

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/134205 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 51/56 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/106140
- (22) 国际申请日: 2019 年 9 月 17 日 (17.09.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811639169.6 2018 年 12 月 29 日 (29.12.2018) CN
- (71) 申请人: **TCL 科技集团股份有限公司 (TCL TECHNOLOGY GROUP CORPORATION)**
[CN/CN]; 中国广东省惠州市仲恺高新区惠风三路 17 号 TCL 科技大厦, Guangdong 516006 (CN)。
- (72) 发明人: **张节 (ZHANG, Jie)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。 **向超宇 (XIANG, Chaoyu)**; 中国广东省惠州市仲恺高新技术开发区十九号小区, Guangdong 516006 (CN)。
- (74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 (SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL

PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市福田区园岭街道深南中路 1014 号报春大厦 9 楼 (5 号信箱), Guangdong 518028 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) **Title:** MANUFACTURING METHOD FOR QUANTUM DOT LIGHT EMITTING DIODE, AND QUANTUM DOT INK

(54) 发明名称: 量子点发光二极管的制备方法及量子点墨水

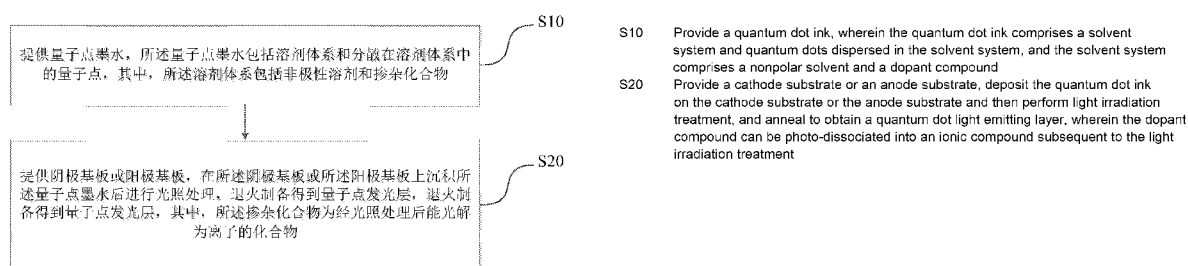


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed is a manufacturing method for a quantum dot light emitting diode. The method comprises: providing a quantum dot ink, wherein the quantum dot ink comprises a solvent system and quantum dots dispersed in the solvent system, and the solvent system comprises a nonpolar solvent and a dopant compound; and providing a cathode substrate or an anode substrate, depositing the quantum dot ink on the cathode substrate or the anode substrate and then performing light irradiation treatment, and annealing to obtain a quantum dot light emitting layer, wherein the dopant compound can be photo-dissociated into an ionic compound subsequent to the light irradiation treatment.

(57) **摘要:** 本申请公开一种量子点发光二极管的制备方法, 包括: 提供量子点墨水, 所述量子点墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点, 其中, 所述溶剂体系包括非极性溶剂和掺杂化合物; 提供阴极基板或阳极基板, 在所述阴极基板或所述阳极基板上沉积所述量子点墨水后进行光照处理, 退火制备得到量子点发光层, 其中, 所述掺杂化合物为经光照处理后能光解为离子的化合物。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

量子点发光二极管的制备方法及其量子点墨水

本申请要求于 2018 年 12 月 29 日在中国专利局提交的、申请号为 201811639169.6、申请名称为“量子点发光二极管的制备方法及其量子点墨水”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及显示技术领域，具体涉及一种量子点发光二极管的制备方法，量子点墨水。

背景技术

量子点 (quantum dots)，又称半导体纳米晶，其三维尺寸均在纳米范围内 (1-100nm)，是一种介于体相材料和分子间的纳米颗粒论。量子点具有量子产率高、摩尔消光系数大、光稳定性好、窄半峰宽、宽激发光谱和发射光谱可控等优异的光学性能，非常适合用作发光器件的发光材料。近年来，量子点荧光材料由于其光色纯度高、发光颜色可调、使用寿命长等优点，广泛被看好用于平板显示领域，成为极具潜力的下一代显示和固态照明光源。量子点发光二极管 (Quantum Dot Light Emitting Diodes QLED) 是基于量子点材料作为发光材料的发光器件，由于其具有波长可调、发射光谱窄、稳定性高、电致发光量子产率高等优点，成为下一代显示技术的有力竞争者。

