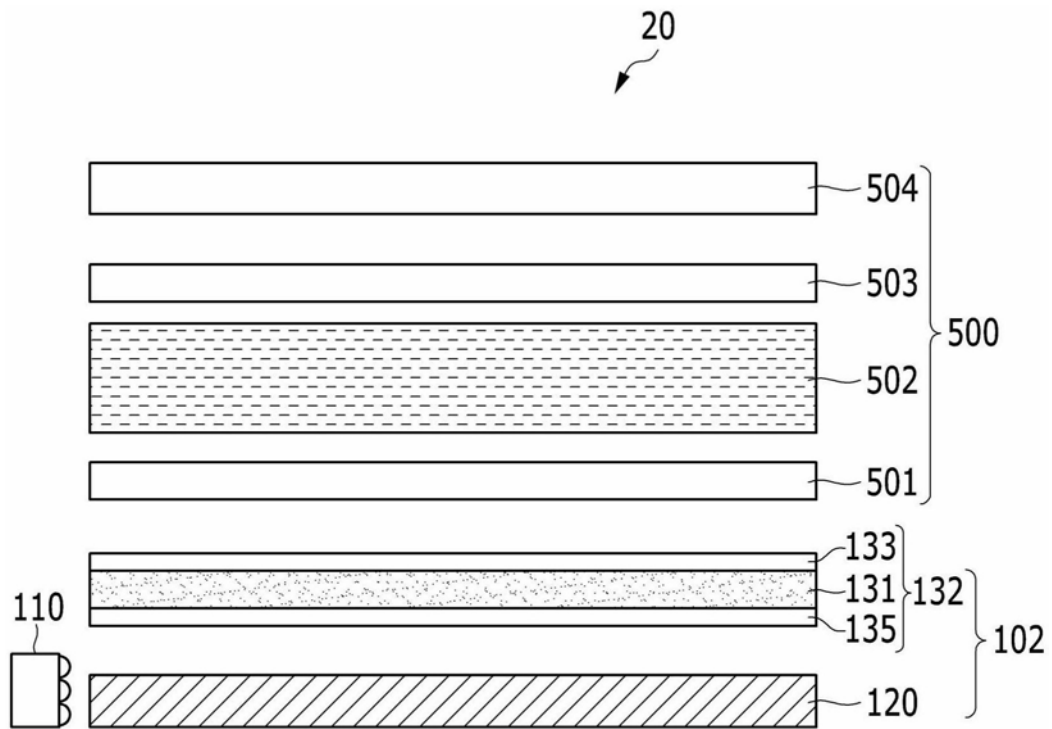


图9

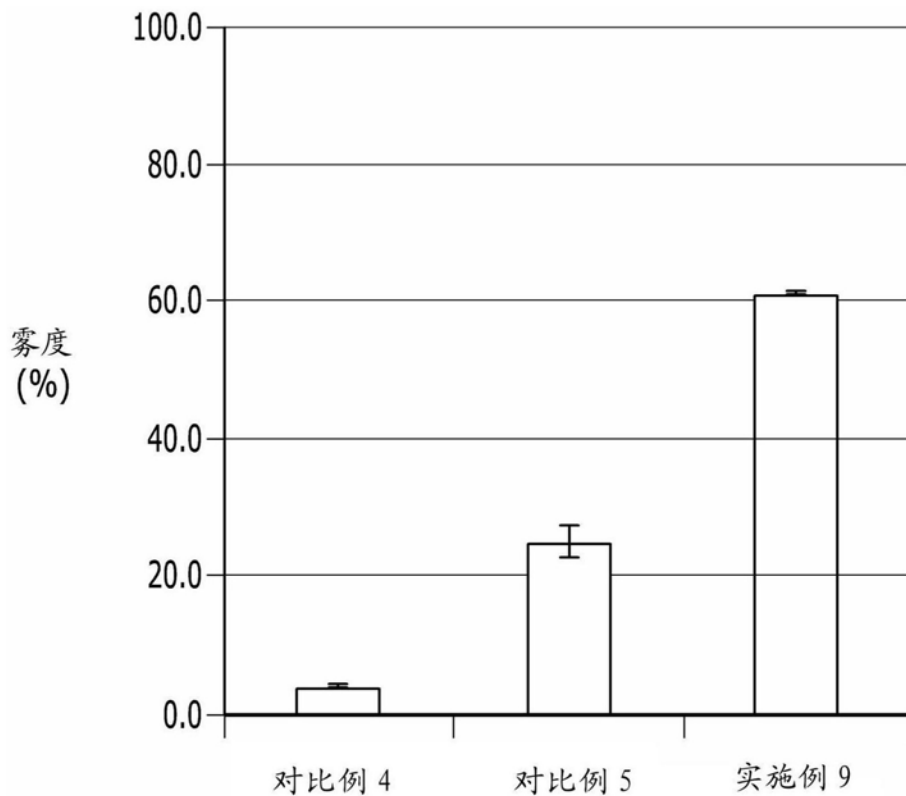


图10

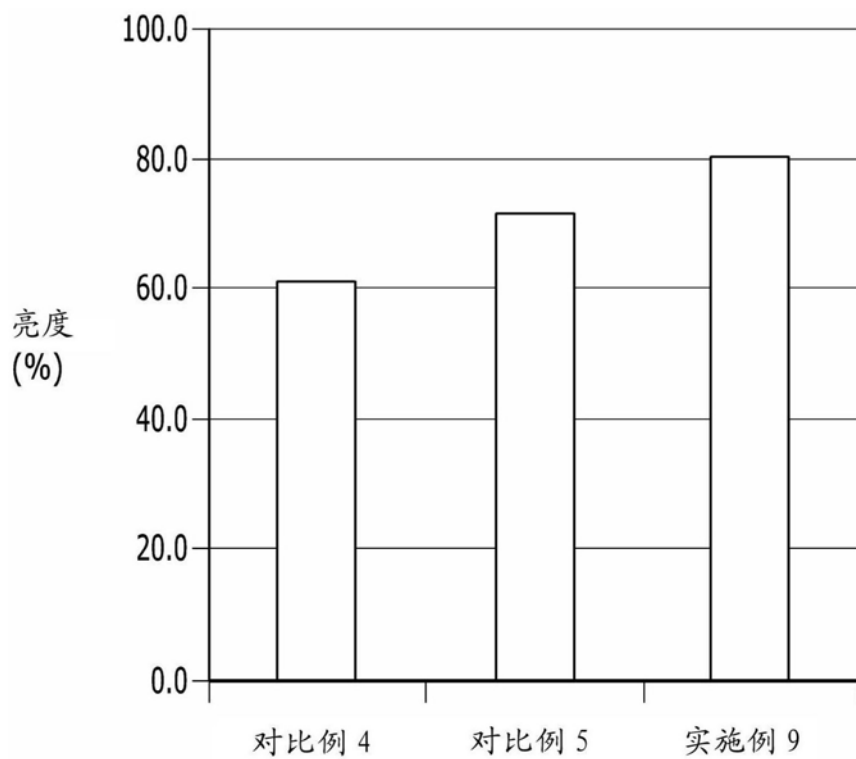


图11

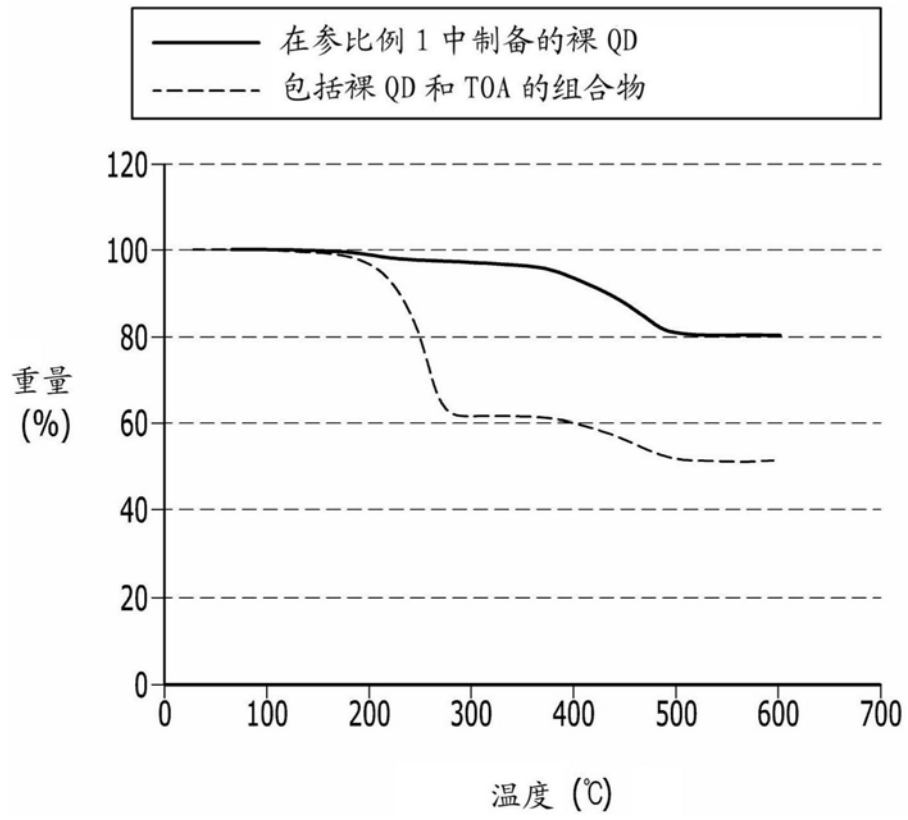


图12

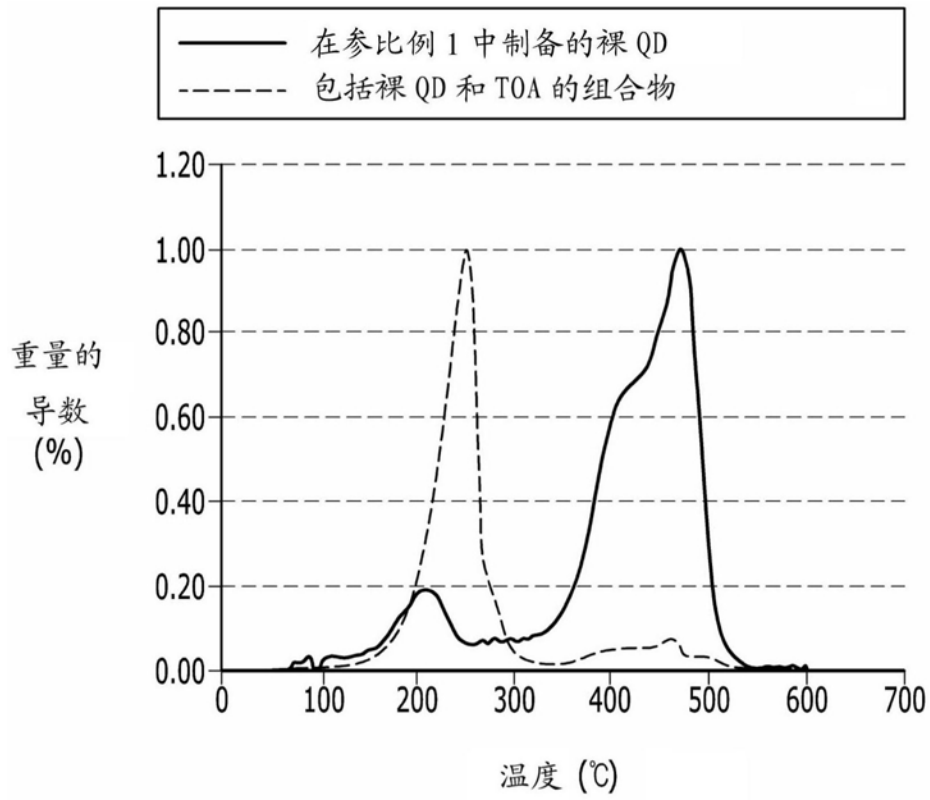


图13

|                |  |         |            |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 显示器件   |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN109239974A</a>   | 公开(公告)日 | 2019-01-18 |
| 申请号            | CN201810952629.4   | 申请日     | 2014-10-08 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 三星电子株式会社   |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 三星电子株式会社   |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 三星电子株式会社   |         |            |
| [标]发明人         | 元那渊<br>康玄雅<br>张银珠<br>田信爱<br>O.曹  |         |            |
| 发明人            | 元那渊<br>康玄雅<br>张银珠<br>田信爱<br>O.曹  |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/13357  |         |            |
| CPC分类号         | C09K11/02 C09K11/70 G02B6/005 G02F1/133615 G02F2001/133614 Y10S977/774 C09K11/00 |         |            |
| 代理人(译)         | 王华芹  |         |            |
| 优先权            | 1020130120151 2013-10-08 KR<br>1020140131933 2014-09-30 KR                       |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                   |         |            |

摘要(译)

本发明提供半导体纳米晶体组合物、半导体纳米晶体-聚合物复合物及用于液晶显示器件的背光单元，特别是提供半导体纳米晶体组合物和由其制备的半导体纳米晶体-聚合物复合物，所述半导体纳米晶体组合物包括：半导体纳米晶体、有机添加剂、和能聚物质，其中所述组合物在进行聚合之后具有大于或等于约40%的雾度。