然而，目前的量子点发光二极管的制备方法，量子点墨水，仍有待改进。

申请内容

发明人发现，在溶液法制备 QLED 器件的过程中，由于各功能层之间的材料差异，不可避免地会导致相邻层之间存在一定的兼容性问题，特别是量子点发光层与相邻的电子传输层(特别是氧化锌层)之间的兼容性问题较为严重。兼容性差的量子点发光层与电子功能层(特别是氧化锌层)容易在界面形成鼓包，影响器件成膜性能，进而影响量子点发光二极管的光效。本申请实施例的目的之一在于：提供一种量子点发光二极管的制备方法，量子点墨水，旨在解决现有的量子点发光二极管量子点发光层与相邻层之间的兼容性较差，影响量子点发光二极管的光效的问题。

本申请实施例采用的技术方案是：

第一方面，提供了一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

提供量子点墨水，所述量子点墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点，其中，所述溶剂体系包括非极性溶剂和掺杂化合物；

提供阴极基板或阳极基板，在所述阴极基板或所述阳极基板上沉积所述量子点墨水后进行光照处理，退火制备得到量子点发光层，其中，所述掺杂化合物为经光照处理后能光解为离子的化合物。

在一个实施例中，所述掺杂化合物选自二苯基碘鎓类化合物和 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物中的至少一种。

在一个实施例中，所述二苯基碘鎓类化合物选自 $(\text{Ph}_2\text{I})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{CdCl}_4$ 和 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 中的至少一种。

在一个实施例中，所述 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物选自 $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{N}_3$ 、 NaCS_2N_3 和 LiCS_2N_3 中的至少一种。

在一个实施例中，以所述溶剂体系的总重量为 100% 计，所述掺杂化合物的质量百分含量为 0%-10%，但不为 0。

在一个实施例中，所述光照处理应用的光源选自发射光波长为 100-400nm 的紫外光和/或发射光波长为 400-500nm 的可见光；和/或

5 所述光照处理应用光源的照度为 2000 lx - 10000 lx；和/或

在所述阴极基板或所述阳极基板上沉积所述量子点墨水后进行光照处理的时间为 10 分钟-60 分钟。

在一个实施例中，所述非极性溶剂选自甲苯、正庚烷、正己烷、氯仿、二氯甲烷、环己烷和三氯乙烯。

10 在一个实施例中，以所述墨水的总重量为 100% 计，所述量子点墨水中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.05 wt% - 60 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 35 wt% - 99.9 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.001 wt% - 10 wt%。

15 在一个实施例中，以所述墨水的总重量为 100% 计，所述量子点墨水中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.5 wt% - 20wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 70 wt% - 99 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.003 wt% - 3wt%。

20 在一个实施例中，以所述墨水的总重量为 100% 计，所述量子点墨水中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 1wt% - 10 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 80 wt% - 98 wt%，所述杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.005wt% - 2 wt%。

第二方面，提供了一种墨水，其特征在于，所述量子点墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点，其中，所述溶剂体系包括非极性溶剂和掺杂化

合物，其中，所述掺杂化合物为经光照处理后能光解为离子的化合物。

在一个实施例中，所述量子点墨水由所述量子点、所述非极性溶剂和所述掺杂化合物组成。

5 在一个实施例中，所述掺杂化合物选自二苯基碘鎓类化合物和 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物中的至少一种。

在一个实施例中，所述二苯基碘鎓类化合物选自 $(\text{Ph}_2\text{I})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{CdCl}_4$ 和 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 中的至少一种；和/或

所述 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物选自 $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{N}_3$ 、 NaCS_2N_3 和 LiCS_2N_3 中的至少一种。

10 在一个实施例中，以所述溶剂体系的总重量为 100% 计，以所述墨水的总重量为 100% 计，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.5 wt% - 20wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 70 wt% - 99 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.003 wt% - 3wt%。

本申请实施例提供的量子点发光二极管的制备方法的有益效果在于：提供
15 的量子点墨水中含有对光敏感的掺杂化合物，将所述量子点墨水沉积在所述基板上后进行光照处理。所述掺杂化合物在光照条件下发生变化，可转化为离子，从而使沉积所述基板表面的量子点墨水的接触角变小，形成在基板表面的量子点发光层表面膜层更平整，进而提高量子点发光层与相邻层之间的相容性，提高量子点发光二极管的光效。

20

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图

仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

图 1 是本申请一实施例提供的量子点发光二极管的制备方法的流程示意图。

5

具体实施方式

为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

10 需要理解的是，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此，限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本申请的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上，除非另有明确具体的限定。

15 为了说明本申请所述的技术方案，以下结合具体附图及实施例进行详细说明。

如附图 1 所示，本申请一些实施例提供量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

S10.提供量子点墨水，所述量子点墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点，其中，所述溶剂体系包括非极性溶剂和掺杂化合物；

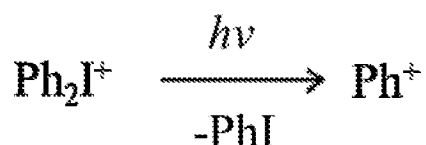
20 S20.提供阴极基板或阳极基板，在所述阴极基板或所述阳极基板上沉积所述量子点墨水后进行光照处理，退火制备得到量子点发光层，其中，所述掺杂化合物为经光照处理后能光解为离子的化合物。

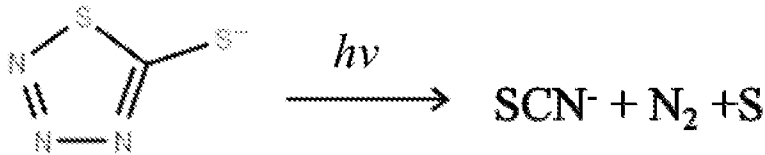
本申请实施例提供的量子点发光二极管的制备方法，提供的量子点墨水中

含有对光敏感的掺杂化合物,将所述量子点墨水沉积在所述基板上后进行光照处理。所述掺杂化合物在光照条件下发生变化,可转化为离子,从而使沉积在基板表面的量子点墨水的接触角变小,形成在基板表面的量子点发光层表面膜层更平整,进而提高量子点发光层与相邻层之间的相容性,提高量子点发光二极管的光效。

具体的,上述步骤 S10 中,所述量子点墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点,其中,所述量子点为本领域常规的量子点,且所述量子点表面通常含有有机配体。本申请实施例中,用于分散量子点的溶剂体系,包括常规的非极性溶剂,所述非极性溶剂为非极性溶剂,包括甲苯、正庚烷、正己烷、氯仿、二氯甲烷、环己烷和三氯乙烯等但不限于此。在此基础上,所述溶剂体系中还添加部分掺杂化合物。在光照处理后溶剂体系的极性得到提高,因为所述掺杂化合物在经光照处理后可转化为离子,为比所述掺杂化合物极性更大离子,从而减小量子点墨水基板表面的接触角,形成平整均匀的膜层,最终提高量子点发光二极管的光效。

在一些实施例中,所述掺杂化合物选自二苯基碘鎓类化合物、1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物中的至少一种。如下列反应式所示,所述二苯基碘鎓类化合物、1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物在光照条件下,可以转化为极性增强的物质,减小量子点墨水在下层膜层如电子传输层表面的接触角,提高膜层平整性,且转化后的物质不干扰量子点发光二极管的发光。





在一些实施例中，所述二苯基碘鎓类化合物选自 $(\text{Ph}_2\text{I})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{CdCl}_4$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 中的至少一种。在一些实施例中，所述 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物选自 $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{N}_3$ 、 NaCS_2N_3 、 LiCS_2N_3 中的至少一种。上述实施例列举的具体掺杂化合物类型，能够更显著地减小量子点墨水在电子传输层表面的接触角，提高膜层平整性，从而提高量子点发光二极管的光效。

本申请实施例中，在量子点墨水中添加微量的掺杂化合物，经光照处理后即可达到减小量子点墨水在下层电子传输层表面的接触角的效果。以所述溶剂体系的总重量为 100% 计，所述掺杂化合物的质量百分含量为 0-10%，但不为 0。由于掺杂化合物转化后形成的物质会残留在所述量子点发光层中，所以，当所述掺杂化合物的质量百分含量超过 10% 时，量子点发光层中杂质含量增加，会降低量子点发光层的光效。以所述墨水的总重量为 100% 计，在一些实施方式中，所述量子点墨水中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.05 wt% - 60 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 35 wt% - 99.9 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.001 wt% - 10 wt%。在一些实施方式中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.5 wt% - 20 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 70 wt% - 99 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.003 wt% - 3 wt%。在一些实施方式中，量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 1 wt% - 10 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 80 wt% - 98 wt%，所述杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为

0.005wt% - 2 wt%。

上述步骤 S20 中，提供设置有阴极或阳极的基板，用于沉积量子点墨水。所述基板的选择没有严格限制，可以采用硬质基板，如玻璃基板；也可以采用柔性基板，如聚酰亚胺基板、聚降冰片烯基板，但不限于此。

5 在一些实施例中，所述阳极基板为设置有阳极的基板。所述阳极可以选用常规的发光二极管用阳极材料。在具体实施例中，所述阳极可以选用 ITO，但不限于此。

在一些实施例中，所述阳极基板为设置有阴极的基板。所述阴极可以选用常规的发光二极管用阴极材料。在一些实施例中，所述阴极可以选用金属电极，
10 包括但不限于银电极、铝电极。所述阴极的厚度为 60-120nm，本申请的一些实施例中为 100nm。

本申请实施例在所述基板上沉积所述量子点墨水，具体的，在所述基板表面沉积量子点墨水。本申请的一些实施例中，采用喷墨打印方法在所述基板上沉积所述量子点墨水实现。所述量子点墨水在所述电子传输层表面能形成预制
15 量子点发光层。本申请的一些实施例中，在所述阴极基板或所述阳极基板上沉积所述量子点墨水后进行光照处理，退火制备得到量子点发光层，使得所述量子点墨水中的掺杂化合物在光照条件下发生变化，可转化为离子，从而调节量子点墨水中的溶剂体系的极性，减小量子点墨水在下层膜层如电子传输层表面的接触角，提高膜层平整性，从而提高量子点发光二极管的光效。

20 在一些实施例中，所述光照处理应用的光源选自发射光波长为 100-400nm 的紫外光和/或发射光波长为 400-500nm 的可见光。在紫外光和/或可见光照射条件下，对光敏感的掺杂化合物发生化学变化，转化为极性更强的物质，从而有利于在极性较强的下层膜层如电子传输层表面铺展，减小量子点墨水在电子

传输层表面的接触角，提高量子点发光二极管膜层的平整性。本申请的一些实施例中，所述光照处理应用的光源选自发射光波长为 100-400nm 的紫外光，更有利于所述掺杂化合物转化为极性更强的物质。

本申请实施例中，光照强度对量子点发光二极管的功能层有一定的影响。

- 5 在一些实施例中，在所述光照处理应用的光源的照度为 500 lx - 50000 lx 的条件下，对所述预制量子点发光层进行光照处理。若所述照度过高，则对已经形成的功能材料如量子点发光材料、电子传输层等造成一定的影响，降低量子点发光二极管的使用寿命；若所述照度过低，则转化掺杂化合物的效果不明显。本申请的一些实施例中，在所述光照处理应用的光源的照度为 2000 lx - 10000
- 10 lx 的条件下，对所述预制量子点发光层进行光照处理。

在此基础上，对所述预制量子点发光层进行光照处理的时间为 10 分钟-60 分钟，即可减小量子点墨水在电子传输层表面的接触角。所述光照处理的时间根据光照强度的变化调整，光照强度越强，光照处理的时间越短；光照强度越弱，光照处理的时间越长。

- 15 将经光照处理后的预制量子点发光层进行退火处理，退火方法参照本领域常规方法进行，制备得到量子点发光层。在一些实施例中，所述量子点发光层的厚度为 30-50 nm。

- 在一些实施例中，在步骤 S20 中，当阳极设置所述衬底上形成阳极基板时；在一些实施例中，所述阳极基板包括设置在衬底上的阳极，所述阳极表面还设置空穴功能层，所述空穴功能层包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层中的至少一层。其中，所述空穴注入层、空穴传输层用于降低空穴注入难度，所述电子阻挡层用于阻挡过量的电子，使过量的电子不能到达阳极形成漏电流，从而提高量子点发光二极管的电流效率。其中，所述空穴注入层的材料可以采
- 20

用常规的空穴注入材料，包括但不限于 PEDOT:PSS。所述空穴传输层的材料可以采用常规的空穴传输材料，包括但不限于 NPB、TFB 等有机材料，以及 NiO、MoO₃ 等无机材料及其复合物，所述空穴传输层的厚度为 10-100nm。

在一些实施例中，在步骤 S20 中，当阴极设置所述衬底上形成阴极基板；

5 在一些实施例中，所述阴极基板包括设置在衬底上的阴极，所述阴极表面还设置电子功能层，所述电子功能层包括电子注入层、电子传输层、空穴阻挡层中的至少一层。其中，所述电子注入层、电子传输层用于降低电子注入难度，所述空穴阻挡层用于阻挡过量的空穴，使过量的空穴不能到达阴极形成漏电流，从而提高量子点发光二极管的电流效率。其中，所述电子注入层的材料可以采用
10 用常规的电子穴注入材料，包括但不限于 LiF、CsF，所述电子传输层的厚度为 10-100nm。所述电子传输层的材料可以采用常规的电子传输材料，包括但不限于 n 型氧化锌，所述电子传输层的厚度为 10-100nm。

在一些实施例中，在步骤 S20 中，当阴极设置所述基板上形成阴极基板时，在制备量子点发光层之后，在制备阳极之前，还包括在所述量子点发光层背离
15 所述阴极的一侧制备空穴功能层的步骤。所述空穴功能层包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层中的至少一层。本申请的一些实施例中，当阴极设置所述基板上形成阴极基板时，在制备量子点发光层之后，在制备阳极之前，还包括：在所述量子点发光层背离所述阴极的一侧制备空穴传输层，在空穴传输层背离所述阴极的一侧制备空穴注入层。

20 上述电子功能层、空穴功能层的制备，参考本领域常规方法制备。本申请的一些实施例中，采用溶液加工法在制备获得。

本申请的实施方式还提供一种量子点墨水。所述量子点墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点，其中，所述量子点为本领域常规的量子点，且

所述量子点表面通常含有有机配体。本申请实施例中，用于分散量子点的溶剂体系，包括常规的非极性溶剂，所述非极性溶剂为非极性溶剂，包括但不限于甲苯、正庚烷、正己烷、氯仿、二氯甲烷、环己烷和三氯乙烯等但不限于此。在此基础上，所述溶剂体系中还添加部分掺杂化合物。在光照处理后溶剂体系的极性得到提高，因为所述掺杂化合物在经光照处理后可转化为离子，从而减小量子点墨水基板表面的接触角，形成平整均匀的膜层，最终提高量子点发光二极管的光效。

在一些实施例中，所述掺杂化合物选自二苯基碘鎓类化合物、1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物中的至少一种。所述二苯基碘鎓类化合物、1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物在光照条件下，可以转化为极性增强的物质，减小量子点墨水在下层膜层如电子传输层表面的接触角，提高膜层平整性，且转化后的物质不干扰量子点发光二极管的发光。

在一些实施例中，所述二苯基碘鎓类化合物选自 $(\text{Ph}_2\text{I})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{CdCl}_4$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 中的至少一种。在一些实施例中，所述 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物选自 $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{N}_3$ 、 NaCS_2N_3 、 LiCS_2N_3 中的至少一种。上述实施例列举的具体掺杂化合物类型，能够更显著地减小量子点墨水在电子传输层表面的接触角，提高膜层平整性，从而提高量子点发光二极管的光效。

本申请实施例中，在量子点墨水中添加微量的掺杂化合物，经光照处理后即可达到减小量子点墨水在下层电子传输层表面的接触角的效果。以所述溶剂体系的总重量为 100% 计，所述掺杂化合物的质量百分含量为 0-10%，但不为 0。由于掺杂化合物转化后形成的物质会残留在所述量子点发光层中，所以，当所述掺杂化合物的质量百分含量超过 10% 时，量子点发光层中杂质含量增加，会降低量子点发光层的光效。本申请的一些实施例中，以所述溶剂体系的

总重量为 100%计，所述掺杂化合物的质量百分含量为 0.1-2%。在一些实施方式中，所述量子点墨水中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.05 wt% - 60 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 35 wt% - 99.9 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.001 wt% - 10 wt%。在一些实施方式中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.5 wt% - 20wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 70 wt% - 99 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.003 wt% - 3wt%。在一些实施方式中，量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 1wt% - 10 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 80 wt% - 98 wt%，所述杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.005wt% - 2 wt%。

下面结合具体实施例进行说明。

15 实施例 1

一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

S11.提供量子点 (CdSe/ZnS QDs) 和溶剂体系，将量子点分散在溶剂体系中配置量子点墨水，其中，所述溶剂体系为 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 质量百分含量为 0.01% 的 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 正己烷溶液；

20 S12.提供阴极基板（设置在玻璃基板上的金属铝电极），在所述阴极基板上制备电子注入层 (LiF)，在电子注入层上制备电子传输层 (ZnO)；

S13.在所述电子传输层表面沉积量子点墨水，形成预制量子点发光层；对所述预制量子点发光层进行光照处理，退火制备量子点发光层，其中，所述光

照处理应用的光源选自发射光波长为 250nm 的紫外光；

S14.在所述量子点发光层背离所述基底的表面制备空穴传输层（TFB），在空穴传输层上制备空穴注入层（PEDOT:PSS），在空穴注入层上制备阳极（ITO），得到量子点发光二极管。

5

对比例 1

一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

D11.提供未添加 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 的 CdSe/ZnS QDs 墨水；

D12.提供阴极基板（设置在玻璃基板上的金属铝电极），在所述阴极基板上制备电子注入层（LiF），在电子注入层上制备电子传输层（ZnO）；

D13.在所述电子传输层表面沉积量子点墨水，形成预制量子点发光层；对所述预制量子点发光层进行光照处理，退火制备量子点发光层，其中，所述光照处理应用的光源选自发射光波长为 250nm 的紫外光；

D14.在所述量子点发光层背离所述基底的表面制备空穴传输层（TFB），在空穴传输层上制备空穴注入层（PEDOT:PSS），在空穴注入层上制备阳极（ITO），得到量子点发光二极管。

表 1

时间 (min)/EQE (%)	5min	10min	25min	40min	50min	60min	70min
对比例 1	2.5	4.3	5.3	5.8	5.9	5.5	5.3
实施例 1	2.4	4.1	5.8	6.6	6.7	6.9	6.3

实施例 2-5

一种量子点发光二极管的制备方法，包括以下步骤：

20

S21.提供量子点 (CdSe/ZnS QDs) 和溶剂体系, 将量子点分散在溶剂体系中配置量子点墨水, 其中, 所述溶剂体系包括非极性溶剂和掺杂化合物, 所述掺杂化合物为经光照处理后极性增强的改性溶剂, 实施例 2 中, 所述掺杂化合物为 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{CdCl}_4$; 实施例 3 中, 所述掺杂化合物为 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$; 实施例 4 中, 所述掺杂化合物为 LiCS_2N_3 ; 实施例 5 中, 所述掺杂化合物为 $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{N}_3$;

S22.提供阴极基板 (设置在玻璃基板上的金属铝电极), 在所述阴极基板上制备电子注入层 (LiF), 在电子注入层上制备电子传输层 (ZnO);

S23.在所述电子传输层表面沉积量子点墨水, 形成预制量子点发光层; 对所述预制量子点发光层进行光照处理, 退火制备量子点发光层, 其中, 所述光照处理应用的光源选自发射光波长为 250nm 的紫外光;

S24.在所述量子点发光层背离所述基底的表面制备空穴传输层 (TFB), 在空穴传输层上制备空穴注入层 (PEDOT:PSS), 在空穴注入层上制备阳极 (ITO), 得到量子点发光二极管。

15 对比例 2

一种量子点发光二极管的制备方法, 包括以下步骤:

D21.将量子点分散在与实施例 2-5 相同的非极性溶剂中配置量子点墨水;

D22.提供阴极基板 (设置在玻璃基板上的金属铝电极), 在所述阴极基板上制备电子注入层 (LiF), 在电子注入层上制备电子传输层 (ZnO);

20 D23.在所述电子传输层表面沉积量子点墨水, 退火制备量子点发光层;

D24.在所述量子点发光层背离所述基底的表面制备空穴传输层 (TFB), 在空穴传输层上制备空穴注入层 (PEDOT:PSS), 在空穴注入层上制备阳极 (ITO), 得到量子点发光二极管。

分别测试对比例 2 量子点油墨中未添加掺杂化合物制备得到的量子点发光二极管和实施例 2-5 量子点油墨中添加掺杂化合物制备得到的量子点发光二极管，量子点发光二极管的 EQE 变化(%)如下表 2 所示。

5

表 2

时间 (min) /EQE (%)	5 min	10mi n	25mi n	40mi n	50mi n	60mi n	70mi n
对比例 2	3.2	4.1	5.4	6.4	6.4	6.0	5.4
实施例 2	2.7	4.6	6.5	7.5	7.8	7.1	6.4
实施例 3	3.0	5.1	7.2	8.4	8.5	7.8	7.3
实施例 4	2.4	4.1	5.8	6.7	6.9	6.3	5.9
实施例 5	2.0	7.1	6.9	6.4	6.0	5.7	5.5

由表 2 可以看出，量子点油墨中添加掺杂化合物制备得到的量子点发光二极管在熟化过程中，EQE 都达到显著提高。量子点油墨中添加掺杂化合物制备得到的量子点发光二极管发光效率在不同程度得到提高，其中含有
10 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 成分的量子点发光二极管外量子效率最佳，具有最佳的发光效率。

以上仅为本申请的可选实施例而已，并不用于限制本申请。对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的权利要求范围之内。

权 利 要 求 书

1. 量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供量子点墨水，所述量子点墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点，其中，所述溶剂体系包括非极性溶剂和掺杂化合物；

5 提供阴极基板或阳极基板，在所述阴极基板或所述阳极基板上沉积所述量子点墨水后进行光照处理，退火制备得到量子点发光层，退火制备得到量子点发光层，其中，所述掺杂化合物为经光照处理后能光解为离子的化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述掺杂化合物选自二苯基碘鎓类化合物和 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物
10 中的至少一种。

3. 根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述二苯基碘鎓类化合物选自 $(\text{Ph}_2\text{I})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{CdCl}_4$ 和 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 中的至少一种。

4. 根据权利要求 2 所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，
15 所述 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物选自 $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{N}_3$ 、 NaCS_2N_3 和 LiCS_2N_3 中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，以所述溶剂体系的总重量为 100% 计，所述掺杂化合物的质量百分含量为 0%-10%，但不为 0。

20 6. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述光照处理应用的光源选自发射光波长为 100-400nm 的紫外光和/或发射光波长为 400-500nm 的可见光。

7. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述光照处理应用光源的照度为 2000 lx - 10000 lx。

8. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，在所述阴极基板或所述阳极基板上沉积所述量子点墨水后进行光照
5 处理的时间为 10 分钟-60 分钟。

9. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，所述非极性溶剂选自甲苯、正庚烷、正己烷、氯仿、二氯甲烷、环己烷和三氯乙烯。

10. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，以所述墨水的总重量为 100%计，所述量子点墨水中，所述量子点
10 占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.05 wt% - 60 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 35 wt% - 99.9 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.001 wt% - 10 wt%。

11. 根据权利要求 10 所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，
15 以所述墨水的总重量为 100%计，所述量子点墨水中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.5 wt% - 20wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 70 wt% - 99 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.003 wt% - 3wt%。

12. 根据权利要求 11 所述的量子点发光二极管的制备方法，其特征在于，
20 以所述墨水的总重量为 100%计，所述量子点墨水中，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 1wt% - 10 wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 80 wt% - 98 wt%，所述杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.005wt% - 2 wt%。

13. 一种墨水，其特征在于，所述墨水包括溶剂体系和分散在溶剂体系中的量子点，其中，所述溶剂体系包括非极性溶剂和掺杂化合物，其中，所述掺杂化合物为经光照处理后能光解为离子的化合物。

14. 根据权利要求 13 所述的墨水，其特征在于，所述墨水由所述量子点、
5 所述非极性溶剂和所述掺杂化合物组成。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的墨水，其特征在于，所述掺杂化合物选自二苯基碘鎓类化合物和 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物中的至少一种。

16. 根据权利要求 13 或 14 所述的墨水，其特征在于，所述二苯基碘鎓类化合物选自 $(\text{Ph}_2\text{I})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ 、 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{CdCl}_4$ 和 $(\text{Ph}_2\text{I})_2\text{MoO}_4$ 中的至少一种。

10 17. 根据权利要求 13 或 14 所述的墨水，其特征在于，所述 1,2,3,4-噻三唑-5-巯基盐类化合物选自 $\text{NH}_4\text{CS}_2\text{N}_3$ 、 NaCS_2N_3 和 LiCS_2N_3 中的至少一种。

18. 根据权利要求 13 或 14 所述的墨水，其特征在于，以所述溶剂体系的总重量为 100% 计，以所述墨水的总重量为 100% 计，所述量子点占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.5 wt% - 20wt%，所述非极性溶剂占所述量子点墨水的质量百分含量为 70 wt% - 99 wt%，所述掺杂化合物占所述量子点墨水的质量百分含量为 0.003 wt% - 3wt%。
15

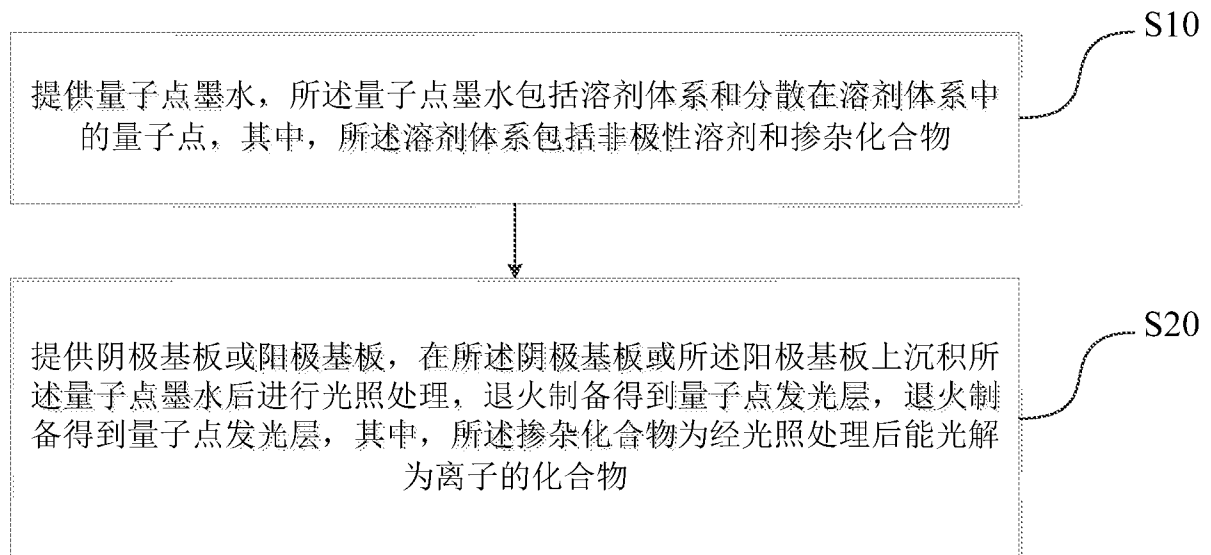


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/106140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 51/56(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT; CNKI; CNABS; DWPI; SIPOABS: 溶剂, 量子点, 墨水, 引发剂, quantum, dot, ink, solvent, initiator				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	CN 106009930 A (SUZHOU XINGSHUO NANOTECH CO., LTD.) 12 October 2016 (2016-10-12) description, paragraphs [0021]-[0042]	1-18		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 16 December 2019		Date of mailing of the international search report 30 December 2019		
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/106140

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106009930	A	12 October 2016	CN	106009930	B	26 July 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/106140

A. 主题的分类

H01L 51/56 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNTXT; CNKI; CNABS; DWPI; SIPOABS: 溶剂, 量子点, 墨水, 引发剂, quantum, dot, ink, solvent, initiator

C. 相关文件

类 型*

引用文件, 必要时, 指明相关段落

相关的权利要求

X

CN 106009930 A (苏州星烁纳米科技有限公司) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12)
说明书第21-42段

1-18

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 12月 16日

国际检索报告邮寄日期

2019年 12月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

赵颖

电话号码 62412108

国际申请号
PCT/CN2019/106140

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 106009930 A	2016年 10月 12日	CN 106009930 B	2019年 7月 26日